

上册

# 有机化学

[美] 道格拉斯·C·奈克 梅克尔·P·多伊尔 著

化学工业出版社

# 有机化学

上册

道格拉斯·C·奈克

[美] 著

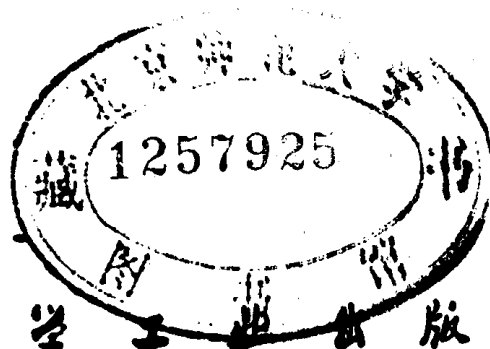
梅克尔·P·多伊尔

金寄春 甘礼雅 常乐丰

方绮云 张自求 马继森

陈嘉楨 校

2011/245/27



化学工业出版社

本书旨在介绍完整的现代有机化学概念，是一本取材新颖、内容丰富的有机化学教科书。中译本分上、下两册出版。上册包括第一章至第十六章；下册包括第十七章至第二十九章。

上册讨论最简单的有机化合物——烃类和卤代烃的结构、反应、命名和物理性质；主要官能团分类；各类含碳、氢、氧的有机化合物的简单官能团反应；含氮化合物和芳香族衍生物的结构和性质。还对各类有机化合物的结构化学、波谱学以及相关的物理化学等方面的基本概念设了专章，概念明确，重点突出。

下册讨论芳香族化合物、杂环化合物、氨基酸和蛋白质、以及元素有机化合物；介绍了对称控制反应这个新的研究范畴。还对自由基和卡宾，碳-碳、碳-氧重键加成，芳香族取代，消去反应，羰基取代和周环反应等机理分别作了讨论。内容丰富，深入浅出。

本书采用官能团系统和反应机理系统混合编排的方式，兼顾叙述性和理论性的内容。本书在正文中和章末附有上千习题，利于读者复习或自学。

本书可作为有机化学教学参考书用，供高等学校化学、化工环境科学、医学、生物学等专业师生参考，也可供有关技术人员自学用。

## 有机化学

### 上册

Douglas C. Neckers Michael P. Doyle

Organic Chemistry

John Wiley & Sons, 1977.

金寄春 甘礼雅 常乐丰

方绮云 张自求 马继森

译

陈嘉楨 校

责任编辑：何曙霓

封面设计：季玉芳

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

冶金工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092 1/16印张 27 3/4 字数700千字印数1—11,170

1984年11月北京第1版1984年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3497 定价3.60元

## 译者前言

本书是一本取材较新的有机化学教科书，内容丰富，重点难点写得深入浅出，循序渐进，符合认识规律，也利于自学。

译本分上、下两册出版，上册自第一章至第十六章，下册自第十七章至第二十九章。

上册先讨论最简单烃类和卤代烷的结构、反应、命名和物理性质，然后介绍主要官能团的分类。至十一章讨论各类含碳、氢、氧的有机化合物的简单官能团反应。十二章至十六章介绍简单的含氮化合物和芳香族衍生物。

上册中对“有机化合物的结构与性质”、“有机物光谱与结构关系”、“分子对称性和对映异构”、“反应如何发生”等有关结构化学、波谱学以及相关的物理化学等方面的基本概念设了专章，概念明确，重点突出。

下册则讨论芳香族化合物、杂环化合物、氨基酸和蛋白质、以及元素有机化合物等方面。有关反应机理的专章除了“饱和碳上的亲核取代”在上册中讨论外，“自由基和卡宾”、“碳—碳、碳—氧重键的加成”、“芳香族取代”、“消去反应”、“羰基取代”、“周环反应”等均在下册中分别讨论。

本书采用官能团系统和反应机理系统混合编排的方式，对叙述性内容和理论性内容都能兼顾，相得益彰，这也是本书的一个特点。

本书习题丰富，除了课文中穿插不少问题外，章末还附有大量习题。通过解题，既能对课文内容进行复习和巩固，又能对课文内容起到补充和进一步提高的作用。

在翻译过程中，我们力求文字通顺，符合原意，人名、地名除常见者外，首次出现时均附以原文，以便于读者查阅。科技术语及化合物命名以中国科学院编译出版委员会名词室所编“英汉化学化工词汇”再版本为主要依据。

参加本书翻译工作的有：金寄春（绪论、一~四、廿八、廿九章）、甘礼骥（廿四~廿七章）、常乐丰（九~廿一章）、方绮云（六~七、廿三章）、张自求（五、廿二章）、马继森（八章）。

本书的部分章节由金寄春和甘礼骥初校。

全书由陈嘉楨校订。

由于我们水平所限，译文难免存在错误和不足之处，敬请读者批评指正。

1982年

## 序 言

本书旨在介绍一个完整的现代有机化学概念。作者认为本书的编排方式，从有机化学家的学科观点来看是合理的，另外也是切合实际的。读者会发现，本书对有关结构、机理和合成反应的重要基础知识，都作了综合性的论述。

本书首先讨论最简单的有机化合物——烃类和卤代烷的结构、反应、命名法和物理性质。然后介绍主要官能团的分类。到第十一章，将学完所有含碳、氢、氧的有机化合物的简单官能团反应。到第十六章为止，对简单的含氮化合物和芳香族衍生物都作了讨论。谱仪法（第四章）、反应机理（第六章）和立体化学（第二、五和九章）在本书的前面部分就已经出现，以后章节在涉及各类新的有机化合物时还要结合起来讨论。各章之间的衔接都有承接性，在介绍新内容的同时，再巩固以前学过的知识。

作者认为，对于介绍各类有机化合物的结构、物理性质、化学性质和立体化学来讲，官能团的分类是很实用的。同样情况，通过反应机理将各类有机化合物的反应联系起来，把反应机理看作学习有机化学的重要组成部分。如第六章讨论有关反应机理的基本概念，一般反应类型和化学反应中的重要中间体。关于反应机理的介绍，并不局限于某一类反应，而是着重于了解所有化学反应的一般特点。在以后讨论一些主要类型的反应机理时（如第十三章的亲核取代反应，第十七章的均裂、自由基和卡宾），更可以看出这种安排的优点。

但讨论反应机理并不是最终目的，而是告诉读者反应机理如何帮助我们理解有机化合物的制备过程（如第二十二章有机合成中的亲核取代反应）。从反应开始谈到机理和合成，然后再反复讲述并不断扩大，借以加深我们对有机化学基本概念和原理的理解。

读者的学习目的、基本素养以及对职业的爱好各不相同。为了适应这种情况，本书收集了一些专门题材并增加了若干补充内容，以利于复习和自学。为了提高读者的兴趣，对于生物学、卫生科学、环境科学和化学工程以及工业化学和药物化学的一些传统领域作了专节或专题介绍。本书和大多数有机化学教科书不同，关于一些重要的生化物质在本书中出现较早。在安排有关碳水化合物（第十五章）、脂肪（第十四章）、核酸（第二十四章）以及蛋白质（第二十七章）的内容时，是将它们作为有机化学整体中的一部分考虑的。有机化学的某些尖端科目，特别是元素有机（第二十八章）和对称控制反应（第二十九章）等，已经扩大了有机化学的传统的研究范围，所以将它们作为传统有机化学的延伸部分而包括在本书内。

任何一门学科只有通过实践才能掌握。本书附有1100多个习题。其中将近一半编在课文之中，有助于读者检验自己对课程的掌握情况。章末的习题难度逐步加深，用以衡量读者对化学原理的理解程度，并开阔他们在学习有机化学方面的眼界。

最后，有机化学所研究的是真实的化合物，可观察到它们的变化和具体的应用，所以我们着眼于这些化合物的实际反应产率、实验方法、制备步骤以及现代用途，让读者对有机化学尽可能产生真实感。


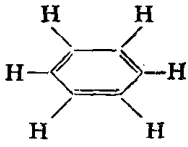
作者无法提出一个适合于所有班级的章节顺序。当初写这本书的时候，我们力图以特别有效的方式将有机化学的基础知识包括在前十九章内。第二十到二十九章，是在前面基础上写成的，教师可根据需要进行选择，而不必遵循原书顺序。

希望读者阅读此书时和作者在编写此书时一样，感到有趣和鼓舞。

道格拉斯·C·奈克

梅克尔·P·多伊尔

常 见 的 有 机 化

有机化合物类别	官能团	具体例子	IUPAC名称	习惯名称	物理性质
烷烃	无	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	戊烷	正戊烷	沸点 = $36^\circ\text{C}$ 熔点 = $-130^\circ\text{C}$ 密度 = 0.026克/毫升
烯烃	$\text{>C=C<}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1-戊烯	正丙基乙烯	沸点 = $29^\circ\text{C}$ 熔点 = $-138^\circ\text{C}$ 密度 = 0.641克/毫升
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	1-戊炔	正丙基乙炔	沸点 = $39^\circ\text{C}$ 熔点 = $-90^\circ\text{C}$ 密度 = 0.691克/毫升
芳烃			苯		沸点 = $80^\circ\text{C}$ 熔点 = $6^\circ\text{C}$ 密度 = 0.879克/毫升
卤代烷	$-\overset{ }{\text{C}}-\text{X}$ (X = F, Cl, Br, I)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	溴乙烷	乙基溴	沸点 = $38^\circ\text{C}$ 熔点 = $119^\circ\text{C}$ 密度 = 1.460克/毫升
醇	$-\overset{ }{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	乙醇		沸点 = $78^\circ\text{C}$ 熔点 = $-117^\circ\text{C}$ 密度 = 0.783克/毫升
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	乙氧基乙烷	乙醚	沸点 = $35^\circ\text{C}$ 熔点 = $-116^\circ\text{C}$ 密度 = 0.714克/毫升
醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	乙醛		沸点 = $21^\circ\text{C}$ 熔点 = $-125^\circ\text{C}$ 密度 = 0.783克/毫升
酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2-丙酮	丙酮	沸点 = $56^\circ\text{C}$ 熔点 = $-95^\circ\text{C}$ 密度 = 0.791克/毫升
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	乙酸	醋酸	沸点 = $118^\circ\text{C}$ 熔点 = $17^\circ\text{C}$ 密度 = 1.049克/毫升 pKa = 4.75
酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	乙酸乙酯	醋酸乙酯	沸点 = $77^\circ\text{C}$ 熔点 = $-84^\circ\text{C}$ 密度 = 0.900克/毫升
酰胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	乙酰胺	醋酰胺	沸点 = $221^\circ\text{C}$ 熔点 = $82^\circ\text{C}$ 密度 = 0.999克/毫升
胺	$\text{C}-\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1-氨基丁烷	正丁胺	沸点 = $78^\circ\text{C}$ 熔点 = $-51^\circ\text{C}$ 密度 = 0.764克/毫升
腈	$-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	乙腈		沸点 = $80^\circ\text{C}$ 熔点 = $-46^\circ\text{C}$ 密度 = 0.786克/毫升

## 合 物 类 别

水中溶解度	官能团的红外吸收	官能团的电子光谱吸收	常见反应
不 溶	C—H 于3000~2800厘米 <sup>-1</sup> C—C 于1200~800厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} < 200$ 毫微米	氧化 取代
不 溶	=C—H 于3100~3000厘米 <sup>-1</sup> C=C 于1680~1610厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} > 190 \sim 200$ 毫微米	加成 还原 氧化
不 溶	$\equiv$ C—H 于3333~3267厘米 <sup>-1</sup> C $\equiv$ C 于2260~2100厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} < 200$ 毫微米	加成 还原
稍 溶	=C—H 于3100~3000厘米 <sup>-1</sup> C=C 于1600, 1500, 1450厘米 <sup>-1</sup> 于900~675以及2000~1650厘米 <sup>-1</sup> 有提供结构资料的吸收	K带: $\lambda_{最大} > 200 \sim 250$ 毫微米 B带: $\lambda_{最大} > 250 \sim 280$ 毫微米	取代
稍 溶	C—F 于1350~1000厘米 <sup>-1</sup> C—Cl 于850~650厘米 <sup>-1</sup> C—Br 于690~515厘米 <sup>-1</sup> C—I 于600~500厘米 <sup>-1</sup>	C—Cl, $\lambda_{最大} < 200$ 毫微米 C—Br, $\lambda_{最大} > 200 \sim 210$ 毫微米 C—I, $\lambda_{最大} > 250 \sim 260$ 毫微米	取代 消去
任何比例 混 溶	O—H 于3650~3200厘米 <sup>-1</sup> C—O 于1300~1050厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} < 200$ 毫微米	氧化 取代 消去 酸碱
稍 溶	C—O 于1300~1050厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} < 200$ 毫微米	取代
任何比例 混 溶	—CO—H 于2830~2695厘米 <sup>-1</sup> C=O 于1740~1720厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} < 200$ 毫微米 (强) $\lambda_{最大} > 290 \sim 300$ 毫微米 (弱)	氧化 还原 加成 取代
任何比例 混 溶	C=O 于1720~1700厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} < 200$ 毫微米 (强) $\lambda_{最大} > 270 \sim 290$ 毫微米 (弱)	还原 加成 取代
任何比例 混 溶	O—H 于3300~3100厘米 <sup>-1</sup> C=O 于1725~1705厘米 <sup>-1</sup> C—O 于1320~1210厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} > 200 \sim 210$ 毫微米 (弱)	酸碱 取代
稍 溶	C=O 于1750~1725厘米 <sup>-1</sup> C—O 于1300~1100厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} > 200 \sim 210$ 毫微米 (弱)	取代 还原
溶 解	N—H 于3500~3200厘米 <sup>-1</sup> C=O 于1700~1640厘米 <sup>-1</sup> N—H (弯曲) 于1650~1590厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} > 190 \sim 210$ 毫微米	取代 还原
任何比例 混 溶	N—H 于3500~3200厘米 <sup>-1</sup> C—N 于1360~1020厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} > 190 \sim 200$ 毫微米	取代 酸碱
任何比例 混 溶	C $\equiv$ N 于2260~2220厘米 <sup>-1</sup>	$\lambda_{最大} < 200$ 毫微米	加成 还原



# 目 录

<b>绪论</b> .....	1	<b>第三章 烃的衍生物——卤代烷</b> .....	41
什么是有机化学? .....	1	3.1 烃的来源 .....	41
有机化学是如何发展起来的? .....	2	3.2 烷烃的卤代反应 .....	42
有机化学的现状.....	4	3.3 由烷烃制备取代烷烃 .....	43
有机化学和我们的未来.....	4	3.4 化学不等性——二氯乙烷的异构体 .....	44
<b>第一章 有机化合物的结构和性质</b> .....	5	3.5 丙烷和丁烷的氯代反应 .....	45
1.1 化学键 .....	5	3.6 取代烷烃的命名法 .....	46
1.2 元素的结合力 .....	7	3.7 卤代烷的物理性质 .....	47
1.3 键长和键的强度 .....	8	3.8 官能团 .....	48
1.4 电负性 .....	9	3.9 卤代烷的取代反应 .....	50
1.5 极性的双原子分子和偶极矩 .....	9	3.10 取代反应.....	51
1.6 分子间引力 .....	10	3.11 化学反应的描述.....	53
1.7 离子力和范德华力 .....	11	本章复习题.....	54
1.8 沸点和熔点 .....	11	<b>第四章 有机化合物的波谱性质</b> .....	57
1.9 伦敦力 .....	13	4.1 纯化合物的结构测定 .....	57
1.10 偶极-偶极引力 .....	14	4.2 质谱 .....	59
1.11 氢键.....	14	4.3 利用质谱确定分子式 .....	59
1.12 溶解度.....	15	4.4 红外光谱 .....	62
1.13 布朗斯泰酸碱理论.....	17	4.5 核磁共振谱 .....	65
1.14 酸度和碱度 路易斯酸碱定义.....	19	4.6 化学位移 .....	67
本章复习题.....	19	4.7 等性和不等性质子 .....	69
<b>第二章 烃</b> .....	22	4.8 自旋-自旋裂分.....	70
2.1 原子结构概论 .....	22	4.9 积分 .....	74
2.2 杂化原子轨道——甲烷 .....	23	4.10 烷烃和卤代烷的核磁共振谱.....	75
2.3 分子轨道—— $\sigma$ 键.....	25	4.11 核磁共振谱解析.....	75
2.4 甲烷的分子轨道 .....	26	本章复习题.....	77
天然气 .....	27	<b>第五章 烯烃</b> .....	81
2.5 化学结构式的书写 .....	28	5.1 乙烯 .....	81
2.6 经验式和分子式 .....	28	5.2 分子轨道和碳碳双键 .....	82
2.7 燃烧 .....	30	5.3 简单烯烃命名法 .....	85
2.8 烷烃的同系列 .....	30	5.4 几何异构现象 .....	85
2.9 烷烃的结构异构体 .....	31	5.5 烯烃的E-Z构型命名法 .....	86
2.10 烷基.....	32	5.6 烯烃的物理性质 .....	89
2.11 烷烃的命名——习惯命名法.....	33	5.7 烯烃的波谱性质 .....	89
2.12 IUPAC体系命名法 .....	33	5.8 氢化热 .....	92
2.13 烷烃化学结构式的书写.....	35	5.9 烯烃的稳定性 .....	93
2.14 构象异构.....	36	5.10 加成反应 .....	94
本章复习题.....	39	5.11 烯烃的加成反应.....	96

5.12 烯烃与强酸的马尔柯夫尼柯夫加成反应.....97	7.11 二烯烃与多烯烃——引言和命名法..... 139
5.13 烯烃与卤素的加成反应——化学特性试验.....98	7.12 二烯烃的化学反应..... 143
5.14 烯烃与卤化氢的加成反应——马尔柯夫尼柯夫加成.....99	7.13 电子吸收光谱简介..... 144
5.15 烯烃与硫酸的加成反应..... 100	7.14 共轭二烯烃的结构..... 146
5.16 水合作用..... 100	7.15 用于1,3-丁二烯的共振理论..... 146
5.17 硼氢化-氧化反应..... 101	7.16 共振结构写法..... 147
5.18 高锰酸盐的氧化反应..... 102	7.17 共振能——氢化热..... 149
本章复习题..... 103	7.18 共振理论与共轭二烯烃的加成反应..... 151
<b>第六章 反应机理</b> ..... 107	本章复习题..... 152
6.1 描述化学反应..... 107	<b>第八章 烃的制备</b> ..... 155
6.2 反应物和产物——反应的初态和终态..... 108	8.1 书写制备反应..... 155
6.3 化学能..... 109	8.2 烯烃的制备——消去反应..... 156
6.4 过渡状态——化学反应的能垒..... 110	8.3 消去HX——脱卤化氢..... 158
6.5 化学反应速率..... 111	8.4 消去H <sub>2</sub> O——脱水..... 159
6.6 温度对化学反应的影响——活化能..... 113	8.5 消去X <sub>2</sub> ——脱卤..... 162
6.7 反应机理的确定..... 114	8.6 消去乙酸——热解乙酸酯..... 162
6.8 极性和非极性反应条件..... 114	8.7 炔烃的制备..... 163
6.9 异裂反应和均裂反应..... 116	8.8 卤代烯脱卤化氢..... 164
6.10 反应中间体..... 118	8.9 炔化物取代反应——炔烃的烷基化..... 165
6.11 反应中间体的性质和命名法..... 118	8.10 烷烃制备..... 165
6.12 反应机理..... 121	8.11 由羰基化合物还原..... 167
6.13 催化..... 123	8.12 由卤代烷还原..... 168
6.14 微观可逆性原理..... 124	8.13 合成..... 168
本章复习题..... 125	本章复习题..... 170
<b>第七章 炔烃与二烯烃</b> ..... 127	<b>第九章 分子对称和旋光异构</b> ..... 172
7.1 炔烃的结构..... 127	9.1 对称——概述..... 172
7.2 炔烃的命名法..... 128	9.2 分子的手征性(不对称性)..... 175
7.3 炔烃的物理性质和波谱性质..... 129	9.3 不对称中心..... 177
7.4 炔烃的取代反应..... 130	9.4 费歇尔投影式..... 178
7.5 碳氢化合物的酸度——炔烃的酸度..... 131	9.5 旋光..... 181
7.6 炔烃的加成反应..... 133	9.6 外消旋混合物..... 185
7.7 炔类的还原——立体有择反应..... 135	9.7 旋光异构体的命名——R和S构型标定法..... 186
7.8 炔烃的卤代..... 137	9.8 手征性化合物的反应..... 191
7.9 布朗斯泰酸对炔烃的加成——卤化氢的马尔柯夫尼柯夫加成..... 137	9.9 相对构型和绝对构型..... 191
7.10 炔烃的水合——水的马尔柯夫尼柯夫加成..... 138	本章复习题..... 192
	<b>第十章 环烃</b> ..... 194
	10.1 环烃命名法..... 194
	10.2 脂环烃的张力能..... 197

10.3 环烷烃中的成键——角张力和扭转张力	198	位效应	272
10.4 环状化合物角张力的	200	12.9 芳香族化合物取代反应的对反应活性	274
10.5 立体化学和环烃	201	12.10 弗列德尔-克拉夫茨烷基化反应	276
10.6 环己烷的构象	203	12.11 弗列德尔-克拉夫茨酰基化反应	279
10.7 环己烷的横键氢和竖键氢	205	12.12 烷基苯的氧化	281
10.8 一元取代环己烷的构象平衡	207	12.13 苯及其衍生物的电子吸收光谱	283
10.9 环己烷结构式的表示法	208	12.14 苯衍生物的红外光谱性质	285
10.10 二元取代环己烷	209	12.15 苯衍生物核磁共振谱的性质	286
10.11 环烃的反应	212	12.16 芳香性和 $4n+2$ 规则	288
10.12 环烃——小环烷烃的制取	213	本章复习题	290
10.13 环己烯的制备——狄尔斯-艾尔德反应	216	<b>第十三章 反应机理的研究：亲核取代反应</b>	294
本章复习题	217	13.1 反应机理的论据	294
<b>第十一章 碳氢氧化合物导论</b>	221	13.2 化学反应机理的处理——定义和术语	296
11.1 烃的含氧衍生物命名法	221	13.3 亲核取代反应动力学	296
11.2 醇、醛、酮和羧酸的物理性质	225	13.4 $S_N1$ 和 $S_N2$ 反应的机理	297
11.3 醇、醛、酮和羧酸间的转变——氧化反应	231	13.5 $S_N1$ 和 $S_N2$ 反应的立体化学——对反应机理的实验探讨	299
11.4 醛的选择氧化	234	13.6 正碳离子	304
11.5 还原反应	236	13.7 正碳离子的稳定性	305
11.6 金属烷氧化物——醇的酸度	239	13.8 正碳离子的诱导效应与共振稳定化	307
11.7 醇的取代反应	240	13.9 正碳离子的重排	309
11.8 有机金属化合物——格林尼亚试剂	241	13.10 $S_N1$ 反应中的结构重排	311
11.9 格林尼亚试剂与羰基化合物的反应	243	13.11 结构对 $S_N2$ 反应活性的影响——立体效应	313
11.10 醇、醛、酮和羧酸的光谱性质	247	13.12 结构对 $S_N1$ 反应活性的影响——电子因素	315
11.11 核磁共振谱的各向异性效应	250	13.13 $S_N1$ 活性与 $S_N2$ 活性的对比	316
11.12 化学交换	252	13.14 亲核取代反应中的离去基团	318
11.13 双官能和多官能有机化合物反应导论	253	13.15 消去反应：与取代反应的竞争及温度影响	320
本章复习题	255	13.16 单分子消去反应 ( $E_1$ )	321
<b>第十二章 苯及其衍生物的结构和性质</b>	260	13.17 消去反应生成产物的控制——查依采夫规则	323
12.1 苯	260	13.18 双分子消去反应 ( $E_2$ )	324
12.2 苯的结构	261	13.19 一级动力学同位素效应	326
12.3 关于苯结构的现代观念	262	本章复习题	327
12.4 苯衍生物的位置异构现象	265	<b>第十四章 羧酸及其衍生物</b>	330
12.5 苯衍生物的命名	266		
12.6 苯的取代反应	269		
12.7 苯衍生物的取代反应	271		
12.8 芳香族化合物取代反应的定			

14.1 羧酸的取代反应.....	330	光作用 .....	377
14.2 酰氯.....	332	15.10 醛和酮的加成反应——半缩醛和缩醛的生成.....	378
14.3 酰氯的制备.....	332	15.11 分子内半缩醛的形成和变旋光.....	379
14.4 酰氯的反应.....	334	15.12 D-葡萄糖的环状结构——异头物 .....	380
14.5 酸酐.....	335	15.13 单糖的环状结构——哈沃思结构 .....	381
14.6 酸酐的制备.....	336	15.14 环状结构中的构象 .....	384
14.7 酸酐的反应.....	337	15.15 单糖的特殊命名法 .....	385
14.8 羧酸酯.....	337	15.16 碳水化合物的化学反应 .....	387
14.9 羧酸酯的制备.....	338	15.17 二糖 .....	390
14.10 酯的反应——酯水解 .....	340	15.18 多糖 .....	394
14.11 脂肪酸和脂肪酸酯 .....	341	本章复习题.....	397
14.12 酰氯、酸酐和酯的光谱特性 .....	343	<b>第十六章 含碳氢氮的化合物导论</b> .....	401
14.13 酰胺 .....	344	16.1 烃的含氮衍生物的命名法.....	402
14.14 酰胺的制备 .....	346	16.2 胺的结构特性.....	403
14.15 酰胺的反应——酰胺水解 .....	347	16.3 胺的物理性质.....	404
14.16 化学能的贮存——高能化合物 .....	348	16.4 胺的制备.....	405
14.17 酸度和分子结构——共振效应 .....	350	16.5 胺的取代反应.....	407
14.18 酸度和分子结构——诱导效应 .....	352	16.6 不饱和含氮化合物的催化加氢——亚胺的生成和反应.....	408
14.19 有机酸和有机碱的强度——概论 .....	354	16.7 不饱和含氮化合物的金属氢化物还原.....	410
14.20 有机酸和有机碱的生成 .....	356	16.8 由硝基苯合成苯胺.....	410
14.21 二元酸 .....	357	16.9 水溶液中的酸碱平衡.....	411
本章复习题.....	359	16.10 胺的反应 .....	413
<b>第十五章 双官能团和多官能团化合物的立体化学导论——碳水化合物</b> .....	364	16.11 胺的碱性特征 .....	414
15.1 具有两个不对称中心的化合物的立体异构现象——对映体和非对映体.....	364	16.12 取代基对酸强度的影响 .....	415
15.2 具有两个手征性中心的化合物的立体异构现象——赤型和苏型命名法.....	366	16.13 铵盐的生成 .....	417
15.3 具有两个相同手征性中心的化合物的立体异构现象——内消旋立体异构体.....	368	16.14 苯胺的芳香族取代反应 .....	418
15.4 带两个手征性中心的分子的代表法.....	370	16.15 酰胺作为芳香族取代反应的保护基 .....	418
15.5 带一个以上手征性碳的分子的R和S标定法 .....	372	16.16 季铵碱的霍夫曼消去作用 .....	420
15.6 带两个以上手征性中心的化合物——糖.....	373	16.17 脂肪胺的重氮化——氮作为离去基团 .....	423
15.7 糖和醛糖的立体化学关系.....	374	16.18 胺和酰胺的波谱特征 .....	423
15.8 酮糖——果糖.....	376	16.19 腈的制备和反应 .....	426
15.9 D-葡萄糖的结构——变旋		本章复习题.....	428

# 绪 论

## 什么是有机化学？

有机化学是研究碳化合物的结构、反应和性质的一门学科。它是在自然科学家研究动植物的生命结构和机能，以及药物学家和医师寻找治病的药品和药草的过程中发展起来的。各种天然资源不论是树木还是庄稼、细菌或哺乳类动物，由它们分离出来的化合物都只含有碳以及其它几个元素。

碳化合物的性质不同于由陆地及海洋中开采出来的矿物。它们能溶于各种溶剂，结构通常比对应的矿物脆弱，而且常以液体、气体或低熔点固体状态出现。有机分子间引力也比无机盐离子间引力要弱。因此研究从有机体中分离出来的化合物时，所用的研究方法和实验技术跟研究无机盐时是不一样的。

有机化合物对国家的繁荣极为重要。特别是目前面临着石油燃料的短缺。研究人员利用自己的有机化学知识正在开辟新的途径，来制造与我们生活休戚相关的有机化合物。

许多药物都是有机化合物，它们能够治病和控制流行病，但滥用药物也会给我们社会带来问题。仅仅是在最近五十年里，医生们采用新发现的有机药物使疟疾、伤寒、赤痢、风湿性关节炎、镰状细胞性贫血、精神分裂症和其它许多人类疾病都得到了有效的治疗和控制。在这些新药的研制过程中，有机化学起了十分重要的作用。但对于某些药物，如安非他明和巴比妥类药物，若不了解它的生理作用或乱加使用，也会引起了严重的社会问题。

我们的食物，无论是天然的或是人造的，都是碳的化合物。碳水化合物、脂肪和蛋白质是维持生命的主要倚柱，它们都属于复杂的有机化合物。为了增产粮食以满足日益增长的人口需要，就得使用各种农药来保护作物，防止病虫害、避免啮齿动物侵扰和抑制野草生长。兽用药物对提高家畜质量和增进家畜健康发挥了很大的作用。

合成纤维和塑料引起了工业经济的一场革命，而它们中间大多数是有机化合物。由结构简单的有机化合物制成聚合物，几乎用于各种商品。如聚酯纤维衣服、合成橡胶轮胎、聚丙烯地毯、包装薄膜和行李箱等都只不过是无数用途的几个例子罢了。有机聚合物的用途极广，已成为工业系统中一个不可缺少的组成部分。

缺乏某些有机化合物，能引起婴儿智力迟钝、佝偻病、脚气病、失明、坏血病和其它许多疾病。

有机化合物的利用确实给我们社会带来很多好处，同时也产生了不少的问题。例如在用有机化学制品洗澡、洗衣服、发动汽车和家庭取暖时，也污染了我们的环境。

有机化学家通过研究天然化合物的性质和结构，能够用化学反应把天然资源变成其它有价值的物质。田野中的树木花草，燃料，药物，塑料，纤维，甚至我们自身，都由有机物所组成。我们学习有机化学，通过我们的研究来改变自然、造福人类而又不致毁坏我们子孙后代的生活基础。

## 有机化学是如何发展起来的？

在古代，人类已经熟悉了不少有机物。如在很久前就已经知道糖 ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) 是甘蔗中的甜味成分，以及果汁发酵可以制酒精 ( $C_2H_6O$ )。在科学家弄清棕榈酸钠 ( $C_{16}H_{31}O_2Na$ ) 和其它皂类的结构之前好几个世纪，人们就把植物油或油脂和草木灰共熔制成肥皂。古希腊哲学家苏格拉底 (Socrates) 被用毒芹 ( $C_8H_{17}N$ ) 处死。埃及人用一种尸体防腐液 ( $CH_2O$ ) 涂尸防腐，罗马人及埃及人擅长于应用动植性染料。

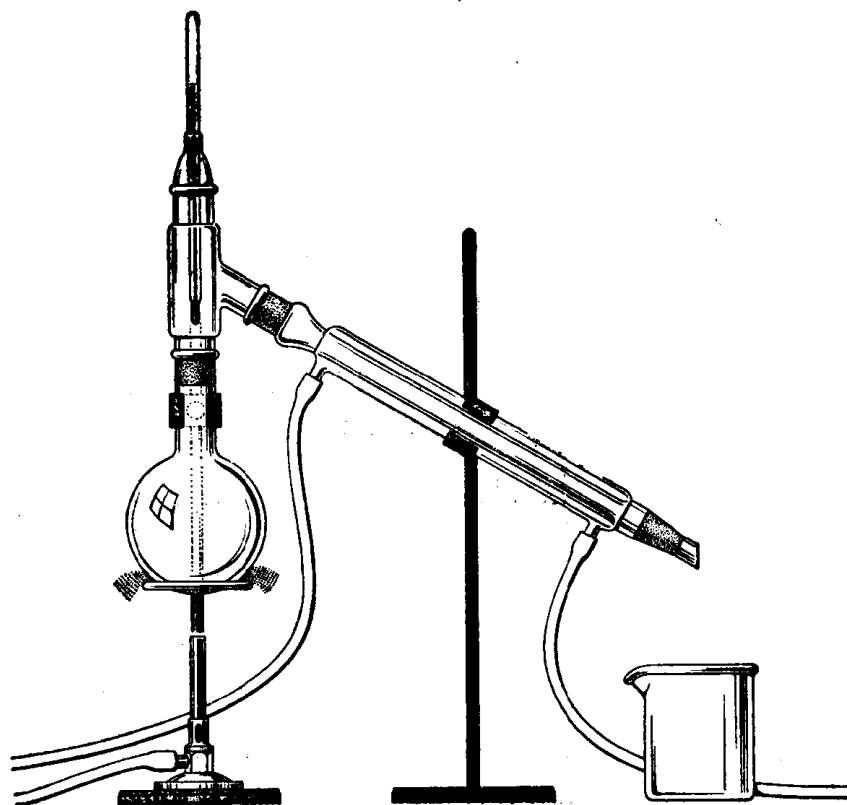
中世纪的炼金术士不遗余力地探寻能把铅变成黄金的点金石，在此过程中发现了很多处理有机化合物的实验技术，如创造了甑，发明了蒸馏技术，以及发现木材干馏制甲醇 ( $CH_4O$ ) 及丙酮 ( $C_3H_6O$ )，从红蚁干馏制甲酸 ( $CH_2O_2$ )。

药学家卡尔·谢勒 (Carl Scheele) (1779) 是氯的发现者，也是最早从事自然形态有机化合物的研究者之一。谢勒掌握了一套处理不稳定有机化合物的实验技巧。他利用天然有机酸能形成不溶性钙盐和镁盐的这一性质，从葡萄中分离出酒石酸 ( $C_4H_6O_6$ )，从柠檬中分离出柠檬酸 ( $C_6H_8O_7$ )，从萍果中分离出萍果酸 ( $C_4H_6O_5$ ) 和从尿中分离出脲酸 ( $C_5H_4O_3N_4$ )。



有机物具有可燃性，所以我们可根据燃烧生成的二氧化碳和水的量，测定有机化合物

中各元素的百分组成。燃烧分析是在拉瓦锡 (Lavoisier) (1784年) 的实验基础上建立起



蒸馏仪器装置

来的，它表明燃烧过程是某物质与氧的化合。



在实现有机化合物的元素全分析后不久，武勒 (Wöhler) 于 1828 年首次在实验室里人工合成了一种天然产物，他发现：将无机氰酸铵加热，能形成一种含于哺乳动物尿中的化合物。这是第一次由无机物合成了从有机体中分离出来的化合物。从而证明生命物质（称为有机化合物）和从矿物中所得的化合物并无本质区别。也就是说，有机物根本不存在什么使它区别于无机物的“生命力”。



随着实验方法愈来愈严密和分析技术愈来愈精确，有机化合物的分子理论也发展起来了。科学家们提出了一系列问题：诸如分子中很多的原子究竟是怎样结合在一起的呢？其中有无共同性？由有机体中分离出来的物质在分子结构上和由矿物中分离出来的物质有何不同？

经过若干年的争论，化学家最后取得了统一看法，认识到大多数碳化合物中碳是四价，常居于正四面体的中心，而其它原子或原子团则分布在正四面体的各个角上(图 A)。从十九世纪中叶到今天，化学家们对天然资源中分离出来的化合物的结构和反应之认识一直不断深化。他们将这些化合物提纯，并将其分子中的原子逐个剖析，直到他们可以把各

个原子像拼图游戏板一样，组合成与实际相符的二维或三维分子结构为止。

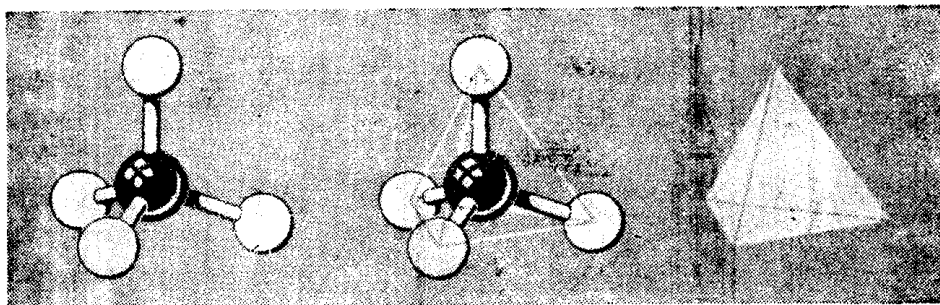


图 A 碳化合物的四面体结构，与碳原子相连的原子或原子团分布在四面体的角上

求得了相符的分子结构以后，还需要用已知结构的化合物合成这一物质，以检验该结构是否正确。在合成过程中又加深了对已知化合物的反应和性质的理解。

### 有机化学的现状

今天，有机化学家们已对有机物的反应和性质掌握了丰富的知识，所以大部分天然产物都可以在实验室中合成。已经合成的化合物有：维生素、胆甾醇、胰岛素、叶绿素、吗啡和马钱子碱等。甚至某些分子量很高的天然有机物，如多肽、天然橡胶、碳水化合物、蛋白质和酶都能在实验室里制备。

那末有机化学家还有什么事可作呢？答案是，到目前为止还有许多重要的有机物没有搞清楚。为此，科学家们正在探索新的高效制备途径。如他们需要详细研究化学反应，找出从反应物转变成产物的各步反应的控制办法；他们试图弄清键形成和断裂时的能量变化，来预测会发生什么样的反应和什么时候发生反应。另外他们还要了解反应进程的快慢和寻找控制竞争反应的办法。

工业化学家们正在设法探索物质的性质或分子的特性。例如，怎样的分子使某些化合物具有香气或酸味。药剂师为了和疾病作斗争而正在解析怎样的分子结构可使化合物发挥药效。他们开始研究人体和它的生命过程，以便补救化学性的缺陷和纠正人体化学的歧误。他们正在努力控制人类的生殖，控制虫害和控制污染。

### 有机化学和我们的未来

我们仍将处处遇到有机化学。学习有机化学的目的，是为了将来工作上的需要。这种需要是显而易见的，因为有机化合物——碳和其它几个元素所组成的化合物——涉及到生活各个方面。老的一代将信息传递给新一代，受孕、避孕和节育，以至到食物的消化和代谢、肌肉活动、人体生长及发育等等，都是以有机化合物为基础的。

于是学习有机化学课程，运用学到的知识，使我们这一代及后代能更好地生活在世界上。



# 第一章 有机化合物的结构和性质

原子是组成宇宙间物质的基本单元。实验证明：原子是由带正电荷的原子核和绕核旋转的带负电荷的电子所组成。而原子核又是质子和中子所组成的。质子是带正电荷的粒子；中子是不带电荷的中性粒子。原子核中的质子数和绕核旋转的电子数相等。这就是说，在原子中正负电荷相互抵消。原子本身是宇宙的一个微小缩型。

周期表中的元素是所有化学物质的基本单元。同种原子的集合形成单质。对于化学家来说，所谓同种原子就是指核中质子数相等的那些原子。原子序数是由核中的质子数确定的，即原子序数等于质子数。

科学家们掌握元素的物理性质和化学性质之后，导致了周期律的发现和应<sub>用</sub>。周期律将不同的元素根据它们的亚原子结构进行分类。它是一种化学简化方法，以便于化学家们认识和讨论各元素之间实际存在的规律性。元素的许多物理和化学性质，都是原子内亚原子粒子数目和排布方式的周期性函数。

在以分子作为结构单元的化合物中，也可发现物理和化学性质的规律性。一种化学物质的分子是由原子按一定比例组成的。一种原子能够与不同数目的另一种元素的原子化合，生成不同的分子。例如，碳与氢化合能生成甲烷 $\text{CH}_4$ 、乙烷 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、乙烯 $\text{C}_2\text{H}_4$ 或乙炔 $\text{C}_2\text{H}_2$ 。虽然这些化合物各不相同，但它们的存在都符合碳与氢化合的规律。对于我们了解化学物质，尤其是有机化合物的构造和性质而言，周期性规律是个基本的原则。

## 1.1 化学键

我们目前所知道的化合物有数百万种之多，它们是由不同数目的各种原子结合而成的。我们无法一一讨论，但可以系统地研究这些化合物和确定分子中原子排布的基本规律。我们必然提出这样一些问题：例如，原子在分子中究竟是如何排布的（原子之间的结合顺序如何）？它们为什么按特定的方式结合在一起（分子中将原子结合在一起的作用力或化学键的本质是什么）？

在发现电子之后将近廿年，路易斯（G.N.Lewis）和沃尔瑟·科西尔（Walther Kossel）于1916年在美国和德国分别提出了化学键的理论。科西尔的见解构成了现代的离子键概念；而路易斯的贡献主要在共价键理论方面。

一个或几个电子从一个原子完全转移至另一原子时，所产生的带电粒子称为离子。正离子（阳离子）和负离子（阴离子）之间的静电引力称为离子键。例如钠原子失去一个电子，氯原子得到一个电子。结果上述两种元素都形成了更稳定的电子构型，像稀有气体一样。钠原子失去一个电子形成的钠正离子，与稳定的氖的电子构型相同；而氯原子得到一个电子所形成的氯负离子，和稳定的氩的电子构型相同。

