



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高 坤 李 瀛 主 编
王清廉 张 炜 副主编



有机化学

(下 册)



科学出版社

www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

(下册)

高 坤 李 瀛 主 编

王清廉 张 炜 副主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是教育部“普通高等教育‘十一·五’国家级规划教材”。全书分为上、下两册,共29章。上册为结构和基本反应,下册为专题和生物分子。本书改变了有机化学传统的编写体系,将各类物质的命名、结构和物理性质单独设章,并放在最前面讨论;后面各章重点突出各类物质的典型反应,并增加了该类物质代表性化合物的天然来源以及与人们日常生活密切相关的用途介绍;专章部分增加了介绍有机化学发展前沿的有关章节,提高了教材的时代感、应用性和趣味性,力求通俗易懂,便于自学。

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,也可供其他有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学(下册)/高坤,李瀛主编. 北京:科学出版社,2008

(普通高等教育“十一·五”国家级规划教材)

ISBN 978-7-03-021425-6

I. 有… II. ①高… ②李… III. 有机化学-高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第036838号

责任编辑:丁里 王志欣 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年6月第一次印刷 印张:20

印数:1-3500 字数:391 000

定价:32.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

目前国内《有机化学》教科书有多种类型和版本,百花齐放,各具特色,特别是全国知名的几种教材已先后再版,影响广泛,颇受欢迎。兰州大学“有机化学”作为教育部的重点学科,一直在国内享有较高的知名度,有机化学教学也长期保持着自己的特色和较高的水平。本书凝结了我们多年教学的体会,体现了我们的特色和风格。

全书以官能团为主线,以官能团结构为基础,以特征反应为重点展开讨论。在材料取舍方面,删减一般性反应,加强了典型反应。此外,将各类化合物的命名(中英文)、结构和物理性质集中在一章进行讨论,不仅有利于各类化合物的比较,也使内容更加精炼。

本书力求提高教材的时代感,增加应用性和趣味性。在每章开头部分列举了一些自然界存在的有代表性的化合物在日常生活中的用途;部分章节介绍了生物体系中的相关有机反应;将“绿色有机合成”和“药物有机化学”基础知识编入下册专章部分,以便学生了解有机化学在相关学科中的应用及其发展的新成就和新动向。

本书由高坤教授和李瀛教授负责全书的策划、统稿和定稿,王清廉教授和张炜副教授协助定稿。此外,高坤编写了第1~3章、第7章、第13章和第26章;李瀛编写了各章的习题;王清廉编写了第4~6章、第17章和第18章;张炜编写了第8章、第9章、第19章、第22章和第24章。参加本书编写的其他人员有:曹小平教授(第16章、第27章和第28章);董恒山副教授(第10章、第20章和第21章);惠新平副教授(第12章、第14章、第15章和第25章);谢志翔副教授(第23章,并参与编写第3章和第4章);袁呈山副教授(第11章和第29章)。

由于编者水平有限,书中缺点和错误在所难免,敬请读者提出批评指正,以便有机会再版时得以更正。

编 者
2007年4月

目 录

前言

第 17 章 不饱和醛(酮)、取代醛(酮) 不饱和羧酸、取代羧酸	1
17.1 α,β -不饱和醛(酮)	1
17.2 醌	5
17.3 羟基醛(酮)	9
17.4 烯酮	16
17.5 α,β -不饱和羧酸	18
17.6 羧基酸	21
17.7 酯的热消去反应	27
习题	29
第 18 章 1,3-二羰基化合物	32
18.1 1,3-二羰基化合物的制备、性质和反应	32
18.2 丙二酸酯和乙酰乙酸乙酯合成法	37
18.3 烯醇盐的烷基化	47
18.4 活泼氢化合物的亲核加成反应	50
习题	57
第 19 章 硝基化合物、重氮和偶氮化合物	60
19.1 硝基化合物的结构	60
19.2 硝基化合物的物理性质和光谱特征	61
19.3 硝基化合物的反应	62
19.4 重氮甲烷	67
19.5 芳基重氮盐	72
19.6 偶氮化合物	77
习题	80
第 20 章 多环芳烃和非苯芳烃	83
20.1 稠环芳烃	83
20.2 联苯	92
20.3 多环芳烃的旋光异构	93
20.4 非苯芳烃	94
习题	99

第 21 章 杂环化合物	101
21.1 杂环化合物的分类和命名	102
21.2 吡咯、呋喃、噻吩	103
21.3 吡啶	112
21.4 稠杂环化合物	119
习题	124
第 22 章 周环反应	128
22.1 轨道对称性守恒原理	128
22.2 前线轨道理论	128
22.3 环加成反应	129
22.4 电环化反应	133
22.5 σ -迁移反应	139
习题	143
第 23 章 有机合成	146
23.1 化学选择性	147
23.2 区域选择性	150
23.3 立体选择性	154
23.4 反合成分析	158
23.5 合成实例	161
习题	166
第 24 章 绿色有机合成	167
24.1 20 世纪的环境危机	167
24.2 绿色化学的定义及其十二项原则	169
24.3 绿色有机合成	170
习题	189
第 25 章 有机药物分子设计	191
25.1 先导化合物的发现	191
25.2 先导化合物的优化	198
25.3 受体	214
25.4 作为酶抑制剂的药物	216
25.5 药物定量构效关系	220
习题	223
第 26 章 碳水化合物	224
26.1 碳水化合物的分类	224
26.2 单糖的结构	225

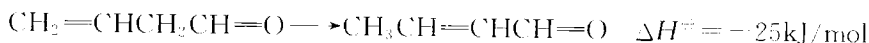
26.3 单糖的反应·····	231
26.4 二糖·····	239
26.5 多糖·····	242
习题·····	244
第 27 章 氨基酸、多肽、蛋白质 ·····	246
27.1 氨基酸·····	246
27.2 多肽和蛋白质·····	258
习题·····	277
第 28 章 核苷、核苷酸和核酸 ·····	278
28.1 核酸的分类、组成和结构·····	278
28.2 脱氧核糖核酸·····	281
28.3 核糖核酸·····	283
习题·····	284
第 29 章 类脂、萜、甾体和生物碱 ·····	285
29.1 类脂类化合物·····	285
29.2 萜类化合物·····	293
29.3 甾族化合物·····	296
29.4 脂肪酸、萜类和甾族化合物的生物合成·····	299
29.5 生物碱及其生物合成·····	304
习题·····	308
参考文献 ·····	310

第 17 章 不饱和醛(酮)、取代醛(酮) 不饱和羧酸、取代羧酸

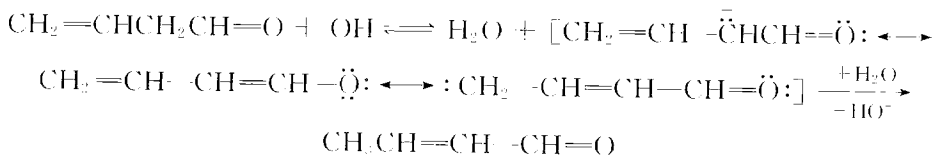
17.1 α, β -不饱和醛(酮)

17.1.1 α, β -不饱和醛(酮)的稳定性

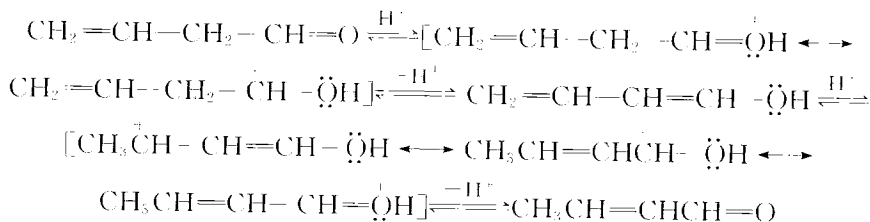
α, β -不饱和醛(酮)在结构上的特点是碳-碳双键与碳-氧双键共轭。由于形成共轭体系,因而具有特殊的热力学稳定性。例如,3-丁烯醛异构化为 2-丁烯醛为放热反应:



在碱或酸的催化下,3-丁烯醛很容易转变为 2-丁烯醛。在碱性溶液中,转变是通过 3-丁烯醛的共轭碱进行的,稳定的 2-丁烯醛在平衡中占 99.9%,转变几乎是定量的。



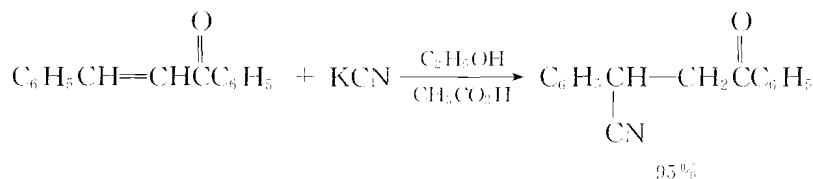
在酸性溶液中,转变是通过烯醇进行的:



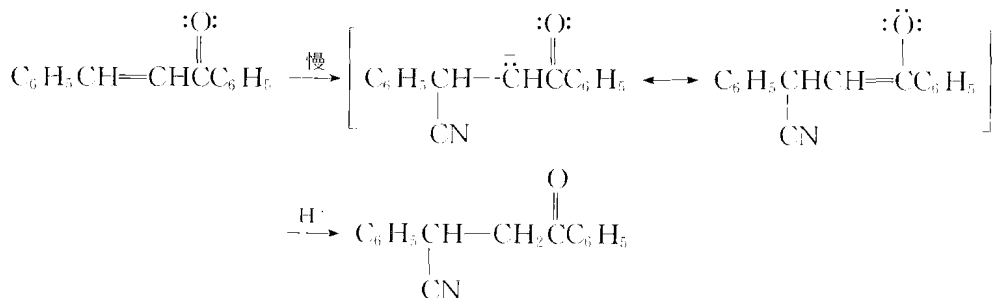
17.1.2 α, β -不饱和醛(酮)的加成反应

α, β -不饱和醛(酮)与亲核试剂作用时,有两种可能的反应,一种类似于醛(酮),亲核试剂加在羰基碳上,另一种是亲核试剂加在碳-碳双键的 β -C 上,它们分别类似于共轭双烯的 1,2 和 1,4 加成,后者也称为共轭加成。

发生共轭加成。一般来说,弱的亲核试剂对共轭加成更为有利。例如:

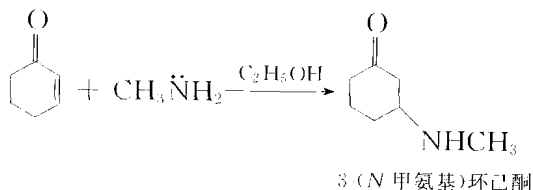
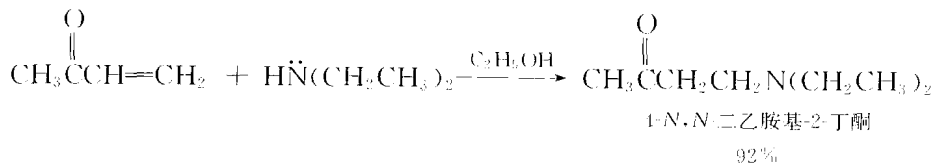


在反应中氰离子进攻 β -C,生成的碳负离子由于羰基的影响,稳定性提高,使加成得以进行。



2. 与胺的共轭加成

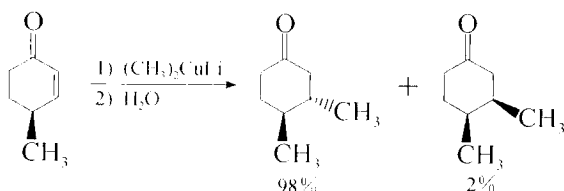
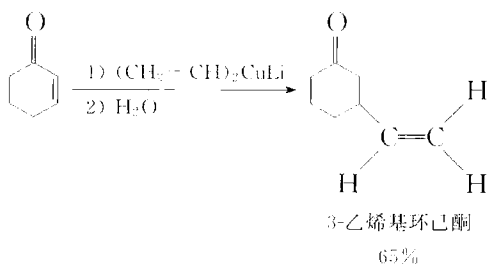
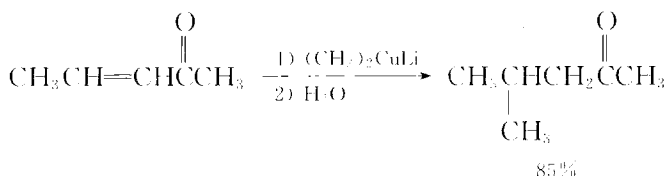
伯胺和仲胺很容易与 α,β -不饱和醛(酮)发生共轭加成,生成 β -氨基醛(酮),产率高。反应通常是受热力学控制的,主要生成更稳定的共轭加成的产物。例如:



3. 与有机金属化合物的加成

1) 二烷基铜锂

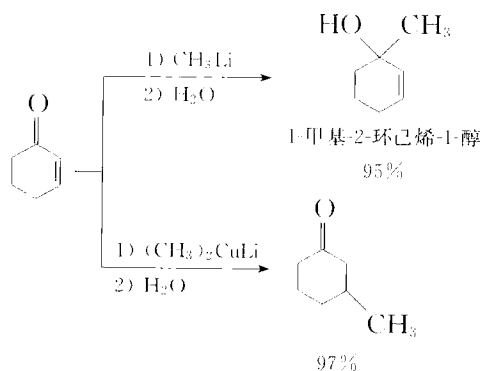
二烷基铜锂与 α,β -不饱和醛(酮)的反应为共轭加成,这是这类试剂的一个突出特点,也是增长碳链的重要方法。



上例中,二甲基铜锂主要以位阻小的方式进行加成,产物中两个烷基互为反式。

2) 烷基锂

烷基锂与 α,β -不饱和醛(酮)主要发生简单的1,2加成反应:

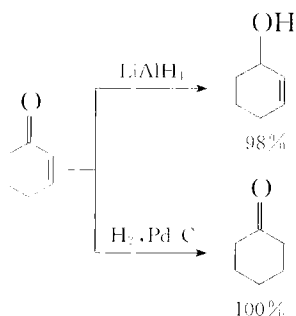
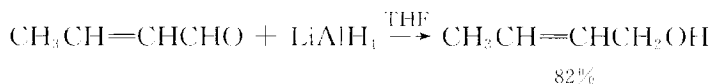


3) 格氏试剂

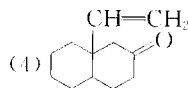
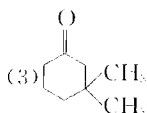
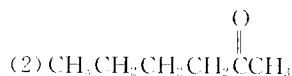
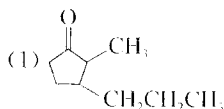
格氏试剂与 α,β -不饱和醛(酮)加成反应的选择性较差,受空间阻碍等多种因素的影响。例如, $\text{PhCH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 与 PhMgBr 的反应是100%的1,2加成,而 $\text{PhCH}=\text{CHCOCH}_3$ 与同一试剂 PhMgBr 反应则100%为共轭加成,这主要是位阻的影响,也反映出酮羰基的活性低于醛羰基。

4. 还原

α, β -不饱和醛(酮)用氢化锂铝还原时,生成 α, β -不饱和醇,催化氢化生成饱和醛(酮)。



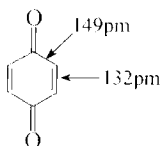
问题 17.1 如何通过共轭加成合成下列化合物?



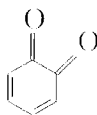
17.2 醌

17.2.1 醌的结构

含有共轭环己二烯二酮结构的一类化合物称为醌(quinone)。最简单的醌是苯醌,有对苯醌和邻苯醌。

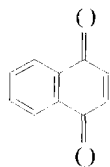


1,4-苯醌(对苯醌)
m. p. 115.7℃

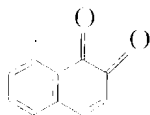


1,2-苯醌(邻苯醌)
m. p. 60~70℃(分解)

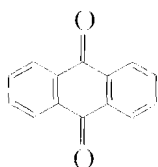
X 射线测定表明对苯醌的碳-碳键是不均等的,说明对苯醌是一个环烯酮,相当于 α, β -不饱和酮,无芳香族化合物的特性。醌通常是有色的化合物,对苯醌和邻苯醌分别为黄色和红色结晶。萘醌、蒽醌和菲醌也是重要的醌类化合物。



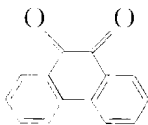
1,4-萘醌
m. p. 128.5°C



1,2-萘醌
m. p. 146°C

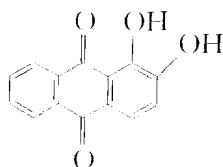


9,10-蒽醌
m. p. 286°C



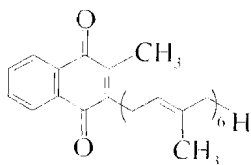
9,10-菲醌
m. p. 205°C

自然界有许多有用的醌类化合物。例如,茜素是一种从茜草中分离出的很古老的红色染料,后来发现它是蒽醌的二羟基衍生物,从而启发化学家合成了一大类性能优异的蒽醌类染料。



茜素

具有生理活性的维生素 K_1 和 K_2 都是醌类化合物,维生素 K_2 是萘醌的衍生物。



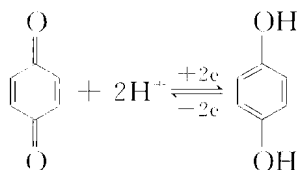
维生素 K_2

17.2.2 醌的反应

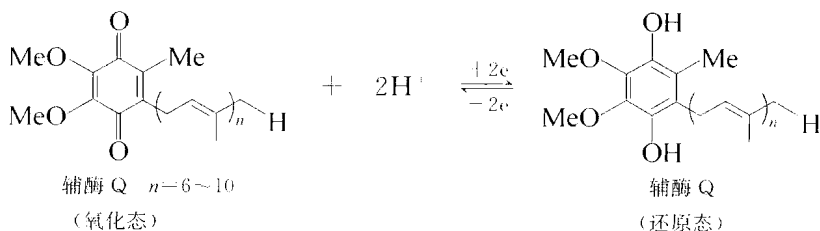
1. 还原

对苯醌是一个氧化剂,还原时生成对苯二酚,对苯二酚也可以被温和的氧化剂

氧化为对苯醌,对苯醌和对苯二酚组成一个可逆的氧化还原体系。总体来说,氧化或还原意味着除去或得到一对电子和两个质子。



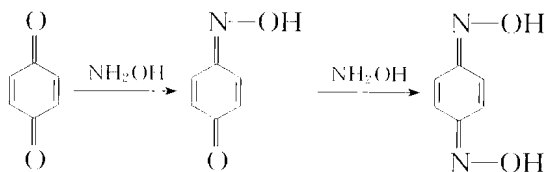
生物体内酶催化的反应中,这种一对电子从一种物质转移到另一种物质的类型的可逆的氧化还原反应有着重要的作用。最重要的化合物是辅酶 Q(coenzyme Q),它广泛存在于植物、动物和微生物体中,因此又称为泛醌(ubiquinone,源于拉丁文 *ubique*,可译为“各处”):



辅酶 Q 中的长链使它能存在于线粒体内的非极性环境中。在生化反应链中它从上一步接受两个电子,变成还原态,再把电子传给下一步,最后将氧还原为水。

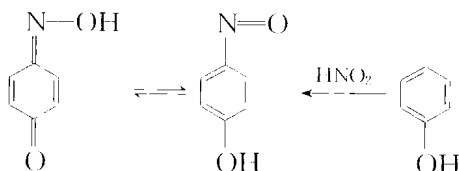
2. 加成反应

对苯醌与羟氨作用生成一肟或二肟:

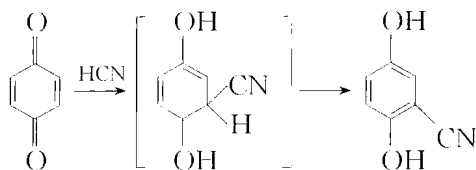


反应须在酸性溶液中进行,因为在碱性溶液中苯醌可以使羟氨氧化。

苯酚的亚硝化反应所得的对亚硝基苯酚与对苯醌一肟为同一化合物,说明这两种结构为互变异构体:

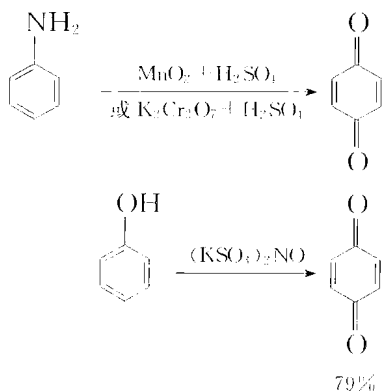


对苯醌与氢氰酸发生加成反应生成 2-氰基-1,4-苯二酚:



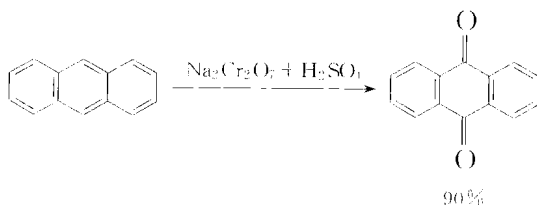
17.2.3 醌的制备

醌一般用氧化法来制备。对苯醌可由苯胺或苯酚氧化制得:



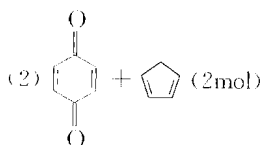
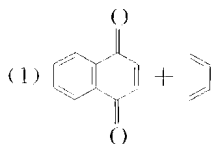
苯酚也可由重铬酸钾氧化,但产率很低,用新型氧化剂 $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$ 氧化时,条件温和,产率高,反应是通过自由基历程进行的。

蒽和非本身十分活泼,很容易氧化成蒽醌和非醌。

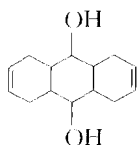


蒽醌的反应相当于二芳基酮,与苯醌和萘醌不同。

问题 17.2 对苯醌和 1,4-萘醌在第尔斯-阿尔德反应中可作为亲双烯体,写出下列反应产物的结构式:



问题 17.3 写出合成下列化合物的路线:

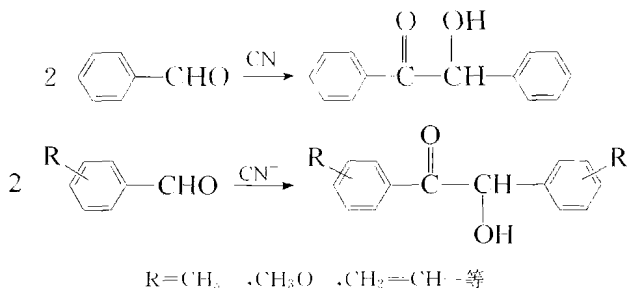


17.3 羟基醛(酮)

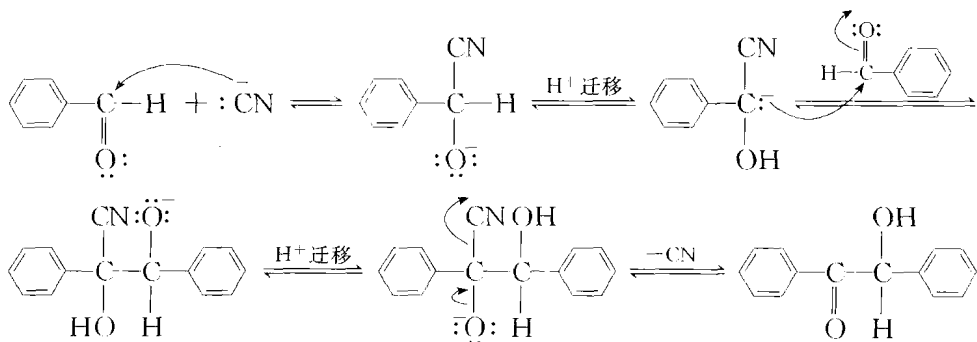
17.3.1 制备

1. 安息香缩合

在氰离子的催化作用下,两分子苯甲醛发生缩合,生成安息香(二苯羟乙酮),其他一些芳香醛也能发生类似反应,这一反应称为安息香缩合(benzoin condensation),是制备芳香类 α -羟基酮的重要方法。



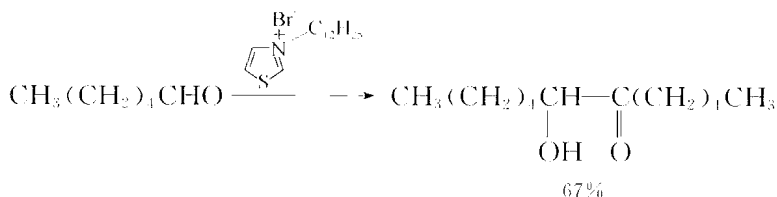
该类缩合反应的机理以苯甲醛为例解释如下:



氰离子是此反应有效的催化剂,并非仅是由于它既是良好的亲核体,又是良好的离去基团,它的吸电子能力使它与芳香醛加成产物中的 $\text{C}-\text{H}$ 键的酸性增强,因

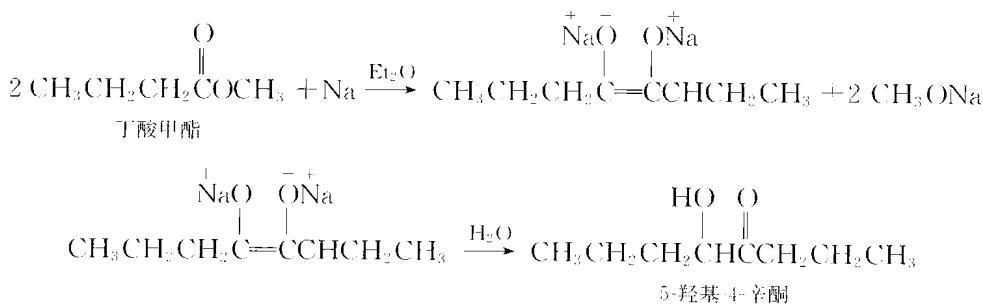
而促使碳负离子的生成,氰基能通过离域化而稳定碳负离子 $\left[\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{OH} \end{array} \right]$ 。

除氰离子外,噻唑生成的季铵盐也可以起催化作用。在氰离子存在下脂肪醛不发生羟醛缩合反应,如用噻唑季铵盐作催化剂,可发生安息香缩合反应,生成 α -羟基酮。

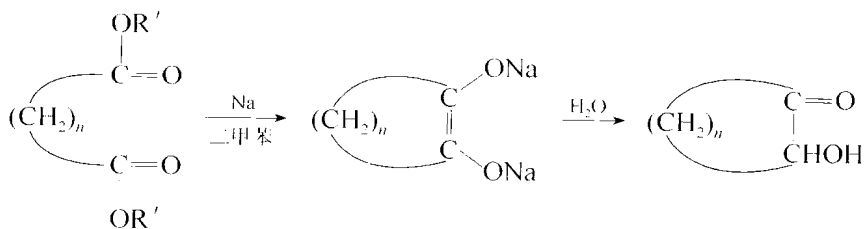


2. 醇酮缩合

另一种制备 α -羟基酮的方法是醇酮缩合反应。脂肪族羧酸酯在乙醚或甲苯、二甲苯等惰性溶剂中,与金属钠一起回流,生成烯二醇的二钠盐,水解后生成 α -羟基酮,称为醇酮缩合(acyloin condensation)。例如:



二羧酸酯可以发生分子内的缩合反应,生成 α -羟基环酮。



六、七元环的产率为 50%~60%。醇酮缩合是合成中环(8~13)类化合物的一种有效方法,为了减少分子间的缩合反应,必须在高度稀释的条件下进行。例如: