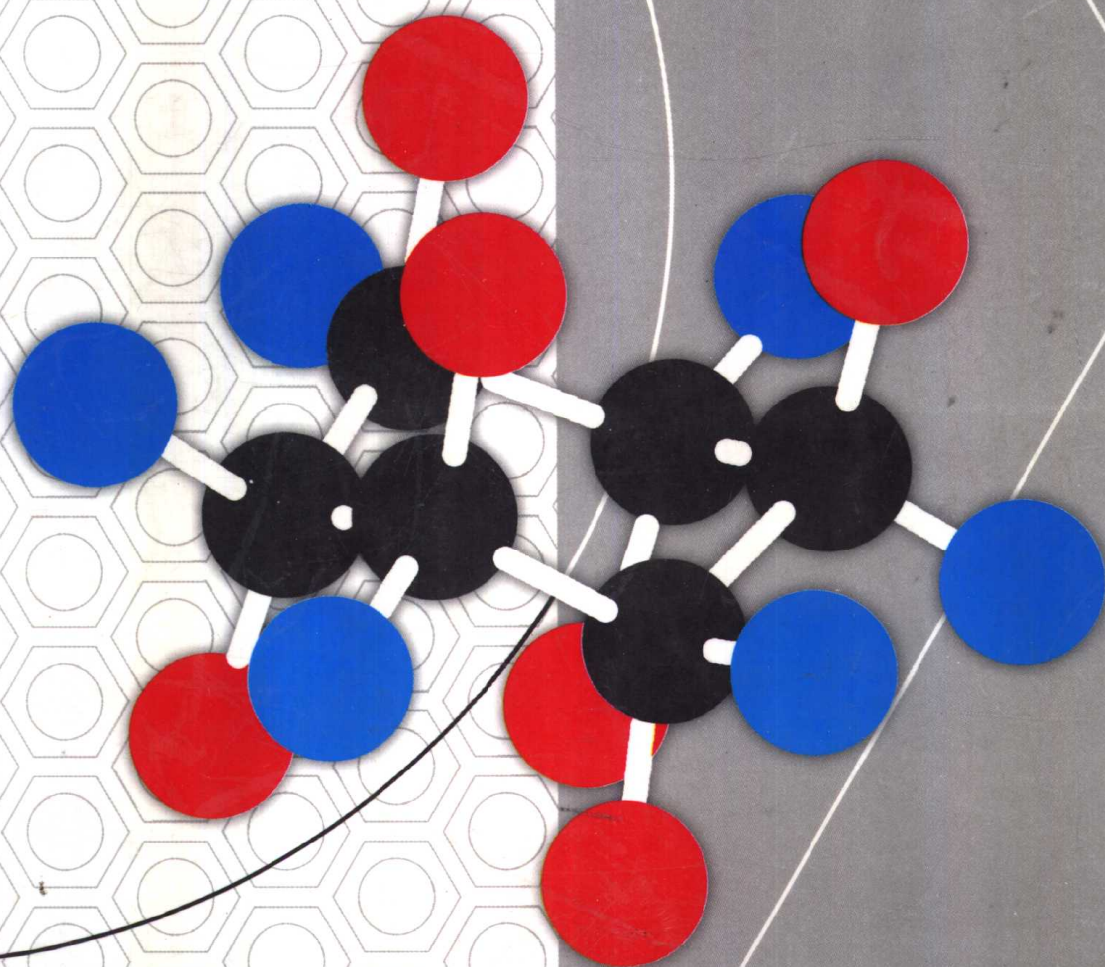


有机化学

陆国元 主编



南京大学出版社

南京大学教材出版资助金项目

062
L-367

有机化学

陆国元 主编

南京大学出版社

内 容 提 要

本书按官能团分类原则,以脂肪族与芳香族合并的体系编写。全书共十七章,内容包括各类有机化合物的结构、物理性质、反应及其机理、立体化学、测定有机化合物结构的物理方法以及天然产物。

本书将一些基本概念和理论提前介绍,以便后面各章反复应用,深化提高。同时本书有关章节以较多篇幅阐述重要的有机反应机理,有助于学生理解和掌握有机反应的本质和规律。各章均有一定数量的问题和习题,书末附有提示和参考解答,可供学生学习时参考。

本书可作为高等院校生命科学各专业的有机化学教科书,也可供其他专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/陆国元编著. —南京:南京大学出版社,
2000.1

ISBN 7-305-03494-0

I. 有... II. 陆... III. 有机化学 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 11640 号

书 名 有机化学
主 编 陆国元
责任编辑 丁 益
装帧设计 朱 蓝
责任校对 刘子普
出版发行 南京大学出版社
(南京汉口路 22 号南京大学校内 邮编 210093)
印刷 扬中印刷厂
经销 全国各地新华书店
开本 787×1092 1/16 印张 29 字数 724 千
1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷
印数 1—1500
定价 38.00 元
ISBN 7-305-03494-0/O·246

声明: (1) 版权所有, 侵权必究

(2) 本版书若有印装质量问题, 本社发行部负责退换。

发行部订购, 联系电话: 3592317、3596923、3593695

前 言

近 20 年来,生命科学的发展极为迅速,对生命现象的研究越来越深入到分子水平上。作为生命科学的主干基础课程的有机化学,仅仅学习和掌握官能团的性质显然已不适应生命科学发展的需要。为此,我们编写了《有机化学讲义》,并在南京大学医学院、生物系及环科系等专业的教学中试用,历经数年的教学实践,广泛听取意见,吸取国内外新知识、新资料,并不断修改,编写成本书。

本书首先介绍有机化学的基本理论,第一章介绍价键理论、分子轨道理论、共振论及电子效应。第二章和第五章介绍过渡状态理论和构象,第三章介绍顺反异构,第七章介绍对映异构,使有机化学基本理论的教学贯穿始终,反复运用,融会贯通。

本书有关章节用较多篇幅阐述重要有机反应的机理,培养学生正确书写反应机理的能力,有利于学生理解和掌握有机反应的本质,为学习和研究生命体中的化学变化规律打下扎实的基础。

近代物理方法红外光谱、紫外-可见光谱、核磁共振谱和质谱是测定有机化合物结构的快速且有效的方法,对生物物质的结构解析也十分重要。本书第十一章全面介绍这些方法的基本原理和应用。该章内容相对独立,可以根据教学要求提前或推迟讲授。

本书内容力求避免和生物化学等课程的内容重复,因此删去蛋白质和核酸的性质、结构以及生物合成等内容,并把氨基酸内容放在含氮化合物一章。

为帮助学生更好地学习这一门课程,我们在大多数内容的节后都安排一些思考问题,每章后面也有一定数量的习题,书末附有部分问题和习题的解答提示或参考答案。

本书内容具有一定的深度和广度,教学学时数为 80 左右,因此凡在目录加 * 号的内容,可根据教学学时数多少取舍,或供学生课外阅读参考。

陈中俊副教授编写了醇酚醚、醛酮、羧酸及其衍生物和取代酸等章节的初稿,丁孟辛博士编写了第十章的初稿,并对其余各章提供了宝贵的意见。

在本书编写过程中,承蒙胡宏纹院士的热情支持和指导。冯骏材教授详细审阅了全部书稿并提出了许多宝贵意见。南京大学化学系有机化学教研室的老师、南京大学医学院和生物系的领导和有关老师对本书的编写和出版曾给予许多关心、帮助和支持,在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

主 编

1998年10月于南京

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 有机化合物和有机化学	1
一、有机化合物	1
二、有机化合物的一般特性	1
三、有机化学的重要性	1
§ 1.2 有机化合物的结构	2
一、凯库勒式	2
二、路易斯式	3
三、价键理论	3
四、分子轨道理论	6
五、共振式	8
§ 1.3 共价键的性质	9
一、键长	9
二、键角	10
三、键能	10
四、偶极矩	11
五、诱导效应和共轭效应	12
六、共价键的均裂和异裂	13
§ 1.4 有机化合物的分类	13
第二章 烷烃	16
§ 2.1 烷烃的同分异构	16
§ 2.2 烷烃的结构	18
§ 2.3 烷烃的命名	19
一、普通命名法	19
二、系统命名法	20
§ 2.4 烷烃的构象	22
§ 2.5 烷烃的物理性质	25
一、物理状态	25
二、沸点	25
三、熔点	26
四、密度	27
五、溶解度	27
§ 2.6 烷烃的化学性质	27

一、氧化反应	27
二、裂化	28
三、取代反应	28
§ 2.7 烷烃卤化反应的机理	30
§ 2.8 烷烃卤化反应中的能量变化	32
* § 2.9 烷烃的来源及其重要性	33
第三章 烯烃	35
§ 3.1 烯烃的结构	35
§ 3.2 烯烃的同分异构和命名	36
一、烯烃的异构	36
二、烯烃的命名	37
§ 3.3 烯烃的物理性质	39
§ 3.4 烯烃的化学性质	40
一、亲电加成反应	40
二、自由基加成反应	46
* 三、硼氢化反应	47
四、催化加氢	48
五、氧化反应	50
六、 α -氢的卤代反应	51
七、聚合反应	52
* § 3.5 烯烃的制法和工业来源	53
第四章 炔烃和二烯烃	55
§ 4.1 炔烃的结构、异构、命名和物理性质	55
一、炔烃的结构	55
二、炔烃的异构和命名	56
三、炔烃的物理性质	56
§ 4.2 炔烃的化学性质	57
一、亲电加成反应	57
* 二、硼氢化反应	59
三、加氢和还原	59
四、氧化	60
五、炔化物的生成	60
* § 4.3 炔烃的制法	61
§ 4.4 共轭二烯烃的结构和特性	62
一、共轭二烯烃的结构	63
二、共轭二烯烃的特性	64
§ 4.5 共轭二烯烃的化学性质	65
一、亲电加成反应	65
二、狄耳斯-阿德尔反应	67
三、聚合反应	70
第五章 脂环烃	72

§ 5.1 脂环烃的分类、异构和命名	72
一、单环脂环烃	72
二、螺环和桥环烃	73
§ 5.2 脂环烃的物理性质和化学反应	74
一、脂环烃的物理性质	74
二、脂环烃的化学反应	75
§ 5.3 环烷烃的结构与稳定性	76
§ 5.4 环己烷及其衍生物的构象	78
一、椅式和船式构象	78
二、平伏键和直立键	79
三、环己烷构象的推导	80
四、一取代环己烷的构象	81
五、二取代环己烷的构象	82
六、十氢萘的构象	83
第六章 芳烃	86
§ 6.1 苯的结构	86
一、凯库勒式	86
二、苯分子结构的近代观念	86
三、苯环的特殊稳定性	88
四、苯的结构表示方法	89
§ 6.2 单环芳烃的异构、命名及物理性质	89
一、单环芳烃的异构和命名	89
二、单环芳烃的物理性质	91
§ 6.3 单环芳烃的化学性质	91
一、亲电取代反应	92
二、加成反应	98
三、氧化反应	98
四、侧链卤化反应	99
§ 6.4 苯环上亲电取代反应的定位规律	100
一、两类定位基	100
* 二、定位规律的理论解释	101
三、二元取代苯的定位规律	104
四、定位规律的应用	105
§ 6.5 稠环芳烃	106
一、萘	107
二、蒽和菲	110
三、其它稠环芳烃	111
§ 6.6 休克尔规律和非苯芳烃	112
一、休克尔(E. Hückel)规律	112
* 二、非苯芳烃	113
* § 6.7 芳烃的工业来源	115
一、煤焦油的分馏	115

二、石油的芳构化	115
第七章 对映异构	118
§ 7.1 旋光性	119
一、偏光	119
二、旋光物质	119
三、比旋光度	119
§ 7.2 手性和对映异构	120
§ 7.3 对映异构体构型的标记与命名	121
一、对映体构型的表示方法	121
二、构型标记方法	123
§ 7.4 含两个手性碳原子的化合物	126
一、含两个不相同的手性碳原子的化合物	126
二、含两个相同的手性碳原子的化合物	127
§ 7.5 对映异构体的性质	127
§ 7.6 分子的对称性与手性	128
一、分子的对称性	129
二、旋光性与构象	131
三、环状化合物的对映异构	131
* 四、不含手性碳原子化合物的对映异构	131
§ 7.7 外消旋体的拆分	133
§ 7.8 立体专一性反应	135
* § 7.9 不对称合成	136
第八章 卤代烃	140
§ 8.1 卤代烃的分类、命名和结构	140
一、卤代烃的分类	140
二、卤代烃的命名	140
三、卤代烃的结构	141
§ 8.2 卤代烃的物理性质	142
§ 8.3 卤代烃的化学性质	143
一、亲核取代反应	143
二、消去反应	144
三、与金属 Mg 的反应	144
§ 8.4 亲核取代反应的机理	145
一、 S_N2 机理	145
二、 S_N1 机理	146
三、影响反应速度的因素	149
§ 8.5 消去反应的机理	152
一、消去反应的机理	152
二、消去反应与亲核取代反应的竞争	153
* § 8.6 卤代烃的制法	154
* § 8.7 多卤代烃和氟代烃	155

一、多卤代烃	155
二、氟代烃	156
第九章 醇 酚 醚	160
§ 9.1 醇的分类、结构、命名和物理性质	160
一、醇的分类	160
二、醇的结构	161
三、醇的命名	161
四、醇的物理性质	162
§ 9.2 醇的化学性质	164
一、醇的酸性	164
二、取代反应	165
三、消去反应	167
四、氧化和脱氢	168
五、与无机含氧酸的反应	169
六、邻位二醇的反应	170
* § 9.3 一元醇的制法	171
一、卤代烃水解	172
二、羰基化合物的还原	172
三、从格利雅(Grignard)试剂合成	172
§ 9.4 酚的结构、命名、来源和物理性质	173
一、酚的结构	173
二、酚的命名	174
三、酚的来源	174
四、酚的物理性质	175
§ 9.5 酚的化学性质	176
一、酚的酸性	176
二、与三氯化铁的显色反应	177
三、氧化反应	177
四、芳环上的取代反应	178
§ 9.6 醚	181
一、醚的命名	181
二、醚的物理性质	182
三、醚的反应	182
四、醚的制法	185
§ 9.7 环醚	186
一、五元和六元环醚	186
二、环氧化合物	187
* 三、冠醚	189
* § 9.8 重要的醇、酚和醚	191
§ 9.9 硫醇、硫酚和硫醚	193
一、硫醇、硫酚和硫醚的物理性质	193
二、硫醇、硫酚和硫醚的化学性质	193

* 三、硫醇、硫酚和硫醚的制法	195
第十章 醛和酮	199
§ 10.1 醛、酮的结构、命名和物理性质	199
一、醛、酮的结构	199
二、醛、酮的命名	200
三、醛、酮的物理性质	201
§ 10.2 醛酮的亲核加成反应	202
一、醛酮亲核加成反应的活性	202
二、与碳亲核试剂的加成	203
三、与硫亲核试剂的加成	204
四、与氧亲核试剂的加成	205
五、与氮亲核试剂的加成	206
§ 10.3 醛、酮的 α -H 的反应	208
一、 α -H 的活性	208
二、卤化和卤仿反应	209
三、羟醛缩合	210
§ 10.4 醛、酮的氧化还原反应	212
一、氧化	212
二、还原	213
三、歧化反应	214
* § 10.5 一元醛、酮的制法	215
§ 10.6 α, β -不饱和醛、酮和醌	216
一、 α, β -不饱和醛酮	216
二、醌	217
* § 10.7 重要的醛、酮	220
第十一章 测定有机化合物结构的物理方法	225
§ 11.1 电磁波谱的基本概念	225
§ 11.2 红外光谱	225
一、红外光谱的基本原理	225
二、红外光谱的表示方法	227
三、基团的特征吸收频率与指纹区	228
§ 11.3 紫外光谱	230
一、紫外-可见光谱的表示方法	230
二、电子跃迁	230
三、紫外-可见光谱的应用	233
§ 11.4 核磁共振谱	234
一、基本原理	234
二、化学位移	236
三、积分曲线和氢原子数目	240
四、自旋偶合和自旋裂分	240
五、 ^1H NMR 谱图的解析	242

* 六、 ^{13}C 核磁共振谱	244
§ 11.5 质谱	246
一、基本原理	246
二、质谱的表示方法	247
三、质谱峰的种类	247
四、高分辨质谱	248
第十二章 羧酸及其衍生物	251
§ 12.1 羧酸的结构、命名和物理性质	251
一、羧酸的结构	251
二、羧酸的命名	251
三、羧酸的物理性质	253
§ 12.2 羧酸的化学性质	254
一、酸性	254
二、羧酸衍生物的生成	255
三、还原反应	257
四、 α -卤代反应	258
五、脱羧反应	258
六、二元羧酸受热的反应	258
* § 12.3 羧酸的制法	259
一、氧化法	260
二、水解法	260
三、由格利雅试剂制备	260
§ 12.4 羧酸衍生物的命名和物理性质	261
一、羧酸衍生物的命名	261
二、羧酸衍生物的物理性质	262
§ 12.5 羧酸衍生物的反应	263
一、亲核加成-消去反应	264
二、还原反应	267
§ 12.6 酰胺的特殊性质	269
一、酸碱性	269
二、霍夫曼(Hofmann)重排	269
三、脱水反应	271
* § 12.7 重要的羧酸及其衍生物	271
* § 12.8 磺酸及其衍生物	274
一、磺酸的物理性质	274
二、磺酸的化学性质	274
三、磺酸及其衍生物的应用	276
第十三章 取代酸和 β-二羰基化合物	282
§ 13.1 取代酸的酸性	282
§ 13.2 羧基酸	283
一、醇酸的命名和物理性质	284

二、醇酸的制法	284
三、醇酸的反应	285
* 四、重要的醇酸	288
* 五、酚酸	289
§ 13.3 羧基酸	290
一、羧基酸的性质	290
* 二、重要的羧基酸	291
§ 13.4 β -酮酸酯	292
一、克莱森缩合	292
二、 β -酮酸酯与烯醇酯的互变异构	294
三、 β -酮酸酯的水解	295
§ 13.5 β -二羧基化合物的反应	296
一、活性亚甲基的烷基化和酰基化	296
二、迈克尔(Michael)反应	298
三、诺文格尔(Knoevenagel)反应	299
* § 13.6 有机合成路线的设计	299
一、碳链的增长和缩短	300
二、官能团的导入和转化	300
三、官能团的保护、占位和导向	301
四、构型	302
五、合成路线的推导	302
第十四章 含氮化合物	308
§ 14.1 硝基化合物	308
一、硝基化合物的结构	308
二、硝基化合物的化学性质	309
§ 14.2 胺的结构、命名和物理性质	311
一、胺的命名	311
二、胺的结构	312
三、胺的物理性质	313
§ 14.3 胺的化学性质	314
一、胺的碱性	314
二、胺的烃化反应	315
三、胺的酰化反应	317
四、胺的磺酰化反应	318
五、与亚硝酸反应	318
六、氧化反应	320
七、芳胺的亲电取代反应	320
§ 14.4 芳香族重氮盐的反应	321
一、取代反应	322
二、偶联反应	323
三、还原反应	325
* § 14.5 脲和胍	325

一、尿素	325
二、丙二酰脲	325
三、胍	326
§ 14.6 氨基酸	327
一、 α -氨基酸的构型	327
二、 α -氨基酸的分类	328
三、 α -氨基酸的物理性质	329
四、 α -氨基酸的化学性质	329
* 五、 α -氨基酸的制备方法	331
§ 14.7 多肽	333
一、肽的结构和性质	333
二、多肽的合成	334
§ 14.8 含磷化合物	336
一、磷	336
二、磷酸酯、亚磷酸酯和麟酸酯	337
* 三、生物体中的磷酸酯	339
第十五章 芳杂环化合物	345
§ 15.1 杂环化合物的命名	345
§ 15.2 含一个杂原子的五元杂环	347
一、吡咯、呋喃和噻吩	347
二、吡啶	351
三、吡吩衍生物	352
§ 15.3 含两个杂原子的五元杂环	353
一、咪唑	354
二、噻唑	355
§ 15.4 含一个杂原子的六元杂环	356
一、吡啶	356
二、喹啉和异喹啉	360
* 三、吡喃鎓盐	361
§ 15.5 含两个和两个以上氮杂原子的六元杂环	363
一、二嗪和三嗪	363
二、嘧啶和嘌呤的衍生物	363
* § 15.6 生物碱	366
一、生物碱的一般性质	366
二、生物碱的碱性	367
三、生物碱的结构	368
四、合成生物碱药物	370
第十六章 碳水化合物	373
§ 16.1 单糖的结构	373
一、单糖的构型	374
二、单糖的环状结构	375
三、单糖的构象	378

§ 16.2 单糖的化学性质	379
一、氧化反应	380
二、还原反应	381
三、成脎反应	381
四、差向异构化	382
五、生成糖苷	383
六、甲基化	384
* § 16.3 单糖的衍生物	384
一、脱氧单糖	384
二、氨基糖	385
三、糖酸	386
四、糖醇	386
五、糖苷	387
§ 16.4 低聚糖	388
一、还原性二糖	388
二、非还原性二糖	390
* 三、环糊精	391
§ 16.5 多糖	391
一、淀粉	391
* 二、糖元	392
三、纤维素	393
* 四、果胶和琼脂	393
第十七章 类脂、萜类和甾族化合物	395
§ 17.1 油脂	395
一、脂肪酸	395
二、油脂的结构	396
三、油脂的性质	397
* § 17.2 蜡、磷脂	398
一、蜡	398
二、磷脂	398
§ 17.3 萜类化合物	399
一、单萜	400
二、倍半萜	402
三、双萜	403
四、三萜	403
五、四萜	404
§ 17.4 甾族化合物	405
一、甾族化合物的结构	405
二、甾族化合物的命名	407
三、重要的甾族化合物	408
* § 17.5 有机光化学反应简介	412
附录	422

附录一	部分问题和习题的提示或参考答案	422
附录二	有机化学文献简介	442
附录三	有机化学术语(中英文对照)	443

第一章 绪 论

§ 1.1 有机化合物和有机化学

一、有机化合物

有机化合物一般是含碳的化合物。有机化合物中除了含碳以外,含量最多的元数是氢,其次是氧、氮、硫、磷和卤素等,因此有机化合物也被称作是碳氢化合物及它的衍生物。但是一氧化碳、二氧化碳和碳酸、氢氰酸、硫氰酸及它们的盐等简单的碳化合物不属于有机化合物,而被看作是无机化合物。研究有机化合物的组成、结构、性质及变化规律的科学,叫做有机化学。

人类对有机化合物的认识是从动植物开始的。最初是从动植物中提取有用的成分,例如从植物中提取染料、药物、香料等,继而用植物果实发酵酿酒、制醋等。到18世纪末,人们已能从动植物中得到许多纯粹的有机化合物,如酒石酸、乳酸、苹果酸、尿酸、吗啡等等。这些来源于动植物的化合物与来源于矿物的化合物相比,有显著不同的性质。由于受当时科学水平的限制,曾认为这些化合物是在生物体内“生命力”的作用下生成的,因而称为有机物,意即有生机的化合物。而把来源于无生命的矿物的化合物叫做无机化合物。

1828年,德国化学家韦勒(F. Wöhler)加热氰酸铵的水溶液得到了尿素。这一发现说明有机化合物无须生物体内神秘的“生命力”的帮助也能生成。随后许多有机化合物如醋酸、油脂等也在实验室和工厂从无机化合物制造出来。但有机化合物这一历史性的叫法却沿用至今。现在,人们不仅能合成自然界存在着的复杂的天然有机物,而且能合成自然界不存在但具有更好性能的有机化合物。人工合成有机化合物的主要起始原料是石油、天然气、煤及农、林、牧副产物中得到的简单的有机原料。

二、有机化合物的一般特性

有机化合物的数目众多,目前已有1000多万种,而且还在迅速增长,而由100多种元素组成的无机化合物仅几十万种。大多数有机化合物与典型的无机化合物在性质上有明显的差别。有机化合物一般都可以燃烧,挥发性较大,固体有机化合物的熔点较低,在400℃以下。有机化合物一般难溶于水,反应速度慢、副反应多。有机化合物与无机化合物性质上的差异主要是由于分子中化学键的性质不同所造成的,有机化合物分子中的原子是以共价键结合的,而典型的无机化合物则是以离子键结合的。

三、有机化学的重要性

有机化合物具有十分广泛而重要的用途,在国民经济中占有十分重要的位置,并且与人民生活密切相关。例如农业上使用的农药、除虫剂,植物生长调节剂,临床医学上使用の中、西药