

TIANJINSHI GAOXIAO SHIWU GUIHUA JIAOCAI



天津市高校“十五”规划教材

有机化学

ORGANIC CHEMISTRY

魏荣宝 主编

 天津大学出版社
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

天津市教委资助项目
天津市普通高校“十五”重点教材

有机化学

Organic Chemistry

魏荣宝 主编



天津大学出版社

内 容 简 介

本书是在作者多年教学实践积累的经验基础上编写的。全书共分5章。第1章概述,介绍了有机化合物的基本特点及分类;第2章有机化学的基础知识,介绍了有机化合物的中英文命名、广义氧化还原理论、广义酸碱理论、有机分子构型及杂化理论、手性化合物与手性合成、有机光谱及绿色化学;第3章烃类,介绍了烷烯炔、二烯、环烷烃(螺环、双环)、芳烃;第4章烃的衍生物,介绍了卤代烃、含氧化合物(醇、酚、醚、醛酮、羧酸及衍生物)、含氮化合物(硝基化合物、胺类、重氮偶氮反应及染料)、含硫化合物及杂环化合物等;第5章天然有机化合物,介绍了醌类、氨基酸、蛋白质、油脂和蜡、甾体化合物、生物碱和萜类。全书配有CAI课件。

书中对教材内容进行了较大调整,加强了基础知识与应用的结合、知识的传授与能力的训练相结合、经典的基础与近代技术的结合,注意了绿色化工与环境意识的培养,精简了与高中重复的内容,增加了新的知识和阅读材料。

本书除适用于化工工艺、生物化工、化学制药、精细化工和应用化学各本科专业外,也可作为化学类专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/魏荣宝主编. —天津:天津大学出版社,
2003.8

ISBN 7-5618-1819-X

I. 有… II. 魏… III. 有机化学—高等学校—教材 IV. 062

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第069592号

出版发行 天津大学出版社
出版人 杨风和
地 址 天津市卫津路92号天津大学内(邮编:300072)
网 址 www.tjup.com
电 话 营销部:022-27403647 邮购部:022-27402742
印 刷 河北省昌黎县第一印刷厂
经 销 全国各地新华书店
开 本 185mm×260mm
印 张 22
字 数 550千
版 次 2003年8月第1版
印 次 2003年8月第1次
印 数 1-2000
定 价 30.00元

引 言

(Introduction)

有机化学是研究有机化合物来源、制备、结构、性质、应用及有关理论的科学,是碳氢及其衍生物的化学。它包括有机合成化学、天然有机化学、生物有机化学、材料有机化学、元素有机化学、金属有机化学、物理有机化学、有机分析化学及应用有机化学等分支。

自从 1806 年柏则里首次使用“有机化学”名称以来,有机化学发展异常迅猛。据中国化学会 2002 年报道:“截止到 1999 年 12 月 31 日,人类已知的化合物数量已达 2 340 多万种。”其中绝大多数是有机化合物。诺贝尔化学奖中有近 70 届与有机化学有关,世界化学工业中有 70% 以上为有机化工。今天的有机化学正处于富有活力的发展时期,其趋势和特点是与生命科学、材料科学及环境科学密切结合。分子识别与分子设计正渗透到有机化学的各个领域;选择性的反应,尤其是不对称合成,已成为有机化学的热点和前沿领域。有机化学作为理工科大学的重要基础课,将为深入学习生物、材料、环保、医药卫生、食品、交通、航天等专业课程打下坚实的基础。“千里之行始于足下”,扎实的基础知识是思维能力的源泉。有机化学中的每个反应、每一种实验现象的获得,几乎都浸透了前人辛勤劳动的汗水。有的人为之奋斗一生,甚至献出了生命,这些通过实践总结出来的经验是人类的宝贵财富。一些基本知识至今仍具有十分重要的价值,选择性地学习继承这些宝贵的知识和经验是非常必要的,这些基础知识是创新思维的基础和源泉。只有熟练掌握化学式、化合物的基本性质和反应,并在脑中形成有效的积累,才有可能利用这些总结出来的规律去分析问题、解决问题。

有机化学是化工类学生重要的基础课,但在短短的大学学习期间将人类既有的全部知识教给学生是不可能的,也是不必要的。“非不欲全,实不全,亦不必全也”,这就需要我们站在当今学科发展的前沿,反观基础,改造基础,重组基础,去掉那些陈旧过时的内容,增加新的必须掌握的知识。过去四大化学自成体系,之间缺乏沟通是一种弊病。加强各学科之间的交叉沟通,有利于学生将知识互相连接形成网络,在讲授有机化学时应加强与无机、分析化学内容的联系,使学生的学习由浅入深,循序渐进。课程的内容要按当代学科的需要加以修整,除了删除一些过时陈旧的内容外,对保留部分要按知识的难易区别对待。对于关键部分要精讲,使学生不仅要牢记,而且要理解。教给学生的知识不应是简单的知识堆积,而应是经过认真筛选的、真正的对学科发展有用的基础。将之讲精、学深、学透,使学生由“学会”变成“会学”,举一反三。知识的更新与课程的更新不完全是一回事,只有那些对当代化学学科有用的、新的基础知识才能编入教材,不应是简单的新知识、新进展的介绍。加强课程内容的发散性,给学生留下充分的思维空间,一个定理、一个规律、一个反应结果、一道习题不能讲得那么绝对,答案惟一(这是以前教材讲授最致命的弱点)。通过归纳总结,找出规律,使学生彻底摆脱死记硬背的烦恼,感到轻松,产生浓厚的兴趣,有将书读薄之感。

本书是在天津市教委的教改基金支持下完成的,是天津市普通高校“十五”重点教材。与其他教材相比,有以下主要特点。

(1)加强了与高中化学课程的衔接,对中学已介绍过的内容进行了精简,同时增加了一些新内容。如利用氧化数法确定有机基团顺序的大小和计算有机化合物的含量,苯环上“H”原子的裂分经验模型,官能团的定量分析等。

(2)为适应我国加入WTO及国际交流的需要,加强了专业外语训练,如增加了IUPAC命名、英文关键词、主要标题英文注释,习题中的大部分采用英文叙述(学生借助字典可以完成)等。

(3)加强课程内容的发散性,给学生留下充分的思维空间。例如:增加了通过网上查文献;从参考书中找答案习题;模拟习题(用已知的制备方法模拟出相似化合物的制备方法,这在实际工作中经常遇到)的练习;引导同学从问题的反面思考问题(逆向思维方法),如对马氏、反马氏和扎氏、反扎氏规则热力学的统一解释等。

(4)加强各学科之间的交叉沟通。如利用数学解决有机异构体的个数,有机反应中无机物的消耗等官能的定量分析知识。

(5)将绿色化工与增强环境意识的有关内容融于化学反应中,介绍了绿色化学及国际上禁用的有害芳胺。

(6)介绍了有机化合物与生活方面的阅读材料,有利于增加学习有机化学的兴趣。

本书由天津理工学院、天津科技大学、天津工业大学、天津师范大学和南开大学的有关老师负责编写。国内著名有机化学专家、南开大学教授王积涛先生和南开大学王永梅教授审阅了全文,提出了许多很好的修改意见。

第1章、第2章、第3章、第4章(醇、酚、醚)由魏荣宝教授(天津理工学院)、梁娅高级实验师(天津理工学院)编写;第4章(卤代烃)由陈旭教授(天津师范大学)编写;第4章(醛和酮)由王世润教授(天津科技大学)编写;第4章(羧酸及衍生物)由张宝申教授(南开大学)编写;第4章(含氮化合物、杂环化合物)及第5章(天然有机化合物)由魏荣宝教授、欧阳杰教授(天津理工学院)、宋晓凯副教授(天津理工学院)、梁娅高级实验师编写。全书由魏荣宝教授定稿。CAI课件由郭明林教授(天津工业大学)编写。张杰、刘秀明、陈苏战、齐颖、张桂香、王宇等同学参加了部分工作。理工学院2001级学生试用。由于编者水平有限,谬误之处难免,敬请批评指正。

编者

2003年3月

目 录

引言(Introduction).....	(I)
第 1 章 概述 (conception)	(1)
1.1 有机化合物的一般特点 (characteristics of organic compound)	(1)
1.2 共价键的属性 (feature of covalent bond)	(1)
1.3 有机化合物的分类 (classification of organic compound)	(3)
第 2 章 有机化学的基础知识 (basic knowledge of organic chemistry)	(4)
2.1 简单有机化合物的命名 (nomenclature of simple organic compound)	(4)
2.1.1 烷烃的命名 (nomenclature of alkane)	(4)
2.1.2 环烷烃的命名 (nomenclature of cycloalkane)	(6)
2.1.3 烯烃的命名 (nomenclature of alkene)	(8)
2.1.4 炔烃的命名 (nomenclature of alkyne)	(9)
2.1.5 二烯烃的命名 (nomenclature of diene)	(9)
2.1.6 卤代烃的命名 (nomenclature of halo-hydrocarbon).....	(10)
2.1.7 醇的命名 (nomenclature of alcohol)	(10)
2.1.8 酚的命名 (nomenclature of phenol)	(11)
2.1.9 醚的命名 (nomenclature of ether)	(11)
2.1.10 简单醛、酮、羧酸、酰卤、酸酐、酯、酰胺、胺类的命名 (nomenclature of aldehyde, ketone, carboxylic acid, acyl halide, anhydride, ester, amide and amine)	(12)
2.2 广义氧化还原理论 (theory of generalized oxidation and reduction)	(13)
2.2.1 电负性 (electronegativity).....	(13)
2.2.2 氧化数 (oxidation number)	(13)
2.2.3 氧化数法确定有机基团顺序大小 (determination of sequence of organic group by oxidation number)	(13)
2.3 广义酸碱理论 (theory of generalized acid-base)	(14)
2.3.1 无机化学的酸碱概念 (conception of acid-base in inorganic chemistry)	(14)
2.3.2 酸碱的质子理论 (proton-theory of acid-base)	(15)
2.3.3 酸碱的 Lewis 理论 (Lewis theory of acid-base)	(16)
2.3.4 软硬酸碱理论 (theory of soft and hard acid-base)	(16)
2.4 有机化合物中碳的构型 (configuration of carbon in organic compound)	(17)
2.4.1 sp^3 杂化与四面体构型 (sp^3 hybridization and tetrahedral configuration).....	(17)
2.4.2 sp^2 杂化与平面构型 (sp^2 hybridization and plane-configuration)	(19)
2.4.3 sp 杂化与线状构型 (sp hybridization and linear-configuration)	(19)
2.4.4 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化与 $d^2 sp^3$ 、 dsp^2 杂化的构型 (configuration of sp^3 , sp^2 , sp and $d^2 sp^3$, dsp^2 hybridization)	

.....	(20)
2.5 共振论与分子轨道理论 (resonance and molecular orbital theory)	(21)
2.5.1 共振论(resonance theory)	(21)
2.5.2 共振论在有机化学中的应用(resonance theory in organic chemistry)	(22)
2.5.3 分子轨道理论(molecular orbital theory)	(23)
2.6 手性化合物与手性合成(chiral compound and chiral synthesis)	(24)
2.6.1 平面偏振光(plane polarized light)	(24)
2.6.2 旋光性、旋光物质与比旋光度(optical rotation, optical substance and specific rotation)	(25)
2.6.3 分子的对称性(molecular symmetry)	(25)
2.6.4 手性分子(chiral molecule)	(27)
2.6.5 含一个手性碳的构型表示式与标记(determination configuration for one chiral-carbon)	(28)
2.6.6 含有两个手性碳原子的旋光异构(optical isomer for two chiral-carbon atoms)	(31)
2.6.7 环状手性化合物(chiral cyclo-compound)	(32)
2.6.8 不含手性碳原子的光学异构体(optical isomer for compound contained no chiral-carbon atoms)	(33)
2.6.9 外消旋体的合成与拆分(synthesis and separation for racemic modification)	(36)
2.6.10 Cram 规则(Cram's rule)	(37)
阅读材料之一 手性催化剂和手性药物简介	(38)
2.7 有机化合物的波谱简介(introduction of organic compound spectra)	(39)
2.7.1 红外光谱(infrared spectra)	(39)
2.7.2 核磁共振(nuclear magnetic resonance)	(46)
2.7.3 碳 13 核磁共振谱(¹³ CNMR)	(49)
2.8 绿色化学与环境(green chemistry and environment)	(49)
习题(problem)	(54)
第3章 烃类(hydrocarbon)	(58)
3.1 烷烃与环烷烃(alkane and cycloalkane)	(58)
3.1.1 烷烃的物理性质(physical property of alkane)	(58)
3.1.2 烷烃的构像(conformation of alkane)	(61)
3.1.3 环烷烃的构象(conformation of cycloalkane)	(63)
3.1.4 烷烃的化学性质(chemical property of alkane)	(66)
3.1.5 武尔兹反应(Wurtz reaction)	(69)
3.1.6 烷烃的来源(source of alkane)	(70)
阅读材料之二 可燃“冰”——新的绿色能源	(70)
阅读材料之三 汽油的辛烷值	(71)
习题(problem)	(71)
3.2 不饱和烃(unsaturated hydrocarbon)	(72)
3.2.1 不饱和烃的分类及结构特征(classification and structural feature of unsaturated hydrocarbon)	(72)
3.2.2 不饱和烃的物理性质(physical property of unsaturated hydrocarbon)	(73)
3.2.3 亲电加成反应(electrophilic addition reaction)	(74)

3.2.4 亲电加成反应的机理(mechanism of electrophilic addition reaction)·····	(79)
3.2.5 马氏加成与反马氏加成(Ma's and anti-Ma's addition)·····	(81)
3.2.6 加氢反应(hydrogenation)·····	(83)
3.2.7 α -氢的反应(reaction of α -hydrogen)·····	(84)
3.2.8 氧化反应(oxidation)·····	(84)
3.2.9 溴化氢的自由基加成及机理(free radical addition and mechanism of hydrogen bromide)·····	(85)
3.2.10 亲核加成(nucleophilic addition)·····	(86)
3.2.11 炔氢的反应(reaction with contained terminal alkyne hydrogen)·····	(86)
3.2.12 共轭二烯烃的1,2-加成与1,4-加成反应(1,2 and 1,4 addition reaction of conjugated diene)·····	(87)
3.2.13 聚合反应(polymerization)·····	(88)
3.2.14 诱导效应(inductive effect)·····	(90)
3.2.15 共轭效应与超共轭效应(conjugative and super conjugative effect)·····	(91)
3.2.16 环加成与电环化反应(cycloaddition and electrocyclic reaction)·····	(93)
3.2.17 烯烃的制备(preparation of alkene)·····	(97)
3.2.18 不饱和度的计算和测定(determination and calculation of unsaturated value)·····	(98)
习题(problem)·····	(99)
3.3 芳香烃(aromatic hydrocarbon)·····	(103)
3.3.1 芳香烃的物理性质(physical property of arene)·····	(103)
3.3.2 苯的结构(structure of benzene)·····	(107)
3.3.3 苯环上的亲电子取代反应(electrophilic substitution on benzene ring)·····	(108)
3.3.4 苯环上的定位效应(orientation on benzene ring)·····	(115)
3.3.5 芳烃的来源及制法(source and preparation of arene)·····	(120)
3.3.6 苯环上的亲核取代反应(nucleophilic substitution on benzene ring)·····	(121)
3.3.7 苯环上的加成反应(addition reaction on benzene ring)·····	(123)
3.3.8 苯环上侧链的反应(reaction of branched chain of benzene ring)·····	(124)
3.3.9 多环芳烃(polycyclic arene)·····	(125)
3.3.10 富勒烯(fullerenes)·····	(136)
3.3.11 芳香性、非芳香性及反芳香性(aromaticity, non-aromaticity and anti-aromaticity)·····	(137)
阅读材料之四 苯并芘·····	(138)
习题(problem)·····	(139)
第4章 烃的衍生物(derivative of hydrocarbon)·····	(145)
4.1 卤代烃(halo-hydrocarbon)·····	(145)
4.1.1 卤代烃的分类(classification of halo-hydrocarbon)·····	(146)
4.1.2 卤代烃的物理性质(physical property of halo-hydrocarbon)·····	(146)
4.1.3 卤代烃的化学性质(chemical property of halo-hydrocarbon)·····	(146)
4.1.4 卤代烃的制备(preparation of halo-hydrocarbon)·····	(163)
4.1.5 重要的有机卤化物(important organo-halide)·····	(165)
4.1.6 有机卤化物分析(analysis of organo-halide)·····	(168)
阅读材料之五 奇妙的冷冻杀虫剂·····	(168)

习题(problem)	(169)
4.2 含氧化合物(contained oxygen compound)	(171)
4.2.1 醇(alcohol)	(171)
阅读材料之六 神奇的超临界水.....	(181)
4.2.2 酚(phenol)	(182)
4.2.3 醚(ether).....	(190)
阅读材料之七 飞秒化学.....	(195)
习题(problem)	(197)
4.2.4 醛、酮、醌(aldehyde, ketone, quinone)	(201)
阅读材料之八 甲醛与人体健康.....	(228)
习题(problem)	(230)
4.2.5 羧酸(carboxylic acid)	(233)
习题(problem)	(244)
4.2.6 羧酸衍生物(derivatives of carboxylic acid)	(247)
阅读材料之九 环境激素.....	(262)
习题(problem)	(264)
4.3 含氮化合物(contained nitrogen compound)	(268)
4.3.1 硝基化合物(nitro-compound)	(268)
4.3.2 胺类(amines)	(273)
4.3.3 重氮和偶氮化合物(diazonium and azo-compound)	(285)
4.3.4 多元胺(poly-amine)	(290)
4.3.5 禁用染料(prohibitive dyes)	(290)
4.3.6 氨基的分析(analysis of amino group)	(291)
阅读材料之十 亚硝酸.....	(291)
习题(problem)	(293)
4.4 杂环芳烃(hetrocyclic aromatic hydrocarbon)	(295)
4.4.1 分类和命名(classification and nomenclature)	(296)
4.4.2 杂环化合物的结构(structure of hetrocyclic compound)	(297)
4.4.3 杂环化合物的性质(property of hetrocyclic compound)	(298)
4.4.4 杂环化合物的应用(application of hetrocyclic compound)	(306)
阅读材料之十一 神奇的索烃.....	(307)
习题(problem)	(308)
第5章 天然有机化合物(natural organic compound)	(310)
5.1 碳水化合物(carbohydrate)	(310)
5.1.1 糖的分类(classification of saccharide)	(310)
5.1.2 单糖(monosaccharide)	(310)
5.1.3 二糖(disaccharide)	(317)
5.1.4 多糖(polysaccharide)	(318)
5.2 氨基酸和蛋白质(amino-acid and protein)	(319)
5.2.1 氨基酸的结构和物理性质(structure and physical property of amino-acid)	(320)

5.2.2 氨基酸的化学性质和制法(chemical property and preparation of amino-acid)	(320)
5.2.3 蛋白质(protein)	(323)
阅读材料之十二 明星分子 NO 的功与过	(324)
阅读材料之十三 瘦肉精	(326)
5.3 蜡和油脂(wax and oil)	(327)
5.4 甾体化合物(steroid)	(328)
5.5 生物碱(alkaloid)	(329)
5.6 萜类(terpene)	(331)
阅读材料之十四 关爱生命, 远离毒品	(332)
习题(problem)	(334)
常用词汇中英文对照表	(336)
参考文献	(340)

第 1 章 概述 (conception)

1.1 有机化合物的一般特点 (characteristics of organic compound)

有机化合物与无机化合物由于结构上的不同,在性质上也有明显差异。与无机物相比,有机化合物有以下特点:①容易燃烧,热的稳定性较差;②熔点和沸点较低,熔点一般低于 400°C ;③难溶于水而较易溶于有机溶剂;④反应速度慢,通常需要加热、加催化剂或在光照下才能使反应进行;⑤一般除主反应外还有副反应发生,产物通常是混合物,为得到所需要的产物,还需要认真仔细地分离和提纯。

有机化合物的上述特征,只是一般情况,例外也不少。例如:四氯化碳(CCl_4)不但不燃,而且过去曾用作灭火剂;酒精可与水互溶;在光照下甲烷氯代反应可在瞬间进行等。

1.2 共价键的属性 (feature of covalent bond)

1. 键长 (bond length)

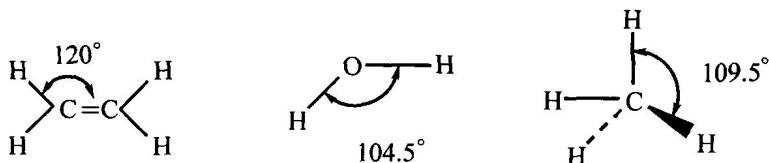
成键两原子的核间距离称为键长。距离近,两原子核对共用电子对的吸引力强,但两原子核之间的排斥力也强,因此,键长是两原子核之间最远和最近距离的平均值(平衡距离)。键长用 nm 表示。有机化合物中常见的键长如表 1-1 所示。

表 1-1 常见的有机化合物共价键的键长

共价键	键长	共价键	键长	共价键	键长
C—H	0.109	C—N	0.147	C—Cl	0.176
C—C	0.154	C—O	0.143	C—Br	0.194
C=C	0.134	C=O	0.122	C—I	0.214

2. 键角 (bond angle)

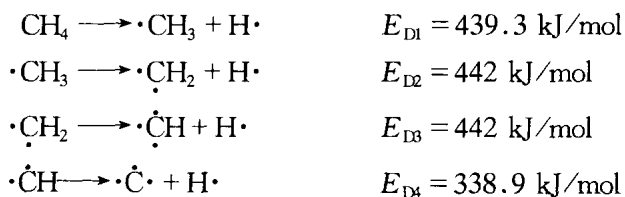
两价和两价以上的原子与其他两个原子形成的共价键之间的夹角,称为键角。例如:



3. 键能 (bond energy)

在双原子分子中,将 1 mol 气态分子离解为两个气态原子时所需要的能量,称为键离解能 (E_D)。例如,氢分子 H—H 键的键离解能 $E_D = 436 \text{ kJ/mol}$ 。对于双原子分子,键离解能就是键能。然而对于多原子分子,分子中含有多个同类型的键,键能则是这些键离解能的平均值,

因此键离解能与键能是不完全等同的。例如,甲烷的4个C—H键依次离解时的键离解能分别为:



甲烷分子中C—H键的键能则是 $(439.3 + 442 + 442 + 338.9)/4 = 415.5 \text{ kJ/mol}$ 。键能可作为衡量共价键牢固程度的键参数,键能越大,说明键越牢固。

4. 键的极性(bond polarity)

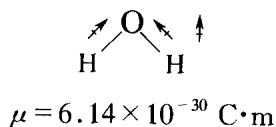
两个相同原子形成的共价键,如H—H中,电子云在两原子之间对称分布,正电荷与负电荷中心重合,键没有极性,这种键称为非极性键。当两个不同原子形成共价键时,由于两个原子的电负性不同,正负电荷中心不能重合,其中电负性较强的原子一端电子云密度较大,带有部分负电荷(用 δ^- 表示),电负性较弱的原子一端带有部分正电荷(用 δ^+ 表示),这种共价键称为极性共价键。例如在H—Cl分子中,Cl原子的电负性为3.0,H原子的电负性为2.1(差值为0.9),Cl原子带部分负电荷,H原子带部分正电荷,H—Cl键为极性共价键。组成共价键的两原子的电负性差值越大,键的极性越强。键的极性用偶极矩 μ 来度量。偶极矩的定义为:

$$\mu = qd$$

式中: q 为正、负电荷中心之一所带的电荷量(单位为库仑,C); d 为正、负电荷中心之间的距离(单位为米,m)。偶极矩的单位为库仑·米(C·m)。

偶极矩是矢量,具有方向性,一般用 \rightarrow 箭头来表示(箭头指向带部分负电荷的原子)。

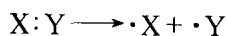
在氯化氢等这种双原子分子中,键的偶极矩就是分子的偶极矩,但多原子分子的偶极矩则是分子中各键偶极矩的矢量和。例如:



5. 共价键的断裂(bond break)

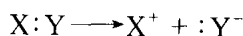
化学反应是旧键的断裂和新键的形成过程。共价键的断裂方式,最常见的有两种。

一种是共价键断裂时,成键的一对键合电子分别由两个原子各保留一个,这种断裂方式称为均裂。例如:



均裂产生的带有单电子的原子或基团,称为自由基(亦称游离基)。有机反应中生成的自由基通常是很活泼的中间体(称为活性中间体),能很快反应生成产物。按这种方式进行的反应,称为自由基型反应。

另一种是共价键断裂时,成键的一对键合电子为两原子之一所占有,形成正、负离子,这种断裂方式称为异裂。例如:



在有机反应中,异裂产生的碳正离子或碳负离子也是很活泼的活性中间体,它们进一步反应生成产物。按这种方式进行的反应,称为离子型反应。

1.3 有机化合物的分类(classification of organic compound)

1. 按碳架分类(classify on carbon skeleton)

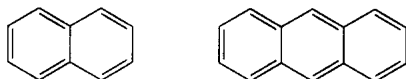
有开链化合物、脂环化合物、芳香族化合物和杂环族化合物。

(1)开链化合物。分子中的碳原子连接成链状。由于脂肪类化合物具有这种结构,故这类化合物亦称脂肪族化合物,例如:乙烷、正丁烷、乙醇等。

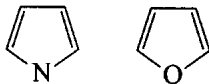
(2)脂环化合物。分子中的碳原子连接成环状,其性质与脂肪族化合物相似,称为脂环(族)化合物。例如:



(3)芳香族化合物。分子中至少含有一个苯环结构的化合物,与脂肪族化合物不同,它具有特殊的“芳香性”,称为芳香族化合物。例如:



(4)杂环族化合物。分子中含有由碳原子和至少一个其他原子(如 O、S、N 等,通常称为杂原子)连接成环的一类化合物,称为杂环族化合物。例如:



2. 按官能团分类(classify on functional group)

官能团是指分子中比较活泼而易发生反应的原子或基团,它决定化合物的主要性质。含有相同官能团的化合物具有相似的性质,因此按官能团将有机化合物分类,有利于研究和学习。本书是以官能团为主线介绍的。主要官能团如下:

$\text{C}=\text{C}$	双键	烯烃、二烯烃、环烯烃的官能团
$\text{C}\equiv\text{C}$	三键	炔烃的官能团
$-\text{OH}$	羟基	醇和酚的官能团
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}- \end{array}$	甲酰基(醛基)	醛的官能团
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	羰基	酮的官能团
$-\text{NH}_2$	氨基	胺类的官能团
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	酯基(烷氧羰基)	酯类官能团
$-\text{COOH}$	羧基	羧酸的官能团
$-\text{NO}_2$	硝基	硝基物的官能团
$-\text{X}$	卤基	卤代烃的官能团
$-\text{SH}$	巯基	硫醇、硫酚的官能团

第 2 章 有机化学的基础知识

(basic knowledge of organic chemistry)

内容提要(abstract):

本章介绍了烷烃、环烷烃、桥环烃、螺环烃、烯烃、炔烃、二烯烃、芳香烃、醇、酚、醚的 IUPAC 命名、普通命名和系统命名。简要地介绍了醛、酮、酸、酯、酸酐、硝基化合物和胺的中英文名称;广义氧化还原理论及用氧化数法判断有机基团顺序大小的方法;广义酸碱理论;杂化方式与构型的关系(sp^3 杂化与四面体构型, sp^2 杂化与平面构型, sp 杂化与直线构型以及 d^2sp^3 杂化与八面体构型、 dsp^2 杂化与平面四方构型);共振论与分子轨道理论;手性化合物与手性合成中介绍了手性中心、手性轴、手性面引起分子的不对称性,利用氧化数法简便确定 R、S 构型的方法,费塞尔投影式与纽曼式的互换,手性轴化合物的命名规则,手性催化剂及手性药物;有机分子 IR 及 NMR 简介。

与同类书相比新增加的内容:IUPAC 与 CCS 命名的区别,氧化数法判断有机基团顺序大小的方法,利用氧化数法简便确定 R、S 构型的方法,费塞尔投影式与纽曼式的互换。

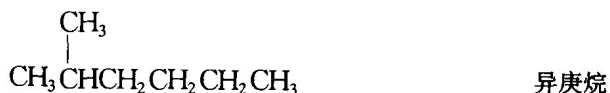
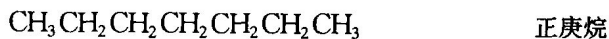
2.1 简单有机化合物的命名(nomenclature of simple organic compound)

2.1.1 烷烃的命名(nomenclature of alkane)

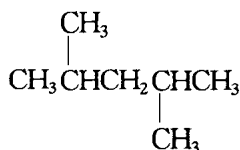
烷烃的命名可分为普通命名法、系统命名法、衍生物命名法、俗名及 IUPAC 命名法。

1. 普通命名法(common nomenclature)

对于结构简单的有机化合物可采用普通命名法,碳数在 10 以内直链的烷烃用天干(甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸)来表示。多于 10 个碳原子时,用十一烷、十二烷等。为了区别直链及支链烃,分别用正、异、新来描述。“正”表示直链烃;“异”表示在第二个碳上带有一个甲基侧链,其余部分是直链;“新”表示在第二个碳上带有两个甲基侧链,其余部分是直链。例如:



在庚烷的其他异构体中普通命名法已不能正确表达其结构。例如:



2. 系统命名法(systematic nomenclature)

系统命名法是中国化学会于1980年根据IUPAC命名的原则,结合我国的文字特点制定的有机化合物命名法简称(CCS)。对于直链烷烃,系统命名与习惯命名相似,但要去掉“正”字。例如:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 正庚烷(普通命名) 庚烷(系统命名)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 正己烷(普通命名) 己烷(系统命名)

命名时必须遵循下列规则(以下规则中学书中已有详细介绍,不再举例)。

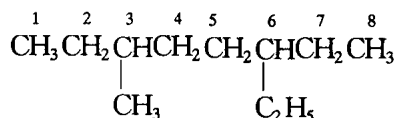
(1)选择最长碳链作为母体,把支链看做是母体的取代基,根据主链的碳原子数称“某烷”。当存在两条等长主链时,则选择连有取代基多的那一条为母体。

(2)母体确定后,将母体中的碳原子从最接近取代基的一端(即取代基所处位次应尽可能小)始,依次给予编号,用阿拉伯数字1,2,3,⋯来表示。

(3)当对主链以不同方向编号,得到两种或两种以上的不同编号系列时,须遵循“最低系列”编号原则,即顺次逐项比较各系列的不同位次,最先遇到的位次最小者,定为“最低系列”。

(4)当支链较为复杂时,可将支链从和主链连接的碳原子开始编号,并将支链名称放在括号中。

(5)在书写化合物名称时,应将简单基团放在前,复杂基团放在后,相同基团应予合并;取代基团的列出顺序应按“基团次序规则”,以次序较小基团先列出的原则处理。例如:



称为3-甲基-6-乙基辛烷,不称为3-乙基-6-甲基辛烷。

3. 衍生物命名法(derivative nomenclature)

衍生物命名法对支链烷烃的命名是以甲烷作为母体,将支链烷烃都看做是甲烷的烷基衍生物。选择连有烷基最多的碳原子作为甲烷的母体原子,所连接烷基按支链结构的式量和复杂程度由小至大,由简单至复杂的顺序列出。例如:新戊烷可称为四甲基甲烷,异戊烷可称为二甲基乙基甲烷等。衍生物命名法能较好地表示出烷烃的结构,但对于碳原子数较多、结构复杂的化合物仍难以适用。

4. IUPAC命名法(International Union of Pure and Applied Chemistry Nomenclature)

甲烷等的英文名称如下:

methane	甲烷	ethane	乙烷	propane	丙烷
butane	丁烷	pentane	戊烷	hexane	己烷
heptane	庚烷	octane	辛烷	nonane	壬烷
decane	癸烷	undecane	十一烷	dodecane	十二烷

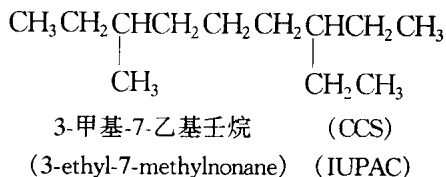
烷基的英文名称是将烷烃的词尾“ane”改为“yl”,如:甲基 methyl,乙基 ethyl 等。

用“n-”表示“正”,用“iso-”表示“异”,用“sec-”表示“仲”用“t-”表示“叔”。用 mono(一)、

di(二)、tri(三)、tetra(四)表示取代基的个数。常见的取代基有：

甲基 methyl 乙基 ethyl 正丙基 n-propyl 异丙基 iso-propyl
 正丁基 n-butyl 异丁基 iso-butyl 仲丁基 sec-butyl 叔丁基 t-butyl

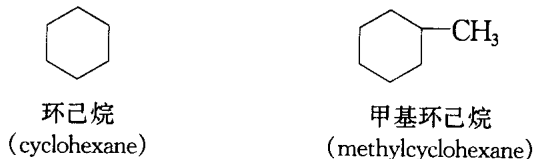
IUPAC命名法与系统命名法(CCS)基本相同,所不同的是IUPAC命名法取代基是按英文字母排列顺序列出的。例如：



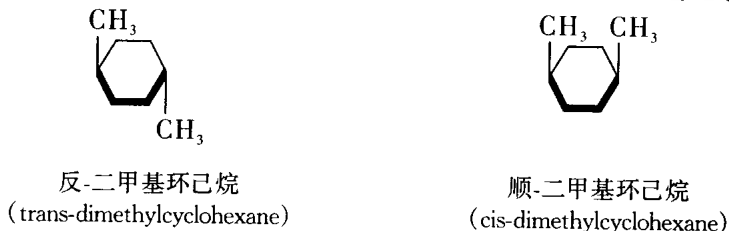
2.1.2 环烷烃的命名(nomenclature of cycloalkane)

1. 单环烃(mono-cyclohydrocarbon)

环烷烃按碳原子的数目称为环某烷,英文名称在烷烃名称前加一词头“cyclo”。例如：



二取代环烷烃还有顺反异构体,两个相同取代基在环同一侧面的称“顺”(cis,拉丁文在一边的意思),两个相同取代基不在同一侧的称“反”(trans,拉丁文不在一边之意)。例如：

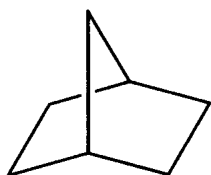


2. 桥环烃(bridge hydrocarbon)

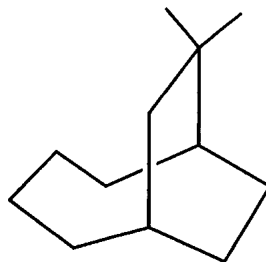
脂环烃分子中含有两个以上碳环的化合物称为多环烃。将桥环烃变为链状化合物时,要断裂碳链,如果断两次的桥环烃称为“二环”(bicyclo),断三次的称为三环(tricyclo)。有两个共用碳原子的双环称为桥环化合物,一个共用碳原子的双环称为螺环化合物。

桥环化合物的两个共用碳原子称做“桥头碳”。两个桥头碳之间由三个桥相连,其命名原则是:永远从桥头碳开始编号,先大环后小环再最小桥;其他原则同烷烃。称为二环[a.b.c]某烷,a,b,c分别代表不含桥头碳的碳原子数;环碳总数称为某烷。例如：

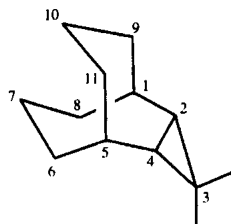




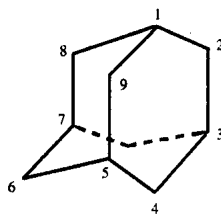
二环[2.2.1]庚烷
(bicyclo[2.2.1]heptane)



7,7-二甲基二环[4.2.2]癸烷
(7,7-dimethylbicyclo[4.2.2]decane)



3,3-二甲基三环[3.3.3.0^{2,4}]十一烷
(3,3-dimethyltricyclo[3.3.3.0^{2,4}]undecane)

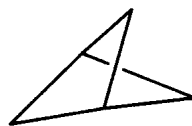


三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷
(tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane)

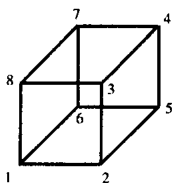
已合成出的张力多小环有:



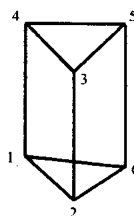
二环[1.1.0]丁烷
(bicyclo[1.1.0]butane)



二环[1.1.1]戊烷
(bicyclo[1.1.1]pentane)



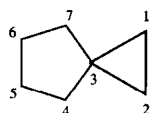
五环[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]辛烷
(pentacyclo[4.2.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]octane)



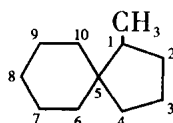
四环[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]己烷
(tetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexane)

3. 螺环烃 (spirocyclo-hydrocarbon)

两环共用的碳原子称为螺原子,其命名原则:一螺环化合物从小环一端与螺原子相邻的碳原子开始编号,经螺原子再编大环,其格式为螺[*a*.*b*]某烷。英文用 spiro 表示螺。多螺环由较小的端环顺次编完,尽量给螺原子以最小编号。例如:



螺[2.4]庚烷
(spiro[2.4]heptane)



1-甲基螺[4.5]癸烷
(1-methylspiro[4.5]decane)