



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(第5版) 上册

东北师范大学 华南师范大学
上海师范大学 苏州大学
广西师范大学 合编

主 编 李景宁
副主编 杨定乔 张 前

内容提要

本书是在第四版教学实践的基础上进行修订的,与第四版比较,全书基本框架未作大的变动,仅作一些调整。全书分上、下两册,仍按官能团体系分三部分叙述:第一部分为烃类;第二部分为烃的衍生物;第三部分为专论,主要叙述天然和生物有机化合物。

第五版删减了部分内容,个别章节进行了精简、调整和合并,增加了新的反应、学科的新成就和环保知识;增加了“知识拓展”部分,扩大了知识面;突出基础学科教学和师范教学的特点,重新编写并核实了习题,以方便教与学。本书附学习光盘,其内容丰富,包括了电子教案、主要有机物的结构模型、原子的振动模式、反应机理及光谱图、化学家小传和 ChemOffice 使用教程。

本书可供高等师范院校化学专业作教材使用,也可供其他各类院校相关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学.上册/李景宁主编;东北师范大学等编.—5版.—北京:高等教育出版社,2011.6

ISBN 978-7-04-032464-8

I. ①有… II. ①李…②东… 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(2011)第123916号

策划编辑 殷 英 责任编辑 岳延陆 封面设计 于文燕 版式设计 王艳红
插图绘制 尹 莉 责任校对 杨凤玲 责任印制 刘思涵

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 唐山市润丰印务有限公司
开 本 787×1092 1/16
印 张 25.5
字 数 620 000
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 1979年6月第1版
2011年6月第5版
印 次 2011年9月第2次印刷
定 价 35.30元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 32464-00

第五版前言

本教材从1979年第一版的面世至2011年第五版的出版经历了32年,每一次的修订都体现了知识的更新,随着教学改革的深入,有机化学教学在课程体系、教学内容、教学手段和教学模式上都有了新的变化。为了适应这种形势的需要,新修订的第五版既涵盖了有机化学基本概念、基本理论、基本方法和基本反应机理,又反映了时代特色和学科发展方向。它沉淀了编者们多年的教学经验,成为更加适合于教师教学和学生的好教材。在此,我们衷心感谢所有参加过本教材撰写和修订的老师们,并向对本教材编著和修订作出卓越贡献的老前辈曾昭琼教授、马岳民教授、王运武教授致以崇高的敬意!

《有机化学》第五版列入了普通高等教育“十一五”国家级规划教材,本次修订主要集中在以下几个方面:

1. 教材第五版保留了原四版的基本框架,仍按官能团体系分为烃类、烃的衍生物和专论三部分论述。

2. 烃类和烃的衍生物各章结构为:各类化合物的结构、命名;各类化合物的性质、用途;典型反应及其反应机理;各类化合物的制备方法;重要的化合物介绍;知识扩展介绍;习题等。

3. 对个别章节进行了删减和调整:如第十五章“含硫和含磷有机化合物”精简、整合为“含硫、含磷和含硅有机化合物”;第十六章“元素有机化合物”中的有机锂、有机硼化合物等分散到相关章节中,这章改为“有机过渡金属化合物”;删去第四版中的第二十二章合成高分子化合物,将这一章内容分散到其他相关的章节中论述。

4. 在每章中增加了“知识拓展”部分,向读者介绍有机化学学科新知识、新反应及其应用,目的在于扩大读者的知识面,激发其学习积极性,引导其关注学科的发展。

5. 介绍 ChemOffice 软件的各种功能和使用方法,使读者能够很快地掌握该化学软件的使用方法并应用于书写有机化合物的结构式、反应式、相对分子质量的计算、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱的理论计算等。

6. 本教材下册附有学习光盘供使用本教材的学生使用,其内容包括:电子教案、主要有机物的结构及反应机理(动画素材)、结构模型及光谱图、简单有机物分子中原子的振动模式、化学家小传和 ChemOffice 软件使用教程等。该光盘既适合教师在教学上使用,又可作为读者的自学参考软件。

修订后的第五版教材具有以下特点:①体现了教材的适应性,既适用于师范类本科院校化学教育专业,又可作为非师范类化学或相关专业和师范类专科院校化学专业的教材。②体现了教材的新颖性,介绍了有机化学学科新发展——新反应、新用途、新技术,尤其关注环境问题的绿色化学知识等。③介绍了相关网站,弥补了教材出版的不可避免的滞后性。④体现了教材的逻辑性和条理性,适合教师教学和学生的自学。⑤体现知识的综合性和网络性,如在烷烃、烯烃、炔烃、二烯烃、脂环烃后增加一个版面,将这几类化合物的性质及相互间的转化关系以反应图

的形式展现,如第十一章醛和酮的习题中要求读者对卤代烃、醇、酚、醚、醛和酮的性质及相互关系作出反应图;第十三章羧酸衍生物的习题中要求读者对羧酸、羧酸衍生物的性质和相互转化关系作出反应图;第十四章含氮化合物习题中要求读者以反应图的形式总结芳香烃衍生物的合成方法等。

参加第五版教材编写的有李景宁(主编)、杨定乔(副主编)、张前(副主编)、汪朝阳、王辉(华南师范大学),刘群、赵宝中、王芒(东北师范大学),薛思佳(上海师范大学),曾润生(苏州大学),苏桂发、覃江克(广西师范大学)等教学一线老师。参与光盘软件制作的还有罗志勇、麦裕华、何根荣(华南师范大学)。

由于编者水平有限,疏漏和不妥之处在所难免,希望读者提出宝贵意见。我们更期盼读者喜欢本教材。

李景宁
杨定乔 张前
2011年4月

第四版前言

在本教材第四版出版之际,谨向参加第一、第二和第三版的教授们致以衷心的感谢和崇高的敬礼。他们的辛勤工作为本教材打下了坚实的基础,在此,还特别感谢 马岳民 教授、王运武教授,以及非常关心本教材的吴永仁教授和顾可权教授。

2000年9月参加本版教材修订的老师在广州华南师范大学召开了教材修订研讨会,到会的老师一致认为此次修订的目标是提高教材的质量,使之更加适合教学的需要。为此,从以下几方面进行了修订:

1. 基本保留了原教材的总体框架,仍按官能团体系分烃类、烃的衍生物和专论三部分叙述,全书分上、下两册。

2. 精炼教材内容,删去过时、陈旧的内容。如烷烃的制备反应、环张力学说等,理论部分更简明扼要,如删去影响反应历程的次要因素,使反应历程更加简明。调整部分内容的次序,如诱导效应后移至第三章烯烃。

3. 教材内容与有机化学的新发展、新成果接轨。如富勒烯、 ^{13}C 核磁共振谱、质谱,以及新药物、新材料、新能源和新生物化学内容等。由于教材篇幅的限制,这些材料采取简介方式,提供给读者查阅资料的线索,便于读者扩大知识面。为了便于学习者查阅外文资料,本书在重要和常见化合物汉字命名和重要术语后面附英文。

4. 教材内容尽量贴近生活和社会,更多地结合环境科学、医学保健、工业和经济发展等内容,反映当代科学发展走向各学科的相互渗透和交叉的趋势。本书增加有机化学与社会、生活紧密相关的应用常识,如维生素、必需脂肪酸等食品;杂环中增加改变人类行为的药物等;补充环保知识,贯穿有机化学的绿色化,如对氟里昂评价、农药毒性介绍、洗涤剂对环境的污染、石油炼制产品的绿色化等。

5. 精选习题、精炼文字、新制插图和修正错误。对第三版的部分插图重新绘制,对错误进行修正。精选问题和习题,使分量与学时相匹配,体现习题的作用——巩固、扩大和综合所学知识,使读者能通过适当的课外练习,在有限的时间内消化和掌握所学的知识。

本版书稿承蒙北京师范大学杜宝山教授审阅,提出了有益意见和建议,我们对书稿又作了修改,在此衷心感谢杜宝山教授。

参加第四版书稿编写的有曾昭琼(主编)、李景宁(副主编)、杨定乔、王辉(华南师大)、张前、王强(东北师大)、赵宝中(东北师大)、薛思佳(上海师大)、曾润生(苏州大学)、涂楚乔(广西师大)。

由于我们的水平所限,在编审过程中,难免有错漏之处,恳请读者批评指正。

曾昭琼

李景宁

2003年8月

第三版前言

教材是教学的要素。最近,国家教育委员会组织制定了高等师范院校本科化学专业化学学科教学基本要求,从总体上规定了高师本科化学专业毕业生在化学基础理论、基本知识和基本技能方面所应达到的最基本的教学要求,其中有机化学学科的教学基本要求规定了本科生学习有机化学必须达到的规格,是高师教学的基本文件。本版就是根据此基本要求进行修订的。

回顾本教材的发展,第一版是按照当时使用的教学大纲而编写的,使用数年后,由于教学形势的发展,似嫌材料不足;第二版除了保持原有的体系,针对第一版存在的问题,作了局部的调整,以补充为主,希望尽可能反映当前有机化学的发展方向。问世之后,收到了许多读者来信,在肯定成绩的基础上,提出了批评和建议,认为篇幅稍大了些。在参与制订有机化学学科教学基本要求的全过程中,使我们对第二版教材有了较深入的认识。作为师范院校使用的教材,第三版修订原则应是在贯彻教学基本要求的同时,尽可能地采纳读者的意见,以满足各校教学的需要。在此,谨对支持本教材的教师和学生们表示感谢!

第三版修订原则及其安排介绍如下:

1. 教材的体系和章次不变,但对小标题和内容作了删补、调整和转移,并改正错误。删去旧的及非基础课的内容,全书以整段或整节计算共删去了50多处。上册以补充为主,打好基础,下册以删为主,精选内容,如含硫含磷有机化合物、元素有机和周环反应等章删减较多,削减了篇幅。把诱导效应和共轭效应提前,分别放在第一和第四章中。有些内容是新写的。

2. 洗练文字,去掉多余的话。增加习题分量,希望读者通过认真思考和解题,能体会到习题的作用。

3. 化合物的命名法有些作了改动,如构象用旧名,卤代烃按顺序规则,游离基改为自由基,活性中间体改为活泼中间体。外国科学家名字之前加上译名,等等。

参加本教材第三版编写的有:曾昭琼(主编)、张振权、苏永成、梁致诚、王运武、张绣礼、陈克潜、李文遐、杨世柱、李干孙和周飞雄。在修订过程中得到岑仁旺副教授协助。

本教材第三版书稿由中山大学曾陇梅教授、黄起鹏教授和广州师院马慰林教授审阅,提出了许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢!

我们在第三版教材修订中尽管做了最大努力,书中难免还存在错误及不尽如人意的地方,恳切欢迎读者批评和指正。

曾昭琼

1991年4月

第二版前言

从第一版发行到现在刚好过了五年,在这期间,先后在上海、长沙开过使用本教材的经验交流会,代表们既肯定了可取之处,又指出了存在的问题,并提出了建议。由于教学的需要,我们很重视和认真讨论了所提出的意见。加之,近年来有机化学又有了新的发展,所以从1982年起我们就着手修订。

为了使本教材具有一定的高度和较好的适应性,修订要点大致为:

1. 在保留官能团体系的原则下,取消了第十章《有机反应进程》,把其中大部分内容分散到有关的章节去。例如,在第二章讲过渡态,在第四章讲速度控制和平衡控制;把二十一章《醋源化合物》改名为《萜类和甾族化合物》;为了加强立体化学教学,把《对映异构》提到芳香烃之前。我们把上述章节如此处理,为的是一方面使理论和反应更好地结合起来,另一方面也希望借此改善第一版本难点比较集中的问题。

2. 增加或补充了各类化合物的反应、制备方法与有机合成的内容。

3. 对术语、化合物的命名法进行了调整。核实了一些物理常数。

4. 增加了各章习题的数量,并提高了难度。

5. 为了便于学生参阅国内外书刊,简介了共振论的要点,有几处应用共振论来解释事实。

与第一版本相比,很多内容是新写或重写的。修订后有些内容略微超出师范院校化学系用《有机化学教学大纲》(1980年)。为此,建议使用时应结合具体情况作适当处理,建议对某些章节指导学生自学,借以扩大知识面。

本教材由顾可权教授和吴永仁副教授主审,并热情支持。在修订过程中得到王积涛教授、使用本教材的师生及参加审稿会的老师们热情的支持,谨此一并致谢。

参加第二版修订工作的有:马岳民、张振权、曾昭琼、梁致诚、黄建兴、王运武、张绣礼、陈克潜、李文遐、李干孙、周飞雄等。最后,仍由马岳民、曾昭琼先后统一整理定稿。本教材虽经反复修订,但由于我们水平较低,缺点和错误在所难免,欢迎批评指正。

编者

1984年10月

第一版前言

有机化学是化学系的一门基础理论课。20世纪70年代国内外编写的教材主要有两种编排方式：一种是按照官能团体系讲授各类化合物的结构、性质和合成方法；另一种是除了按照官能团体系外把反应历程另列一部分，作较深入的探讨。前者流行多年，可能国内教师较为熟悉。本书是按照这一种体系编排而编写的。供师范院校作试用教材，也可供其他院校参考、试用。

全书共分三部分：第一部分是烃类，第二部分是烃的衍生物，第三部分是专论，主要讲天然的和合成的高分子化合物。其中16、17、21、22等各章可根据各校具体情况少讲或不讲。

本书主要根据分子轨道理论、现代价键理论和电子效应来阐明各类化合物的结构和性质。各类反应历程紧密结合在各类化合物的反应中讲授；把立体化学部分尽早提前讲授，使学生一开始就树立化合物的空间观念，便于深入理解化合物的结构和反应历程。

书中对生命过程中产生的重要有机化合物也作了适当介绍。

本书是由吉林师范大学、华南师范学院、上海师范学院、江苏师范学院和广西师范学院等五所院校的有机化学教师共同编写的。参加具体编写工作的有：马岳民、张振权（以上吉林师大），曾昭琼、梁致诚、黄建兴、叶桂燧、杨世柱、杜汝励（以上华南师院），王运武、张绣礼（以上上海师院），陈克潜、李文遐（以上江苏师院），李干孙、周飞雄（以上广西师院）等。

本书初稿经师范院校《有机化学》审稿会审查。参加审稿的单位有：北京师大、南开大学、南京大学、兰州大学、上海师大、华中师院、陕西师大、昆明师院、江西师院、哈尔滨师院、南京师院、西南师院、河北师大、安徽师大等院校。会上代表们对书稿提出了详细的修改意见，其他一些兄弟院校的同志也提出了不少宝贵的意见和建议。在此，我们表示衷心的感谢。会后，原编写执笔的同志根据审稿会的意见作了认真、仔细的修改，最后并经马岳民、曾昭琼先后统一整理、补充、修改、定稿。但我们的水平较低，加以成稿时间仓促，书中缺点错误在所难免，希望提出批评指正。

编者
1979年6月

缩写与符号

Ac	acetyl group, 乙酰基, $\text{CH}_3\text{CO}-$	Me	methyl, 甲基
Ar	aryl radical, 芳基, $\text{Ar}-$	MS	质谱(或 ms)
ATP	三磷酸腺苷	NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide, <i>N</i> -溴代琥珀酰亚胺
<i>n</i> -Bu	正丁基	NMR	核磁共振谱(或 nmr)
<i>t</i> -Bu	叔丁基或三级丁基	Nu	亲核试剂
(+)-, (-)-	右旋体, 左旋体	<i>m</i> -	间位
(±)-	外消旋体	<i>o</i> -	邻位
DMF	dimethyl formamide, 二甲基甲酰胺, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	<i>p</i> -	对位
DMSO	dimethyl sulfoxide 二甲基亚砜, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Ph	phenyl, 苯基
(<i>E</i>)	entgegen(德文), 相反的意思	PTC	相转移催化
E	亲电试剂	R	烷基
E1	单分子消除	tRNA	转移核酸
E2	双分子消除	$\text{S}_{\text{N}}1$	单分子亲核取代
Et	乙基	$\text{S}_{\text{N}}2$	双分子亲核取代
Pr	丙基	THF	tetrahydrofuran, 四氢呋喃
<i>i</i> -Pr	异丙基	TMS	四甲基硅烷, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
IR	红外光谱(或 ir)	UV	紫外光谱(或 uv)
<i>J</i>	偶合常数	(<i>Z</i>)	zusammen(德文), 相同的意思
		Δ	反应中的加热符号

目 录

第一章 绪论	1	二、正丁烷的构象	32
第一节 有机化学的研究对象	1	第五节 烷烃的物理性质	33
一、有机化合物和有机化学的涵义	1	第六节 烷烃的化学性质	35
二、有机化学的产生和发展	1	一、氧化反应	35
三、有机化合物的特点	3	二、热裂解反应	36
第二节 共价键的一些基本概念	4	三、卤代反应	36
一、共价键理论	4	第七节 烷烃的一卤代反应历程	38
二、共价键的键参数	7	一、甲烷的一氯代反应历程	38
三、共价键的断裂	10	二、卤素对甲烷的相对反应活性	40
第三节 研究有机化合物的一般步骤	11	三、不同类型的氢原子的卤代活性与 烷基自由基的稳定性	41
第四节 有机化合物的分类和官能团	13	第八节 过渡态理论	42
一、按碳架分类	13	第九节 甲烷和天然气	44
二、官能团	14	【知识拓展】“可燃冰”——天然气 水合物	45
习题	15	习题	45
第二章 烷烃	16	第三章 单烯烃	48
第一节 烷烃的同系列及同分异构现象	16	第一节 烯烃的结构	48
一、烷烃的同系列	16	第二节 烯烃的同分异构和命名	51
二、烷烃的同分异构现象	17	一、烯烃的同分异构现象	51
三、伯、仲、叔和季碳原子	19	二、烯基	52
第二节 烷烃的命名法	20	三、烯烃的系统命名	52
一、普通命名法	20	第三节 烯烃的物理性质	54
【知识拓展】 异辛烷、辛烷值与汽油 的标号	20	第四节 烯烃的化学性质	55
二、烷基	21	一、亲电加成反应	55
三、系统命名法	22	二、自由基加成反应	59
第三节 烷烃的构型	26	三、催化氢化(或称催化加氢)反应和 氢化热	60
一、碳原子的四面体概念及分子模型	26	四、氧化反应	62
二、碳原子的 sp^3 杂化	26	五、聚合反应	65
三、烷烃分子的形成	28	【知识拓展】 齐格勒-纳塔催化剂	66
四、分子立体结构的表示方式	29	六、 α -氢的自由基卤代反应	66
第四节 烷烃的构象	30		
一、乙烷的构象	30		

第五节 诱导效应	67	三、共轭效应的传递	102
第六节 烯炔的亲电加成反应历程和马尔科夫尼科夫规则	68	四、静态 $p-\pi$ 共轭效应和静态 $\pi-\pi$ 共轭效应的相对强度	102
一、烯炔的亲电加成反应历程	68	第四节 速率控制与平衡控制	104
二、马尔科夫尼科夫规则的解释和碳正离子的稳定性	70	习题	104
第七节 乙烯和丙烯	73	第五章 脂环烃	108
一、乙烯	73	第一节 脂环烃的分类和命名	108
【知识拓展】 人工合成化学调节剂——乙烯利	73	一、脂环烃的分类	108
二、丙烯	74	二、脂环烃的命名	108
第八节 烯炔的制备	74	【知识拓展】 硝基立方烷——新型炸药	110
一、经由消除反应的合成方法	74	第二节 环烷烃的性质	111
二、炔烃的还原	75	第三节 环烷烃的结构与稳定性	113
第九节 石油	75	第四节 环己烷的构象	114
一、石油的组成	75	一、环己烷的构象	114
二、石油的常、减压蒸馏	76	二、取代环己烷的构象	117
三、石油化工	78	第五节 多环烃	118
四、环境友好的石油产品	79	一、十氢化萘	118
习题	79	二、金刚烷	119
第四章 炔烃和二烯烃	82	【知识拓展】 金刚烷化学	120
第一节 炔烃	82	第六节 脂环烃的制备	120
一、炔烃的结构	82	一、狄尔斯-阿尔德反应	120
二、炔烃的命名	83	二、分子内偶联方法	122
三、炔烃的物理性质	84	三、有机合成的基本概念简介	122
四、炔烃的化学性质	84	习题	123
五、乙炔	90	附：烷、烯、炔性质和相互转化反应图	125
【知识拓展】 导电高分子	92	第六章 对映异构	126
【知识拓展】 含有炔基的功能活性分子	92	第一节 物质的旋光性	126
六、炔烃的制备	93	一、平面偏振光和旋光性	126
第二节 二烯烃	94	二、旋光仪和比旋光度	127
一、二烯烃的分类和命名	94	第二节 对映异构现象与分子结构的关系	130
二、二烯烃的结构与稳定性	95	一、对映异构现象的发现	130
三、丁二烯和异戊二烯	97	二、手性和对称因素	131
四、共轭二烯烃的反应	98	第三节 含一个手性碳原子化合物的对映异构	134
第三节 共轭效应	100	一、对映体和外消旋体	134
一、共轭效应的产生和类型	100	二、构型表示方法——费歇尔投影式	136
二、共轭效应的特征	101		

三、相对构型和绝对构型	137	三、定位效应的应用	183
四、R、S命名法	138	第五节 几种重要的单环芳烃	185
第四节 含两个手性碳原子化合物的		一、苯	185
对映异构	139	二、甲苯	186
一、含两个不相同手性碳原子的		三、二甲苯	187
化合物	139	四、乙苯与乙烯苯	187
二、含两个相同手性碳原子的化合物	141	第六节 多环芳烃	187
第五节 环状化合物的立体结构	142	一、联苯	187
一、环丙烷衍生物	142	二、萘	188
二、环己烷衍生物	143	三、蒽	191
第六节 不含手性碳原子化合物的		四、菲	192
对映异构	143	五、其他稠环烃	192
一、含手性轴的化合物	144	【知识拓展】 多环芳烃及其致癌性	193
二、含手性面的化合物	145	第七节 非苯系芳烃	194
三、含有其他手性中心的化合物	145	一、休克尔规则	194
第七节 外消旋体的拆分	146	二、非苯芳烃	195
第八节 不对称合成	147	第八节 富勒烯与 C₆₀	197
第九节 亲电加成反应的立体化学	149	一、C ₆₀ 的结构	197
【知识拓展】 手性药物:外消旋的还是		二、C ₆₀ 的性质及反应	198
对映体纯的?	151	第九节 芳烃的来源	199
习题	151	一、炼焦副产回收芳烃	199
第七章 芳烃	156	二、石油的芳构化	200
第一节 苯的结构	157	三、炔烃三聚合成芳烃	201
一、苯的凯库勒式	157	习题	201
二、苯分子结构的价键观点	157	第八章 现代物理实验方法在有机化学	
三、苯的分子轨道模型	158	中的应用	205
四、从氢化热看苯的稳定性	159	第一节 电磁波谱的一般概念	205
五、共振论简介	160	第二节 紫外-可见吸收光谱	206
六、苯的构造式的表示法	162	一、紫外光谱及其产生	206
第二节 芳烃的异构现象和命名	162	二、紫外光谱图	207
第三节 单环芳烃的性质	165	三、紫外光谱与有机化合物分子结构	
一、物理性质	165	的关系	208
二、亲电取代反应	165	第三节 红外光谱	210
三、加成反应	173	一、红外光谱图	210
四、氧化反应	175	二、红外光谱的产生及其与有机化合物	
第四节 苯环的亲电取代定位效应	176	分子结构的关系	211
一、取代基定位效应——三类定位基	176	三、红外光谱解析举例	216
二、定位效应的解释	178	第四节 核磁共振谱	218

一、基本知识	218	三、二氯甲烷	272
二、核磁共振氢谱	220	四、氯苯	272
三、核磁共振碳谱	229	第七节 氟代烃	272
【知识拓展】 二维核磁共振简介	232	一、氟代烃的特性	272
第五节 质谱	233	二、重要的氟代烃	273
一、基本原理	233	【知识拓展】 有机卤化物与环境污染	274
二、质谱图	234	习题	275
三、离子的主要类型	235	第十章 醇、酚、醚	281
第六节 X射线衍射	238	第一节 醇	281
一、晶体结构	238	一、醇的分类、命名和结构	281
二、X射线衍射原理	239	二、醇的物理性质	283
三、单晶衍射实验方法简介	240	三、醇的光谱性质	284
习题	241	四、醇的化学性质	285
第九章 卤代烃	247	五、醇的制备	295
第一节 卤代烃的分类、命名及同分异构现象	247	六、重要的醇	298
一、分类	247	第二节 消除反应	300
二、命名	247	一、 β -消除反应	301
三、同分异构现象	249	二、 α -消除反应	309
第二节 一卤代烷	249	第三节 酚	310
一、物理性质	249	一、酚的结构和命名	310
二、光谱性质	250	二、酚的物理性质	311
三、偶极矩	251	三、酚的光谱性质	312
四、化学性质	252	四、酚的化学性质	312
第三节 亲核取代反应的机理	257	五、重要的酚	316
一、两种反应机理： S_N2 与 S_N1	258	第四节 醚	319
二、 S_N1 与 S_N2 的立体化学	259	一、醚的分类和命名	319
三、影响亲核取代反应的因素	262	二、醚的物理性质和光谱性质	320
第四节 一卤代烯烃和一卤代芳烃	266	三、醚的化学性质	321
一、一卤代烯烃	266	四、醚的制备	324
二、一卤代芳烃	268	五、环醚	325
第五节 卤代烃的制备	269	六、重要的醚	329
一、由烃制备	270	【知识拓展】 二噁英类污染物	330
二、由醇制备	271	习题	331
三、卤代物的互换	271	第十一章 醛和酮	336
第六节 重要的卤代烃	271	第一节 醛和酮的分类、同分异构现象和命名	336
一、三氯甲烷	271	一、分类	336
二、四氯化碳	272	二、同分异构现象	336

三、命名	336	第五节 醛和酮的制法	369
第二节 醛和酮的结构、物理性质和光谱性质	338	一、氧化或脱氢法	369
一、醛和酮的结构	338	二、羧酸及其衍生物的还原法	370
二、物理性质	338	三、偕二卤代物水解法	371
三、光谱性质	339	四、傅-克酰基化法	372
第三节 醛和酮的化学性质	342	五、芳环甲酰基化法	372
一、亲核加成反应	342	第六节 重要的醛、酮	373
【知识拓展】 原子经济性	350	一、甲醛	373
二、还原反应	351	【知识拓展】 甲醛的毒性	374
三、氧化反应	355	二、乙醛	375
四、歧化反应	356	三、丙酮	375
五、 α -H 的酸性	356	四、苯甲醛	375
六、醛和酮的其他缩合反应	362	五、环己酮	376
第四节 亲核加成反应的历程与立体化学	364	第七节 不饱和羰基化合物	376
一、简单的亲核加成反应历程	365	一、乙烯酮	377
二、复杂的亲核加成反应历程	365	二、 α, β -不饱和醛、酮	378
三、羰基加成反应的立体化学	366	三、醌	381
		习题	385

第一章 绪 论

第一节 有机化学的研究对象

一、有机化合物和有机化学的涵义

有机化学(organic chemistry)研究的对象是有机化合物(organic compound)。有机化合物简称为有机物。有机化合物中都含有碳元素,所以有机化合物就是碳化合物。1848年,德国化学家葛美林(Gmelin L 1788—1853)把有机化学定义为研究碳化合物的化学。一些简单的含碳化合物,如一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等,具有无机化合物的性质,常放在无机化学中讨论。此外,德国化学家肖莱马(Schorlemmer C 1834—1892)提出:有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

二、有机化学的产生和发展

科学的产生和发展都是与当时的社会生产水平和科学水平相联系着的。人类应用有机物的历史很久远,但是有机化学作为一门学科却产生于19世纪初。早在18世纪中,由于科学技术的进步和社会的需求,人们才掌握了有机物的分离和提纯的技术,到了18世纪末期开始由生物体取得较纯的有机物。例如,1769年从葡萄汁取得酒石酸;1773年从尿中取得尿素;1780年从酸牛奶中取得乳酸等。由于当时化学研究的对象是矿物质,因而把从有机体取得的化合物称为有机物,它的意思是“有生机之物”,意味着它是来自生命体的物质。1806年瑞典贝采利乌斯(Berzelius J 1779—1848)在教材中首先使用“有机化学”这个名词。这是他的创新,但他错误地认为有机物都是由生物体内取得的,只能在有机体内受生命力的作用才能产生出来,不能由人工方法合成,所以是有机的。由于他是当时化学界的权威,盲目信从他的人不少。可是1828年德国化学家维勒(Wöhler F 1800—1882)在实验室里蒸发无机化合物氰酸铵水溶液时却得到了尿素,尿素是一种从动物体内排泄出来的有机物,这是人类第一次从无机化合物人工合成了有机化合物,这也成为一个由无机化合物人工合成有机物的有力佐证。

人们在以后又陆续合成了不少有机物,如1845年柯尔伯(Kolbe H 1818—1884)合成了醋酸,1854年贝特洛(Berthelot P E M 1827—1907)合成了油脂,等等。从此,人们确信人工合成有机物是完全可能的,这才使生命力论者的地位不断削弱,最后连贝采利乌斯也不得不改变了自己的观点。

经过对有机化合物元素分析研究之后,发现所有的有机化合物都含有碳元素,绝大多数还含有氢元素,许多尚含有氧、氮、硫、磷、卤素等元素。从而确认了碳元素才是有机化合物的基本元素。1848年,葛美林认为有机化学是研究含碳化合物的化学。显然,这个定义已脱离了生命力

论,并且得到著名的化学家凯库勒(Kekulé F A 1829—1896)等的赞誉,他们都认为这样的定义是恰当的,该定义也一直沿用至今。今天,人们所说的有机化合物是指千百万种含碳化合物,其中有从动物、植物机体中提取得到的,更多的是人工合成出来的。

从19世纪初期到中期,有机化学成为了一门学科。为了研究有机物,需要进行分子结构的研究和合成工作。在人们对有机物的元素组成和性质有了一定认识的基础上,凯库勒和库帕(Couper A S 1831—1892)于1857年分别独立地指出有机化合物分子中碳原子都是四价的,而且互相结合成碳链,这一概括即成为有机化学结构理论的基础。1861年,布特列洛夫(Вутлеров A M 1828—1886)提出了化学结构的观点:分子中各原子以一定的化学力按照一定的次序结合,这称为分子结构;一种有机化合物具有一定的结构,其结构决定了它的性质;而该化合物结构又是从其性质推导出来的;分子中各原子之间存在着互相影响。1865年,凯库勒提出了苯的构造式;1874年,范特霍夫(van't Hoff J H 1852—1911)和勒贝尔(Le Bel J A 1847—1930)分别提出碳四面体学说,建立了分子的立体概念,说明了旋光异构现象。至此,经典的有机结构理论基本上建立起来了。

到了20世纪初,在物理学一系列新成就的推动下,建立了价键理论;30年代,人们把量子力学原理和方法引入化学领域,并且建立了量子化学,使化学键理论获得了理论基础,阐明了化学键的微观本质,从而出现了诱导效应、共轭效应的理论及共振论。60年代,人们在合成维生素B₁₂过程中发现分子轨道对称守恒原理。这都使人们对有机化学反应过程有了比较深入的认识。

费歇尔(Fischer E 1852—1919)确定了许多糖类的结构,从蛋白质水解产物分离出氨基酸,开创了研究天然产物的新时代。天然产物的研究已成为有机化学研究的一个方向。

有机合成是有机化学核心之一,也是有机化合物重要的来源之一。进入20世纪后,科学家们已合成出各种各样的新物质,在国民经济中显示出巨大的作用。

有机化学诞生于19世纪,开始阶段发展曲折,当进入20世纪后则进展得很快。在20世纪初,格利雅(Grignard V 1871—1935)首次将金属有机物应用于有机合成;20年代,狄尔斯(Diels O 1876—1954)和阿尔德(Alder K 1902—1958)发现了[4+2]环加成反应;齐格勒(Ziegler K W 1898—1973)在30年代研究了有机锂,50年代又研究了有机铝。其后,维蒂希(Wittig G 1897—1987)研究了有机磷,布朗(Brown H C 1912—)研究了有机硼,科里(Corey E J)研究了有机硫,勃圣(Posner)研究了有机铜等。同时,有机化学家发现了大量的有机化学反应,并以发现者的名字命名。例如,武尔兹(Wurtz K A 1817—1884)烷烃的合成反应、坎尼扎罗(Cannizzaro S 1826—1910)醛的歧化反应、克莱门森(Clemmensen E)还原法、克莱森(Claissen R L 1851—1930)酯缩合反应和霍夫曼(Hofmann A W 1818—1892)重排反应等。在21世纪初,美国科学家威廉·诺尔斯(Knowles W S)、日本科学家野依良治(Ryoji Noyori)和美国科学家巴里·夏普雷斯(Sharpless K B),由于在不对称氢化反应和不对称氧化反应中的杰出贡献而共同获得了2001年诺贝尔(Nobel)化学奖。这显示该研究领域取得了重大的进展,但是不对称催化研究还面临着诸多挑战,依然是目前化学学科、乃至药物和材料领域的前沿和研究热点。最近美国科学家理查德·赫克(Richard F Heck)、日本科学家根岸英一(Ei-ichi Negishi)和铃木章(Akira Suzuki)因在有机合成领域中钯催化交叉偶联反应方面的卓越研究,共同获得2010年诺贝尔化学奖。这一成果广泛应用于制药、电子工业和先进材料等领域,使人类能有效地合成复杂有机物。有机化学的发展加快了石油化学、基本有机合成、塑料、纤维、橡胶、油漆、染

料、医药、农药、化肥、合成洗涤剂和感光材料等工业发展,同时也促进了生物学的发展。对生物体中的蛋白质、核酸、糖类、油脂、维生素和酶等有机化合物的结构与性能已能逐步认识;生命现象中遗传、新陈代谢、能量转换和神经活动等的阐明,也必定要从生物体中的有机化合物的结构、性能和相互转化来研究确定,而这些领域的创新发展又促进了有机化学的前进。

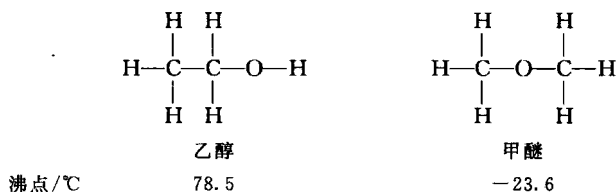
有机化学是化学的一个分支,是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成和反应历程等的学科。化学专业均设置有机化学这一门课程。为此,希望同学们学习好这门课程,掌握有机化学的基本理论、基本知识和基本技能,了解学科的发展前沿,为终身学习奠定基础,为祖国现代化建设服务。

三、有机化合物的特点

有机化合物的特点可以作如下粗略描述:

1. 分子组成复杂

组成有机化合物分子的元素虽然不多,但分子的数目非常多,估计逾 2000 万种且与时俱进;有机化合物的结构复杂又精巧,异构现象相当普遍。例如,我们熟知的酒精是乙醇的水溶液。乙醇的分子式为 C_2H_6O ,但它与甲醚的分子式相同,而且前者为液体,后者为气体。它们性质的差异是由于它们的化学结构不同所致。经过测定,乙醇和甲醚(分子式都为 C_2H_6O)分子中各原子的排列顺序和结合方式如下:



两种或多种具有相同的分子式而其结构不同的化合物称为异构体(isomer),这种现象称为异构现象(isomerism)。异构现象是有机化学中相当普遍而且很重要的现象,具体见“对映异构”一章。所以,在有机化学中不能只用分子式表示某一化合物,必须使用构造式或结构式。

2. 熔点较低

绝大多数有机化合物的熔点都较低,很少超过 400°C ,它们的热稳定性远不如无机化合物。绝大多数有机化合物都能燃烧,生成二氧化碳和水,并放出热量。

3. 不易溶于水

绝大多数有机化合物都不溶于水,但某些有机化合物如乙醇,由于分子内含有较强的极性基团,则可溶于水。有机化合物都能溶于有机溶剂中。

4. 反应速率较慢,产物较复杂

一般无机化合物之间的反应是离子反应,往往瞬间就能完成。有机化合物发生反应时,多为分子间反应,反应速率较慢,而且往往有可能在分子的几个部位发生反应,即常伴有副反应发生,结果较为复杂,所以就降低了主要产物的产率,很少能达到完全反应。当温度、压力、催化剂等反应条件改变时,生成的产物也会不同。

由于反应复杂,在书写有机反应方程式时常采用箭头,而不用等号。一般只写出主要的反应