



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

大学基础有机化学

第二版

秦川 荣国斌 编著

Fundamentals of
University Organic Chemistry



化学工业出版社



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

大学基础有机化学

第二版

秦川 荣国斌 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书根据教育部高等学校化学类专业教学指导分委员会制定的“化学专业和应用化学专业化学教学基本内容”中有机化学部分的要求选材编写。包括：绪论，分子的结构与性能，烷烃和环烷烃，烯烃，分子的手性，炔烃，芳香族化合物，卤代烃，醇、酚和醚，醛和酮，羧酸，羧酸衍生物，含氮化合物，糖，氨基酸、肽和蛋白质，核酸，有机合成设计，绿色有机化学。第1~第16章均有习题，书末附有有机化合物中文名称中的构词成分和系统命名通则、主题词索引、西文（中文）人名索引、英文缩写词及其含义、希腊字母及其含义五个附录。

本书可作为化学类相关专业的学生学习基础有机化学的教材或教学参考用书，也可供有关科研工作者参考。

图书在版编目（CIP）数据

大学基础有机化学/秦川，荣国斌编著. —2版. 北京：化学工业出版社，2016.5

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

ISBN 978-7-122-26364-3

I. ①大… II. ①秦…②荣… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 036879 号

责任编辑：刘俊之

文字编辑：向东

责任校对：王素芹

装帧设计：关飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）

印刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张33 字数884千字 2016年8月北京第2版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：69.00 元

版权所有 违者必究

前言

《大学基础有机化学(第二版)》是在初版基础上根据近几年有机化学的发展及教学实践的需要逐字逐句作了全面修订而完成的。新版遵从初版的编写原则并从以下几个方面进一步强调科学性、时代性、启发性、应用性和文字的简洁性,以更好地提升读者学习、研究有机化学的兴趣。

(1) 每个有机反应都有其来龙去脉,不是两个底物和试剂的混合就能发生的。新版对反应更重视机理的描述讨论,并就其起因、电子流动的标示、中间体或过渡态结构、适用范围、特色、优缺点及与同类反应的比较等给出更具必要的增补说明。内容顺序有所调整:分子的手性置于烯烃章节后以利于不对称反应的论述;同类机理的反应尽量归入一起讨论;各类官能团化合物的制备放在理化性能后再讨论。出现前后交叉的内容有“(参见×.×.×)”标示以方便读者对照阅读。

(2) 按照 IUPAC 的新要求并结合科技刊物的通用表示法对命名和图式作了规范表示:如,2-丁烯的命名改为丁-2-烯,糖的 Fischer 结构式中的直角折线改用圆角,立体构型中远离读者的基团用虚楔形线连接,等等。所有的方程式和结构式都重新绘制且在文中都有对应的代号或“式(×-×)”或“图×-×”描述。化合物的编号次序自二级标题下以粗体阿拉伯数字按序表示,同一分子的不同构象或图式用数字加后缀英语小写字母表示,对映异构体用数字加撇号表示;图、表和方程式的编号次序自章开始。

(3) 习题有所增加,仍坚持思索性、开放性、综合性为主的原则,部分习题则有相当大的挑战性。由化学工业出版社出版的配套书《大学基础有机化学习题精析》提供本书所有习题的详尽解答和分析。

使用本书作为教材的授课教师可无偿得到 Word 格式的所有反应方程式、结构式及目录、索引等资料和 PPT 教学课件。

编著者水平所限,在选材和编排方面仍会有不足之处,诚盼广大读者不吝校正和指教。

荣国斌 (ronggb@ecust.edu.cn)

秦川 (qinchuan@ecust.edu.cn)

2016年4月于华东理工大学 上海

第一版前言

《大学基础有机化学》是按照教育部高等学校化学类专业教学指导分委员会制定的“应用化学专业和化学专业化学教学基本内容”中有机化学部分和当前高等院校教学改革的要求而重新选材编写的。编者结合教学实践和国内外最新教材的优秀编著经验，力求在提高本书的科学性、先进性、实践性和新颖性上下工夫，在缩减篇幅、强化基础和反映当代的指导思想下努力在框架体系的构建及内容的精选上重点做好如下几个方面：

- 有机化学的应用性、实用性及充满活力的逻辑性是极为引人入胜的。本书努力以现代有机化学的理论和成果为基础，反映时代特征，有重点地介绍当代有机化学与其他学科，特别是生物、材料、环境、能源和低碳科学等领域的众多交叉发展及应用渗透。读者学完本书后对当代有机化学的发展、应用、对人类生活的影响及前沿所在将有较清晰的了解并欣赏到有机化学学科发展所带来的新景象和新成果。

- 懂得为什么及理解而非简单地知道知识要重要得多！本书起始即引入在有机化学的学习和研究中应正确理解和掌握的各个基本概念、理论、有机元素符号和方法，并在后续各章节中不断增强和展开它们的内涵、深度及应用。让读者理解有机化学是有规律可循的并能从结构和机理出发来认识有机化合物的性质和反应。

- 以官能团分类展开介绍。官能团的性质、转化和反应有理论分析和机理解释，并结合绿色化学的要求和有机合成问题说明其应用范围。书中许多反应给出了 OR (Organic Reactions) 和 OS (Organic Synthesis) 上的文献所在；以粗体较醒目地给出了中英文对照的一些主题词和相关内容的前后参阅点。西文人名在书中也仍以英语表达以方便读者阅读文献资料。

- 对波谱原理和仪器仅作了简要注解，更多着眼于波谱数据对解析结构的应用。本书提供了紫外和核磁共振波谱数据的理论估算方法，方便读者在学习阶段及今后的实际工作中能一直参考使用。

- 每章均有非简单抄书就能解答的以思考性、开放性为主的习题。书末有部分习题参考答案、英文字母及主题词索引、英文希腊字母及化学符号一览和西文（中文）人名索引。

- 使用本书作为教材的授课教师可以无偿得到 WORD 格式的所有反应方程式、结构式及目录、索引等资料以方便制作课件。编著者也非常渴望能与各位老师交流经验，为提高大学有机化学的教学水平而共同努力。

学完本教材所涉及的内容将基本能够满足目前有机化学课程硕士研究生的入学考试要求。当今的有机化学仍然是一门欣欣向荣的充满了实用性和创新性的科学，学科范围广泛，发展迅猛，涉及到方方面面的前沿知识。编著者水平有限，相信在本书的选材和编排方面会有过简过繁、叙述不清甚而错误之处，诚盼广大读者不吝校正和指教。

荣国斌 (ronggb@ecust.edu.cn)

秦川 (qinchuan@ecust.edu.cn)

2010年11月于华东理工大学 上海

目录

绪论 / 1

0.1 环境友好的有机化学	1
0.2 有机化合物的特点	1
0.3 怎样学好有机化学	3

1 分子的结构与性能 / 4

1.1 原子结构	4
1.1.1 原子核	4
1.1.2 电子	4
1.1.3 s轨道、p轨道和杂化轨道	5
1.2 分子结构	6
1.2.1 八隅律	6
1.2.2 离子键和共价键	7
1.2.3 孤对电子	8
1.2.4 形式电荷	8
1.2.5 共价键理论和分子轨道理论	9
1.3 共价键的性质	10
1.3.1 σ 键、 π 键和单键、重键	10
1.3.2 键长、键角和分子形状	11
1.3.3 键能	12
1.3.4 电负性、极性、极化和偶极矩	12
1.3.5 诱导效应和场效应	14
1.3.6 共轭效应	14
1.3.7 超共轭效应	15
1.4 立体效应	16
1.5 内能和张力	16
1.6 分子间作用力和物理性质	17
1.6.1 范氏力和偶极作用	17
1.6.2 氢键	17
1.6.3 对熔点和沸点的影响	18
1.6.4 对相对密度和溶解性的影响	18
1.7 有机化合物的分类	19

1.7.1 碳骨架	19
1.7.2 官能团	19
1.8 分子结构的命名	20
1.8.1 基的命名	21
1.8.2 碳原子数目的命名	21
1.8.3 几个通用词头	21
1.8.4 烷烃的系统命名法	22
1.9 分子构造及表示方式	24
1.9.1 元素分析、经验式和分子式	24
1.9.2 构造式	24
1.9.3 同分异构	25
1.9.4 共振杂化体	26
1.10 有机反应	27
1.10.1 底物、试剂和亲电、亲核	27
1.10.2 反应机理	28
1.10.3 反应的分类	28
1.10.4 热力学和动力学要求	30
1.10.5 分子的稳定性和活性	32
1.10.6 有机反应方程式	32
1.11 有机化学中的酸和碱	33
1.11.1 Bronsted质子理论和酸度	33
1.11.2 Lewis电子理论和亲电、亲核性	35
1.12 溶剂	36
1.13 有机术语和符号	38
习题	39

2 烷烃与环烷烃 / 45

2.1 烷烃的结构和异构体	45
2.1.1 $C(sp^3)$ 的构型	45
2.1.2 同系物	46
2.1.3 同分异构体的表示	46
2.2 烷烃的构象	48

2.3 烷烃的物理性质	50	3.2.2 Z/E 和 CIP 规则	80
2.4 烷烃的化学性质	51	3.3 物理性质	81
2.4.1 C—H 键活化反应	51	3.4 化学反应点和亲电加成反应	82
2.4.2 氧化反应	51	3.4.1 与卤化氢的反应及马氏规则	82
2.4.3 热解反应	52	3.4.2 碳正离子的稳定性及其重排	83
2.4.4 磺化和硝化反应	52	3.4.3 酸参与的水合反应	84
2.4.5 卤代反应	53	3.4.4 羟汞化-还原反应	84
2.5 自由基链过程	54	3.4.5 硼氢化-氧化反应	85
2.6 各类环烷烃的命名	57	3.4.6 与溴或氯的反应	86
2.7 环烷烃的构造异构和顺/反异构	58	3.4.7 与次卤酸的反应	87
2.8 环烷烃的张力	59	3.4.8 与卡宾的反应	87
2.9 环烷烃的构象	59	3.5 与 HBr 的自由基加成反应	88
2.9.1 小环和环戊烷的构象	59	3.6 加氢反应	89
2.9.2 环己烷的构象及 a 键和 e 键	60	3.7 氧化反应	90
2.9.3 单取代环己烷的椅式构象	61	3.7.1 四氧化钼或高锰酸盐氧化	90
2.9.4 双取代和多取代环己烷的椅式构象	62	3.7.2 过氧酸氧化	91
2.9.5 中环和大环烷烃的构象	63	3.7.3 臭氧氧化	91
2.9.6 稠环烷烃的构象	63	3.8 烯烃换位反应	92
2.9.7 构象分析	65	3.9 烯烃烷烃烷基化反应	92
2.10 环烷烃的物理性质	65	3.10 双键 α -H 的自由基卤代反应	93
2.11 环烷烃的开环和取代反应	65	3.11 制备	94
2.12 石油、天然气、页岩气和可燃冰	66	3.11.1 醇脱水	94
2.13 类脂化合物 (1): 甾体化合物	67	3.11.2 卤代烷脱卤化氢	95
2.14 来源与制备	68	3.12 环烯烃	96
2.14.1 工业生产和有机合成	68	3.13 二烯烃	96
2.14.2 开链烷烃的制备	68	3.13.1 累积二烯	97
2.14.3 环烷烃的制备	69	3.13.2 共轭二烯和 1,2-、1,4-加成反应	97
2.15 有机化合物的结构解析 (1): 质谱	69	3.13.3 Diels-Alder 环加成反应	99
2.15.1 质谱分析的基本原理	70	3.13.4 二茂铁	100
2.15.2 质谱离子的主要类型	70	3.14 萜类化合物	100
2.15.3 分子式的确定	71	3.15 聚合反应	101
2.15.4 烷烃质谱碎裂的类型和解析	72	3.16 质谱解析	103
习题	74	3.17 有机化合物的结构解析 (2): 紫外-可见吸收光谱	103
3 烯烃 / 77		3.17.1 光的基本性质和分子吸收光谱的基本原理	103
3.1 结构和异构	77	3.17.2 共轭烯烃的紫外-可见吸收光谱	104
3.1.1 C(sp ²) 的构型和碳碳双键	77	习题	106
3.1.2 不饱和数	77	4 分子的手性 / 112	
3.1.3 顺/反异构	78	4.1 结构: 构造、构型和构象	112
3.1.4 异构体的稳定性	79	4.2 对映异构与手性	112
3.2 命名	79		
3.2.1 简单烯烃	80		

4.3	手性与分子的对称面	113	5.4	亲核加成反应	135
4.4	手性分子的类型	113	5.5	还原反应	136
4.4.1	带手性碳中心	113	5.5.1	氢化反应	136
4.4.2	手性的环状分子	114	5.5.2	与碱金属/液氨或负氢离子的还原 反应	136
4.4.3	双键产生的手性分子	114	5.6	氧化反应	137
4.4.4	非碳手性中心	114	5.7	聚合反应	137
4.4.5	构象的手性与分子的手性	115	5.8	制备	138
4.5	手性中心和立体源中心	115	5.8.1	乙炔的制备	138
4.6	旋光性、比旋光度和对映体过量	116	5.8.2	端基炔烃的酸性和炔基负离子的亲 核反应	139
4.7	手性分子的表示方法	117	5.8.3	卤化-双脱卤化氢反应	140
4.8	构型命名	118	5.9	质谱解析	140
4.8.1	绝对构型和 R/S 命名	118	5.10	有机化合物的结构解析 (3): 红外 光谱	140
4.8.2	相对构型和 D/L 命名	119	5.10.1	分子的振动模式	140
4.8.3	构型命名与旋光方向	120	5.10.2	基团特征频率	141
4.9	外消旋体、外消旋化和拆分	120	5.10.3	红外谱图的解析	142
4.10	含多个手性碳原子的手性分子和内消 旋体	120	5.10.4	脂肪烃的红外光谱	142
4.10.1	非对映异构体	121	5.11	有机化合物的结构解析 (4): 氢核磁 共振谱	143
4.10.2	内消旋体	121	5.11.1	核磁共振谱	144
4.10.3	赤式、苏式	122	5.11.2	^1H 化学位移 (δ_{H})	145
4.10.4	<i>synanti</i>	122	5.11.3	各类质子的 δ_{H} 范围	147
4.11	对映体的性质	122	5.11.4	δ_{H} 的估算公式	148
4.12	手性分子的来源	123	5.11.5	自旋-自旋耦合	150
4.13	产生手性中心的反应 (1)	124	5.11.6	化学等价和磁等价	150
4.13.1	手性源和前(潜)手性	124	5.11.7	偶合常数和 ($n+1$) 规则	151
4.13.2	烷烃的卤代反应	124	5.11.8	质子数目的测定	153
4.13.3	烯烃与卤化氢的加成反应	124	5.11.9	高级 ^1H NMR 谱图	154
4.13.4	烯烃的氢化反应	125	5.11.10	烃的 ^1H NMR 谱	155
4.13.5	烯烃与卤素的加成反应	125	5.12	有机化合物的结构解析 (5): 碳核磁共 振谱	156
4.13.6	烯烃的氧化反应	126	5.12.1	^{13}C 化学位移 (δ_{C})	156
4.13.7	立体专一性的 D-A 反应	126	5.12.2	δ_{C} 的估算公式	157
4.14	同分异构的类型	127	5.12.3	DEPT 确定碳原子的类别	157
习题		127	5.13	NMR 解析有机分子结构实例	158
5 炔烃 / 132			5.14	有机合成化学 (1): 反合成分析	158
5.1	$\text{C}(\text{sp})$ 的构型和碳碳叁键	132	习题		159
5.2	命名和物理性质	133	6 芳香族化合物 / 163		
5.3	化学反应点和亲电加成反应	133	6.1	苯	163
5.3.1	叁键的亲电加成活性	134			
5.3.2	与 HX 或卤素的加成	134			
5.3.3	羟汞化-水合反应	134			
5.3.4	硼氢化反应	135			

6.1.1	苯的 Kekule 结构	163	6.13.4	含有一个杂原子的五元和六元并 杂环化合物	194
6.1.2	苯的共振结构	163	6.14	芳烃的波谱解析	195
6.1.3	苯的分子轨道	164	习题		196
6.2	芳香性	165	7 卤代烃 / 202		
6.2.1	芳香性的表现性质	165	7.1	C—X 键	202
6.2.2	Huckel $4n+2$ 规则	166	7.2	命名和物理性质	203
6.3	几个与芳香性相关的共轭环烃	166	7.3	化学反应点	204
6.3.1	环丁二烯和环辛四烯	166	7.4	亲核取代反应	204
6.3.2	轮烯	166	7.4.1	双分子或单分子反应	204
6.3.3	环丙烯正离子	167	7.4.2	S_N2 反应	205
6.3.4	环戊二烯负离子	167	7.4.3	S_N1 反应	205
6.3.5	环庚三烯正离子	168	7.4.4	S_N2 反应和 S_N1 反应的竞争	206
6.4	苯衍生物的命名和物理性质	168	7.5	消除反应	210
6.5	化学反应点和芳香亲电取代反应	169	7.5.1	E2 反应	210
6.5.1	卤代反应	170	7.5.2	E1 反应	211
6.5.2	硝化反应	171	7.5.3	立体化学过程	211
6.5.3	磺化反应	172	7.5.4	E2 反应和 E1 反应的竞争	213
6.5.4	傅-克烷基化反应	172	7.6	亲核取代反应和消除反应的竞争	213
6.5.5	傅-克酰基化反应	174	7.6.1	卤代烃的结构	213
6.6	取代苯的芳香亲电取代反应	175	7.6.2	试剂的碱性和浓度	213
6.6.1	取代基效应和定位规则	175	7.6.3	溶剂的极性	214
6.6.2	带邻位、对位导向活化取代基的 反应	176	7.6.4	反应温度	214
6.6.3	带间位导向钝化取代基的反应	177	7.7	两可反应性	214
6.6.4	带邻位、对位导向钝化取代基的 反应	178	7.8	脱卤反应和还原反应	215
6.6.5	邻位、对位产物的比率	179	7.9	卤苯的反应	215
6.6.6	多取代苯的定位效应	179	7.9.1	芳香亲核取代反应	216
6.7	苯的氧化反应	179	7.9.2	苯炔	216
6.8	苯的还原反应	180	7.10	几个常见的卤代烃	217
6.9	苄基位的卤代和氧化反应	180	7.11	制备	218
6.10	有机合成化学 (2): 多取代苯的 合成	181	7.11.1	由烃类制备	218
6.11	多环芳香烃	183	7.11.2	由醇制备	219
6.11.1	联苯与其手性	183	7.11.3	卤素交换反应制碘代烃	219
6.11.2	三苯甲烷	184	7.12	有机金属化合物	220
6.11.3	萘	185	7.12.1	有机镁试剂和格氏反应	220
6.11.4	蒽、菲和大环并联苯环	187	7.12.2	有机锂试剂	221
6.12	全碳分子	187	7.12.3	有机铜化合物	222
6.13	杂环化合物和杂芳性	189	7.12.4	有机铝化合物	222
6.13.1	芳杂环化合物的分类和命名	189	7.13	过渡金属配合物及其催化的偶联 反应	222
6.13.2	六元芳杂环化合物	190	7.14	有机氟化物	223
6.13.3	五元芳杂环化合物	192			

7.15 卤代烃的质谱解析	225	8.13.4 磺酸类化合物	265
习题	226	8.14 有机合成反应(3): 保护和去保护	266
8 醇、酚和醚 / 232		8.15 波谱解析	267
		习题	268
8.1 结构及命名	232	9 醛和酮 / 274	
8.2 物理性质	234	9.1 羰基的结构	274
8.3 醇的化学性质	235	9.2 命名和物理性质	275
8.3.1 酸性和碱性	235	9.3 化学反应点	276
8.3.2 与氢卤酸反应	237	9.4 羰基上的亲核加成反应	276
8.3.3 与含氧无机酸成酯的反应	238	9.4.1 醛、酮底物的活性	277
8.3.4 与磺酸反应	239	9.4.2 酸或碱催化的过程	277
8.3.5 与氯化亚砷反应	239	9.4.3 加水	277
8.3.6 与三溴(碘)化磷反应	240	9.4.4 加醇或硫醇和羰基的保护	278
8.3.7 分子内脱水消除反应	241	9.4.5 加亚硫酸氢钠	280
8.3.8 氧化反应和脱氢反应	241	9.4.6 加氨、胺及其衍生物	280
8.3.9 羟基碳构象反转的亲核取代 反应	243	9.4.7 加氢氰酸	282
8.4 几种常见的醇	244	9.4.8 加有机金属化合物	283
8.5 醇的制备	245	9.4.9 有机磷叶立德	284
8.6 酚的化学性质	247	9.4.10 产生手性中心的反应(2): 亲核 加成反应的立体化学	285
8.6.1 酸性和碱性	247	9.5 还原反应	286
8.6.2 酚酯的生成和重排	248	9.5.1 负氢试剂和催化加氢	286
8.6.3 氧化反应	249	9.5.2 单电子转移	287
8.6.4 芳环上的亲电取代反应	249	9.5.3 酸性脱氧	287
8.6.5 羟甲基化反应	251	9.5.4 碱性脱氧	287
8.6.6 萘酚的氨解反应	252	9.6 氧化反应	288
8.6.7 酚的显色反应	252	9.6.1 Fehling 试剂和 Tollens 试剂氧化	288
8.7 苯酚和多元酚	252	9.6.2 过氧酸氧化	289
8.8 酚的制备	253	9.6.3 其他氧化	289
8.9 醚的化学性质	254	9.7 羰基的α-取代反应	290
8.9.1 碱性	255	9.7.1 烯醇离子和烯醇	290
8.9.2 醚键裂解	255	9.7.2 氘代反应和外消旋化	292
8.9.3 自氧化反应	256	9.7.3 卤代反应和卤仿反应	292
8.9.4 酚醚的生成和裂解	256	9.7.4 烷基化和酰基化反应	294
8.10 环氧乙烷	257	9.8 羰基缩合反应	294
8.11 大环多醚和超分子化学: 相转移催 化反应	259	9.8.1 羟醛缩合反应	294
8.12 醚的制备	260	9.8.2 混合的羟醛缩合反应	296
8.13 含硫有机化合物	262	9.8.3 活泼亚甲基化合物与醛、酮的缩 合反应	297
8.13.1 硫原子的电子构型	263	9.8.4 安息香缩合反应	297
8.13.2 硫醇和硫酚	263	9.9 醛的歧化反应	298
8.13.3 硫醚、亚砷和砷	264		

9.10 α, β -不饱和醛、酮及其反应	299
9.10.1 1,2-加成和1,4-加成	299
9.10.2 Michael 加成反应和 Robinson 增环反应	301
9.10.3 插烯作用	301
9.10.4 还原反应	302
9.11 醌	302
9.12 芳香族醛、酮	305
9.13 几种重要的醛酮化合物	306
9.14 二羰基化合物	308
9.15 制备	309
9.16 有机硅化合物	312
9.16.1 电子构型和反应特点	312
9.16.2 硅烷、氯硅烷和硅醇	313
9.16.3 几个有用的硅试剂	313
9.16.4 有机硅材料	313
9.17 波谱解析	314
习题	317

10 羧酸 / 323

10.1 羧基的结构	323
10.2 命名和物理性质	324
10.3 酸性和碱性	325
10.4 影响酸性强度的因素	326
10.4.1 电负性、形式电荷、原子体积和杂化轨道	326
10.4.2 极性效应	327
10.4.3 立体效应	328
10.4.4 芳香性	328
10.4.5 氢键和溶剂化作用	328
10.5 化学反应点	329
10.6 羧基中羟基氢的反应	330
10.7 羧基碳上的亲核加成-消除反应	330
10.7.1 酯化反应	330
10.7.2 生成酰卤、酸酐、酰胺	332
10.8 羧基的还原反应	333
10.9 α -烷基化和卤代反应	334
10.10 脱羧反应	334
10.11 制备	335
10.12 二元羧酸	336
10.13 α, β -不饱和羧酸	337
10.14 几种常见的羧酸	338

10.15 取代酸	339
10.15.1 卤代酸	339
10.15.2 羟基酸	339
10.15.3 羧基酸	340
10.16 超强酸	341
10.17 过氧酸和过氧酰基化物	342
习题	343

11 羧酸衍生物 / 346

11.1 结构和酰基碳的亲电活性	346
11.2 命名和物理性质	347
11.3 酰基氧的碱性和 α -氢的酸性	347
11.4 酰基碳上的亲核加成-消除反应	348
11.4.1 水解反应和酯水解的机理	349
11.4.2 醇解反应和酯交换	351
11.4.3 氨(胺)解反应	353
11.4.4 酸解反应	353
11.5 与有机金属化合物的反应	354
11.6 还原反应	354
11.7 酰卤	355
11.8 酸酐	356
11.9 羧酸酯	357
11.9.1 酯缩合反应	357
11.9.2 热解反应	360
11.9.3 内酯	360
11.9.4 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯	361
11.10 酰胺	363
11.10.1 分类	363
11.10.2 酸碱性	364
11.10.3 加水和脱水反应	364
11.10.4 Hofmann 降解反应	364
11.11 α, β -不饱和羧酸衍生物的1,2-加成和1,4-加成	365
11.12 碳酸衍生物	365
11.12.1 光气	365
11.12.2 尿素	366
11.12.3 原(碳)酸衍生物和碳酸酯	367
11.12.4 氨基甲酸酯和异氰酸酯	367
11.13 类脂化合物(2): 蜡、油脂、脂肪酸和磷脂	368
11.14 表面活性剂	371
11.15 腈	371

11. 15. 1 结构和命名	372	12. 11. 3 芳香族硝基化合物	401
11. 15. 2 理化性质	372	12. 12 有机磷化合物	403
11. 15. 3 制备	373	12. 12. 1 电子构型、类型和命名	403
11. 15. 4 异脞及其衍生物	373	12. 12. 2 性质	403
11. 16 羧酸及其衍生物的波谱解析	374	12. 12. 3 生理活性	404
习题	375	12. 13 含氮化合物的波谱解析	405
		习题	406

12 含氮化合物 / 381

12. 1 胺的结构	381
12. 2 胺的命名和物理性质	382
12. 3 胺的碱性	383
12. 3. 1 电子效应和溶剂化效应	383
12. 3. 2 立体效应	384
12. 3. 3 胺盐的生成和胺的分离	384
12. 4 胺的酸性	385
12. 5 胺的化学性质	385
12. 5. 1 烷基化反应	385
12. 5. 2 酰基化和磺酰化反应	386
12. 5. 3 与醛、酮的反应及烯胺的应用	387
12. 5. 4 胺甲基化反应	387
12. 5. 5 氧化反应	388
12. 5. 6 脂肪胺与亚硝酸的反应	388
12. 6 芳香重氮盐	389
12. 6. 1 取代反应	390
12. 6. 2 偶合反应和偶氮化合物	391
12. 6. 3 还原反应	392
12. 7 重氮甲烷和叠氮化合物	392
12. 8 芳香胺芳环上的取代反应	393
12. 8. 1 卤代反应	393
12. 8. 2 硝化反应	394
12. 8. 3 磺化反应	394
12. 9 季铵盐	395
12. 9. 1 相转移催化性	395
12. 9. 2 Hofmann 热解反应	396
12. 9. 3 离子液体	397
12. 10 胺的制备	397
12. 10. 1 烷基化反应	397
12. 10. 2 含氮化合物的还原反应	399
12. 10. 3 亚胺的亲核加成反应	400
12. 11 硝基化合物	400
12. 11. 1 硝基的结构	400
12. 11. 2 脂肪族硝基化合物	400

13 糖 / 411

13. 1 单糖的构型和 D/L 命名	411
13. 2 葡萄糖构型的确立	413
13. 3 单糖的环状结构和变旋作用	414
13. 4 单糖的理化性质	416
13. 4. 1 差向异构化和烯二醇重排	417
13. 4. 2 醚化和酯化	417
13. 4. 3 氧化和还原	418
13. 4. 4 成脞	419
13. 4. 5 递升和递降	420
13. 5 几个重要的单糖化合物	421
13. 5. 1 果糖	421
13. 5. 2 核糖	422
13. 5. 3 抗坏血酸	422
13. 5. 4 去氧糖和氨基糖	423
13. 6 苷	423
13. 7 低聚糖	424
13. 7. 1 麦芽糖、纤维二糖和乳糖	424
13. 7. 2 蔗糖	425
13. 7. 3 棉子糖	426
13. 8 多糖	427
13. 8. 1 淀粉	427
13. 8. 2 纤维素	429
13. 8. 3 多糖的生理功能	431
13. 9 甜味分子的结构理论和甜味剂	432
13. 9. 1 甜度和生甜基团学说	432
13. 9. 2 甜味剂	433
习题	435

14 氨基酸、肽和蛋白质 / 437

14. 1 氨基酸	437
14. 1. 1 分类和命名	437
14. 1. 2 偶极结构	439

14.1.3	酸碱性和等电点	439
14.1.4	化学反应	441
14.1.5	制备	442
14.2	肽	444
14.2.1	肽键	444
14.2.2	命名	444
14.2.3	氨基酸顺序的测定	445
14.2.4	合成	447
14.3	蛋白质	449
14.3.1	四级结构	450
14.3.2	性质	451
14.4	酶	452
14.4.1	组成和分类	453
14.4.2	酶催化	453
	习题	454

15 核酸 / 457

15.1	核苷、核苷酸和核酸的组成	457
15.2	DNA 的双螺旋结构	460
15.3	RNA 的结构和功能类型	461
15.4	DNA 的复制	462
15.5	基因	462
15.6	DNA 的转录和 RNA 的生成	464
15.7	蛋白质的生物合成和 RNA 的翻译	464
	习题	467

16 有机合成设计 / 468

16.1	反合成分析	468
16.1.1	基本骨架的建立	469
16.1.2	选择性的反应	469
16.1.3	切断	470
16.1.4	官能团的建立	471
16.1.5	官能团的保护和去保护	474
16.1.6	官能团的展现和活化	477
16.2	反合成分析实例	478
	习题	481

17 绿色有机化学 / 482

I 有机化合物中文名称中的构词成分和系统命名通则 / 487

II 主题词索引 (参见目录) / 494

III 西文 (中文) 人名索引 / 507

IV 英文缩写词及含义 / 510

V 希腊字母及其含义 / 514

绪 论

有机化学(organic chemistry)一词是化学科学的奠基者 Berzelius 于 1807 年提出的,是一门研究有机化合物(Compound)的科学,涉及有机化合物的结构与性能(structure and properties)、有机合成化学(organic synthesis chemistry)和有机反应机理(organic reaction mechanism)三大部分。

分子(molecules)是由多原子构成的保持特定化学性质的最小微粒,指由同种元素的原子组成的单质(element)或由两种或以上元素的原子依一定比例组成的化合物。有机化合物亦称有机分子(organic molecules),泛指碳氢化合物(hydrocarbon)及其衍生物(derivative,即基本碳架不变,在侧链或取代基、官能团有所不同的新化合物),几乎所有的有机化合物都含有碳、氢元素。但是,如二氧化碳、碳酸盐、碳化钙和氢氰酸等含碳化合物仍归入无机化合物。触目所及,包括我们人体在内的周围都是有机化合物的世界。有机化合物在国民经济各个领域及民众生活的方方面面都发挥着无可替代的作用,也是人类衣食住行和现代高新技术的物质基础。

0.1 环境友好的有机化学

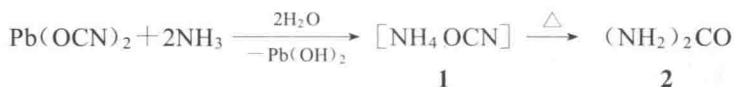
有机化学的发展与人类生存和生活品质的改善密切相关,但不少有毒有害的有机化合物若处置不当或随意丢弃则会污染环境并破坏生态平衡,进而影响人类健康。当今的有机化学学科无论在科学界还是工业界都已经进入了一个更高层次的成熟期,在保护环境和治理环境污染过程中起着极为重要的作用。绿色有机化学(green organic chemistry,参见 17)^①已经成为现代有机化学发展的准则而得到推广应用,采用无毒无害的原料和可再生自然资源,在无害排放的反应条件下实现高选择性的原子经济性的反应来生产环境友好的有机产品。人类既要得到有用的有机化合物,又要能掌控它们的清洁生产和附带的各种影响。一个繁荣昌盛的可持续发展的低碳经济(low carbon economy)社会正期待有更多富有创新精神的青年有机化学家来共同参与建设。

0.2 有机化合物的特点

早期人们认为如糖、油脂及尿素、乙酸等有机化合物只能从动植物等有机体中产生而与

^① 有机化学文献中普遍采用粗体阿拉伯数字指代某个化合物,本书也采用此表示方法。参见×.×.×指相关内容在本书的×.×.×章节中还有论述。

从无生命的气体、岩石及矿物中得到的无机物质不同。1828年 **Wohler** 在试图从氰酸铅和氨水制备氰酸铵(1)时发现氰酸铵受热即可生成**尿素**(2)这一有机化合物(参见 11.12.2)。1845年 **Kolbe** 以木炭、硫黄、氯气和水为原料合成了乙酸。这些实验结果彻底否定了有机化合物只能从生物体产生的观点。



即使有机化合物不是必须从有机体而来, 它们的结构和性质与无机物相比还是有如下几个非常明显的特性。

(1) 数量和结构 目前不到 3s 就有一个理化性质各异的新化合物来自实验室或天然提取。美国化学会 (Chemical Abstracts Service, CAS) 旗下的化学物质信息数据库在 2015 年 4 月已收录了超过 11000 万种有机和无机物质, 这一亿多种物质中绝大部分是有机化合物, 无机化合物的数量远不能和有机化合物相比, 两者差距悬殊。即使除去蛋白质、核酸一类生物大分子, 有机小分子的数量也接近 2000 万个。位于元素周期表第二周期的正中位置、地壳中含量仅 0.2% 的碳是一个极其独特的元素, 可以与包括其自身在内的绝大部分元素通过共价键形成庞大数目的有机化合物。有机化合物中碳原子的数目可以多寡不等, 成键方式有多种组合, 形成的碳链可以是开链状或环状的; 直链或支链的; 有相同数量和种类的原子可形成众多结构各不相同的同分异构体。有机分子中的某个原子(团)还能被其他原子(团)取代而形成众多衍生物。基础有机化学涉及的非碳、氢元素的原子包括统称杂原子(heteroatom)的氮、氧、硫、硅、磷、卤素和碱(土)金属等。

每个有机分子无论是最简单的甲烷还是较复杂的天然产物都有其唯一的独特结构。如 20 世纪 80 年代从海洋生物中得到的**沙海葵毒素**(palytoxin)的分子式为 $\text{C}_{129}\text{H}_{221}\text{O}_{53}\text{N}_3$, 这 400 多个原子即使以相同的次序键连, 由于原子在空间取向的不同就有可能形成 2×10^{71} 个立体异构体! 而其中只有一个才是该化合物的真正结构。许多人工合成的有机化合物是依照化学家的意愿创造出来的, 它们或是有所需的特殊性能, 或是有优雅而美观的形状。2011 年, 化学家合成得到的一个稳定的树状分子的直径约 2nm, 相对分子质量达 2×10^8 。

(2) 可以燃烧 绝大多数有机化合物都因含有碳、氢等可燃元素而可着火并最终不留或仅留有很少的残余物。故在处理有机化合物时要注意消防安全, 能否燃烧这个特点也可以较简单地用于区别有机化合物或无机化合物。但也有一些含卤素、含磷的有机化合物不仅不会燃烧, 还有灭火功效。

(3) 熔点不高 无机化合物的结晶因有正负离子间非常强的静电引力而具有较高的熔点。组成有机晶体的单位是分子, 分子之间的引力比正负离子间的静电引力弱得多。有机化合物熔点一般都不高, 其数值是有机分子非常重要的一个物理常数。绝大多数纯净的有机分子有着固定的熔点和很短的**熔程**(固-液相变区域)。**液晶**(liquid crystal)有机分子有较长的熔程并在固-液相区域显示特殊的光电性能而得到广泛应用。

(4) 不溶于水 水是一种极性很强、介电常数很大的液体, 易于克服极性盐的晶格并使之离子化而溶解。有机分子的极性一般较弱甚至没有, 和水之间也只有很弱的吸引力。除乙醇、乙酸和蔗糖等不多的几种有机化合物外, 绝大多数有机化合物都不溶于水而易与有机溶剂混溶, 这种特性称**疏水性**(hydrophobicity, 参见 1.6.4)。

(5) 反应复杂 绝大多数有机化合物发生反应的速率都不大, 需要采取溶解、搅拌、加热或加催化剂等手段来促进反应。不少有机化合物易爆易燃或有毒有害, 处理有机化合物及进行有机反应时需遵循严格的操作规程并寻找最佳的反应条件。有机分子中原子众多, 反应时各个原子部位都会受到影响, 同类型但不同键的键能差别不大, 完全专一性的反应很难控

制，故许多有机反应得到的产物常常是混合物。

0.3 怎样学好有机化学

有机化学是一门专业学科，其内容虽与日常生活密切相关，但并非在人的成长过程中就能自然认识。如，无人不知酒和汽油，但没学过有机化学就搞不清两者的结构及溶解性截然不同的缘由。不具备一点有机化学知识的人必然与社会脱节，对许多日常生活中出现的问题会产生本不该有的困惑和误解。读者学完本书将能理解分子的三维微观结构及解析方法，熟悉有机化合物的理化性质、反应机理及其应用，设计目标分子的合成路线。

有机分子的结构与性能都有规律可循，合乎科学逻辑和因果关系，性能是由其结构与外界环境共同决定的。有机化学已由实验科学为主进展到实验与理论并重，理论是可以预测或指导实验结果的新台阶。但人类对分子微观世界的认识仍很有限，有机化学中少有如数学、物理那样明晰的公式、定理、定律或如无机化学、分析化学、物理化学那样定量的关系式。有机反应丰富多彩，某些现象可以用不同的概念来解释，此时只有符合实验结果的那个概念才是最应该采用的。学习有机化学与学习一门语言有相似之处：应能完整地理解相当于词汇的众多基本概念以及**有机术语和符号**（参见 1.13），并运用它们去熟悉和掌握类似于语法的**反应过程（机理）**。有机化学就是靠这些词汇和语法构筑而成的语言大树并有自身特有的理论体系支撑和发展。本书第 1 章内容是有机化学的理论基础，希望读者能确切掌握并将其融会贯通地应用于后续各章节官能团化学的学习中。记忆知识点（参见索引）是学好有机化学所需要的，但不能强记硬背，应放松心情并养成一种好奇心，运用科学的逻辑思维理解它们是如何得出的及如何用于解决实际问题的。不同的作者编写教材时对一些概念的侧重点和分析方法及思路不同，适当阅读一些课堂教材外的国内外经典教材对扩展视野是大有益处的。除了接受课堂教学外，动手实验和勤于练习、自测、解答习题是学习有机化学两个必不可少的重要环节。能学好有机化学的人在早期肯定做过许多习题而概莫能外。本书习题很少是抄书就可解答的，多为思索性、综合性、开放性并具有挑战性的，希望读者能个人求索或集体讨论后得出答案，并可参阅配套的由化学工业出版社出版的《大学基础有机化学习题精析》。

探究有机分子的结构、性能及其应用与充满活力的不确定性和逻辑性是极为引人入胜的。过去的有机化学已经改变了你我的生活，当今的有机化学正使许多想象的东西成为现实，明天的有机化学将继续与时俱进，生机勃勃，充满理想、创新、扩展。对青年学子而言，学习和研究有机化学充满了机遇、挑战、愉悦和成功。

1

分子的结构与性能

绪论中介绍的有机分子的特点是由其原子组成及成键方式，即结构所决定的。学习有机化学先要了解原（分）子的结构及其产生的电子效应和立体效应，训练有素后就能看到结构即能预测其应有的性能；根据性能也能推出其可能具有的结构。此外，有机化合物的性能还与其所处的外部环境有关，存在主-客效应。

1.1 原子结构

分子由原子键合而成，了解原子结构才能理解分子结构。

1.1.1 原子核

原子由原子核和电子所组成。原子核体积（直径约 10^{-15}m ）极小，内有带正电荷的质子及中性的中子；原子质量就是质量近似相等的质子与中子的质量之和。每个元素有特定的质子数。如，大部分氢原子只有一个质子而无中子，质量数 1，标记为 ${}^1\text{H}$ ；碳原子有 6 个质子和 6 个中子，质量数 12，标记为 ${}^{12}\text{C}$ 。质子数相同但中子数不同的原子是**同位素** (isotope) 原子。如，氢元素中约 0.02% 称**氘** (deuterium, **D**) 的原子有一个质子和一个中子，质量数 2，标记为 ${}^2\text{H}$ 或 **D**；碳元素中约 1.1% 的原子有 6 个质子和 7 个中子，质量数 13，标记为 ${}^{13}\text{C}$ 。原子核外有数量与质子相等且带负电荷的电子，故原子是中性的。少于或多于中性原子带有电子数的分别是**正离子** (cation) 或**负离子** (anion)。原子序数 (atomic number) 与原子的质子数或电子数相同，质子数在化学反应中通常是不会改变的，但原子可以失去或得到电子而带电正性或电负性并引发反应。

1.1.2 电子

原子核外兼具波和粒子性质（**波粒二象性**，wave-particle duality）的电子具有几近纯粹而完美的圆球形，质量仅是质子的 $1/1800$ 却占有原子（直径约 10^{-10}m ）的绝大部分体积。同一个原子中没有也不可能存在运动状态完全相同的两个电子存在，每个电子的能量和状态都可用四个量子数来描述。两个量子数与能量有关：一个是用**主量子数** n 并用 1, 2, 3, ... 表示的**层** (shell)，每一层可容纳 $2n^2$ 个电子；位于第一层的电子离核最近，受核的束缚最大，能量也最低，位于主量子数愈大的层中的电子离核愈远，受核的束缚愈小，能量也愈大。位于最远层，即**价层** (valance shell) 的是参与形成化学键的**价电子**。价电子是影响元素化学性