

有机化学

(函授试用教材)

(下册)

杜汝励 编

华南师院化学系函授组出版

一九八〇年三月

目 录

第十一章 含氮化合物	(413)
第一节 硝基化合物	(413)
一、物理性质.....	(414)
二、化学性质.....	(417)
1. 还原反应.....	(418)
2. 硝基对芳环上取代基的影响.....	(422)
三、常见的硝基化合物.....	(424)
* 第二节 炸药简介	(426)
第三节 胺	(428)
一、胺的制法.....	(429)
二、物理性质.....	(431)
三、化学性质.....	(434)
1. 碱性与成盐.....	(434)
2. 氧化反应.....	(437)
3. 酰基化反应.....	(438)
4. 与亚硝酸反应.....	(441)
5. 异腈反应.....	(444)
6. 第四铵盐和第四铵碱的反应.....	(445)
四、重要的胺.....	(447)
第四节 重氮化合物和偶氮化合物	(448)
一、重氮盐的制备.....	(448)
二、重氮盐的性质.....	(451)

1. 取代反应(放氮反应)	(451)
(1) 重氮基被卤素取代	(451)
(2) 重氮基被腈基取代	(454)
(3) 重氮基被氢取代(去氨基作用)	(455)
(4) 重氮基被羟基取代(水解作用)	(456)
(811) 2. 保留两个氮原子的反应	(457)
(814) (1) 还原反应	(457)
(111) (2) 偶联反应	(458)

学习要求	(462)
------------	-------

复习题	(464)
-----------	-------

第十二章 杂环化合物	(468)
------------------	-------

第一节 杂环化合物的分类和命名	(469)
-----------------------	-------

第二节 五元杂环化合物	(476)
-------------------	-------

一、呋喃、噻吩、吡咯	(476)
------------------	-------

二、糠醛	(481)
------------	-------

三、吡唑和噻唑	(484)
---------------	-------

第三节 六元杂环化合物	(486)
-------------------	-------

一、吡啶及其衍生物	(487)
-----------------	-------

二、喹啉及其衍生物	(492)
-----------------	-------

学习要求	(494)
------------	-------

复习题	(495)
-----------	-------

第十三章 立体异构	(499)
-----------------	-------

第一节 几何异构	(499)
----------------	-------

一、几何异构体的命名	(500)
------------------	-------

二、几何异构体在性质上的差异	(504)
----------------------	-------

第二节 光学异构	(507)
----------------	-------

(108)	一、偏振光、旋光度与比旋光度	(507)
(107)	二、旋光性与分子结构的关系	(512)
(306)	三、含一个手性碳原子的光学异构	(514)
(308)	四、构型和表示方法	(517)
(375)	五、含两个手性碳原子的光学异构	(523)
(375)	1. 二个不相同手性碳原子的光学异构	(523)
(387)	2. 两个相同手性碳原子的光学异构	(527)
(387)	六、外消旋体的拆开	(529)
(387)	第三节 构象	(530)
(388)	一、乙烷和正丁烷的构象	(530)
(388)	二、环己烷的构象	(534)
	学习要求	(536)
	复习题	(539)
(392)	第十四章 糖类化合物	(541)
(100)	第一节 单糖	(543)
(303)	一、葡萄糖的结构	(543)
(303)	1. 葡萄糖的直链结构	(543)
(303)	2. 葡萄糖的环状结构	(545)
(303)	二、果糖的结构	(549)
(303)	三、单糖的重要性质	(550)
(303)	1. 差向异构化	(550)
(303)	2. 氧化反应	(551)
(303)	3. 成脎反应	(554)
(303)	4. 单糖的颜色反应	(556)
(313)	5. 发酵作用	(558)
(313)	四、糖甙	(559)
(313)	第二节 二糖	(561)

一、蔗糖	(561)
二、麦芽糖	(564)
第三节 多糖	(566)
一、淀粉	(566)
二、纤维素	(572)
学习要求	(578)
复习题	(580)
第十五章 氨基酸与蛋白质	(583)
第一节 氨基酸	(585)
一、氨基酸的分类	(586)
二、氨基酸的性质	(590)
1. 两性游离和等电点	(590)
2. 甲醛反应	(593)
3. 亚硝酸反应	(594)
4. 茚三酮反应	(594)
三、肽键与肽	(596)
四、氨基酸的应用	(598)
第二节 蛋白质的分子结构	(599)
一、蛋白质的一级结构	(600)
二、蛋白质分子的空间结构	(602)
第三节 蛋白质的性质和分类	(606)
一、蛋白质的两性游离和等电点	(606)
二、蛋白质的胶体性质	(608)
三、蛋白质的沉淀作用	(610)
四、蛋白质的变性作用	(612)
五、蛋白质的颜色反应	(614)

六、蛋白质的分类	(615)
七、蛋白质的利用	(617)
第四节 核酸	(618)
一、核酸的化学组成	(619)
二、核酸的分子结构	(621)
三、几种重要的核酸、核苷酸和核苷	(629)
四、核苷酸的生产及其应用	(633)
学习要求	(633)
复习题	(635)
第十六章 高分子化合物	(637)
第一节 概说	(637)
一、高分子化合物的分子量和多分散性	(638)
二、高分子化合物的特性	(640)
三、高分子化合物的分类和命名	(641)
四、高分子化合物的分子结构	(643)
五、高分子化合物的原料来源	(645)
第二节 高分子化合物的合成方法	(645)
一、加聚反应	(645)
1. 游离基聚合的反应历程	(646)
(1) 链的引发	(646)
(2) 链的增长	(648)
(3) 链的终止	(649)
2. 影响游离基聚合反应的因素	(650)
3. 聚合方法	(652)
4. 离子型聚合反应	(653)
5. 定向聚合	(653)
二、缩聚反应	(655)

(210)	第三节 塑料.....	六	(659)
(210)	一、聚氯乙烯.....	六	(660)
(210)	二、聚烯烃.....	六	(663)
(210)	三、酚醛塑料.....	六	(664)
(150)	四、有机玻璃.....	二	(667)
(050)	五、聚碳酸酯.....	三	(668)
(230)	六、聚四氟乙烯.....	四	(670)
(230)	七、塑料的简易鉴别法.....	六	(671)
(230)	第四节 橡胶.....	六	(673)
(230)	一、天然橡胶.....	六	(673)
(230)	二、合成橡胶.....	六	(676)
(230)	第五节 合成纤维.....	二	(682)
(10)	第六节 离子交换树脂.....	二	(689)
(11)	*第七节 高分子化合物的聚集状态.....	三	(696)
	学习要求.....	四	(700)
	复习题.....	五	(700)
	【附录】 各章习题解答.....	二	(702)

第十一章 含氮化合物

天然有机化合物是有机含氮化合物的重重来源之一。例如构成生物体的蛋白质、氨基酸、生物碱以及其它许多具有生理活性的物质大都是有机含氮化合物。可是有机物的另外两个重要来源——石油和煤焦油中有机含氮化合物的含量却很少，但是随着化肥（尿素）、有机药物、炸药、染料（分散染料、阳离子染料等），合成纤维和塑料工业的发展，对有机含氮化合物的需要量越来越大。同时石油化工中新技术，如氨氧化制腈，电解法中腈电解偶联制双腈和二胺等的发展，为大量生产有机含氮化合物提供了条件。

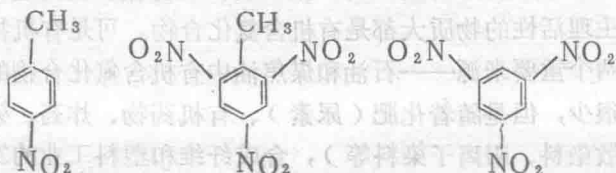
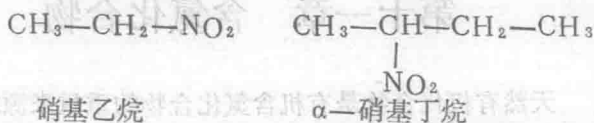
有机化合物的范围是很广的，例如前面学过的酰胺、尿素、腈等都属含氮化合物。本章主要讨论硝基化合物、胺类、重氮化合物和偶氮化合物。

第一节 硝基化合物

烃类分子中的氢原子被硝基（ $-\text{NO}_2$ ）取代后的生成物叫硝基化合物。

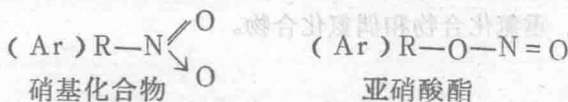
硝基化合物一般可分为脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物，或者按其含硝基数目多少分为一元、二元、多元硝基化合物。其命名方法一般与前面含氧化合物相同，脂肪族硝基化合物中，硝基与第一，第二及第三碳原子相连时，分别为第一、第二及第三硝基化合物。简单脂肪族硝基化合

物可用习惯命名法命名，较复杂的便用系统命名法命名。例如



对硝基甲苯 2,4,6-三硝基甲苯 (T, N, T) 1,3,5-三硝基甲苯 (T, N, B)

从上述化合物中，可以看出在硝基化合物中碳原子是和氮原子相联结的。它和亚硝酸酯互为异构体，在亚硝酸酯中碳原子是与氧原子相联结。

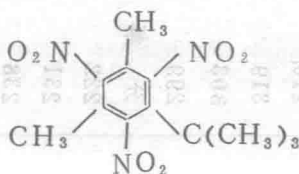


它们的化学性质各不相同，例如硝基化合物不能水解而亚硝酸酯能被水解成醇（或酚）和亚硝酸。

一. 物理性质

脂肪族硝基化合物为近乎无色的高沸点液体。这是因为在硝基中含有半极性键，偶极矩较大，因而分子间吸引力增加，所以沸点升高。芳香族硝基化合物中，除了一硝基化合物为高沸点液体外，一般为结晶固体，无色或黄色。硝基化

合物一般不溶于水，能溶于有机溶剂。有苦杏仁味，比水重。多硝基化合物具有爆炸性，有的具有强烈的香味，可以用作香料，例如=甲苯麝香，具有类似麝香的气味，又称人造麝香，其结构为：



液体硝基化合物是大多数有机化合物和许多无机盐的良好溶剂，且具有一定的化学稳定性，常用作某些有机反应的溶剂。

硝基化合物有毒，它的蒸气压虽不很大，但能透过皮肤而被机体吸收，与血液中的血红素作用而引起中毒，故使用时要注意。

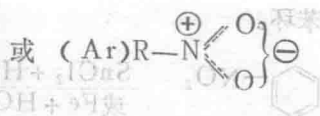
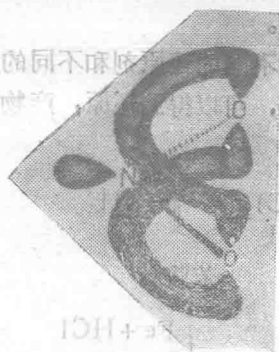
表11-1

硝基化合物的物理常数

化 含 物	分 子 式	熔点(°C)	沸点(°C)	比重 d_{4}^{20}
硝基甲 烷	CH_3NO_2	-28.6	101.2	1.130
硝基乙 烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	-90	114	1.052
硝基 苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5.7	210	1.203
邻二硝基 苯	$\text{O}-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$	118	319	1.565(17°)
间二硝基 苯	$\text{M}-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$	90	303	1.571(0°)
对二硝基 苯	$\text{P}-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$	174	299	1.625
1,3,5-三硝基 苯	$1,3,5-(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_3$	122	分解	1.688
邻一硝基甲 苯	$\text{O}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	$\alpha-9.5$	222	1.163
间一硝基甲 苯	$m-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	16	231	1.157
对一硝基甲 苯	$\text{P}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	52	238	1.286
2,4-二硝基甲 苯	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-1,2,4$	70	300	1.521(15°)
2,4,6-三硝基甲 苯	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3-1,2,4,6$	81	分解	1.654
2,4,6-三硝基氯 苯	$\text{ClC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3-1,2,4,6$	83	分解	1.797
α -一硝基 苯	$\alpha-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$	61	304	—
β -一硝基 苯	$\beta-\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$	79	—	—

節已幾直土基發勞，仰邊際嚴的基致恢基節干由大其，封群
 二、化学性质

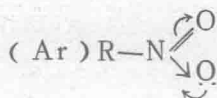
硝基化合物含有官能团硝基（—NO₂）。这个硝基是构成硝基化合物区别于其它物质的特殊本质。硝基中氮原子和两个氧原子上的P轨道可以互相交盖，形成包括三个原子在内的分子轨道可以下式表示



苯基硝

由于键长的平均化，硝基中两个氧原子是等同的，彼此之间没有区别。例如在硝基甲烷中，两个N—O键的键长都是1、21 Å。

然而为了书写方便起见，习惯上仍然采用含一个N=O双键和一个N→O半极性键来表示：



但是我们应该记住，硝基中两个氧原子是等同的，两个N—O键是等同的，没有什么区别。

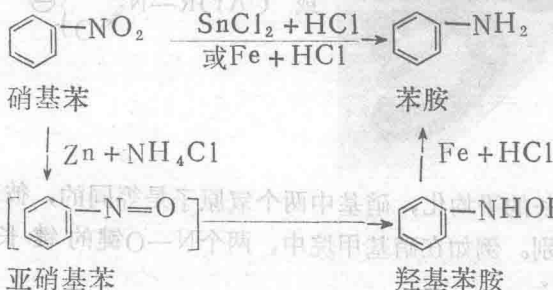
硝基具有温和的氧化性，因此还原反应是硝基化合物的

特性，其次由于硝基对烃基的强烈影响，使烃基上直接与硝基相连的碳原子上的氢活化，产生成盐反应，水解反应以及亚硝酸的反应等。

1. 还原反应

芳香族的硝基化合物的还原在实际上和理论上都具有很重要的意义。例如芳香胺就利用这个性质来制取的，它是很重要的染料中间体和其它化工原料。

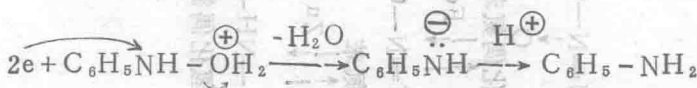
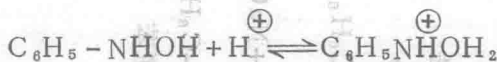
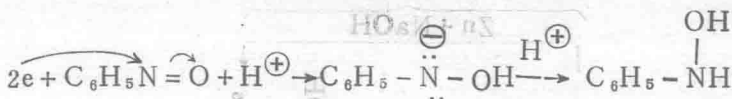
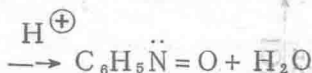
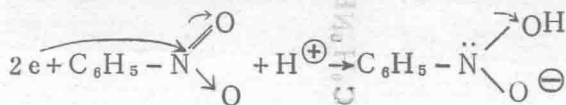
硝基化合物容易被还原，使用不同的还原剂和不同的介质（酸性、中性或碱性）进行反应，可以得到还原，产物只含一个苯环。



若在碱性介质中还原，常发生双分子还原，产物含两个苯环。

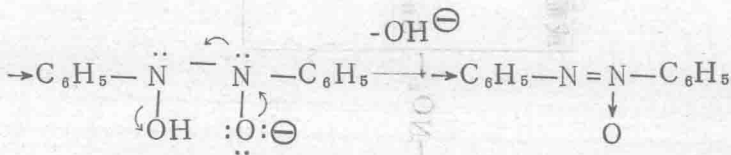
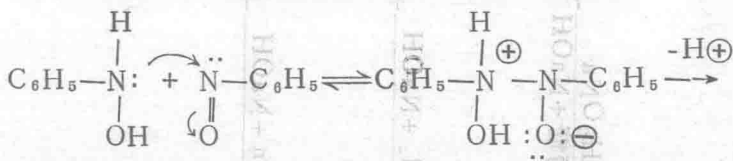


*硝基苯用金属还原反应的历程为：



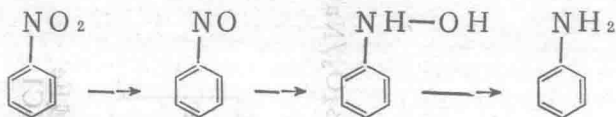
金属在这里是供给电子。

在碱性介质中还原生成的氧化偶氮苯，可能是由于中间生成的亚硝基苯和苯胺在碱性溶液中缩合而得到的。



在有机合成上，采用碱性还原，通过不同的还原剂得到氧化偶氮苯，偶氮苯和氢化偶氮苯。其中以氢化偶氮苯价值

根据硝基苯电解还原的研究，我们知道上述这些反应（即硝基苯的还原过程）都必须经过下列步骤：



2、硝基对芳环上取代基的影响

前面在芳烃一章中我们已经知道，由于硝基的吸电子性，能使苯环上电子云密度降低，因此使亲电取代反应很难发生，例如硝基苯的溴化、硝化、磺化都要比苯难得多，需要较高的反应温度。



尤其是费克反应，因为苯环上有了硝基就不能进行，所以硝基苯常用作费克反应的溶剂。

在卤化烃一章中，我们也曾经指出：苯环上的卤原子一般是非常稳定的。可是当它的邻位或者对位有硝基存在时就