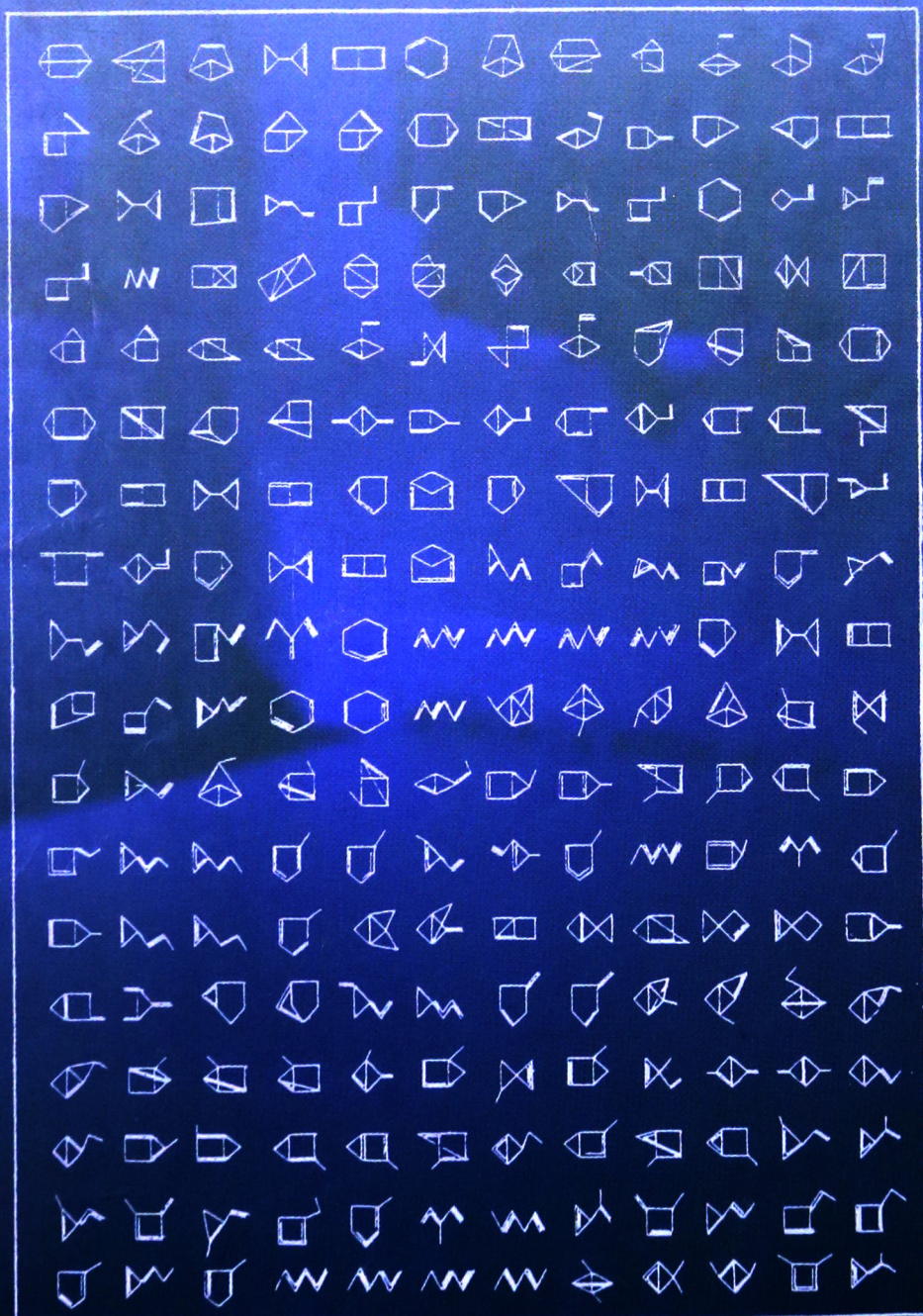


基础有机化学

(第二版)

下册

邢其毅 徐瑞秋
周 政 裴伟伟



高等教育出版社

基础有机化学

(第二版)

下 册

邢其毅 徐瑞秋
周 政 裴伟伟

高等教育出版社

内容提要

本书是在 1980 年出版的《基础有机化学》(第一版)的基础上修订而成的。

与第一版相比,本书在内容及章节安排上有较大变动,如将第一、二、三章合并,内容做了精简;将芳核的亲电取代一章合并到芳香烃一章中去;将合成高分子和有机合成新方法——相转移催化及偶极非质子溶剂的使用两章删掉,仅保留必要的内容分散在有关章节中讨论;鉴于波谱分析的重要性,本版对这部分内容作了较详尽的介绍……

本版重新改写了立体化学一章,并提前到第三章,这样便于把立体化学的基本概念贯穿于全书之中,也是本版的一大特色。为了提高学生查阅文献的能力,本版特增加一章有机化学文献简介及查阅方法。

本书可作为综合性大学化学专业的教材,也可供其它高等院校有关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学 下册 / 邢其毅等编. —2 版. —北京:高等教育出版社,1994.6 (2004 重印)

ISBN 7-04-004607-5

I. 基… II. 邢… III. 有机化学 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 04547 号

基础有机化学 (第二版)下册

邢其毅 徐瑞秋 周政 裴伟伟

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100011

总 机 010-82028899

购书热线 010-64054588

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 高等教育出版社印刷厂

版 次 1983 年 9 月第 1 版

1994 年 6 月第 2 版

印 次 2004 年 2 月第 9 次印刷

定 价 41.60 元

开 本 787×1092 1/16

印 张 40.5

字 数 920 000

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

目 录

第十三章 羧酸衍生物	577	第十四章 胺	635
13.1 羧酸衍生物的命名	577	14.1 胺的分类和命名	635
13.2 羧酸衍生物的物理性质	580	14.2 胺的结构	637
13.3 羧酸衍生物的光谱特征	582	14.3 胺的物理性质	638
13.4 羧酸衍生物结构的比较	586	14.4 胺的光谱特征	639
13.5 羧酸衍生物中主要反应基团性能 的比较	587	14.5 胺的碱性	641
羧酸衍生物的制法	590	胺的制法	645
13.6 酰卤的制法	590	14.6 氨或胺的烷基化	645
13.7 酸酐的制法	591	14.7 盖布瑞尔合成法	646
13.8 酯的制法	592	14.8 用醇制备	647
13.9 酰胺的制法	593	14.9 硝基化合物还原	648
13.10 腈的制法	594	14.10 腈、酰胺、肟的还原	650
羧酸衍生物的反应	594	14.11 用醛、酮还原氨(胺)化	651
13.11 羧酸衍生物的水解——形成酸	595	14.12 从羧酸及其衍生物制胺	652
13.12 羧酸衍生物的醇解——形成酯	600	胺的反应	655
13.13 羧酸衍生物的氨(胺)解—— 形成酰胺	603	14.13 胺与酸成盐	655
13.14 羧酸衍生物与有机金属 化合物反应	607	14.14 四级铵盐及其相转移催化作用	655
13.15 羧酸衍生物的还原	609	14.15 四级铵碱及霍夫曼消除反应	657
13.16 酰卤的 α 氢卤化	614	14.16 胺的酰化	662
13.17 烯酮	615	14.17 胺的氧化	663
13.18 α -卤代酸酯与醛酮反应——瑞 福马斯基反应	616	14.18 胺与亚硝酸反应	664
13.19 在强碱作用下酯的 α 位与醛、 酮、酰卤和卤代烷的反应	617	14.19 重氮甲烷	668
13.20 酯的高温热解(酯热消除反应)	619	参考书	676
13.21 克莱森缩合反应	621	第十五章 缩合反应	677
13.22 油脂	621	15.1 胺甲基化反应	677
13.23 蜡	626	15.2 迈克尔反应和鲁宾逊增环反应	680
碳酸及原碳酸的衍生物	626	15.3 酯的酰基化反应	684
13.24 碳酸的酰氯	627	15.4 酮的酰基化反应	693
13.25 碳酸的酰胺	627	15.5 酮的烷基化反应	694
13.26 碳酸原酸的衍生物	630	15.6 1,3-二羰基化合物的烷基化、酰 基化及其应用	695
参考书	634	15.7 1,3-二羰基化合物的 γ -烷基化 及 γ -酰基化	699
		15.8 通过烯胺进行酰基化	701
		15.9 通过烯胺进行烷基化	703
		15.10 魏悌息反应及魏悌息-霍纳尔反应	705

15.11 普尔金反应和脑文格反应	709	17.13 三氯化铁试验	783
15.12 达参反应	713	萘酚的取代反应	783
15.13 安息香缩合反应和二苯乙醇酸重排	714	17.14 布赫尔反应	783
参考书	719	17.15 萘酚的磺化	784
第十六章 含氮芳香化合物	720	多元酚	785
(一) 芳香硝基化合物	720	17.16 二元酚	785
16.1 芳香硝基化合物的结构	720	17.17 三元酚	789
16.2 芳香硝基化合物的物理性质及用途	720	(二) 醌	791
16.3 芳香硝基化合物的重要化学性质	721	17.18 醌的结构和名称	791
(二) 芳香胺	727	17.19 醌的制备	792
16.4 苯胺的物理性质和制备	727	对苯醌的反应	795
16.5 芳香胺的特性	727	17.20 对苯醌及其衍生物的加成反应	795
16.6 联苯胺重排	732	17.21 对苯醌的还原	800
16.7 重氮化反应	734	17.22 醌的取代反应	803
(三) 重氮盐在合成上的应用	735	参考书	806
16.8 桑德迈耳反应和加特曼反应	736	第十八章 光化学和周环反应	807
16.9 重氮盐的水解	737	(一) 光化学	807
16.10 席曼反应	738	18.1 光的吸收和电子的激发	807
16.11 芳香化合物的芳基化	739	18.2 激发态的能量释放	809
16.12 重氮盐的还原	742	18.3 光量子产率	812
16.13 偶联反应	744	光化学反应	813
16.14 苯炔与芳香亲核取代反应机制	748	18.4 Z、E 异构化反应	813
参考书	756	18.5 羰基的光化学反应	816
第十七章 酚和醌	757	18.6 芳香族化合物的光化学反应	819
(一) 酚	757	染料	822
17.1 酚的结构	757	18.7 分子结构与颜色的关系	822
17.2 酚的命名	757	18.8 染色的理论和分类	825
17.3 酚的物理性质及光谱特征	758	18.9 直接染料	826
17.4 酚的制备	760	18.10 媒染料	828
酚及其衍生物的反应	762	18.11 瓮染料	828
17.5 酸性	763	18.12 活性染料	830
17.6 成醚反应和克莱森重排	765	18.13 后生染料	831
17.7 成酯反应和弗里斯重排	768	18.14 花青染料	831
17.8 酚芳环上的一般亲电取代反应	770	18.15 彩色显影剂	832
17.9 瑞穆尔-悌曼反应	776	(二) 周环反应	833
17.10 柯尔伯-施密特反应	778	18.16 周环反应和分子轨道对称守恒	834
17.11 芳香醚的伯奇还原	779	前线轨道理论	836
17.12 苯酚与甲醛的缩合——酚醛树脂	781	18.17 电环化反应	836
		18.18 环加成反应	843
		18.19 1,3-偶极环加成反应	850
		18.20 σ 迁移反应	853

18.21 能量相关理论	861	21.6 糖苷	990
18.22 芳香过渡态理论	863	(二) 寡糖	991
参考书	868	21.7 双糖	991
第十九章 杂环化合物	869	21.8 棉子糖	994
19.1 含有一个杂原子的五元杂环体系—— 呋喃、噻吩、吡咯环系	869	21.9 环状糊精	995
19.2 含有两个杂原子的五元杂环体系—— 异噻唑、异噻唑、吡唑、噻唑、噻唑、 咪唑环系	883	(三) 多糖	996
19.3 含有一个杂原子的六元杂环体系—— 吡啶、吡喃环系	893	21.10 纤维素	996
19.4 含有两个和三个氮原子的六元杂环 体系——二嗪(哒嗪、嘧啶、吡嗪)和 三嗪环系	906	21.11 淀粉	998
19.5 含有一个杂原子的五元杂环苯并体 系——苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚环 系	916	21.12 糖原	1000
19.6 含有一个杂原子的六元杂环苯并体 系——喹啉、异喹啉、苯并吡喃环 系	919	21.13 葡聚糖	1001
19.7 嘧啶和咪唑或吡嗪的并环体系—— 嘌呤、喋啶环系	929	21.14 半纤维素	1001
19.8 三元、四元、七元杂环体系	933	21.15 糖类的代谢举例	1002
参考书	944	参考书	1006
第二十章 有机合成	945	第二十二章 氨基酸、多肽、蛋白质、 酶和核酸	1007
20.1 合成的目的和要求	946	(一) 氨基酸	1007
合成的步骤	946	22.1 氨基酸的结构、名称及其物理 性质	1007
20.2 碳架的分析	946	22.2 氨基酸的性质	1009
20.3 官能团的转换	949	22.3 氨基酸的生产及合成	1012
20.4 官能团的保护	956	(二) 多肽	1015
20.5 天然有机化合物合成的方法论	958	22.4 多肽的结构与命名	1015
20.6 有机合成的具体操作	964	22.5 多肽合成	1017
参考书	968	22.6 多肽结构的测定	1023
第二十一章 单糖、寡糖和多糖	969	(三) 蛋白质	1027
(一) 单糖	969	22.7 蛋白质的分子形状	1027
21.1 单糖的命名及其表示方法	969	(四) 酶	1030
21.2 单糖的结构	971	22.8 酶的简介	1030
21.3 单糖的反应	980	22.9 在酶催化下的蛋白质分解及氨基 酸代谢	1033
21.4 一些重要的单糖	984	(五) 核酸	1035
21.5 单糖在生产上及不对称合成上的 应用	986	22.10 核酸的组分和结构	1035
		22.11 DNA 的合成和遗传的关系	1041
		参考书	1042
		第二十三章 萜类化合物、甾族化合 物和生物碱	1043
		(一) 萜类化合物	1043
		23.1 萜类化合物和异戊二烯规则	1043
		23.2 萜类化合物的生物合成	1045
		23.3 重要的萜类化合物	1047

(二) 甾族化合物	1050
23.4 甾族化合物	1050
23.5 胆固醇的结构	1052
23.6 甾族性激素	1054
23.7 麦角固醇及维生素 D	1056
23.8 其它具有生理作用的甾族化合物	1056
(三) 生物碱	1057
23.9 生物碱	1057
23.10 苯乙胺体系生物碱	1059
23.11 四氢吡咯及六氢吡啶环系 生物碱	1059
23.12 吲哚环系生物碱	1064
23.13 喹啉、异喹啉环系生物碱	1066
23.14 嘌呤环系生物碱	1071
参考书	1072

第二十四章 有机过渡金属化合物在 有机合成中的作用

24.1 过渡元素结构的特征	1073
24.2 过渡金属配位化合物中过渡金属 的电子构型	1074
24.3 有机过渡金属化合物反应机制中 所涉及的几种基元反应	1076

有机过渡金属化合物在有机合成中 的应用

24.4 羰基合成反应	1079
24.5 醛和酮的还原	1080
24.6 瑞普反应	1081
24.7 魏克尔烯炔氧化反应	1081
24.8 烯的氢氰化反应	1083
24.9 脱羰反应	1083
24.10 孟山都乙酸合成法	1084
24.11 偶联反应	1084
24.12 成环反应	1086

参考书	1090
-----------	------

第二十五章 有机硫、有机磷、有机硼 和有机硅化合物

(一) 有机硫化合物	1091
25.1 有机硫化合物中硫原子的成 键特征	1091
25.2 常见有机硫化合物的分类及命名	1092
25.3 硫醇和硫酚	1094
25.4 硫醚	1099
25.5 亚砷和砷	1102
25.6 铊盐的结构和性质	1107

(二) 有机磷化合物

25.7 有机磷化合物的结构特点和命名	1109
25.8 膦、亚磷酸酯和磷酸酯的制备	1113
25.9 有机磷化合物的反应	1114
25.10 有毒的含磷化合物	1119

(三) 有机硼化合物

25.11 硼烷	1121
25.12 烃基硼烷	1123

(四) 有机硅化合物

25.13 有机硅化合物的结构特点和 命名	1125
25.14 卤硅烷	1127
25.15 有机硅化合物在合成中的应用	1128

参考书	1131
-----------	------

第二十六章 有机化学文献简介及查 阅方法

26.1 期刊	1132
26.2 书籍	1134
26.3 Beilstein Handbuch der Organischen Chemie(贝尔斯坦有机化学大全)	1137
文摘索引期刊	1142
26.4 全国报刊索引(自然科学技术版)	1142
26.5 Chemical Abstracts(美国化学 文摘,简称 CA)	1143

参考书	1152
-----------	------

部分习题的参考答案或提示

索引	1167
----------	------

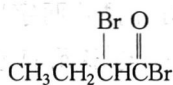
第十三章 羧酸衍生物

羧基中—OH 被—X, —O—C(=O)— , —OR , —NH_2 (R) 置换产生羧酸衍生物——酰卤、酸酐、酯、酰胺。由于腈可水解为羧酸, 因此把这类化合物也放在一起讨论。

13.1 羧酸衍生物的命名

1. 酰卤 (RCX, acyl halides)

酰卤从结构上看做是一分子羧酸和一分子卤化氢失水形成的酸酐, 是混合酸酐, 简称混酐, 在命名时看做是酰基的卤化物, 用酰基名称后加卤素名称来称呼:



普通命名法: α -溴丁酰溴

α -bromobutyryl

bromide

IUPAC 命名法: 2-溴丁酰溴

2-bromobutanoyl

bromide

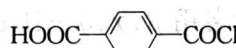


草酰氯

oxalyl chloride

乙二酰二氯

ethanedioyl dichloride



对(氯甲酰)苯甲酸

p-(chloroformyl)benzoic

acid

4-(氯甲酰)苯甲酸

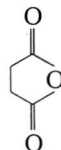
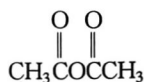
4-(chlorocarbonyl)benzoic

acid

酰基是用词尾“yl”代替羧酸名称的词尾“ic acid”, 隔开加上 bromide, chloride 等, 如化合物中有一优先主官能团而酰卤作为取代基时, 酰卤作词头用卤甲酰(haloformyl 或 halocarbonyl)命名, IUPAC 命名中二酰用相应的烷烃加“diyl”。

2. 酸酐 (RCOOCR, anhydrides)

酸酐可以看做两分子羧酸失去一分子水后的生成物, 两分子羧酸是相同的, 为单酐, 命名时在羧酸名称后加“酐”字, 并把羧酸的“酸”字去掉; 如两分子羧酸是不同的, 为混酐, 命名时把简单的酸放在前面, 复杂的酸放在后面, 再加“酐”字并把“酸”字去掉; 二元酸分子内失水形成环状酸酐, 命名时在二元酸的名称后加“酐”字去掉“酸”字:



普通命名法:

醋(酸)酐
acetic anhydride

乙丙酐
acetic propionic
anhydride

琥珀酐
succinic anhydride

IUPAC 命名法:

乙(酸)酐
acetic anhydride

乙丙酐
acetic propanoic
anhydride

丁二酸酐
butanedioic anhydride

CA 系统命名法:

acetic acid anhydride

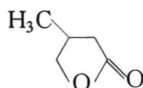
propanoic acid anhydride
with acetic acid

dihydro-2,5-furandione
(furan 为呋喃 )

酸酐的英文名称是在羧酸的基本名称(去掉 acid) 后面隔开加 anhydride, 混酐中羧酸名称按英文字母顺序先后列出。

3. 酯 (RCOR, esters)

酯可看做羧酸的羧基氢原子被烃基取代的产物, 命名时把羧酸名称放在前面, 烃基名称放在后面, 再加一个“酯”字。分子内的羟基和羧基失水, 形成内酯, 用“内酯”两字代替“酸”字, 并标明羟基的位次, 普通命名用 $\beta, \gamma, \delta \dots$ IUPAC 命名用 2, 3, 4... 脂肪酸与多元醇形成的酯, 也有将醇的名称放在前面, 将羧酸名称放在后面来称呼, 这常用于普通命名法。



普通命名法:

醋酸苄酯

β -甲基- γ -丁内酯

丙二酸二甲酯

benzyl acetate

β -methyl- γ -butyrolactone

dimethyl malonate

IUPAC 命名法:

乙酸苄甲酯

3-甲基-4-丁内酯

丙二酸二甲酯

benzyl acetate

3-methyl-4-butanolide

dimethyl propanedioate

CA 系统命名法:

acetic acid

dihydro-4-methyl-2(3H)

propanedioic acid dimethyl

phenylmethyl ester

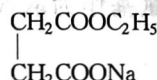
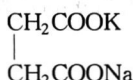
-furanone

ester

酯的英文名称是将羧酸的词尾“ic acid”改为“ate”, 然后将烃基名称放在它的前面, 并隔开。内酯的普通命名将“olactone”代替“ic acid”; IUPAC 命名是用碳数相同的烷烃名称去掉字尾“e”, 加上“olide”。

但需注意, 羧酸盐与酯的英文名称类似, 只要把金属元素的名称, 写在羧酸的名称前面, 即为

有机盐的名称,如:



普通命名法:

草酸氢钠
sodium hydrogen
oxalate

琥珀酸钾盐
potassium sodium
succinate

琥珀酸乙酯钠
sodium ethyl
succinate

CA 系统命名法:

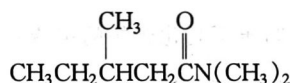
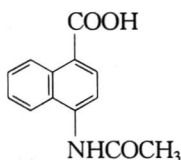
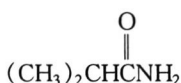
ethanedioic acid
monosodium salt

ethanedioic acid
potassium sodium salt

ethanedioic acid
monoethyl ester sodium salt

4. 酰胺 (RCNH₂(R), amide)

氮原子直接与酰基相连,称为酰胺,命名时,将相应羧酸的“酸”字改为“酰胺”即可。二酰胺也类似。当酰胺氮上氢原子被优先官能团取代时,则酰胺作为取代基,称酰胺基(acylamino)。当酰胺氮上有取代基但不太复杂时,就作为酰胺氮上的 N-取代基,用词头来命名。



普通命名法: 异丁酰胺
isobutyramide

N,N,β-三甲基戊酰胺
N,N,β-trimethylvaleramide

IUPAC 命名法: 2-甲基丙酰胺
2-methyl
propanamide

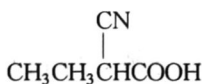
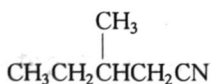
4-乙酰氨基-1-萘羧酸
4-(acetamino)-1-naphthalene
carboxylic acid

N,N,3-三甲基戊酰胺
N,N,3-trimethylpentanamide

英文的普通命名是将羧酸的词尾“ic acid”改为“amide”,IUPAC 命名将羧酸“oic acid”改为“amide”,二酰胺用“diamide”,亚胺用“imide”。

5. 腈(RCN, nitriles)

腈命名时要把 CN 中的碳原子计算在某腈之内,并从 CN 的碳开始编号。如 CN 作为取代基,则写成氰基,氰基碳原子不计在内:



普通命名法: β-甲基戊腈
β-methyl valeronitrile

α-氰基丁酸
α-cyanobutyric acid

己二腈
adiponitrile

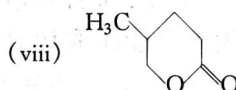
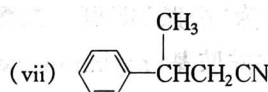
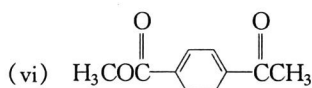
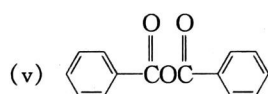
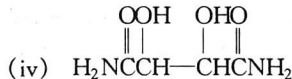
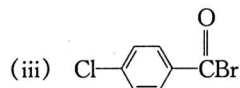
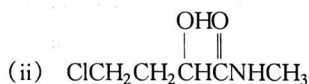
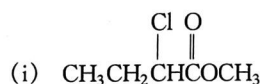
IUPAC 命名法: 3-甲基戊腈
3-methylpentanenitrile

2-氰基丁酸
2-cyanobutanoic acid

己二腈
hexanedinitrile

英文名称普通命名是把“oic acid”或“ic acid”换作“onitrile”, IUPAC 命名在相应烷烃之后加上“nitrile”或“dinitrile”, 氰基作为取代基则用词头“cyano”表示。

习题 13-1 用普通命名法和 IUPAC 命名法命名下列化合物(用中英文)。



习题 13-2 写出下列化合物的构造式,并用中文命名。

(i) dimethyl methylidenemalate

(ii) acetonitrile

(iii) *N*-methyl-*N'*-vinylbutanediamide

(iv) propenenitrile

(v) haptanedioyl dichloride

(vi) glycol diacetate

(vii) monoethyl oxalate

(viii) 3-benzoyloxypropionic acid

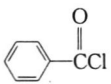
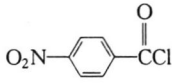
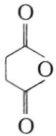
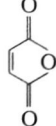
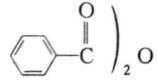
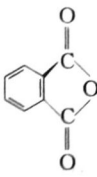
13.2 羧酸衍生物的物理性质

低级的酰氯与酸酐是有刺鼻气味的液体,高级的为固体。低级酯具有芳香的气味,存在于水果中,可用作香料。十四碳酸以下的甲酯、乙酯均为液体。酰胺除甲酰胺外,均是固体,这是因为分子中形成氢键,如果氮上的氢逐步被取代,则氢键缔合减少,因此脂肪族的 *N*-取代酰胺常为液体。酰氯和酯的沸点因分子中没有缔合,比相应的羧酸低。而酸酐与酰胺的沸点比相应的羧酸高。

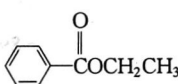
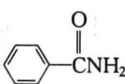
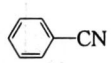
酰氯与酸酐不溶于水,低级的遇水分解。酯在水中溶解度很小。低级的酰胺可溶于水, *N*, *N*-二甲基甲酰胺和 *N*, *N*-二甲基乙酰胺是很好的非质子的极性溶剂,可与水以任何比例混合。这些羧酸衍生物可溶于有机溶剂,而乙酸乙酯是个很好的有机溶剂,例如大量用于油漆工业。

表 13-1 列出羧酸衍生物的名称及物理性质。

表 13-1 一些常见羧酸衍生物的名称及物理性质

化 合 物	普通命名法	IUPAC 命名法	熔点/℃	沸点/℃
乙酰氯 CH_3COCl 	acetyl chloride	acetyl chloride	-112	51
乙酰溴 CH_3COBr 	acetyl bromide	acetyl bromide		76.7
丙酰氯 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ 	propionyl chloride	propanoyl chloride	-94	80
正丁酰氯 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$ 	butyryl chloride	butanoyl chloride	-89	102
苯甲酰氯 	benzoyl chloride	benzoyl chloride	-1	197
对硝基苯甲酰氯 	<i>p</i> - nitrobenzoyl chloride	4 - nitrobenzoyl chloride	72	154/ 2kPa
乙酸酐 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 	acetic anhydride	acetic anhydride acetic acid anhydride(CA)	-73	140
丙酸酐 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ 	propionic anhydride	propanoic anhydride propanoic acid anhydride(CA)	-45	169
丁二酸酐 	succinic anhydride	butanedioic anhydride dihydro - 2,5 - furandione(CA)	119.6	261
丁烯二酸酐 	maleic anhydride	(<i>Z</i>) - 2 - butenedioic anhydride 2,5 - furandione(CA)	53	202
苯甲酸酐 $\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\right)_2\text{O}$ 	benzoic anhydride	benzoic anhydride benzoic acid anhydride(CA)	42	360
邻苯二甲酸酐 	phthalic anhydride	1,2 - benzenedicarboxylic anhydride 2,3 - benzofurandione(CA)	132	284.5
甲酸甲酯 HCOOCH_3 	methyl formate	methyl formate formic acid methyl ester(CA)	-100	32

续表

化 合 物	普通命名法	IUPAC 命名法	熔点/℃	沸点/℃
甲酸乙酯 $\text{HCOCH}_2\text{CH}_3$	ethyl formate	ethyl formate formic acid ethyl ester(CA)	-80	54
乙酸乙酯 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	ethyl acetate	ethyl acetate acetic acid ethyl ester(CA)	-83	77
乙酸戊酯 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	amyl acetate	pentyl acetate acetic acid pentyl ester(CA)	-78	142
苯甲酸乙酯 	ethyl benzoate	ethyl benzoate benzoic acid ethyl ester(CA)	-34	213
甲基丙烯酸甲酯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	methyl methacrylate	methyl 2-methylpropenoate 2-methyl propenoate acid methyl ester(CA)	-50	100
甲酰胺 HCN_2	formamide	formamide	2.5	200 分解
乙酰胺 CH_3CNH_2	acetamide	acetamide	81	222
丙酰胺 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CNH}_2$	propionamide	propanamide	79	213
N,N-二甲基甲酰胺 $\text{HCN}(\text{CH}_3)_2$	N,N-dimethyl formamide	N,N-dimethyl formamide		153
苯甲酰胺 	benzamide	benzamide	130	290
乙腈 CH_3CN	acetonitrile	acetonitrile		81
苯甲腈 	benzonitrile	benzonitrile	-10	70

13.3 羧酸衍生物的光谱特征

1. 羧酸衍生物的红外光谱

酯: 酯中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收接近 1735cm^{-1} (强) 区域; $\text{>C}=\text{C}-\text{COOR}$ 或 ArCOOR 的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收因与 $\text{C}=\text{C}$ 共轭移向低波数方向, 在 $\sim 1720\text{cm}^{-1}$ 区域; 而 $-\text{COOC}=\text{C}<$ 或 RCOOAr 结构的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收则向高波数方向位移, 在 $\sim 1760\text{cm}^{-1}$ 区域。

在 $1300 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ 区域有两个 C—O 伸缩振动吸收, 其中波数较高的吸收峰比较特征, 可用于酯的鉴定。

芳香酯在 $1605 \sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ 区域还有一个特征的环振动吸收峰。

图 13-1 为乙酸乙酯的红外光谱。

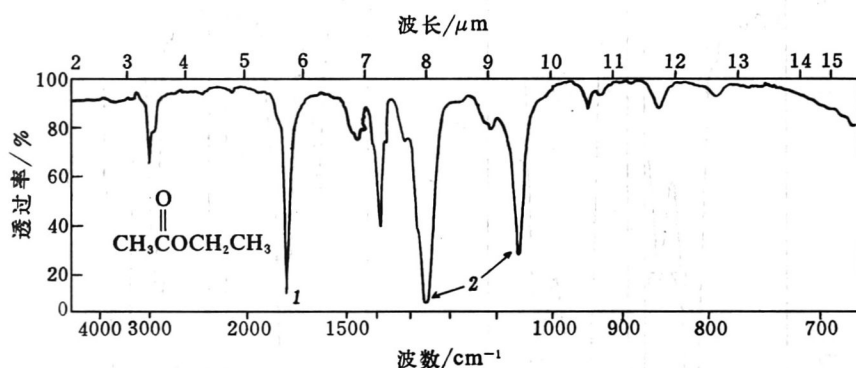


图 13-1 乙酸乙酯的红外光谱

1. C=O 的伸缩振动; 2. C—O 的伸缩振动

酰卤: 脂肪酰卤 C=O 的伸缩振动吸收在 1800 cm^{-1} (强) 区域, 如 C=O 与不饱和基共轭, 吸收在 $1800 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ 区域。芳香酰卤在 $1785 \sim 1765 \text{ cm}^{-1}$ 区域有两个强的吸收峰, 波数较高的是 C=O 伸缩振动吸收, 在 $1785 \sim 1765 \text{ cm}^{-1}$ (强), 较低的是芳环与 C=O 之间的 C—C 伸缩振动吸收 ($\sim 875 \text{ cm}^{-1}$) 的弱倍频峰, 由于在强峰附近而被强化, 吸收强度升高, 在 $1750 \sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ 区域。

图 13-2 为苯甲酰氯的红外光谱。

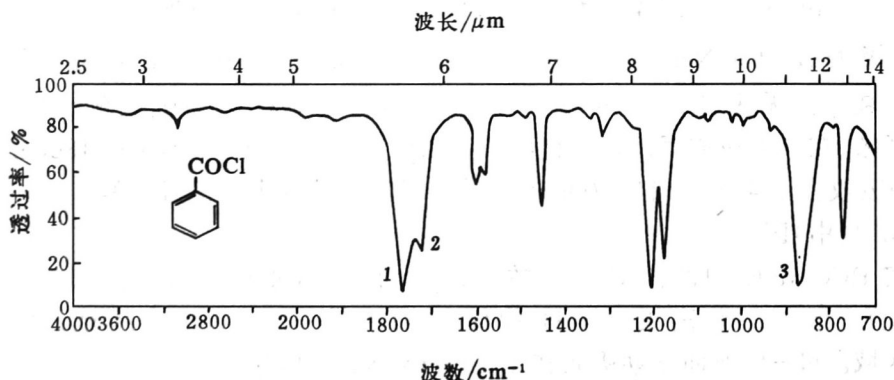


图 13-2 苯甲酰氯的红外光谱

1. C=O 的伸缩振动; 2. $2 \times 871 \text{ cm}^{-1}$ 的倍频峰;

3. C—C 的伸缩振动 (871 cm^{-1})

酸酐: 酸酐在 $1860 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ (强) 和 $1800 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ (强) 区域有反对称、对称的两个 C=O 伸缩振动吸收峰, 这两个峰往往相隔 60 cm^{-1} 左右。对于线形酸酐, 高频峰较强于低频峰,

而环状酸酐则反之。图 13-3 为线形酸酐和环状酸酐中一对 C=O 振动吸收强度的关系。

酸酐 C—O 的伸缩振动吸收在 $1310\sim 1045\text{cm}^{-1}$ (强)。

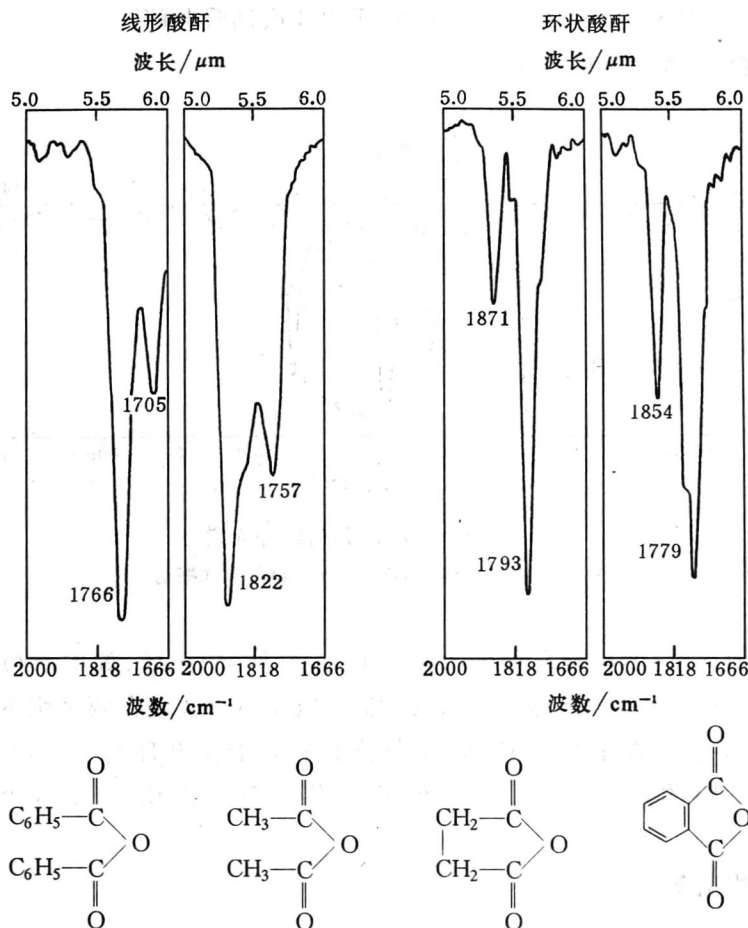


图 13-3 线形酸酐和环状酸酐中一对 C=O 振动吸收强度的关系

酰胺: 一级酰胺 RCONH_2 的 C=O 伸缩振动吸收在 $\sim 1690\text{cm}^{-1}$ (强) 区域, 缔合体在 $\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 区域。在无极性的稀溶液中, N—H 伸缩振动有两个吸收峰, 在 $\sim 3520\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 区域; 在浓溶液或固态, 因有氢键存在, 吸收在 $\sim 3350\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 3180\text{cm}^{-1}$ 区域。N—H 的弯曲振动吸收在 1640cm^{-1} 和 1600cm^{-1} , 是一级酰胺的两个特征吸收峰。C—N 伸缩振动吸收在 $\sim 1400\text{cm}^{-1}$ (中) 区域。

二级酰胺 RCONHR' 中游离 C=O 的伸缩振动在 $\sim 1680\text{cm}^{-1}$ (强) 区域吸收, 缔合体在 $\sim 1650\text{cm}^{-1}$ (强) 区域。游离的 N—H 伸缩振动吸收 $\sim 3440\text{cm}^{-1}$ 区域, 缔合体 (固态) $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 区域。N—H 弯曲振动吸收在 $1550\sim 1530\text{cm}^{-1}$ 区域。

三级酰胺 $\text{RCONR}'\text{R}''$ 的 C=O 伸缩振动吸收 $\sim 1650\text{cm}^{-1}$ (强) 区域。

图 13-4 为苯甲酰胺的红外光谱。

腈: 腈的 C≡N 伸缩振动在 $2260\sim 2210\text{cm}^{-1}$ 处有特征吸收峰。

2. 羧酸衍生物的核磁共振谱

酯: 酯中烷基上的质子 RCOOCH 的化学位移, δ_{H} : $3.7\sim 4.0$ 。

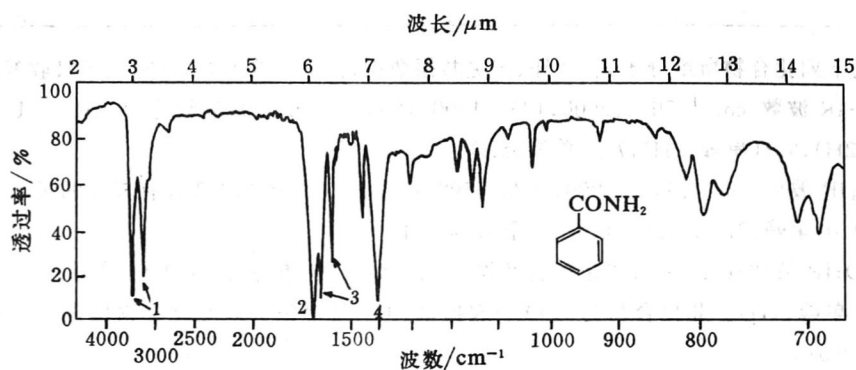


图 13-4 苯甲酰胺的红外光谱

1. N—H 的伸缩振动； 2. C=O 的伸缩振动；
3. N—H 的弯曲振动； 4. C—N 的伸缩振动

酰胺：酰胺中氮上的质子 RCONH 的化学位移，一般在 δ_{H} : 5~9.4 之间，往往不能给出一个尖锐的峰。

羰基附近 α 碳上的质子具有类似的化学位移， δ_{H} : 2~3，例如：

	δ_{H}
CH_3COCl	2.67
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	2.03
$\text{RCH}_2\text{COOCH}_3$	2.13
CH_3CONH_2	2.08
$\text{RCH}_2\text{CONH}_2$	2.23
CH_3CN	1.98
RCH_2CN	2.3

图 13-5 为乙酸乙酯的核磁共振谱。

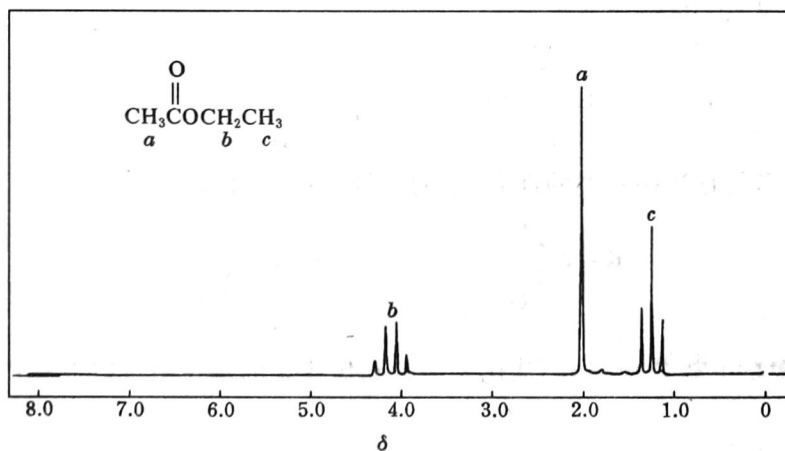


图 13-5 乙酸乙酯的核磁共振谱

习题 13-3 根据下列化合物所给分子式、红外、核磁共振数据,推测其构造式,并标明各吸收峰的归属:

(i) $C_{10}H_{12}O_2$; IR 波数/ cm^{-1} : 3010, 2900, 1735, 1600, 1500 处有较强的吸收峰; NMR δ_H : 1.3 (三重峰, 3H), 2.4 (四重峰, 2H), 5.1 (单峰, 2H), 7.3 (单峰, 5H)。

(ii) $C_9H_{10}O_2$; IR 波数/ cm^{-1} : 3010, 2900, 1670, 1598, 1258, 1171, 1021, 833 处有较强的吸收峰; NMR δ_H : 2.5 (单峰, 3H), 4.0 (单峰, 3H), 7.5 (四重峰, 峰形对称, 4H)。

(iii) $C_9H_{11}NO$; IR 波数/ cm^{-1} : 1680 处有强吸收; NMR δ_H : 2.8 (单峰, 3H), 2.9 (单峰, 3H), 6.7~7.7 (多重峰, 4H), 9.7 (单峰, 1H)。此化合物与 D_2O 一起振荡, 9.7 处峰消失。此化合物用强氧化剂氧化后进行水解, 得对苯二甲酸。

(iv) C_4H_5N ; IR 波数/ cm^{-1} : 3030, 2960, 2260, 1647, 1418, 990, 935。液体, 沸点 77.5~79℃。

13.4 羧酸衍生物结构的比较

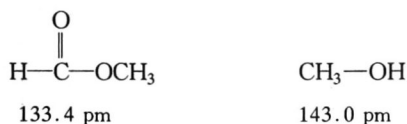
酰卤、酸酐、酯、酰胺的结构与羧酸类似。在酰胺中, 羰基与氨基相连, 氨基氮上的孤电子对可以和羰基共轭, 因此比较酰胺与胺中 C—N 键键长有很大的不同:



酰胺中 C—N 键较胺中 C—N 键短, 一个原因是由于酰胺中 C—N 键的碳用 sp^2 杂化轨道, 与胺中 C—N 键的碳用 sp^3 杂化轨道比较, C_{sp^2} 杂化轨道中 s 成分较多, 故键长较短; 另一个原因是由于羰基与氨基共轭, 电子均匀化使 C—N 键具有某些双键的性质, 因此酰胺的结构可表示如下:



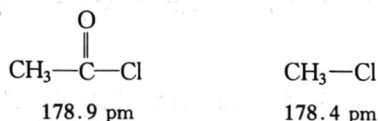
同样, 在酯中羰基亦可与烷氧基氧的孤电子对共轭, 比较酯和醇中的 C—O 键, 酯中 C—O 键比醇中 C—O 键短:



因此酯中 C—O 键也具有某些双键的性质, 酯的结构也可表示如下:



在酰氯中, 羰基与氯的共轭效应很弱, 从比较酰氯和氯代烷的键长中可以看到:



在酰氯中 C—Cl 键并不比氯代烷中 C—Cl 键短, 这是因为氯有较强的电负性, 在酰氯中主要表