



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



面向21世纪课程教材

# 有机化学

第二版

钱旭红 主编



化学工业出版社  
教材出版中心

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
面向 21 世纪课程教材

# 有机化学

第二版

钱旭红 主编



化学工业出版社  
教材出版中心

·北京·

本教材仍然保持第一版的编写风格，上篇为有机化学的基本概念与理论，下篇为各类有机化合物。

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。下篇结合上篇的理论，详尽介绍了脂肪烃、卤代烃、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、生命科学等领域的应用和发展。

与第一版相比，上篇增加了波谱解析内容，下篇每章结束部分增加了相关的选读材料，课后习题也根据修订内容作了增、删。本书第二版配有教学参考书《有机化学习题精选与解答》，同时在化学工业出版社出版发行。

本书为高等院校化工类、材料类、冶金类、纺织类以及相关专业的教材，同时也可成为化学、化工有关科技人员的参考资料。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/钱旭红主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2006. 5  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
面向 21 世纪课程教材  
ISBN 7-5025-8744-6

I. 有… II. 钱… III. 有机化学-高等学校-教材  
IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 055042 号

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
面向 21 世纪课程教材

## 有机化学

第二版

钱旭红 主编

责任编辑: 刘俊之 宋林青

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 顾淑云

封面设计: 于 兵

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

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

\*

新华书店北京发行所经销  
化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 24 $\frac{1}{4}$  字数 630 千字

2006 年 9 月第 2 版 2006 年 9 月北京第 4 次印刷

ISBN 7-5025-8744-6

定 价: 39.00 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

# 有机化学

第二版编者	钱旭红	焦家俊
	任玉杰	蔡良珍
第一版编者	钱旭红	高建宝
	焦家俊	徐玉芳

# 前 言

本书自1999年11月出版以来,已被多所相关院校使用作为教材或教学参考书,在过去六年的时间里,有机化学又有了较大的发展,因此有必要对该书进行修订,引入有机化学和相关学科的一些最新进展,在保证本书编写特色的同时,以增加科学性、先进性和创新意识。

本教材第二版保持第一版的编写风格,仍然分为上、下两篇,上篇为有机化学的基本概念与理论,下篇为各类有机化合物。第一版中的第1章导论在第二版中不再作为章节出现,仅以导论形式引出有机化学,对于第一版中的1.4节“现代光谱技术”在第二版中作为上篇的第4章,同时增加和补充了波谱综合解析内容。本书第二版的配套教学参考书《有机化学习题精选与解答》(任玉杰主编)也同时在化学工业出版社出版发行,该书包含学习指导、典型例题解析、典型习题与参考答案、单元测试及参考答案,以及配套该教材第二版的课后习题与解答,同时给出了有机化学上、下学期的模拟试卷及参考答案各2套,以及近年的考研试题与参考答案3套。主要目的是方便教师在教学中参考使用以及学生学习的方便。

本书在第二版的修订过程中,仍然遵循第一版在教材内容上的五条处理原则,同时根据过去六年在该教材使用中的反馈,对一些内容作了适当的增、删或重写,下篇从第5章到第12章,每章结束部分都增加了相关的选读材料,主要选择21世纪有机化学发展的一些新领域,旨在拓宽学生有机化学的知识面和开阔学生的视野。课后习题部分也根据第二版的修订内容作了相应的增、删或补充,在下篇各类有机化合物的各章节均增加了波谱在有机化学中的应用方面的习题,主要使学生通过这些习题的训练,能够更好地掌握波谱在有机化学中的应用。

本书第一版和第二版下篇部分的编写,主要参考并同时继承和发扬了徐寿昌教授主编的《有机化学》(第二版,高等教育出版社出版)的编写风格,本书第二版的修订工作由华东理工大学钱旭红、焦家俊、任玉杰和蔡良珍共同完成,习题部分的修订由郑世红完成。全书由钱旭红教授统稿。

限于编者水平,难免存在错误和疏漏,敬请各位同仁和读者不吝赐教和指正。

编 者  
2006年4月

# 第一版前言

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，使学生在学时不再孤立地看待每一个化合物。同时还将有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人的轶事与典故，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，以便学生更好地掌握。

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**



# 目 录

## 上篇 有机化学的基本概念与理论

导论 .....	2	第 2 章 共价键与分子结构 .....	29
0.1 有机化学发展史 .....	2	2.1 共价键与分子轨道 .....	29
0.2 有机化合物的特点 .....	4	2.1.1 有机结构理论 .....	29
0.3 现代有机合成手段 .....	5	2.1.2 共价键 .....	30
0.4 有机化合物的结构表征手段 .....	6	2.1.3 价键理论 .....	30
0.4.1 光分析法 .....	6	2.1.4 分子轨道理论 .....	31
0.4.2 色谱法 .....	7	2.2 共价键的属性及其断裂行为 .....	33
0.4.3 其他仪器分析方法 .....	7	2.2.1 键长 .....	33
0.5 有机化合物分类 .....	7	2.2.2 键角 .....	33
第 1 章 各类有机化合物的命名 .....	9	2.2.3 键能 .....	34
1.1 有机化合物的系统命名和分类 .....	9	2.2.4 键的极性和元素的电负性—— 分子的偶极矩 .....	34
1.2 脂肪烃的命名 .....	10	2.2.5 共价键的断裂——均裂与异裂 .....	35
1.2.1 烷烃 .....	10	2.3 轨道杂化与分子结构 .....	35
1.2.2 烯烃 .....	12	2.3.1 $sp^3$ 杂化 甲烷 .....	36
1.2.3 炔烃 .....	14	2.3.2 $sp^2$ 杂化 乙烯 苯 .....	37
1.3 脂环烃的命名 .....	14	2.3.3 $sp$ 杂化 乙炔 .....	38
1.3.1 环烷烃 .....	14	2.3.4 $sp^3$ 、 $sp^2$ 和 $sp$ 的比较 .....	39
1.3.2 环烯烃 .....	15	2.3.5 反应活泼中间体与杂化轨道 .....	40
1.3.3 桥环和螺环化合物 .....	15	2.4 电子效应 .....	41
1.4 卤代烃的命名 .....	15	2.4.1 $\sigma$ 键诱导效应 (I 效应) .....	41
1.5 芳烃的命名 .....	16	2.4.2 $\pi$ 键诱导效应 (E 效应) .....	42
1.5.1 单环芳烃 .....	16	2.4.3 共轭与超共轭效应 .....	43
1.5.2 多环芳烃 .....	17	2.5 共振论 .....	44
1.5.3 稠环芳烃 .....	17	2.6 立体结构化学 .....	46
1.6 含氧化合物的命名 .....	18	2.6.1 构象异构 .....	47
1.6.1 醇 .....	18	2.6.2 构型异构 .....	49
1.6.2 酚 .....	19	2.6.3 对映异构 .....	51
1.6.3 醚 .....	19	2.6.4 构型的表示法、构型的确定和构 型的标记 .....	53
1.6.4 醛和酮 .....	20	2.6.5 旋光性和比旋光度 .....	57
1.6.5 羧酸及其衍生物 .....	21	2.6.6 外消旋体的拆分 .....	58
1.7 含氮化合物的命名 .....	22	2.6.7 手性合成 (不对称合成) .....	59
1.7.1 硝基化合物和胺 .....	22	2.6.8 不含手性碳原子化合物的对映 异构 .....	60
1.7.2 重氮和偶氮化合物 .....	23		
1.8 杂环芳烃的命名 .....	23		
习题 .....	24		

2.6.9 含有其他手性原子化合物的对映异构	60	3.5 亲核反应机理	85
2.6.10 环状化合物的立体异构	60	3.5.1 亲核加成反应	85
习题	61	3.5.2 亲核取代	90
<b>第3章 一般有机化学反应机理</b>	64	3.6 消除反应机理	96
3.1 基元反应与反应机理	64	3.6.1 消除反应	96
3.1.1 化学反应	64	3.6.2 消除加成反应	100
3.1.2 反应热和活化能	65	3.6.3 加成消除反应	101
3.2 活泼中间体与过渡态结构	67	3.7 氧化还原反应机理	103
3.2.1 过渡态与活泼中间体	67	3.7.1 还原反应	103
3.2.2 碳自由基	68	3.7.2 氧化反应	105
3.2.3 碳正离子	70	3.8 周环反应机理	107
3.2.4 碳负离子	70	3.8.1 周环反应分类	107
3.2.5 键的极性与反应形式	70	3.8.2 周环反应特点	108
3.2.6 过渡态结构	71	习题	109
3.3 自由基反应机理	72	<b>第4章 现代光谱技术</b>	115
3.3.1 自由基取代反应	72	4.1 红外光谱	115
3.3.2 自由基加成反应	73	4.2 紫外光谱	118
3.4 亲电反应机理	74	4.3 核磁共振谱	119
3.4.1 亲电加成反应	74	4.4 质谱	124
3.4.2 亲电取代反应	79	4.5 波谱综合解析	125
		习题	128

## 下篇 各类有机化合物

<b>第5章 脂肪烃和脂环烃</b>	132	物介绍	159
5.1 烷烃	132	5.7.1 以石油和天然气为原料制取烷烃和烯烃	159
5.1.1 烷烃的物理性质	132	5.7.2 烷烃、烯烃的其他制法	159
5.1.2 烷烃的化学性质	133	5.7.3 炔烃的制法	160
5.2 烯烃	135	5.7.4 环烷烃的制法	161
5.2.1 烯烃的物理性质	135	5.7.5 典型化合物介绍	161
5.2.2 烯烃的化学性质	135	习题	163
5.3 共轭二烯烃	143	<b>第6章 卤代烃</b>	166
5.3.1 共轭二烯烃的结构与稳定性	144	6.1 卤代烃的物理性质	166
5.3.2 共轭二烯烃的性质	146	6.2 卤代烃的化学性质	167
5.4 炔烃	148	6.2.1 亲核取代反应	167
5.4.1 炔烃的物理性质	148	6.2.2 消除反应	168
5.4.2 炔烃的化学性质	148	6.2.3 制造 Grignard 试剂	169
5.5 聚合反应和合成橡胶	152	6.3 影响卤代烃亲核取代反应活性的因素	170
5.5.1 烯烃的聚合	152	6.3.1 烃基结构的影响	170
5.5.2 二烯烃的聚合和合成橡胶	154	6.3.2 亲核试剂的影响	173
5.6 脂环烃	154	6.3.3 离去基团的影响	173
5.6.1 环烷烃的结构	155	6.3.4 溶剂的影响	173
5.6.2 取代环己烷的构象和立体异构	157	6.4 影响卤代烃消除反应的因素	174
5.6.3 环烷烃的物理性质	158	6.5 取代反应与消除反应的竞争	175
5.6.4 环烷烃的反应	158	6.6 有机氟化合物	176
5.7 脂肪烃和脂环烃的制备及典型化合物介绍			

6.6.1 有机氟化合物的命名 .....	176	介绍 .....	236
6.6.2 有机氟化合物的制备 .....	177	8.5.1 醇的制备 .....	236
6.6.3 氟里昂与臭氧层损耗 .....	178	8.5.2 酚的制备 .....	237
6.6.4 含氟高分子材料 .....	180	8.5.3 醚的制备 .....	238
6.7 卤代烃的制备及典型化合物介绍 .....	181	8.5.4 环醚的制备 .....	238
习题 .....	185	8.5.5 典型化合物介绍 .....	239
<b>第7章 芳烃</b> .....	188	8.6 醛和酮 .....	240
7.1 单环芳烃 .....	188	8.6.1 醛、酮的结构 .....	240
7.1.1 苯的结构 .....	188	8.6.2 醛、酮的物理性质 .....	241
7.1.2 单环芳烃的来源和制法 .....	191	8.6.3 醛、酮的化学性质 .....	241
7.1.3 单环芳烃的物理性质 .....	192	8.7 羧酸及其衍生物 .....	248
7.1.4 单环芳烃的化学性质 .....	193	8.7.1 羧酸 .....	248
7.1.5 苯环上亲电取代反应的定位 规则 .....	194	8.7.2 羟基酸 .....	251
7.2 多环芳烃和非苯芳烃 .....	199	8.7.3 羧酸衍生物 .....	252
7.2.1 联苯及其衍生物 .....	200	8.8 $\beta$ -二羰基化合物 .....	255
7.2.2 多苯代脂烃 .....	201	8.8.1 $\beta$ -二羰基化合物的酮-烯醇 平衡 .....	255
7.2.3 稠环芳烃 .....	202	8.8.2 Claisen 酯缩合反应 .....	255
7.3 非苯芳烃 .....	209	8.8.3 丙二酸酯在有机合成中的应用 .....	256
7.3.1 环多烯的分子轨道和休克尔 规则 .....	210	8.8.4 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的 应用 .....	257
7.3.2 环丙烯正离子 .....	211	8.8.5 Michael 加成反应 .....	258
7.3.3 环戊二烯负离子 .....	211	8.9 醛、酮、羧酸及其衍生物的制备和 典型化合物介绍 .....	258
7.3.4 环庚三烯正离子 .....	212	8.9.1 醛的制备 .....	258
7.3.5 轮烯 .....	212	8.9.2 酮的制备 .....	259
7.3.6 足球烯 .....	213	8.9.3 羧酸的制备 .....	260
习题 .....	215	8.9.4 羧酸衍生物的制备(见羧酸 的化学性质) .....	261
<b>第8章 含氧化合物</b> .....	217	8.9.5 $\beta$ -二羰基化合物的制备 .....	261
8.1 醇 .....	218	8.9.6 典型醛、酮、羧酸及其衍生 物介绍 .....	261
8.1.1 醇的结构 .....	218	习题 .....	265
8.1.2 醇的物理性质 .....	218	<b>第9章 含氮化合物</b> .....	272
8.1.3 醇的化学性质 .....	220	9.1 硝基化合物的性质 .....	272
8.2 酚 .....	225	9.1.1 硝基化合物的物理性质 .....	272
8.2.1 酚的结构 .....	225	9.1.2 硝基化合物的化学性质 .....	273
8.2.2 酚的物理性质 .....	225	9.2 胺 .....	275
8.2.3 酚的化学性质 .....	226	9.2.1 胺的物理性质 .....	275
8.3 醚 .....	230	9.2.2 胺的化学性质 .....	276
8.3.1 醚的结构 .....	231	9.3 季铵盐和季铵碱 .....	281
8.3.2 醚的物理性质 .....	231	9.3.1 季铵盐 .....	281
8.3.3 醚的化学性质 .....	231	9.3.2 季铵碱 .....	281
8.3.4 环醚 .....	232	9.4 重氮和偶氮化合物 .....	283
8.3.5 冠醚 .....	234	9.4.1 重氮化反应 .....	283
8.4 硫醇和硫醚 .....	234	9.4.2 重氮盐的反应及其在合成上的	
8.4.1 硫醇 .....	234		
8.4.2 硫醚 .....	235		
8.5 醇、酚、醚的制备及典型化合物			

应用 .....	285	11.4.1 烷基铝的制备 .....	328
9.4.3 偶氮化合物 .....	290	11.4.2 烷基铝的性质 .....	328
9.4.4 叠氮化合物和氮烯 .....	291	11.5 有机铁化合物 .....	329
9.5 含氮化合物的制备及典型化合物		11.5.1 二茂铁的结构和性质 .....	329
介绍 .....	292	11.5.2 二茂铁的制备 .....	330
9.5.1 硝基化合物的制备 .....	292	习题 .....	333
9.5.2 胺的制备 .....	293	<b>第 12 章 生命有机化学</b> .....	335
9.5.3 典型化合物——重氮甲烷 .....	294	12.1 碳水化合物 .....	335
习题 .....	297	12.1.1 单糖的性质 .....	336
<b>第 10 章 杂环化合物</b> .....	299	12.1.2 单糖的开链结构及构型 .....	338
10.1 杂环化合物的结构与芳香性 .....	300	12.1.3 单糖的环状结构 .....	340
10.1.1 五元杂环的芳香性 .....	300	12.1.4 二糖 .....	342
10.1.2 六元杂环的芳香性 .....	301	12.1.5 多糖 .....	343
10.2 三元杂环化合物 .....	302	12.2 氨基酸和蛋白质 .....	344
10.3 四元杂环化合物 .....	303	12.2.1 氨基酸 .....	344
10.4 五元杂环化合物 .....	304	12.2.2 多肽 .....	348
10.4.1 咪喃 .....	304	12.2.3 蛋白质 .....	351
10.4.2 糠醛 .....	305	12.2.4 核酸 .....	353
10.4.3 噻吩 .....	306	习题 .....	359
10.4.4 吡咯 .....	307	<b>第 13 章 有机化学发展选论</b> .....	360
10.4.5 吡啶 .....	309	13.1 组合化学 .....	360
10.4.6 靛蓝 .....	309	13.1.1 组合化学的概念 .....	360
10.4.7 噻唑、吡唑及其衍生物 .....	310	13.1.2 组合化学的基本方法 .....	361
10.5 六元杂环化合物 .....	311	13.1.3 组合化学的发展 .....	362
10.5.1 吡啶 .....	311	13.2 周环反应 .....	364
10.5.2 喹啉和异喹啉 .....	313	13.2.1 分子轨道对称守恒原理 .....	364
10.5.3 嘧啶、嘌呤及其衍生物 .....	314	13.2.2 环加成反应 .....	366
习题 .....	318	13.2.3 $\sigma$ 迁移反应 .....	367
<b>第 11 章 元素有机化合物</b> .....	320	13.3 足球烯 .....	368
11.1 有机硅化合物 .....	320	13.3.1 足球烯的结构 .....	368
11.1.1 硅烷、烃基硅烷 .....	321	13.3.2 足球烯的性质 .....	368
11.1.2 有机硅高聚物 .....	321	13.3.3 足球烯的制备 .....	369
11.2 有机磷化合物 .....	323	13.3.4 足球烯的应用 .....	369
11.2.1 有机磷化合物的制备 .....	323	13.4 相转移催化反应 .....	370
11.2.2 Wittig 反应 .....	324	13.4.1 相转移催化反应原理 .....	370
11.2.3 有机磷农药 .....	325	13.4.2 相转移催化剂分类 .....	371
11.3 有机锂化合物 .....	326	13.4.3 相转移催化反应技术的应用 .....	372
11.3.1 有机锂化合物的制备 .....	326	<b>参考文献</b> .....	375
11.3.2 有机锂化合物的性质 .....	326		
11.4 有机铝化合物 .....	328		

# 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合物的分类、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。

# 导 论

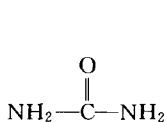
**维勒** (Friedrich Wöhler, 1800~1882) 德国有机化学家, 1825年首次从无机物人工合成出有机化合物——尿素。1825年, 维勒在研究“氰作用于氨水”时, 注意到反应中有一种白色粉末状固体生成, 对于这一实验结果, 维勒进行了长达3年的潜心研究。研究表明, 这种化合物正是哺乳动物新陈代谢的产物——尿素。尿素的人工合成是有机化学发展过程中的一大突破, 它打破了无机化合物和有机化合物之间的绝对界限。

## 0.1 有机化学发展史

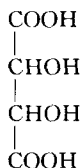
有机化学是研究有机化合物的结构、性质及其反应的一门科学。什么是有机化合物呢? 在我们人类赖以生存的地球上, 生长着许许多多五颜六色的植物, 繁衍着千千万万形形色色的动物。很久以前, 人类就懂得如何通过对这些动植物的简单加工, 来获取各种物质。例如, 从甘蔗中榨取蔗糖、用大米或果汁酿制酒精、以植物油和草木灰共熔制成肥皂等。由于这类物质取自于有生命活力的动植物体内, 其性质与我们所看到的各种无生命的矿物质完全不同。因此, 早期的化学家把这类物质称之为有机化合物, 史书上也把这一观点称作“生命力学”。

乙醇  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 俗称酒精, 以发酵法制得的米酒中乙醇的含量约为10%~15%; 乙酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 又称醋酸, 在食用米醋中的含量大约为3%~5%。早在我国夏、商时代(公元前2205~1766年)就有酿酒、制醋的记载。

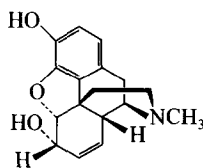
18世纪下半叶至19世纪初, 随着人们对自然探索的不断深入, 实验手段的逐步完善, 化学家已经能够从天然动植物中分离出许多纯的有机化合物。如尿素、酒石酸、吗啡等。



尿素



酒石酸



吗啡

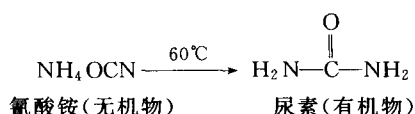
尿素 (urea), 又称碳酰胺。无色晶体, 大量存在于人类和哺乳动物的尿中, 可直接用于制造炸药。1773年, 儒勒 (Rouelle) 首次从尿中发现尿素。

酒石酸 (tartaric acid), 学名2,3'-二羟基丁二酸。无色透明棱形晶体, 广泛分布于自然界中, 特别是在葡萄汁中含量最丰富。酒石酸可用于制药物、果子精油, 也可用作媒染剂、鞣剂等。1770年, 瑞典化学家谢勒 (Carl Wilhelm Scheele, 1742~1786) 从酿酒副产物酒石中第一次分离出酒石酸。

吗啡 (morphine), 1806年, 史特纳 (Sertürner) 成功地从鸦片中分离出吗啡。它具有镇痛、镇静、抑制肠蠕动等多种作用, 用作麻醉剂、止痛剂和强的催眠药。长期应用容易成瘾。

与无机化合物相比，这些有机化合物的分子结构和组成就显得复杂得多。当时在化学界享有盛名的瑞典化学家柏则里斯（J. Berzelius, 1779~1848）——生命力论的代表者，曾断言道，有机化合物只能在生物体内通过神秘莫测的“生命力”作用才能产生。柏则里斯的优秀门生德国化学家维勒也深有同感：“有机化学看起来恰似一座原始的热带森林，既充满诱惑，又令人生畏。”

然而，也正是维勒勇敢地闯进了这片充满神秘色彩而又漫无边际的丛林。1825年，维勒发现由无机物氰酸和氨水制成的氰酸铵经加热后会转变成一种白色粉末状固体。对于这一实验结果，维勒进行了长达3年的潜心研究。研究表明，无机物氰酸铵受热后所产生的化合物正是哺乳动物新陈代谢的产物——尿素。这是人类第一次在实验室里合成出来的天然产物。1828年，维勒抑制不住内心的喜悦，写信给他的老师柏则里斯说：“我要告诉你，现在不经动物、不经肾脏就可以制成尿素！”

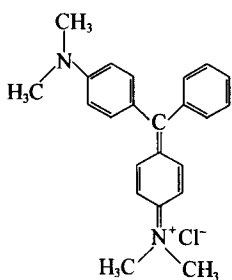


尿素的人工制备，对“生命力论”产生了强大的冲击，它证明在有机物和无机物之间根本不存在由生命力支配而产生的本质区别，有机物和无机物一样，也可能通过实验手段合成出来。这时，原有的有机化合物的定义开始发生动摇。研究表明，有机化合物的基本组成主要是碳元素，于是，德国化学家葛梅林（L. Gmelin, 1788~1853）于1848年提出，有机化合物就是含碳化合物，有机化学也就是研究含碳化合物的化学。自尿素人工合成以后，又有不少有机化合物在实验室里问世。例如，1845年，柯柏尔（H. Kolble）合成出醋酸，1854年，法国化学家柏塞罗（M. Berthelot）合成出油脂。因此，人们逐渐摒弃了“生命力论”，转而接受葛梅林关于有机化合物就是含碳化合物的新定义。事实上，有机化合物除了含碳元素外，还含有氢、氧、氮、硫、卤素等元素，其中尤以碳、氢元素为主。因而，有机化合物也可看作是碳氢化合物。含有碳、氢及其他元素的有机化合物都可视作是由碳氢化合物衍生而来的产物。因此，1874年，德国化学家肖莱马（K. Schorlemmer, 1834~1892）又将有机化学定义为研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

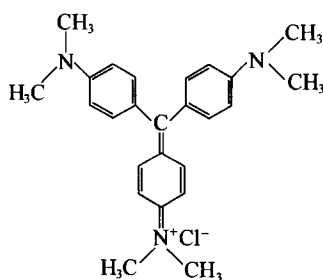
就在有机化学理论与概念逐渐发生演变的时候，英国化学家柏金（W. H. Perkin, 1838~1907）的一项意外发明叩开了合成染料工业的大门，这对有机合成的研究也产生了巨大的推动作用。1856年，年仅18岁的柏金试图以甲苯胺类化合物作原料，通过氧化反应合成具有抗疟疾作用的天然产物喹啉。现在看来，这样做是十分幼稚的，因为甲苯胺类化合物与喹啉在结构上毫无共同之处。然而，柏金就是在这毫无意义的尝试中意外地获得了一种污浊的黑色沉淀物，它溶解在乙醇中呈艳丽的紫色溶液，不久就证实这种紫色溶液可用作染料，这就是后来闻名于世的苯胺紫！

柏金敏锐地意识到这是一个创办实业的极好机会，他毅然辞去了英国皇家学院的工作，四处筹措资金，开办出世界上第一家合成染料工厂，专门生产苯胺紫。苯胺紫的生产为后来的有机化学工业的发展奠定了基础，同时也极大地促进了有机化学理论与工业生产实际的联系。

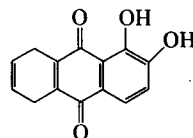
事实上，在柏金发明苯胺紫后的20多年时间里，寻找新型合成染料已成为当时有机合成的研究热点。继苯胺紫发明后不久，又有许多其他合成染料相继问世，如孔雀绿、结晶紫、茜紫、靛蓝等。



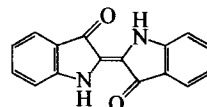
孔雀绿



结晶紫

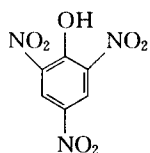


茜素

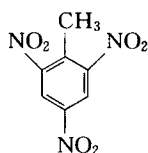


靛蓝

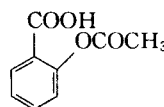
从此以后，有机化学就进入了合成时代。19 世纪下半叶，人们以煤焦油作原料不仅合成出大量的染料，而且还制备出许多药物、炸药等有机化合物。如 2,4,6-三硝基苯酚、2,4,6-三硝基甲苯、阿司匹林等。



2,4,6-三硝基苯酚



2,4,6-三硝基甲苯



阿司匹林

2,4,6-三硝基苯酚，俗称苦味酸 (picric acid)，可作烈性炸药。早在 1771 年，英国化学家 P. Woulfe 就已合成出苦味酸，不过当时却只是将它用作黄色染料。直到 1885 年，人们才懂得苦味酸可用来填装弹药。

三硝基甲苯，俗称 TNT (trinitro-toluene 的缩写)，是重要的军用炸药。1863 年，由德国化学家 J. Wilbrand 合成。

阿司匹林 (aspirin)，也称乙酰水杨酸，用于解热镇痛，这是人类于 1893 年首次合成出来的具有药用价值的有机化合物。

有机合成的迅猛发展，为有机化学理论研究提供了大量的实验资料。人们已经清楚地认识到，有机物和无机物一样，完全可以通过实验手段在实验室里合成出来，从天然生命体中获取有机物已不再是唯一的途径，有机化合物这一名词已不再具有原来的意义，它只是由于历史和习惯的缘故才沿用至今。

尽管有机化合物与无机化合物之间不存在绝对的分界线，但是二者在组成、性质上确实迥然不同。到底是一些什么样的差异会促使有机化学和无机化学演变为化学学科中的两个分支呢？

## 0.2 有机化合物的特点

现代化学理论之所以将化合物分为有机化合物和无机化合物，除了历史上“生命力学说”的原因外，主要还是因为有机化合物和无机化合物在化学结构、物理性质、化学性质以及化学反应性能等方面存在显著的差异。

从化学结构上来看，有机化合物分子中的原子多以共价键的形式相键合，分子间主要存在较弱的范德华力 (van der Waals forces)，因此，它们在许多方面表现出有别于无机化合物的一些特点。

(1) 结构复杂 虽然有机化合物的组成元素并不多，但由于碳原子之间能相互成键，其



结构较之无机物要复杂得多。例如，从植物中可提取出两种叶绿素组分：蓝绿色的叶绿素 a 和黄绿色的叶绿素 b，它们的分子式分别为  $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$  和  $C_{55}H_{70}O_7N_4Mg$ 。

(2) 容易燃烧 有机化合物通常都容易燃烧。例如，汽油、酒精。而多数无机物耐高温，不会燃烧。

(3) 熔点、沸点低 由于有机分子的聚集状态主要取决于微弱的范德华力作用，这就使固态有机物熔化或液态有机物汽化所需要的能量较低；而无机分子间的排列是受强极性的离子间静电吸引作用，要破坏无机分子间的排列，所需能量就高得多。因此，有机物的熔点和沸点比无机物要低得多。

(4) 难溶于水 化合物是否溶解于水，与化合物的极性有关。化合物的溶解性通常遵循“相似相溶”规则，即极性化合物易溶解于极性溶剂中。水分子为极性分子，对于强极性无机物，水是很好的溶剂；而多数有机分子都属弱极性或无极性分子，因此，有机物难溶于水。常言道，“油水不相溶”就是这个道理。对于有些极性有机化合物，其水溶性当然要大一些。事实上，像甲醇、乙醇、醋酸等有极性的有机物都可以与水互溶。

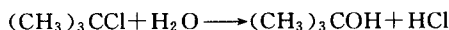
(5) 反应速度慢 无机盐类的离子反应速度通常十分迅速，例如，硝酸银与氯化钠在水溶液中立即发生反应，生成乳白色氯化银沉淀。有机反应一般发生在分子之间，以共价键为主要键合形式的有机分子不像离子键那样容易离解。因此，多数有机反应速度缓慢。例如，氯乙烷和硝酸银的乙醇溶液作用，在室温下反应很慢，加热一段时间后才生成氯化银沉淀。

(6) 副反应多 由于有机分子组成原子较多，并具有许多键能相近的共价键。因此，在与反应试剂作用时，同一有机分子的不同部位均会受到影响，因而导致反应产物的多样化。在一定反应条件下，主要的反应称为主反应，其余的反应称为副反应。

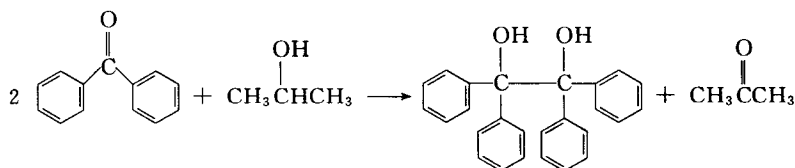
### 0.3 现代有机合成手段

如前所述，有机化合物的特点之一就是反应速度缓慢。若要加快有机反应速度，通常采用加热、加催化剂、光照射或有机电合成等办法。近年来又发现超声波和微波对一些有机反应具有很强的促进作用。

(1) 有机热反应 化学反应是具有足够能量的反应物分子以适当取向作有效碰撞的结果。通过加热来提高反应物分子的能量是促进有机反应的一种最常用的方法。一般说来，反应体系的温度每升高  $10^{\circ}C$ ，可使反应速度加快一倍至两倍。以叔丁基氯水解为例，当反应温度由  $25^{\circ}C$  升至  $35^{\circ}C$ ，水解速度即可增加一倍。



(2) 有机光反应 通过光照射使反应物分子受到激发而导致发生化学反应也是进行有机合成的一个重要手段。一般能引起光化学反应的光为紫外光和可见光，其波长范围为  $200 \sim 700nm$ ；能发生光反应的物质通常是那些具有不饱和键的化合物，如烯烃、醛、酮等。



(3) 有机电合成 有机电合成是利用电解反应来合成有机化合物。电解反应是在置