

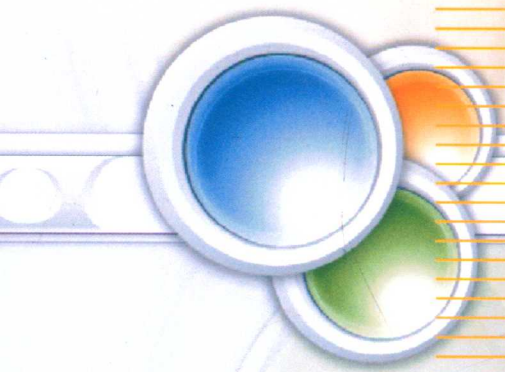


“十二五”江苏省高等学校重点教材

总主编 姚天扬 孙尔康

有机化学 下册

主 编 曹 健 王 杰



大学出版社



“十二五”江苏省高等学校重点教材

编号: 2013-2-051

有机化学 下册

总主编 姚天扬 孙尔康

主 编 曹 健 王 杰

副主编 周建峰 施 梅 王龙胜

参 编 (按姓氏笔画为序)

王茂元 朱凤霞 李 健

吴 林 宋 娟 杨锦明

主 审 吴 琳



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学:全2册 / 曹健,王杰主编. —南京:
南京大学出版社,2014.12

高等院校化学化工教学改革规划教材

ISBN 978-7-305-14613-8

I. ①有… II. ①曹… ②王… 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(2014)第 309944 号

出版发行 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093
出 版 人 金鑫荣

丛 书 名 高等院校化学化工教学改革规划教材
书 名 有机化学·下册
总 主 编 姚天扬 孙尔康
主 编 曹 健 王 杰
责任编辑 陈济平 吴 汀 编辑热线 025-83686531

照 排 南京南琳图文制作有限公司
印 刷 江苏省地质测绘院印刷厂
开 本 787×960 1/16 印张 21.75 字数 448 千
版 次 2014 年 12 月第 1 版 2014 年 12 月第 1 次印刷
ISBN 978-7-305-14613-8
总 定 价 88.00 元(上、下册)

网址: <http://www.njupco.com>
官方微博: <http://weibo.com/njupco>
官方微信号: njupress
销售咨询热线: (025) 83594756

* 版权所有,侵权必究

* 凡购买南大版图书,如有印装质量问题,请与所购
图书销售部门联系调换

目 录

第十一章 醛和酮	1
第一节 醛、酮的结构、分类和命名	1
第二节 醛、酮的物理性质和光谱性质	4
第三节 醛、酮的化学性质	8
第四节 亲核加成反应历程与立体化学	39
第五节 醛、酮的制备	48
第六节 不饱和羰基化合物	56
应用举例	66
第十二章 羧酸	77
第一节 羧酸的分类、命名和结构	77
第二节 羧酸的物理性质和光谱性质	82
第三节 羧酸的化学性质	86
第四节 羧酸的制备	97
第五节 二元羧酸	100
第六节 取代羧酸	103
应用举例	108
第十三章 羧酸衍生物	114
第一节 羧酸衍生物的分类、命名、结构和光谱性质	114
第二节 酰卤和酸酐	124
第三节 羧酸酯	130
第四节 油脂和合成洗涤剂	139
第五节 酰胺	144

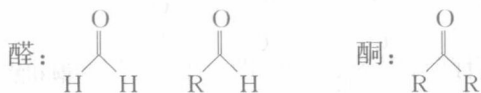
第六节 羧酸衍生物的水解、氨解及醇解历程	149
第七节 碳酸衍生物	156
第八节 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在有机合成中的运用	160
第九节 有机合成路线	168
应用举例	184
第十四章 含氮有机化合物	192
第一节 硝基化合物	192
第二节 胺	198
第三节 重氮和偶氮化合物	221
第四节 分子重排	230
应用举例	244
第十五章 含硫、含磷和含硅有机化合物	252
第一节 硫、磷、硅原子的成键特性	252
第二节 含硫有机化合物	253
第三节 含磷有机化合物	261
第四节 含硅有机化合物	265
应用举例	268
第十六章 杂环化合物	273
第一节 杂环化合物的分类和命名	273
第二节 五元杂环化合物	274
第三节 六元杂环化合物	284
第四节 生物碱	292
应用举例	293
第十七章 糖	298
第一节 单糖	298
第二节 二糖	312
第三节 多糖	314

应用举例.....	317
第十八章 氨基酸、蛋白质和核酸	321
第一节 氨基酸.....	321
第二节 多肽.....	329
第三节 蛋白质.....	331
第四节 核酸.....	334
应用举例.....	339

第十一章 醛和酮

醛(aldehyde)、酮(ketone)是羰基化合物,广泛存在于自然界中。它们不仅是重要的有机化工原料和中间体,而且是参与生物代谢过程的重要物质,如甘油醛($\text{HOCH}_2\text{CHOHCHO}$)和丙酮酸(HOCCOCH_3)是细胞代谢作用的基本成分。本章重点学习饱和一元醛、酮。

醛、酮化合物有一个共同的官能团——羰基($\text{C}=\text{O}$),故称为羰基化合物。羰基(carbonyl)是指碳原子与氧原子以双键相结合的基团。当羰基碳与两个烃基相连时称为酮。而当羰基碳连接的是两个氢原子或一个氢原子和一个烃基时则称为醛, $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$ 称为醛基。



第一节 醛、酮的结构、分类和命名

一、醛、酮的结构

1. 羰基的成键方式

在醛、酮分子中,羰基碳氧双键的成键方式与乙烯有些相似,羰基碳以三个 sp^2 杂化轨道形成三个 σ 键,其中一个 σ 键由碳原子与氧原子共用一对电子形成,这三个键在同一平面上,键角接近 120° 。碳原子未杂化的 p 轨道与氧原子的一个 p 轨道从侧面重叠形成 π 键。因此羰基的碳氧双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成。

2. 羰基的极性

由于羰基氧原子的电负性大于碳原子,因此双键电子云不是均匀地分布在碳和氧之间,

而是偏向于氧原子,形成一个极性双键,氧原子带部分负电荷,碳原子带部分正电荷。碳氧双键的极性要比在上一章所学到的醇醚中所含的碳氧单键的极性更强,例如甲醛的偶极矩为 $7.6 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$,而甲醇偶极矩为 $5.7 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$,所以醛、酮是极性较强的分子。

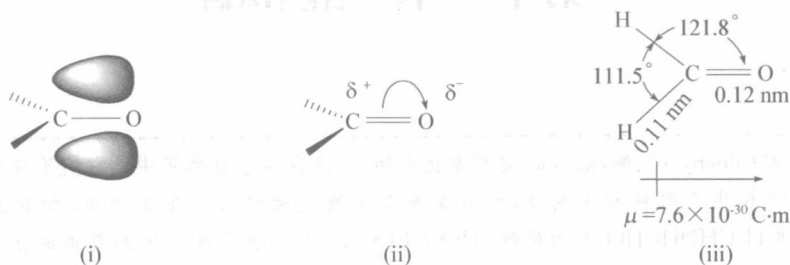
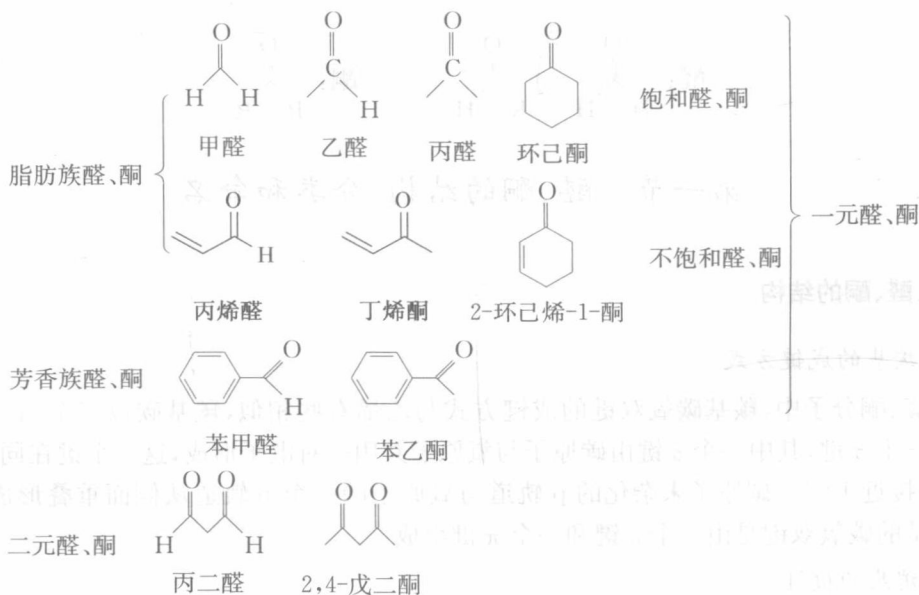


图 11-1 羰基的极性

二、醛、酮的分类

醛、酮化合物的分类方法主要有两种:一种是根据与羰基相连的烃基的不同可分为脂肪族醛、酮和芳香族醛、酮,脂肪族醛、酮又根据烃基是否含有重键分为饱和醛、酮和不饱和醛、酮。在脂肪族酮类化合物中,如果羰基碳处于脂环上则称为环酮;如果分子中所含羰基的数目不止一个可称为一元醛、酮,二元醛、酮等。



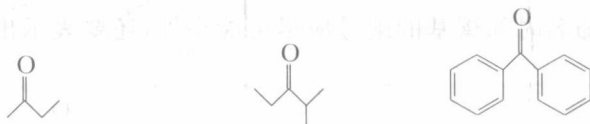
当羰基与两个氢相连时,组成最简单的醛,即甲醛;与两个相同烃基相连时,称为对称

酮;与两个不相同的烃基相连时称为不对称酮。

三、醛、酮的命名

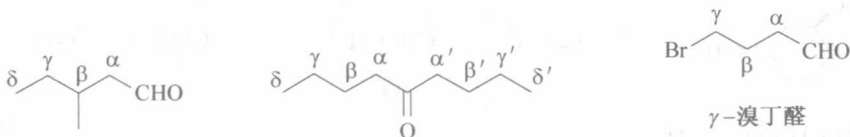
1. 普通命名法

酮可以用普通命名法命名:按羰基所连接的两个烃基的名称来命名。根据次序规则,简单的在前,复杂的在后,最后加“甲酮”,“甲”字可以省略。例如:



甲(基)乙(基)(甲)酮 乙基异丙基(甲)酮 二苯(基)(甲)酮

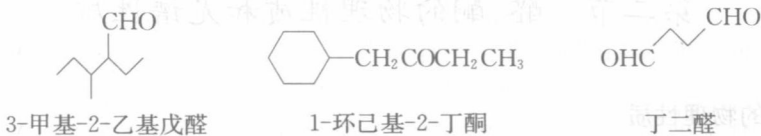
碳原子的位置也可以使用希腊字母来表示,从与羰基相邻的碳原子开始,以希腊字母 α 、 β 、 γ …依次标出。在酮分子中,存在两个与羰基相邻的碳原子,则可分别以 α 、 α' 表示,依此类推,其他碳原子相应的位置以 β 、 γ …及 β' 、 γ' …标出。



γ -溴丁醛

2. 系统命名法

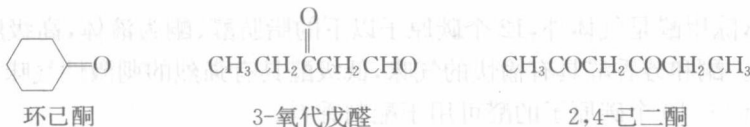
醛、酮的系统命名法主要遵循以下规则:选择含有羰基的最长碳链为主链;主链的编号从靠近羰基的一端开始,使羰基的位次最小,因此醛的编号从醛基碳原子开始。命名时,根据主链的碳原子数称为某醛或某酮,因为醛基处在分子的一端,命名醛时可不用标明醛基的位次,但酮基的位次必须用阿拉伯数字标明,写在某酮之前,中间以一条短线连接。取代基的位次、名称写在主链名称之前,并分别用短线隔开。命名二元醛、酮时,可用二醛或二酮来表示。醛作为取代基时,可用词头“甲酰基”“氧代”表示;酮作为取代基时,用词头“氧代”表示。



3-甲基-2-乙基戊醛

1-环己基-2-丁酮

丁二醛

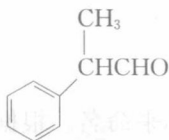


环己酮

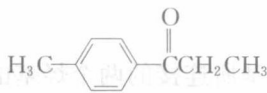
3-氧代戊醛

2,4-己二酮

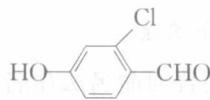
芳香族醛、酮的命名均以脂肪醛和脂肪酮作为母体,而将芳香烃基作为取代基来命名,例如:



2-苯基丙醛

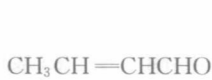


1-(4-甲基苯基)-1-丙酮

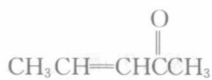


4-羟基-2-氯苯甲醛

不饱和醛、酮命名时除羰基的编号应尽可能小外,还要表示出不饱和键所在的位置,例如:

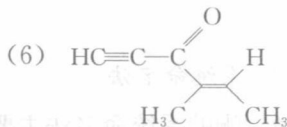
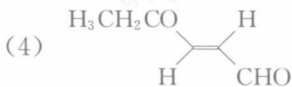
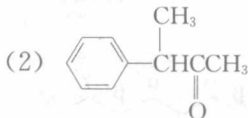
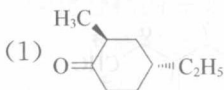


2-丁烯醛



3-戊烯-2-酮

【例 11-1】 写出符合下列结构式的化合物系统名称。



解: (1) (2S,4R)-2-甲基-4-乙基环己酮 (2) 3-苯基-2-丁酮 (3) 螺[2.5]-6-辛酮 (4) (E)-3-乙氧基丙烯醛 (5) 3-乙酰基己二醛 (6) (E)-4-甲基-4-己烯-1-炔-3-酮

问题 11-1 写出分子式为 $C_5H_{10}O$ 的所有醛、酮的构造式,并用系统命名法命名。

第二节 醛、酮的物理性质和光谱性质

一、醛、酮的物理性质

在室温下,除甲醛是气体外,12 个碳原子以下的脂肪醛、酮为液体,高级脂肪醛、酮和芳香酮多为固体。酮和芳香醛具有愉快的气味,低级醛具有强烈的刺激性气味,中级醛具有果香味,所以含有 9~10 个碳原子的醛可用于配制香料。

由于羰基的偶极矩增加了分子间的作用力。因此醛、酮的沸点较相对分子质量相近的烷烃和醚高,但比相对分子质量相近的醇低,这是由于醛、酮分子间不能形成氢键。

醛、酮的羰基能与水分子形成氢键,所以四个碳原子以下的低级醛、酮易溶于水,如甲醛、乙醛、丙醛和丙酮可与水互溶,其他醛、酮在水中的溶解度随相对分子质量的增加而减小。高级醛、酮微溶或不溶于水,易溶于一般的有机溶剂。脂肪族醛、酮的相对密度小于1,芳香族醛、酮的相对密度大于1。

一些常见的一元醛、酮的物理性质列于表 11-1 中。

表 11-1 常见一元醛、酮的物理性质

名称	熔点/°C	沸点/°C	相对密度(d_4^{20})	溶解度(g/100 g H ₂ O)
甲醛	-92	-21	0.815 0	易溶
乙醛	-121	21	0.783 4	16
丙醛	-81	49	0.805 8	7
丁醛	-99	76	0.817 0	微溶
戊醛	-92	103	0.809 5	微溶
苯甲醛	-26	178	1.041 5	0.3
丙酮	-95	56	0.789 9	互溶
丁酮	-86	80	0.805 4	26
2-戊酮	-78	102	0.808 9	6.3
3-戊酮	-40	102	0.813 8	5
1-苯基-1-丙酮	21	218	1.015 7	不溶

二、醛、酮的光谱性质

1. 红外

羰基的红外光谱在 $1\,750\sim 1\,680\text{ cm}^{-1}$ 之间有一个非常强的伸缩振动吸收峰,这一谱带由于其位置的相对稳定、强度高以及干扰少,已成为红外光谱中容易辨别的谱带之一。当羰基碳原子上连有吸电子基团时,羰基的吸收峰向高波数方向移动,而当羰基与双键共轭时,则使羰基的吸收向低波数方向移动。酮羰基的力常数较醛小,故吸收位置较醛低。但差别不大,一般不易区别,但醛基—CHO 中 C—H 键在 $\sim 2\,720\text{ cm}^{-1}$ 区域的伸缩振动比较特征,可以用来区别是否有一CHO 存在。

表 11-2 常见有机物羰基的红外光谱带

物质	波数(cm^{-1})	物质	波数(cm^{-1})
RCHO	1 740~1 720		1 175
ArCHO	1 717~1 695		1 740
R ₂ C=O	1 725~1 705	RCH=CH-CHO	1 717~1 680
ArRC=O	1 700~1 680	RCH=CH-C(R)=O	1 685~1 665
	1 810	RCH=CH-CH=CH-CHO	1 680~1 660

苯乙酮的红外光谱见图 11-2。

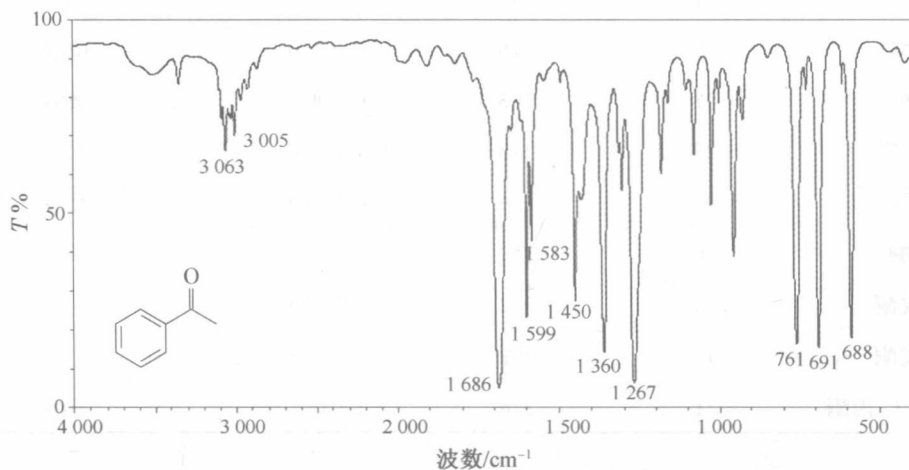


图 11-2 苯乙酮的 IR 谱图(液体薄膜)

3 060~3 005 cm^{-1} 为苯环的 C—H 键伸缩振动; 1 686 cm^{-1} 为羰基的伸缩振动; 1 599 cm^{-1} 、1 583 cm^{-1} 、1 450 cm^{-1} 为苯环的骨架伸缩振动; 1 360 cm^{-1} 为甲基的 C—H 键弯曲振动; 761 cm^{-1} 、691 cm^{-1} 为苯环的 C—H 键弯曲振动。

2. 核磁

(1) 氢谱

由于羰基的去屏蔽效应, 醛基中氢原子的化学位移在 9~10 之间, 而酮不存在与羰基直接相连的 H, 因此此位置没有氢的信号, 这提供了一种准确的方法区别醛和酮。羰基附近 α

碳上氢的信号也会由于羰基的影响而向低场移动,化学位移在 2~3 区域内。

图 11-3 提供了 1-苯基-1-丙酮的¹H NMR 谱图。

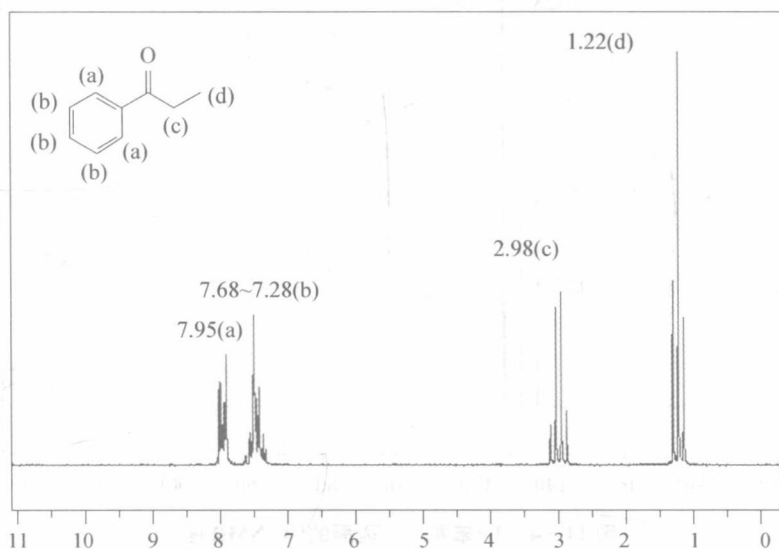


图 11-3 1-苯基-1-丙酮的¹H NMR 谱图

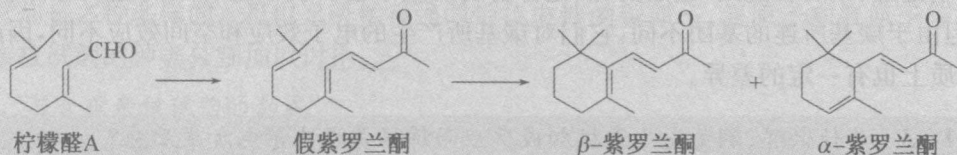
(2) 碳谱

¹³C 的化学位移范围比¹H 的化学位移大得多,正是由于 δ_c 的范围十分宽,碳核所处的化学环境稍有差别,谱图上都会有所区别。因此在很多情况下,碳谱能比氢谱给出更多有关结构的信息。

醛、酮分子中最具特征的信号是羰基碳的化学位移。醛基中羰基碳的化学位移一般位于 175~205 之间,而酮基(包括环酮)中羰基碳的化学位移在 200~220 之间。

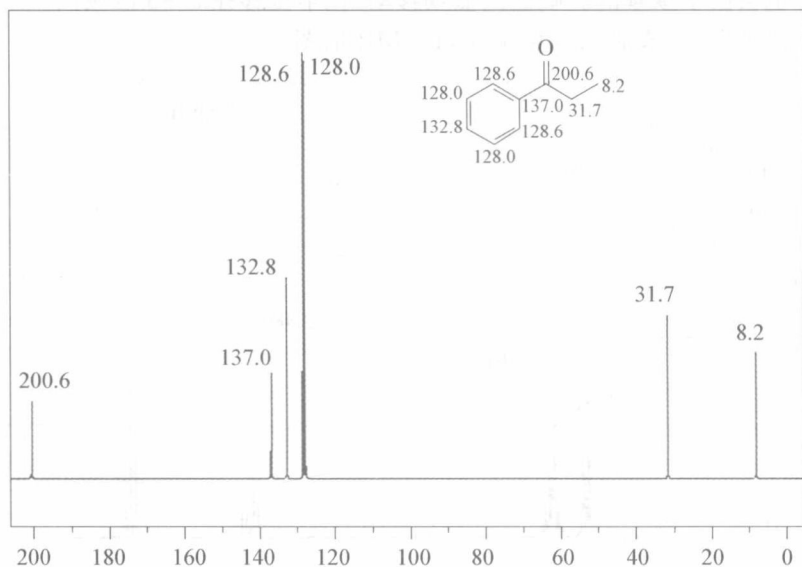
图 11-4 是 1-苯基-1-丙酮的¹³C NMR 谱图。

问题 11-2 我国盛产山苍籽精油,用其主要成分柠檬醛 A 可以合成具有工业价值的紫罗兰酮:



试回答:(1) 第二步反应中 β-紫罗兰酮是占优势的产物,为什么?

(2) 在紫外-可见光谱中,哪一个紫罗兰酮异构体吸收较长的光波? 为什么?

图 11-4 1-苯基-1-丙酮的 ^{13}C NMR 图

第三节 醛、酮的化学性质

醛、酮中的羰基由于 π 键的极化,使得氧原子上带部分负电荷,碳原子上带部分正电荷。因此羰基碳原子很容易受亲核试剂的进攻,发生亲核加成反应。另一方面,由于氧的电负性比碳大得多,导致醛、酮羰基的诱导效应比烯烃强得多, α -H 原子酸性增加。因此,醛、酮的 α -H 很活泼,易发生卤代反应和缩合反应。亲核加成反应和 α -H 的反应是醛、酮的两类主要化学性质。此外,醛、酮处于氧化-还原反应的中间价态,它们既可被氧化,又可被还原,所以氧化-还原反应也是醛、酮的一类重要反应。

综上所述,醛、酮的化学反应可归纳如图 11-5 所示。

羰基是醛、酮的官能团,也是醛、酮化合物的反应中心。所以醛和酮的性质有许多相似之处,但由于羰基所连的基团不同,它们对羰基所产生的电子效应和空间效应不同,因此醛、酮在性质上也有一定的差异。

问题 11-3 为什么醛、酮易发生亲核加成反应而烯烃易发生亲电加成反应?

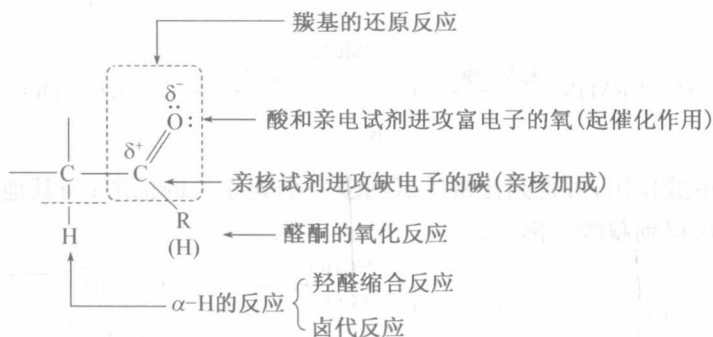
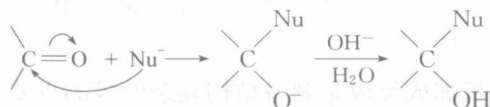


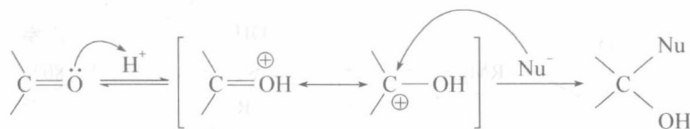
图 11-5 醛、酮的化学反应

一、亲核加成反应(Nucleophilic Addition)

醛、酮分子中,羰基碳高度缺电子,因此反应时,亲核试剂中带负电荷的部分进攻羰基碳原子,羰基的 π 键发生异裂, π 电子转移到氧原子上变成氧负离子,同时羰基碳原子和亲核试剂之间形成 σ 键。在反应前后,羰基的碳原子由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化。这类反应称为亲核加成反应。



亲核加成反应可以在碱性条件下进行,也可以在酸性条件下进行,但在酸性条件下的反应机理与碱性条件下略有差别。



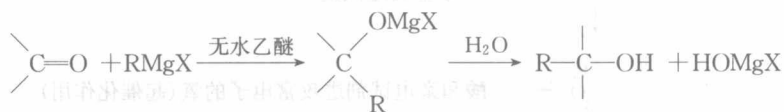
在亲核加成反应中,由于电子效应和空间效应的原因,醛比酮表现得更加活泼。反应中亲核试剂是多种多样的。可以是极性很强的带负电性的碳原子、氮原子和氧原子等。下面将按亲核试剂的种类分别加以讨论。

1. 与含碳亲核试剂的加成

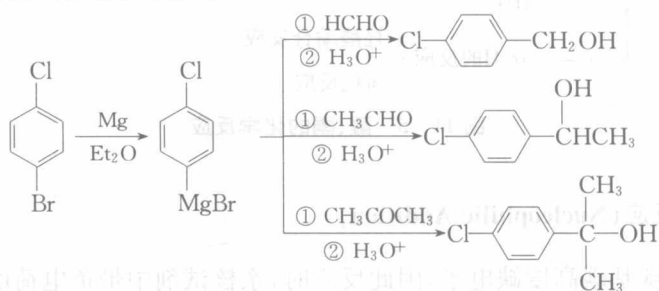
(1) 与格氏试剂的加成反应

在前一章醇的制备方法中,已经提过格氏试剂、有机锂试剂等和羰基加成是制备醇的一个重要手段。这是因为格氏试剂中 R 带部分负电荷,可以作为亲核试剂进攻羰基碳,发生

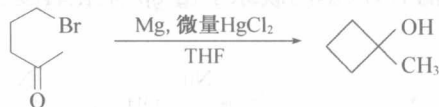
亲核加成反应。



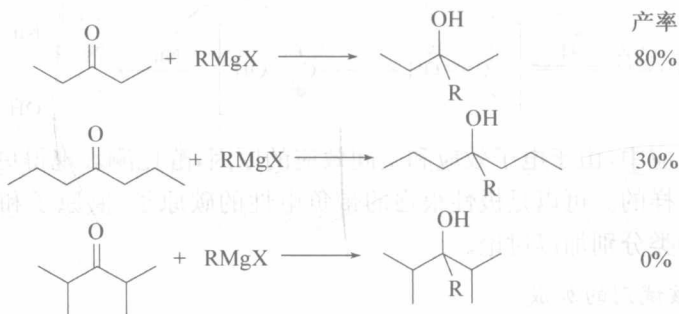
格氏试剂与甲醛作用,可得到比格氏试剂多一个碳原子的伯醇;与其他醛作用,可得到仲醇;与酮作用,可得到叔醇。例如:



这类加成反应还可以在分子内进行。

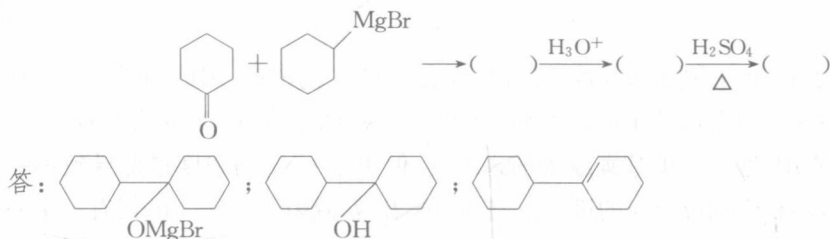


格氏试剂对醛、酮的亲核加成反应是制备结构复杂的醇的重要方法,并且由于产物比反应物增加了碳原子,所以也是有机合成中增长碳链的方法。但值得注意的是,当格氏试剂与酮加成时,羰基两旁的两个基团不能太大,否则由于空间位阻太大,反应不能正常进行。例如:



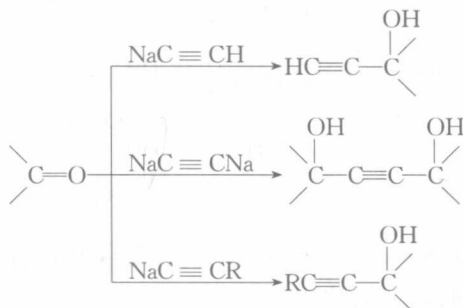
烷基锂体积较小,因此当格氏试剂反应结果不好时,有时用烷基锂进行反应,可以得到较好的结果,故格氏试剂可以与烷基锂互相补充使用。

【例 11-2】 完成下列反应式。

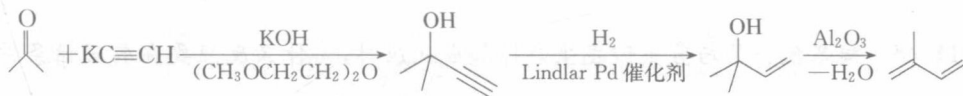


(2) 与炔化物的加成反应

乙炔及末端炔烃在碱的作用下,可形成炔碳负离子,炔碳负离子也是一种很强的亲核试剂,能和羰基发生加成反应生成炔醇。最常用的是炔化锂及炔化钠。



反应中羰基碳原子上引入了一个碳碳叁键,在工业上具有很大的意义。例如异戊二烯的合成就是利用了该反应。



(3) 与氢氰酸的加成反应

醛、酮与氢氰酸作用,生成 α -羟基腈。但在与酮的反应中,如果羰基所连的两个基团太大时,由于空间位阻的关系,产率大大下降。因此一般醛和脂肪族甲基酮都可以发生此反应,但芳香酮反应产率较低。



反应的第一步是 CN^- 加到羰基碳上,速率较慢,反应速率只与 CN^- 的浓度有关;第二步是带正电荷的基团加到羰基氧上,速率较快。整个反应的速率取决于第一步的速率。

反应体系的酸碱性对此反应有较大的影响。这是由于氢氰酸是弱酸,在水溶液中存在