

基础有机化学

(下册)

邢其毅 等编

高等教育出版社

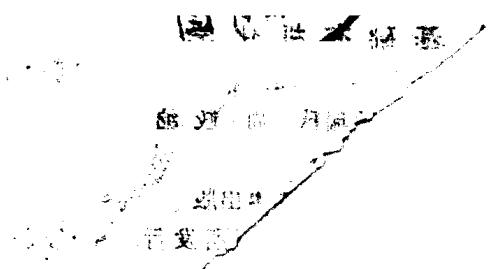


高等学校试用教材

基础有机化学

下册

邢其毅 徐瑞秋 周政编



目 录

第十八章 单糖及低聚糖	633
18.1 糖的来源和分类	633
18.2 葡萄糖的醛式结构	635
18.3 由低级糖合成高级糖	637
18.4 糖的氧化和还原	638
18.5 糖的递降反应	640
18.6 葡萄糖和其它己糖的联系	641
18.7 糖的环状半缩醛结构	645
18.8 糖的半缩醛式的表示方法及环的大小的测定	646
18.9 其它重要的单糖及其类似物质	651
18.10 苷(配糖体)	654
18.11 低聚糖	655
18.12 酶解	659
习题	660
第十九章 芳核的亲电取代	662
苯的一元亲电取代	662
19.1 反应机制	662
19.2 卤化	665
19.3 硝化	667
19.4 磺化	669
19.5 氯甲基化反应与加特曼(L. Gattermann)-科克(J. C. Koch)反应	670
19.6 取代苯的偶极矩及苯环上取代基的诱导效应和共轭效应	671
苯的二元亲电取代	674
19.7 定位效应	674
19.8 苯的二元取代产物及影响产物异构体比例的因素	675
19.9 分速率因数	681
19.10 苯的多元亲电取代的经验规律	682
19.11 多元取代苯的合成	682
19.12 萘的二元及多元取代	685
习题	687
第二十章 含氮芳香化合物	691
20.1 硝基苯	691
20.2 一元氯代硝基苯及其衍生物	691
20.3 多硝基苯衍生物	693
20.4 含活化基芳香化合物的亲核取代	694
20.5 含活化基的芳香化合物的亲核取代的反应机制	695
20.6 活化的芳香亲核取代反应的实际应用	698
20.7 芳香硝基化合物的还原	699

20.8	苯胺	699
20.9	亚硝基苯	703
20.10	氯化偶氮苯	704
20.11	联苯胺重排	705
20.12	苯二胺	707
	重氮盐在合成上的应用	708
20.13	重氮盐的水解	708
20.14	席曼(G. Schiemann)反应	709
20.15	桑德迈耳(T. Sandmeyer)反应和加特曼反应	710
20.16	芳香化合物的芳基化	711
20.17	重氮基被氢原子取代	715
20.18	偶联反应	717
20.19	重氮盐的还原	720
20.20	苯炔与芳香亲核取代反应机制	721
	习题	726
	第二十一章 酚、醌	732
	(一) 酚	732
21.1	酚的结构特点和酚的酸性	732
21.2	酚的制备	734
21.3	一元酚的性质	736
	酚及其衍生物的反应	738
21.4	酚羟基的烃基化	738
21.5	克莱森重排	739
21.6	伯奇(A. J. Birch)还原	741
21.7	酚羟基的酰基化	743
21.8	弗里斯(K. Fries)重排	743
21.9	酚的卤化	745
21.10	酚的磺化	747
21.11	酚的硝化	748
21.12	酚的亚硝基化	750
21.13	酚的酰基化(傅氏反应)	750
21.14	瑞穆尔-蒂曼(K. Reimer-F. Tiemann)反应	752
21.15	柯尔伯-施密特(R. Schmitt)反应	753
21.16	苯酚与甲醛的缩合	756
	萘酚的取代反应	758
21.17	布赫尔(H. Th. Bucherer)反应	758
21.18	萘酚的磺化	758
	多元酚	759
21.19	二元酚	759
21.20	三元酚	763
	(二) 醌	765

21.21 醌的制备	767
对苯醌的反应	769
21.22 对苯醌及其衍生物的羰基反应	769
21.23 对苯醌的1,4加成反应	770
21.24 对苯醌碳碳双键的加成反应	772
21.25 对苯醌的还原	773
习题	776
第二十二章 光化学	782
22.1 光的吸收	782
22.2 分子结构和光的吸收	785
22.3 光解作用	786
22.4 同络激发体和异络激发体	789
光化学反应	792
22.5 反、顺异构化反应	792
22.6 羰基的光化反应	794
22.7 芳香族化合物的光化反应	797
染料	801
22.8 分子结构与颜色的关系	801
22.9 染色的理论和分类	804
22.10 直接染料	805
22.11 媒染料	806
22.12 突变染料	807
22.13 活性染料	809
22.14 后生染料	810
22.15 花青染料	810
22.16 彩色显影剂	811
习题	813
第二十三章 碳环化合物	816
23.1 碳环的多样化	816
23.2 成环理论	818
23.3 成环反应	819
23.4 周环反应	828
23.5 从分子轨道考虑化学反应	831
23.6 周环反应举例	845
23.7 蒽类化合物	852
23.8 蒽类化合物的生物合成	854
23.9 重要的蒽类化合物	857
23.10 萘族化合物	861
23.11 胆固醇的结构	863
23.12 萘族性激素	865
23.13 麦角固醇及维生素D	866

23.14 其它具有生理作用的甾族化合物	867
23.15 胆固醇的生物合成	868
习题	869
第二十四章 有机合成	874
24.1 有机合成的作用及威力	874
24.2 合成的步骤和方法	877
24.3 合成中选择性的问题	885
有机合成举例	889
24.4 氯霉素	889
24.5 灰黄霉素	894
24.6 β -紫罗兰香酮	895
24.7 16-去氢孕酮	897
24.8 立方烷	899
习题	902
第二十五章 有机合成新方法——相转移催化及偶极非质子溶剂的使用	906
(一) 相转移催化(作用)	906
25.1 相转移催化(作用)及其原理	907
25.2 相转移催化剂	908
25.3 PTC 反应的反应条件选择	910
25.4 正离子或中性分子随同 PTC 催化剂进入有机相中发生反应	911
PTC 的反应	913
25.5 中性条件下的 PTC 反应	913
25.6 碱性条件下的 PTC 反应	917
25.7 重氮盐的反应	926
25.8 酸性条件下的 PTC 反应	928
(二) 偶极非质子溶剂的使用	928
25.9 溶剂的分类	929
25.10 离子化及离解作用	930
25.11 偶极非质子溶剂与离子或分子的作用	930
25.12 溶剂对反应速度的影响	931
25.13 负离子在偶极非质子溶剂中的亲核反应活性和碱性强度	932
25.14 溶剂对两位负离子反应活性的影响	933
25.15 溶剂对反应机制和反应立体化学的影响	933
25.16 几种偶极非质子溶剂的比较	936
习题	937
第二十六章 有机硫和有机磷化合物	939
(一) 有机硫化合物	940
26.1 常见的不同类型的有机硫化合物及其名称	940
26.2 有机硫化合物中硫原子的成键特点	941
26.3 常见有机硫化合物的制备	943
26.4 硫醇、硫酸的性质和化学反应	948

26.5 硫醚的性质和化学反应	953
26.6 二甲亚砜的性质和化学反应	955
26.7 镍盐的性质和化学反应	960
(二) 有机磷化合物	966
26.8 有机磷化合物的结构特点和命名	966
26.9 镍的制备	969
26.10 有机磷化合物的反应	970
26.11 镍的生化作用	977
习题	979
第二十七章 过渡金属有机化合物在有机合成上的作用	985
27.1 过渡元素结构的特征	985
27.2 几种常用的过渡金属配位化合物的表示方法及电子构型 在有机合成中的应用	986
27.3 偶合及烷基化反应	990
27.4 羰基插入反应	998
27.5 羰基的消除和还原	1000
27.6 成环反应	1006
习题	1011
第二十八章 杂环化合物	1013
28.1 含有一个杂原子的五员杂环单环体系——呋喃、噻吩、吡咯环系	1013
28.2 含有两个杂原子的五员杂环单环体系——异恶唑、异噻唑、吡唑、噁唑、噻唑、咪唑环系	1026
28.3 含有一个杂原子的六员杂环单环体系——吡啶、吡喃环系	1036
28.4 含有两个和叁个氮原子的六员杂环单环体系——二嗪(哒嗪、嘧啶、吡嗪)和三嗪环系	1055
28.5 含有一个杂原子的五员杂环苯并体系——苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚环系	1063
28.6 含有一个杂原子的六员杂环苯并体系——喹啉、异喹啉、苯并吡喃环系	1067
28.7 嘧啶和咪唑或吡嗪的并环体系——嘌呤、蝶啶环系	1080
28.8 三员、四员、七员杂环体系	1085
习题	1093
第二十九章 生物高分子	1098
(一) 多糖	1098
29.1 纤维素	1098
29.2 淀粉	1100
29.3 肝糖	1102
29.4 葡聚糖	1102
29.5 半纤维素	1103
(二) 氨基酸、多肽及蛋白质	1103
29.6 氨基酸	1104
29.7 氨基酸的性质	1105
29.8 氨基酸的合成及生产	1107
29.9 多肽及蛋白质	1109
29.10 多肽合成	1117

29.11 酶	1123
(三) 核酸	1127
29.12 核酸的组分和结构	1127
29.13 DNA 的合成和遗传的关系	1133
习题	1133
第三十章 合成高分子	1135
30.1 合成高分子化合物的一般介绍	1135
高分子化合物的合成	1136
(一) 连锁聚合反应	1136
30.2 游离基连鎖均聚合反应	1136
30.3 游离基连鎖共聚合反应	1145
30.4 正离子聚合	1149
30.5 负离子聚合	1151
30.6 配位络合聚合	1155
30.7 其它重键化合物的聚合	1158
30.8 开环聚合	1160
(二) 逐步聚合反应	1161
30.9 逐步聚合反应	1161
高分子化合物的结构与物理性能	1170
30.10 链具有柔軟性	1170
30.11 分子间作用力	1170
30.12 高分子链运动具有两种运动单元	1170
30.13 高聚物存在三种力学状态	1171
30.14 聚集态	1173
习题	1175
习题参考答案	1177
索引	1250
符号与缩写	1382
希腊字母表	1385
元素周期表	

第十八章 单糖及低聚糖

在学习过立体化学之后，现在来学习糖的化学，这会进一步领会一个理论对于解决一个问题所起的作用。普通的糖含有多个手性碳原子，有很多的光学异构体。在一百年以前，刚刚提出了分子不对称性的概念之后，就在这个基础上，把糖的立体化学完全阐明清楚了，这是理论和实践相结合的一个典型范例，也是有机化学上的一个大成就。糖虽然已经成为经典有机化学的一部分，但今天学习它，仍然是不可少的，因为学习它可以帮助我们的思考并可从中学习到研究问题的方法。我们还会看到，一个试剂的发现，往往对于解决某个领域的问题起着重要的作用。

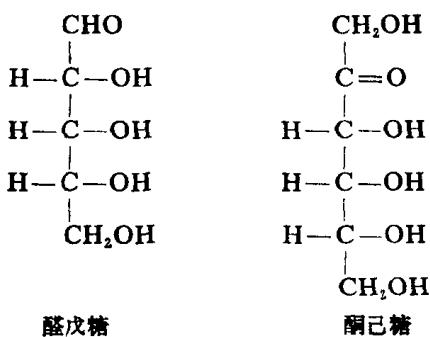
18.1 糖的来源和分类

糖又称为碳水化合物，原因是早年发现的葡萄糖和果糖等的分子式是 $C_6H_{12}O_6$ ，因此把它们看成是碳和水结合成的化合物， $C_6(H_2O)_6$ ，蔗糖是 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 或写为 $C_{12}(H_2O)_{11}$ 。但后来发现有些化合物，从化学结构上讲，和糖是相似的，但成分并不符合上式，如鼠李糖是一种甲基戊糖。它的分子式是 $C_6H_{12}O_5$ ，若照上述的看法，显然就不是一个碳水化合物了，因此“碳水化合物”严格地讲这个名称是不确切的。

现在一般是把碳水化合物分成三类：即单糖、低聚糖和多糖，前两者是结晶形的，溶于水，具有甜味的物质，后者绝大多数不溶于水，个别的虽溶于水，但成为胶体溶液，它们都是“无结晶”形的，无甜味的物质。

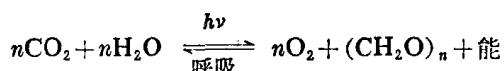
从化学结构上看，低聚糖和多糖是由两个以上的单糖分子失水而成的，水解后都分解成单糖。分解出来的单糖可以是相同的，也可以是不同的。例如蔗糖是一个二糖，水解后，得到一分子果糖和一分子葡萄糖。淀粉是一个多糖，水解后只得到多个分子的葡萄糖。

单糖是不能再被简单地水解成为更小糖的分子。从结构上讲，它们都是羟基醛或酮，含有醛基的叫作醛糖，含有酮基的叫作酮糖。这两类糖又可按分子中碳原子的数目称为醛三(丙)糖、醛四(丁)糖，酮三(丙)糖、酮四(丁)糖等：

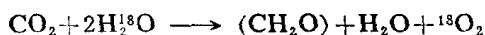


单糖普遍是以它的来源来命名的，如木糖、果糖、葡萄糖等。最高级的单糖有含十个碳原子的。最重要的天然单糖是含有五个或六个碳原子的，如六个碳原子的葡萄糖，五个碳原子的核糖均是

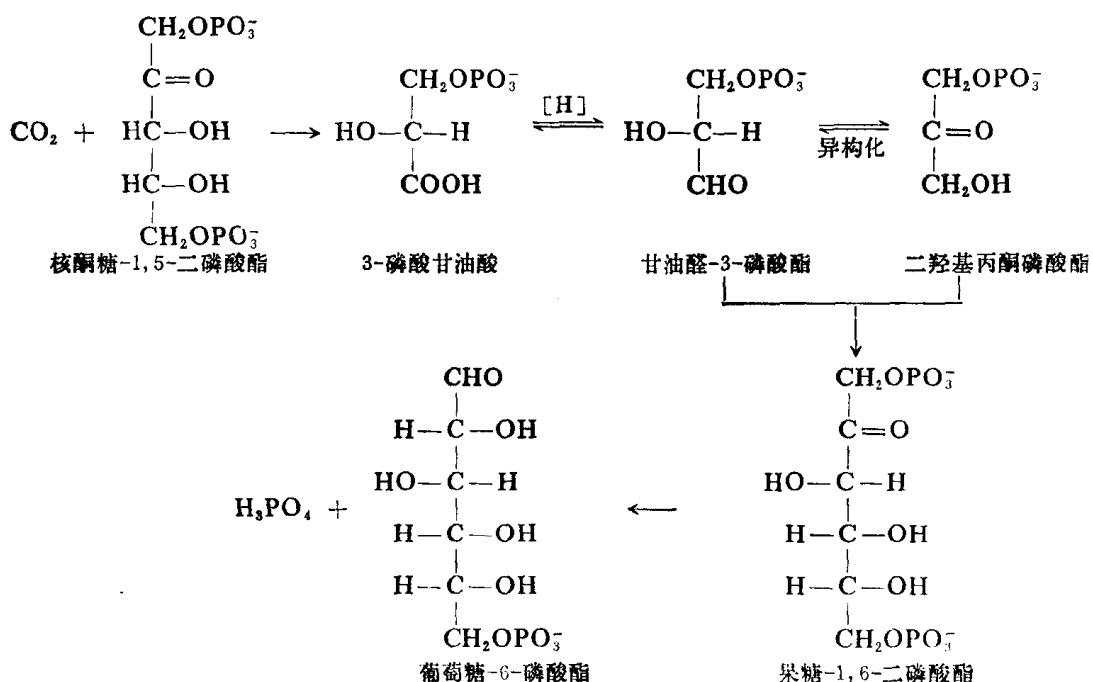
生命必要的物质。葡萄糖在体内是由淀粉经水解而产生的。淀粉是人类及很多动物能量的来源。这个最重要的碳水化合物是由绿色植物及某些细菌吸取空气中的二氧化碳经过一系列的复杂反应而产生的。这一重要反应，叫作光合作用，是自然界中最重要最基本的化学反应。到目前为止对这个反应还不完全明了，是化学、物理、生物等学科一个重要的研究对象，也是对这些学科的一个挑战。二氧化碳是碳的最高氧化阶段的产物，在光合作用过程中，所有的中间化合物直到最后产物都是处于它的还原状态，因此能量很高，绿色植物通过一系列的反应把太阳能蓄藏在糖分子内，在体内再经过复杂分解和氧化的过程把糖分子打碎，最后变为二氧化碳和水，放出能量，作为生命的能源。由二氧化碳变为糖既然是由能量低的化合物变为高能量的化合物，因此不能自然发生，需要吸收外面的能量来促使这个反应进行，所以光合作用的总反应是一个吸热反应。可用下式表示：



在光合作用的过程中，绿色植物中的一类特殊色素，其中最普通的，就是大家知道的叶绿素。它可以在一定步骤中吸收光能，形象一点讲，使水分解为氧和“氢负离子”，后者再和复杂的有机物质结合，在体内进行各种还原反应。这样，就把太阳能变为化学能。用同位素的标记方法，得到很有意义的结果，证明在光合过程中，放出的氧是由水来的。水的功能是作为氢的授体。

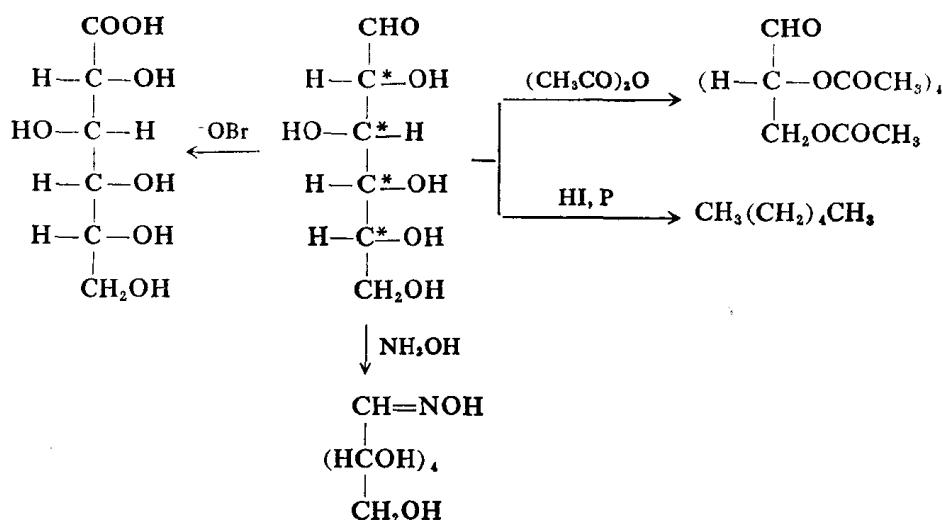


用¹⁴CO₂和绿色植物暴露很短的时间(0.4—15秒)，证明第一个稳定的化合物是3-磷酸甘油酸，是由CO₂和一个五碳酮糖的二磷酸酯即叫作核酮糖-1,5-二磷酸酯结合，先生成一个六碳化合物，然后再分解为3-磷酸甘油酸，后者经还原后，产生甘油醛-3-磷酸酯，其中一部分异构化，变为二羟基丙酮磷酸酯，这二者再通过醇醛缩合变为六碳糖，即果糖-1,6-二磷酸酯。这些反应步骤可用下式表示：

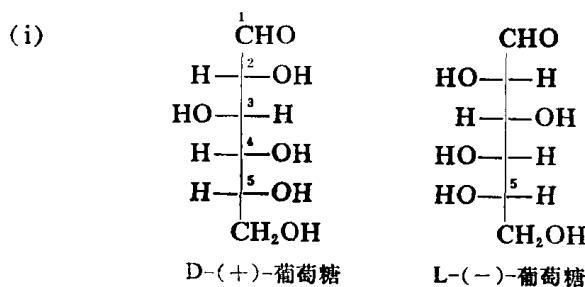


18.2 葡萄糖的醛式结构

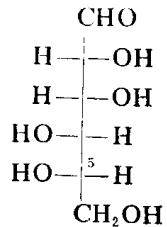
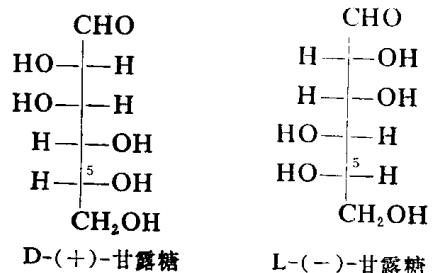
葡萄糖的开链结构是从下面的事实推论出来的。(1) 和乙酸酐反应。在分子中引入五个乙酰基, 因此分子中应有五个羟基;(2) 分别和羟胺及氢氰酸反应生成一元肟及一元羟氰化物, 因此分子中含有一个醛醇基或一个酮醇基;(3) 用溴水氧化后, 得到一个羧酸, 它的分子中所含的碳原子数目和葡萄糖相同; 这表示分子中的羰基是一个醛基。假若是酮基的话, 不能被溴水氧化。用强氧化剂则碳链将发生断裂;(4) 用强烈的还原剂——磷和碘氢酸——还原葡萄糖, 得到正己烷。从以上事实, 可以推断六个碳原子成一个直链, 醛基在链的一端。按照经验, 每一个碳原子一般不和两个—OH 同时结合, 因为这样结合是不稳定的, 因此早年就把葡萄糖写成下列的开链的醛式结构:



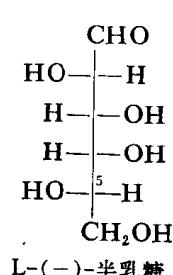
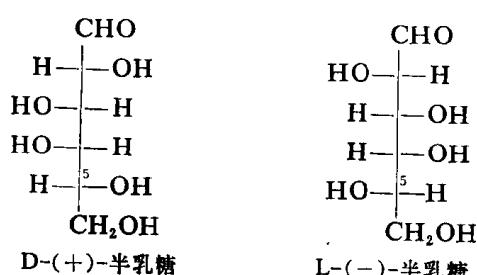
不难从上式看出, 六碳糖的醛式结构, 含有四个手性碳原子, 应有 $2^4=16$ 个光学异构体, 成为八对对映体。阐明这八对对映体的结构, 是在本世纪初完成的, 但即使在今天看来, 还是有机化学中的一个非常艰巨的问题, 因此我们需要对这个工作加以叙述。按照前面所述作投影式的方法, 每两个碳原子上的基团都是成重叠式的, 则碳原子必需折叠成一个环状, 投影时, 用一张纸把这个环围起来, 把相应的基团投影, 然后把纸摊平, 才成一个直链的投影式(参看图 18-1)。为了表示这八对异构体的构型, 把碳上的 H 和 OH 分别写在碳链的左面和右面, 代表不同的光学体。在这八对十六个异构体中, 其中只有三个, 即 D-(+)-葡萄糖、D-(+)-甘露糖和 D-(+)-半乳糖, 存在于自然界内, 其余都是合成的。现把这八对列举如下:



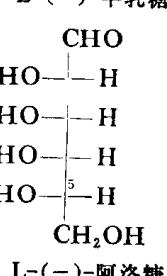
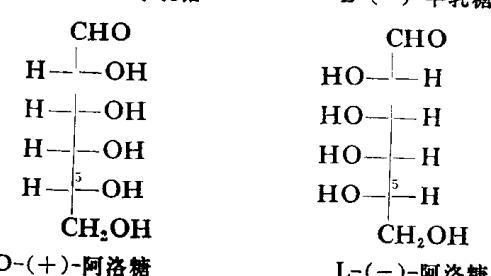
(ii)



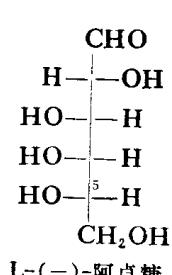
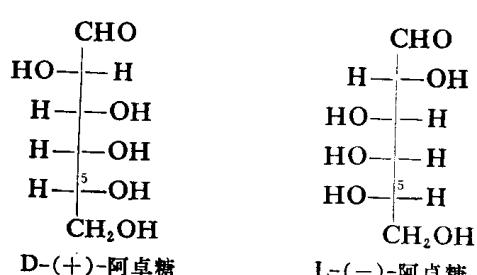
(iii)



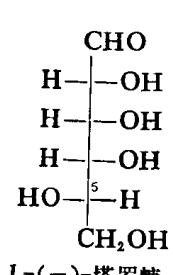
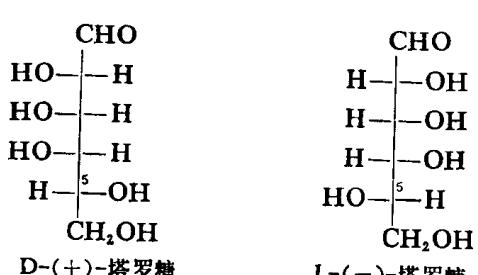
(iv)



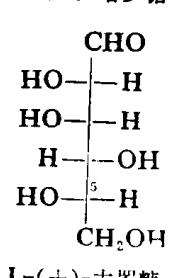
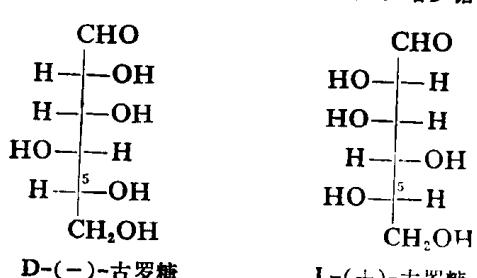
(v)

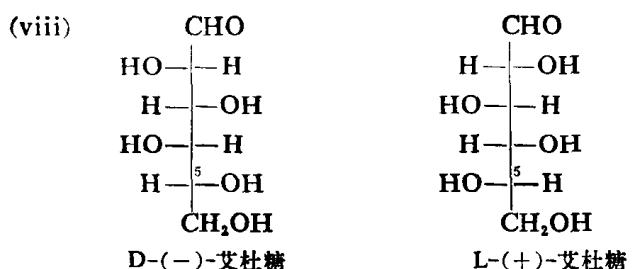


(vi)

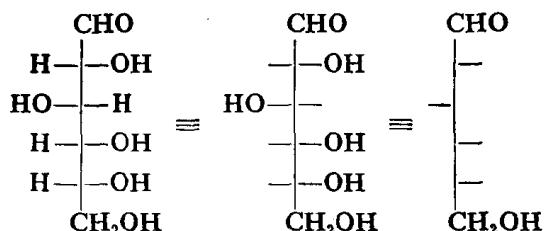


(vii)

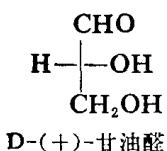




为书写方便, 氢也可以不写, 如葡萄糖的构型, 可以有如下表示方法:



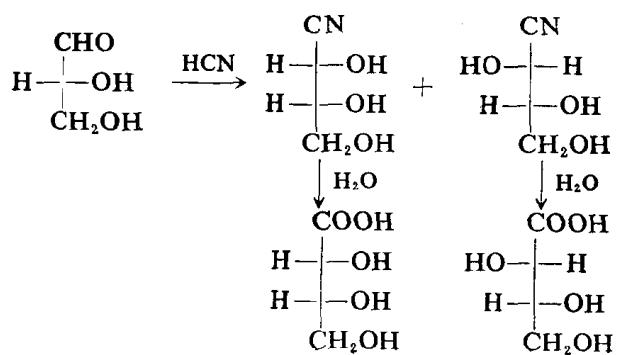
在上面八对异构体中, 碳原子的标记方法是以醛基的碳原子作为第一位碳。还可以看出凡是 D 型的, 5 位上 H 都是写在式子的左面, 当然它的对映体 L 型的就写在右面。构型和旋光的方向是没有联系的, 例如 D 型的古罗糖和艾杜糖都是左旋光的, 费歇尔选择右旋光的甘油醛作为 D 型的, H 也是写在式子的左面:



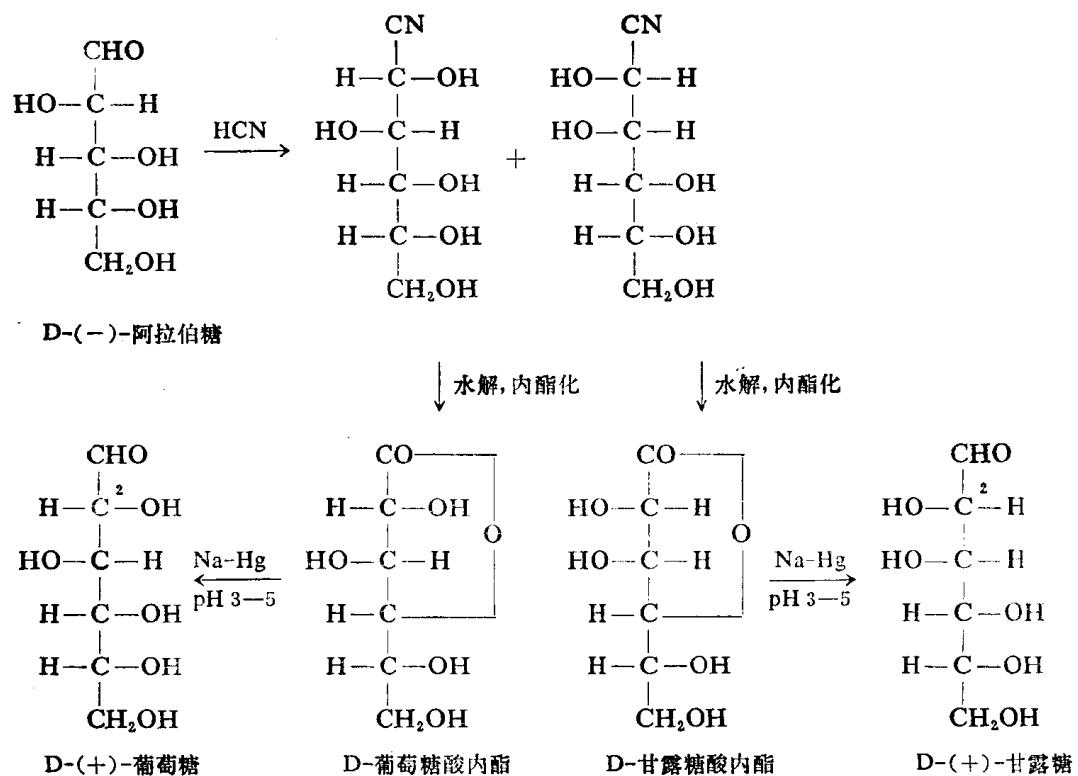
并且把它看作是一个最简单的醛糖, 所有其它的单糖, 如它们的定位编号最高的手性碳原子的构型和 D-(+)-甘油醛的手性碳原子的构型是相同的, 它们就是属于 D- 构型的。如要解决这些不同的糖构型的联系, 需要学习几个重要的反应, 即由低级糖合成高级糖、糖的氧化和还原、糖的递降反应, 现把它们略加讨论。

18.3 由低级糖合成高级糖

这是通过克利安尼(H·Kilian)合成法得以实现的, 糖的醛基和氢氰酸发生加成作用, 生成氰羟化物, 再经水解就得到羟氨基酸。经过这步反应, 分子中又增加了一个手性碳原子, 但在原来分子中的手性原子, 对新生的手性碳原子具有一定的感应作用, 所以形成的两个可能的差向异构体的量是不均等的。例如, D-(+)-甘油醛和氢氰酸加成, 然后再进行水解, 得到两个羟氨基酸:



假若把这个反应运用到一个五碳糖叫作 D-(*-*)-阿拉伯糖的话，就变成两个六碳的糖酸，一个叫作 D-(*+*)-葡萄糖酸，另一个叫作 D-(*-*)-甘露糖酸，这两个糖酸的第四个碳原子很容易失水，发生内酯化作用，再用钠汞齐还原，就得到 D-(*+*)-葡萄糖和 D-(*-*)-甘露糖，这些反应步骤可用下式表示：

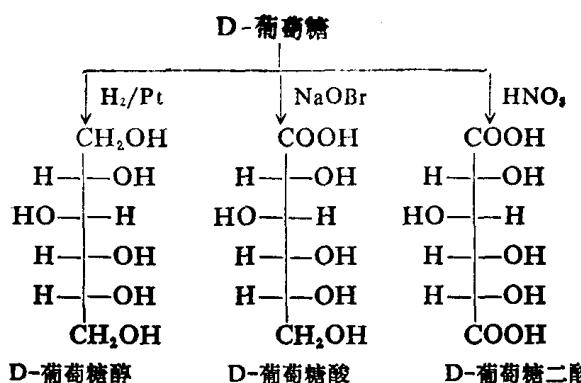


这些中间产物以及最后产物彼此间的关系都是非对映体，但是区别只在第二个碳原子的构型不同，一左一右，所以又成为差向异构体的关系。这个手性碳原子是定位编号最低的，是在碳链的末端，所以二者的关系又称为端基差向异构。糖酸在受热、或与碱、吡啶作用后，端基的手性原子的构型可以发生转换，如 D-甘露糖用此法处理后，就得到 D-葡萄糖。这个作用称为差向异构化作用。

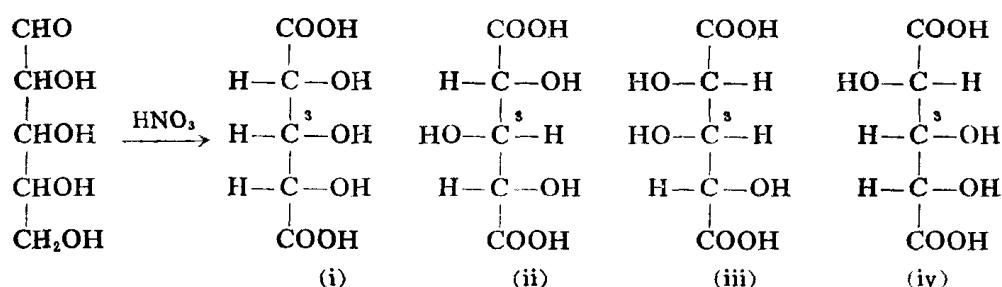
从上面的反应，就可以把一个低级的醛糖递升为高一级的醛糖。但是上面的反应仅仅把 D-(*-*)-阿拉伯糖、D-(*+*)-葡萄糖和 D-(*+*)-甘露糖这三者的关系联系起来。但即使知道 D-(*-*)-阿拉伯糖的构型，还是不能决定到底应当哪一个式子代表葡萄糖；哪一个应当代表甘露糖。因此还需要利用其它的反应才能决定。

18.4 糖的氧化和还原

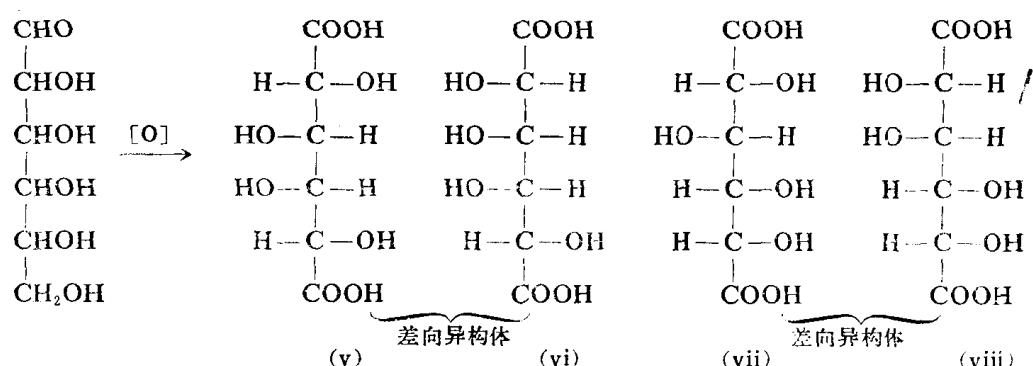
醛糖遇弱的氧化剂，如次溴酸钠、斐林溶液等，均可很容易地把醛基氧化成羧基，变为糖酸。这类可以被氧化成糖酸的糖叫作还原糖。在强烈的氧化剂如硝酸作用下，除醛基外，链子的另一端的一级醇基也可被氧化成羧基，就是所谓的糖二酸。糖的醛基也可用催化氢化法还原成糖醇，这些变化可表示如下：



无论将葡萄糖或者甘露糖氧化、还原，得到的糖二酸及糖醇都是光活性的，因为分子中没有对称因素，因此还是不能作出决定哪一个式子应当代表葡萄糖，哪一个应当代表甘露糖。但把这个反应用到 D-阿拉伯糖上，就可以作出有意义的推论，阿拉伯糖中的三个手性碳原子，可能的 8 个光活体成为四对，它们经氧化后产生的 D 型糖二酸可能的构型是：



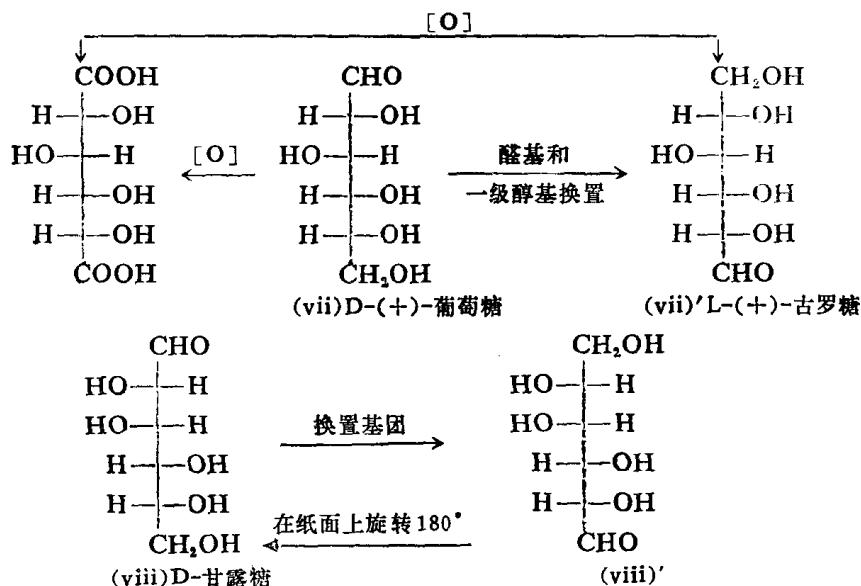
由于 D-阿拉伯糖氧化后，得到的糖二酸是有光活性的。上式(i)及(ii)通过碳原子 3 都具有一个对称平面，所以都是内消旋的，没有光活性。(iii)和(iv)是光活性的，并且是代表同一分子，只要把任何一个式子在纸面上旋转 180°，两个就彼此重叠起来了。如前所述由 D-阿拉伯糖经羟氯加成，再氧化为光活性的六个碳的葡萄糖二酸及甘露糖二酸，则必需用式(vii)及(viii)表示：



因为(v)具有一个对称平面，所以是一个内消旋化合物，同时已经证明葡萄糖和甘露糖彼此是差向异构体，而(vi)和(vii)或(viii)没有这种关系，所以(vi)必需排除出去。

如要决定(vii)和(viii)代表哪一个糖，就必须从另一事实出发，醛己糖中有一个叫 L-(+)-古罗糖的，它和 D-(+)-葡萄糖一样，氧化后都得出相同的糖二酸。假若 D-(+)-葡萄糖是(viii)的话，不难由上式看出，(viii)的醛基和一级醇基换置后，(viii)和(viii)' 在纸面上转 180°，还是得到原来的糖。而(vii)经换置后，得到 L-(+)-古罗糖，但经氧化后，得到相同的糖二酸，而(vii)

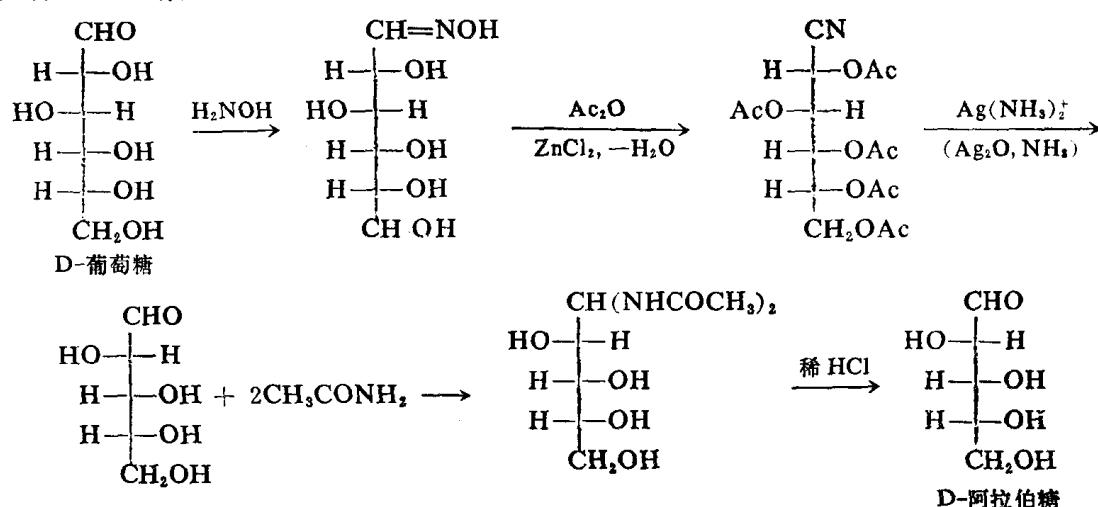
和(vii)'不同,这些关系可以用下式表示:



通过以上的反应,我们由D-阿拉伯糖可以决定D-甘露糖和D-葡萄糖的结构。但是我们还没有直接证明阿拉伯糖的结构。

18.5 糖的递降反应

为了进行这类工作,还需要用另一个反应。那就是糖的降解反应。也就是由高级糖变为低级糖。现在有好几种方法可由糖的醛基开始,去掉一个碳原子,使一个糖变成比原来少一个碳原子的糖。两个最常用的方法:一个是佛尔(A. Wohl)递降反应,可以看作是羟氯合成的逆向反应。如D-葡萄糖,经醋酐的作用后,失去一分子水,分子中的羟基被乙酰化。在银氨的作用下,即失去氯基,同时乙酰基被氨解为乙酰胺,后者和生成出来的醛基反应变为二乙酰胺的衍生物,然后用稀盐酸水解,即得到D-阿拉伯糖,这个反应可以用下式表示:



上法通过齐伯林(G. Zemplén)的改进,用甲醇钠去掉CN基,产量比原来的佛尔法要高一倍。

另一个递降的方法叫作芦福(O. Ruff)法。若用糖酸,如D-葡萄糖酸的钙盐在Fe3+或氧化