



面向21世纪课程教材

有机化学

ORGANIC CHEMISTRY

钱旭红 高建宝 焦家俊 徐玉芳 编



化学工业出版社

上海 普通高校“九五”重点教材

有机化学

Organic Chemistry

钱旭红 高建宝 焦家俊 徐玉芳 编

化学工业出版社
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/钱旭红等编. —北京:化学工业出版社, 1999
ISBN 7-5025-2501-7

I. 有… II. 钱… III. 有机化学 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 34097 号

面向 21 世纪课程教材

有 机 化 学

Organic Chemistry

钱旭红 高建宝 焦家俊 徐玉芳 编

责任编辑: 骆文敏 刘俊之

责任校对: 马燕珠

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 28 字数 474 千字

1999 年 11 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 2 次印刷

ISBN 7-5025-2501-7/G · 668

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书是由胡英院士牵头的“面向 21 世纪工科（化工类）化学系列课程改革的研究与实践”项目第二阶段课程有机化学的教材。第一阶段是《现代基础化学》，作为前期学习基础。与整体工科化学新的两阶段体系模式相对应。考虑到各大学选用教材情况不一，本教材亦相对保持了知识上的完整性以及讲授内容上的相对独立性。本教材分上下两篇，上篇为有机化学的基本概念与理论，以结构异同性为切入点，以有机化学反应共性为主线，介绍有机化学反应机理及有机化学基本知识。下篇为各类有机化合物，以官能团大类为切入点，重点介绍每类有机化合物的个性、特性、特有反应现象及制备方法。

上篇“有机化学的基本概念与理论”的内容有以下几章：1. 导论，包括发展史及光、声、电、磁等现代合成手段及光谱技术；2. 有机化合物的命名，包括分类，烃、卤烃、芳烃、含氧和含氮化合物、芳杂环及多官能团化合物；3. 共价键与分子结构，包括键长键角等属性，键的形成与断裂，杂化轨道与分子结构，诱导、共轭等电子效应，共振论与分子轨道，立体化学及现代光谱技术；4. 一般有机化学反应与机理，以键型为引导，包括自由基、亲电加成与取代、亲核加成与取代、消除、氧化与还原、周环等定理式的机理解释与应用。

由于有机物的化学性质及变化规律均是其分子结构内部特征的外部反映，因此，上篇由微观本质入手进而讨论有机化学中普遍的现象和规律，内容整体具有相对独立性。

下篇“各类有机化合物”的内容有以下几章（化学性质与典型化合物制法）：5. 脂肪烃和脂环烃，包括烷、烯、二烯、炔、脂环等；6. 卤代烃，包括氯、氟烃等；7. 芳烃，包括苯、联苯、萘、蒽、非苯等；8. 含氧化合物，包括醇、醚、酚、醛、酮、羧酸及衍生物、二羰基化合物；9. 含氮化合物，包括硝基、氨基、季铵盐与碱、重氮、偶氮、叠氮化合物；10. 杂环化合物，包括五元、六元杂环；11. 元素有机化合物，包括硅、磷、锂、铁、铝化合物；12. 生命有机化学；13. 有机化学发展选论，包括组合化学、周环反应等。

下篇则是运用上篇已论述的一般规律与每一类具体的化合物相结合，认

识事物的多样性及特殊性。

教材内容处理原则

一、改变以前重个性、轻共性的内容与结构。面对 21 世纪有机化学的统一理论将逐步形成，而同时由于各类化合物本身特性导致的特殊现象亦将不断出现，因此在有机化学教学中必须解决共性与个性上的矛盾。我们将《有机化学》教材中的结构、命名、物性、化学反应机理等具有共性的部分归纳成上篇“有机化学的基本概念与理论”，将各类化合物的个性按烃、卤、氧、氮、芳、杂、元素有机、有机化学进展等归纳成下篇“各类有机化合物”，使不同专业的学生根据需要进行取舍。

二、强调适应学生的学习规律

改变教材本身结构，使之适合刚进入大学的中学生的学习、思维习惯，即由基本原理、公理出发进行推理、推论，上篇重概念、理论，下篇重特性分析与归纳，将各类化合物的结构和性质的相互关联性有机地串联起来，由浅入深地展开，使学生在学习时不再孤立地看待每一个化合物。同时还将有机化学新进展纳入下篇，使学生在掌握基础理论的同时进一步拓宽视野，为学生今后再学习留下接口。

三、确立全书的主线并使知识深度不断重复、加深

贯穿全书上、下篇的统一主线是“反应”与“化合物”，并且两者并重，改变以往偏重化合物的叙述方法。上篇在第二章即通过介绍命名，按新的化合物内在联系浅显介绍了分类，使学生易于重点接受第四章的反应机理。下篇则再次按同样次序重点深入介绍了化合物分类及特点，并且将反应内容融合在其中。

四、强调最基本、最重要知识的系统性与内在逻辑联系，改变以前教材主线不清晰的矛盾。在上篇中用电子理论、分子轨道理论、杂化轨道理论论述物质的结构、物性、化学反应机理。在下篇中按元素的分类及内在的化学逻辑联系论述烃（单链、脂环、双链、三链）、卤代烃（ $-X$ ）、含氧（ $-O-$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ ）、含氮（ $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $-NH_2$ 、 $ArN_2^+X^-$ 、 $R-N=N-R'$ ）、芳烃（苯、联苯、萘、蒽）、杂环（五元、六元、多元、氧、氮、硫）、元素（Si、P、Li、Fe、Al）、有机化学进展。

五、强调最实用、最现代知识，并注意趣味性

1. 内容更新，如增加有机合成手段介绍（光、声、热），增加卤代烃中氟化物的介绍，增加若干最新化合物的制备，增加了各类化合物在日常生活、工业上的主要应用方向，另外还介绍了有机化学向材料、生命学科的

渗透。

2. 采用量子化学的基本理论统一全书内容。

3. 增加趣味性,使之与学术性有机结合。每篇、每章的开头以及每节的适当部分增加有机化学发展及社会发展中有名的名人轶事与典故,以加强学生的理解。

教材课堂教学建议

本教材经教学实践和学生的学习体会,现提出以下几点建议,供同行教学时参考。

一、教学中应注意基本知识和基本内容的传授,通过上篇的教学应让学生基本了解有机化学的概貌、有机化学的反应、有机化学的理论及有机化合物的鉴定方法,以增强学生的自学能力。通过下篇的教学应让学生了解和掌握一般有机化合物的性质,并且能够掌握有机化合物的合成方法。

二、第一章导论中的现代光谱技术因涉及有机化合物的电子理论(如诱导、共轭等),建议教学中将该节放至第三章以后讲解,以便学生更好的掌握。

三、上篇的第四章“一般有机化学反应与机理”是本教材的灵魂,也是本教材承上启下的关键章节,教学中应抓住各类反应机理的内在规律性,并补充部分实例,达到内容的充实。

四、限于学时数的不足,下篇内容在教学中可作适当调整或取舍,建议学生通过自学达到教学要求。

本教材适用于化工类、纺织类、材料类、冶金类专业,也适用于机电类、管理类有关专业(如化工机械、工业管理等)和部分应用理科专业(如应用物理、应用数学等)。

本教材由华东理工大学钱旭红教授、高建宝讲师、焦家俊副教授、徐玉芳副教授等编写而成,全书由钱旭红教授统稿。

编写大纲经清华大学、天津大学、大连理工大学、北京化工大学等校同行的讨论,提出中肯意见,在此表示感谢!

由于编者水平有限,谬误之处难免,敬请同行和读者批评指正。

编者

1999年5月

内 容 提 要

本书分上、下两篇。

上篇介绍有机化合物的分类、命名、合成技术和光谱鉴定，重点阐述价键理论、分子轨道理论、立体化学原理及电子效应。使学生在此基础上认识过渡态、活性中间体的结构与其稳定性的关系，掌握有机化学中常见反应的机理。

下篇结合上篇的理论，详尽介绍了脂肪烃、卤烃、芳烃、含氧化合物、含氮化合物、杂环化合物等典型化合物的结构、性质及制备方法。并在此基础上介绍了有机化学在材料、生物等领域的应用与发展。

目 录

上篇 有机化学的基本概念与理论	1
第1章 导论	2
1.1 有机化学发展史	2
1.2 有机化合物的特点	5
1.3 现代有机合成手段	6
1.4 现代光谱技术	7
1.4.1 红外光谱	7
1.4.2 紫外光谱	11
1.4.3 核磁共振谱	12
1.4.4 质谱	19
1.5 有机化合物分类	21
习题	22
第2章 各类有机化合物的命名	23
2.1 有机化合物的系统命名和分类	23
2.2 脂肪烃的命名	24
2.2.1 烷烃	24
2.2.2 烯烃	27
2.2.3 炔烃	30
2.3 脂环烃的命名	30
2.3.1 环烷烃	30
2.3.2 环烯烃	31
2.3.3 桥环和螺环化合物	31
2.4 卤代烃的命名	32
2.5 芳烃的命名	33
2.5.1 单环芳烃	33
2.5.2 多环芳烃	34
2.5.3 稠环芳烃	34
2.6 含氧化合物的命名	35
2.6.1 醇	35

2.6.2 酚	36
2.6.3 醚	37
2.6.4 醛和酮	37
2.6.5 羧酸及其衍生物	38
2.7 含氮化合物的命名	40
2.7.1 硝基化合物和胺	40
2.7.2 重氮和偶氮化合物	41
2.8 杂环芳烃的命名	41
习题	42
第3章 共价键与分子结构	48
3.1 共价键与分子轨道	48
3.1.1 有机结构理论	48
3.1.2 共价键	49
3.1.3 价键理论	50
3.1.4 分子轨道理论	51
3.2 共价键的属性及其断裂行为	53
3.2.1 键长	53
3.2.2 键角	54
3.2.3 键能	54
3.2.4 键的极性和元素的电负性——分子的偶极矩	55
3.2.5 共价键的断裂——均裂与异裂	56
3.3 轨道杂化与分子结构	57
3.3.1 sp^3 杂化 甲烷	57
3.3.2 sp^2 杂化 乙烯 苯	59
3.3.3 sp 杂化 乙炔	60
3.3.4 sp^3 、 sp^2 和 sp 的比较	61
3.3.5 反应活泼中间体与杂化轨道	64
3.4 电子效应	65
3.4.1 σ 键诱导效应 (I 效应)	65
3.4.2 π 键诱导效应 (E 效应)	66
3.4.3 共轭与超共轭效应	66
3.5 共振论	68
3.6 立体结构化学	71
3.6.1 构象异构	71
3.6.2 构型异构	74

3.6.3	对映异构	76
3.6.4	构型的表示法、构型的确定和构型的标记	80
3.6.5	旋光性和比旋光度	84
3.6.6	外消旋体的拆分	86
3.6.7	手性合成(不对称合成)	87
3.6.8	不含手性碳原子化合物的对映异构	88
3.6.9	含有其他手性原子化合物的对映异构	89
3.6.10	环状化合物的立体异构	89
	习题	90
第4章	一般有机化学反应机理	93
4.1	基元反应与反应机理	93
4.1.1	化学反应	93
4.1.2	反应热和活化能	94
4.2	活泼中间体与过渡态结构	97
4.2.1	过渡态与活泼中间体	97
4.2.2	碳自由基	97
4.2.3	碳正离子	99
4.2.4	碳负离子	100
4.2.5	键的极性与反应形式	101
4.2.6	过渡态结构	101
4.3	自由基反应机理	102
4.3.1	自由基取代反应	102
4.3.2	自由基加成反应	103
4.4	亲电反应机理	104
4.4.1	亲电加成反应	104
4.4.2	亲电取代反应	110
4.5	亲核反应机理	118
4.5.1	亲核加成反应	118
4.5.2	亲核取代	123
4.6	消除反应机理	130
4.6.1	消除反应	130
4.6.2	消除加成反应	134
4.6.3	加成消除反应	135
4.7	氧化还原反应机理	137
4.7.1	还原反应	138

4.7.2 氧化反应	140
4.8 周环反应机理	142
4.8.1 周环反应分类	143
4.8.2 周环反应特点	144
习题	145
下篇 各类有机化合物	153
第5章 脂肪烃和脂环烃	154
5.1 烷烃	154
5.1.1 烷烃的物理性质	154
5.1.2 烷烃的化学性质	156
5.2 烯烃	158
5.2.1 烯烃的物理性质	158
5.2.2 烯烃的化学性质	159
5.3 共轭二烯烃	167
5.3.1 共轭二烯烃的结构与稳定性	168
5.3.2 共轭二烯烃的性质	170
5.4 炔烃	173
5.4.1 炔烃的物理性质	173
5.4.2 炔烃的化学性质	174
5.5 聚合反应和合成橡胶	178
5.5.1 烯烃的聚合	178
5.5.2 二烯烃的聚合和合成橡胶	180
5.6 脂环烃	181
5.6.1 环烷烃的结构	181
5.6.2 取代环己烷的构象和立体异构	184
5.6.3 环烷烃的物理性质	186
5.6.4 环烷烃的反应	186
5.7 脂肪烃和脂环烃的制备及典型化合物介绍	187
5.7.1 以石油和天然气为原料制取烷烃和烯烃	187
5.7.2 烷烃、烯烃的其他制法	188
5.7.3 炔烃的制法	189
5.7.4 环烷烃的制法	189
5.7.5 典型化合物介绍	189
习题	191

第 6 章 卤代烃	195
6.1 卤代烃的物理性质	195
6.2 卤代烃的化学性质	196
6.2.1 亲核取代反应	196
6.2.2 消除反应	197
6.2.3 制备 Grignard 试剂	198
6.3 影响卤代烃亲核取代反应活性的因素	200
6.3.1 烃基结构的影响	200
6.3.2 亲核试剂的影响	203
6.3.3 离去基团的影响	204
6.3.4 溶剂的影响	204
6.4 影响卤代烃消除反应的因素	205
6.5 取代反应与消除反应的竞争	207
6.6 有机氟化合物	207
6.6.1 有机氟化合物的命名	208
6.6.2 有机氟化合物的制备	209
6.6.3 氟里昂与臭氧层耗损	210
6.6.4 含氟高分子材料	213
6.7 卤代烃的制备及典型化合物介绍	214
习题	217
第 7 章 芳烃	220
7.1 单环芳烃	220
7.1.1 苯的结构	220
7.1.2 单环芳烃的来源和制法	224
7.1.3 单环芳烃的化学性质	226
7.1.4 苯环上亲电取代反应的定位规则	228
7.2 多环芳烃和非苯芳烃	234
7.2.1 联苯及其衍生物	235
7.2.2 稠环芳烃	236
7.3 非苯芳烃	245
7.3.1 环多烯的分子轨道和休克尔规则	245
7.3.2 环丙烯正离子	247
7.3.3 环戊二烯负离子	248
7.3.4 环庚三烯正离子	248
7.3.5 轮烯	248

习题	249
第8章 含氧化合物	251
8.1 醇	252
8.1.1 醇的结构	252
8.1.2 醇的物理性质	253
8.1.3 醇的化学性质	255
8.2 酚	261
8.2.1 酚的结构	262
8.2.2 酚的物理性质	262
8.2.3 酚的化学性质	263
8.3 醚	268
8.3.1 醚的结构	268
8.3.2 醚的物理性质	268
8.3.3 醚的化学性质	269
8.3.4 环醚	270
8.3.5 冠醚	272
8.4 硫醇和硫醚	272
8.4.1 硫醇	273
8.4.2 硫醚	274
8.5 醇、酚、醚的制备及典型化合物介绍	274
8.5.1 醇的制备	274
8.5.2 酚的制备	276
8.5.3 醚的制备	277
8.5.4 环醚的制备	278
8.5.5 典型化合物介绍	278
8.6 醛和酮	280
8.6.1 醛、酮的结构	280
8.6.2 醛、酮的物理性质	281
8.6.3 醛、酮的化学性质	282
8.7 羧酸及其衍生物	289
8.7.1 羧酸	289
8.7.2 羧基酸	293
8.7.3 羧酸衍生物	295
8.8 β -二羰基化合物	298
8.8.1 β -二羰基化合物的酮-烯醇平衡	298

8.8.2	Claisen 酯缩合反应	298
8.8.3	丙二酸酯在有机合成中的应用	299
8.8.4	乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	301
8.8.5	Michael 加成反应	301
8.9	醛、酮、羧酸及其衍生物的制备和典型化合物介绍	302
8.9.1	醛的制备	302
8.9.2	酮的制备	303
8.9.3	羧酸的制备	304
8.9.4	羧酸衍生物的制备	305
8.9.5	β -二羰基化合物的制备	305
8.9.6	典型醛、酮、羧酸及其衍生物介绍	305
	习题	309
第 9 章	含氮化合物	317
9.1	硝基化合物的性质	317
9.1.1	硝基化合物的物理性质	317
9.1.2	硝基化合物的化学性质	318
9.2	胺	320
9.2.1	胺的物理性质	320
9.2.2	胺的化学性质	321
9.3	季铵盐和季铵碱	328
9.3.1	季铵盐	328
9.3.2	季铵碱	328
9.3.3	季铵盐的相转移催化作用	329
9.4	重氮和偶氮化合物	332
9.4.1	重氮化反应	332
9.4.2	重氮盐的反应及其在合成上的应用	333
9.4.3	偶氮化合物	339
9.4.4	叠氮化合物和氮烯	340
9.5	含氮化合物的制备及典型化合物介绍	341
9.5.1	硝基化合物的制备	341
9.5.2	胺的制备	343
9.5.3	典型化合物——重氮甲烷	344
	习题	345
第 10 章	杂环化合物	348
10.1	杂环化合物的结构与芳香性	349

10.1.1	五元杂环的芳香性	349
10.1.2	六元杂环的芳香性	350
10.2	三元杂环化合物	352
10.3	四元杂环化合物	353
10.4	五元杂环化合物	354
10.4.1	呋喃	354
10.4.2	糠醛	355
10.4.3	噻吩	357
10.4.4	吡咯	358
10.4.5	吡啶	360
10.4.6	靛蓝	361
10.4.7	噻唑、吡唑及其衍生物	362
10.5	六元杂环化合物	363
10.5.1	吡啶	363
10.5.2	喹啉和异喹啉	366
10.5.3	嘧啶、嘌呤及其衍生物	367
	习题	369
第 11 章	元素有机化合物	371
11.1	有机硅化合物	371
11.1.1	硅烷、烃基硅烷	372
11.1.2	有机硅高聚物	373
11.2	有机磷化合物	375
11.2.1	有机磷化合物的制备	375
11.2.2	Wittig 反应	376
11.2.3	有机磷农药	377
11.3	有机锂化合物	378
11.3.1	有机锂化合物的制备	378
11.3.2	有机锂化合物的性质	379
11.4	有机铝化合物	380
11.4.1	烷基铝的制备	381
11.4.2	烷基铝的性质	381
11.5	有机铁化合物	382
11.5.1	二茂铁的结构和性质	382
11.5.2	二茂铁的制备	383
	习题	384

第 12 章 生命有机化学	386
12.1 碳水化合物	386
12.1.1 单糖的性质	387
12.1.2 单糖的开链结构及构型	389
12.1.3 单糖的环状结构	392
12.1.4 二糖	394
12.1.5 多糖	395
12.2 氨基酸和蛋白质	397
12.2.1 氨基酸	397
12.2.2 多肽	402
12.2.3 蛋白质	405
12.2.4 核酸	407
习题	411
第 13 章 有机化学发展选论	413
13.1 组合化学	413
13.1.1 组合化学的概念	413
13.1.2 组合化学的基本方法	414
13.1.3 组合化学的发展	416
13.2 周环反应	418
13.2.1 分子轨道对称守恒原理	418
13.2.2 环加成反应	420
13.2.3 σ 迁移反应	421
13.3 足球烯	423
13.3.1 足球烯的结构	423
13.3.2 足球烯的性质	423
13.3.3 足球烯的制备	424
13.3.4 足球烯的应用	425
13.4 相转移催化反应	426
13.4.1 相转移催化反应原理	427
13.4.2 相转移催化剂分类	428
13.4.3 相转移催化反应技术的应用	429

上篇 有机化学的基本概念与理论

20 世纪初,随着量子力学、相对论等物理理论产生,人们对微观有了更为确切的认识,从而促进了化学理论,特别是有机化学理论的深刻变革,并使之初步形成了以实验为基础的统一理论体系。

本篇通过从有机化学的历史、现状及规律的角度介绍有机化学的分类、命名、合成技术、光谱鉴定,并进而以量子有机化学理论为基础重点阐述价键理论、分子轨道理论、立体化学原理及电子效应。在此基础上通过对过渡态结构、活性中间体的结构等与其稳定性间的关系认识,掌握有机化学中常见的自由基、离子型及周环反应机理。

本篇强调有机化合物及有机化学中具有的特性问题、理论与概念,以便人们对该学科有一个全面的、理性的了解。