



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

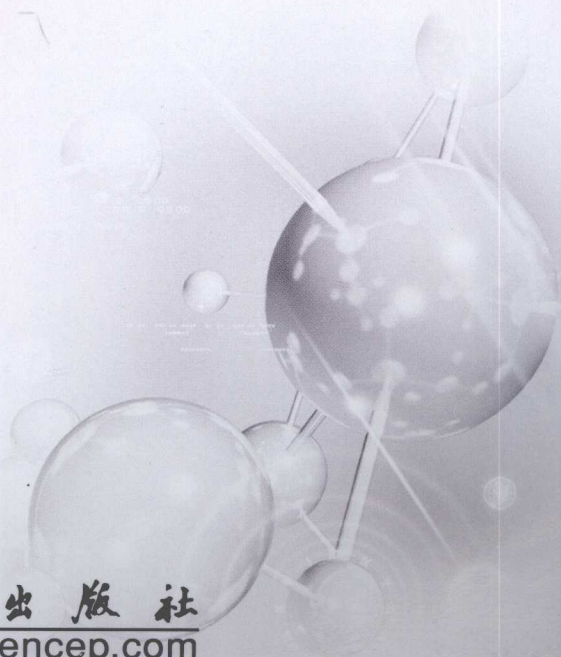
(第二版)

鲁崇贤 杜洪光/主编



科学出版社

www.sciencep.com



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(第二版)

鲁崇贤 杜洪光 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是国家基础课程教学基地(北京化工大学)教材之一。

本书共 17 章。在内容编排上,采用脂肪族和芳香族混合编写体系,将分散在各章的有机化合物命名、构造、构型和构象集中,进行系统讲述;强化官能团反应和反应机理;对四大光谱进行了简要的介绍;适当地介绍了有机化学学科的新成就。另外,每章后均附有习题。

本书可作为综合性院校和高等理工院校化工、应用化学、高分子材料、生物、制药工程、环境工程等专业本科生的有机化学教材,也可作为其他专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/鲁崇贤,杜洪光主编. —2 版. —北京:科学出版社,2009
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-03-022043-1

I. 有… II. ①鲁…②杜… 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(2009)第 058848 号

责任编辑:杨向萍 陈雅娴/ 责任校对:刘小梅
责任印制:张克忠/ 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2009 年 8 月第 二 版 印张:32 3/4

2009 年 8 月第六次印刷 字数:713 000

印数:10 001—14 000

定价 44.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

《有机化学》第一版自 2003 年 8 月出版以来,承蒙广大读者的厚爱,6 年间共印刷 5 次,第二版被评为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。使用过第一版教材的教师和学生给本书提出了一些意见,如某些内容取材不当,印刷和排版有不妥之处。近年来有机化学在理论和应用上也有很大的进展,为了适应有机化学的新发展,同时配合有机化学国家级精品课程的建设,作者对第一版教材进行了较全面的修订。

本次修订的指导思想包括:精简繁杂和不适用的内容,突出理论和基本反应,达到少而精的目的;根据我们的教学实践,本书仍以脂肪族和芳香族混编体系为主线进行编写;注重教学内容安排,利于教师的启发性教学和学生的主动学习。

本次修订的内容包括:①将紫外吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振谱和质谱精简到一章——有机化合物的波谱,以精简内容加强应用性;②将有机反应中几个重要的反应机理进行重写和加强;③删除有机物的分离和鉴别章节,有关内容分散到各章中;④精简部分章节中的繁杂内容。

本书由鲁崇贤、杜洪光任主编。参加修订编写的有:鲁崇贤(第 1、3、13、16、17 章),杜洪光(第 2、10、11、12 章),王涛(第 4、14、15 章),赵邦蓉(第 5 章),田红(第 6、7 章),于景华(第 8、9 章)。全书由鲁崇贤统稿。

由于时间仓促,编者水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2009 年 5 月

第一版前言

进入 21 世纪,科学技术日新月异,人类将从工业经济步入到知识经济时代,这种转变对高等教育提出了新的要求。为了培养适应新世纪经济发展需要的优秀人才,教育部组织实施了“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”。根据该计划的要求和我校建设“高校工科化学教学基地”的需要,我校对有机化学教学体系和教学内容进行了改革。在经过教学实践的基础上,编写了这本适用于应用化学、高分子材料、材料科学与工程、生物工程、制药工程和环境工程等专业的有机化学新教材。

编写本教材的指导思想是:为培养高素质的创新人才,加强基础,加强内容的更新,加强分析手段的介绍。在脂肪族和芳香族混编体系中,重点系统介绍各类官能团反应和反应机理,以使培养出来的学生具有较强的分析问题、解决问题的能力和创新的能力。具体来说,其突出点如下:

一、加强基础,提高起点。有机化合物的命名、构造、构型和构象是有机化学最基本的内容,涉及各类有机化合物,一般的教科书都分散到各章进行讲述。为了使学生对这部分内容有个系统深入的理解,以便在后续各章反复应用,我们集中于两章进行阐述。

二、强化官能团反应和构效规律。本书采用脂肪族、芳香族混合编写体系。考虑到各类化合物的制备内容,大多数在各类官能团反应中涉及,所以为了避免重复,不再另立专节进行介绍。重点内容以各类官能团反应为主线,详细介绍各类官能团的结构和反应之间的关系,分析各类官能团反应的规律和实际应用。

三、加强波谱分析方法的介绍和应用。本书分四章详细地介绍了四种波谱,以加强学生对各类官能团谱图的认识和波谱分析方法的应用,使学生能够利用波谱分析来指导有机化合物的合成。

四、适当介绍学科前沿。对近几年迅速发展起来的有机化学领域的科研成果,例如 C_{60} 、固相合成等做出了较完整的介绍。

本书内容共分 7 篇 21 章。第 1 篇包括有机化学总论等 3 章。第 2 篇包括有机化合物的物理性质和波谱分析 5 章。第 3 篇含烃和卤代烃的化学性质 4 章。第 4 篇为有机含氧化合物 4 章。第 5 篇包括有机含氮化合物和杂环化合物 2 章。第 6 篇为氨基酸、蛋白质、核酸、萜类和甾族化合物 1 章。第 7 篇包括有机化合物的来源和合成,分离和鉴别 2 章。

本书由鲁崇贤、杜洪光任主编。参加编写的有:鲁崇贤(第 1、3、16、19、20 章),杜洪光(第 2、13、14、15 章),田红(第 9、10 章),王涛(第 4、17、18、21 章),于景华(第 11、12 章),赵邦蓉(第 5、6、7、8 章)。全书由鲁崇贤统稿。

北京化工大学有机化学教研室全体教师经过教学实践对本教材初稿提出了一些修改意见。北京化工大学张黯教授仔细审阅了全稿,提出了许多具体意见。对张黯教授的热情关怀和细心指导,谨致衷心的感谢。本教材的编写还得到了北京化工大学化新教材建设基金的资助,在此表示感谢。

本书被北京市教育委员会评为 2002 年北京市高等教育精品教材立项项目。

由于编者水平有限,书中难免会有疏漏、错误和不妥之处,敬请同行和读者批评指正。

编 者

2003 年 2 月

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的分子结构	2
1.2.1 价键理论	3
1.2.2 分子轨道理论	9
1.2.3 共价键的性质	12
1.3 共轭分子	19
1.3.1 丁二烯共轭分子结构	19
1.3.2 苯的共轭分子结构	21
1.4 电子效应	23
1.4.1 诱导效应	23
1.4.2 共轭效应	25
1.5 有机化合物的分类	29
1.5.1 按碳骨架分类	29
1.5.2 按官能团分类	30
1.6 有机反应分类	30
1.6.1 均裂反应	31
1.6.2 异裂反应	31
1.6.3 协同反应	31
1.7 有机活性中间体	32
1.7.1 自由基	32
1.7.2 碳正离子	32
1.7.3 碳负离子	33
1.8 反应速率、活化能	33
1.8.1 阿伦尼乌斯方程	33
1.8.2 过渡状态理论	34
习题	35
第 2 章 有机化合物的命名	37
2.1 基的概念和命名	37
2.1.1 基	37

2.1.2 亚基	39
2.1.3 次基	39
2.2 次序规则	39
2.3 有机化合物的俗名和习惯命名法	40
2.3.1 有机化合物的俗名	40
2.3.2 有机化合物的习惯命名法	40
2.4 有机化合物的衍生物命名法	41
2.4.1 烷烃	41
2.4.2 烯烃、炔烃和醇	41
2.5 脂肪族化合物的系统命名法	42
2.5.1 基本方法	42
2.5.2 脂肪烃的系统命名	44
2.5.3 脂肪烃衍生物的系统命名	45
2.6 脂环族化合物的系统命名法	46
2.6.1 单环脂环族化合物的系统命名	46
2.6.2 双环脂环族化合物的系统命名	47
2.7 芳香族化合物的系统命名法	48
2.7.1 单环芳烃的命名	48
2.7.2 多环芳烃的命名	48
2.7.3 芳烃衍生物的命名	49
习题	50
第3章 有机化合物的构造、构型和构象	55
3.1 脂肪烃的构造异构现象	55
3.1.1 烷烃的构造异构现象	55
3.1.2 烯烃的构造异构现象	56
3.1.3 炔烃的构造异构现象	58
3.2 脂环烃的构造异构现象	58
3.3 芳烃的构造异构现象	59
3.4 脂肪烃含氧化合物的构造异构现象	60
3.4.1 醇和醚的构造异构现象	60
3.4.2 醛和酮的构造异构现象	61
3.4.3 羧酸和酯的构造异构现象	61
3.5 构型异构体	62
3.5.1 顺反异构体	62
3.5.2 对映异构体	64
3.6 分子的构象	80
3.6.1 烷烃分子的构象	80

3.6.2 环烷烃的构象	83
3.6.3 取代环己烷的构象	86
3.6.4 二环烷烃的立体异构	89
习题	90
第4章 有机化合物的物理性质	96
4.1 分子间作用力	96
4.1.1 色散力	96
4.1.2 静电力	96
4.1.3 氢键	97
4.2 有机化合物的物理性质	98
4.2.1 有机化合物的沸点	98
4.2.2 有机化合物的熔点	99
4.2.3 有机化合物的物理状态	100
4.2.4 有机化合物的溶解性	101
4.2.5 相对密度	102
4.2.6 折光率	102
4.2.7 常见有机化合物的物理性质和物理常数	103
习题	111
第5章 有机化合物的波谱	113
5.1 紫外吸收光谱	113
5.1.1 紫外吸收光谱的基本原理	113
5.1.2 有机化合物的紫外吸收光谱	115
5.1.3 紫外吸收光谱的应用	118
5.2 红外吸收光谱	118
5.2.1 红外吸收光谱的基本原理	118
5.2.2 几类有机化合物的红外吸收特征频率	120
5.2.3 红外吸收光谱图的解析	128
5.3 核磁共振谱	129
5.3.1 核磁共振的基本原理	129
5.3.2 化学位移与有机化合物结构的关系	130
5.3.3 自旋偶合与自旋裂分	136
5.3.4 ^1H 核磁共振谱图的解析	137
5.3.5 核磁共振谱的应用	138
5.4 质谱	139
5.4.1 质谱的形成及其表示方法	139
5.4.2 主要的离子类型	139
5.4.3 几类有机化合物的断裂方式	143

5.4.4 质谱在有机化合物中的应用	147
习题	148
第 6 章 烷烃的化学性质	152
6.1 烷烃的取代反应	152
6.1.1 卤化反应	152
6.1.2 硝化反应	155
6.1.3 磺化和氯磺化反应	155
6.2 燃烧和氧化反应	156
6.3 异构化反应	156
6.4 裂化、裂解和脱氢反应	157
习题	158
第 7 章 烯烃、炔烃、共轭二烯烃和脂环烃	159
7.1 烯烃的化学性质	159
7.1.1 烯烃的离子型亲电加成反应	159
7.1.2 烯烃的自由基加成——过氧化物效应	166
7.1.3 烯烃的亲核加成反应	168
7.1.4 硼氢化-氧化反应	168
7.1.5 羟汞化-脱汞反应	170
7.1.6 催化加氢反应	170
7.1.7 聚合反应——自身加成	171
7.1.8 烯烃 C=C 双键的氧化反应	173
7.1.9 α -H 原子的反应	176
7.2 炔烃的化学性质	178
7.2.1 加成反应	178
7.2.2 氧化反应	182
7.2.3 聚合反应	182
7.2.4 末端炔烃分子中炔氢的反应	182
7.3 共轭二烯烃的化学性质	184
7.3.1 共轭加成	185
7.3.2 狄尔斯-阿尔德反应——共轭二烯烃的 1,4-环加成反应	186
7.3.3 1,3-丁二烯和异戊二烯的聚合——合成橡胶	188
7.4 脂环烃的化学性质	189
7.4.1 小环烷烃的化学性质	189
7.4.2 环的大小及其稳定性	191
习题	193
第 8 章 芳香烃的化学性质	198
8.1 单环芳烃的化学性质	199

8.1.1 苯环上的亲电取代反应	199
8.1.2 氧化反应	204
8.1.3 加成反应	205
8.1.4 苯环侧链 α -H 的卤化反应	206
8.2 苯环上亲电取代反应定位规律	206
8.2.1 两类定位基	206
8.2.2 定位规则的理论解释	208
8.2.3 影响苯的二元取代产物异构体比例的因素	212
8.2.4 二取代苯的定位规律	213
8.2.5 定位规律的应用	214
8.3 多环芳烃	215
8.3.1 三苯甲烷	215
8.3.2 联苯及其衍生物	216
8.4 稠环芳烃及其衍生物	217
8.4.1 萘的结构和性质	217
8.4.2 蒽和菲的性质	222
8.5 芳香性	223
8.6 足球烯	226
习题	227
第9章 卤代烃的化学性质	231
9.1 卤代烃的亲核取代反应	231
9.1.1 亲核取代反应	231
9.1.2 亲核取代反应机理	235
9.1.3 影响亲核取代反应机理的因素	238
9.2 卤代烃的消除反应	242
9.2.1 饱和卤代烃的消除反应	242
9.2.2 不饱和卤代烃的消除反应	243
9.2.3 卤代烃消除反应机理	243
9.3 卤代烃的其他反应	248
9.3.1 与金属的反应	248
9.3.2 还原反应	251
9.4 卤苯亲核取代反应机理	251
习题	252
第10章 醇、酚和醚	257
10.1 醇的化学性质	257
10.1.1 醇的酸碱性	258
10.1.2 醇的亲核性——氧氢键断裂	259

10.1.3 醇中羟基被卤素取代生成卤代烷——碳氧键断裂	260
10.1.4 酸催化醇脱水生成烯烃和醚	264
10.1.5 邻二醇酸催化脱水——频哪醇重排	265
10.1.6 醇的氧化与脱氢	266
10.2 酚的化学性质	268
10.2.1 酸碱性	269
10.2.2 酚羟基的酯化反应——酚酯的生成	270
10.2.3 酚羟基的烃基化反应——生成芳基烃基醚	271
10.2.4 酚与 FeCl_3 的显色反应	273
10.2.5 芳环上的取代反应	273
10.2.6 氧化反应	280
10.2.7 还原反应	280
10.3 醚的化学性质	281
10.3.1 生成锌盐和络合物	281
10.3.2 醚键的断裂	281
10.3.3 醚的自动氧化	283
10.3.4 芳香醚中烃氧基对芳环的影响	283
10.4 环醚	283
10.4.1 三元环醚——环氧化合物	284
10.4.2 其他环醚	286
10.5 冠醚	287
10.5.1 冠醚的合成	287
10.5.2 冠醚的性质	287
10.6 硫醇、硫酚和硫醚	288
10.6.1 命名	288
10.6.2 物理性质	288
10.6.3 化学性质	289
10.6.4 硫醇和硫醚的制备	290
习题	291
第 11 章 醛、酮和醌	296
11.1 醛和酮	296
11.1.1 醛、酮的亲核加成反应	296
11.1.2 醛、酮的氧化和还原反应	310
11.1.3 醛和酮的 α -H 反应	316
11.1.4 α, β -不饱和醛酮的反应	321
11.1.5 芳香族醛酮的反应	324
11.2 醌	325

11.2.1 苯醌	326
11.2.2 萘醌	329
11.2.3 蒽醌	329
习题	331
第 12 章 羧酸及其衍生物	336
12.1 羧酸	336
12.1.1 羧酸的酸性和成盐反应	337
12.1.2 羧酸羧基中的羟基被取代——羧酸衍生物的生成	339
12.1.3 还原反应	341
12.1.4 脱羧反应	342
12.1.5 二元羧酸受热后的变化	343
12.1.6 羧酸 α -H 的卤化反应	343
12.1.7 芳香族羧酸芳环上的亲电取代反应	344
12.2 取代羧酸	344
12.2.1 卤代酸	344
12.2.2 羟基酸	346
12.3 羧酸衍生物	349
12.3.1 羧酸衍生物酰基碳上的亲核取代反应	350
12.3.2 羧酸衍生物的还原反应	356
12.3.3 羧酸衍生物与有机金属化合物的反应	358
12.3.4 羧酸衍生物 α -H 的反应	360
12.3.5 酯的高温消除反应	364
12.3.6 酰卤的活性及与钠盐的反应	365
12.3.7 酰胺的酸碱性及脱水反应	365
12.3.8 霍夫曼酰胺降级反应	366
12.4 β -二羰基化合物	367
12.4.1 β -二羰基化合物的构造特点和分类	367
12.4.2 乙酰乙酸乙酯	367
12.4.3 丙二酸二乙酯	371
12.4.4 诺文葛耳缩合反应	373
12.4.5 迈克尔加成反应	374
习题	376
第 13 章 油脂和碳水化合物	382
13.1 油脂	382
13.1.1 油脂的组成和构造	382
13.1.2 油脂的性质和应用	384
13.1.3 蜡	386

13.1.4 磷脂	386
13.2 碳水化合物	387
13.2.1 单糖	388
13.2.2 糖苷	397
13.2.3 二糖	400
13.2.4 多糖	402
习题	405
第 14 章 有机含氮化合物	407
14.1 硝基化合物分类和结构	407
14.2 硝基化合物的化学性质	408
14.2.1 还原反应	408
14.2.2 芳香族硝基化合物芳环上的亲电取代反应	409
14.2.3 伯硝基烷和仲硝基烷的 α -H 反应	410
14.3 胺分子结构	410
14.4 胺的化学性质	411
14.4.1 碱性	411
14.4.2 烃基化反应	413
14.4.3 酰基化反应	414
14.4.4 磺酰化反应	414
14.4.5 与亚硝酸的反应	414
14.4.6 氧化反应	415
14.4.7 芳环上的亲电取代反应	416
14.5 季铵盐和季铵碱	417
14.5.1 季铵盐	417
14.5.2 季铵碱	418
14.6 重氮和偶氮化合物	419
14.6.1 重氮盐的制备——重氮化反应	420
14.6.2 重氮盐的反应和在合成上的应用	420
14.7 脒、异脒和异氰酸酯	425
14.7.1 脒的化学性质	425
14.7.2 异脒	426
14.7.3 异氰酸酯	426
习题	427
第 15 章 杂环化合物	430
15.1 杂环化合物的分类和命名	430
15.1.1 杂环化合物的分类	430
15.1.2 杂环化合物的命名	430

15.2 五元杂环化合物	433
15.2.1 呋喃、噻吩和吡咯	433
15.2.2 唑	438
15.3 六元杂环化合物	439
15.3.1 吡啶	439
15.3.2 二嗪	442
15.4 苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚	443
15.4.1 结构与命名	443
15.4.2 化学性质	443
15.5 喹啉与异喹啉	443
15.6 嘌呤	444
习题	445
第 16 章 氨基酸、蛋白质、核酸、萜类和甾族化合物	448
16.1 氨基酸的分类、结构和命名	448
16.2 氨基酸的化学性质	450
16.2.1 偶极离子和等电点	450
16.2.2 氨基的酰化反应	451
16.2.3 羧基的反应	451
16.2.4 与茚三酮的反应	452
16.3 多肽	452
16.3.1 多肽的结构和命名	452
16.3.2 多肽的合成	454
16.3.3 组合合成	458
16.4 蛋白质	460
16.4.1 蛋白质的结构	460
16.4.2 蛋白质的性质	463
16.5 核酸	464
16.5.1 核苷和核苷酸	465
16.5.2 核酸的结构	467
16.6 萜类化合物	469
16.7 甾族化合物	471
习题	472
第 17 章 有机化合物的来源和合成	474
17.1 石油	474
17.1.1 石油的炼制和石油产品	474
17.1.2 石油烃的裂解——乙烯、丙烯、丁二烯的制备	475
17.1.3 苯、甲苯和二甲苯的制备	476

17.1.4 萘的制备	478
17.2 煤	478
17.2.1 煤的形成和分类	478
17.2.2 煤的组成和结构	479
17.2.3 煤变油——煤的加氢液化	481
17.3 油脂	482
17.3.1 十二酸、十四酸和十二醇、十四醇	482
17.3.2 十六酸和十六醇	483
17.4 有机合成	483
17.4.1 以烯烃和苯为原料的合成	484
17.4.2 14 种基本有机原料	491
17.5 各种官能团形成的方法	492
17.5.1 $C=C$ 双键的形成方法	492
17.5.2 $C\equiv C$ 叁键的形成方法	493
17.5.3 分子中引入羟基的方法	494
17.5.4 $C-Cl$ 键的形成方法	495
17.5.5 羰基的形成方法	496
17.5.6 羧基的形成方法	497
17.6 有机合成路线的选择	497
17.6.1 官能团间的转换反应	498
17.6.2 增长碳链反应	498
17.6.3 缩短碳链反应	499
17.6.4 成环反应	500
17.6.5 立体构型的控制	501
17.7 合成方法举例	501
习题	505

第 1 章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

有机化合物广泛存在于自然界中。

在《神农本草经》一书中就记载有几百种重要药物,其中大部分是植物,它们组成复杂的有机化合物。1769~1785 年,人们相继从葡萄汁中取得了酒石酸,从柠檬汁内取得了柠檬酸,从酸牛奶内取得了乳酸,从尿内析离了尿素。1805 年,从鸦片中取得生物碱——吗啡。在对这些有机化合物进行组成和结构方面的研究时,拉瓦锡(A. L. Lavoisier)用燃烧实验发现:所有的有机化合物燃烧后都生成二氧化碳和水,说明这类有机物内含有碳、氢。某些有机化合物在没有空气的情况下进行燃烧时也产生二氧化碳和水,说明这类有机物内含有碳、氢、氧。有些有机化合物燃烧时还产生含氮化合物,说明这类有机物内含有碳、氢、氧和氮。研究还发现,这些来自动植物中的化合物与来自矿物质中的化合物在性质上有很大的差别,前者比较不稳定,加热时即进行分解。于是拉瓦锡将这些来自有生命的动植物中的化合物称为有机化合物,以区别来自无生命的矿物质中的化合物——无机化合物。1806 年,伯齐利厄斯(J. Berzelius)首先引用“有机化学”以区别于矿物质的化学——无机化学。在当时这些来自有生命的动植物中的化合物在实验室里还未能合成出来,因而产生了“有机物只能从生物体内分离出来,而不能从实验室合成得到”的“生命力”学说。这种学说曾在较长时间内阻碍了有机化学的发展。直到 1828 年韦勒(F. Wohler)从氰酸铵合成尿素,1845 年科尔柏(H. Kolbe)合成乙酸,1854 年贝特洛(M. Berthelot)合成油脂等,“生命力”学说才彻底被否定。历史事实告诉我们,最早有机化合物来自于动植物,也可以说动植物是有机化合物最丰富、最早的来源。动植物再生率很快,可长期地源源不断地提供有机化合物供人类研究和应用。但由于从动植物中得到的有机物结构和组成比较复杂,当时分析手段还比较落后,无法得到纯的化合物,也无法了解它们的结构和性能,因此这些来自动植物的有机化合物,还未得到充分的研究和利用就被淹没在迅速发展的以煤焦油和石油为原料的合成化合物中。

1845 年,从煤焦油中发现了苯、甲苯、萘等芳香族化合物,并以这些化合物为原料合成了成千上万种药品、染料等,这些染料大多比天然染料鲜艳,因而改变了人们一直从动植物体内获取有机物,并进行加工改进以满足人们生活需要的思路,而大量以从煤焦油中得到的芳香族化合物为原料进行有机合成,来获取各种各样的化合物。当时煤焦油是芳香族化合物的主要来源。煤焦油是由煤制备焦炭时的一种副产物,产量很低,其产率只相当于煤的 3%,而煤焦油中芳香族化合物的粗制品含量更低,只相当于煤的 0.3%,因而远远满足不了有机合成工业的需要。到了 20 世纪 40 年代,某些国家研究出由石油加工来制取芳香族化合物的方法,并逐渐取代了煤焦油,作为芳香族化合物的主要来源。石油在