

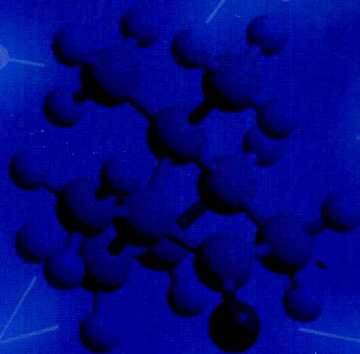
面向21世纪课程教材
Textbook Series for 21st Century

有机化学

(第二版) 上册

尹冬冬 主编

北京师范大学
华中师范大学 编
南京师范大学



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



面向 21 世纪 课程 教材
Textbook Series for 21st Century

有机化学

Youji Huaxue

(第二版) 上册

尹冬冬 主编

北京师范大学

华中师范大学 编

南京师范大学



高等教育出版社 · 北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是面向 21 世纪课程教材和普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书是在第一版的基础上,做了必要的增删、调整,为个别章次增加了思考题或习题、习题参考答案,尽集体创意之所能,修订而成的。

本书共 24 章,由四篇——基础篇、机理篇、合成篇和专论篇构成,分上、下两册出版。下册书后配有有机物分子立体形象及重要有机反应机理的 MCAI 光盘。

本书可供高等师范院校化学类专业用作教材,也可供其他各类院校有关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学.上册/尹冬冬主编;北京师范大学,华中师范大学,南京师范大学编.—2版.—北京:高等教育出版社,2010.3

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-04-029183-4

I. ①有… II. ①尹…②北…③华…④南…
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(2010)第 030335 号

策划编辑 鲍浩波 责任编辑 赵 熙 封面设计 杨立新
版式设计 范晓红 责任校对 杨凤玲 责任印制 陈伟光

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	咨询电话	400-810-0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京市白帆印务有限公司		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	2003 年 4 月第 1 版
印 张	29.75		2010 年 3 月第 2 版
字 数	550 000	印 次	2010 年 3 月第 1 次印刷
		定 价	32.40 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 29183-00

第二版前言

本书是面向 21 世纪课程教材和普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

自本书第一版面世至今,有机化学学科持续飞速发展,有机物种类以惊人的速度增长,对经济社会的发展与环境的影响越来越受到世人的关注;世界各国都在积极应对新世纪的人才挑战,我国高等教育的改革正以前所未有的力度向纵深发展,因此本教材的适时修订势在必行。

此次修订的指导思想是:在充分发挥第一版特色,不增加篇幅的前提下,尽集体创意之所能,完善撰写体系,提升科学性、严谨性。

投入充足的精力与时间,将“素质教育”、“用教材教”等教学改革的实践体验,总结、梳理,融入修订内容的“字里行间”。

此次修订的主要变动是:第七章有机化合物结构的光谱分析增加了思考题;第十三章天然有机化合物的第三节与第四节对调;第十九章有机合成路线设计增加了习题与习题参考答案;第二十四章更改了章名,用新的测定方法替换了原有的测定有机污染物的方法。

本书第二版由尹冬冬主编,仍分上、下两册出版。参加撰写的有:北京师范大学尹冬冬(第 1、2、3、4、6、17、18、24 章),秦卫东、张站斌(第 7 章),郭建权(第 22 章),谢孟峡(第 24 章);华中师范大学杨光富、汪焱钢(第 5、10、11、12、15 章),涂海洋、朱传方(第 8、9、23 章);南京师范大学王炳祥(第 19、20、21 章);孙培培、肖亚平(第 13、14、16 章)。

本书得到了广大读者尤其是各使用院校师生的肯定并提出了许多宝贵的意见、建议,提供了极其珍贵的“第一手资料”。得到了高等教育出版社岳延陆编审,赵熙、鲍浩波编辑的大力支持和帮助,在此特致以衷心的感谢。

诚挚地感谢所有支持、鼓励和帮助过我们的同志们!

由于我们水平有限,恳请各位用过或读过本书的师生,对书中的错误和不妥之处,不吝赐教! 敬请各位读者批评指正!

编者
2010 年 1 月

第一版前言

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”的一项研究成果,是面向 21 世纪课程教材和教育部普通高等教育“十五”国家级规划教材。

鉴于 20 世纪有机化学学科的飞速发展,以及当前高等教育改革的深入进行,为培养新世纪科技创新人才的需要,我们比较、分析、研究和探讨了一些国内外较有影响的有机化学教材,在三所参编学校(北京师范大学、华中师范大学、南京师范大学)近十几年来有机化学教学改革的教学实践中实施有机化学“分层次、渐进式”教学计划,取得较好经验的基础上,经过新一轮的改革、试验和进行推广使用的可行性论证后,策划编撰了本教材。

编写本教材的基本指导思想是:从我国高等师范院校有机化学课程的实际出发,充分体现教学改革的成果。精简篇幅,更新编写体系和内容;注重基础,突出本学科的研究前沿和热点;以本学科为中心,加强与相关学科的交叉和渗透。

本教材分为四部分:基础篇、机理篇、合成篇与专论篇。我们力求做到:四部分既独立成篇又相互关联,知识层次由浅入深,内容循序渐进,使用方便,实用性较强。能为不同院校提供较大的选择空间,适应各校的实际需求。

本教材配有数量较多、深浅适度的思考题和习题;内容较新的部分附上了主要的参考文献。此外,书末配有习题参考答案和重点展示有机分子立体形象及重要有机反应机理的 MCAI 光盘,用来帮助学习者检验学习水平、提高学习的兴趣和效率。

本教材共有 24 章,分上、下两册出版。参加撰写的有:北京师范大学尹冬冬(第 1、2、3、4、6、17、18、24 章),郭建权(第 22 章),张站斌(第 7 章);华中师范大学汪焱钢(第 5、10、11、12、15 章),朱传方(第 8、9、23 章);南京师范大学王炳祥(第 19、20、21 章),肖亚平(第 13、14、16 章);北京市环境保护科学研究院杨丽萍(第 24 章)。

本教材的编者都是长期从事有机化学基础课教学和科研的教师。我们为了一个共同的目标,各尽所能、通力合作,期盼这本书作为一种新的尝试,能在教学改革中起到“抛砖引玉”的作用。

在本书的编写过程中,我们得到了南京大学教授、中国科学院院士胡宏纹先生,南开大学教授汪小兰先生的指导和帮助;得到了北京师范大学吴国庆先生、吴永仁先生、陈子康先生、刘正平先生,华东师范大学杨俐苹先生,华中师范大学万洪文先生,南京师范大学周春林先生、华林根先生,以及美国康涅狄格大学环境研究所刘士励先生的大力支持和帮助。此外,我们还得到了本单位许多老师及兄弟院校老师们热情鼓励和帮助。特此表示诚挚的感谢!

由于我们水平有限,恳请各位用过或读过本书的老师,对书中的错误和不妥之处不吝赐教! 敬请各位读者批评指正!

编 者

2002年11月

目 录

第一部分 基础篇

第一章 绪论	3
一、有机化合物与有机化学	3
二、共价键	9
三、价键理论和分子轨道理论	14
四、有机反应的类型	17
五、诱导效应与共轭效应	20
第二章 烷烃	24
第一节 链烷烃	24
一、通式,同系列,同分异构	25
二、命名	26
三、烷烃的构型	31
四、烷烃的制备	36
五、烷烃的物理性质	38
六、烷烃的化学性质	40
第二节 环烷烃	47
一、分类和命名	48
二、环烷烃的制法	50
三、环烷烃的物理性质	51
四、环烷烃的化学性质	52
五、环的稳定性	53
六、环烷烃的立体化学	56
参考文献	64
习题	64

第三章 烯烃、炔烃	68
第一节 单烯烃	68
一、烯烃的结构——碳原子的 sp^2 杂化	68
二、单烯烃的同分异构现象及命名	69
三、单烯烃的制备	73
四、单烯烃的物理性质	74
五、单烯烃的化学性质	74
第二节 共轭双烯烃	86
一、共轭双烯烃的结构	86
二、双烯烃及多烯烃的命名	92
三、共轭双烯烃的化学性质	93
四、橡胶,合成橡胶,异戊二烯法则	97
第三节 炔烃	98
一、炔烃的结构——碳原子的 sp 杂化	98
二、炔烃的同分异构现象和命名	99
三、炔烃的制备	100
四、炔烃的物理性质	101
五、炔烃的化学性质	101
习题	109
第四章 芳烃	113
第一节 苯系芳烃	113
一、分类	113
二、同系物的异构现象及命名	114
三、苯的结构	115
四、单环芳烃的物理性质	118
五、单环芳烃的化学性质	119
六、苯环上取代基的定位规则	126
七、取代定位规则的理论解释	128
八、多环及稠环芳烃	131
第二节 非苯系芳烃	135
一、休克尔规则	135
二、非苯芳烃	137
三、富勒烯(fullerene)	139
参考文献	140
习题	141

第五章 对映异构	144
第一节 对映异构与分子结构的关系	144
一、立体异构现象	144
二、物质的旋光性	145
三、对映异构与分子结构的关系	147
第二节 含手性碳原子化合物的对映异构	152
一、含一个手性碳原子化合物的对映异构	152
二、含多个手性碳原子化合物的对映异构	156
第三节 其他手性化合物的对映异构	159
一、含有碳原子以外的手性原子的化合物	159
二、不含手性原子的手性分子	160
三、碳环化合物的立体异构	162
第四节 对映体的分离	164
一、利用生成非对映体拆分	166
二、微生物或酶作用下的拆分	167
三、色谱分离法	167
习题	168
第六章 卤代烃	172
一、卤代烃的分类和命名	173
二、卤代烃的制备	174
三、卤代烃的物理性质	176
四、卤代烃的化学性质	176
五、亲核取代反应机理	180
六、消除反应机理	185
七、重要代表物	190
习题	191
第七章 有机化合物结构的光谱分析	194
第一节 质谱	194
一、基本原理	194
二、质谱数据的表示	195
三、利用质谱数据确定分子式	196
四、碎片离子及有机化合物的质谱裂解规律	199
五、亚稳离子	202
六、质谱解析的一般程序	202
第二节 紫外光谱	203

一、基本原理	203
二、紫外光谱图的表示	204
三、各类化合物的紫外光谱	204
四、 λ_{\max} 与分子结构的关系	205
五、生色团,助色团,红移和蓝移	207
六、紫外图谱解析	208
第三节 红外光谱	208
一、基本原理	208
二、影响谱带位移的因素	211
三、基团频率与分子结构	213
四、解析红外光谱的一般程序	216
第四节 核磁共振	216
一、基本原理	217
二、化学位移	218
三、自旋偶合与偶合常数	222
四、积分曲线和峰面积	225
五、 ^1H 核磁共振谱图的解析	226
六、图谱的简化	227
七、 ^{13}C 核磁共振简介	228
八、二维核磁共振谱(2D NMR)简介	230
参考文献	233
习题	233
第八章 醇、酚、醚	235
第一节 醇	235
一、醇的结构和命名	236
二、醇的来源和制法	236
三、醇的物理性质	239
四、醇的化学性质	241
五、多元醇的反应	248
六、重要的醇	249
第二节 酚	250
一、酚的结构和命名	251
二、酚的制备	252
三、酚的物理性质	253
四、酚的化学性质	254
五、重要的酚	257
第三节 醚	258

一、醚的结构和命名	258
二、醚的制备	260
三、醚的物理性质	261
四、醚的化学性质	262
五、环氧化合物	264
六、冠醚	267
习题	269
第九章 醛、酮	273
第一节 醛酮的结构、分类和命名	273
一、醛酮的结构	273
二、醛酮的分类和命名	274
第二节 醛酮的来源和制法	275
一、一般的制备方法	275
二、重要醛酮的制备和用途	278
第三节 醛酮的性质	281
一、醛酮的物理性质	281
二、醛酮的光谱性质	281
三、醛酮的化学性质	283
第四节 不饱和羰基化合物	299
一、 α, β -不饱和醛酮	299
二、醌	300
习题	302
第十章 羧酸及其衍生物	306
第一节 羧酸	306
一、羧酸的结构与命名	306
二、羧酸的来源与制法	308
三、羧酸的物理性质	313
四、羧酸的光谱性质	315
五、羧酸的化学性质	317
第二节 取代羧酸	324
一、卤代酸	325
二、醇酸	327
三、酚酸	330
四、羧基酸	331
第三节 羧酸衍生物	333

一、羧酸衍生物的结构与命名	333
二、羧酸衍生物的物理性质	334
三、羧酸衍生物的光谱性质	335
四、酰氯	337
五、酸酐	338
六、酰胺	342
七、酯	343
八、 β -酮酸酯	350
九、乙酰乙酸乙酯合成法与丙二酸酯合成法在合成中的应用	352
十、烯酮	355
十一、腈	356
十二、碳酸衍生物	358
习题	364
第十一章 含氮有机化合物	368
第一节 硝基化合物	368
一、芳香族硝基化合物的性质	368
二、脂肪族硝基化合物的性质	371
三、硝基化合物的主要应用	372
第二节 胺	373
一、胺的结构和命名	374
二、胺的制法	376
三、胺的物理性质	380
四、胺的光谱性质	381
五、胺的化学性质	382
六、季铵盐与季铵碱	389
七、重要的胺	392
第三节 重氮和偶氮化合物	393
一、芳胺的重氮化反应	393
二、重氮盐的化学反应	394
三、重氮甲烷	398
四、偶氮染料	400
习题	403
习题参考答案	406

第一部分 基础篇

第一章 绪 论

(Introduction)

一、有机化合物与有机化学

有机化学是化学学科的一个分支,是研究有机化合物的来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论和方法学的科学。迄今已知的 4800 万个化合物中,绝大多数属于有机化合物,有机化合物可简称为有机物。

有机化学诞生于 19 世纪初叶,至今不足两个世纪,但已成为与人类的生存和发展有着极为密切关系的一门学科。在推动科技发展、社会进步,提高人类的生活质量及改善人类生存环境等方面,已经并将继续显示出它的高度开创性和解决重大问题的巨大能力。

1. 有机化学研究的对象

有机化学研究的对象,简言之就是有机物。什么样的物质是有机物呢?

一种观点认为:有机物是碳的化合物。由此得出,有机化学是研究碳化合物的化学。但是,一氧化碳、二氧化碳及大量的碳酸盐却不在此列。

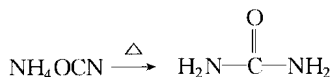
另一种观点认为:有机物是共价键化合物。由此得出,有机化学是研究共价键化合物的化学。的确,共价键在有机化合物中占有重要地位。然而,在无机化合物中,以共价键结合的也不算少,如水、氯化氢,汞也有形成共价键的能力。

第三种观点认为:有机物是烃及烃的衍生物。由此得出,有机化学是研究烃及其衍生物的化学。这种说法与实际并不相符,因为有机物并非都可以由烃制出;若将 C_{60} 算作有机物,它的分子中不含氢,不属于烃类化合物。

从这三种观点可知,定义是人为的,它反映人们对某一客观事物的认识程度。随着人们认识的深化,定义也会不断改变。

回顾有机化学发展的历史,贝采利乌斯(Berzelius J J)于 1806 年首先把来源于植物和动物有机体的物质称为有机物,并把对这些化合物的研究称为有机化学。基于这种认识,有机物就只能在生物体内,受一种特殊力量的作用,才能产生出来,这种神奇莫测的“特殊力量”就叫做“生活力”或曰“生命力”。

1828 年贝采利乌斯的学生维勒(Wöhler F)在加热蒸发氰酸铵的水溶液时得到了脲(尿素):



维勒当时 28 岁,他把这一重要的发现写信告诉他的老师——贝采利乌斯,他写到:“我要告诉您,我不需要肾脏或动物(无论是人或犬)就能制出脲来。”但是,当时他的老师及其他化学家都没有承认这一实验事实,甚至有人为了维护“生命力”学说,认为脲不过是动物体的“排泄物”,“排泄物”是低级的,易分解成二氧化碳和氨,因此不予肯定。

直到 19 世纪中叶,更多的有机物由无机物合成出来:1845 年柯尔贝(Kolbe H)合成了醋酸;1854 年柏赛罗(Berthelot M)合成了油脂;其他的一些有机物也相继由无机物合成出来。有力地证实了,有机化合物的制备并没有什么神奇莫测的力在作用,只是存在有关知识和实验技巧等方面的问题。于是,“生命力”学说在科学的事实面前“破产”了。

上面所提到的三种观点,尽管都有美中不足之处,然而它们都摒弃了“生命力”学说的观点,故特作介绍。

2. 学习有机化学的目的

有机化学是一门非常重要的学科,它和人类的生活有着极为密切的关系。人体的变化本身就是一连串非常复杂、彼此制约、相互协调的有机物的变化过程;人要生存、发展一刻也离不开有机物,有些有机物对人来说,是根本不可缺少的;有的缺少了,将会使人们的生活返回到很原始的地步。

有机化学是一门基础科学,它和许多学科的发展有着极为密切的关系。它是染料化学、高分子化学……并且是医学和生物学的基础。例如,目前很热门的“分子生物学”中的分子就是有机物分子。

从 20 世纪 60 年代开始,人工合成了叶绿素、胰岛素、维生素 B₁₂、前列腺素等重要的活性物质。这些有机化学的研究成果,大大地促进了医学和生物学的发展。有机化学和医学、生物学、物理学、环境学等学科密切配合,预计可以征服现在尚束手无策的疾病,控制遗传,延长人的寿命。这也必然会使人类的社会生活发生相应的、深刻的变化。

总之,无论是在基础科学领域里,还是在生产技术的发展中,有机化学都居于重要的地位。我们学习这门学科,不仅要掌握它的基础理论,还要注重理论与实践的联系,这就会给有机化学带来旺盛的生命力。

3. 有机物的特性

有机物与无机物间虽无不可逾越的鸿沟,然而从贝采利乌斯把它们分成两类化合物以来,仔细品味是不无道理的。

首先,组成与结构特点不同。组成无机物的元素种类很多,100 多种元素中

的大多数都参与其中。有机物却大多由碳、氢、氧、氮、硫、磷、卤素等七八种元素组成,并且数目庞大,结构复杂而精巧。

为什么有机物数目庞大,结构复杂而精巧呢?这是由于:碳原子彼此间可以成键,并且既可以是直链,又可以带有支链,还可以成环;碳的四价不仅可以由氢,而且可以由氧、卤素等元素的原子或原子团饱和起来;同分异构现象很普遍,碳原子数愈多,同分异构体数目愈多,同分异构现象的内容愈丰富。除碳链异构、官能团异构、官能团位置异构外,还存在构象异构、顺反异构(几何异构)、旋光异构、互变异构等现象。

其次,性质上的特点亦不同。碳原子处于周期表的第二周期第Ⅳ主族,恰好在电负性极强的卤素和电负性极弱的碱金属之间。这个特殊的位置,不仅使有机物数目繁多,组成复杂,而且使有机物具有不同于无机物的诸多特点,其主要有:

(1) 易燃烧 一般的有机物都容易燃烧,如食油、酒精等。假若分子中只含碳和氢元素,燃烧的结果最终生成二氧化碳和水。

我们不仅可以利用这个性质来区别有机物和无机物(把样品放在一小块白金片上,在火焰上慢慢加热,如样品是有机物,立刻着火或炭化变黑,最终完全烧掉,不遗残留物。而大多数无机物不能着火,也不能烧尽),而且可以利用它作有机物的定量测定方法——测定碳和氢的标准方法。

(2) 熔点低 有机物的熔点一般低于 300°C ,通常在 $40\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间,如蔗糖的熔点为 $170\sim 186^{\circ}\text{C}$ (分解)。而无机物通常熔点较高,如食盐的熔点为 808°C 。大多数有机物都有一定的熔点,在实验室中很容易测定出有机物的熔点。因此,在鉴别有机物时,熔点是个重要的物理常数。

(3) 难溶于水 水是一种极性很强、介电常数很大的液体。无机物溶于水的过程,经常是溶剂化的过程,主要是静电的作用。有机物通常是共价键结合的且极性弱或全无极性,所以很多有机物都难溶于水,而易溶于有机溶剂。例如,酒精、糖、醋酸之所以溶于水,是因为它们和水一样,分子中含有一OH;习惯上用AcOH这个符号表示醋酸,为的是着重指出这一事实。

对于大多数的有机物都易溶在极性弱的或非极性的溶剂中,这类溶剂被称为有机溶剂,如苯、乙醚、氯仿、丙酮、四氯化碳等。

(4) 稳定性差 有机物常常不如无机物稳定,尤其是具有生物活性的有机物在光、热、细菌等因素的影响下,较易发生变化。例如,白色的Vc药片,长期曝露在空气中会被氧化而变黄;抗菌素药片或针剂久置后会失效。因此,在包装上都标有失效日期。

(5) 反应速率慢且常伴有副反应 无机反应大多是离子反应,反应是非常迅速的。例如: