



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

有机化学

下 册

尹冬冬 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的一项研究成果,是面向 21 世纪课程教材和教育部普通高等教育“十五”国家级规划教材。

本书共有 24 章,分为四部分:基础篇、机理篇、合成篇与专论篇,分上、下两册出版。下册包括 12~24 章,其中基础篇主要介绍杂环、天然有机与合成高分子化合物及周环反应;机理篇主要介绍亲电、亲核及游离基反应机理;合成篇主要介绍有机合成路线设计、不对称合成反应及绿色有机合成;专论篇主要介绍有机过渡金属络合物在有机合成中的应用、有机功能材料及有机污染物与环境。

本书配有有机分子立体形象及重要有机反应机理的 MCAI 光盘。

本书可供高等师范院校化学专业用作教材,也可供其它各类院校有关专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学. 下 / 尹冬冬主编. —北京: 高等教育出版社, 2004. 1

ISBN 7-04-012991-4

I. 有... II. 尹... III. 有机化学—高等学校—教材 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 069886 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-82028899		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	河北新华印刷一厂		
开 本	787×960 1/16	版 次	2004 年 1 月第 1 版
印 张	29	印 次	2004 年 1 月第 1 次印刷
字 数	540 000	定 价	38.10 元(含光盘)

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

目 录

第一部分 基础篇

第十二章 杂环化合物	1
第一节 五元杂环化合物	3
一、吡咯、呋喃与噻吩	3
二、含两个杂原子的五元杂环	11
第二节 六元杂环化合物	14
一、吡啶	14
二、喹啉与异喹啉	17
三、嘧啶、嘌呤	21
第三节 生物碱	22
一、概述	22
二、重要的生物碱	23
习题	26
第十三章 天然有机化合物	29
第一节 糖类化合物	29
一、单糖	30
二、双糖与多糖	41
第二节 脂类化合物	46
一、油脂	46
二、脂肪酸	47
三、蜡与高碳脂肪醇	49
四、肥皂与合成洗涤剂	50
五、磷酸甘油酯(或称磷脂)	50
第三节 核酸化学	51
一、核酸的概念	51
二、核酸的组成	52
三、核酸的结构	55
四、核酸的性质	61
五、核酸的生物学功能	62
六、基因组计划简介	64

第四节 氨基酸与蛋白质	64
一、氨基酸	65
二、肽	70
三、蛋白质	76
习题	83
第十四章 周环反应	86
第一节 电环化反应	87
一、含 4 个 π 电子的体系	87
二、含 $4n+2$ 个 π 电子的体系	90
第二节 环加成反应	92
一、 $[2+2]$ 环加成	93
二、 $[4+2]$ 环加成	94
第三节 σ 迁移反应	96
一、氢原子参加的 $[1,j]$ 迁移	97
二、 $[3,3]$ 迁移	99
习题	101
第十五章 合成高分子化合物	104
第一节 高分子化合物的基本概念	105
一、高分子化合物的含义	105
二、高分子化合物的结构	106
三、高分子化合物的分类	108
四、高分子化合物的命名	109
第二节 高分子化合物的合成反应	110
一、逐步聚合反应	111
二、游离基聚合反应	116
三、离子型聚合反应	120
四、配位聚合	123
第三节 高分子化合物的结构与物理性能	125
一、高分子化合物的聚集态和相态	125
二、线型非晶聚合物的物理状态	125
三、结晶聚合物的物理状态	127
习题	128
第二部分 机理篇	
第十六章 亲电反应机理	129
第一节 碳碳重键的亲电加成反应	129
一、双分子亲电加成	130

二、亲电加成反应的立体化学	132
三、亲电加成反应的活性	138
四、亲电加成反应的定向	139
第二节 芳环上的亲电取代反应	140
一、反应机理	140
二、取代定位规则的理论解释	142
第三节 亲电重排反应	145
一、法沃斯基重排	145
二、斯蒂文斯重排	147
三、维蒂希重排	148
四、弗瑞斯重排	150
第四节 脂肪族亲电取代反应	150
一、反应机理	151
二、影响脂肪族亲电取代反应活性的因素	154
三、反应的典型实例	155
习题	158
第十七章 亲核反应机理	161
第一节 碳碳双键的亲核加成反应	161
一、碳碳双键的亲核加成	161
二、迈克尔加成	162
第二节 碳氧双键的亲核加成反应	164
一、羰基的亲核加成	165
二、影响羰基活性的主要因素	167
三、羰基加成的立体化学	169
四、重要亲核加成反应	170
第三节 亲核取代反应	178
一、亲核取代反应	180
二、影响亲核取代反应的因素	182
三、离子对理论和邻基参与作用	187
四、芳香族化合物的亲核取代反应	189
第四节 亲核重排反应	191
一、分类	191
二、缺电子碳络重排反应	193
三、碳烯与氮烯的重排反应	202
第五节 消除反应	206
一、E1 机理	207
二、E2 机理	207

三、E1CB 机理	208
四、消除反应的取向	209
五、E2 反应的立体化学	210
六、其它消除反应	213
习题	217
第十八章 游离基反应机理	221
第一节 游离基	221
一、游离基的形成	221
二、游离基的分类	222
三、游离基的结构与稳定性	222
第二节 游离基加成反应	225
一、卤素与烯烃的加成	225
二、溴化氢与烯烃的加成	226
三、多卤代烷与烯烃的加成	227
四、醛、硫醇与烯烃的加成	228
五、活性亚甲基化合物与烯烃的加成	228
六、烯烃的聚合	229
第三节 游离基取代反应	230
一、烷烃的卤化	230
二、烷烃的氯磺化	231
三、烯丙基及苄基衍生物的卤化	231
四、冈伯格联苯合成反应	233
第四节 其它的游离基反应	233
一、氧化反应	233
二、重排反应	235
第五节 游离基反应的特点及规律	236
一、游离基反应的特点	236
二、游离基反应的规律	237
三、溶剂对游离基反应活泼性的影响	238
习题	239
第三部分 合成篇	
第十九章 有机合成路线设计	241
第一节 有机分子骨架的建造	241
一、增长碳链的方法	241
二、减短碳链的方法	248
三、碳环形成的方法	249

四、杂环的一般形成方法	255
第二节 有机合成设计	260
一、有机合成设计策略	260
二、反向合成分析	261
三、切断的常用策略	264
四、典型目标分子的逆合成分析方法	268
五、合成中的选择性控制	273
六、合成战略	279
参考文献	281
习题	281
第二十章 不对称合成反应	284
第一节 引言	284
一、应用于不对称合成化学中的几个基本术语	284
二、不对称合成的定义和表述	286
三、对映体组成的测定及不对称合成效率的表示	287
四、实现不对称合成的常用方法	287
第二节 立体选择反应的原理	288
一、立体选择反应与立体专一反应	288
二、分子内的原子(团)和面的空间关系	289
三、立体选择反应原理	290
第三节 以非对称化合物为原料的不对称合成	292
一、克拉姆规则	292
二、手性环酮羰基的不对称加成反应	294
三、羰基的不对称 α -烷基化	296
四、西蒙斯-史密斯反应	297
第四节 以对称化合物为起始物的不对称合成	297
一、分子中引入手性中心	297
二、手性试剂的应用	299
三、手性催化剂诱导的不对称合成	304
四、手性助剂诱导的不对称合成	311
第五节 绝对不对称合成	312
参考文献	312
第二十一章 绿色有机合成	314
第一节 绿色化学	314
第二节 选择绿色合成原料或反应的起始物	317
第三节 绿色化学品的选择使用	320
一、绿色有机溶剂的选择	320

二、绿色反应试剂的选择	323
三、化学产品的开发利用	327
第四节 发展绿色化学反应	327
一、水体系统中进行的有机反应	327
二、光化学反应替代某些傅-克反应	331
三、催化反应	332
四、电化学合成	337
第五节 生物催化和生物过程技术	338
参考文献	340
 第四部分 专论篇	
第二十二章 有机过渡金属络合物在有机合成上的应用	341
第一节 过渡金属络合物的性质	342
一、过渡金属元素的结构特性	342
二、有机过渡金属络合物	343
三、过渡金属络合物的基元反应	347
第二节 有机过渡金属络合物催化的有机化学反应	350
一、均相催化和非均相催化	350
二、过渡金属络合物催化的有机化学反应	351
第三节 均相催化反应在不对称合成中的应用	362
一、手性配体	363
二、均相催化的不对称合成反应	365
参考文献	372
第二十三章 有机功能材料	373
第一节 压敏材料	373
一、胶囊分散液的制作	374
二、发色剂的选择	374
三、显色剂	376
四、溶剂	376
第二节 热致变色材料	376
一、可逆热变色化合物的分类	377
二、热致变色的变色原理	379
三、可逆热致性化合物的研究近况及发展趋势	381
第三节 光致变色材料	382
一、水杨醛席夫碱类	382
二、偶氮苯类	383
三、螺吡喃类	384

四、俘精酸酐类	385
五、二芳杂环基乙烯类	385
第四节 纳米复合材料	386
一、纳米复合材料的制备	386
二、纳米材料的应用	388
第五节 有机导体与超导体	389
一、有机导体和超导体的基本条件	389
二、常见的有机导体与超导体	389
三、导电高分子	391
第六节 有机非线性光学材料	393
一、具有非线性光学活性的有机晶体	394
二、金属有机络合物	395
第七节 多功能酞菁类聚合物	396
一、平面型酞菁类聚合物	396
二、含酞菁结构的聚合物	397
三、线型酞菁聚合物	398
第八节 液晶材料	398
一、铁电液晶	399
二、液晶高分子	400
第九节 高分子功能化	402
一、功能高分子的制备方法	402
二、高分子基体与功能基团	405
参考文献	406
第二十四章 有机污染物与环境	407
第一节 环境有机污染	407
一、环境有机污染物的来源及迁移转化	408
二、有机污染物的特性及危害	409
三、有机污染物的污染现状与控制	411
四、有机污染物监测的必要性及特点	412
第二节 烃类有机污染物	413
一、石油类	413
二、苯及苯系物	415
三、多环芳烃	416
第三节 含氧有机污染物	419
一、甲醛	419
二、酚类污染物	422
三、过氧乙酰硝酸酯	423

第四节 含卤素有机污染物	423
一、二噁英类	424
二、多氯联苯	426
第五节 有机农药	427
一、有机磷农药	428
二、有机氯农药	431
参考文献	433
习题参考答案	435

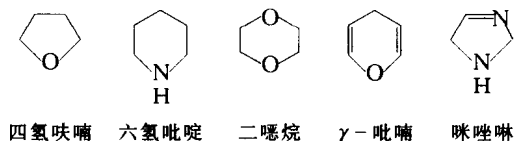
第一部分 基础篇

第十二章 杂环化合物

(Heterocyclic compound)

杂环化合物(heterocyclic compound)是指构成环的原子除碳原子以外还有其它原子的环状有机化合物。碳原子以外的原子称为杂原子(heteroatom),常见的杂原子有氧、硫、氮等。在自然界存在大量的杂环化合物,加上人工不断合成新的杂环,实际上杂环化合物是有机化合物中数量最庞大的一类,此类化合物已引起化学家越来越多的重视。

大多数杂环化合物具有芳香性,符合休克尔规则,是一种稳定的环状共轭体系,但也有些杂环化合物不具有芳香性,例如:



对于一些从形式上看是含杂原子的有机化合物,但其性质与相应的开链化合物极相似,则不看作是杂环化合物,如环状内酯、环状酰胺或环状酰亚胺等。

杂环化合物有不同的分类方法,首先可以将杂环化合物分为单杂环与稠杂环两大类;根据是几元环可以把杂环分为三元、四元、五元、六元等杂环;根据杂原子数目又可以分为含一个杂原子、含两个杂原子或含三个杂原子等杂环;还可以根据杂原子种类分为含氧杂环、含硫杂环、含氮杂环和含磷杂环等。

图 12-1 列出了常见杂环化合物的分类及中文名称。英文名称将在学习过程中列出。

关于杂环化合物的命名,我国一般采用音译法,即按英文名称音译,如呋喃(Furan)、噻吩(Thiophene)、吡咯(Pyrrole)、吡啶(Pyridine)、噻唑(Thiazole)、咪唑(Imidazole)、嘌呤(Purine)等。

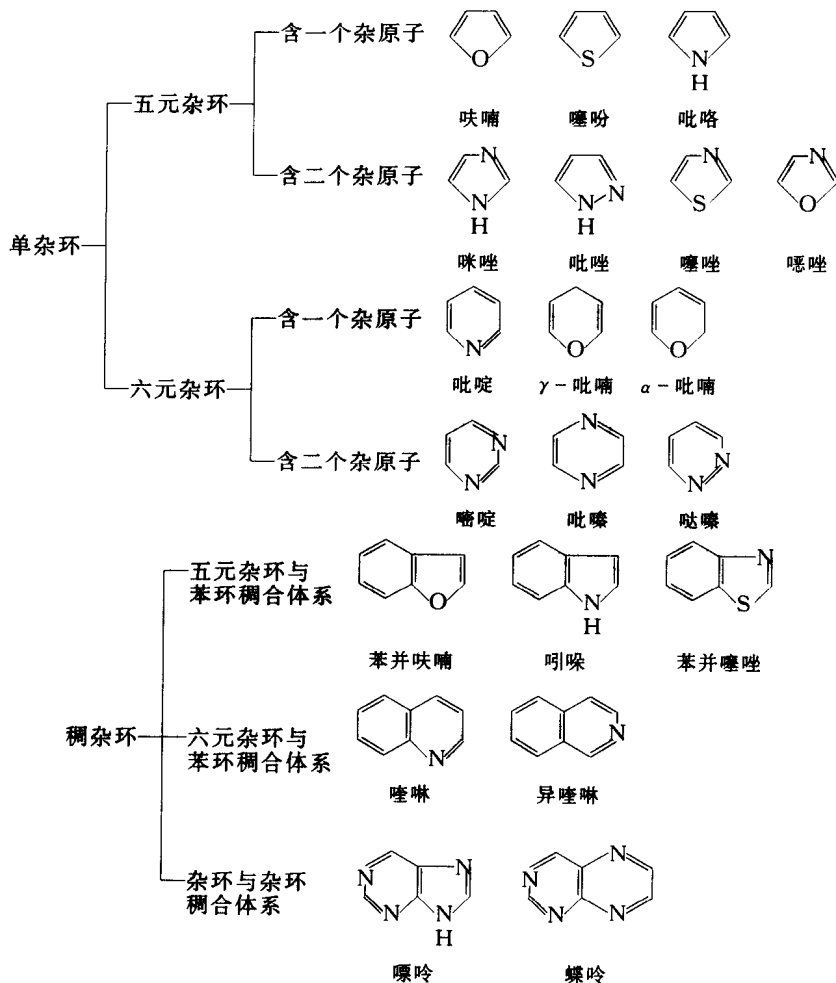
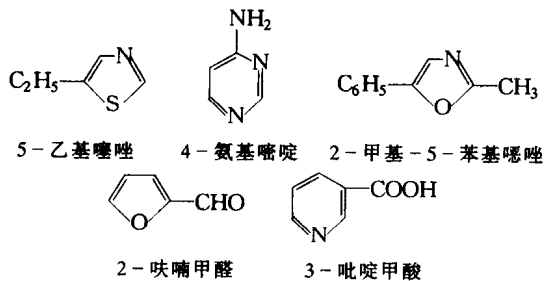


图 12-1 常见杂环化合物的分类及命名

当环上连有烷基、硝基、卤素、羟基、氨基等取代基时,以杂环为母体;当环上连有羧基、羰基、磺酸基等时,将杂环作为取代基,取代基位置用数字编号,杂原子编号应最小,如有不同种类杂原子,则按 O, S, N 的顺序由小到大编号。例如:

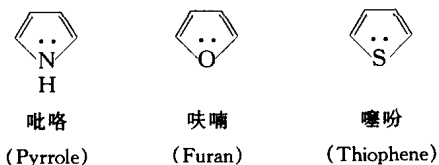


第一节 五元杂环化合物

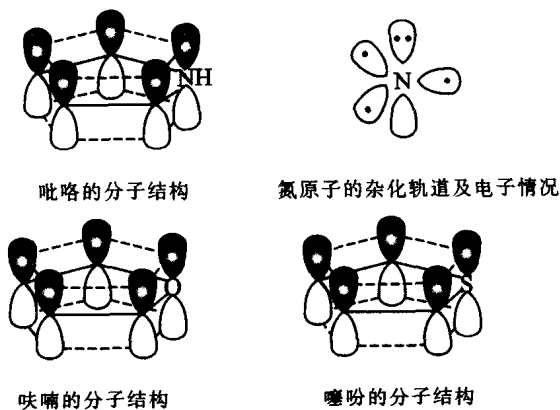
一、吡咯、呋喃与噻吩

1. 吡咯、呋喃、噻吩的结构

吡咯、呋喃和噻吩属含一个杂原子的五元杂环化合物。



现代物理方法证明,吡咯、呋喃、噻吩分子中,各个原子都在同一平面内,环上每个原子都为 sp^2 杂化,每个碳原子各剩一个填充有一个电子的未杂化的 p 轨道,氮、氧、硫原子各剩一个填充有两个电子未杂化的 p 轨道,这五个 p 轨道垂直于环平面,形成了环状闭合的共轭体系, p 电子总数等于 6,符合休克尔规则 ($4n+2$ 规则),所以它们都具有芳香性。吡咯、呋喃、噻吩的结构可以用下图表示:



2. 吡咯、呋喃、噻吩的性质

吡咯存在于煤焦油和骨焦油中,为无色液体,沸点 $130 \sim 131^\circ\text{C}$ 。呋喃存在于松木焦油中,为无色液体,沸点 32°C 。噻吩大量存在于煤焦油中,由煤焦油制得的粗苯中常含有噻吩,噻吩是无色液体,沸点 84°C 。

呋喃、吡咯、噻吩都具有芳香性,但芳香性比苯差,实际上,三者的共振能都低于苯,苯的共振能为 $151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,呋喃的共振能是 $\sim 97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,吡咯和噻

吩共振能都为 $\sim 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以呋喃、吡咯、噻吩环的稳定性都不如苯。

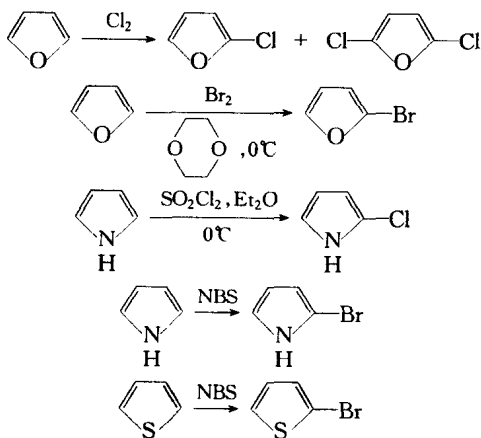
由于在氧、氮、硫三种原子中, 氧原子电负性较大, 呋喃环中氧原子周围 π 电子云密度较大, 削弱了 π 电子的共轭, 故呋喃的芳香性最小, 实际上它已表现出部分二烯的性质。硫原子电负性较小, 原子半径又大, 因而硫原子对 π 电子的吸引力较小, 噻吩环上 π 电子共轭程度增强, 电子云分布较均匀, 所以具有较强的芳香性。氮原子介于氧原子和硫原子之间, 使得吡咯的芳香性也介于呋喃和噻吩之间。从以上分析可知有下面的芳香性顺序:



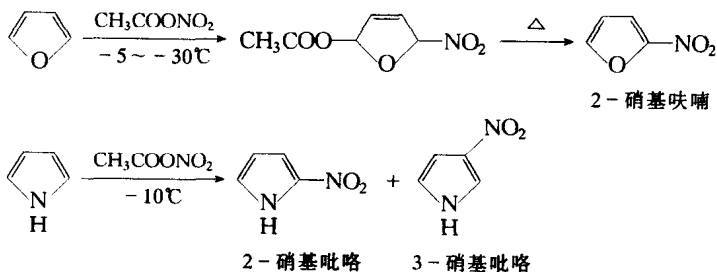
这一性质在下面的化学反应中有所体现。

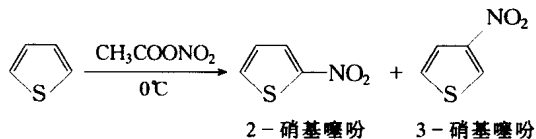
(1) 取代反应 呋喃、吡咯、噻吩都能够发生亲电取代反应, 呋喃由于芳香性最小, 与亲电试剂作用易得到加成产物, 噻吩在亲电取代反应中活性小于呋喃和吡咯。

(a) 卤代 呋喃、吡咯、噻吩与氯或溴在常温下反应, 往往生成多卤代物。当用 NBS 溴化或在低温和稀溶液中进行时, 可制得一卤代物。

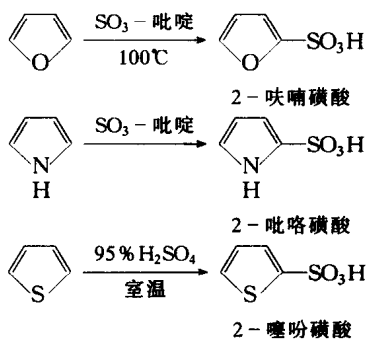


(b) 硝化 由于呋喃环与吡咯环遇强的质子酸能引起聚合反应与氧化反应, 所以硝化、磺化都要采用温和的试剂, 硝化时采用较温和的硝化试剂——乙酰基硝酸酯 ($\text{CH}_3\text{COONO}_2$, 由硝酸与乙酰作用制得), 且反应在低温下进行。

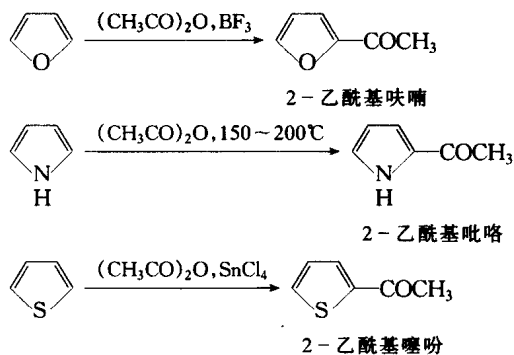




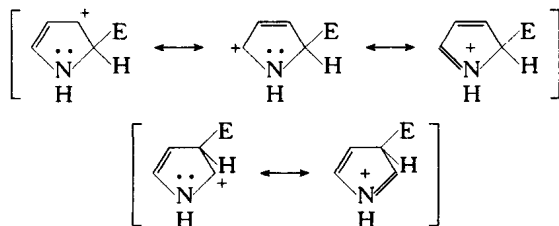
(c) 磺化 噻吩在室温下就能用浓硫酸磺化,利用此性质可将苯中含有的少量噻吩除去。而呋喃与吡咯要采用三氧化硫-吡啶进行磺化。



(d) 傅-克酰基化 呋喃、吡咯、噻吩都易发生傅-克酰基化反应。



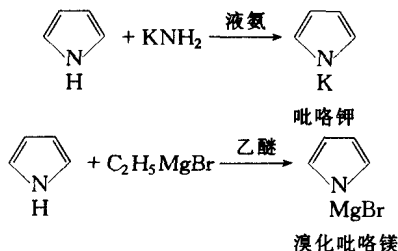
由上可知,呋喃、吡咯、噻吩亲电取代一般发生在2位(α 位),这是因为2位取代形成的共振结构比3位取代的共振结构稳定。以吡咯为例,其2位与3位取代的共振式如下:



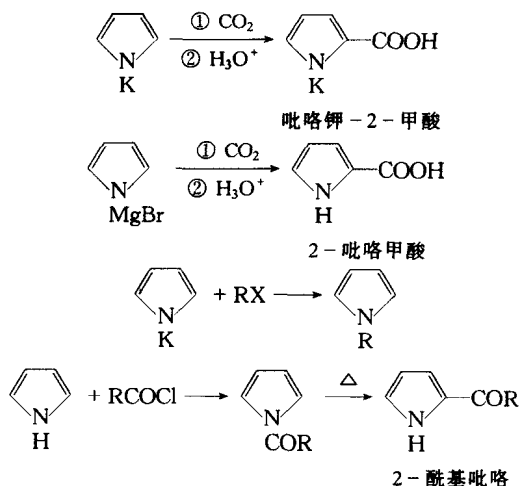
亲电试剂进攻2位,形成三个共振结构,正电荷分散在三个原子上,而亲电试剂

进攻 3 位,只形成两个共振结构,正电荷仅分散在两个原子上,显然前者生成的中间体更稳定。

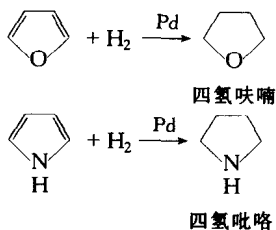
(e) 吡咯氮原子上的取代反应 吡咯的 $pK_a = 16.5$,酸性与低级醇相近,实际是一种弱酸,与金属钾或 KNH_2 - 液氨(或 NaNH_2 - 液氨)反应,可生成吡咯钾(或吡咯钠),与格氏试剂反应,生成卤代吡咯镁。

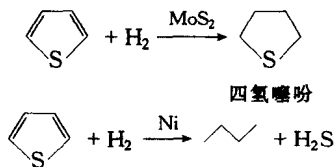


吡咯钾及溴化吡咯镁可以用来制备吡咯的衍生物。例如:

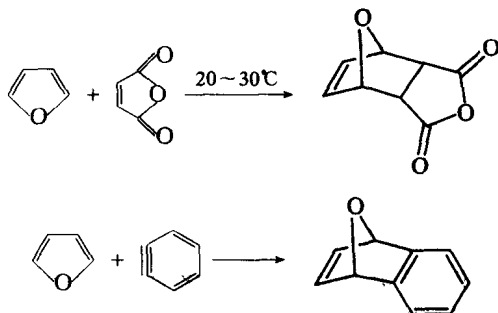


(2) 加成反应 呋喃、吡咯、噻吩均能进行催化加氢。噻吩加氢时随催化剂不同产物也不同,在 MoS_2 的催化下,加氢得四氢噻吩,在 Ni 催化下则开环生成丁烷,故噻吩环是四碳原料的一个方便来源。



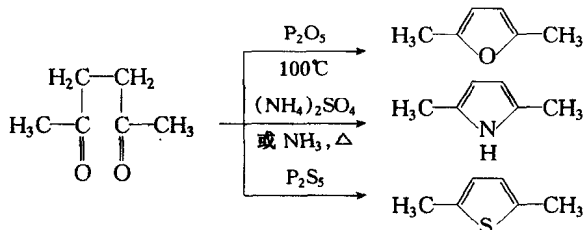


由于呋喃的芳香性较差,具有明显的共轭双烯性质,因而可以发生狄尔斯-阿尔德反应。例如,与顺丁烯二酸酐或苯炔的反应。

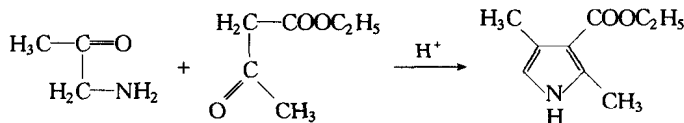


3. 呋喃、吡咯和噻吩环的制法

呋喃、吡咯和噻吩环的制备方法,常采用 1,4-二羰基化合物为原料。



吡咯环还常用克诺尔(Knorr)合成法来合成,此法是由 α -氨基酮与 β -二羰基化合物(如 β -酮酸酯)发生缩合反应。



4. 呋喃、吡咯的重要衍生物

(1) 糠醛 糠醛即 2-呋喃甲醛,沸点 162°C ,为无色透明液体,放置很容易变成黄棕色,工业上由谷糠、玉米芯等农副产品用稀硫酸加压水解制得。这些农副产品中含有大量的多缩戊糖(聚戊糖),水解后生成戊醛糖,戊醛糖脱水即生成糠醛。