



新世纪地方高等院校专业系列教材

有机化学

主编 邝代治

南京化学出版社



全国教育科学“十五”规划课题项目

有机化学

主 编 邝代治

副主编 张湛赋 赖普辉

编 者 (按姓氏笔画为序)

邝代治 朱小梅 张复兴

张湛赋 杨 浩 杨海涛

胡新亮 曹佐英 赖普辉

南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/ 邝代治主编. —南京: 南京大学出版社, 2005. 8
(新世纪地方高等院校专业系列教材)

ISBN 7-305-04515-2

I. 有... II. 邝... III. 有机化学-教材 IV 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 084378 号

丛 书 名 新世纪地方高等院校专业系列教材

书 名 有机化学

主 编 邝代治

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮编 210093

电 话 025-83596923 025-83592317 传真 025-83328362

网 址 <http://press.nju.edu.cn>

电子邮件 nupress1@public1.ptt.js.cn
sales@press.nju.edu.cn(销售部)

经 销 全国各地新华书店

照 排 南京展望文化发展有限公司

印 刷 南京京新印刷厂

开 本 787×960 1/16 印张 33.75 字数 586 千

版 次 2005 年 11 月第 1 版 2005 年 11 月第 1 次印刷

印 数 1—3 000

ISBN 7-305-04515-2/O·361

定 价 50.60 元

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购图书
销售部门联系调换

前 言

为适应新世纪科学技术挑战和高等教育改革与发展的需要,根据高等师范学院学生培养目标的基本要求,以知识创新和素质教育为出发点,组织编写了这部科学、实用,适应高等师范学院及地方性本科院校化学、化工、环保等专业学生使用的《有机化学》教材。

本教材力求结构布局合理,突出简明实用的特点。从有机化学的基本教学规律出发,突出重点和基本概念,尽量以有机化学结构理论引导性质,适度反映新成就。教材编排采用官能团为主线。为了知识的系统性,编者把有机化合物的同分异构现象集中成一章,把有机化学反应机理、有机合成方法和分子重排等重点、难点分散在各有关章节,有机化合物的结构表征的后续内容增加光谱性质,便于学生进一步理解和应用光谱的知识。

本书是全国教育科学“十五”规划课题项目的研究成果。吸取和参考了国内外有机化学教材的一些营养和部分有机化学教学与研究的教授、专家的经验,特别是衡阳师范学院院长许金生教授对该教材的编写给予了大力支持和指导,在编写过程还得到衡阳师范学院教务处处长张登玉教授、化学与材料科学系冯泳兰教授、有机化学教研室的张春华教授、王剑秋教授、张少华教授级高工、许志锋博士等,给予的关心和支持,张复兴教授做了一些组织和校对工作,在此对参考书目的作者和所有关心、指导及提供宝贵建议的老师致以感谢。

全书共分十五章,均由长期在教学一线的教授、博士撰写,参加编写的有邝代治(第五、六章),张湛赋(第三、四章),赖普辉(第一、二章),杨海涛(第十二、十三章),张复兴(第七、八章),杨浩(第十一章),朱小梅(第九章),胡新亮(第十四、十五章),曹佐英(第十章)。全书由邝代治教授审稿定稿。

由于编者的学识水平有限,时间比较仓促,错误和不当之处在所难免,恳请同行和读者批评指正。

编 者

2004. 12

目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化合物的特点	2
第二节 共价键的一些基本概念	3
一、价键理论	3
二、分子轨道理论	5
三、共价键的属性	7
四、共价键的均裂和异裂	10
第三节 电子效应——诱导效应、共轭效应和超共轭效应	11
一、诱导效应	11
二、共轭效应	12
三、超共轭效应	12
第四节 酸碱理论	15
一、布朗斯特(Brønsted)酸碱理论	15
二、路易斯(Lewis)酸碱理论	16
第五节 研究有机化合物的一般步骤	16
第六节 有机化合物的分类	18
一、按分子中碳原子的骨架分类	18
二、按官能团分类	19
第二章 有机化合物的同分异构现象	21
第一节 构造异构	21
一、碳干异构	21
二、位置异构	22
三、官能团异构	23
四、互变异构	23
第二节 顺反异构	24
一、含有双键化合物的顺反异构	24
二、环状化合物的顺反异构	25
第三节 构象异构现象	26
一、直链烃及其衍生物的构象	26
二、环状烃的构象	27

第四节	对映异构现象	27
一、物质的旋光性	27	
二、旋光度的测定和比旋光度	29	
三、手性和分子的对称因素	30	
四、含一个手性碳原子的化合物的光学异构	32	
五、含两个相邻手性碳原子的光学异构	34	
六、构型的 R、S 命名原则	36	
七、环状化合物的立体异构	40	
八、不含手性碳原子化合物的光学异构	41	
九、外消旋体的拆分	42	
第三章	饱和烃	46
第一节	链烷烃	46
一、链烷烃的通式和同系列	46	
二、链烷烃的命名	47	
三、链烷烃的分子结构	52	
四、链烷烃的构象	54	
五、链烷烃的物理性质	57	
六、链烷烃的化学性质	60	
七、链烷烃的来源和制备	69	
第二节	环烷烃	70
一、环烷烃的分类和命名	71	
二、环烷烃的物理性质	73	
三、环烷烃的化学性质	73	
四、环烷烃的分子结构和稳定性	75	
五、环烷烃的构象及构象分析	77	
第四章	不饱和烃	87
第一节	单烯烃	87
一、单烯烃的命名	87	
二、单烯烃的结构	91	
三、单烯烃的物理性质	92	
四、单烯烃的化学性质	93	
五、单烯烃的工业来源和实验室制法	116	
第二节	炔烃	117
一、炔烃的命名	117	

二、炔烃的结构	118
三、炔烃的物理性质	119
四、炔烃的化学性质	120
五、炔烃的制法	127
第三节 二烯烃	128
一、二烯烃的分类和命名	128
二、共轭二烯烃的结构和共轭效应	129
三、共轭二烯烃的化学性质	134
第五章 芳烃	147
第一节 单苯芳烃	148
一、芳烃的命名	148
二、苯的结构	150
三、单苯芳烃的物理性质	151
四、单苯芳烃的化学性质	152
五、苯环的亲电取代反应历程及定位效应	160
第二节 多环芳烃和非苯芳烃	168
一、多环芳烃	168
二、非苯芳烃	176
第三节 芳烃的来源	177
一、从炼焦副产品回收芳烃	177
二、从石油催化重整及催化裂化制取芳烃	178
第六章 卤代烃	181
第一节 卤代烃的分类、命名及结构	181
一、卤代烃的分类	181
二、卤代烃的命名	181
三、卤代烃的结构	182
第二节 卤代烷	183
一、卤代烷的物理性质	183
二、卤代烷的化学性质	184
三、亲核取代反应的机理	191
四、消除反应的机理	199
第三节 卤代烯烃	206
一、乙烯型卤代烃	207
二、烯丙型卤代烃	207

第四节	卤代芳烃和多卤代烃	208
一、	卤代芳烃	208
二、	多卤代烃	208
第五节	卤代烃的制法	210
第七章	有机化合物的结构表征	214
第一节	电磁波谱的基本概念	214
一、	电磁波	214
二、	分子吸收光谱的产生及分类	215
第二节	紫外光谱	216
一、	紫外光谱及其产生	216
二、	Lambert - Beer 定律和紫外光谱图	217
三、	紫外光谱与有机化合物结构的关系	218
第三节	红外光谱	220
一、	红外光谱的产生和谱图的表示方法	220
二、	不同官能团在红外光谱中的特征吸收频率	223
三、	红外光谱解析	227
第四节	核磁共振	227
一、	^1H - NMR 的基本原理	228
二、	屏蔽效应和化学位移	230
三、	^1H - NMR 的自旋偶合和自旋分裂	233
四、	^1H - NMR 谱图解析	237
五、	^{13}C - NMR 谱简介	238
第五节	质谱	241
一、	基本原理	241
二、	质谱仪和质谱图	241
三、	质谱图解析	242
第八章	醇、酚、醚	247
第一节	醇	247
一、	醇的分类、命名和结构	247
二、	醇的物理性质及光谱性质	249
三、	醇的化学性质	251
第二节	酚	264
一、	酚的命名和结构	264
二、	酚的物理性质及光谱性质	265

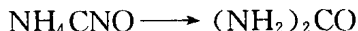
三、酚的化学性质	267
四、酚的制备	274
第三节 醚	275
一、醚的命名	276
二、醚的物理性质及光谱性质	276
三、醚的化学性质	277
四、醚的制备	282
五、大环多醚	284
第九章 醛、酮、醌	291
第一节 醛和酮	291
一、醛、酮的分类和命名	291
二、醛、酮的结构	292
三、醛、酮的物理性质和光谱性质	293
四、醛、酮的化学性质	295
五、亲核加成反应机理	312
六、 α, β -不饱和醛、酮	318
七、醛、酮的制备	320
第二节 醌	322
第十章 羧酸及其衍生物	331
第一节 羧酸的分类、命名和结构	331
一、羧酸的分类和命名	331
二、羧酸的结构	333
第二节 羧酸的性质	334
一、羧酸的物理性质和光谱性质	334
二、羧酸的化学性质	335
三、羧酸的来源与制备	344
四、重要的一元羧酸	346
第三节 二元羧酸	348
一、物理性质	348
二、化学性质	348
三、重要的二元羧酸	350
第四节 取代酸	352
一、羟基酸	352
二、羧基酸	357
第五节 羧酸衍生物	357
一、分类和命名	357
二、羧酸衍生物的物理性质和光谱性质	359

三、羧酸衍生物的化学性质	360
四、羧酸衍生物的水解、氨解、醇解的反应机理	367
第六节 β -二羰基化合物	367
一、 β -二羰基化合物的结构特征与活性氢	367
二、 β -二羰基化合物的性质及其在有机合成中的应用	368
第十一章 含氮有机化合物	384
第一节 硝基化合物	384
一、硝基化合物的分类、命名和结构	384
二、硝基化合物的物理性质与光谱性质	385
三、硝基化合物的化学性质	386
四、重要的硝基化合物	390
第二节 胺	391
一、胺的分类、命名和结构	391
二、胺的物理性质和光谱性质	393
三、胺的化学性质	395
四、胺的制备	404
五、季铵盐和季铵碱的性质和用途	408
六、重要的胺	411
第三节 腈和异腈	412
一、腈	412
二、异腈	415
第四节 重氮化合物和偶氮化合物	416
一、重氮化反应	417
二、芳香族重氮盐的结构和性质	417
三、重氮甲烷	423
四、重要的偶氮化合物和偶氮染料	425
五、叠氮化合物	428
第五节 分子重排	430
一、亲核重排	430
二、芳香族重排	436
第十二章 含硫含磷有机化合物	441
第一节 含硫有机化合物	441
一、硫醇、硫酚和硫醚	442
二、亚砷、砷和磺酸	446
第二节 含磷有机化合物	449
一、分类和命名	450
二、烃基膦化合物	451
三、有机磷农药	455
第十三章 杂环化合物	458
第一节 杂环化合物的分类和命名	458

第二节	五元杂环化合物	459
一、呋喃、噻吩、吡咯的结构		459
二、呋喃、噻吩、吡咯的性质		460
第三节	六元杂环化合物	468
一、吡啶		468
二、二嗪		471
三、喹啉与异喹啉		472
四、嘌呤		474
第十四章	碳水化合物	479
第一节	单糖	480
一、单糖的结构		480
二、单糖的性质		485
第二节	双糖	492
一、蔗糖		493
二、麦芽糖		493
三、纤维二糖		495
四、乳糖		495
第三节	多糖	496
一、淀粉		496
二、纤维素		497
三、肝糖		499
第十五章	氨基酸、蛋白质、核酸	501
第一节	氨基酸	501
一、氨基酸的分类、命名和结构		501
二、氨基酸的性质		504
三、氨基酸的制备		507
第二节	多肽	508
一、多肽结构的测定		509
二、多肽的合成		510
第三节	蛋白质	511
一、蛋白质的分类和功能		512
二、蛋白质的性质		513
三、蛋白质的结构		514
第四节	核酸	517
一、核苷酸和核苷		517
二、核酸的结构		519
三、核酸的功能		521
附录	常见缩写符号	524

第一章 绪 论

尽管人们很早就已知像糖、淀粉、树脂、松香和油等等之类的有机物,然而关于有机物的化学直到 18 世纪初才有所发展。有机化学作为化学科学的一个分支,诞生于 19 世纪初期。当化学刚刚成为一门科学的时候,有机物都是从动植物中获取的,如从植物体内分离得到五倍子酸,从动物体内得到脲的纯物质,它们与由矿物界得到的矿石、金属、盐类等物质在组成及性质上都有较大的区别。为了与无机物相区别,法国化学家拉瓦锡(Lavoisier)首次把这类物质称为有机化合物(organic compounds)。瑞典化学家贝采利乌斯(Berzelius)把有机化合物和有机化学定义为:从有生命的动植物体内得到的化合物称为有机化合物。研究这些化合物的化学,称为有机化学(organic chemistry)。贝采利乌斯断言:在动植物生命力影响下,才能形成有机物,人工是无法合成有机物的。即“生命力”论,从而赋予了有机化合物一种神秘的色彩。后来,贝采利乌斯的学生、德国化学家韦勒(Wöhler)于 1828 年用氰作用于氨水以制取氰酸铵时,意外地得到一种白色晶状物质,经分析这是一种与动物机体内的代谢产物尿素相同的物质,于是首次用无机氰酸盐和氨合成了尿素,开创了有机合成的先河:



1845 年,德国化学家柯尔柏(Kolbe)用木炭、硫磺、氯、水等无机物合成了有机物乙酸,第一个从单质出发实现了有机物合成。1854 年,法国化学家贝特罗(Berthelot)合成了在生命过程中有重要作用的油脂类。1855 年,贝特罗用一氧化碳与氢氧化钾作用,小心加热,成功合成蚁酸钾,等等。从此许多有机物从实验室中相继合成出来,打破了生命力论及无机化合物与有机化合物间的绝对界限。人们虽然一直保留着已习惯的有机化合物名词和分类方法,但已失去了原来有机化合物的含义。

科学研究证明有机化合物都含有碳元素,绝大多数的还含有氢元素,有些还含有氧、氮、硫、磷和卤素等元素。既然有机物都含有碳,人们从组

成上把有机化合物定义为碳的化合物,研究碳化合物的化学定义为有机化学。为了更严格地定义有机化学,人们把由碳和氢两种元素组成的碳氢化合物叫烃,并把烃上的氢被别的元素取代的化合物叫烃的衍生物,然后把有机化学定义为烃及其衍生物的化学。具体说,有机化学是研究有机化合物的性质、结构、合成方法与应用、有机化合物之间相互转化及其规律的科学。

至今,有机化学已由实验性学科发展成实验、理论并重的学科,已发展形成有机天然物化学、物理有机化学、金属有机化学、生物有机化学、量子有机化学和有机合成化学等分支的学科。有机化学正不断地与其他学科相互渗透和交叉,孕育并形成新的学科。以有机化学为基础的石油化工、医药、农药、涂料、合成材料等工业已成为国民经济的支柱产业,生物化工、功能材料无疑是本世纪发展的重点工业。有机化学与生物学、物理学等密切配合促进生命科学的发展。有机化学在人类可持续发展中发挥越来越重要的作用。新学科的发展、新支柱产业的建立又促进了有机化学的发展。

有机化学与人民生活、国民经济和国防建设等有着密切的关系。有机化学是有机化学工业的理论基础,在四个现代化建设中起着越来越重要的作用。

第一节 有机化合物的特点

碳原子位于元素周期表的特殊位置决定了有机化合物的有关性质,一般地讲,有机化合物具有下列一些特点。

1. 有机化合物的种类繁多

有机化合物虽然由为数不多的元素组成,但种类繁多,数目庞大,现在已经发现及合成的有机化合物有上千万种,而且还在不断增加,而除碳以外的一百多种元素之间形成的无机化合物仅为有机化合物的百分之十左右。

2. 有机化合物的组成和结构复杂

有机化合物往往由多个原子,甚至几十、几百、上千个原子组成,像维生素 B₁₂ 的组成 C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P 就含有 181 个原子。而蛋白质、核酸等天然高分子化合物则由几百甚至上亿个原子组成。

有机化合物分子中原子间连接方式和连接次序多种多样。分子的组成相同,而结构不同的同分异构现象十分普遍,这在无机化合物中并不多

见。因此,在有机化学中一般不只用分子式来表示某一有机化合物,还常用构造式来表示某一有机化合物。

3. 有机化合物性质上的特点

(1) 有机物对热不稳定,容易燃烧

有机物都含有碳、多数还含有氢,因此多数有机物易燃烧,高温易分解,易碳化。

(2) 有机物熔点、沸点低

有机化合物大多数为共价化合物,其极性小或无极性,因而分子间的引力较小,故反映到物理性质上熔点、沸点低。

(3) 有机物一般难溶于水,易溶于有机溶剂

多数有机化合物不溶或难溶于极性大的水中,而易溶于极性小的有机溶剂,如乙醇、乙醚、氯仿、丙酮和苯等。

(4) 有机物的反应速度一般比较慢

有机化合物的反应不像无机化合物离子间的反应,瞬间即可完成,有机反应一般较慢,反应时间长,许多有机反应需要加热,加催化剂。

(5) 有机化合物同分异构体的存在很普遍

(6) 有机反应复杂、副反应多

有机物分子中,原子数目多,结构复杂,因而试剂进攻的部位多。发生化学反应时,往往伴有副反应发生,定量反应很少,产率一般都较低。由于有机化学反应的这一特点,在书写反应方程式时,一般情况下可以不进行配平,反应物、产物之间不用等号,而用箭头“ $\rightarrow$ ”表示,并且往往只写出主要产物。

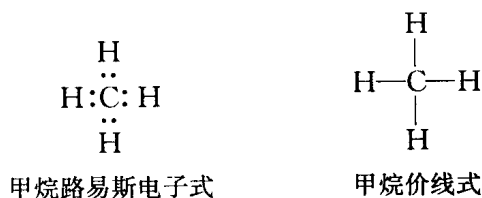
第二节 共价键的一些基本概念

有机化合物原子之间主要是以共价键结合,掌握碳原子为中心的共价键的形成,对于学习有机化学、理解有机化合物的结构与性能的关系十分重要。

一、价键理论

碳元素位于第二周期的第四主族,价电子数为4,当碳与其自身或其他元素化合时,碳不能同时给出它所有的四个价电子以取得氦的电子构型,因为在逐一给出电子的同时,原子核对于周围电子的吸引相应地增大,其电子更难转移出去;反之,碳也不能接受外来四个价电子以获得氦

的电子构型,因为在逐个接受电子的同时,整个碳原子的负电荷增加,电子间排斥作用增强,难以进一步接受电子。碳给出电子或接受电子均不稳定。因此,碳与碳或其他元素间通过提供电子形成共用电子对而相互结合,即形成共价键,如甲烷分子。共价键是构成有机化合物的主要键型。



值得注意的是在共价化合物中,价电子层未参与成键的电子对(称为未共用电子对或孤电子对)不同于成键的电子对,未共用电子对对共价化合物的性能有影响。

利用共用电子对来阐明共价键的本质是一种直观的描述,因为电子围绕着原子核在不停地高速运动着,不可能停留在两个原子核之间。但是,这种表示方法比较直观,并且不违背共价键成键的基本原则,所以在有机化学中仍常利用它来解释一些问题。

共价键的形成可看作原子轨道重叠的结果,其主要内容如下:

① 形成共价键的两个原子,必须带有自旋方向相反的未成对电子,并且它们的能量差别不大。这两种原子间有较强的引力使它们逐渐靠近,当两个原子靠近到一定程度时,原子轨道就会重叠。两个成键电子可以在轨道重叠部分的区域内运动,因而重叠部分的电子云密度较大。两原子之间高密度的电子云,把两个原子核吸引在一起,使两个原子结合起来,形成共价键,重叠部分越大所形成的共价键越牢固。由一对电子形成的共价键叫单键,用一条短直线表示,如果两个原子各有二个或三个未成对电子构成的共价键则为双键或叁键。例如两个氢原子靠近时,它们的1s轨道可以相互重叠,形成共价键,使两个氢原子相互结合形成氢分子。

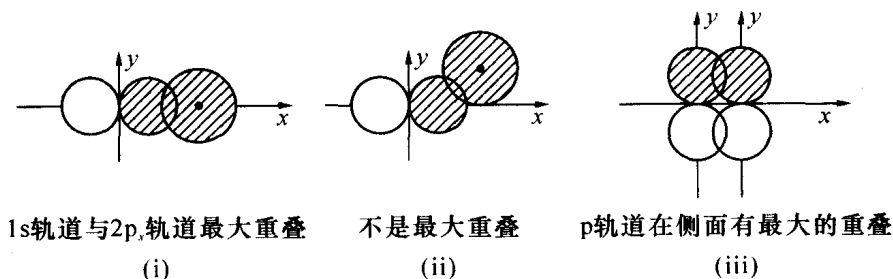


图 1-1 氢原子的 s 轨道重叠形成氢分子

② 共价键的饱和性,一般来说,原子中的未成对电子数,就是它的原子价键数。如果一个原子的未成对电子已经配对,它就不能再与其他原

子的未成对电子配对,这就是共价键的饱和性。

③ 共价键的方向性,两原子间电子云重叠愈多,形成的键愈强,因此要尽可能在电子云密度最大的方向重叠的共价键才牢固,p 电子的原子轨道在空间具有一定的取向,只有当它以某一方向相互接近时,才能使原子轨道得到最大的重叠,形成能量最大程度降低的稳定分子。例如氢原子的 1s 轨道与氟原子的 2p 轨道在 x 轴方向有最大的重叠成键。



这种沿键轴方向电子云重叠而形成的轨道,电子云分布沿键轴呈圆柱形对称,称为 σ 轨道,生成的键称为 σ 共价键。

例如: $s-s$ 、 $s-p$ 、 p_x-p_x 等轨道形成的键均为 σ 键。

④ 能量相近的原子轨道,可组合成能量相等的杂化轨道,使成键能力更强,体系能量降低,成键后形成稳定的分子。有机化学中最重要的是碳原子的杂化轨道。

二、分子轨道理论

分子轨道理论是在 1932 年提出的,它从分子的整体出发去研究分子中每一电子的运动状态,认为分子中的电子是属整个分子所有,其运动状态与整个分子有关,描述分子中电子运动的状态函数称分子轨道,目前最广泛应用的有原子轨道线性组合法(Linear Combination of Atomic Orbitals),简称为 LCAO 法,分子轨道的能级有高低之分,电子分布在分子轨道的不同能级。LCAO 法假定: ① 分子中每一个电子的运动状态可用状态函数(ψ)来描写, ψ 称为分子轨道。 ψ^2 是电子出现在分子中的几率密度,通称为电子云密度。② 分子轨道是各个原子轨道线性组合,分子轨道的电子云密度分布与原子轨道的电子云密度不同。③ 每个分子轨道最多只能容纳两个自旋方向相反的电子,与原子结构保里原理相一致。④ 分子的分子轨道数等于组成分子轨道的原子轨道的总数。且每一个分子轨道有相应的能级,分子总能量为被电子占据的分子轨道的能量的总和。

例如两个氢原子轨道组成两个氢分子轨道,其中一个分子轨道是由两个原子轨道的波函数相加组成,另一个分子轨道是由两个原子轨道波函数相减组成:

$$\psi_1 = c_1 \Psi_A + c_2 \Psi_B$$

$$\psi_2 = c_1 \Psi_A - c_2 \Psi_B$$

Ψ_A 、 Ψ_B 的符号相同,即波(相)同,它们之间的相互作用使两个原子核之间的波函数值增大(形状如图 1-2,波峰与波峰相遇相加强),电子的几率度增大,原子轨道重叠达到了最大程度,便形成了共价键,这个轨道 ψ_1 叫做成键轨道。

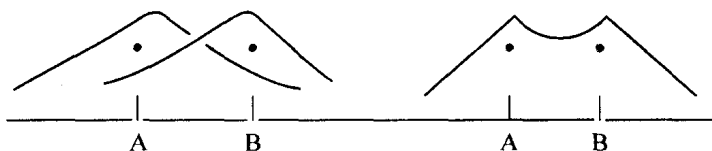


图 1-2 位相同的波函数相互作用结果示意图

当 Ψ_A 与 Ψ_B 的符号相反时,即波函数的位相不同,这两个波相互作用的结果,使两个原子核之间的波函数值减小(波峰与波谷相遇相互减弱,在波峰与波谷相遇处出现结点,如图 1-3),两个原子轨道不重叠,故不能成键,这个轨道 ψ_2 叫做反键轨道。

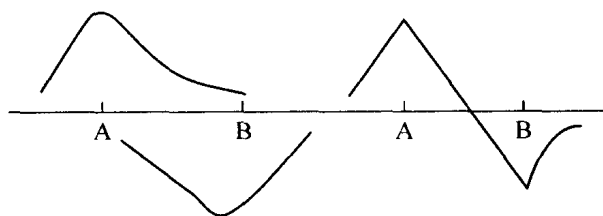


图 1-3 位相不同的波函数相互作用结果示意图

从图 1-4 中可见,氢原子形成氢分子时,氢原子的一对自旋相反的 1s 电子进入能级低的成键轨道,电子云主要集中在两个原子之间,氢分子处于稳定状态。而反键轨道则相反,电子云主要分布于两个原子核外侧,不利于原子结合,所以,当电子进入反键轨道时,反键轨道的能级高于原子轨道的能级,体系能量升高而不稳定。

综合上述,由原子轨道组成分子轨道时,必须符合成键三原则:

① 对称匹配的原则,组成分子轨道的原子轨道位相(以+、-符号表示)