

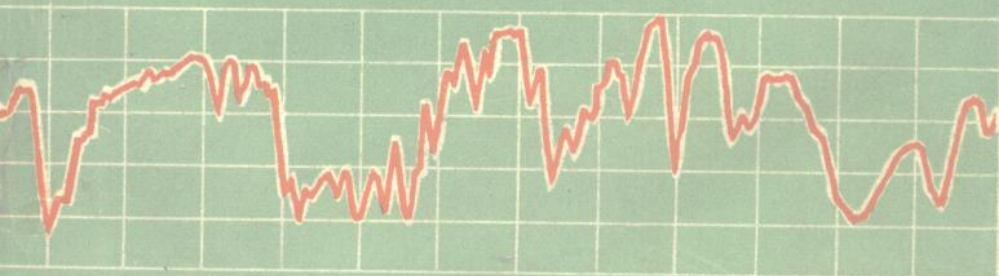
有机化学基础

理论和应用

上册

[美] G·B·巴特勒 K·D·伯林 著

张丽蘋 涂余如 译



人民教育出版社

54.5
137

有机化学基础

理论和应用

上册

[美] G. B. 巴特勒 著
K. D. 伯林
张丽蘋 涂余如 译



人民教育出版社

1109978

0-104/13

本书系作者根据自己的教学经验所写的一部有机化学教科书,以理论与实际相结合的方法,着重科学原理的阐述。全书分六个部分共三十四章。前三十三章基本上介绍所有重要的有机官能团。第十四章介绍化学制品的工业生产过程。第十五章至三十四章分别叙述了有机化学基本反应、反应机理、化学键理论以及应用物理化学方法测定和阐明有机化合物的结构等,并引用了一些较新的理论和方法。

本书中译本分上、下两册出版。本书可供高等学校化学、化工等专业的教师、学生以及从事与有机化学有关的工作人员参考。

FUNDAMENTALS OF ORGANIC CHEMISTRY
THEORY AND APPLICATION

George B. Butler and K. Darrell Berlin

The Ronald Press Company, 1972.

有机化学基础

理论和应用

上册

〔美〕 G. B. 巴特勒 著
K. D. 伯林

张丽蕻 涂余如 译

*

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
山东新华印刷厂德州厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 16.125 字数 380,000

1980年10月第1版 1981年10月第1次印刷

印数 00,001—18,500

书号 13012·0532 定价 1.40 元

序 言

根据我们的教学经验证明,讲授有机化学课,需要采用理论与实际相结合的方法,使学生易于接受,以加强对科学原理的认识。最好是以较简易的方法提出基本概念介绍给学生,要求他有一个轮廓分明的、具体的、深刻的印象,牢记不忘。只有这样的教学法,才能使学生对理论性更强的论述有清楚的理解。本书沿循这一途径,进行合理地安排教材,要求在本课程中尽早地解释和探讨所有重要的术语。

本书前十三章(第一部分和第二部分)基本上介绍有机化学的所有官能团。在讨论基础概念时,向学生介绍了结构有机化学、化学键以及十分重要的电子效应。这些效应控制共价结合结构的化学反应能力。有关词汇的阐述,对官能团之间相互转化的论述,基本上概括了有机化合物的所有类型,并广泛涉及到彻底了解有机化学变化必需确立的理论概念。第十四章着重使学生熟悉当前感兴趣的重要化学产品的工业制法。

在一个学期内学完第一至第十四章应该是容易做到的。我们认为较理想的是学完第十八章,这样就可以为第二学期增强理论性论述奠定极好的基础。当学生学过官能团之后,向他们介绍光谱学,使之掌握这些知识以便进一步钻研较高深的资料。

在第三部分提供了能量学、反应速率和立体化学等基本原理,这是为把化合物和各种反应按特定的反应机理分门别类地进行较深入的理论探讨打下坚实的基础。在第四部分第十七、十八两章分别描述了用化学和物理的方法进行鉴定和结构测定的现代手段。化学方法一章介绍了许多官能团的新反应。物理方法一章包括红外、紫外、核磁共振、质谱法和电子自旋共振谱法、X-射线和

电子衍射技术以及它们在阐明有机化合物结构方面的应用。

反应机理的论述(第五部分)涉及各种各样的反应,并将它们按反应机理分类,因而简化了学生在资料分类方面的任务。在这里以详尽而严密的方式引入以前已经介绍过的概念,期望在此阶段内只需稍加复习就能将严格的理论运用于实际的反应。这里也包括单线态和三线态的碳烯、氮烯和芳炔这样的缺电子中性中间体的讨论,这些内容处于有机化学研究的前沿,而且在大学有机化学课程中往往被略去。

我们试图于第六部分把一些基本原理应用于理论上和实际上都有重要意义的较复杂的系统。

在美国,有半数以上的化学家和化学工程师专心致志于高分子的研究。为此,对重要的合成高聚物和许多天然高分子化合物,诸如纤维素、淀粉和蛋白质都做了广泛的探讨。我们有责任说明现代有机化学与日常生活必需品的密切关系,并希望学生对这一事实有进一步的认识。鉴于许多化合物以药物和人造人体器官的形式帮助维持人类的寿命,所以有理由认为有机化学是生命的主题。在可能范围内特别是在第十四章,尽可能指出化合物的实际应用。

设计的练习和习题启发学生对有机化学的好奇心和钻研精神。正文中提供了专用于结合各章讨论内容的练习,使学生熟悉与所讨论的特定主题有关的问题。同时附有解答以辅助教学。附录中列有符号的综合说明表和有用的表格式资料。标有星号(*)的习题在附录中有答案。注意到习题的选择,这些题目开始是训练和复习类型的,进一步则是把理论应用于更为复杂的系统。在索引之前列举了一个诺贝尔化学奖金获得者的名单,从这个名单中清楚地看出许多有机化学家曾对改善人类的生存作出过重要的贡献。

许多人对作者的工作提供了巨大的帮助。特别感谢德默博士 (O. C. Dermer), 他阅读了大量的原稿, 并对改进上下文关系和文体提出过许多建议。由于他的帮助使此书的定稿避免了不少的错误。由衷地感谢很多过去的学生和得了博士学位的同事们, 其中有鲍科姆 (K. B. Baucom)、克劳恩奇 (R. T. Claunch)、邓恩 (R. L. Dunn)、吉布斯 (D. E. Gibbs)、汉森 (R. B. Hanson)、海尔韦奇 (D. M. Hellwege)、奥吞布赖特 (R. M. Ottenbrite)、佩特森 (M. E. Peterson)、伦加拉朱 (R. Rengaraju)、舒佩 (R. D. Shupe) 和威尔逊 (L. A. Wilson)。现在的学生克拉克 (P. E. Clark)、斯尼德 (T. E. Snider) 和特纳 (S. R. Turner), 他们利用研究时间阅读了部分初稿。贝蒂斯特 (M. A. Battiste) 博士阅读了第十七章, 戴孚林 (J. P. Devlin) 博士读了第十八章和其它几章的一部分, 拉夫 (L. M. Raff) 博士和里德 (C. E. Reid) 博士阅读了第十五章和其它几章的部分内容。承蒙萨特列 (Sadtlr) 研究实验室允许发表萨特列 (Sadtlr) 标准光谱 R, 其全部版权属该实验室所有。在这几年中若不是在玛丽·埃斯特 (Mary Esther) 和吉姆·佩特森 (Jim Patterson) 的鼓励下, 此书将不能写成。在此特向我们的妻子们, 约瑟芬 (Josephine) 和格雷希 (Gracie), 以及我们的孩子们 [乔治 (George)、巴巴拉 (Barbara)、格雷斯 (Grace) 和吉米 (Jimmy)] 表示衷心的感谢, 由于他们克制着久别的思念, 并在各不同阶段真诚地协助我们整理初稿。当我们需要时, 他们表现出无限的耐心, 并给予我们极大的鼓励。

G. B. 巴特勒

K. D. 伯林

目 录

第一部分 有机化学的基本概念

第一章 绪论	1
1.1 历史回顾	1
1.2 有机化学的重要性	2
1.3 有机化合物的来源	4
1.4 有机化学的对象和方法	4
1.5 未知有机化合物的鉴定	6
1.6 纯净有机化合物的分离方法	7
1.7 有机化合物纯度的判据	11
1.8 实验式和分子式的确定	13
1.9 提出结构式的步骤	18
习 题	19

第二章 化学键	22
2.1 原子结构	22
2.2 原子轨道的几何形状	24
2.3 原子的电子层排布	25
2.4 键的形成和化合价	27
2.5 碳化合物中复键的性质	36
2.6 立体结构式和分子模型	40
2.7 有机化合物中化学变化的特性	40
2.8 有机化学中的反应中间体	48
习 题	50

第三章 电子效应	52
3.1 诱导效应和极化	52
3.2 化学键的类型	57
3.3 共振论	62
习 题	68

第二部分 有机化学词汇和有机化合物的相互转化

第四章 烷烃	72
--------	----

4.1 绪言	72
4.2 甲烷及其衍生物的三维空间表示法	75
4.3 烷烃的命名法	77
4.4 乙烷的结构	79
4.5 高级同系物的结构	80
4.6 异构体和异构现象	81
4.7 定义	81
4.8 围绕单键的旋转	83
4.9 环烷烃(脂环烃)——拜耳张力理论	86
4.10 制备方法	90
4.11 化学反应	92
4.12 环烷烃的反应	93
4.13 烷烃的用途	94
习 题	96
第五章 烯烃	99
5.1 烯烃的结构	99
5.2 烯烃的命名	103
5.3 合成方法	105
5.4 烯烃的化学反应	107
5.5 二烯烃	111
5.6 烯烃的用途	112
习 题	114
第六章 炔烃	118
6.1 炔烃的结构	118
6.2 炔烃的命名	123
6.3 炔烃的合成方法	125
6.4 炔烃的化学反应	125
6.5 炔烃的用途	127
习 题	128
第七章 芳香烃	131
7.1 芳香烃的结构	131

7.2 苯的同系物的命名	132
7.3 制备方法	137
7.4 苯的化学性质	138
7.5 分子的降解——结构的证明	143
7.6 芳香烃的用途	144
习 题	146
第八章 有机卤化物	150
8.1 绪言	150
8.2 卤代烷	151
8.3 多卤代烷	175
8.4 烯基卤	178
8.5 芳基卤	183
8.6 烯丙基卤和苄基卤的性质比较	186
8.7 酰卤	188
8.8 有机卤化物的用途	188
习 题	189
第九章 醇和酚	195
9.1 绪言	195
9.2 醇	195
9.3 醇的化学反应	199
9.4 醇的物理性质	204
9.5 芳香醇和酚	206
9.6 醇和酚的用途	211
习 题	212
第十章 醚	216
10.1 绪言	216
10.2 醚的结构	216
10.3 醚的命名	217
10.4 醚的合成方法	220
10.5 醚的化学反应	223
10.6 环醚	224

10.7 醚的用途	228
习 题	229
第十一章 醛和酮	233
11.1 羰基化合物的结构(烷醛和烷酮)	233
11.2 命名	234
11.3 羰基化合物的制备方法	236
11.4 羰基化合物的化学反应	239
11.5 醛和酮的用途	246
习 题	247
第十二章 羧酸和羧酸衍生物——羧酸、酰卤、酯、酸酐、 内酯和酰胺	250
12.1 羧酸的结构	250
12.2 羧酸的命名	252
12.3 羧酸的合成方法	255
12.4 羧酸的化学反应	257
12.5 酰卤、酸酐、酰胺和酯的命名	261
12.6 酸的衍生物的一般反应	262
12.7 羧酸衍生物的反应机理	267
12.8 有机化合物的还原	268
12.9 碳酸的酰胺和有关化合物	269
12.10 羟基酸和内酯	274
12.11 羧酸、酯、酸酐、内酯和酰胺的用途	277
习 题	278
第十三章 胺、硝基化合物和腈	285
13.1 绪言	285
13.2 胺的结构	285
13.3 胺的命名	288
13.4 胺的合成方法	290
13.5 胺的化学性质	292
13.6 腈	297
13.7 硝基化合物	300

13.8 异氰酸酯.....	304
13.9 含氮有机化合物的用途.....	305
习 题.....	305
第十四章 工业合成.....	310
14.1 绪言.....	310
14.2 产生新的碳-碳键的反应.....	312
14.3 产生新的碳-氧键的反应.....	321
14.4 碳-碳键断裂的反应.....	330
14.5 含有碳-卤键的化合物.....	332
14.6 含碳-氮键的化合物.....	341
习 题.....	351
第三部分 能学, 反应速率和立体化学	
第十五章 能量关系.....	354
15.1 导言.....	354
15.2 动力学和热力学之间的关系.....	356
15.3 碰撞理论和反应速率.....	357
15.4 平衡常数随温度的变化.....	364
15.5 分子速度的分布和碰撞理论.....	366
15.6 化学反应的过渡状态理论.....	368
15.7 键离解能.....	372
15.8 从键离解能求反应热.....	372
15.9 温度对反应速率的影响.....	376
15.10 平衡和反应速率的意义.....	378
15.11 化学反应中能量关系的摘要.....	381
习 题.....	383
第十六章 异构现象和立体化学-I.....	386
16.1 异构现象——三维表示法.....	386
16.2 结构式的表示法.....	386
16.3 构象.....	387
16.4 位置和链异构体.....	389
16.5 立体异构现象——几何和光学异构体.....	392

16.6 光学异构现象	399
16.7 不对称碳, 不对称分子, 构型	403
16.8 不对称分子和合成	406
16.9 其它的不对称系统	408
16.10 外消旋混合物的离析	411
习 题	415

第四部分 鉴定和结构测定

第十七章 化学鉴定法	426
------------	-----

17.1 绪言	420
17.2 只含碳和氢的化合物的鉴定	421
17.3 含有碳、氢和卤素的化合物的鉴定	424
17.4 含碳、氢和氧的化合物的鉴定	427
17.5 含碳、氢和氮的化合物的鉴定	433
17.6 结构的化学测定方法	438
习 题	444

第十八章 结构测定的物理方法	447
----------------	-----

18.1 红外光谱	447
18.2 紫外光谱	455
18.3 核磁共振谱	466
18.4 质谱法	475
18.5 电子自旋共振谱	478
18.6 气-液色谱	479
18.7 X-射线衍射(作为阐明结构的工具)	483
18.8 电子衍射	485
习 题	488

附录 I 原子量表	499
-----------	-----

附录 II 某些化合物的键距和键离解能	501
---------------------	-----

第一部分 有机化学的基本概念

第一章 绪 论

1.1 历史回顾

现在认为有机化学是碳化合物的化学。这一论题的概念是在确立碳化合物同其它元素的化合物以及同化学的其它分支的关系的过程中发展起来的。

化学是研究物质变化的科学，因此有机化学可以较为严格地定义为研究我们称之为有机化合物的变化的科学。有机化学作为一门科学只有一百多年的历史。发展得这样晚的原因在于，在接受阿伏加德罗(Avogadro)原理之前，在原子量系统稳固地建立之前，在简单的价键理论能依据化学键合的原子来描述分子之前，有机化学的发展是不可能真正开始的。只有当 19 世纪末或 20 世纪初，广泛地接受了这些原理，才有可能使许多化学分支得到迅速发展。有机化学后来的进展是显著的，而且其结果是丰富多采和令人吃惊的。

在历史上，有机化学被认为是天然存在的碳化合物的化学，这些化合物来自植物或动物界的活组织。早期的有机化学家不能象合成无机盐那样由元素来合成天然存在的有机物如尿素 CH_4ON_2 ，这是因为当时把活组织的生命力设想为形成有机化合物的必要条件。这一概念一般称之为“生命力”学说，是确定有机化学为化学科学的一个独立分支的主要原因。在发展的早期，曾对十分成熟的几个无机化学定律是否能用于有机化学深为怀疑。这种情况一直延续到 1828 年，当时的一位德国化学家韦勒

(Friedrich Wöhler, 1800—1882)发现将一种认为是无机物的氰酸铵加热可以制成尿素。韦勒在 1824 年也曾报导过由氰合成草酸。这些合成,特别是尿素的合成,一向被认为比其它任何例子更使生命力学说的信念归于瓦解。实际上,生成氰酸铵和氰的原始材料都有天然来源。直到 1845 年科尔贝(Herman Kolbe, 1818—1884)报导他由元素合成了三氯醋酸,在此之前,有机化合物还没有由元素合成过。虽然具备了否定生命力学说的证据,同时有关知识也有效地证实这样的事实,即有机化合物也象其它的化学物质一样,服从同样的基本规律,但是,为了方便起见,“有机化学”一词仍被保留下来,用以描述碳化合物的变化。

将有机化学和其它化学分支继续加以划分的其它重要因素有:(1)碳元素的独特性质和(2)碳化合物在社会上的重要性。我们在后面将对碳元素的性质从理论上进行较充分地讨论,但是关于使它处于这种独特位置的主要特性,现在就可以简短地加以介绍。碳能够形成各种各样的为数很多的化合物。例如,在 1961 年估计已知无机化合物的总数为 50 万种。而已知有机化合物总数在 1910 年估计为 15 万种,1961 年是 175 万种,到今天有可能超过 200 万种。

1.2 有机化学的重要性

关于有机化合物在我们日常生活中的重要性,只要通过认识人们的主要必需品,食物、燃料、衣着和住所的组成,就能很好地说明。三类重要的食物,脂肪、蛋白质和碳水化合物在本质上都是有机的。动物组织的固有机能所需要的其它有机化合物是维生素、荷尔蒙和酶。药物、药剂、消毒剂、麻醉剂也是必需的。众所周知的燃料形式是木头、煤、天然气和石油。这些物质在本质上都是有机的。用于衣着的最普通的材料是棉花、羊毛、蚕丝和合成纤维。

这些在本质上也都是有机的。合成纤维领域在合成高分子工业中只是一个小部分,高分子工业近年来发展很快,以致现在据估计在我们这个国家里约有三分之一的化学家和化学工程师从事于这一工业。就出售额来说,化学工业是第五个最大的制造业,其中有机化学制造约占全部化学制造的 25%。

有机化学工业起源于用炼焦工业副产品煤焦油来制造商品染料。天然染料如靛蓝和茜红(多少世纪都是为王公使用,因为对普通人来说价格过高而不能用)不久就被颜色齐全、性质优良、新型的合成染料所代替。其它的人造有机产品商品化的道路不久就被打开了。据估计,现在至少有十类有机化学产品,每一类在美国每年的销售量都超过 1 亿美元。这些类包括:溶剂、合成药物、汽油抗震剂、润滑油添加剂、合成纤维、非军用炸药、合成表面活性剂和去污剂、合成塑料、杀虫剂和其它农业用的有机化学产品、以及合成橡胶。几乎没有一种单独的重要工业不紧密地依赖有机化学制造的某些方面而能有效地维持下去。应用有机化学产品的主要工业部门有食品、纺织品、农业、汽车、皮革、纸、橡胶、石油、印刷和建筑业等。历史上,木材曾是建筑材料的主要来源,虽然砌筑工业的贡献也是不能低估的。即使如此,把塑料、有机铺地砖和改良纤维质类的建筑材料引入建筑业,使有机材料在解决人们住宅的问题上,占有重要的地位。

除了提供生活必需品以外,有机产品也为人类提供了舒适和方便,属于这些方面的有:改良运输方式、改良道路、改良家庭用具以及使家具和地毯更耐用和更具有吸引力。在丰富人们生活的用品和艺术制品方面的主要贡献有:改良的染料、香水、化妆品、照像软片和显影剂、以及儿童玩具。

1.3 有机化合物的来源

有机产品的主要来源是煤、石油和农产品。煤和石油都是通过地质变化过程将动植物遗体变成含碳残余物而形成的。大约有1/3的有机化学产品来自煤,而由石油工业提供的约占1/2。

1.4 有机化学的对象和方法

因为已知的有机化合物的数目极大,而且还在逐日合成更多的品种,所以有机化学不是研究单个的化合物,而是把彼此密切关联的化合物按类或族来研究。显然,前一种研究方法是不宜采用的。一旦了解了化合物的一类或一族中的某些典型品种的结构关系之后,就能推测出这一族中任何一种化合物,甚至可能是未知的化合物的结构特征。对于每一类或每一族的化合物[常称为化合物的同系列(homologous series)(4.1节)]来说,结构特征是重要的。在研究有机化学时,只知道某一分子中含有哪些元素以及各元素的原子个数还是不够的。更重要的是,也必须知道这些原子在分子中的连结顺序。一旦确定了元素的种类以及这些元素各自的原子个数,结构研究就十分重要了。这就需要有机化学家付出很大的努力和发挥他们的才智。

有机化学研究的另一个重要方面,是在有机化学家之间进行通讯联络或交换情报。这就需要熟悉足够的词汇和术语,以便能对百万种以上的已知的以及目前尚未合成的化合物中的任一化合物,在共同理解的基础上进行讨论。这就需要一种高度系统化的有机化合物的命名方法。这种命名法的科学,在有机化学发展期间曾受到很大的重视,而且对于考虑要研究的每个同系列化合物来说,它将构成第二个重要课题。

考虑与每一个同系列化合物有关的第三个重要课题是有机化

化合物的获得。象已经指出的,许多有机化合物是天然存在的。但是其它的很多有机化合物在自然界却没有发现,因而必须用能够自天然来源得到的化合物来合成或制备。“合成”一词是指由较小单元来组成分子。但是,它更常用来表示从一种可利用的化合物改变或转变成一种需要的化合物的化学过程,这种转化或在实验室中进行,或在工厂中大规模地进行。这种一般的论题可以称之为“合成方法”。

为了能够完成上述的由一种化合物到另一种化合物的转变,就必须了解每一种化合物的化学性质。因为这种化学转变需要具备这样的条件,即确证了一族化合物的化学性质,因此使有可能预见这一族中任一化合物的化学性质,包括此族中尚不知道的化合物的化学性质。如果不具备这样的条件则解决这个问题将是不可能的。研究各族这方面的内容,可称之为“化学反应”或“化学性质”。

研究有机化学的另一个重要方面是关于有机化合物的物理性质。在预测某一物质是否能用于一种特定目的时,物理性质特别重要。例如,某一化合物在常温常压下是气体,那它就不可能成为好的轴承润滑剂。对于初学者来说,有机化合物的物理性质是重要的,但其重要程度稍次于其它四个论题,即:(1) 结构,(2) 命名,(3) 合成方法,(4) 化学反应。

为了方便同时也根据惯例,把有机化学分为脂肪族和芳香族化合物两个部分。脂肪(aliphatic)一词来源于希腊字 Aleiphar,意即脂肪(fat)。很多脂肪都属于一般的脂肪族化合物。“芳香”一词用于苯的衍生物,因为这一类中的某些化合物有使人感到非常愉快的气味。现在“芳香”一词已有其更广泛的意义。

有机化学这门科学的任务可以说明如下:(1) 向人类报导关于有机物的性质、来源和转变;(2) 向人类提供最有效地利用有机