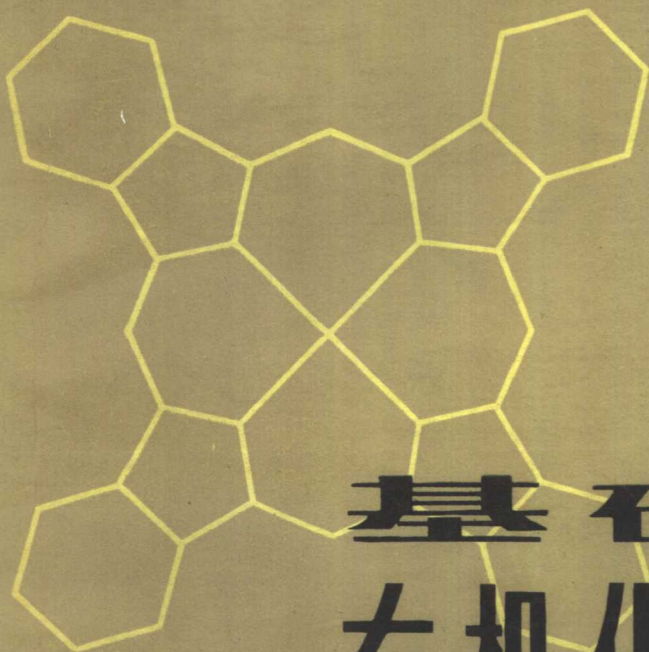




基础 有机化学

陈子稚 编著

科学出版社

基础有机化学

陈子稚 编著

内 容 简 介

本书着重介绍了六十年代以来取得重大进展的现代有机化学的主要内容,即结构、机理、合成。全书重点阐述了反应机理及其应用,同时力求对所涉及的反应与内容介绍得更广泛一些,以满足不同读者的需要。

本书可供中等学校化学教师,大专院校初年级学生及有关科技人员阅读参考。

基 础 有 机 化 学

陈子稚 编著

责任编辑 王玉生

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年3月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1986年3月第一次印刷 印张:21 1/8

印数:0001—7,900 字数:414,000

统一书号:13031·3105

本社书号:3941·13—4

定价: 3.90 元

序 言

在五十年代以前,不少人还认为,除极个别例子以外,要把一个化合物的结构和它的反应性完全结合起来,是一件办不到的事情。而现在,除个别情况外,我们已清楚了大多数有机反应的主要机理。根据一个化合物的结构式,不仅能够知道它的热力学稳定性,而且也能够判断出它的动力学反应性。六十年代中期以来,对周环反应机理的认识,更使我们在使用分子轨道理论阐明分子的结构及其反应性的关系方面前进了一大步。今天,如果一个人不具备现代有机化学结构和机理的基本知识而想从事这方面的工作,那他在“原子和分子”的世界中就是一个“盲人”。

编写本书的目的,就是为了向具有一定有机化学基础知识或经验的读者,比较系统地介绍现代有机化学的一些主要内容,特别是六十年代以来取得重大进展的那些领域。这些领域也是现代有机化学的主要内容,即结构、机理、合成。本书重点是阐述反应机理及其应用,同时力求对所涉及的反应及内容介绍得更广泛一些,以满足不同读者的需要。

在编写本书过程中,曾蒙中国科协胡先庚审校全稿,北京化工厂王民瑞、段长强、张玉英和中国化工咨询服务公司吴克文、尹本聪等多方鼓励与帮助,在此一并表示感谢!

书中或有谬误不当之处,尚请读者指正。

陈子稚

目 录

序言	vii
----	-----

第一篇 基础知识

第一章 绪言	2
第二章 化学键和分子结构	7
第一节 怎样表示一个有机化合物的组成	7
第二节 原子结构和原子轨道理论	13
第三节 共价键和分子轨道—— σ 键和 π 键	24
第四节 键的几种重要性质	35
第五节 分子电子式	39
第六节 小结	42
第三章 碳氢化合物的命名及其简单反应	43
第一节 直链烷烃的命名和物理性质	43
第二节 环烷烃的命名和物理性质	47
第三节 不饱和烃的命名和物理性质	50
第四节 芳香族碳氢化合物——芳烃	53
第五节 直链烷烃和环烷烃的反应	56
第六节 不饱和烃的反应	58
第七节 芳烃的反应	61
第四章 其它重要有机化合物的命名和反应	64
第一节 卤化物	64

第二节	醇、酚和醚	68
第三节	醛和酮——羰基化合物	75
第四节	羧酸及其衍生物	78
第五节	含氮有机化合物——胺	85
第五章	立体化学——分子的空间形状	89
第一节	立体式和键角	89
第二节	立体异构现象	92
第三节	几何异构——顺式-反式异构体	93
第四节	构象和旋转能障	97
第五节	旋光异构现象	108
第六节	小结	119

第二篇 结构与物性

第六章	分子间力——分子的结构同物理性质的关系	122
第一节	分子间力	122
第二节	分子间力同熔点和沸点的关系	128
第三节	分子间力同溶解度的关系	138
第四节	分子间力同其它物理性质的关系	145
第五节	包容化合物	146
第六节	小结	148
第七章	电子离域化——分子的结构和化学反应性	149
第一节	电子离域化——离域化分子轨道	149
第二节	结构和分子的反应性	163
第三节	小结	177
第八章	酸-碱理论——结构同酸-碱性质的关系	179
第一节	布隆斯特理论	179
第二节	路易斯理论	185

第三节	有机化合物的酸性	187
第四节	碳氢化合物的酸性	192
第五节	羧酸的酸性	193
第六节	有机碱	201
第七节	有机金属化合物	205
第八节	小结	208
第九章	有机反应的机理与活性中间体.....	209
第一节	机理的类型	209
第二节	反应的热力学和动力学要求	213
第三节	重要的碳原子活性中间体——正碳离子	221
第四节	负碳离子	227
第五节	碳烯	235
第六节	互变作用	237
第七节	动力学和热力学控制的反应	241
第八节	酸、碱催化反应	243
第九节	小结	247

第三篇 反应与机理

第十章	饱和碳原子上的亲核取代和消去反应(一).....	250
第一节	亲核取代反应—— S_N 反应	250
第二节	消去反应——E 反应.....	276
第三节	小结	288
第十一章	饱和碳原子上的亲核取代和消去反应(二)...	292
第一节	烷基卤化物的重要亲核取代反应	292
第二节	烷基卤化物与金属的反应——有机金属化合物的合成	301
第三节	烷基卤化物的重要消去反应	305
第四节	醇的取代和消去反应	308

第五节	脂肪胺的取代和消去反应	316
第十二章	烯和炔的加成反应	322
第一节	亲电子加成反应—— $C=C$ 的加成反应	323
第二节	共轭双键和丙二烯的加成反应	341
第三节	$C\equiv C$ 的加成反应	344
第四节	亲核加成反应	347
第五节	小结	349
第十三章	羰基化合物的亲核加成反应	350
第一节	加成反应机理	351
第二节	结构和反应性	353
第三节	简单的加成反应	357
第四节	简单的加成-消去反应——含氮亲核试剂的反应	366
第五节	羧酸及其衍生物的加成-消去反应	371
第六节	与格林尼亚试剂的反应	385
第七节	$C\equiv N$ 键的加成反应	390
第八节	1,2-和 1,4-加成反应	392
第九节	小结	394
第十四章	羰基化合物的缩合反应	395
第一节	产生负碳离子的方法——质子消去反应	395
第二节	烷基化反应——负碳离子的 S_N2 反应	404
第三节	醛醇缩合反应	413
第四节	酯缩合反应——克莱逊反应	426
第五节	内酯化化合物的反应——维梯希反应	430
第六节	米卡尔反应——共轭加成反应	433
第七节	小结	435
第十五章	芳环的亲电和亲核取代反应	436
第一节	亲电芳环取代反应的机理	436
第二节	取代基的定位效应及其对芳环活性的影响	444

第三节	芳环上重要的亲电取代反应	461
第四节	芳环亲核取代反应	477
第五节	芳胺的重氮化和重氮盐的反应	483
第六节	小结	493
第十六章	游离基反应和光化学反应	494
第一节	游离基的发生、构型和稳定性	495
第二节	游离基反应的机理和特点	501
第三节	游离基的取代反应	503
第四节	游离基的加成反应	512
第五节	自氧化和抗氧化剂	518
第六节	光化学反应	521
第七节	小结	528
第十七章	周环反应	529
第一节	轨道的对称性——伍德瓦尔德-霍夫曼规则	530
第二节	双烯合成——狄尔斯-阿尔德反应	537
第三节	1,3-偶极环加成反应	541
第四节	光化学环加成反应	544
第五节	σ -键重排反应	546
第六节	小结	548
第十八章	重排反应	549
第一节	正碳离子的重排反应	550
第二节	向缺电子的 N 原子上的移位反应	557
第三节	向缺电子的 O 原子上的移位反应	562
第四节	芳环的重排反应	564
第五节	小结	568
第十九章	氧化与还原反应	569
第一节	含氧化合物的氧化反应	570
第二节	C=C 双键的氧化反应	576

第三节	C—C 单键的氧化断裂反应	584
第四节	羰基化合物的还原反应	587
第五节	不饱和碳氢化合物的还原反应	596
第六节	卤素等其它官能团的还原消去反应	601
第七节	硝基化合物的还原反应	602
第八节	小结	604

第四篇 有机合成

第二十章	概论	606
第一节	保护基	606
第二节	等效试剂	616
第三节	硅烷基化	620
第四节	有机合成路线与方案的抉择	624
第二十一章	简单的有机合成	630
第一节	脂肪族化合物的官能团转换合成	630
第二节	碳骨架增减一个碳原子的合成	635
第三节	芳香族化合物的官能团转换合成	639
第二十二章	较复杂的有机合成	643
第一节	负碳离子进行亲核取代反应的合成	643
第二节	负碳离子对羰基的加成反应合成	649
第三节	负碳离子对双键的加成反应合成	652
第二十三章	碳环合成	655
第一节	小环的合成 (3—4 节)	657
第二节	普通环的合成 (5—7 节)	659
第三节	中等环及大环的合成 (8 碳以上)	663

第一篇 基础知识

化学是研究原子和分子的结构以及它们之间的相互变化的一门科学。化学作用有多么惊人——不到十种主要原子竟然能够组成数百万种有机化合物。没有两种化合物的空间结构是完全相同的,即使是同一化合物的分子,它们的空间形状也总是在千姿百态地不停顿地迅速变化着。由此可见,具有有关原子和分子的空间结构以及化学键的基础知识的素养是多么重要。

第一章 绪 言

本世纪的二十年代初期，苏联科学家奥巴林提出了一个设想，认为第一个复杂的有机物分子，是在一个含有很少甚至没有氧的世界中产生的。想象中那时候的世界是什么样子呢？空气中充满了水蒸汽、 CO_2 、 N_2 、 NH_3 和 CH_4 等。气候瞬息万变，太阳的照射很强烈，但有时又乌云压顶，雷声隆隆，狂风暴雨，而地球内部放射性物质衰变能量的注入，更激化这一复杂过程，生命的始祖——复杂的有机化合物就诞生在这一片混杂气氛之中。

五十年代，米勒在芝加哥大学用 H_2 、 H_2O 、 NH_3 和 CH_4 模拟仿造了一种环绕地球的人工大气，并对之施行人工放电，结果产生了一系列化合物。他从中发现了氨基酸——合成蛋白质的基本分子。

在地球经历的漫长岁月中，自然界最伟大的成就之一，可能就是合成了生命物质，它是一系列奇妙而又错综复杂的有机合成过程的产物。个中奥妙，我们至今仍知道甚少。但据可靠记载，人类在史前期就已知道利用粮食发酵法来酿酒和制醋。我国在周朝就设有掌管酿酒、制醋和染色的官职。可是，直到十八世纪末，人们才开始由动植物体中分离出纯有机物质并对之进行研究。1784年，拉瓦锡归纳出这些化合物

的共同特点,它们都含有碳和氢,往往还含有氮和磷。由于这些化合物的结构都很复杂,能够燃烧,而且来源于动植物,因此十九世纪初期著名化学家贝齐里乌斯提出这样的看法:有机化合物具有人力所不能从无机元素合成出来的一种特殊生命力。这就是有机化学名称的由来。但是,没隔多久,武勒在1828年就由氰酸铵合成出了第一个有机化合物——尿素。虽然那种认为有机化学只是专门研究生命物质的时代早已过去,但有机化学这名称还是沿用下来。现在大家很清楚,有机化学是研究含碳化合物的科学。

在十九世纪前期,人们已经分离并制备成功很多种有机化合物并对它们进行过某些研究,但在结构方面的知识仍很贫乏。直到1852年富兰克林才首先提出了“价”的概念。1858年凯库勒发表了著名的关于碳的化学键的论文,首先提出碳是四价的,碳和碳成键,碳还可以形成重键等概念。同年,他和库泊各自分别提出使用价键表示分子结构的方法。几年之后,凯库列又提出了苯的结构式,这是他对有机化学的最大贡献。人们至今使用的以结构式来表示分子并说明分子性质的方法,其起点应该追溯到这里。

拉贝尔和范霍夫两人在1875年提出了有关碳原子正四面体结构的学说,这就是有机分子空间理论的开端。

继汤姆逊1897年发现电子之后,1913年波尔提出了原子结构的波尔理论,路易斯和柯塞尔两人又各自提出了化学键的电子学说。路易斯更进一步阐明共用电子对成键(共价键)的学说。根据后者的理论发展了我们至今仍在广泛使用

的电子式。

从十九世纪中期到本世纪初期的几十年间，由于无数先驱者的努力，在有机化学领域里建立起了初步的结构理论，这对有机化学的迅速发展起了很大的推动作用。但是，我们也应看到，这些理论还仅仅是在数据基础上对客观事物的归纳和总结。它们最多只可以解释已经出现的结果和现象，而对将要出现的结果和现象缺乏预见性。换句话说，直到近几十年以前，有机化学对于我们来说仍然是一个必然王国。很多有机化学家仍然处于一种知其然，而不知其所以然的境地。指导他们工作的原则是经验和技巧，而不是理论。

在有机化学的教学方面也是如此。我们不妨回想五十年代以前的有机化学教科书是怎样的呢？一开始大都讲元素分析和分子量测定之类实验，接着就是一章一章地对按官能团分类的同系物的叙述，罗列出各式各样的反应和定义。学生们对这些东西只是死记硬背，以后在实际工作中却很少能够用得上它们；且随着有机化学的迅速发展，课题越来越广泛，要研究的物质越来越多，无论从深度或广度上产生的矛盾也越来越突出，因而再也不能沿袭老办法组织教材了。出路何在？只有从探讨物质结构、反应机理之类规律性问题入手。

简单说来 有机化学本身是研究碳原子同其它原子之间的作用的一门科学。各式各样有机反应的结果，足能够形成近乎天文数字之多的有机化合物。这些反应在形式上尽管非常复杂，在实质上不过仅仅是化学键的形成和断裂这两类变化的结果。现代有机化学研究主要内容之一是反应机理，也

就是研究反应过程中键是怎样形成和断裂的？什么样的反应条件？什么样的反应步骤？等等。从这样的认识出发，有机化学教学的内容有了很大的改变。人们可以摆脱老一套死记硬背的方法，而只需记住少得多的东西，掌握一些基本的理论和原则，就可以对有机化学有比过去深刻得多、全面得多的了解。据此，现在已经能够对从未进行过的反应实行预测，对反应的进程加以控制。而过去免不了盲目的试验，摸索和碰运气来试图解决所遇到的问题。

有机化学发生的这种质的变化，可以追溯到 1925 年物理学创立量子力学的时候。根据量子力学的理论，电子运动的行为可以用一个偏微分方程——薛定谔方程来描述，化学现象中的键的形成和断裂是原子间电子运动变化的结果。用量子力学的理论对反应机理进行广泛深入地研究，终于使有机化学进入了一个新的发展阶段。

在自然科学的所有领域中，恐怕没有哪一门学科的已知资料像有机化学那样浩瀚而庞杂了。目前在已发现的 700 多万种化合物中，绝大多数是有机化合物。因而对有机化合物进行系统化的研究及有机化学研究方法的理论化，是一个极为繁重而又意义重大的任务。虽然我们对大多数有机化学反应的机理已程度不等地知道一些，诸如反应分子如何接近，经过多少步骤，哪一个键先断裂，哪一个键先形成，什么条件等等。但是，尚待知道的比我们已经知道的要多得多。因而，运用机理探讨的方法来解决具体实际问题，自会遇到不少的困难，这是无疑的。就像文法之于语言一样，违反文法的基本原则的

语句常常是错的，但是百分之百符合文法要求的词句也未必就是很好的语言。运用机理分析来否定一个反应往往比较可靠，但经它所肯定的反应也并不一定就能发生。我们所研究的客观世界虽是非常复杂的，但只要我们运用科学的方法，确实掌握事物变化的内在规律，仍有捷径可寻。

第二章 化学键和分子结构

近二十余年以来，人们广泛使用原子和分子轨道的概念来解释和描述成键过程，这对于进一步了解各种反应的机理是极为重要的。本章先对有机化学的一些基本概念作简要介绍，然后再讨论原子和分子轨道。

第一节 怎样表示一个有机化合物的组成

§ 2.1 实验式和分子式

表示一个有机化合物的最初步的也是最简单的方法，就是给出所含各元素的百分比，并由此得出实验式。例如有一个有机化合物，经元素分析后得出如下数据：碳 55.7%，氢 9.4%，氮 16.3% 和氧 18.6%。将这些数字除以相应的原子量可得到这样的式子： $C_{4.64}H_{9.32}N_{1.17}O_{1.16}$ 。用 1.17 通分可得到 $C_{3.98}H_{7.98}N_{1.00}O_{0.99}$ 。考虑到分析中的误差，这个式子可写为 C_4H_8NO ，这就是实验式。

实验式仅仅表示出了这个化合物中各种元素间的比例关系。 C_4H_8NO 同 $C_8H_{16}N_2O_2$ 以及 $(C_4H_8NO)_n$ 的分析结果都是相同的。所以，为了确切知道一个有机物分子所含各原子的数目，还需测定分子量。这可以用测量沸点升高值或凝固点