

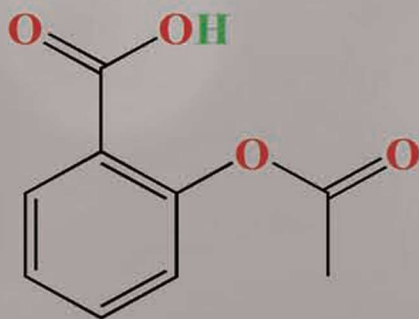
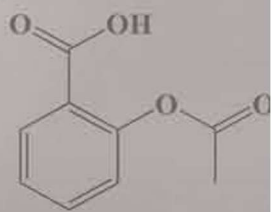
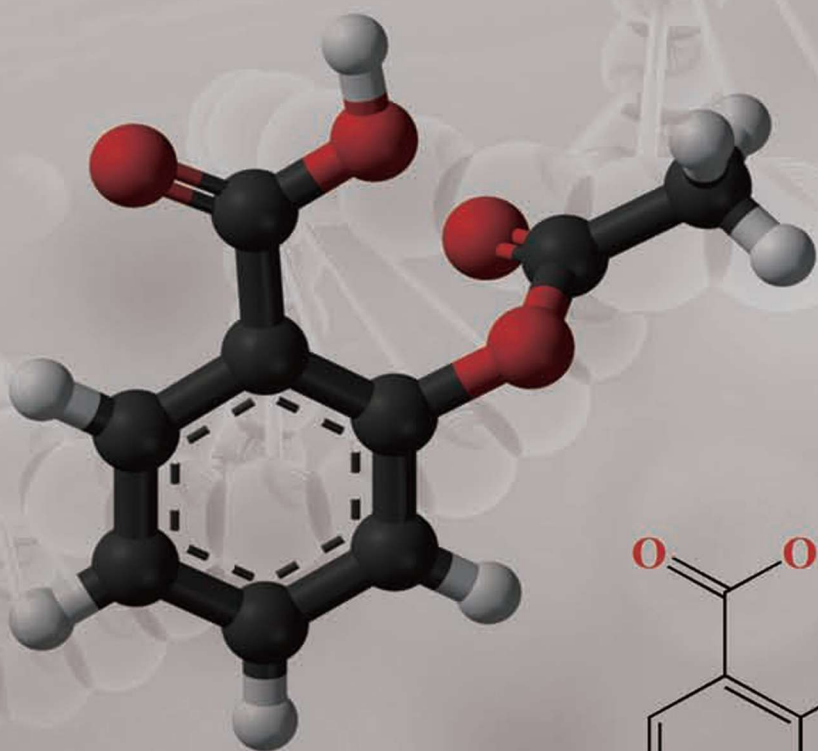
高等学校规划教材

Organic Chemistry

有机化学

下 册

刘庆俭 编著



 同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

高等学校规划教材

有机化学

Organic Chemistry

(下 册)

刘庆俭 编著

内 容 提 要

本书是高等学校有机化学教材,供各类相关专业使用,包括化学、应用化学、化工、制药等。

全书分为上下两册,基本按官能团分类排列,包括饱和烃、不饱和烃(烯与炔)、芳香烃、卤代烃、醇酚醚、醛酮醌、羧酸及其衍生物、含氮化合物、含硫化合物、元素与金属有机化合物、杂环化合物、生物分子(糖、氨基酸与蛋白质、核酸、天然产物——类脂、萜类、甾体与生物碱),中间插入立体化学与有机化合物波谱解析两章,周环反应放在最后。

下册从第8章到第15章,分别阐述醛酮醌、羧酸及其衍生物、含氮化合物、含硫化合物、元素与金属有机化合物、杂环化合物、生物分子和周环反应。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学.下册 / 刘庆俭编著. — 上海: 同济大学出版社, 2018. 11

ISBN 978-7-5608-8187-4

I. ①有… II. ①刘… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 237034 号

有机化学(下册)

刘庆俭 编著

责任编辑 张智中 责任校对 徐春莲 封面设计 钱如潺

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排 版 南京月叶图文制作有限公司

印 刷 江苏启东市人民印刷有限公司

开 本 787 mm×1 092 mm 1/16

印 张 34

字 数 849 000

版 次 2018 年 11 月第 1 版 2018 年 11 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-8187-4

定 价 98.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

目 录

第 8 章 醛 酮 醌 Aldehydes, Ketones and Quinones	1
8.1 醛酮的命名、结构与物理性质.....	1
8.1.1 醛酮的命名	1
8.1.2 醛酮的结构	2
8.1.3 醛酮的物理性质	3
8.2 醛酮的化学反应	3
8.2.1 亲核加成	7
8.2.2 缩合反应.....	32
8.2.3 Wittig 反应.....	53
8.2.4 卤代与卤仿反应.....	56
8.2.5 氧化还原反应.....	62
8.2.6 醛-酮重排	71
8.2.7 羰基卤化反应.....	72
8.3 醛酮的制备与个别化合物.....	72
8.3.1 醇的氧化脱氢.....	72
8.3.2 由烃制备.....	72
8.3.3 由羧酸及其衍生物制备.....	73
8.3.4 其他制备反应.....	73
8.3.5 重要的醛酮.....	73
8.4 羟基醛酮.....	74
8.4.1 醇醛酮.....	74
8.4.2 酚醛酮.....	76
8.5 二羰基化合物.....	79
8.5.1 α -二羰基(1,2-二羰基)	79
8.5.2 β -二羰基(1,3-二羰基)	81
8.6 不饱和醛酮.....	84
8.6.1 α,β -不饱和醛酮	84
8.6.2 烯酮.....	92
8.7 醛酮分析.....	93
8.7.1 化学分析.....	93
8.7.2 波谱分析.....	94
8.8 醌.....	94
8.8.1 醌的制备.....	96
8.8.2 醌的反应.....	97
习题.....	101

第 9 章 羧酸及其衍生物 Carboxylic Acids and Derivatives	109
9.1 羧酸	109
9.1.1 羧酸的命名、结构与物性	109
9.1.2 一元羧酸	114
9.1.3 二元羧酸	135
9.1.4 取代酸与不饱和酸	140
9.2 羧酸衍生物	154
9.2.1 羧酸衍生物的命名与物性	154
9.2.2 酯	158
9.2.3 酰卤	193
9.2.4 羧酸酐	200
9.2.5 酰胺	207
9.2.6 腈	220
9.2.7 乙酰乙酸酯与丙二酸酯合成法	229
9.3 碳酸与原酸衍生物	239
9.3.1 碳酸衍生物	239
9.3.2 原酸衍生物	244
习题	245
第 10 章 含氮化合物 Organic Nitrogen Compounds	254
10.1 硝基化合物	254
10.1.1 脂肪硝基化合物	254
10.1.2 芳香硝基化合物	259
10.2 胺类化合物	264
10.2.1 胺的命名、结构与物性	264
10.2.2 胺的化学反应	268
10.2.3 胺的制备	285
10.2.4 个别化合物	292
10.2.5 羟胺	303
10.2.6 季铵盐与季铵碱	306
10.3 重氮化合物	315
10.3.1 芳香重氮盐及其合成应用	315
10.3.2 脂肪重氮化合物	323
10.4 偶氮化合物	328
10.4.1 与酚偶联	329
10.4.2 与芳胺偶联	330
10.5 叠氮化合物	333
习题	335
第 11 章 含硫化合物 Organic Sulphur Compounds	339
11.1 硫醇与硫酚	339

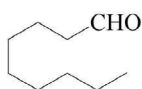
11.1.1 硫醇与硫酚的性质	339
11.1.2 硫醇与硫酚的制备	344
11.2 硫醚	345
11.2.1 硫醚的制备	345
11.2.2 硫醚的反应	346
11.3 亚砷与砷	348
11.3.1 亚砷与砷的反应	348
11.3.2 亚砷与砷的制备	349
11.4 磺酸及其衍生物	349
11.4.1 磺酸	349
11.4.2 磺酰氯	351
11.4.3 磺酸酯	351
11.4.4 磺酰胺	353
11.5 黄原酸酯	355
11.5.1 黄原酸酯的制备	355
11.5.2 黄原酸酯热分解——Chugaev 消去	355
习题	356
第 12 章 元素与金属有机化合物 Organoelement and Organometallic Compounds	358
12.1 元素有机化合物	358
12.1.1 有机磷化合物	358
12.1.2 有机硅化合物	362
12.2 金属有机化合物	365
12.2.1 一般金属有机化合物	365
12.2.2 过渡金属有机化合物	367
习题	374
第 13 章 杂环化合物 Heterocyclic Compounds	376
13.1 五元芳杂环系	377
13.1.1 呋喃、噻吩与吡咯	378
13.1.2 唑系	385
13.1.3 五元杂环衍生物	389
13.2 含氮六元芳杂环系	395
13.2.1 吡啶	396
13.2.2 喹啉和异喹啉	404
13.2.3 含两个氮原子的六元杂环——二嗪系	411
13.2.4 咪唑并嘧啶环系——嘌呤系	413
13.3 含氧六元杂环——吡喃环系	415
习题	417

第 14 章 生物分子 Biomolecules	420
14.1 糖 Saccharides	420
14.1.1 单糖	420
14.1.2 双糖	433
14.1.3 多糖 生物大分子(I)	435
14.1.4 糖衍生物	439
习题	444
阅读材料 III——代糖	445
14.2 氨基酸、肽与蛋白质 Amino Acids, Peptides and Proteins	448
14.2.1 氨基酸	448
14.2.2 肽	455
14.2.3 蛋白质 生物大分子(II)	462
14.2.4 酶	464
习题	465
14.3 核酸 Nucleic Acids	466
14.3.1 核酸的基本组成	466
14.3.2 核苷	468
14.3.3 核苷酸	470
14.3.4 核酸 生物大分子(III)	471
习题	475
14.4 天然产物 Natural Products——类脂、萜类、甾体与生物碱	475
14.4.1 类脂	475
14.4.2 萜类	483
14.4.3 甾类	492
14.4.4 生物碱	497
14.4.5 天然产物化学与药物开发	507
习题	509
第 15 章 周环反应 Pericyclic Reactions	511
15.1 电环化反应	515
15.1.1 电环化反应规律	515
15.1.2 电环化反应举例	516
15.2 σ -迁移反应	519
15.2.1 氢迁移	519
15.2.2 碳迁移	520
15.3 环加成反应	525
15.3.1 $[4+2]$ 环加成—— $(4n+2)\pi$ 电子体系	526
15.3.2 $[2+2]$ 环加成—— $4n\pi$ 电子体系	533
习题	535
参考文献	538

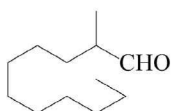
第 8 章 醛 酮 醌

Aldehydes, Ketones and Quinones

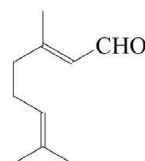
醛酮醌化合物广泛存在于自然界。



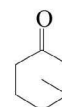
壬醛 Nonanal
香料,存在于玫瑰油中



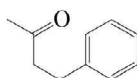
2-Methylundecanal
2-甲基十一烷醛



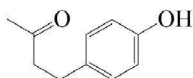
香叶醛 Geranial; α -柠檬醛 α -Citral;
香料,合成原料



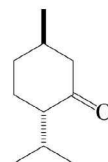
2-庚酮 2-Heptanone
食用香料,也是蜜蜂的警戒信息素



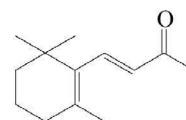
止咳酮 Antitussive
也是合成香料,
有素馨花香



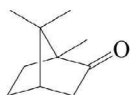
Raspberry ketone
拉斯酮;树莓酮;覆盆子酮
major component of the flavour
and smell of raspberries



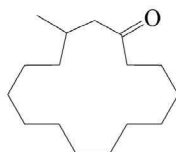
(-)-Menthone
(-)-薄荷酮



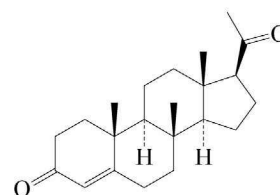
β -紫罗兰酮
 β -Ionone 香料



樟脑 Camphor
香料,合成原料



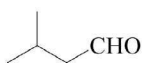
麝香酮 Muscone
3-甲基环十五烷酮
3-Methylcyclopentadecanone
the primary contributor to the odor of musk



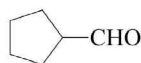
Progesterone 黄体酮
a female hormone

8.1 醛酮的命名、结构与物理性质

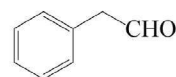
8.1.1 醛酮的命名



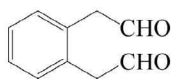
异戊醛 Isovaleraldehyde
3-甲基丁醛 3-Methylbutanal



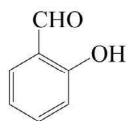
环戊基甲醛
Cyclopentancarbaldehyde



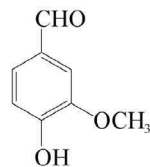
苯乙醛
Phenylacetaldehyde



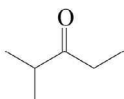
邻苯二乙醛 Phthalaldehyde
1, 2-苯二乙醛
Benzene-1, 2-dicarboxaldehyde



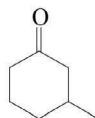
水杨醛 Salicylaldehyde
邻羟基苯甲醛
2-羟基苯甲醛



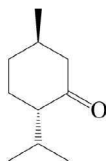
香草醛; 香兰素 Vanillin
4-羟基-3-甲氧基苯甲醛



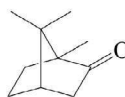
乙基异丙基酮 2-甲基-3-戊酮
2-Methyl-3-pentanone



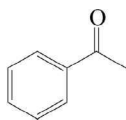
3-甲基环己酮
3-Methylcyclohexanone



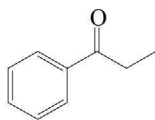
(-)-薄荷酮 (-)-Menthone
(2S, 5R)-5-甲基-2-异丙基环己酮
(2S, 5R)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexanone



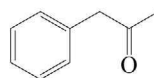
樟脑 Camphor
1, 7, 7-三甲基二环[2.2.1]-2-庚酮
(1S, 4S)-1, 7, 7-三甲基二环[2.2.1]-2-庚酮



苯乙酮 Acetophenone
甲基苯基酮
1-苯基-1-乙酮
1-Phenyl-1-ethanone



乙基苯基酮
丙酰基苯 Propiophenone
1-苯基-1-丙酮
1-Phenyl-1-propanone



甲基苯基酮 Methylbenzyl ketone
苯丙酮 Phenylacetone
1-苯基-2-丙酮
1-Phenyl-2-propanone

8.1.2 醛酮的结构

醛酮的官能团是羰基(carbonyl group)(C=O)。羰基碳原子采取 sp^2 杂化, 因此羰基是平面构型。碳原子通过其 sp^2 杂化轨道和氧原子形成 σ 键, 再用其余 p 轨道和氧原子的 p 轨道平行重叠形成 π 键。因此羰基的碳-氧双键是由 σ 键和 π 键组成的。

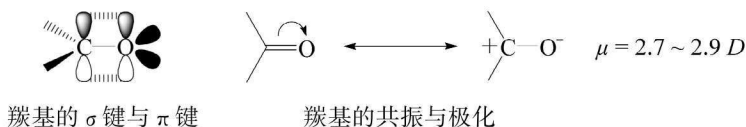
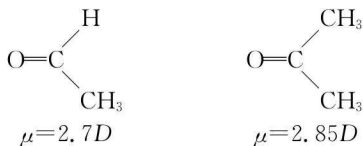


图 8-1 羰基的结构

由于羰基碳-氧双键(C=O)是高度极化的,因而醛酮具有较大的偶极矩($\mu=2.7\sim 2.9D$),羰基碳荷正电,因此醛酮易发生亲核加成反应。

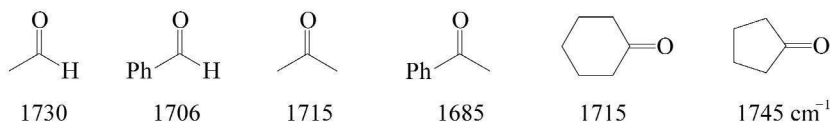


醛酮虽有较高的极性但不能形成氢键,因此其沸点低于同碳的醇,但高于同碳的醚与炔烯炔。

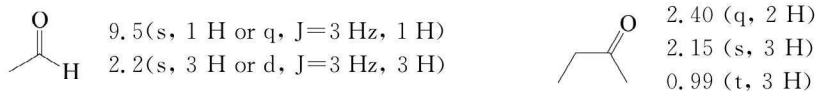
8.1.3 醛酮的物理性质

低分子量的醛酮如甲醛、乙醛、丙酮等与水混溶。醛的沸点低于同碳酮的沸点。脂肪醛酮的相对密度小于1,芳香醛酮的密度大于1。

IR: $\nu_{\max} \text{C}=\text{O} \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$



NMR ^1H : $\delta_{\text{O}=\text{CH}} 9\sim 10 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{O}=\text{CCH}} 2\sim 2.5 \text{ ppm}$



UV: $\lambda_{\max} \text{C}=\text{O} 275\sim 295 \text{ nm}$ ($\epsilon < 100$)

$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \sim 230 \text{ nm}$ ($\epsilon > 10^4$), $\sim 320 \text{ nm}$ ($\epsilon < 100$)

MS: α -断裂;McLafferty 重排(γ -H)。

8.2 醛酮的化学反应

预备讨论——烯醇化(enolization)





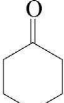
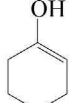
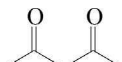
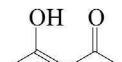
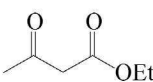
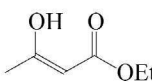
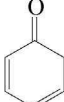
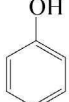
互变异构与互变异构体(tautomerization and tautomer)



酮式与其烯醇式共存是一种互变异构现象(tautomerization),互为互变异构体(tautomer)。互变异构是一种特殊的官能团异构,是共存的平衡关系。互变异构是广泛存在的。

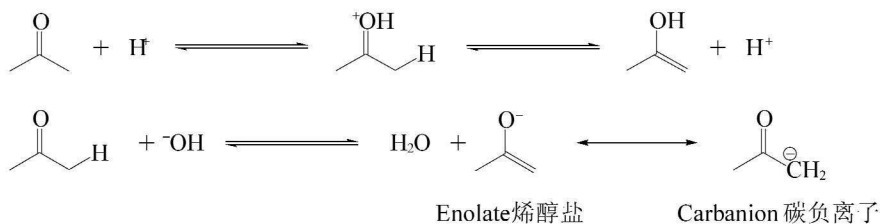
(1) 酮-烯醇平衡

酮式与烯醇式含量及其平衡常数如下：

Keto form	Enol form	Enol form	K
		~ 0.01%	2.5×10^{-6}
			$< 10^{-7}$
		0.02%	4×10^{-6}
		80%	3.2
		8%	
			10^{14}

烯醇式越稳定,其含量越高,平衡常数也就越大。上列数据表明,简单醛酮的烯醇式含量很低,1,3-二酮主要以烯醇式存在,酚其实就是烯醇式。

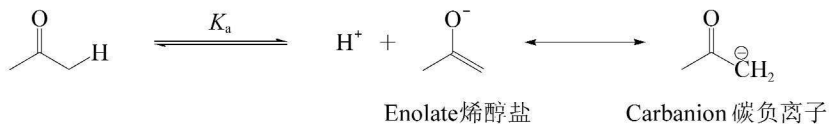
酸碱均可催化烯醇化:



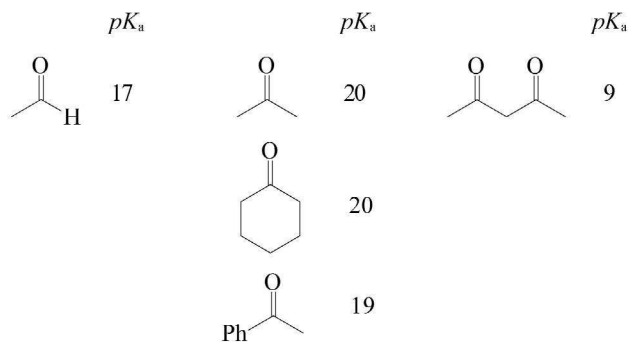
烯醇式或烯醇负离子是醛酮许多反应的中间体(反应形式)。

(2) α -氢的酸性与烯醇负离子

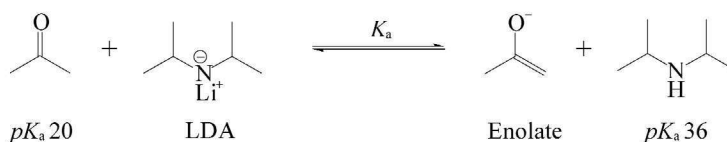
醛酮的 α -氢显示一定的酸性,可被强碱夺取,生成烯醇盐或碳负离子:



简单醛酮 α -氢的酸性还是比较弱的, pK_a 多在 17~20。

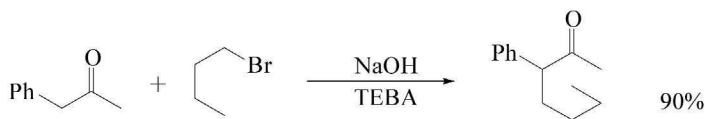
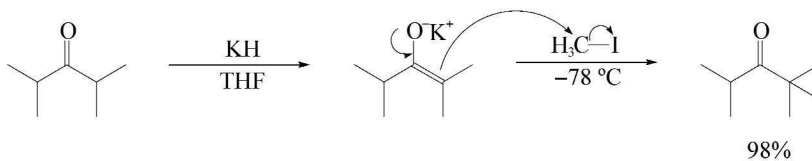


用特强碱如 LDA, BuLi, NaH, KH, NaNH₂, Ph₃CNa 等可定量地将含 α-氢的醛酮转化成其烯醇盐。

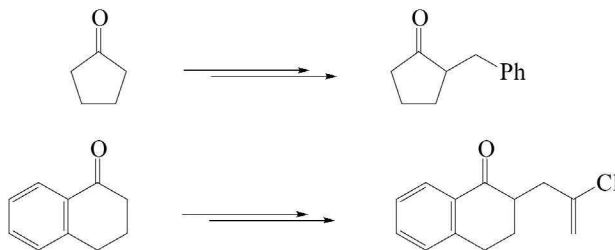


$$K_a = \frac{[\text{enolate}][\text{Pr}_2\text{NH}]}{[\text{ketone}][\text{Pr}_2\text{N}^-]} = \frac{K_{\text{ketone}}}{K_{\text{amine}}} = \frac{10^{-20}}{10^{-36}} = 10^{16}$$

合成应用：烯醇盐的烷基化。烯醇负离子(碳负离子)是良好的亲核试剂,可与适当的底物发生双分子亲核取代(S_N2),形成碳-碳键,实现 α-碳烷基化。例:

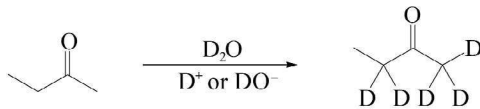


问题 1 完成转化



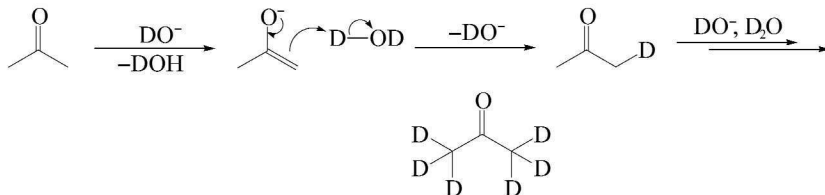
(3) 同位素交换

羰基的 α-氢可进行同位素交换,酸碱均可催化。例:

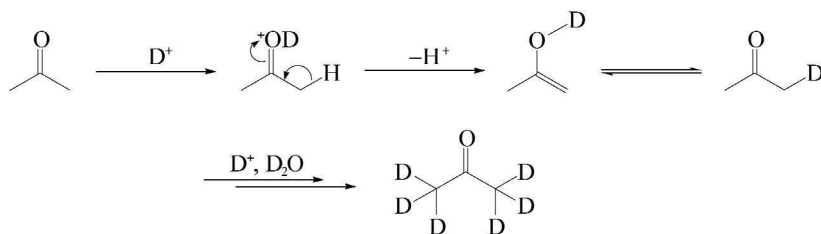


同位素交换机理

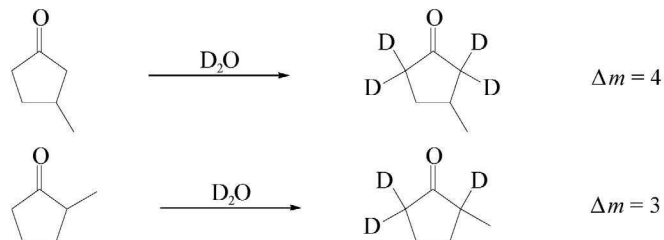
碱催化：通过烯醇负离子进行。



酸催化：通过烯醇式进行。



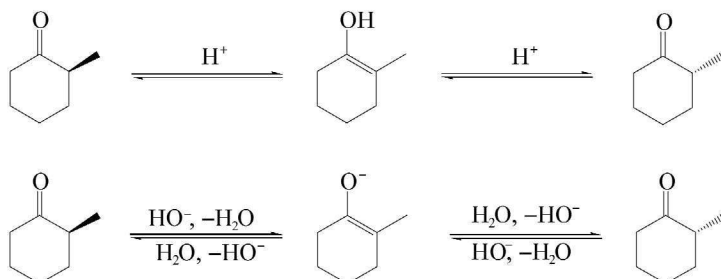
可用于结构测定,如甲基环戊酮的结构利用质谱确定: 前后质荷比相差 4,意味着交换了四个重氢,甲基只能是处于 β 位。若前后质荷比相差 3,则意味着交换了三个重氢,甲基只能是处于 α 位。



问题 2 试用 MS 法确定三甲基环己酮的结构: 2, 4, 4-三甲基环己酮还是 3, 4, 4-三甲基环己酮?

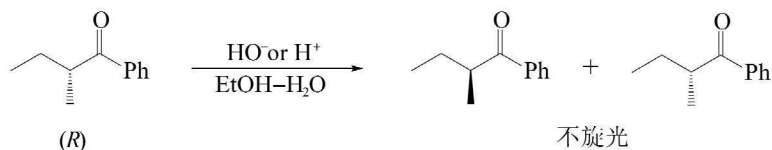
(4) 手性 α -碳消旋化

若羰基的 α -碳原子是手性的,通过烯醇化而消旋化,酸碱都有催化作用。

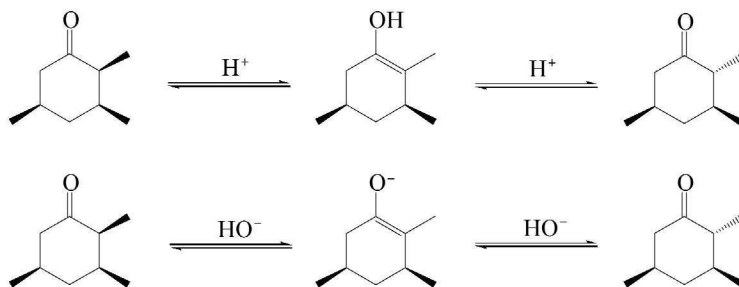


此种情况导致完全消旋化,也就是 100%消旋化。

例:



距羰基更远的如 β -位的手性碳的构型不受影响。例:



此种情况产生一对非对映异构体,导致部分消旋化。

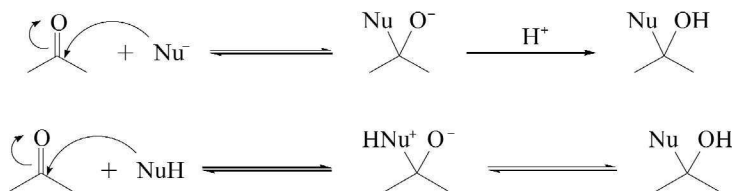
问题 3

(1) 顺-1-十氢萘酮的醇溶液用碱处理,平衡后溶液中含 95%的反式体和 5%的顺式体。试解释之。

(2) (R)-3-甲基-2,4-己二酮在酸性介质中能够消旋化,而(R)-3-甲基-3-乙基-2,4-己二酮在酸性介质中却不能消旋化。为什么?

8.2.1 亲核加成

负离子或有孤对电子的中性分子试剂——亲核试剂(nucleophilic reagent)亲核性加成醛酮羰基,羰基碳由 sp^2 杂化转化为 sp^3 杂化饱和碳。



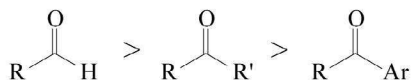
由亲核试剂(nucleophilic reagent)引发的加成反应称为亲核加成(nucleophilic addition, A_N)。亲核加成是醛酮的特征反应。

影响亲核加成的因素:

(1) 底物结构

(a) 电子效应: 羰基碳电正性愈高,反应活性愈高。吸电子效应将增加其电正性,反应活性增强;给电子效应将降低其电正性,反应活性减弱;共轭效应降低其电正性,减弱其反应活性。

(b) 立体效应——羰基碳原子杂化由 sp^2 转化为 sp^3 ,取代基(底物或试剂)体积愈大,立体效应愈显著,不利于加成反应。一般醛高于酮,脂肪酮高于芳香酮。



(2) 亲核试剂

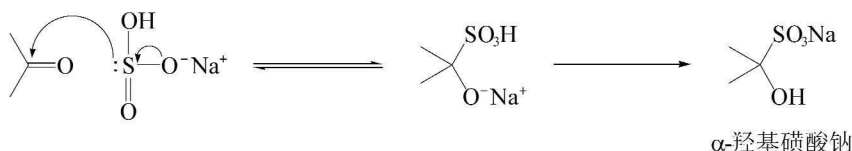
试剂的亲核性愈强,亲核加成反应愈容易。

羰基的亲核加成,有些是可逆的,有的则不可逆。一般,弱亲核性试剂如亚硫酸氢钠、氰化氢,含氧硫试剂如水、醇,含氮试剂如氨、胺、羟氨、肼、氨基脲等,亲核性加成羰基一般是可逆的。强亲核性试剂氢负离子试剂如硼氢化钠、氢化锂铝等,金属化碳负离子如 Grignard 试剂、锂试剂、炔负离子,与羰基的亲核加成一般是不可逆的。

8.2.1.1 可逆性亲核加成

1. 加成饱和亚硫酸氢钠

某些醛酮与饱和亚硫酸氢钠(NaHSO_3 saturated aq)反应生成 α -羟基磺酸钠(α -hydroxyalkyl sulfonate):



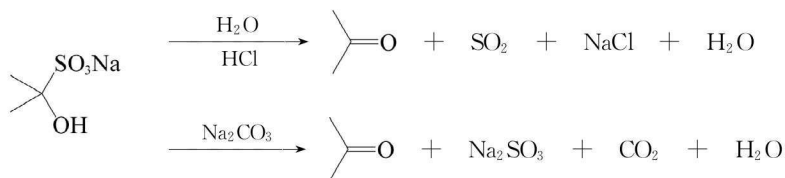
α -羟基磺酸钠溶于水但不溶于饱和的亚硫酸氢钠水溶液。

醛酮加成亚硫酸氢盐可用于 α -羟基磺酸盐的合成。 α -羟基磺酸盐有实际应用价值,如药物止咳酮(antitussone)即是 4-苯基-2-丁酮与亚硫酸氢钠(钾)的加成物。这是一种中枢性镇咳药,尚有一定的祛痰、平喘和镇静作用,主要用于治疗上呼吸道感染所致的咳嗽。



α -羟基磺酸盐也用于有机合成。

α -羟基磺酸钠可被酸或碱分解,再生出醛酮,因此可用于醛酮的分离、纯化。



问题 4

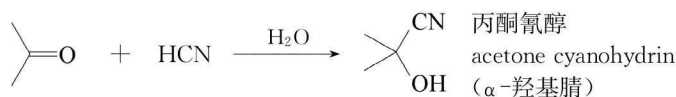
(1) 由 Grignard 合成制得的己醛 ($b.p$ 161°C) 中含有少量戊醇 ($b.p$ 167°C), 二者沸点相近, 如何提纯己醛?

(2) 如何提纯胡椒醛粗品(含量 $<10\%$)?

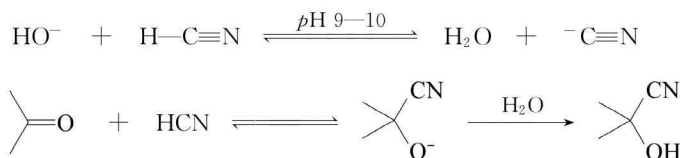


2. 加成氰化氢

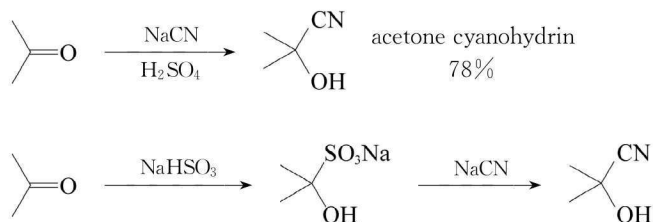
某些醛酮与氰化氢(HCN)反应生成 α -羟基腈(氰醇 cyanohydrin)。如丙酮与氰化氢反应生成丙酮氰醇(acetone cyanohydrin)。



碱催化此反应,因为氰负离子(^-CN)的亲核性更强,酸则有抑制作用。

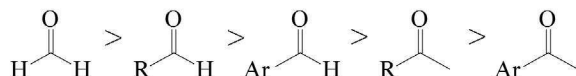


为避免使用剧毒的氰化氢(HCN),可用氰化钠(NaCN)加无机酸(H^+)或亚硫酸氢钠($NaHSO_3$)加成物代替。



丙酮氰醇能够发生水解、醇解、氨解、还原、脱水、环化等反应,可以制备 α -羟基酸、 α -羟基酯、 α 、 β -不饱和酸(酯)、 β -氨基醇(胺类)等化合物,衍生出许多精细化工产品。丙酮氰醇主要用于生产有机玻璃单体甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA),我国约95%的丙酮氰醇用于制备MMA,还用于生产重要的自由基反应引发剂偶氮二异丁腈(AIBN)、药物、农用杀虫剂等,因此,丙酮氰醇是重要的有机合成中间体。

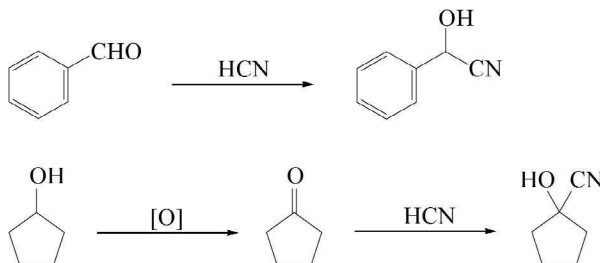
反应活性:醛酮加成氰化氢、亚硫酸氢钠的反应难易取决于羰基碳的电正性和立体位阻。因此,醛酮的反应活性是:醛高于酮,脂肪醛高于芳香醛,脂肪酮高于芳香酮。



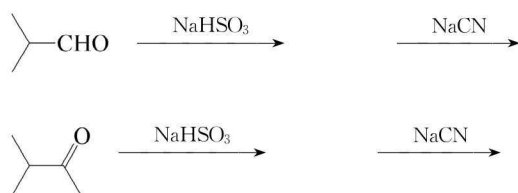
反应适用范围:醛、脂肪甲基酮、低级环酮($C < 8$)。

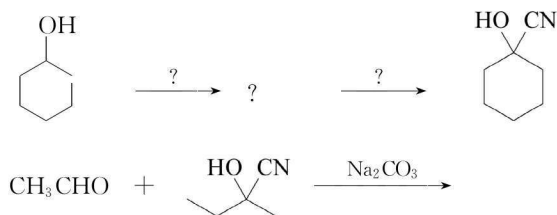
应用: α -羟基腈可以转化成 α -羟基酸、 α 、 β -不饱和酸(酯)(羧酸衍生物)和 β -氨基醇(胺类)等。

例:



问题5 完成反应

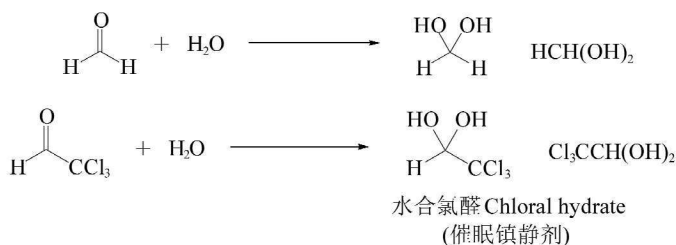




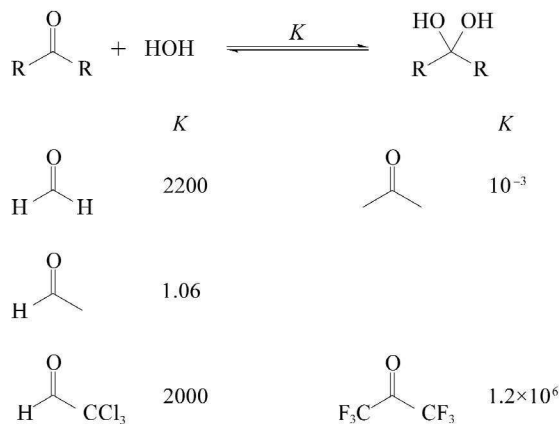
3. 加成氧试剂——水和醇

水——偕二醇

醛酮羰基加成水分子,生成同碳二羟基化合物——偕二醇(geminal diol),羰基水合物。但水的亲核性很弱,除甲醛(~100%)和结构特殊的醛酮如三氯乙醛(~100%)外,一般难以加成,如乙醛的水合转化率只有58%。酸碱均可催化。



加成水的相对反应活性:



环酮: 环酮加水反应平衡与环大小有关,环丙酮的偏右,而环戊酮则偏左(为什么?)。茛三酮是完全水合的——水合茛三酮。

