

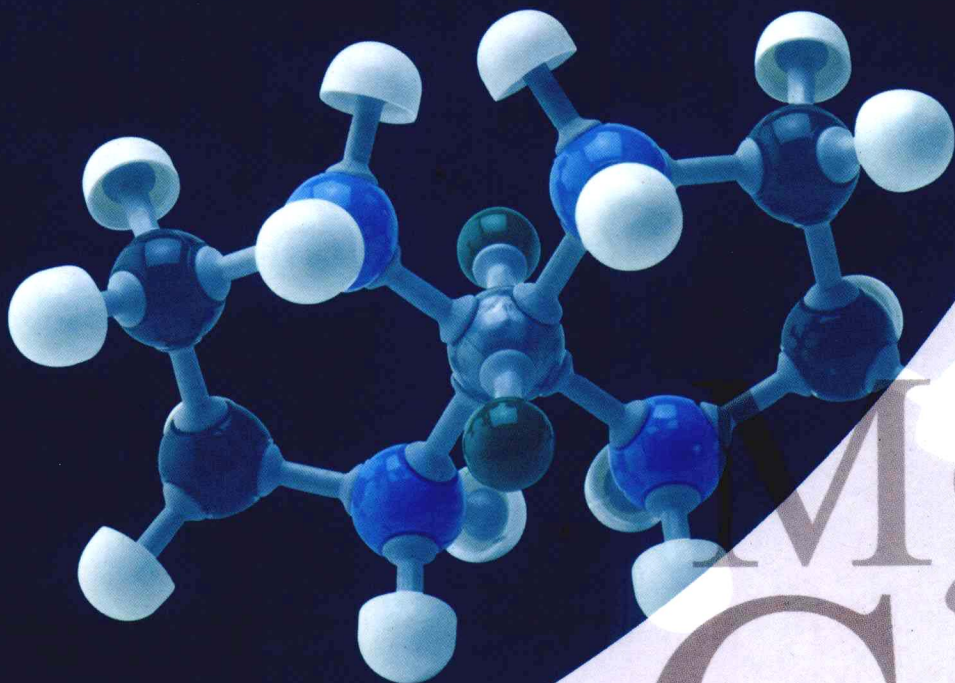


“十一五”化学类专业本科规划教材

YOUJI HUAXUE

有机化学

尹志刚 主编



 河南科学技术出版社

Mg
Si
N

“十一五”化学类专业本科规划教材

有机化学

尹志刚 主编

河南科学技术出版社

· 郑州 ·

内 容 提 要

全书共 17 章, 分别讲述了各类有机化合物的命名方法、物理性质、同分异构现象、立体化学、化学结构与化学反应、反应机制、合成方法与技术、合成设计、结构推测与结构鉴定、化学结构的物理分析技术等。每章精心选编了一些有代表性的习题, 由浅入深地引导读者迅速掌握有机化学的基础知识, 加深对有关反应理论、结构鉴定、合成方法与合成技术的理解和掌握。

本书可作为各类院校有机化学课程教材 (60 ~ 90 理论学时), 也可供青年教师、科技人员, 特别是报考研究生的学生参考使用, 同时也是各类院校、研究单位、工矿企业等从事有机化工、高分子材料、各类功能性有机中间体等工作人员的学习参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/尹志刚主编. —郑州: 河南科学技术出版社, 2010. 2
(“十一五”化学类专业本科规划教材)
ISBN 978 - 7 - 5349 - 4249 - 5

I. ①有… II. ①尹… III. ①有机化学 - 高等学校 - 教材 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 170823 号

出版发行: 河南科学技术出版社

地址: 郑州市经五路 66 号 邮编: 450002

电话: (0371) 65788613 65788629

网址: [www. hnstp. cn](http://www.hnstp.cn)

策划编辑: 范广红

责任编辑: 徐素军

责任校对: 柯 姣

封面设计: 宋贺峰

版式设计: 栾亚平

责任印制: 张 巍

印 刷: 郑州美联印刷有限公司

经 销: 全国新华书店

幅面尺寸: 185 mm × 260 mm 印张: 30.5 字数: 740 千字

版 次: 2010 年 2 月第 1 版 2010 年 2 月第 1 次印刷

定 价: 49.00 元

如发现印、装质量问题, 影响阅读, 请与出版社联系。

《“十一五”化学类专业本科规划教材》

编审委员会名单

主 任 吴养洁

副主任 王键吉 宋毛平 常俊标 屈凌波
王利亚

委 员 (以姓氏笔画为序)

王利亚	王国庆	王敏灿	王键吉
方少明	尹志刚	石秋芝	卢会杰
吉保明	刘寿长	杜玲枝	李德亮
吴养洁	宋毛平	张继昌	张福捐
卓克垒	屈凌波	赵文献	赵俊廷
贾春晓	贾晓红	徐 琰	徐茂田
徐翠莲	郭彦春	唐明生	黄建华
常俊标	常照荣	渠桂荣	路纯明
缪 娟	潘振良		

《有机化学》编写人员名单

主 编 尹志刚

副主编 石蔚云 杜玲枝 李占才 赵振新

编 委 (以姓氏笔画为序)

王国喜 王晓杰 卢会杰 杨亮茹

别红彦 郁有祝 金 秋 郭书玲

前 言

有机化学是综合性大学、师范院校、理工科大学及一些大专院校化学（工）及其相关专业的**主要基础课程之一**，是进一步学习**高分子科学与工程、食品科学与工程、环境科学与工程、制药工程、生物化工、材料学等**专业课程的重要基础。

目前，国内《有机化学》教材很多，大致可分为三大类：其一为理科本科化学专业《有机化学》教材（理论学时数多于 100 课时），例如，北京大学邢其毅、徐瑞秋等主编的《基础有机化学》（2 版）；其二为本科非化学专业《有机化学》教材（理论学时数为 70 ~ 100 课时），例如，华东理工大学徐寿昌主编的《有机化学》（2 版）；其三为本科非化学专业少学时数《有机化学》教材（理论学时数为 40 ~ 60 课时），例如，汪小兰主编的《有机化学》。工科院校主要采用后两种《有机化学》教材，其特点几乎都是按照不同化合物类别进行编写的，每一类化合物均按照“结构、命名、物理性质、化学性质、反应机制、制备方法”来编写，其优点是能够让学生对每一类有机化合物都有一个比较系统的理解与掌握。但是，缺乏对不同化合物之间命名与物理性质的比较，而这些知识恰恰是化工类各专业学生所需求的；另一方面，很多学校的有机化学按两个学期进行开设，第一学期学过的反应机制在第二学期容易忘记，不利于对反应机制的学习。这些都不适合日益压缩学时情况下的现代教学。根据多年教学实践经验与学生实际需要，我们对“十一五”化学类专业本科规划教材进行了重新规划，其主要特点是：

第一，将各类有机化合物的命名、物理性质单独设章节讲解，有利于化工类各专业毕业生就业需要。

第二，将各类有机化学反应历程及其立体化学特征单独设章节讲解，有利于学时不同专业使用时的取舍。

第三，对于有机化合物的化学性质、制备方法仍然按照化合物类型进行讲解，这样保持了原来工科《有机化学》教材的优点。

第四，增加有机合成设计内容，主要为了适合不同工科学校精细化工专业对有机合成的特殊需要，从而拓宽学生视野。

第五，反应机制部分重点讲解电（极）性反应、自由基反应与周环反应等历程，对催化氢化机制增加了现代新理论——溢流现象，同时增加一节研究有机反应机制方法等内容，便于考研究生的同学使用，对于应用相对较少的重排反应则删除不讲。

全书共 17 章，第 1 章简单讲述了有机化学的产生与发展历史、学习有机化学的基本方法；第 2 ~ 4 章讲述了各类有机化合物的命名方法（包括普通命名法与系统命名法）、物

理性质、同分异构现象与简单的立体化学现象；第5~12章及第14~15章依据原子轨道、杂化轨道、分子轨道理论及共振论，讨论了各类有机化合物的化学结构，研究了它们的化学反应及其规律、合成方法与技术、典型化合物的化学结构推测与鉴定方法；第13章简单讨论了有机化合物化学结构的主要物理检测技术；第16章系统阐述了基础有机化学中典型化学反应规律与机制；第17章简单讨论了有机化合物合成路线设计方法与策略。各章精心选编了一些习题，由浅入深地引导读者迅速掌握有机化学的基本知识，加深对有关反应理论、合成方法与合成技术的理解和掌握。

本书可作为各类院校有机化学课程教材（理论学时数为60~90课时），也可供青年教师、科技人员，特别是报考研究生的学生参考使用，同时也是各类院校、研究单位、工矿企业等从事有机化工、高分子材料、各类功能性有机中间体等工作人员的学习参考书。

《有机化学》规划教材编写分工情况如下：全书共17章，第1章由卢会杰（郑州大学）和尹志刚（郑州轻工业学院）编写，第2章由石蔚云（安阳工学院）编写，第3章由石蔚云（3.1~3.3）、郁有祝（安阳工学院，3.4~3.6及第3章习题）编写，第4章由王国喜（安阳工学院）编写，第5章由杨亮茹（河南工业大学，5.1~5.2及第5章习题）、赵振新（河南城建学院，5.3~5.4）编写，第6章由赵振新编写，第7章由杜玲枝（河南城建学院）编写，第8章由郭书玲（河南工业大学，8.1）、杜玲枝（8.2~8.3及第8章习题）编写，第9章由李占才（郑州轻工业学院，9.1~9.2）、王晓杰（郑州轻工业学院，9.3~9.6及第9章习题）编写，第10章由李占才编写，第11章由王晓杰编写，第12~13章由别红彦（河南理工大学）编写，第14章由金秋（河南农业大学，14.1~14.4）、别红彦（14.5及第14章习题）编写，第15章由郭书玲（15.1及第15章习题）、杨亮茹（15.2~15.3）编写，第16章由尹志刚（16.1~16.3）、郭书玲（16.4）、杨亮茹（16.5~16.6）编写，第17章由郁有祝编写。全书由尹志刚统稿并多次审读校样，李占才、王晓杰、杨亮茹、赵振新参加部分校稿工作。

由于编者水平有限，书中难免有错误和遗漏之处，恳请读者批评指正。

编 者

2009年9月

目 录

1 绪论	(1)	1.6.3 超共轭效应	(13)
1.1 有机化合物和有机化学 ...	(1)	1.6.4 共振论	(13)
1.1.1 有机化合物	(1)	1.7 有机化合物的来源	(13)
1.1.2 有机化学	(2)	1.8 有机化合物的分类	(14)
1.2 有机化合物的结构与共价键	(3)	1.9 如何学好有机化学	(15)
1.2.1 经典结构与分子模型	(3)	2 有机化合物的分类与命名	(17)
1.2.2 化学键	(4)	2.1 烃类化合物的分类和命名	(17)
1.2.3 有机化合物的表示方法	(7)	2.1.1 烃的分类	(17)
1.3 共价键的基本性质	(7)	2.1.2 烷烃的命名	(18)
1.3.1 键级	(7)	2.1.3 烯烃的命名	(20)
1.3.2 键能	(8)	2.1.4 炔烃和二烯烃的命名	(22)
1.3.3 键长	(8)	2.2 卤代烃的分类和命名	(22)
1.3.4 键角	(9)	2.2.1 卤代烃的分类 ...	(22)
1.3.5 键的极性	(9)	2.2.2 卤代烃的命名 ...	(23)
1.4 有机化合物结构的测定 ...	(9)	2.3 含氧衍生物的分类和命名	(23)
1.5 有机化学中的酸碱概念 ...	(10)	2.3.1 醇和醚的分类和命名	(24)
1.5.1 布朗斯特-劳里酸碱理论	(10)	2.3.2 醛和酮的分类和命名	(25)
1.5.2 路易斯酸碱理论	(11)	2.3.3 羧酸及其衍生物的分类和命名	(27)
1.5.3 路易斯酸碱与布朗斯特-劳里酸碱的异同	(11)	2.4 含氮化合物的分类和命名	(30)
1.6 有机化学中的电子效应 ...	(12)	2.4.1 含氮化合物的分类	(30)
1.6.1 诱导效应	(12)	2.4.2 硝基化合物的	
1.6.2 共轭效应	(12)		

命名	(31)	性质	(56)
2.4.3 胺类化合物的命名	(31)	3.4.1 醇和醚	(56)
2.4.4 重氮盐的命名 ...	(32)	3.4.2 醛和酮	(58)
2.4.5 偶氮化合物的命名	(32)	3.4.3 酚和醌	(59)
2.5 多官能团化合物的命名原则	(33)	3.4.4 羧酸及其衍生物	(61)
2.6 环状化合物的分类与命名	(33)	3.5 含氮有机化合物的物理性质	(64)
2.6.1 环状化合物的分类	(33)	3.5.1 硝基化合物	(64)
2.6.2 脂环烃的命名 ...	(34)	3.5.2 胺类化合物	(65)
2.6.3 芳环烃的命名 ...	(37)	3.5.3 重氮盐	(66)
2.6.4 酚和醌的分类与命名	(39)	3.5.4 偶氮化合物	(67)
2.6.5 杂环化合物的分类和命名	(40)	3.6 杂环化合物的物理性质 ...	(68)
习题	(42)	3.6.1 五元杂环化合物	(68)
3 各类有机化合物的物理性质	(46)	3.6.2 六元杂环化合物	(69)
3.1 影响有机化合物的物理性质的主要因素	(46)	3.6.3 稠杂环化合物 ...	(70)
3.1.1 分子间作用力 ...	(46)	习题	(72)
3.1.2 有机物分子的形态	(47)	4 有机化合物的异构现象	(73)
3.1.3 有机物分子物相	(47)	4.1 异构现象分类	(73)
3.2 烃类化合物的物理性质 ...	(48)	4.1.1 构造异构	(74)
3.2.1 烷烃	(48)	4.1.2 构造异构体的推导	(75)
3.2.2 烯烃	(50)	4.2 立体异构	(75)
3.2.3 炔烃	(51)	4.2.1 顺反异构	(75)
3.2.4 二烯烃	(52)	4.2.2 构象异构	(76)
3.2.5 脂环烃	(52)	4.2.3 对映异构	(81)
3.2.6 芳香烃	(52)	4.3 光学异构体的性质	(85)
3.3 卤代烃的物理性质	(53)	4.3.1 手性与旋光性 ...	(85)
3.3.1 卤代烷烃	(53)	4.3.2 内消旋体与外消旋体	(86)
3.3.2 卤代烯烃与卤代芳烃	(55)	4.3.3 对映异构体的物理性质	(87)
3.4 含氧有机化合物的物理性质	(56)	4.4 不含手性中心化合物的对映异构	(88)
		4.4.1 丙二烯型化合物及螺环化合物	(88)
		4.4.2 单键旋转受阻的化	

合物	(88)	6 环状烃的结构、反应和制法 ...	(133)
4.4.3 分子扭曲的化合物	(89)	6.1 脂环烃	(133)
4.4.4 C_{aaab} 型的桥环化合物	(89)	6.1.1 脂环烃的结构 ...	(133)
4.5 含有其他手性原子化合物的对映异构	(89)	6.1.2 环烷烃的反应 ...	(134)
4.6 对映体的拆分	(90)	6.1.3 环烯烃的反应 ...	(136)
4.6.1 机械法	(90)	6.1.4 脂环烃的制备 ...	(137)
4.6.2 生化法	(90)	6.2 芳烃	(138)
4.6.3 化学法	(90)	6.2.1 苯的结构	(138)
4.6.4 诱导结晶法	(91)	6.2.2 苯的亲电取代反应	(141)
4.6.5 色谱法	(92)	6.2.3 加成反应	(146)
习题	(92)	6.2.4 氧化反应	(147)
5 开链烃的结构、反应与制法	(94)	6.2.5 取代苯的亲电取代反应与定位规律	(148)
5.1 烷烃	(94)	6.2.6 稠环芳烃的结构、反应和定位规律	(152)
5.1.1 烷烃的结构	(94)	6.2.7 非苯芳烃	(158)
5.1.2 烷烃的反应	(96)	6.3 萜类和甾族化合物	(161)
5.1.3 烷烃的制备	(101)	6.3.1 萜类化合物	(161)
5.1.4 重要的烷烃	(102)	6.3.2 甾族化合物	(163)
5.2 烯烃	(103)	习题	(166)
5.2.1 烯烃的结构	(103)	7 卤代烃的结构、反应和制法 ...	(170)
5.2.2 烯烃的反应	(105)	7.1 卤代烷烃	(170)
5.2.3 烯烃的制备	(112)	7.1.1 卤代烷的结构 ...	(170)
5.2.4 重要的烯烃	(113)	7.1.2 卤代烷的反应 ...	(171)
5.3 炔烃	(114)	7.1.3 卤代烷亲核取代反应特征	(179)
5.3.1 炔烃的结构	(114)	7.1.4 卤代烷的制法 ...	(186)
5.3.2 炔烃的化学性质	(115)	7.1.5 重要的卤代烷 ...	(187)
5.3.3 炔烃的制备	(120)	7.2 卤代烯烃和卤代芳烃 ...	(190)
5.3.4 重要的炔烃——乙炔	(121)	7.2.1 卤代烯烃与卤代芳烃的结构	(190)
5.4 二烯烃	(122)	7.2.2 卤代烯烃和卤代芳烃的反应	(191)
5.4.1 二烯烃结构	(122)	7.2.3 卤代不饱和烃的制法	(193)
5.4.2 共轭二烯烃的反应	(124)	7.2.4 重要的卤代不饱和	
5.4.3 二烯烃的制法 ...	(127)		
5.4.4 重要的二烯烃 ...	(128)		
习题	(129)		

和烃	(194)	还原	(250)
7.3 多卤代烃	(194)	9.3 醛、酮的制备	(254)
7.3.1 多卤代烃概述 ...	(194)	9.3.1 以烯烃为原料 ...	(254)
7.3.2 氯仿的特殊性 ...	(194)	9.3.2 以炔为原料	(255)
7.3.3 碳烯(卡宾) ...	(195)	9.3.3 以芳烃为原料 ...	(255)
7.3.4 多卤代芳烃	(196)	9.3.4 醇的氧化与脱	
7.3.5 多氟代烃	(197)	氢	(256)
习题	(197)	9.3.5 以酰氯为原料 ...	(256)
8 醇、酚和醚的结构、反应及		9.4 重要的醛、酮	(257)
制法	(201)	9.4.1 甲醛	(257)
8.1 醇	(201)	9.4.2 乙醛	(258)
8.1.1 醇的结构	(201)	9.4.3 丙酮	(258)
8.1.2 醇的反应	(201)	9.4.4 环己酮	(258)
8.1.3 硫醇	(209)	9.5 α 、 β -不饱和醛酮	(258)
8.1.4 醇的制法	(211)	9.5.1 亲核加成	(259)
8.1.5 重要的醇类化合		9.5.2 插烯作用	(260)
物	(214)	9.6 醌	(260)
8.2 醚	(217)	9.6.1 醌的结构与	
8.2.1 醚的结构	(217)	命名	(260)
8.2.2 醚的反应	(217)	9.6.2 苯醌	(261)
8.2.3 醚的制法	(221)	9.6.3 萘醌	(262)
8.2.4 环醚的反应与		9.6.4 蒽醌	(263)
制法	(222)	习题	(264)
8.2.5 重要的醚类		10 羧酸及其衍生物	(267)
化合物	(225)	10.1 羧酸	(267)
8.3 酚	(227)	10.1.1 羧酸的分类与	
8.3.1 酚的结构	(227)	结构	(267)
8.3.2 酚的反应	(228)	10.1.2 羧酸的化学	
8.3.3 酚的制法	(232)	性质	(268)
8.3.4 重要的酚类		10.1.3 羧酸的来源与	
化合物	(234)	制备	(275)
习题	(235)	10.1.4 重要的羧酸	(277)
9 羰基化合物	(238)	10.2 羧基酸	(280)
9.1 羰基的结构	(238)	10.2.1 羧基酸的性质 ...	(280)
9.2 醛、酮的化学性质	(239)	10.2.2 羧基酸的制备 ...	(281)
9.2.1 醛、酮的亲核加成		10.2.3 重要的羧基酸 ...	(282)
反应	(239)	10.3 羧酸衍生物	(283)
9.2.2 α -H 的反应 ...	(246)	10.3.1 羧酸衍生物的	
9.2.3 醛酮的氧化和		结构	(283)

10.3.2 羧酸衍生物的 化学性质····· (284)	12 杂环化合物····· (331)
10.4 乙酰乙酸乙酯和丙 二酸二乙酯····· (292)	12.1 五元杂环化合物····· (331)
10.4.1 乙酰乙酸乙酯··· (293)	12.1.1 五元杂环化合物的 结构····· (332)
10.4.2 丙二酸二乙酯··· (296)	12.1.2 五元杂环化合物的 反应····· (332)
习题····· (298)	12.1.3 五元杂环化合物的 制法····· (334)
11 含氮化合物····· (302)	12.1.4 重要的五元杂环 化合物····· (336)
11.1 硝基化合物····· (302)	12.2 六元杂环化合物····· (338)
11.1.1 硝基化合物的 结构····· (302)	12.2.1 吡啶····· (338)
11.1.2 硝基化合物的 反应····· (303)	12.2.2 重要的六元杂环 化合物····· (341)
11.1.3 硝基化合物的 制法····· (306)	12.3 稠杂环化合物····· (342)
11.1.4 重要的硝基化 合物····· (307)	12.3.1 典型稠杂环化合 物的结构····· (342)
11.2 胺····· (307)	12.3.2 典型稠杂环化合 物的反应····· (343)
11.2.1 胺的结构····· (308)	12.3.3 重要的稠杂环化 合物····· (345)
11.2.2 胺的反应····· (309)	习题····· (347)
11.2.3 季铵盐和 季铵碱····· (315)	13 测定有机化合物结构的物理 技术····· (349)
11.2.4 胺的制备····· (316)	13.1 电磁波与吸收光谱的 概念····· (349)
11.2.5 典型胺类 化合物····· (317)	13.1.1 电磁波····· (349)
11.3 重氮盐及其应用····· (318)	13.1.2 分子运动与吸收 光谱····· (350)
11.3.1 重氮盐的结构··· (319)	13.2 紫外光谱····· (350)
11.3.2 重氮盐的制备··· (319)	13.2.1 紫外光谱的基本 原理····· (350)
11.3.3 重氮盐的性质 及其应用····· (319)	13.2.2 紫外吸收光谱 中常用的几种 术语····· (352)
11.4 偶氮化合物····· (323)	13.2.3 共轭体系对紫外 光谱的影响····· (352)
11.4.1 偶氮化合物的 结构····· (323)	13.2.4 紫外谱图解析··· (353)
11.4.2 偶氮化合物与 染料工业····· (324)	13.3 红外光谱····· (353)
11.5 腈和异腈····· (325)	
11.5.1 腈····· (325)	
11.5.2 异腈····· (327)	
习题····· (328)	

13.3.1 红外光谱的一般特征..... (353)	习题 (383)
13.3.2 红外光谱的基本原理..... (354)	15 氨基酸、肽、蛋白质 (384)
13.3.3 有机化合物基团的特征红外光谱吸收频率..... (355)	15.1 氨基酸 (384)
13.3.4 各类化合物的红外光谱特征..... (355)	15.1.1 氨基酸的分类和命名..... (384)
13.3.5 红外谱图解析实例..... (356)	15.1.2 氨基酸的结构... (384)
13.4 核磁共振谱 (357)	15.1.3 α -氨基酸的物理性质..... (386)
13.4.1 氢谱 (^1H -NMR) ... (358)	15.1.4 α -氨基酸的化学性质..... (386)
13.4.2 碳谱 (^{13}C -NMR) ... (363)	15.1.5 氨基酸的拆分... (388)
13.5 质谱 (364)	15.2 多肽 (389)
13.5.1 质谱的基本原理..... (364)	15.2.1 肽的结构和命名..... (389)
13.5.2 质谱解析..... (365)	15.2.2 多肽的结构测定..... (390)
习题 (368)	15.2.3 肽的合成..... (392)
14 糖类化合物 (369)	15.3 蛋白质 (395)
14.1 概论 (369)	15.3.1 蛋白质的分类... (395)
14.2 单糖的结构与反应 (369)	15.3.2 蛋白质的性质... (395)
14.2.1 单糖的结构..... (370)	15.3.3 蛋白质的结构... (396)
14.2.2 单糖的反应..... (372)	习题 (397)
14.3 重要的单糖 (376)	16 有机反应历程概论 (399)
14.3.1 葡萄糖..... (376)	16.1 有机反应的主要类型 ... (399)
14.3.2 果糖..... (376)	16.2 电(极)性反应历程 ... (400)
14.3.3 氨基糖..... (377)	16.2.1 亲电取代反应历程..... (401)
14.4 低聚糖 (377)	16.2.2 亲核取代反应... (406)
14.4.1 蔗糖..... (377)	16.2.3 消除反应历程... (414)
14.4.2 麦芽糖..... (378)	16.2.4 亲电加成反应历程..... (422)
14.4.3 纤维二糖..... (378)	16.2.5 亲核加成反应历程..... (427)
14.4.4 乳糖..... (379)	16.3 自由基反应历程 (429)
14.4.5 棉子糖..... (379)	16.3.1 自由基反应的典型特征..... (430)
14.5 多糖 (379)	16.3.2 自由基取代反应..... (431)
14.5.1 淀粉..... (380)	16.3.3 自由基加成
14.5.2 纤维素..... (381)	

反应····· (432)	17.1 有机分子骨架的形成 ··· (456)
16.3.4 自由基聚合	17.1.1 碳链增长····· (456)
反应····· (433)	17.1.2 碳链缩短····· (458)
16.4 周环反应 ······ (434)	17.1.3 碳环形成与碳环
16.4.1 电环化反应····· (435)	开裂····· (459)
16.4.2 电环化反应的选择规律····· (439)	17.2 官能团转换与保护 ······ (460)
16.4.3 环加成反应····· (440)	17.2.1 官能团的转换····· (460)
16.4.4 σ -迁移反应 ··· (444)	17.2.2 官能团的保护····· (463)
16.5 催化氢化 ······ (447)	17.3 有机合成设计 ······ (465)
16.5.1 催化氢化的类型与催化机制····· (447)	17.3.1 反应选择性利用····· (465)
16.5.2 溢流现象及产生的原因····· (448)	17.3.2 重排反应利用····· (466)
16.5.3 催化氢化在有机合成中的应用·· (449)	17.3.3 潜官能团策略····· (466)
16.6 研究反应历程的方法 ··· (450)	17.3.4 导向基的运用····· (467)
16.6.1 产物结构分析法····· (450)	17.4 逆合成分析法 ······ (468)
16.6.2 活泼中间体法·· (450)	17.4.1 逆合成分析法概述····· (468)
16.6.3 示踪原子标记法····· (451)	17.4.2 几类重要化合物的逆合成分析·· (468)
16.6.4 立体化学研究方法····· (452)	17.5 不对称合成简介 ······ (470)
16.6.5 动力学研究法·· (452)	习题 ······ (471)
习题 ······ (453)	参考文献 ······ (472)
17 有机合成设计 ······ (456)	

1 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物

传统有机化合物是指从有机体中得到的化合物，它们都含有碳，此外还含有氢，有些化合物还含有氧、氮、卤素、磷和硫等元素。因此，现代概念的有机化合物就是指碳的化合物。但是从有机化合物的发现到现在概念的“有机化合物”的认识过程经历了很长一个时期。认识初期，人们虽然得到了不少纯物质，如酒石酸（1770）、尿素（1773）、草酸（1776）、乳酸（1780）、柠檬酸（1784）、苹果酸（1785）、没食子酸（1786）、吗啡（1806）、叶绿素（1818）等，但因对其结构及分析方法未能解决，因此认为有机化合物能够燃烧是因为其中含有“燃素”（燃素学说）。直到 1781 年法国化学家拉瓦锡（A. Lavoisier）弄清了燃烧的本质后，有机化合物中含有“燃素”的概念才得到纠正。拉瓦锡将有机化合物与氧气或空气在一个玻璃罩内燃烧时，发现都形成 CO_2 和 H_2O ，表明有机化合物都含有碳和氢。有些有机化合物无氧时也能够形成 CO_2 和 H_2O ，表明其中含有氧。因此他提出：燃烧是有机化合物与氧结合的过程。

1777 年，瑞典化学家贝格曼（T. O. Bergman）曾将化合物分为无机化合物和有机化合物两类，而瑞典化学家柏齐利乌斯（J. Berzelius）于 1806 年首先使用了“有机化学”这个名词，以区别于矿物质的化学——无机化学。有机化合物和无机化合物在组成上有很大不同，当时把无机化学和有机化学分开具有很大的唯心成分。1850 年以前，有机化合物主要来自动、植物，当时人们认为有机化合物不能人工合成，只有靠生物细胞中的一种特殊力量——“生命力（vitalism）”才能合成出来。

1828 年，拉瓦锡的学生维勒（F. Wöhler）用氰酸铵合成了尿素，这是对“生命力”学说的有力冲击。但当时生成氰酸铵的氰酸和氨还不能人工合成，因此，不能对“生命力”学说构成威胁。1845 年柯尔柏（H. Kolbe）合成了醋酸，1854 年柏塞罗（M. Berthlot）合成了油脂，以及在 19 世纪后半叶，人们以煤焦油为原料合成了许多染料，“生命力”学说最终被打破。但为了研究方便，人们仍沿用“有机化合物”这一名称。

有机化合物的性能特殊：大多数容易燃烧（少数不易燃烧，如聚四氟乙烯、酚醛树脂等）；一般为非极性或弱极性，不溶于水或微溶于水；一般不导电、熔点低（极少数超过 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。与无机化合物相比，有机化合物进行化学反应的速度一般比较慢，而且副反应

多。

1.1.2 有机化学

有机化学，即碳化合物的化学。其研究内容包括：有机化合物的组成、结构、性质、合成、应用，以及由这些事实所得出的规律和理论等。

有机化学作为一门独立的学科是在 19 世纪初诞生的。随着人们对有机化合物的认识不断深入，有机化学也得到迅速发展。从 1806 年使用有机化学这一概念到现在已经两个多世纪，人们对有机化学概念的认识也发生了很大的变化。现在人们不仅可以从动、植物体内获得有机化合物，而且还可以在实验室里合成出来各种各样的有机化合物，并且合成速度大大加快。同时对各式各样有机化合物的性质及其分析方法有了比较深刻的了解，为工农业生产和人类生活作出了巨大贡献。

有机化学之所以成为一门独立学科，在于有机化合物的用途广泛，如很多医药、农药、香料、橡胶、塑料、纤维、黏合剂、液晶，以及很多印染助剂、食品添加剂等都是有机化合物。由于生产需要，有机化合物的化学必须作为一门科学进行系统研究；而有机化合物的性能又很特殊，因此需要用特殊的研究方法。有机化合物数目庞大，而且增加速度越来越快（图 1.1）。截至 2006 年，有机化合物超过 2 500 万种。

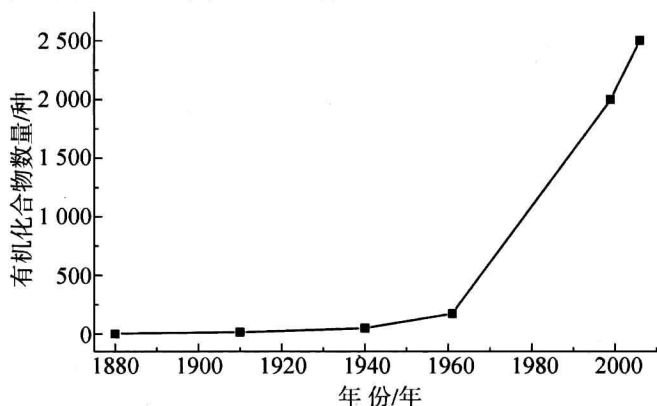


图 1.1 有机化合物数目增加趋势

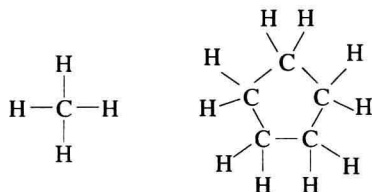
有机化学的研究方法主要包括：合成、分离、提取、纯化和分析等。合成是利用一定原料，通过一定方法或技术手段（加热、加压、超声、微波、高能辐射、相转移催化、组合技术等）制备出具有一定性能的新有机化合物的过程；人们还可以从动、植物体分离提取各种成分进行研究。无论是通过人工合成，还是从动、植物体分离提取的有机化合物，都必须采用一定的方式进行纯化，常用的手段包括结晶、蒸馏、层析、萃取、升华等。纯化后的有机化合物的结构可以通过元素分析或光波谱分析（包括红外光谱、紫外光谱、可见光谱、核磁共振和质谱等）进行测定，再通过熔点、沸点、折光率、旋光度等测定，以及其他特殊应用性能测定等，寻求它们在工农业生产、军工技术、国防科技等方面应用的可能性。

作为一门独立学科，有机化学的任务就是发现新物质、新性质与新现象；认识新规律以及结构和性质的关系；探讨反应历程等。而有机化学的作用不仅是为生产服务，还与其他学科相互联系、相互渗透产生新的学科。因此有机化学是一门基础学科。

1.2 有机化合物的结构与共价键

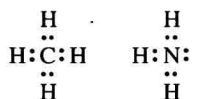
1.2.1 经典结构与分子模型

通过一定方式获得有机化合物的组成,甚至知道分子式后,对于分子结构的认识在相当长的时期内没有得到解决。因为许多有机化合物分子式相同,但其物理或化学性质则完全不同。1857年,凯库勒(A. Kekule)和库柏(A. Couper)就有机化合物提出如下论点:①碳为四价;②碳原子可自身结合成键。由此人们测定了大量有机化合物的内部结构,并把有机化合物(如甲烷与环戊烷)的结构写成如下形式:

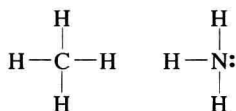


这些式子称为凯库勒结构式,它们可以说明有机化合物的同分异构现象,进而说明有机化合物数目庞大的原因之一。

1916年路易斯(Lewis)提出电子八隅体规则,并指出共用电子对是为了使每个原子都形成惰性气体原子的稳定电子层结构。这种结构称为路易斯结构式。如甲烷和氨可以分别写成路易斯点电子结构式或价键结构式,统称为结构式:



路易斯点电子结构式



路易斯价键结构式

路易斯结构学说称为经典结构理论,他把有机化合物分子表示为平面构型,平面构型只能表达分子中各个原子间的相互连接方式,不能表达各个原子在空间的排列方式。1874年,荷兰化学家范特霍夫(J. H. Van't Hoff)和法国化学家勒贝尔(J. A. Lebel)提出了碳原子的四面体构型:在甲烷分子中,若把碳原子周围的4个氢原子相互连线构成一个正四面体,则碳原子处在四面体的中心(图1.2a),并常用棍球模型(图1.2b)表示。

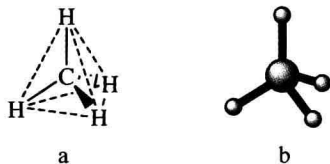


图 1.2 甲烷的四面体结构

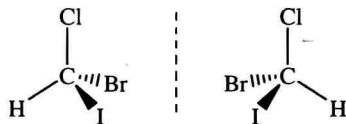


图 1.3 有机化合物的对映异构

如果碳原子周围的4个原子或原子团都不相同时,将有不同的排列次序,因而产生两种不同的构型,称为有机化合物的对映异构(图1.3)。

研究有机化合物的结构关系往往涉及分子的几何构型。分子构型不同,它们的物理性质,尤其是生理活性有相当大的差别。如生物体内的氨基酸都具有L构型,而淀粉和纤维