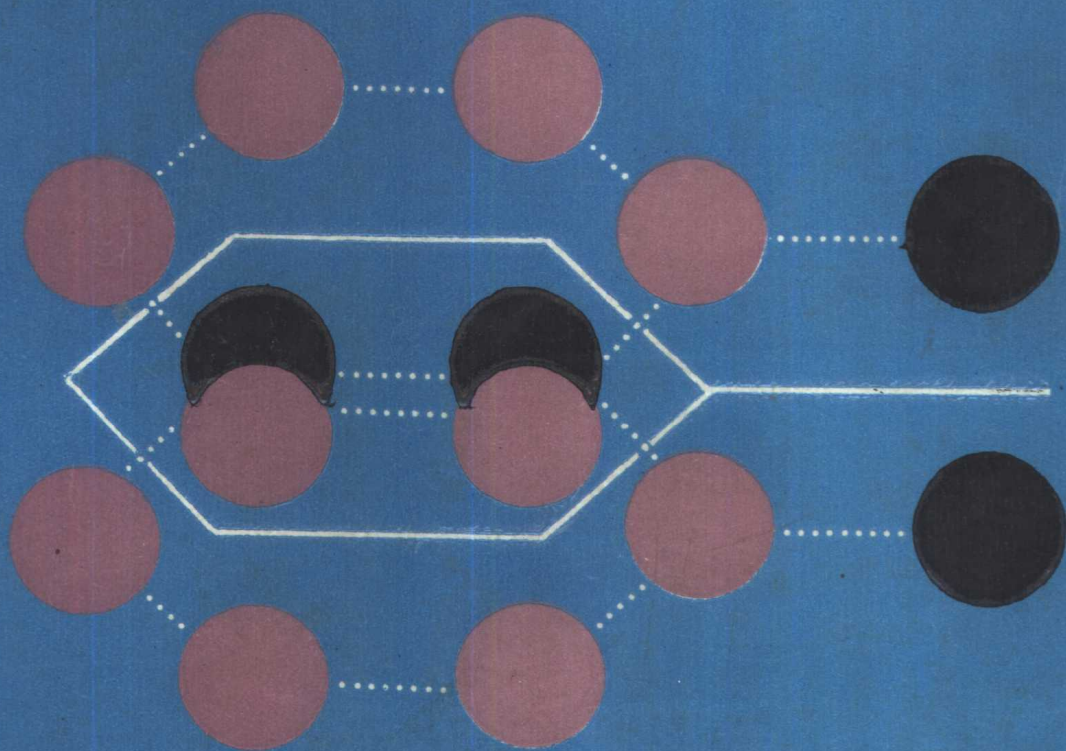


·高等学校教材·

有机化学

(第二版)

恽魁宏 主编



高等教育出版社

高 等 学 校 教 材

有 机 化 学

(第 二 版)

恽魁宏 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是在1982年出版的高等学校化工类专业用《有机化学》(第一版)的基础上修订而成的。

与第一版相比,本书的主要变动是:把对映异构、脂环化合物提到卤代烃之前;增加了 β -二羰基化合物、周环反应、元素有机化合物和有机合成等章;谱学方面增加紫外光谱和质谱;习题较多,且形式不拘一格。

本书可用作高等学校化工类各专业的有机化学教材,也可供其他有关专业参考。

高等学校教材

有机化学

(第二版)

恽魁宏 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1096 1/16 印张 39.5 字数 900 000

1982年3月第1版 1990年4月第2版 1990年5月第1次印刷

印数 0001—9,630

ISBN 7-04-002866-2/O·925

定价 7.30 元

第一版前言

本书是根据1980年5月教育部在上海召开的高等学校工科化学教材编审委员会扩大会议审订的《高等工业学校有机化学教学大纲(草案)》编写而成,供高等工业学校化工类各专业作教材使用。

我们是按官能团体系,采用脂肪族和芳香族分编的系统并基本上依照大纲所列内容的次序编写的。脂肪族和芳香族分编系统同混合编写的系统各有优缺点。根据我们多年教学的体会,我们认为在工科基础有机化学采用分编的系统,对教学比较有利。因为可以避免基本原理和规律比较集中而反应又偏重在另一些章节的现象。使难点分散,便于学习。基本反应不太集中也有利于记忆。在分编系统中,芳香族化合物不至于被削弱。本书的脂环化合物移至脂肪族化合物后面讨论,就是为了使环己烷的构象和分子轨道对称守恒等理论问题不集中在前面,使难点分散。关于共振论的内容,比大纲所列稍多些,增加的也都是基本概念和应用。大纲中最后有星号(不计学时数)的三章,本书保留碳水化合物一章。氨基酸、蛋白质、核酸一章分别把氨基酸、蛋白质放在脂肪族含氮化合物,核酸放在杂环化合物一章内讨论。元素有机化合物分在有关章节内。

因限于规定的教学时数,所列内容是根据工科有机化学的要求而选择基本内容编写的。这样就难于满足化工类各不同专业的需要,各校可根据不同情况自行适当增删。

本书附有习题答案,仅供参考。

书中所用名词和术语以科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》再版本和有关的几本补编为主要依据。正在拟议中的修改将待正式公布后再校订。

本书由天津大学恽魁宏(主编)、任贵忠、高鸿宾、孙学瑾、胡曦岚执笔。初稿经华东化工学院徐寿昌教授等初审,并经高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组扩大会议审查,提出了许多宝贵意见。参加审稿的单位有华东化工学院、北京化工学院、浙江大学、大连工学院、华南工学院、成都科技大学、华东石油学院、山东化工学院、山东纺织工学院。编者谨向徐寿昌教授和参加审稿的全体同志致以衷心的感谢。

在本书编写过程中,天津大学吴兆麟同志担任了大部分绘图工作,特此表示感谢。

限于编者的水平,错误和不妥之处一定还有不少,敬希各校有关教师和读者予以批评指正。

编 者

1982年9月于天津大学

第二版前言

本书自第一版出版以来已近七载,各兄弟院校在使用过程中,先后提出许多宝贵意见,又鉴于近年来有机化学学科不断取得新的发展,教学改革在逐步深化,因此,有必要对本书进行修订,以供高等工业学校化工类各专业继续作为教材使用。

这次修订的指导思想是:(1)仍以加强基本概念、基本理论和基本反应为基础,删去陈旧和重复的内容,补充必要的新理论和新反应;(2)根据我们教学的经验,仍按官能团体系,采用脂肪族和芳香族分编的系统进行修订;(3)注意了教学的启发性和学生思维能力的培养。

与第一版相比,第二版的主要变动是:把“对映异构”和“脂环烃”由原来在“脂肪族羧酸”之后提到“卤代烃”的前面;谱学方面增加了“紫外光谱”和“质谱”;把原来的“脂肪族含氮化合物”改为“胺”,其他内容分散至有关各章;有关蛋白质的内容和原来“杂环化合物”中的核酸,合并成“蛋白质和核酸”一章;增加了“ β -二羰基化合物”,其中包括原来的“羧基酸”内容;原来在“脂环化合物”内的“周环反应”在增加部分内容后独立成章。此外,第二版还增加了“元素有机化合物”和“有机合成”两章,以便于系统总结和综合应用已学有机化学知识。另外在各章正文中插入习题,以引导学生独立思考。

为了教学方便,本书的习题答案不附书后,而是以《有机化学学习指南》一书作为配套参考书,由任贵忠主编,由天津大学出版社另行出版。

本书的修订和增补工作全部由原编者承担。

本书承南开大学周秀中教授审阅,提出了许多宝贵意见,在此特致以衷心谢意。并对使用本书,提出过意见的同志表示感谢。

限于编者的水平,书中错误和不妥之处请读者批评指正。

编 者

1989年6月于天津大学

目 录

第一章 绪论1	(二) 烷烃的命名法18
(一) 有机化合物和有机化学.....1	(1) 烷基的概念.....18
(二) 有机化学的产生和发展.....1	(甲) 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子.....18
(三) 有机化合物的特性.....2	(乙) 烷基.....18
(四) 有机化合物的结构.....2	(2) 命名法.....19
(1) 化学结构.....2	(甲) 习惯命名法.....19
(2) 化学键.....3	(乙) 衍生命名法.....20
(3) 共价键.....3	(丙) 系统命名法.....20
(甲) 原子轨道.....4	(三) 烷烃的结构22
(乙) 分子轨道.....5	(1) 碳原子轨道的 sp^3 杂化.....22
(4) 共价键的属性.....7	(2) σ 键的形成与烷烃的构型.....23
(甲) 键长.....7	(3) 烷烃的构象.....26
(乙) 键能.....7	(四) 烷烃的物理性质29
(丙) 键角.....8	(1) 沸点.....29
(丁) 键的极性.....8	(2) 熔点.....30
(5) 共价键的断裂与有机反应.....9	(3) 相对密度.....30
(五) 有机化合物的分类9	(4) 溶解度.....30
(1) 按碳架分类.....10	(5) 折光率.....30
(甲) 开链化合物.....10	(五) 烷烃的化学性质31
(乙) 脂环化合物.....10	(1) 取代反应.....31
(丙) 芳香族化合物.....10	(甲) 卤化反应.....31
(丁) 杂环化合物.....10	(乙) 卤化反应的自由基取代反应历程.....32
(2) 按官能团分类.....10	(丙) 卤化反应取代的位置与自由基的稳定性.....33
(六) 有机化合物的研究程序11	(2) 氧化反应.....35
(1) 分离提纯.....11	(3) 异构化反应.....36
(2) 物理常数鉴定.....12	(4) 裂化反应.....36
(3) 元素分析和实验式确定.....12	(六) 烷烃的来源和制法37
(4) 分子量的测定和分子式.....12	(1) 烯烃加氢.....38
(5) 结构的确定.....12	(2) 卤代烷还原.....38
(甲) 官能团分析.....12	(3) Wurtz 合成法.....38
(乙) 化学降解及合成.....12	(4) Kolbe 合成法.....38
(丙) 物理方法的应用.....13	(七) 质谱和分子量测定38
(七) 学习有机化学的重要性.....13	(1) 质谱的基本原理.....38
习题.....13	(2) 质谱仪.....39
第二章 烷烃 质谱15	
(一) 烷烃的通式和同分异构.....15	

(3) 质谱在有机化学中的应用	40
习题	41
第三章 烯烃	45
(一) 烯烃的结构	45
(1) 碳原子轨道的 sp^2 杂化	45
(2) 碳碳双键的组成	46
(3) π 键的特性	47
(二) 烯烃的通式和同分异构	48
(三) 烯烃的命名法	49
(1) 烯烃的命名	49
(甲) 衍生命名法	49
(乙) 系统命名法	50
(2) 顺反异构体的命名	50
(四) 烯烃的物理性质	52
(五) 烯烃的化学性质	52
(1) 催化氢化	53
(2) 亲电加成	55
(甲) 与卤素加成, 亲电加成反应历程	55
(乙) 与卤化氢加成, 不对称加成规则	57
(丙) 与硫酸加成	60
(丁) 与水加成	61
(戊) 与次卤酸加成	62
(己) 硼氢化反应	63
(3) 氧化反应	63
(甲) 高锰酸钾氧化	64
(乙) 臭氧化	64
(丙) 催化氧化	65
(4) 聚合反应	66
(5) α -氢的反应	67
(甲) 卤化反应	67
(乙) 氧化反应	67
(六) 烯烃的主要来源和制法	68
(1) 醇脱水	68
(2) 卤代烷脱卤化氢	68
(3) 邻二卤化物脱卤	68
(七) 重要烯烃举例	68
(1) 乙烯	68
(2) 丙烯	69
(3) 异丁烯	69
习题	69
第四章 炔烃	73

(一) 炔烃的结构	73
(1) 碳原子轨道的 sp 杂化	73
(2) 碳碳叁键的组成	74
(二) 炔烃的同分异构和命名	75
(三) 炔烃的物理性质	76
(四) 炔烃的化学性质	76
(1) 催化氢化	76
(2) 亲电加成	78
(甲) 与卤素加成	78
(乙) 与卤化氢加成	79
(丙) 与水加成	79
(丁) 硼氢化反应	80
(3) 亲核加成	81
(甲) 与醇加成	81
(乙) 与羧酸加成	81
(丙) 与氰化氢加成	81
(4) 氧化反应	81
(5) 聚合反应	82
(6) 炔烃的活泼氢反应	83
(甲) 金属炔化物的生成	84
(乙) 炔氢与醛酮的反应	85
(五) 炔烃的制备	85
(1) 二卤代烷脱卤化氢	85
(2) 炔烃的烷基化	86
(六) 乙炔的用途和制法	86
(1) 电石法	86
(2) 甲烷部分氧化法	86
(3) 石油裂解法	87
习题	87
第五章 二烯烃和共轭效应 紫外光谱	89
第一节 二烯烃	89
(一) 二烯烃的分类和命名	89
(1) 二烯烃的分类	89
(甲) 隔离双键二烯烃	89
(乙) 累积双键二烯烃	89
(丙) 共轭双键二烯烃	89
(2) 二烯烃的命名	90
(二) 共轭二烯烃的制法	90
(1) 1,3-丁二烯的制法	90
(甲) 丁烯脱氢	90
(乙) 丁烷脱氢	91

(丙) 由乙炔制备.....	91	(四) 脂环烃的结构.....	120
(2) 2-甲基-1,3-丁二烯的制法.....	91	(1) 环的结构与稳定性.....	120
(三) 共轭二烯烃的性质.....	91	(2) 环己烷及其衍生物的构象.....	123
(1) 1,4-加成反应.....	91	(3) 脂环化合物的顺反异构.....	126
(2) 双烯合成.....	92	(五) 脂环烃的主要来源和制法.....	127
(3) 聚合反应和合成橡胶.....	93	(1) 芳香族化合物催化氢化.....	127
第二节 电子离域与共轭效应.....	95	(2) 分子内关环.....	128
(一) 1,3-丁二烯的结构与 π , π 共轭效应.....	95	(3) 双烯合成.....	128
(1) 1,3-丁二烯的结构特征.....	95	(六) 重要的脂环烃举例.....	128
(2) π 电子离域与 π , π 共轭效应.....	96	(1) 环己烷.....	128
(二) 超共轭效应.....	97	(2) 环戊二烯.....	129
(三) 共轭二烯烃 1,4-加成的理论解释.....	99	(七) 萜类和甾族化合物.....	130
(四) 离域体系的共振论表述法.....	102	习题.....	132
(1) 共振论的基本概念.....	102	第七章 对映异构	135
(2) 书写极限结构式遵循的基本原则.....	104	(一) 手性和对称性.....	135
(3) 共振论的应用及其局限.....	105	(二) 具有一个手性中心的对映异构.....	138
第三节 紫外光谱.....	106	(三) 构型和标记法.....	141
(一) 分子光谱概述.....	106	(四) 具有两个手性中心的对映异构.....	144
(1) 转动光谱.....	107	(五) 手性中心的产生.....	148
(2) 振动光谱.....	107	(1) 第一个手性中心的产生.....	148
(3) 电子光谱.....	107	(2) 第二个手性中心的产生.....	148
(二) 紫外光谱的产生.....	107	(六) 手性合成.....	149
(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁.....	108	(七) 外消旋体的拆分.....	150
(2) n 电子跃迁.....	108	(八) 含有手性中心的环状化合物.....	152
(3) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁.....	108	(九) 不含手性中心化合物的对映异构.....	153
(三) 紫外光谱图.....	108	(1) 丙二烯型化合物.....	153
(四) 紫外光谱与有机化合物的分子结构.....	109	(2) 联苯型化合物.....	153
(1) 共轭多烯类.....	109	(十) 对映异构在研究反应历程中的应用.....	154
(2) 芳香族化合物.....	110	习题.....	155
(3) 含有助色基的共轭体系.....	112	第八章 卤代烃	158
习题.....	112	第一节 饱和卤代烃.....	158
第六章 脂环烃	115	(一) 卤代烷的分类和命名.....	158
(一) 脂环烃的分类.....	115	(二) 卤代烷的物理性质.....	159
(二) 脂环烃的命名.....	116	(三) 卤代烷的制法.....	160
(三) 脂环烃的性质.....	117	(1) 烷烃直接卤化.....	160
(1) 取代反应.....	118	(2) 从不饱和烃制备.....	160
(2) 氧化反应.....	118	(3) 从醇制备.....	161
(3) 加成反应.....	118	(4) 从氯代烷或溴代烷制备碘代烷.....	161
(甲) 加氢.....	119	(四) 卤代烷的化学性质.....	162
(乙) 加卤素.....	119	(1) 取代反应.....	162
(丙) 加卤化氢.....	119	(甲) 与水作用.....	162

(乙) 与氰化钠作用	163
(丙) 与氨作用	163
(丁) 与醇钠作用	163
(戊) 与硝酸银作用	163
(2) 消除反应	163
(甲) 脱卤化氢	163
(乙) 脱卤素	164
(3) 与金属镁反应	165
(4) 亲核取代反应历程	166
(甲) 双分子亲核取代反应(S_N2)	166
(乙) 单分子亲核取代反应(S_N1)	167
(5) 影响亲核取代反应的因素	169
(甲) 烷基结构的影响	169
(乙) 卤原子的影响	170
(丙) 亲核试剂的影响	170
(丁) 溶剂的极性	171
(6) 消除反应的历程	172
(甲) 双分子消除反应历程(E2)	172
(乙) 单分子消除反应历程(E1)	172
(丙) 消除反应的取向	173
(7) 影响消除和取代反应的因素	174
(甲) 烷基结构的影响	174
(乙) 亲核试剂的影响	175
(丙) 溶剂的影响	175
(丁) 反应温度的影响	175
第二节 卤代烯烃	175
(一) 卤代烯烃的分类及命名	176
(二) 双键位置对卤原子活泼性的影响	176
(三) 重要的卤代烯烃举例	178
(1) 氯乙烯	178
(2) 3-氯-1-丙烯(烯丙基氯)	179
第三节 多卤代烃	180
(一) 多卤代烃的命名	180
(二) 多卤代烃的分类及性质	180
(三) 重要的多卤代烃举例	180
(1) 三氯甲烷	180
(2) 四氯化碳	181
第四节 氟代烃	181
(一) 二氟二氯甲烷	182
(二) 四氟乙烯	182
习题	182

第九章 醇和醚 红外光谱	186
第一节 醇	186
(一) 醇的结构、分类、同分异构和命名	186
(二) 醇的制法	188
(1) 烯烃水合法	188
(甲) 间接水合法	188
(乙) 羟汞化-脱汞反应	188
(丙) 硼氢化-氧化反应	188
(丁) 直接水合法	189
(2) 卤代烃水解	189
(3) 从 Grignard 试剂制备	189
(4) 醛、酮或羧酸酯的还原	190
(三) 醇的物理性质	190
(四) 醇的化学性质	192
(1) 与金属反应	192
(2) 卤代烃的生成	193
(3) 与无机酸反应	195
(4) 脱水反应	196
(5) 氧化与脱氢	198
(五) 二元醇	199
(1) 二元醇的分类和命名	199
(2) 二元醇的性质	199
(甲) 高碘酸氧化	199
(乙) 四乙酸铅氧化	200
(丙) 频哪醇重排	200
(六) 重要的醇举例	201
(1) 甲醇	201
(2) 乙醇	201
(3) 乙二醇	202
(4) 丙三醇	202
(七) 硫醇	203
(1) 硫醇的酸性	203
(2) 硫醇的氧化	203
第二节 醚	204
(一) 醚的结构和命名	204
(二) 醚的制法	205
(1) 醇脱水	205
(2) Williamson 合成法	205
(3) 烯烃的烷氧汞化-脱汞法	206
(4) 乙烯基醚的合成法	206
(三) 醚的物理性质	207

(四) 醚的化学性质	207	(丙) 与醇加成	233
(1) 钅盐的生成	208	(丁) 与 Grignard 试剂加成	234
(2) 醚键的断裂	208	(戊) 与氨的衍生物加成缩合	235
(3) 过氧化物的生成	209	(己) 与 Wittig 试剂加成	236
(五) 重要的醚举例	209	(2) α -氢原子的反应	237
(1) 乙醚	209	(甲) 羟醛缩合	238
(2) 环氧乙烷	210	(乙) α -氢的卤化	239
(3) 1,4-二氧六环	212	(3) 氧化和还原	241
(六) 冠醚	212	(甲) 氧化反应	241
(七) 硫醚	214	(乙) 还原反应	242
(1) 硫醚的性质	214	(丙) Cannizzaro 反应	244
(2) 硫醚的制法	214	(五) α, β -不饱和醛、酮的特性	245
第三节 红外光谱	215	(1) 1,4-亲电加成	245
(一) 基本原理	215	(2) 1,4-亲核加成	246
(二) 红外光谱的振动吸收区域	216	(3) 插烯规律	247
(1) 倍频区	217	(六) 重要的醛、酮举例	248
(2) X—H 伸缩振动区	217	(1) 甲醛	248
(3) X $\equiv$ Y 叁键和累积双键的伸缩振动区	217	(2) 乙醛	249
(4) X=Y 双键的伸缩振动区	217	(3) 丙酮	250
(5) 指纹区	218	(4) 乙烯酮, 碳烯	250
(三) 几类脂肪烃的红外光谱举例	218	(七) 核磁共振谱	253
(1) 烷烃	218	(1) 基本原理	253
(2) 烯烃	218	(2) 化学位移	254
(3) 炔烃	219	(3) 自旋偶合, 自旋裂分	257
(4) 醇	220	(4) 图谱举例	260
(5) 醚	222	习题	261
习题	222	第十一章 元素有机化合物	263
第十章 醛和酮 核磁共振谱	225	(一) 概论	263
(一) 醛、酮的结构和命名	225	(1) 元素有机化合物的概念	263
(1) 习惯命名法	225	(2) 元素有机化合物的性质和重要性	263
(2) 系统命名法	226	(3) 元素有机化合物的一般制法	264
(二) 醛、酮的制法	226	(甲) 单质与卤代烃作用	264
(1) 醇的氧化或脱氢	226	(乙) 从元素的卤化物制备	264
(2) 烯烃的醛化	227	(丙) 由元素有机化合物制备	264
(3) 烯烃的氧化	228	(二) 有机锂化合物	265
(4) 炔烃水合法	228	(1) 有机锂化合物的制法	265
(三) 醛、酮的物理性质	228	(2) 有机锂化合物的性质及用途	265
(四) 醛、酮的化学性质	230	(甲) 与活泼氢化合物反应	265
(1) 羰基上的亲核加成	230	(乙) 与碳碳双键加成	265
(甲) 与氢氰酸加成	231	(丙) 与羰基加成	266
(乙) 与亚硫酸氢钠加成	232	(三) 有机铜化合物	267

(四) 有机锌、镉、汞化合物	268
(五) 硼烷和有机硼化合物	269
(1) 硼烷	269
(2) 有机硼化合物	270
(甲) 有机硼化合物的制法	270
(乙) 有机硼化合物的性质和用途	270
(六) 有机铝化合物	271
(1) 有机铝化合物的制法	271
(2) 有机铝化合物的性质和用途	272
(七) 有机硅化合物	272
(1) 硅烷	272
(2) 有机硅化合物	272
(3) 重要有机硅化合物的制备	273
(甲) 直接合成法	273
(乙) 间接合成法	273
(4) 烷基氯硅烷的反应和聚硅氧烷	274
(甲) 硅油	275
(乙) 硅橡胶	275
(丙) 硅树脂	275
(5) 有机硅化合物在其他方面的应用	276
(八) 有机磷化合物	276
(1) 有机磷化合物的制备	277
(2) 有机磷化合物的性质和用途	277
(3) 磷内酯盐和 Wittig 反应	278
(九) 过渡金属有机化合物	280
(1) 二茂铁和夹心型结构	280
(2) 过渡金属有机化合物的新发展	282
习题	283
第十二章 羧酸	285
(一) 羧酸的结构、分类和命名	285
(二) 羧酸的制法	285
(1) 氧化法	285
(2) 水解法	286
(3) Grignard 试剂与 CO_2 作用	286
(三) 羧酸的物理性质	287
(四) 羧酸的化学性质	289
(1) 羧酸的酸性	290
(2) 酯的生成	292
(3) 酯化反应历程	293
(4) 酰氯的生成	293
(5) 酸酐的生成	294

(6) 酰胺的生成	294
(7) 羧基被还原	295
(8) 羧酸钠与氢氧化钠共熔	295
(9) 羧酸钠电解	295
(10) α -氢的卤化	295
(五) 重要的一元羧酸举例	297
(1) 甲酸	297
(2) 乙酸	297
(3) 丙烯酸	298
(六) 二元羧酸	298
(1) 乙二酸	298
(2) 己二酸	299
(3) 丁烯二酸	300
(七) 羟基酸	300
(1) 羟基酸的制法	301
(2) 羟基酸的性质	301
(3) 乳酸	303
(4) 酒石酸	303
习题	304

第十三章 羧酸衍生物

(一) 羧酸衍生物的含义、结构和命名	306
(二) 酰基化合物	307
(1) 酰基化合物的物理性质	307
(2) 酰基化合物的水解、醇解和氨解	307
(3) 酰化反应历程	308
(4) 酰基化合物的相对活性	308
(5) 酰基化合物的还原	310
(6) 酰基化合物与 Grignard 试剂的反应	312
(7) 酰胺氮原子上的反应	313
(甲) 酰胺的酸碱性	313
(乙) 酰胺脱水	313
(丙) Hofmann 降级反应	313
(8) Curtius 重排反应	314
(三) 腈	315
(1) 腈的制法	315
(2) 腈的性质	315
(甲) 水解	316
(乙) 醇解	316
(丙) 还原	316
(四) 重要的羧酸衍生物举例	316
(1) 乙酐	316

(2) 顺丁烯二酐.....	317	(六) 季铵盐和季铵碱.....	351
(3) α -甲基丙烯酸甲酯.....	317	(七) 二元胺.....	353
(4) 乙酸乙烯酯.....	317	(1) 乙二胺.....	354
(5) <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺.....	318	(2) 己二胺.....	355
(6) ϵ -己内酰胺.....	318	习题.....	355
(7) 丙烯腈.....	318	第十六章 有机合成	358
(五) 蜡和油脂.....	319	(一) 有机合成的任务和意义.....	358
(1) 蜡.....	319	(二) 设计有机合成路线的基本原则.....	358
(2) 油脂.....	319	(1) 合成反应的收率.....	359
(六) 碳酸衍生物.....	320	(2) 原料的选择.....	360
(1) 碳酰氯.....	320	(3) 成本的核算.....	360
(2) 碳酰胺.....	321	(三) 有机合成路线的设计.....	360
(3) 胍.....	322	(1) 逆推法.....	361
习题.....	323	(2) 碳架的建立.....	364
第十四章 β-二羰基化合物	325	(3) 官能团的转化.....	367
(一) Claisen 酯缩合反应—— β -酮酸酯		(甲) 官能团的引入和除去.....	367
的合成.....	325	(乙) 官能团的转化.....	368
(二) 酮-烯醇互变异构.....	327	(丙) 官能团的保护.....	370
(三) 乙酰乙酸乙酯在合成上的应用.....	330	(4) 立体化学的选择性和控制.....	372
(四) 丙二酸二乙酯的合成和应用.....	333	(四) 工业合成.....	375
(五) 其他含活泼亚甲基的化合物.....	335	习题.....	377
(六) Michael 加成.....	335	第十七章 芳烃 芳香性	379
(七) 多官能团化合物的命名.....	336	(一) 单环芳烃的同分异构和命名.....	379
习题.....	337	(1) 同分异构.....	379
第十五章 胺	339	(2) 命名.....	380
(一) 胺的结构和分类.....	339	(二) 苯的结构.....	381
(二) 胺的命名.....	341	(1) 价键理论.....	381
(三) 胺的制法.....	341	(2) 分子轨道理论.....	382
(1) 氨或胺的烷基化.....	341	(3) 共振论对苯分子结构的解释.....	383
(2) 腈和酰胺的还原.....	342	(三) 单环芳烃的来源.....	383
(3) 醛和酮的还原氨化.....	343	(1) 从煤焦油分离.....	383
(4) 从羧酸衍生物的降级反应制备.....	343	(2) 从石油裂解产品中分离.....	383
(5) Gabriel 合成法.....	343	(3) 芳构化.....	383
(四) 胺的物理性质.....	344	(四) 单环芳烃的物理性质.....	384
(五) 胺的化学性质.....	347	(五) 单环芳烃的化学性质.....	387
(1) 碱性和成盐.....	347	(1) 取代反应.....	387
(2) 烷基化.....	348	(甲) 卤化.....	387
(3) 酰基化.....	348	(乙) 硝化.....	388
(4) 磺酰化.....	349	(丙) 磺化.....	388
(5) 与亚硝酸反应.....	350	(丁) Friedel-Crafts 反应.....	389
(6) 异腈的生成.....	351	(戊) 氯甲基化.....	390

(2) 苯环上亲电取代反应历程	390
(甲) 硝化反应的历程	391
(乙) 卤化反应的历程	392
(丙) 磺化反应的历程	392
(丁) 烷基化反应的历程	392
(3) 加成反应	393
(甲) 加氢	393
(乙) 加氯	393
(4) 氧化反应	393
(六) 苯环上取代反应的定位规则	394
(1) 两类定位基	394
(2) 苯环上取代反应定位规则的理论解释	395
(甲) 电子效应	395
(乙) 空间效应	400
(3) 二取代苯的定位规则	401
(4) 定位规则在有机合成上的应用	402
(七) 芳香族亲电取代反应中的动力学和热力学控制	403
(八) 重要的芳烃举例	404
(1) 苯	404
(2) 甲苯	404
(3) 苯乙烯	405
(九) 稠环芳烃	405
(1) 萘	405
(甲) 萘的结构	405
(乙) 萘的性质	406
(丙) 萘环上二元取代反应的定位规则	409
(2) 蒽	410
(3) 菲	411
(4) 其他稠环芳烃	412
(十) 芳香性	412
(1) 芳香性和 Huckel 规则	413
(甲) 苯、萘和蒽	413
(乙) 轮烯	413
(丙) 芳香离子	414
(丁) 并联环系	414
(2) 芳香性和分子轨道理论	414
(甲) 苯	415
(乙) 环戊二烯负离子	415
(丙) 环丙烯体系	415
习题	416

第十八章 芳卤化合物	421
(一) 芳卤化合物的结构	421
(二) 芳卤化合物的命名	421
(三) 芳卤化合物的制法	422
(1) 直接卤化	422
(2) 氯甲基化	424
(3) 由重氮盐制备	424
(四) 芳卤化合物的物理性质	424
(五) 芳卤化合物的化学性质	426
(1) 亲核芳香取代反应	426
(甲) 水解	426
(乙) 氨解	428
(2) 亲核芳香取代反应的历程	428
(甲) 加成-消除历程	428
(乙) 消除-加成历程	430
(3) 与金属的作用	432
(甲) Grignard 试剂的生成	432
(乙) 芳基锂试剂的生成	433
(丙) Wurtz-Fittig 反应	434
(丁) Ullmann 反应	434
(4) 环上的取代反应	434
(六) 重要的芳卤化合物举例	435
(1) 氯苯	435
(2) 氯化苄	436
习题	436
第十九章 芳磺酸	439
(一) 芳磺酸的命名	439
(二) 芳磺酸的制法	439
(1) 直接磺化法	439
(2) 间接磺化法	440
(三) 芳磺酸的物理性质	440
(四) 芳磺酸的化学性质	440
(1) 酸性	440
(2) 磺酸基中羟基的反应	441
(3) 磺酸基的反应	441
(甲) 水解	441
(乙) 碱熔	442
(丙) 其他亲核取代反应	442
(4) 芳环上的取代反应	442
(五) 芳磺酰氯和芳磺酰胺	443
(1) 芳磺酰氯	443

(2) 芳磺酰胺·····	444	(甲) 卤化·····	462
(六) 烷基苯磺酸钠和表面活性剂·····	445	(乙) 硝化·····	462
(1) 烷基苯磺酸钠·····	445	(丙) 磺化·····	463
(2) 表面活性剂·····	446	(四) 重要的芳胺举例·····	463
(甲) 阴离子表面活性剂·····	446	(1) 苯胺·····	463
(乙) 阳离子表面活性剂·····	447	(2) <i>N,N</i> -二甲基苯胺·····	464
(丙) 两性表面活性剂·····	447	(3) 萘胺·····	465
(丁) 非离子表面活性剂·····	448	第三节 芳香族重氮和偶氮化合物·····	465
(戊) 特殊类型的表面活性剂·····	448	(一) 重氮化反应·····	465
(七) 离子交换树脂·····	448	(二) 重氮盐的反应及其在合成上的应用·····	467
(1) 阳离子交换树脂·····	448	(1) 失去氮的反应·····	467
(2) 阴离子交换树脂·····	449	(甲) 重氮基被氢原子取代·····	467
习题·····	450	(乙) 重氮基被羟基取代·····	467
第二十章 芳香族含氮化合物·····	451	(丙) 重氮基被卤素取代·····	468
第一节 芳香族硝基化合物·····	451	(丁) 重氮基被氰基取代·····	469
(一) 芳香族硝基化合物的制法·····	451	(2) 保留氮的反应·····	470
(二) 芳香族硝基化合物的物理性质·····	452	(甲) 还原反应·····	470
(三) 芳香族硝基化合物的化学性质·····	452	(乙) 偶合反应·····	470
(1) 还原反应·····	453	习题·····	473
(2) 苯环上的取代反应·····	454	第二十一章 芳香族含氧化合物·····	475
(四) 重要的芳香族硝基化合物举例·····	455	第一节 酚和芳醇·····	475
(1) 硝基苯·····	455	(一) 酚和芳醇的结构和命名·····	475
(2) 2,4,6-三硝基甲苯·····	455	(二) 酚的制法·····	476
(3) 苦味酸·····	455	(1) 从异丙苯制备·····	476
第二节 芳胺·····	455	(2) 从芳卤衍生物制备·····	477
(一) 芳胺的制法·····	456	(3) 从芳磺酸制备·····	477
(1) 还原·····	456	(4) 从芳胺制备·····	478
(甲) 硝基化合物的还原·····	456	(5) 通过有机铊试剂制备·····	478
(乙) 酰胺的还原·····	456	(三) 酚的物理性质·····	478
(丙) 腈的还原·····	457	(四) 酚的化学性质·····	479
(丁) 不饱和氮化物的还原·····	457	(1) 酚羟基的反应·····	479
(2) 芳卤化合物的氨解·····	457	(甲) 酸性·····	479
(二) 芳胺的物理性质·····	458	(乙) 与三氯化铁的显色反应·····	480
(三) 芳胺的化学性质·····	458	(丙) 酯的生成·····	480
(1) 碱性·····	458	(丁) 醚的生成·····	481
(2) 氮原子上氢的取代反应·····	460	(2) 芳环上的反应·····	482
(甲) 烷基化反应·····	460	(甲) 卤化·····	483
(乙) 酰基化反应·····	460	(乙) 磺化·····	484
(3) 与亚硝酸作用·····	461	(丙) 硝化·····	484
(4) 氧化反应·····	461	(丁) Friedel-Crafts 反应·····	485
(5) 苯环上的取代反应·····	462	(戊) 与甲醛缩合——酚醛树脂的合成·····	485

(己) 与丙酮缩合——双酚 A 及环氧 树脂.....	486
(3) 还原.....	487
(4) 氧化.....	487
(五) 重要的酚和芳醇举例.....	488
(1) 苯酚.....	488
(2) 甲苯酚.....	488
(3) 对苯二酚.....	488
(4) 萘酚.....	489
(5) 苯甲醇.....	490
第二节 醌.....	490
(一) 醌的制法.....	491
(1) 由酚或芳胺氧化制备.....	491
(2) 由芳烃氧化制备.....	492
(3) 由其他方法制备.....	492
(二) 醌的化学性质.....	492
(1) 还原.....	492
(2) 与羟氨反应.....	493
(3) 加成反应.....	493
(三) 重要的醌举例.....	494
(1) 苯醌.....	494
(2) 萘醌.....	494
(3) 蒽醌.....	495
第三节 芳醛和芳酮.....	496
(一) 芳醛和芳酮的制法.....	496
(1) 同碳二卤化物水解.....	496
(2) 芳烃的氧化.....	497
(3) 环上酰基化.....	497
(4) 酰氯的还原.....	498
(5) Vilsmeier-Haack 甲酰化反应.....	498
(二) 芳醛和芳酮的化学性质.....	499
(1) 氧化反应.....	499
(2) 缩合反应.....	499
(3) Cannizzaro 反应.....	500
(4) Mannich 反应.....	501
(5) 与羟氨的缩合反应.....	501
第四节 芳酸及其衍生物.....	502
(1) 苯甲酸.....	503
(2) 水杨酸.....	504
(3) 邻苯二甲酸酐.....	505
(4) 邻苯二甲酰亚胺.....	506

(5) 对苯二甲酸.....	506
习题.....	507
第二十二章 杂环化合物	511
(一) 杂环化合物的分类、命名和结构.....	511
(1) 分类和命名.....	511
(2) 结构和芳香性.....	513
(二) 五元杂环化合物.....	516
(1) 呋喃和糠醛.....	516
(2) 噻吩.....	518
(3) 吡咯和吡啶.....	519
(4) 咪唑和噻唑.....	521
(5) 吡吩衍生物.....	522
(三) 六元杂环化合物.....	523
(1) 吡啶和嘧啶.....	523
(2) 喹啉和异喹啉.....	527
(3) 嘌呤.....	529
习题.....	529
第二十三章 周环反应	532
(一) 周环反应的基本概念.....	532
(二) 电环化反应.....	532
(1) 电环化反应.....	532
(2) 分子轨道对称守恒的概念及其应用.....	534
(3) 电环化反应实例.....	539
(三) 环加成反应.....	540
(1) [2+2] 环加成反应.....	541
(2) [4+2] 环加成反应.....	543
(四) σ 键迁移反应.....	546
(1) [1, j] 迁移反应.....	548
(2) [i, j] 迁移反应.....	549
习题.....	551
第二十四章 碳水化合物	554
(一) 碳水化合物的分类.....	554
(二) 单糖.....	554
(1) 葡萄糖的结构.....	554
(甲) 开链式结构.....	554
(乙) 构型和标记法.....	555
(丙) 氧环式结构.....	556
(丁) 构象.....	558
(2) 果糖的结构.....	558
(3) 单糖的化学性质.....	559
(甲) 还原性.....	559

(乙) 脘的生成.....	561	(甲) 两性和等电点.....	574
(丙) 甘的生成.....	561	(乙) 受热后的反应.....	575
(4) 重要的单糖举例.....	562	(丙) 与水合茛三酮反应.....	575
(甲) 核糖.....	562	(二) 多肽.....	576
(乙) 葡萄糖.....	562	(1) 多肽的分类和命名.....	576
(丙) 果糖.....	562	(2) 多肽结构的测定.....	577
(三) 二糖.....	562	(甲) 完全水解.....	578
(1) 蔗糖.....	563	(乙) 水解液的分析.....	578
(2) 麦芽糖.....	563	(丙) 氨基酸顺序的测定.....	578
(3) 纤维二糖.....	564	(3) 多肽的合成.....	580
(四) 多糖.....	565	(三) 蛋白质.....	581
(1) 淀粉.....	565	(1) 蛋白质的组成.....	581
(2) 纤维素.....	566	(2) 蛋白质的性质.....	582
(甲) 硝酸纤维素酯.....	566	(甲) 溶液性质.....	582
(乙) 醋酸纤维素酯.....	567	(乙) 盐析.....	582
(丙) 纤维素黄原酸酯.....	567	(丙) 两性和等电点.....	582
习题.....	568	(丁) 变性.....	582
第二十五章 蛋白质和核酸.....	570	(戊) 显色反应.....	582
(一) 氨基酸.....	570	(3) 蛋白质的结构.....	583
(1) 氨基酸的分类和命名.....	570	(四) 核酸.....	586
(2) 氨基酸的制法.....	572	(1) 核酸的组成.....	586
(甲) α -卤代酸的氨解.....	572	(2) 核酸的结构和生物功能.....	587
(乙) Gabriel 法.....	572	习题.....	592
(丙) Strecker 合成.....	572	索引一.....	593
(3) 氨基酸的性质.....	573	索引二.....	613

第一章 绪 论

(一) 有机化合物和有机化学

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。有机化学则是化学的一个分支，它是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

那么什么是有机化合物呢？实际上，有机化合物就是含碳的化合物。当然，一些具有典型无机化合物性质的含碳化合物，例如一氧化碳、二氧化碳及碳酸盐等，虽然也是含碳化合物，但一般并不列入有机化合物讨论。通常，有机化合物都含有碳和氢两种主要元素，从结构上讲，我们可以把碳氢化合物看作有机化合物的母体，而把其他的有机化合物看作是碳氢化合物分子中的氢原子被别的原子或基(原子团)，直接或间接取代后所生成的衍生物。因此，有机化合物也可以定义为碳氢化合物及其衍生物。

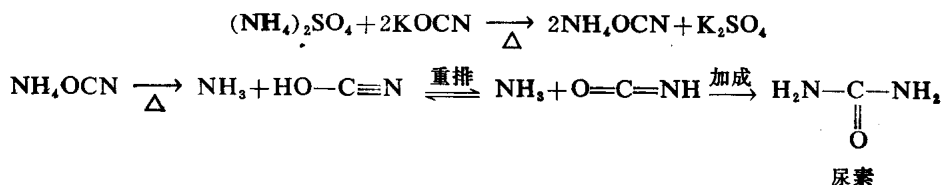
所以，有机化学是研究碳化合物的化学，也就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

(二) 有机化学的产生和发展

“有机化合物”和“有机化学”这些名词是历史名称的沿用，“有机”的涵义是有生机之意，是与生命相连系的。

历史上，直至 19 世纪初，化学家们仍然把有机化合物和无机化合物看成截然不同的两类化合物。错误地认为有机化合物来源于生物体，且只有在一种神秘的“生命力”支配下才能产生，是不可能由简单的无机化合物在实验室合成的。这时，虽然在工业革命的影响下科学技术在不断发展，有机化合物的分离提纯、分析技术和测定方法都有很大的进步，已先后分离出不少有机化合物例如酒石酸、柠檬酸、乳酸、吗啡和奎宁等，但“生命力”学说仍然统治着化学界。

1828 年 F. Wöhler 发现蒸发氰酸铵溶液可以很容易得到尿素，氰酸铵是无机化合物，可以由硫酸铵和氰酸钾制取，而尿素则是有机化合物，说明有机化合物与无机化合物并无截然不同的界线，而且由无机化合物在实验室是可以制得有机化合物的。



随后，1845 年 H. Kolber 合成了醋酸，1854 年 M. Berthelot 合成了属于油脂类的化合物，证明一些比较复杂的天然有机化合物是完全可以由简单的无机化合物通过人工方法合成的。这样不但彻底地冲垮了唯心的“生命力”学说的统治，而且开创了有机合成的新时代。从此以后，化学