

21世纪高等院校教材

上海市高校本科教育高地建设项目

有机化学 (下册)

ORGANIC
CHEMISTRY

薛思佳 主编



科学出版社

www.sciencep.com

教育部推荐教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
教育部高等学校化学类专业教学指导委员会推荐教材

有机化学

(第五版)

ORGANIC
CHEMISTRY

第四版 下册

主编 邢其毅 副主编 裴坚 王德江 王世平 王世英 王世昌 王世明 王世强 王世伟 王世华 王世明 王世强 王世伟 王世华

主审 裴坚 王德江 王世平 王世英 王世昌 王世明 王世强 王世伟 王世华

高等教育出版社

21 世纪高等院校教材
上海市高校本科教育高地建设项目

有机化学

(下册)

薛思佳 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是“上海市高校本科教育高地建设项目”的研究成果。全书共 19 章,分上、下两册出版。上册 11 章,主要介绍各类有机化合物的分类、命名、性质、重要反应及其反应机理以及对映异构和有机波谱分析。本书是下册,共 8 章,主要论述各类烃的衍生物的分类、命名、性质、重要反应及其反应机理以及天然产物等。每章设置了练习和习题,可使学生深入理解所学内容。

本书同时配套出版有《有机化学学习指导》,与本书配套按章编写了练习和习题的参考答案或提示。本书还配套出版有 MCAD 光盘,内容包括第 1~19 章的全部课堂教学课件。

本书可作为高等院校特别是地方高校的化学、应用化学、化工及相关专业的有机化学课程教材,也可供其他院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学.下册/薛思佳主编. —北京:科学出版社,2008
21 世纪高等院校教材·上海市高校本科教育高地建设项目
ISBN 978-7-03-021166-8

I. 有… II. 薛… III. 有机化学—高等学校—教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 058670 号

责任编辑:杨向萍 丁 里 廖忠博 / 责任校对:张怡君
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市安泰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 5 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008 年 5 月第一次印刷 印张:15 3/4

印数:1—4 000 字数:296 000

定价:24.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(安泰))

前 言

本书是“上海市高校本科教育高地建设项目”的研究成果。

有机化学是化学、应用化学、化学工程与工艺及相关专业本科生的一门重要的学位课程。为适应当前地方高校本科有机化学教学改革的需要，在“上海市高校本科教育高地建设项目”的资助下，在总结编者几十年有机化学教学经验并结合地方高校本科生实际教学情况的基础上，我们参考了多本国内外名校有机化学教材，完成了《有机化学》（上、下册）的编写。为了有助于有机化学教学，本书配套出版有《有机化学学习指导》一书。为方便教师课堂教学，本书还配套出版有 MCAD 光盘，内容包括第 1~19 章的全部课堂教学课件。

本书较全面地论述了有机化学的核心内容。为具有较好的普适性，本书内容编排以化学、应用化学和化学工程与工艺等多个专业的教学大纲为依据，力求做到概念清楚，叙述精练，表达通顺，条理清晰，由浅入深并理论联系实际，便于教师教学和学生自学。为此，将烷、烯、炔、脂环烃的结构、命名及同分异构合并为一章编写，即第 2 章。并将有关高分子化学基础、周环反应、元素和有机金属化合物的内容要点分散编入有关章节。

本书在选材上注重新概念、新理论、新思想和新方法的介绍，为扩大视野，在一些章节后，结合该章节的内容，针对性地编有“知识亮点”专栏。另外，本书部分章节的标题附有英文对照。

题解是学好有机化学的重要环节，在各章节介绍基础知识和基本理论后，有针对性地设置了练习。在每章结尾均有习题，题量适中，难易度恰当，注意巩固学生基础知识的掌握。本书练习和习题的参考答案或提示编于《有机化学学习指导》（薛思佳，科学出版社，2008 年）书中，可配合本书教学使用。

本书由上海师范大学主持编写，参加编写的院校有徐州师范大学、黄冈师范学院、淮阴师范学院、石家庄学院和台州学院。

本书由薛思佳主编，参加编写的人员有覃章兰、沈宗旋、周建峰、赵胜芳、王香善、朱云云、蒋华江。王庆东参加了本书的编排、绘图等工作。

本书得到了“上海市高校本科教育高地建设项目”的资助，张雅文教授审阅了本书的下册。赛默飞世尔科技（上海）有限公司分子光谱部（原美国热电尼高力仪器公司）为本书提供了部分红外光谱图，在此一并致谢。

限于编者水平，书中错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2007 年 11 月于上海

目 录

前言

第 12 章 醛和酮(Aldehydes and Ketones)	1
12.1 醛和酮的分类和命名(Classification and Nomenclature of Aldehydes, Ketones)	1
12.1.1 醛、酮的分类	1
12.1.2 醛、酮的命名	1
12.2 羰基的结构(Structure of the Carbonyl Group)	3
12.3 醛和酮的物理性质和光谱特性(Physical Properties and Spectroscopy of Aldehydes and Ketones)	4
12.3.1 物理性质	4
12.3.2 光谱特性	5
12.4 醛和酮的反应(Reactions of Aldehydes and Ketones)	7
12.4.1 亲核加成反应	7
12.4.2 氧化和还原反应	14
12.4.3 α -氢原子的反应	18
12.5 醛和酮亲核加成反应的反应机理(Mechanism; Nucleophilic Addition to Aldehydes and Ketones)	23
12.5.1 简单亲核加成反应	23
12.5.2 与氨的衍生物的加成缩合	25
12.5.3 维悌希反应的机理	25
12.6 醛和酮的制备(Preparation of Aldehydes and Ketones)	26
12.6.1 醇的氧化或脱氢	26
12.6.2 偕二卤代烃水解	26
12.6.3 羧酸衍生物的还原	27
12.6.4 羰基合成反应	27
12.6.5 芳环的甲酰化反应	27
12.6.6 芳烃的氧化	28
12.7 不饱和羰基化合物(Unsaturated Carbonyl Compounds)	28
12.7.1 乙烯酮	29

12.7.2 α,β -不饱和羰基化合物的特性	29
知识亮点 I 视黄醛与维生素 A	32
知识亮点 II 醌与维生素 K	32
习题	33
第 13 章 羧酸及其衍生物(Carboxylic Acids and Derivatives)	36
13.1 羧酸的分类和命名(Classification and Nomenclature of Carboxylic Acids)	36
13.1.1 羧酸的分类	36
13.1.2 羧酸的命名	36
13.2 羧酸的结构(Structure of Carboxylic Acids)	38
13.3 羧酸的物理性质和光谱特性(Physical Properties and Spectroscopy of Carboxylic Acids)	38
13.3.1 羧酸的物理性质	38
13.3.2 羧酸的光谱特性	39
13.4 羧酸的反应(Reactions of Carboxylic Acid)	41
13.4.1 酸性	41
13.4.2 羧基中羟基的取代反应	43
13.4.3 脱羧反应	46
13.4.4 α -氢原子的卤代反应	46
13.4.5 还原反应	47
13.5 羧酸的制备(Preparation of Carboxylic Acid)	48
13.5.1 氧化法	48
13.5.2 腈水解	50
13.5.3 格氏试剂与 CO_2 作用	50
13.5.4 酚酸的制备	50
13.6 二元羧酸(Dicarboxylic Acids)	51
13.6.1 物理性质	52
13.6.2 化学反应	52
13.7 取代羧酸(Substituted Carboxylic Acids)	54
13.7.1 羟基酸	54
13.7.2 羰基酸	57
13.8 羧酸衍生物的结构与命名(Structure and Nomenclature of Carboxylic Acid Derivatives)	58
13.8.1 羧酸衍生物的结构	59

13.8.2 羧酸衍生物的命名	59
13.9 羧酸衍生物的物理性质与光谱特性(Physical Properties and Spectroscopy of Carboxylic Acid Derivatives)	61
13.9.1 物理性质	61
13.9.2 光谱特性	62
13.10 羧酸衍生物的反应(Reactions of Carboxylic Acid Derivatives)	64
13.10.1 酰基上的亲核取代反应	64
13.10.2 还原反应	69
13.10.3 与格氏试剂的反应	71
13.10.4 酰胺氮原子上的反应	73
13.11 酰基碳上的亲核取代反应机理(Mechanism: Nucleophilic Substitution of Acyl Group)	74
知识亮点 I 草酸	79
知识亮点 II 肥皂和合成洗涤剂	79
习题	81
第 14 章 β-二羰基化合物和有机合成(β-Dicarbonyl Compounds and Organic Synthesis)	85
14.1 β -二羰基化合物(β -Dicarbonyl Compounds)	85
14.1.1 β -二羰基化合物的合成	85
14.1.2 β -二羰基化合物活泼氢的酸性	88
14.1.3 β -二羰基化合物的反应	89
14.1.4 典型 β -二羰基化合物在有机合成中的应用	92
14.1.5 酰基负离子	95
14.2 有机合成路线设计(Design of Organic Synthesis)	96
14.2.1 逆合成分析	97
14.2.2 碳路的形成	100
14.2.3 官能团的转化	102
14.2.4 官能团的保护	103
14.2.5 立体构型的控制	104
14.2.6 工业合成	107
习题	108
第 15 章 含氮有机化合物(Nitrogenous Organic Compounds)	110
15.1 硝基化合物(Nitro Compounds)	110
15.1.1 硝基化合物的命名和结构	110

15.1.2	硝基化合物的物理性质	111
15.1.3	硝基烷的反应	112
15.1.4	芳香族硝基化合物的反应	112
15.2	胺(Amines)	115
15.2.1	胺的分类和命名	115
15.2.2	胺的结构	117
15.2.3	胺的物理性质和光谱特性	118
15.2.4	胺的反应	121
15.2.5	季铵盐和季铵碱	127
15.2.6	胺的制备	129
15.3	重氮和偶氮化合物(Diazo and Azo Compounds)	132
15.3.1	芳香族重氮盐的制备	132
15.3.2	芳香族重氮盐的反应	132
15.3.3	重氮甲烷	136
15.4	分子重排(Molecular Rearrangements)	138
15.4.1	亲核重排	139
15.4.2	亲电重排	146
15.4.3	自由基重排	148
15.4.4	芳香重排	149
知识亮点	偶氮染料与苏丹红	151
习题		152
第16章	杂环化合物(Heterocyclic Compounds)	156
16.1	杂环化合物的分类与命名(Classification and Nomenclature of Heterocyclic Compounds)	156
16.1.1	分类	156
16.1.2	命名	156
16.2	五元杂环化合物(Five-Membered Heterocyclic Compounds)	158
16.2.1	呋喃、噻吩和吡咯	158
16.2.2	一些重要的五元杂环	164
16.3	六元杂环化合物(Six-Membered Heterocyclic Compounds)	169
16.3.1	吡啶的结构和物理性质	170
16.3.2	吡啶的反应	170
16.3.3	吡啶的制备	172
16.3.4	重要的六元杂环化合物	173

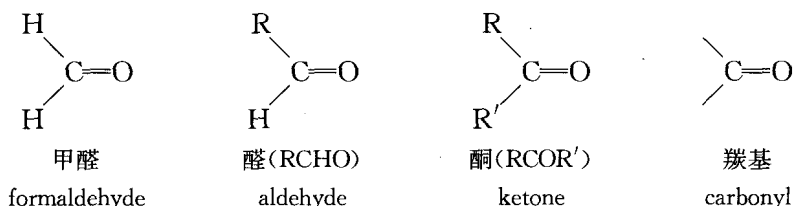
16.4 生物碱(Alkaloid)	176
16.4.1 生物碱的一般性质	177
16.4.2 生物碱的提取方法	177
知识亮点 尼古丁和癌症	178
习题	178
第 17 章 糖和核酸(Saccharides and Nucleic Acids)	181
17.1 糖的分类(Classification of Saccharides)	181
17.2 单糖(Monosaccharides)	181
17.2.1 单糖的开链结构	181
17.2.2 单糖的相对构型和绝对构型	183
17.2.3 差向异构体	184
17.2.4 单糖构型的表示方法	185
17.2.5 单糖的环状结构和变旋光现象	186
17.2.6 单糖的哈武斯式	188
17.2.7 吡喃型单糖的构象	189
17.2.8 糖苷的生成	190
17.2.9 单糖的反应	191
17.3 双糖(Disaccharides)	195
17.3.1 概论	195
17.3.2 重要的双糖	196
17.4 多糖(Polysaccharides)	198
17.4.1 淀粉	199
17.4.2 纤维素	201
17.5 核酸概论(Introduction of Nucleic Acids)	202
17.5.1 核糖核苷和核糖核苷酸	203
17.5.2 核糖核酸的结构	204
17.5.3 脱氧核糖和脱氧核糖核酸的结构	204
17.5.4 核酸的生物功能	207
知识亮点 葡萄糖构型的费歇尔证明(递升、递降)	208
习题	210
第 18 章 氨基酸 多肽 蛋白质(Amino Acids Peptide Protein)	212
18.1 α -氨基酸(α -Amino Acids)	212
18.1.1 α -氨基酸的结构和命名	212
18.1.2 α -氨基酸的物理性质	214

18.1.3 α -氨基酸的化学反应	215
18.1.4 氨基酸的制备	218
18.2 多肽(Peptide)	219
18.2.1 肽和肽键	219
18.2.2 多肽的结构和测定	220
18.2.3 多肽的合成	221
18.3 蛋白质(Protein)	224
18.3.1 蛋白质的元素组成	224
18.3.2 蛋白质的性质	225
18.3.3 蛋白质的结构	227
知识亮点 L-多巴	229
习题	230
第 19 章 类脂(Lipids)	233
19.1 萜类化合物(Terpenes)	233
19.1.1 萜的性质和命名	233
19.1.2 萜类化合物	234
19.2 甾族化合物(Steroids)	235
19.2.1 甾的基本结构	235
19.2.2 甾族化合物的立体结构	236
19.2.3 胆固醇	237
19.2.4 性激素	237
19.3 前列腺素(Prostaglandins)	238
19.4 蜡 脂肪 油(Waxes Fats Oils)	238
19.4.1 蜡	238
19.4.2 油脂	239
19.5 磷脂(Phospholipids)	241
知识亮点 反式脂肪酸和人体健康	242

第 12 章 醛 和 酮

(Aldehydes and Ketones)

醛和酮的分子中都含有羰基($\text{C}=\text{O}$)。羰基的碳原子上连有两个烃基的化合物是酮,酮的官能团又称为酮基;羰基的碳原子上连有两个氢原子或连有一个氢原子和一个烃基的化合物是醛,醛的官能团是 $-\text{CHO}$ 。



醛和酮广泛存在于自然界,其性质活泼,可以发生多种化学反应,尤其是羰基的亲核加成反应在有机合成上有重要用途。很多醛、酮是工业生产和实验室的常用原料和试剂。

12.1 醛和酮的分类和命名

(Classification and Nomenclature of Aldehydes, Ketones)

分子式相同的醛和酮互为异构体,如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (丙醛) 与 CH_3COCH_3 (丙酮) 属于官能团异构体。醛的同分异构体是由碳链异构体引起的;酮的同分异构体除碳链异构外,羰基所在位置不同,也会引起异构。

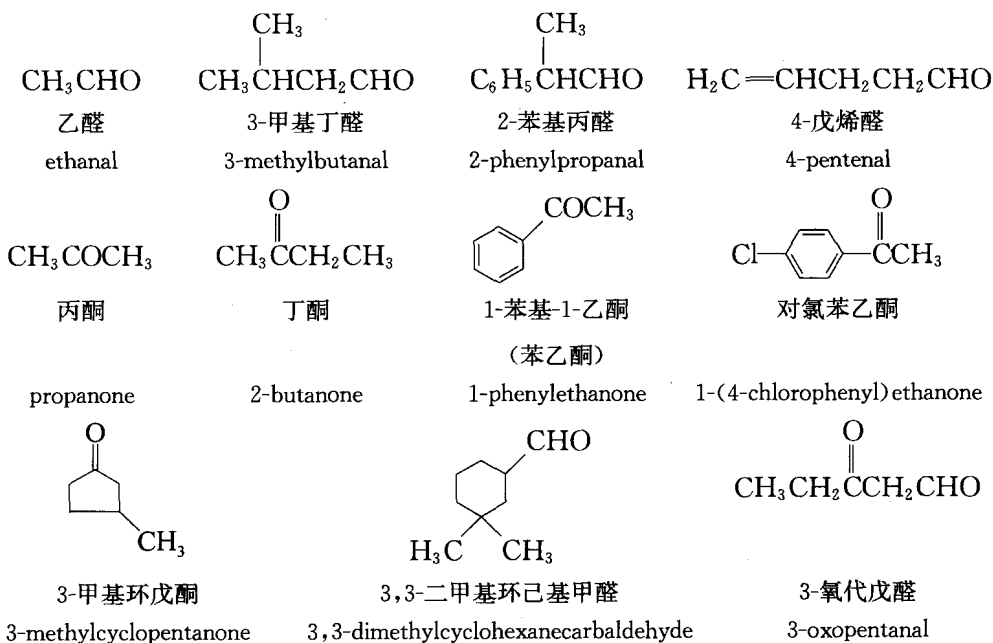
12.1.1 醛、酮的分类

根据醛、酮分子中烃基的不同,可分为脂肪族醛(酮)、脂环族醛(酮)、芳香族醛(酮);根据烃基是否饱和,可分为饱和醛(酮)、不饱和醛(酮)。根据酮分子中两个烃基是否相同,可将酮分为单酮(也称为对称酮)和混合酮(也称为不对称酮)。

12.1.2 醛、酮的命名

醛和酮的系统命名与醇相似。脂肪族一元醛和酮的命名是选择含有羰基的最长碳链作为主链,从靠近羰基的一端开始依次编号,支链作为取代基。醛基位于碳链的一端,无需注明位次,但酮羰基则需将羰基的位次标明。脂环族酮的羰基在环内,称为环某酮,如羰基在环外,则将环当作取代基。芳香族醛、酮的命名,通常将芳

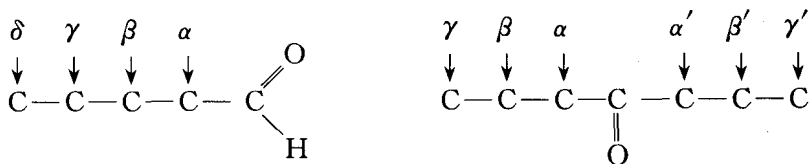
环作为取代基。命名醛、酮时,以醛为母体,将酮的羰基氧原子作为取代基,用“氧代”二字表示。英文名称是将相应烃名称的词尾“e”去掉,醛换为“al”,酮换为“one”词尾。例如:



系统命名中总把 $\text{RC}-$ 基团命名为烷酰基 (alkanoyl, acyl), 如 $\text{HC}-$ 命名为甲

酰基 (methanoyl, formyl), $\text{CH}_3\text{C}-$ 命名为乙酰基 (ethanoyl, acetyl)。当一个酮羰基和醛基出现在同一分子中时,羰基命名为氧代 (oxo)。

碳原子的位置有时也用希腊字母表示,在醛分子中从醛基相邻的碳原子开始,以希腊字母 α 、 β 、 γ 、…依次标出;在酮分子中与羰基相邻的两个碳原子都是 α -碳原子,可分别用 α 、 α' 来区别,其他碳原子的相对位置可以用希腊字母 β 、 γ 、…及 β' 、 γ' 、…依次表示。



用希腊字母标记的方法,在不饱和醛、酮及二醛、二酮中应用较多。

除了系统命名法之外,有的醛还有俗名,通常是由相应的酸的名称而来的。

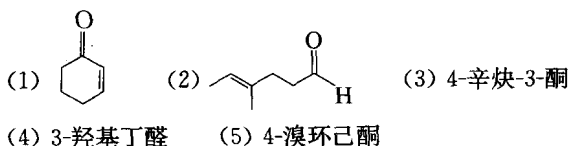
例如:

HCHO	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CHO	CH ₃ CH=CHCHO	C ₆ H ₅ CH=CHCHO
蚁醛	月桂醛	巴豆醛	肉桂醛
formic aldehyde	lauric aldehyde	crotonic aldehyde	cinnamic aldehyde

酮的普通命名是按照羰基所连的两个烃基的名称命名的。例如：



练习 12.1 用系统命名法命名或写出下列化合物的结构式。



12.2 羰基的结构

(Structure of the Carbonyl Group)

醛和酮的分子中都含有羰基,在羰基中碳是 sp^2 杂化, $C=O$ 双键与 $C=C$ 双键相似,也是由一个 σ 键和一个 π 键组成,即碳原子的一个 sp^2 杂化轨道与氧原子的一个轨道交盖形成一个 σ 键,同时碳原子的另外两个 sp^2 杂化轨道则与氢原子的 $1s$ 轨道或碳原子的杂化轨道交盖形成另两个 σ 键。这三个 σ 键同在一平面上,键角约为 120° 。碳原子余下的一个 p 轨道与氧原子的一个 p 轨道侧面交盖形成 π 键,氧原子上还有两个孤电子对,见图 12-1。

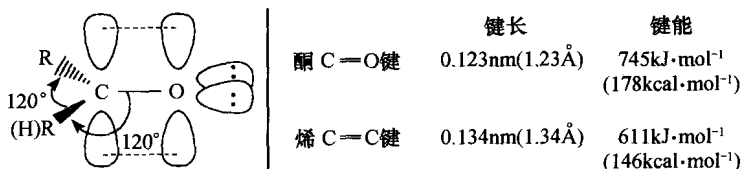


图 12-1 羰基的结构

由于氧原子的电负性比碳原子大,碳氧双键之间的电子云强烈地偏向氧原子一边,使羰基成为一个极性基团,具有偶极矩,并且正极在碳的一边,负极在氧的一边。羰基的共振结构式见图 12-2。

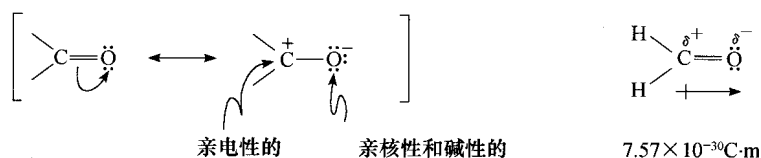


图 12-2 羰基的共振式及甲醛的偶极矩

12.3 醛和酮的物理性质和光谱特性

(Physical Properties and Spectroscopy of Aldehydes and Ketones)

12.3.1 物理性质

由于羰基的偶极矩增加了分子间的吸引力,因此醛、酮的沸点比相对分子量相近的烷烃和醚都高。但因为醛、酮分子间不能形成氢键,故其沸点低于相应的醇。例如,下列相对分子质量为 58 或 60 的化合物按沸点逐渐升高次序排列:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
丁烷	甲乙醚	丙醛	丙酮	1-丙醇
b. p. / $^\circ\text{C}$ 0	10	49	56	97

虽然纯的醛、酮间不能形成氢键,但氧上有未共用电子对,能作为 O—H 键或 N—H 键化合物的氢键受体。羰基氧能和水分子形成氢键,故低级醛、酮溶于水。脂肪醛、酮的相对密度小于 1,芳香醛、酮的相对密度大于 1。一些代表性的一元醛、酮的熔点、沸点和在水溶解度见表 12-1。

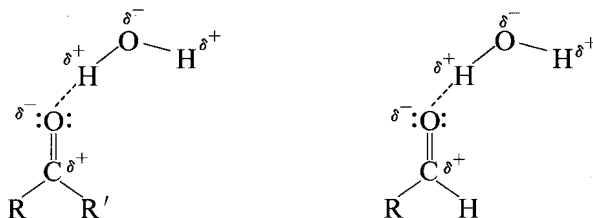


表 12-1 一元醛、酮的物理性质

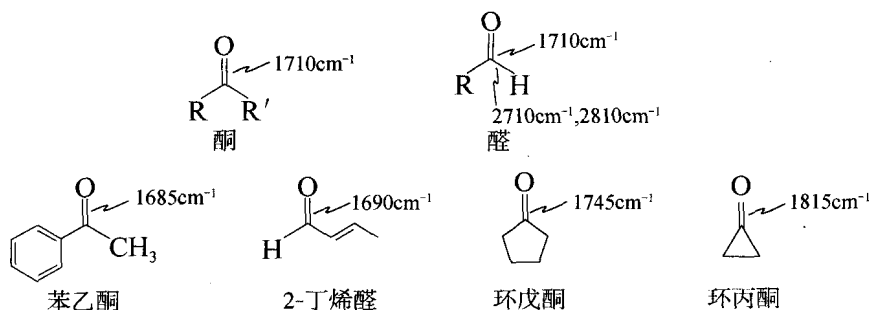
名 称	熔点/ $^\circ\text{C}$	沸点/ $^\circ\text{C}$	溶解度 /(g · 100g H_2O^{-1})	名 称	熔点/ $^\circ\text{C}$	沸点/ $^\circ\text{C}$	溶解度 /(g · 100g H_2O^{-1})
甲醛	-92	-21	5.5	丙酮	-95	56	∞
乙醛	-121	21	∞	2-丁酮	-86	80	26
丙醛	-81	49	20	2-戊酮	-78	102	5.5
丁醛	-97	75	7	2-己酮	-57	127	1.6
戊醛	-91	103	微溶	2-庚酮	-36	151	1.4
丙烯醛	-88	53	30	环己酮	-31	157	15
2-丁烯醛	-77	104	18	苯乙酮	21	202	0.5
苯甲醛	-56	179	0.3				

12.3.2 光谱特性

1. 红外光谱

红外光谱在直接检测羰基的存在时非常有用。 $C=O$ 的伸缩振动使它在红外光谱中一个较窄的区域内以一个很强的吸收谱带出现(1710cm^{-1} 附近)。开链的烷酮和环烷酮的吸收大约在 1715cm^{-1} 处。除了羰基的吸收之外,醛中显示有一组 2710cm^{-1} 和 2810cm^{-1} 附近的两个低频的 $C-H$ 伸缩振动吸收。

当羰基与烯烃或苯的 π 体系共轭,降低了羰基 π 键上的电子密度,使羰基的振动频率下降 $30\sim 40\text{cm}^{-1}$ 。而环酮则有相反的效果,在三~六元环酮上的羰基,伸缩振动频率增加。例如:

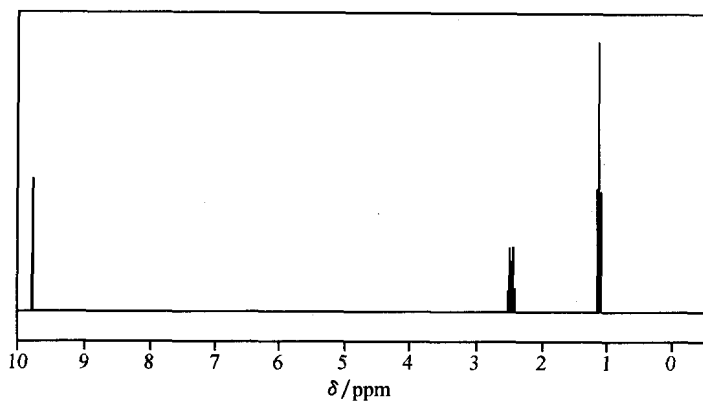
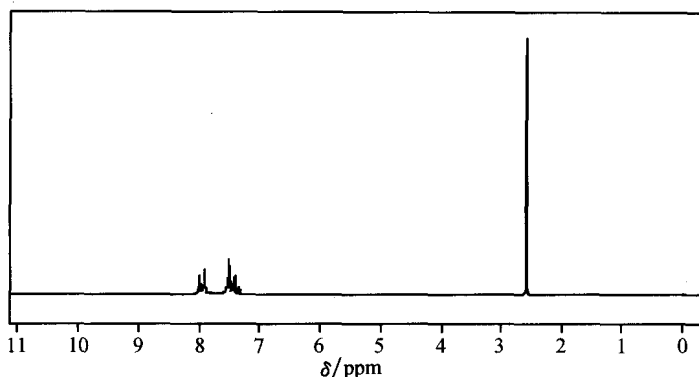
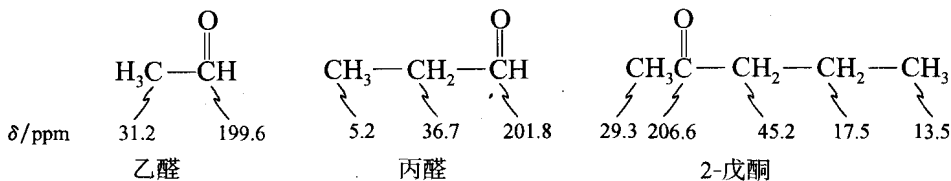


2. ^1H NMR 谱和 ^{13}C NMR 谱

在醛和酮的 NMR 谱中,醛基质子和羰基碳表现出很强的去屏蔽效应。在 ^1H NMR 谱中,醛类化合物中与羰基相连的氢的特征吸收峰出现在极低的低场,化学位移(δ)值为 $9\sim 10\text{ppm}$ 。在 ^{13}C NMR 谱中,羰基碳的特征吸收峰出现在比烯烃 sp^2 碳更低场,化学位移(δ)值约为 200ppm 。羰基的吸电子效应使与羰基直接相连的碳原子上的质子也产生一定的去屏蔽效应,羰基 α -质子的化学位移值 δ 为 $2.0\sim 2.9\text{ppm}$ 。图 12-3 和图 12-4 分别为丙醛和苯乙酮的 ^1H NMR 谱图。



因为羰基碳的特征化学位移,可用 ^{13}C NMR 谱图解析醛和酮类化合物。羰基碳的特征吸收峰出现在低场(约 200ppm),部分原因是羰基碳与强电负性的氧原子直接相连。与离羰基距离较远的碳相比,与羰基直接相连的碳也相对去屏蔽化。例如:

图 12-3 丙醛的 ^1H NMR 谱图图 12-4 苯乙酮的 ^1H NMR 谱图

3. 紫外光谱

羰基的紫外光谱特征由其氧原子的非键孤电子对的 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起。例如,在环己烷中丙酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁峰出现在 280nm ($\epsilon=15$),相应的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收在 190nm ($\epsilon=1100$)。若羰基与碳碳双键共轭,吸收波长向长波位移。又如,3-丁烯-2 酮 $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$ 有两个吸收峰,分别在 324nm ($\epsilon=24, n \rightarrow \pi^*$) 和 219nm ($\epsilon=3600, \pi \rightarrow \pi^*$)。