

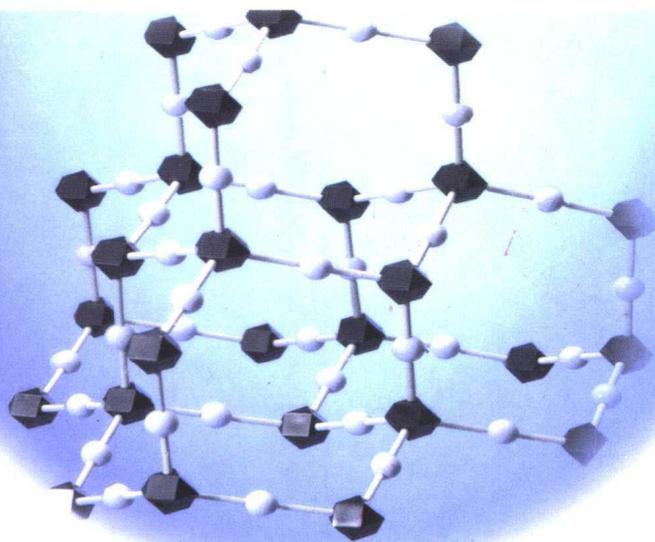


普通高等教育“十五”国家级规划教材

有机化学

(第四版)

汪小兰 编



高等教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

有机化学

(第四版)

汪小兰 编

高等教育出版社

内容提要

本书是为高等院校生物系非生化专业编写的有机化学教科书,根据近年来有机化学和生物学科的发展,本书在第三版的基础上作了适当修改和增删,对个别章节的安排有所调整,增加了一些习题及部分参考答案,并保持原有特色,即内容简明,适用性强,文字精练,便于自学。此外为适应双语教学需要,以正文和小字增加了有机化学中常用的英文名词术语及英文命名简介。

本书也可供其他专业用于少学时有机化学教材。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/汪小兰编. —4版. —北京:高等教育出版社,2005.5

ISBN 7-04-016638-0

I. 有... II. 汪... III. 有机化学—高等学校—教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 021909 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 岳延陆 封面设计 于文燕 责任绘图 杜晓丹
版式设计 范晓红 责任校对 胡晓琪 责任印制 韩 刚

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 100011
总 机 010-58581000

经 销 北京蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京市鑫霸印务有限公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 24.75
字 数 600 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
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 1979年6月第1版
2005年5月第4版
印 次 2005年5月第1次印刷
定 价 25.90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 16638-00



作者简介

汪小兰, 1933年生, 1952年毕业于北京燕京大学化学系, 现任南开大学化学系教授。1980年以来任教育部高等学校理科化学教材编审委员会委员、国家教委高等学校化学教学指导委员会委员、副主任委员, 以及理科有机化学教学指导组组长。

编有《有机化学简明教程》、《有机化学》等教科书。

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

第一版《序》

本书是根据 1977 年 10 月在武昌召开的全国高等学校理科化学类教材编写会议上制订的生物系各专业用的有机化学教材编写大纲编写的。

由于近年来有机化学及分子生物学的迅速发展,1965 年所编的生物系用《有机化学简明教程》已不能满足当前的需要,也不是在原基础上稍加修改就能适用的,因而,此次编写作了较大的变动。

书中突出了结构与性质的关系,由结构的角​​度阐述各类化合物的物理化学性质。对于一些成熟的电子理论、反应机理如共轭效应、诱导效应、亲电加成、亲核加成、亲电取代、亲核取代等都作了一定的介绍;增加了瓦尔登转化、外消旋化、构象等立体化学的内容并且尽量联系到有机物或有机反应与生物体间的关系。关于有机物的合成方法,除在讲述某些反应时适当提及外,没有单独讨论。

考虑到教材除应适应教学计划的需要外,还应对学生有一定参考价值,因此书中所编内容较目前教学学时为多,各校可根据需要自行取舍。

本书在编写过程中得到北京大学张滂教授,南开大学高振衡教授、王积涛教授,南开大学有机化学教研室周秀中、唐士雄、薛价猷、苏正元、蒿怀桐、王长凤以及生物系的许多老师的指导与帮助。由复旦大学丁新腾、孙猛,中山大学郑懿雅、胡蕪慧,四川大学陈翌清、陈希颖,武汉大学张静卿,南京大学区兆华等老师组成的审稿小组对本书初稿进行了仔细的审阅。此外,山东大学、山西大学、新疆大学、内蒙古大学、厦门大学、辽宁大学、暨南大学、天津师范学院、河北师范大学、无锡轻工业学院以及厦门水产学院的许多老师也参加了审稿会,并提出了许多宝贵的修改意见,谨在这里向他们表示衷心的感谢。

限于水平,加之时间紧迫,书中难免存在错误及不足之处,望读者提出批评指正。

汪小兰

1978.12 天津

第二版前言

近年来有机理论方面的发展极为迅速。有机理论已不再只是用来解释已知的实验事实,而是可以用来指导实践,探索新的合成途径,设计新的分子,因此有机理论在有机化学中应该占有相当的地位。再者,生物学科的发展对有机化学的要求也愈来愈深,仅仅掌握各类官能团的性质,显然已不能适应发展的需要,而必须对反应机理、立体化学等方面的内容有较为深入的了解,才能更好地理解与研究生物体内的化学变化。因此,这次修改的一个方面是,增加或加深了与生化过程有关的某些反应机理的论述。但这本教材是为非生化专业编写的,而且由于学时所限,这部分内容不可能过多,过深。

分子轨道理论问题在有机化学理论中日趋重要,学习一些简单的概念,看来是有必要的。因此增加了“分子轨道理论简介”一章。考虑到目前的实际需要及学时,该章的内容是基于在无机及分析化学中已学过一些有关价键理论的基本知识的基础上,仅对乙烯、1,3-丁二烯及苯的结构作一些定性的介绍。

应用近代物理方法研究有机分子的结构,已是有机化学中极为重要的一个方面。此次修订,增加了“光谱法在有机化学中的应用”一章,简单地介绍了紫外、红外及核磁共振谱。

为了使不同学校便于根据自己的具体情况灵活处理,所以将分子轨道理论及光谱法作为单独的两章,而没有分散在有关章节中。同时在第十一章的偶氮化合物及染料一节中仍保留了与光谱法一章有些重复的内容。

各类有机化合物的制备是有机化学中极为重要的一个方面,但鉴于某一类化合物的性质,往往就是另一类化合物的制备方法,又由于考虑到生物系的实际需要及篇幅,所以第一版以至此次修订,都没有将制备列入。但在习题中将尽可能地反映这方面的内容,并且也为此增加了一些有机合成中极为重要的反应。

书中所编内容,较目前教学学时为多,可根据情况自行取舍,或做学生自学内容。

为有助于加深理解并牢固掌握所学内容,多做习题是极为必要的。由于本书修订后习题增加量较多,故不再附于本书末。已由王长凤及曹玉蓉编写了与本书配合的《有机化学例题与习题》,另行出版。

书中所列出的物理常数,绝大部分摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Ed, 1982~1983, CRC Press, Inc. 其它一些摘自顾庆超等编. 化学用表. 江苏科学技术出版社, 1979; Heilbron 等. Dictionary of Organic Compounds, 4th Ed; The Merck Index, 9th Ed 以及 [英]斯塔克 J G, 华莱士 H G 著. 化学数据手册. 杨厚昌译. 石油工业出版社, 1980 年版。

本书在编写过程中,得到我校王积涛、唐士雄、刘靖疆、王长凤、曹玉蓉等老师的指导与帮助。由北京大学等十六所院校组成的审稿小组对修改稿提出了许多宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢。

谢意。

限于编者水平,错误之处,恳切希望读者批评指正。

汪小兰

1985.

第三版前言

本书第一版是为生物系非生化专业编写的少学时的有机化学教科书,但多年来,第一版及第二版除生物系外,还被许多院校的非生物专业采用,许多院校的老师曾对本书提出过不少很好的建议与意见。

近年来有机化学的发展是惊人的,但作为非化学专业的基础课,只需要掌握有机化学的最基本知识。此次修订,虽对第二版的内容未做过多的变动,但更新一些知识是必要的。为了基本保持原来的篇幅,根据学科的发展及当前教育教学改革的形势,删去了一些与无机化学重复的内容,或不属于有机化学的基本知识点的内容,或现今已显得有些过时的内容。而对某些理论问题、反应机理等有所修改或加深;用较少的篇幅增加了一些对拓宽知识面可能是有益的内容;对文字叙述进行了全面、仔细的修订;某些化合物的物理性质等,按 The Merck Index 10 th Ed 进行了校正。

由于从生化角度考虑,将第二版中的第十五章及第十六章合并为类脂化合物,基本内容未做变动。

每章之后附有相当数量的习题,难易程度不同,以便根据需要选择。在学习上潜力较大的学生,如希望做更多的习题,可以选用王长凤、曹玉蓉编写的《有机化学例题与习题》。

本修订稿经唐士雄教授审阅、习题经曹玉蓉副教授审阅,提出了很多宝贵意见。在此对他们以及过去对本书提出过意见与建议的老师表示由衷的谢意。

错误及不妥之处,恳切希望读者批评指正。

汪小兰

1996. 7.

第四版前言

根据化学与相关学科的发展及深化教学改革,培养高素质人才的需要,对本书第三版再次进行修订。

此次修订在保留本书原有特色及不增加过多篇幅的原则上,进行了修改、删减、增加及调整,并增加了部分习题的参考答案或提示。

鉴于光谱法的应用已非常广泛,故将“光谱法在有机化学中的应用”一章提前至第七章,并对内容进行了调整。在该章中,对红外光谱、紫外光谱及 ^1H 核磁共振谱进行了一般讨论。对羟基、羰基、羧基、氨基等官能团的红外光谱分别在有关章节再作具体讨论以加深印象;并在这些章中附有习题以巩固所学知识。

随着有机化学学科的发展及生物学科的实际需要,删去了一些应用已逐渐减少的反应,增加了一些立体化学的内容。

为适应双语教学的需要,将有机化学中最基本的名词、术语以及与生物密切相关的化合物等的英文名称,均附在正文中。并增加了以小字编排的几类主要化合物的最基本的英文命名原则。

为拓宽知识面,增加了一些近年来有机化学与相关学科间的联系及有机化学在生产与生活中应用方面的内容,这些内容大都可以自学。

由于有机化学的习题常常不只有一种解法,故书后所附习题答案仅为参考答案。此次修订对习题作了少量的增删。如果希望做更多的习题,可以参阅由高等教育出版社出版,王长风、曹玉蓉编写的《有机化学例题与习题》第二版。

北京师范大学尹冬冬教授、首都师范大学吴毅为教授、天津师范大学冯金城教授、南开大学曹玉蓉教授等,对本书的修订提出过许多宝贵的意见与建议;修订稿经南开大学唐士雄及曹玉蓉二位教授审阅,并提出修改意见,在此一并表示衷心的感谢。

书中错误或不妥之处,恳请读者批评指正。

汪小兰

2004年岁末

目 录

第一章 绪 论	
有机化学的研究对象与任务	1
化学键与分子结构	2
共价键的键参数	3
分子间的力	5
有机化合物的一般特点	5
有机反应的基本类型	7
研究有机化学的方法	8
有机化合物的分类	8
习题	10
第二章 饱和烃(烷烃)	
同系列和同分异构	12
命名	13
烷烃的结构	16
乙烷和丁烷的构象	19
物理性质	21
化学性质	22
1. 氯代	23
2. 氧化和燃烧	26
自然界的烷烃	27
习题	27
第三章 不饱和烃	
I. 烯烃	30
乙烯的结构	30
命名和异构	31
物理性质	33
化学性质	34
1. 加成反应	34
(1) 加氢	34
(2) 与卤素加成	34
(3) 与卤化氢加成	35
(4) 与水加成	36
(5) 与硫酸加成	37
(6) 与次卤酸加成	37
(7) 与烯烃加成	37
(8) 硼氢化反应	38
2. 氧化	39
(1) 与高锰酸钾的反应	39
(2) 臭氧化	39
(3) 环氧乙烷的生成	40
3. 聚合	40
4. α -氢的卤代	40
自然界的烯烃	41
II. 炔烃	41
乙炔的结构	41
命名和异构	42
物理性质	42
化学性质	43
1. 加成反应	43
(1) 催化氢化	43
(2) 与卤化氢加成	43
(3) 与水加成	43
(4) 与氢氰酸加成	44
2. 金属炔化物的生成	44
III. 双烯烃	44
1,3-丁二烯的结构	45
1,3-丁二烯的化学性质	46
1. 1,4-加成作用	46
2. 双烯合成反应	46
异戊二烯和橡胶	47
习题	48
第四章 环 烃	
I. 脂环烃	51

环烷的结构	52	比旋光度	81
环己烷及其衍生物的构象	53	分子的对称性、手性与旋光活性	82
脂环烃的性质	55	含一个手性碳原子的化合物	83
1. 催化氢化	56	构型的表示方法	84
2. 与溴的作用	56	费歇尔投影式	85
金刚烷	56	含两个不相同手性碳原子的化合物	85
II. 芳香烃	57	含两个相同手性碳原子的化合物	87
芳香烃的分类及命名	57	不含手性碳原子的化合物的旋光异构	
一、单环芳烃	59	现象	87
苯的结构	59	环状化合物的立体异构	88
物理性质	61	旋光异构体的性质	88
化学性质	62	不对称合成, 立体选择反应与立体专一	
1. 取代反应	62	反应	89
(1) 卤代	62	分子的前手性和前手性碳原子	92
(2) 硝化	62	外消旋体的拆分	93
(3) 磺化	63	习题	94
(4) 傅氏反应	63		
2. 加成反应	64		
3. 氧化	64		
4. 烷基侧链的卤代	65		
亲电取代反应的历程	65		
1. 卤代	65		
2. 硝化	66		
3. 磺化	66		
4. 傅氏反应	67		
苯环上取代基的定位规律	67		
定位规律与电子效应	69		
1. 诱导效应	69		
2. 共轭效应	70		
二、稠环芳烃	71		
萘	72		
1. 萘的取代反应举例	72		
2. 加氢	73		
3. 氧化	73		
蒽和菲	74		
致癌烃	74		
石墨与 C_{60}	75		
III. 煤焦油和石油	76		
习题	76		
		第六章 卤代烃	
		命名	97
		物理性质	98
		化学性质	99
		1. 亲核取代反应	99
		(1) 被羟基取代	99
		(2) 被烷氧基取代	99
		(3) 被氨基取代	100
		(4) 被氰基取代	100
		2. 消除反应	100
		3. 与金属的反应	100
		脂肪族亲核取代反应的历程	101
		1. 单分子历程	101
		2. 双分子历程	102
		不同卤代烃对亲核取代反应的活性比较	102
		亲核取代反应的立体化学	103
		亲核取代与消除反应的关系	104
		多卤代烃的性质	105
		卤代烃的生理活性	105
		重要代表物	106
		1. 三氯甲烷	106
		2. 四氯化碳	106
		3. 氯乙烯及聚氯乙烯	106
		4. 几种重要的含氟化合物	107
		习题	107
		第五章 旋光异构	
		偏振光和旋光活性	80

第七章 光谱法在有机化学中的应用

I. 红外光谱	110
II. 紫外光谱	114
III. 核磁共振谱	116
化学位移	117
自旋偶合,裂分	119
习题	124

第八章 醇、酚、醚

I. 醇	130
命名	130
物理性质	131
化学性质	133
1. 似水性	133
2. 与无机酸的作用	133
3. 脱水反应	135
(1) 分子内脱水	135
(2) 分子间脱水	136
4. 氧化或脱氢	136
5. 邻二醇与高碘酸的作用	137
重要代表物	138
1. 甲醇	138
2. 乙醇	138
3. 正丁醇	139
4. 乙二醇	139
5. 丙三醇	139
6. 环己醇	140
7. 苯甲醇	140
II. 酚	140
命名	141
物理性质	142
化学性质	142
1. 酸性	142
2. 酚醚的生成	142
3. 与三氯化铁的显色反应	144
4. 氧化	144
5. 芳环上的取代反应	144
(1) 卤代	144
(2) 硝化	145
重要代表物	145

1. 苯酚	146
2. 甲苯酚	146
3. 苯二酚	146
4. 萘酚	147
醇和酚的红外光谱	147
III. 醚	148
命名	148
物理性质	149
化学性质	150
1. 醚键的断裂	150
2. 形成铯盐与络合物	150
3. 形成过氧化物	150
环醚	151
1. 环氧乙烷	151
2. 1,4-二氧六环与四氢呋喃	151
3. 冠醚	152
习题	152

第九章 醛、酮、醌

I. 醛和酮	156
命名	156
物理性质	158
化学性质	158
1. 羰基上的加成反应	158
(1) 与氢氰酸的加成	158
(2) 与格氏试剂的加成	160
(3) 与氨的衍生物的加成缩合	161
(4) 与醇的加成	162
2. 还原	163
3. 氧化	163
4. 烃基上的反应	164
(1) α -氢的活性	164
(2) 芳香环的取代反应	167
5. 歧化反应	167
亲核加成的立体化学	168
α, β -不饱和羰基化合物的亲核加成	168
重要代表物	169
1. 甲醛	169
2. 乙醛及三氯乙醛	171
3. 丙酮	171
4. 苯甲醛	172

醛和酮的红外光谱	172	2. 醇解	196
II. 醌	173	3. 氨解	196
命名与结构	173	4. 酯缩合反应	197
对苯醌的化学性质	174	5. 酰胺的酸碱性	198
1. 羰基的加成	174	自然界的羧酸衍生物	198
2. 烯键的加成	175	羧酸及其衍生物的红外光谱	199
3. 1,4-加成作用	175	III. 碳酸的衍生物	201
4. 还原	175	1. 光气	201
自然界的醌	175	2. 尿素	201
习题	176	3. 胍	202
		习题	202
第十章 羧酸及其衍生物			
I. 羧酸	181	第十一章 取代酸	
命名	181	I. 羟基酸	206
物理性质	184	一、醇酸	206
化学性质	184	物理性质	206
1. 酸性	184	化学性质	207
2. 羧基中羟基的取代反应	185	1. 酸性	207
(1) 酸酐的生成	185	2. α -羟基酸的氧化	207
(2) 酰卤的生成	186	3. α -羟基酸的分解反应	207
(3) 酯的生成	186	4. 失水反应	207
(4) 酰胺的生成	187	自然界的醇酸	209
3. 还原	187	1. 乳酸	209
4. 羟基上的反应	187	2. 苹果酸	209
(1) α -卤代作用	187	3. 酒石酸	209
(2) 芳香环的取代反应	188	4. 柠檬酸	209
5. 二元羧酸的受热反应	188	二、酚酸	210
羧酸的结构对酸性的影响	189	1. 水杨酸	210
重要代表物	190	2. 五倍子酸和五倍子丹宁	210
1. 甲酸	191	II. 羧基酸	211
2. 乙酸	191	1. 乙醛酸	211
3. 苯甲酸	192	2. 丙酮酸	212
4. 乙二酸	192	3. 乙酰乙酸及其酯	212
5. 丁二酸	192	(1) 乙酰乙酸乙酯的分解反应	213
6. 邻苯二甲酸及对苯二甲酸	192	(2) 互变异构现象	213
7. 丁烯二酸	193	(3) 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用	215
II. 羧酸的衍生物	194	4. 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	216
命名	194	习题	217
物理性质	195	第十二章 含氮化合物	
化学性质	195	I. 硝基化合物	219
1. 水解	195		

第十七章 杂环化合物	
分类和命名	326
几种重要环系的结构与性质	327
1. 咪唑、噻吩、吡咯、吡啶的结构	327
2. 咪唑、噻吩、吡咯、吡啶的性质	328
(1) 亲电取代反应	328
(2) 氧化	329
(3) 还原	329
(4) 吡咯及吡啶的碱性	329
与生物有关的杂环及其衍生物举例	330
1. 咪唑及 α -咪唑甲醛	330
2. 吡咯、叶绿素、血红素及维生素 B ₁₂	330
3. 吡啶、维生素 PP、维生素 B ₆ 及雷米封	332
4. 维生素 B ₁	334
5. 吡啶及 β -吡啶乙酸	334
6. 花色素	335
7. 嘌呤及核酸	335
8. 维生素 B ₂ 及叶酸	338
生物碱	339
1. 烟碱	339
2. 颠茄碱	340
3. 麻黄碱	340
4. 金鸡纳碱	340
5. 喜树碱	341
6. 吗啡碱	341
7. 小檗碱	342
8. 咖啡碱	342
习题	342
第十八章 分子轨道理论简介	
量子力学与原子轨道	345
共价键的理论	346
1. 价键法	346
2. 分子轨道法	346
(1) 乙烯	348
(2) 1,3-丁二烯	349
(3) 苯	349
分子轨道对称性与协同反应的关系	350
部分习题参考答案或提示	352
索引	360