

有机官能团化学

YOU

JI

GUAN

NING

TUAN

HUA

XUE

刘秉兰
王凤阁
编著

山东科学技术出版社

有机官能团化学

刘秉兰 王凤阁 编著

山东科学技术出版社

(鲁)新登字 05 号

有机官能团化学

刘秉兰 王凤阁 编著

*

山东科学技术出版社出版

(济南市玉函路 邮政编码 250002)

山东省新华书店发行

山东新华印刷厂德州厂印刷

*

787×1092 毫米 32 开本 6 印张 126 千字

1993 年 3 月第 1 版 1993 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1000

ISBN7—5331—1184—2/G·162

定价 3.50 元

前 言

本书是参考近几年国内外出版的部分有机化学课本,结合在教学中学生感到困难而一般教科书又论及较少的问题编写的。主要内容是以官能团为系统介绍现代有机化学的基本知识和基础理论,而偏重基础理论。目的是利用较少的篇幅,使读者在较短的时间内,较系统地了解迅速发展的现代有机化学的概貌,力求深入浅出、通俗易懂。

全书共分三章。第一章、讨论有机物分子的结构与命名,介绍有机分子结构特点和 IUPAC 国际命名法,中英命名对照,反复举例,以加深了解中英命名的一般规则。第二章,讲述有机物分子结构和物理性质之间的内在联系,对常见的物理常数(沸点、熔点、溶解度)加以较深入解释,同时介绍测定分子结构的各种现代物理方法,包括色谱分离和各种光谱法。第三章,讨论各类有机反应及有关反应机制,适当介绍分子轨道理论守恒原理的应用。

本书可供中学化学教师、自学有机化学者进修之用,也可作为高等院校学生学习参考书。

编著者

1992. 8

目 录

第一章	有机物分子的结构和命名	1
第一节	概论	1
第二节	碳骨架(碳骼)	3
第三节	只含碳氢的官能团	4
第四节	烃的命名	7
第五节	分子骨架上的官能团	29
第六节	含碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷官能团有机化合物的 命名	35
第七节	顺反或几何异构体的命名	72
第八节	不对称碳原子绝对构型类别的命名	75
第二章	有机物分子结构与物理性质	78
第一节	沸点	78
第二节	熔点	83
第三节	溶解度	89
第四节	气—液分配色谱分离	93
第五节	电子光谱、红外光谱和核磁共振谱	97
第三章	有机物分子结构与化学反应	128
第一节	烯和炔的反应——加成反应	128
第二节	烯和炔的制备——消除反应	139
第三节	芳香系取代反应	143
第四节	脂肪系取代反应	150

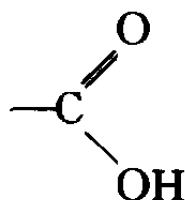
第五节	亲核取代反应(S_N2 和 S_N1)与消除反应(E2 和 E1)	152
第六节	游离基取代反应	155
第七节	脂肪系不饱和碳原子上的取代反应	160
第八节	醛和酮的加成反应	166
第九节	酸碱反应	170
第十节	有机物的氧化和还原	177

第一章 有机物分子的结构和命名

第一节 概 论

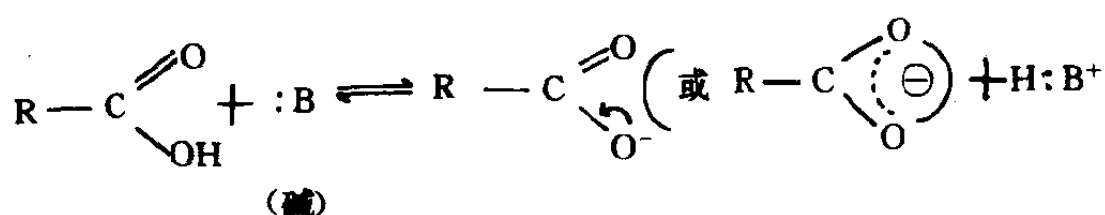
有机物分子的结构有两个重要特征,即分子骨架和活性基。活性基是分子骨架的一部分或连在骨架上。骨架通常由碳原子组成,而活性基则通常由碳原子以外的其他原子组成。活性基又叫官能团。一般来说,分子骨架的活性较官能团小得多,即有机物分子的物理和化学性质受到官能团的巨大影响。因此,官能团就是有机物分子中能反映出特殊性质的原子或原子团。

例如,羧基官能团有如下的原子排布:



含有羧基的分子母体通常具有通过氢键形成环状二聚物的趋向,这是羧基影响分子母体物理性质的一个例子。由于氢键的影响,使具有羧基的分子较不含羧基的分子有着较高的熔点和沸点。

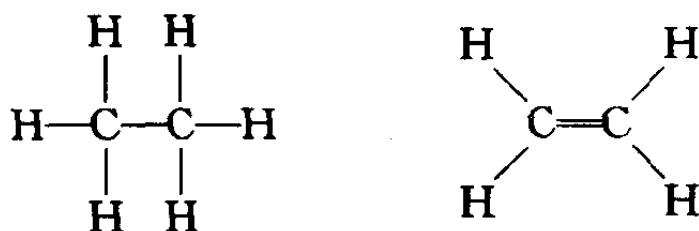
含有羧基的分子在化学性质方面大多表现为酸性,这是因为羧基易失去一个质子形成一个稳定的共轭羧酸根阴离子。实际上含有羧基(羧基)的分子称为羧酸。正同预期的那样,羧酸具有较高的熔点、沸点和酸性。羧酸的其他物理和



化学性质也可由羧酸基的存在加以理解。

从以上实例可以看出,有机化学主要是研究官能团的物理和化学性质,而不是整个单个分子;当然,同官能团相连接的一定结构的原子团或基,在某种程度上也会影响官能团的性质。如果这个基含有其他官能团,这种影响会极其显著。

有机分子的结构也就是分子中各个原子间的结合方式和排列顺序,常以短线代表单键(即一个电子对)的平面式,这个平面式叫结构式,如乙烷和乙烯的结构:



分子的立体结构,可通过特殊的设计,例如,可用楔形、虚线或圆圈(代表圆球)来表示。



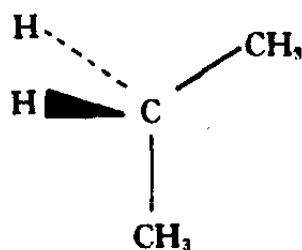
因为碳—碳双键的分子结构是平面的,所以直线图即为其立体结构图。分子的立体结构图,有时要标明轨道,不同类型的轨道具有不同的轨道形象和几何构型,这一点在考虑几何异构体时特别重要。

第二节 碳骨架(碳骼)

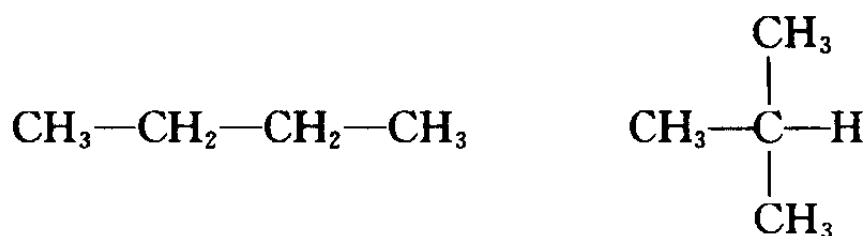
有机化合物已知的有 200 多万种,其数量也可能是无限的。主要原因有两个:(1)碳原子间能形成牢固的共价键;(2)碳原子一般呈 4 价。基于这两点,只需用碳原子和氢原子就能组成有机物分子,若把两个碳原子连在一起,每个碳原子再连

接 3 个氢原子,使其成为 4 价,则得到: $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 这个

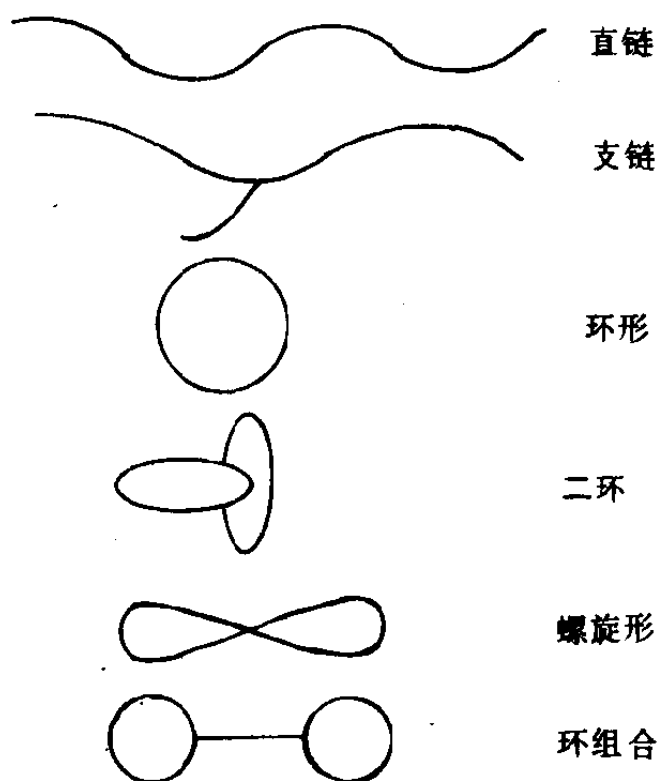
化合物早已为大家所熟知,叫做乙烷,属于烃的一大类化合物。所谓烃,就是由碳原子和氢原子组成的化合物。乙烷也属于烃的一个分类,叫做烷烃或链烷烃。烷烃就是只含碳—碳单键的烃。含有 3 个碳原子的烷烃叫做丙烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。这两种分子的碳骨架根据有关实验测知都是线性的。碳原子周围的原子呈四面体排列,因此丙烷的直链是弯曲的。但仍是线性的,只不过是一条弯曲的线。



含有 4 个碳原子的链烷烃,可能有两种碳骨架,一为直链,一为支链,这两种化合物也是已知的,直链的叫丁烷,支链的叫异丁烷。像这种分子式相同、分子结构不同的化合物,称为同分异构体。



照这样做下去,只用碳—碳单键不要成环,5个碳原子有3种排列方式,6个碳原子有5种,7个碳原子有9种,10个碳原子有75种,20个碳原子就有366319种。可以断言, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 的所有这些异构体还是未知的。从统计的观点来看,无需限定碳原子一定要排列成直链和支链,也可以排列成单环、双环或其他方式。其实,自然界已把多数的排列可能性变为现实,在自然界发现的碳骨架基本排列方式有以下几种:



当然,这些基本排列方式也可以相互组合。

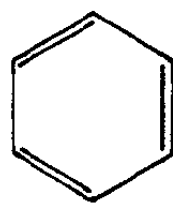
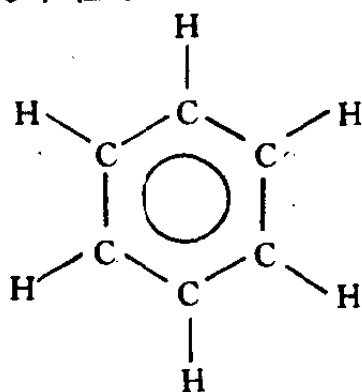
第三节 只含碳氢的官能团

碳原子除了形成碳—碳单键外,还能与其他碳原子形成

双键和三键。含有碳—碳双键的烃叫烯烃；含有碳—碳三键的烃叫炔烃。最简单的烯烃是乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ，最简单的炔烃是乙炔 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 。乙炔是一种气体，常用做吹管燃料。

碳—碳双键和碳—碳三键是仅由碳原子和氢原子组成的官能团，通常存在于碳骨架之中。作为官能团，它们有着烯烃和炔烃一系列独特的物理和化学性质。含有重键的烃，就其氢来说是“不饱和”的。不饱和脂肪烃含有双键和叁键，而饱和脂肪烃不含碳—碳重键。

另一类烃是由芳香族化合物构成的不饱和烃。芳香族化合物的母体是苯 C_6H_6 ，因此苯环通常称为芳核。苯分子是一个平面分子，6个碳原子排列成正六边形，每个碳原子结合1个氢原子。不饱和碳原子的这种特殊排布方式形成了一个异常稳定的结构单位。



凯库勒式

苯分子中的6个碳—碳键是等同的，但通常可用具有单键和双键交替的六碳环结构式来表示。这个式子称为苯的凯库勒式。凯库勒式的合理性在于它能清楚地表示出苯分子中存在的6个 π -电子，但不是通过环形六重对称符号来表示的。

同烯烃和炔烃一样，芳香族化合物也具有一系列物理和化学特性，因此芳核可以认为是一个官能团。

在表 1.1 中列举多种普通饱和直链烃的名称,为了顾及总的体系也选入几种不常见烃。

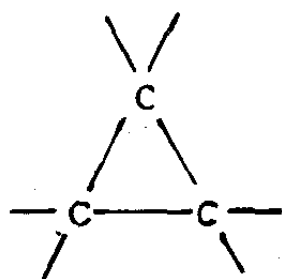
表 1.1 IUPAC 饱和直链烃名称及中文名称

碳原子数	结 构 式	英 文 名	中 文 名
1	CH_4	Methane	甲烷
2	CH_3CH_3	Ethane	乙烷
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Propane	丙烷
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	Butane	丁烷
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Pentane	戊烷
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Hexane	己烷
7	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	Heptane	庚烷
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	Octane	辛烷
9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Nonane	壬烷
10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	Decane	癸烷
11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	Undecane	十一烷
12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	Dodecane	十二烷
13	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	Tridecane	十三烷
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	Tetradecane	十四烷
15	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	Pentadecane	十五烷
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	Eicosane	二十烷
21	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$	Heneicasane	二十一烷
22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$	Docosane	二十二烷
23	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$	Tricosane	二十三烷
30	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$	Triacontane	三十烷
50	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{48}\text{CH}_3$	Pentacontane	五十烷

(续表)

碳原子数	结 构 式	英 文 名	中 文 名
100	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{98}\text{CH}_3$	Hectane	一百烷
154	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{152}\text{CH}_3$	Tetrapentacontahectane	一百五十四烷

三碳环即环丙烷环是一个不饱和的碳原子团。由于其环小而产生的张力能,使它较一般烷烃有着较大的反应性能。呈现某些特征的物理和化学性质,因此也可认为是一个官能团。但通常人们并不把芳核和环丙烷环看作是官能团。



第四节 烃的命名

有机物分子比较复杂,同分异构现象比较普遍,所以命名是比较困难的。这里我们着重介绍国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)所制定的命名原则。举例说明 IUPAC 命名法的基本内容,并将其英文和中文名称一一对照,以便熟练掌握中英命名原则的不同点。

A、链烷烃:饱和无环烃

由上表可知,链烷烃(alkanes)都带有相同的词尾“-ane 烷”,除前 4 种饱和直链烃甲烷(methane)、乙烷(ethane)、丙烷(propane)和丁烷(Butane)外,其他高级烃名称均由希腊或拉丁数目词头加上词尾“-ane”构成。注意 undecane(十一烷)不能写成 hendecane。以上链烷烃名称,至少应记住前 12 个,因为这些名称在有机化学文献中经常用到。

从饱和直链无环烃末端的碳原子上除去一个氢原子,余

下部分称为链烷基,其名称可由相应烃的词尾“-ane 烷”改为“-yl 基”即可。

带有一个支链的链烷可以把取代基名称作为词头放在具有最长链的链烷烃前来命名。最长链可用阿拉伯数字从一端向另一端编号,选择方向应注意使取代烷基具有最低编号。多个相同支链的链烷,母体烃的编号方向可通过逐项比较取代基的两列编号数字来确定,我们把最先碰到的不同数字中编号最小的系列视为正确的编号方向,见表 1.2 前三个支链链烷的命名。

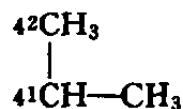
当有两种或多种支链共存时,可以按照:(1)复杂程度逐渐增大的次序,或(2)字母次序列出这些支链。中文命名不按字母次序,见表 1.2。

表 1.2 支链链烷的系统命名

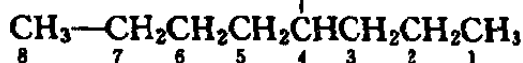
结 构 式	IUPAC 名 称	中文名称
$ \begin{array}{ccccccc} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & \\ & & \text{CH}_3 \end{array} $	3-methylhexane 3-甲基己烷	3-甲基己烷
$ \begin{array}{ccccccc} 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array} $	2,4-Dimethylhexane 2,4-二甲基己烷	2,4-二甲基己烷
$ \begin{array}{ccccccccccc} & & & & & & & & & & \text{CH}_3 \\ 10 & 9 & 8 & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{C} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & & & \text{CH}_3 \end{array} $	2,2,7,9-Tetramethyldecane 2,2,7,9-四甲基癸烷	2,2,7,9-四甲基癸烷
$ \begin{array}{ccccccc} 9 & 8 & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ & & & & \text{CH}_2 \\ & & & & \\ & & & & \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $	5-Isobutylnonane 5-异丁基壬烷	5-异丁基壬烷

(续表)

结 构 式	IUPAC 名 称	中文名称
$ \begin{array}{ccccccc} 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & & \text{C}(\text{CH}_3)_3 & & & \end{array} $	4-tert-Butylheptane 4-特丁基庚烷 或 4-叔丁基庚烷	4-特丁基庚烷或 4-叔丁基庚烷
$ \begin{array}{ccccccc} 8 & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & - & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_3 & \\ & & & & & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_2 & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & \text{CH}_3 & & & \end{array} $	2-methyl-5-ethyl-4-propyloctane 2-甲基-5-乙基-4-丙基辛烷 (按复杂程度) 5-Ethyl-2-methyl-4-propyloctane 5-乙基-2-甲基-4-丙基辛烷 (按字母次序) (不叫 4-乙基-5-异丁基辛烷, 因为如果有两个等长的链可选用, 具有最多支链的应为主链)	2-甲基-5-乙基-4-丙基辛烷
$ \begin{array}{ccccccc} & & & & & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & & & & & \text{CH}_3 - \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & \downarrow & & & \\ 11 & 10 & 9 & 8 & 7 & & & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} - & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 & & & \end{array} $	6 (1, 3-Dimethyl (butyl)-4-ethylundecane 6(1, 3-二甲基丁基)-4-乙基十一烷	4-乙基-6-(6 ¹ , 6 ³ -二甲基)-十一烷
$ \begin{array}{ccccccc} & & & & & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & & & & & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & & \\ & & & & & & \text{CH}_3 & & & & \end{array} $	13-(1-methylpentyl-6-(4-methylpentyl) eicosane 13-(1-甲基戊基)-6-(4-甲基戊基)二十烷	13-(13 ¹ -甲基戊基)-6-(6 ⁴ -甲基甲基戊基)二十烷



* 中文链烃的位次编号:



除支链链烷的系统命名外,下列 4 种未取代烃的俗名或半俗名也作为 IUPAC 名称加以保留沿用。

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	isobutane	异丁烷
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	isopentane	异戊烷
$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	neopentane	新戊烷
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	isohexane	异己烷

这些名称是从以下非正式(unofficial)命名法词头衍变来的:

normal-	正-	没有支链的烃
iso	异-	包含 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -基但没有其他支链的烃
neo-	新-	包含 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 基但没有其他支链的烃

IUPAC 也保留沿用以下未取代基的俗名或半俗名：

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	Isopropyl	异丙基
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	Isobutyl	异丁基
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sec-Butyl	另丁基
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	tert-Butyl	特丁基
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$	Isopentyl	异戊基
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$	neopentyl	新戊基
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	tert-pentyl	特戊基或叔戊基

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Isohexyl 异己基

词头 sec-和 tert-是“secondary”和“tertiary”的缩写。人们在应用非正式命名时,常把这两个词略写为 s-和 t-。在非正式命名中,常用“amyl”代替“pentyl”,“isopentyl”用“isoamyl”代替尤为普遍。

其他一价支链基,可把支链名称作为词头放在直链基之前来命名,支链的位置用碳原子的编号表示,具有自由价的碳原子编号作为 1。

含碳原子数目较多的取代基情况更复杂,可按字母序列出,见表 1.2 中实例。

B. 链烯烃和链炔烃:不饱和和无环烃

含有一个碳—碳双键的烃叫链烯(alkenes),含有两个或两个以上双键的烃,取类名(不论有无支链)为链二烯(alkadienes)、链三烯(alkatrienes)等。相类似,含有一个或多个三键的烃为链炔(alkynes)、链二炔(alkadiynes)等。

直链不饱和烃可将相应的烷烃名称的词尾“-ane 烷”改为“-ene 烯”、“-yne 炔”来命名。名称前面的数字表示不饱和键的位置。如果链仅含一个双键或仅含一个三键,链编号时要使不饱和键具有尽可能最低的编号数字,有几个双键或有几个三键共存时,比较两个编号数列,应取首先碰到的不饱和键具有较低编号数字的数列。

若同时含有一个双键和一个三键,则将相应的饱和烃词尾“-ane”改为“-enyne 烯炔”,双键和三键应给予尽可能低的编号数字。在编号有选择余地时,则给双键以最低的编号。

链烯通常叫做烯烃,而链炔通常指乙炔。

IUPAC 采用它们的俗名: