

■ 覃兆海 金淑惠 李楠 编著

基础

有机化学

JICHU YOUJI HUAXUE



科学技术文献出版社

基础有机化学

覃兆海 金淑惠 李楠 编著

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北京

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学/覃兆海,金淑惠,李楠编著.-北京:科学技术文献出版社,
2004.3

ISBN 7-5023-4535-3

I. 基… II. ①覃… ②金… ③李… 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(2004)第 006443 号

出 版 者 科学技术文献出版社

地 址 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038

图书编务部电话 (010)68514027,(010)68537104(传真)

图书发行部电话 (010)68514035(传真),(010)68514009

邮 购 部 电 话 (010)68515381,(010)58882952

网 址 <http://www.stdph.com>

E-mail: stdph@istic.ac.cn

策 划 编 辑 袁其兴

责 任 编 辑 袁其兴

责 任 校 对 赵文珍 唐 炜

责 任 出 版 王芳妮

发 行 者 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销

印 刷 者 北京金鼎彩色印刷有限公司

版 (印) 次 2004 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

开 本 787×1092 16 开

字 数 924 千

印 张 40

印 数 1~3000 册

定 价 64.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

内 容 简 介

本书基本沿用了国内通行的有机化学教材编写体系,以化合物的结构类型为线索分章,基本按照有机化合物结构、性质、来源和应用的教学思路进行编写。在内容上分为三部分,即烃类化合物(2~6章)、烃的衍生物(9~14章)和部分专论(7~8,15~18章),并对重要有机化学反应的机理基本都作了介绍。鉴于有机立体化学及生物高分子等领域的发展非常迅速,本书适当增加了这方面新的知识,并补充了一些有机化合物应用方面的内容,以加深对有机化学重要性的认识。

本书可作为综合性大学或其它院校对有机化学课程要求较高的专业作为教材选用。

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统唯一一家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干。

前 言

本教材是在中国农业大学国家理科化学基地《基础有机化学》讲义的基础上编写而成的,其中第1章至第6章由金淑惠编写,其余各章由覃兆海编写,习题部分由李楠编写。

有机化学的研究对象是有机化合物,研究它们的目的是为了应用,应用的基础则是有机化合物的性质,而性质又是由其结构所确定的。所以,在教学过程中,我们始终贯彻以有机化合物的结构、性质、来源和应用为主线的教学思路,本书的编写也尽力体现这一点。

在本书的编写和出版过程中,得到了教育部“国家理科基地创建名牌课程项目”的支持和中国农业大学国家理科化学基地领导的关心和大力支持,作者在此谨表示衷心的感谢!

作 者

2003年10月于中国农业大学



科学技术文献出版社方位示意图

目 录

1 绪论	(1)
1.1 有机化学概述	(1)
1.1.1 有机化合物和有机化学	(1)
1.1.2 有机化学的产生和发展	(2)
1.1.3 有机化学的基本任务	(3)
1.1.4 研究有机化合物结构的一般步骤	(4)
1.1.5 有机化合物的分类	(5)
1.2 有机化合物结构理论	(7)
1.2.1 原子轨道	(7)
1.2.2 价键理论 (Valence Bond Theory, 简称 VB 理论)	(9)
1.2.3 杂化轨道理论	(10)
1.2.4 分子轨道理论 (Molecular Orbital Theory, 简称 MO 理论)	(10)
1.2.5 共价键的属性	(12)
1.3 有机化学反应的主要类型	(15)
1.3.1 均裂反应 (homolytic reaction)	(15)
1.3.2 异裂反应 (heterolytic reaction)	(16)
1.3.3 协同反应 (concerted reaction)	(16)
1.4 有机酸碱概念	(16)
1.4.1 勃朗斯特酸碱概念	(16)
1.4.2 路易斯酸碱理论	(17)
2 烷烃	(19)
2.1 烷烃的同分异构现象	(19)
2.2 烷烃的命名	(20)
2.2.1 普通命名法	(20)
2.2.2 系统命名法 (IUPAC 命名法)	(21)
2.3 烷烃的构型与构象	(22)

2.3.1	甲烷的分子构型	(22)
2.3.2	乙烷的构型	(23)
2.3.3	烷烃的构象	(25)
2.4	烷烃的物理性质	(29)
2.5	烷烃的化学性质	(30)
2.5.1	卤代反应	(30)
2.5.2	烷烃的燃烧	(37)
2.5.3	烷烃的热裂	(38)
2.5.4	烷烃的硝化及磺化	(38)
2.6	烷烃的来源与制备	(39)
2.6.1	烯烃的氢化	(39)
2.6.2	柯尔伯(Kolbe)法	(40)
2.6.3	偶联反应	(40)
2.6.4	卤代烃的还原	(41)
2.6.5	格氏试剂法	(41)
3	单烯烃	(43)
3.1	烯烃的结构	(43)
3.2	烯烃的同分异构现象及命名	(45)
3.2.1	烯烃的同分异构现象	(45)
3.2.2	烯烃的命名	(46)
3.3	烯烃的物理性质	(48)
3.4	烯烃的化学性质	(49)
3.4.1	加成反应	(49)
3.4.2	氧化反应	(62)
3.4.3	聚合反应	(65)
3.4.4	烯烃上 α -H 的卤代反应	(68)
3.5	烯烃的制备	(70)
3.5.1	醇脱水	(70)
3.5.2	卤代烷脱卤化氢	(71)
3.5.3	邻二卤代烷脱卤素	(71)
4	炔烃和二烯烃	(74)
4.1	炔烃	(74)
4.1.1	炔烃的结构	(74)
4.1.2	炔烃的命名	(75)
4.1.3	炔烃的物理性质	(76)
4.1.4	炔烃的化学性质	(76)
4.1.5	炔烃的制备	(83)

4.2 共轭双烯·····	(84)
4.2.1 二烯烃的分类和命名·····	(84)
4.2.2 二烯烃的结构和性质·····	(85)
4.2.3 1,3-丁二烯的来源·····	(91)
5 脂环烃·····	(94)
5.1 脂环烃的分类和命名·····	(94)
5.2 脂环烃的性质·····	(97)
5.2.1 物理性质·····	(97)
5.2.2 化学性质·····	(97)
5.3 环烷烃的结构和稳定性·····	(99)
5.4 环己烷及其衍生物的构象·····	(102)
5.4.1 环己烷的构象·····	(102)
5.4.2 一取代环己烷的构象分析·····	(104)
5.4.3 二取代环己烷的顺反异构现象及构象分析·····	(106)
5.4.4 十氢化萘的构型与构象·····	(108)
5.5 脂环烃的制备·····	(109)
5.5.1 武尔慈(A. Würtz)反应——Baeyer 闭环法·····	(109)
5.5.2 分子间失去卤化氢·····	(110)
5.5.3 双烯合成(Diels-Alder)反应·····	(110)
5.5.4 克莱门森还原·····	(110)
5.5.5 亚甲基插入法(Simmons-Smiths反应)——烯烃与卡宾的反应·····	(111)
6 芳香烃·····	(113)
6.1 单环芳烃·····	(114)
6.1.1 苯的结构·····	(114)
6.1.2 单环芳烃的异构与命名·····	(117)
6.1.3 单环芳烃的性质·····	(119)
6.1.4 苯环的亲电取代反应定位规律·····	(133)
6.2 多环芳烃·····	(142)
6.2.1 联苯·····	(142)
6.2.2 多苯代脂烃及三苯甲基自由基·····	(143)
6.2.3 稠环芳烃·····	(145)
6.3 非苯芳烃·····	(153)
6.3.1 胡克尔规则·····	(153)
6.3.2 常见的几种非苯芳烃·····	(155)
6.3.3 大环芳香体系·····	(157)
6.4 芳烃的来源·····	(158)
7 有机波谱分析·····	(162)

7.1 电磁波谱的一般概念	(162)
7.2 紫外及可见光吸收光谱	(164)
7.2.1 紫外—可见吸收光谱的基本概念	(164)
7.2.2 紫外—可见光谱与有机化合物分子结构的关系	(166)
7.2.3 紫外—可见吸收光谱在结构分析中的应用	(168)
7.3 红外光谱	(170)
7.3.1 红外吸收光谱的基本概念	(170)
7.3.2 红外光谱与有机化合物分子结构的关系	(171)
7.3.3 各类简单有机化合物的红外光谱	(173)
7.4 核磁共振谱	(175)
7.4.1 基本原理	(175)
7.4.2 化学位移	(177)
7.4.3 自旋偶合、裂分	(181)
7.4.4 质子核磁共振谱的解析	(183)
7.5 质谱	(184)
7.5.1 基本原理	(184)
7.5.2 质谱表示法	(185)
7.5.3 质谱分析的应用	(187)
7.6 谱图组的综合解析	(190)
8 对映异构	(197)
8.1 物质的旋光性	(197)
8.1.1 平面偏振光和旋光性	(197)
8.1.2 旋光仪和比旋光度	(199)
8.2 对映异构现象与分子结构的关系	(200)
8.2.1 对映异构现象的发现	(200)
8.2.2 手性和对称因素	(201)
8.2.3 产生旋光性的原因	(202)
8.3 含手性碳化合物的立体化学	(204)
8.3.1 含一个手性碳的化合物	(204)
8.3.2 构型的表示方法	(205)
8.3.3 含两个手性碳原子的化合物	(206)
8.3.4 相对构型和绝对构型	(207)
8.3.5 环状化合物的立体化学	(209)
8.4 不含手性碳原子化合物的对映异构	(211)
8.4.1 含手性轴的分子	(211)
8.4.2 含手性平面的分子	(214)
8.4.3 螺旋手性	(214)

8.4.4 含其它手性原子的化合物	(215)
8.5 不对称合成和立体专一反应	(215)
8.5.1 不对称合成	(215)
8.5.2 立体专一反应	(216)
8.6 外消旋体的拆分	(218)
8.6.1 化学分离法	(218)
8.6.2 生物分离法	(218)
8.6.3 晶种结晶法	(219)
9 卤代烃	(223)
9.1 卤代烃的分类、命名及同分异构现象	(223)
9.2 一卤代烷	(224)
9.2.1 物理性质	(224)
9.2.2 光谱性质	(225)
9.2.3 化学性质	(227)
9.2.4 亲核取代反应机理	(231)
9.3 卤代烃的制备	(237)
9.3.1 由烃制备	(237)
9.3.2 由醇制备	(238)
9.3.3 卤素交换反应	(239)
9.4 重要代表物	(239)
9.4.1 三氯甲烷(CHCl_3)	(239)
9.4.2 四氯化碳(CCl_4)	(240)
9.4.3 氯苯	(240)
9.4.4 氯乙烯	(240)
9.5 有机氟化合物简介	(241)
9.5.1 有机氟化物的性质	(241)
9.5.2 氟代烃的制备	(242)
9.5.3 前景广阔的含氟生物活性化合物	(243)
10 醇、酚、醚	(248)
10.1 醇	(248)
10.1.1 醇的分类和命名	(248)
10.1.2 醇的物理性质	(249)
10.1.3 醇的光谱性质	(251)
10.1.4 醇的化学性质	(254)
10.1.5 醇的实验室制法	(262)
10.1.6 重要代表物	(264)
10.2 消除反应	(266)

10.2.1	β -消除反应	(266)
10.2.2	α -消除反应	(273)
10.3	酚	(275)
10.3.1	酚的结构和命名	(275)
10.3.2	酚的物理性质和光谱性质	(276)
10.3.3	酚的化学性质	(276)
10.3.4	重要代表物	(280)
10.4	醚	(283)
10.4.1	醚的结构和命名	(283)
10.4.2	醚的物理性质	(284)
10.4.3	醚的光谱性质	(285)
10.4.4	醚的化学性质	(286)
10.4.5	醚的制备	(287)
10.4.6	重要代表物	(289)
11	醛和酮	(298)
11.1	醛、酮的分类和命名	(298)
11.1.1	分类	(298)
11.1.2	命名	(298)
11.2	醛、酮的物理性质和光谱性质	(300)
11.2.1	物理性质	(300)
11.2.2	光谱性质	(302)
11.3	醛和酮的化学性质	(304)
11.3.1	亲核加成反应	(304)
11.3.2	氧化还原反应	(311)
11.3.3	烃基上的反应(α -H 的反应)	(318)
11.4	亲核加成反应机理	(322)
11.4.1	简单的亲核加成反应	(323)
11.4.2	复杂的加成反应	(323)
11.4.3	亲核加成反应的立体化学	(324)
11.5	醛和酮的制备	(325)
11.5.1	由烃制备	(325)
11.5.2	醇的氧化和脱氢	(326)
11.5.3	由羧酸及其衍生物制备	(328)
11.5.4	从动植物中提取	(328)
11.6	重要代表物	(329)
11.6.1	甲醛	(329)
11.6.2	乙醛	(330)

11.6.3 苯甲醛	(331)
11.6.4 丙酮	(331)
11.6.5 环己酮	(332)
11.7 不饱和羰基化合物	(333)
11.7.1 烯酮	(333)
11.7.2 α, β -不饱和羰基化合物	(334)
11.7.3 醌	(336)
12 羧酸及羧酸衍生物	(342)
12.1 羧酸	(342)
12.1.1 羧酸的分类和命名	(342)
12.1.2 饱和一元羧酸的物理性质和光谱性质	(343)
12.1.3 羧酸的化学性质	(346)
12.1.4 羧酸的来源和制备	(355)
12.1.5 重要代表物	(357)
12.1.6 二元羧酸	(359)
12.1.7 取代羧酸	(363)
12.2 羧酸衍生物	(369)
12.2.1 羧酸衍生物	(370)
12.2.2 碳酸衍生物	(382)
12.2.3 油脂和表面活性剂	(384)
12.2.4 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	(388)
13 含氮化合物	(397)
13.1 硝基化合物	(397)
13.1.1 硝基化合物的命名和物理性质	(397)
13.1.2 脂肪族硝基化合物	(398)
13.1.3 芳香族硝基化合物	(400)
13.2 胺	(402)
13.2.1 胺的分类和命名	(402)
13.2.2 胺的结构、物理性质和光谱性质	(403)
13.2.3 胺的化学性质	(406)
13.2.4 胺的制备	(414)
13.2.5 重要代表物	(418)
13.3 重氮和偶氮化合物	(419)
13.3.1 重氮化反应	(420)
13.3.2 芳香族重氮盐的化学性质	(421)
13.3.3 重要代表物	(424)
13.4 分子重排反应	(428)

13.4.1	离子型重排·····	(428)
13.4.2	游离基型重排·····	(433)
13.4.3	协同型重排反应·····	(434)
14	含硫和含磷有机化合物·····	(438)
14.1	有机硫化合物·····	(439)
14.1.1	有机硫化合物的结构、分类和命名·····	(439)
14.1.2	硫醇和硫酚·····	(441)
14.1.3	硫醚、鎓盐、亚砷和砷·····	(445)
14.1.4	磺酸及其衍生物·····	(455)
14.2	有机磷化合物·····	(460)
14.2.1	有机磷化合物的结构、分类和命名·····	(460)
14.2.2	烃基磷·····	(466)
14.2.3	亚磷酸酯·····	(469)
14.2.4	有机磷化合物的应用·····	(471)
15	杂环化合物·····	(477)
15.1	杂环化合物的分类和命名·····	(477)
15.2	五员杂环化合物·····	(479)
15.2.1	呋喃、噻吩、吡咯环系·····	(479)
15.2.2	唑类化合物·····	(493)
15.2.3	五员杂环苯并环系·····	(502)
15.3	六员杂环化合物·····	(506)
15.3.1	吡啶、吡喃环系·····	(506)
15.3.2	二嗪和三嗪环系·····	(517)
15.3.3	六员杂环苯并环系·····	(522)
16	碳水化合物·····	(533)
16.1	单糖·····	(535)
16.1.1	分类·····	(535)
16.1.2	D 系列和 L 系列·····	(536)
16.1.3	单糖的结构式·····	(536)
16.1.4	变旋现象·····	(538)
16.1.5	配糖物(苷)的形成·····	(539)
16.1.6	单糖的其它反应·····	(540)
16.1.7	单糖的合成和降解·····	(545)
16.2	双糖·····	(547)
16.2.1	蔗糖·····	(547)
16.2.2	麦芽糖·····	(548)
16.2.3	纤维二糖·····	(550)

16.2.4 乳糖	(550)
16.3 多糖	(550)
16.3.1 淀粉	(551)
16.3.2 糖原	(552)
16.3.3 纤维素	(552)
16.4 其它重要的糖和糖的衍生物	(554)
16.4.1 其它生物上重要的糖	(554)
16.4.2 含氮糖类	(554)
16.4.3 细胞表面的糖脂和糖蛋白	(555)
16.4.4 糖类抗生素	(556)
17 氨基酸、蛋白质和核酸	(560)
17.1 氨基酸	(561)
17.1.1 氨基酸的结构和命名	(561)
17.1.2 氨基酸的等电点	(563)
17.1.3 氨基酸的化学性质	(563)
17.1.4 α -氨基酸的实验室制法	(565)
17.2 多肽和蛋白质	(567)
17.2.1 多肽和蛋白质的分析	(567)
17.2.2 多肽和蛋白质的氨基酸序列	(568)
17.2.3 多肽和蛋白质的合成	(572)
17.2.4 蛋白质的二级和三级结构	(575)
17.3 酶	(579)
17.4 核酸	(581)
17.4.1 核苷酸和核苷	(581)
17.4.2 核酸的结构	(582)
17.4.3 核酸的功能	(584)
18 周环反应	(586)
18.1 周环反应的理论	(586)
18.1.1 轨道对称性	(587)
18.1.2 前线轨道理论	(587)
18.1.3 能量相关理论	(588)
18.1.4 芳香过渡态理论	(588)
18.2 电环化反应	(589)
18.3 环加成反应	(595)
18.4 σ 键迁移反应	(598)
19 萜类和甾体化合物	(606)
19.1 萜类化合物	(606)

19.1.1	单萜	(607)
19.1.2	倍半萜	(611)
19.1.3	二萜	(612)
19.1.4	三萜	(613)
19.1.5	四萜	(614)
19.2	甾体化合物	(614)
19.2.1	甾醇	(616)
19.2.2	胆汁酸	(617)
19.2.3	甾体激素	(618)
19.2.4	甾体皂苷	(620)
19.3	萜类和甾体化合物的生物合成	(620)

绪 论

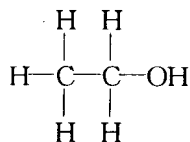
1.1 有机化学概述

1.1.1 有机化合物和有机化学

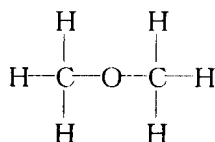
有机化学是研究有机化合物的化学。有机化合物(常简称为“有机物”)的本义是“有生机之物”,因为有机物的最初来源是动、植物等生命体。现在这个名称早已失去了它的原意,人们把不论是从动、植物提取的物质,还是人工合成的都称为有机物。

历史上关于有机化合物和有机化学的含义有两种理解,A. Kekulé(1829—1896)等把含碳化合物称为有机化合物,认为有机化学就是研究碳化合物的化学;K. Schorlemmer(1834—1892)等则把有机化合物看作是碳氢化合物及其衍生物,认为有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

所有的有机化合物在元素组成上有着共同的特点,即全部都含有碳元素,绝大部分含有氢,此外,很多有机化合物还含有氧、硫、氮、磷和卤素等元素。尽管有机化合物的元素组成并不复杂,但其数量却是非常惊人的,至今已发现的有机物数目已达几千万种,近年还以大约每年近百万的数量在增加。为什么有机物的数量如此巨大?其原因首先在于构成有机化合物主体的碳元素原子之间相互结合的能力很强,一个有机化合物分子中的碳原子数目可以很多,其连接的方式又是多样的,如可以连成或长或短的链,或者形成环;其次在于有机化合物中同分异构现象非常普遍,往往一个分子式可以代表几个甚至许多结构和性质完全不同的化合物,如 C_2H_6O 就可以代表乙醇和甲醚这两种不同的化合物。



乙醇



甲醚