



教育部高职高专规划教材
Jiaoyubu Gaozhi Gaozhuan Guihua Jiaocai

有机化学

第二版

高职高专化学教材编写组 编

高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS



教育部高职高专规划教材

有机化学

第二版

高职高专化学教材编写组 编

高等教育出版社

内容提要

本书是在 1993 年出版的《有机化学》(尹玉英主编)的基础上修订而成的。

与第一版相比,本书的主要变动是,将炔烃提到二烯烃之前,增加了红外光谱与核磁共振谱一章,将羧酸和氨基酸并入羧酸及其衍生物一章中,删去含硫有机化合物一章,将其有关内容分散到醇、酚、醚等章节中。本书习题既有插入章节正文中的(密切配合讲课内容),也有附在各章之后的(进行综合练习)。书末给出部分习题的参考答案。

本书可供高职高专学校化工、轻纺、材料、环保等类专业用作有机化学教材。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/高职高专化学教材编写组编. —2 版. 北京:
高等教育出版社, 2000 (2001 重印)
高职高专化学教材
ISBN 7-04-008613-1

I. 有… II. 高… III. 有机化学—高等学校—教材
IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 18128 号

有机化学(第二版)
高职高专化学教材编写组 编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号
电 话 010-64054588
网 址 <http://www.hep.edu.cn>

邮政编码 100009
传 真 010-64014048

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京地质印刷厂

版 次 1993 年 5 月第 1 版
2000 年 7 月第 2 版
印 次 2001 年 4 月第 2 次印刷
定 价 19.50 元

开 本 787×1092 1/16
印 张 24.5
字 数 590 000

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

出版说明

教材建设工作是整个高职高专教育教学工作中的重要组成部分。改革开放以来,在各级教育行政部门、学校和有关出版社的共同努力下,各地已出版了一批高职高专教育教材。但从整体上看,具有高职高专教育特色的教材极其匮乏,不少院校尚在借用本科或中专教材,教材建设仍落后于高职高专教育的发展需要。为此,1999年教育部组织制定了《高职高专教育基础课程教学基本要求》(以下简称《基本要求》)和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》(以下简称《培养规格》),通过推荐、招标及遴选,组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师,成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍,并在有关出版社的积极配合下,推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种,用5年左右时间完成。出版后的教材将覆盖高职高专教育的基础课程和主干专业课程。计划先用2~3年的时间,在继承原有高职、高专和成人高等学校教材建设成果的基础上,充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验,解决好新形势下高职高专教育教材的有无问题;然后再用2~3年的时间,在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上,通过研究、改革和建设,推出一大批教育部高职高专教育教材,从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

“教育部高职高专规划教材”是按照《基本要求》和《培养规格》的要求,充分汲取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用性专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的,适用于高等职业学校、高等专科学校、成人高校及本科院校举办的二级职业技术学院和民办高校使用。

教育部高等教育司

2000年4月3日

第二版前言

本书自第一版出版以来,已经使用了6年。使用本书的学校先后提出许多宝贵意见,随着课程体系与教学改革的深化,已有必要对本书进行修订。

这次修订是根据原国家教委于1996年组织修订的“高等学校工程专科有机化学课程教学基本要求”,并参照1999年制定的“高职高专有机化学课程教学基本要求(征求意见稿)”进行的。同时,在修订过程中又征求了部分高职高专学校的意见。其指导思想是从培养应用型人才的目的出发,突出高等专科学校的教学特点,进一步贯彻基础理论、基本知识以“必需”“够用”为度的原则,加强应用性、实践性。本书仍然依照官能团体系进行分类,采用脂肪族和芳香族混合编排。章节上做了调整和删节部分偏深和过时的内容。例如,将炔烃提到二烯烃之前,将羟基酸和羧基酸并入羧酸及其衍生物一章,删去含硫有机化合物一章,将其内容分散到醇、酚、醚等章节中,增加红外光谱和核磁共振谱的基本原理及图谱分析知识。在介绍有机化合物的性质时,加强了官能团的构效规律,并注意结合生产实际,注重应用。

这次修订注意了教学的启发性和学生思维能力的培养。教材内容力求做到由浅入深、难点分散,便于学生自学。习题是既有插入章节正文中的(密切配合讲课内容),也有附在各章之后的(进行综合练习)。在书末给出部分习题参考答案。

由于本书没有介绍共振论,因而对于某些问题的解释(例如,苯环上亲电取代的定位效应),还是采用分析底物分子中电子转移的方向这种方法,而不是采用分析活性中间体的稳定性的方法。

参加本书修订工作的有:张黯(北京化工大学)第1~6章;周允明(上海纺织高等专科学校)第8、11、12、13、16、17章;许庆云(上海化工高等专科学校)第7、9、10、14、15章。全书最后由张黯统稿、修改、定稿。

本书承蒙天津大学高鸿宾教授审阅,提出许多宝贵意见,谨致谢意,并对使用本书提出意见的同志表示感谢。

限于编者水平,书中难免有错误和不妥之处,请读者批评指正。

编 者

1999年6月

第一版前言

本书是根据国家教委审定的高等学校工程专科有机化学教学基本要求编写的。在编写中,我们注意运用辩证唯物主义与历史唯物主义的观点去分析问题和解决问题;从培养技术应用型人材的目的出发,力求做到以“必需”和“够用”为度,理论适中,加强应用;并适当反映本门学科的新成就和我国化学家对有机化学发展所作出的贡献,力图把本书编写成为一本有专科特色的教材。如果本书能起到抛砖引玉和促进我国专科有机化学教材建设的作用,我们也就感到满意了。

为了节省篇幅,本书按照官能团体系分类,将脂肪族和芳香族化合物混合编排。鉴于大部分学校都有专门的仪器分析课程,本书不再编入红外、紫外、质谱、色谱和核磁共振谱的有关内容。书中第十七、十八两章不属于基本要求的范围,是为某些专业的需要而编写的。有些章节中的某些内容,也不属于基本要求的范围,不同专业可酌情取舍。

本书由北京石油化工专科学校尹玉英副教授任主编,并编写了第一至五章和十三、十五、十六章。上海石油化工专科学校方富禄副教授编写第六、八、九和十一章。上海化工专科学校周荣才副校长编写第七和十四章。上海纺织专科学校周允明副教授编写第十、十二、十七、十八章。

1991年11月在上海召开了本书的审稿会,主审是华东化工学院梁世懿教授,参加审稿的有戴家宁(上海化工专科学校)、徐杏英(湖南轻工业专科学校)、金关宝(上海轻工业专科学校)等。书稿经审阅修改后梁世懿教授又作了复审。

编者在此谨向梁世懿教授和参加审稿会议的其他所有同志表示衷心的感谢。

由于本书是第一本供高等学校工程专科使用的有机化学教材,编写中没有借鉴蓝本,难度较大,在内容选择、结构安排上可能会有不足之处,恳切希望使用本书的各校教师和读者,在教学和学习过程中,发现有不妥和错误之处,向编者提出批评和指正。我们 also 在此向关心这本教材的同志们预先致以诚挚的谢意。

编 者

1992年8月2日 于北京

目 录

第一章 绪论	(1)	三、裂化、裂解和脱氢	(25)
§ 1-1 有机化合物和有机化学	(1)	§ 2-7 烷烃的来源	(26)
§ 1-2 共价键的形成	(1)	一、天然气	(26)
§ 1-3 共价键的性质	(2)	二、石油	(26)
一、键长	(2)	第三章 烯烃	(28)
二、键角	(3)	§ 3-1 烯烃的命名法	(28)
三、键能(平均键能)	(3)	§ 3-2 乙烯分子的平面形结构	
四、键解离能	(4)	—— sp^2 杂化轨道	(29)
五、键的极性	(4)	§ 3-3 烯烃的顺反异构	(31)
§ 1-4 有机反应的类型和试剂的类型	(5)	一、顺反异构	(31)
§ 1-5 有机化合物的分类	(6)	二、顺反异构体的命名法	(32)
一、按碳骨架分类	(6)	1. 顺-反命名法	(32)
二、按官能团分类	(7)	2. Z-E 命名法	(32)
第二章 烷烃	(8)	§ 3-4 烯烃的制法	(34)
§ 2-1 烷烃的通式和构造异构	(8)	一、从裂解气、炼厂气中分离	(34)
§ 2-2 烷烃的命名法	(9)	二、醇脱水	(35)
一、伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢		三、卤代烷脱卤化氢	(35)
原子	(9)	§ 3-5 烯烃的物理性质	(35)
二、烷基	(9)	§ 3-6 烯烃的化学性质	(36)
三、烷烃的命名法	(10)	一、加成	(36)
1. 习惯命名法	(10)	1. 催化加氢	(36)
2. 衍生命名法	(11)	2. 加氯或溴	(36)
3. 系统命名法	(11)	3. 加卤化氢	(37)
§ 2-3 甲烷分子的正四面体结构		4. 加硫酸	(38)
—— sp^3 杂化轨道	(13)	5. 加水	(38)
§ 2-4 烷烃的构象	(15)	6. 加次氯酸	(39)
一、乙烷的构象	(15)	二、聚合	(39)
二、正丁烷的构象	(17)	三、氧化	(39)
三、直链烷烃最稳定的构象		1. 氧化剂氧化	(40)
——碳链平面锯齿形	(18)	2. 催化氧化	(40)
§ 2-5 烷烃的物理性质	(19)	四、 α -氢原子的反应	(41)
§ 2-6 烷烃的化学性质	(21)	§ 3-7 C=C 双键亲电加成反应机理	(42)
一、氯化	(21)	一、原子或基团的电子效应和立体效应	(42)
1. 甲烷的氯化	(21)	1. 电子效应	(42)
2. 其它烷烃的氯化	(23)	2. 立体效应——范德华半径	(43)
二、氧化	(24)	二、C=C 双键亲电加成反应机理	(44)

1. 碳正离子的相对稳定性	(44)	三、共轭效应	(62)
2. 反应机理	(44)	1. 共轭能	(62)
§ 3-8 聚乙烯和聚丙烯	(46)	2. 键长	(63)
一、聚乙烯	(46)	四、拉电子共轭效应和推电子共轭效应	(64)
二、聚丙烯	(47)	五、共轭效应与有机物种的稳定性	(64)
第四章 炔烃	(49)	1. 烷基正离子的稳定性	(65)
§ 4-1 炔烃的命名法	(49)	2. 烷基自由基的稳定性	(65)
§ 4-2 乙炔分子的直线形结构		§ 5-3 共轭二烯烃的化学性质	(65)
——sp 杂化轨道	(49)	一、加成	(66)
§ 4-3 乙炔及其它炔烃的制法	(51)	1. 催化加氢	(66)
一、乙炔的制法	(51)	2. 加氯或溴	(66)
二、其它炔烃的制法	(51)	3. 加氯化氢或溴化氢	(66)
§ 4-4 炔烃的物理性质	(51)	二、狄尔斯-阿尔德反应	(68)
§ 4-5 炔烃的化学性质	(52)	三、聚合与橡胶	(69)
一、加成	(52)	1. 天然橡胶	(69)
1. 催化加氢	(52)	2. 合成橡胶	(69)
2. 加氯或溴	(52)	§ 5-4 1,3-丁二烯的制法	(70)
3. 加氯化氢或溴化氢	(53)	一、从石油裂解气中分离	(70)
4. 加水	(53)	二、丁烷或丁烯脱氢	(70)
5. 加醇	(53)	第六章 脂环烃	(72)
6. 加醋酸	(54)	§ 6-1 环烷烃的命名法	(72)
二、聚合	(54)	§ 6-2 环烷烃的性质	(73)
三、氧化	(54)	一、物理性质	(73)
四、炔氢的反应	(54)	二、化学性质	(74)
1. 炔钠的生成——炔烃的制备	(54)	§ 6-3 环的张力——张力分子	(75)
2. 炔银和炔亚铜的生成——末端炔烃		§ 6-4 环己烷的构象	(76)
的鉴定	(55)	一、环己烷的椅型构象和船型构象	(76)
§ 4-6 质子酸碱和路易斯酸碱	(56)	二、椅型环己烷分子中的 α 键和 e 键	(77)
一、质子酸碱	(56)	三、一取代环己烷的构象	(78)
二、路易斯酸碱	(57)	第七章 芳香烃	(80)
第五章 二烯烃	(59)	§ 7-1 苯分子的结构	(80)
§ 5-1 二烯烃的分类和命名法	(59)	§ 7-2 单环芳烃的命名法	(81)
§ 5-2 1,3-丁二烯分子的结构		§ 7-3 苯及其同系物的物理性质	(83)
——共轭 π 键和共轭效应	(60)	§ 7-4 苯及其同系物的化学性质	(84)
一、1,3-丁二烯分子的结构——共轭 π 键		一、取代反应	(84)
.....	(60)	1. 硝化	(84)
二、共轭 π 键的类型	(61)	2. 卤化	(85)
1. 正常共轭 π 键	(61)	3. 磺化	(86)
2. 多电子共轭 π 键	(61)	4. 傅瑞德尔-克拉夫茨反应	(87)
3. 缺电子共轭 π 键	(61)	二、加成反应	(89)
4. 超共轭	(62)	1. 加氢	(89)

2. 加氯	(89)	2. 芳烃红外光谱	(114)
三、氧化反应	(90)	§ 8-3 核磁共振谱	(116)
四、芳烃侧链上的反应	(90)	一、基本原理	(116)
1. 卤化	(90)	二、核磁共振仪	(118)
2. 氧化	(90)	三、NMR 信号数目、等价质子和不等价 质子	(118)
§ 7-5 苯环上亲电取代反应的规律	(91)	四、NMR 信号位置和化学位移	(119)
一、两类取代基——邻对位定位基和间 位定位基	(91)	1. 质子受屏蔽与去屏蔽	(119)
二、苯环上亲电取代反应定位规律的理 论解释	(92)	2. 化学位移	(119)
1. 取代基的电子效应	(92)	五、同类质子的数目与 NMR 峰面积	(120)
2. 取代基的立体效应	(93)	六、自旋-自旋偶合与峰的裂分	(122)
三、二元取代苯的定位规律	(94)	七、图谱解析举例	(123)
四、定位规律的应用	(95)	第九章 对映异构	(130)
§ 7-6 稠环芳烃	(96)	§ 9-1 物质的旋光性	(130)
一、萘	(96)	一、偏振光	(130)
1. 萘分子的结构	(96)	二、旋光物质和不旋光物质	(130)
2. 萘的性质	(97)	三、旋光度和比旋光度	(130)
二、蒽	(100)	§ 9-2 手性和对称性	(132)
三、菲	(101)	一、手性的概念	(132)
四、致癌稠环芳烃	(102)	二、分子的手性和旋光性	(132)
§ 7-7 芳烃的来源	(102)	三、对映体和外消旋体	(133)
一、由石油加工得到芳烃	(102)	四、对称性——对称面 and 对称中心	(133)
1. 从石油裂解的副产物中提取芳烃	(102)	§ 9-3 含有一个手性碳原子的开链化合 物的对映异构	(134)
2. 石油芳构化	(102)	一、构型表示法	(134)
二、从煤焦油中提取芳烃	(103)	1. 模型	(134)
§ 7-8 重要的单环芳烃	(103)	2. 透视式	(135)
一、苯	(103)	3. 费歇尔投影式	(135)
二、甲苯	(103)	二、构型的标记	(136)
三、二甲苯	(103)	§ 9-4 含有两个手性碳原子的开链化合 物的对映异构	(138)
四、苯乙烯	(103)	一、含有两个不相同的手性碳原子	(138)
§ 7-9 休克尔规则和芳香性	(104)	二、含有两个相同的手性碳原子	(138)
第八章 红外光谱与核磁共振谱	(107)	§ 9-5 异构体的分类	(139)
§ 8-1 电磁波与分子吸收光谱	(107)	第十章 卤代烃	(143)
一、电磁波	(107)	§ 10-1 卤代烃的分类和命名法	(143)
二、分子吸收光谱	(107)	一、卤代烃的分类	(143)
§ 8-2 红外光谱	(108)	二、卤代烃的命名法	(143)
一、分子振动与红外吸收	(108)	1. 卤代烷的习惯命名法	(143)
二、红外光谱仪	(109)	2. 卤代烷的系统命名法	(143)
三、有机化合物官能团的特征吸收	(110)	3. 不饱和卤代烃的系统命名法	(144)
四、红外光谱图简解及红外光谱图举例	(111)		
1. 脂肪烃类红外光谱	(111)		

4. 卤代芳烃的命名法	(144)	五、氯乙烯和聚氯乙烯	(163)
§ 10-2 卤代烃的制法	(145)	六、苄基氯(苄氯)	(164)
一、烃的卤化	(145)	七、氯苯	(164)
1. 烷烃的卤化	(145)	第十一章 醇 酚 醚	(167)
2. 烯烃 α -氢原子被卤原子取代	(145)	I 醇	(167)
3. 芳烃的卤化	(145)	§ 11-1 醇的分类和命名法	(167)
二、不饱和烃与卤素或卤化氢加成	(145)	一、醇的分类	(167)
三、芳环上的氯甲基化	(145)	二、醇的命名法	(167)
四、以醇为原料制备	(146)	1. 习惯命名法	(167)
§ 10-3 卤代烃的物理性质和波谱性质	(146)	2. 衍生命命名法	(168)
一、物理性质	(146)	3. 系统命名法	(168)
二、波谱性质	(147)	§ 11-2 醇的制法	(169)
1. 红外光谱	(147)	一、烯烃酸催化水合	(169)
2. 核磁共振谱	(147)	二、卤代烃水解	(169)
§ 10-4 卤代烃的化学性质	(149)	三、醛、酮、羧酸、酯的还原	(169)
一、取代反应	(149)	四、格利雅试剂合成	(169)
1. 水解	(149)	§ 11-3 醇的物理性质和波谱性质	(170)
2. 醇解	(149)	一、物理性质	(170)
3. 氰解	(149)	二、波谱性质	(172)
4. 氨解	(149)	1. 红外光谱	(172)
5. 与硝酸银-乙醇溶液反应	(150)	2. 核磁共振谱	(172)
6. 与碘化钠-丙酮溶液反应	(150)	§ 11-4 醇的化学性质	(174)
二、消除反应	(150)	一、醇的酸碱性	(175)
三、与金属镁反应——格利雅试剂的生		二、羟基被卤原子取代的反应	(175)
成	(151)	1. 醇与氢卤酸反应	(175)
§ 10-5 亲核取代和消除的反应机理	(153)	2. 醇与 PX_3 、 $SOCl_2$ 反应	(176)
一、亲核取代反应机理	(153)	三、分子内和分子间脱水	(177)
1. 双分子亲核取代机理(S_N2)	(153)	1. 分子内脱水	(177)
2. 单分子亲核取代机理(S_N1)	(155)	2. 分子间脱水	(178)
3. 影响 S_N 反应速率的因素	(156)	四、酯化反应	(178)
二、消除反应机理	(158)	1. 硫酸酯的生成	(179)
1. 双分子消除机理(E2)	(158)	2. 硝酸酯的生成	(179)
2. 单分子消除机理(E1)	(159)	3. 磷酸酯的生成	(179)
§ 10-6 卤代烯烃和卤代芳烃	(160)	4. 羧酸酯的生成	(179)
一、乙烯基型和苯基型卤代烃	(160)	五、脱氢和氧化	(179)
二、烯丙基型和苄基型卤代烃	(160)	§ 11-5 重要的醇	(181)
三、卤代芳烃的水解和氨解	(161)	一、甲醇	(181)
§ 10-7 重要的卤代烃	(161)	二、乙醇	(181)
一、三氯甲烷	(161)	三、乙二醇	(181)
二、四氯化碳	(162)	四、丙三醇	(182)
三、二氟二氯甲烷	(162)	五、苯甲醇	(182)
四、四氯乙烯和聚四氟乙烯	(163)		

II 酚	(182)	二、醚键的断裂	(199)
§ 11-6 酚的命名法	(182)	三、过氧化物的生成	(200)
§ 11-7 酚的物理性质和波谱性质	(183)	§ 11-14 重要的醚	(200)
一、物理性质	(183)	一、乙醚	(200)
二、波谱性质	(184)	二、二苯醚	(200)
1. 红外光谱	(184)	§ 11-15 环醚和冠醚	(201)
2. 核磁共振谱	(185)	一、环醚	(201)
§ 11-8 酚的化学性质	(186)	二、冠醚	(202)
一、酚羟基的反应	(186)	IV 硫醇和硫醚	(203)
1. 酸性	(186)	§ 11-16 硫醇	(203)
2. 酚醚的生成	(187)	一、硫醇的制法	(203)
3. 酚酯的生成	(187)	二、硫醇的性质	(203)
4. 与氯化铁的显色反应	(188)	§ 11-17 硫醚	(204)
二、芳环上的反应	(188)	一、硫醚的制法	(204)
1. 卤化	(188)	二、硫醚的性质	(204)
2. 硝化	(188)	第十二章 醛 酮 醌	(210)
3. 磺化	(189)	§ 12-1 醛和酮的分类和命名法	(210)
4. 傅瑞德尔-克拉夫茨反应	(189)	一、醛和酮的分类	(210)
5. 与羰基化合物的缩合反应	(190)	二、醛和酮的命名法	(210)
三、氧化和加氢	(191)	1. 习惯命名法	(210)
1. 氧化	(191)	2. 系统命名法	(211)
2. 加氢	(191)	§ 12-2 多官能团有机化合物的命名法	(211)
§ 11-9 重要的酚	(192)	§ 12-3 醛和酮的制法	(212)
一、苯酚	(192)	一、醇脱氢或氧化	(212)
二、对苯二酚	(192)	二、炔烃水合	(212)
三、萘酚	(192)	三、羰基合成	(213)
四、双酚 A 和环氧树脂	(193)	四、傅瑞德尔-克拉夫茨酰基化反应	(213)
III 醚	(194)	§ 12-4 醛和酮的物理性质和波谱性质	(213)
§ 11-10 醚的分类和命名法	(194)	一、物理性质	(213)
一、醚的分类	(194)	二、波谱性质	(214)
二、醚的命名法	(194)	1. 红外光谱	(214)
§ 11-11 醚的制法	(195)	2. 核磁共振谱	(214)
一、醇分子间脱水	(195)	§ 12-5 醛和酮的化学性质	(217)
二、威廉森合成	(195)	一、亲核加成	(217)
§ 11-12 醚的物理性质和波谱性质	(196)	1. 加氢氰酸	(218)
一、物理性质	(196)	2. 加亚硫酸氢钠	(219)
二、波谱性质	(197)	3. 加格利雅试剂	(219)
1. 红外光谱	(197)	4. 加醇	(220)
2. 核磁共振谱	(198)	二、与氨的衍生物缩合	(221)
§ 11-13 醚的化学性质	(199)	三、氧化还原反应	(222)
一、钯盐和配位络合物的生成	(199)	1. 氧化反应	(222)

2. 还原反应	(222)	五、己二酸	(252)
四、 α -氢原子的反应	(224)	六、苯甲酸	(252)
1. 卤化和卤仿反应	(224)	七、邻羟基苯甲酸	(252)
2. 羟醛缩合反应	(225)	八、对苯二甲酸	(253)
§ 12-6 重要的醛和酮	(228)	§ 13-6 羧酸衍生物的命名法	(253)
一、甲醛	(228)	§ 13-7 羧酸衍生物的物理性质和波谱性质	(255)
二、乙醛	(229)	一、物理性质	(255)
三、丙酮	(230)	二、波谱性质	(256)
四、环己酮	(230)	1. 红外光谱	(256)
五、苯甲醛	(231)	2. 核磁共振谱	(258)
§ 12-7 醌	(231)	§ 13-8 羧酸衍生物的化学性质	(260)
一、醌的定义和命名法	(231)	一、亲核取代反应	(260)
二、苯醌	(231)	1. 水解	(261)
三、蒽醌	(233)	2. 醇解	(261)
第十三章 羧酸及其衍生物	(237)	3. 氨解	(262)
§ 13-1 羧酸的分类和命名法	(237)	二、酰胺的酸碱性、霍夫曼降解、脱水反应	(263)
§ 13-2 羧酸的制备	(238)	1. 酰胺的酸碱性	(263)
一、伯醇或醛氧化	(238)	2. 霍夫曼降解	(264)
二、腈水解	(238)	3. 酰胺脱水反应	(265)
三、格利雅试剂与 CO_2 作用	(238)	三、酯与格利雅试剂反应及酯的还原	(265)
§ 13-3 羧酸的物理性质和波谱性质	(239)	1. 酯与格利雅试剂反应	(265)
一、物理性质	(239)	2. 酯的还原	(265)
二、波谱性质	(240)	§ 13-9 重要的羧酸衍生物	(266)
1. 红外光谱	(240)	一、 N,N -二甲基甲酰胺	(266)
2. 核磁共振谱	(241)	二、邻苯二甲酸酐	(266)
§ 13-4 羧酸的化学性质	(242)	三、 ϵ -己内酰胺	(267)
一、酸性	(243)	四、乙酸乙烯酯及其聚合物	(267)
二、羟基被取代的反应	(245)	五、甲基丙烯酸甲酯及其聚合物	(268)
1. 酰氯的生成	(245)	§ 13-10 乙酰乙酸乙酯在合成上的应用	(269)
2. 酸酐的生成	(246)	一、 β -二羰基化合物	(269)
3. 酯的生成	(246)	二、酮式与烯醇式互变异构	(269)
4. 酰胺的生成	(247)	三、乙酰乙酸乙酯的制法	(271)
三、还原	(248)	1. 克莱森酯缩合	(271)
四、脱羧反应	(248)	2. 乙烯酮二聚体与乙醇加成	(271)
五、烃基上的反应	(249)	四、乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	(272)
1. α -H 卤化	(249)	§ 13-11 丙二酸二乙酯在合成上的应用	(273)
2. 芳香酸的环上取代反应	(249)	§ 13-12 蜡和油脂	(275)
§ 13-5 重要的羧酸	(250)	一、蜡	(275)
一、甲酸	(250)	二、油脂	(275)
二、乙酸	(250)		
三、丙烯酸	(251)		
四、乙二酸	(251)		

1. 加成反应	(277)	§ 14-6 重要的胺	(303)
2. 氧化反应	(277)	一、甲胺、二甲胺、三甲胺	(303)
3. 干化	(277)	二、乙二胺	(304)
4. 水解与皂化值	(277)	三、己二胺	(304)
第十四章 含氮有机化合物	(283)	四、苯胺	(305)
§ 14-1 硝基化合物	(283)	五、萘胺	(305)
一、硝基的结构	(283)	§ 14-7 季铵盐和季铵碱	(305)
二、芳香族硝基化合物的制法	(284)	一、季铵盐	(305)
三、硝基化合物的性质	(284)	二、相转移催化剂	(305)
1. 物理性质	(284)	三、季铵碱	(306)
2. 化学性质	(285)	§ 14-8 表面活性剂	(307)
四、重要的芳香族硝基化合物	(289)	一、表面活性剂的结构特征	(307)
1. 硝基苯	(289)	二、表面活性剂的分类、制法和用途	(307)
2. 2,4,6-三硝基甲苯	(289)	1. 阴离子表面活性剂	(307)
3. 2,4,6-三硝基苯酚	(289)	2. 阳离子表面活性剂	(308)
§ 14-2 胺的分类、命名法和结构	(290)	3. 两性表面活性剂	(308)
一、胺的分类	(290)	4. 非离子表面活性剂	(308)
二、胺的命名法	(290)	§ 14-9 离子交换树脂和离子交换膜	(309)
三、胺的结构	(292)	一、离子交换树脂的分类、制法和使用范围	(309)
§ 14-3 胺的制法	(292)	1. 强酸性阳离子交换树脂	(309)
一、氨或胺的烃基化	(292)	2. 弱酸性阳离子交换树脂	(310)
1. 氨与卤代烃反应	(292)	3. 强碱性阴离子交换树脂	(310)
2. 氨与醇或酚反应	(293)	4. 弱碱性阴离子交换树脂	(311)
二、由还原反应制胺	(293)	二、离子交换膜	(311)
1. 硝基化合物的还原	(293)	§ 14-10 芳香族重氮和偶氮化合物	(311)
2. 醛和酮的还原氨化	(293)	一、重氮盐的制备——重氮化反应	(311)
3. 腈和酰胺的还原	(294)	二、重氮盐的性质	(312)
§ 14-4 胺的物理性质和波谱性质	(294)	三、重氮盐的反应及其在合成上的应用	(312)
一、物理性质	(294)	1. 放氮反应	(312)
二、波谱性质	(296)	2. 保留氮的反应	(315)
1. 红外光谱	(296)	§ 14-11 脒 异氰酸酯 三聚氰胺 三聚氰氯	(317)
2. 核磁共振谱	(296)	一、脒	(317)
§ 14-5 胺的化学性质	(297)	1. 脒的制法	(317)
一、碱性	(297)	2. 脒的性质	(318)
二、氮上的烃基化反应	(299)	3. 丙烯脒和丁脒橡胶	(318)
三、氮上的酰基化反应	(299)	二、异氰酸酯	(319)
四、与亚硝酸反应	(301)	三、三聚氰胺	(320)
五、芳胺环上的亲电取代反应	(301)	四、三聚氰氯	(320)
1. 卤化	(301)	第十五章 杂环化合物	(324)
2. 硝化	(302)	§ 15-1 杂环化合物的分类和命名法	(324)
3. 磺化	(302)		
六、胺的氧化	(303)		

§ 15-2 杂环化合物的结构	(325)	一、淀粉	(346)
§ 15-3 杂环化合物的性质	(326)	1. 淀粉的物理性质和结构	(346)
一、物理性质	(326)	2. 淀粉的化学性质	(347)
二、化学性质	(326)	二、纤维素	(348)
1. 呋喃及其衍生物	(326)	1. 纤维素的物理性质和结构	(348)
2. 吡咯及其衍生物	(328)	2. 纤维素的化学性质和用途	(348)
3. 噻吩	(329)	第十七章 氨基酸和蛋白质	(351)
4. 吡啶	(330)	§ 17-1 氨基酸	(351)
5. 喹啉	(331)	一、氨基酸的分类与命名法	(351)
第十六章 碳水化合物	(335)	二、氨基酸的构型	(351)
§ 16-1 碳水化合物的定义和分类	(335)	三、氨基酸的性质	(352)
§ 16-2 单糖	(335)	1. 两性与等电点	(352)
一、葡萄糖的结构	(336)	2. 与亚硝酸反应	(353)
1. 开链式结构	(336)	3. 络合性能	(354)
2. 氧环式结构	(337)	4. 茚三酮反应	(354)
二、果糖的结构	(339)	5. 成肽	(354)
三、单糖的物理性质	(340)	四、多肽	(355)
四、单糖的化学性质	(340)	§ 17-2 蛋白质	(356)
1. 氧化	(340)	一、蛋白质的组成和分类	(357)
2. 还原	(341)	二、蛋白质的性质	(357)
3. 成脎反应	(342)	1. 两性与等电点	(357)
4. 成苷反应	(342)	2. 溶解性和盐析	(358)
§ 16-3 重要的单糖	(343)	3. 蛋白质的变性	(358)
一、葡萄糖	(343)	4. 显色反应	(358)
二、果糖	(343)	5. 水解	(358)
§ 16-4 二糖	(343)	三、蛋白质的结构	(359)
一、蔗糖	(344)	1. 一级结构	(359)
二、麦芽糖	(345)	2. 二级结构	(359)
三、纤维二糖	(345)	3. 三级结构	(360)
§ 16-5 多糖	(346)	部分习题参考答案	(362)

第一章 绪 论

§ 1-1 有机化合物和有机化学

在化学上通常把化合物分为两大类：一类是不含碳的化合物，例如水(H_2O)、氨(NH_3)、硫酸(H_2SO_4)等，叫做无机化合物；另一类是含碳的化合物，例如甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)、苯(C_6H_6)等，叫做有机化合物。有机化合物就是含碳的化合物。研究有机化合物的化学叫做有机化学。生产有机化合物的工业叫做有机化学工业。

历史上，最初是把来源于无生命的矿物的化合物叫做无机化合物；来源于有生命的动植物的化合物叫做有机化合物。由于这个历史原因，像一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸钙(CaCO_3)等这些来源于无生命的矿物的化合物，虽然含有碳，但是并不叫做有机化合物，而是叫做无机化合物。

从本质上讲，有机化合物最大的特点是：(1) 数目巨大；(2) 异构现象普遍存在。导致有机化合物具有这两大特点的根本原因是来自碳原子的一种独有的性质——碳原子和碳原子之间可以以强的共价键连接起来形成碳链(开链)和碳环(闭链)。碳原子的这种性质是其它原子所没有的。正是由于碳原子的这种独有的性质，才使有机化合物数目巨大，异构现象普遍存在；才使这一种元素(碳)的化合物构成了一门化学——有机化学——的研究内容。而所有单质和碳以外的所有元素的化合物的总和才构成另一门化学——无机化学——的研究内容。

众所周知，在有机化合物和无机化合物之间并没有一个不可逾越的界限。实验早已证明，有机化合物是可以从无机化合物合成出来的。总的说来，有机化合物和无机化合物在性质上还是有比较明显的差异的。有机化合物常常容易燃烧，而无机化合物则难以燃烧；有机化合物熔点较低，一般不超过 400°C ，而无机化合物一般熔点较高，常常难以熔化；有机化合物常常难溶于水，易溶于有机溶剂，而无机化合物则常常相反；等等。显然，这只是大致的情况，而所谓“例外”则是很多的。例如，有机化合物四氯化碳不但不燃烧，反而能灭火，是一种灭火剂；酒精和醋酸在水中甚至是无限溶解的；等等。

§ 1-2 共价键的形成

有机化合物分子中各原子之间一般是以共价键连接起来的。对于共价键形成的理论解释，常用的有两种方法——价键法和分子轨道法。下面简单地介绍价键法。

价键法认为，共价键的形成是来自原子轨道的重叠，在重叠的轨道上有两个自旋相反的电子，这就是电子“配对”。轨道重叠得越多，共价键就越牢固。所以，形成共价键时，在两个原子核间距离(键长)一定的条件下，轨道总是尽可能地达到最大程度的重叠，这就是轨道最大重叠原理。

价键法又称电子配对法，一个未成对电子一经配对成键，则不能再与其它未成对电子配对，这就是共价键的饱和性。由于成键原子轨道不都是球形对称的，例如 p 原子轨道，具有方向性，

为使原子轨道最大程度的重叠,因此共价键也就具有了方向性。

如果不是从轨道,而是从与轨道相对应的电子云的观点来看,共价键的形成则是来自电子云的重叠。电子云重叠得越多,共价键就越牢固。所以,形成共价键时,在键长一定的条件下,电子云总是尽可能地达到最大程度的重叠,这就是电子云最大重叠原理。

氢分子 H原子的电子结构是 $(1s)^1$ 。s轨道是球形的。为了形成H—H键以生成 H_2 分子,两个H原子核必须靠得足够近,从而使两个s轨道得以重叠,而在重叠的轨道上有两个自旋相反的电子。对于 H_2 分子来说,当两个H原子核间距离(H—H键长)=0.074 nm时,体系的能量最低,因而最稳定。电子“配对”形成共价键时放出能量。形成H—H键时放出的能量是 $436.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。也就是说,1 mol H_2 分子比2 mol H原子的能量低436.0 kJ,或者说稳定性大436.0 kJ。这就是H原子为什么会自发地通过电子“配对”生成 H_2 分子的原因,也就是电子为什么会自发地“配对”生成共价键的原因。

图1-1(1)表示两个H原子的s轨道,(2)表示两个s轨道的重叠。两个s轨道重叠生成的轨道的形状与这两个s轨道合并而成的形状大体上相似,像一个椭圆体[图1-1(3)]。



图1-1 氢分子的形成

σ 键 H_2 分子中连接两个H原子核的直线,叫做H—H键的键轴。从图1-1(4)可以看出,s轨道重叠生成的轨道是圆柱形对称的,键轴是它的对称轴。这样的轨道叫做 σ 轨道[图1-1(3)]。生成 σ 轨道的重叠方式叫做 σ 重叠, σ 轨道上的电子叫做 σ 电子,形成的键叫做 σ 键。

§ 1-3 共价键的性质

一、键长

由共价键连接起来的两个原子的核间距离,叫做该共价键的键长。例如,实验测得氢分子中的两个氢原子的核间距离是0.074 nm,H—H键的键长就是0.074 nm。X射线衍射法、电子衍射法、光谱法等物理方法,能够相当精确地测定共价键的键长。表1-1给出一些共价键的键长。

表1-1 一些共价键的键长

键的种类	键长/nm	键的种类	键长/nm
C—C	0.154	C—N	0.147
C=C	0.134	C—F	0.141
C≡C	0.120	C—Cl	0.177
C—H	0.109	C—Br	0.191
C—O	0.143	C—I	0.212

从表1-1中可以看出,C=C双键的键长比C—C单键的短,C≡C三键的键长比C=C双键的短。这是因为C—C单键只是一个共价键(σ 键),而C=C双键则是两个共价键(σ 键和 π

键, §3-2), 与 C—C 单键相比, 由 C=C 双键连接起来的两个 C 原子显然是结合得较强, 被拉得较紧, 所以距离较近, 键长较短; C≡C 三键(σ 键、π 键和 π 键, §4-2)的键长比 C=C 双键的短, 其原因是相同的。

二、键角

由于共价键有方向性, 所以出现了键角。今以水分子为例说明键角的涵义。H₂O 分子有两个 O—H 键, 这两个 O—H 键键轴之间的夹角叫做 H₂O 分子的键角, 或 H₂O 分子中两个 O—H 键的键角。实验测得, H₂O 分子的键角是 104.5°(图 1-2)。显然, 双原子分子没有键角。在 ≥3 个原子的分子中就有键角。



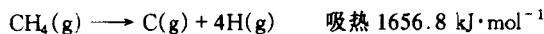
图 1-2 水分子的键角

在有机化合物分子中, 碳原子与其它原子所形成的键角大致有以下几种情况: C 原子以四个单键分别与四个原子相连接时, 键角接近 109.5°; C 原子以一个双键和两个单键分别与三个原子相连接时, 键角接近 120°; C 原子以一个三键和一个单键或两个双键分别与两个原子相连接时, 键角是 180°。

三、键能(平均键能)

双原子分子的键能就是 1 mol 双原子分子(气态)解离为原子(气态)时所吸收的能量。例如, 实验测得, 25℃ 时, 1 mol H₂ 分子(气态)解离为 H 原子时吸收的能量是 436.0 kJ, H—H 键的键能就是 436.0 kJ·mol⁻¹(25℃)。反过来, 25℃ 时, H 原子(气态)互相结合生成 1 mol H₂ 分子(气态)时放出的能量也是 436.0 kJ。

1 mol 多原子分子(气态)完全解离为原子(气态)时吸收的能量等于多原子分子中所有共价键键能的总和。例如, 实验测得:



CH₄ 分子中只有四个 C—H 键, 所以 C—H 键的键能就是 1656.8 kJ·mol⁻¹/4 = 414.2 kJ·mol⁻¹。

CH₃—CH₃ 分子中有一个 C—C 单键和六个 C—H 键, 1 mol CH₃—CH₃(气态)完全解离为 C 原子(气态)和 H 原子(气态)时所吸收的能量就是一个 C—C 单键和六个 C—H 键键能的总和, 等等。

从键能的定义可以看出, 多原子分子的键能是一个平均值, 也叫做平均键能。表 1-2 给出一些共价键的键能。

表 1-2 一些共价键的键能(平均键能, 单位为 kJ·mol⁻¹, 25℃)

H	C	N	O	F	S	Cl	Br	I	
436.0	414.2	389.1	464.4	568.2	347.3	431.8	366.1	298.3	H
	347.3 ^①	305.4 ^②	359.8 ^③	485.3 ^④	272.0	338.9	284.5	217.6	C
		163.2		272.0		192.5			N
			196.6	188.3		217.6	200.8	234.3	O
				154.8					F
					251.0	255.2	217.6		S
						242.7			Cl
							192.5		Br
								150.6	I

① C=C 610.9, C≡C 836.8。

② C=N 615.0, C≡N 891.2。

③ C—O 736.4(醛), 748.9(酮), 803.3(二氧化碳)。

④ 在 CF₄ 中。