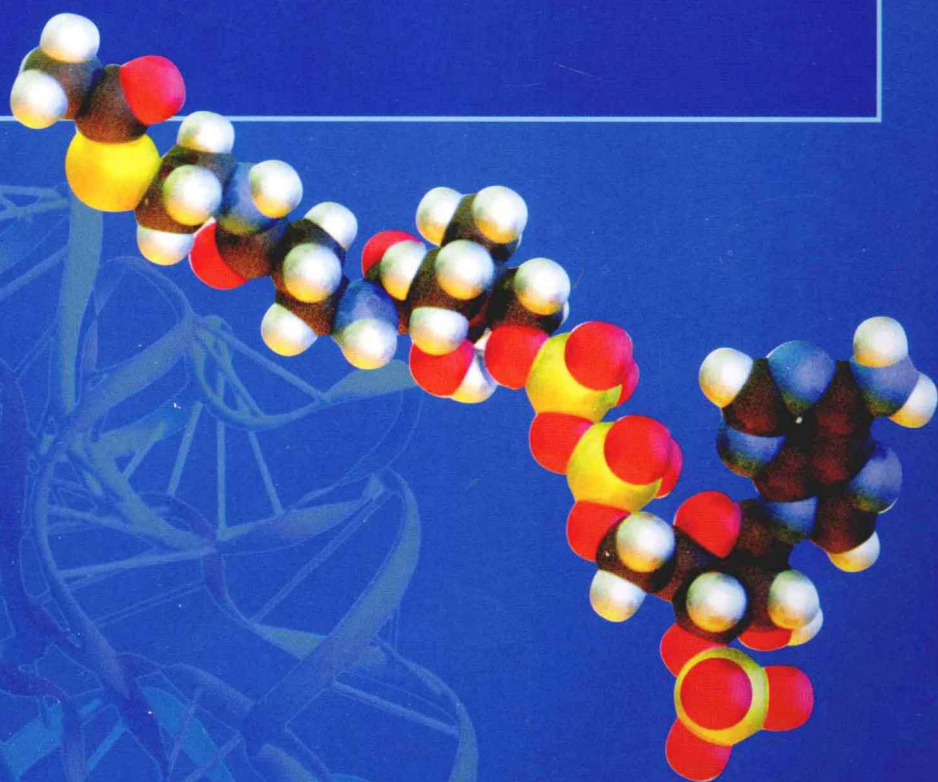


广东省精品开放课程教材

有机化学

(第2版)

李毅群 王 涛 郭书好 编著



清华大学出版社

有机化学

(第2版)

李毅群 王 涛 郭书好 编著

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本书共分 20 章,按官能团分类系统编写,脂肪族与芳香族混合编章。周环反应、有机化学的波谱分析独立编章,供不同专业选用。每章均有学习提要、本章小结、阅读材料、习题,书后有索引等,有利于学生自主学习。

本书是广东省精品开放课程教材,充分利用了有机化学网络课程及资源库的研究成果,把动画和录像等应用于课堂教学,将现代教育技术与传统教学相结合。

本书可用作普通高校应用化学、药学、理工类相关专业及医学等本科专业教学用书,也可供相关人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/李毅群,王涛,郭书好编著.--2 版.--北京:清华大学出版社,2013

ISBN 978-7-302-32290-0

I. ①有… II. ①李… ②王… ③郭… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 091770 号

责任编辑:柳 萍

封面设计:傅瑞学

责任校对:刘玉霞

责任印制:何 芊

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:北京富博印刷有限公司

装 订 者:北京市密云县京文制本装订厂

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm 印 张:34.5 字 数:833 千字

版 次:2007 年 7 月第 1 版 2013 年 11 月第 2 版 印 次:2013 年 11 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:49.00 元

产品编号:051543-01

第1版前言

本书是广东省有机化学精品课程建设成果之一,可与暨南大学研制的《有机化学网络课程》(附光盘)配套使用。在编写中,我们根据多年的教学实践经验、有关师生的建议安排全书内容,以使之更适合多学科、多专业的需要。

本书编写有以下特点:

(1) 重基础,适应性广。为适应本科新学科(专业)的不断涌现,我们在编写中重视基础,注意新的应用,深浅有别,希望能适应多个学科专业使用。全书共分20章,以官能团为主线,脂肪族与芳香族混合编章,周环反应、有机化学的波谱分析均独立编章。书中的黑体字表示主要的概念、知识点、重要的反应及方法等。有些章、节或知识点前加“*”标记,可供不同学科专业选用。学时数较多的专业,可从网络课程中加深、扩展。

(2) 传统教学与现代教育技术相结合。改革传统教学的一个重要方面,就是多媒体、计算机及网络技术在教学领域的广泛运用。本教材更加注意发挥《有机化学网络课程》及暨南大学“有机化学资源库”的优势,完善有关章节的动画、录像及图片,以加深学生对反应机理及立体结构的理解,有利于创新思维的培养。书中出现的标记,表示链接相关的动画或录像。

(3) 重视学生的自主学习。本书每章都编有学习提要、小结、阅读材料和习题,有利于学生个体化学习。每章后的“阅读材料”有利于学生知识更新,扩展知识面,加强素质教育。本书设置的习题强调基础内容,且难易有度,方便选择。此外,为利于暨南大学海外学生和国内学生的“分流教学”,培养学生的自学能力,我们也编写了《有机化学习题解题思路精选》作为辅助教材,供学生参考选用。

(4) 联系生产、生活实际,重视绿色化学理念。特别注意有机化学的理论知识与生产、生活实际相结合,重视绿色化学理念,引进绿色环保的新反应和新试剂,以提高学生的环保意识,激发学生兴趣。

本教材的编写由暨南大学及广州中医药大学共同完成。参加人有郭书好(第1,9,10,11,12,16章及部分阅读材料),李毅群(第6,7,8章及部分阅读材料),广州中医药大学王涛、李熙灿、何建峰、陈传兵(第2,3,4,5章及部分习题),唐渝(第13,14,15章),徐石海(第17,18,19章),曾向潮(第16,17章),张金梅(第15章及全书习题修改),李药兰(第20章)。全书由郭书好、李毅群教授统一修改定稿,暨南大学杜汝励教授审稿。

在本书的编写过程中,得到暨南大学化学系黄宁兴、罗新祥、岑颖洲、郑文杰、刘应亮、张渊明等教授的关心和支持,他们提出了宝贵意见。此外,本书的编写得到广东省精品课程建设专项基金及暨南大学第二批教材出版基金的资助,也得到暨南大学教务处、生命科技学院及化学系的支持和帮助,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,错漏之处在所难免,殷切希望同行专家和读者批评指正。

编 者

2007年5月

tgsh@jnu.edu.cn

第2版前言

本书第1版于2007年出版,至今已快6年时间。在此期间,有机化学无论在理论上,还是在方法上都取得了很大的进展。编者和清华大学出版社均感到有修改再版的必要。

第1版出版以来,在教学实践过程中,受到了师生的好评,同时我们也收到了许多建议,因此,在再版时,尽可能采纳这些建议,并改正第1版中出现的纰漏,在此谨表衷心感谢!

第2版编写的精神与第1版一致,仍然按官能团分类系统编写。为适应不同专业的选用,我们增加和扩宽了一些内容,供应用化学专业选修;对阅读材料进行了较大修改,在各章阅读材料中介绍了本章出现的化学家,尤其是中国科学家及其成果,促使学生了解化学家对化学的贡献以及相关化学史知识,激发学生的学习兴趣;对习题也做了较大修改,使习题与相关知识结合得更为紧密,有利于学生通过习题练习,掌握相关知识。

本教材的编写由暨南大学和广州中医药大学共同完成。参加人有李毅群(负责第1,19章和阅读材料),郭书好(负责第6,10,16章和所有习题),王涛、李熙灿、何建峰、陈传兵(负责第2,3,4,5章及部分阅读材料),唐渝(负责第11,12,13,14章),曾向潮(负责第7,8,9章),张金梅(负责第15章),徐石海(负责第17,18章),李药兰(负责第20章)。全书由李毅群、王涛和郭书好统一修改定稿。

本书在修改过程中得到暨南大学和广州中医药大学的关心和帮助,在此表示感谢!

由于编者水平有限,修改稿中可能还会有不少错漏之处,希望读者批评指正,以便有机会得以更正。

编 者

2013年10月

目 录

1 有机化合物的结构和性质	1
[学习提要]	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的特点	2
1.2.1 有机化合物结构上的特点——同分异构现象	2
1.2.2 有机化合物性质上的特点	2
1.3 有机化合物中的共价键	3
1.4 有机化合物中共价键的属性	5
1.5 共价键的断裂——均裂与异裂	6
* 1.6 有机化学中的酸碱概念	7
1.6.1 布朗斯特酸碱概念	7
1.6.2 路易斯酸碱概念	7
1.7 有机化合物的分类	8
1.7.1 按碳骨架分类	8
1.7.2 按官能团分类	9
1.8 有机化学的重要性及其学习方法	10
本章小结	12
[阅读材料]——化学家简介	12
习题	14
2 烷烃	16
[学习提要]	16
2.1 烷烃的通式、同系列和构造异构	16
2.2 烷烃的命名	19
2.2.1 习惯命名法	19
2.2.2 衍生物命名法	19
2.2.3 系统命名法	20
2.3 烷烃的结构	21
2.3.1 甲烷的结构和 sp^3 杂化轨道	21
2.3.2 其他烷烃的结构	21
2.4 烷烃的构象	22
2.4.1 乙烷的构象	22

2.4.2 丁烷的构象	23
2.5 烷烃的物理性质	24
2.6 烷烃的化学性质	26
2.7 甲烷氯代反应历程	29
2.8 甲烷氯代反应过程中的能量变化——反应热、活化能和过渡态	29
2.9 一般烷烃的卤代反应历程	31
2.10 烷烃的来源	32
本章小结	33
[阅读材料一]——化学家简介	34
[阅读材料二]——中国石油与李四光	36
习题	38
3 烯烃	40
[学习提要]	40
3.1 烯烃的结构	40
3.2 烯烃的异构和命名	41
3.2.1 烯烃的构造异构	41
3.2.2 顺反异构现象	42
3.2.3 烯烃的命名	42
3.2.4 <i>E-Z</i> 标记法——次序规则	43
3.3 烯烃的来源和制备	44
3.3.1 烯烃的工业来源和制备	44
3.3.2 烯烃的实验室制备	45
3.4 烯烃的物理性质	45
3.5 烯烃的化学性质	46
3.5.1 催化加氢	46
3.5.2 亲电加成反应	47
* 3.5.3 自由基加成——过氧化物效应	51
3.5.4 硼氢化反应	52
3.5.5 氧化反应	53
3.5.6 臭氧化反应	54
3.5.7 聚合反应	54
3.5.8 α -氢原子的反应	56
3.6 重要的烯烃——乙烯、丙烯和丁烯	56
本章小结	57
[阅读材料]——化学家简介	58
习题	60

4 炔烃和二烯烃	63
[学习提要].....	63
4.1 炔烃的异构和命名	63
4.2 炔烃的结构	64
4.3 炔烃的物理性质	64
4.4 炔烃的化学性质	65
4.4.1 末端炔烃的酸性.....	65
4.4.2 加成反应.....	66
4.4.3 氧化反应.....	68
4.4.4 聚合反应.....	68
4.5 重要的炔烃——乙炔	69
4.6 二烯烃	69
4.6.1 二烯烃的分类与命名.....	69
4.6.2 共轭二烯烃的结构和特性.....	70
4.6.3 共轭效应.....	72
4.6.4 共轭二烯烃的性质.....	73
本章小结.....	76
[阅读材料一]——化学家简介.....	77
[阅读材料二]——臭氧空洞现状及“补天”措施.....	77
习题.....	78
5 脂环烃	81
[学习提要].....	81
5.1 脂环烃的异构和命名	81
5.1.1 脂环烃的异构现象.....	81
5.1.2 脂环烃的命名.....	82
5.2 脂环烃的性质	83
5.2.1 环烷烃的反应.....	84
*5.2.2 环烯烃和环二烯烃的反应.....	85
5.3 环烷烃的环张力和稳定性	86
5.4 环烷烃的结构	87
5.4.1 环丙烷的结构.....	87
5.4.2 环丁烷的结构.....	87
5.4.3 环戊烷的结构.....	88
5.4.4 环己烷的结构.....	88
5.4.5 十氢萘的结构.....	90
本章小结.....	91
[阅读材料]——化学家简介.....	91

习题	92
6 芳香族烃类化合物	94
[学习提要]	94
6.1 单环芳烃	95
6.1.1 苯的结构	95
6.1.2 苯分子结构的近代概念	96
6.2 单环芳烃的异构现象和命名	99
6.3 单环芳烃的物理性质	100
6.4 单环芳烃的化学性质	101
6.4.1 亲电取代反应	101
6.4.2 加成反应	106
6.4.3 氧化反应	106
6.4.4 芳烃的侧链反应	107
6.5 苯环上亲电取代反应的定位规则	108
6.5.1 定位效应和定位基	108
*6.5.2 定位规律的解释	110
6.5.3 苯的二元取代产物的定位规律	113
6.5.4 定位规律的应用	114
6.6 多环芳烃简介	115
6.6.1 联苯及其衍生物	116
6.6.2 稠环芳烃	117
6.7 非苯芳烃	122
6.7.1 休克尔规则	122
6.7.2 非苯芳烃	123
6.7.3 致癌芳烃	125
6.8 单环芳烃的来源及制法	125
6.8.1 煤的干馏	126
6.8.2 石油的芳构化	126
本章小结	127
[阅读材料]——化学家简介	130
习题	132
7 立体化学	138
[学习提要]	138
7.1 手性和对映体	138
7.1.1 手性	138
7.1.2 手性分子与对映体	139
7.1.3 对称性和分子手性	140

7.2	旋光性和比旋光度	142
7.2.1	旋光性	142
7.2.2	比旋光度	143
7.3	含有一个手性碳原子的化合物的对映异构	144
7.4	构型的表示法、确定和标记	144
7.4.1	构型的表示法	144
7.4.2	构型的确定	147
7.4.3	D-L 标记法	147
7.4.4	R-S 标记法	148
7.5	含有多个手性碳原子化合物的立体异构	149
7.5.1	含有两个不同手性碳原子的化合物的对映异构	149
7.5.2	含有两个相同手性碳原子的化合物的对映异构	150
*7.6	拆分与合成	151
7.6.1	外消旋体的拆分	151
7.6.2	手性合成(不对称合成)	152
*7.7	环状化合物的立体异构	153
*7.8	不含手性碳原子化合物的对映异构	154
7.9	含有其他手性原子化合物的对映异构	155
	本章小结	156
	[阅读材料]——化学家简介	156
	习题	159
8	卤代烃	163
	[学习提要]	163
8.1	概论	163
8.2	卤代烷的命名	164
*8.3	卤代烷的制备	165
8.3.1	烷烃卤代	165
8.3.2	不饱和烃与卤化氢或卤素加成	165
8.3.3	从醇制备卤烷	166
8.3.4	卤素的置换	166
8.4	卤代烷的性质	167
8.4.1	卤烷的物理性质	167
8.4.2	卤烷的化学性质	167
8.5	饱和碳原子上的亲核取代反应历程	171
8.5.1	单分子亲核取代反应(S_N1)历程	171
8.5.2	双分子亲核取代反应(S_N2)历程	172
*8.5.3	影响亲核取代反应历程的因素	173
*8.6	消除反应历程	175

8.6.1 单分子消除反应	175
8.6.2 双分子消除反应	175
8.6.3 影响消除和取代反应的因素	176
8.6.4 消除反应的方向	177
8.6.5 消除反应的立体化学	178
8.7 卤代烯烃的分类和命名	178
8.8 双键位置对卤原子活泼性的影响	179
8.8.1 乙烯型和卤苯型卤代烃	179
8.8.2 烯丙基型和苄基型卤代烃	179
*8.9 多卤代烃	180
本章小结	181
[阅读材料]——化学家简介	184
习题	186
9 醇、酚、醚	190
[学习提要]	190
9.1 醇的结构、分类、异构和命名	190
9.1.1 醇的结构	190
9.1.2 醇的分类	191
9.1.3 醇的异构和命名	191
*9.2 醇的制备	192
9.2.1 烯烃水合	193
9.2.2 硼氢化-氧化反应	193
9.2.3 羰基化合物还原	193
9.2.4 从格氏试剂制备	194
9.2.5 卤代烃水解	195
9.3 醇的性质	195
9.3.1 醇的物理性质	195
9.3.2 醇的化学性质	195
9.4 重要的醇	199
9.5 酚的构造、分类和命名	202
9.5.1 酚的构造	202
9.5.2 酚的命名	202
9.6 酚的制备	203
9.6.1 从异丙苯制备	203
9.6.2 从芳卤衍生物制备	204
9.6.3 从芳磺酸制备	204
9.6.4 由芳胺经重氮化制备	205
9.7 酚的性质	205

9.7.1 酚的物理性质	205
9.7.2 酚羟基的反应	206
9.7.3 芳环上的亲电取代反应	207
9.7.4 与三氯化铁的显色反应	211
9.7.5 氧化反应	211
9.8 重要的酚	212
9.9 醚的结构、分类和命名	213
9.9.1 醚的结构	214
9.9.2 醚的分类	214
9.9.3 醚的命名	214
9.10 醚的制备	215
9.10.1 醇脱水	215
9.10.2 卤烷与醇金属作用	216
9.11 醚的性质	216
9.11.1 醚的物理性质	216
9.11.2 醚的化学性质	216
*9.12 重要醚类化合物	218
9.12.1 乙醚	218
9.12.2 环氧乙烷	218
9.12.3 1,4-二氧六环	219
9.12.4 冠醚	219
*9.13 硫醇和硫醚	220
9.13.1 硫醇的命名及制备	220
9.13.2 硫醇的性质	220
9.13.3 硫醚	221
本章小结	222
[阅读材料一]——化学家简介	223
[阅读材料二]——诺贝尔与诺贝尔奖	223
习题	225
10 醛、酮、醌	227
[学习提要]	227
10.1 醛、酮的结构和命名	228
*10.2 醛、酮的制备	229
10.2.1 烃类氧化及炔烃水合	230
10.2.2 醇的氧化和脱氢	230
10.2.3 同碳二卤代物水解	231
10.2.4 傅氏酰基化反应	231
*10.2.5 加特曼-亚当斯芳醛合成法	231

*10.2.6	羰基合成	232
*10.2.7	从羧酸及羧酸衍生物制备	232
10.3	醛、酮的物理性质	232
10.4	醛、酮的化学性质	233
10.4.1	加成反应	233
10.4.2	α -氢原子的活泼性	239
10.4.3	氧化和还原	241
*10.5	α, β -不饱和醛、酮	244
10.5.1	物理性质	245
10.5.2	化学反应——共轭加成	245
*10.5.3	插烯规律	246
*10.5.4	迈克尔反应	247
10.6	重要的醛和酮	247
10.7	醌	249
10.7.1	苯醌	249
10.7.2	萘醌	251
10.7.3	蒽醌	251
本章小结		252
[阅读材料一]	——化学家简介	255
[阅读材料二]	——黄鸣龙还原法	258
习题		260
11	羧酸及其衍生物	264
[学习提要]		264
11.1	羧酸的结构、分类和命名	265
11.1.1	羧酸的结构	265
11.1.2	羧酸的分类和命名	265
*11.2	羧酸的制备	267
11.2.1	氧化法	267
11.2.2	卤仿反应制备	267
11.2.3	水解制备	267
11.2.4	由有机金属化合物制备	268
11.3	羧酸的物理性质	268
11.4	羧酸的化学性质	269
11.4.1	酸性和成盐	270
11.4.2	卤代酸的酸性、诱导效应	271
11.4.3	羧酸衍生物的生成	271
11.4.4	还原为醇的反应	273
11.4.5	脱羧反应	274

11.4.6 α -氢的反应	275
11.5 重要羧酸	275
11.6 羧酸衍生物的结构与命名	278
11.6.1 羧酸衍生物的结构	278
11.6.2 羧酸衍生物的命名	278
11.7 羧酸衍生物的物理性质	279
11.8 羧酸衍生物的化学性质	280
11.8.1 酰基碳上的亲核取代反应	280
11.8.2 羧酸衍生物还原	284
* 11.8.3 羧酸衍生物与金属有机化合物反应	285
11.8.4 酯缩合反应	286
11.8.5 酰胺的特征化学性质	286
11.9 油脂、蜡和磷脂	286
11.9.1 油脂	286
11.9.2 蜡	288
11.9.3 磷脂	289
11.10 碳酸衍生物	289
11.10.1 碳酰氯	290
11.10.2 碳酰胺	290
* 11.10.3 硫脲	291
11.10.4 胍	291
* 11.10.5 丙二酰脲(巴比妥酸)	291
本章小结	292
[阅读材料]——化学家简介	294
习题	295
12 取代羧酸	298
[学习提要]	298
12.1 卤代酸	298
12.2 羟基酸	299
12.2.1 羟基酸的分类和命名	299
* 12.2.2 羟基酸的制备	299
12.2.3 羟基酸的性质和反应	302
12.2.4 重要的羟基酸	304
12.3 羧基酸	306
12.3.1 α -羧基酸	307
12.3.2 β -酮酸	307
12.3.3 γ -酮酸	308
12.4 β -酮酸酯	308

12.4.1	β -酮酸酯的制备	308
*12.4.2	反应机理	309
*12.4.3	交叉酯缩合	310
*12.4.4	狄克曼缩合	310
*12.4.5	合成对称酮	310
12.5	乙酰乙酸乙酯及其在合成中的应用	310
12.5.1	酮式-烯醇式互变异构	311
12.5.2	乙酰乙酸乙酯的分解反应	311
12.5.3	乙酰乙酸乙酯合成法及其应用	312
12.6	丙二酸酯在有机合成上的应用	313
*12.7	迈克尔反应	314
	本章小结	315
	[阅读材料一]——化学家简介	316
	[阅读材料二]—— β -二羰基化合物用于合成的实例	317
	习题	319
13	硝基化合物和胺	322
	[学习提要]	322
13.1	硝基化合物的结构和命名	322
*13.2	硝基化合物的制法	323
13.3	硝基化合物的性质	323
13.3.1	物理性质	323
13.3.2	与碱反应	324
13.3.3	还原	324
*13.3.4	苯环上的取代反应	326
*13.3.5	硝基对邻、对位上取代基的影响	327
13.4	胺的结构和命名	329
13.4.1	胺的分类	329
13.4.2	胺的结构	330
13.4.3	胺的命名	331
*13.5	胺的制法	331
13.5.1	硝基化合物还原	331
13.5.2	氨的烷基化	333
13.5.3	腈和酰胺还原	333
13.5.4	醛、酮的还原胺化	334
13.5.5	霍夫曼酰胺降级反应	335
13.5.6	盖布瑞尔合成法	336
13.6	胺的性质	337
13.6.1	胺的物理性质	337

13.6.2	胺的碱性	338
13.6.3	胺的烷基化	340
13.6.4	胺的酰基化	341
13.6.5	胺的磺酰化	341
13.6.6	胺与亚硝酸的反应	341
* 13.6.7	胺的氧化	342
13.6.8	芳环上的取代反应	344
* 13.7	季铵盐和季铵碱	346
* 13.8	脒、异脒和异氰酸酯	349
13.8.1	脒	349
13.8.2	异脒	351
13.8.3	异氰酸酯	352
	本章小结	353
	[阅读材料]——化学家简介	354
	习题	356
14	重氮化合物和偶氮化合物	360
	[学习提要]	360
14.1	重氮化反应	360
14.2	重氮盐的性质及其应用	361
14.2.1	放出氮的反应	361
14.2.2	保留氮的反应	364
14.3	偶氮化合物和偶氮染料	365
14.3.1	结构	365
14.3.2	芳香族偶氮化合物的制备	365
14.3.3	芳香族偶氮化合物的性质和反应	367
* 14.4	重氮甲烷和碳烯	369
14.4.1	重氮甲烷	369
14.4.2	碳烯	371
* 14.5	叠氮化合物和氮烯	374
14.5.1	叠氮化合物	374
14.5.2	氮烯	375
	本章小结	375
	[阅读材料一]——化学家简介	376
	[阅读材料二]——苏丹红	377
	习题	378
15	杂环化合物	381
	[学习提要]	381

15.1	概论	381
15.2	分类和命名	382
15.2.1	命名	382
15.2.2	编号	383
15.2.3	分类	384
15.3	结构和芳香性	384
15.3.1	五元杂环	384
15.3.2	六元杂环	385
15.3.3	芳杂环结构的表示方法	386
15.3.4	芳杂环上电荷分布	386
15.4	五元杂环化合物	387
15.4.1	呋喃	387
*15.4.2	糠醛	388
15.4.3	噻吩	389
15.4.4	吡咯	391
*15.4.5	吡啶	393
*15.4.6	靛蓝	393
*15.4.7	噻唑、吡唑及其衍生物	394
15.5	六元杂环化合物	395
15.5.1	吡啶	395
*15.5.2	喹啉和异喹啉	398
*15.6	嘧啶、嘌呤及其衍生物	400
	本章小结	401
	[阅读材料一]——化学家简介	403
	[阅读材料二]——毒品——生物碱类物质	404
	习题	406
16	碳水化合物	408
	[学习提要]	408
16.1	概论	408
16.2	单糖的结构	409
16.2.1	单糖的开链结构	409
16.2.2	单糖的构型	410
16.2.3	单糖的环状结构	412
16.2.4	单糖的构象	413
16.3	单糖的性质	414
16.3.1	单糖的变旋现象	414
16.3.2	氧化反应	414
16.3.3	还原反应	416