

有机化学

(上册)

黄化民 主编

吉林大学出版社

有 机 化 学

(上册)

黄 化 民 主 编

编写人员

黄化民 张玉山 徐之雒

王淑芳 刘福安 张景文

吉林大学出版社

有机化学

(下册)

黄化民 主编

编写人员

黄化民 张玉山 徐之雒

王淑芳 刘福安 张景文

吉林大学出版社

有 机 化 学 (上册)

黄化民 主编

吉林大学出版社出版
(长春市东中华路29号)

吉林省新华书店发行
吉林大学印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米 1/16

1992年7月第1版

印张: 20.875

1992年7月第1次印刷

字数: 475千字

印数: 1—1500册

ISBN 7-5601-1218-8/O·131

定价: 5.75元

前 言

在80年代的10年中,我们在教学上主要使用过两本教材,即R.T.Morrison等著《有机化学》和邢其毅等编《有机化学》。这两本教材的共同优点是内容丰富,取材新颖,特别是注意对有机化学规律的阐述。但对基础课教学来讲,显得篇幅太多。根据教学需要,有机教研室几位从事过有机化学教学的老师组织起来,重新编写了这本适合有机化学教学要求的教材。

本书由黄化民教授主编,参加编写的有黄化民(一、八、十六章)、张玉山(六、七、十四章)、徐之雒(五、九、十五章)、王淑芳(四、十七、十八章)、刘福安(二、三、十一章)及张景文(十、十二、十三章)。在编写中保持了原使用教材的理论深度,并特别注意了以下几个问题。

1. 有机化合物可以看做是烃及烃的衍生物或烃的多官能团衍生物,为此本书在体系上分成三大部分,即烃,烃的含卤、氧、氮原子官能团的衍生物及专题(多官能团或专章)来进行编写。

2. 国内已出版的教材对有机物的命名全部分散到各章去讲,这样,对于有机物整体的命名原则,特别是官能团顺序原则及化学介词常无适当位置。本书把命名的部分内容集中在绪论中叙述,使对有机物命名原则从一开始就能有初步的整体概念,而具体的命名方法,仍留在各章叙述。

3. 立体化学在有机结构理论的研究中,占有越来越重要的位置,本书把立体化学作为一章,提前到烷烃后边论述。

4. 共振论在有机化学理论中的作用几乎已被各国的有机化学家所承认,本书对这部分内容给予了更多的重视。

5. 波谱学在有机物分析中的作用是大家共识的,为了能尽早运用波谱学知识分析有机物,我们提前把这一章放在烃的后边来叙述。

本书初稿写成后进行了认真的互相审查,其中波谱部分又经孙允秀、李叶芝两位老师的审查。根据审查提出的意见编者进行了认真、仔细的修改,最后由黄化民教授统一整理、补充、修改和定稿。限于编者的水平,加以成稿时间仓促,书中缺点错误在所难免,希望提出批评指正。本书上册插图由傅国梁同志绘制,谨此表示谢意。

编 者

1990年8月

目 录

第一章 绪 论	(1)
1.1 有机化学的产生和定义.....	(1)
1.2 有机化合物特性及研究有机化学的重要意义.....	(2)
1.3 有机物的结构理论.....	(4)
1.4 电子效应和空间效应.....	(24)
1.5 有机反应的分类.....	(25)
1.6 有机化学反应历程的研究方法.....	(27)
1.7 有机化合物的分类.....	(28)
1.8 有机化合物的命名.....	(30)
第二章 烷 烃	(33)
2.1 烷烃的结构.....	(33)
2.2 烷烃的同分异构.....	(35)
2.3 烷烃的命名法.....	(42)
2.4 烷烃的物理性质.....	(44)
2.5 烷烃的化学性质.....	(47)
2.6 烷烃的卤代反应历程.....	(51)
2.7 烷烃的来源和制法.....	(58)
第三章 立体化学基础	(60)
3.1 有机化合物的异构现象和分类.....	(60)
3.2 对映异构现象.....	(60)
3.3 含有一个手性碳原子的对映异构.....	(64)
3.4 含有二个不相同手性碳原子的对映异构.....	(70)
3.5 含有二个相同手性碳原子的对映异构.....	(71)
3.6 烷烃卤代反应的立体化学.....	(73)
3.7 外消旋体的拆分.....	(76)
第四章 烯烃和二烯烃	(78)
4.1 烯烃和二烯烃的结构.....	(78)
4.2 烯烃和二烯烃的命名.....	(81)
4.3 烯烃和二烯烃的立体异构.....	(82)
4.4 烯烃的物理性质.....	(85)
4.5 烯烃的加成反应.....	(86)
4.6 烯烃的亲电加成反应历程.....	(95)
4.7 硼氢化 - 氧化反应.....	(105)
4.8 烯烃的游离基加成反应.....	(109)

4.9 羟汞化-脱汞反应	(111)
4.10 与卡宾和类卡宾的加成	(113)
4.11 烯烃的氧化反应	(117)
4.12 烯丙基氢的卤代和烯丙基共轭体系	(121)
4.13 烯烃的聚合反应	(126)
4.14 共轭二烯烃的反应	(129)
第五章 炔 烃	(137)
5.1 炔烃的结构	(137)
5.2 炔烃的命名	(138)
5.3 炔烃的物理性质	(138)
5.4 炔烃的化学性质	(139)
5.5 乙 炔	(145)
5.6 炔烃的制备	(146)
第六章 脂环烃	(147)
6.1 脂环烃的分类和命名	(147)
6.2 脂环烃的性质	(149)
6.3 环的稳定性与拜尔(Baeyer)张力学说	(151)
6.4 环己烷及其衍生物的构象分析	(153)
6.5 脂环化合物的立体异构现象	(158)
6.6 萜 类	(160)
6.7 甾族化合物	(164)
6.8 脂环化合物的来源和制法	(166)
第七章 芳香烃	(168)
7.1 芳烃的结构	(168)
7.2 芳烃及其衍生物的异构现象和命名	(172)
7.3 芳烃的物理性质	(175)
7.4 芳烃的亲电取代反应	(175)
7.5 芳香亲电取代反应历程	(185)
7.6 芳香亲电取代的定位效应	(190)
7.7 定位效应的理论解释	(194)
7.8 芳烃的其他反应	(198)
7.9 芳烃的来源	(203)
7.10 非苯芳烃	(204)
第八章 有机化合物的波谱分析	(208)
8.1 电磁波谱的一般概念	(208)
8.2 紫外光谱	(209)
8.3 红外光谱	(213)
8.4 核磁共振	(220)

8.5 质 谱	(233)
第九章 卤代烃	(240)
9.1 卤代烃的分类和命名	(240)
9.2 卤代烃的物理性质	(241)
9.3 卤代烃反应	(242)
9.4 亲核取代反应历程	(251)
9.5 亲核取代反应立体化学	(253)
9.6 影响取代反应的因素	(255)
9.7 S_N1 反应和分子重排	(263)
9.8 S_N1 反应的离子对历程	(264)
9.9 消除反应, E1 和 E2 历程	(265)
9.10 芳香卤代烃亲核取代反应	(272)
9.11 卤素对烃基反应活性的影响	(276)
9.12 卤代烃的制备	(278)
9.13 重要的卤代烃	(279)
第十章 醇、酚、醚	(281)
10.1 结构、分类、命名及波谱分析	(281)
10.2 物理性质	(284)
10.3 化学性质	(286)
10.4 醇、酚、醚的制法	(319)

目 录

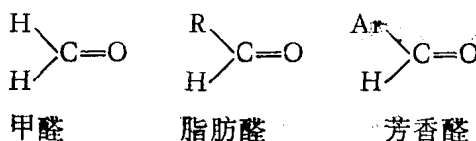
第十一章 醛和酮	(327)
11.1 醛、酮的结构和命名.....	(327)
11.2 醛、酮的物理性质.....	(329)
11.3 醛、酮的化学性质.....	(332)
11.4 α, β -不饱和 醛 酮.....	(373)
11.5 醌.....	(377)
11.6 醛、酮的制法.....	(380)
第十二章 羧酸	(383)
12.1 羧酸的结构和命名.....	(383)
12.2 羧酸的物理性质.....	(384)
12.3 羧酸的化学性质.....	(387)
12.4 羧酸的制法.....	(398)
第十三章 羧酸衍生物	
13.1 羧酸衍生物的结构和命名.....	(400)
13.2 物理性质.....	(401)
13.3 化学性质.....	(402)
13.4 酰胺的特殊性质.....	(412)
13.5 酯的其它性质.....	(415)
13.6 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在合成上的应用.....	(417)
13.7 油酯和蜡.....	(420)
第十四章 含氮化合物	(424)
14.1 硝基化合物.....	(424)
14.2 胺.....	(427)
14.3 联苯胺重排和吡啶醇型氨基反应.....	(438)
14.4 重氮盐和偶氮化合物.....	(440)
14.5 染料.....	(446)
14.6 胺的制法.....	(449)
第十五章 杂环化合物和生物碱	(452)
15.1 杂环化合物及其结构与命名.....	(452)
15.2 五员杂环化合物.....	(453)
15.3 六员杂环化合物.....	(459)
15.4 喹啉和异喹啉.....	(464)
15.5 吲哚.....	(468)

15.6	一些杂环衍生物介绍.....	(470)
15.7	生物碱.....	(473)
第十六章	周环反应及前线轨道理论的应用.....	(483)
16.1	轨道理论.....	(483)
16.2	环加成反应.....	(493)
16.3	电环化反应.....	(501)
16.4	σ -迁移重排反应.....	(504)
第十七章	碳水化合物.....	(512)
17.1	分类、命名、来源.....	(512)
17.2	单糖的反应.....	(513)
17.3	单糖的 <i>D,L</i> 构型.....	(521)
17.4	<i>D</i> -(+)-葡萄糖的开链结构.....	(524)
17.5	单糖的环状结构.....	(529)
17.6	低聚糖.....	(533)
17.7	多糖.....	(537)
第十八章	氨基酸、肽和蛋白质.....	(541)
18.1	氨基酸.....	(541)
18.2	肽.....	(552)
18.3	蛋白质.....	(565)
18.4	核酸.....	(569)

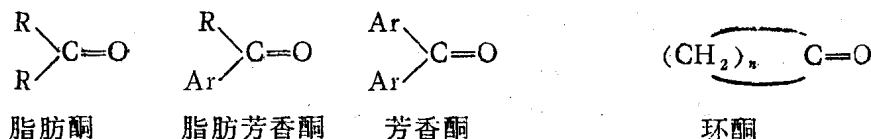
第十一章 醛和酮

11.1 醛、酮的结构和命名

醛和酮都是含有羰基 (>C=O) 官能团的化合物, 因此统称羰基化合物。若羰基碳原子上至少连有一个氢原子的是醛。如:



若羰基碳原子上连有两个烃基的是酮。如:



因此也将 >C=O 叫作酮基, >C=O 叫作醛基, 简写成 —CHO 。

羰基是由碳和氧以双键结合成的原子团, 其中一个是一个 σ 键, 一个是 π 键。羰基中的碳原子是 sp^2 杂化状态。碳原子的一个 sp^2 杂化轨道与氧原子的一个未成对电子 $2p$ 轨道沿轴向交盖形成 C—O σ 键; 碳原子未参与杂化的 $2p$ 轨道与氧原子的另一个 $2p$ 轨道平行交盖形成 π 键。因此, 羰基具有三角形平面结构, 氧、羰基碳和直接连羰基碳上的两个原子位于一个平面内。例如最简单的羰基化合物——甲醛分子的结构见图 11-1。

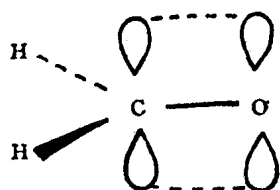


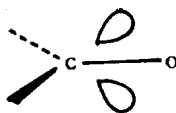
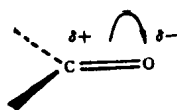
图 11-1 甲醛的结构

表 11-1 甲醛的键长和键角

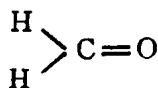
键长 (nm)		键角	
C=O	0.1203	HC—O	121.3°
C—H	0.1101	H—C—H	116.3°

醛、酮分子中的 >C=O 键键能分别是 736 kJ/mol 和 749 kJ/mol, 比两个 C—O 键键能 ($358 \text{ kJ} \times 2$) 还大。可见 >C=O 键是一个很强的键。

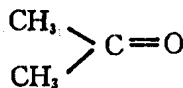
碳氧双键虽然是由一个 σ 键与一个 π 键组成, 但由于氧原子的电负性较大, 其容纳负电荷能力很强, 因此电子并非均等地被碳、氧原子共享, 易流动的 π 电子云强烈拉向氧原子周围, 从而使氧原子附近的电子云密度增高, 碳原子附近的电子云密度降低。因此, 羰基是一个极性基团, 它的氧原子带有部分负电荷, 而碳原子带有部分正电荷。



羰基具有极性，故羰基化合物是极性分子，有一定偶极矩。例如：



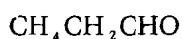
偶极矩 2.27D



2.85D

醛、酮根据分子中含的羰基数目分为一元醛酮，二元醛酮和多元醛酮；根据烃基中是否有双键或叁键分为饱和醛酮和不饱和醛酮；根据烃基的类别又可分为脂肪族醛酮芳香族醛酮，脂肪芳香族醛酮和脂环族醛酮。

脂肪族醛的系统命名法遵循通常规则命名，选取含有醛基的最长碳链作母体，称为某醛。编号由醛基的碳原子开始，取代基的位置用数字标出，有时也用 α ， β ， γ 表示。例如：



丙醛



3-甲基丁醛

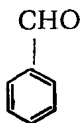
β -甲基丁醛



2,4-二甲基戊醛

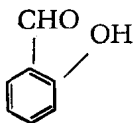
α, γ -二甲基戊醛

对于芳香醛则当作甲醛衍生物命名，但有时常用它的俗名。例如：



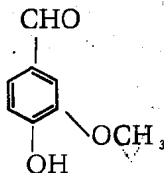
苯甲醛

(苦杏仁油)



邻羟基苯甲醛

(水杨醛)

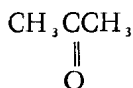


4-羟基-3-甲氧基苯甲醛

(香兰醛)

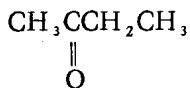
酮有两种命名方法，普通命名法是用与酮基相连的两个烃基名称，相应加上一个酮字。

酮的系统命名是将带有羰基的最长碳链为母体，称为某酮，编号从靠近羰基的一端开始。例如：



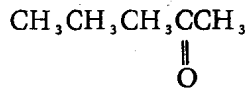
二甲基酮

丙酮



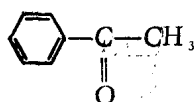
甲基乙基酮

丁酮

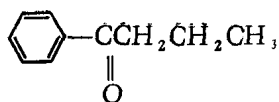


甲基正丙基酮

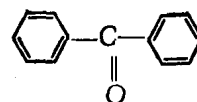
2-戊酮



苯基甲基酮
苯乙酮



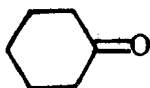
苯基丙基酮
1-苯基-1-丁酮



二苯基酮

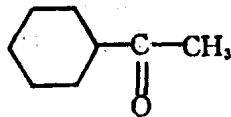
对于脂环酮的羰基在环内的称环内酮，在环外的叫环外酮。例如：

环内酮



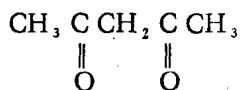
环己酮

环外酮

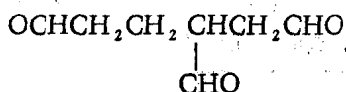


环己基甲基酮

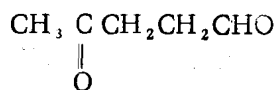
对于多元醛酮完全可以使用上述原则。例如：



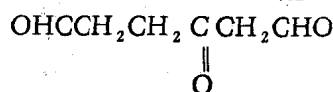
2,4-戊二酮



3-甲酰基己二醛

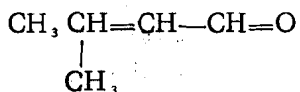


4-戊酮醛(或4-氧代戊醛)

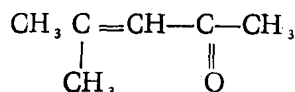


3-氧代己二醛

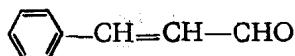
不饱和醛、酮常用系统命名法命名，在命名时选择含羰基及碳碳重键的最长碳链为主链（并从靠近羰基的一端开始编号。例如：



3-甲基-2-丁烯醛



4-甲基-3-戊烯-2-酮

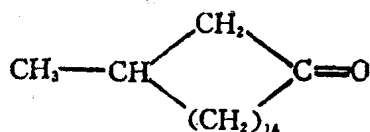


3-苯基丙烯醛
(肉桂醛)

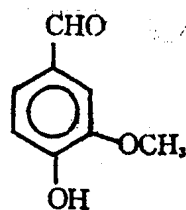
11.2 醛、酮的物理性质

常温下，除甲醛是气体外，十二个碳原子以下的脂肪醛酮是液体，高级脂肪醛酮和芳香酮多为固体

低级醛（特别是甲醛）具有强烈刺激性气味，中等分子量的醛酮，如壬醛、癸醛具有水果香味。许多脂环酮，取代芳醛和芳酮都是常用的香料，在化妆品工业和医药工业中广泛使用。如



麝香酮



香兰醛

由于羰基具有极性，因此醛酮的沸点比分子量相当的烷烃和醚高得多，但由于羰基本身不能形成氢键，因此沸点比相应分子量的醇低。例如：

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
M. W	58	58	58	60
bp, °C	48.8	56.2	-0.5'	8
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			
M. W	60			
bp, °C	117.3			

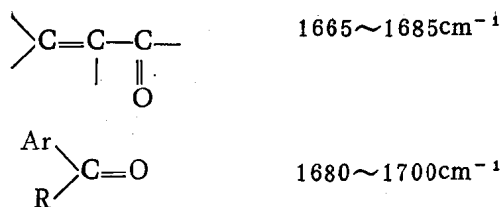
低级醛酮的分子在水中有明显的溶解度，如甲醛、乙醛和丙酮与水互溶。这大概是由于羰基中的氧与水分子中氢原子生成氢键的缘故，五个碳原子以上的醛酮在水中微溶，甚至不溶。但它们一般都溶于有机溶剂。某些醛酮的物理常数列于表11-2中

表11-2 一元醛、酮的物理常数

化 合 物	熔 点 °C	沸 点 °C	比 重 d_4^{20}	折 射 率 n_D^{20}
甲 醛	-92	-21	0.815	—
乙 醛	-121	20.8	0.7834(18°C)	1.3319
丙 醛	-81	48.8	0.8058	1.3636
丁 醛	-99	75.7	0.8170	1.3843
戊 醛	-91.5	103	0.8095	1.3944
苯 甲 醛	-26	178.1	1.04151	1.5463
苯 乙 醛	33-34	195	1.0272	1.5255
丙 酮	-95.35	56.4	0.7899	1.3588
丁 酮	-86.35	79.6	0.8054	1.3788
戊 酮-2	-77.8	104.4	0.8089	1.3895
戊 酮-3	-39.8	121.7	0.8138	1.3924
环 己 酮	-16.4	155.65	0.9478	1.4507
苯 乙 酮	20.5	202.0	1.0281	1.5372
二苯甲酮	48.1	305.9	1.146	

醛和酮的红外特征吸收是羰基的伸缩振动。在 $1680\sim 1750\text{cm}^{-1}$ 之间出现一个强吸收带。这是鉴别羰基的一个方法。下面是各类醛酮中羰基的吸收位置：

$\text{R}-\text{CHO}$	$1720\sim 1740\text{cm}^{-1}$
>C=C-CHO	$1680\sim 1705\text{cm}^{-1}$
$\text{Ar}-\text{CHO}$	$1695\sim 1717\text{cm}^{-1}$
$\text{R}_2\text{C=O}$	$1705\sim 1725\text{cm}^{-1}$



醛和酮不同,醛还有一个吸收带出现在 2720cm^{-1} , 强度较弱,这是醛基中C—H 键的伸缩振动谱带,这个谱带,连同羰基谱带一起,是醛基存在的相当确切证明(见图11-2)。

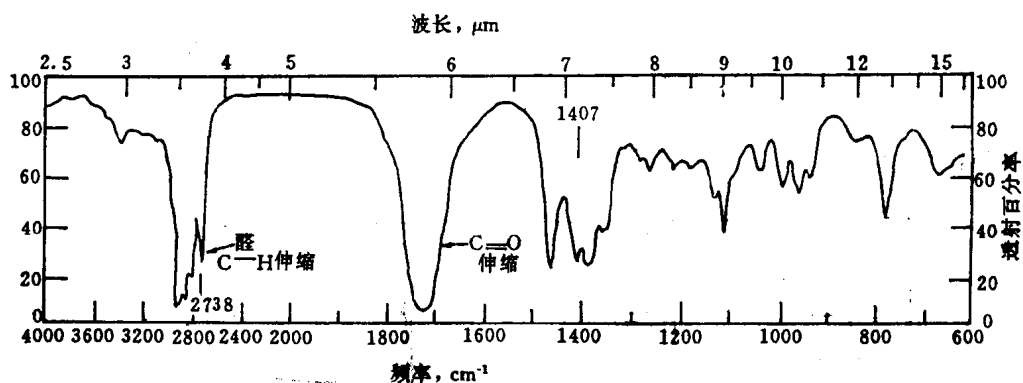


图11-2 正丁醛的红外光谱

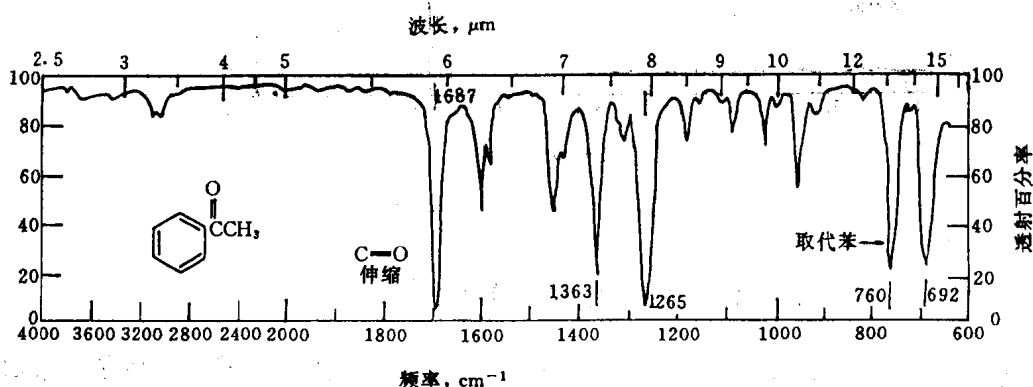
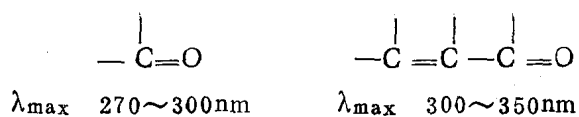


图11-3 苯乙酮的红外光谱

醛的NMR是醛基上的氢质子,有一个很强的向低场的位移,约在 9.7ppm 处。这可能是由于羰基的极化,减低了质子屏蔽的关系,因此用NMR 鉴别 醛 酮是非常方便的。图11-4是乙醛的NMR谱。在 $\delta = 2.20\text{ppm}$ 处是甲基的质子被醛基的质子所分裂的二重峰,在 $\delta = 9.5\text{ppm}$ 处是醛基质子被甲基质子所分裂的四重峰(见图11-4)。

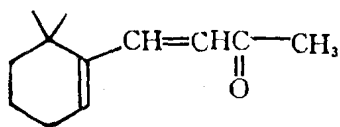
醛、酮紫外光谱可以提供羰基化合物结构信息,特别是有关羰基和碳碳双键共轭的信息。

饱和醛、酮在近紫外处有弱吸收。 α, β -不饱和 醛、酮 的共轭作用使这一弱谱带(R 谱带)移向较长波长,而且将强谱带(K 谱带)从远紫外移向近紫外。

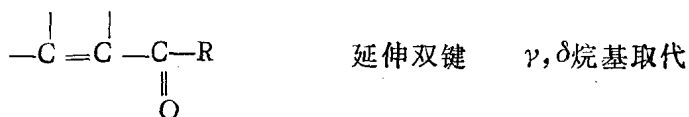


这个K谱带提供了共轭体系中取代基的数目和位置的信息。

例如：



计算值： $\lambda_{\max} = 215 \text{nm} + 30 \text{nm} + 3 \times 18 \text{nm} = 299 \text{nm}$



实验值：296nm

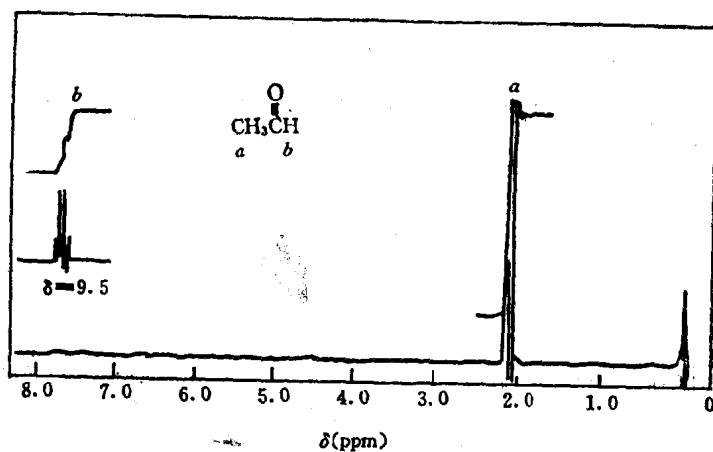
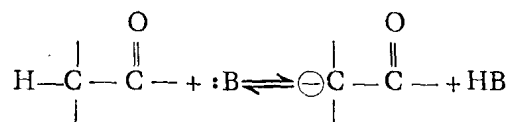
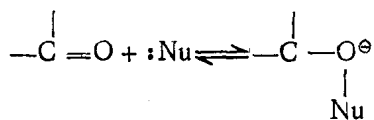


图11-4 乙醛的核磁共振谱

11.3 醛、酮的化学性质

醛、酮分子中都含有羰基，所以醛酮具有一般羰基的共性。虽然羰基具有多种反应性能，但总的来说，可以归为两个基本过程：亲核试剂对羰基的加成和从羰基的 α -C上移去质子：

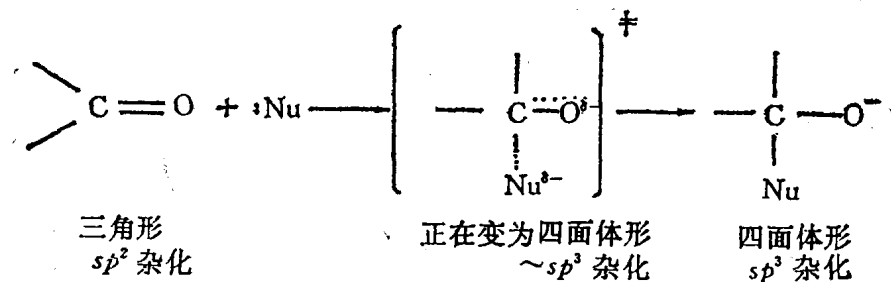


二者都是由于羰基氧的电负性使得与其相连碳上电子密度的减小所致。

由于醛的羰基连有一个氢原子，而酮羰基连有两个烃基，这种结构上的差别，使它在反应性能上有所不同，突出表现在醛的羰基活性比酮大，醛易氧化而酮对氧化剂较稳定。

一、羰基的加成反应

羰基是一个不饱和基团，容易发生多种加成反应。但与碳碳双键不同，醛酮羰基中的 π 电子被强烈地拉向氧原子。因此，羰基中的碳原子具有正电性，是缺电子中心，而氧是富电子中心。典型反应是亲核加成。试剂带负电部分先进攻羰基碳原子，然后带正电部分加到羰基氧上：

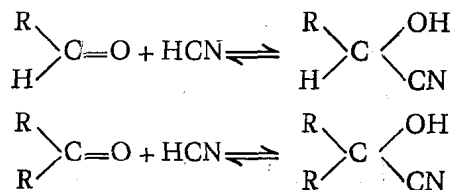


在过渡态中氧原子开始获得负电荷，氧原子容纳负电荷的能力，是羰基发生亲核加成反应的根本原因。

醛酮的加成反应大致分为两类。一类如与氢氰酸，亚硫酸氢钠、水、醇等试剂发生的亲核加成反应，为简单的加成反应。另一类如与氨及氨的衍生物等试剂的加成反应，生成的加成产物接着发生脱水的反应，为加成-消除反应。

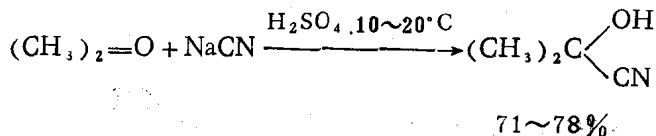
1. 加氢氰酸

醛酮的羰基与氢氰酸进行加成反应生成 α -羟基腈，也叫氰醇：



醛、脂肪族甲基酮和含8个碳原子以下的环内酮都可以进行这个反应。

在实际操作中，虽然用无水氢氰酸可以得到满意的结果，但是由于氢氰酸挥发性太大，而且剧毒，易引起中毒事故，因此在实验室中常将醛、酮与氰化钾或氰化钠的溶液混合，再加入无机酸，使产生的氢氰酸立刻与醛、酮反应。例如：



碱对醛酮与氢氰酸的加成反应有敏锐的影响。例如：丙酮和HCN混合反应，若没有碱存在，经过3~4小时，才只有一半的原料起反应；但若滴加1滴氢氧化钾溶液，则反应可在两分钟内完成。但若加入酸，则抑制反应的进行，在有大量酸存在时，反应混合物