

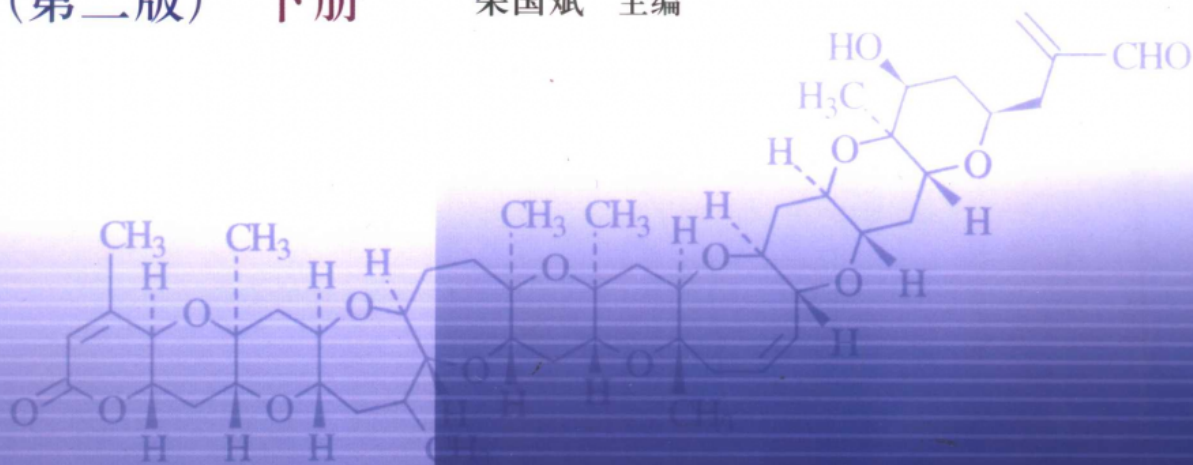


面向21世纪课程教材

大学有机化学基础

(第二版) 下册

荣国斌 主编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



化学工业出版社

面向21世纪课程教材

大学有机化学基础

(第二版) 下册 荣国斌 主编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



化学工业出版社

内 容 提 要

本书是根据国家关于“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的精神以及教育部“化学类专业教学指导分委员会”制定的应用化学专业和化学专业化学教学基本内容中有机化学部分的要求而编写的。全书分上下两册共 25 章。上册包括有机结构理论和有机反应方程式;烷烃和环烷烃;立体化学;质谱;烯烃、紫外-可见吸收光谱和红外吸收光谱;炔烃;核磁共振谱;苯系芳香族化合物和芳香性;苯的化学反应;杂环化合物;卤代烃;醇和酚等章节。下册包括醚和环氧化物;醛和酮;羧酸;羧酸衍生物;含氮化合物;周环反应;糖;氨基酸、肽和蛋白质;核酸;类脂化合物;代谢有机化学和有机合成设计等章节。每章均有习题,书内附有有关反应在《Organic Reactions》和《Organic Synthesis》中的参考文献,书末附有主题词索引、西文(中文)人名索引、西文符号与缩写以及有机化合物的氢核磁共振谱、碳核磁共振谱的特征吸收峰索引。

本书可作为应用化学专业、化学专业及相关专业的学生学习基础有机化学的教材或教学参考用书,也可供有关科研工作者参考。

目 录

14 醚和环氧化物

14.1 醚和环氧化物的结构及命名	(331)
14.2 醚的制备	(332)
14.2.1 Williamson 醚合成法	(332)
14.2.2 烯烃的烷氧汞化反应	(333)
14.2.3 醇的脱水反应	(333)
14.3 醚的物理性质	(334)
14.4 醚的化学性质	(335)
14.4.1 醚的碱性	(335)
14.4.2 酸性裂解	(335)
14.4.3 Claisen 重排反应	(337)
14.4.4 醚的自氧化反应	(337)
14.5 环氧化物的制备和开环反应	(338)
14.6 大环多醚和超分子化学 相转移催化反应	(340)
14.7 硫醇、硫醚、砜和磺酸类化合物	(343)
14.7.1 硫醇和硫酚	(343)
14.7.2 硫醚、亚砜和砜	(345)
14.7.3 磺酸类化合物	(346)
14.8 醚和硫化物的谱学解析	(348)
习题	(349)

15 醛和酮

15.1 醛酮的命名	(351)
15.2 醛酮的制备	(352)
15.3 羰基的结构和醛酮的物理性质	(355)
15.4 醛酮的亲核加成反应	(357)
15.4.1 加水	(358)
15.4.2 加醇	(359)
15.4.3 加亚硫酸氢钠	(360)
15.4.4 加氨、胺及其衍生物	(361)
15.4.5 加氢氰酸	(364)
15.4.6 加负氢试剂	(365)
15.4.7 加有机金属化合物	(365)

15.4.8 有机磷叶立德	(366)
15.5 α -取代反应	(368)
15.5.1 α -氢原子的酸性	(368)
15.5.2 烯醇和烯醇负离子	(368)
15.5.3 α -氘代反应和外消旋化	(369)
15.5.4 卤代反应和卤仿反应	(370)
15.5.5 烷基化和酰基化反应	(372)
15.6 羰基缩合反应	(372)
15.6.1 羟醛缩合反应	(372)
15.6.2 混合的羟醛缩合反应	(374)
15.6.3 醛酮和 α -卤代酸酯的缩合反应	(375)
15.6.4 安息香缩合反应	(375)
15.7 歧化反应	(376)
15.8 还原反应	(377)
15.8.1 催化加氢	(377)
15.8.2 酮的双分子还原	(377)
15.8.3 加酸还原	(377)
15.8.4 加肼	(378)
15.9 氧化反应	(378)
15.10 α, β -不饱和醛酮	(380)
15.10.1 1,2-加成和1,4-加成	(381)
15.10.2 Michael 加成反应	(382)
15.10.3 增环反应	(383)
15.10.4 α, β -不饱和醛酮的还原反应	(383)
15.10.5 插烯作用	(384)
15.11 醌	(384)
15.12 芳香醛酮	(387)
15.13 几种重要的醛酮化合物和二羰基化合物	(389)
15.14 有机硅化合物	(395)
15.14.1 有机硅化合物的结构特点	(395)
15.14.2 硅烷、氯硅烷、硅醇和硅胶	(396)
15.14.3 几类有用的硅试剂	(397)
15.14.4 有机硅聚合物	(398)
15.15.5 产生手性中心的反应(III):亲核加成反应的立体化学	(398)
15.15 醛酮的谱学解析	(400)
习题	(406)

16 羧酸

16.1 羧基的结构	(412)
------------------	-------

16.2	羧酸的命名	(413)
16.3	羧酸的制备	(413)
16.4	羧酸的物理性质	(416)
16.5	羧酸的酸性和影响因素	(417)
16.6	羧酸的化学性质	(422)
16.6.1	羧基中羟基氢的反应	(423)
16.6.2	羧基中羟基的反应:亲核酰基取代反应	(423)
16.6.3	羧基中羰基的还原反应	(427)
16.6.4	羧基的 α -卤代反应	(427)
16.6.5	与有机锂试剂的反应	(428)
16.6.6	脱羧反应	(428)
16.7	二元羧酸	(428)
16.8	α,β -不饱和羧酸	(429)
16.9	几种常见的羧酸	(430)
16.10	卤代酸、羟基酸和羧基酸	(431)
16.11	魔酸	(434)
16.12	过氧酸和过氧酰基化物	(435)
	习题	(436)
17 羧酸衍生物		
17.1	羧酸衍生物的命名	(438)
17.2	羧酸衍生物的物理性质和酸性	(439)
17.3	羧酸衍生物的亲核加成取代反应	(440)
17.4	酰卤	(441)
17.5	酸酐	(442)
17.6	羧酸酯	(443)
17.7	丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯	(452)
17.8	内酯	(456)
17.9	丁二酸二乙酯	(456)
17.10	活泼亚甲基化合物的反应	(457)
17.11	酰胺	(458)
17.12	碳酸衍生物	(461)
17.12.1	光气和氯代甲酸酯	(462)
17.12.2	尿素	(462)
17.12.3	原(碳)酸衍生物	(464)
17.12.4	碳酸酯	(464)
17.12.5	氨基甲酸酯和异氰酸酯	(464)
17.12.6	硫代碳酸	(466)

17.13 羧酸及其衍生物的谱学解析	(466)
习题	(472)
18 含氮化合物	
18.1 胺的结构和命名	(476)
18.2 胺的制备	(477)
18.2.1 烷基化反应	(477)
18.2.2 含氮化合物的还原反应	(479)
18.2.3 亚胺的亲核加成反应	(481)
18.3 胺的物理性质	(481)
18.4 胺的碱性	(483)
18.5 胺的化学性质	(485)
18.5.1 烷基化反应和酰基化反应	(485)
18.5.2 与醛酮的反应	(486)
18.5.3 胺甲基化反应	(487)
18.5.4 氧化反应	(489)
18.6 季铵盐及其热解反应 离子液体	(490)
18.7 芳香重氮盐及其应用	(493)
18.7.1 胺和亚硝酸的反应	(493)
18.7.2 芳香重氮盐的取代反应	(495)
18.7.3 芳香重氮盐的偶合反应和偶氮化合物	(498)
18.7.4 芳香重氮盐的还原反应	(500)
18.8 重氮甲烷和叠氮化合物	(500)
18.9 芳香胺芳环上的取代反应	(502)
18.10 硝基化合物	(504)
18.10.1 硝基的结构、分类和命名	(504)
18.10.2 脂肪族硝基化合物	(505)
18.10.3 芳香族硝基化合物	(506)
18.11 腈和异腈	(507)
18.11.1 腈的结构和命名	(507)
18.11.2 腈的制备	(508)
18.11.3 腈的性质	(508)
18.11.4 异腈及其衍生物	(510)
18.12 有机磷化合物	(511)
18.12.1 磷的结构特点和命名	(511)
18.12.2 磷的制备和物理性质	(512)
18.12.3 磷的化学性质	(512)
18.12.4 有机磷杀虫剂	(513)

18.13 生物碱	(513)
18.14 含氮化合物的谱学解析	(514)
习题	(517)

19 周环反应

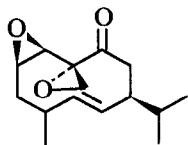
19.1 共轭 π 体系的分子轨道和对称元素	(523)
19.2 电环化反应	(525)
19.3 环加成反应	(527)
19.4 σ -迁移反应	(529)
19.4.1 $[1, j]$ 迁移	(529)
19.4.2 $[i, j]$ 迁移	(531)
19.5 周环反应的选择规则	(532)
习题	(533)

20 糖

20.1 单糖的立体结构和 D/L 命名	(535)
20.2 葡萄糖结构的确立	(536)
20.3 单糖的环状结构和变旋作用	(538)
20.4 单糖的反应	(541)
20.4.1 氧化和还原反应	(541)
20.4.2 成脎反应	(543)
20.4.3 递升和递降反应	(545)
20.4.4 醚化和酯化反应	(547)
20.5 苷	(547)
20.6 几个重要的单糖化合物	(548)
20.6.1 果糖	(548)
20.6.2 核糖	(549)
20.6.3 抗坏血酸	(549)
20.6.4 去氧糖和氨基糖	(550)
20.7 低聚糖	(551)
20.7.1 麦芽糖和纤维二糖	(551)
20.7.2 乳糖	(552)
20.7.3 蔗糖	(553)
20.7.4 棉子糖	(554)
20.8 多糖	(555)
20.8.1 淀粉	(555)
20.8.2 纤维素	(558)
20.8.3 多糖的生理功能	(560)

20.9	甜味分子的结构理论和甜味剂	(561)
20.10	糖的谱学解析	(564)
	习题	(566)
21 氨基酸、肽和蛋白质		
21.1	氨基酸的分类、命名和结构	(569)
21.2	氨基酸的酸碱性和等电点	(571)
21.3	氨基酸的制备	(574)
21.4	氨基酸的反应	(575)
21.5	肽	(577)
21.5.1	肽的命名	(578)
21.5.2	肽的结构和氨基酸顺序的测定	(578)
21.5.3	肽的合成	(581)
21.6	蛋白质	(584)
21.6.1	蛋白质的分类和作用	(584)
21.6.2	蛋白质的四级结构	(585)
21.6.3	蛋白质的性质	(589)
21.7	酶	(592)
21.7.1	酶的分类和作用	(592)
21.7.2	酶的催化过程	(593)
21.8	氨基酸、肽和蛋白质的谱学解析	(596)
	习题	(599)
22 核酸		
22.1	核酸的组成	(602)
22.2	DNA 的双螺旋结构	(606)
22.3	RNA 的结构和功能类型	(607)
22.4	DNA 的复制	(608)
22.5	基因和基因工程	(609)
22.6	DNA 的转录和 RNA 的生成	(612)
22.7	蛋白质的生物合成和 RNA 的翻译	(613)
22.8	蛋白质和核酸的生源先后	(617)
	习题	(618)
23 类脂化合物		
23.1	油脂、蜡和脂肪酸	(620)
23.2	磷脂	(622)
23.3	前列腺素和多烯酸	(623)

23.4 萜类化合物及其生源合成	(625)
23.5 甾体	(628)
习题	(632)
24 代谢有机化学	
24.1 分解代谢	(634)
24.1.1 糖代谢	(635)
24.1.2 脂肪代谢	(637)
24.1.3 蛋白质代谢	(639)
24.2 光合作用	(640)
24.3 生命起源和生命现象	(641)
习题	(644)
25 有机合成设计	
25.1 反合成分析和合成元	(645)
25.2 有机合成设计内容	(646)
25.2.1 基本骨架的建立	(646)
25.2.2 位置选择性的控制	(648)
25.2.3 立体化学的控制	(648)
25.3 切断的选择	(649)
25.4 官能团的建立	(650)
25.5 官能团的保护和去保护	(654)
25.6 官能团的展现和活化	(659)
25.7 合成树	(661)
25.8 反合成分析实例	(661)
25.9 绿色有机化学	(664)
习题	(669)
附录	
主题词索引	(670)
西文符号与缩写	(685)
有机化合物的 ¹ H 化学位移	(688)
有机化合物的 ¹³ C 化学位移	(689)



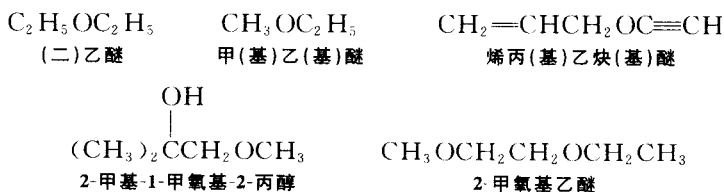
美国蟑螂性信息素
preiplanone B

醚和环氧化物

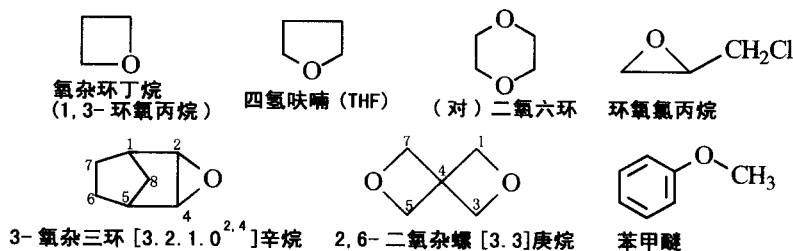
14.1 醚和环氧化物的结构及命名

醚可以看作是水分子中的两个氢原子被烃基取代所得到的产物或是两分子醇之间的脱水缩合产物,分子结构为 $R-O-R'$, $-O-$ 键俗称为醚键, R 和 R' 可以相同或不相同,相同者称为对称醚或简单醚,不相同者称为混合醚。这两个烃基无论是脂肪族或芳香族的、饱和的或不饱和的都可以形成醚这一结构。

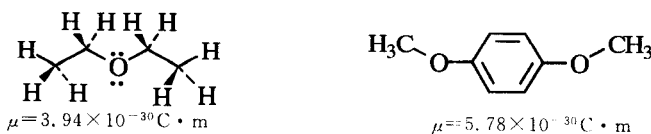
一般的醚可以用与氧相连的烃基来命名。如果烃基结构复杂难以简单命名,也可以烷氧化物衍生物来命名,一般用次序规则中优先较小的烷氧基为取代基;如:



最简单的芳香烷基醚是苯甲醚。环醚(cyclic ether)多用俗称,由碳碳氧形成的三元环化合物称环氧化合物(epoxide),更大的环醚称之为氧杂某环或环氧某烃。

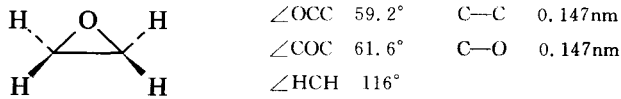


醚键并不是直线状的,故两个 $C-O$ 键产生的偶极矩不能相互抵消,所以醚有偶极矩,虽然值不大。



脂肪醚中的 $\angle\text{COC}$ 为 112° ，大于脂肪醇中的 $\angle\text{COH}$ (109°)，脂肪醚中的氧原子为 sp^3 杂化，氧上的两个孤电子对也都位于空的 sp^3 轨道。而苯甲醚中的C(苯)—O键长只有 0.136nm ，比脂肪醚中的C—O键长(0.141nm)短，键角 $\angle\text{C(苯)OC}$ 为 121° ，氧原子为 sp^2 杂化，氧上的两个孤电子对分别位于两个空的 p 轨道中而与苯环的 π 电子云形成共轭体系。

环氧乙烷(ethylene oxide)是一个无色有毒的气体(b. p. 10.7°C)，可由乙烯制得。它的三元环结构上的C—O原子轨道重叠较差，分子中有较大的环张力，张力能 $114.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

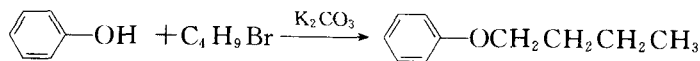
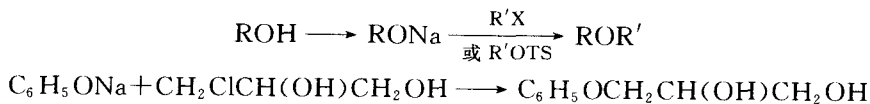


14.2 醚的制备

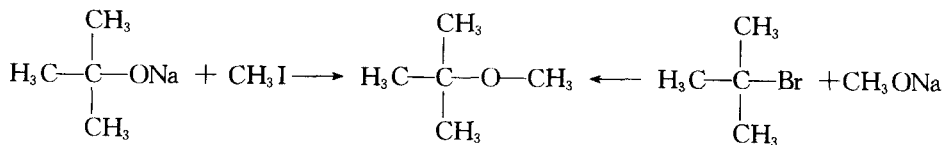
醚类化合物的制备主要有：醇盐和卤代烃的取代反应、烯烃的烷氧汞化和醇分子间的脱水等几类反应。

14.2.1 Williamson 醚合成法

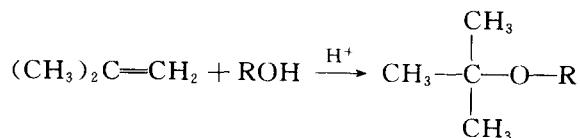
无论是对称醚还是混合醚，都可以由一分子醇先制得金属盐后再和卤代物或磺酸酯等发生亲核取代反应来得到，这个方法称为Williamson醚合成法(OS I, 296; II, 445; III, 140; 566)。



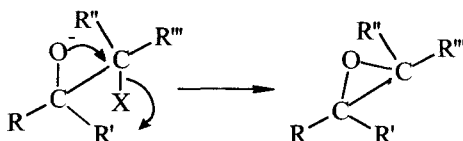
这是一个双分子亲核取代反应。在合成不对称醚时，我们可以看到有两条路线的选择问题，如制备叔丁基甲醚(*tert*-butyl methyl ether)：



左边的反应可以很顺利进行，因为叔丁基氧负离子是一个强碱，碘甲烷空间位阻很小，易于受到进攻完成反应。右边的反应途径并不成功，因为叔丁基溴的空间位阻很大，甲基氧负离子难以进攻 α -碳原子而会夺取 β -碳上的氢原子发生双分子消除反应，结果烯烃成为主要产物。



分子内的 Williamson 反应则可以形成环醚, 经过分子内 S_N2 反应, 氧负离子从卤素原子的背面进攻得到立体选择性的产物: OS II, 256; III, 835

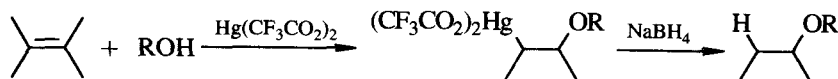


乙烯基醚不可能用乙烯醇钠与卤代烃反应来制备, 因为乙烯醇是很难存在的, 卤代烯烃又是活性很差的亲电试剂, 故也不能应用醇钠和氯乙烯反应。现在是用乙炔和醇在醇钠或氢氧化钠催化下作用得到, 汞盐对此反应也有催化作用。

在 Ag_2O 存在下, 中性醇和卤代烃可直接反应生成醚, 糖的烷基化反应就是如此操作的 (参见 20.4.4)。

14.2.2 烯烃的烷氧汞化反应

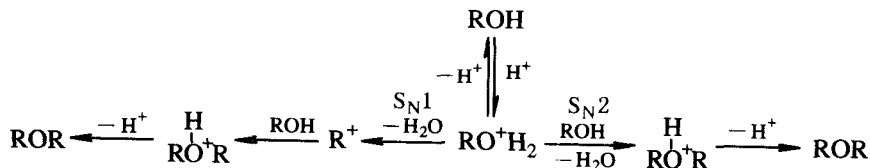
烯烃在醇的存在下与三氟乙酸汞反应生成烷氧汞化合物, 再还原得到醚。这个反应和烯烃的羟汞化反应类似, 不过是以醇代替了水, 但是醇的反应更方便, 可用来制备除叔丁基醚以外几乎所有的醚。



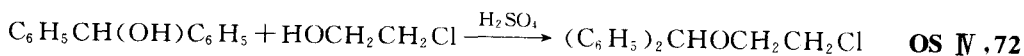
叔丁基醚还可以通过酸催化下用过量的异丁烯和醇发生烷基化作用来得到。

14.2.3 醇的脱水反应

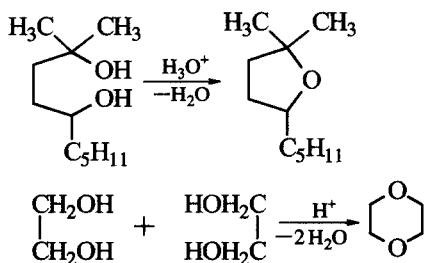
在酸性催化剂存在下, 两分子醇之间脱水生成醚, 反应要适当控制温度以避免成烯的副反应。醇中的氧原子先和酸的质子生成钅盐, 碳氧键极性增加, 使烷基中和氧相连的碳原子与另一分子醇的氧原子结合后再失去质子形成醚。反应可以经由 S_N1 或 S_N2 过程, 对叔醇而言, 它更易形成正碳离子, 但是由于空间位阻的关系, 不易接近另一分子叔醇, 反而易与水结合或脱去质子成烯。另一方面, 双叔丁基醚在氢质子存在下也不稳定, 易于开裂形成叔碳正离子。



酸性催化剂可以是硫酸、磷酸、对甲苯磺酸等无机、有机酸, 也可以使用三氟化硼和无水氯化锌等路易斯酸及硅胶、氧化铝等脱水剂。这个方法一般不用于制备低级的混合醚, 因为选择性不好, 产率低, 分离也很困难, 但可用于制备叔(仲)烷基伯烷基混合醚。



二元醇通过有控制的分子内或分子间反应可分别得到环醚或二氧环醚等化合物。



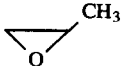


OS IV, 350

14.3 醚的物理性质

除甲醚、甲乙醚和甲基乙烯基醚是气体外,大多数醚类化合物都是挥发性高且易于燃烧的无色液体,有特殊气味。醚分子间没有氢键可以形成,因此沸点比同碳组分的醇低得多。醚的溶解度和同相对分子质量的醇近似,乙醚在水中的溶解度为 8g/100g,与正丁醇相仿。但四氢呋喃和二氧六环却能和水完全互溶,这是由于它们碳架结构的环状形式使氧原子突出在外,容易和水形成氢键。醚上的氧原子可以和水分子之间形成氢键,因此醚的溶解度比烷烃大得多,含多个氧原子的醚的溶解度也要比只有单个氧原子的醚大得多,如乙二醇二甲醚、丙三醇三甲醚等均能与水混溶(表 14-1)。

表 14-1 常见醚的物理常数

名称	结构	沸点(°C)	相对密度(d_4^{20})
甲醚	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	-25	0.661
甲乙醚	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	8	0.679
乙醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	35	0.714
正丙醚	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	90	0.736
异丙醚	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	69	0.735
正丁醚	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	143	0.769
甲丁醚	$\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	70	0.744
乙丁醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	92	0.752
乙二醇二甲醚	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	83	0.863
乙烯醚	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	35	0.773
四氢呋喃		65	0.888
1,4-二氧六环		101	1.034
环氧丙烷		34	0.859

续表

名称	结构	沸点(°C)	相对密度(d_4^{20})
1,2-环氧丁烷		63	0.837
顺-2,3-环氧丁烷		59	0.823
反-2,3-环氧丁烷		54	0.801

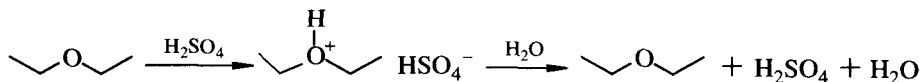
14.4 醚的化学性质

醚没有 O—H 键,是一类相当不活泼的化合物,对碱性物质几乎不起任何作用,同时它们又是有机化合物的良好溶剂,因此常用作反应溶剂和有机化合物的萃取剂。在酸性环境下,它会发生下列一些反应。

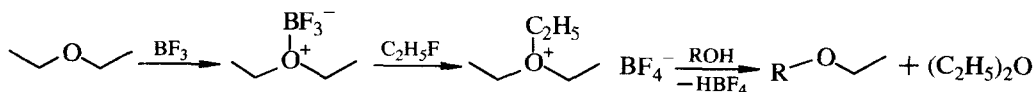
14.4.1 醚的碱性

醚氧原子上有孤电子对,这使它成为电子供体,与质子形成铯盐,作为一个 Lewis 碱,也能与缺电子的 Lewis 酸化合物形成配合物。

乙醚可溶于浓硫酸并放出大量的热,将这个溶液倒入水相中,乙醚层又可分出。这反映出铯盐的形成虽然和铵盐的形成相似,但铵盐中氮原子和质子的结合远比醚中的氧原子强。



三氟化硼是一个很好的 Lewis 酸催化剂,但是它的沸点很低(-101°C),使用不便。利用醚的碱性,可以将三氟化硼溶于乙醚,形成很稳定的可以蒸馏的三氟化硼乙醚配合物,后者还可以继续与氟代烃形成叔取代铯盐,这些叔取代铯盐极易分解出烷基正离子并与亲核试剂作用,故在有机合成中较有用,是最具活性的烷基化试剂之一。



14.4.2 酸性裂解

醚键可以被氢碘酸断裂,这与强酸和醇分子反应使 C—O 键断裂的情况有相似之处,该反应常称为 **Zeisel 醚裂解**(cleavage) 反应,生成碘代烃和醇。这个反应很少用于合成目的,但可用于醇的保护。

