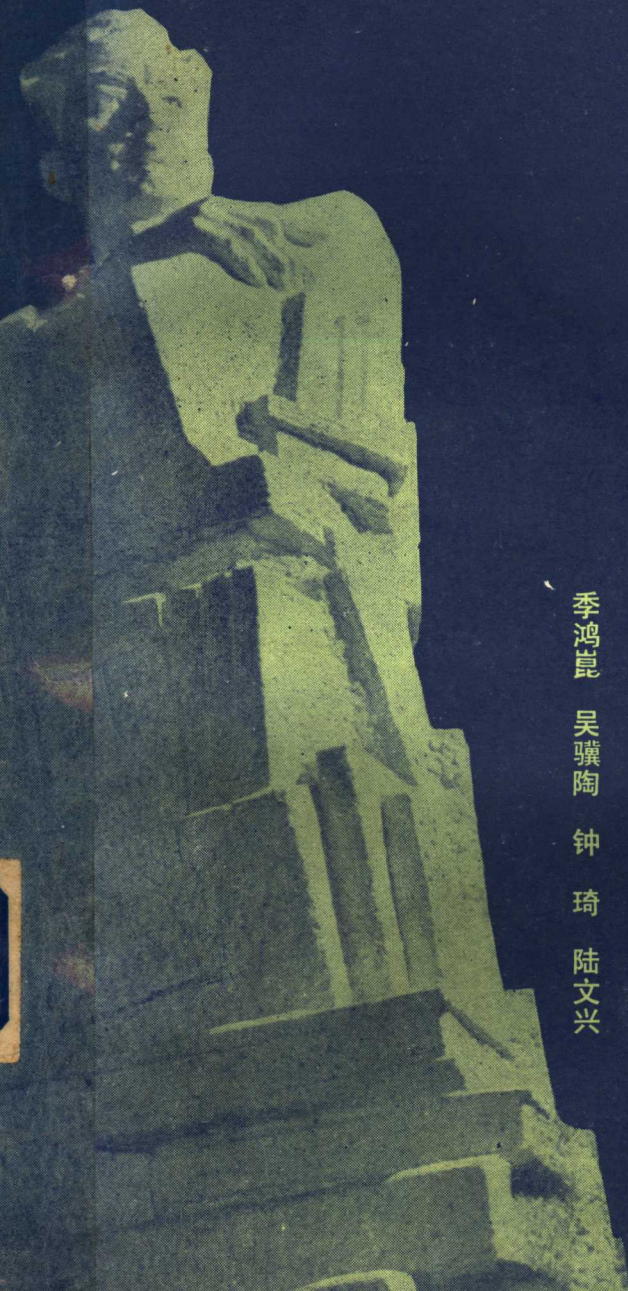


大学基础化学自学丛书

有机化学

下册

季鸿崑 吴骥陶 钟琦 陆文兴



大学基础化学自学丛书

有机化学

(下)

季鸿崑 吴骥陶 钟 琦 陆文兴

上海科学技术出版社

大学基础化学自学丛书

有 机 化 学

(下)

季鸿崑 吴骥陶 钟 琦 陆文兴

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

总发行所上海发行所发行 上海中华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 20.125 字数 446,000

1983年11月第1版 1983年11月第1次印刷

印数 1—23,500

统一书号: 13119·1100 定价: (科四) 1.85 元

目 录

第十三章 羧 酸

§ 13-1 羧酸的分类和命名	1	§ 13-6 取代酸	43
§ 13-2 羧酸的物理性质	10	§ 13-7 重要的羧酸	50
§ 13-3 羧酸的化学性质	16	本章小结	56
§ 13-4 酯化和水解反应历程	34	本章总习题	58
§ 13-5 羧酸的一般制法	39		

第十四章 羧酸衍生物

§ 14-1 羧酸酰基衍生物的分 类和命名	62	§ 14-5 乙酰乙酸乙酯和丙二 酸酯及其在有机合成 中的应用	94
§ 14-2 羧酸酰基衍生物的物理 性质	67	§ 14-6 有机合成路线的设计	105
§ 14-3 羧酸酰基衍生物的化 学性质	72	本章小结	109
§ 14-4 碳酸衍生物	88	本章总习题	111

第十五章 含氮化合物

§ 15-1 硝基化合物	113	料概述	167
§ 15-2 胺类	127	§ 15-6 分子重排	172
§ 15-3 腈和异腈	151	本章小结	178
§ 15-4 重氮和偶氮化合物	156	本章总习题	180
§ 15-5 物质的颜色和有机染			

第十六章 含硫和元素有机化合物

§ 16-1 有机硫化物	183	§ 16-2 含磷有机化合物	198
--------------------	-----	----------------------	-----

§ 16-3	有机硅化合物	205
§ 16-4	有机硼化合物	211
§ 16-5	有机铝化合物	218
§ 16-6	过渡金属有机化合物	220

§ 16-7	有机化学与元素周期表	227
	本章小结	230
	本章总习题	232

第十七章 杂环化合物

§ 17-1	杂环化合物的分类和命名	234
§ 17-2	杂环化合物的结构和芳香性	242
§ 17-3	五员杂环化合物	247

§ 17-4	六员杂环化合物	262
§ 17-5	稠杂环化合物	270
	本章小结	279
	本章总习题	279

第十八章 醌源化合物

§ 18-1	油脂	282
§ 18-2	合成洗涤剂 and 去污原理	291
§ 18-3	萜类化合物	296
§ 18-4	甾族化合物	307

§ 18-5	生物碱	315
§ 18-6	其他醌源化合物	329
	本章小结	332
	本章总习题	333

第十九章 碳水化合物

§ 19-1	碳水化合物的定义、分类和命名	336
§ 19-2	单糖的结构	338
§ 19-3	单糖的性质	358

§ 19-4	双糖	365
§ 19-5	多糖	369
	本章小结	377
	本章总习题	378

第二十章 蛋白质和核酸

§ 20-1	α -氨基酸	382
§ 20-2	肽	392
§ 20-3	蛋白质的性质	402
§ 20-4	蛋白质的结构	404

§ 20-5	酶	415
§ 20-6	核酸及其功能	422
	本章小结	441
	本章总习题	442

第二十一章 高分子化合物

§ 21-1 高分子化合物的一般概念和分类	445	§ 21-5 离子交换树脂	487
§ 21-2 高聚物的结构和性能的关系	449	§ 21-6 合成纤维	491
§ 21-3 高聚物的合成方法	462	§ 21-7 橡胶	495
§ 21-4 塑料	477	本章小结	501
		本章总习题	501

第二十二章 周 环 反 应

§ 22-1 分子轨道对称守恒原理	504	§ 22-4 σ -迁移反应	528
§ 22-2 电环化反应	511	本章小结	537
§ 22-3 环化加成反应	520	本章总习题	538

第二十三章 测定有机化合物结构的近代物理方法

§ 23-1 质谱技术	541	§ 23-4 核磁共振	574
§ 23-2 紫外和可见光谱	550	本章小结	589
§ 23-3 红外光谱	562	本章总习题	590
习题答案	594		
附录 官能团制备的总结	621		

第十三章

羧 酸

羧(sūo, 音梭)酸是含有羧基($-\text{COOH}$)的含氧有机化合物, 我们平常所说的有机酸就是指的这类化合物。它们广泛存在于自然界, 特别是植物界存在的种类和数量更多, 而且早已为人们所认识, 这也就是现在常见的羧酸, 往往有俗名的原因。羧酸这一类化合物, 在工业、农业、医药以及人们的日常生活中, 都有广泛的应用。

由于羧酸如此重要, 种类繁多, 碳胳和官能团都有各种特殊的变化, 所以我们在本章中, 除了就一般的情况作一些简略的概括性的介绍以外, 特别注意各类羧酸的分子结构和性质之间的相互关系和相互影响。这种影响, 不仅在碳胳和官能团之间存在, 还会在羧基和其他官能团(如卤原子、羟基、羰基等)之间存在。因此看起来头绪很多, 实际上并不很难, 只要我们记住各种官能团所表现的特征反应, 分类加以归纳, 还是很容易掌握的。

§ 13-1 羧酸的分类和命名

羧酸是由烃基(R 或 Ar) 和羧基组成的产物, 因此, 其通式可以写成 $\text{R}-\text{COOH}$ 或 $\text{Ar}-\text{COOH}$ (对于甲酸来说, 更为简单, $\text{R}=\text{H}$)。其中羧基部分为 $-\text{COOH}$, 通常认为它的价键结构式为:

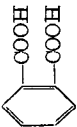
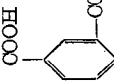
表 13-1 常见羧酸一览表

类别	名称	构造式	俗名	存在和主要用途
饱和脂肪酸	甲酸	HCOOH	蚁酸	赤蚁、蜂等体中, 荨麻植株中, 工业用
	乙酸	CH_3COOH	醋酸	食醋的重要成分, 工业用
	丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	初油	天然存在较少, 合成香料用
	丁酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	酪酸	汗液中, 奶油中, 在香料、药物中有多种用途
和脂	戊酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	缬草酸	某些植物中, 医药用
	己酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	羊油酸	奶油、椰子油、棕榈油中, 合成人造香料
脂肪	庚酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	葡萄酸	用于有机合成
	辛酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	羊脂酸	奶油、椰子油、棕榈油中, 用于香料、医药合成
族	壬酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	天竹葵酸	存在于牻牛儿苗科植物天竹葵中, 合成香料用
	癸酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	凤吕草酸	奶油、椰子油中, 合成香料用
一元羧酸	十二酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	羊蜡酸 月桂酸	月桂油、椰子油中, 用于药物和化妆品制造
	十四酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	豆蔻酸	花生油、椰子油、豆蔻油中, 用于合成香料等
羧酸	十六酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	软脂酸(棕榈酸)	多数油脂中, 肥皂和化妆品
	十八酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	硬脂酸	多数油脂中, 用途广泛
	二十酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	花生酸	花生油中, 用于有机合成
	二十二酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	山箭酸	山箭油中, 用于有机合成

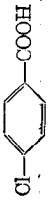
(续表)

类别	名称	构造式	俗名	存在和主要用途
不饱和一元脂肪酸	丙烯酸	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	败脂酸	用于油漆和高分子材料合成
	2-丁烯酸	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	巴豆酸	用于有机药物合成
	3-丁烯酸	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$		用作有机合成中间体
	丙炔酸	$\text{CH}\equiv\text{CCOOH}$		有机试剂
脂环酸	环烷酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $n=0, 1, 2, 3, \dots$		石油中, 合成油漆催干剂等
芳香族一元酸	苯甲酸		安息香酸	用作食品防腐剂
	苯乙酸			用作香料、医药
	苯丙烯酸		肉桂酸	存在于天然香树脂中, 用作医药、香料
饱和二元脂肪酸	乙二酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	草酸	植物体内广泛存在, 常用作还原剂
	丙二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	缩水苹果酸 (胡萝卜酸)	用于有机合成
	丁二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	琥珀酸	用于药物合成

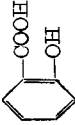
(续表)

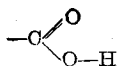
类别	名称	构造式	俗名	存在和主要用途
饱和二元脂肪酸	戊二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	胶酸	用于有机合成
	己二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	肥酸	用作医药和合成聚酯树脂
	庚二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$		用于合成高分子材料
	辛二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	软木酸 (在皮酸)	用作高分子材料和染料的原料
	壬二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	杜鹃花酸	用于有机合成和喷漆等
	癸二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	皮脂酸	用于合成树脂、油漆和香料、合成纤维
芳香族二元酸	邻-苯二甲酸		酞酸	在高分子、医药等工业上应用很广
	间-苯二甲酸		异酞酸	可转位为对-苯二甲酸
	对-苯二甲酸		对酞酸	用作涤纶的合成原料

(续表)

类别	名称	构造式	俗名	存在和主要用途
不饱和二元脂肪酸	顺-丁烯二酸	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	马来酸	脱水后得酞酐,有广泛用途
	反-丁烯二酸	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	富马酸 (延胡索酸)	可转位为酞-丁烯二酸
卤代酸	一氯乙酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$		医药、有机合成试剂
	二氯乙酸	CHCl_2COOH		医药制剂,有机合成中间物
	三氯乙酸	CCl_3COOH		是常用的生物试剂
	2-氯丙酸	$\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$		有机试剂
	3-氯丙酸	$\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		有机试剂
	对-氯苯甲酸			有机试剂

(续表)

类别	名称	构造式	俗名	存在和主要用途
羧基	2-羟基丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	乳酸	存在于牛乳, 糖类的发酵产物中, 用途广泛
	2-羟基丁二酸	$\text{HO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{COOH}$	苹果酸	存在于多种水果中, 用于医药
	2,3-二羟基丁二酸	$\text{HO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	酒石酸	存在于发酵产物中, 用于医药及试剂
	3-羟基-3-羧基戊二酸	$\text{HO}-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2\text{COOH}$	柠檬酸 (枸橼酸)	存在于多种水果中, 用于医药
	邻-羟基苯甲酸		水杨酸	存在于某些植物中, 用于医药、香料等
羧基	乙醛	CH_3CHO		有机合成中间产物
	丙酮	CH_3COCH_3	乙酰甲酯	生物体糖代谢的中间产物
	3-丁酮	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	乙酰乙酸	重要的有机合成试剂

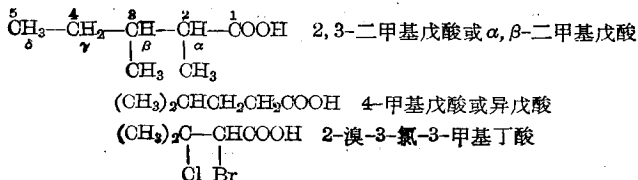


或简写为 $-\text{COOH}$ 。其中的烃基部分比较复杂，可以是脂肪烃基、脂环烃基，也可以是芳香烃基；可以是饱和烃基，也可以是不饱和烃基；可以是单纯的烃基，也可以是含有其他官能团的取代烃基。我们平常对羧酸的分类，就是按照它们的烃基来分的。此外，再根据羧基数目的多少，再分为一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。对于那些含有除 $-\text{COOH}$ 以外的其他取代基的羧酸，则称为取代羧酸。

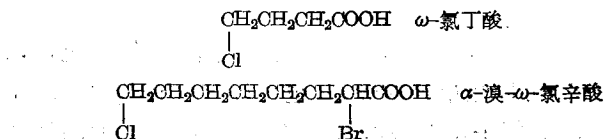
为了节省篇幅，我们将一些羧酸的分类和命名列于表 13-1 中，并将常见的俗名、存在和它们的主要用途一并附此，在以后的叙述中，我们对这些问题不再重复。

表 13-1 中所列俗名，一般都是由它们的最初来源而命名的，例如蚁酸最初是由蒸馏非洲红蚁所制得的，醋酸是由于它是食醋的主要成分，如此等等。

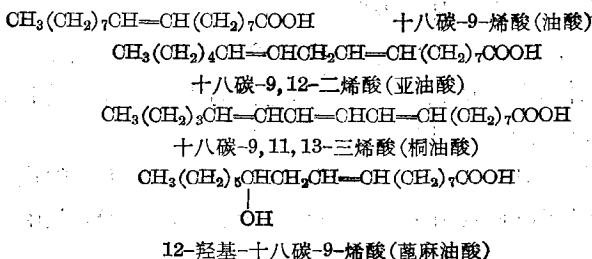
饱和一元羧酸的系统命名原则与醛的命名原则相似，即以含有羧基的最长碳链为主链，并以羧基碳原子的编号为 1，按主链碳原子多少称为某酸。当主链上有取代基时，固定从羧基一端起依次编号，用阿拉伯数字表明取代基的位次。对于主链碳原子不长的羧酸，也有用希腊字母来表示取代基的位次的，即以与羧基直接相连的碳原子为 α ，其余依次为 β 、 γ 、 $\cdots$ 等。例如



要注意,用希腊字母编号时,对于末端取代基,则不论主链有多长,概以 ω 表示,例如

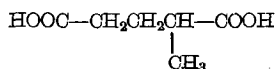


对于不饱和羧酸,主链碳原子的编号仍从羧基一端开始,即不以双键或叁键为主体,例如

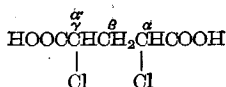


也可以用“ Δ ”(读作 delta)表示双键的位置,把表征双键位置的阿拉伯数字写在 Δ 的右上角,并将双键数目用汉字数字写在“烯”字前面,例如上列的十八碳-9-烯酸也可叫做 Δ^9 -十八碳烯酸,十八碳-9,12-二烯酸也可叫 $\Delta^{9,12}$ -十八碳二烯酸,其他依此类推。

脂肪族二元羧酸命名时,选择分子中含有两个羧基的最长碳链为主链,称为某二酸,如主链上有取代基存在时,应按取代基所连的那些碳原子位次最小为原则。例如

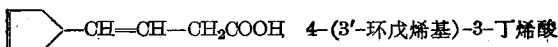
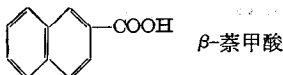
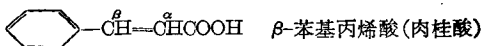


叫2-甲基戊二酸,而不叫4-甲基戊二酸。取代基的位次有时也用希腊字母表示,例如



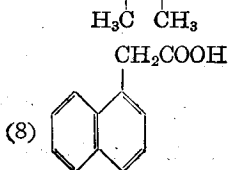
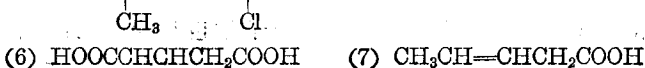
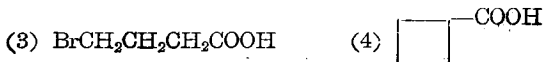
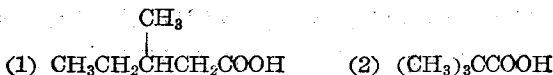
叫 α, γ -二氯戊二酸或 α, α' -二氯戊二酸, α' 表示另一个羧基的 α 位。

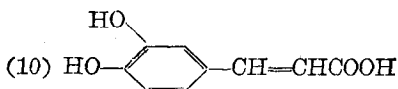
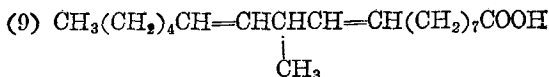
芳香族和脂环族羧酸通常作为脂肪酸的芳烃基或脂环烃基的取代物来命名的。例如



§ 13-1 习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物。





2. 写出下列化合物的构造式:

(1) β -氯丁酸

(2) ω -苯基丙酸

(3) (E)-3-氯-2-戊烯酸

(4) 2,2-二甲基丁二酸

(5) 2-丁炔酸

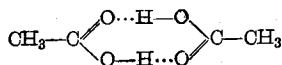
(6) 二十碳-5,8,11,14-四烯酸 ($\Delta^{5,8,11,14}$ -二十碳四烯酸)

§ 13-2 羧酸的物理性质

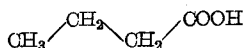
在直链的饱和一元羧酸中, 甲酸、乙酸、丙酸都是有刺激性气味的液体, 自丁酸至壬酸是具有令人厌恶臭味的油状液体, 含有十个碳原子以上的饱和一元脂肪酸都是白色蜡状固体, 无臭无味。饱和一元羧酸在水中的溶解度随碳原子数的增加而降低, 甲酸至丁酸都极易溶于水, 戊酸以上溶解度逐渐减小, 癸酸以上都不溶于水。饱和一元羧酸都易溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。

直链的饱和一元羧酸的沸点随着分子量的增加而增高。但羧酸的沸点比分子量相近的醇的沸点要高。例如甲酸(分子量 46) 沸点为 100.7°C , 而乙醇(分子量也是 46) 的沸点只有 78.5°C ; 又如乙酸(分子量 60) 沸点为 117.9°C , 而丙醇(分子量也是 60) 的沸点只有 97.4°C 。这是由于羧酸分子间氢键的键能比醇类分子间氢键键能大, 从而导致羧酸的双分子缔合的原故, 如甲酸分子间氢键键能为 7.2 千卡/摩尔, 而乙醇分子间氢键键能为 6.2 千卡/摩尔。根据蒸气密度的测定结

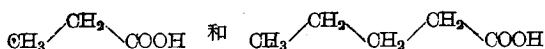
果，乙酸在蒸气的状态下，还是以下列双分子缔合的形式存在。



直链的饱和一元羧酸的熔点，随着烃基的增大呈锯齿形曲线上升，含偶数碳原子的羧酸的熔点比它相邻的两个奇数碳原子的羧酸都要高，如图 13-1 所示。这是因为偶数碳原子的羧酸，其分子对称性比奇数碳原子的羧酸大，即如



两个端碳原子 (CH_3 和 COOH) 分别处于分子锯齿链的两侧，而



的两个端碳原子都集中于分子锯齿链的一侧。这样，前者在晶格中的排列肯定比后者更紧密，分子间的引力更大，要使分

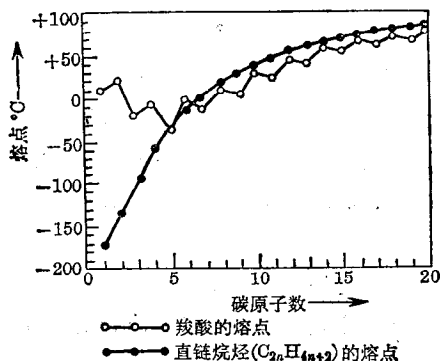


图 13-1 直链饱和一元羧酸的熔点曲线