



高等学校教学用书

有机化学 **2**

陈光旭 主编

北京师范大学出版社

高等学校教学用书

有机化学

(二)

陈光旭 主编

北京师范大学出版社

高等学校教学用书

有 机 化 学

(二)

陈光旭 主编

*

北京师范大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京朝阳展望印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 25.25 字数: 627千

1990年3月第1版

1990年3月第1次印刷

印数: 1—3 000

ISBN7-303-00860-8/O·122

定 价: 5.40 元

内 容 简 介

本书是北京师范大学化学系现用教材。本教材是在我国著名的有机化学家陈光旭教授亲自主持下编写的。为探索教学内容和形式的优化与统一，将基础有机化学的教材分为有机化学（一）与有机化学（二），采取二段制，螺旋上升的方法。本书为有机化学（二），以反应类型为主。包括取代反应、消除反应、加成反应、重排反应、周环反应等。此外，还包括光学异构（二）、有机合成、杂环化合物、酯与醚类、糖类、氨基酸、蛋白质与核酸，以及合成高分子等内容。本书可作高等师范院校化学系教材或教参。

前 言

在教学改革中, 为了加强基础课教学, 适应“四化”建设对学生知识结构的需要, 我们系制定了一个新的教学计划。这个教学计划采取二段制、螺旋上升的办法, 将无机化学与有机化学都分成(一)及(二)两部分。无机化学(一)与有机化学(一)都安排在普通化学之后, 于一年级下学期学习。有机化学(二)是在学习分析化学、物理化学之后, 于三年级上学期进行。在物理化学之后学习有机化学(二), 有利于从理论上加深有机化学(二)的学习内容。这种教学安排, 我们已对四届学生进行了试验, 取得了较好的经验, 是可行的。有机化学(一)的主要内容为烃类及烃类的单官能团衍生物, 将它们按官能团体系进行编排。此外, 在烃类之后还插入光学异构(一)、测定有机化合物结构的物理方法等内容。目的是让学生掌握各类有机化合物的命名、结构及反应性能, 确立分子的立体概念, 以便积累感性知识, 对有机化学有初步了解。有机化学(二)的内容以反应类型为主, 它包括取代反应、消除反应、加成反应、重排反应、周环反应等, 在总结归纳各类反应的基础上, 从反应机理、反应规律及反应条件等方面加以深入探讨与提高。此外, 还包括光学异构(二)、有机合成、杂环化合物、萜与甾类、糖类、氨基酸、蛋白质与核酸, 以及合成高分子等内容, 这些专论对师范院校的学生是十分重要的。就有机化学(一)、(二)的内容编排而言, 国内已有少数院校先行, 但他们是作为一门课程讲授的。因此, 教学计划不同于我系的院校, 如采用本教材, 想必也是可行的。

本书是由陈光旭教授主编的, 书稿即将发稿之时, 陈老不幸去世。我们深切地怀念他对本书所作的巨大贡献。参加有机化学(一)编写工作的有陈光旭、吴永仁、陈子康、王佩珍、杜宝山。由吴永仁整理、修改、定稿。参加有机化学(二)编写工作的有俞凌耕、王传淑、陈子康、杜宝山、郭建权。由郭建权整理、修改、定稿。

本书部分习题选自国内外各教科书, 我系历届的学生在试用本教材时, 提出了许多宝贵的意见, 在此一并致谢。本书有错误与不妥之处, 我们衷心地欢迎读者批评指出。

编 者
于北京师范大学

目 录

第一章 光学异构 I	1
第一节 含两个手性碳原子的化合物	1
一、含有两个不同手性碳原子的化合物	1
二、含两个相同手性碳原子的化合物	2
第二节 不含手性碳原子的旋光化合物	5
一、含有除碳以外的其它手性原子的化合物	5
二、不含手性原子的手性分子	6
第三节 环状化合物的立体异构	9
一、环丙烷衍生物	9
二、环丁烷衍生物	10
三、环己烷衍生物	11
第四节 外消旋体的拆分	13
一、晶体机械分离法	13
二、接种结晶拆分法	14
三、形成和分离非对映异构体的拆分	14
四、微生物或酶作用下的拆分	16
第五节 不对称合成	16
一、普瑞洛格 (Prelog) 规则	17
二、克拉姆 (Cram) 规则	18
习题	19
第二章 取代反应	23
第一节 亲核取代反应	24
一、脂肪族亲核取代反应	24
二、芳香族化合物的亲核取代反应	38
第二节 芳香族化合物的亲电取代反应	42
一、反应历程	42
二、定位效应的相对强度	44
三、定位效应的理论解释	45
四、个别亲电取代反应	49
第三节 游离基取代反应	55
一、游离基的结构和稳定性	56
二、游离基反应的规律及特点	57
习题	60
第三章 消除反应	68
第一节 消除反应的历程	68
一、双分子消除反应 (E2)	69
二、单分子消除反应 (E1)	70
三、E1cB历程	71
第二节 影响消除反应的各种因素	73

一、反应底物结构的影响	73
二、进攻试剂的影响	74
三、离去基团的影响	75
四、溶剂的影响	76
五、温度的影响	76
第三节 消除反应的取向	77
第四节 E2消除反应的立体化学	80
第五节 其它消除反应	83
一、热解消除反应	83
二、 α -消除反应	86
习题	88
第四章 加成反应	92
第一节 碳-碳双键的加成反应	92
一、碳-碳双键的亲电加成反应	92
二、碳-碳双键的亲核加成反应	103
三、游离基加成反应, 溴化氢的反马氏加成	106
第二节 碳-氧双键的亲核加成反应	108
一、羰基亲核加成反应的历程	109
二、影响羰基化合物加成反应活性的因素	109
三、羰基加成反应的定向	111
四、氧亲核反应	112
五、碳亲核反应	114
六、氮亲核反应	121
习题	125
第五章 分子重排	132
第一节 分子重排反应的分类	132
一、重排反应的历程	132
二、分子间重排和分子内重排	133
第二节 亲核重排反应	134
一、从碳原子迁移到碳原子上的重排	134
二、从碳原子迁移到氮原子上的重排	141
三、从碳原子迁移到氧原子上的重排	147
第三节 亲电重排反应	149
一、史蒂文斯 (Stevens) 重排	149
二、法沃尔斯基 (Favorskii) 重排	150
三、弗里斯 (Frie) 重排	151
第四节 联苯胺重排反应	152
习题	154
第六章 周环反应	157
第一节 周环反应	158
一、协同反应	158
二、周环反应	158

三、分子轨道和对称性	159
四、前线轨道理论	162
第二节 电环化反应	162
一、电环化反应的选择规律	163
二、电环化反应实例	165
第三节 环加成反应	168
一、环加成反应的选择规律	168
二、Diels-Alder反应	171
三、1, 3-偶极环加成反应	173
第四节 σ -迁移反应	174
一、[1, f]-迁移	174
二、[i, f]-迁移	176
习题	178
第七章 有机合成	182
第一节 有机合成的意义和任务	182
第二节 有机反应和有机合成	182
一、碳链的形成和变化	182
二、官能团的引入和转变	186
三、有关反应的立体化学控制	187
第三节 选择合成路线的步骤和方法	189
第四节 在设计合成路线和具体的合成工作中必须注意的一些问题	195
习题	197
第八章 过渡金属络合物在有机合成上的应用	199
第一节 过渡金属络合物的结构和性质	199
一、过渡金属在周期表中的位置和过渡金属的电子构型	199
二、配位体的分类	199
三、络合物的配位数和络合物的几何构型	200
四、18电子规律	201
五、过渡金属络合物中的化学键	202
第二节 过渡金属络合物的反应	202
一、配位体的离解-结合反应	202
二、氧化加成和还原消除反应	203
三、插入反应和消除反应	204
第三节 有机过渡金属络合物催化的有机化学反应	205
一、均相催化氢化反应	205
二、烯烃的羰基化反应和氢甲酰化反应	208
三、烯烃的氧化反应	211
四、生成碳-碳键的反应	212
习题	217
第九章 杂环化合物和生物碱	219
第一节 杂环化合物	219
一、五元杂环化合物	220

二、六元芳香杂环化合物	237
第二节 生物碱	249
一、概述	249
二、几种重要的生物碱	250
习题	260
第十章 萜类和甾类化合物	264
第一节 萜类化合物	264
一、概述	264
二、单萜	266
三、倍半萜	271
四、二萜	271
五、三萜和四萜	272
第二节 甾类化合物	273
一、甾类化合物的构象	274
二、重要的甾类化合物	275
三、甾族化合物反应的立体化学特点	279
习题	281
第十一章 碳水化合物	283
第一节 概述	283
第二节 单糖	284
一、葡萄糖的醛式结构	284
二、单糖的化学性质	285
三、己醛糖的构型	293
四、葡萄糖构型的确定	296
五、葡萄糖的环状结构	301
六、果糖	305
七、苷	307
八、单糖的重要衍生物	308
第三节 双糖	309
一、还原性双糖	310
二、非还原性双糖	312
第四节 多糖	313
一、淀粉	313
二、肝糖	316
三、纤维素	317
习题	319
第十二章 氨基酸、蛋白质和核酸	321
第一节 概述	321
第二节 氨基酸	322
一、氨基酸的分类、命名和结构	322
二、氨基酸的构型	322
三、氨基酸的性质	325

四、氨基酸的合成及生产	328
第三节 多肽	331
一、肽键和多肽的命名	331
二、多肽结构的测定	332
三、多肽的合成	338
第四节 蛋白质	343
一、蛋白质的分类	343
二、蛋白质的分子结构	344
三、蛋白质的性质	349
第五节 核酸	352
一、核酸的分子组成	352
二、核酸的分子结构	355
三、核酸的生物功能	360
习题	363
第十三章 合成高分子化合物	366
第一节 概述	366
一、高分子化合物的分类和命名	366
二、高分子化合物的分子量	368
第二节 高分子化合物的结构和性能的关系	368
一、高分子化合物的结构	368
二、线型高聚物的柔顺性和刚性	369
三、线型无定形高聚物物理状态与温度的关系	370
第三节 高分子化合物的合成	371
一、加成聚合反应	372
二、缩合聚合反应	385

第一章 光学异构Ⅱ

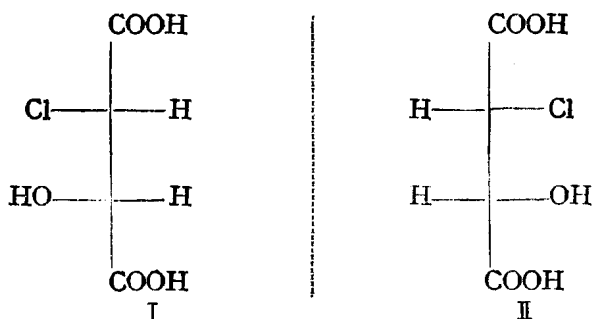
在有机化学(一)中,我们已经讨论过含有一个手性碳原子的化合物。在自然界中,有许多具有重要作用的有机化合物含有两个或两个以上的手性碳原子。例如,广泛存在于自然界的糖类化合物,分子中含有多个手性碳原子。葡萄糖分子中含有四个手性碳原子,果糖分子中含有三个手性碳原子等等。在这一章中我们将讨论含有两个和多个手性碳原子的光学异构现象。

第一节 含两个手性碳原子的化合物

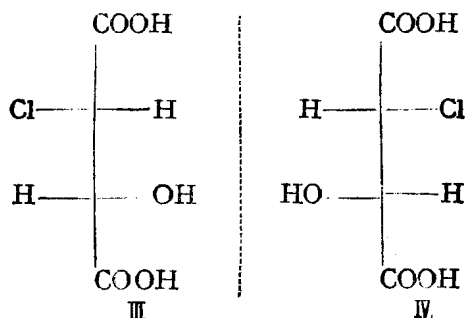
对于含有两个手性碳原子的化合物,分子中的两个手性碳原子可以是相同的,也可以是不同的。

一、含有两个不同手性碳原子的化合物

氯代苹果酸(2-氯-3-羟基丁二酸)是含有两个不相同的手性碳原子的化合物。分子中的两个手性碳原子所连接的四个原子和原子团不完全相同。当我们用 Fischer 投影式表示氯代苹果酸的立体结构时,我们首先可以写出一个立体异构体的投影式,然后通过一个假想的镜面做出它的影像。



这样得到的立体异构体 I 和 II 组成一对对映体。但是,结构 I 和 II 并不是氯代苹果酸唯一的两个结构,我们还可以写出不同于 I 和 II 的结构 III, 做结构 III 的镜像可以得到结构 IV。



结构 III 和结构 IV 组成另一对对映异构体。

1. 非对映异构体

从上面氯代苹果酸的四个异构体的Fischer投影式可以看到，I 和 II、III 和 IV 为对映异构体。等量的 I 和 II 或 III 和 IV 可分别组成外消旋体。那么，I 和 III 或 IV，II 和 III 或 IV 之间又是什么关系呢？这种不呈实物和镜像关系的异构体称为非对映异构体，简称非对映体。也可以理解为相互不是对映体的立体异构体。它们至少在一个不对称碳原子上有相同的结构，同时，至少在一个不对称碳原子上有不同的结构。非对映异构体的物理性质不同，化学性质相似，但反应速度因过渡态能量不同而不同。比旋光度数值也不相同，旋光方向可能一致，也可能不一致。

	I	II	III	IV
名称	(2S, 3S)-2-氯-3-羟基丁二酸	(2R, 3R)-2-氯-3-羟基丁二酸	(2S, 3R)-2-氯-3-羟基丁二酸	(2R, 3S)-2-氯-3-羟基丁二酸
熔点	145°C	145°C	157°C	157°C
$[\alpha]_D$	+7.1°	-7.1°	+9.3°	-9.3°

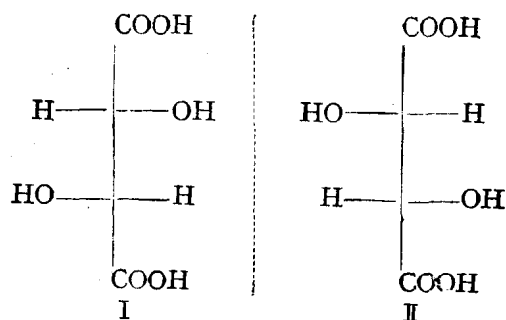
2. 旋光异构体的数目

因为每个不对称碳原子上的基团可以有两种结合方式，所以含有一个不对称碳原子的化合物只可能有两个立体异构体；而含有两个不相同的不对称碳原子的化合物便可能存在 $2 \times 2 = 4$ 个立体异构体，含三个不相同的不对称碳原子的化合物则可能存在 $2 \times 2 \times 2 = 8$ 个立体异构体，等等。因而，含 n 个不相同的不对称碳原子的化合物有可能存在 2^n 个立体异构体。即旋光异构体数 $= 2^n$ 。 n 为不相同的手性碳原子数。例如葡萄糖是含有四个不相同的手性碳原子的化合物，应当有 $2^4 = 16$ 个立体异构体。这已为实验所证实。

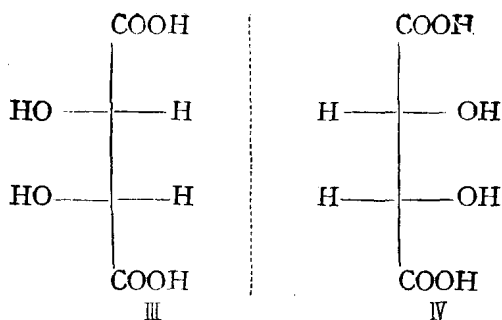
二、含两个相同手性碳原子的化合物

具有两个手性碳原子的化合物并不总是能生成四个立体异构体，有的时候只有三个立体异构体。这是由于某些分子虽然具有手性碳原子，但分子本身并不具有手性。酒石酸分子就属于这种情况。

酒石酸是 2,3-二羟基丁二酸，分子中具有二个相同的手性碳原子。我们可以写出两个酒石酸的立体异构体 I 和 II，它们互为实物和镜像的关系，不能重叠，组成一对对映异构体。



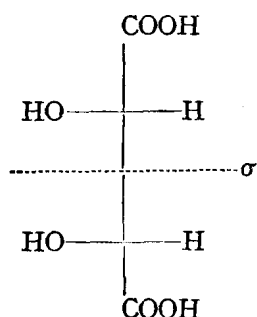
除此之外，我们还可以写出酒石酸的立体异构体 III，以及它的镜像 IV。



但是，投影式Ⅲ和Ⅳ表示的结构可以重叠。当我们将投影式Ⅳ所表示的结构在纸平面上旋转 180° 时，它就可以和投影式Ⅲ所表示的结构重叠。实际上投影式Ⅲ和Ⅳ所表示的是同一个化合物的不同取向而已。

1. 内消旋化合物

结构式Ⅲ（或Ⅳ）所表示的分子具有手性碳原子，但整个分子却是非手性的。这种含有手性碳原子的非手性分子称为内消旋化合物，内消旋化合物不具有光学活性。内消旋化合物用符号 *meso*-表示。



投影式Ⅲ所表示的酒石酸分子之所以不具有旋光活性，与分子内具有对称因素有关。分子内存在有一个对称面，这个对称面将分子分割为互为实物和镜像的两部分。

可以认为是分子内两个构造相同而构型相反的手性碳的旋光作用刚好互相抵消的结果。由这个例子可以看出，一个分子含有手性碳原子，并不一定具有旋光活性。它是否具有旋光活性，要视整个分子是否缺乏对称因素。所以，分子具有手性碳原子是产生光学异构现象的一个条件，但不是必要条件，整个分子缺乏对称因素（指对称面，对称中心）才是具有旋光活性的必要条件。

表 1-1 酒石酸的物理性质

酒石酸	熔点($^\circ\text{C}$)	$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ 20% (水溶液)	溶解度 克/100克水	密度 20 $^\circ\text{C}$ 克/毫升	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$
右旋体	170	$+12^\circ$	139	1.760	2.83	4.23
左旋体	170	-12°	139	1.760	2.93	4.23
内消旋体	140	—	125	1.667	3.11	4.80
外消旋体	206	—	20.6	1.680	2.96	4.24

这里需要说明的是表中所列酒石酸外消旋体的数据是来自于外消旋化合物，而不是外消体混合物。

外消旋化合物指的是当一个对映体的分子对其相反的对映体的分子比对其相同种类的分子具有较大的亲合力，相反的对映体将在晶体的晶胞中配对，共存于同一晶体中。外消旋化合物的物理性质不同于纯的对映体。酒石酸外消旋化合物的熔点高于纯旋光对映体的熔点，溶

解度则较低。

外消旋混合物则不相同。当同种类分子具有较大亲和力时，将分别得到只含有右旋体或只含有左旋体的晶体。因此外消旋混合物是右旋体晶体和左旋体晶体的混合物。

影响得到外消旋化合物或外消旋混合物的重要因素是外消旋体结晶时的温度。对同一外消旋体，当低于某一温度时，结晶成外消旋混合物，而高于此温度时，则结晶成外消旋化合物，或者反过来。例如巴斯德在研究酒石酸钠铵时，是在巴黎温和宜人的气候下进行的（气温低于27℃），得到的是外消旋混合物。这样他才可能用机械的办法将酒石酸钠铵分为右旋晶体和左旋晶体，为立体化学的发展做出了重大贡献。如果温度高于27℃，只能得到外消旋化合物。那样就无法将右旋体和左旋体用机械的方法分开了。

2. 光学异构体的数目

含有相同手性碳原子的开链化合物，其光学异构体的数目可以用下面的方法计算。

当 n 为偶数时。（ n 为手性碳数目）

$$\text{光学异构体数} = 2^{n-1} \text{个}$$

其中，内消旋体数 = $2^{\frac{n}{2}-1}$ 个

当 n 为奇数时，

$$\text{光学异构体数} = 2^{n-1} \text{个}$$

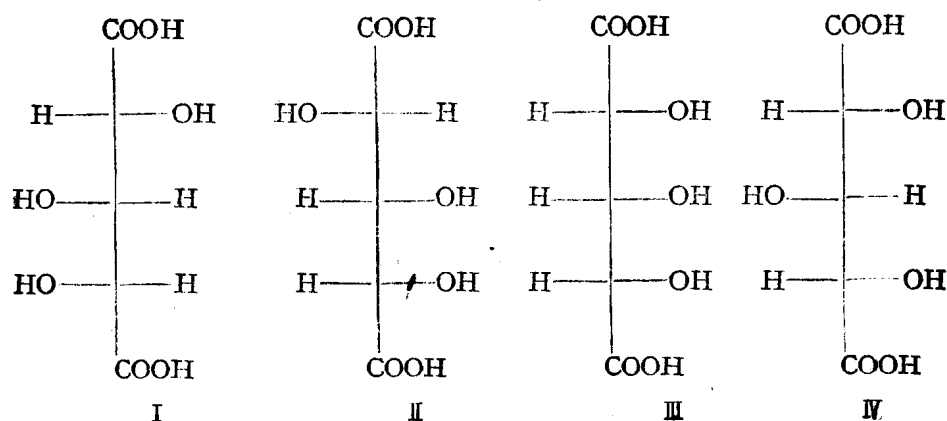
其中，内消旋体数 = $2^{\frac{n-1}{2}}$ 个

在含有二个相同的手性碳原子的分子中，存在着一种比酒石酸的分子更复杂的情况。例如，2,3,4-三羟基戊二酸这个例子。



1 2 3 4 5

分子中的碳原子2和4是两个相同的手性碳原子，而碳3是否为手性碳原子是有条件的。当碳原子2和4是同一构型时， C_3 连接二个完全相同的基团，碳原子3是对称的，而当碳原子2和4的构型不相同， C_3 缺乏对称因素是不对称的。但是，由于 C_3 构型不同产生的两个旋光异构体分子内有对称面，整个分子是非旋光性的内消旋体。



在上面四种不同的立体异构体中，I 和 II 成镜像和实物的关系，组成一对不能重叠的对映体。分子中的 C_2 和 C_4 是两个结构和构型都完全相同的碳原子，因此 C_3 不是不对称碳原子。但在异构体 III 和 IV 中， C_2 和 C_4 的构型不同， C_3 应是不对称碳原子，但是分子内存在有一个对称面，平面通过 C_3 原子将分子分为互为实物和镜像关系的两半。旋光作用正好抵消，是内消旋化合物。象 C_3 这样本身为不对称碳原子，但由于分子有对称面而不具有旋光活性，人们把 C_3 称为假不对称碳原子。假不对称碳原子的构型用小写字母 r 和 s 表示。例如在 III 式中， C_3 为 R 构型，记作 r ；在 IV 式中 C_3 为 S 构型，记作 s 。

在上面所讨论的四种异构体中， C_2 、 C_3 和 C_4 之间的相互关系，可用下面的式子表示：

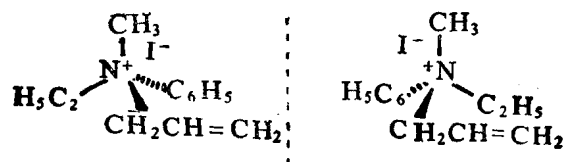
	C_2	C_3	C_4	
I	R	非手性	R	具光学活性 具光学活性 } 对映体
II	S	非手性	S	
III	R	r	S	内消旋体
IV	R	s	S	内消旋体

第二节 不含手性碳原子的旋光化合物

一、含有除碳以外的其它手性原子的化合物

任何具有四面体构型的原子，当它所连接的四个基团各不相同，那么这个中心原子就是手性原子。例如在和碳属于同一周期的硅或锗的化合物中，当中心原子周围的四个基团不同时，它们就是手性分子，就存在有一对对映异构体。

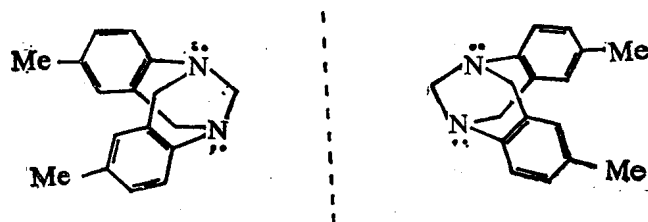
对于 N 和 P 这样的原子，当它们和四个不同的基团相连，生成具有四面体构型的季铵盐或季磷盐时，它们也具有光学异构体。例如，碘化甲基乙基烯丙基苯基铵可以被拆解成稳定的具有旋光活性的化合物。



如果把 N 原子上的未用电子对看作是“虚原子”，占据四面体的一个顶角的话，那么和三个不同烃基结合的叔胺就是一个手性分子，N 原子本身就是手性中心。由于氮原子的不对称，也应该存在有一对对映体。但迄今为止，还没有分离出这种具有光学活性的三级胺。原因是叔胺的氮原子的构型在常温下会发生迅速改变，人们无法将它拆解成具有光学活性的异构体。



如果把N原子上的三个不同的基团固定在一个环上，使它不能来回翻转，那就有可能拆分成光学活性异构体。特勒格 (J. Tröger) 碱就是这样的一个分子，它在室温下可以拆分成稳定的光学活性异构体。



特勒格 (J. Tröger) 碱

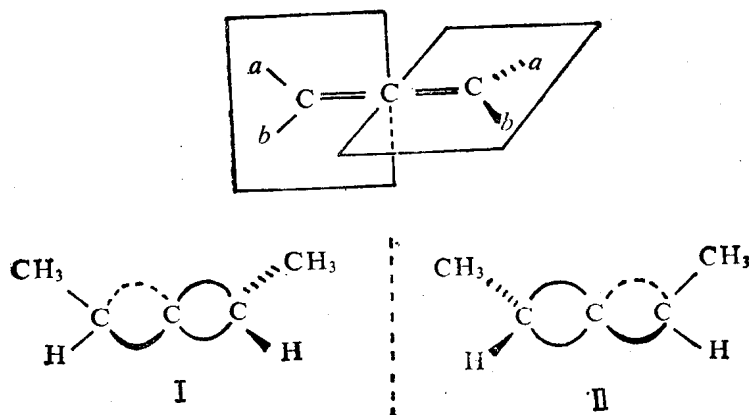
二、不含手性原子的手性分子

前面我们所讨论过的具有光学活性的异构体全都是具有手性原子的分子。只要这个分子和它的影像不能重叠，那么这个分子就是手性分子。除了这种具有手性原子（特别是手性碳原子）的化合物具有旋光活性外，还有许多化合物是手性分子，但是它们不具有任何手性原子。例如1,3-二氯丙二烯就属于这种情况。

1. 丙二烯型化合物

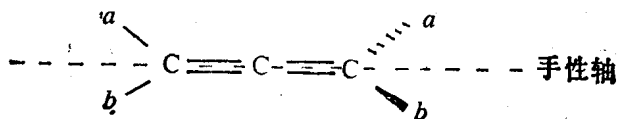
丙二烯为一聚集多烯，两个相邻双键所在的平面相互垂直。当丙二烯两端碳原子上的氢原子被不同的基团取代，那么这个丙二烯的衍生物就有可能成为非对称的旋光性异构体。

例如：



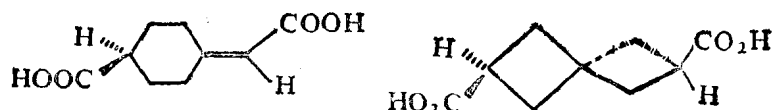
I 和 II 不能重叠是一对对映体。

对丙二烯型化合物来说，具有旋光性的条件是同一碳原子所连之原子或原子团必须不相同，否则分子具有对称平面，而无旋光异构体。当同一碳原子上的二个基团不相同，整个分子的取代基团围绕着分子中一根假想的轴呈不对称分布，我们称这根轴为手性轴。



由于在一个环状体系的分子中能产生相同的刚性条件，因此当丙二烯体系中的一个或二个双键被环所取代时，所得到的化合物也是含有手性轴的化合物，也存在对映异构体。

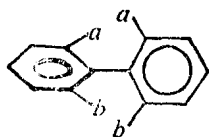
例如：



2. 联苯型化合物

在联苯分子中，由于二个苯基围绕单键可以自由旋转，因此不存在对映异构现象。但当在苯基的二个邻位引入足够大的取代基团时，由于空间相互作用变得显著，二个苯基的自由旋转受到阻碍，而且二个苯环不可能处于同一平面上，这就使这个联苯衍生物具有非对称因素，因而有可能解析成旋光性对映体。

这种由C—C单键的旋转受阻而有可能被拆解为旋光异构体的化合物称为阻转异构体。



联苯型化合物具有手性的必要条件是邻位的二个基团不相同，即 $a \neq b$ ；当然 a 和 b 也要足够大，以能阻止二个苯基围绕C—C单键的自由旋转。实验表明，这种对映体的光学稳定性随

联苯上取代基空间位阻大小而变化，取代基体积愈大，光学稳定性也愈大。

一般情况下，（25℃以下）当碳原子与取代基X的中心距离之和超过2.90 Å，这个化合物就有可能被拆解成旋光性的异构体。下面列出C_芳—X的中心距离。

C—H	0.94~1.04	C—NH ₂	1.56
C—CH ₃	1.50	C—NO ₂	1.92
C—COOH	1.56	C—OH	1.45
		C—OCH ₃	1.45
C—F	1.39		
C—Cl	1.69		
C—Br	1.88		
C—I	2.00		

当C—X₁和C—X₂之和比2.90 Å略大时，经拆解而得到的旋光性阻转异构体也很容易发生外消旋化作用。例如，很稳定的6, 6'-二硝基联苯-2, 2'-二甲酸，它的C—X₁和C—X₂之和分别为3.12、3.48和3.84 Å，但只要条件允许（如加热其溶液），也能使旋光性的异构体发生外消旋化。

