

高等学校教材

有机化学

Organic Chemistry

(第四版) 下册

□ 胡宏纹 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

有机化学

Youji Huaxue

(第四版) 下册

□ 胡宏纹 主编

内容提要

本书是在第三版教学实践的基础上,结合教学改革需要修订而成的。除第一章根据学科教学特点予以重新编写外,其他章节仅做了少量修改,主要变化是每章后增加了相关的阅读材料,供读者选用。全书共31章,分上下两册出版。上册15章,主要介绍有机化合物的分类、性质、主要反应、代表化合物,以及对映异构和光谱分析;下册16章,主要介绍天然有机化合物、立体化学及各类主要有机化学反应机理。

本书可作为高等学校化学与应用化学类专业有机化学课程教材,也可供相关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学. 下册 / 胡宏纹主编. -- 4版. -- 北京: 高等教育出版社, 2013.8

ISBN 978-7-04-038047-7

I. ①有… II. ①胡… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①062

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第165105号

策划编辑 曹 瑛
插图绘制 郝 林

责任编辑 岳延陆
责任校对 孟 玲

封面设计 张申申
责任印制 张泽业

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 中国农业出版社印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 26.5
字 数 650千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 1979年4月第1版
2013年8月第4版
印 次 2013年8月第1次印刷
定 价 36.60元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 38047-00

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目 录

第十六章 杂环化合物	477	第二十一章 立体化学	607
§ 16.1 吡啶	477	§ 21.1 分子的手性与对称性	607
§ 16.2 喹啉和异喹啉	483	§ 21.2 手性化合物的各种类型	611
§ 16.3 嘧啶	486	§ 21.3 外消旋体的拆分	619
§ 16.4 吡咯	487	§ 21.4 顺反异构	622
§ 16.5 呋喃	491	§ 21.5 前手性	624
§ 16.6 咪唑和嘌呤	494	§ 21.6 阅读材料	628
§ 16.7 呋喃和噻吩	496	第二十二章 饱和碳原子上的亲核取代	635
§ 16.8 阅读材料	500	§ 22.1 S_N2 和 S_N1	635
第十七章 糖类	508	§ 22.2 邻基参与	642
§ 17.1 单糖的结构、构型和构象	508	§ 22.3 亲核取代反应的反应活性	647
§ 17.2 单糖的反应	516	§ 22.4 相转移催化	654
§ 17.3 低聚糖	523	第二十三章 消除反应	656
§ 17.4 多糖	524	§ 23.1 $E1$, $E2$ 和 $E1cB$	656
§ 17.5 阅读材料	526	§ 23.2 β -消除反应的区域选择性	659
第十八章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	529	§ 23.3 $E2$ 反应的立体化学	661
§ 18.1 氨基酸	529	§ 23.4 1,2-二溴化物和 1,2-二醇的 消除反应	664
§ 18.2 多肽	538	§ 23.5 热消除反应	665
§ 18.3 核酸	552	§ 23.6 α -消除反应	668
§ 18.4 阅读材料	557	§ 23.7 阅读材料	669
第十九章 类脂、萜类化合物和甾族 化合物	560	第二十四章 碳-碳重键的加成反应	675
§ 19.1 类脂类	560	§ 24.1 烯烃与卤素的加成及相关反应	675
§ 19.2 萜类化合物	564	§ 24.2 烯烃与卤化氢的加成及相关 反应	683
§ 19.3 甾族化合物	568	§ 24.3 烯烃的硼氢化反应	689
§ 19.4 阅读材料	572	§ 24.4 烯烃与卡宾及卡宾体的加成	692
第二十章 酸和碱	587	§ 24.5 炔烃的加成反应	695
§ 20.1 Brønsted 酸	587	§ 24.6 烯键的亲核加成	698
§ 20.2 有机化合物的酸性和碱性	589	第二十五章 芳环上的取代反应	701
§ 20.3 碳氢酸	593	§ 25.1 芳环上的亲电取代	701
§ 20.4 Lewis 酸和硬、软酸	595	§ 25.2 亲电取代在有机合成中的应用	708
§ 20.5 酸碱催化	599	§ 25.3 芳环上的亲核取代	715
§ 20.6 Hammett 方程式	601	§ 25.4 阅读材料	726
§ 20.7 阅读材料	602	第二十六章 羰基的亲核加成	733

§ 26.1 醛和酮的亲核加成	733	第三十章 氧化和还原	845
§ 26.2 羧酸衍生物与亲核试剂的反应	740	§ 30.1 被活化的 C—H 键的氧化	846
§ 26.3 烯醇盐的反应	746	§ 30.2 碳-碳双键的氧化	851
§ 26.4 烯胺和亚胺负离子的反应	758	§ 30.3 氧化裂解	855
第二十七章 自由基反应	762	§ 30.4 催化氢化	857
§ 27.1 自由基	762	§ 30.5 用金属氢化物及其络合物还原	862
§ 27.2 自由基取代反应	767	§ 30.6 用金属在酸性或碱性溶液中 还原	864
§ 27.3 自由基加成反应	769	§ 30.7 其他还原方法	868
§ 27.4 阅读材料	774	第三十一章 芳香性	873
第二十八章 重排反应	784	§ 31.1 Hückel 规律	873
§ 28.1 烷基由碳原子迁移到碳原子上	784	§ 31.2 判断芳香性的标准	874
§ 28.2 烷基由碳原子迁移到杂原子上	796	§ 31.3 含 $4n+2$ 个 π 电子的轮烯	875
§ 28.3 烷基由杂原子迁移到碳原子上	804	§ 31.4 含 $4n$ 个 π 电子的轮烯	877
§ 28.4 阅读材料	807	§ 31.5 带电荷的环烯烃	879
第二十九章 周环反应	814	§ 31.6 其他有芳香性的化合物	880
§ 29.1 电环化反应	814	§ 31.7 阅读材料	881
§ 29.2 σ 迁移反应	825	索引	887
§ 29.3 环加成	833		
§ 29.4 阅读材料	841		

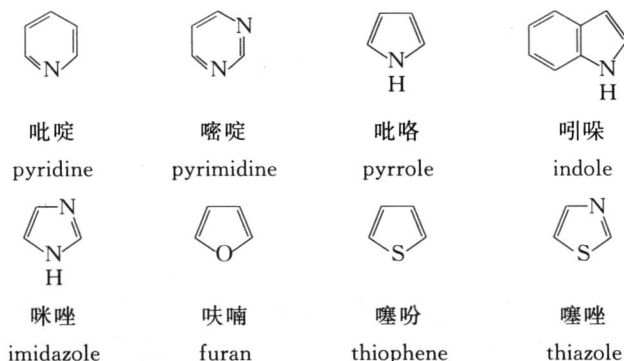
第十六章 杂环化合物

由碳原子和至少一个其他原子所组成的环称为杂环(heterocycle), 环内碳以外的原子称为杂原子(heteroatom)。含有杂环的有机化合物称为杂环化合物(heterocyclic compound)。最常见的杂原子为氮、氧和硫。已知的有机化合物中约有一半含有杂环。

杂环化合物广泛存在于自然界中, 其中许多化合物在生命过程中起着非常重要的作用。许多杂环化合物用作医药、农药、染料等, 近年来杂环化合物也用于电子工业中, 如导电高分子化合物、半导体、传感器等。杂环化合物还可以作为有机合成中间体和配合物中金属离子的配体。

杂环化合物的内容非常丰富, 本章只限于介绍几类常见的杂环化合物。

杂环化合物的命名比较复杂, 对于杂环母核我国目前采取外文音译的方法命名。例如:

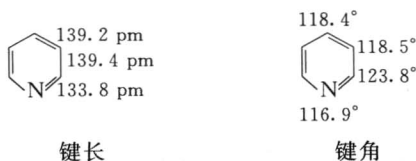


§ 16.1 吡 啶

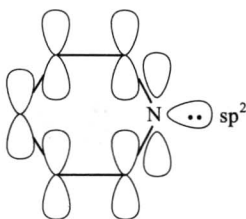
吡啶在 19 世纪中期首先从骨焦油中分离出来, 在 19 世纪 80 年代就已经认识到它同苯在结构上的联系。

16.1.1 结构和物理性质

吡啶分子中所有的原子在同一平面内, 实验测定的键长、键角为

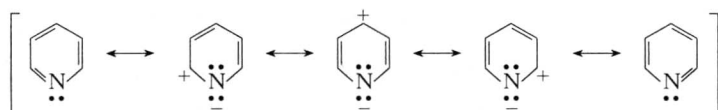


表面上可以把吡啶看作是苯分子中一个 CH 单位被 sp^2 杂化的氮原子置换而形成的, 氮原子的孤电子对在 sp^2 杂化轨道上, 与 p 轨道垂直, 不参与 π 电子的共轭。



吡啶分子中电负性较大的氮原子的存在,使六元环变形,并使分子具有较大的偶极矩($7.34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)。

吡啶的共振结构为



由于偶极结构在共振杂化体中有一定的贡献,环上碳原子带部分正电荷,因此,吡啶是缺电子的芳环。吡啶的经验共振能与苯相近。

用分子轨道法计算出来的吡啶环上的 π 电子密度为



吡啶环上原子的编号从氮原子开始,2,6 位,3,5 位和 4 位原子也分别用 α, β 和 γ 表示。

吡啶为无色液体,能与水混溶,气味与苯胺相似,吸入其蒸气能损害神经系统。

由于偶极矩的影响,吡啶及其烷基取代物的沸点都比苯系化合物高:

吡啶	2-甲基吡啶	3-甲基吡啶	4-甲基吡啶
pyridine	2-methylpyridine	3-methylpyridine	4-methylpyridine
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	115	128	144

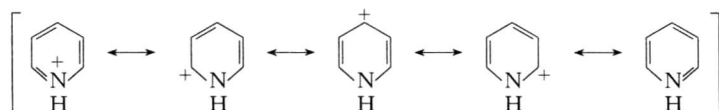
杂环上质子的化学位移与其所在碳原子周围的电子密度有关,与缺电子碳原子相连的质子的共振信号在低场出现。吡啶环上 α -, β -和 γ -质子的化学位移分别为 8.5, 7.1 和 7.5, α -, β -和 γ -碳原子的 ^{13}C 化学位移分别为 149.7, 123.2 和 135.1。

16.1.2 氮原子上的亲电加成

吡啶环上的氮原子相当于脂肪族化合物中的亚胺(imine, $\text{—C}=\ddot{\text{N}}\text{—}$),能与亲电试剂加成。

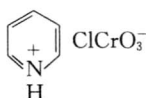
吡啶的碱性在水溶液中($\text{p}K_{\text{a}}=5.20$)比脂肪胺($\text{p}K_{\text{a}}=9\sim 11$)弱,而在气相中则相近。这可能是两类碱性化合物在溶液中溶剂化程度不同,吡啶季铵离子中,正电荷向环上碳原子分散,因

此溶剂化程度较脂肪族铵离子低。



甲基吡啶由于甲基是给电子取代基,其碱性比吡啶强,2-,3-和4-甲基吡啶的 pK_a 分别为 5.97, 5.68 和 6.02。

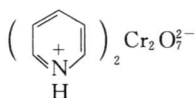
一些吡啶盐是有机合成中有效的试剂:



pyridinium chlorochromate

氧化剂

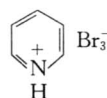
(Corey 试剂)



pyridinium dichromate

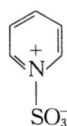
氧化剂

(Collins 试剂)



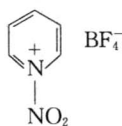
pyridinium hydroperbromide

溴化剂



pyridinium sulfonate

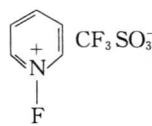
温和磺化剂



N-nitropyridinium

tetrafluoroborate

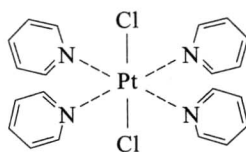
温和硝化剂



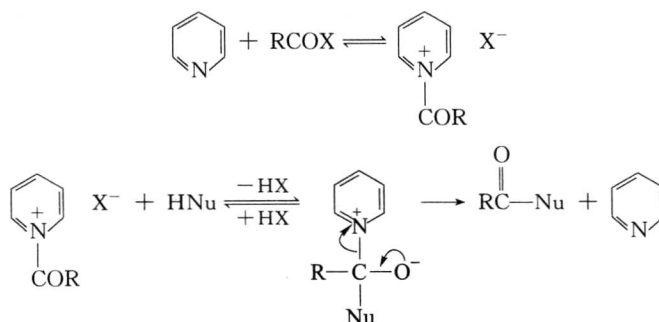
N-fluoropyridinium triflate

氟化剂

吡啶也是金属离子的良好配体。例如:

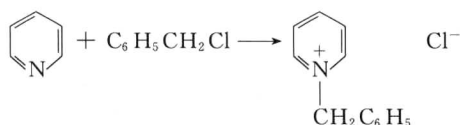


吡啶与酰氯、磺酰氯或酐迅速生成季铵盐,后者与酰氯等相比,是更有效的酰化剂,因为吡啶是芳环,与卤离子相比,是更好的离去基团:



因此,在酰化反应中常用吡啶作溶剂。

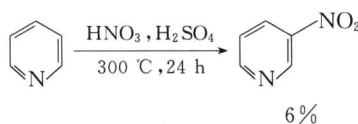
吡啶与卤代烷或硫酸烷基酯生成季铵盐:



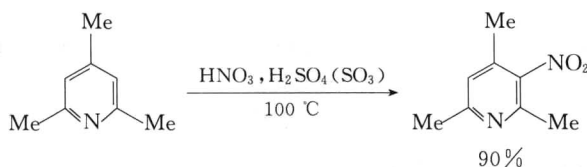
叔卤代烷与吡啶一起加热发生消除反应而生成烯烃。

16.1.3 碳原子上的亲电取代

吡啶是缺电子的芳环,碳原子上的亲电取代速率非常慢,并且只得到 3 位取代产物。例如:



主要原因是:亲电试剂或反应混合物中的质子优先加在氮原子上生成吡啶季铵离子,而与季铵离子形成平衡的游离吡啶分子浓度极低,因此,亲核试剂无论是进攻带正电荷的季铵离子或浓度极低的游离吡啶分子,反应速率都很慢。吡啶环上的给电子取代基使亲电取代较易进行,但反应速率仍低于相当的苯系化合物。例如:

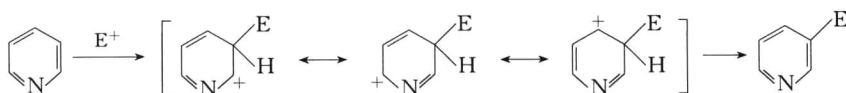


2,6-二叔丁基吡啶可以在液体 SO_2 中用 SO_3 磺化:

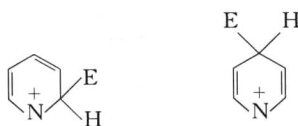


可能是由于叔丁基的位阻作用使平衡偏向游离碱的一方,使反应速率加快。

亲电取代生成 3 位取代物的原因是:亲电试剂进攻 3 位时,生成的中间体最稳定:



而进攻 2 位或 4 位时,生成的中间体中,正电荷在电负性较大的氮原子上,使其很不稳定:

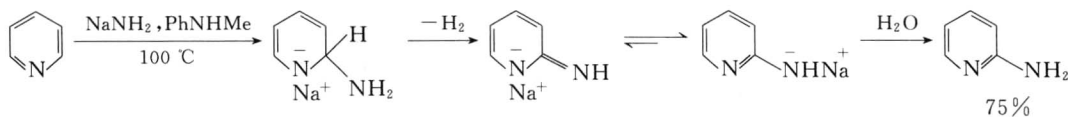


吡啶的亲电取代反应与硝基苯有相似的地方。

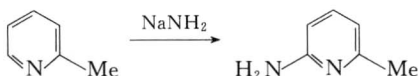
16.1.4 碳原子上的亲核取代

亲核取代是吡啶环特有的反应,苯系化合物没有类似反应。

吡啶与固体氨基钠一起加热生成 2-氨基吡啶,反应是通过加成-消除方式进行的:

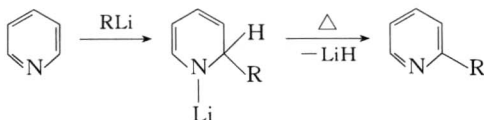


2-甲基吡啶在类似条件下反应,得到 6 位取代产物:



说明取代主要在氮原子的邻位进行。Chichibabin A E 本来想用氨基钠将 2-甲基吡啶中 6 位上的氢用钠取代,却意外地得到氨化产物,因此称为 Chichibabin 反应。

吡啶与烷基锂反应可以得到 2 位烃基化产物:



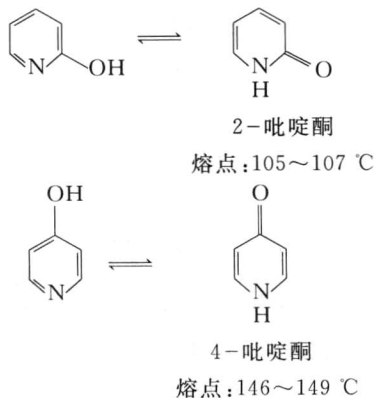
16.1.5 还原

吡啶环比苯环更容易还原,在室温和常压下用镍催化剂加氢即得到六氢吡啶, LiAlH_4 使吡啶还原成 1,2-和 1,4-二氢吡啶的混合物,由于它们容易歧化成四氢吡啶和六氢吡啶,因此不能分离出纯粹的二氢吡啶。

从以上反应可见:吡啶与苯在结构上有相似的地方,但环上氮原子的存在使它的反应与苯有很大的差异。

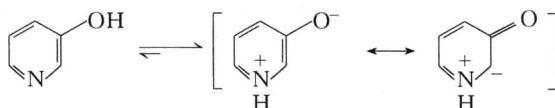
16.1.6 羟基吡啶和氨基吡啶

2-羟基吡啶、4-羟基吡啶在溶液中与相应的吡啶酮(pyridone)形成动态平衡:



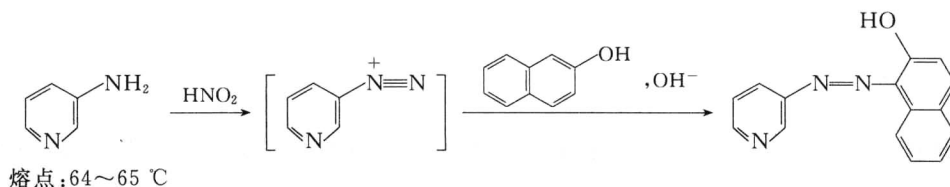
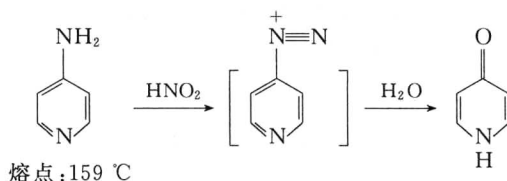
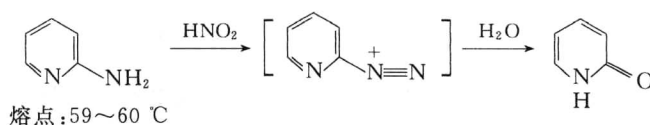
紫外光谱数据说明:在极性溶剂中平衡偏向酮式(在水溶液中酮式为 100%);在气态及非极性溶剂中,平衡偏向左边;在固态下为酮式。

3-羟基吡啶在溶液中以两性离子的形式存在:



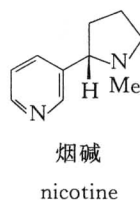
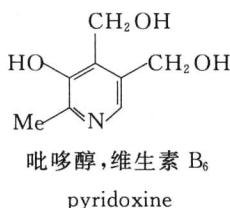
熔点:126~129 °C

2-氨基吡啶和 4-氨基吡啶则是以氨基式存在,但它们的性质与 3-氨基吡啶有差异,后者与苯系胺相似:

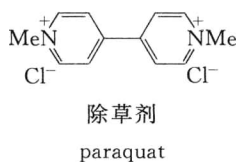


16.1.7 吡啶衍生物

吡啶衍生物中有的在生命过程中有重要作用。例如:

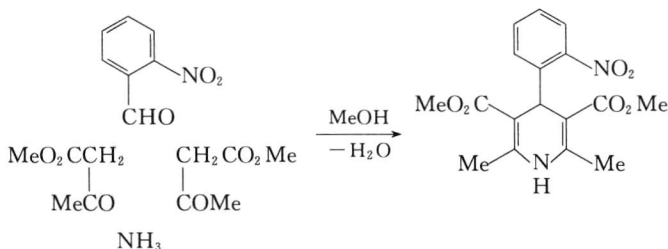


有的用作医药或农药。例如:



16.1.8 吡啶环的生成

合成吡啶环的方法很多,经典的方法是 Hantzsch (A) 合成法,就是用一种醛与 1,3-二羰基化合物和氨在醇溶液中缩合,一步生成 1,4-二氢吡啶,后者可以用硝酸等氧化成吡啶衍生物。例如:



§ 16.2 喹啉和异喹啉

喹啉(quinoline)和异喹啉(isoquinoline)可以看作是萘环中一个=CH—被=N—置换而生成的杂环。



16.2.1 结构和物理性质

喹啉和异喹啉分子中所有的原子都在同一平面内,它们都是芳环,由于电负性较碳原子大的氮原子的导入,使键长、键角发生变化,两个环都不是正六边形。喹啉和异喹啉的偶极矩分别为 $7.20 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 和 $8.67 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。

喹啉为液体,沸点:238 °C,难溶于冷水,易溶于热水,易溶于有机溶剂,能随水蒸气蒸馏出来。异喹啉为低熔点固体,熔点:26 °C,沸点:243 °C,微溶于水,易溶于有机溶剂。

由于氮原子的影响,喹啉和异喹啉分子中与氮原子相邻的或在氮原子对位的质子的化学位移都移向低场:

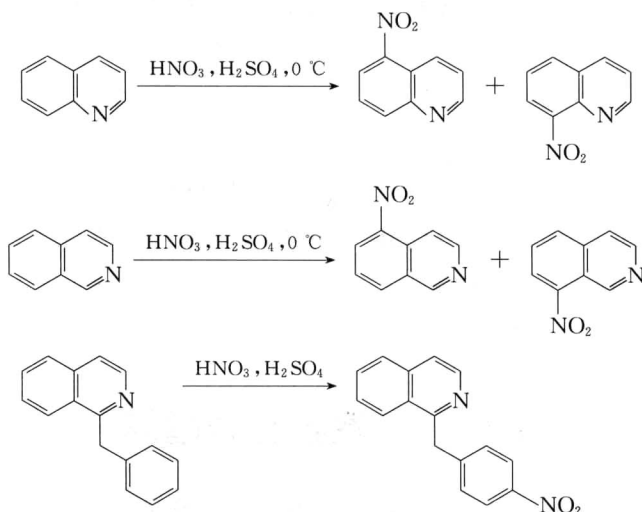
质子在环上的位置	1	2	3	4	5	6	7	8
δ_{H} (喹啉)		8.81	7.26	8.00	7.68	7.43	7.61	8.05
δ_{H} (异喹啉)	9.15		8.45	7.50	7.71	7.57	7.50	7.87

16.2.2 化学反应

喹啉和异喹啉的多数反应与吡啶相似。喹啉和异喹啉的碱性与吡啶相近,其 pK_{a} 分别为 4.94 和 5.40,氮原子上的亲电加成也与吡啶相似。

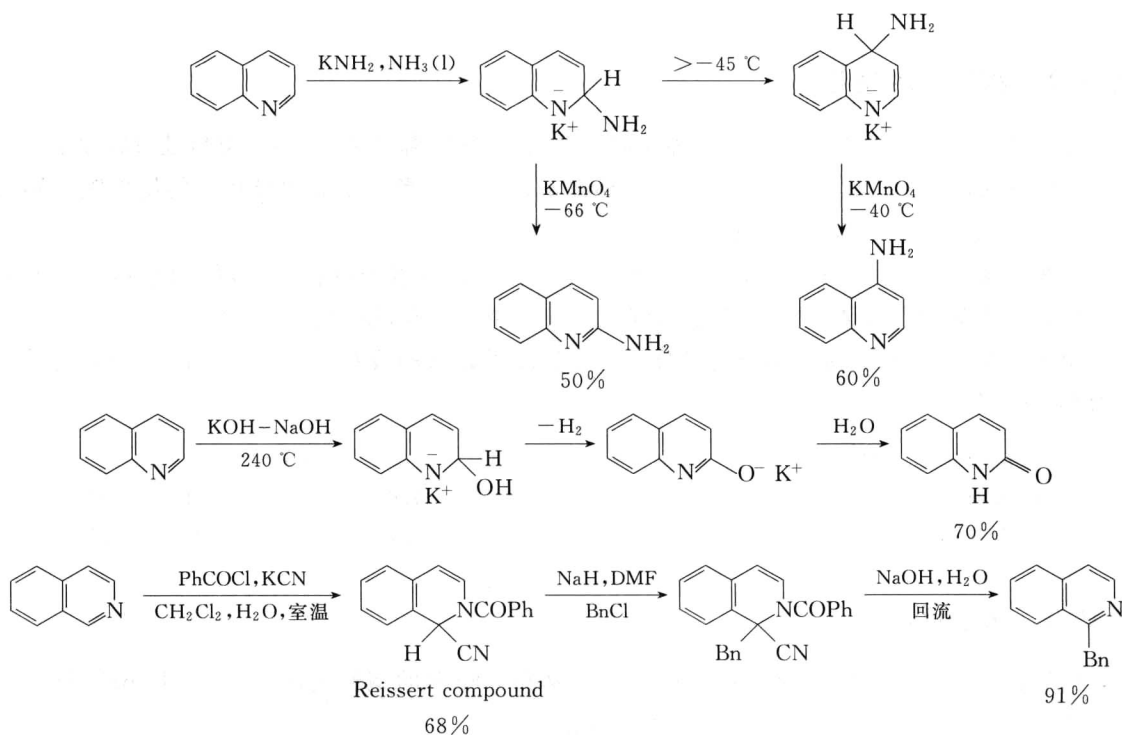
16.2.2.1 碳原子上的亲电取代

喹啉和异喹啉的亲电取代比吡啶容易进行,但取代基进入苯环。例如:



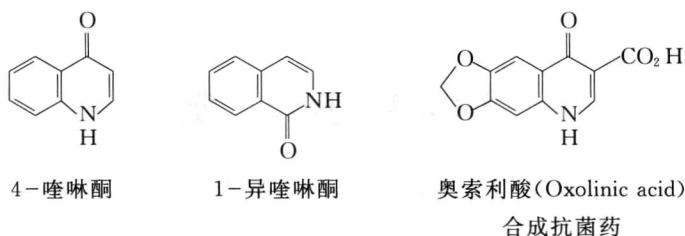
16.2.2.2 亲核加成

喹啉和异喹啉与吡啶的显著差异是更容易在 1,2 位加成。例如:

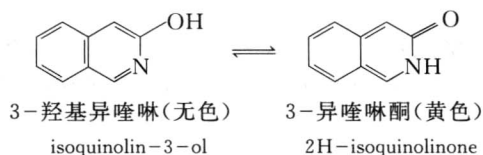


16.2.2.3 羟基化合物

2-羟基喹啉、4-羟基喹啉和1-羟基异喹啉都以羰基互变异构体喹啉酮(quinolone)和异喹啉酮(isoquinolinone)的形式存在,喹啉酮类化合物有抗菌作用:

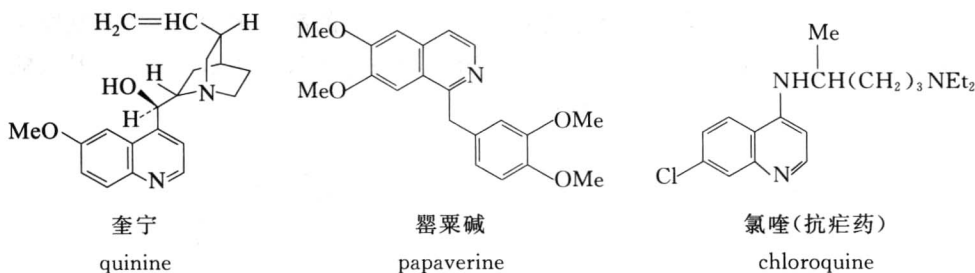


3-羟基异喹啉在无水乙醚中以羟基化合物的形式存在,而在水溶液中则以羰基互变异构体的形式存在:



16.2.2.4 喹啉和异喹啉衍生物

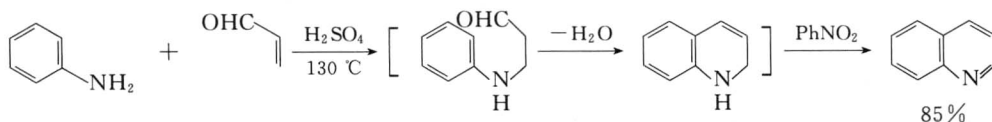
许多生物碱和药物分子中含有喹啉环和异喹啉环。例如:



16.2.2.5 喹啉环和异喹啉环的合成

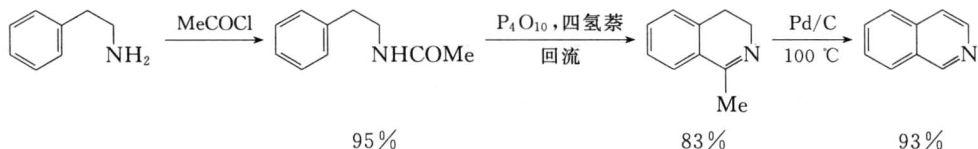
喹啉环和异喹啉环的合成方法中多数是以苯衍生物为原料构建与苯环耦合的吡啶环。例如:

Skraup(Z H)合成法将苯胺、甘油与浓硫酸和硝基苯一起加热,一步得到喹啉。甘油在硫酸作用下先变成丙烯醛,丙烯醛与苯胺缩合生成二氢喹啉,后者被硝基苯氧化成喹啉:



反应中放出大量的热,有时可能非常剧烈,因此,常加入硼酸、硫酸亚铁等使反应和缓进行。

Bischler (A)–Napieralski (B) 合成法则是以芳乙胺为原料构建稠合的吡啶环:

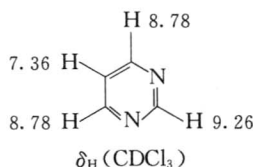


§ 16.3 嘧 啶

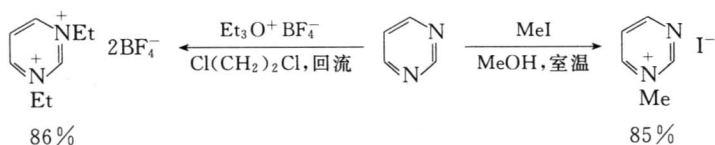
苯环中两个—CH=单位被=N—置换生成的杂环称为二嗪(diazine), 1,3-二嗪也叫做嘧啶(pyrimidine)。



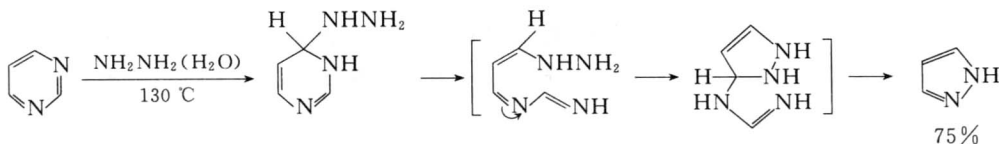
嘧啶为无色低熔点固体,熔点:20~22 °C,沸点:123~124 °C,能溶于水,也容易吸水。嘧啶的偶极矩为 7.0×10^{-30} C·m。嘧啶环上 2,4,6 位上质子的化学位移都移向低场:



嘧啶的碱性($pK_a=1.3$)比吡啶弱,一般情况下只能与 1 mol 的酸生成盐,第二个氮原子在非常强的酸性溶液中才能质子化[$pK_a(2)=-6.3$]。嘧啶容易与卤代烷生成季铵盐,但只能用活性非常高的三烷基铵盐使它转变为二季铵盐:

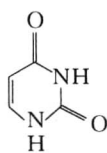


吡啶环由于氮杂原子的影响,碳原子上的亲电取代很难进行,增加一个氮杂原子,进一步增加碳原子上亲电取代的难度,还没有嘧啶或其简单烷基取代物能起硝化反应的报道。亲核试剂都容易与嘧啶起加成反应。例如:

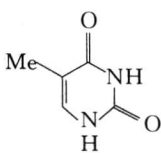


嘧啶与氢氧化钠水溶液一起加热也开环分解。

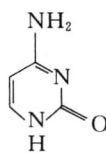
尿嘧啶(uracil)、胸腺嘧啶(thymine)和胞嘧啶(cytosine)是核酸(nucleic acid)的组成部分,5-氟尿嘧啶可以干扰核酸的功能和合成,用作抗癌药:



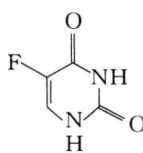
尿嘧啶



胸腺嘧啶

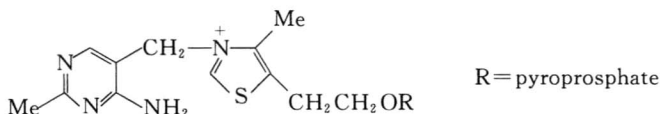


胞嘧啶

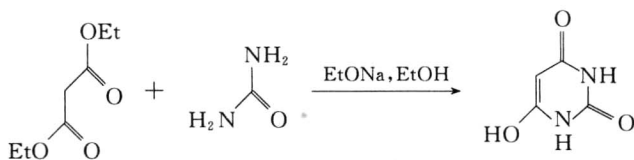


5-氟尿嘧啶

维生素 B₁ (thiamine) 分子中也含有嘧啶环:



应用最广泛的合成嘧啶环的方法是用 N—C—N 骨架的化合物(如尿素)与丙二酸酯、1,3-二酮等反应。例如:



§ 16.4 吡 咯

吡咯(pyrrole)可以看作是环戊二烯负离子中带负电荷的 —CH— 被 $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{—}$ 置换而生成的杂环:



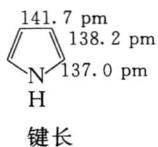
环戊二烯负离子



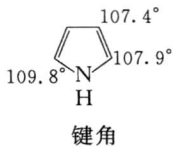
吡咯

16.4.1 结构和物理性质

吡咯分子中所有的原子在同一平面内,其键长、键角为



键长



键角

吡咯的共振式为

