

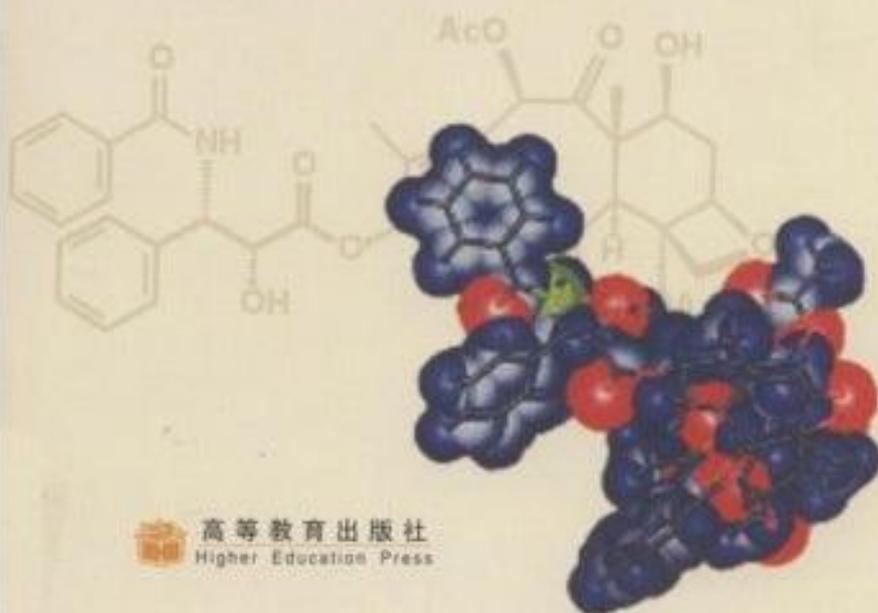


普通高等教育“十五”国家级规划教材

# 基础有机化学

( 第三版 ) 上册

邢其毅 裴伟伟  
徐瑞秋 裴坚



高等教育出版社  
Higher Education Press

## 内容简介

《基础有机化学》是普通高等教育“十五”，国家级规划教材。也是高等教育百门精品课程教材建设一划的精项目。

《基础有机化学》是在 1993 年出版的《基础有机化学》（第二版）的基础上修订而成的。《基础有机化学》共 27 章，分上下两册，上册 13 章，下册 14 章。与第二版相比，在书的框架结构和内容上有较大的变动。全书分为基础知识和学章两部分。在基础知识部分，体系上将采用按官能团分章和按基本反应机理分章相结合的编排方式。在内容上，命名、四大光谱分别单独设章，立体化学将包括构象和构型两部分，脂肪族亲核取代反应和卢一消除反应合并为一章，羟醛缩合和酯缩合并为一章。其它按官能团和重点反应相结合的方法分章，以便更加强调知识的完整性和连贯性；更加合理处理个性和共性的关系及更加注意各知识点之间的关联。专章部分将介绍有机化学和丰 H 关学科发展的新成就。基础知识部分每章末附有习题、复习本章的指导提纲和英汉对照词汇。

《基础有机化学》可作为综合性大学化学专业的教材，也可供其他院校有关专业和对有机化学有兴趣的读者选用。

市场价：~~¥ 47.30~~

卓越价：**¥ 40.60** 此商品可以享受免费送货

 **在线抢购**

## 作者简介

邢其，有机化学家、中国科学院院士。原籍贵州贵筑（今贵州贵阳）。著有《基础有机化学》、《有机化学》等。

## 目录

### 第1章 绪论

#### 1.1 有机化学和有机化合物的特性

#### 1.2 结构概念和结构理论

##### 1.2.1 KekuleA（凯库勒）及 CouperA（古柏尔）的两个重要基本规则(1857)

##### 1.2.2 BufferevA（布特列洛夫，1861）的化学结构理论

#### 1.3 化学键

##### 1.3.1 原子轨道

##### 1.3.2 原子的电子构型

##### 1.3.3 化学键

##### 1.3.4 价键理论

##### 1.3.5 分子轨道理论

##### 1.3.6 共价键的极性分子的偶极矩

##### 1.3.7 共价键的键长键角键能

#### 1.4 酸碱的概念

##### 1.4.1 酸碱的电离理论

##### 1.4.2 酸碱的溶剂理论

##### 1.4.3 酸碱的质子理论

##### 1.4.4 酸碱的电子理论

##### 1.4.5 软硬酸碱概念

复习本章 的指导提纲

英汉对照词汇

### 第2章 有机化合物的分类表示方式命名

#### 2.1 有机化合物的分类

#### 2.2 有机化合物的表示方式

##### 2.2.1 有机化合物构造式的表示方式

##### 2.2.2 有机化合物立体结构的表示方式

#### 2.3 有机化合物的同分异构体

有机化合物的命名

#### 2.4 烷烃的命名

##### 2.4.1 链烷烃的命名

##### 2.4.2 单环烷烃的命名

##### 2.4.3 桥环烷烃的命名

##### 2.4.4 螺环烷烃的命名

#### 2.5 烯烃和炔烃的命名

##### 2.5.1 烯基、亚基和炔基的命名

##### 2.5.2 烯烃和炔烃的系统命名

- 2.5.3 烯烃和炔烃的其它命名法
- 2.6 芳香烃的命名
  - 2.6.1 含苯基的单环芳烃的命名
  - 2.6.2 多环芳烃的命名
  - 2.6.3 非苯芳烃
- 2.7 烃衍生物的系统命名
  - 2.7.1 常见官能团的词头、词尾名称
  - 2.7.2 单官能团化合物的系统命名
  - 2.7.3 含多个相同官能团化合物的系统命名
  - 2.7.4 含多种官能团化合物的系统命名
  - 2.7.5 环氧化合物和冠醚的命名
- 2.8 烃衍生物的一般命名法
  - 2.8.1 卤代烷的一般命名法
  - 2.8.2 醇的一般命名法
  - 2.8.3 醚的一般命名法-
  - 2.8.4 醛和酮的一般命名法
  - 2.8.5 羧酸的一般命名法
  - 2.8.6 羧酸衍生物的一般命名法
  - 2.8.7 胺的一般命名法
- 复习本章 的指导提纲
- 英汉对照词汇

### 第3章 立体化学

- 3.1 轨道的杂化和碳原子价键的方向性
  - 3.1.1 甲烷  $sp^3$  杂化  $\sigma$  键
  - 3.1.2 乙烯  $sp^2$  杂化  $\sigma$  键
  - 3.1.3 乙炔  $sp$  杂化正交的  $\sigma$  键
- 构象、构象异构体
- 3.2 链烷烃的构象
  - 3.2.1 乙烷的构象
  - 3.2.2 丙烷的构象
  - 3.2.3 正丁烷的构象构象分布
  - 3.2.4 其它链烷烃的构象
  - 3.2.5 乙烷衍生物的构象分布
- 3.3 环烷烃的构象
  - 3.3.1 Baeyer 张力学说
  - 3.3.2 环丙烷的构象
  - 3.3.3 环丁烷的构象
  - 3.3.4 环戊烷的构象
  - 3.3.5 环己烷的构象
  - 3.3.6 取代环己烷的构象
  - 3.3.7 十氢化萘的构象
  - 3.3.8 中环化合物的构象
- 旋光异构体

- 3.4 旋光性
  - 3.4.1 平面偏振光
  - 3.4.2 旋光仪旋光物质旋光度
  - 3.4.3 比旋光度分子比旋光度
- 3.5 手性和分子结构的对称因素
  - 3.5.1 手性手性分子
  - 3.5.2 判别手性分子的依据
- 3.6 含手性中心的手性分子
  - 3.6.1 手性中心和手性碳原子
  - 3.6.2 含一个手性碳原子的化合物
  - 3.6.3 含两个或多个手性碳原子的化合物
  - 3.6.4 含两个或多个相同(相像)手性碳原子的化合物
  - 3.6.5 含手性碳原子的单环化合物
  - 3.6.6 含有其它不对称原子的光活性分子
- 3.7 含手性轴的旋光异构体
  - 3.7.1 丙二烯型的旋光异构体
  - 3.7.2 联苯型的旋光异构体
- 3.8 含手性面的旋光异构体
- 3.9 消旋、拆分和不对称合成
  - 3.9.1 外消旋化
  - 3.9.2 差向异构化
  - 3.9.3 外消旋体的拆分
  - 3.9.4 不对称合成法
- 复习本章 的指导提纲
- 英汉对照词汇

## 第4章 烷烃自由基取代反应

- 4.1 烷烃的分类
- 4.2 烷烃、环烷烃的物理性质
- 烷烃的反应
- 4.3 预备知识
  - 4.3.1 有机反应及分类
  - 4.3.2 有机反应机理
  - 4.3.3 有机反应中的热力学与动力学
- 4.4 烷烃的结构和反应性分析
- 4.5 自由基反应
  - 4.5.1 碳自由基的定义和结构
  - 4.5.2 键解离能和碳自由基的稳定性
  - 4.5.3 自由基反应的共性
- 4.6 烷烃的卤化
  - 4.6.1 甲烷的氯化
  - 4.6.2 甲烷的卤化
  - 4.6.3 高级烷烃的卤化
- 4.7 烷烃的热裂

- 4.8 烷烃的氧化
- 4.8.1 自动氧化
- 4.8.2 燃烧
- 4.9 烷烃的硝化
- 4.10 烷烃的磺化及氯磺化
- 4.11 小环烷烃的开环反应
- 烷烃的制备
- 4.12 烷烃的来源
- 复习本章 的指导提纲
- 英汉对照词汇

## 第5章 紫外光谱红外光谱核磁共振和质谱

### (一) 紫外光谱

- 5.1 紫外光谱的基本原理
- 5.1.1 紫外光谱的产生
- 5.1.2 电子跃迁的类型
- 5.2 紫外光谱图
- 5.3 各类化合物的电子跃迁
- 5.3.1 饱和有机化合物的电子跃迁
- 5.3.2 不饱和脂肪族化合物的电子跃迁
- 5.3.3 芳香族化合物的电子跃迁
- 5.4 影响紫外光谱的因素
- 5.4.1 生色基和助色基
- 5.4.2 红移现象与蓝(紫)移现象
- 5.4.3 增色效应和减色效应
- 5.5 与化学结构的关系

### (二) 红外光谱

- 5.6 红外光谱的基本原理
- 5.6.1 红外光谱的产生
- 5.6.2 分子的振动形式和红外吸收频率
- 5.6.3 振动自由度和红外吸收峰
- 5.6.4 红外光谱仪及测定方法
- 5.7 红外光谱图
- 5.7.1 红外光谱图的组成
- 5.7.2 官能团区和指纹区
- 5.8 重要官能团的红外特征吸收
- 5.8.1 烷烃红外光谱的特征
- 5.8.2 烯烃红外光谱的特征
- 5.8.3 炔烃红外光谱的特征
- 5.8.4 芳烃红外光谱的特征
- 5.8.5 卤代烃红外光谱的特征
- 5.8.6 醇、酚、醚红外光谱的特征
- 5.8.7 醛、酮红外光谱的特征

- 5.8.8 羧酸红外光谱的特征
- 5.8.9 羧酸衍生物、腈红外光谱的特征
- 5.8.10 胺红外光谱的特征
- 5.9 影响化学键和基团特征频率的因素

### (三) 核磁共振

- 5.10 核磁共振的基本原理
  - 5.10.1 原子核的自旋
  - 5.10.2 核磁共振现象
  - 5.10.3 H 的核磁共振饱和与弛豫
  - 5.10.4 C 的核磁共振丰度和灵敏度
  - 5.10.5 核磁共振仪

#### 氢谱

- 5.11 化学位移
  - 5.11.1 化学位移
    - 5.11.1.1 化学位移
    - 5.11.1.2 屏蔽效应和化学位移的起因
    - 5.11.1.3 化学位移的表示
    - 5.11.1.4 影响化学位移的因素
  - 5.11.2 特征质子的化学位移
    - 5.11.2.1 烷烃
    - 5.11.2.2 烯烃
    - 5.11.2.3 炔烃
    - 5.11.2.4 芳烃
    - 5.11.2.5 卤代烃
    - 5.11.2.6 醇酚醚羧酸胺
    - 5.11.2.7 羧酸衍生物
  - 5.11.3 偶合常数
    - 5.11.3.1 自旋偶合和自旋裂分
    - 5.11.3.2 自旋偶合的起因
    - 5.11.3.3 偶合常数
    - 5.11.3.4 化学等价、磁等价、磁不等价性
    - 5.11.3.5 偶合裂分的规律
  - 5.11.4 醇的核磁共振
  - 5.11.5 积分曲线和峰面积
  - 5.11.6 H-NMR 图谱的剖析

#### 碳谱

- 5.11.7 C-NMR 谱的去偶处理
- 5.11.8 C 的化学位移
- 5.11.9 C-NMR 谱的偶合常数
- 5.20 C-NMR 谱的特点
- 5.2 INMR 谱提供的结构信息

### (四) 质谱

- 5.22 质谱分析的基本原理和质谱仪
- 5.23 质谱图的表示
- 5.24 离子的主要类型、形成及其应用

- 5.2 4.1 分子离子
- 5.2 4.2 同位素离子
- 5.2 4.3 碎片离子和重排离子
- 5.2 4.4 亚稳离子
- 5.2 4.5 多电荷离子
- 5.2 5 影响离子形成的因素
- 复习本章 的指导提纲
- 英汉对照词汇

## 第 6 章 脂肪族饱和碳原子上的亲核取代反应消除反应

### 脂肪族饱和碳原子上的亲核取代反应

- 6.1 有机化学中的电子效应
  - 6.1.1 诱导效应
  - 6.1.2 共轭效应
  - 6.1.3 超共轭效应
  - 6.1.4 场效应
- 6.2 碳正离子
- 6.3 手性碳原子的构型保持和构型翻转 **Walden** 转换
- 6.4 饱和碳原子上亲核取代反应的概述
- 6.5 亲核取代反应的速率
- 6.6 亲核取代反应的机理
  - 6.6.1 **SN2** 反应的定义、机理和反应势能图
  - 6.6.2 成环的 **SN2** 反应
  - 6.6.3 **SN1** 反应的定义、机理和反应势能图
  - 6.6.4 溶剂解反应
  - 6.6.5 **Winstein** 离子对机理
- 6.7 影响亲核取代反应的因素
  - 6.7.1 烷基结构的影响
  - 6.7.2 离去基团的影响
  - 6.7.3 试剂亲核性的影响
  - 6.7.4 溶剂的影响
- $\beta$ -消除反应
- 6.8 消除反应的分类
- 6.9 **E2** 反应
  - 6.9.1 卤代烃失卤化氢 **E2** 反应
  - 6.9.2 **E2** 反应和 **SN2** 反应的并存与竞争
- 6.1 **OE1** 反应
  - 6.1 0.1 卤代烃失卤化氢 **E1** 反应
  - 6.1 0.2 **E1** 反应和 **SN1** 反应的并存与竞争
  - 6.1 0.3 醇的失水 **E1** 反应
  - 6.1 1 邻二卤代烷失卤素 **E1cb** 反应
- 复习本章 的指导提纲
- 英汉对照词汇

## 第7章 卤代烃有机金属化合物

### 7.1 卤代烃的分类

### 7.2 卤代烃的结构

#### 7.2.1 卤代烷中碳卤键的特点

#### 7.2.2 卤代烷的构象

### 7.3 卤代烷的物理性质

#### 卤代烃的反应

### 7.4 亲核取代反应

### 7.5 消除反应

### 7.6 亲核取代反应和消除反应的共存与竞争

### 7.7 卤代烷的还原

### 7.8 卤仿的分解反应

### 7.9 卤代烃与金属的反应

#### 7.9.1 有机金属化合物的命名

#### 7.9.2 有机金属化合物的结构

#### 7.9.3 有机金属化合物的物理性质

#### 7.9.4 格氏试剂和有机锂试剂的制备及性质

#### 卤代烃的制备

#### 7.10 一元卤代烷的制备

#### 7.11 多卤代烷的制法

#### 7.12 卤代烷的工业生产

#### 7.13 氟代烷的制法

#### 复习本章 的指导提纲

#### 英汉对照词汇

## 第8章 烯烃亲电加成自由基加成共轭加成

### 8.1 烯烃的分类

### 8.2 烯烃的结构特征

#### 8.2.1 单烯烃的结构特征

#### 8.2.2 共轭双烯的结构特征

### 8.3 烯烃的物理性质

#### 8.3.1 单烯烃的物理性质

#### 8.3.2 共轭烯烃物理性质的特点

#### 烯烃的反应

### 8.4 烯烃的亲电加成

#### 8.4.1 加成反应的定义和分类

#### 8.4.2 烯烃与卤素的加成

#### 8.4.3 烯烃与氢卤酸的加成碳正离子中间体机理

#### 8.4.4 烯烃与硫酸、水、有机酸、醇和酚的反应

#### 8.4.5 烯烃与次卤酸的加成

### 8.5 烯烃的自由基加成反应

### 8.6 烯烃的氧化

#### 8.6.1 烯烃的环氧化反应

第 9 章 炔烃
第 10 章 醇和醚
第 11 章 苯和芳香烃芳香亲电取代
第 12 章 醛和酮亲核加成共轭加成
第 13 章 羧酸
推荐参考书目

## 序言

本书的第一版于 1980 年出版，第二版于 1993 年出版。第二版出版后，作为北京大学化学与分子工程学院本科生的教材和研究生准备入学考试的参考书，已使用了 11 年之久。在此期间，有机化学无论在理论、方法学和前沿领域的应用方面都已取得了极大的进展。而化学教学在方法和技术上也有了前所未有的改革和变化。正是为了适应新的教学形势的需要，邢其毅教授决定编写《基础有机化学》第三版。遗憾的是，在作出编写决定后不久，著名的有机化学教育家邢其毅教授因病医治无效，不幸逝世。为了实现邢其毅教授生前的愿望，编写小组召开了工作会议，确立了教材要与时代的发展同步前进的原则，明确了第三版的编写目标：要科学地反映学科的核心知识内容和基本特点，要符合学习对象的认知规律，要有利于全面培养学生的科学素质和创新能力，要加强基础知识和前沿领域的密切结合。

本教材第三版是在第二版的基础上，以与当前化学教学的要求和学科发展的方向相一致为宗旨来编写的。第三版具有以下特点：

1. 全书的框架结构更趋于合理。第三版在框架结构上作了较大的调整。全书分为基础和专章两部分。基础部分采用相关知识点独立设章，以及按官能团分章和按基本反应机理分章相结合的编排方式。目的在于更好地体现知识的完整性和连贯性。采用相关知识适当集中的方法，不仅使每章内容各有重点，且具备相对的完整性和独立性。读者既可以按序学习全书，也可以根据需要，取某些章节单独学习。

2. 教材内容的选择和安排上更符合认知规律。有机化学的内容十分丰富，与工农业生产和生活的关系十分密切，应用也十分广泛。合理地取材和由浅入深、循序渐进地安排各知识点，提高教材的可读性、可讲授性和方便学生自学，将有利于学生顺利地步入有机化学世界并对此产生浓厚的兴趣。

3. 开设学科前沿领域的窗口。在基础教材中设立专章，介绍有机化学学科发展的新成就和新反应，使学生考虑问题的起点更高，视野更开阔，对学科的了解更全面。这将利于提高学生的素质和培养他们的创新意识。在最后一章将简单介绍用计算机查阅文献的方法。帮助学生建立更广阔的学习通道。

4. 在章末增加了“复习本章的指导提纲”，引导学生复习和总结。在章末还增加“英汉对照词汇”，鼓励和方便学生阅读英文杂志和书籍。在书末还向读者推荐了一些参考书，有兴趣的学生可通过阅读这些书来了解国内外有机化学教材的情况和学习更深入的知识。

5. 本书的习题体现本课程的教学要求，与正文内容的知识点相匹配。习题答案参见与本书配套的习题集。

## 文摘

插图：

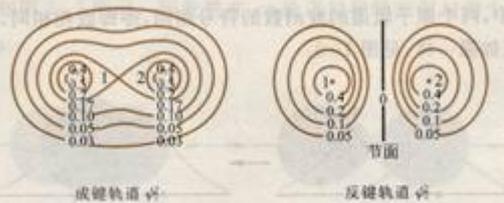


图 1-12 分子轨道电子云密度分布图(用等密度线表示)

(用  $\sigma_g$  表示) 和一个反键轨道(用  $\sigma_u^*$  表示)。

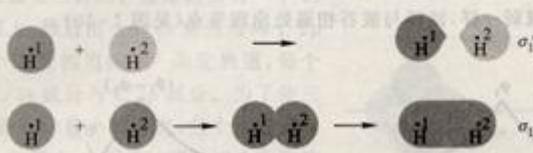


图 1-13 氢分子轨道示意图

根据理论计算,成键轨道的能量较两个原子轨道的能量低,反键轨道的能量较两个原子轨道的能量高。可以这样来理解,成键轨道电子云在核与核的中间密度较大,对核有吸引力,使两个核接近而降低了能量,而反键轨道的电子云在核与核的中间很少,主要在核的外侧对核吸引,使两核远离,同时两个核又有排斥作用,因而能量增加。分子中的电子排布时,根据 Pauli 原理及能量最低原理,应占据能量较低的分轨道,例如氢分子中两个 1s 电子,占据成键轨道且自旋反平行,而反键轨道是空的,图 1-14 所示是氢分子基态的电子排布。

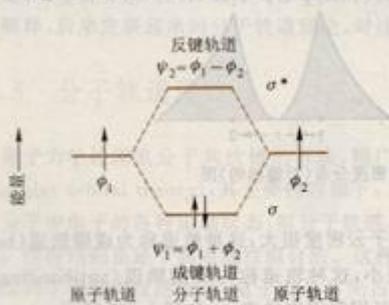


图 1-14 氢分子基态的电子排布

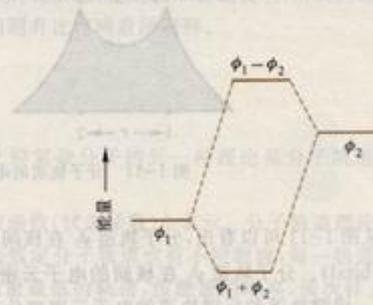


图 1-15 两个能量相差较大的原子轨道组成分子轨道

因此,分子轨道理论认为:电子从原子轨道进入成键的分子轨道,形成化学键,从而使体系的能量降低,形成了稳定的分子。能量降低愈多,形成的分子愈稳定。

在分子轨道  $\psi_1$  中,两个原子轨道的波函数的符号相同,亦即波相相同,它们之间的作用犹如波峰与波峰相遇相互加强一样,见图 1-9;

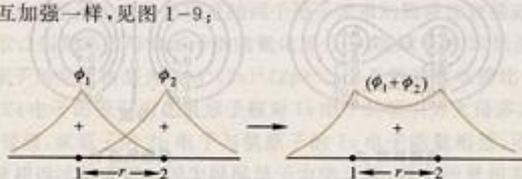


图 1-9 波相相同的波(或波函数)之间的相互作用

在分子轨道  $\psi_2$  中,两个原子轨道的波函数符号不同,亦即波相不同,它们之间的作用犹如波峰与波谷相遇相互减弱一样,波峰与波谷相遇处出现节点(见图 1-10)。

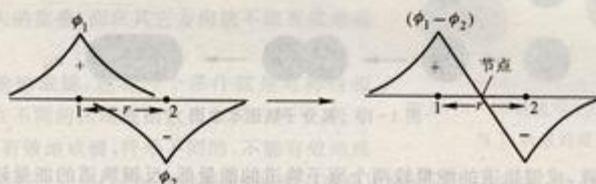


图 1-10 波相不同的波(或波函数)之间的相互作用

两个分子轨道波函数的平方,即为分子轨道电子云密度分布,如图 1-11 所示。

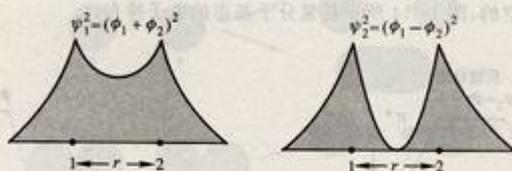


图 1-11 分子轨道的电子云密度分布(对键轴的)图

从图 1-11 可以看出,分子轨道  $\psi_1$  在核间的电子云密度很大,这种轨道称为成键轨道(bonding orbital)。分子轨道  $\psi_2$  在核间的电子云密度很小,这种轨道称为反键轨道(antibonding orbital)。成键轨道和反键轨道的电子云密度分布亦可用等密度线表示,如图 1-12 所示。

图 1-12 为截面图,沿键轴旋转一周,即得立体图。图中数字是  $\psi^2$  数值,由外往里,数字逐渐增大,电子云密度亦逐渐增大。反键轨道在中间有一节面,节面两侧波函数符号相反,在节面上电子云密度为零。

成键轨道与反键轨道对于键轴均呈圆柱形对称,因此它们所形成的键是  $\sigma$  键,成键轨道用  $\sigma$  表示,反键轨道用  $\sigma^*$  表示。例如氢分子是由两个氢原子(图 1-13)的  $1s$  轨道组成一个成键轨道