

湖南大学化学化工学院 组编
郭灿城 主编

有机化学

国家工科化学基础课程教学基地

湖
南
大
学

化学主干课程系列教材

5



科学出版社

国家工科化学基础课程教学基地
(湖南大学)化学主干课程系列教材之五

有 机 化 学

湖南大学化学化工学院 组编

郭灿城 主编

陈新斌 江国防 编

科 学 出 版 社

2001

内 容 简 介

本书为《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》之五,授课时间安排在《基础物理化学(上、下册)》、《无机化学》、《分析化学》之后。全书按化合物结构编排章节,共12章,内容包括有机化合物的结构与性质、脂肪烃、脂环烃、芳烃、含卤有机化合物、碳氧单键化合物、碳氧双键化合物、含杂原子化合物、元素有机化合物、生物有机化合物、周环反应、有机合成。每章前有内容提要,后有小结、思考题和习题,力求给读者提供最新的有机化学知识和学习技巧,以尽可能提高读者的学习效率和乐趣。

本书可作为高等理工和师范院校化学、应用化学、化工、材料、生物、环境等专业的教材,也可供相关师生、技术人员和自学者参考和阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/郭灿城主编, -北京:科学出版社, 2001

(国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材之五/
湖南大学化学化工学院组编)

ISBN 7-03-009395-X

I. 有… II. 郭… 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(2001)第 22628 号

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>

源海印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2001年8月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2001年8月第一次印刷 印张:43 1/2

印数:1—4 000

字数:823 000

定价:49.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

国家工科化学基础课程教学基地
(湖南大学)化学主干课程系列教材
编写委员会

主任委员 俞汝勤

副主任委员 王柯敏 郭灿城 旷亚非 张季爽

委 员 (以姓氏笔划为序)

毛友安 申 成 何凤姣 张正奇

陈贻文 陈新斌 肖晓明 林辉祥

胡瑶村 高孝恢 高倩蕾 蔡炳新

总 序

化学学科的发展经历了若干个世纪。从 17 世纪中叶波义耳(Boyle R.)确定化学为一门科学,到 19 世纪中叶原子-分子说的建立,四大化学分支——无机化学、分析化学、有机化学、物理化学相继形成,近代化学的框架基本定型。19 世纪末叶,物理学的一些重大发现对化学产生了深刻影响。正如唐敖庆先生为曹阳所著《量子化学引论》序言中所指出的那样,化学学科正处于从描述性向推理性、从定性向定量、从宏观状态的研究向微观结构理论研究的变革之中。在世纪之初,我们可以看到,这一变革虽然还不能说已经完结,但由经典的近代化学转变为现代化学的过程已经完成,现代化学的微观与定量模式已逐步成型。这一发展背景,为 21 世纪初的化学基础课程体系设计提出了如何适应化学学科的发展和时代的要求而调整化学教学内容与方法的课题。

前面说到的现代化学的发展实际上主要是 20 世纪的事,而现在的基础化学教学,则大体上仍然是以在 20 世纪以前即已形成的包括四大化学分支的近代化学为框架构建的。它模拟了各个化学分支的形成过程顺序。这种教学传统在化学教育中似乎已成为不可更改的程式。但教学大纲不断膨胀,新的内容不断增加,更多的数学、计算机、化学工程等方面的新知识也必须补充。即使从教学时数的要求来说,也不能不考虑在化学教学体系与方法上作必要的调整。对近代化学的发展作出过重要贡献的有机分析化学家李比希(Liebig J.)在看到当时化学迅速发展形势时曾说过这样一段话:“化学正在异常迅速地取得成就,而希望赶上它的化学家则处于不断的脱毛状态。不适于飞翔的羽毛从翅膀上脱落下来,而代之以新生的羽毛,这样飞起来就更有力量,更轻快。”李比希讲的话,可以说是化学完成近代化学的发展阶段迈向现代化学的转折前夕的一个写照。今天,我们在化学教育方面也面临一个“脱毛”的问题。

现代化学的一个重要特征是从定性走向定量化。化学定量化的源头大概可以追溯到 18 世纪后半叶里希特(Richter J.)的工作。他首先提出“化学计算”这样的概念。里希特是康德(Kant I.)的学生。康德有一句名言:“在自然科学的各门分支中,只有那些能以数学表述的分支才是真正的科学。”现代化学的定量化进程,可以从它应用的数学工具的不断加深

明显看出。现代化学教育必须充分考虑这一背景,必须加强数理基础。

新推出的化学基础课程体系,充分考虑了学科发展趋势与学生学习时数等方面的情况,试图将化学基础课程体系构建在现代化学的微观与定量框架之上。为省出学时让学生学习更多的包括化学以外的新知识,使知识—能力—素质协调发展,尽量消除了原有教学体系中同一概念的低水平反复重复。充分利用中学化学教学为学生提供的感性知识作起点,通过初期的部分实验课程对这些基础知识进行温习与巩固。在大学物理与高等数学这些学习现代化学必不可少的前修课程进行到一定阶段,不让学生的数理基础由于间隔时间过长而淡忘,不失时机地于二、三学期先行开设物理化学与结构化学。然后在较高的微观与定量基础上,学习无机化学、分析化学、有机化学等课程。既可及时运用数理知识,加强化学与数理知识的紧密衔接,又能较早构建化学的理论基础,使基本的化学原理在后续课程中进一步巩固、应用和提高。加强结构—性质—制备—应用之间的紧密联系,尽量以微观与定量层次阐明化学现象的本质。

采用这种较新的思路与体系,突破四大化学的壁垒,对化学课程进行整体设计和整体优化,对教学内容进行精简、重组、优化与更新形成新的基础化学系列教材。从我们4年来的试点实践来看,改革方案和教材是基本可行的。期望这套理工通用的系列新教材能起抛砖引玉的作用。我们期待能有更多的化学教育界同仁一道来推进化学基础教学改革工作,并取得新的突破。

俞汝勤

2001年2月于长沙

出版说明

为适应我国科学技术和经济的快速发展,培养 21 世纪需要的高素质复合型人才,我们积极承担了教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”、“国家工科化学基础课程教学基地”建设和湖南省重点课题“面向 21 世纪化学主干课程教材体系和内容改革与实践”等项目的研究工作。经过多年的教学改革与实践,构建了适合我国国情和未来需要的课程体系、教材体系和教学内容。

根据化学发展既高度综合又高度分化的特点,对化学基础课程和教材体系进行整体设计和优化,对教材内容进行了精简、重组、优化和更新,构建了以化学实验为支柱,以化学基本原理为基础的课程和教材新体系。即将原来的四大化学实验合并为基础化学实验,作为一门独立的课程,分三个阶段进行。第 1 学期开设化学基本操作实验,2~6 学期进行性质、反应、合成试验,第 6 学期开设综合实验。理论课程则突破四大化学的壁垒,将原分散在各教材中的化学基本原理集中起来,形成基础物理化学(含结构化学),并增加原子簇化学等新内容,作为化学系列教材的理论基础,于 2、3 学期开设。定性分析合到无机化学,与元素化学紧密结合,浑然一体;将各课程中的配位化学归并到无机化学,并增加溶剂化学、固体化学、材料化学、无机合成、金属有机化学和生物无机化学等新内容,于第 4 学期开设。分析化学将各种滴定分析方法合并为一章,并加强分离与提纯技术和新分析方法等新内容;将原来分散在各课程中的谱学集中到分析化学并予以加强,于 4、5 学期开设。有机化学按化合物元素的组成和键型重新组织章节,增加生物有机化学、有机合成方法和元素有机化学等新内容,在 5、6 学期开设。将物理化学中较艰深和前沿的内容组成现代物理化学于第 7 学期开设。各教材均精选经典,删除陈旧,减少重复,增加新知识、新理论,加强结构—性质—反应—应用之间的紧密联系,从微观层次统一说明化学现象的本质。

根据新的教材体系和内容,在化学教学指导委员会制订的“化学教学基本内容”的精神指导下,由湖南大学作主编单位,联合国防科技大学、太原理工大学、中南大学、长沙电力学院和湖南师范大学等学校,共同编写了理工通用的化学主干课程系列教材,包括:基础化学实验、基础物理化学(上、下册)、无机化学、分析化学、有机化学共 6 册。其讲义经四届 15

个班试用,广泛征求师生意见并经屈松生教授、俞庆森教授、高盘良教授、周春山教授等校内外专家审稿,多次修改后定稿。该系列教材适用于各层次、各模式的理工科专业的基础化学教学。理科基础化学理论教学学时数为 416 左右(物理化学上册 100,下册 76,无机化学 60、分析化学 80、有机化学 100),实验 400 学时左右。工科各专业可根据专业方向、特点和需要选讲教材中的相关内容,对工科不作要求的章节都标注 * 记号。工科的理论授课学时为 264 左右,物理化学(含结构化学)112、无机化学 38、分析化学 50、有机化学 64 学时、实验 196 学时左右。各校可根据实际情况进行调整。

在本系列教材的出版过程中,得到科学出版社和各兄弟院校专家们的大力支持和帮助,在此一并致谢。

本系列教材是教学改革成果,在许多方面都带有研究性和探索性,难免有疏漏、错误和不妥之处,敬请广大师生和专家批评指正。

《国家工科化学基础课程教学基地(湖南大学)化学主干课程系列教材》

编写委员会

2000 年 2 月

前 言

根据教育部组织实施的“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的要求以及我校“国家工科化学基础课程教学基地”建设的需要,我校对化学、应用化学、化工、材料和环境科学等专业的化学四大基础课程教学体系和教材内容进行了综合改革,并从 21 世纪高等学校人才培养模式和培养规格的标出发,制定了理工科化学化工类各专业的培养方案。此方案制定了以化学原理为先导,依基础物理化学、无机化学、分析化学、有机化学的次序进行教学。在过去的几十年中,我国在理工科有机化学教材方面已经出版了一批非常优秀的教材,但由于各种原因及编写背景,这些教材都不能很好地适合我校理工科化学化工类人才新的培养计划的需要,为此我们组织编写了这本有机化学教材。

编写本教材的指导思想是适应当代科技发展及培养新世纪优秀创新人才的需要,“少而精,博而通”,理工通用,重点培养学生创新意识、分析问题的能力和创新能力。本教材力求突出如下几方面的特色:

(1)强化构效关系。有机化合物的结构决定有机化合物的性质。为了强化构效关系,采取三种措施:一是将官能团结构相近的有机化合物归属一章进行讨论,这样不仅便于比较具有相近但不同官能团的化合物的结构及性能,而且能突出构效关系,还可节省篇幅;二是在各章节先较详细地分析有机化合物的结构特征,并根据结构特征推断可能具有的某些性质,然后较详细介绍化合物的性质;三是跨章节适当比较不同类型有机化合物的结构异同性,然后比较性质异同性。

(2)依据我校新的教学培养计划,理工科学生的有机化学课程学习时间安排在四大基础化学课程的最后,因此,原来在基础有机化学教材中的部分内容已移至前面开设的化学基础课程中。例如:在基础物理化学教材中较详细介绍了价键理论、分子轨道法、酸碱理论等;在分析化学教材中详细地介绍了紫外-可见光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱的基本原理及有机化合物结构与波谱之间的关系,因此,本教材不再复述这些内容,而是将有关理论、方法和知识应用于有关章节。

(3)注重基础,提高起点。一方面注重阐述有机化学结构及反应基本理论并将其应用于各章节,较系统地介绍了经典有机化学反应及其规律;另一方面适当增加了部分高等有机化学内容及一些有机化学最新研究成果。

(4)适当反映了有机化学当前的一些最新研究成果及与其他学科领域交叉发展动态。

(5)理工通用。一方面尽可能对所介绍的有机化学反应所对应的反应机理进行表述。另一方面,尽可能介绍有机化合物的用途及工业生产方法。同时考虑到理工科学生在学时和教学内容方面的不同要求,我们对只给理科学生讲述的内容和知识以星号(*)标出,这样便于教师在教学中根据情况作出安排。

(6)每一章前有简短的内容提要,后有小结、思考题和习题。这些对于学生学好有机化学是很有帮助的。

本教材适合理工类和师范类化学、应用化学、化工、材料和环境科学等专业以及其他相关本科化学化工专业作为教材使用。本教材授课时数为50~120学时。具体讲授内容可由授课教师根据学生的专业特点及授课时数决定。

本书编写分工为:郭灿城负责本教材的体系组织和定稿,提供1~8章和第11章的讲义;陈新斌编写了第9、10章并承担1~12章的系统修改和统稿工作;江国防编写了第12章并负责编写本教材全部内容提要、小结、思考题及习题。本书由郭灿城任主编。

湖南大学化学化工学院有机化学教研室全体教师在几年的本科教学中一直使用本教材,并提出了一些修改意见。湖南大学王树信教授对本教材先后审阅两稿并提出了修改意见;天津大学高鸿宾教授也对本教材提出了宝贵的修改意见;湖南大学许安军、唐谋和张丽莹同学在文字输入方面给予很大的帮助,谨致衷心感谢。在本教材编写过程中,编者参考了一些国内外的教材和专著,并引用了其中一些图表、数据及习题,并将其出处列入书后所附的参考文献,在此特致谢意。

本教材在内容组织与处理方面改革力度较大,虽然已经在我校理工科本科生教学中试用了几年,但改革有一个过程,很难在短时间内取得成功经验。如果本教材的出版能使更多的同行重视和参与有机化学教学改革,尤其是将有机化学的教学改革融于化学其他相关学科的系统教学改革之中,那意义就更大了。由于编者水平有限,书中难免有不妥或错误之处,恳请广大读者不吝指教,并提出宝贵意见。

编 者

2001年2月于湖南大学

目 录

总序	i
出版说明	iii
前言	v
1 有机化合物的结构和性质	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.1.1 有机化合物和有机化学	1
1.1.2 有机化合物的特点	2
1.1.3 同系列与同分异构现象	3
1.1.4 有机化学的研究内容和任务	5
1.1.5 研究有机化合物的一般步骤	7
1.2 有机化合物结构和分类	7
1.2.1 有机化合物中的共价键	7
1.2.2 有机化合物分子结构与性能	12
1.2.3 有机化合物中的官能团和有机化合物的分类	13
1.2.4 有机化合物的系统命名法	16
1.2.5 有机化合物的其他命名法	19
小 结	21
思考题	21
习 题	21
2 脂肪烃	25
2.1 脂肪烃的结构	26
2.1.1 烃的电子结构特点	26
2.1.2 烃的同分异构	34
2.1.3 烯烃的顺反异构	35
2.1.4 烯烃异构体的稳定性	36
2.2 脂肪烃的物理性质	37
2.2.1 脂肪烃的物理常数	37
2.2.2 脂肪烃的光谱特征	40
2.3 脂肪烃的化学性质	46

2.3.1 氧化反应	46
2.3.2 不饱和烃的加成反应	50
2.3.3 取代反应	68
2.3.4 异构化反应	72
2.3.5 裂化反应	72
2.3.6 聚合反应	73
2.4 脂肪烃的立体化学	75
2.4.1 构型与构象	75
2.4.2 对映异构	79
2.4.3 含一个手性碳原子化合物的对映异构	83
* 2.4.4 含两个手性碳原子化合物的对映异构	89
* 2.4.5 不含手性碳化合物的对映异构	91
* 2.4.6 手性合成(不对称合成)	92
2.5 脂肪烃的制备	93
2.5.1 烷烃的制备	93
2.5.2 烯烃的制备	95
2.5.3 炔烃的制备	97
2.6 脂肪烃的分离、提纯与鉴别	99
小 结	101
思考题	102
习 题	102
3 脂环烃	108
3.1 脂环烃的分类、命名和异构	108
3.1.1 脂环烃的分类	108
3.1.2 脂环烃的命名	109
3.1.3 脂环烃的顺反异构和命名	110
* 3.2 脂环烃的立体化学	111
3.2.1 张力学说和环烷烃的稳定性	111
3.2.2 环烷烃的构象分析	112
3.3 环烷烃的物理性质	118
3.3.1 环烷烃的物理常数	118
3.3.2 环烷烃的光谱特征	118
3.4 脂环烃的化学反应	119
3.4.1 加成反应	119

3.4.2 取代反应	121
3.4.3 氧化反应	121
3.5 脂环烃的制备	122
3.5.1 分子内偶联	122
3.5.2 Diels-Alder 反应	123
3.5.3 脂环烃之间的转化	123
小 结	124
思考题	124
习 题	124
4 芳 烃	128
4.1 芳烃的分类、命名和异构	128
4.1.1 芳烃的分类	128
4.1.2 芳烃的命名	129
4.1.3 芳烃的异构现象	131
4.2 苯的结构和休克尔规则	132
4.2.1 苯的结构	132
4.2.2 芳烃分子中 π 电子的特性	135
4.2.3 Hückel 规则及量子化学基础	135
4.3 芳烃的物理性质	138
4.3.1 芳烃的物理常数	138
4.3.2 芳烃的光谱特征	140
4.4 芳烃的化学反应	144
4.4.1 芳烃的加成反应	144
4.4.2 芳烃的氧化反应	146
4.4.3 芳烃的取代反应	148
4.5 芳香族化合物亲电取代反应理论	150
4.5.1 芳香族化合物亲电取代反应机理	150
4.5.2 芳香族化合物亲电取代反应实例	152
4.5.3 芳香族化合物亲电取代反应中的定位效应	160
4.6 稠环芳烃的亲电取代反应	168
4.7 芳烃的来源和制备	171
4.7.1 煤的干馏	171
4.7.2 石油的芳构化	171
4.7.3 芳烃的制备	172

小 结	172
思考题	173
习 题	173
5 含卤有机化合物	179
5.1 卤代烃的分类、命名及同分异构现象	179
5.1.1 卤代烃的分类	179
5.1.2 卤代烃的命名	180
5.1.3 卤代烃的同分异构现象	181
5.2 卤代烃的物理性质和结构特征	181
5.2.1 卤代烃的物理性质	181
5.2.2 卤代烃的光谱特征	183
5.2.3 卤代烃的结构和反应活性	186
5.3 卤代烃的化学反应	188
5.3.1 脂肪族卤代烃亲核取代反应	188
5.3.2 消除反应	191
5.3.3 与金属的反应	192
5.3.4 还原反应	197
5.4 亲核取代反应历程	197
5.4.1 S_N2 和 S_N1 历程	198
5.4.2 S_N1 和 S_N2 的反应动力学	199
5.4.3 S_N1 和 S_N2 的立体化学	200
*5.4.4 邻基参与作用	203
*5.5 影响亲核取代反应的因素	204
5.5.1 烃基结构的影响	205
5.5.2 亲核试剂的影响	207
5.5.3 离去基团性质的影响	208
5.5.4 溶剂化效应	209
5.6 消除反应历程	210
5.6.1 消除反应历程	210
5.6.2 消除反应的取向	212
5.6.3 反应活性	214
5.6.4 消除反应的立体化学	214
*5.6.5 消除反应与亲核取代反应的竞争	216
*5.6.6 α -消除反应	219

5.7 卤代芳烃	222
5.7.1 卤代芳烃的结构特点	222
5.7.2 卤代芳烃的反应	222
5.7.3 卤代芳烃亲核取代反应机理	223
5.8 含卤化合物的制备	226
5.8.1 由醇制备	226
5.8.2 由烃制备	227
5.9 有机氟化物	229
5.10 卤代烃的分析	234
小 结	235
思考题	235
习 题	235
6 碳氧单键化合物	241
6.1 碳氧单键化合物的分类和命名	241
6.1.1 醇的分类与命名	242
6.1.2 酚的命名	243
6.1.3 醚的分类与命名	244
6.2 醇、酚、醚的结构特征及物理性质	245
6.2.1 结构特征	245
6.2.2 物理常数	246
6.2.3 光谱特征	250
6.3 醇、酚、醚的化学性质	254
6.3.1 断裂氢氧键的反应	254
6.3.2 断裂碳氧单键的反应	259
6.3.3 氧化反应和脱氢反应	267
6.3.4 酚芳环上的取代反应	276
6.4 醇、酚、醚的制备	279
6.4.1 醇的制备	279
6.4.2 酚的制备	284
6.4.3 醚的制备	286
6.4.4 环醚的制备	288
小 结	291
思考题	291
习 题	291

7 碳氧双键化合物	295
7.1 碳氧双键化合物的分类和命名	295
7.1.1 分类	295
7.1.2 同分异构现象	297
7.1.3 命名	297
7.2 碳氧双键化合物的结构特征和物理性质	299
7.2.1 结构特征	299
7.2.2 物理性质	300
7.2.3 光谱特征	304
7.3 碳氧双键化合物的化学性质	312
7.3.1 羰基化合物的酸性	313
7.3.2 亲核试剂与羰基化合物的反应理论	322
7.3.3 羰基化合物与含氧亲核试剂的反应	329
7.3.4 羰基化合物与含氮亲核试剂的反应	341
7.3.5 羰基化合物与含碳亲核试剂的反应	343
7.3.6 羰基化合物与含硫试剂的反应	356
7.3.7 羰基化合物的还原反应	357
7.3.8 羰基化合物的其他反应	363
7.3.9 不饱和羰基化合物	371
7.3.10 碳酸衍生物	379
7.4 碳氧双键化合物的分析	381
7.4.1 醛、酮的分析	381
7.4.2 羧酸的分析	381
7.5 碳氧双键化合物的制备	382
7.5.1 醛、酮的制备	382
* 7.5.2 醌的制备	389
7.5.3 羧酸的制备	390
7.5.4 羧酸衍生物的制备	395
7.6 1,3-二羰基化合物在有机合成中的应用	399
7.6.1 乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用	399
7.6.2 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	404
7.6.3 合成实例	406
小 结	407
思考题	407

习 题	407
8 含杂原子化合物	413
8.1 硝基化合物	413
8.1.1 硝基化合物的命名和结构特征	413
8.1.2 硝基化合物的物理性质	415
8.1.3 硝基化合物的化学性质	416
8.1.4 硝基化合物的制备	424
8.2 胺类化合物	425
8.2.1 胺的分类、命名和结构特征	425
8.2.2 胺的物理性质	428
8.2.3 胺的化学性质	430
8.2.4 胺的制备	444
8.2.5 二胺、不饱和胺和取代胺	451
8.3 重氮、偶氮和叠氮化合物	454
8.3.1 重氮化合物的制备	455
8.3.2 重氮化合物的反应	456
* 8.3.3 卡宾和类卡宾的产生及反应	459
8.3.4 芳香重氮盐的反应	461
8.3.5 偶氮化合物	464
* 8.3.6 叠氮化合物	467
8.4 杂环化合物	470
8.4.1 杂环化合物的分类和命名	470
8.4.2 五元杂环化合物	471
8.4.3 六元杂环化合物	487
小 结	496
思考题	496
习 题	496
* 9 元素有机化合物	502
9.1 有机铜化合物	502
9.2 有机镍化合物	504
9.3 有机钯化合物	506
9.4 有机铁化合物	507
9.5 含硫化合物	509
9.5.1 硫醇和硫酚	510