

有机 化学

华东师范大学出版社

· 吴蕙君 陈良 杨利苹
编著

· YOUJI HUAXUE
· WUHUIJUN CHEN
LIANG YANGLIPIING
BIANZHU

· HUADONG SHIFAN
DAI XUE CHUBAN
SHE

华东师范大学教材出版基金资助出版

有 机 化 学

吴蕙君 陈 良 杨珮华 编著

华东师范大学出版社

华东师范大学教材出版基金资助出版

有 机 化 学

吴蕙君 陈 良 杨翔苹 编著

华东师范大学出版社出版发行

(上海中山北路 3663 号)

邮政编码: 200062

新华书店上海发行所经销 上海新文印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 39 字数: 967 千字

1996 年 7 月第一版 1996 年 7 月第一次印刷

印数: 001—1,000 本

ISBN 7-5617-1391-6/O·050

定 价 41.80 元

1991/23/11

前 言

这本《有机化学》是为满足高等师范院校教学的需要而编写的，也是在华东师范大学化学系历经多年的教学试用后面正式出版的。

《有机化学》是一门与工农业生产以及人民生活密切相关的基础学科，这个领域的研究近几年发展之快，也是人所共知的。作为一本大学教材，毫无疑问必须尽量拓宽知识面并大力反映本学科有关领域新近的科学研究成果。为此，对于一些新的内容，如碳负离子、邻基参预、分子轨道、周环反应等，我们都安排在适当章节中予以阐述。基于立体化学和波谱学对有机分子结构和性质的研究愈来愈显示出它们的重要作用，因此，有关立体化学、核磁谱、质谱、红外与紫外光谱等方面的内容在本书各章中都占有较大的篇幅。因为共振论目前已经获得人们较为全面的评价，并在解释有机分子的某些性质方面又更为直观和生动，因而在理论教学方面，本教材作了新的尝试。除了运用分子轨道理论解释各类化合物的分子结构和性质的关系以外，又介绍了国外早已普遍应用的共振论，这在国内同类教材中或许是较少见到的。

此外，根据高等师范院校化学教学的特点，也根据我们多年在有机化学中的教学经验，在内容安排上，为便于教学和有利于教学各个环节的衔接，本书编写中对有关内容一般采用了重点尽早介绍，难点分散，逐步深入，适当重复的方法，建立了适应有机化学现代发展趋势的新体系。例如，我们把环烷烃与烷烃合编在一章里，并安排在第二章中尽早讲授，这样对于及早叙述构象问题和建立有机分子的立体概念，自有其方便之处。又如，立体化学和波谱学是教学中的一个重点和难点，我们把这部分内容，从第三章和第五章起即阐明有关的基础知识，对于反应中的立体化学和各类化合物的波谱性质则分散在随后的各章教学中逐步深入。其它如卤代烷和醇、醚方面的教学，典型反应机理的教学等等，我们都根据现代有机化学的发展趋势，作了适当的改革。

有机化学是一门古老而又迅速发展的学科，特别是近几年里，这个领域的研究已有了长足的进步。然而，有机化学面临大量新的课题仍有待于我们去努力探索。正如诺贝尔化学奖获得者布朗教授所说，在有机化学这个领域中还存在着许许多多未被发现的新大陆。本书对于目前正在或将要在这个领域中从事的年青探索者，也许能够给予一定的帮助。

参加本书编写工作的还有麦禄根、樊天霖、周黛玲、黄光荣，屠惠萍同志也参加了部分工作。

本书曾得到复旦大学吴世晖教授的审阅和指正，提出了不少宝贵意见。华东师范大学教材出版基金委员会对本书的出版鼎力资助；也得到夏根基和程存归两位先生的热情相助，在此一并致以衷心的感谢。

在编写和试用过程中，我们已做了大量的工作，尽力使本书更加完善。然而，由于本学科的迅速发展以及我们的认识水平所限，本书中仍可能存在不妥当甚至错误之处，敬请使用本书的读者能把教学中发现的问题及其它宝贵意见寄给我们，以便再版时修订。

编 者

1995年9月

于华东师范大学化学系

目 录

第一章 绪论	1
1.1 有机化学的发展和有机化合物	1
1.2 有机分子结构和结构理论	3
1.3 有机分子形状和分子结构表示法	5
一、分子形状	5
二、分子结构式	6
1.4 共价键	10
一、原子轨道, 波函数, 电子云和电子云密度	10
二、共价键的本质	11
1.5 键和分子性质	15
一、键离解能	15
二、键的极性	15
三、分子极性	17
四、酸和碱	17
1.6 有机反应	18
一、化学平衡	18
二、反应动力学	19
三、反应能量图和反应机理	20
第二章 烷烃和环烷烃	23
2.1 正烷烃	23
一、同系列、同系物	23
二、物理性质	24
三、构象	25
2.2 支链烷烃	29
一、同分异构	29
二、烷烃的命名	31
2.3 环烷烃	34
一、异构和命名	34
二、燃烧热和相对稳定性	37
三、环丙烷结构的近代理论	37
四、环烷烃的构象	39
2.4 烷烃的反应	45
一、键离解能及游离基稳定性	45
二、烷烃的卤代	46

三、烷烃的热裂	53
四、烷烃的燃烧	54
2.5 环烷烃的反应	56
一、取代反应	56
二、加成反应	56
2.6 烷烃和环烷烃的来源	57
第三章 立体化学	58
3.1 手性和对映体	58
3.2 对映体的物理性质——光学活性(旋光性)	59
3.3 物质产生光学活性的原因	61
3.4 对映体的命名, <i>R</i> 、 <i>S</i> 构型的定义	62
3.5 外消旋混合物(外消旋体)	65
3.6 外消旋体的拆分	66
一、机械拆分法	66
二、酶的发酵法	66
三、化学拆分法	66
3.7 费塞尔(Fisher)投影式及其他投影式	67
3.8 含有一个以上手性碳原子化合物, 非对映体	69
3.9 环状化合物中的立体异构关系	72
3.10 化学反应与立体异构现象	72
3.11 没有手性碳原子的光学异构现象	77
一、具有手性轴的光学活性化合物	77
二、具有手性面的光学活性化合物	78
3.12 螺烯(轮烯)或螺并苯	79
第四章 卤代烷	80
4.1 卤代烷的结构	80
4.2 卤代烷的分类和命名	82
一、分类	82
二、命名	82
4.3 卤代烷的物理性质	83
4.4 卤代烷的反应	84
一、亲核取代反应	84
二、消除反应	101
三、与金属反应	104
4.5 卤代烷的制法	106
第五章 核磁共振谱和质谱	108
5.1 核磁共振谱(nmr)	108
5.2 化学位移	110
5.3 峰的相对面积	116

5.4	自旋——自旋裂分	116
5.5	较复杂的自旋——自旋裂分	121
5.6	解谱	123
5.7	^{13}C 的 nmr 谱 (Cmr)	125
5.8	质谱	128
5.9	质谱仪	129
5.10	分子离子, 分子式	130
5.11	裂解	132
第六章	醇和醚	136
6.1	醇的结构	136
6.2	醇的分类、异构和命名	136
	一、分类	136
	二、醇的异构和命名	137
6.3	醇的物理性质	139
6.4	醇的光谱性质 (nmr)	141
6.5	醇的反应	142
	一、酸性和碱性	143
	二、与氢卤酸反应	146
	三、消除反应	151
	四、与亚硫酸酐、卤化磷和无机酸反应	152
	五、与有机酸反应	153
	六、氧化和脱氢反应	153
6.6	醇的制法	156
	一、醛、酮、羧酸及其酯的还原反应	156
	二、格氏试剂和醛、酮、酯的加成反应	157
	三、卤代烷的水解反应	158
	四、烯烃的加成反应	159
	五、甲醇和乙醇的特殊制法	159
6.7	醚的结构和命名	160
6.8	醚的物理性质	162
6.9	醚的制法	162
	一、威廉姆森反应	162
	二、醇分子间的去水反应	163
6.10	醚的反应	164
	一、钅盐的生成和碳氧键的断裂	164
	二、过氧化物的生成	165
6.11	环醚和冠醚	166
	一、环醚	166
	二、冠醚	170

第七章 烯烃	172
7.1 烯烃的命名	172
7.2 烯烃的结构	174
一、 π 键模式	174
二、弯键模式	175
7.3 烯烃的物理性质	175
一、沸点	175
二、偶极矩	175
三、核磁共振谱	176
7.4 烯烃的相对稳定性	178
7.5 烯烃的制备和来源	180
一、卤代烷的消除反应	180
二、醇的消除反应	183
三、邻二卤代物的脱卤反应	185
四、烯烃的来源	185
7.6 烯烃的反应	186
一、催化氢化	186
二、亲电加成	187
三、自由基加成	192
四、 α -卤代反应	193
五、自由聚合反应	194
六、硼氢化反应	195
七、氧化	196
八、卡宾和类卡宾的加成反应	199
第八章 炔烃和共轭二烯烃	202
8.1 炔烃的结构	202
8.2 炔烃的命名	202
8.3 炔烃的物理性质	203
一、偶极矩	203
二、核磁共振谱	203
8.4 炔烃的反应	205
一、酸性反应	205
二、还原反应	207
三、加成反应	208
四、氧化反应	211
五、聚合反应	212
六、与醛、酮的加成反应	212
8.5 炔烃的来源和制法	212
一、乙炔的来源	212

二、消除反应	213
三、取代反应	214
8.6 共轭体系(conjugate systems)	214
一、烯丙基体系(Allylic systems)	215
二、乙烯基卤化物	219
8.7 二烯烃的命名和结构	220
8.8 共轭二烯烃	221
一、结构	221
二、加成反应	222
三、聚合反应	226
8.9 二烯烃的制法和来源	227
第九章 苯和芳香烃	229
9.1 苯	229
一、结构	229
二、共振能	230
三、分子轨道理论	231
四、苯环的符号	231
五、苯的来源	232
9.2 苯及其衍生物的命名	233
9.3 苯及其衍生物的核磁共振谱	234
9.4 苯衍生物的偶极矩	237
9.5 芳香性, Hückel $4n+2$ 规则	238
一、 2π 电子体系	238
二、 6π 电子体系	238
三、 10π 电子体系	239
四、较大环 π 体系	240
五、其它芳香化合物	240
9.6 芳香化合物的亲电取代反应	241
一、卤代反应	241
二、质子化反应	243
三、硝化反应	244
四、磺化反应	245
五、傅—克反应	248
9.7 芳香族亲电取代反应中的定向效应	252
9.8 芳香族亲电取代反应中的定位理论	254
9.9 多取代基的定位效应	259
9.10 芳香族亲电取代反应在合成中的应用	260
9.11 芳环加成反应	263
9.12 芳环侧链反应	263

一、游离基卤代	262
二、苯卤的取代反应	264
三、氧化反应	266
四、烷基苯的酸性	266
五、还原反应	267
第十章 红外光谱和紫外光谱	269
10.1 红外光谱(Infrared Spectrum)	270
一、红外光谱的产生	270
二、分子的振动形式	272
三、基团特征频率	274
四、烷烃的红外光谱	275
五、烯烃的红外光谱	275
六、炔烃的红外光谱	276
七、卤代烷的红外光谱	276
八、醇和醚的红外光谱	278
九、苯及其衍生物的红外光谱	280
10.2 紫外光谱(Ultraviolet Spectroscopy)	281
一、紫外光谱的产生和表示方法	281
二、电子跃迁	282
三、烷基取代基对紫外光谱的影响	284
四、苯及其衍生物的紫外光谱	284
五、其它官能团的紫外光谱	285
第十一章 醛和酮	286
11.1 结构	286
11.2 命名	287
一、普通命名	287
二、系统命名	288
11.3 物理性质	288
11.4 光谱性质	289
一、核磁共振谱	289
二、红外光谱	291
11.5 醛酮的制法	292
一、醇的氧化	292
二、烯烃的氧化	293
三、炔烃的水化	293
11.6 醛、酮的反应	293
一、烯醇化, 酮—烯醇平衡	294
二、外消旋化	295
三、卤化反应	296

四、羰基的加成反应	298
五、氧化还原反应	309
第十二章 羧酸及其衍生物	315
12.1 羧酸的结构	315
12.2 羧酸的命名	315
12.3 羧酸的物理性质	317
12.4 羧酸的光谱性质	318
一、核磁谱	318
二、红外光谱	318
12.5 羧酸的制法	319
一、腈的水解反应	319
二、有机金属化合物的羧基化反应	319
三、伯醇、醛和烷基苯等的氧化反应	320
12.6 羧酸的反应	320
一、羟基氢的酸性及其反应	321
二、烃基反应	324
三、羰基碳原子的反应	325
四、降级反应	328
12.7 羧酸的来源	329
12.8 羧酸衍生物的结构	330
12.9 羧酸衍生物的命名	332
12.10 羧酸衍生物的物理性质	334
12.11 羧酸衍生物的光谱性质	334
一、核磁谱	334
二、红外光谱	335
12.12 羧酸衍生物的反应	336
一、羰基氧的碱性	336
二、水解, 亲核加成——消除	338
三、其它亲核取代反应	341
四、还原反应	345
五、 α -质子的酸性	347
六、酰胺氮原子上的反应	350
七、热消除反应	350
12.13 乙酰乙酸乙酯和丙二酸酯的合成法	351
12.14 蜡和脂肪	354
一、蜡	354
二、脂肪	354
第十三章 胺及其它含氮化合物	357
13.1 胺的结构	357

13.2	胺的命名	358
13.3	胺的物理性质	359
	一、依数性	359
	二、波谱性质	359
13.4	胺的制法	361
	一、氨或胺的直接烷基化	361
	二、间接烷基化——盖布瑞尔(Gabriel)合成	362
	三、硝基化合物还原	362
	四、腈化物还原	364
	五、肟的还原	364
	六、亚胺的还原——还原氨化法	364
	七、酰胺的还原	365
	八、霍夫曼(Hofmann)、克提斯(Curtius)和施密特(Schmidt)重排	366
13.5	胺的反应	367
	一、胺的碱性	367
	二、酰基化反应	369
	三、满尼赫(Mannish)反应	370
	四、磺酰化反应(Hinsberg)反应	370
	五、与亚硝酸反应	371
	六、氧化反应	372
	七、芳胺的亲电取代反应	372
13.6	季铵类化合物	374
	一、季铵盐和季铵碱, 霍夫曼消除	374
	二、相转移催化剂(PTC)	376
13.7	重氮和偶氮化合物	377
	一、芳香族重氮盐的结构	377
	二、芳香族重氮盐的制备	377
	三、芳香族重氮盐的反应	378
	四、重氮甲烷	384
13.8	硝基化合物	385
	一、脂肪族硝基化合物	385
	二、芳香族硝基化合物	385
第十四章	芳香族卤代烃、酚、苯醚和醌	388
14.1	卤代苯的反应	388
	一、取代反应	388
	二、金属化反应	390
14.2	卤代苯的制备	392
14.3	酚与苯醚的命名和物理性质	393

一、命名	393
二、物理性质	394
三、光谱性质	395
14.4 酚及苯醚的反应	396
一、酚羟基的反应	396
二、芳环的反应	398
14.5 酚和苯醚的制备	405
一、酚的制备	405
二、苯醚的制备	407
14.6 醌	408
一、命名和物理性质	408
二、反应	499
三、制法	411
第十五章 多核芳烃	412
15.1 萘	413
一、结构和来源	413
二、反应	413
三、取代萘	416
四、萘衍生物的合成	417
15.2 蒽和菲	419
一、结构的稳定性	419
二、反应	419
三、蒽和菲衍生物的合成	421
15.3 复杂多核烃	422
15.4 联苯	423
一、合成	423
二、结构	424
三、反应	424
四、与联苯有关的化合物	425
第十六章 周环反应	427
16.1 轨道对称性和周环反应	427
16.2 电环化反应	429
一、含 $4n+2$ 个 π 电子体系	430
二、含 $4n$ 个 π 电子体系	431
16.3 环加成反应	434
一、 $[4\pi+2\pi]$ 环加成反应	434
二、 $[2\pi+2\pi]$ 环加成反应	437
16.4 σ 迁移重排	439
一、氢的迁移	440

二、碳的迁移	441
三、[3, 3] 迁移	442
第十七章 杂环化合物	445
17.1 呋喃、吡咯和噻吩	445
一、结构和物理性质	445
二、制备	446
三、反应	447
17.2 苯并吡咯、苯并呋喃和苯并噻吩	449
一、合成	449
二、反应	450
17.3 唑	451
一、结构和命名	451
二、合成	452
三、反应	453
17.4 吡啶	454
一、合成	455
二、反应	456
17.5 喹啉和异喹啉	458
一、结构和命名	458
二、合成	459
三、反应	460
17.6 二嗪	462
一、合成	463
二、反应	463
第十八章 碳水化合物	465
18.1 定义和分类	465
18.2 糖的立体化学和构型表示法	466
18.3 糖的环状结构	469
18.4 吡喃糖的构象	471
18.5 单糖的反应	472
一、醚的生成	472
二、环状缩醛和缩酮的形成	473
三、酯化	475
四、还原	476
五、氧化	476
六、苯脘和糖脎	479
七、链的增长	480
八、链的缩短	481
18.6 单糖的立体化学: Fischer 证明	482

18.7	低糖	435
18.8	多糖	438
18.9	糖的磷酸酯	490
第十九章 氨基酸、蛋白质和核酸		492
19.1	氨基酸	492
	一、结构、分类和命名	492
	二、物理性质和光谱性质	495
	三、合成	495
	四、反应	498
19.2	多肽	501
	一、结构和命名	501
	二、合成	503
	三、结构测定	505
19.3	蛋白质	506
	一、分子的形状	506
	二、性质	507
	三、结构	508
19.4	核酸	511
	一、组成	513
	二、结构	514
	三、生物功能	514
第二十章 习题总汇		515
20.1	第一章习题	515
20.2	第二章习题	517
20.3	第三章习题	520
20.4	第四章习题	523
20.5	第五章习题	525
20.6	第六章习题	524
20.7	第七章习题	539
20.8	第八章习题	544
20.9	第九章习题	548
20.10	第十章习题	553
20.11	第十一章习题	564
20.12	第十二章习题	563
20.13	第十三章习题	575
20.14	第十四章习题	585
20.15	第十五章习题	590
20.16	第十六章习题	594
20.17	第十七章习题	593

20.18	第十八章习题.....	602
20.19	第十九章习题.....	604

第一章 绪 论

1.1 有机化学的发展和有机化合物

有机化学是专门研究有机化合物的一门学科。什么是有机化合物呢？人们对于物质世界的认识总是随着生产力的发展而发展的，对有机化合物的认识同样也经历了极其漫长的历史发展过程。

早在古代，人们已经知道利用天然有机化合物和它们的某些反应。如我国在夏商时代已能酿造美酒，制造酸醋。周朝时代能大量利用天然染料。我国所制的靛蓝在中世纪已由阿拉伯商人大量运销欧洲。西汉时，我国人民已发现了煤和石油并加以利用。东汉时蔡伦利用树皮、麻、破布等造纸，以后造纸术再传入法国和欧洲其他国家。此外，我国对中草药和麻醉剂等利用都有较早的记载。《神农本草经》至迟也是汉末时代成书的，这是世界上最早的一部药典。几千年以前我国劳动人民的聪明才智对人类所作的伟大贡献至今还激励着我们为美好的明天作出更大的贡献。

人类利用有机物质虽有很长的历史，但对纯物质的认识和取得却是近几百年的事情。1769年从葡萄汁内取得酒石酸。1773年首次从尿内取得纯的尿素，以后又从柠檬汁内取得柠檬酸，从酸牛奶内取得乳酸。1805年则由鸦片取得第一生物碱吗啡。在19世纪以前，虽然人们已取得不少纯的有机物质，但关于它们的合成、内部组成和结构分析等问题却长期未获解决。

19世纪早期，化学家们根据物质的不同来源和性质将它们分成两类。来源于生命物质的叫有机物，来源于矿物质等无生命物体的叫无机物。人们还发现有机物不服从定比定律。在有机物和无机物之间似乎存在着一条不可逾越的鸿沟。当时的化学权威柏齐里乌斯(J. Berzelius)首次将研究有机物的化学叫有机化学。直至1850年化学家们始终认为有机物只能从有生命的物体分离出来，不能在实验室里合成。柏齐里乌斯还认为生物体内有一种神秘莫测的“生命力”，在它的作用下才能制造出有机物。这种唯心主义的思想一度牢固的统治着有机化学界，极大的阻碍了有机化学的发展。1828年武勒(Wöhler)完成了一个具有划时代意义的实验。在实验室内他成功地用无机物氰酸铵制得了有机物尿素。他虽然告诉柏齐里乌斯，他已制造出尿素，不求助于肾或动物——无论是人或犬，但武勒仍然没有跳出“生命力”的束缚，他认为氰酸铵要用氰酸和氨合成，而后二者不能由无机物制得，所以它还不是一个完全的人工合成。这个实验还不能迫使生命力学说退出历史舞台。直到19世纪中叶，柯尔柏(Kelbe)合成了醋酸，柏赛罗(Berthelot)合成了油脂等，生命力学说终于在无可争辩的事实面前彻底推翻了，从此有机化学进入合成时代，并获得迅猛的发展。

随着大量有机化合物在实验室内制成，有机物的分析方法也日趋完善，对有机物的本质认识也更加深刻，使有机化学的发展达到了新的高度。人们愈来愈清楚知道，有机物和无机物之间并不存在一条截然的界限，它们遵循共同的变化规律，但在组成和性质上有很大区别。无机物由一百多种元素组成，而有机物都含有碳，多数含有氢，其次含有氧、卤素、硫、磷等。化学家葛美林(Gmelin)首先于1848年把有机物定义为碳的化合物，而有机化学就是研究碳化合物