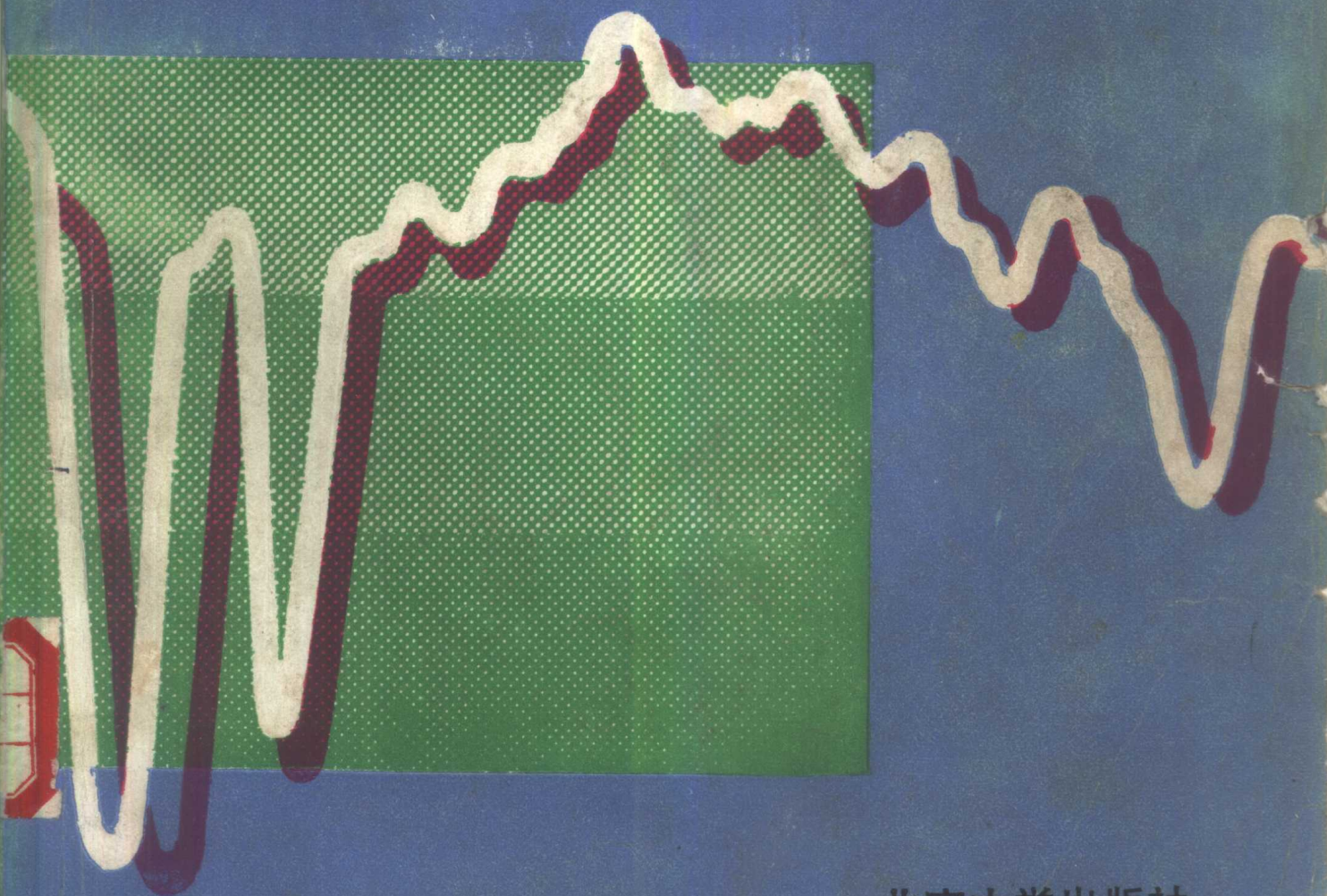


有机化学

上册

蒋硕健 丁有骏 李明谦



北京大学出版社

有机化学

(上册)

蒋硕健 丁有骏 李明谦 合编

北京大学出版社

内 容 简 介

本书为大学生用的有机化学教材。为了适应近二十年来有机化学的发展和提高教学质量的要求,加强了有机理论、有机反应、有机分析与中英文有机化合物命名等内容,并注意联系生物科学的实际,同时备有大量习题与习题选解。全书共二十三章,分上下两册。上册包括绪论、烷烃、烯烃、炔与双烯、环烷烃、芳烃、旋光异构、卤代烃、核磁共振、醇酚醚、红外光谱、醛酮腈、羧酸、羧酸衍生物与类脂、双功能羧酸与有机合成、胺共十六章及这部分的习题与解答。下册包括硫磷有机化合物、碳水化合物、氨基酸与蛋白质、杂环、萜与甾、紫外光谱与质谱、周环反应光化学与过渡金属有机化合物共七章,附录有机化合物英文命名简介与习题,及下册内容的习题与解答。可作为大专院校的生物、化学、化工、医学、药学及农化等系科中有关专业的有机化学教科书与教学参考书。

化 学

上册

蒋硕健 丁有骏 黎明 合编

责任编辑:刘培文 朱新邨

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092毫米 16开本 39.875印张 1000千字

1989年8月第一版 1989年8月第一次印刷

印数:0001—4,000册

ISBN 7-301-00688-8/Q·128

定价:9.30元

序

本书是在近几年来为北京大学生物系生化等专业和中国医科大学在北大的医预科进行有机化学教学的基础上,逐步修改编写而成的。

生物科学近二十年来得到了巨大的发展,其特点之一是与化学紧密地结合,特别是有机化学已经成为生物科学十分重要的基础,没有足够的有机化学知识,深入理解生物化学的内容是很困难的。同时,近二十年来有机化学本身也有了很大发展。

为了适应这种新情况和提高教学质量,我们在教材内容上作了如下的一些改革与加强。

(1) 加强了理论内容。全书基本上以有机化合物结构与性能的关系来叙述有机化学的内容。第一章介绍了分子轨道理论与过渡状态理论,第四章介绍了共振论,并在各章中反复运用这些理论。本书中还提前介绍了立体化学,如第二章就开始介绍构象的问题,第七章介绍了旋光异构,使学生能较早地接触到立体化学的概念,以便在学习中反复应用,得到巩固。

(2) 加强了有机反应的内容。全书基本上按结构与反应历程来归纳有机反应,运用理论解释一些重要的反应现象,注意介绍在合成中应用的新试剂,反应的立体化学,适当引进控制反应、提高产率的观点与方法,以及设计多步有机合成路线应考虑的问题与技巧。还注意介绍在合成上与理论上重要的新发展,如周环反应、光化学与过渡金属有机化合物的化学。

(3) 加强了有机分析的内容。除介绍化学分析外,还介绍了近代物理分析方法,增加了红外光谱、核磁共振和紫外光谱与质谱三章,同时在有机化学实验内容中加进了有机分析的内容。

(4) 加强了有机化合物命名的内容。命名是有机化学基本内容之一,它对学生以后查阅文摘、书刊、字典有很大的帮助。本书根据1980年有机化合物命名修订建议介绍了我国命名的原则,同时在书后简单介绍了有机化合物的英文命名,包括IUPAC的系统命名与美国化学文摘上使用的系统命名。

(5) 注意联系生物科学的实际。加强了糖、氨基酸、蛋白质、萜和甾族化合物、杂环、核酸和生物碱等与天然产物有关章节的基础知识与理论,介绍了生物合成与同位素的应用,同时在一些章节中增加了一些与生物科学有关的内容,以增加学生对生物和有机化学的兴趣。

(6) 习题与解答。我们认为学生对所学内容必须经过自己的思考与咀嚼才能真正掌握,所以每章都选了大量的习题供学生选择练习。书后附有习题选解,可作为完成作业后的对照或碰到难点不能解决时的帮助,目的是便于学生自学和避免学生在作业上花费过多的时间。

我们通过近几年的教学实践表明:这些内容学生是可以接受的,而且可以引起学生对有机化学的兴趣和爱好。作为一本书,我们认为应该使内容全面一些,这样适应面可以广一些。但是教师可以根据需要与可能有选择地进行讲授,学生也可以有选择地进行学习。

本书在编写过程中得到北京大学化学系冯新德教授的关怀和支持,并得到了我们教学小组全体同志的大力支持与帮助。全书共二十三章,另外还有有机化合物英文命名简介、习题与解答。在写作过程中冉瑞成等同志提供了宝贵的意见。

北京医学院王序教授生前审阅了全部书稿，北京医学院药学系有机化学教研室部分同志以及北京大学生物系部分同志也对本书的编写提供了许多宝贵意见。在此谨向他们表示诚挚的谢意！

由于我们水平有限，缺点错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1983年2月于北京大学化学系

目 录

第一章 绪论

1.1 有机化学研究的对象	(1)
1.2 有机化合物的结构: 共价键	(2)
1. 八电子规则, 离子键与 共价键, 电子式	(2)
2. 原子轨道	(4)
3. 分子轨道	(6)
4. 键长, 键能, 键角, 极性键 与 极性 分子	(10)
5. 分子 式与结 构式	(12)
6. 有机化合物的 分类	(12)
7. 有机化合物结构的 测定	(14)
1.3 有机化合物的反应	(15)
1. 有机反应历程	(15)
2. 反应速度与 活化能	(18)
3. 有机反应中的能量关系, 过渡 状态, 哈蒙德 假定	(19)
4. 酸 碱反 应	(23)
习题	(25)

第二章 烷烃

2.1 同系列与同分异构体	(28)
2.2 命 名	(28)
1. 普通命名	(29)
2. 系统命名	(29)
2.3 烷烃的结构	(32)
1. 烷的结 构与结 构式	(32)
2. σ 键 的旋 转与构象	(33)
2.4 物理性质	(35)
2.5 化学性质	(36)
1. 卤化反应的历程 (甲烷氯化的历程)	(37)
2. 甲烷氯化产物的 控制	(38)
3. 丙烷的氯化, 1° 、 2° 和 3° 氢的活性	(38)
4. 卤素的 活性与 选择性	(42)
5. 用二氯化硫 酐的氯化	(43)
6. 燃烧	(44)
7. 热裂	(44)
2.6 烷烃的天然来源	(44)
习题	(45)

第三章 烯烃

3.1 烯烃的结构	(47)
3.2 命名	(49)
3.3 物理性质	(51)
3.4 化学性质	(52)
1. 加成反应	(52)
2. 聚合反应	(65)
3. 氧化反应	(69)
4. 烯烃上 α 氢的卤代反应	(72)
3.5 烯烃合成的反应提纲	(73)
3.6 烯烃的鉴别	(75)
习题	(76)

第四章 炔烃与双烯烃

I. 炔烃

4.1 炔烃的结构与命名	(79)
4.2 物理性质	(81)
4.3 化学性质	(81)
1. 加成反应	(81)
2. 氧化	(87)
3. 末端炔基氢的反应	(88)
4.4 炔烃的合成	(89)

II. 双烯烃

4.5 双烯烃的结构与命名	(90)
4.6 共轭双烯的化学性质	(93)
1. 加成反应	(93)
2. 聚合反应	(97)
3. 狄尔斯-阿尔德反应: 共轭双烯的环状1,4-加成	(99)
4. 氧化	(99)
4.7 炔烃与双烯烃的分析鉴定	(99)
4.8 共振论	(100)
习题	(102)

第五章 脂环烃

5.1 命名	(106)
5.2 环烃的化学性质	(107)
5.3 环烷烃的结构	(108)
1. 拜尔的张力学说与角张力的解释	(108)
2. 环己烷及其衍生物的构象	(110)

3. 十氢化萘的构象	(116)
5.4 环己烷衍生物的合成	(117)
习题	(118)

第六章 芳香烃

6.1 苯的结构	(120)
6.2 芳香烃的分类与命名	(122)
1. 苯及取代苯的命名	(123)
2. 联苯及取代联苯的命名	(124)
3. 稠环芳烃的命名	(124)
4. 带有官能基的芳香族化合物的命名	(125)
6.3 苯及其同系物的物理性质	(125)
6.4 苯及其同系物的化学性质	(127)
1. 加成反应	(128)
2. 苯环侧链上 α 氢的卤素取代	(128)
3. 氧化	(130)
4. 取代反应	(131)
6.5 苯环上取代基的定位效应与活化作用	(141)
1. 定位效应与活化作用	(141)
2. 定位效应与活化作用的理论	(142)
6.6 二元取代苯的定位	(150)
6.7 亲电取代反应在合成上的应用	(151)
6.8 稠环芳烃	(153)
1. 萘	(154)
2. 蒽与菲	(158)
3. 致癌烃	(160)
6.9 烷基苯的分析鉴定	(161)
6.10 芳香性与 $4n+2$ 规则	(161)
习题	(166)

第七章 旋光异构

7.1 异构现象的分类	(171)
1. 构造异构	(171)
2. 立体结构异构	(172)
7.2 旋光异构。对称性与手征性构型	(173)
7.3 具有手征碳原子的旋光异构	(175)
1. 具有一个手征碳原子的旋光异构	(175)
2. 构型与构型的标记	(177)
3. 具有两个手征碳原子的旋光异构	(180)
4. 具有三个手征碳原子的旋光异构	(183)
7.4 没有手征碳原子的旋光异构	(184)

1. 联苯类的旋光异构	(184)
2. 丙二烯型的旋光异构	(185)
3. 环己六醇类的旋光异构	(186)
7.5 旋光异构体的性质	(186)
1. 旋光性	(186)
2. 旋光异构体的性质	(188)
7.6 外消旋混合物的拆分	(189)
1. 化学分离法	(189)
2. 生化分离法	(190)
3. 晶种结晶法	(191)
7.7 手征性合成 (不对称合成)	(191)
7.8 旋光异构在反应机制测定上的应用	(193)
习题	(195)

第八章 卤代烃

8.1 卤代烃的命名	(198)
8.2 卤代烃的结构	(199)
8.3 卤代烃的物理性质	(201)
8.4 一卤代烃的化学性质	(201)
1. 饱和碳上卤原子的取代与消除反应	(202)
2. 不饱和碳上卤原子的取代与消除反应	(219)
3. 形成有机金属化合物	(224)
4. 还原	(229)
8.5 多卤代烃	(229)
8.6 卤代烃制备的提纲	(231)
习题	(232)

第九章 核磁共振

9.1 质子磁共振谱的一般特征	(237)
9.2 核磁共振的基本原理	(238)
1. 原子核的磁性质	(238)
2. 核磁共振仪示意图	(239)
9.3 化学位移	(240)
9.4 质子的等性与不等性	(244)
9.5 裂分。自旋偶合。偶合常数	(245)
9.6 质子核磁共振谱与分子结构内的快速运动	(250)
9.7 质子核磁共振谱的解析	(251)
习题	(254)

第十章 醇。酚。醚

I. 醇

10.1 醇的结构	(261)
-----------	-------

10.2	醇的命名	(261)
1.	系统命名	(261)
2.	普通命名	(262)
10.3	醇的物理性质	(263)
10.4	醇的化学性质	(265)
1.	醇的酸性与碱性	(266)
2.	取代反应	(268)
3.	消除反应	(271)
4.	酯化反应	(272)
5.	氧化	(273)
10.5	醇的鉴定	(276)
1.	化学鉴定	(276)
2.	核磁共振	(277)
10.6	醇的合成反应 提纲	(279)
II. 酚		
10.7	酚的结构	(281)
10.8	酚的命名	(282)
10.9	酚的物理性质	(283)
10.10	酚的化学性质	(285)
1.	酸性	(285)
2.	成醚反应	(287)
3.	与三氯化铁的颜色反应	(288)
4.	酯化反应	(288)
5.	氧化	(288)
6.	芳环上的取代反应	(289)
10.11	酚的鉴别	(295)
10.12	酚的合成反应提纲	(295)
III. 醚		
10.13	醚的分类与命名	(296)
1.	普通命名	(297)
2.	系统命名	(297)
10.14	醚的物理性质	(297)
10.15	醚的化学性质	(298)
1.	形成过氧化物	(298)
2.	形成络盐与络合物	(299)
3.	醚键的断裂	(300)
4.	芳香醚中烷氧基对芳环的影响	(300)
5.	环醚的化学性质	(301)
10.16	醚合成的反应 提纲	(304)
1.	醇分子间的脱水	(304)
2.	醇钠与卤代烷的反应	(304)

3. 环氧化合物的制备.....	(305)
10.17 醚的鉴定	(306)
10.18 冠醚	(306)
习题.....	(307)

第十一章 红外光谱

11.1 定义与单位.....	(314)
11.2 双原子分子的振动与红外吸收.....	(314)
11.3 多原子分子的振动.....	(315)
11.4 影响谱带位移的因素.....	(317)
1. 成键轨道类型的影响.....	(317)
2. 诱导效应的影响.....	(317)
3. 共轭效应的影响.....	(318)
4. 键张力的影响.....	(318)
5. 氢键的影响.....	(318)
6. 振动的偶合与费米共振.....	(318)
7. 物态变化的影响.....	(319)
11.5 有机分子的基团特征频率.....	(319)
11.6 红外光谱图的解析	(322)
11.7 红外光谱仪的新进展	(324)
习题.....	(324)

第十二章 醛、酮、醌

I. 醛和酮

12.1 醛和酮的结构.....	(329)
12.2 醛和酮的命名.....	(330)
12.3 醛、酮的物理性质	(331)
12.4 醛、酮的化学性质	(332)
1. 亲核加成反应.....	(332)
2. 还原.....	(343)
3. 氧化.....	(346)
4. α 氢的酸性。酮式烯醇式的互变异构及消旋化.....	(347)
5. 卤代与卤仿反应.....	(349)
6. 羟醛缩合.....	(351)
7. 酚与羰基化合物的加成.....	(354)
8. 安息香缩合.....	(355)
9. α, β -不饱和醛、酮的加成	(355)
12.5 醛、酮的合成反应提纲.....	(361)
12.6 醛、酮的鉴定.....	(362)
1. 化学鉴定.....	(362)
2. 醛、酮的光谱性质.....	(363)

II. 醌

12.7 醌的结构与命名	(363)
12.8 醌的化学性质	(364)
1. 亲电与亲核加成	(364)
2. 狄尔斯-阿德耳反应	(365)
3. 氧化-还原平衡	(365)
4. 电荷转移络合物 (π 络合物) 的形成	(366)
5. 自由基取代反应	(367)
12.9 醌的合成	(367)
习题	(368)

第十三章 羧酸

13.1 羧酸的结构	(373)
13.2 羧酸的命名	(373)
13.3 羧酸的物理性质	(375)
1. 溶解性能	(375)
2. 沸点与熔点	(375)
3. 气味	(375)
13.4 羧酸的酸性	(376)
1. 羧酸酸性较强的原因	(376)
2. 取代羧酸的酸性	(377)
3. 哈密特 (Hammett) 公式	(380)
13.5 羧酸的化学反应	(381)
1. 羧基中 O—H 键的反应	(381)
2. 碳链上氢的反应	(382)
3. 羧基中羰基的加成与消除反应	(383)
4. 失羧反应	(387)
13.6 羧酸的合成反应提纲	(389)
13.7 羧酸的鉴定	(390)
1. 化学鉴定	(390)
2. 光谱性质	(390)
习题	(391)

第十四章 羧酸衍生物与类脂

14.1 羧酸衍生物的结构	(395)
14.2 羧酸衍生物的命名	(396)
14.3 羧酸衍生物的物理性质	(398)
14.4 羧酸衍生物的反应	(399)
1. 羧基中羰基的亲核加成消除反应	(400)
2. 羧酸衍生物 α 氢的酸性与涉及 α 氢的酰化与烷基化	(418)
3. 热裂消除反应	(424)

4. 涉及酰胺氮上氢的反应	(426)
14.5 羧酸衍生物的鉴定	(427)
1. 化学鉴定	(427)
2. 光谱性质	(428)
14.6 类脂	(429)
1. 油脂	(429)
2. 磷脂	(430)
3. 鞘类脂	(431)
4. 蜡	(432)
习题	(432)

第十五章 双功能羧酸及有机合成

I. 双功能羧酸及其衍生物

15.1 卤代酸	(436)
1. 卤代酸的合成	(436)
2. 化学性质	(437)
15.2 羟基酸	(439)
1. 羟基酸的合成	(439)
2. 化学性质	(440)
15.3 二元羧酸	(443)
1. 二元羧酸的合成	(443)
2. 二元羧酸的性质和反应	(445)
15.4 β -羧基酸及 β -二羧基化合物	(452)
1. β -羧基酸及 β -二羧基化合物的合成	(452)
2. β -羧基酸及 β -二羧基化合物的性质与反应	(453)
15.5 α, β -不饱和酸及其衍生物	(462)
1. α, β -不饱和酸酯的合成	(462)
2. α, β -不饱和酸衍生物的反应	(463)

II. 有机合成

15.6 原料的选择	(467)
15.7 合成步骤的设计	(467)
1. 合成合适的碳骨架	(467)
2. 在骨架所需要的位置上引入官能基	(470)
3. 反应选择性、保护基与导向基的应用	(472)
4. 立体化学的控制	(475)
习题	(477)

第十六章 胺

16.1 胺的分类与结构	(484)
16.2 胺的命名	(485)
16.3 胺的物理性质	(486)

16.4	胺的碱性	(487)
1.	胺的碱性来源与碱性大小的度量	(487)
2.	脂肪胺的碱性比氨大	(488)
3.	芳香胺的碱性比氨小	(488)
4.	取代苯胺的碱性	(489)
16.5	胺的反应	(490)
1.	成盐	(490)
2.	烷基化	(490)
3.	酰化与磺酰化及与醛、酮的反应	(492)
4.	胺与亚硝酸的反应	(493)
5.	胺的氧化	(496)
6.	胺的酸性	(497)
7.	芳香胺环上的亲电取代反应	(497)
8.	烯胺的反应	(500)
9.	胺的消除反应	(503)
16.6	芳香族重氮盐。重氮甲烷与叠氮化合物的反应	(505)
1.	芳香族重氮盐的反应	(505)
2.	重氮甲烷	(510)
3.	叠氮化合物	(511)
16.7	胺的制备	(512)
1.	氨。胺的烷基化反应	(512)
2.	腈。酰胺的还原	(512)
3.	硝基化合物的还原	(512)
4.	还原胺化	(513)
5.	酰胺的霍夫曼重排	(514)
16.8	胺的鉴定	(516)
1.	化学鉴定	(516)
2.	光谱性质	(516)
	习题	(517)
	习题选解	(523)

第一章 绪 论

1.1 有机化学研究的对象

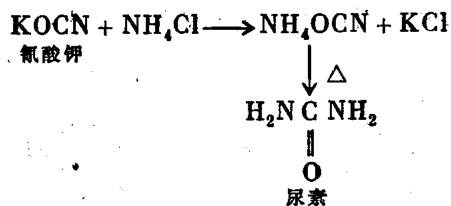
有机化学是研究有机化合物的结构、性能与合成的科学。

什么叫有机化合物？有机化合物是指含碳的化合物，除含碳外，还含有氢、氧、氮、硫、磷、卤素等元素。组成有机化合物的元素并不多，但有机化合物的数量却是十分惊人的，其数目在五百万个以上。无机化合物所涉及元素遍布整个周期表，但却只有四、五十万个。

为什么有机化合物的数量会这样庞大呢？这主要是由于碳可以形成比较稳定的共价键，可以连成直链、支链与环，可以形成单、双与叁键等，因此仅仅由碳、氢等几个元素就可形成千千万万种有机化合物。

什么叫有机化合物？因为最初得到的有机化合物都是从有生命的机体中分离出来的，不像无机化合物是由无生命的矿物中得到的，所以把由有生命的机体中得到的化合物叫有机化合物。

有机化学在其发展过程中曾受到生命力学说的阻碍。生命力学说认为有机物是靠一种神秘不可知的生命力来合成的，人工是合成不出来的。它禁锢了人们的思想，阻碍了科学的发展。但是科学的发展打破了生命力学说的桎梏，1828年魏勒（F. Wöhler）从典型的无机化合物氰酸钾与氯化铵，合成了有机化合物尿素。



此后人们又陆续地合成了千千万万的有机化合物，包括那些十分复杂的蛋白质、核酸也已被合成出来。这些有机化合物的合成的事实说明了不存在什么神秘不可知的生命力，并证实了世界是物质的，它的发展变化也是物质的发展变化，它的规律是可以逐步认识的。唯心主义的观点不仅在科学发展的初期渗入进来过，在今天科学已很发达的时期也会渗透进来，特别是渗入到那些新的未知领域。因此作为一位科学工作者，应该有坚定的辩证唯物主义的 worldview。

有机化学的发展促进了工业的发展，如石油化学工业、基本有机合成工业、塑料、纤维、橡胶、油漆、染料、医药、农药、化肥、合成洗涤剂和感光材料等工业。

有机化学的发展也促进了生物学的发展，如生物体中的蛋白质、核酸、碳水化合物、油脂、维生素、激素和酶等都是有机化合物，它们的结构与功能也逐步地被认识；生命现象中的遗传、新陈代谢、能量转换和神经活动等也要从生物体中的有机化合物的结构与性能来研究解决，所以有机化学是生物学，特别是分子生物学的基础。

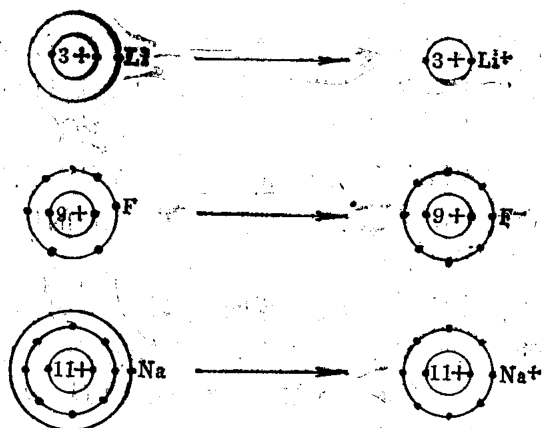
1.2 有机化合物的结构：共价键

有机化合物之所以数量繁多，是由于碳可以形成各种不同的以共价键相连的稳定的分子结构。因此了解共价键是了解分子结构的关键。

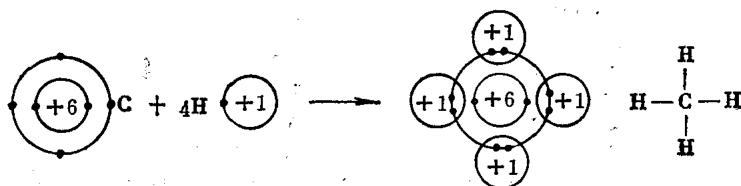
1. 八电子规则。离子键与共价键。电子式

当原子化合形成化合物时，往往要使外层电子满足惰性气体的电子结构，即八电子（除氦为二外，其余惰性气体均为八）结构，这样才能使化合物稳定，这就是八电子规则。

当锂与氟化合，则锂转移一个电子给氟，形成 Li^+F^- ，而 Li^+ 与 F^- 都满足了惰性气体的外层电子结构，这种键叫离子键。



当碳和氢化合，相互间共用一对电子，这种键叫共价键，如下列甲烷的结构：



甲烷分子中每个原子的外层都满足了八电子（氢为二电子，与氦相同），所以形成一稳定的分子结构。碳的外层有四个电子，可以形成四个共价键，所以碳为四价。

共价键的一对电子可以用两点“:”表示，也可以用短横“—”表示。



怎样的情形才能形成共价键呢？这与成键原子间电负性的差别大小有关。电负性即原子吸引电子的能力，一般按鲍林(L. Pauling)电负性相对值大小来比较（见表1-1）。若成键而原子间电负性相差在1.7以上，则生成离子键；若电负性相差在0—0.6，则形成共价键；而介于其间的，即电负性相差在0.7—1.6之间，则形成极性共价键。但这三种键之间并无严格的界

限，只是一人为的大致划分。碳—氯键的一对电子偏向于氯，因而使碳氯之间的共价键具有极性，如氯甲烷。

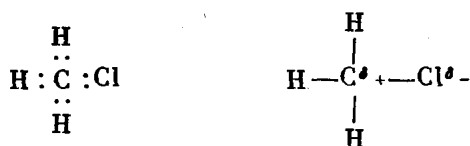


表1-1 鲍林的原子电负性相对值

H								He
2.1								—
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0		—
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0		—
K						Br		
0.8						2.8		
Rb						I		
0.8						2.5		

原子间共用一对电子的共价键称为单键；共用两对电子的称为双键；共用三对电子的称为叁键。共用的电子对来自一个原子的称为配价键。整个分子中每个原子的外层电子都要满足八电子规则（氢为二电子），否则将形成不稳定的化合物或活泼的中间体。共用的电子对可视为平分在两个原子上。按此原则，若一个原子上所分配的电子数超过原来的电子数，则该原子带负荷，若少于原来的电子数，则带正荷。根据这些原则写出的结构式称为电子式。

