

有机化学 选论

刘传生
王玉标 主编
黄垂权

N196

辽宁教育出版社

有机化学 选论

冯增培
王德松 主编
张明敏

化学工业出版社

062
51

有机化学选论

刘传生 王玉标 黄垂权 主编

辽宁教育出版社

一九九〇年六月

有机化学选论

主编 刘传生 王玉标 黄垂权

有机化学选论

刘传生 王玉标 黄垂权 主编

辽宁教育出版社出版 辽宁教育书刊发行服务部发行
(沈阳市南京街6段1里2号) 沈阳市第五印刷厂印刷

字数: 680千 开本: 787×1092 1/16 印张: 27.625
印数: 1—42,000

1990年11月第1版 1990年11月第1次印刷

责任编辑: 张树棣 林炜 插图: 石雪
封面设计: 胡庆捷 责任校对: 张凤超 王艳春

ISBN 7-5382-1258-2/G·980

定价: 7.80元

辽宁教育出版社

一九九〇年六月

前 言

按照师范大学(学院)、教育学院化学系本科教学计划的要求。为适应中学教师进修高师本科和大学后继续教育的需要,由辽宁教育学院、福建师范大学、安徽教育学院、河南师范大学等十三所院校的部分教师共同编写了这本《有机化学选论》。

本书根据全国教育学院有机化学教学研究会合肥会议制订和大连会议修订的教学大纲进行编写的。定稿时参照了《中学化学教师继续教育教学大纲》、专科起点本科教师进修教学大纲以及师范院校选修课教学大纲,对全书内容作了相应的调整。因此,本书既可作高等师范院校、师范专科学校,也可作为教育学院、电视大学和中学教师继续教育的教材或中学教师自学及教学参考书。

全书共十五章。有机结构理论部分有:取代基效应、共振论简介、立体化学、反应中间体、有机酸碱理论、波谱学在有机化学中的应用;有机反应历程部分有:有机化学反应概论、取代反应、加成反应、消除反应、自由基反应、分子重排反应、周环反应、有机合成等。由于各院校课程开设情况不同,课程内容可根据教学对象和授课时数的变化而灵活取舍。

在编写中,我们充分考虑了专科和本科教学内容的衔接,注意了内容充实丰富,起点适当又有一定深度,适应性较强等特点。每章有学习要求,章后有内容摘要和习题,便于函授和自学。

本书由刘传生(辽宁教育学院)、王玉标(安徽教育学院)、黄垂权(福建师大)主编。郭景光(大连教育学院)、周世臣(锦州师范学院)、赫树范(沈阳师范学院)、石雪(辽宁教育学院)为副主编。参加编写的还有马云(黑龙江教育学院)、谢连营(河南师范大学)、杜爱英(陕西教育学院)、姜丽珠(大连教育学院)、郭生(内蒙教育学院)、胡祖耀(浙江教育学院)、张银云(新疆师范大学)、孙良诚(徐州教育学院)、赵桂珍、宋学军(沈阳师范学院)、孙翔翔、齐传民、王艳春(辽宁教育学院)。最后由刘传生、黄垂权、石雪统一整理,并由刘传生最后定稿。

在编写过程中,我们参考了兄弟院校的有关资料。大连理工大学袁履冰教授;北京师范大学俞凌翀教授、杜宝山、戚慧心副教授;东北师范大学张振权教授对本书的编写给予了热情的支持和鼓励并分章审阅和修改了部分书稿。在此表示衷心感谢。

限于编者水平,错误及不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1990.6

目 录

第一章 取代基效应

本章要求	1
第一节 诱导效应	1
一、静态诱导效应	1
二、动态诱导效应	6
三、诱导效应对化学平衡的影响	7
四、诱导效应对反应速度的影响	8
第二节 共轭效应	8
一、共轭效应的涵义	8
二、共轭效应的类型	9
三、共轭效应的相对强度	14
四、动态共轭效应	15
五、共轭体系对酸碱强弱的影响	16
六、共轭体系对加成反应的影响	17
第三节 空间效应	17
第四节 场效应	20
内容提要	21
习 题	22

第二章 共振论简介

本章要求	23
第一节 共振论的产生及其概念	23
一、共振论的产生	23
二、共振论的概念	24
第二节 共振规则	28
第三节 共振论的应用	30
一、共振效应	30
二、共振对物理性质的影响	31
三、共振对化学性质的影响	33
内容提要	38
习 题	38

第三章 立体化学基础

本章要求	40
第一节 构象分析	40

一、乙烷系统的构象分析	40
二、环己烷系统的构象分析	41
三、构象的稳定性分析	42
四、构象对反应活性的影响	44
第二节 旋光异构	46
一、构造、构型、构象	46
二、分子的对称因素与手性	46
三、构型的费歇尔表示法	46
四、构型的R、S命名	47
五、对映体与非对映体, 外消旋体与内消旋体	48
六、手性分子	52
第三节 不对称合成	56
一、预备知识	56
二、不对称合成的途径	59
内容提要	68
习 题	68
第四章 有机反应活性中间体	
本章要求	71
第一节 正碳离子	71
一、概述	71
二、正碳离子的结构	72
三、正碳离子的稳定性	73
四、产生正碳离子的方法	74
五、正碳离子的反应	74
第二节 负碳离子	75
一、负碳离子的结构	76
二、负碳离子的稳定性	76
三、负碳离子的形成	78
四、负碳离子的反应	79
五、内鎗盐	82
第三节 自由基	85
一、自由基的结构	86
二、脂肪自由基的形成	87
三、杂原子自由基	88
四、自由基的相对稳定性	90
五、自由基的典型反应	92
第四节 卡宾	93
一、卡宾的电子结构	94
二、卡宾的形成	95

三、卡宾的反应	96
第五节 苯炔	100
一、苯炔的结构	100
二、苯炔的生成	100
三、苯炔的反应	102
第六节 乃春	104
一、乃春的结构	104
二、乃春的稳定性	105
三、乃春的生成	105
四、乃春的反应	106
内容提要	108
习 题	109

第五章 酸碱理论

本章要求	111
第一节 酸碱理论的发展	111
第二节 酸碱的质子理论	112
一、酸碱质子理论的基本观点	112
二、共轭酸碱及其相对强度	113
三、外界环境对酸碱强度的影响	117
第三节 酸碱的电子理论	119
一、路易斯电子理论的基本观点	119
二、常见的路易斯酸碱	120
三、亲核试剂, 亲电试剂与路易斯酸碱的关系	121
第四节 软硬酸碱理论	122
一、软硬酸碱理论的概念及反应原理	122
二、软硬酸碱理论在有机化学中的应用	124
第五节 有机化合物的酸碱性	128
一、羧酸的酸性	128
二、醇酚的酸性	130
三、烃类的酸碱性	132
四、胺类的碱性	133
内容提要	134
习 题	135

第六章 有机反应历程概论

本章要求	138
第一节 有机反应类型和试剂分类	138
一、有机反应类型	138
二、有机反应试剂的分类	139

第二节 有机反应中的热力学和动力学	140
一、反应的热力学要求	140
二、反应的动力学要求	141
第三节 研究有机反应历程的常见方法	146
一、产物的鉴别	146
二、反应中间体的确定	147
三、催化剂的研究	148
四、同位素标记	148
五、立体化学证明	149
六、动力学证据	149
内容提要	151
习 题	151

第七章 取代反应

本章要求	153
第一节 饱和碳原子上的亲核取代反应	153
一、亲核取代反应的两种典型历程	154
二、影响亲核取代反应活性的因素	156
三、亲核取代反应的立体化学	166
四、亲核取代反应的离子对历程	171
第二节 芳环上的取代反应	172
一、芳环上的亲电取代反应	172
二、芳环上的亲核取代反应	185
内容提要	188
习 题	189

第八章 消除反应

本章要求	192
第一节 β -消除反应历程	193
一、单分子消除反应历程 (E1)	193
二、双分子消除反应历程 (E2)	194
三、E1cB 历程 (负碳离子历程)	194
第二节 消除反应的取向和立体化学	196
一、消除反应的取向	196
二、消除反应的立体化学	200
第三节 影响消除和取代反应比的因素	205
一、反应物结构的影响	205
二、试剂的浓度与碱性的影响	206
三、离去基团的影响	206
四、溶剂的影响	207

五、温度的影响	208
第四节 热消除反应	209
一、热消除反应历程	209
二、热消除反应的取向	211
内容提要	211
习 题	213
第九章 加成反应	
本章要求	215
第一节 烯烃的亲电加成反应	215
一、烯烃与氢卤酸的加成反应	215
二、烯烃与卤素的加成反应	218
三、其他加成反应	222
第二节 羰基的亲核加成反应	225
一、亲核加成的反应历程	226
二、影响亲核加成反应的因素	227
三、亲核加成的立体化学	228
四、几个典型反应	230
内容提要	247
习 题	248
第十章 酯化与水解反应	
本章要求	252
第一节 酯化反应	252
一、成酯反应	252
二、酯化反应历程	253
第二节 酯的水解反应	255
一、酯的酸性水解	255
二、酯的碱性水解	257
第三节 羧酸衍生物与亲核试剂的反应	259
一、反应历程	259
二、结构与活性的关系	260
内容提要	261
习 题	262
第十一章 分子重排反应	
本章要求	264
第一节 分子重排反应的涵义和分类	264
一、分子重排反应的涵义	264
二、分子重排反应的分类	265

第二节 亲核重排反应	266
一、邻二叔醇 (Pinacol) 重排	266
二、瓦格纳——梅尔外因 (Wagner—Meerwein) 重排	269
三、二苯羟乙酸 (Benzilic Acid) 重排	272
四、霍夫曼 (Hofmann) 重排	273
五、贝克曼 (Beckmann) 重排	275
六、拜耳——维利格 (Baeyer—Villiger) 重排	277
七、过氧化氢烃重排	279
第三节 亲电重排反应	280
一、史蒂文斯 (Stevens) 重排	280
二、维狄希 (Wittig) 重排	281
第四节 自由基重排反应	283
第五节 芳香族重排反应	285
一、联苯胺重排	285
二、傅瑞斯 (Fries) 重排	287
内容提要	289
习 题	291

第十二章 氧化还原反应

本章要求	294
第一节 氧化反应	294
一、用高锰酸钾和铬酸作氧化剂的反应	294
二、用高碘酸和四乙酸铅作氧化剂的反应	298
三、用过氧酸作氧化剂的氧化反应	300
四、用其它氧化剂的氧化反应	301
第二节 还原反应	304
一、用催化加氢的方法进行的还原反应	304
二、用负氢离子还原的方法进行的还原反应	307
三、用金属还原的方法进行的还原反应	311
四、用其它还原剂进行的还原反应	317
内容提要	319
习 题	321

第十三章 波谱学在有机化学中的应用

本章提要	322
第一节 电磁波的一般概念	322
一、电磁波	322
二、分子光谱	323
第二节 红外光谱	324
一、分子的振动形式	325

二、红外光谱的表示方法	326
三、脂肪烃和芳烃的红外光谱	327
第三节 核磁共振谱	335
一、基本原理	335
二、化学位移及表示方法	336
三、峰的裂分、自旋、自旋偶合	338
四、自旋偶合的限度	340
五、化学位移数据的计算和谱图分析	340
第四节 紫外光谱	346
一、紫外光谱的测定和表示方法	346
二、紫外光谱与有机化合物分子结构的关系	347
三、紫外光谱的应用	351
第五节 质谱	352
一、基本原理	352
二、质谱的表示法	353
三、分子离子峰	354
习 题	355

第十四章 周环反应

本章要求	360
第一节 周环反应的特点和分类	360
第二节 分子轨道的对称性	361
一、分子轨道的对称与反对称	361
二、共轭多烯的 π 轨道及其对称性	363
第三节 周环反应的理论	367
一、前线轨道理论	367
二、能级相关理论	368
三、芳香过渡态理论	370
第四节 电环化反应	372
一、前线轨道方法	372
二、朗格特——希金斯 (Longuet—Higgins) 能级相关方法	376
第五节 环加成反应	377
一、 $[2 + 2]$ 环加成	378
二、 $[4 + 2]$ 环加成	379
三、环加成反应的选择规则	380
四、狄耳斯——阿尔德 (Diels—Aldez) 反应	381
五、1,3—偶极加成	385
第六节 σ 键迁移反应	386
一、 σ 键迁移的类型和方式	386
二、 $[1, j]$ σ 氢迁移反应	387

三、[1,j] 碳迁移	390
四、[3,3] 迁移	392
第七节 螯移变反应	395
一、线型螯移变	395
二、非线性螯移变	396
第八节 简易伍德沃德——霍夫曼通则	396
内容提要	398
习 题	399
第十五章 有机合成	
本章要求	
第一节 合成路线的选择与书写	402
一、合成路线的选择	402
二、合成路线的书写	403
第二节 重要的有机合成反应	403
一、碳链增长反应	403
二、碳链缩短反应	405
三、成环的合成反应	405
四、官能团的转换合成反应	408
第三节 有机合成中的控制	410
一、官能团的保护	410
二、合成中的选择性問題	415
第四节 有机合成设计	417
一 概述	417
二 有机合成反推法	418
内容提要	429
习 题	429

第一章 取代基效应

本章要求

1. 系统掌握取代基效应的涵义及其对化合物性质和化学反应的影响。
2. 熟练掌握诱导效应、共轭效应、超共轭效应中电子云转移的方向，相对强度及对化学反应影响。
3. 进一步熟悉空间效应、场效应。

在分子中，取代基与其相连的原子间的相互影响称取代基效应。它主要包括诱导效应、共轭效应、场效应等电子效应和空间效应。

电子效应说明分子中电子云密度分布对性质所产生的影响。空间效应说明分子的空间结构对性质所产生的影响。这两种效应有时同时存在于一个体系中，既相互联系又互相制约，并在体系稳定状态下统一起来。

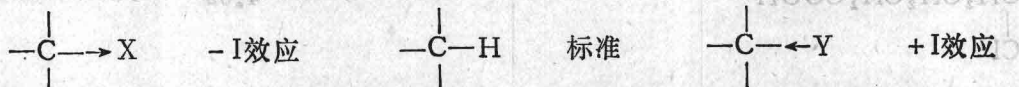
研究分子中的取代基效应，有利于我们进一步深刻了解分子结构和反应性能。

第一节 诱导效应

一、静态诱导效应

不同的原子间在形成共价键时，由于它们电负性的不同，共同的电子对偏向于某一原子而使共价键带有极性。在多原子分子中，一个键的极性可以通过静电作用影响到分子的其它部分，使分子的电子云密度发生一定程度的转移。这种转移是由成键原子电负性不同而引起的，并通过静电诱导作用沿着分子键而传递下去，把这种原子间的相互影响叫做诱导效应。在静态分子中所表现的诱导效应叫做静态诱导效应。

1. 诱导效应的方向 在有机化学中，诱导效应的方向是以C—H键作为标准来衡量的。碳氢化合物可以看作是其它有机化合物的母体。当C—H键的氢原子被其他原子(或原子团)取代，得到的衍生物和母体化合物的电子云密度分布加以比较，就能明显地看出诱导效应的存在。假定C—H键中的氢原子被一个电负性较它强的取代基X取代后，键的电子云将移向X，X表现了吸电子性，故把取代基X称为吸电子基。由它引起的诱导效应叫做吸电子诱导效应。一般用 $-I$ 表示。相反地，如果C—H键中的氢原子被一个电负性较它弱的取代基Y取代后，键的电子云将移向碳原子，Y表现了供电子性，故把取代基Y称为供电子基。由它所引起的诱导效应称为供电子诱导效应。一般用 $+I$ 表示：

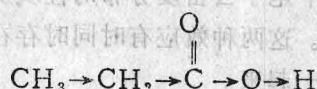
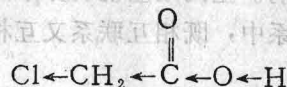


其中箭头表示诱导效应所引起的电子云沿键链转移的方向。表1—1中取代酸的强度可以明显看出诱导效应所起的作用。

表1—1 某些取代酸的强度

酸的 结 构	pKa (-lgKa)
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH}$	4.87
$\text{H}-\text{CH}_2\text{COOH}$	4.76
$\text{Cl} \leftarrow \text{CH}_2\text{COOH}$	2.86

诱导效应沿键链的传递是以静电诱导的方式进行的，只涉及电子云分布状况的改变，及键的极性的改变，一般不引起整个电荷的转移和价态的变化。如上所述取代酸酸性强度的变化可以表示如下：



这是氯原子的吸电及甲基的供电诱导效应的结果。由于氯原子吸电诱导效应影响依次诱导传递促进了质子的离解，加强了酸性，而甲基则由于供电诱导效应，阻碍了质子的离解，减弱了酸性。

在键链中通过静电诱导传递的诱导效应是与距离有关的，随着距离的增加，由近而远依次减弱，而且变化非常迅速，一般经过三个原子以后诱导效应已经很弱，相隔五个原子以上则基本观察不到诱导效应的影响。从表1—2中可以看出随着氯原子与羟基距离的增加，酸性明显下降。

表1—2 距离对诱导效应影响

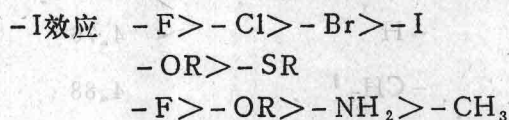
取 代 酸	pKa
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.82
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$	2.84
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOH}$	4.06
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.52
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	

诱导效应不仅通过σ键链传递，同样也可以通过π键传递，而且由于π键电子云流动性

较大，因此不饱和键能更有效地传递这种原子间的相互影响。

2. 静态诱导效应的相对强度 静态诱导效应的强度主要决定于官能团中心原子相对电负性的大小，比氢原子电负性愈大的则 $-I$ 效应愈强，比氢原子相对电负性愈小则 $+I$ 效应愈强。其一般规律如下：

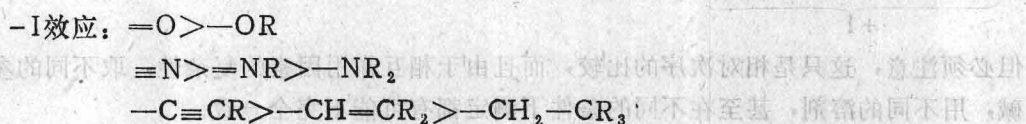
(1) 与碳原子直接相连的原子，如同一族的随着原子序数的增加而吸电子诱导效应随之降低。同一周期的元素自左向右吸电子诱导效应依次加强。



例如：下列化合物的 pK_a 值：

FCH_2COOH	$ClCH_2COOH$	$BrCH_2COOH$	ICH_2COOH	CH_3OCH_2COOH
2.66	2.86	2.90	3.18	3.83

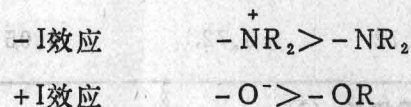
(2) 与碳直接相连的基团不饱和程度愈大，吸引电子能力愈强，则取代基的亲电诱导效应也愈大。这是因为不同的杂化状态 SP 、 SP^2 、 SP^3 杂化轨道中 S 成份比例不同引起的， S 成份的比例愈高电负性愈大，则吸引电子能力愈强。所以，亲电诱导效应强弱的次序为：



例如：

$HC \equiv CCH_2COOH$	$H_2C=CHCH_2COOH$	$CH_3CH_2CH_2COOH$
pK_a 3.32	4.35	4.82
$HOOCCH_2COOH$	$C_2H_5OOCCH_2COOH$	CH_3COCH_2COOH
pK_a 2.85	3.35	3.58

(3) 带正电荷的基团具有吸电子诱导效应 $(-I)$ ，带负电荷的基团具有供电诱导效应 $(+I)$ 。与碳直接相连的原子上具有配位键，亦有强的吸电子诱导效应。



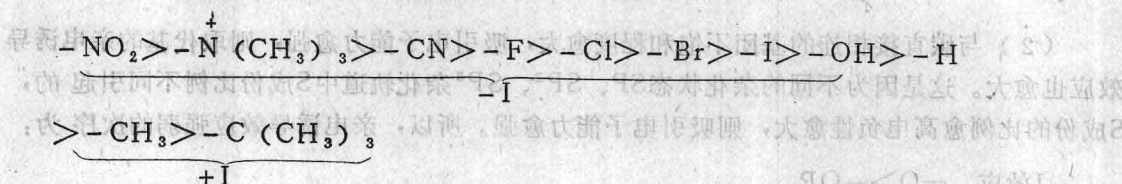
测定和比较诱导效应的相对强度，当前采用较多的方法是酸碱强度，偶极矩和核磁共振谱等。

①根据取代酸、碱的离解常数来比较诱导效应强度 一般先选取适当的一个酸或碱作为参考酸或参考碱，然后代入一系列不同的取代基，通过酸或碱强度的变化，排列取代基的诱导效应的强度顺序。例如以乙酸为参考酸具有 $X-CH_2COOH$ 通式，由于取代基诱导效应的方向和强度不同，其酸性强弱如表1—3所示。

表1—3. 以乙酸为参考酸的取代酸强度次序

X	pKa	X	pKa
-NO ₂	1.68	-I	3.12
-N ⁺ (CH ₃) ₃	1.83	-OH	3.83
-CN	2.46	-H	4.76
-F	2.66	-CH ₃	4.88
-Cl	2.86	-C(CH ₃) ₃	5.05
-Br	2.86		

由表中酸性的强弱可以推断取代基诱导效应的相对强度如下：



但必须注意，这只是相对次序的比较，而且由于相互作用因素的复杂性，取不同的参考酸、碱，用不同的溶剂，甚至在不同的条件下测定都有可能不完全一致。

②根据偶极矩的大小来比较取代基诱导效应强度 由于在同一个烃上用不同原子或基团取代后产生不同的化合物其偶极矩也不同，我们可以依此来排列不同取代基的诱导效应相对强度。

表1—4 烷烃取代物的偶极矩 (D)

取代基 偶极矩	-OH	-Cl	-CHO	-NO ₂	-CN
CH ₃ X	1.69	1.83	2.69	3.54	3.94
CH ₃ CH ₂ X	1.69	2.00	2.73	3.70	4.02
CH ₃ CH ₂ CH ₂ X	1.64	2.04	2.72	3.72	4.05

表1—5 氯代烷的偶极矩 (D)

氯代烷	偶极矩/D
CH ₃ Cl	1.83
CH ₃ CH ₂ Cl	2.00
(CH ₃) ₂ CHCl	2.15
(CH ₃) ₃ CCl	2.15