

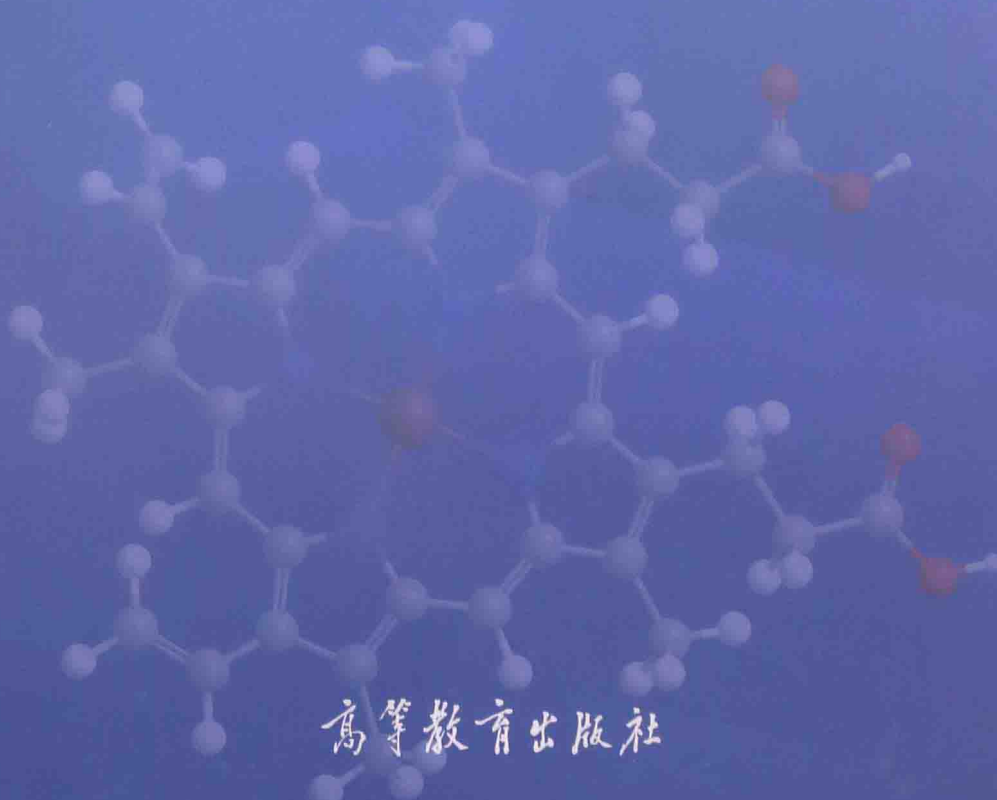


面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

有机化学

(第五版)

天津大学有机化学教研室 编
张文勤 郑艳 马宁 赵温涛



高等教育出版社



清华大学出版社
Tsinghua University Press

有机化学

【第五版】

有机化学教研室编写
清华大学化学系 编

北京清华大学出版社

面向 21 世纪课程
Textbook Series for 21st C

有机化学

Youji Huaxue

(第五版)

天津大学有机化学教研室

张文勤 郑艳 马宁 赵温涛

编

高等教育出版社·北京

内容简介

本书是教育部国家级精品课程“有机化学”的配套教材，亦是面向21世纪课程教材。

本书是在保留前四版注重基础、强化应用和反映学科最新成果特色的基础上，结合近年教学实践修订而成的。全书共分20章，章节次序与第四版基本一致，仍采用脂肪族和芳香族混合编写体系。与第四版比较，本版作了以下修订：以反应机理为主线组织教学内容，对原教材内容进行了合理的取舍、合并，增加了绿色化学、Heck反应、不对称合成等新内容。

与本书配套的《有机化学学习指南》、电子课件、《有机化学实验》、《简明有机化学教程》将由高等教育出版社另行出版。

本书可作为高等学校化学、应用化学、材料化学、药学、化学工程与工艺、制药工程及材料类专业的有机化学课程教材，也可供其他相关专业选用和社会读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 张文勤等编. -- 5版. -- 北京: 高等教育出版社, 2014.7

ISBN 978-7-04-039598-3

I. ①有… II. ①张… 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(2014)第068165号

策划编辑 付春江 责任编辑 曹 瑛 封面设计 杨立新 版式设计 马敬茹
插图绘制 杜晓丹 责任校对 殷 然 责任印制 毛斯璐

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 北京鑫丰华彩印有限公司
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 41
字 数 740千字
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 1982年3月第1版
2014年7月第5版
印 次 2014年8月第2次印刷
定 价 55.00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 39598-00

第五版前言

本书是国家级精品课程“有机化学”的配套教材。其第四版是普通高等教育“十五”国家级规划教材，亦是高等教育出版社“高等教育百门精品课程教材建设计划”精品项目(一类)的研究成果。

本书保持了第四版注重基础、侧重应用、瞻望前沿等特色，同时融合了天津大学有机化学教研室全体教师和兄弟院校教师近年来积累的教学经验和体会，许多内容是在研讨和反复推敲后定稿的。在教材体系与章节安排上仍采用脂肪族和芳香族混合编写体系，与第四版基本一致。但在具体内容和选材上有所调整：① 进一步加强基础，以反应机理为主线组织教材内容，将反应机理、取代基效应与相关反应一并讨论(如将影响烯烃、自由基和碳正离子稳定性的超共轭效应提前到烯烃加成反应部分)，分散了难点、优化了内容、理顺了次序，更利于读者从反应本质上认识、理解和学习有机化学；② 对教材内容进行科学合理的取舍，更利于精简学时、夯实基础、瞻望前沿，删减了过时的或与教学目的关联度相对较小的内容(如微波辐射有机合成、对映体拆分、紫外光谱、质谱、Lucas 试剂等)，对重复内容进行了归并(如精简了亲核取代和消除反应影响因素的讨论，以及季铵碱 Hofmann 消除规则的理论解释，将季铵盐、冠醚等相转移催化剂内容合并，将硝基化合物并入硝化反应和胺的制法，将腈并入羧酸衍生物等)，充实了一些代表典型机理的基础反应的介绍(如烷烃卤化反应、金属镧离子、Diels-Alder 反应、Baeyer-Villiger 反应、缩合反应、糖类异构化和差向异构等反应及机理)，在结合应用的同时，与时俱进，介绍了绿色化学与有机化学学术研究的新成就(如 Heck 反应、石墨烯、碳酸二甲酯的应用、环氧丙烷的工业合成、有机磷手性配体及不对称合成、烯烃复分解反应、人类基因组计划等)；③ 通过反复讨论查证，教材内容更加精准、描述解释更到位、见解更独到。

书中的小字号部分为引申内容或较新的知识。

本书第五版第一至四章、第十七章由张文勤完成，第五章、第六章、第八章由马宁完成，第七章、第九章、第十章、第十五章由郑艳完成，第十一至十四章由齐欣、赵温涛、郑艳完成，第十六章、第十八至二十章由赵温涛完成。全书由张文勤、郑艳统稿和定稿。

编者长期受益于高鸿宾教授的亲切关怀、辛勤培养和谆谆指导。本书初稿

II 第五版前言

是在天津大学有机化学教研室的共同努力下完成的；清华大学李艳梅教授和安阳师范学院秦丙昌教授认真审阅了书稿，两位教授提出了许多宝贵的修改意见；高等教育出版社的付春江和曹瑛编辑对本书的修订给予了大力支持和帮助。本书编者在此对高鸿宾教授和所有关心和支持本教材修订的老师、同学一并致以衷心感谢！

限于编者水平，书中错误或不妥之处在所难免，敬请兄弟院校有关教师 and 广大读者批评指正。

编 者

2013年12月于天津大学

第四版前言

本书是普通高等教育“十五”国家级规划教材,是高等教育出版社“高等教育百门精品课程教材建设计划”精品项目(一类)的研究成果。

本书是在继承前三版许多特色的基础上作进一步修订的。与第三版相比,第四版主要变动是:在教材体系上,以官能团为主线,将第三版脂肪族和芳香族有合有分的体系,改为混合编写,但又不同于一般的混编体系,而是按官能团将各类化合物有机地组织在一起,相同或相似的性质一起讨论,不同之处放在一起分先后次序论述,力求进一步强化官能团的主导作用,使共性突出,同时加强分子内原子间的相互影响的比较和论述,使个性更明确。在内容安排上,除第三版已将烯烃和炔烃有机结合在一起作为一章同时讨论外,在第四版中又尝试将烷烃和环烷烃、不饱和卤代烃和芳香族卤代烃、醇和酚、醚和环氧化合物等按照上述原则分别组成一章或一节;删去了脂环烃、芳卤化合物和芳磺酸、有机合成等章节;增加了有机含硫含磷和含硅化合物、类脂类两章,在绪论中增加了分子间的相互影响和酸碱的概念。全书共 20 章,从整体上力求进一步加强基础,理论问题分散,反应结合实际应用,适当增加一些有机化学和相关学科的新成就,加强对分子内原子间相互影响重要性的认识。书中的小号字部分为引申内容或较新的知识。

本书删去了第三版书后附的部分习题参考答案,由高等教育出版社出版与本书配套的《有机化学学习指南》。另外,本书还配有课件(光盘)。

本书第四版由高鸿宾主编,参加编写的有:高鸿宾(第一至七章、第九章、第十五章、第十八至二十章),齐欣(第十至十四章),张文勤(第八章和第十七章),余志芳(第十六章)。全书由高鸿宾负责制定编写大纲、统稿和定稿。

本书承蒙南开大学周秀中教授审阅,提出了许多宝贵的修改意见,高等教育出版社高等理科分社岳延陆编审对本书的修订给予了大力支持和帮助,在此特致以衷心的感谢。本书中采用的立体图形,由天津工业大学吕义同志绘制,特此表示感谢。

限于编者的水平,书中错误和不妥之处,敬请兄弟院校有关教师和读者批评指正。

编者

2004 年 10 月于天津大学

第三版前言

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材和教育部工科化学“九五”规划教材,是普通高等教育“九五”国家级重点教材。

鉴于近年来有机化学学科和一些相关学科所取得的成就,以及当前有机化学乃至整个化学教学改革的深入发展,为培养跨世纪科技人才的需要,我们对国内外的一些有机化学教材进行了认真的研究与探讨,并结合本书第二版九年来各兄弟院校和我校在使用本书过程中所发现的问题,有必要对本书再次修订,以满足高等院校教学改革的需要,继续作为教材使用。

这次修订的基本想法是,从我国工科高等学校有机化学课程的教学实际出发,充分体现教学改革研究的成果,在保持第二版特色的基础上调整体系,更新内容,加强与现代科学技术发展的联系,使之在全面提高学生素质,培养具有创新能力的人才过程中发挥应有的作用。

本书前两版已经取得了很好的成绩。第三版将继续贯彻“少而精”的原则,以有机化学的基本概念、基本理论和基本反应为基础,但要加大教材体系的调整和内容更新的力度,精简较为陈旧的内容。加强和深化有机化合物的构效关系,同时尽可能加大教材的信息量,提高教材的情报价值。

与第二版相比,本书主要变动是:在教材体系上,以官能团为主线,同时考虑分子内原子间的相互影响,将第二版的脂肪族和芳香族分编体系,改为以脂肪族和芳香族混编为主的有分有合体系。在内容安排上,将原有的二十五章减少到二十章;将烯烃和炔烃合为一章,按进行的反应两者同时讨论;结合丁二烯把电环化反应和双烯合成均放在二烯烃一章,将 Claisen 重排放在酚一章中,既适当加强了分子轨道理论,又减少了周环反应一章;波谱改为专章供各校选用,而在各章中加强了波谱的应用;删去了元素有机化合物一章,将其中个别的重要内容分散在有关章节中;加强了与生命科学和生物工程有关的内容;适当增加了近年来有机化学和相关学科发展的新成就,如相转移催化反应、邻基效应、富勒烯,以及微波有机合成、有机声合成、固相合成、组合合成等新的合成技术;习题较多且有些是联系实际的习题,在书后附有部分习题的参考答案或提示。书中的小号字部分为引申内容或较新的知识。

II 第三版前言

本书第三版由高鸿宾主编,参加编写的同志有:高鸿宾(第一至六章、八、十、十九、二十章),杨学茹(第七章中的(一)至(四)、第十四、十五章),齐欣(第九、十二、十三、十六章),聂玉敏(第十一、十七章),张文勤(第七章中的(五)、第十八章)。全书由高鸿宾统稿和定稿。

本书第三版在编写前,对“编写提纲”征求了意见,并邀请本届和上一届的高等院校工科化学课程教学指导委员会有机化学组的委员和一些学校的教授和专家对“编写提纲”进行了充分讨论,大家提出了许多宝贵意见和建议。本书初稿承蒙清华大学刘庄教授审阅,提出了很多宝贵的修改意见和建议。本书的出版是大家共同努力的结果。在此编者特向刘庄教授和为本书出版作出贡献的所有同志致以衷心的感谢。并对使用过本书第二版、提出过意见的同志表示感谢。

限于编者的水平,书中错误和不妥之处,敬请同行专家和读者批评指正。

编 者

1999年4月于天津大学

第二版前言

本书自第一版出版以来已近七载,各兄弟院校在使用过程中,先后提出许多宝贵意见,又鉴于近年来有机化学学科不断取得新的发展,教学改革在逐步深化,因此,有必要对本书进行修订,以供高等工业学校化工类各专业继续作为教材使用。

这次修订的指导思想是:(1)仍以加强基本概念、基本理论和基本反应为基础,删去陈旧和重复的内容,补充必要的新理论和新反应;(2)根据我们教学的经验,仍按官能团体系,采用脂肪族和芳香族分编的系统进行修订;(3)注意了教学的启发性和学生思维能力的培养。

与第一版相比,第二版的主要变动是:把“对映异构”和“脂环烃”由原来在“脂肪族羧酸”之后提到“卤代烃”的前面;谱学方面增加了“紫外光谱”和“质谱”;把原来的“脂肪族含氮化合物”改为“胺”,其他内容分散至有关各章;有关蛋白质的内容和原来“杂环化合物”中的核酸,合并成“蛋白质和核酸”一章;增加了“ β -二羰基化合物”,其中包括原来的“羧基酸”内容;原来在“脂环化合物”内的“周环反应”在增加部分内容后独立成章。此外,第二版还增加了“元素有机化合物”和“有机合成”两章,以便于系统总结和综合应用已学有机化学知识。另外在各章正文中插入习题,以引导学生独立思考。

为了教学方便,本书的习题答案不附书后,而是以《有机化学学习指南》一书作为配套参考书,由任贵忠主编,由天津大学出版社另行出版。

本书的修订和增补工作全部由原编者承担。

本书承南开大学周秀中教授审阅,提出了许多宝贵意见,在此特致以衷心谢意。并对使用本书,提出过意见的同志表示感谢。

限于编者的水平,书中错误和不妥之处请读者批评指正。

编者

1989年6月于天津大学

第一版前言

本书是根据 1980 年 5 月教育部在上海召开的高等学校工科化学教材编审委员会扩大会议审订的《高等工业学校有机化学教学大纲(草案)》编写而成,供高等工业学校化工类各专业作教材使用。

我们是按官能团体系,采用脂肪族和芳香族分编的系统并基本上依照大纲所列内容的次序编写的。脂肪族和芳香族分编系统同混合编写的系统各有优缺点。根据我们多年教学的体会,我们认为在工科基础有机化学采用分编的系统,对教学比较有利。因为可以避免基本原理和规律比较集中而反应又偏重在另一些章节的现象。使难点分散,便于学习。基本反应不太集中也有利于记忆。在分编系统中,芳香族化合物不至于被削弱。本书的脂环化合物移至脂肪族化合物后面讨论,就是为了使环己烷的构象和分子轨道对称守恒等理论问题不集中在前面,使难点分散。关于共振论的内容,比大纲所列稍多些,增加的也都是基本概念和应用。大纲中最后有星号(不计学时数)的三章,本书保留碳水化合物一章。氨基酸、蛋白质、核酸一章分别把氨基酸、蛋白质放在脂肪族含氮化合物,核酸放在杂环化合物一章内讨论。元素有机化合物分在有关章节内。

因限于规定的教学时数,所列内容是根据工科有机化学的要求而选择基本内容编写的。这样就难于满足化工类各不同专业的需要,各校可根据不同情况自行适当增删。

本书附有习题答案,仅供参考。

书中所用名词和术语以科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》再版本和有关的几本补编为主要依据。正在拟议中的修改将待正式公布后再校订。

本书由天津大学恽魁宏(主编)、任贵忠、高鸿宾、孙学瑾、胡曦岚执笔。初稿经华东化工学院徐寿昌教授等初审,并经高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组扩大会议审查,提出了许多宝贵意见。参加审稿的单位有华东化工学院、北京化工学院、浙江大学、大连工学院、华南工学院、成都科技大学、华东石油学院、山东化工学院、山东纺织工学院。编者谨向徐寿昌教授和参加审稿的全体同志致以衷心的感谢。

在本书编写过程中,天津大学吴兆麟同志担任了大部分绘图工作,特此表示

II 第一版前言

感谢。

限于编者的水平,错误和不妥之处一定还有不少,敬希各校有关教师和读者予以批评指正。

编者

1982年9月于天津大学

目 录

第一章 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的特性	1
1.3 分子结构和结构式	2
1.4 共价键	3
1.4.1 共价键的形成	4
1.4.2 共价键的属性	9
1.4.3 共价键的断裂和有机反应的类型	12
1.5 分子间相互作用力	13
1.5.1 偶极-偶极相互作用	13
1.5.2 色散力	14
1.5.3 氢键	14
1.6 酸碱的概念	15
1.6.1 Brönsted 酸碱理论	15
1.6.2 Lewis 酸碱理论	18
1.6.3 硬软酸碱原理	18
1.7 有机化合物的分类	20
1.7.1 按碳架分类	20
1.7.2 按官能团分类	21
习题	22
第二章 烷烃和环烷烃	25
2.1 烷烃和环烷烃的构造异构	25
2.2 烷烃和环烷烃的命名	27
2.2.1 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子	27
2.2.2 烷基和环烷基	27
2.2.3 烷烃的命名	28
2.2.4 环烷烃的命名	30
2.3 烷烃和环烷烃的结构	33

II 目录

2.3.1 σ 键的形成及其特性	33
2.3.2 环烷烃的结构与环的稳定性	35
2.4 烷烃和环烷烃的构象	38
2.4.1 乙烷的构象	38
2.4.2 丁烷的构象	39
2.4.3 环己烷的构象	41
2.4.4 取代环己烷的构象	42
2.5 烷烃和环烷烃的物理性质	45
2.5.1 沸点	46
2.5.2 熔点	47
2.5.3 相对密度	48
2.5.4 溶解度	48
2.5.5 折射率	48
2.6 烷烃和环烷烃的化学性质	49
2.6.1 自由基取代反应	49
2.6.2 氧化反应	56
2.6.3 异构化反应	56
2.6.4 裂化反应	57
2.6.5 小环烷烃的加成反应	58
2.7 烷烃和环烷烃的主要来源	60
习题	60
第三章 烯烃和炔烃	64
3.1 烯烃和炔烃的结构	64
3.1.1 碳碳双键的组成	65
3.1.2 碳碳三键的组成	66
3.1.3 π 键的特性	66
3.2 烯烃和炔烃的同分异构	67
3.3 烯烃和炔烃的命名	69
3.3.1 烯基和炔基	69
3.3.2 烯烃和炔烃的系统命名	69
3.3.3 烯烃顺反异构体的命名	70
3.3.4 烯炔的命名	73
3.4 烯烃和炔烃的物理性质	74
3.5 烯烃和炔烃的化学性质	75

3.5.1	催化氢化反应	76
3.5.2	离子型加成反应	80
3.5.3	自由基加成反应	96
3.5.4	协同加成反应	98
3.5.5	催化氧化反应	105
3.5.6	聚合反应	106
3.5.7	α -氢原子的反应	108
3.5.8	炔烃的活泼氢反应	110
3.6	烯烃和炔烃的工业来源和制法	112
3.6.1	低级烯烃的工业来源	112
3.6.2	乙炔的工业生产	113
3.6.3	烯烃的制法	113
3.6.4	炔烃的制法	114
	习题	114
第四章	二烯烃 共轭体系	120
4.1	二烯烃的分类和命名	120
4.1.1	二烯烃的分类	120
4.1.2	二烯烃的命名	121
4.2	二烯烃的结构	122
4.2.1	丙二烯的结构	122
4.2.2	1,3-丁二烯的结构	122
4.3	电子离域与共轭体系	124
4.3.1	π, π -共轭	124
4.3.2	p, π -共轭	125
4.4	共振论	127
4.4.1	共振论的基本概念	127
4.4.2	书写极限结构式遵循的基本原则	129
4.4.3	共振论的应用	129
4.5	共轭二烯烃的化学性质	131
4.5.1	1,4-加成反应	131
4.5.2	1,4-加成的理论解释	132
4.5.3	周环反应	134
4.5.4	周环反应的理论解释	140
4.5.5	聚合反应与合成橡胶	143

IV 目录

4.6 重要共轭二烯烃的工业制法	144
4.6.1 1,3-丁二烯的工业制法	145
4.6.2 2-甲基-1,3-丁二烯的工业制法	145
4.7 环戊二烯	147
4.7.1 工业来源和制法	147
4.7.2 化学性质	147
习题	149
第五章 芳烃 芳香性	152
5.1 芳烃的构造异构和命名	153
5.1.1 构造异构	153
5.1.2 命名	153
5.2 苯的结构	155
5.2.1 价键理论	155
5.2.2 分子轨道理论	156
5.2.3 共振论对苯分子结构的解释	157
5.3 单环芳烃的物理性质	158
5.4 单环芳烃的化学性质	158
5.4.1 芳烃苯环上的反应	158
5.4.2 芳烃侧链(烷基)上的反应	168
5.5 苯环上亲电取代反应的定位规则	171
5.5.1 两类定位基	171
5.5.2 苯环上亲电取代反应定位规则的理论解释	172
5.5.3 二取代苯亲电取代的定位规则	178
5.5.4 亲电取代定位规则在有机合成上的应用	179
5.6 稠环芳烃	181
5.6.1 萘	181
5.6.2 其他稠环芳烃	188
5.7 芳香性	189
5.7.1 Hückel 规则	189
5.7.2 非苯芳烃 芳香性的判断	190
5.8 富勒烯 石墨烯	192
5.9 芳烃的工业来源	194
5.9.1 从煤焦油分离	194
5.9.2 从石油裂解产品中分离	195

5.9.3 芳构化	195
5.10 多官能团化合物的命名	196
习题	197
第六章 立体化学	203
6.1 异构体的分类	203
6.2 手性和对称性	203
6.2.1 分子的手性 对映异构 对映体	203
6.2.2 对称因素	204
6.3 手性分子的性质——光学活性	206
6.3.1 旋光性	206
6.3.2 旋光仪和比旋光度	207
6.4 含一个手性中心化合物的对映异构	208
6.4.1 对映体和外消旋体的性质	208
6.4.2 构型的表示法	209
6.4.3 构型的标记法	210
6.5 含两个手性中心化合物的构型异构	213
6.5.1 含两个不同手性中心化合物的构型异构	213
6.5.2 含两个相同手性中心化合物的构型异构	214
6.6 脂环化合物的立体异构	216
6.6.1 脂环化合物的顺反异构	216
6.6.2 脂环化合物的对映异构	217
6.7 不含手性中心化合物的对映异构	218
6.7.1 丙二烯型化合物	218
6.7.2 联苯型化合物	219
6.8 手性中心的产生	220
6.8.1 第一个手性中心的产生	220
6.8.2 第二个手性中心的产生	220
6.9 不对称合成	221
6.10 对映异构在研究反应机理中的应用	224
习题	225
第七章 卤代烃	228
7.1 卤代烃的分类	228
7.1.1 卤代烷的分类	229
7.1.2 卤代烯烃和卤代芳烃的分类	229