



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

近代化学基础

(第三版)

下册

四川大学 主编
高峻 李赛 修订

高等教育出版社



面向 21 世纪 课
Textbook Series for 21st

J i n d a i H u a x u e J i c h u

近代化学基础

(第三版)

下册

四川大学 主编
高 峻 李 赛 修订

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是面向 21 世纪课程教材。本书第一版是教育部“高等教育面向 21 世纪工科化学系列课程教学内容和教学体系改革的研究与实践”的研究成果,第二版是普通高等教育“十五”国家级规划教材。

本书在继承前两版特色、综合前两版优点的基础上,适当调整了全书结构,重新改写和更新了部分内容,力求反映学科发展和科学技术的新成就。全书仍分上、下册出版。

本书下册共 16 章,内容包括:有机化合物简介,饱和烃,不饱和烃,环烷烃,芳香族烃类化合物,对映异构,卤代烃,醇、酚、醚,醛和酮,羧酸及其衍生物,有机含氮化合物,杂环化合物,糖类,类脂化合物,蛋白质和核酸,金属有机化合物等。每章均有思考题或习题,书后附有部分习题的提示和参考答案及全书索引。

本书可作为高等院校化工、制药、材料、轻纺、食品、环境工程、生物工程等专业的化学基础课教材,也可作为相关专业考研学生的复习教材,还可供其他有关专业选用和读者参考。

图书在版编目(CIP)数据

近代化学基础. 下册/四川大学主编.--3 版.--
北京:高等教育出版社,2015.3
ISBN 978-7-04-041911-5

I. ①近… II. ①四… III. ①化学-高等学校-教材
IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 015956 号

策划编辑 李 颖	责任编辑 顾姚星	封面设计 赵 阳	版式设计 马敬茹
插图绘制 杜晓丹	责任校对 刁丽丽	责任印制 毛斯璐	

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街 4 号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	国防工业出版社印刷厂		http://www.landaco.com.cn
开 本	787mm×960mm 1/16	版 次	2006 年 5 月第 1 版
印 张	29.25		2015 年 3 月第 3 版
字 数	530 千字	印 次	2015 年 3 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	39.40 元
咨询电话	400-810-0598		

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 41911-00

目 录

第十五章 有机化合物和有机化学	1
15.1 有机化合物及其特点	1
15.1.1 有机化合物结构的特点	1
15.1.2 有机化合物性质的特点	2
15.2 有机化学简介	3
15.3 有机化合物的结构理论	4
15.3.1 有机化合物的经典结构理论	4
15.3.2 有机化合物的价键理论	4
15.3.3 有机化合物的分子轨道理论	6
15.4 有机化合物结构的表示和同分异构	7
15.4.1 有机化合物构造式的表示	7
15.4.2 有机化合物的同分异构	8
15.5 有机化学反应的中间体	10
15.6 有机化学反应的分类	11
15.7 有机化合物的分类	12
15.8 有机化合物的命名概要	16
思考题	18
习题	18
第十六章 烷烃	20
16.1 烷烃的系统命名法	20
16.2 烷烃的构象	23
16.3 烷烃的物理性质	27
16.3.1 沸点	27
16.3.2 熔点	28
16.3.3 相对密度	29
16.3.4 溶解度	30
16.3.5 折射率	30
16.4 烷烃的化学性质	30

II 目录

16.4.1 取代反应	30
16.4.2 氧化反应	35
16.4.3 裂解	36
16.4.4 异构化	36
16.5 烷烃的制法	36
16.6 烷烃的来源	37
思考题	38
习题	39
第十七章 不饱和烃	41
17.1 烯烃	41
17.1.1 烯烃的结构及 π 键的性质	41
17.1.2 不饱和烃的构造异构及烯烃的顺反异构	42
17.1.3 烯烃的命名	43
17.1.4 烯烃的物理性质	47
17.1.5 烯烃的化学性质	48
17.2 炔烃	61
17.2.1 炔烃的结构	61
17.2.2 炔烃的命名	61
17.2.3 炔烃的物理性质	62
17.2.4 炔烃的化学性质	63
17.3 二烯烃与共轭体系	68
17.3.1 二烯烃的分类	68
17.3.2 1,3-丁二烯的结构	69
17.3.3 共轭效应	71
17.3.4 共轭二烯烃的化学性质	74
17.4 周环反应	78
17.4.1 周环反应的特点	79
17.4.2 电环化反应	80
17.4.3 环加成反应	84
17.5 不饱和烃的来源与制备	87
思考题	89
习题	89
第十八章 脂环烃	94
18.1 脂环烃的分类及命名	94

18.1.1 单环脂环烃	94
18.1.2 二环脂环烃	95
18.2 环烷烃的性质	96
18.2.1 环烷烃的物理性质	96
18.2.2 环烷烃的化学性质	97
18.3 环烷烃的稳定性及构象	99
18.3.1 环烷烃的稳定性	99
18.3.2 环己烷的构象	101
18.3.3 取代环己烷的构象	102
18.3.4 环烷烃的构型异构	103
思考题	104
习题	105
第十九章 芳香族烃类化合物	109
19.1 苯系芳烃	109
19.1.1 苯系芳烃的分类及命名	109
19.1.2 单环芳烃的结构及共振论简介	111
19.1.3 单环芳烃的性质	115
19.1.4 稠环芳烃	132
19.1.5 芳烃的来源与制备	139
19.2 非苯芳烃及休克尔规则	140
19.2.1 休克尔规则	141
19.2.2 非苯芳烃芳香性的判定	141
19.3 多官能团化合物的命名	142
思考题	144
习题	145
第二十章 对映异构	149
20.1 立体异构	149
20.2 具有一个手性中心的化合物	149
20.2.1 手性分子和对映异构体	149
20.2.2 对称面与对称中心	151
20.3 平面偏振光与旋光仪	151
20.3.1 平面偏振光	151
20.3.2 旋光仪	152
20.4 构型的表示方法	153

20.4.1 立体透视式	154
20.4.2 费歇尔投影式	154
20.5 构型的标记	156
20.5.1 相对构型与绝对构型	156
20.5.2 构型标记法——D/L 及 R/S 标记	157
20.6 具有两个手性碳原子的对映异构	159
20.6.1 具有两个不同手性碳原子的化合物	159
20.6.2 具有两个相同手性碳原子的化合物	160
20.7 不含手性碳原子化合物的对映异构	161
20.7.1 含除碳原子外的其他手性原子的化合物	161
20.7.2 不含手性原子的手性分子	162
20.8 环状化合物的立体异构	163
20.9 不对称合成和立体专一性反应	164
20.9.1 不对称合成	164
20.9.2 立体专一性反应	166
20.10 外消旋体的拆分	167
20.10.1 化学分离法	167
20.10.2 生物分离法	167
20.10.3 晶种结晶法	168
思考题	168
习题	169
第二十一章 卤代烃	173
21.1 卤代烃的分类和命名	173
21.1.1 卤代烃的分类	173
21.1.2 卤代烃的命名	173
21.2 卤代烃的物理性质	174
21.3 卤代烃的化学性质	176
21.3.1 卤代烃的亲核取代反应	176
21.3.2 卤代烃的消去反应	189
21.3.3 卤代烃与金属的反应	194
21.4 卤代烯烃和卤代芳烃	196
21.4.1 分类	196
21.4.2 结构与反应活性	197
21.5 多卤代烃与人类和环境	203

思考题	204
习题	205
第二十二章 醇、酚、醚	210
22.1 醇	210
22.1.1 醇的分类、命名与结构	210
22.1.2 醇的物理性质	212
22.1.3 醇的化学性质	214
22.1.4 醇的制备	225
22.2 酚	227
22.2.1 酚的结构和命名	228
22.2.2 酚的物理性质	229
22.2.3 酚的化学性质	230
22.2.4 酚的来源和制法	236
22.3 醚	239
22.3.1 醚的结构、分类和命名	239
22.3.2 醚的物理性质	240
22.3.3 醚的化学性质	241
22.3.4 环醚与冠醚	243
22.3.5 醚的制备	246
思考题	247
习题	248
第二十三章 醛和酮	253
23.1 醛、酮的分类和结构	253
23.1.1 醛、酮的分类	253
23.1.2 醛、酮的结构	254
23.1.3 醛、酮的命名	254
23.2 醛、酮的物理性质	255
23.3 醛、酮的化学性质	258
23.3.1 亲核加成反应	258
23.3.2 氧化和还原反应	264
23.3.3 α -氢原子的反应	267
23.4 α, β -不饱和羰基化合物	274
23.5 醛、酮的制法	275
23.5.1 醇及不饱和烃的氧化	275

VI 目录

23.5.2 芳烃的酰化	275
23.5.3 羰基合成	276
思考题	276
习题	276
第二十四章 羧酸及其衍生物	281
24.1 羧酸	281
24.1.1 羧酸的分类、命名和结构	281
24.1.2 羧酸的物理性质	283
24.1.3 羧酸的化学性质	284
24.1.4 羧酸的来源和制备	291
24.2 取代酸	292
24.2.1 羟基酸	292
24.2.2 氨基酸	294
24.3 羧酸衍生物	298
24.3.1 羧酸衍生物的分类和命名	298
24.3.2 羧酸衍生物的结构	300
24.3.3 羧酸衍生物的物理性质	300
24.3.4 羧酸衍生物的化学性质	303
24.4 β -二羰基化合物及其在有机合成中的应用	308
24.4.1 β -二羰基化合物的互变异构和酸性	308
24.4.2 丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯在合成上的应用	309
思考题	313
习题	314
第二十五章 有机含氮化合物	317
25.1 硝基化合物	318
25.1.1 硝基化合物的结构	318
25.1.2 硝基化合物的制备	319
25.1.3 硝基化合物的物理性质	319
25.1.4 硝基化合物的化学性质	321
25.2 胺	324
25.2.1 胺的分类及命名	325
25.2.2 胺的结构	326
25.2.3 胺的物理性质	326
25.2.4 胺的化学性质	329

25.2.5 胺的制备	335
25.2.6 季铵盐和季铵碱	337
25.3 重氮化合物和偶氮化合物	338
25.3.1 重氮盐的制备、性质及应用	339
25.3.2 偶氮化合物及偶氮染料	343
思考题	344
习题	344
第二十六章 杂环化合物	349
26.1 杂环化合物的分类和命名	349
26.2 五元杂环化合物	352
26.2.1 五元杂环化合物的结构	352
26.2.2 五元杂环化合物的化学性质	353
26.2.3 糠醛	354
26.2.4 重要的吡咯衍生物与卟啉	355
26.3 六元杂环化合物	356
26.3.1 吡啶的结构	356
26.3.2 吡啶的性质	356
26.4 稠杂环化合物	358
26.5 生物碱	360
思考题	362
习题	363
第二十七章 糖类	365
27.1 单糖	366
27.1.1 葡萄糖的结构	366
27.1.2 单糖的化学性质	370
27.1.3 重要的单糖	374
27.2 二糖	375
27.2.1 还原性二糖	375
27.2.2 非还原性二糖	377
27.3 多糖	378
27.3.1 淀粉	378
27.3.2 纤维素	380
27.3.3 其他多糖及其生理功能	381
思考题	381

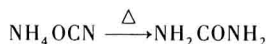
习题	382
第二十八章 类脂化合物	383
28.1 蜡	383
28.2 油脂	383
28.3 磷脂	385
28.4 萜类	385
28.5 甾族化合物	387
思考题	388
第二十九章 蛋白质和核酸	389
29.1 多肽	389
29.1.1 多肽的分类和命名	389
29.1.2 多肽结构的测定	390
29.1.3 多肽的合成	392
29.2 蛋白质	394
29.2.1 蛋白质的组成、分类和作用	394
29.2.2 蛋白质的结构	395
29.2.3 蛋白质的性质	398
29.3 核酸	399
29.3.1 核酸的组成	399
29.3.2 核酸的结构	401
29.3.3 核酸的生物功效	403
习题	404
第三十章 金属有机化合物	405
30.1 18 电子规则	406
30.2 金属羰基配合物	409
30.2.1 金属羰基配合物的成键特征和表征	409
30.2.2 单核金属羰基配合物	411
30.2.3 金属羰基配合物的合成	412
30.3 σ 烃基过渡金属配合物	413
30.3.1 σ 烃基化物的稳定性	413
30.3.2 σ 烷基化物	414
30.3.3 σ 芳基化物	416
30.3.4 其他不饱和烃的 σ 烃基化物	416
30.4 过渡金属的不饱和烃 π 配合物	417

30.4.1 π 烯炔配合物	417
30.4.2 π 炔炔配合物	419
30.4.3 π 烯丙基配合物	420
30.4.4 不饱和烃的 π 配合物的合成	421
30.5 π 离域碳环配合物	422
30.5.1 π 环戊二烯基金属配合物	422
30.5.2 π 苯金属配合物	426
30.6 配位催化	428
思考题	430
习题	430
部分习题参考答案	432
索引	441

第十五章 有机化合物和有机化学

15.1 有机化合物及其特点

人们对有机化合物的使用可以追溯到远古时代,如:棉、麻、丝、绸等的利用。后来人们开始使用糖、醋、染料、油脂和酒等。18世纪时,已能通过提取方式得到某些纯物质,如从葡萄中提取酒石酸,从尿中提取尿素,从酸牛奶中提取乳酸,等等,所得到的这些物质都是直接或间接来自有生命的动、植物体,称为有机物,它们与来自无生命的无机物(如:矿物质)有明显的差别。为了把有机化合物和无机化合物划分开,化学家贝采利乌斯(Berzelius)于1806年首先引用了“有机化学”这个概念,并指出有机化合物不能通过合成得到,这就是“生命力”造就有机化合物学说,这个学说阻碍了当时科学的前进。直到1828年,德国青年科学家韦勒(Wohler)在实验室通过加热氰酸铵的水溶液制得典型有机化合物尿素:



其后不少化学家利用煤、水、空气等无机原料合成出许多重要的有机化合物。例如,柯尔柏(Kolbe)合成了醋酸、柏赛罗(Berthelot)合成了油脂等,彻底否定了生命力学说,有机合成也得到迅速发展,并证实了无机化合物和有机化合物没有截然区别,遵循着同样的化学规律,但在组成和性质上存在某些不同之处。

“有机化合物”这个名称被沿用下来,但含义已有不同。现代有机化合物指含碳的化合物,绝大多数含有碳和氢两种元素,有的还含有氧、氮、卤素、硫、磷或其他元素。碳的氧化物、碳酸盐,以及少数其他类型的化合物(如氰化钠等),尽管组成上都含有碳,但性质与一般的无机化合物相似,所以习惯上仍把它们放在无机化合物中讨论。

15.1.1 有机化合物结构的特点

有机化合物虽然仅由元素周期表中的碳和少数几种元素所组成,但有机化

合物的数量已远远超过由其他元素所组成的无机化合物数量的总和。由于碳元素在周期表中位于第二周期第ⅣA族,使碳原子间或碳原子与其他原子间能以较强的共价键相结合;且原子间相互结合的方式也是多种多样的,如碳原子间可以通过单键、双键、三键相互连接成直链、支链的链状分子或连成具有环状的分子;有机化合物中普遍存在同分异构现象(见15.4.2),这也是有机化合物种类繁多的一个主要因素。

具有同一分子式的分子,由于分子中原子相互连接的方式、顺序不同或分子中各原子间立体位置的不同,即结构的不同而形成了性质不同的化合物,这种现象叫做同分异构现象。具有相同分子式,结构和性质不同的化合物相互间称为同分异构体。例如,分子式为 C_2H_6O 的有机化合物,按照每种元素的化合价,可以分别形成下面两种不同的原子间相互连接的顺序,从而构成了两种物理性质和化学性质完全不同的化合物——乙醇和甲醚。



随着有机化合物分子中碳原子数的增加,同分异构体的数目会迅速增长。根据计算,分子式为 $C_{30}H_{62}$ 的烷烃理论上可能有 4111×10^9 种同分异构体。

据目前统计,已知的有机化合物已超过3000万种,并以每年近100万种的速度迅速增长。

15.1.2 有机化合物性质的特点

与无机化合物比较,一般有机化合物有如下特性:

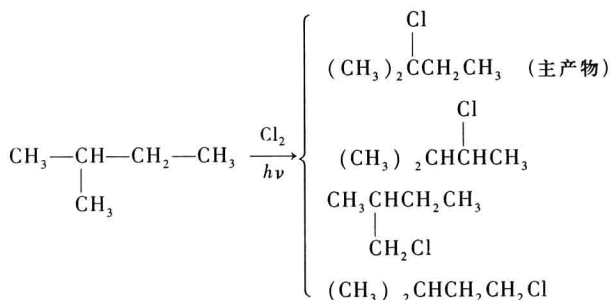
(1) 有机化合物分子中都含有碳,大多数含有氢,所以容易燃烧,对热的稳定性较差,在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 受热易分解。

(2) 有机化合物大多为共价化合物,熔点较低,通常在 300°C 以下。

(3) 大多数有机化合物难溶于水,易溶于极性很小或非极性溶剂中。

(4) 有机化学反应速率较慢,通常需要加热、光照或加入催化剂以加快反应的进行。

(5) 有机化合物分子中原子的数量多、体积大、有特定的结构,因而被试剂进攻的部位常不止一个,并有不同的活性,使主反应进行的同时伴随着副反应,所得的产物往往是复杂的混合物,如:烷烃的卤代反应,产物为多种卤代烷的混合物:



因而既需要控制反应条件以减少副反应的发生,又需要对产品进行繁复的分离和纯化。

以上是有机化合物的普遍特性,对于一些个别的化合物,由于结构上的特殊性在某些性能上有时会出现特殊性。例如,四氯化碳可以作灭火剂;乙醇及糖可以与水无限混溶;三硝基甲苯可用作炸药,等等。

15.2 有机化学简介

有机化学是研究有机化合物的化学,其内容包括有机化合物的结构、命名、合成、物理性质与化学性质、官能团之间的相互转化、应用,以及在此基础之上建立起来的规律和理论。

自 20 世纪 20 年代以来,随着其他自然科学和先进测试技术的发展,有机化学从概念、理论、方法等诸多方面得到丰富和发展,有机化学已由经验性科学向理论性科学发展。经典有机结构理论与量子力学结合,使一些新理论、新概念日新月异,如:软硬酸碱理论、分子轨道对称守恒原理、同系线性规律、结构共振论等。60 年代以后随着合成新方法、新技术的引入,有机合成得到蓬勃发展,如具有生物活性的结晶牛胰岛素的合成、生命遗传物质醇丙氨酸转移核糖核酸的合成、海葵毒素(64 个手性中心)的全合成、 $\text{V}_{\text{B}_{12}}$ 的合成等。近 20 年来 Nobel 化学奖获奖项目多数都与有机化学有关,2010 年 Nobel 化学奖就是授予钯催化交叉偶联反应用于精确、高效合成一些复杂有机化合物。现代有机化学已由单学科向综合性学科发展,产生了多个分支科学:有机合成化学、生物有机化学、金属有机化学、元素有机化学、天然有机化学、物理有机化学、有机催化化学、有机分析化学和有机立体化学等。

有机化学是化学学科的一个重要分支,是有机化学工业的科学基础,并推动着有机化学工业的发展。当代建立起来的庞大有机化学工业为人类提供了

高品质的各种原料、材料,如性能优良的合成材料、涂料、染料、农药、医药及食品添加剂等。有机化学也是生命科学、材料科学、环境科学等许多相应学科的重要理论基础与技术基础,一些具有重要生理活性的物质已被合成出来,例如叶绿素、胰岛素等,对核酸的研究正在分子水平上探讨生命遗传的奥秘。有机化学对科技进步、美化环境与提高健康水平等起着重要的作用。

蓬勃发展的有机化学工业给人类带来了繁荣,但由于每年有近亿吨主要是有机化合物的合成物质流入社会生活,由此而带来的三废(废水、废渣、废气)和环境及生物体内有机物的蓄积构成了对环境的污染和对人类健康的危害。有机化学需要对绿色化学给以足够的重视和研究,从而保护生态环境。21 世纪人类对环境和能源的要求给有机化学提出了新的课题和新的要求。

15.3 有机化合物的结构理论

有机化合物的分子结构决定其性质,研究有机化合物的结构对于研究有机化合物的理化特性和反应性能具有重大意义。结构理论的建立使数量庞大的有机化合物的研究得以系统化和简单化。有机化合物的结构理论主要包括经典结构理论、价键理论和分子轨道理论。

15.3.1 有机化合物的经典结构理论

1. 凯库勒(Kekulé)和古柏尔(Couper)结构理论学说

1858~1861 年,Kekulé 和 Couper 提出碳原子是四价的;碳原子之间可相互结合成键,这是有机结构理论的基础。

2. 布特利洛夫(Butlerov)结构学说

1861 年 Butlerov 首次提出化学结构的概念,指出分子是原子之间通过化学结合力按一定的顺序和方式排列起来的,这种分子中原子之间的排列方式,就是该化合物的结构。

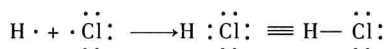
3. 范霍夫(van't Hoff),勒贝尔(LeBel)碳四面体学说

1874 年,van't Hoff 和 LeBel 分别独立提出了碳原子的立体概念,即碳原子的四面体学说。这一学说是化学家在实践中提出的,有关化学键的本质还不能得到圆满解决,但它为有机立体化学奠定了基础,推动了有机化学的发展。

15.3.2 有机化合物的价键理论

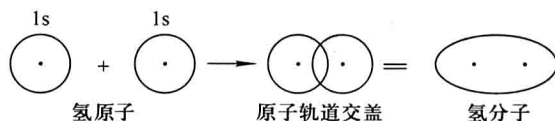
1916 年,路易斯(Lewis)提出了电子配对学说,指出原子间通过电子配对形

成共价键,以使成键原子达到惰性气体的稳定电子构型,即外层具有八电子体构型(氢原子外层 2 个电子)。例如:



Lewis 共价键理论虽然揭示了共价键与离子键的区别,可解释共价键的饱和性,但没有说明共价键的本质。随着量子力学的发展,海特勒(Heitler)及伦敦(London),基于薛定谔方程建立了现代价键理论。

现代价键理论认为,共价键的形成是成键原子的原子轨道的相互交盖,结果使得体系能量降低,形成稳定的共价键。成键时,原子轨道交盖越大,形成的键越稳定。价键理论成功地解释了两个氢原子的 1s 轨道相互交盖形成氢分子。



将量子力学对氢分子共价键形成的解释,推广到其他双原子和多原子分子的共价键,形成价键理论:

(1) 如果两个原子各有一个未成对电子,且两电子自旋方向相反,则可配对形成一个共价键;如果两个原子各有两个或三个未成对电子,则可配对形成双键或三键。原子的未成对电子数就是其原子的价数。

(2) 共价键具有饱和性,即一个原子的未成对电子配对后,就不能再与其他原子的未成对电子配对。

(3) 共价键具有方向性,即两个相互成键的原子,其原子轨道交盖越多,分子的能量越低,形成的共价键越稳定,因此要尽可能在电子云密度最大的区域进行交盖。例如,图 15-1 的(a)中,一个原子的 1s 轨道与另一原子的 2p_x 是最大重叠方向,而图 15-1 的(b)中,却不是最大重叠方向。

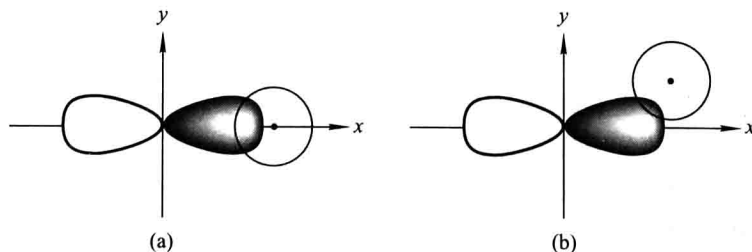


图 15-1 1s 轨道与 2p_x 轨道之间的交盖