

面向21世纪高等院校教材

有机化学 (本科)

王礼琛 主 编

唐伟方 芦金荣 副主编



东南大学出版社

面向 21 世纪高等院校教材

有机化学

王礼琛 主 编
唐伟方 副主编
芦金荣

江苏工业学院图书馆
藏书章

东南大学出版社

内 容 提 要

本书是根据高等教育应面向 21 世纪培养人才的要求,并在作者多年教学实践的基础上编写的。全书由有机化学各论、有机化学学习指导及有机化学实验三部分组成。

有机化学各论采用脂肪族、芳香族化合物混合编排的方式。重点阐明有机化学的基本知识、基本反应及基本理论;强化化合物的结构与性质之间的关系,适当介绍学科前沿和学科交叉的知识,以体现现代有机化学的特征。

为了培养和提高读者分析问题和解决问题的能力,本书在学习指导部分,分几个专题对相关内容进行了归纳和小结。并通过典型例题的解析,提供读者解题思路;同时指出学习过程中容易混淆的概念,易出现的错误。在此基础上配以大量的习题,供读者演练。书中各章习题均有参考答案。

有机化学实验部分包含三个内容:实验室的一般常识、有机化学实验基本操作及一些有代表性的合成实验。

本书不仅可作为高等医药、化工院校相关专业、高等职业技术学院、函授和职工大学的本科及专科升本科教材,还可作为有关科技人员的参考书,也适合于自学者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 王礼琛主编. —南京:东南大学出版社,
2004. 12

ISBN 7-81089-839-6

I. 有... II. 王... III. 有机化学 IV. O·62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 133252 号

东南大学出版社出版发行

(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 江苏省地质测绘院印刷厂印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:36.75 字数:941 千字

2004 年 12 月第 1 版 2004 年 12 月第 1 次印刷

定价:48.00 元

(凡因印装质量问题,可直接向发行部调换。电话:025-83795801)

前 言

作为医药、化工、卫生、环保、农业及生物等学科领域的重要基础的“有机化学”，在进入 21 世纪后，仍将在上述各学科领域及相关行业的发展中，扮演着十分重要的角色。

作者在多年教学实践的基础上，编写了本书，以满足各类读者的需求。

全书由三大部分组成：有机化学各论、有机化学学习指导和有机化学实验。

在有机化学各论的编写中，贯彻以有机化学的“三基本”（基本知识、基本反应、基本理论）为主的指导思想，采用脂肪族、芳香族化合物混合编排的方式。以官能团为纲，以结构和反应为主线，阐明各类官能团化合物的结构和性质之间的关系。在内容安排上，注意难点分散和循序渐进。一些基本概念和理论尽可能提前介绍，以便在后叙的相关章节中进一步应用和加强。例如：立体化学安排在环烷烃后介绍；共振论安排在二烯烃中讨论。

21 世纪是生命科学主导的世纪。为此，本书编写了氨基酸、多肽、蛋白质和核酸一章。在介绍萜类和甾族天然化合物时也注意强调了它们的生理作用。

波谱知识在有机化合物的结构推导中的重要作用更是尽人皆知的事实。本书安排在第 8 章中讨论，以便后叙章节中不断地应用。

对于一些拓展知识面的内容，书中均采用小字表示，在学习上可不作要求。

为便于读者学习和复习，本书同时编写了“学习指导”的内容。分 6 个专题对相关内容进行了归纳、小结，并通过典型例题的解析，提供读者解题思路；指出学习过程中容易混淆的概念、常易出现的错误等，并在此基础上配以大量的习题，供读者演练，以提高解题能力。为便于读者自学，还编写了阶段复习和总复习自测题。

书中各章的习题均在书后附有参考答案。

有机化学实验部分包含三方面的内容：有机化学实验的一般知识、有机化学基本操作实验、有机化合物的合成实验。

为配合双语教学，书中各类化合物的命名实例、人名反应及常用名词术语、药物名称、常用仪器、试剂、药品均采用中、英文表示，便于读者查阅。但英文名称在学习时不作要求。

参加本书编写的有中国药科大学王礼琛（编写第 1、2、3 及 25 章）、唐伟方

(编写第 10、11、12、13、19 及 26 章)、芦金荣(编写第 4、5、6、8、9、24、27、28 及 29 章部分内容)、周萍(编写第 16、18、20 及 21 章)、王德传(编写第 7 及 29 章部分内容)、陈德英(编写第 15、23 章及阶段复习和总复习自测题)、陈明(编写第 14、17 及 22 章)等 7 位老师。

由于本书是将有机化学的各论、学习指导和有机实验三项内容合成一本进行编写(我们称之为“三合一”)的首次尝试,加之编写水平有限,时间也较仓促,书中难免有错误和不妥之处,殷切希望读者给予批评指正。

编 者

2004. 10

目 录

第一部分 各 论

第 1 章 绪论	(3)
1.1 有机化学和有机化合物	(3)
1.2 有机化合物的特性	(4)
1.3 有机化合物的分类	(5)
1.4 有机结构理论简介	(7)
1.5 共价键的几个重要参数	(15)
1.6 诱导效应	(19)
1.7 有机化合物中共价键断裂的方式	(19)
学习要求	(20)
习题	(20)
第 2 章 烷烃	(22)
2.1 烷烃的通式、同系列	(22)
2.2 烷烃的构造异构	(22)
2.3 四种碳原子和三种氢原子	(23)
2.4 烷烃的结构	(23)
2.5 烷基	(25)
2.6 烷烃的命名	(26)
2.6.1 普通命名法	(26)
2.6.2 系统命名法	(26)
2.7 烷烃的物理性质	(28)
2.8 烷烃的化学性质	(31)
2.8.1 氧化反应	(31)
2.8.2 热裂反应	(33)
2.8.3 卤代反应	(33)
2.9 烷烃的构象	(39)
2.10 化合物或药物举例	(41)
学习要求	(42)
习题	(42)

第3章 环烷烃	(44)
3.1 环烷烃的分类	(44)
3.2 环烷烃的同分异构	(45)
3.3 环烷烃的命名	(45)
3.4 环烷烃的结构	(47)
3.5 环烷烃的构象	(48)
3.5.1 环丙烷的构象	(48)
3.5.2 环丁烷和环戊烷的构象	(49)
3.5.3 环己烷的构象	(49)
3.5.4 一取代环己烷的构象	(52)
3.6 环烷烃的物理性质和化学性质	(53)
3.6.1 物理性质	(53)
3.6.2 化学性质	(53)
3.7 化合物或药物举例	(54)
学习要求	(54)
习题	(55)
第4章 立体化学基础	(56)
4.1 手性和对映异构	(56)
4.2 含1个手性碳原子的化合物	(59)
4.2.1 对映异构体的理化性质	(59)
4.2.2 对映异构体的表示方法	(60)
4.3 对映异构体的构型及构型标记	(60)
4.3.1 <i>R</i> 、 <i>S</i> 构型标记法	(61)
4.3.2 <i>D</i> 、 <i>L</i> 构型标记法	(62)
4.4 含2个手性碳原子的化合物	(63)
4.4.1 含2个不相同手性碳原子的化合物	(63)
4.4.2 含2个相同手性碳原子的化合物	(64)
4.4.3 分子的不对称性,对称因素	(65)
4.5 不含手性碳原子化合物的对映异构	(66)
4.5.1 螺环化合物	(66)
4.5.2 联苯型化合物	(66)
4.6 环状化合物的立体异构	(67)
4.7 二取代及多取代环己烷的构象	(68)
4.8 外消旋体的拆分	(69)
4.9 烷烃卤代反应中的立体化学	(70)
学习要求	(72)
习题	(72)
第5章 烯烃	(75)
5.1 烯烃的结构	(75)
5.2 烯烃的同分异构	(76)

5.3 烯烃的命名	(77)
5.4 烯烃的物理性质	(79)
5.5 烯烃的化学性质	(80)
5.5.1 双键的加成反应	(81)
5.5.2 双键的氧化反应	(92)
5.5.3 α -氢原子的卤代反应	(93)
5.5.4 烯烃的聚合反应	(94)
5.6 化合物或药物举例	(94)
学习要求	(95)
习题	(95)
第6章 炔烃和二烯烃	(97)
6.1 炔烃的结构	(97)
6.2 炔烃的同分异构和命名	(98)
6.3 炔烃的制备	(99)
6.4 炔烃的物理性质	(100)
6.5 炔烃的化学性质	(100)
6.5.1 炔烃的加成反应	(100)
6.5.2 炔烃的氧化反应	(103)
6.5.3 炔氢的反应——炔氢的酸性	(104)
6.5.4 炔烃的聚合反应	(105)
6.6 二烯烃的分类和命名	(105)
6.7 共轭二烯烃的结构	(106)
6.7.1 共轭二烯烃的稳定性	(106)
6.7.2 共轭二烯烃的量子力学结构——共轭作用	(107)
6.7.3 分子轨道理论描述	(107)
6.7.4 共振论简介	(108)
6.8 共轭二烯烃的反应	(109)
6.8.1 1,4-加成(共轭加成)	(109)
6.8.2 狄尔斯-阿尔特反应	(110)
6.9 共轭加成的理论解释	(111)
6.9.1 由3个碳原子组成的共轭体系	(111)
6.9.2 动力学控制和热力学控制	(112)
6.10 丙二烯的结构及取代丙二烯的对映异构	(113)
学习要求	(113)
习题	(114)
第7章 芳烃	(116)
7.1 苯的结构	(116)
7.2 苯衍生物的异构和命名	(118)
7.3 苯的同系物的物理性质	(119)
7.4 苯的化学性质	(121)

7.4.1 亲电性取代反应	(121)
7.4.2 其他反应	(125)
7.5 苯环上亲电性取代反应的定位规律	(126)
7.5.1 定位规律	(126)
7.5.2 定位规律的理论解释	(127)
7.5.3 二取代苯的定位规律	(130)
7.5.4 定位规律的应用	(131)
7.6 烷基苯侧链的反应	(132)
7.6.1 侧链的氧化反应	(132)
7.6.2 侧链的卤代反应	(132)
7.7 联苯	(133)
7.8 稠环芳烃	(134)
7.8.1 萘	(134)
7.8.2 蒽和菲	(136)
7.8.3 致癌芳烃	(137)
7.9 芳香性、休克尔规则	(138)
7.9.1 芳香性	(138)
7.9.2 休克尔规则	(138)
7.10 非苯芳烃	(138)
7.11 化合物或药物举例	(140)
学习要求	(140)
习题	(141)
第8章 波谱基础知识	(142)
8.1 红外吸收光谱	(142)
8.2 核磁共振谱	(148)
8.3 紫外吸收光谱	(158)
8.4 质谱	(162)
学习要求	(166)
习题	(166)
第9章 卤代烃	(169)
9.1 卤代烃的分类和命名	(169)
9.2 卤代烃的制备	(170)
9.3 卤代烃的物理性质	(171)
9.4 卤代烃的化学性质	(173)
9.4.1 亲核性取代反应	(174)
9.4.2 消除反应	(180)
9.4.3 与金属反应	(184)
9.4.4 还原反应	(186)
9.5 消除反应与取代反应的竞争	(186)
9.5.1 卤代烃的结构	(186)

9.5.2 试剂的影响	(187)
9.5.3 溶剂的极性	(187)
9.5.4 反应温度	(187)
9.6 E2 反应的立体化学	(188)
9.7 卤代烃中卤原子的活泼性	(190)
9.8 化合物或药物举例	(191)
学习要求	(191)
习题	(191)
第 10 章 醇和酚	(195)
10.1 醇的分类及命名	(195)
10.2 醇的制备	(196)
10.3 醇的结构和物理性质	(198)
10.4 醇的化学性质	(201)
10.4.1 与金属的反应(O—H 键断裂)	(201)
10.4.2 羟基被取代(C—O 键断裂)	(202)
10.4.3 生成酯的反应	(205)
10.4.4 脱水反应	(206)
10.4.5 氧化与脱氢反应	(207)
10.5 二元醇	(209)
10.5.1 邻二醇的氧化	(209)
10.5.2 频哪醇重排	(210)
10.6 硫醇	(211)
10.7 酚的命名	(213)
10.8 酚的制备	(213)
10.9 酚的结构和物理性质	(214)
10.10 酚的化学性质	(215)
10.10.1 酚的酸性	(215)
10.10.2 酚醚的形成及克莱森重排	(217)
10.10.3 酚酯的形成及傅瑞斯重排	(218)
10.10.4 与三氯化铁的显色反应	(219)
10.10.5 芳环上的取代反应	(219)
10.10.6 氧化反应	(220)
10.11 化合物或药物举例	(221)
学习要求	(222)
习题	(223)
第 11 章 醚和环氧化合物	(225)
11.1 醚的分类和命名	(225)
11.2 醚的制备	(226)
11.3 醚的结构和物理性质	(227)
11.4 醚的化学性质	(227)

11.4.1 锌盐的形成	(227)
11.4.2 醚键的断裂	(228)
11.4.3 过氧化物的形成	(229)
11.5 环氧化合物	(229)
11.6 冠醚	(231)
11.7 硫醚	(231)
11.8 化合物或药物举例	(232)
学习要求	(232)
习题	(232)
第12章 醛和酮	(234)
12.1 醛、酮的命名	(234)
12.2 醛、酮的制备	(235)
12.3 羰基的结构	(236)
12.4 醛、酮的物理性质	(236)
12.5 醛、酮的化学性质	(238)
12.5.1 亲核加成反应	(238)
12.5.2 α -H 的反应	(244)
12.5.3 氧化反应	(248)
12.5.4 还原反应	(249)
12.5.5 康尼查罗反应	(251)
12.5.6 其他反应	(252)
12.6 α, β -不饱和醛、酮	(254)
12.6.1 亲核加成	(254)
12.6.2 亲电加成	(256)
12.6.3 还原反应	(256)
12.6.4 狄尔斯-阿尔特反应	(256)
12.7 烯酮	(257)
12.8 醌类化合物	(258)
12.9 化合物或药物举例	(259)
学习要求	(260)
习题	(260)
第13章 羧酸和取代羧酸	(263)
13.1 羧酸的命名	(263)
13.2 羧酸的制备	(264)
13.2.1 氧化法	(264)
13.2.2 腈的水解	(264)
13.2.3 格氏试剂法	(264)
13.2.4 贝金反应	(265)
13.2.5 克脑文格尔反应	(265)
13.3 羧酸的结构	(265)

13.4 羧酸的物理性质	(266)
13.5 羧酸的化学性质	(267)
13.5.1 酸性	(267)
13.5.2 形成羧酸衍生物	(269)
13.5.3 还原反应	(272)
13.5.4 α -氢的卤代反应	(272)
13.5.5 脱羧反应	(272)
13.5.6 二元羧酸的热分解反应	(273)
13.6 取代酸	(273)
13.6.1 卤代酸	(274)
13.6.2 羟基酸	(274)
13.6.3 酚酸	(275)
13.7 化合物或药物举例	(276)
学习要求	(277)
习题	(277)
第14章 羧酸衍生物	(279)
14.1 羧酸衍生物的命名	(279)
14.2 羧酸衍生物的结构	(280)
14.3 羧酸衍生物的物理性质	(281)
14.4 羧酸衍生物的化学性质	(283)
14.4.1 亲核性取代反应	(283)
14.4.2 与金属有机化合物的反应	(289)
14.4.3 还原反应	(289)
14.4.4 酰胺的特殊性质	(290)
14.4.5 酯缩合反应及其在合成中的应用	(291)
14.5 乙酰乙酸乙酯及其在合成中的应用	(294)
14.6 丙二酸二乙酯及其在合成中的应用	(296)
14.7 其他涉及碳负离子的反应	(298)
14.7.1 克脑文格尔反应	(298)
14.7.2 雷福尔马茨基反应	(298)
14.7.3 迈克尔加成反应	(299)
14.8 碳酸衍生物	(300)
14.9 油脂和原酸酯	(302)
14.10 化合物或药物举例	(304)
学习要求	(304)
习题	(304)
第15章 有机含氮化合物	(307)
15.1 硝基化合物	(307)
15.2 胺类化合物	(311)
15.2.1 分类和命名	(311)

15.2.2 胺的制备	(312)
15.2.3 胺的结构	(314)
15.2.4 物理性质	(315)
15.2.5 化学性质	(317)
15.2.6 季铵盐和季铵碱	(326)
15.3 重氮化合物和偶氮化合物	(328)
15.4 化合物或药物举例	(334)
学习要求	(334)
习题	(335)
第 16 章 杂环化合物	(337)
16.1 杂环化合物的分类和命名	(337)
16.2 五元杂环化合物	(340)
16.2.1 含 1 个杂原子的五元杂环化合物	(340)
16.2.2 含 2 个杂原子的五元杂环化合物	(344)
16.3 六元杂环化合物	(346)
16.3.1 含 1 个杂原子的六元杂环化合物	(346)
16.3.2 含 2 个杂原子的六元杂环化合物	(352)
16.4 由 2 个杂环形成的稠杂环化合物	(353)
16.4.1 嘌呤	(353)
16.4.2 嘧啶	(354)
16.5 杂环化合物合成法	(354)
16.5.1 喹啉及其衍生物合成法	(354)
16.5.2 嘧啶类化合物合成法	(355)
学习要求	(356)
习题	(356)
第 17 章 糖类化合物	(358)
17.1 概述	(358)
17.2 单糖	(359)
17.2.1 结构	(359)
17.2.2 化学性质	(362)
17.2.3 重要的单糖举例	(366)
17.3 双糖	(367)
17.3.1 麦芽糖	(367)
17.3.2 纤维二糖	(368)
17.3.3 乳糖	(368)
17.3.4 蔗糖	(368)
17.3.5 海藻糖	(369)
17.4 多糖	(369)
学习要求	(372)
习题	(372)

第 18 章 萜类和甾体化合物	(373)
18.1 萜类化合物	(373)
18.1.1 定义和分类	(373)
18.1.2 单萜类化合物	(374)
18.1.3 其他萜类化合物	(377)
18.2 甾体化合物	(378)
18.2.1 甾体化合物的基本碳架	(378)
18.2.2 甾体化合物的命名	(379)
18.2.3 甾体化合物的构型	(380)
18.2.4 甾体化合物的构象	(380)
18.3 化合物或药物举例	(381)
学习要求	(382)
习题	(382)
第 19 章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	(383)
19.1 氨基酸	(383)
19.1.1 偶极离子	(384)
19.1.2 等电点	(385)
19.1.3 氨基酸的化学性质	(386)
19.2 肽	(387)
19.3 蛋白质的四级结构	(389)
19.4 核酸	(392)
学习要求	(397)
习题	(398)
第 20 章 周环反应	(399)
20.1 分子轨道对称性守恒原理	(399)
20.2 电环化反应	(400)
20.3 环加成反应	(404)
20.3.1 $[4+2]$ 环加成	(404)
20.3.2 $[2+2]$ 环加成	(405)
20.4 σ -迁移反应	(406)
20.4.1 氢的 $[i, j]$ 迁移	(407)
20.4.2 碳的 $[i, j]$ 迁移	(408)
20.4.3 $[3, 3]$ 迁移	(409)
学习要求	(410)
习题	(410)

第二部分 学习指导

第 21 章 有机化合物的命名和基本概念	(413)
第 22 章 有机化合物的结构与理化性质	(423)

第 23 章	完成反应式	(431)
第 24 章	有机化合物的结构推导	(438)
第 25 章	有机反应机理	(449)
第 26 章	有机合成	(457)

第三部分 实 验

第 27 章	有机化学实验的一般知识	(471)
27.1	实验室的一般注意事项	(471)
27.2	实验室安全、事故预防和急救常识	(471)
27.3	常用实验仪器和设备	(473)
27.4	玻璃仪器的清洗和干燥	(477)
27.5	常用反应装置	(478)
27.6	加热及冷却	(481)
27.7	干燥及干燥剂	(482)
27.8	实验的预习和记录	(484)
第 28 章	有机化学基本操作实验	(486)
28.1	熔点的测定及温度计的校正	(486)
28.2	重结晶	(489)
28.3	简单蒸馏	(494)
28.4	水蒸气蒸馏	(496)
28.5	减压蒸馏	(500)
28.6	使用分液漏斗萃取	(503)
第 29 章	有机化合物的合成实验	(507)
29.1	乙酰苯胺的制备	(507)
29.2	邻硝基及对硝基苯胺的制备及分离	(508)
29.3	乙酰乙酸乙酯的制备	(510)
29.4	苯甲酸乙酯的制备	(512)
29.5	呋喃甲酸和呋喃甲醇的制备	(514)
29.6	亚苄基乙酰苯的制备及其与溴的反应	(515)
习题参考答案		(518)
复习与测试		(551)
附录		(570)
常用有机溶剂及纯化		(570)

第一部分 各 论

