

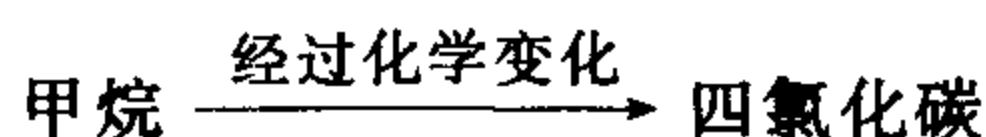
第一章 绪 论

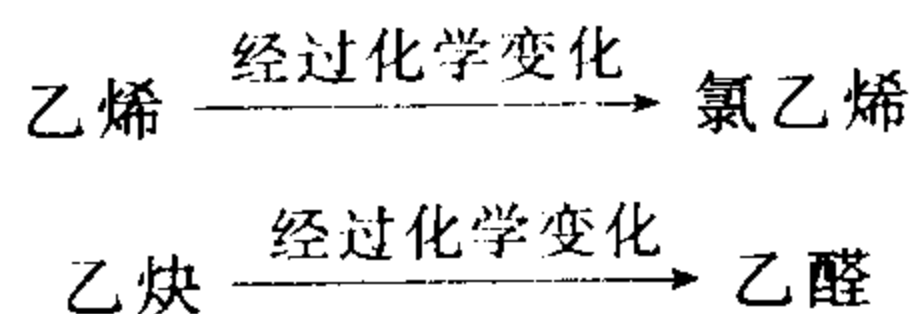
第一节 有机化学的研究对象

在化学上,我们可以把自然界的化合物按其组成和性质的异同分为两大类:一类为无机化合物,一类为有机化合物。像我们以前所认识的盐酸、氢氧化钠、氧化镁、氯化钠、碳酸氢钠、碳酸钙等都属于无机化合物。而像我们吃的饭菜、穿的衣服和鞋袜、用的纸张,以及大多数中西药物等都是有机化合物构成的。在自然界,有机化合物不但广泛存在,而且同人类的关系极为密切,其密切的程度可以引用恩格斯的一句名言来说明,他说:“生命是蛋白质存在的一种形式”,而蛋白质又是什么呢?正是有机化合物。近几十年发展起来的“分子生物学”进一步说明,生命现象是分子(主要是有机分子)的形成、运动及变化的过程,所以一切生物过程都离不开有机化合物。当然,有机化合物的存在绝不仅限于生命过程,随着合成化学的发生和发展,人们可以用无机的或有机的原料合成出自然界存在的或不存在的许多有机化合物。例如,甲醇、苯胺、塑料、合成纤维、合成药物、合成香料和染料等都是由人工合成的。

什么叫有机化合物呢?在科学地回答这个问题之前,我们首先应该知道有机化合物是由哪些元素组成的。

一些简单的有机化合物,例如,甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)、苯(C_6H_6)、四氯化碳(CCl_4)、氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)、酒精($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)等都是我们所熟悉的。这些化合物的元素组成有一个共同特点:都含有碳元素。所以格美林(Gmelin L)等人认为,有机化合物就是碳的化合物,有机化学是研究碳化合物的化学。但是一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等含碳的化合物仍属于无机化合物。另外,从上面所列出的化合物的分子式还可以看出,有机化学中所指的含碳化合物绝大部分都含有氢,而许多有机化合物除了含碳、氢外,还含有氧、氮、硫、磷和卤素等。所以薛勒迈尔(Schörllemmer C)等人认为,有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物,有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这里,碳氢化合物的衍生物是指由碳氢化合物经过化学变化而演变出来的一系列新的化合物。例如:

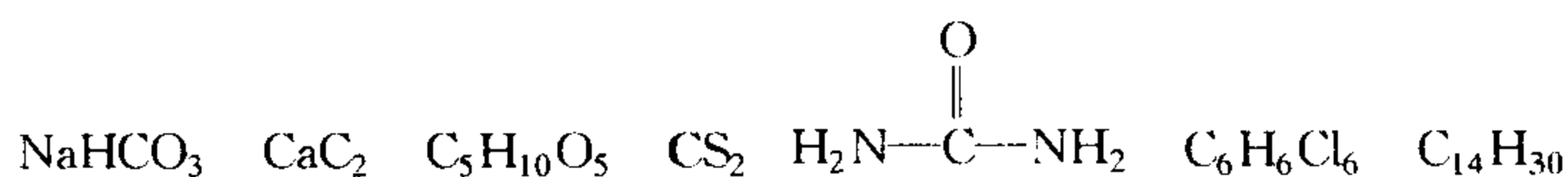




在上面三个反应式中,四氯化碳被看作是甲烷的衍生物,氯乙烯被看作是乙烯的衍生物,乙醛被看作是乙炔的衍生物,而生成它们的甲烷、乙烯、乙炔统称为母体化合物。

在化学上,通常把只含有碳、氢两种元素的化合物简称为烃,因而有机化合物亦称烃及其衍生物。有机化学就是研究烃及其衍生物的组成、结构、制备、性质及其变化规律的科学。

问题 1-1 下列物质中,哪些是有机物质? 哪些是无机物质?



第二节 有机化合物的特性

与无机化合物相比,有机化合物一般具有如下特性:

(一) 数量庞大,结构复杂

构成有机化合物的主要元素种类不多,但是有机化合物的数量却非常庞大。据估计,现在世界上有机化合物的数量已超过一千万种,而且这个数量还在与日俱增。另一方面,虽然构成无机化合物的元素种类超过一百种,但是迄今所知道的无机化合物仅有十几万种。

有机化合物存在的数量与其结构的复杂性有密切的关系。构成有机化合物主体的碳原子不但数目可以很多,而且相互结合能力很强,可以连接成不同形式的链或环。此外,在各类有机化合物中还普遍存在着同分异构现象。这些都是造成有机化合物数量庞大和结构复杂的原因。

(二) 容易燃烧

除少数例外,几乎所有的有机化合物都能燃烧,而大多数无机化合物则不能。人们常利用这个性质来初步区别有机化合物和无机化合物。

(三) 熔点和沸点低

在室温下,绝大多数无机化合物都是高熔点的固体,而有机化合物通常为气体、液体或低熔点的固体。例如,氯化钠和氯乙烷相对分子质量相近,但二者的熔点和沸点相差很大:

	NaCl(氯化钠)	CH ₃ CH ₂ Cl(氯乙烷)
相对分子质量	58.5	64.5
熔点/℃	801	-138
沸点/℃	1465	12.3

这是因为绝大多数无机化合物都是由正、负离子构成的,正、负离子之间存在着较强的静电引力,要破坏这种引力需要较大的能量。因此,无机化合物的熔点和沸点都较高;而大多数有机化合物分子间只存在着微弱的范德华(van der Waal)力,所以熔、沸点就比较低。

大多数有机化合物的熔点一般在 400℃ 以下,而且它们的熔点和沸点随着相对分子质量增加而逐渐升高。一般地说,纯粹的有机化合物都有一定的熔点、沸点,因此,熔点和沸点是有机化合物非常重要的物理常数。

(四) 大多数有机化合物难溶于水,易溶于有机溶剂

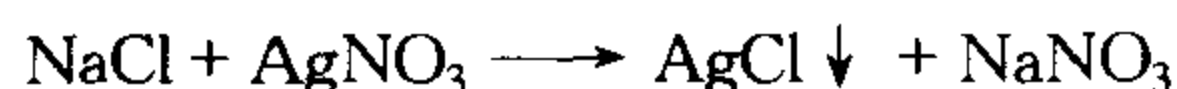
水是一个强极性物质,所以用离子键结合的无机化合物大部分都易溶于水,而难溶于有机溶剂。一般有机化合物的极性都很小,有的甚至等于零,因此,大多数有机化合物在水中的溶解度都很小(或不溶于水),但它们易溶于极性小的或非极性的有机溶剂(如乙醚、苯、烃类或油脂等)中。这就是所谓的“相似相溶”规律。

(五) 不导电

大多数无机化合物的水溶液或其熔融状态都或多或少地能导电,但是大多数有机化合物是非电解质,不能导电。

(六) 反应速率慢,且副反应多

无机化合物的反应一般都是离子反应,反应速率非常快,几乎无法测定,例如下列反应可以在瞬间完成:



大多数有机化合物之间的反应要经历共价键断裂和新共价键形成的过程,所以反应速率通常很慢,有的甚至需要几十小时或几十天才能完成。因此,常常采用催化剂、光照射和加热等措施以加速反应。

有机化合物的分子大多是由多个原子组成的,所以在有机化学反应中,反应中心往往不局限于分子的某一固定部位,常常可以在几个部位同时发生反应,得到多种产物,而且生成的初级产物还可能继续发生反应,得到进一步的产物。因此,在有机化学反应中,除了生成主要产物外,通常还有副产物生成。

问题 1-2 下列物质中,哪些能溶于水? 哪些能溶于苯?

CH₃COOH(醋酸) CH₃(CH₂)₄CH=CH₂(1-庚烯) CH₃(CH₂)₁₆COOH(硬脂酸)

CCl_4 (四氯化碳) NH_4HCO_3 (碳酸氢铵) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (丙酸钠)

第三节 有机化合物中的化学键

化学键有多种形式,但常见的有两种,即离子键和共价键。离子键是由原子间电子的转移而形成的,共价键则是原子间共用电子对而形成的。大多数无机化合物的分子都是正、负离子以离子键结合而成的,而有机化合物分子中的原子主要是靠共价键相结合的。正是由于化学键上的差异,造成了有机化合物和无机化合物迥然不同的性能。

目前解释共价键本质的理论有价键理论、分子轨道理论和杂化轨道理论等。

一、价键理论

原子间形成的共价键可以看做是成键原子的原子轨道重叠或电子配对。但是,只有当两个原子都有一个未成对的电子,且自旋方向相反时,它们才能配对成键。例如,在 HCl 分子中,氢原子和氯原子都有一个未成对的电子,且自旋反平行,所以当它们靠近时,两个电子就配对,形成一个共价单键。如果两个原子各有两个或三个未成对的自旋反平行的电子,它们可以相互配对形成双键或三键,例如乙烯分子就具有一个碳碳双键,乙炔分子就具有一个碳碳三键。原子间无论形成哪一类共价键,其成键的电子只处于以此化学键相连的原子区域内。这就是说,成键电子对具有定域性。

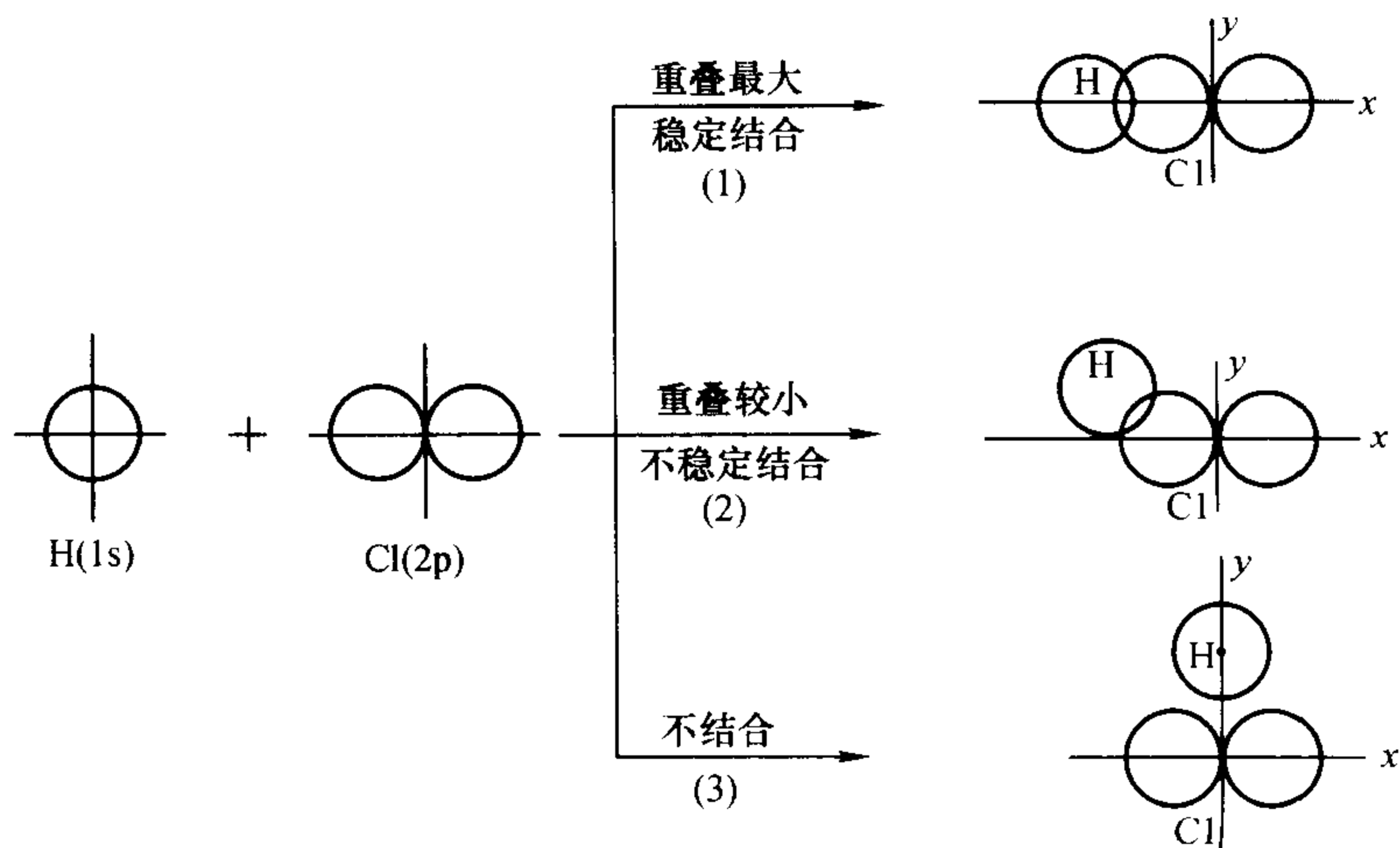


图 1-1 s 和 p 电子的原子轨道三种重叠情况

在形成共价键时,一个电子和另一个电子配对以后,它就不能和其它电子再配对,即共价键具有饱和性。例如,在 HCl 分子中,氢与氯的电子已经配对,所以,就不能再同第三个原子的电子配对了。

在原子轨道重叠时,重叠的程度越大,所形成的共价键越牢固。因此,要形成稳定的共价键,原子轨道只能在一定方向上进行重叠,才能达到最大程度的重叠,这就是共价键的方向性。例如,在图 1-1 中,氢的 s 轨道和氯的 p_x 轨道在重叠时,(1) 是沿着 x 轴接近,能达到最大程度的重叠,因此能形成稳定的共价键;(2) 是沿着另一方向接近,重叠较少,不能形成稳定的共价键;(3) 是沿着 y 轴接近,不能重叠。所以氢的 s 轨道和氯的 p_x 轨道在重叠时,按(1)的方式进行。

价键理论的一个最重要特点是原子在成键时只涉及到它们外层未成对价电子的变化,而外层价电子不但决定着原子的化学行为,也决定着由原子构成分子的理化性质。

二、分子轨道理论

分子轨道理论认为,共价键的形成是成键原子的原子轨道线性组合成分子轨道的结果,处于分子轨道中的电子是围绕着整个分子运动的。成键电子的运动状态,即分子轨道,可以用波函数 ψ 来描述。

两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道:

$$\psi_1 = c_1 \varphi_A + c_2 \varphi_B \quad (1)$$

$$\psi_2 = c_1 \varphi_A - c_2 \varphi_B \quad (2)$$

ψ_1 和 ψ_2 为两个分子轨道的波函数; φ_A 和 φ_B 分别为原子 A 和 B 的原子轨道波函数; c_1 和 c_2 为两个原子轨道的特定系数。在式(1)中, φ_A 和 φ_B 的符号相同,即两个波函数的位相相同。它们相互叠加的结果,使两个原子核间波函数的值增大,即电子概率密度增大(图 1-2)。两原子轨道重叠达到了最大程度,形成了稳定的共价键。因此,这个分子轨道(ψ_1)叫做成键轨道。在式(2)中, φ_A 和 φ_B 的符号相反,即两个波函数的位相不同,它们相互叠加的结果,使两个原子核间波函数的值减小(或抵消),原子轨道重叠很少或不能重叠,故不能形成化学键。这个分子轨道(ψ_2)叫反键轨道(图 1-3)。

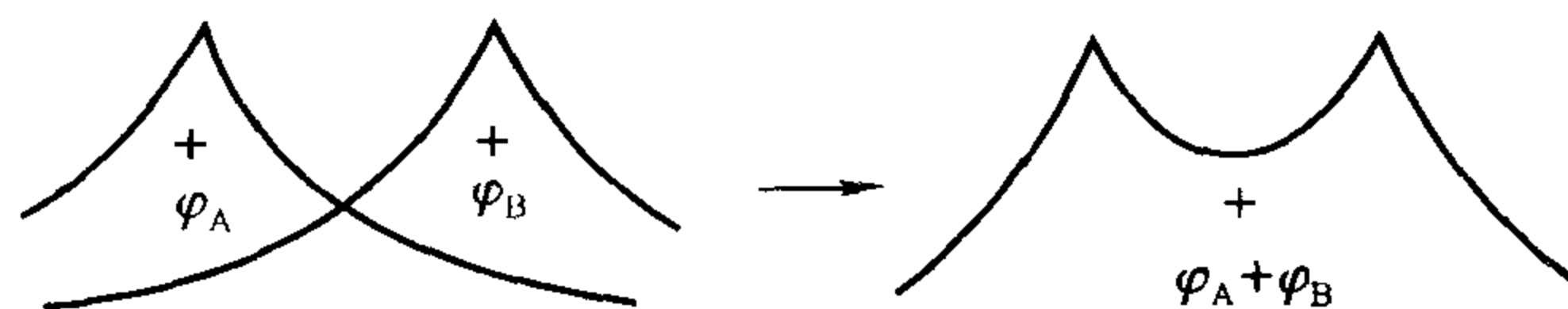


图 1-2 两个位相相同的波函数相互叠加结果示意图

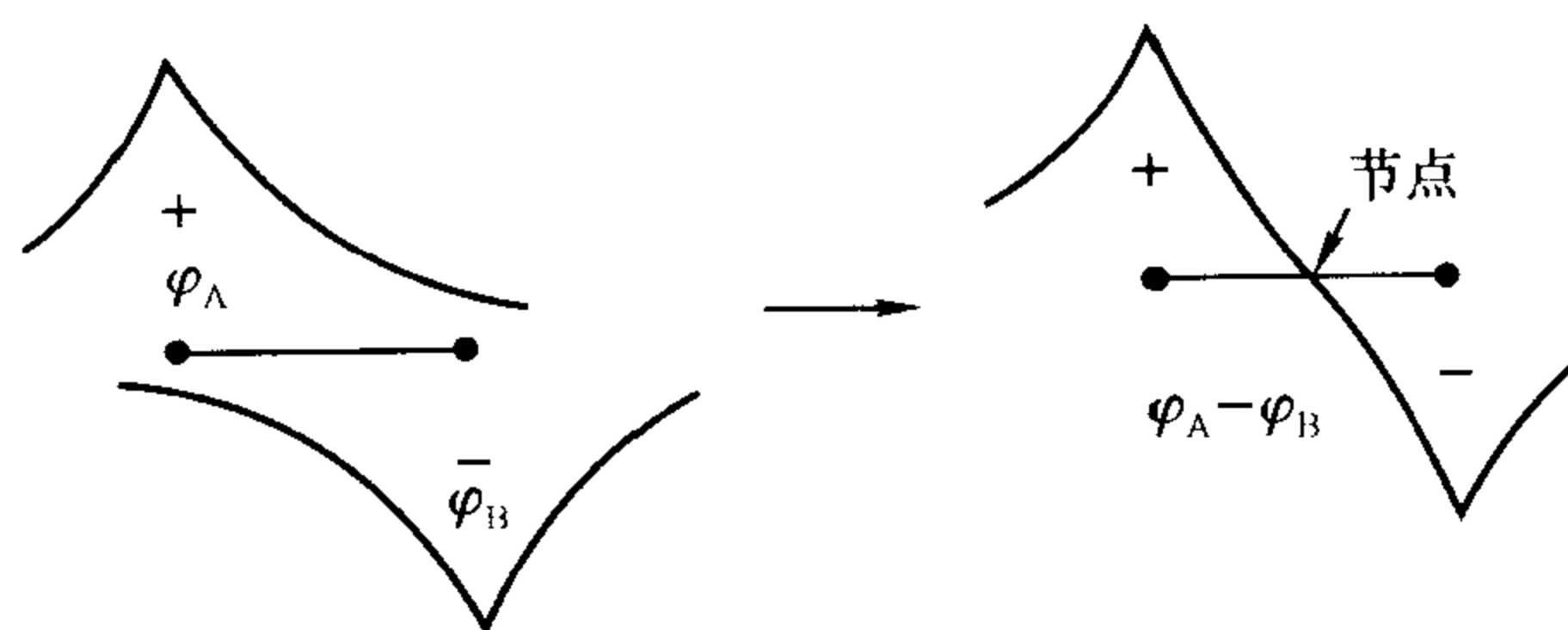


图 1-3 两个位相不同的波函数相互叠加结果示意图

与价键理论相似,每一个分子轨道也只能容纳两个电子。当两个电子处于成键的分子轨道 ψ_1 时,体系能量大大降低;相反,当处于反键的分子轨道 ψ_2 时,体系的能量则高于原子轨道的能量。例如,两个氢原子形成氢分子时(图 1-4),一对自旋相反的电子处于成键轨道中,体系能量最低,氢分子处于稳定状态。由于反键轨道的能量高于原子轨道,所以,当电子进入反键轨道时,体系不稳定,氢分子将自动地解离为两个氢原子。

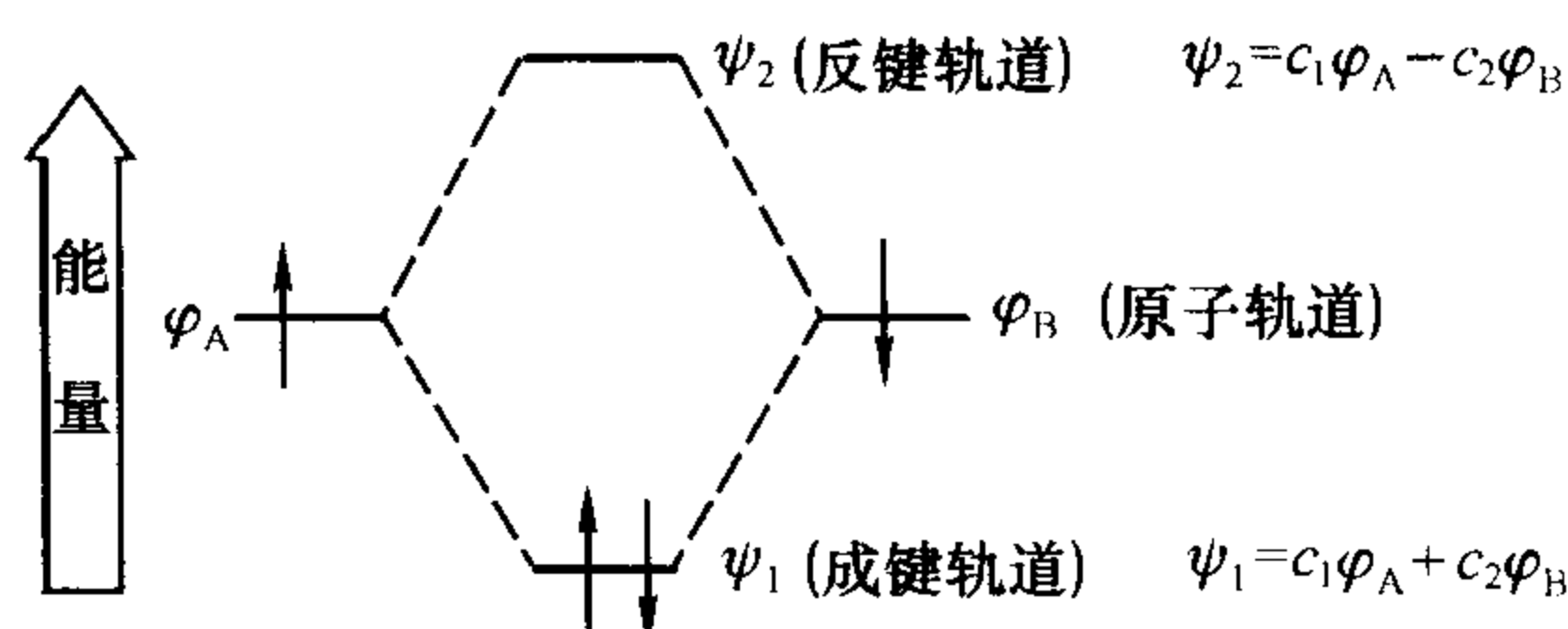


图 1-4 氢分子轨道能级图

分子轨道是由原子轨道组合而成的,但并不是任何原子轨道都可以构成分子轨道。原子轨道组合成稳定的分子轨道必须符合成键的三个原则:

1. 对称性匹配原则 只有位相(或符号)相同的原子轨道才能相互匹配组成分子轨道。

2. 能量相近原则 能量相近的原子轨道才能有效地组成分子轨道。能量差愈小的原子轨道,愈容易形成分子轨道。用这个原则可以解释为什么不同原子轨道所形成的共价键相对稳定性不同。

3. 最大重叠原则 原子轨道相互重叠的程度越大,所形成的共价键越稳定。

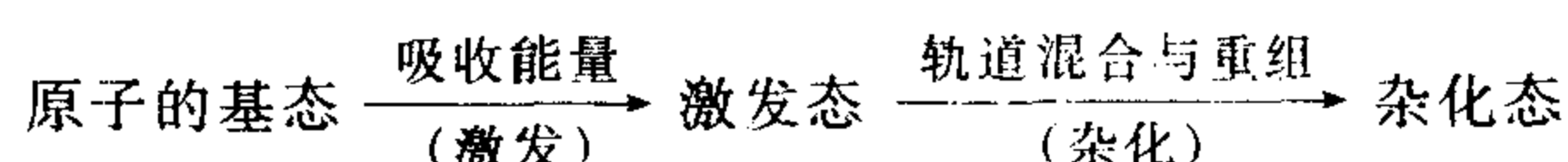
三、碳原子轨道的杂化

碳原子是构成有机化合物分子的主体原子,所以研究碳原子的电子结构、成

键能力和形成的共价键特性对阐明有机化合物分子的结构和反应性能是非常重要的。因此,对杂化理论的介绍,我们仅限于讨论碳原子的杂化。

从碳原子基态的电子构型($1s^2 2s^2 2p^2$)图我们知道,碳原子的价电子层上有两个未成对的电子。按照价键理论和分子轨道理论,碳原子只能形成两个共价键,即碳是两价的。但是,在绝大多数有机化合物中,碳原子总是四价的。为了解决这类矛盾,1931年鲍林(Pauling L)提出了原子轨道杂化理论。

杂化就是成键原子的几种能量相近的原子轨道相互影响和混合后重新组成复杂的原子轨道的过程。在杂化中所形成的新轨道叫做杂化轨道。原子轨道在杂化前后其轨道数目保持不变。杂化可以用一个简单的公式来表示:



根据参与杂化的原子轨道数目不同,碳原子的杂化分三种: sp 杂化、 sp^2 杂化和 sp^3 杂化。下面我们以 sp^3 杂化为例来说明碳原子的杂化,同时,用碳原子外层(L层)电子结构图的变化来表示这个过程:

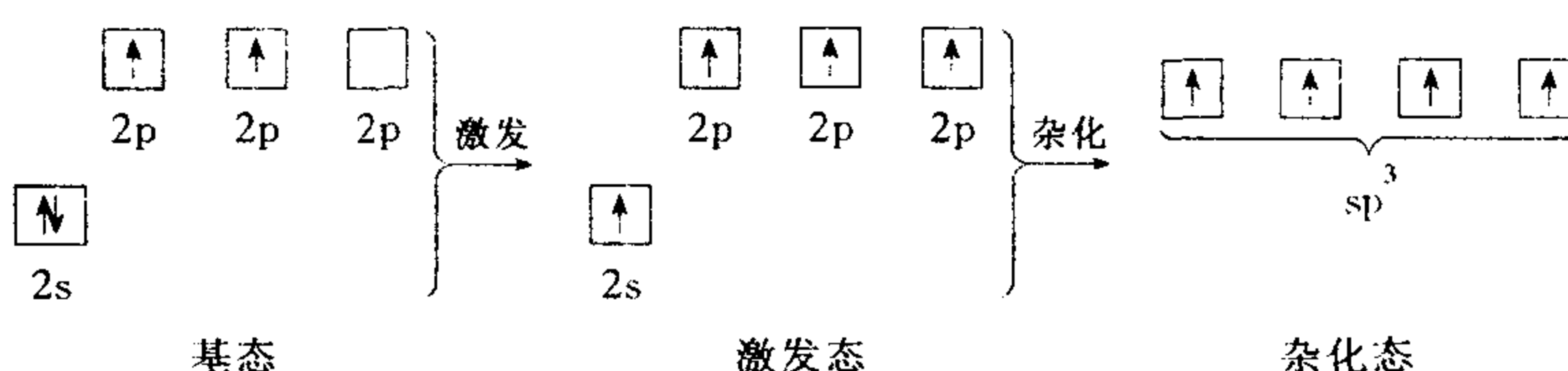


图 1-5 碳原子的 sp^3 杂化

从图 1-5 可以看出,由基态到杂化态,中间经过一个激发态。激发态是一个 2s 电子吸收能量以后跃迁到能量较高的 2p 轨道形成的。激发态具有四个原子轨道,每一个轨道上有一个未配对的电子。激发态能量高,不稳定,它一经形成,四个原子轨道就立即进行“混合和重组”,形成与原来不同的四个新的杂化轨道。由于这种杂化是用一个 s 轨道和三个 p 轨道进行的杂化。所以叫做 sp^3 杂化。碳原子经 sp^3 杂化形成了四个均等的 sp^3 杂化轨道,每一个轨道都含有 $1/4s$ 轨道和 $3/4p$ 轨道的成分。

sp^3 杂化轨道的形状不同于 s 轨道和 p 轨道,因为 p 轨道是由位相(符号)不同的两瓣组成的,当它与 s 轨道杂化时,位相与 s 轨道相同的一瓣增大了,与 s 轨道不同的一瓣缩小了。因此,在杂化轨道中,电子在一个方向上的概率密度增大,在相反方向上则减小。图 1-6 表示出了 s 轨道、p 轨道和 sp^3 杂化轨道的截面形状及根据量子力学计算的各种轨道的相对成键能力。

从图 1-6 可以看出,杂化轨道在成键中不但加强了方向性,而且比未杂化的轨道成键能力大。成键能力大说明在成键时轨道间的重叠程度大,所形成的

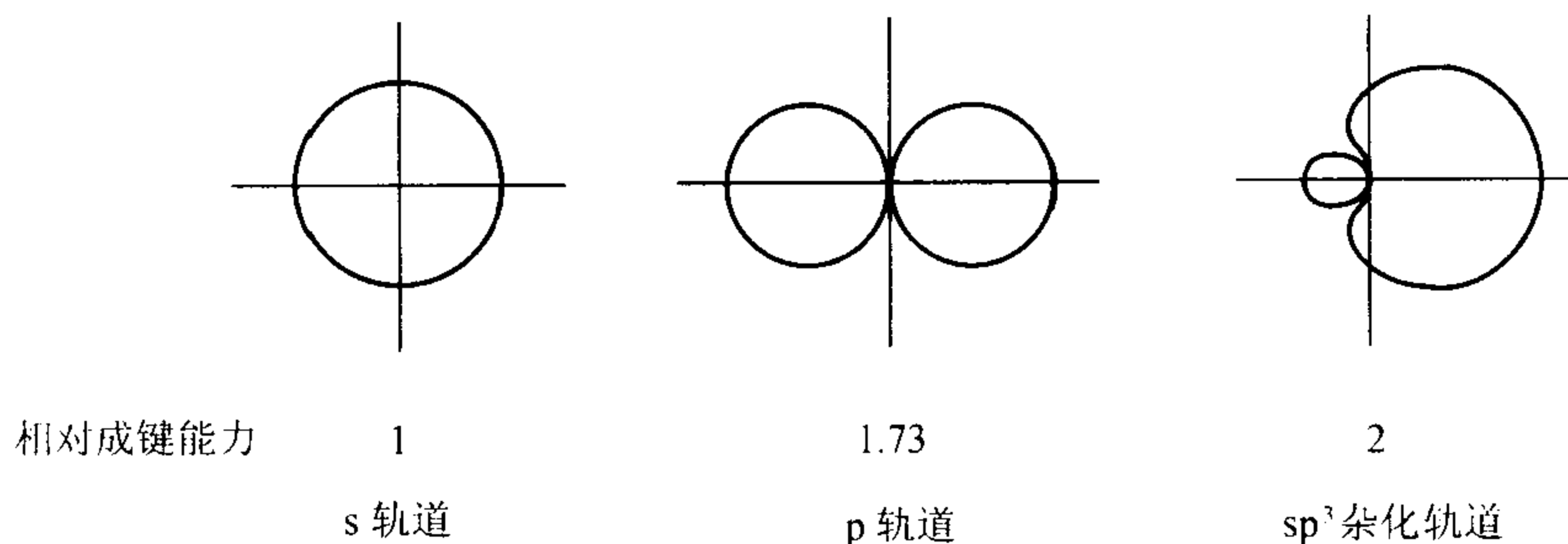


图 1-6 s 轨道、p 轨道和 sp^3 杂化轨道截面形状及相对成键能力

共价键稳定。

碳原子经 sp^3 杂化后,形成的四个杂化轨道的方向犹如正四面体中心到四个顶点连线的方向一样,每两个轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。其立体图像如图 1-7 所示。甲烷分子中的碳原子就是经 sp^3 杂化后成键的。

sp^3 杂化轨道的这种空间分布使它们相互间的距离尽可能达到最远,所以电子之间的斥力最小,体系最稳定。由于这种杂化的立体图像类似于正四面体,因此,常把 sp^3 杂化称做正四面体杂化。

sp^2 杂化是一个 s 轨道和两个 p 轨道进行的杂化。碳原子经 sp^2 杂化后形成三个均等的 sp^2 杂化轨道。每个 sp^2 杂化轨道都含有 $1/3$ s 轨道和 $2/3$ p 轨道的成分。这三个轨道分布在同一平面上,相互关系犹如正三角形的三个中线的关系一样,碳原子位于正三角形的中心,每两个杂化轨道间的夹角为 120° ,因此,这种杂化又称为三角杂化。碳原子剩下的一个 p 轨道垂直于杂化轨道所组成的平面。其空间分布如图 1-8。乙烯分子中的碳原子就是经 sp^2 杂化后成键的。

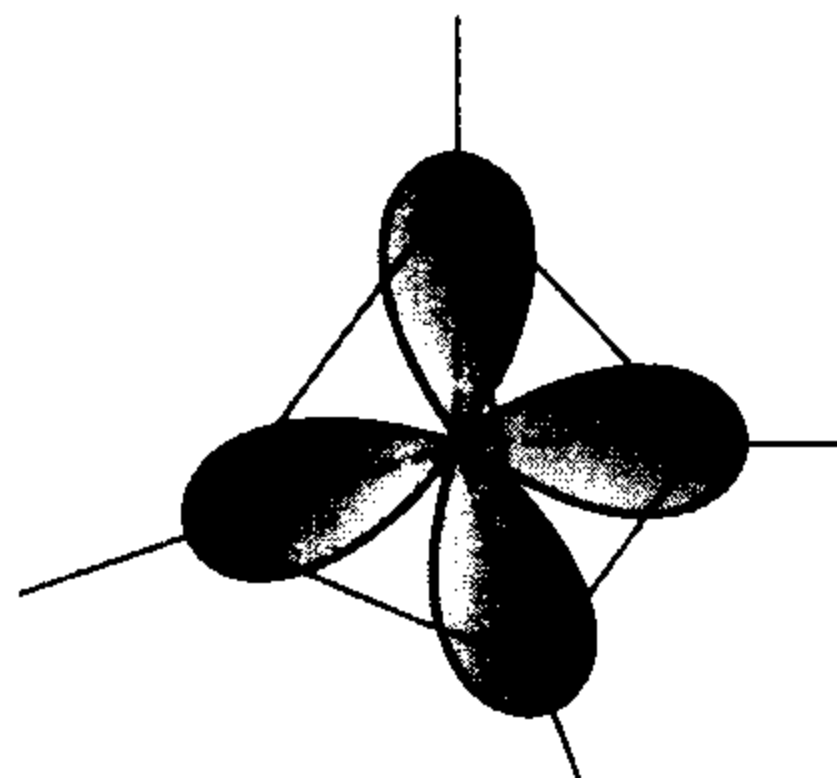
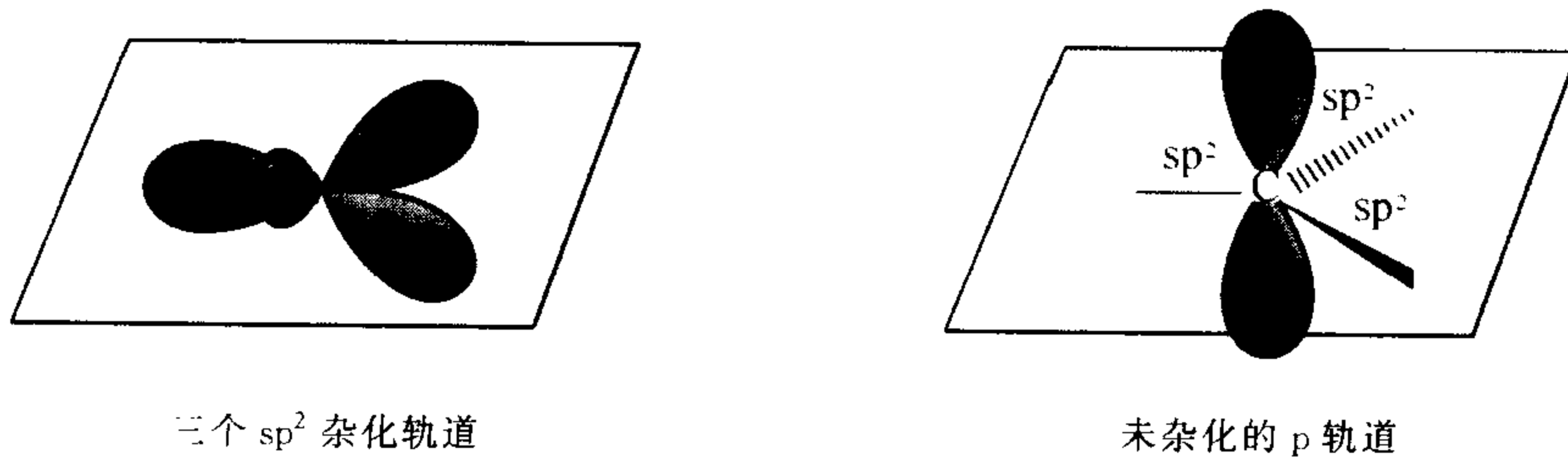


图 1-7 碳原子四个 sp^3 杂化轨道空间分布



三个 sp^2 杂化轨道

未杂化的 p 轨道

图 1-8 碳原子三个 sp^2 杂化轨道和未杂化的 p 轨道的空间分布

sp 杂化是一个 s 轨道和一个 p 轨道进行的杂化。杂化后生成两个均等的 sp 杂化轨道,它们分布在以碳原子为中心的同一直线的两个相反方向上,其夹角为 180° 。每个 sp 杂化轨道都含有 $1/2$ s 轨道和 $1/2$ p 轨道的成分。sp 杂化轨道的轴与两个 p 电子云的轴是两两相互垂直的,其空间分布如图 1-9。乙炔分子中的碳原子就是经 sp 杂化后成键的。

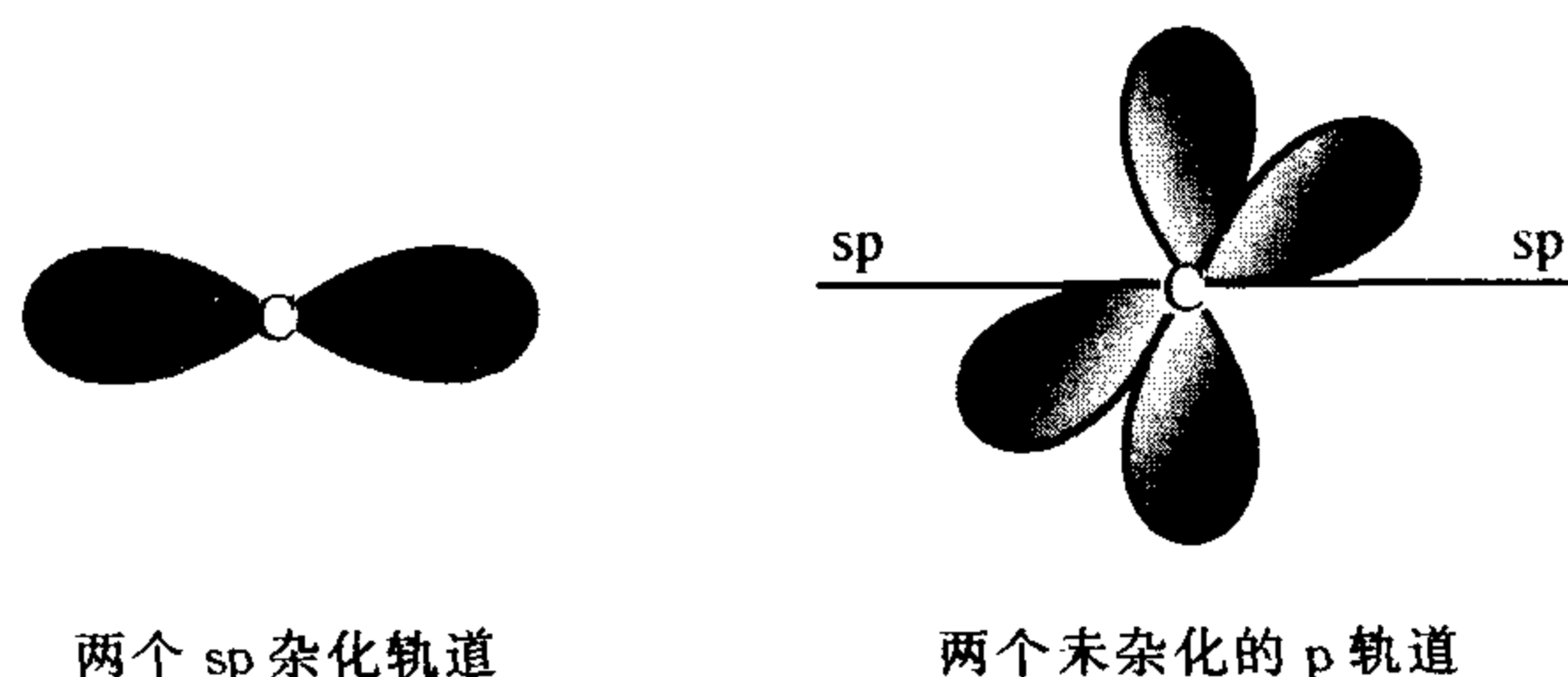


图 1-9 碳原子两个 sp 杂化轨道和两个未杂化的 p 轨道的空间分布

四、 σ 键和 π 键的电子结构及其反应性能

共价键按其共用电子对的数目不同,可分为单键和重键两种。共用一对电子而形成的键,叫做单键;共用两对或两对以上电子而形成的键,叫做重键。由于 p 轨道和杂化轨道都是有方向的,所以在形成共价键时,原子轨道也可以按不同的方向进行重叠,按照成键的原子轨道的方向不同,共价键又可分为 σ 键和 π 键。

(一) σ 键

两个成键的原子轨道沿着其对称轴的方向相互重叠而形成的键,叫做 σ 键。构成 σ 键的电子,叫做 σ 电子。例如,甲烷分子中的碳氢键和乙烷分子中的碳氢键及碳碳键都属于 σ 键(图 1-10)。

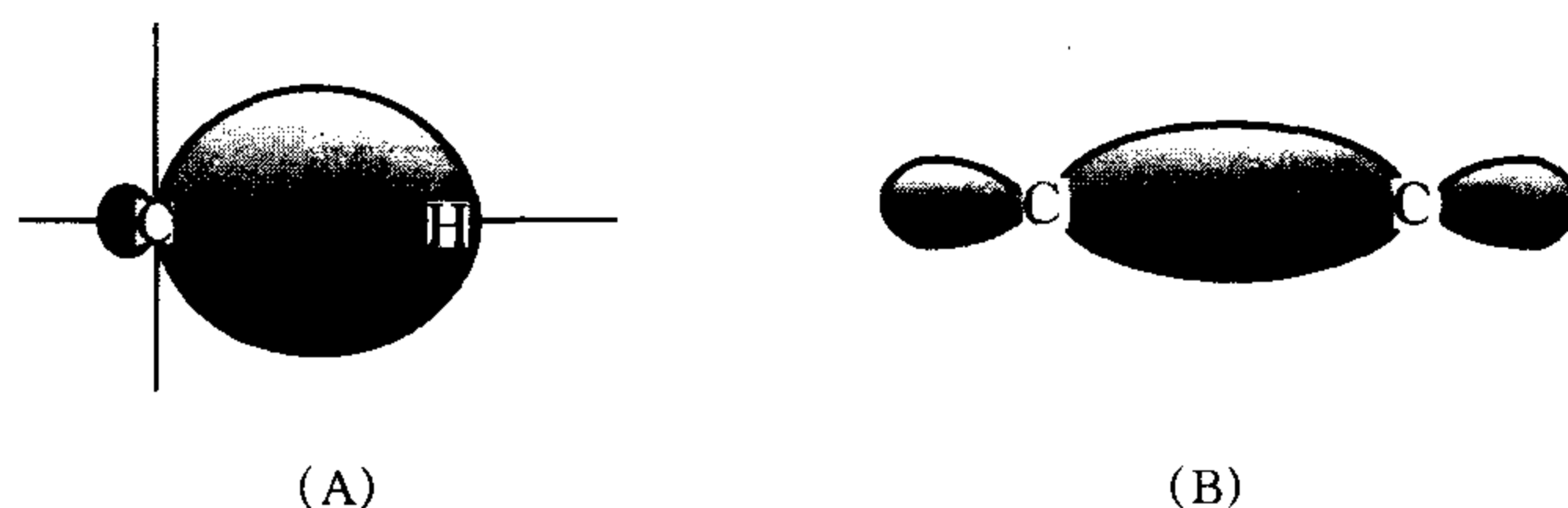


图 1-10 (A) s 轨道和 sp^3 杂化轨道形成的 σ 键;(B) 两个 sp^3 杂化轨道形成的 σ 键

由于形成 σ 键的原子轨道是沿着对称轴的方向相互重叠的,所以 σ 键的电子云分布近似圆柱形。因此,用这种键连接的两个原子或基团,可以绕键轴自由

旋转, σ 键不致发生断裂。另外, 由于成键原子轨道是在直线上相互重叠的, 所以重叠程度最大, 即 σ 键比较牢固, 在化学反应中比较稳定, 不易断裂。 σ 键存在于一切共价键中。

(二) π 键

在形成共价重键时, 成键原子除了以 σ 键相互结合外, 它们的 p 轨道又相互平行重叠形成键, 此时, 成键的两个 p 轨道方向恰好与连结两个原子的轴垂直, 这种键叫做 π 键。构成 π 键的电子叫做 π 电子, 例如, 在乙烯中的碳碳双键就是由一个 σ 键和一个 π 键组成的(图 1-11)。

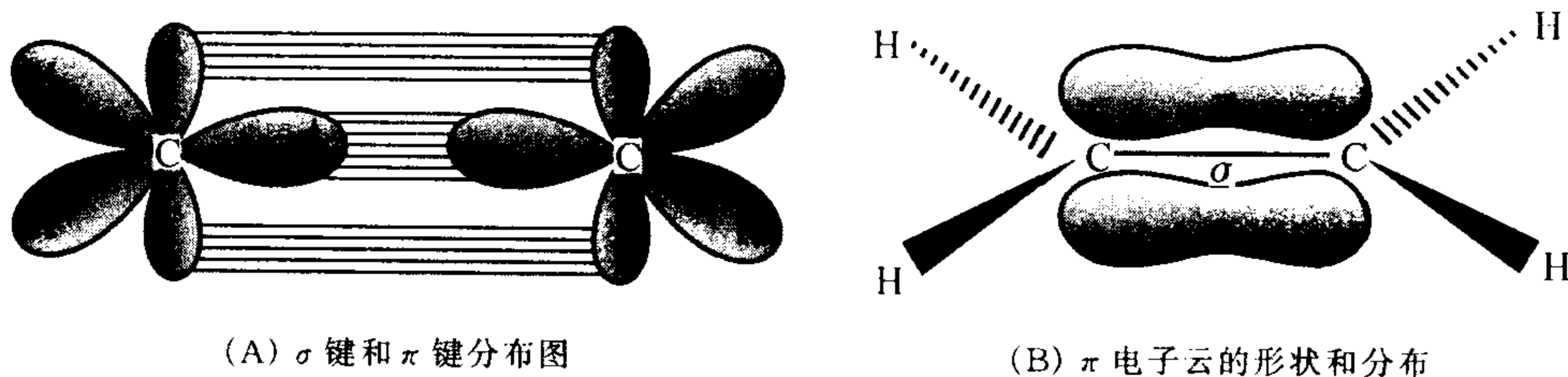


图 1-11 乙烯分子中的价键分布

从图 1-11 可以看出, 在乙烯分子中, 所有的原子都在同一平面上, 两个碳原子除了用 σ 键结合外, 它们的 p 轨道还平行重叠形成 π 键。 π 电子云垂直分布在分子所在平面的上下, 且呈块状, 分子所在平面是 π 键的节面。

乙炔分子中的三键情况与乙烯分子中的双键大致一样。不同的是, 乙炔的三键是由一个 σ 键和两个 π 键组成的(图 1-12A)。乙炔分子中, 每个碳原子各用两个 p 轨道分别平行重叠, 形成两个相互垂直的 π 键。这两个 π 键的电子云相互影响的结果, 又构成一个围绕 C—C σ 键的圆筒形(图 1-12B)。

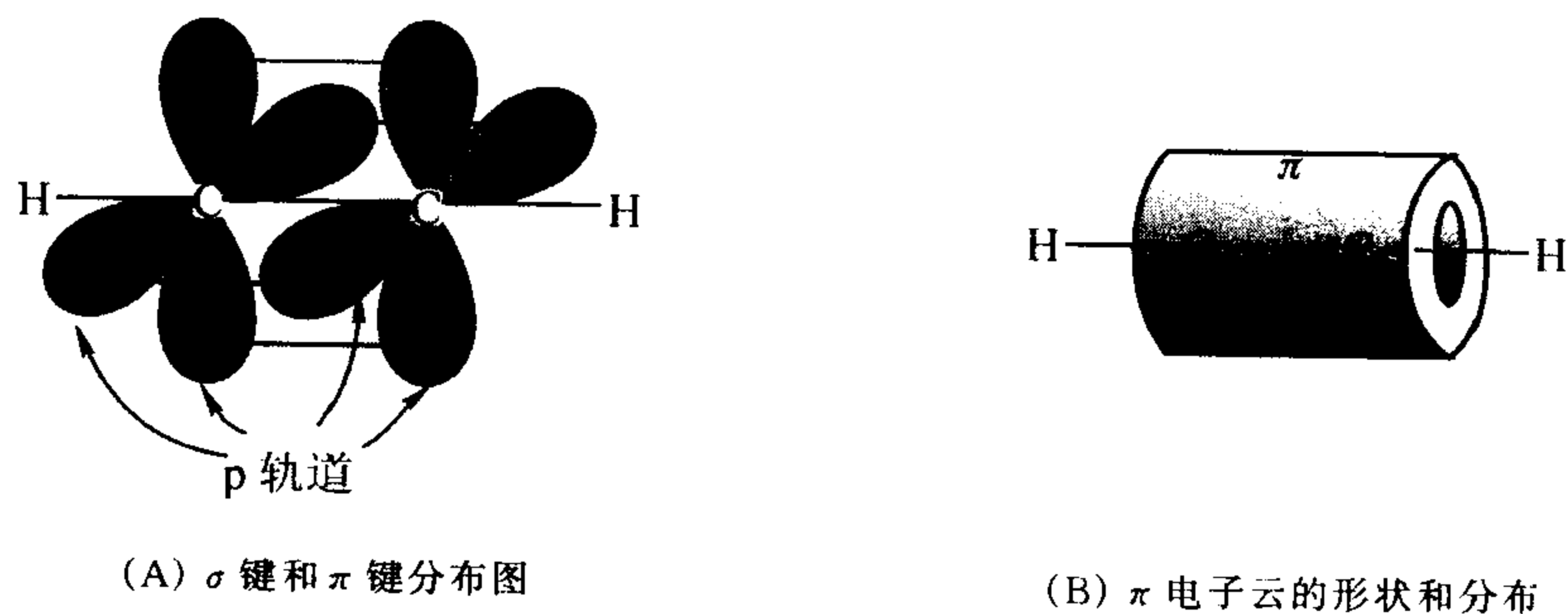


图 1-12 乙炔分子中的价键分布

由于 π 键是两个 p 轨道平行重叠形成的,与 σ 键相比,轨道重叠程度小,所以在化学反应中, π 键容易断裂,碳原子趋向于形成比较牢固的 σ 键。因而含有重键的化合物都容易发生加成反应。

五、共价键的属性

(一) 键长

两个成键原子的核间距离,叫做键长,其单位用 nm(10^{-9} m)来表示。共价键的键长主要决定于两个成键原子的性质及结合方式,故同一种键的键长接近一个常数。由于不直接键合的原子或原子团对键长也有一定的影响,所以在不同分子中,同一种键的键长并不完全相等。例如,在乙烷中 C—C 键长为 0.154 nm,而在乙醛中 C—C 键长为 0.151 nm。常见共价键的键长见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的键长、键能和偶极矩

共价键	键长/nm	键能/kJ·mol ⁻¹	偶极矩/ $\times 10^{-30}$ C·m
C—H	0.109	413	1.33
C—C	0.154	345	0
C=C	0.134	609	0
C≡C	0.120	834	0
C—N	0.146	304	0.73
C=N	0.127	614	3.00
C≡N	0.115	889	11.00
C—O	0.144	357	2.47
C=O	0.122	736(醛) 748(酮)	7.67
C—S	0.181	272	3.00
C=S	0.163	575	8.67
C—F	0.142	485	4.70
C—Cl	0.177	339	4.87
C—Br	0.193	284	4.60
C—I	0.212	217	3.97
N—H	0.104	390	4.37
O—H	0.096	462	5.04
S—H	0.135	347	2.27

(二) 键能

使 1 mol 气体双原子分子的键断裂生成基态中性原子时吸收的能量,叫做键能,其单位用 kJ·mol⁻¹表示。对多原子分子来说,键能是一个平均值,例如,气体甲烷分解为碳原子和四个氢原子所吸收能量的四分之一即为 C—H 键的键

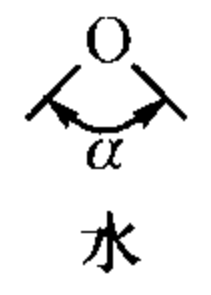
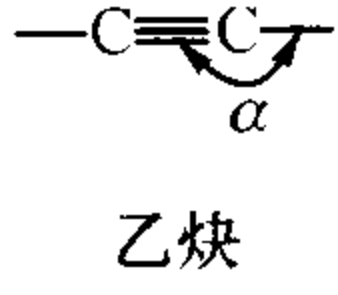
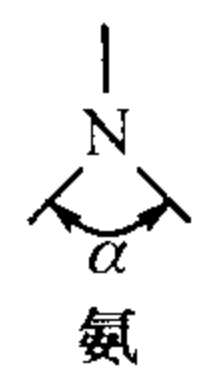
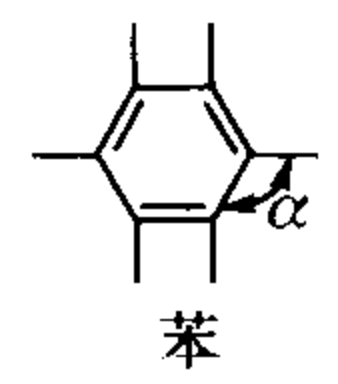
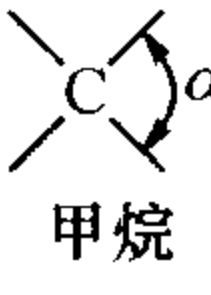

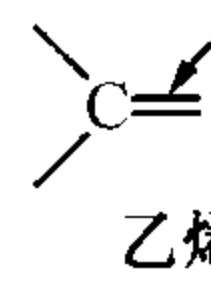

能。键能是化学键稳定性的主要标志之一。一般说来,在同类键中,键能越大,键越稳定。键能的大小取决于成键原子轨道的重叠程度,重叠程度大,键能就大。

在一个分子中,键能大,分子的总能量就低。反之,分子的总能量愈低,则键断裂时所吸收的能量愈大。常见共价键的键能见表 1-1。

(三) 键角

在分子中,同一原子上相邻两个共价键在空间的夹角,叫做键角。键角和键长决定着分子的立体图像。表 1-2 列出了几种分子的键角和立体图形。

表 1-2 几种分子的键角和立体图形

化合物类型	分子图形	键 角	化合物类型	分子图形	键 角
 水	四面体	$\alpha = 105^\circ$	 乙炔	直线	$\alpha = 180^\circ$
 氨	棱锥形	$\alpha = 107^\circ$	 苯	平面正六角形	$\alpha = 120^\circ$
 甲烷	正四面体	$\alpha = 109.5^\circ$	 环戊烷	碳原子不在 同一个平面上	$\alpha = 108^\circ$
 乙烯	平面	$\alpha = 121.6^\circ$ $\beta = 116.7^\circ$	 环己烷	分子为椅型 或船型	$\alpha = 109.5^\circ$

(四) 键的极性和极化作用

如果两个成键原子对键合电子的吸引力不一样,就使键的一端带部分正电荷,另一端带部分负电荷,即此键有一个正极和一个负极,这种键称做极性键,或者说,它具有极性。如果两个成键原子对键合电子的吸引力一样,键的正、负电中心重合,此键就称做非极性键。键的极性主要是成键原子的电负性不同而引起的,所以根据两个成键原子电负性的大小可以判断一个共价键是不是极性键或非极性键。一般说来,两个原子的电负性差别越大,键的极性就越强。键极性的定量描述是用偶极矩(键矩)来表示的。偶极矩(μ)的大小等于极性共价键上正电中心(或负电中心)的电荷量(q)乘以正、负电荷中心之间的距离(d):

$$\mu = q \times d$$

偶极矩的单位为库仑·米($C \cdot m$),电荷量的单位为库仑(C),距离的单位为

米(m)。偶极矩是一个向量,通常用 \rightarrow 表示,箭头从正电荷指向负电荷。有时也可以用 δ^+ 或 δ^- 来表示构成极性共价键的原子带部分正电荷或部分负电荷的情况。例如:

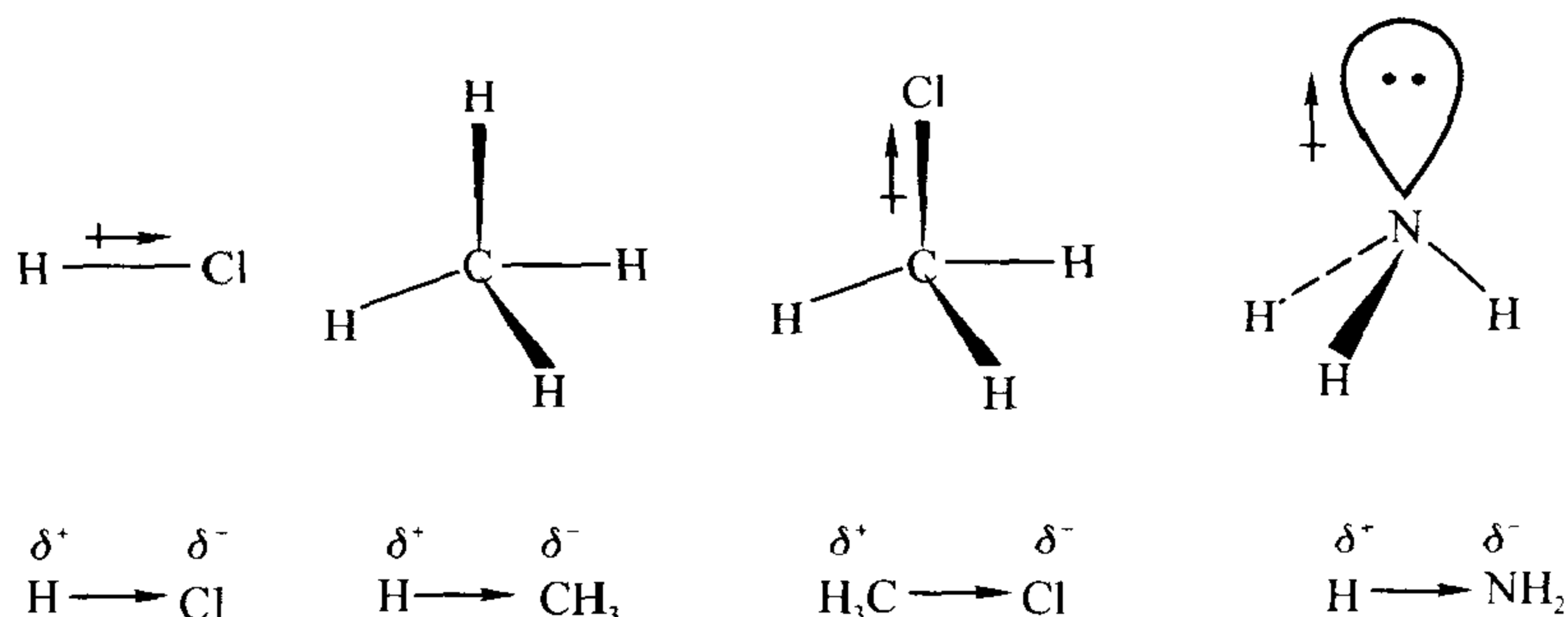


图 1-13 某些分子的偶极矩和某些成键原子带部分电荷的表示法

常见共价键的偶极矩见表 1-1。偶极矩越大,键的极性越强。

在一个分子中,如果它的正电中心和负电中心不相重合,则它就具有极性,这样的分子称做极性分子;反之,称做非极性分子。例如, H_2O , HCl , CH_3OH 等皆为极性分子,而 H_2 , CH_4 , CCl_4 , CO_2 等皆为非极性分子。确定分子极性大小的物理量是分子的偶极矩,其计算方法同上。

分子的偶极矩主要是由成键原子的性质和结合方式决定的,但是,分子中的未共用电子对也直接影响偶极矩的大小。

极性键和非极性键的成键电子云分布状态可以因外电场(包括进攻试剂产生的电场)的影响而发生改变,其结果导致极性键的极性增强,而非极性键的正、负电荷中心分开,不再重合,因而产生极性。这种由于外电场的影响而引起键的极性变化,叫做键的极化作用或可极化性。不同的共价键,对外界电场有不同的感受能力,这种能力称做键的极化度(或极化率)。显然,极化度越大的共价键,越容易受外界电场影响而发生极化。键的极化是暂时的,当外电场存在时表现出来,而外电场消失时则键恢复原来状态。键的极化对键的化学活性常常起着决定性的作用。

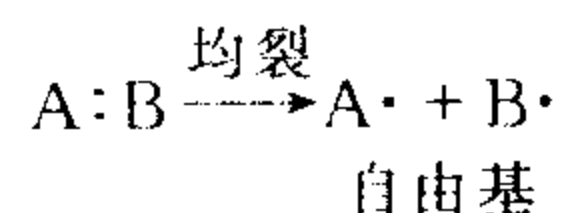
键的极性和极化性是决定分子物理性质和化学性质的重要因素。

六、共价键的均裂和异裂

任何一种化学反应都包含着两种不同的过程:反应物分子中某些化学键发生断裂和组成反应物分子的原子或原子团又重新形成新的化学键。所以,要认识一个反应的本质,就必须研究化学键的断裂和形成情况。

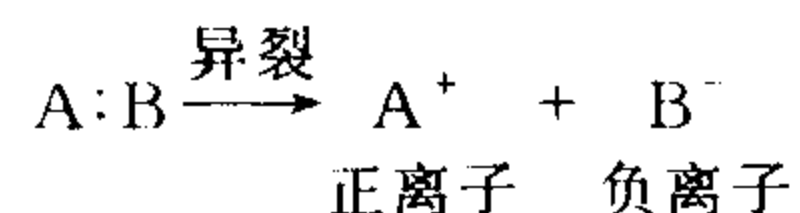
在化学反应中,共价键有两种断裂方式:均裂和异裂。

在共价键断裂时,如果共用电子对均等地分配给两个成键原子,这种断裂方式称做均裂。均裂时生成的两个具有单电子的原子或原子团叫做自由基(或游离基)。例如:



通过自由基而进行的化学反应,叫自由基反应。

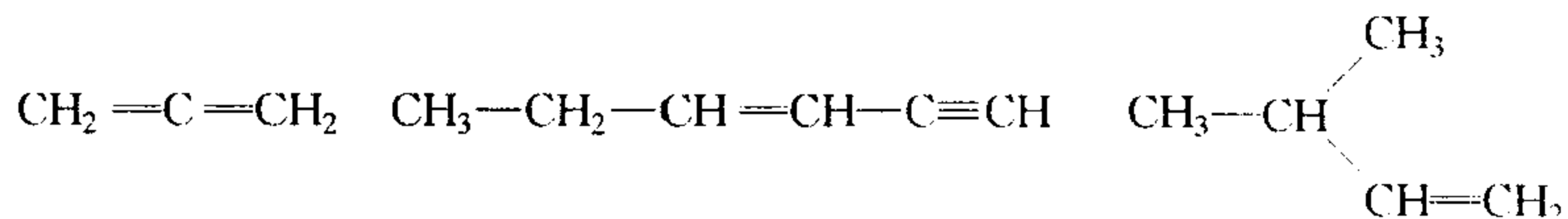
在共价键断裂时,如果共用电子对完全转移给成键原子的一方,这种断裂方式称做异裂。异裂生成正离子和负离子,例如:



通过离子而进行的化学反应,叫离子型反应。

应该指出的是,有机化学中的“离子型”反应一般发生在极性分子之间,它是通过极性共价键的异裂形成一个“离子型中间体”而完成的。严格地说,这种“离子型”中间体不具有无机化学中正、负离子的真正含义。

问题 1-3 指出下列化合物中碳原子的杂化状态。



问题 1-4 试说明为什么 CO_2 的偶极矩等于零?

第四节 有机化合物的结构式及其表示方法

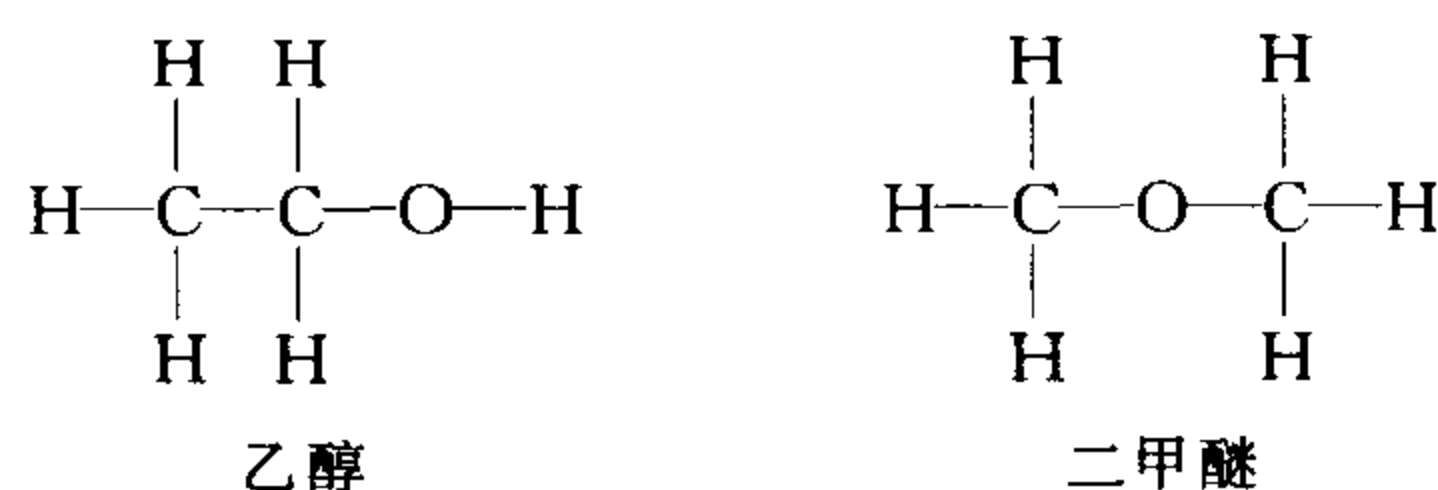
在中学化学里,我们学习了表示物质分子的方法——分子式,这对于认识和研究一般的无机化合物已经够用了。例如,我们常见的水,它的分子式用 H_2O 来表示;反过来说,世界上分子式对应于 H_2O 的物质,也只有水一种。然而,这一说法对于有机化合物却不完全适用。因为在有机化合物中存在着许多物质,它们虽然具有相同的分子式,而性质却截然不同,说明它们是不同的物质。例如,乙醇的分子式是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,可是分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的物质,除了乙醇外,还有二甲醚。二者的性质是不相同的,乙醇的沸点为 78.4°C ,在常温下是液体;而二甲醚的沸点为 -23.7°C ,在常温下是气体。又如,葡萄糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,具有这一分子式的物质,除葡萄糖外,还有果糖、半乳糖、甘露糖等等,这些糖的性

质也是不完全相同的。由此可见,在有机化合物中,几种不同的物质可能具有同一的分子式。所以,单用分子式往往是不能完全表示某些有机化合物的。

为什么在有机化合物中两种或数种不同的物质会具有同一的分子式呢?这是因为组成这些物质分子的各原子之间连接次序和排布方式不同而造成的。换言之,就是因为同一分子式能构成不同化学结构的物质。

什么叫物质分子的化学结构呢?就是指物质分子中各原子间用化学键结合的方式。正是由于化学键结合方式的不同,决定了某些不同类物质可以具有同一的分子式。

物质的“化学结构”在书面上常用化学符号来表达,例如,乙醇和二甲醚可以表示如下:



这种用化学符号来表达分子中各原子之间结合方式的式子,叫做物质分子的化学结构式(或化学构造式)。

从乙醇和二甲醚的结构式可以看出,它们分子中原子之间化学键结合的方式是不完全一样的。乙醇分子含有五个 C—H 键,一个 C—C 键,一个 C—O 键和一个 O—H 键;而二甲醚分子中含有六个 C—H 键和二 C—O 键。正是它们在结构上的差异,决定了它们为两类性质截然不同的化合物。因此,结构式可以表达出具有不同化学结构的物质。

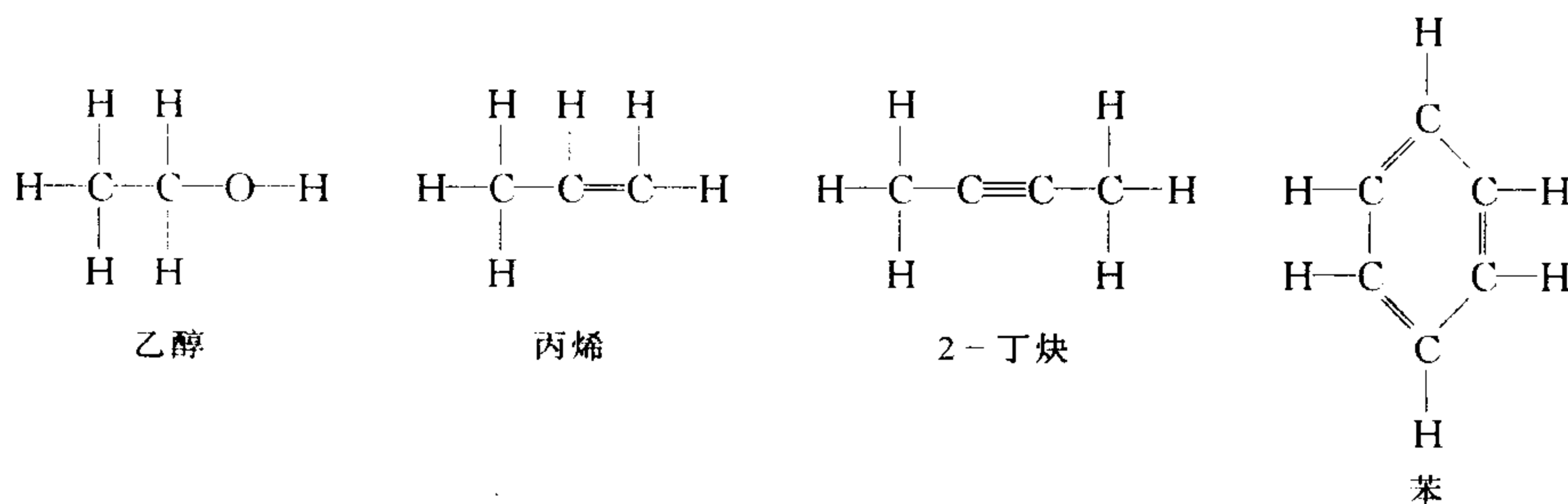
在化学上,把分子式相同而结构不同的现象称做同分异构现象;把分子式相同而结构不同的化合物称做同分异构体。例如,乙醇和二甲醚组成一种同分异构现象,故乙醇和二甲醚互为同分异构体。同分异构现象广泛存在于各类有机化合物中。因此,认识有机化合物,不仅在于知道其分子式,而且更重要的是知道其分子结构。

物质分子的化学结构和分子的化学组成一样,是靠物理方法和化学方法测定的。测定方法在此不作论述。对我们来说,重要的是知道常见物质分子的化学结构和如何写结构式。各类有机化合物分子的化学结构将在以后各章逐步加以介绍。这里只介绍如何写结构式。

在介绍结构式的写法之前,我们必须要知道写结构式的三条基本原则:(1)在有机化合物的结构式中,碳原子之间可以用单键(有时用双键或三键)相互连接成长的碳链或闭合成环。(2)在有机化合物的结构式中,碳原子是四价的,氧原子是二价的,氢原子是一价的。(3)单键可以绕键轴自由旋转。

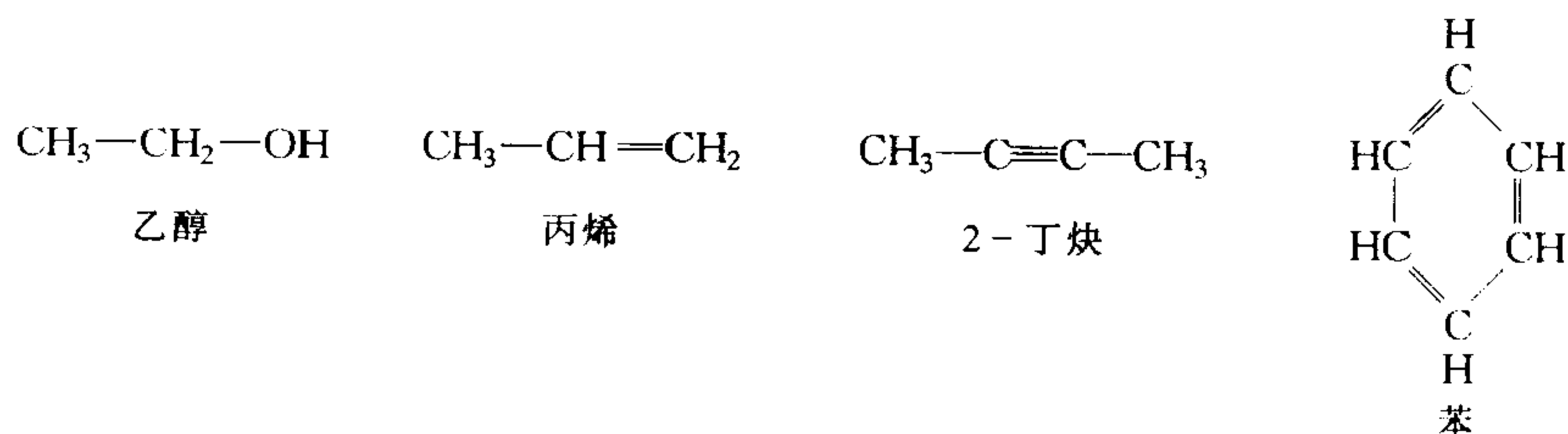
下面介绍化学结构式的三种常见写法：

1. 价线式 在此结构式中，每一种元素符号代表该元素的一个原子，原子之间的每一根价键都用一短线条表示。例如：

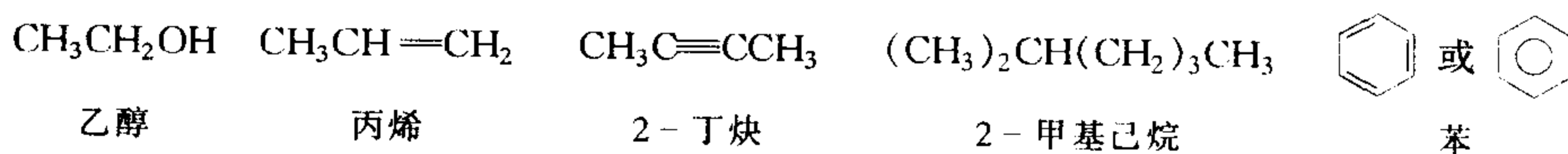


该写法的优点是分子中各原子之间的结合关系看起来一目了然，但缺点是写起来比较繁琐。

2. 简化式 在价线式的基础上，把碳氢之间的短线条省去，氢的数目用阿拉伯数字表示，并将其写在氢元素符号的右下角。例如：



3. 缩写式 在简化式的基础上，将结构式中的短线条都省去（有时只省掉碳氢之间和碳碳之间的短线条，但为了明确起见，一般表示碳碳双键和三键的短线条不能省略）。例如：



问题 1-5 用结构式的三种表示法写出 C_4H_8 的所有可能的结构式。

第五节 有机化合物分子中的官能团和有机化合物的分类

一、有机化合物分子中的官能团

自然界的有机化合物不管它们的数量多么繁多,结构多么复杂,它们相互之间都有一定的内在联系。这种内在联系主要表现在很多有机化合物都具有相同的元素组成、相似的结构特征和相似的理化性质。人们就根据它们的这种内在联系,将巨大数目的有机化合物进行分门别类,例如,凡是含有羟基($-\text{OH}$)的都归入醇类或酚类;凡是含有羰基($\text{C}=\text{O}$)的都归入醛类或酮类;凡是含有羧基($-\text{COOH}$)的都归入羧酸类等等。而 $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$ 等,在有机化学上通称为官能团。

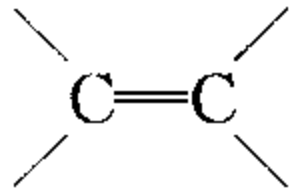
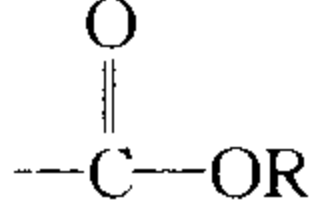
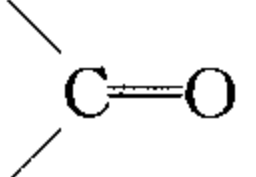
什么叫做官能团呢?在物质的分子中,能决定一类化合物主要化学特性的特殊原子团叫做官能团。根据官能团的定义可知,一个化合物的性质主要是通过它的官能团而表现出来的,例如,凡是含有一 OH 的物质都表现出醇或酚的通性;凡是含有 $\text{C}=\text{O}$ 的物质都表现出醛或酮的通性;凡是含有一 COOH 的物质都表现出羧酸的通性等等。因此,我们根据物质分子中所含官能团的类别就可以预知该物质的大量情况,例如,它们具有怎样的物理性质,即熔点、沸点、相对密度和溶解情况,它们具有怎样的化学性质,即能与哪些试剂反应,生成哪些产物等等。由此可见,官能团在认识和研究有机化合物时具有十分重要的作用。另外,由于具有相同官能团的化合物,其性质是大同小异的,所以,对于千万计的有机化合物,我们只要分类加以研究就行了。

为什么官能团能决定一类化合物的主要性质呢?因为官能团一般是分子中比较“活泼”的地方,特别容易受到其它试剂的影响和作用,所以分子的大部分反应往往由官能团表现出来。当然,这并不是说含有某种官能团的分子只能在其官能团上发生反应,在某些情况下,分子的反应不是发生在官能团上,而是发生在分子的其它部位上。然而,这丝毫不能降低官能团的实用价值。有机化合物中常见的官能团列于表 1-3。

二、有机化合物的分类

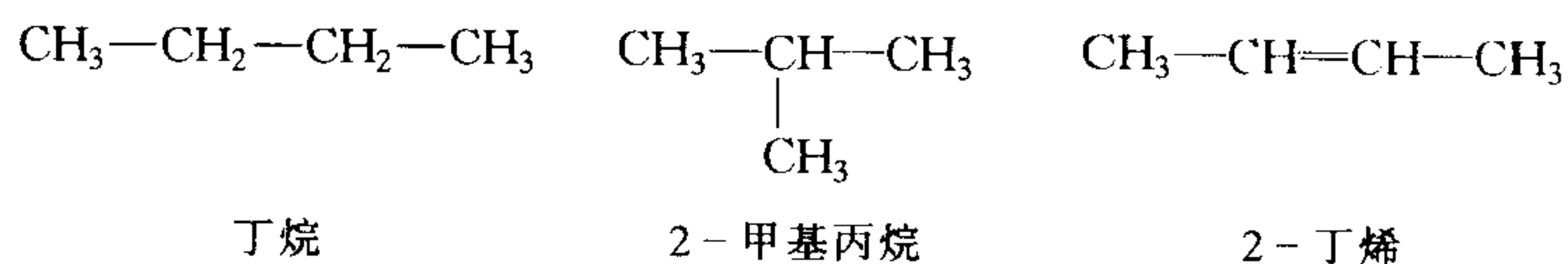
有机化合物的分类方法一般有两种:一种是根据分子中碳原子的连接方式(碳骨架)分类;另一种是根据分子中所含官能团分类。

表 1-3 重要的官能团及有机化合物按官能团的分类

有机化合物类别	官能团		有机化合物类别	官能团	
烯 烃		双 键	羧酸酯		酯 基
炔 烃	$\text{--C}\equiv\text{C--}$	三 键	胺	--NH_2	氨 基
卤代烃	--X(F, Cl, Br, I)	卤 素	硝基化合物	--NO_2	硝 基
醇和酚	--OH	羟 基	腈	--CN	氰 基
醚	C--O--C	醚 键	偶氮化合物	--N=N--	偶氮基
醛和酮		羰 基	硫醇和硫酚	--SH	硫 基
羧 酸	--COOH	羧 基	磺 酸	$\text{--SO}_3\text{H}$	磺酸基

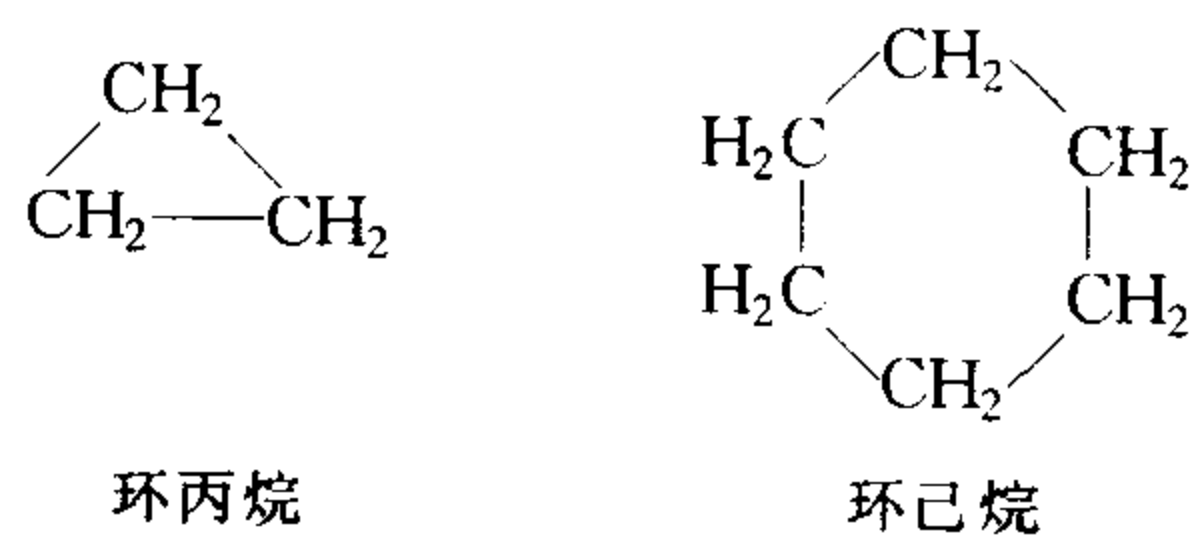
(一) 根据碳原子的连接方式分类

1. 开链化合物(或脂肪族化合物) 在这类化合物中,碳原子用单键或重键相互连接成直链或叉链。例如:

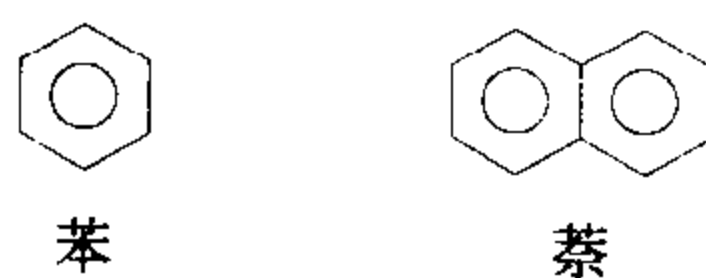


2. 碳环化合物 在这类化合物中,碳原子用单键或重键相互连接成环状结构。根据碳环的特点和性质又可将其分为两类:

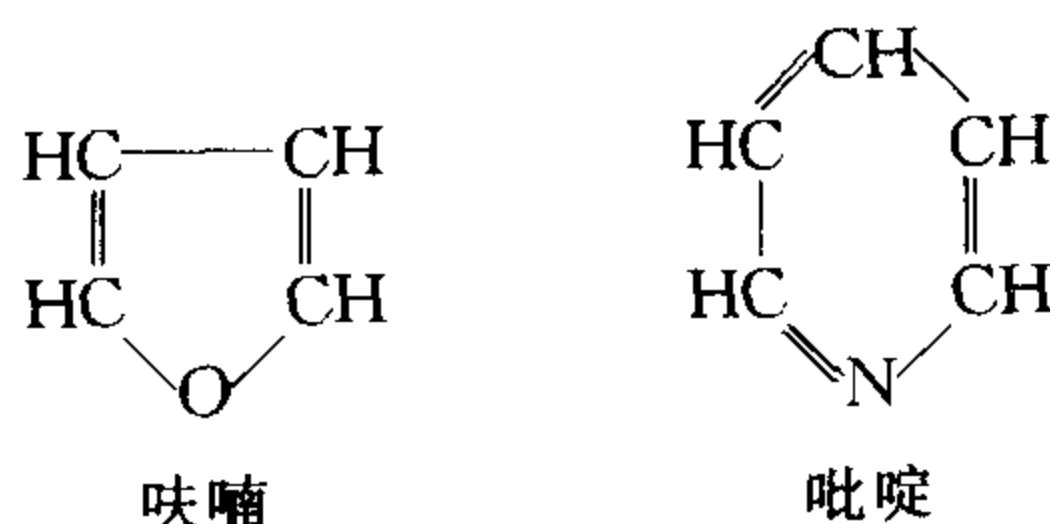
(1) 脂环化合物 这类化合物可以看作是开链化合物的碳链闭合而成的,由于性质与脂肪族化合物相似,故称做脂环化合物。例如:



(2) 芳香族化合物 分子中大多含有一个或几个苯环的烃,它们的性质与脂环化合物有很大差别。例如:



3. 杂环化合物 分子中含有由碳原子和其它元素的原子所组成的环。例如:



(二) 按照官能团分类

表 1-3 列出了常见有机化合物按官能团分类的情况。

本书是将这两种方法结合起来使用的。

第六节 酸碱的电子理论

在分章介绍各类有机化合物之前,我们简略地讲一下酸碱的电子理论,它是理解有机反应的最基本的理论之一。

酸碱的电子理论是路易斯(Lewis G N)在 1923 年提出来的,故又称做路易斯酸碱理论。

根据路易斯的定义,在反应过程中,凡是能接受电子对的物质,称为酸;凡是能给予电子对的物质,称为碱。因此,酸是电子对的接受体;而碱是电子对的给予体;例如, H^+ 和 BF_3 是酸,因为它们缺少电子,故需要一对电子以填满它们的价电子层。 OH^- , $:\text{NH}_3$ 和 $\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$ 是碱,因为它们含有可以共享的电子对。所以,在路易斯的酸碱概念中,一种物质呈酸性,它一定是缺少电子的,具有接受电子对的能力,是亲电试剂。一种物质呈碱性,它一定具有一对未共用的电子对,具有给予电子对的能力,是亲核试剂。

常见的路易斯酸有: H^+ , Li^+ , Ag^+ , R^+ , $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, Br^+ , NO_2^+ , BF_3 , AlCl_3 , SnCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 和含有某些极性基团(如 $\text{C}=\text{O}$, $-\text{CN}$ 等)的有机化合物。

常见的路易斯碱有: X^- (卤离子), OH^- , RO^- , SH^- , $\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$, $:\text{NH}_3$, $\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$, $\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{R}^1$, $\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$ 等。

从后面的学习中我们将会看到,大多数有机反应都是按离子型历程进行的。在亲电试剂(路易斯酸)参与的反应中,它进攻反应物分子的负电中心,得到电子而形成一个新的共价键。而在亲核试剂(路易斯碱)参与的反应中,它进攻反应物分子的正电中心,给予电子而形成一个新的共价键。由于在任何一个化学反应中,电子的得失都是同时发生的,换言之,有路易斯酸必有路易斯碱,所以,大多数有机反应都可以看成是路易斯酸碱反应。

问题 1-6 预测下列物质的酸碱性: 甲醇(CH_3OH), 甲胺(CH_3NH_2), H_3O^+ 和 NH_4^+ 。

第七节 有机化合物的构性相关规则

有机化合物的构性相关规则(简称相关规则)的内容有三条:

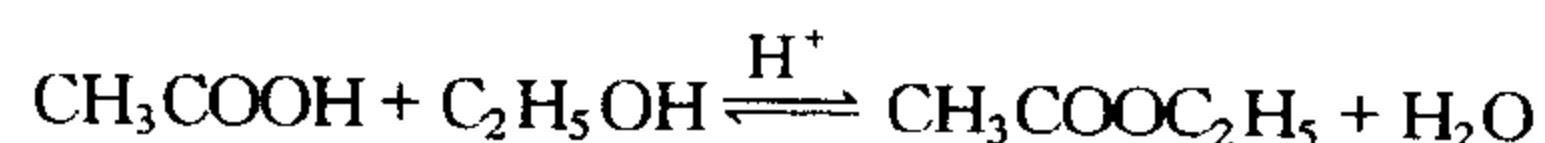
(一) 物质的性质是由其结构决定的, 而物质分子中的官能团又决定着此类物质的主要性质。

唯物辩证法认为, 外因是变化的条件, 内因是变化的依据, 外因是通过内因而起作用的。我们说某类物质之所以能表现出特定的性质, 是由其“内因”决定的。这个“内因”就是物质分子的组成和化学结构。在有机化合物分子组成已定的情况下, 其化学结构是表现性质的依据。前面我们曾经指出, 分子组成为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的化合物有乙醇($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$)和二甲醚($\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$)两种, 由于它们的结构不同, 所以它们的性质就截然不同, 如乙醇的沸点为 78.4°C , 而二甲醚的沸点为 -23.7°C , 故在常温下, 前者为液体, 后者为气体。乙醇可与金属钠起反应, 而二甲醚不与金属钠反应等等。又如, 分子组成为 C_4H_{10} 的烷烃有正丁烷和异丁烷, 前者的沸点为 -0.5°C , 后者的沸点为 -12°C 。这些例子都说明了有机化合物的性质是由其分子结构决定的。因此, 我们可以根据物质的结构来推测物质的性质。

同类物质的分子都含有相同的官能团, 即具有相同的结构, 因此, 必定具有共同的性质。例如, 含有一 OH 基的化合物, 都具有醇(或酚)的主要性质; 含有 C—O—C 键的化合物都具有醚的主要性质; 含有一 COOH 基的化合物, 都具有羧酸的主要性质等。这就是同类物质“运动形式的共同点”。我们就是以此来区分不同类物质的。由此而知, 各类物质的主要性质又是由各类物质分子中的官能团来决定的。显然, 我们只要研究分子的化学结构特点, 主要是官能团的特点, 就能推测出它的主要性质。

(二) 化学反应的实质就是在反应过程中反应物分子中的某些化学键发生断裂, 组成反应物分子的原子或原子团又重新形成新的化学键的过程。化学键不同, 其断裂方式和断裂的难易程度也不同。

化学反应就是在物质发生变化的过程中, 它的分子发生分裂, 组成其分子的原子或原子团又重新组成新物质的现象。例如, 乙酸和乙醇生成酯的反应:



在反应中, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3COOH 分子中的 H—O 键和 C—O 键发生了断裂,

组成两种物质分子的原子和原子团又重新结合,形成了新的 C—O 键和 H—O 键,从而生成了 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 H_2O 。

在化学反应中,参与反应各物质在反应前后的原子数目不变,只是分子中各原子的结合形式发生了变化,即原来分子中的某些化学键断裂,原子之间又形成了新的化学键。所以要预测物质的性质,必须从化学键入手。正如第三节所述,化学键是分子中各原子的价电子间的相互作用力,所以键的断裂就是产生这种作用力的电子对的分裂,而键的形成乃是分裂开的电子按新的形式的再结合。换言之,化学反应的实质就是反应物分子中的各原子争夺成键电子的过程。一个化学键能否断裂,新的化学键能否形成,取决于键的本质、进攻原子的特性和反应条件等等。一般说来,成键电子容易发生变化的键,容易断裂。另外,在有机反应中,不是形成分子的所有化学键都发生断裂,而仅是分子中最活泼的部位才参与反应。分子中哪些部位最活泼呢?就是成键电子最容易受外来因素(如反应试剂、溶剂、温度等)影响的地方或键能比较小的地方。化学键不同、键能不同和成键电子对外来因素的影响所起的反应不同,其断裂难易程度和方式都不同。

(三) 物质的分子是一个有机整体,所以组成分子的各部分之间必定相互制约和影响,产生这些制约和影响的微观因素主要是分子内的电效应。其宏观表现主要是分子内的各结构单元可以共同参与反应和同类物质中每个化合物都具有自己的独特性。

按照分子轨道理论,在分子轨道中的电子是围绕整个分子运动的,并将整个分子维系在一起,成为一个整体。所以任何两个原子成键后形成的分子轨道对分子各部分都产生制约和影响。因此,在许多情况里,分子内不同的结构单元可以共同参与反应。当然,这种制约和影响对于分子各部分并不是均等的。一般地说,直接键合的原子受影响大,间接相连的原子受影响小。另外,同类物质中不同种分子由于组成的原子数目不同,所以围绕整个分子的分子轨道数目也不同,因此,原子间相互影响和制约的关系及程度也不同。这种量和电子结构上的差异,导致每种分子都具有自己的特殊性,例如,甲醇(CH_3OH)和乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)都含有羟基,因此,都具有醇的共同性质。但甲醇和羟基相连的是甲基,而乙醇和羟基相连的是乙基,由于甲基和乙基在量和结构上的差异,产生的电效应不一样,故它们对各自的分子影响就不同,致使甲醇和乙醇都有自己的独特性。例如,甲醇的沸点为 65°C ,乙醇的沸点为 78.4°C 。甲醇的化学性质要比乙醇活泼,而乙醇的羟基和烃基能共同发生消除反应,甲醇则不能等等。人们就是根据各个化合物本身所具有的“特殊的运动形式”来区分同类物质中不同种化合物的。

第八节 有机化合物构性相关分析的解析程序

有机化合物构性相关分析的解析程序(简称解析程序)有五步:

(一) 根据结构决定性质的原则写出化合物的靶结构式。

相关规则的第一条指出,“物质的性质是由其结构决定的”。所以要想知道某种化合物具有哪些性质,就必须对它进行结构分析。显然,要进行结构分析首先就得写出它的结构式。如果要想对某一类化合物进行结构分析,当然就必须写出这类化合物的一般结构通式。所以解析程序的第一步是为进一步解析做“靶结构式”准备。所谓靶结构式就是要进行结构解析的目标结构式。靶结构式可以是一个具体化合物的结构式,也可以是某一类化合物的一般结构通式。

(二) 找出靶结构式中的官能团。

相关规则的第一条又指出:“物质分子中的官能团又决定着此类物质的主要性质”。因此,解析程序的第二步把结构决定性质的问题集中到了官能团上,找出靶结构式中的官能团。这一步操作的结果实际上是将靶结构式分成了两部分:官能团和烃基。这里必须指出的是,官能团决定物质的主要性质,但不是决定物质的全部性质。所以在划分出官能团之后,必须同时考察官能团和烃基两部分的结构状况。

(三) 用化学键理论由简单到复杂逐步解析官能团和烃基中各键的属性和可能发生的断裂情况。

根据相关规则第二条,要想知道一种物质能发生哪些化学反应,就必须逐步地分析此物质分子中的每一根化学键的本质和可能的断裂情况,所以解析程序的第三步把构性相关分析从官能团和烃基进一步缩小到去分析官能团和烃基所包含的每一根化学键上。同时,这一步还提示人们,在解析化学键的时候应该考虑三个问题:第一,解析化学键的顺序是由简单到复杂,即先单键后重键,先官能团后烃基。第二,解析化学键的工具是化学键理论,即应用价键理论、分子轨道理论、杂化理论、电负性理论和电子效应等。第三,解析化学键的终极目的是了解每一根化学键的属性和在化学反应中可能发生的断裂情况。例如,它是属于离子键、极性键、非极性键、单键或者双键、键能大小、极性和极化度大小,以及它在化学反应中是发生均裂或者是异裂等。解析程序是由相关规则演绎而来的,所以在做构性相关分析的时候必须时时遵循相关规则所阐明的规律。

(四) 利用电效应分析官能团和烃基之间的影响,全面考察整体分子的性能。

不同种类的化学键或者同一种化学键在不同的分子中由于受到不同化学环境的影响,它们存在的状态是不同的,因而具有不同的反应性能。那么,用什么

方法来分析分子中化学环境对一个原子或原子团的影响呢? 相关规则第三条指出, 利用电效应进行分析, 即利用诱导效应、共轭效应和立体电效应等来分析官能团和烃基相互产生的影响。而从哪些方面来考察相互影响的结果呢? 相关规则指出, “主要从分子内各结构单元可以共同参与反应和同类物质中每个化合物都具有自己的独特性”两个方面来考察。

(五) 分类总结出分析的结论。

用相关规则对有机化合物进行构性相关分析后, 最终要将各类有机化合物(除烷烃外)的反应性能按官能团的反应、烃基的反应、官能团和烃基共同参与的反应三大类进行归纳总结。

第九节 有机化学与农林科学的关系

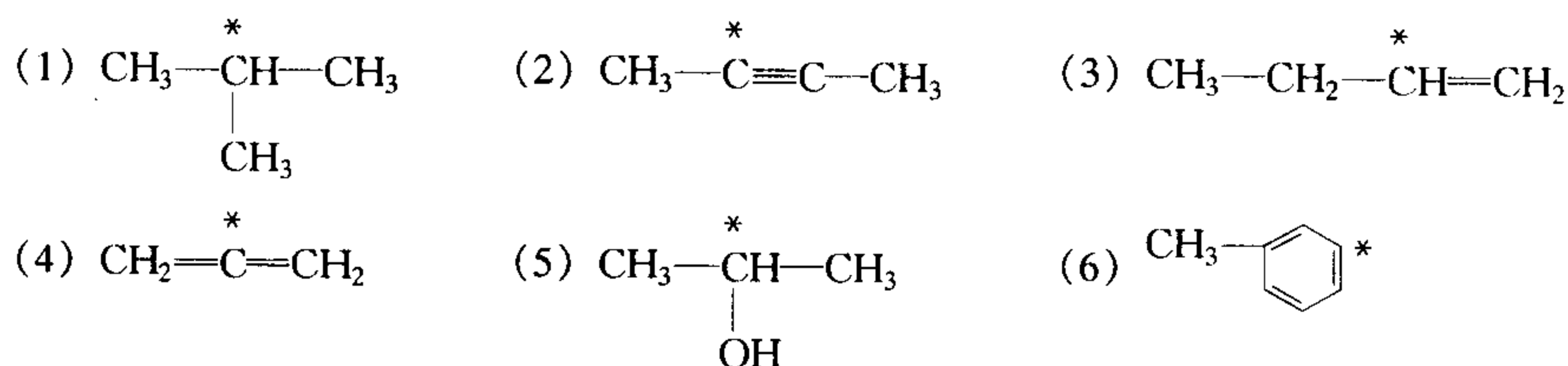
人类对有机化合物的认识、加工和利用始于农业。例如, 在有史以前, 人们即知道制酒、制醋、用甘蔗制糖和熬制植物获取治病的药剂。这些早期的作坊生产, 实际上就是对农林产品中所含有机物质的加工利用。随着科学的进步, 虽然工业独立于农林业之外, 但是有机化学和农林业的密切关系却是长存不衰的。几百年来, 农林业不但为工业提供了各式各样的原料, 而且给有机化学提出了许多研究新课题和新领域。有机化学之所以发展到像今天这样丰富多彩, 是与农林业的发展和需求分不开的。

农林业促进了有机化学的发生和发展。同样, 有机化学对农林业的发展和飞跃也是至关重要的。首先, 农林科学研究的对象是动植物, 而动植物体主要是有机化合物构成的。人们要想使动植物能优质高产, 除了必要的外界条件外, 必须了解组成动植物体的那些有机化合物的结构、性质, 以及它们在生物体内合成、分解和转化的情况。人们只有对这些物质的结构、性能和变化规律认识以后, 才有可能深入研究动植物体在各个阶段的生理生化状态和生长变化规律, 进而掌握和控制它们的生长发育动向, 达到农林牧副渔高产丰收。其次, 有机化学工业可以为农林业生产提供各种物质条件, 例如, 可以提供土壤结构改良剂; 农用塑料薄膜; 植物生长调节剂; 作物育种的化学杀雄剂和化学诱变剂; 蔬菜和果品保鲜剂、催熟剂; 化学除草剂; 高效低毒的杀虫剂和杀菌剂; 昆虫的引诱剂和不育剂; 家畜繁殖育种上用的各种前列腺素和激素等等。可以说, 现代农林业的发展离不开有机化学。第三, 农林科学是生物科学的一个重要组成部分。现代生物科学正在向分子水平上发展。毫无疑问, 现代农业和林业也必将向分子农业和林业的方向发展。所谓分子农业和林业, 就是从分子的水平上去研究农林科学, 把农林科学上的问题归结到动植物在各个发育阶段中的分子结构问题, 分子的大小和形状、分子间和分子内的作用力、官能团化学、酸碱度、生物氧化、各种

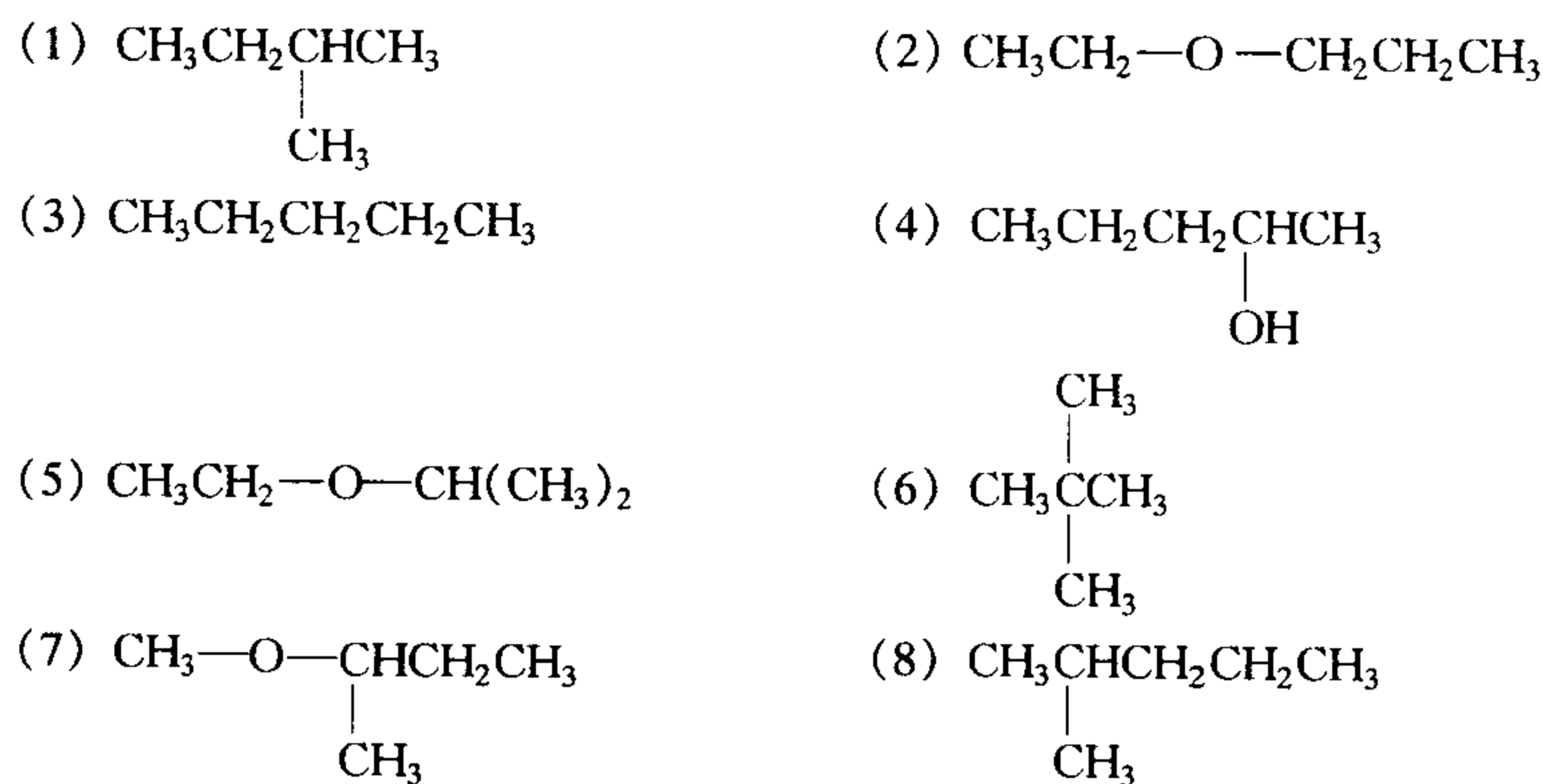
分子间的转化、反应速率和各种能量变化,以及不同的动植物体中核酸的组成、结构,它们在遗传中的功能和变化等。分子农林科学的发展必将使农林业发生根本的变化。这里所说的分子,实际上就是有机化合物的分子。由此可见有机化学与农林业发展的关系。最后,有机化学是高等农林院校的一门重要基础课,所以,掌握有机化学的基本知识、基本理论和实验技能对学好专业课和专业基础课也是十分必要的。

习 题

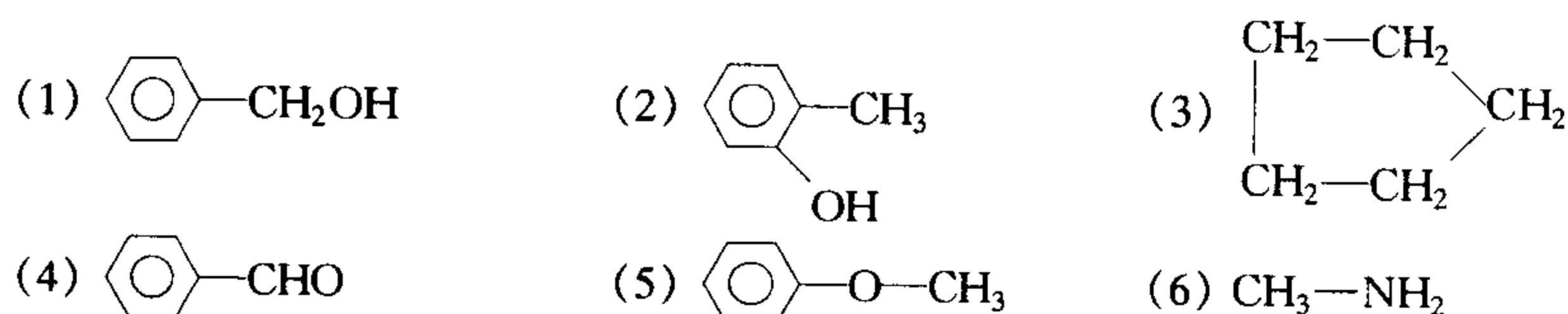
1. 指出下列化合物中带“*”号碳原子的杂化类型:



2. 指出下列化合物中哪些化合物互为同分异构体?

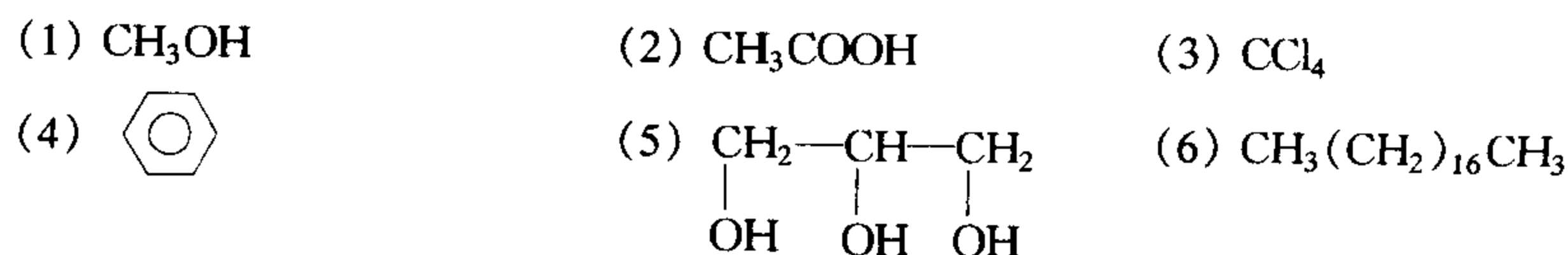


3. 下列化合物各属于哪一类化合物?



4. π 键是怎样构成的? 它有哪些特点?

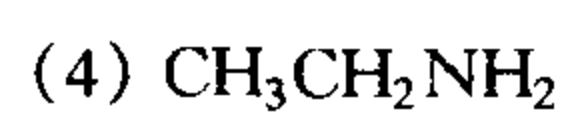
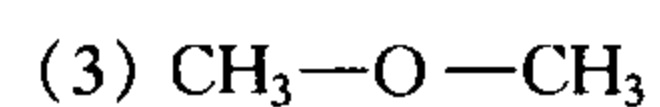
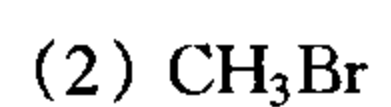
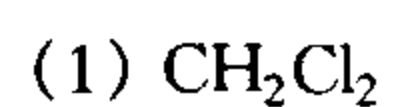
5. 下列化合物哪些易溶于水? 哪些难溶于水?



6. 某化合物的实验式为 CH , 其相对分子质量为 78, 试推算出它的分子式。

7. 某化合物的相对分子质量为 80, 其元素组成为: C 45%, H 7.5%, F 47.5%。试推算出它的分子式。

8. 下列化合物是否有偶极矩? 如果有, 请指出方向。



第二章 波谱法在有机化学中的应用

近几十年来,人们在有机化合物的结构测定上广泛使用了紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱等方法。利用这些波谱所提供的各种数据和结构信息成功地鉴定了大量未知结构的有机化合物,使结构鉴定工作发生了根本的变化,从而促进了有机化学的迅速发展。

与经典的化学方法相比较,波谱方法不仅具有快速、灵敏、准确、重现性好等优点,而且需要样品量少($1\text{ }\mu\text{g}$ 到 20 mg);除质谱外,用过的样品还可以回收利用。现在波谱法的应用范围已扩大到整个有机化学及其相关领域。随着农业科学进入分子水平,波谱法在农业上的应用必将与日俱增。另一方面,由于波谱仪的不断改进,性能越来越完备,灵敏度和分辨率越来越高,使过去难以做到的事如今可迎刃而解。例如,利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术,可以测出人体血液中含有 $10^{-11}\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 水平的四氢大麻醇(一种从大麻中提取的物质);用快原子轰击(FAB)质谱,可以提供相对分子质量为 15 000 的糖蛋白的结构信息;用激光和磁场解吸作用产生的分子离子质谱,可显示出 DNA 片段聚合物的分布情况;用二维核磁共振谱技术,可以测定用 X 射线技术无法测定的类似体内生物分子行使功能状态下的结构。从昆虫体内分离得到的昆虫激素,样品量极少,也只有采用波谱方法才有可能在较短的时间内测定出它们的结构。由此可见,波谱法在现代科学研究中的重要性。当然,这并不是否定化学方法。在实际工作中,如果把波谱法和化学方法结合起来,取长补短,得到的结论将会更可靠。

第一节 电磁波和吸收光谱

如果我们用一束波长连续变化的电磁波照射某种样品时,将会发现样品能选择吸收一定波长的电磁波,若用仪器把它记录下来,便可以得到一根根谱线或一条连续变化的曲线谱图,这就是所谓的吸收光谱。

物质吸收光能后,引起分子内能级的跃迁,即从低能级状态跃迁到高能级状态,并产生相应的吸收光谱,例如,有机分子吸收了可见-紫外光后,引起价电子能级跃迁而产生可见-紫外光谱;吸收红外光后,引起价键振动能级跃迁,产生红外光谱;若分子吸收了无线电波,则引起原子核自旋能级的跃迁,产生核磁共振谱。各种波谱吸收的波长范围及其能级跃迁情况如表 2-1 所示。

表 2-1 各种波谱吸收的波长范围及跃迁方式

波谱类型	波长范围	能级跃迁方式
可见-紫外光谱	200~800 nm	价电子由成键或非键轨道跃迁到反键轨道, 如 $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$
红外光谱	2.5~25 μm (4 000~400 cm^{-1})	价键的振幅增大
核磁共振	0.3~10 m (1 000~30 MHz)	核自旋取向跃迁

物质对光的吸收与分子的结构密切相关,因为各种分子的结构互不相同,所以每种分子都有自己的特征光谱。

质谱是分子及其碎片的质量谱,在本质上不属于波谱范畴,但它可以提供许多有关分子结构的信息,故是现代结构测定中必不可少的技术,与上述各种波谱法结合起来使用能顺利地解决结构问题。另一方面,在质谱仪原理中有所谓“离子光谱学”的现象和概念,所以把质谱也当作一种波谱方法。

第二节 质谱(MS)

一、基本原理

有机分子经受一定能量的电子轰击之后,便会形成各种阳离子,这些离子在前进中受电场和磁场的作用而进行质量色散,即按照其质量数和电荷数之比(简称质荷比, m/e)的大小依次排列成谱,记录下来即为质谱,常写成 MS(Mass Spectrography 的简写)。

测定质谱的仪器叫质谱仪。它主要由离子源(包括样品室和电离室)、分离管和磁铁、收集器(包括检测器和放大器)和记录系统三大部分组成(图 2-1)。

在离子源中,样品分子受到 70 eV 电子流的轰击,从而丢失外层电子生成正离子流。离子源中的排斥电极产生的正电势将正离子流排出电离室,同时,正离子流又被一个具有 2 kV 正电位的加速板加速而进入磁分析器中的分离管,在磁分析器产生的磁场力作用下,正离子流运动轨迹由直线变为弧线。各种正离子在分离管的偏转程度与其 m/e 有关。 m/e 越大,其动量越大,偏转就越小;反之, m/e 越小,偏转就越大。离子运动轨迹的半径(R)与质荷比(m/e)、磁场强度(H)、加速电压(V)的关系为:

$$m/e = \frac{H^2 R^2}{2V}$$

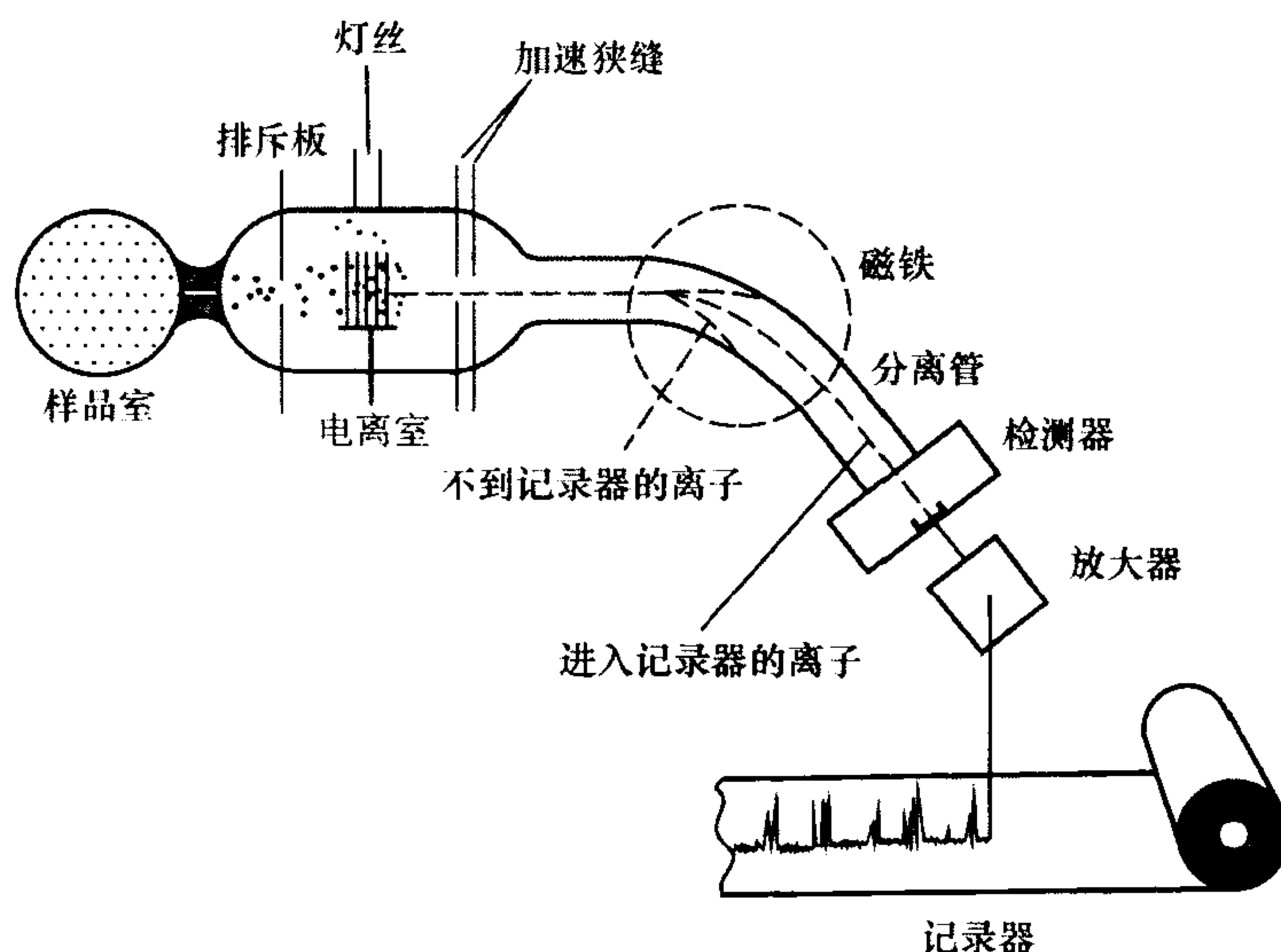


图 2-1 单聚焦质谱仪示意图

由上式可知, m/e 与 H 成正比, 与 V 成反比。当仪器的 V 和 R 保持恒定而使磁场由小到大逐渐增加时, 各种离子将会按照 m/e 的大小, 由小到大的顺序先后通过分离管而到达收集器。每个正离子在收集器中取得一个电子以中和其正电荷, 于是收集器电路就产生了电流, 经放大, 并依质荷比的函数记录下来, 便得到样品的质谱。每个离子峰的强度与其离子的相对数目成正比。

二、质谱图的表示法

质谱图最常用的是直角坐标图示法, 横坐标表示离子的质荷比, 纵坐标代表离子的相对强度, 又称相对丰度, 是人为地将最强的峰定为 100, 其余离子峰的强度用对它的百分比来表示。离子峰用竖直线表示, 直线所在横坐标的位置为离子的质荷比, 因为大部分离子的电荷为 1, 所以一般把 m/e 都看作是离子的质量 (m)。竖直线的高度表示离子峰的相对丰度。图 2-2 为苯甲酸甲酯的质谱图。

三、质谱在有机化学中的应用

下面简要介绍质谱在结构测定中的部分应用。

(一) 测定相对分子质量

一般来说, 质谱图中分子离子峰的质量数就相当于该化合物的相对分子质量。但是, 质谱中最高质量的离子峰不一定是分子离子峰。因此, 在判别分子离子峰时, 首先要检查最高质量的离子峰是否具有分子离子峰的特征; 其次要确

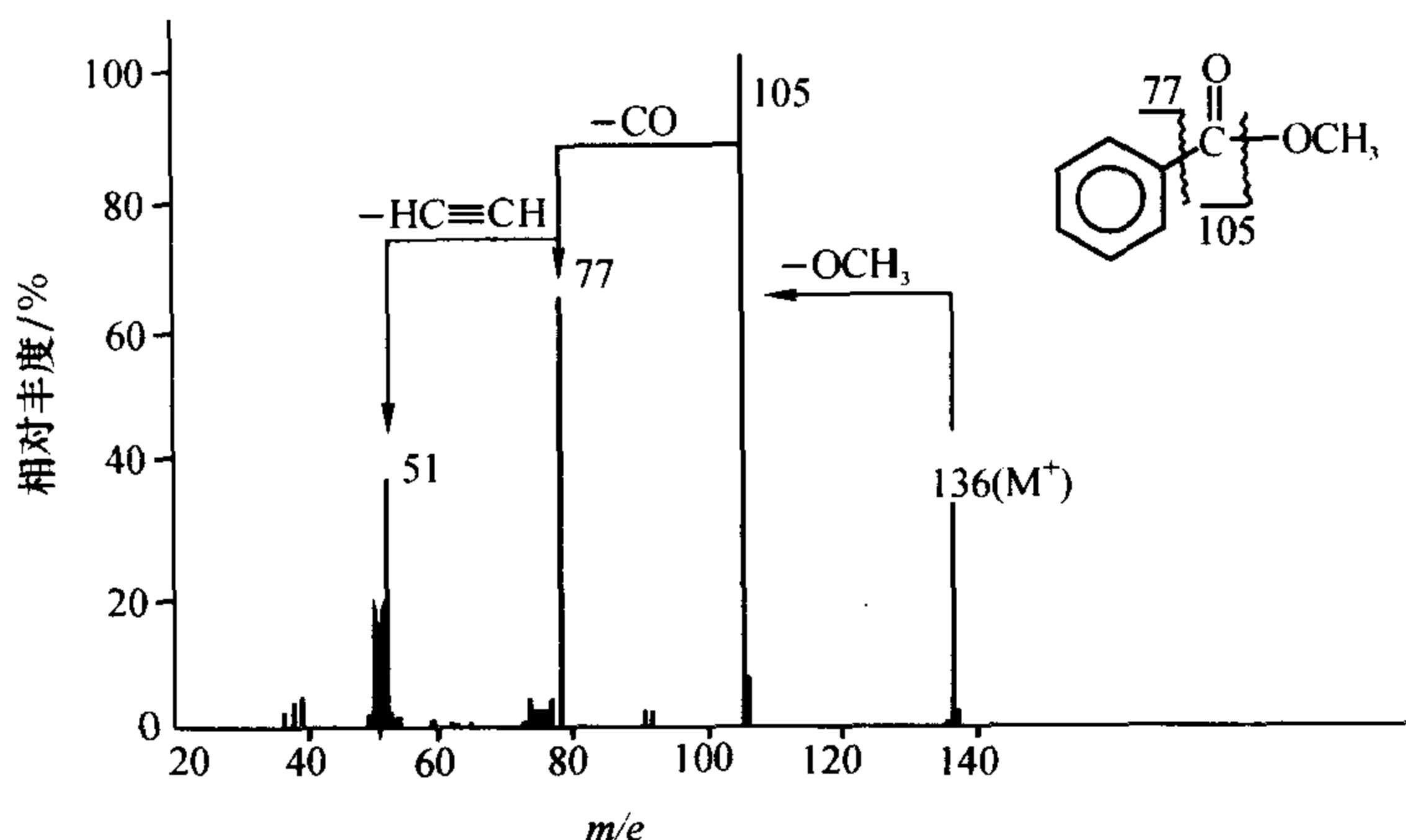


图 2-2 苯甲酸甲酯的质谱图

证该离子峰不是杂质离子峰或碎片离子峰。分子离子峰一般具有下列两个特征：

1. 质量数符号“氮素规律” 所谓“氮素规律”是：由 C, H, O, N 组成的化合物中，若分子中含有奇数个氮原子，分子离子峰的质量一定是奇数。如果分子中含有偶数个氮原子或不含有氮原子，分子离子峰的质量一定是偶数。

2. 分子离子峰与邻近峰之间的质量差是合理的 一般认为分子离子峰与其相近的其它离子峰之间的质量差出现 15 (CH₃), 17 (OH), 18 (H₂O), 30 (CH₂O, NO) 等是合理的。如果出现 4~13, 21~26, 37, 38, 50~53, 65, 66 时，则视为不合理，因为这些质量差是不可能直接由分子离子得到的。

有时在质谱图中可能不显示分子离子峰。此时，可以通过改变实验手段，例如把轰击电压降至化合物电离能(10 eV)附近，或改用化学离子源(CI)、场解吸离子源(FD)、快原子轰击离子源(FAB)等，便可得到较强的分子离子峰。

采用高分辨质谱测定相对分子质量时，可以获得精确到小数点后第六位数的分子离子质量，这是其它方法无法比拟的。所以，利用质谱法测定相对分子质量具有快速、精确和耗样非常少的优点。

(二) 确定分子式

由于有机化合物的元素组成比较简单，所以精确到小数点后第六位的分子离子峰对应着唯一的分子组成。因此在高分辨质谱法中，根据精密的相对分子质量便可确定分子式。在低分辨质谱法中，则常采用同位素峰强度比值法来确定。

除 F, I, P 外，一般组成有机化合物的元素都含有天然重同位素。因此，在质谱中会出现含这些同位素的离子峰。在自然界各同位素的丰度比率是恒定

的,这种比率称为同位素天然丰度比。它是重同位素丰度对最轻同位素丰度的百分比。例如, ^{13}C 和 ^{12}C 的天然丰度比为 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = \frac{1.1080}{98.8920} \times 100\% = 1.12\%$ 。表2-2列出了某些元素的重同位素与最轻同位素的天然丰度比值。

表 2-2 一些重同位素与最轻同位素天然丰度比值

同 位 素	^{13}C	^2H	^{17}O	^{18}O	^{15}N	^{33}S	^{34}S	^{37}Cl	^{81}Br
相对丰度/%	1.12	0.0145	0.037	0.204	0.366	0.80	4.44	31.96	97.92

同位素峰的强度比相当于分子中每种原子同位素的天然丰度比,例如,甲烷的质谱中 $M+1$ 峰($m/e=17$)的强度是 M 峰($m/e=16$)的 1.12% (^2H 的丰度比值为 0.0145% 可忽略)。乙烷中含有两个碳,同位素峰的相对强度为 $\frac{M+1}{M} = 2.24\%$ 。由此可见,分子式不同,同位素峰的强度百分比也不同,因此,由各种分子式可以计算出这些百分比值。贝农(Beynon J H)的“碳、氢、氮和氧的各种组合质量和同位素丰度比”数据表,就是根据这种原理计算编制成的。据此,当由质谱中测定出 $M+1$, $M+2$ 等同位素峰强度比值后,即可从贝农表推定相应的分子式。由于 ^{34}S , ^{37}Cl , ^{81}Br 的天然丰度较大($M+2$ 均大于 4%),含有这些同位素的化合物特别容易鉴别。例如,某化合物的质谱数据为 $M^+(150)100\%$, $M+1(151)11.1\%$, $M+2(152)0.8\%$, 求其分子式。因为化合物的 $\frac{M+2}{M} < 4\%$, 所以此化合物不含有 S, Cl, Br。查贝农表知质量数为 150 的式子共有 29 个,其中 $M+1$ 峰的百分比值在 $10\sim 12$ 的式子共有下列 6 个:

分子式	$M+1$	$M+2$
① $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}$	10.34	0.68
② $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$	10.71	0.52
③ $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{N}_2$	11.60	0.61
④ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	11.07	0.71
⑤ $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}$	11.44	0.60
⑥ $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{O}$	11.96	0.85

在上面各式中,第①、⑤两式因含奇数 N,与相对分子质量为偶数不符,可排除。第③、⑥两式中因含 H 数量太低,不合理,也可排除。余下的两式中,第④式($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$)的 $M+1$ 同 M 的比值最接近 11.1% , $M+2$ 同 M 的比值也很接近 0.8% , 因此,推定分子式应是 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ 。

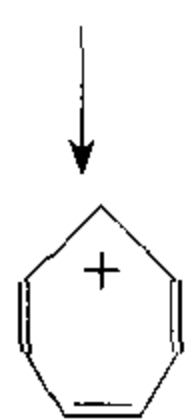
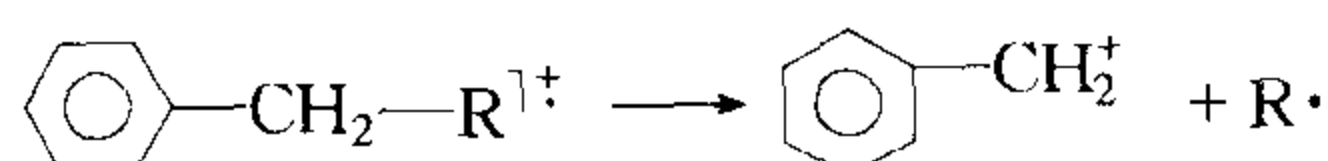
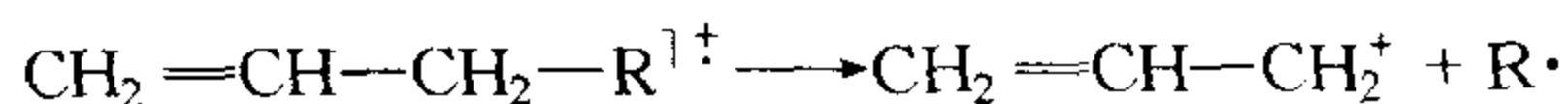
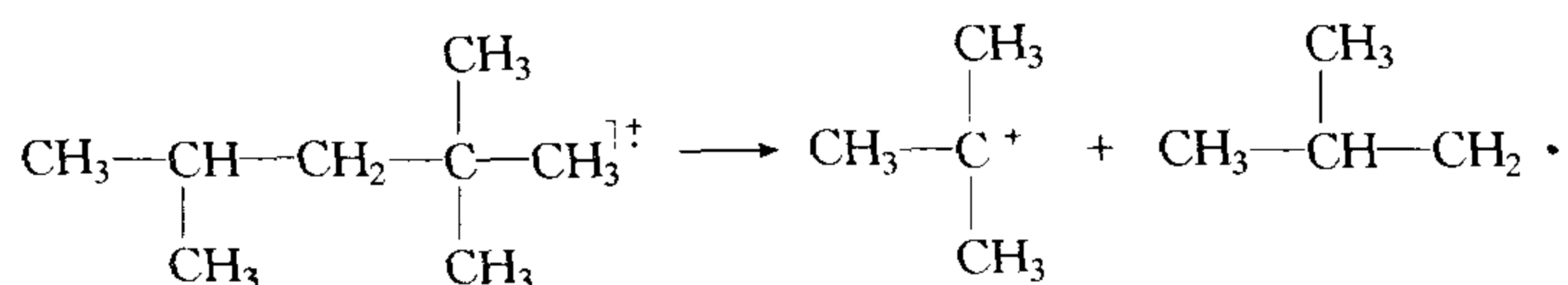
(三) 利用质谱提供的结构信息推断化合物的结构

质谱中除分子离子外,还有许多碎片离子,碎片离子的形成与分子结构有密

切关系。它们的裂解有一定规律,在掌握了这些规律之后,就有可能根据碎片离子来判断特异官能团或结构单位的存在。然后再配合其它波谱的信息,就可以把分子结构推断出来。

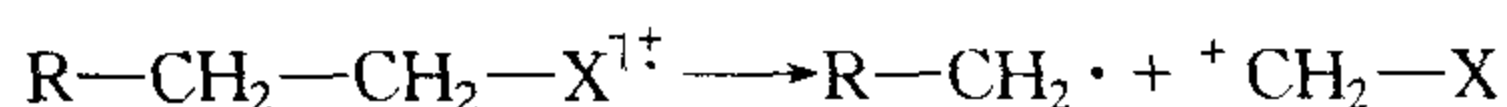
一般来说,下列几种裂解容易发生:

1. 产生分支碳正离子、烯丙基离子、苄基离子或草镞离子的裂解。例如:



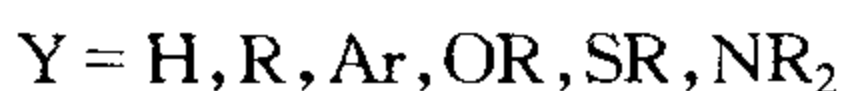
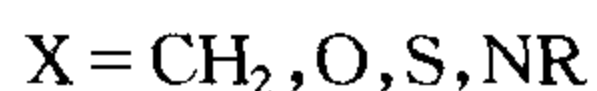
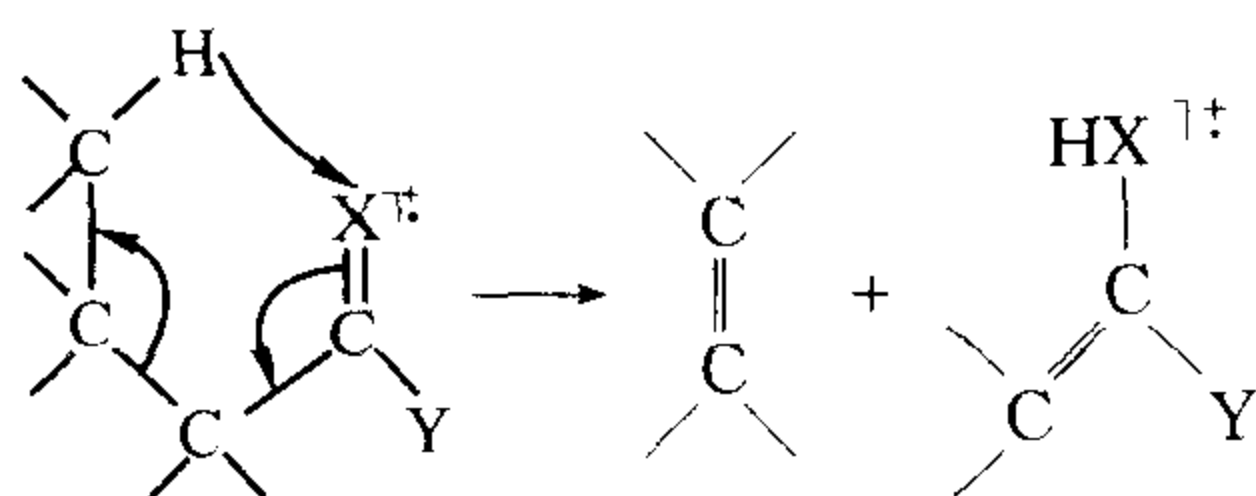
草镞离子

2. 含有杂原子官能团的分子易发生 α -裂解:



3. 引起中性分子脱离的裂解:含有氧、硫或氮的分子离子容易失去稳定性高的中性小分子(如 H_2O , H_2S , NH_3 , HCN , CO , CO_2 等),生成碎片离子。

4. 经过六元环迁移状态的裂解,例如麦克拉弗梯(McLafferty)重排。



(四) 可以借助质谱鉴定两个化合物是否相同。

(五) 可以利用质谱对混合物进行定性定量分析。

问题 2-1 有一束含有各种不同 m/e 的离子,在一个具有固定狭缝位置和恒定的电位 V 的质谱仪中产生。磁场强度 H 慢慢地增加,首先通过狭缝的是最小还是最大 m/e 的离子? 为什么?

第三节 红外光谱(IR)

一、基本原理

有机化合物分子中的共价键总是处于不停地振动状态。键的每一种振动都有不同的振动能级。当某一种键吸收了能量之后,成键电子便由低能级跃迁到高能级,此时,键将以更大的振幅振动。红外光谱就是分子中不同的共价键吸收了红外光后发生振动能级的跃迁而产生的。由于分子振动能级跃迁时,亦伴随有分子转动能级的改变,因而实际测得的振动光谱中也含有转动光谱,使得谱线变宽而成为吸收带,所以红外光谱也叫分子振动-转动光谱。

分子振动可分为两类:伸缩振动(ν)和弯曲振动(δ)。

伸缩振动(ν)是改变键长的振动。包含有对称伸缩振动(ν_s)和逆对称伸缩振动(ν_{as})。

弯曲振动(δ)是指键长不变而键角改变的振动。包括有剪式振动、平面摇摆、非平面摇摆和扭曲等。图2-3列出了亚甲基的各种振动方式:

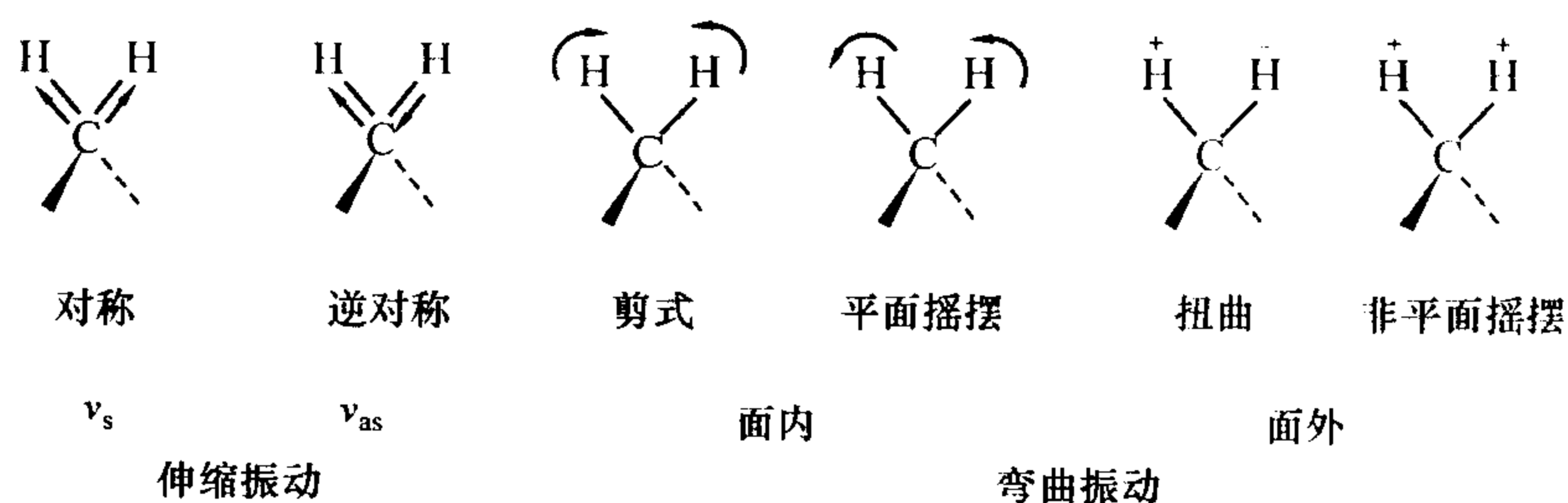


图 2-3 亚甲基的各种振动方式

一定频率的红外光经过分子时,被分子中具有相同振动频率的键所吸收,并转化为键的振动能,使键振动的振幅增大。如果分子中没有相同频率的键,红外光就不会被吸收。因此,当用一束连续改变波长的红外光照射样品时,分子中的各化学键就会选择性地吸收与自己振动频率相同的红外光,因而通过样品的红外光在一些区域变得较弱,如果用仪器按照波数(或波长)记录透射光的强度,就会得到一条表示吸收谱带的曲线,这就是红外光谱图。

二、红外光谱的表示方法

红外光谱图的纵坐标为透射比($T, 0 \sim 100\%$),两个横坐标分别为波长

($\lambda/\mu\text{m}$)和波数(σ/cm^{-1})。波长和波数的关系如下:

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

在红外光谱图中,有两种记录方式,即用波数呈线性记录和用波长呈线性记录,两种光谱有差异,现在大多数采用波数线性记录。用波数表示吸收峰位置,用透射比表示峰强度。图2-4是1-辛烯的红外光谱图。峰强度一般分为强(s),中(m),弱(w),可变(v)或肩峰(sh)等级别。峰强划分的标准一般采用 $T < 60\%$ (s); $T = 80\% \sim 60\%$ (m); $T > 80\%$ (w)。

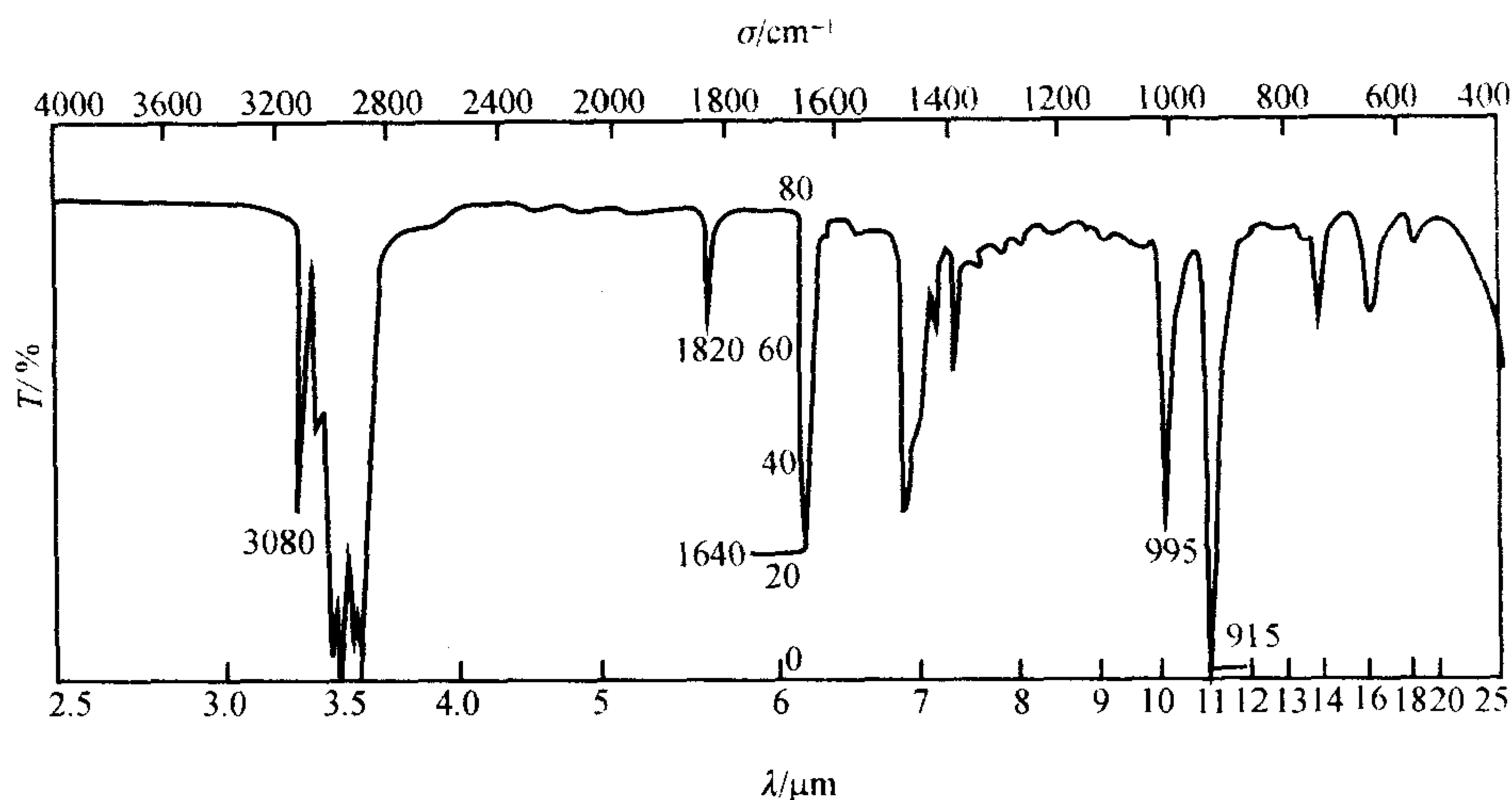


图2-4 1-辛烯的红外光谱图

三、红外光谱在有机化合物结构测定上的应用

有机化合物中各种键的红外吸收总是出现在一定的波数范围内,具有很强的特征性,故这种吸收称为特征吸收,例如 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的特征吸收范围在 $1760 \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ 之间。特征吸收峰尖所指的波数值称为特征频率。这些特征频率是红外光谱法定性分析的依据。根据某一种键的特征频率就可判断某种基团的存在,因而红外光谱有助于辨认有机化合物所属的类别。

人们总结了大量的有机化合物红外光谱资料后,将各种基团的特征频率汇集成表(如表2-3),这种表称做特征频率表。利用此表可以方便地确定谱图中各吸收峰的归属,对鉴定化合物的结构极为有用。

表 2-3 各类基团的红外吸收特征频率

化合物类型	基 团	频率范围/cm ⁻¹
烷 烃	C—H (ν)	2960~2850 (s)
	(δ)	1470~1350 (s)
烯 烃	=C—H (ν)	3080~3020 (m)
	(δ)	1100~675 (s)
芳 烃	=C—H (ν)	3100~3000 (m)
	(δ)	870~675 (s)
炔 烃	≡C—H (ν)	3300 (s)
烯 烃	C=C (ν)	1680~1640 (v)
芳 烃	C=C (ν)	1600, 1500 (v)
炔 烃	C≡C (ν)	2260~2100 (v)
醇、醚、羧酸、酯	C—O (ν)	1300~1080 (s)
醛、酮、羧酸、酯	C=O (ν)	1760~1690 (s)
一元醇、酚(游离)	O—H (ν)	3640~3610 (v)
(缔合)	O—H (ν)	3600~3200 (b)*
羧 酸	O—H (ν)	3300~2500 (b)*
胺、酰胺	N—H(NH ₂) (ν)	3500~3300 (b)*
		3500~3300 (m)
	(δ)	1650~1590 (s)
	C—N (ν)	1360~1180 (s)
腈	C≡N (ν)	2260~2210 (v)
硝基化合物	—NO ₂ (ν)	1560~1515 (s)
	(δ)	1380~1345 (s)

* (b)——宽之意。

从表 2-3 可以看到,大多数官能团的伸缩振动吸收谱带都出现在 1300 cm⁻¹以上区域,只有 N—H 的面内弯曲振动(~1600 cm⁻¹)也位于这个区,是一个例外。在这一区域里的特征吸收,对诊断官能团有很大价值,叫做官能团区。在 1300 cm⁻¹以下区域,虽然有少数几个特征吸收可以指认,但大多数谱带属于弯曲振动和组合频,强度弱、谱带复杂,很难确认这些谱带的归属。但这一区域的整个谱形却反映整个分子的结构特征。不同的有机化合物在这里都显示出各自特有的谱带,尤如人的指纹一样,故称为指纹区。虽然此区谱带对诊断官能团无多大实用价值,但对鉴定化合物是否为同一物质则特别有用。

(一) 确定官能团的存在及化合物的类别

在有机化合物结构分析中,用红外光谱推断结构式是较为困难的。然而,用红外光谱确定化合物中含有的官能团及其类别,则是简便而可靠的。如何解析一张红外光谱图呢?一般程序是:首先审视 1700 cm⁻¹附近有没有 C=O 吸收,

这是最醒目而又易识别的强吸收峰。如果在 1700 cm^{-1} 附近有一个中等宽度的吸收,且是全谱最强者,表明有 $\text{C}=\text{O}$ 存在。然后,再审查下列各相关峰是否存在。

1. 若 $3300\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ 区间有一宽散峰($-\text{COOH}$ 中的 OH),表明 $-\text{COOH}$ 存在,为羧酸。

2. 若 $3500\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 区间有一中等强度的双峰,表明有一 NH_2 ,单峰则是

NH ,可判定 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}_2$ 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 存在,为酰胺。

3. 若 $1300\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ 区间有强吸收峰,表明 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—C—}$ 存在,为羧酸酯。

4. 若 $1810\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ 区间有两个相差约 60 cm^{-1} 的强双峰($\text{C}=\text{O}$),

在 1250 cm^{-1} 左右有一中强吸收峰(C—O),表明 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 存在,为酸酐。

5. 若 2820 cm^{-1} 和 2720 cm^{-1} 附近出现中强的双峰,后者较尖锐者是

$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—H}$,为醛。

6. 若以上五种峰均不存在时,则此样品为酮。

如果在 1700 cm^{-1} 附近无吸收峰,即 $\text{C}=\text{O}$ 不存在,那就自左向右逐区检查:

1. 若 $3600\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 区间有强宽吸收峰($-\text{OH}$), $1300\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 区间也有强吸收(C—O),则是醇或酚。

2. 若在 3500 cm^{-1} 附近有两个中强峰($-\text{NH}_2$)或单峰(NH); $1360\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ 区间有强峰(C—N),为伯胺或仲胺。

3. 若 $1300\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ 区间有强峰(C—O),但在 $3600\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 无吸收(无 $-\text{OH}$ 存在),则为醚。

4. 若 $1680\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 区间有弱到中强的吸收峰($\text{C}=\text{C}$),且有 $3080\sim 3020\text{ cm}^{-1}$ 的中强峰($\nu_{\text{C—H}}$), $1000\sim 675\text{ cm}^{-1}$ 区间有强峰($\delta_{\text{C—H}}$),表明为烯。

5. 若 1600 和 1500 cm^{-1} 附近有中强峰($\text{C}\equiv\text{C}$),且 $2000\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 区间有一组弱的多重峰, 3100 cm^{-1} 区间有弱到中强峰($\nu_{\text{C—H}}$), $870\sim 675\text{ cm}^{-1}$ 区间有

强峰($\delta_{\text{C-H}}$),证明有苯环存在。

6. 若 3300 cm^{-1} 附近有强峰($\nu_{\text{C-H}}$),在 $2260\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 区间有中强尖峰($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$),则为炔。

7. 若 $2260\sim 2210\text{ cm}^{-1}$ 区间有中强尖峰($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$),而在 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 无吸收,则为腈。

8. 若以上各基团均没有,除在 3000 cm^{-1} 附近有一组最强峰外,仅在 $1470\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 有吸收,则为烷烃。

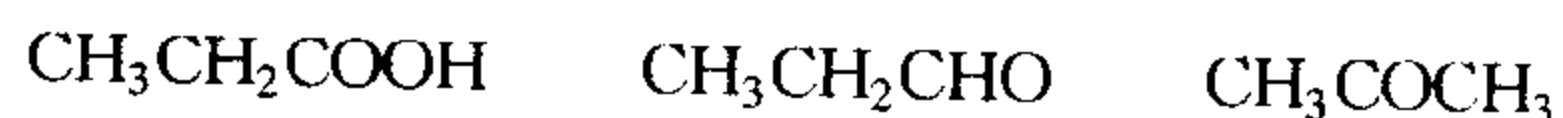
(二) 利用标准谱图鉴定有机化合物

现在已有数以万计有机化合物的红外光谱被测定出来,并汇编成册,称为标准谱图集,或制成卡片和索引可供查阅。只要把试样的光谱与标准谱图进行比较,如果二者完全一致,尤其是指纹区完全吻合,一般便可认为二者为同一种物质。此外,还可以根据试样光谱中多出的吸收峰,判定样品的杂质情况。

常用的标准谱图是萨特勒红外谱图集(Sadtler Infrared Spectra),由美国 Sadtler 研究实验室出版,分为纯化合物标准谱图和商品谱图两部分。前者已有纯化合物红外标准谱图 47 000 多张(棱镜分光)和 35 000 多张(光栅分光)。后者按照 ASTM(美国材料试验学会)分类法分为农业化学品、多元醇、表面活性剂、香料和香味、纤维、溶剂、石油化学品、药物、食品添加剂、染料、颜料和着色剂等 20 种。而且还在继续出版新的谱图集。

谱图集附有按字母顺序排列的化合物名称索引、化合物种类索引、官能团索引、分子式索引和波长索引(又名 Spec Finder)。波长索引可根据未知物光谱中几个强峰的波长便可查出光谱图号码和化合物。因此,利用标准谱图鉴定化合物是很方便的。

问题 2-2 在 $4000\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 范围,下列化合物的红外光谱有何不同?



第四节 紫外光谱(UV)

一、基本原理

有机化合物的紫外光谱是分子吸收了紫外光后,价电子或非键合电子由低能态跃迁到高能态而产生的。一般仪器测定波长范围为 $200\sim 800\text{ nm}$ 区域(即紫外-可见光区)。其中 $200\sim 400\text{ nm}$ 的近紫外区最为有用。

有机化合物对紫外光吸收与分子的电子结构有密切关系,只含 σ 键的化合物在紫外-可见光区内无吸收,因此,紫外光谱提供的分子结构信息要比其它光谱少,在定性鉴定上受到较大的限制。但是对某些化合物,如含有 π 键的化合物,特别是在具有特征吸收的共轭体系的结构测定中,它仍是不可缺少的手段。

(一) 紫外光谱及其表示法

当用一束波长连续变化的紫外光照射一定浓度的样品时,通过紫外-可见分光光度计可以测定样品对各种波长光线的吸光度,以波长为横坐标,吸光度(或摩尔吸收系数)为纵坐标作图,便可绘出一条紫外吸收曲线,即为该样品的紫外光谱。图 2-5 是 3,3'-二甲氧基联苯的紫外光谱图。

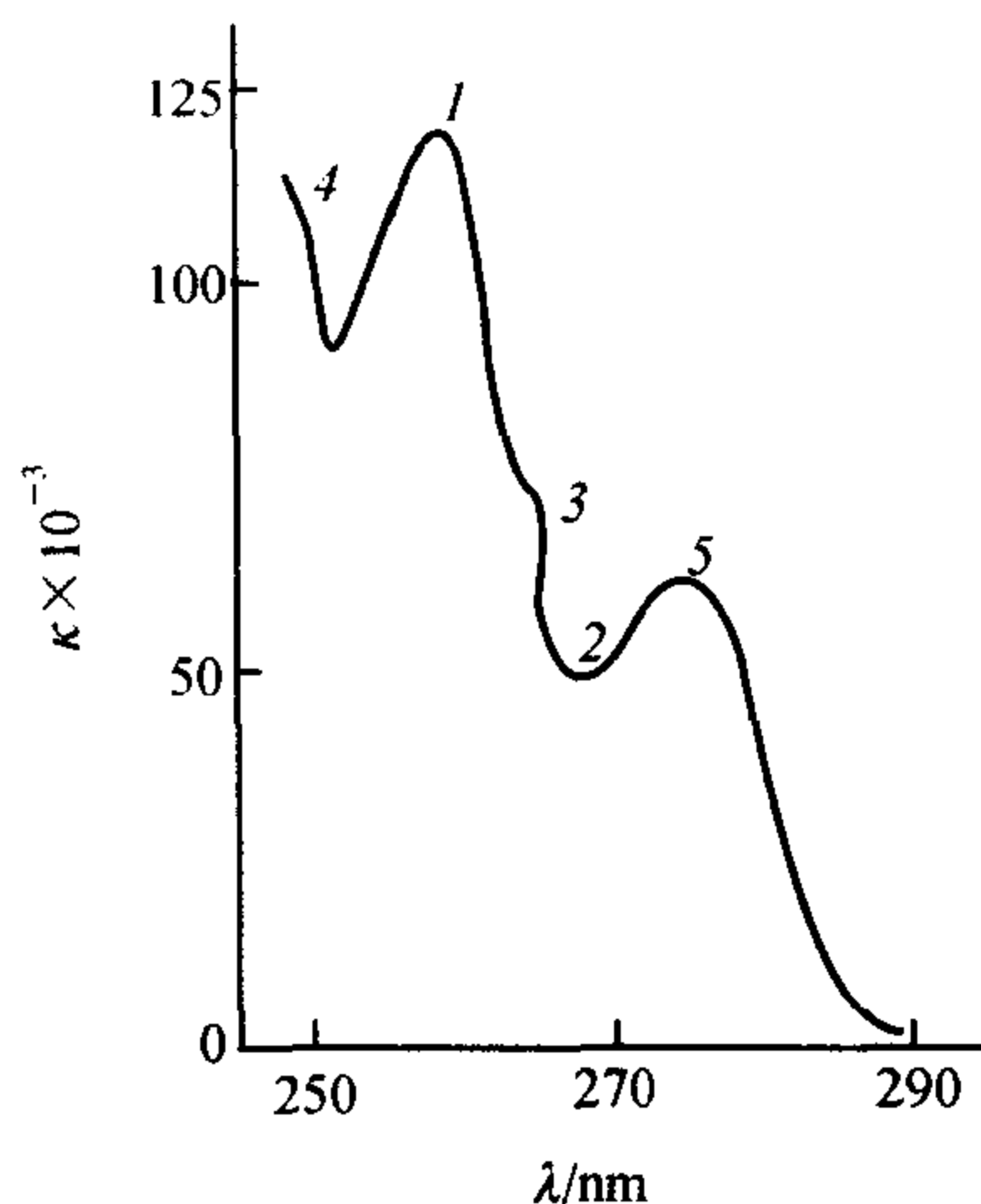


图 2-5 3,3'-二甲氧基联苯的紫外光谱图

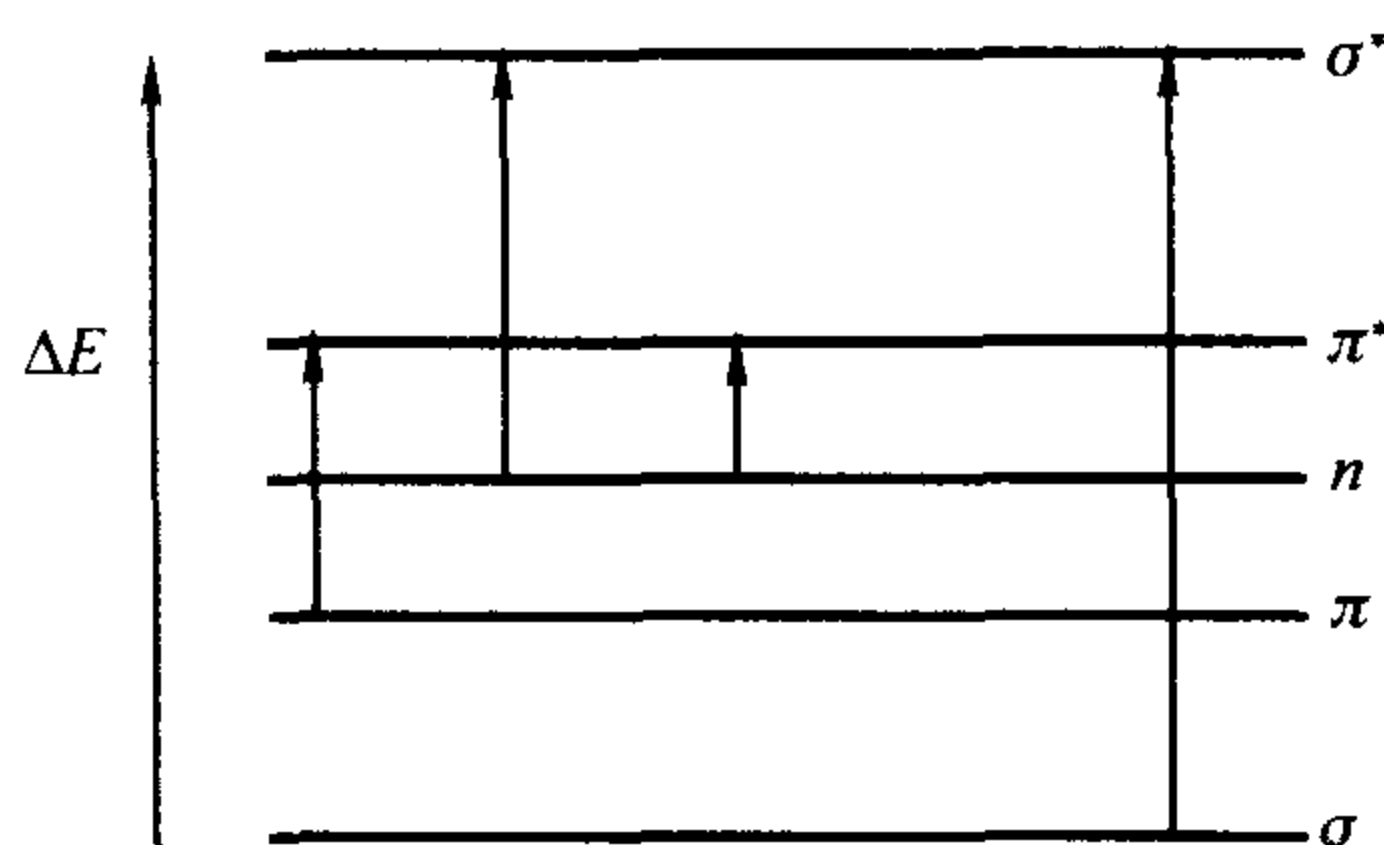


图 2-6 各类电子跃迁及能量示意图

紫外光谱中吸收峰的位置用峰尖所处的波长表示,强度则由峰尖相应的吸光度($A = \lg I_0/I$)(I_0 和 I 分别为入射光和透射光的强度)或摩尔吸收系数(κ)表示。吸光度(A)、样品的物质的量浓度(c)、液层厚度(L , cm)和摩尔吸收系数(κ)有如下的关系:

$$\kappa = \frac{A}{L \cdot c}$$

在整个光谱中,强度最大的吸收峰称为最大吸收,如图 2-5 中 1,其相应波长称为最大吸收波长,用 λ_{\max} 表示;光谱中最低的峰谷如图 2-5 中 2,称最小吸收,其相应波长称为最小吸收波长,用 λ_{\min} 表示;在 1 与 2 之间的 3 处有一拐点,称为肩峰;在吸收曲线的短波长一端,有一个吸收强度相当强但不成峰形的

吸收 4, 称为末端吸收; 而峰 5 称为最长波长吸收。最大吸收峰的 κ 值, 称为最大吸收的摩尔吸收系数, 用 κ_{\max} 表示。

λ_{\max} 和 κ_{\max} 值是化合物中电子跃迁引起的特征吸收。一般地讲, 不同化合物具有不同的电子结构, 因此, 具有不同的 λ_{\max} 值和 κ_{\max} 值。它们是鉴定化合物的重要依据。而 λ_{\min} 、肩峰和整个吸收曲线的形状均与分子结构有关, 其特征也随分子结构的不同而异, 都可以作为物质定性鉴定的依据。

(二) 电子跃迁类型及其吸收特征

有机化合物吸收紫外光的结果可激发 σ 电子、 π 电子和 n 电子(未成键的孤对电子)。这些电子受激后便由低能态的成键轨道或非键轨道跃迁到高能态的反键轨道上。各种电子跃迁的类型及其所需的能量大小如图 2-6 所示。

由图 2-6 可以看出, 各类电子跃迁所需的能量与其轨道能级差是一致的, 其大小顺序为: $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ 。

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ σ 电子跃迁需要的能量高, 故吸收波长在远紫外区, λ_{\max} 一般在 170 nm 以下, 因此, 饱和碳氢化合物在近紫外区(200~400 nm)没有吸收。

2. $n \rightarrow \sigma^*$ 这是 O, N, S, X(卤素)等原子上的未共用电子对的跃迁, 凡是含有这些杂原子的化合物都能发生这种跃迁。其 λ_{\max} 一般都在 200 nm 以下, 其中有些吸收峰可在近紫外区出现。

3. $n \rightarrow \pi^*$ 这种跃迁只有分子中同时含有未共用电子对的原子和 π 键时才会发生, 例如, $C=O$, $C=S$, $C=N$ 等。这种跃迁需要的能量最小, 吸收峰都在较长的波长区域, 例如, 醛酮化合物, 一般在 270~300 nm 区域出现此吸收。由 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收峰, 又称 R 吸收带, 此谱带具有两个特征: 一是强度小, κ_{\max} 小于 100; 二是随着溶剂极性增加向长波方向移动。

上面这些能够引起电子迁移而产生特征吸收的不饱和基团, 称为生色团。与生色团相连接, 能增加最大吸收波长和强度的基团, 如 OH, NH_2 , SO_3H , $COOH$ 和卤素等, 称为助色团。

4. $\pi \rightarrow \pi^*$ 这是含有双键、三键、芳环的分子中 π 电子的跃迁。所需能量介于 $n \rightarrow \sigma^*$ 与 $n \rightarrow \pi^*$ 之间, 一个孤立双键中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收, 一般在 200 nm 以下。共轭体系中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收则在 200 nm 以上, 其吸收带称为 K 吸收带, $\kappa_{\max} > 10^4$ 。随着共轭链的增长, 其吸收波长红移(又称深色移动, 即吸收的波长向长波方向移动), 强度也随之增大(图 2-7 和图 2-8)。

苯环的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生三个吸收带, 在 256 nm 附近的称为 B 带(苯型谱带)。在 184 nm 和 204 nm 附近出现的吸收带称为 E 带(乙烯型谱带), 前者为 E_1 带, 后者为 E_2 带, 它们的强度分别为 κ_{\max} 60 000 和 κ_{\max} 7 900。当苯环有生色团取代时, E_2 带与 K 带合并, 吸收波长发生红移, 例如苯乙酮:

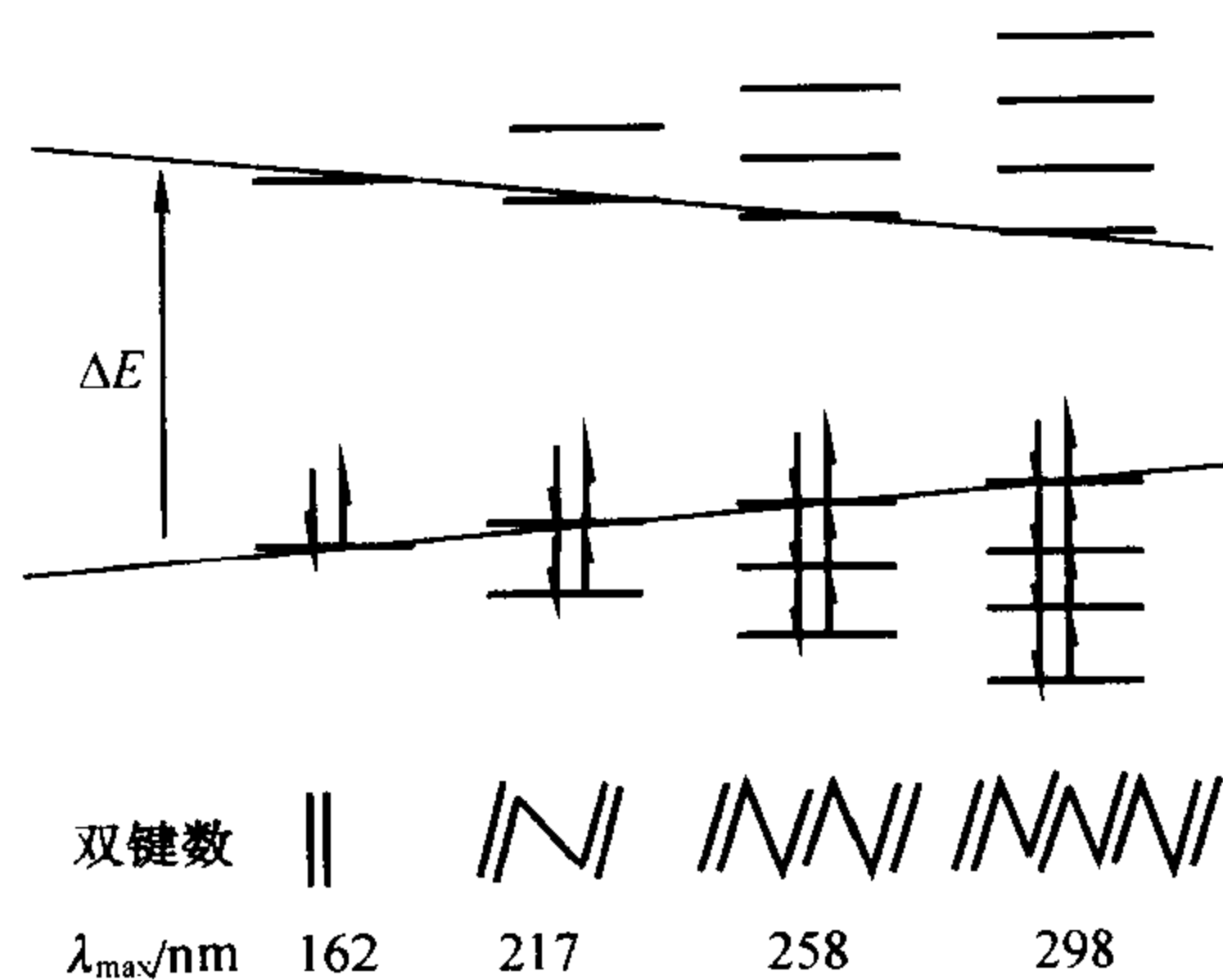
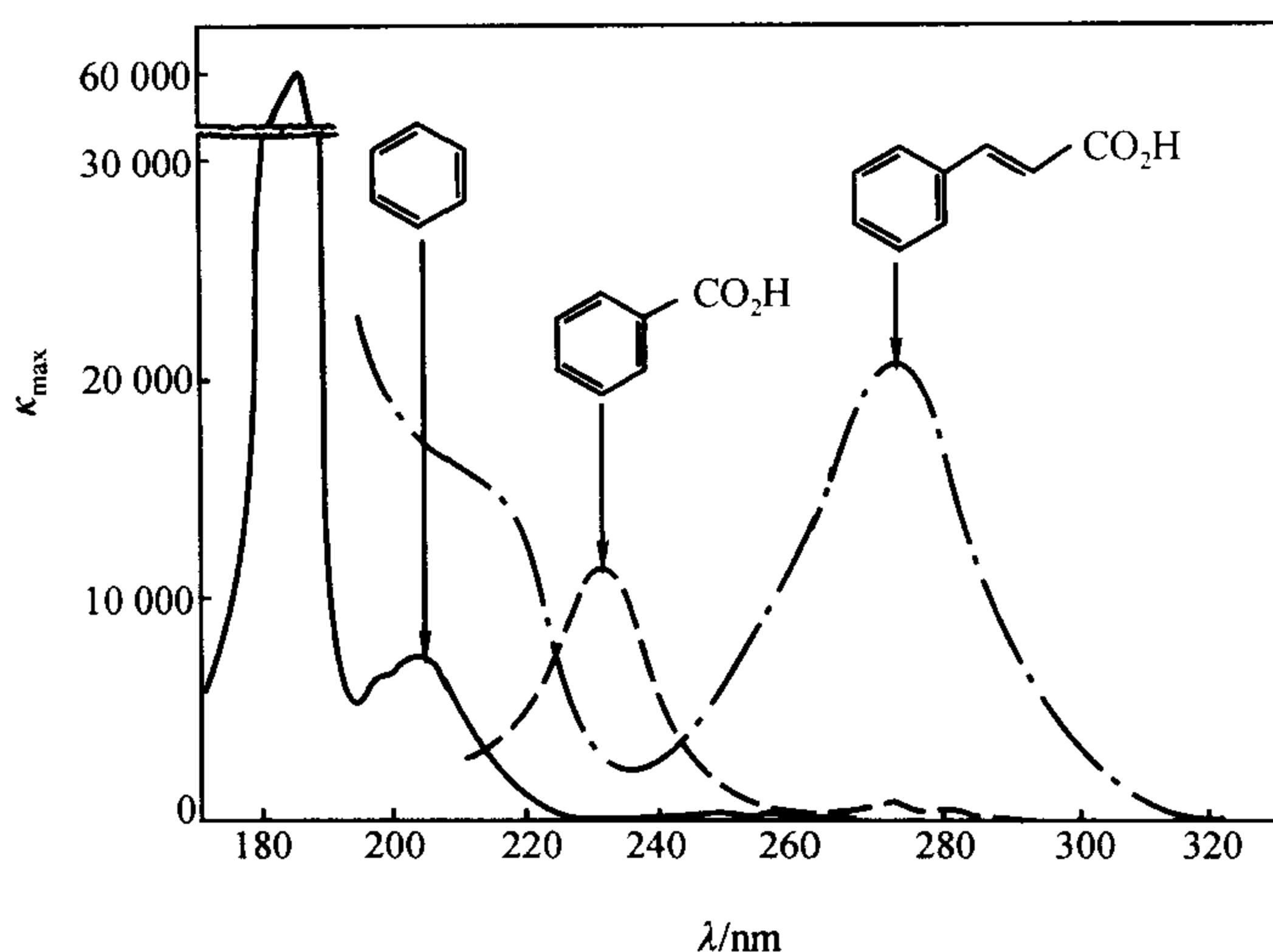

 图 2-7 共轭双键 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收的红移情况


图 2-8 吸收谱带波长和强度随着生色团和共轭链伸长而增加

K 带:	$\lambda_{\max} 240 \text{ nm}$	$\kappa_{\max} 13\,000$
B 带:	$\lambda_{\max} 278 \text{ nm}$	$\kappa_{\max} 11\,100$
R 带:	$\lambda_{\max} 319 \text{ nm}$	$\kappa_{\max} 50$

二、紫外光谱在有机化合物结构鉴定中的应用

(一) 判定分子中是否有共轭体系或某些官能团的存在

1. 当化合物在 200~400 nm 区无吸收,则表示这个化合物是饱和烃。
2. 如果化合物在 270~350 nm 区有很弱的吸收, $\kappa < 100$, 在 200~260 nm 以内无任何吸收,则可推断该化合物只有一个含未共用电子对的不饱和基团,例

如 $C=O$, $C=N$, $C=S$, NO_2 等。

3. 若光谱中有许多吸收带,且有一些出现在可见光区,则说明分子中含有一个共轭链生色团或含有多环共轭体系;如果化合物是有色的(硝基、偶氮基、1,2-二酮基、乙二醛、碘仿等除外),则分子中至少含有 4~5 个共轭的生色团和助色团。

4. 若光谱的 κ_{\max} 在 10 000~20 000 之间,说明分子中有 α, β -不饱和酮或共轭双烯存在。

5. 若光谱的 κ_{\max} 在 1 000~10 000 之间,则表明分子中有芳环存在;若光谱中出现 κ_{\max} 值 > 10 000 的谱带,并伴随出现一些 κ_{\max} < 10 000 的谱带时,则说明芳环上连有能够增长生色团的基团。

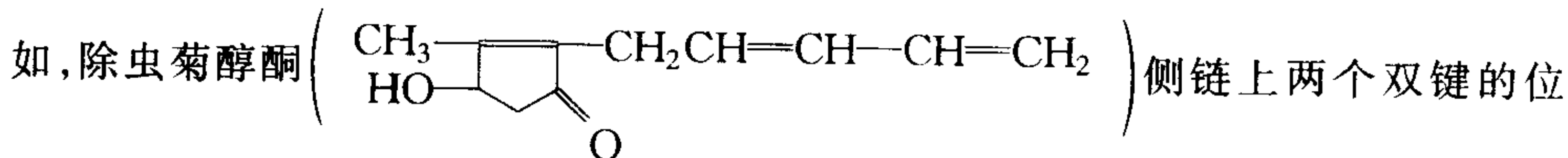
(二) 确定未知物的基本骨架

在 ^{13}C 核磁共振谱发展起来以前,应用紫外光谱确定未知物的基本骨架最为出色。自从 ^{13}C 核磁共振技术广泛应用以来它就显得逊色多了。但有时仍不失去其应用价值。

具体方法是,先研究未知物的光谱特征,然后再寻找一个已知结构的具有类似发色团的化合物作为模型化合物,研究它的光谱特点,并和未知物的光谱进行比较,如果很相似,便可推知其基本骨架。维生素 K 的基本骨架就是这样推断出来的。

(三) 确定某些官能团的位置

利用位移试剂对紫外光谱的影响,确定化合物结构中某些官能团位置。例如,除虫菊醇酮



侧链上两个双键的位置就是用此技术确定的。位移试剂对紫外光谱的影响在黄酮类化合物的结构鉴定中特别有用。

(四) 判定一些化合物的异构体、构型、构象

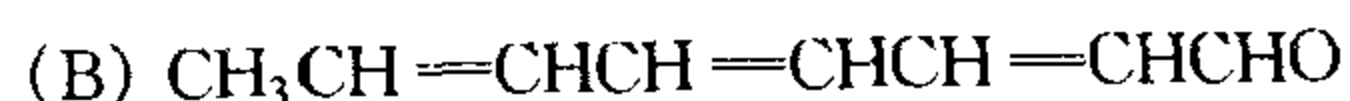
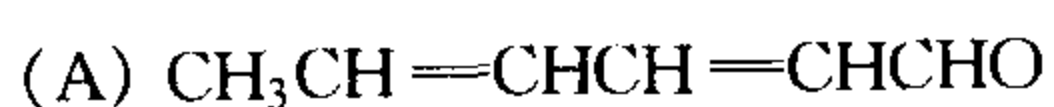
一般是用红外光谱、质谱和质子核磁共振谱先确定未知化合物的可能结构式,然后利用紫外吸收的一些计算规则计算 λ_{\max} 值,再与实验值进行比较以确定其归属。

(五) 可用来判定互变异构的存在

如果体系中有酮式-烯醇式互变异构存在,那么在强碱性条件下测定其光谱,则它的长波端吸收会发生红移,这是因为在碱性条件下,烯醇式的氧负离子有效地增加了生色团的共轭强度。

问题 2-3 下列两个化合物中,一个的 $\lambda_{\max} = 303 \text{ nm}$,另一个的 $\lambda_{\max} = 263 \text{ nm}$,哪个化

合物具有 $\lambda_{\max} = 303 \text{ nm}$? 为什么?



第五节 ^1H -核磁共振谱(^1H -NMR)

核磁共振谱是样品吸收了无线电波后引起核跃迁产生的。它是当今研究有机化合物分子结构的强有力手段之一。

常用的核磁共振谱有两种:质子核磁共振谱(^1H -NMR)和 ^{13}C -核磁共振谱(^{13}C -NMR)。本节只讨论质子核磁共振谱。

一、基本原理

氢核(质子)是一个带正电荷并绕轴旋转的球体,由于自旋而产生一个磁偶极,其方向与自旋轴一致。核磁偶极的大小可用核磁矩(μ)表示(图 2-9)。

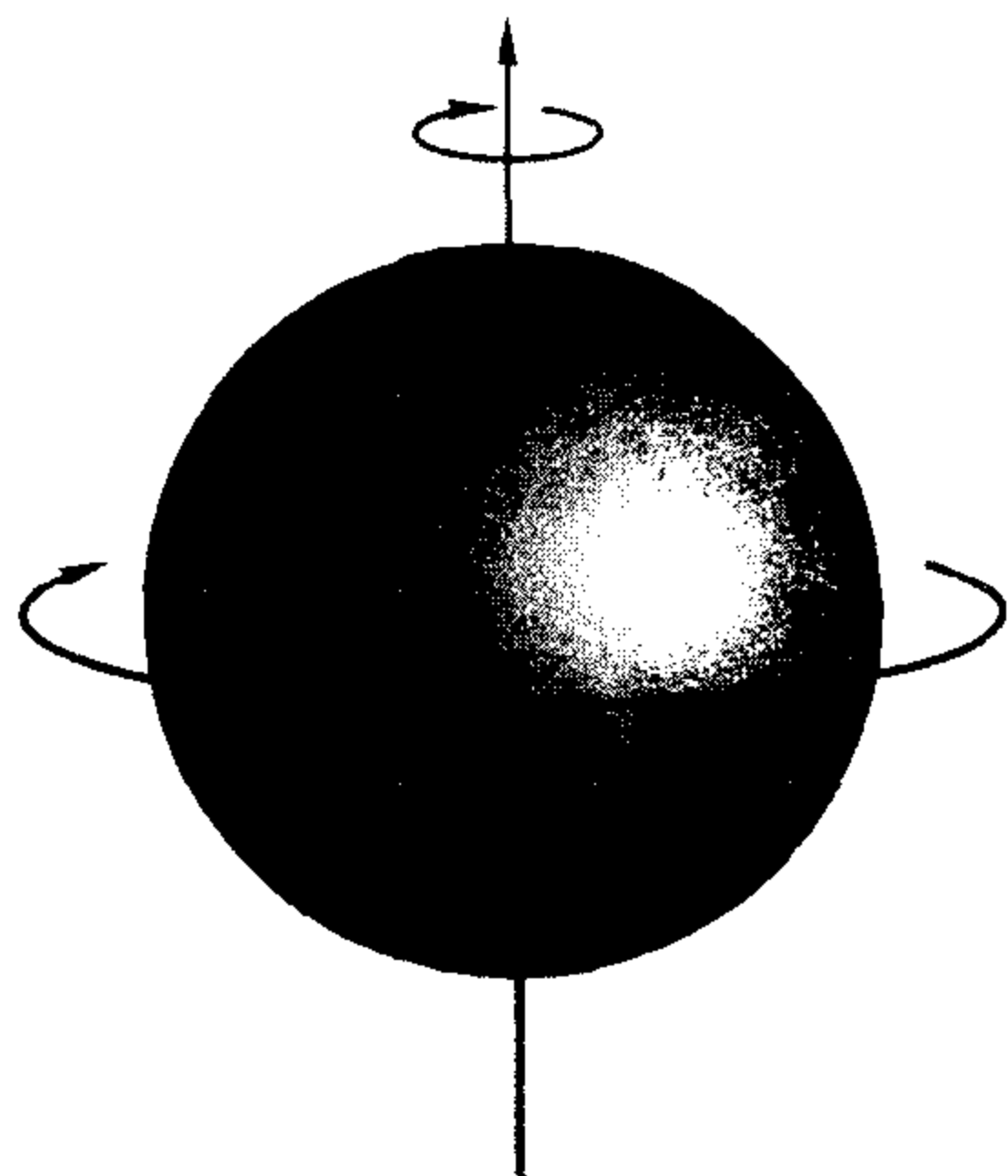


图 2-9 质子自旋产生的磁偶极

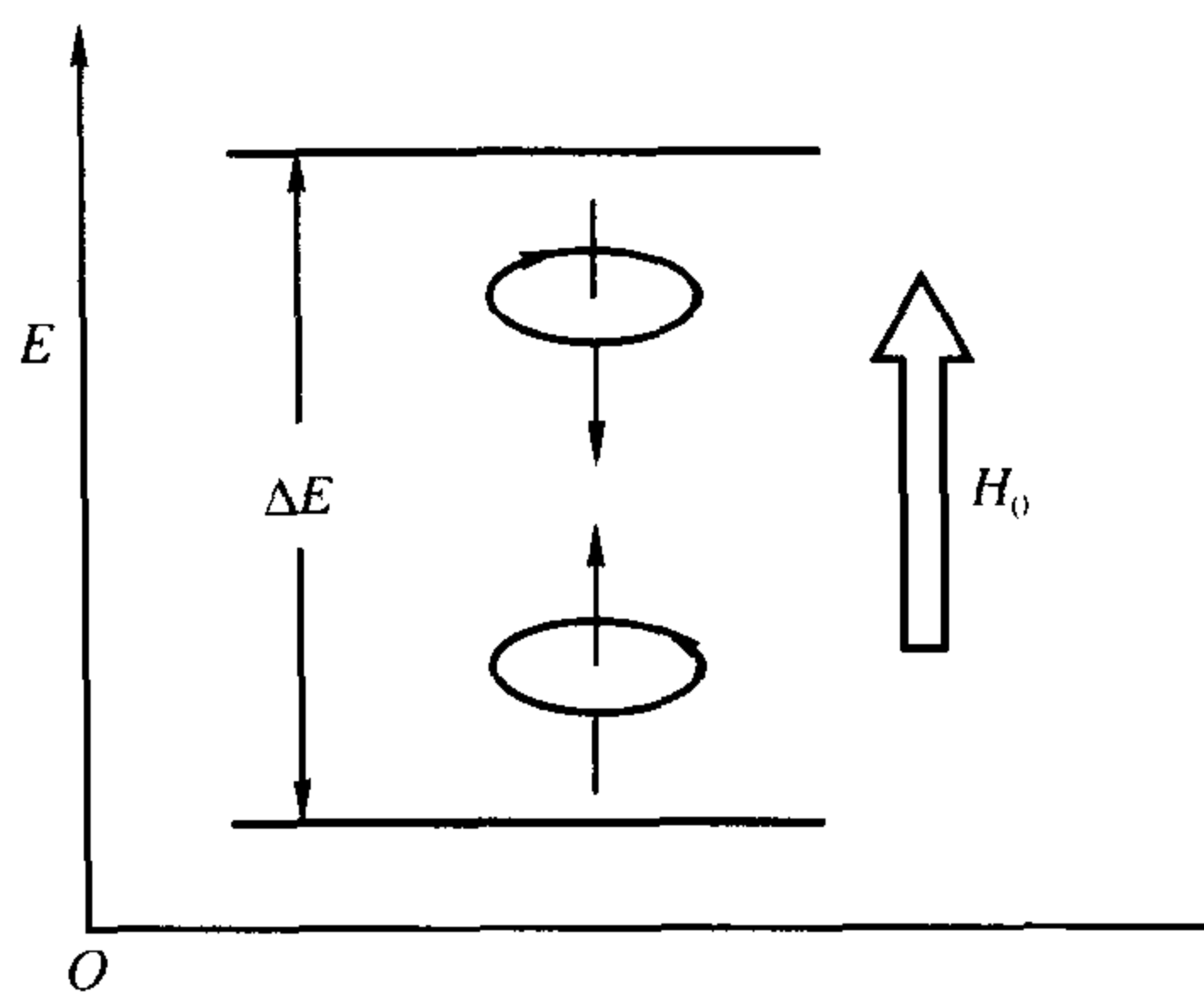


图 2-10 在外磁场 H_0 中,质子的取向和能级示意图

每个磁偶极就像一个小磁针,在没有外部磁场干扰时,它的取向是随意的和无规则的。如果把它放在一个均匀的外部磁场中,它就会变成有序的排列,而且只有两种不同的取向:一种是顺磁场方向取向,另一种是逆磁场方向取向(图 2-10)。前者是低能态,稳定;后者是高能态,不稳定。二者的能级差 ΔE 与外加磁场强度成正比,其关系为:

$$\Delta E = \frac{H_0 \gamma h}{2\pi}$$

式中, H_0 为外加磁场强度; h 为普朗克常量; γ 为磁旋比,是核的一个特征常数,

H 核为 $2.675 \times 10^8 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot (\text{J} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

处于低能态的自旋核,从电磁辐射中吸收相当于 ΔE 的能量后,发生自旋能级的跃迁和“翻转”成逆磁场取向,同时给出一个吸收信号,这种由于核吸收了电磁波的能量而引起的自旋能级的跃迁叫做核磁共振现象。

如果要观测核磁共振现象,就要向磁场中的核体系加一个能量等于 ΔE 的电磁波照射,则

$$h\nu = \Delta E = \frac{\gamma h H_0}{2\pi}$$

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

ν 为电磁波频率。这就是核磁共振的基本条件。由上式可知,共振频率只与磁场强度成正比。对 ^1H 核来说,当仪器使用的磁场强度 (H_0) 为 1.409 2 T 时,所需频率为 60 MHz;若 H_0 为 2.35 T 时,则需频率为 100 MHz。

测定时,把样品溶液管放进均匀磁场中,然后用一固定频率的电磁波从垂直于外加磁场的方向照射样品,再调节磁场,使磁场强度逐渐地由小变大(称为扫场),当磁场强度 (H_0) 达到一定值,且刚好使 $\nu = \gamma H_0 / 2\pi$ 时,能量即被核吸收,检测器就会收到吸收信号(吸收峰),由记录器自动记录。若进一步增强 H_0 ,使 $\nu < \gamma H_0 / 2\pi$ 时,无核吸收能量,故无吸收信号发出,记录笔回到原来的位置(基线)。记录仪记录的能量吸收曲线,就是核磁共振吸收峰(图 2-11)。

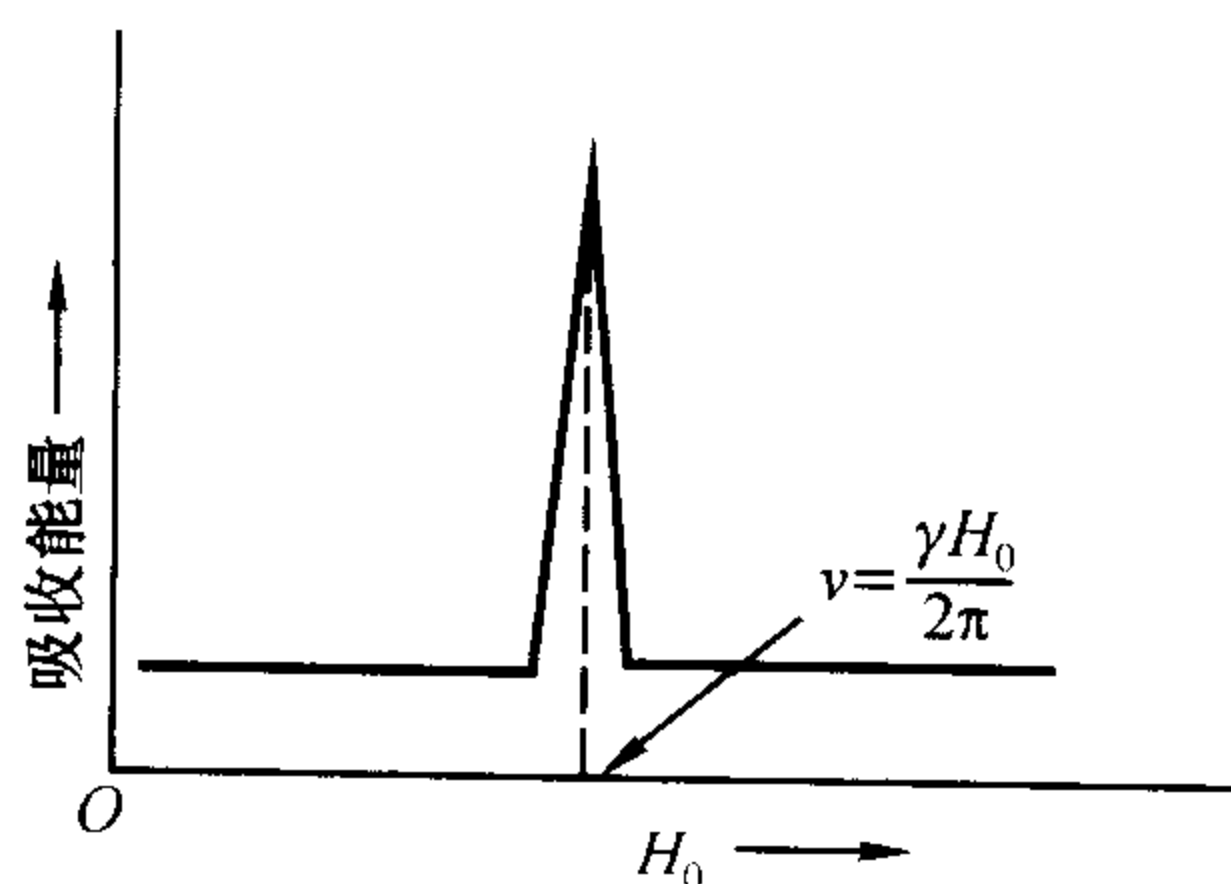


图 2-11 核磁共振信号

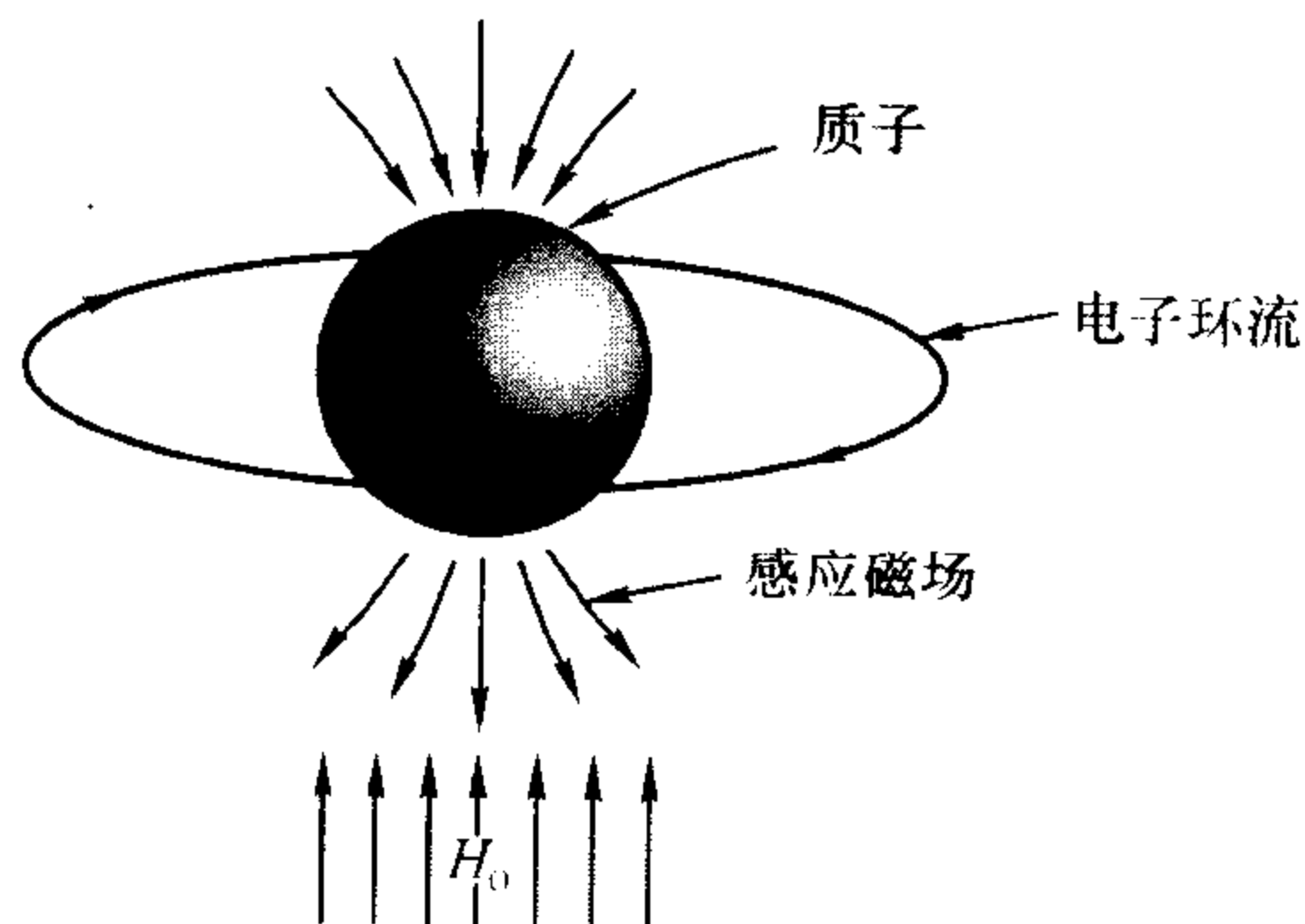


图 2-12 核外电子环流产生感应磁场示意图

二、化学位移

分子中的质子是电子包围着的。由于其核外电子在垂直于外加磁场 (H_0) 的平面作环流运动,因而就产生了一个小的感应磁场,如果这个感应磁场

在质子处的磁矩方向与外加磁场的方向相反(图 2-12),它就抵消了一部分外加磁场的强度,于是,质子实际感受到外加磁场强度减弱了,即质子受到了屏蔽。核外电子对核的这种作用,叫做屏蔽作用。要使受屏蔽的质子发生共振,就必须增大外加磁场的强度,以补偿屏蔽作用的损失。如果感应磁场在质子处的磁矩方向与外加磁场的方向相同,就增强了外加磁场的强度,此时,质子实际感受到的外加磁场强度增大了,即质子受到了去屏蔽,这种作用叫做去屏蔽作用。要使去屏蔽的质子发生共振,就必须减小外加磁场的强度。因此,受屏蔽质子的共振吸收移向高场,去屏蔽质子的共振吸收移向低场。这种由于质子的化学环境不同,引起质子共振吸收向高场或低场的移动,称为化学位移,以 δ 表示。在分子中,处于不同结构环境(化学环境)的质子,核外电子密度不一样,因而产生的屏蔽作用或去屏蔽作用不同,所以也就有不同的化学位移。反之,利用化学位移可以确定质子在分子中所处的化学环境。

按照化学位移的定义,只有“裸露”氢核的化学位移才等于零(即 $\delta = 0$),显然这样的氢核在有机化合物中是不存在的。为了比较不同类型质子的化学位移,在实际测定中,选用了四甲基硅烷 $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$,简称 TMS 作为标准。在 TMS 中,由于 Si 的电负性很低,所以它的氢核比大多数有机化合物分子中的氢核受到的屏蔽作用都大,其共振吸收相对于大多数有机化合物来说位于最高场;同时, TMS 的 12 个氢是等同的,故只给出一个强的吸收信号。所以将 TMS 的 δ 定为 0,则大多数有机化合物的 δ 都将大于零。

质子的化学位移是非常微小的,要精确测量它是很困难的,所以化学位移不是用磁场强度表示,而是根据 $\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$ 的关系式换算成频率,用 Hz 作单位度量,以待测质子相对于标准物质(TMS)的吸收频率来表示。 δ 定义为:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{试样}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6$$

式中, $\nu_{\text{试样}}$ 及 ν_{TMS} 分别为试样及 TMS 的共振频率; ν_0 为操作仪器选用的频率。由于所得数值很小,一般只有百万分之几,为使用方便,故乘以 10^6 。

一个质子的化学位移是由质子的化学环境所决定的。在一个分子中,化学环境相同的质子,具有相同的化学位移,这些质子称为等性质子。例如,在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子中的两个甲基的六个质子是等性质子,有相同的化学位移;亚甲基中的两个质子也是等性质子。但甲基与亚甲基的环境不同,所以甲基与亚甲基两组质子互为不等性质子,它们的化学位移不同。因此,丙烷的核磁共振谱图有两组吸收峰(即甲基峰和亚甲基峰)。

各种常见的特征质子化学位移列于表 2-4 中。

表 2-4 各种常见的特征质子化学位移

质子类型	化学位移	质子类型	化学位移
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}, (\text{TMS})$	0.0	$\text{HO}-\text{CH}$	3.4~4.0
$\text{R}-\text{CH}_3$	0.9	$\text{RO}-\text{CH}$	3.3~4.0
R_2CH_2	1.3	$\text{RCOO}-\text{CH}$	3.7~4.1
R_3CH	1.5	$\text{ROOC}-\text{CH}$	2.0~2.2
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4.6~5.9	$\text{HOOC}-\text{CH}$	2.0~2.6
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.0~3.0	$\text{O}=\text{C}-\text{CH}$	2.0~2.7
$\text{Ar}-\text{H}$	6.0~8.5	RCHO	9.0~10
$\text{Ar}-\text{C}-\text{H}$	2.2~3.0	$\text{RO}-\text{H}$	1.0~5.5
$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	1.7	$\text{ArO}-\text{H}$	4.0~12
$\text{F}-\text{C}-\text{H}$	4.0~4.5	$\text{C}=\text{C}-\text{OH}$	15~17
$\text{Cl}-\text{C}-\text{H}$	3.0~4.0	RCOOH	10.5~12
$\text{Br}-\text{C}-\text{H}$	2.5~4.0	$\text{R}-\text{NH}_2$	1.0~5.0
$\text{I}-\text{C}-\text{H}$	2.0~4.0	$\text{Ar}-\text{NH}_2$	3.0~6.0
$\text{N}-\text{CH}_3$	2.3	RCONH_2	5.0~12

三、自旋-自旋偶合和裂分

在高分辨核磁共振谱中,质子的核磁共振吸收峰并不都是单峰,而常常出现二重峰、三重峰或多重峰,如图 2-13 为 1,1,2-三氯乙烷的高分辨核磁共振谱。

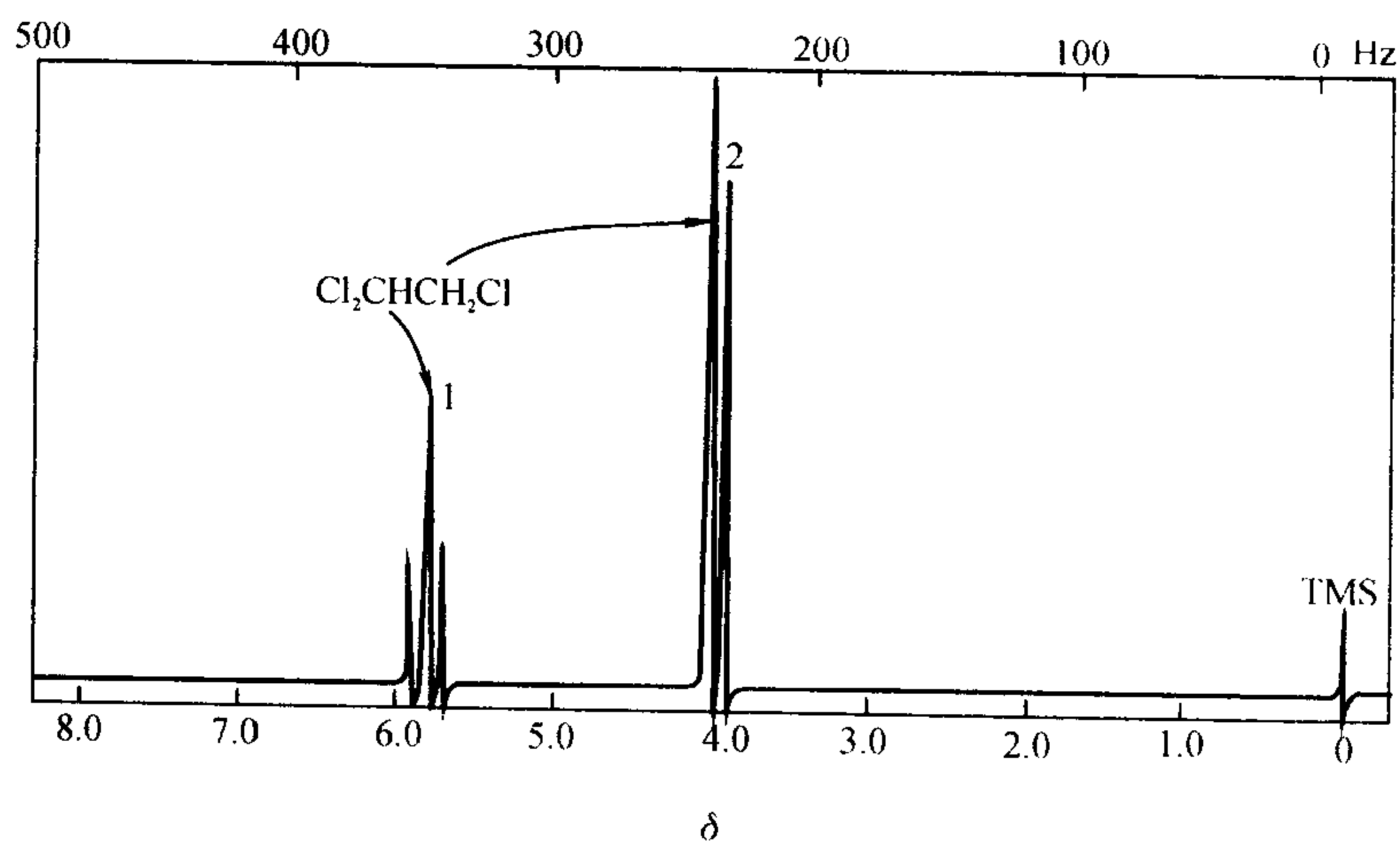


图 2-13 1,1,2-三氯乙烷的质子 NMR 谱

这些重峰的出现是由于相邻碳原子上氢核自旋产生的微小磁场对外加磁场的影
响而产生的。这种使吸收峰发生分裂的现象叫做自旋-自旋裂分(简称自旋裂
分)。一个氢核的自旋受到相邻碳原子上氢核自旋所产生的磁场作用,这种相互
作用叫做自旋-自旋偶合(简称自旋偶合)。

如前所述,氢核自旋有两个取向,一个是顺外加磁场方向,另一个是逆外加
磁场方向,两种自旋取向分别以不同方向的箭头(\uparrow)表示。不同取向的磁场可
以加强或减弱外磁场的强度,使相邻碳原子上的氢核感受到的有效磁场发生变
化(图 2-14)。

当 H' 与 H_0 逆向时,邻碳上的质子感受到的有效磁场是 $H^1 = H_0 - H'$ (H'
为核自旋磁场),比未受干扰时稍弱。因此,只有把外加磁场强度提高到相当于
 H' 的量时,才能补偿干扰氢核对外磁场的削弱。这样,共振才能发生,且共振信
号移向高场,同理,当自旋磁场 H' 与 H_0 顺向时,相邻碳原子上的质子实际感受
到的有效磁场强度为 $H^2 = H_0 + H'$,比未干扰时稍强。因此,共振频率移向低
场,于是共振信号发生了裂分(图 2-14)。

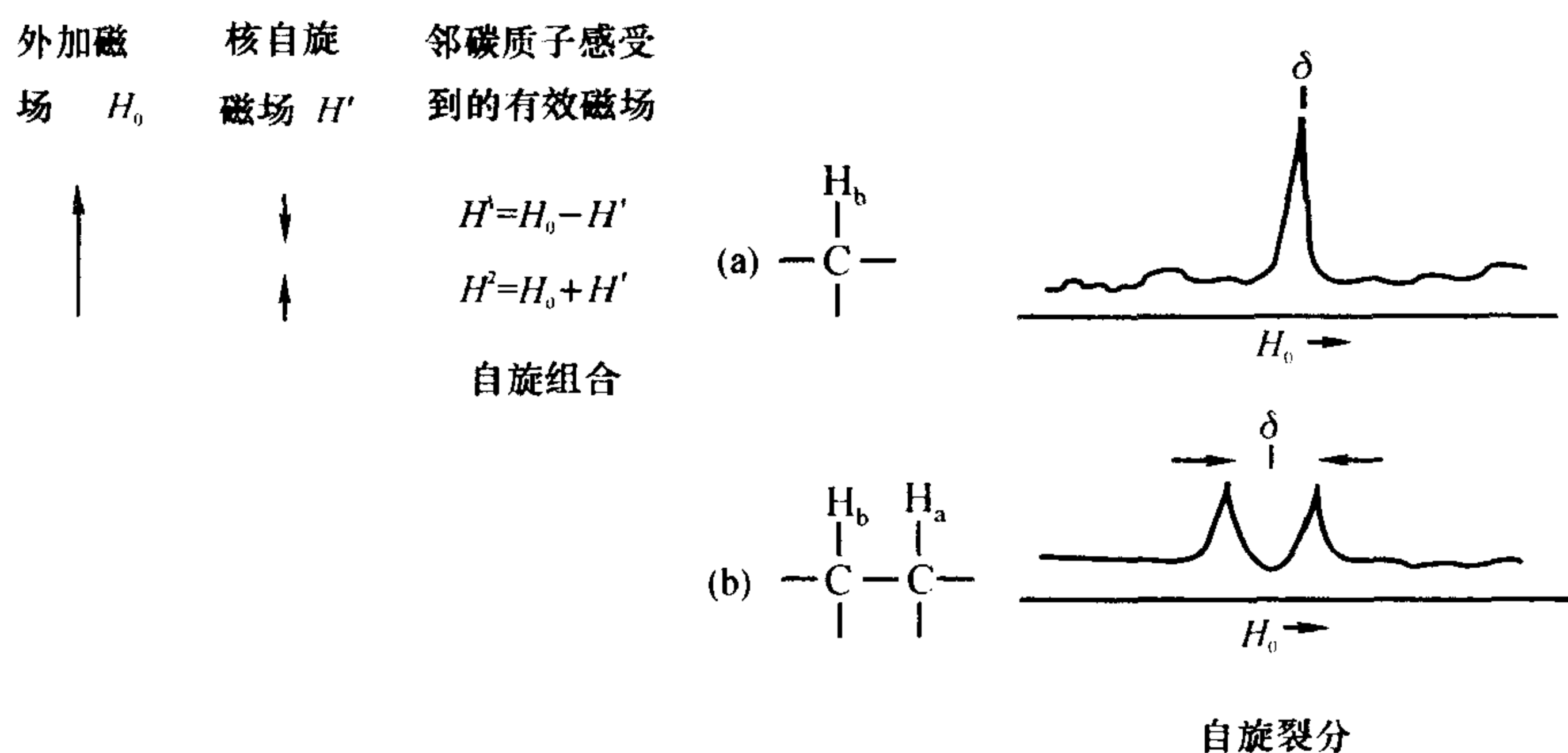


图 2-14 核自旋磁场对邻位碳上质子的干扰

当质子受到一个邻近氢核偶合时,共振峰裂分为二重峰,相对强度为 1:1,
而受到两个相邻的同类型氢核偶合时,因有四个干扰磁场组合,故其共振峰裂分
为三重峰,其强度比为 1:2:1(图 2-15)。同理,受相邻三个同类型核偶合时,像
 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 中的亚甲基那样,共振峰裂分成四重峰,其峰强度比为 1:3:3:1
(图 2-16)。

裂分峰之间的间隔(裂距)叫偶合常数,用 J 表示,以 Hz 为单位。互相偶合
的核,它们的偶合常数相等,例如,在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 的两组吸收峰中,三重峰和四重

峰的偶合常数相等,所以利用 J 值可以判断质子之间的相互关系。

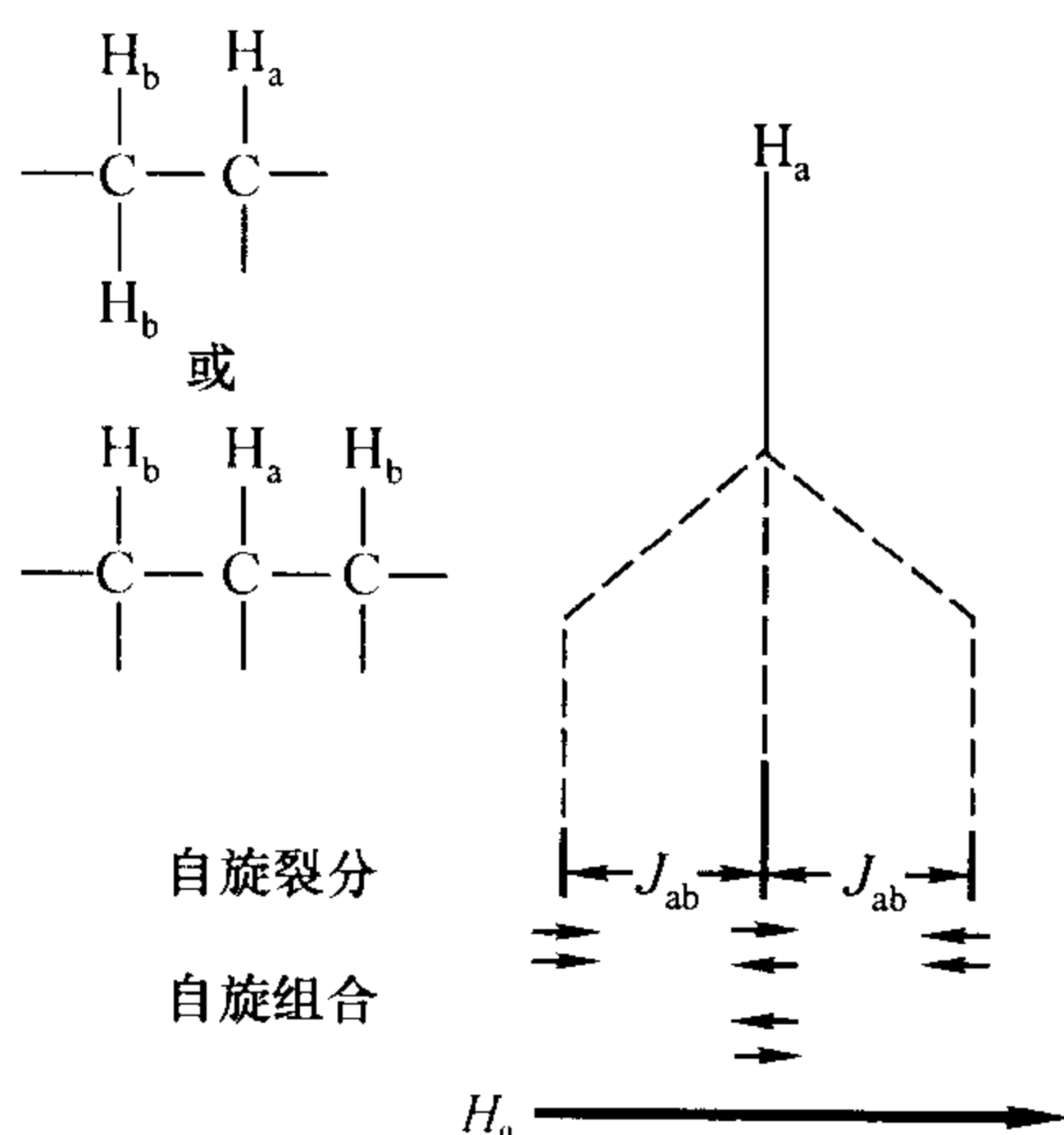


图 2-15 两个同类型氢核对相邻质子的自旋偶合

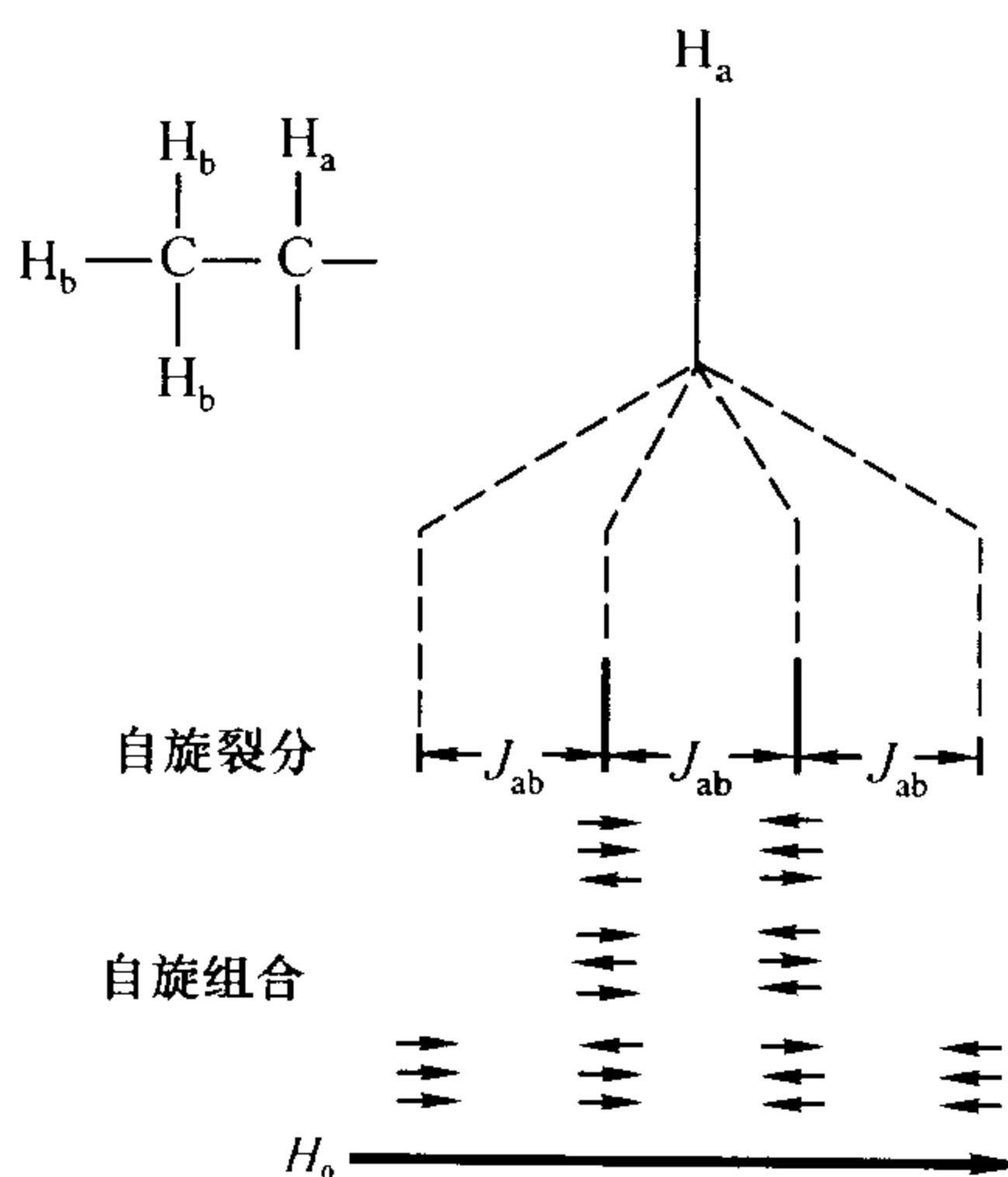


图 2-16 三个同类型氢核对相邻质子的自旋偶合

当彼此偶合的两组质子的化学位移差在偶合常数值 J 的六倍以上时,受到 n 个同类型邻碳质子偶合影响的质子,其共振峰的裂分数目为 $n + 1$ 个,而各峰的强度比为 $(a + b)^n$ 展开后的各项系数比。如果一组质子 (b) 受到不同类型的质子 (a 和 c) 偶合时,其峰裂分数目为 $(n_a + 1)(n_c + 1)$,例如在 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Cl}$ 中 (b) 组质子的峰裂分数为 $(3 + 1) \times (2 + 1) = 12$ 重峰。这 (a) (b) (c)

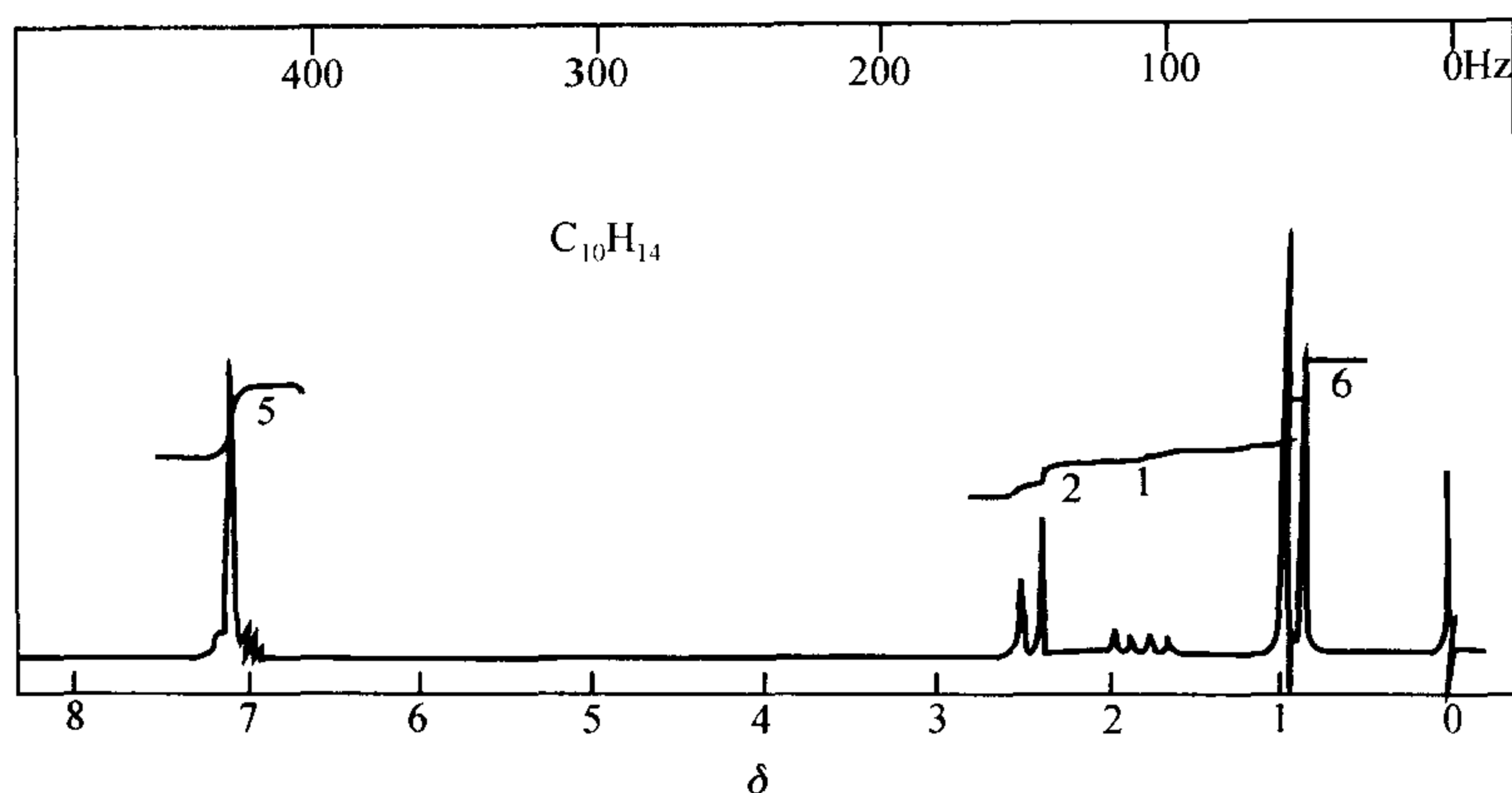
些峰位往往重叠分辨不清,呈现一个六重峰。上述每组裂分峰的中心处即是其化学位移值。

四、核磁共振谱的表示法

图 2-17 是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 的质子核磁共振谱。

横坐标是质子核磁共振吸收峰的位置,用化学位移 δ 表示,TMS 信号位置为 0。谱图的左侧是低场,右侧是高场。一般谱图扫描宽度在 0~15 之间,因为大多数化合物的共振吸收都在这一范围。

纵坐标是峰的强度,用峰面积表示。它可以用仪器上的电子积分仪测量出来,在谱图上用一阶梯式积分曲线表示。积分曲线总高度与分子中的质子总数目成正比;各阶梯的高度比与各组峰所含质子数目之比相等,如果试样的分子式已确定,据此可以推定各种质子数目,进而得到结构片段的信息。例如在图 2 -

图 2-17 异丁基苯 ^1H NMR 谱图

17 中,分子式含有 14 个 H。积分曲线总高度 = $5 + 2 + 1 + 6 = 14$,那么每一单位高度相当于 $14 \div 14 = 1$ 个 H。结合化学位移及偶合知识可得出每组峰的结构片段信息。在图 2-17 中, $\delta 7.15$ 处积分曲线高度为 5,含 5 个 H,是苯环质子吸收,并且说明是单取代苯; $\delta 2.5$ 处含 2 个 H,双峰,是一个 $-\text{CH}_2-$ 的吸收,说明邻位碳只有一个质子; $\delta 1.9$ 处含 1 个 H,是次甲基的多重峰,说明它与亚甲基和甲基邻接; $\delta 0.9$ 处含 6 个 H,说明是两个甲基的吸收,双峰,又说明它与次甲基 $-\text{CH}-$ 相连。这些信息对推断未知物的结构式有重要参考价值。

五、核磁共振谱的应用

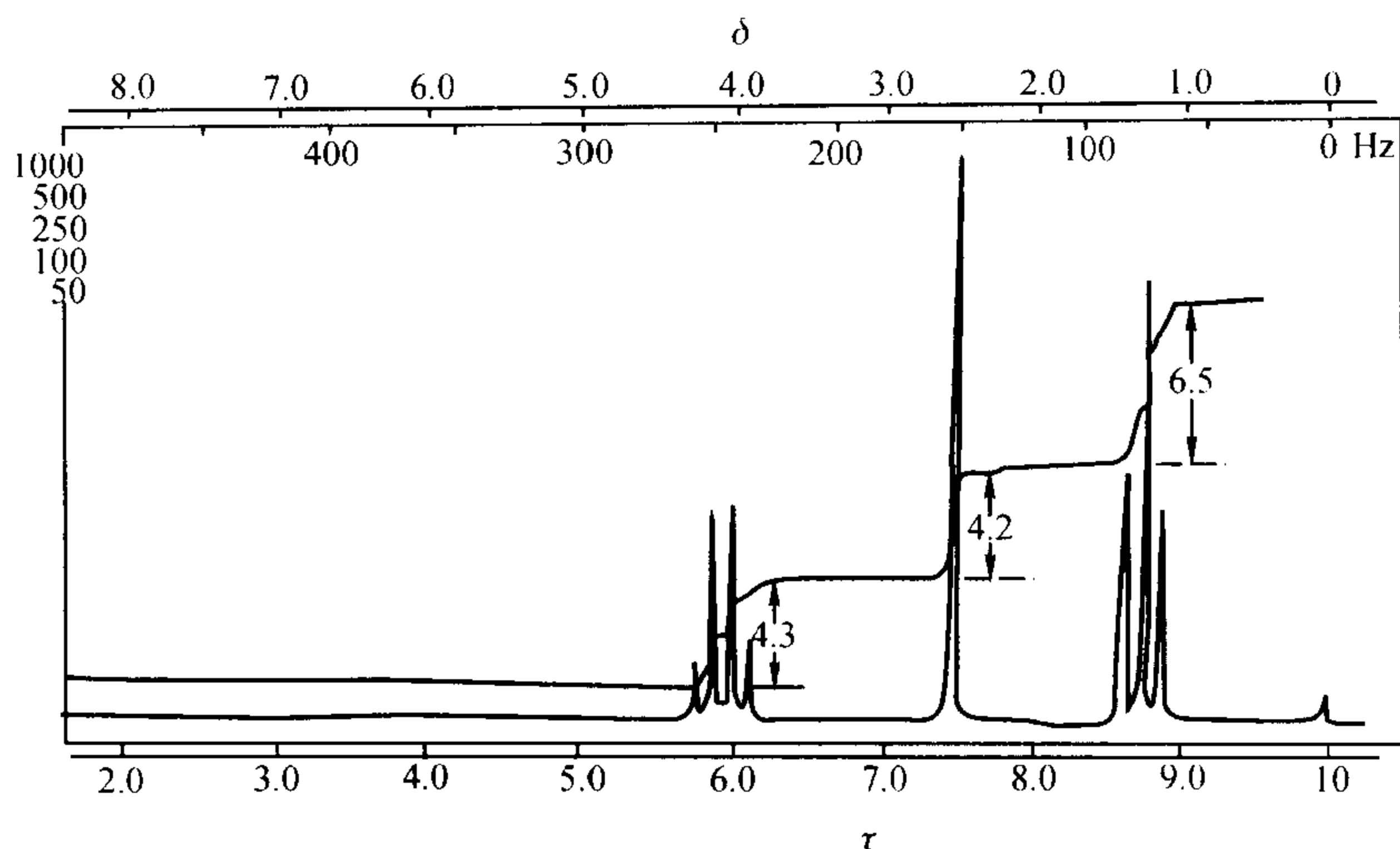
核磁共振谱能够提供许多分子结构的信息,它是确定分子结构最有力的手段之一。下面举例说明其应用。

一个未知液体,沸点 218°C ,分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$,其 IR 光谱显示出在 3000 cm^{-1} 以上无吸收, 1740 cm^{-1} 有强吸收,它的 ^1H NMR 谱如图 2-18,试推断其分子结构。解析谱图一般步骤如下:

1. 按照 $F = \frac{(2a+2)-(b-c+d)}{2}$ 公式(a, b, c, d 分别为分子式中碳、氢、氮、卤素的原子数,氧原子数不计)计算上述化合物的不饱和度;

$$F = \frac{(2 \times 8 + 2) - 14}{2} = 2$$

由于 IR 显示出 3000 cm^{-1} 以上无吸收,暗示无 OH , COOH , NH_2 , 芳环, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ 等基团存在; 1740 cm^{-1} 处有强吸收表明 $\text{C}=\text{O}$ 存在,根据不饱和度为 2 和分子中有 4 个氧原子,预计可能有 2 个 $\text{C}=\text{O}$ 。

图 2-18 一个未知液体的¹H NMR 谱图

2. ¹H NMR 谱在 δ 5 以上无信号,证明无芳环、COOH、CHO 等基团,谱图中共有三组峰,各峰数据如下表:

峰 位	多重度	积分曲线高	面积比	H 数目	J/Hz
δ1.3	3	6.5	3	6	~8
δ2.5	1	4.2	2	4	—
δ4.1	4	4.3	2	4	~8

3. 确定峰的归属。δ1.3 处含 6 个 H,为 2 个 CH₃—的吸收峰;三重峰且强度比为 1:2:1,表明其邻位碳上有 2 个 H 与其偶合,即有 CH₃CH₂—结构。查化

学位移表知:甲基在 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 中, $\delta = 1.04 \sim 1.23$;在 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-$ 中, $\delta = 0.98 \sim 1.44$;在 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ 中, $\delta = 1.2 \sim 1.32$;因无芳环存在,故可判断 2 个甲基的可能结构是 CH₃CH₂O—。

δ2.5 处含 4 个 H,是 2 个 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 中质子共振吸收信号,单峰,表明是等性核,相互间无偶合,故 2 个亚甲基连在一起。考虑到分子中有 2 个 C=O,

估计是 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$,因为在这种结构中 2 个亚甲基的化学环境是等同的。

$\delta 4.1$ 处是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2- \end{array}$ 中亚甲基的信号,它为四重峰且峰强度比为

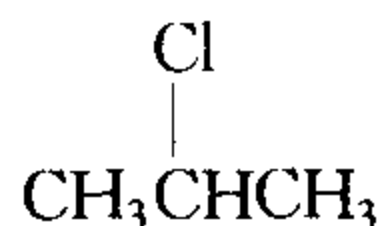
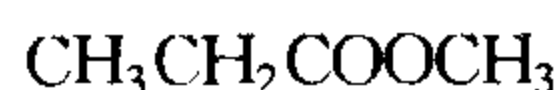
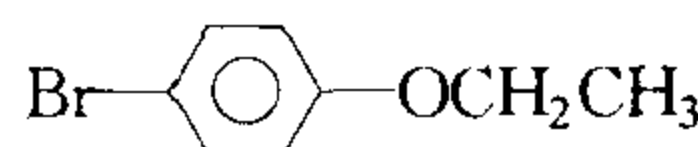
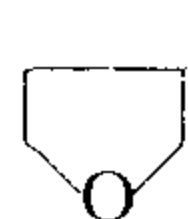
1:3:3:1,表明邻位碳上连有 3 个偶合质子,即具有 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 结构。因其偶合常数与 $\delta 1.3$ 处甲基的偶合常数相等($\sim 8\text{Hz}$),所以知其连接的甲基是

$\delta 1.3$ 处信号的甲基;又因它含有 4 个 H,所以应有 2 个 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 这样的结构。

综上所述,该化合物结构可能是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 。

核对分子式、 δ 值、 J 值及相应裂分峰数目无误,不饱和度和 IR 信号均符合,据此可以肯定上述的推断结果是正确的。

问题 2-4 预计下列化合物将有几组质子核磁共振信号?



问题 2-5 在 $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ 分子谱图中,是否可能存在自旋-自旋裂分?为什么?

习 题

1. 2-甲基戊醛($M=100, 5\%$)的质谱图含有 $m/e 71 (15\%), 58 (95\%)$ 及 $43 (100\%)$ 的离子,这些离子与醛的结构一致吗?为什么?

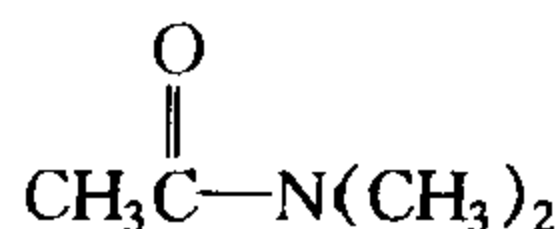
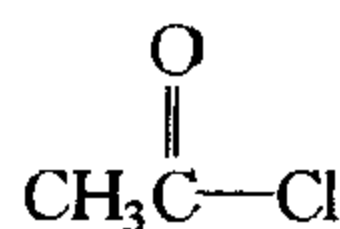
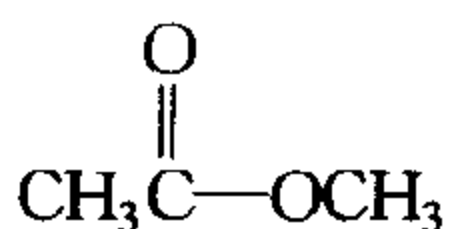
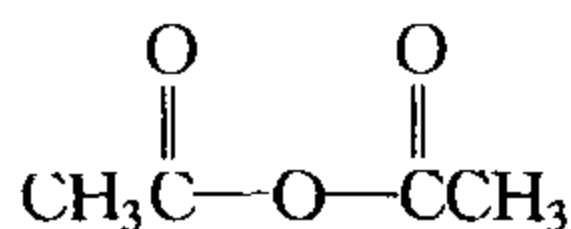
2. 请说明如何判断分子中含有 C, H, N 化合物的分子离子峰 m/e 值?

3. 在低分辨质谱法中,于 $m/e 28$ 处观察到一种离子,试写出这种离子可能的四种化学式。

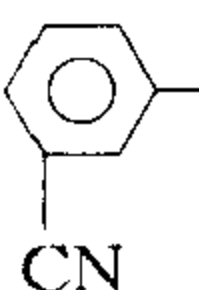
4. 在含有一个溴原子的化合物中, M 和 $M+2$ 峰有怎样的相对强度?

5. 由 4-甲氧基环己酮能形成怎样的分子离子?

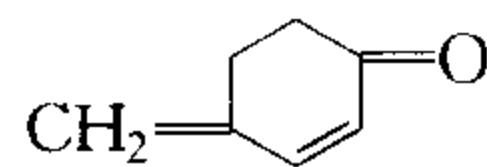
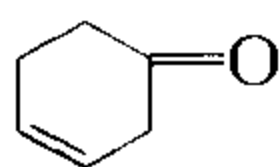
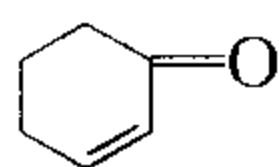
6. 在 $4000 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 范围,下列化合物的红外光谱有何不同?



7. 试说明苯酚和环己醇的红外光谱有何不同?

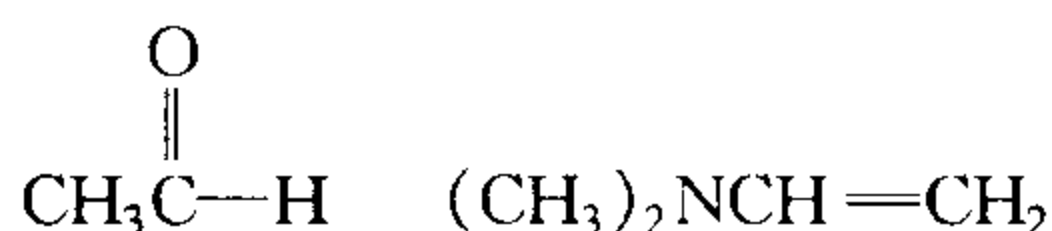
8. 预期化合物  有哪些红外吸收带?

9. 试预测下列哪个化合物能吸收最长波长的光? 哪个化合物能吸收最短波长的光? 为什么? (只考虑 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。)

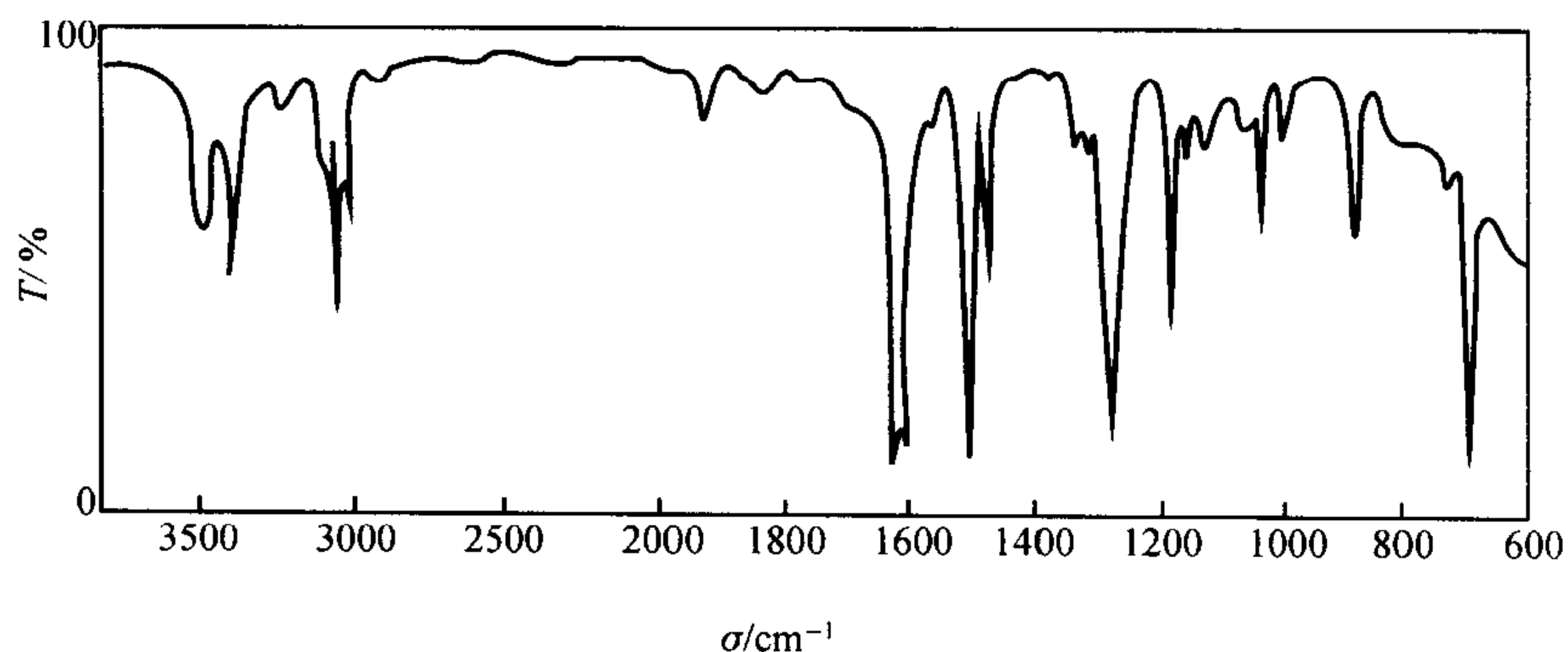


10. 试说明在环戊烯中成键电子可能发生哪些类型的跃迁?

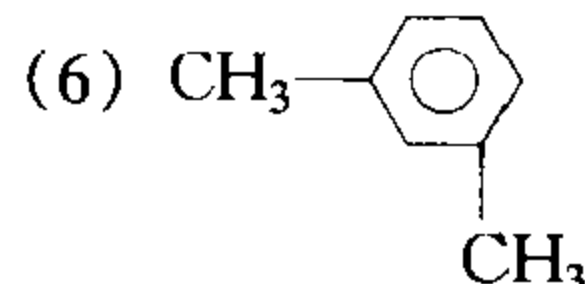
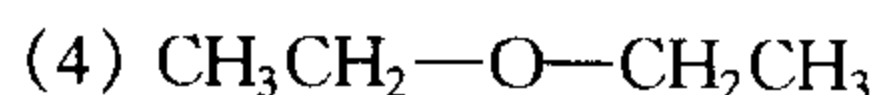
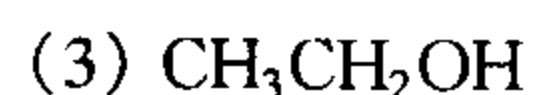
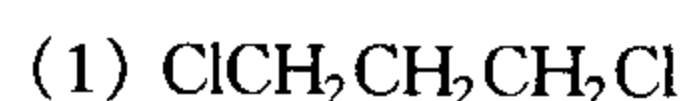
11. 下列化合物有什么类型的发色团? 除了 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 外, 每个化合物还可能发生哪些类型的跃迁?



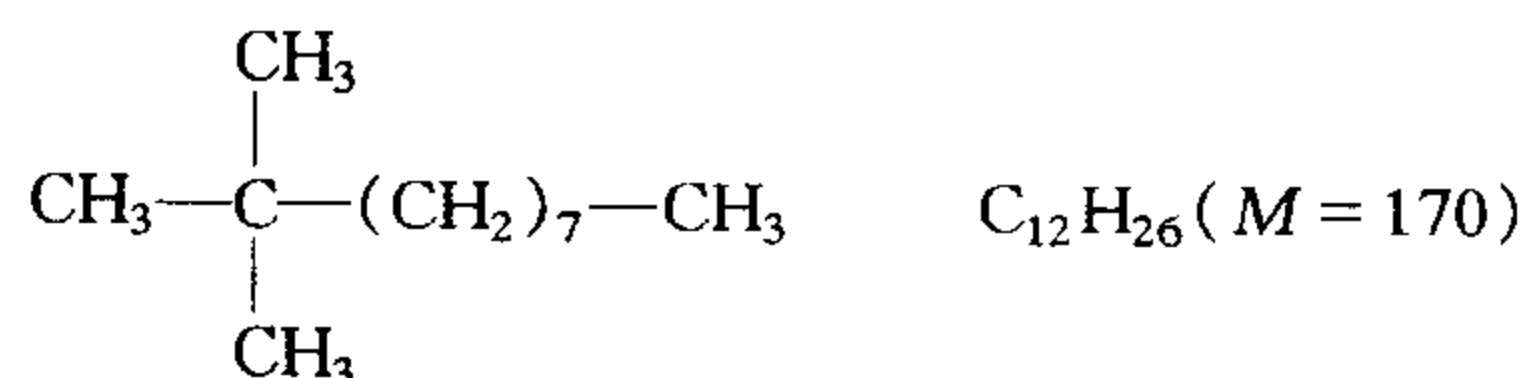
12. 下面是一个化合物的红外光谱图, 请判断此化合物是芳香烃还是脂肪烃?



13. 预测下列化合物有几组质子核磁共振信号?



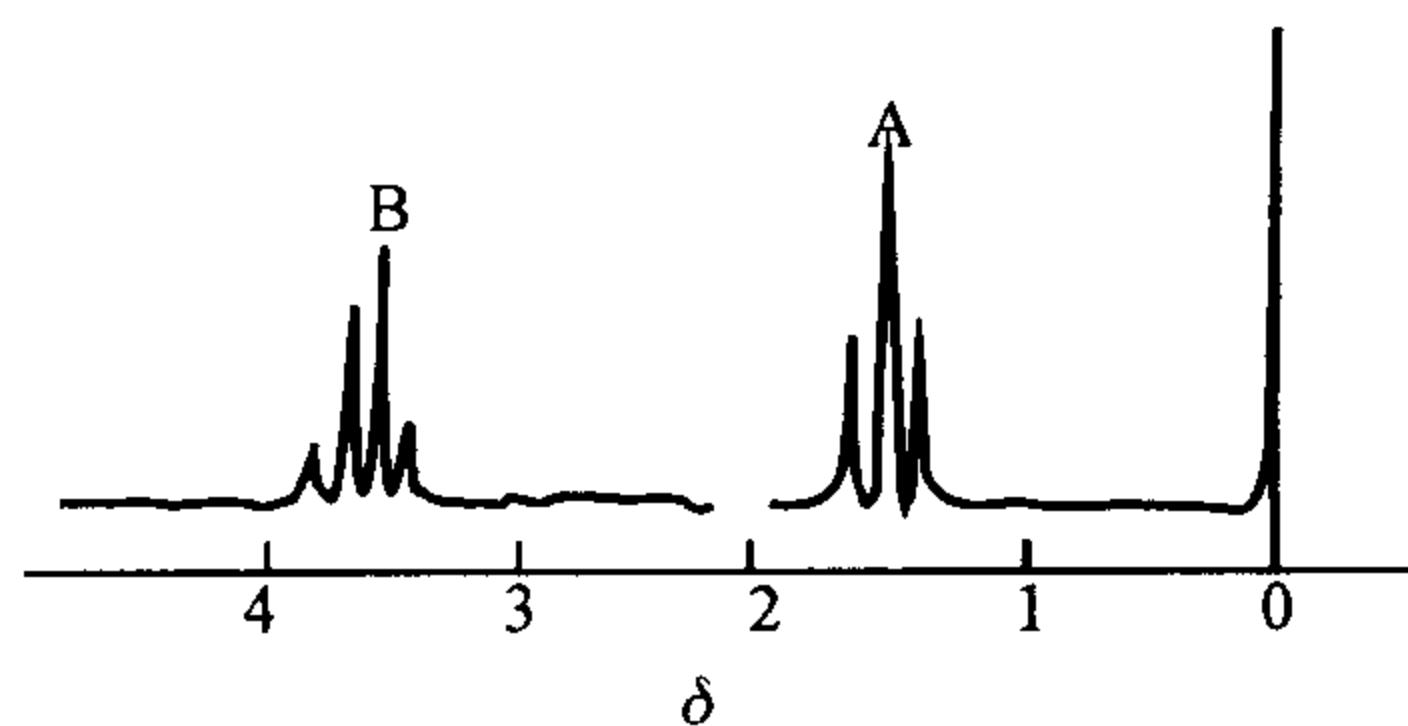
14. 解释在下列化合物的质谱图中 m/e 57 和 m/e 155 强离子峰的形成, 这两个离子为何成为强峰?



15. 在 $\text{CH}_3\text{—CCl}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ 分子中是否能观察到自旋-自旋相互作用? 为什么?

16. 预计 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHO}$ 的 ^1H NMR 谱图中可能有几组吸收峰? 各组峰的大致化学位移值和裂分情况怎样? 试画出一个谱图来。

17. 请推测 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中亚甲基的质子核磁共振峰的精细结构和强度。
18. 下图是两组质子 A 和 B 的核磁共振峰,请说明哪组质子具有较大的屏蔽常数。



第三章 开链 烃

开链烃是分子中的碳原子相互以单键或重键连接成直链或分叉链的烃。由于开链烃最早是从脂肪得到的,故又称为脂肪烃。开链烃按照分子中碳氢比例的不同可分为饱和烃和不饱和烃。饱和烃即烷烃,不饱和烃又分为烯烃和炔烃。

I. 烷 烃

在开链烃分子中,碳原子的四个价键除了以单键相互连接外,其余的价键完全为氢原子所饱和,这种烃称做烷烃。“饱和”意味着分子中的碳原子只能以单键相互连接,而且碳原子结合的氢原子达到了最大限度。

最简单的烷烃是甲烷,分子式是 CH_4 。含两个碳原子的烷烃叫乙烷,分子式是 C_2H_6 。下面依次是丙烷 C_3H_8 ,丁烷 C_4H_{10} ,戊烷 C_5H_{12} ,……等。我们可以用一个通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 来表示烷烃,其中 n 为碳原子数目。从理论上说, n 可以很大,目前在已知的烷烃中, n 大于 100。

从上面列举的几种烷烃可以看出,任何两个烷烃的分子式之间都相差一个或几个 CH_2 。这些具有同一通式、结构和性质相似、相互间相差一个或几个 CH_2 的一系列化合物称为同系列。同系列中的各个化合物称为同系物。相邻同系物之间的差 CH_2 叫做同系差。同系列关系是有机化学中普遍存在的一种现象,它在有机化学的发展上极为重要。因为同系列中各同系物(特别是高级同系物)具有相似的结构和性质,所以在每一同系列里只要研究几个代表物就可以推知其它同系物的性质。但是应该指出,由于同系物之间具有量的差异,有时某些同系物还由于异构的关系,使得同系物之间的性质,可能出现很大的差别。所以,同系物规律只能作为研究有机化合物时的一种参考。

第一节 烷烃的命名

烷烃常用的命名法有普通命名法和系统命名法。

一、普通命名法

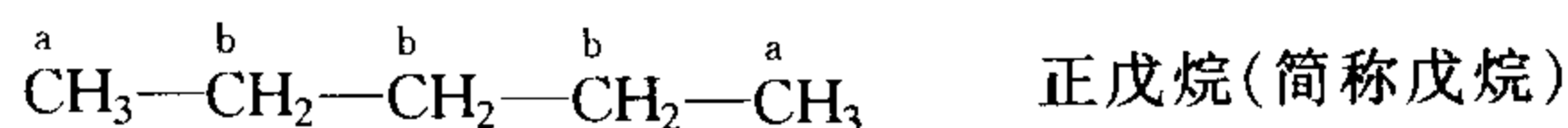
普通命名法的要点有两条:

(一) 分子中的碳原子数加“烷”字构成相应直链烷烃的名称。碳原子数目

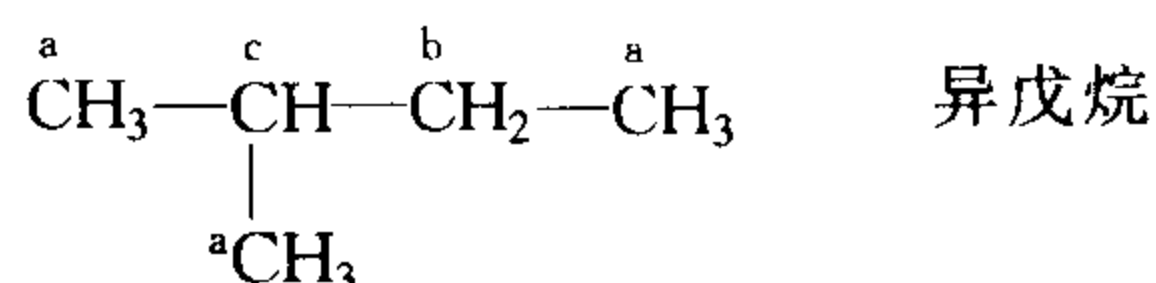
在十以下时,用天干甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示,十以上用十一、十二、……等中文数字表示。例如, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 含四个碳原子,故叫做丁烷。 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 含六个碳原子,故叫做己烷。 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$ 含十二个碳原子,故叫做十二烷。

(二) 用正、异、新等链异构形容词来区别异构体。例如:

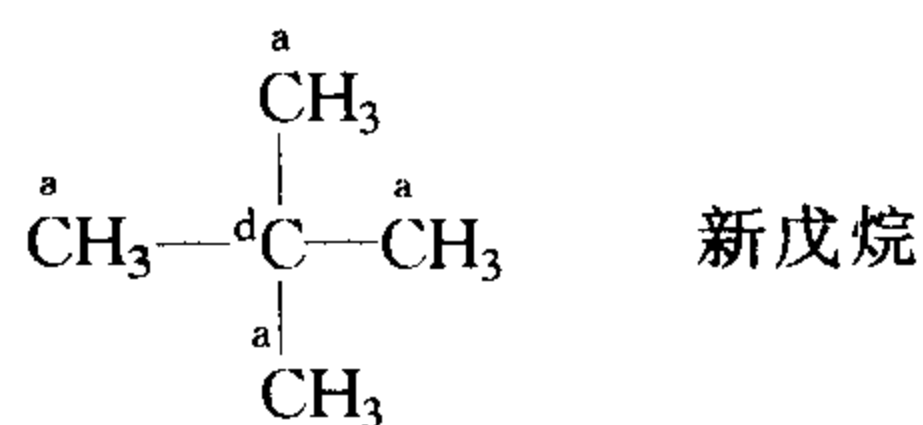
直链烷烃用正(*n*)字表示,但正字常可省略:



支链烷烃用异(iso)字表示,但异字常指从链端起第二个碳原子上带有一个甲基支链的烷烃:



从链端起第二个碳原子上带有两个甲基支链的烃,用新(neo)字表示:



在上面三种结构式中,用 a, b, c, d 标出的碳原子是有区别的。用 a 标记的碳原子只与另一个碳原子相连,其余三个价键都与氢原子结合,这种碳原子叫伯碳原子或一级碳原子,用 1° 表示;同伯碳原子相连的氢原子称做伯氢原子。用 b 标记的碳原子与两个碳原子相连,叫仲碳原子或二级碳原子,用 2° 表示;同仲碳原子相连的氢原子称做仲氢原子。用 c 标记的碳原子与三个碳原子相连,叫叔碳原子或三级碳原子,用 3° 表示;同叔碳原子相连的氢原子称做叔氢原子。用 d 标记的碳原子与四个碳原子相连,叫季碳原子或四级碳原子,用 4° 表示。

二、系统命名法

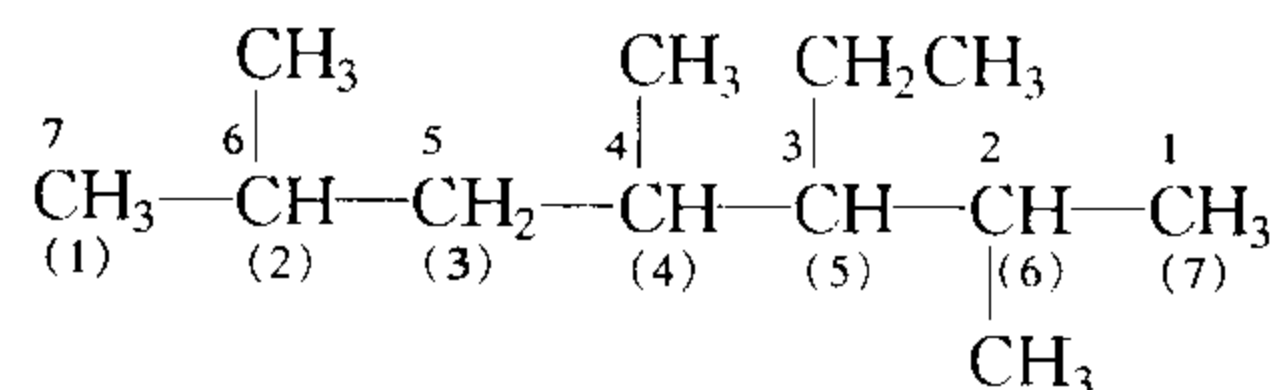
系统命名法是国际上通用的 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 命名原则。不过,我国根据自己的文字特点对此命名原则做了一些修改,制定了我国的系统命名法。

烷烃系统命名法的基本原则归纳起来有四条:

(一) 选择主链与决定母体化合物

选择含碳原子数目最多的碳链作为主链。根据主链所含的碳原子数,叫做某烷(主链碳原子数目的表示法与普通命名法中相同),这就是该烃的母体化合

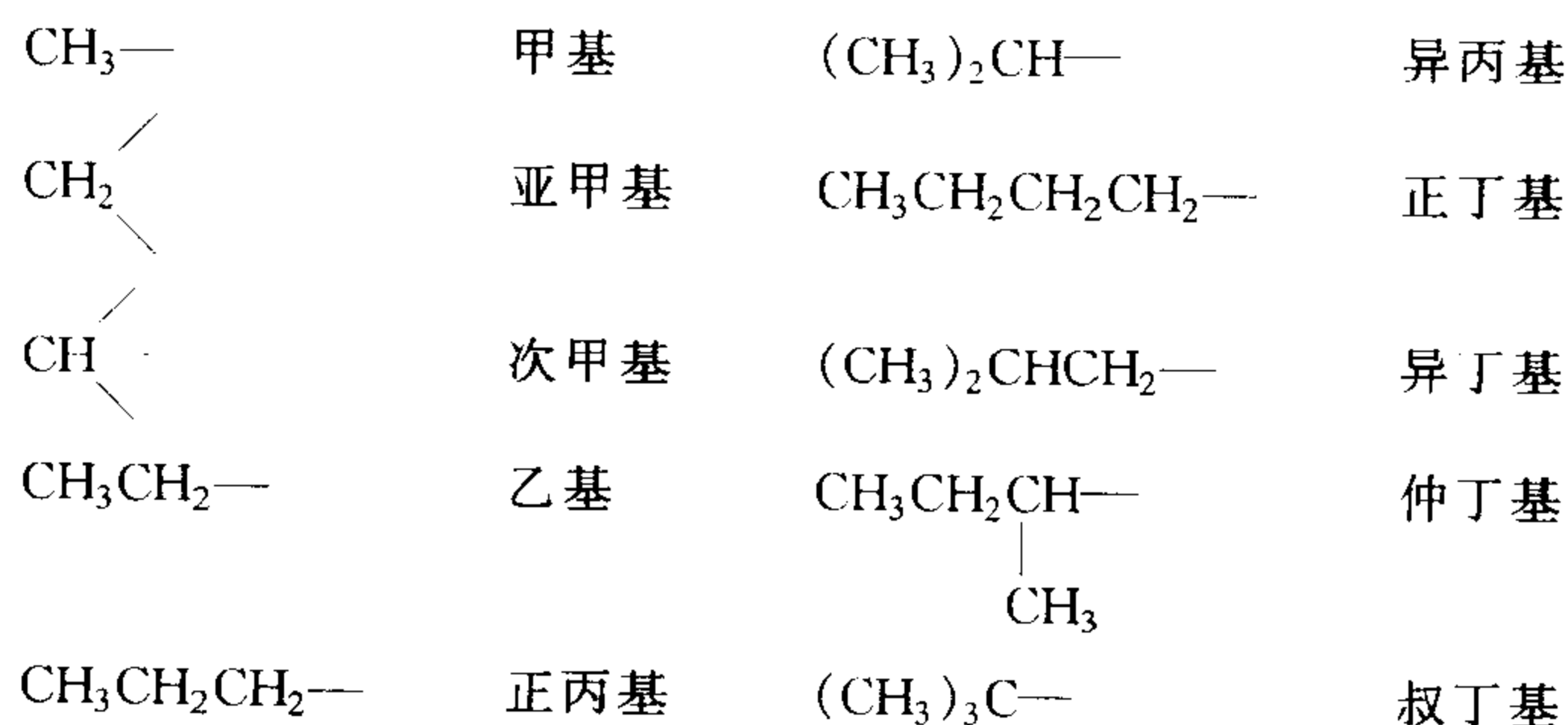
物。例如,下面结构式中最长碳链含 7 个碳原子,所以母体化合物是庚烷。



在分子中如有等长碳链时,应选择分支最多的碳链作为主链。如上式应选择已编号的碳链为主链。

(二) 把主链以外的分支链都当做取代基

这里所说的取代基是烷基。所谓烷基就是烷烃分子中去掉一个或几个氢原子后剩余的部分,通常用 R 表示。例如:



在前面的结构式中有四个分支碳链,即有四个取代基,它们是三个甲基和一个乙基。

(三) 将主链碳原子编号

从距取代基最近的一端开始,依次用阿拉伯数字将主链碳原子编号。取代基的位置(位次)就是它所连接的主链碳原子的号码数。

当主链上有几个取代基和编号有两种可能性时,应采用“最低系列”编号法,即由小到大依次比较两种编号中取代基的位次,最先遇到位次小的编号为合理的编号。例如,在上面给出的结构式中,由左向右,各取代基的位次分别为 2、4、5、6;由右向左,各取代基的位次分别为 2、3、4、6。在两种编号中,第一个取代基的位次都是 2,而第二个取代基在前一种编号中为 4,而在后一种编号中为 3,故后一种编号为合理的编号(即由右向左的编号)。

(四) 按符号规则写出化合物的名称

符号写法规则为

1. 基与母体的关系 所有基都放在母体的前面。

2. 基与基的关系 基与基之间用短线条隔开。不同的取代基按由小到大的顺序排列。把相同的取代基加起来,其数目用中文数字二、三、四、……等来表示,并把这些中文数字放在相应基的前面。

3. 位次与基的关系 位次与基之间也用短线条隔开。每个基(相同的基和不相同的基)的位次都要写出来,并且写在相应基的前面。

4. 位次与位次的关系 表示相同基的若干个位次,必须用逗号把它们隔开。

根据以上几条规则,前面所给烷烃的系统名称为:2,4,6-三甲基-3-乙基庚烷。

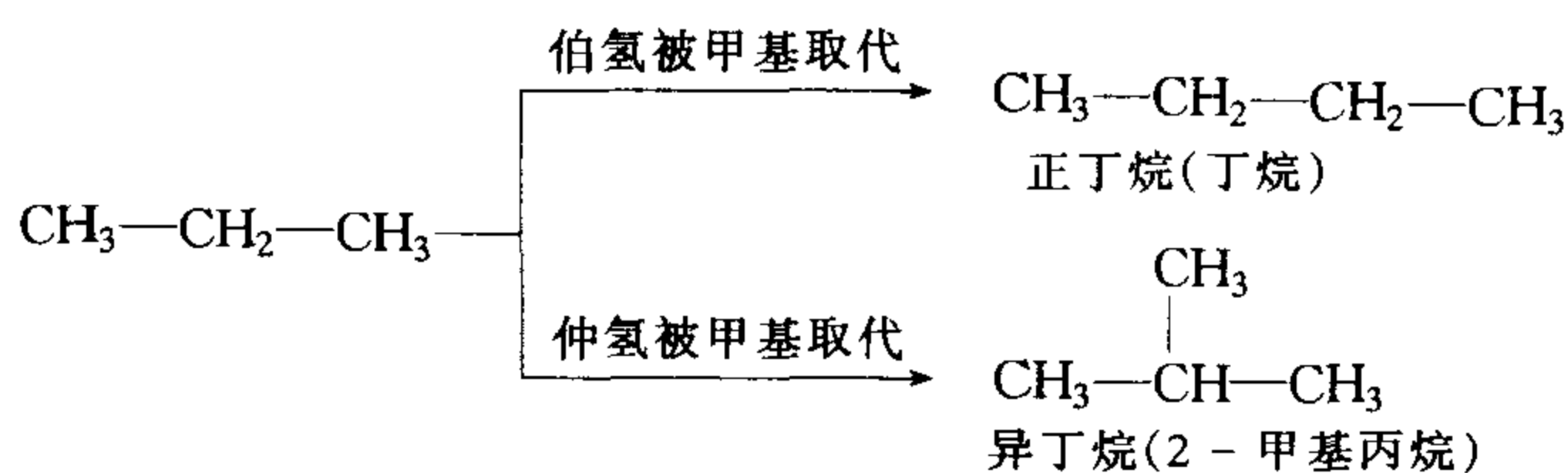
问题 3-1 命名下列化合物:



第二节 烷烃的异构现象和构象

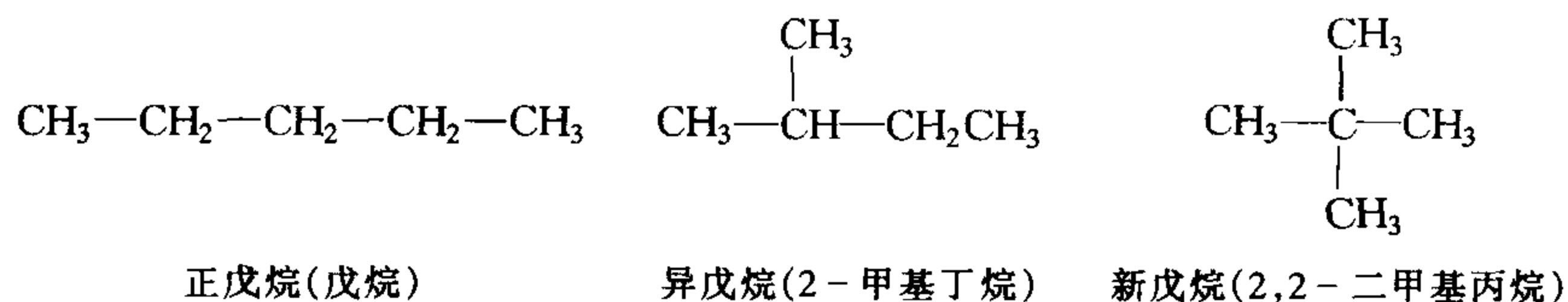
一、碳链异构

在烷烃的同系列中,甲烷分子中的四个氢原子是等同的,所以用一个甲基取代任何一个氢原子,都得到唯一的产物乙烷。乙烷分子中的六个氢原子也是等同的,所以,用甲基取代任何一个氢原子也得到唯一的产物丙烷。在丙烷的分子中有两类氢原子,六个等同的伯氢原子和两个等同的仲氢原子,当用甲基取代丙烷分子中的氢原子时,就得到两种丁烷,即正丁烷和异丁烷:



正丁烷的四个碳原子相互连接成一条直碳链,而异丁烷则是三个碳原子连接成一条直碳链,在第二个碳原子上有一个支链。很明显,这两种丁烷结构上的差异是由于分子中碳原子连接方式不同而产生的。这种由碳链(或碳链)的构造不同而产生的同分异构现象,称做碳链异构(或碳链异构)。

同样,由两种丁烷可以衍生出三种戊烷:



随着分子中碳原子数的增加,碳原子之间就有更多的连接方式,因此,碳络异构体的数目增加得很快。表 3-1 列出了一些烷烃碳络异构体的数目。

表 3-1 烷烃碳络异构体的数目

碳原子数	异构体数目	碳原子数	异构体数目
1	1	9	35
2	1	10	75
3	1	11	159
4	2	12	355
5	3	13	802
6	5	14	1 858
7	9	15	4 347
8	18	20	366 319

二、乙烷和正丁烷的构象

构象是有机化学中存在的最普遍的一类同分异构现象。它是分子中的原子或原子团围绕单键旋转而产生的不同空间排列形式。构象不但决定有机化合物分子存在的空间状态,而且常常决定它们的反应性能。所以对构象的研究在有机化学上是有一定实际意义的。

在乙烷分子中,两个甲基以其 C—C 单键为轴自由转动时,可以产生无数种构象,但是,其中只有一种构象的能量最低,稳定性最大。这种构象叫做优势构象。乙烷的优势构象是交叉式,如图 3-1(A)。

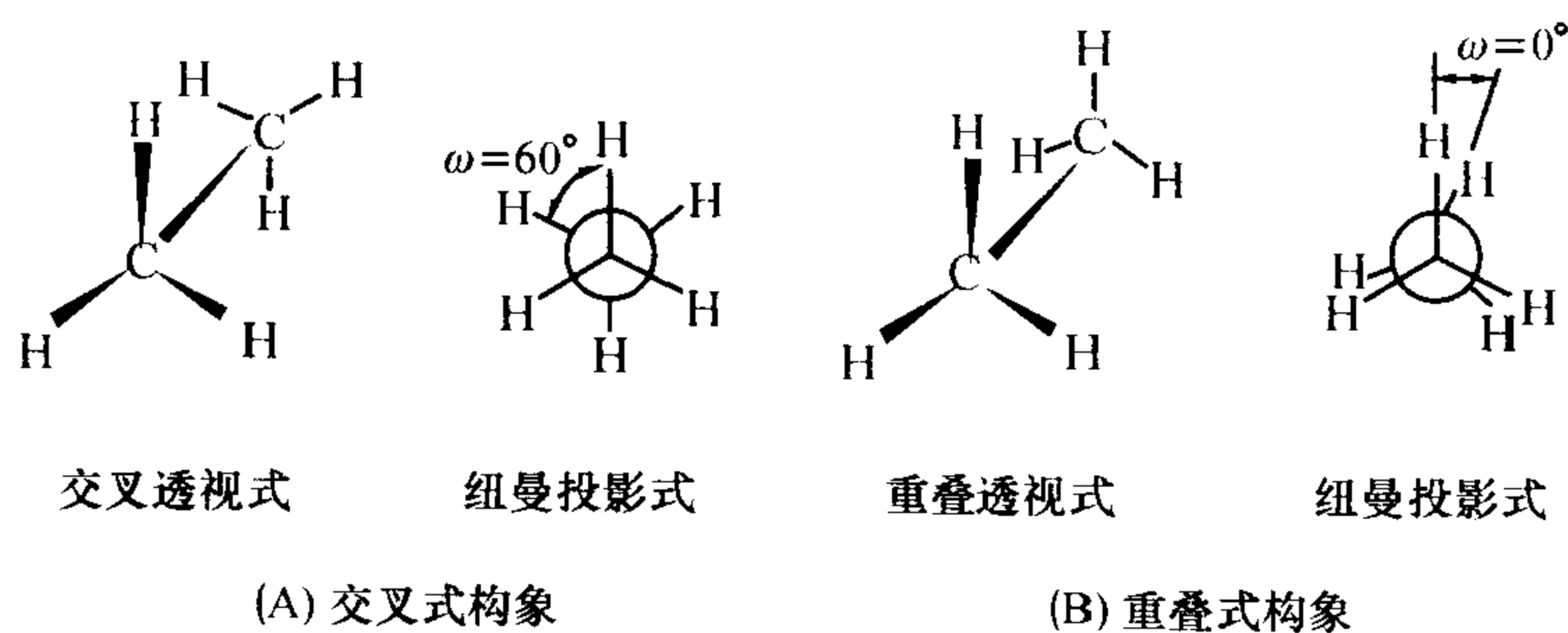
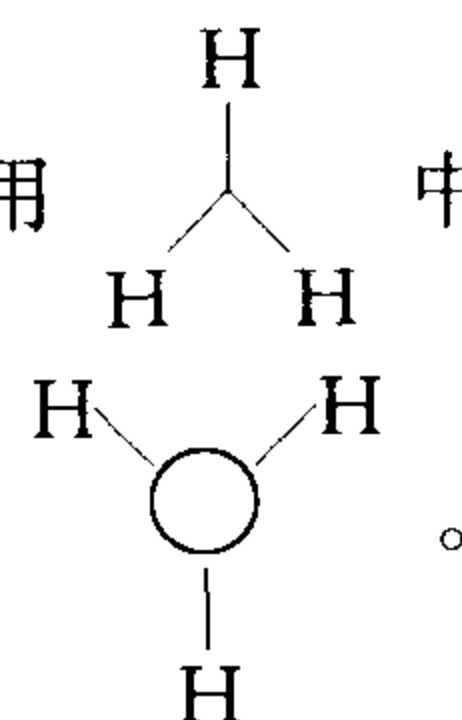


图 3-1 乙烷的交叉式和重叠式构象

简单分子的构象可以用透视式(也叫锯架式)和投影式[也叫纽曼(Newman)投影式]来表示。透视式比较直观,但难以画好。投影式是在 C—C 单键的

延长线上观察分子的,例如在乙烷中,前面的碳原子用



中的交点表示;

后面的碳原子用圆圈表示,它的三个氢原子连于圆上。

在乙烷的交叉式中,两个碳原子上的氢原子间距离最远,相互排斥作用最小,因而内能最低。在乙烷分子中,内能最高的构象是重叠式,如图 3-1(B)。在重叠式中,两个碳原子上的氢原子距离最近,相互排斥作用最大,因而内能最高,最不稳定。交叉式和重叠式是乙烷的两种极端构象,二者之间还存在着无数个中间构象。从能量上讲,大多数乙烷分子应处于最稳定的交叉式构象,但是,交叉式构象和重叠式构象之间只相差 12.5 kJ/mol 的内能(图 3-2)。这个能量差很小,在室温时,分子热运动所提供的能量就足以使所有的构象之间迅速地互相转化,因此,不可能把某一种构象分离出来。实际上,我们仍可以认为 C—C 单键是可以“自由旋转”的。但是,当温度降低时,单键的“自由旋转”变慢,各种构象转化成最稳定构象的趋势加大,所以,交叉式构象逐渐增多。当温度达到乙烷的凝固点(-172°C)时,乙烷分子基本上完全以交叉式构象存在。重叠式构象或任何一个非交叉式构象的相对不稳定,可以认为是由于分子中的扭转张力所引起的。所谓扭转张力,就是将分子最稳定的构象转变成重叠式构象或任何非交叉式构象使单键旋转所需要的力,而各种构象之间克服扭转张力、发生相互

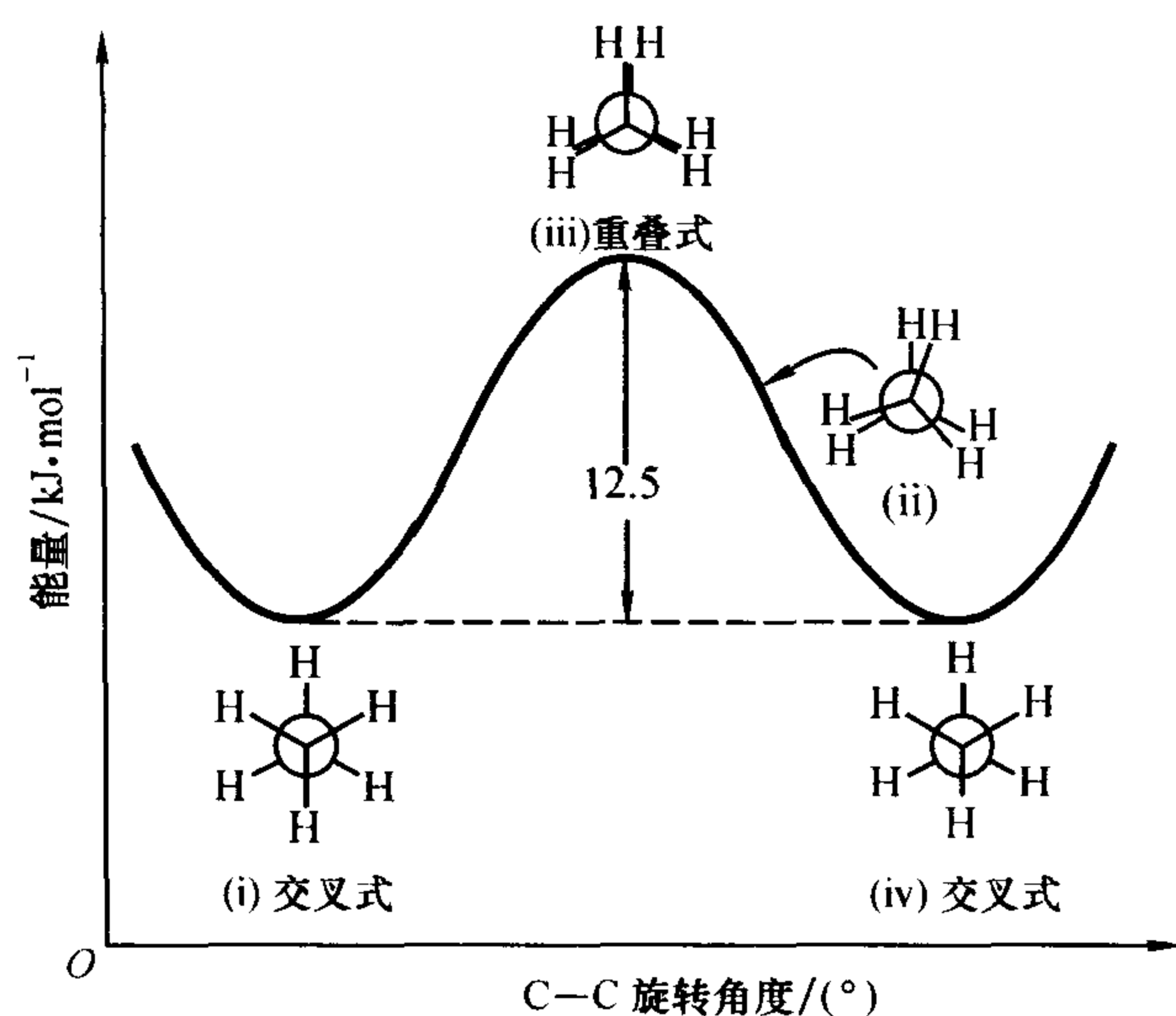


图 3-2 乙烷分子中各种构象的内能变化曲线

转化所需的能量叫做扭转能。

正丁烷有三个可旋转的 C—C 单键,因此,它的构象要比乙烷复杂得多。如果围绕 C_2-C_3 单键将 C_2 和 C_3 相对旋转一周,可得到图 3-3 所示的各种构象及能量变化曲线。

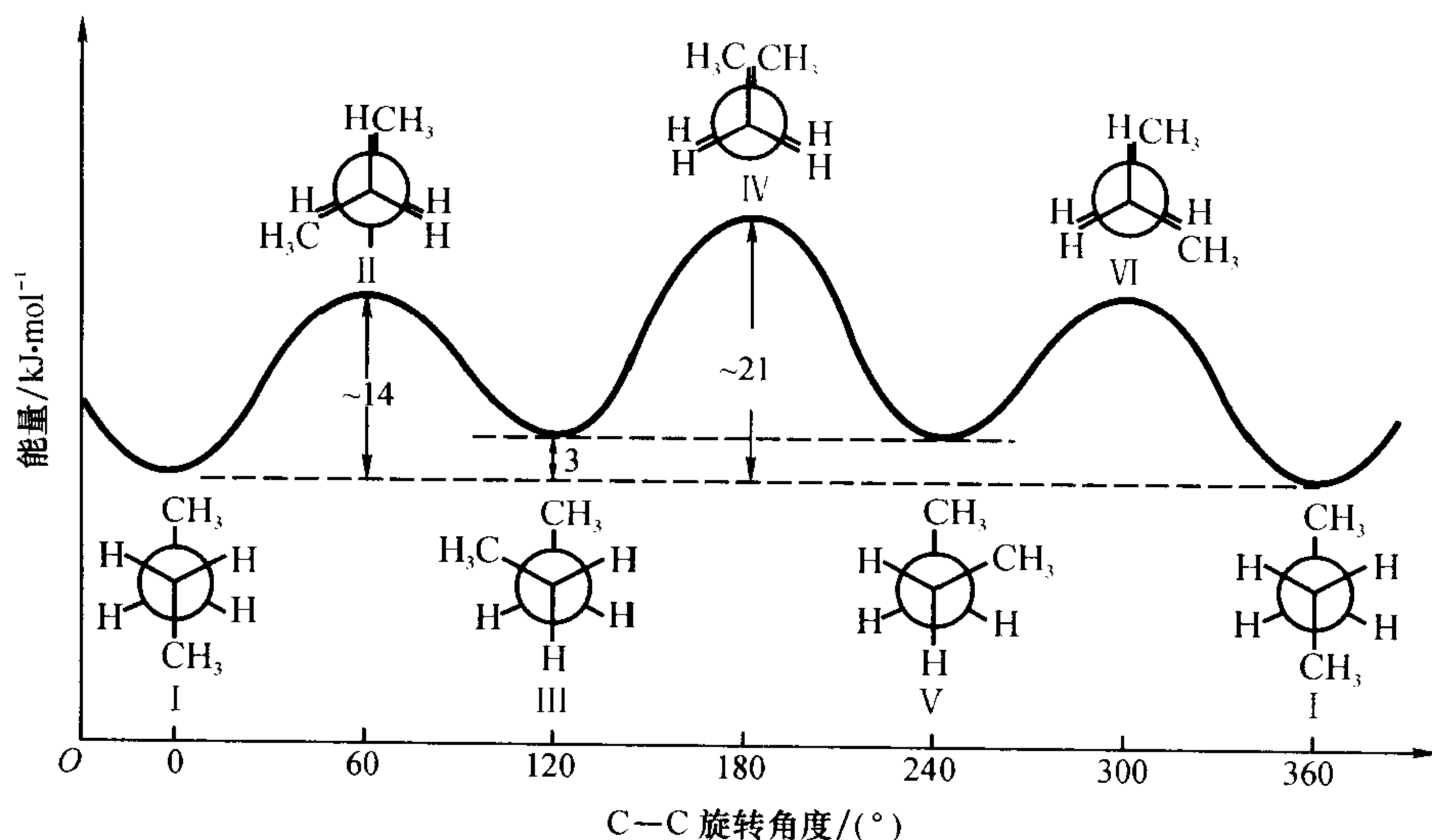


图 3-3 正丁烷分子中各种构象的内能变化曲线

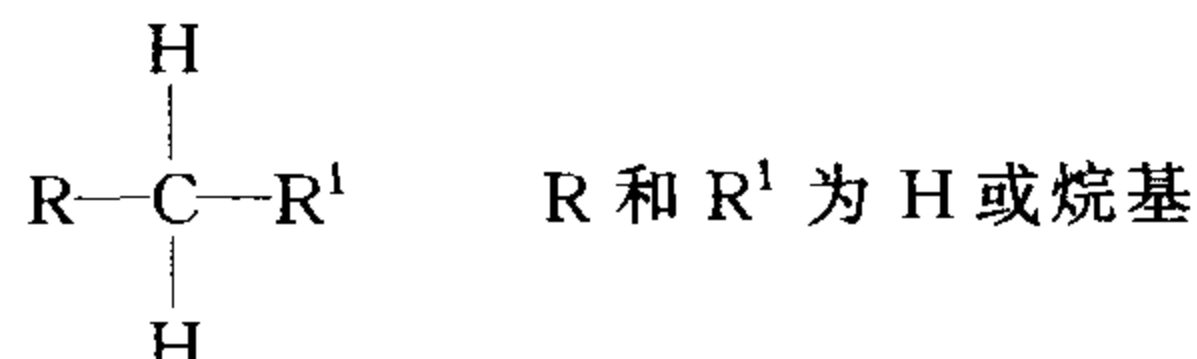
在图 3-3 所得到的六种构象中,Ⅱ和Ⅵ及Ⅲ和Ⅴ在能量上是等同的。所以实际上只有四种典型的构象:Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ。它们分别叫做对位交叉式(或反叠,ap)、部分重叠式(或反错,ac)、邻位交叉式(或顺错,sc)、全重叠式(或顺叠,sp)。它们的内能大小顺序为:全重叠式 > 部分重叠式 > 邻位交叉式 > 对位交叉式,所以优势构象为对位交叉式构象。在室温时,对位交叉式构象约占 68%,邻位交叉式构象约占 32%,其它两种构象极少。由于各构象间内能差不大,因此,它们仍能迅速互相转化,不能分离出各构象异构体。

脂肪族化合物的构象都类似于正丁烷,其相邻碳原子上各化学键都采取对位交叉式(或反叠)的优势构象排布,所以,四个碳以上烷烃的碳链都以“锯齿状”的形式出现。

问题 3-2 写出 C_6H_{14} 的各同分异构体,并命名之。

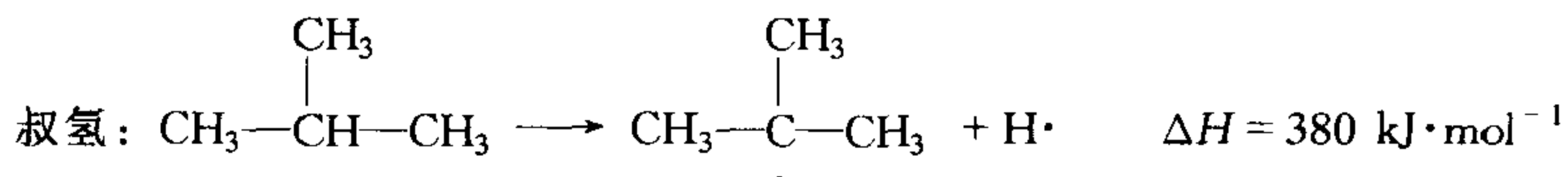
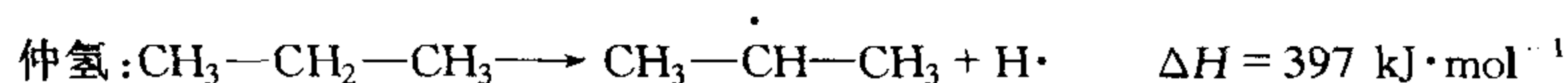
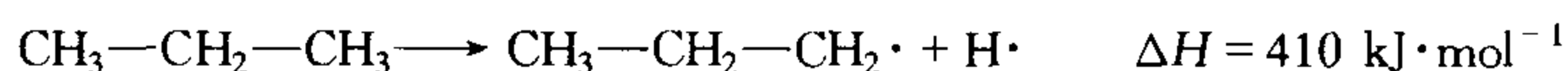
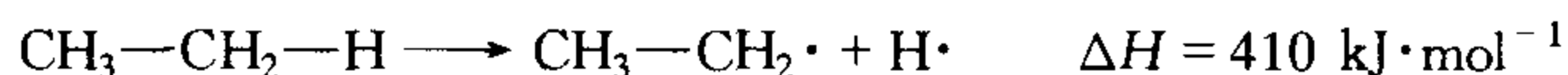
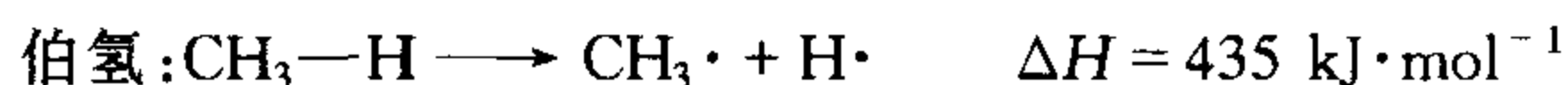
第三节 烷烃的构性相关分析

根据相关规则第一条,烷烃的性质是由其结构决定的,所以,要想知道烷烃具有哪些性质,就必须从它们的结构分析起。另外,同系列中各化合物具有相似的结构,因此它们应具有相似的性质,故对于任何一个同系列的化合物,不需要逐一加以研究。只要研究一两个代表化合物或者它们的一般结构通式,即可推断出其它化合物的主要性质。烷烃的结构通式如下(除甲烷外):



从上面的结构通式可以看出,烷烃不含有官能团,分子中只有 C—C 单键和 C—H 键。这两种键都是 σ 键,比较牢固,不易断裂,所以烷烃的化学性质不活泼,在一般情况下,很难同其它试剂发生反应。但是,这种不活泼性是相对的,在适当的温度、压力和催化剂存在下,或者在某些活泼质点(如原子或自由基等)的作用下, σ 键也可以发生断裂,致使烷烃分子中的氢原子能被其它原子或原子团(如卤素等)所取代。或者在发生 C—H 键和 C—C 键断裂的同时,生成小分子的烃类或其它类化合物(如热裂和氧化等)。其次,由于碳原子和氢原子的电负性相差很小,所以 C—H 键为弱极性键,而 C—C 键是典型的非极性键,因此,它们在断裂时,一般发生均裂而生成自由基。换言之,烷烃主要发生自由基取代反应。

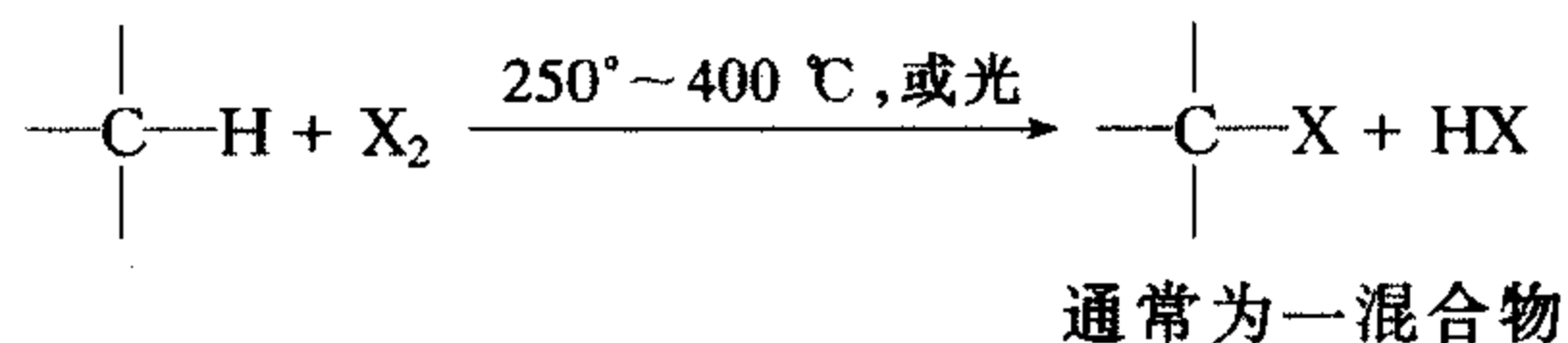
烷烃分子中可以有伯、仲和叔三种氢原子。按照相关规则第三条,由于分子中各部分之间的制约和影响,这三种氢原子在自由基取代反应中的活性不一样。叔氢原子受影响最大,取代时所需的活化能最小,所以最活泼;仲氢原子次之;伯氢原子最差。这可以从三种氢原子的解离能看出:



综上解析,烷烃的主要化学反应归纳如下。

烷烃的主要化学反应

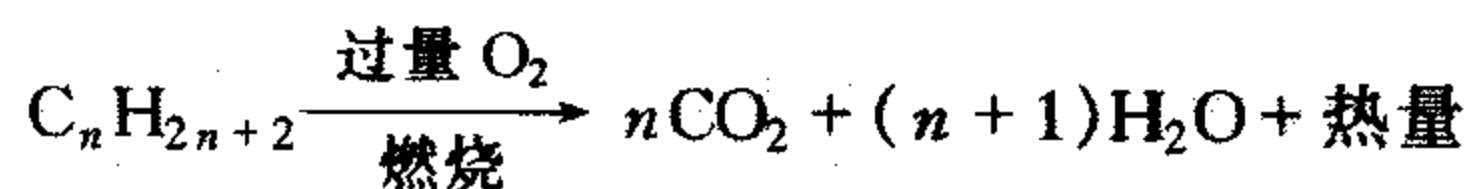
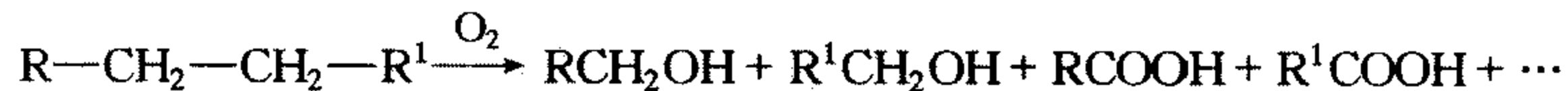
一、卤代反应 (C—H 键断裂)



反应活性: X_2 : $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$

H : $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3-\text{H}$

二、氧化反应和燃烧 (C—H 键和 C—C 键同时断裂)



第四节 烷烃的性质

一、物理性质

有机化合物的物理性质,一般包括化合物的存在状态、颜色、熔点、沸点、相对密度、溶解度、折射率、偶极矩等。除存在状态和颜色外,它们在一定条件下都有固定的数值,因此,常把这些数值称做物理常数。各种化合物的物理常数,可以从化学和物理手册中查出来。通过物理常数的测定,可以检验物质的纯度,或做物质的定性鉴定。

表 3-2 列出了一些正烷烃的物理常数。

表 3-2 一些正烷烃的物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
甲 烷	-182.5	-161.5	0.554 ^{0°}	—
乙 烷	-183.2	-88.6	0.546 ^{-88°}	—
丙 烷	-187.7	-42.1	0.585 ^{-44.5°}	1.289 8
丁 烷	-138.3	-0.5	0.579	1.332 6
戊 烷	-129.7	36.1	0.626	1.357 5
己 烷	-95.3	68.7	0.659	1.375 0
庚 烷	-90.6	98.4	0.684	1.387 7
辛 烷	-56.8	125.7	0.703	1.397 4
壬 烷	-53.6	150.8	0.718	1.405 4
癸 烷	-29.7	174.1	0.730	1.410 2
十一烷	-25.6	194.5	0.741	1.417 2

续表

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}
十二烷	-9.6	214.5	0.751	1.421 6
十六烷	18.5	287.5	0.774	1.434 5
十七烷	22.5	303.0	0.775	1.436 9
十八烷	28.0	317.0	0.775 ^{28°}	1.439 0

由表 3-2 可以看出,正烷烃的物理常数是随相对分子质量的增加而递变的。在室温和一个大气压下, $C_1 \sim C_4$ 的正烷烃是气体, $C_5 \sim C_{17}$ 是液体, C_{18} 以上是固体。烷烃的熔点和沸点随相对分子质量的增加而升高。物质的熔点和沸点主要与分子间的作用力(即范德华力)有关。范德华力愈大,物质的熔点和沸点愈高。而范德华力与分子间的接触面积有关。所以分子越大,分子的表面积就越大,分子间的范德华力也越强。此外,在同分异构体中,分支链越多的烃,沸点越低。因为分支链越多,分子的接触面积就越小,从而分子间的作用力也越小。

表 3-3 列出了某些异构烷烃的沸点。由表中所列数据可以看出,异构烷烃的沸点比相应的正烷烃要低得多。

表 3-3 某些异构烷烃的沸点

名 称	沸点/℃	名 称	沸点/℃
异丁烷	-12	3-甲基戊烷	63
异戊烷	28	2,2-二甲基丁烷	50
新戊烷	9.5	2,3-二甲基丁烷	58
异己烷	60		

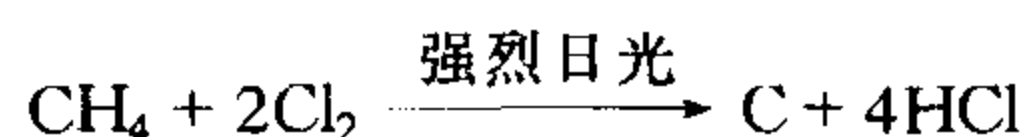
烷烃的相对密度随着相对分子质量的增加而增大,但都小于 1。

烷烃都是非极性的或极性很弱的物质,所以它们不溶于水和极性溶剂中,而易溶于极性小的或非极性的有机溶剂中,例如,苯、氯仿和四氯化碳等。

二、化学性质

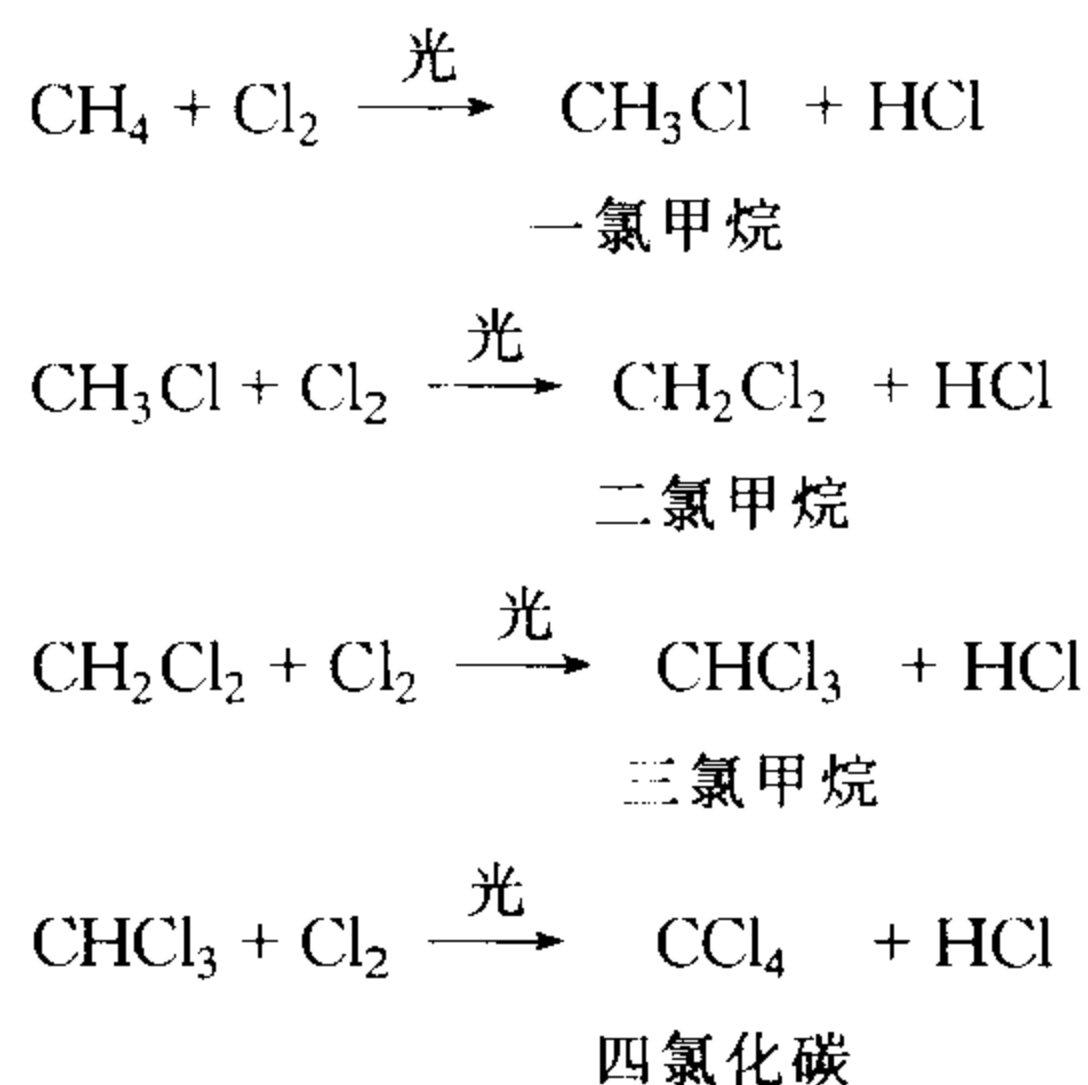
(一) 卤代反应

烷烃同卤素在室温和黑暗中不起反应。但在强烈日光照射下,它们能同卤素(除碘外)发生剧烈反应。例如,在强日光直接照射下,甲烷和氯发生剧烈反应,生成碳和氯化氢:



如果在漫射光、加热或催化剂的作用下,烷烃分子中的氢原子可以被卤素原

子逐一取代,生成烃的各种卤代衍生物。例如,在漫射光照射(或加热)下甲烷发生氯代反应生成各种氯代甲烷的混合物:

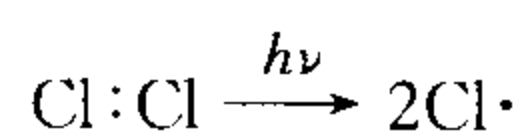


烃分子中的氢原子被其它原子或原子团置换的反应叫做取代反应。在上面反应中,由于氢原子被氯原子取代,故称氯代反应。

甲烷的氯代反应是按自由基反应机理进行的。所谓反应机理(又叫反应历程)是指化学反应所经历的过程。换句话说,它是研究反应物经过怎样的途径转变成生成物的。了解反应机理,可以使我们认清反应物分子中的化学键是怎样断裂的,生成物分子中的化学键是怎样形成的,使我们能深入掌握反应的规律,从而达到促进、控制和利用反应的目的。

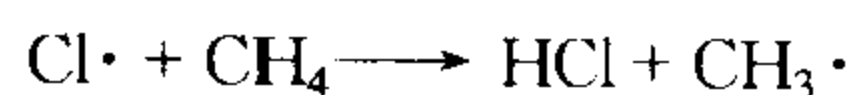
自由基机理通常分链的引发、链的增长、链的终止三个阶段。现以甲烷的氯代反应为例来说明自由基机理的三个阶段:

1. 链的引发 在光照下,氯分子吸收能量均裂成两个氯原子:

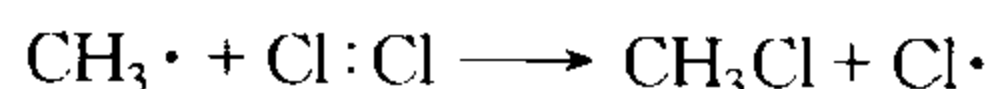


链引发阶段是反应分子吸收能量后产生活性质点(即自由基)的过程。这种反应主要是由光照、辐射、加热或过氧化物等因素引起的。

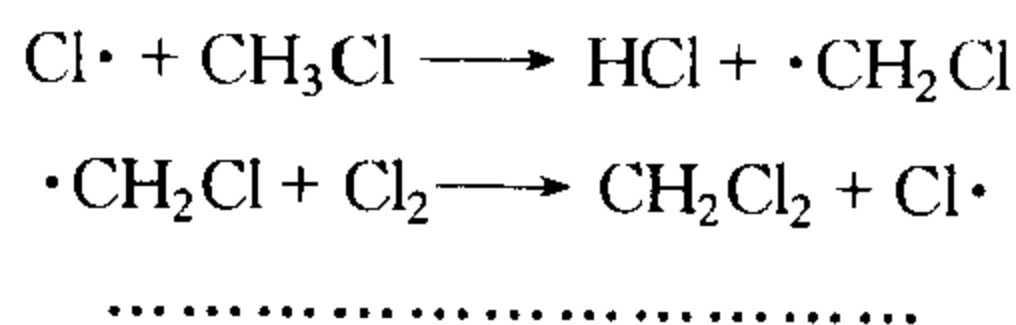
2. 链的增长 上面产生的氯原子具有未成对的电子,很活泼。它立即从甲烷分子中夺取一个氢原子,生成氯化氢和产生一个新的甲基自由基:



甲基自由基也非常活泼。它和氯分子碰撞,生成一氯甲烷和一个新的氯原子:

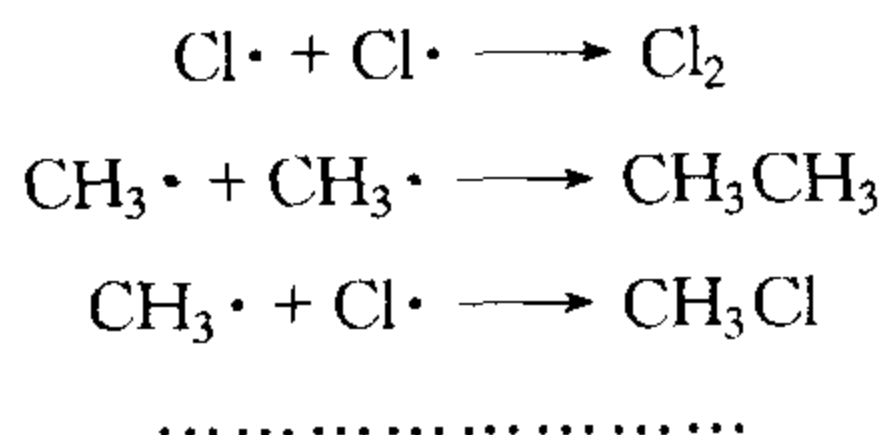


反应反复地进行或者一环扣一环地连续进行下去,直到生成四氯化碳:



链增长阶段有一步的和多步的。这个阶段的特点是,每一步都消耗一个自由基,同时又为下一步产生一个新的自由基。

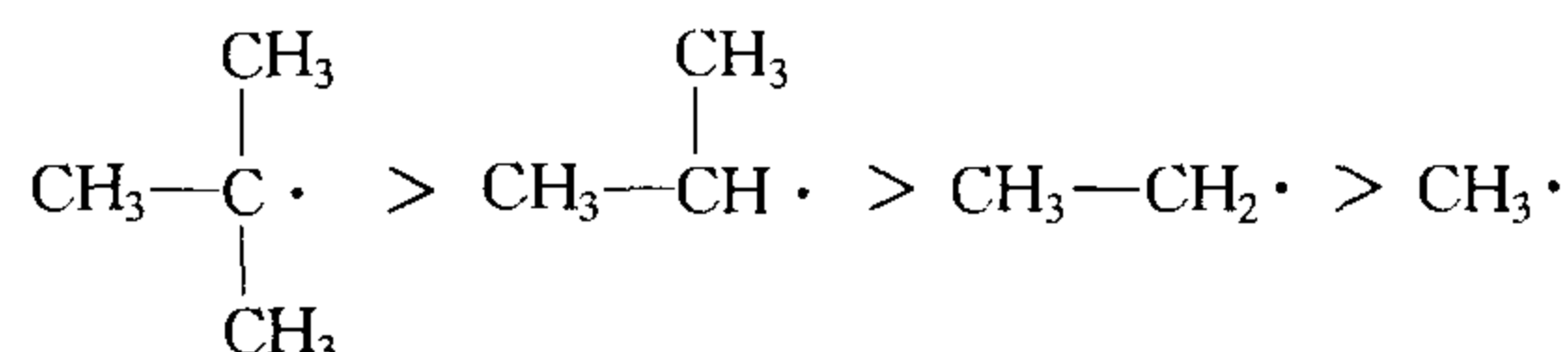
3. 链的终止 产生的自由基可以相互结合,从而使反应停止:



链终止阶段的特点是,自由基被逐渐消耗掉,并且不再产生新的自由基。

由上面一系列反应可以看出,自由基反应得到的一般都是多种产物的混合物。

从本章第三节我们知道,烷烃分子中三种氢原子在自由基取代反应中的活性次序为 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_4$ 。由此推知,自由基形成的难易程度为 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_4$ 。这个次序和自由基的稳定性次序是一致的。因此,我们得出一个结论:含单电子的碳上连接的烷基越多,这样的自由基越稳定。例如,常见的几种自由基的稳定性次序为:

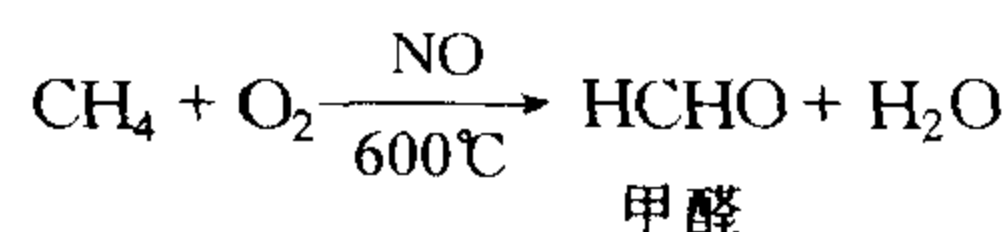


(二) 氧化反应和燃烧

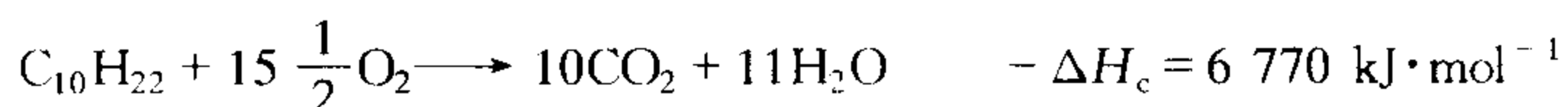
烷烃在室温下一般不与氧化剂或空气中的氧反应,但在适当的条件下,可以使它们发生部分氧化,生成各种含氧衍生物,如醇、醛、酸等。例如,高级烷烃(像石蜡,一般是 $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{25}$ 烷烃的混合物)在 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ 和以锰盐作催化剂时,被空气氧化成高级脂肪酸:



生成的高级脂肪酸可代替油脂制造肥皂。低级烷烃($\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)经氧化可得到甲醇、甲醛、甲酸、乙酸、丙酮等。例如,以甲烷为原料,在 600°C 和用 NO 催化氧化时,可得甲醛:



烷烃在高温和有足够的空气中燃烧,生成二氧化碳和水,并放出大量的热能:



这是汽油和柴油在内燃机中燃烧的基本反应。在燃烧时放出来的热量叫燃烧热,燃烧热是热化学中的一项重要数据,借助于它可以计算其它有关的反应热。

低级烷烃($\text{C}_1 \sim \text{C}_6$)的蒸气与一定比例的空气混合后,遇到火花会发生爆炸,这是煤矿井中发生爆炸事故的主要原因之一。例如,甲烷在空气中的含量达到 5.53% ~ 14% 时,遇到火花即可爆炸。

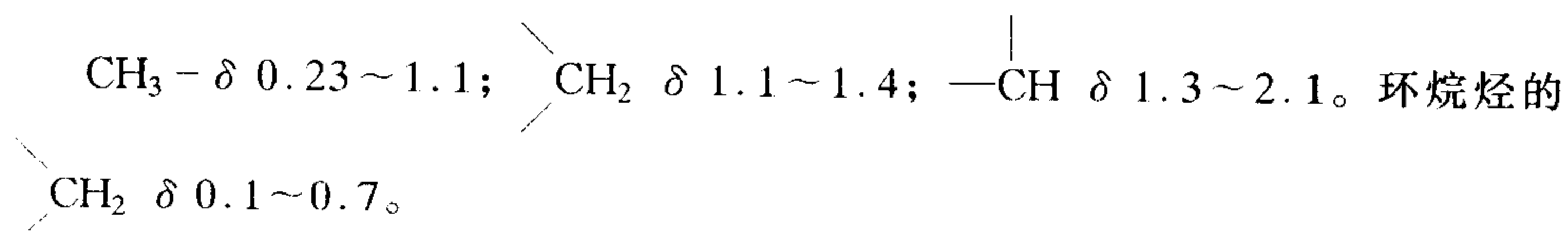
问题 3-3 写出三氯丙烷($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$)所有异构体的结构式。

第五节 烷烃的波谱分析

紫外光谱 烷烃分子中只含 σ 键,所以只能发生 σ 电子的跃迁。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁需要 $711 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量,因此只有在远紫外区才能观察到吸收,在近紫外区 (200 ~ 400 nm) 没有吸收。

红外光谱 烷烃分子中含有 C—C 键和 C—H 键,这两种键都可以发生振动而产生吸收谱带。但烷烃 C—C 键的振动只能引起极小的偶极矩变化,因此这些振动产生的吸收极弱,甚至很不明显,故很少用于红外光谱分析上。通常使用的是 C—H 键振动而产生的谱带。C—H 伸缩振动所引起的吸收位于光谱的高频区,一般为 $2\,962 \sim 2\,853 \text{ cm}^{-1}$ (s ~ m),但是环丙烷的 ν_{CH} 在 $3\,100 \sim 2\,990 \text{ cm}^{-1}$ (s)。C—H 键弯曲振动所引起的吸收位于光谱的低频区:甲基和亚甲基的吸收在 $1\,480 \sim 1\,370 \text{ cm}^{-1}$ 区间。甲基在 $1\,375 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个强吸收的特征谱带,异丙基在 $1\,370 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,385 \text{ cm}^{-1}$ 处有两个等强度的峰,而叔丁基在 $1\,370 \text{ cm}^{-1}$ (s) 和 $1\,395 \text{ cm}^{-1}$ (m) 处有两个强度不同的吸收带。

^1H -核磁共振谱 在 ^1H -核磁共振谱中,烷烃和环烷烃质子的化学位移如下:



质谱 烷烃质谱有下列特征:1. 直链烃的 M^+ 峰常可以观察到,其强度随相对分子质量增大而减小。2. $M - 15$ 峰最弱。3. C_3 和 C_4 碎片峰总是很强,常为基准峰。4. 支链烃往往在分支处裂解形成的峰强度较大。5. 环烷烃的

M^+ 峰一般较强,环开裂时一般失去含两个碳的碎片,因而往往出现 \dot{C}_2H_4 、 \dot{C}_2H_5 、 $M-28$ 和 $M-29$ 的峰。

II. 烯烃和炔烃

分子中含有碳碳双键($C=C$)的烃叫烯烃。“烯”表示其分子中的氢原子比同数碳原子的烷烃分子所含氢原子少,它们的通式为 C_nH_{2n} 。

分子中含有碳碳三键($C\equiv C$)的烃叫炔烃。“炔”表示其分子中的氢原子比同数碳原子的烯更为缺少,它们的通式为 C_nH_{2n-2} 。

烯烃和炔烃统称为不饱和烃。双键和三键叫做不饱和键,有时统称为重键。

第六节 烯烃和炔烃的分类及命名

烯烃按分子中所含碳碳双键数目的不同可分为单烯烃、双烯烃和多烯烃三类。

单烯烃即通常所说的烯烃,分子中只含有一个碳碳双键,例如,乙烯 $CH_2=CH_2$ 。

双烯烃又叫二烯烃,分子中含有两个碳碳双键。按照两个双键的相对位置不同又可以把它分为三类:

1. 累积二烯烃 即含有 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 结构的二烯烃。分子中的两个双键连接在同一个碳原子上,例如,丙二烯 $CH_2=C=CH_2$ 。

2. 共轭二烯烃 即含有 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ C=C-C=C \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 结构的二烯烃。分子中的两个双键被一个单键隔开,例如,1,3-丁二烯 $CH_2=CH-CH=CH_2$ 。

3. 隔离二烯烃 即含有 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ C=CH-(CH_2)_n-CH=C \\ \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 结构的二烯烃。分子中的两个双键被两个或两个以上的单键隔开,例如,1,4-戊二烯 $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ 。

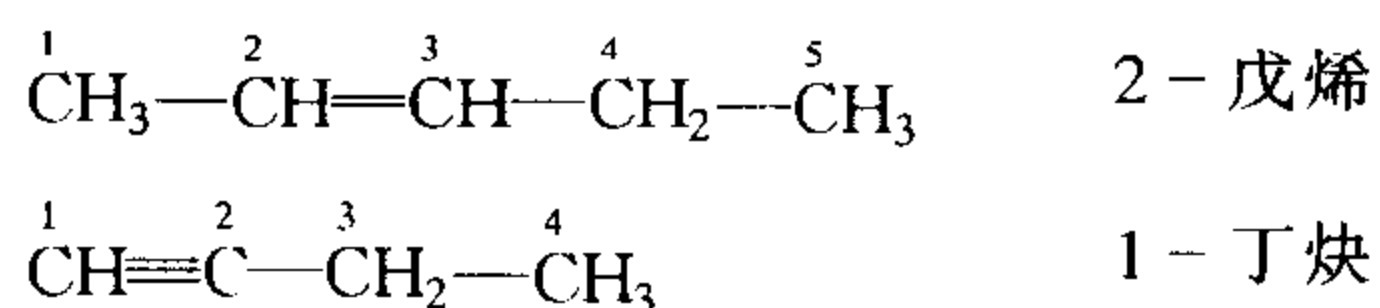
炔烃的分类和烯烃相似。

烯烃和炔烃的系统命名法基本上与烷烃相似,其要点如下:

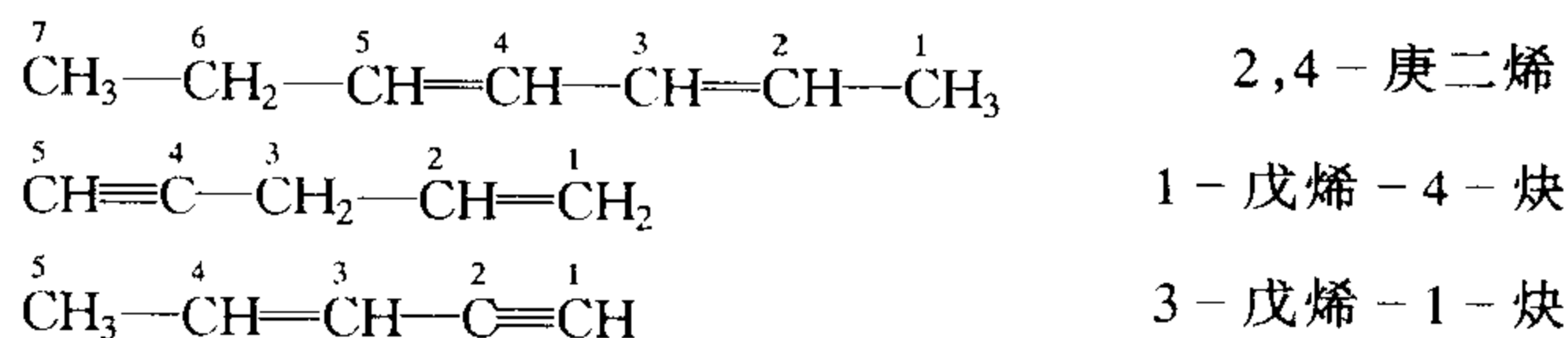
(一) 选择包括重键在内的最长碳链作为主链。主链碳原子数在十以内时用天干表示,在十以上时,用中文字十一、十二、十三、……等表示。在用中文字表示时,烯和炔之前一般加上“(碳)”字。例如:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	乙烯
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	丙烯
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	丙炔
$\text{C}_{11}\text{H}_{22}$	十一(碳)烯
$\text{C}_{15}\text{H}_{28}$	十五(碳)炔

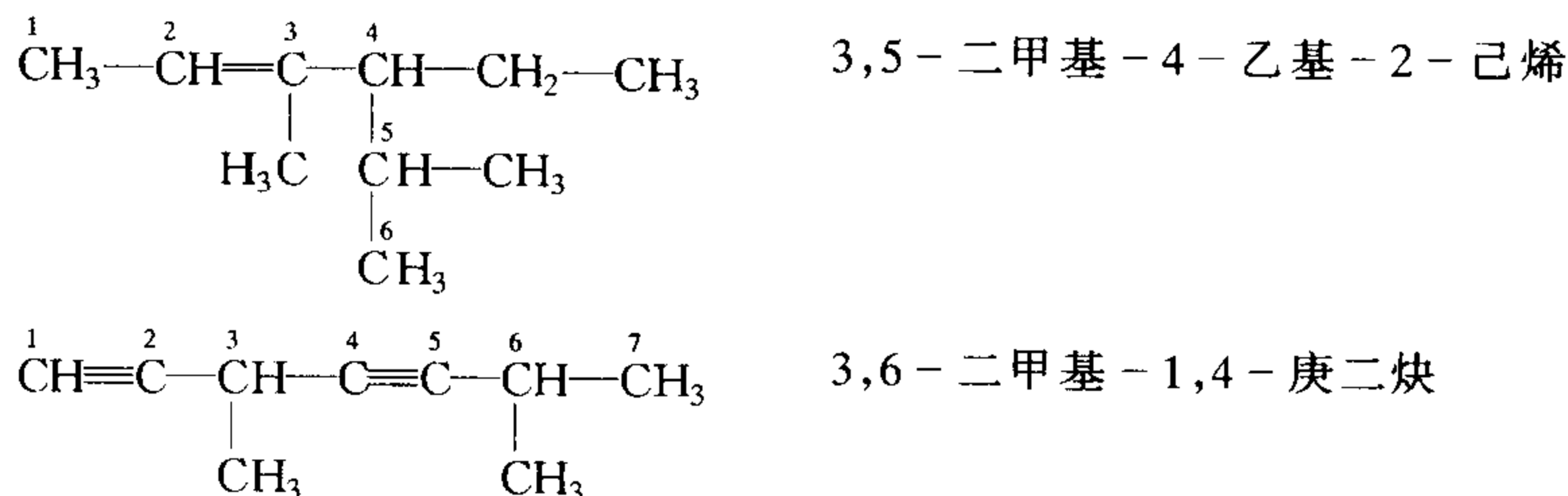
(二) 从距重键最近的一端开始,将主链碳原子编号,并以构成重键的两个碳原子中号数较小的一个表示重键的位置,并把它写在母体名称之前。例如:



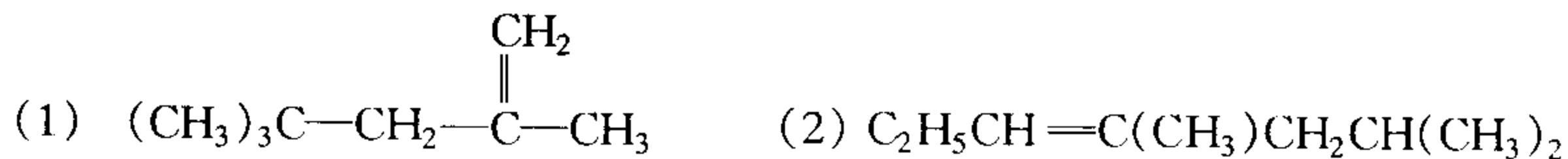
当分子中含有两个或两个以上重键时,编号时应使各重键的位次和为最小数。若有相同重键时,应将其合并,其数目用中文字二、三、……等表示,并放在相应类名之前;如果在一个分子中同时含有双键和三键时,采用“烯炔”作为类名。例如:



(三) 取代基和书写符号规定与烷烃命名原则相同。例如:



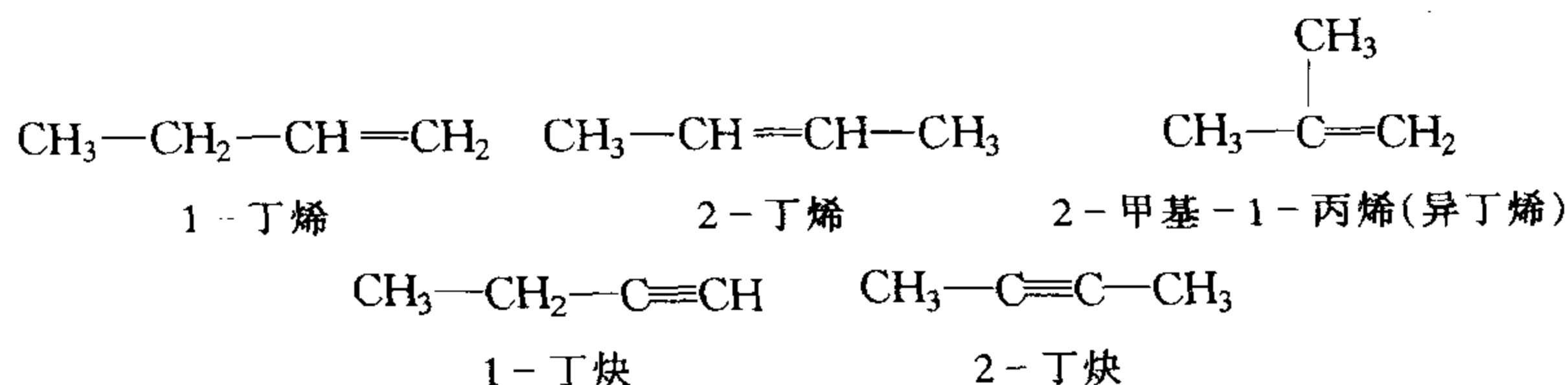
问题 3-4 命名下列烯烃:



第七节 烯烃和炔烃的同分异构现象

烯烃和炔烃都具有官能团(双键或三键),所以它们的异构现象比烷烃要复

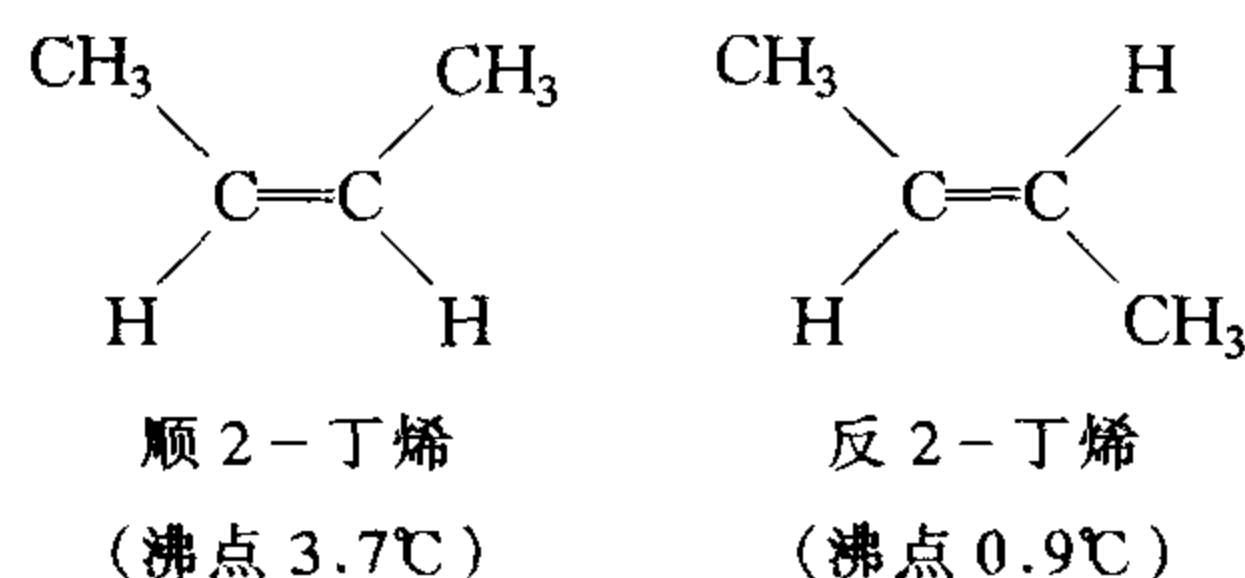
杂。除了碳链异构以外,还可能因官能团的位置不同而产生官能团位置异构。例如,丁烯有三个开链异构体,丁炔有两个开链异构体:



1-丁烯和2-丁烯或1-丁炔和2-丁炔,它们分子中的碳原子连接次序是同样的,其区别在于双键或三键的位置不同,因此,称做官能团位置异构。1-丁烯和2-丁烯同2-甲基-1-丙烯属于碳链异构。

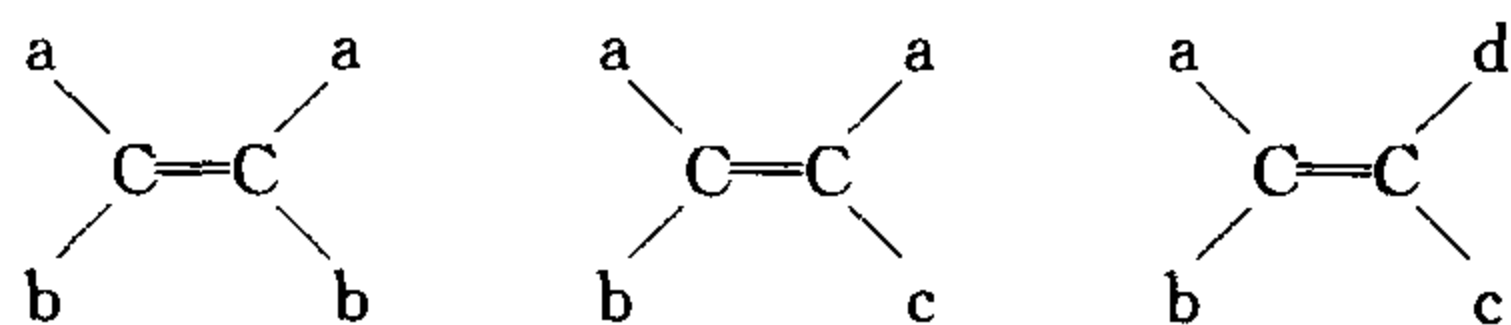
碳链异构和官能团位置异构都是由于分子中原子之间连接方式不同而产生的,故统称为结构异构(或称构造异构)。

烯烃除了具有结构异构外,某些烯烃还具有顺反异构。顺反异构又叫做几何异构,它是立体异构的一种。产生这种异构现象的原因是由于双键或其它结构因素阻碍了分子中原子或原子团间的自由旋转,从而固定了原子或原子团在空间的位置而产生的异构现象。例如,2-丁烯在空间有两种不同的排列方式:

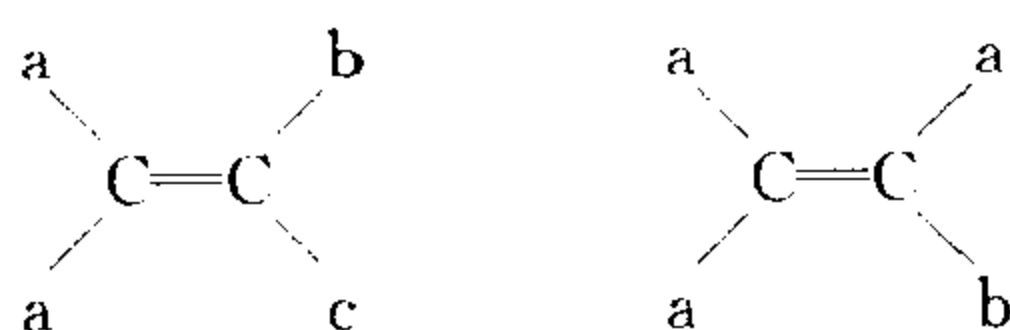


在2-丁烯的顺反异构体中,两个相同基团(两个甲基或两个氢原子)处于双键同侧的叫顺式,处于双键异侧的叫反式。

为什么2-丁烯分子中的原子或原子团在空间会有两种不同的排布方式呢?我们知道,单键可以自由旋转,而双键却不能。如果硬性将双键旋转,它就发生断裂。因此,双键碳原子上所连的原子或原子团因受双键的固定作用,它们在空间的相对位置是不能改变的,所以双键是烯烃产生顺反异构现象的必要条件。另外,从2-丁烯的结构式我们还可以看出,每个双键碳原子上连接的两个原子或原子团必须是不一样的。假若同一个碳原子上连接的两个原子或原子团是一样的,就不可能产生顺反异构现象。例如,具有下列结构的物质都有顺反异构体:



而类似下列两种结构的物质就无顺反异构体：



简单的几何异构体是用顺、反来区分的。一般将相同基团或类似基团在双键同侧的叫做顺式，在异侧的叫做反式，例如，2-丁烯两个异构体的命名就是如此。

对于复杂几何异构体的区分，IUPAC 提出了 *Z*、*E* 标记法。其原则是：按次序规则比较碳碳双键的两个碳原子上所连的原子或原子团的原子序数，两个序数大的原子或原子团位于双键同侧的称为 *Z* 式，位于双键异侧的称为 *E* 式。*Z* 和 *E* 分别是德文的 Zusammen(中文意思“在一起”)和 Entgegen(中文意思“相反的”)第一个字母。次序规则的主要内容有三点：

(一) 将双键碳原子上所连的原子按原子序数大小排列，原子序数大的排在前面，原子序数小的排在后面；同位素则按相对原子质量大小次序排列。例如，几种常见原子的次序如下：

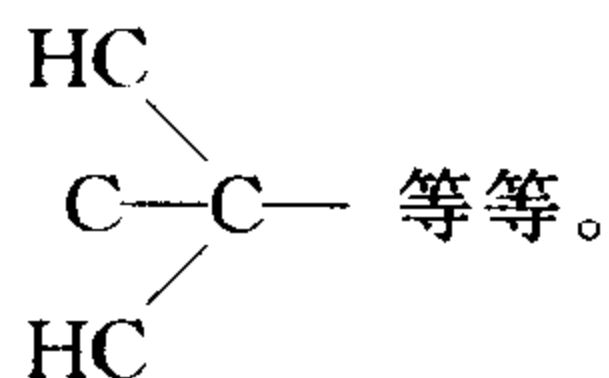


(二) 如果与双键碳原子直接相连的原子的原子序数相同时，则比较次递相连的原子的原子序数，以决定取代基团的优先次序。例如， $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}^1\text{H}_2$ —和 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^1\text{H}$ —相比，前者 C^1 上连接两个氢原子和一个碳原子，而后者 C^1 上连接一个氢原子和两个碳原子，故后者次序应在前。

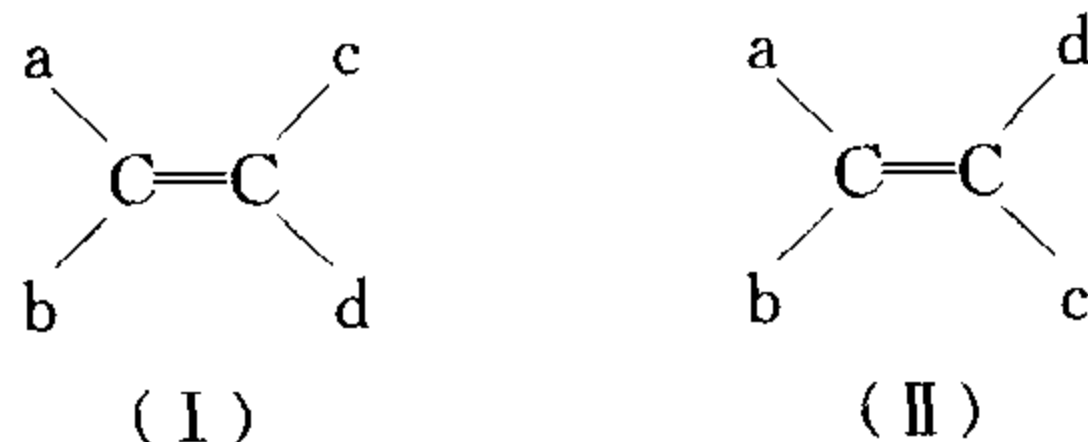
(三) 取代基含有不饱和基团时，将双键或三键结合的原子看作是双重或三

重的。例如 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 相当于 $\begin{array}{c} \text{---CH---CH---} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ ； $\text{C}=\text{O}$ 相当于 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ ；

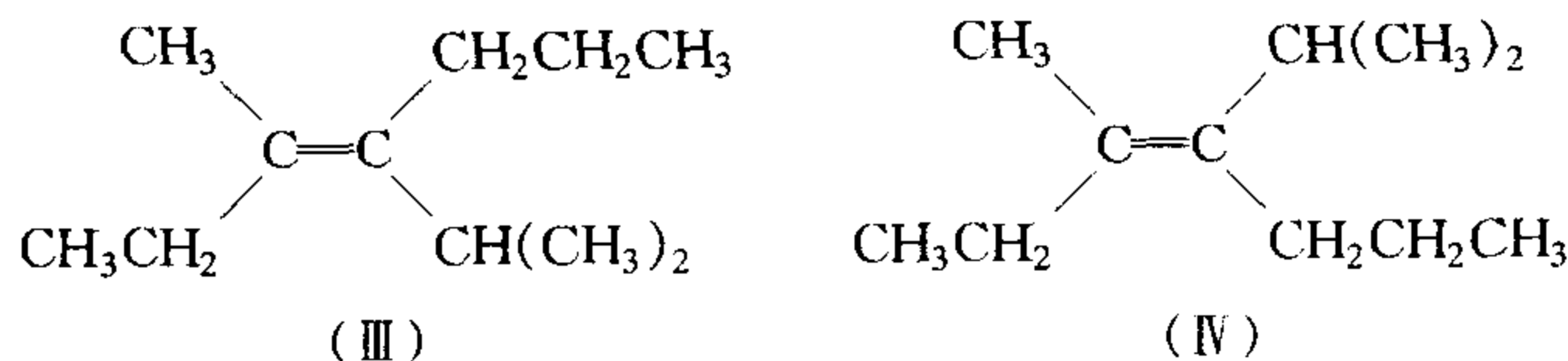
$-\text{C}\equiv\text{CH}$ 相当于 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{---C---C---} \\ | \\ \text{CH} \end{array}$ ； $-\text{C}\equiv\text{N}$ 相当于 $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{---C---N---} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ ； C_6H_5- 相当于



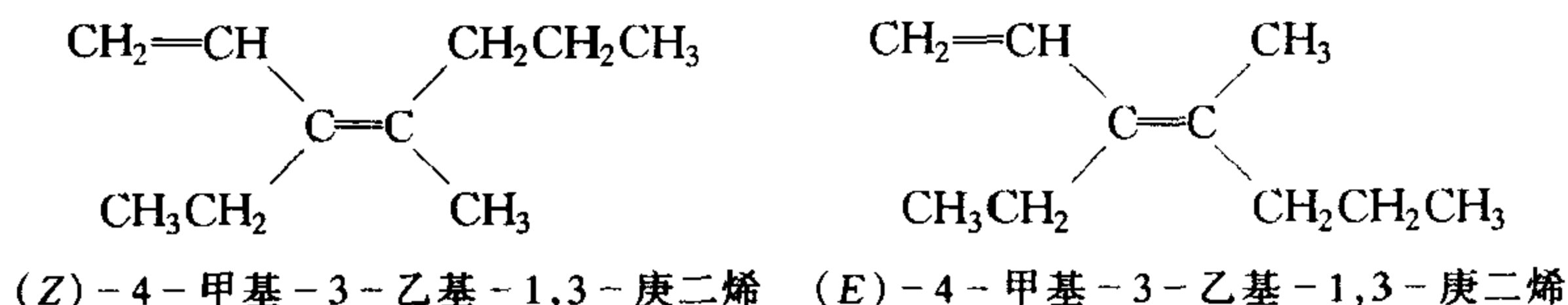
在下面例子中，当 $\text{C}=\text{C}$ 上分别连有 a、b 和 c、d 四个不相同的基团(或原子)时，其几何异构体可表示如下：



假设按次序规则比较, $a > b, c > d$, 则(I)式就为 Z 式, (II)式为 E 式。又如, (III)和(IV)为 3-甲基-4-异丙基-3-庚烯的两个几何异构体:



按次序规则比较, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$, 所以(III)式为 Z 式, 叫做(Z)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯, (IV)式为 E 式, 叫做(E)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯。在下面的化合物中, $\text{CH}_2=\text{CH}- > \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2- > \text{CH}_3-\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$, 故前者为 Z 式, 后者为 E 式:

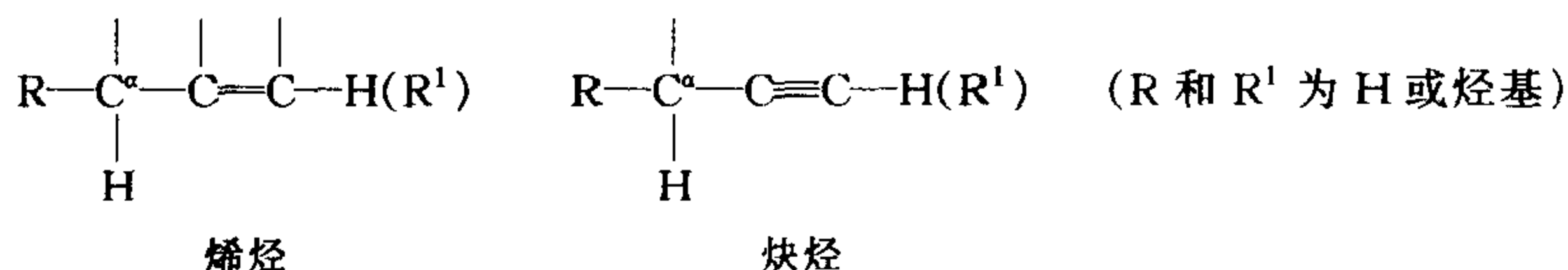


问题 3-5 试判断下列化合物有无顺反异构, 如果有, 写出其顺反异构体和名称:

- (1) 3-甲基-1-戊烯 (2) 2-己烯

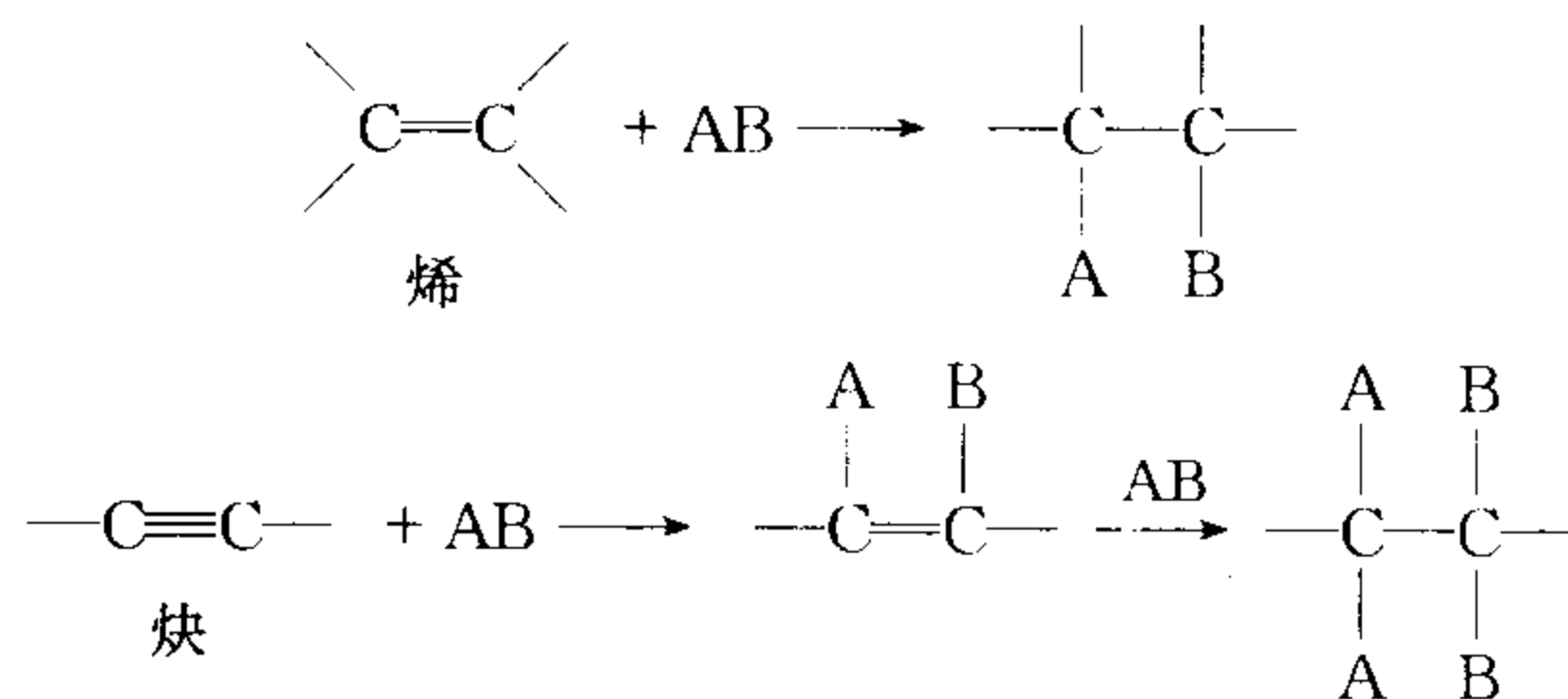
第八节 烯烃和炔烃的构性相关分析

根据相关规则第一条, 烯烃和炔烃的性质是由其结构决定的, 所以, 首先写出烯烃和炔烃的一般结构通式(除乙烯和乙炔外):



由结构通式可以看出, 双键是烯烃的官能团, 因此, 它决定着烯烃的主要性质; 而三键是炔烃的官能团, 它决定着炔烃的主要性质。根据相关规则第二条, 要知道双键和三键能发生哪些反应, 就必须从它们的本质入手进行分析。双键和三键

都是由 σ 键和 π 键构成的。由于 σ 键的电子云分布在两个成键的原子核中间,故受成键原子核束缚作用较大,在化学反应中不易受外来因素(如反应试剂等)的影响,所以 σ 键比较牢固,不活泼。 π 键是由 p 轨道平行交盖而形成的,原子轨道重叠程度较小,同时 π 键电子云分布在成键原子的上下两方,原子核对 π 电子的束缚作用较小,故它们具有较大的流动性,容易受外来因素的影响,发生极化,并能将电子对给予 H^+ 或路易斯酸,而发生亲电加成反应,即在外来试剂的作用下, π 键发生异裂,原来以双键或三键相连的碳原子同其它原子或原子团结合,变成相应的饱和化合物:



(A 和 B 可以是相同的或不相同的原子或原子团)。例如,烯烃和炔烃可以加 H_2 , X_2 (卤素), HX , H_2O 和发生聚合作用等(π 键断裂)。同时,双键和三键也容易被氧化剂氧化,按照重键位置、氧化剂和反应条件的不同,可生成不同的产物。例如,烯烃用中性高锰酸钾氧化生成邻二醇(π 键断裂)。用臭氧氧化生成臭氧化物;用酸性高锰酸钾或其它强氧化剂氧化生成氧化度更高的产物,如醛、酮、羧酸或二氧化碳等(π 键和其它单键同时断裂)。

根据相关规则第三条,分子的各部分要产生相互影响和制约。在双键或三键的影响下,烯烃和炔烃的 α 位氢原子在一定的条件下,可以发生卤代反应,生成 α -卤代烯或 α -卤代炔(α 位上 C—H 键断裂)。而在不对称的不饱和烃中,由于烷基斥电子效应的影响下,重键发生微弱的极化,重键的两个碳原子分别带有部分正电荷(δ^+)和部分负电荷(δ^-):



所以,不对称的不饱和烃同不对称试剂(如 HX 、 H_2O 等)加成时,烷基决定着加成原子或原子团在重键上的取向,一般说来,电正性原子或原子团总是加在含氢最多的碳原子上。

虽然双键和三键都是由 σ 键和 π 键构成的,但是三键中含有两个 π 键。故在适当的条件下,炔烃可以打开一个 π 键同一分子试剂发生加成,生成相应烯烃或烯炔的衍生物,也可以打开两个 π 键同两分子试剂发生加成,生成相应烷烃或烷炔的衍生物。其次,炔烃三键的两个 π 键是以 C—C σ 键为中心轴呈圆柱形分布,如图 1-12(B),这两个 π 分子轨道的完全对称性也使得炔烃比烯烃

具有较大的稳定性。第三,三键中的碳原子为 sp 杂化,与 sp^2 和 sp^3 杂化相比,它含有较多的 s 成分。 s 成分多,则成键电子距核较近,原子核对成键电子约束力较大,换言之, sp 杂化态碳原子的电负性较强。各种不同杂化态碳原子的电负性大小顺序为:

$$sp > sp^2 > sp^3$$

因此,炔烃虽有两个 π 键,但在亲电加成反应中,一般要比烯烃的活泼性小。同样,用碳原子在不同杂化态的电负性大小顺序可以解释在自由基取代反应中烯烃双键上的 $C-H$ 键比饱和碳原子上的炔的 $C-H$ 键活泼性小,故烯烃双键碳原子上的氢原子不易发生自由基取代反应。

正是由于 sp 杂化态碳原子的吸电作用较大,所以在端基炔(即具有 $-C\equiv CH$ 结构的炔)中与三键碳原子相连的氢原子显微酸性。例如,它们能被某些金属(如钠、钙等)或金属离子(如银离子和一价铜离子等)取代,生成金属炔化物。

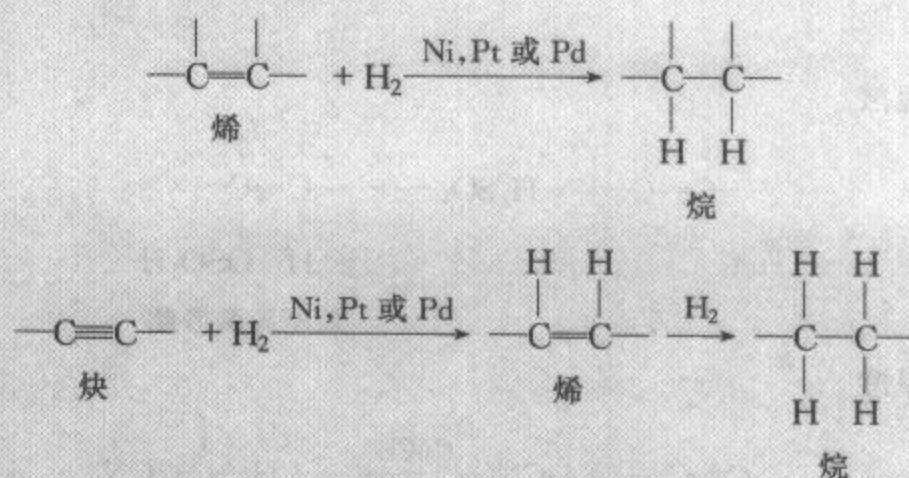
综上所述,烯烃和炔烃的主要化学反应归纳如下。

烯烃和炔烃的主要化学反应

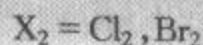
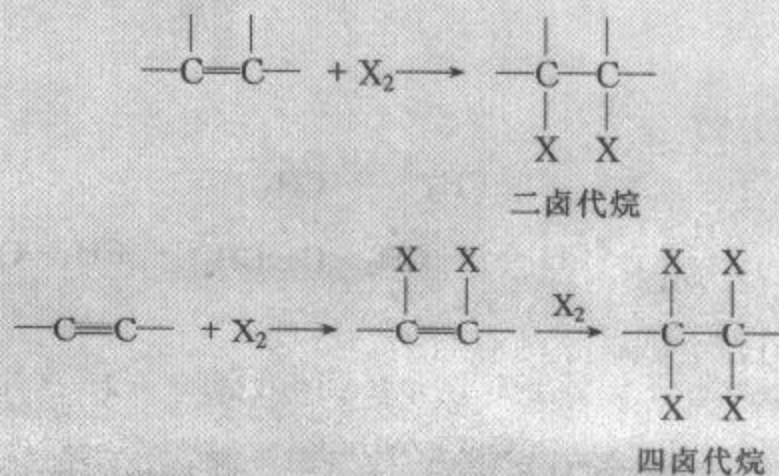
一、官能团($C=C$ 或 $C\equiv C$)的反应

(一) 加成反应(π 键的断裂)

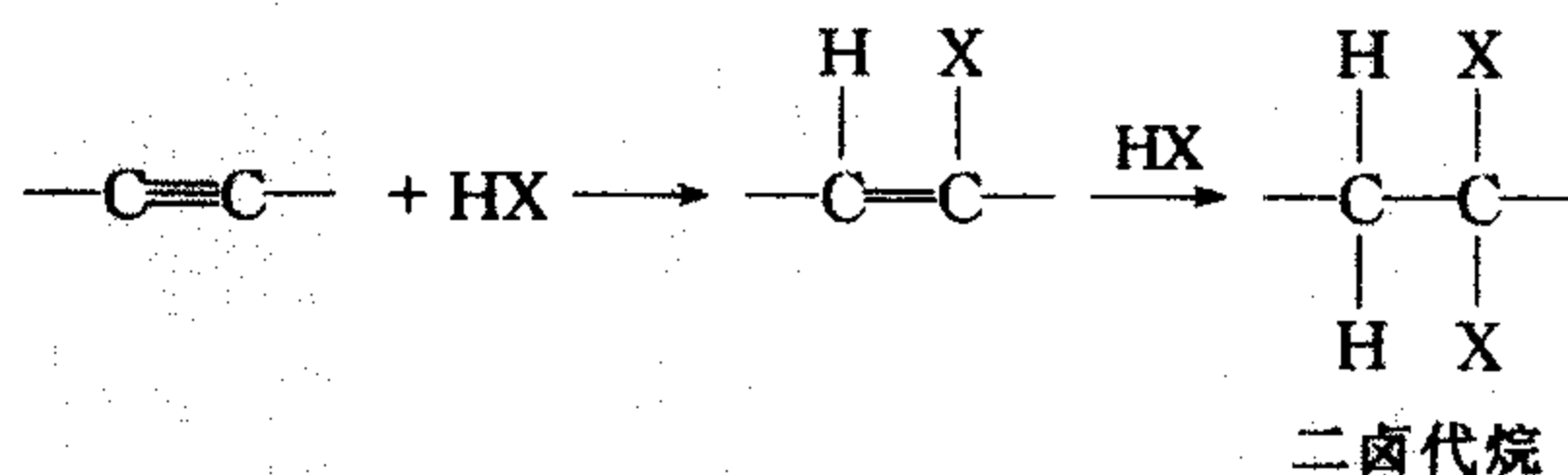
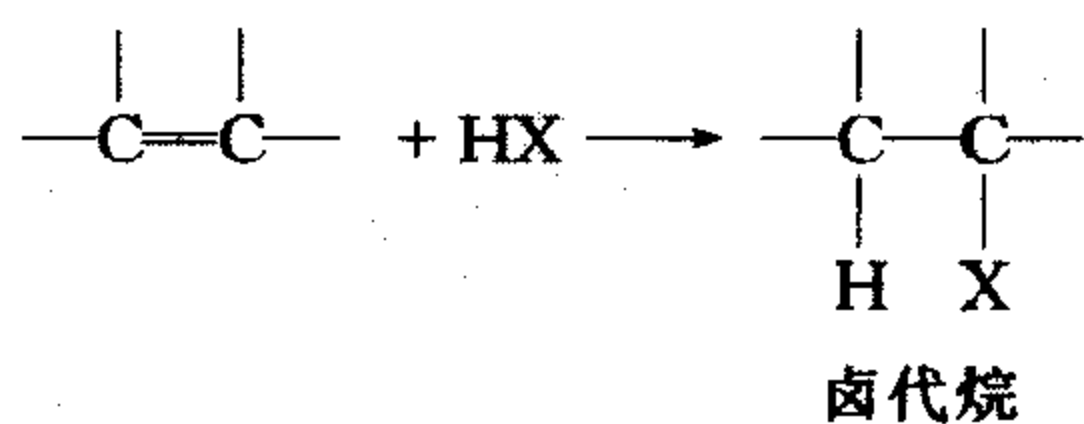
1. 加氢



2. 加卤素

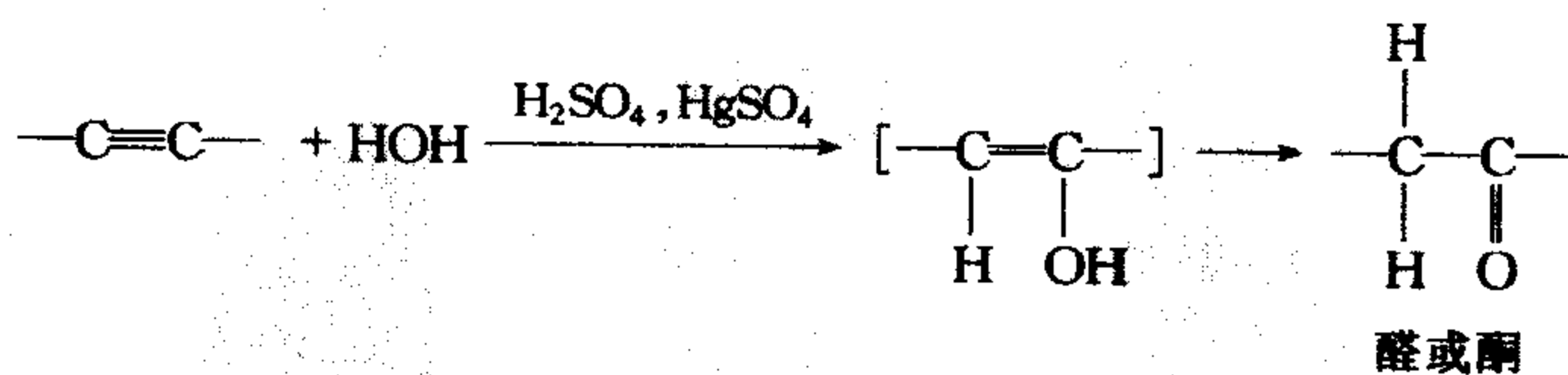
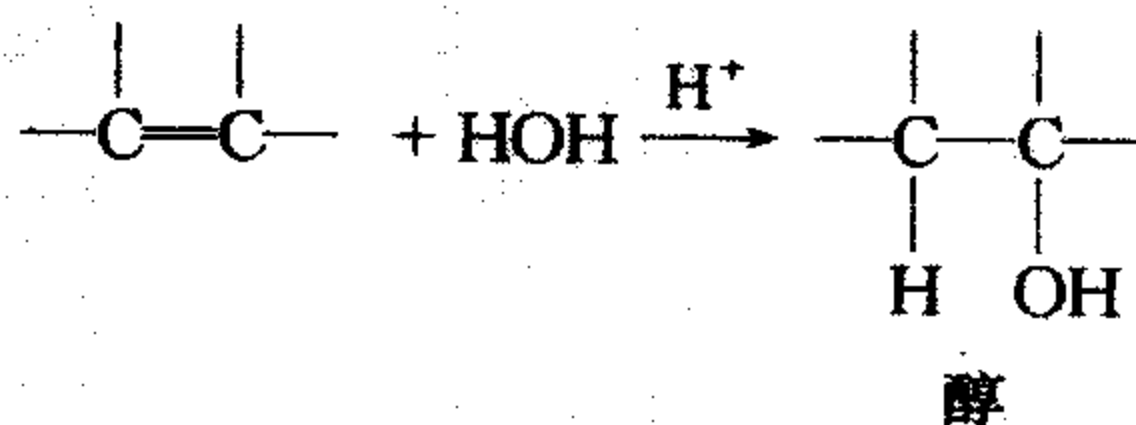


3. 加卤化氢



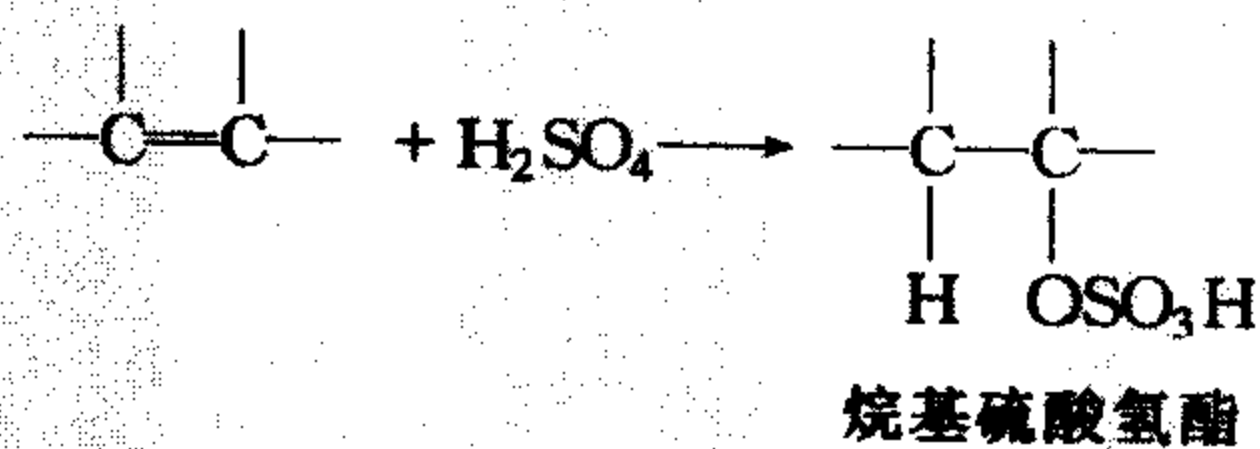
HX = HCl, HBr, HI

4. 加水

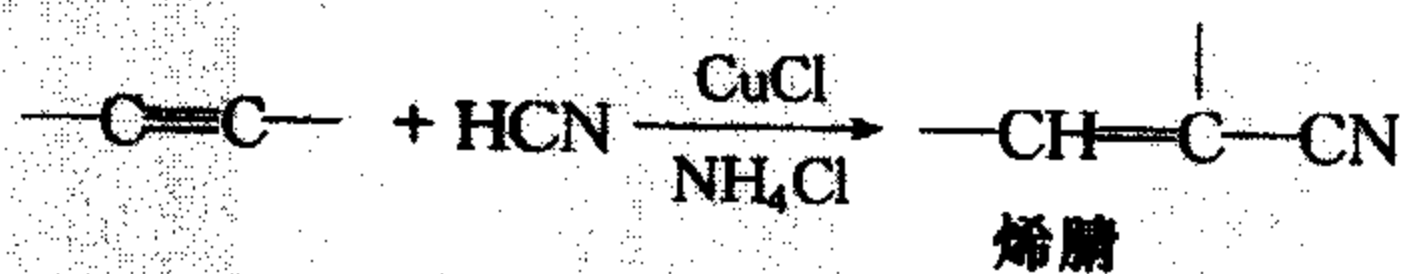


5. 加酸

烯烃加浓硫酸

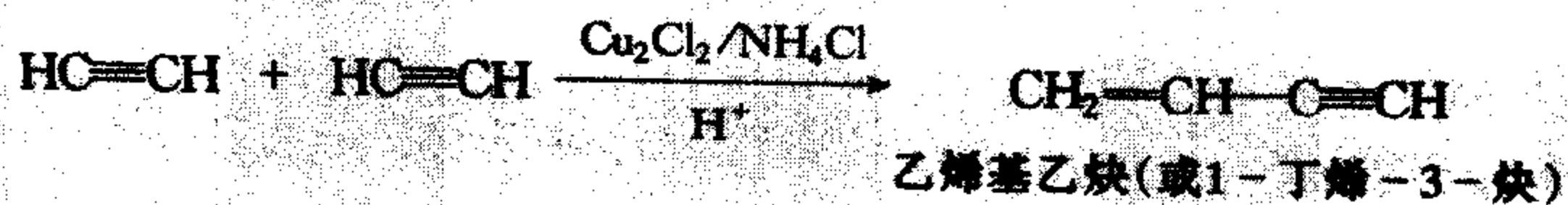
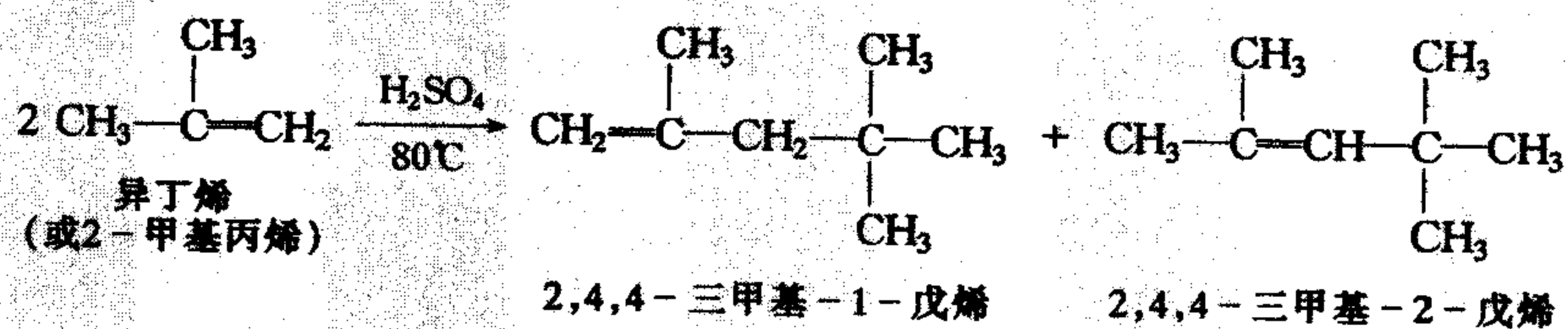


炔烃加氢氰酸

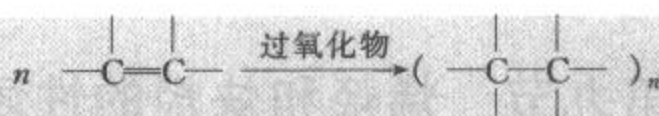


6. 聚合反应

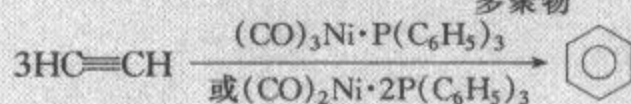
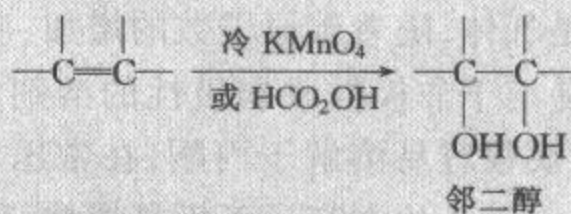
(1) 二聚反应



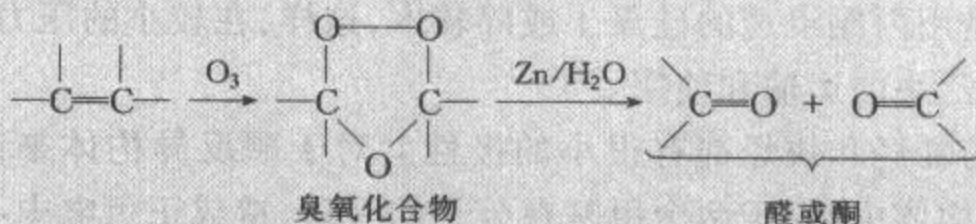
(2) 三聚和多聚反应



多聚物

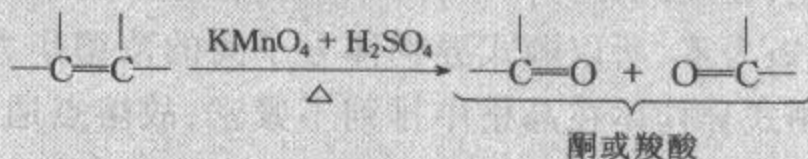
(二) 氧化反应(π 键断裂或 π 键和 σ 键同时断裂)1. 烯烃的羟基化反应(π 键断裂)

邻二醇

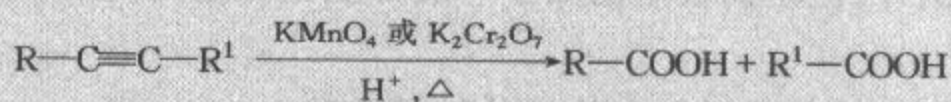
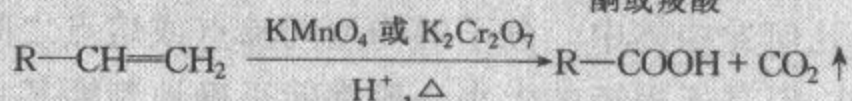
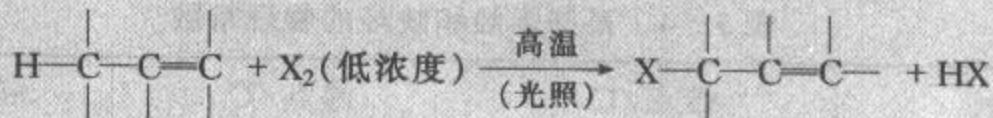
2. 烯烃的臭氧化反应(π 键和 σ 键同时断裂)

臭氧化合物

醛或酮

3. 氧化开裂反应(π 键和 σ 键同时断裂)

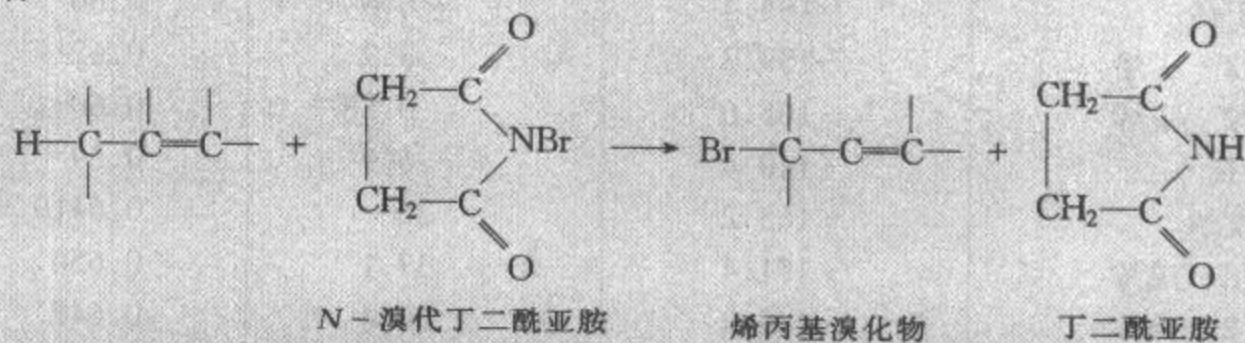
酮或羧酸

* 二、烷基的反应—— α -碳原子上氢原子的卤代反应(C-H键的断裂)

烯丙基卤代物

 $\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$

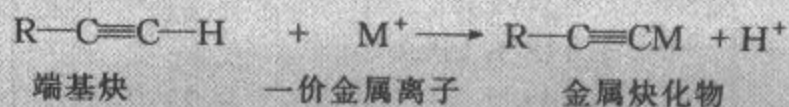
或者



N-溴代丁二酰亚胺

烯丙基溴化物

丁二酰亚胺

三、端基炔生成金属炔化物的反应($\text{R-C}\equiv\text{CH}$ 中C-H键的断裂)

端基炔

一价金属离子

金属炔化物

 M^+ 为银离子或一价铜离子

第九节 烯烃和炔烃的性质

一、物理性质

烯烃和炔烃的物理性质和烷烃基本相似。除 2-丁炔外,在常温下,四个碳原子以下的烯烃和炔烃是气体,随着碳原子数的增加,沸点和熔点逐渐升高。它们都比水轻,不溶于水,易溶于非极性或弱极性的溶剂如石油醚、苯、氯仿、四氯化碳或乙醚中。例如,乙炔很容易溶解于丙酮,在常压和 15℃ 时,1 体积的丙酮可溶解 25 体积的乙炔。由于乙炔在高压下极易爆炸,所以工业上储存乙炔的钢瓶内填充的是用丙酮浸透的硅藻土或碎软木,这样,在较小的压力下可溶解大量的乙炔,以便乙炔的运输和使用。

不对称的烯烃和炔烃都有很小的极性。对于顺反异构体来说,例如 2-丁烯,在顺式异构体中,由于两个甲基在分子的一边,造成正负电中心不重合,故分子有个小的偶极矩;在反式异构体中,两个甲基在分子的不同侧,故分子的正负电中心重合,偶极矩为零,所以顺式异构体分子间的范德华力较大,其沸点比反式异构体高。而顺式异构体在晶格中排列不紧密,故熔点通常较反式低。这种关系存在于很多几何异构体中。分子的构型同沸点或熔点之间的关系只是经验规律,有很多例外,但是偶极矩的大小一般都能正确地判断某一异构体是顺式还是反式。

表 3-4 列出了某些烯烃和炔烃的物理常数

表 3-4 某些烯烃和炔烃的物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度 d_4^{20}
乙 烯	-169.2	-103.7	0.566 ⁻¹⁰²
丙 烯	-185.2	-47.4	0.5193
1-丁烯	-185.4	-6.3	0.60
顺-2-丁烯	-139.3	3.7	0.62
反-2-丁烯	-105.6	0.88	0.60
异丁烯	-140.4	-6.9	0.59
1-戊烯	-165.2	30	0.6410
顺-2-戊烯	-151.4	37.1	0.656
反-2-戊烯	-140.2	36.4	0.648
1-己烯	-139.8	63.3	0.6731
乙 炔	-81.5 (118.8 kPa)	-84	0.613 ⁻⁸⁰
丙 炔	-102.7	-23.2	0.66 ⁻¹³

续表

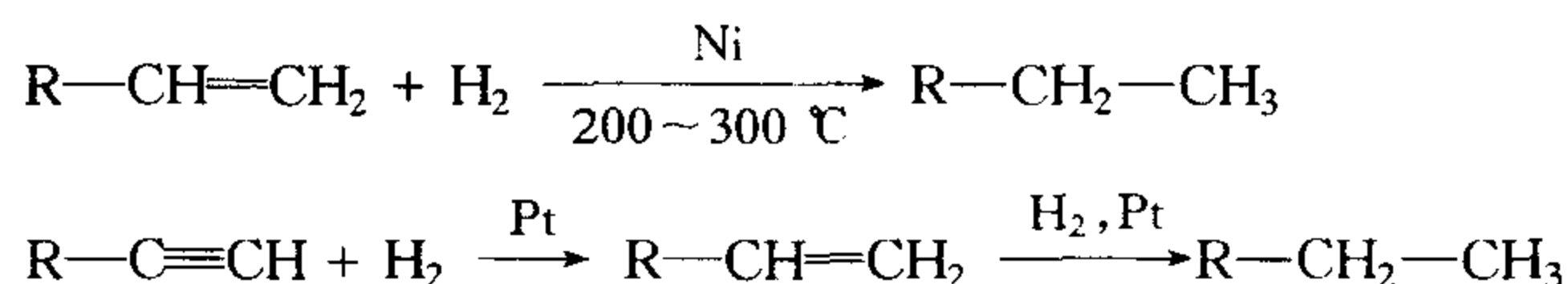
名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度 d_4^{20}
1-丁炔	-125.7	8.7	0.65
2-丁炔	-32.2	27	0.693
1-戊炔	-106	40.2	0.6910
2-戊炔	-109.3	56.1	0.711
3-甲基-1-丁炔	-89.7	28	0.665
1-己炔	-124	72	0.719

二、化学性质

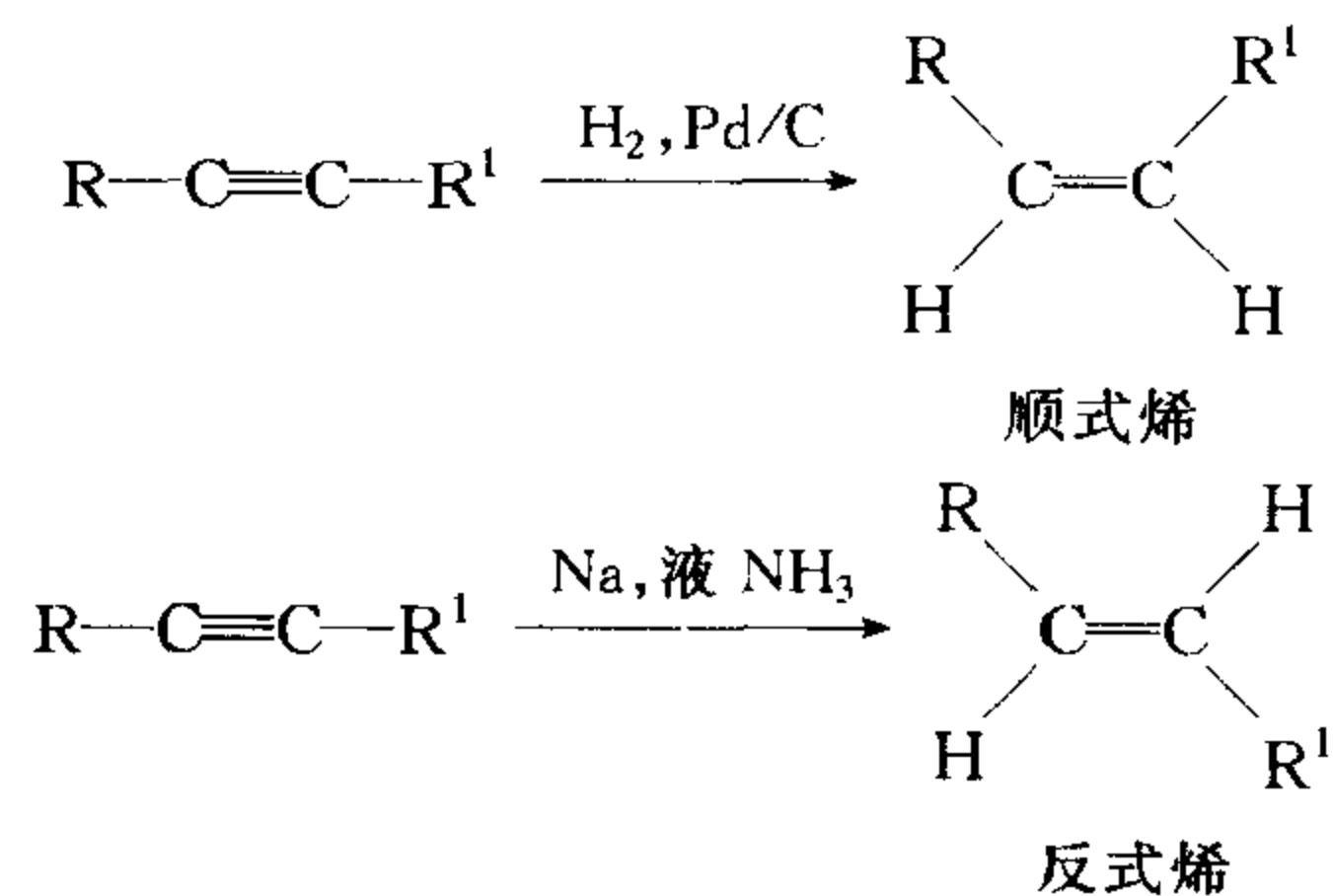
(一) 官能团(C=C 或 C≡C)的反应

1. 加成反应 烯烃和炔烃在同其它试剂发生反应时, π 键断裂, 反应试剂的两个原子或原子团分别加到以双键或三键相连的两个碳原子上, 这类反应称做加成反应。

(1) 加氢 在常温常压下, 烯烃和炔烃很难同氢气发生反应, 但是在催化剂(如铂、钯、镍等)存在下, 它们同氢发生加成反应, 生成烷烃。因此, 这种加氢反应又叫做催化氢化:



炔烃的催化氢化是逐步实现的, 首先生成烯烃, 然后继续加氢, 生成烷烃。若选择适当的催化剂, 可实现部分加氢, 使产物停留在烯烃阶段。对非末端炔进行部分还原时, 能产生顺式或反式烯烃。例如, 用钯或硼化镍(称做 P-2 催化剂)催化还原炔烃时, 主要得到顺式烯烃; 在液氨中, 用钠或锂还原炔烃, 主要得到反式烯烃:

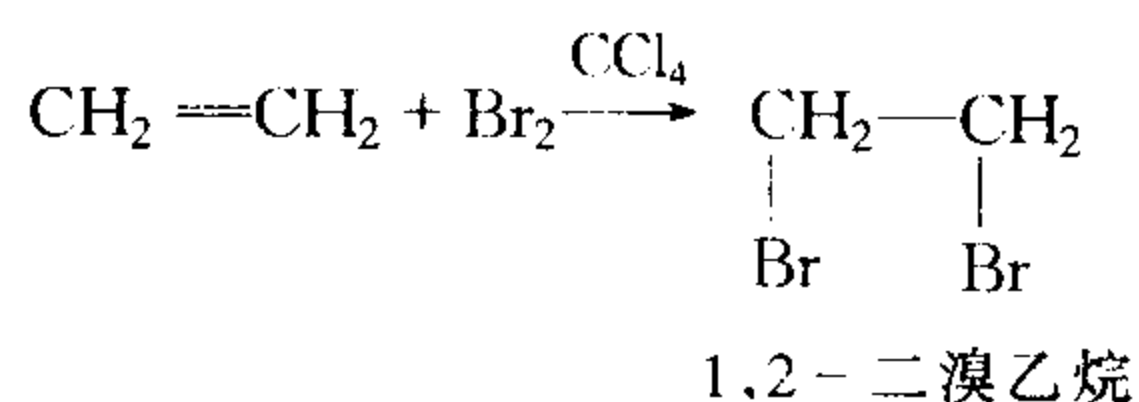


凡是分子中含有碳碳重键的化合物, 都可以在适当条件下催化加氢。加氢

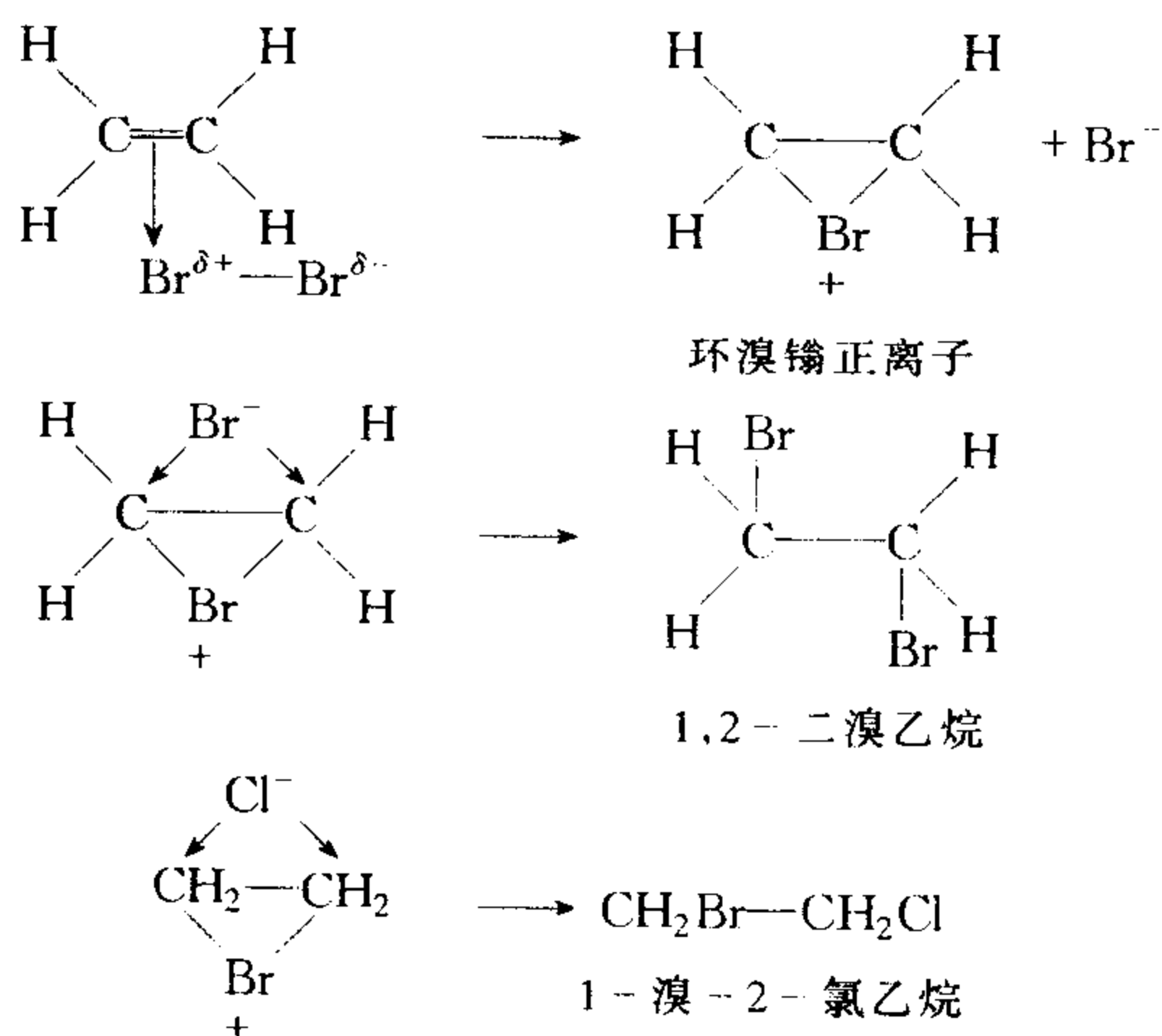
反应一般都是定量完成的,所以可通过反应中吸收氢的体积来计算分子中所含重键的数目。

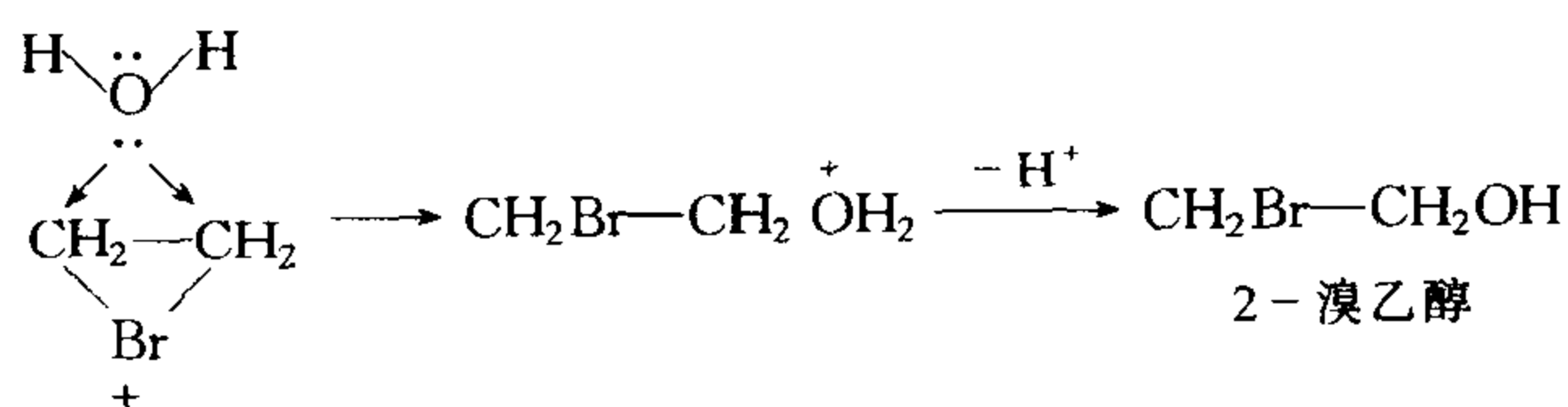
(2) 加卤素 烯烃和炔烃(除乙炔外)能同氯或溴起加成反应,生成卤代烃类;碘一般不起反应。卤素加成反应进行非常顺利,在室温或低温时,只要把两种反应物加在一起,立刻就发生反应。

烯烃加卤素是制备邻二卤代物(或 1,2-二卤代物)的最好方法。例如:



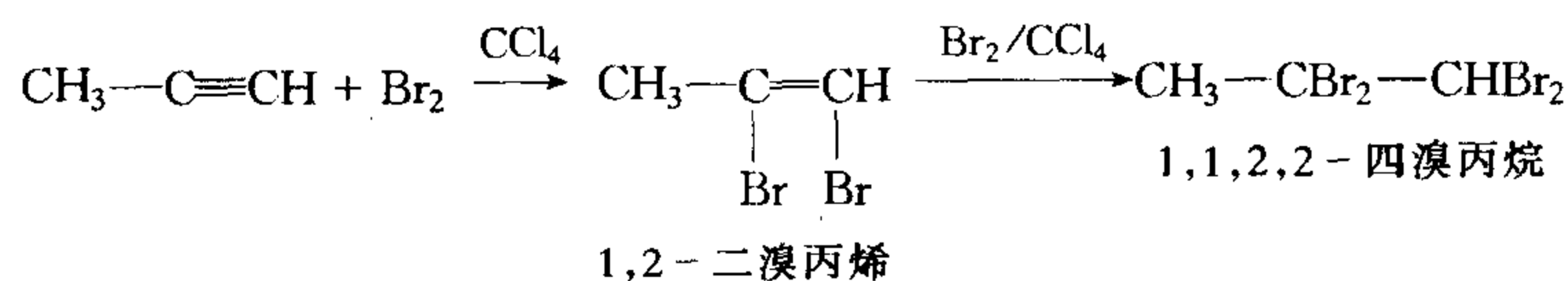
上面的反应是将乙烯通入溴的四氯化碳溶液中进行的。如果乙烯同溴的加成反应是在氯化钠水溶液中进行时,产物除了 1,2-二溴乙烷外,还得到 1-氯-2-溴乙烷($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)和 2-溴乙醇($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$),这三种产物都含有溴。由于氯化钠和水(在无催化剂时)不能直接同烯烃加成,这说明,乙烯与溴加成时,两个溴原子不是同时加到双键碳原子上去的,而是分两步进行的。第一步,当溴分子接近乙烯时,它受到双键强电场的作用而发生极化,靠近双键的溴原子相对地呈正性(用 δ^+ 表示部分正电荷),而另一个溴原子相对地呈负性(用 δ^- 表示部分负电荷)。极化的溴分子中较正的溴原子同双键中的 π 键首先形成一个 π 络合物,进而它解离出溴负离子(Br^-)和生成一个环溴鎓正离子。随后,溴负离子或其它负离子(如 Cl^- 或 OH^-)对环溴鎓离子中原来的双键碳进行亲核进攻而完成反应:





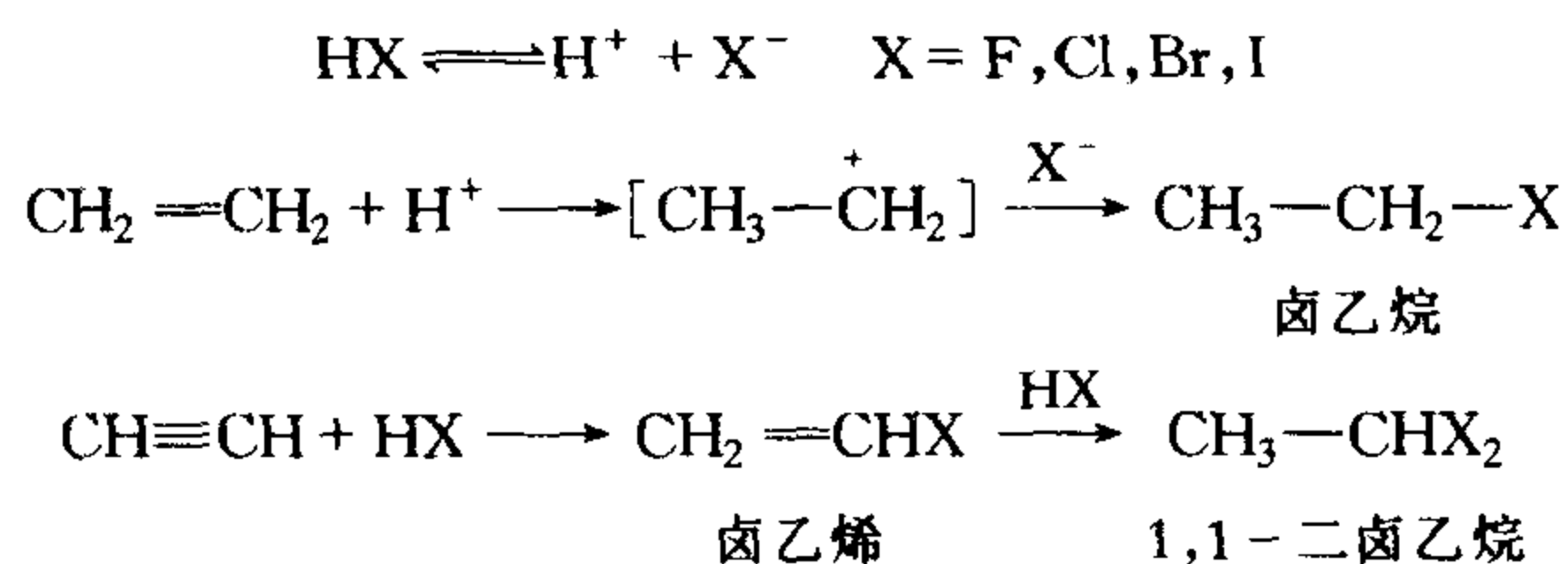
上面的加成反应实质上是亲电试剂 Br^+ 对 π 键的进攻引起的,所以叫做亲电加成反应。由于加成是溴分子发生异裂后生成的离子而进行的,故这类加成又叫离子型亲电加成反应。

与烯烃一样,炔烃加溴也属于亲电加成反应。不过,炔烃加卤素是分阶段进行的,首先加一分子卤素生成二卤代烯,然后继续加成生成四卤代烷。例如,丙炔加溴:

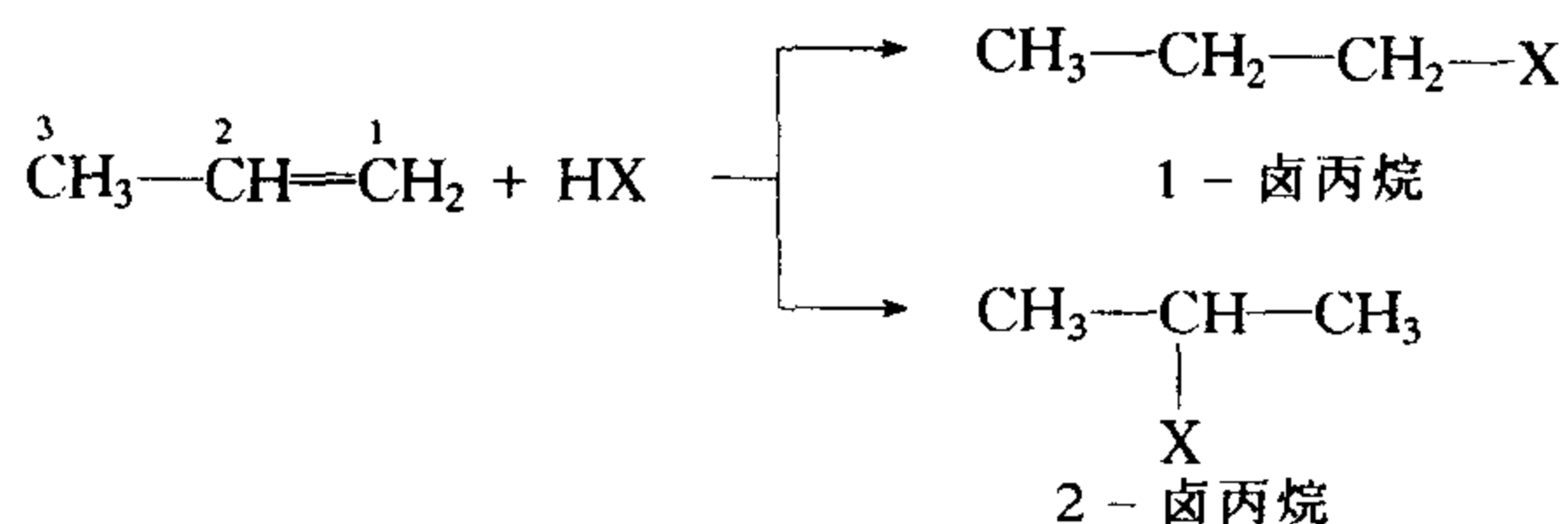


这个反应常被用做烯烃和炔烃的定性鉴定,但乙炔不能直接加溴。

(3) 加卤化氢 烯烃和炔烃与卤化氢的加成也是亲电加成反应。卤化氢解离出的 H^+ 首先加到碳碳双键(或碳碳三键)中的一个碳原子上去,使双键(或三键)的另一个碳原子形成碳正离子,然后碳正离子再与 X^- 结合生成产物:



乙烯的分子是对称的,所以它与卤化氢加成时,无论氢加到哪个碳原子上,得到的产物都是一样的。但是不对称的烯烃(如丙烯)与卤化氢加成时,就有可能形成两种不同的产物:

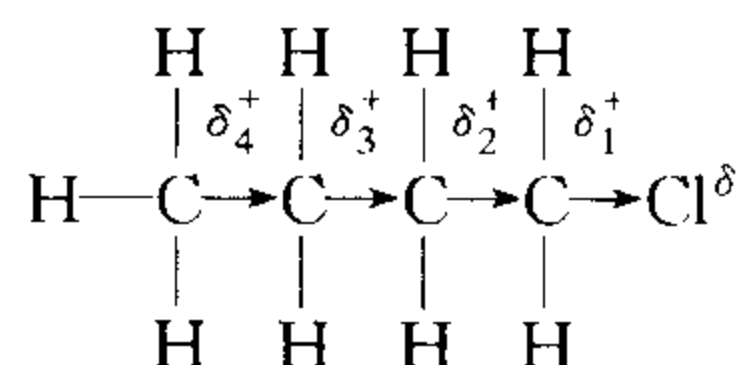


实际上得到的主要产物是 2-卤丙烷。马尔科夫尼科夫(Марковников)根据实验的结果得出了一个经验规律:不对称烯烃加卤化氢时,氢原子总是加在含氢最

多的碳原子上。这个规律叫做马尔科夫尼科夫规则(简称马氏规则)。

为什么不对称烯烃加卤化氢时,氢原子总是加在含氢最多的碳原子上呢?要解决这个问题,我们就必须介绍诱导效应。

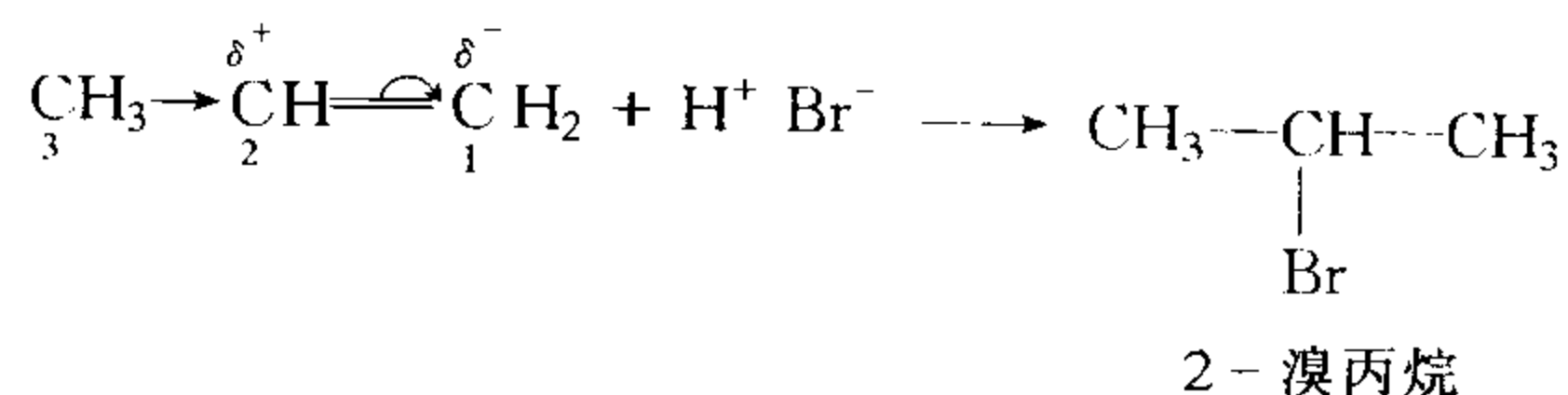
我们知道,在不同的原子或基团形成的共价键中,由于成键的两个原子或基团对电子的吸引力不同,使共价键具有极性。在多原子分子中,一个键的极性可以通过静电作用沿着单键相互传递。例如,在1-氯丁烷中,由于氯原子的电负性大于碳原子,因而氯原子与C¹之间的成键电子云偏向氯原子。结果使氯原子带有部分负电荷(δ^-),C¹带有部分正电荷(δ^+):



由于C¹带有部分正电荷(δ_1^+),所以又吸引它与C²的成键电子云(当然也吸引C¹—H键的电子云),使其向C¹偏移,致使C²也带有部分正电荷(δ_2^+),这种静电影响能在同一方向沿单键传递下去,结果使C³和C⁴也带有微量正电荷。在上面结构式中,箭头表示电子偏移的方向。如果把1-氯丁烷中的氯原子换成其它的吸电子原子或原子团(如F,Br,—OH,—CHO,—COOH等)时,会产生同样的吸引电子的效果;但是,如果把氯原子换上斥电子的原子或原子团(如金属锂、钾、钠、镁等)时,就会产生相反的排斥电子的影响。在有机化合物中,取代基的静电作用沿着单键依次传递,致使分子其它部分的电子分布也随之发生变化,这种依取代基的性质(吸电或斥电)所决定方向的效应叫诱导效应。吸电子原子或基团产生的诱导效应称做吸电子诱导效应,用 $-I$ 表示;斥电子原子或基团产生的诱导效应叫斥电子诱导效应,用 $+I$ 表示。

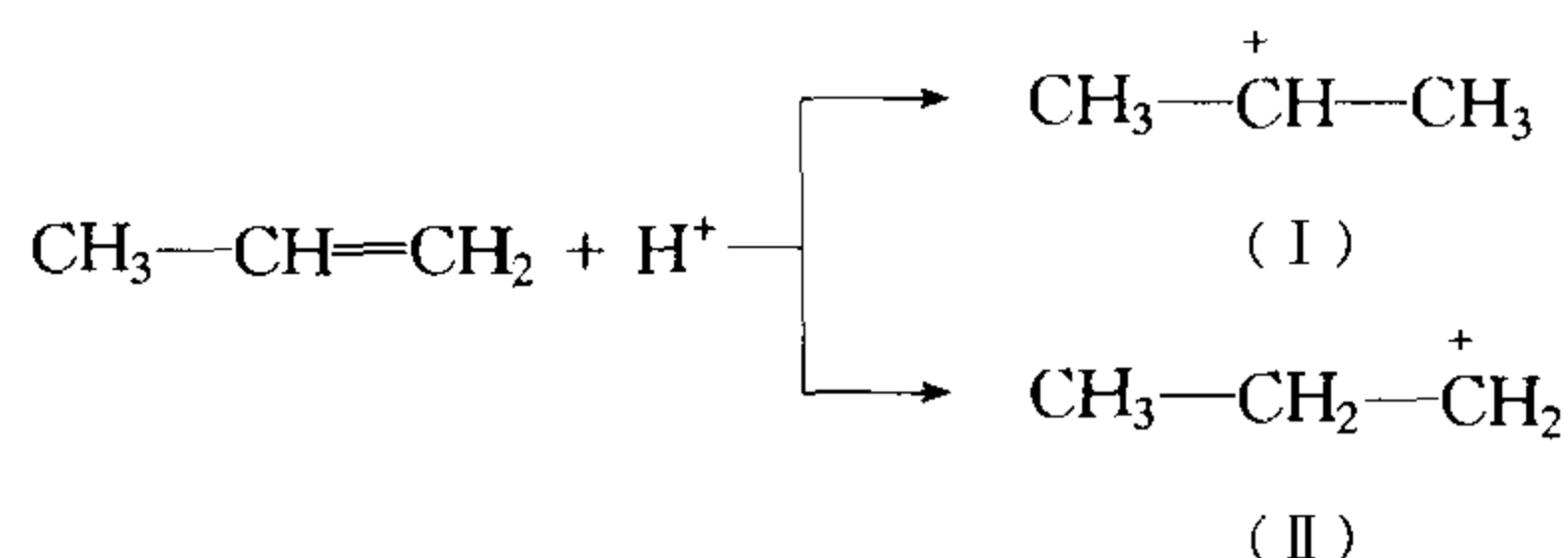
吸电子诱导效应的强弱取决于原子或取代基吸电能力(即电负性)的大小。吸电能力大者, $-I$ 值就大,反之,则小。诱导效应并不是无止境的沿单键传递的,它的强度随着距离增加而减弱,一般传到第四个碳原子时,就可以忽略不计了。

下面我们以丙烯加溴化氢为例来说明不对称烯烃加卤化氢时服从马尔科夫尼科夫规则的原因。丙烯加溴化氢时,主要生成2-溴丙烷:



为什么呢?因为在丙烯中,由于甲基的斥电作用使得 π 电子偏向第一个碳原子

(用 \curvearrowright 表示),因此,第一个碳原子就带部分负电荷(δ^-),相对地,第二个碳原子就带部分正电荷(δ^+),所以在 HBr 加成时, H^+ 必然加到带部分负电荷的 C^1 上, Br^- 加到带部分正电荷的 C^2 上。另外,从碳正离子的稳定性上讲,也有利于 H^+ 向 C^1 加成。由下面的反应式可以看出,当 H^+ 加到 C^1 时,形成异丙基正离子 (I),而 H^+ 加到 C^2 上时,则形成正丙基正离子 (II):



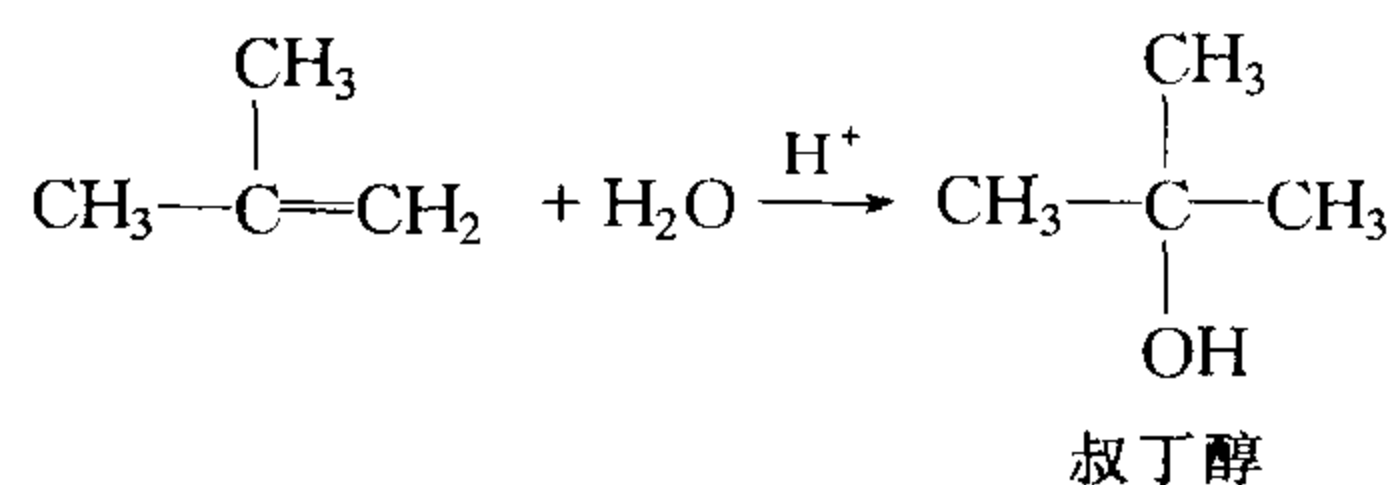
在 (I) 中,两个甲基的斥电作用对 C^2 上的正电荷有较大的分散;而在 (II) 中,只有一个乙基分散 C^1 的正电荷。正电荷分散程度越高,碳正离子越稳定。故 (I) 比 (II) 稳定。对各种碳原子来说,碳正离子的稳定性次序为

$$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$$

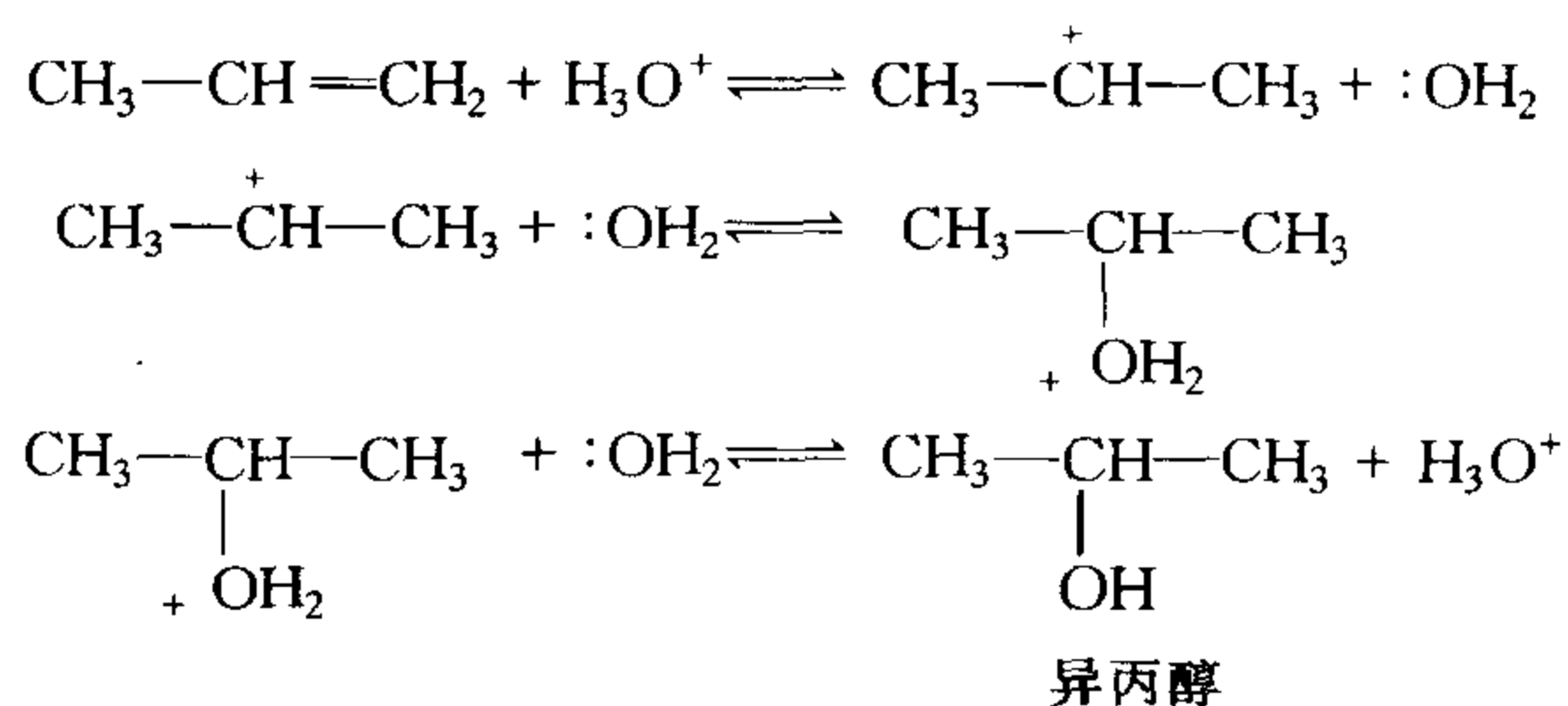
由于 (I) 比 (II) 稳定,故加 H^+ 时生成 (I) 比较有利。换言之,丙烯加溴化氢服从马氏规则,氢原子加在含氢最多的双键碳原子上,结果生成了 2-溴丙烷。

不对称的炔烃加卤化氢时,也遵守马氏规则。

(4) 加水 在酸存在下,烯烃可以加水生成醇。这个反应又叫做烯烃的水合作用,是工业上制备低级醇的主要方法之一。例如:

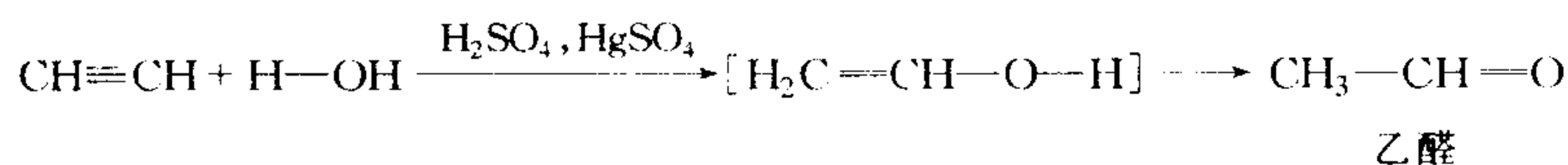


反应的历程是:烯烃首先和水合质子 H_3O^+ 作用,生成碳正离子。然后,碳正离子再与水作用生成质子化的醇,后者又将质子转移给水而得到一分子醇和另一分子水合质子。例如:



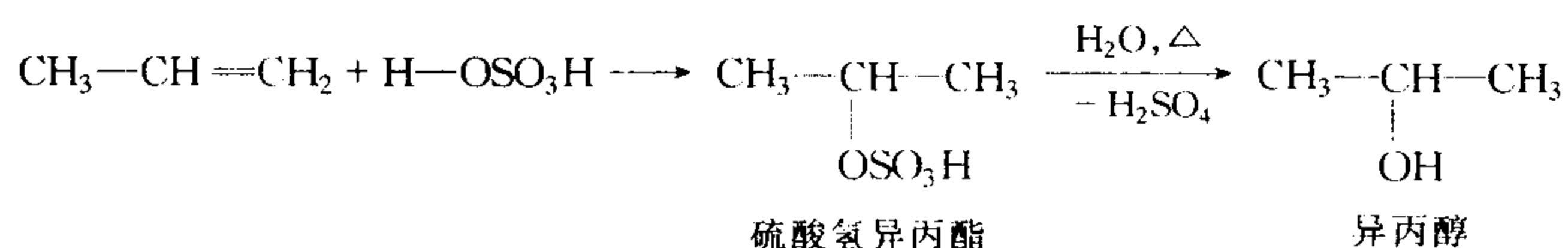
不对称烯烃加水反应也遵守马氏规则。因此,不对称烯烃加水不能生成伯醇。

炔烃在酸和汞盐的催化下,能与水加成,先生成烯醇,烯醇很不稳定,很快发生重排而转变成醛或酮。例如,乙炔在硫酸汞催化下加水,生成乙醛:



炔烃加水也遵守马氏规则,所以其它的炔烃加水都生成酮。

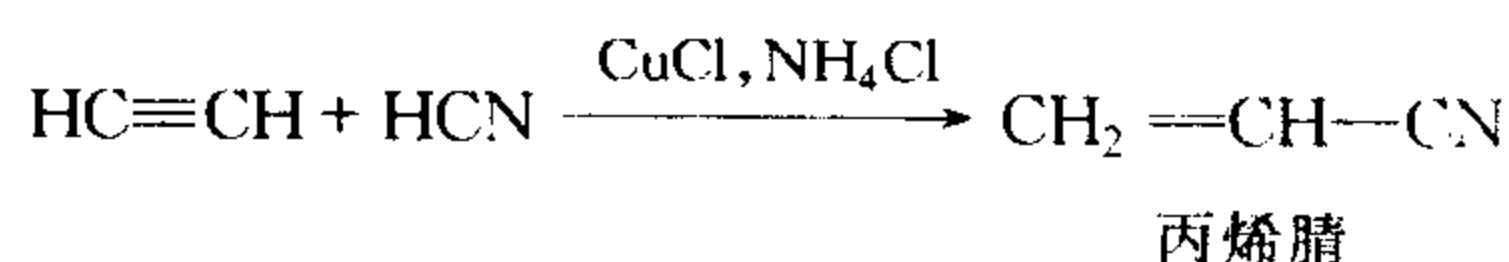
(5) 加酸 烯烃能和浓硫酸发生加成反应,生成硫酸氢酯。例如:



反应很容易进行,只要将烯烃和浓硫酸一起振荡,即可生成硫酸氢酯。

硫酸氢酯可溶于浓硫酸,和水一起加热,则水解而得到醇,这是工业上由烯烃制备醇的一种方法。另外,还可以用烯烃这一性质来除去某些有机物中所含的少量烯烃。

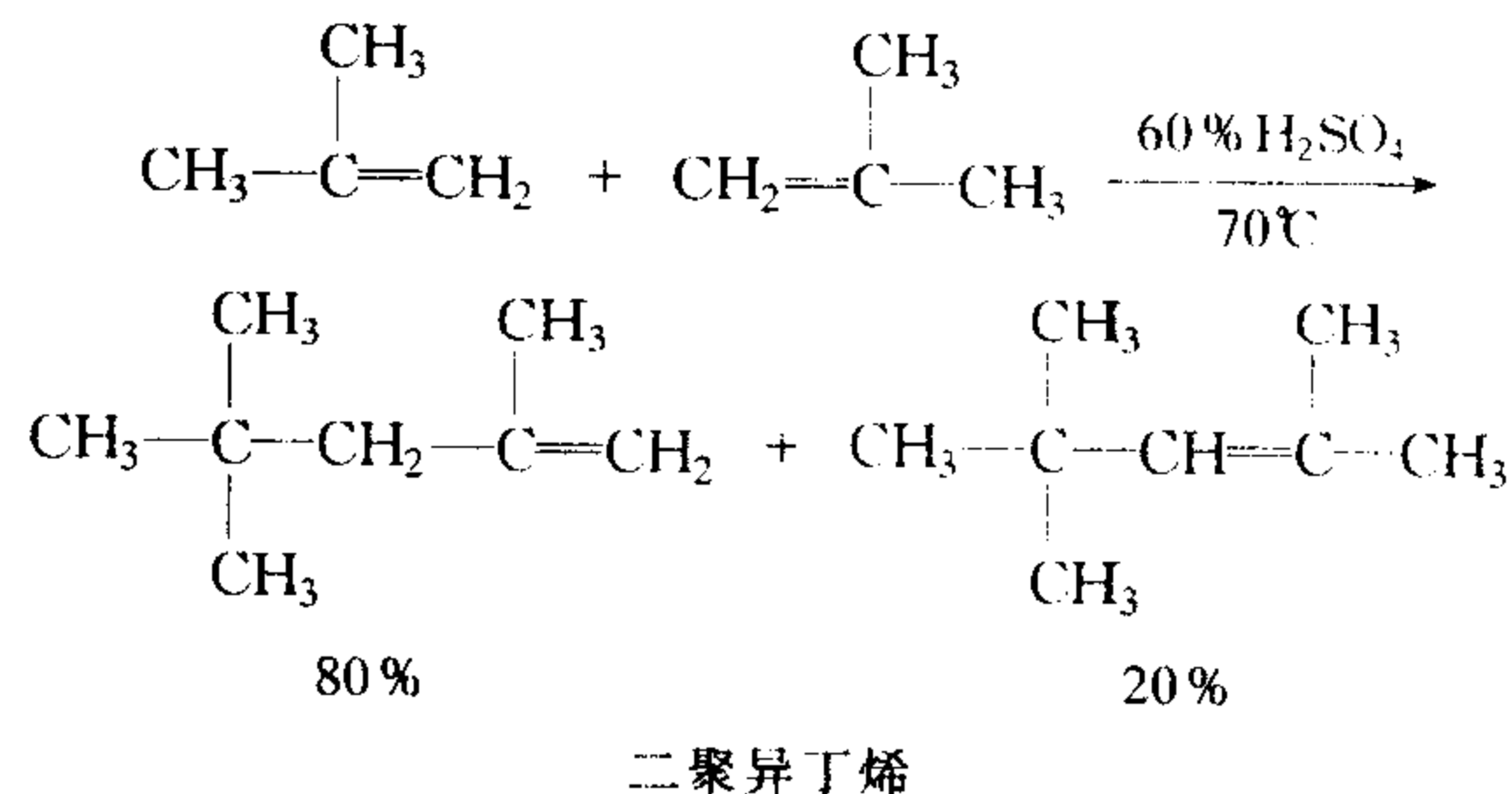
炔烃不和浓硫酸发生加成,但它们在氯化亚铜及氯化铵的催化下,可与氢氰酸加成,生成腈,这是一般碳碳双键所不能进行的反应。例如:



分子中含有氰基($-\text{CN}$)的化合物,叫做腈。丙烯腈是工业上合成人造毛——腈纶——的单体。

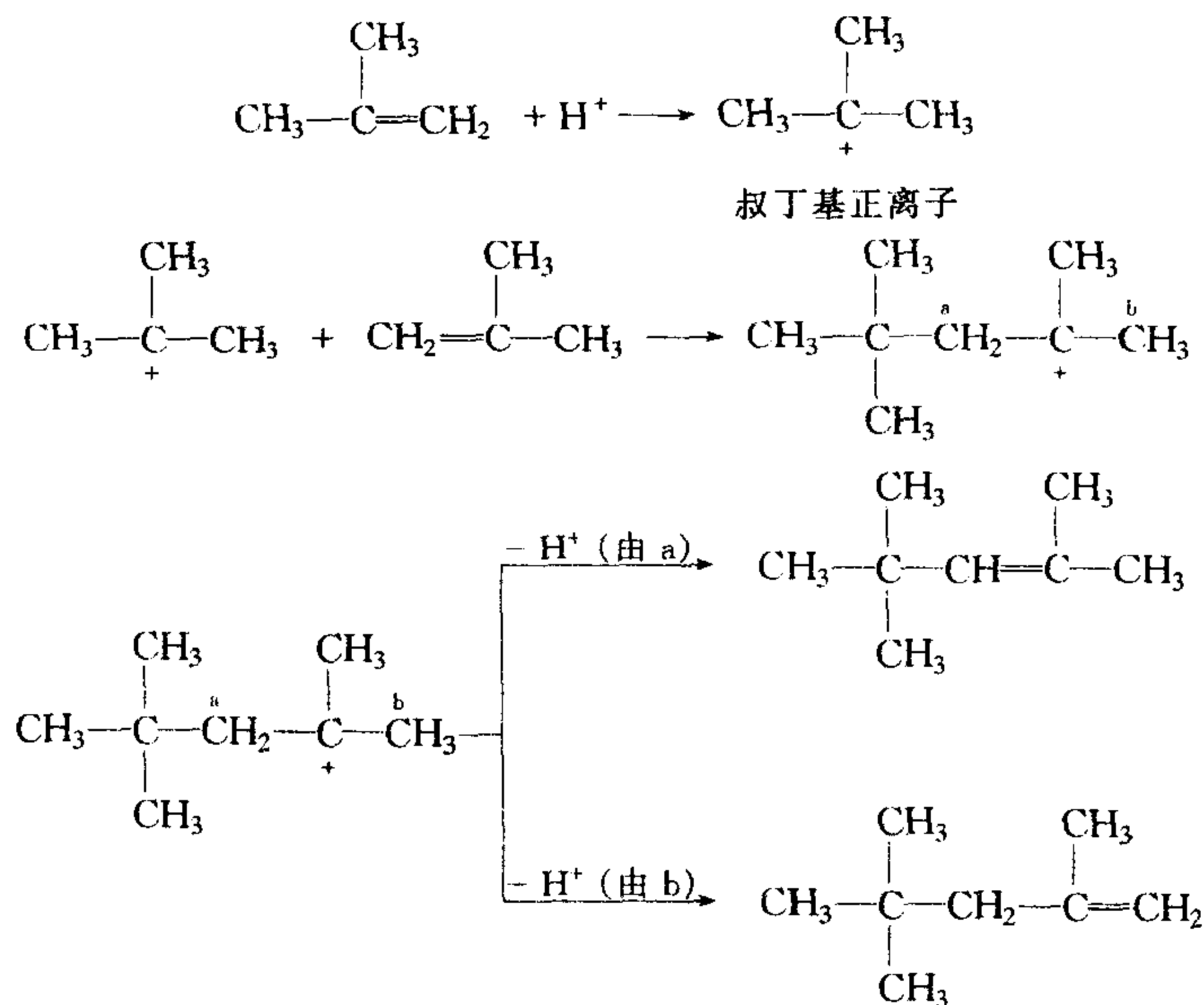
(6) 聚合反应 烯烃和炔烃都可以发生聚合反应,反应条件不同,参加聚合的分子数目也不同。

(i) 二聚反应 在酸的催化下,两分子烯烃相互加成,生成二聚体。例如,两分子异丁烯可以聚合,生成二聚异丁烯:



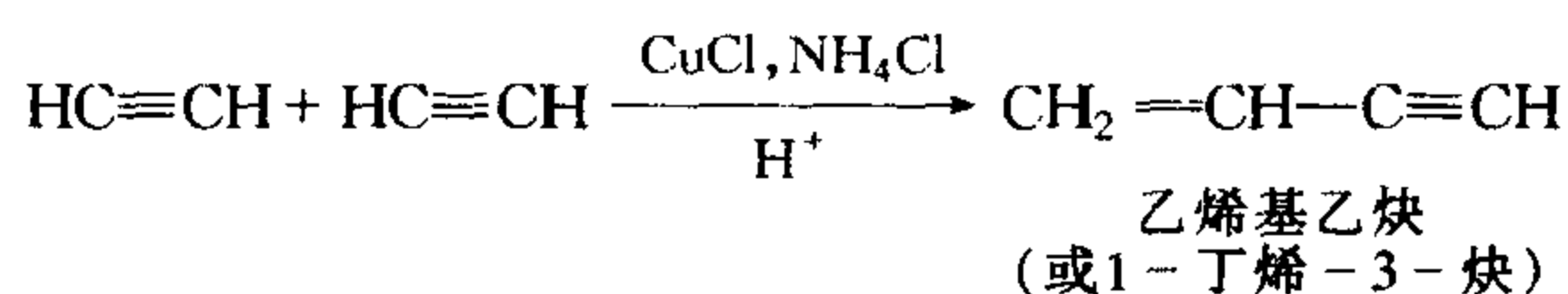
两种二聚异丁烯经催化氢化后,可得到同一产物异辛烷 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,这是工业上生产高辛烷值汽油的一个重要方法。

反应机理是 H^+ 首先与一分子烯烃加成,生成叔丁基正离子,后者再继续同另一分子烯烃加成,产生一个新的碳正离子。这个碳正离子可以继续与异丁烯加成,形成更大的碳正离子,也可以从 a 或 b 两个碳原子上脱去 H^+ 而生成二聚异丁烯:



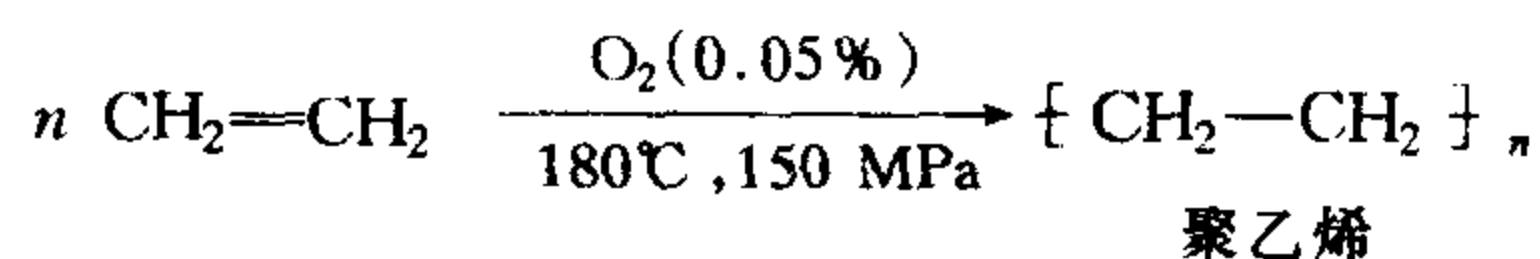
生物体内某些复杂化合物的形成就是通过一系列碳正离子与双键的加成而完成的。

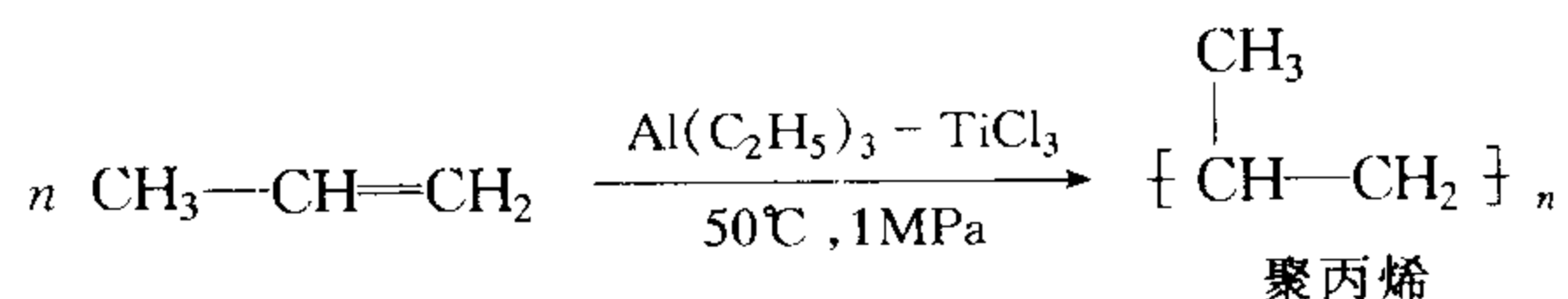
在强酸性介质中和在氯化亚铜及氯化铵的催化下,乙炔可以发生二聚合作用,生成乙烯基乙炔:



乙烯基乙炔是合成橡胶的重要原料。另外,它还可与乙炔进一步发生三分子聚合。

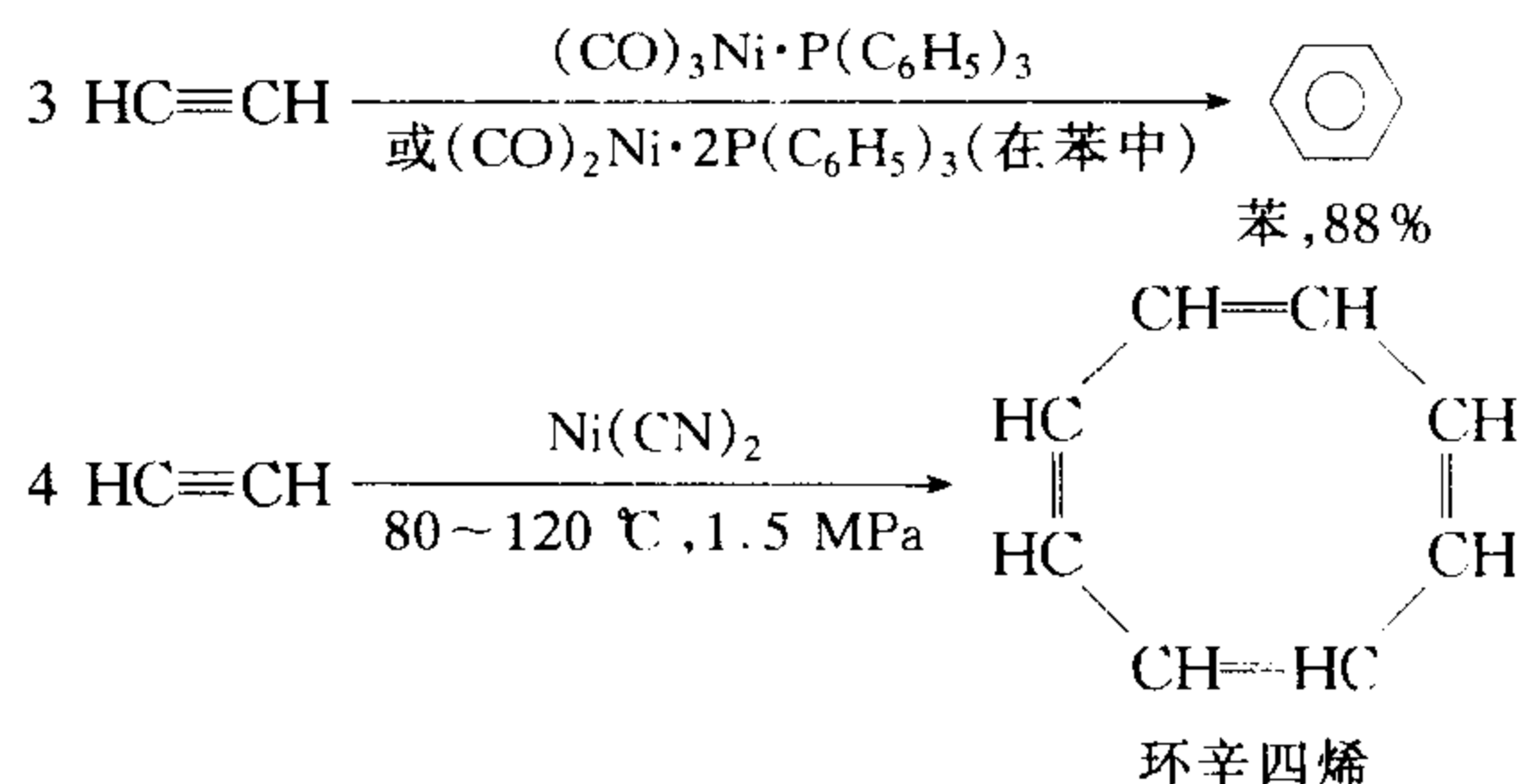
(ii) 三聚作用和多聚作用 在一定的条件下,烯烃分子可以彼此相互加成,生成高分子化合物,这个过程叫聚合反应,生成的高分子化合物叫做聚合物。例如:





聚乙烯是白色无臭无毒固体,是一种化学稳定性好、耐低温和用途广的塑料,常用来制造塑料杯、碗、水壶和食品袋等日用品。在工业上,可制造管件、薄膜等。聚丙烯也是白色无臭无毒固体,其透明度比聚乙烯好,具有良好的机械性能、耐热性和化学稳定性。它除了具有聚乙烯的用途外,还可制作汽车部件和纤维等。

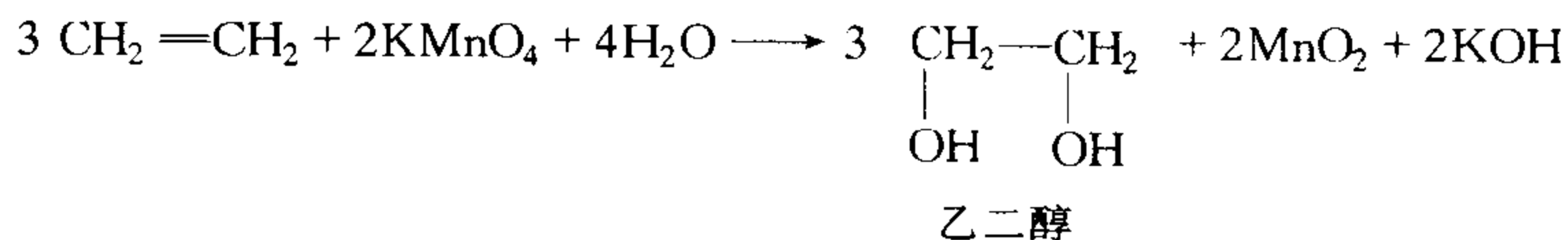
乙炔或其它端基炔在特殊的催化剂存在下,可以发生三聚作用或四聚作用。例如:



炔烃一般不能聚合成高聚物。

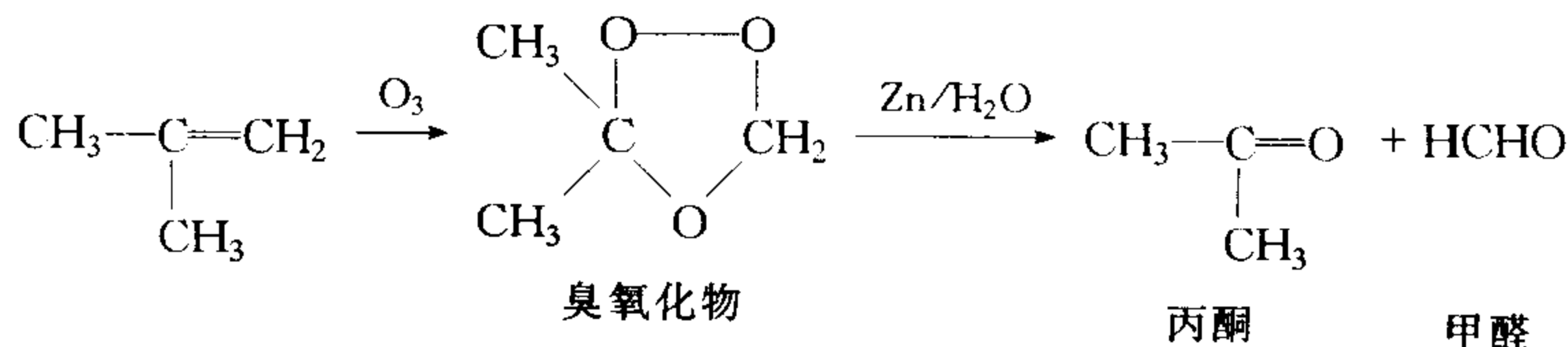
2. 氧化反应 烯烃和炔烃可以被氧化剂氧化。氧化剂不同,得到的产物也不一样。

(1) 烯烃的羟基化反应 烯烃同某些氧化剂(如在碱性或中性介质中的高锰酸钾溶液,过氧甲酸等)作用,生成邻二醇。因为这类反应等于在双键上加上了两个羟基,故称做烯烃的羟基化反应。例如:



在实验室里,常利用这个反应中高锰酸钾紫色消失来鉴别烯烃。

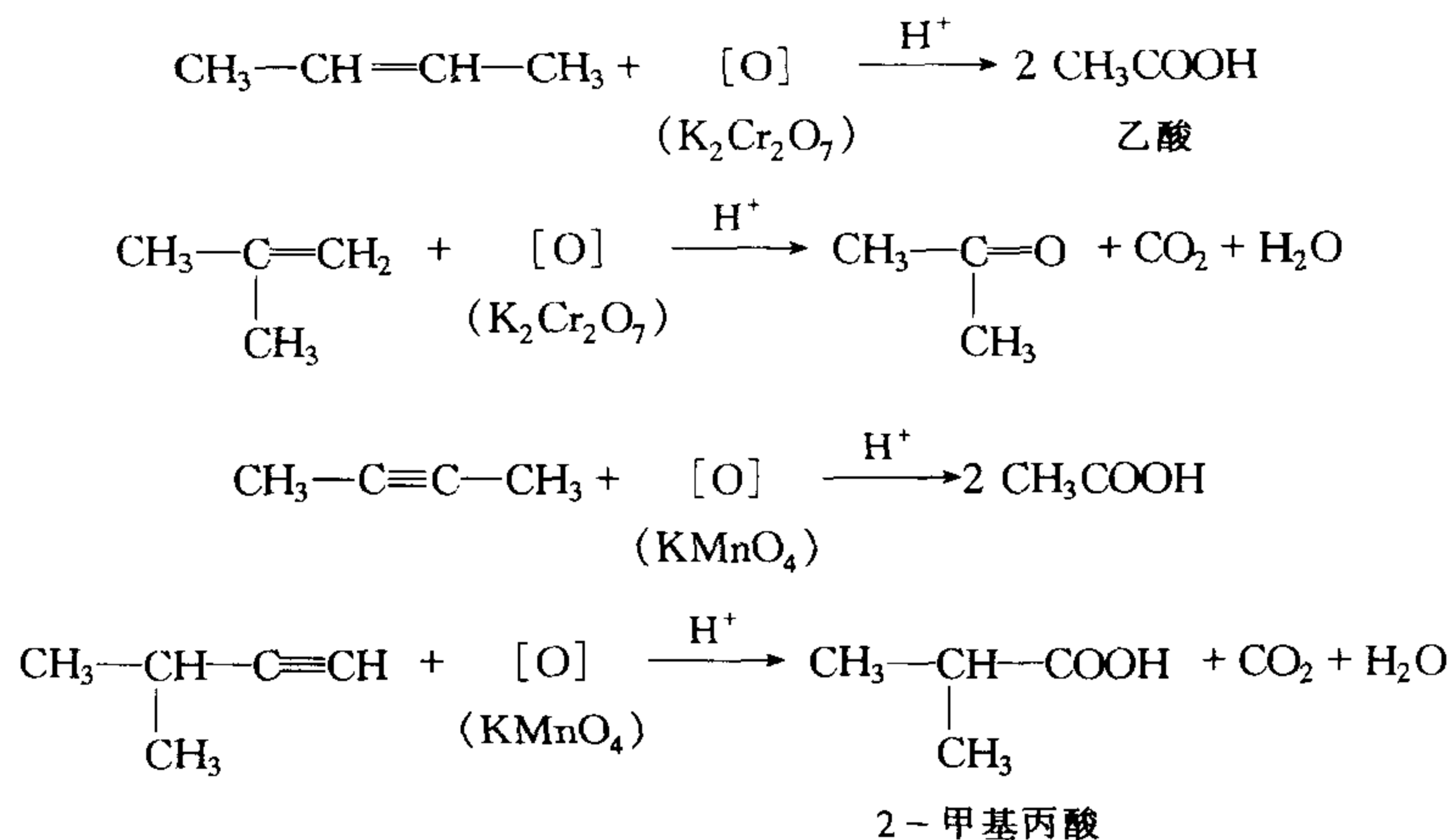
(2) 烯烃的臭氧化反应 将含有臭氧(6%~8%)的氧气通入烯烃溶液中,能迅速生成易爆炸的糊状臭氧化合物,这个反应叫做烯烃的臭氧反应。在还原剂(如锌粉)存在下,臭氧化物水解得到醛或酮。例如:



还原剂的作用是防止水解中生成过氧化氢将醛氧化成酸。

烯烃在臭氧化反应中,实际上发生了碳碳双键断裂,所以,如果知道生成酮或醛的结构,就可推知原来烯烃的结构,如上例中,还原水解的产物之一为丙酮,说明烯烃分子中有 $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$ 结构,另一产物为甲醛,说明烯烃分子中有 CH_2 结构,把二者相连,就知道原来烯烃为异丁烯(或 2-甲基丙烯)。

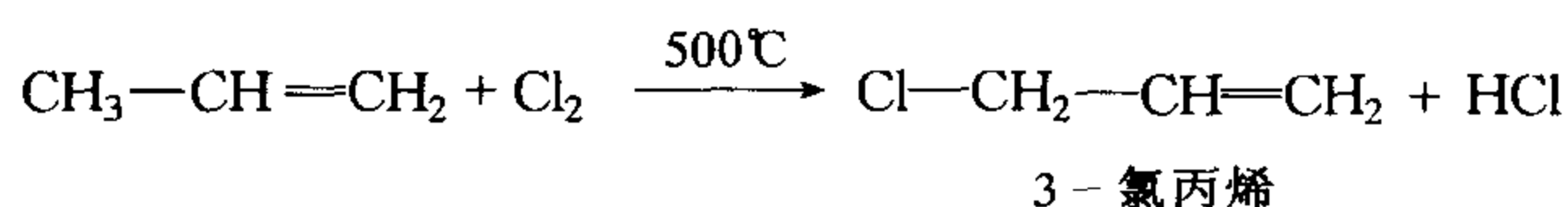
(3) 氧化开裂反应 烯烃和炔烃在强氧化剂(如高锰酸钾或重铬酸钾的酸性溶液)作用下,分子中的双键或三键发生断裂,生成酮、羧酸或二氧化碳等氧化产物。例如:



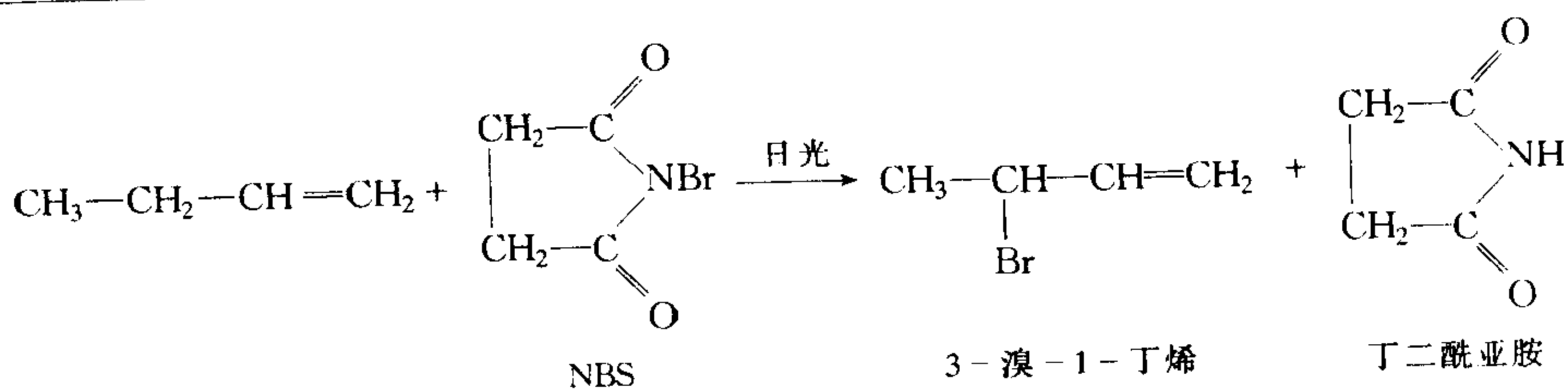
由于反应中高锰酸钾溶液(紫色)和重铬酸钾溶液(橙黄色)的颜色皆发生变化,故此反应可用作烯烃和炔烃的定性鉴定。根据氧化产物,它也可以用作烯烃和炔烃的结构测定。

(二) 烃基的反应—— α -碳原子上氢原子的卤代反应

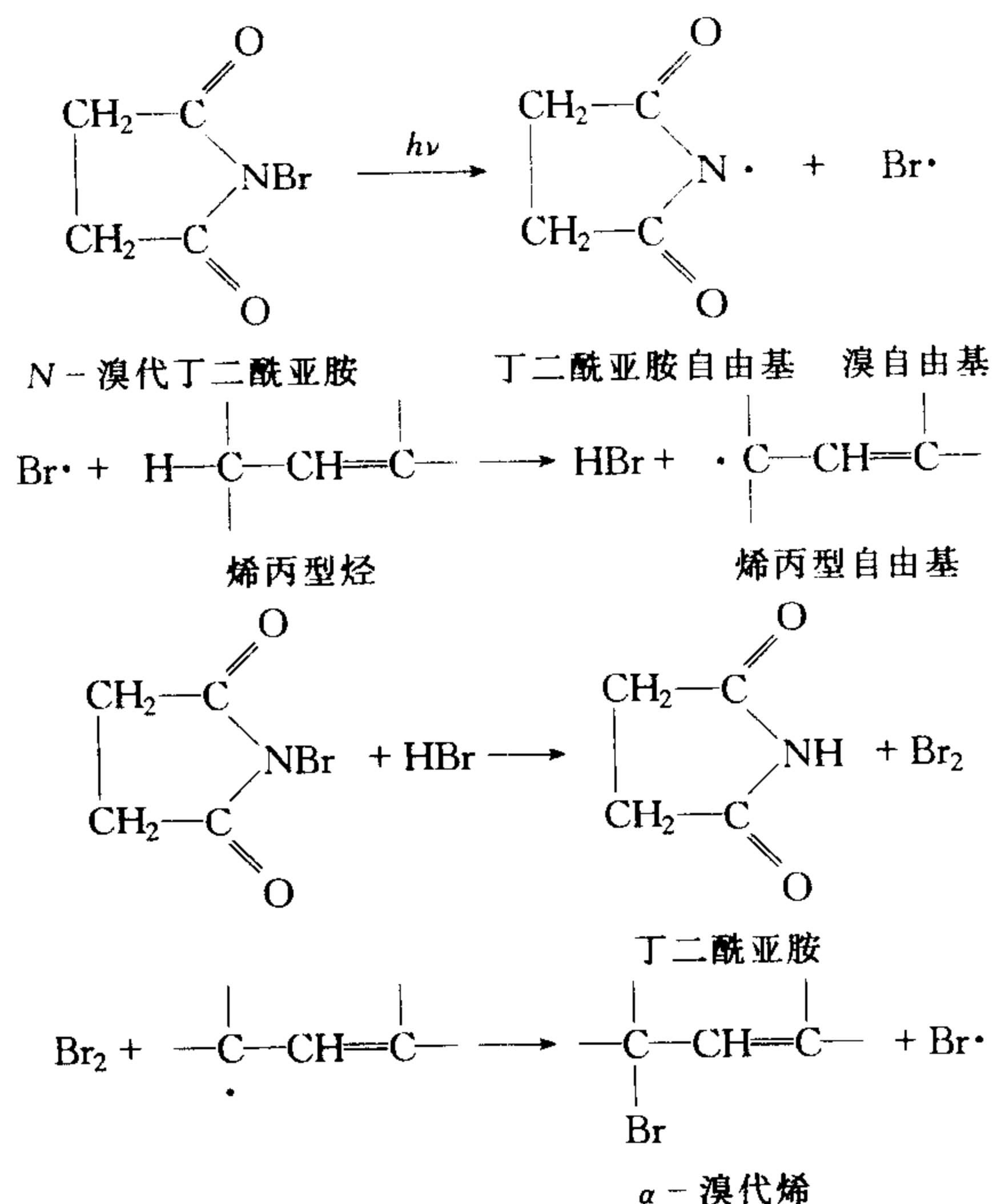
在烯烃中,与 $\text{C}=\text{C}$ 相连的碳原子叫 α -碳原子,其上连接的氢原子称做 α -氢原子(亦称烯丙位氢原子)。这种氢原子由于受相邻重键的影响,在一定的条件下,能同卤素发生取代反应。例如,氯代反应:



α -氢原子的卤代反应也可以在特殊的卤化剂如 N -溴代丁二酰亚胺(NBS)的作用下进行:



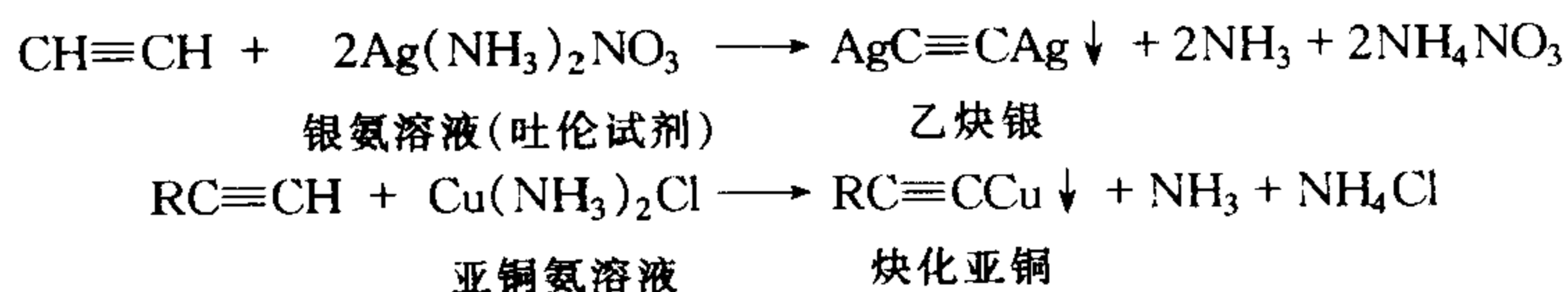
上面两种反应都属游离基取代反应,所以需要在高温或光照等条件下进行。第一个氯代反应的历程类似于烷烃氯代反应。第二个反应的历程为:



由上面的反应可以看出反应条件的重要性。在不同的条件下,烯烃可以同卤素发生加成反应或者分子中的氢被卤素取代。

(三) 端基炔生成金属炔化物

三键在1位的炔烃常称做端基炔烃。由于在端基炔中和三键碳原子相连的氢具有微弱的酸性,所以它能被某些金属离子所取代,生成炔化物。例如:



炔化银为灰白色沉淀,炔化亚铜为红棕色沉淀。由于这两个反应非常灵敏,

现象明显,故常用它们来鉴定乙炔和 $R-C\equiv CH$ 类型的炔烃。烷烃、烯烃和 $R-C\equiv C-R^1$ 类型的炔烃均无此反应。

金属炔化物在干燥状态受热或撞击时易发生爆炸,故炔化物不宜干燥保存,反应后生成的炔化物应加无机酸使其分解,以免发生危险。

问题 3-6 下列化合物与碘化氢起加成反应时,主要产物是什么?

异丁烯 3-甲基-2-戊烯

问题 3-7 有一化合物经臭氧化和还原水解后,得一分子乙醛和一分子 3-甲基-2-丁酮 $(CH_3)_2CHCOCH_3$,推测该化合物的结构。

第十节 烯烃和炔烃的波谱分析

紫外光谱 具有 π 键的化合物都能发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,但孤立的双键或三键的吸收带几乎都在远紫外区(160~180 nm),例如乙烯 K 吸收带的 $\lambda_{\max} 165$, $\epsilon_{\max} 10000$ 。如果两个双键共轭时,吸收带将产生深色移动(一般移动 15~50 nm),吸收强度也显著增强,例如 1,3-丁二烯的 K 吸收带 $\lambda_{\max} 217$, $\epsilon_{\max} 21000$ 。

红外光谱 烯烃的双键有几种类型,如 $-CH=CH_2$, $\begin{array}{c} \diagup \\ C=CH_2 \\ \diagdown \end{array}$ 和 $-CH=CH-$ 等,故烯烃不饱和碳原子上键的振动方式有 $C=C$ 键的伸缩振动, $C-H$ 键的伸缩振动和面内、面外弯曲振动。 $\nu_{C=C}$ 通常在 $1667 \sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ 处有中等到弱的吸收,共轭双键的 $\nu_{C=C}$ 较低,在 $1600 \sim 1578 \text{ cm}^{-1}$ 。 ν_{C-H} 的频率和强度受取代基类型的影响,一般都高于 $3000 \text{ cm}^{-1}(\text{w})$ 。烯烃最特征的振动形式是在 $1000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 的 $C-H$ 键面外弯曲振动,利用 δ_{C-H} (面外)可以判断双键的类型和顺反异构体。

炔烃三键有 $-C\equiv C-H$ 和 $-C\equiv C-$ 两类,故炔烃不饱和碳原子上键的振动方式有 $\nu_{C\equiv C}$ 、 ν_{C-H} 和 δ_{C-H} 。在 $-C\equiv C-H$ 类型炔中, $\nu_{C\equiv C}$ 为 $2140 \sim 2100 \text{ cm}^{-1}(\text{w})$, ν_{C-H} 为 $3267 \sim 2222 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$, δ_{C-H} 为 $700 \sim 610 \text{ cm}^{-1}$ (强而宽);在 $-C\equiv C-$ 类型炔中, $\nu_{C\equiv C}$ 为 $2260 \sim 2190 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 。

^1H -核磁共振谱 由于质子的化学位移受质子所处的化学环境影响,所以不同类型烯烃质子的化学位移有很大差异,乙烯型质子($C=C-H$)的化学位移范围在 $\delta 4.5 \sim 5.9$ 。炔烃($C\equiv C-H$)质子的化学位移通常在 $\delta 2 \sim 3$ 之间。

质谱 烯烃容易失去一个电子,所以分子离子峰较明显,但强度随相对分子质量增大而减弱。烯烃也容易在双键的 α 位和 β 位之间开裂,故烯丙型正离子 $(CH_2=CH-\overset{+}{CH_2})$ 峰是烯烃质谱中最强的峰(基准峰)。另外,在烯烃的质谱峰

群中 C_nH_{2n} 和 C_nH_{2n-1} 的离子峰也是最常见的。

第十一节 共轭二烯烃及其反应性能

在第一节中我们已经讲过,二烯烃按照两个双键的相对位置不同可分为三类,即累积二烯烃、隔离二烯烃和共轭二烯烃。在累积二烯烃和隔离二烯烃中,两个双键相互影响较小,因此,它们的反应性能基本上和单烯烃相同,但是共轭二烯烃在结构和反应性能上都表现出许多独有的特征。下面以 1,3-丁二烯为例来讨论共轭二烯烃的结构和特性。

一、1,3-丁二烯的结构和共轭效应

在 1,3-丁二烯分子中,每个碳原子都处于 sp^2 杂化状态,所以四个碳原子和六个氢原子都在同一个平面上,每相邻两个键之间的夹角都接近于 120° ,每个碳原子的未参加杂化的 p 轨道垂直于十个原子所在的平面。同乙烯相似,这些 p 轨道相互平行和相互发生重叠,形成了由四个原子轨道组成的大 π 键,如图 3-4 所示:

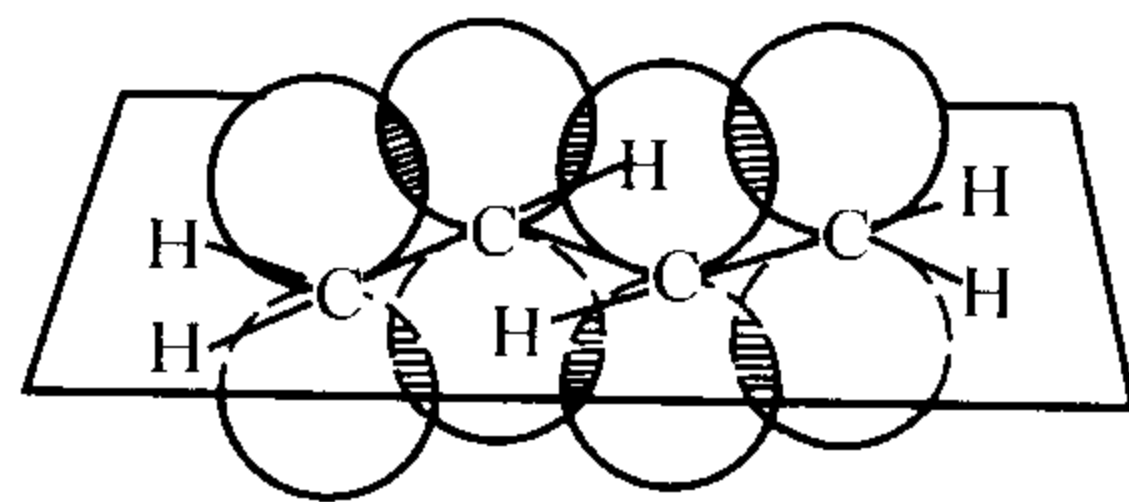


图 3-4 1,3-丁二烯分子结构和四个 p 轨道交盖示意图

由于大 π 键的形成,1,3-丁二烯分子成为一个不同于一般烯烃的特殊整体,这个特殊整体在化学上称之为共轭体系。共轭体系有几种不同的形式,对于 1,3-丁二烯来说,可以认为是由两个相邻的 π 键相互交盖而形成的,故叫做 $\pi-\pi$ 共轭体系。

分子轨道理论对 1,3-丁二烯结构的解释更接近于真实性。按照这个理论,在 1,3-丁二烯分子中,碳原子的四个未杂化的 p 轨道线性组合成四个分子轨道:两个成键轨道 ψ_1 和 ψ_2 及两个反键轨道 ψ_3 和 ψ_4 (图 3-5):

在 ψ_1 中,四个碳原子都相互成键,相邻碳原子之间没有节面,能量最低,故为成键轨道。在 ψ_2 中, C^1 和 C^2 之间及 C^3 和 C^4 之间成键,而 C^2 和 C^3 之间为反键,有一个节面。 ψ_2 的能量比 ψ_1 稍高,由于成键多于反键,故 ψ_2 仍属成键轨道。在 ψ_3 中, C^2 和 C^3 之间成键,而 C^1 和 C^2 之间及 C^3 和 C^4 之间为反键,有两个节面,它的能量比 ψ_2 高,由于反键多于成键,故属于反键轨道。在 ψ_4 中,四个碳原子之间都为反键,有三个节面,能量最高,属反键轨道。在基态时,1,3-丁二烯分子中的四个 π 电子处于 ψ_1 和 ψ_2 两个成键轨道中, ψ_3 和 ψ_4 为空轨道,由于 ψ_2 是填有电子的分子轨道中能量最高的分子轨道,故称做最高占有轨道,用 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)表示,而 ψ_3 是未填有电子的分子

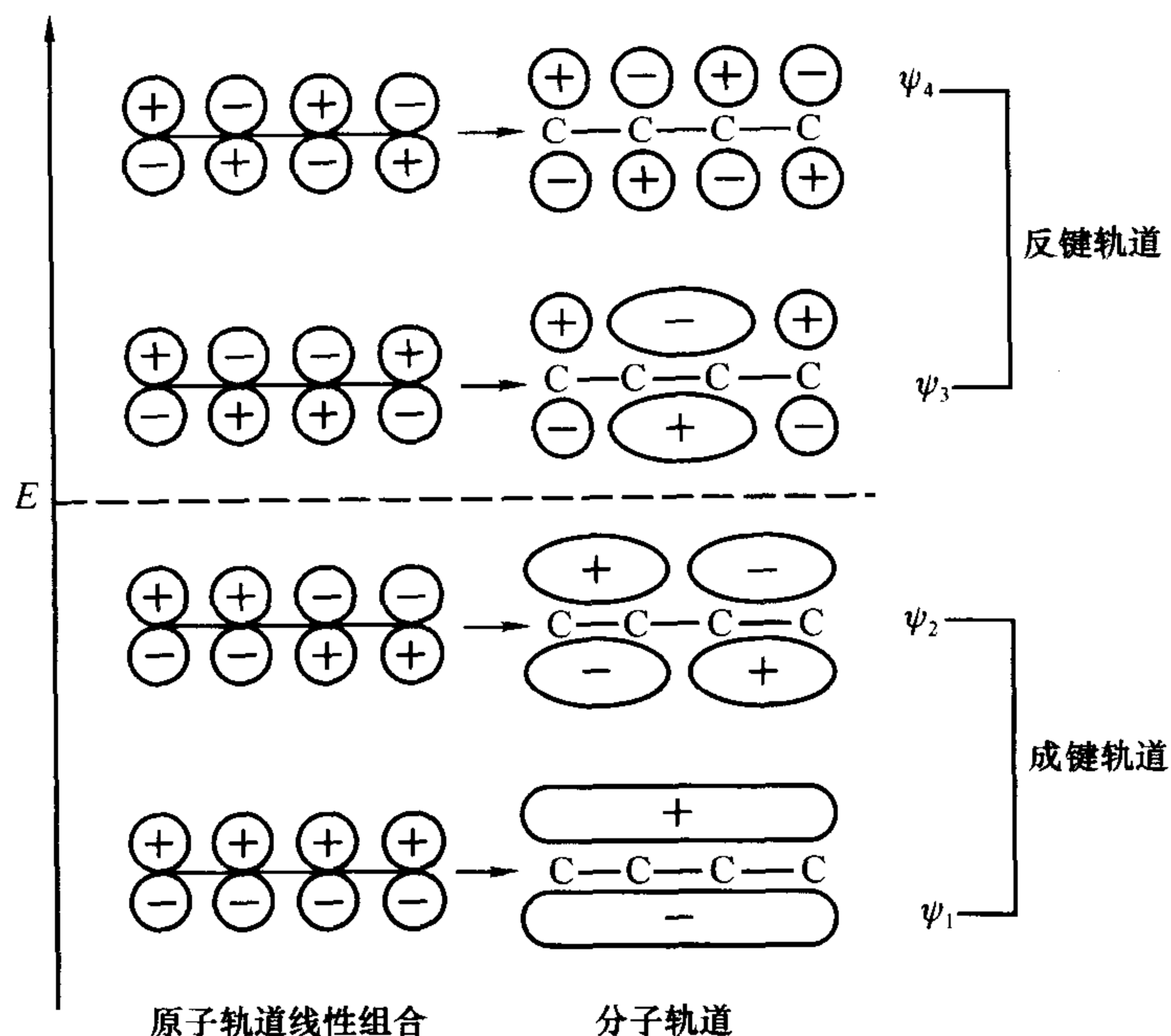


图 3-5 1,3-丁二烯的分子轨道示意图

轨道中能量最低的分子轨道,故称做最低空轨道,用 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)表示。分子轨道 ψ_1 使每根碳碳键都具有双键性质,而分子轨道 ψ_2 和 ψ_1 的“叠加”(电子出现的几率)增大了 C^1 和 C^2 之间及 C^3 和 C^4 之间的双键性质。因此,在 1,3-丁二烯分子中, C^1-C^2 键和 C^3-C^4 键的键长比 C^2-C^3 键短。

综上所述, $\pi-\pi$ 共轭体系具有以下五个特点:

1. 所有的原子都处于同一平面内。只有这样,才能使参与形成大 π 键的 p 轨道得到最大程度的重叠。否则,共轭就减弱或消失。
2. 单双键趋于平均化。例如,在 1,3-丁二烯中, $C=C$ 双键的键长为 0.137 nm,比乙烯分子中的 $C=C$ 双键(0.134 nm)长;而 $C-C$ 单键长为 0.146 nm,比乙烷分子中的 $C-C$ 单键(0.154 nm)短。一般说来,共轭链越长,单双键平均化程度越大。
3. 共轭体系的能量比非共轭体系要低。例如,1,3-戊二烯(共轭二烯烃)的氢化热为 $226 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而 1,4-戊二烯(隔离二烯烃)的氢化热为 $254 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这说明,1 mol 的 1,3-戊二烯的内能要比 1,4-戊二烯低 28 kJ,分子内能较低,表明分子较稳定。
4. π 电子转移时,共轭链上出现正负极性交替现象。

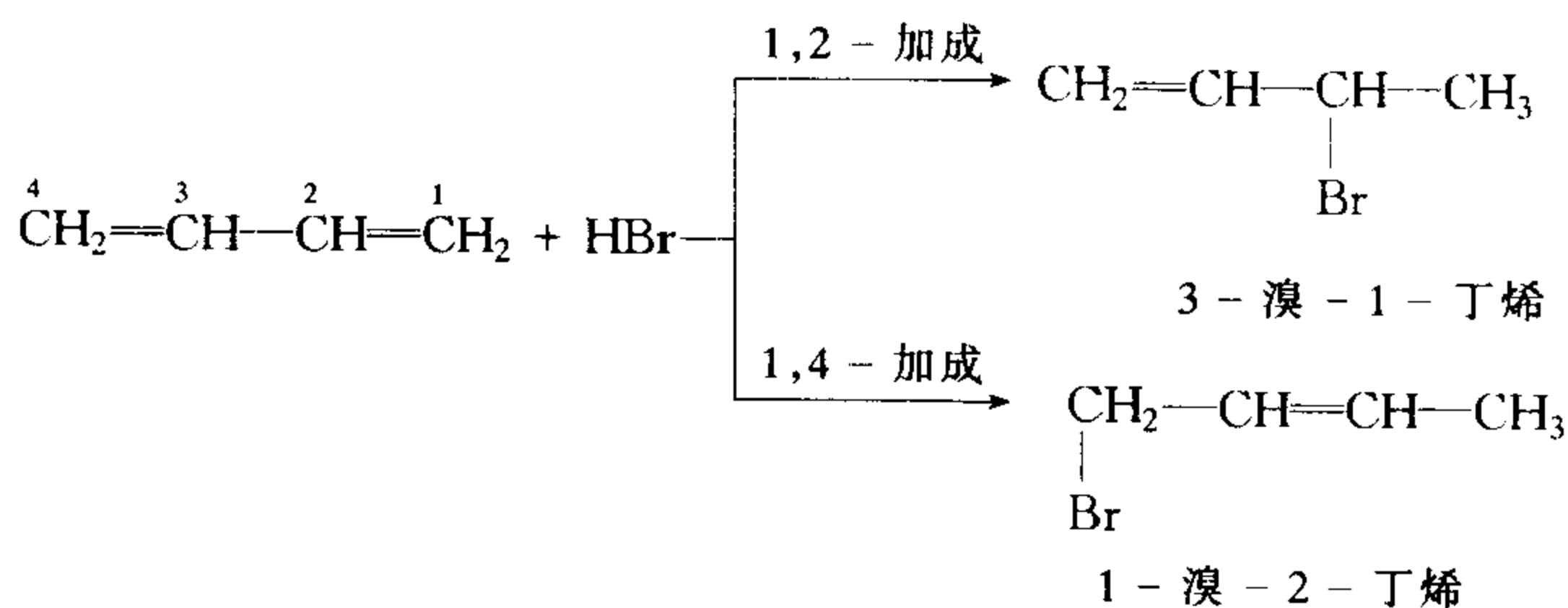
5. 既可以发生 1,2-加成反应,又可以发生 1,4-加成反应,而且 1,4-加成反应往往是主要的加成途径。

在有机化合物分子中,由于相邻原子的 p 轨道发生重叠和形成大 π 键的结果,致使单双键键长趋于平均化,分子能量降低,这种电子效应称为共轭效应。共轭效应是靠分子的共轭链传递的。它的大小由键长的平均化程度来衡量,键长的平均化趋势越大,共轭效应就越大。共轭效应与诱导效应不同,其强度不因共轭链的增长而减弱。

二、共轭二烯烃的性质

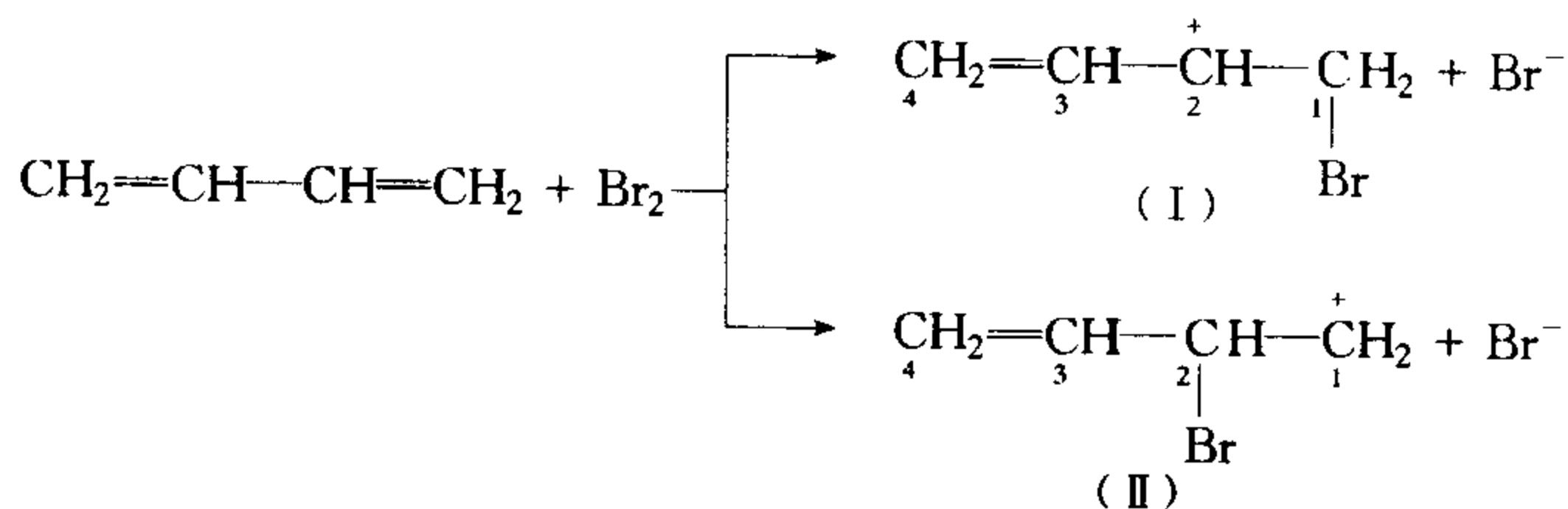
(一) 1,4-加成

和烯烃一样,共轭二烯烃既可以同卤素、卤化氢等发生亲电加成反应,也可以催化加氢。但是,共轭二烯烃在和一分子试剂加成时,有两种可能:一种是试剂仅和一个双键发生加成,另一个双键不变,其结果与单烯烃的加成一样,这种加成反应叫 1,2-加成。另一种是试剂的两部分加在共轭体系的两端,即加在 1 和 4 两个碳原子上,原来的两个双键消失,在 2 和 3 两个碳原子间生成一个新的双键,这种加成反应叫 1,4-加成。例如,1,3-丁二烯加溴化氢:

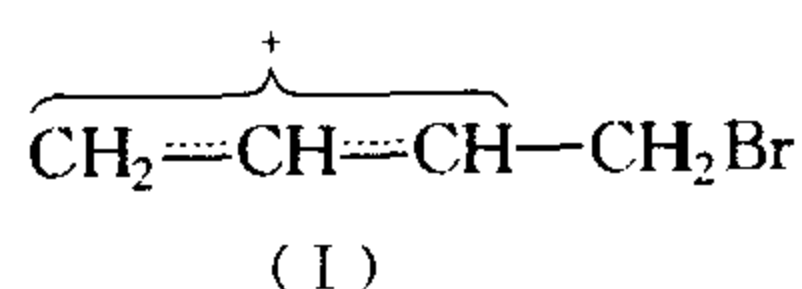


1,4-加成是共轭烯烃的特殊反应性能,它与 1,2-加成是同时发生的,两种产物的比例取决于共轭烯烃的结构、反应条件、产物的稳定性,例如,上面的加成反应在 -80°C 时,1,2-加成产物占 80%,1,4-加成产物占 20%;而在 40°C 时,结果正好相反。

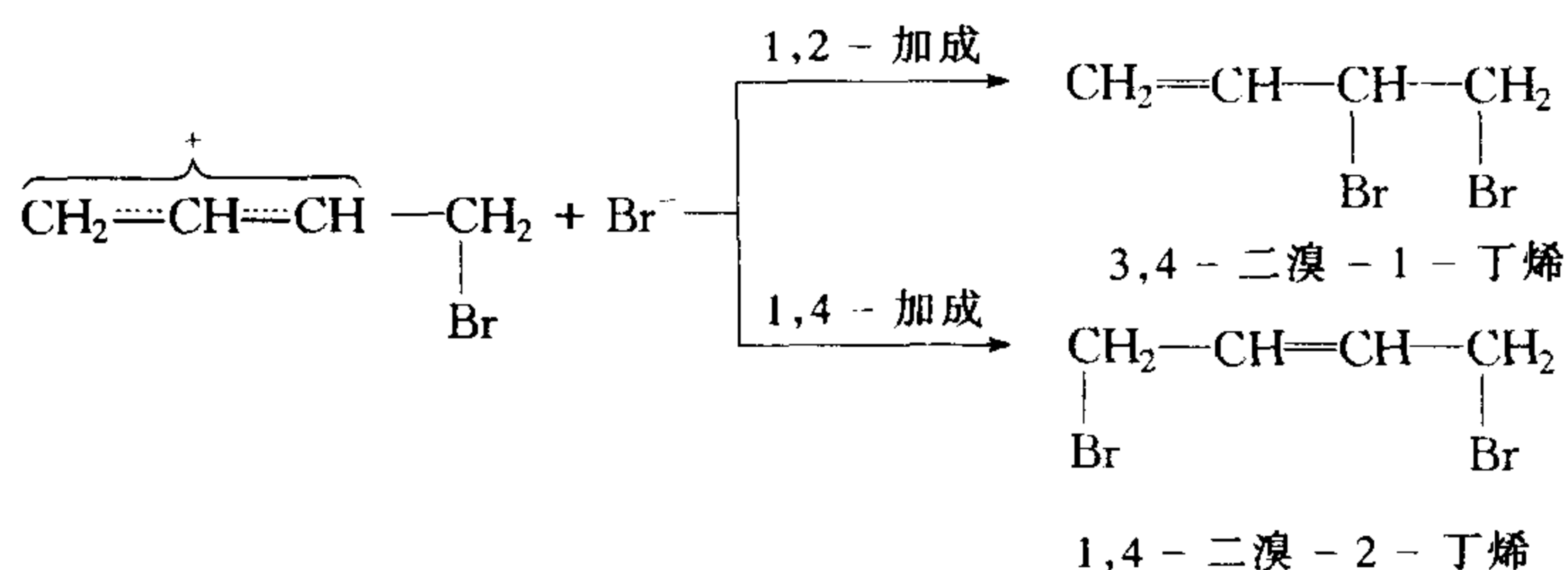
共轭二烯烃的亲电加成反应,也是分两步进行的,例如,在 1,3-丁二烯的加溴反应中,第一步是溴正离子首先进攻,可以生成碳正离子(I)或(II):



在碳正离子(I)中,带正电荷的 C^2 和碳碳双键相连,所以它的空 p 轨道和 π 轨道相互重叠,形成包括三个碳原子的缺电子大 π 键,使正电荷得到分散,体系能量降低:

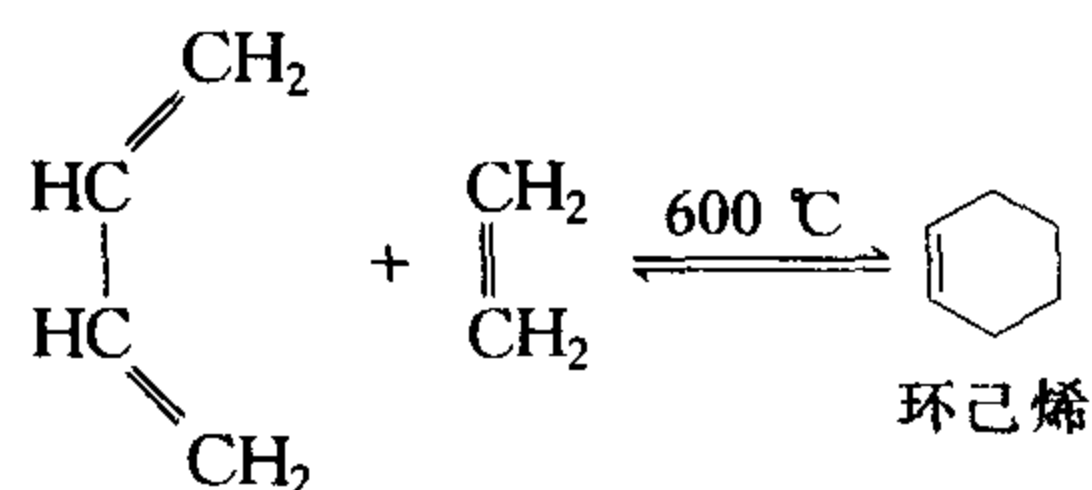


在正碳离子(II)中,带正电荷的 C^1 的空 p 轨道不能和 π 轨道交盖,所以正电荷得不到分散,体系能量较高。因此,碳正离子(I)比碳正离子(II)稳定。加成反应的第一步主要是通过形成正碳离子(I)进行的。由于在共轭体系内正负极性交替的存在,致使 C^2 和 C^4 带部分正电荷,所以,反应的第二步,溴负离子可以加在 C^2 上或者 C^4 上,从而生成 1,2-加成产物或 1,4-加成产物:



(二) 双烯合成反应

双烯合成反应又称做狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应,它通常是指乙烯或取代的乙烯同共轭二烯烃发生 1,4-加成,生成环己烯或环己烯衍生物的反应,例如,1,3-丁二烯和乙烯生成环己烯的反应:



在这类反应中,共轭二烯类化合物称之为双烯体。乙烯或取代的乙烯等称为亲双烯体。

狄尔斯-阿尔德反应的特点是,反应历程中不存在离子或自由基中间体,而是分子之间电子的重新排布,旧键的断裂和新键的生成是同时进行的,它是具有一个环状过渡态的协同反应。在这类反应中,不用亲电或亲核试剂,溶剂的性质和催化剂对它们也没有多大影响。

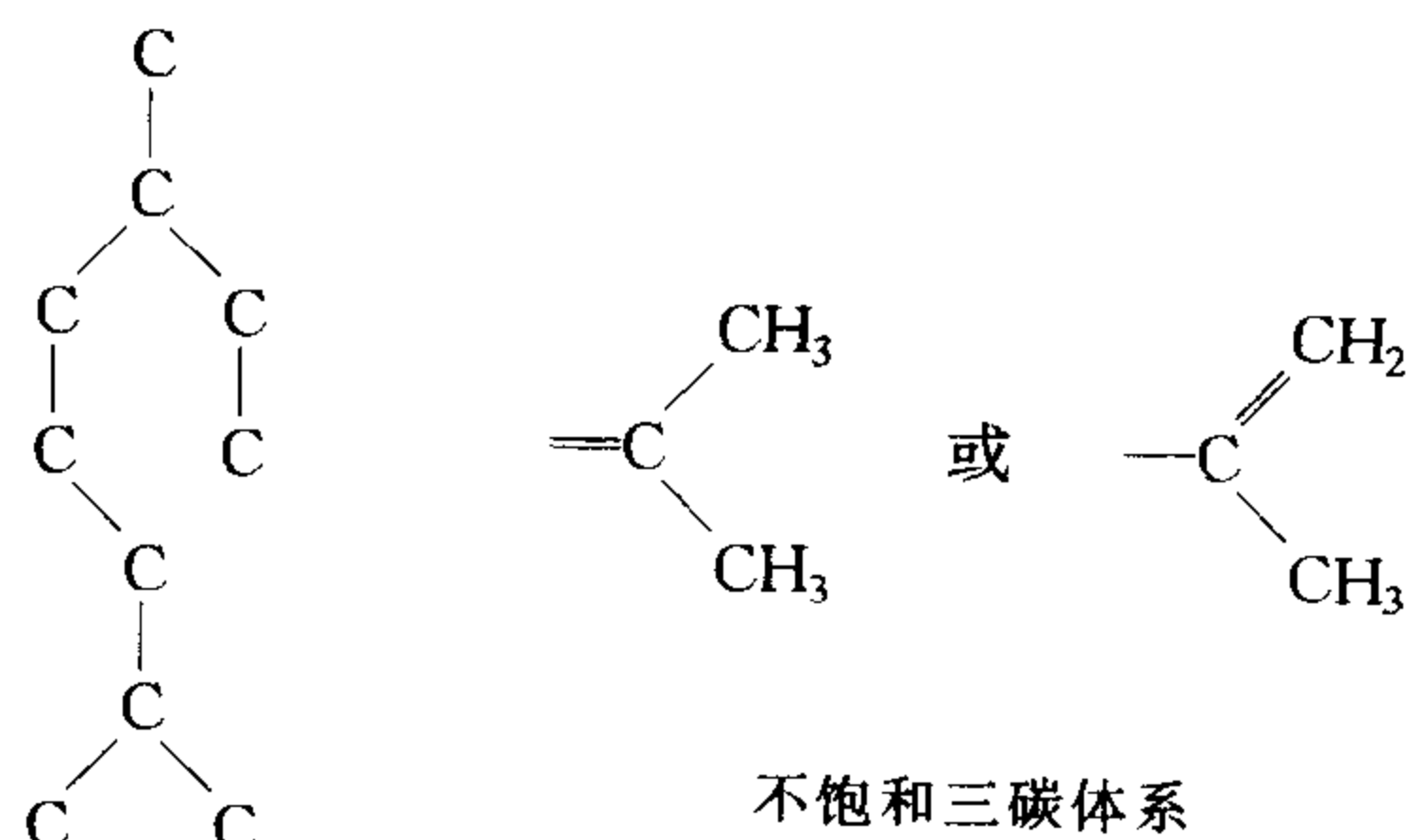
许多双烯合成反应不但容易进行,而且产率很高,所以这类反应在有机合成上应用范围很广,是合成环状化合物的一个重要方法。

根、茎、叶、花、果实或树皮中得到的一些具有香味和较高挥发性的物质,例如,松节油、冬青油、橙皮油等。

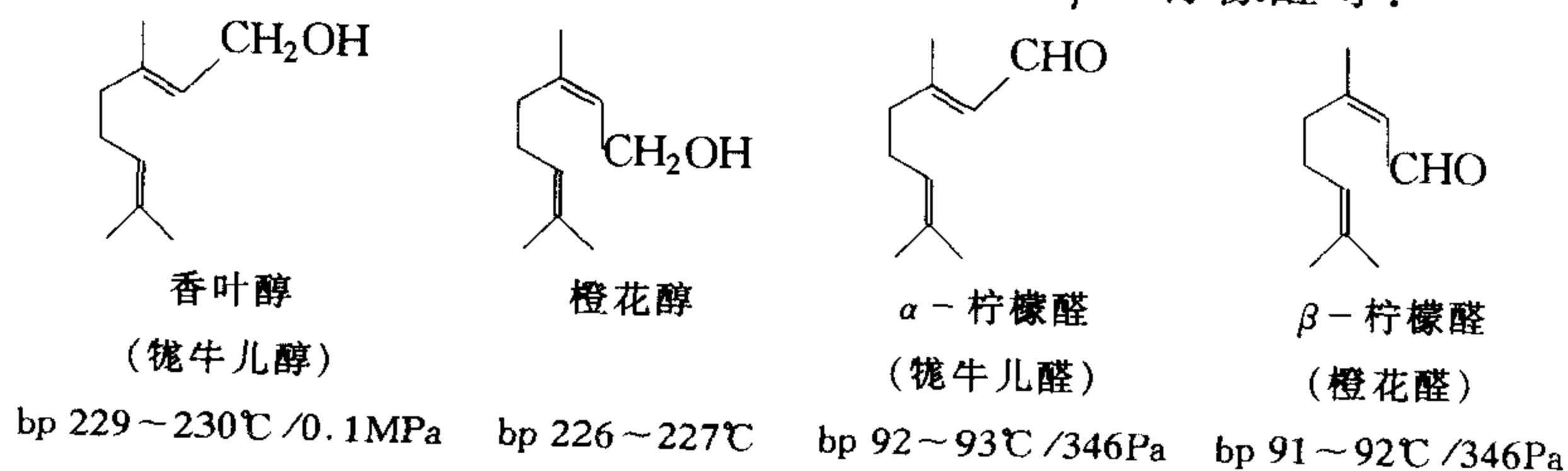
单萜类又可根据其碳骨架不同,分为开链单萜,单环萜,双环萜三类。

(一) 开链单萜类

开链单萜类化合物在室温下都是液体,其中许多是珍贵的香料。它们除了都具有 2,6-二甲基辛烷的碳骨架外,还具有一个末端不饱和三碳体系:



开链单萜中最重要的有香叶醇、橙花醇、 α -和 β -柠檬醛等:

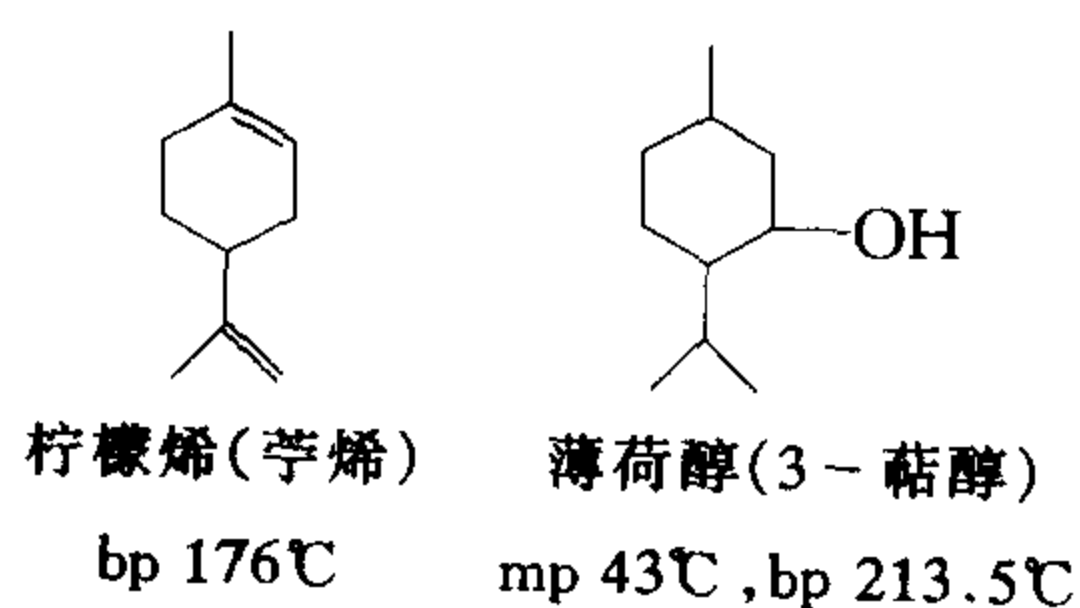


香叶醇和橙花醇互为几何异构体,在自然界,它们共存于香叶油、橙花油、玫瑰油及其它香精油中,二者均为无色有玫瑰香气的液体,广泛用于香料工业中,特别是用在人造玫瑰香精的配制上。香叶醇也存在于某些动物体内,例如,当蜜蜂发现了蜜源时,它就分泌出香叶醇以招引其它蜜蜂,因此,香叶醇也是昆虫的一种外激素。

α -和 β -柠檬醛也是一对几何异构体。它们存在于许多香精油中,在柠檬草油中,其含量可达 70%~80%。柠檬醛具有强烈的柠檬香气和味道,在工业上,用于配制柠檬香精或作为合成维生素 A 的原料。

(二) 单环单萜类

柠檬烯和薄荷醇是最重要的单环单萜化合物:

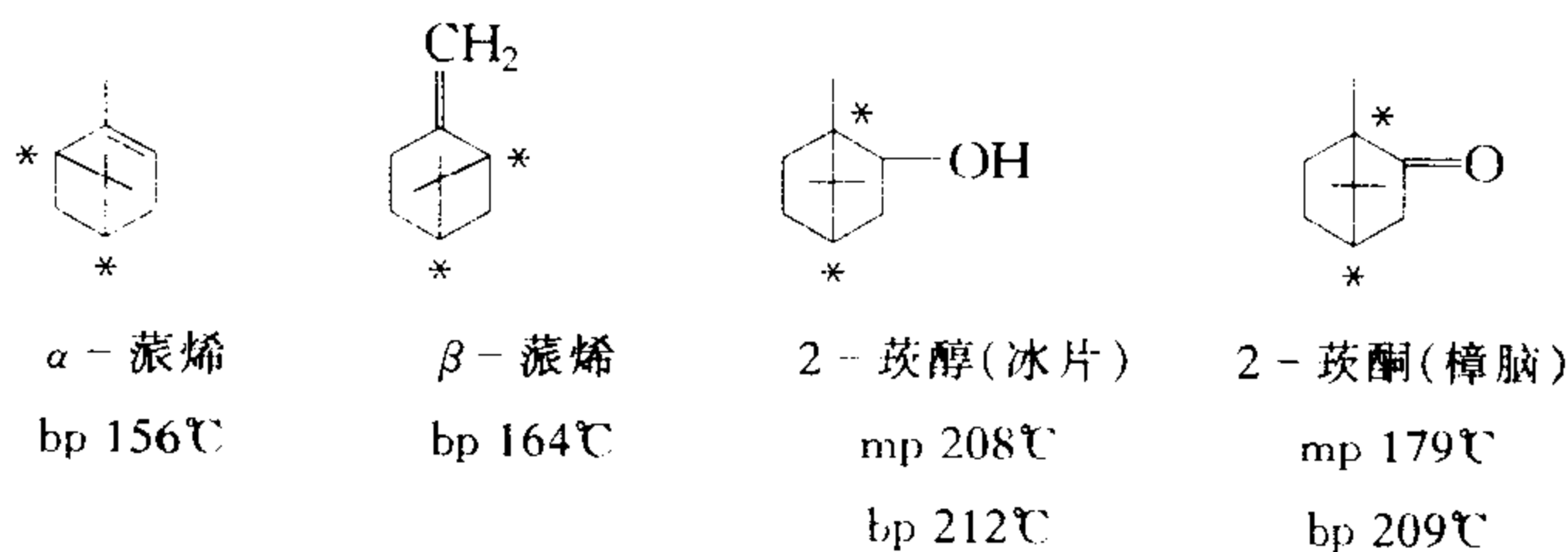


柠檬烯广泛存在于自然界,例如,在松节油、薄荷油、柠檬油、橙皮油中都被发现。它是有柠檬香气的无色液体,在工业上,用于配制香料及用作溶剂和合成橡胶的原料。

薄荷醇又叫薄荷脑。它是用水蒸气蒸馏法由薄荷的茎和叶所得薄荷油的主要成分。在薄荷油中薄荷脑的含量因薄荷产地而异,最高可达 90%。薄荷醇既具有杀菌防腐作用,又有芳香清凉气味。在医药上,用作兴奋剂及防治皮肤病和鼻炎等的药物。在化妆品、糖果、烟酒工业上常作为香料使用。

(三) 双环单萜类

自然界最常见的双环单萜有蒎烯、莰醇、樟脑:



蒎烯存在于松节油中,为不溶于水的油状液体。它有 α 和 β 两种异构体, α -蒎烯是松节油的主要成分,在松节油中的含量可达 80%, β -蒎烯的含量很少。松节油可作为油漆工业的溶剂;在医药上,用作局部止痛擦剂。 α -蒎烯是合成冰片和樟脑等的原料。

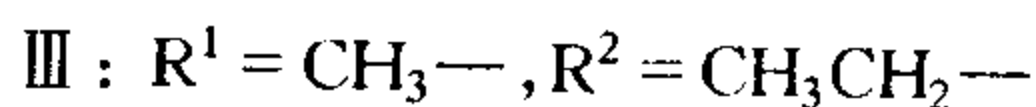
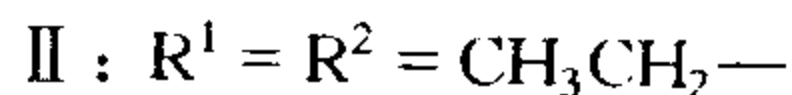
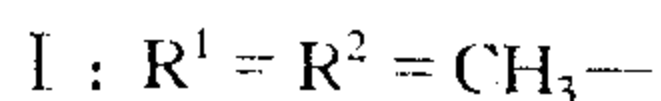
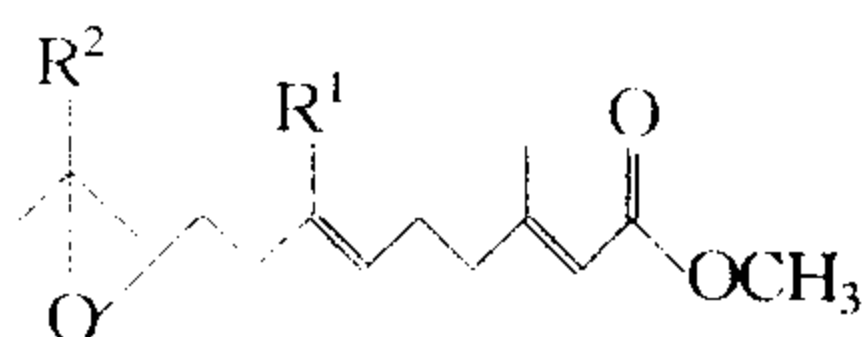
2-莰醇又名冰片或龙脑,是白色或灰白色的半透明晶体,有特异的芳香味,存在于多种植物中。在医药上用于牙齿止痛和口腔溃疡等。

2-莰酮又名樟脑,在自然界主要存在于樟树干、枝和叶中。也可以用 α -蒎烯作原料人工合成。它是无色半透明的晶体,有特异的芳香味和清凉感。难溶于水,能溶于醇和其它有机溶剂中。樟脑有驱虫作用,可用作衣服的防蛀剂。在医药上,用作强心剂等,工业上可用于制造赛璐珞和无烟火药等。

二、倍半萜类

现在自然界所发现的倍半萜都是一些不饱和化合物。除个别化合物外,它们大都含有 15 个碳原子,因此,其碳骨架可以看作是由三个异戊二烯单位连接而成的。

昆虫保幼激素就是一类倍半萜。它们是从昆虫的咽侧体分泌出的一种激素。现在从昆虫体内分离出来的保幼激素有三种:

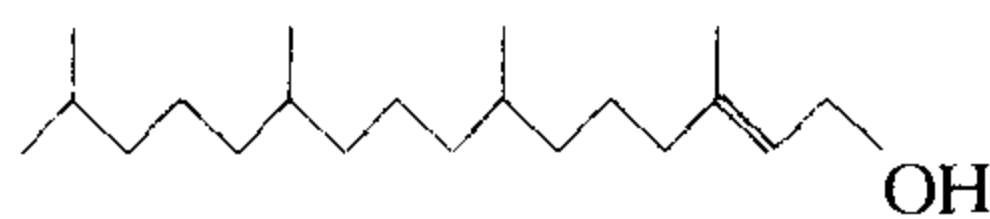


保幼激素分子中含有两个双键和一个环氧结构,所以它们存在着立体异构体,不同的立体异构体具有不同的生理活性。例如,现在已经证明,由昆虫体内得到的保幼激素Ⅲ中,碳碳双键都是反式结构,环氧的构型则是顺式的。

保幼激素的生理作用是使昆虫保持幼虫特征,抑制昆虫变态和性成熟,使幼虫不能成蛹。现在世界上已人工合成出了许多保幼激素的类似物,活性比天然的高,也较稳定,主要用于杀灭害虫的幼虫。

三、二萜类

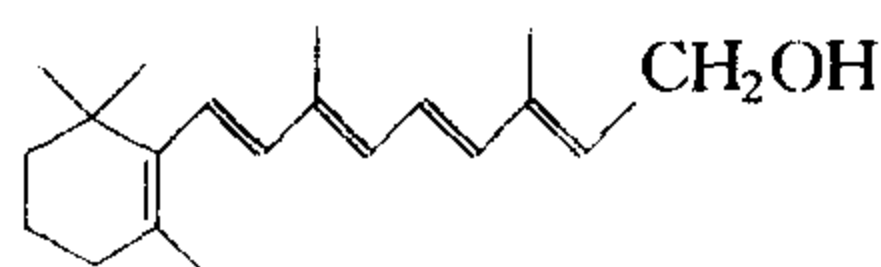
二萜类化合物的碳骨架是由四个异戊二烯单位连接成的。它们广泛分布于动植物界。其中,叶绿醇和维生素 A 可以作为它们的代表化合物:



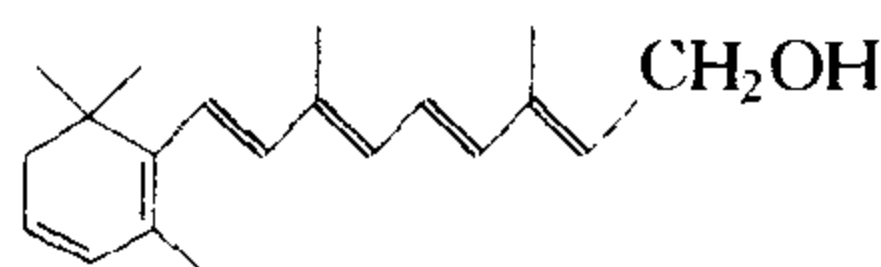
叶绿醇, bp 203~204℃ /1330 Pa

叶绿醇是叶绿素的组成部分,用碱水解叶绿素可得叶绿醇。叶绿醇为无色或浅黄色液体,有芳香气味,不溶于水,可溶于有机溶剂中。它是合成维生素 K 及维生素 E 的原料。

维生素 A 主要存在于动物的奶、肝脏、蛋黄和鱼肝油等中。维生素 A 有 A₁ 和 A₂ 两种,二者具有相似的结构和相同的生理作用,故称做同功物,但 A₂ 的生理活性只有 A₁ 的 40%。



维生素 A₁



维生素 A₂

维生素 A(通常指 A₁)是淡黄色晶体,熔点 64℃,不溶于水,易溶于有机溶剂,为脂溶性维生素之一。它受紫外光照射即失去活性,在空气中易被氧化,但其油溶液相当稳定。

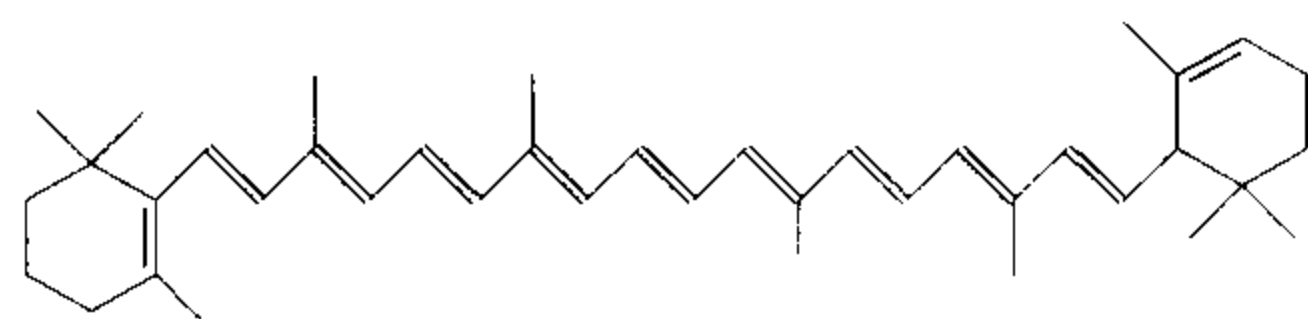
维生素 A 是哺乳动物正常生长发育所必需的营养要素。体内缺乏维生素 A 时,则生长停止,皮肤粗糙、干燥,眼角膜硬化,并发生干燥性眼炎及夜盲症。最近几年,动物试验和临床观察证明,维生素 A 具有防治肿瘤的作用。

四、四萜类

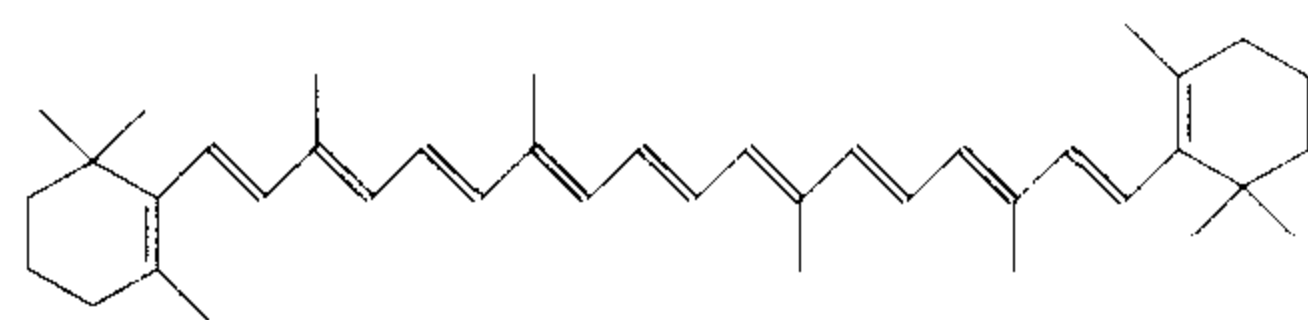
四萜类的碳骨架是由八个异戊二烯单位连接成的。这类化合物分子中都有一个较长的 $\pi - \pi$ 共轭体系,能吸收不同波长的光,因此,它们都是有颜色的物质,一般多呈现黄到红的颜色,所以又把它们叫做多烯色素。

最早发现的一个多烯色素是胡萝卜素。后来又发现了许多在结构上与胡萝卜素类似的色素,于是就把这类物质叫做胡萝卜素类化合物。这类化合物大都难溶于水,易溶于有机溶剂。它们遇浓硫酸或三氯化锑的氯仿溶液显蓝色,因此,这两个颜色反应可用于这类化合物的定性鉴定。

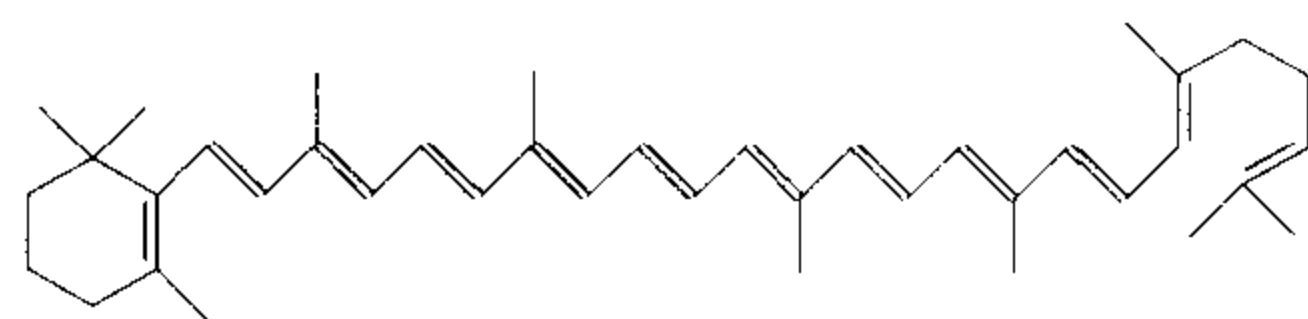
胡萝卜素是红色或深紫色的晶体。它存在于植物的叶、花、果实中。而以胡萝卜中含量最高。胡萝卜素有 α 、 β 、 γ 三种异构体。在自然界中以 β 异构体含量最高,生理活性最强。胡萝卜素在动物的肝脏或肠道中受酶的作用可转化为维生素 A。因此,胡萝卜素又称做维生素 A 原。



α -胡萝卜素, mp 188°C

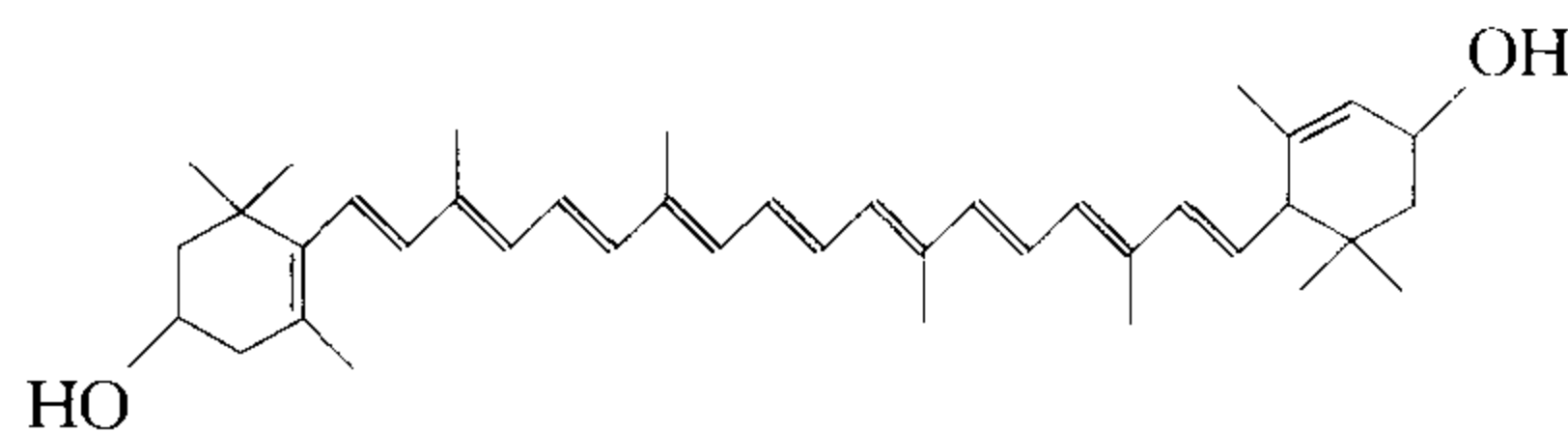


β -胡萝卜素, mp 184°C

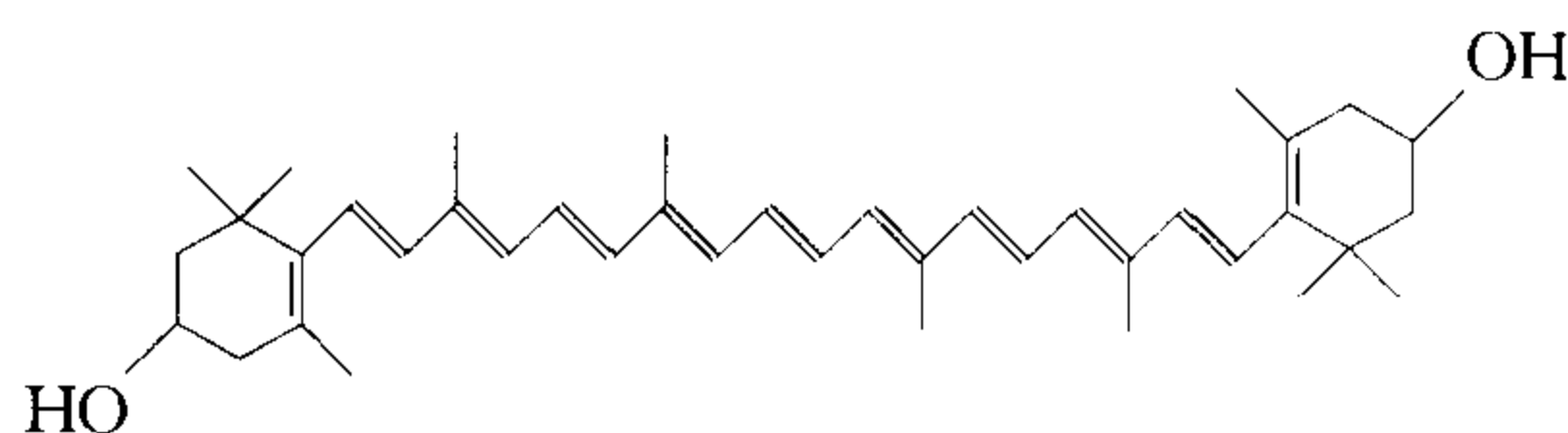


γ -胡萝卜素, mp 178°C

叶黄素和玉米黄素都是黄色的胡萝卜素类化合物。它们分别是 α -和 β -胡萝卜素的二羟基衍生物。叶黄素与叶绿素共存于植物的叶子中,在秋天,当叶绿素被分解破坏后,叶黄素的颜色就显示出来,这就是秋天里植物叶子变黄的原因。玉米黄素存在于玉蜀黍、柿子和辣椒中。

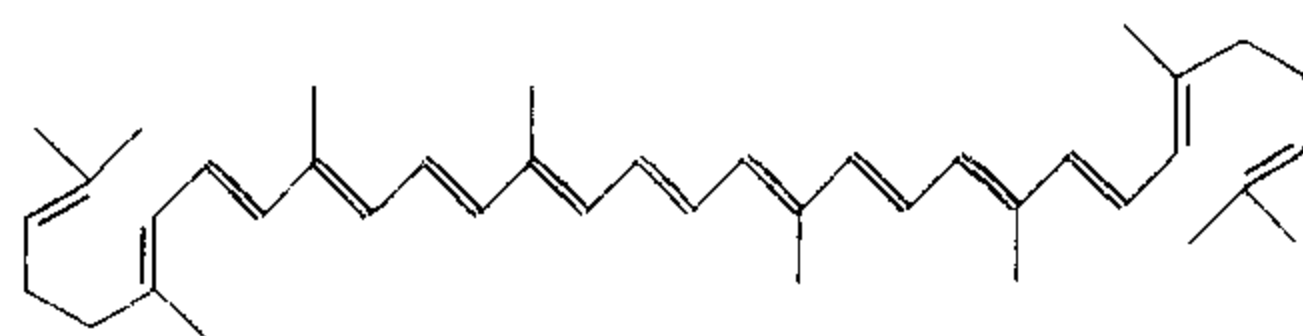


叶黄素



玉米黄素

蕃茄红素是胡萝卜素的一个开链异构体。它是蕃茄、西瓜等水果中的一种红色色素。由于它是开链化合物,所以没有维生素 A 的生理作用。



蕃茄红素, mp 174℃

问题 3-9 画出薄荷醇中的异戊二烯单位。

III. 工农业生产中重要的烃类

第十三节 石油及其加工产品

石油是现代社会最重要的能源之一,也是有机合成工业的基本原料之一。原油是棕褐色或暗绿色的、粘稠的油状液体,有臭味。它的主要组分为各种烃类(约占 90% 或 90% 以上),此外,还含有少量烃的含氧、氮或硫的衍生物。

石油必须经过炼制才能作为燃料或化工原料使用。最简单的炼制方法是将原油分馏,根据产物的用途和组成不同,收集沸点范围不同的馏分,如石油气、石油醚、汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡等等。分馏出来的产品大都含有杂质,所以往往还具有一定的颜色或臭味,为了得到商业产品,还必须对它们进行精制,以除去杂质、颜色和臭味等。石油加工产品的组分和用途见表 3-5。

表 3-5 石油产品的组分和用途

产 品	含碳原子数目	沸点范围/℃	用 途
石油气	C ₁ ~C ₄	<40℃	化工原料,燃料
石油醚(轻汽油)	C ₅ ~C ₇	30~100	溶剂,化工原料
汽 油	C ₆ ~C ₁₂	70~200	内燃机燃料,溶剂
溶剂汽油	C ₇ ~C ₉	120~150	溶剂
航空煤油	C ₉ ~C ₁₅	150~250	喷气式飞机燃料
煤 油	C ₁₂ ~C ₁₆	200~275	燃料,工业洗涤剂
柴 油	C ₁₅ ~C ₂₀	260~340	柴油机燃料
润滑油	C ₁₈ ~C ₂₂		机器润滑,防锈
凡士林	C ₂₀ ~C ₂₄	(熔点 37~52)	防锈,医药软膏基质
石 蜡	C ₂₀ ~C ₃₀	(熔点 60~65)	蜡纸,蜡烛,化工原料
燃料油	(复杂混合物)		燃料
沥 青	(复杂混合物)	不挥发	铺路,建筑材料

过去石油的加工产品除了做燃料外,其它的用途极其有限。近几十年来,石

油化学工业的发展,为石油产品开拓了广阔的应用领域。石油化工就是以石油或天然气为原料生产基本化工原料的工业,例如,它们以石油为原料可以生产八大基本有机原料:乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔、苯、甲苯、二甲苯和萘(即石油化工一级产品);进而将这些基本有机原料再经过一系列加工,制得酒精、丙酮、苯酚等化工原料(即石油化工二级产品);最后还可以把这些化工原料合成出各种产品,如橡胶、塑料、合成纤维等(即石油化工三级产品)。所以石油已成为当代有机合成工业发展的基础。

近年来,利用微生物来分离提纯石油中的某些成分,以及利用微生物发酵法将石油转化成氨基酸、蛋白质、维生素和糖类等物质的研究已成为石油工业中新的研究领域。一旦这类研究转化为工业生产,石油将再次改变人类的生活。

第十四节 乙烯和植物的内源激素

乙烯是一种稍带甜味的无色气体,沸点 -103.7°C ,微溶于水,与空气能形成爆炸性混合物,其爆炸浓度范围是 $3\% \sim 29\%$ (体积)。它具有烯烃的主要化学性质,能和许多物质发生反应生成各种化合物。

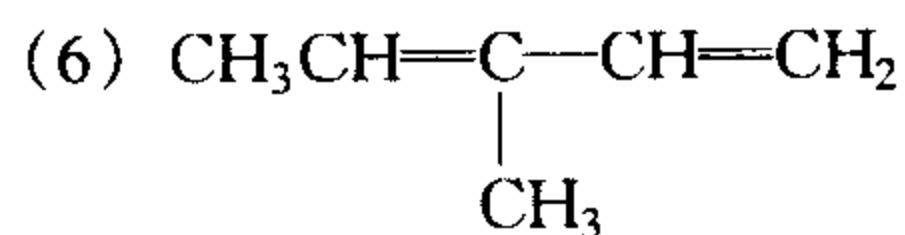
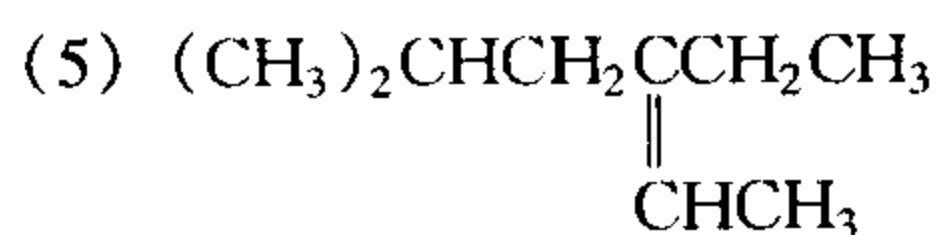
目前,在工业上,乙烯主要用来合成聚乙烯,其次是用以制造环氧乙烷、苯乙烯、氯乙烯、乙醇、乙醛等化工产品。

乙烯是植物的内源激素之一。所谓植物内源激素就是植物在发芽、生长、开花、结果和成熟等整个生长周期里为适应本身生理和生化上的需要而产生的激素。内源激素有两种不同的作用:1. 促进作用,如促进植物细胞伸长、分裂、生根、发芽、开花、结果等。2. 抑制作用,如抑制节间生长,抑制侧芽和顶芽生长,促进衰老、休眠、落叶等。天然植物内源激素可分五大类:

1. 生长素,例如吲哚乙酸等。
2. 赤霉素,例如赤霉酸 GA_3 。
3. 细胞分裂素,例如激动素、玉米素等。
4. 脱落酸,例如离层酸。
5. 乙烯类,例如乙烯。

不少植物器官中都含有微量的乙烯。乙烯作为内源激素,它主要有下面六方面的作用:

1. 偏上性生长。它可以使向上的细胞分裂加快。
2. 促进果实成熟和促进叶片、花瓣、果实等器官脱落。利用这一性质,可以用人工方法提高青果中乙烯的含量,加速果实成熟。所以,乙烯常用作水果的催熟剂。
3. 抑制细胞生长(主要抑制生长素的产生),但仍能促进膨大生长。



5. 写出下列化合物的结构式,若命名有错误,请予以改正。

(1) 2,3-二甲基-2-乙基丁烷

(2) 3,4-二甲基-3-乙基戊烷

(3) 2,2,5-三甲基-4-乙基己烷

(4) 2-乙基-1-戊烯

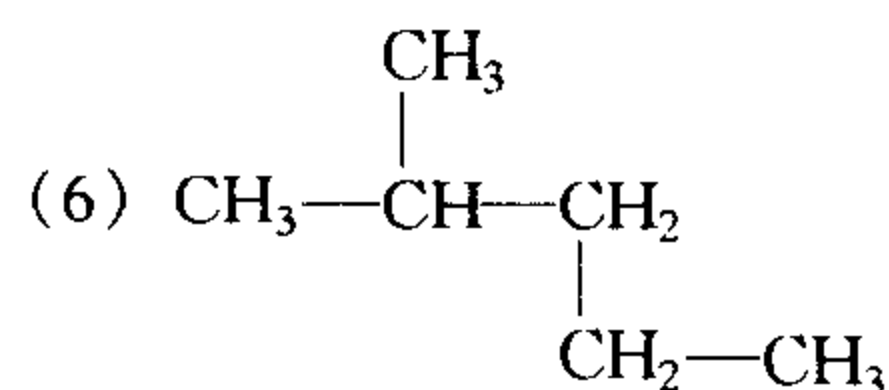
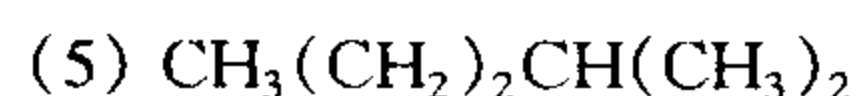
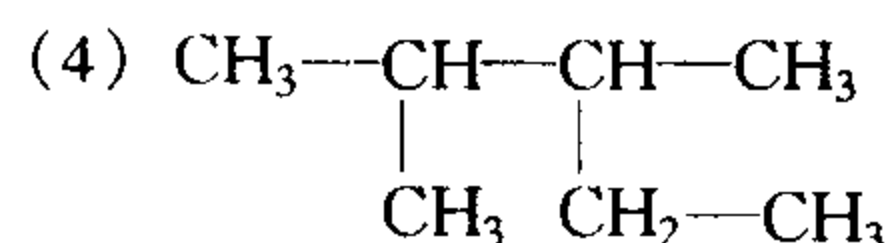
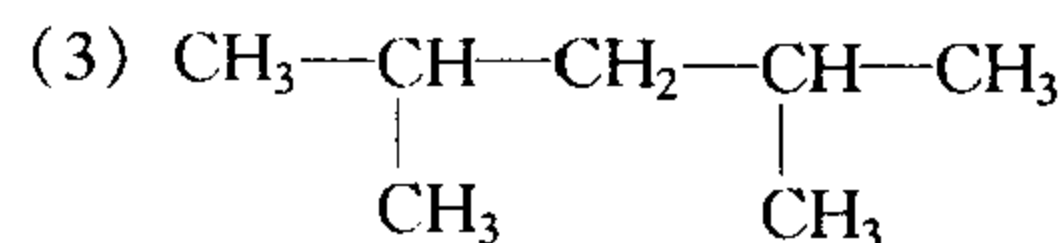
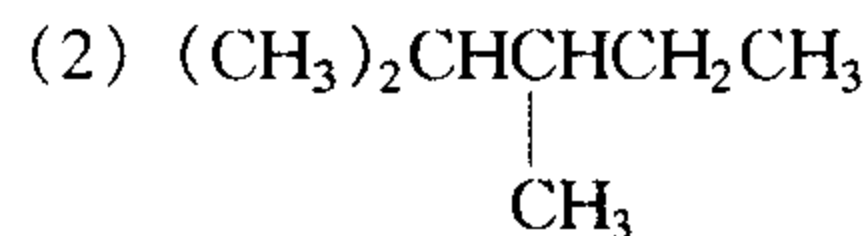
(5) 3,4-二甲基-4-戊烯

(6) 3-异丙基-5-庚炔

(7) 4,5-二乙基-5-己烯-2-炔

(8) 2,3-二甲基-1,3-己二烯

6. 下列结构式中哪些代表同一种化合物?



7. 写出下列化合物的纽曼投影式:

(1) 1,1,2,2-四溴乙烷的邻位交叉式构象

(2) 1,2-二溴乙烷的对位交叉式构象

(3) 1,2-二氯乙烷的全重叠式构象

8. 写出分子式为 C_7H_{14} 烯烃的各种开链异构体的结构式,并用系统命名法命名。

9. 指出下列各组化合物属于哪类(碳络、官能团、官能团位置或顺、反)异构?

(1) 2-己烯与 3-己烯

(2) 顺-4-辛烯与反-4-辛烯

(3) 3-甲基-1-戊炔与 1-己炔

(4) 1,5-己二烯与 3-己炔

(5) 2-甲基-2-戊烯与 4-甲基-2-戊烯

(6) 2,3-二甲基己烷与 2,2,3,3-四甲基丁烷

10. 某样品 5.2 mg 经完全燃烧后生成 15.95 mg CO_2 和 7.66 mg H_2O , 该物质的蒸汽对空气的相对密度为 6.90, 求它的分子式。

11. 写出下列化合物与 HBr 起加成反应的主要产物:

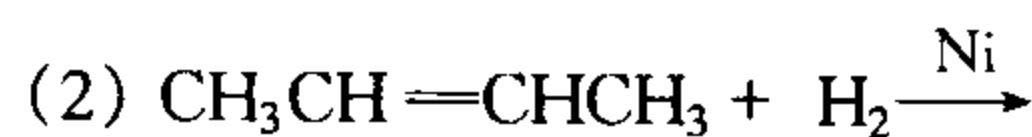
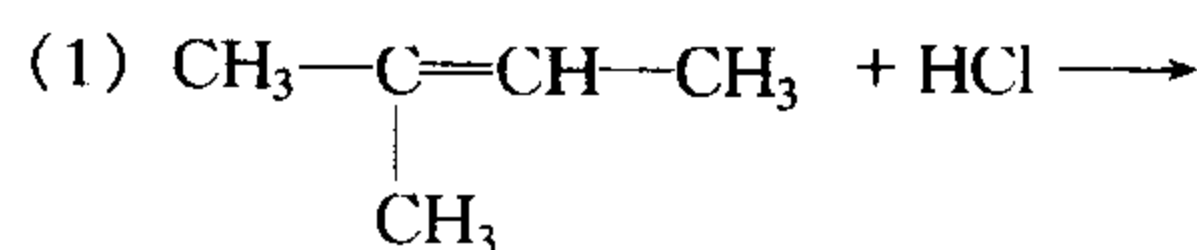
(1) 1-戊烯

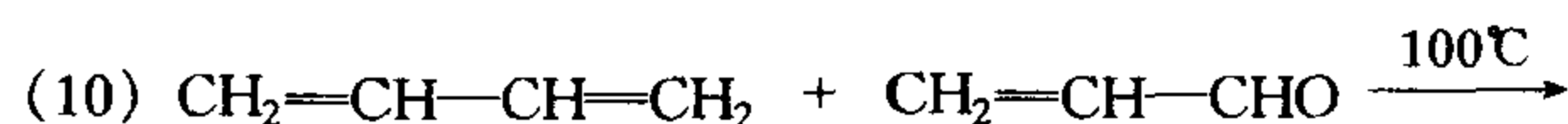
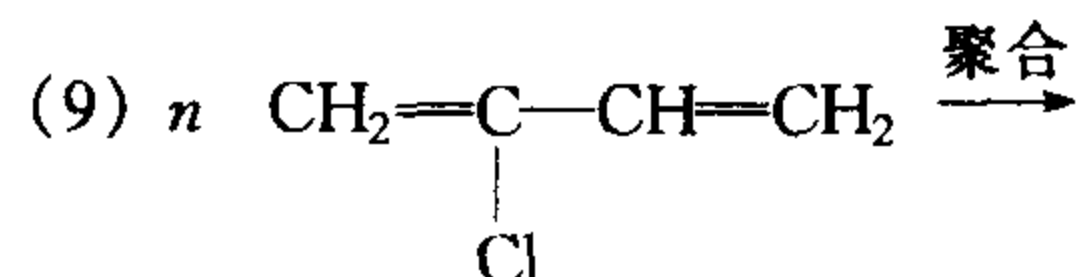
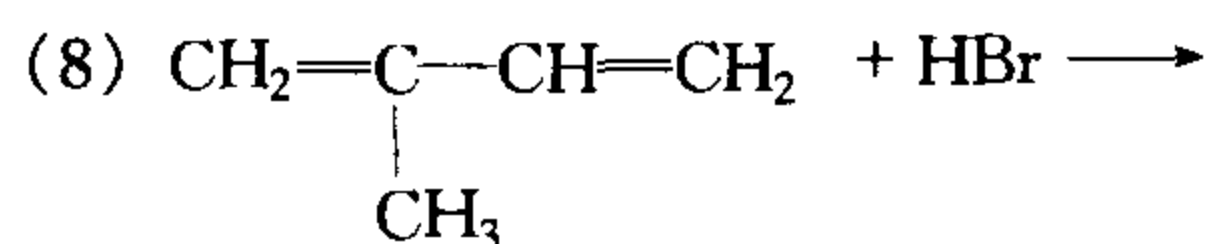
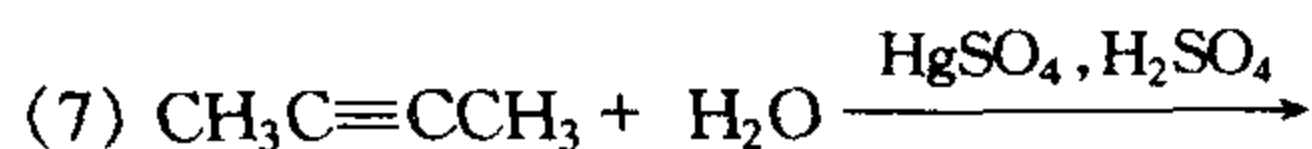
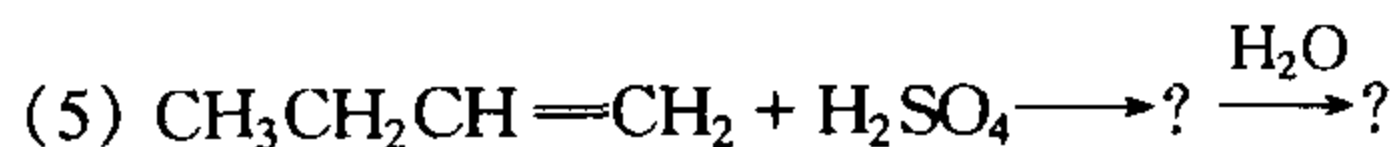
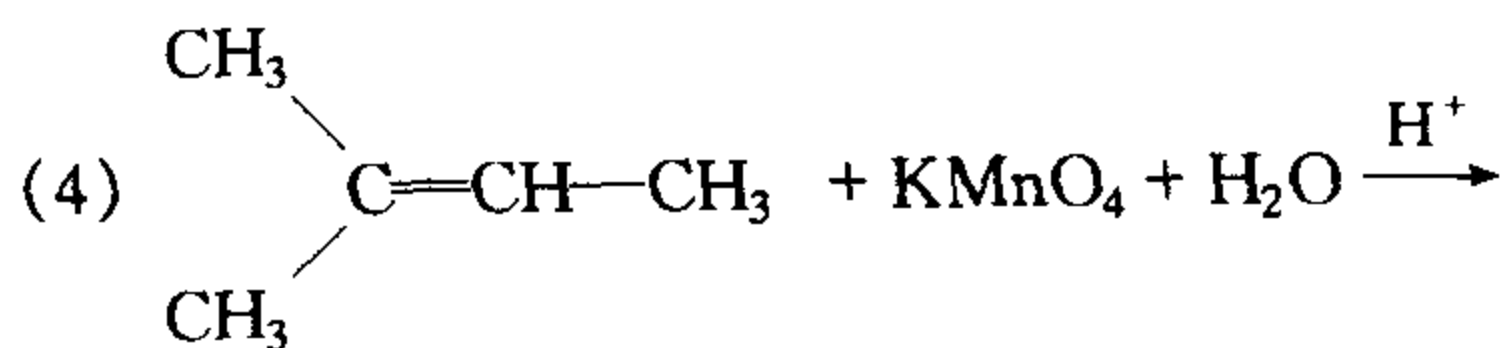
(2) 2-甲基-2-丁烯

(3) 2,3-二甲基-1-丁烯

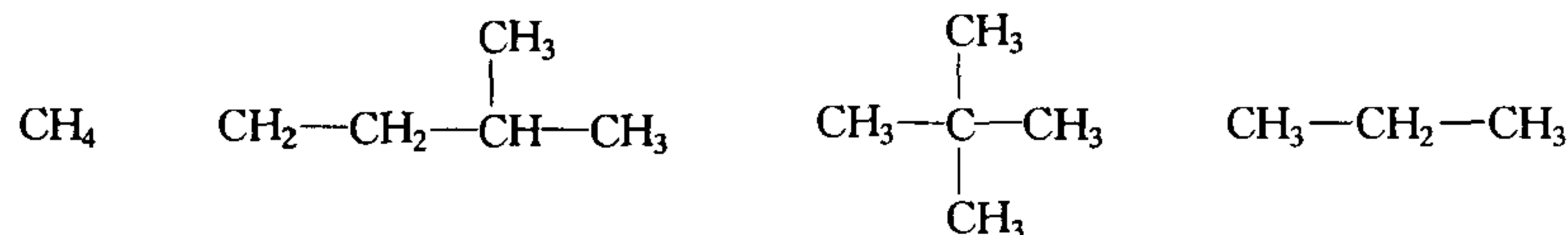
(4) 3-甲基-2-戊烯

12. 完成下列反应式:

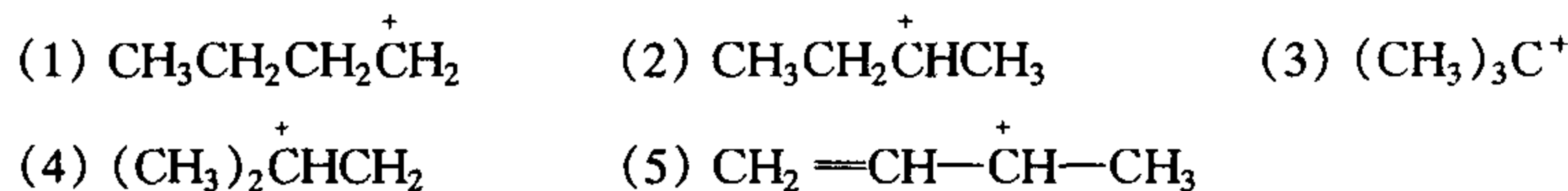




13. 试写出下列化合物溴代反应的活泼性次序。指出反应中哪种 C—H 键首先断裂,为什么?



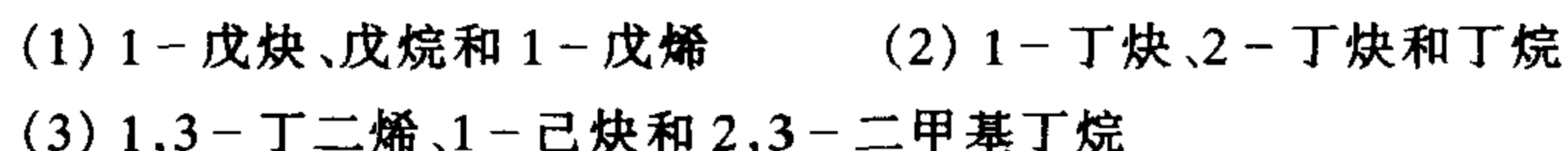
14. 排出下列碳正离子的稳定性顺序,并说明原因。



15. 用简便的方法提纯下列化合物:



16. 用化学方法区别下列各组化合物:



17. 用乙炔作原料合成下列化合物(可任意选用有机试剂和无机试剂):



18. 有两种互为同分异构体的 2-甲基戊烯,它们与溴化氢加成后得到同一种溴代 2-甲基戊烷,写出这两个 2-甲基戊烯的结构式。

19. 在 1 g 化合物(A)中加入 1.9 g 溴,恰好使溴完全褪色。若把(A)与 KMnO_4 溶液一起加热后,反应液中只含有 2-戊酮。请写出(A)的结构式。

20. 有一单萜(A)的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$,经催化氢化后得到分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 的化合物。若用酸性 KMnO_4 氧化(A),则得 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 CH_3COOH 和 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$,请推测(A)的结构式。

21. 某化合物(A)的分子式为 C_8H_{14} ,经催化加氢得(B) C_8H_{18} , (A)经臭氧化后再用

Zn/H₂O处理得两分子的 HCHO 和一分子 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$,请推测(A)和(B)的结构式。

第四章 环 烃

环烃是指在分子中含有碳原子相互连接成环状结构的烃。按照环烃分子中碳氢比例和碳环结构的不同,又可把它分为脂环烃和芳香烃两大类。

环烃及其衍生物广泛存在于自然界。

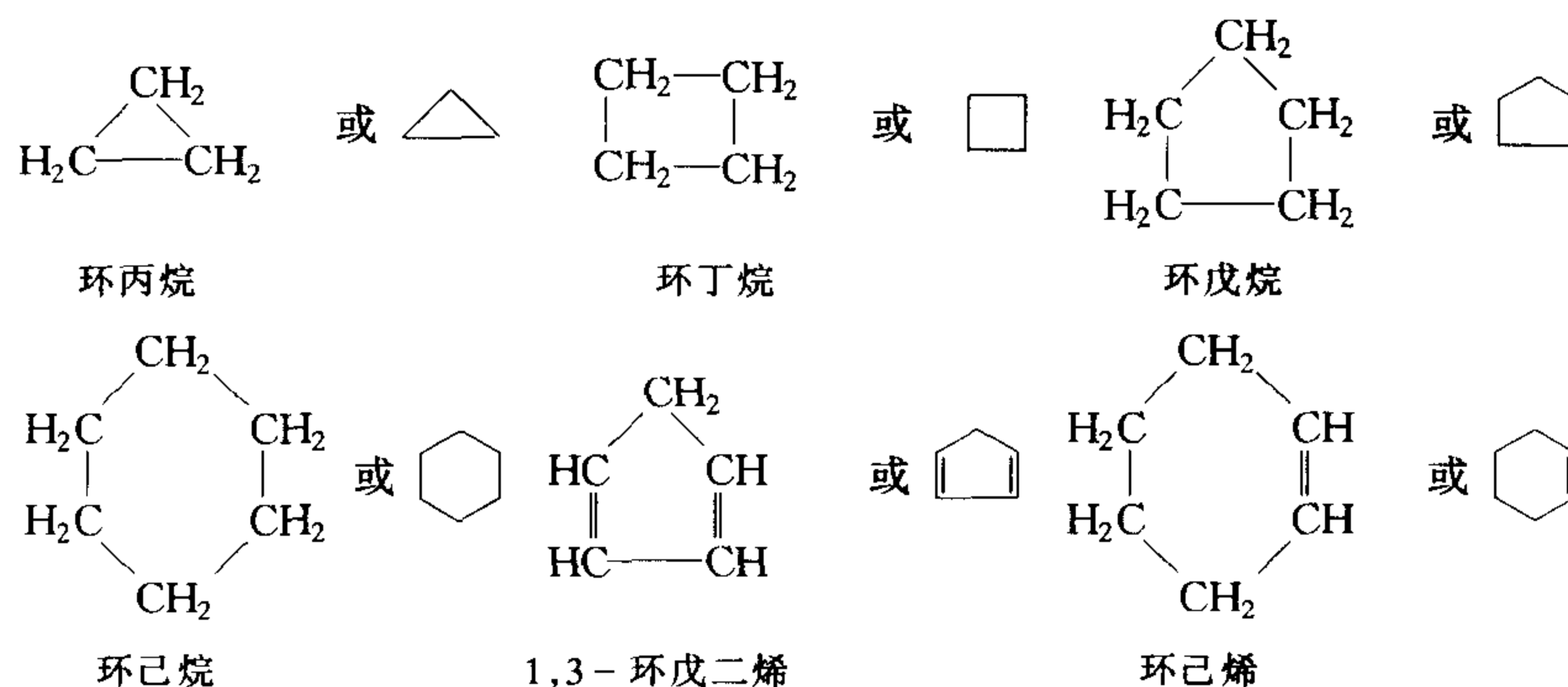
I. 脂 环 烃

脂环烃是一类性质相似于开链烃的环烃。它们可以看作是开链烃分子中碳链两端各去掉一个氢原子后闭合而成的。脂环烃可分为环烷烃、环烯烃和环炔烃。

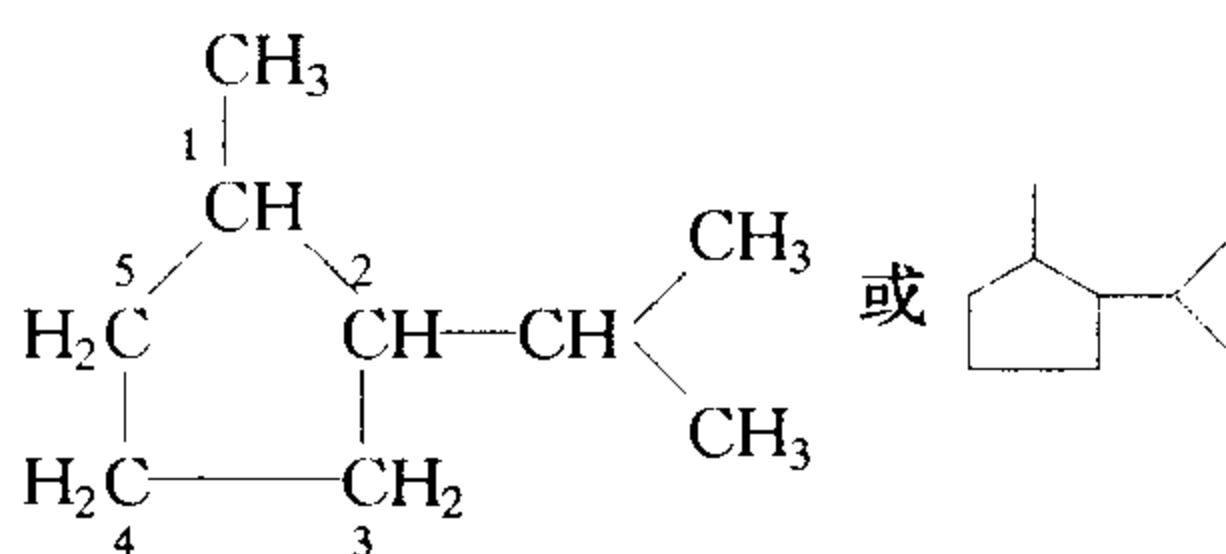
分子中只有一个碳环的环烷烃是相应单烯烃的环状异构体,通式为 C_nH_{2n} 。

第一节 脂环烃的命名

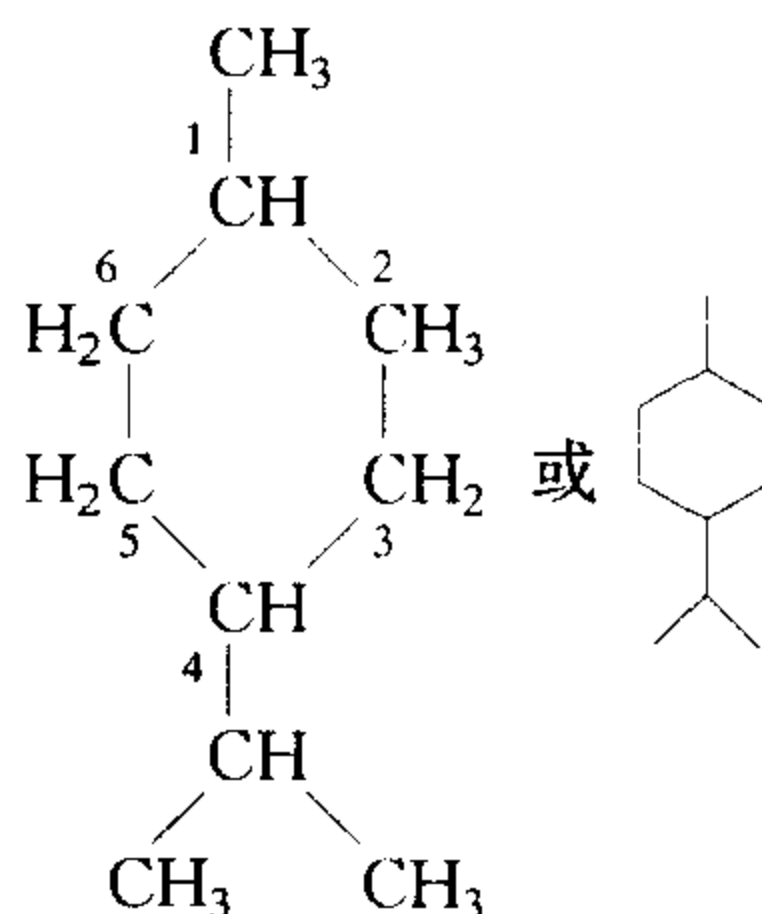
未取代的单环脂环烃的命名是在具有相同碳原子数的链烃名称前冠以“环”字,称为“环某烷”,“环某烯”或“环某炔”。在不饱和脂环烃中,应使不饱和键的位置编号为最小数。例如:



取代的环烷烃命名时,应使取代基的位次为最小数。当环上连有两个或两个以上取代基时,编号应由较小的取代基所在的碳原子开始。例如:



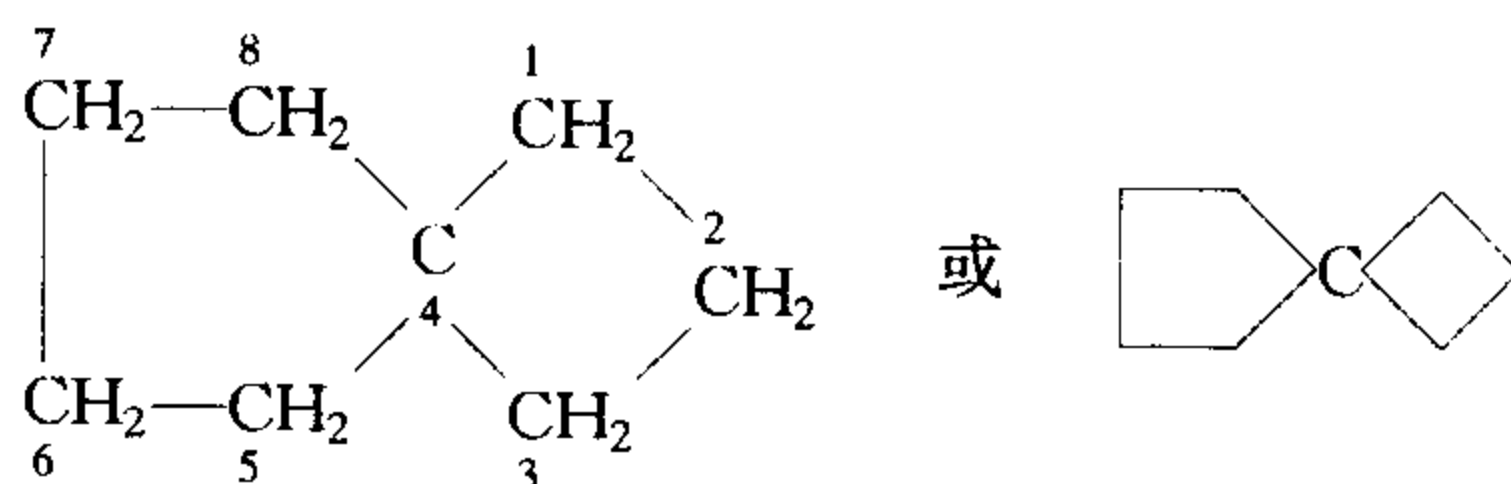
1-甲基-2-异丙基环戊烷



1-甲基-4-异丙基环己烷

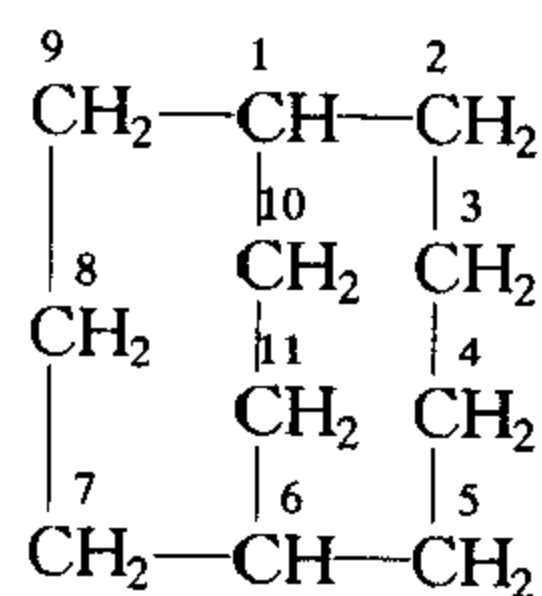
脂肪族多环烃常见的有两种：螺环烃和桥环烃。

脂环烃分子中，两个碳环共用一个碳原子形成一个“螺接”，此类烃称为螺环烃。螺接的共用原子称为螺原子。螺环烃的命名是在具有相同碳原子数的开链烃名称前加上“螺”字。在螺字后面的方括号内，按由小到大的次序写出与螺原子相连的各环碳原子数（不计螺原子），各数字之间用圆点隔开。例如：

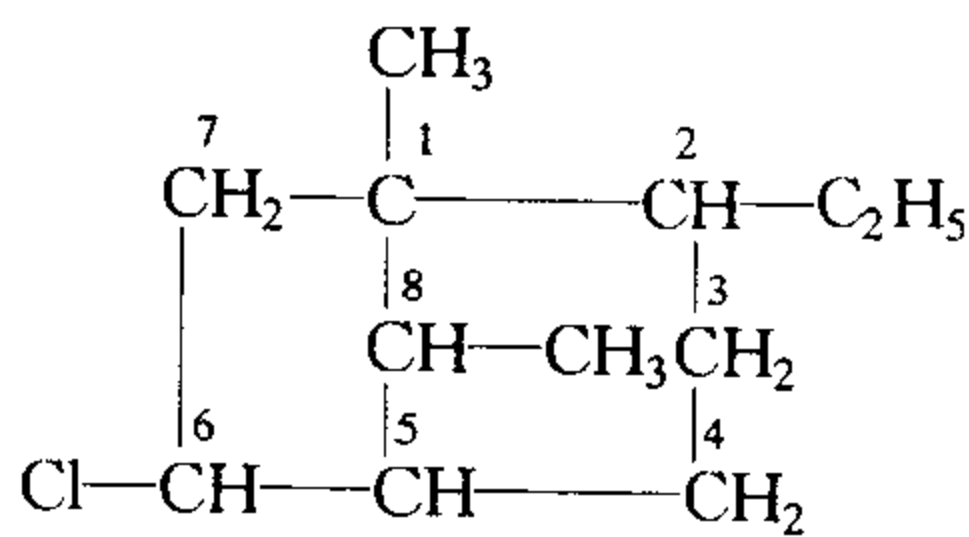


螺[3.4]辛烷

脂环烃分子中，两个碳环共用两个或多个碳原子时称为桥环烃。两环公用的叔碳原子称为“桥头碳原子”，从一个桥头到另一个桥头的碳链称为“桥”。桥环烃的命名是用二环、三环等做词头，然后根据母体烃中碳原子总数称做某烷。在词头环字后面的方括号中，按由多到少的次序写出各桥所含碳原子数，同时，各数字之间用圆点隔开。母体烃的编号是从一个桥头碳原子开始，沿最长的桥编到另一个桥头碳原子，然后再由次长桥编回到起始桥头碳原子；最短的桥最后编号。例如：

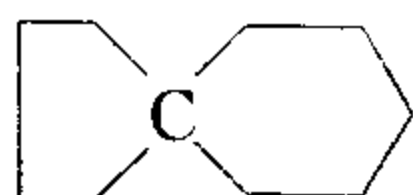
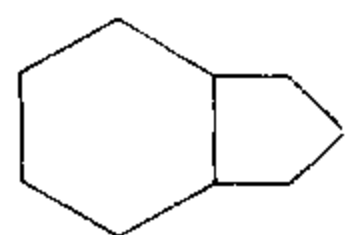


二环[4.3.2]十一烷



1,8-二甲基-2-乙基-6-氯二环[3.2.1]辛烷

问题 4-1 命名下列化合物：



第二节 环烷烃的构性相关分析

环烷烃根据其结构和反应性能的不同分小环(三元和四元环)、普通环(五元至七元环)、中环(八元至十一元环)和大环(十二元环和更大的环)四类。在不同的环烷烃中,由于成环的碳原子数目不同,故各种环状化合物的几何形状和各原子之间的空间关系也不同。这些结构特征决定着各类环烷烃的理化性质。

环烷烃和开链烷烃一样,成环碳原子都是 sp^3 杂化的。经 sp^3 杂化的碳原子有四个 sp^3 杂化轨道,相邻两个轨道对称轴的夹角为 $109^\circ 28'$ 。在开链烷烃中,两个成键碳原子的 sp^3 轨道是沿着它们轨道对称轴的方向重叠的,因此,重叠程度最大,形成的 σ 键最稳定。同时,分子中的键角保持了 $109^\circ 28'$,每个碳原子所连接的四个原子彼此相距最远,分子能量保持在最低水平。

在环丙烷分子中,三个碳原子处在同一平面上,构成了一个正三角形,三个碳原子核的连线夹角为 60° 。显然,两个成键的 sp^3 杂化轨道就不可能沿着轨道对称轴的方向发生最大重叠而形成正常的 σ 键。换句话说,在环丙烷分子中,两个碳原子核间的连线与成键的 sp^3 杂化轨道对称轴的方向不一致。后者是在核间连线的外侧交叉重叠的,因而成键轨道重叠较少,形成一种键能比较小和稳定性较差的弯曲键(图 4-1)。

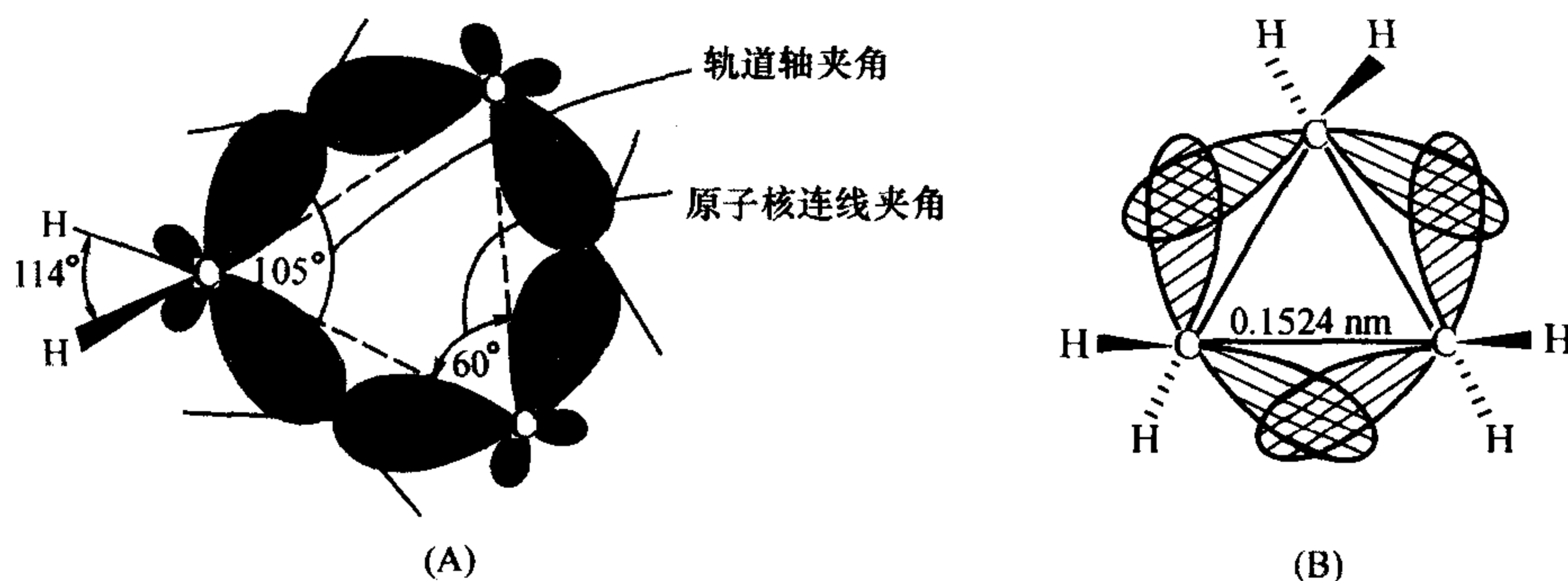


图 4-1 (A)环丙烷中 sp^3 杂化轨道交叉重叠形成弯曲键情况;
(B)环丙烷中各种键的分布情况

形成弯曲键的原子轨道有一种力求达到最大重叠的倾向,这种倾向就叫做“张力”。从表面形式上讲,环丙烷可以看作是将 sp^3 杂化轨道对称轴间的角度由 $109^\circ 28'$ 压缩到 60° 后轨道再重叠而形成的。由角度变形而产生的恢复力,称做“角张力”。由于角张力的存在,分子不稳定,容易发生开环作用。所以环丙烷

像烯烃一样,能与氢、卤素和卤化氢等发生加成反应。

环丁烷的情况与环丙烷相似,碳碳之间也是用弯曲键结合的。但是,环丁烷的四个碳原子不在一个平面上,而是曲折的(图 4-2A),所以成键原子轨道的重叠程度比环丙烷大,角张力小,分子较稳定,因此在加氢、卤素和卤化氢时,开环作用要比环丙烷困难。

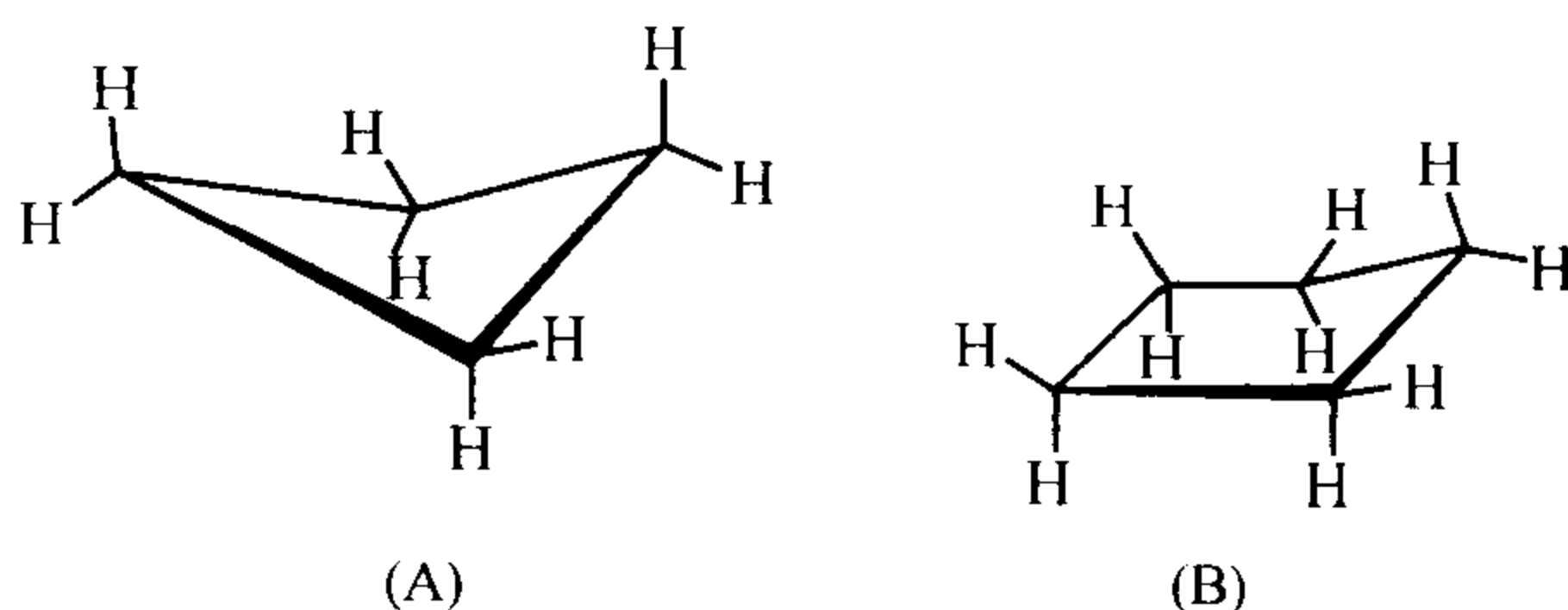


图 4-2 (A)环丁烷分子结构图;(B)环戊烷分子结构图

中环化合物,如环戊烷,它的结构形状像一个开启的信封(图 4-2B)。在成环的五个碳原子中,四个处于同一平面上,第五个碳原子向上或向下微微翘起,它到平面的距离约为 0.05 nm。所以,环戊烷分子中成键的 sp^3 杂化轨道近乎在其轨道对称轴的方向上重叠,C-C-C 键角为 108° ,接近 $109^\circ 28'$,角张力很小,所以分子稳定,不易发生开环作用。在室温下,与卤素只发生取代反应。

在环己烷、环庚烷及大环化合物的分子中,不存在弯曲键,C-C-C 键角为 $109^\circ 28'$,所以它们都是无张力环,分子比较稳定。它们的性质类似于开链烷烃。即使在比较苛刻的反应条件下,也难于发生开环作用。

由于五元环和六元环比较稳定,在一定的条件下又容易形成,所以自然界以五元环和六元环存在的化合物最为普遍。

中环化合物的分子中由于存在着氢原子的跨环作用使分子能量增高,所以它们不但很难生成,而且其性质同普通环和大环化合物都有很大的区别。一般说来,增大分子内能的反应难于发生,减小分子内能的反应则易进行。

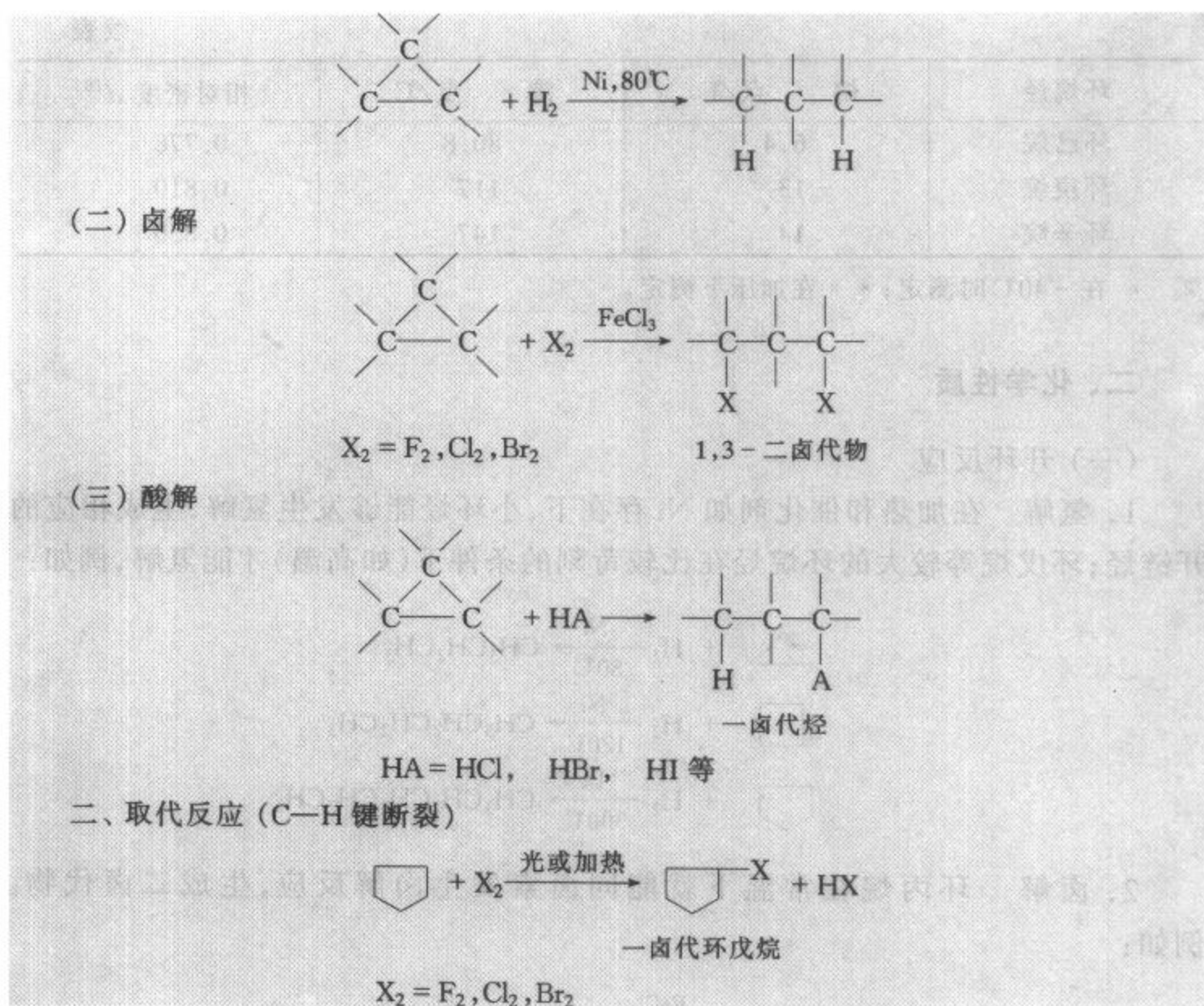
在环烷烃分子中,由于环对碳骨架的固定作用,分子较紧凑,不易扭动,刚性较强,所以分子之间容易靠近,范德华作用力较大。另外,分子在晶格内作有序性排列也较容易。因此,环烷烃的沸点、熔点、密度都较相应的开链烷烃要高。

综上解析环烷烃的主要化学反应归纳如下。

环烷烃的主要化学反应

一、开环反应(C—C 键断裂)

(一) 氢解(催化氢化)



第三节 环烷烃的性质

一、物理性质

环烷烃的熔点、沸点、密度都比含同数碳原子的开链烃高。在常温下,环丙烷、环丁烷为气体,环戊烷以上为液体或固体。环烷烃不溶于水,易溶于有机溶剂。表 4-1 列出了几种环烷烃的部分物理常数。

表 4-1 几种环烷烃的部分物理常数

环烷烃	熔 点/℃	沸 点/℃	相对密度 d^{20}
环丙烷	-127	-32.9	0.689*
环丁烷	-90	11	0.689**
环戊烷	-94	49.5	0.746

续表

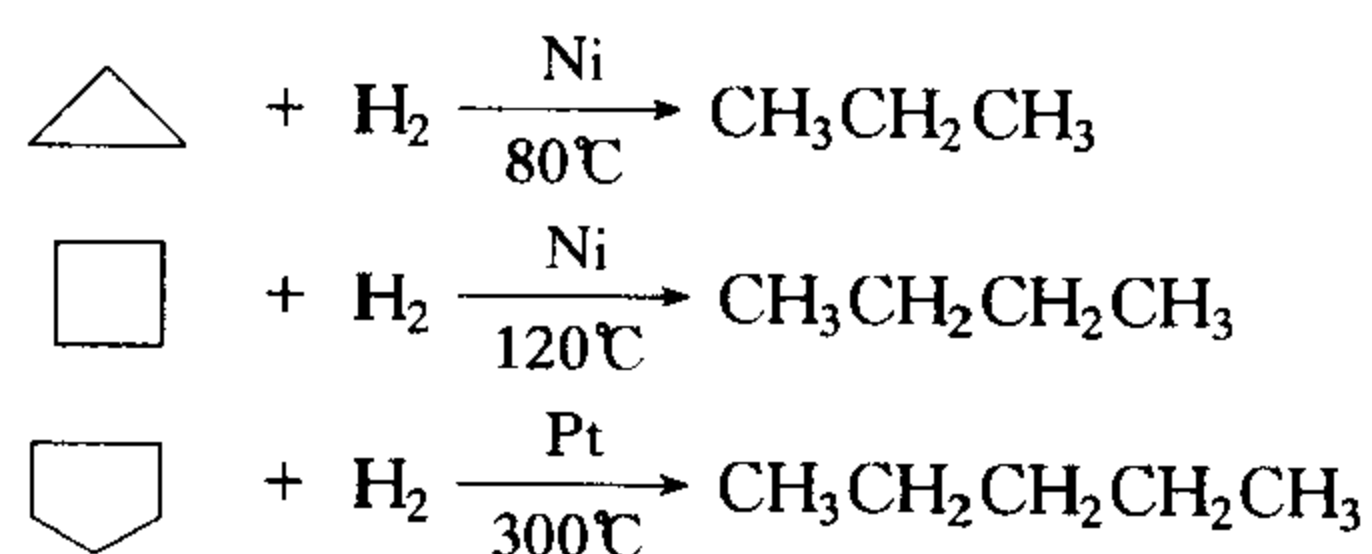
环烷烃	熔 点/℃	沸 点/℃	相对密度 d^{20}
环己烷	6.4	80.8	0.778
环庚烷	-13	117	0.810
环辛烷	14	147	0.830

* 在 -40℃ 时测定；* * 在加压下测定。

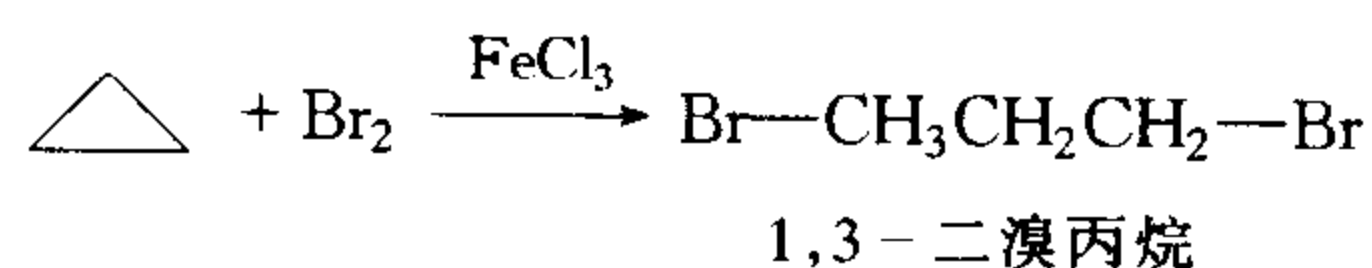
二、化学性质

(一) 开环反应

1. 氢解 在加热和催化剂如 Ni 存在下, 小环烃能够发生氢解, 生成相应的开链烃; 环戊烷等较大的环烷烃在比较苛刻的条件下(如高温)才能氢解, 例如:

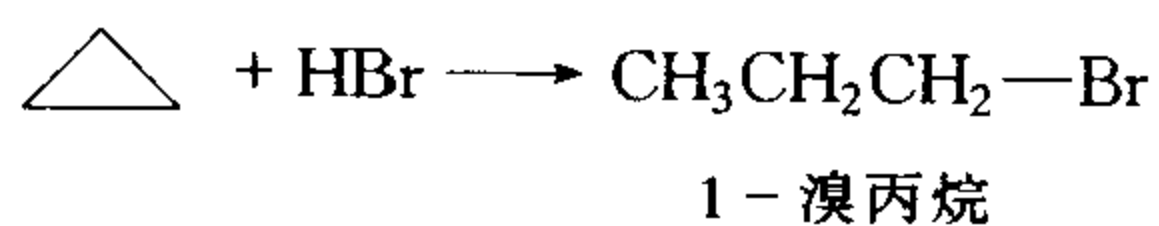


2. 卤解 环丙烷在常温下就能同卤素发生卤解反应, 生成二卤代物。例如:

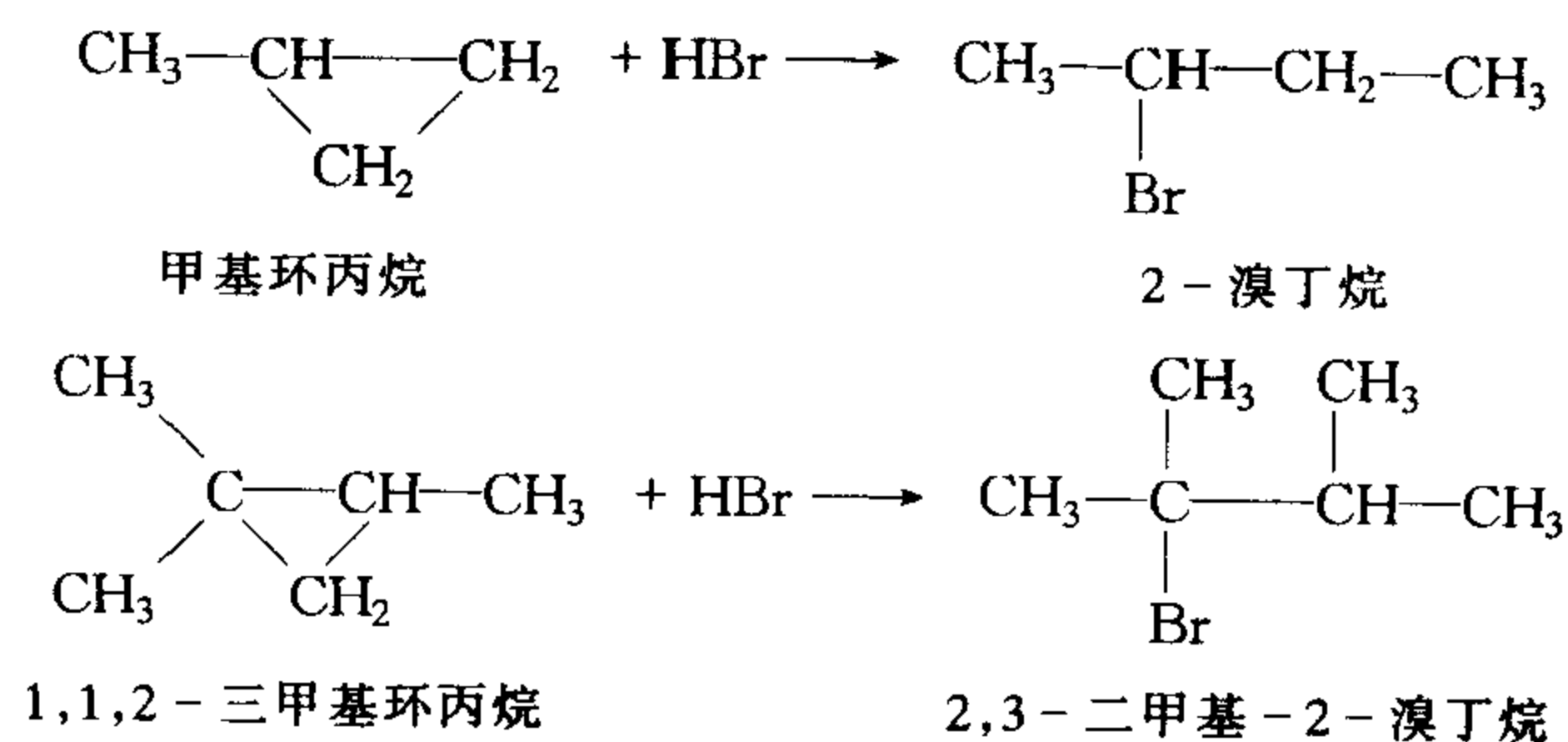


环丁烷和环戊烷等较大的环烷烃在常温时不起卤解反应。

3. 酸解 环丙烷及其烷基衍生物在常温下也易与氢卤酸等发生酸解反应:



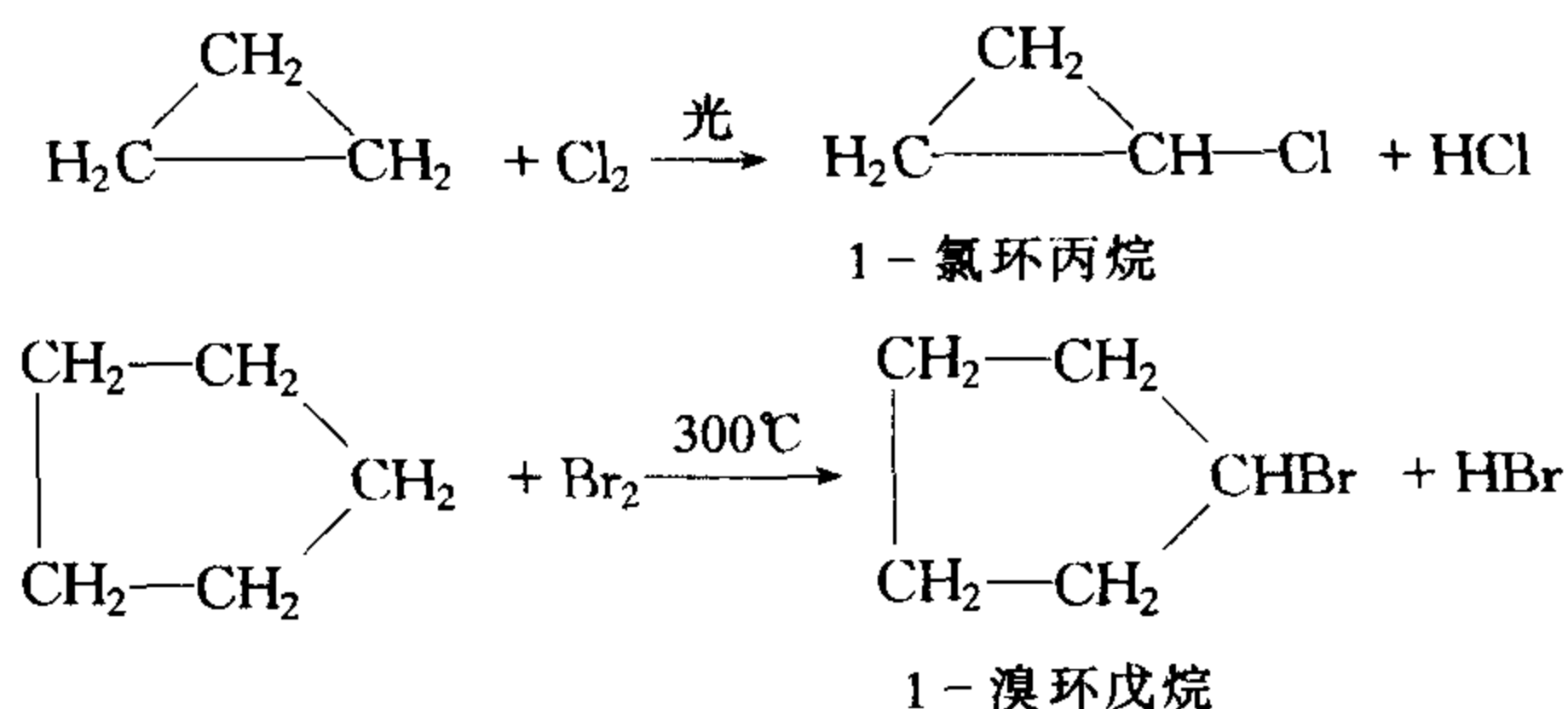
环丙烷烷基衍生物的酸解符合马氏规则, 即氢原子加在含氢最多的碳原子上。而环开裂发生在含氢最多和含氢最少的两个碳原子之间。例如:



环丁烷和环戊烷等较大的环烷烃在常温时不起酸解反应。

(二) 取代反应

在高温或光照射下,环烷烃与烷烃一样能发生游离基取代反应。例如:

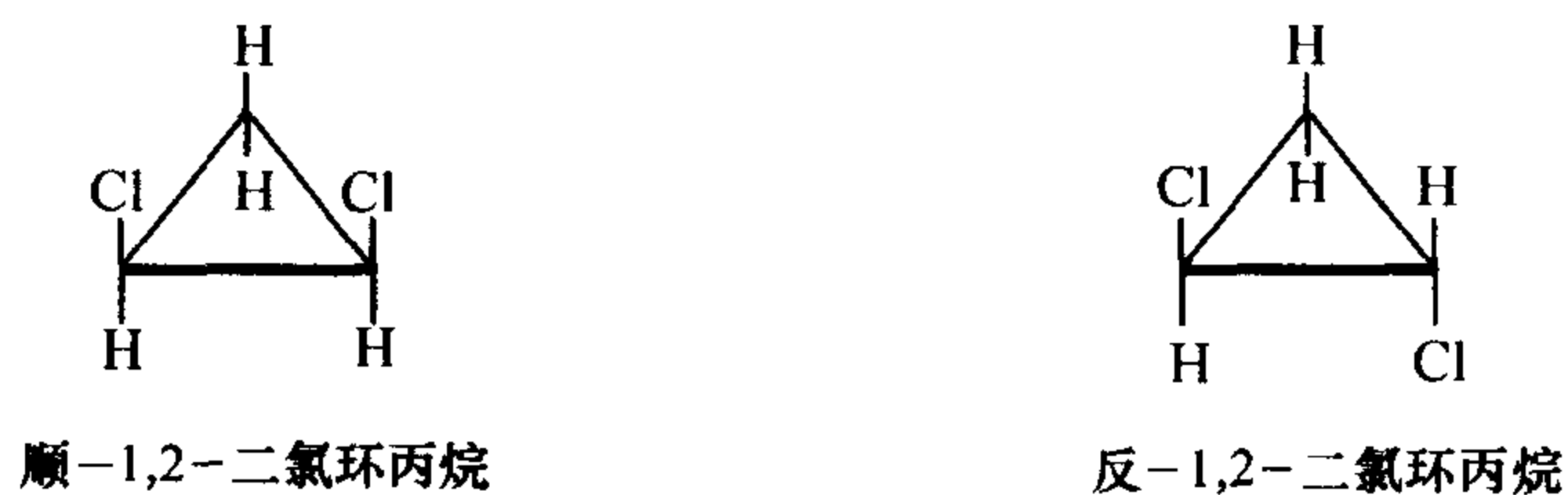


问题 4-2 请用简便化学方法区别 2-戊烯和环戊烷。

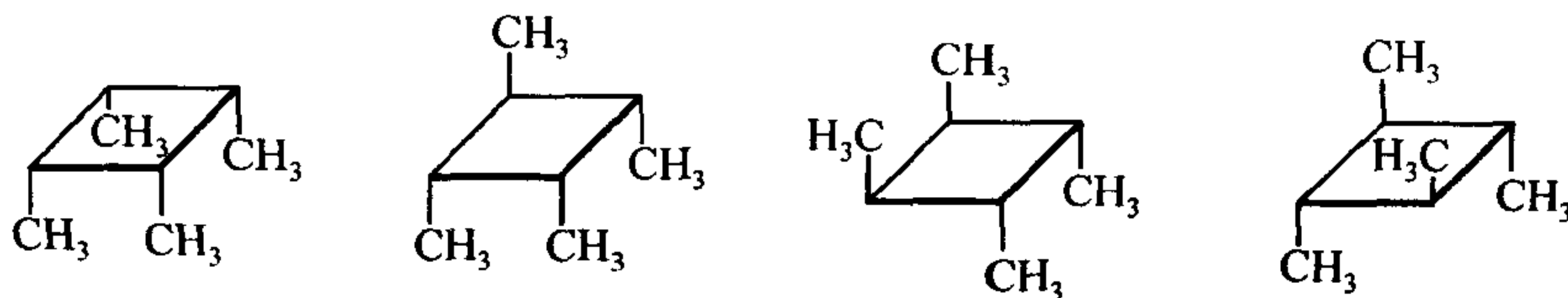
第四节 环烷烃的立体化学

一、顺反异构

在环烷烃分子中,由于环限制了碳碳单键的自由旋转,所以当环上两个碳原子连有不同的原子或基团时,就存在着顺反异构现象。例如,1,2-二氯环丙烷就有顺式和反式两种异构体:



如果增加环上的取代基,顺反异构体的数目也相应增多,例如,1,2,3,4-四甲基环丁烷有四个几何异构体:



二、环己烷及其衍生物的构象

自然界以环己烷为母体衍生出来的化合物很多,因此,研究环己烷的构象对了解这些物质的存在形式、理化性质和生理活性都具有很重要的意义。

环己烷有两种典型的构象,即椅型和船型构象(图 4-3):

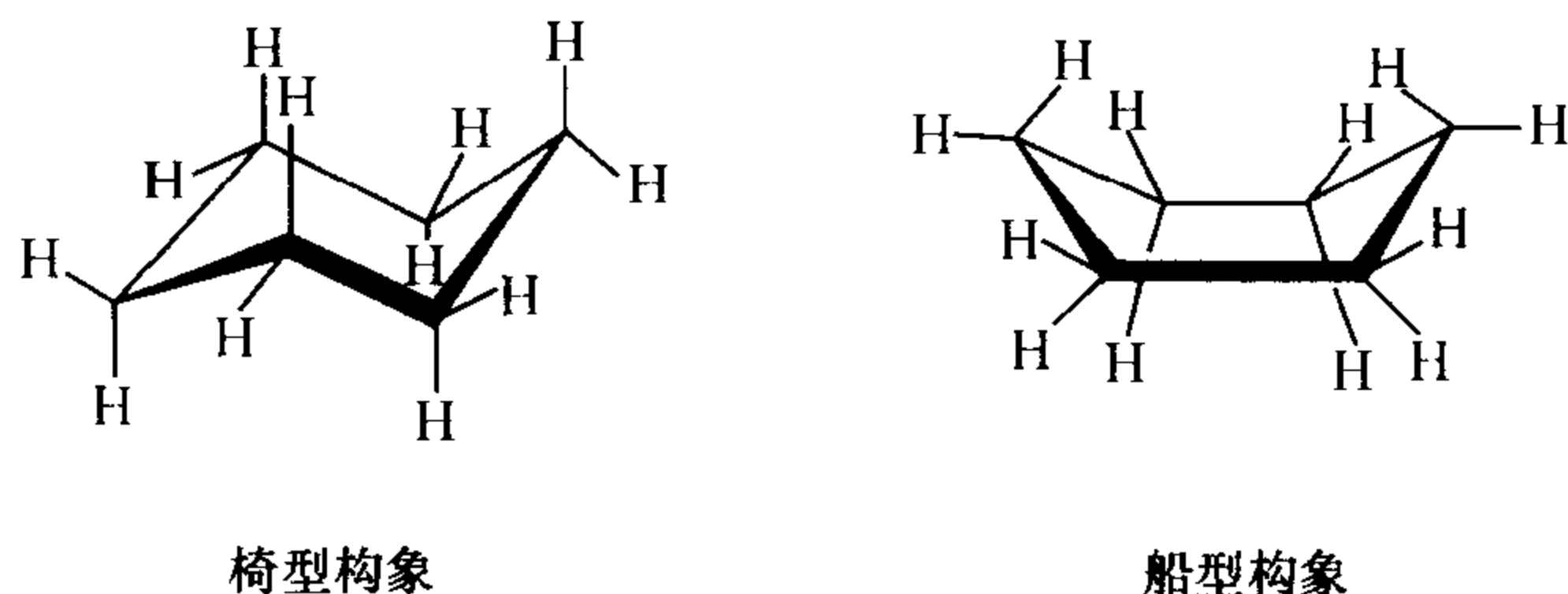


图 4-3 环己烷的椅型和船型构象

根据计算,椅型的内能要比船型低 $29 \sim 31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,故椅型比船型稳定。椅型和船型的相对稳定性也可以从它们的纽曼投影式看出(图 4-4):

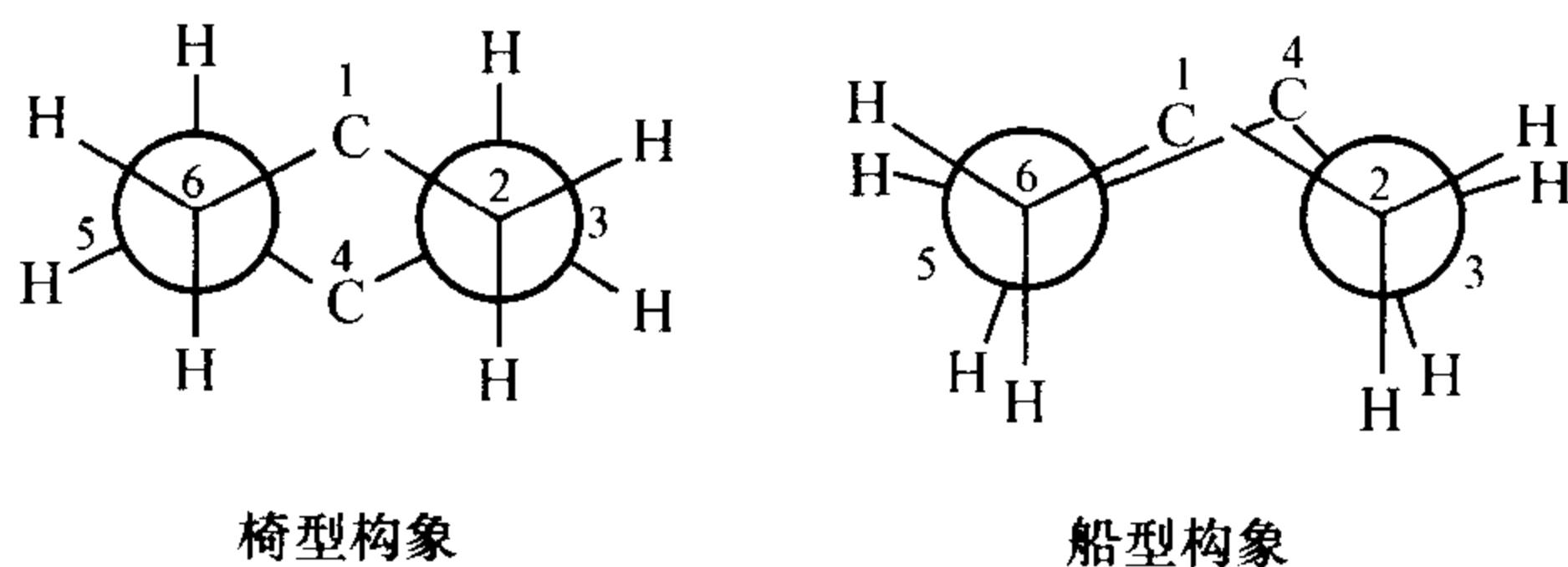


图 4-4 环己烷的椅型和船型构象的纽曼投影式

从图 4-4 可以看出,在椅型构象中,相邻两个碳原子上的 C—H 键都处于交叉式,故为优势构象。而在船型中, C_2 和 C_3 及 C_5 和 C_6 上的 C—H 键却处于全重叠式,因此,它们之间存在着较大的扭转张力。另外,在船型构象中, C_1 和 C_4 上各有一个氢原子(称为旗杆氢原子),它们相距只有 0.183 nm 小于范德华半径之和(0.24 nm),故二者存在着较大的范德华斥力。所以船型构象势能大,没有椅型稳定。

环己烷的椅型和船型构象之间能相互转换,通常的环己烷就处于这两种构象的转换平衡中。由于船型构象远没有椅型稳定,所以在平衡混合物中,环己烷几乎都是以椅型构象存在。因此,在讨论环己烷结构时,我们常常只考虑椅型构象。

环己烷椅型构象中的十二根 C—H 键可分为两类:与分子对称轴平行的六根 C—H 键称为直立键或 a 键(axial 的简写)。其中,三根方向朝上,三根方向朝下。另外六根 C—H 键与对称轴成 $109^{\circ}28'$ 的角度,称为平伏键或 e 键(equatorial 的简写),如图 4-5。

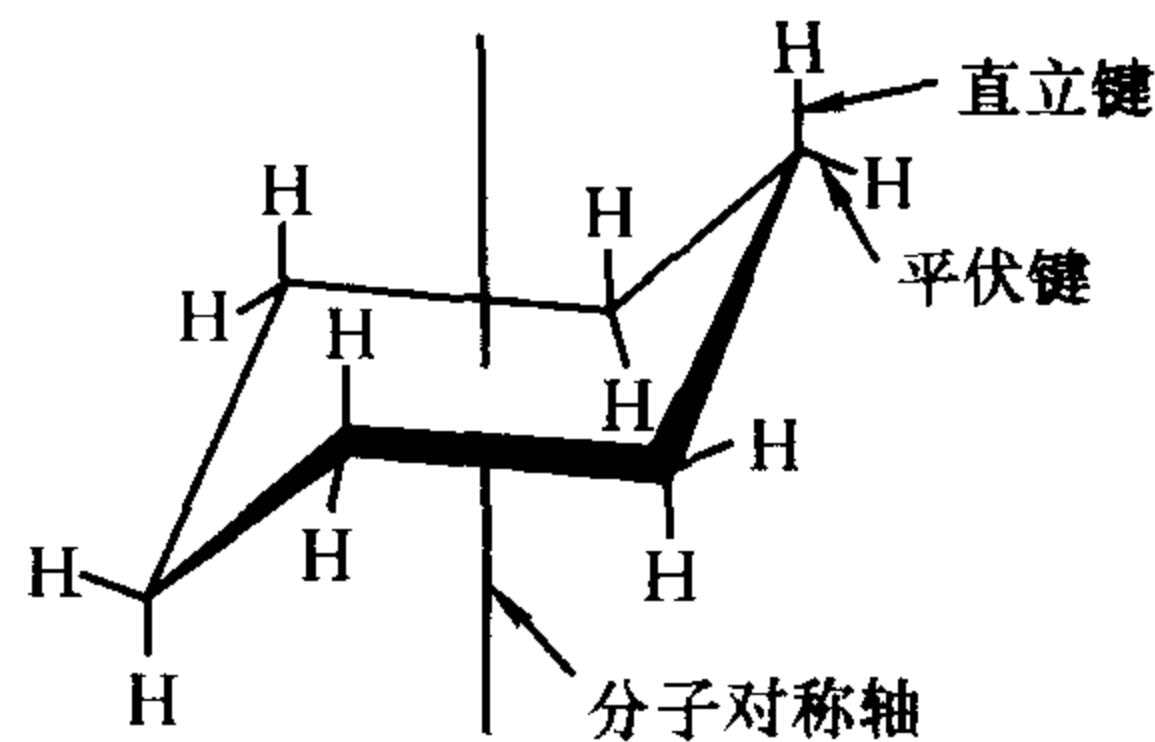


图 4-5 环己烷椅型构象中的直立键和平伏键

椅型环己烷也有两种构象。二者的差异在于:一种构象中的 a 键是另一种构象的 e 键;而 e 键则是另一种构象的 a 键。两种椅型构象可以通过分子的热运动发生环的翻转振动互变,这种互变叫做转环作用(图 4-6)。椅型环己烷处于这两种构象的平衡中。

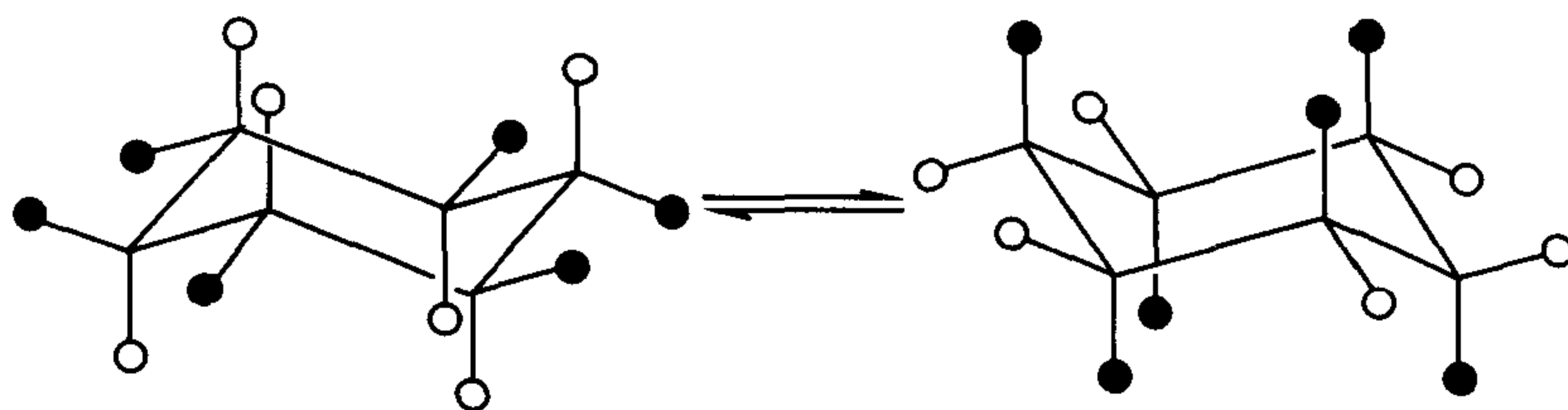


图 4-6 两种椅型构象间的相互转换

在上面的平衡中,只发生直立键氢和平伏键氢的互相转换,分子的骨架、能量和氢原子间的几何关系都保持不变,所以这两种构象是不能区分开的。但是环己烷一经取代就有两种可区分的椅型构象,例如,在甲基环己烷中,甲基可以取代在 a 键上,也可以取代在 e 键上,于是就存在着两种构象如图 4-7。

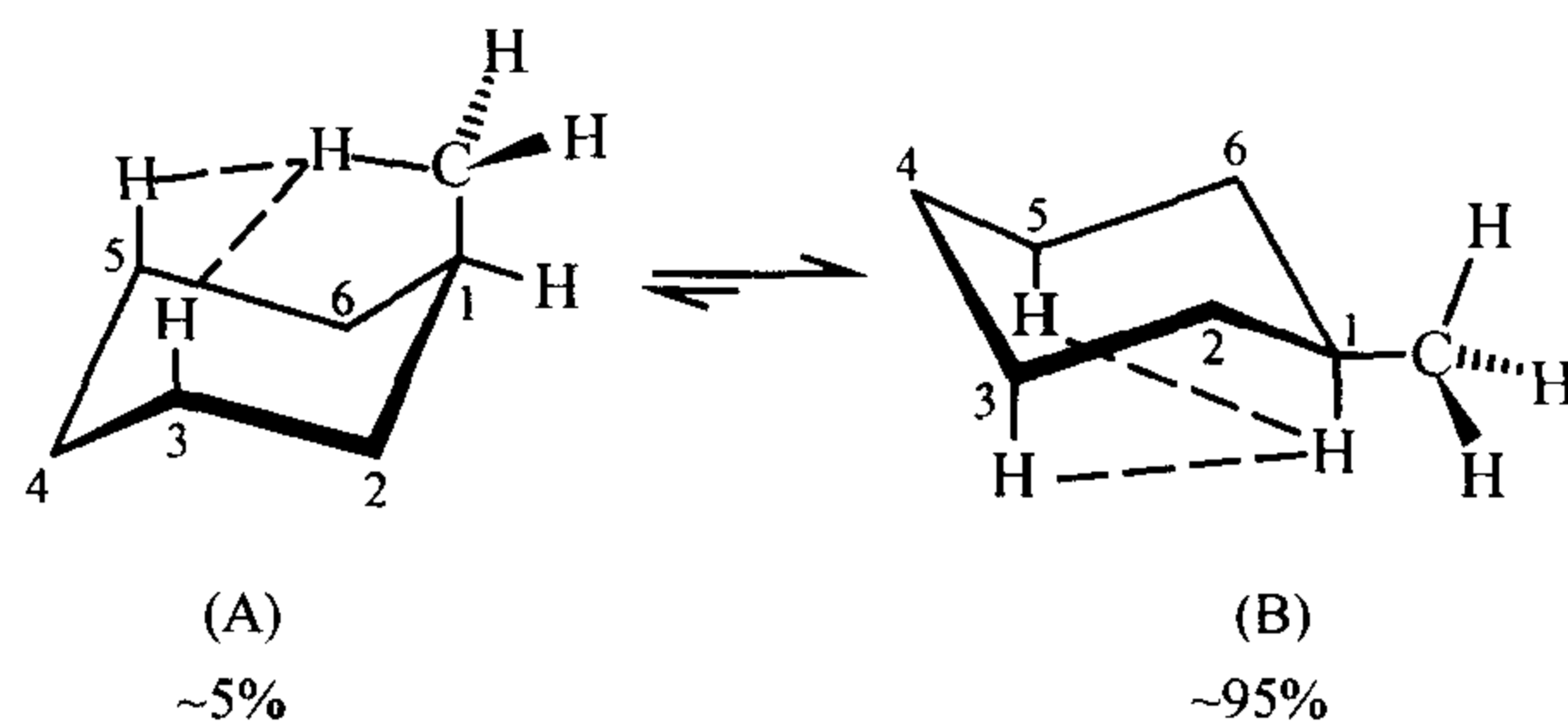


图 4-7 甲基环己烷的两种构象

在(A)中,由于 a 键上较大的甲基与 3 和 5 位上直立键氢距离较近,存在着

强烈的空间排斥力(称为 1,3-二竖键相互作用),故不稳定;而在(B)中,甲基处于 e 键上,没有上面的斥力,所以(B)比(A)的能量低,在室温下,(B)约占 95%,(A)只有 5%,故甲基在 e 键上的构象占优势。

在叔丁基环己烷中,叔丁基处于 e 键位置的构象几乎接近 100%。

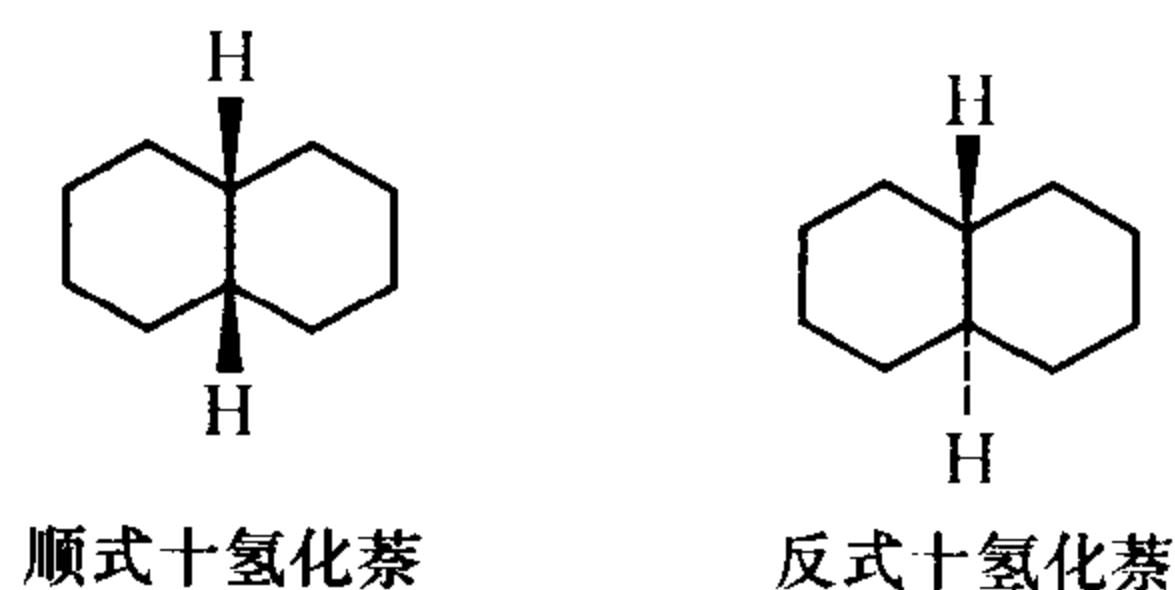
根据许多实验事实,对环己烷衍生物的稳定构象(又称优势构象)总结出了如下规律:

1. 在环己烷的多元取代物中,最稳定的构象是 e 键上取代基最多的构象。
2. 环上有不同取代基时,最大取代基处于 e 键上的构象最稳定。

在环己烷分子中,由于各碳原子位置的相对固定作用,所以当环己烷上有两个或两个以上取代基时,就存在几何异构现象,例如,1,2-二甲基环己烷就有顺式和反式两种异构体,顺式异构体的两个甲基一个位于 a 键,另一个位于 e 键,这种构象称做 ae 型,而反式异构体的两个甲基可以同时位于 a 键或同时位于 e 键,故分别称做 aa 型或 ee 型,但 ee 型为优势构象。

三、十氢化萘的构象

十氢化萘是由两个环己烷稠合而成,它具有顺、反两种异构体:



十氢化萘的构象是由两个椅型环己烷共用一个边稠合而成的。两个环己烷可以采取两种不同的方式稠合,因此能产生两种十氢化萘的构象(图 4-8)。

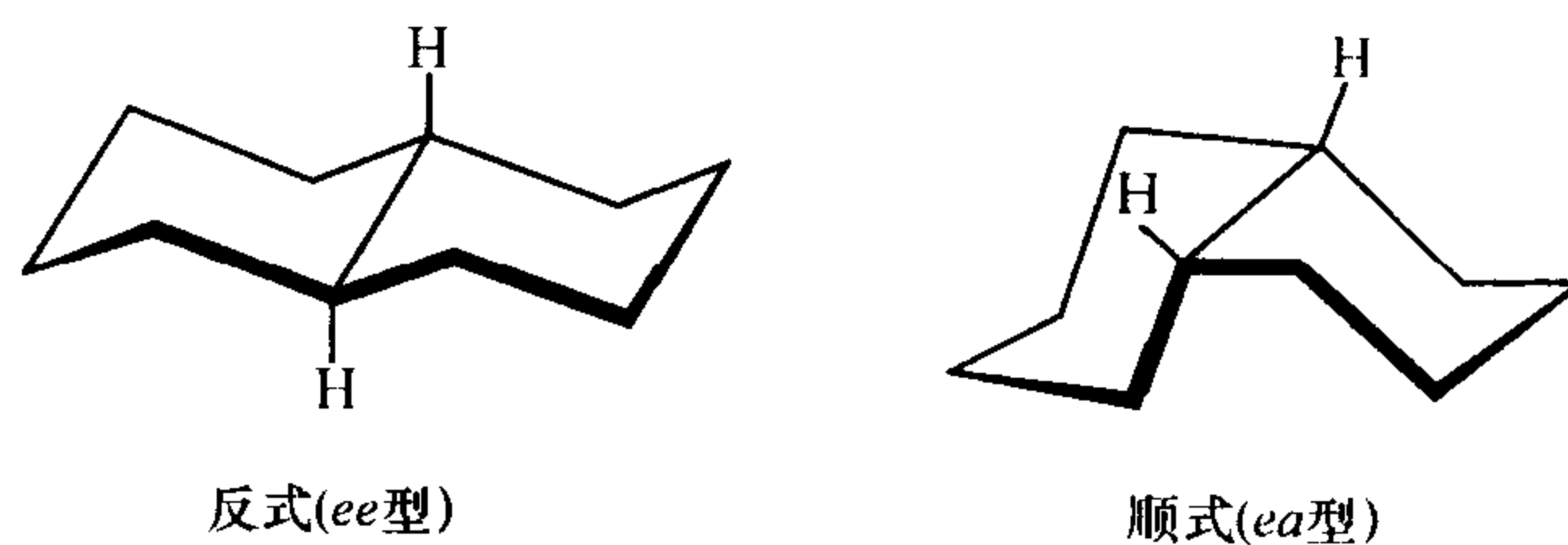


图 4-8 十氢化萘的反式和顺式构象


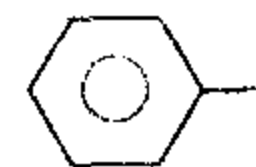
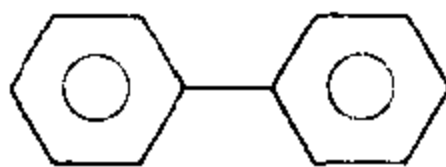
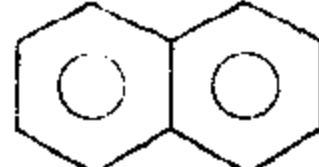

在反式十氢化萘中,两个桥头碳原子上连接的氢原子处于环的异侧,而在顺式中,二者处于环的同侧。

如果将一个环看成是另一个环上的两个“取代基”,在反式十氢化萘中,则这两个“取代基”都处于 e 键上,故称为 ee 型;而在顺式十氢化萘中,这两个“取代基”一个处于 e 键上,一个处于 a 键上,故称为 ea 型。因此,反式比顺式稳定。燃烧热数据也证明了这一事实,反式十氢化萘的燃烧热比顺式低 $8.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在多环化合物中,环己烷大都采用椅型构象相稠合,因为这样得到的多环化合物的构象稳定。

问题 4-3 写出 1,4-二甲基环己烷的顺、反异构体,并指出哪种异构体比较稳定。

II. 芳 香 烃

芳香烃一般是指含有苯环结构()的碳氢化合物,例如,甲苯()、联苯()和萘()等。但也发现有某些碳环烃,例如,环戊二烯负离子()等,虽然不含苯环结构,但却具有类似苯的性质,所以也把它们归入芳香烃,有时为了区别起见,把含有苯环的芳香烃称做苯系芳香烃,而后者被称做非苯系芳香烃。

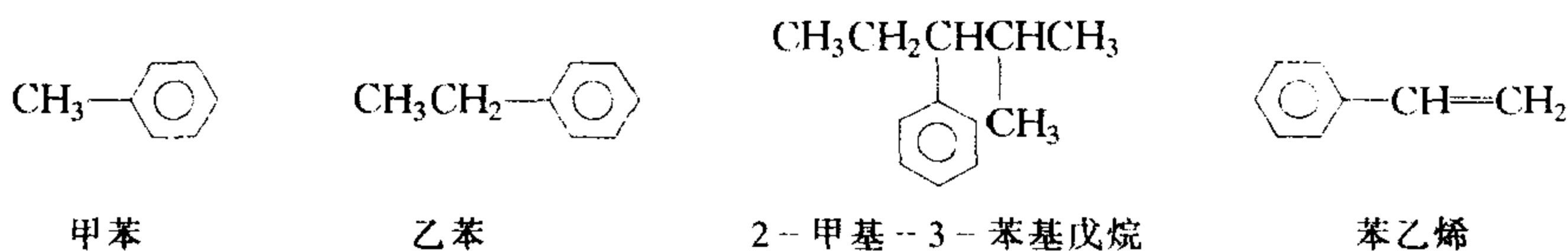
第五节 芳香烃的分类和命名

在苯系芳香烃中,根据其分子中所含苯环的数目和结合方式不同,可分为三大类:单环芳香烃、多环芳香烃和稠环芳香烃。

一、单环芳香烃

单环芳香烃,即分子中只含一个苯环的芳香烃。按其分子中所含取代基的多少,又分为一元、二元和三元取代苯等。例如:

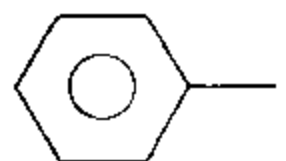
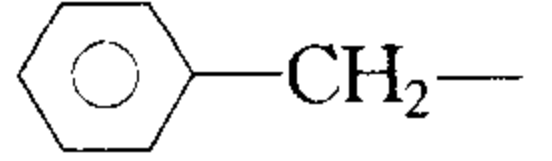
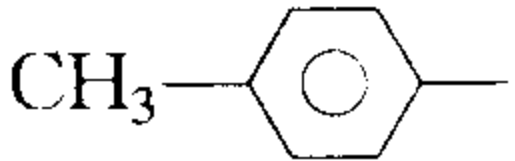
(一) 一元取代单环芳香烃



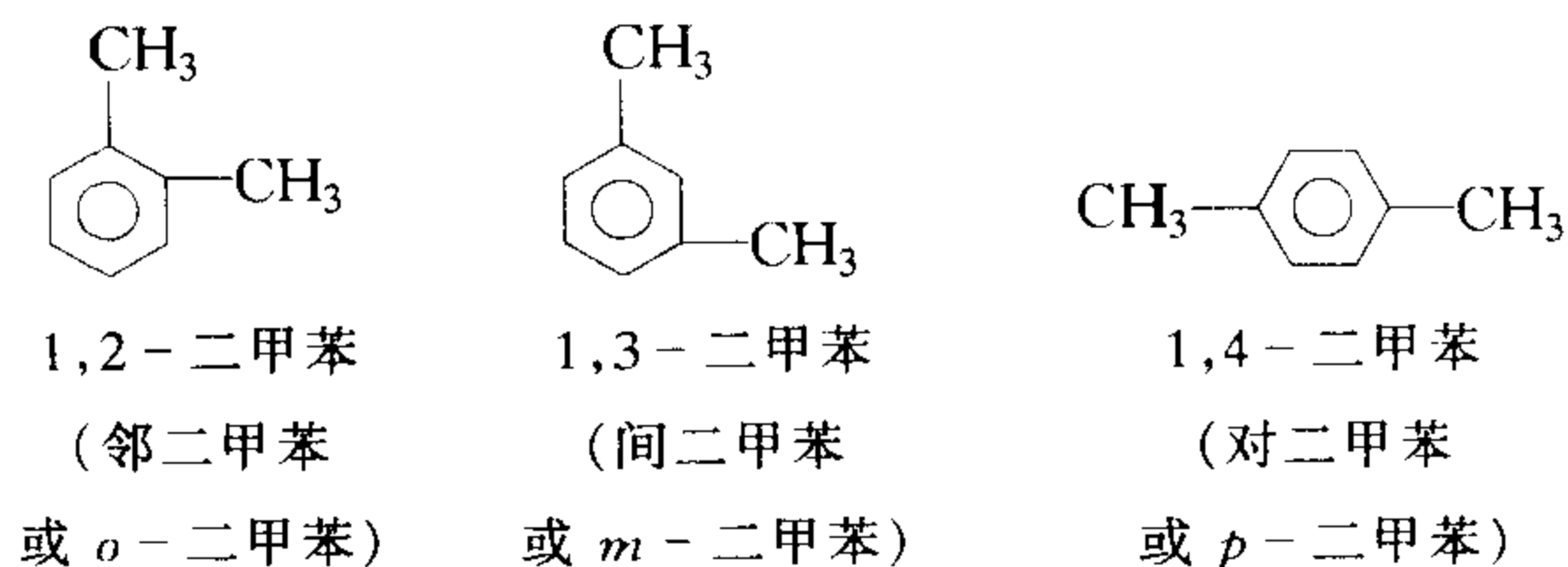
芳香烃的命名有两种方法:一是以芳香烃为母体,芳香环上的烷基作为取代基,称做“某烷基某芳烃”,例如乙(基)苯。另一种是当复杂基团或不饱和基团取

代芳香烃时,将芳香环作为取代基,称做“某芳基(代)某烃”,例如苯乙烯等。

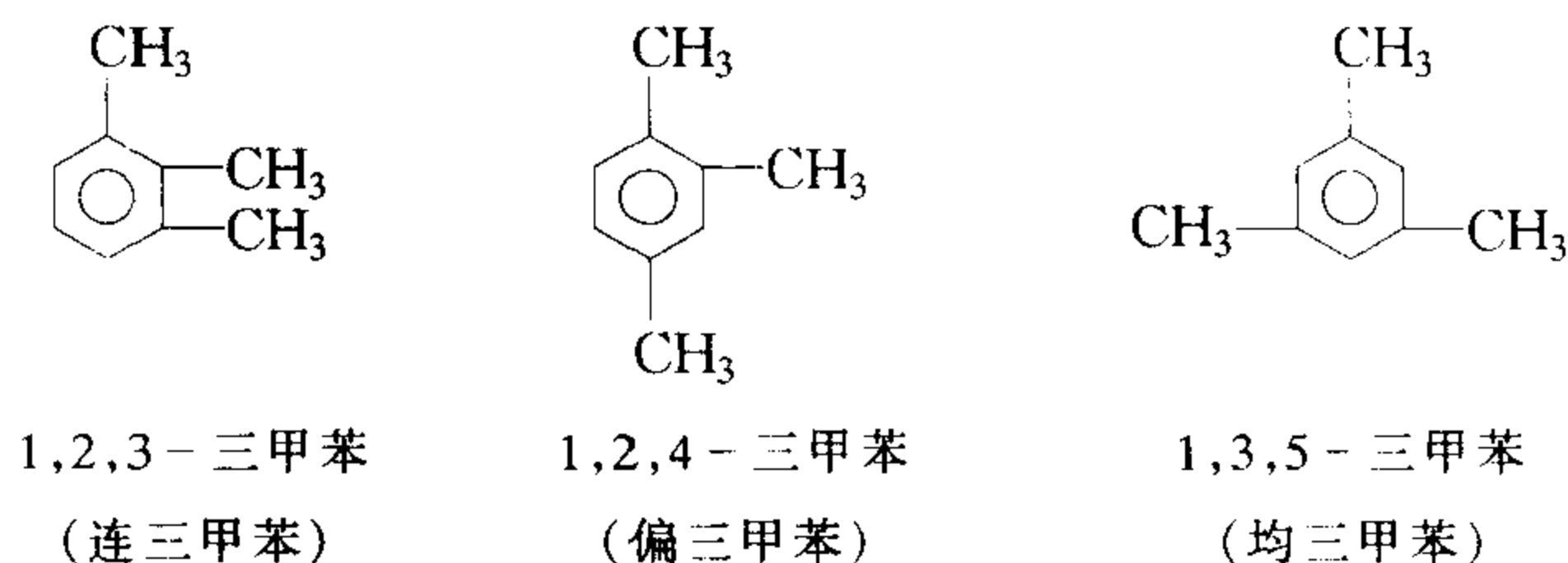
芳香烃分子中去掉一个氢原子后剩下的原子团称做芳基,常用 Ar 表示。

例如  叫苯基,常用 Ph 表示;  叫苄基或苯甲基;
 叫对甲苯基。

在二元取代苯中,由于两个取代基的位置不同,可产生三种异构体。命名时,两个取代基的相对位置可以用数字表示,也可用“邻”(o-)、“间”(m -)和“对”(p -)等词头表示,例如二甲苯的三种异构体:

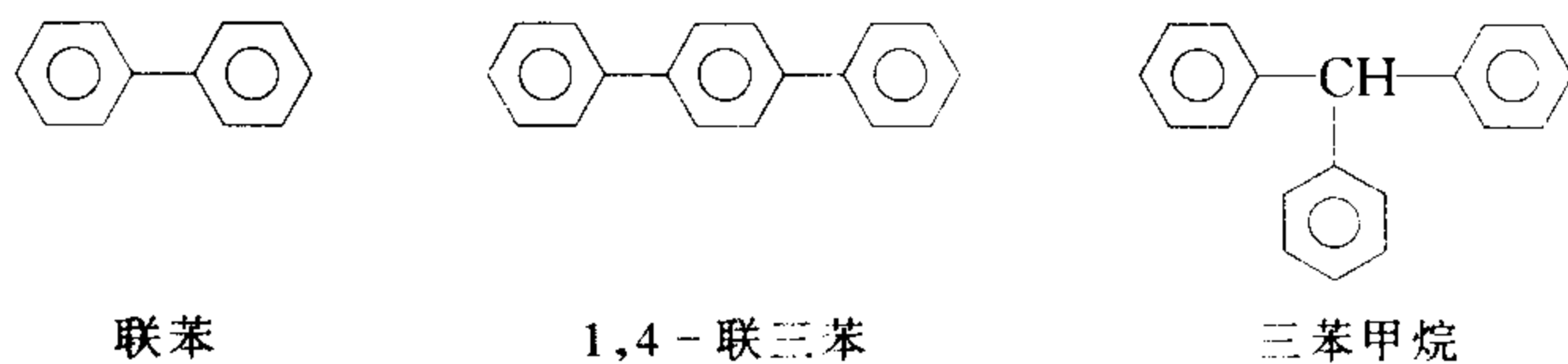


三元取代苯也有三种异构体:



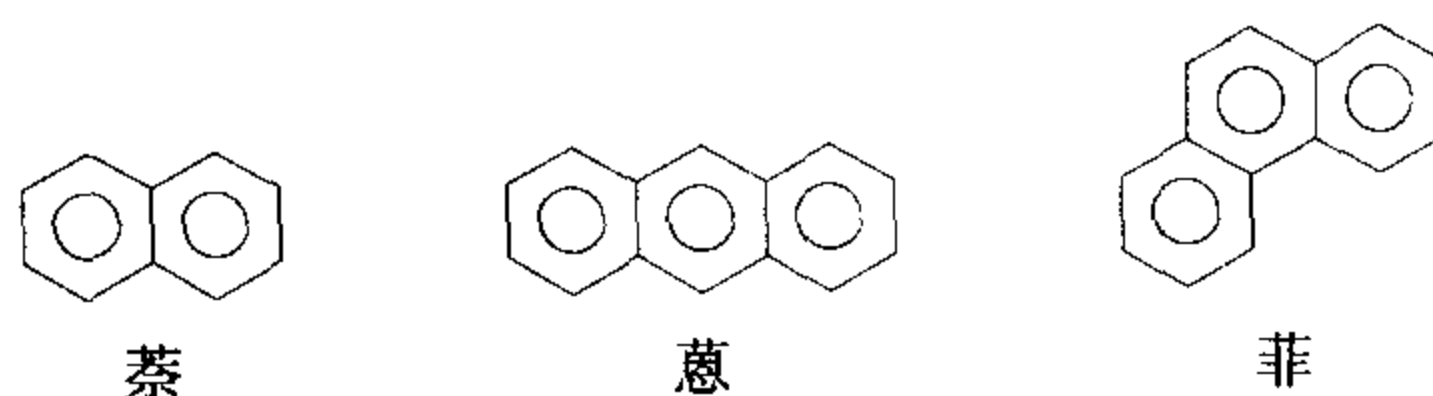
二、多环芳香烃

多环芳香烃是指两个或两个以上芳环通过单键相连或通过其它碳原子间接相连的化合物,例如:

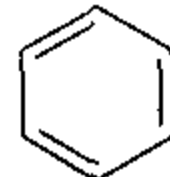


三、稠环芳香烃

稠环芳香烃是指两个或两个以上的苯环彼此共用两个相邻碳原子而生成的化合物。这种环与环之间的连接形式称为“稠合”或“并合”。这类化合物都有自己特殊的名称和编号方法(将在第五节详细讲述),例如:



第六节 苯的构性相关分析

苯的分子式为 C_6H_6 。按照凯库勒(Kekulé A)结构式 ，它含有三个双键，应该是一个高度不饱和的烃。事实则不然，在通常情况下，苯不易发生加成反应，不易被氧化，它具有较高的热稳定性，加热到 $900^\circ C$ 不分解；在一定的条件下，它容易发生取代反应，而且一元取代苯和邻位二元取代苯只有一种。这些事实都说明凯库勒结构式不能反映出苯的真实结构。根据相关规则第一条：物质的性质是由其结构决定的。苯具有特殊的性质，必然有一个特殊的结构。

按照现代化学键理论，苯分子中的六个碳原子都是 sp^2 杂化的。每个碳原子的三个 sp^2 杂化轨道分别同其它碳原子和氢原子形成三个 σ 键，所有的碳原子和氢原子都在一个平面上，六个碳原子相互连接成一个正六边形，C—C 键长为 0.139 nm ，C—H 键长为 0.110 nm ，所有键角都等于 120° ，每个碳原子还剩下一个垂直于六个碳原子所在平面的 p 轨道。它们的相互关系见图 4-9。

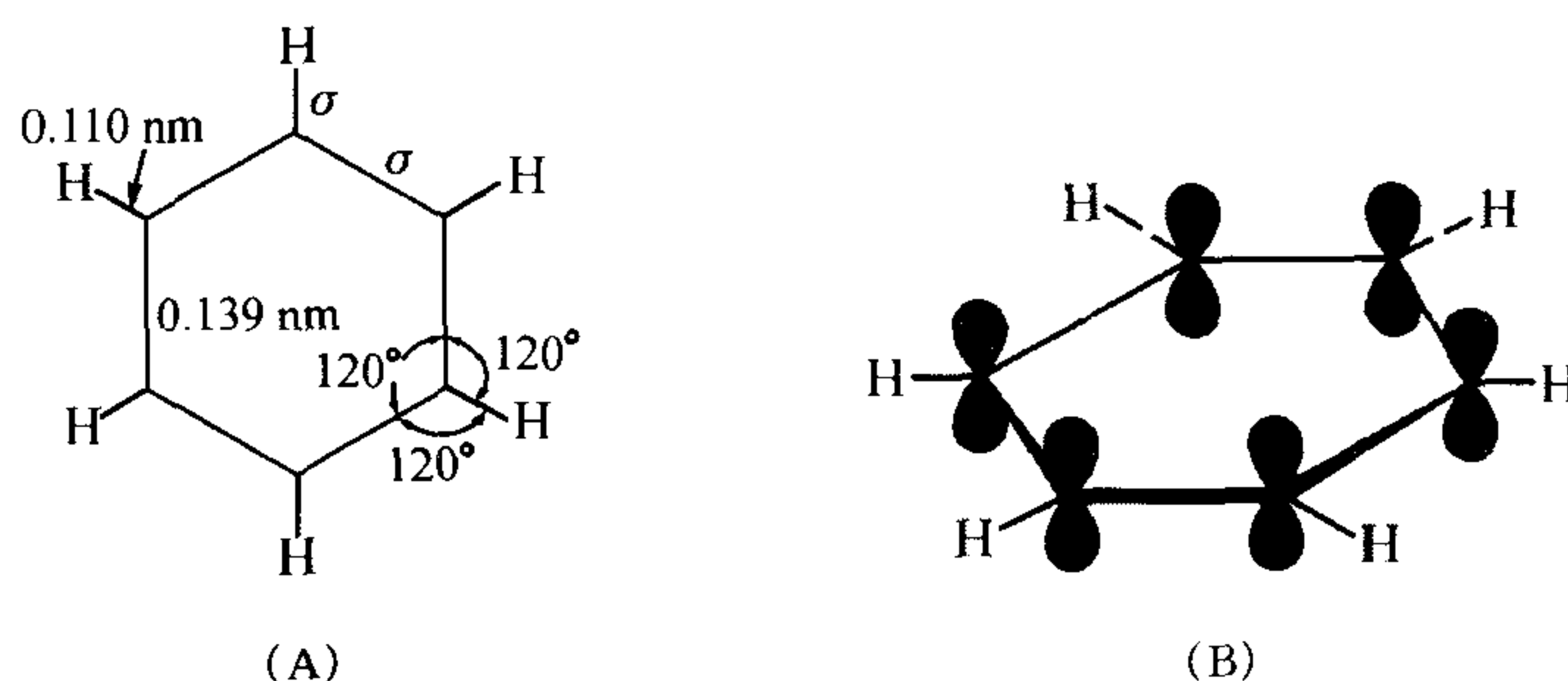


图 4-9 (A)苯分子中各原子间的关系；(B)苯分子中的 p 轨道

这六个 p 轨道相互平行重叠形成具有六个电子的环状大 π 键。构成环状大 π 键的轮胎状电子云对称分布于六边形平面的上方和下方。由于六个碳原子是等同的，故大 π 键的电子云平均分布于六个碳原子之间，即大 π 键的电子云达到了完全的平均化，使整个苯分子成为一个闭合的共轭体系(图 4-10)，分子能量大大降低。因此，苯环具有高度的稳定性。

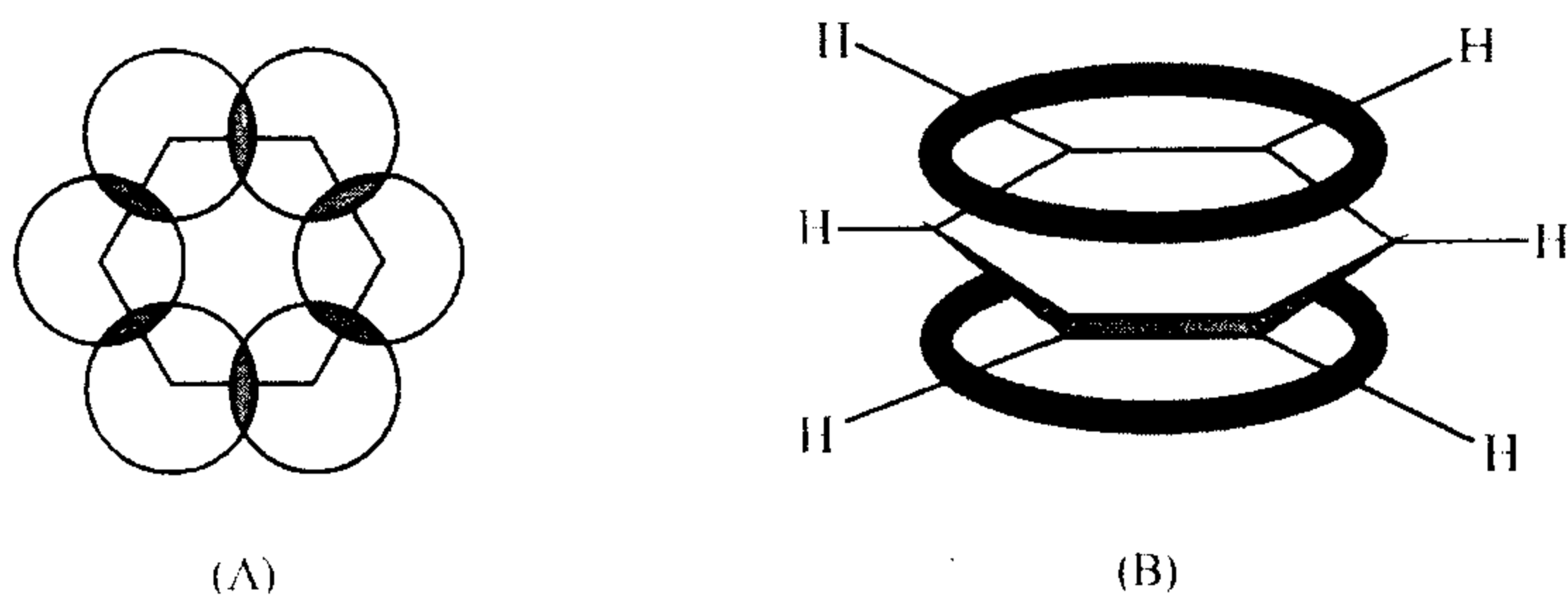


图 4-10 (A) 苯分子中 p 轨道重叠的俯视图; (B) 苯分子的大 π 键电子云分布示意图

按照分子轨道理论, 苯分子中六个未杂化的 p 轨道线性组合成六个 π 分子轨道: ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 、 ψ_5 、 ψ_6 。其中 ψ_1 、 ψ_2 和 ψ_3 是成键 π 轨道; ψ_4 、 ψ_5 和 ψ_6 是反键 π 轨道(图 4-11)。 ψ_1 的能量最低, 它包括了六个碳原子。 ψ_2 和 ψ_3 包括的碳原子不同, 但能量相同, 这两个能量相同的轨道叫做简并轨道。当苯分子处于基态时, 六个 p 电子分成三对分别占据 ψ_1 、 ψ_2 和 ψ_3 三个成键轨道。这三个成键轨道叠加的结果, 使电子云均匀地分布在苯环的六个碳原子上, 即苯分子的 p 电子云密度完全平均化了。苯的这个特殊电子构型赋予它具有特殊的稳定性。

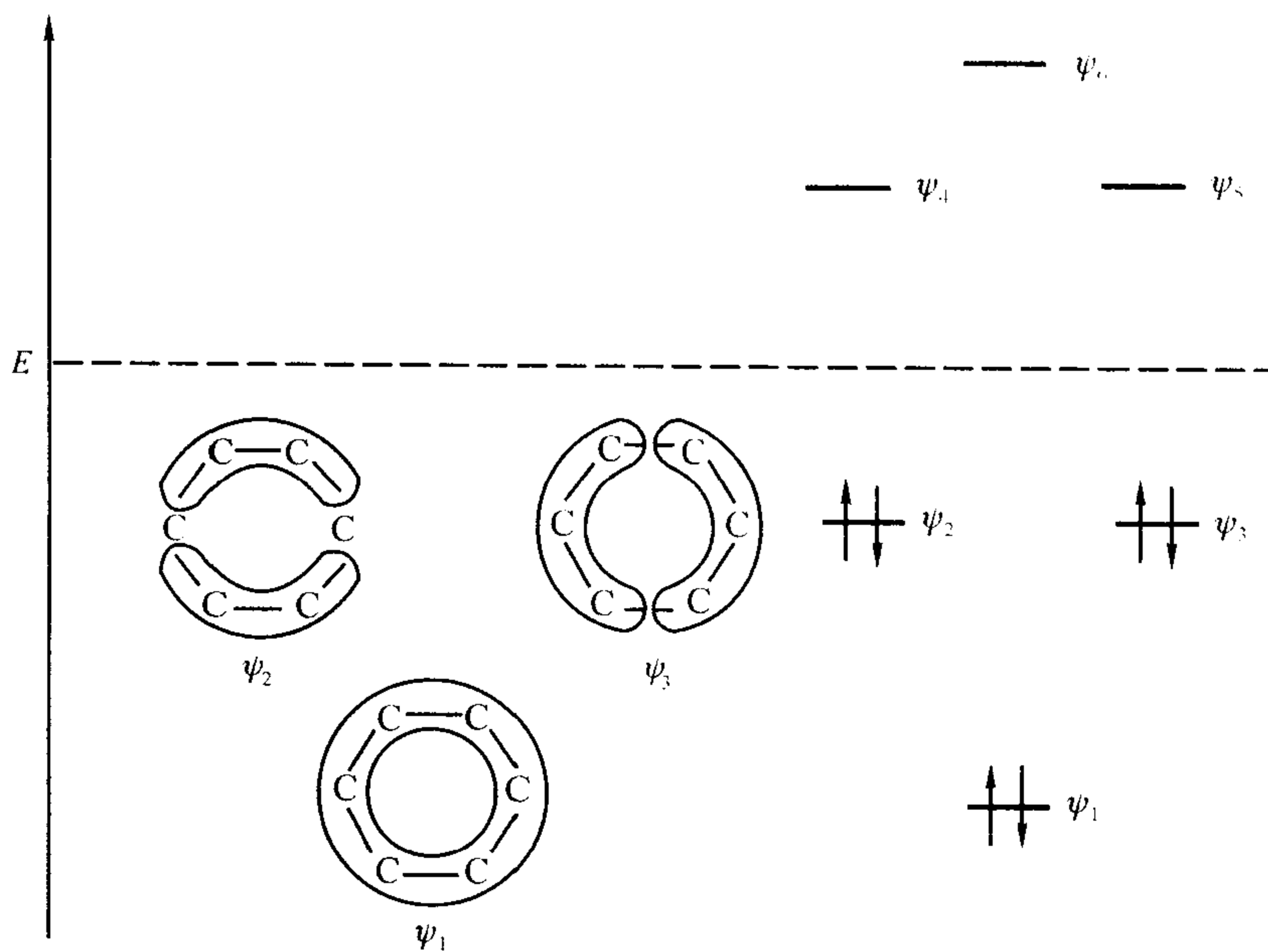


图 4-11 苯的 π 分子轨道和能级图

苯分子的稳定性可以用它的氢化热来证明。环己烯的氢化热为 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。按凯库勒结构式,苯是一个环己三烯,它的氢化热应是环己烯的三倍,即 $360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而实际测定,苯的氢化热只有 $208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比 $360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 要低 $152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这说明苯要比环己三烯稳定得多,在它的分子中并没有三个典型的双键存在。

正因为苯分子中没有典型的双键,所以它难于和其它试剂发生加成反应,若强行加成,就会破坏苯的共轭体系,生成稳定性比苯小的化合物。但是,苯可以发生取代反应,因为取代反应只发生 C—H 键断裂,使苯环最终仍然能保持其闭合的共轭体系和分子的能量最低状态及稳定性。所以在一定的条件下,苯环上的氢能被卤原子、硝基、磺酸基、烷基和酰基等取代,生成苯的各类衍生物。由于环状大 π 键的电子云对称分布于苯环平面的上下,致使整个分子处于电子云的包围之中。因此,在取代反应中,苯环只允许正离子或分子带正电荷的一端接近它。换句话说,与苯环起反应的试剂必须是缺电子的,即亲电试剂或路易斯酸。所以,苯环的取代反应是亲电取代反应。亲电取代反应不仅是苯的特征反应,而且是大多数苯系或非苯系芳香烃的特征反应。

苯分子中虽然没有典型的双键,但它仍然具有大 π 键,仍属于一种不饱和烃,所以在剧烈的反应条件下,它能发生大 π 键断裂,加氢和卤素,生成相应的脂环烃和卤代脂环烃。

苯环上取代的烃基(即侧链),由于受苯环上大 π 键的影响, α 位氢原子变得比较活泼,在日光照射下,能同卤素作用,发生 C—H 键断裂,生成卤代物;也可以被氧化剂氧化,发生 C—H 键和 C—C 键断裂,生成苯甲酸等。

最后,还应该指出,苯的凯库勒结构式虽然不能确切地反映苯的真实结构,但沿用已久,所以在有机化学中仍然保留使用。除此以外,现代还常采用六边形中加一个圆圈来表示苯的结构:



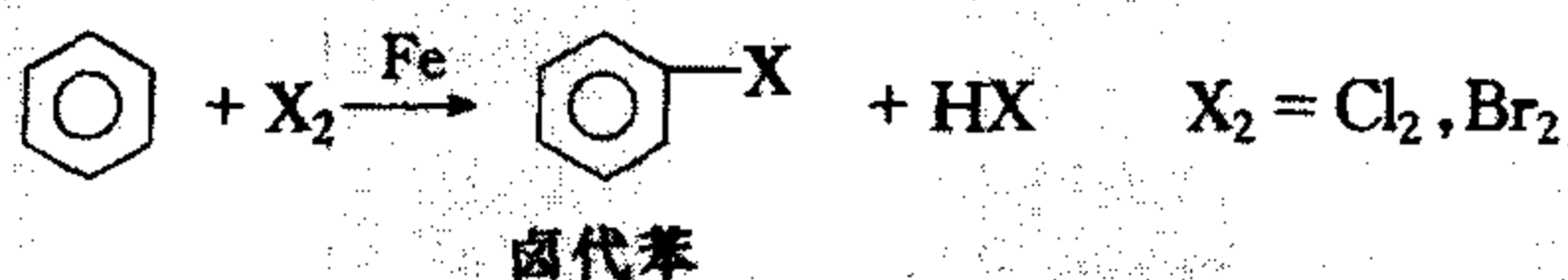
综上所述,单环芳烃的主要化学反应归纳如下。

单环芳烃的主要化学反应

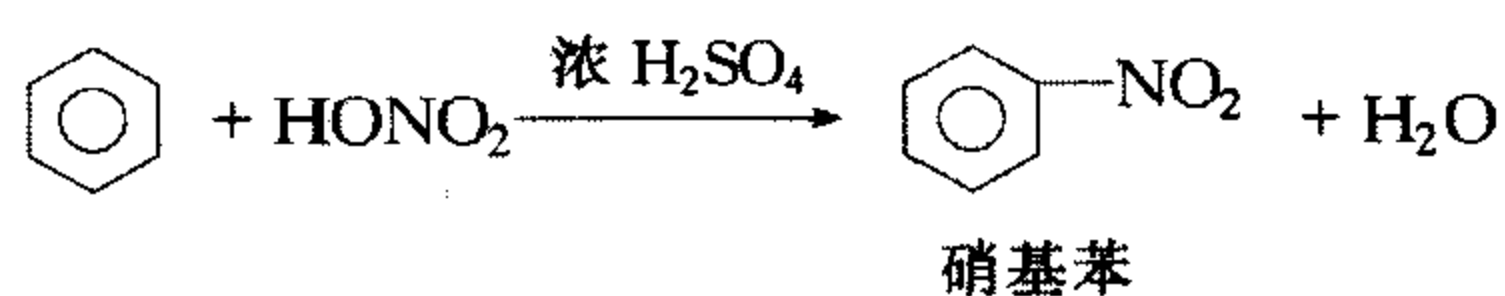
一、苯环的反应

(一) 亲电取代反应(C—H 键的断裂)

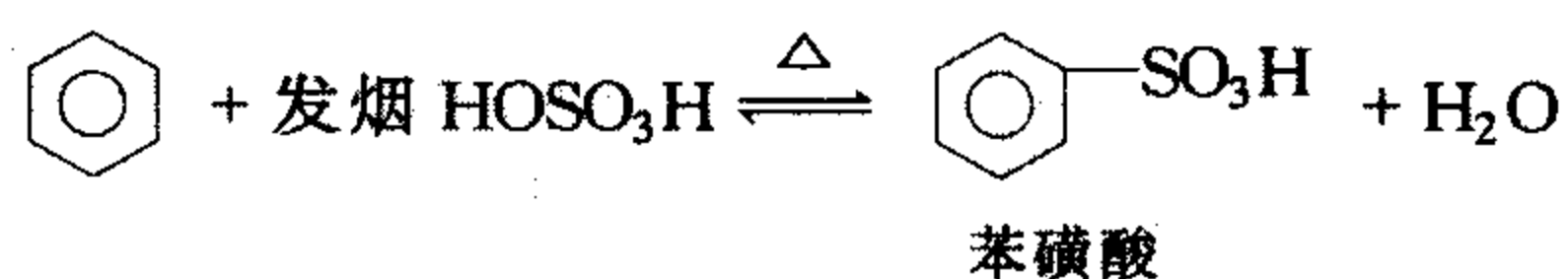
1. 卤代反应



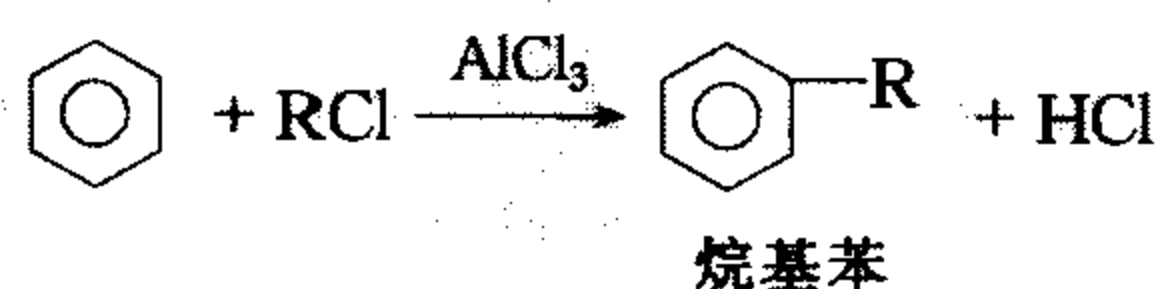
2. 硝化反应



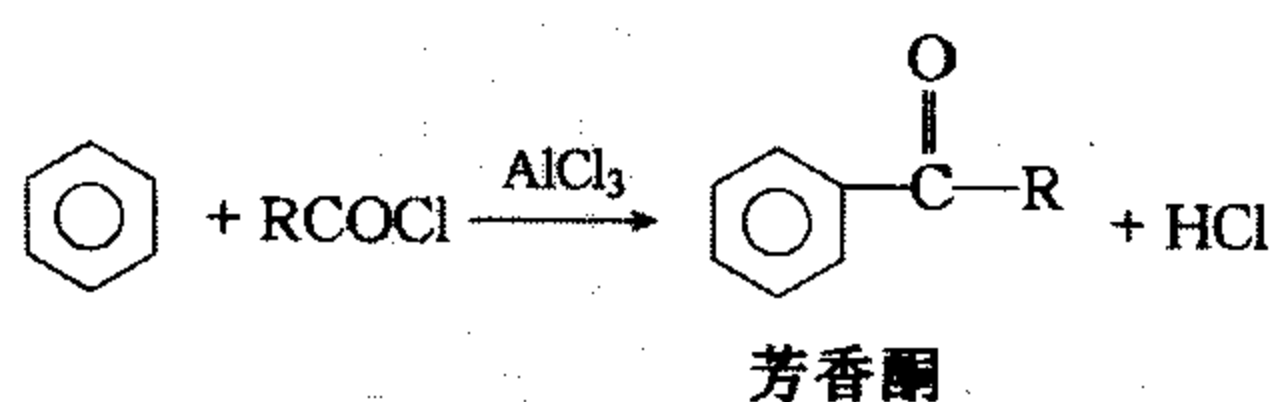
3. 磺化反应



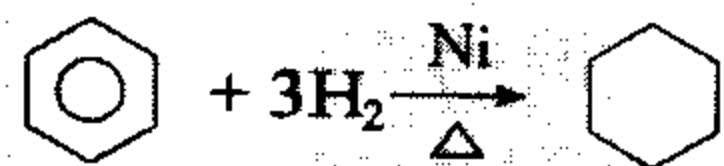
4. 烷基化反应 (Friedel - Crafts 烷基化反应)



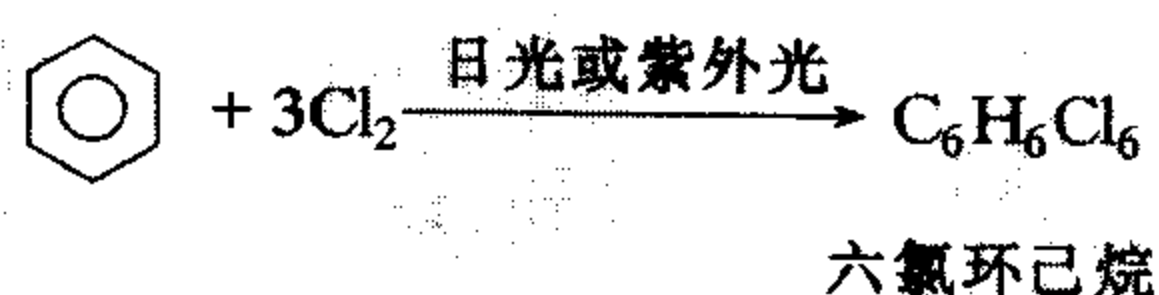
5. 酰基化反应 (Friedel - Crafts 酰基化反应)

(二) 加成反应 (大 π 键断裂)

1. 催化加氢

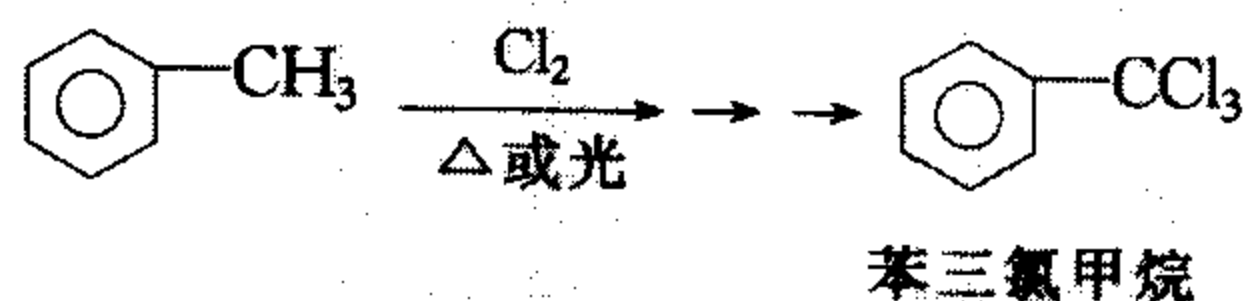


2. 加卤素

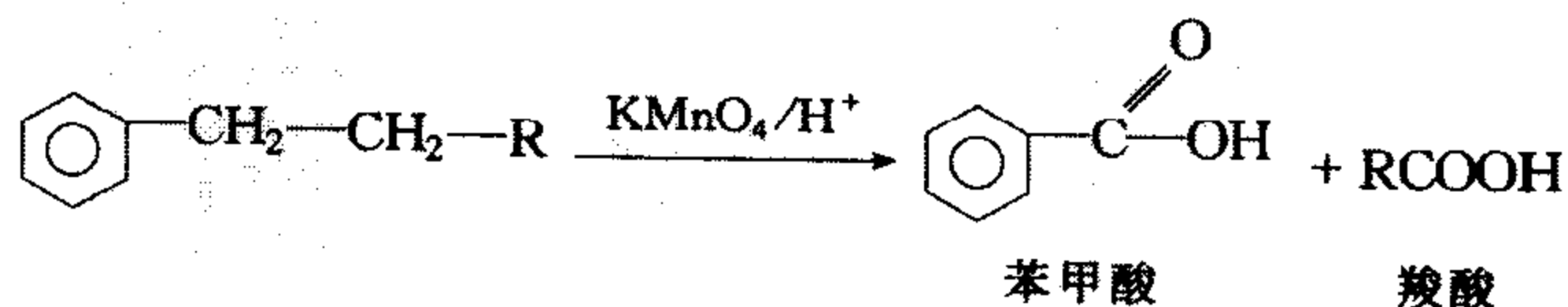


二、侧链的反应

(一) 卤代反应 (C—H 键断裂)



(二) 氧化反应 (C—H 键和 C—C 键同时断裂)



问题 4-4 有哪些理由可以说明凯库勒结构式不能代表苯的真实结构?

第七节 单环芳香烃的性质

一、物理性质

苯及其低级同系物一般都是无色易挥发和具有特殊气味的液体,相对密度在 0.86~0.93 之间,不溶于水,易溶于石油醚、乙醚、乙醇等多种有机溶剂。液体芳烃是良好的有机溶剂。单环芳烃具有一定的毒性,长期吸入它们的蒸气,能损坏造血器官及神经系统。一些常见的单环芳烃的物理常数列于表 4-2 中。

表 4-2 某些单环芳烃的物理常数

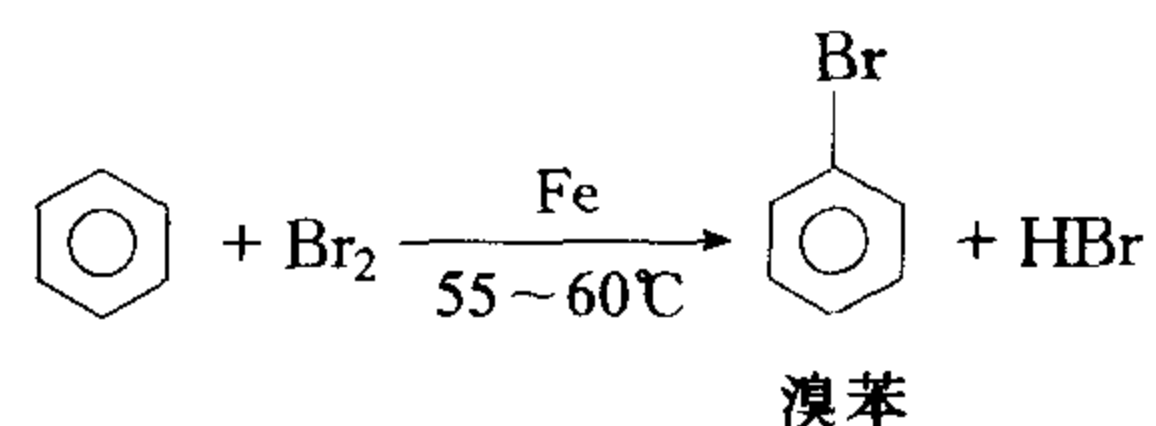
名 称	熔 点/℃	沸 点/℃	相对密度 d_4^{20}	折射率 n^{20}
苯	5.5	80.1	0.8765	1.5001
甲 苯	-95	110.6	0.8669	1.4961
乙 苯	-95	136.2	0.8670	1.4959 ¹⁰
邻二甲苯	25.2	144.4	0.8802	1.5055
间二甲苯	47.9	139.1	0.8642	1.4972
对二甲苯	13.3	138.4	0.8611	1.4958
苯乙烯	-36.6	145.2	0.9060	1.5468
苯乙炔	-44.8	142.4	0.9281	1.5485
正丙苯	-99.5	159.2	0.8620	1.4920
异丙苯	-96	152.4	0.8618	1.4915

二、化学性质

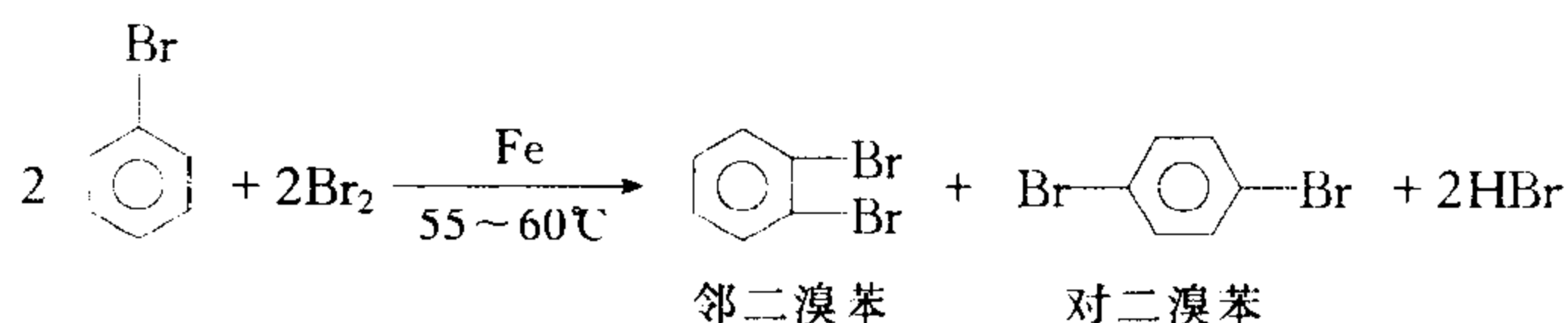
(一) 苯环的反应

1. 亲电取代反应

(1) 卤代反应 在铁粉或三卤化铁等催化剂存在下,加热苯同氯或溴的四氯化碳溶液,苯环上的氢原子被卤素取代,生成氯苯或溴苯。例如:

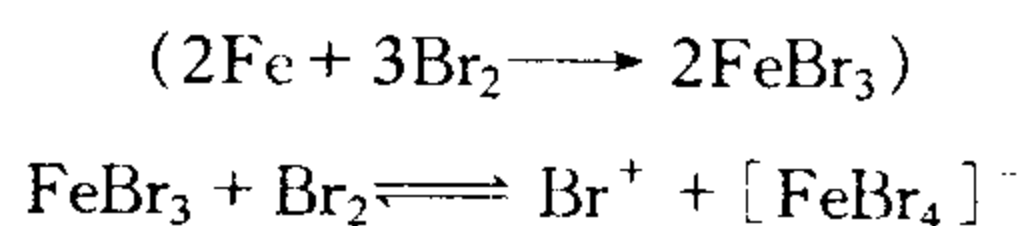


卤代只限于氯代和溴代,其活性 $\text{Cl} > \text{Br}$ 。产物除了一卤代苯外,还有少量的二卤代苯生成:

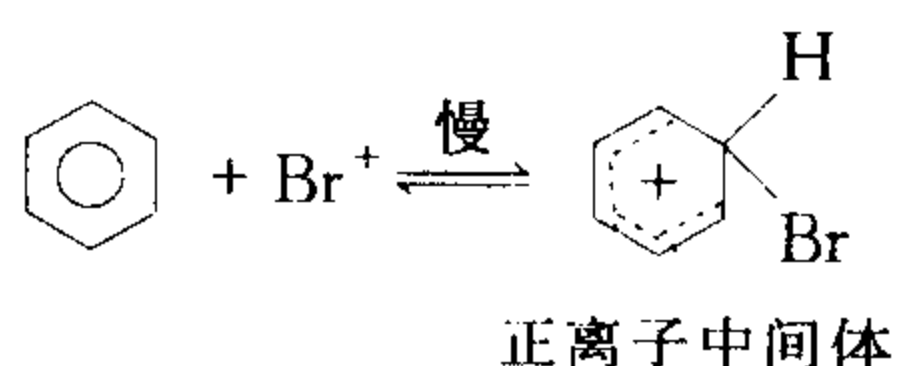


卤代反应的机理包括以下几步(以溴代反应为例说明):

(i) 催化剂三溴化铁同溴作用产生溴正离子和四溴化铁络离子:

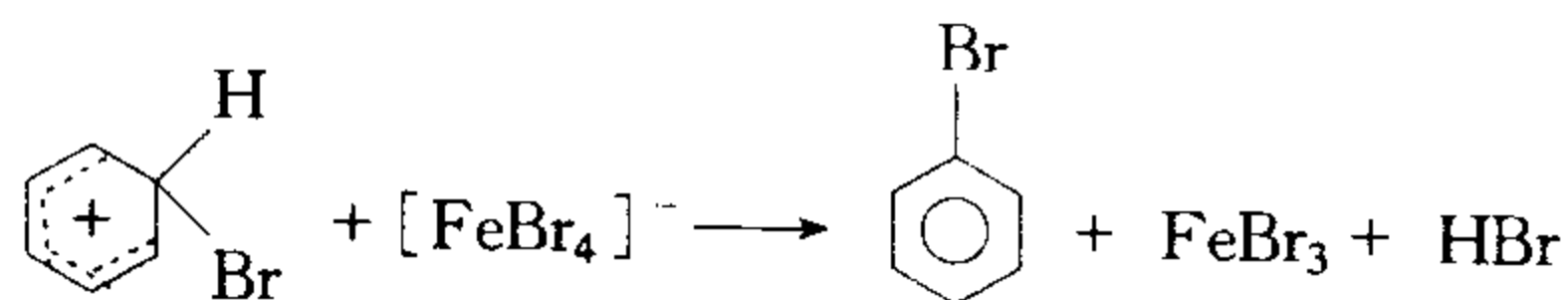


(ii) 亲电试剂——溴正离子进攻苯环,生成一个芳基正离子中间体(或 σ 络合物):

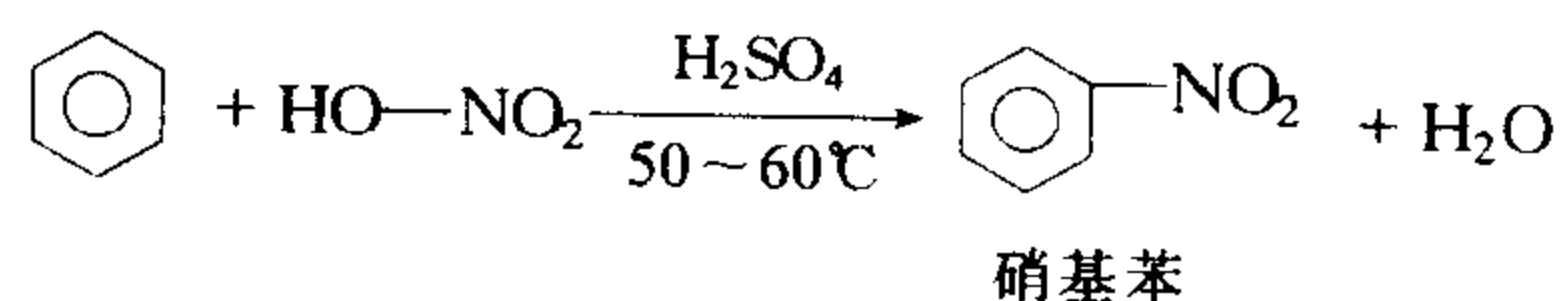


这一步是决定反应速率的关键步骤。在正离子中间体中,原来环上的两个 π 电子与 Br^+ 生成了 $\text{C}-\text{Br}$ 键,被进攻的碳原子由 sp^2 杂化变成 sp^3 杂化,从而脱离了共轭体系。剩下的四个 π 电子则分布在其余五个碳原子上,构成了一个缺电子的共轭体系,它带一个正电荷。

(iii) 由于芳基正离子中间体不稳定,迅速消去一个质子,同时,与溴结合的碳原子从 sp^3 杂化又变回到 sp^2 杂化,恢复了原来的苯环,得到最终产物——溴苯。 $[\text{FeBr}_4]^-$ 接受消去的质子后也转变成了 FeBr_3 :

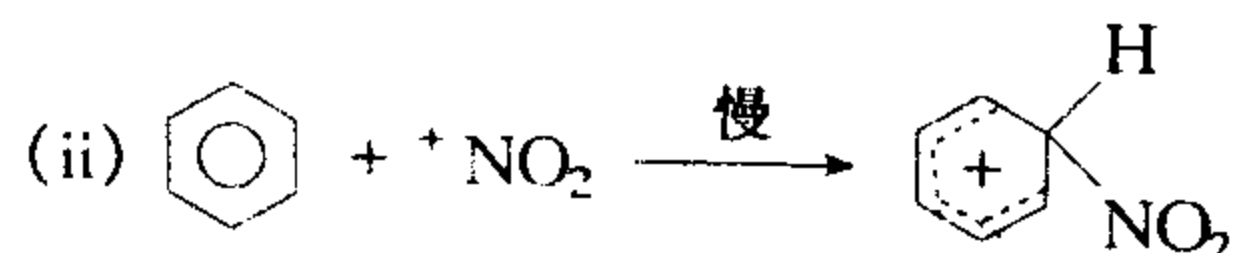
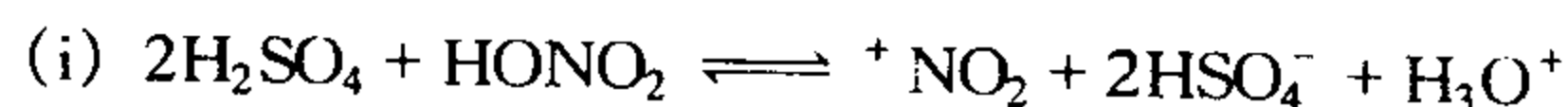


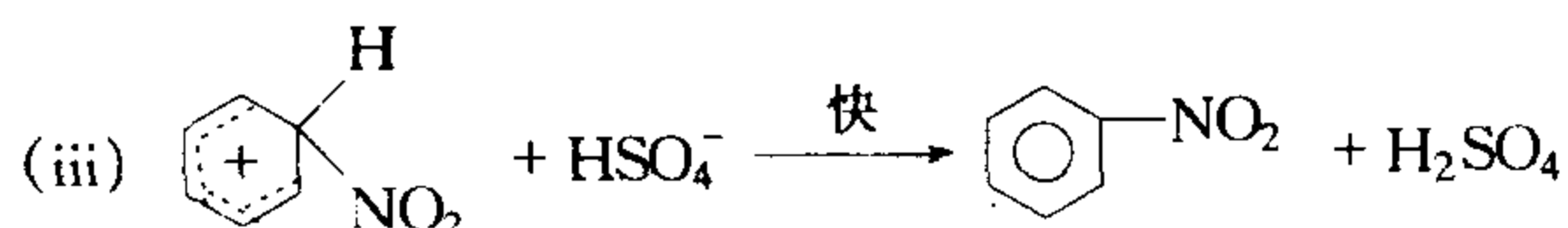
(2) 硝化反应 苯同浓硝酸和浓硫酸(1:2)的混合物(称为混酸)反应,生成硝基苯:



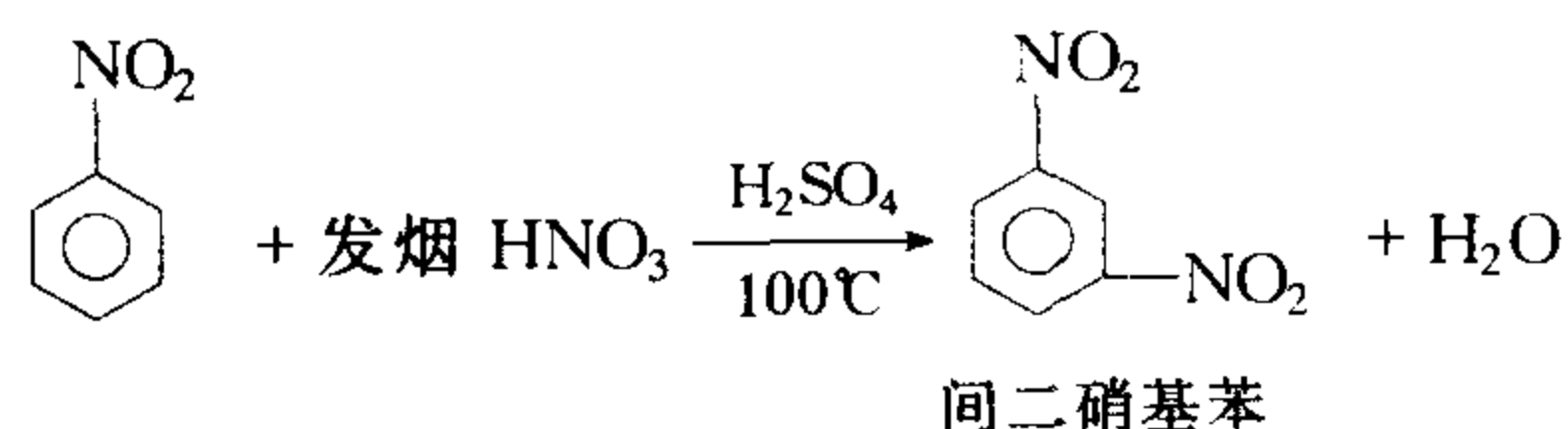
硝基苯为淡黄色液体,比水重,具有苦杏仁味,其蒸气有毒。

在硝化反应中,亲电试剂是硝基正离子 $^+\text{NO}_2$ 。硝化反应的机理如下:





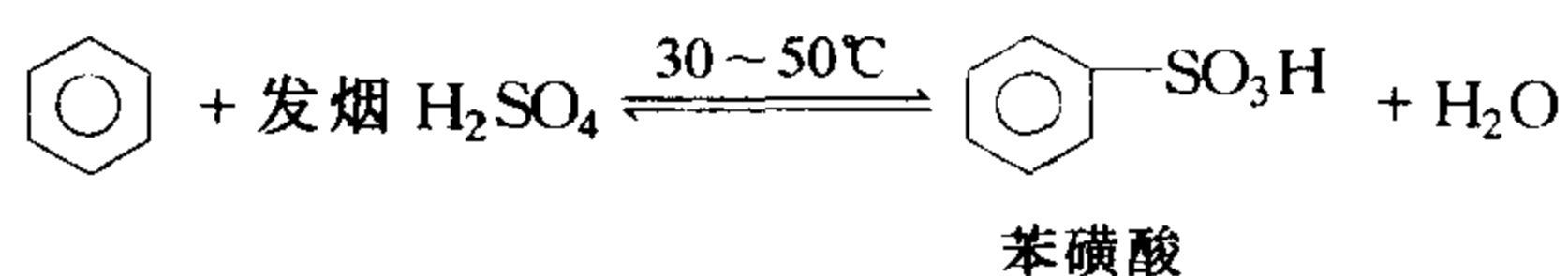
反应温度和酸的浓度对硝化产物有很大影响。在增加混合酸浓度时,硝基苯可继续发生硝化,生成间二硝基苯:



硝基苯继续硝化要比苯硝化慢得多,而间二硝基苯即使在较高温度和较浓混酸的作用下也极难得到三硝基苯。

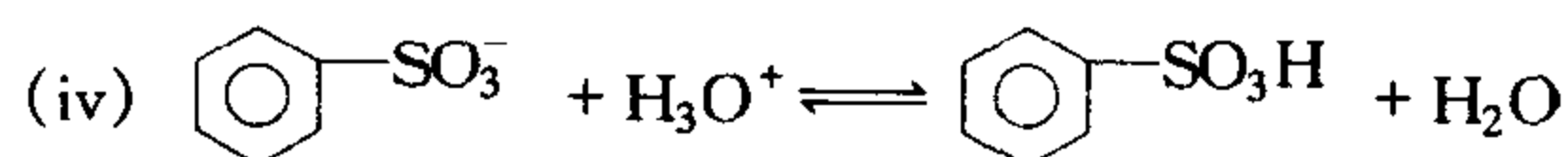
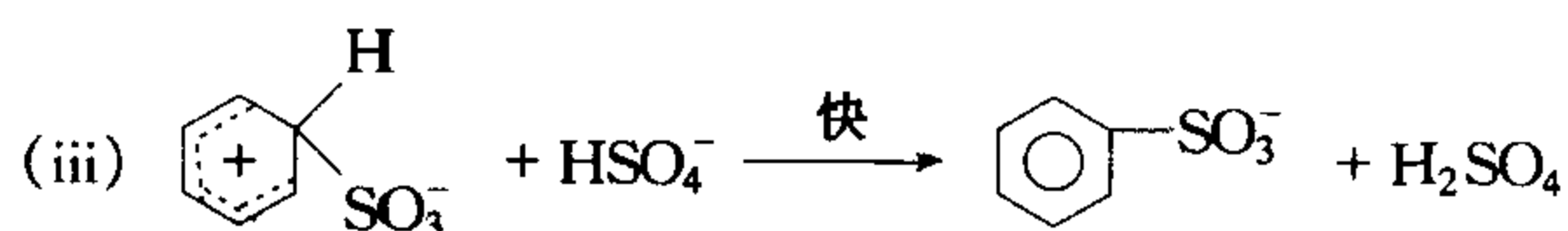
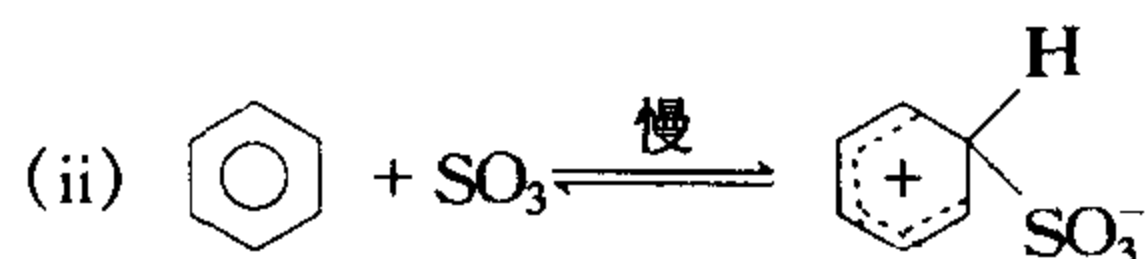
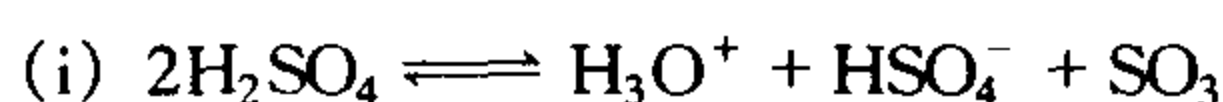
芳烃的硝基衍生物是重要的有机合成中间体,所以,芳烃的硝化是一类极重要的反应。

(3) 磺化反应 苯与发烟硫酸作用,生成苯磺酸。在有机化合物分子中引入磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)的反应叫磺化反应:

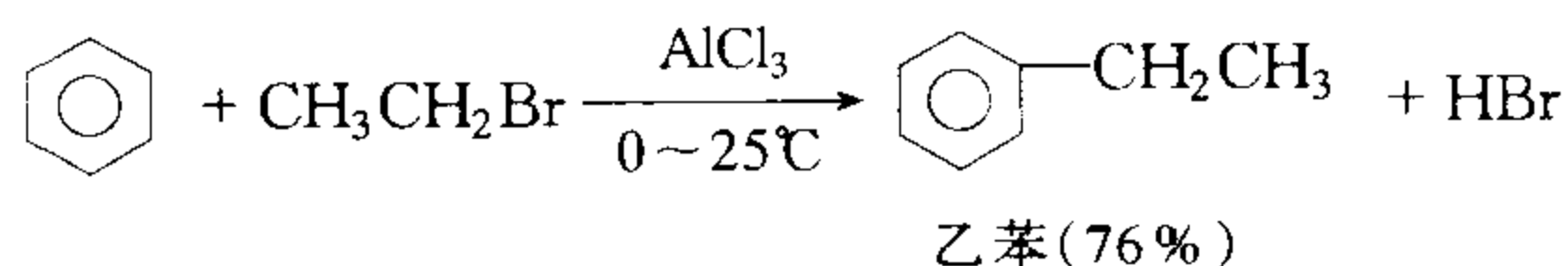


磺化反应是一个可逆反应。反应中生成的水不但使硫酸浓度变稀,降低磺化速率,而且能加快苯磺酸的水解。苯磺酸是一种强有机酸($\text{p}K_a 1.50$),易溶于水。由于有机物分子引入磺酸基后可增加水溶度,故通常把磺酸基作为助溶基团引入到其它有机化合物中。

在磺化反应中,进攻苯环的是三氧化硫。三氧化硫虽然不带正电荷,但它是缺电子的,所以也属于亲电试剂。磺化反应的机理如下:

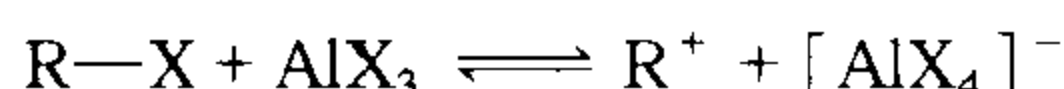


(4) 傅瑞德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)烷基化反应(简称傅-克烷基化反应)苯与卤代烷等在水三氯化铝的催化下反应,生成烷基苯,即芳环上的氢被烷基取代。例如:

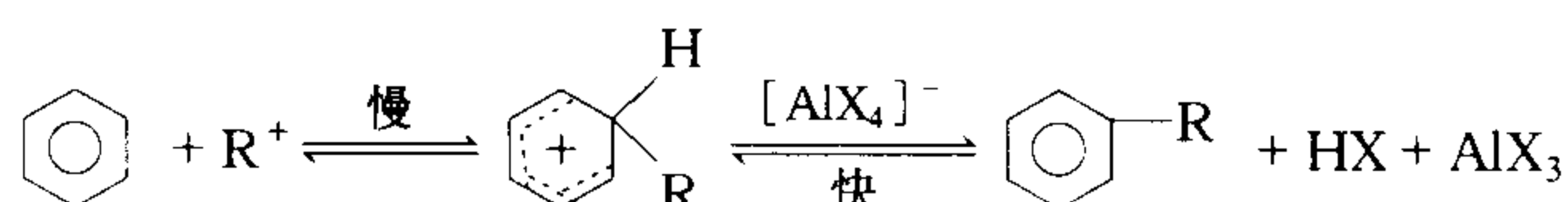


在有机化合物分子中引入烷基的反应叫做烷基化反应。常用的烷基化试剂有卤代烷、烯烃、醇等。催化剂除三氯化铝外,还有三氯化铁、三氟化硼、氯化锌、四氯化锡等。

在烷基化反应中,卤代烷是一个弱亲电试剂,它与路易斯酸作用,生成一个较强的亲电试剂:



烷基化反应机理如下:



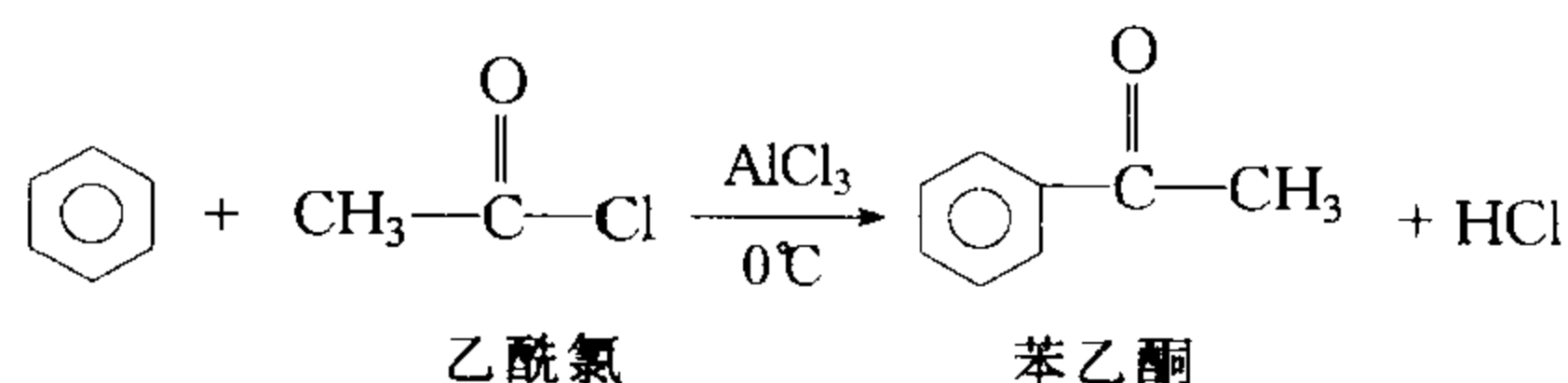
在傅-克烷基化反应中,如果进攻的烷基大于乙基时,随反应条件不同,可能得到不同的异构产物,例如,在加热时,用1-氯丙烷作为烷基化试剂,主要产物是异丙苯:



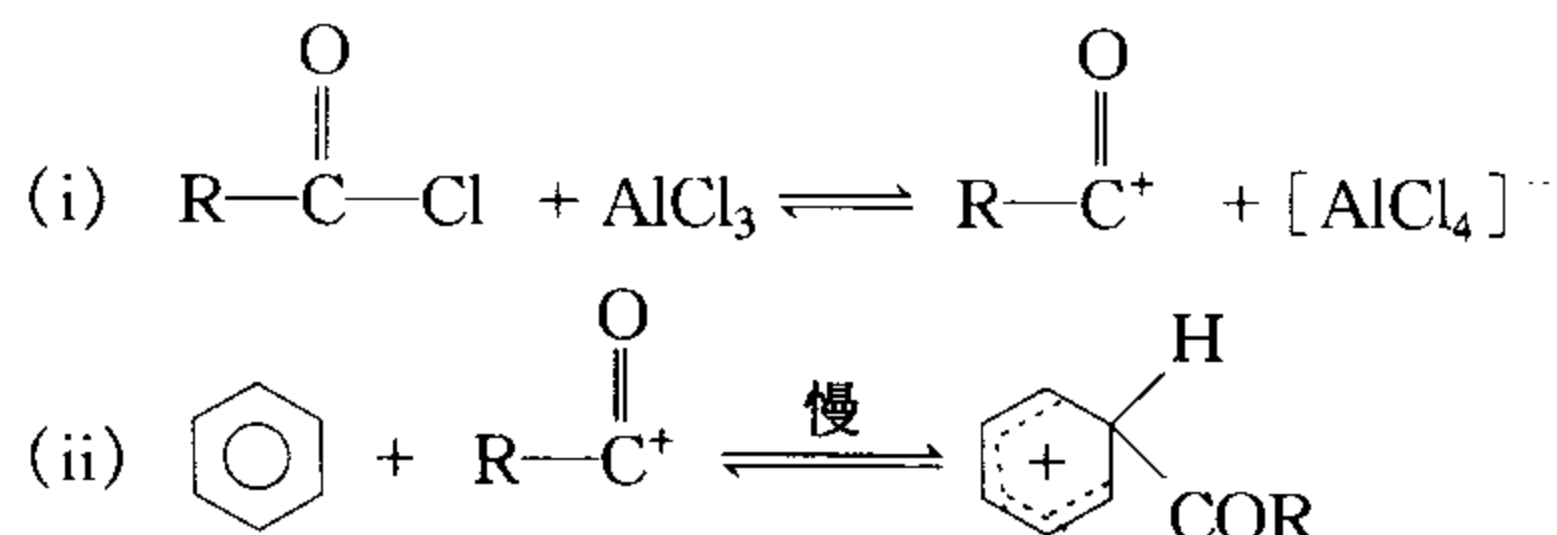
烷基化反应常常不易停留在一元取代的阶段,所以产物往往是一个混合物。为了得到一元取代物,必须用过量的芳香烃或通过间接的方法来合成。

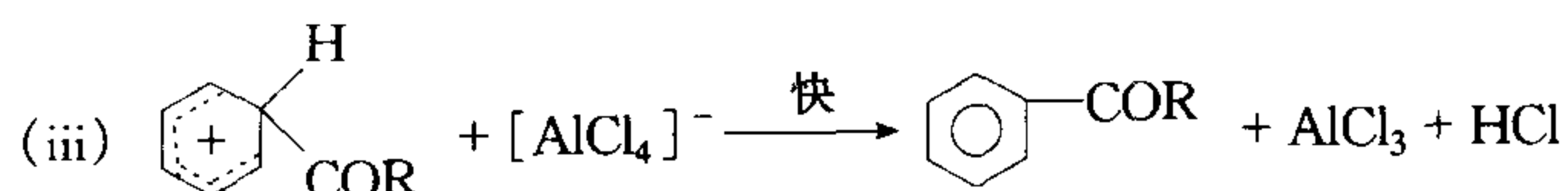
(5) 傅瑞德尔-克拉夫茨酰基化反应 在三氯化铝等路易斯酸催化下,苯

还能同酰氯 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$) 或酸酐 $[(\text{RCO}_2)_2\text{O}]$ 反应,生成芳香族酮类,这类反应称做傅-克酰基化反应(简称酰基化反应):



酰基化反应是制备芳香酮的主要方法。它的反应机理如下:



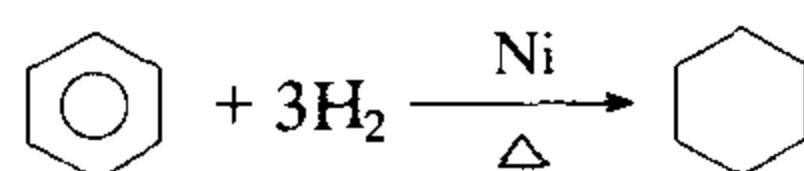


酰基化反应不发生异构化。另外,它不适用于亲核性低的环系,所以芳环上

连有强吸电子基如 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 时,不发生取代反应,因此,酰基化反应不生成多元取代产物。

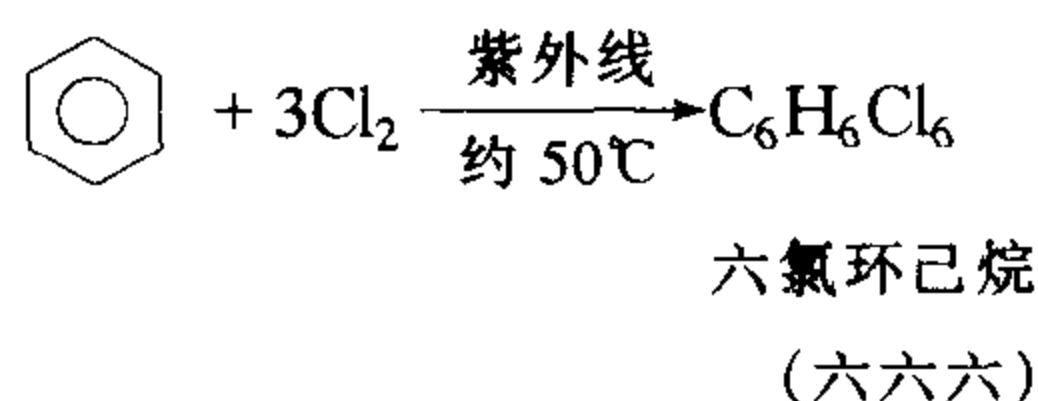
2. 加成反应

(1) 催化加氢 在镍、铂或钯等催化下,苯加氢生成环己烷:



苯的加成不能停留在环己二烯或环己烯的阶段,这说明苯分子要比环己二烯和环己烯稳定。

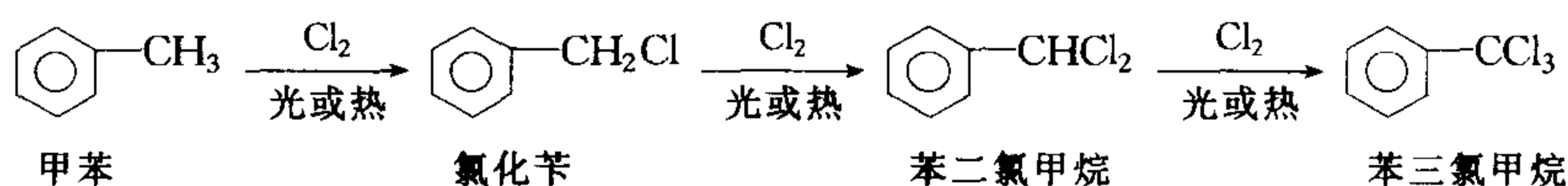
(2) 加卤素 在日光或紫外线的照射下,苯可以和卤素发生加成,生成六卤环己烷。例如:



苯的加成反应属于自由基加成反应,与不饱和烃的亲电加成反应有本质的区别。

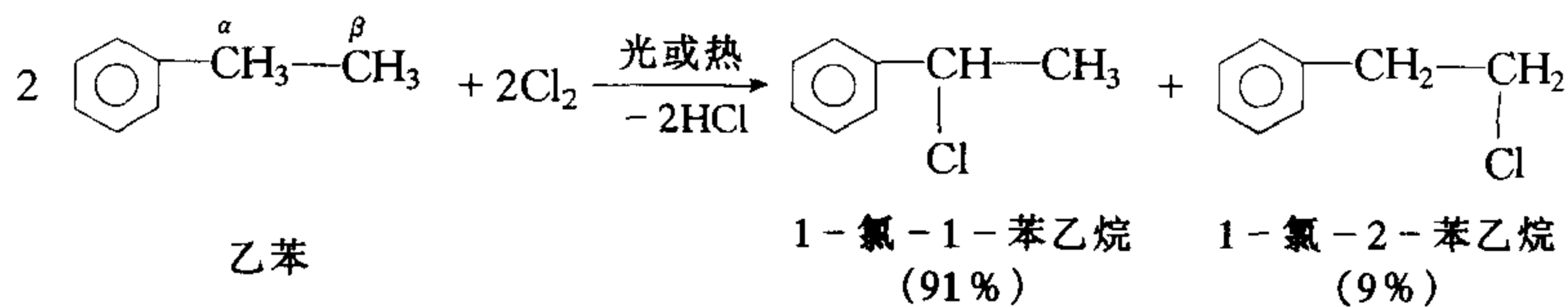
(二) 侧链的反应

1. 卤代反应 在日光照射或加热的情况下,苯环侧链上的氢能逐步被氯或溴取代:



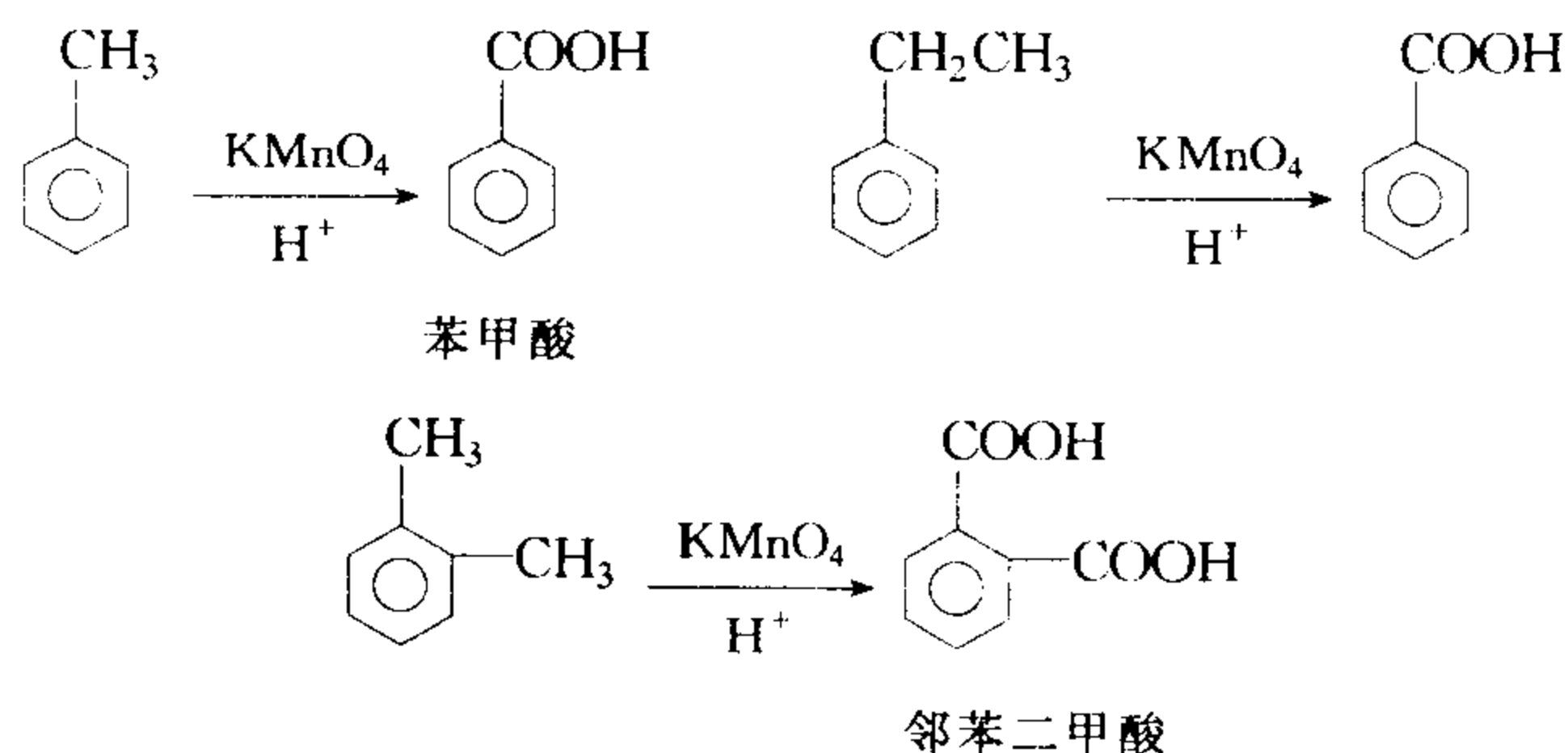
生成的各种化合物是合成芳香族醇、醛、羧酸的重要中间体。

当苯环上连有比甲基大的侧链时,氯代反应一般发生在 α -碳原子(即直接和苯环相连的碳原子)上。距离苯环较远的碳原子上的氢,在同样条件下,很难发生反应。例如,乙苯氯代反应的主要产物为1-氯-1-苯乙烷:



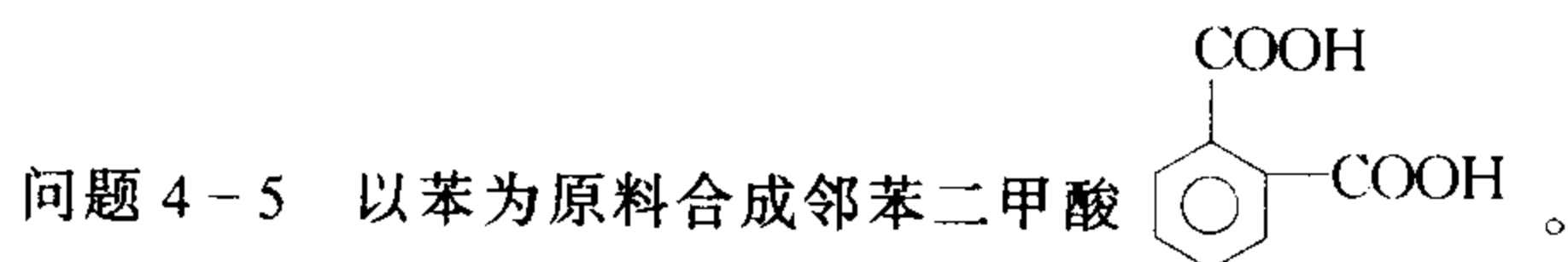
和烷烃的卤代反应一样,芳香烃的侧链卤代反应也属于自由基型取代反应。

2. 氧化反应 苯不易氧化,但是苯环上连接的侧链可以被酸性高锰酸钾溶液或重铬酸钾溶液氧化:



这类反应是制备芳香族羧酸最有用的方法之一。

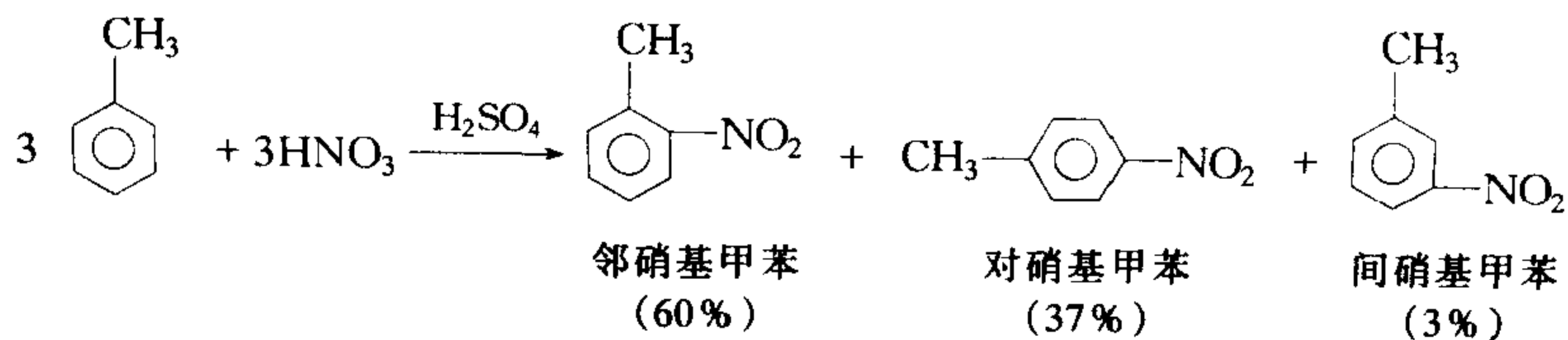
在氧化反应中,不论侧链长短,氧化都发生在与苯环相连的碳原子上。当 α -碳原子上不含氢时,侧链不发生氧化。



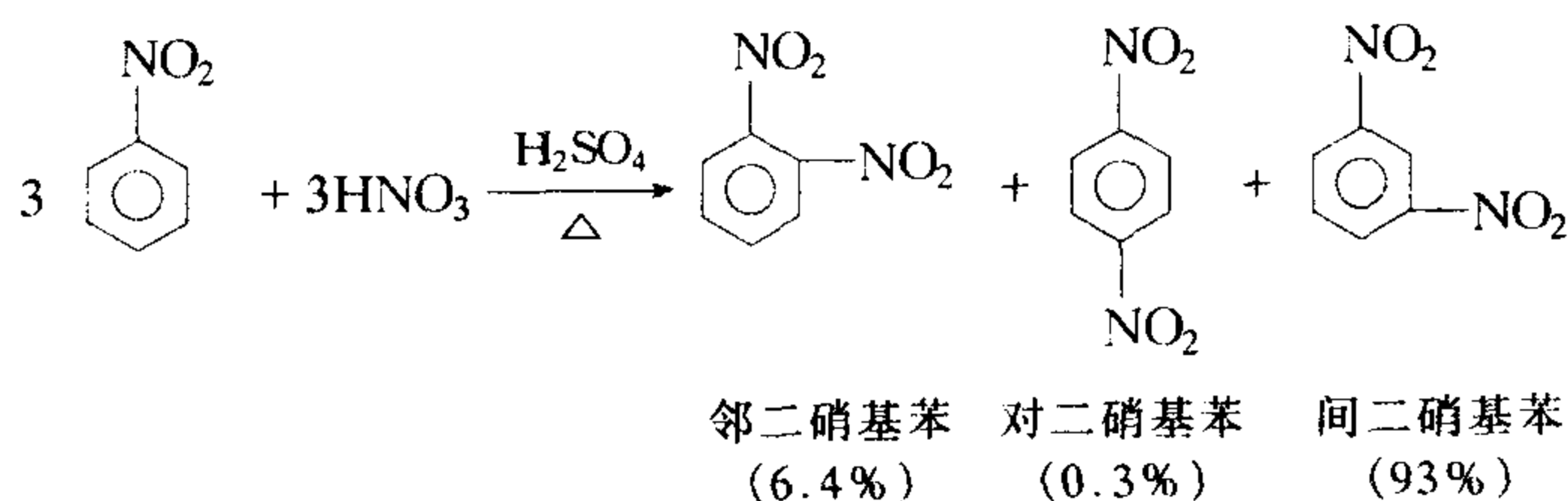
第八节 取代苯的定位规律

一、定位规律

一元取代苯如果再发生取代时,理论上应生成邻位、间位和对位三种不同的异构体。按简单的反应概率来推算,三种异构体的比例为 2 个邻位:2 个间位:1 个对位。但是,由于取代基对三种位置上氢原子的影响不同,所以这些氢原子的活性不同,被取代的难易程度也不同。因此,三种异构体的比例就不能按照三种位置上氢原子的数目来简单推算。例如,甲苯硝化时,主要生成邻位和对位的产物,并且硝化要比苯容易得多:



硝基苯硝化时,主要生成间位产物,并且反应要比苯困难一些:



从上面的反应可以看出,第二个取代基进入苯环的位置受苯环上原有取代基的影响,这种现象叫定位效应或定位作用。苯环上原有的取代基叫定位基。

对于取代苯中取代基的定位作用,人们根据大量的实验事实,归纳总结出了下面的定位规律:

1. 第二个取代基在苯环上取代的位置由苯环上原有取代基的性质决定,与第二个取代基的性质无关。

2. 定位基分为两类:第一类定位基,能支配第二个取代基主要取代在它的邻位和对位,故又称邻对位定位基;第二类定位基,能支配第二个取代基主要取代在它的间位,故又称间位定位基。

3. 当苯环上存在有两个同类定位基,且作用相反时,第三个取代基在苯环上取代的位置受定位效应比较强的取代基支配。若是苯环上有两个不同类的定位基时,第三个取代基在苯环上取代的位置由第一类定位基决定。

常见的第一类定位基有(按强弱次序排列): $-\text{O}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{R}$, $-\text{X}(\text{I}, \text{Br}, \text{Cl})$ 等。这类取代基(除卤素外),能增加苯环的电子云密度,使亲电取代反应易于进行,故统称为致活基。

常见的第二类定位基有(按强弱次序排列): $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CONH}_2$ 等。这类取代基能降低苯环的电子云密度,使亲电取代反应难于进行,故统称为致钝基。

二、定位规律的解释

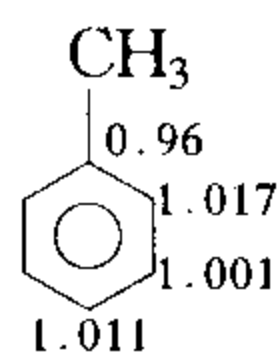
从相关规则第三条我们知道,取代苯的定位效应是定位基和苯环相互影响的结果,而相互影响的方式主要是通过分子内的电效应。下面我们把两类定位基对苯环的影响做些具体分析:

(一) 邻对位定位基

一般说来,邻对位定位基是供电子的基团(卤素除外),它们能使苯环上的电子云密度增大,所以当苯环上连有邻对位定位基时容易发生亲电取代反应。

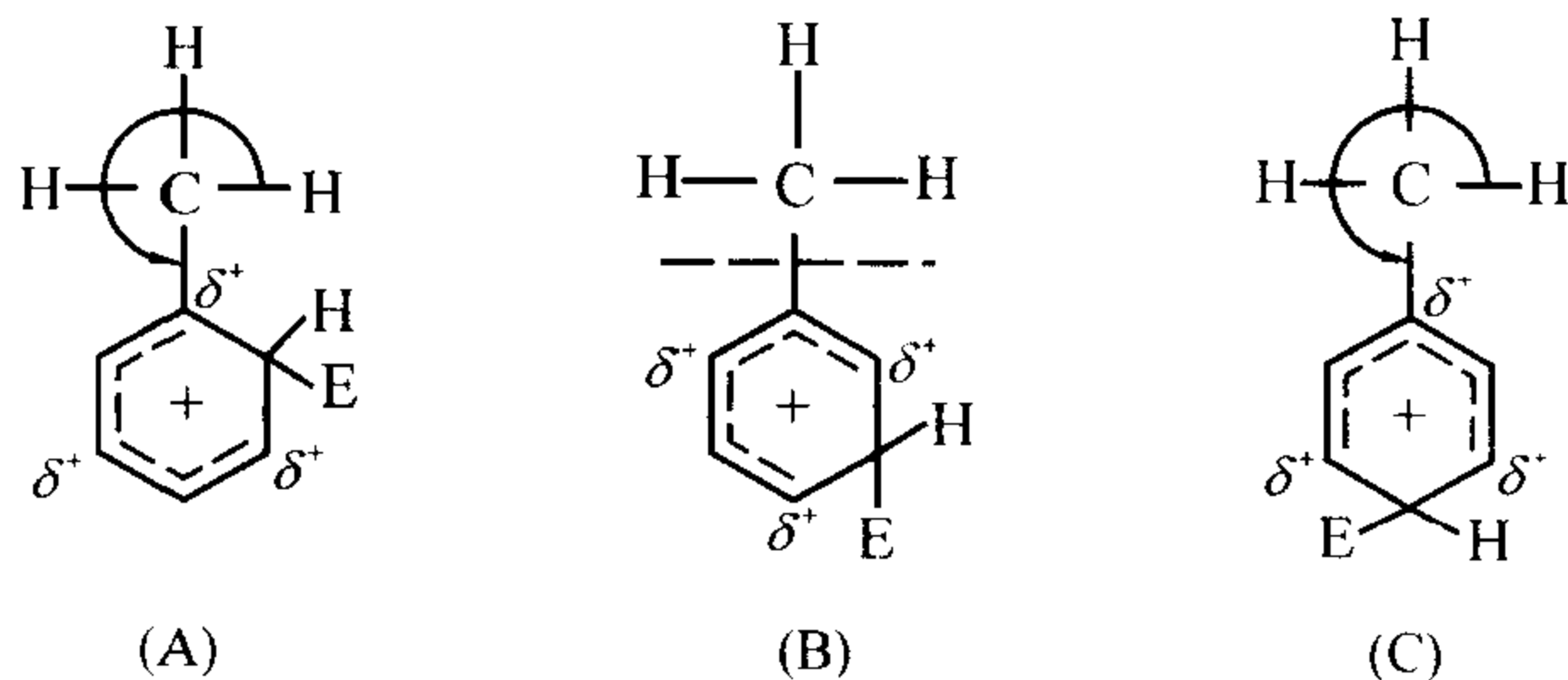
1. 甲基 甲基是斥电子基,所以当甲基同苯环相连时,由于它的斥电子诱导效应(+I)增加了苯环的电子云密度。同时,甲基上C—H键的 σ 电子和苯环

的大 π 键形成了 $\sigma-\pi$ 共轭体系, $\sigma-\pi$ 共轭体系产生的超共轭效应使 σ 电子向苯环转移, 也增加了苯环的电子云密度。因此, 甲基的诱导效应和超共轭效应都使苯环的电子云密度增加。这一事实从量子化学的计算结果得到证明, 如以苯分子中各碳原子上的电荷密度为 1, 量子化学计算甲苯中各碳原子上的电荷相对密度如下:



计算结果表明, 在甲苯中, 甲基邻、对位碳原子上的电荷密度都显著地大于苯。因此, 甲苯不但比苯易于发生亲电取代反应, 而且亲电试剂将主要进攻邻、对位。

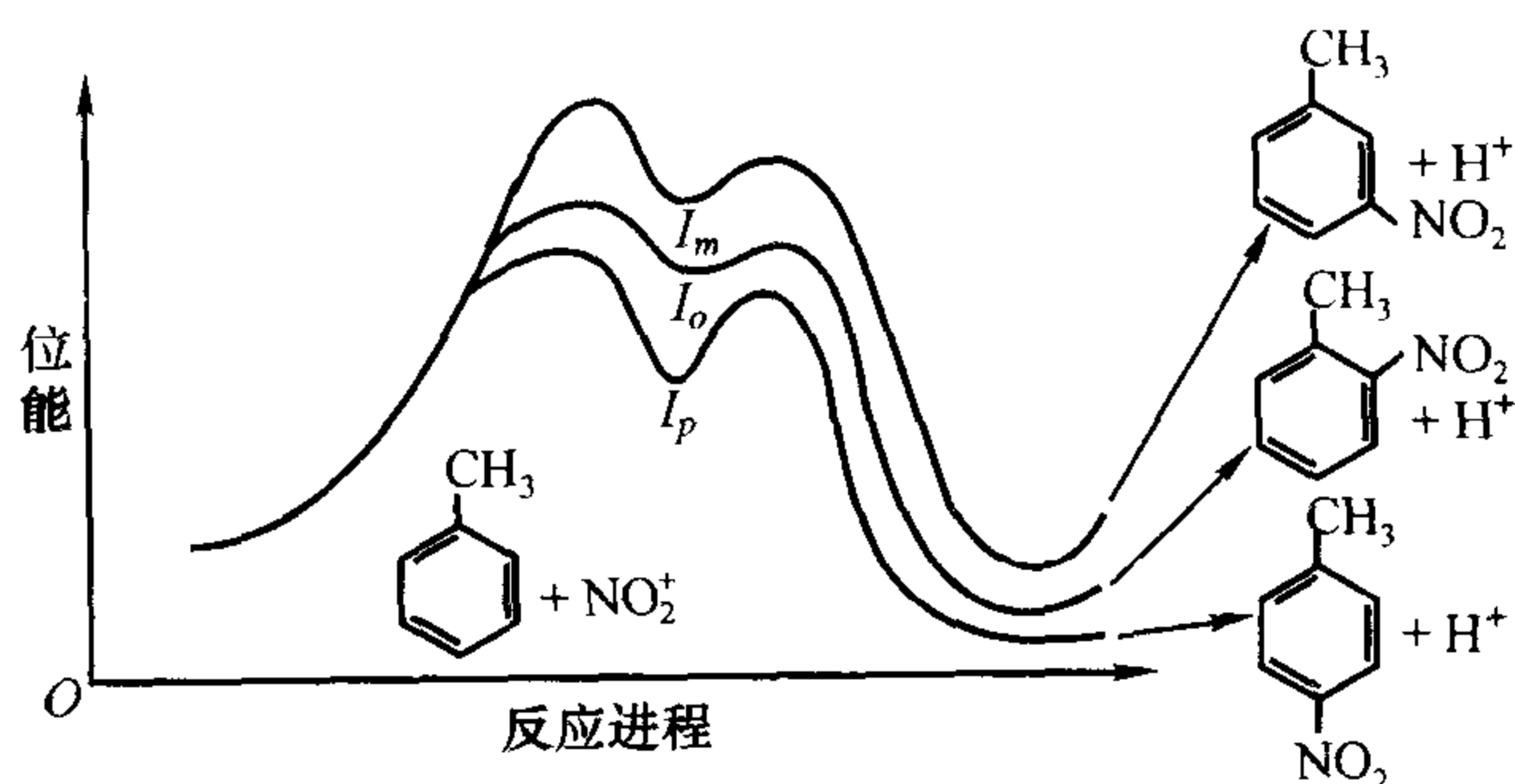
甲基的邻对位定位作用也可以从下面的分析看出, 甲苯和亲电试剂 E 反应的第一步可能生成三种芳基正离子中间体:



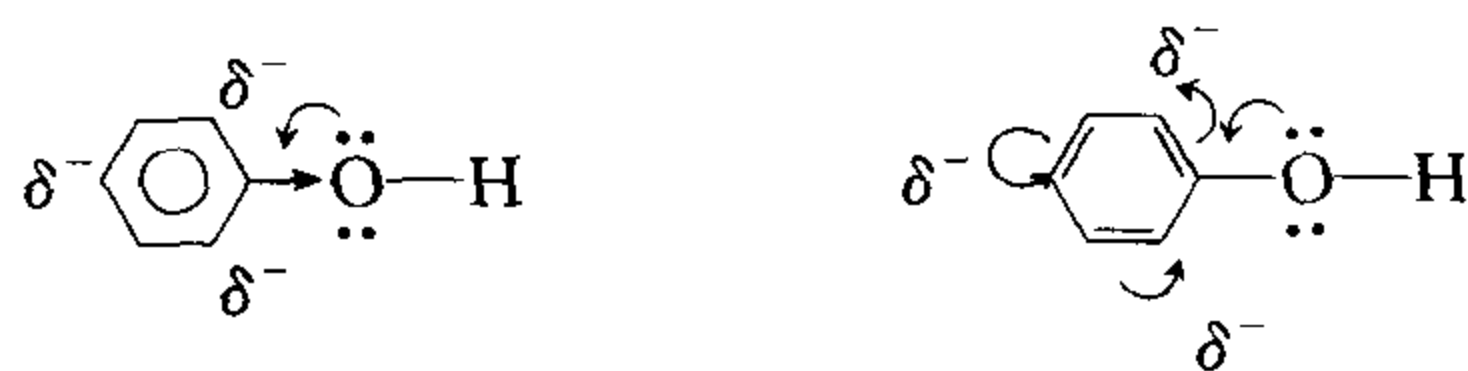
在每一种芳基正离子中间体中, 正电荷主要分布在用 δ^+ 所标出的三个碳原子上。很明显, 取代反应生成的邻、间、对三种异构体的产率取决于这三种芳基正离子中间体的稳定性, 哪一种最稳定(即能量最低)也就最容易生成, 生成稳定状态的速率最大, 在产物中它所占的比例也就越大。在(A)和(C)中, 甲基直接同带部分正电荷的碳原子相连, 由于甲基的 $+I$ 效应和超共轭效应, 所以它对(A)和(C)的正电荷中和就多一些, 即苯环上正电荷分散的多一些, 故这两种芳基正离子中间体较稳定。而(B)就没有这种稳定作用。由于, 反应中容易生成(A)和(C), 所以反应最终产物主要是邻位和对位取代甲苯。图 4-12 为甲苯硝化所生成三种中间体和三种产物的位能曲线(图中 I_p, I_o, I_m 分别表示对位、邻位、间位芳基正离子中间体的活化能)。

甲苯硝化的位能图说明, 硝化时, NO_2^+ 取代在甲基的邻、对位从位能上说是有利的。

2. 羟基 羟基是一个较强的邻对位定位基。从诱导效应来看, 羟基是吸电

图 4-12 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 进行一元硝化的位能曲线

子的,使苯环电子云密度降低。但是羟基氧原子上的未共用电子对与苯环形成了 $p-\pi$ 共轭体系,氧上的电子云较多地向苯环转移。总的结果,共轭效应占主导作用。因此,羟基增加了苯环的电子云密度,特别是在羟基的邻位和对位增加的较多,所以,在亲电取代反应中,苯酚比苯容易,而且主要产物是邻位和对位异构体。

(苯酚分子中 $p-\pi$ 共轭电子转移情况)

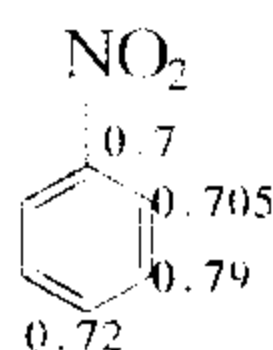
其它的邻对位定位基(除卤素外)也具有类似于甲基或羟基的电子效应。

对于卤素来说,虽然 $p-\pi$ 共轭效应能使苯环电子云密度增高,但卤素的电负性较大,所以,总的结果使苯环上的电子云密度降低,故卤素对苯环的亲电取代反应有致钝作用。然而,卤素的定位效应和动态共轭效应有密切关系,在亲电试剂进攻苯环时,邻、对位取代形成的芳基正离子中间体的稳定作用比间位取代要大,故过渡状态所需活化能比间位取代时要小,所以邻、对位取代速率比间位大,所以卤素仍属于邻对位定位基。

(二) 间位定位基

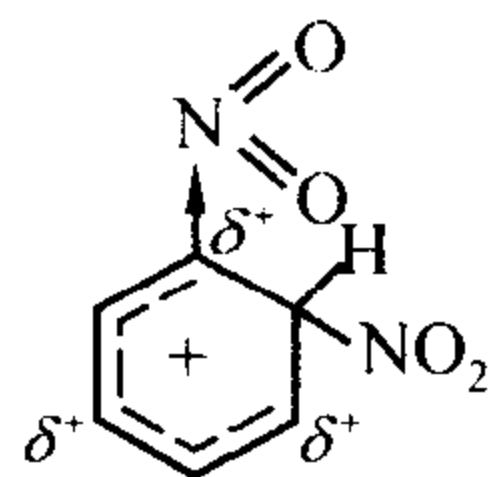
间位定位基都是吸电子基,使苯环的电子云密度降低,所以在亲电取代反应中就比较困难。下面以硝基苯为例来说明间位定位基的定位作用。

在硝基苯中,硝基的氧和氮的电负性都比碳大,所以硝基产生的 $-I$ 效应,使苯环的电子云密度降低。同时硝基上 $\text{N}=\text{O}$ 双键的 π 轨道与苯环的大 π 键构成了 $\pi-\pi$ 共轭体系,产生的吸电子共轭效应,也使苯环电子云密度大幅度地降低。特别是邻位和对位降低最多,而间位相对来说降低要少一些。量子化学对硝基苯各碳原子上的电子云密度计算的结果也证明了这一点:

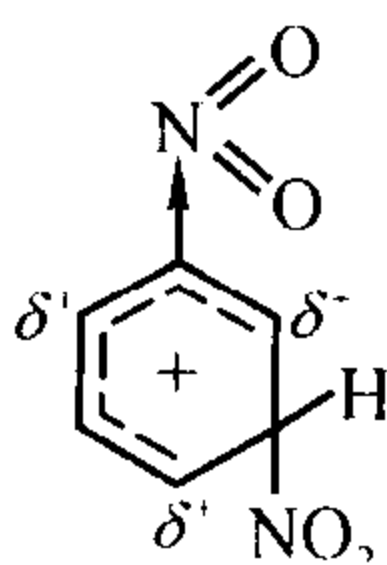


由于硝基的取代降低了整个苯环的电子云密度,所以硝基苯比苯难以进行亲电取代反应,但由于间位的电子云密度比邻、对位要降低得少一些,所以在亲电取代反应中,亲电试剂主要进攻在间位。

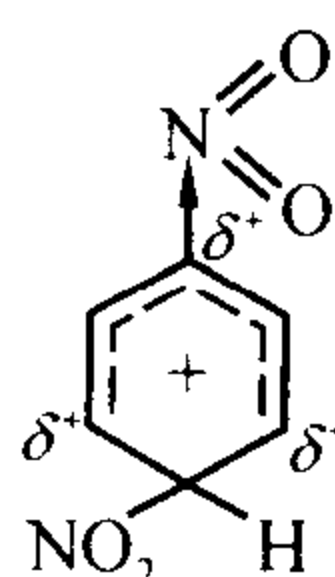
硝基苯的间位定位作用还可以由下面的分析来说明。硝基苯和亲电试剂 E 发生反应时,可能生成下列三种芳基正离子中间体:



(D)



(E)



(F)

在(D)和(F)中,硝基直接同带部分正电荷的碳原子相连,而在(E)中,硝基同带部分正电荷的碳原子不直接相连。由于硝基的吸电子作用,使得(D)和(F)中的正电荷比(E)中更为集中,因此(E)比(D)和(F)稳定。换言之,反应中芳基正离子中间体(E)较(D)和(F)容易生成,故产物主要是间位的。

其它的间位定位基也具有类似硝基的电子效应。

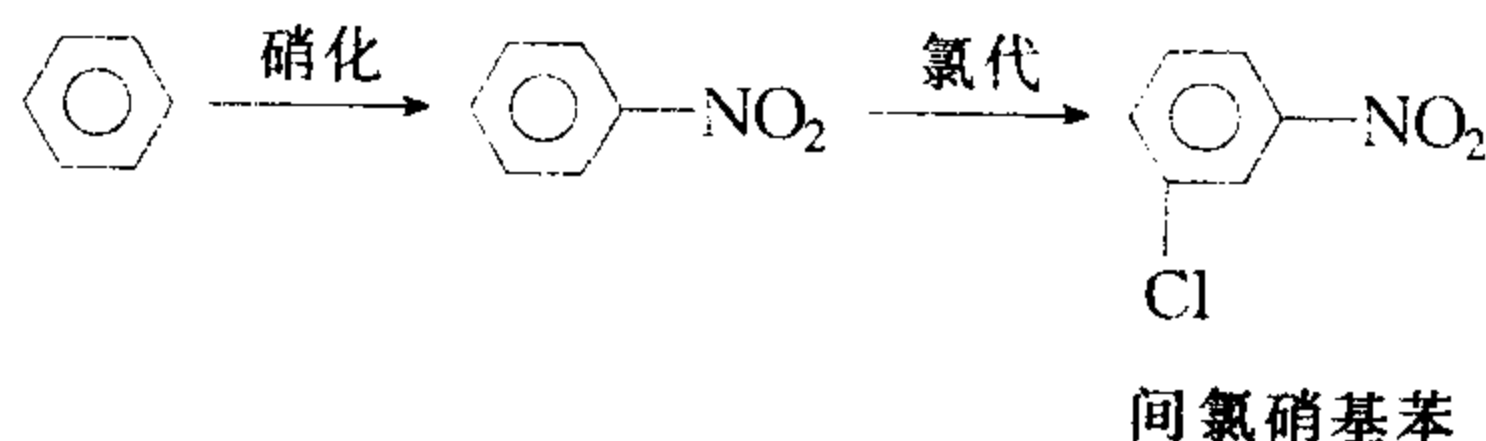
三、定位规律的应用

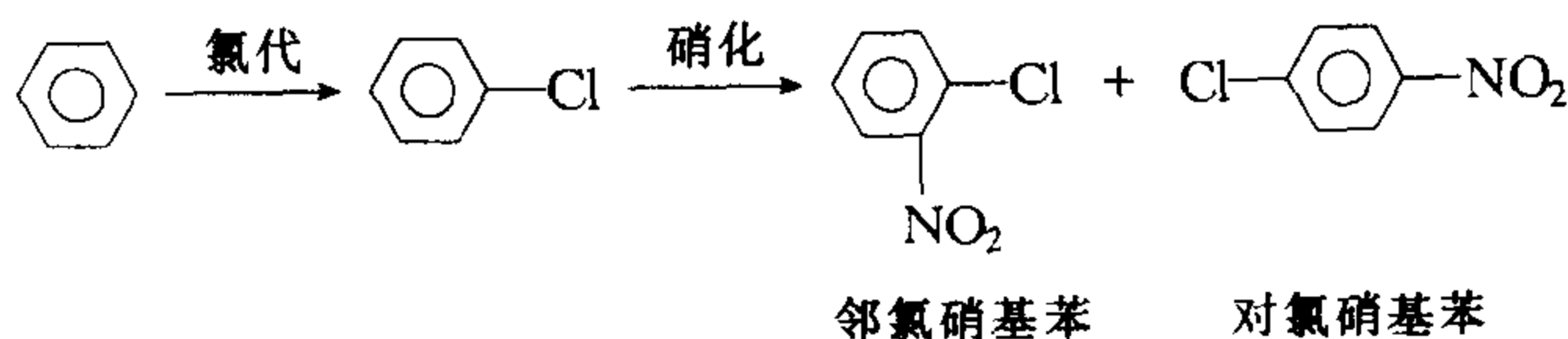
学习定位规律的目的,在于应用这个规律来指导生产和科学研究。定位规律的用途主要有两个方面:

1. 预测反应的主要产物 根据定位基的性质,可以判断新引入取代基的取代位置,从而就知道取代反应主要生成什么产物。

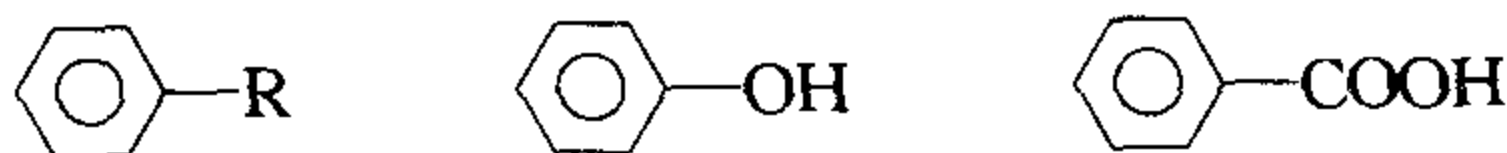
这里,应该指出,在预测反应的主要产物时,还要考虑到空间位阻和反应条件对生成主要产物的影响,例如,由于空间位阻的关系,间二甲苯硝化的主要产物是 4 位取代物,而不是 2 位取代物。

2. 选择适当的合成路线 例如,从苯出发合成间硝基氯苯,应先硝化,后氯代;若要合成邻、对位硝基氯苯,则要先氯代,后硝化:





问题 4-6 用箭头表示出下列化合物硝化的位置：

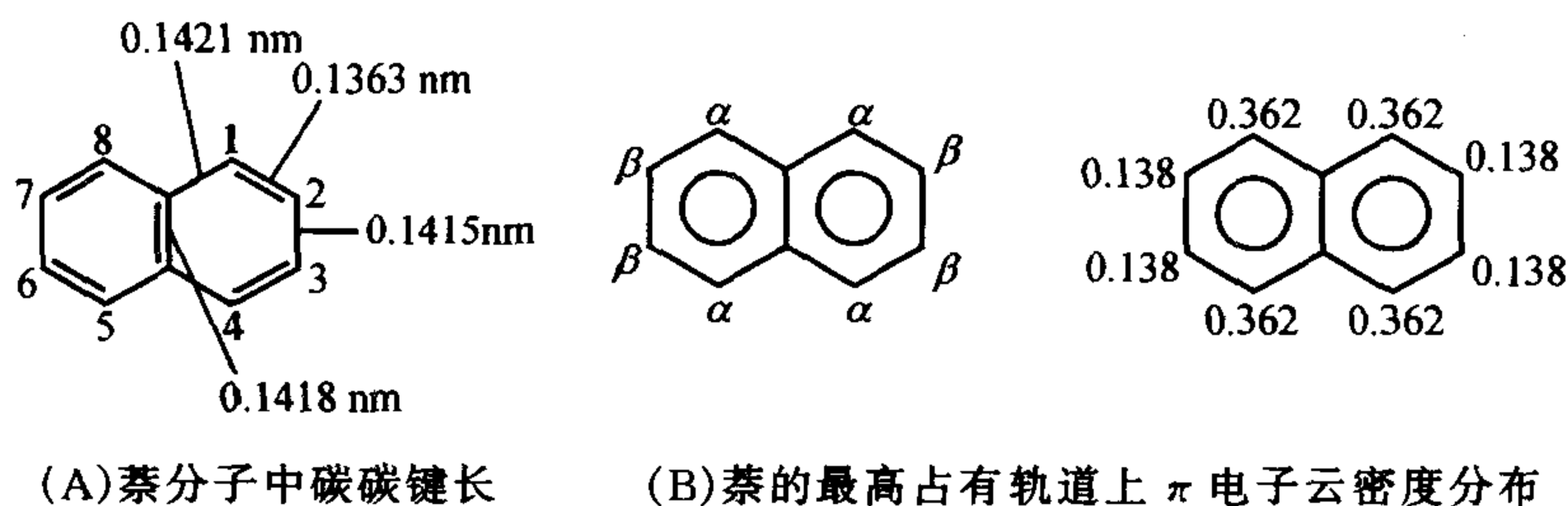


第九节 稠环芳香烃

一、萘

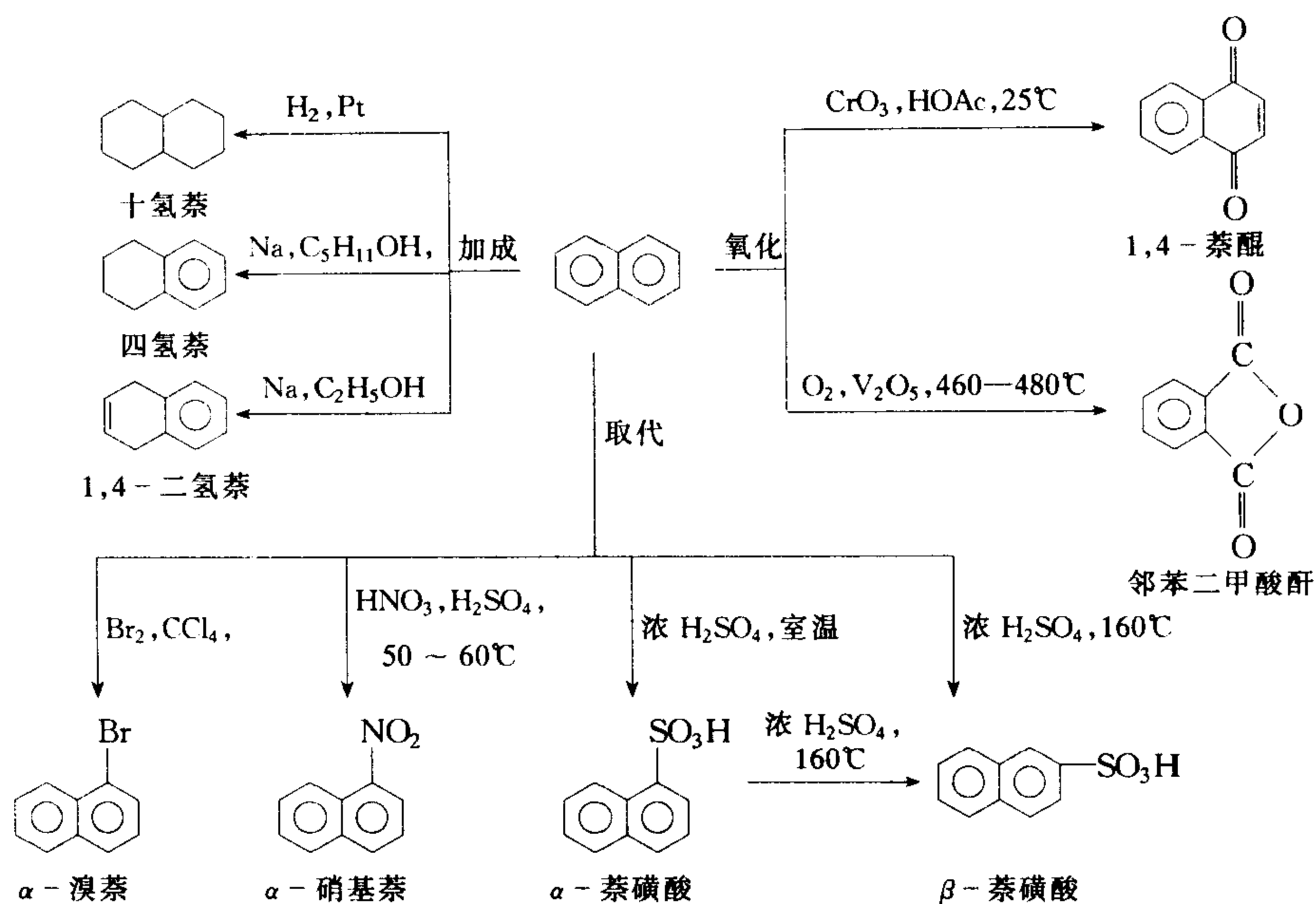
萘的分子式为 C_{10}H_8 ，白色片状晶体，熔点 80.2°C ，沸点 218°C ，有特殊臭味，易升华，不溶于水，易溶于酒精。常用作防蛀剂，工业上用它制备邻苯二甲酸酐。

萘的结构可以看作是两个苯环共用两个碳原子而稠合起来的。像苯一样，它难于发生加成反应，易发生亲电取代反应。它比较稳定，其燃烧热比假定它是含五个 $\text{C}=\text{C}$ 的不饱和脂环烃而计算出来的值要低 $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。说明萘分子中各碳原子上的 p 轨道也相互重叠形成了大 π 键。可是，这个数值又不是苯低于环己三烯值的二倍 ($2 \times 152 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 304 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，说明萘不如苯稳定。所以萘和苯相比，易起加成反应和氧化反应，这些反应往往只进行到形成取代苯的阶段为止，进一步的加成和氧化就需要较剧烈的条件。另外，萘的亲电取代也比苯容易，例如，卤代反应甚至不需要路易斯酸作催化剂。X 射线分析证明，萘不同于苯，分子中碳碳键不一样长，参看(A)：



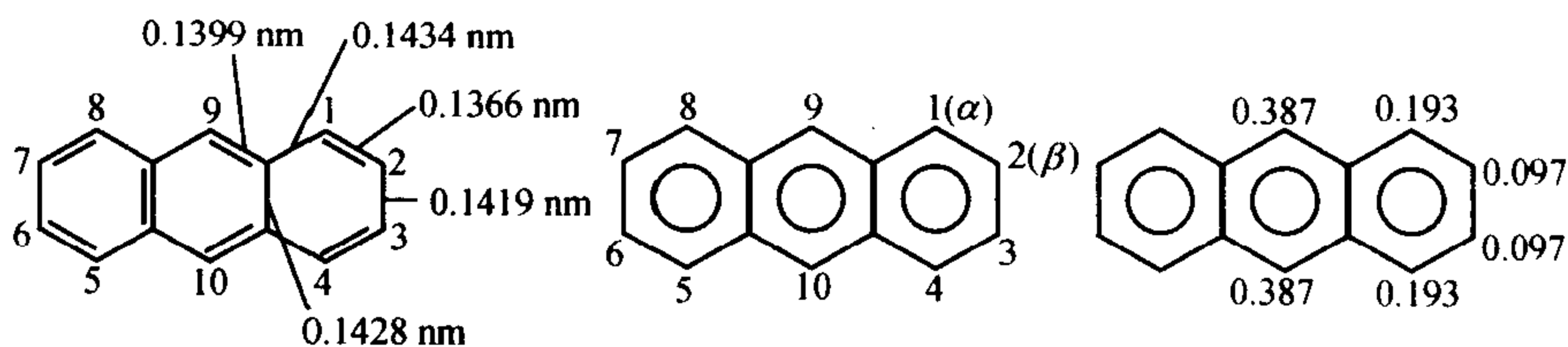
福井谦一根据分子轨道理论计算出了萘分子最高占有轨道上 π 电子云的密度，参看(B)。由(B)可以看出，萘的 α 位电子云密度比 β 位高得多，所以亲电

取代反应主要发生在 α 位。萘的主要反应图示如下：



二、蒽

蒽的分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, 白色片状晶体, 具有浅蓝色荧光, 熔点 217°C , 沸点 339.9°C , 不溶于水, 难溶于乙醇、乙醚等, 但可溶于苯。蒽的结构式可以看作是由三个苯环沿直线稠合而成的, 分子中所有原子都在同一平面上, 构成十四个 π 电子的共轭体系。它的稳定性比萘小, X 射线分析表明, 蒽分子中碳碳键长不一样, 参看(C):



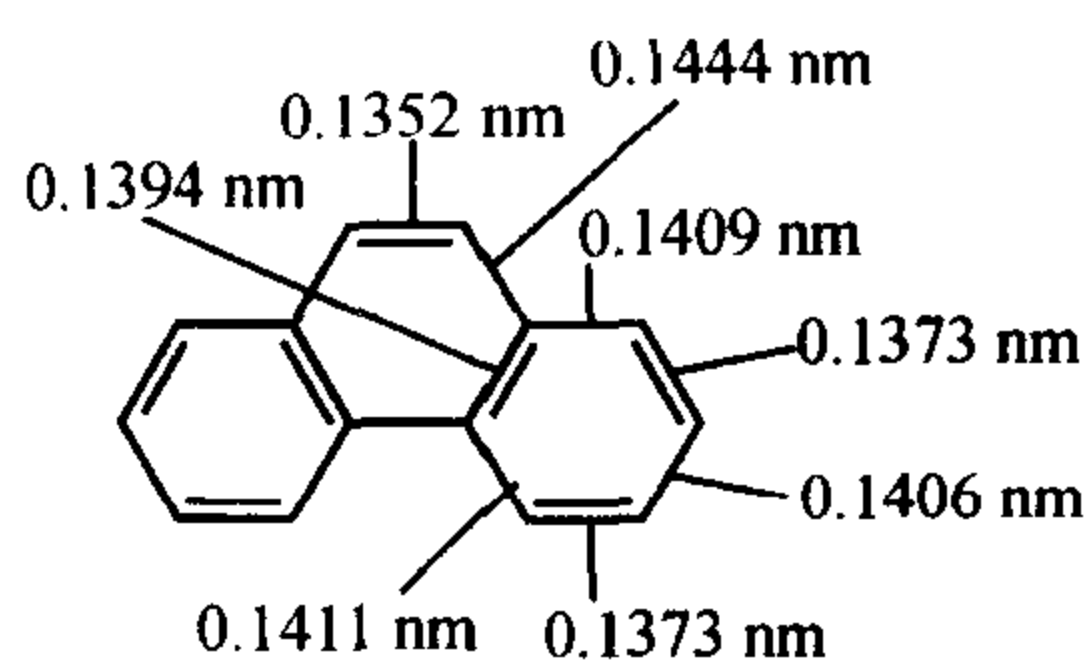
(C) 蒽分子中碳碳键长

(D) 蒽的最高占有轨道上 π 电子密度分布

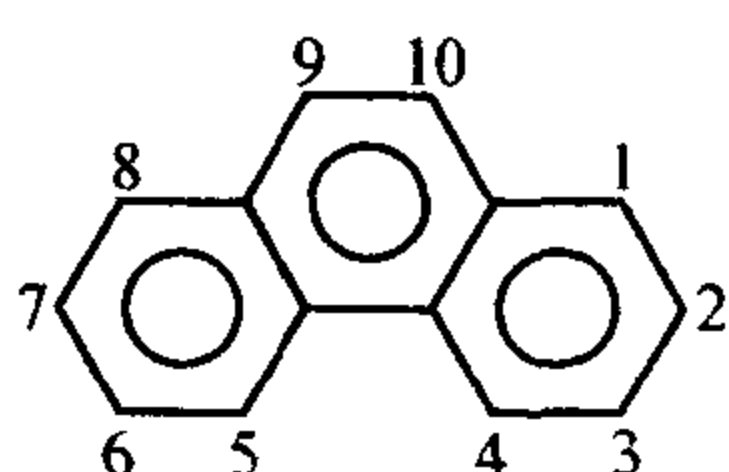
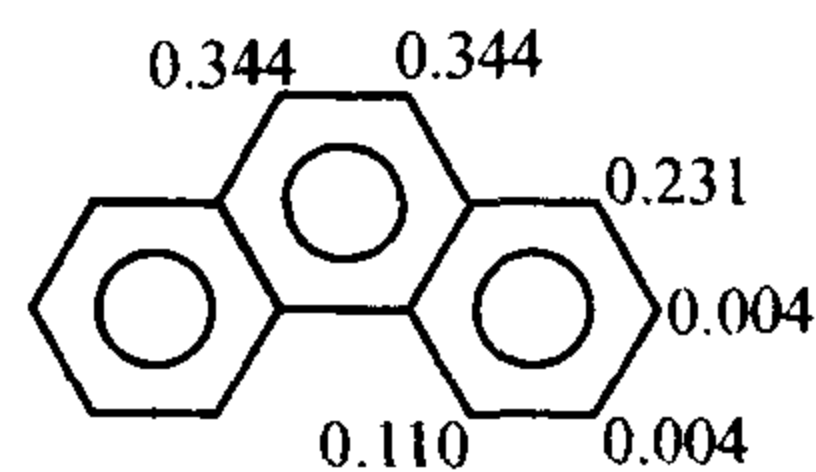
实验表明, 蒽的化学性质比萘更活泼, 容易发生氧化、加成、亲电取代反应。福井谦一对蒽分子电子云密度的计算说明, 蒽的 γ 位电子云密度最大, 参看 (D), 故 γ 位在亲电取代反应中最活泼, 所以许多反应常发生在 γ 位上。

三、菲

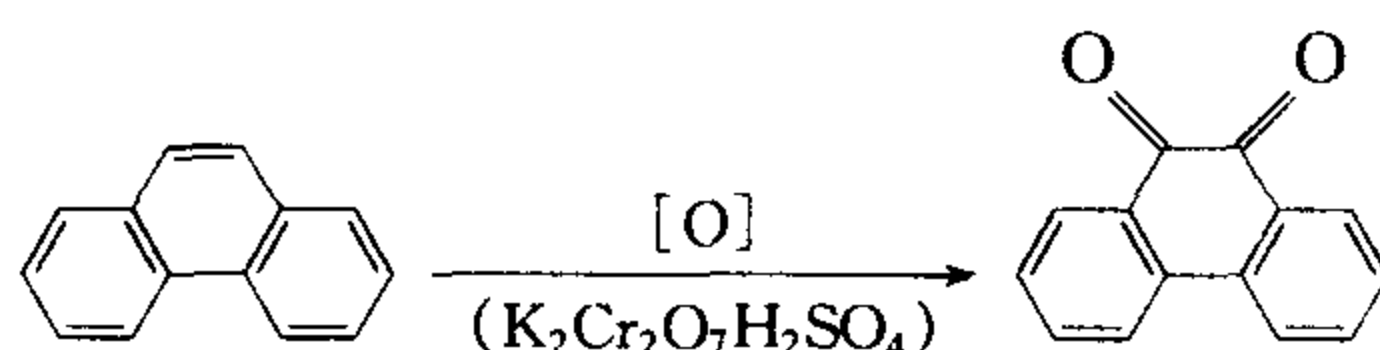
菲是蒽的同分异构体。白色片状晶体,熔点 100.5°C ,沸点 340°C ,不溶于水,能溶于甲苯、乙醇等。菲的结构式可以看作是三个苯环角式稠合而成的,分子中所有的原子也都在同一平面上,构成十四个 π 电子的共轭体系。X 射线分析表明,菲分子中碳碳键长也不一样,参看(E)。



(E) 菲分子中碳-碳键长

(F) 菲的最高占有轨道上 π 电子密度分布

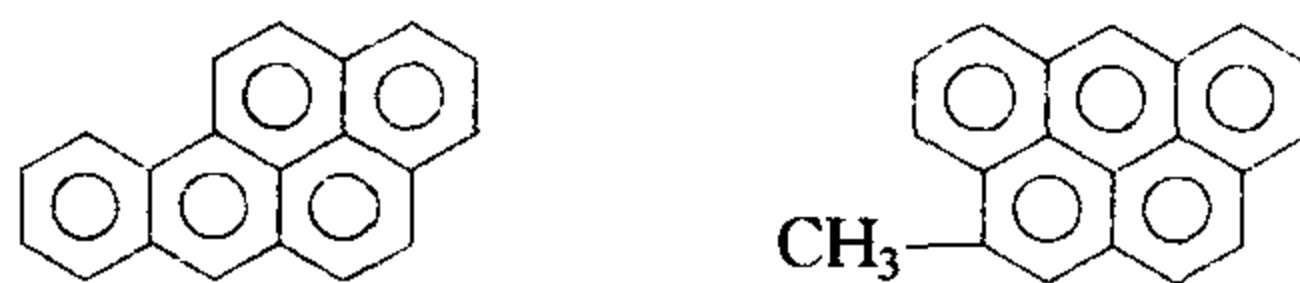
菲的化学性质与蒽相似。福井谦一对菲分子电子云密度的计算说明,菲的 9、10 位电子云密度最大,参看(F),故 9、10 位易发生氧化、加成和取代反应。例如:



菲醌是一种农药,为橙红色晶体,不溶于水,可用于防治小麦赤霉病、红薯黑斑病等,并可作为小麦、棉花拌种剂。氢化菲的衍生物对生命科学十分重要,是甾醇、胆汁酸、性激素的主要构成部分。

四、其它稠环芳烃

煤焦油中除含有萘、蒽、菲外,还存在着一些更高级的稠环芳香烃,其中有些稠环芳香烃具有致癌作用,例如 3,4-苯并芘和 2-甲基-3,4-苯并芘等。

五、 C_{60}

C_{60} 是碳的一种新的同素异形体,于 1985 年由石墨合成。与金刚石和石墨不同, C_{60} 具有固定的分子式,即 C_{60} 。它是由 12 个五元环和 20 个六元环组成的

32 面体笼状结构,分子呈高度对称的球形。 C_{60} 分子中含有的 30 个 $C=C$ 双键构成球壳上的三维共轭体系, C_{60} 的性质与平面稠环芳烃不同,“芳香性”也不明显。但它的碳碳双键可以与自由基、亲核试剂、还原剂、双烯体以及零价过渡金属络合物等发生反应。因此, C_{60} 既能接受电子,又能释放电子,表现出供、受电子体的双重性质。现在研究表明, C_{60} 及其衍生物在超导、光电导及催化特性等方面有较广阔的应用前景。

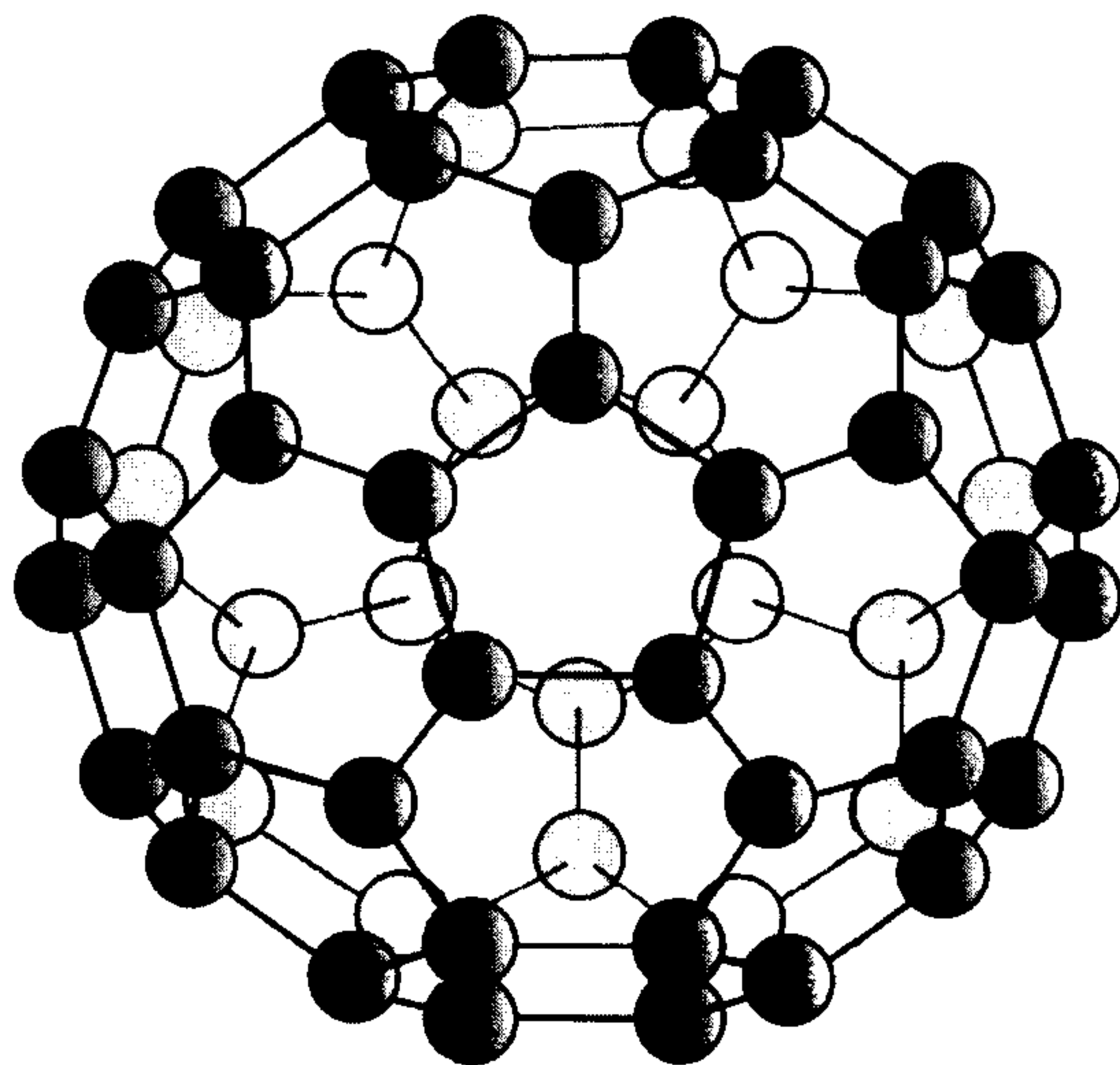


图 4-13 C_{60} 结构

第十节 芳香性及休克尔(Hückel)规则

前面讨论的芳香烃都含有苯环结构,都具有不同程度的芳香性。所谓芳香性,从广义上讲,是指下列特性:

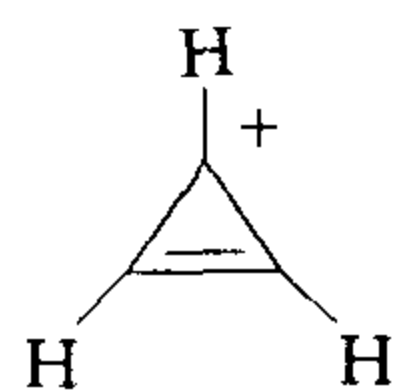
1. 分子必须是平面环状的或接近于平面环状的闭合共轭体系。
2. 容易发生亲电取代反应,难发生加成反应。
3. 具有高稳定性,即氢化热和燃烧热都比较低。

凡是由于 π 电子在平面环状体系内形成大 π 键而达到稳定的化合物,都一定具备以上每个性质,换言之,如果要判断一个化合物有没有芳香性,必须用上面三条逐一检查,缺一不可。

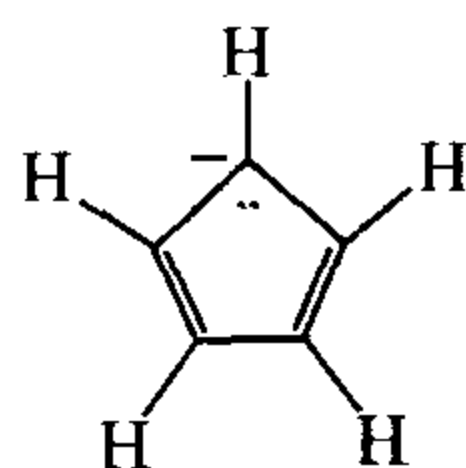
1931 年休克尔用分子轨道法计算了单环多烯的 π 电子能级,提出了一个判断芳香体系的简便规则:凡含有 $4n+2$ ($n=0,1,2,3,4\cdots$) 个 π 电子的单环平面体系,都具有芳香性。亦即含有 2, 6, 10, 14, \cdots 个 π 电子的环状共轭化合物,

都属芳香族化合物。这个规则称为 $4n+2$ 规则或休克尔规则。

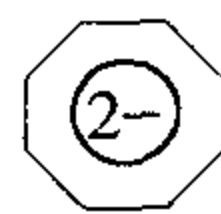
按照休克尔规则,许多烃类化合物的分子中虽然没有苯环结构存在,但仍具有芳香性,故把这类化合物称做非苯芳香烃,例如,环丙烯正离子(属环状二 π 电子体系);环戊二烯负离子(属环状六 π 电子体系)和环辛四烯负离子(属环状十 π 电子体系):



环丙烯正离子



环戊二烯负离子

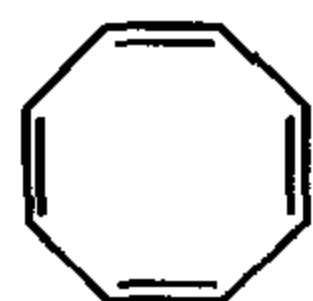
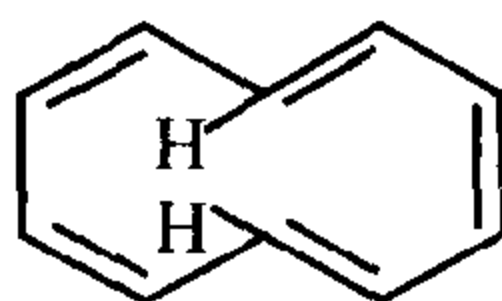
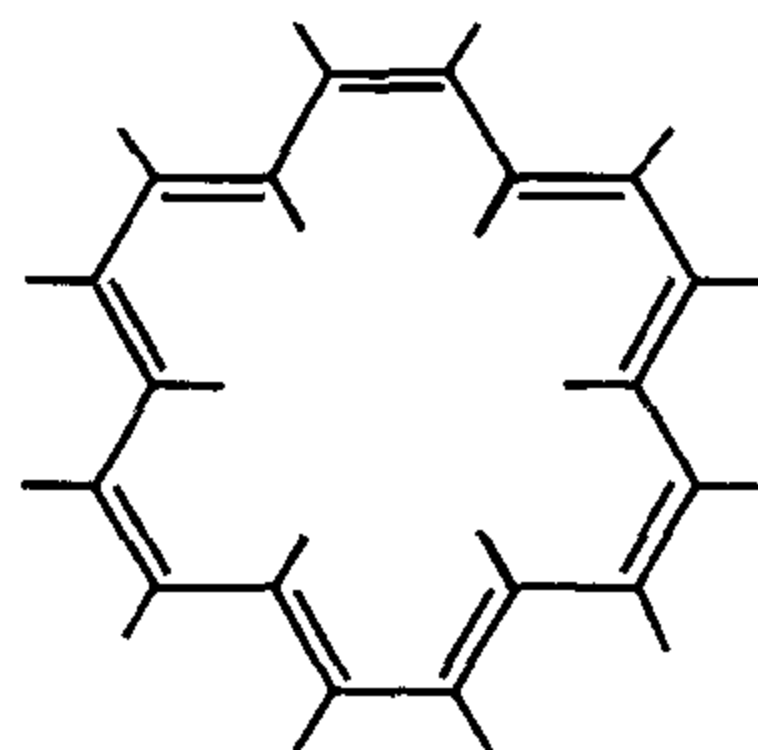


环辛四烯负离子

此外,现在还合成出许多大环非苯芳香体系。由于这类化合物是具有交替单双键的单环多烯烃,故通称为轮烯。这类化合物是否是芳香体系,主要由下列条件决定:

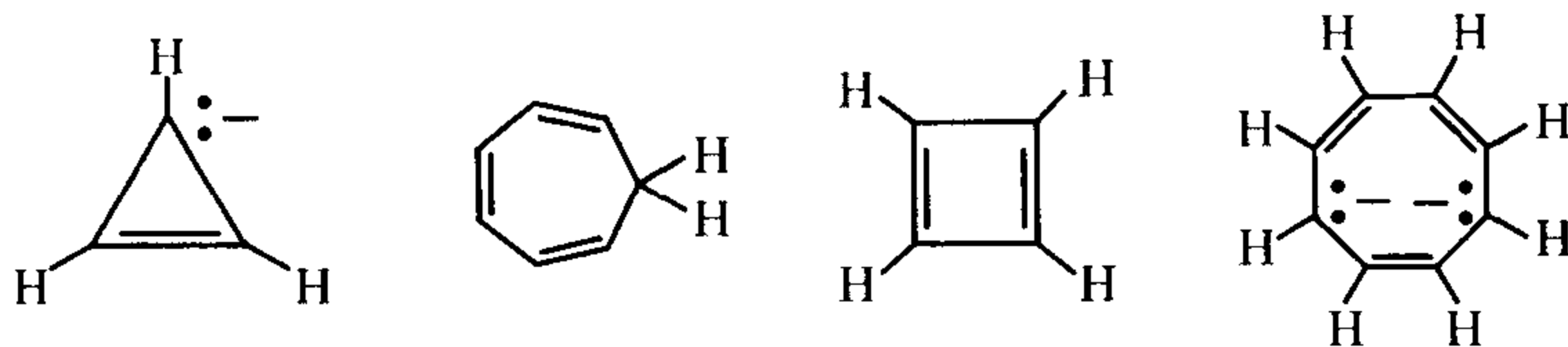
1. 共平面性或接近共平面,平面扭转不大于 0.1 nm。
2. 轮内氢原子间没有或具有很小的空间跨环排斥作用。
3. π 电子数目符合 $4n+2$ 规则。

例如,在下面的三个化合物中,环辛四烯([8]轮烯)分子中 π 电子数为 8,不符合 $4n+2$ 规则,故没有芳香性。环癸五烯([10]轮烯)的 π 电子数为 10,虽然符合 $4n+2$ 规则,但轮内跨环氢原子具有强烈的排斥作用,使分子中的原子不在同一平面,故也没有芳香性。在[18]轮烯分子中,有 18 个 π 电子,符合 $4n+2$ 规则,经 X 射线分析,轮中碳碳键长几乎相等,整个分子基本上处于同一平面上(偏差小于 0.1 nm),说明轮内氢原子斥力很小。实验表明,在把它加热到 230℃ 时仍很稳定,故它是一个典型的非苯系芳香族大环化合物。

环辛四烯
([8]轮烯)环癸五烯
([10]轮烯)

[18]轮烯

问题 4-7 试判断下列哪些化合物具有芳香性?



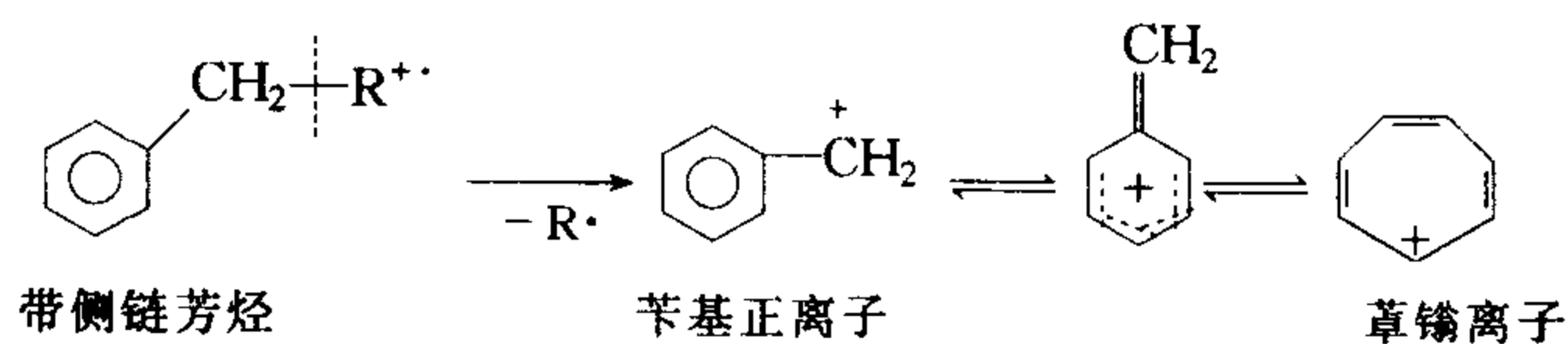
第十一节 芳香烃的波谱分析

紫外光谱 参看第二章第四节。

红外光谱 芳香族化合物有三种特征吸收带: 1. 芳环上 ν_{C-H} $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ (w~m)。2. 骨架振动, 它是由芳香环的扩大和缩小引起的振动, 又叫呼吸振动。一般有三个吸收带, 即 $1525 \sim 1475 \text{ cm}^{-1}$, $1625 \sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1650 \sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ (s)。3. 芳环上 δ_{C-H} (面外) $910 \sim 675 \text{ cm}^{-1}$ (s)。面外变形振动是芳香族化合物红外光谱中最突出和最能提供信息的谱带, 利用它可以判断芳环上的取代情况(取代基的数目和位置)。

核磁共振谱 苯的 6 个质子是等价的, 故苯环质子的信号为单峰, δ 7.3。取代苯质子的化学位移受苯环上取代基的影响很大, 由于取代基不同所产生的影响不同, 所以取代苯质子的共振谱类型较多变。

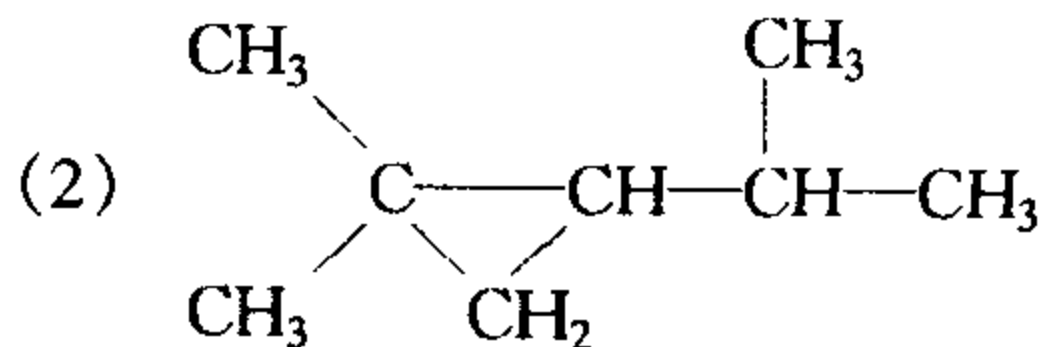
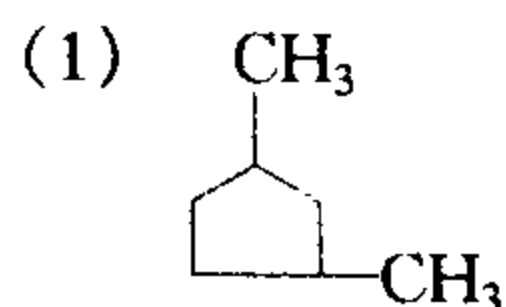
质谱 苯环能使分子离子稳定, 故分子离子峰很明显, 可精确测定 $M+1$ 和 $M+2$ 峰, 便于计算分子式。带侧链的芳烃常发生苄基型裂解, 从而产生苄基离子大峰 (m/e 91, 基峰):

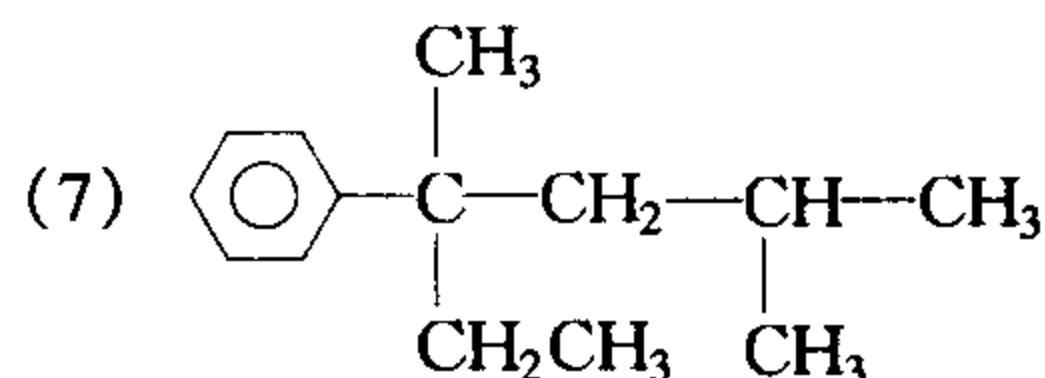
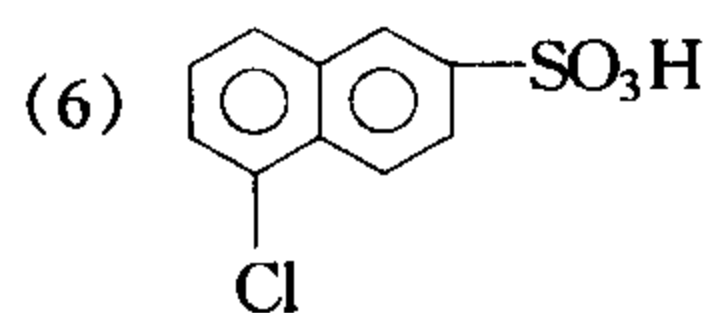
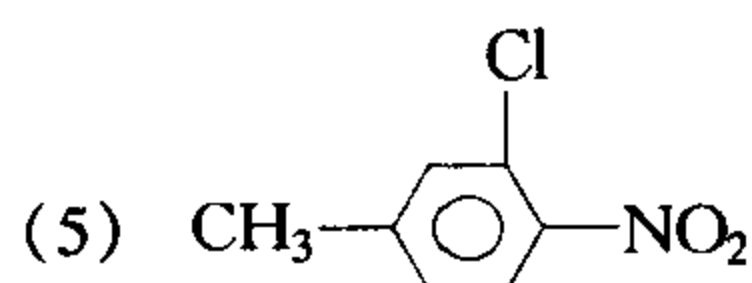
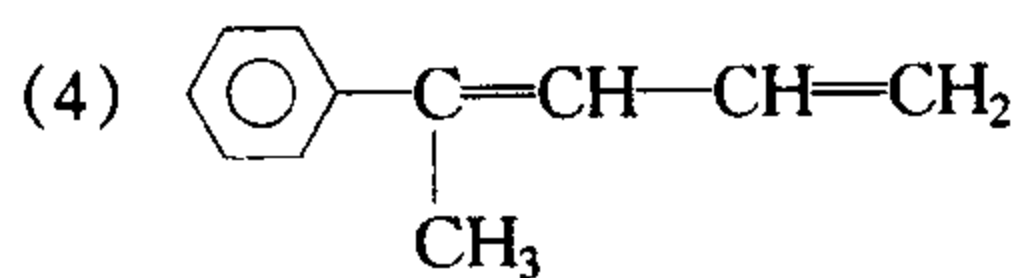
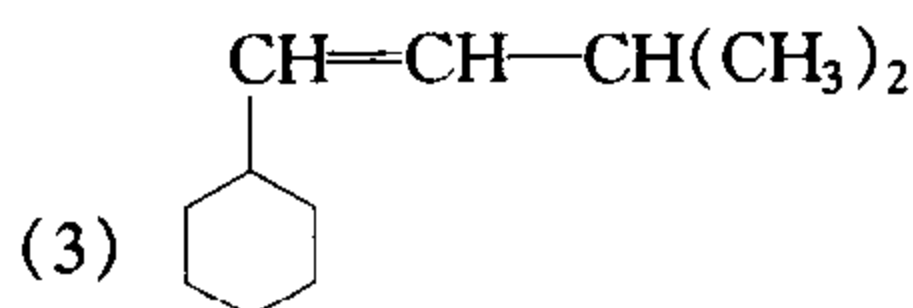


带有正丙基或丙基以上侧链的芳烃(有 γ -氢原子)经麦克拉夫梯重排产生 C_7H_8 离子 (m/e 92)。

习 题

1. 命名下列化合物





2. 写出下列化合物的结构式:

(1) 异丙基环戊烷

(2) 2,3-二甲基环己烯

(3) 顺-1-甲基-4-叔丁基环己烷

(4) 反-十氢化萘

(5) 2-甲基-3-苯基戊烷

(6) 4-苯基-2-戊烯

(7) 4-甲基-1-萘磺酸

(8) 9-溴菲

3. 写出下列化合物的优势构象式,如该化合物有顺反异构体,请指出其优势构象是顺式还是反式。

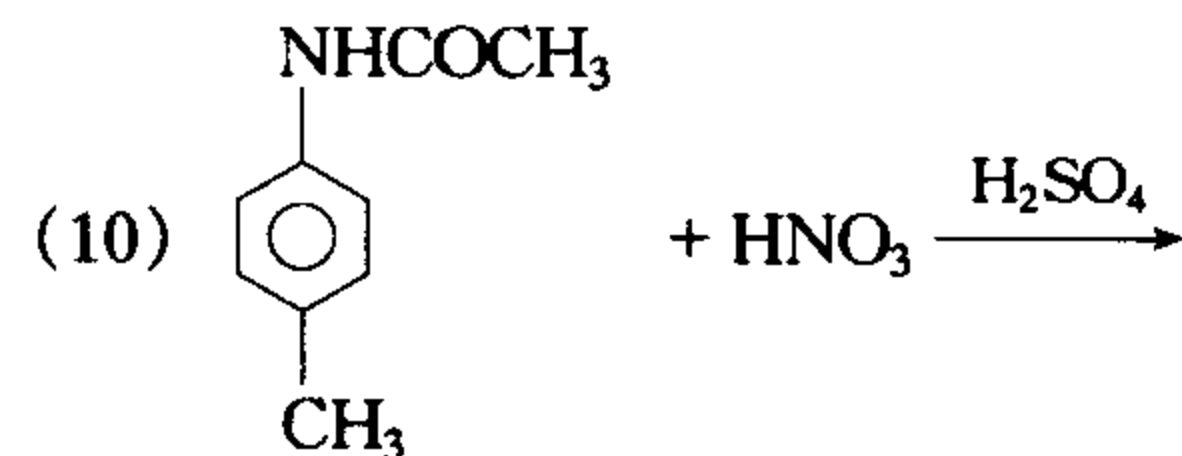
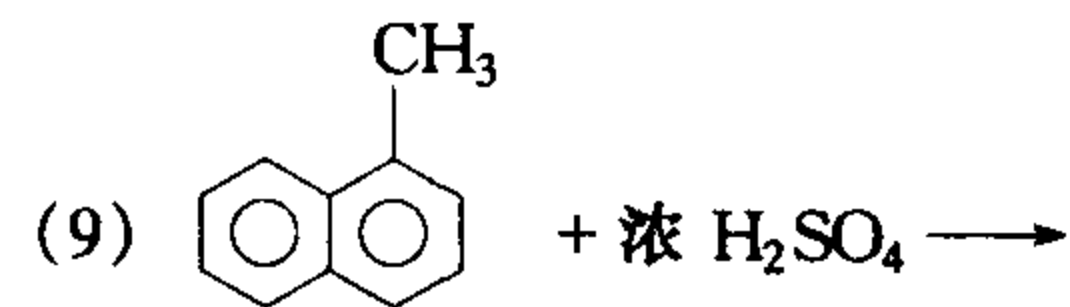
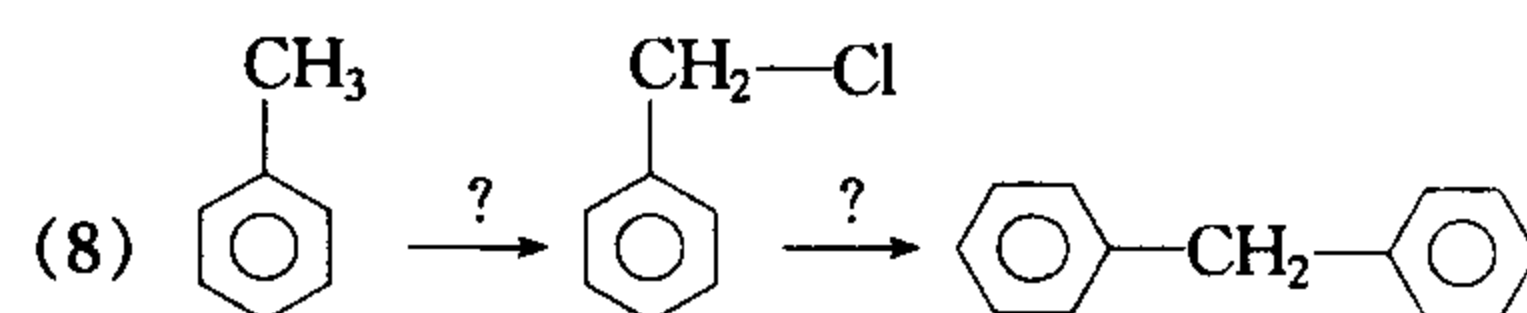
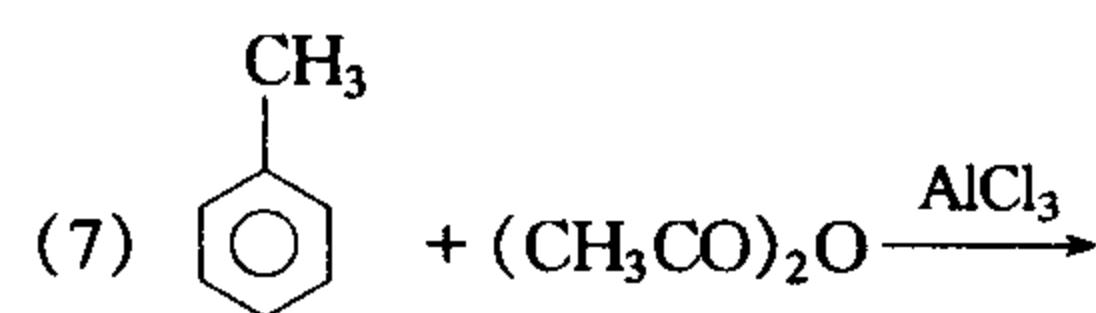
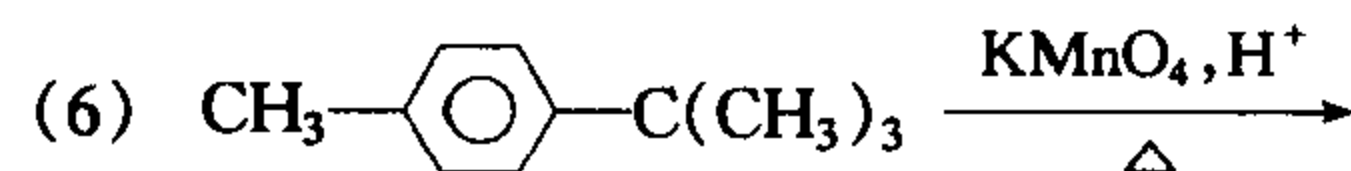
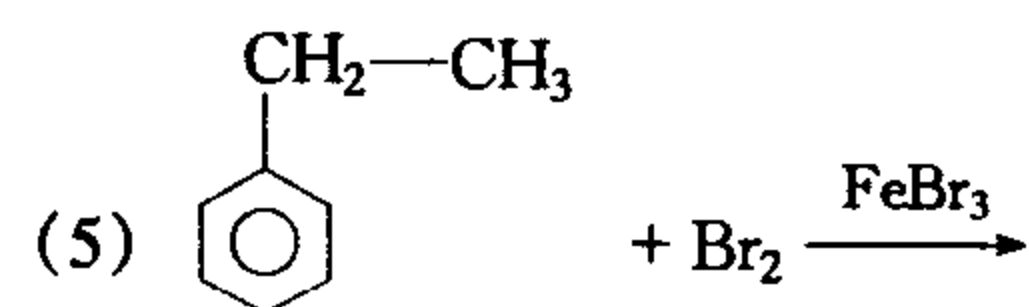
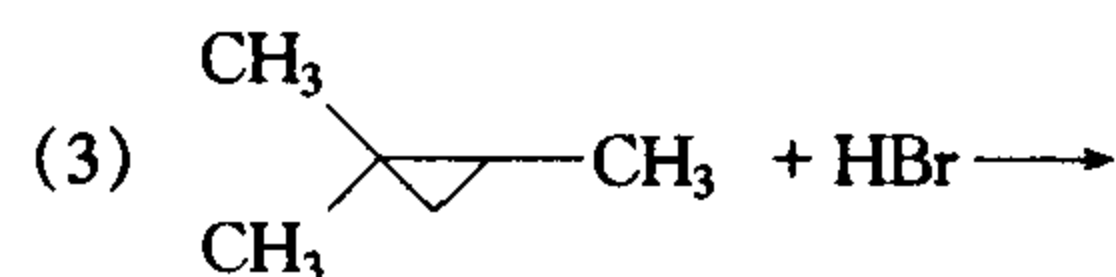
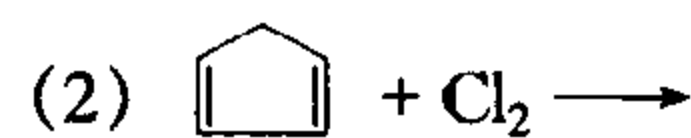
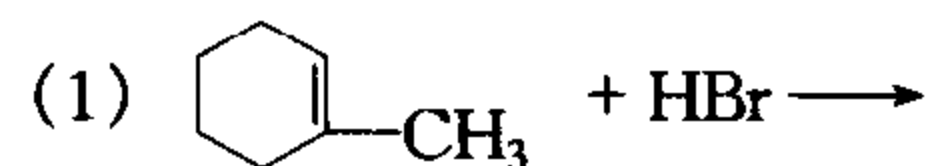
(1) 1,2-二甲基环己烷

(2) 1-甲基-1-异丙基环己烷

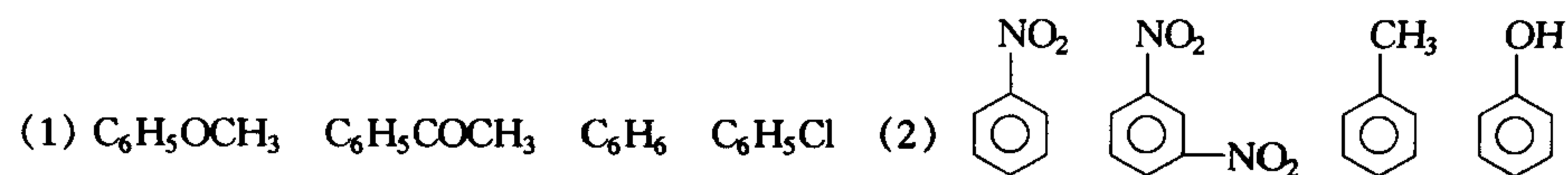
(3) 1-甲基-3-溴环己烷

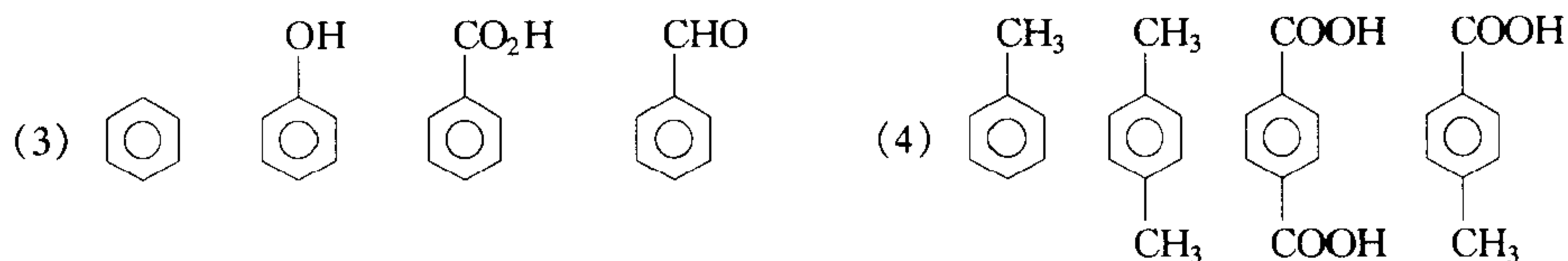
(4) 1,4-二甲基环己烷

4. 完成下列反应式(只写主要产物):



5. 按硝化反应从易到难的顺序排列下列各组化合物:

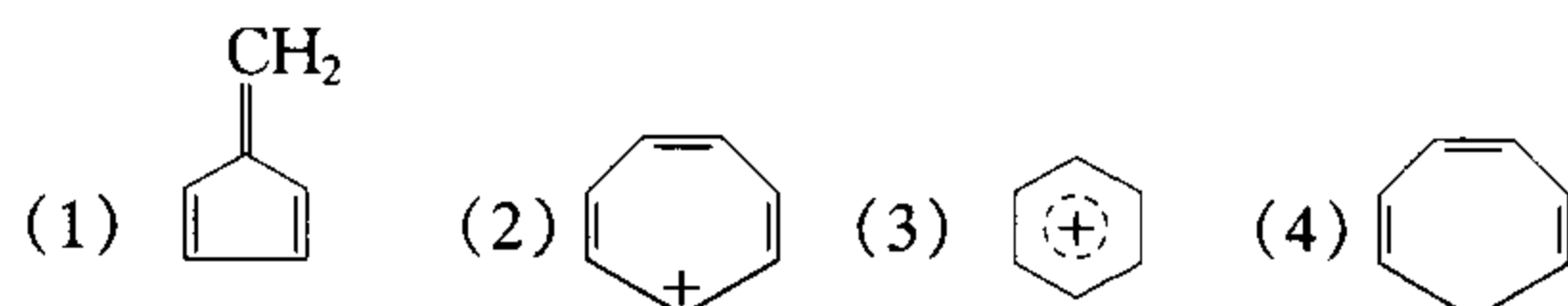




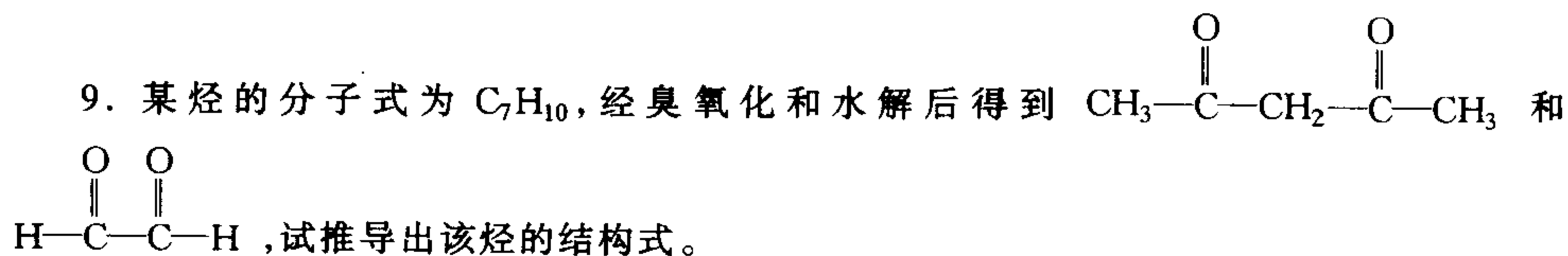
6. 用简单的化学方法区别下列各组化合物:

- (1) 苯 1,3-环己二烯 环己烷 (2) 己烷 1-己烯 1-己炔
 (3) 2-戊烯 1,1-二甲基环丙烷 环戊烷 (4) 甲苯 甲基环己烷 3-甲基环己烯

7. 用休克尔规则判断下列化合物有无芳香性?



8. 化合物(A)分子式为 C_4H_8 , 它能使溴的四氯化碳溶液褪色, 但不能使稀的 $KMnO_4$ 溶液褪色。1 mol(A)和 1 mol HBr 反应生成(B), (B)也可以从(A)的同分异构体(C)与 HBr 反应得到。化合物(C)能使溴的四氯化碳溶液和稀的 $KMnO_4$ 溶液褪色。试推导出化合物(A)、(B)和(C)的结构式, 并写出各步反应式。



10. 以苯为原料合成下列化合物(用反应式表示)

- (1) 对氯苯磺酸 (2) 间溴苯甲酸
 (3) 对硝基苯甲酸甲酯 (4) 对苄基苯甲酸

11. (A)、(B)、(C)三种芳香烃的分子式同为 C_9H_{12} 。把三种烃氧化时, 由(A)得一元酸, 由(B)得二元酸, 由(C)得三元酸。但经硝化时, (A)和(B)都得到两种一硝基化合物, 而(C)只得到一种一硝基化合物。试推导出(A)、(B)、(C)三种化合物的结构式。

12. 某烃的分子式为 $C_{10}H_{16}$, 能吸收 1 mol 氢, 分子中不含甲基、乙基和其它烷基。用酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化, 得到一个对称的二酮, 其分子式为 $C_{10}H_{16}O_2$ 。试推导这个烃的结构式。

第五章 旋光异构

有机化学中的同分异构现象可分为两大类：构造异构和立体异构。分子中原子相互连接的次序不同而产生的异构现象叫做构造异构，例如碳链异构、官能团异构和官能团位置异构等。分子中原子相互连接次序相同，但它们在空间的排布方式不同产生的异构现象叫做立体异构，例如构象异构、顺反异构和旋光异构(或叫对映异构)。

什么是旋光异构呢？两种立体异构体互相对映，互为镜像，具有相同的理化性质，但它们对平面偏振光却具有不同的旋光性能，这种立体异构现象叫做旋光异构现象。这些旋光性不同的立体异构体叫做旋光异构体。

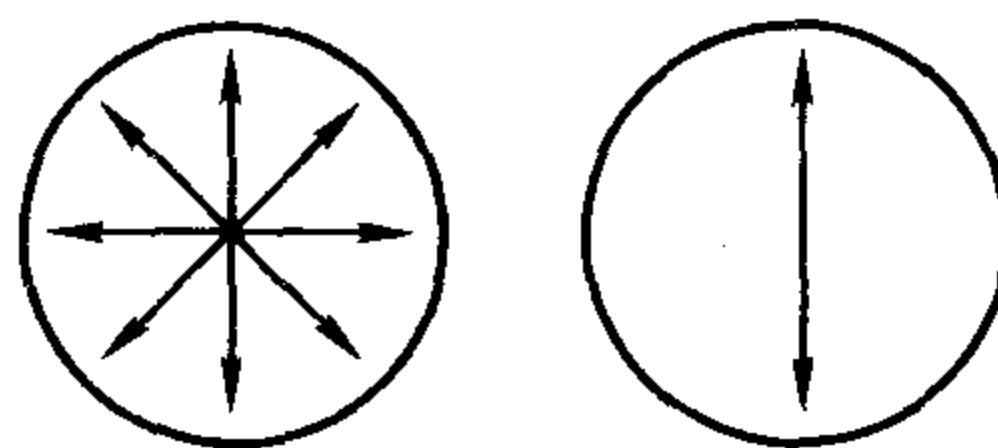
第一节 物质的旋光性质

一、偏振光和旋光性

光是一种电磁波，它是振动前进的，其振动方向垂直于前进方向。普通光是由各种波长的光波所组成，如图 5-1(A)表示一束普通光的横截面。光是从纸后面垂直向上前进的，双箭头表示不同波长的光可能的振动方向。

如果我们使普通光(或单色光)通过一个尼科尔(Nicol)棱镜，它只允许在与其晶轴相平行的平面上振动的光线通过，所以通过棱镜后的光波便只在一个平面上振动，如图 5-1(B)。这种只在一个平面上振动的光叫做平面偏振光，简称偏振光或偏光。偏振光的振动平面叫做偏振面。

偏振光在物质中传播时，某些物质如空气、水、乙醇等对偏振光没有影响，偏振光透过它们以后仍然维持原来的振动方向。另一些物质，如葡萄糖、乳酸等能使透过它们的偏振光的振动平面旋转一定的角度，如图 5-2。这种能使偏振光振动平面发生旋转的性质，叫做旋光性或光学活性。具有旋光性的物质，叫做旋光性物质或光学活性物质。使偏振光振动平面旋转的角度叫做旋光度。使偏振平面向右旋转(顺时针方向)的叫做右旋，用“+”或“*d*”表示；向左旋转(逆时针



(A) 普通光

(B) 偏振光

图 5-1 光振动平面示意图

方向)的叫做左旋,用“-”或“ l ”表示。

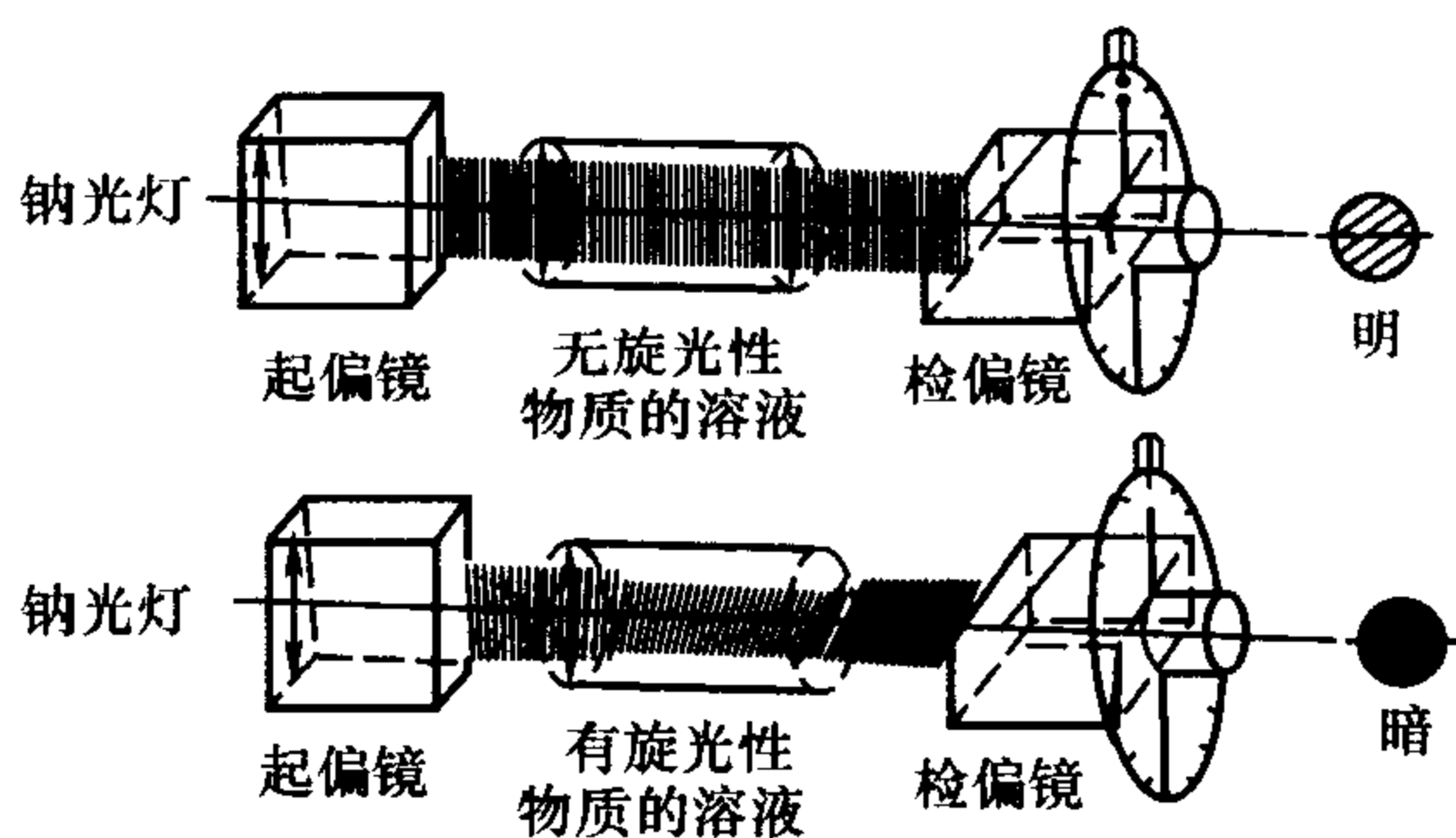


图 5-2 物质的旋光性

二、旋光仪的构造和比旋光度

物质的旋光度是用旋光仪测定的。旋光仪的基本构造如图 5-3 所示。

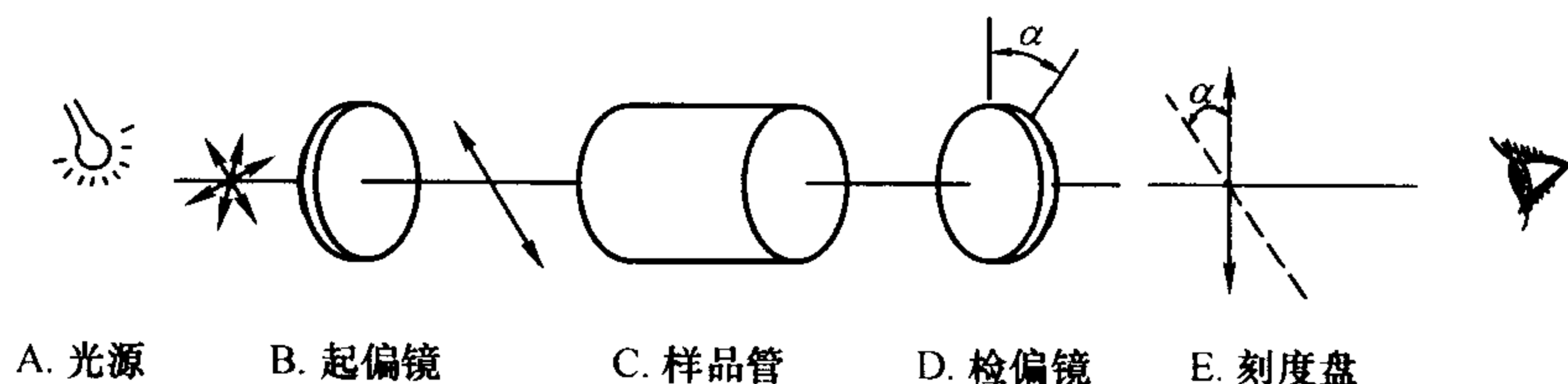


图 5-3 旋光仪构造示意图

在旋光仪中,起偏镜 B 是固定不动的尼科尔棱镜,其作用是将光源 A 射来的光变成偏振光;检偏镜 D 同回转刻度盘 E 相连,它是可以转动的尼科尔棱镜,用以测定偏振光的振动平面被旋光性物质旋转的角度和方向,其数值可在刻度盘 E 上读出。把两个棱镜的晶轴相互平行时定为刻度盘的零点。

在测定时,若样品管中放入的是非旋光性物质(如水和乙醇等),偏振光经过样品管后振动面未发生变化,故它仍能通过检偏镜。由于检偏镜未经转动,刻度盘仍处在零点。若管中盛入旋光性物质(如葡萄糖和乳酸等的溶液),偏振光在经过样品管后,其振动面就被向右(或向左)旋转了一定的角度,从而使偏振光不能完全通过检偏镜。此时,必须将检偏镜相应地向右(或向左)旋转同一角度,偏振光才能完全通过。在转动检偏镜时,刻度盘也随着转动,所以从刻度盘上读出的度数就是被测物质的旋光度。

每一种旋光性物质都有一定的旋光度,但物质的旋光度随物质的浓度、样品

管的长度、测定时的温度和所用光的波长等不同而变化。为了能比较物质的旋光性能,通常规定每毫升含 1 g 旋光性物质的溶液放在 1 dm 长的样品管中测得的旋光度为该物质的比旋光度,通常用 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 表示,比旋光度是旋光性物质特有的物理常数。 t 为测定时的温度,一般为室温(20℃或 25℃); λ 为所用光源的波长,一般采用钠光($\lambda = 589.3 \text{ nm}$,用 D 表示),例如,肌肉中产生的乳酸比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 为 $+3.8^\circ$,这表明在 20℃ 用钠光作光源时测得的肌肉乳酸比旋光度为右旋 3.8° 。

旋光性物质在其它浓度(ρ_{B})和管长(l)下测得的旋光度(α)可以用下面公式换算成它的比旋光度:

$$[\alpha]_{\text{D}}^t = \frac{\alpha}{\rho_{\text{B}} \times l}$$

式中, ρ_{B} 的单位为 g/mL, l 的单位为 dm。

当被测物质为液体时,可直接用旋光仪测定,在计算比旋光度时,需把上式中的 ρ_{B} 换成该物质的密度(ρ)。

当被测物质是固体时,需要将其配成溶液,所用溶剂也影响物质的旋光度,因此,在用非水溶剂时,必须注明溶剂的名称和溶液的浓度。

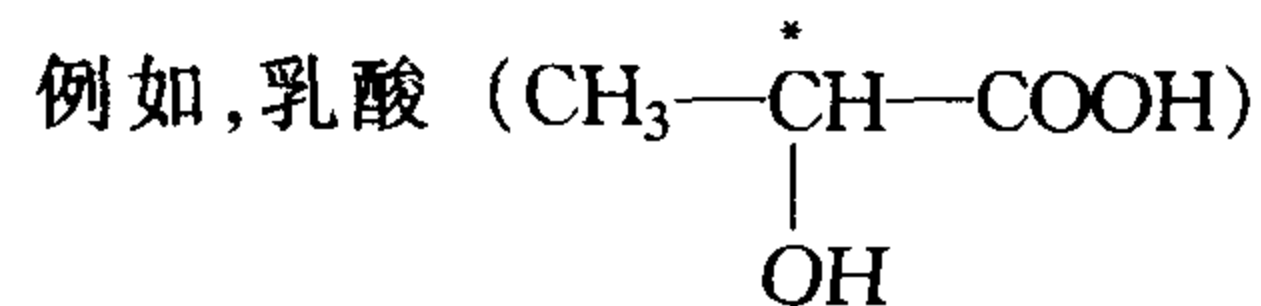
上面的公式不仅可以用来计算物质的比旋光度,也可以利用比旋光度测定物质的浓度或鉴定物质的纯度。

问题 5-1 一个 4.2 g 的未知物被溶解于 250 mL 四氯化碳中,然后用 25 cm 长的样品管在钠光灯下测得这种溶液的旋光度 $\alpha = -2.5^\circ$,计算这个化合物的比旋光度。

第二节 旋光性与分子结构的关系

一、手性和分子的对称性

任何物体都有一个镜像。但有些物体可以和它的镜像完全重合,有些物体则不能,例如,圆球同它的镜像可以完全重合;但是我们的左右手,它们也互为镜像,却不能完全重合。这种实物与镜像不能完全重合的特征称为手征性或手性(chirality)。具有手性的分子叫做手性分子。例如,乳酸



与它的镜像是不能完全重合的,因此它属于手性分子;而二氯甲烷(CH_2Cl_2)与它的镜像可以完全重合,故属于非手性分子。

实践证明,凡具有手性的分子都有旋光性,而非手性分子就没有旋光性,所以分子的手性是引起旋光性的根本原因。

考察一个分子是否具有手性,最简单的方法是看它能否同其镜像完全重合。除此之外,有没有判断分子手性的科学方法呢?按照相关规则第一条,物质的性质是由其结构决定的。所以物质的旋光性也必定与其结构有关。在分析比较许多手性分子与非手性分子的结构之后,发现分子的手性与分子的对称因素有关;如果一个分子是不对称的,它就是手性分子;反之,则是非手性分子。这里所

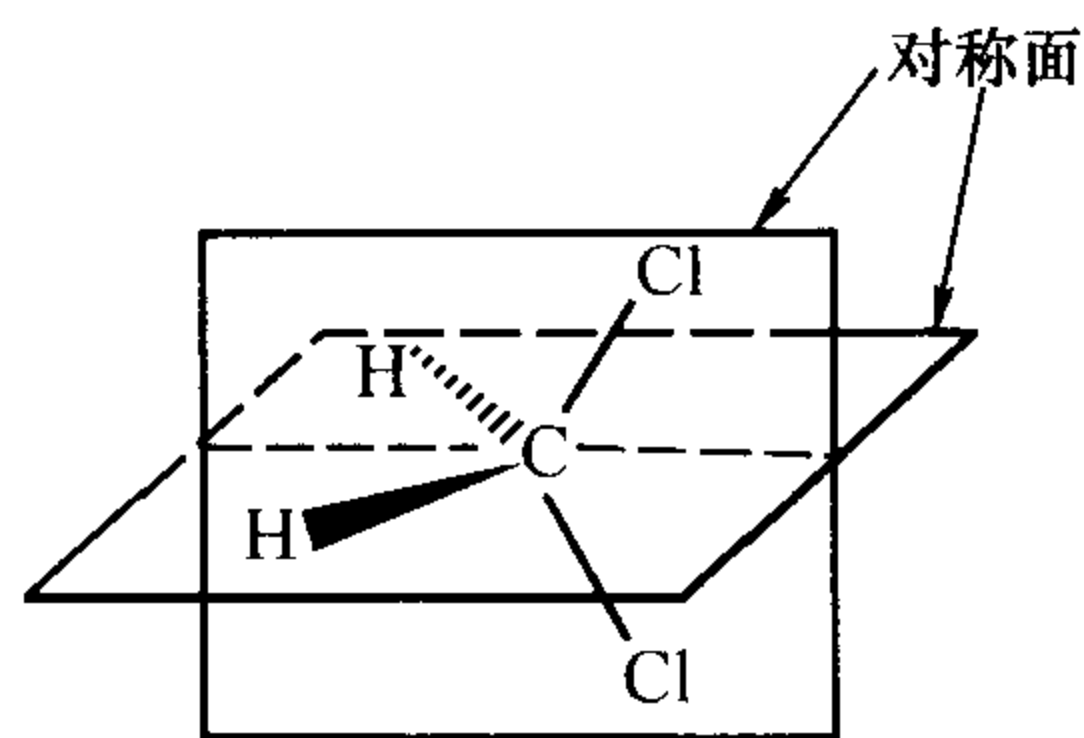


图 5-4 二氯甲烷的对称面

说的对称因素主要是指对称面和对称中心。对大多数有机化合物(尤其是链状化合物)来说,一般只需考察其是否具有对称面即可。所谓对称面,就是能够把一个分子剖开成互为实物和镜像的平面,例如二氯甲烷的分子,我们通过 H—C—H(或 Cl—C—Cl)所在的平面,可以把它剖开成互为实物和镜像的两半(图 5-4),此平面就是二氯甲烷的对称面。由于二氯甲烷具有对称面,所以二氯甲烷是对称分子,没有手性,也没有旋光性。而乳酸分子,它没有对称面,所以是手性分子,具有旋光性。

为什么乳酸分子没有对称因素呢?

分析一下乳酸的结构,我们就会发现,乳酸分子的第二个碳原子所连接的四个原子或原子团是不一样的,这样的碳原子称做手性碳原子(或叫不对称碳原子)。手性碳原子上的四个原子或原子团在空间具有两种不同的排布方式(图 5-5),这种不同的空间排布方式叫做不同的构型。两种构型彼此之间互为实物和镜像的关系。换言之,乳酸分子中的手性碳原子是造成其分子没有对称因素的原因,因而也是其具有旋光性的原因。

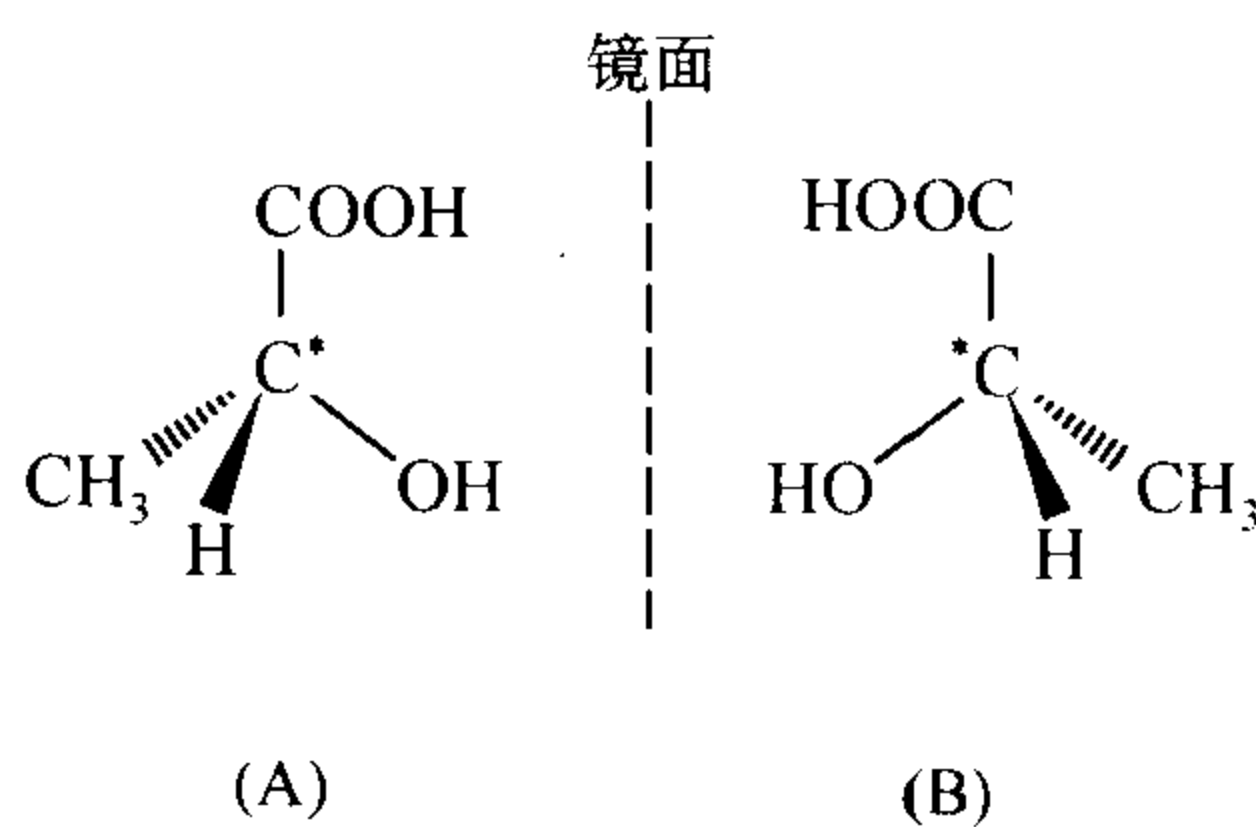
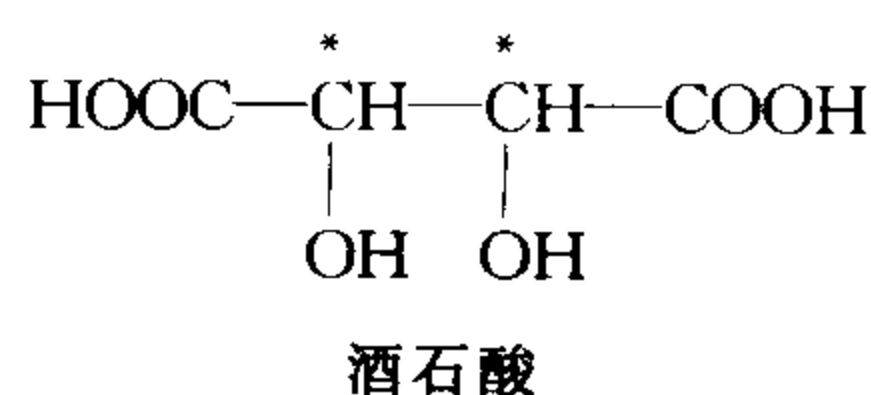
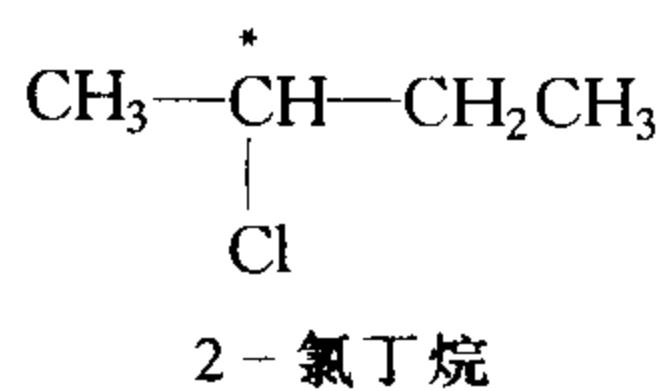


图 5-5 乳酸分子的两种构型

许多有机化合物产生旋光异构的原因都是分子中含有手性碳原子的缘故,例如下列分子中用“*”标记的碳原子都是手性碳原子:



二、手性分子产生旋光性的原因

分子的手性是物质产生旋光性的根本原因,但是,为什么手性分子能旋转偏振光的振动平面而具有旋光性呢?下面我们简单地讨论一下这个问题。

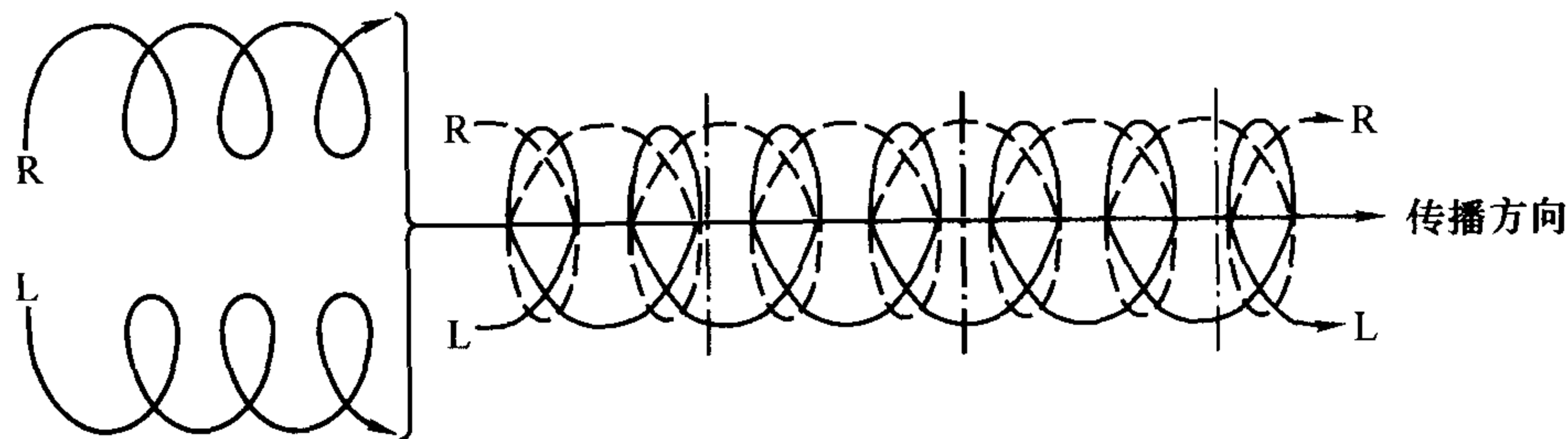


图 5-6 两种圆偏振光合成一个平面偏振光示意图

平面偏振光是由两种圆偏振光合成的。这两种圆偏振光都以光前进方向为轴呈螺旋状传播,其中一种呈右手螺旋形,称为右旋圆偏振光,另一种呈左手螺旋形,称为左旋圆偏振光(图 5-6)。这两种圆偏振光的强度和在真空中的传播速度都相等,二者互为实物与镜像的关系,当偏振光通过一个对称分子组成的介质时,两种圆偏振光受到对称分子的作用是一样的,所以它们以相同的速度通过这种介质。因此,偏振光原来的振动平面不变,分子不表现出旋光性。如果偏振光通过一个由手性分子组成的介质,例如由右旋乳酸组成的介质,则两种圆偏振光之一从右边接近右旋乳酸分子,另一种从左边接近右旋乳酸分子,由于右旋乳酸分子的不对称性,二者所遇到的基团不同。因为不同基团的极化度不相同,所以两种圆偏振光的折射率不同,例如,实验测定右旋圆偏振光对右旋乳酸的折射率为 1.10011,而左旋圆偏振光对右旋乳酸的折射率为 1.10017。折射率不同,说明两种前进的圆偏振光经过手性分子时所遇到的阻力不相同,故二者传播的速度就不一样。但是平面偏振光是由右旋圆偏振光和左旋圆偏振光合成的一个统一整体,所以同一偏振光的两种成分以不同的速度前进是不可能的。因此,在偏振光传播时,实际发生的情况是速度较快的成分“拉住”了较慢的成分,引起振动平面的转动,因而表现出旋光性。

第三节 含手性碳原子化合物的旋光异构

一、含一个手性碳原子化合物的旋光异构

前面讲过,乳酸的第二个碳原子是一个手性碳原子,所以乳酸分子中的原子

在空间有两种不同的排列方式[图 5-5 中(A)和(B)]。如果使—COOH 向上,把 H 放在远离观察者的位置,然后从—OH 经—COOH 到—CH₃ 的顺序排列,在(A)中它是顺时针方向的,而在(B)中则是逆时针方向的。这两种不同的构型代表着两种不同的分子,它们彼此是实物与镜像的对映关系,这样的立体异构体,叫做对映异构体,简称对映体。

如果我们将(A)中手性碳原子上连结的任何两个基团,例如—OH 和—H 互换位置便得到(B);反之,将(B)上的任何两个基团互换位置,则得到(A)。因此,含有一个手性碳原子的化合物只有一对对映异构体,即只有两个旋光异构体。

对映异构体的旋光度相同,旋光方向相反。例如,从糖发酵得到的乳酸是左旋(-3.8°)的,从肌肉中得到的乳酸是右旋($+3.8^\circ$)的。如果将左旋体和右旋体等量混合,它们的旋光作用就会相互抵销,旋光性消失。这种对映体的等量混合物叫做外消旋体,用符号(\pm)或 *dl* 表示。外消旋体与一般任意两种物质的混合物不同,它有自己的物理常数,例如(\pm)-乳酸的熔点是 16.8°C 。外消旋体可以拆分成左旋体和右旋体,但不能用一般的物理方法(如分馏、重结晶等)来实现分离。

对映异构体是一类构型不同的立体异构体,所以用一般平面结构式不能表示出它们在构型上的区别。为了清楚地表达各基团在空间的排布方式,常采用透视式来表示,如图 5-5,这种式子的立体概念清晰,但书写麻烦,所以一般采用费歇尔(Fischer E)投影式。其投影规则如下:将被投影化合物的主链竖直放置,并把命名时编号最小的碳原子放在上端,同手性碳原子相连的两个横向键向上,而两个竖向键向下,然后将这样定位下来的立体模型投影到纸面上(一般用“+”的交点代表手性碳原子),便得到此化合物的投影式。图 5-7 为乳酸对映体的投影。

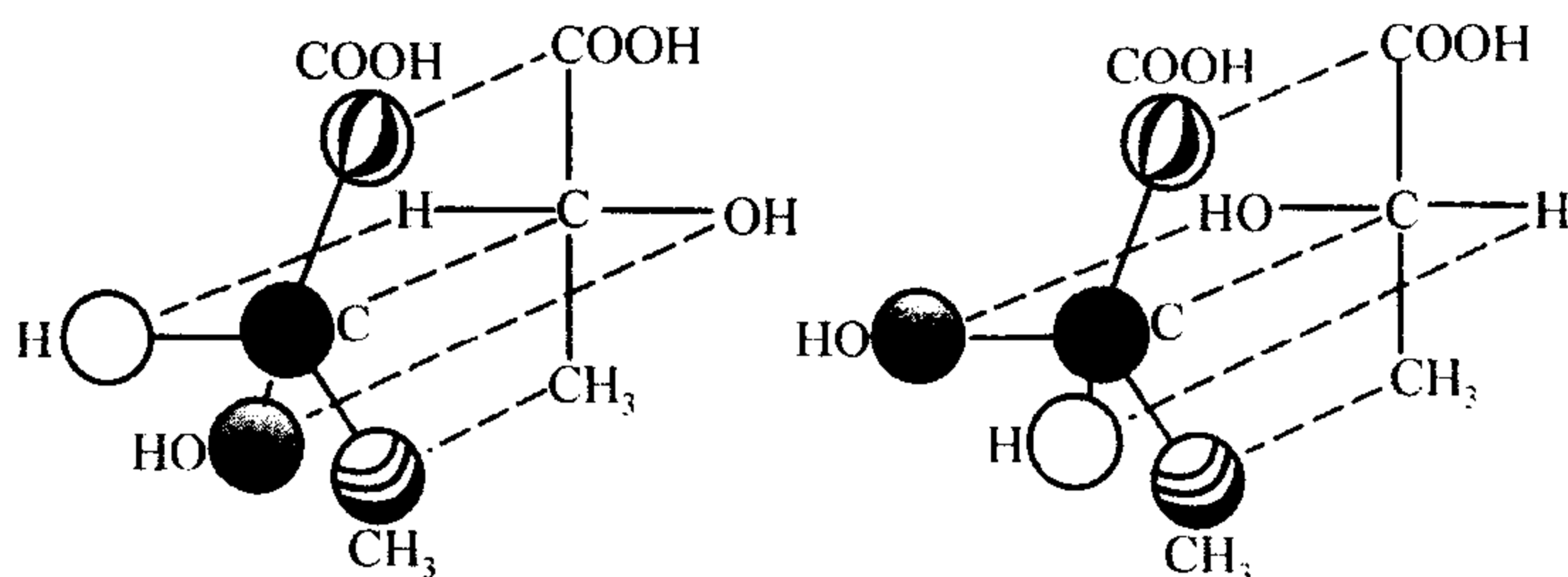


图 5-7 乳酸对映体的投影

投影式是以平面式来表示分子立体结构的,所以要注意投影式中各基团的前后关系和它与立体构型的联系。要特别强调的是,在使用投影式时,只能在纸

面上转动 $n \times 180^\circ$ ($n = 1, 2, 3, 4 \dots$), 而不能离开纸面翻转, 否则, 就变成其对映体的投影式了。

二、对映异构体构型的表示法

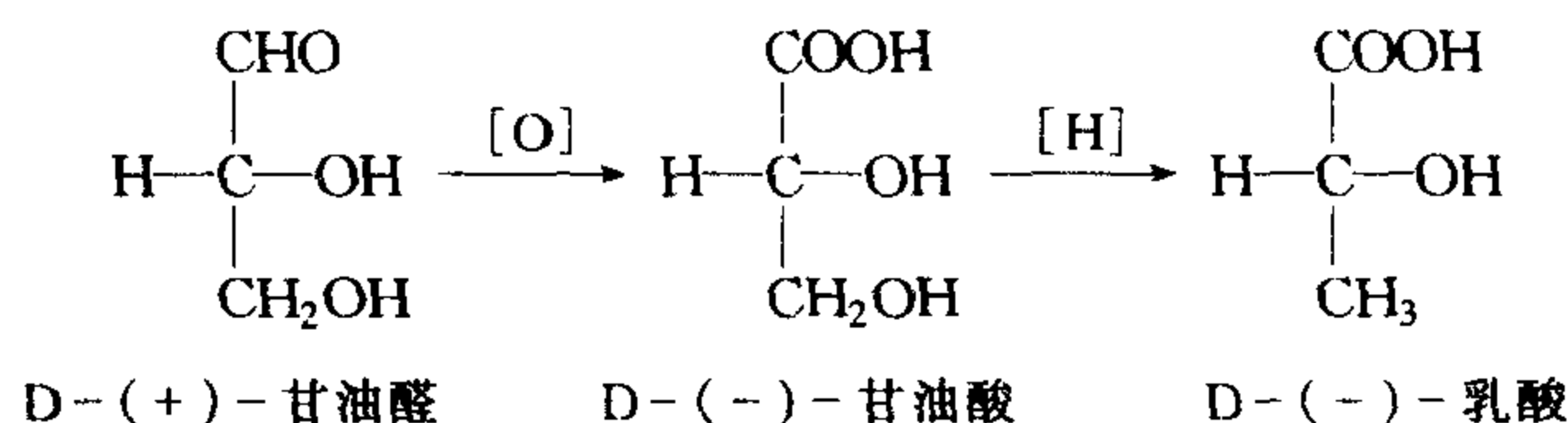
对映异构体的构型有两种表示方法, 即 D, L 表示法和 R, S 表示法。

(一) D, L 表示法

1951 年以前, 人们只认识到对映体的构型不同, 但还无法测定右旋体和左旋体的真实构型, 为了研究上的方便, 人为地用甘油醛作标准, 指定右旋甘油醛的构型用 (A) 式表示, 称做 D 型; 左旋甘油醛的构型用 (B) 式表示, 称做 L 型。这样右旋甘油醛就称做 D-(+)-甘油醛, 左旋甘油醛称做 L-(-)-甘油醛, 其中, D 和 L 表示构型, (+) 和 (-) 表示旋光方向。

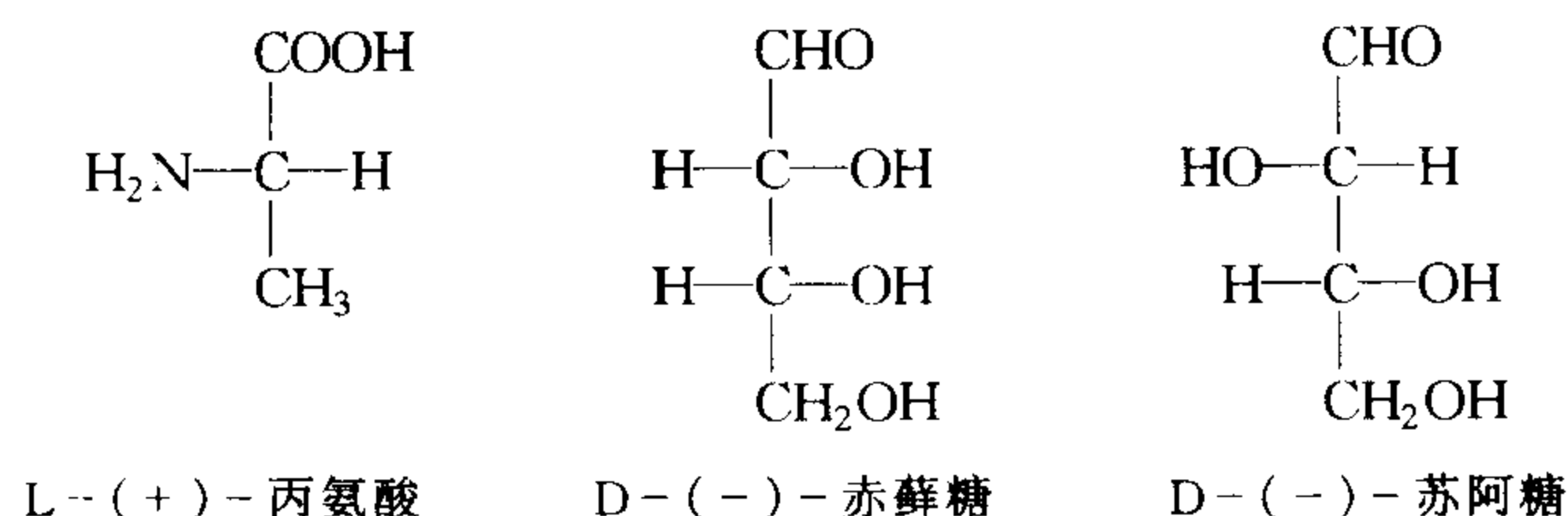


其它旋光异构体的构型可以通过化学转变方法与甘油醛联系起来确定, 例如, 将右旋甘油醛的醛基氧化可得到左旋甘油酸, 再将左旋甘油酸的羟甲基还原可得到左旋乳酸:



在反应过程中, 手性碳原子上的键没有发生断裂, 故反应后手性碳原子的构型不会改变。因此, 左旋甘油酸和左旋乳酸的构型都应该与右旋甘油醛的构型相同, 都是 D 型。这样确定的构型是用人为规定的甘油醛作标准的, 所以叫做相对构型。

D, L 构型表示法广泛应用于氨基酸、羟基酸和糖类化合物的立体化学命名中。在 α -氨基酸中选定 α -碳原子和在单糖分子选定编号最大的手性碳原子作为决定构型的碳原子。在这些分子的投影式中, 氧化态最高的碳原子位于碳链的上方, $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{OH}$ 在碳链右侧的叫 D 型, 在左侧的叫 L 型。例如:



值得注意的是,旋光物质的旋光方向是通过旋光仪测定的,它与构型没有必然的联系。具有 D 构型或 L 构型的化合物,可以是左旋的,也可以是右旋的。

(二) R, S 表示法

D, L 构型表示法虽然应用较早,较普遍,但有其局限性,特别是当分子中含有多个手性碳原子或环形结构时,有时很不适用,因此,国际上根据 IUPAC 的建议,采用了 R, S 构型表示法。具体方法是:

首先按照“次序规则”(参考第三章 II 的第二节),将手性碳原子连接的四个不同基团 a, b, c, d 排列出先后顺序,假设 $a > b > c > d$; 其次把排在最后的基团 d 作为手性碳原子四面体的顶端, a, b 和 c 作为四面体的底,然后从四面体的底部向顶端方向看 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 的排列顺序,如果是顺时针方向排列,称为 R 型;若是逆时针方向排列则称为 S 型(R, S 分别为拉丁文 Rectus 和 Sinister 的缩写,意为“右”和“左”),如图 5-8。

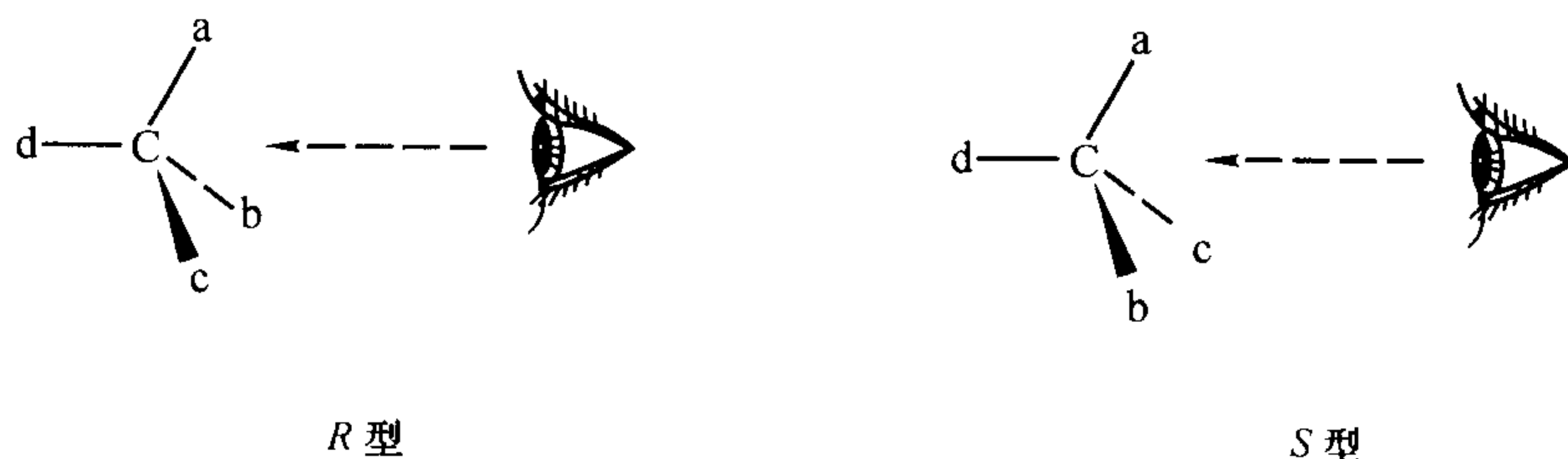


图 5-8 确定 R, S 构型的方法

对乳酸来说,手性碳原子上四个基团的排列顺序是 $-\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$, 它们的构型判别如图 5-9。

三、含两个不同手性碳原子化合物的旋光异构

2,3,4-三羟基丁醛 ($\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CHO}$) 含有两个手性碳原子,其中

$$\begin{array}{ccccccc} & 4 & & 3 & & 2 & & 1 \\ & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CHO} \\ & | & & | & & | & & \\ & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & & \end{array}$$

C^2 上连接的基团是 $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{H}$; C^3 上连接的基团是 $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{H}$ 。

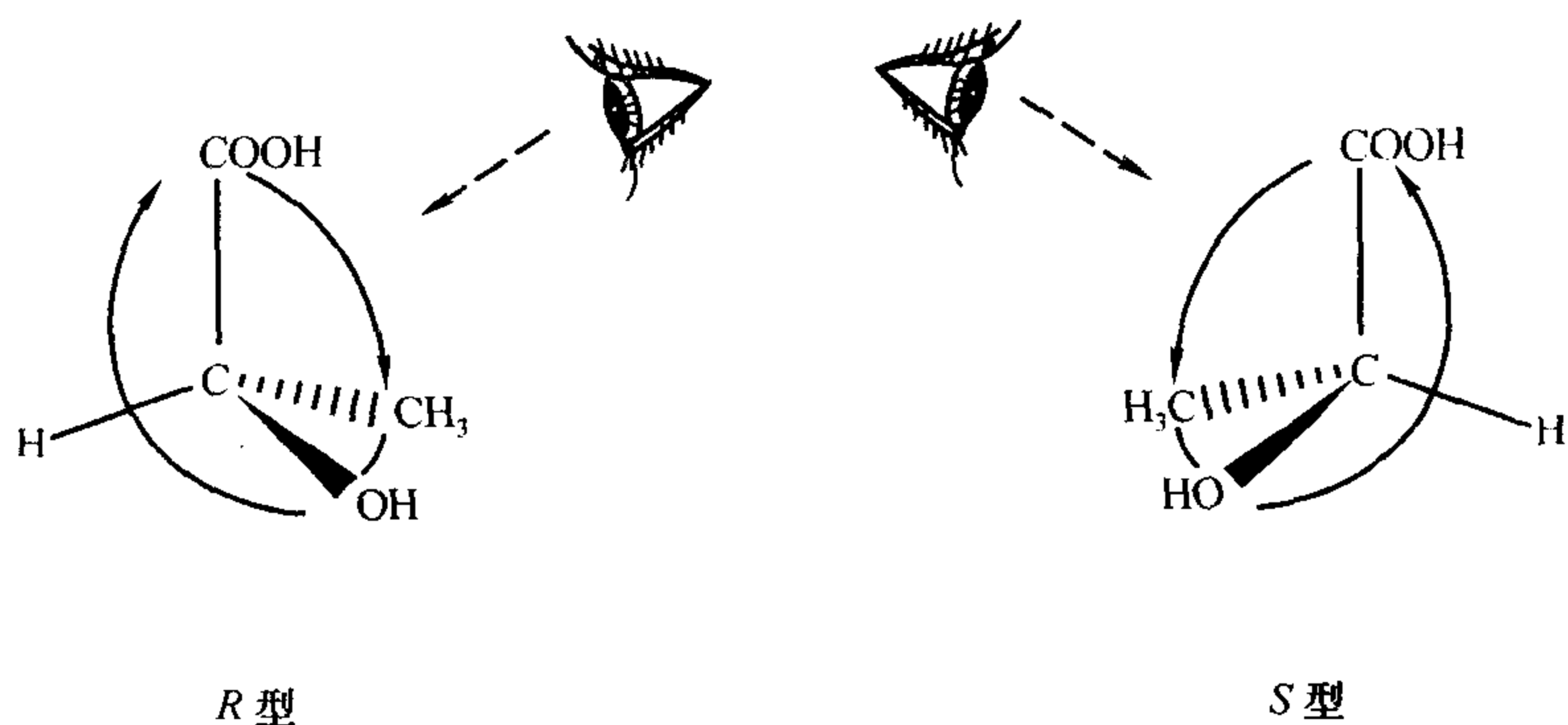
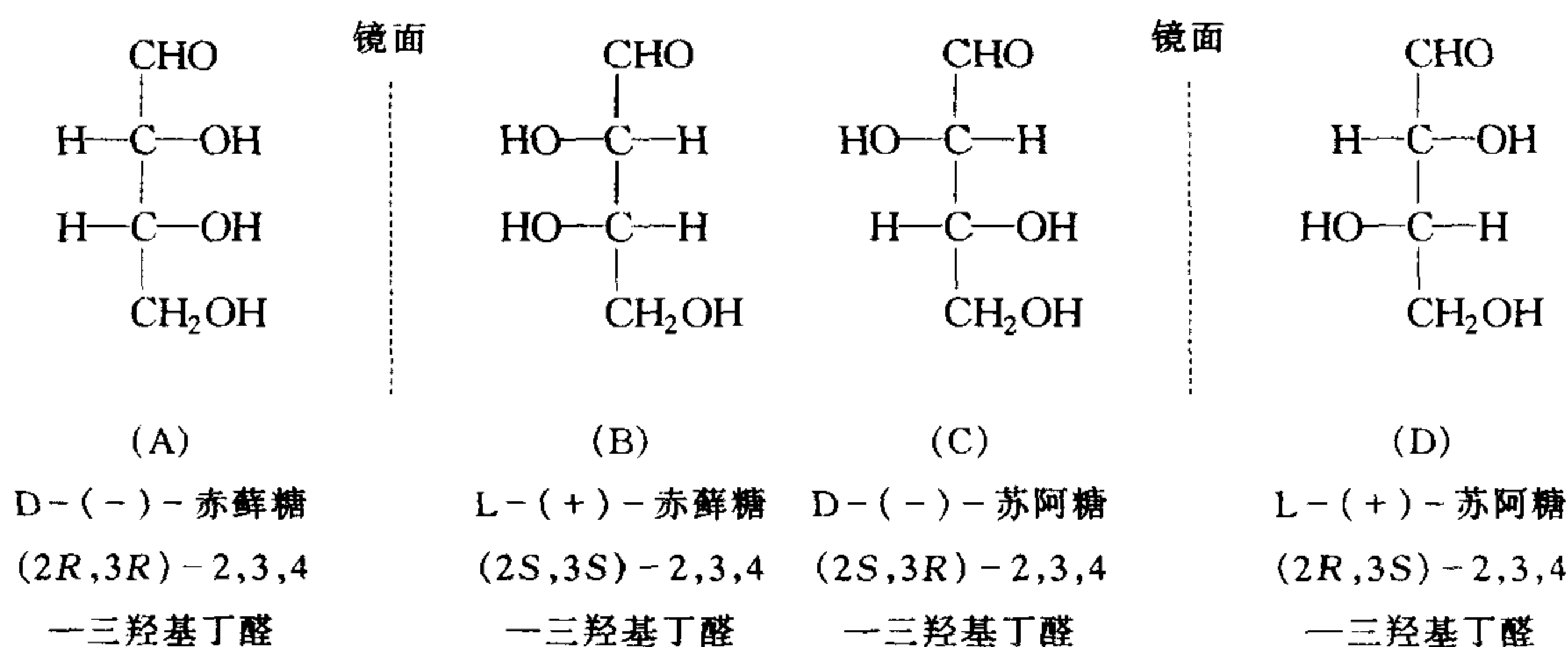


图 5-9 确定乳酸 R, S 构型的方法

$\begin{array}{c} \text{—CHCHO} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, $\text{—CH}_2\text{OH}$ 和 —H 。因为含一个手性碳原子的化合物有两种不同

的构型,所以含两个不同手性碳原子的化合物可以有四种不同的构型。它们的构型投影式表示如下:

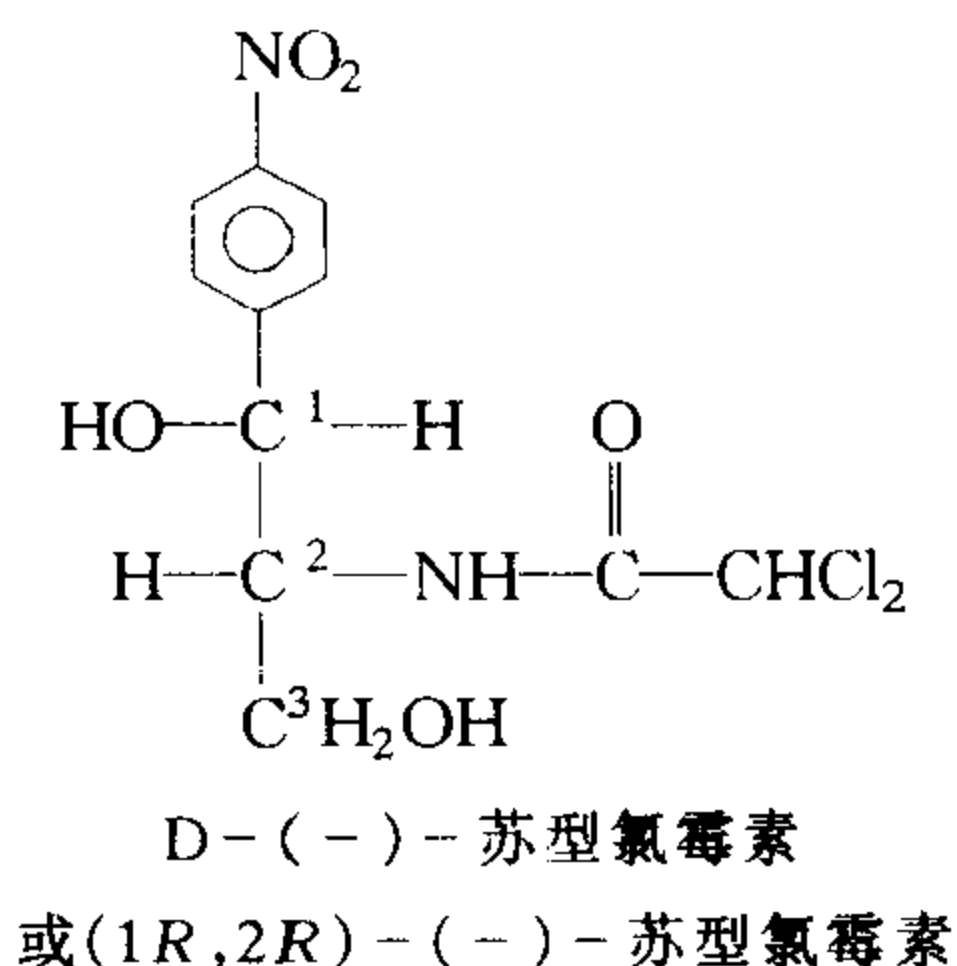


(A)和(B),(C)和(D)分别组成两对对映异构体。如将(A)和(B)或(C)和(D)分别等量混合可组成两种外消旋体。但(A)与(C)或(D),(B)与(C)或(D)都不是实物与镜像的关系,所以叫做非对映异构体。

用 R, S 命名法对这些异构体构型的标定与含一个手性碳原子化合物的标定方法相同,但必须把每一个手性碳原子的构型都标出来,例如, C^2 上四个基团的优先顺序是 $\text{—OH} > \text{—CHO} > \text{—CH(OH)CH}_2\text{OH} > \text{—H}$; C^3 上四个基团的顺序则是 $\text{—OH} > \text{—CH(OH)CHO} > \text{—CH}_2\text{OH} > \text{—H}$ 。由 H 的对面分别考察 C^2 和 C^3 上其余三个基团的优先顺序,在(A)式, C^2 上由 $\text{—OH} \rightarrow \text{—CHO} \rightarrow \text{—CH(OH)CH}_2\text{OH}$ 是顺时针方向,故为 R 构型,标为 2R; C^3 上由 $\text{—OH} \rightarrow \text{—CH(OH)CHO} \rightarrow \text{—CH}_2\text{OH}$ 也是顺时针方向,故为 3R。(B)是(A)的对映体,构型相反,应为

2S,3S;(C)的C²与(B)的C²同,(C)的C³与(A)的C³同,所以(C)应为2S,3R;(D)是(C)的对映体,应为2R,3S。

由于赤藓糖、苏阿糖是含有两个手性碳原子的最典型的简单化合物,所以在有机化学中,常把具有 $R-\overset{*}{C}_{ab}-\overset{*}{C}_{ac}-R^1$ 或 $R-\overset{*}{C}_{ab}-A-\overset{*}{C}_{ac}-R^1$ 结构的化合物与赤藓糖或苏阿糖作比较。凡是投影式中两个相同基团(a,a)在同侧的,与赤藓糖的构型相似,称为“赤型”(erythro),在异侧的,与苏阿糖的构型相似,称为“苏型”(threo)。例如,天然氯霉素具有D-(-)-苏型构型,故称为D-(-)-苏型氯霉素(或1R,2R-苏型氯霉素)。

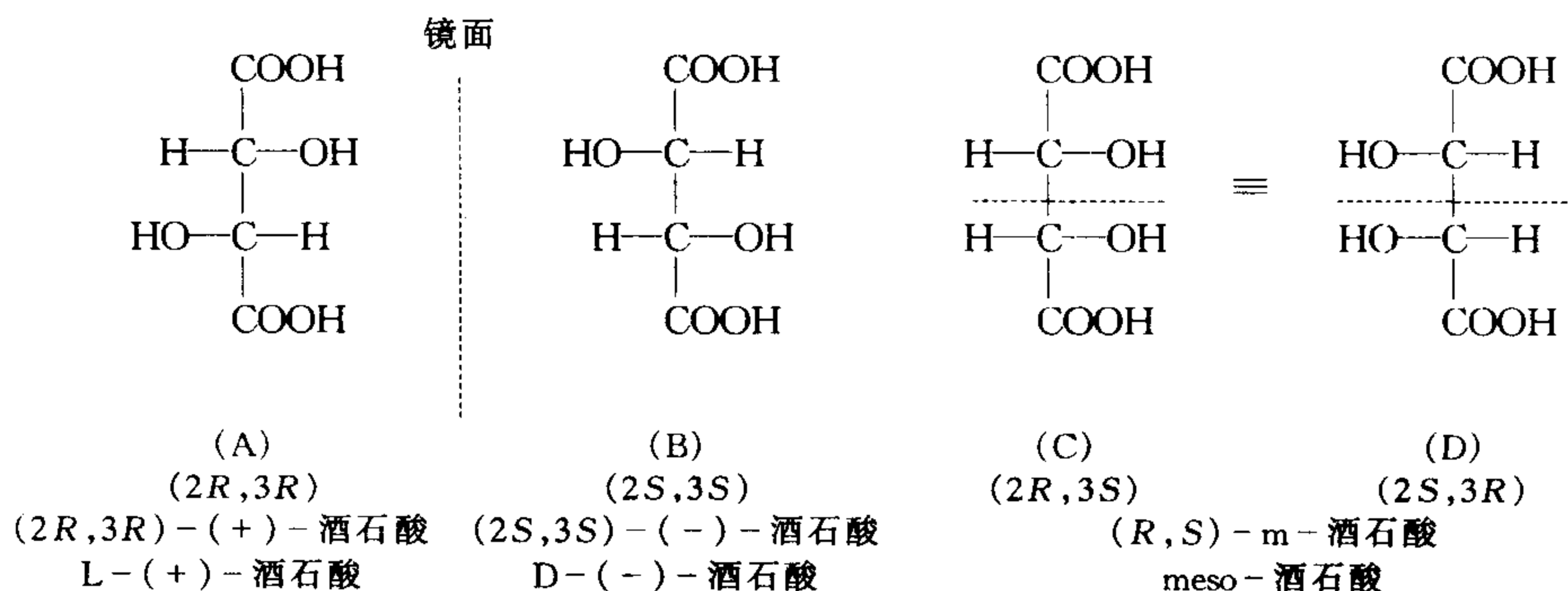


分子中含有两个不同手性碳原子的化合物有四个旋光异构体,并可组成两种外消旋体。手性碳原子的数目增多,旋光异构体也增多。含 n 个手性碳原子的化合物,可能有旋光异构体的数目为 2^n 个;外消旋体为 2^{n-1} 种。

四、含两个相同手性碳原子化合物的旋光异构

酒石酸 $\text{HOOC}-\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})-\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})-\text{COOH}$ 是含有两个相同手性碳原子的化合物,

它的两个手性碳原子所连接的四个基团完全相同,都是一OH,一COOH,一CH(OH)COOH和一H。由于一个手性碳原子有两种不同的构型,所以它的分子可能有四种构型:



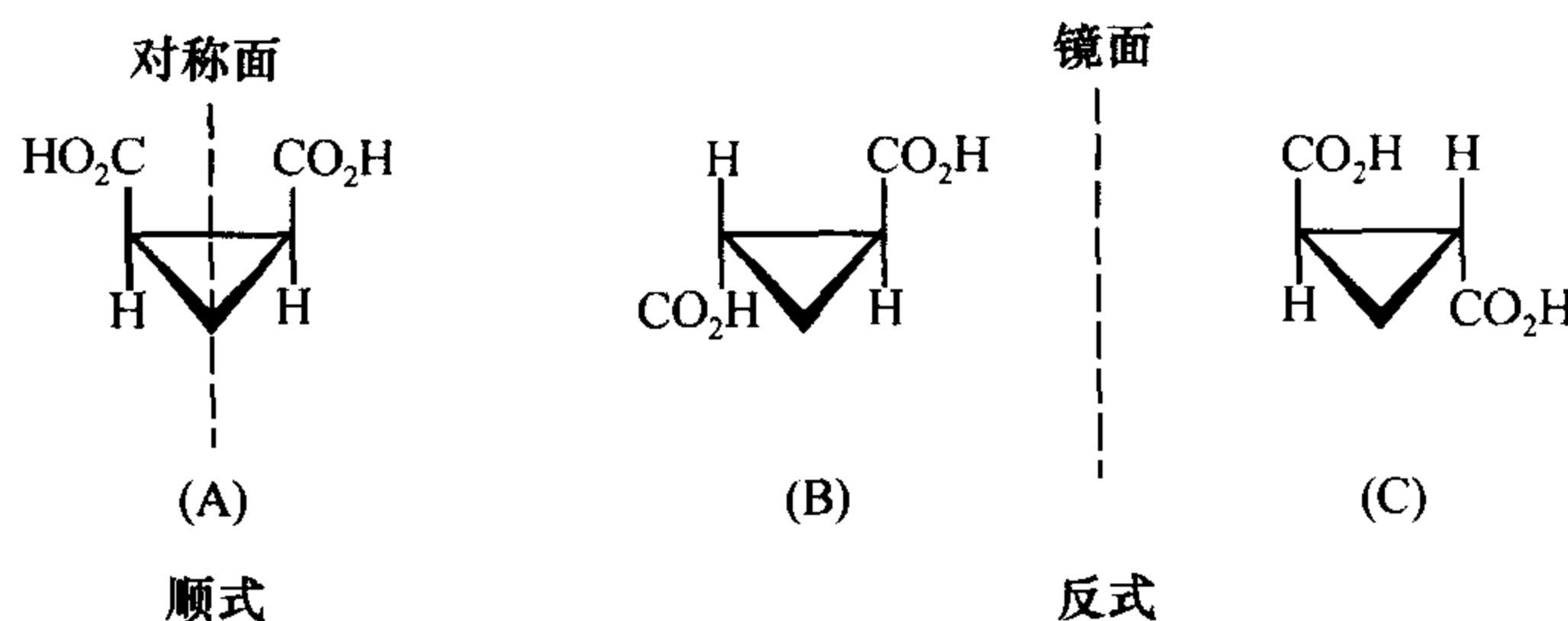
这两个手性碳原子相连的四个基团的优先顺序是： $-\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} > -\text{H}$ ，按照前述规则在 H 的对面考察每一个手性碳原子上前三个基团的先后走向确定其构型，则(A)为 $2R, 3R$ ；B 为 $2S, 3S$ ；(C)为 $2R, 3S$ ；(D)为 $2S, 3R$ 。

显然(A)与(B)互为对映体。(C)和(D)貌似一对对映体，但是，若把(D)沿纸面旋转 180° 后，它就能和(C)完全重合，所以它们是同一种分子。在(C)中有一个对称面(虚线)，它将分子分成实物与镜像关系的两半，故(C)是非手性分子，没有旋光性。由于它分子内互为镜像的两半所产生的旋光性相互抵销，所以称为内消旋体，常用“m”(meso)或“i”表示。因此，酒石酸分子只有三个旋光异构体。

由此可见，手性碳原子是分子产生手性的因素之一，但是含有手性碳原子的分子不一定都有手性。

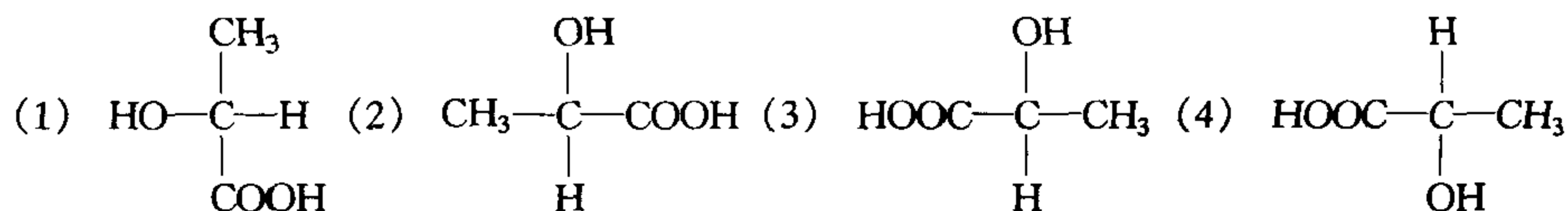
五、含手性碳原子环状化合物的旋光异构

含手性碳原子的环状化合物的旋光异构现象，常常比链状化合物要复杂。在许多情况下，旋光异构和顺反异构同时存在。例如，环丙烷二甲酸就具有旋光异构和顺反异构：



因为两个羧基可以排列在三元环的同侧或异侧，故有顺反异构体。而 C_1 和 C_2 又是两个手性碳原子，因此存在旋光异构体。顺式异构体(A)有一个对称面，所以是内消旋体。两种反式异构体(B)和(C)的分子中没有对称因素，且互为实物和镜像关系，所以是一对对映异构体。

问题 5-2 下列哪些费歇尔投影式代表图 5-5 中乳酸(B)的构型？



问题 5-3 写出 CH_3CHClBr 和 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ 的对映异构体的费歇尔投影式，

并用 R, S 表示出它们的构型。

第四节 不含手性碳原子化合物的旋光异构

某些分子虽然不含手性碳原子,但由于它们的特殊结构使分子具有手性,因而存在旋光异构现象。

一、丙二烯型化合物的旋光异构

丙二烯分子中, C_1 和 C_3 是 sp^2 杂化态的, C_2 是 sp 杂化态的。 C_2 以它两个相互垂直的 p 轨道分别与 C_1 和 C_3 的 p 轨道形成两个相互垂直的 π 键, C_1 和 C_3 上的两个 $C-H$ 键也分别处于两个相互垂直的平面上。此时,分子不具有手性,参看图 5-10。

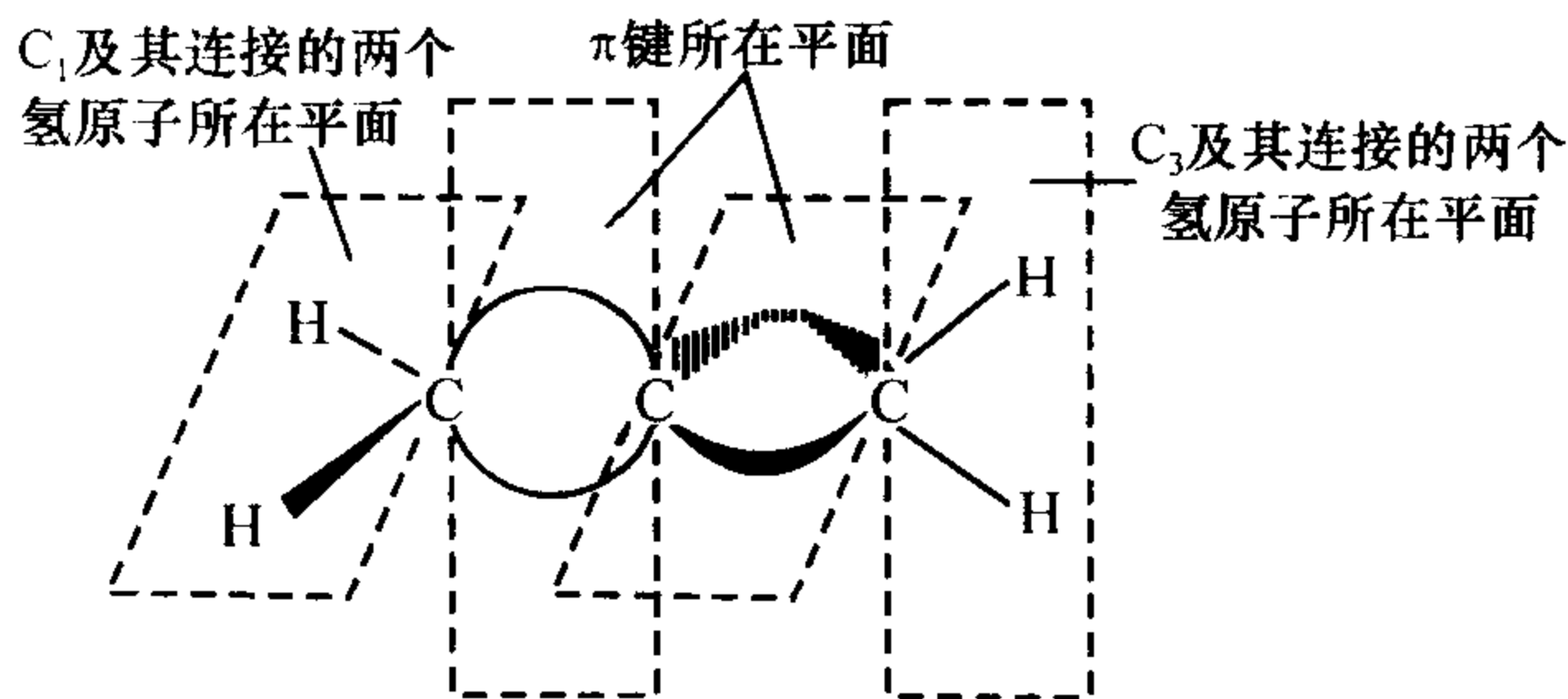
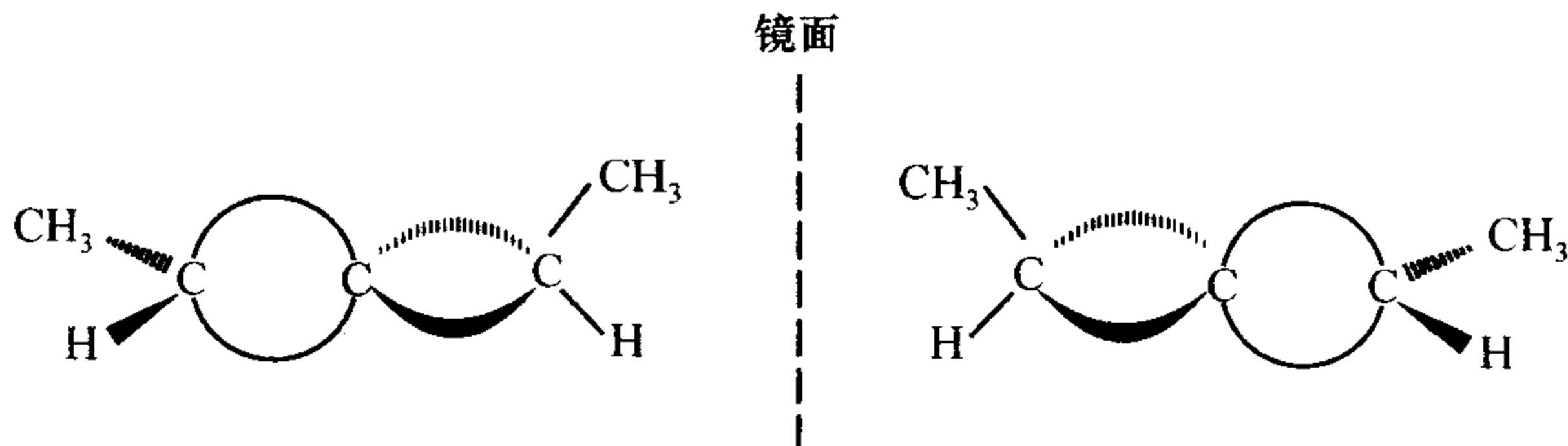


图 5-10 丙二烯分子的空间构型

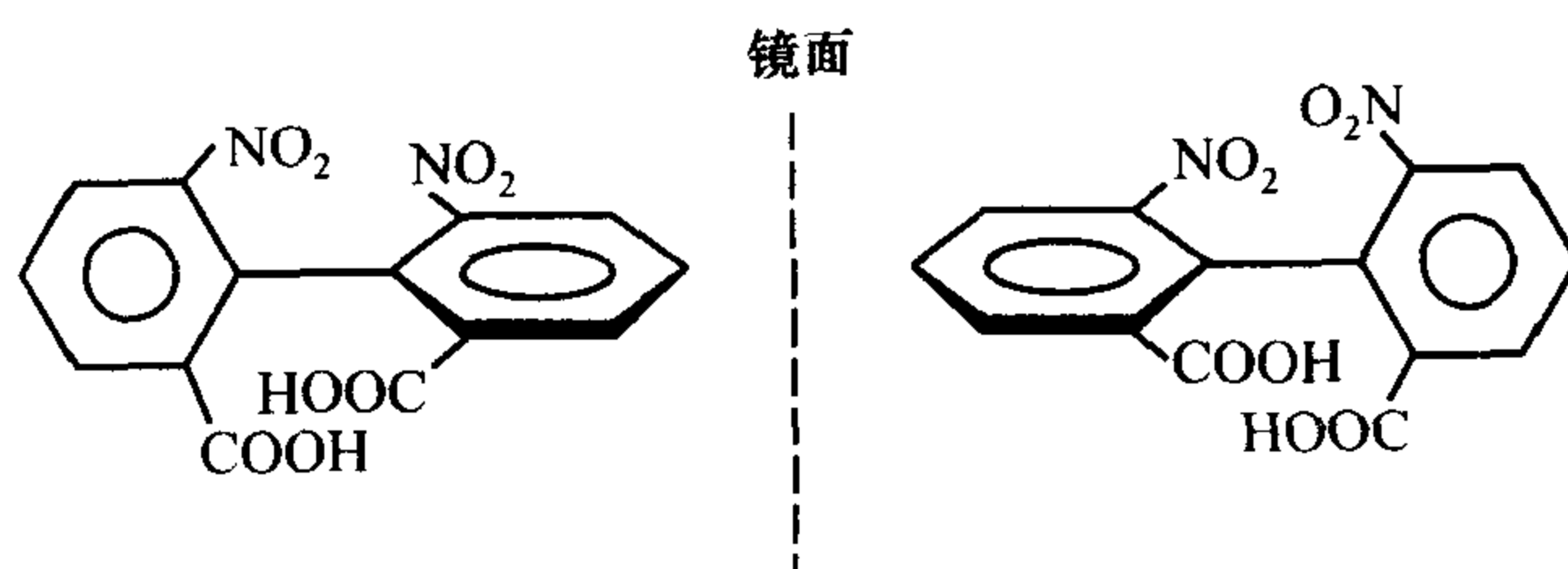
如果 C_1 和 C_3 上的 H 原子被其它基团取代后,分子就具有了手性,因而也有了旋光异构现象,例如 2,3-戊二烯就有一对对映异构体:



二、联苯型化合物的旋光异构

联苯是非手性分子。当联苯分子中的 2,2' 和 6,6' 位上的 H 被体积庞大的

基团取代后,由于两个苯环绕单键的旋转受到阻碍,使两个苯环不能处在同一平面上,因而分子具有了手性,产生了对映异构体。例如,6,6'-二硝基联苯-2,2'-二甲酸就是一个具有手性的典型例子:



综上所述,判断手性的可靠方法是看分子中有没有对称面和对称中心,而不是只看分子中有没有手性碳原子。

第五节 旋光异构体的性质

对映异构体除旋光方向相反外,其余物理性质都完全相同。在化学性质上,除与旋光性试剂的反应速率有差异外,其余也均相同。非对映异构体的化学性质几乎完全相同,但物理性质则完全不同。外消旋体的物理性质与单个对映体完全不同,它没有旋光性,有自己的熔点、相对密度和折光率等。某些旋光异构体的物理常数列于表 5-1 中。

表 5-1 几种旋光异构体的某些物理常数

旋光异构体	熔点/℃	沸点/℃	密度 g/mL	比旋光度 [α] _D ²⁰	溶解度 g/100g 水	pK _a 或 pK _{a1}
(+)-乳酸	52.8	119 ^{12mm}		+3.8	∞	3.86
(-)-乳酸	52.8	119 ^{12mm}		-3.8	∞	3.86
(±)-乳酸	16.8	122 ^{14mm}			∞	
(+)-苹果酸	99~100	140(分解)		+2.3	∞	3.40
(-)-苹果酸	99~100	140(分解)		-2.3	∞	3.40
(±)-苹果酸	128~129	150(分解)			144	
(+)-酒石酸	168~170		1.760	+12	139	3.04
(-)-酒石酸	168~170		1.760	-12	139	3.04
(±)-酒石酸	206		1.680		20.6	
(m)-酒石酸	159~160		1.667		120 ^{15℃}	3.22
(+)-2-甲基-1-丁醇		128.9	0.8193	+5.756	3.6	
(-)-2-甲基-1-丁醇		128.9	0.8193	-5.756	3.6	

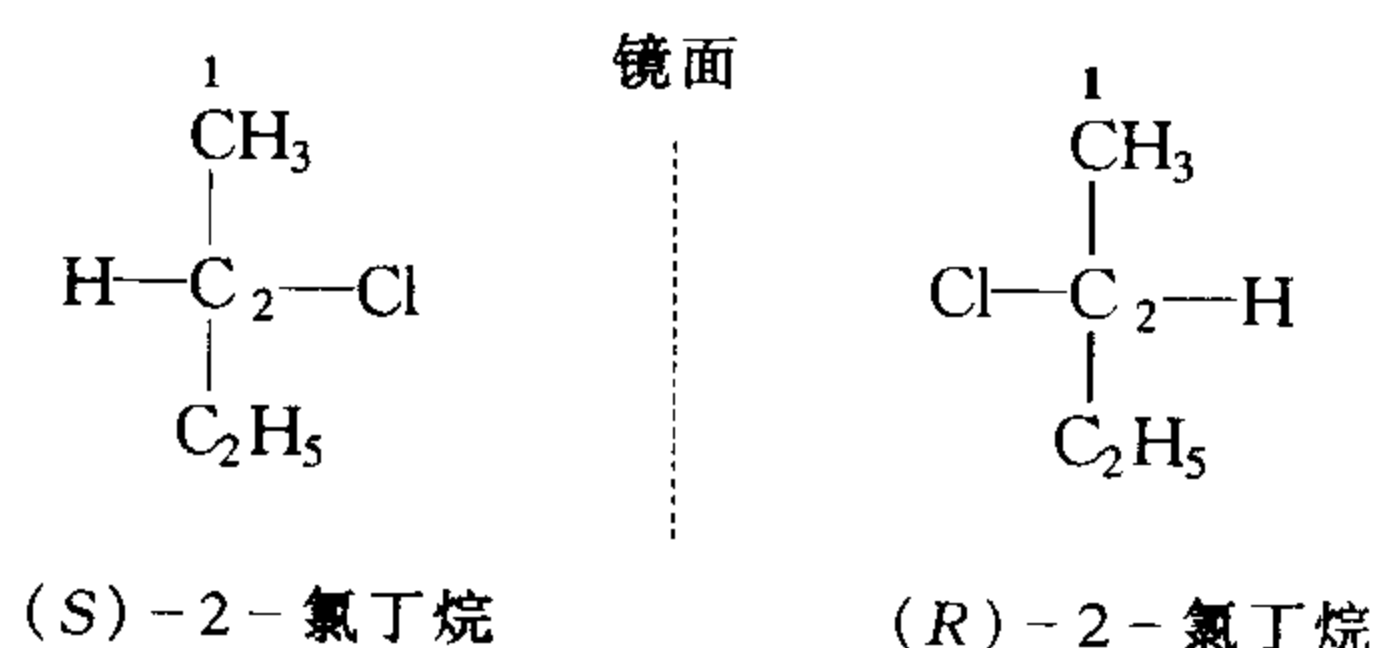
对映异构体间极为重要的差异是生理作用不同,例如,人体只能利用 L 型氨基酸和 D 型糖,对 D 型氨基酸和 L 型糖则不能消化利用,而某些微生物在生长过程中却只能利用某些 D 型氨基酸。麻黄素四个可能的立体异构体,其中只有 D-(-)-麻黄素有效;L-(+)-麻黄素不仅无效,还有干扰药效的作用;又如氯霉素四个异构体,其中只有 D-(-)-苏型氯霉素有效。

具有旋光活性的酶在催化生物化学反应中有高度的和严格的立体选择性,例如,生物体内的 D-乳酸脱氢酶能使丙酮酸还原成乳酸,也能使 D-乳酸氧化成丙酮酸,但对 L-乳酸则毫无作用,也不能使丙酮酸还原成 L-乳酸。

第六节 某些有机化学反应中的立体化学

一、烷烃氯代反应中的立体化学

在光的作用下,正丁烷进行氯代反应可以得到多种氯代产物,其中之一是 2-氯丁烷 ($\text{CH}_3-\overset{1}{\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_3}$),它含有一个手性碳原子,应该有一对对映异构体:



由丁烷氯代反应的混合物中分离得到的纯 2-氯丁烷无旋光性,正好说明它是由两个对映体组成的外消旋体。

为什么得到的 2-氯丁烷是一个外消旋体呢?我们知道,烷烃的卤代反应是按自由基机理进行的,当氯自由基从丁烷的 C_2 上夺取一个氢以后, C_2 便成为一个具有未配对电子的碳原子。在这个过程中, C_2 由 sp^3 杂化态变成了 sp^2 杂化态,呈平面构型。它的未配对电子的 p 轨道电子云分布在三个 sp^2 杂化轨道所在平面的两侧,如图 5-11(B)。所以 C_2 在继续与氯反应时,氯原子以相同的几率从平面的两侧与 C_2 结合,从而产生等量的对映异构体,结果就得到了一个外消旋混合物。

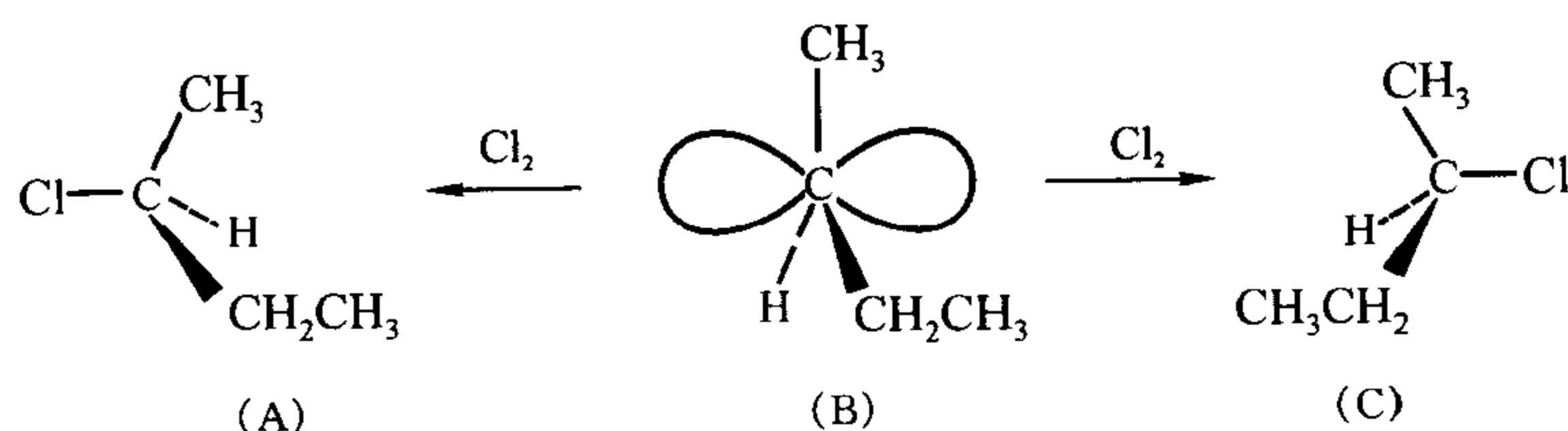


图 5-11 2-丁基自由基同氯的反应

二、亲电加成反应中的立体化学

2-丁烯加溴生成 2,3-二溴丁烷 $\left[\text{CH}_3-\overset{*}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}-\overset{*}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \right]$ 。由于它有两个

个相同的手性碳原子,所以只有三种构型的产物,即一对对映体和一个内消旋体。实验表明,2-丁烯加溴时得到产物的构型取决于 2-丁烯的构型。顺-2-丁烯加溴只能得到外消旋体,没有内消旋体生成;而反-2-丁烯加溴只得到内消旋体。这种现象可以从加成反应的立体化学得到解释。

我们首先讨论溴对顺-2-丁烯的加成:加成的第一步,溴正离子可以从双键的上方(或下方)进攻 π 键,形成溴鎓离子中间体。这时原来双键碳原子变成了类似于 sp^3 杂化态,故氢和甲基被排斥向下(或上),但是两个甲基或两个氢原子仍处于同侧。接着溴负离子进攻溴鎓离子中间体。为了减少斥力,溴负离子最容易从反面进攻溴鎓离子中间体的任何一个碳原子。这时有 a 和 b 两种途径:如按 a 途径进攻,产物是(I);按 b 途径进攻则生成(II)。显然,(I)和(II)是一对对映异构体。由于按 a 和 b 途径进攻的机会是均等的,所以,产物是一个外消旋体。

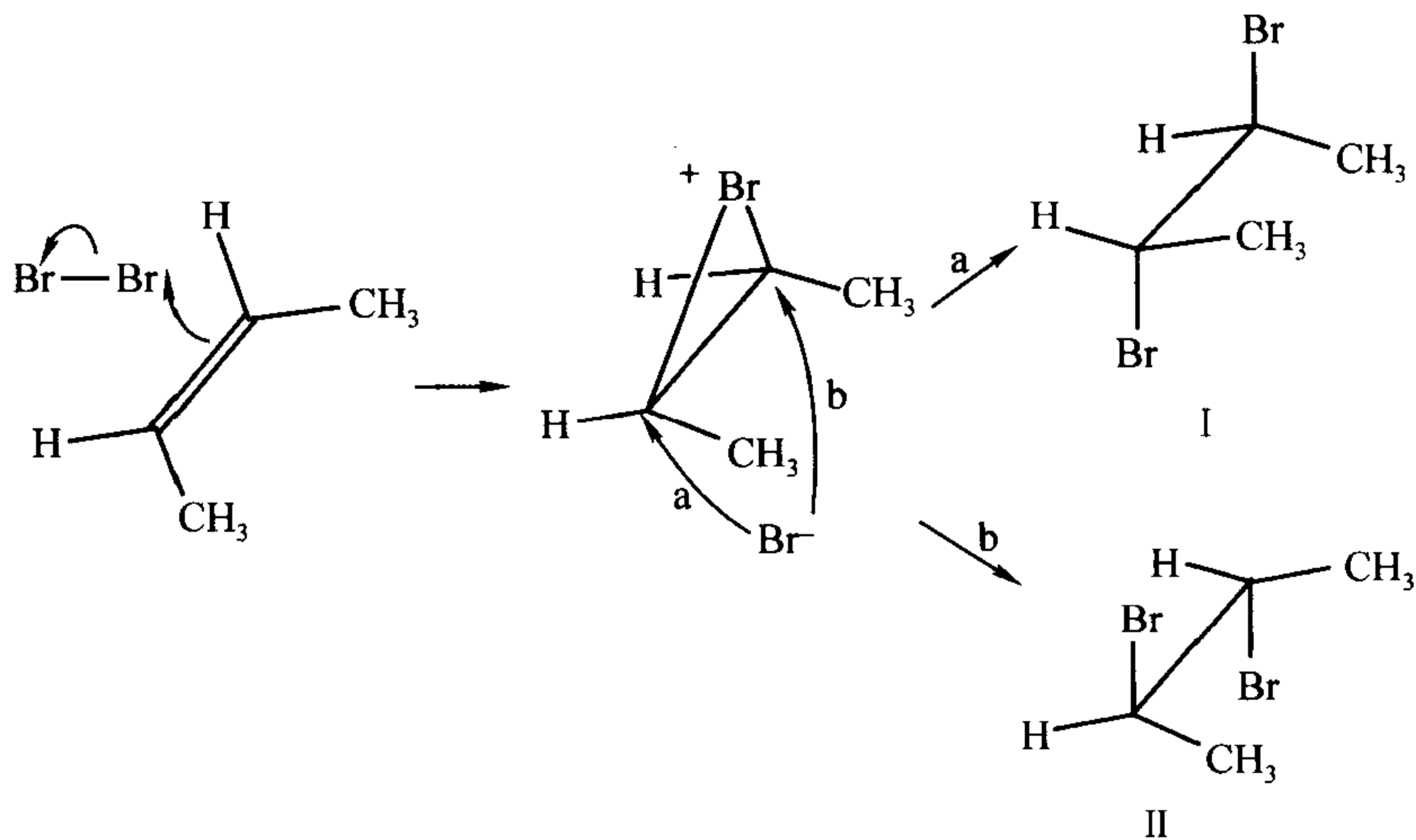


图 5-12 顺-2-丁烯加溴的立体化学

在溴与反-2-丁烯加成时,开始也形成溴鎓离子中间体。溴负离子也可以按 c 和 d 两种途径进攻溴鎓离子中间体的任何一个碳原子,如图 5-13。此时分别得到(III)和(IV)。而(III)和(IV)是同一个化合物,为内消旋体。

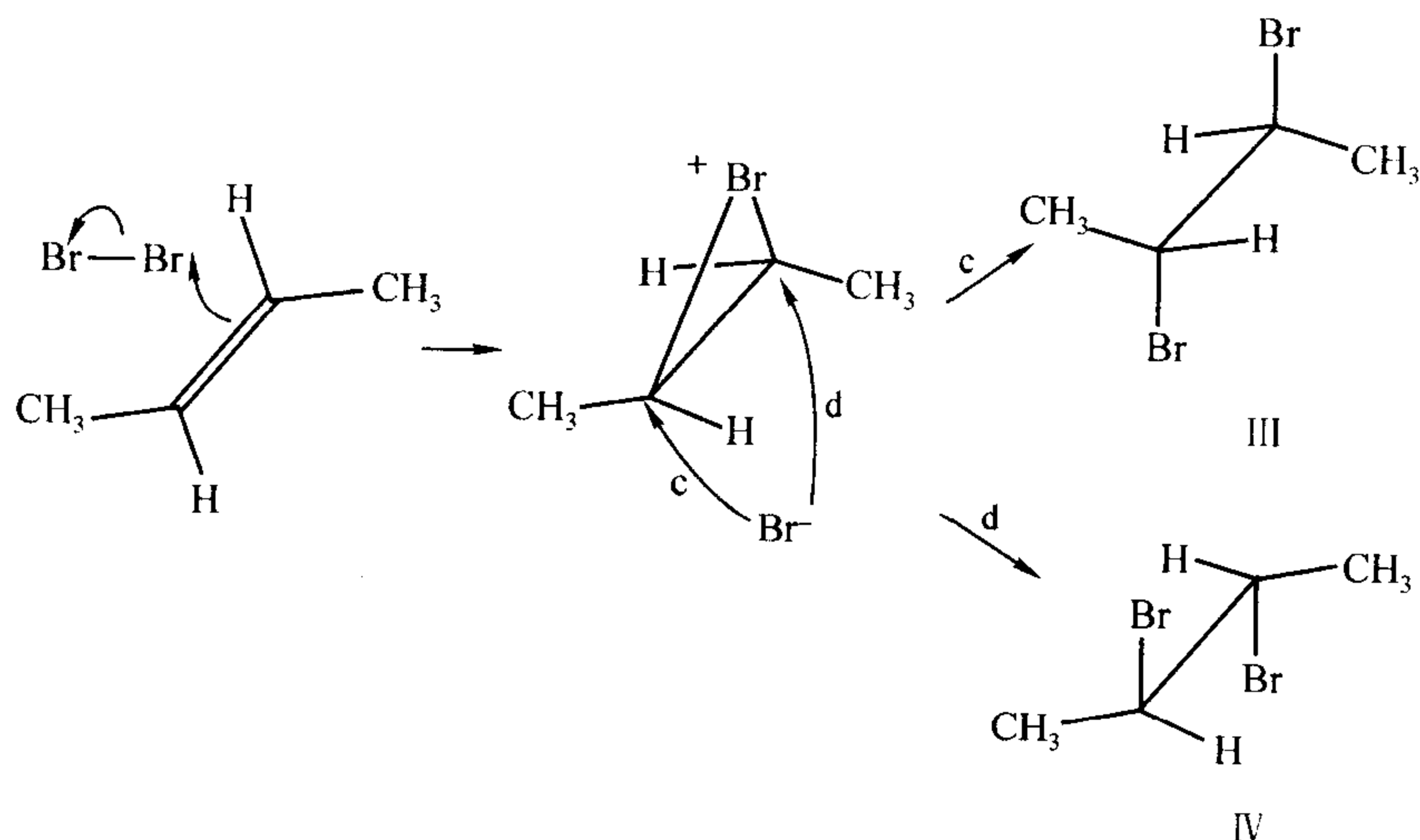


图 5-13 反-2-丁烯加溴的立体化学

在有机化学反应中,如果有产生几种非对映异构体的可能性时,其中主要产生一种立体异构体,这种反应叫做立体选择性反应。反-2-丁烯加溴后只产生内消旋体,这种从一种立体异构体只得到一种立体产物的反应,叫做立体专一性反应。

反丁烯二酸在延胡索酸酶催化下加水的反应就有严格的立体专一性。当 H⁺ 加到双键的一个碳原子上后, OH⁻ 只能以反式途径加到原来双键的另一个碳原子上。结果,由反丁烯二酸只生成(S)-苹果酸(L-苹果酸),如图 5-14。

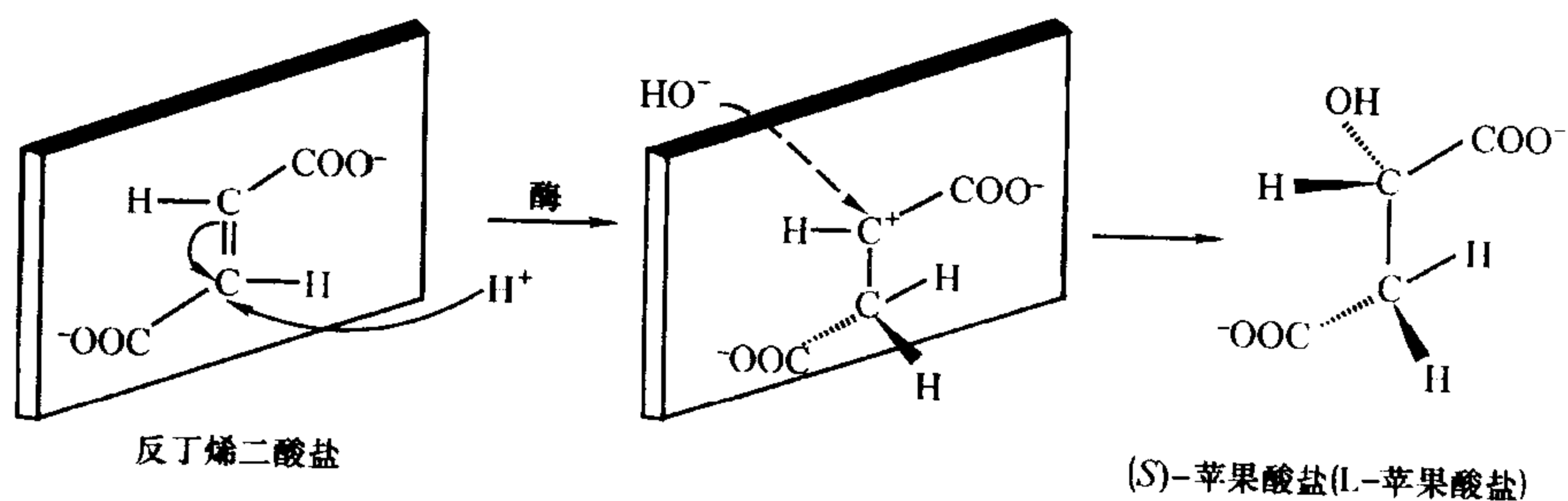


图 5-14 在酶催化下反丁烯二酸加 H₂O 的立体化学

在生物体内,由于酶催化的专一性,使得许多生物化学反应都是立体专一性

反应,所以天然产物一般都具有特殊的构型。

习 题

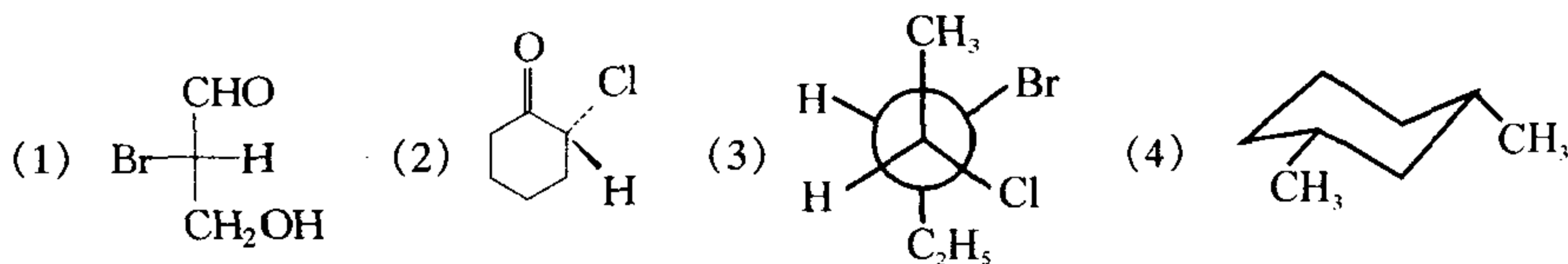
1. 解释下列名词:

- (1) 旋光性 (2) 比旋光度 (3) 手性 (4) 手性碳原子 (5) 外消旋体
(6) 对映体 (7) 立体选择性反应 (8) 立体专一性反应

2. 指出下列说法正确与否(正确的用“√”表示,不正确的用“×”表示)。

- (1) 顺式异构体都是 *Z* 型的,反式异构体都是 *E* 型的。()
(2) 分子无对称面就必然有手性。()
(3) 有旋光性物质的分子中必有手性碳原子存在。()
(4) 具有手性的分子一定有旋光性。()
(5) 有对称中心的分子必无手性。()
(6) 对映异构体具有完全相同的化学性质。()

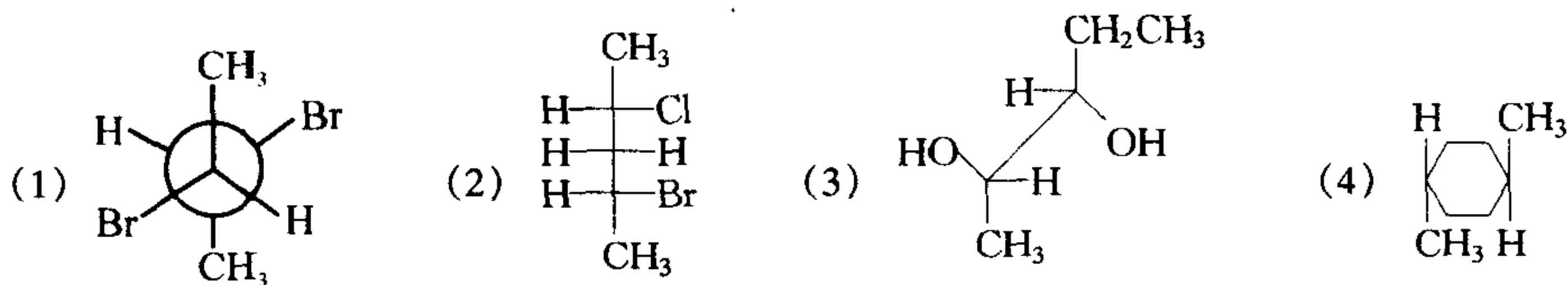
3. 命名下列化合物(标明构型):



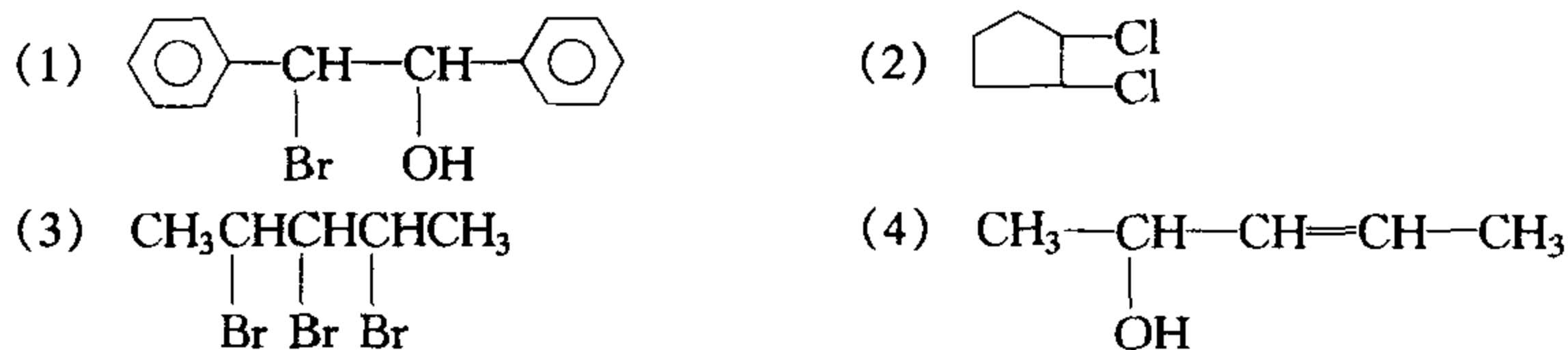
4. 写出下列化合物的结构式:

- (1) (2*R*,3*R*)-2-氯-3-苯基丁烷 (2) (*R*,*S*)-2,4-二溴戊烷
(3) (2*R*,3*S*,4*R*)-2-氯-3,4-二溴己烷
(4) (*R*,*S*)-1,2-二甲基环己烷的优势构象

5. 判断下列化合物有无旋光性? 并说明原因。



6. 写出下列化合物各种可能的立体异构体,并将各异构体命名(标明构型)。



7. 将 5.678 g 蔗糖配成 20 mL 水溶液,20℃时,在 1 dm 样品管中用钠黄光测得旋光度为 +18.8°,请计算蔗糖的比旋光度。

8. 某化合物(A)的分子式为 C_6H_{10} ,加氢后可生成甲基环戊烷。(A)经臭氧化分解后仅生成一种产物(B),(B)有旋光性。试推导出(A)和(B)的结构式。

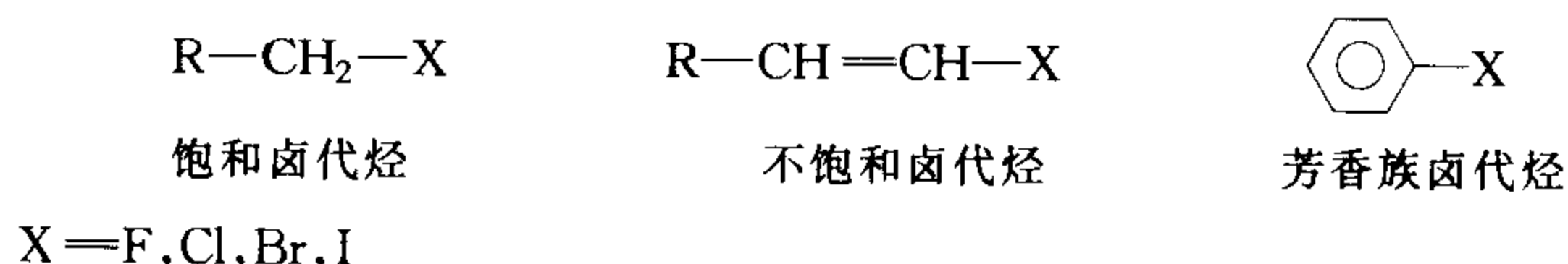
第六章 卤代烃

卤代烃就是烃分子中的氢原子被卤素原子(F, Cl, Br, I)取代后而生成的衍生物,其中卤素原子是卤代烃的官能团。这里,卤代烃一般是指氯代烃、溴代烃和碘代烃。由于氟代烃的性质特殊,所以本章的讨论大多不适合氟代烃。

卤代烃的性质通常比烃活泼得多,能发生多种化学反应而转变成其它各类化合物,所以卤代烃在有机合成上是一类重要的中间体。

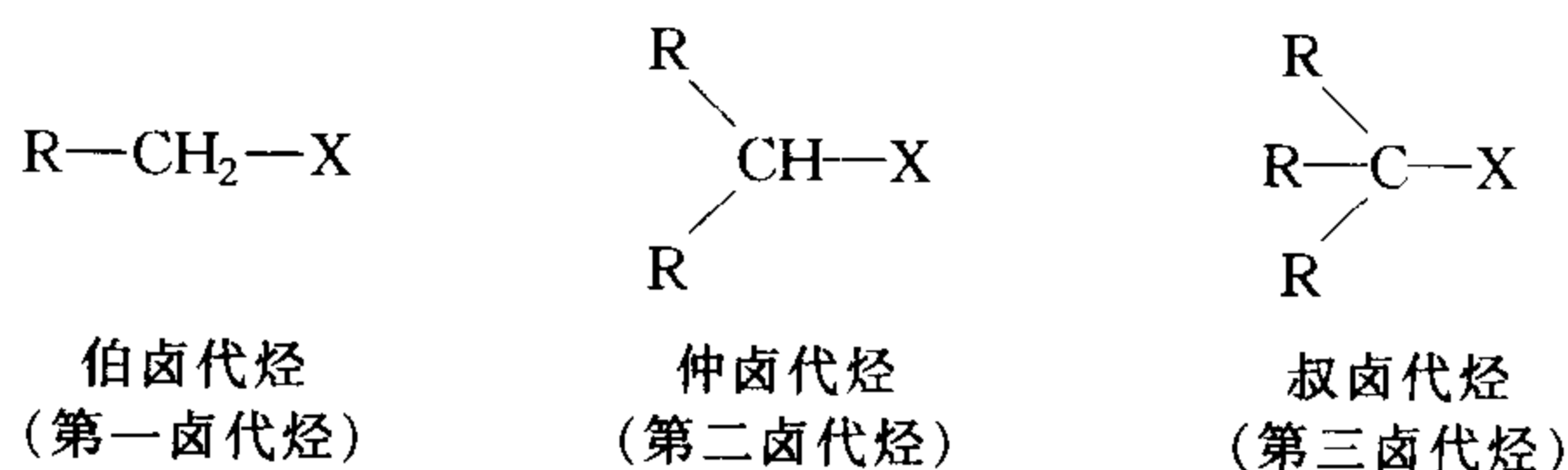
第一节 卤代烃的分类和命名

按照卤代烃分子中烃基的种类不同可分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃和芳香族卤代烃。例如:



按照分子中所含卤原子的数目不同,可分为一元卤代烃、二元卤代烃和多元卤代烃。例如, CH_3Cl , $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$, CHI_3 和 CCl_4 等。

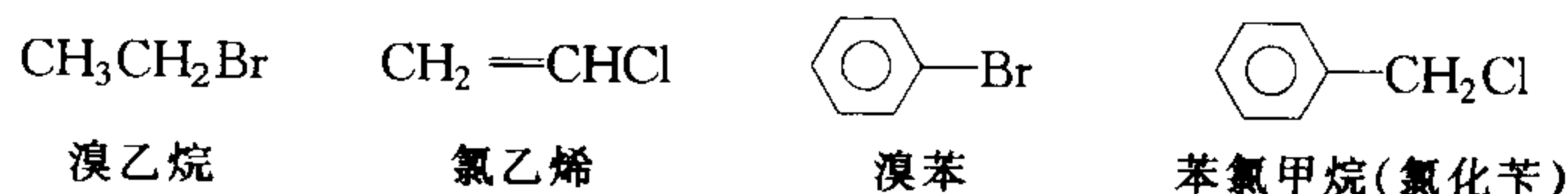
按照与卤素相连的碳原子类型不同,又可分为伯(或第一)卤代烃、仲(或第二)卤代烃和叔(或第三)卤代烃:



卤代烃的命名常采用普通命名法和系统命名法。

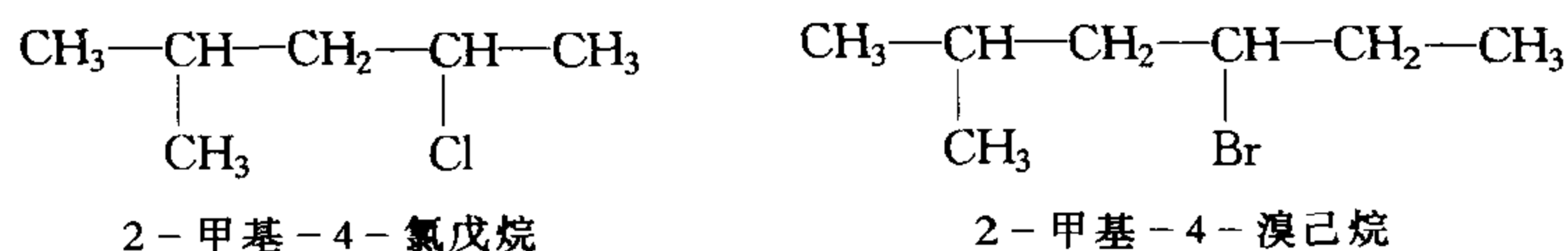
(一) 普通命名法

此法适用于简单卤代烃。它是以烃为母体,卤素为取代基而命名的。例如:

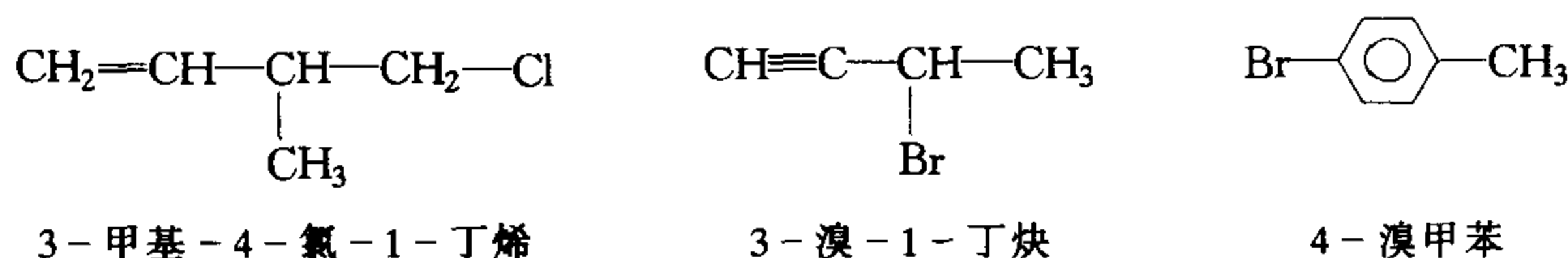


(二) 系统命名法

卤代烃系统命名法的基本要点与烃类的命名法相似。对于卤代烷烃,首先选择含有卤素原子的最长碳链为主链,根据主链的碳原子数称为某烷(母体)。然后,从距取代基最近一端开始将主链碳原子依次编号。主链以外的侧链和卤原子都作为取代基。书写名称时,取代基的先后次序按次序规则排列,序号较大的原子或基团放在后面。例如:



在不饱和卤代烃中,将同时含有卤素和不饱和键的最长碳链作为主链,并使双键或三键的位次最小;芳香族卤代烃是以芳香烃为母体,卤原子为取代基来命名的。例如:

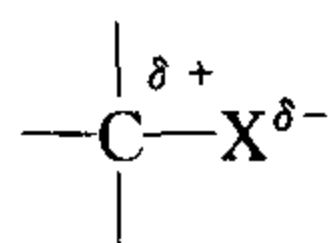


问题 6-1 写出分子式为 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 溴代烷的所有同分异构体的结构式和系统名称,并指出哪些是第一(伯)、第二(仲)或第三(叔)溴代烃?

问题 6-2 写出分子式为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ 的溴代芳烃的所有结构式和名称。

第二节 卤代烃的构性相关分析

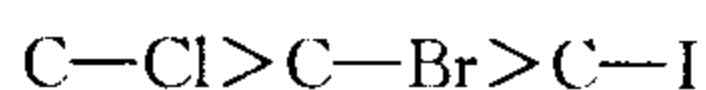
根据相关规则第一条,卤代烃的主要性质是由官能团卤原子 $\text{X}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ 决定的。由于卤原子是一个单原子官能团,因此,卤代烃的化学性质主要表现在 $\text{C}-\text{X}$ 键的断裂反应上。那末, $\text{C}-\text{X}$ 键能发生什么方式的断裂呢? 在 $\text{C}-\text{X}$ 键中,由于卤原子的电负性一般都比碳原子大,故 $\text{C}-\text{X}$ 键都是极性 σ 键,碳原子带部分正电荷,卤原子带部分负电荷:



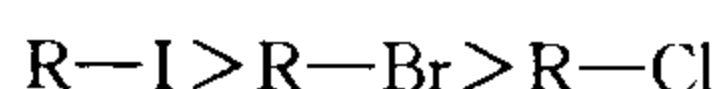
因此,在外来试剂的作用下, $\text{C}-\text{X}$ 键容易发生异裂。 $\text{C}-\text{X}$ 键又是怎样发生异裂的呢? 从能量上讲,由于生成卤素负离子比生成碳正离子稳定得多,所以在 $\text{C}-\text{X}$ 键的反应中,带部分正电荷的碳原子总是与其它电子给予体的原子或基团相结合,生成烃的各类衍生物,从而游离出卤素负离子。换句话说, $\text{C}-\text{X}$ 键

发生的主要反应是卤原子被其它原子或基团(如 OH^- 、 RO^- 、 CN^- 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{ONO}_2$ 和金属原子等)的取代反应。在这类反应中,由于进攻试剂是与分子中带部分正电荷的碳原子(或碳正离子)相结合的,具有亲核性质,所以卤代烃的取代反应称做亲核取代反应。

一般而言,键的极性越大,键越容易发生异裂。而键的极性主要决定于成键原子的电负性,所以在卤代烃中,卤原子的电负性愈大, $\text{C}-\text{X}$ 键的极性也愈大。因此,在烃基相同的各种卤代烃分子中, $\text{C}-\text{X}$ 键的极性次序为

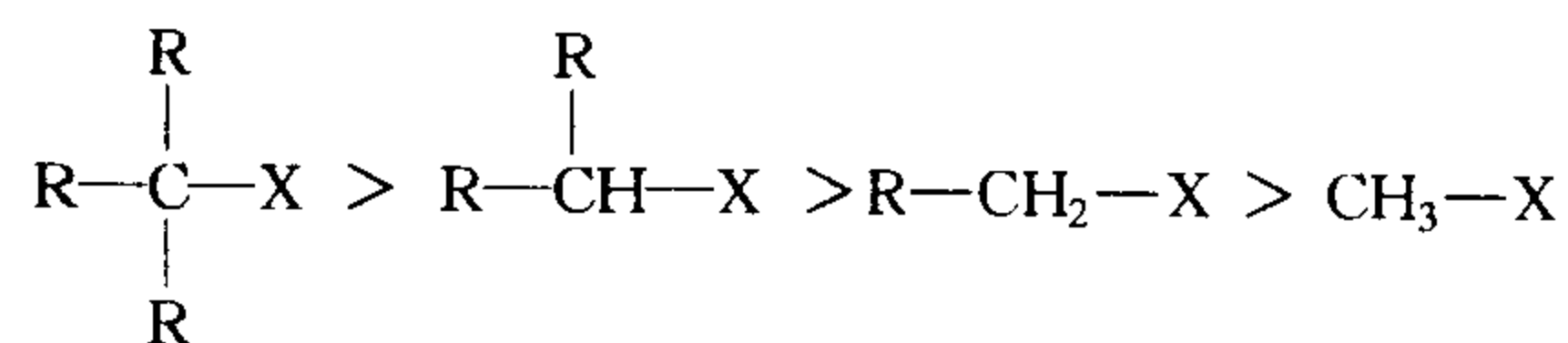


但是,在一般的化学反应中,卤代烷所表现出的活泼性与上面的极性次序正好相反:



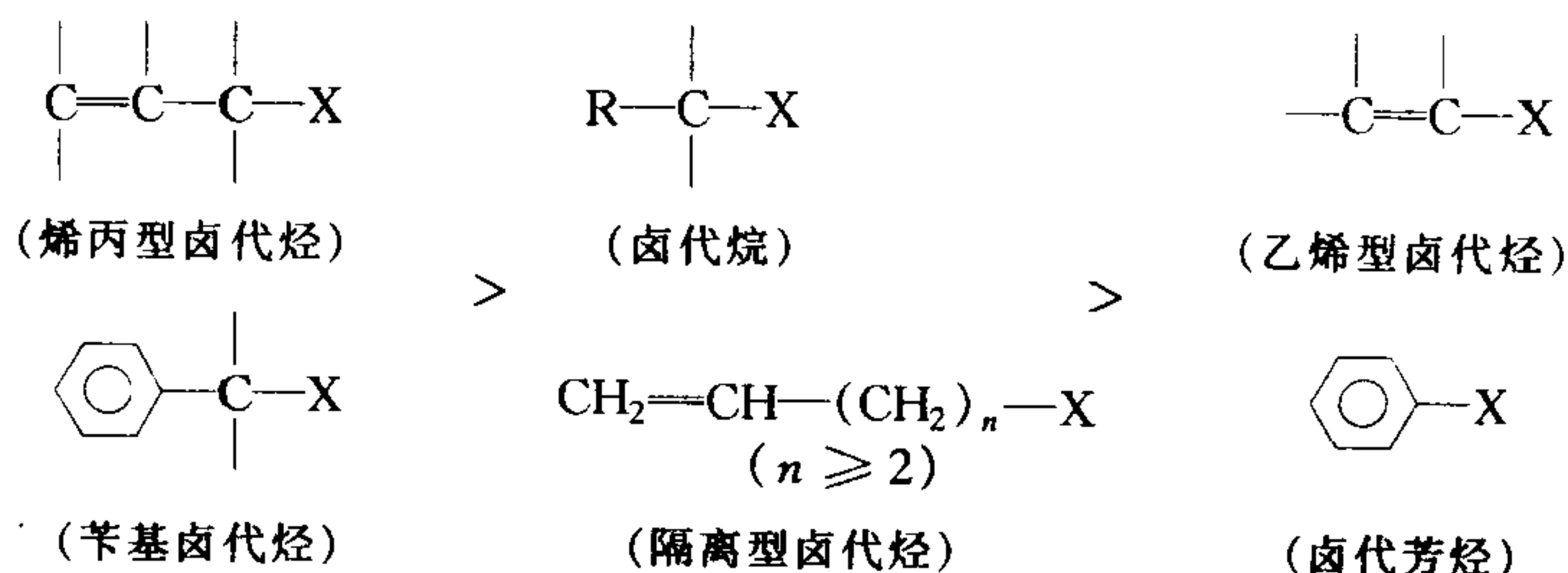
其原因是,在进攻试剂产生的电场影响下,卤代烷的极性分子发生了诱导极化。卤原子的诱导极化能力(极化度)随着原子序数的增大而急剧增大,而一个键的极化度对分子的反应活性往往起着决定性作用。所以 $\text{C}-\text{I}$ 键在外来试剂作用时最容易断裂,即在一般的化学反应中, RI 最活泼。

根据相关规则第三条,物质的分子是一个有机整体,组成分子的各部分之间必定相互制约和影响。因此, $\text{C}-\text{X}$ 键的断裂,一方面取决于卤原子的本性,另一方面也受制约于和卤原子直接相连的烃基的结构,例如,在卤代烷分子中,当卤原子相同时,由于所连碳原子的类型不同,其 $\text{C}-\text{X}$ 键的极性大小次序也不同:



这些极性上的差别不仅影响卤代烃的反应活性,而且直接影响卤代烷分子的反应机理。

在卤代烃分子中,由于烃基不同,对卤原子的活泼性往往产生很大影响。下面是各类卤代烃的反应活性次序:



另一方面,由于卤原子的 $-I$ 效应影响,使烃基的 α 位和 β 位氢原子变得很活泼。例如,在适当条件下,卤代烷分子中 α 位上的氢原子还可以继续被卤原子取代,生成二卤代烃和多卤代烃(C—H键断裂);而 β 位上的氢原子可以和卤原子同时参与反应,消除卤化氢生成烯烃(C—H键和C—X键同时断裂)。

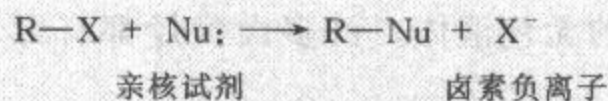
卤代烃与水不能形成氢键,加之,卤原子和烃基都属于疏水基,所以,卤代烃难溶于水,易溶于有机溶剂。

综上解析,卤代烃的主要化学反应归纳如下。

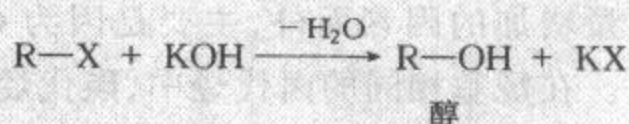
卤代烃的主要化学反应

一、官能团的反应:(C—X键断裂)

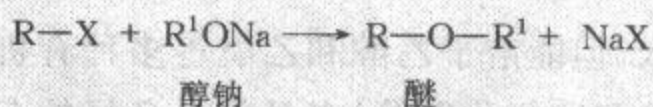
(一) 亲核取代反应:



1. 被羟基取代反应:



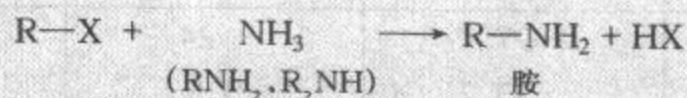
2. 被烷氧基取代反应[威廉姆逊(Williamson A W)反应]



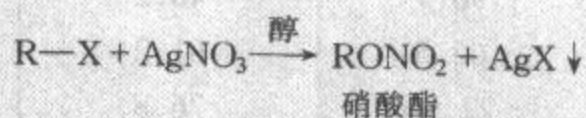
3. 被氰基取代反应:



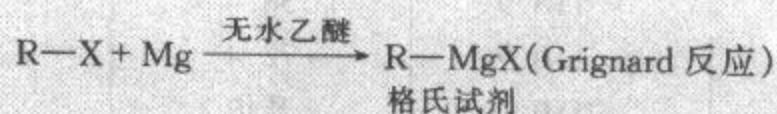
4. 被氨基取代反应:



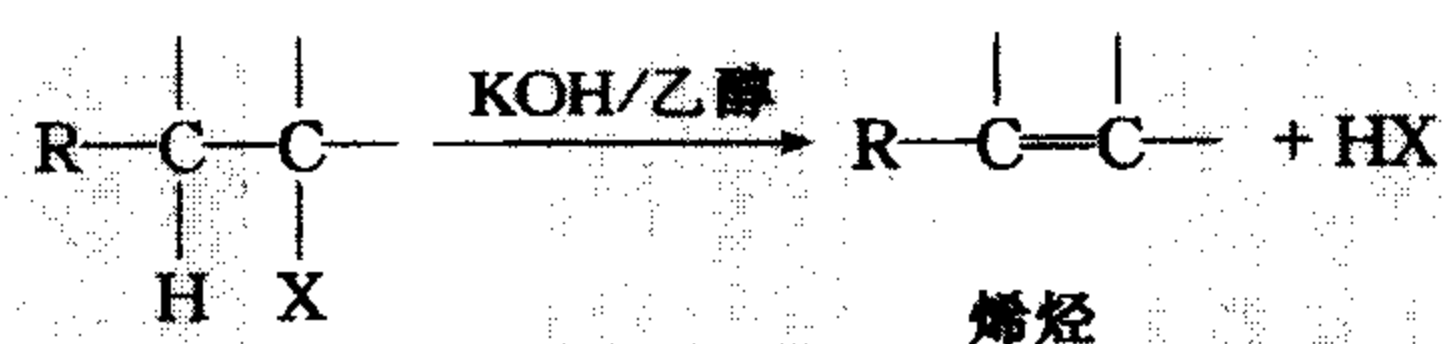
5. 与硝酸银反应:



(二) 与金属反应



二、官能团和烃基共同参与的反应——消除反应(C—X键和C—H键同时断裂)



第三节 卤代烃的性质

一、物理性质

在室温下,除氯甲烷、氯乙烷、氯乙烯和溴甲烷等是气体外,一般常见的卤代烃是具有不愉快气味的无色液体。许多卤代烃都有毒性,特别是含偶数碳原子的氟代烃剧毒。

卤代烃的沸点随着碳原子数的增加而升高,并且比相应母体烷烃的沸点高。其原因除了相对分子质量增加的因素而外,主要是因为 C—X 键的极性增加了分子间的范德华力所致。在烃基相同的卤代烃中,碘代烃的沸点最高,溴代烃次之,氯代烃较低。在卤素相同的各异构体中,直链异构体的沸点最高;支链越多,沸点越低。

卤代烃都不溶于水,但能溶于乙醇和乙醚等多种有机溶剂中。有些卤代烃(如二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳等)本身就是良好的有机溶剂。一氯代脂肪烃(除氯甲烷外)的相对密度小于 1,其它卤代烃的相对密度均大于 1。

表 6-1 列出了某些卤代烃的主要物理常数。

表 6-1 某些卤代烃的主要物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})
氯 甲 烷	-97.7	-24	1.785 ^a
溴 甲 烷	-93.7	3.5	1.732
碘 甲 烷	-66.5	42.4	2.279
二氯甲烷	-96.7	40.2	1.336
三氯甲烷	-63.5	61.2	1.489
四氯化碳	-22.96	76.8	1.594
氯 乙 烷	-138	12.3	0.903 ^{$\frac{10}{4}$}
溴 乙 烷	-118.9	38.4	1.460
碘 乙 烷	-110.9	72.4	1.933
碘 仿	119	升华	4.0018 ¹⁷
1-氯丙烷	-122.8	46.7	0.890
烯丙基溴	-119.4	70~71 ^{753mm^b}	1.398
氯 乙 烯	-160	-13.9	0.908 ^{$\frac{25}{25}$}

续表

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})
氯 苯	-45.2	132	1.106
溴 苯	-30.6	156.2	1.495
碘 苯	-31.3	188.5	1.824
氯化苄	-39.2	179.4	1.100 ²⁰
三苯氯甲烷	112~113	230~235 ^{20 mm^c}	

a. 在室温下对空气的相对密度;

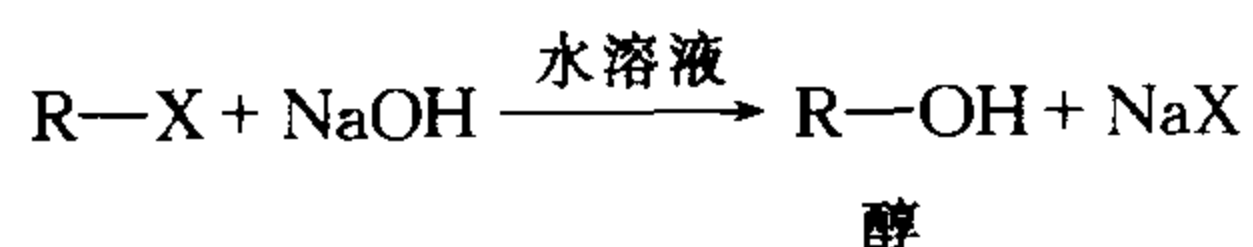
b. 753×133 Pa;

c. 20×133 Pa。

二、化学性质

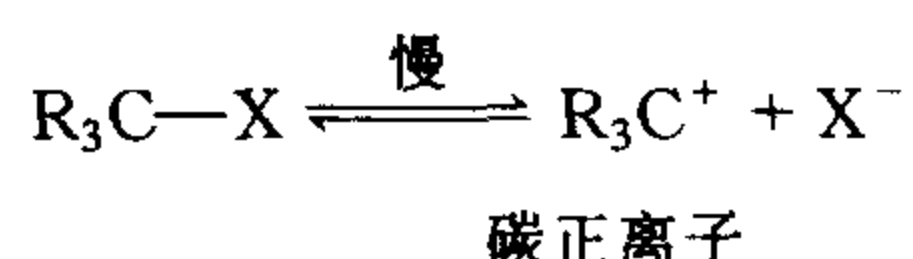
(一) 官能团卤原子的反应

1. 被羟基取代反应 卤代烷与氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液作用时, 卤原子被羟基取代而生成醇, 这是由卤代烃制备醇的一种方法。例如:



在卤代烃的亲核取代反应中, 研究得比较多的是卤代烷的加碱水解反应。实验表明, 有两种不同的反应机理:

(1) 单分子亲核取代反应机理($\text{S}_{\text{N}}1$) 这类反应是分两步完成的。第一步是 C-X 键断裂, 生成碳正离子和卤素负离子。例如, 叔卤代烷的水解:

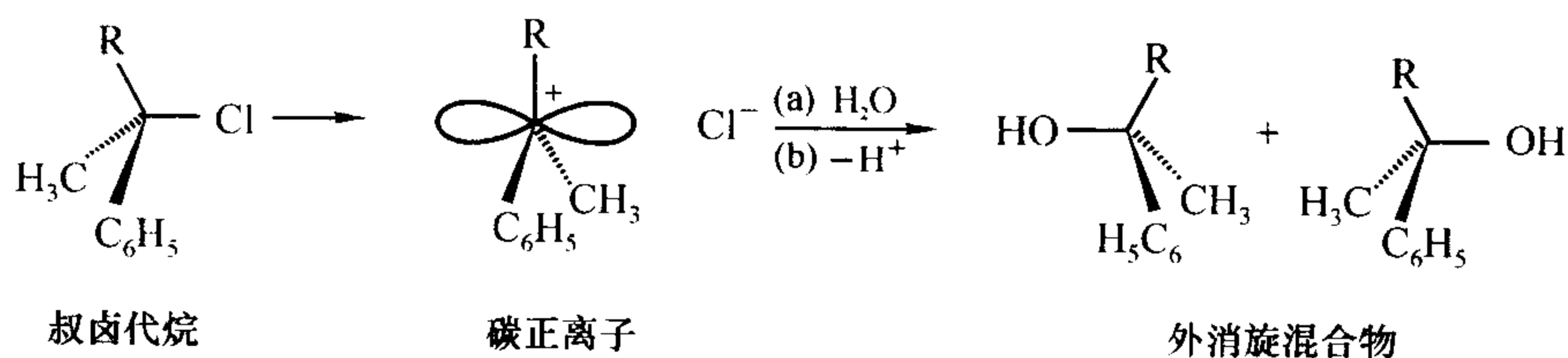


第二步是亲核试剂(OH^-)迅速与碳正离子结合, 从而完成整个反应:

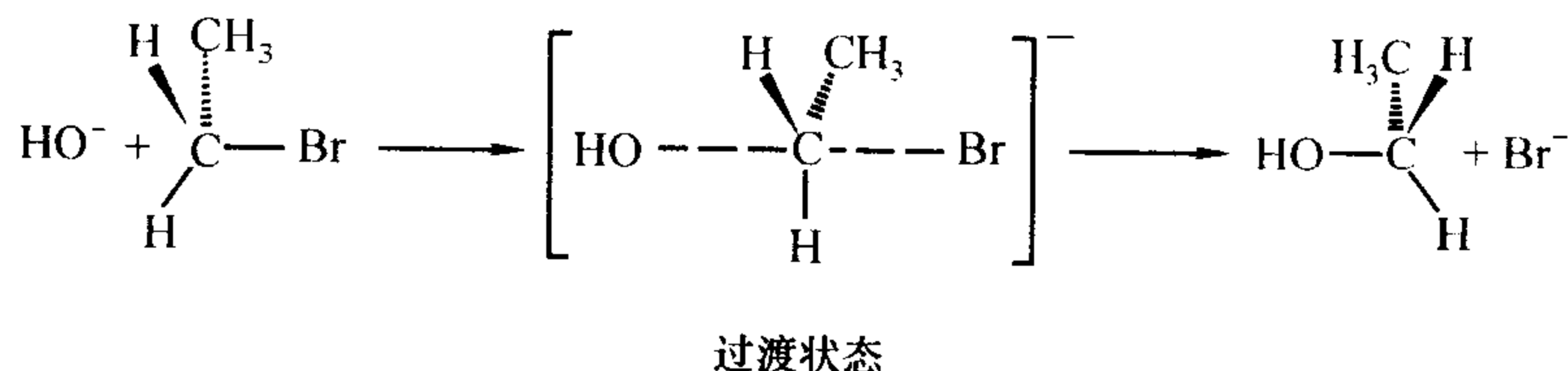


卤代烷的解离不同于无机物的解离, 它们是在外电场的影响下, C-X 键进一步发生极化, 然后分子才解离为正、负离子, 所以解离是比较慢的。在多步反应中, 生成最后产物的速率是由速率最慢的一步决定的。上面的反应虽然分两步完成, 但第一步反应速率最慢, 所以整个反应的速率仅与第一步中卤代烷的浓度有关, 与试剂的浓度无关。单分子反应就是指, 在决定反应速率的步骤中, 反应速率只与一种反应物的浓度呈正相关。单分子亲核取代反应常用 $\text{S}_{\text{N}}1$ 来表示 (S 为 substitution, 取代; N 为 nucleophilic, 亲核的; “1” 代表单分子)。

在上面的反应机理中,卤代烷发生解离的同时,中心碳原子由 sp^3 杂化态变为 sp^2 杂化态,所以碳正离子为平面型。亲核试剂(如 OH^-)可以由分子平面的两侧进攻中心碳原子,而且在两侧的进攻机会是均等的。如果中心碳原子在原卤代烃中是一个手性碳原子时,我们得到的反应产物将为外消旋混合物,换言之,有 50% 的产物发生了构型的转化,这称作外消旋化,其反应图示如下:



(2) 双分子亲核取代反应机理(S_N2) 这类反应的特点是 C—X 键的断裂和 C—O 键的形成同时发生,反应经过一个过渡状态。例如,溴乙烷的水解:

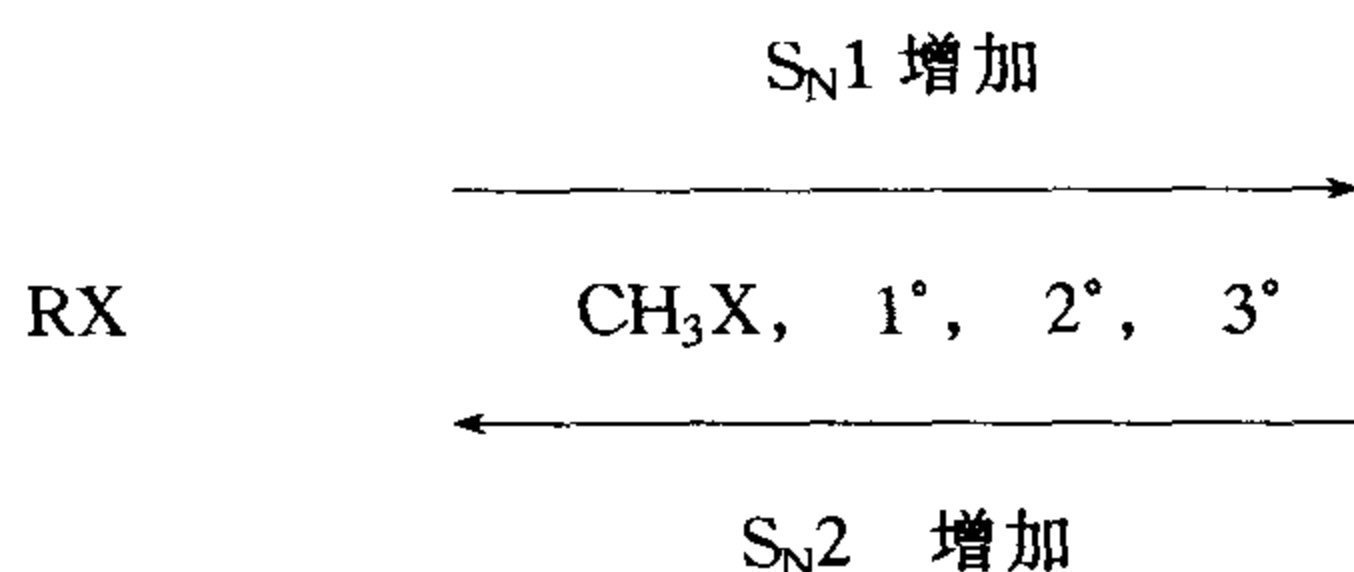


在形成过渡状态时,亲核试剂 OH^- 只有从离去基团 Br 的背后沿着 C—Br 键的轴线进攻电子云密度低的中心碳原子, OH^- 和 Br 的相互排斥作用才最小。当 OH^- 向中心碳原子靠近到一定程度时, OH^- 上的氧和中心碳原子间形成了一个微弱的键(以虚线表示),而 C—Br 键逐渐伸长和变弱,但还没有完全断裂(也以虚线表示)。与此同时,中心碳原子由 sp^3 杂化态转变成了 sp^2 杂化态。因此,在过渡状态下,中心碳原子同时和 OH 及 Br 部分键合,且 OH、中心碳原子和 Br 原子在一条直线上。另一方面,中心碳原子和两个氢原子及甲基又分布在垂直于这条直线的平面上。当 OH^- 进一步接近中心碳原子时,生成 C—O 共价键,则 C—Br 键彻底断裂,生成 Br^- 离子,中心碳原子又恢复到 sp^3 杂化态。整个取代过程好像雨伞被大风由里向外吹翻转了一样,结果得到的产物具有与原来卤代烷相反的构型。在取代反应中,这种构型转化叫瓦尔登转化(Walden inversion)。

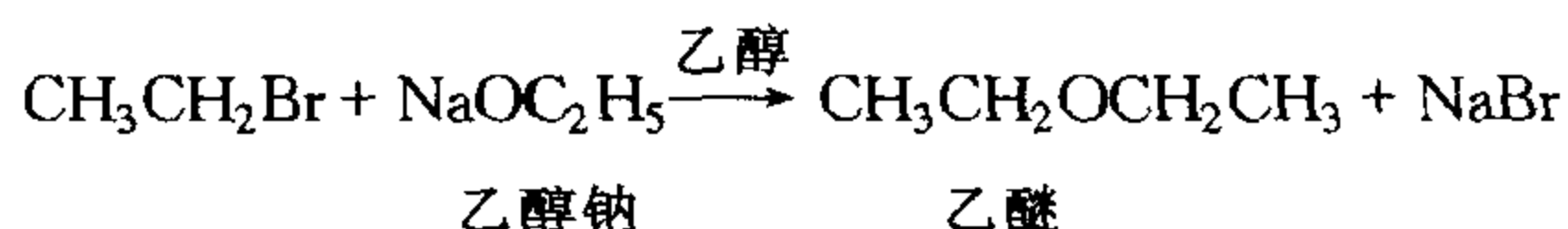
由于反应速率与卤代烷和亲核试剂(碱)两种反应物的浓度都呈正相关,所以称做双分子亲核取代反应,常常写作 S_N2 (“2”表示双分子)。

卤代烷的两种亲核取代反应机理在反应中总是同时存在和相互竞争的,只

是在一定条件下某一反应机理占优势。影响反应机理的因素是很多的,卤代烷究竟按哪一种机理进行反应,除了与亲核试剂的性质、浓度及溶剂的极性等有关外,卤代烷的结构对反应机理有很大影响。从电子效应的角度来看,中心碳原子上电子云密度低,有利于亲核试剂(如 OH^-) 的进攻,即有利于反应按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 进行;如果中心碳原子电子云密度高,则有利于卤原子夺取电子而以 X^- 的形式解离,即有利于反应按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 进行。在伯、仲、叔三类卤代烷中,由于烷基数目增加,中心碳原子上电子云密度逐渐增高。同时,从空间效应看,也阻碍亲核试剂从卤原子背面向中心碳原子进攻,故不利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。因此,亲核取代的速率是伯卤代烷按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程反应最快,叔卤代烷最慢;反之,叔卤代烷按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应最快,而伯卤代烷最慢:

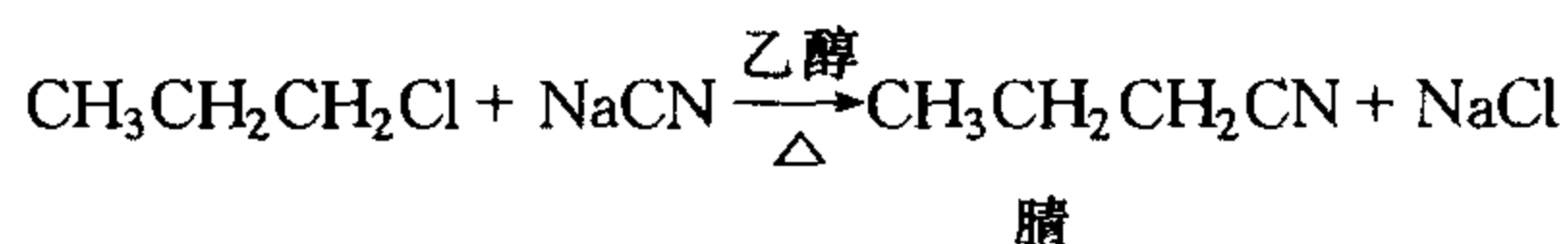


2. 被烷氧基取代反应 卤代烷与醇钠作用,卤原子被烷氧基($\text{RO}-$)取代,生成醚。例如:

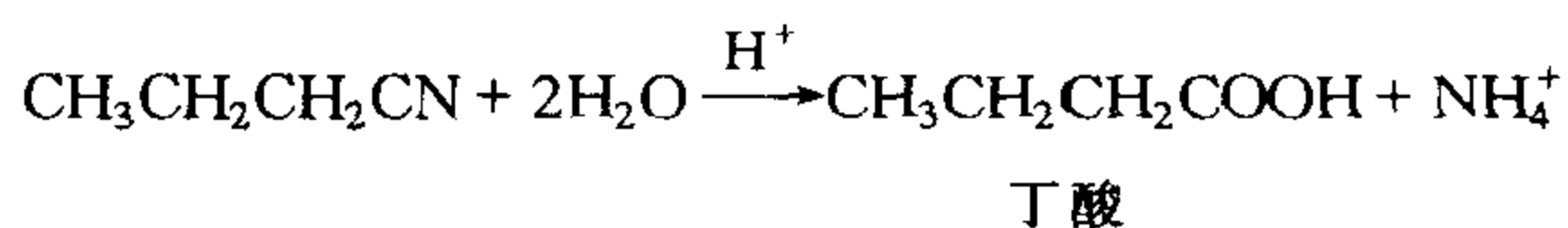


此反应是制备醚的主要方法之一,叫做威廉姆逊反应。

3. 被氰基取代反应 卤代烃与氰化钠(或氰化钾)的醇溶液反应,生成腈。例如:

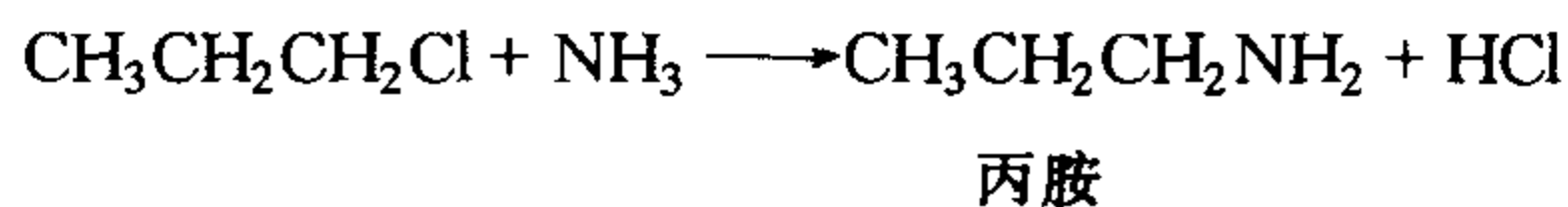


若将腈在酸性介质下水解,则生成相应的羧酸:



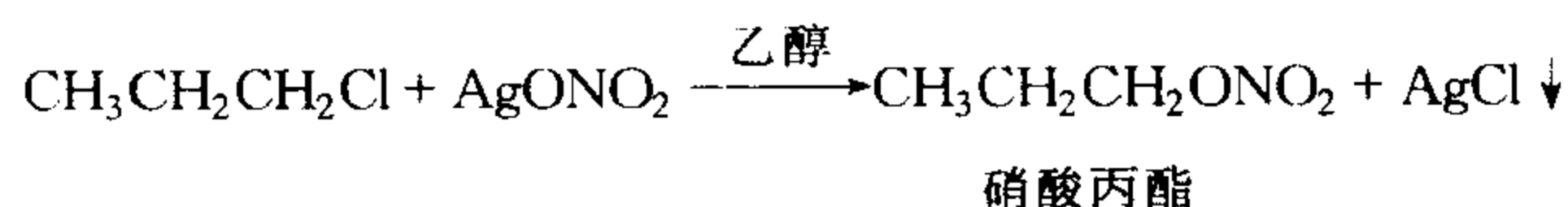
通过反应得到了比原料卤代烃多一个碳原子的羧酸,所以,此反应是有机合成中增加碳链的方法之一。

4. 被氨基取代反应 卤代烃与氨作用时,卤原子被氨基取代,生成胺。例如:



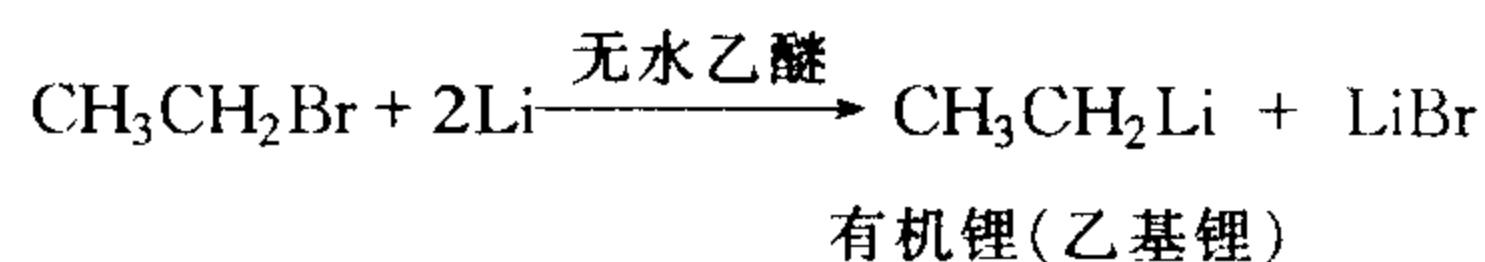
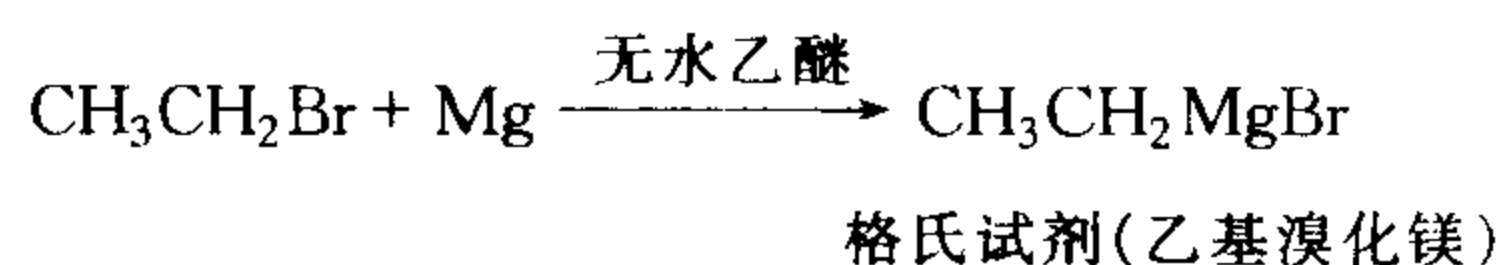
生成的胺是有机碱,故它可与 HCl 反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 。反应可控制在一级取代,也可以继续反应,直至氨中的氢逐渐被烃基取代,最终生成季铵化合物(见第十章)。

5. 与硝酸银反应 卤代烃与硝酸银的乙醇溶液反应,生成硝酸酯和卤化银沉淀。例如:

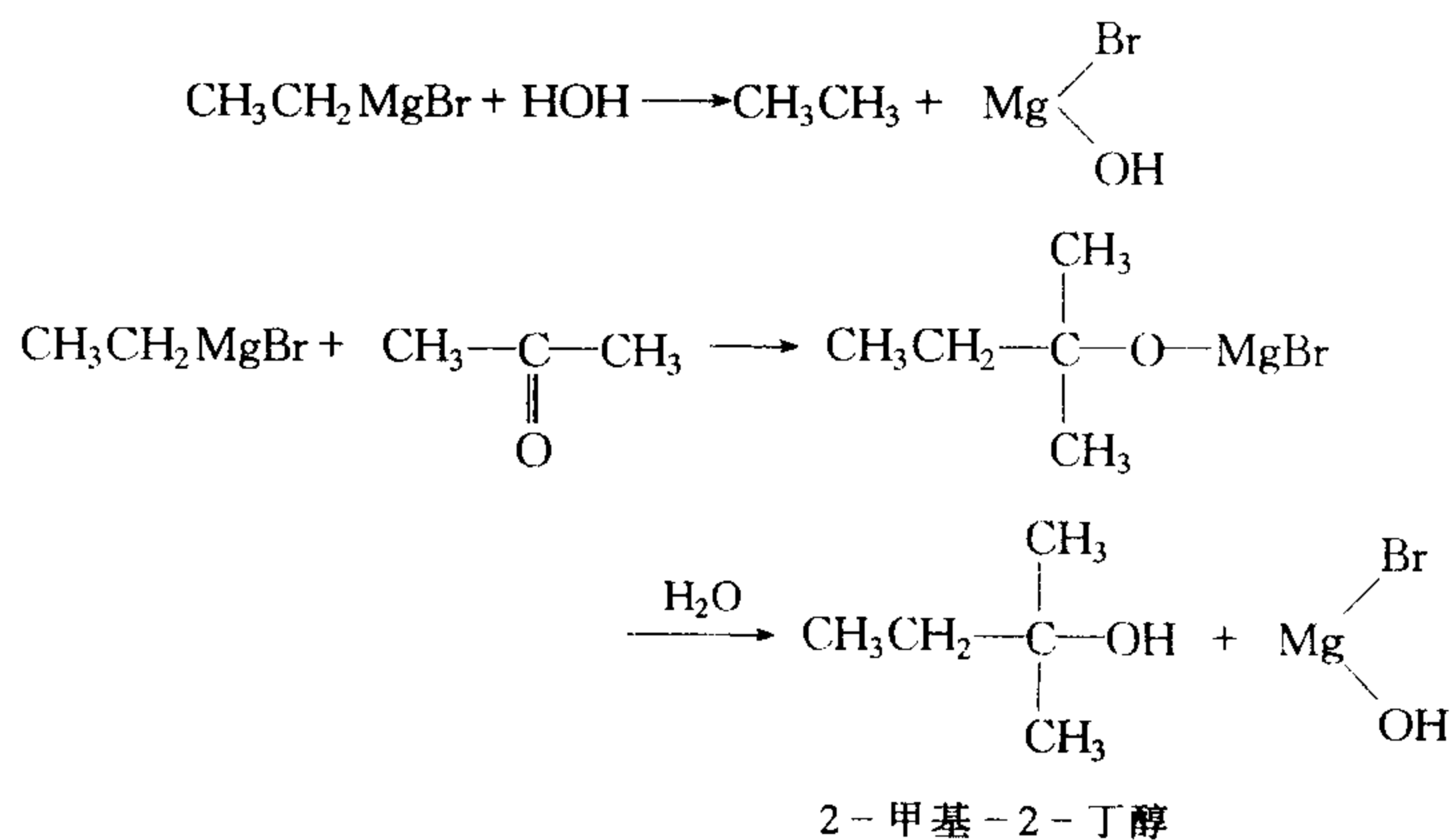


除了乙烯型和芳香型卤代烃外,其它卤代烃均可与硝酸银的醇溶液反应产生卤化银沉淀,所以此反应是鉴定卤代烃的常用方法之一。此外,由于结构不同的卤代烃分子中卤原子的活泼性不同,因而可根据反应生成卤化银的速率不同来推测卤代烃的类型。

6. 与金属的反应 卤代烃能与多种金属如 Mg, Li, Al 等反应,生成金属有机化合物,例如,在无水乙醚中卤代烃与镁作用,生成格利雅(Grignard)试剂(简称格氏试剂);与锂作用,生成有机锂化合物等:

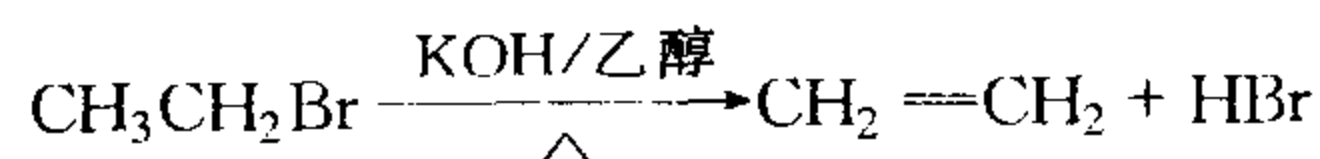


格氏试剂和有机锂化合物都是用途很广的金属有机化合物。所谓金属有机化合物是指碳原子直接与金属原子相连而形成的有机化合物。这类化合物的性质极为活泼,能与含活泼氢化合物(如水、醇等)、羰基化合物、环氧化合物或其它不同类型的金属有机化合物反应,生成烃、醇、醛和羧酸等。例如:

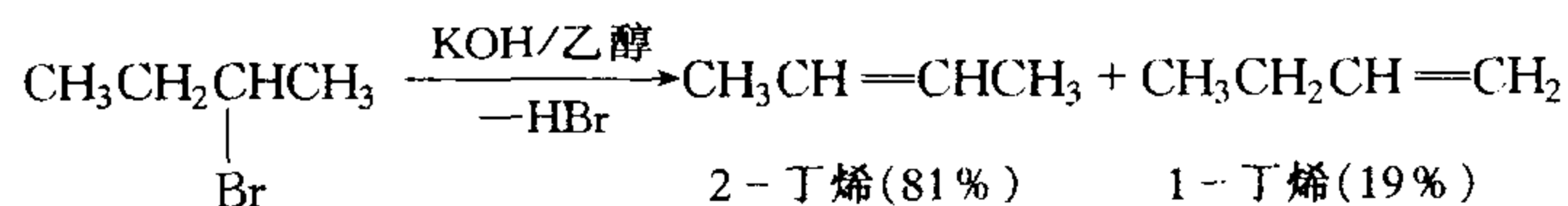


(二) 官能团与烃基共同参与的反应

1. 消除反应 含有两个碳原子以上的卤代烷与碱的醇溶液共热时, 脱去一分子卤化氢而生成烯烃。这种从一个分子中脱去某些小分子物质(如 HX 、 H_2O 、 NH_3 等)而生成烯烃的反应叫消除反应。例如:



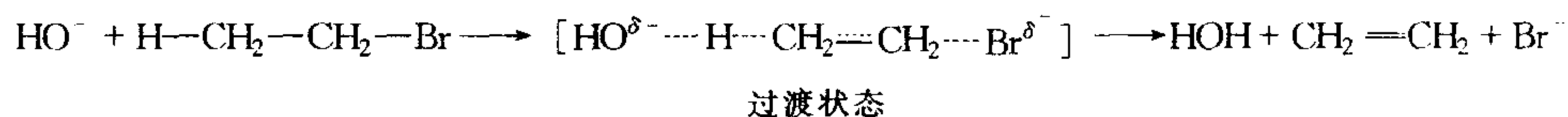
在卤代烷中, 叔卤代烷最容易脱去卤化氢, 仲卤代烷次之, 伯卤代烷最难。叔卤代烷和仲卤代烷消除卤化氢时, 反应可以在碳链的两个不同方向进行, 结果可能得到两种不同的产物。例如, 2-溴丁烷消除卤化氢的反应:



主要产物是 2-丁烯, 即主要生成在双键碳原子上取代烃基最多的烯烃, 这个经验规则叫做札依采夫(Зайцев А М)规则。

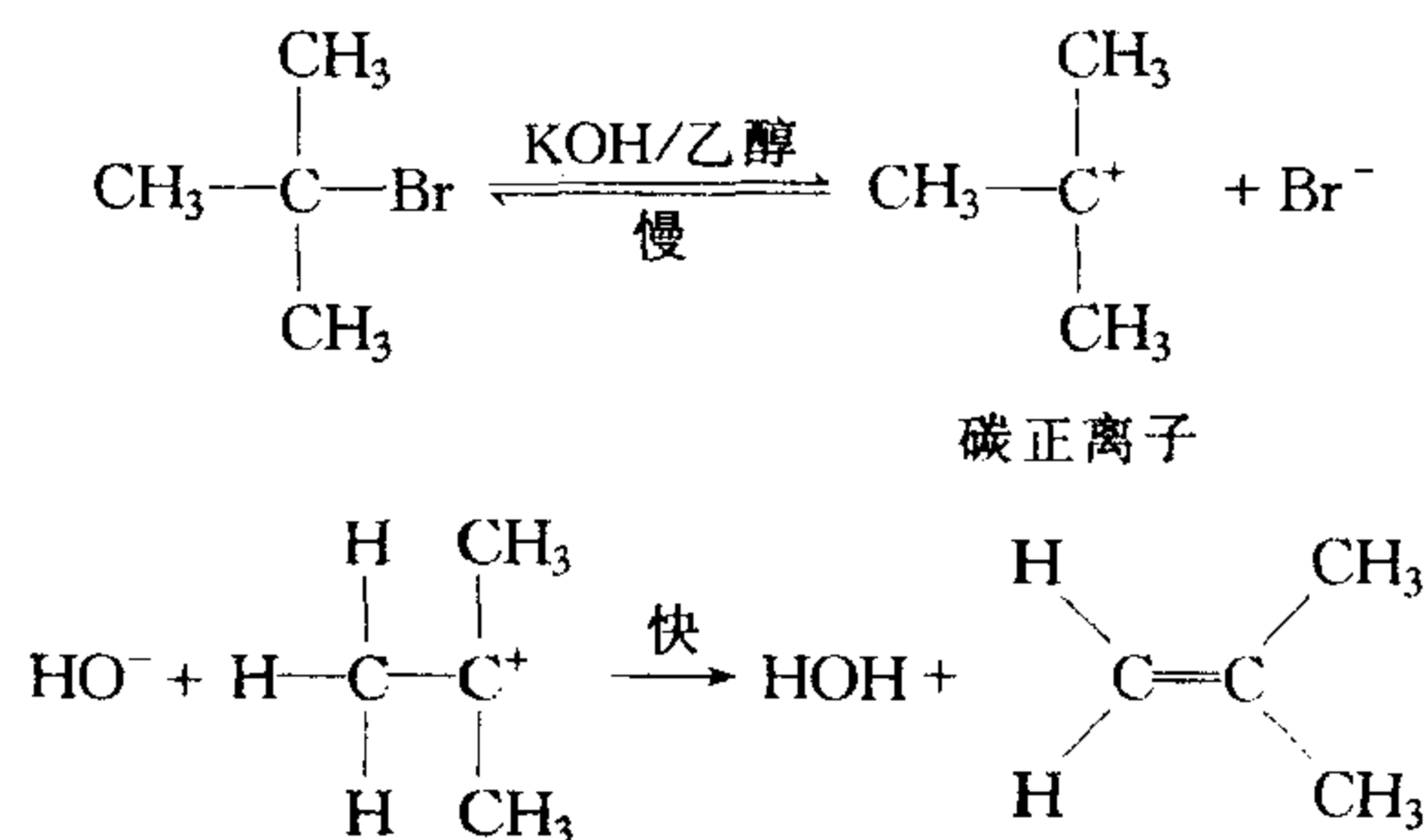
消除反应和亲核取代反应一样, 也有两种机理:

(1) 双分子消除反应机理(E_2) 卤代烷消除 HX 的反应都是亲核试剂进攻 β -氢原子而引起的。和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应一样, 双分子消除反应的机理也只有一步, 整个反应有一个过渡状态。在过渡状态中, 亲核试剂和 β -氢原子部分成键, β 位 $\text{C}-\text{H}$ 键和 α 位 $\text{C}-\text{X}$ 键部分断裂, 同时碳碳之间形成了部分 π 键:



由于这类反应的速率与卤代烷和亲核试剂的浓度都呈正相关, 所以称为双分子消除反应, 通常以 E_2 表示($\text{E} = \text{Elimination}$, 消除; 2 代表双分子)。

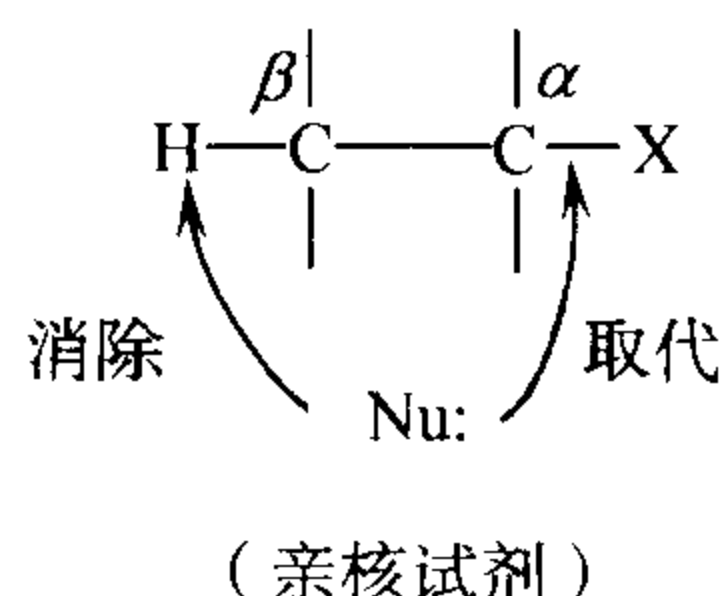
(2) 单分子消除反应机理(E_1) E_1 反应与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 相似, 是分两步进行的:



在上面的反应中, 决定反应速率的步骤是生成碳正离子, 然后, 亲核试剂迅

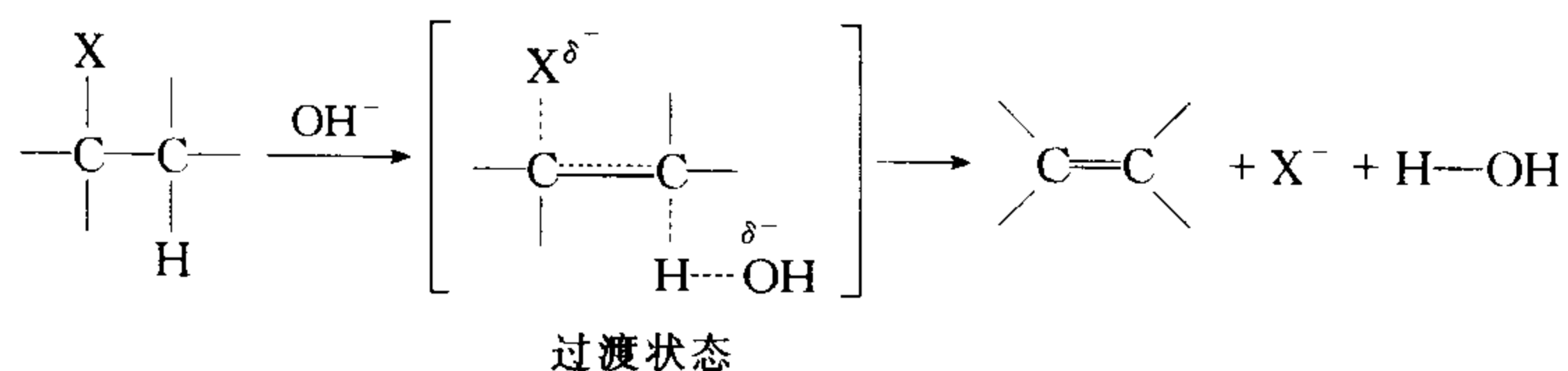
速进攻 β -氢原子,导致消去一个质子而形成双键。反应速率只与卤代烃的浓度呈正相关,因此称作单分子消除反应,简称 E1 反应(1 表示单分子)。

亲核取代反应和消除反应都是由同一试剂进攻卤代烃而引起的,不同的是反应中心不一样,试剂进攻 α -碳原子发生取代,若进攻 β -氢原子则发生消除:

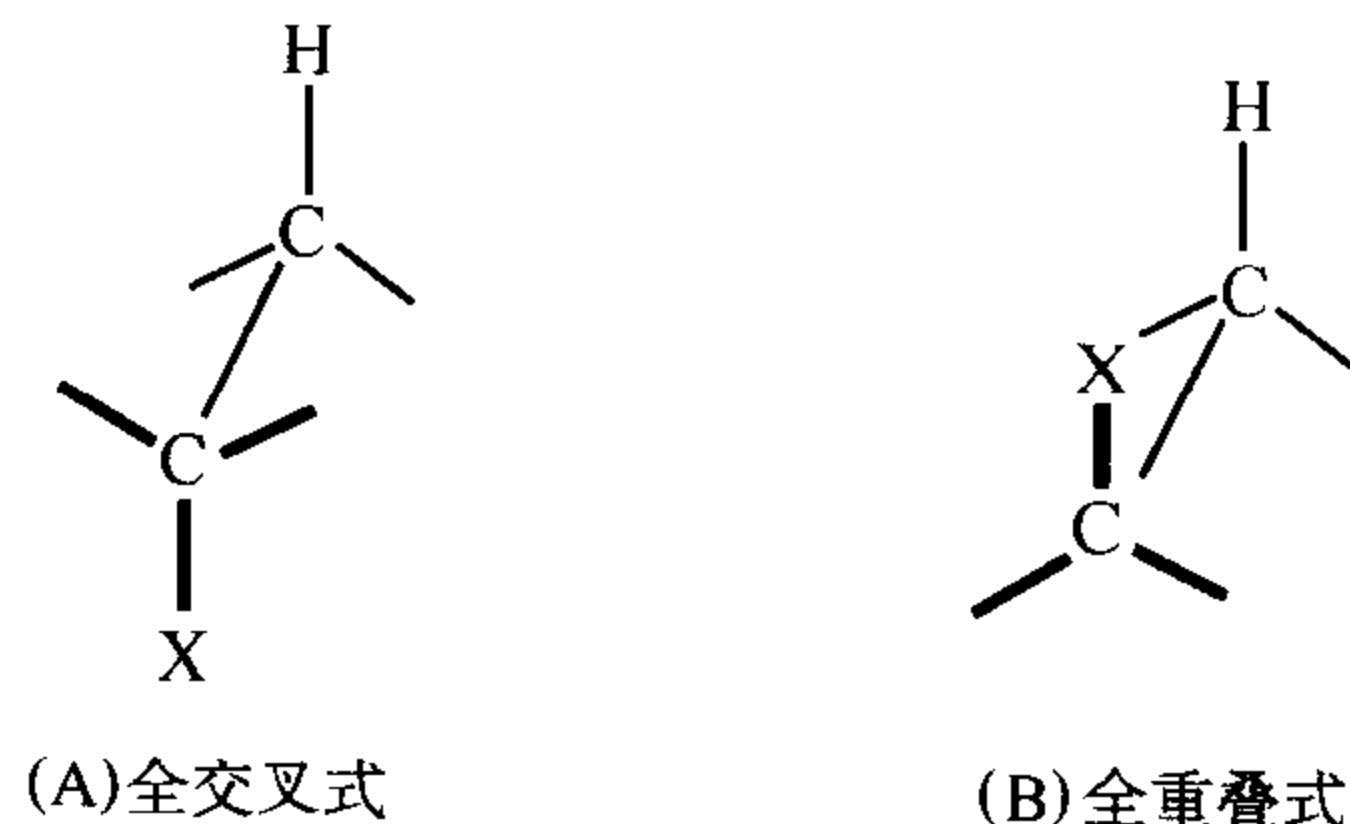


所以,在卤代烃和亲核试剂反应时,这两类反应可以同时发生,而且两种反应机理(单分子和双分子历程)相互竞争,产物往往较复杂。一般说来,卤代烃分子中, α -碳原子上支链增多不利于 S_N2 反应,而有利于 E2 反应,但从机理上讲,单分子反应速率增加,双分子反应速率降低。除了卤代烃的结构外,强碱、高温和弱极性溶剂有利于消除反应。因此,卤代烃的碱性水解反应在水溶液中进行,而脱卤化氢反应则在醇溶液中进行。

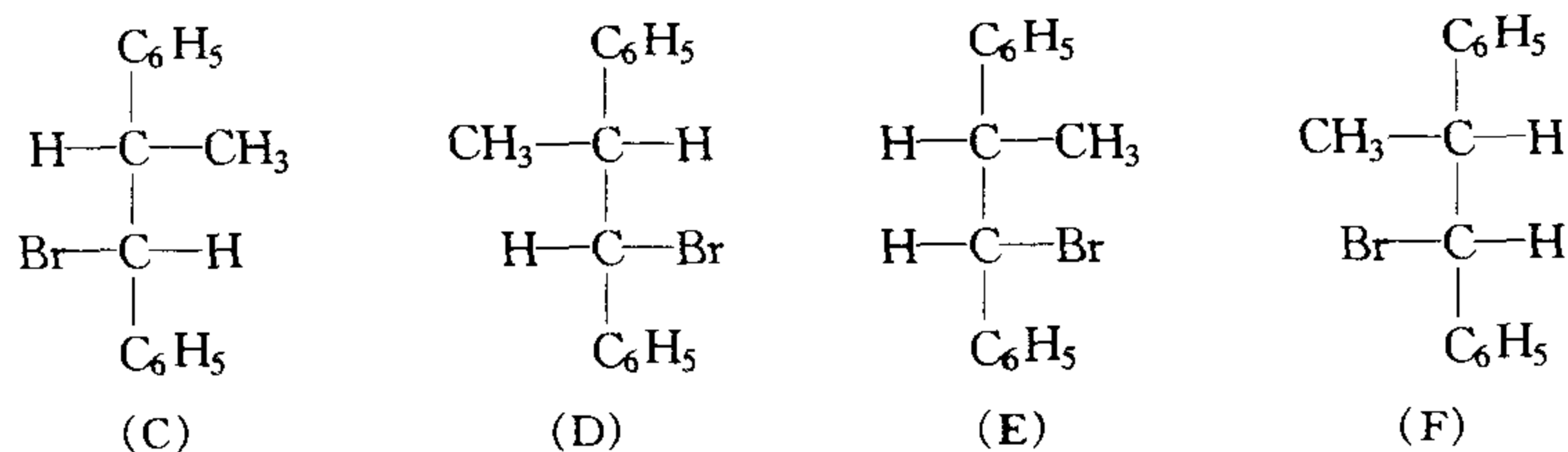
2. 消除反应中的立体化学 卤代烃的双分子消除反应(E2 反应)是通过五原子的过渡状态完成的。在过渡状态中, $C^\beta-H$ 键和 $C-X$ 键部分断裂,与 H 和 X 相连的两个碳原子间形成了“部分 π 键”:



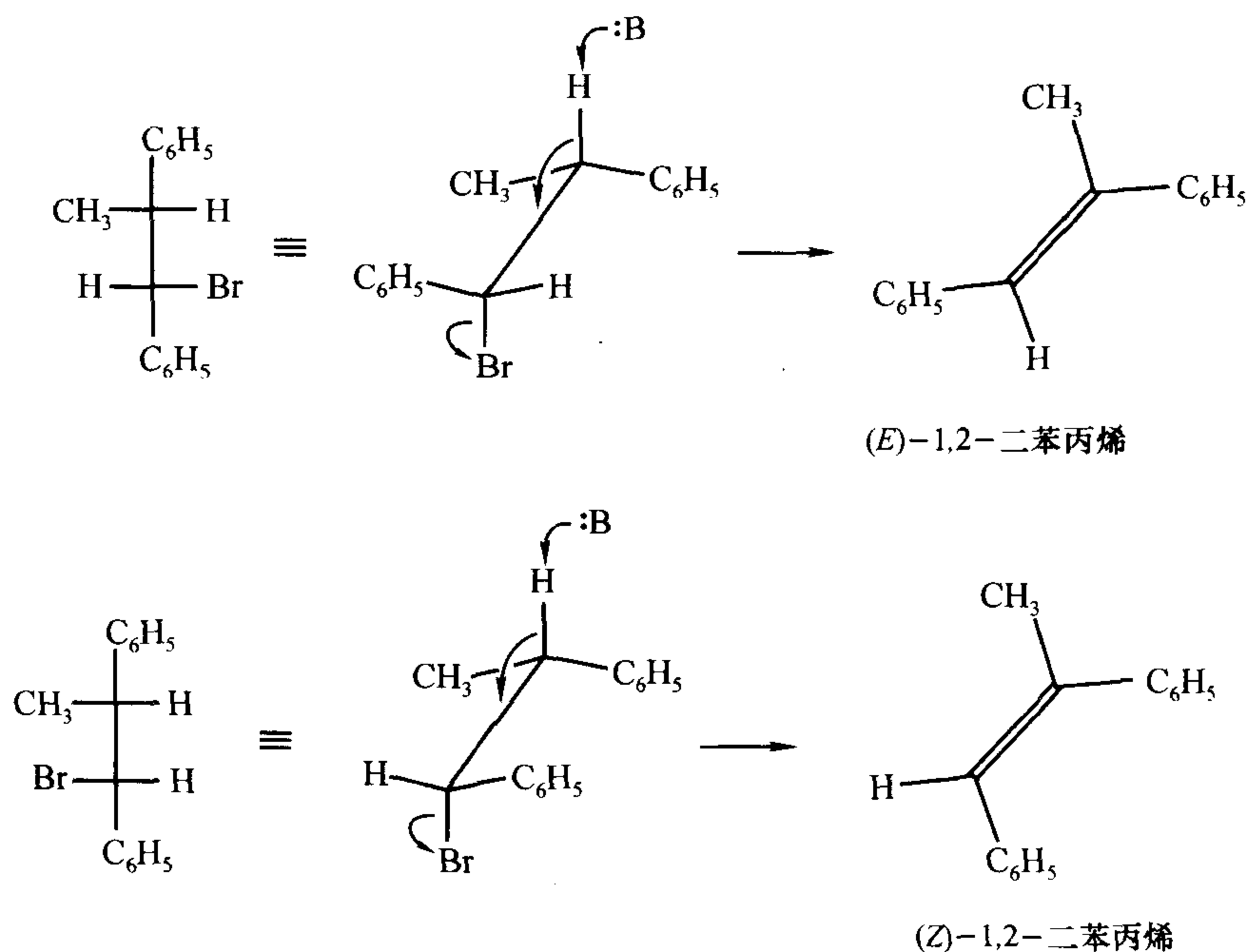
“部分 π 键”是由 $C^\beta-H$ 键和 $C-X$ 键的部分轨道发生重叠形成的。显然,为了便于形成“部分 π 键”, $C^\beta-H$ 键和 $C-X$ 键的键轴必须平行。换言之,两个消去基团(H 和 X)必须共平面。两个消去基团共平面的构象有以下两种:



因此,双分子消除反应就可能有两种途径:反式消除[由(A)消除]和顺式消除[由(B)消除]。从过渡状态的能量上讲,发生反式消除最为有利,所以大部分双分子消除反应是按反式消除途径进行的。例如,1-溴-1,2-二苯基丙烷有四个旋光异构体:



它们在进行 E2 反应时,(C)和(D)只能生成反式烯烃,(E)和(F)则只能生成顺式烯烃,其反应的立体化学过程如下:



问题 6-3 用氯仿(CHCl_3)从水溶液中萃取有机物时,试问氯仿溶液在上层还是在下层?为什么?

问题 6-4 卤代烃中碳卤键的极性顺序为 $\text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$,但在进行 S_N 反应时,反应活性顺序却相反,为什么?

第四节 卤代烃的波谱分析

紫外光谱 卤代烃分子中的卤原子都含有未共用电子对(常称 n 电子)。 n 电子跃迁所需要的能量较小,因此,卤代烃在紫外区域内一般都有 $n \rightarrow \sigma^*$ 引起的吸收,但是在这些化合物中,吸收带在近紫外区域出现的不多。芳香族卤代烃或者卤原子连接在不饱和碳原子上的卤代烃都可以产生 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁。因为这种跃迁需要的能量最小(图 2-6),所以用波长较长的紫外线就可以引起。由于这两类电子跃迁所产生的吸收峰强度都较弱,所以很少用于卤代烃的结构鉴定。

红外光谱 在不同的卤代烃中,不同的碳卤键具有不同的红外吸收频率。表 6-2 列出了在卤代烷和卤代芳烃中各种 C—X 键的吸收频率。

表 6-2 卤代烷和卤代芳烃中各种 C—X 键的吸收频率

C—X	卤代烷	卤代芳香烃
C—F	1365 ~ 1120 cm^{-1}	1270 ~ 1100 cm^{-1}
C—Cl	830 ~ 560 cm^{-1}	1100 ~ 1030 cm^{-1}
C—Br	680 ~ 515 cm^{-1}	1075 ~ 1030 cm^{-1}
C—I	~ 500 cm^{-1}	~ 1060 cm^{-1}

^1H -核磁共振谱 在卤代烃分子中,由于卤原子的 $-I$ 效应使得相邻氢核外围的电子云密度降低,减小了氢核的屏蔽,使氢核的化学位移(δ)向低场移动。不同的卤原子具有不同的电负性,因而对相同的氢核能引起不同的化学位移变化。卤原子的电负性越大,氢核的化学位移向低场移动得越多。表 6-3 列出了在 CH_3X 中不同的卤原子引起质子化学位移的变化。

表 6-3 在 CH_3X 中,不同卤原子引起质子化学位移变化

化合物	CH_4	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I
δ	0.23	4.26	3.05	2.68	2.16

随着卤原子数目增多,氢核受到的去屏蔽作用越大,于是它们化学位移向低场移动得越多。表 6-4 列出了一氯甲烷、二氯甲烷和三氯甲烷分子中质子的化学位移。

表 6-4 一氯甲烷、二氯甲烷和三氯甲烷分子中质子的化学位移

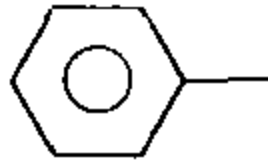
化合物	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
δ	0.23	3.05	5.33	7.24

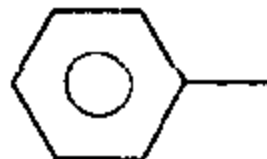
质谱 卤代烃的质谱具有下列特征:1. 脂肪族卤代烃的 M^+ 峰不明显, 芳香族卤代烃的 M^+ 明显。2. 氯代物和溴代物的同位素离子峰是很特征的。由于 ^{37}Cl 同位素存在, 含一个 Cl 的化合物有 $M+2$ 峰, 其强度相当于 M 峰的 $1/3$ 。由于 ^{81}Br 同位素存在, 含一个 Br 化合物有 $M+2$ 峰, 其强度与 M 峰强度相当。含有两个 Cl 或两个 Br 或同时含一个 Cl 和一个 Br 的化合物, 它们的质谱中都出现明显的 $M+2$ 峰和 $M+4$ 峰。因此, 利用同位素离子峰 $M+2$ 、 $M+4$ 、 $M+6$ 等可估计卤代烃中卤原子的数目。氟代烃和碘代烃因自然界没有重同位素。故没有相应的同位素峰。3. 卤代烃质谱中通常有明显的 X , $M-X$, $M-HX$, $M-H_2X$ 和 $M-R$ 等峰。4. 在卤代芳烃中, 若 X 与苯环直接相连时, $M-X$ 峰也很明显。

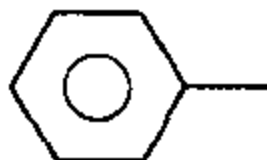
第五节 卤原子的化学活泼性与卤代烃结构的关系

在第二节我们已经讲过, 不同的卤代烃中卤原子的活泼性不同。在不饱和卤代烃和芳香族卤代烃中, 由于双键或苯环与卤原子之间的相对位置不同, 卤原子的活泼性相差很大。

根据双键或苯环与卤原子的相互关系不同, 可将不饱和卤代烃与芳香族卤代烃分为三种类型:

(一) 乙烯型卤代烃 卤原子直接连在双键碳原子上或苯环上。例如, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ 和 -X。

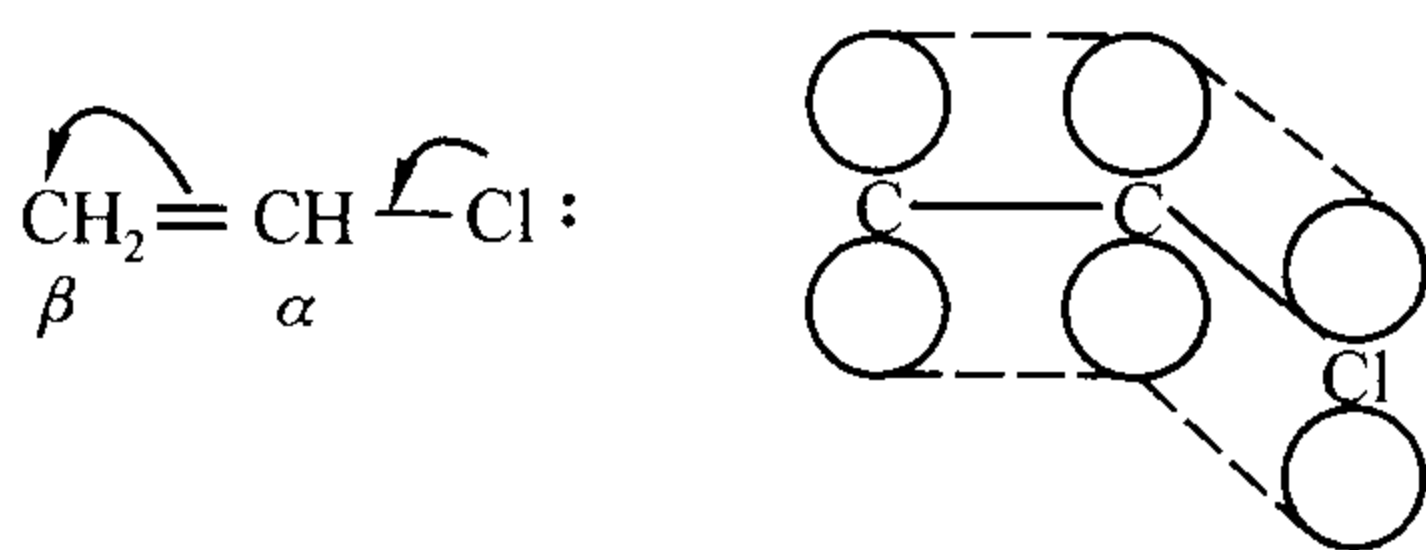
(二) 隔离型卤代烃 卤原子与双键或苯环相隔两个或两个以上碳原子。例如, $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$ 和 -X, 其中 $n \geq 2$ 。

(三) 烯丙型卤代烃 卤原子与双键或苯环相隔一个碳原子。例如, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$ 和 -X。

如果用 AgNO_3 的醇溶液分别和上面三类卤代烃反应, 烯丙型卤代烃在室温下能迅速生成卤化银沉淀, 说明卤原子很活泼; 隔离型卤代烃像卤代烷一样, 一般需要加热才能生成卤化银沉淀, 说明它们与卤代烷的活性相近; 而乙烯型卤代烃即使在加热条件下也不生成沉淀, 说明其卤原子特别不活泼。

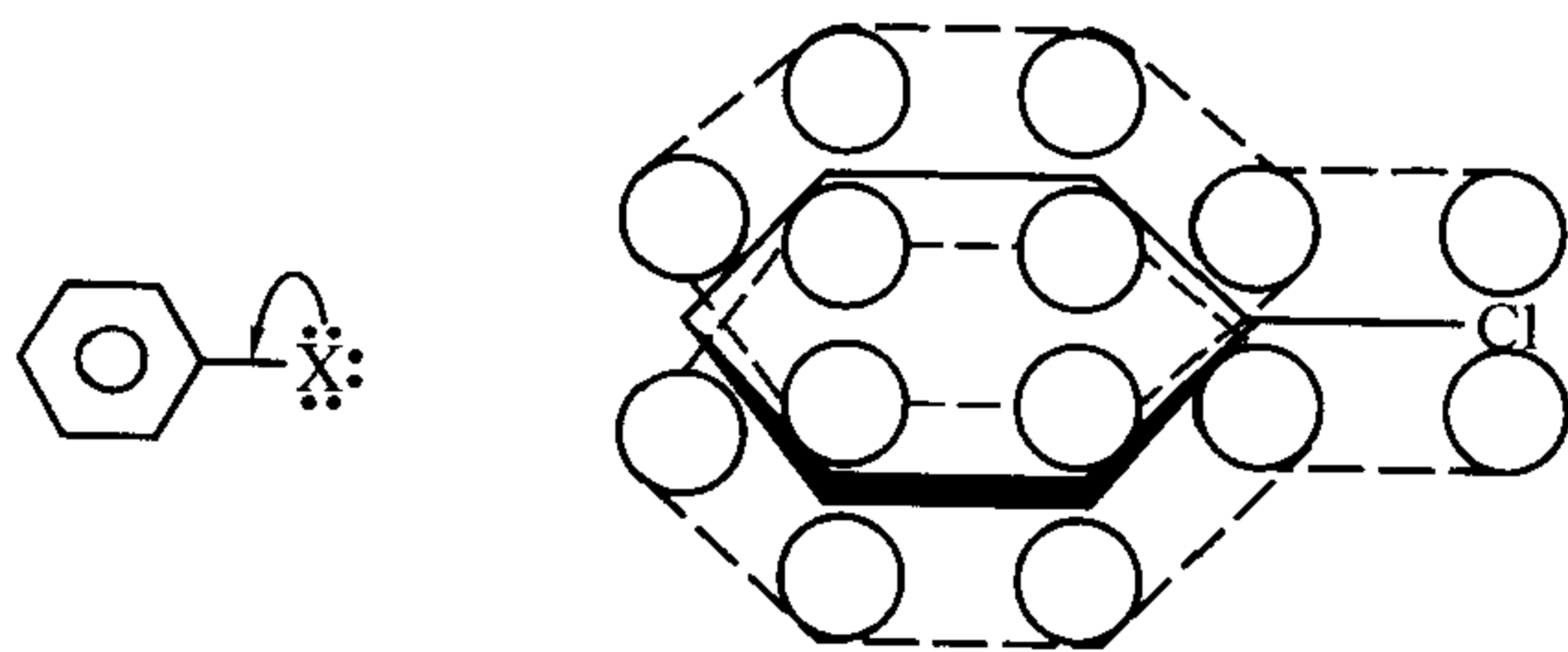
为什么乙烯型卤代烃分子中的卤原子极不活泼, 而烯丙型卤代烃分子中的卤原子却显得很活泼呢? 其原因与它们的分子结构有关, 下面以氯代烃为例来说明。

在氯乙烯的分子中, 氯原子上的一对 p 电子和碳碳双键的 π 电子发生了重叠, 形成 $p-\pi$ 共轭体系:

图 6-1 氯乙烯分子的 $p-\pi$ 共轭示意图

由于 $p-\pi$ 共轭的结果,氯乙烯分子中的电子云分布发生了平均化,氯原子上的 p 电子向 α -碳原子移动,既增加了 α -碳原子上的电子云密度,同时又加强了 $C-Cl$ 键的强度。另外,氯乙烯分子的 α -碳原子是 sp^2 杂化,和卤代烷中的碳原子相比,吸电子能力较强,因而更加增大了 α -碳原子上的电子云密度,所以,在亲核取代反应中,亲核试剂难以进攻 α -碳原子;同时,由于 $C-Cl$ 键的增强,不易断裂,故卤原子活泼性很小。

卤素与苯环直接相连的卤代芳烃,例如氯苯,分子中也存在着 $p-\pi$ 共轭效应(图 6-2),故卤原子与氯乙烯中的氯原子相似,也不活泼,很难发生亲核取代反应。

图 6-2 氯苯的 $p-\pi$ 共轭示意图

在烯丙型卤代烃分子中,例如 3-氯-1-丙烯, α -碳原子上的 $C-H\sigma$ 键和 $C=C$ 双键中的 π 键重叠,形成了 $\sigma-\pi$ 超共轭体系,如图 6-3。

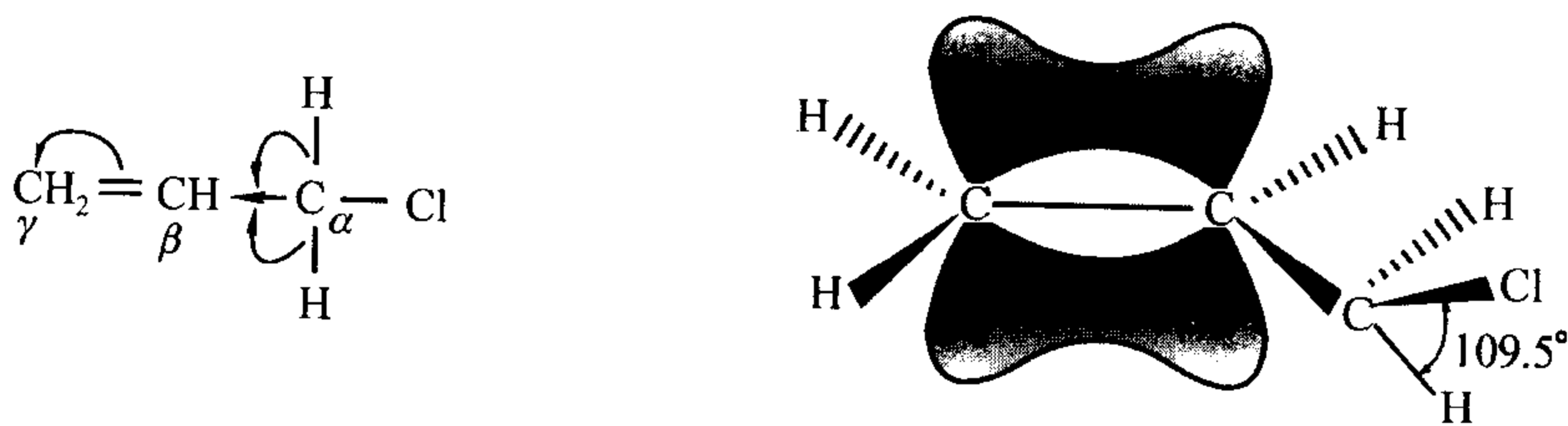


图 6-3 3-氯-1-丙烯的超共轭示意图

由于超共轭效应和 β -碳原子(sp^2 杂化)的吸电性,结果大大降低了 α -碳原子上的电子云密度,故与卤代烷中 α -碳原子相比,烯丙型卤代烃分子中的 α -碳原子电正性较强,有利于亲核试剂进攻。另一方面,当烯丙型卤代烃中的 C—X 键发生异裂后, α -碳原子由 sp^3 杂化态变为 sp^2 杂化态,它的空 p 轨道与双键的 π 轨道重叠,形成了缺电子的 p- π 共轭体系,分散了正电荷,降低了体系的能量,故有利于 C—X 键的断裂。因此,以上三种原因协同的结果,导致了烯丙型卤代烃分子中的卤原子变得很活泼。苯环和卤原子连在同一个碳原子上的卤代烃(例如氯苄)的情况与烯丙型卤代烃很相似,其卤原子在亲核取代反应中也很活泼。

问题 6-5 写出分子式为 C_4H_7Cl 的氯代烯烃的所有同分异构体和系统命名,并指出各属于哪一类卤代烃?

第六节 卤代烃的代表化合物

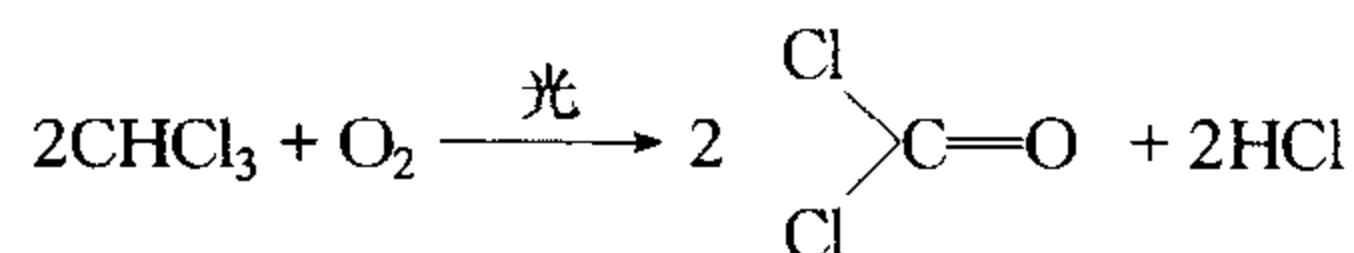
一、溴甲烷

在常温下它是无色有毒气体,沸点 3.5°C ,相对密度 1.732,不溶于水,易溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。

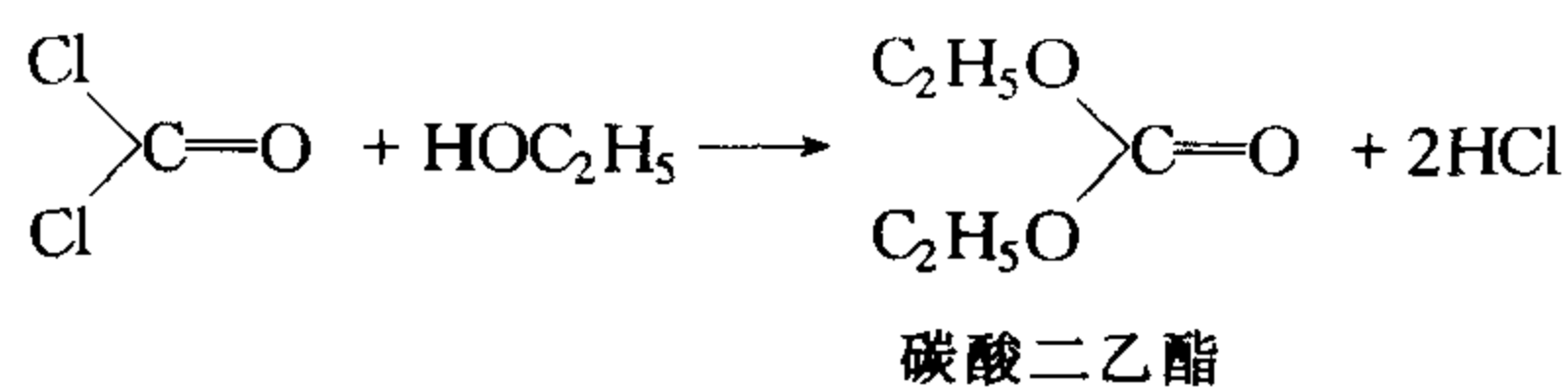
溴甲烷可以用作仓库粮食、种子和土壤熏蒸剂以及果树杀虫剂等。

二、三氯甲烷(氯仿)

它是一种无色而有香甜味的液体,沸点 61.2°C ,相对密度 1.489 2,不能燃烧,不溶于水,是一种麻醉剂。它能溶解油脂和多种有机物质,是优良的溶剂。三氯甲烷在光作用下,易被空气中的氧所分解,生成剧毒的光气:

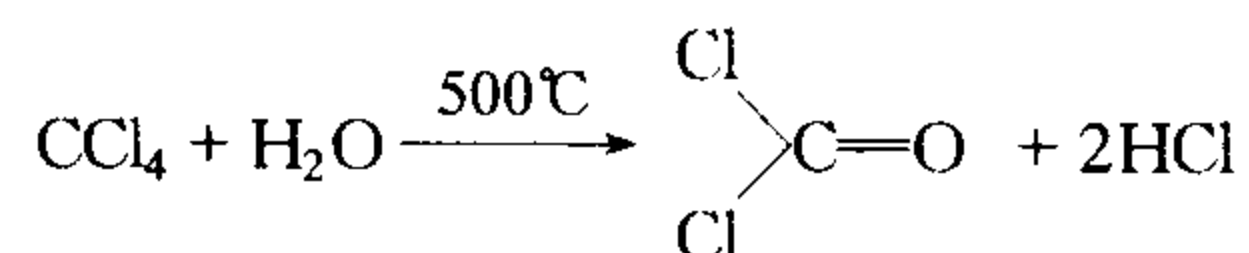


所以氯仿通常应保存在棕色瓶中,加满后封闭起来以隔绝空气。医药用氯仿需加入 1% 乙醇,使可能生成的光气转化成无毒的碳酸二乙酯:



三、四氯化碳

四氯化碳是无色液体,沸点 76.8°C ,相对密度 1.594,有特殊的气味。它不能燃烧,易挥发,其蒸气比空气重,故用作灭火剂。但在 500°C 以上时可与水反应生成光气:



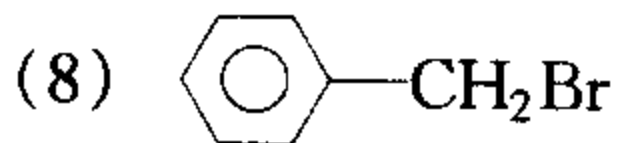
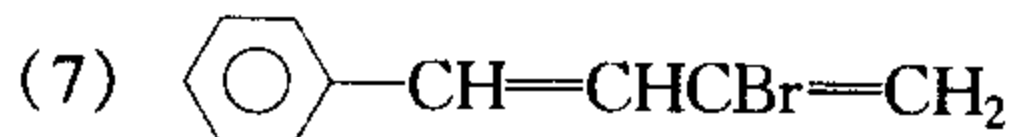
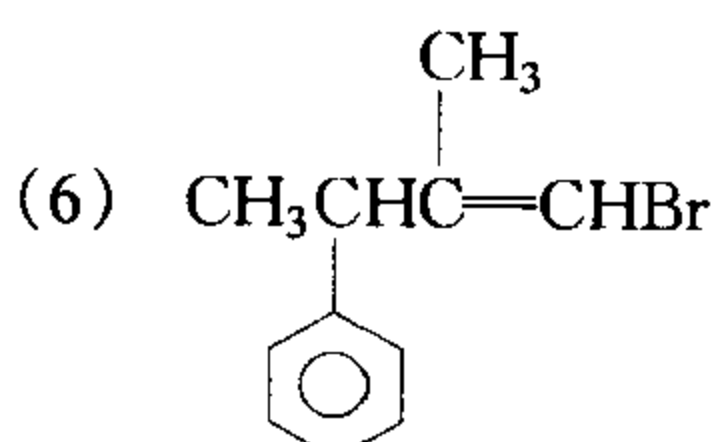
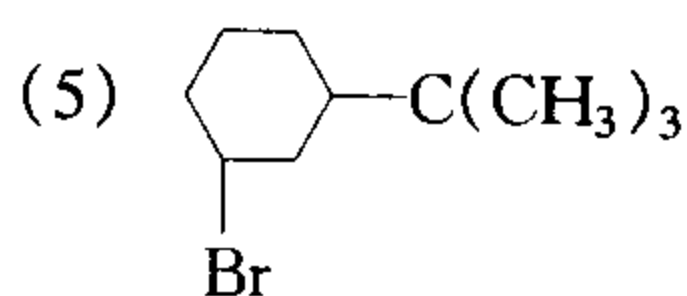
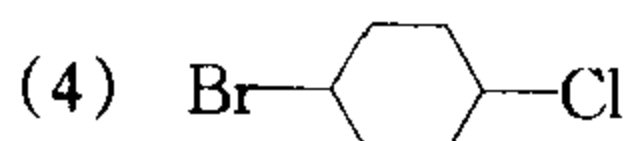
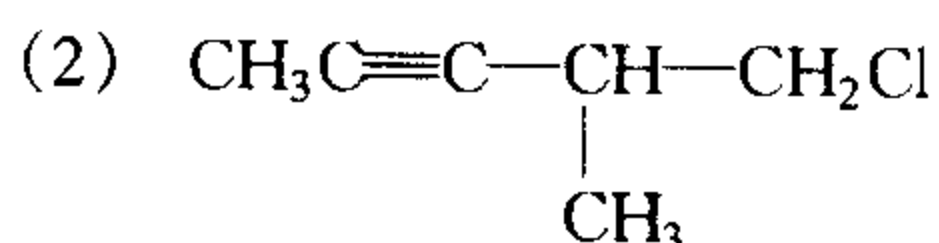
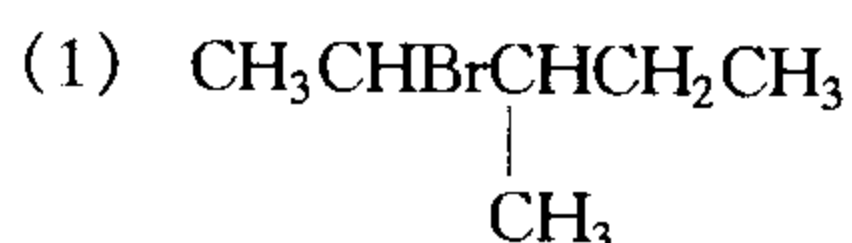
所以用它灭火时,必须注意空气流通以防止中毒。四氯化碳与金属钠在较高温度时能猛烈爆炸,故当金属钠着火时不能用它来灭火,更不能用金属钠来干燥它。四氯化碳能溶解油脂、油漆、树脂、橡胶等有机物质,是实验室和化学工业上常用的溶剂。

四、血防 846

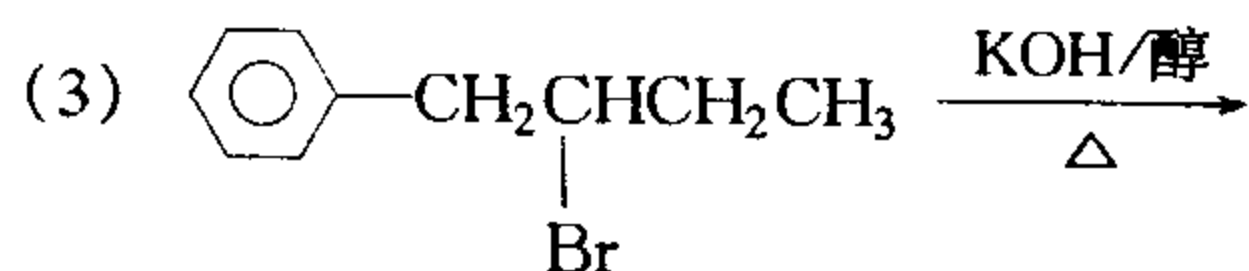
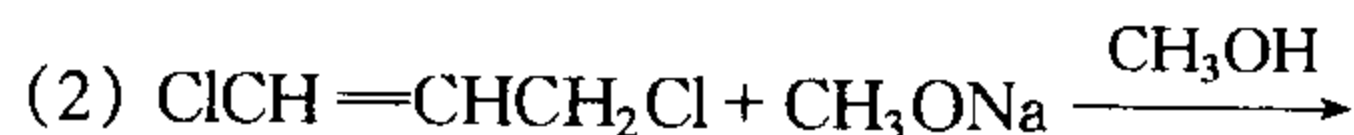
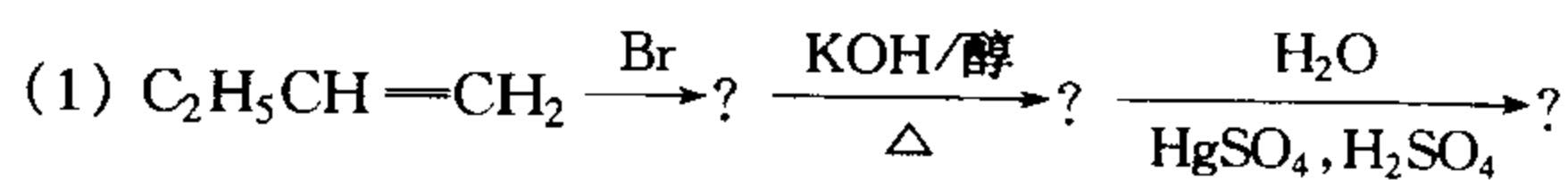
血防 846 ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CCl}_3$) 即六氯对二甲苯,是白色有光泽的结晶性粉末,熔点 $107\sim 112^{\circ}\text{C}$,无异味,不溶于水,易溶于氯仿,可溶于乙醇和植物油。它是一种广谱性抗寄生虫药,对血吸虫、阿米巴原虫、绦虫、钩虫、蛔虫等都有杀灭作用。

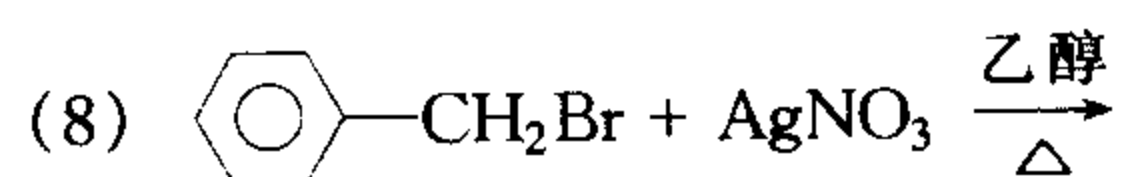
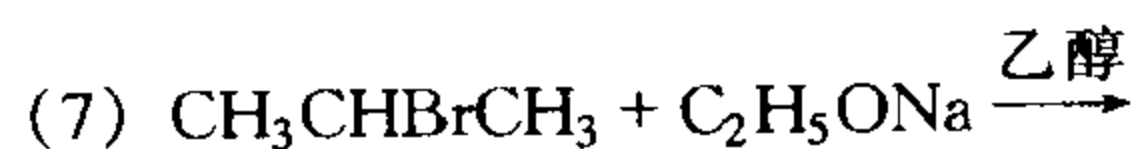
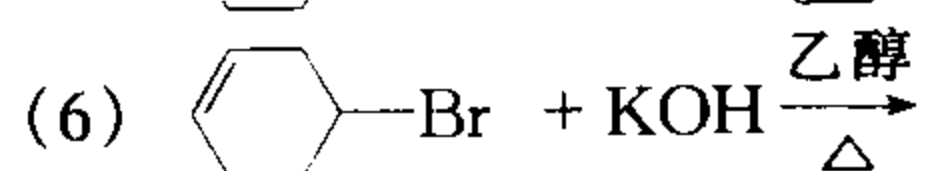
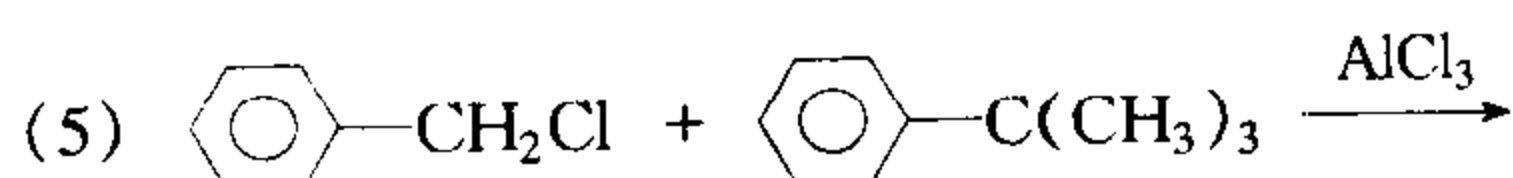
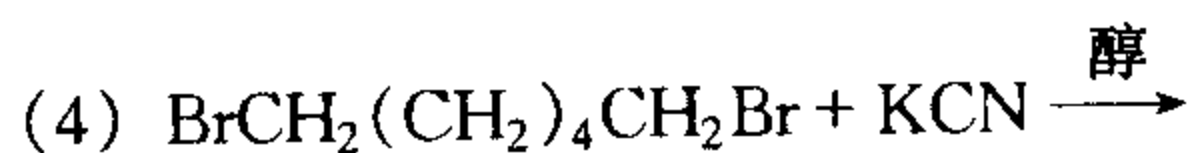
习 题

1. 命名下列化合物:

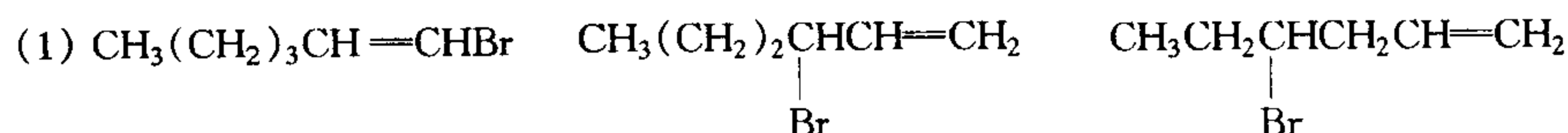


2. 完成下列反应式:

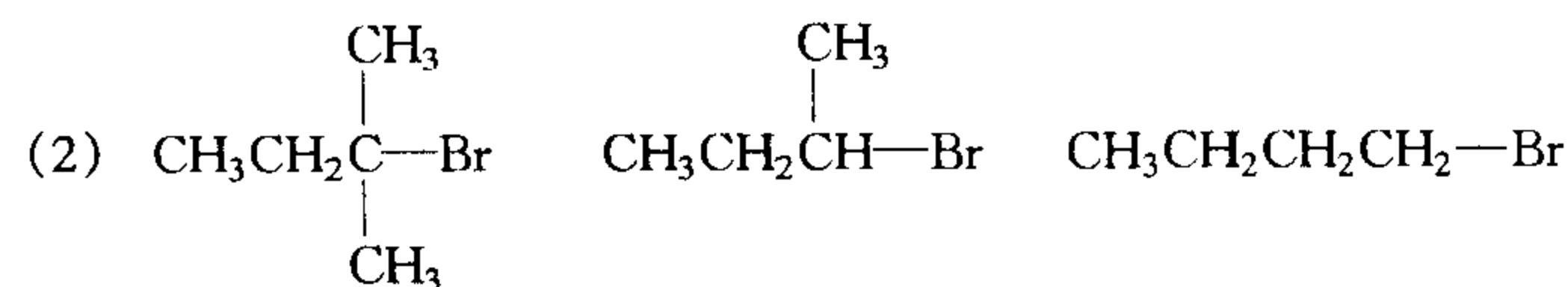
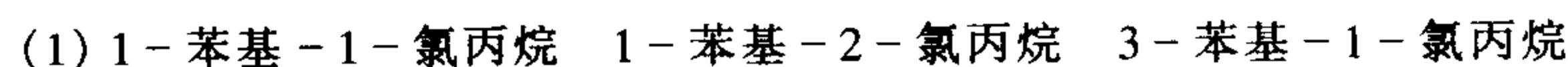




3. 用简明的化学方法区别下列各组化合物:



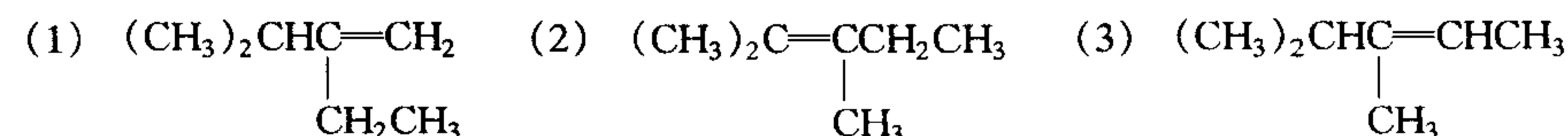
4. 比较下列各组化合物水解时按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的速率:



5. 试判断在下列各种情况下卤代烷水解是属于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理还是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理?

- (1) 产物的构型完全转化 (2) 反应分两步进行
(3) 碱的浓度增大反应速率加快 (4) 叔卤代烷水解

6. 2,3-二甲基-3-溴戊烷在碱的乙醇溶液中消除 HBr 时生成下列三种烯烃, 请问主要产物是哪一种烯烃? 为什么?



7. (A)和(B)的分子式均为 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$, 脱 HI 后得一烯烃, 此烯烃臭氧化后再还原水解, 得到丙酮和乙醛, 已知(A)的消除反应比(B)快, 试推导(A)和(B)的结构式。

8. (A)和(B)的分子式均为 C_4H_8 , 二者加溴后的产物再与 KOH 乙醇溶液共热, 生成分子式为 C_4H_6 的(C)和(D), (D)能与银氨溶液反应生成沉淀, 而(C)不能。试推导(A)、(B)、(C)、(D)的结构式。

第七章 醇、酚、醚

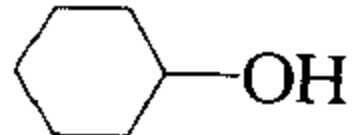
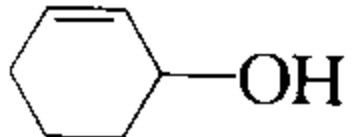
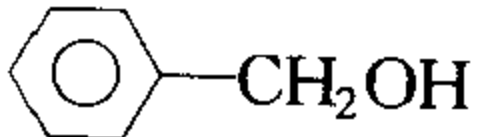
醇、酚和醚都是烃的含氧衍生物,但按其分子结构和性质来说是不同的三类物质。醇和酚具有相同的官能团——羟基($-\text{OH}$);二者不同的是,在醇中,羟基是与脂肪族烃基相连;在酚中,羟基与芳香烃基相连。醚的官能团是醚键($-\text{O}-$),它们与醇和酚是同分异构体,例如,二甲醚和乙醇、甲苯酚和苯甲醚都分别为同分异构体。这种分子式相同而官能团不同的结构异构现象,在有机化学上称做官能团异构现象。正因为醇、酚、醚在结构和组成上有这些相似之处,所以将它们放在一章来讨论。

I. 醇

第一节 醇的分类和命名

醇可以看作是脂肪烃分子中一个或几个氢原子被羟基取代后的衍生物。

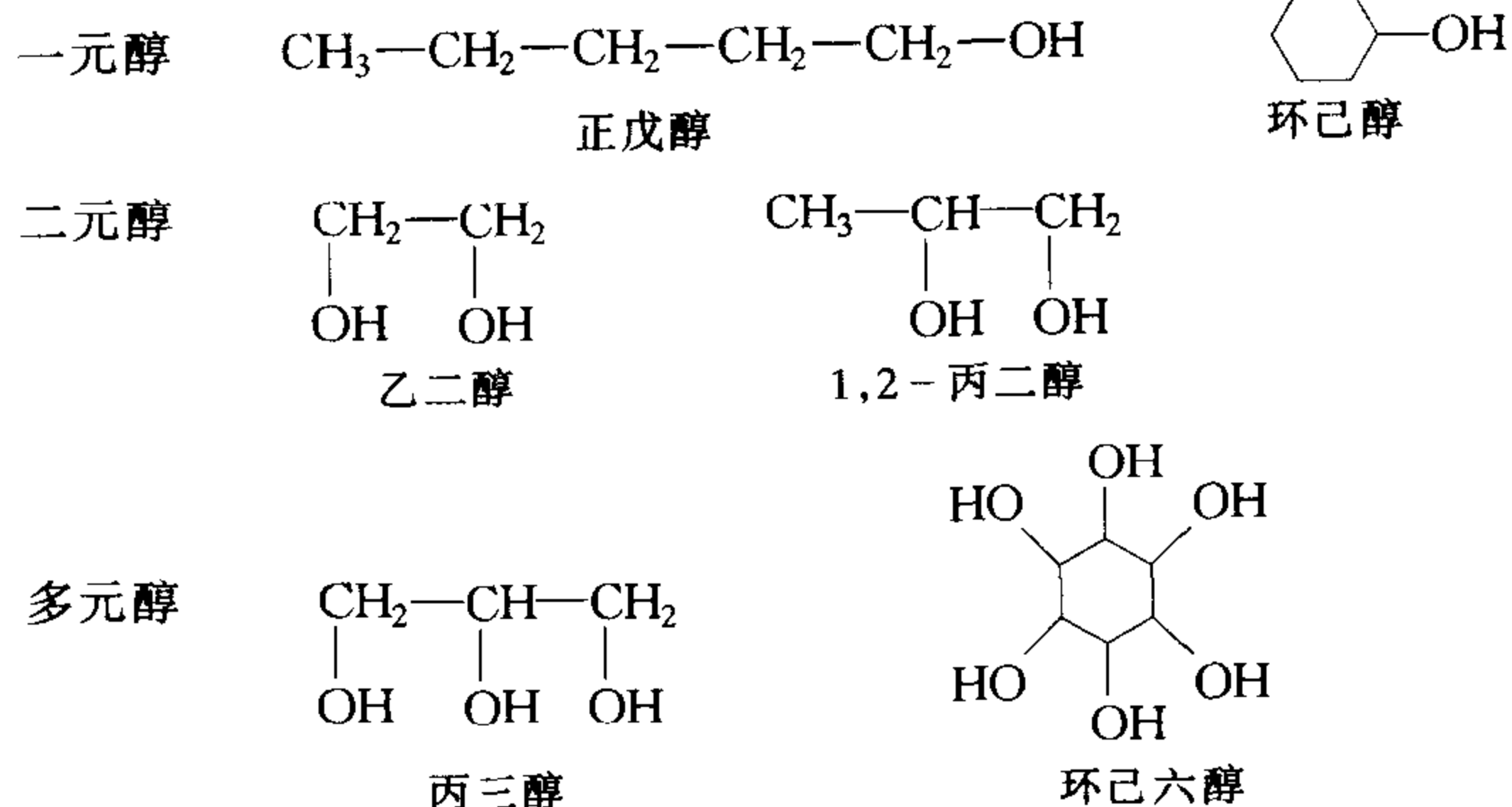
按照醇分子中烃基的不同可将其分为脂肪醇、脂环醇和芳香醇。按照烃基中碳氢比例不同,可再将其分为饱和醇和不饱和醇。例如:

脂肪醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 乙醇(饱和醇)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 2-丙烯-1-醇或烯丙醇(不饱和醇)
脂环醇	 环己醇(饱和醇)	 2-环己烯-1-醇(不饱和醇)
芳香醇	 苯甲醇或苄醇	

按照醇分子中羟基所连碳原子类型不同又分为三类:伯醇(一级醇)、仲醇(二级醇)和叔醇(三级醇)。例如:

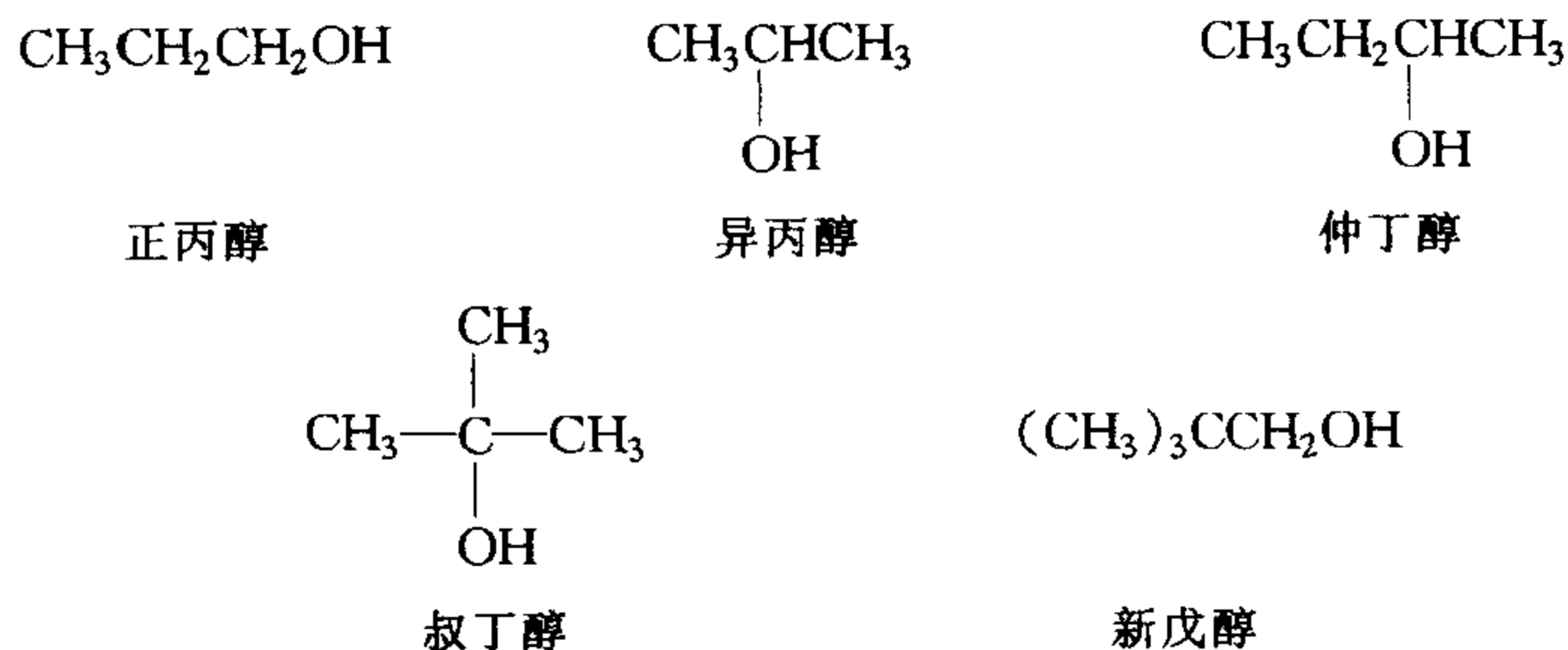
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 正丁醇(伯醇)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$ 仲丁醇(仲醇)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 叔丁醇(叔醇)
---	---	--

按照醇分子中羟基数目不同,还可以将醇分为一元醇、二元醇和多元醇。例如:

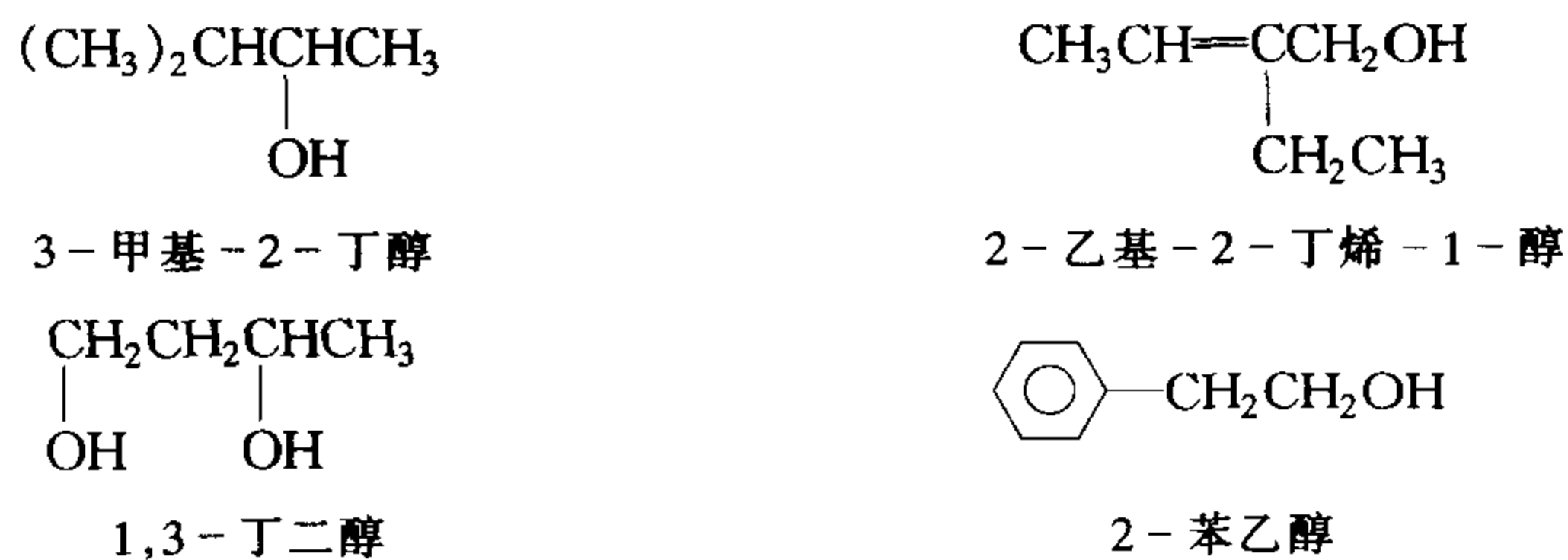


醇有两种最常用的命名方法:普通命名法和系统命名法。

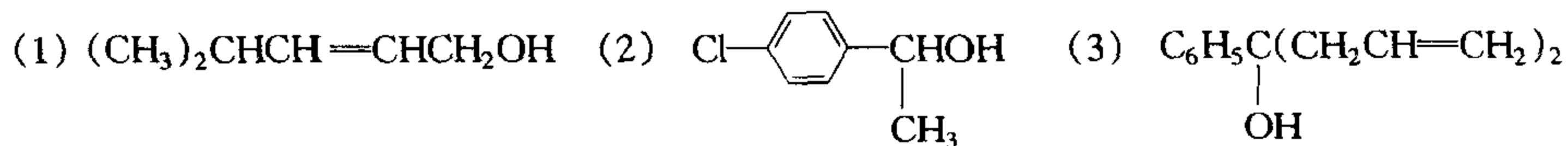
简单的醇常用普通命名法命名。命名时,在烃基的名称后面接一个醇字;直链烃基冠以“正”字,带支链的烃基冠以“异”字或其它相应的化学字。例如:



结构比较复杂的醇常用系统命名法命名。命名时,选择连有羟基的最长碳链作为主链,根据主链的碳原子数称作某醇。如果是不饱和醇,主链应包含双键或三键。主链碳原子的编号应从距羟基最近的一端开始,并将羟基所在的位置编号写在醇名之前,其它取代基则按系统命名法的规定写在最前面。例如:

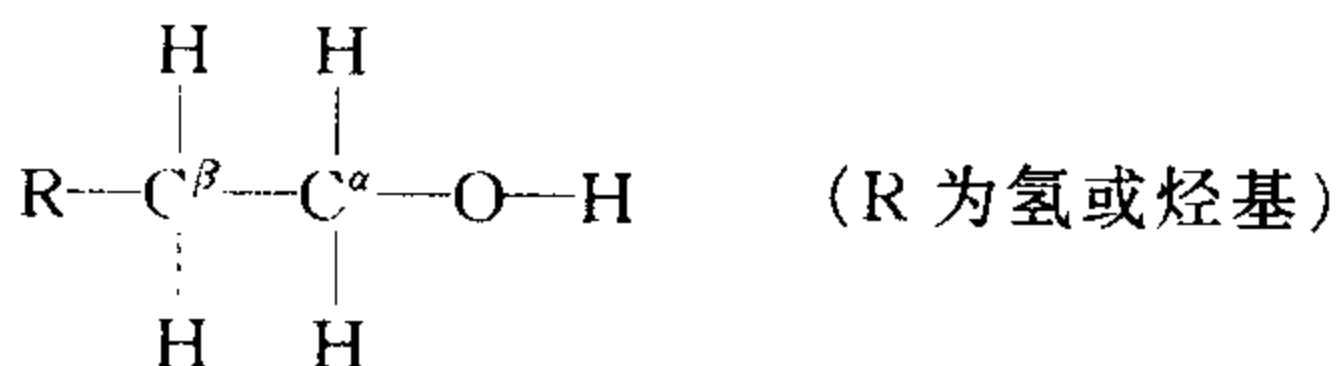


问题 7-1 用系统命名法命名下列化合物:

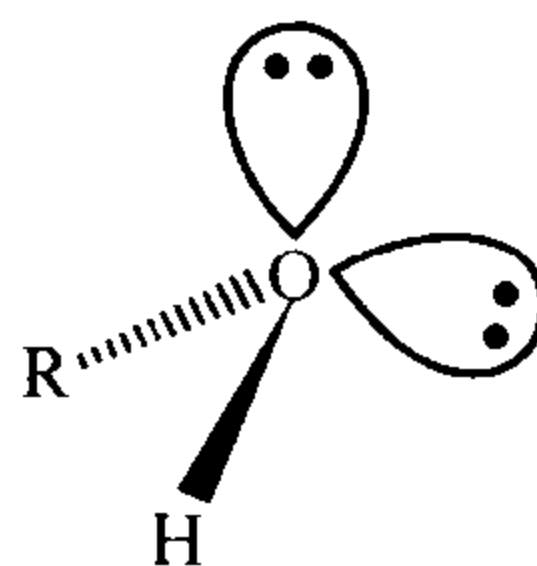


第二节 醇的构性相关分析

按照相关规则第一条,醇的性质是由其结构决定的。因此,我们首先写出一元醇的一般结构通式(甲醇除外):



(A)



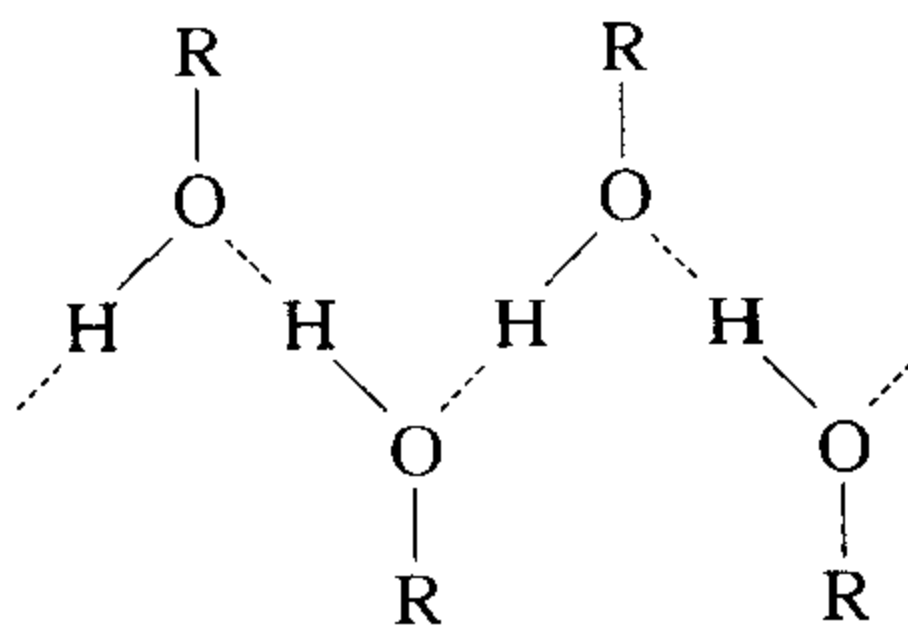
(B)

醇的结构可以看做是烃基和官能团两部分组成的。羟基($-\text{OH}$)是醇的官能团,所以它决定着醇的主要性质。在羟基中,氧原子的外层电子发生了不等性的 sp^3 杂化,其中两个 sp^3 杂化轨道被两个未共用电子对所占据,氧原子余下的两个 sp^3 杂化轨道分别与氢原子和碳原子结合形成 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{O}-\text{C}$ 两个 σ 键,如(B)所示。由于氧原子上有未共用电子对,所以醇是一个路易斯(Lewis)碱。因此在质子酸或路易斯酸存在下,醇可以接受质子生成质子化醇,或者同路易斯酸生成分子复合物。另外,在 $\text{O}-\text{H}$ 键和 $\text{O}-\text{C}$ 键的成键原子中,氧原子的电负性比氢原子和碳原子大得多,所以 $\text{O}-\text{H}$ 键和 $\text{O}-\text{C}$ 键都为强极性键。因此,在化学反应中,这两种键断裂的主要方式是异裂,同时,成键的原子或原子团主要发生离子型取代反应,例如,羟基上的氢可以被活泼金属取代,生成醇的金属化物;被酰基取代生成有机酸(或无机酸)酯($\text{H}-\text{O}$ 键断裂)。醇的羟基可以被氢卤酸(或亚硫酸酐、或三卤化磷等)分子中的卤原子取代,生成卤代烃($\text{C}-\text{O}$ 键断裂)等。

根据相关规则第三条,由于烃基 R 的 $+I$ 效应的影响使羟基氧上负电荷增加,从而降低了 $\text{O}-\text{H}$ 键的极性,因此,醇的烃基上取代烷基愈多,羟基上氢的活泼性愈小和醇形成氢键的能力愈小,这就是为什么低级醇的化学性质比高级醇活泼,以及在同数碳原子的饱和一元醇中,伯醇沸点最高、叔醇沸点最低的主要原因。

在羟基的 $-I$ 效应影响下,使得醇的 α 位和 β 位的 $\text{C}-\text{H}$ 键极性增加,所以在一定的条件下, α 位的氢原子容易被氧化或脱氢,生成氧化度比醇更高的产物,如醛、酮或酸等($\text{C}-\text{H}$ 键断裂)。而 β 位上的氢原子可以和羟基共同发生脱水反应,生成烯烃($\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 键同时断裂)。

液态醇能通过氢键发生分子间的缔合:



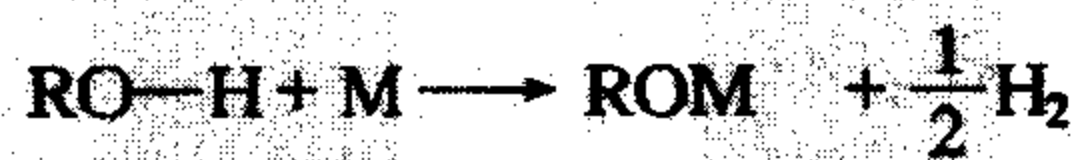
氢键对醇的沸点和溶解度都产生很大的影响,例如,醇的沸点一般都比相对分子质量相近的非极性有机化合物和没有缔合作用的有机化合物更高。

综上解析,醇的主要化学反应归纳如下。

醇的主要化学反应

一、官能团的反应 (O—H 键断裂)

1. 与活泼金属反应

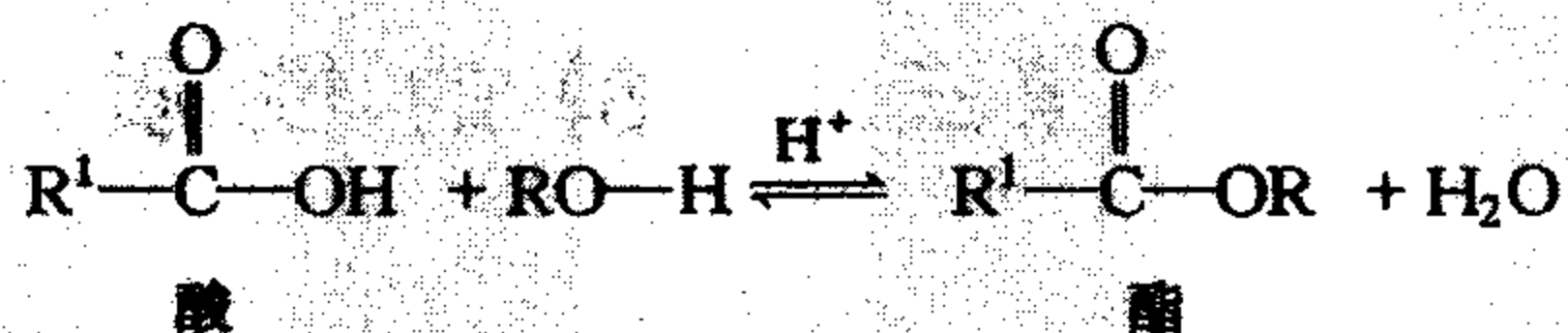


醇的金属化物

M = Na、K 等

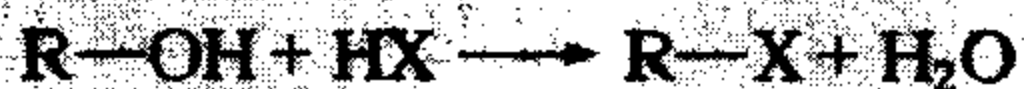
ROH 的反应活性: $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

2. 酯化反应



ROH 的反应活性: $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

3. 与氢卤酸的反应(包括卢卡斯 Lucas 反应) (C—O 键断裂)

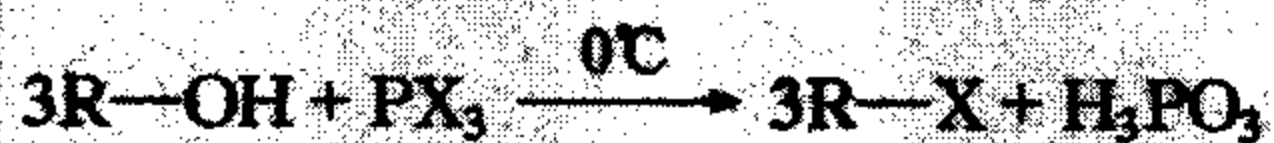


卤代烃

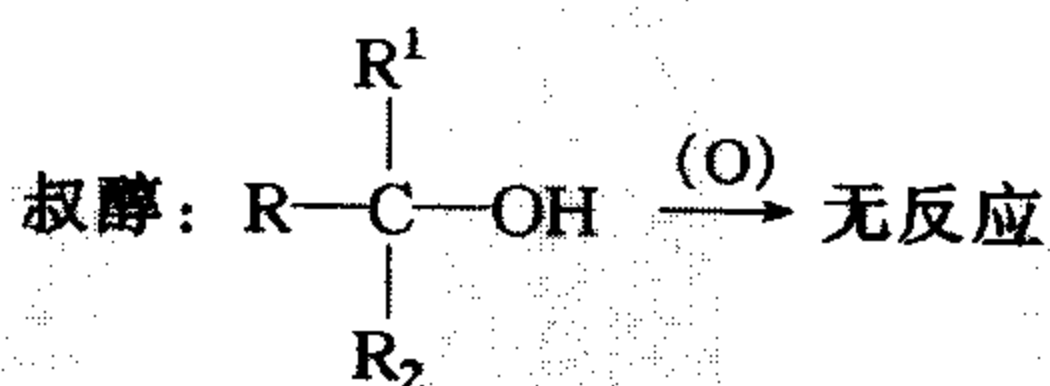
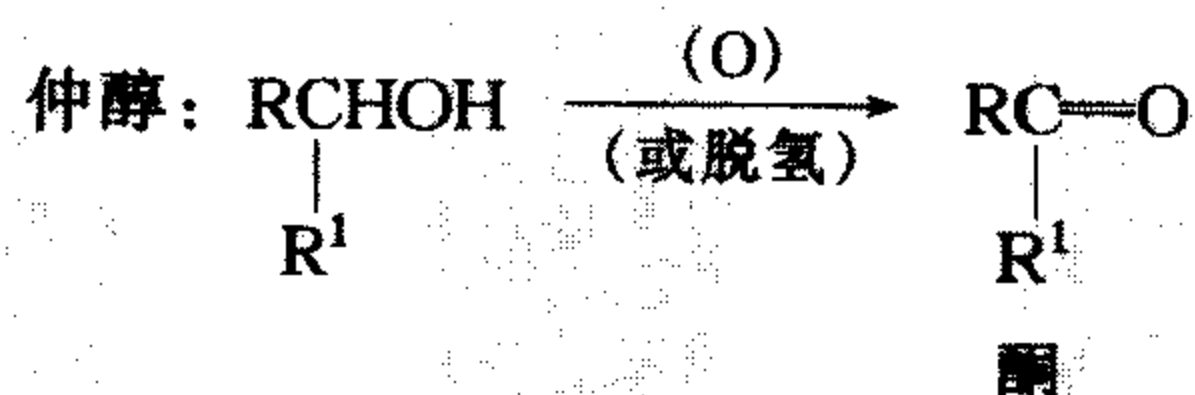
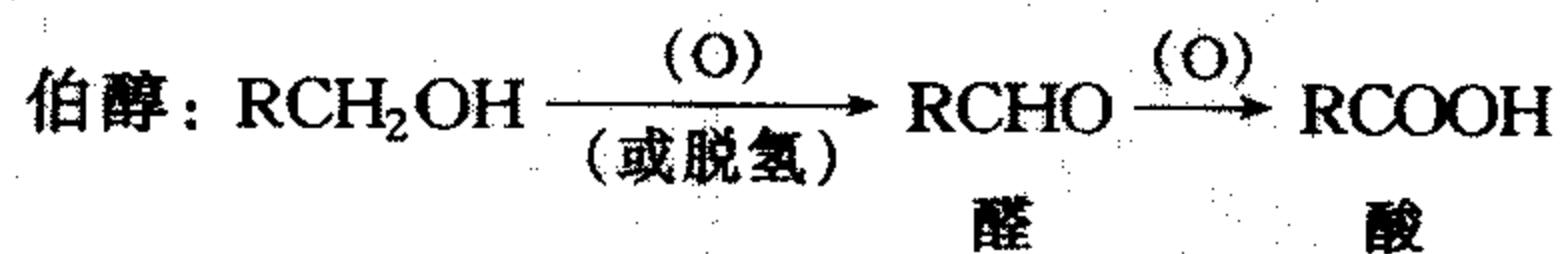
HX 的反应活性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

ROH 的反应活性: 烯丙醇, 苄醇 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

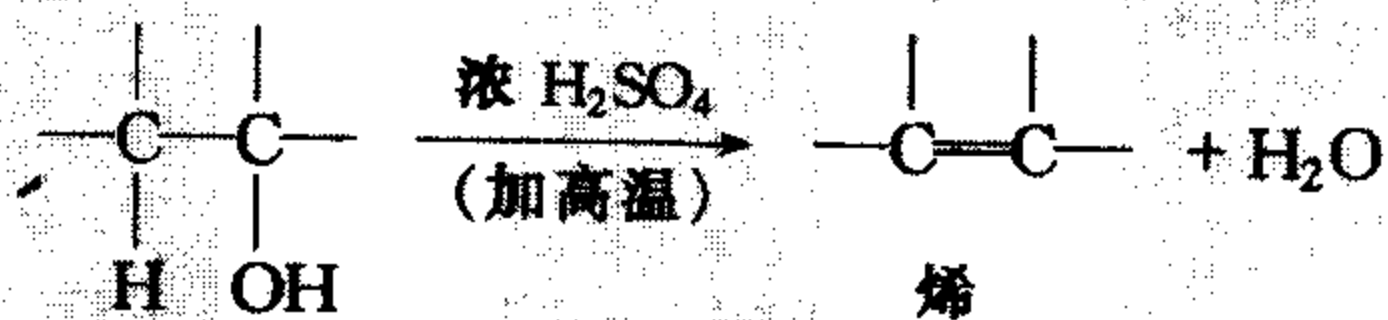
4. 与 PX_3 和 SOCl_2 等卤化剂的反应 (C—O 键断裂)



二、羟基的反应——氧化(或脱氢)反应 (C—H 键的断裂)



三、官能团和烃基共同参与的反应——脱水反应 (C—H 键和 C—O 键同时断裂)

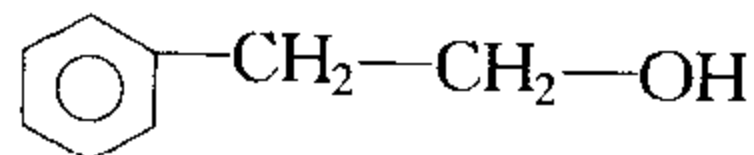
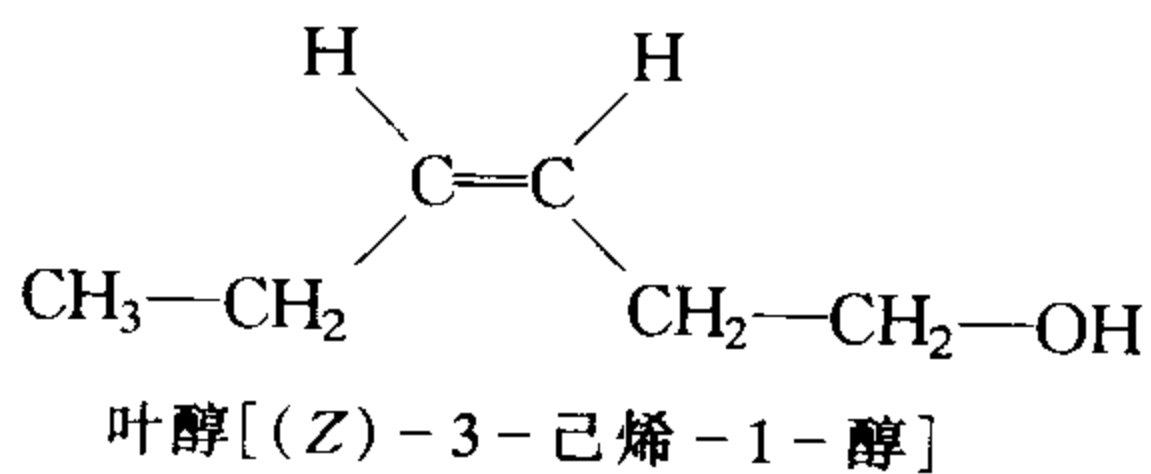


R—OH 的活性: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

第三节 醇的性质

一、物理性质

在室温下,十二个碳原子以下的饱和一元醇是无色液体,十二个碳原子以上的醇是无色无味的固体。四个碳原子以下的饱和一元醇有酒味。存在于花果中的某些醇有特殊的香味,例如,叶醇的顺式异构体有较强的清香气味;苯乙醇则有玫瑰香味等。



2-苯乙醇

表 7-1 列出了某些醇的主要物理常数。

表 7-1 某些醇的主要物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})	溶解度
				$g \cdot (100g \text{ 水})^{-1} (20^\circ C)$
甲 醇	-97.8	64.7	0.792	∞
乙 醇	-114.5	78.4	0.789	∞
正丙醇	-127	97.2	0.804	∞
异丙醇	-89.5	82.4	0.785	∞
正丁醇	-89.8	118	0.810	9 ^{15℃}
2-丁醇	-114.7	99.5	0.808	12.5
异丁醇	-108	108.1	0.802	10 ^{15℃}
叔丁醇	25.6	82.6	0.779 ^{26℃}	∞
正戊醇	-78.9	138.1	0.818 ^{$\frac{15^\circ C}{4}$}	2.7 ^{22℃}
正己醇	-51.6	157.5	0.822 ^{$\frac{15^\circ C}{4}$}	微溶
烯丙醇	-129	97.1	0.855 ^{$\frac{15^\circ C}{4}$}	∞
乙二醇	-15.6	197.9	1.113 ^{$\frac{10^\circ C}{4}$}	∞
丙三醇	18.2	290(分解)	1.261	∞
环己醇	25.5	161.1	0.962	3.6
苯甲醇	-15.2	205.4	1.045	4 ^{17℃}
β -苯乙醇	-27	219-221 ^{75mm^a}	1.023 ^{$\frac{13^\circ C}{4}$}	1.6

a. $75 \times 133 \text{ Pa}$ 。

醇的沸点有两个显著特点：一是比相对分子质量相近的烃类化合物高得多。因为液态的醇是以缔合状态存在的，而气态的醇是以单分子存在的，所以醇从液态变成气态时，除了克服分子间的引力外，还需要额外的能量去打开分子间的氢键。由于二元醇和多元醇分子中有较多的羟基可以形成氢键，所以它们的沸点更高。二是在同系列中，沸点随着碳原子数的增加而有规律地上升，每增加一个同系差(CH_2)，沸点大约升高 $18 \sim 20^\circ \text{C}$ 。因为分子间的引力同分子间的作用质点数量成正比，所以随着碳原子数的增加，分子间的引力加大，醇沸腾时，就需要较多的能量用以克服加大的引力。由于同系差相同，所以相邻两个同系物的沸点差也趋近于一个固定数值。

低级醇易溶于水，例如甲醇、乙醇和丙醇能同水以任何比例相混溶。从丁醇起，随着相对分子质量的增加在水中的溶解度降低。高级醇不溶于水。因为醇是由烃基和羟基两部分组成的，其中，烃基是亲脂基，易溶于有机溶剂；羟基是亲水基，易溶于水，在低级醇中，羟基在分子中占的比例大，故羟基特性表现明显，易溶于水。随着烃基增大，其分子的烃基特性逐渐表现明显，故水溶性愈来愈小，而易溶于有机溶剂。常见的亲水基有羟基($-\text{OH}$)、羧基($-\text{COOH}$)、氨基($-\text{NH}_2$)、磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)等；常见的疏水基有脂肪烃基($\text{R}-$)、芳香烃基

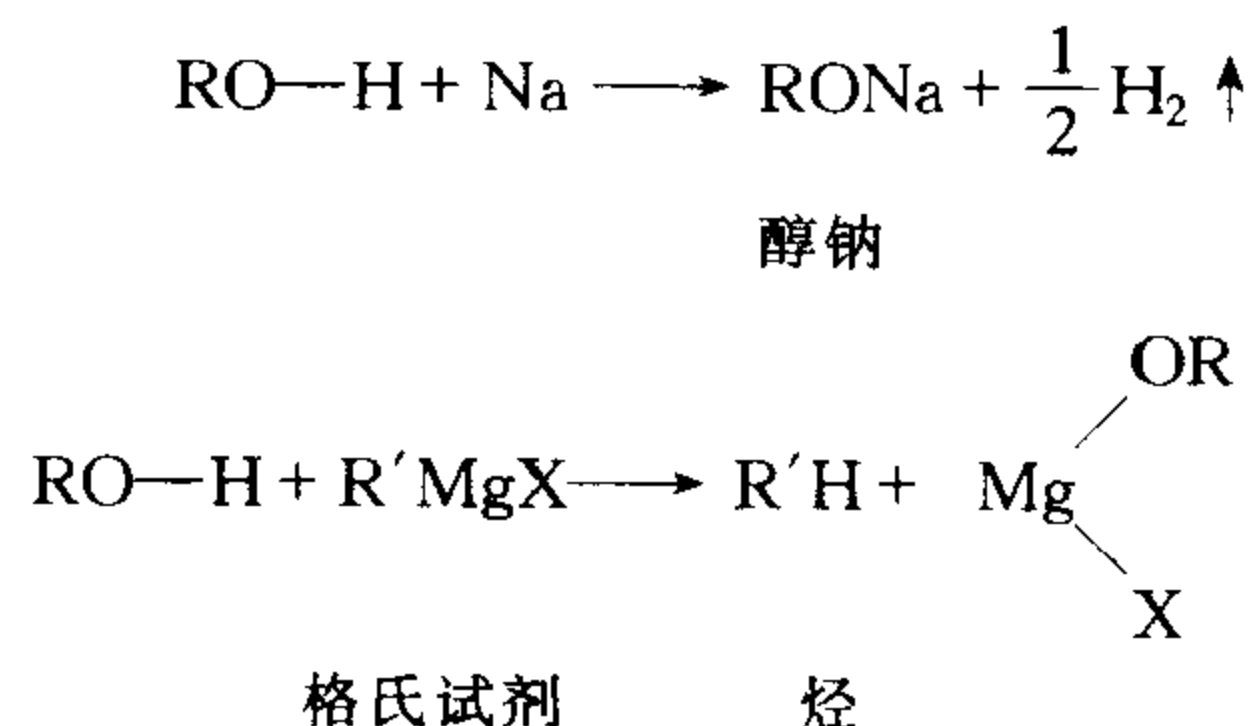
(Ar—)、酯基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—C—}$)和醚键(C—O—C)等。

一些低级醇能与 MgCl_2 , CaCl_2 , CuSO_4 等生成分子化合物,例如, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等,这些化合物溶于水而不溶于有机溶剂,所以常利用这一性质分离提纯醇和除去某些有机化合物中混杂的少量低级醇。

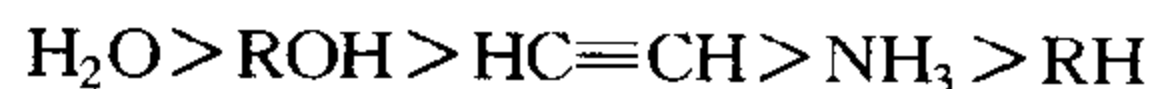
二、化学性质

(一) 官能团的反应

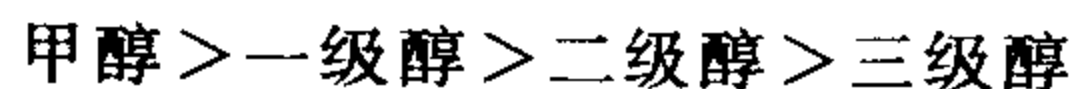
1. 与活泼金属反应 醇羟基上的氢具有一定的酸性,能和活泼金属如 Na, K, Mg, Al 等发生反应,放出氢气;并能把极弱酸性的烃从其盐(例如, Grignard 试剂)中置换出来,例如:



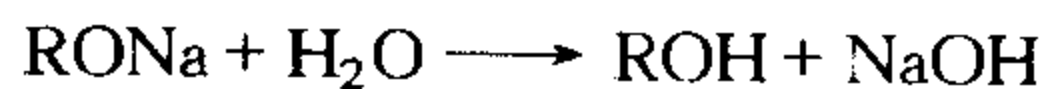
由于烷基的斥电子效应,使醇中氧原子上的电子云密度比水中的高,加之,体积大的烷基阻碍了 RO^- 的溶剂化效应,所以醇的酸性比水弱,但比乙炔或氨的酸性要强。其酸性大小顺序如下:



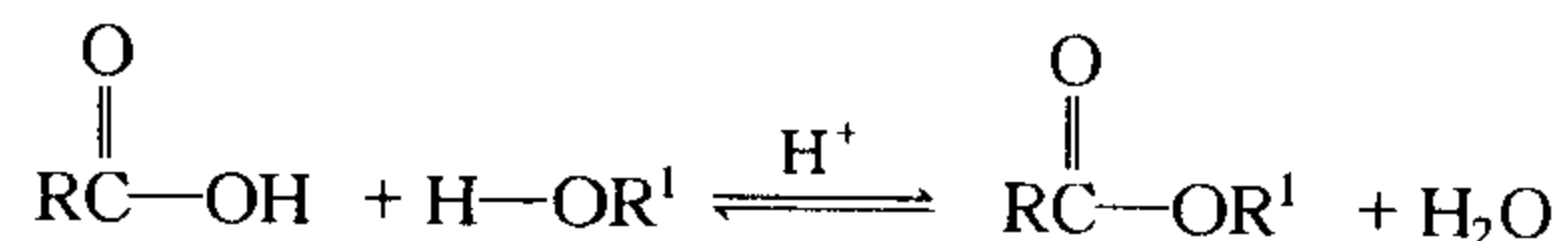
烷基不仅使醇的酸性变得比水小,而且烷基越大,醇的酸性越弱。各种醇同活泼金属的反应活性大小顺序如下:



醇钠在有机合成中常作为碱使用,其碱性比氢氧化钠强。它也常被用做向有机物分子中引入 RO 基的试剂。醇钠遇水分解成醇和氢氧化钠:

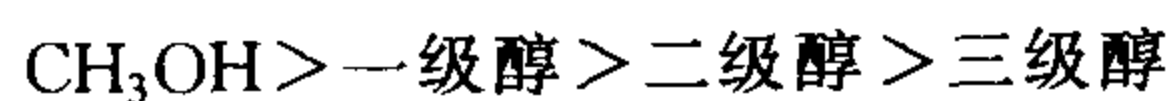


2. 酯化反应 醇和酸作用失水而生成酯的反应,叫酯化反应。醇和有机酸在少量无机酸催化下,可生成羧酸酯,例如:



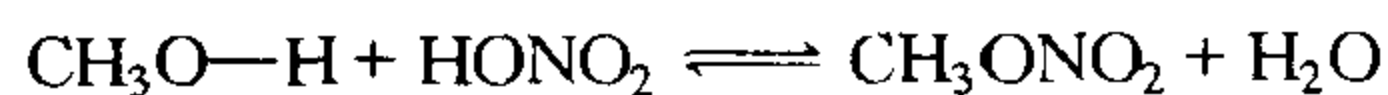
常用的无机酸有浓硫酸或干燥的氯化氢。这个反应是可逆的,同一种催化剂既可催化正反应(酯化反应),又可以催化逆反应(水解反应),使其达到平衡。

在酯化反应中,醇分子中烃基增大,反应速率变慢。醇的反应活性大小顺序如下:

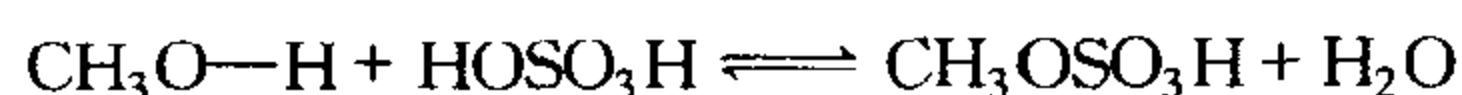


三级醇在酸的作用下很容易脱水生成烯烃,故通常用酰卤或酸酐代替酸酯化三级醇。

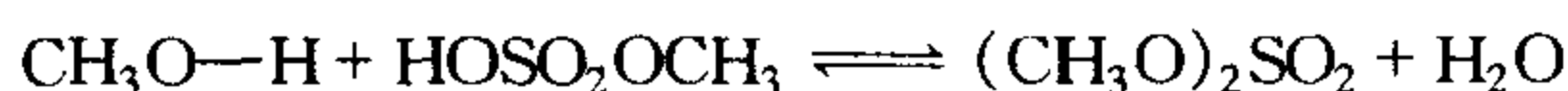
醇也可以同含氧无机酸发生酯化反应,生成无机酸酯:



硝酸甲酯



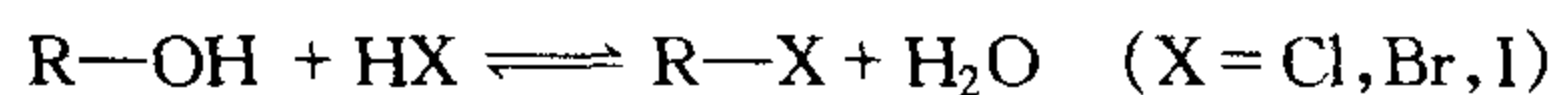
硫酸氢甲酯



硫酸二甲酯

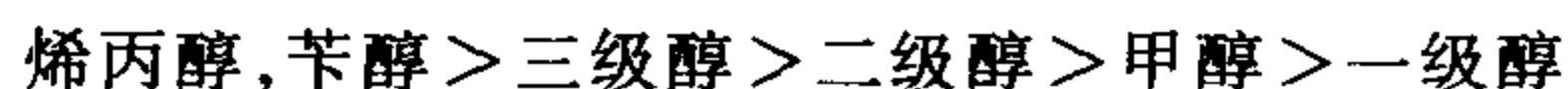
硫酸二甲酯是无色液体,毒性极大。在有机合成中,常把它用做向某些有机分子引入甲基的甲基化试剂。

3. 与氢卤酸反应 醇与氢卤酸反应生成卤代烷和水:



卤化氢 卤代烷

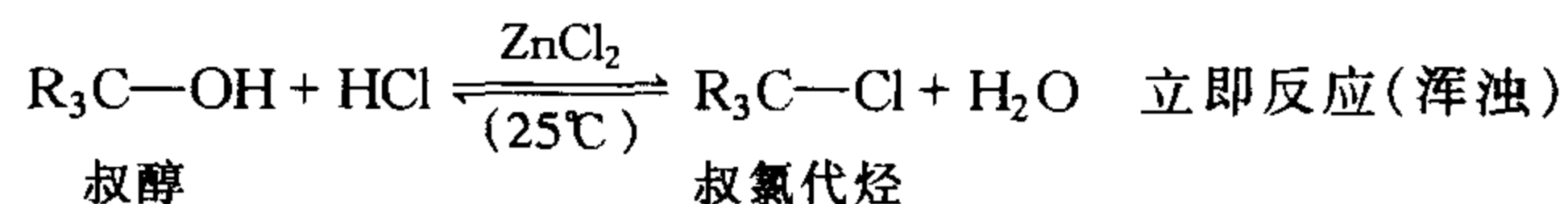
反应速率同醇的结构和氢卤酸的种类有关。在同一种氢卤酸作用下,醇的活性次序为



对同一种醇来说,氢卤酸的活性次序为

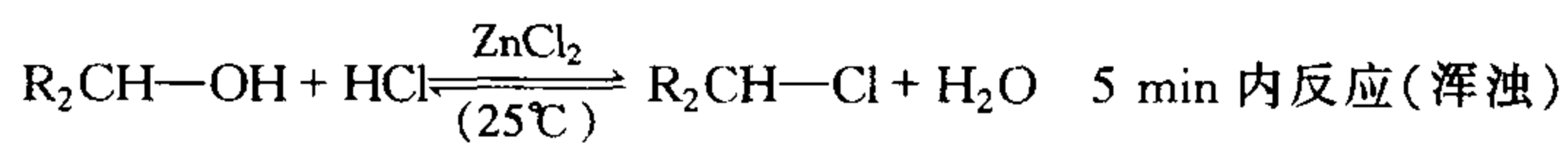


氯化氢与醇的反应比较困难,一般要在无水氯化锌存在下加热才能实现,而且不同的醇反应速率相差很大,因此,在实验室中常用此反应来区别伯、仲、叔三种醇:



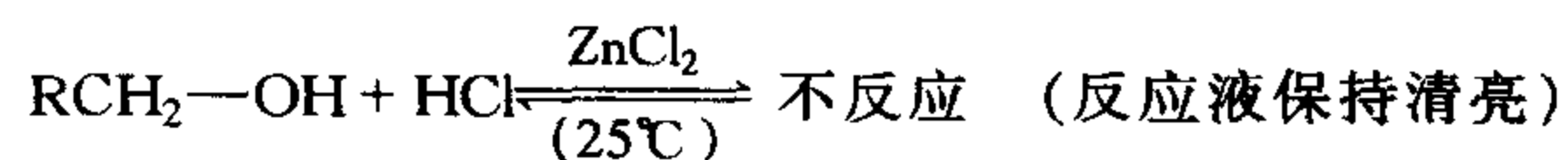
叔醇

叔氯代烃



仲醇

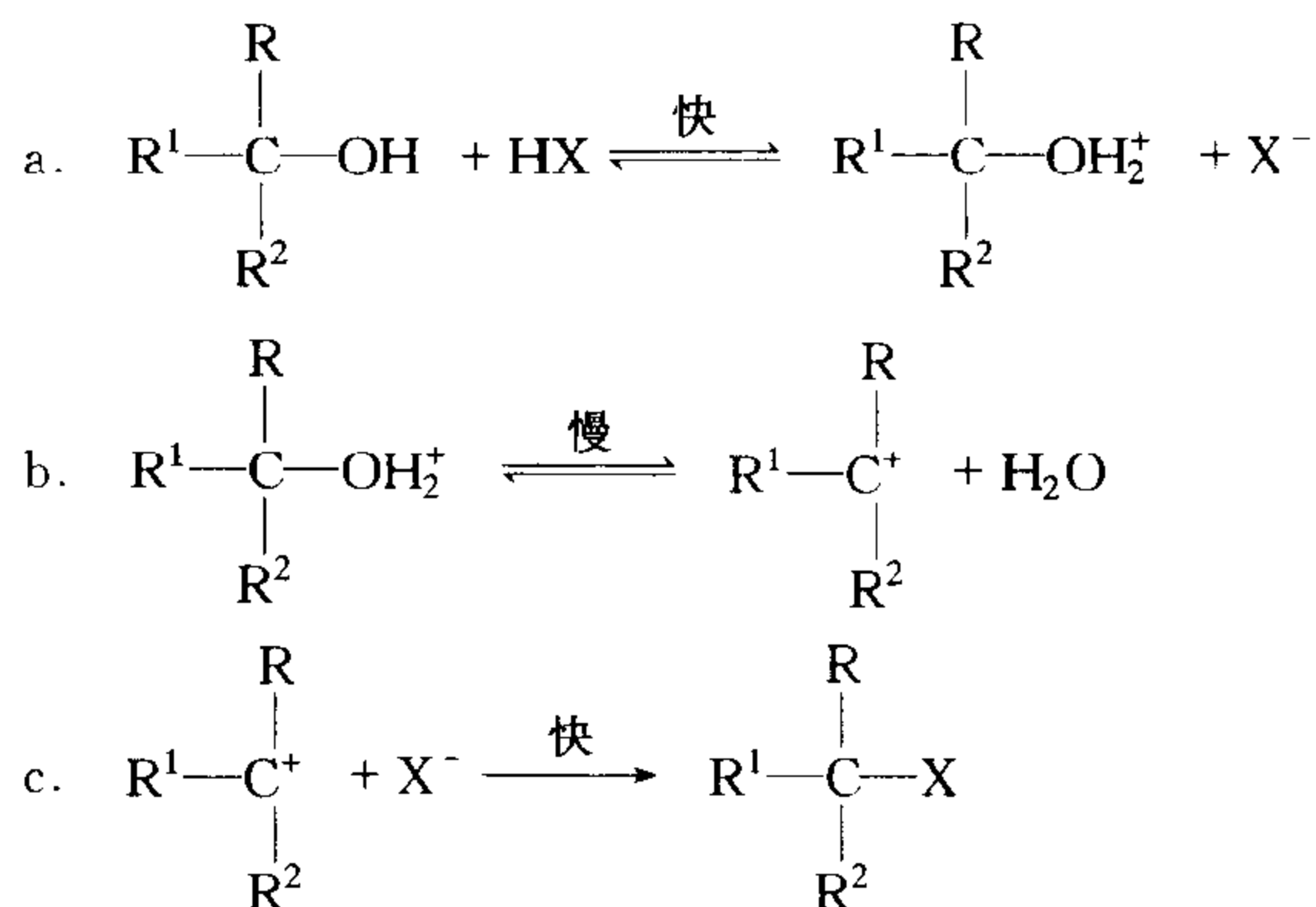
仲氯代烃



伯醇

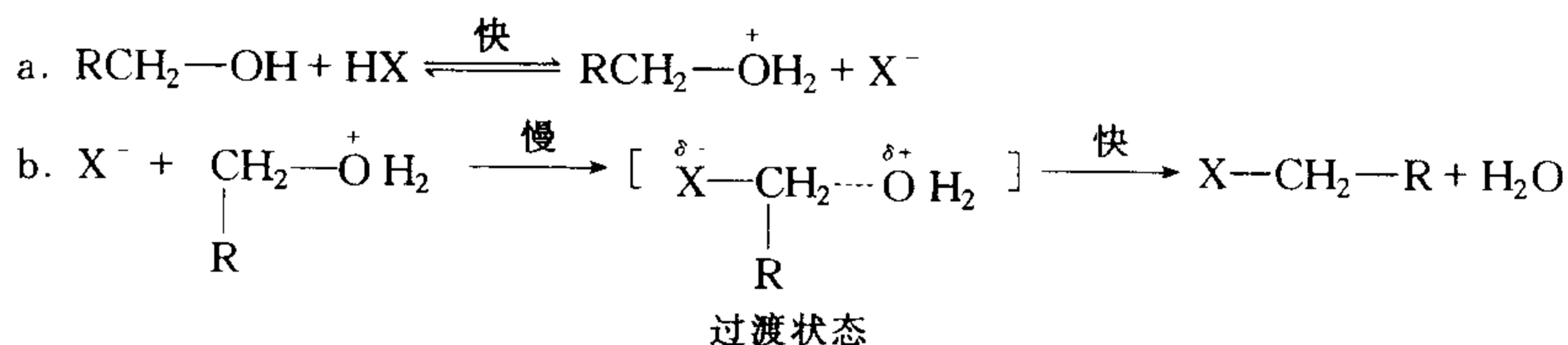
无水氯化锌的浓盐酸溶液叫卢卡斯试剂,它同醇的反应叫卢卡斯试验。

醇同卤化氢的反应是酸催化下的亲核取代反应。叔醇和仲醇一般按 S_N1 机理进行反应:



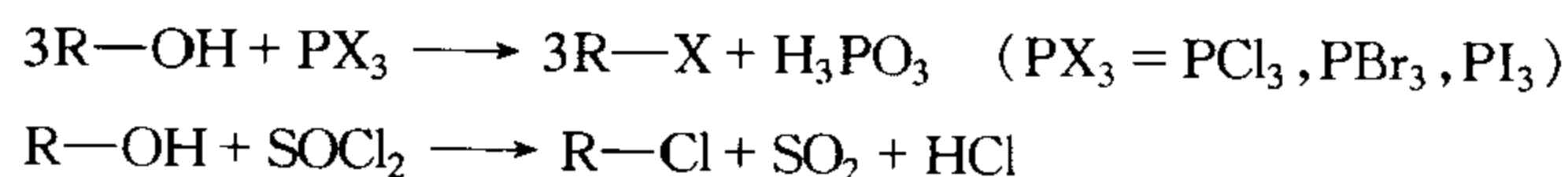
在反应中,叔醇(或仲醇)首先接受一个氢离子形成质子化的醇,接着它解离出一分子水和一个碳正离子,然后碳正离子和卤离子(不一定来自 a 式)结合生成卤代烃而完成反应。

伯醇一般按 S_N2 机理进行反应:



伯醇首先也是接受一个氢离子形成质子化的醇,然后卤素负离子进攻 α -碳原子形成中间过渡状态,进而脱去水生成卤代烃。

4. 与 PX_3 和 SOCl_2 等卤化剂的反应 醇能同三卤化磷和亚硫酰氯等反应,生成相应的卤代烃:

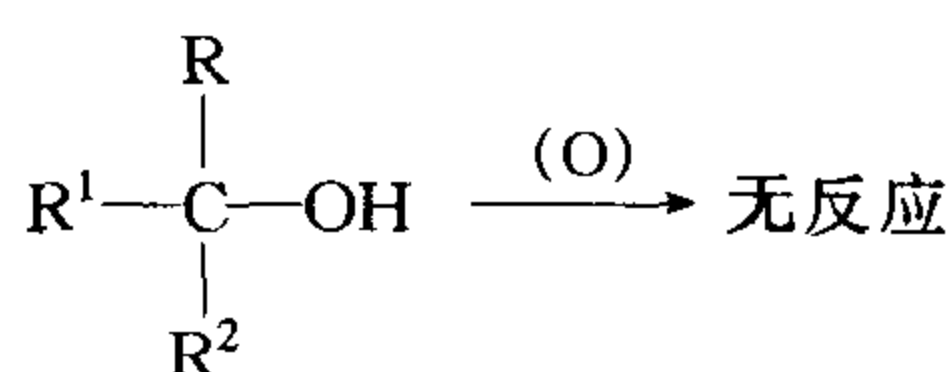
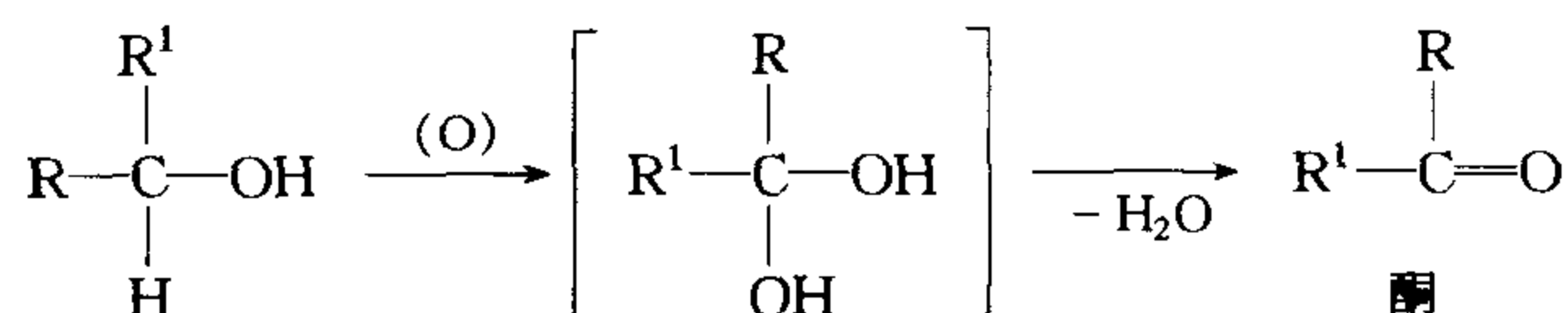
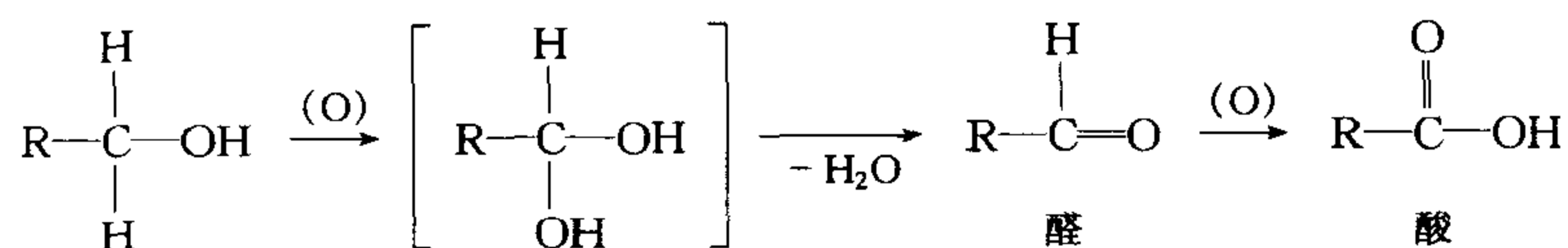


在实验室里和工业上常用三卤化磷和亚硫酰氯作为卤化剂,以醇作原料来制取卤代烃类。此法的优点是制备卤代烃的过程中不会导致重排反应,且能得到纯度较高的产物。

(二) 烃基的反应——氧化(或脱氢)反应

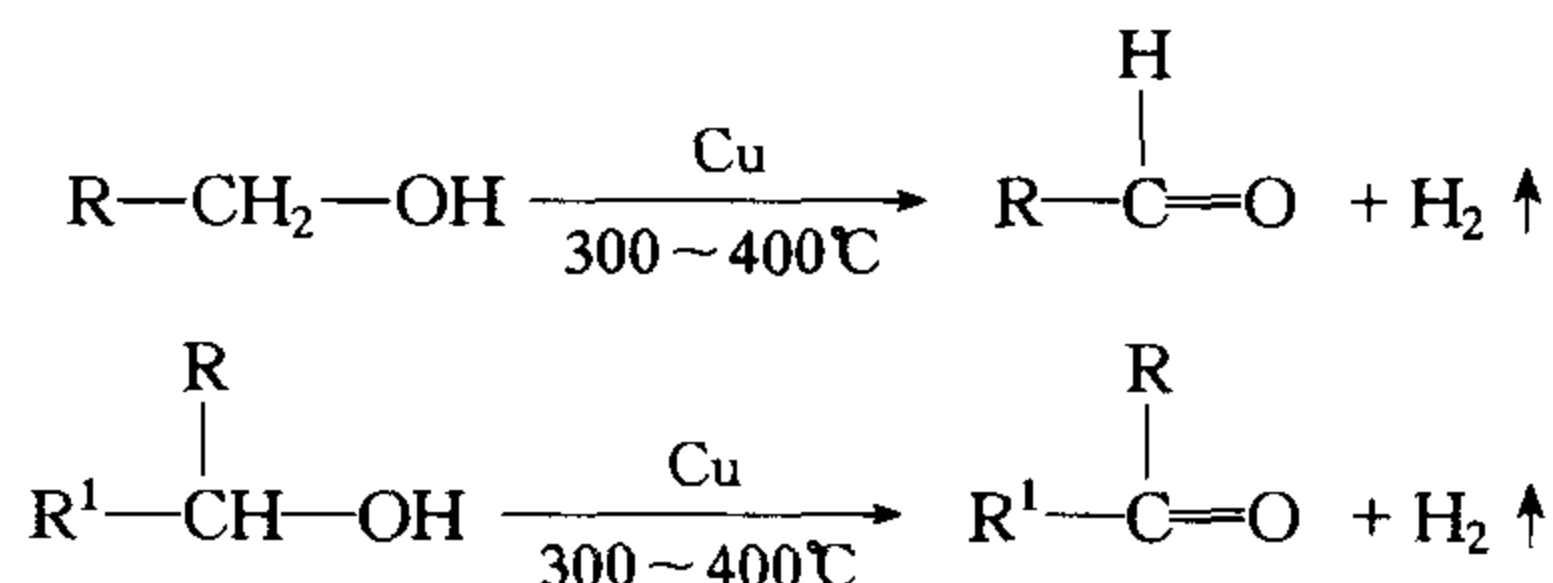
在醇的分子中,和羟基相连的碳原子容易被氧化剂氧化,氧化生成的产物取决于被氧化醇的结构和所用试剂的性质,例如,在高锰酸钾或重铬酸钾等氧化剂

的作用下,伯醇首先生成醛,继续氧化则生成羧酸;仲醇氧化生成酮;叔醇在同样条件下不被氧化:



由于醛的沸点比相应醇低得多,因此在伯醇的氧化反应中,如果想使反应产物停留在醛的阶段,可在反应过程中随时将生成的醛由反应体系中蒸出。

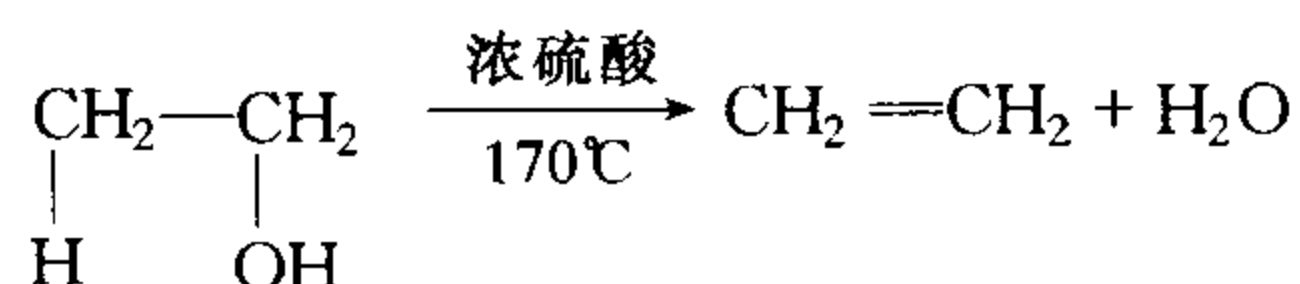
伯醇和仲醇也可用脱氢的办法变成相应的羰基化合物,例如,将它们的蒸气通过加热的铜丝网,羟基上的氢和 α -碳原子上的氢同时被脱去,伯醇生成醛,仲醇则生成酮:



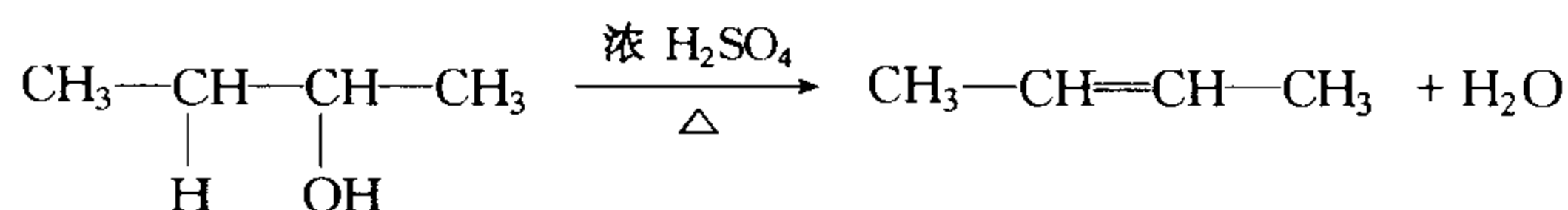
由上面的反应可以看出,在有机化学中,氧化还原的概念得到了扩大,即加入氧或去掉氢都叫做氧化;反之,加入氢或去掉氧都叫做还原。如果将上述概念再进一步地扩大,就可以认为,在有机化学反应中,凡是电负性较大的原子取代了电负性较小原子的反应都属于氧化,其逆反应就属于还原,例如甲烷的氯代,电负性大的氯原子取代了电负性小的氢原子,C—Cl键中共用电子对偏向于氯一边,从而使碳原子带有部分正电荷,所以是氧化反应,反之,则属于还原反应。

(三) 官能团和烃基共同参与的反应——脱水反应

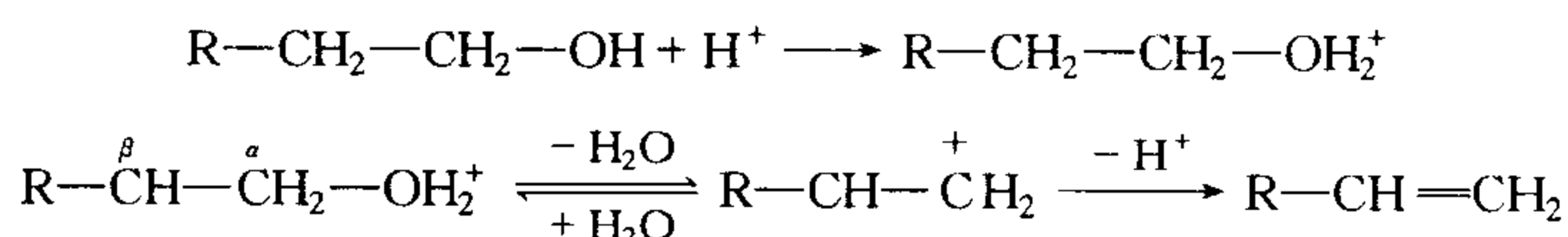
在酸催化下,醇在加热时发生脱水反应,脱水的方式随反应温度不同而异。一般在较高温度下主要发生分子内脱水生成烯烃;在稍低些的温度下发生分子间脱水生成醚。例如,把乙醇和浓硫酸加热到 170°C 以上,乙醇脱水生成乙烯:



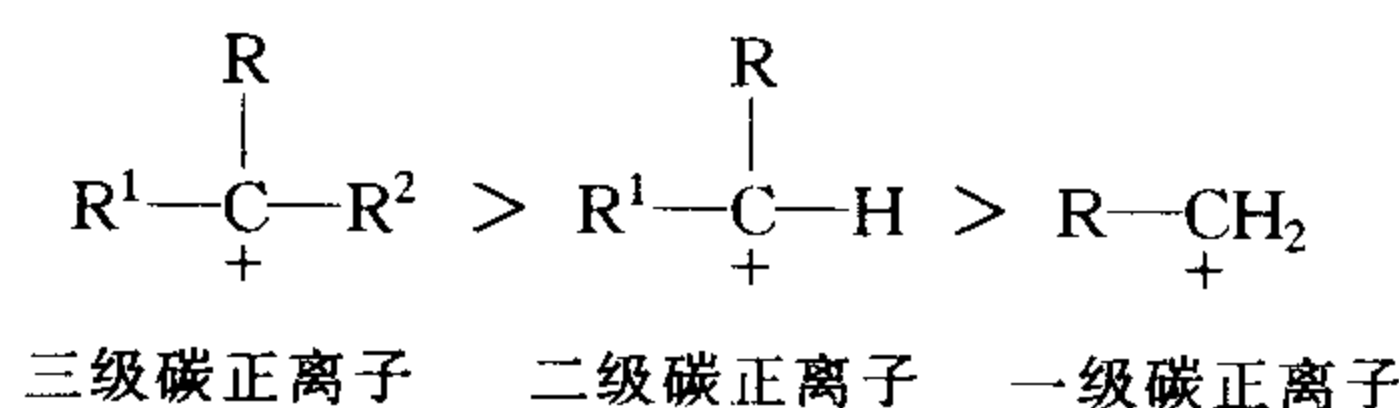
醇的脱水反应是实验室里制备烯烃的常用方法之一。它生成的烯烃也服从札依采夫规则,即生成的主要产物是取代最多的乙烯。例如,2-丁醇脱水,主要产物是2-丁烯:



在酸催化下,醇脱水是按单分子历程进行的:质子化的醇解离出碳正离子,然后由 β 位碳原子上消除氢离子而得到烯:

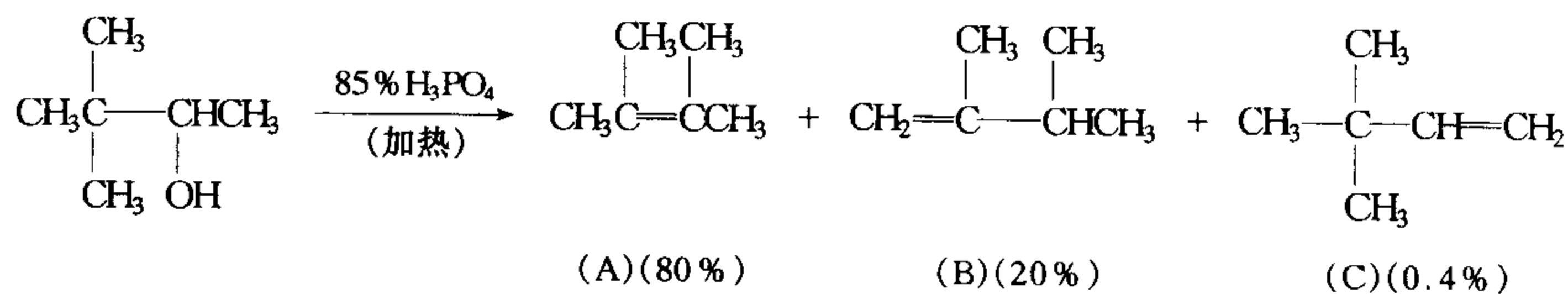


伯、仲、叔醇脱水的难易程度是由形成的碳正离子的稳定性所决定的,碳正离子的稳定性顺序是:

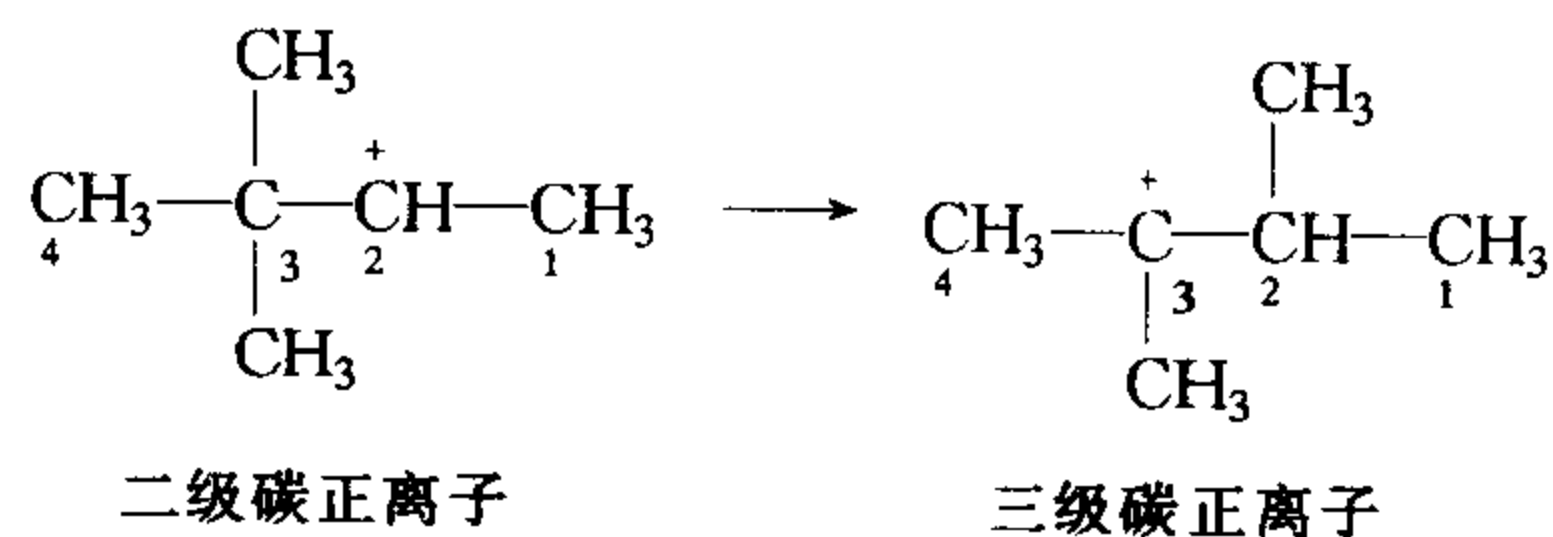


所以三种醇的活性是叔醇>仲醇>伯醇。

某些醇在脱水时能发生分子重排作用,例如3,3-二甲基-2-丁醇在磷酸作用下可生成三种烯烃:



上式中的(A)和(B)是分子发生重排后的产物。重排的原因是,由质子化的醇解离生成的二级碳正离子没有三级碳正离子稳定,因此,它很容易重排为稳定的三级碳正离子:



生成的三级碳正离子可以从 C_2 或 C_4 上消除 H^+ 分别得到烯烃(A)和(B)。而未重排的二级碳正离子只能从 C_1 上消除 H^+ 得到烯烃(C)。

由此可知,如果一个反应有碳正离子生成,除了能得到取代产物外,还可能发生消除反应和重排反应。

问题 7-2 为什么不能用 $CaCl_2$ 作干燥剂除去乙醇中的水分?

问题 7-3 醇的 α 位氢原子比 β 位氢原子活泼。为什么 β 位氢原子参与消除反应,而 α 位氢原子却不能?

第四节 醇的代表化合物

一、乙二醇

乙二醇是无色无臭和有甜味的透明液体,故又称甘醇,熔点 -15.6°C ,沸点 197.9°C 。它能与水、乙醇、丙酮混溶,不溶于乙醚。工业上用乙烯为原料经氧化或用环氧乙烷水解来制备乙二醇。

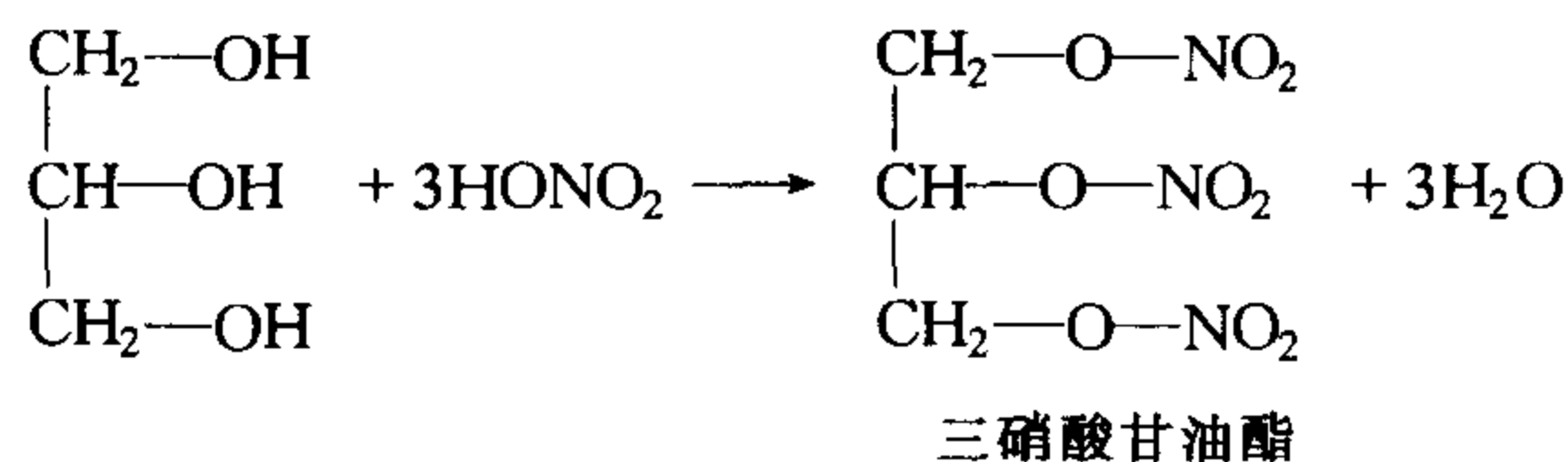
乙二醇具有较高的沸点,故它是实验室里常用的高沸点溶剂。乙二醇又具有较低的熔点,特别是它的水溶液(60%)的冰点为 -40°C ,所以它是汽车散热器的防冻液和飞机发动机冷却剂的主要成分。乙二醇在工业上是合成对苯二甲酸乙二醇酯和聚醚的原料。

二、丙三醇

丙三醇又叫甘油。它是无色有甜味的粘稠液体,易溶于水,在乙醇等有机溶剂中溶解度较小。无水甘油具有吸湿性,但含水到 20% 后,即不再吸收水分。工业上从油脂水解制备甘油。

甘油与高级脂肪酸生成的酯就是油脂。油脂是动植物体必需的三大营养物质之一(将在第十五章中讨论)。

甘油与硝酸生成的三硝酸甘油酯,俗称硝化甘油,是一种烈性炸药:



硝化甘油有松弛血管平滑肌的作用,能扩张小静脉和冠状动脉,在医药上用

来治疗心绞痛和心肌梗塞,故常称作“炸弹”。

甘油常用作化妆品、皮革、烟草、食品及纺织品等的吸湿剂,也是有机合成的重要原料之一。

三、环己六醇

环己六醇最初是从动物肌肉中得到的,故又称肌醇。它为白色晶体,熔点 225°C ,相对密度为 1.752。易溶于水,不溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。

肌醇除存在于动物脑、肝、心脏和肌肉等器官中外,还广泛存在于植物体内。它是某些动物、微生物和酵母等生长所必需的物质。肌醇的六磷酸酯又称植酸或植物精,它常以钙镁盐的形式存在于植物体内,在种子、谷类种皮、胚等处含量较多。在种子发芽时,它在酶的作用下分解,供给幼芽生长所需要的磷酸。

四、苯甲醇

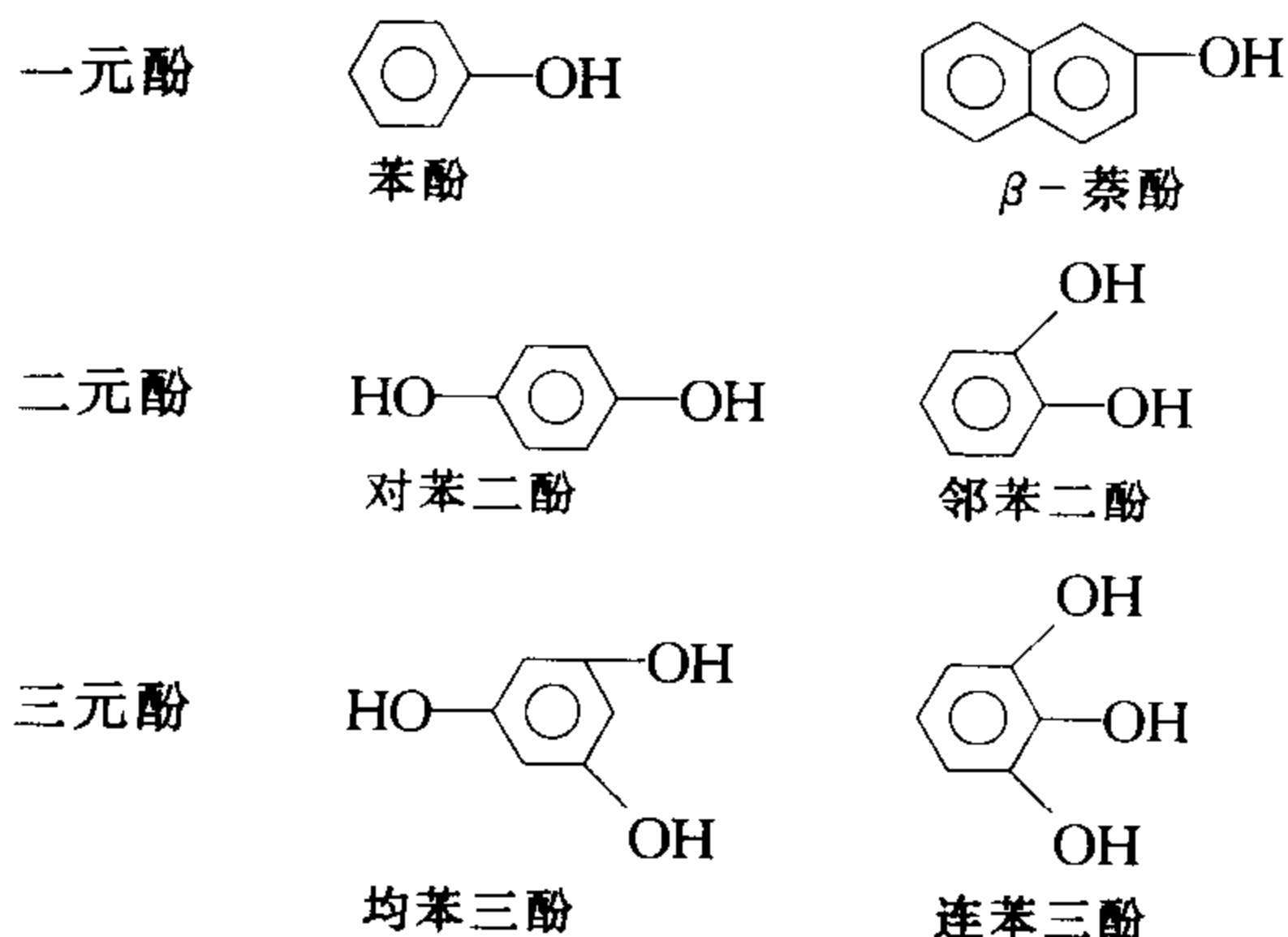
又叫苧醇,是无色液体,具有素馨香味。微溶于水,可溶于乙醇、乙醚等有机溶剂中。它和空气长时间接触能被氧化成苯甲醛($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$)。苯甲醇可用作香料的溶剂和定香剂。由于它有微弱的麻醉作用,常用作局部麻醉剂。

II. 酚

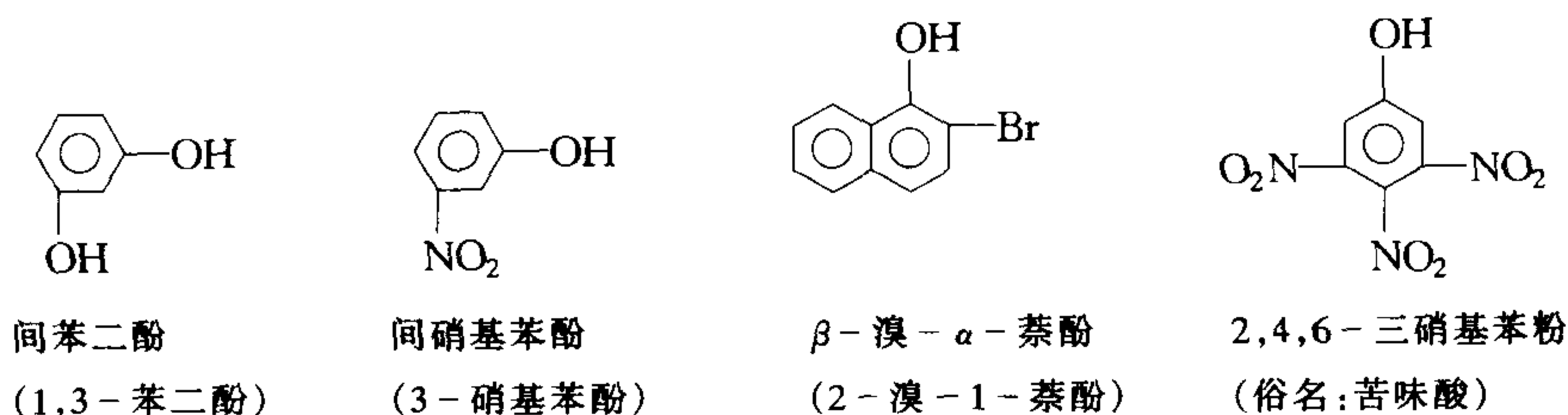
第五节 酚的分类和命名

在芳香烃的芳环上一个或几个氢原子被羟基取代后的衍生物叫做酚。

按照酚分子中羟基数目不同,可将酚分为一元酚、二元酚、三元酚等,二元以上的酚统称做多元酚。



酚的命名是在酚字前面加上芳香基的名称,以此做为母体,其它的取代基和位次都放在母体的前面。例如:



第六节 酚的构性相关分析

酚类的构性相关分析可以用苯酚作代表来进行。苯酚的结构式如下:

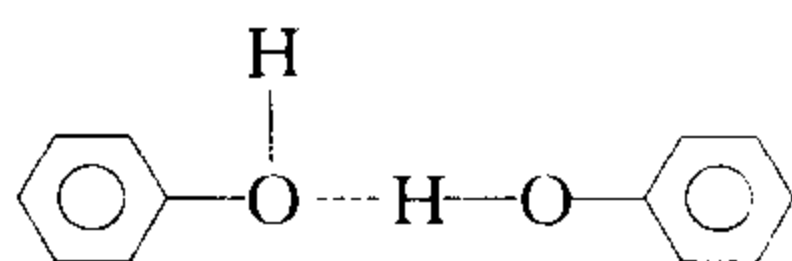


酚和醇虽然具有相同的官能团(—OH),但酚和醇的羟基是不相同的。按照相关规则第一条,酚的性质是由其结构决定的,所以酚应该具有和醇不同的性质。因为羟基也是酚的官能团,所以它仍然决定着酚的主要性质。与醇不同,在酚的羟基中,氧原子的外层电子发生了 sp^2 不等性杂化,形成三个 sp^2 杂化轨道;其中一个杂化轨道由一对未共用的电子占据,其余两个杂化轨道分别同氢原子和苯环碳原子结合生成 O—H 和 O—C 两个 σ 键,如(A)所示。氧原子未杂化的 p 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道所在的平面,且含有一对未共用的 p 电子。这个 p 轨道与苯环上六个碳原子的 p 轨道相互平行重叠,形成了一个大的 $\text{p}-\pi$ 共轭体系,如(B)所示。由于电子云平均化的要求,使得 p 轨道上未共用电子对的部分电子云分散到整个共轭体系中。由于氧原子上电子云密度降低的结果,增大了氧原子对 O—H 键中的电子对的吸引,使 O—H 键的电子云更加偏向氧原子,于是大大增加了 O—H 键的极性,所以同醇相比,酚羟基上的氢原子易于以质子的形式解离下来,故酚显酸性。另外,氢原子也可以被酰基取代而生成酚酯,被三价铁离子取代而生成酚铁络离子等(H—O 键断裂)。由于氧原子上的电子云向苯环移动的结果,不但与羟基相连的碳上电子云密度增高,不利于亲核试剂对它的亲核进攻,而且加强了 O—C 键,所以酚不易发生 O—C 键的断裂。也就是

说酚的羟基一般不能被其它的负性基取代。

根据相关规则第三条,由于 $p-\pi$ 共轭效应使苯环的电子云密度增大,因此酚中的羟基是一个致活基,与苯相比,它的苯环上的氢原子容易发生卤代、硝化和磺化等亲电取代反应($C-H$ 键断裂)。羟基对芳香环的影响是不均匀的,这种不均匀性表现在它能使邻位和对位碳原子上的电子云密度增大得比间位更多一些(参看第四章第四节),所以酚的亲电取代反应主要发生在邻、对位上。此外,酚的羟基和芳香烃基相互影响的结果还可以共同发生氧化反应,生成醌类($O-H$ 键和 $C-H$ 键同时断裂)。

和醇一样,液态的酚也能通过氢键发生分子间的缔合:



因此,酚的沸点要比相对分子质量相近的烃高得多。

综上解析,酚的主要化学反应归纳如下。

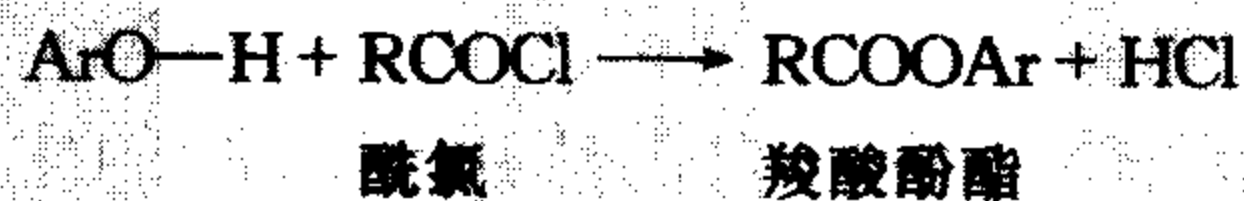
酚类的主要化学反应

一、官能团的反应 ($O-H$ 键的断裂)

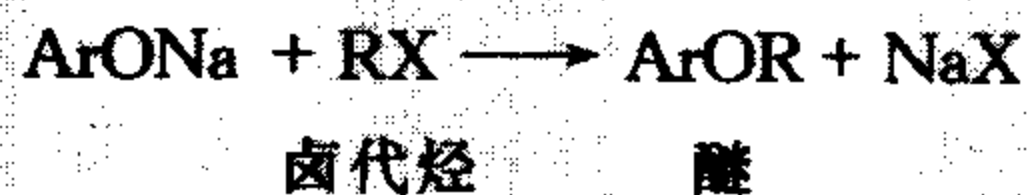
1. 酸性



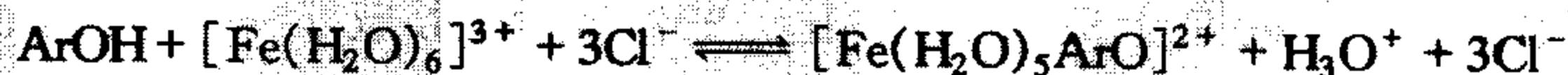
2. 酯化反应



3. 成醚反应(Williamson 合成法)

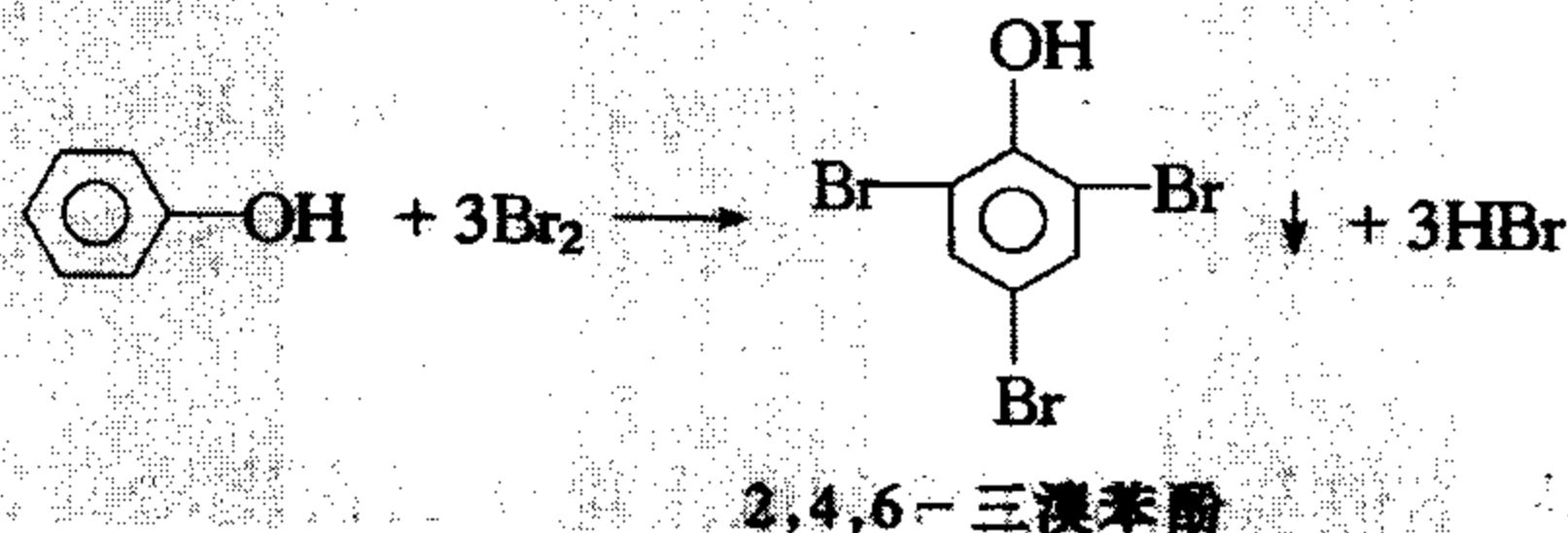


4. 与 FeCl_3 的颜色反应

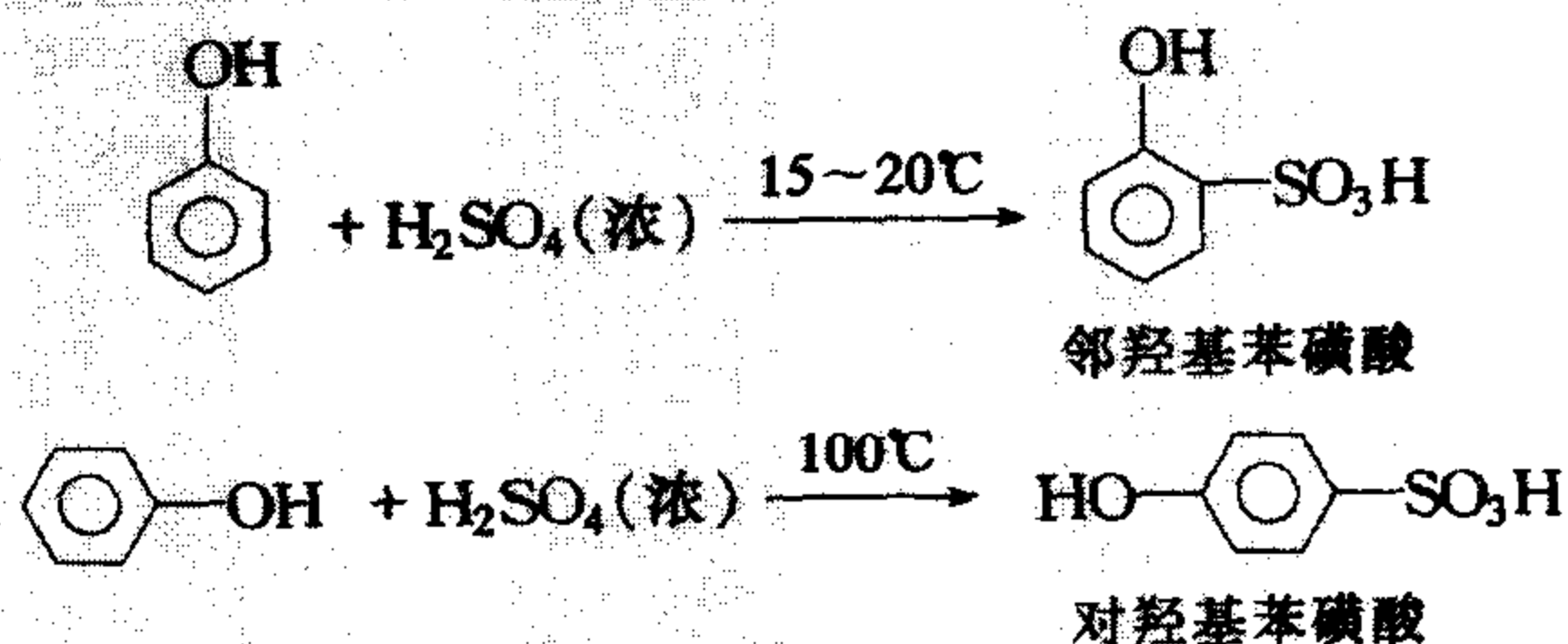


二、芳香烃基上的取代反应 ($C-H$ 键的断裂)

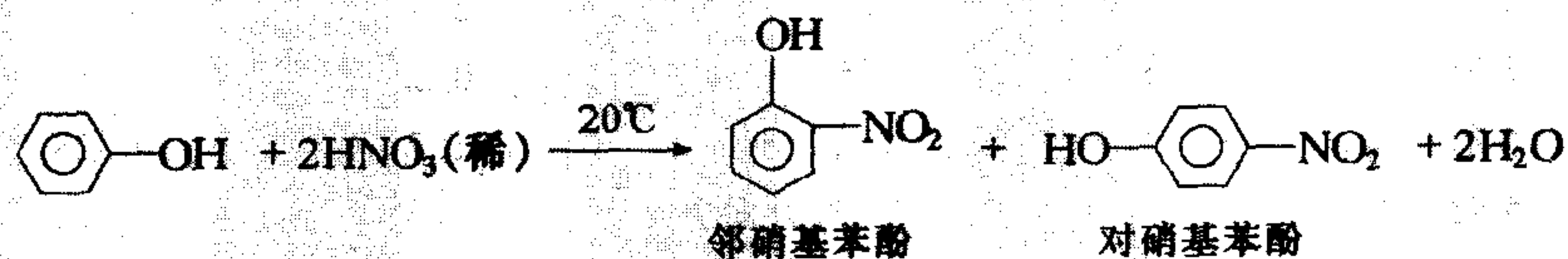
1. 卤代反应:



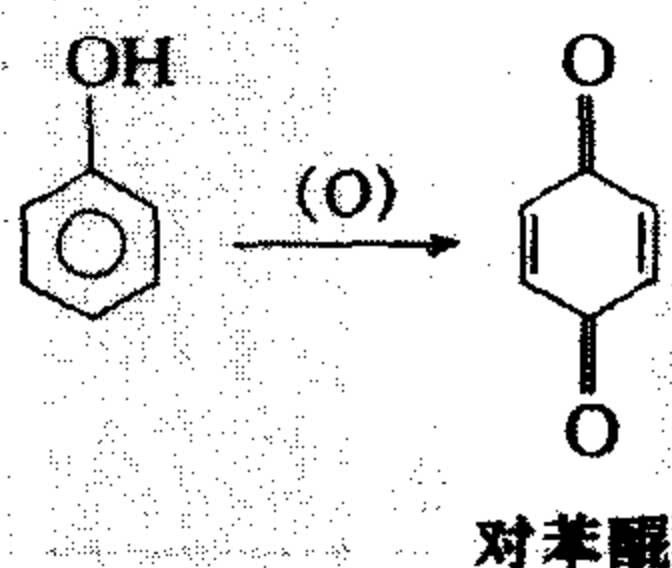
2. 磺化反应



3. 硝化反应



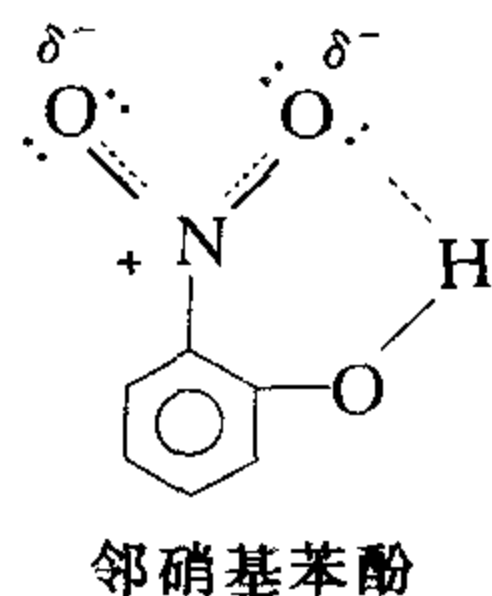
三、官能团和芳香烃基共同参与的反应——氧化反应 (O—H 和 C—H 键同时断裂)



第七节 酚的性质

一、物理性质

在室温时,纯粹的酚以无色液体或固体存在。大多数酚由于分子间存在着氢键,所以有较高的沸点,但个别的酚,例如邻硝基苯酚等,由于存在着分子内的氢键,所以它们的沸点要比其间位和对位异构体低得多。



酚能溶于苯、乙醚、乙醇等有机溶剂中,苯酚能部分溶于水。随着分子中羟基增多,酚的水溶性加大。

表 7-2 列出了某些酚的主要物理常数。

表 7-2 某些酚的主要物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	在水中溶解度 (g/100g 水)	pK _a
苯 酚	41	182	9.3	9.96
邻甲苯酚	31	191	2.5	10.20
间甲苯酚	11	201	2.6	10.01
对甲苯酚	35	202	2.3	10.17
邻氯苯酚	9	173	2.8	8.11
间氯苯酚	33	214	2.6	8.80
对氯苯酚	43	220	2.7	9.80
邻硝基苯酚	45.3	216	0.2	7.17
间硝基苯酚	97	194 ^{70mm^a}	2.2	8.28
对硝基苯酚	114.9	279(分解)	1.3	8.15
α-萘酚	94	288	难	9.34
β-萘酚	123	295	0.1	9.51
邻苯二酚	105	245	45	9.85
间苯二酚	111	178 ^{16mm^b}	123	9.81
对苯二酚	173	285	8	10.35
1,2,3-苯三酚	133	309	62	9.01
1,3,5-苯三酚	218	升华	1	9.35

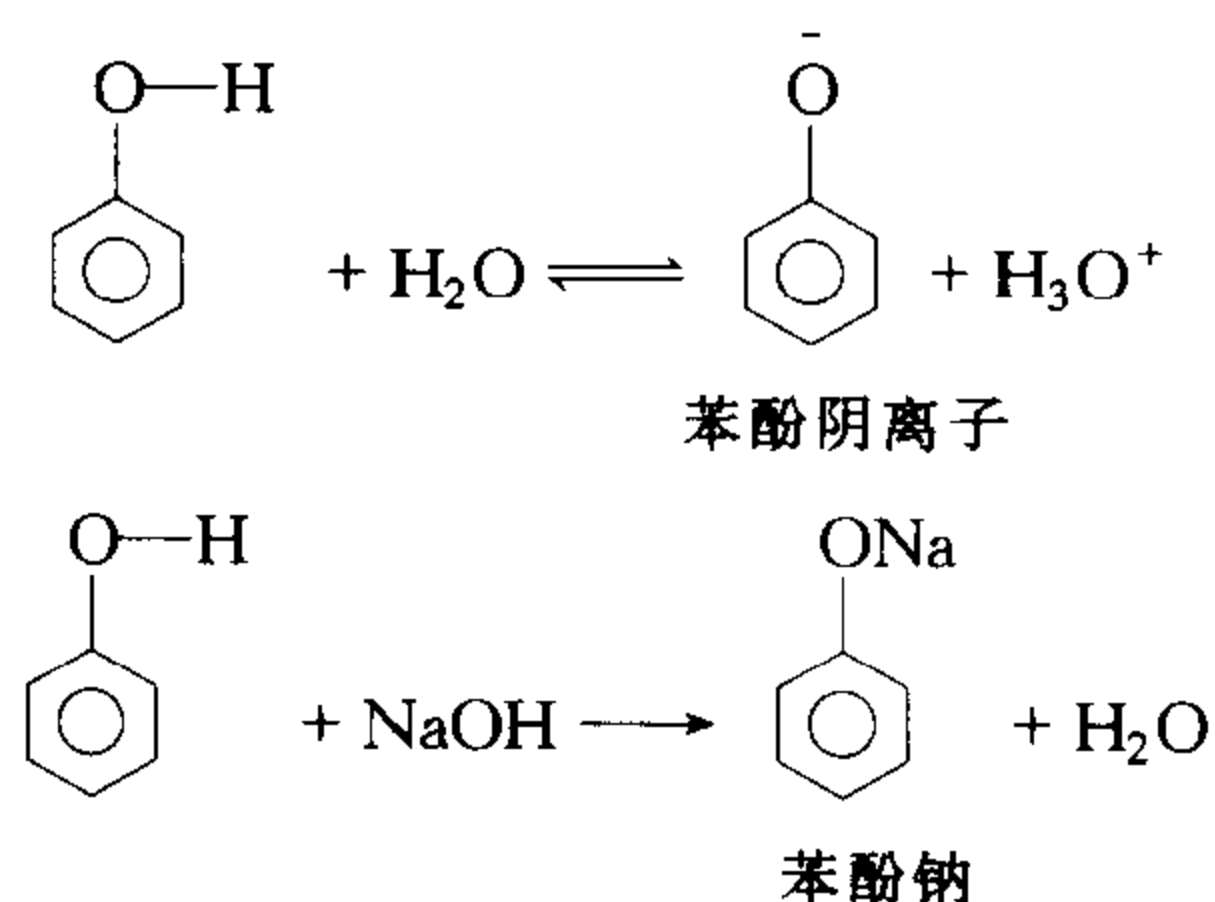
a. 70 × 133Pa;

b. 16 × 133 Pa。

二、化学性质

(一) 官能团的反应

1. 酸性 由于 p-π 共轭效应的作用, 酚类羟基上的氢容易以 H⁺ 形式解离, 所以它们能与氢氧化钠等强碱作用而生成酚盐:



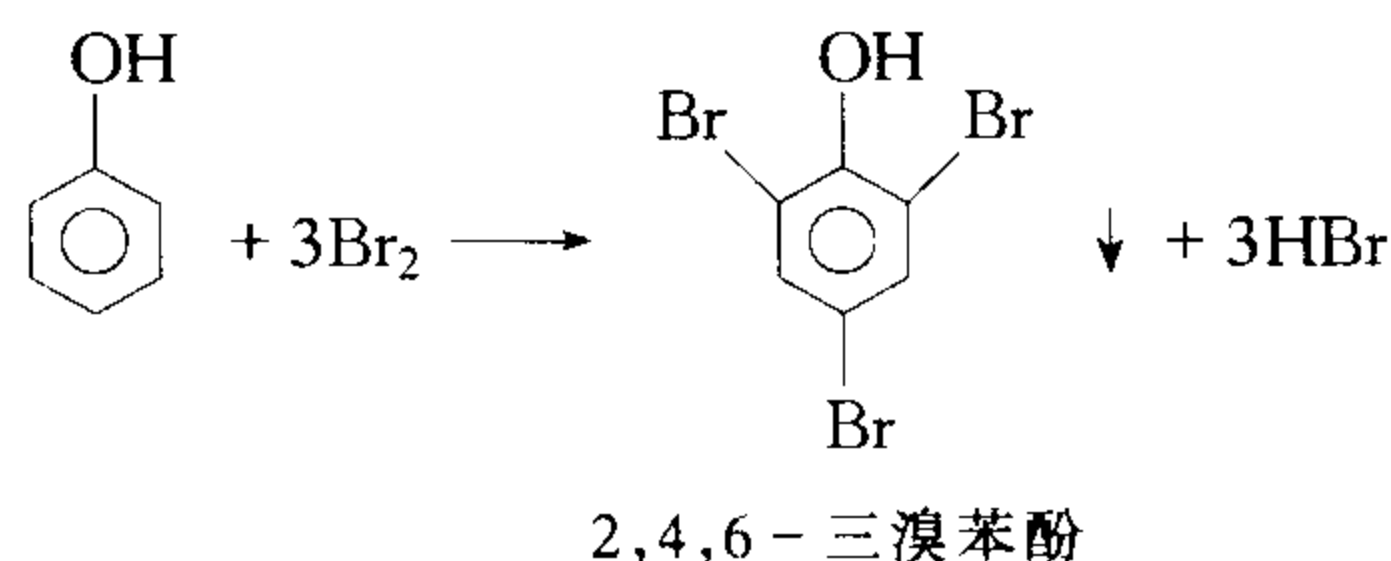
酚类的酸性极弱, 如苯酚的 pK_a 为 9.96, 比醇的酸性强, 但比碳酸的酸性 (pK_a = 6.37) 要弱得多, 因此, 在酚钠溶液中通入 CO₂, 酚即游离出来:

蓝色,邻苯二酚和对苯二酚呈深绿色,间苯三酚呈淡棕红色等。除酚而外,凡分子中具有烯醇式结构($\text{—C}=\text{C—OH}$)的化合物和非酚性的芳胺等都能与 FeCl_3 发生颜色反应。这个颜色反应常用来鉴别酚或具有烯醇式结构的化合物。

(二) 芳香烃基上的取代反应

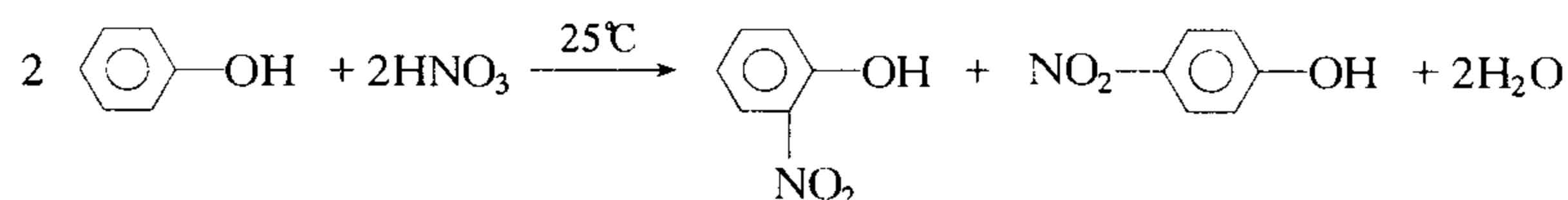
羟基使芳香环的邻位和对位活化,所以苯酚比苯更容易发生各种亲电取代反应。

1. 卤代反应 苯酚与溴水作用,立即生成2,4,6-三溴苯酚的白色沉淀:



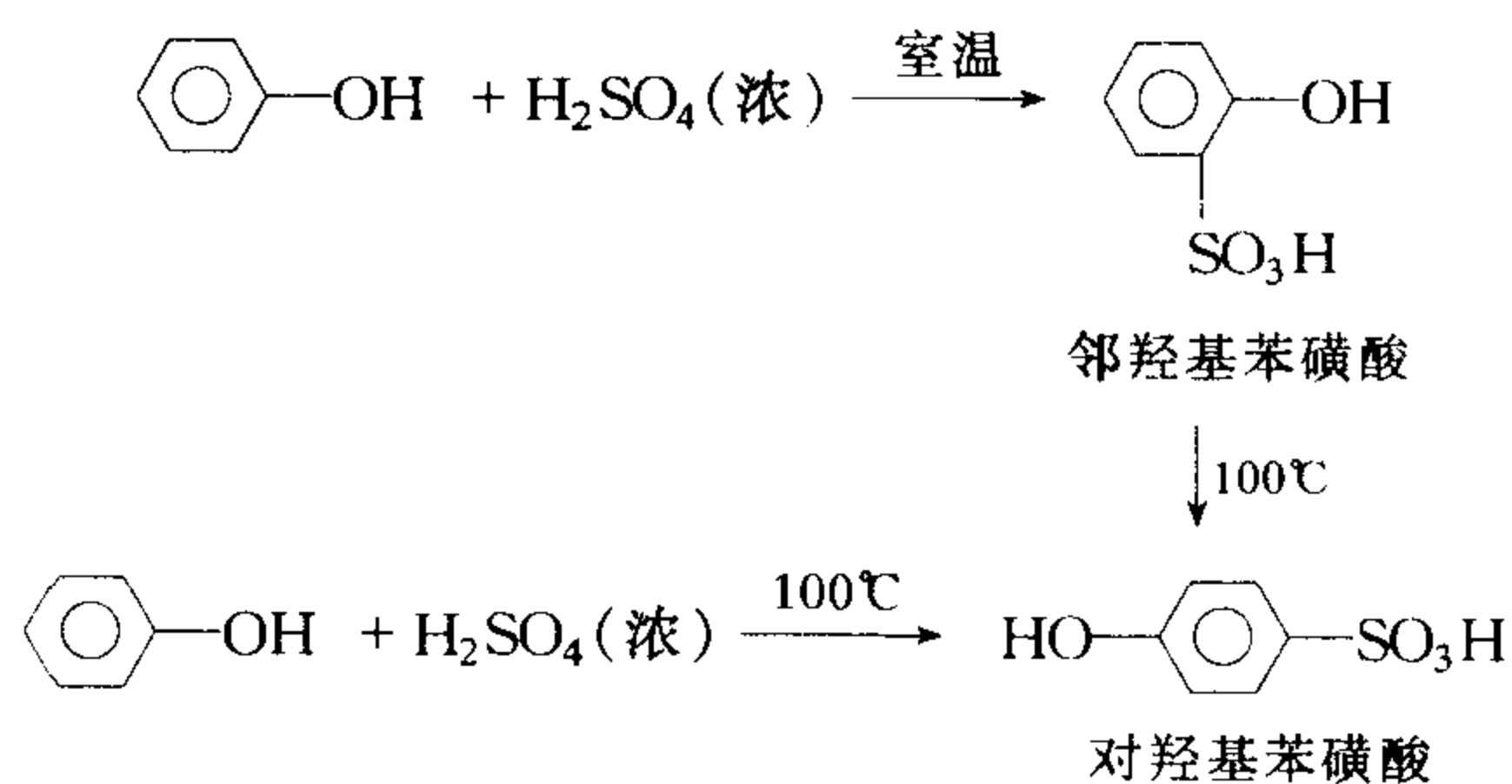
此反应极为灵敏,因此,常用它来定性和定量测定苯酚。

2. 硝化反应 在室温下,苯酚可被稀硝酸(1:4)硝化,生成邻和对硝基苯酚:



硝基(—NO_2)是一个较强的吸电子基,所以在苯环上取代的硝基越多,酚的酸性越强,所以,三硝基苯酚俗称苦味酸,其 pK_a 为2.3。

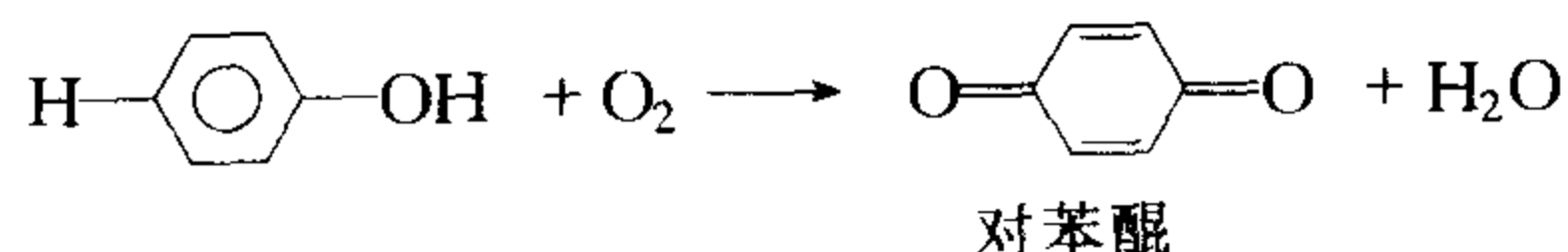
3. 磺化反应 在室温下,苯酚与浓硫酸作用生成邻或对羟基苯磺酸:



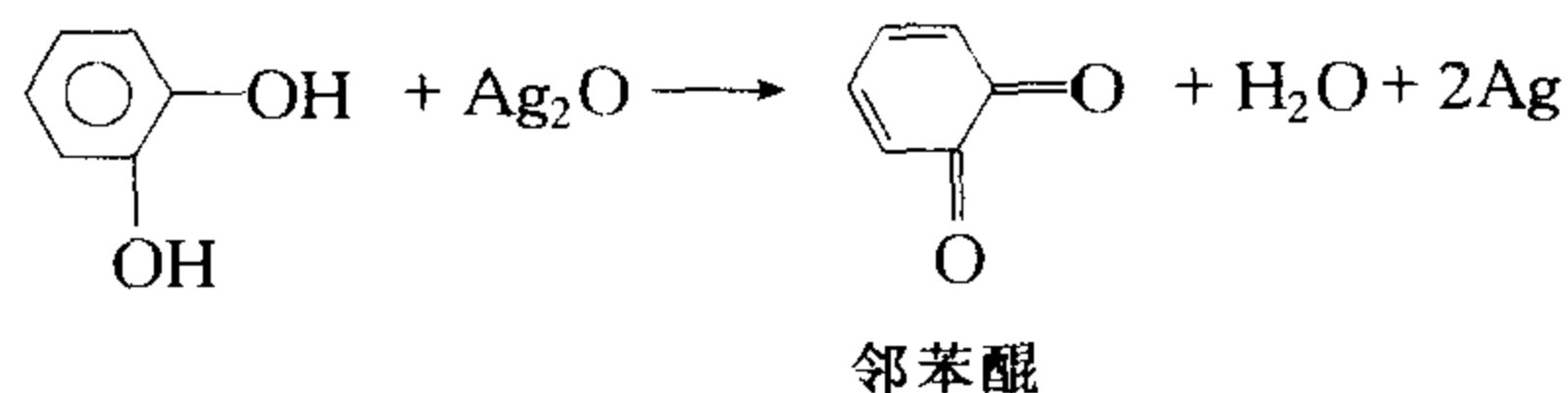
在室温下磺化生成邻羟基苯磺酸,如果将温度慢慢升高到 100°C 时,生成的邻羟基苯磺酸就转变成了对羟基苯磺酸。

(三) 官能团和芳香烃基共同参与的反应——氧化反应

酚极容易氧化生成醌类化合物,例如,苯酚在空气中就能被氧化,其产物之一是对苯醌:



多元酚也容易被氧化,例如,邻苯二酚可被氧化生成邻苯醌:



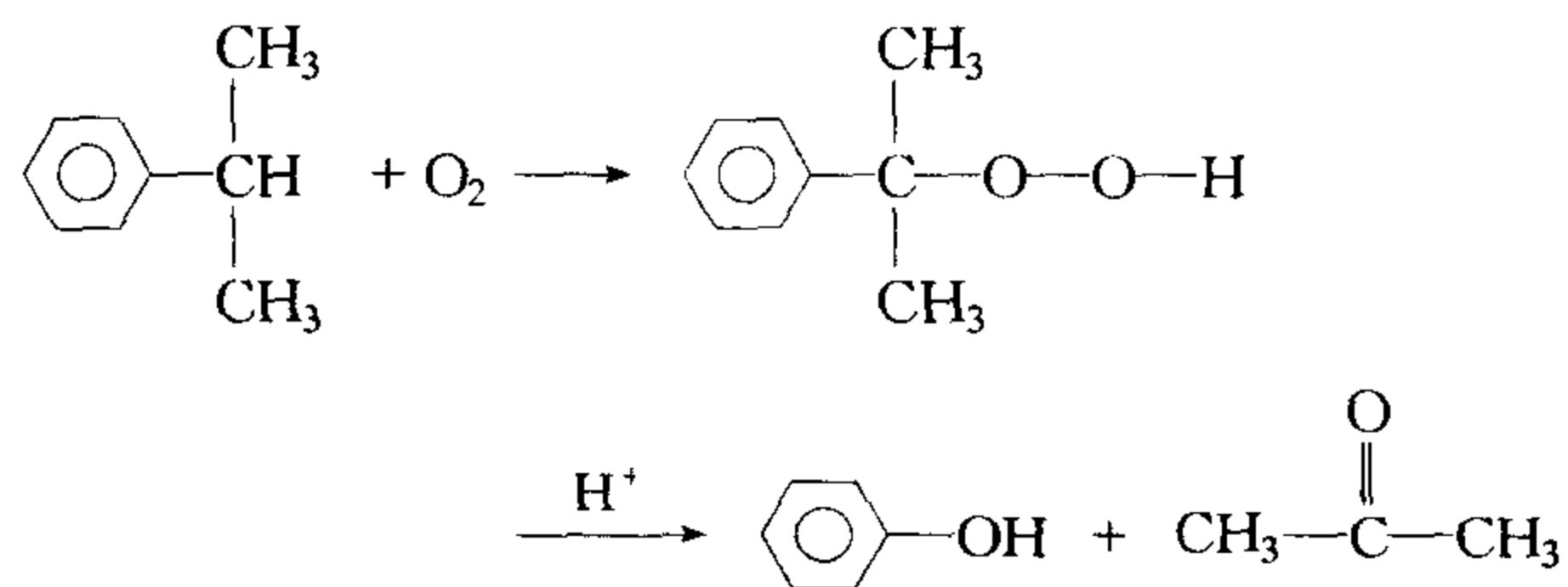
苯环上羟基越多越容易被氧化,例如,1,2,3-苯三酚(焦没食子酸)很容易吸收氧气,故常把它用于气体混合物中氧的定量分析。

问题 7-4 为什么 2,4-二硝基苯酚和 2,4,6-三硝基苯酚与大多数的酚不同,能溶于碳酸氢钠水溶液?

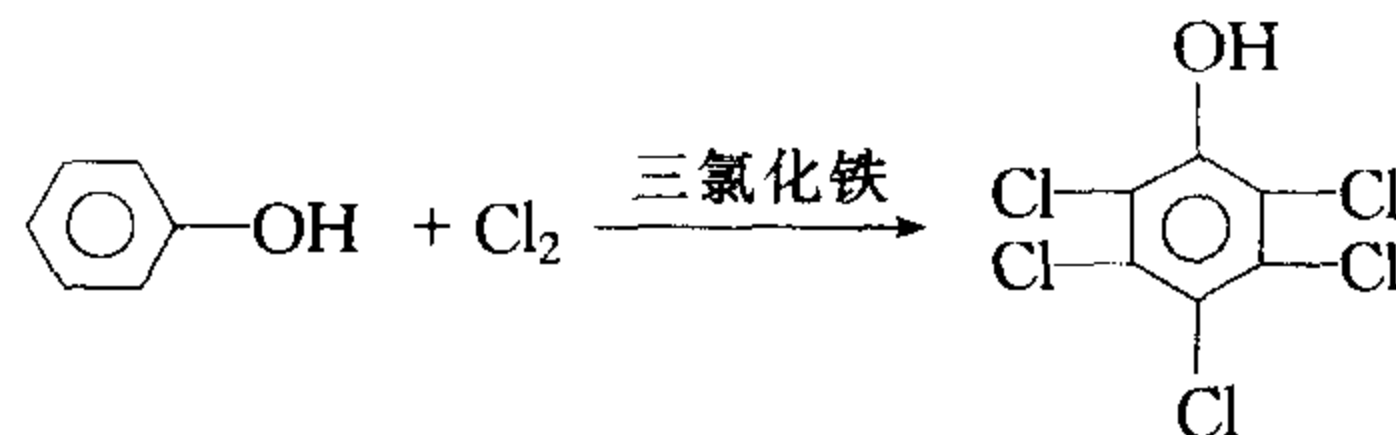
第八节 酚的代表化合物

一、苯酚

苯酚俗称“石炭酸”。工业上主要是分解异丙苯的过氧化物来制备的:



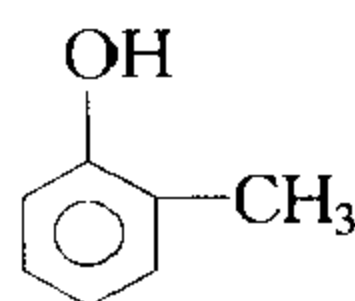
纯净苯酚是无色的菱形晶体,有特殊的刺激性气味。微溶于冷水,在 60℃ 以上可同水相混溶;但它易溶于乙醇、乙醚等极性有机溶剂中。苯酚能使蛋白质变性,故以前曾将其用作杀菌剂。同时它也是合成塑料、染料、药物、农药、炸药和粘合剂等的重要化工原料。如用三氯化铁作为催化剂,苯酚与氯气反应生成五氯苯酚:



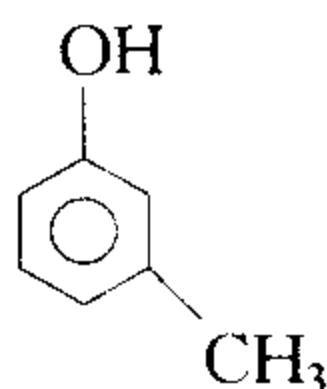
五氯苯酚是无色晶体,用于除草、木材防腐、消灭钉螺和防治白蚁等。

二、甲苯酚

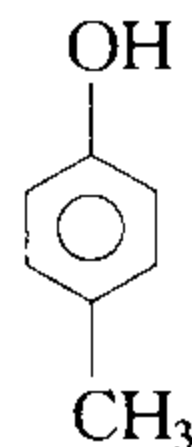
甲苯酚有邻、间、对三种异构体:



邻甲苯酚



间甲苯酚



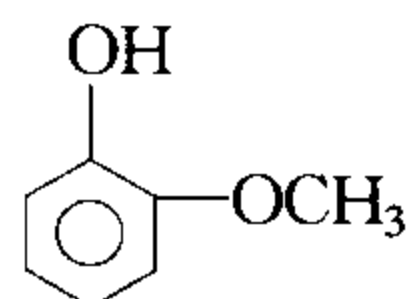
对甲苯酚

它们都存在于煤焦油中,故总称煤酚。煤酚的杀菌效能较苯酚大三倍,对大多数病原微生物都有效,毒性及刺激性较小。由于不溶于水,故在医药上多配制成 47%~53% 的肥皂水溶液供体外消毒用,俗称来苏尔(Lysol)。

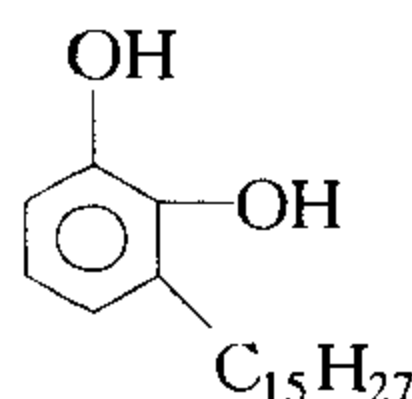
三、苯二酚

苯二酚有邻、间、对三种异构体。邻苯二酚俗称儿茶酚,对苯二酚又称氢醌。它们的衍生物多存在于植物中。邻苯二酚和对苯二酚的主要用途是作还原剂,如作为显影剂,它可将胶片上感光后的溴化银还原为银;作为阻聚剂,它能防止高分子单体被氧化剂氧化聚合等。对苯二酚在实验室里常用作抗氧剂。

邻苯二酚在自然界有几个重要的衍生物,如存在于愈创木树脂内的愈创木酚和存在于生漆中的漆汁酚等:



愈创木酚

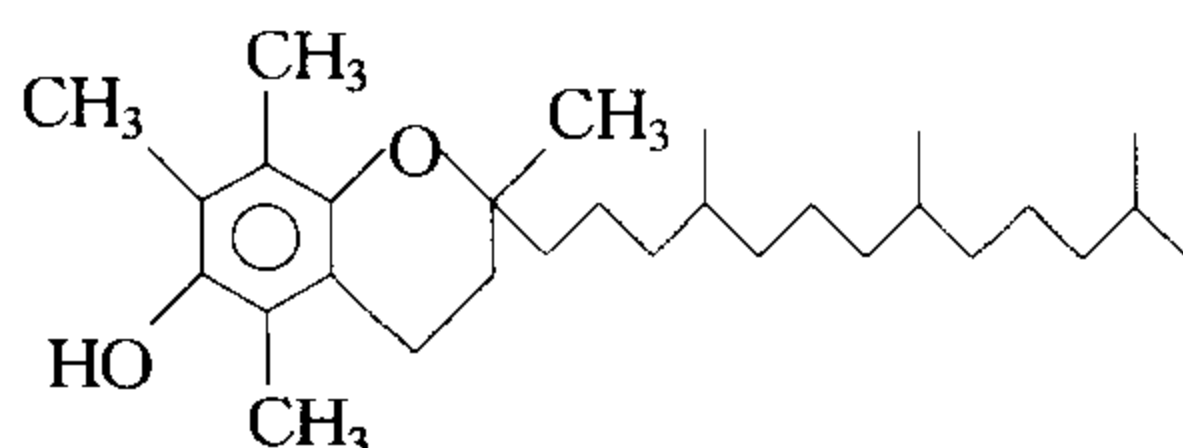


漆汁酚

我国产的生漆中约含 60% 左右的漆汁酚。漆汁酚有一个含 15 个碳原子的不饱和侧链。生漆经一定方法处理和涂布以后能够干化,在被涂物体表面形成一层光亮和坚固的薄膜,其原因是与侧链所含双键的氧化和聚合作用有关。

四、维生素 E

维生素 E 又叫生育酚和产妊酚。它有 α 、 β 、 γ 三种结构,其中以 α 体生理活性最强, β 生育酚次之:



维生素 E(α 体)

维生素 E 为淡黄色粘稠液体。不溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂中。在无氧的情况下,对热和碱稳定,能被空气中的氧所氧化。

维生素 E 对生殖功能和肌代谢都有影响。临床上用于肌营养不良、肌萎缩性脊髓侧索硬化、习惯性或先兆性流产、不育症和肝昏迷等;在油脂和食品工业上用作抗氧剂。

第九节 醇和酚的波谱分析

紫外光谱 醇分子中羟基氧原子含有未共用电子对(即 n 电子),能发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁,但大部分在近紫外区没有吸收,所以低级醇可用作测定其它有机化合物紫外光谱的溶剂。在酚分子中,由于羟基和苯环发生 $p-\pi$ 共轭,故产生 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁,使苯环的 E 和 B 吸收带发生红色移动,B 吸收带的强度也随之增加。例如:

	E 吸收带		B 吸收带	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
苯	204	7 900	256	200
苯酚	210	56 200	270	1 450
邻苯二酚	214	6 300	276	2 300

红外光谱 醇和酚都有 O—H 键和 C—O 键的伸缩振动产生的吸收谱带,游离醇或酚的 $\nu_{\text{O—H}}$ 为 $3\,650 \sim 3\,584\text{ cm}^{-1}(\text{s})$,二聚物和多聚物即缔合醇与酚的 $\nu_{\text{O—H}}$ 为 $3\,550 \sim 3\,200\text{ cm}^{-1}(\text{s})$,且为宽峰。如果分子内产生氢键时,振动频率更低。醇、酚的 $\nu_{\text{C—O}}$ 为 $1\,260 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 。

^1H -核磁共振谱 醇和酚的羟基质子在核磁共振谱中通常产生一个单峰。而氢键能使核磁共振吸收移向低场,氢键愈强, δ 值愈大。因此,醇羟基质子的吸收峰可以出现在 $\delta 1 \sim 5$ 的范围内。与醇相比,酚羟基质子的吸收峰一般位于低场,在 $\delta 4 \sim 7.5$ 的范围内。另外,在醇中,由于羟基诱导效应的影响,使 α 位氢原子的共振吸收移向低场,在酚中,由于 $p-\pi$ 共轭效应的影响,苯环上氢原子的共振吸收移向高场。

质谱 脂肪族伯醇和仲醇的 M^+ 峰很微弱,叔醇的 M^+ 峰常不出现,但芳香醇的 M^+ 峰很强。醇易脱水,故大都能形成 $M-18$ 峰。另外,羟基的 $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ 键容易开裂,因此伯、仲、叔醇可分别出现 $m/e\ 31$ 、 $m/e\ 45$ 和 $m/e\ 59$ 的大峰。在酚中, M^+ 峰很强,往往是它的基峰。

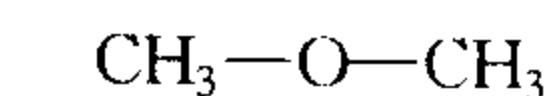
III. 醚

第十节 醚的分类和命名

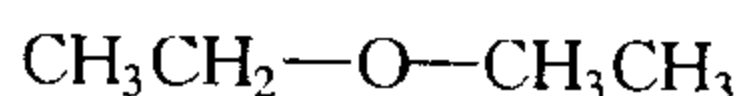
醇或酚分子中羟基上的氢原子被烃基取代后的衍生物叫做醚。

醚分子中的烃基可以是脂肪族烃基(饱和的或不饱和的)或芳香族烃基。两个烃基相同的醚($R-O-R$, $Ar-O-Ar$)叫做单醚,两个烃基不相同的醚($R-O-R^1$, $Ar-O-R$)叫混醚。

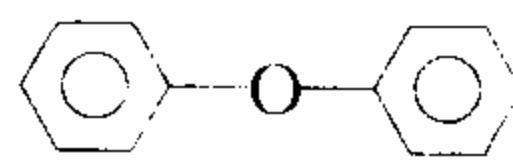
醚的命名法有两种:一是普通命名法。它是按照氧原子所连接的两个烃基的名称来命名的。命名时,只需在两个烃基名称之后加一个“醚”字,“基”字一般可省略,例如:



二甲(基)醚(单醚)

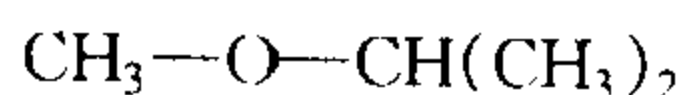


(二)乙(基)醚(单醚)

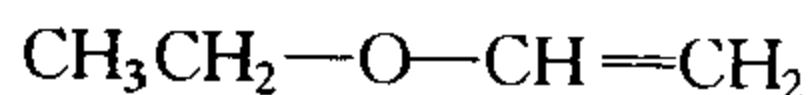


二苯(基)醚(单醚)

两个烃基不同时,将较小的或者较简单的烃基放在前面,例如:

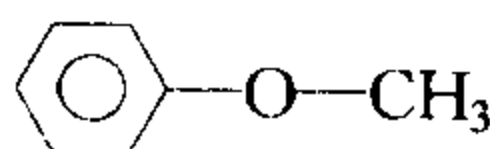


甲基异丙基醚(混醚)



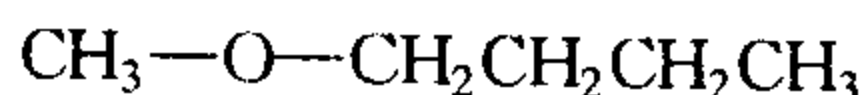
乙基乙烯基醚(混醚)

烃基中有一个是芳香基时,芳香基放在前面,例如:

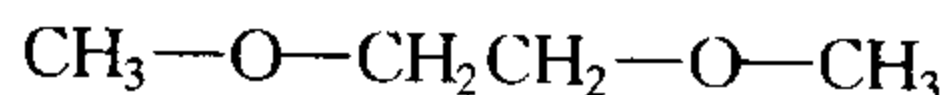


苯甲醚(混醚)

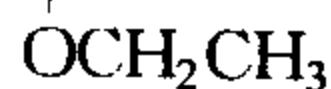
另一种命名法是系统命名法。命名时,选取较长碳链的烃基所对应的烃作为母体,把余下的烃氧基($RO-$ 或 $ArO-$)当做取代基,称为某烃氧基(代)某烃,例如:



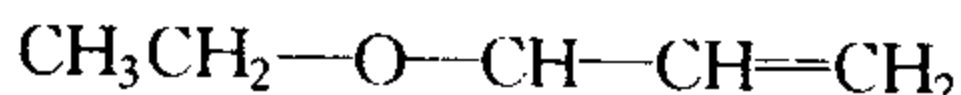
1-甲氧基丁烷



1,2-二甲氧基乙烷(乙二醇二甲醚)



3-乙氧基己烷

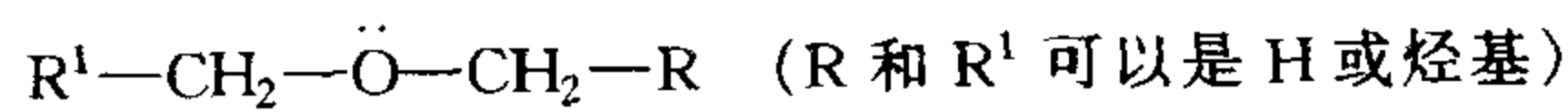


3-乙氧基-1-丁烯

第十一节 醚的构性相关分析

醚的种类较多,这里我们只选用脂肪族醚作代表来做它们的构性相关分析。

根据相关规则第一条,醚的性质是由其结构决定的,所以首先写出脂肪族醚的一般结构通式:



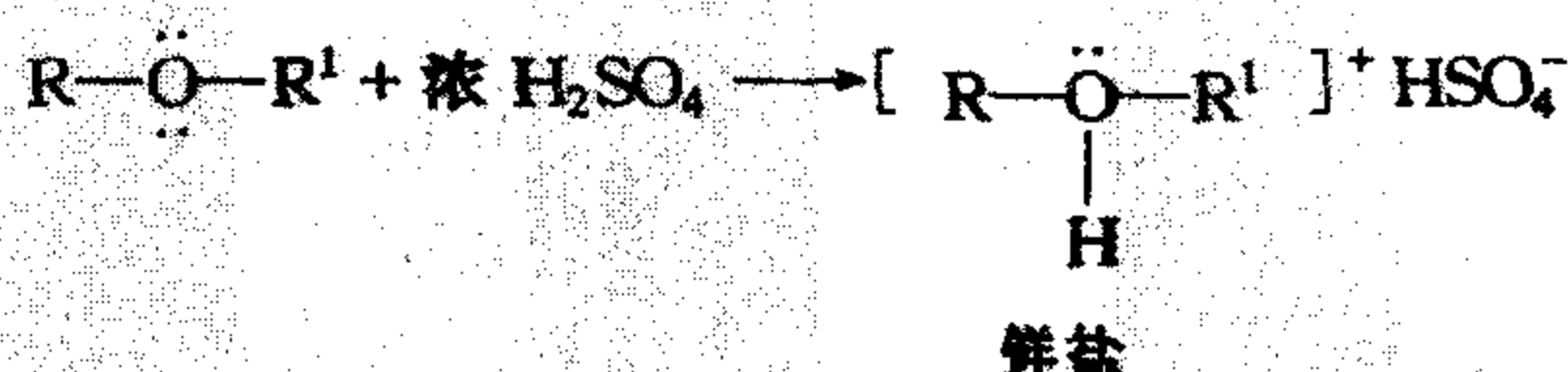
从上式可以看出,醚是由官能团(醚键 C—O—C)和烃基两部分组成的。因此,醚的性质是由官能团和烃基的结构决定的。在醚中,C—O—C 间的键角为 110° ,接近于甲烷分子中 H—C—H 间的键角 $109^\circ 28'$ 。这表明,醚键中的氧原子的外层电子发生了不等性的 sp^3 杂化。其中,两个 sp^3 杂化轨道被两个未共用电子对所占据,余下两个 sp^3 杂化轨道分别同两个烃基碳原子结合,生成了两个 O—C σ 键。由于氧上具有两对未共用电子对,所以醚是一个路易斯碱,由于两个烷基上的 +I 效应,更加增大了醚键氧上的电子云密度,所以与醇相比,醚是较强的路易斯碱,它能接受酸中的质子生成稳定的𓄆盐,或能同路易斯酸反应生成分子复合物。在 O—C 键中,氧原子的电负性比碳原子大得多,所以 O—C 键是一个强极性键,由于氧原子强的 -I 效应,致使醚分子中的 α 位碳原子带部分正电荷,因此在亲核试剂 HX 的作用下,醚能发生 C—O 键断裂,烃氧基为卤原子取代,生成卤代烃和醇(或酚)。氧原子的 -I 效应也使 α 位氢原子活性增加,故它们能被空气中的氧(或氧化剂)氧化,生成过氧化物(C—H 键断裂)。

综上解析,醚的主要化学反应归纳如下。

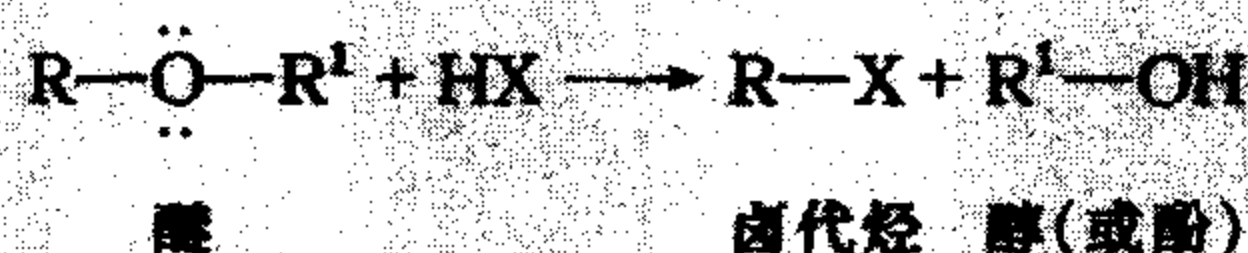
醚的主要化学反应

一、官能团的反应

(一) 生成𓄆盐 (氧原子上未共用电子对参与反应)

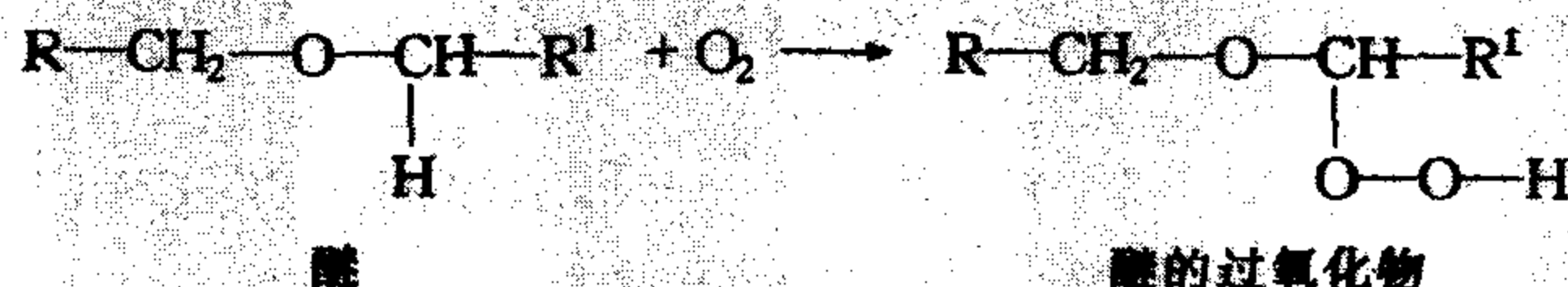


(二) 同氢卤酸反应 (O—C 键断裂)



氢卤酸的活性: $HI > HBr > HCl$

二、烃基的反应 (C—H 键的断裂)



第十二节 醚的性质

一、物理性质

大多数醚在室温下都是具有一定香味的液体。由于分子中没有同氧原子相连的氢,所以醚分子间不能形成氢键,故醚的沸点与相对分子质量相近的烷烃大致相同。例如,正庚烷(相对分子质量为 100)的沸点为 98℃,而甲基正戊醚(相对分子质量为 102)的沸点为 100℃。

醚不是线形分子,它有一个小的偶极矩(例如,乙醚的偶极矩为 $3.93 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$),所以醚是一个弱极性分子,加上醚中含有电负性较大的氧原子,故小分子的醚可以与水或醇等形成氢键,因此,它们在水中的溶解度比烷烃大,并能溶于许多极性溶剂中。

表 7-3 列出了某些醚的主要物理常数。

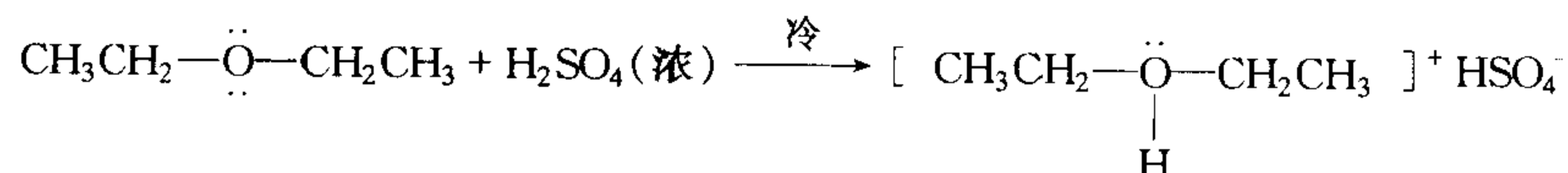
表 7-3 某些醚的主要物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度 d_4^{20}	溶解度 $\text{g}\cdot(100\text{g 水})^{-1}$
二甲醚	-138.5	-23.7	1.617(气)	3700 ^{18℃} mL
乙 醚	-116.3	34.6	0.708	7.5
二正丙醚	-122	90.1	0.752	微溶
二异丙醚	-60	68.5~69.0	0.725	0.2
二正丁醚	-97.9	142.4	0.773	<0.05
二苯醚	26.9	258.3	1.073	微溶
苯甲醚	-37.4	153.8	0.990	不溶
苯乙醚	-29.5	170	0.965	不溶
环氧乙烷	-111.7	10.7	0.887 ^{7℃} ₄	∞
1,4-二氧六环	11.8	101.4	1.034	∞

二、化学性质

(一) 官能团的反应

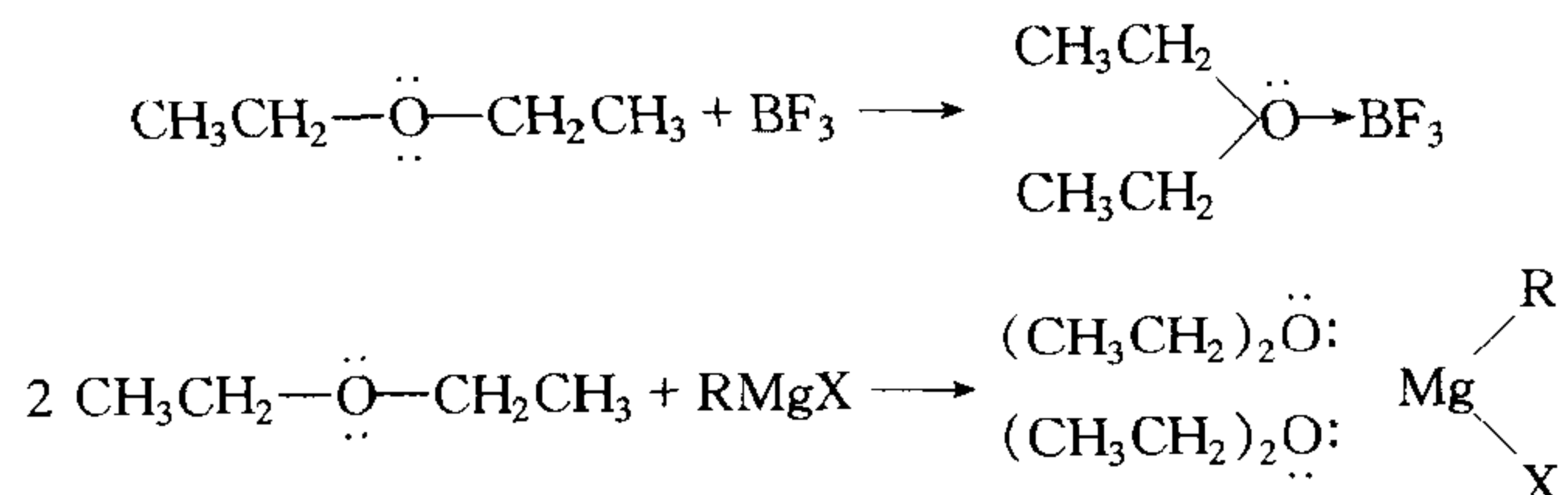
1. 生成𬀓盐 醚能同冷的浓强酸反应生成𬀓盐。例如:



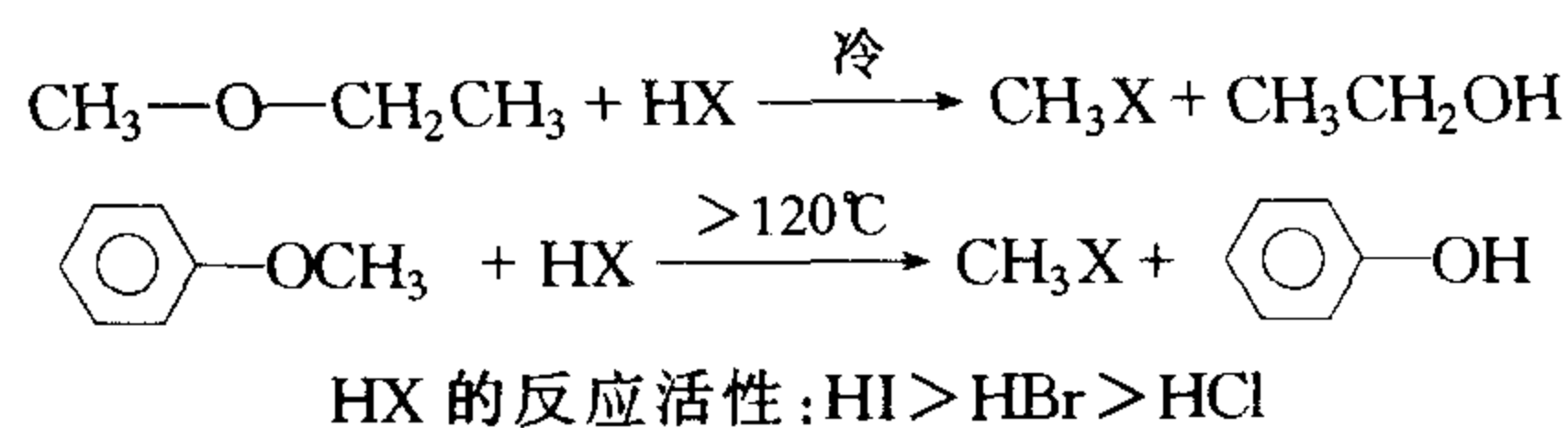
醚是一个弱碱,接受质子的能力也很弱,因此必须和浓强酸反应才能生成𬀓

盐。由于醚生成的铎盐易溶解于强酸中,故可利用此性质区别醚与烷烃或卤代烃,后两者均不溶于冷强酸。

醚还可以和路易斯酸如 BF_3 , AlCl_3 和 RMgX 等反应,生成分子复合物。例如:

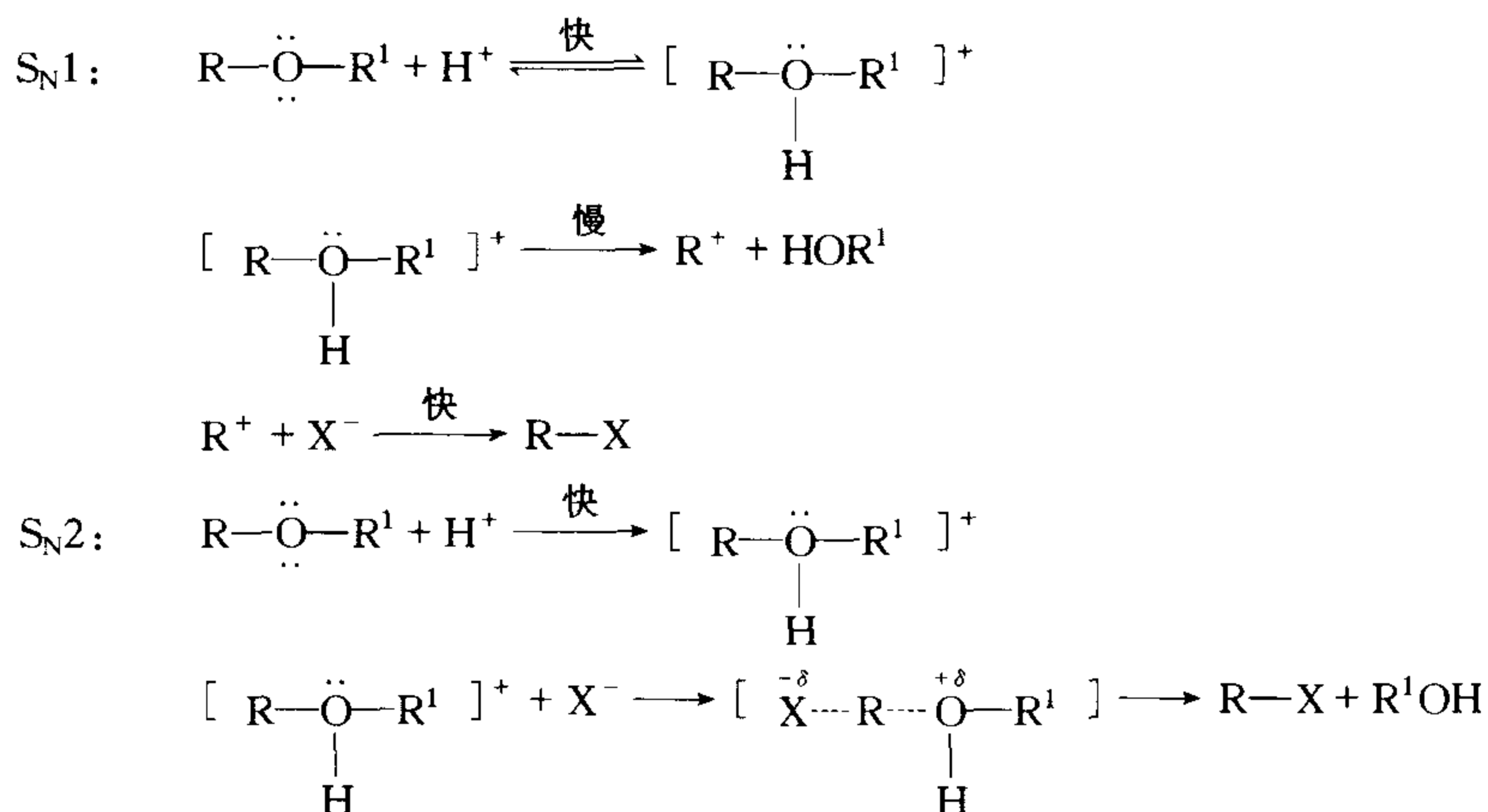


2. 同氢卤酸反应 醚类一般在加热的情况下同浓 HI 或 HBr 反应,醚键发生断裂,生成卤代烃和醇或酚。例如:



芳基烷基醚同 HI 酸发生反应时,总是烷氧键断裂,生成酚和卤代烷,这是因为氧原子和芳环之间形成了 $p-\pi$ 共轭体系, p 电子向芳环转移的结果,加强了氧同芳环上碳原子之间的 $\text{C}-\text{O}$ 键的原因。

醚和氢卤酸的反应属于亲核取代反应。根据反应条件和醚的结构,可以按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理或 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理进行反应:



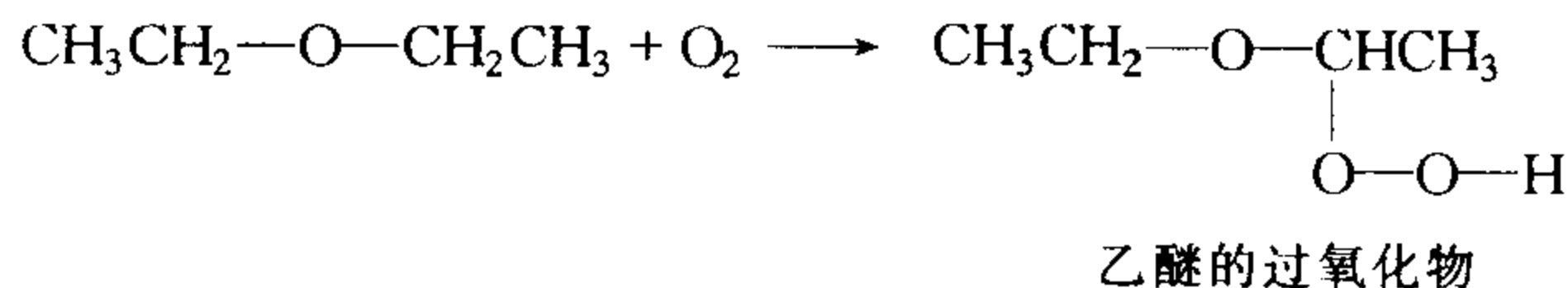
伯烷基醚易起 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应,叔烷基醚易起 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应。

甲基醚和乙基醚与 HI 的反应几乎定量地生成碘甲烷或碘乙烷。将反应生

成的碘甲烷或碘乙烷收集后再与 AgNO_3 反应以测定碘的含量,根据碘量可以推算出烷氧基的数量,这方法称为蔡塞尔(Zeisel S)烷氧基定量法。

(二) 烃基的反应

醚的 α 位碳原子上连有氢时,能被空气中的氧氧化而生成过氧化物。例如:



有机化合物放置在空气中,其 $\text{C}-\text{H}$ 键自动地氧化成 $\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 基团的反应,称做自氧化反应。

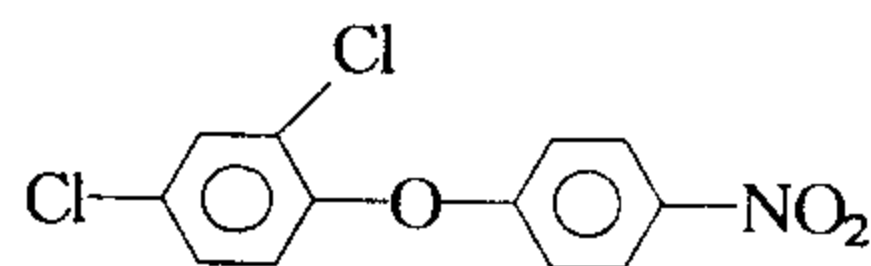
醚的过氧化物不易挥发,在受热或受到摩擦时,很容易发生爆炸。所以,在蒸馏乙醚前,一般应检查是否含有过氧化物。常用的检查方法是用碘化钾淀粉试纸,若存在过氧化物,试纸显蓝色。除去乙醚中过氧化物的方法是向其中加入硫酸亚铁或亚硫酸钠等还原剂以破坏过氧化物。

问题 7-5 用无水 HBr 同甲基仲丁基醚反应,生成溴甲烷和仲丁醇。得到的仲丁醇构型与原料相同否? 为什么?

第十三节 醚的代表化合物

一、除草醚

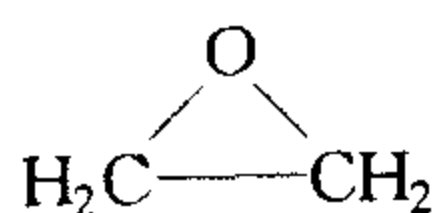
除草醚的系统名称为 2,4-二氯-4'-硝基二苯醚:



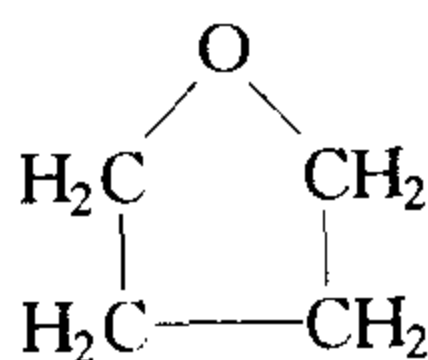
它是黄色针状晶体,熔点为 $70 \sim 71^\circ\text{C}$ 。难溶于水,易溶于乙醇等有机溶剂中。它是一种对人畜安全和效果良好的除草剂,可杀死大多数一年生杂草,如稗草、鸭舌草、牛毛草和马唐等。

二、环氧化合物

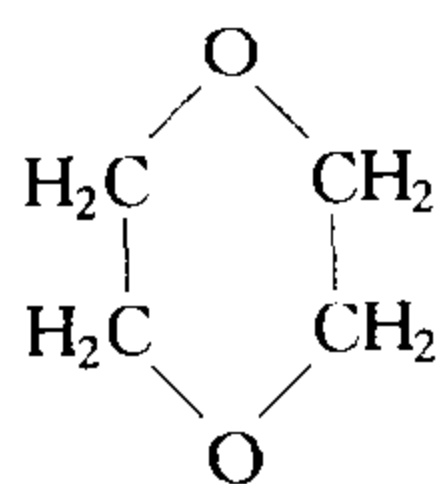
环氧化合物又叫内醚。它们的分子结构中,氧原子参与环的组成。常见的环氧化合物有环氧乙烷、四氢呋喃和 1,4-二氧六环等。



环氧乙烷

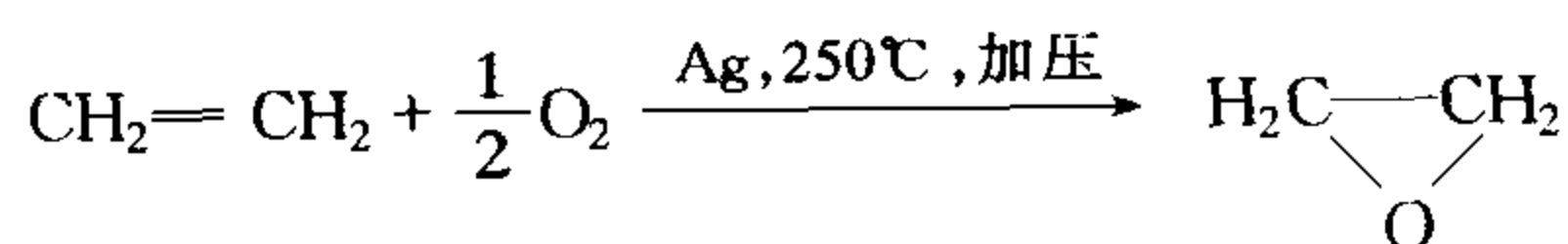


四氢呋喃

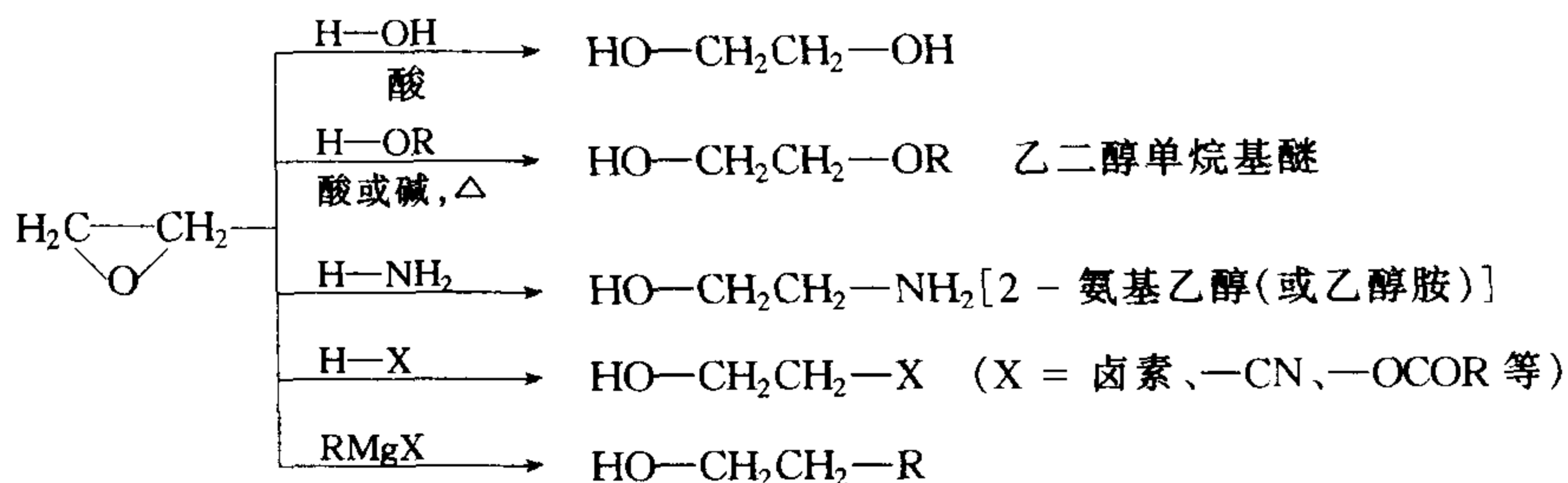


1,4-二氧六环

环氧乙烷是一种重要的有机合成原料。在工业上,它可以由乙烯与氧在银催化下合成:



在环氧乙烷分子中由于三元环的张力大,所以它的化学性质很活泼,容易同许多含活泼氢的化合物反应,发生 C—O 键开裂,生成双官能团化合物:

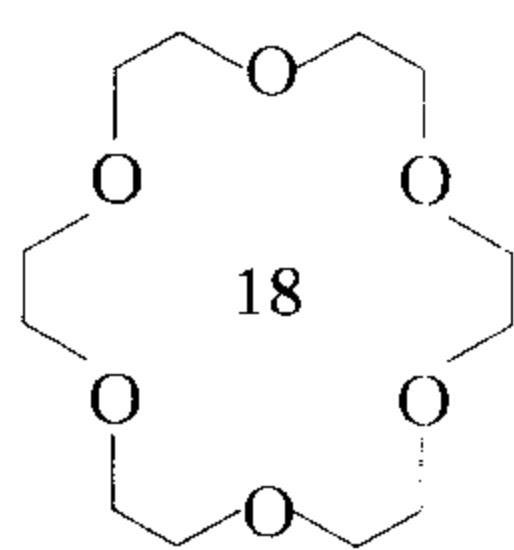


由环氧乙烷生成的乙二醇、乙二醇单烷基醚、乙醇胺以及其它各种化合物都是重要的化工产品,例如乙二醇单烷基醚是良好的溶剂,乙醇胺类可作为乳化剂等。环氧乙烷同格氏试剂的反应可以得到增加两个碳原子的伯醇,这个反应在有机合成上常用来增长碳链。

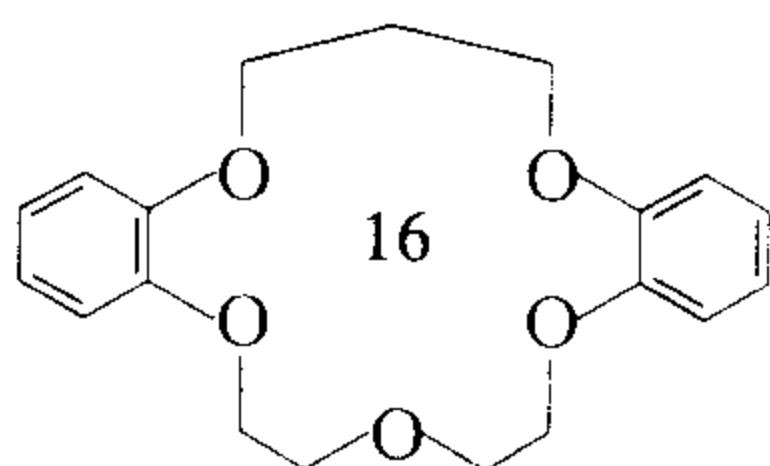
四氢呋喃和 1,4-二氧六环是实验室和工业上常用的有机溶剂。

三、冠醚

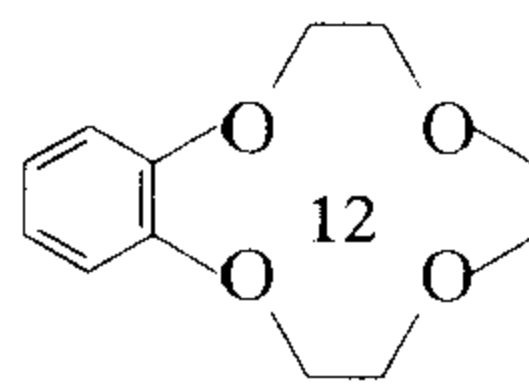
冠醚是一类大环多醚。由于第一个被合成出的大环多醚的结构很像西方的王冠,故有冠醚之称。并由此而产生了它们的特殊命名法。此命名法的要点为: 1. 把冠上并合的环烷基名称和数目作为词头; 2. 用阿拉伯数字表示组成多醚环的原子总数并将其写在环烷基词头之后,二者中间用一短线连接; 3. 原子总数后再用一短线连接“冠”字; 4. 在“冠”字后用一短线连结多醚环中的氧原子数。例如:



18-冠-6



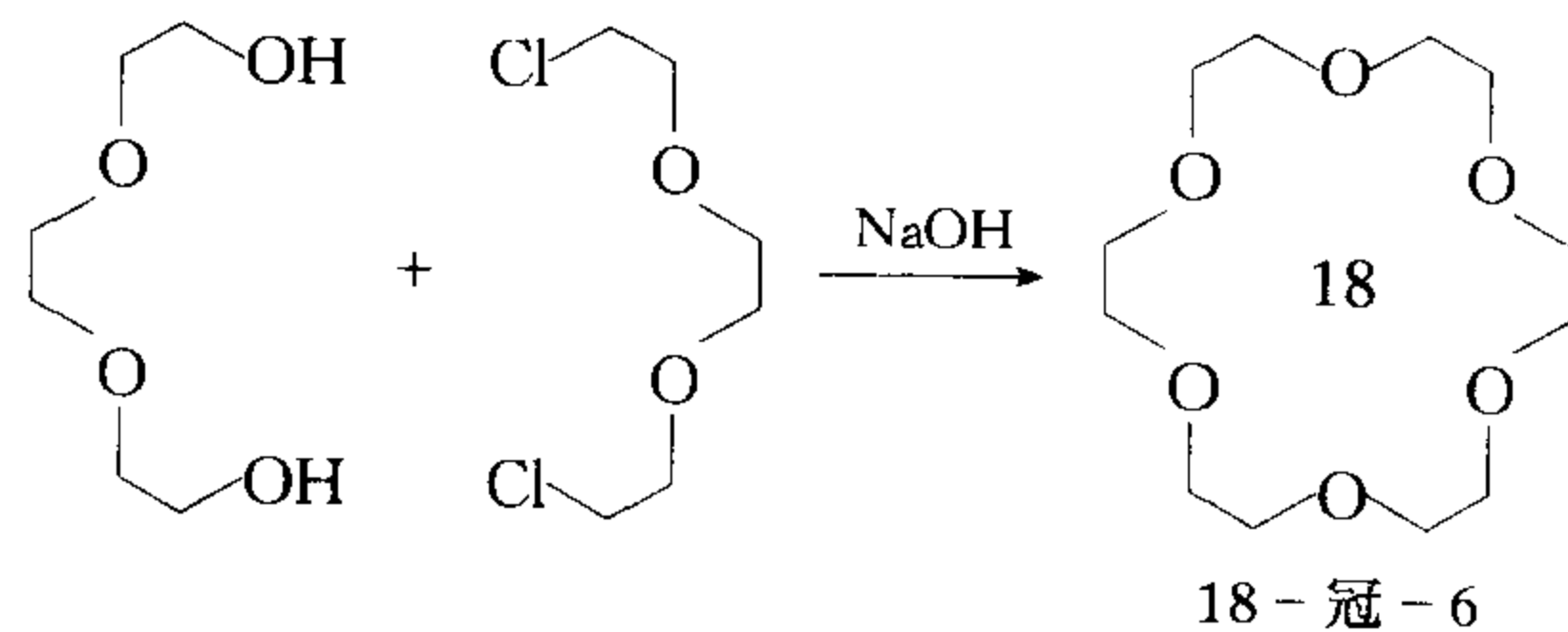
二苯并-16-冠-5



苯并-12-冠-4

书写冠醚结构时,并合的环烷基和氧原子位置安排应尽可能对称,并将组成环的原子总数写在环内,以便识别。

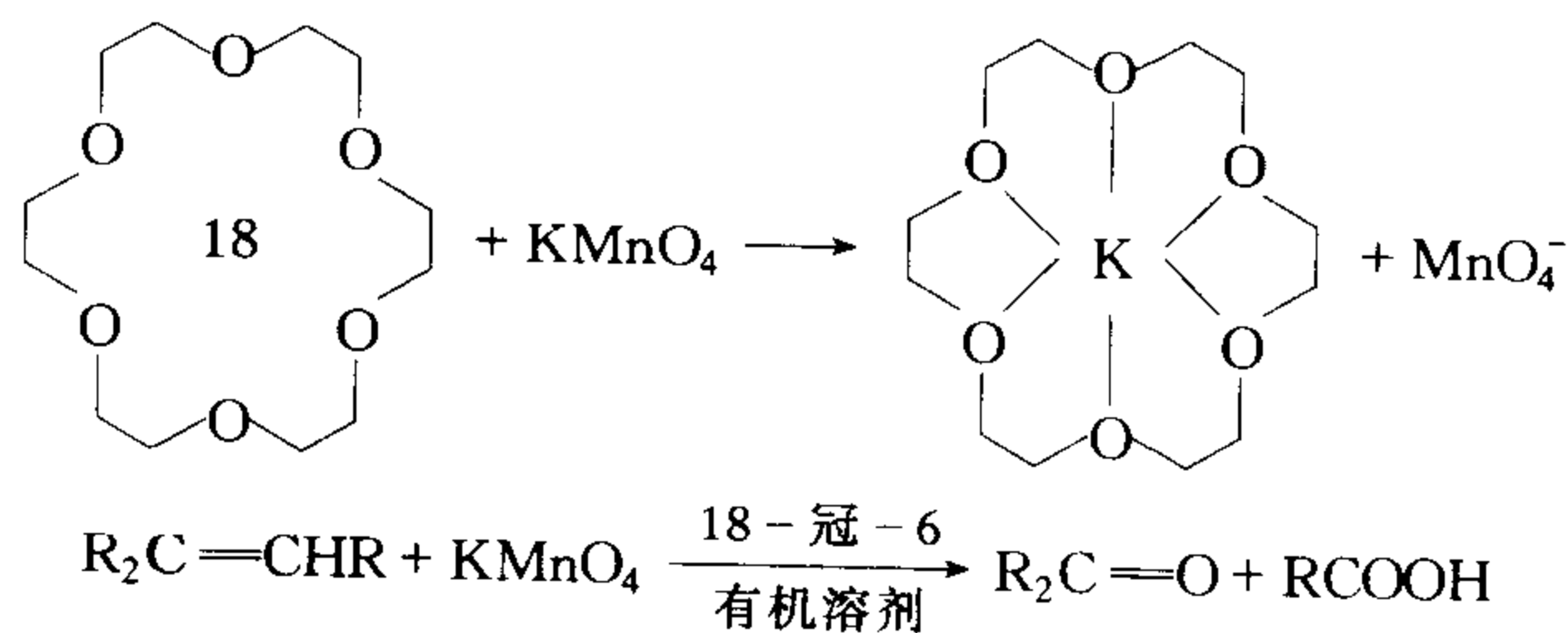
冠醚一般是由聚乙二醇与二氯代醚通过威廉姆逊反应合成的:



18-冠-6

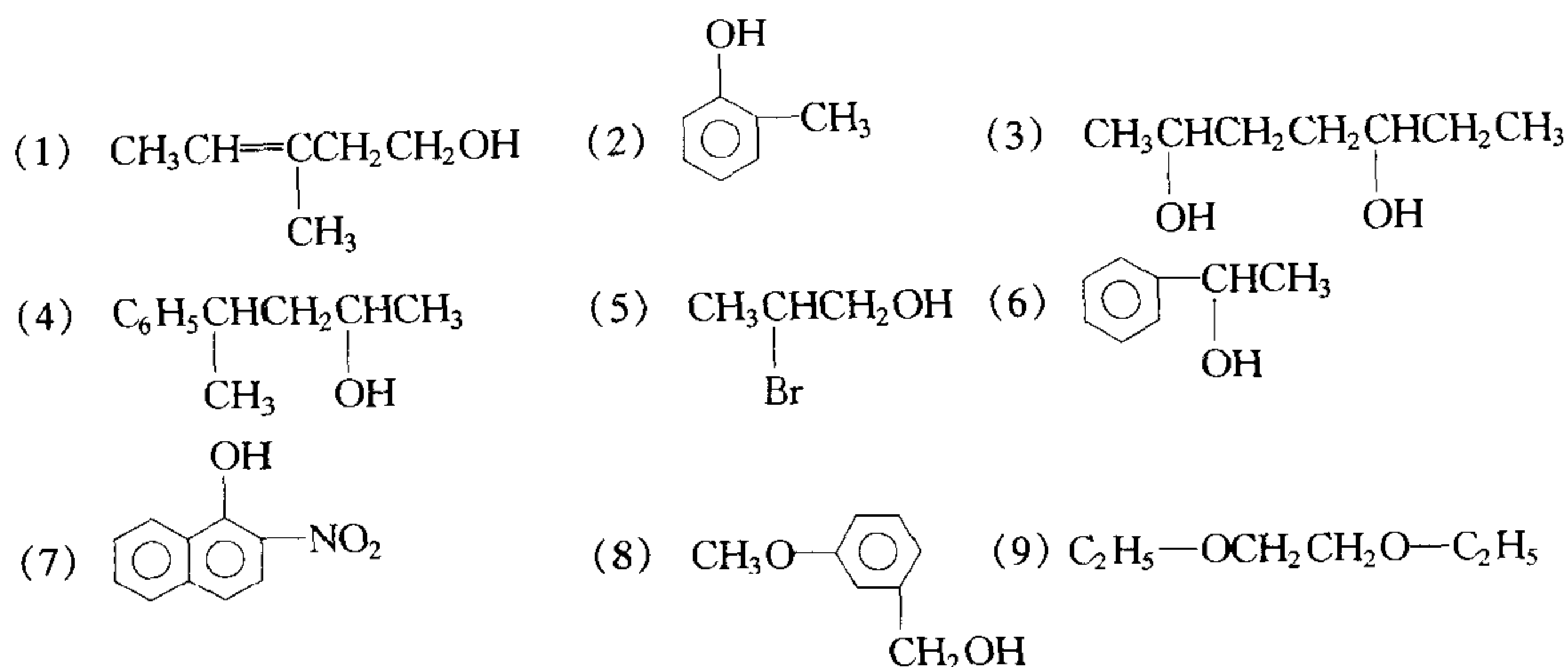
冠醚分子中氧原子含有未共用电子对,可以与金属离子形成配合物。不同冠醚环的大小不同,故可容纳不同大小的金属离子。例如,12-冠-4只能容纳 Li^+ ,故只能同 Li^+ 配合,不能与其它金属离子配合。而18-冠-6则能与 K^+ 及 Hg^{2+} 离子配合。却不能与 Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} 等金属离子形成配合物。因此,冠醚的一个重要用途就是分离金属离子。

冠醚的另一个重要用途是作为相转移催化剂。它能将有机酸盐或无机酸盐的阳离子套在环里带进有机溶剂,同时相应的阴离子也随之进入有机溶剂,且具有较高的游离性,所以它能将某些不均相之间的反应变为在均相中进行,有效地提高了反应速率。例如,用 KMnO_4 氧化烯烃时,由于 KMnO_4 不溶于有机溶剂,所以难于发生反应。当在反应液中加入18-冠-6后,由于冠醚的环套住了 K^+ ,故也将 MnO_4^- 带入有机溶剂中,因为反应在均相中进行,故能顺利完成。



习 题

1. 命名下列化合物:



2. 写出下列化合物的结构式:

- (1) 2,3-二甲基-2,3-丁二醇 (2) 1-甲基环戊醇 (3) 二苯醚
 (4) 3,3-二甲基-1-环己醇 (5) 苦味酸 (6) 2,4-二甲基苯甲醇
 (7) 2,6-二硝基-1-萘酚 (8) 乙二醇二甲醚 (9) 2-丁烯-1-醇
 (10) 苯并-12-冠-4 (11) 间氯苯酚 (12) 二苯并-14-冠-4

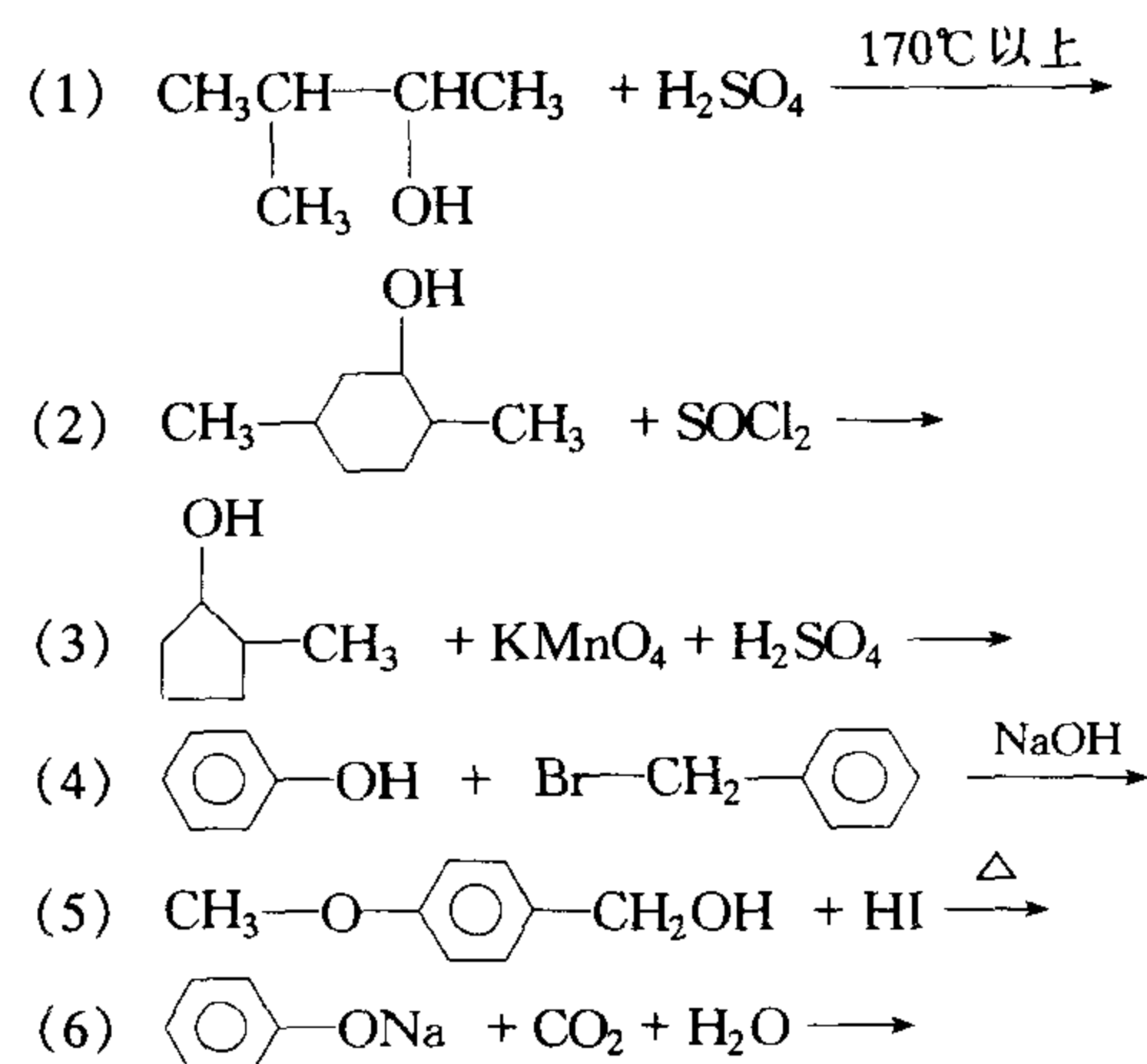
3. 写出下列醇在硫酸作用下发生消除反应的产物:

- (1) 1-丁醇 (2) 2-丁醇 (3) 2-甲基-2-丙醇
 (4) 3-甲基-1-苯基-2-丁醇 (5) 1-乙基-环己-3-烯-1-醇

4. 下列化合物能否形成氢键? 如能形成, 请说明是分子内氢键还是分子间氢键?

- (1) 甲醇 (2) 乙醚 (3) 甘油 (4) 顺-1,2-己二醇
 (5) 间苯二酚 (6) 邻硝基苯酚 (7) 苯甲酸 (8) 间氯苯酚

5. 完成下列反应方程式:



6. 完成下列合成(无机试剂任选):

- (1) 由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 合成 $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (2) 由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

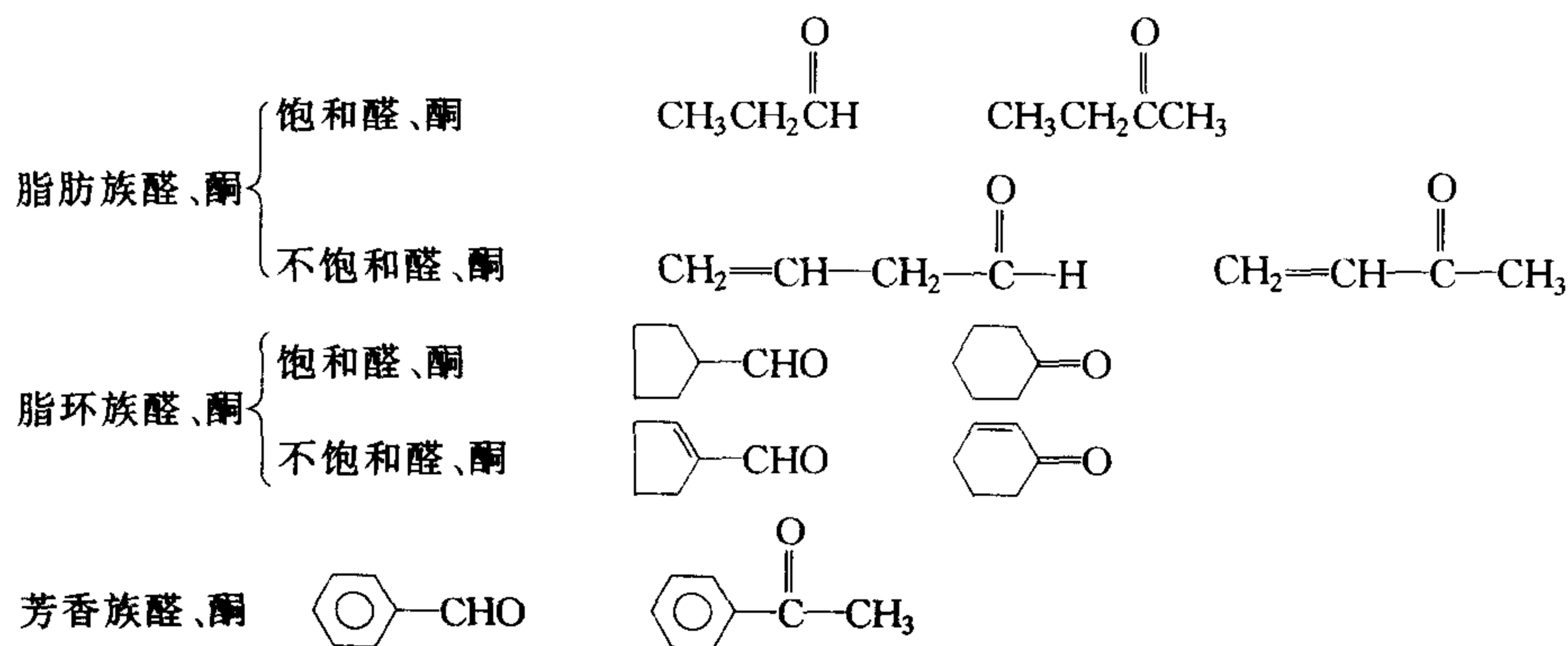
第八章 醛、酮、醌

醛和酮的分子中都含有羰基(>C=O),故总称为羰基化合物。羰基与两个烃基相连接的化合物叫做酮($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}'$),酮分子中的官能团 $\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-$ 叫做酮基;羰基至少与一个氢原子相连接的化合物叫做醛($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$),醛分子中的官能团 $\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{C}-\text{H}$ 叫做醛基。从结构上看,醌是一种特殊的不饱和环状二酮,因此把醌与醛、酮放在一起进行讨论。

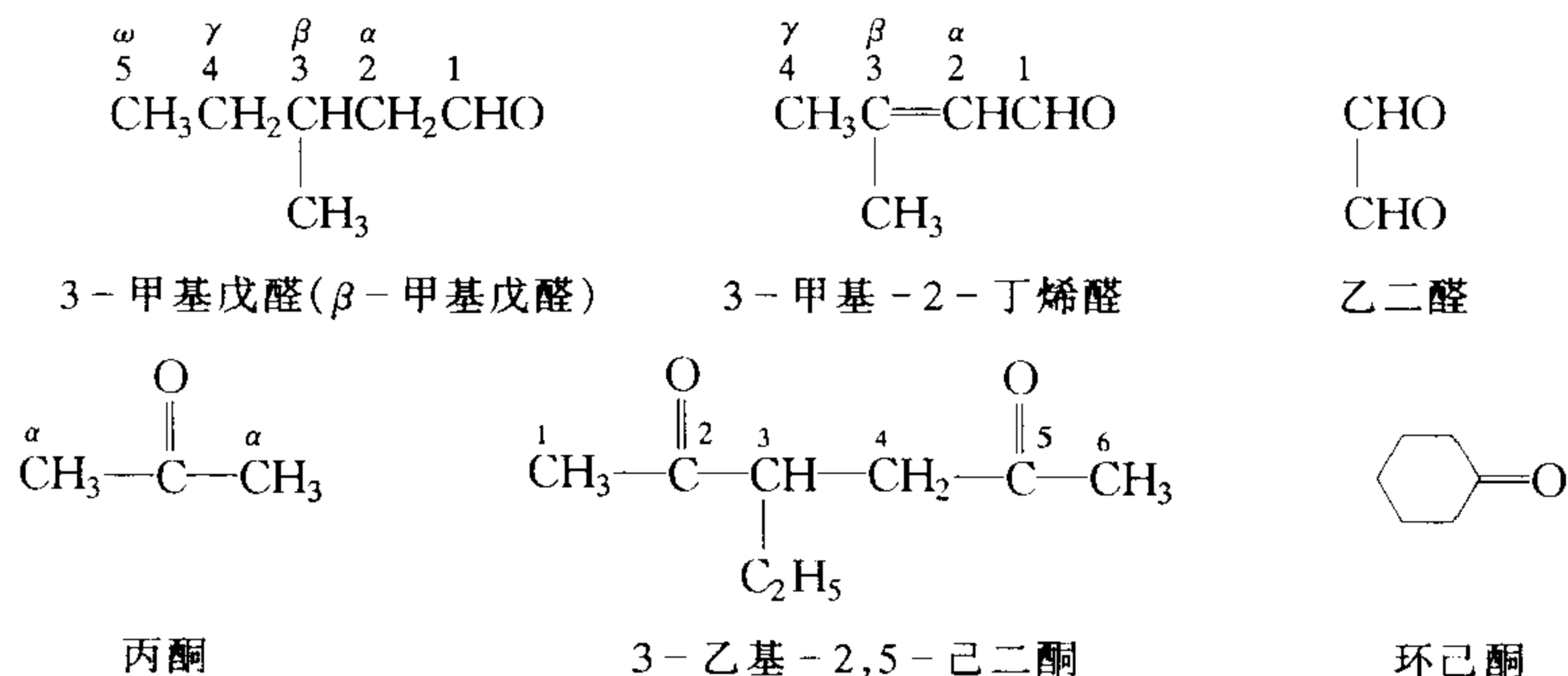
I. 醛 和 酮

第一节 醛和酮的分类和命名

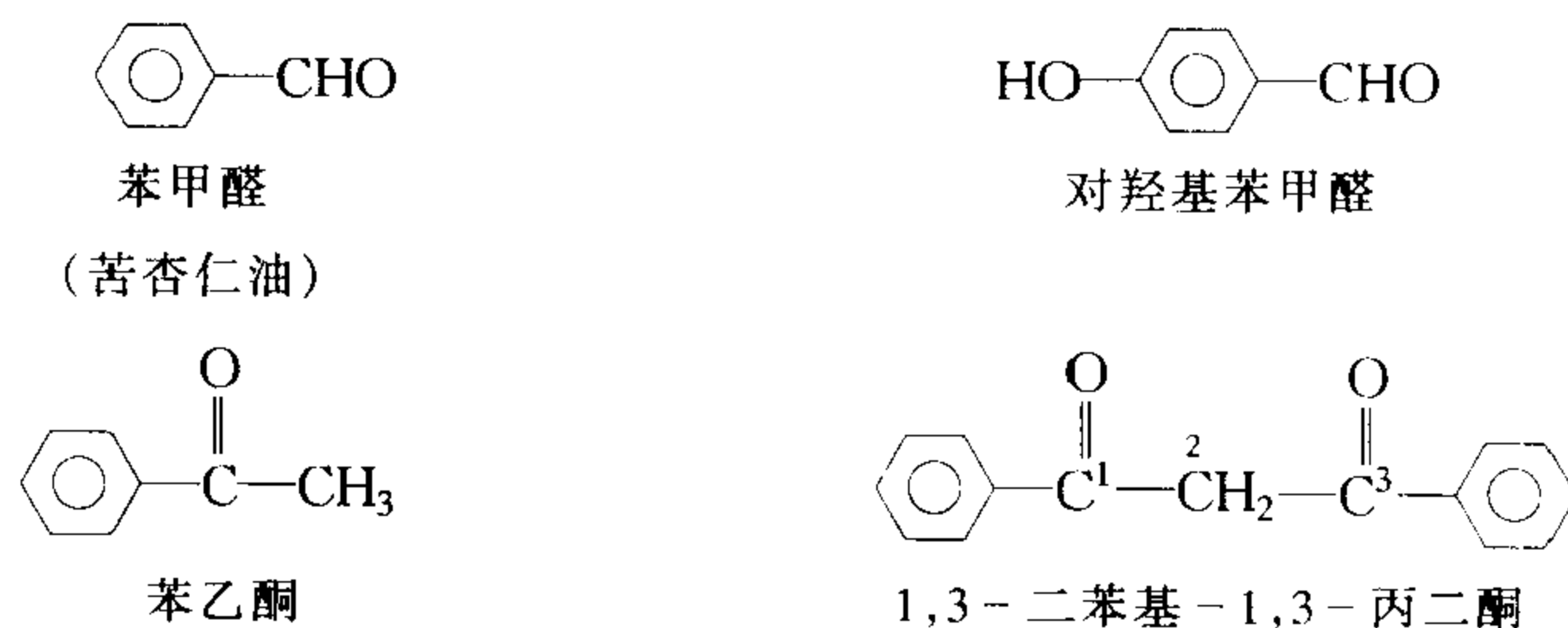
根据分子中烃基的不同,醛、酮可以分为脂肪族醛、酮,脂环族醛、酮和芳香族醛、酮三类。在脂肪族和脂环族醛、酮中,根据烃基所含碳氢比例不同又可分为饱和醛、酮和不饱和醛、酮。根据醛、酮分子中羰基数目的不同,则又可分为一元醛、酮,二元醛、酮和多元醛、酮等。例如:



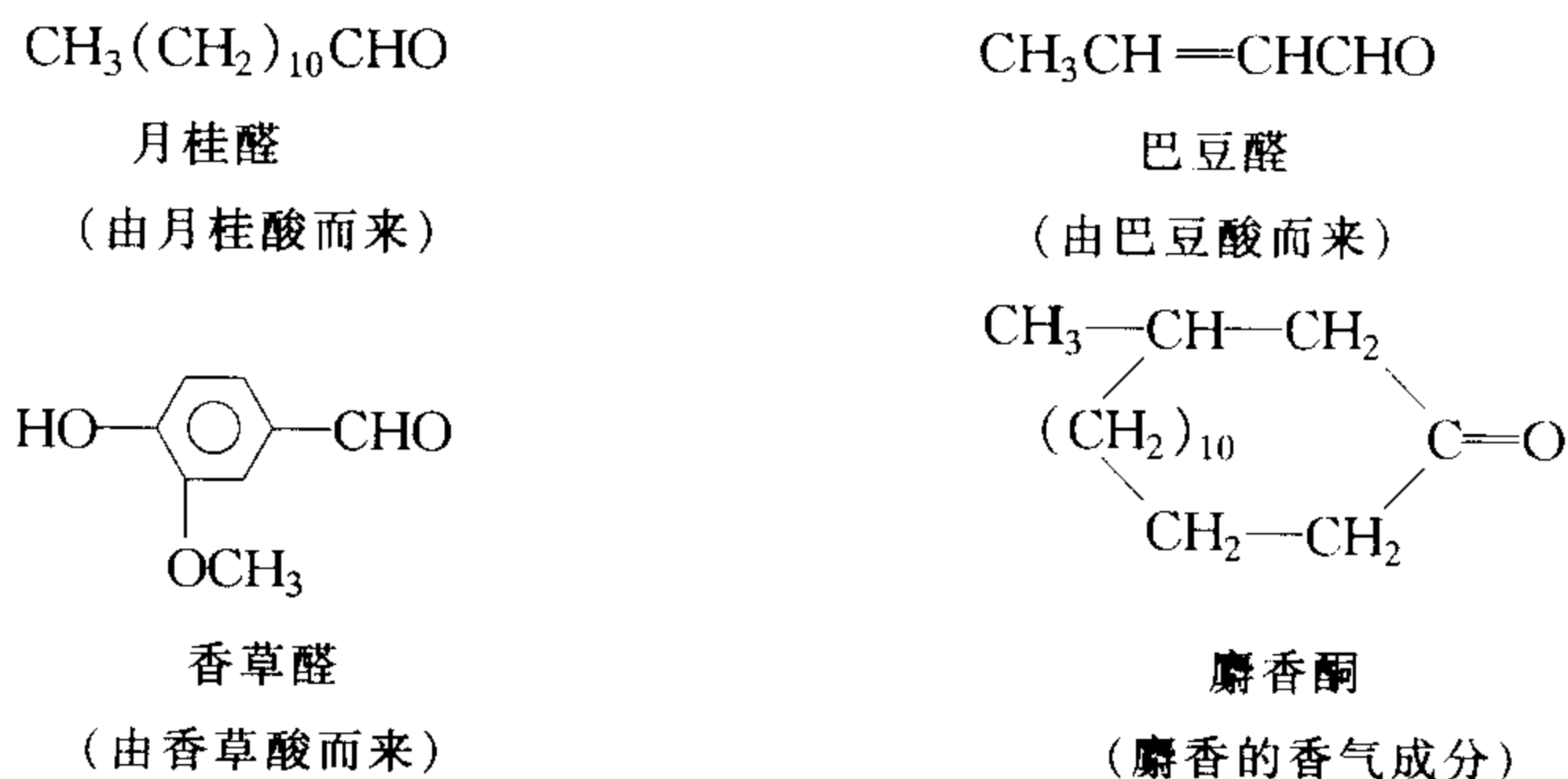
脂肪族醛、酮的系统命名法是选择包括羰基碳原子在内的最长碳链作为主链,按照主链碳原子数称为某醛或某酮。主链碳原子的编号,醛类从醛基碳原子开始,而酮类则从离酮基最近的一端开始。由于醛基的编号总是在第一位,故醛基的位次在名称中都省去。主链碳原子的位次也可以用希腊字母 α 、 β 、 γ ... 来表示。采用希腊字母编号时,必须从与官能团直接相连的碳原子开始。例如:



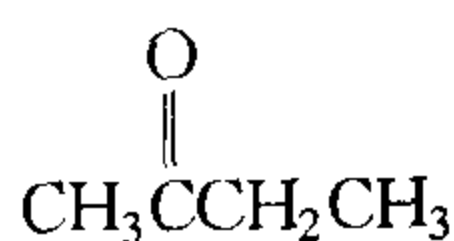
芳香族醛、酮常将芳香基作为取代基来命名。例如:



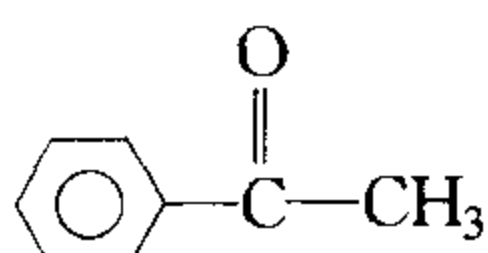
有些醛和酮常用俗名(又称习惯名称),所谓俗名,就是根据物质的来源或性质叫出的名称。醛的俗名一般是按照把它们氧化后得到的羧酸名称而来。例如:



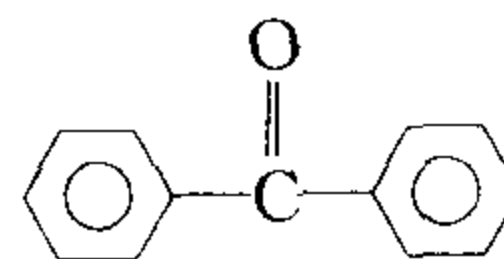
简单的酮类常用普通命名法命名,即按酮基所连的两个烃基名称来命名。命名时,简单的基放在前面,复杂的基放在后面,最后加上“(甲)酮”。例如:



甲基乙基甲酮(甲乙酮)



甲基苯基甲酮

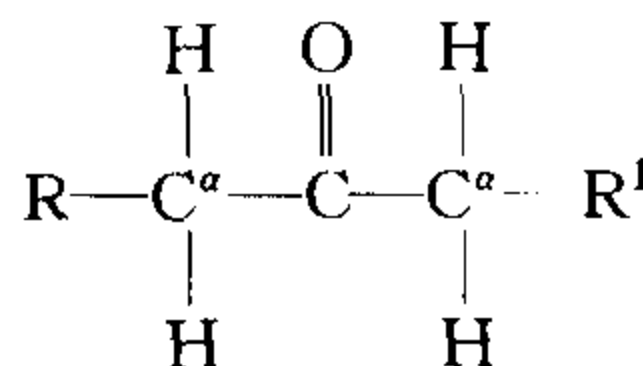
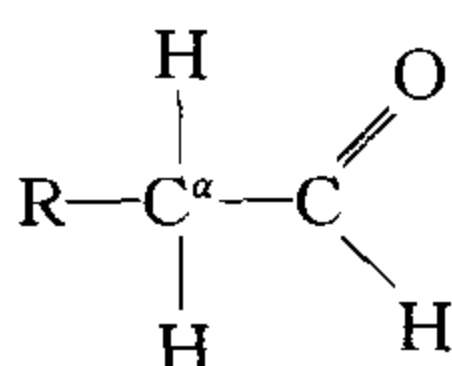


二苯甲酮(二苯酮)

问题 8-1 写出分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 的所有醛、酮的构造式,并用系统命名法命名。

第二节 醛和酮的构性相关分析

下面我们仅以一元醛、酮为代表来做醛、酮的构性相关分析。一元醛、酮的结构通式如下(除甲醛外):



(R 和 R^1 可以是氢或烃基)

羰基($\text{C}=\text{O}$)是醛、酮的共同官能团,根据相关规则第一条,羰基的结构决定着醛、酮的主要性质。在羰基中,碳原子处于 sp^2 杂化状态,它的三个 sp^2 杂化轨道分别与氧原子和另外两个原子形成了三个 σ 键,所以,这些成键原子都处于同一平面上,键角接近于 120° ,羰基碳原子上未杂化的 p 轨道与氧原子的 p 轨道平行重叠形成了一个 π 键。正由于碳氧双键中有一个 π 键,所以它和碳碳双键一样,容易发生加成反应。在碳氧双键中,由于氧原子的电负性大于碳原子,因此,羰基上的 π 电子云强烈地偏向氧原子一方,致使碳原子带部分正电荷,氧原子带部分负电荷。因此,碳氧双键是一个强极性键,如图 8-1 所示。



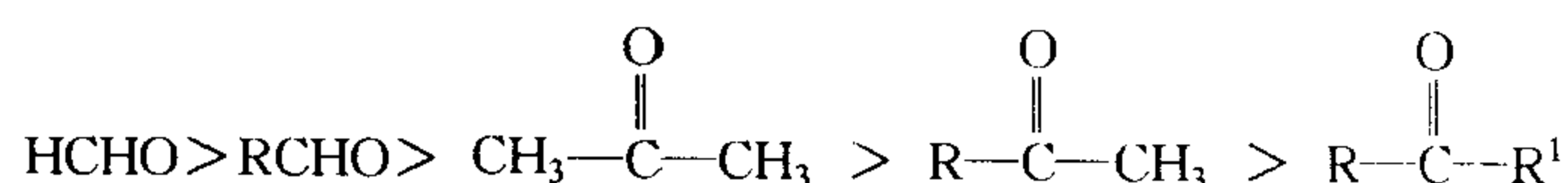
图 8-1 碳氧双键中 π 电子云分布示意图

根据相关规则第二条,化学键不同,其断裂方式和断裂的难易程度也不同。由于碳氧双键和碳碳双键是两类不同的化学键,因此它们的断裂方式和断裂的难易程度是不相同的。另外,由于氧负离子中间体比碳正离子中间体稳定,所以在碳氧双键的加成中,富电子试剂总是首先进攻显正电性的羰基碳原子,以形成

较稳定的氧负离子中间体。所以碳氧双键的电子云分布状态不但决定了醛、酮的典型反应是亲核加成反应,而且决定了亲核试剂加成的部位。醛、酮加成的亲核试剂主要有 HCN、 NaHSO_3 、氨的衍生物、HOR 和格氏试剂等。醛、酮的羰基 π 键除发生亲核加成外,还可以在催化剂(Ni、Pd、Pt)的催化下加氢或在金属氢化物还原剂作用下加氢,生成相应的醇(π 键断裂)。醛、酮的碳氧双键在一些特殊的还原剂(如锌汞齐和浓盐酸、肼和氢氧化钠等)作用下发生断裂,结果羰基被还原成亚甲基,醛、酮直接转变成相应的烃($\text{C}=\text{O}$ 双键断裂)。

由于羰基氧原子的 $-I$ 效应,致使与羰基相连的 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键也能发生氧化断裂作用,生成氧化态更高的产物。例如,在酸性条件下,用高锰酸钾等强氧化剂能把醛氧化成酸($\text{C}-\text{H}$ 键断裂),把酮氧化成小分子的酸($\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键断裂);在碱性条件下,吐伦(Tollen)试剂等弱氧化剂能把醛氧化成酸,而酮无反应;在浓碱条件下,无 α -氢原子的醛可以发生分子间的氧化还原反应。

根据相关规则第三条,物质的分子是一个有机整体,所以组成物质分子的部分之间必定相互制约和影响。醛、酮亲核加成反应的活性不仅与羰基碳原子的正电性强弱成正相关,而且与羰基碳原子上所连的基团影响有关,当羰基碳原子上连有斥电子基团时,使羰基碳原子的正电性减弱,从而降低了醛、酮亲核加成活性;而当羰基碳原子上连有吸电子基团时,增强了羰基碳原子的正电性,其结果增大了醛、酮的亲核加成活性。另外羰基碳原子上连接的基团体积愈大,对亲核试剂的空间阻碍作用愈大,醛、酮亲核加成的活性也愈低。由于醛羰基上至少连有一个体积最小的氢原子,所以醛的活性都比酮大。对于酮来说,甲基酮的空间阻碍作用最小,因此它的活性仅小于醛。脂肪族饱和醛、酮亲核加成的活性次序为:



在芳香族醛、酮中,羰基和芳环发生了 $\pi-\pi$ 共轭,芳环上的电子云向羰基发生转移,使羰基碳的正电性减弱,因此,芳香族醛、酮的亲核加成活性一般都比脂肪族醛、酮小。

在具有 α -氢原子的醛、酮中,由于羰基同 α -氢原子产生的超共轭效应和羰基的 $-I$ 效应的双重作用,使醛、酮 α 位的 $\text{C}-\text{H}$ 键极性增加,氢原子变得很活泼,在一定的条件下,能被卤原子取代,生成卤代醛、酮类($\text{C}-\text{H}$ 键断裂)或卤仿($\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂)。

醛、酮分子虽然具有较强的极性,但分子间不能形成氢键,故其沸点比相应的醇低。由于它们的羰基能与水中的氢形成氢键,因此低级醛、酮可溶于水。

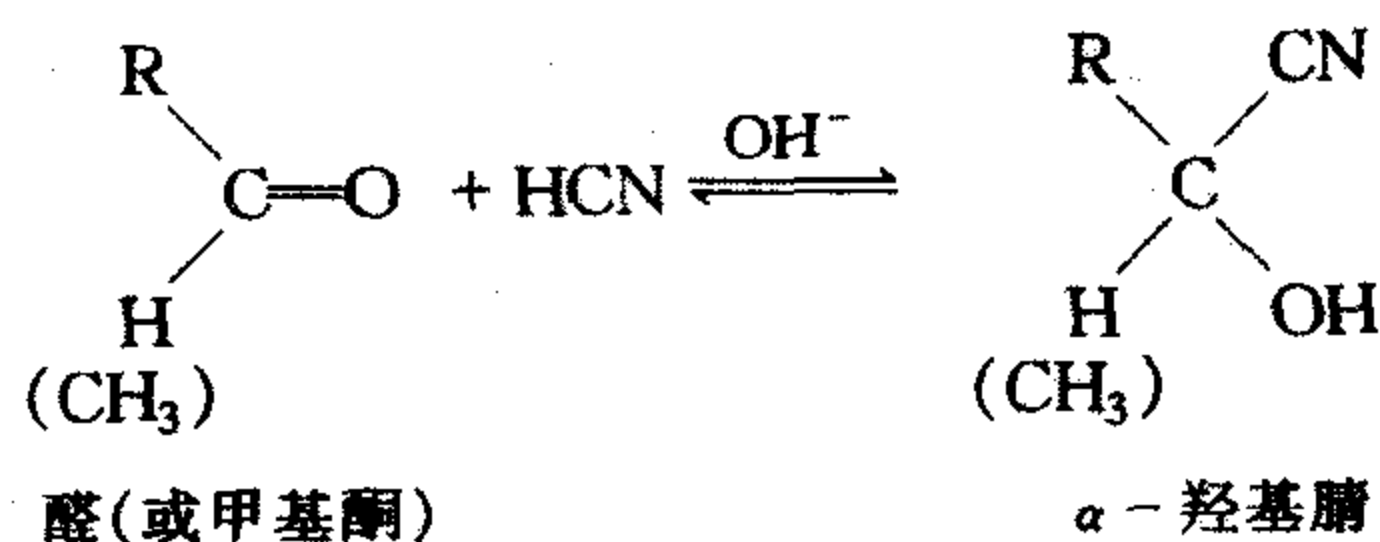
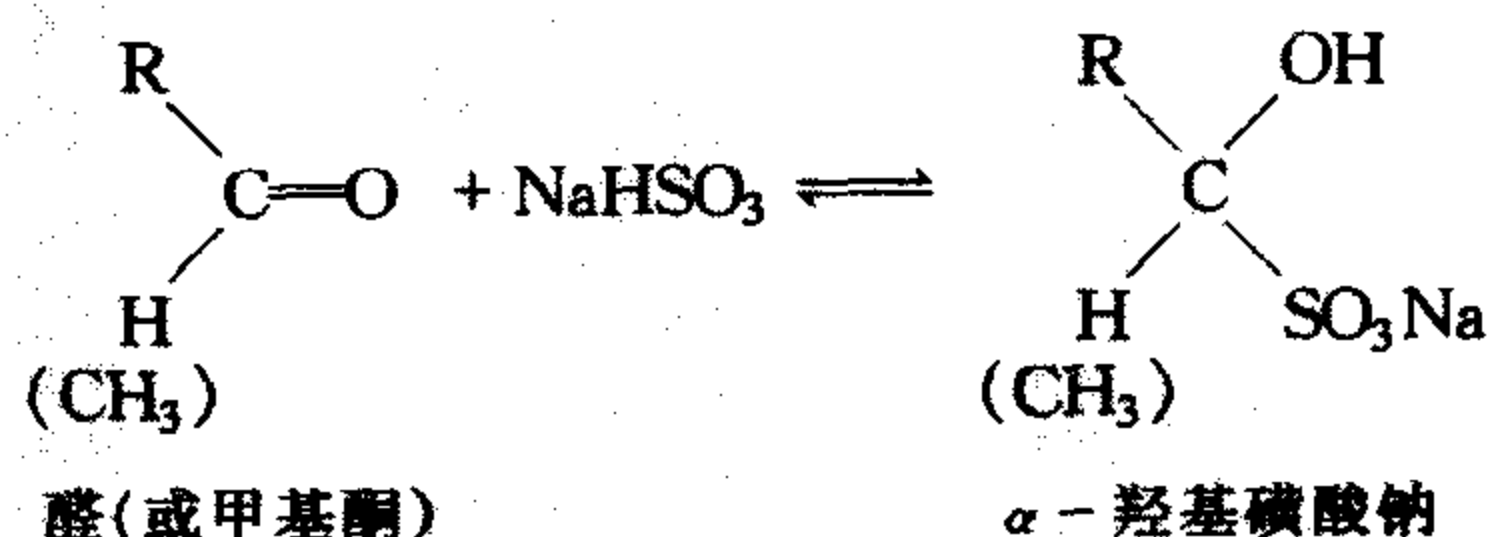
综上解析,醛和酮的主要化学反应归纳如下。

醛和酮的主要化学反应

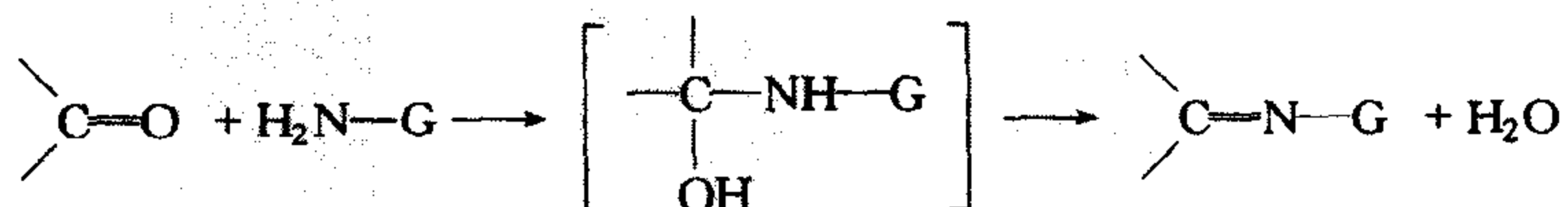
一、官能团的反应

(一) 加成反应 (π 键的断裂)

1. 与 HCN 的加成反应

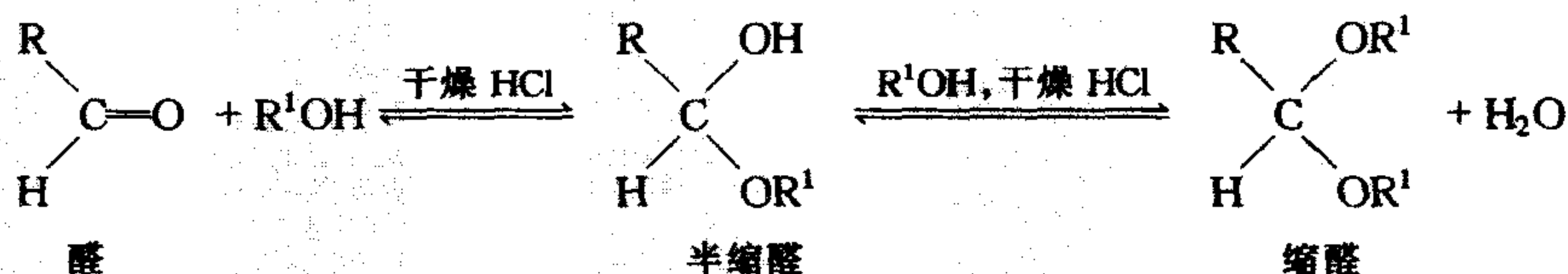
2. 与 NaHSO_3 的加成反应

3. 与氨的衍生物的加成反应

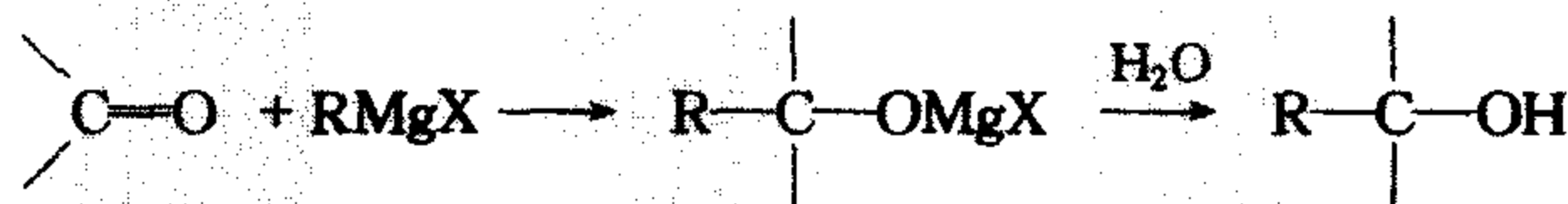


氨的衍生物一般指伯胺 (H_2NR)、羟胺 (H_2NOH)、肼 (H_2NNH_2)、苯肼 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$) 和氨基脲 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NHCONH}_2$) 等。

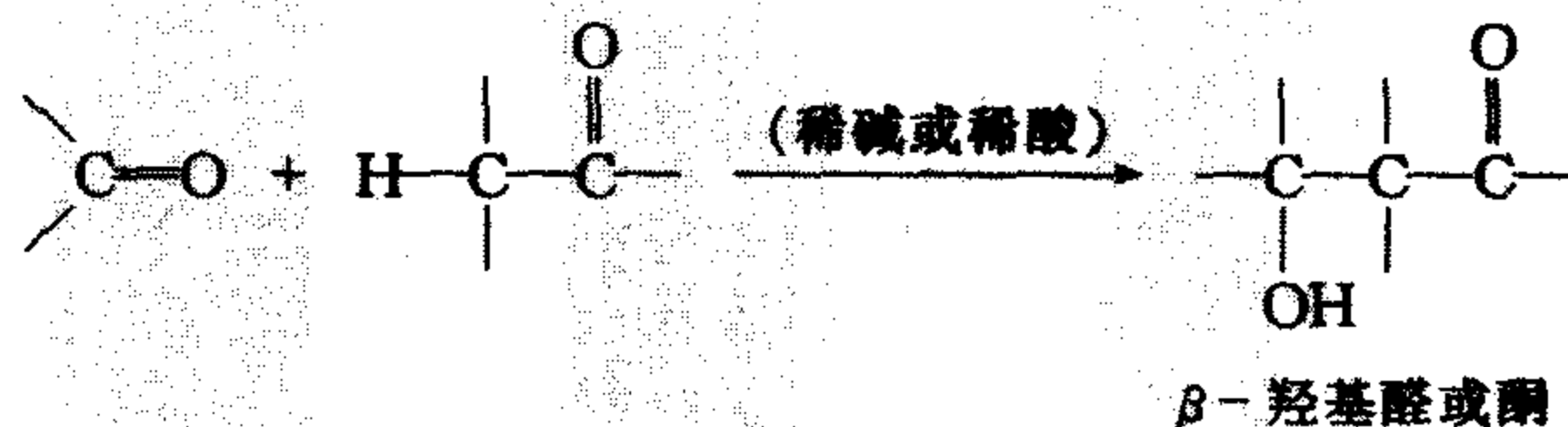
4. 与醇的加成反应



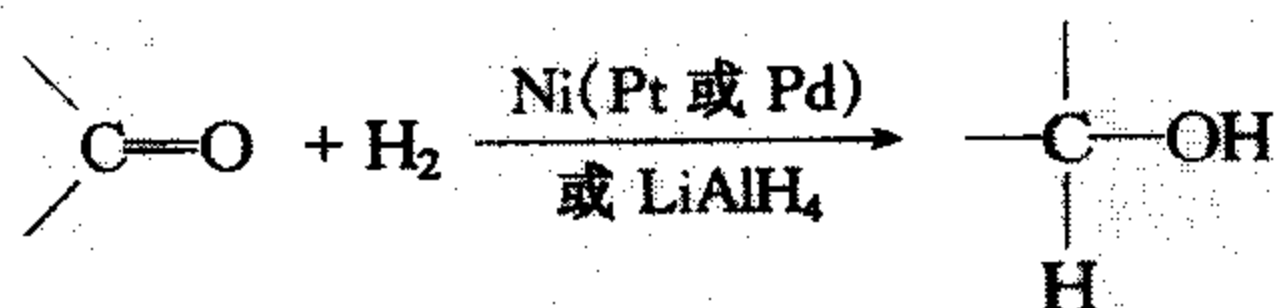
5. 与格氏试剂的加成反应:



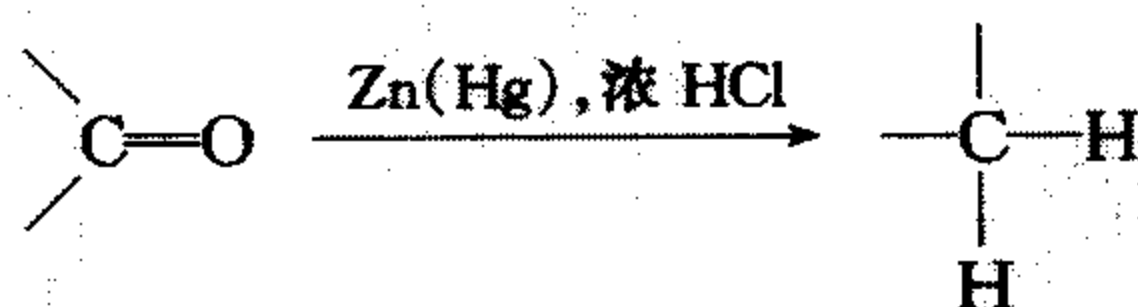
6. 羟醛缩合反应:

(二) 还原反应 (π 键断裂或 $\text{C}=\text{O}$ 双键断裂)

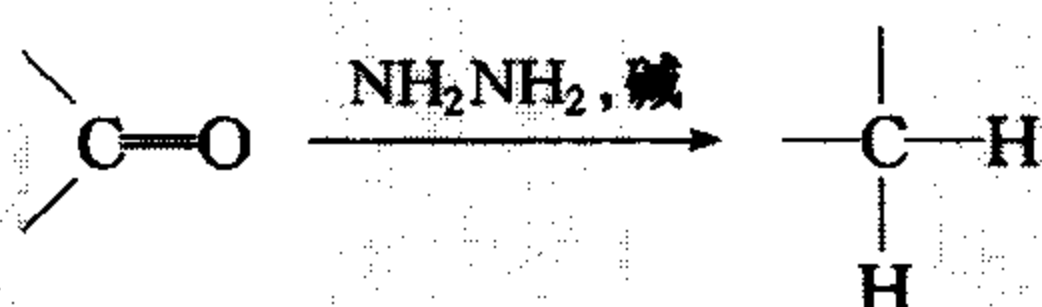
1. 加氢反应:



2. 克莱门森(Clemmensen E)还原反应

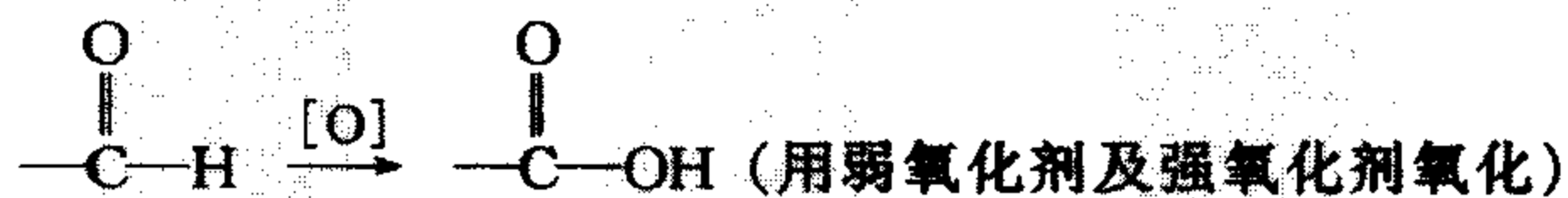


3. 武尔夫-克日聂尔(Wolff-Кижнер)-黄鸣龙反应

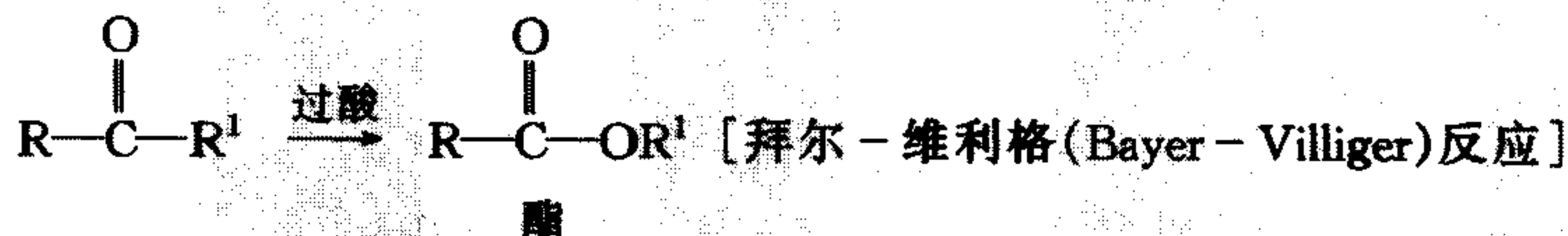
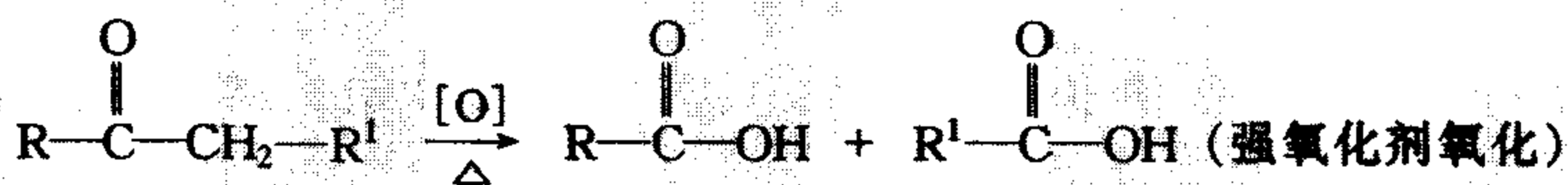


(三) 氧化反应

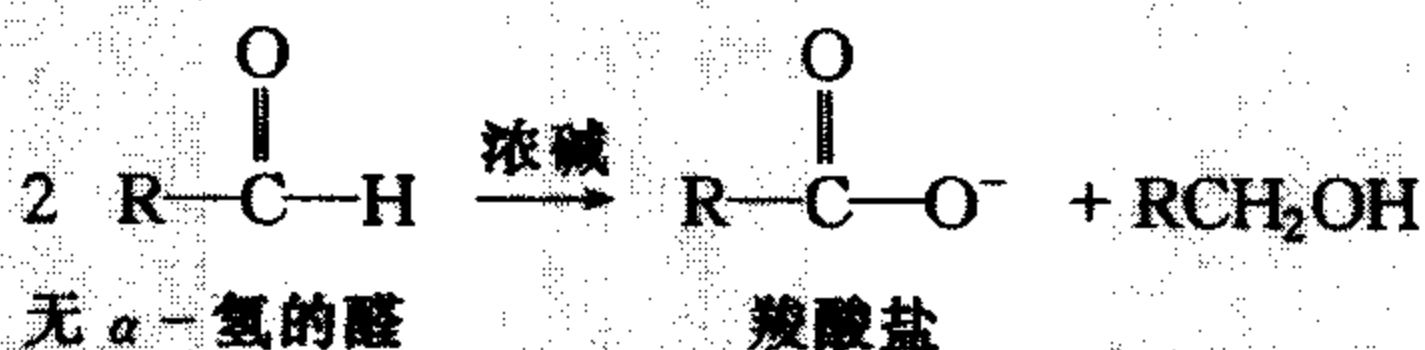
1. 醛的氧化反应 (C—H 键断裂)



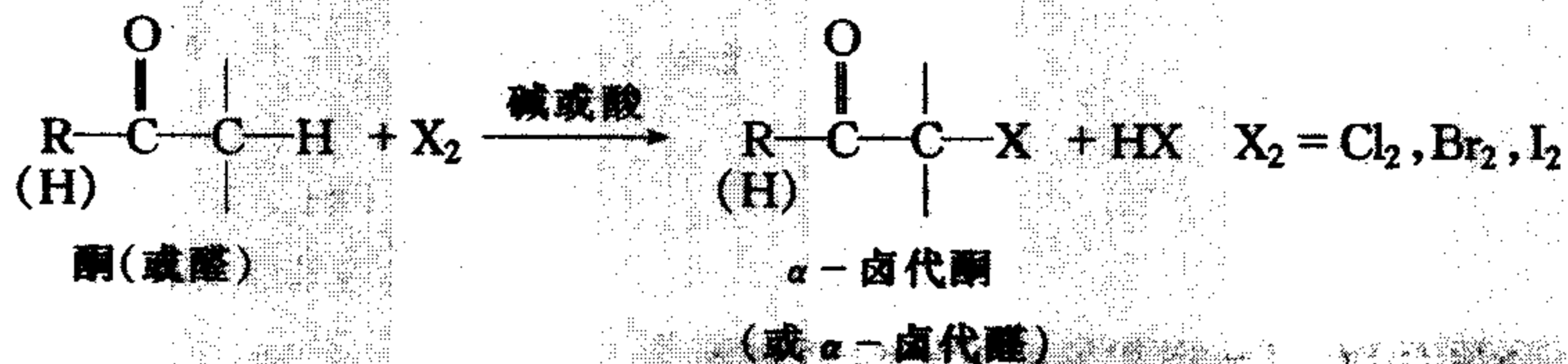
2. 酮的氧化反应 (C—C 键和 C—H 键断裂)

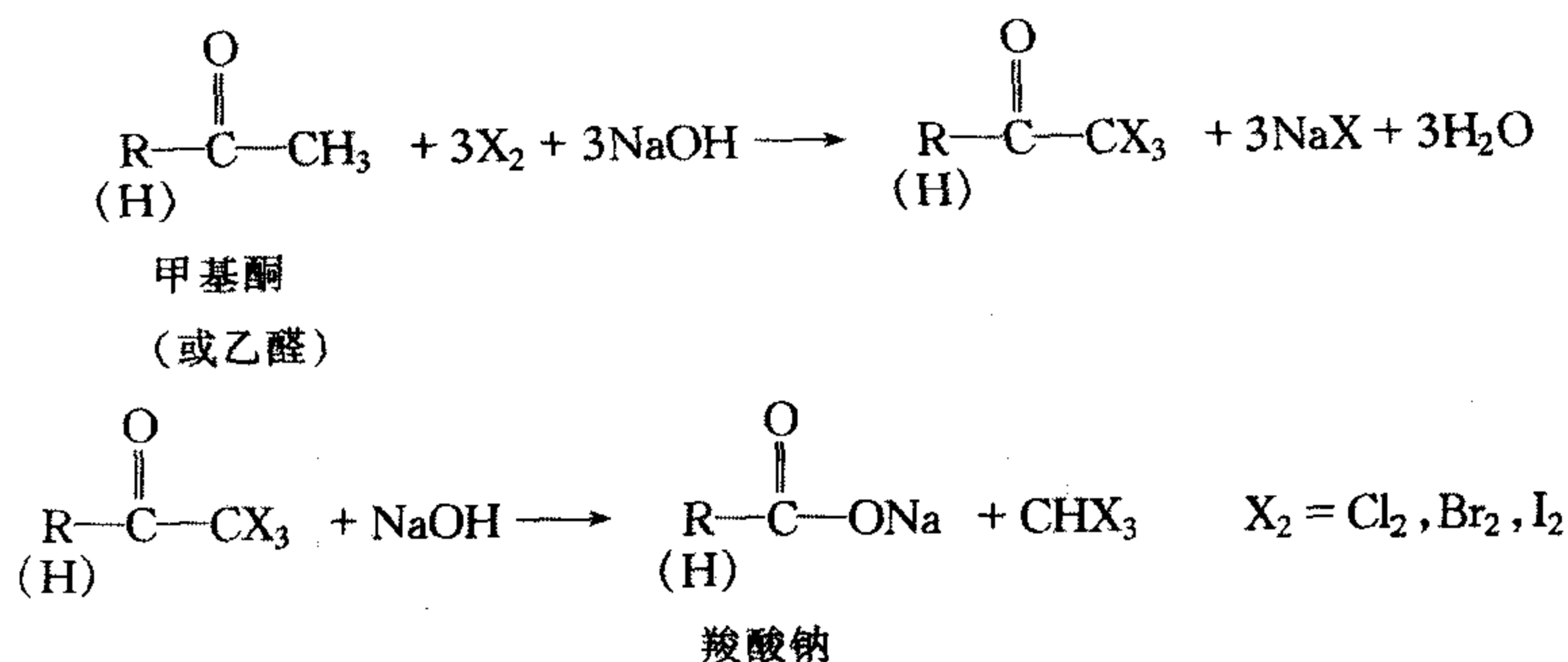


3. 分子间的氧化还原反应——歧化反应[康尼扎罗(Cannizzaro S)反应]



二、烃基的反应

(一) α -氢原子的卤代反应 (α -碳原子上 C—H 键断裂)(二) 卤仿反应 (α -碳原子上 C—H 键和 C—C 键同时断裂)



第三节 醛和酮的性质

一、物理性质

在常温下除甲醛是气体外,十二个碳原子以下的脂肪族醛、酮是液体,高级醛、酮为固体。它们的分子一般都有较大的极性,因此沸点比相对分子质量相近的烃和醚要高。由于醛、酮分子中羰基的氧原子能与水分子形成氢键,所以四个碳原子以下的脂肪族醛、酮易溶于水,五个碳原子以上的醛、酮微溶或不溶于水,而易溶于有机溶剂。

某些脂肪族和脂环族醛、酮以及一些芳香醛都有特殊的香味,可用于化妆品和食品工业。

表 8-1 列出了某些醛、酮的主要物理常数。

表 8-1 某些醛、酮的主要物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度/ d_4^{20}	溶解度(g/100g 水)
甲 醛	-92	-21	0.815	易 溶
乙 醛	-123.5	20.2	$0.783 \frac{18^\circ\text{C}}{4}$	∞
丙 醛	-81	49.5^{740mm^a}	0.807	20
丁 醛	-99	75.7	0.817	4
丙烯醛	-87.7	52.5	0.8410	40
苯甲醛	-26	179.1	1.046	0.33
三氯乙醛	-57	97.8	$1.505 \frac{25^\circ\text{C}}{4}$	易 溶
水杨醛	1~2	196.5	$1.153 \frac{25^\circ\text{C}}{4}$	微 溶
丙 酮	-94.8	56.2	0.791	∞
丁 酮	-86.9	79.6	0.805	37
2-戊酮	-77.8	102.4	$0.812 \frac{15^\circ\text{C}}{15}$	几乎不溶
3-戊酮	-39.9	102.0	0.810	4.7
环己酮	-31.2	155.7	$0.947 \frac{10^\circ\text{C}}{4}$	溶
苯乙酮	20.5	202	1.0281	微 溶
二苯甲酮	48.1	305.9	1.083	不 溶

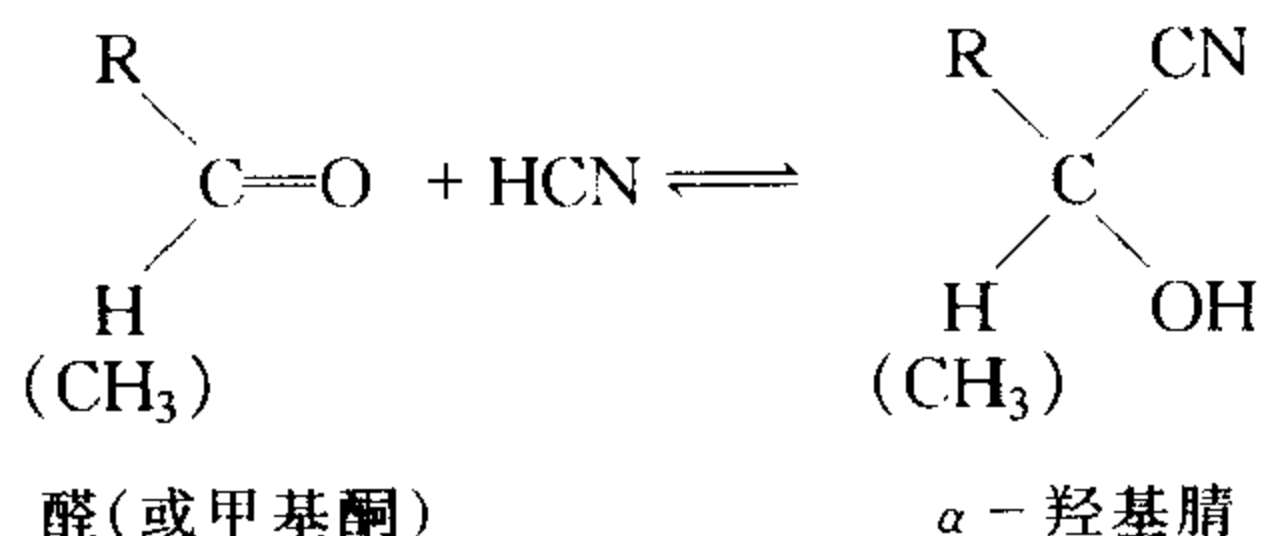
a. $740 \times 133 \text{ Pa}$ 。

二、化学性质

(一) 官能团的反应

1. 加成反应

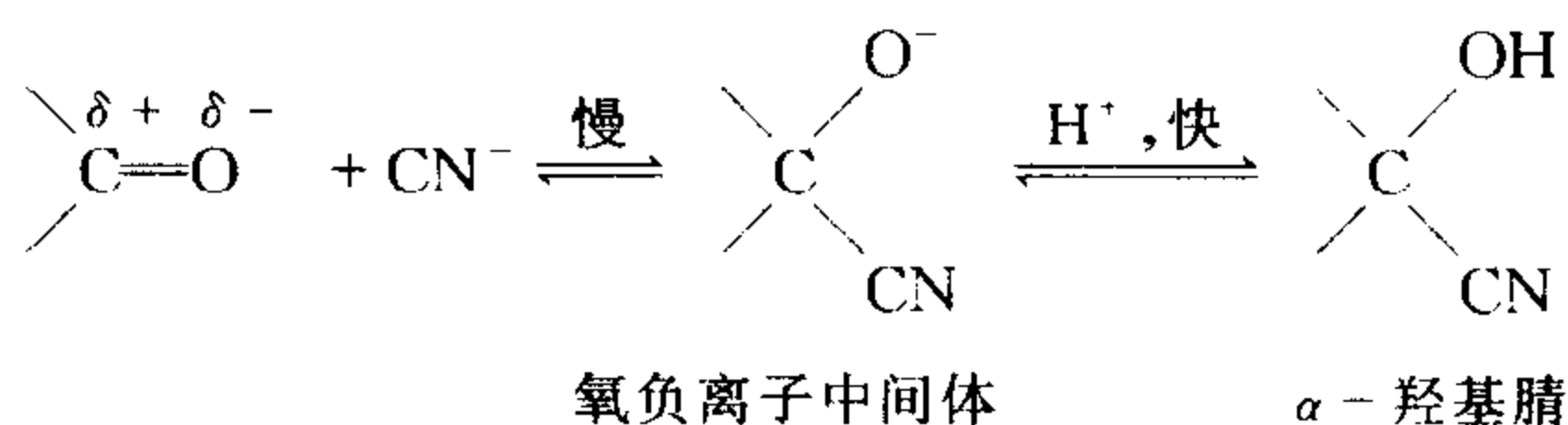
(1) 与 HCN 的加成反应 醛和甲基酮可以与氢氰酸起加成反应,生成 α -羟基腈(或叫 α -氰醇),反应是可逆的:



在上面的反应中,加入少量碱,则能大大加速反应,若加入酸,则抑制反应,其原因是氢氰酸在水溶液中存在下列电离平衡:

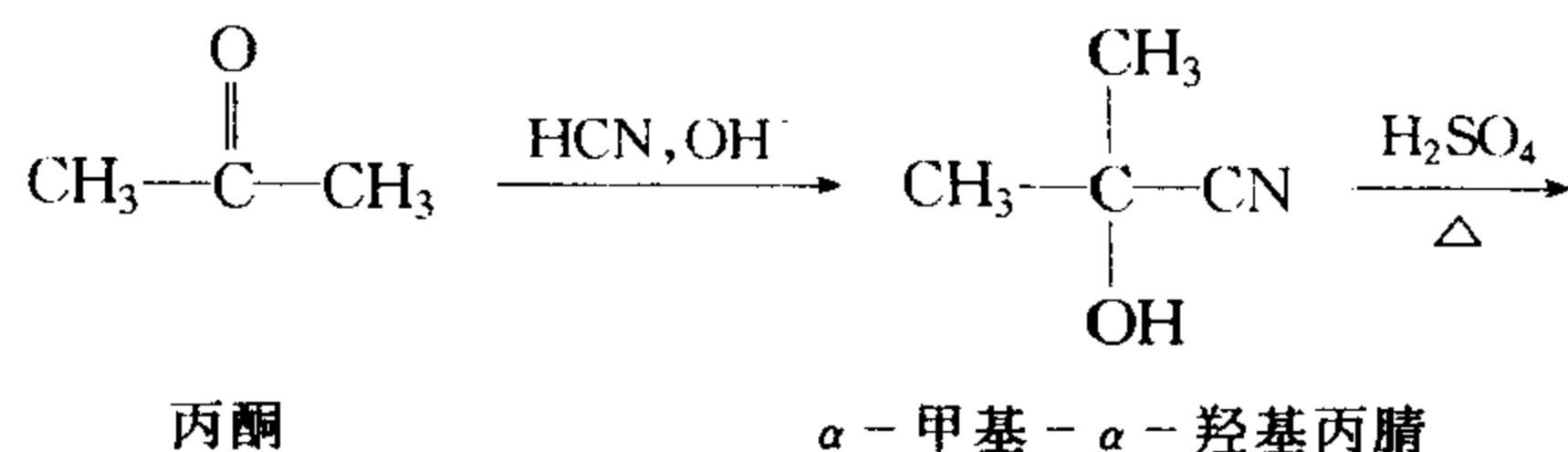


显然,向平衡体系中加入碱,能促进氢氰酸电离;加入酸,则抑制电离。动力学研究表明,醛和酮与 HCN 的反应为双分子反应,反应速率与醛、酮和 CN^- 的浓度有关,而与 H^+ 浓度无关。其反应历程如下:



CN^- 首先进攻羰基碳原子,形成碳碳键,同时, π 键的一对电子转移到氧原子上,从而形成一个氧负离子中间体,此中间体一经形成,立刻与 H^+ 结合生成 α -羟基腈。由于此反应是由亲核试剂 CN^- 进攻引起的,因此属亲核加成反应。

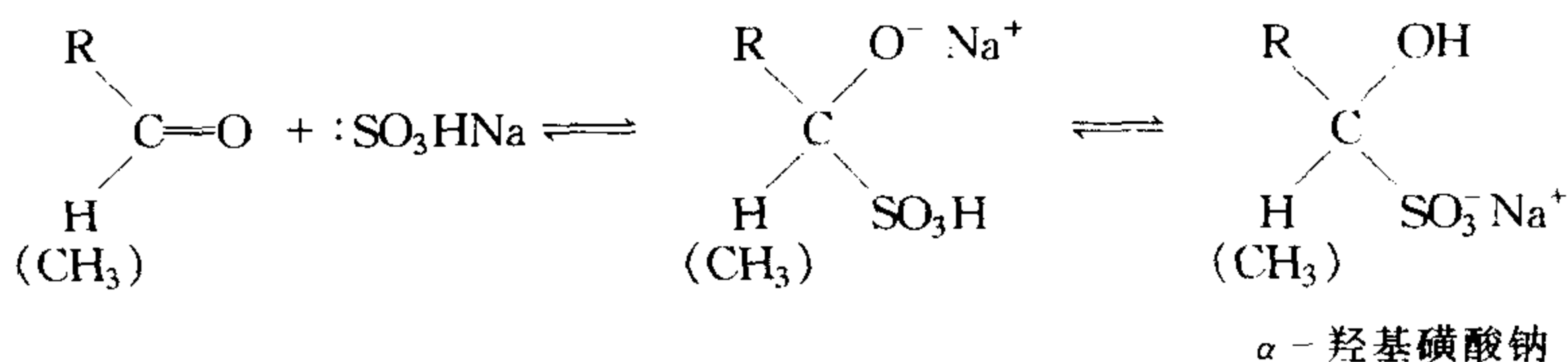
醛、酮与氢氰酸的加成反应是有机合成上增长碳链的方法之一。 α -羟基腈是一类活泼化合物,经水解可以制得 α -羟基酸或不饱和酸。例如:





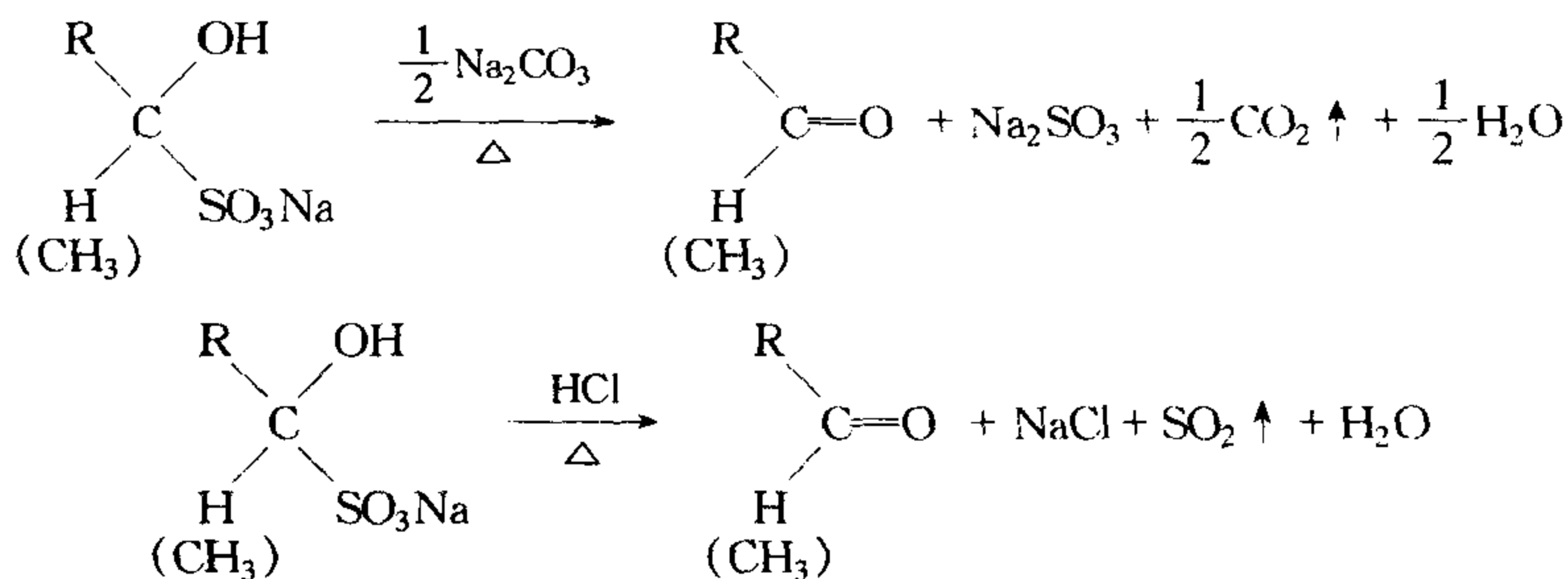
α -甲基丙烯酸甲酯是合成有机玻璃的单体,工业上就是以丙酮为原料通过加 HCN 合成的。

(2) 与 NaHSO_3 的加成反应 醛和甲基酮能与饱和的亚硫酸氢钠溶液反应,生成 α -羟基磺酸钠。由于反应产物不溶于饱和的亚硫酸氢钠溶液,故成晶体析出。在此反应中,亚硫酸氢根的硫原子是亲核中心,它通过未共用电子对进攻羰基碳而引起反应:



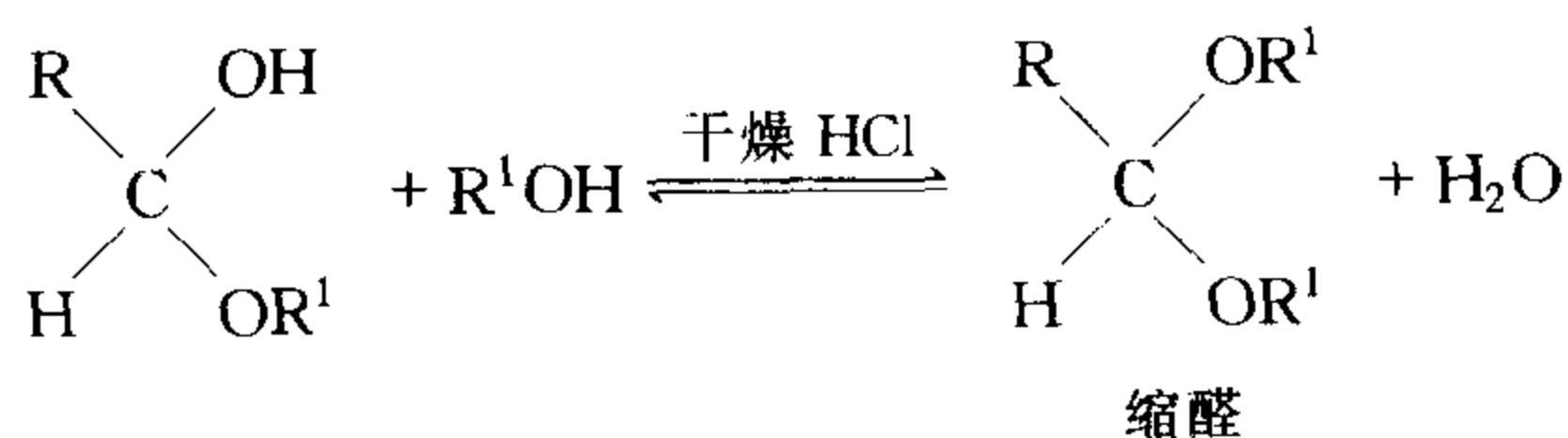
反应是可逆的,所以必须使用过量的饱和亚硫酸氢钠溶液,才能促使平衡向右移动。

α -羟基磺酸钠具有无机盐的性质,能溶于水而不溶于有机溶剂;与稀酸或稀碱共热,能分解生成原来的醛或酮:

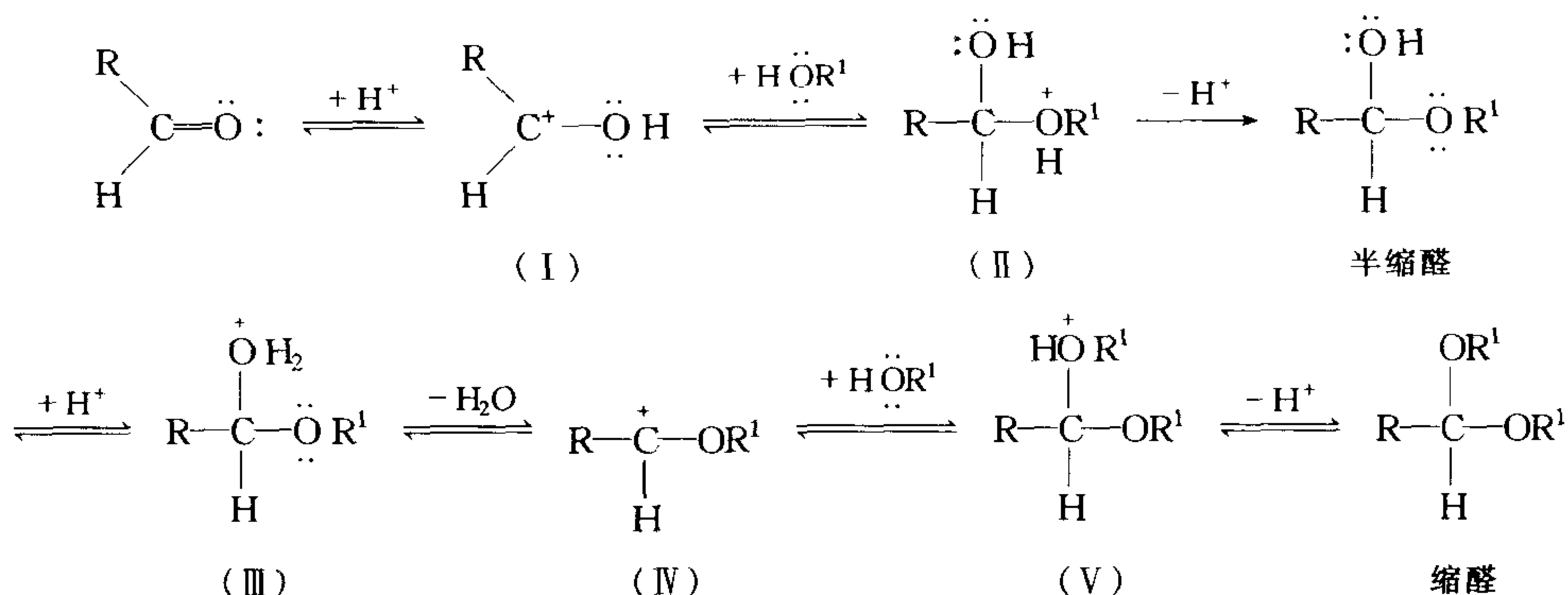


利用上述反应可以鉴别醛或甲基酮,也可以从混合物中分离和提纯醛或甲基酮。

(3) 与氨的衍生物的加成反应 氨的某些衍生物如伯胺、羟胺、肼、苯肼以及氨基脲等都是含氮的亲核试剂,能与羰基发生亲核加成反应,利用它们还可以鉴定羰基的存在,因此,它们总称为羰基试剂。其反应如下:



醇是较弱的亲核试剂。因此醛与醇的加成反应必须在无水酸的催化下进行。醛与醇生成半缩醛、缩醛的反应,是按以下步骤进行的:



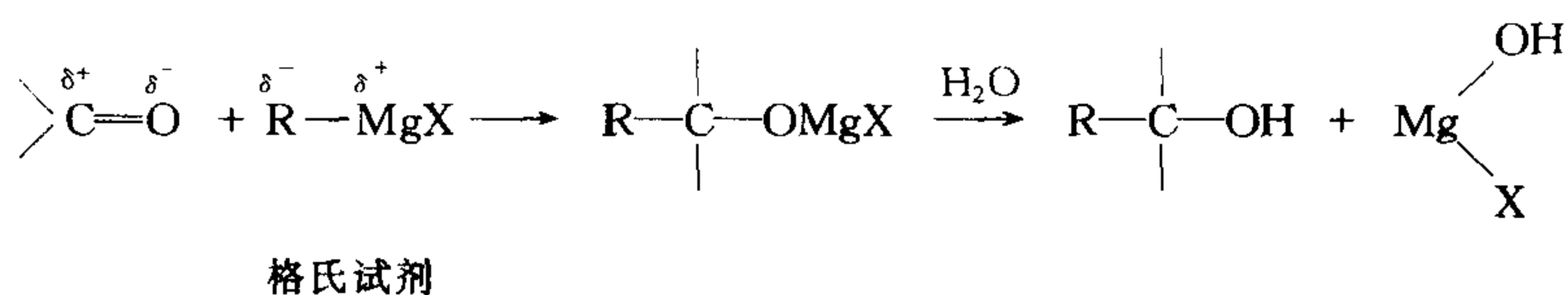
H^+ 与羰基的氧结合生成(I);然后,醇的氧原子上未共用电子对向碳正离子(I)进攻,生成中间体(II);(II)极不稳定,脱去一个 H^+ ,生成半缩醛;半缩醛再与 H^+ 结合生成氧盐(III),接着(III)脱去一分子水,生成碳正离子(IV);然后第二分子醇向(IV)进攻,生成中间体(V),(V)脱去一个 H^+ 后即得最终产物缩醛。

从结构上看,缩醛相当于同碳二醚,因此比较稳定。但缩醛与醚不同,它较容易水解,甚至在室温下,它就能被稀酸水解成原来的醛和醇,所以生成缩醛的反应必须在无水条件下进行。

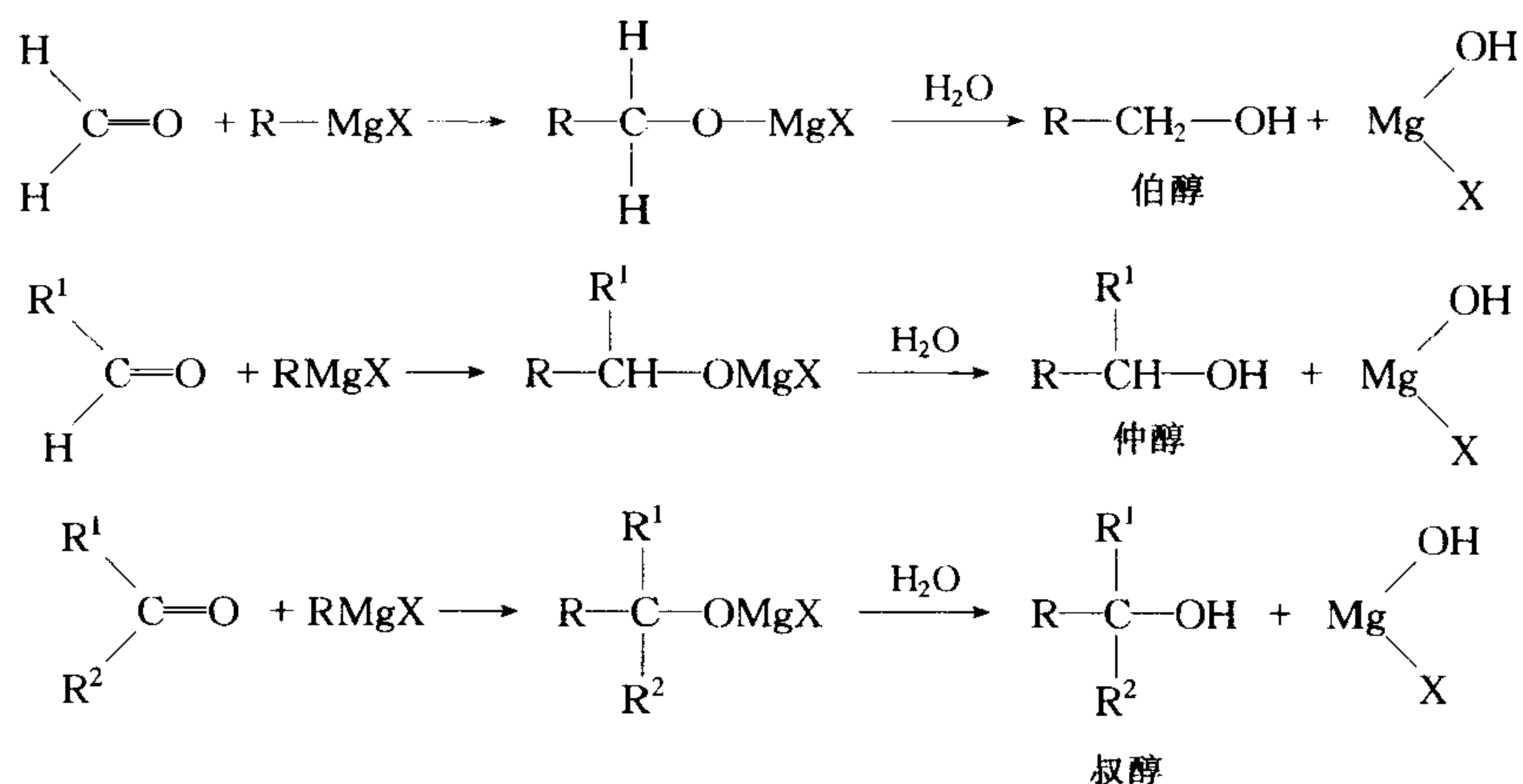
在有机合成中,当反应物分子中含有醛基和其它官能团时,为了使其它官能团反应而保留醛基,常将醛基事先转变成缩醛加以保护,待反应完毕,再进行水解释放出醛基。

在一般情况下,酮不容易与醇生成半缩酮和缩酮;但使用特殊试剂也可制取缩酮。

(5) 与格氏试剂的加成反应 醛或酮都能与格氏试剂发生亲核加成,加成产物水解后得到醇。

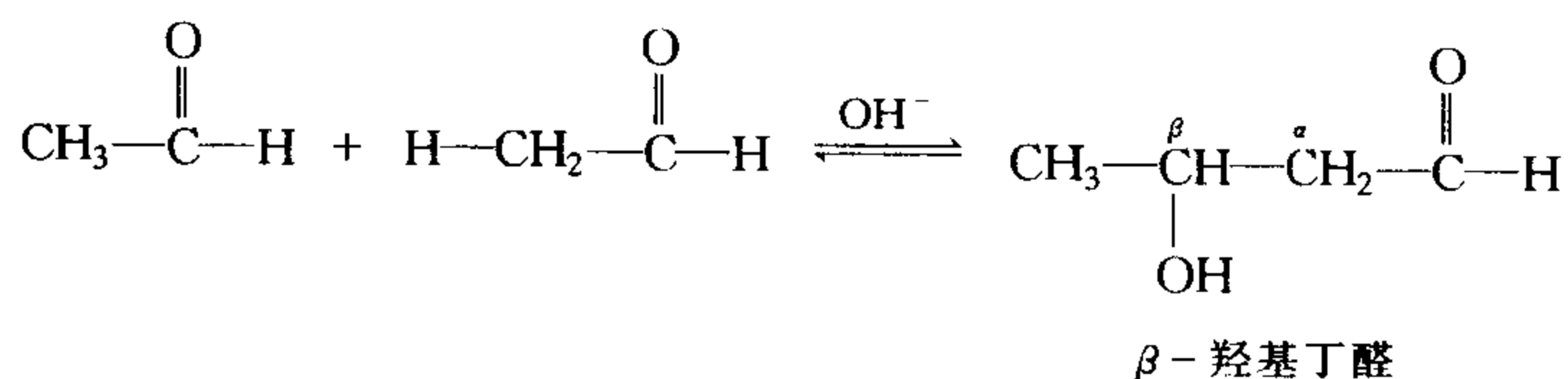


格氏试剂是强亲核试剂。甲醛与它加成后,水解可得比格氏试剂中的烃基多一个碳原子的伯醇;其它的醛与格氏试剂反应的最终产物是仲醇;而酮反应的最终产物是叔醇。

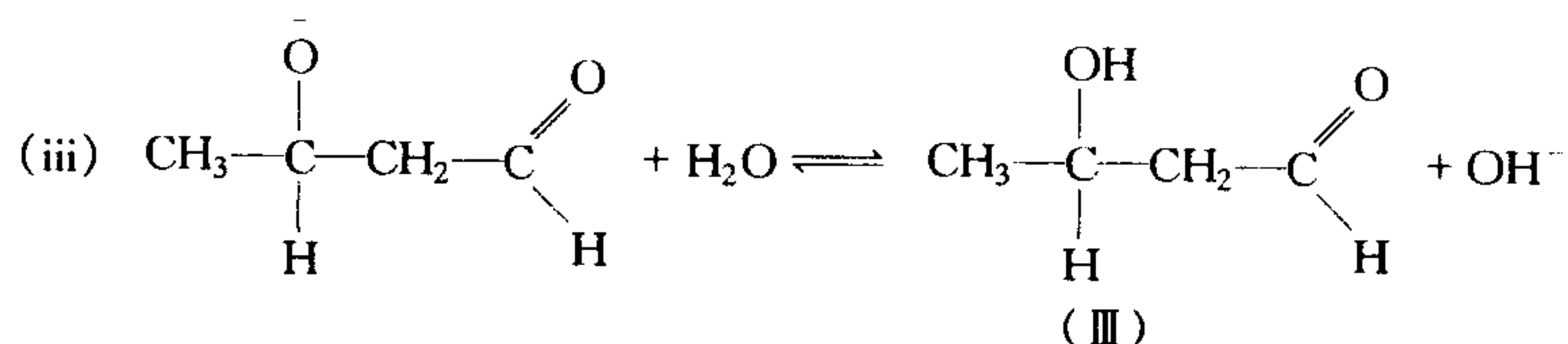
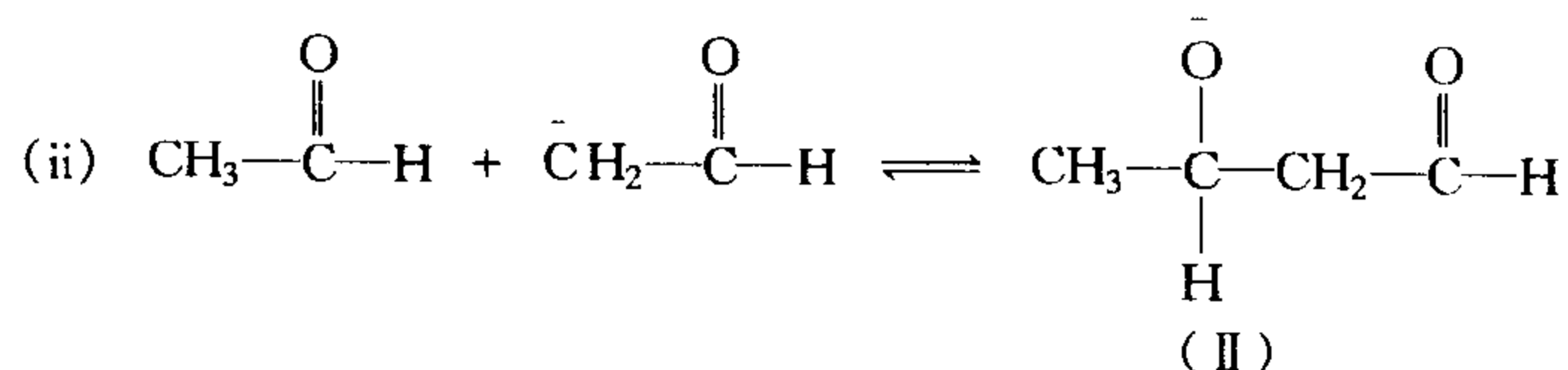
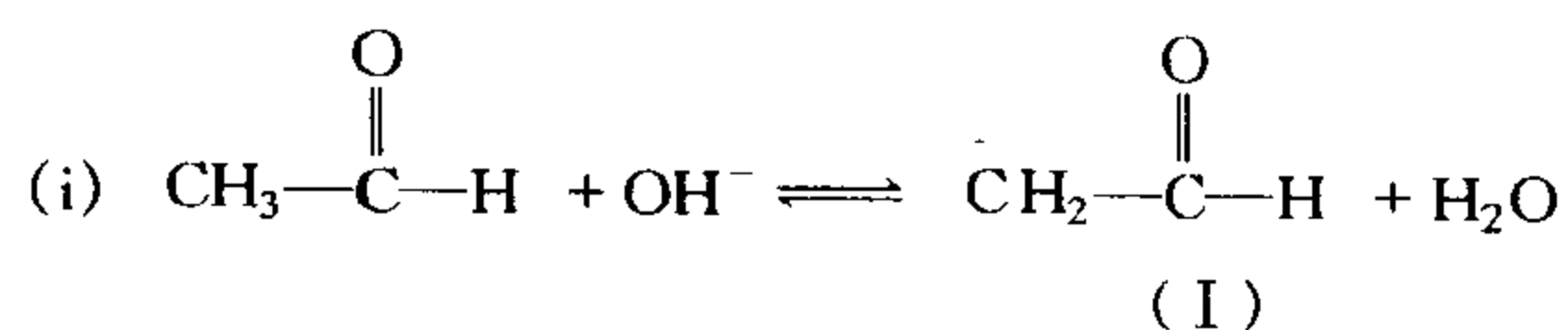


因此,选用适当的格氏试剂及醛或酮,可以合成出不同结构的伯、仲、叔醇。

(6) 羟醛缩合反应 在稀碱或稀酸的催化下,含有 α -氢原子的醛或酮发生自身加成反应,生成 β -羟基醛或 β -羟基酮,这类反应称做羟醛缩合反应。例如:



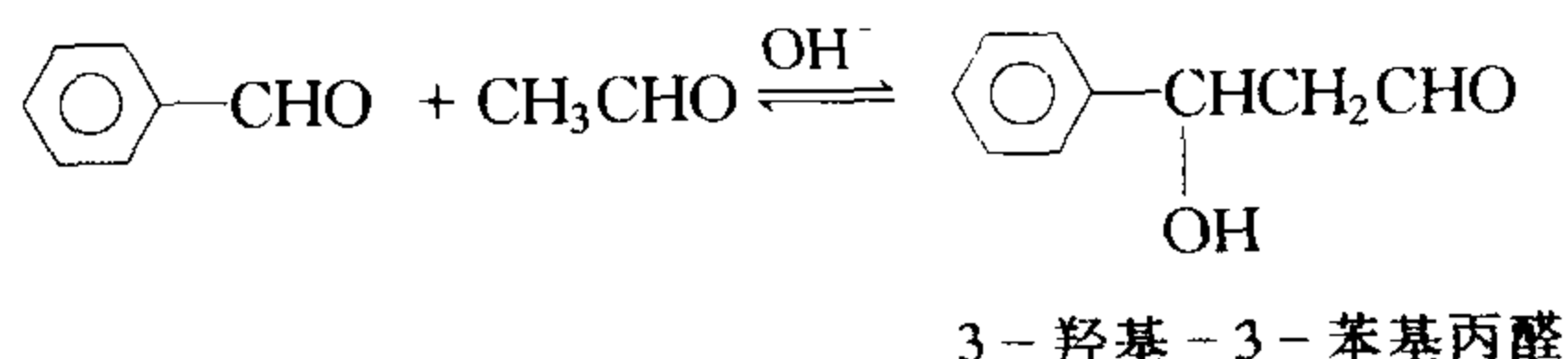
碱催化缩合机理分以下几步:



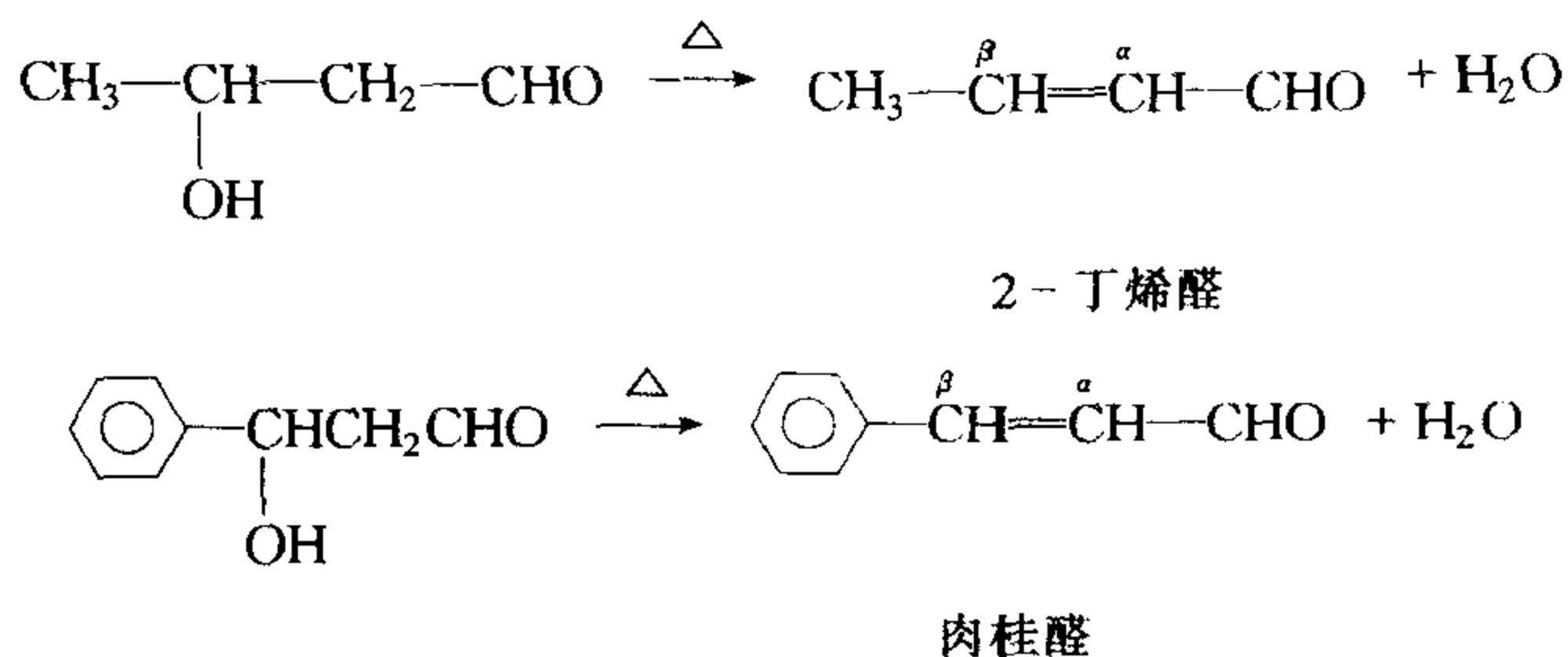
OH^- 从醛的 α -碳原子上夺取一个氢原子,形成碳负离子(I);后者与另一分子

醛发生亲核加成,形成氧负离子(Ⅱ);氧负离子(Ⅱ)再从水分子中夺取一个氢原子生成 β -羟基醛(Ⅲ)。羟醛缩合反应是可逆的。

不含 α -氢原子的醛、酮,例如 HCHO , $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, ArCHO , ArCOCR_3 和 ArCOAr 等,不能发生羟醛缩合反应;但它们可以和含 α -氢原子的醛、酮发生交叉羟醛缩合反应。例如:

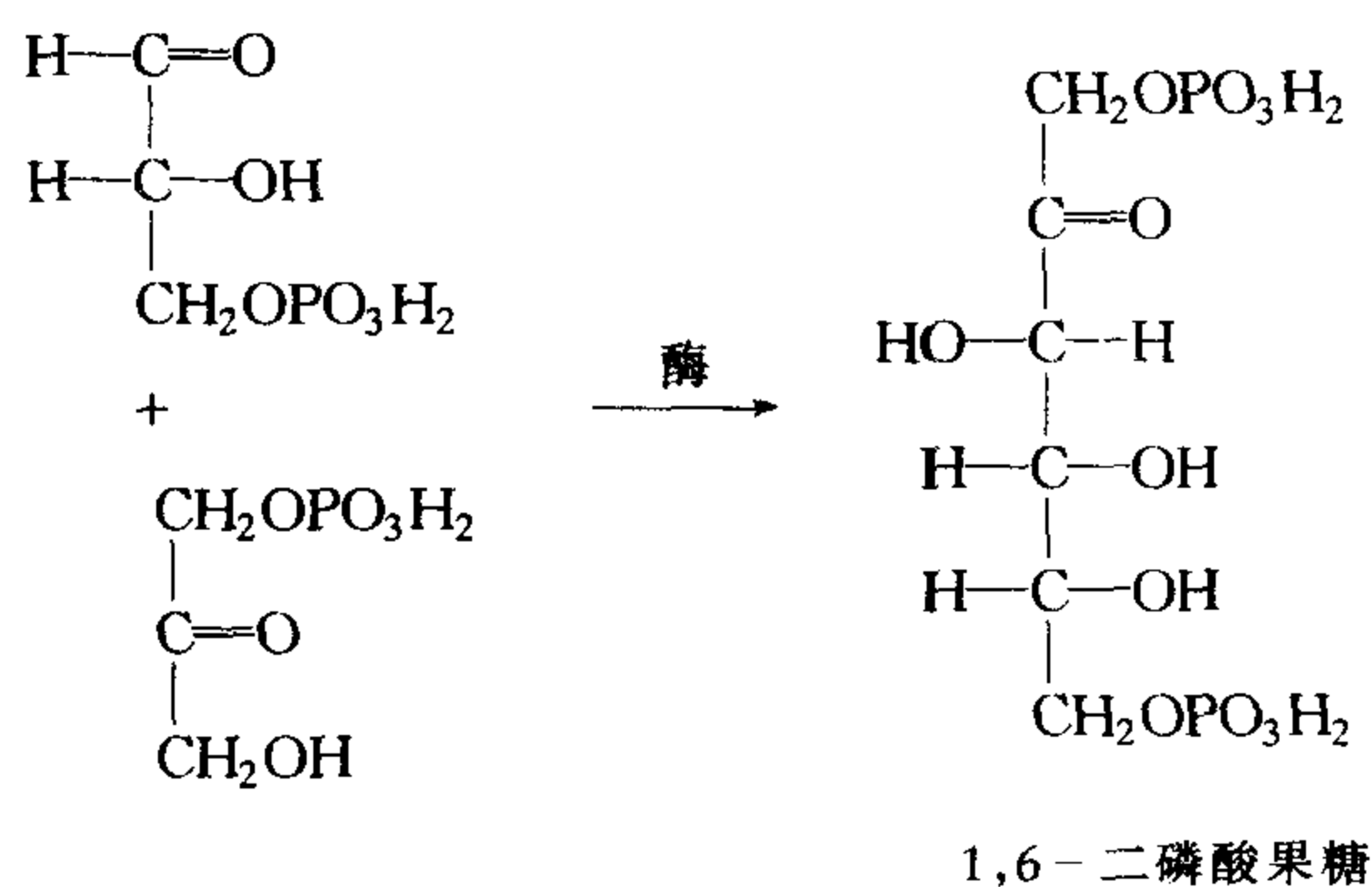


β -羟基醛或 β -羟基酮不稳定,在受热或酸作用下很容易脱水,生成 α,β -不饱和醛或不饱和酮。例如:



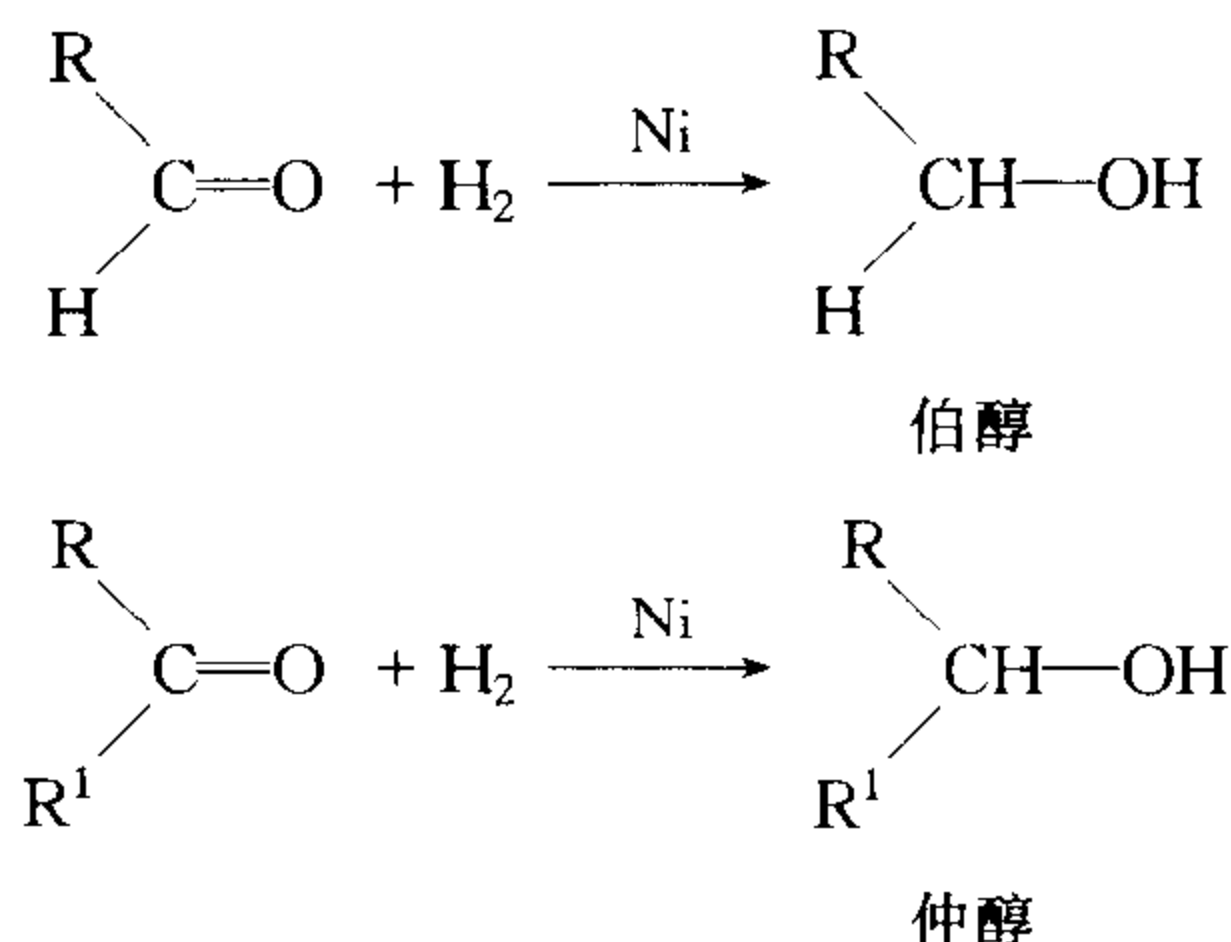
羟醛缩合反应是有机合成中增长碳链的一种重要方法。

生物体中也有与羟醛缩合相类似的反应,例如,磷酸丙酮同 3-磷酸甘油醛在酶的催化下缩合成 1,6-二磷酸果糖:



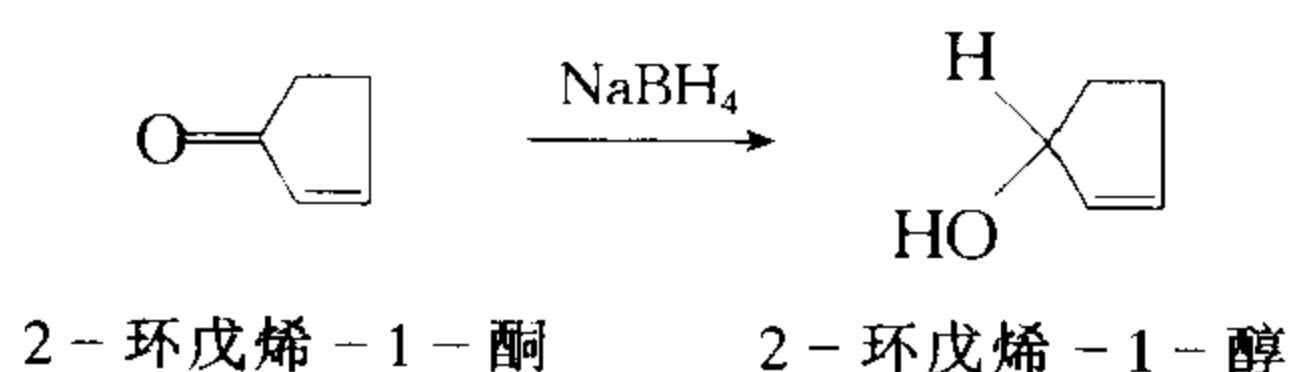
2. 还原反应 醛、酮分子中的羰基在某些还原剂作用下可被还原,反应物不同得到的产物也不同。

(1) 加氢反应 在镍或钨等催化剂的存在下,醛、酮可以加氢还原。醛还原为伯醇,酮还原为仲醇:



催化氢化一般要求高温高压设备和选择适宜的催化剂,但反应易于控制,产品纯度和产率均较高,故在工业上得到广泛应用。

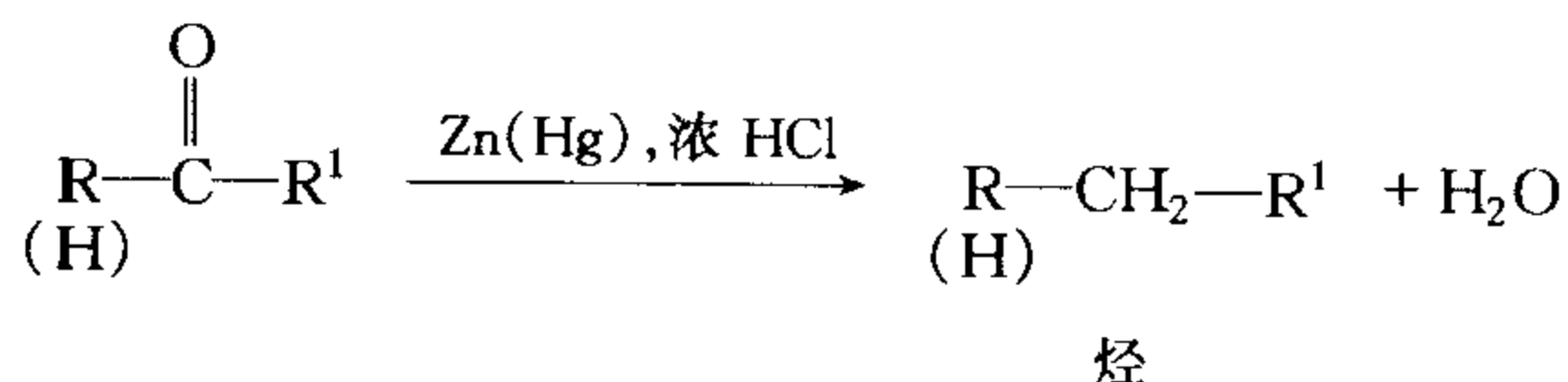
醛、酮也可以被氢化铝锂 (LiAlH_4)、硼氢化钠 (NaBH_4) 和异丙醇铝 ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) 等化学还原剂还原:



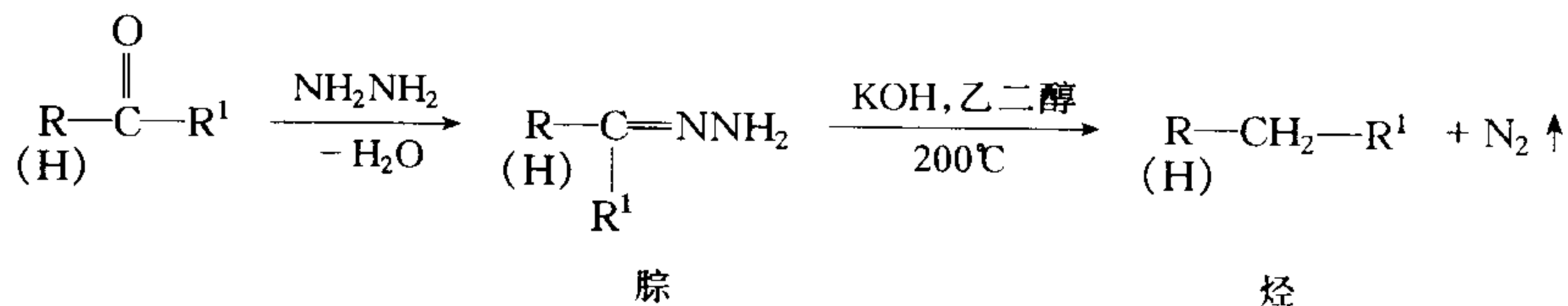
硼氢化钠或异丙醇铝有较高的选择性,它们可以把羰基还原为羟基,而不影响碳碳双键或其它可被还原的基团。

在生物体内,羰基还原成羟基的反应是在酶催化下进行的。

(2) 克莱门森还原法 醛、酮与锌汞齐、浓盐酸一起加热,其羰基还原成亚甲基,这个反应叫做克莱门森还原法:



(3) 武尔夫-克日聂尔-黄鸣龙还原法 将醛或酮和 85% 的水合肼、3 mol 的氢氧化钾(或氢氧化钠)在高沸点溶剂(如乙二醇、三缩乙二醇等)中加热回流,可使羰基还原成亚甲基:



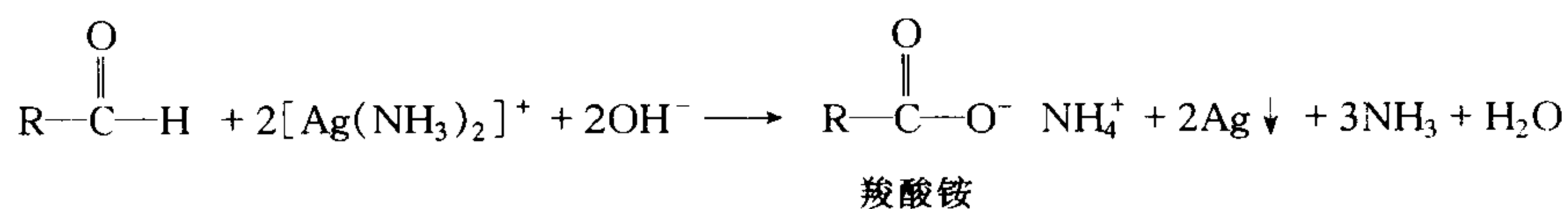
这个反应广泛地应用在复杂的天然产物的研究上,特别是适用于还原对酸不稳定的醛、酮。而克莱门森还原法的成本低廉,适用于对碱不稳定醛、酮的还

原,故二者可以互为补充。

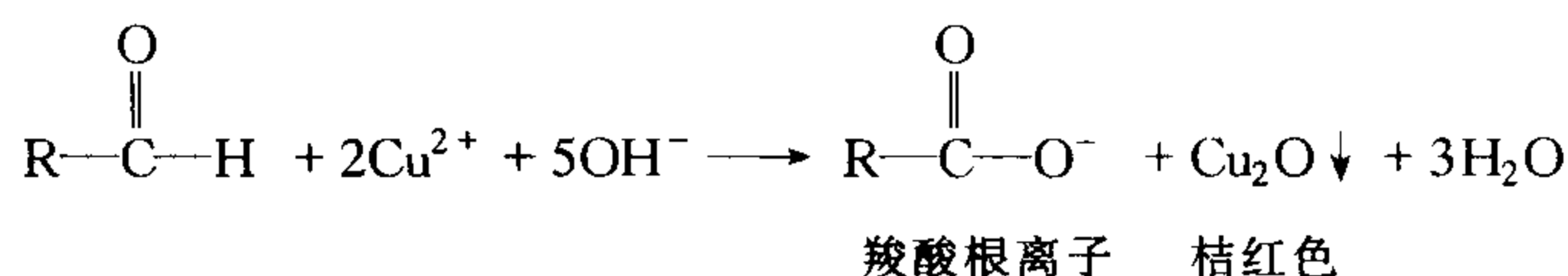
3. 氧化反应

(1) 与弱氧化剂的氧化反应 醛分子中羰基上连有氢原子,因此很容易被弱氧化剂氧化,而酮在相同条件下不能被氧化。实验室中常利用这一性质来区别醛、酮。常用的弱氧化剂有吐伦试剂、斐林(Fehling)试剂和本尼迪特(Benedict)试剂等。

吐伦试剂是硝酸银的氨溶液。醛和吐伦试剂反应被氧化成羧酸,而银离子则被还原为金属银。如果反应试管非常干净,生成的银就附着在试管壁上,形成明亮的银镜,所以这个反应又叫做银镜反应。



斐林试剂由斐林溶液(I)和斐林溶液(II)所组成,(I)是硫酸铜溶液,(II)是酒石酸钾钠和氢氧化钠的混合溶液。由于斐林试剂不稳定,平时需将(I)和(II)分开保存,使用时等量混合,便得到深蓝色的斐林试剂。酒石酸钾钠的作用是它能同铜离子形成配合物,防止铜离子在碱性溶液中生成氢氧化铜沉淀。脂肪醛与斐林试剂作用被氧化成羧酸,铜离子则被还原为桔红色的氧化亚铜沉淀:

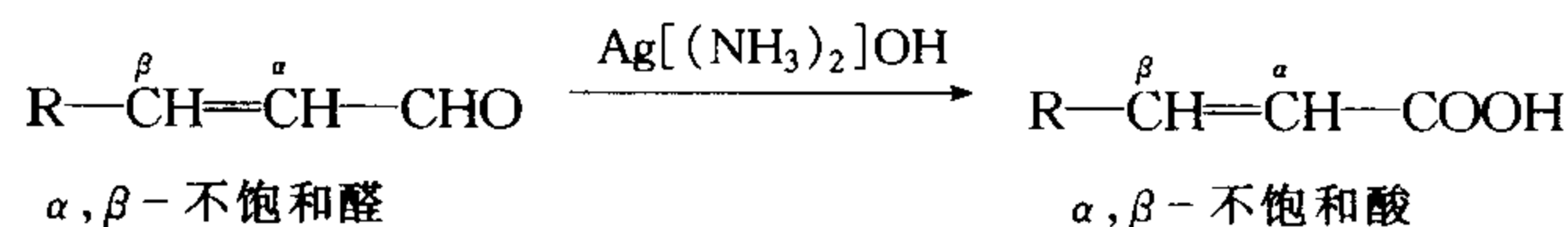


酮和芳香醛都不能发生上述反应,因此,用斐林试剂既可以鉴别酮和脂肪醛,又可以区别脂肪醛和芳香醛。

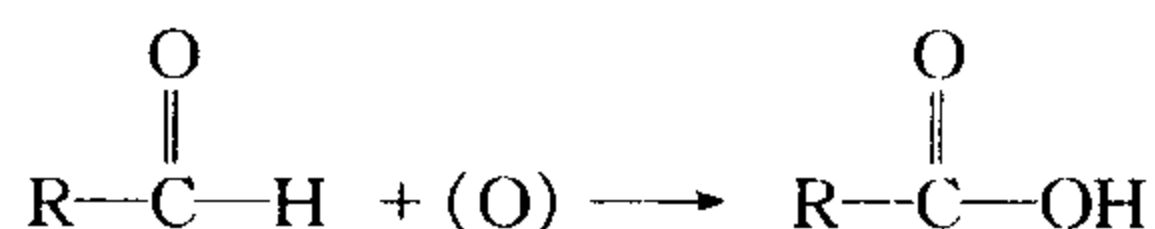
本尼迪特试剂是由硫酸铜、碳酸钠和柠檬酸钠组成的。它的作用与斐林试剂相仿,但比斐林试剂稳定。

酮、芳香醛和甲醛都不能与本尼迪特试剂起反应。

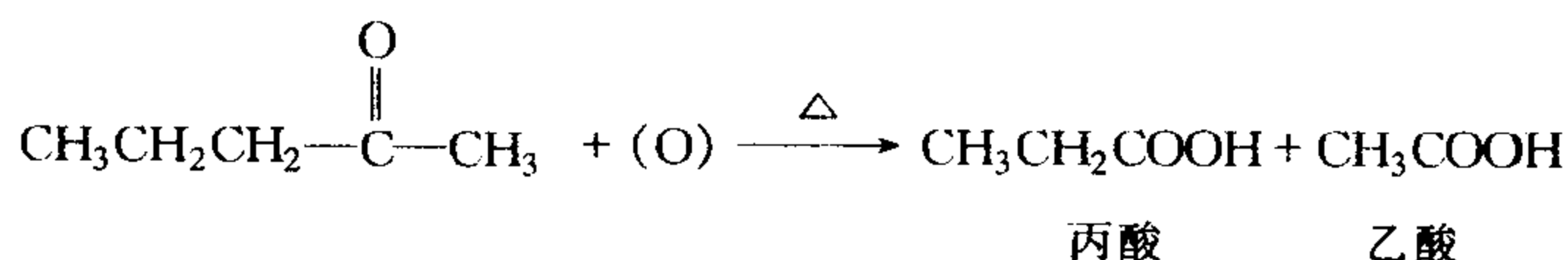
上述三种弱氧化剂只能氧化醛基,对羟基、酮基和碳碳重键等都没有作用,所以适用于保留分子中其它基团而只允许醛基被氧化的操作。例如,将不饱和醛氧化为不饱和酸:



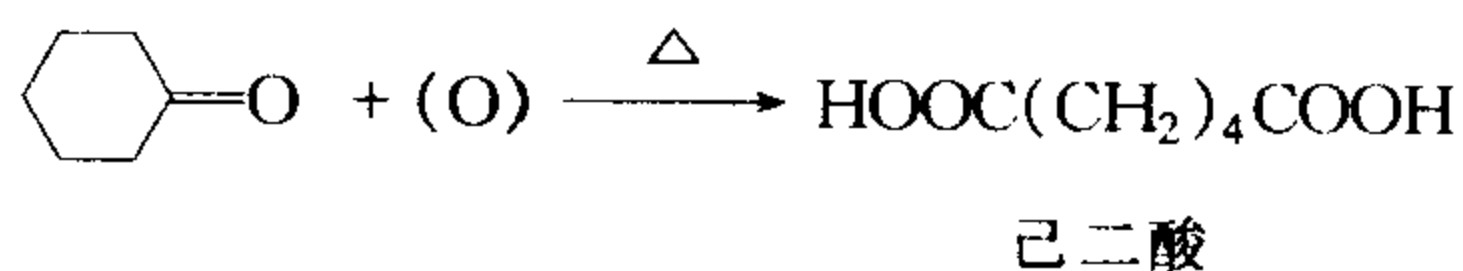
(2) 与强氧化剂的氧化反应 醛和酮都能被强氧化剂如酸性重铬酸钾溶液等氧化。醛生成碳原子数目相同的羧酸：



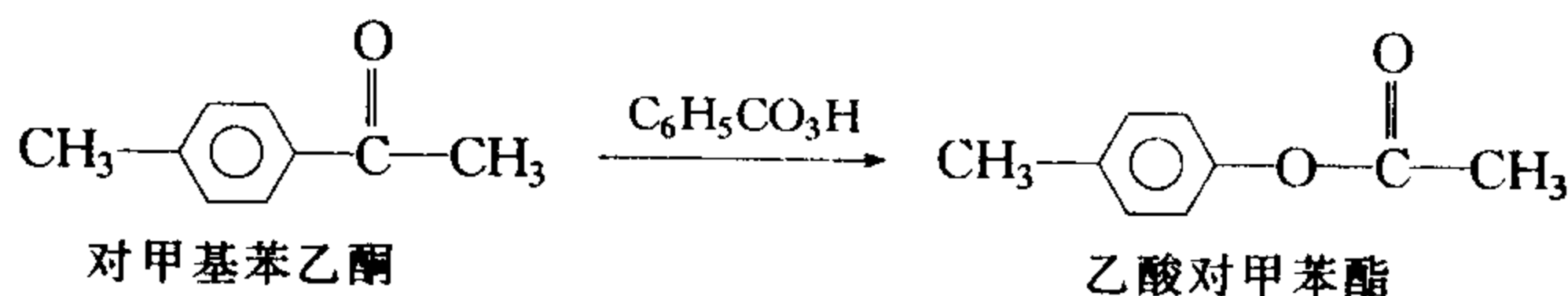
酮在加热情况下氧化,通常发生碳碳键断裂,结果得到小分子羧酸。例如:



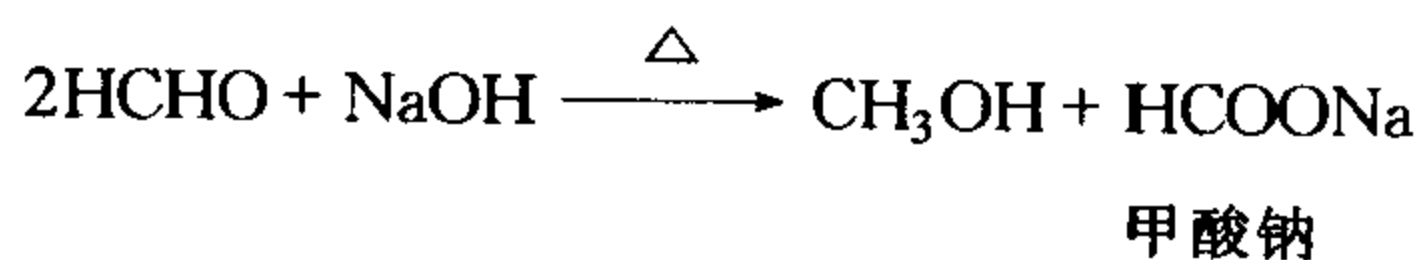
由于得到的是混合物,所以酮的氧化反应一般没有什么制备价值,但环己酮的氧化反应却是工业上制备己二酸的方法:



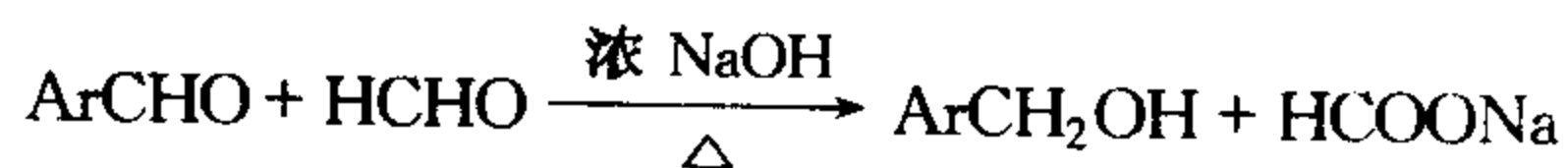
另外,酮被过氧酸($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{OH}$)氧化生成酯的反应在合成上是很重要的,称做拜尔-维利格(Bayer-Villiger)反应,例如:



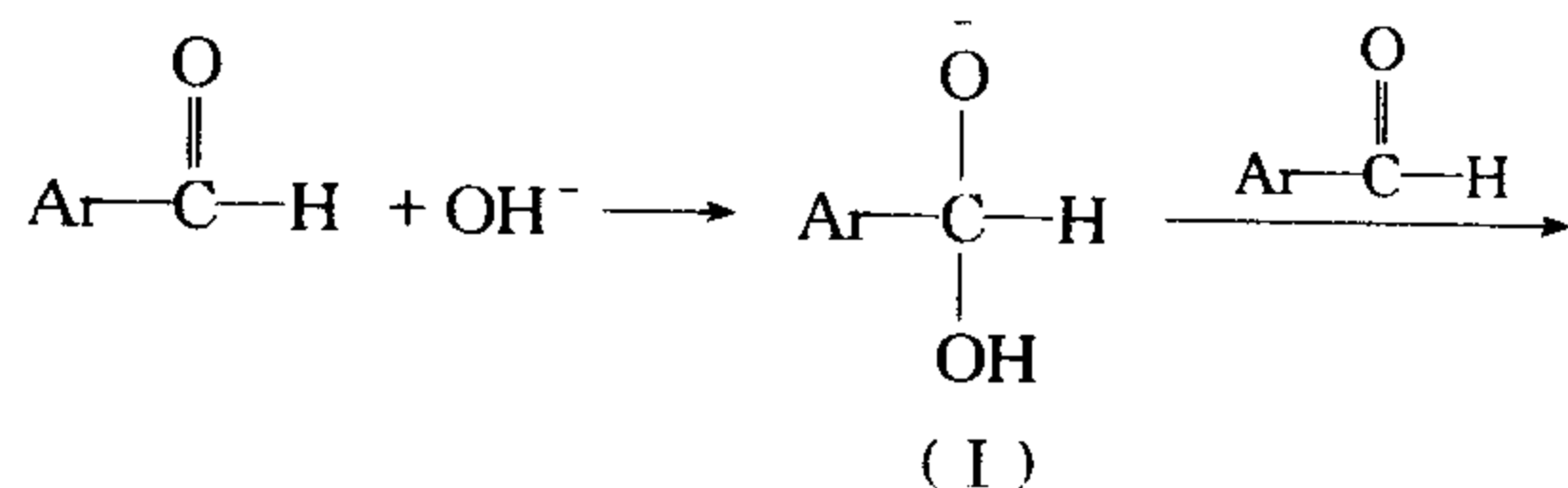
(3) 歧化反应(康尼扎罗反应) 分子中不含 α -氢原子的醛,如 HCHO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 等,在浓碱的作用下,能发生分子间的氧化还原反应,即一分子醛被氧化成酸,另一分子醛还原为醇,这个反应叫做歧化反应或康尼扎罗反应。例如:

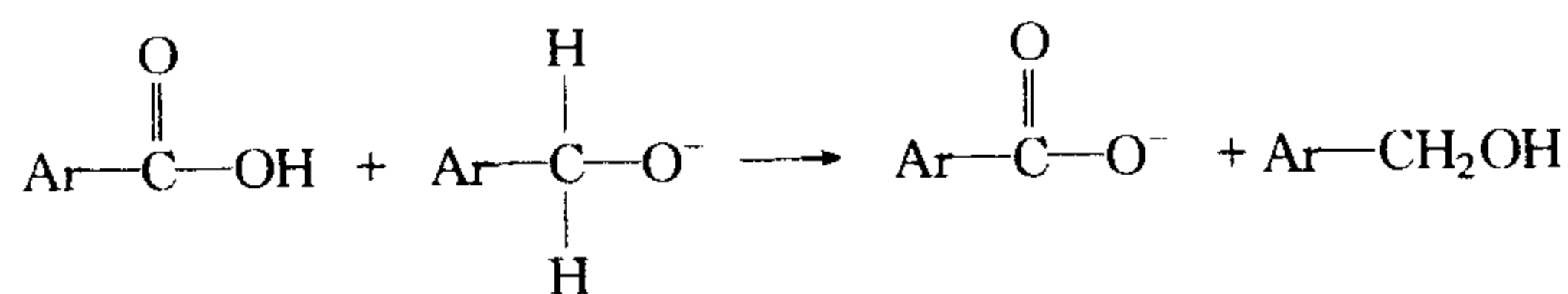


两种不含 α -氢原子的醛与浓碱共热,可以发生交叉康尼扎罗反应。如果其中一种是甲醛,主要反应是甲醛被氧化,另一种醛被还原:



康尼扎罗反应的历程一般认为是



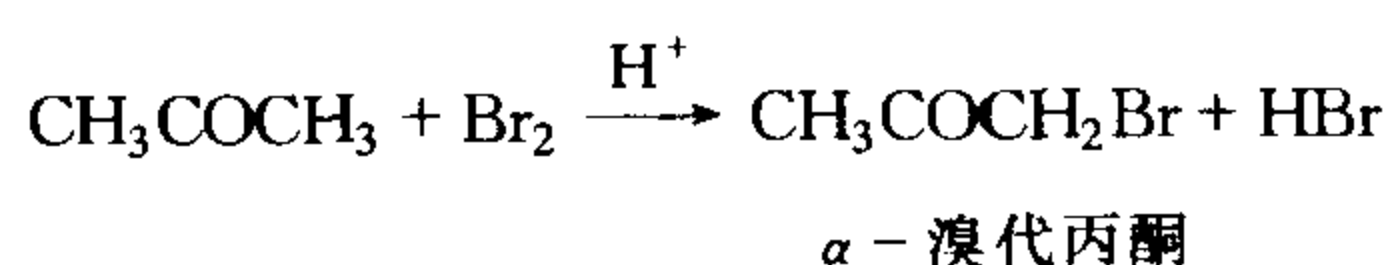


OH^- 首先对一分子醛进行亲核加成,生成(I);(I)中原来醛基的氢以 H^- 的形式对另一分子醛再进行亲核加成,即得酸和醇。

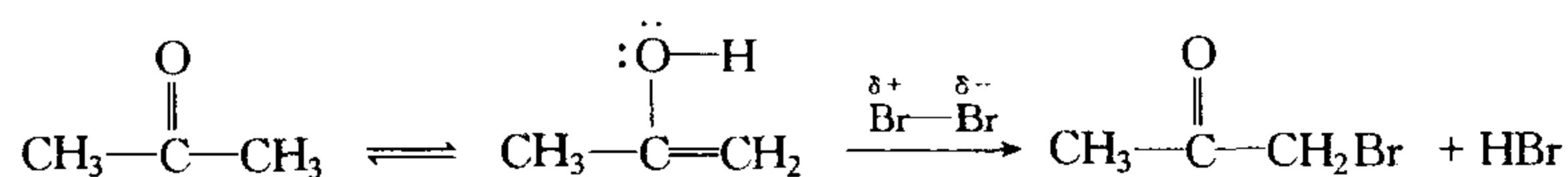
在生物体内也存在类似于歧化反应的氧化还原过程。

(二) 烃基的反应

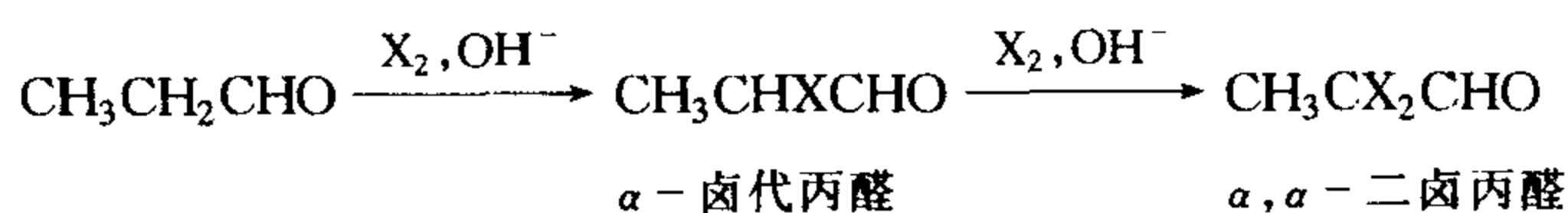
1. α -氢原子的卤代反应 由于羰基 -I 效应的影响,醛、酮分子中 α -碳原子上电子云密度降低,从而使 α -氢原子的酸性有所增加,所以 α -氢原子容易被卤素取代,生成 α -卤代醛、酮。酸和碱都能催化此反应,例如:



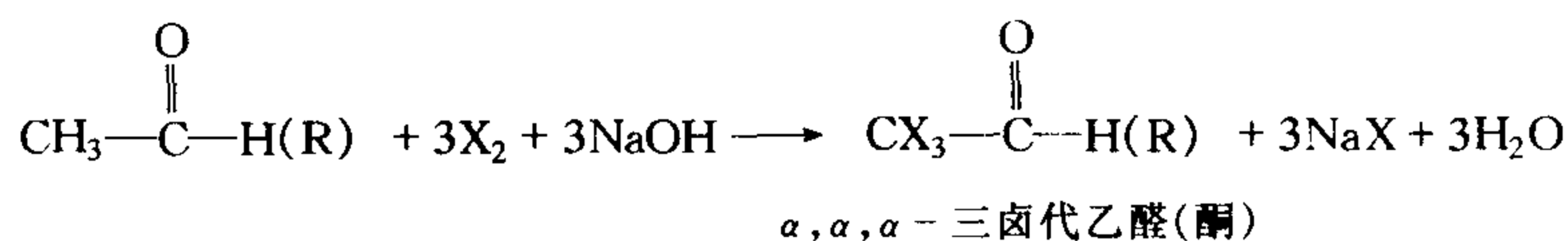
反应是通过所谓烯醇式异构体进行的:



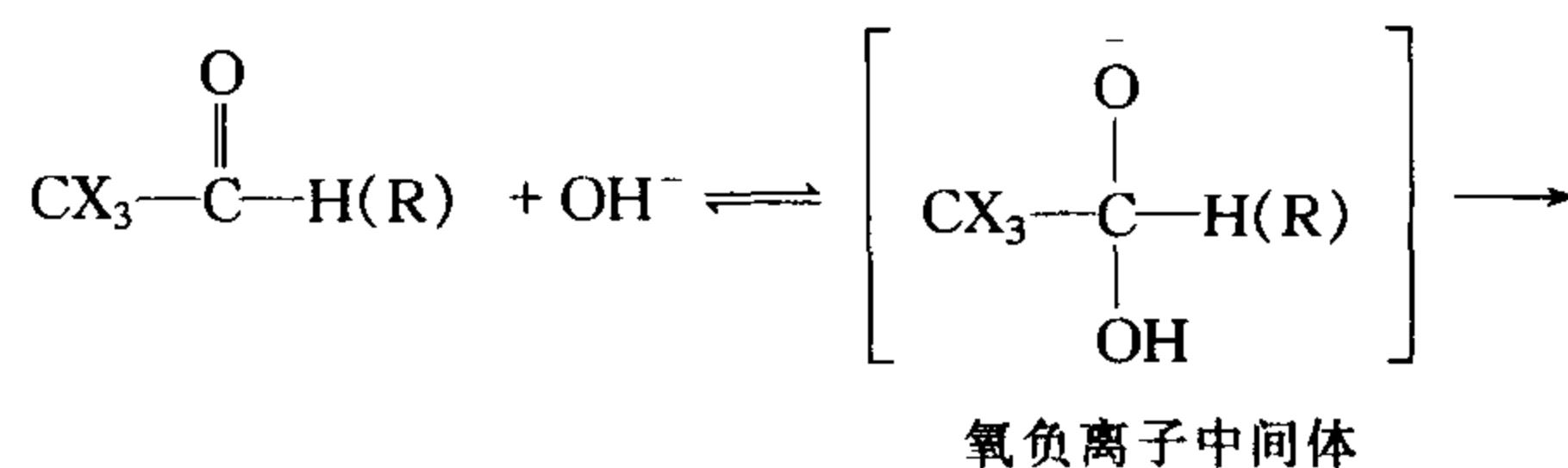
碱催化的卤代反应很难停留在一元取代阶段,往往生成多卤代物。例如:

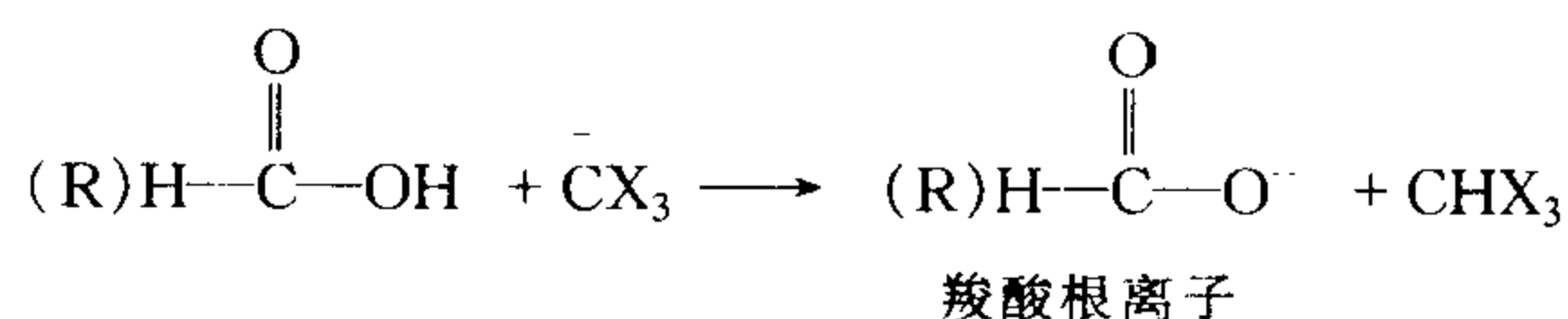


2. 卤仿反应 乙醛或甲基酮同卤素在碱性溶液中反应时, α 位甲基上的三个氢原子都可被卤素取代,生成三卤代醛(或酮):



由于三卤代甲基($-\text{CX}_3$)具有很强的 -I 效应,致使羰基碳原子显示出较强的正电性,在碱溶液中很容易与亲核试剂 OH^- 结合形成氧负离子中间体,然后碳碳键断裂生成三卤代甲烷(卤仿)和羧酸盐:





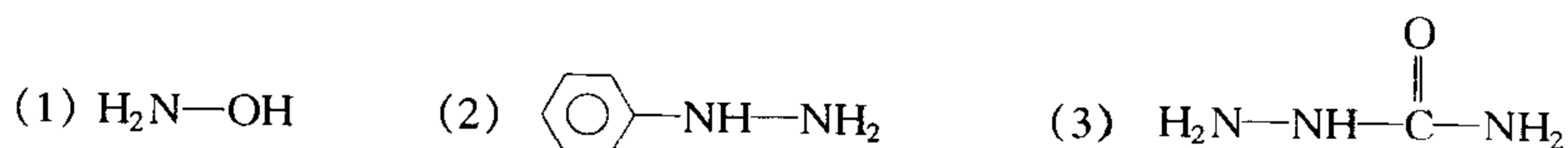
由于乙醛或甲基酮在碱溶液中与卤素反应的最终产物有卤仿,所以这个反应叫做卤仿反应。当卤素是碘时,生成的碘仿(CHI_3)溶解度很小,常以淡黄色晶体析出,现象很明显。因此,常利用碘仿反应来鉴别乙醛和甲基酮。由于卤素和碱溶液作用生成的次卤酸钠($NaOX$)是一种氧化剂,能将乙醇或具有

$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-$ 结构的仲醇氧化为乙醛或甲基酮($CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$),所以用卤仿反应

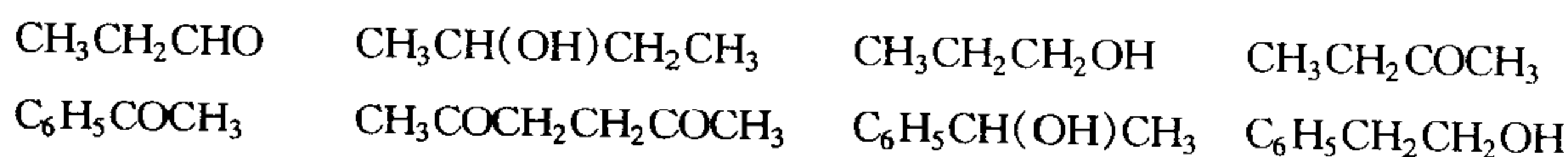
还可以鉴别乙醇和具有 $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-$ 结构的仲醇。

问题 8-2 由格氏试剂制得的己醛(沸点 $131^\circ C$)中含有一些戊醇(沸点 $137^\circ C$),两者沸点相近,如何提纯己醛?

问题 8-3 分别写出丁酮和苯甲醛与下列试剂反应的方程式:



问题 8-4 下列化合物中哪些可以起卤仿反应?



第四节 醛和酮的波谱分析

紫外光谱 醛、酮的羰基在 160 nm 附近有 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的强吸收,在 $270 \sim 300\text{ nm}$ 有 $n \rightarrow \pi^*$ 的弱吸收(R-谱带)。 α, β -不饱和羰基化合物在 $200 \sim 250\text{ nm}$ 有 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的强吸收(K-谱带)。

红外光谱 醛、酮的羰基在 $1755 \sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个非常强的伸缩振动吸收峰。由于其位置相对恒定和干扰谱带少,因此它是鉴别羰基最迅速和最容易辨认的谱带。在解析红外光谱时,通常它是最先查找的一个谱带。下面是各类醛、酮中羰基的吸收位置:



ArCHO	1700 $\text{cm}^{-1}(\text{s})$	ArCOR	1690 $\text{cm}^{-1}(\text{s})$
$\begin{array}{c} \\ \text{---C=C---CHO} \\ \end{array}$	1685 $\text{cm}^{-1}(\text{s})$	$\begin{array}{c} \\ \text{---C=C---C=O} \\ \quad \end{array}$	1675 $\text{cm}^{-1}(\text{s})$

此外,醛基(---CHO)中 C---H 键的 $\nu_{\text{C---H}}$ 在 $2840 \sim 2695 \text{ cm}^{-1}$ 有两个特征的吸收峰(w~m),这两个吸收峰连同羰基的吸收峰一起,可以确证分子中醛基 ---CHO 的存在。

^1H -核磁共振谱 醛基的氢原子在 $\delta 9 \sim 10$ 处出现共振峰,这个质子和相邻碳上质子的偶合常数很小(J 为 $1 \sim 3 \text{ Hz}$)。因此,可以利用醛基氢的核磁共振峰来区别醛和酮。

质谱 醛、酮羰基氧原子上的未共用电子对容易失去一个电子,所以醛、酮的 M^+ 峰都很明显,不过脂肪族醛、酮的 M^+ 峰没有芳香族醛、酮的强。脂肪族醛、酮主要有两种开裂类型,即 α -开裂和麦克拉夫梯重排。 α -开裂生成 $M-R$ 和 $M-1$ 的特征峰。麦克拉夫梯重排开裂时,醛产生 m/e 为 44 或 $44 + n \times 14 (n=1,2\cdots)$ 等离子的峰,酮产生 m/e 为 58 或 $58 + n \times 14 (n=1,2\cdots)$ 等离子的峰。芳香族醛容易产生 $M-1$ 峰和 $M-29$ 的峰,芳香族酮易形成特征的 $\text{ArC}\equiv\text{O}^+$ 的离子(通常是基峰),它进一步失去 CO 生成芳基离子,产生芳基离子的吸收峰。

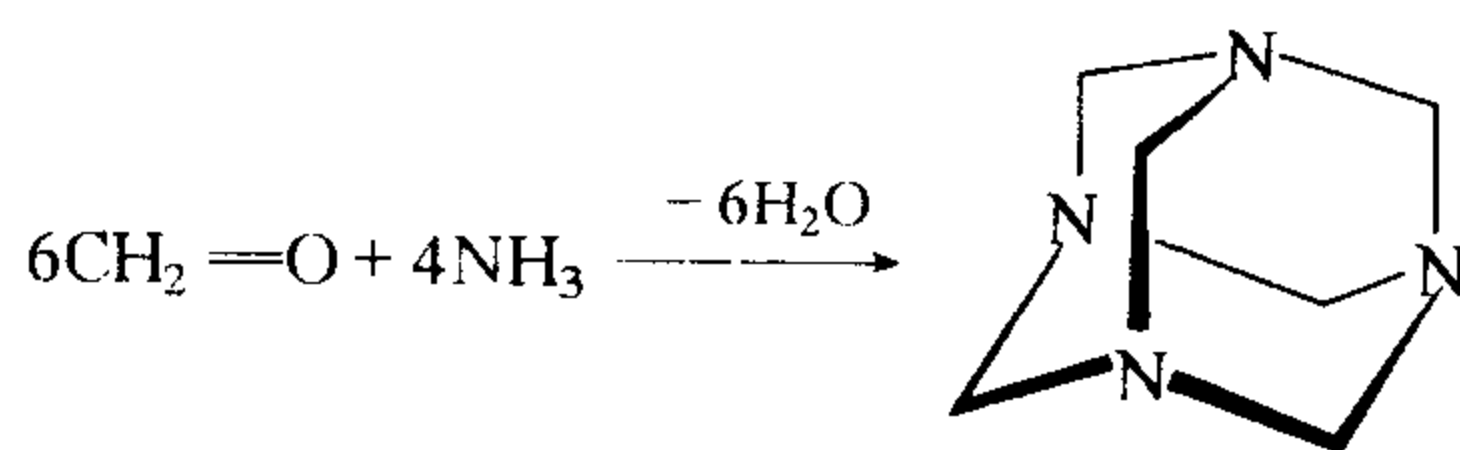
第五节 醛和酮的代表化合物

一、甲醛

甲醛俗名蚁醛,为无色有刺激性气味的气体,对人的眼、鼻和粘膜等有强烈刺激作用。甲醛易发生聚合,在常温下,甲醛气体就可以自动聚合成三聚甲醛。三聚甲醛为白色晶体粉末,熔点 62°C 。当用高纯度的三聚甲醛为原料,并用三氟化硼乙醚配合物作催化剂,在石油醚中进行再聚合,可得到聚合度为 $1000 \sim 1500$ 的高聚物,通常把它称作聚甲醛;它具有较高的机械强度和化学稳定性,是优质的工程塑料,可代替金属材料使用。

甲醛易溶于水,通常以水溶液保存。它在水溶液中也可以发生聚合,长期放置的浓甲醛水溶液便出现多聚甲醛的白色沉淀。多聚甲醛仍具有甲醛的刺激性气味,熔点为 $120 \sim 170^\circ\text{C}$ 。在少量硫酸催化下加热,它可以解聚成甲醛。因此,甲醛常常以这种多聚体的形式储存和运输,使用时再解聚。

甲醛容易与氨作用,生成六亚甲基四胺 $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]$:



六亚甲基四胺

六亚甲基四胺俗称优洛托品(Urotropine),是无色晶体,熔点 263°C ,易溶于水,有甜味。它可用作橡胶硫化的促进剂、纺织品的防缩剂。在医药上,可用作泌尿系统消毒剂,以及抗流感和抗风湿剂。

甲醛有凝固蛋白质的作用。因而有杀菌和防腐的能力,所以常用含有 8% 甲醇的 40% 甲醛水溶液(俗称福尔马林)来保存动物标本(甲醇的作用是防止甲醛聚合)。在农业上,甲醛可用于谷仓、蚕室、接种室等场所的熏蒸消毒剂和小麦、棉花浸种杀菌剂等。

甲醛是重要的化工原料,大量地用于制造酚醛树脂、脲醛树脂、合成纤维、季戊四醇和染料等。

二、丙酮

在常温下,丙酮是无色透明的液体,沸点 56°C ,易挥发、具有令人愉快的气味,能与水、乙醇、乙醚、氯仿等混用,并能溶解多种有机物,故它是常用的一种有机溶剂。

丙酮是脂肪在肝脏中氧化分解时所生成的酮体之一。在正常生理情况下,它在肝外组织中进行氧化分解代谢。人患有糖尿病后,体内糖的代谢发生了障碍,葡萄糖难以作为营养物质在肝脏内氧化分解,并部分从尿中流失,此时,大量脂肪代谢代替葡萄糖在肝脏内氧化分解,以供给人体所需的能量,结果肝脏中生成的酮体量过多,造成血液和尿中有大量酮体出现。因此糖尿病患者的尿和汗中丙酮含量明显增高,严重时,呼出气体也具有丙酮味。

三、苯甲醛

苯甲醛是具有杏仁香味的无色液体,工业上叫做苦杏仁油。微溶于水,与乙醇、乙醚、氯仿等能混溶。它以葡萄糖苷的形式存在于杏仁、桃仁等许多种子中。在空气中放置能被氧化而析出苯甲酸结晶。它是一种重要的工业原料,用于制备肉桂醛、肉桂酸、苯乙醛和苯甲酸苄酯等。也可用于制备染料和香料等。

四、三氯乙醛

它是有刺激性气味的无色液体,沸点 97.8°C ,相对密度为 1.505。在它的分子中,由于 α -碳原子上三个氯原子的 $-I$ 效应,使得羰基碳原子上的电子云密

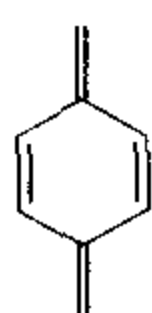
度大大降低,因此,它很容易与水形成稳定的水合物结晶,俗称水合氯醛 $[\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})_2]$ 。水合氯醛熔点为 51.7°C ,沸点为 96.3°C ,有快速催眠的作用,用作镇静、催眠和镇痛药。

在工业上,三氯乙醛是制备药物、农药等的重要原料。

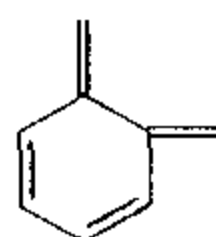
II. 醌

第六节 醌的命名

分子中凡是具有下列醌型结构的物质都称为醌:



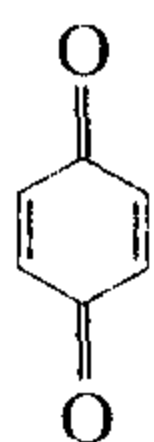
对醌



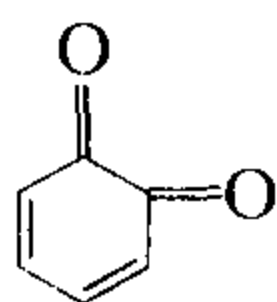
邻醌

醌不是芳香族化合物,但可以把它们看作是相应酚的衍生物。因此,命名时在“醌”字前加上相应芳香烃的名称,并在名称前标出两个羰基的位次。

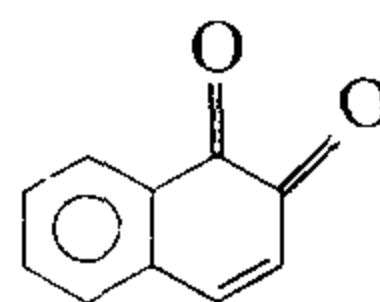
常见醌的结构式及其名称如下:



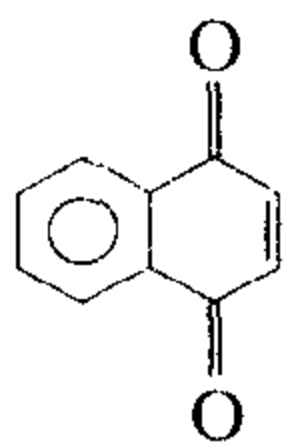
对苯醌
(1,4-苯醌)
黄色晶体
mp 112.9°C



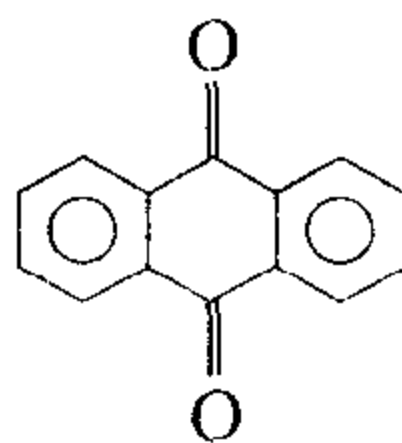
邻苯醌
(1,2-苯醌)
红色晶体
mp $60\sim 70^\circ\text{C}$ (分解)



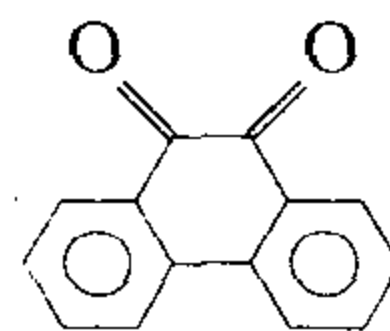
1,2-萘醌
(β -萘醌)
橙黄色晶体
mp 146°C



1,4-萘醌
(α -萘醌)
黄色晶体
mp 128.5°C



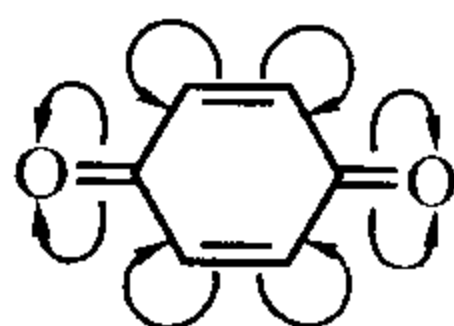
蒽醌
淡黄色晶体
mp 286°C



菲醌
橙红色晶体
mp 205°C

第七节 醌的构性相关分析

醌类的结构和性质相关性可以用对苯醌作为代表来说明。对苯醌的结构如下：



在对苯醌类的醌型结构中,两个羰基和两个碳碳双键之间形成了 $\pi - \pi$ 共轭体系。但是,正如图上所示,它的共轭体系不同于苯环中电子云完全平均化了的闭合共轭体系,由于羰基氧的强吸电性,致使大 π 键的电子云强烈地偏向氧原子一方,结果影响了共轭体系中电子云密度的平均化,形成了低电子密度的碳环,使碳环成为一个高度缺 π 电子的环系,因此,对苯醌不具有芳香性。

从结构上看,醌类的醌型结构都可以看作是环状不饱和二酮。根据相关规则第一条,物质的性质是由其结构决定的,而物质分子中的官能团又决定着此类物质的主要性质。因此,醌类化合物具有羰基所特有的化学反应,如能与羰基试剂等发生亲核加成反应;同时它也具有碳碳双键所特有的化学反应,如能与卤素、卤化氢等试剂发生亲电加成反应。根据相关规则第三条,分子是一个整体,组成分子的各部分之间必定相互影响。由于羰基和碳碳双键形成了共轭体系,所以醌类化合物还具有与 α, β -不饱和酮相类似的化学性质,如可以发生1,4-加成反应等。

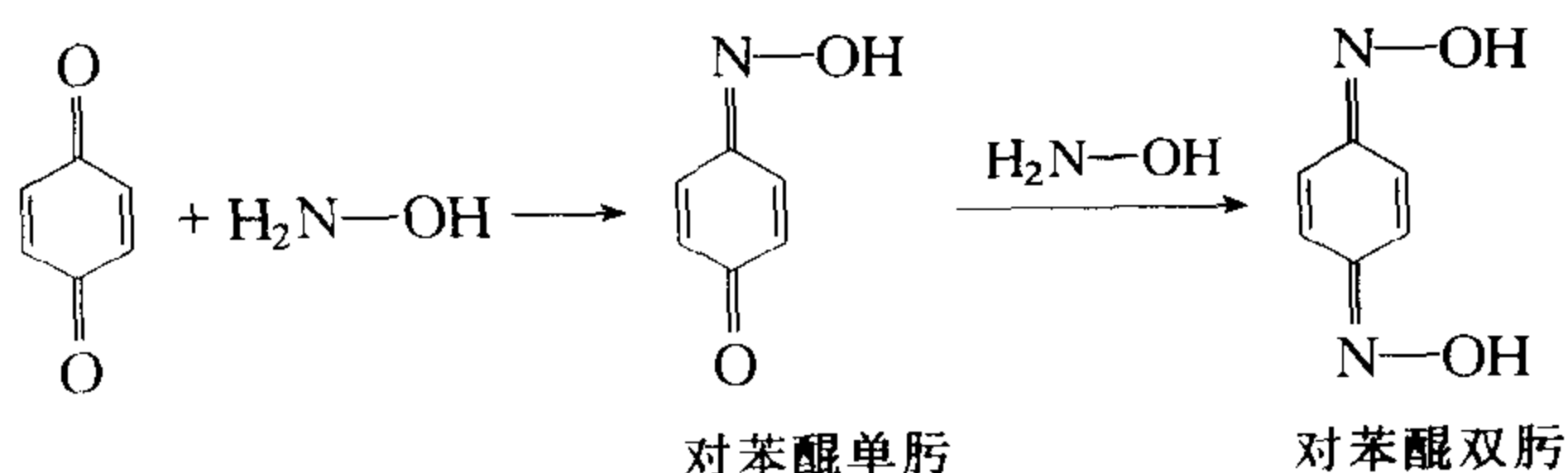
由于醌型结构中具有较长的 $\pi - \pi$ 共轭体系,所以醌型结构是一种能够产生颜色的特征结构,因此,醌类化合物一般都具有颜色。例如,对醌大多呈现黄色,邻醌大多为红色或桔红色。

第八节 醌的化学性质

一、官能团的反应

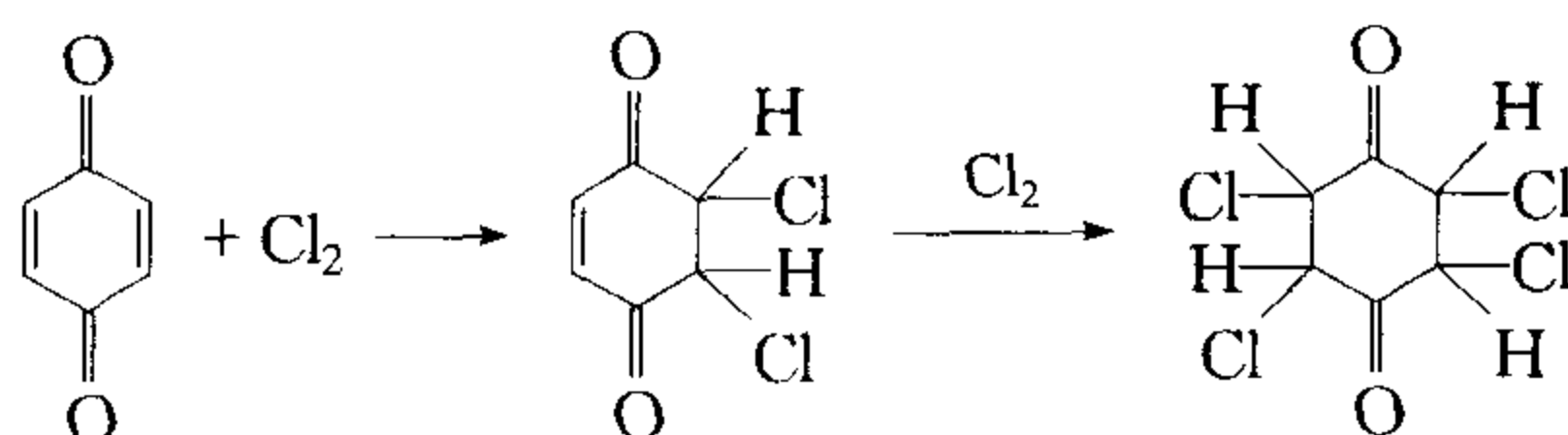
(一) 羰基的亲核加成反应

醌中的羰基,能与羰基试剂和格氏试剂等发生亲核加成反应。例如,对苯醌能分别与一分子或两分子羟胺反应,生成单肟或双肟:



(二) 碳碳双键的亲电加成反应

醌中的碳碳双键可以和卤素、卤化氢等亲电试剂加成。例如,对苯醌与氯加成可得到二氯和四氯化合物:

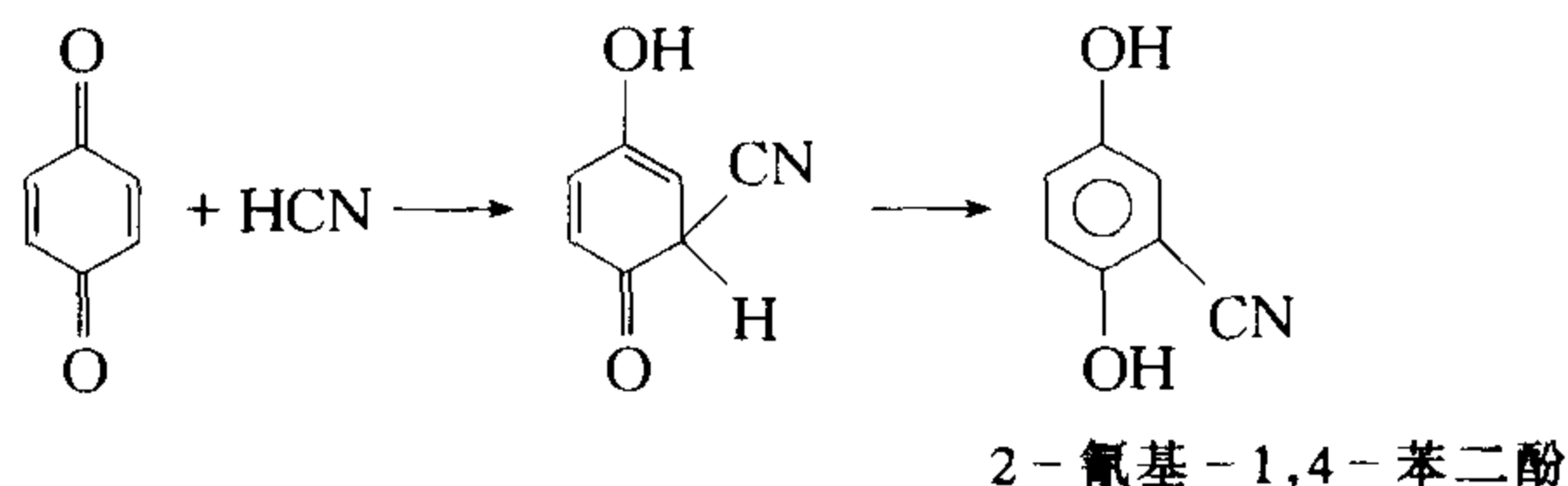


四氯苯醌是黄色晶体,在农业上用作种子消毒杀菌剂。

二、两种官能团共同参与的反应

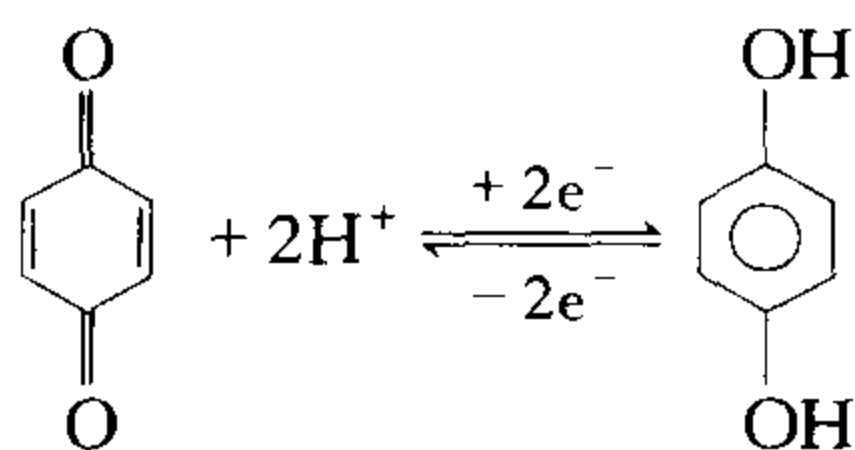
(一) 1,4-加成反应

醌相当于 α, β -不饱和羰基化合物,由于羰基与碳碳双键共轭,所以它可以与氢氰酸、亚硫酸氢钠等许多试剂发生 1,4-加成反应。例如,对苯醌与氢氰酸起加成反应,生成 2-氰基-1,4-苯二酚:



(二) 还原反应

对苯醌很容易被还原为对苯二酚(或称氢醌),这实际上是 1,6-加成反应,也是对苯二酚氧化的逆反应:



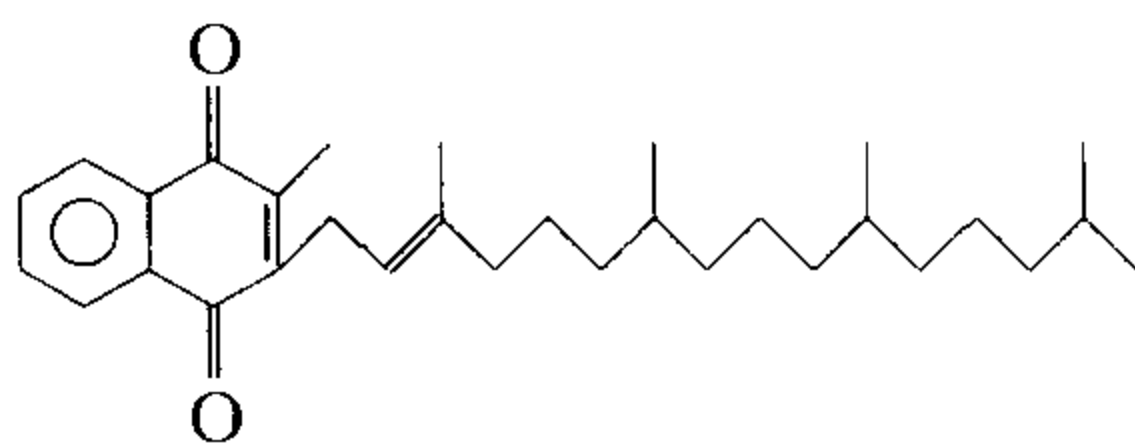
醌、酚间的氧化还原反应是可逆的,可以迅速而定量地进行。对苯二酚和对苯醌组成的氧化还原电对构成了氢醌电极,常用来测定氢离子的浓度。多元酚和醌之间存在的酚醌氧化还原体系在植物呼吸过程中起着极为重要的作用,它

是在酶催化下植物呼吸时所发生的各种有机化合物氧化的中间环节。某些物质在酶的作用下进行氢的传递也是通过酚醌氧化还原体系来实现的。

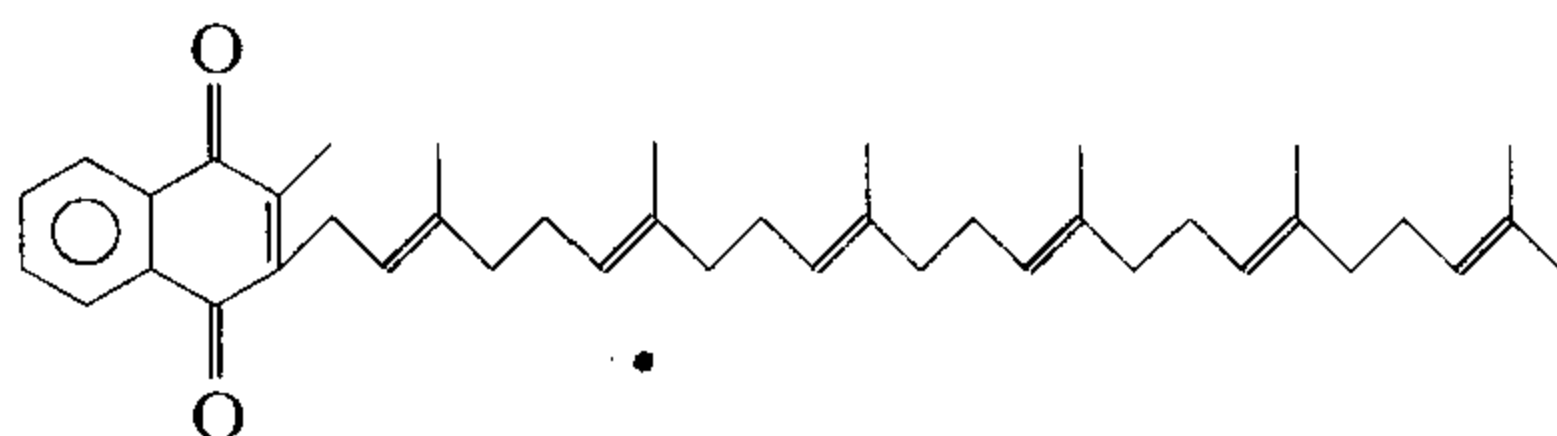
第九节 醌的代表化合物

一、维生素 K

维生素 K 有三种,即维生素 K_1 , K_2 和 K_3 。它们都是萘醌的衍生物,都具有促进血液凝固的作用。维生素 K_1 , K_2 是天然产物,存在于猪肝、蛋黄、苜蓿和其它绿色蔬菜中,其结构式分别为:



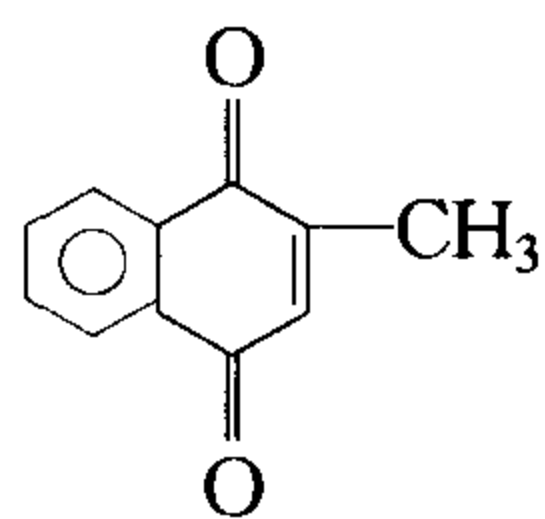
维生素 K_1



维生素 K_2

维生素 K_1 为黄色油状物,维生素 K_2 为黄色晶体,它们易溶于油脂及有机溶剂中,性质不稳定,受光、氧化剂、强酸或卤素作用时易分解。它们参与肝脏内凝血酶原的合成,是动物不可缺少的维生素之一。人或动物若缺乏维生素 K 时,受伤后常会出血不止。临床上用于治疗阻塞性黄疸和新生儿出血病。

维生素 K_3 是人工合成的,化学名称为 2-甲基-1,4-萘醌,其结构式为

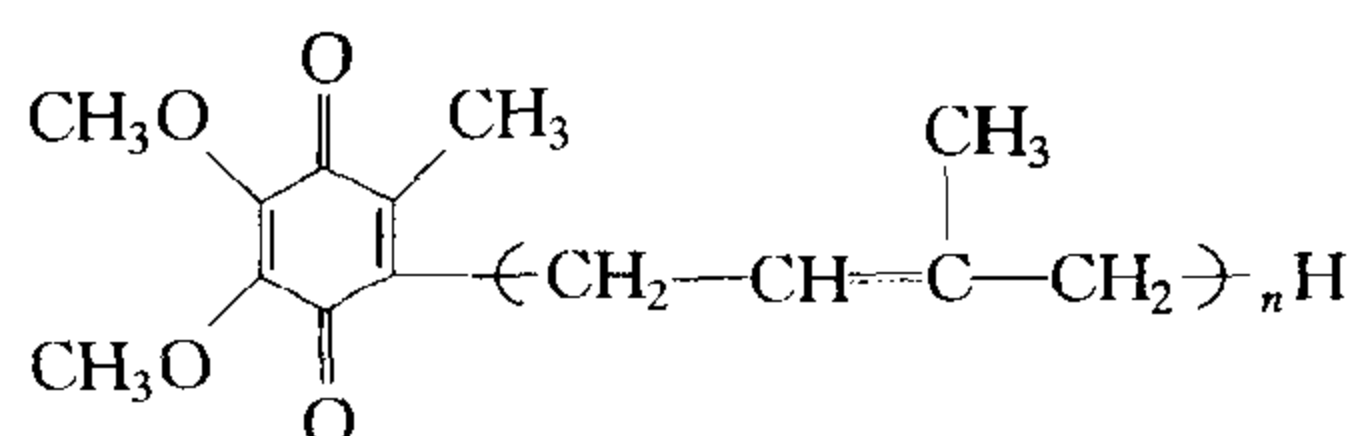


,它是亮黄色晶体,有特殊的刺激气味,熔点 $105 \sim 107^\circ\text{C}$,不溶

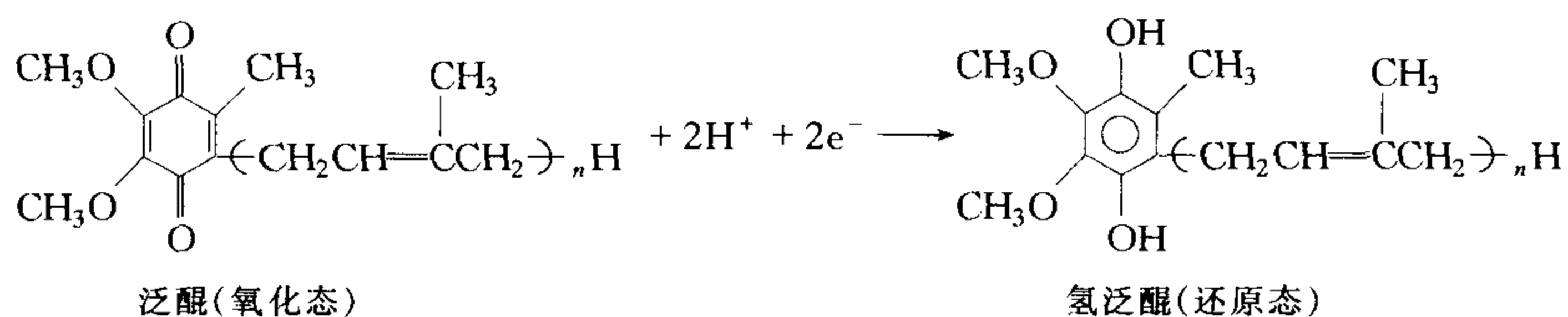
于水,易溶于有机溶剂,生理作用和用途与维生素 K_1 , K_2 相同。

二、辅酶 Q

辅酶 Q 又叫泛醌,它是对苯醌的衍生物:

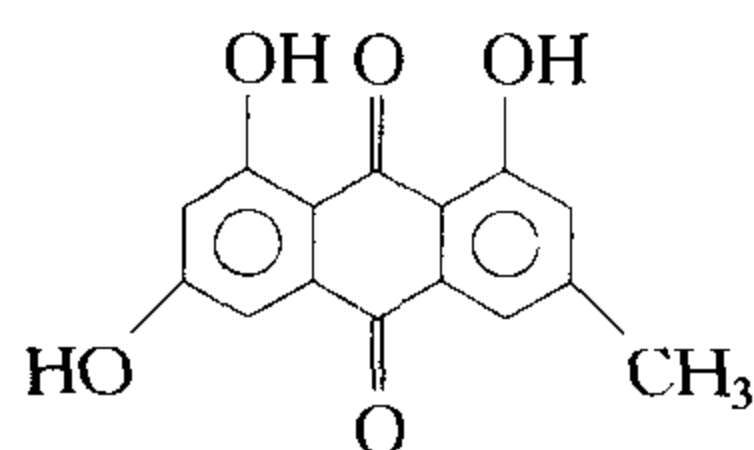


辅酶 Q 是生物体内氧化还原过程中极为重要的物质。在生物体内的氧化还原过程中,辅酶 Q 是通过类似对苯醌与氢醌间的氧化还原过程在生物体内转移电子的:



辅酶 Q 的分子中有一个由异戊二烯单位组成的侧链,在不同的生物体中,组成侧链的异戊二烯单位的数目(n)不同。

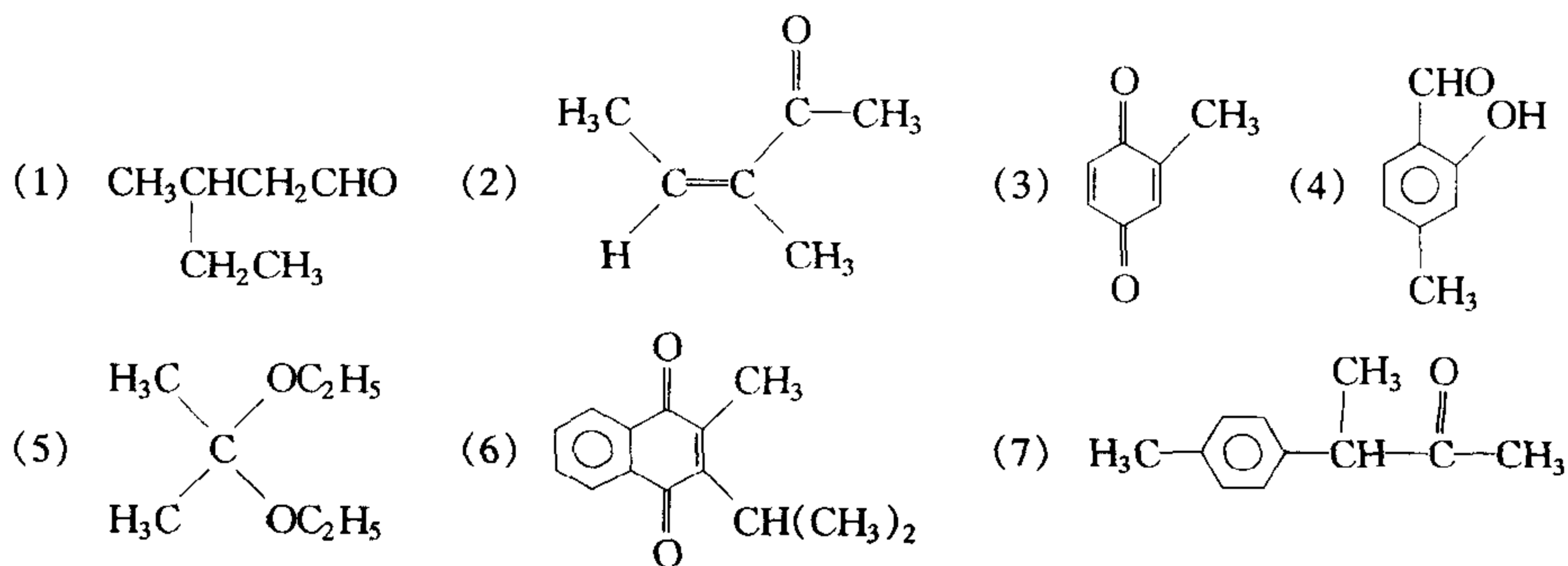
三、大黄素



大黄素是蒽醌的衍生物,广泛分布于霉菌、真菌、地衣、昆虫、植物及花的色素中,是中药大黄的主要成分之一,熔点为 196°C ,对葡萄球菌、某些革兰氏阴性杆菌及流感病毒都有抑制作用。

习 题

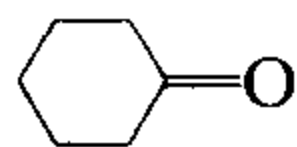
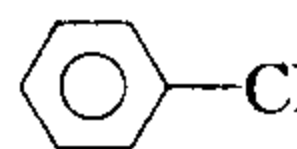
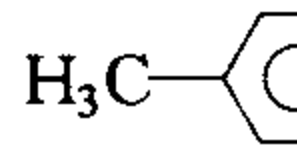

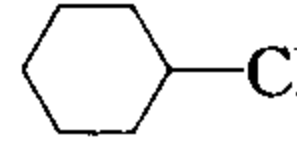
1. 命名下列化合物:




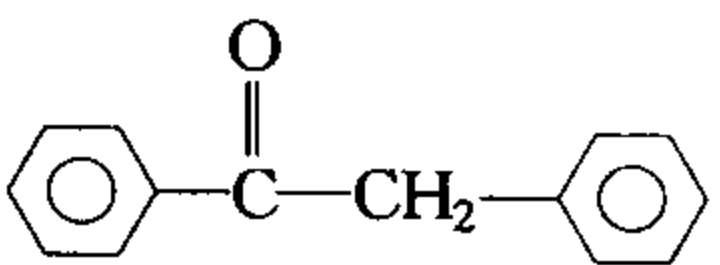
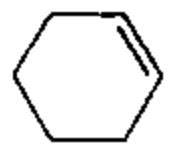
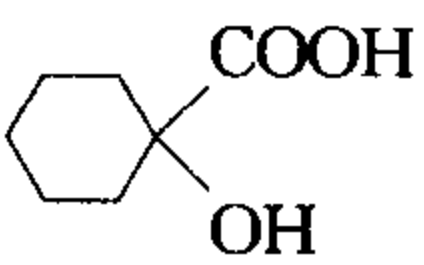
2. 写出下列化合物的结构式, 立体异构体应写出构型式:

- (1) 苯乙酮 (2) 丁酮缩氨脲 (3) 2-丁烯醛苯腙 (4) 三氯乙醛
 (5) 1,3-环己二酮 (6) 3-甲基-2-戊酮 (7) 邻羟基苯甲醛 (8) β -萘醌磺酸
 (9) (Z)-苯甲醛肟 (10) (R)-3-甲基-4-戊烯-2-酮

3. 完成下列反应方程式:

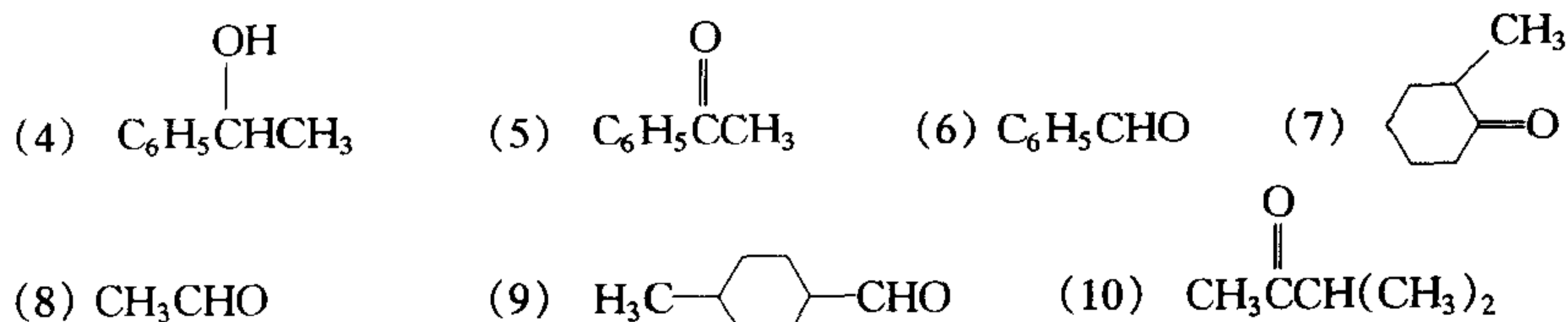
- (1)  $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{HCN}} ? \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$
- (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}} ? \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{干 HCl}}$
- (4)  $\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow[\Delta]{\text{稀 NaOH}} ?$
- (5)  $\text{CHO} + \text{HCHO} \xrightarrow{\text{浓 NaOH}}$
- (6) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2/\text{Ni}]{\text{NaBH}_4} ?$
- (7)  $\xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Zn-Hg}} ?$
- (8)  $\text{CHO} + \text{H}_2\text{NOH} \longrightarrow$
- (9) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{I}_2, \text{NaOH}}$

4. 完成下列合成(无机试剂可任选):

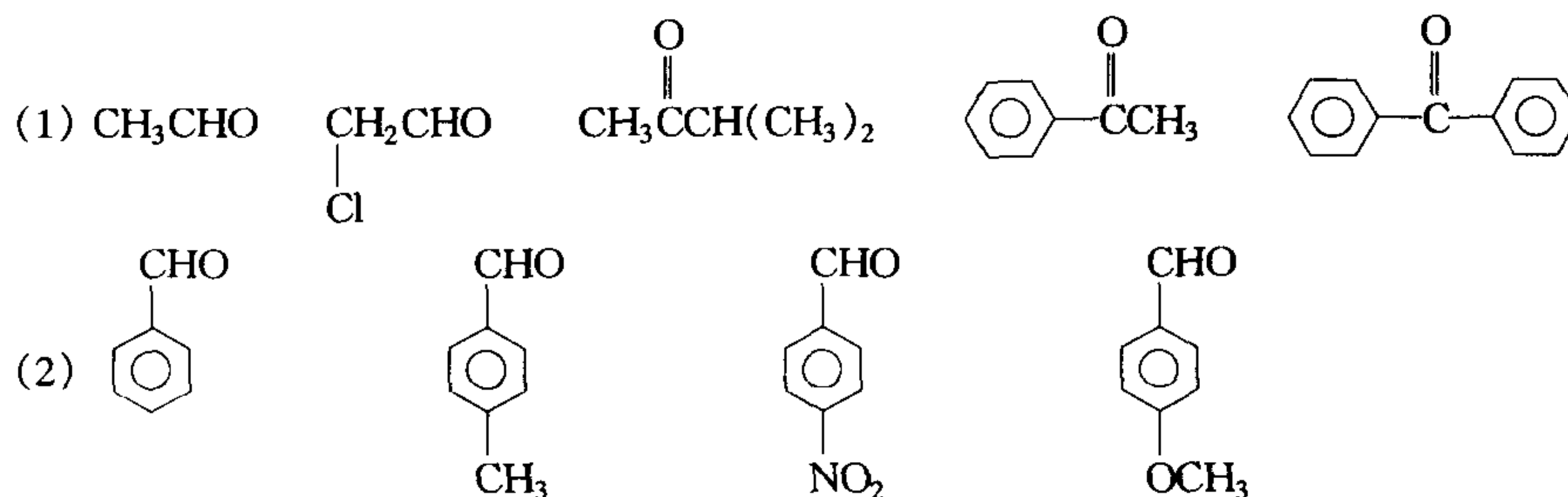
- (1) 由 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$
- (2) 由  合成 
- (3) 由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (4) 由  合成 
- (5) 由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 合成 $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$

5. 下列化合物哪些能发生碘仿反应? 哪些能与 NaHSO_3 加成? 哪些能被斐林试剂氧化? 哪些能同羟胺作用生成肟?

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (2) $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



6. 将下列各组化合物与氢氰酸加成的活性由高到低次序排列。



7. 用化学方法鉴别下列各组化合物

- (1) 丙醛 丙酮 丙醇 异丙醇
 (2) 甲醛 丙醛 苯甲醛
 (3) 苯乙醛 苯乙酮 1-苯基-1-丙酮

8. 环己醇和环己酮的沸点分别为 161°C 和 156°C , 试分离二者的混合物。

9. 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 的化合物(A), 可与羟胺反应, 但不与吐伦试剂、饱和亚硫酸氢钠溶液反应。(A)催化加氢得到分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 的化合物(B); (B)和浓硫酸共热脱水生成分子式 C_6H_{12} 的化合物(C); (C)经臭氧化后还原水解得到化合物(D)和(E); (D)能发生碘仿反应, 但不能发生银镜反应; (E)不能发生碘仿反应, 但能发生银镜反应。试推测(A), (B), (C), (D), (E)的构造式, 并写出各步反应式。

10. 某化合物(A)的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, (A)对碱稳定, 但在酸性条件下可水解生成 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (B)和 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (C); (B)可与苯肼反应, 也可发生碘仿反应, 并能还原斐林试剂; (C)被酸性高锰酸钾氧化时产生气体, 该气体通入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液中产生白色沉淀。试推测(A), (B), (C)的构造式, 并写出各步反应式。

第九章 羧酸、羧酸衍生物和取代酸

羧酸也称“有机酸”，除甲酸和乙二酸外，它们都可以看作是烃分子中的氢原子被羧基($-\text{COOH}$)取代后的衍生物。羧酸分子中羧基上的羟基被某些原子或原子团取代后的产物叫做羧酸衍生物。羧酸分子中烃基上的氢原子被其它原子或原子团取代后的产物叫做取代酸。

羧酸、某些羧酸衍生物和取代酸广泛存在于自然界，其中许多是动植物代谢的重要产物。而有些羧酸又是常用的工业原料，因此羧酸是一类极为重要的有机化合物。

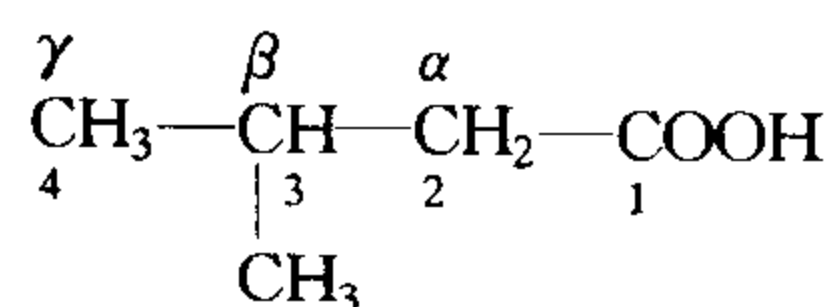
I. 羧 酸

第一节 羧酸的分类和命名

根据烃基的种类不同羧酸可分为脂肪酸和芳香酸，例如乙酸和苯甲酸。在脂肪酸中，根据烃基的饱和度不同又分饱和羧酸与不饱和羧酸，例如丙酸和丙烯酸。根据羧基的数目不同，羧酸还可以分为一元酸、二元酸及多元酸等，例如，甲酸(一元酸)、丙二酸(二元酸)和顺乌头酸(三元酸)。

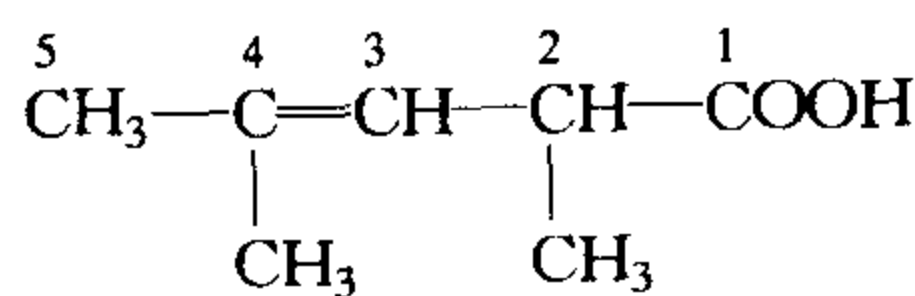
羧酸常用的命名法有两种：系统命名法和俗名。

羧酸的系统命名法与醛类相似。脂肪族一元羧酸命名时，首先选择包括羧基在内的最长碳链作为主链，根据主链碳原子数称为“某酸”。主链碳原子的编号从羧基碳原子开始，用阿拉伯数字表明碳原子的位次。位次也可以用希腊字母 α, β, γ 等表示，但此时编号须从羧基的邻位碳原子开始。例如：



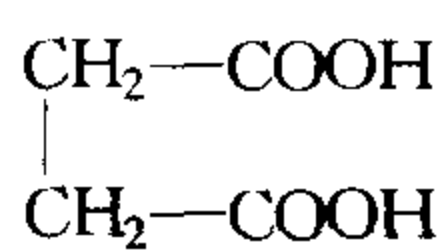
3-甲基丁酸或 β -甲基丁酸

不饱和脂肪酸的命名是选取包含重键和羧基在内的最长碳链作主链，根据主链碳原子数称为“某烯酸”或“某炔酸”，重键的位次写在“某”字的前面。例如：

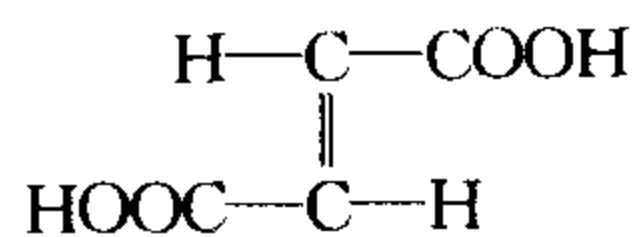


2,4-二甲基-3-戊烯酸

脂肪族二元酸的命名要选择包含有两个羧基的最长碳链作主链,按主链上碳原子数目称为“某二酸”。例如:

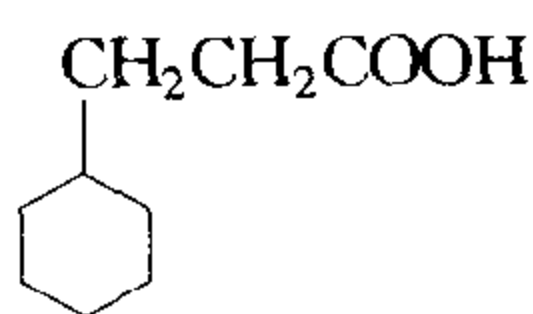


丁二酸(琥珀酸)

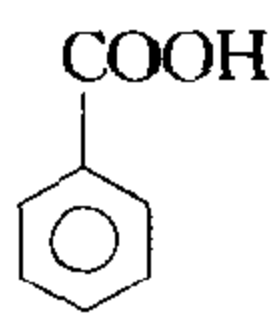
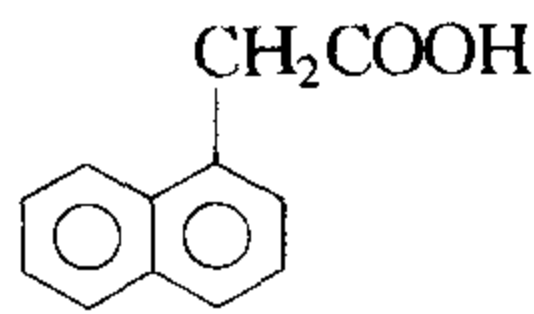
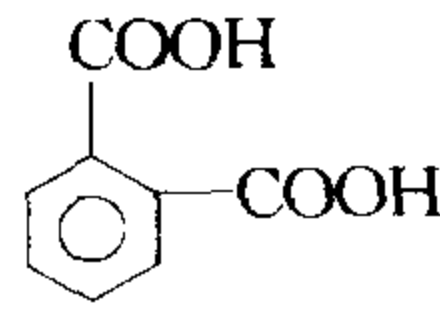


反丁烯二酸(延胡索酸)

脂环酸和芳香酸的命名,把环作为相应脂肪酸的取代基。二元酸要把两个羧基的位次都写在母体名称之前,例如:



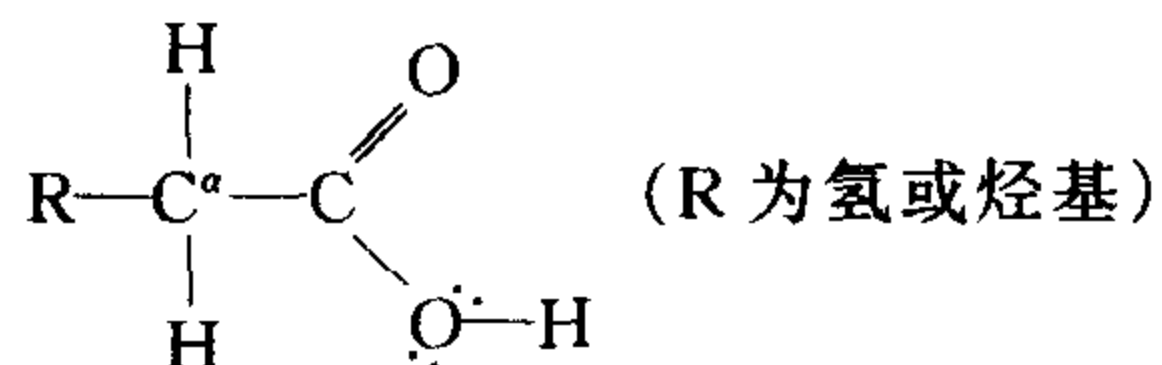
3-环己基丙酸

苯甲酸
(安息香酸) α -萘乙酸1,2-苯二甲酸
或邻苯二甲酸

许多羧酸最初是从天然产物中得到的,因此常根据其最初来源给予相应的俗名。例如,甲酸最初是蒸馏蚂蚁得到的,所以叫做蚁酸;乙酸最初发现于食醋中,故叫做醋酸;乙二酸开始由酸模草中得到,故称作草酸等。常见羧酸的俗名列于表9-1中。

第二节 羧酸的构性相关分析

下面我们以一元脂肪酸为代表来做羧酸的构性相关分析。按照相关规则第一条,羧酸的性质是由其结构决定的,所以首先写出一元脂肪酸的一般结构通式(甲酸除外):



从上面的结构式可以看出,羧酸的结构是烃基和羧基两部分组成的,羧基是羧酸的官能团,它决定着羧酸的主要性质。因此,对羧酸,我们首先应该研究羧基的结构和由它而产生的性质。

从形式上看,羧基是由羰基和羟基相连而成的,似乎羧酸应具有酮和醇的典型性质。但根据相关规则第三条,羧基是一个整体,羰基和羟基之间必然产生相互影响和相互制约。正是由于它们的相互影响和制约,所以羧基的性质并不是

羰基和羟基性质的简单加合。那末,羰基和羟基是怎样产生影响和制约的呢?在羧基中,碳原子处于 sp^2 杂化轨道状态,它的三个 sp^2 杂化轨道分别同 α -碳原子和两个氧原子形成了三个共平面的 σ 键,未参与杂化的 p 轨道与一个氧原子的 p 轨道重叠形成 $C=O$ 双键中的 π 键。同时,羧基中羟基的氧原子发生了不等性的 sp^2 杂化,其未杂化的 p 轨道上未共用电子对与 $C=O$ 双键中的 π 键重叠形成了 $p-\pi$ 共轭体系,如图 9-1 所示:



图 9-1 羧基上的 $p-\pi$ 共轭示意图

由于 $p-\pi$ 共轭体系产生的共轭效应使羟基氧原子上的电子云向羰基方向转移,导致羧基上的电子云趋于平均化,结果本来就具有强极性的 $H-O$ 键的极性进一步增大,而 $O-C$ 键的极性减弱和 $C=O$ 双键中碳原子上的电子云密度增大。因此,羧基上的氢原子具有电离成质子的趋势,所以羧酸的酸性比水和醇强得多。例如,它能同金属活动顺序表中氢以前的所有金属反应,放出氢气;能同金属氧化物和氢氧化物起成盐反应等($H-O$ 键断裂)。虽然 $p-\pi$ 共轭效应增加了 $O-C$ 键的强度,降低了它的活性,致使羧基中的羟基难以发生类似醇的亲核取代反应,但是在 $O-C$ 单键中,由于氧原子和碳原子的电负性不同,所以它仍然是一个极性键,在一定的条件下,它能发生异裂,即羟基仍然能同某些亲核试剂如 $SOCl_2$, NH_3 , ROH , $RCOOH$ 等发生取代反应,生成酰卤、酰胺、酯和酸酐等羧酸的衍生物($O-C$ 键断裂)。由于 $p-\pi$ 共轭效应的影响,增大了 $C=O$ 双键中碳原子上的负电性,故不利于亲核试剂对碳原子的进攻,所以 $C=O$ 双键难以发生类似醛、酮的大多数亲核加成反应。但是它毕竟还是一个双键,仍然具有 $C=O$ 双键的部分反应性能,例如在 $LiAlH_4$ 的作用下,它能加氢还原成醇(π 键断裂)。

羧酸是一个有机整体,所以烃基和羧基之间也必然产生相互制约和影响。因此烃基的结构不同,羧酸的酸性等性质也不同,例如,由于甲基的斥电性,乙酸的酸性比甲酸弱;由于同羧基相连的碳原子杂化态不同和烃基产生的电效应不同,苯甲酸的酸性比乙酸和苯乙酸的酸性都强。反之,由于羧基的吸电效应影响,脂肪族羧酸的 α 位氢原子变得较活泼,能够被卤素取代;在芳香族羧酸中,例如苯甲酸,羧基不但使芳香环致钝,而且支配第二个取代基主要在其间位进行

取代(C—H键断裂)。羧基同 α -碳原子所形成的C—C σ 键是一个弱极性键,它断裂的方式和难易由羧酸分子的结构和反应条件决定。一般地说,C—C键总是和H—O键一起发生断裂,例如,在某些情况下,羧酸可以发生脱羧反应(C—C键和H—O键断裂)。

羧酸是一个比水和醇极性都强的分子,所以羧酸分子之间或羧酸和水分子之间极易通过氢键发生缔合,甚至在气相,羧酸的低级同系物仍以双分子缔合状态存在(图9-2)。因此,氢键对羧酸的沸点和在水中的溶解度都有很大的影响。

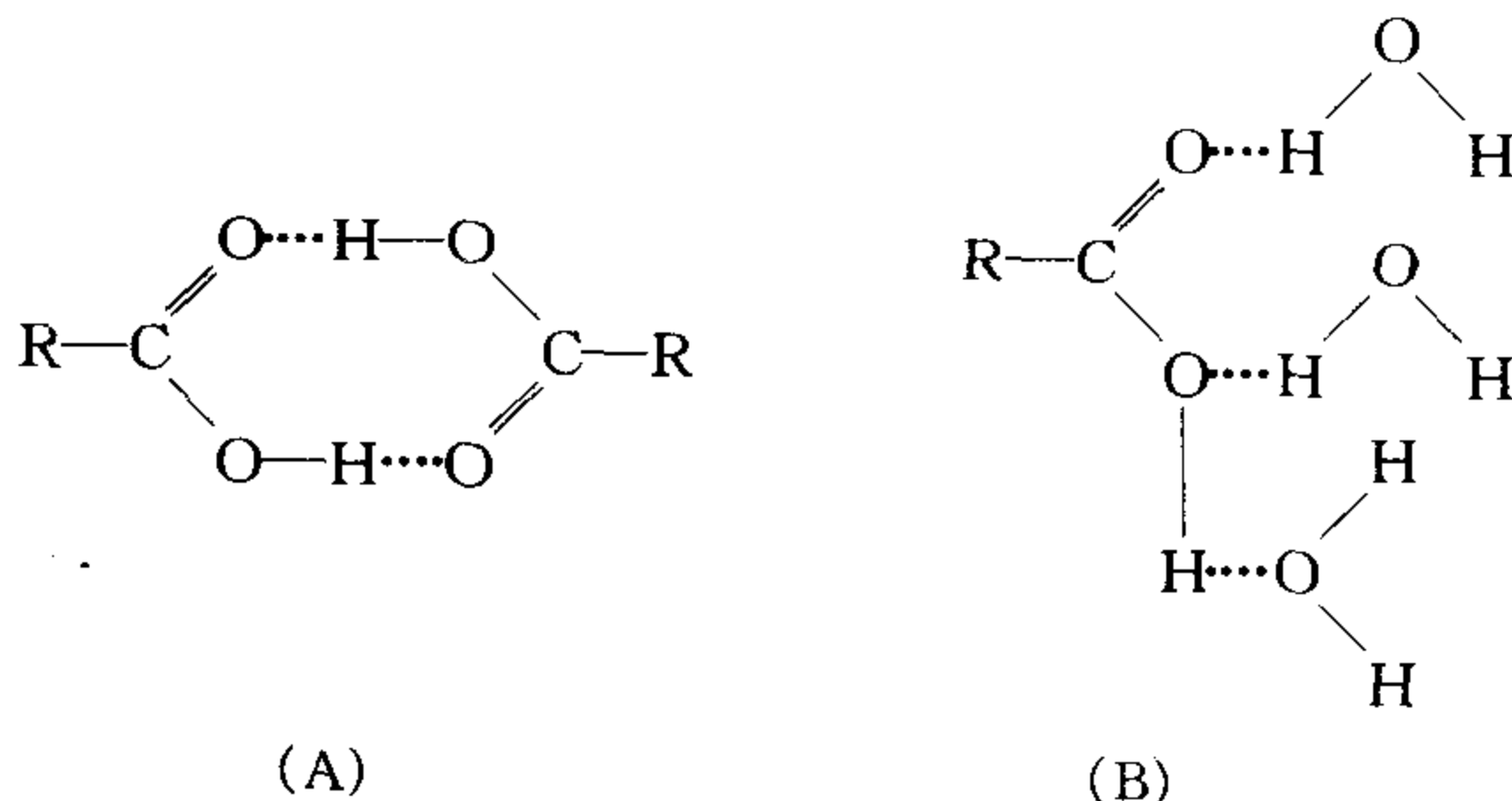


图9-2 (A) 羧酸的二聚体 (B) 羧酸与水形成的氢键

综上所述,羧酸的主要化学反应归纳如下。

羧酸的主要化学反应

一、官能团的反应

1. 酸性和成盐反应 (H—O键断裂)



2. 生成羧酸衍生物的反应 (O—C单键断裂)

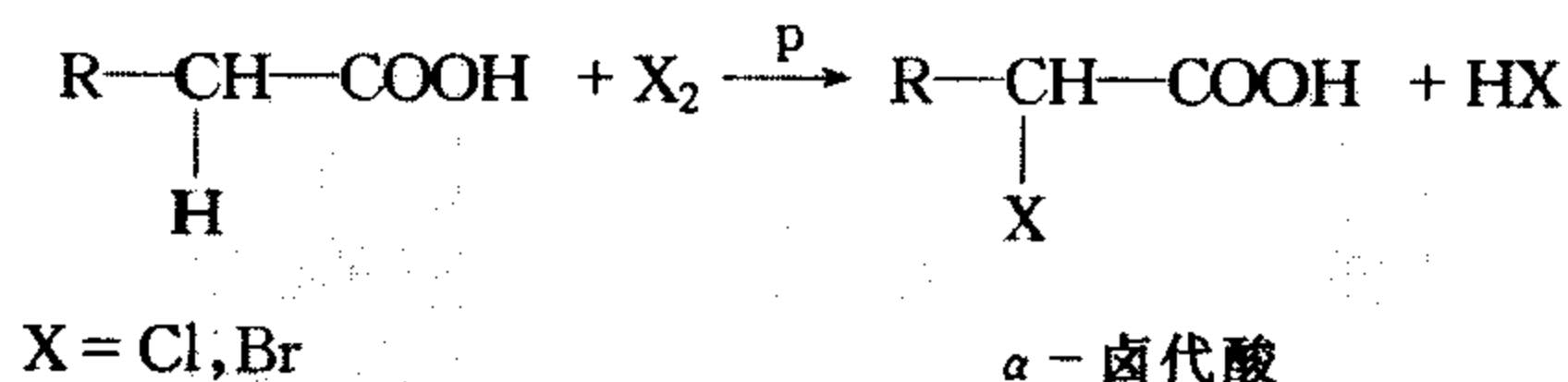


3. 还原反应 (C—O双键中 π 键断裂)

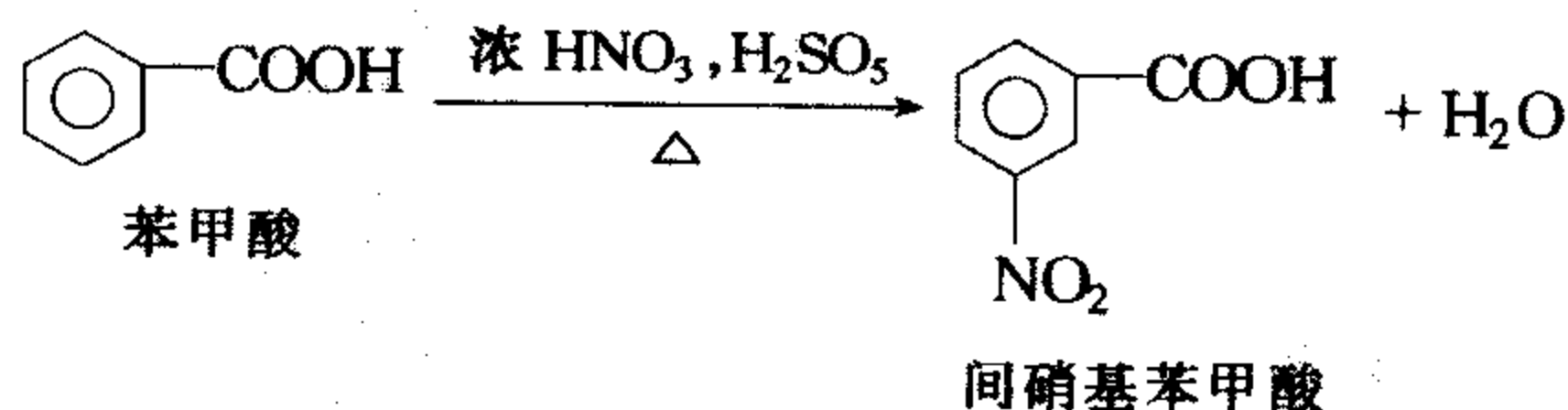


二、烃基的反应 (C—H 键断裂)

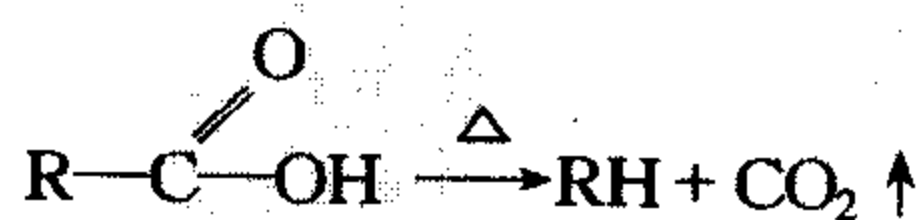
1. 脂肪族羧酸的 α -卤代反应 [海尔-沃尔哈德-泽林斯基 (Hell - Volhard - Зелинский) 反应]:



2. 芳香族羧酸芳香烃基上的取代反应:



三、官能团和烃基共同参与的反应——脱羧反应 (O—H 键和 C—C 键同时断裂)



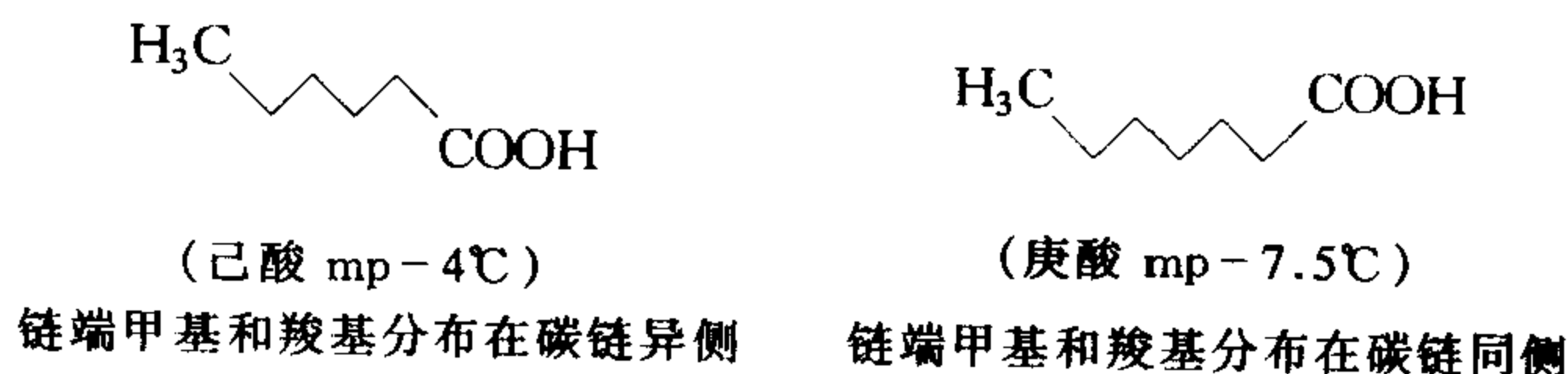
第三节 羧酸的性质

一、物理性质

十个碳原子以下的饱和一元羧酸是具有刺激性或腐败气味的液体;高级脂肪酸是无味腊状固体;二元羧酸和芳香酸都是结晶固体。

羧酸的沸点比相对分子质量相近的醇沸点高,例如,正丙醇与乙酸的相对分子质量都是 60,正丙醇的沸点为 97.2°C ,而乙酸的沸点却是 118.1°C ,其原因就是羧酸分子间的氢键比醇分子间的氢键稳定。

直链饱和一元酸和二元酸的熔点随分子中碳原子数的增加而呈锯齿形变化,即具有偶数碳原子羧酸的熔点比其相邻的两个具有奇数碳原子羧酸的熔点都高,这是由于在含偶数碳原子的羧酸中,链端甲基和羧基(在二元酸中是两个羧基)分布在碳链异侧,而含奇数碳原子的羧酸链端甲基和羧基分布在碳链的同侧,前者的分子在晶体中排列较紧密,分子间的作用力比较大,需要较高温度才能使它们彼此分开,故熔点较高。



低级脂肪酸易溶于水,但随着相对分子质量增大水溶度迅速减小。高级脂肪酸不溶于水而溶于有机溶剂。

表 9-1 列出了一些常见羧酸的物理常数。

表 9-1 常见羧酸的主要物理性质

名 称	俗 名	熔点/℃	沸点/℃	溶解度 g·(100g 水) ⁻¹	pK _{a1} (25℃)
甲酸	蚁酸	8.4	100.8	∞	3.75
乙酸	醋酸	16.6	118.1	∞	4.76
丙酸	初油酸	-20.8	141.4	∞	4.87
丁酸	酪酸	-5.5	164.1	∞	4.83
戊酸	缬草酸	-34.5	186.4	3.3 ^{16℃}	4.84
己酸	羊油酸	-4.0	205.4	1.10	4.88
庚酸	毒水芹酸	-7.5	223.0	0.25 ^{15℃}	4.89
辛酸	羊脂酸	16	239	0.25 ^{15℃}	4.89
壬酸	天竺癸酸	12.5	253~254	微溶	4.95
癸酸	羊蜡酸	31.4	268.7	不溶	-
十六碳酸	软脂酸	62.8	271.5 ^{13.3kPa}	不溶	-
十八碳酸	硬脂酸	69.6	291 ^{14.6kPa}	不溶	-
乙二酸	草酸	186~187(分解)	>100(升华)	10	1.27
丙二酸	缩苹果酸	130~135(分解)	-	138 ^{16℃}	2.86
丁二酸	琥珀酸	189~190	235(分解)	6.8	4.21
戊二酸	胶酸	97.5	200 ^{2.66kPa}	63.9	4.34
己二酸	肥酸	151~153	265 ^{1.33kPa}	1.4 ^{15℃}	4.43
庚二酸	蒲桃酸	103~105	272 ^{13.3kPa}	2.5 ^{14℃}	4.50
辛二酸	软木酸	140~144	279 ^{13.3kPa}	0.14 ^{16℃}	4.52
壬二酸	杜鹃花酸	106.5	286.5 ^{13.3kPa}	0.20	4.53
癸二酸	皮脂酸	134.5	294.5 ^{13.3kPa}	0.10	4.55
顺丁烯二酸	马来酸	130.5	135(分解)	79	1.94
反丁烯二酸	延胡索酸	286~287*	200(升华)	0.7 ^{17℃}	3.02
苯甲酸	安息香酸	122.4	250.0	0.21 ^{17.5℃}	4.21
苯乙酸	苯醋酸	76~77	265.5	加热可溶	4.31
邻苯二甲酸	酞酸	191*	>191(分解)	0.54 ^{14℃}	2.95
对苯二甲酸	-	425*	>300(分解)	不溶	3.54

* 封管和急剧加热。

二、化学性质

(一) 官能团的反应

1. 酸性和成盐反应 羧酸在水溶液中能电离成氢离子和羧酸根离子,所以

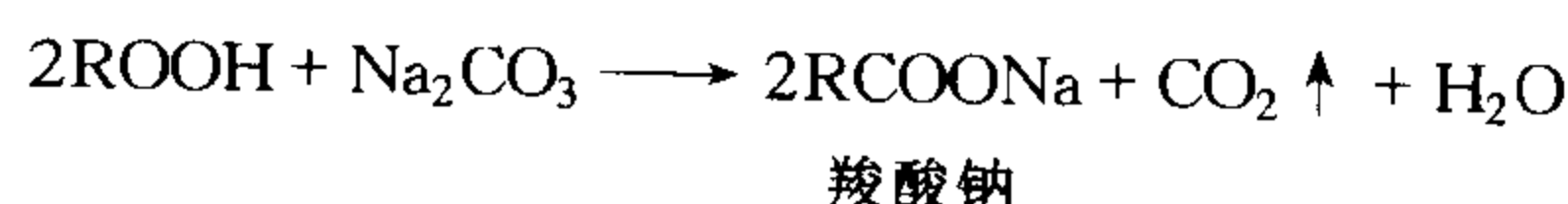
其水溶液显酸性:



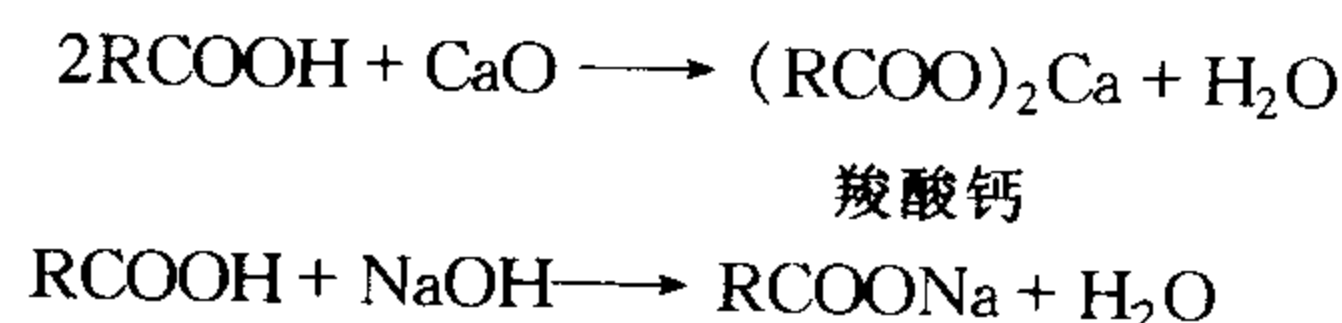
但与无机酸相比,羧酸一般都是弱酸,其主要原因是它们在水中只发生部分电离。

羧酸的酸性强度是以其电离常数 K_a 或它的负对数 $\text{p}K_a$ 表示的。 K_a 值愈大或 $\text{p}K_a$ 值愈小,酸性愈强。大多数羧酸的 $\text{p}K_a$ 值在 2.5~5 之间。生物细胞中的 pH 值一般在 5~9 之间,所以在有机体中羧酸往往以盐的形式存在。

羧酸的酸性比碳酸强,所以它们能与碳酸盐(或碳酸氢盐)作用生成羧酸盐和放出二氧化碳:

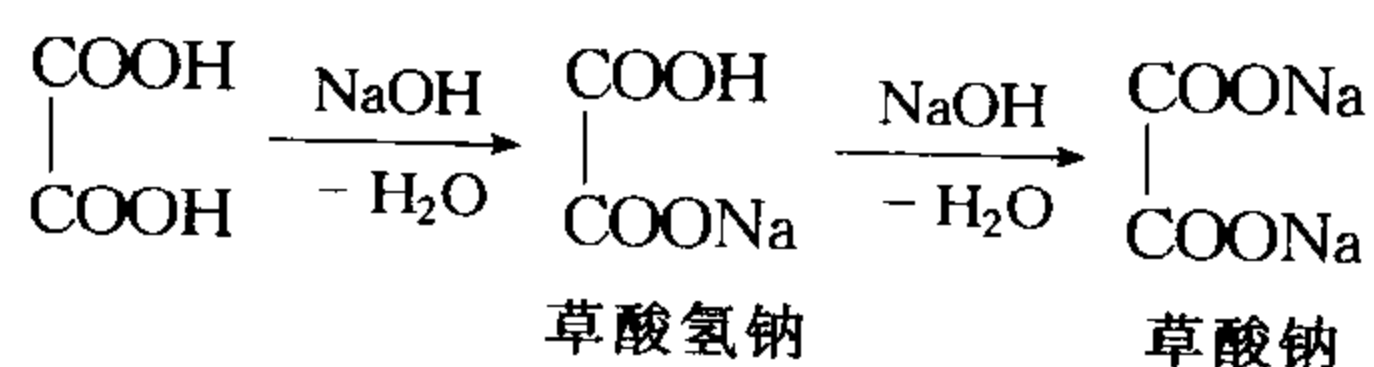


羧酸也能同金属氧化物和氢氧化物反应,生成盐和水:



羧酸的碱金属盐,如钠盐和钾盐等,都能溶于水,所以不溶于水的羧酸,将其转化为碱金属盐后,便可溶于水。利用这个性质可将羧酸从一些混合物中分离出来。例如,在苯甲酸和苯酚的混合物中加入碳酸钠的饱和水溶液,振荡后分离,不溶固体为苯酚;苯甲酸转化成苯甲酸钠而进入水层,酸化水层便得到苯甲酸。这种性质也常用于农药的配制上,例如,植物生长刺激素 α -萘乙酸不溶于水,为了便于施用,加入适量的碳酸钠将其转变为可溶于水的钠盐。

二元羧酸和无机二元酸相同,能分两步电离,第二步电离比第一步要难,因此,二元羧酸能分别生成酸式盐或中性盐。例如:



羧酸的酸性强弱与其结构有关。同羧基直接或间接相连的吸电子基有助于 H—O 键中氢原子电离成质子,因此酸性增强。原子团吸电子效应越强或烃基上取代的吸电性原子(或原子团)越多,酸性愈强。例如:

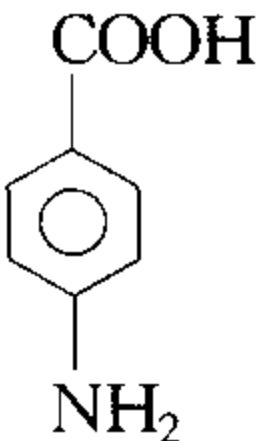
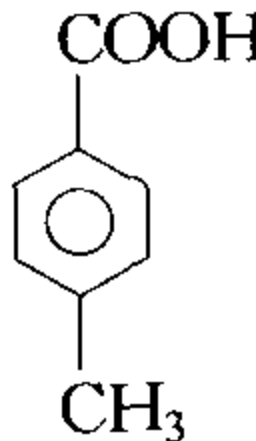
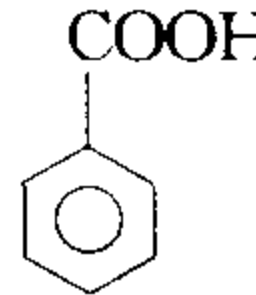
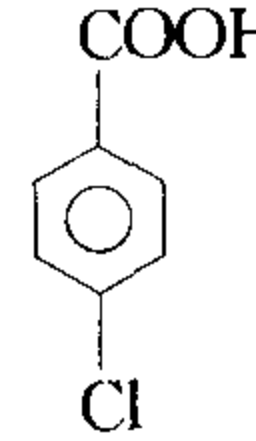
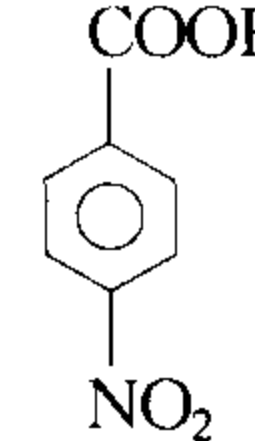
	CH_3COOH	$\text{Br}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{F}-\text{CH}_2\text{COOH}$
$\text{p}K_a$	4.76	2.90	2.86	2.59

	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
$\text{p}K_{\text{a}}$	4.76	2.86	1.26	0.64

同羧基直接或间接相连的给电子基团使 H—O 键间电子密度增加,不利于氢原子的电离,从而使酸性减弱。原子团给电性越强,酸性越弱。例如:

	HCOOH	CH_3COOH	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$
$\text{p}K_{\text{a}}$	3.75	4.76	4.85	5.03

在对位取代的苯甲酸中,使苯环致活的取代基不利于 H—O 键的电离,使酸性减弱;反之,酸性增强。例如:

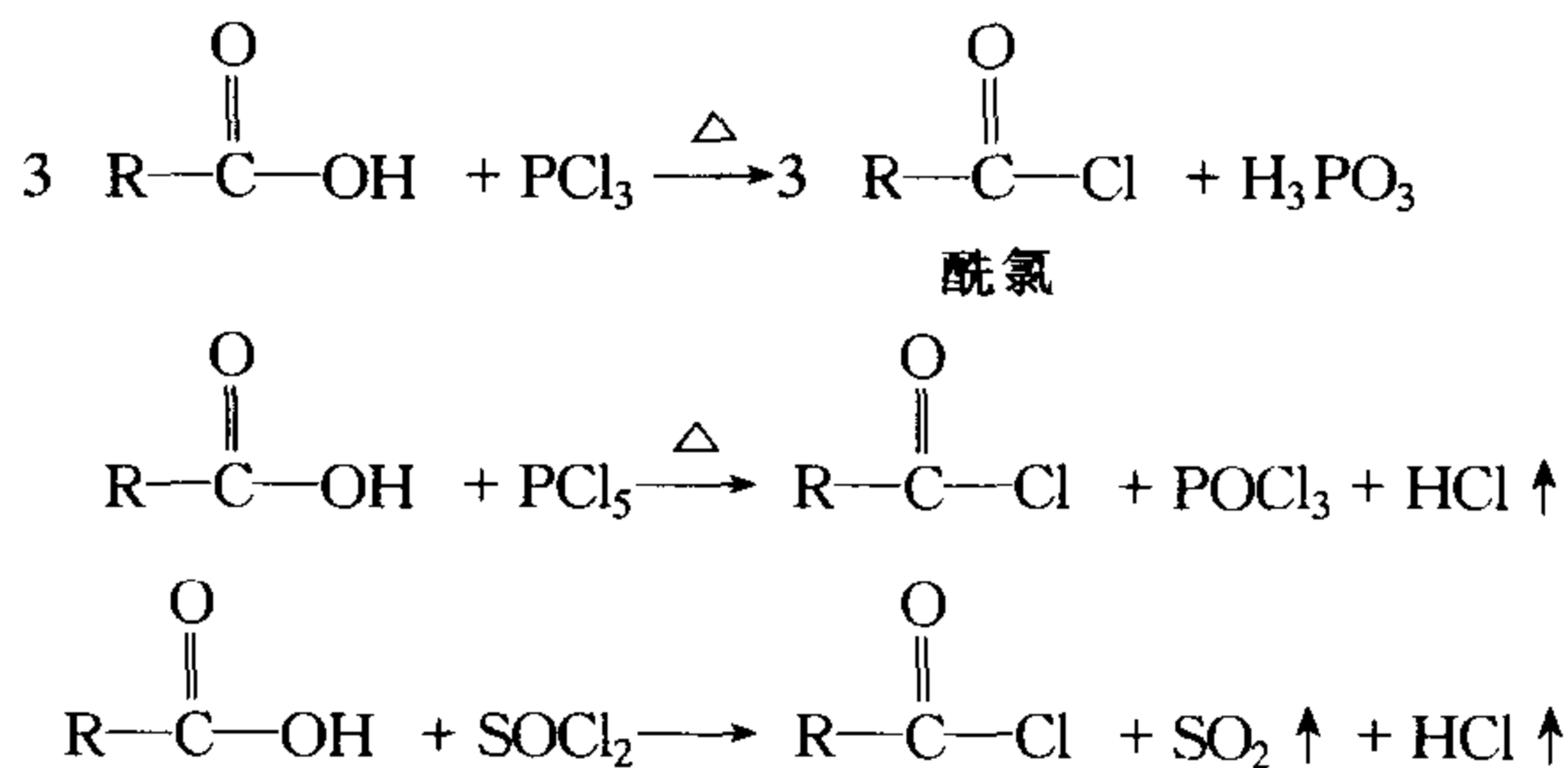
					
$\text{p}K_{\text{a}}$	4.89	4.37	4.21	3.99	3.44

由于羧基是强吸电子基,所以对于两个羧基距离较近的二元酸来说,其酸性都比碳原子数相同的一元酸大,若两个羧基相距较远,则酸性显著减小,见表 9-1。

2. 生成羧酸衍生物的反应 在一定条件下,羧基中的羟基可被卤素(X)、酰

氧基(—O—C(=O)—R^1)、烃氧基(—OR^1)、氨基(—NH_2)等取代,分别生成酰卤、酸酐、酯和酰胺等羧酸衍生物。

(1) 生成酰卤 最常见的酰卤是酰氯,它是由羧酸与三氯化磷、五氯化磷或亚硫酰氯等氯化剂作用制得的:



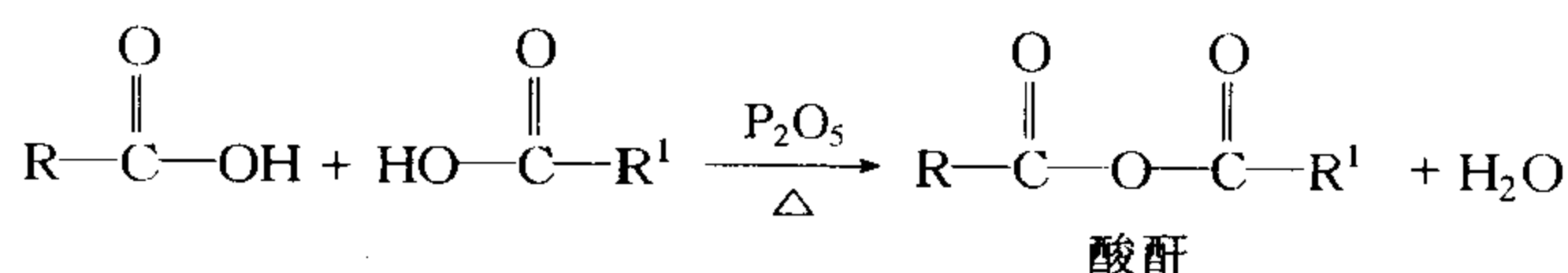
亚硫酰氯是较理想的氯化剂,因为反应副产物都是气体,故得到的酰氯容易提纯。

羧酸分子中羧基上去掉羟基后所剩余的原子团“ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ”称为酰基。例

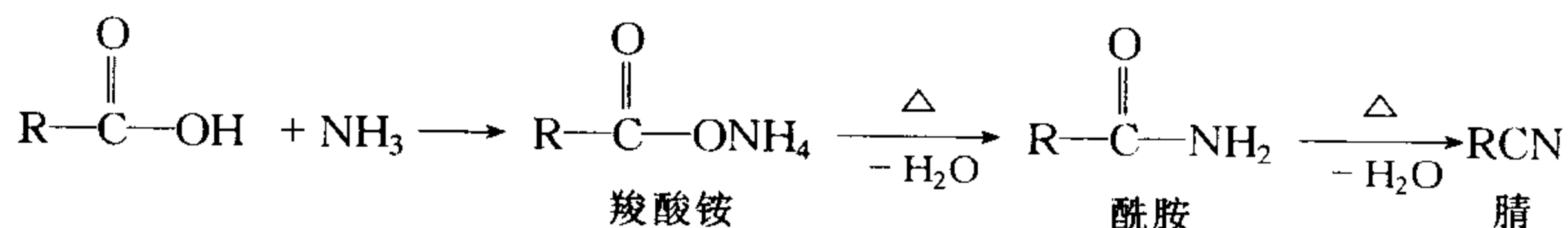
如, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 称为乙酰基, $\text{HOOC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 称为草酰基; 故 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ 称为

乙酰氯, $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$ 称为苯甲酰氯。

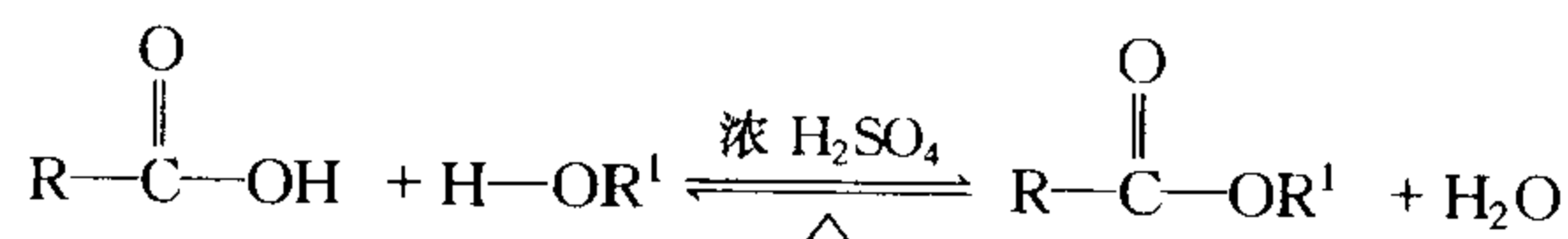
(2) 生成酸酐 羧酸在脱水剂(如五氧化二磷)的作用下加热失水, 生成酸酐:



(3) 生成酰胺 羧酸同氨或碳酸铵作用得到羧酸铵盐, 将铵盐加强热, 生成酰胺; 如果继续加热, 则可进一步失水变成腈:



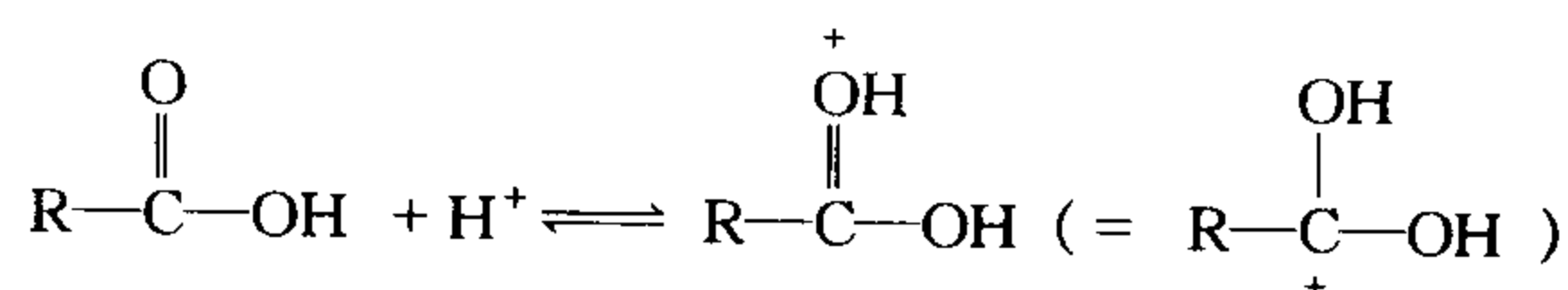
(4) 生成酯 在无机酸催化下, 羧酸与醇作用生成酯, 这种反应叫做酯化反应:



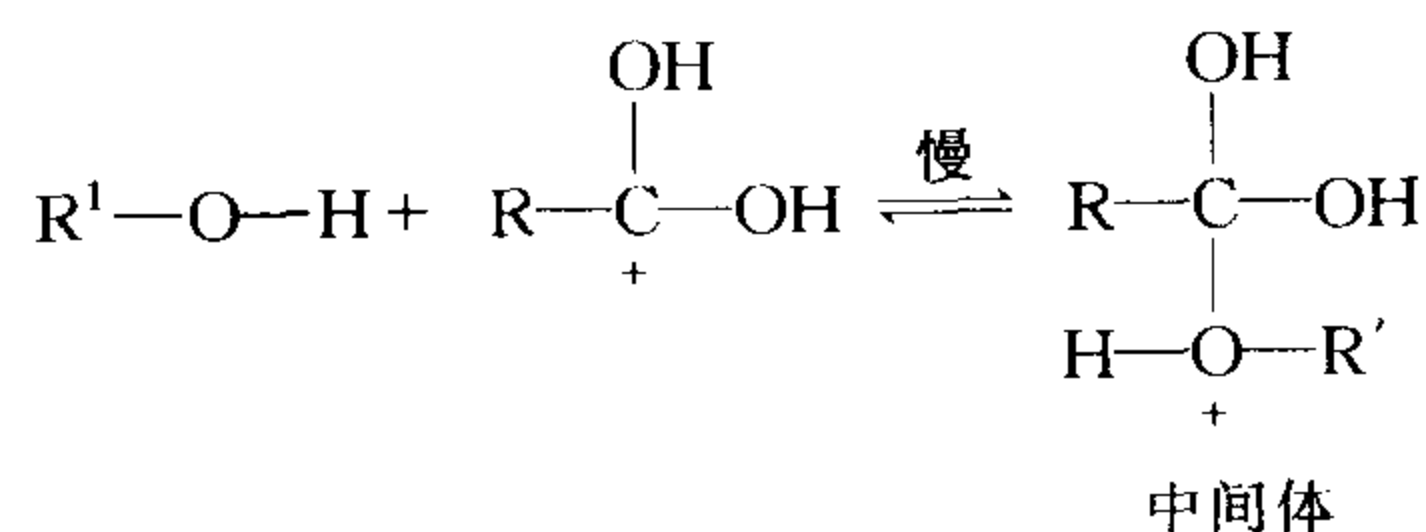
酯化反应是一个可逆反应, 其逆反应叫水解反应。酯化反应速率极为缓慢, 必须在催化剂和加热下进行。通常使用的催化剂是浓硫酸、氯化氢或三氟化硼等。目前工业上已逐渐使用阳离子交换树脂代替上述催化剂。

由于酯化反应是可逆的, 所以为了提高酯的产量, 一般采用增加反应物(酸或醇)的浓度或不断除去生成的酯或水, 使平衡向右移动。

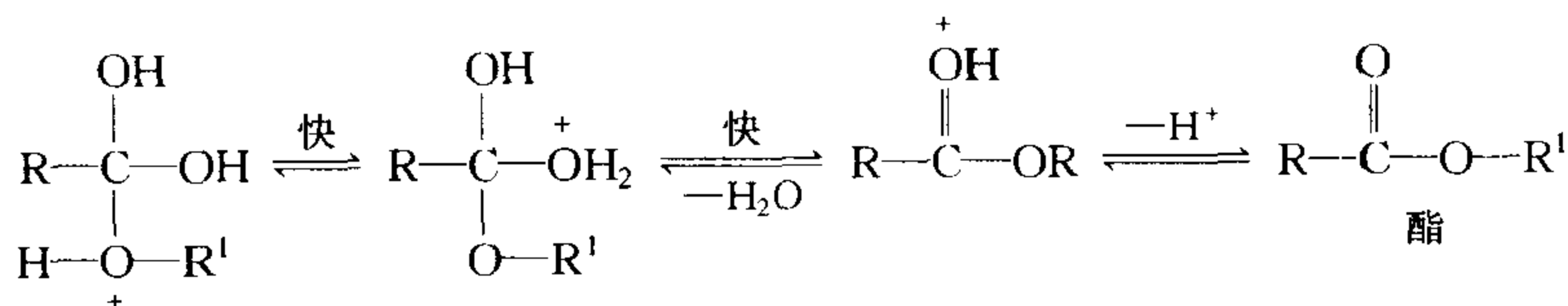
在酸催化下, 羧酸与醇进行酯化反应时, 羧酸通常是按酰氧键断裂的方式进行的。所谓酰氧键断裂方式是指羧酸分子中羧基上羟基和羰基之间的 C—O 键在反应中发生了断裂。双分子酯化反应的机理属于加成—消除机理。首先氢离子和羧基上羰基的氧结合:



接着醇向正电性的羰基碳原子进攻,发生亲核加成,生成一个正离子中间体:



然后这个中间体发生分子内质子转移,并很快失去一分子水和一个质子,而生成酯:



羧酸烃基上支链愈多,酯化速率愈慢,因为含支链多的烃基空间体积大,阻碍了亲核试剂(醇)进攻羰基碳原子,从而影响酯化速率。另外,醇的烃基上支链增多,影响酯化机理。

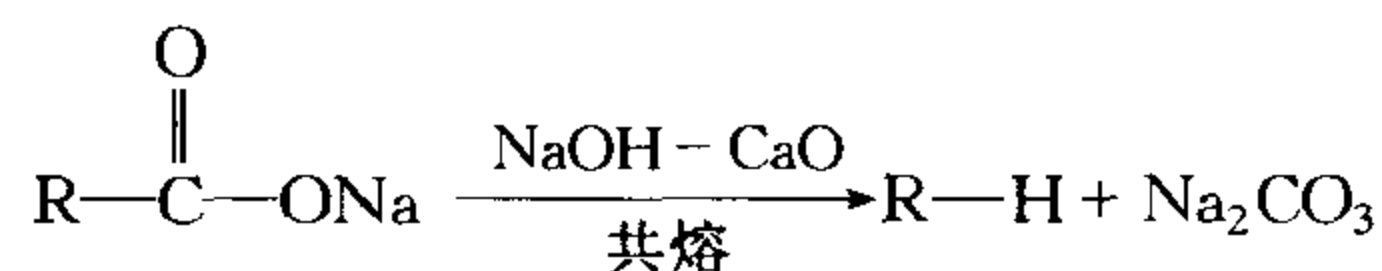
3. 还原反应 羧酸在氢化铝锂(LiAlH_4)的作用下可被还原成伯醇:



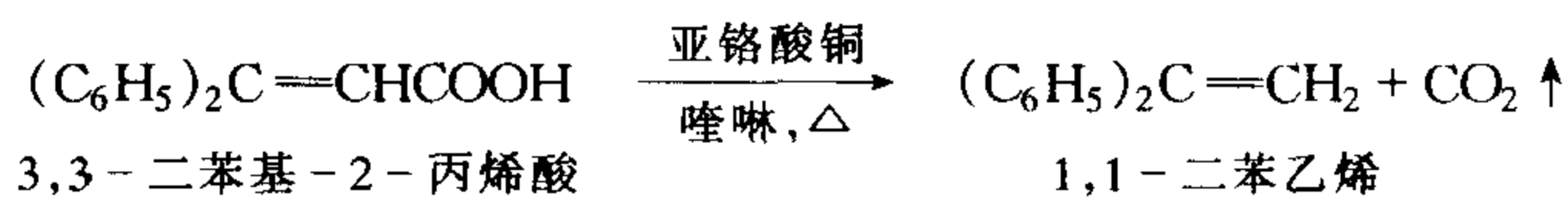
氢化铝锂是一种强还原剂,能还原具有羰基结构的化合物,并且产率较高,但一般不能还原碳碳重键。

4. 脱羧反应 羧酸分子脱去二氧化碳(CO_2)的反应叫脱羧反应。羧酸的羧基通常比较稳定,只有在特殊条件下才发生脱羧反应,而且不同的羧酸脱羧生成不同的产物。

饱和一元羧酸的钠盐与强碱或碱石灰共熔,可脱羧,生成少一个碳原子的烷烃:



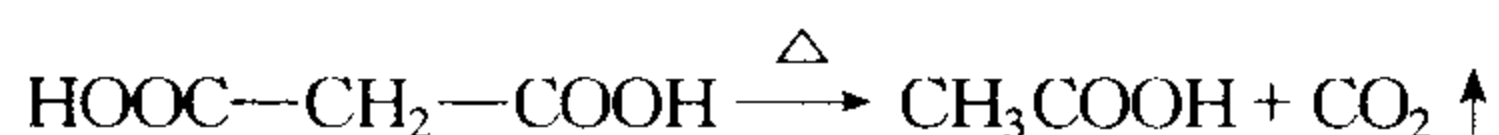
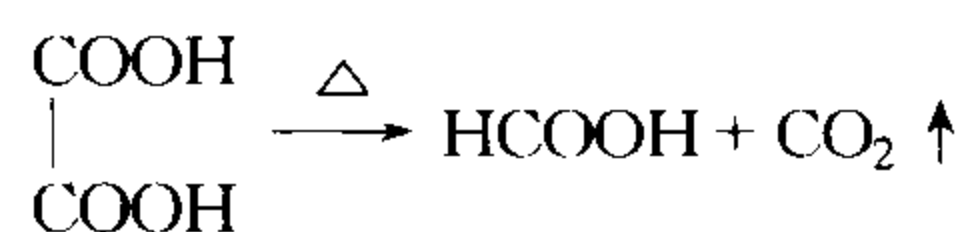
某些铜的化合物常用于催化脂肪族羧酸和芳香族羧酸的脱羧作用。例如:



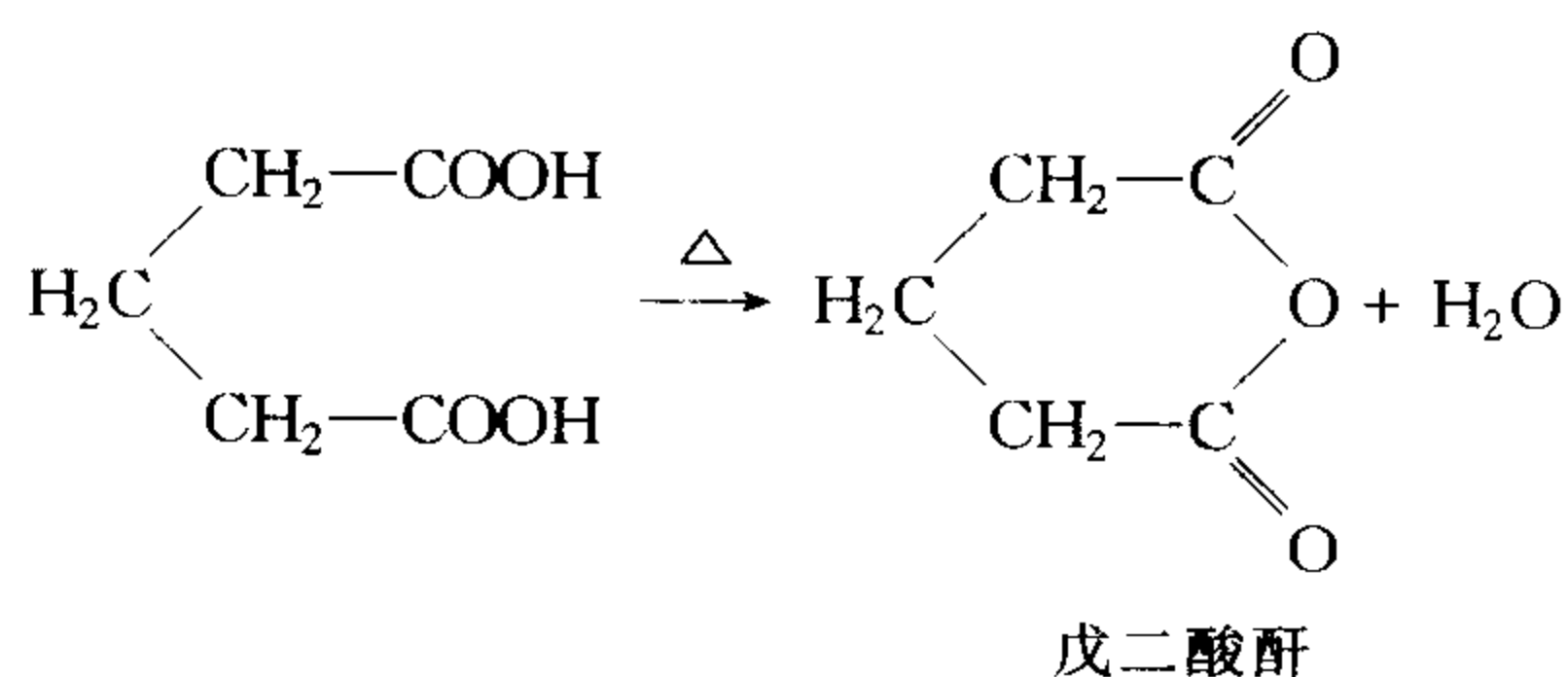
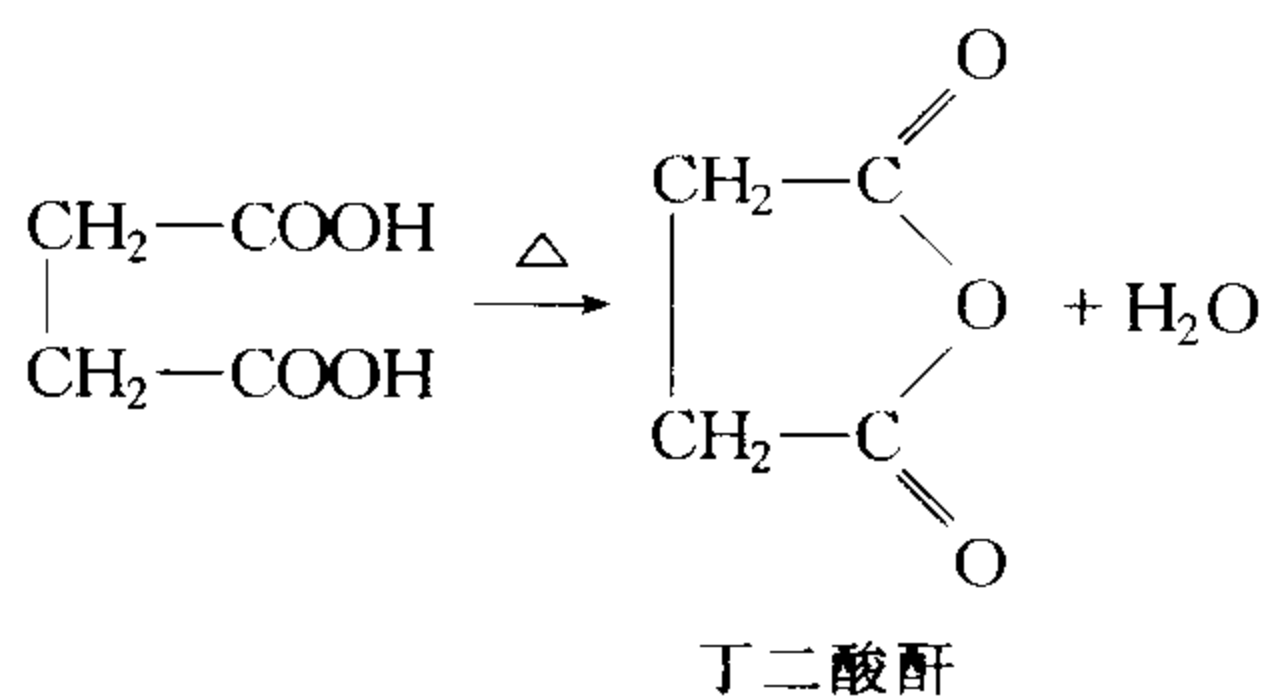
羧酸的 α 位碳原子上连有强吸电子基时,容易脱羧。例如:



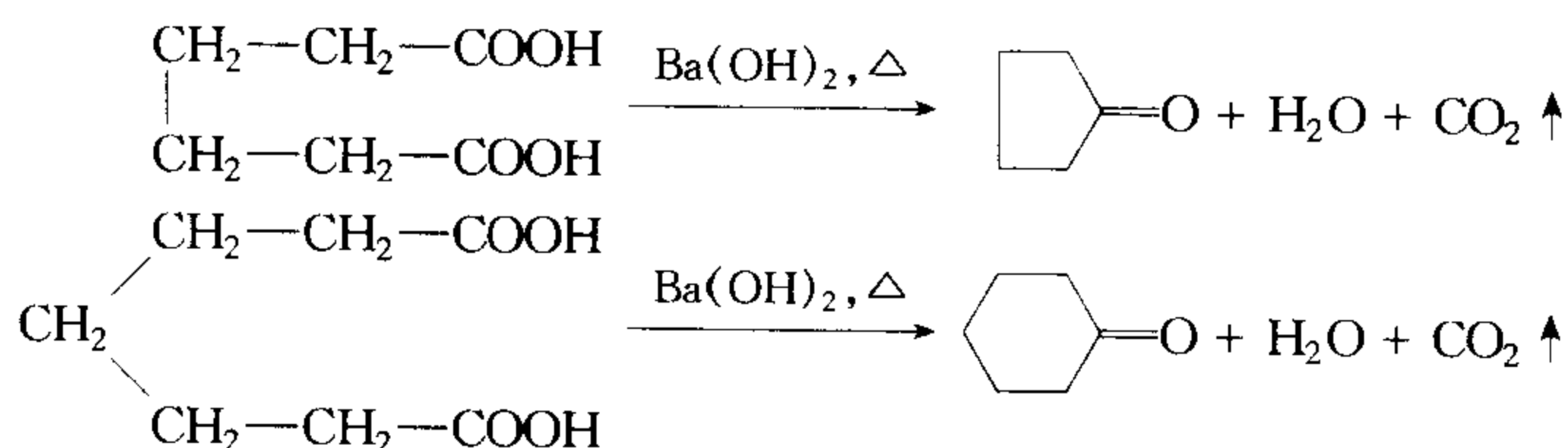
由于羧基是强吸电子基,所以二元羧酸如草酸和丙二酸受热后较易脱羧:



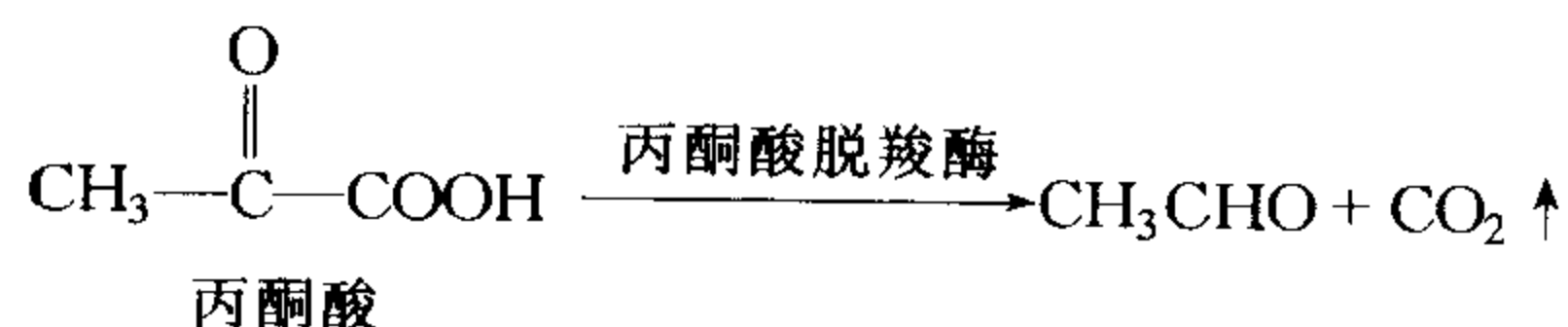
丁二酸和戊二酸加热时不脱羧,而是分子内失水,生成稳定的环状酸酐:



己二酸和庚二酸在氢氧化钡存在下发生脱羧的同时,还脱去一分子水,最后生成环酮:



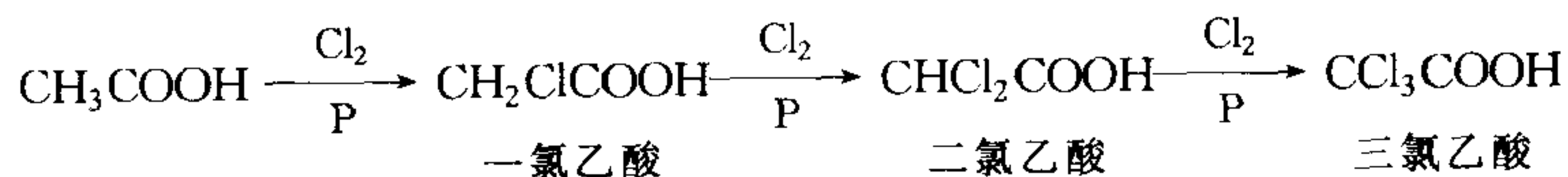
这是工业上合成环戊酮和环己酮的重要方法之一。脱羧反应在动植物体内普遍存在,不过,它们是在酶催化下进行的。例如,丙酮酸在丙酮酸脱羧酶的催化下脱羧,生成乙醛:



(二) 烃基的反应

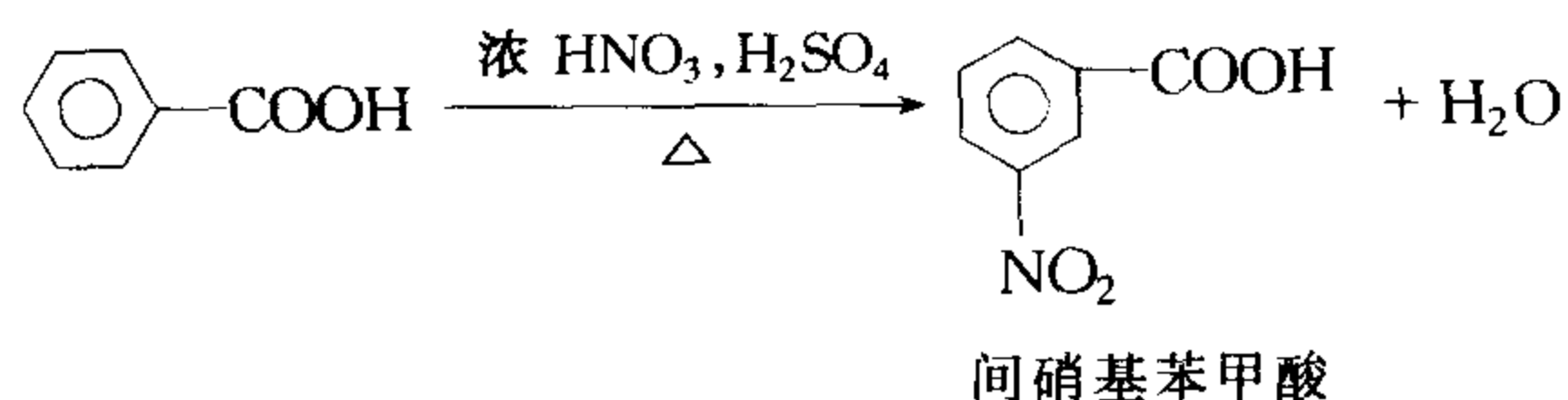
1. 脂肪族羧酸的 α 位卤代反应 羧酸的 α 位氢原子由于受羧基的影响比较活泼,在日光或红磷的催化下,它们能被氯或溴(氟和碘除外)逐步取代,生成

一卤代酸、二卤代酸或三卤代酸,这个反应称做海尔-沃尔哈德-泽林斯基反应。例如:

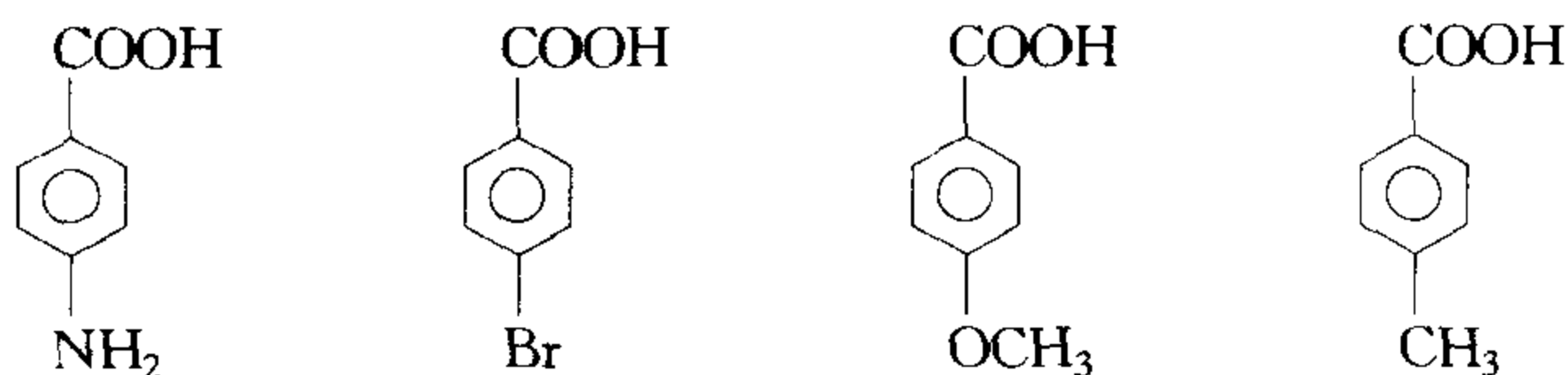


氯代酸是合成农药和药物的重要原料,例如,一氯乙酸是合成植物生长刺激素 2,4-二氯苯氧乙酸(简称 2,4-D)的原料。

2. 芳香族羧酸芳环上的取代反应 羧基是一个间位定位基,所以芳香族羧酸的亲电取代反应发生在芳香环的间位,例如:



问题 9-1 按酸性增强的次序排列下列化合物:



问题 9-2 由乙醇合成 α -氯代丁酸(无机试剂任选)。

第四节 羧酸的波谱分析

红外光谱 羧基是由 $\text{C}=\text{O}$ 和 OH 组成的,它的红外光谱反映了这一特征。单体羧酸的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 在 $1760 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 附近有很强的吸收带。在液态或固态,羧酸一般都以二聚体存在。二聚体羧酸的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 一般在 $1725 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 范围有较强的吸收带。 α, β -不饱和酸和芳香酸的二聚体 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 在 $1710 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 也产生较强的吸收带。这些强吸收带所在的区域中一般不会出现其它基团的强吸收,所以用这些较精确的频率吸收峰可以得到羧酸结构的有关信息。羧酸二聚体在 $3300 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 之间有很宽和很强的 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ 吸收带。羧酸 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动在 1250 cm^{-1} 附近。在 $1400 \sim 920 \text{ cm}^{-1}$ 范围内显示出 $\text{O}-\text{H}$ 键的弯曲振动谱带。

^1H -核磁共振谱 羧基质子在一个很窄的范围内有吸收, $\delta = 10 \sim 13.2$ 。在这个区域内,很少有其它质子信号出现,故很容易辨认。

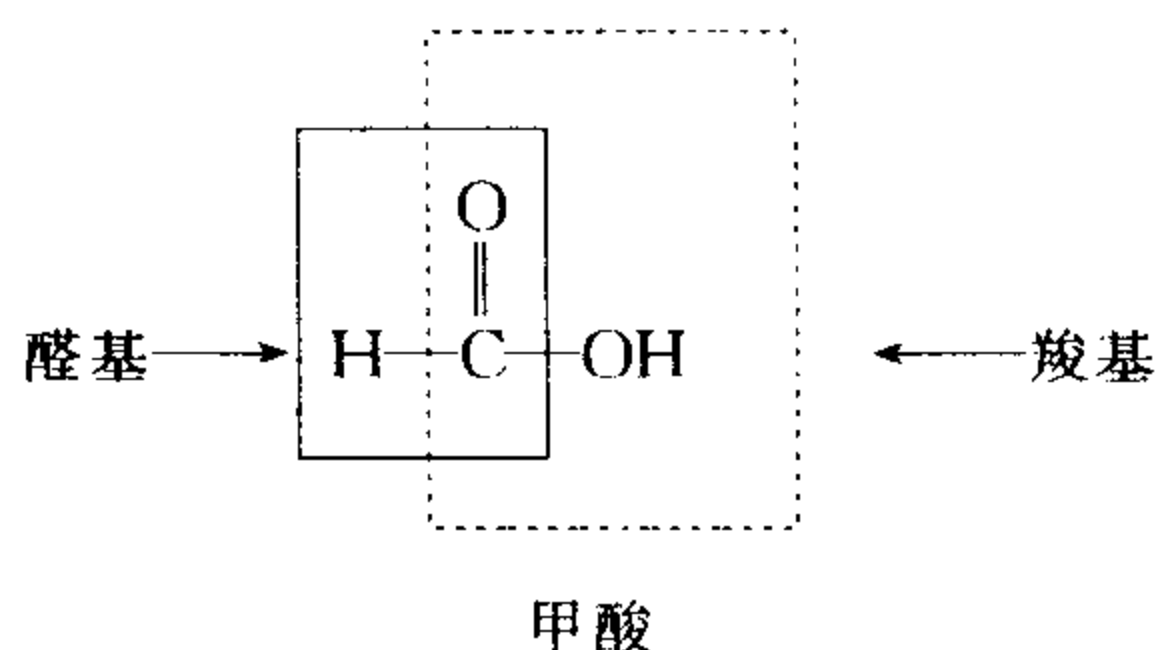
质谱 一元羧酸开裂时产生最特征的 m/e 60 峰。对短链羧酸, $M - \text{CO}_2\text{H}$ 和 $M - \text{OH}$ 峰很明显; 长链羧酸开裂时, 可产生 m/e 29, 43, 57, ... 的 RCH_2^+ 峰和 m/e 45, 59, 73, ... 的离子峰。

第五节 羧酸的代表化合物

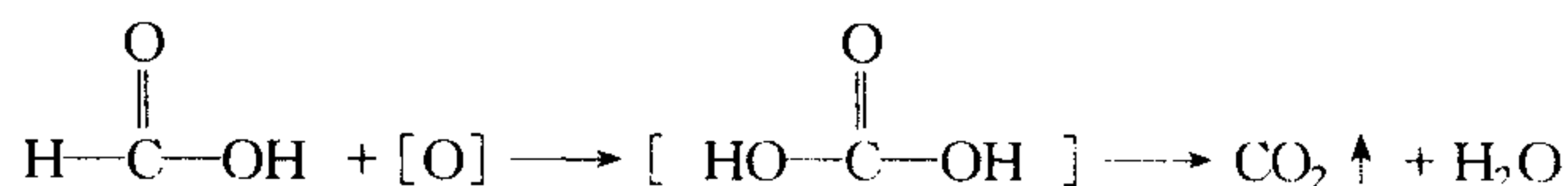
一、甲酸(俗称蚁酸)

甲酸是无色有刺激性气味的液体, 沸点 100.5°C , 熔点 8.4°C , 可与水、乙醇、乙醚等混溶。在饱和一元羧酸中, 甲酸的酸性最强, 并具有极强的腐蚀性。

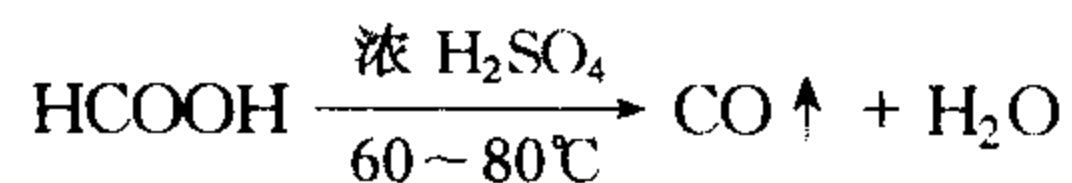
甲酸的结构比较特殊, 分子中的羧基和氢原子直接相连, 因此, 它既有羧酸的结构, 又具有醛基的结构:



甲酸的特殊结构决定了它具有一些特殊的性质, 例如, 甲酸具有还原性, 能和吐伦试剂及斐林试剂发生反应, 能使高锰酸钾溶液褪色, 它本身则被氧化成二氧化碳和水:



甲酸与浓硫酸共热则分解生成一氧化碳和水, 它是实验室制备少量一氧化碳的方法:



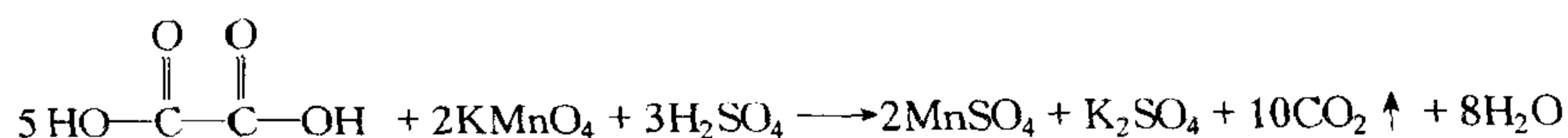
甲酸在工业上用作橡胶的凝聚剂和印染时的酸性还原剂, 也是合成甲酸酯类和某些染料的原料。

二、乙二酸

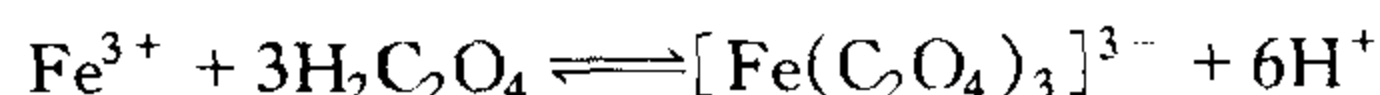
乙二酸俗称草酸, 以盐的形式存在于多种植物的细胞膜中, 最常见的为钾盐和钙盐。纯净的乙二酸为无色晶体, 常含两分子结晶水, 加热至 100°C 即可失水

而得无水乙二酸,熔点为 187°C (分解),易溶于水,难溶于乙醚等非极性溶剂中。

乙二酸是酸性最强的二元羧酸。其钙盐溶解度极小,故常利用这一性质来检验钙离子或乙二酸。乙二酸易被氧化,在定量分析中常用它来标定高锰酸钾:



此外,乙二酸还有很强的络合能力,能同许多金属离子形成可溶性的络离子。例如:

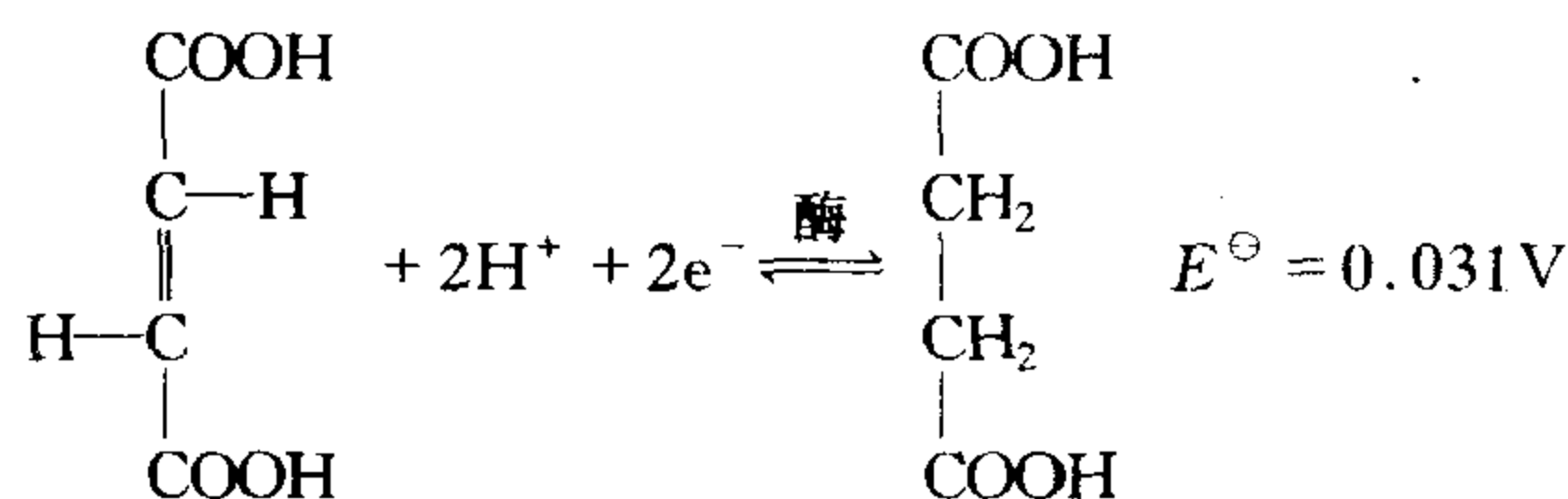


因此,乙二酸可用来除去铁锈或蓝墨水的污迹,同时也常用来抽提稀有元素。在工业上,乙二酸用作媒染剂和漂白剂。

三、丁二酸

丁二酸最初是蒸馏琥珀得到的,故俗称琥珀酸。丁二酸广泛存在于一些未成熟的果实内,如葡萄、樱桃和苹果等。它无色晶体,熔点 189°C ,溶于水,微溶于乙醇、乙醚和丙酮等。加热至熔点以上失水而成丁二酸环状酸酐。

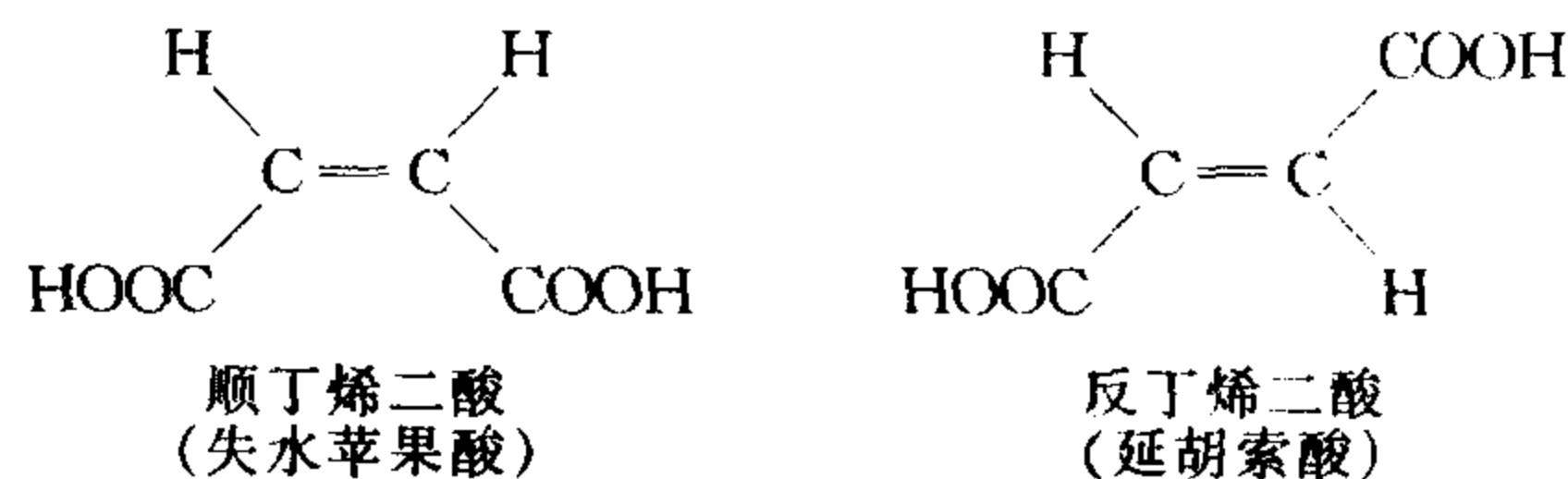
丁二酸是生物代谢过程中的一种重要中间产物。在生物体内它与丁烯二酸有如下氧化还原关系:



丁二酸在有机合成中是制备醇酸树脂的原料。在医药上有抗痉挛、祛痰及利尿的作用。

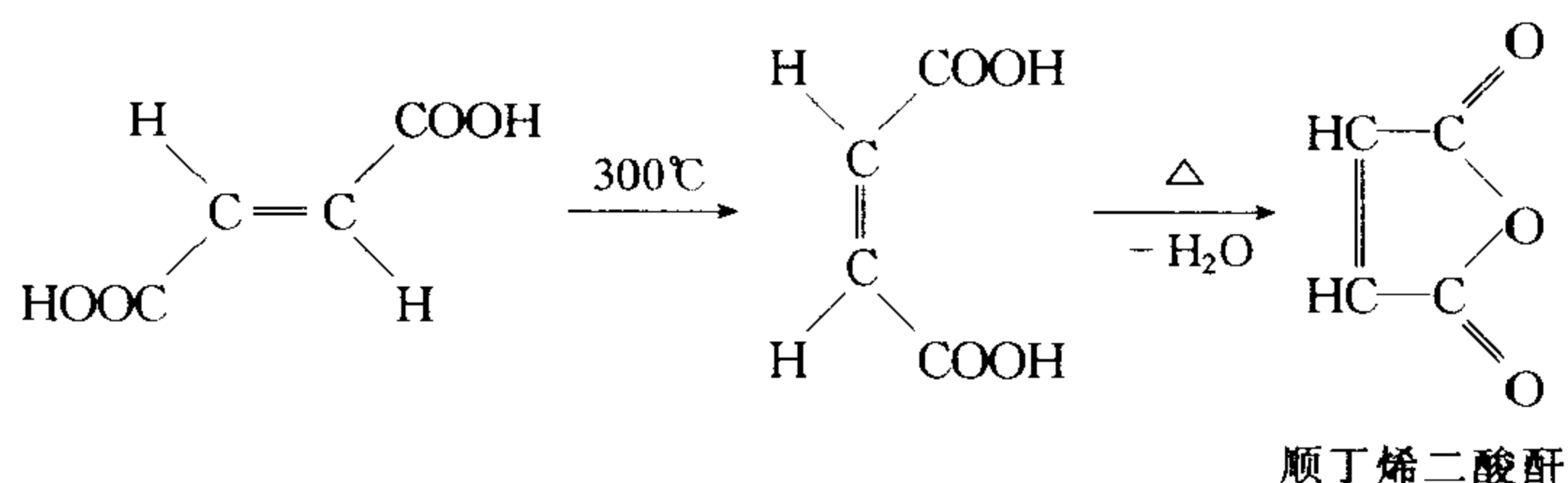
四、丁烯二酸

丁烯二酸有顺反两种立体异构体:



二者均为无色晶体,其化学性质基本相同,但物理性质和生理生化作用差别很大。顺丁烯二酸的熔点低、酸性强,水溶性和偶极矩都大,容易失水成酐,在生物

体内不能转化为糖,且具有一定的毒性。反丁烯二酸广泛存在于动植物体内,是糖类代谢的一种中间产物。它的热稳定性高,难于失水成酐,如欲成酐,必先将其加热转化为顺式异构体:



五、山梨酸

山梨酸($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$)的系统名称为2,4-己二烯酸。一般产品为反,反异构体,白色针状晶体,熔点为 134.5°C ,难溶于水,易溶于乙醇和乙醚。在空气中长期放置则氧化变色。它对霉菌、酵母和细菌等有较好的抑制作用。在pH 8以下防腐和杀菌作用稳定,并且pH愈低,抗菌作用愈强,由于它的钾盐具有很强的抑制腐败菌和霉菌的作用,并且其毒性远比其他防腐抗菌剂低,故现在已成为世界上食品工业中主要的防腐抗菌剂。

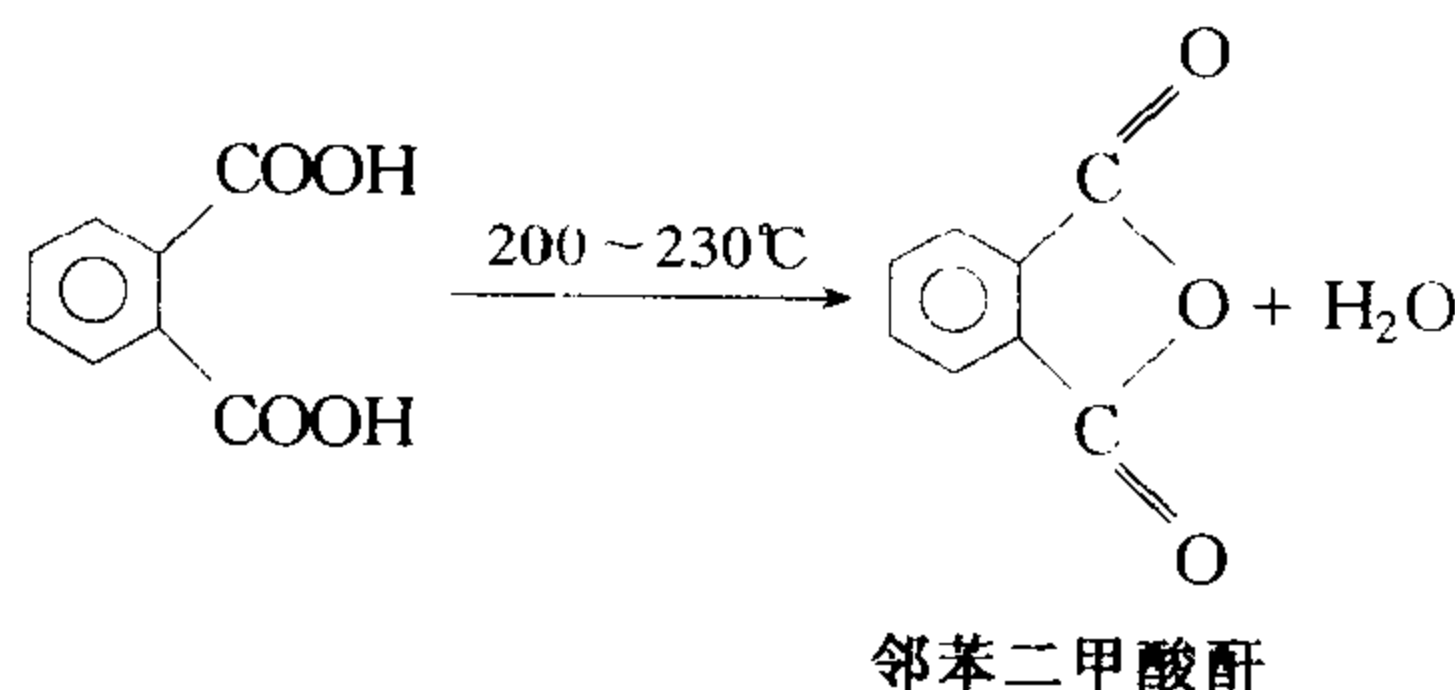
六、苯甲酸

俗称安息香酸,是白色晶体,熔点 122.4°C ,难溶于冷水,易溶于沸水、乙醇、氯仿和乙醚中。它有抑制霉菌的作用,故苯甲酸及其钠盐常用作食物和某些药物制剂的防腐剂,但现在逐渐为山梨酸钾所替代。

苯甲酸的某些衍生物在农业上用作除草剂及植物生长调节剂,例如,2,3,5-三碘代苯甲酸能刺激蕃茄生长和结实,也能使马铃薯增产。

七、邻苯二甲酸

邻苯二甲酸为白色晶体,易溶于乙醇,微溶于水和乙醚。加热至 $200 \sim 230^\circ\text{C}$ 失水,生成邻苯二甲酸酐。



邻苯二甲酸及其酸酐是制造染料、合成树脂和增塑剂的原料。它的二甲酯

和二丁酯还可用作避蚊油。

八、 α -萘乙酸

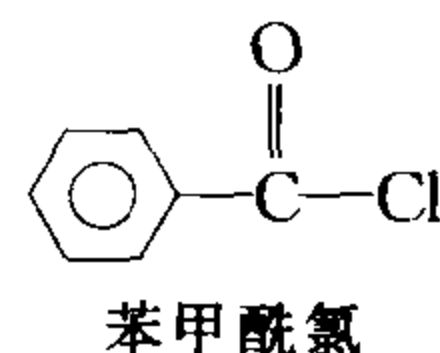
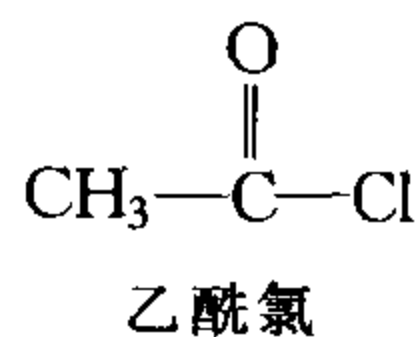
α -萘乙酸 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ | \\ \text{萘环} \end{array} \right)$ 简称 NAA, 白色晶体, 熔点 133°C , 难溶于水, 但其钠盐和钾盐易溶于水, 它是一种常用的植物生长调节剂。低浓度时, 可以刺激植物生长, 防止落花落果; 高浓度时, 能抑制植物生长, 并可杀除杂草, 防止马铃薯等贮藏时发芽。

II. 羧酸衍生物

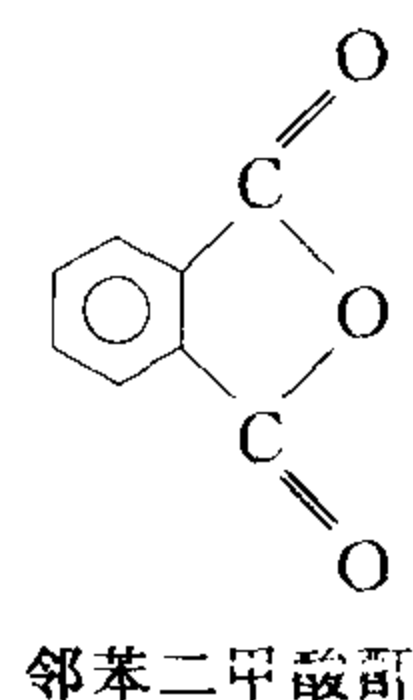
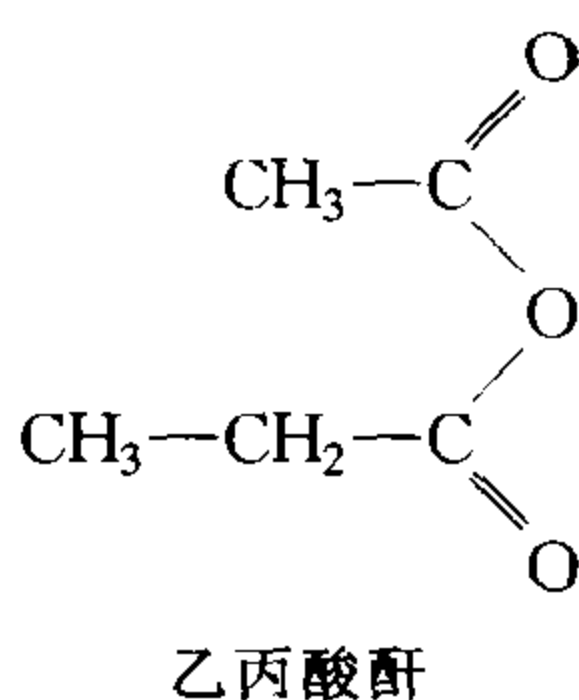
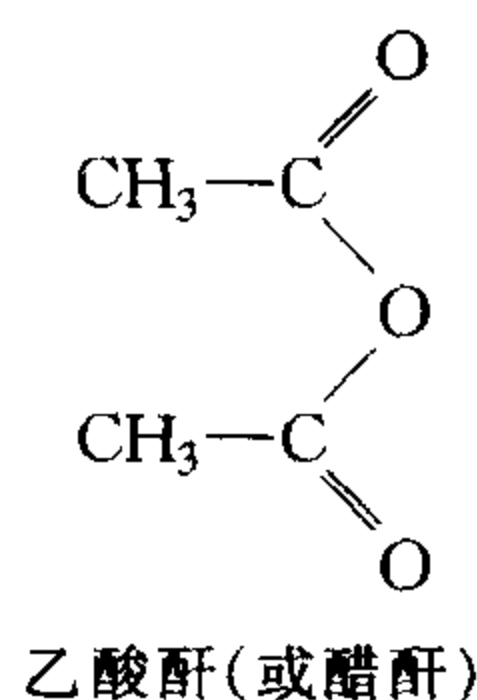
羧酸分子中羧基上的羟基被其它原子或原子团取代后的生成物称为羧酸衍生物。重要的羧酸衍生物有酰卤、酸酐、酯和酰胺。

第六节 羧酸衍生物的命名

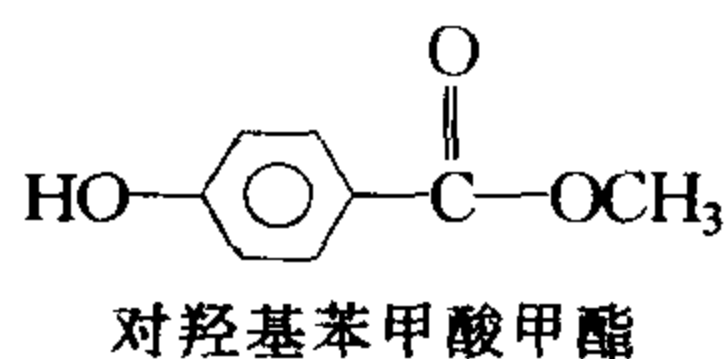
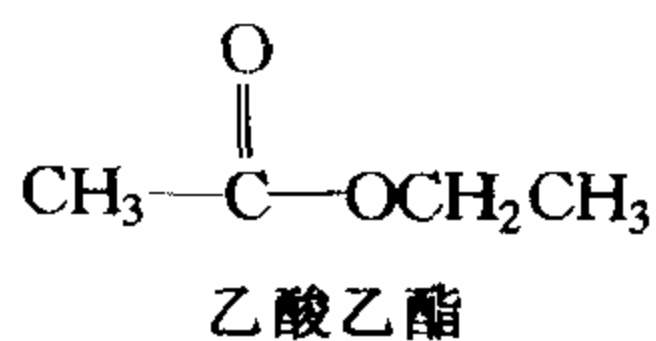
酰卤一般是根据它们所含的酰基来命名的, 例如:



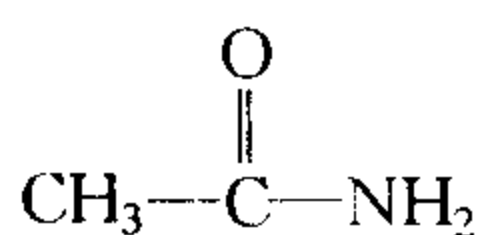
酸酐是根据相应的酸来命名的, 例如:



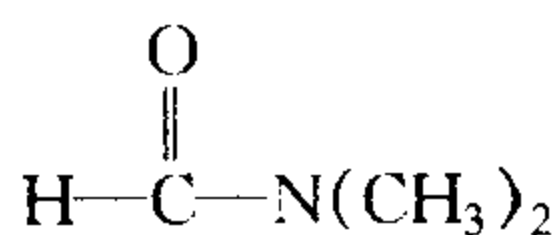
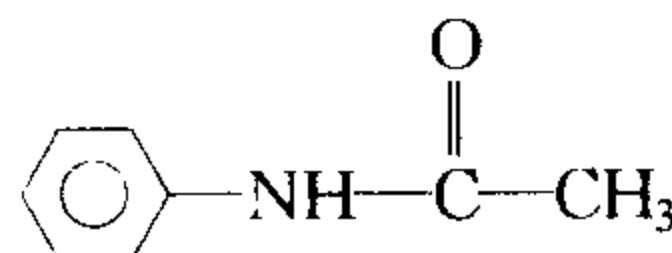
酯是根据形成它的酸和醇(或酚)来命名的, 例如:



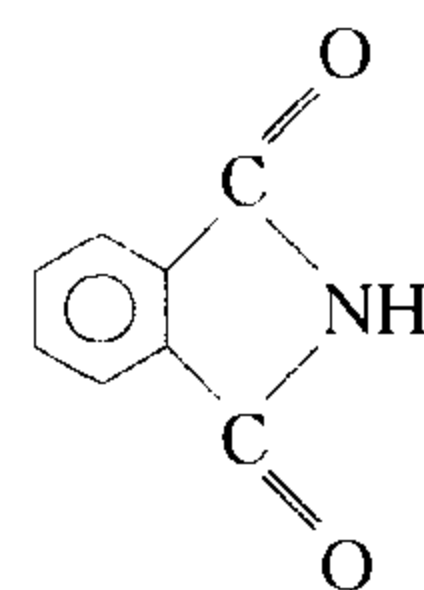
酰胺的命名与酰卤相似,也是根据它们所含的酰基命名的。例如:



乙酰胺

*N,N*-二甲基甲酰胺
(DMF)

乙酰苯胺



邻苯二甲酰亚胺

第七节 羧酸衍生物的性质

一、物理性质

酰氯和酸酐一般都是对粘膜有刺激性的无色液体或固体。大多数酯是具有愉快香味的液体。

酰卤、酸酐和酯由于分子间不能通过氢键缔合,所以它们的沸点比相对分子质量相近的羧酸要低得多。酰胺分子间能形成氢键,并且缔合程度较大,故酰胺的沸点比相应的羧酸高。大多数酯的相对密度小于1,而酰氯、酸酐和酰胺的相对密度几乎都大于1。

在酰胺分子中,由于氮原子上的未共用电子对同碳氧双键发生了 $p-\pi$ 共轭,结果降低了氮原子上的电子云密度,所以酰胺显中性。当氨分子中两个氢原子被酰基取代后生成的酰亚胺甚至显弱酸性。

表9-2列出了常见羧酸衍生物的某些物理常数。

表9-2 羧酸衍生物的物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})
乙酰氯	-112.0	51~52	1.105
乙酰溴	-96.5	76 ^{750mm^h}	1.663 ^{16℃₄}
丁酰氯	-89	101~102	1.028
苯甲酰氯	-0.6	197.9	1.212
甲酸乙酯	-79.4	54.2	0.923
乙酸甲酯	-98.7	57.3	0.933
乙酸乙酯	-83.6	77.2	0.901
乙酸丁酯	-73.5	126.1	0.882
乙酸异戊酯	-	142 ^{757mm^h}	0.876 ^{15℃₄}
苯甲酸乙酯	-34.7	212.4	1.052 ^{15℃₁₅}
乙酸酐	-73	140.0	1.081

续表

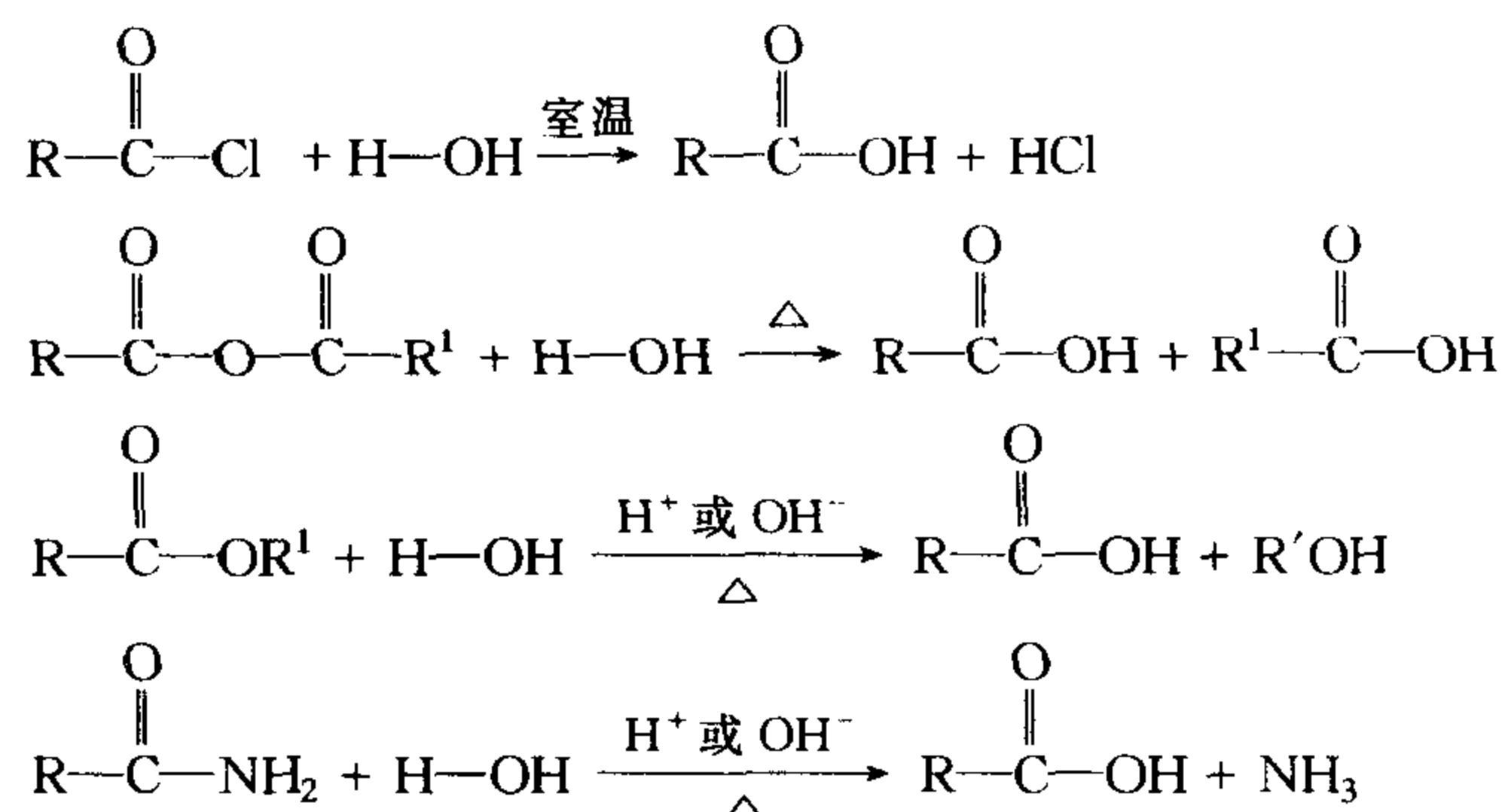
名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})
丁二酸酐	119.6	261	1.503
顺丁烯二酸酐	52.8	202(升华)	1.500
苯甲酸酐	42	360	1.199 ^{15℃}
邻苯二甲酸酐	131.5~132	284.5	1.527 ^{4℃}
N,N-二甲基甲酰胺	-61	153	0.9445
乙酰胺	81	221.2	1.159
乙酰苯胺	113~114	305	1.21 ^{4℃}
苯甲酰胺	130	290	1.341
邻苯二甲酰亚胺	238	升华	—

a. $750 \times 133\text{Pa}$, $757 \times 133\text{Pa}$ 。

二、化学性质

羧酸衍生物的重要化学性质是水解、醇解和氨解反应。

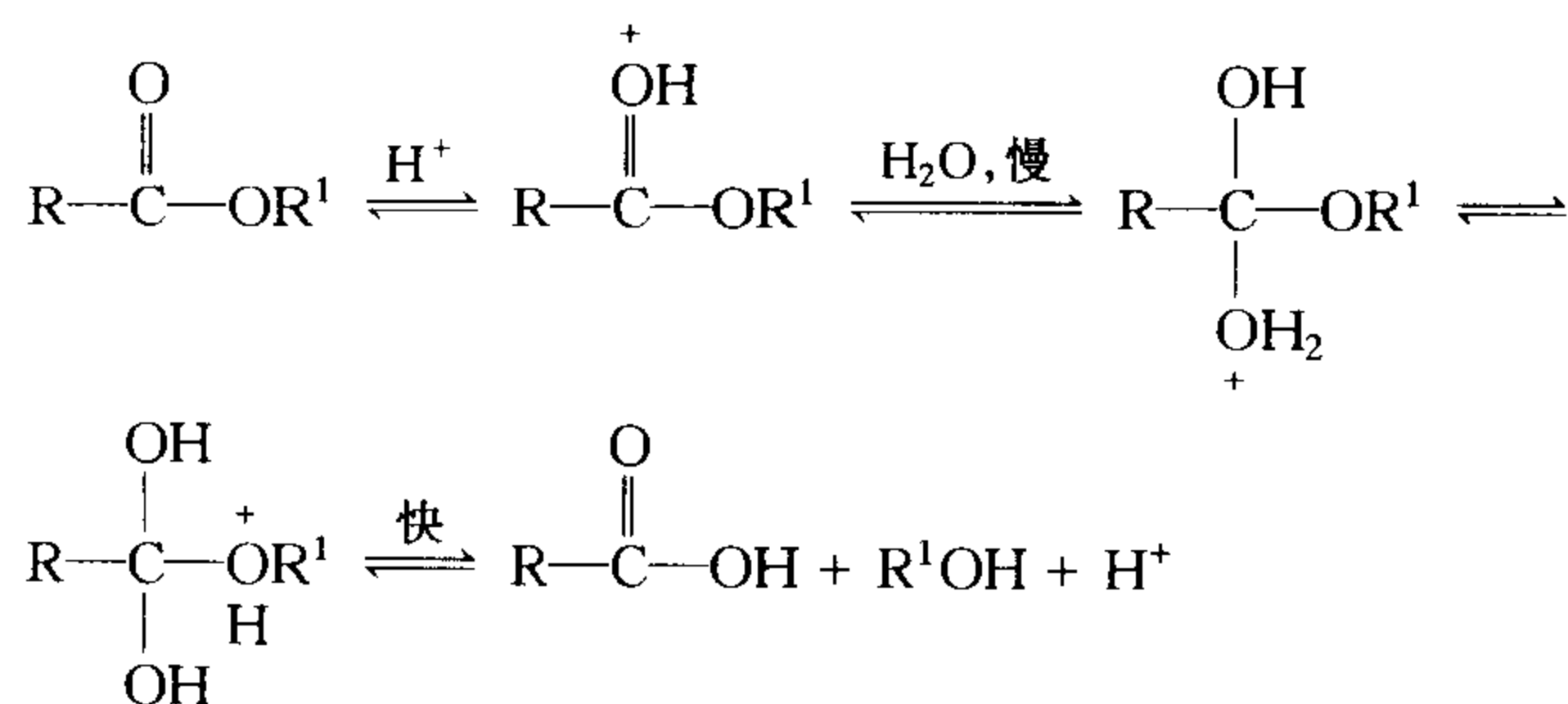
1. 水解反应 酰卤、酸酐、酯和酰胺水解反应的主要产物是相应的羧酸：



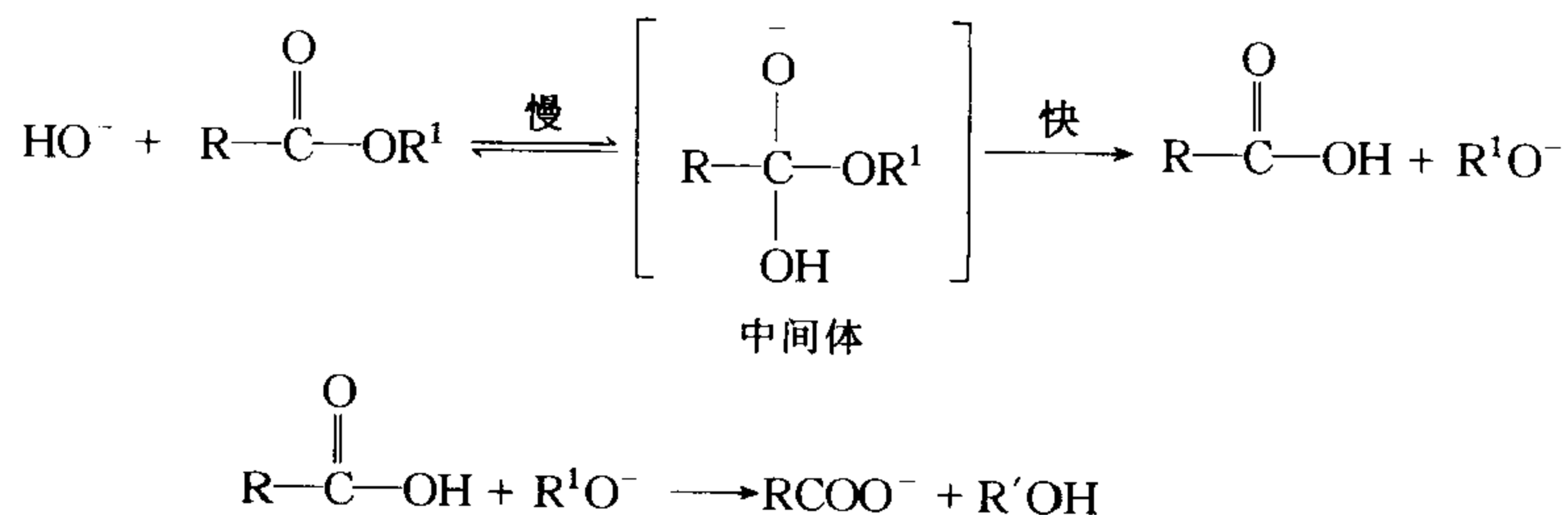
它们水解的难易程度不同。酰氯极易水解,且反应猛烈;酸酐一般需加热才能水解;酯和酰胺水解不仅需要长时间加热回流,还需要加入无机酸(或碱)作催化剂。它们水解的活性大小次序为:



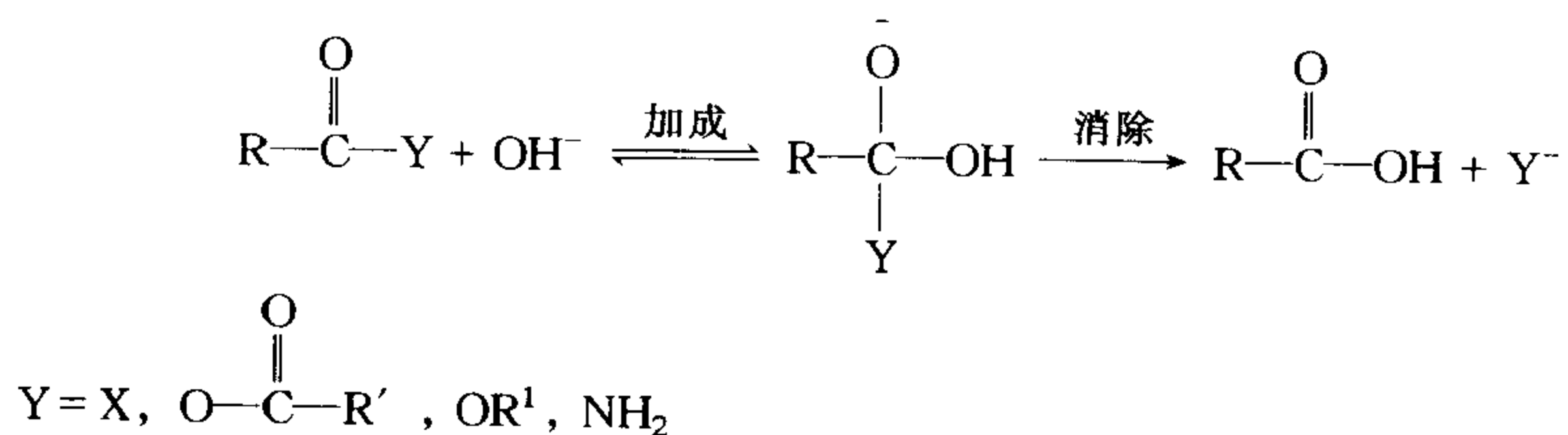
酯的水解在理论上或生产实践上都有重要的意义。酸和碱都能催化酯的水解。酸催化的酯水解反应是酯化反应的逆反应,按照微观可逆性原则,在相同的条件下,正反应和逆反应的途径相同,所以酯水解反应的机理是酸同醇反应机理的逆过程,中间生成相同的中间体。不同的是中间体最后消去醇而不是水:



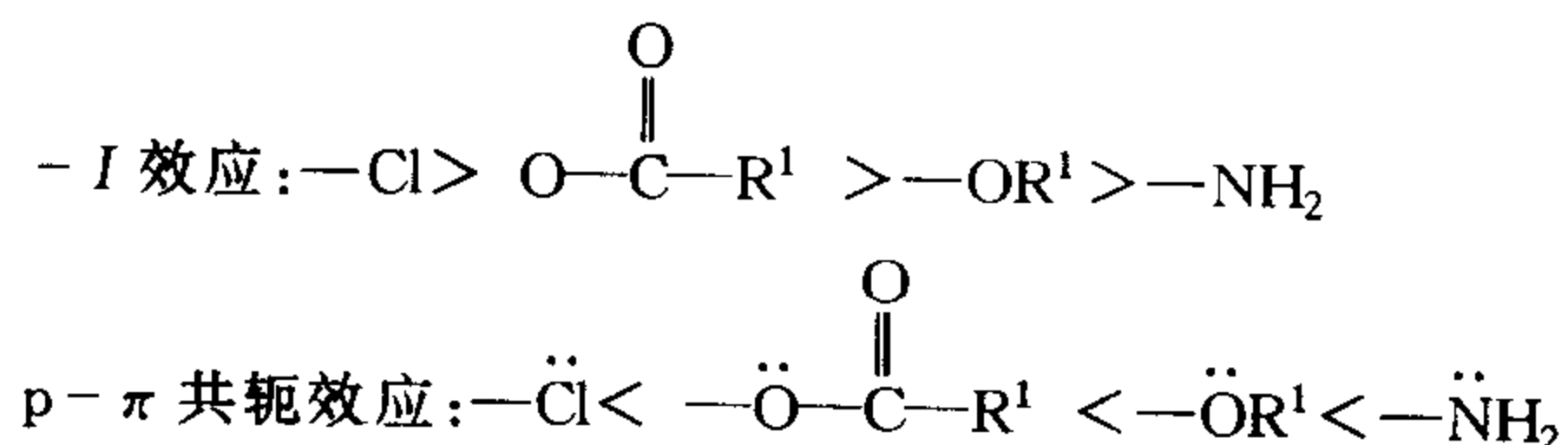
碱催化的酯双分子水解反应一般也是按酰氧键断裂的方式进行的。其机理为两步：首先亲核试剂(HO^-)向羰基碳原子进攻，形成一个氧负离子中间体；接着这个中间体消去烷氧负离子($\text{R}'\text{O}^-$)，生成羧酸。由于 RCOO^- 的碱性小于 $\text{R}'\text{O}^-$ ，所以羧酸把质子转移给烷氧负离子，最后得到醇和羧酸根负离子(RCOO^-)：



酰卤、酸酐和酰胺的水解都属于加成-消除机理，故可用通式表示如下：

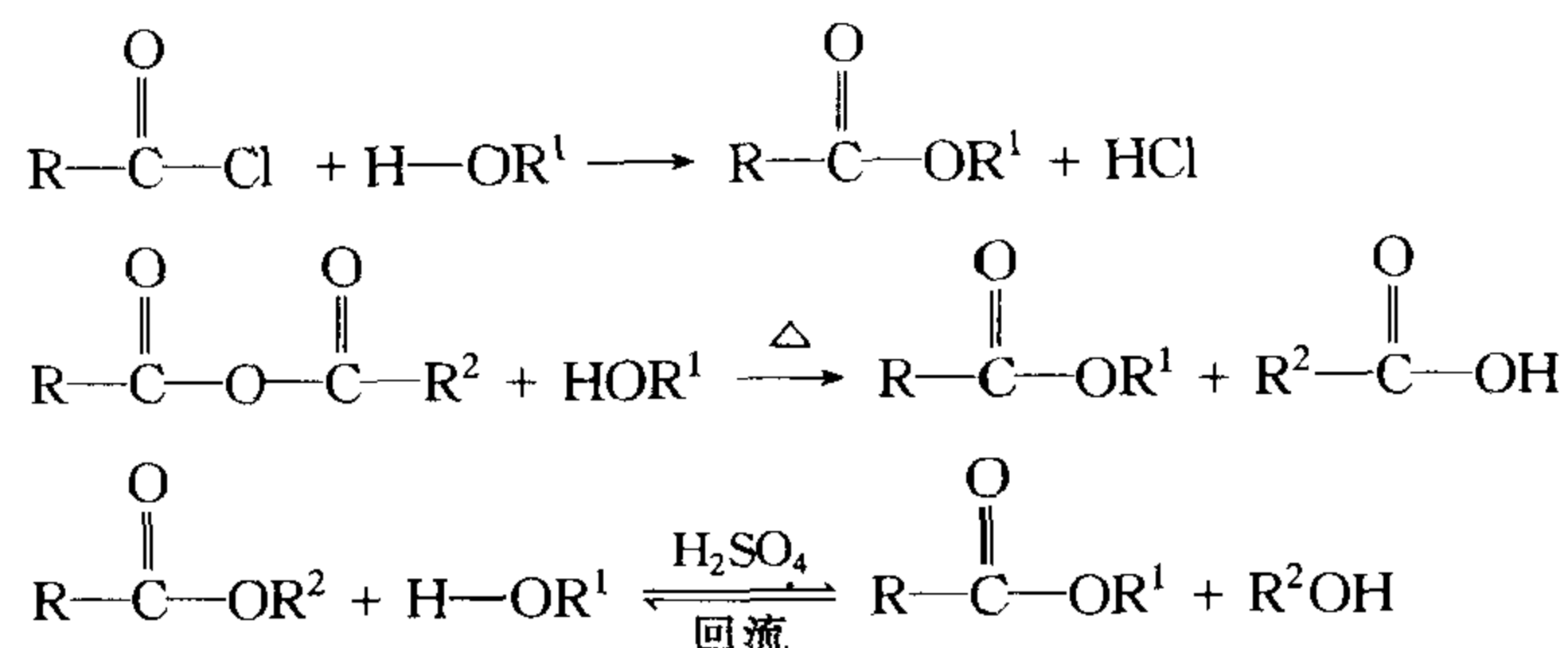


从上述机理可以看出，羰基碳原子的正电性越强，水解反应时，氢氧根负离子向羰基进攻越容易。如果羧酸衍生物的 R 相同，则 Y 的 $-I$ 效应越强， $p-\pi$ 共轭效应越弱，羰基碳原子的正电性就越强，其水解反应的活泼性就越大。基团 Y 的 $-I$ 效应和 $p-\pi$ 共轭效应大小次序如下：



总的结果是, Cl 使羧基碳原子的正电性增加, 故酰氯最容易发生水解, 而 $-\text{NH}_2$ 却恰恰相反, 使羧基碳原子的负电性增加, 所以酰胺最难水解。酸酐和酯的水解活性居中。

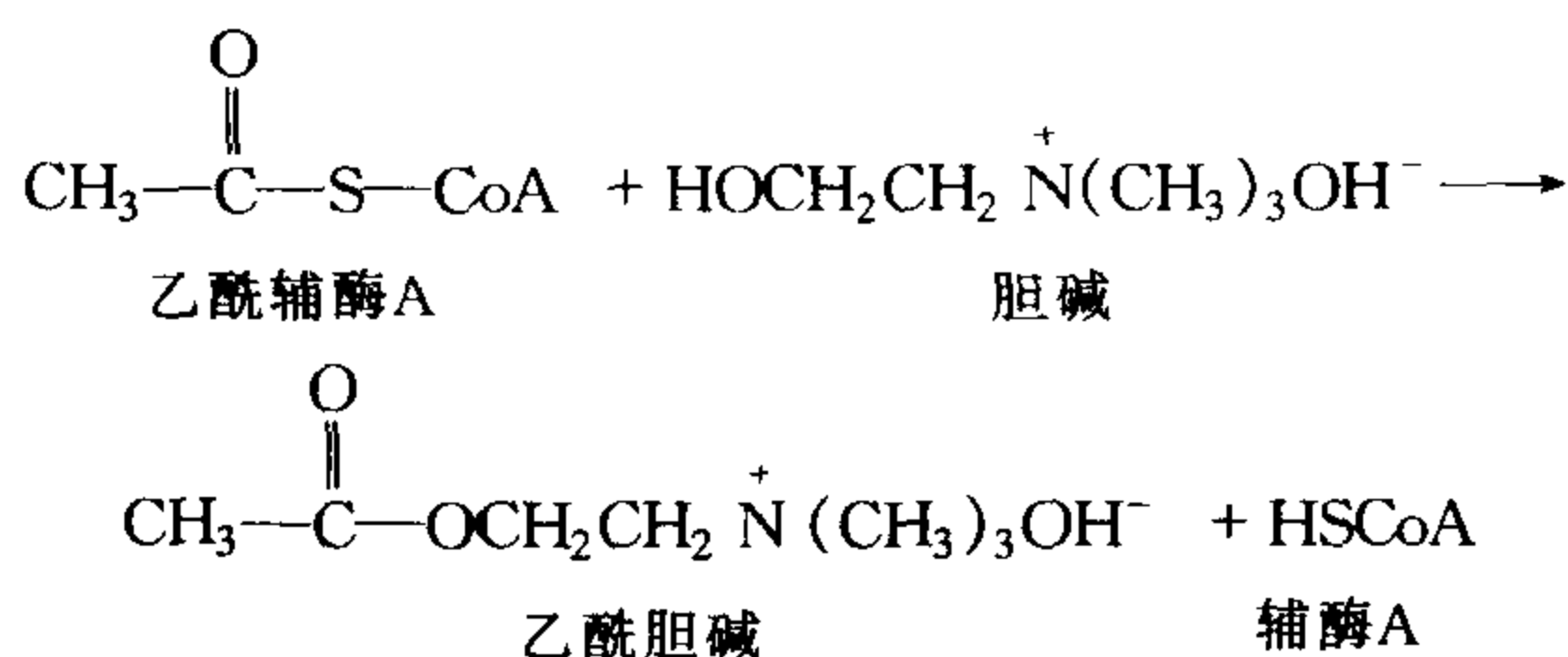
2. 醇解反应 酰卤、酸酐和酯都能发生醇解反应, 生成酯:



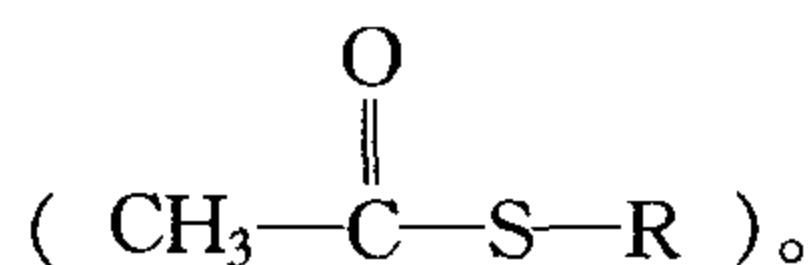
它们进行醇解反应的活性次序与水解反应相同。

酯的醇解又叫酯交换反应, 即酯分子中的烷氧基被另一种醇的烷氧基所取代, 结果生成了新的酯和新的醇。酯交换反应不但需要催化剂, 而且反应是可逆的。

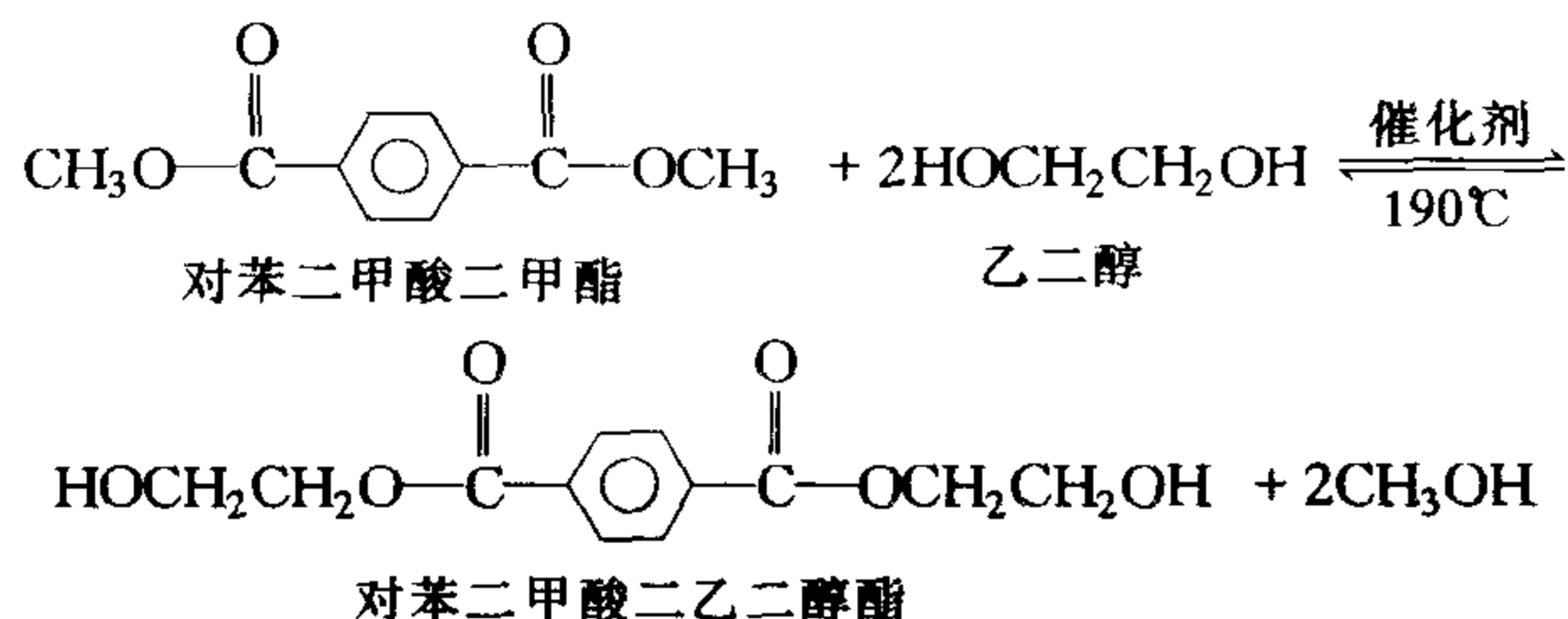
在生物体内由乙酰辅酶 A 参与的乙酰基转移反应与酯交换反应极其类似。例如, 乙酰辅酶 A 与胆碱形成乙酰胆碱的反应:



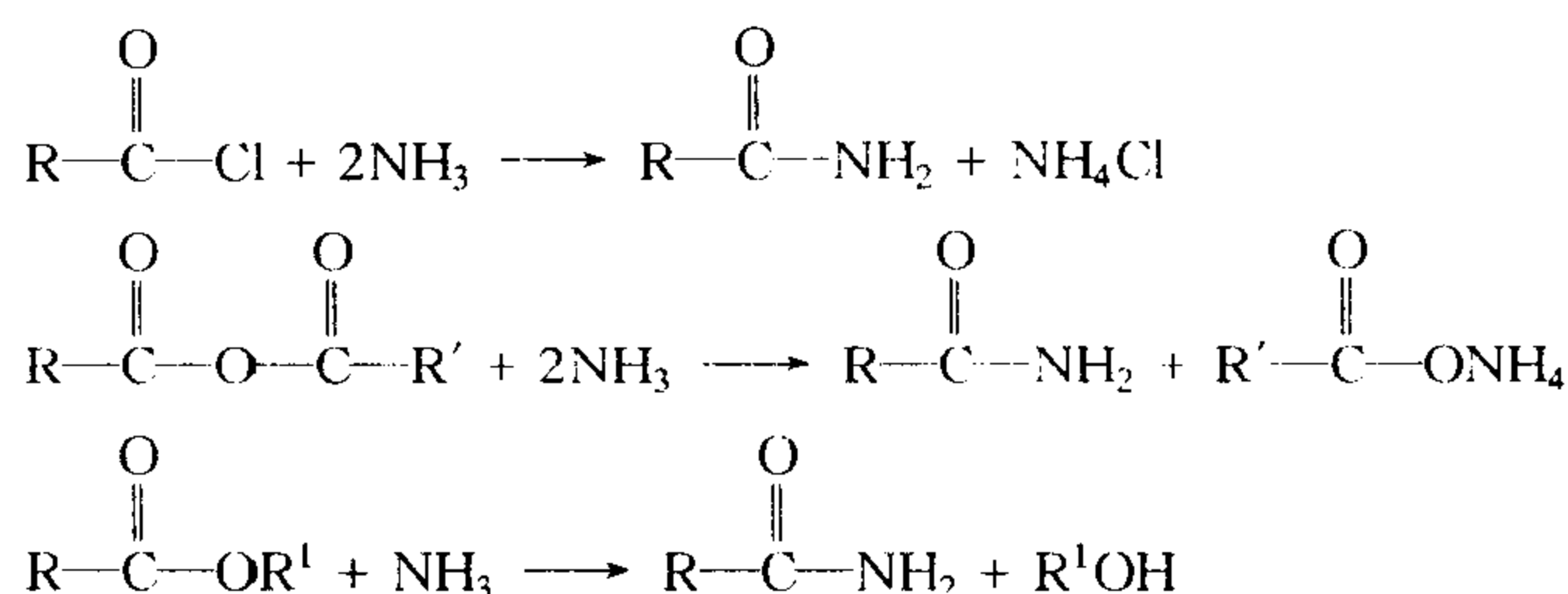
其中, 乙酰辅酶 A 相当于硫原子取代了乙酸酯中氧原子后得到的硫代羧酸酯



工业生产涤纶的原料对苯二甲酸二乙二醇酯也是通过酯交换合成的:



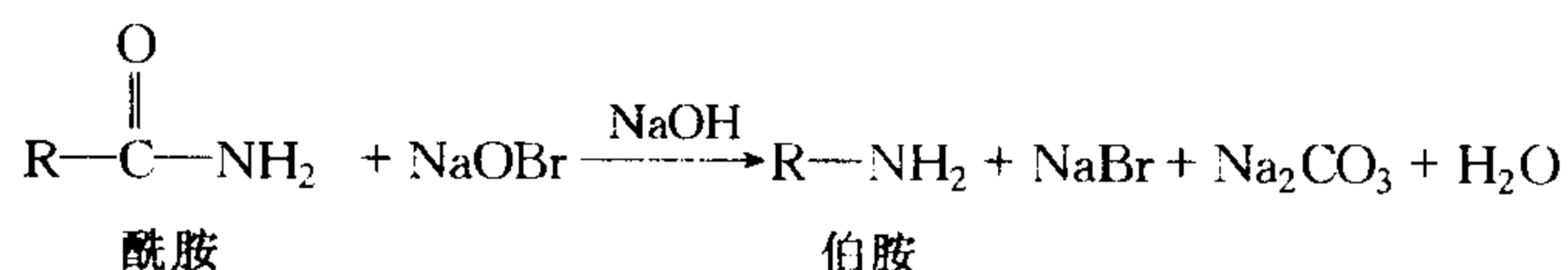
3. 氨解反应 酰卤、酸酐和酯都能进行氨解反应,生成酰胺:



它们进行氨解反应的活性次序与水解和醇解相同。

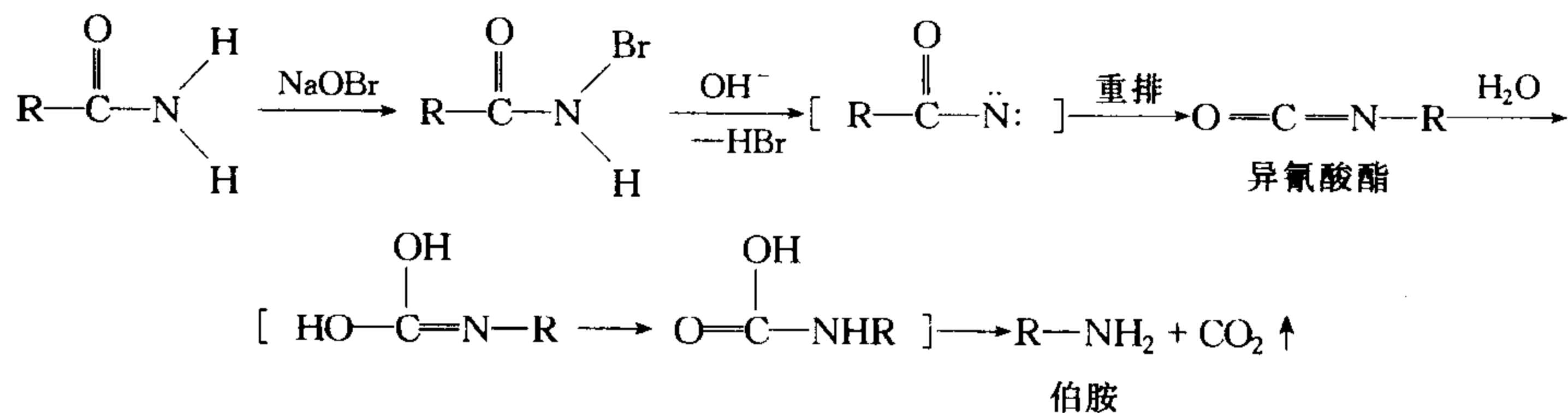
在上面三类反应中,水、醇和氨分子的氢原子被酰基取代了,这种在化合物分子中引入酰基的反应称为酰基化反应。而能使其它分子引入酰基的试剂称为酰基化试剂。乙酰氯和乙酸酐是常用的乙酰化试剂。

4. 酰胺的霍夫曼(Hofmann A W)降解反应 酰胺同次溴酸钠或次氯酸钠的碱性溶液作用,失去羰基变成伯胺,此反应称为霍夫曼降解(或重排)反应。例如:



上述反应的机理可能是氮上的氢原子首先被溴取代,生成 *N*-溴代酰胺,然后在强碱作用下,它脱去一分子溴化氢,生成含有六个电子的酰基氮烯

($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{N}}:$) 中间体。这个中间体很不稳定,立即发生重排,烃基带着一对电子转移到缺电子的氮原子上,生成异氰酸酯。后者再发生水解,生成胺和二氧化碳:



利用这个反应可以制备比原来酰胺少一个碳原子的伯胺。

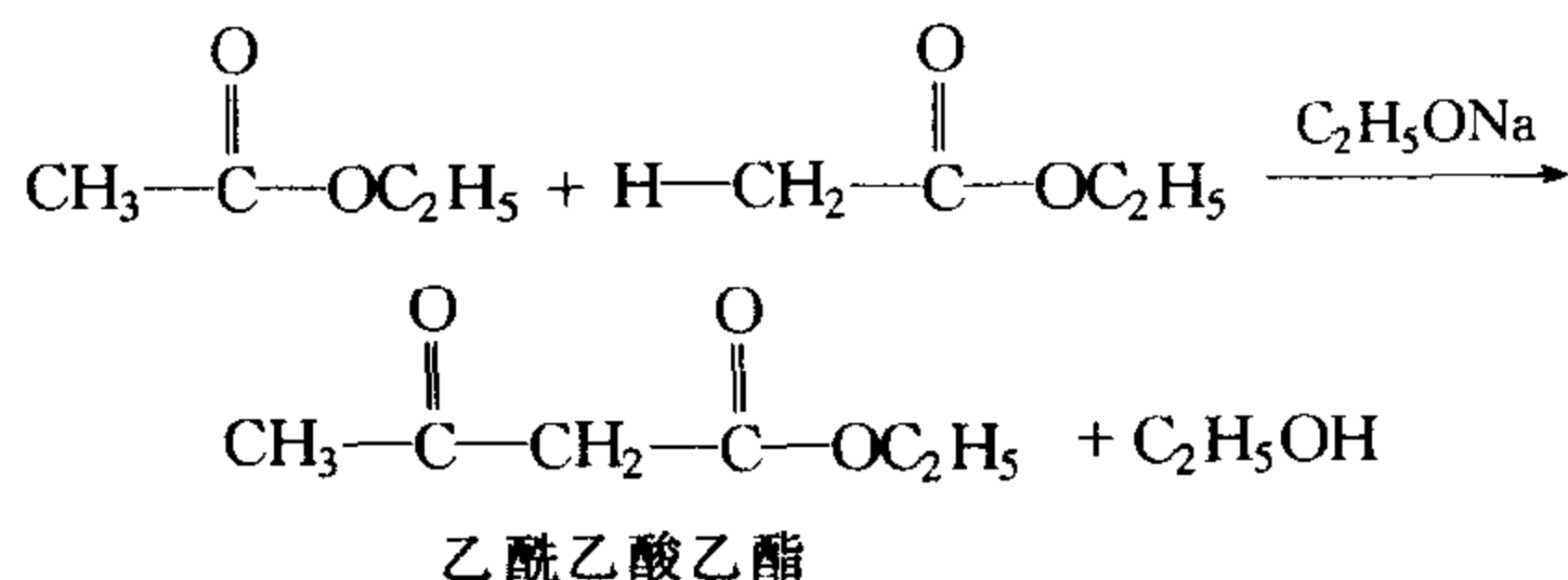
问题 9-3 按照水解活性的大小次序排列下列化合物,并说明原因。

(1) 乙酰胺 (2) 醋酸酐 (3) 乙酰氯 (4) 乙酸乙酯

问题 9-4 以丙腈为原料合成乙胺(无机试剂任选)。

第八节 乙酰乙酸乙酯及其互变异构现象

乙酰乙酸乙酯是乙酸乙酯在乙醇钠的作用下发生克莱森(Claisen L)酯缩合反应制得的:

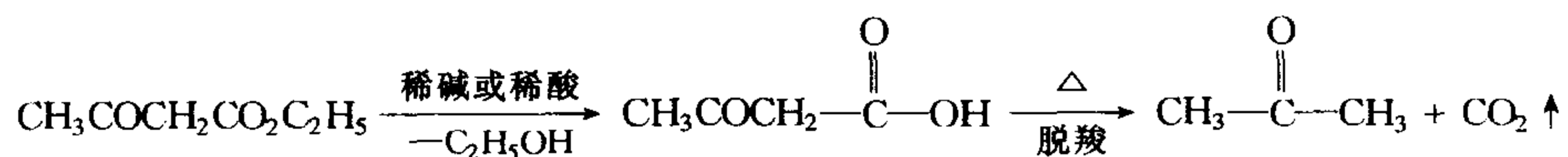


乙酰乙酸乙酯比乙酰乙酸稳定得多。在常温下,它是无色液体,有愉快的香味,微溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。

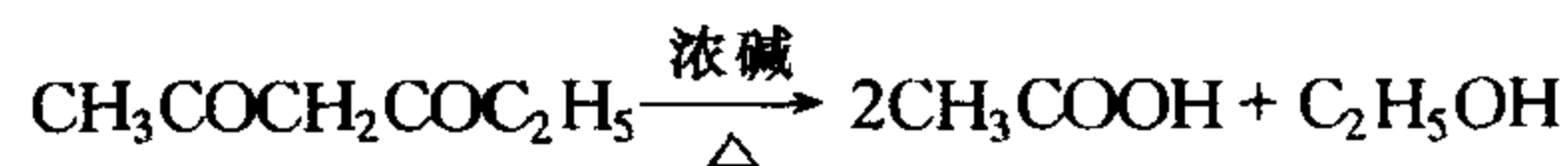
乙酰乙酸乙酯具有特殊的化学性质,能发生多种反应,是一种十分重要的有机合成原料。

1. 分解反应 在乙酰乙酸乙酯分子中,由于相邻两个羰基的影响,使亚甲基碳原子与相邻两个碳原子间的碳碳键容易断裂,故在不同条件下能发生不同类型的分解反应。

(1) 酮式分解 乙酰乙酸乙酯在稀碱或稀酸作用下,发生水解,然后脱羧生成酮,这种过程叫酮式分解:

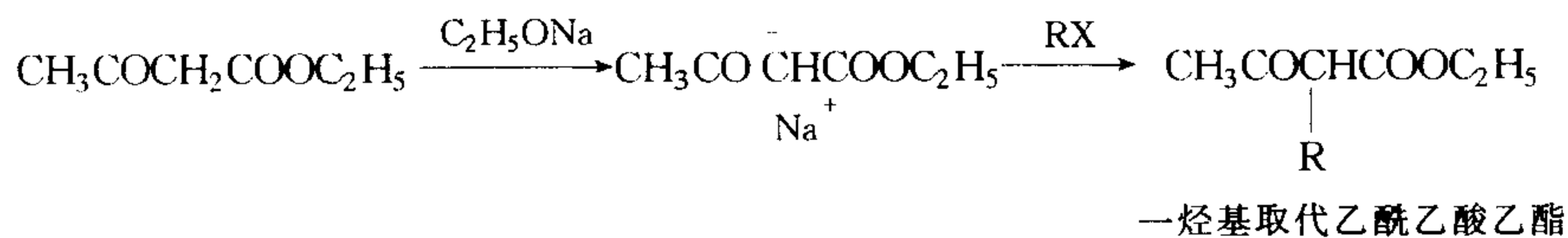


(2) 酸式分解 乙酰乙酸乙酯在浓碱作用下 α -与 β -碳原子间的键发生断裂,生成两分子羧酸,这种过程叫酸式分解:

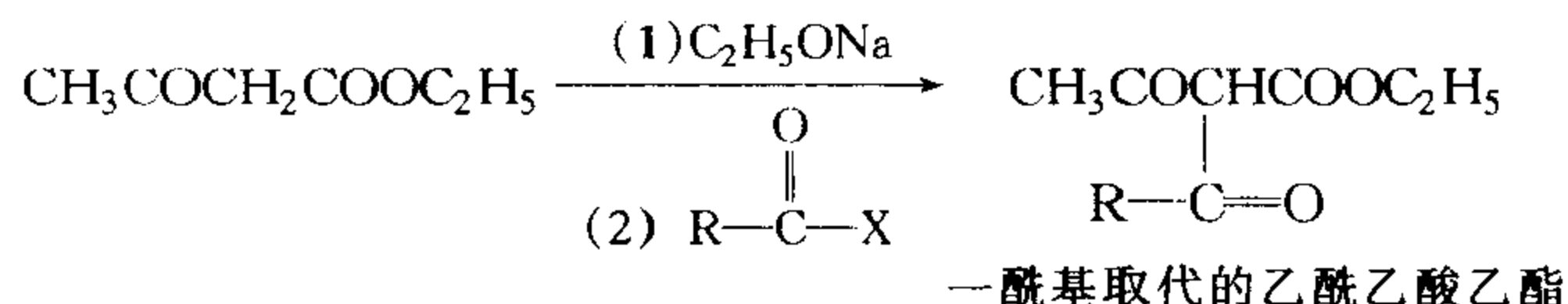


除乙酰乙酸乙酯外,其它 β -酮酸酯也都能发生上述反应。油脂代谢或酸败中产生的小分子酮和羧酸就是由此而来的。

2. 取代反应 在乙酰乙酸乙酯分子中,亚甲基上的两个氢原子受到相邻两个吸电子基的影响性质变得很活泼,在醇钠的作用下生成碳负离子,然后再与卤代烃(叔卤代烃除外)或酰卤等试剂发生反应,生成烃基(或酰基)取代的乙酰乙酸乙酯。例如:



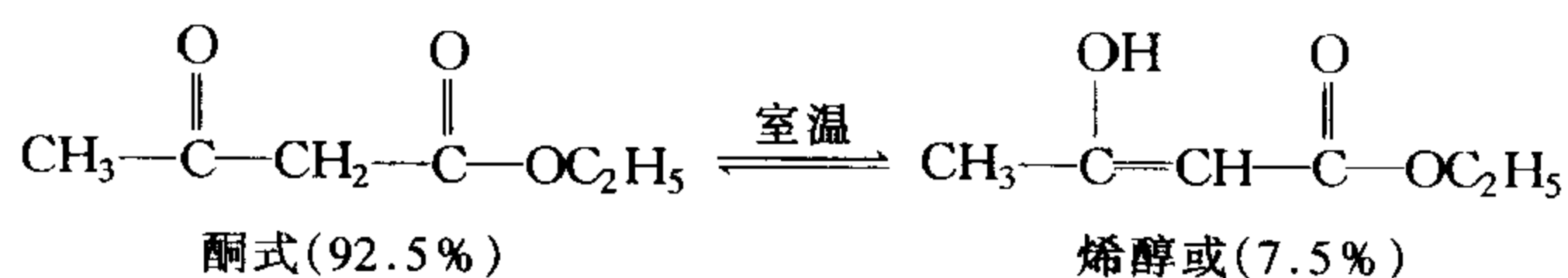
或者



在上面的反应中,如果在过量的卤代烃(或酰卤)存在下,亚甲基上的两个氢原子都可以被烷基(或酰基)取代,生成二取代物。这些取代的乙酰乙酸乙酯都可以发生相应的酮式分解和酸式分解,以制取不同结构的酮、二酮、羧酸等。这是有机合成上制备酮和酸的最重要方法之一。

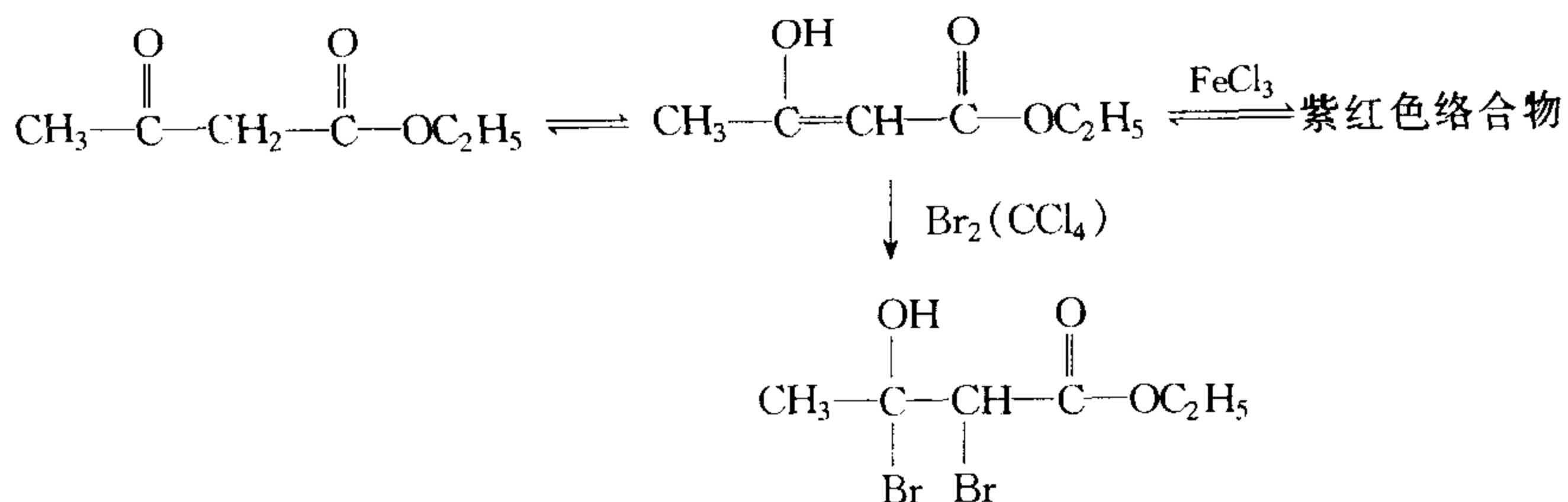
3. 互变异构现象 乙酰乙酸乙酯是一个 β -酮酸酯,它除了具有酮和酯的典型反应外,还具有酮和酯所没有的特殊性质,例如,能使溴的四氯化碳溶液褪色,说明分子中含有不饱和的碳碳键;能同金属钠反应放出氢气,说明分子中含有活泼氢;能与三氯化铁溶液发生颜色反应,说明分子中含有烯醇式结构 ($-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$) 等。根据相关规则第一条,物质的性质是由其结构决定的。

乙酰乙酸乙酯的上述性质也必然由它的特殊结构所决定。通过物理和化学方法证明,乙酰乙酸乙酯是由酮式和烯醇式两种异构体组成的一个平衡混合物:

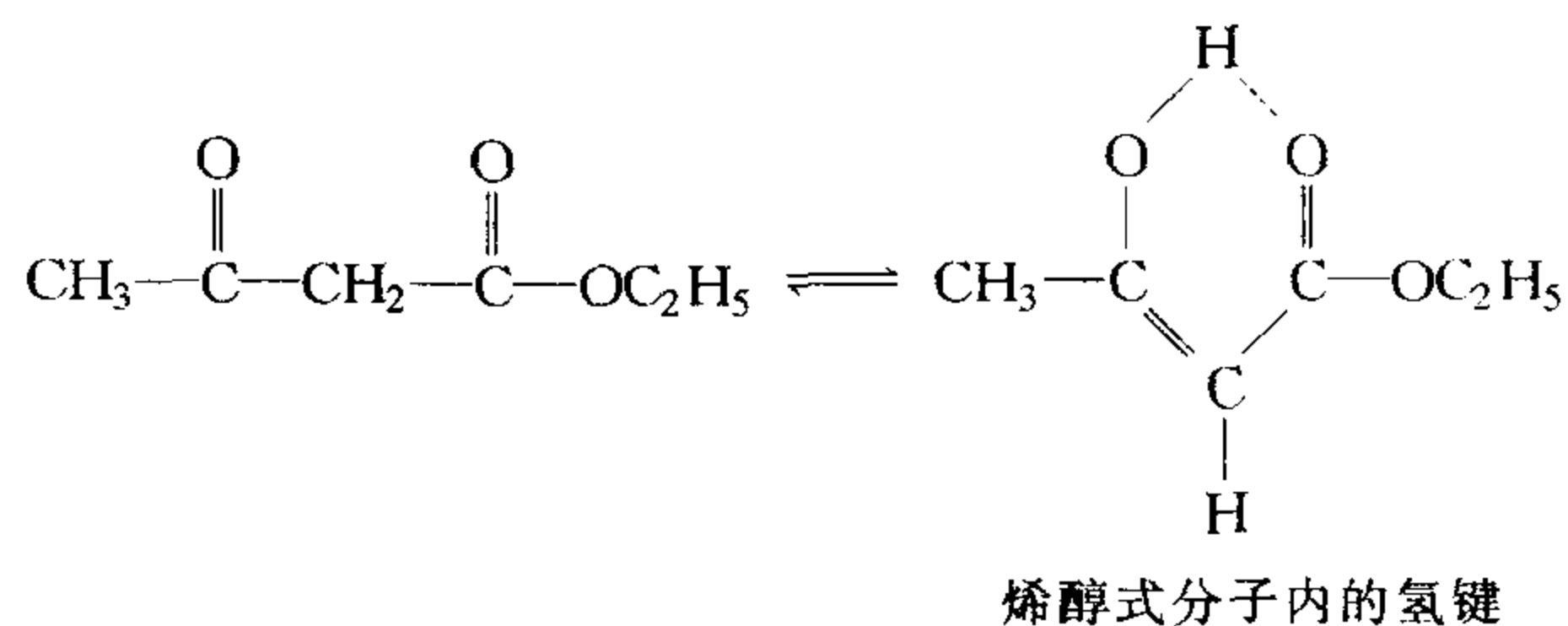


因此,乙酰乙酸乙酯具有酮和烯醇的双重反应性能。由于室温下两种异构体互变速率极快,所以不能将它们分离开来。在溶液中,两种同分异构体能相互转化,并以动态平衡状态存在的现象叫做互变异构现象。两种能相互转变的同分异构体叫做互变异构体。上面由酮式和烯醇式异构体所组成的互变异构叫酮-烯醇式互变异构。

酮式和烯醇式两种异构体在室温下的相互转化,可用以下实验证明:在乙酰乙酸乙酯溶液中加入几滴三氯化铁溶液,即出现紫红色,这说明它的烯醇式与三氯化铁生成了络合物;如果再向紫红色溶液滴加溴时,紫红色消失。这说明溴与烯醇式中的双键发生了加成,烯醇式异构体已被消耗掉。但过一段时间后,紫红色又慢慢出现,这是由于酮-烯醇平衡又向生成烯醇式的方向发生了移动,重新建立了新的平衡体系。这种平衡移动可以表示如下:



一般地说,烯醇式结构是不稳定的,它总是趋向于变为酮式。乙酰乙酸乙酯的烯醇式之所以比较稳定,其原因有三个:一是在酮式中,由于羰基和酯基的双重影响,亚甲基上的氢变得很活泼,从而容易生成烯醇式异构体;二是在烯醇式异构体中,碳碳双键与酯基的大 π 键形成了 $\pi-\pi$ 共轭体系,降低了体系的能量;三是烯醇式羟基上的氢与酯基上的氧形成了分子内的氢键,使体系的能量得到了进一步降低:



除乙酰乙酸乙酯外,凡分子中含有“ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{G}$ ”(G 为 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$, $-\text{CN}$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$, $-\text{NO}_2$ 等吸电子原子团)结构的化合物都能发生酮-烯醇互变异构。亚甲基上的氢愈活泼,在平衡点时,烯醇式异构体的百分含量愈高。

生物体内的一些物质,如丙酮酸、草酰乙酸、嘧啶和嘌呤的某些衍生物等,都能发生互变异构现象。

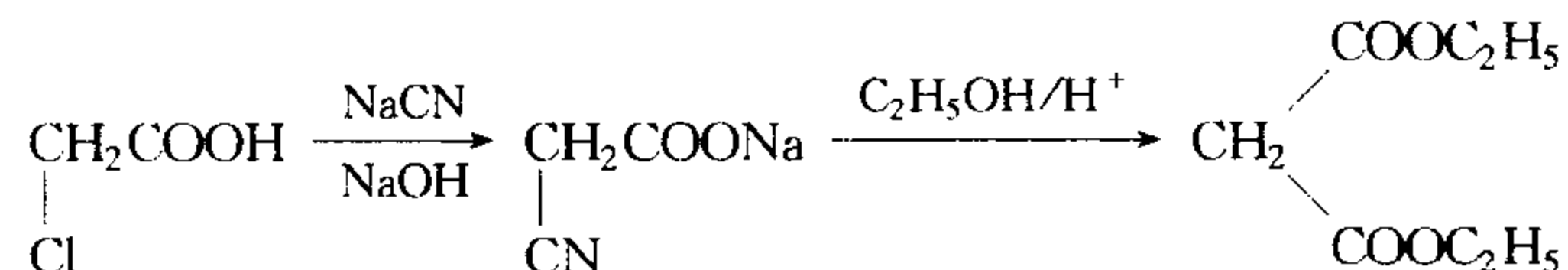
第九节 羧酸衍生物的代表化合物

一、丙二酸二乙酯

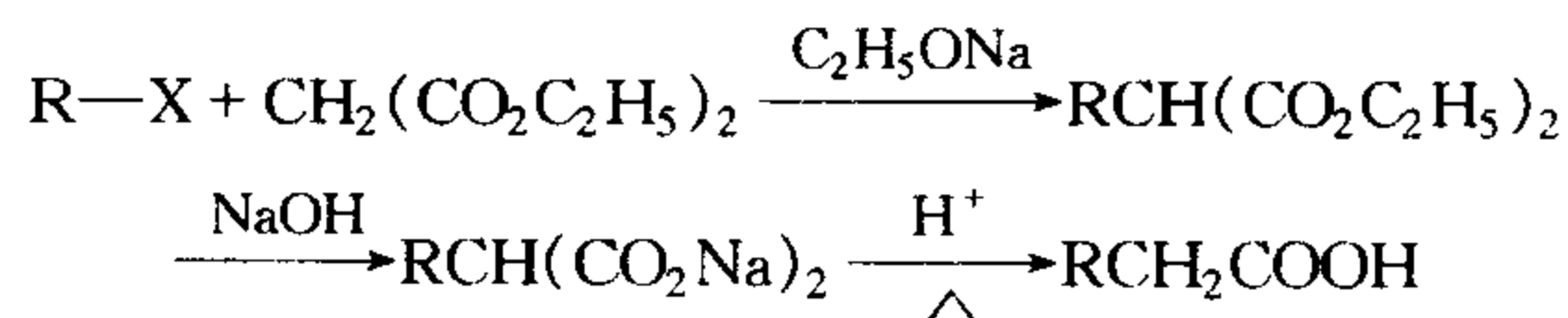
丙二酸二乙酯 $[\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ 为无色液体,有芳香气味,沸点 199.3°C ,

不溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。

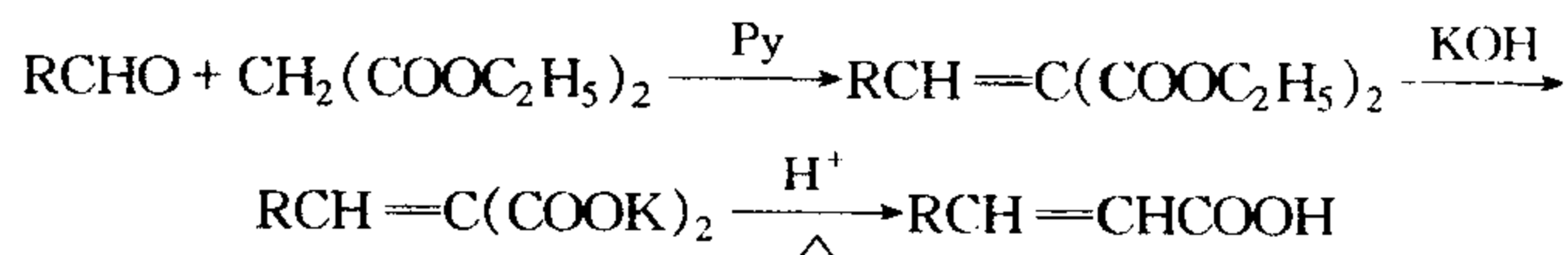
丙二酸二乙酯是以氯乙酸为原料经过氰解、酯化得到的二元羧酸酯:



在丙二酸二乙酯的分子中有一个活泼的亚甲基,在醇钠等强碱催化下,能产生一个碳负离子,它可以和卤代烃发生亲核取代反应,生成各种羧酸。例如:



丙二酸二乙酯也可以在胺或吡啶等催化下同醛、酮发生缩合反应,生成各种 α, β -不饱和羧酸,这个反应叫诺文葛尔-德布罗(Knoevenagel-Doebner)反应。例如:



其它丙二酸酯类也有类似的反应性能,因此丙二酸酯类在有机合成上有较广泛的应用。

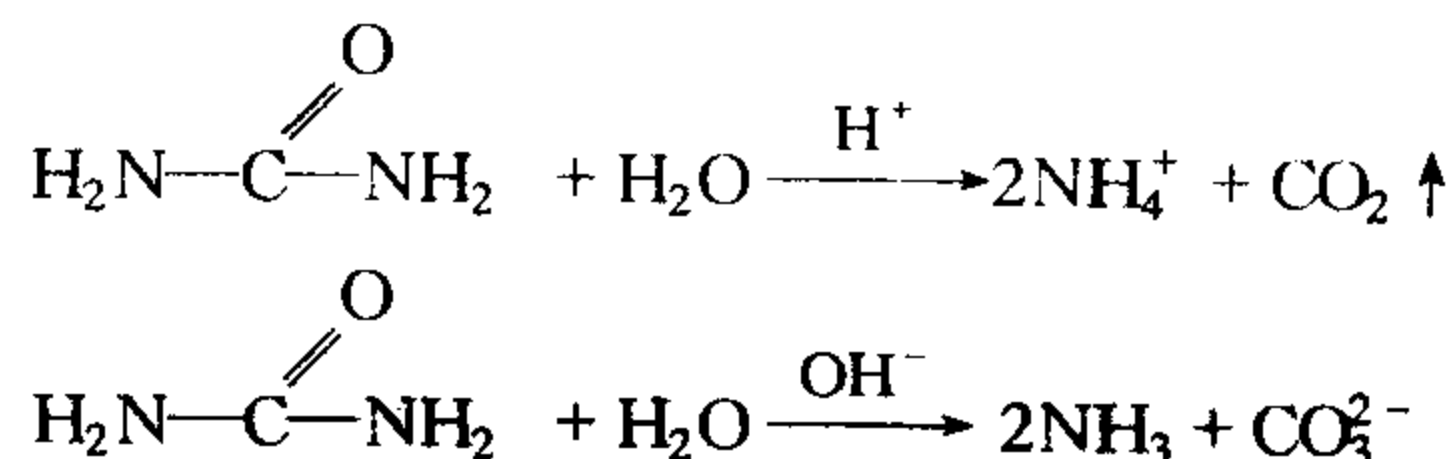
二、尿素

尿素($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$)又称脲,是哺乳动物体内蛋白质代谢的最终产物,成年人每日排出的尿中约含30 g 尿素。它是白色晶体,熔点 132.7°C ,易溶于水和乙醇,不溶于乙醚。除了用作肥料外,也是合成药物、农药和塑料等的原料。

尿素是碳酸的二酰胺,由于含有两个氨基,所以显碱性,但碱性很弱,故不能用石蕊试纸检验。它能与硝酸、草酸等形成不溶性的盐 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ 和 $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{COOH})_2$,常利用这种性质从尿中分离尿素。

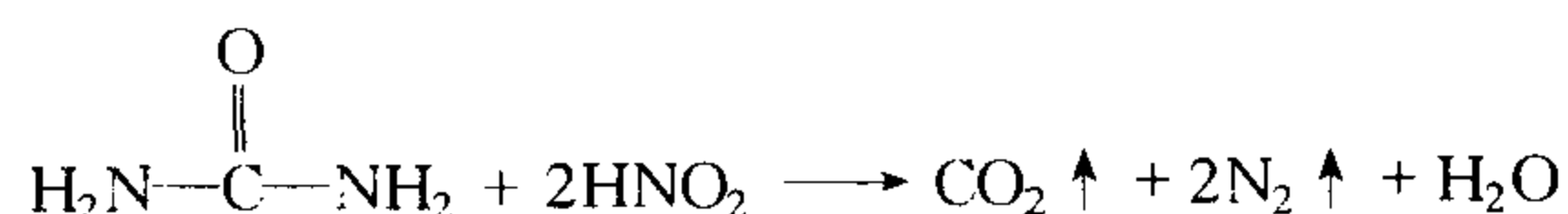
尿素的化学性质与酰胺相似,能发生以下反应:

1. 水解反应 尿素在酸或碱的作用下发生水解:



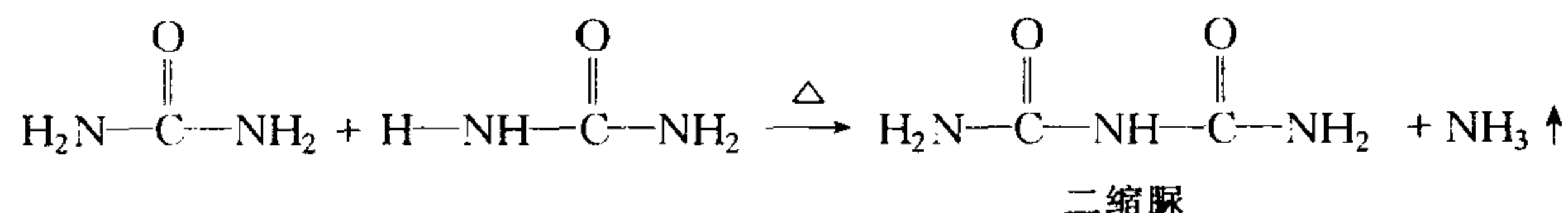
在土壤中,尿素受脲酶的作用水解成铵离子而被植物吸收利用。

2. 放氮反应 尿素与亚硝酸反应放出氮气:



这个反应是定量完成的,可用来测定尿素的含量。

3. 生成二缩脲和二缩脲反应 将尿素加热至熔点以上时,两分子尿素脱去一分子氨,缩合成二缩脲:

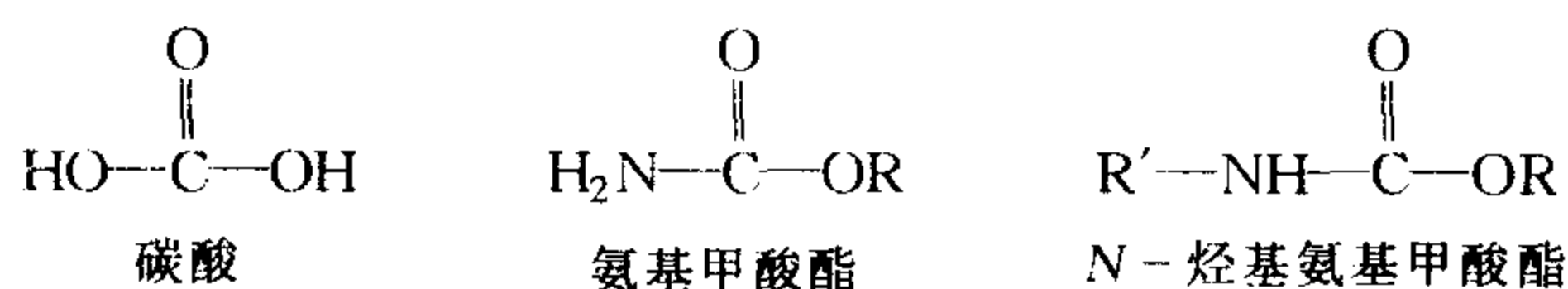


二缩脲在碱性溶液中与稀硫酸铜溶液作用产生紫红色,这个反应称为二缩

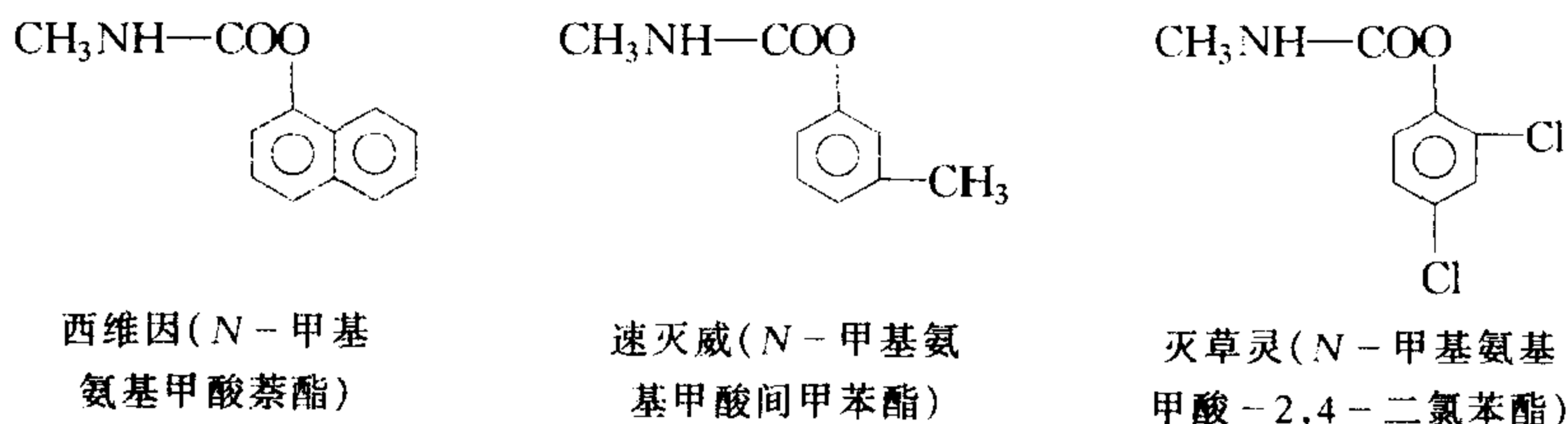
脲反应。凡含有两个以上酰胺键($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH—}$)的化合物,例如多肽、蛋白质都能在稀硫酸铜的碱性溶液中发生这种颜色反应。因此,这个反应常用来鉴定多肽和蛋白质。

三、氨基甲酸酯类化合物

这类化合物可以看作是碳酸分子中两个羟基分别被氨基(或取代的氨基)和烃氧基取代后生成的化合物:



氨基甲酸酯类是一类高效低毒的新型农药,可用作杀虫剂、杀菌剂和除草剂,总称为有机氮农药。例如:



西维因是应用较早的氨基甲酸酯杀虫剂。它是白色晶体,熔点 142°C ,难溶于水 and 乙醇,对光、热、酸稳定,在碱性条件下容易水解。

III. 取 代 酸

羧酸分子中烃基上的氢原子被其它原子或原子团取代后的生成物称为取代酸。根据取代基的不同,取代酸可分为卤代酸、羟基酸、羧基酸和氨基酸等。它们都具有两种以上不同的官能团,故称为复官能团化合物。这里主要讨论羟基酸和羧基酸。

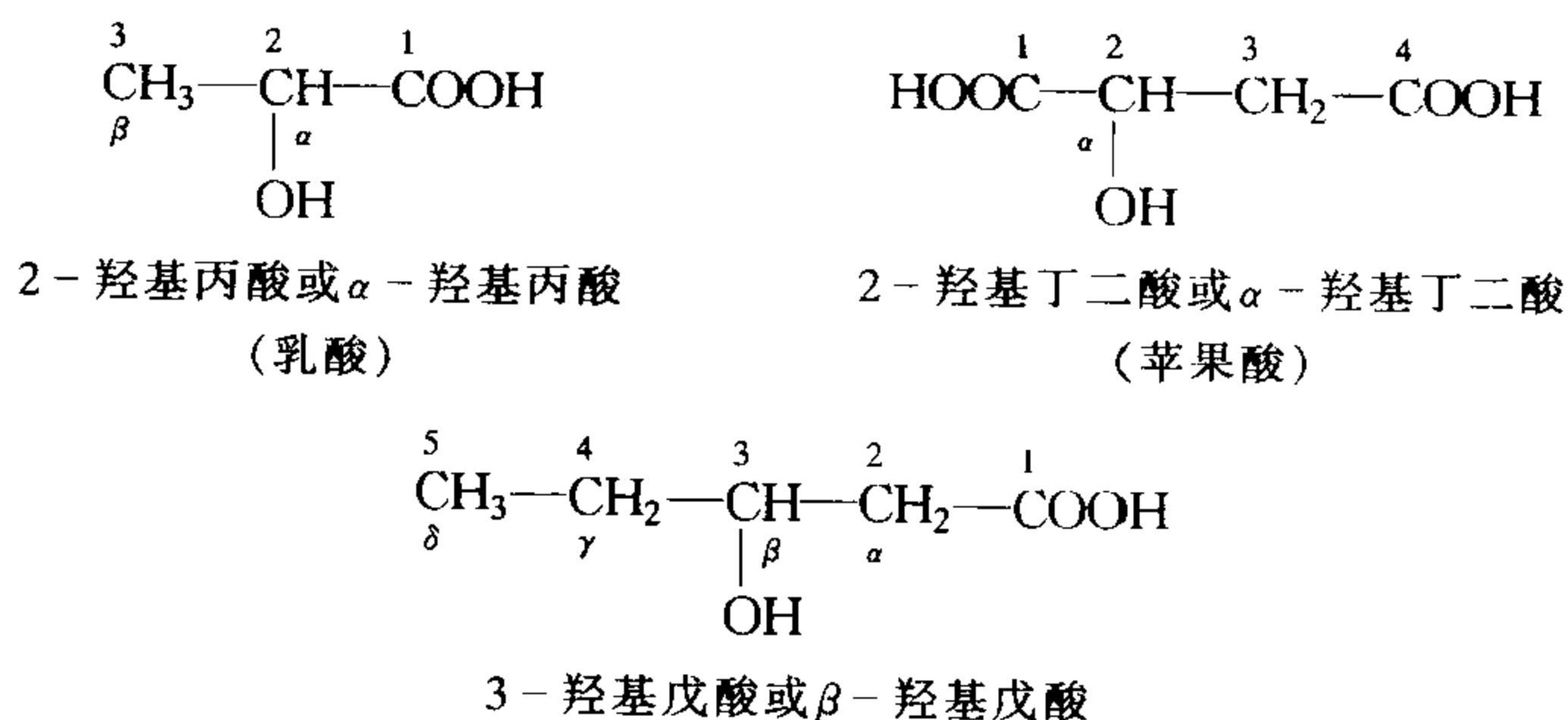
第十节 取代酸的命名

分子内同时含有羟基和羧基的化合物叫羟基酸。羟基酸分醇酸和酚酸两类,前者是指脂肪族羧酸烃基上的氢原子被羟基取代后的生成物;后者是指芳香族羧酸中芳香环上的氢原子被羟基取代后的生成物。

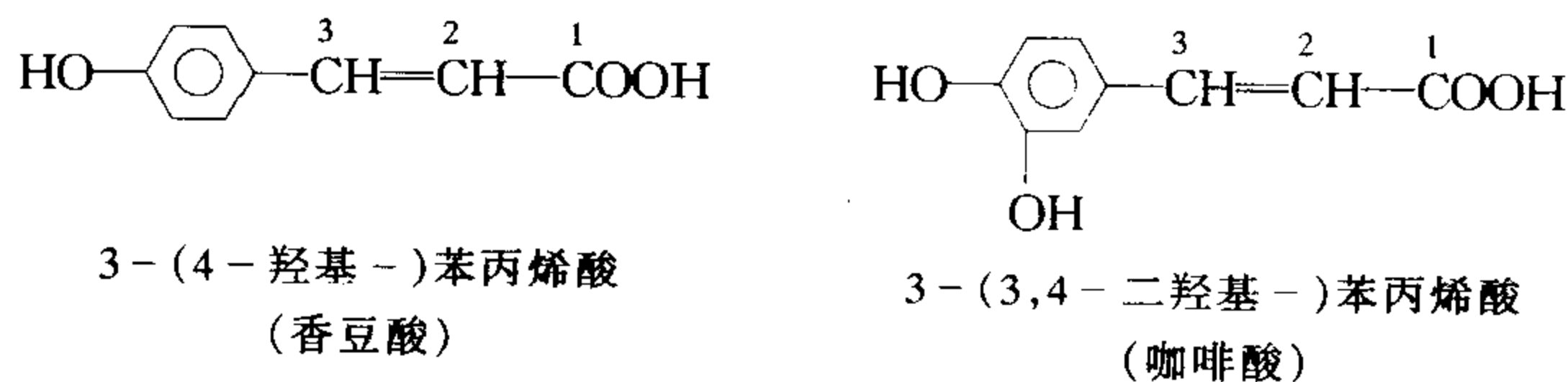
羧基酸分为醛酸和酮酸两类:烃基上含有醛基的是醛酸,烃基上含有羰基的是酮酸。

羟基酸和羧基酸的系统命名,是把相应的羧酸作为母体,侧链和其它的官能团都作为取代基,然后根据系统命名法的有关规定进行命名。

醇酸:

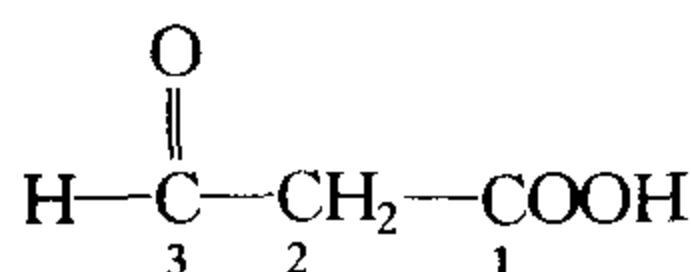


酚酸:



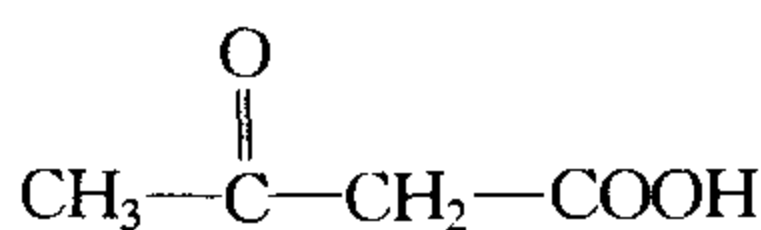
在羧基酸的系统命名中,也常用“氧代”表示羰基,有时也用甲酰基表示醛基。例如:

醛酸：

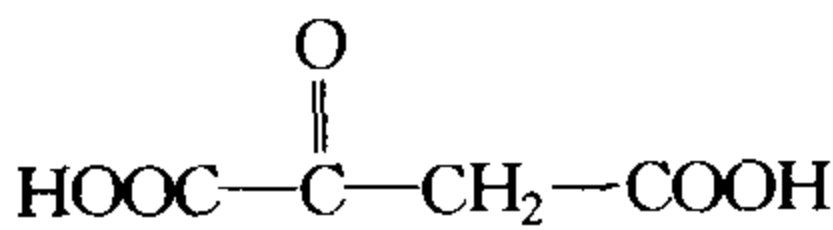


丙醛酸或3-氧丙酸
(或甲酰乙酸)

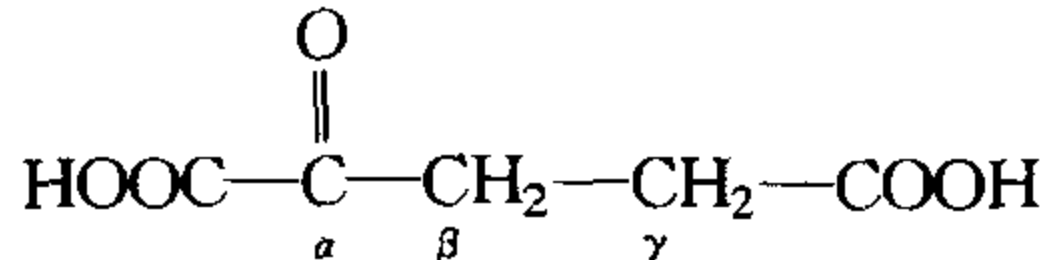
酮 酸：



3-丁酮酸或3-氧丁酸
(或乙酰乙酸)



丁酮二酸(草酰乙酸)

2-戊酮二酸或 α -戊酮二酸

许多羧基酸和羰基酸是天然产物,它们的名称多用俗名,例如:乳酸、苹果酸、焦酒石酸(即丙酮酸)等。

第十一节 取代酸的性质

一、物理性质

羟基酸和羧基酸多为白色晶体或粘稠状液体。由于它们分子中含有羟基(或羧基)和羧基,能与水形成氢键,所以它们都易溶于水,熔点比相应的脂肪酸高。许多醇酸的分子中含有手性碳原子,故有旋光性。几种常见醇酸的主要物理常数见表 5-1。

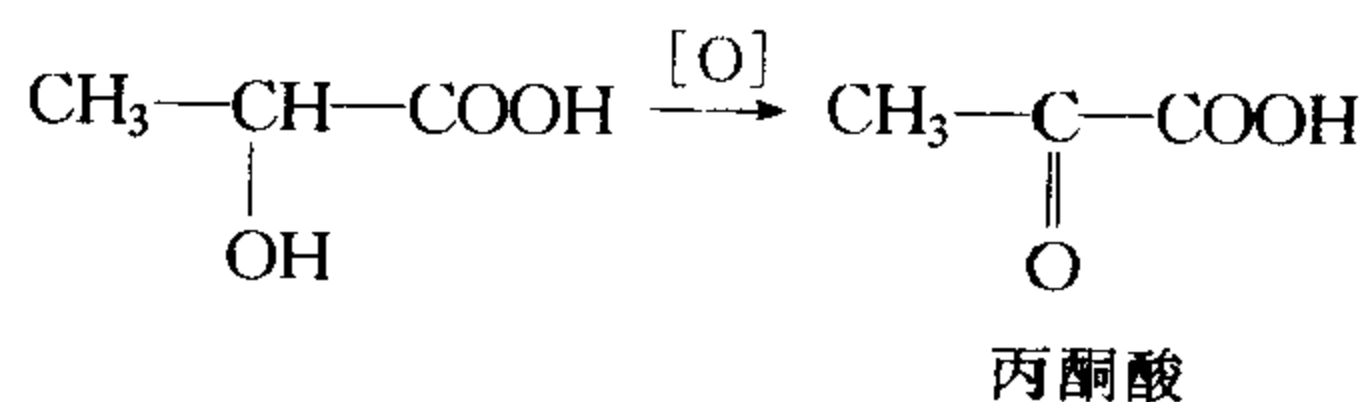
二、氨基酸的化学性质

羧基除了具有羧酸和醇(或酚)的典型反应外,由于羧基和羟基的相互影响而产生一些特有的性质。这些特性常常因羟基和羧基的相对位置不同而有差异。

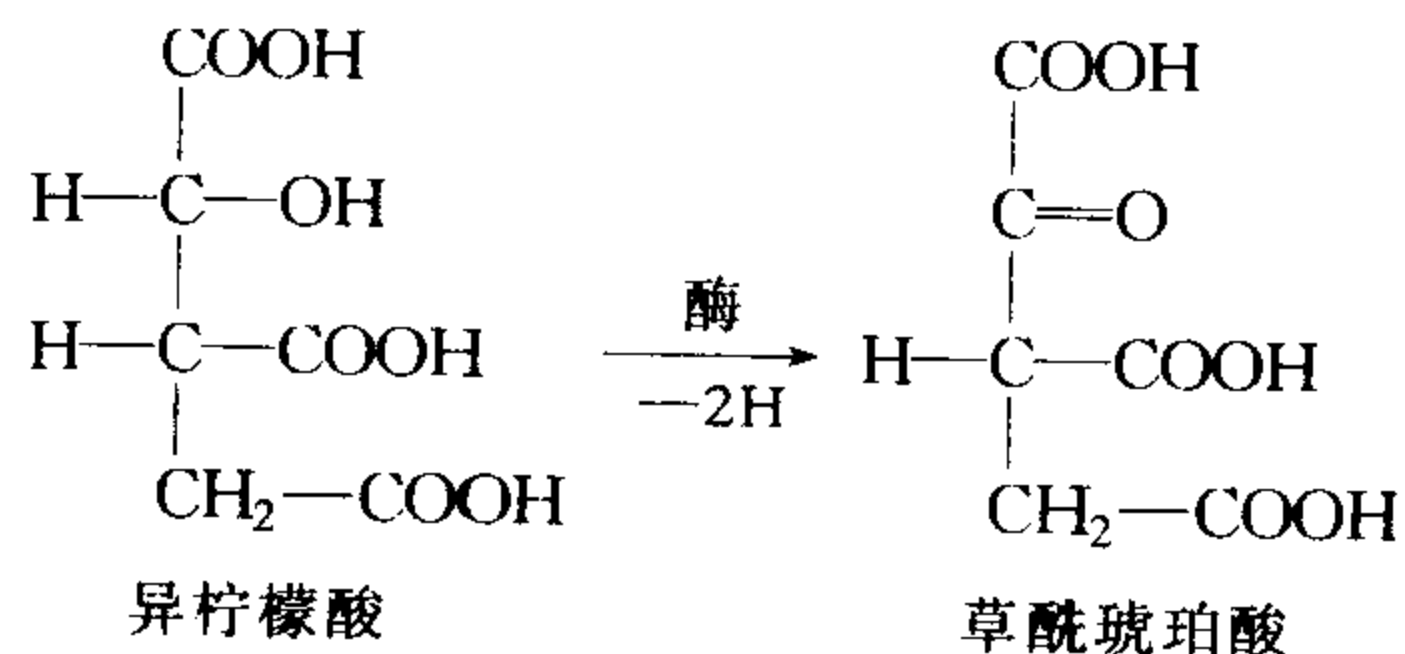
1. 酸性 由于羟基 - I 效应, 故醇酸的酸性较相应的羧酸强, 随着羟基与羧基间距离加大, 诱导效应强度减小, 酸性也相应减弱。例如, 丁酸的 pK_a 为 4.83, α -羟基丁酸的 pK_a 为 3.65, β -羟基丁酸的 pK_a 为 4.41。

羟基的位置对酚酸的酸性也有很大影响,例如,在三种羟基苯甲酸中,邻羟基苯甲酸的酸性最强($pK_a 3.00$),间羟基苯甲酸的酸性其次($pK_a 4.12$),对羟基苯甲酸的酸性最弱($pK_a 4.54$)。

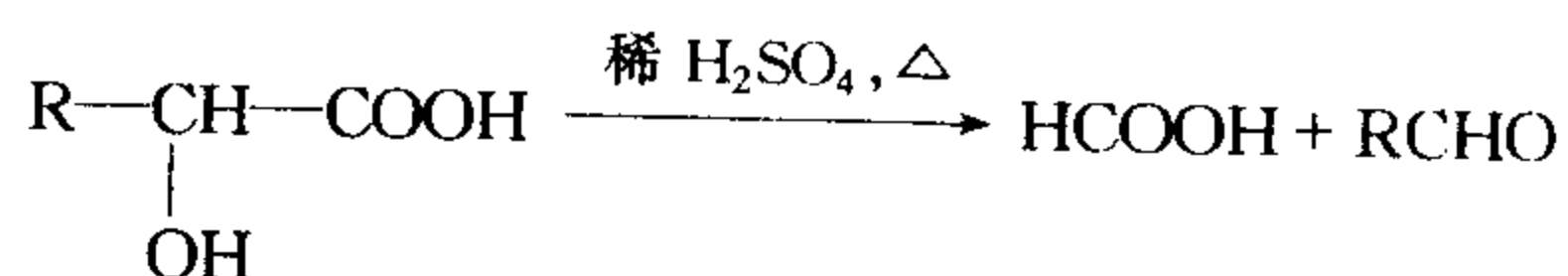
2. 氧化反应 由于 α -醇酸中的羟基受羧基的影响,故它比醇中的羟基容易氧化。例如,在吐伦试剂的作用下即可把 α -醇酸氧化成酮酸:



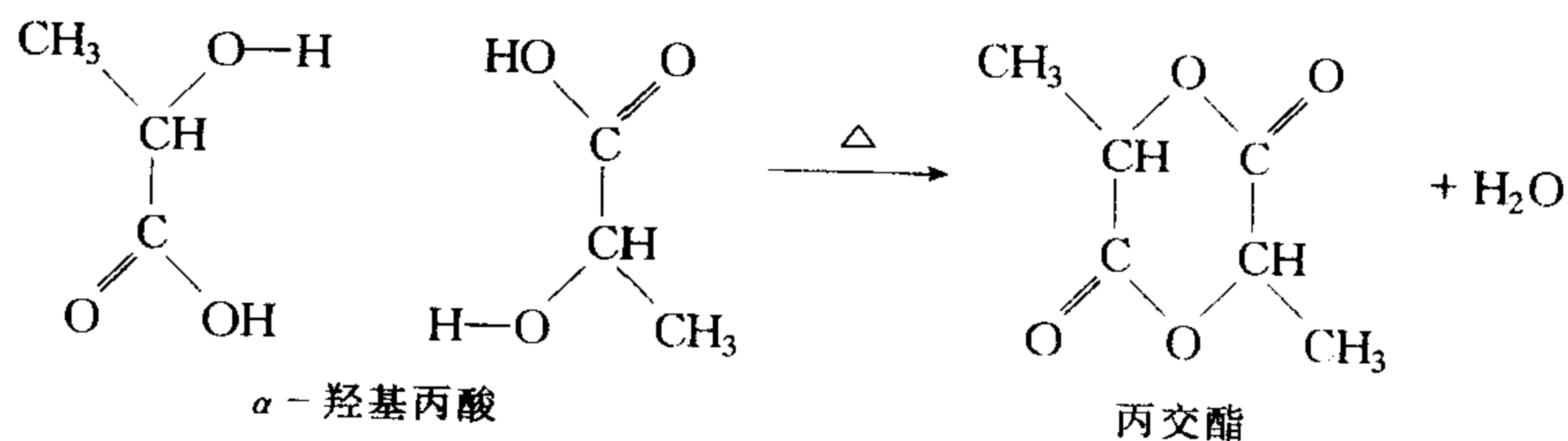
在生物体内,醇酸在酶的催化下也能发生类似的氧化反应。例如:



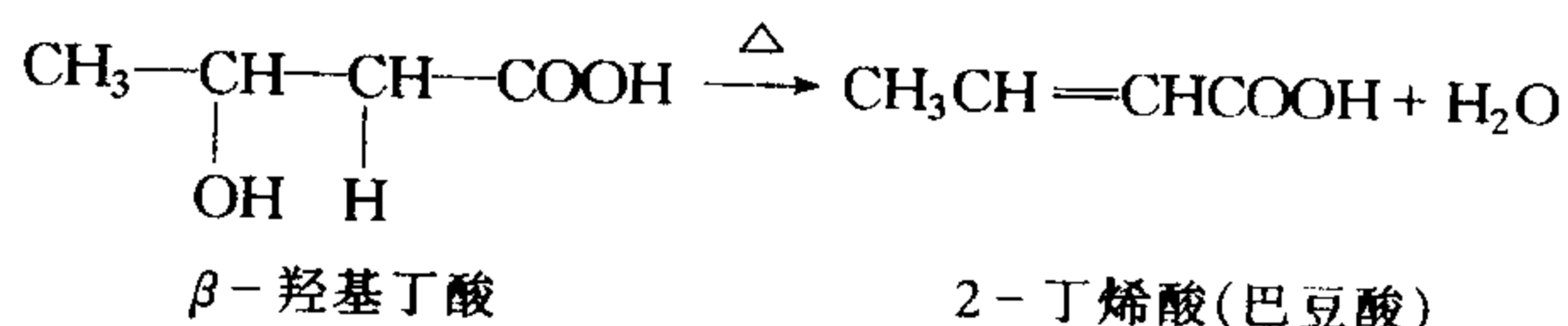
3. 分解反应 α -醇酸和稀硫酸一起加热时发生分解反应,生成一分子甲酸和一分子醛或酮:



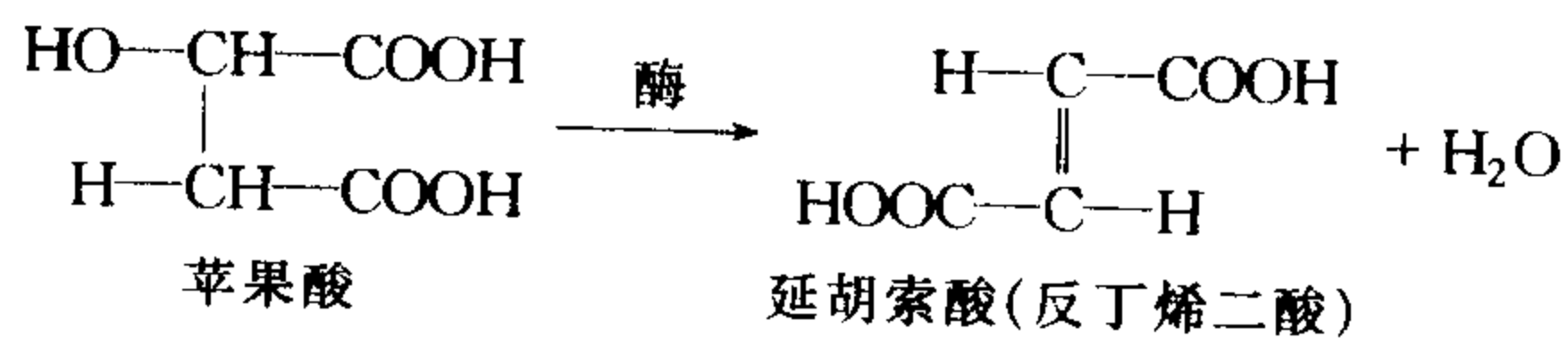
4. 脱水反应 醇酸受热容易发生脱水反应,其产物依羟基与羧基的相对位置而定。 α -醇酸加热时发生双分子脱水反应,生成交酯:



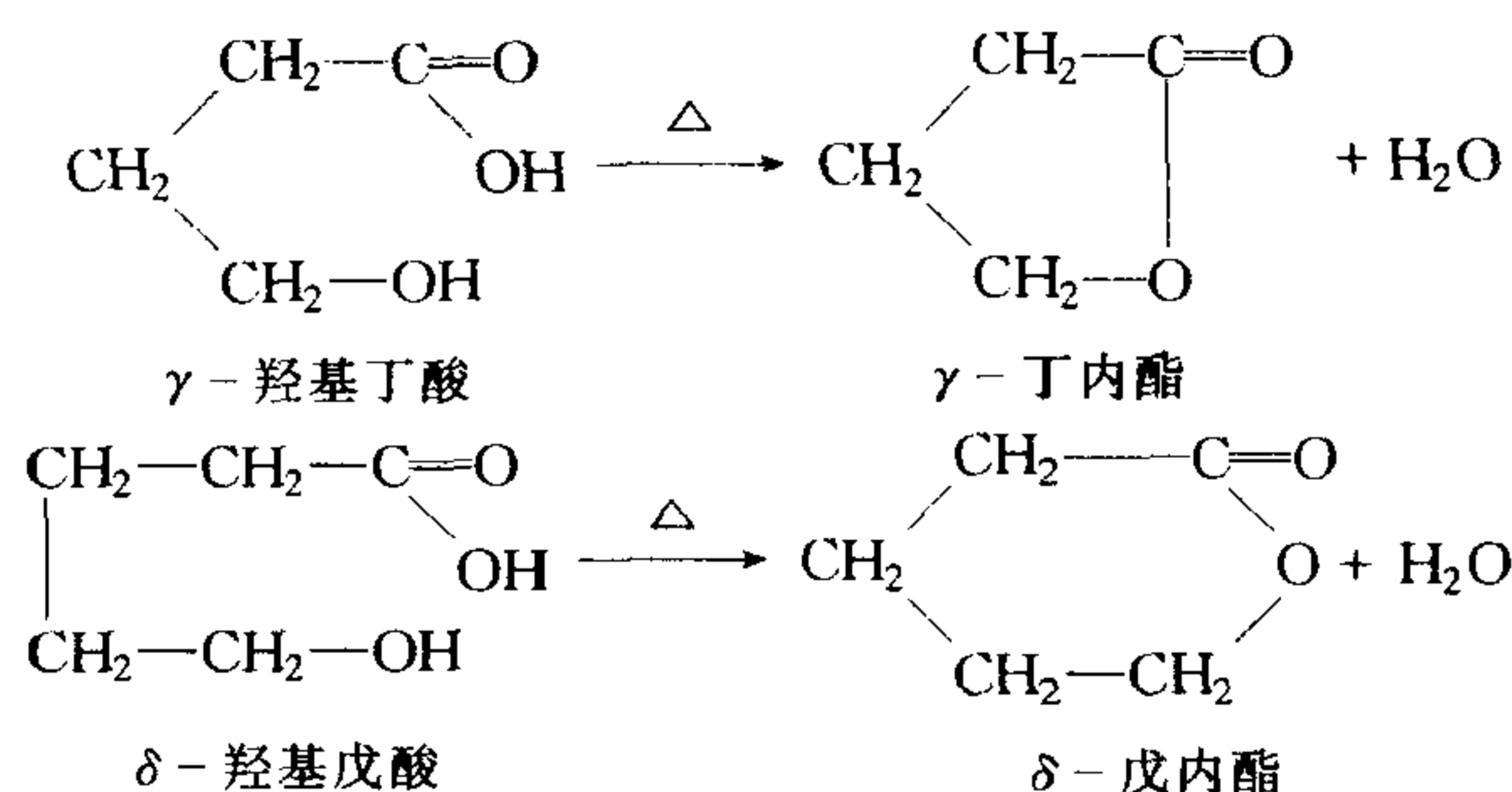
β -醇酸加热时发生分子内脱水,生成 α, β -不饱和酸:



生物体内在酶催化下某些 β -醇酸也发生类似的反应。例如:



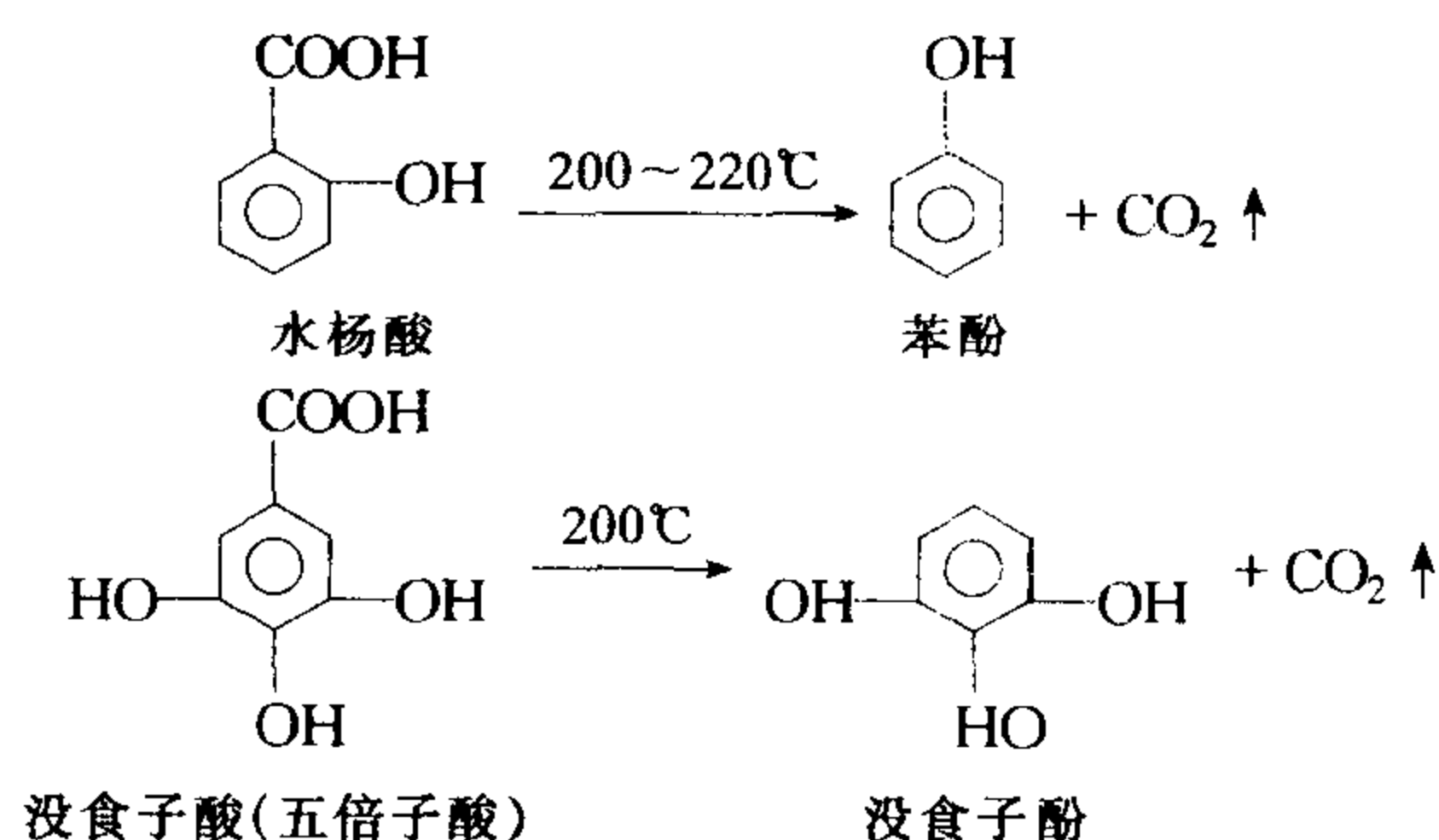
γ -醇酸和 δ -醇酸在加热时易发生分子内酯化反应,生成环状内酯:



许多天然产物中也含有五元或六元内酯环结构,例如维生素 C 和山道年的分子结构中都含有五元内酯环。

交酯、内酯和其它酯类一样,在中性溶液中较稳定,在酸或碱性溶液中则水解生成原来的羟基酸或它们的盐。

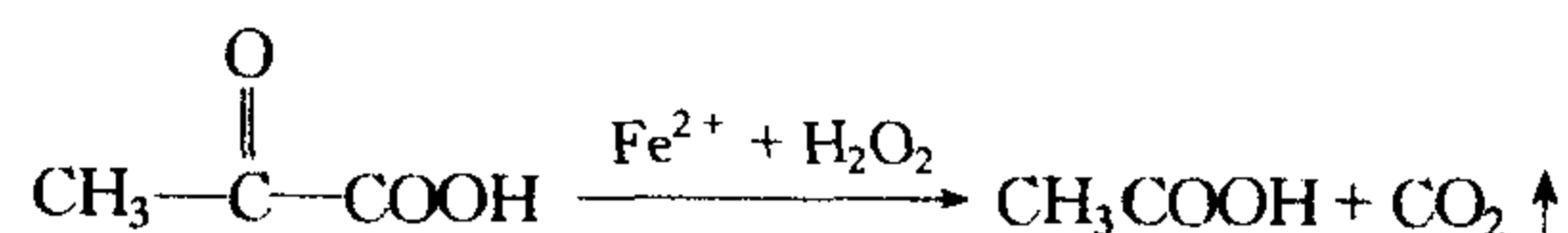
5. 酚酸的脱羧反应 邻位和对位酚酸受热时易发生脱羧反应:



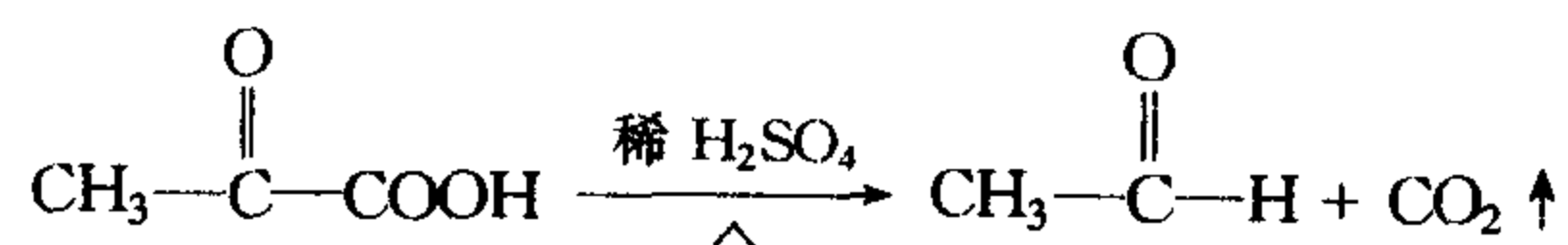
三、羧酸的化学性质

羧酸除了具有羧基化合物和羧酸的典型性质外,还具有自己的特殊性质。因为醛酸较少见,所以下面只讨论酮酸的某些特殊性质。

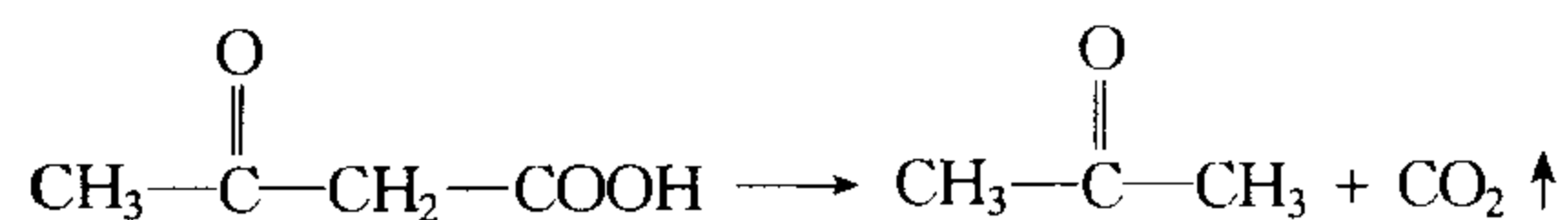
1. 氧化反应 酮和羧酸都不易被氧化,但丙酮酸却极易被氧化。弱氧化剂如两价铁和过氧化氢就能把它氧化成乙酸,并放出二氧化碳:



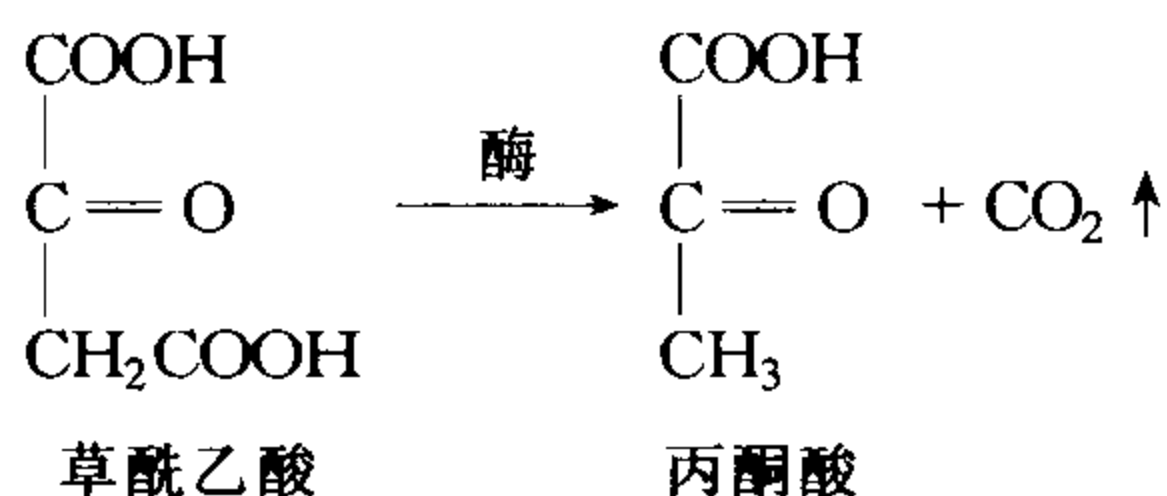
2. 脱羧反应 在一定条件下, α -酮酸能脱羧生成醛:



β -酮酸比 α -酮酸更易脱羧,如乙酰乙酸在室温下就发生脱羧,生成丙酮:



生物体内的 α -酮酸和 β -酮酸在酶催化下也能发生类似的脱羧反应,例如:



问题 9-5 试完成由丙酸 \longrightarrow α -氯代丙酸 \longrightarrow α -羟基丙酸 \longrightarrow 丙酮酸的转化。

第十二节 取代酸的代表化合物

一、2,4-D

2,4-D ($\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{OCH}_2\text{COOH}$) 的系统名称为 2,4-二氯苯氧乙酸, 白色晶体, 难溶于水, 其钠盐或钾盐易溶于水。它也是一种植物生长调节剂。低浓度时, 可防止落花落果, 促进开花结实, 能提高作物产量; 中等浓度时, 能抑制植物生长, 控制分蘖; 高浓度时, 是一种有效的除草剂。

二、乳酸

乳酸最初是从酸牛奶中得到的, 故得此名。它广泛存在于自然界, 牛奶变酸, 肌糖无氧酵解和蔗糖经左旋乳酸杆菌发酵都能产生乳酸。

乳酸分子中有一个手性碳原子, 所以它存在着旋光异构现象。牛奶变酸得到的乳酸为外消旋体 (熔点 16.8°C)。肌糖无氧酵解得到的乳酸为右旋体 (熔点 52.8°C)。葡萄糖 (或蔗糖) 经乳酸菌发酵而产生的乳酸为左旋体 (熔点 52.8°C)。

乳酸通常为无色或微黄色的糖浆状液体, 溶于水、乙醇、乙醚和甘油, 不溶于氯仿等极性小的有机溶剂。它的钙盐不溶于水, 所以工业上常用乳酸作除钙剂, 乳酸在印染上常用作媒染剂, 医药上则用做腐蚀剂, 而乳酸钙则用以治疗佝偻病等缺钙症。

三、苹果酸

苹果酸最初从苹果中获得,因此得名。它多存在于未成熟的果实内,在山楂含量特别丰富,是存在于植物中的重要有机酸之一。

苹果酸有两种旋光异构体,二者都是无色结晶体,易溶于水和乙醇,微溶于乙醚。天然的苹果酸为左旋体,是生物体内糖代谢的中间物质,它可脱水生成延胡索酸,也可氧化成草酰乙酸。

四、酒石酸

酒石酸($\text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH}$)以酸性钾盐的形式存在于葡萄中,这种盐难溶于水和乙醇,所以在用葡萄酿酒的过程中,它以晶体析出,故名吐酒石。

酒石酸有三种旋光异构体,天然产生的为右旋酒石酸。它是无色半透明晶体或粉末,熔点 170°C 。

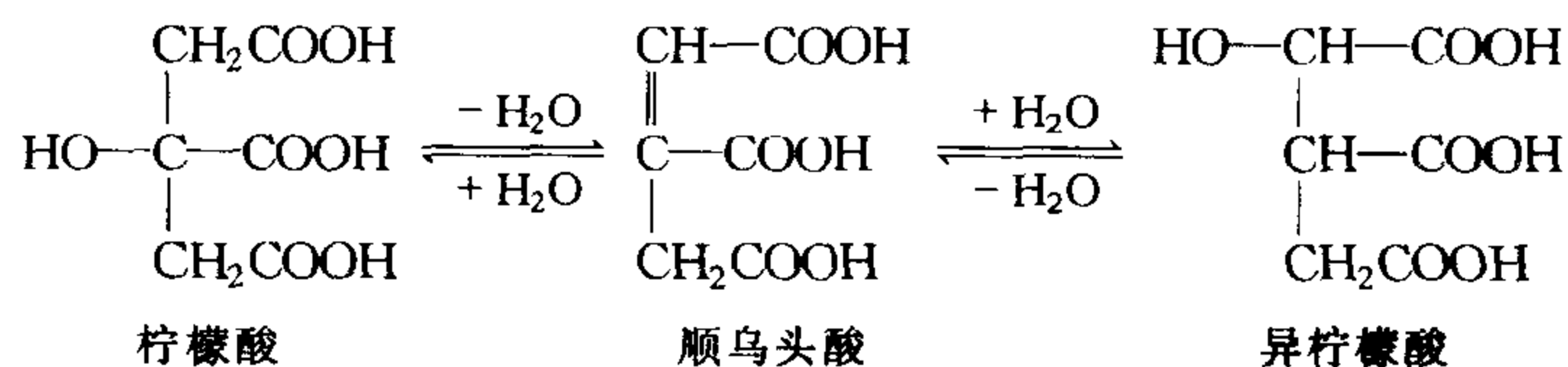
酒石酸钾钠可用于配制斐林试剂,酒石酸氧锑钾(又名吐酒石)可用于治疗血吸虫病。



五、柠檬酸

柠檬酸($\text{HOOCCH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{COOH}$)又名枸橼酸,存在于多种植物的果实中,以柠檬和柑橘类的果实中含量较多。柠檬酸是无色晶体,熔点为 153°C ,易溶于水和酒精。

柠檬酸加热到 150°C 时,发生分子内脱水,生成顺乌头酸。顺乌头酸加水又可生成柠檬酸或异柠檬酸两种异构体:




上面的相互转化反应是生物体内糖、脂肪和蛋白质代谢过程中的重要生化反应。

柠檬酸在食品工业上用作调味剂。在医药上,其钠盐为抗凝血剂,镁盐为

温和的泻剂,钾盐为祛痰剂和利尿剂,铁铵盐为补血剂。在化学实验室中常用柠檬酸及其盐作缓冲剂。

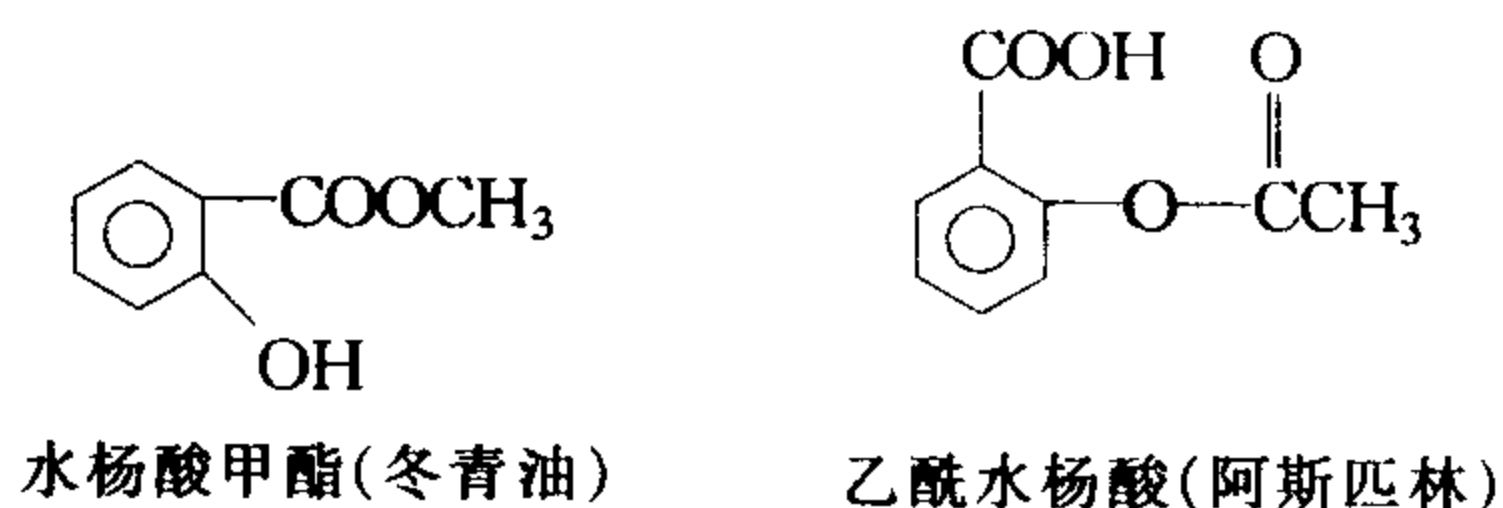
六、水杨酸

水杨酸() 又称柳酸,系统名称叫邻羟基苯甲酸。纯净的水杨酸为无色针状晶体,熔点为 158.3℃ (升华),微溶于冷水,易溶于乙醇、乙醚、氯仿和沸水中。

水杨酸具有酚和酸的特性,例如,遇三氯化铁呈紫红色。

水杨酸具有杀菌能力,其酒精溶液可以治疗由霉菌引起的皮肤病。它的钠盐可用作食品的防腐剂,同时也是治疗风湿性关节炎的药物。

水杨酸的某些衍生物和水杨酸甲酯是冬青油的主要成分,用作扭伤的外擦药;乙酰水杨酸俗称阿斯匹林,是常用的解热止痛药。

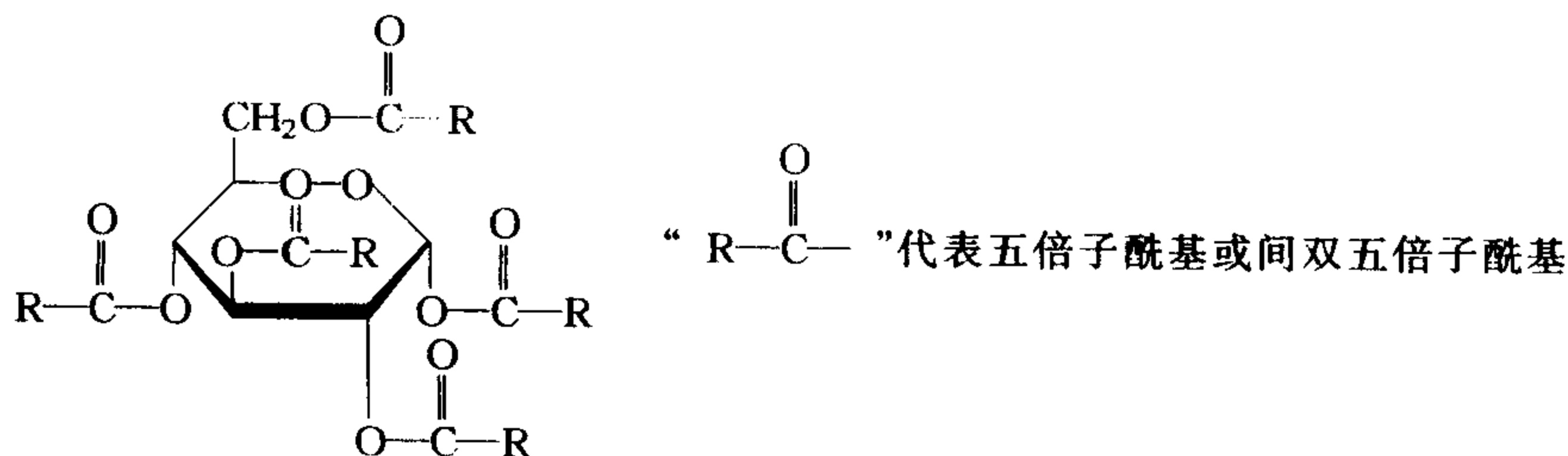


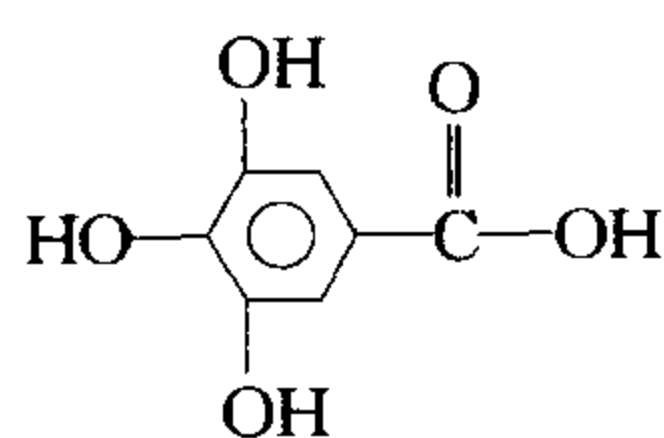
七、五倍子酸及中国单宁

五倍子酸又叫没食子酸,其系统名称为 3,4,5-三羟基苯甲酸。它是植物中分布最广的一种有机酸,以游离状态或结合成鞣质存在于石榴、咖啡、茶叶和柿子等中。

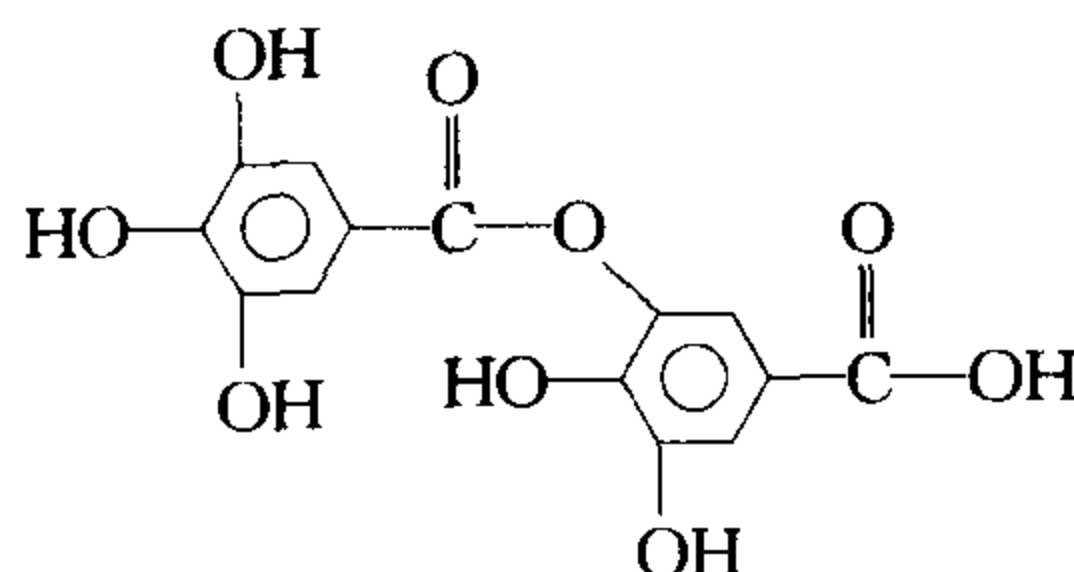
五倍子酸为无色晶体,熔点 235℃ (分解),难溶于冷水,能溶于热水、乙醇和乙醚中。在空气中能迅速氧化成暗褐色,故可做抗氧化剂。其水溶液遇三氯化铁能析出蓝黑色沉淀,常用作蓝黑墨水的原料。

鞣质俗称单宁,又称鞣酸或单宁酸。不同来源的鞣质,结构不同。其中,研究得最多的是中国单宁。它是五倍子酸、间双五倍子酸与葡萄糖所形成的酯混合物,其结构大致可用下式表示:





五倍子酸



间双五倍子酸

各种来源的单宁虽然结构不同,但性质相似。一般都是无定形粉末,有涩味。能和铁盐生成黑色或绿色沉淀;能与生物碱生成难溶于水的沉淀;具有杀菌、防腐和凝固蛋白质的作用。因此,医药上用作止血药、收敛剂和生物碱的解毒剂。

八、丙酮酸

它是无色有刺激性气味的液体,沸点 165°C ,易溶于水。丙酮酸是动植物体内糖代谢的中间产物之一,它能转变成氨基酸,故在生理上有重要的意义。

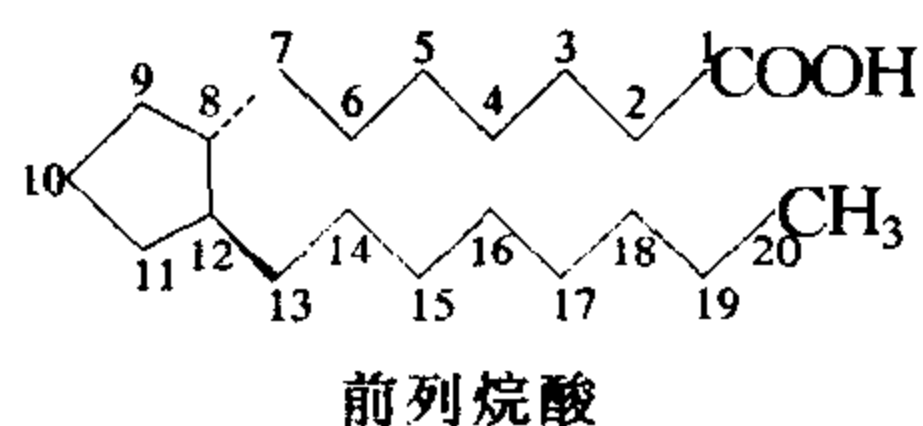
九、 β -丁酮酸

β -丁酮酸又叫乙酰乙酸。它是无色粘稠状液体,是生物体内脂代谢的一个中间产物。所有 β -酮酸都不稳定,例如, β -丁酮酸只在低温下才稳定,在室温时即脱羧生成丙酮。

β -丁酮酸、 β -羟基丁酸和丙酮在生理生化上总称为酮体。酮体是脂肪酸代谢失调时产生的中间产物,大量存在于糖尿病患者的血液和尿中。血液中酮体增加,使血液的酸性增强,就可能发生酸中毒。

十、前列腺素

前列腺素(Prostaglandin,缩写 PG)是存在于哺乳类动物各重要组织中的具有广泛生理活性的一类化合物。它们都是含有一个五元碳环和两条边链的二十个碳原子的不饱和脂肪酸衍生物,其母体化合物称做前列烷酸,其结构式如下:

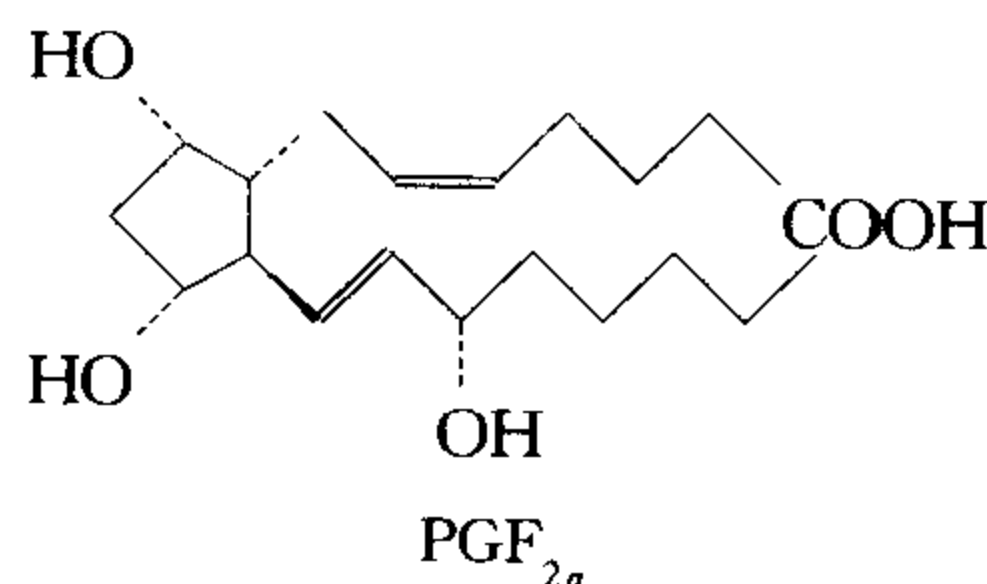
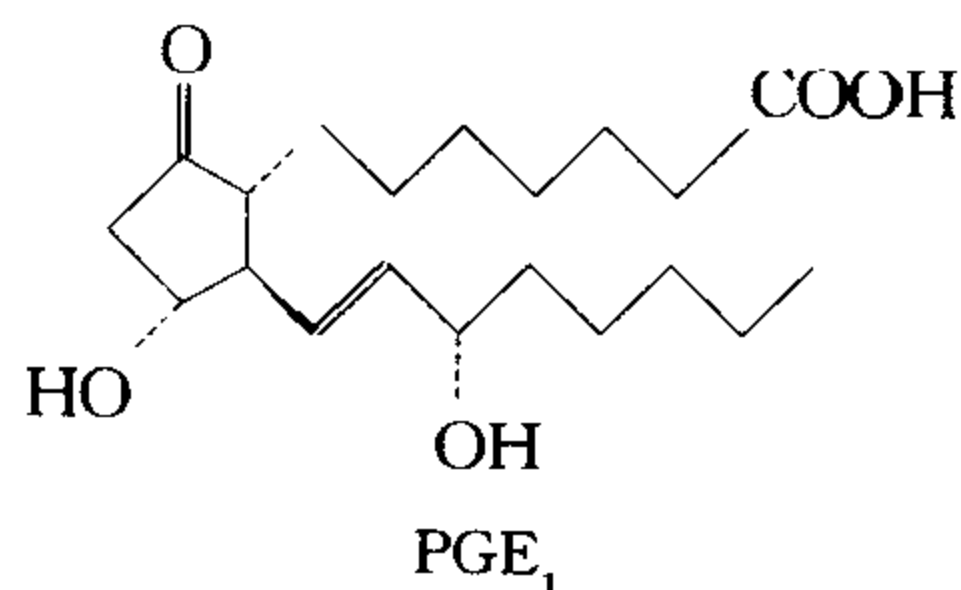


前列烷酸

目前知道的前列腺素有 A, B, C, D, E, F 和前列环素等类,共几十种。不同的前列腺素其生理活性不同,它们的生理作用大致有下列四个方面:

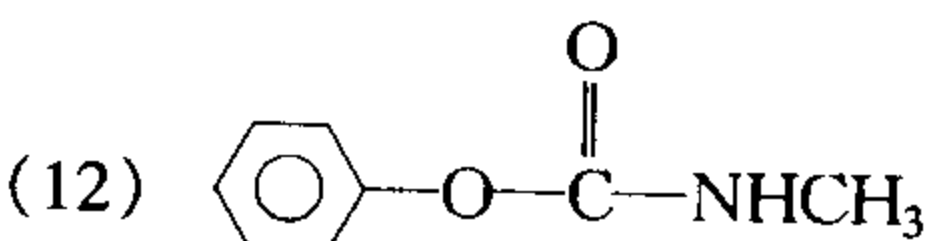
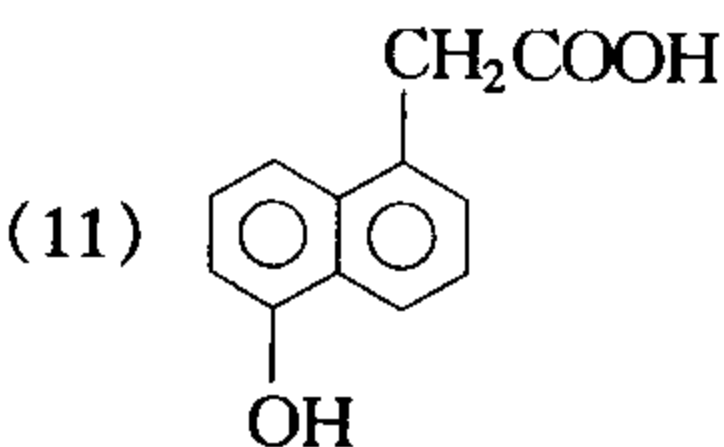
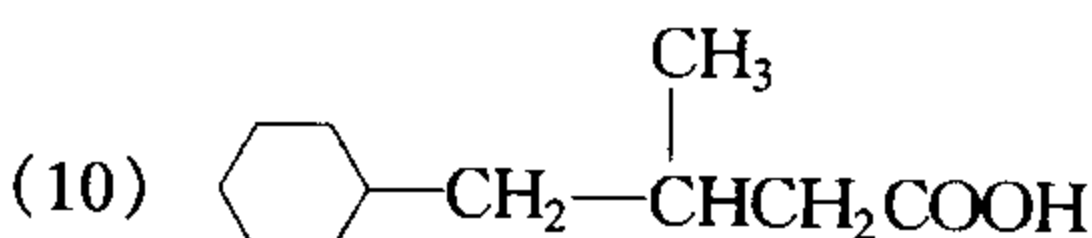
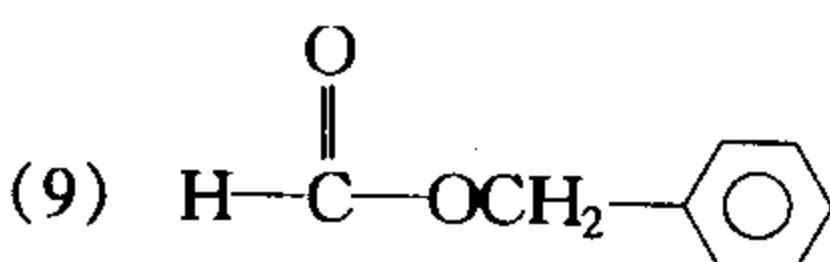
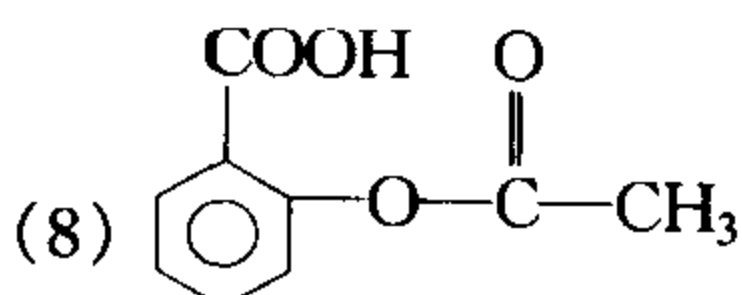
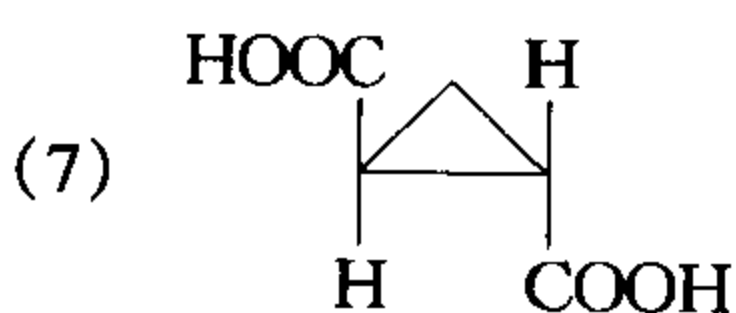
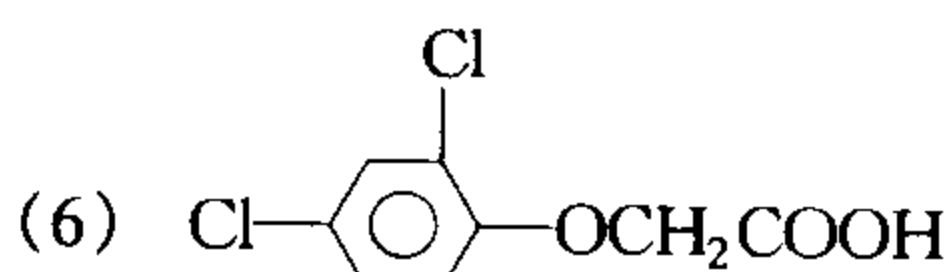
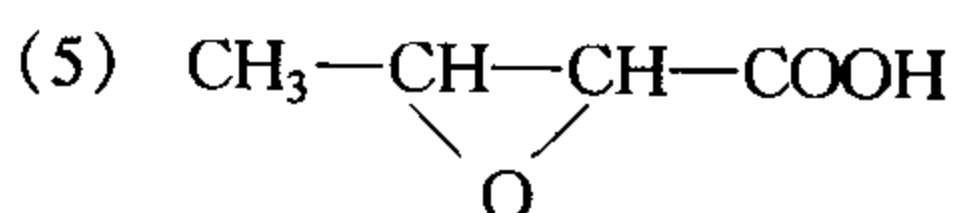
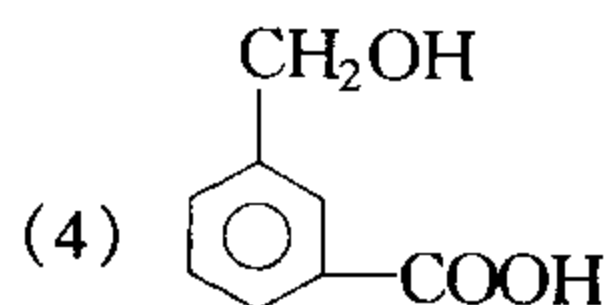
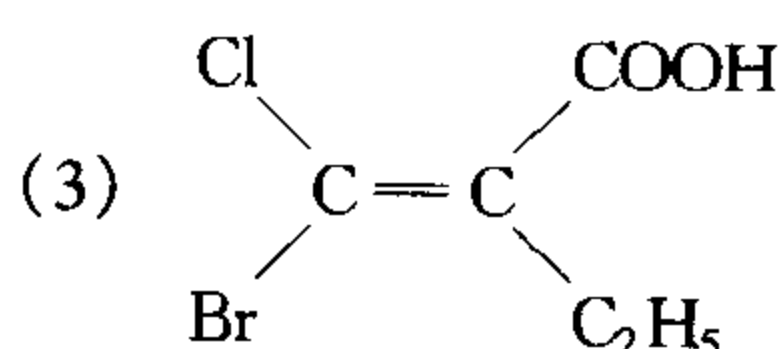
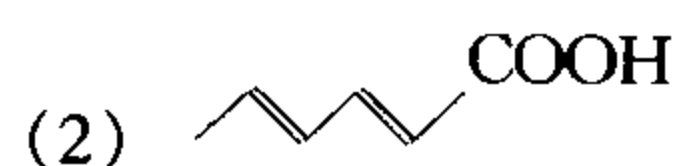
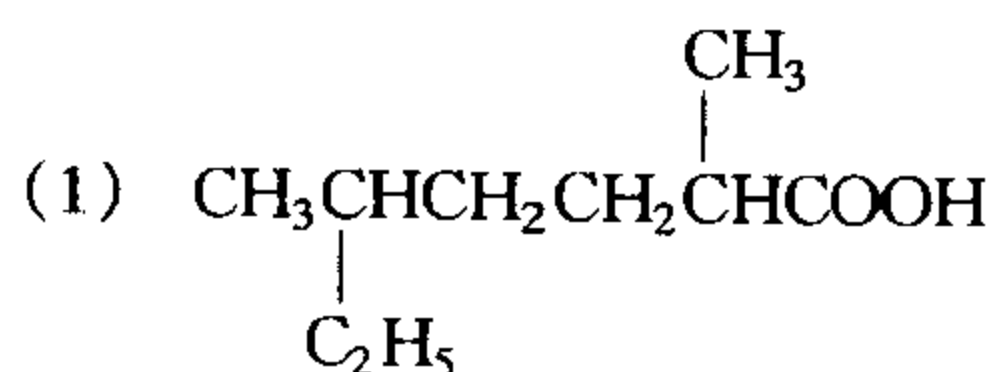
1. 溶解黄体; 2. 影响平滑肌的功能及引产; 3. 影响胃液分泌和降低血压;

4. 影响血小板的功能及 cAMP 水平,例如, PGE_1 能抑制血小板凝聚,扩张外周血管,增加血液流量,对动脉硬化有显著疗效;能扩张支气管,对哮喘有明显缓解作用;能收缩子宫平滑肌,故用于人畜引产。 $\text{PGF}_{2\alpha}$ 有强的溶解黄体作用,用于家畜同期发情和提高人工授精的成功率等。



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物:



2. 写出下列化合物的结构式:

(1) 2,3-二甲基戊酸

(2) 对苯二甲酸

(3) 延胡索酸

(4) (S)- α -溴丙酸

(5) 顺-12-羟基-9-十八碳烯酸

(6) 3-甲基邻苯二甲酸酐

(7) 异丁酸异丙酯

(8) 丁酸酐

(9) 丁二酸酐

(10) 间硝基苯乙酰溴

(11) 乙二醇二乙酸酯

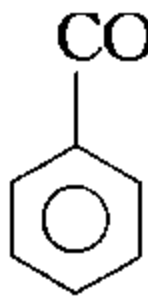
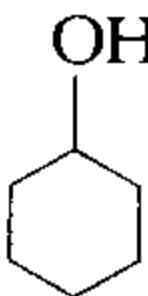
(12) 己二酸单酰胺

3. 请排出下列化合物酸性由强到弱的顺序:

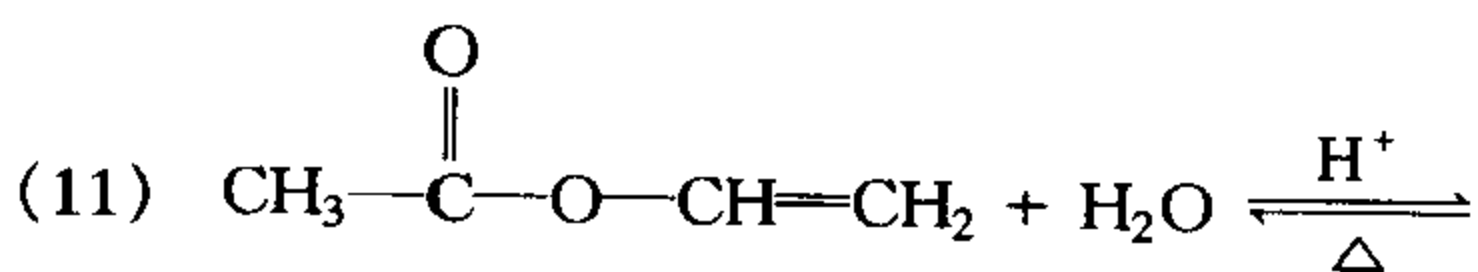
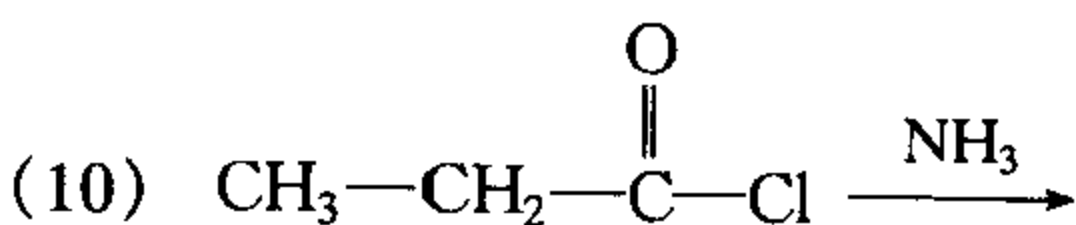
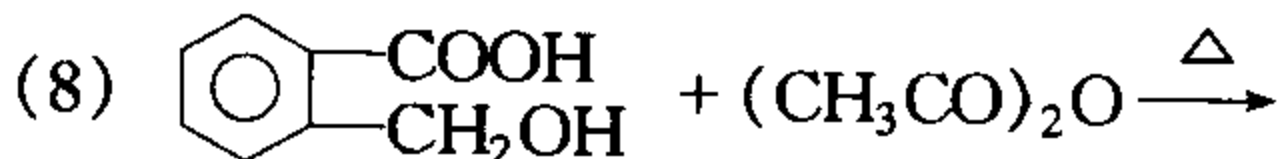
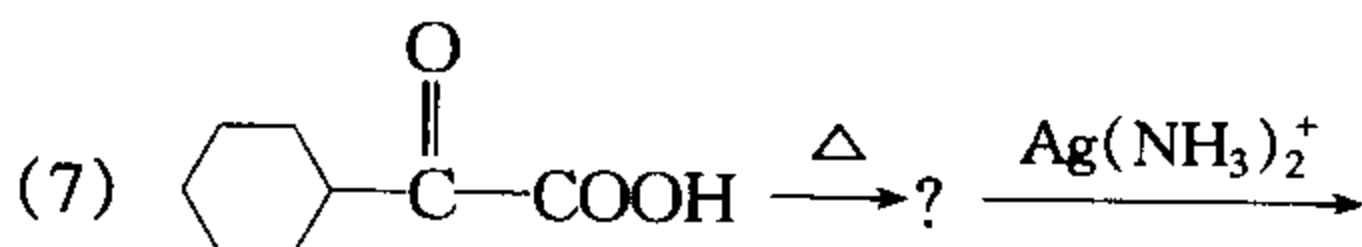
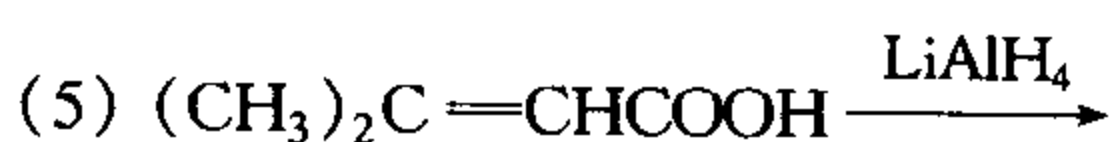
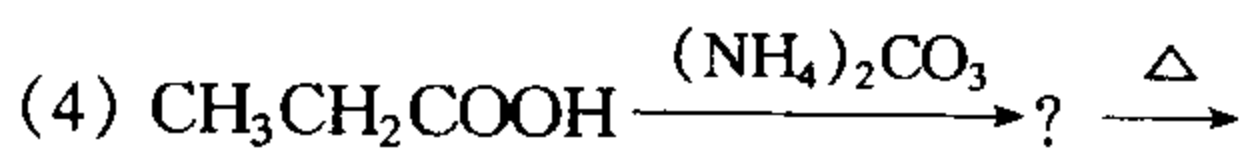
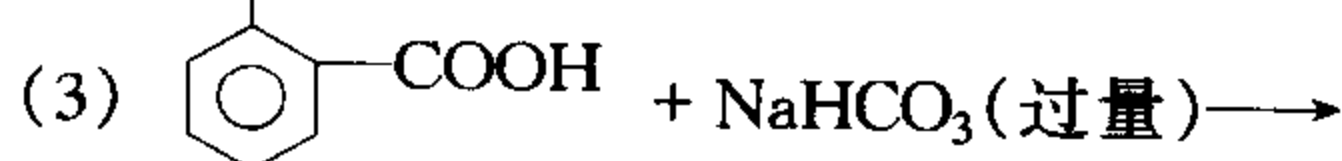
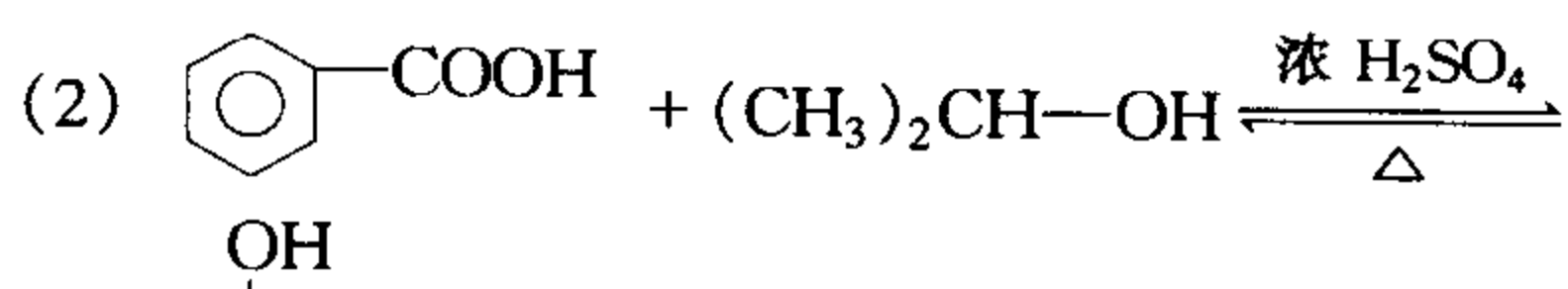
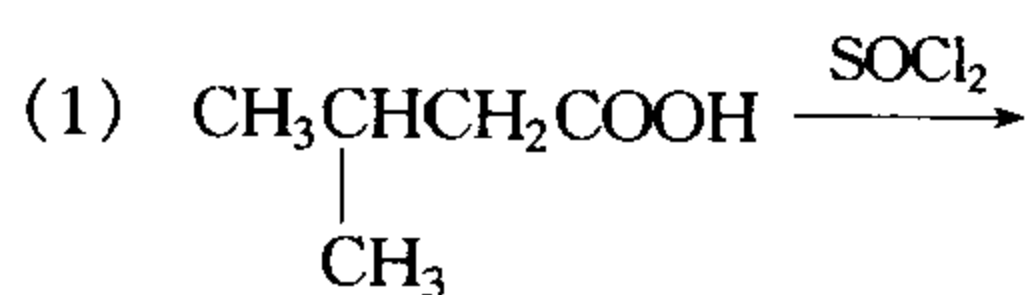
(1) 醋酸 三氯乙酸 苯酚和碳酸

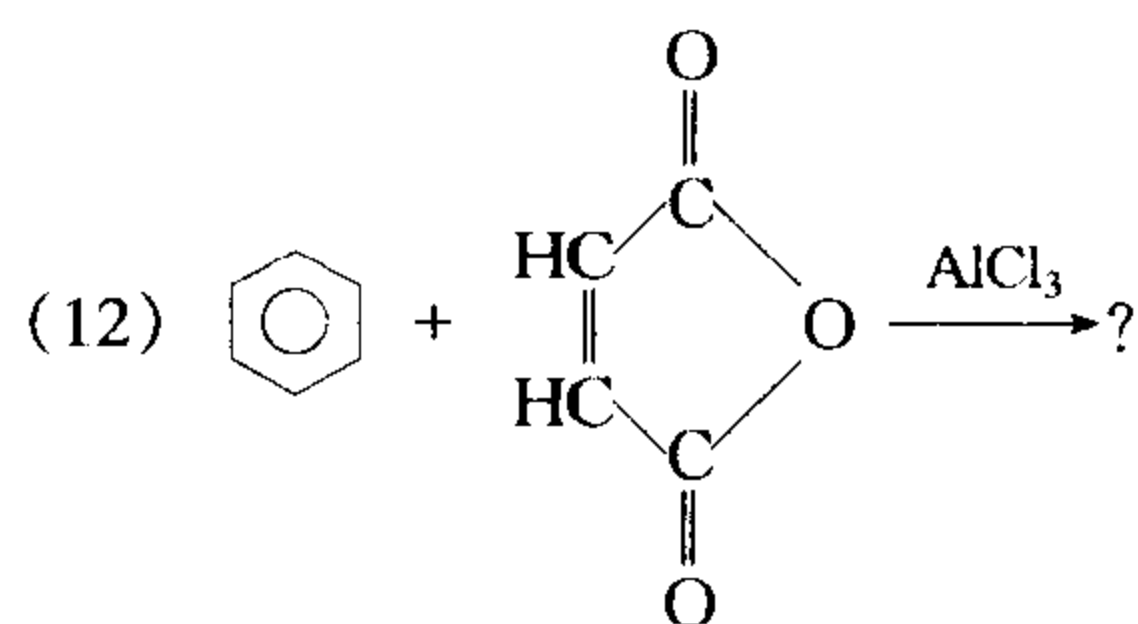
(2) $\text{CH}_3\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{COOH}$ $\text{CH}_3\underset{\text{F}}{\text{CH}}\text{COOH}$ $\text{CH}_3\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{COOH}$ $\text{CH}_3\underset{\text{I}}{\text{CH}}\text{COOH}$

(3) $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{COOH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{COOH}$

(4) H_2CO_3 H_2O  

4. 完成下列反应方程式:





5. 用化学方法分离下列混合物:

(1) 苯甲醇 苯甲酸 苯酚

(2) 异戊酸 异戊醇 异戊酸异戊酯

6. 用化学方法鉴别下列化合物:

(1) 甲酸 乙酸 草酸

(2) 草酸 丙二酸 丁二酸

(3) 乙酰氯 乙酸酐 乙酸乙酯

7. 完成下列合成(其它原料任选):

(1) 由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{COOH}$

(2) 由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 合成 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$

(3) 由 CH_3CHO 合成 $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$

(4) 由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

8. 某化合物 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, 有手性碳原子, 与 NaHCO_3 作用放出 CO_2 , 与 NaOH 溶液共热得 (A) 和 (B) 两种都没有手性的化合物, 试写出该化合物所有可能的结构式。

9. 一个有机酸 (A), 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$, 无旋光性, 当加 1 mol H_2 时, 被还原为具有旋光性的 (B), 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ 。(A) 加热容易失去 1 mol H_2O 变为分子式为 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ 的 (C), 而 (C) 与乙醇作用得到两个互为异构体的化合物, 试写出 (A), (B), (C) 的结构式。

10. 某化合物分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, 能溶于 NaOH 及 NaHCO_3 , 它与 FeCl_3 有颜色反应, 与 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 作用生成 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, 在 H_2SO_4 催化下, 与甲醇作用生成具有杀菌作用的物质 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, 此物质硝化后仅得一种一元硝化产物, 试推测该化合物的结构式, 并写出有关的反应式。

11. 有一含 C, H, O 的有机物 (A), 经实验有以下性质: ① (A) 呈中性, 且在酸性溶液中水解得 (B) 和 (C); ② 将 (B) 在稀硫酸中加热得到丁酮; ③ (C) 是甲乙醚的同分异构体, 并且有碘仿反应。试推导出 (A) 的结构式。

第十章 含氮有机化合物

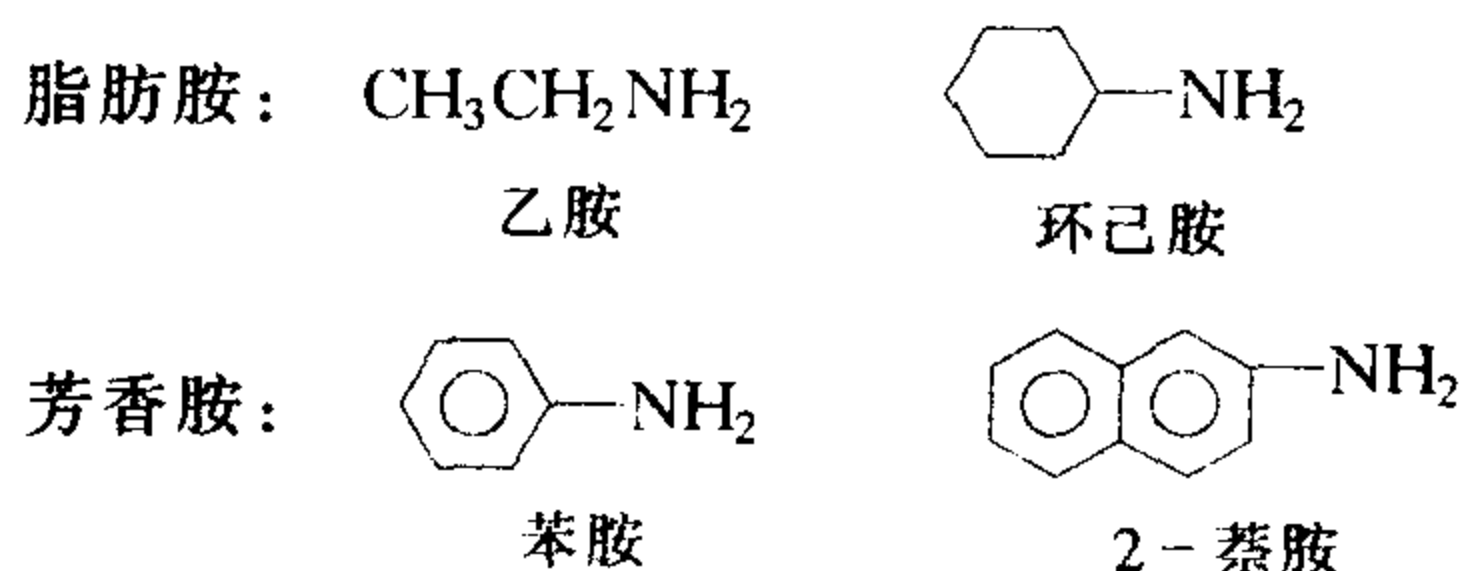
含氮有机化合物是指分子中含有碳氮键的有机化合物。这类化合物的种类很多,例如,胺类、酰胺类、硝基化合物、偶氮化合物、腈、异腈、异腈酸酯、脲、胍等,甚至于像氨基酸、蛋白质和含氮的杂环化合物也都属于含氮有机化合物。本章将讨论胺类化合物及重氮和偶氮化合物。

I. 胺 类

胺类可以看作是氨分子中的氢原子被烃基取代后的衍生物。而季铵盐则可以看作是铵盐的铵根(NH_4^+)上四个氢都被烃基取代后的衍生物。

第一节 胺的分类和命名

根据胺分子中所含烃基的不同,可将胺分为脂肪胺和芳香胺。例如:

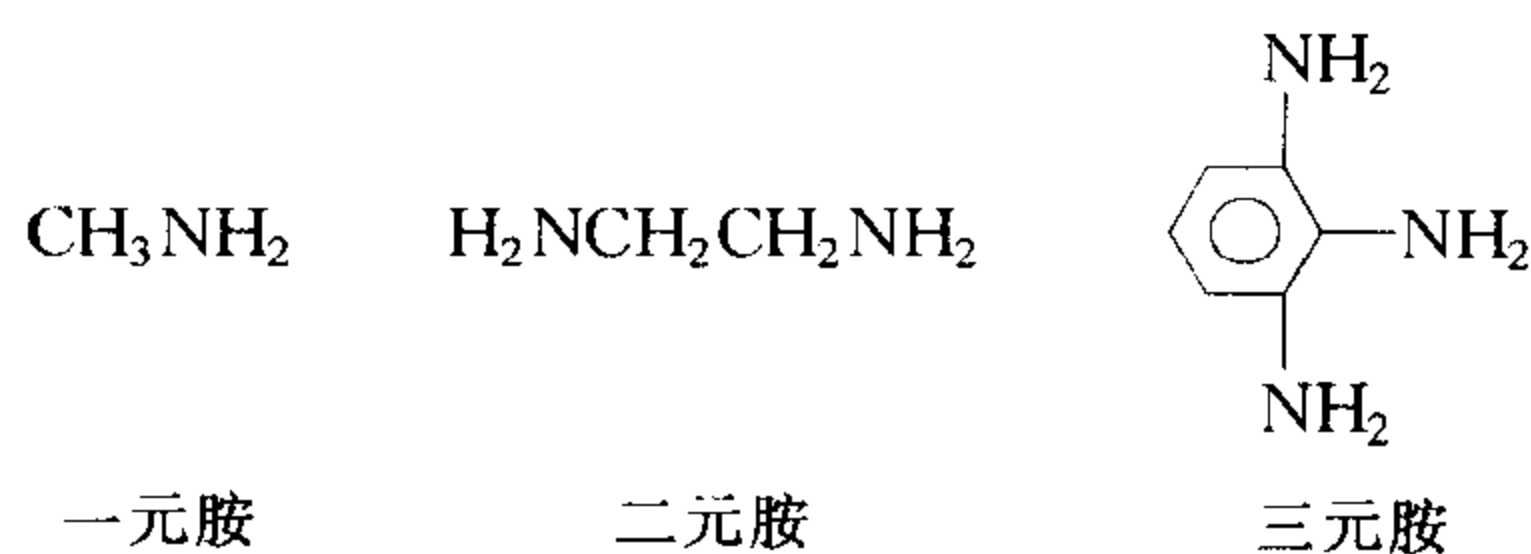


根据胺分子中氮原子上所连烃基的数目不同,分为伯胺(第一胺)、仲胺(第二胺)、叔胺(第三胺)和季铵盐。例如:

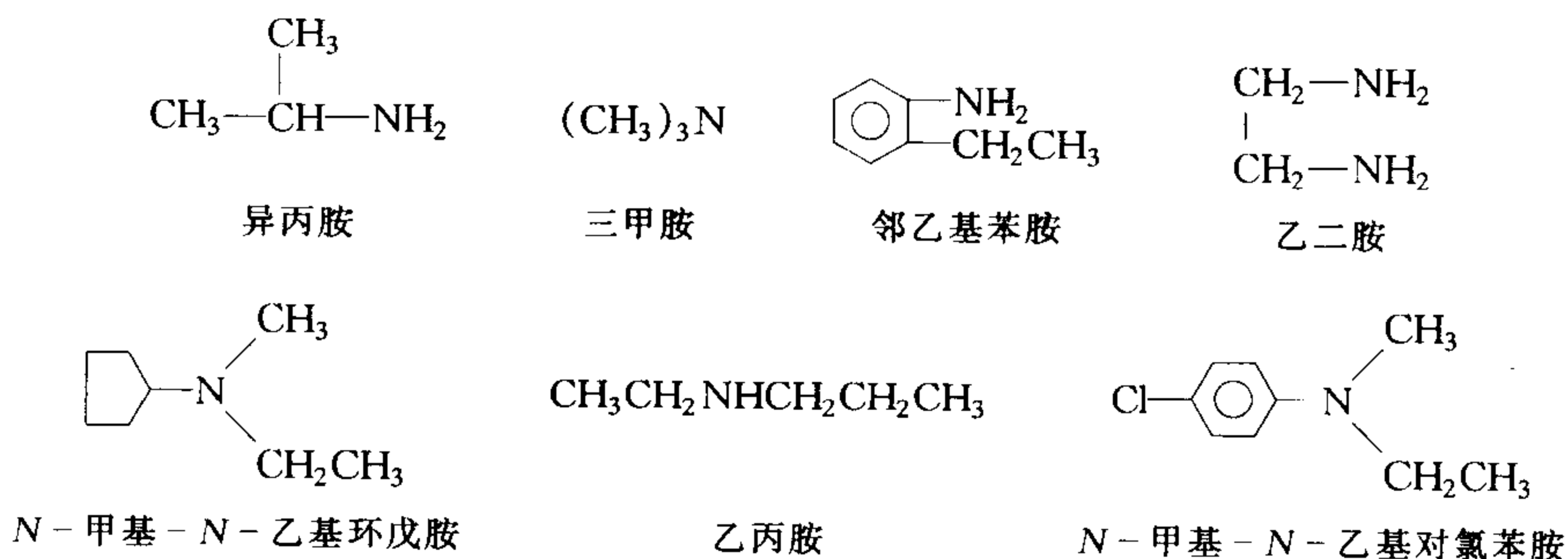


其中, $-\text{NH}_2$ 叫做氨基, $>\text{N}-\text{H}$ 叫做亚氨基, $-\text{N}-$ 叫做次氨基,它们分别是伯胺、仲胺和叔胺的官能团。

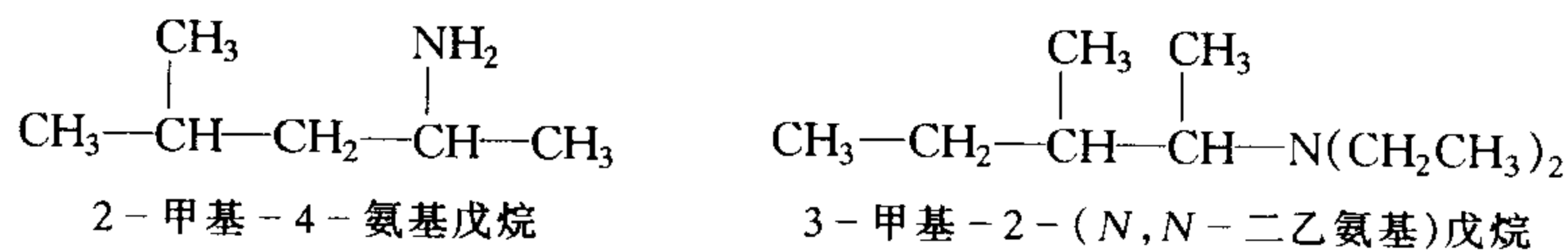
此外,按照分子中所含氨基的数目不同,还可分为一元胺、二元胺和多元胺。例如:



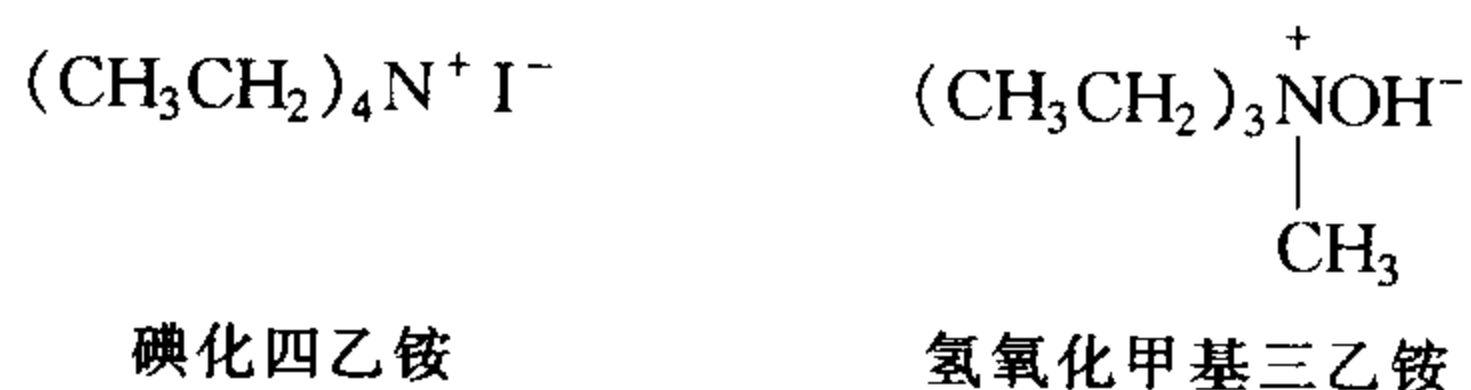
简单胺的命名是把“胺”字作为类名,在“胺”字前加上烃基的名称和数目即组成胺的名称。例如:



复杂的胺是以烃作母体,把氨基作为取代基来命名的。例如:

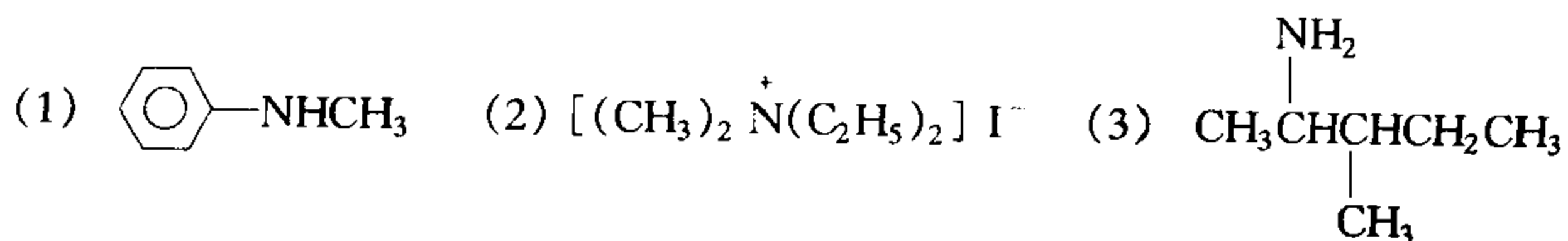


季铵类化合物是将阴离子和取代基的名称放在“铵”字之前来命名。例如:



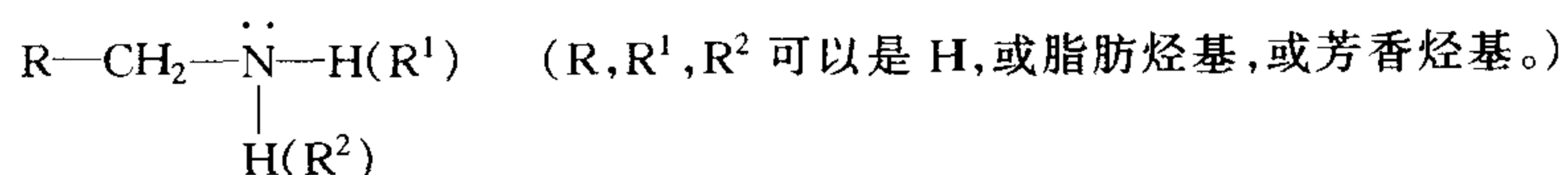
命名时,要注意“氨”、“胺”和“铵”字的使用,把 $-\text{NH}_2$ 当作取代基时,用“氨”字;当胺作为母体时,用“胺”字;季铵类化合物则用“铵”字。

问题 10-1 命名下列化合物:



第二节 胺的构性相关分析

下面我们以一元胺为代表作胺的构性相关分析。根据相关规则第一条,胺类的性质是由其结构决定的,所以,我们首先写出胺的一般结构通式:



氨基(亚氨基或次氨基)是胺的官能团,它们决定着胺类的主要化学性质。在氨基(亚氨基或次氨基)中,氮原子上的外层电子发生了不等性的 sp^3 杂化,其中三个具有单电子的 sp^3 杂化轨道分别与氢原子或碳原子形成了 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{C}$ 三个 σ 键,剩余的一个 sp^3 杂化轨道被一对未共用电子对所占据。和氨的构型相似,胺分子的构型也是棱锥形的,见图 10-1。

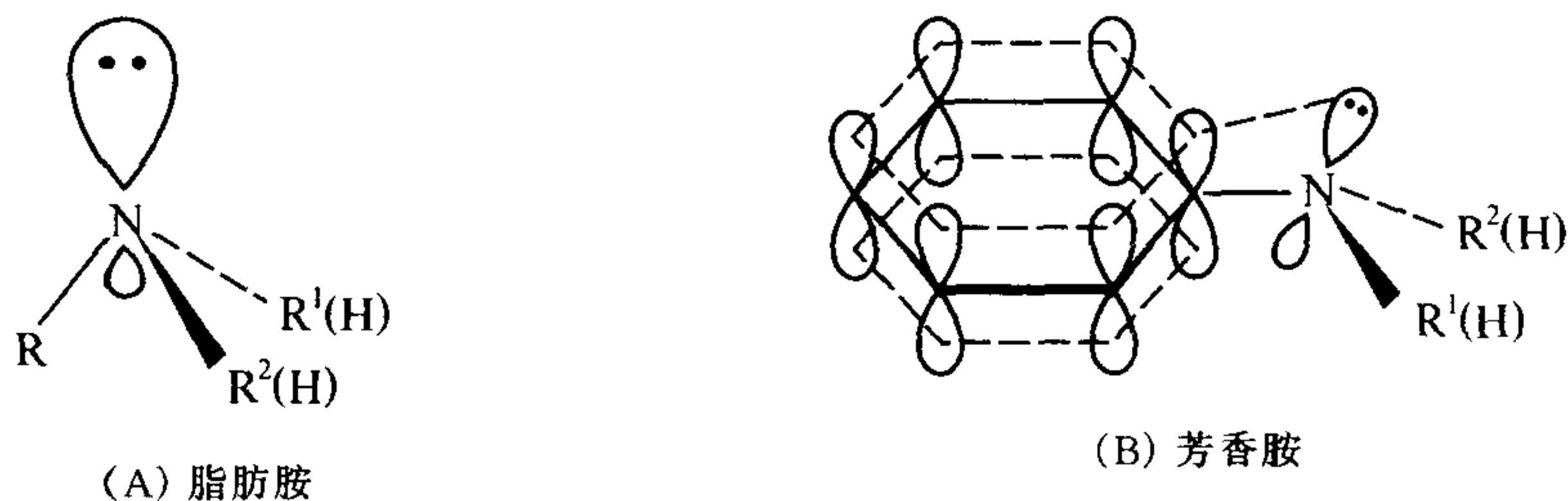
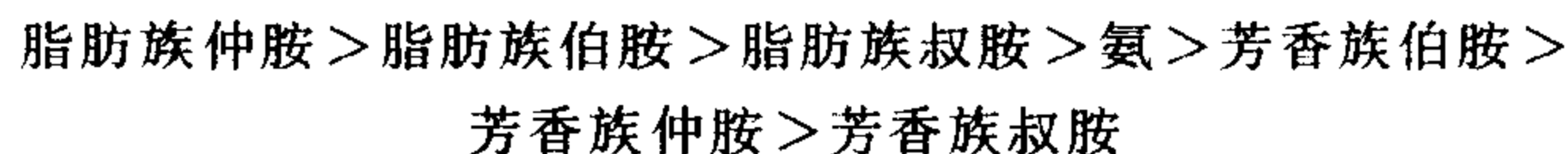


图 10-1 脂肪胺和芳香胺的构型图

在胺中,由于氮原子上的未共用电子对可以接受质子,所以胺显碱性,能和酸反应生成盐。在脂肪族胺中,由于烷基的 $+I$ 效应,使氮原子上的电子云密度增加,接受质子的能力增强,所以脂肪胺的碱性皆大于氨。例如, NH_3 的 $\text{p}K_b$ 为 4.75,而甲胺的 $\text{p}K_b$ 为 3.38。在芳香族胺中,由于氮原子上的未共用电子对与苯环的大 π 键交盖形成了 $\text{p}-\pi$ 共轭体系,使氮原子上的电子云密度降低,接受质子的能力下降,但由于氮原子是 sp^3 杂化的,它的 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 平面与苯环平面呈 39.4° 的角度,即它们与苯环不共平面,所以氮原子上的未共用电子对占据的 sp^3 杂化轨道与苯环的大 π 键只发生了部分重叠,加之,氮的 $-I$ 效应,故氨基氮原子仍保留了一定的电子云密度,因此,芳香胺仍显碱性,仍然能与酸反应生成盐,但它们的碱性比氨弱得多,例如苯胺的 $\text{p}K_b$ 只有 9.38。

胺类的碱性强度是由烃基的诱导效应和共轭效应、铵离子的溶剂化效应,以及烃基的空间效应共同决定的。一般说来,使氨基氮原子上电子云密度增加的

电子效应,能增强胺的碱性,反之,则降低胺的碱性。胺分子中氮上连接的氢愈多,溶剂化程度愈大,铵正离子就愈稳定,胺的碱性也就愈强;氮上取代的烃基愈多,空间位阻愈大,使质子不易与氨基的氮原子接近,胺的碱性也就愈弱。由于上面四种效应综合作用的结果,伯、仲、叔三种胺的碱性大小次序一般为



在氨基的 N—H 键中,由于氮原子的电负性比氢原子大得多,所以 N—H 键为强极性共价键,因此,在化学反应中它主要发生异裂,结果氢原子被其它原子或基团取代(N—H 键断裂),例如,胺可以同卤代烷反应,氨基中的氢被烷基取代;生成高一级的胺;胺能被 H_2O_2 或开诺(Caro)酸氧化,生成胺的不同氧化物。此外,伯胺和仲胺能和酰氯或酸酐反应,生成取代的酰胺;能和亚硝酸反应,生成重氮盐和 N-亚硝基化合物等。

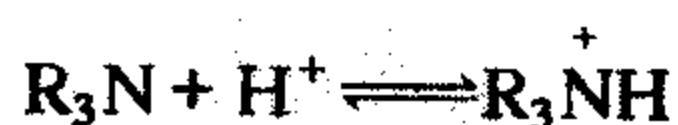
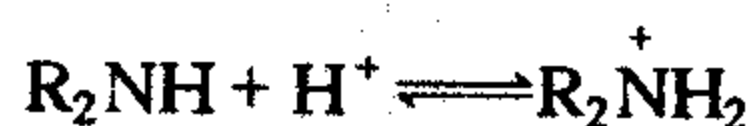
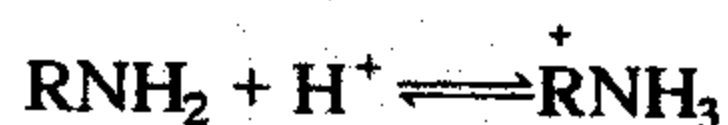
尽管氮的电负性大于碳,但与氧的电负性相比要差得多,因此,在脂肪胺中,氨基对烃基的影响要比醇中羟基对烃基的影响小得多,所以脂肪胺不能像醇一样直接发生消除反应。但当氮原子上带有正电荷时,它增大了氮原子的吸电性,致使 β 位氢原子变得很活泼,能发生消除反应。例如,季铵碱在加热时能发生脱胺反应或 β -消除反应,生成新的胺和烯烃等(C—N 键和 C—H 键断裂)。在芳香胺中,由于 p- π 共轭效应影响的结果,苯环上的电子云密度相对地增大,所以氨基是致活基,因此,芳香胺比苯易于发生亲电取代反应(C—H 键断裂)。

综上解析,胺类的主要化学反应归纳如下。

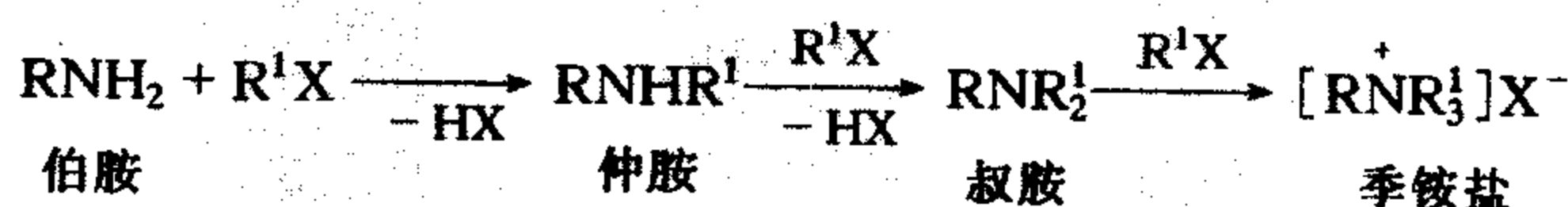
胺类的主要化学反应

一、官能团的反应

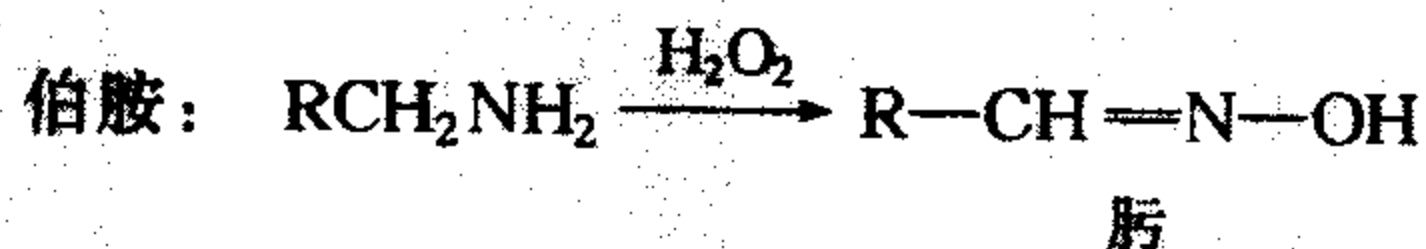
1. 碱性(或成盐反应) (氮上未共用电子对的反应)

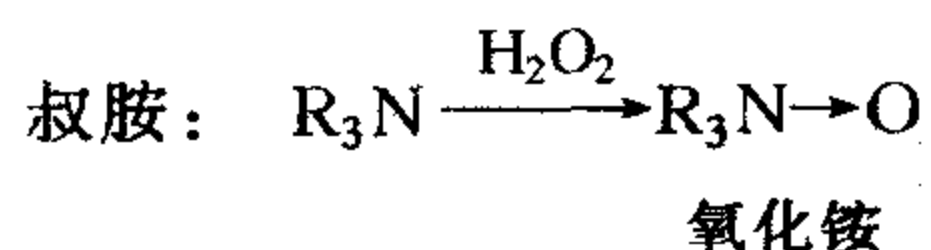


2. 烷基化反应 (N—H 键断裂)

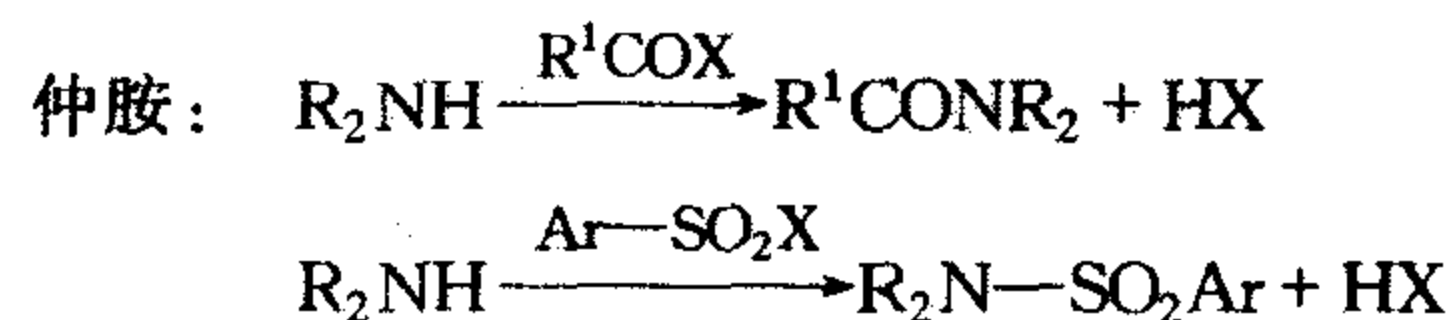
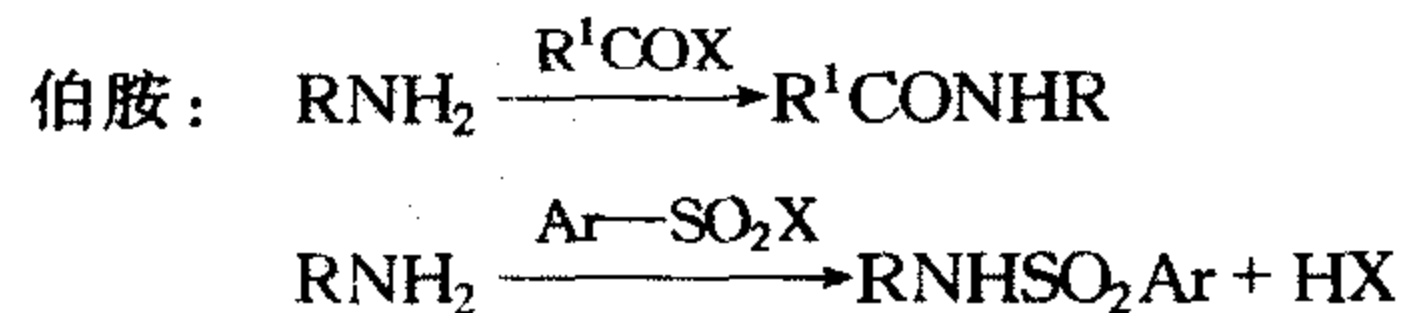


3. 氧化反应 (N—H 键断裂)

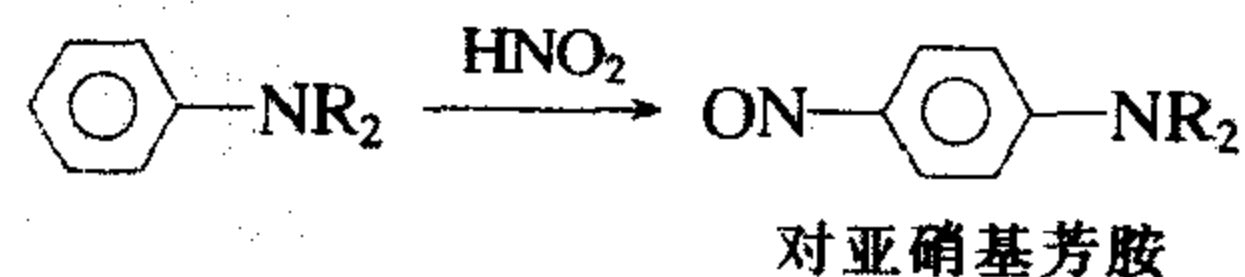
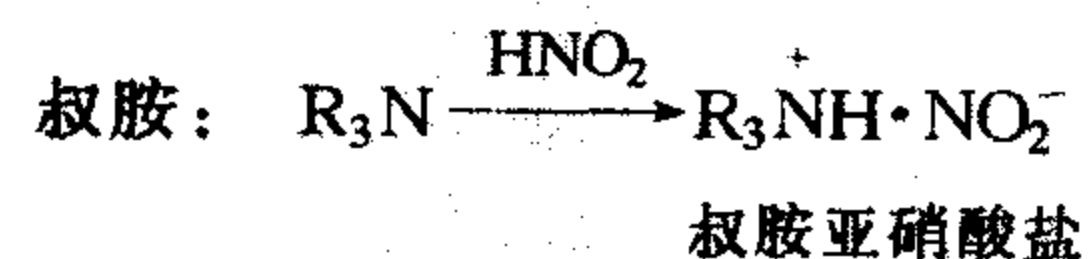
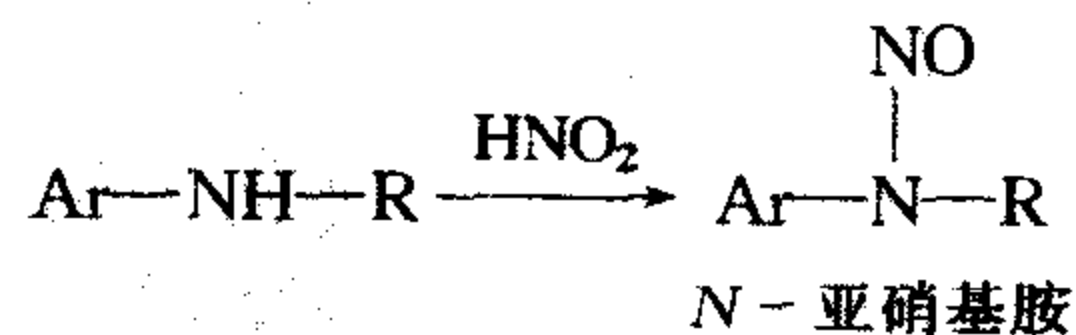
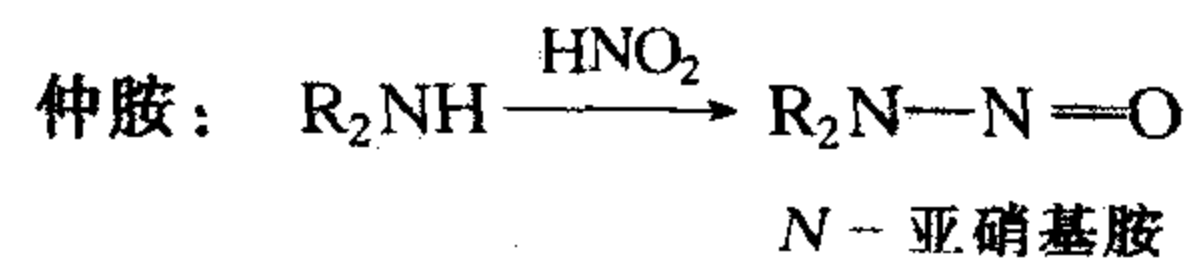
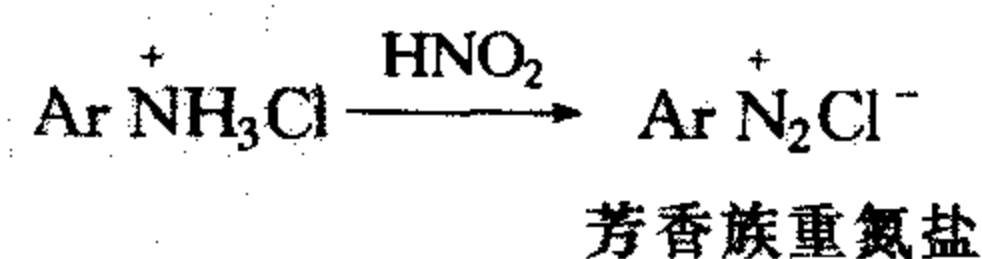
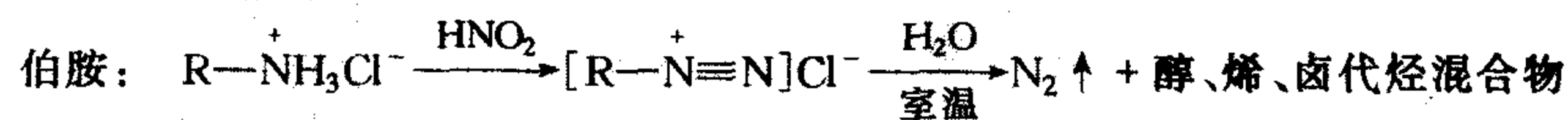




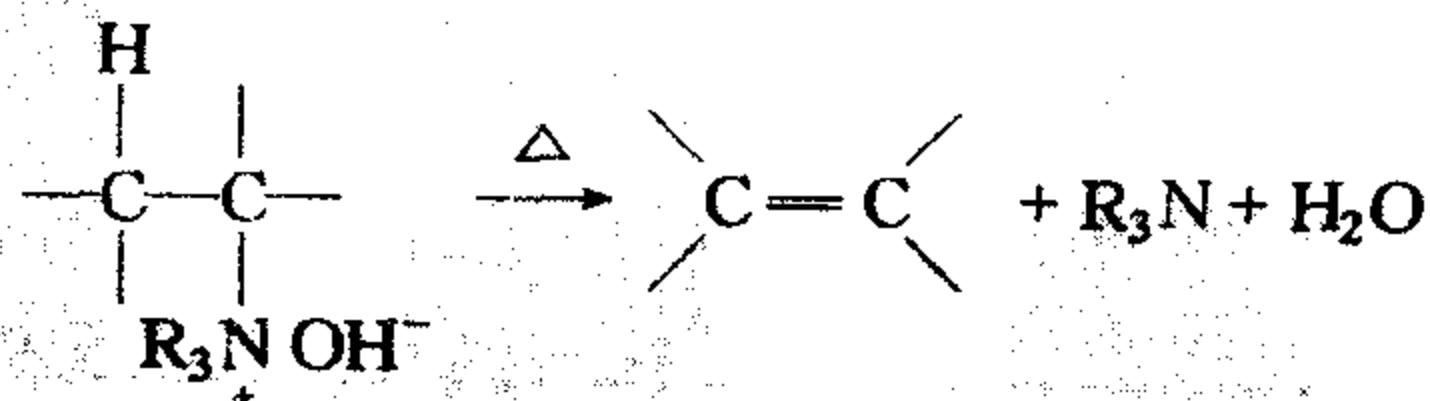
4. 酰基化反应 (N—H 键断裂)



5. 与亚硝酸的反应 (N—H 键断裂)



二、官能团与烃基共同参与的反应——季铵碱的消除反应 (C—N 键和 C—H 键同时断裂)



第三节 胺 的 性 质

一、物理性质

低级和中级脂肪胺在常温下为无色气体或液体,高级胺为固体。低级脂肪胺有难闻的臭味。例如,二甲胺和三甲胺有鱼腥味,肉和尸体腐烂后产生的1,4-丁二胺(腐胺)和1,5-戊二胺(尸胺)有恶臭。

芳香胺多为高沸点的油状液体或低熔点的固体,具有特殊气味,并有较大的毒性,例如,食入0.25mL苯胺就可能引起严重中毒。许多芳香胺,如 β -萘胺和联苯胺等都具有致癌作用。

由于胺是极性分子,且伯、仲胺分子间可以通过氢键发生缔合,所以它们的沸点比相对分子质量相近的非极性化合物要高,但比相对分子质量相近的醇和羧酸低。由于氨基形成氢键的能力与氮上所连氢原子数成正比,所以碳原子数相同的脂肪族胺中,伯胺沸点最高,仲胺次之,叔胺最低。

伯、仲、叔胺都能与水形成氢键,所以低级的脂肪胺可溶于水,随着烃基在分子中的比例增大,形成氢键的能力减弱,因此中级、高级胺及芳香胺微溶或难溶于水。胺大都能溶于有机溶剂。

表10-1列出了一些常见胺的主要物理常数。

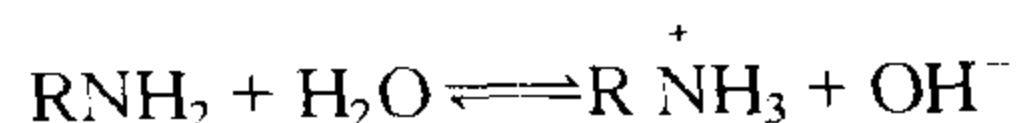
表 10-1 某些胺的主要物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	溶解度/g·(100g 水) ⁻¹	pK _b
甲 胺	-92.5	-6.7	易溶	3.38
二甲胺	-92.2	6.9	易溶	3.23
三甲胺	-117.1	9.9	41 ^{19℃}	4.20
乙 胺	-80.6	16.6	∞	3.37
二乙胺	-50	55.5	易溶	3.07
三乙胺	-114.7	89.4	∞	3.28
正丙胺	-83	49~50	∞	3.29
正丁胺	-50	77.8	∞	3.23
苯 胺	-6.1	184.4	3.6 ^{18℃}	9.38
N-甲苯胺	-57	196.3	难溶	9.15
N,N-二甲苯胺	2.5	194.2	不溶	8.93
邻甲苯胺	-16.4	200.4	1.5 ^{25℃}	9.56
间甲苯胺	-31.3	203.4	微溶	9.28
对甲苯胺	43.8	200.6	0.74 ^{21℃}	8.92
二苯胺	52.9	302	不溶	13.1
三苯胺	126.5	365	不溶	

二、化学反应

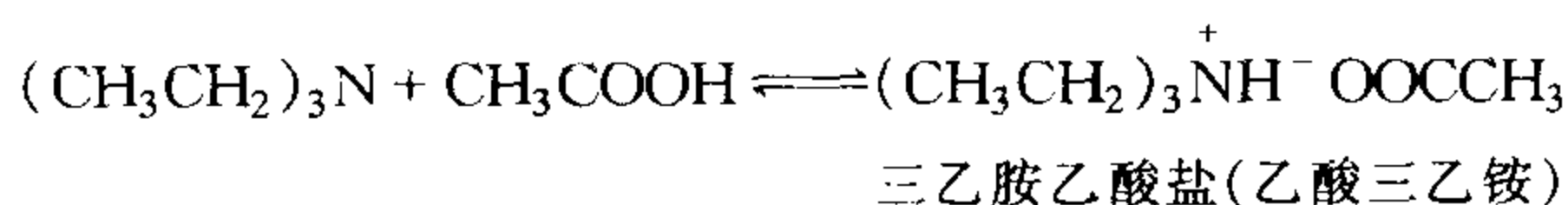
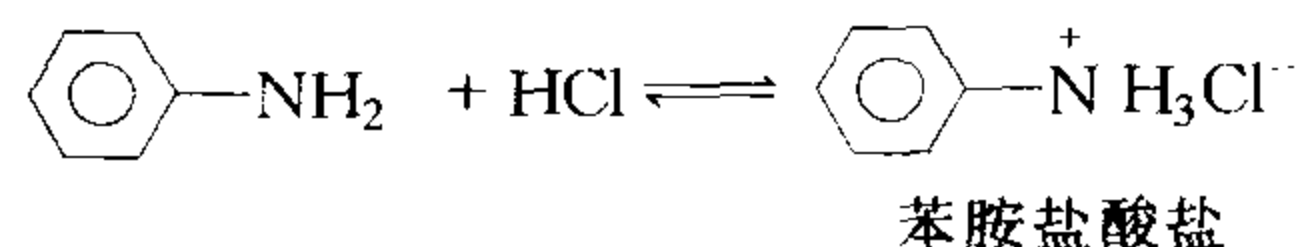
(一) 官能团的反应

1. 碱性和成盐反应 当胺溶于水时,发生下列解离:

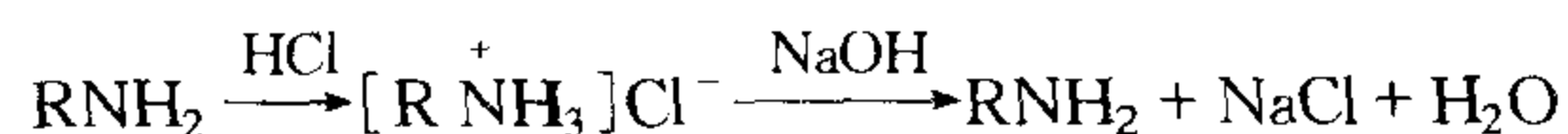


因此,胺的水溶液显碱性。胺在水溶液中的解离度可以反映出胺结合质子的能力,即反映胺的碱性强弱。胺的碱性强弱常用解离常数 K_b 或其负对数 $\text{p}K_b$ 来表示。 K_b 愈大或 $\text{p}K_b$ 愈小,则碱性愈强。

胺能与大多数酸作用生成铵盐,例如:

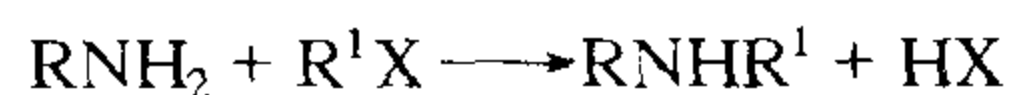


铵盐一般都是晶体,易溶于水和乙醇,难溶于非极性溶剂。由于胺是弱碱,所以铵盐遇强碱又释放出原来的胺:

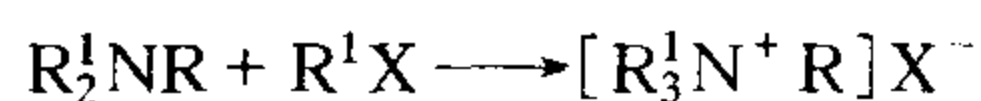
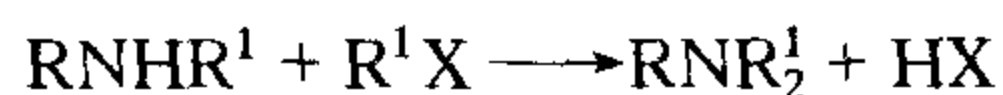


利用以上性质可以将胺从其它有机物中分离出来。不溶于水的胺可以溶于稀酸形成盐,经分离后,再用强碱将胺由铵盐中置换出来。

2. 烷基化反应 胺作为亲核试剂,可以与卤代烷发生反应,结果氮上的氢被烷基取代,这个反应叫胺的烷基化反应:

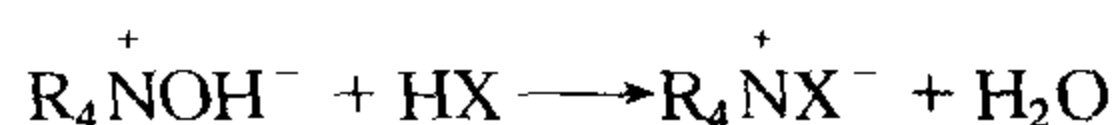


生成的仲胺可继续与卤代烷反应,生成叔胺,叔胺再与卤代烷反应,则生成季铵盐:



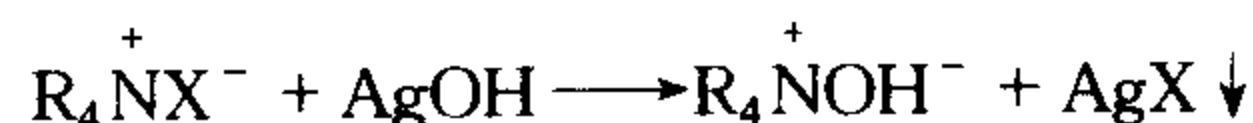
由于脂肪胺的亲核性比氨强,所以,氨与卤代烷反应往往得到的是伯、仲、叔胺和季铵盐的混合物。

季铵盐也可以看作是季铵碱与强酸中和生成的盐:



季铵盐是强碱强酸盐,所以它不能与碱作用生成相应的季铵碱,但将它的水

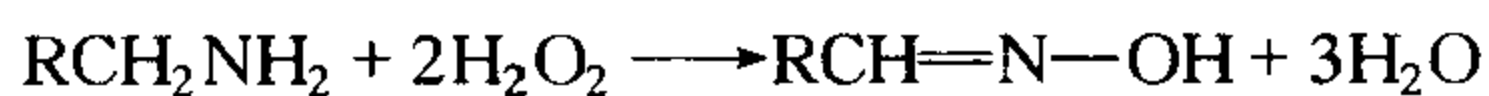
溶液与氢氧化银反应,滤出卤化银沉淀后,蒸发掉溶剂,即可得季铵碱:



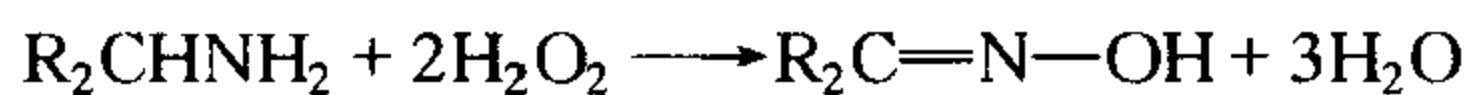
季铵碱的碱性与苛性碱相当,其性质也与苛性碱相似。例如,有强的吸湿性;能吸收空气中的二氧化碳;其浓溶液对玻璃有腐蚀性等。

胺与卤代芳香烃在一般条件下不发生反应。

3. 氧化反应 胺比较容易氧化。不同的脂肪胺可被过氧化氢或开诺酸(H_2SO_5)氧化生成不同的产物,脂肪族伯胺主要生成醛或酮的肟:

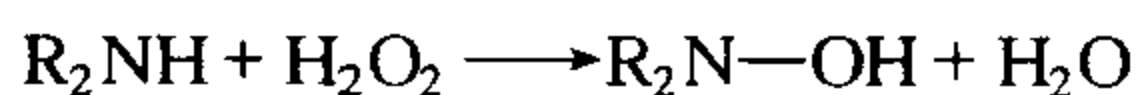


醛肟

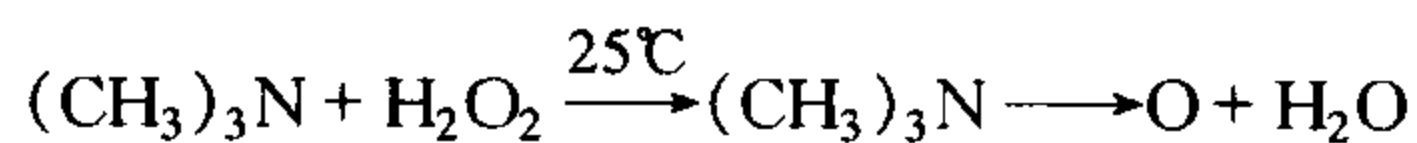


酮肟

脂肪族仲胺生成羟胺的衍生物:



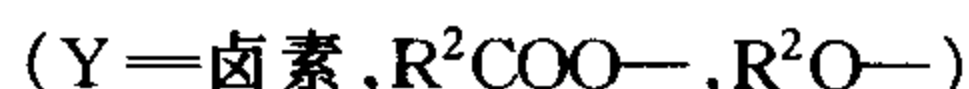
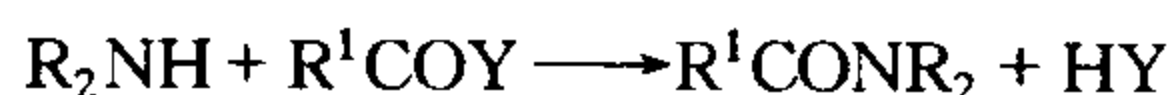
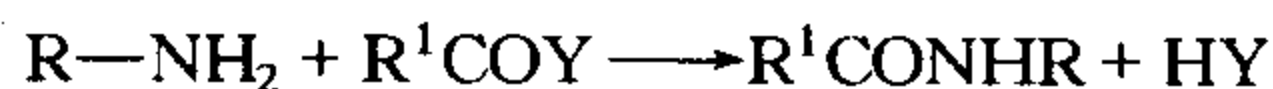
脂肪族叔胺氧化可得氧化胺:



氧化三甲胺

芳香胺很容易被氧化,通常放置时就能被空气中的氧氧化而带黄色至黑色,氧化产物较复杂,有醌类、偶氮化合物类和苯胺黑等。

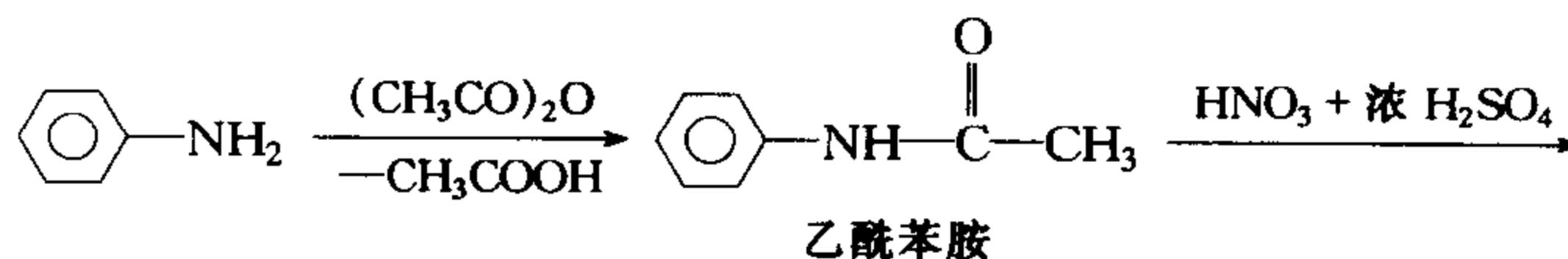
4. 酰基化反应 伯胺和仲胺作为亲核试剂可以与酰卤、酸酐和酯反应,生成酰胺。这种反应称为胺的酰基化反应:

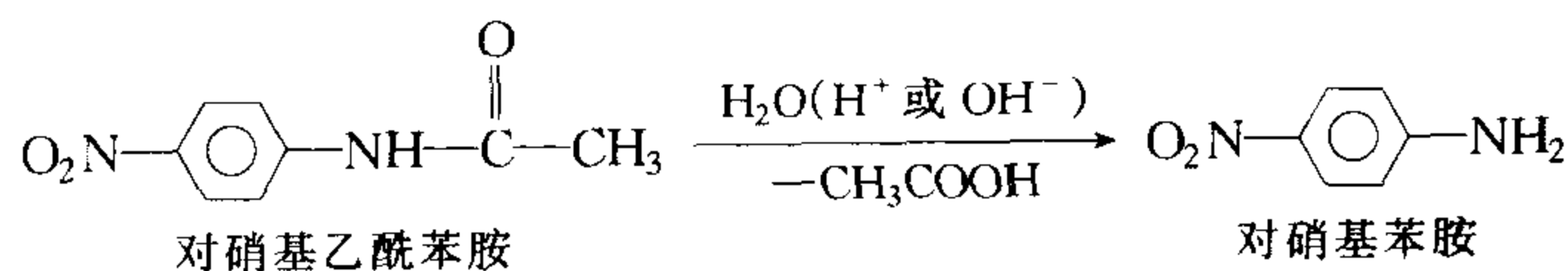


叔胺氮原子上没有氢原子,所以不能发生酰基化反应。

除甲酰胺外,其它酰胺在常温下大都是具有一定熔点的固体,它们在强酸或强碱的水溶液中加热很容易水解生成原来的胺,所以,利用酰基化反应不但可以分离提纯各种胺的混合物,并且可以通过测定酰胺的熔点,鉴定未知的胺。

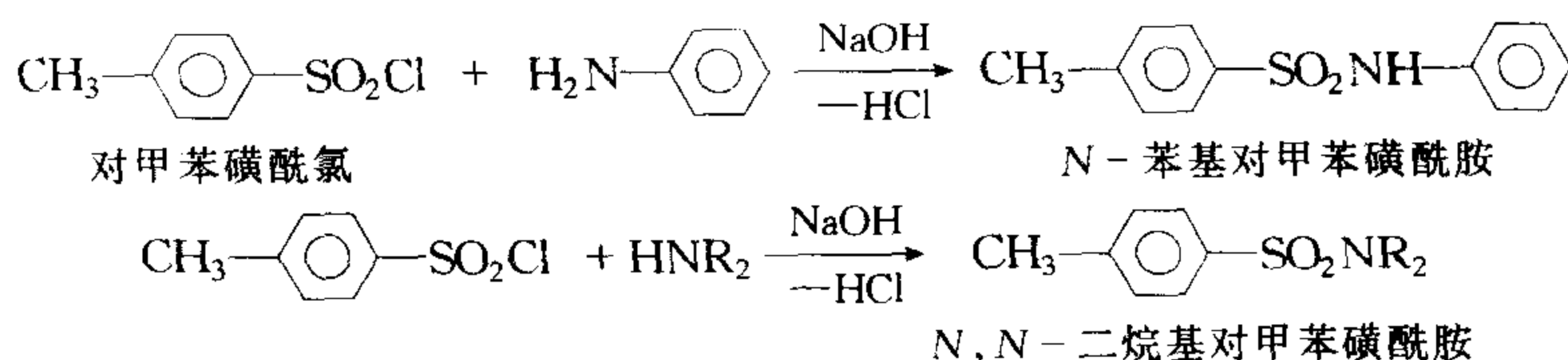
由于酰胺水解能生成原来的胺,所以酰基化反应在有机合成中常用于氨基的保护,例如,苯胺硝化时,为了防止硝酸将苯胺氧化,故先将苯胺乙酰化,然后硝化,在苯环上引入硝基后,再水解除去乙酰基,则得对硝基苯胺:



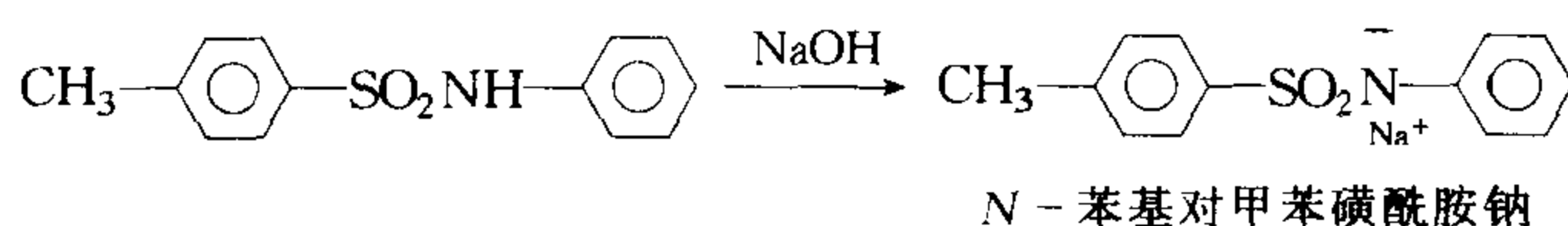


常用的酰基化试剂有乙酸酐、乙酰氯和苯甲酰氯等。

在碱存在下,伯、仲胺能与苯磺酰氯(或对甲苯磺酰氯)发生磺酰化反应,氮上的氢原子被苯磺酰基(或对甲苯磺酰基)取代,生成磺酰胺。此反应叫做兴斯堡(Hinsberg O)反应,例如:



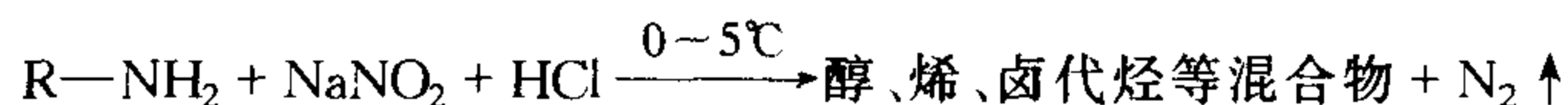
在伯胺生成的磺酰胺中,氮上还有一个氢原子,由于它受磺酰基的强 -I 效应的影响而显酸性,故能溶于氢氧化钠或氢氧化钾溶液中:



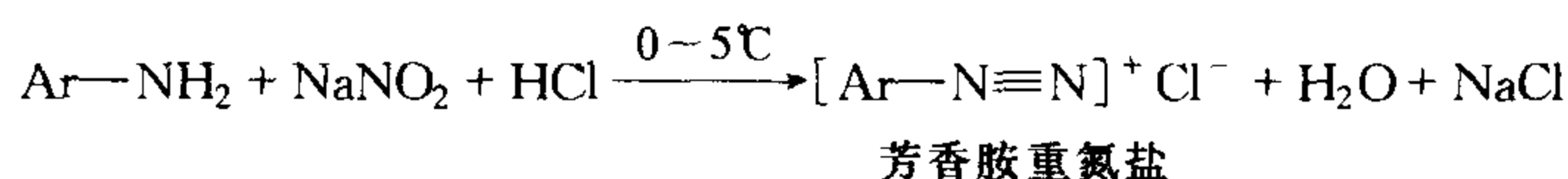
仲胺生成的磺酰胺,由于氮上没有氢,因而不溶于氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液,呈固体析出;叔胺的氮原子上没有氢原子,故不发生磺酰化反应,呈油状物与碱溶液分层。根据磺酰化反应的现象不同可以鉴别伯、仲、叔三种胺。还可以利用磺酰化反应来分离伯、仲、叔胺。例如,在碱溶液中,将三种胺的混合物与苯磺酰氯反应后蒸馏,即得叔胺;将剩下的溶液过滤,固体为仲胺的磺酰胺,加酸水解,即得仲胺;滤液酸化后加热水解,就得到伯胺。

5. 与亚硝酸反应 伯、仲、叔胺与亚硝酸反应的产物不同。

脂肪族伯胺与亚硝酸反应,生成极不稳定的脂肪族胺重氮盐,它甚至在低温下也立刻分解成醇和烯等的混合物,因此,没有什么合成上的价值。但基于放出的氮气是定量的,故可用于氨基的定量分析:



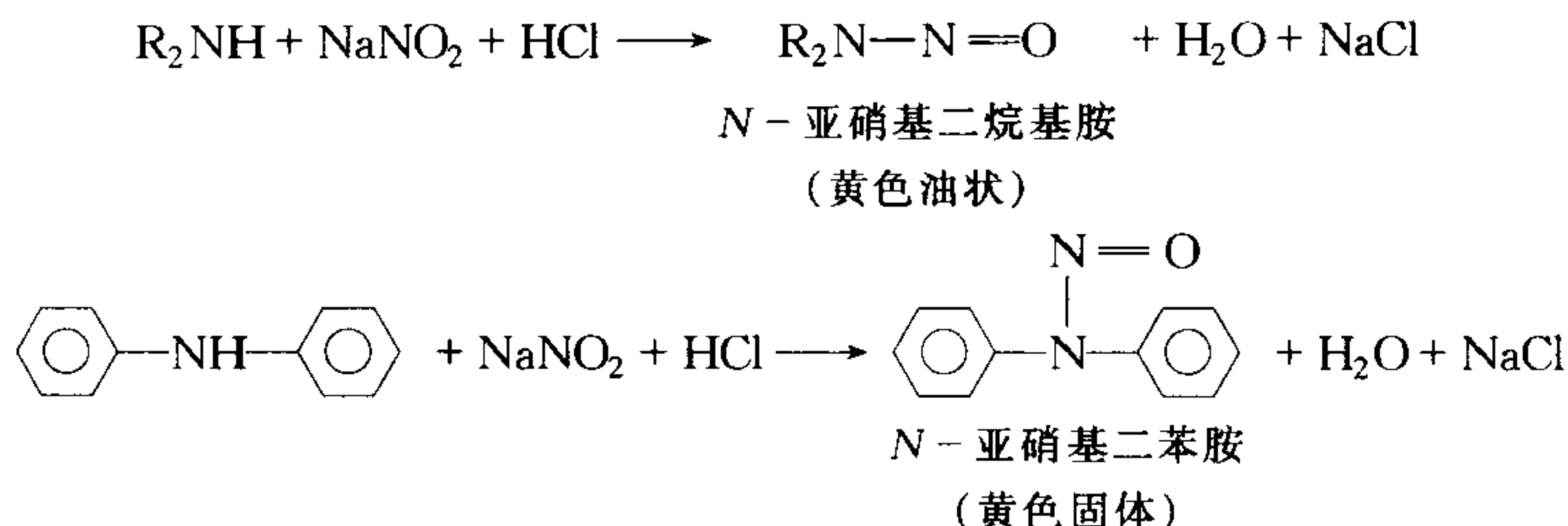
芳香族伯胺于低温时在过量强酸存在下与亚硝酸反应,生成芳香族胺的重氮盐:



这种盐的水溶液在低温下是稳定的,但在室温即可分解成酚类和放出氮气。由

于它们在有机合成中非常重要,所以将在本章的第二部分中讨论。

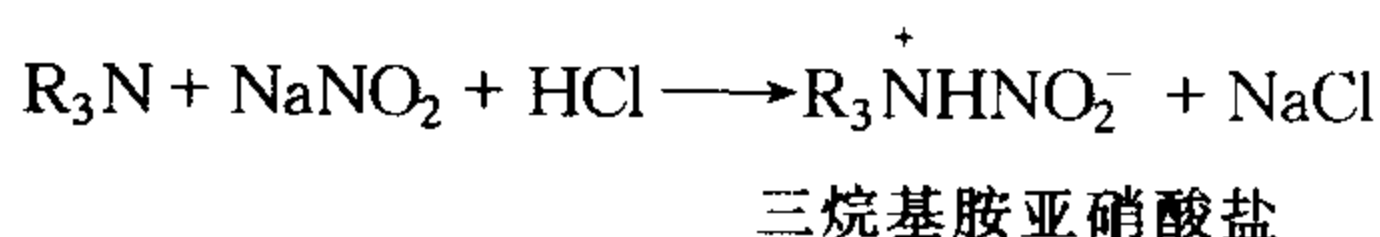
脂肪族或芳香族仲胺与亚硝酸反应,生成黄色油状或黄色固体 *N*-亚硝基胺:



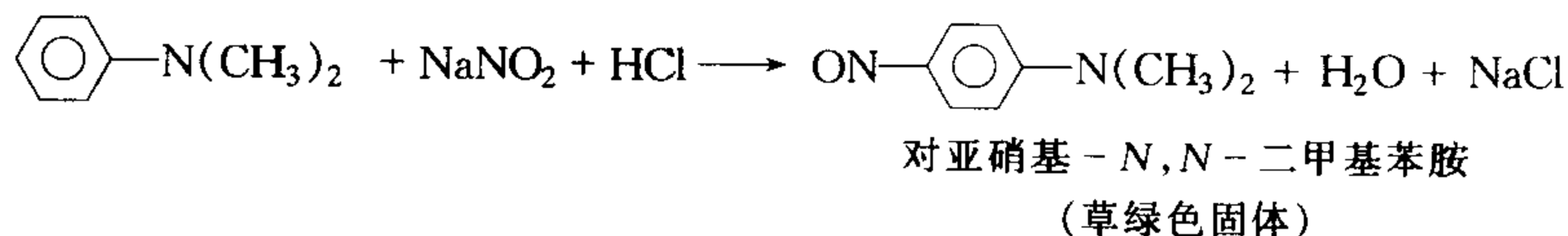
N-亚硝基胺与稀酸共热则分解为原来的胺,因此,利用这个反应可以鉴别或分离仲胺。

N-亚硝基胺类是强致癌物质。食物中若有亚硝酸盐,它能与胃酸作用,产生亚硝酸,后者与机体内一些具有仲胺结构的化合物作用,生成亚硝基胺,能引起癌变。所以,在制作罐头和腌制食品时,如用亚硝酸钠作防腐剂和保色剂,就有可能对人体产生危害。

脂肪族叔胺与亚硝酸反应,生成可溶于水的不稳定的亚硝酸盐:



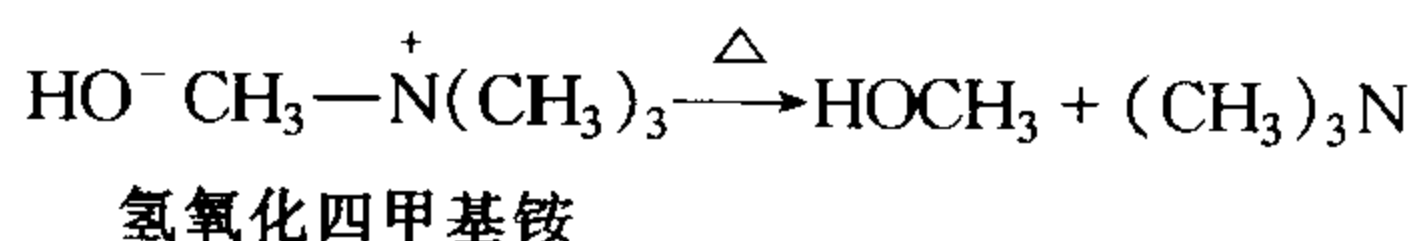
芳香族叔胺与亚硝酸反应,在苯环上发生亲电取代反应而导入亚硝基:



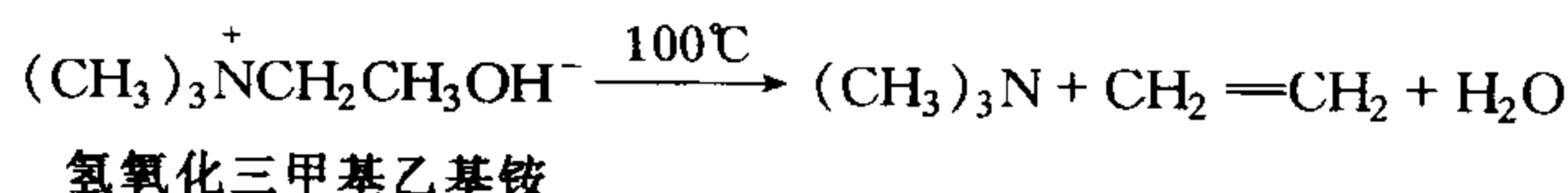
由于三种胺与亚硝酸的反应产物不同,故可以用此反应鉴别三种胺,但不如磺酰化反应明显。

(二) 官能团与烃基共同参与的反应——季铵碱的霍夫曼(Hofmann)消除反应

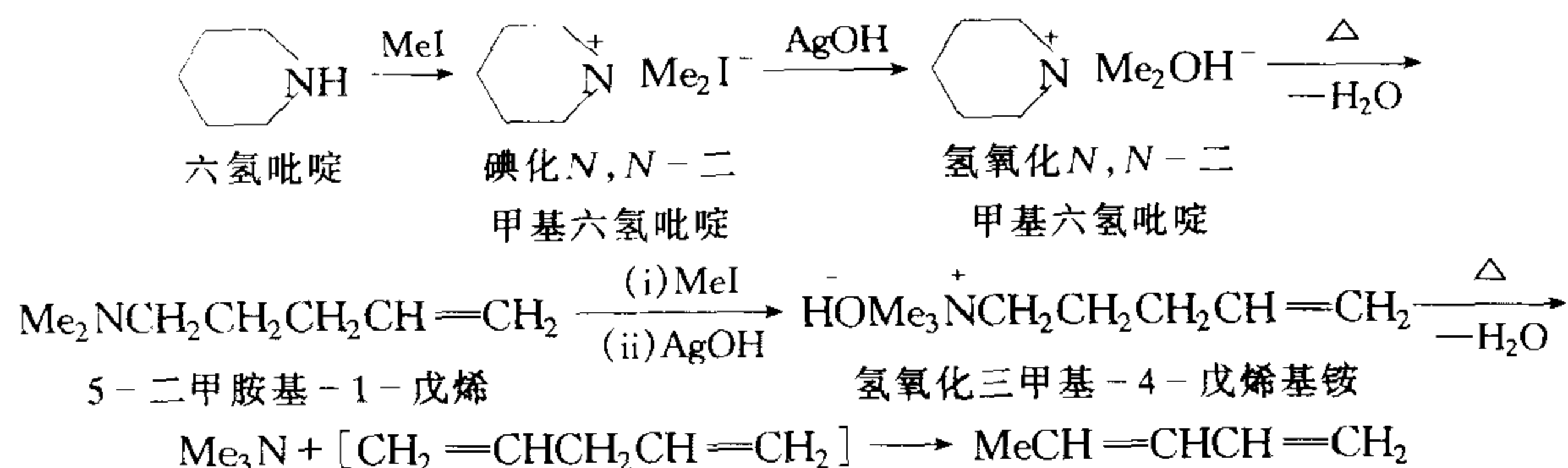
季铵碱在加热时很容易分解,例如:



如果季铵碱分子具有含 β -氢原子的烷基时,加热就会使该烷基脱落,生成叔胺和烯烃:

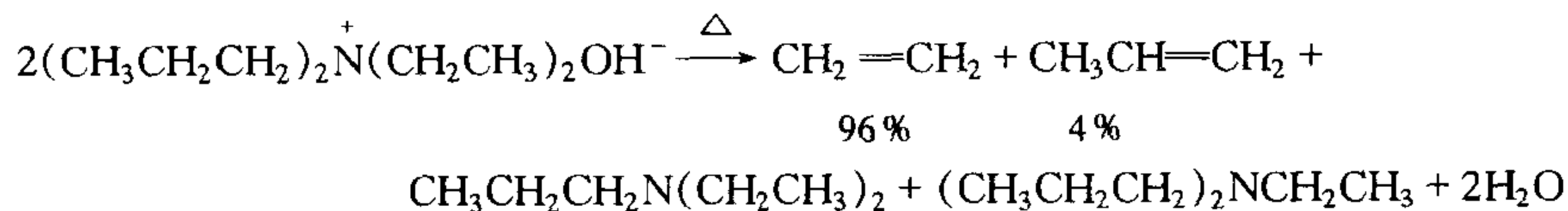


此反应常用来测定胺的结构,例如,一个未知的胺,可用过量的碘甲烷与之作用生成季铵盐,然后再将其转化为季铵碱,进行热分解。从反应过程中消耗的碘甲烷物质的量(伯胺需 3mol;仲胺需 2 mol;叔胺需 1mol)和生成烯烃的结构,就可推测出原来化合物是什么结构的胺。例如:

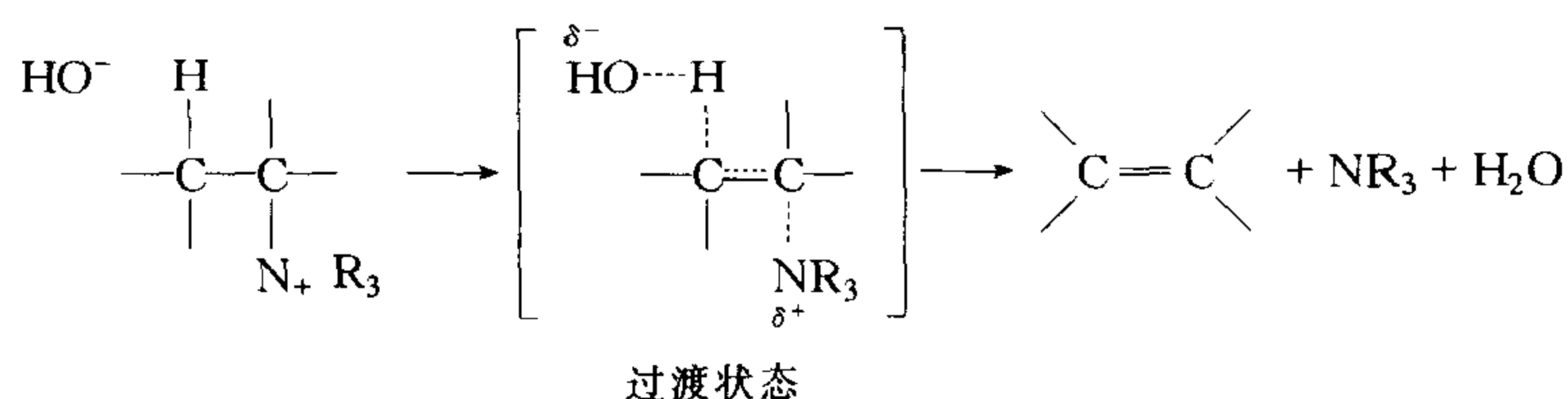


把得到的三甲胺和烯及所用的原料量相比,即可知道原来胺分子中大约含有几个氨基。如果测定了烯的结构,就可推出原料胺分子的结构。这个反应叫霍夫曼彻底甲基化反应。

在此消除反应中,当季铵碱分子中存在着二个或二个以上含有 β -氢原子的不同烷基时,烷基上消除 β -氢原子从易到难的顺序为 $\text{CH}_3\text{CH}_2->\text{RCH}_2\text{CH}_2->\text{R}_2\text{CHCH}_2-$,结果主要得到取代最少的乙烯,这个规律叫做霍夫曼消除规则。例如:

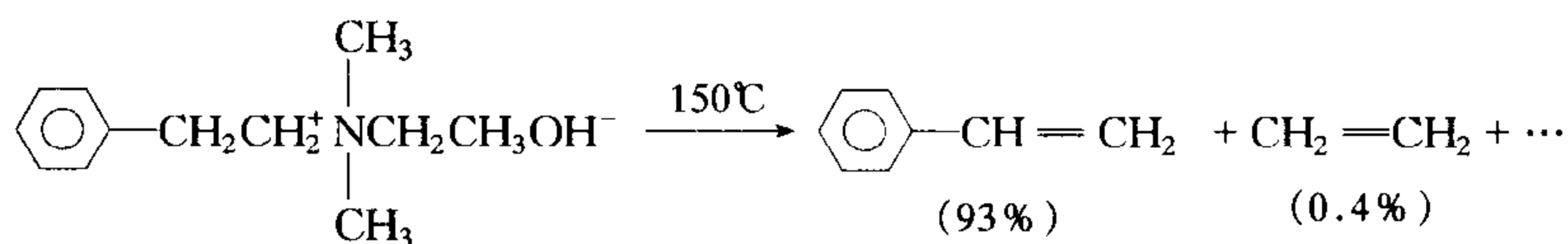


霍夫曼消除反应是通过 E2 机理进行的:

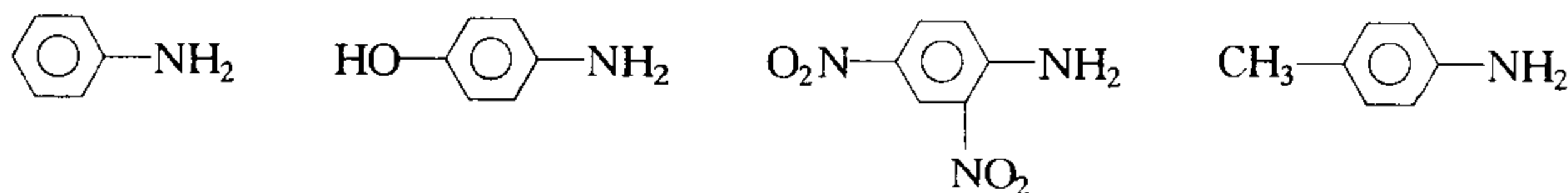


在此反应中, OH^- 首先进攻 β 位氢原子,所以 β -氢原子的酸性愈强,愈容易受 OH^- 进攻而发生消除。如果 β -碳原子上连接的烷基增多,不但降低了 β -氢原子的酸性,而且增大了空间位阻,所以,有多种 β -氢原子可以消除时, OH^- 优先进攻酸性大而位阻小的 β -氢原子,因此产物只能是取代最少的乙烯。

霍夫曼消除规则适用于烷基,当 β 位有不饱和基团或苯环时,就不服从霍夫曼规则,而是优先形成具有共轭体系的烯烃。例如:



问题 10-2 将下列化合物按碱性强弱顺序排列：



问题 10-3 将苯胺、N-甲基苯胺、三苯胺的混合物进行分离,并写出各分离步骤。

第四节 胺的波谱分析

红外光谱 伯胺和仲胺在 $3500 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 间有 N—H 伸缩振动吸收。伯胺在此区域有两个吸收峰,仲胺只有一个吸收峰,叔胺由于没有 N—H 键,在此区域没有吸收峰。缔合的伯胺或仲胺,由于形成氢键,N—H 伸缩振动频率向低频位移。

伯胺的 N—H 在 $900 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1650 \sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ 有较强的弯曲振动吸收。

与饱和碳相连的氨基,在 $1250 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 间有 C—N 伸缩振动吸收,但常常较弱,而且在此区域有吸收的其它基团很多,因而难于鉴定;与不饱和碳或芳环相连的氨基,在 $1350 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 间有两个强的 C—N 伸缩振动吸收。

^1H -核磁共振谱 由于大多数伯胺和仲胺的 N—H 质子交换速率很快,所以 N—H 间质子与 α 位碳原子上的质子之间没有偶合,故 N—H 质子多表现为尖的单峰。脂肪胺的 N—H 质子吸收在 $\delta 3.0 \sim 0.5$ 之间,芳香族胺的 N—H 吸收在 $\delta 5.0 \sim 3.0$ 之间。因为胺能形成氢键,所以,N—H 质子的化学位移与样品的纯度、溶剂性质、浓度及测试温度都有关系。因此, δ 值变动较大,一般不易鉴定。

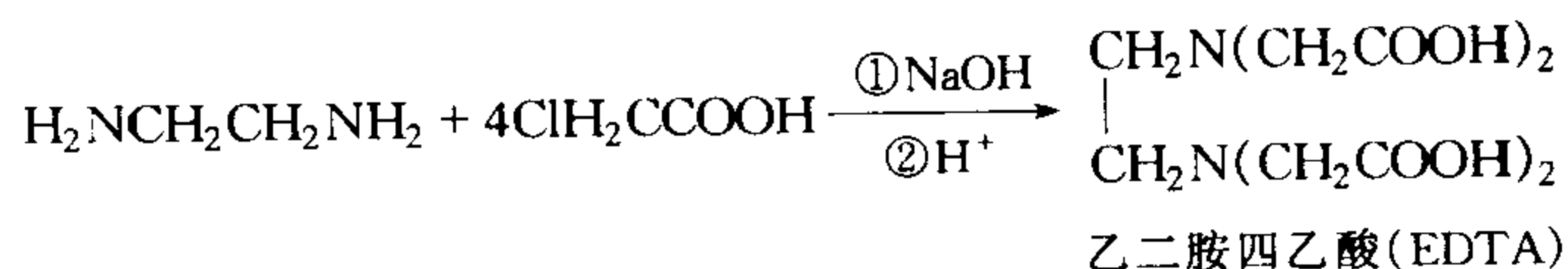
第五节 胺的代表化合物

一、乙二胺

乙二胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)是无色粘稠液体,沸点 117.2°C ,有类似氨的气味,能溶于水和乙醇。它是制备药物、乳化剂、离子交换树脂和杀虫剂的原料,也

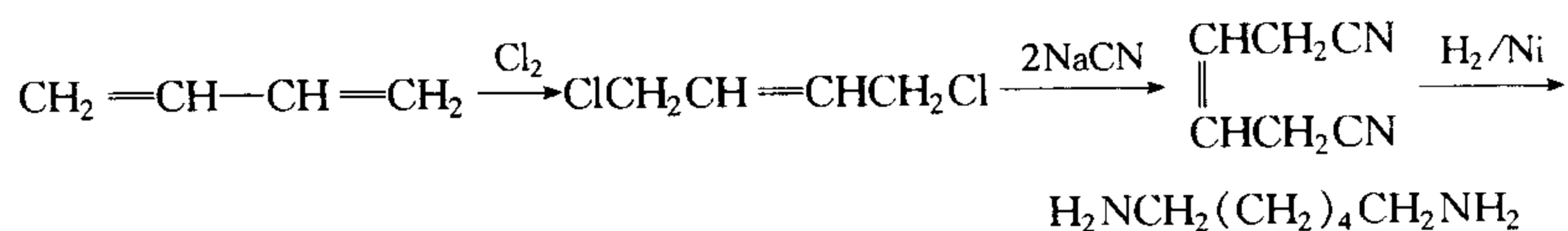
可作为环氧树脂的固化剂。

乙二胺四乙酸是乙二胺的衍生物,简称 EDTA,是分析化学中的一种重要的络合剂,用于多种金属离子的络合滴定,它可用乙二胺和氯乙酸来合成:



二、己二胺

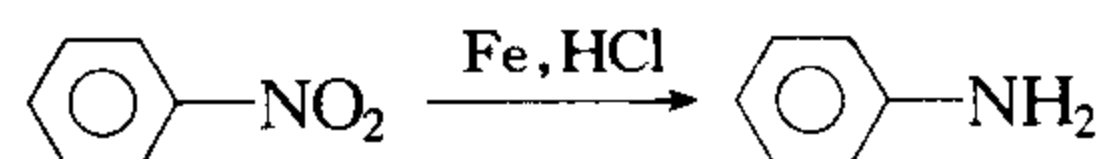
己二胺($\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_2$)是片状晶体,熔点 42°C ,沸点 204°C ,易溶于水。工业上它是用 1,3-丁二烯来制备的:



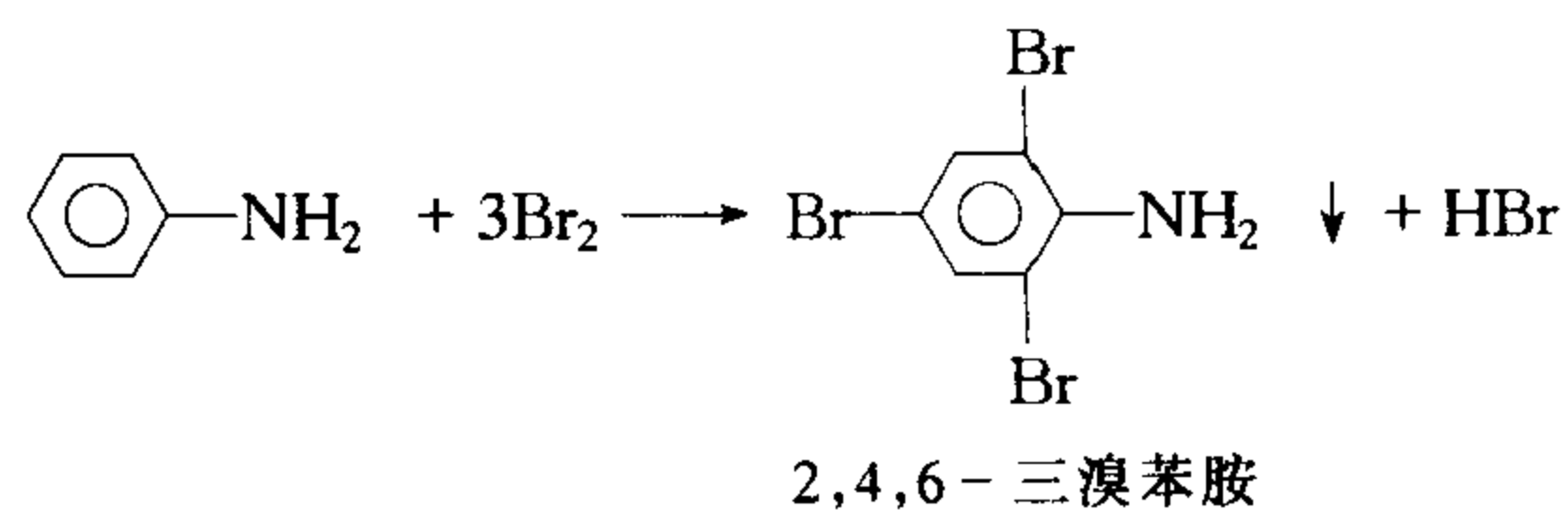
己二胺和己二酸失水聚合形成长链状的聚酰胺,是合成纤维之一,称作尼龙 66。

三、苯胺

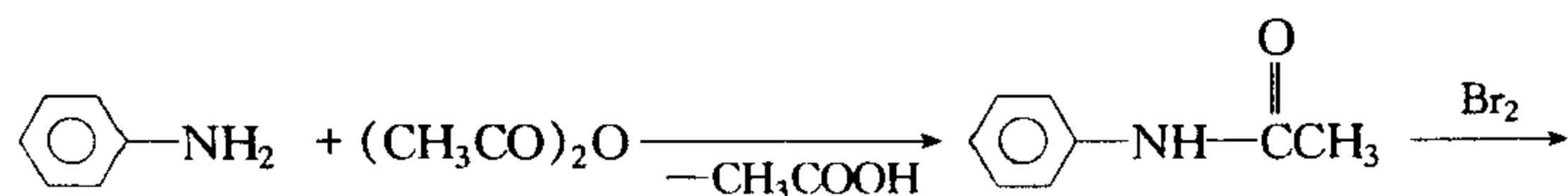
苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)存在于煤焦油中。新蒸馏的苯胺是无色油状液体,沸点 184.4°C ,易溶于有机溶剂,有毒。长期放置后会因氧化而呈黄、红、棕色等,有色的苯胺可通过蒸馏来精制。苯胺可由硝基苯还原得到:

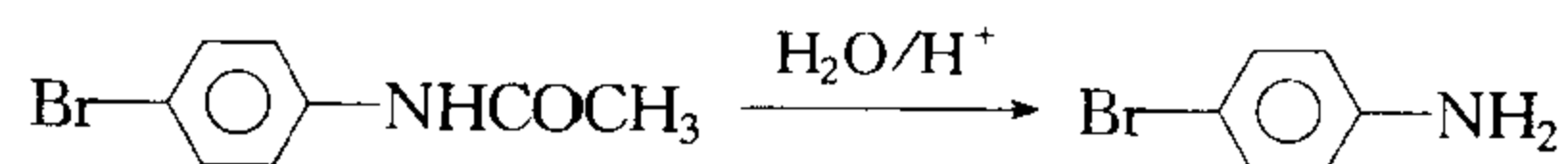


在苯胺中,氨基是较强的邻、对位定位基,可致活苯环,故易于进行亲电取代反应。例如,向苯胺中滴加溴水,立即生成 2,4,6-三溴苯胺白色沉淀,此反应可用于苯胺的定性和定量分析:



如将苯胺先变成乙酰苯胺,使氨基钝化,再溴代和水解,则得到对溴苯胺:

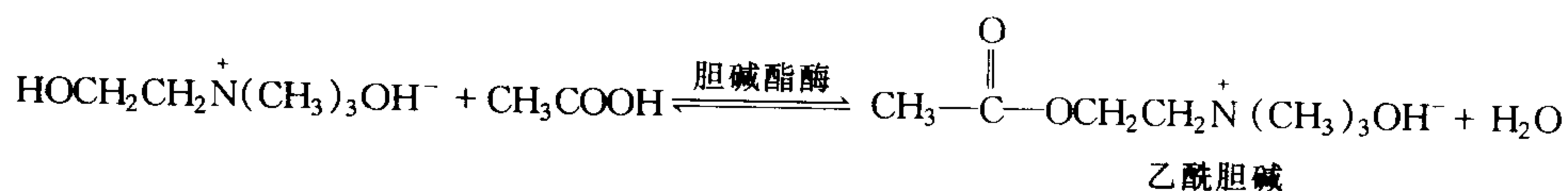




苯胺是合成染料和药物的重要原料,例如,苯胺盐酸盐用重铬酸钠或三氯化铁等氧化剂氧化可得到黑色染料苯胺黑,用于涂刷实验桌面,有较好的耐酸和耐碱性。另外,像除草剂苯胺灵和氯苯胺灵也是以苯胺为主要原料合成的。

四、胆胺和胆碱

胆胺(乙醇胺 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)和胆碱(氢氧化三甲基羟乙基铵 $[\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{OH}^-$)常以结合状态存在于动植物体内,是磷脂类化合物的组成成分。胆胺为无色粘稠状液体,是脑磷脂水解的产物之一。胆碱是吸湿性很强的无色晶体,易溶于水和乙醇等极性溶剂中,是卵磷脂的水解产物之一,由于最初是由胆汁中发现的,所以叫胆碱。胆碱能调节肝中脂肪的代谢,有抗脂肪肝的作用。它的盐酸盐氯化胆碱 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{Cl}^-$ 是治疗脂肪肝和肝硬化的药物。胆碱与乙酸在胆碱酯酶的作用下发生酯化反应生成乙酰胆碱:

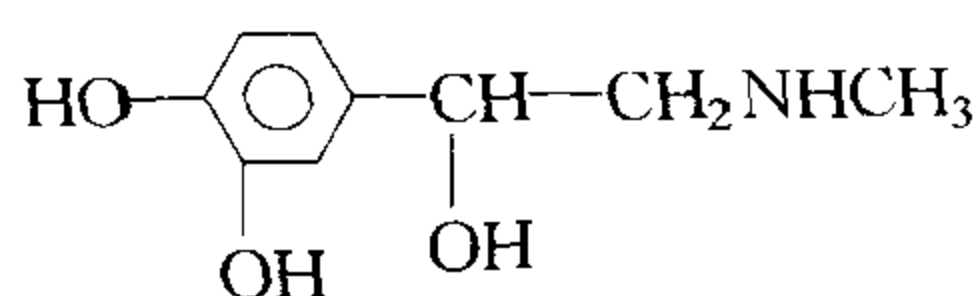


乙酰胆碱是传导神经冲动的重要化学物质。动物体内的胆碱酯酶既能催化胆碱与乙酸合成乙酰胆碱,又能促使其水解。神经传导冲动时,不断合成乙酰胆碱;冲动停止,乙酰胆碱又在胆碱酯酶的作用下而水解,生成胆碱。许多有机磷农药(如 1605),能强烈抑制胆碱酯酶的作用,从而破坏了神经的传导功能,致使昆虫死亡。有机磷农药,对高等动物有同样的毒害作用,所以使用时,要注意人畜安全。

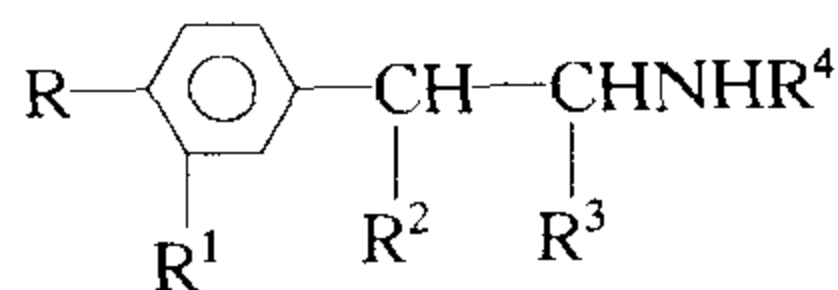
五、矮壮素

矮壮素($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$)又叫做氯化氯代胆碱,简称 CCC,是一种人工合成的植物生长调节剂。它是白色晶体,熔点 $240\sim 241^\circ\text{C}$,易溶于水。它能抑制植物细胞伸长,使植株变矮,茎秆变粗,节间缩短,叶变宽阔等,可防止小麦等农作物倒伏,防止棉花陡长和减少落蕾落铃。

六、肾上腺素和拟肾上腺素



肾上腺素



拟肾上腺素

R 和 R¹ = OH 或 H, R³ = H 或 CH₃

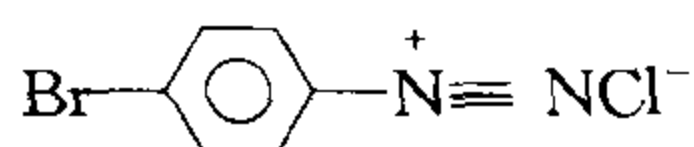
R² = OH, R⁴ = CH₃, H 或 CH(CH₃)₂

肾上腺素是存在于动物体内的一种含氮激素,纯物质为白色结晶粉末,在空气中颜色变深,熔点为 211~212℃, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -50^\circ \sim -53.5^\circ$,难溶于水、乙醇及氯仿,可溶于酸和碱溶液中。拟肾上腺素有许多种,它们能引起肾上腺素能神经兴奋,又称为 β -受体兴奋剂。

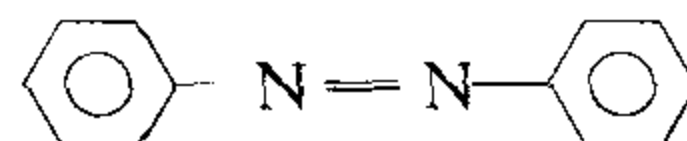
肾上腺素及拟肾上腺素类化合物是生命活动中非常重要的物质,具有收缩血管、升高血压、扩大瞳孔、舒张及弛缓支气管及肠胃肌和加速心律等作用,临床上主要用作升压药、平喘药、抗心律失常药、治疗鼻充血药等。

II. 重氮盐和偶氮化合物

重氮和偶氮化合物分子中都含有一N₂—基团。—N₂—基团只有一端与碳原子相连的化合物叫重氮化合物;—N₂—基团两端都与碳原子相连的化合物叫偶氮化合物。例如:



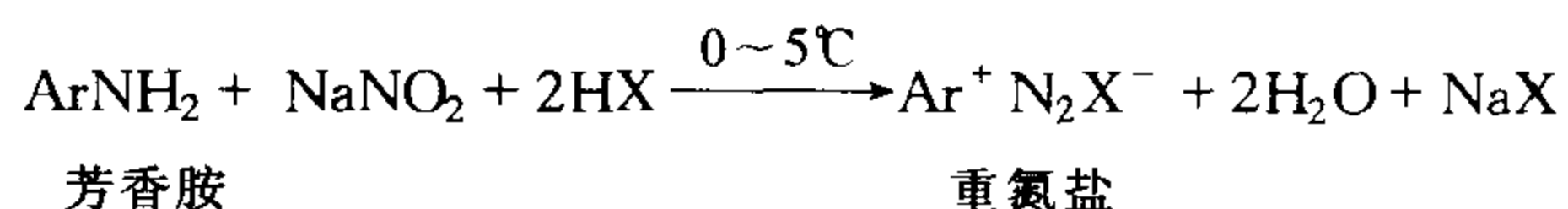
氯化对溴重氮苯



偶氮苯

第六节 重氮盐的反应

在前面,我们讨论过芳香伯胺与亚硝酸在低温下能发生重氮化反应,生成重氮盐:



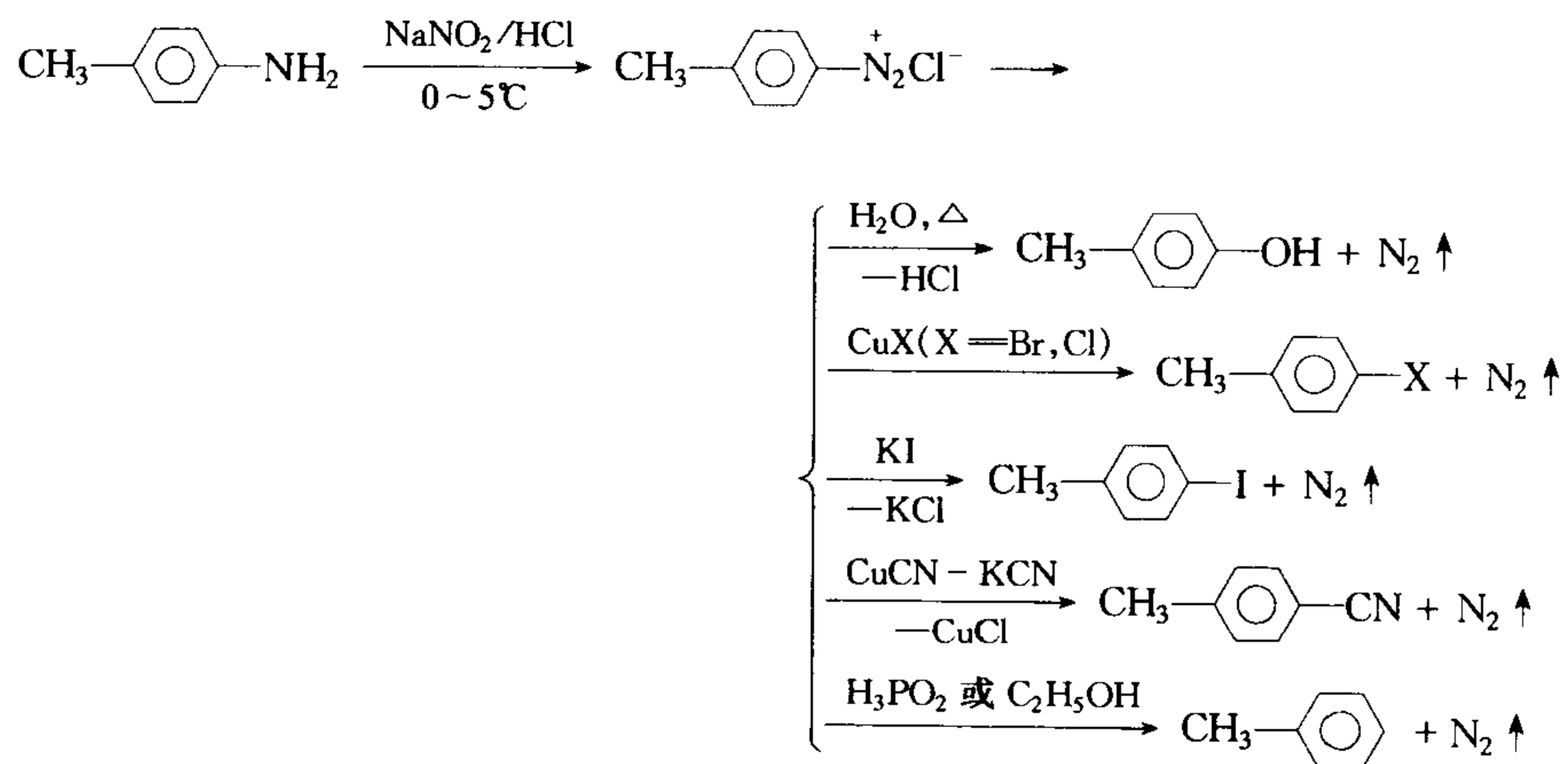
芳香胺

重氮盐

重氮盐在室温下不太稳定,所以一般重氮化反应要在较低温度下进行。由于干燥的重氮盐受热和受震动易发生爆炸,因此,一般将重氮化反应得到的重氮盐溶液直接用于合成而不必分离出来。

重氮盐的化学性质非常活泼,能进行许多化学反应,其反应可分为两类:

一、重氮基被取代的反应 在这些反应中,重氮基被 OH, X, CN 和 H 等取代,并放出氮气:



利用上面的反应,可以制备酚类、卤代芳烃类和芳香族腈类等难以制备的化合物。

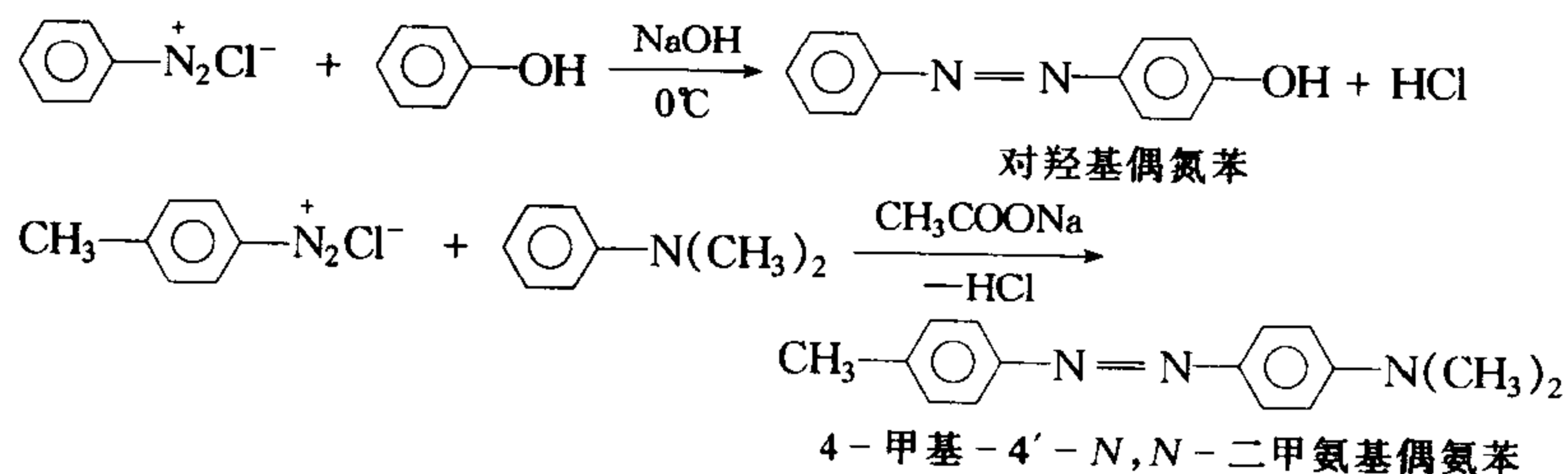
二、保留氮原子的反应

1. 还原反应 重氮盐与还原剂反应,生成肼类:



肼类不溶于水,有强碱性,是检验羰基化合物与碳水化合物的重要试剂。肼类有毒,使用时需注意安全。

2. 偶联反应 重氮盐在弱碱性、中性或弱酸性溶液中与酚类、芳胺等化合物反应,生成含有偶氮基($-\text{N}=\text{N}-$)的化合物,这类反应称为偶联反应(也叫偶合反应)。例如:

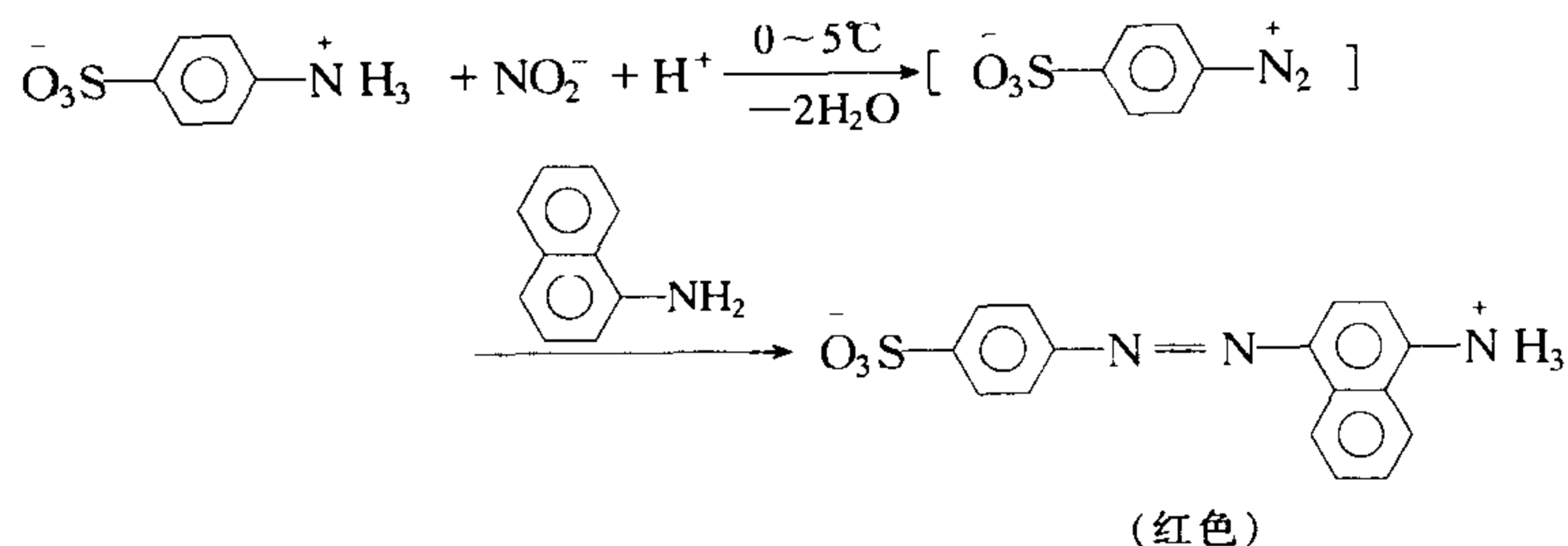


偶联反应实质上是重氮基正离子($\text{Ar}-\text{N}_2^+$)在酚或芳胺的芳环上进行的亲电取代反应。偶联的位置一般在酚羟基(或氨基)的对位,若对位已被其它取代

基占据,则在邻位上偶联。例如, α -萘酚(或 α -萘胺),偶联发生在同环的第4位(即对位),若第4位已被其它取代基占据,则在同环的第2位偶合(即邻位)。 β -萘酚(或 β -萘胺)则在同环的第1位(即邻位)偶合。

偶联反应是合成偶氮染料的基础。偶氮染料是最大的一类合成染料,约有几千种。实验室里一些常用的酸碱指示剂也是经重氮盐的偶联反应合成的。

在土壤、农畜产品和药物的分析鉴定中,常用适当的芳香族胺为试剂,经偶联反应后,用比色法测定样品中的亚硝酸盐含量,其类似过程如下:

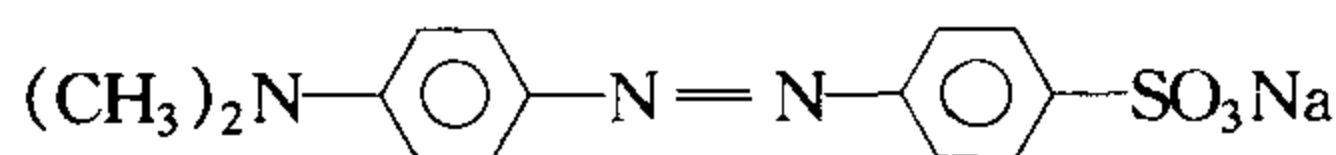


问题 10-4 以苯为原料,制备间溴苯酚。

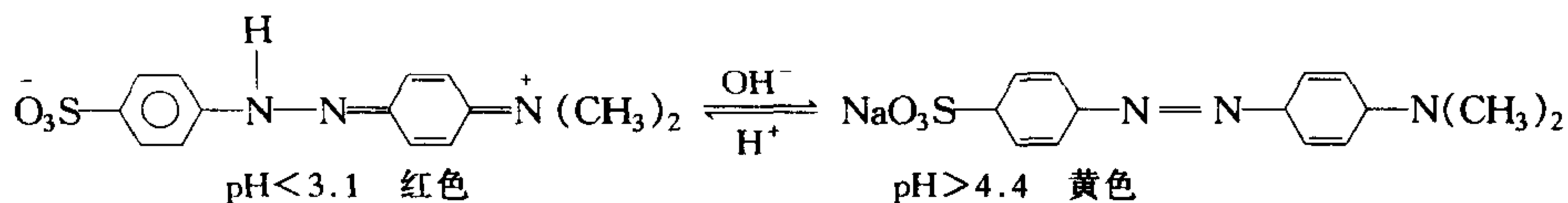
第七节 几种指示剂和染料

染料必须符合染料工业的技术要求,例如,它们有一定的牢固度、能耐洗、耐晒和不易变色等。因此,染料是有色物质,但有色物质不一定能作为染料。有些有色物质在不同的 pH 条件下,结构能发生变化,从而引起颜色改变,利用这一性质可以把它们作为酸、碱指示剂。下面仅举几种偶氮类指示剂和染料的例子:

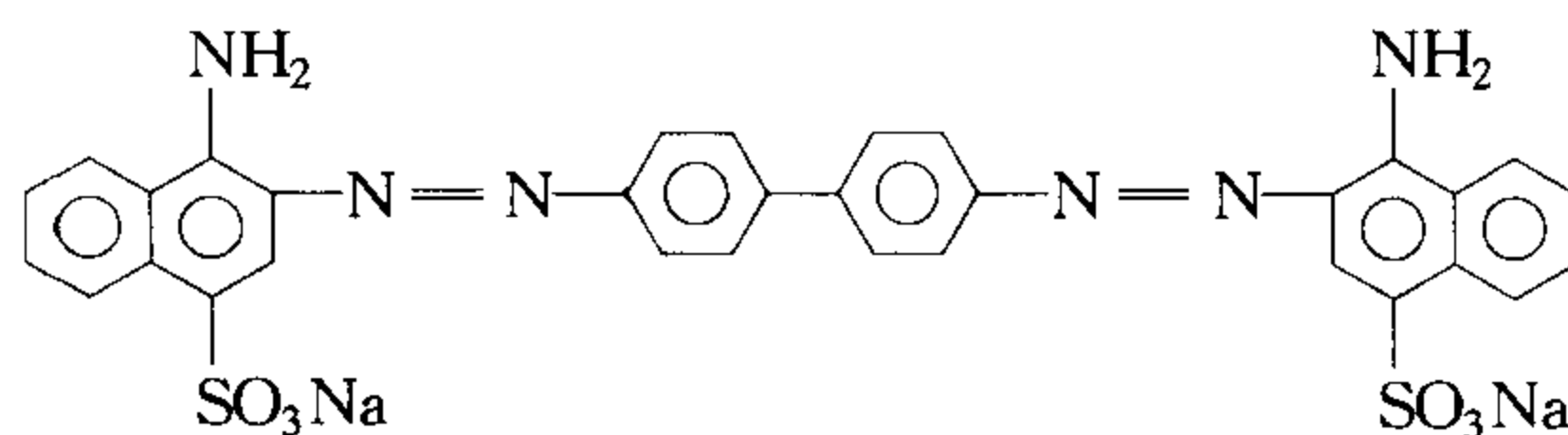
一、甲基橙



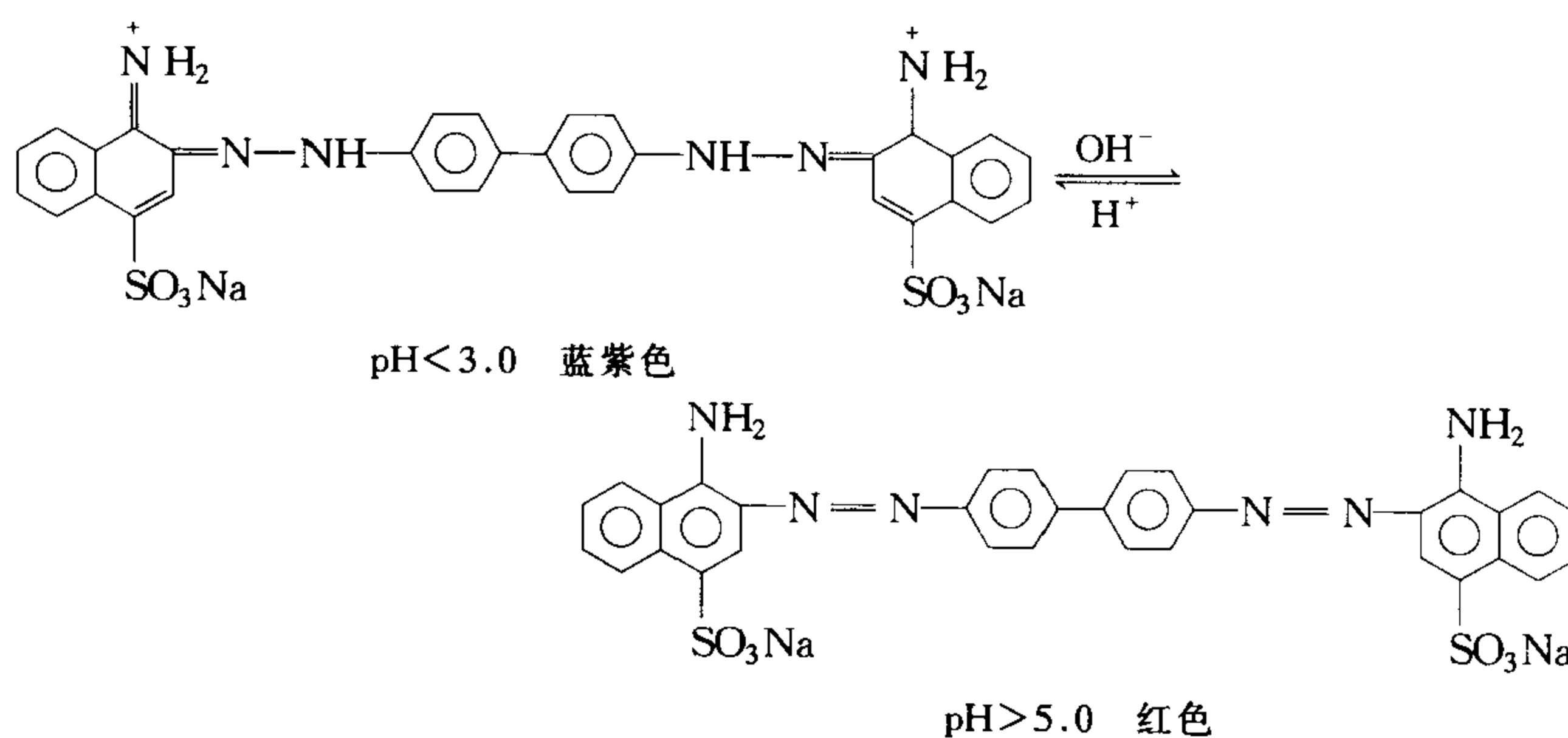
甲基橙是对氨基苯磺酸的重氮盐与 N,N -二甲苯胺发生偶联反应而制得的。它是一种酸碱指示剂,其变色范围的 pH 为 3.1~4.4。在 $\text{pH} < 3.1$ 的酸性溶液中显红色;在 $\text{pH} = 3.1 \sim 4.4$ 的溶液中显橙色;在 $\text{pH} > 4.4$ 的溶液中显黄色:



二、刚果红

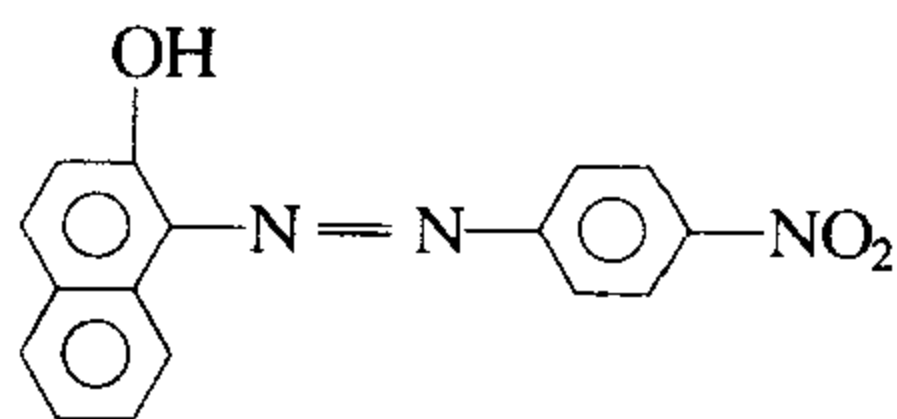


刚果红又称直接大红,是 4,4'-联苯二胺的双重氮盐与 4-氨基-1-萘磺酸发生偶联反应而制得的。刚果红是一种可以直接使丝毛和棉纤维着色的红色染料。同时,也是一种酸碱指示剂,变色范围的 pH 为 3.0~5.0。在 pH<3.0 的溶液中显蓝紫色,在 pH>5.0 的溶液中显红色。

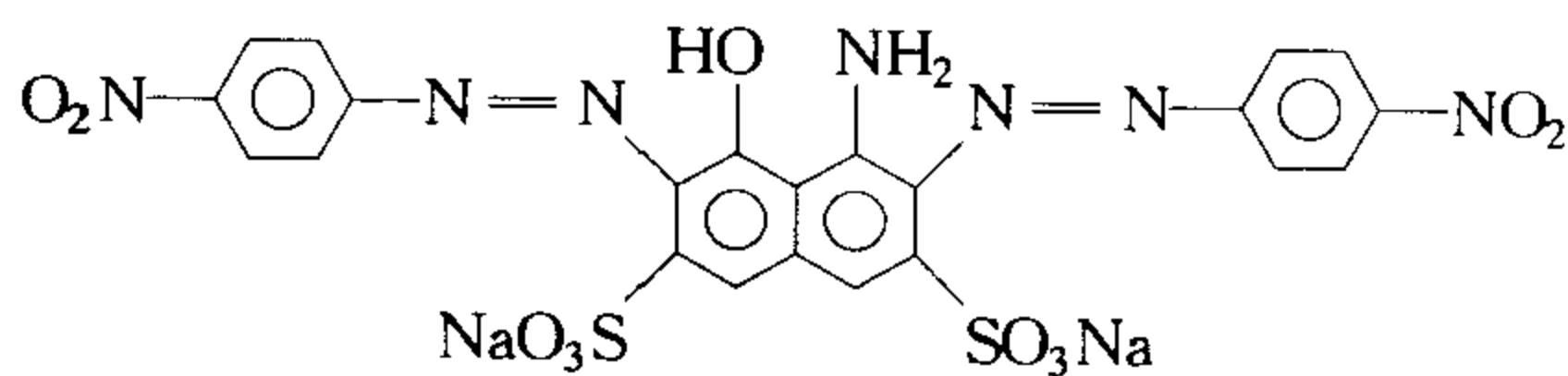


三、偶氮染料

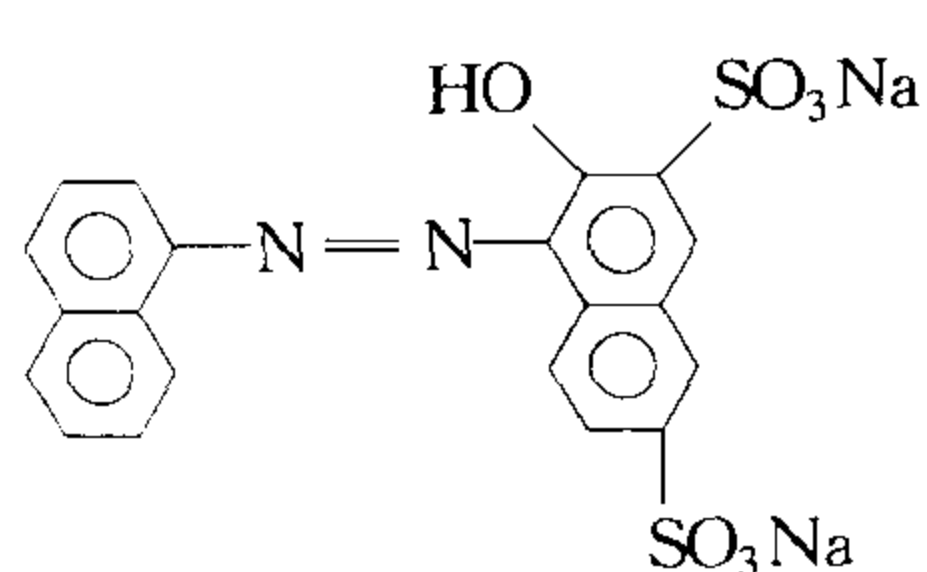
偶氮染料数目繁多,它们在结构上的共同特点是分子中含有一个或几个偶氮基,下面仅举几个例子:



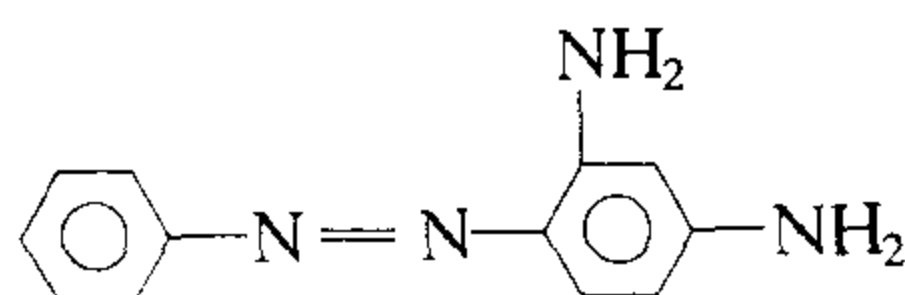
对位红(一种红色染料)



羧基蓝黑6B(又叫酸性蓝黑)



酸性枣红



碱性菊橙

问题 10-5 以苯和 β -萘酚为原料,制备对位红。

第八节 有机化合物的颜色与分子结构的关系

自然光是由不同波长的光所组成。人眼所能感受的是波长在 400~800 nm 之间的光,被称之为可见光。在可见光区内,不同波长的光显示不同的颜色。

不同的有机物可吸收不同波长的光。如果物质吸收光的波长在可见光区以外,那么这种物质就是无色的;如果物质吸收可见光区域以内某种波长的光,那么这种物质就是有色的,它的颜色是被吸收掉光的颜色的互补色,即未被吸收的光波所反映出的颜色,所谓互补色,是指某两种颜色的光混合后成为白光,而这两种光的颜色就互为互补色。例如,若把可见光中的黄光吸收掉,就得到蓝光,即呈现出蓝色。如果把黄光和蓝光混合起来就得到白光即可见光,因此,黄色和蓝色相互为互补色,白光中各种颜色的光的互补关系可用图 10-2 表示出来。

图 10-2 中,两种相互对应的色即为互补色,例如,红和青绿,橙和青,黄和蓝,绿和紫皆两两呈互补色。

有机化合物能否吸收可见光,与它的分子结构有密切的关系。有机化合物的分子结构与吸收光波及颜色有如下的关系:

1. 分子中只有 σ 键的有机化合物,如饱和烃,因为 σ 电子结合较为牢固,使其跃迁需要较高的能量,因此,其吸收波段应在波长较短的远紫外区。由于不能吸收可见光,所以不显颜色。

2. 含有共轭链的有机化合物随着共轭链增长,颜色加深。因为共轭体系中的 π 电子跃迁能量比较低,能够吸收近紫外光或可见光。随着共轭链的增长, π 电子跃迁能量进一步降低,吸收更向长波方向

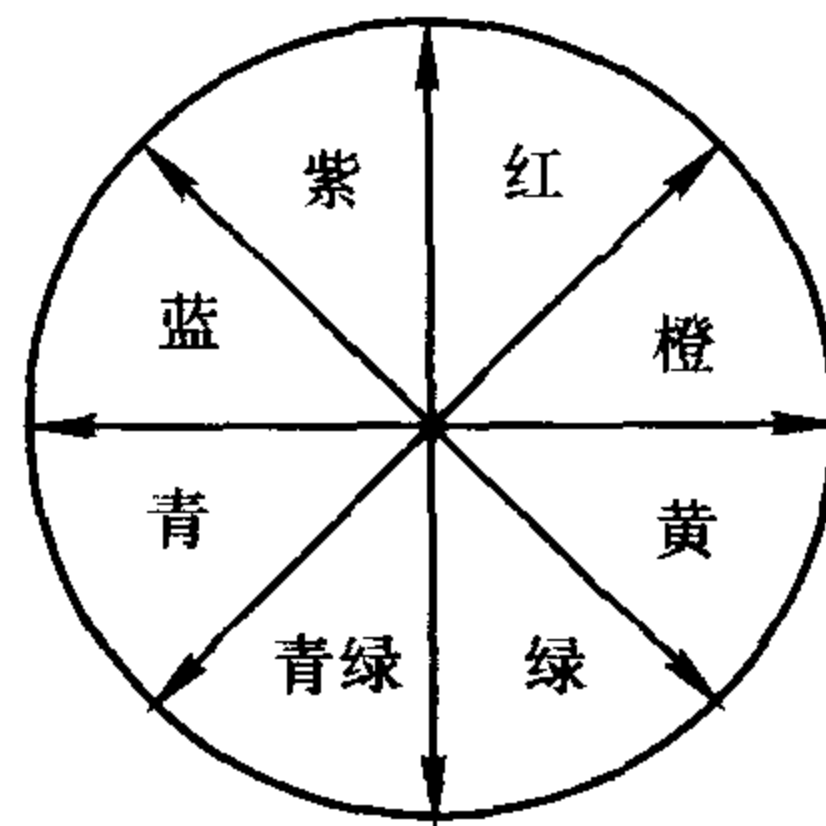


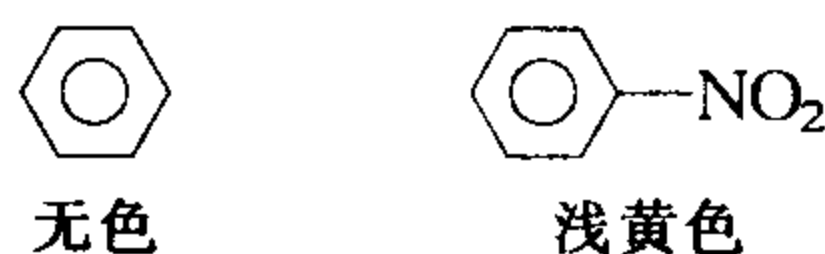
图 10-2 白光中各种颜色光间的互补关系

移动,因此颜色加深。例如,化合物 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{C}_6\text{H}_5$, 当 $n=1$ 时为无色,当 $n=2$ 时为淡黄色,当 $n=3$ 时为黄绿色,当 $n=4$ 时为棕黄色。

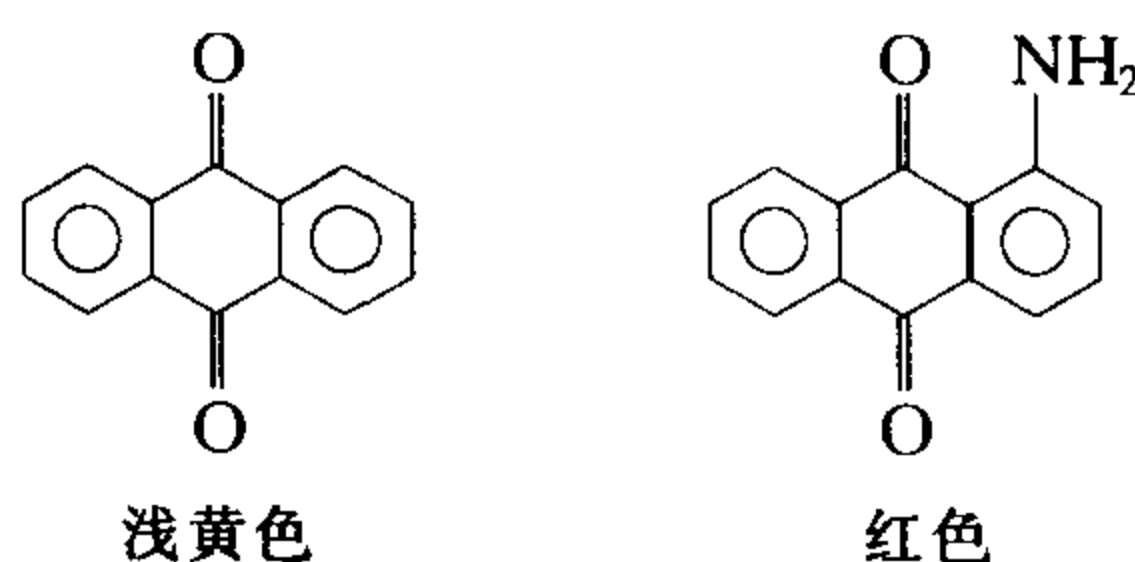
3. 将生色团(也叫发色团)或助色团引入到共轭体系中,能使有机化合物显色或使其颜色加深。生色团是指能吸收近紫外光或可见光的原子团。例如:

$\text{>C}=\text{C}<$, $-\text{CHO}$, $\text{>C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$ 等。生色团的特点是都含有重键或共轭链。

有些基团,例如 $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SR}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ 等,它们本身不能吸收可见光,但将它们连到共轭链上或生色团上后,可以使分子的吸收波段向长波方向移动,加深化合物的颜色,故这些基团叫做助色团。助色团的特点是都含有未共用电子对,例如苯是无色液体,在苯环上引入硝基后,生成的硝基苯为浅黄色:

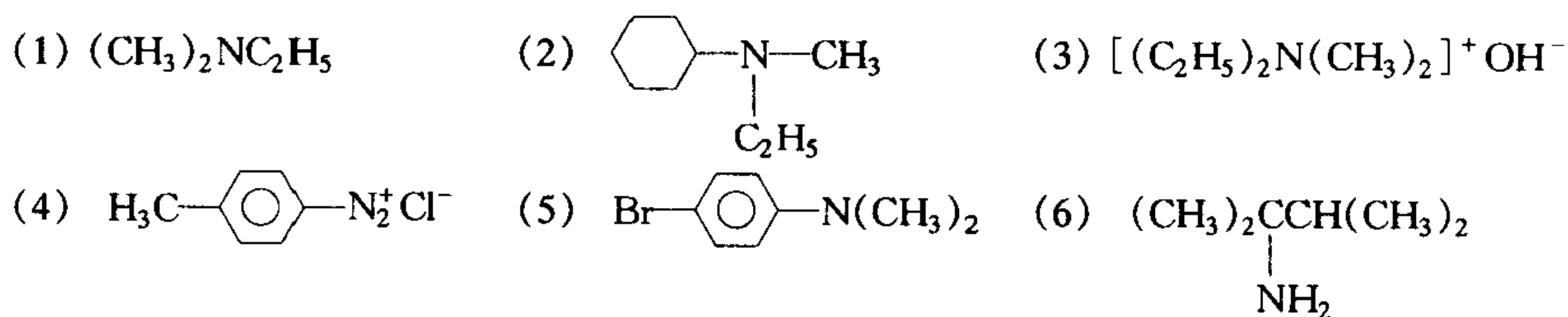


蒽醌是浅黄色的,当它的分子中引入 $-\text{NH}_2$ 后,颜色加深成为红色:



习 题

1. 命名下列化合物:



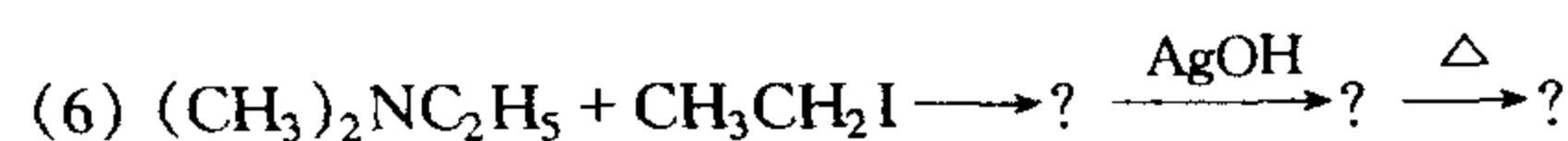
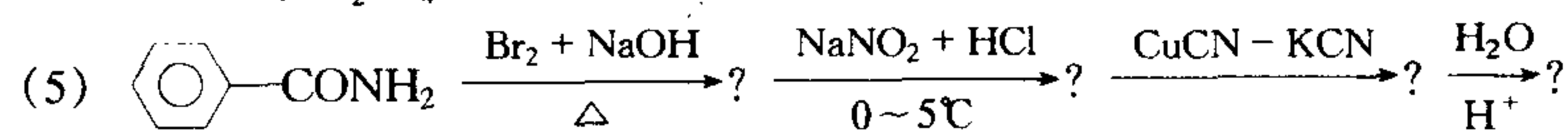
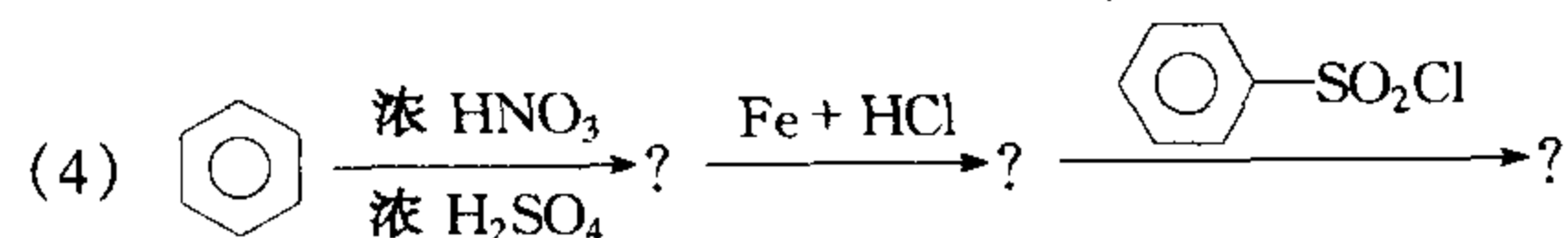
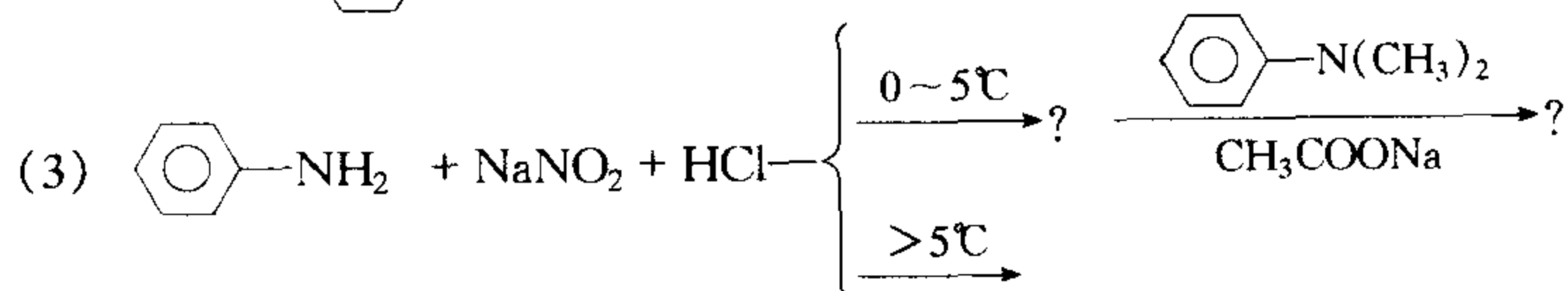
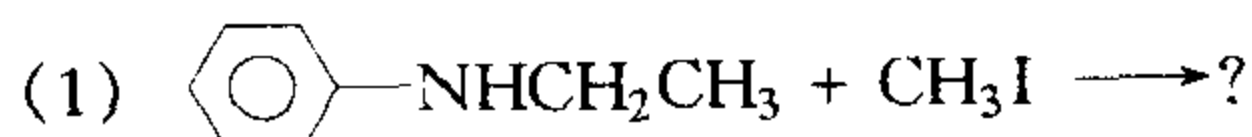
2. 写出下列化合物的结构式:

- (1) 胆胺 (2) 胆碱 (3) 4-羟基-4'-溴偶氮苯
(4) N-甲基苯磺酰胺 (5) 乙酰苯胺 (6) 对氨基苯磺酰胺

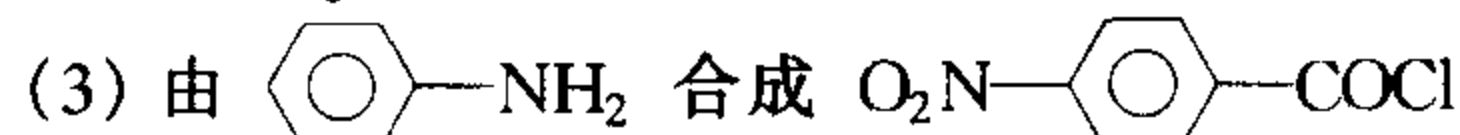
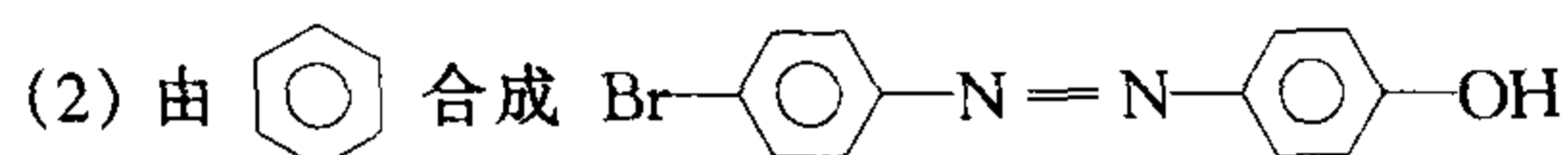
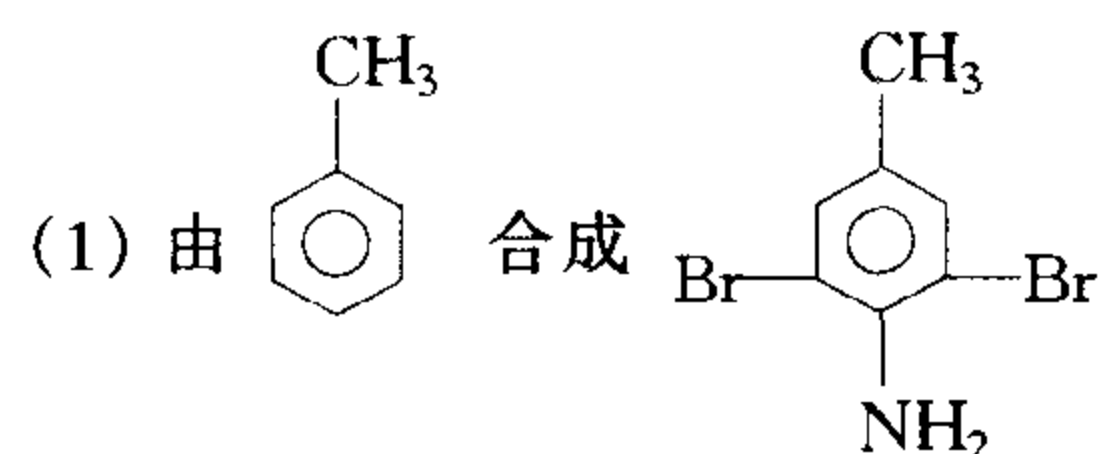
3. 将下列各组化合物按碱性强弱次序排列:

- (1) 苯胺 对甲氧基苯胺 己胺 环己胺
(2) 苯胺 乙酰苯胺 戊胺 环己胺
(3) 甲酰胺 甲胺 尿素 邻苯二甲酰亚胺

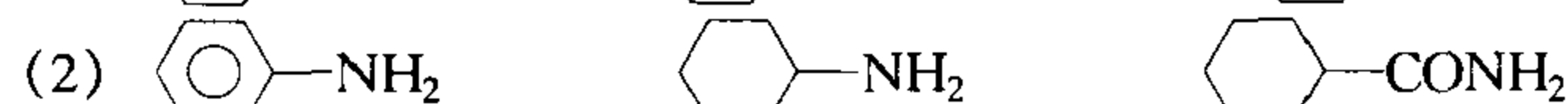
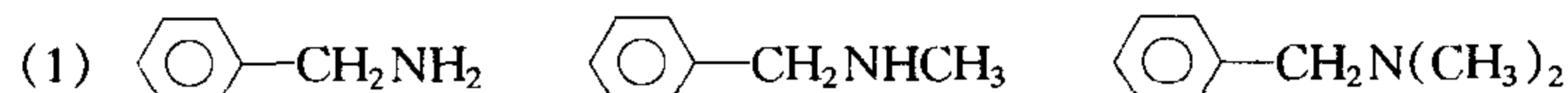
4. 完成下列反应式:



5. 完成下列合成(无机试剂可任取):



6. 用化学方法鉴别下列各组化合物:



7. 试分离苯甲胺、苯甲醇、对甲苯酚的混合物。

8. 某化合物(A)的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 能溶于稀盐酸, 在室温下与亚硝酸作用放出氮气, 而得到(B); (B)能进行碘仿反应。(B)和浓硫酸共热得到分子式为 C_6H_{12} 的化合物(C); (C)臭氧化后再经锌粉还原水解得到乙醛和异丁醛。试推测(A), (B), (C)的构造式, 并写出各步反应式。

9. 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ 的化合物(A), 与 $\text{Fe} + \text{HCl}$ 反应生成分子式为 $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ 的化合物(B); (B)和 $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ 在 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 反应生成分子式为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClN}_2$ 的(C); 在稀盐酸中(C)与 CuCN 反应生成化合物 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ (D); (D)在稀酸中水解得到一个酸 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (E); (E)用高锰酸钾氧化得到另一种酸(F); (F)受热时生成分子式为 $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ 的酸酐。试推测(A), (B), (C), (D), (E), (F)的构造式。并写出各步反应式。

第十一章 含硫和含磷有机化合物

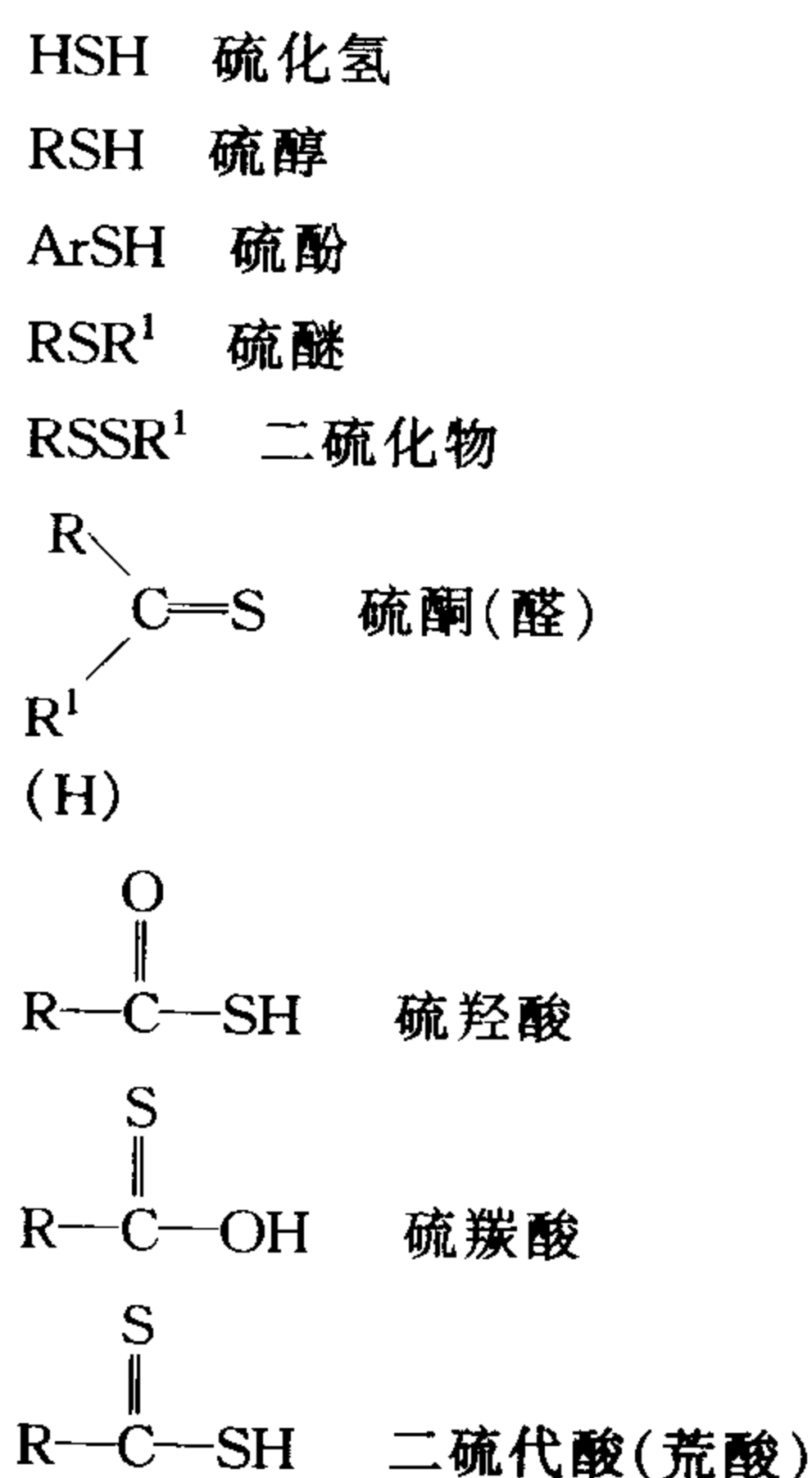
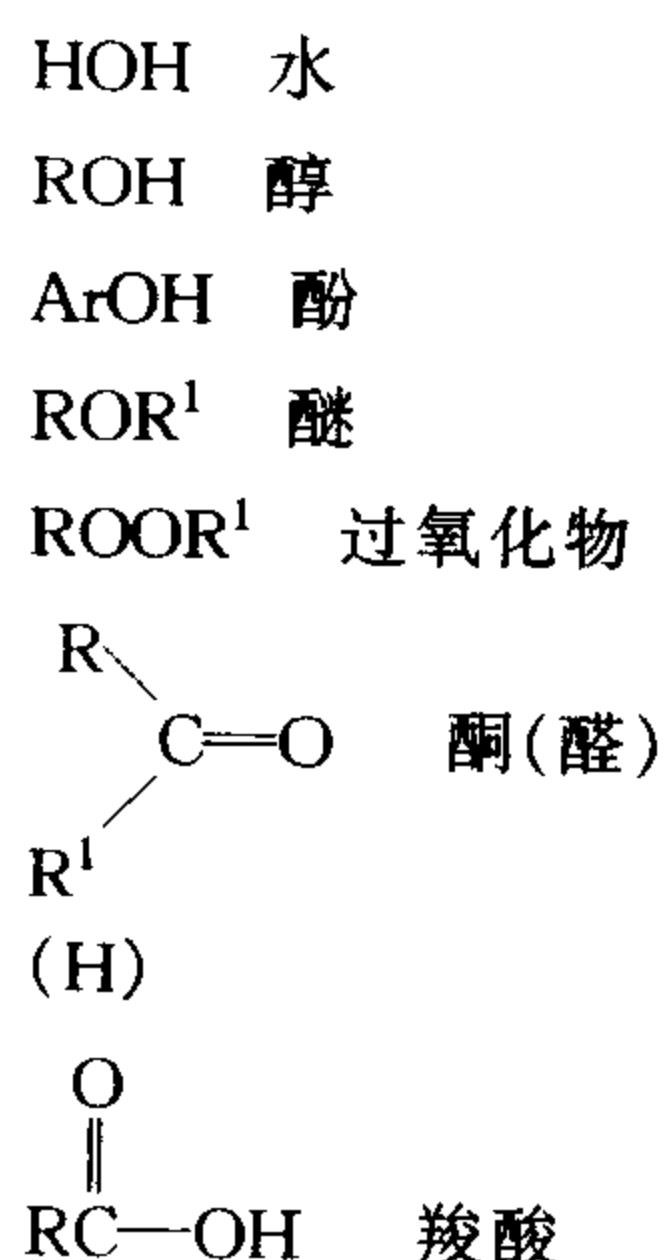
硫和磷是组成生物体内有机化合物的常见元素,很多生物化学反应都同含硫和含磷有机化合物有密切的关系。此外,许多含硫和磷的有机化合物在农药和医药方面 also 具有重要的意义。

硫和磷在元素周期表中分别与氧和氮同族,所以,含硫有机化合物和含氧有机化合物、含磷有机化合物和含氮有机化合物在结构和性质方面都有相似之处。但是,由于它们所处的周期不同,故各类化合物的结构和性质又存在着明显的差别,例如,硫有高价状态的有机化合物,氧则没有;磷有磷酸酯类化合物,而氮则没有。

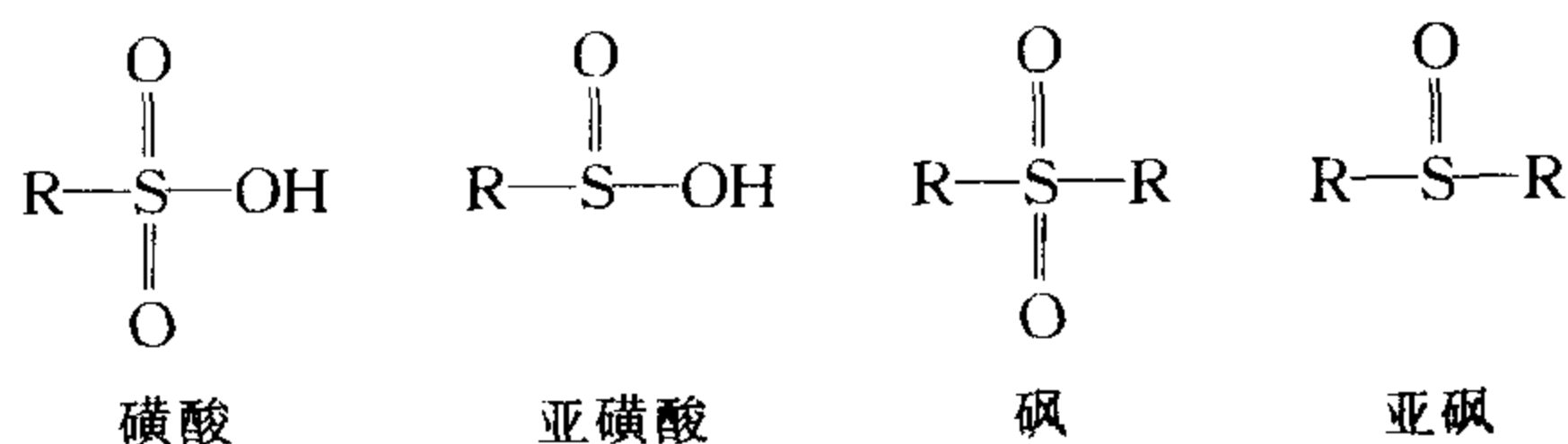
I. 含硫有机化合物

第一节 含硫有机化合物的分类和命名

硫和氧的最外层价电子构型相同(均为 s^2p^4),所以,它们都能形成两价的化合物。如果将含氧有机化合物看作是水的烃基衍生物,则两价含硫有机物可以看作是硫化氢的衍生物:

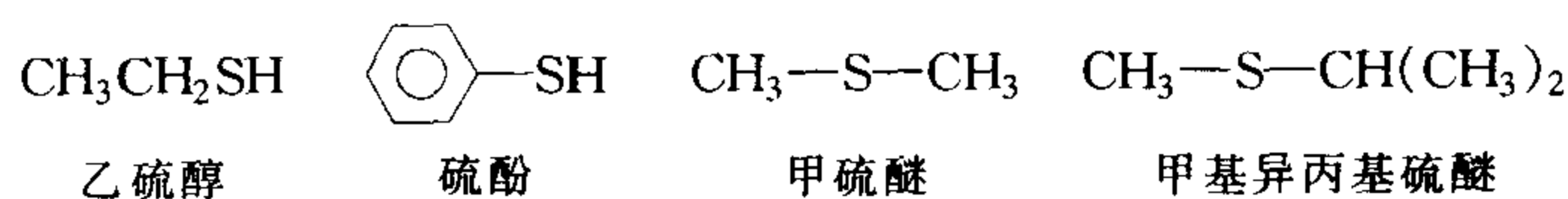


由于硫位于第三周期,所以最外电子层(M层)还有 3d 空轨道。因为 3s, 3p 和 3d 轨道的能量相差不多,故 3s 或 3p 轨道的电子受激后可以进入 3d 轨道,致使硫原子可以形成四价或六价的高价化合物。例如:

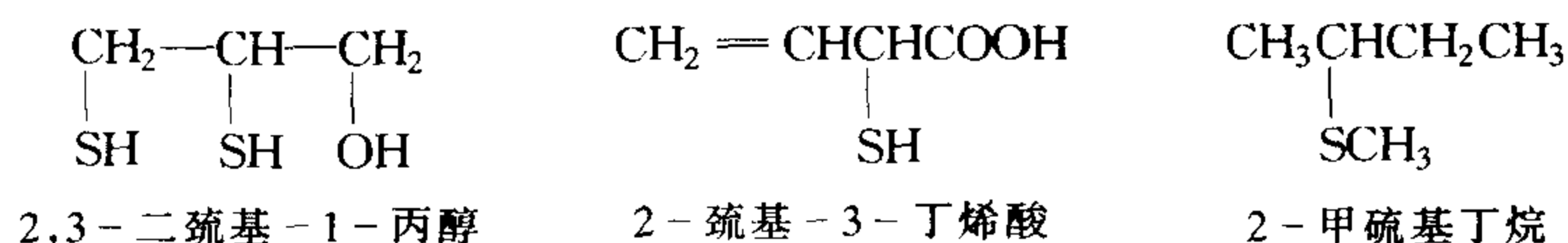


二硫化物、亚磺酸和磺酸是硫醇的氧化产物;亚砷和砷是硫醚的氧化产物。

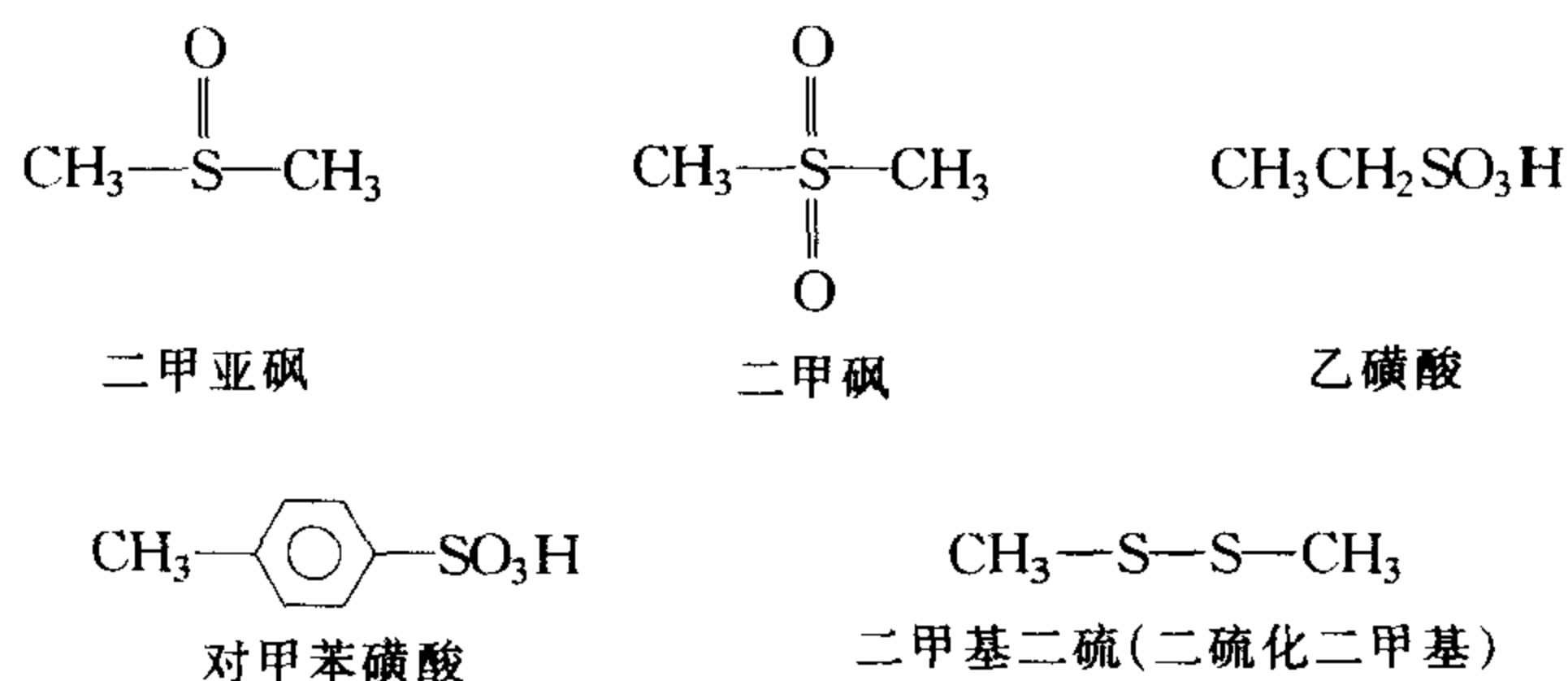
与含氧有机化合物类别相似的含硫有机化合物,命名时只需在相应的含氧有机化合物的类名前加上“硫”字即可。例如:



有时也可以—SH(巯基)等当做取代基来命名。例如:

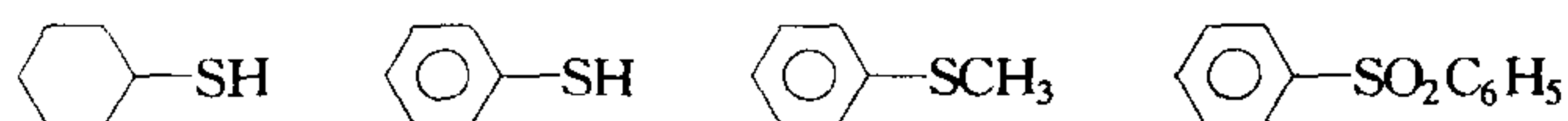


亚砷、砷和磺酸等命名时,只要在它们的类名前加上相应烃基名称就可以了。例如:



问题 11-1 写出分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ 的可能结构式,并加以命名。

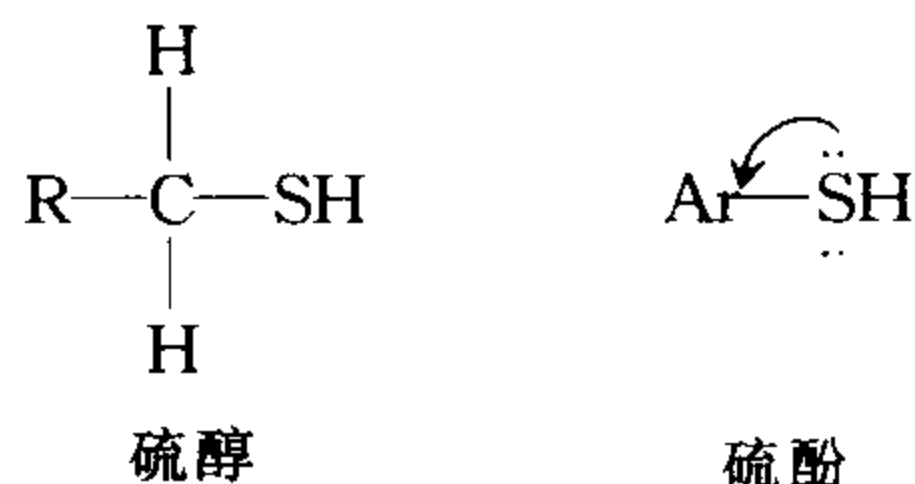
问题 11-2 写出下列化合物的类别和名称:



第二节 硫醇和硫酚

一、硫醇和硫酚的构性相关分析

下面我们仅以一元硫醇和硫酚来做硫醇和硫酚的构性相关分析。硫醇和硫酚的结构通式如下：



根据相关规则第一条,硫醇和硫酚的性质是由它们的结构决定的,而且它们的官能团(—SH基)又决定着它们的主要性质。—SH基在结构上类似于—OH基,所以硫醇和硫酚能发生一些类似于醇和酚的反应。例如,它们能与酰氯或酸酐反应,生成相应的硫代羧酸酯类等(S—H键断裂)。但是,由于巯基和羟基是两类不同的官能团,所以它们同醇和酚在化学性质上存在着明显的区别。巯基中的硫原子同氢原子和碳原子形成S—H键和S—C键时,用的价电子是M层的电子,距原子核较远,受核的束缚力较小,而羟基中氧原子的价电子是L层电子,离原子核较近,受核的束缚力大,加之硫原子的电负性又比氧原子小,所以S—H键和S—C键的可极化性比较大,容易受到进攻试剂的影响。另外,由于成键的价电子层能量相差较大,按照成键的能量相近规则(参看第一章第三节),S—H键和S—C键的相对稳定性比O—H键和O—C键要小,所以在极性溶剂中,硫醇和硫酚要比醇和酚容易解离出氢离子。换句话说,硫醇和硫酚的酸性要比相应醇和酚的酸性强。由于硫原子对其最外层的电子吸引力小,因此它很容易给出电子,甚至在弱氧化剂的作用下它就能给出电子而被氧化,特别是在电负性大的氧原子的直接进攻下,它能同氧结合生成硫的高价氧化物,例如,它们皆可氧化生成二硫化物或磺酸等。

由于硫原子的电负性小,所以硫醇和硫酚形成氢键的能力比相应的醇和酚小。另一方面,由于它们分子的偶极矩比较小,故分子的内聚力也比相应的醇和酚小。因此,硫醇和硫酚的熔、沸点一般都比相应的醇和酚的熔、沸点要低得多。

二、物理性质

低级硫醇有毒,且具有极难闻的臭味,例如,乙硫醇在空气中的浓度达到 $10^{-11}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,即能为人所察觉。随着相对分子质量的增大,臭味逐渐减弱。硫

醇的沸点比相应醇低得多,例如,乙醇的沸点为 78.4℃,而乙硫醇的沸点则为 35.1℃。同时它们也难溶于水而易溶于有机溶剂。

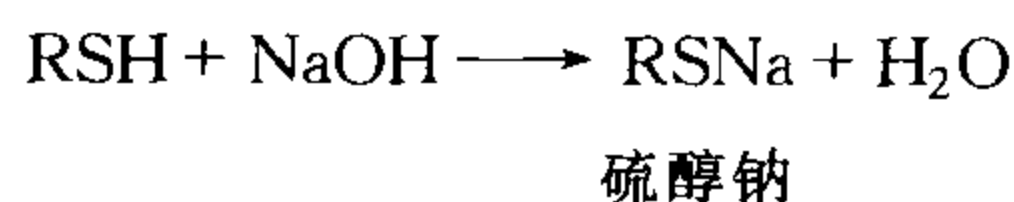
表 11-1 列出了某些硫醇和硫酚的主要物理常数。

表 11-1 几种有机硫化合物的主要物理常数表

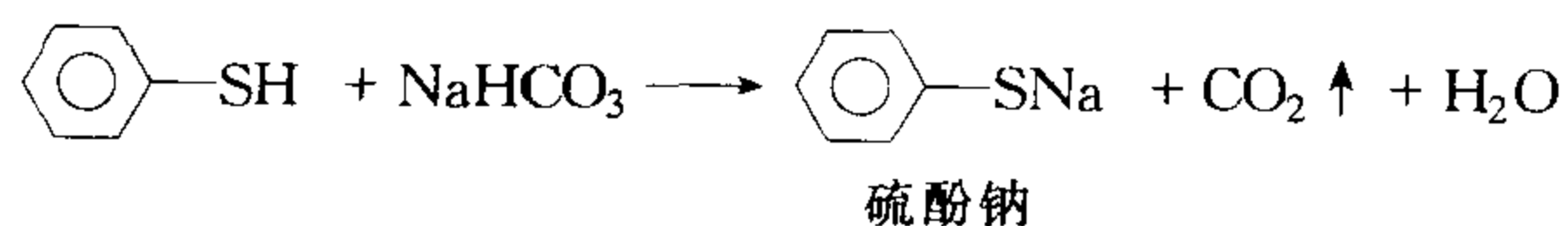
化合物	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})	溶解度/g·(100g 水) ⁻¹	pK _a
甲硫醇	-121	5.96	0.896 ^{0℃}	溶	10.70
乙硫醇	-147	35.1	0.839	1.5	10.50
丙硫醇	-112	67.8	0.836 ^{$\frac{25℃}{4}$}	微溶	
丁硫醇	-116	97.8	0.837 ^{$\frac{25℃}{4}$}	微溶	
苄基硫醇				9.43	
甲硫醚	-98.3	37.3	0.846 ^{$\frac{21℃}{4}$}	不溶	
乙硫醚	-103.3	92.1	0.837	不溶	
苯硫酚	-14.9	169.5	1.074 ^{$\frac{25℃}{4}$}	不溶	6.50

三、化学性质

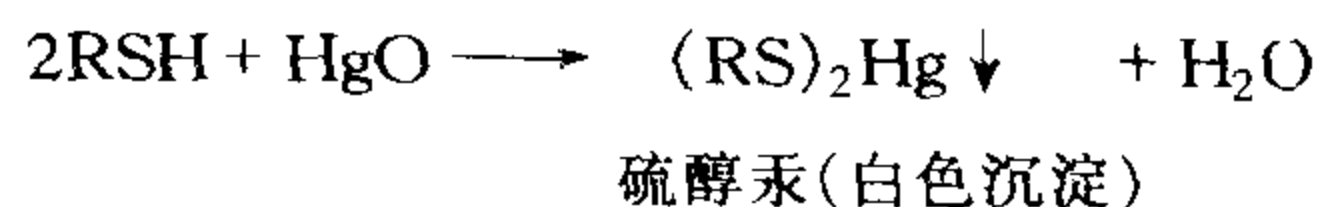
1. 酸性和成盐反应 硫醇和硫酚都显酸性。硫醇的酸性比相应的醇强,但比硫酚弱,故它只能同强碱反应:



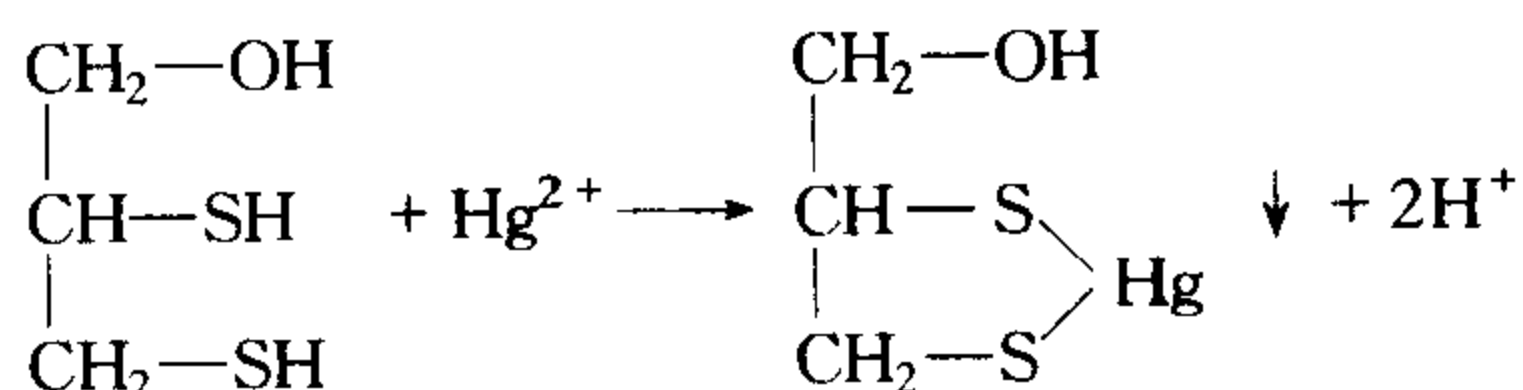
苯硫酚的酸性(pK_a=6.5)比苯酚的酸性(pK_a=9.96)强得多,它的解离常数同碳酸的第一解离常数(pK_{a1}=6.37)大小差不多,所以硫酚可以溶于碳酸氢钠溶液中:



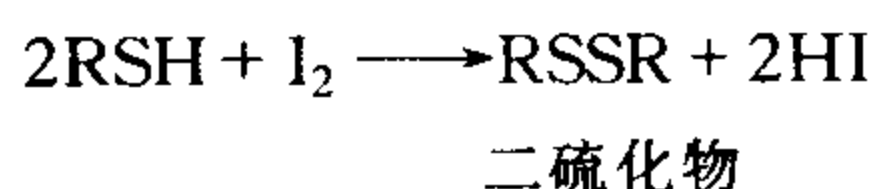
硫醇和硫酚皆能同重金属铅、汞、铜、银等的氧化物作用,生成难溶化合物:



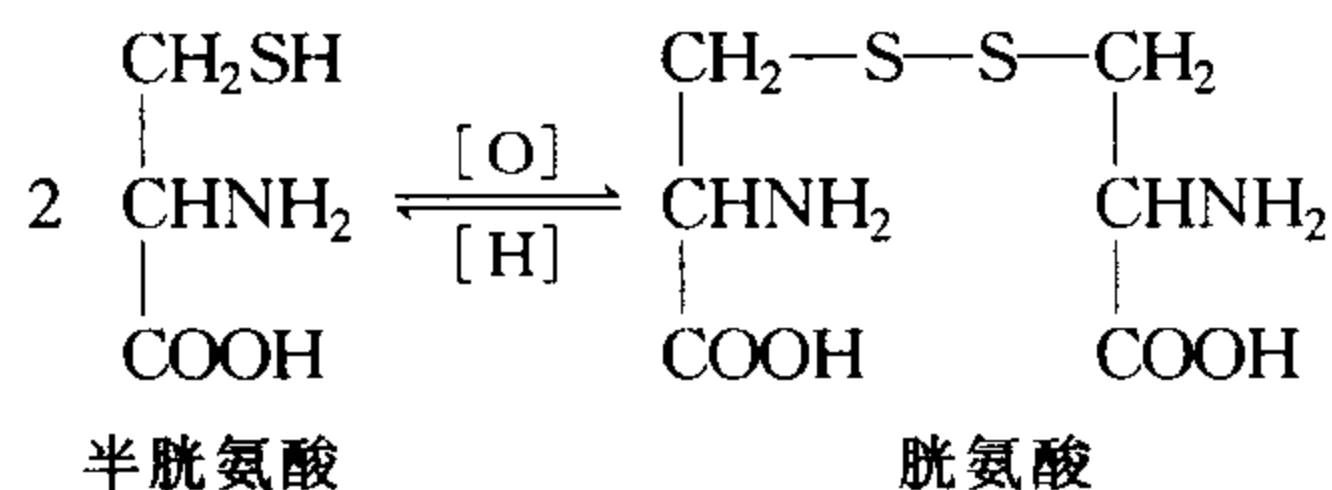
许多重金属盐能引起人畜中毒,其原因是这些重金属离子能与体内蛋白质和某些酶中的巯基结合,使蛋白质结构发生破坏和使酶失去活性。医疗上利用硫醇能与重金属离子形成配合物或不溶性盐的性质,把它们用做解毒剂,例如,2,3-二巯基-1-丙醇就是常用的一种硫醇解毒剂(俗称巴尔 BAL),它可以与重金属离子形成稳定的配合物,从尿中排出,从而消除了重金属离子对体内蛋白质和酶的破坏作用。例如:



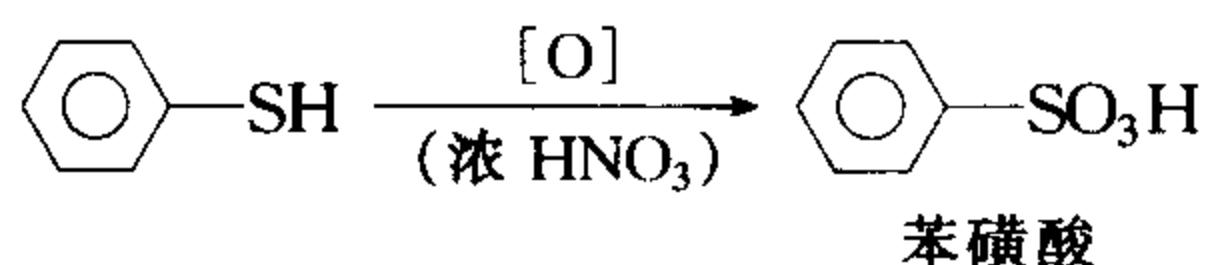
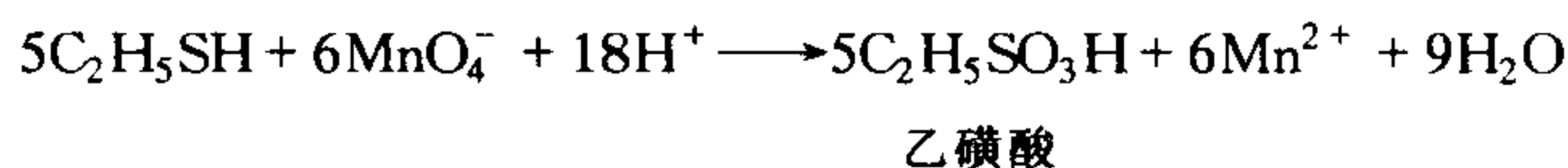
2. 氧化反应 硫醇和硫酚都容易被氧化,像碘、过氧化氢,甚至空气中的氧都能将它们氧化,生成二硫化物:



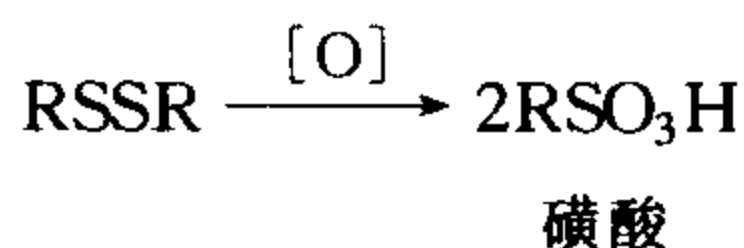
如果采用标准碘溶液,上述反应可用来测定硫醇的含量。生成的二硫化物用还原剂(如锌粉和酸)又可将其还原成硫醇。硫醇与二硫化物之间的氧化还原反应是生物体内十分重要的转化过程,例如,蛋白质中的胱氨酸与半胱氨酸之间就存在着这种转化:



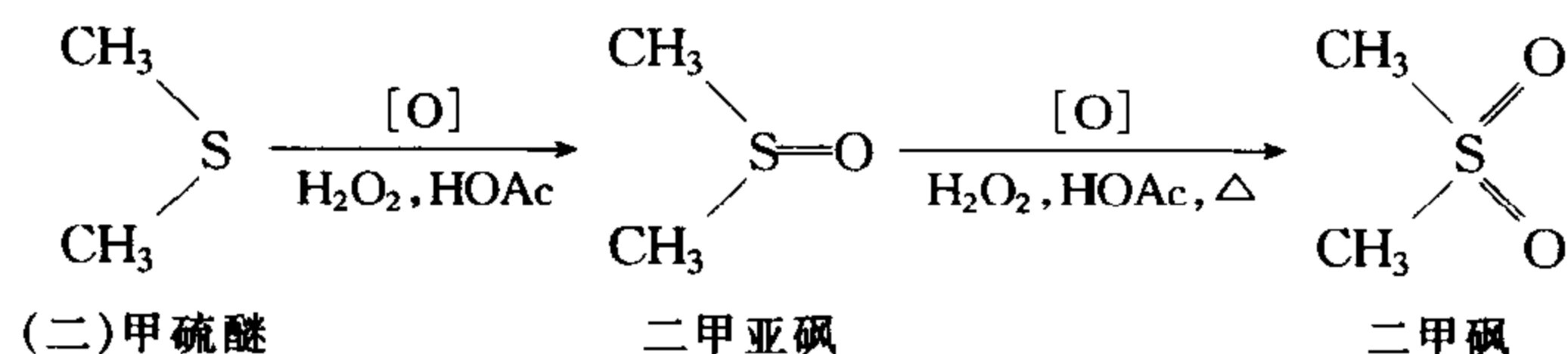
硫醇和硫酚在高锰酸钾或硝酸等强氧化剂作用下能生成磺酸,例如:



二硫化物在强氧化剂作用下,也能被氧化成磺酸:



硫醚也可以被氧化为高价含硫化合物,例如,在等物质的量的过氧化氢作用下,硫醚被氧化成亚砷,如用过量的过氧化氢则进一步被氧化成砷:



二甲亚砷(DMSO)是无色液体,沸点 100℃(分解)。它是一种极有用的溶剂,既能溶解有机物,又能溶解无机物。

问题 11-3 试比较丙醇和丙硫醇如下性质：

(1) 缔合能力 (2) 水溶性 (3) 酸性 (4) 与氧化剂的反应

第三节 磺 酸

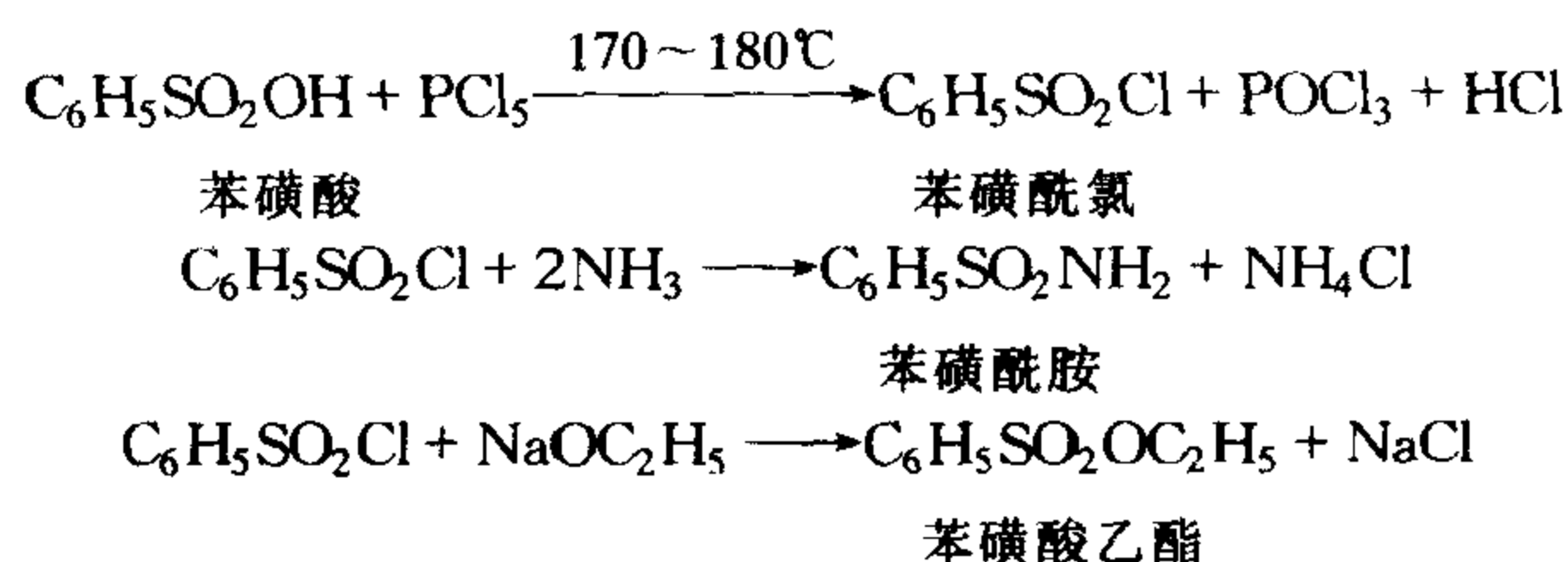
磺酸可以看作是硫酸分子中的一个羟基被烃基取代后的生成物。它不同于硫酸氢酯(ROSO_3H), 在它的分子中, 硫原子直接同烃基的碳原子相连。

一、物理性质

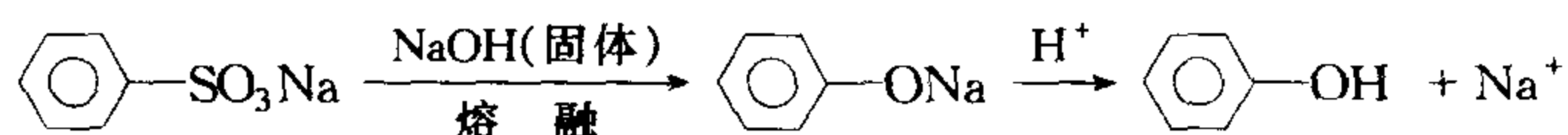
磺酸是强酸性固体, 吸湿性很强, 易溶于水, 难溶于极性小的有机溶剂。其钠盐和钙盐在饱和食盐水中的溶解度较低, 因此, 通常都以其盐的形式分离纯化。烷基化的芳香族磺酸钠是合成洗涤剂的主要成分。

二、化学性质

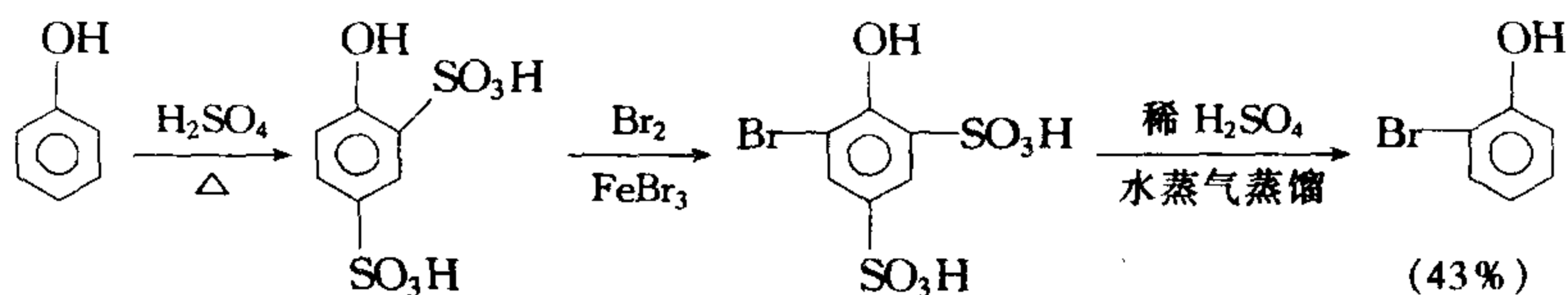
1. 羟基的取代反应 磺酸中的羟基可以被卤素、氨基、烷氧基等取代, 生成磺酰卤(RSO_2X)、磺酰胺(RSO_2NH_2)以及磺酸酯类(RSO_3R^1)等化合物。例如:



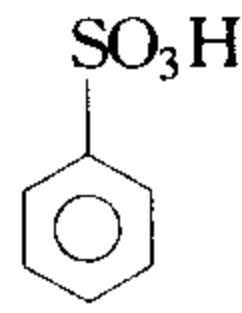
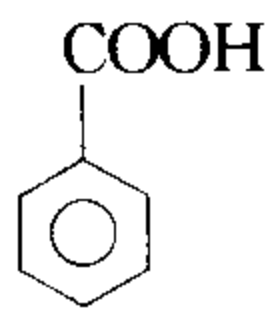
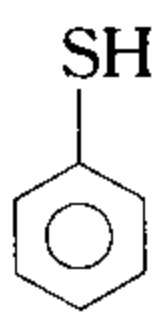
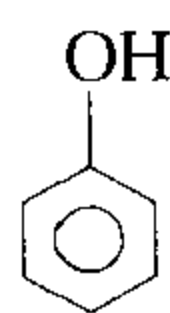
2. 磺酸基的取代反应 磺酸基是一个良好的离去基团, 可以被 H , $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ 等多种基团所取代。例如, 工业上利用苯磺酸同氢氧化钠熔融制造苯酚的反应就是用羟基取代磺酸基:



用 H 取代磺酸基实际上是芳香烃磺化反应的逆反应, 在有机合成上可以利用此反应来除去化合物中磺酸基。例如, 以苯酚制备邻溴苯酚时, 不能直接采取溴代法, 但可以通过先磺化再溴代, 然后脱去磺酸基的方法来制备:



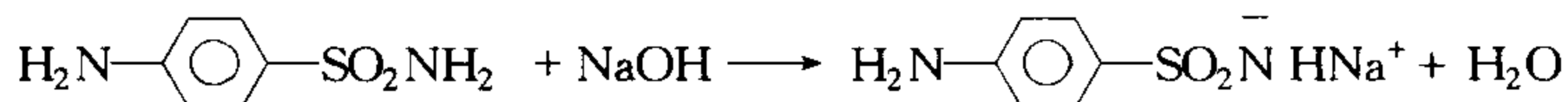
问题 11-4 试排列下列化合物的酸性强弱顺序：



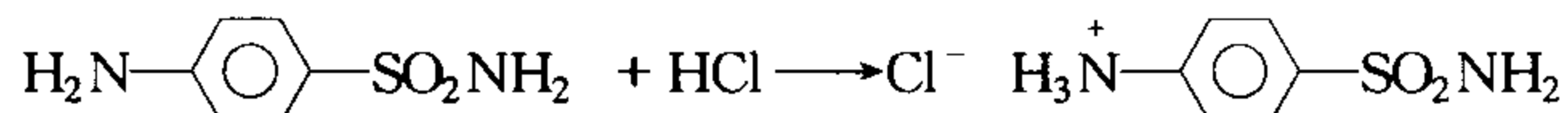
第四节 磺胺类药物

磺胺类药物是指对氨基苯磺酰胺(简称磺胺)及其衍生物。它们对链球菌和葡萄球菌具有强烈的抑制作用。

磺胺($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$)是白色晶体,难溶于水。在它的分子中有两个性质各异的氨基:即磺酰氨基和苯环上的氨基。在磺酰氨基中由于氨基受苯磺酰基的影响,氨基上的氢呈酸性,可同碱反应生成盐:

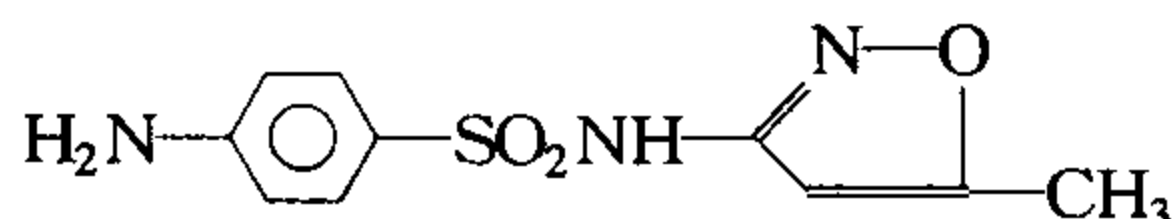


苯环上的氨基仍然呈碱性,所以可以同酸反应生成盐:



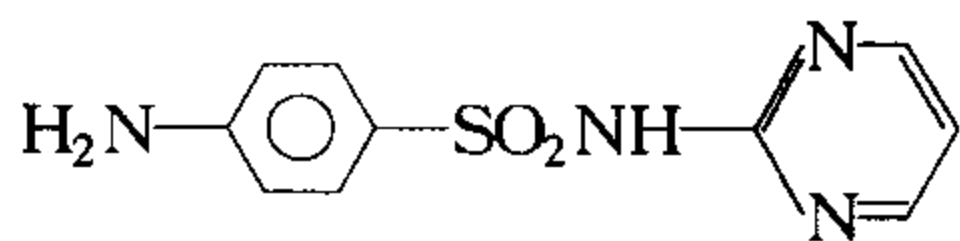
因此磺胺是一个两性化合物。

磺胺类药物的种类很多,但疗效较好、副作用较小的只有少数。随着抗生素类药物的问世,磺胺类药物的产量相继减少。目前常用的磺胺药物有以下几种:

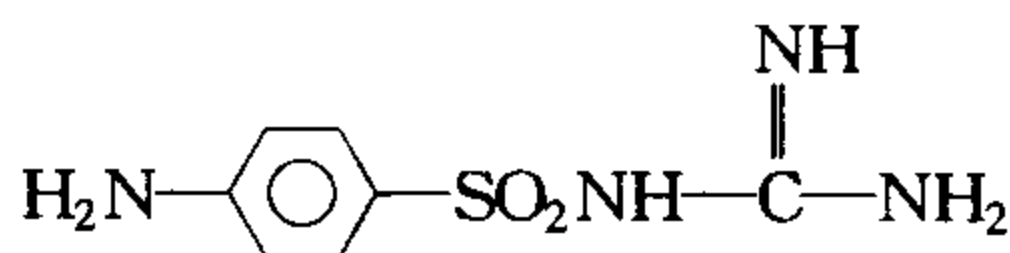


磺胺甲基异恶唑(SMZ),商品名叫新诺

明,治疗各种炎症。



磺胺嘧啶(SD),治疗脑膜炎,肺炎。



磺胺胍(SG),治疗肠炎,细菌性痢疾。

在农业上,对氨基苯磺酸钠(敌锈钠)或对氨基苯磺酸钙用于防治小麦条锈病。

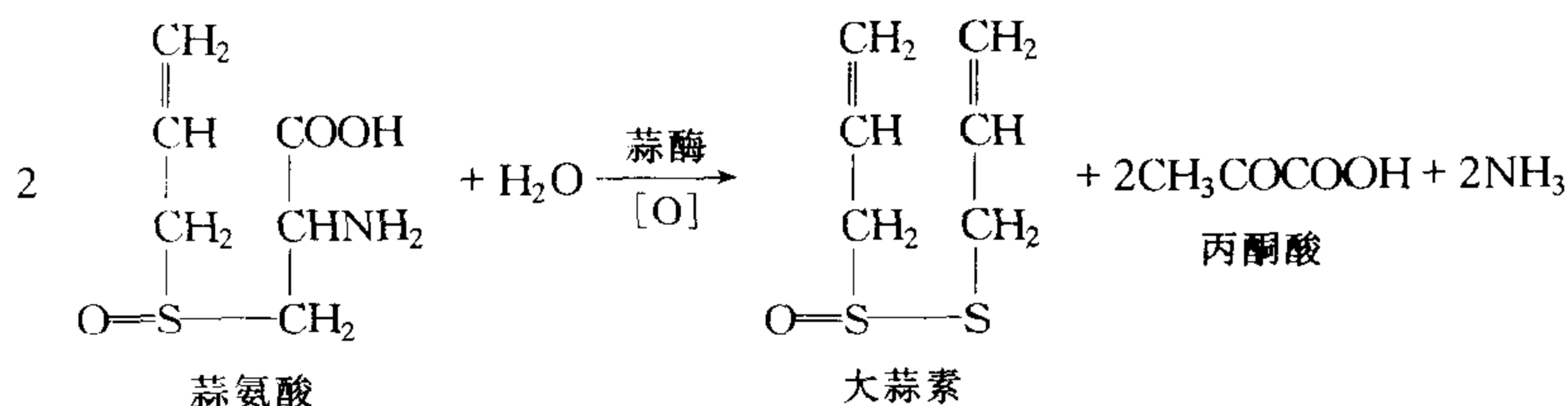
第五节 有机硫杀菌剂

许多含硫有机化合物在农业上被广泛地应用于植物病害的防治,它们总称

为有机硫杀菌剂。现举例介绍如下：

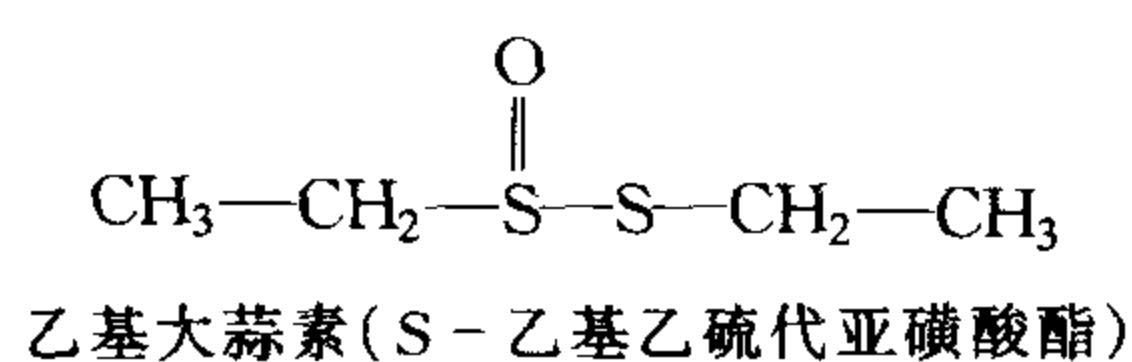
一、大蒜素及其类似物

大蒜中含有一种有机硫化合物叫蒜氨酸。蒜氨酸本身无抗菌活性,但当大蒜的组织被破坏时,蒜氨酸在酶的作用下,分解成具有杀菌作用的大蒜素。大蒜的气味就是大蒜素产生的,其反应过程可表示如下:



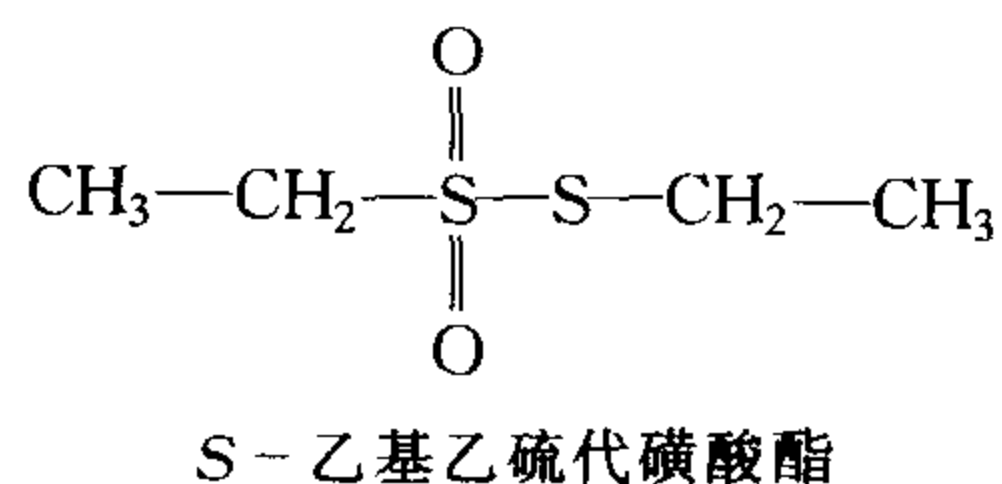
大蒜素是油状液体,难溶于水,可溶于乙醇或乙醚。主要用于防治痢疾和小麦锈病、瓜果霜霉病等。

大蒜素是一个硫代亚磺酸酯($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{S}-\text{R}$),由于分子中含有两个不饱和的烯丙基,所以性质不稳定。人工合成的大蒜素类似物——乙基大蒜素,是一个较稳定的化合物,且具有良好的杀菌效能,其分子结构如下:



纯粹的乙基大蒜素是无色油状液体,易挥发,具有大蒜味。含 10% 的乙基大蒜素的醋酸溶液称为“抗菌剂 401”,可防治马铃薯腐烂病,棉花枯萎病和小麦锈病等。

乙基大蒜素氧化生成相应的硫代磺酸酯,商品名称叫做“抗生素 402”,其结构式如下:



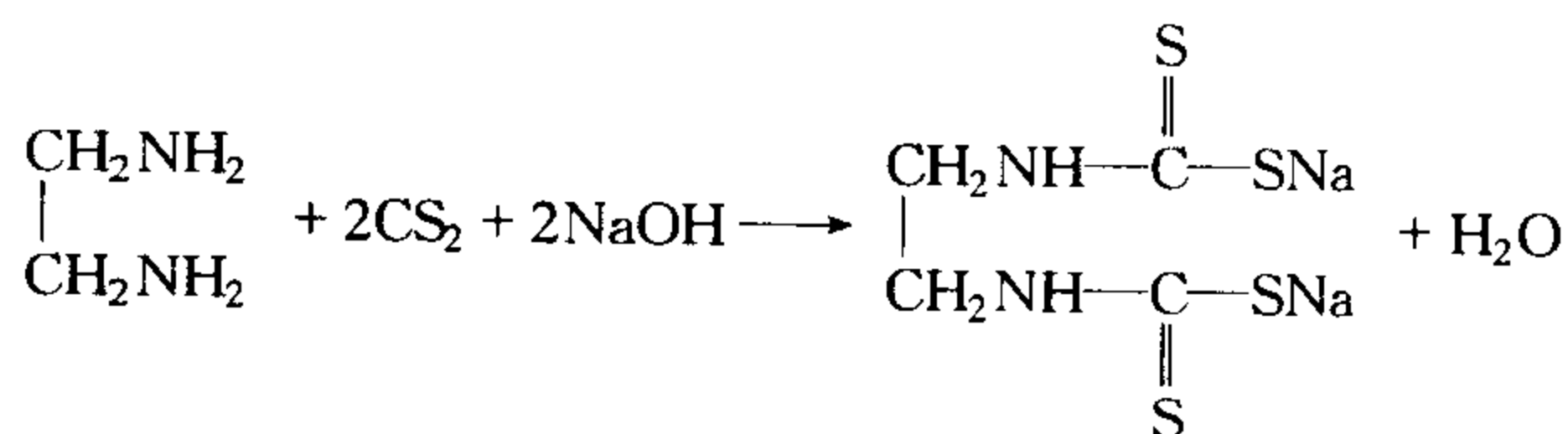
“402”与乙基大蒜素具有相同的杀菌作用,商业上常把它制成 70% 的乳油出售。

二、代森类杀菌剂

代森类(即 1,2-亚乙基双二硫代氨基甲酸盐类)杀菌剂是一类安全的广谱

性杀菌剂。它对麦类的各种锈病、霉病,瓜果类霜霉病,薯类的软腐病等皆有极强的抑制作用。

二硫代氨基甲酸 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}\text{C}-\text{SH}$ 是很不稳定的化合物,但是二硫代氨基甲酸盐却是稳定的化合物。若将乙二胺、二硫化碳和氢氧化钠一起反应,即可得到 1,2-亚乙基双二硫代氨基甲酸钠,即代森钠:



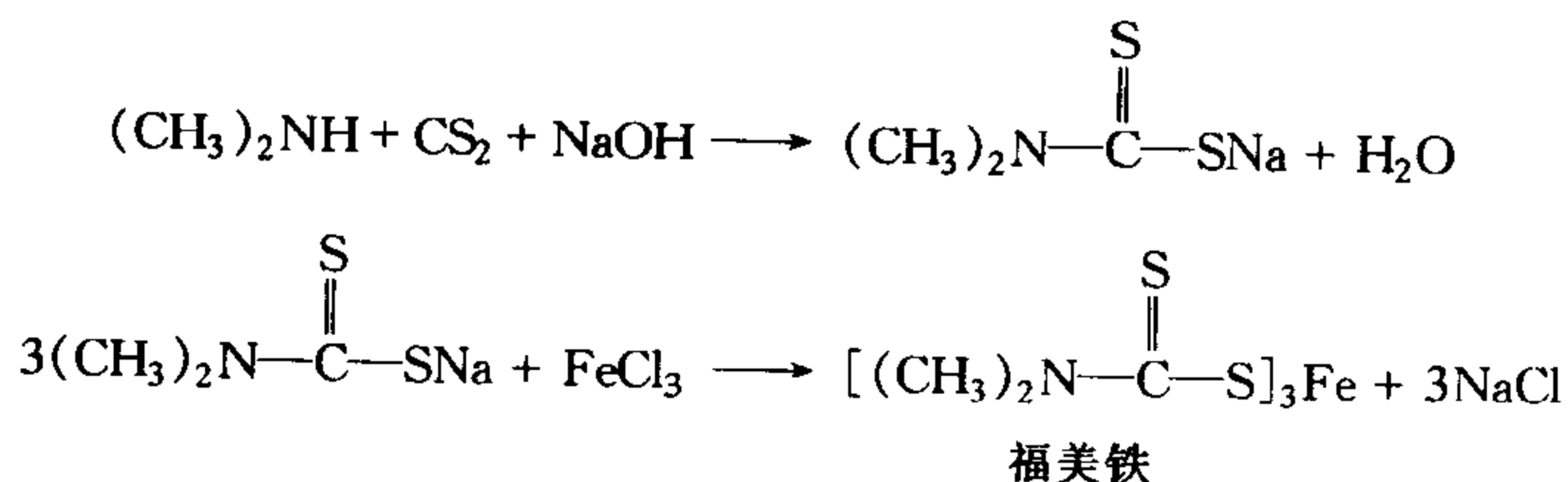
1,2-亚乙基双二硫代氨基甲酸钠

式中“ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ”基称做 1,2-亚乙基(或乙撑)。

如果将代森钠同氯化锌或氯化锰反应,则得到代森锌或代森锰,它们比代森钠有更好的杀菌力。如果将代森锰与硫酸锌反应便得到代森锰锌。代森锰锌系灰黄色无臭粉末,不溶于水和大多数有机溶剂,熔化(136°C)前分解,其防治效果与代森锰、代森锌相仿,但药害更小。广泛用于蔬菜、果树、花卉、粮食及其它经济作物,防治由藻菌纲、半知菌所引起的霜霉病、斑病、疫病、赤霉病等。

三、福美类杀菌剂

福美类杀菌剂也是属于二硫代氨基甲酸类杀菌剂,这类杀菌剂中,目前应用最多的是福美铁和福美锌。福美铁的制法如下:

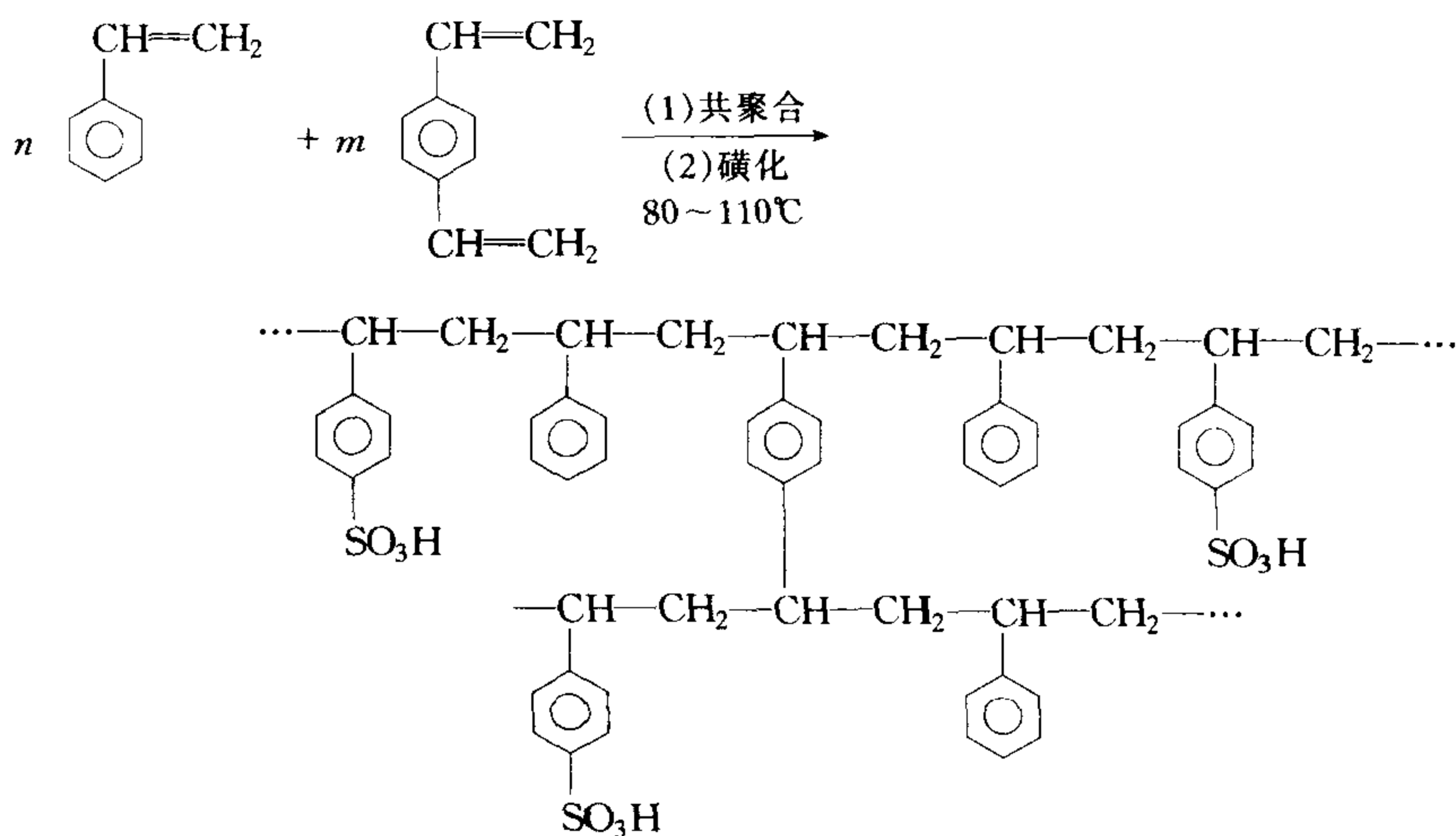


福美铁主要用于防治稻瘟病、纹枯病、瓜果的炭疽病、锈病、缩叶病和烟草的青霉病等。福美锌主要用于防治蔬菜的霜霉病,瓜果的炭疽病、白粉病和稻瘟病等。

问题 11-5 写出代森锰、福美锌的结构式和化学名称。

第六节 离子交换树脂

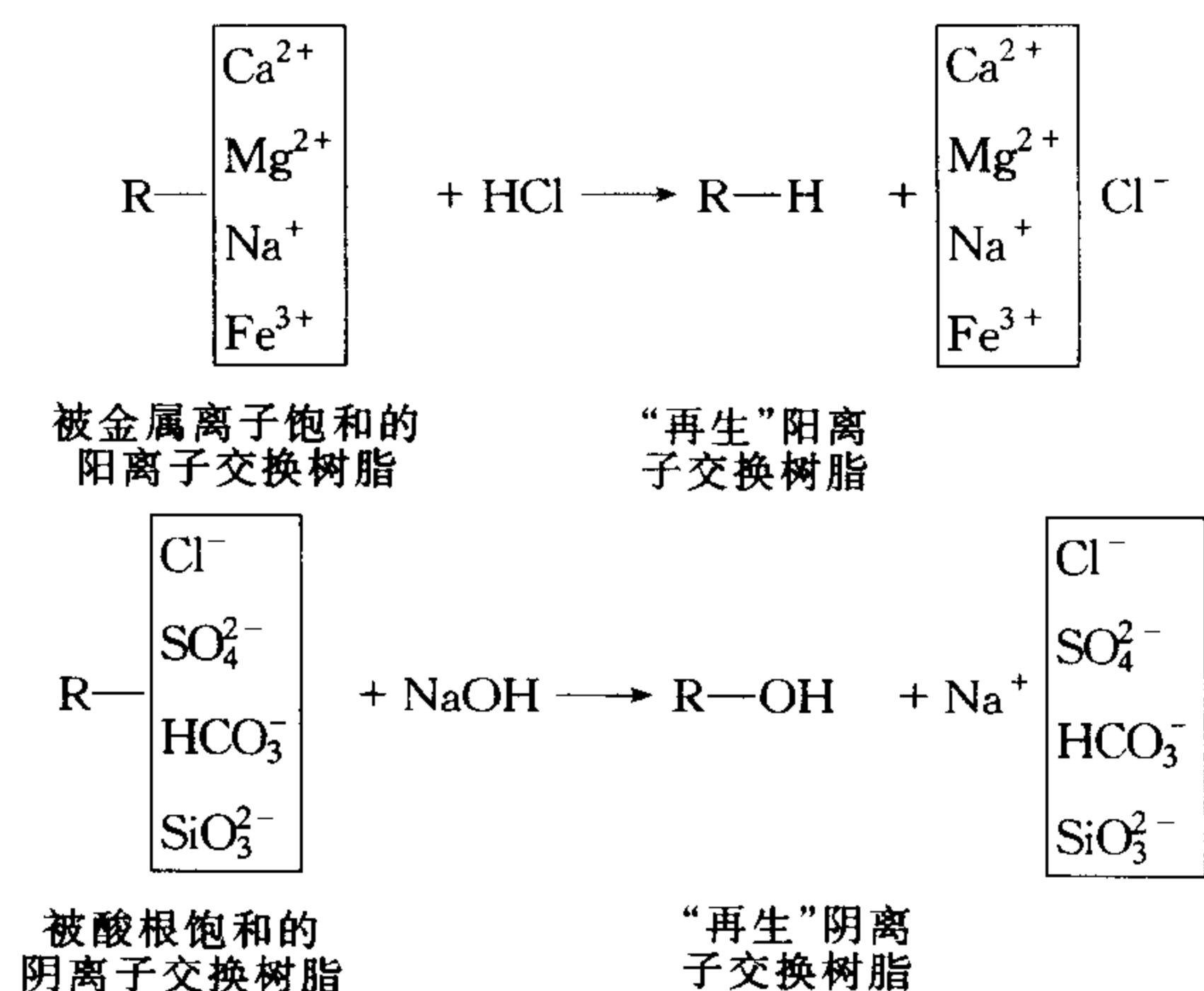
离子交换树脂是一类能同溶液中的阳离子或阴离子进行离子交换的高分子化合物。它们的性质极为稳定,一般不溶于酸、碱、水和各种有机溶剂。目前常用的是苯乙烯型离子交换树脂。其制备方法是:先将苯乙烯与二乙烯苯在引发剂存在下进行共聚合,得到的聚合物再进行亲电取代,以引进某些活性基因,例如,在苯环上引入 $-\text{SO}_3\text{H}$,即得到强酸性阳离子交换树脂:



磺酸基在溶液中离解出氢离子,氢离子与溶液中的金属阳离子进行交换后,金属离子被固定在磺酸基上,从而达到除去金属离子的目的。

如果在树脂中引入碱性基团 $-\text{NR}_3^+\text{OH}^-$,则该树脂可与水中的阴离子(如 Cl^-)进行交换。由于季铵碱是强碱,所以此种树脂称做强碱性阴离子交换树脂。

利用强酸性树脂除去水中的阳离子,再用强碱性树脂除去水中的阴离子后,就可以得到不含离子的去离子水。这种方法广泛应用于海水淡化及实验室和工厂的水处理中。当离子交换树脂已被所交换的离子饱和后将失去交换能力,但可用“再生”的方法恢复其活性,即用酸处理阳离子树脂;用碱处理阴离子树脂。经“再生”后的树脂可继续使用。其再生过程如下图所示:



苯乙烯型离子交换树脂一般制成球珠状。它的表面积大,耐压性好,装贮量多,不易碎裂,溶胀度均匀和对液体流速阻力小,故应用广泛。

除强酸型和强碱型离子交换树脂外,还有弱酸型、弱碱型、氧化还原型、螯合型等离子交换树脂,通常根据不同的用途选用不同类型的树脂。

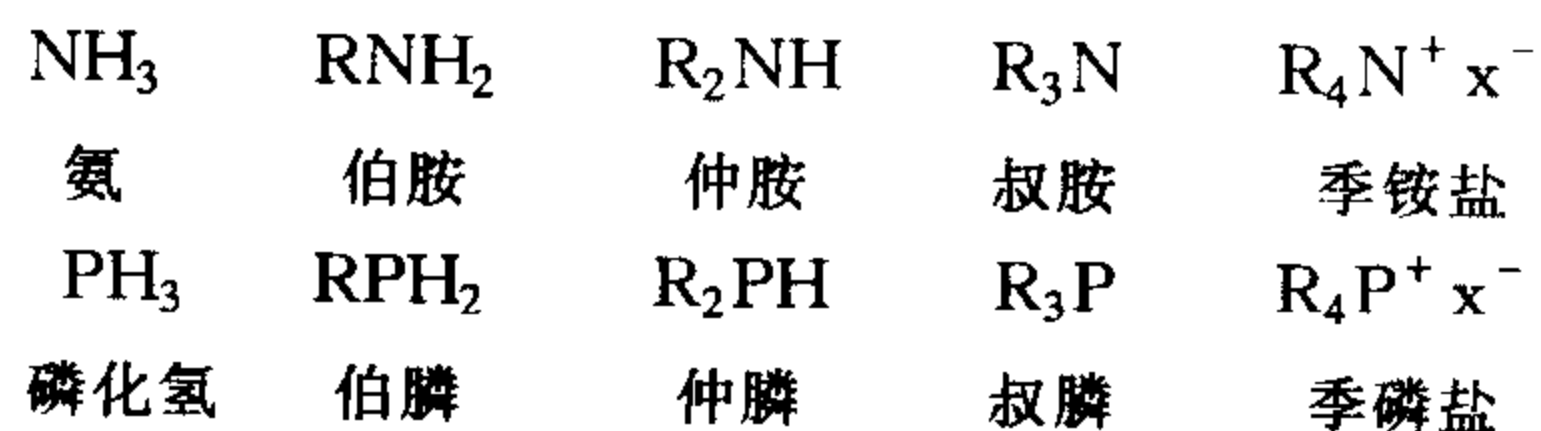
离子交换树脂除了净化水和淡化海水外,还可用于糖液和抗生素的提纯,金属的提取和回收,以及氨基酸的分离等等。

II. 含磷有机化合物

含磷有机化合物广泛存在于动植物体内,其中有些化合物是核酸和磷脂等的重要组成成分。它们是维持生命和生物体遗传不可缺少的物质。有些含磷化合物在工业上用作增塑剂、聚氯乙烯的稳定剂和稀有金属的萃取剂等。在农业上,许多含磷有机化合物用作杀虫剂、杀菌剂和植物生长调节剂等,它们现在已成为一类极为重要的农药。

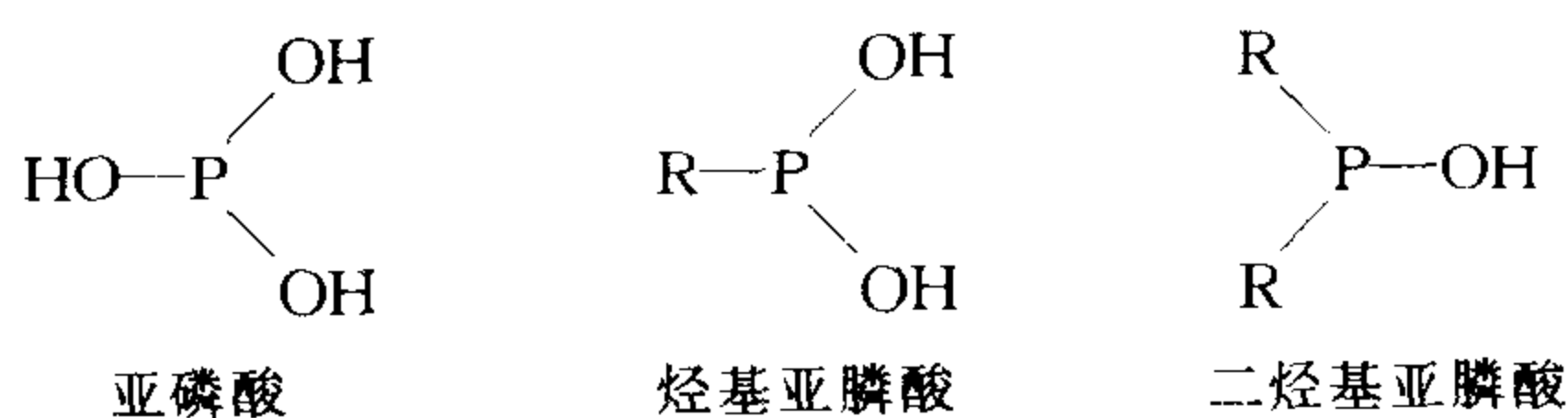
第七节 含磷有机化合物的分类和命名

磷和氮在元素周期表中同属第V主族,外层价电子具有相同的构型(s^2p^3),所以它们都能形成三价化合物:

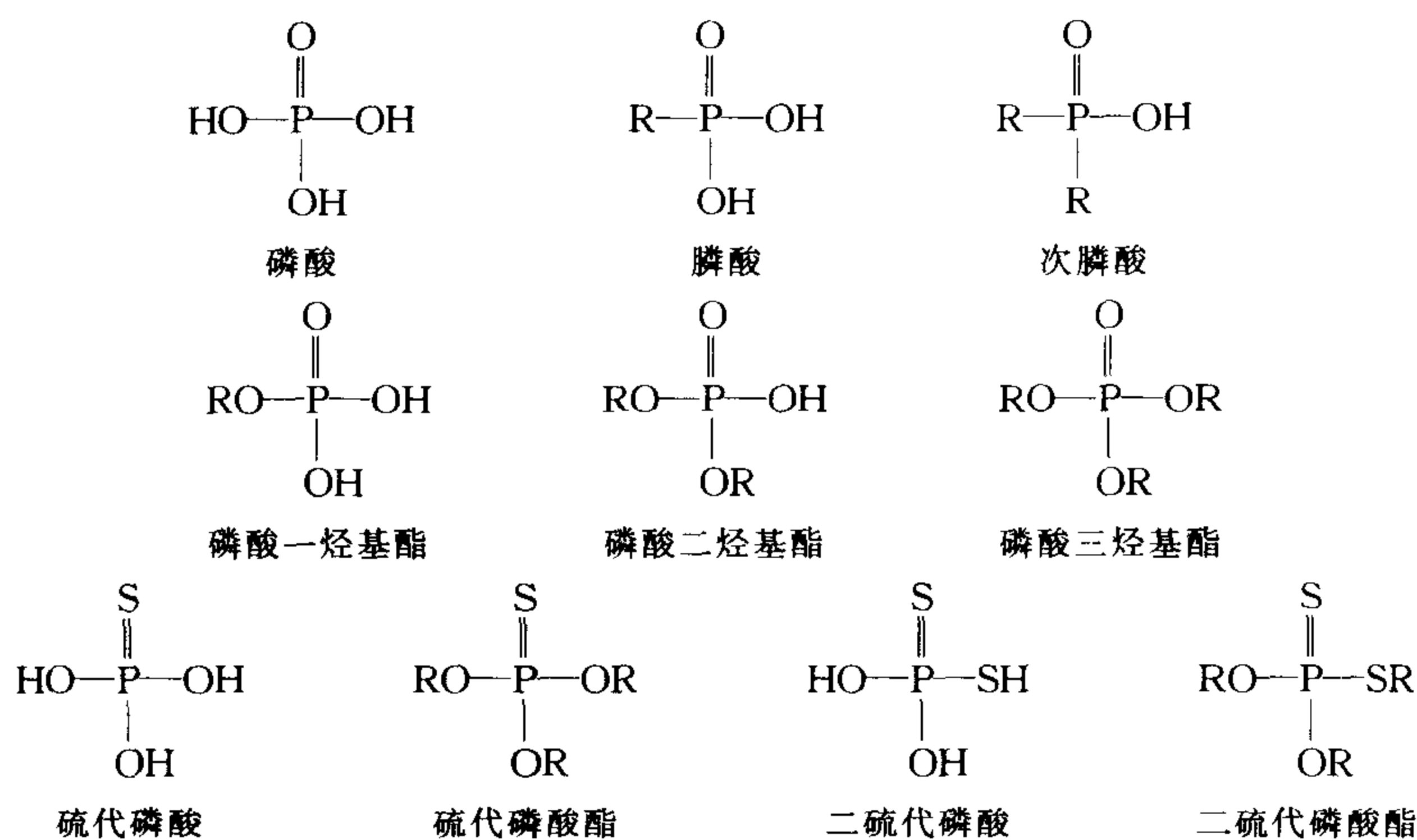


膦是指分子中含有 C—P 键的有机化合物。

与氮不同的是,磷的三价化合物除膦外,还有亚膦酸类。亚膦酸类化合物可以看作是亚磷酸分子中的羟基被烃基取代的产物,例如:



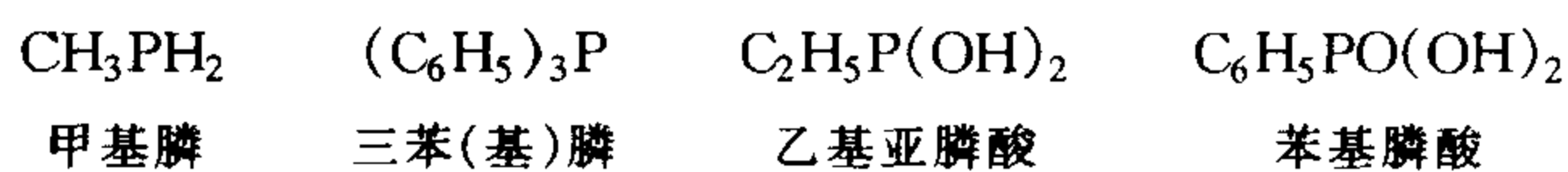
另外,由于磷位于第三周期,最外电子层存在 3d 空轨道,所以磷原子还有利用 3d 空轨道的成键能力,可与其它原子(如 O, S 等)形成五价磷的化合物。例如:



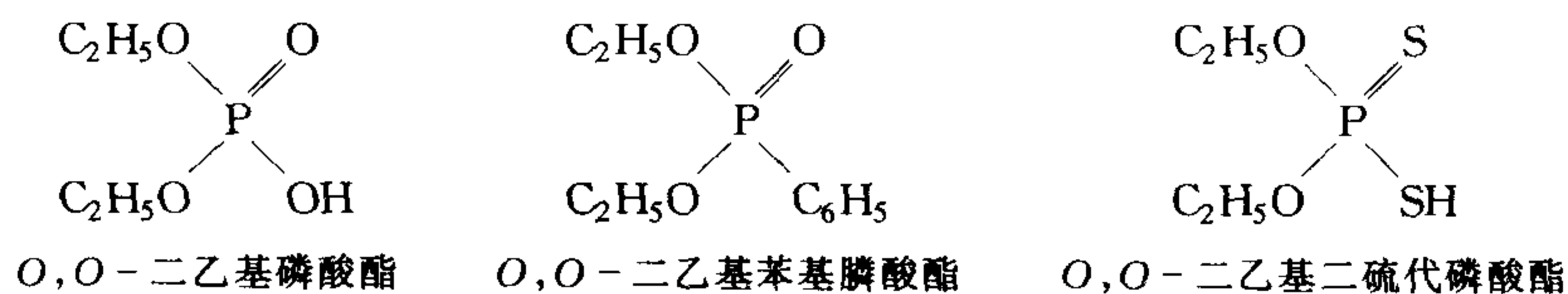
膦酸和次膦酸可以看作是磷酸分子的羟基被烃基取代后的产物。而磷酸酯是磷酸和醇的酯化产物,它们分子中不含 C—P 键。硫代磷酸酯和二硫代磷酸酯分别是硫代磷酸和二硫代磷酸同醇生成的酯。

含磷化合物的命名比较简单,其方法为:

1. 膦、亚膦酸和膦酸的命名是在相应的类名前加上烃基的名称。例如:

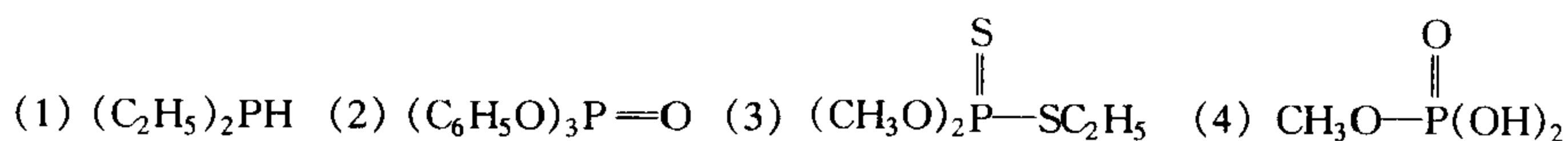


2. 磷酸酯类,凡含氧酯基都用前缀 O—烃基表示。例如:



由于有机磷农药的名称十分冗长,读起来很不方便,故习惯上常使用商品名称。

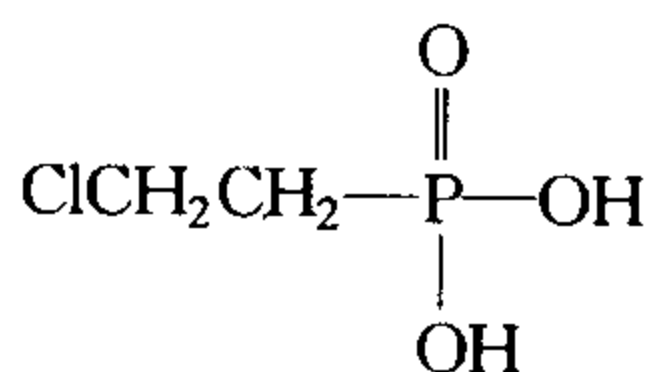
问题 11-6 命名下列化合物:



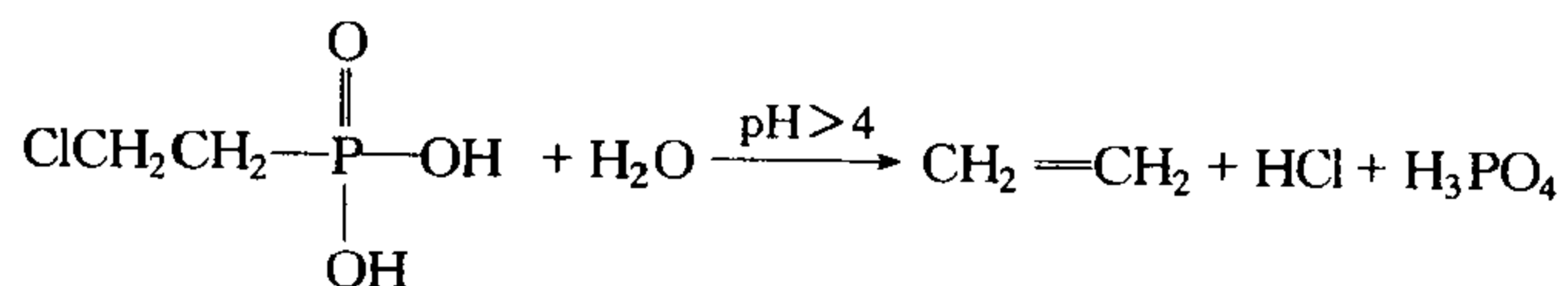
第八节 膦酸和膦酸酯类化合物

一、乙烯利

化学名称为 2-氯乙基膦酸,结构式为



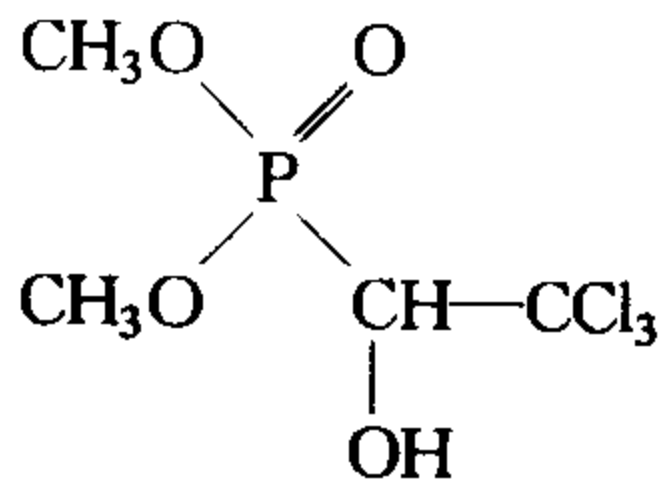
乙烯利为无色针状晶体,熔点为 75°C ,易溶于水和乙醇。目前,它是农业上广泛使用的植物生长调节剂,它的生理活性主要是在生物体内分解放出乙烯产生的。在 $\text{pH} < 4$ 的条件下,乙烯利比较稳定;当 $\text{pH} > 4$ 时,它逐渐分解放出乙烯。



乙烯利被植物吸收后,输送到茎、叶和花果等组织中。由于一般植物细胞的 pH 都在 4 以上,所以乙烯利在植物各组织中会逐渐分解,放出乙烯。乙烯利在我国广泛应用于促进橡胶树的产胶,烟草的催黄,水果和蔬菜的催熟,以及瓜果早期多开雌花等方面。

二、敌百虫

化学名称为 *O,O*-二甲基-(1-羟基-2,2,2-三氯乙基)膦酸酯,结构式为



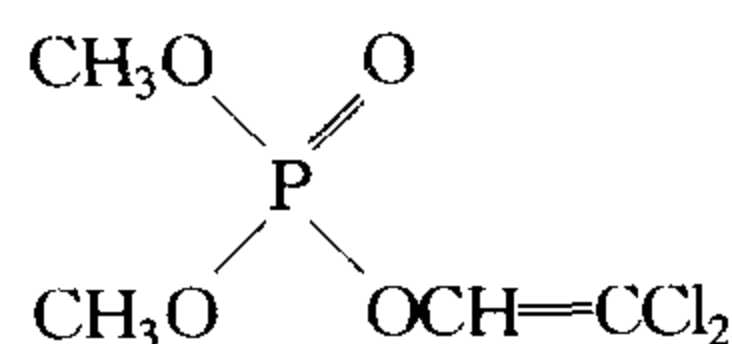
敌百虫为无色晶体,熔点 81°C ,易溶于水和多种有机溶剂。在酸性条件下稳定,在碱性条件下分解。

敌百虫是一个高效低毒的磷酸酯类杀虫剂,应用范围广泛。它对昆虫有胃毒和触杀作用,常用于防治鳞翅目、双翅目、鞘翅目等害虫。因为敌百虫对哺乳动物的毒性很低,故可用于防治家畜体内外的寄生虫,同时,它也是一个很好的灭蝇剂。

第九节 磷酸酯类和硫代磷酸酯类化合物

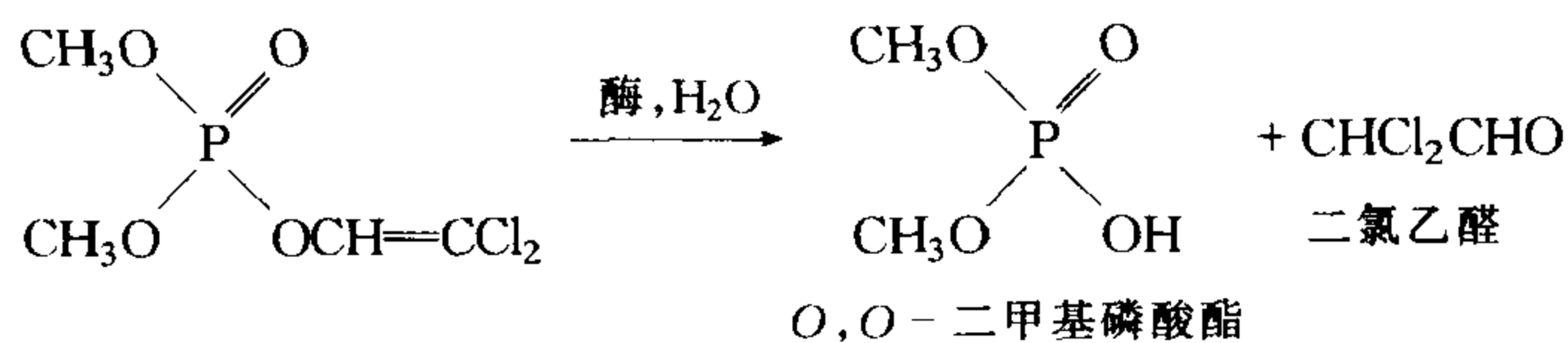
一、敌敌畏

化学名称为 O,O -二甲基- O -(2,2-二氯乙烯基)磷酸酯,其结构式为



敌敌畏是无色油状液体,挥发性很强,微溶于水和多种有机溶剂。它是一个具有触杀、胃毒和熏蒸作用的杀虫剂,杀虫范围广,作用快。在农业上,主要用于防治刺吸口器害虫和各种潜叶害虫等。由于它对人畜毒性较大,所以在使用和贮运时都必须注意防护。

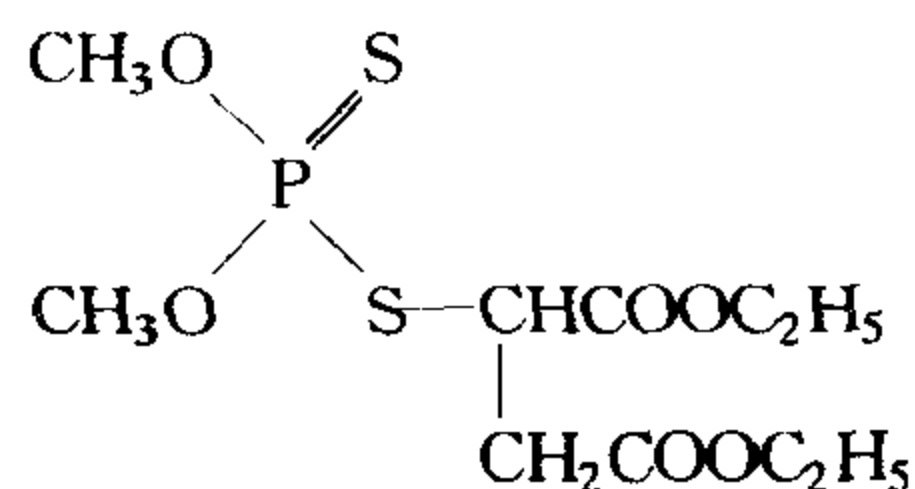
敌敌畏在植物体内能迅速水解,生成无毒的 O,O -二甲基磷酸和二氯乙醛。因此,它是作物收获前短时间内还可以使用的农药。



敌敌畏遇碱能迅速水解,故使用时不宜与碱性物质混用。

二、马拉硫磷(马拉松)

化学名称是 O,O -二甲基- S -(1,2-二乙氧甲酰基乙基)二硫代磷酸酯,结构式为

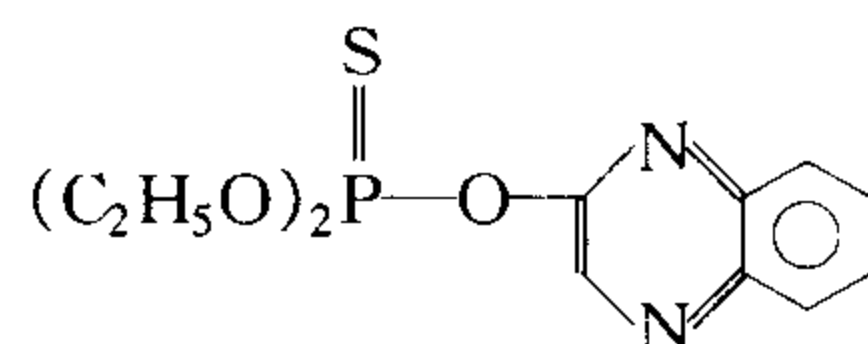


马拉硫磷为无色油状液体,微溶于水,易溶于多种有机溶剂。

马拉硫磷具有触杀和胃毒作用,用于防治咀嚼和刺吸口器的害虫,药效高,杀虫范围广,对人畜毒性很低,遇碱或酸均易分解。金属铁、锡、铜、铅等对马拉硫磷的分解也有促进作用,因此,配药时宜用塑料或木质器皿,且随配随用。

三、噻硫啉

化学名称是 O,O -二乙基- O -(噻啉-2-基)硫代磷酸酯,结构式为

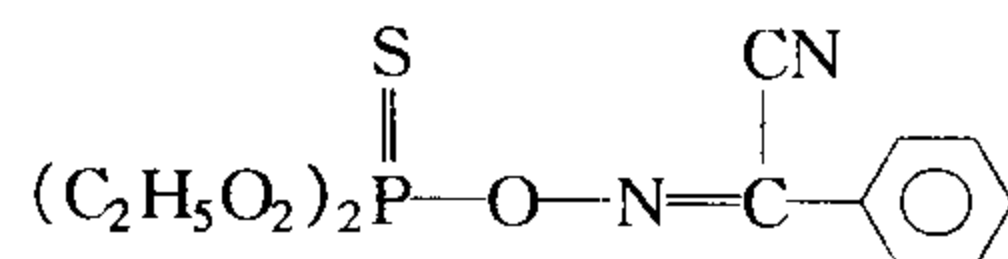


噻硫啉为无色晶体,熔点 $35\sim 36^{\circ}\text{C}$,难溶于水,易溶于多种有机溶剂。对光稳定,遇酸易水解。

噻硫啉对害虫具有触杀和胃毒作用,并有良好的渗透性。主要用于粮食作物、棉花、果树、蔬菜、烟草等作物及林木,防治吮吸式和咀嚼式口器害虫、钻蛀性害虫及螨类。速效性好、残留期短。

四、辛硫磷

化学名称为 O,O -二乙基- O -(α -氰基苯叉胺基-)硫代磷酸酯,结构式为

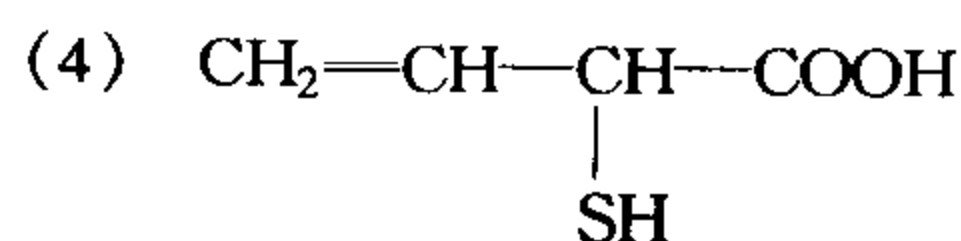
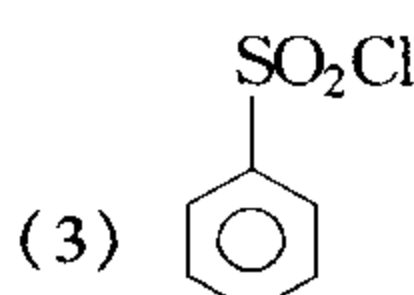
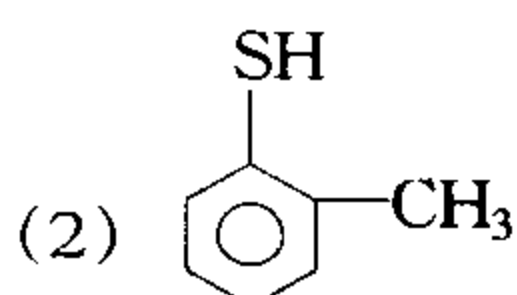
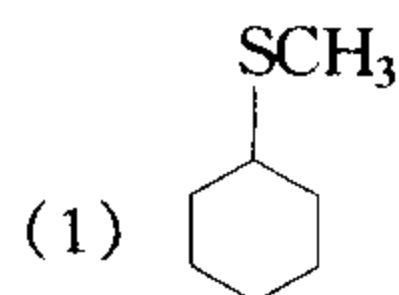


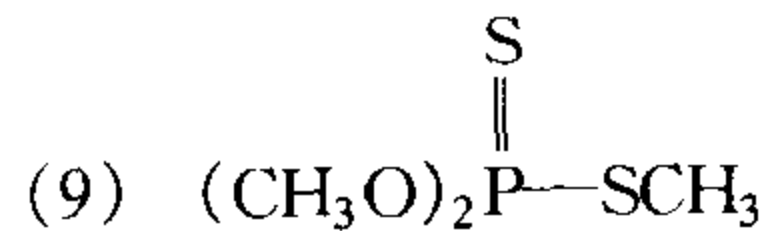
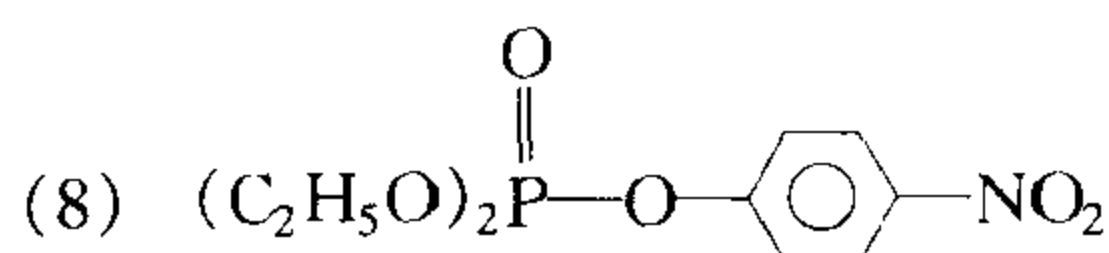
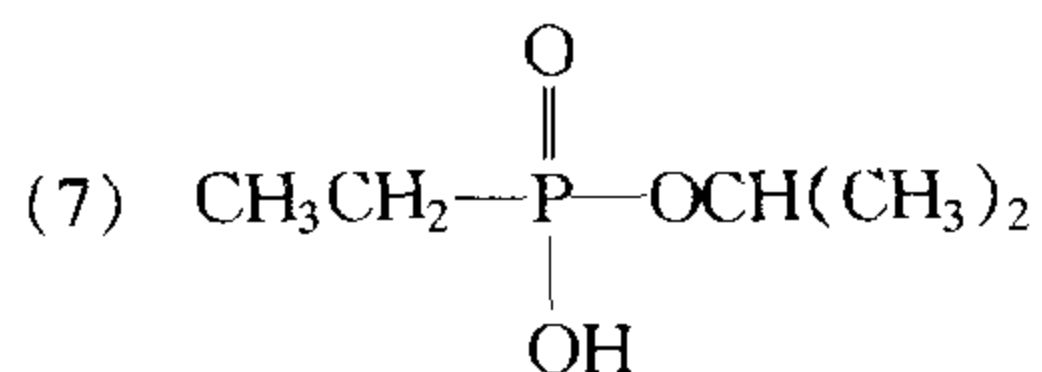
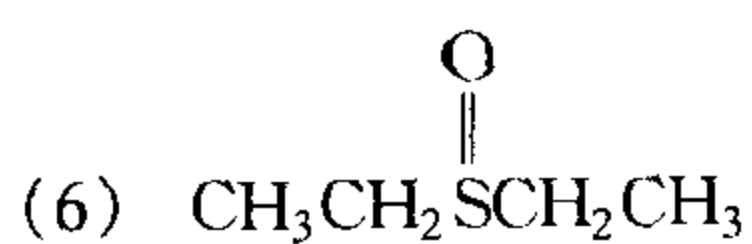
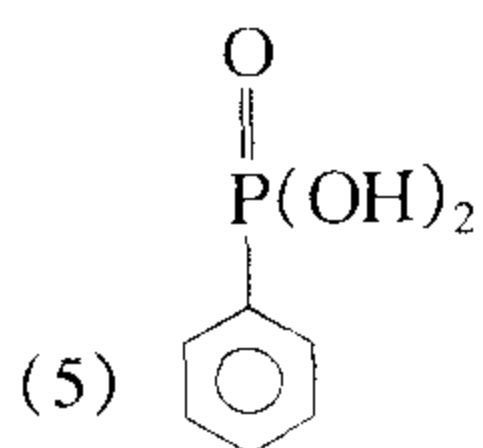
辛硫磷为浅黄色油状液体,熔点 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$,微溶于水而易溶于有机溶剂。在中性或酸性介质中稳定,在碱性介质中易分解。对光敏感,在阳光下很快分解失效。

辛硫磷为一广谱有机磷杀虫剂,具有胃毒和触杀作用。对人、畜毒性低,对鳞翅目害虫有特效,可用于防治地下害虫、食叶害虫、仓储害虫、卫生害虫及动物体内外的寄生虫等。

习 题

1. 命名下列化合物:

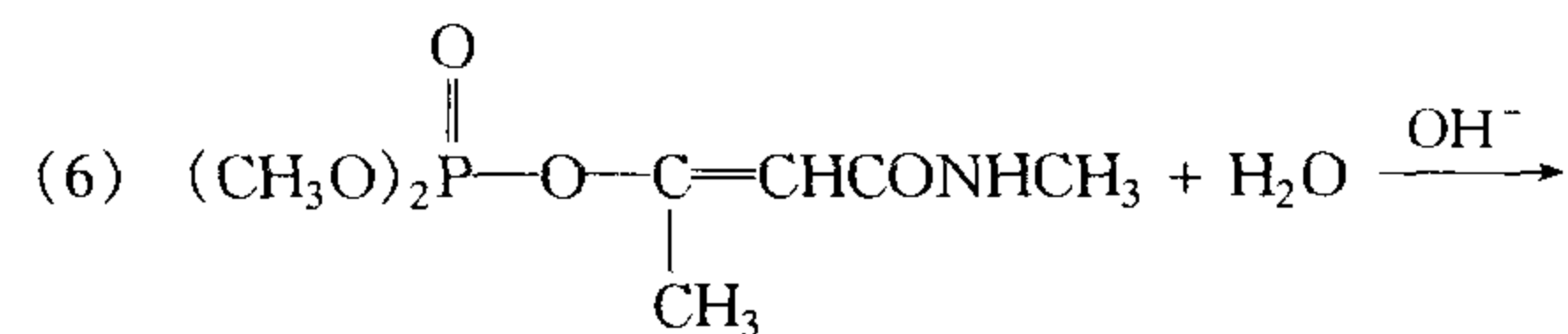
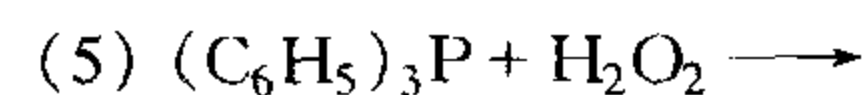
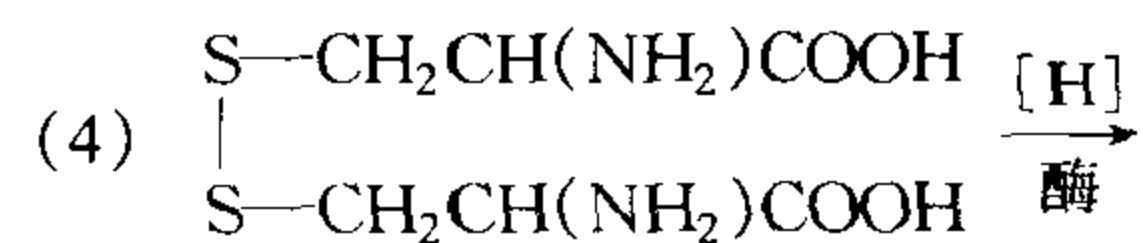
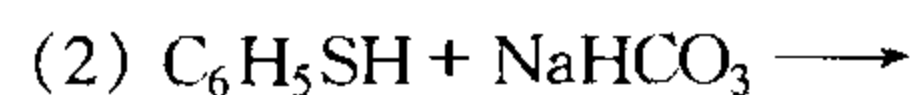
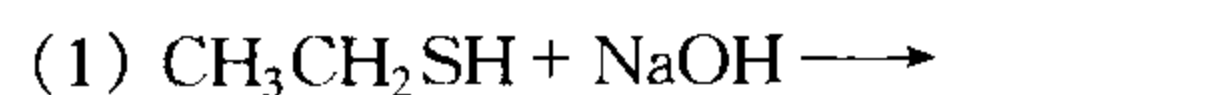




2. 写出下列化合物的结构式:

- (1) 3-戊硫醇 (2) 3-甲硫基辛烷 (3) 二丁基二硫 (4) 牛磺酸
 (5) DMSO (6) 对氨基苯磺酰胺 (7) 磷酸三丁酯 (8) 异丙基亚硫酸
 (9) 杀虫畏(*O,O*-二甲基-*O*-[1-(2,4,5-三氯苯基)-2-氯乙烯基]磷酸酯)

3. 完成下列反应方程式:



4. 用化学方法区别下列各组化合物:

- (1) 对甲硫酚 甲硫基苯 (2) 对甲基苯磺酰氯 甲基对氯苯磺

5. 分离乙醇、乙硫醇和乙硫醚的混合物(不能采用蒸馏法)。

6. 某中性液体(A), 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$, 水解后生成(B)和(C)。(B)是个磺酸, 其铅盐的含铅量为 48.7%; (C)是一个醇, 可被氧化成中性液体(D), (D)可生成肟(E), (E)的含氮量为 16.1%。(D)不能使吐伦试剂还原。试写出(A), (B), (C), (D), (E)的结构式及有关反应式。

第十二章 杂环化合物及生物碱

杂环化合物是一类分子中含有碳原子和其它元素的原子共同组成环的化合物。分子中所含的环状骨架叫做杂环。参与杂环组成的非碳原子称为杂原子,常见的杂原子有氮、硫和氧。例如,吡啶和呋喃就是常见的杂环,其中含的氮和氧就属杂原子。但是,前面讨论过的内醚、内酯、内酐和内酰胺等虽然环中也含有杂原子,由于它们很容易开环,且性质又与开链化合物相似,通常不放在杂环化合物中讨论。

杂环化合物的种类繁多,在自然界分布很广,其中许多有强烈的生理活性,例如,核酸、叶绿素、血红素、生物碱、某些维生素和抗生素等。此外,还有许多人工合成的药物、染料及合成树脂等的分子中也含有杂环。因此,杂环化合物,特别是具有生物活性的天然杂环化合物对生物体的生长发育、遗传和衰亡过程都起着关键性的作用。

I. 杂环化合物

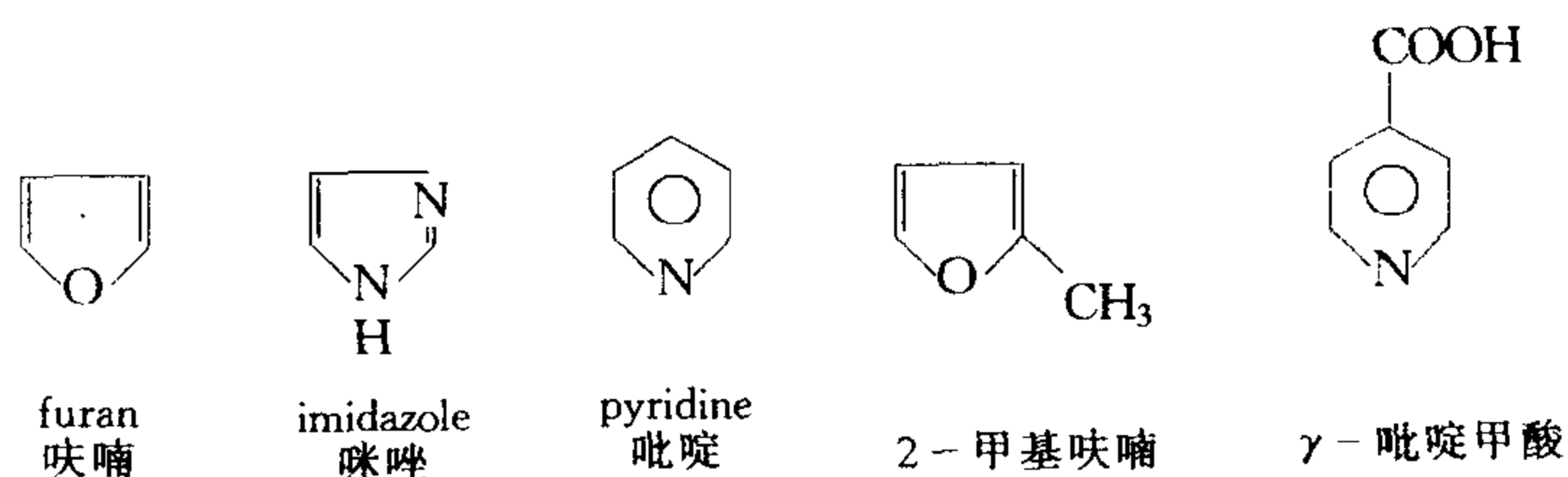
第一节 杂环化合物的分类和命名

杂环化合物的种类很多,但为了研究方便,一般根据杂环母体中所含环的数目将其分为单杂环和稠杂环两大类。最常见的单杂环是五元杂环和六元杂环。稠杂环是由苯环与单杂环或者是由两个以上单杂环稠合而成的。此外,在单杂环中又可根据环中所含杂原子的数目不同分为:含一个杂原子的单杂环;含两个杂原子的单杂环等。

杂环化合物的命名在我国有两种方法:译音命名法和系统命名法。

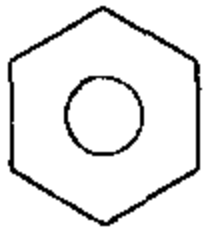

一、译音命名法

这种命名法是把不带取代基的杂环外文名称直接音译后,用带口旁的同音汉字来表示,而它们衍生物的命名则是将取代基及其位次放在相应母体环名称的前面,结构复杂的杂环化合物是将杂环当做取代基来命名的。例如:




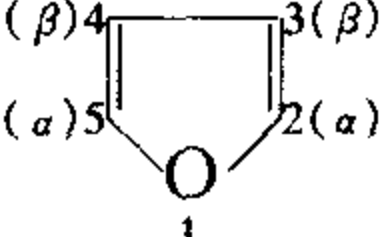
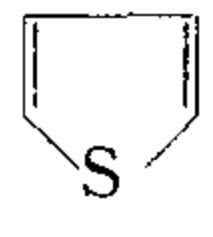
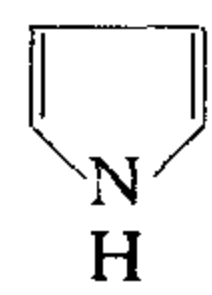
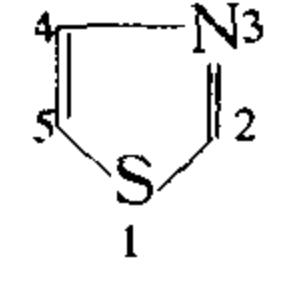
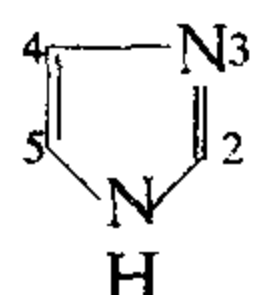
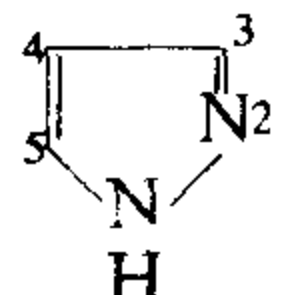
本法的缺点是名称与结构之间没有直接联系。但是,这样的名称简单,使用方便,故已普遍采用。

二、系统命名法

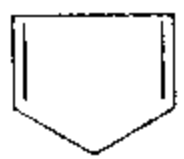
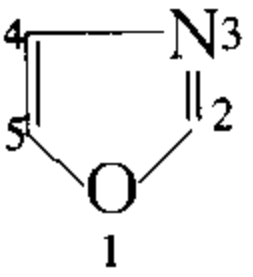
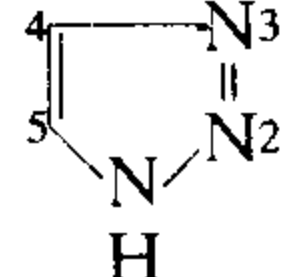
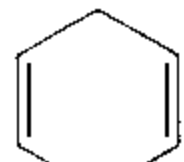
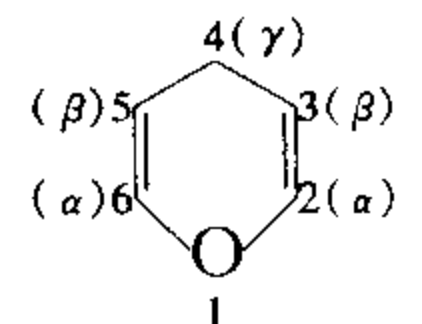

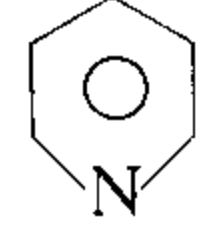
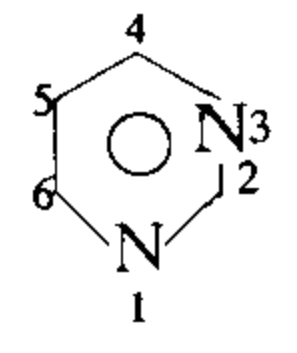
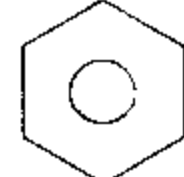
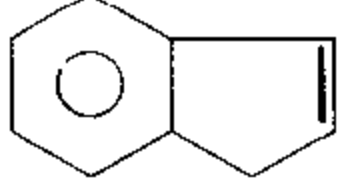
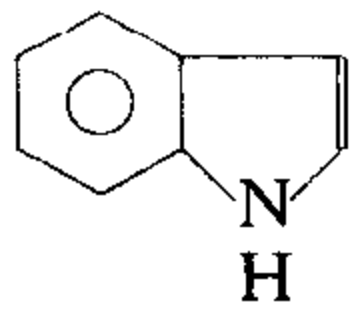
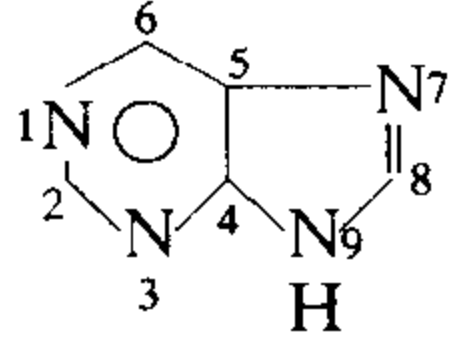
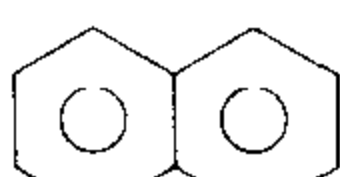
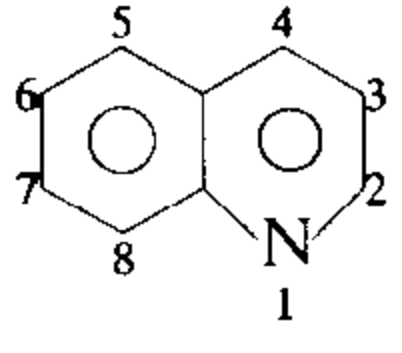
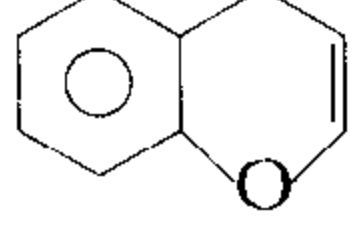
它把杂环看作是相应碳环中的碳原子被杂原子取代后的产物。命名时,在相应的碳环母体名称前加上“杂”字,并在杂字前加上杂原子的名称。例如,同六元杂环相应的碳环是 , 故  称作氮杂苯,常见杂环的结构和名称见表 12-1。目前,杂环化合物的系统名称应用还不普遍。

杂环化合物的编号一般都是从杂原子开始。若一个环里含几个杂原子时,依氧、硫、氮的顺序进行编号。

表 12-1 常见杂环的结构和名称

分类	碳 环	结 构 式 及 名 称		
五 元 杂 环		1,3 - 环戊二烯		
			呋喃(furan) (氧杂 - 2,4 - 环戊二烯)	噻吩(thiophene) (硫杂 - 2,4 - 环戊二烯)
				
			吡咯(pyrrole) (氮杂 - 2,4 - 环戊二烯)	噻唑(thiazole) (1,3 - 硫氮杂 - 2,4 - 环戊二烯)
				
			咪唑(imidazole) (1,3 - 二氮杂 - 2,4 - 环戊二烯)	吡唑(pyrazole) (1,2 - 二氮杂 - 2,4 - 环戊二烯)

续表

分类	碳 环	结 构 式 及 名 称	
五元杂环	 1,3-环戊二烯	 噁唑(oxazole) (1,3-氧氮杂-2,4-环戊二烯)	 1,2,3-三唑(1,2,3-triazole) (1,2,3-三氮杂-2,4-环戊二烯)
六元杂环	 𪗇	 γ -吡喃(γ -pyran) (γ -氧杂𪗇)	 噻𪗇(thiapyran) (硫杂𪗇)
		 吡啶(pyridine) (氮杂苯)	 嘧啶(pyrimidine) (1,3-二氮杂苯)
	 苯		
稠杂环	 茚	 吲哚(indole) (氮杂茚)	 嘌呤(purine) (1,3,7,9-四氮杂茚)
	 萘	 喹啉(quinoline) (1-氮杂萘)	 苯并吡喃(benzopyran) (1-氧杂萘)

第二节 单环杂环化合物的构性相关分析

一、五元杂环的构性相关分析

在五元杂环的构性相关分析中,我们仅以呋喃、吡咯、噻吩为代表来进行构性相关分析。根据相关规则第一条,杂环化合物的性质是由其分子结构决定的。因此,我们首先写出呋喃、吡咯和噻吩三个代表化合物的结构式:



从表面上看,呋喃、吡咯和噻吩中都含有一个顺式共轭双键,但是,它们的许多性质和环戊二烯不同。例如,1,3-环戊二烯很不稳定,在常温下能自动聚合成二聚体,而呋喃、吡咯和噻吩通常都很稳定,能发生多种反应,环不破裂;它们的实际生成热都比按上面结构的计算值低;它们能发生芳香族化合物所特有的亲电取代反应等。按照轨道杂化理论,呋喃、吡咯、噻吩分子中的碳原子和杂原子都是用 sp^2 杂化轨道成键的。它们的分子都是平面五边形,四个碳原子与一个杂原子上垂直于环平面的 p 轨道相互平行重叠,形成了一个闭合的 $p-\pi$ 共轭体系。在这个共轭体系中,每个碳原子提供一个 p 电子,杂原子提供两个 p 电子,所以这种 $p-\pi$ 共轭体系属于 π_5^6 的多 π 电子环系(π -excessive),如图 12-1。

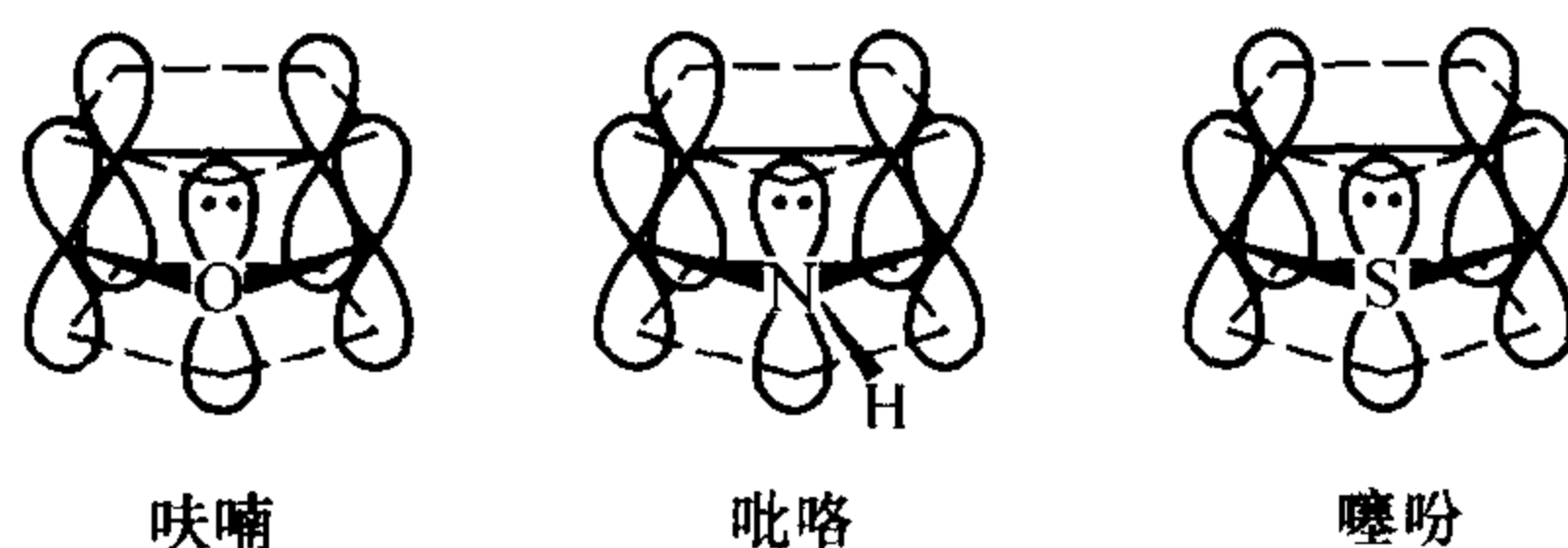


图 12-1 呋喃、吡咯、噻吩分子中 p 轨道重叠示意图

X 射线衍射测得的呋喃、吡咯、噻吩分子中的键长与正常的碳碳单键、碳碳双键和 C—X 键(X 为 O、S、N 原子)的键长都不同,其单键要比正常的单键短,双键比正常的双键长,如图 12-2。

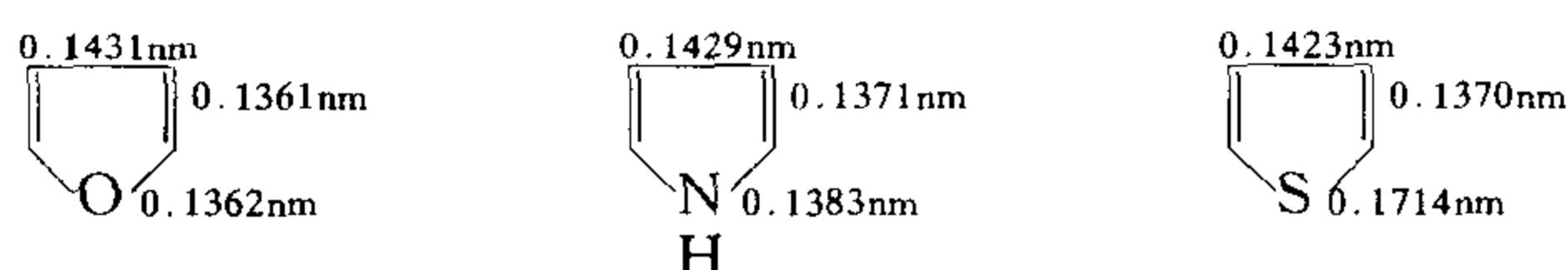


图 12-2 呋喃、吡咯、噻吩分子的键长

键长趋于平均化证明了它们的分子中存在着环状大 π 键共轭体系。另外,由于大 π 键中的 π 电子总数符合休克尔($4n+2$)规则,所以这些分子与苯相似,具有一定的芳香性,能发生芳香烃分子的特征反应——亲电取代,例如,卤代、硝化、磺化和傅氏反应等(C—H 键断裂)。但是,由于它们环中杂原子的电负性和电子结构不同于碳原子,使杂环上 π 电子云分布不均匀,即环中的单双键只是部分发生了平均化,所以它们的芳香性都比苯小,稳定性都比苯差,而且芳香性

随着杂原子电负性的增大而减小,其芳香性大小次序为



从电子结构上讲,由于呋喃、吡咯、噻吩都是多 π 电子共轭体系,环中 C 原子上的电子云密度比苯大,所以在亲电取代反应中比苯活泼,在氧化反应中,比苯容易氧化。换言之,这些杂环中的杂原子相当于取代苯中的致活基,由于它们的存在,使得杂环易于发生亲电取代反应。它们在亲电取代反应中的活泼性大小次序为



另外,在呋喃、吡咯、噻吩的闭合共轭体系中, p 电子是由杂原子流向环上碳原子的,由于杂原子不一样,所以分布在环中每个碳原子上的负电荷多少也不一样,而且在杂原子的两个 α 位碳原子上的电子云密度要比两个 β 位上的相对高一些,参看图 12-3,因此,它们的亲电取代反应主要发生在 α 位碳原子上。

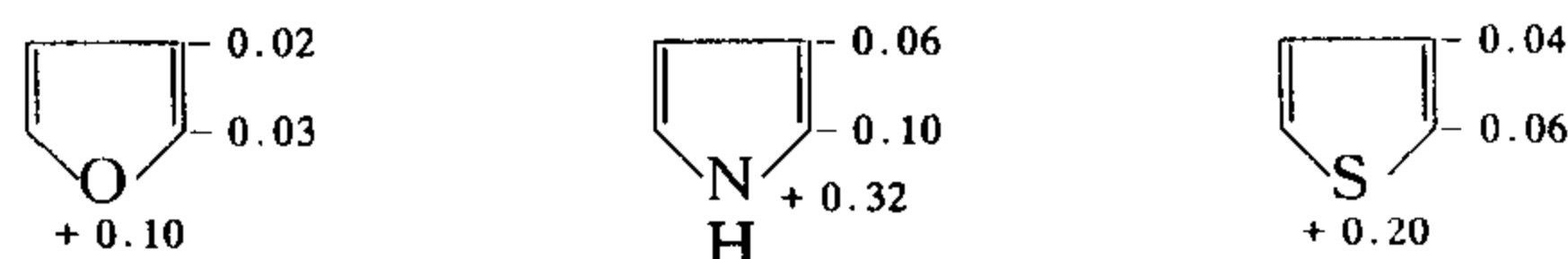


图 12-3 呋喃、吡咯、噻吩分子中各原子上的有效电荷分布

在呋喃、吡咯和噻吩分子中都有大 π 键,说明它们都具有一定的不饱和性。因此,在一定的条件下能起加成反应,例如,都能发生加氢反应,生成饱和的杂环化合物;同时它们还像 1,3-丁二烯一样能发生 1,4-加成反应等(π 键断裂)。

此外,吡咯含有氮原子,从结构上看它是一个仲胺,但是,在吡咯中,由于氮上的未共用电子对参与形成了环状大 π 键,使氮上电子云密度大大降低,所以它的碱性不但比苯胺弱得多,而且显微弱的酸性,能与固体 KOH 生成钾盐等(N—H 键断裂)。

在呋喃、吡咯和噻吩分子中,由于杂原子的电负性比碳大,所以共轭体系中电荷分布不均匀,杂原子都带部分正电荷,碳原子一方都带部分负电荷,因此它们都是偶极分子,具有一定的偶极矩,但由于不同分子中的共轭效应和杂原子引起的诱导效应大小不同,所以它们偶极矩的大小也不同,见图 12-4。

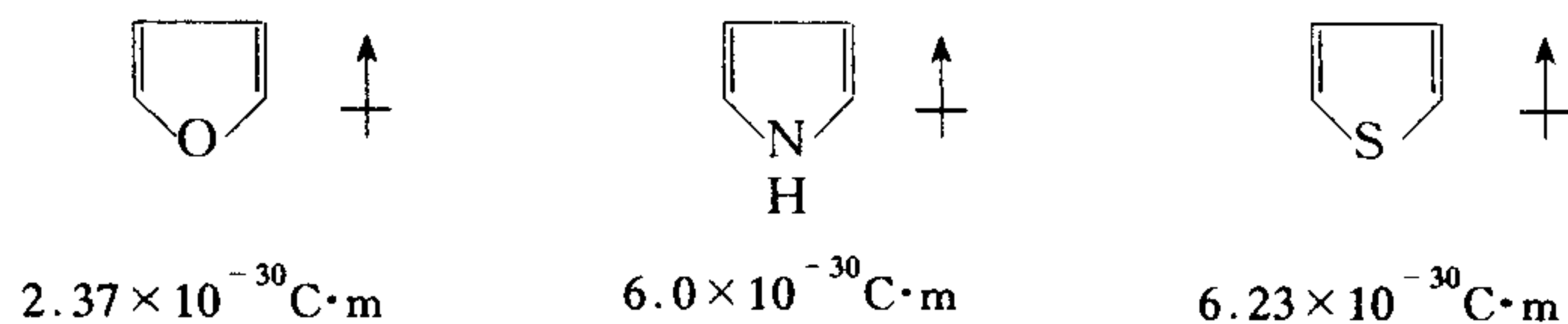


图 12-4 呋喃、吡咯、噻吩分子偶极矩的大小及方向

二、六元杂环的构性相关分析

吡啶是最常见的六元杂环,故我们仅以它为代表作构性相关分析[图 12-5 (A)]:

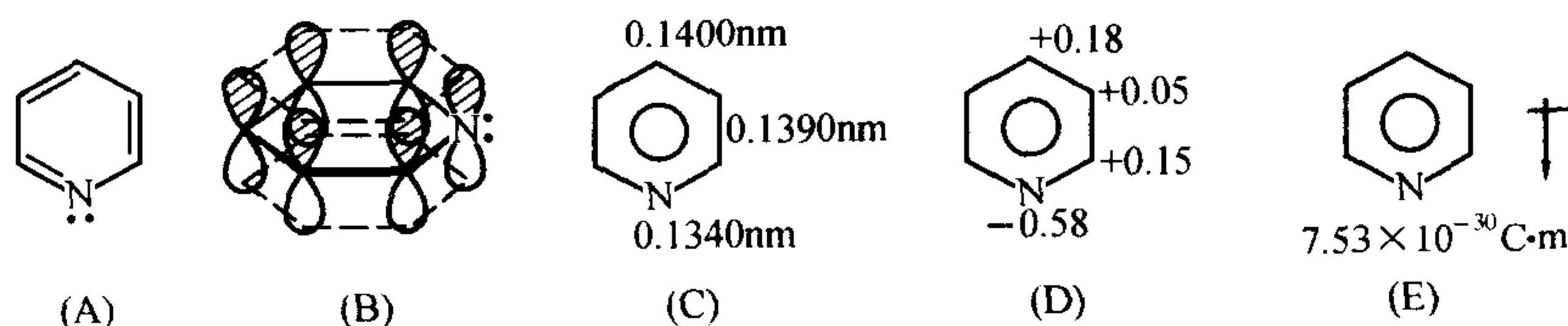


图 12-5 (A)为吡啶的结构式 (B)为吡啶分子中 p 轨道重叠示意图
(C)为吡啶分子中的键长 (D)为吡啶分子中各原子上有效电荷分布,
(E)为吡啶分子偶极矩的大小和方向

吡啶的分子结构从形式上看与苯十分相似,可以看作是苯分子中的一个 CH 基团被 N 原子取代后的生成物。按照轨道杂化理论,吡啶分子中的五个碳原子和一个氮原子都是经过 sp^2 杂化成键的。像苯一样,分子中所有原子都在一个平面上,每个原子都用一个未杂化的 p 轨道相互平行交盖,形成 π_6^6 的闭合 $\pi-\pi$ 共轭体系[参看图 12-5(B)]。其 π 电子总数为 6,符合休克尔规则,故吡啶也具有芳香性,它能发生芳香烃的亲电取代反应,例如,卤代,硝化和磺化等(C—H 键断裂)。由于氮原子和碳原子的电负性及电子结构不同,致使吡啶分子中电子云的分布不均等,即单双键也只发生了部分平均化[参看图 12-5(C)],而且与上面的五元杂环不同,由于氮原子的吸电子诱导效应的作用,环上碳原子的大 π 键电子流向氮,故氮原子犹如硝基苯中的硝基一样,使吡啶分子中各碳原子上的电子云密度降低[参看图 12-5(D)]。因此,吡啶的化学活泼性比苯小,稳定性比苯大,例如,吡啶难于发生亲电取代反应,难于发生开环反应,对氧化剂比较稳定,环上连有侧链时,侧链被氧化,而环不破裂。由于氮原子的 β 位上电子云密度比 α 位和 γ 位上的相对降低得少一些,故亲电取代反应主要发生在 β 位。还因 α 和 γ 位正电性相对的比较强,所以吡啶的 α 位或 γ 位还能发生亲核取代反应,例如,氨基化反应等(C—H 键断裂)。

与五元杂环相类似,由于吡啶分子中有大 π 键,故具有一定的不饱和性,在一定的条件下,也能发生加成反应,例如,在乙醇和金属钠的还原下,吡啶加氢变成六氢吡啶(π 键断裂)。

在吡啶分子中,氮原子发生的是不等性 sp^2 杂化,形成的三个 sp^2 杂化轨道中,有两个 sp^2 杂化轨道与相邻的两个碳原子的 sp^2 杂化轨道重叠,生成了两个 C—N σ 键。剩下的一个 sp^2 杂化轨道被一对未共用的电子对所占用,所以它能

作为电子给予体而接受质子。因此,吡啶显碱性,能与酸反应生成盐。但由于此电子对位于 sp^2 杂化轨道中,氮原子核对其吸引力较一般脂肪族叔胺中强,故它的碱性也比叔胺弱得多。

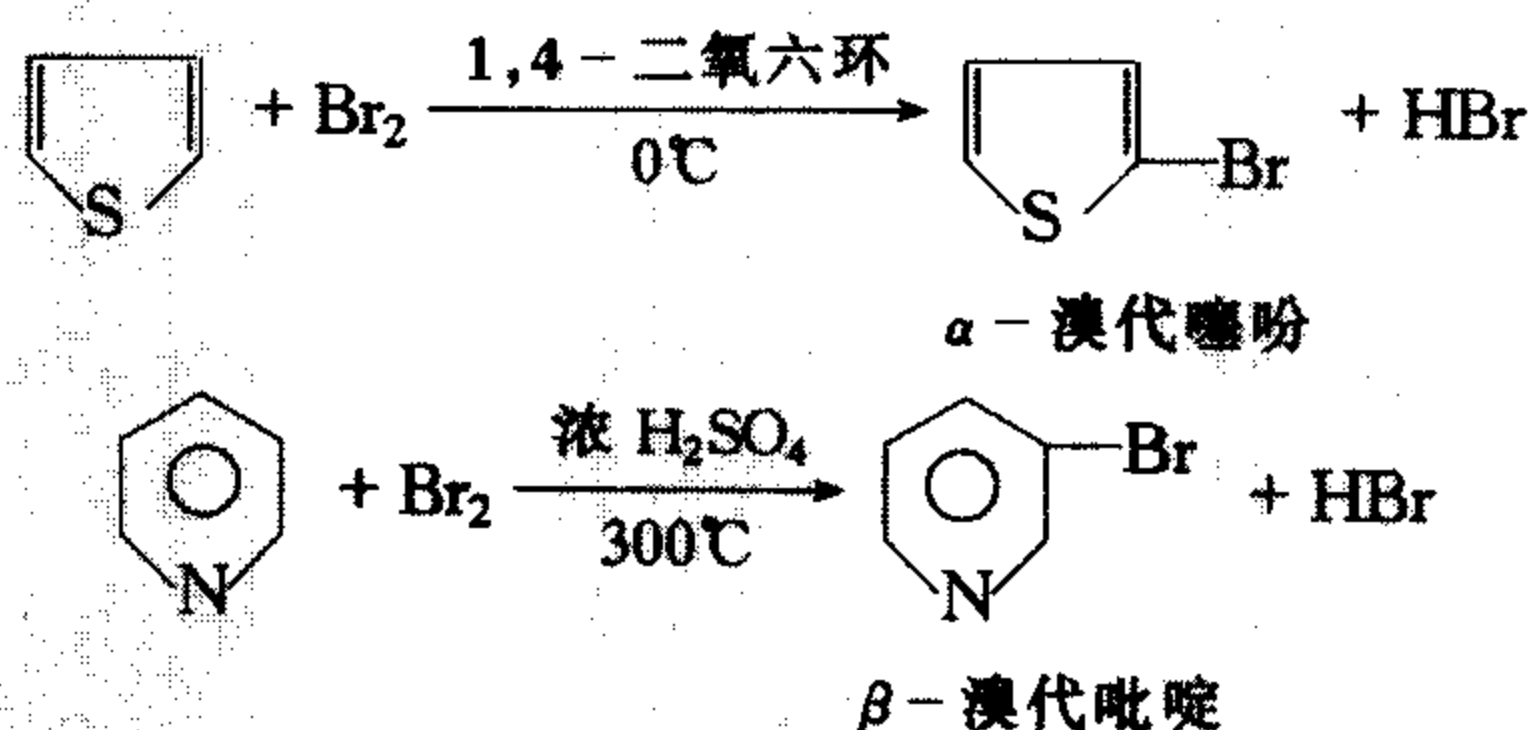
在吡啶分子中,由于氮原子的电负性比碳原子大,所以共轭体系中的电子云向氮原子偏移,加之氮本身又有一对未共用电子对,所以吡啶具有较大的偶极矩[参看图 12-5(E)]。因此,它是一个强极性分子。

综上所述,单杂环化合物的主要化学反应归纳如下。

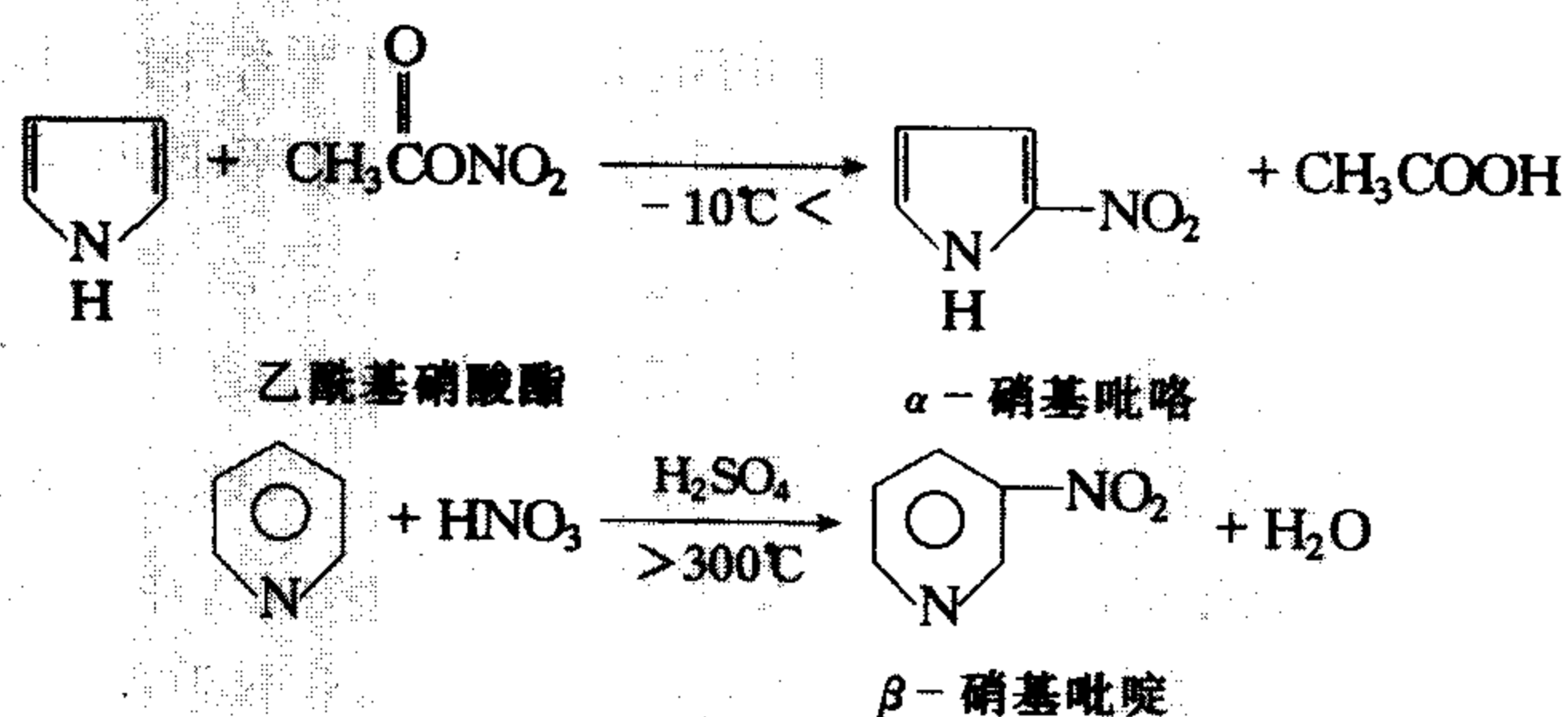
单杂环化合物的主要化学反应

一、亲电取代反应 (C—H 键断裂)

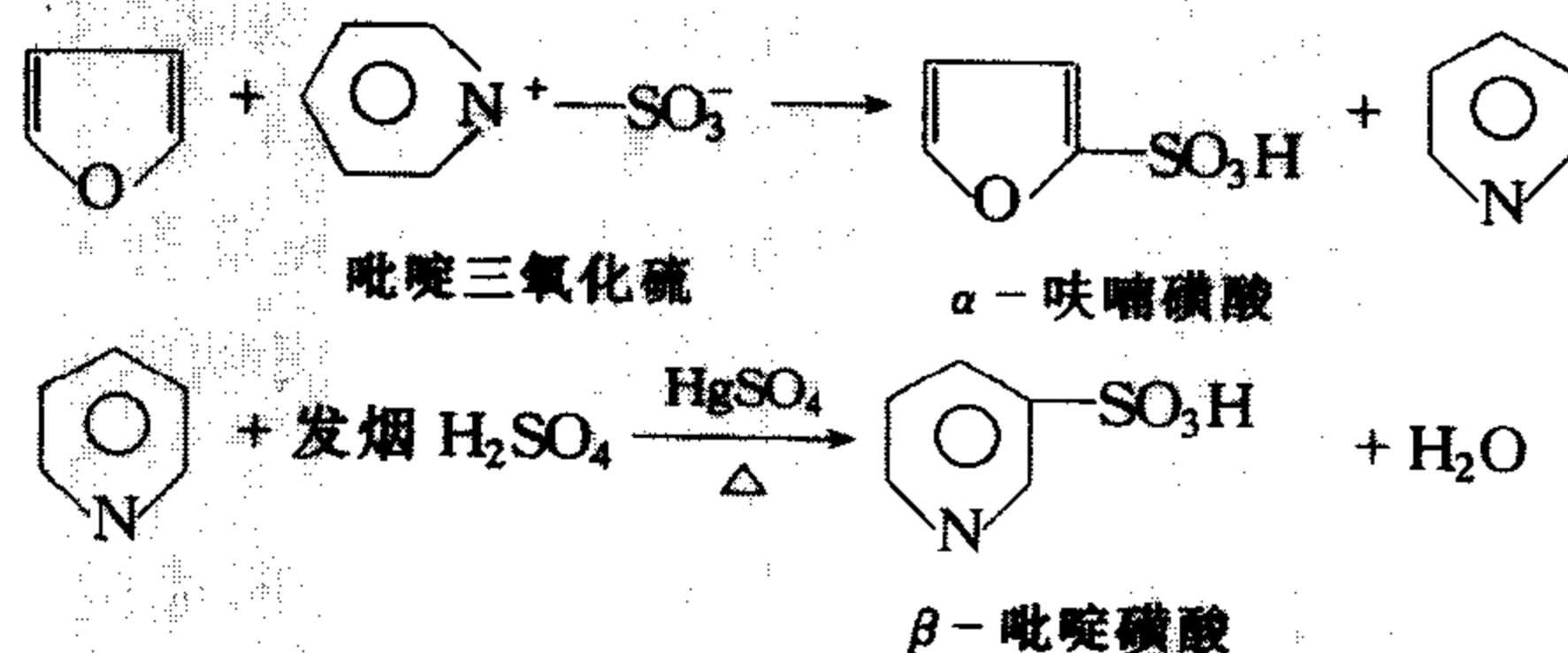
1. 卤代反应



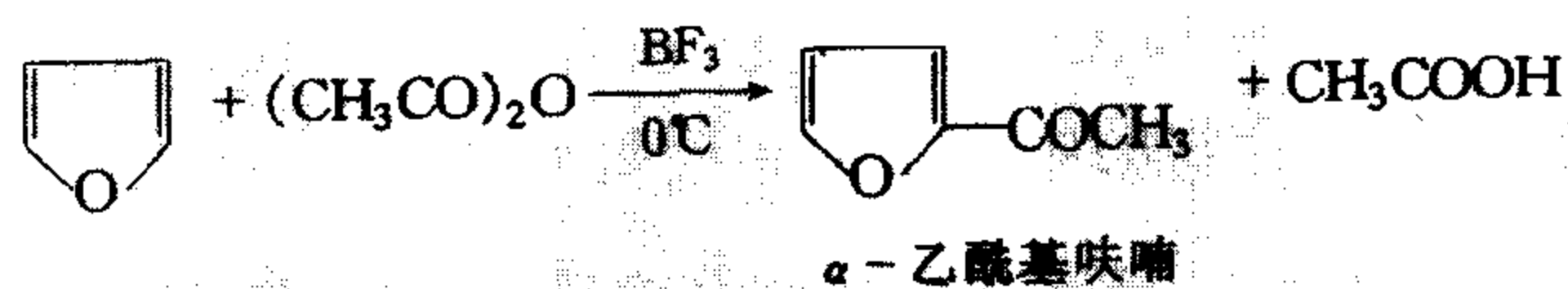
2. 硝化反应



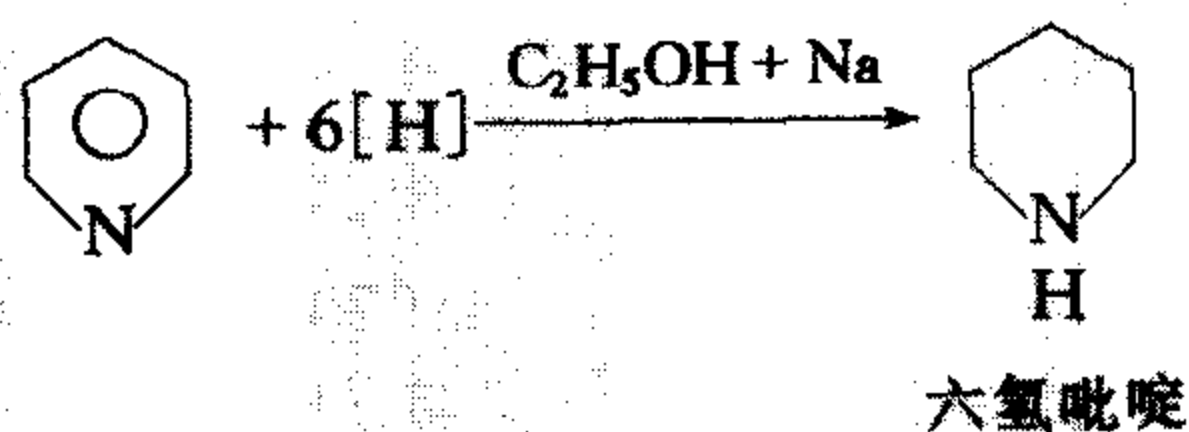
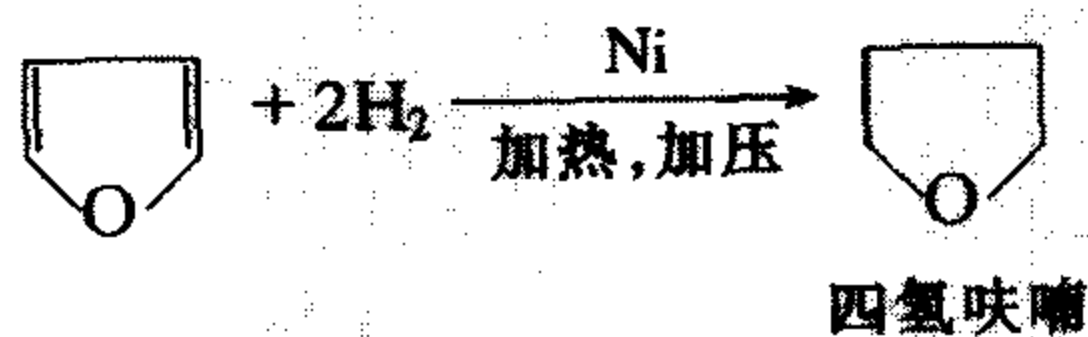
3. 磺化反应



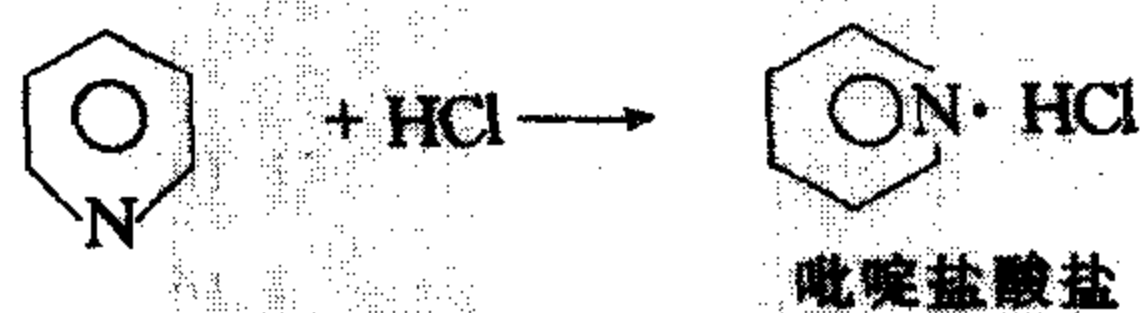
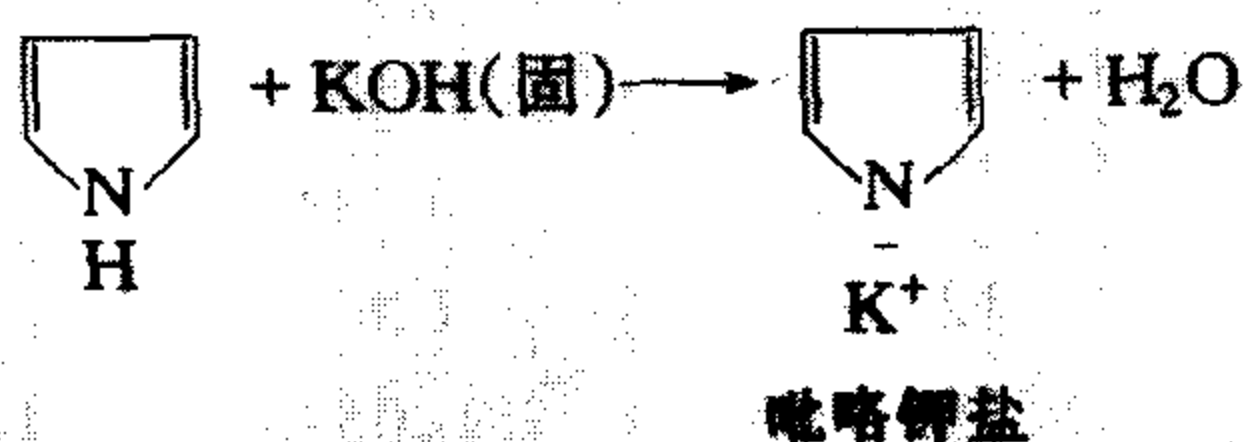
4. 傅-克酰基化反应:



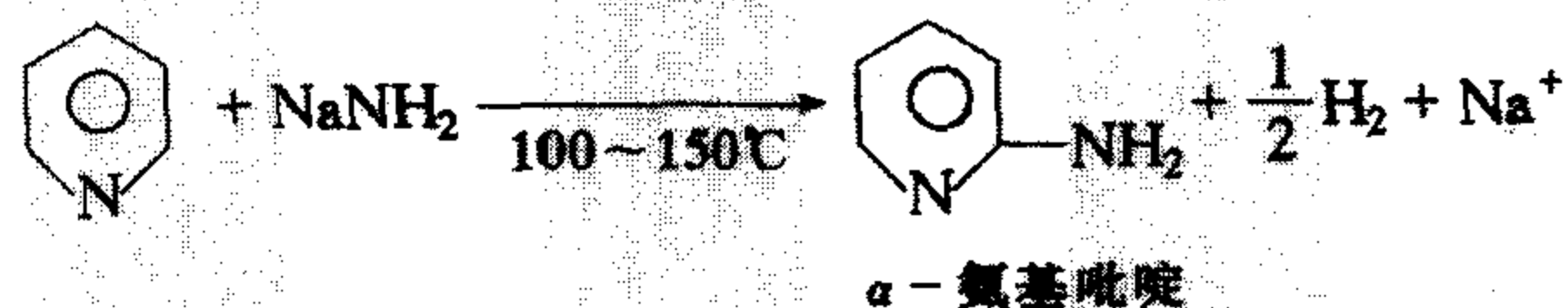
二、加成反应 (π 键断裂)



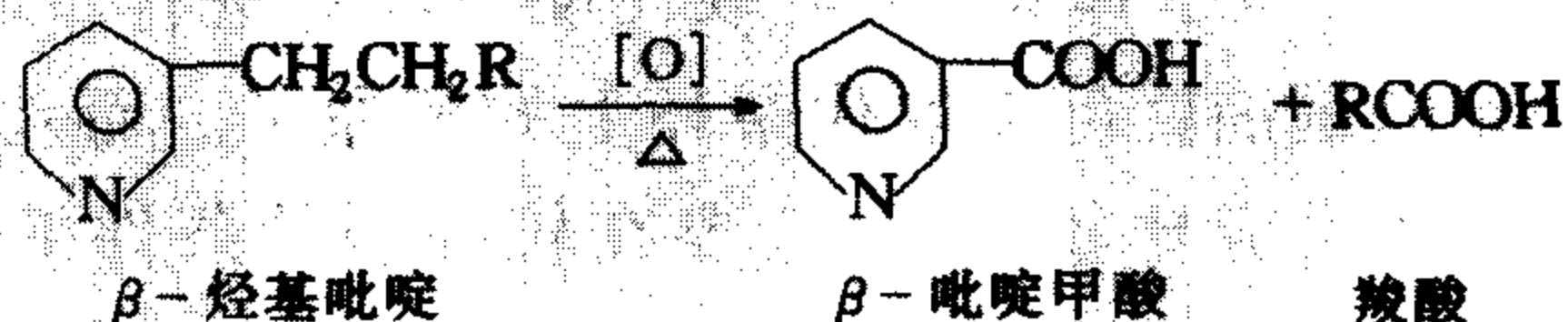
三、吡咯和吡啶的酸碱性 (N—H 键断裂或 N 上未共用电子对的共享)



四、吡啶的亲核取代反应 (C—H 键断裂)



五、吡啶的侧链氧化 (C—C 键和 C—H 键同时断裂)



第三节 单环杂环化合物的性质

一、物理性质

呋喃、吡咯、噻吩和吡啶都是无色液体,但它们的气味不同,呋喃有氯仿的气味,噻吩有苯的气味,吡咯有苯胺的气味,吡啶有特殊的臭味。呋喃、吡咯、噻吩都难溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。吡啶却能与水、乙醇和乙醚等混溶,

并能溶解很多有机化合物和无机盐,因此,在有机合成中常用它作溶剂。表 12-2 列出了某些杂环化合物的物理常数和检验方法。

表 12-2 某些杂环化合物的物理常数和检验方法

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度	检验试剂	颜 色
呋 喃	-85.6	31.4	0.937	HCl-松木片	深绿色
糠 醛	-38.7	161.7	1.159	醋酸-苯胺	红 色
四氢呋喃	-108.5	65~66	0.888		
吡 咯	-24	131	0.970	HCl-松木片	红 色
四氢吡咯	-57.8	87.5~88.5	$0.852 \frac{22.5^\circ\text{C}}{4}$		
噻 吩	-38.3	84	$1.070 \frac{15^\circ\text{C}}{4}$	H ₂ SO ₄ -靛红	蓝 色
四氢噻吩	-96.2	120.2	0.998		
咪 唑	89~90	255~256	—		
噻 唑		116.8	$1.200 \frac{17^\circ\text{C}}{4}$		
吡 啶	-41.5	115.5	0.983		
六氢吡啶	-10.5	106.4	0.860		
嘧 啶	20~22	123~124	1.016		
吲 哚	52	253~254	1.0643	HCl-松木片	红 色
嘌 呤	217				
喹 啉	-15.6	237.1^{747mm^a}	1.095		
异喹啉	26.5	243.3	1.091		

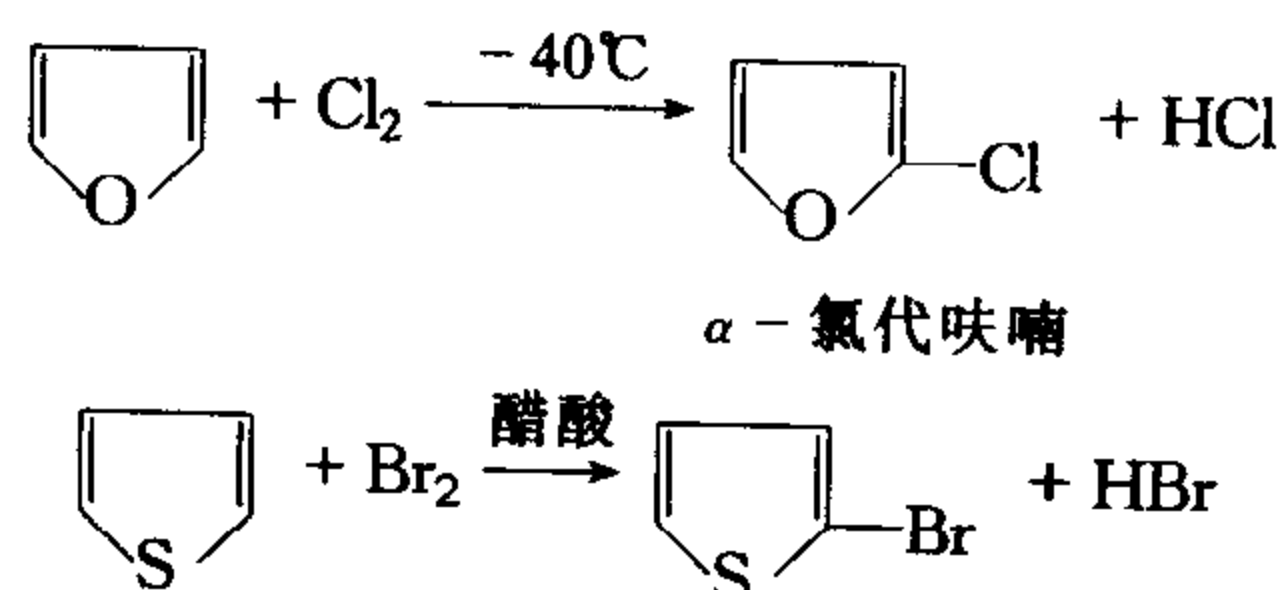
a. $747 \times 133\text{pa}$ 。

二、化学性质

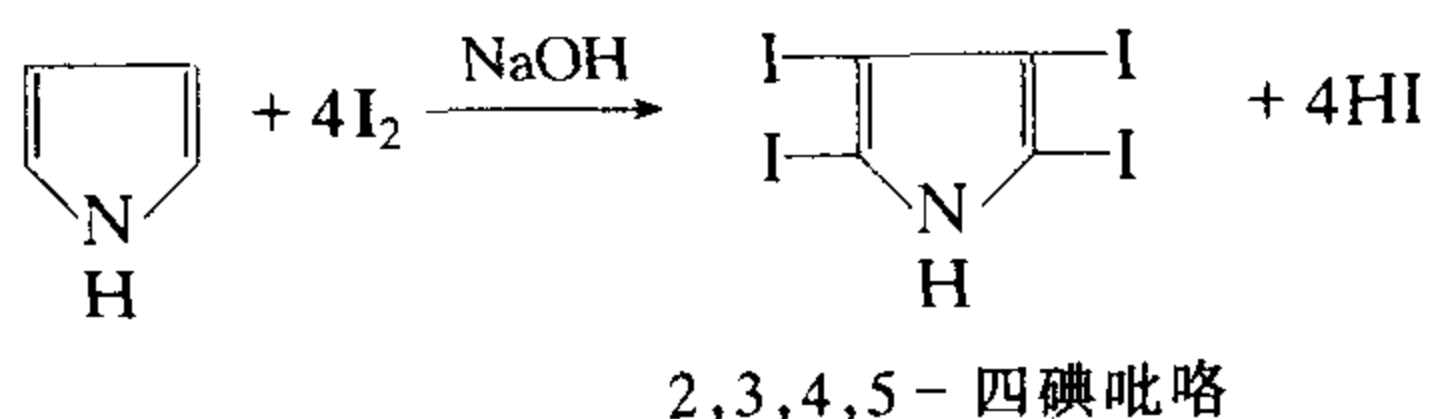
(一) 亲电取代反应

五元杂环属于多 π 电子体系,亲电取代反应容易进行。因此,一般在较缓和的条件下,弱的亲电试剂就可以取代杂环上的氢原子。而六元杂环吡啶是缺 π 电子体系,亲电取代反应比较难,一般要在较强烈的条件下才能发生取代反应。

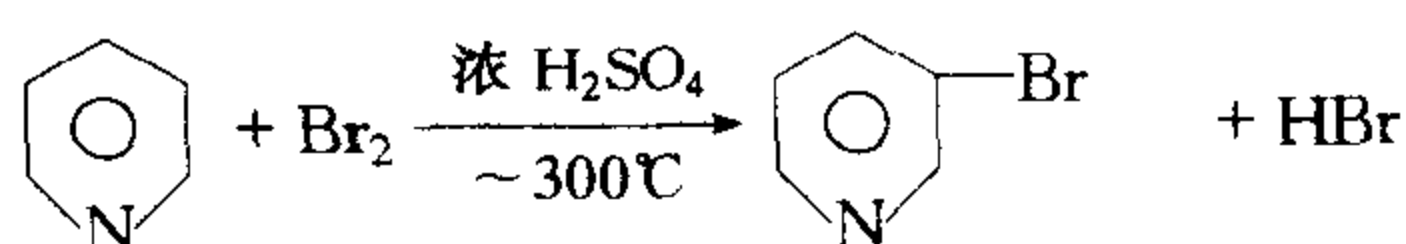
1. 卤代反应 五元杂环化合物可以直接发生卤代反应,卤原子主要取代在第 2 位:



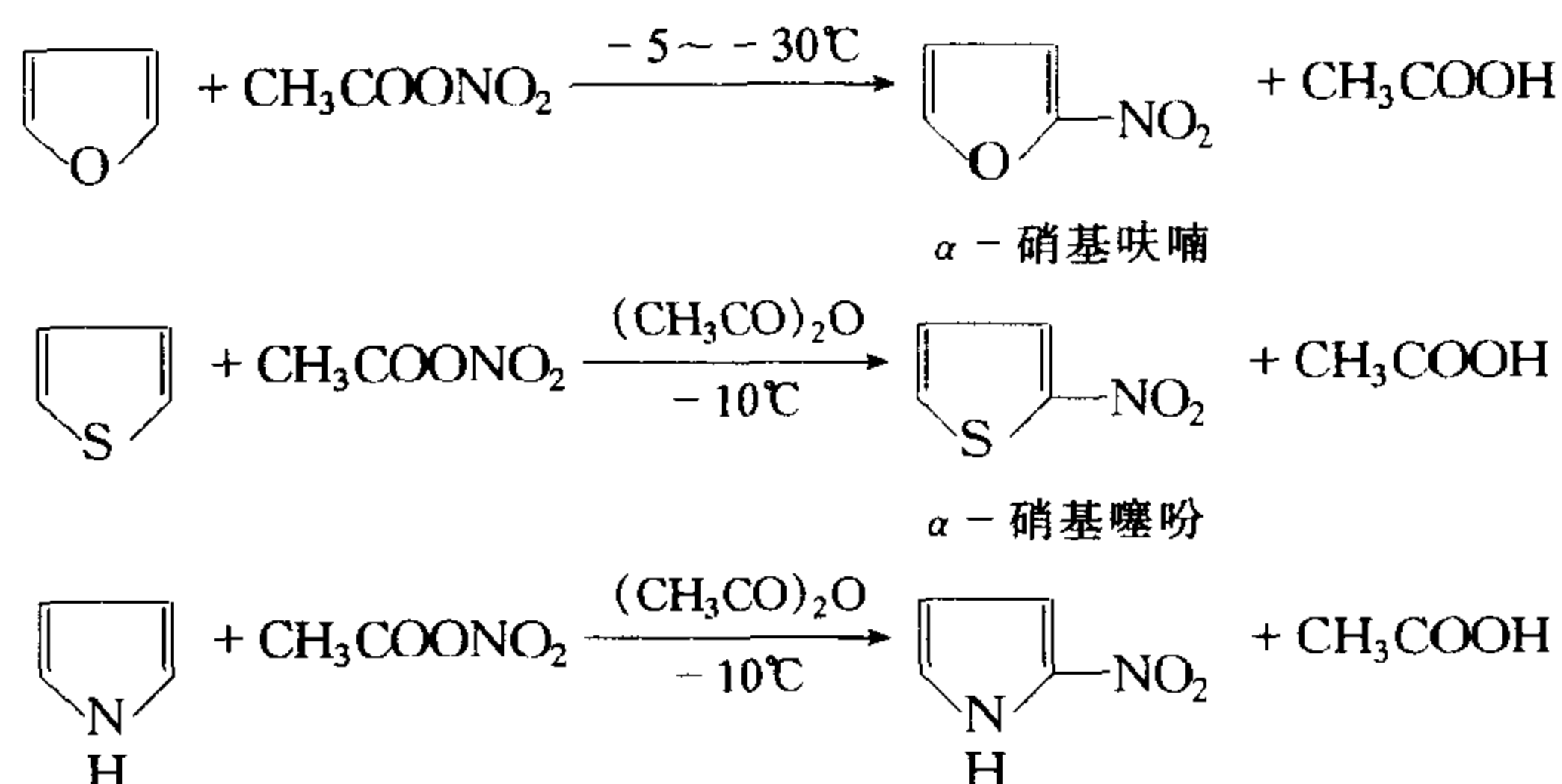
吡咯极易发生卤代,例如,在碱性介质中同碘作用,生成的不是一元产物,而是四碘吡咯:



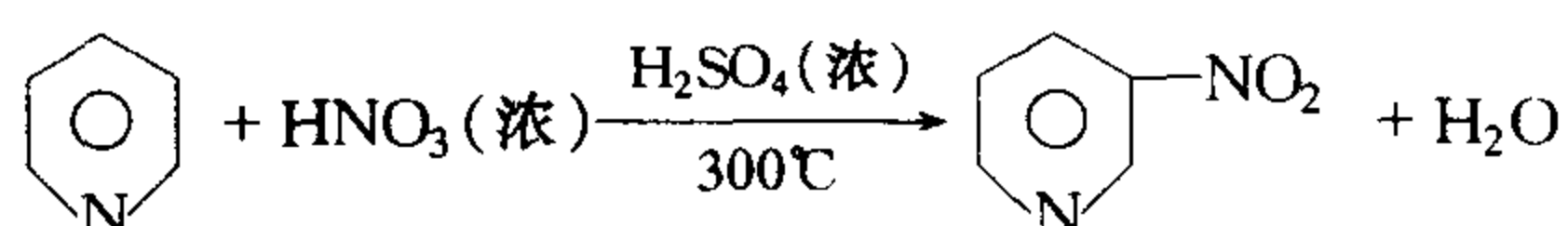
吡啶的卤代反应不但需要催化剂,而且要在较高的温度下才能进行:



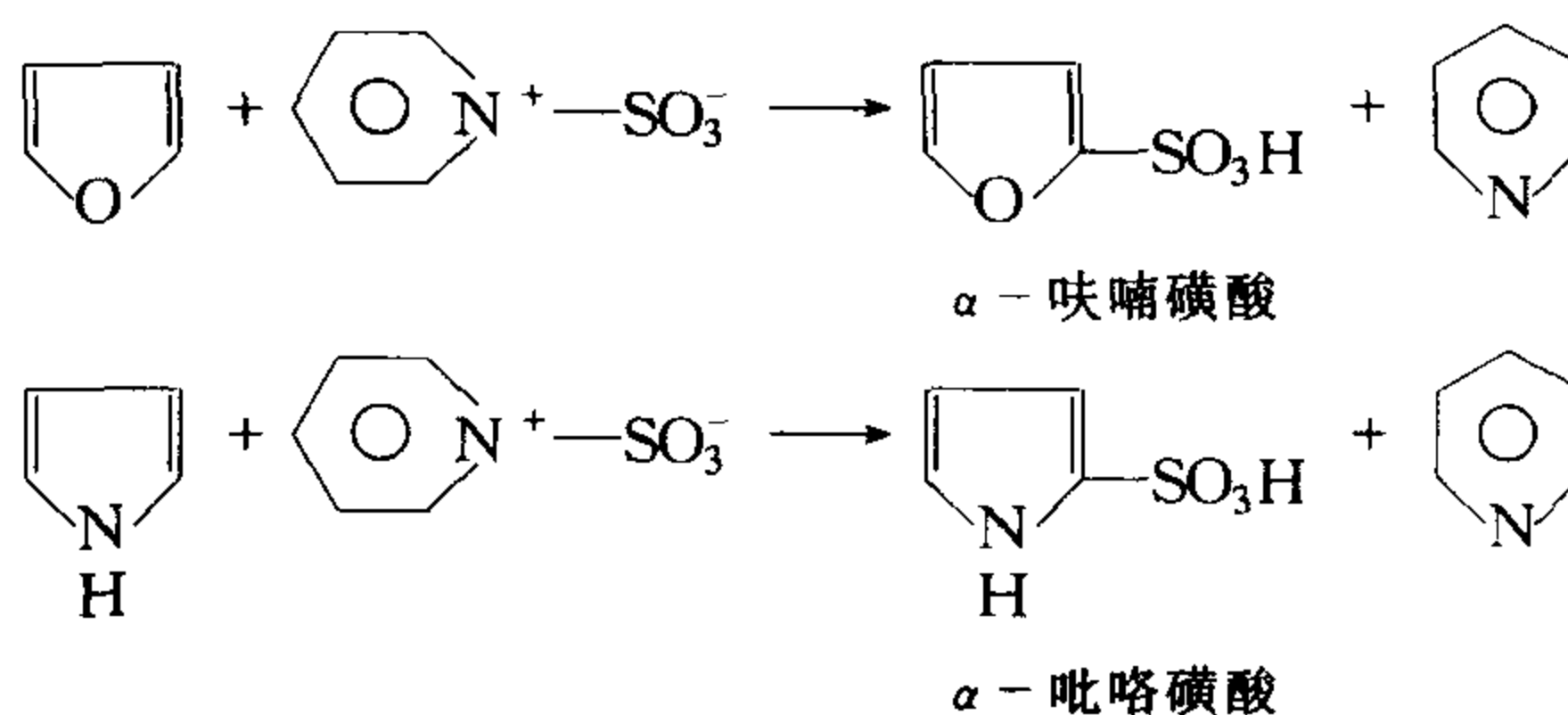
2. 硝化反应 五元杂环的硝化一般用温和的硝化剂——乙酰基硝酸酯($\text{CH}_3\text{COONO}_2$)和在低温下进行:



吡啶的硝化反应在浓酸和高温下才能进行:



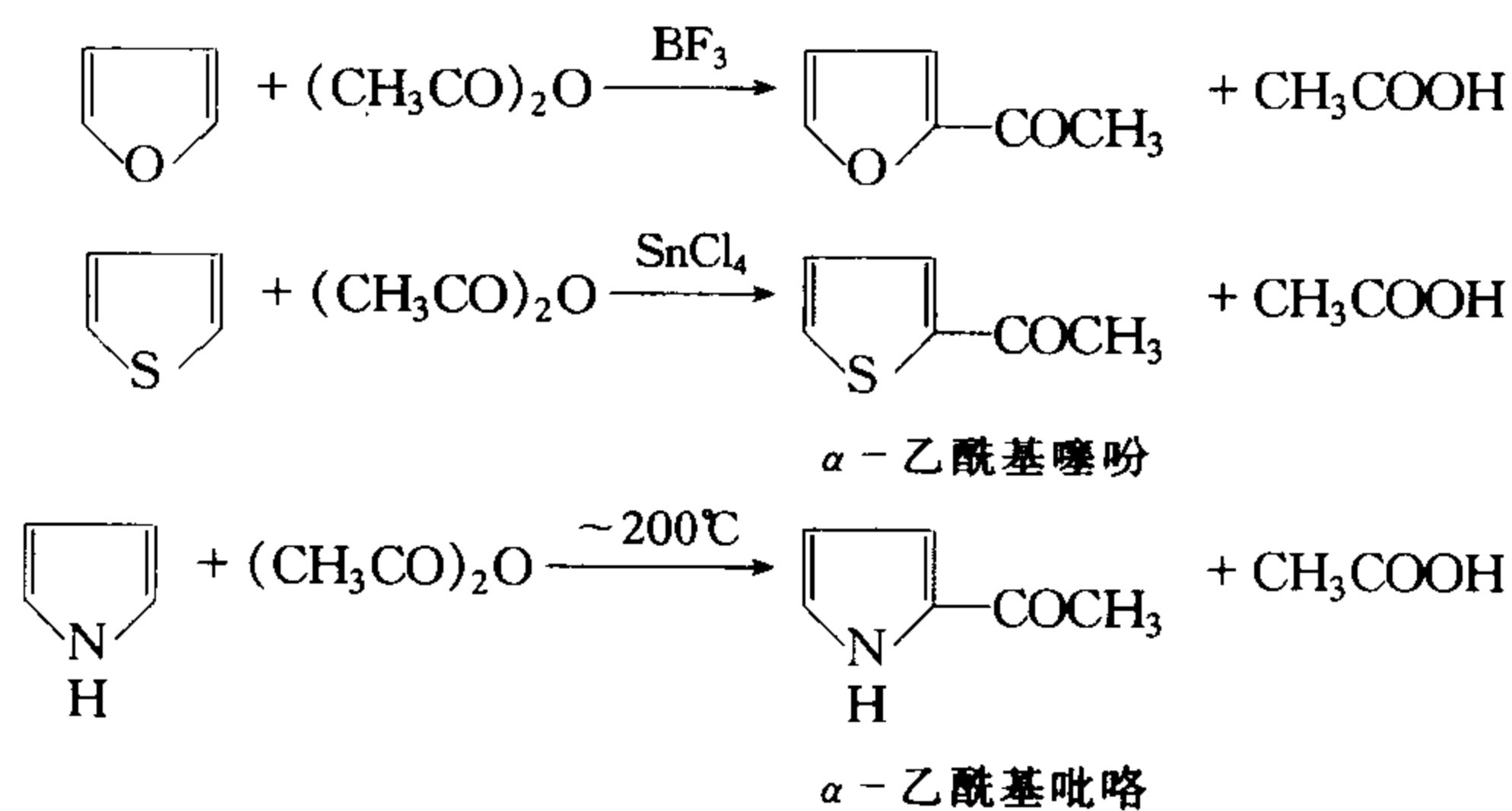
3. 磺化反应 呋喃、吡咯对酸很敏感,强酸能使它们开环聚合,所以不能直接用硫酸进行磺化,一般采用吡啶同三氧化硫的加合物做磺化剂:



噻吩对酸比较稳定,在室温它能同浓硫酸发生磺化反应。吡啶在催化剂和

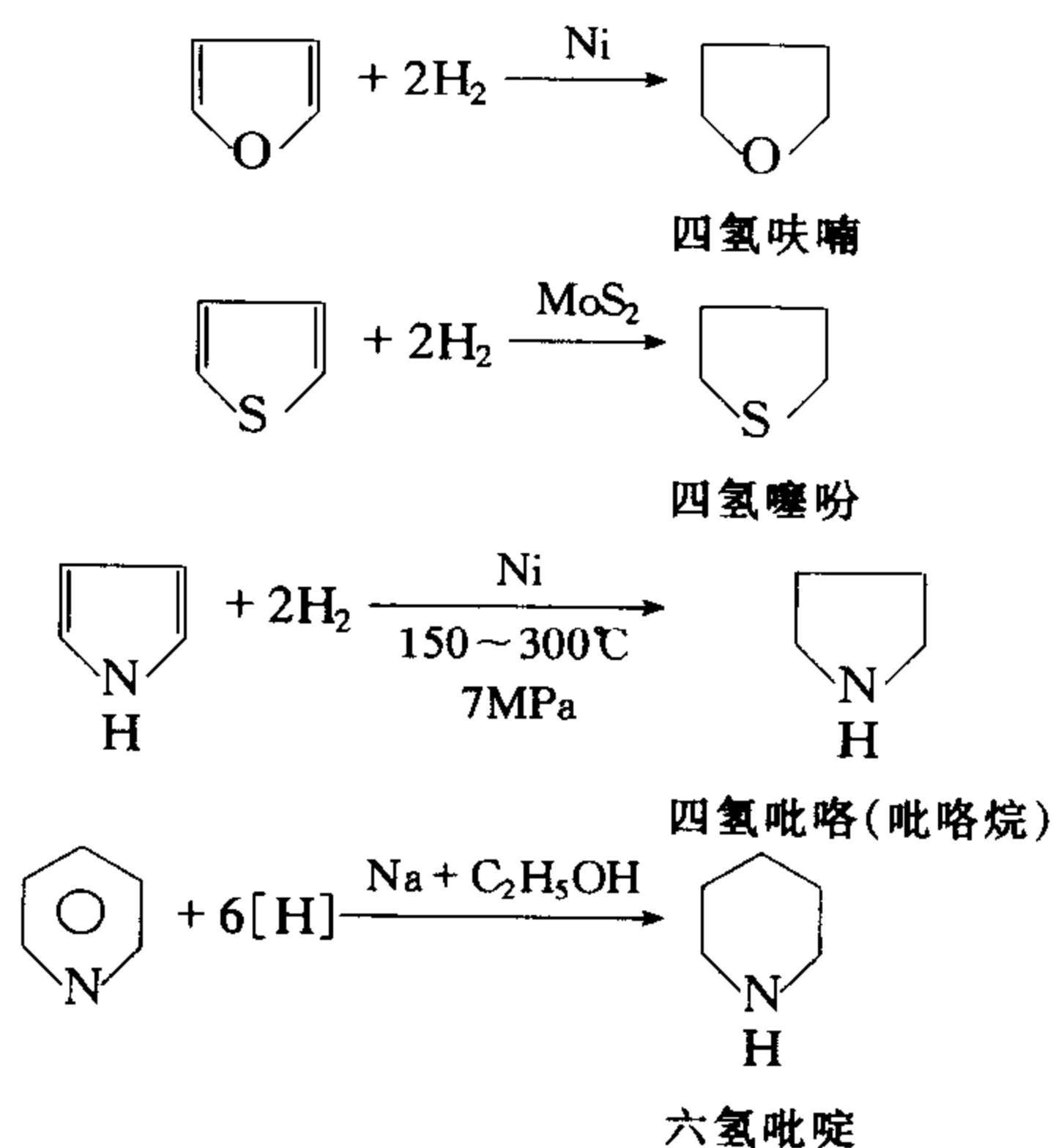
加热条件下才能发生磺化反应。

4. 傅-克酰基化反应 五元杂环化合物都可以发生傅-克酰基化反应,而吡啶一般不反应:

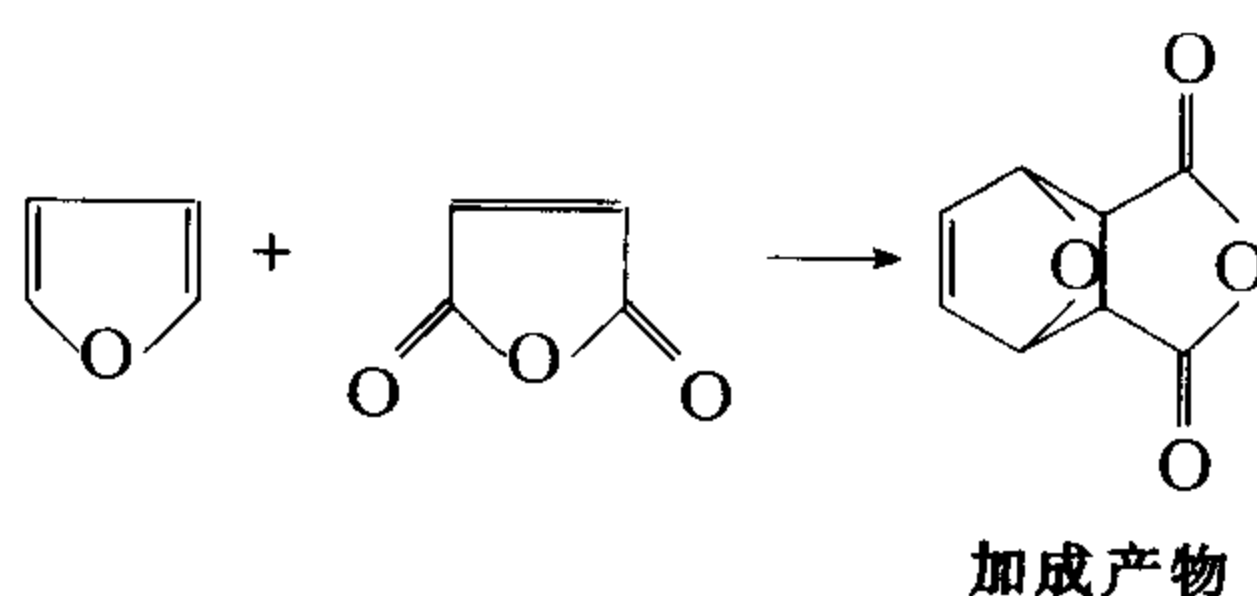


(二) 加成反应

杂环化合物都可以进行催化氢化反应,甚至吡啶也能被还原。例如,金属钠加乙醇就可使吡啶还原:

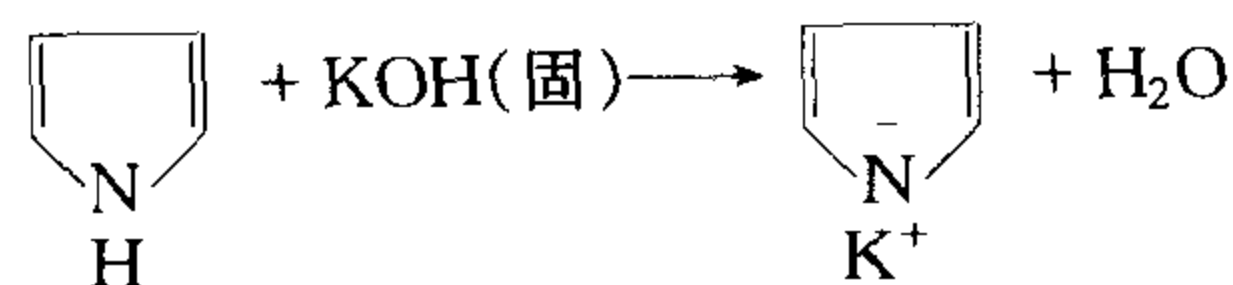


呋喃的芳香性最弱,故它还可以发生1,4-加成反应,例如它同顺丁烯二酸酐能发生双烯合成反应:

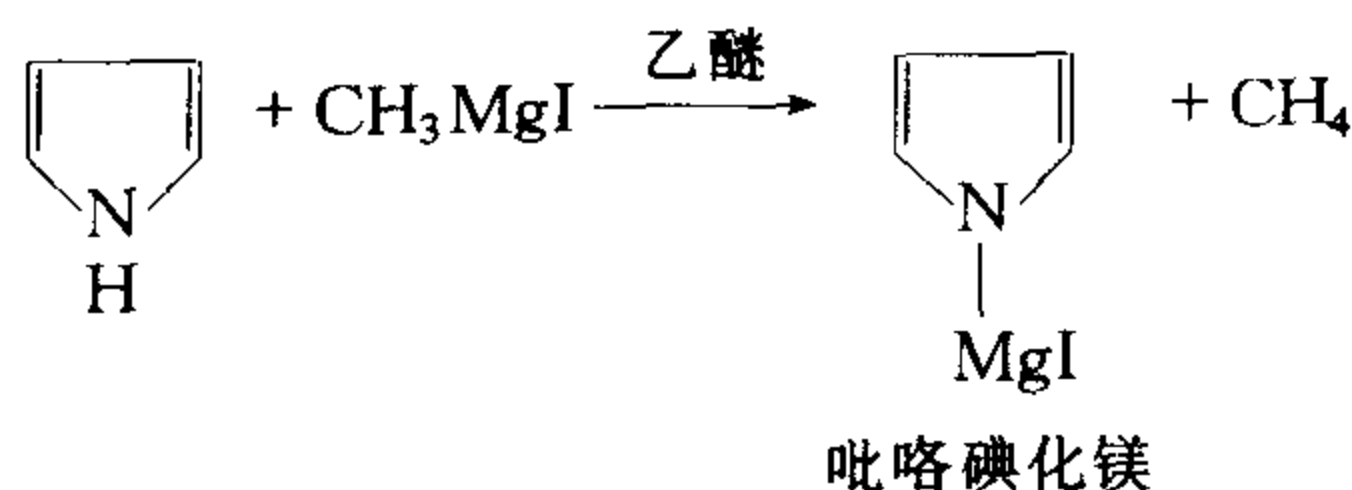


(三) 吡咯和吡啶的酸碱性

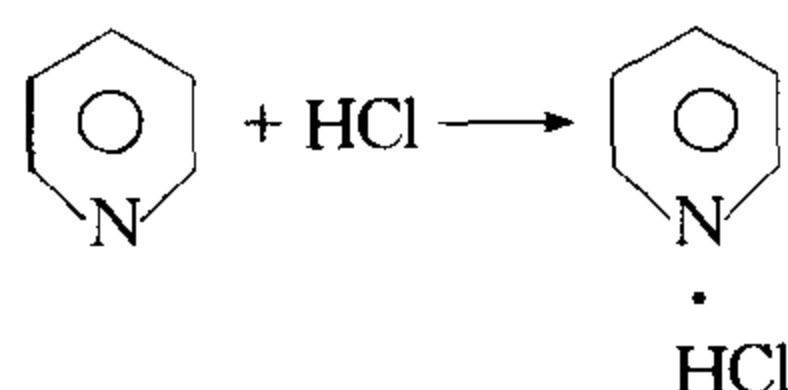
吡咯显弱酸性($pK_a 15$), 它能与氢氧化钾作用生成吡咯钾盐:



吡咯也能同格氏试剂反应, 生成吡咯卤化镁。例如:

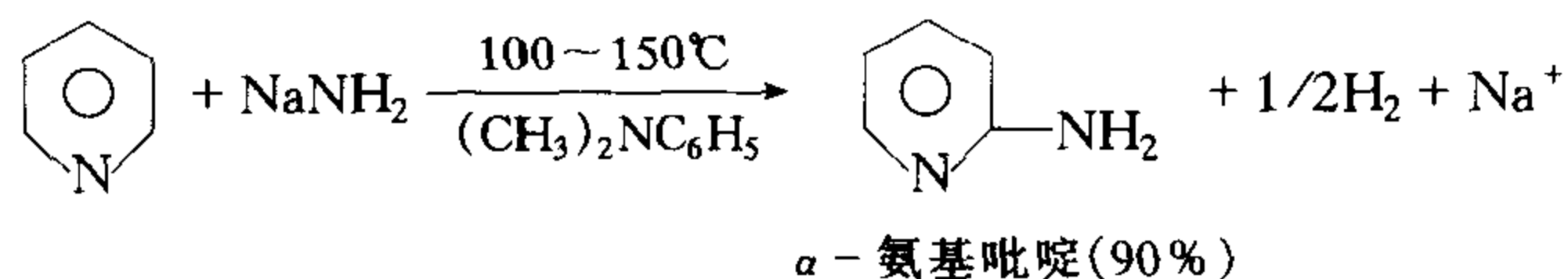


吡啶显弱碱性($pK_b 8.64$), 能与各种酸生成盐:



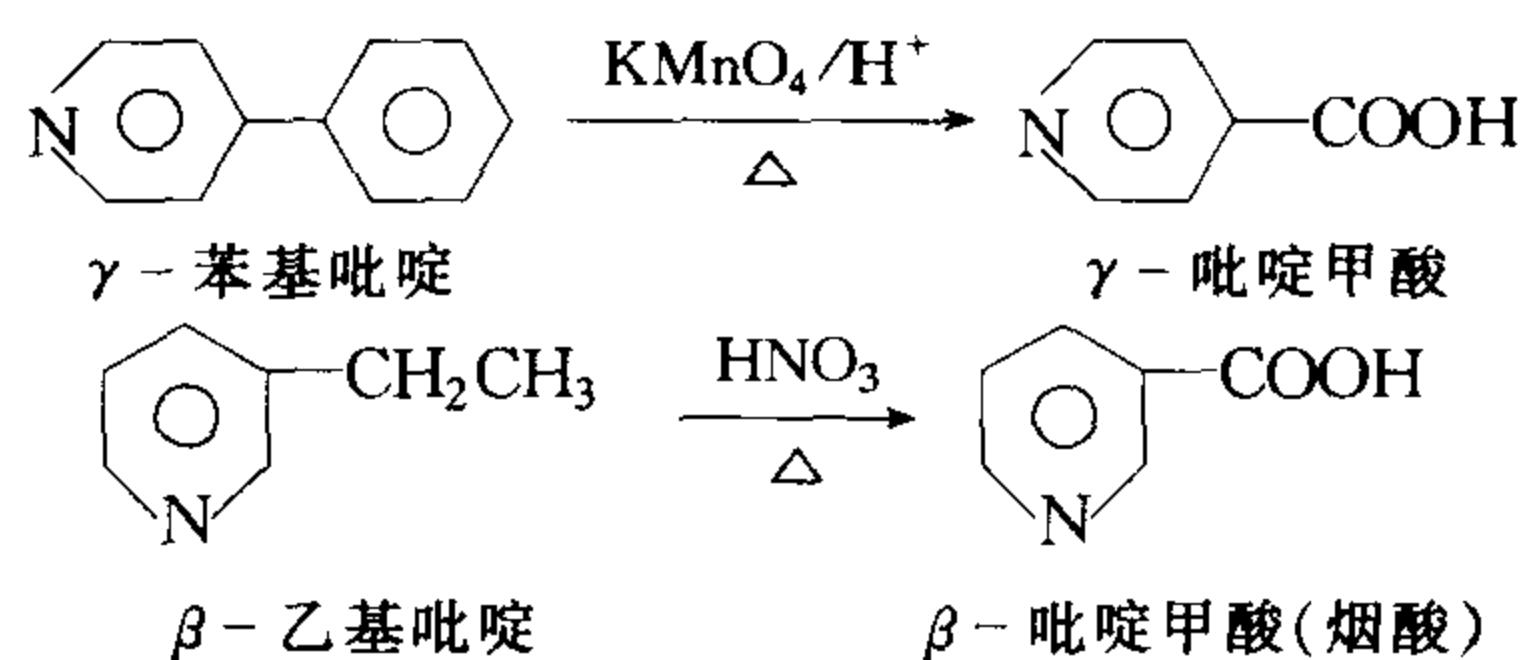
(四) 吡啶的亲核取代反应

吡啶环是缺 π 电子体系, 能与强的亲核试剂发生取代反应。亲核试剂一般取代在 α 位上:



(五) 吡啶的侧链氧化

呋喃和吡咯对氧化剂很敏感, 空气中的氧就能使其氧化, 噻吩相对要稳定些, 而吡啶对氧化剂比苯还稳定, 很难氧化, 例如, 吡啶的烃基衍生物在强氧化剂作用下只发生侧链氧化, 生成吡啶甲酸:



问题 12-1 比较吡咯、四氢吡咯、吡啶和苯胺的碱性强弱。

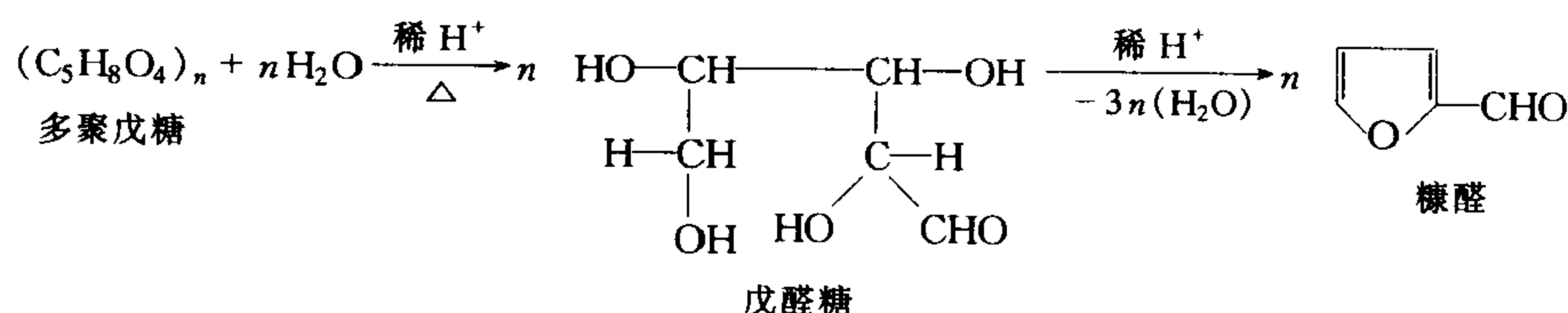
问题 12-2 比较噻吩、 α -甲基呋喃、 β -硝基吡啶和苯的亲电取代反应的难易程度。

第四节 重要的杂环衍生物

一、呋喃的衍生物

(一) α -呋喃甲醛

它最早是由米糠与稀酸共热制成的,故又称糠醛。糠醛的来源丰富,通常利用含有多聚戊糖的农副产品,如米糠、玉米芯和花生壳等同稀硫酸或稀盐酸加热脱水制取:

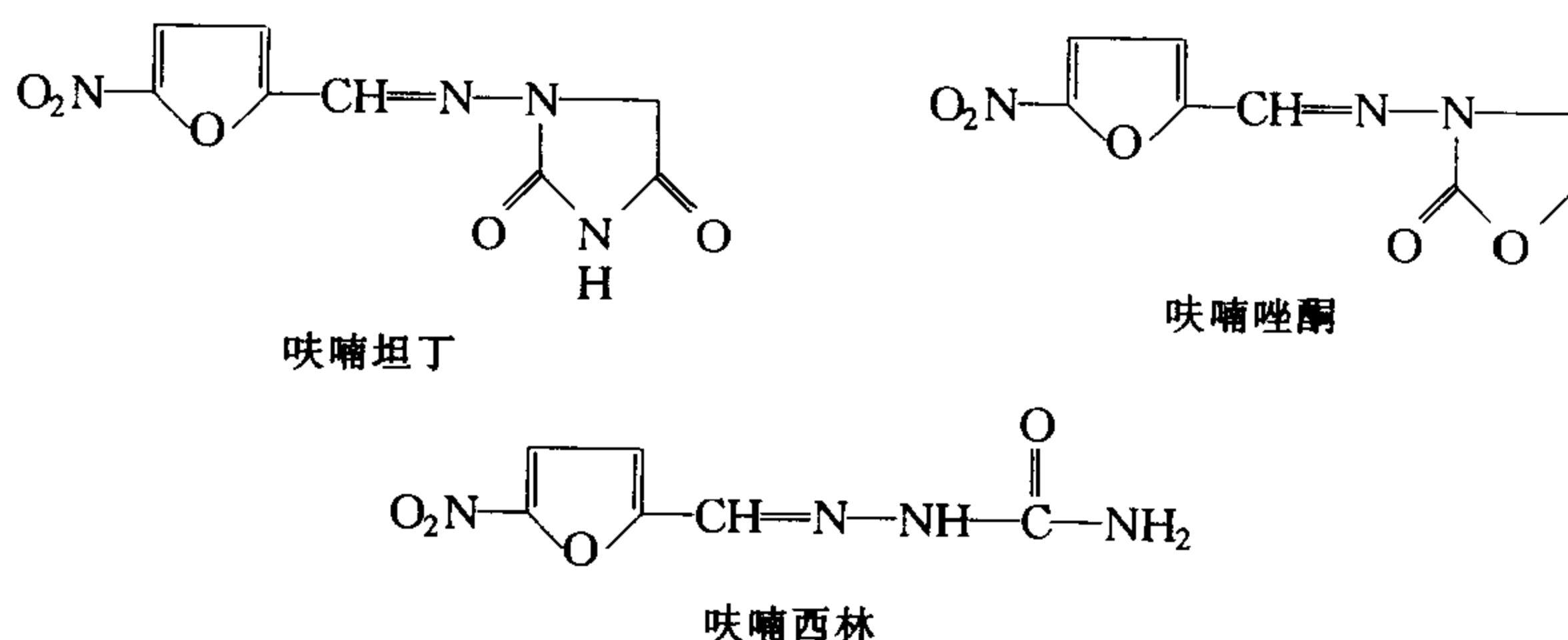


纯粹的糠醛是无色有特殊气味的液体,熔点 -38.7°C , 沸点 161.7°C , 相对密度 1.159, 在水中溶解度为 9.1%, 易溶于乙醚和乙醇等有机溶剂。在空气中被氧化聚合为黄色、棕色以至黑褐色的物质。在醋酸存在下, 它与苯胺呈鲜红色反应, 可用于糠醛和戊糖的鉴别。

糠醛是一个不含 α -氢原子的不饱和醛, 化学性质很活泼, 容易发生氧化、还原、歧化和聚合等反应, 是有机合成工业的重要原料, 广泛地应用于油漆、树脂、医药和农药等工业。

(二) 呋喃类药物

呋喃坦丁、呋喃唑酮和呋喃西林是一类 5-硝基呋喃甲醛的衍生物。它们都是人工合成的广谱抗菌药物, 其结构式如下:



呋喃坦丁又名呋喃妥因。它是鲜黄色晶体, 味苦, 熔点约 258°C (分解), 难溶于水及有机溶剂, 可溶于 N,N -二甲基甲酰胺中。由于它的分子中含有酰

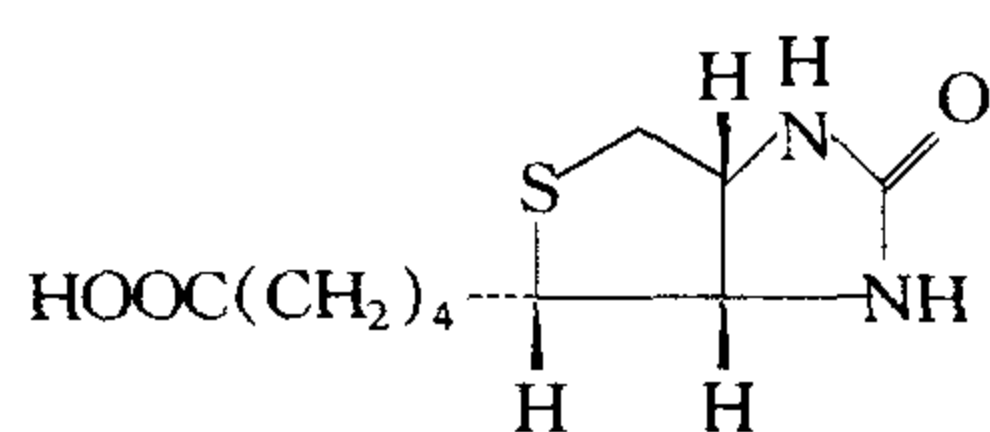
亚胺结构,故显弱酸性,能与碱生成盐。它主要用于抑制和杀灭大肠杆菌、金葡萄球菌、化脓性链球菌和伤寒杆菌等,常用于治疗泌尿系统的炎症。

呋喃唑酮又名痢特灵。它是黄色粉末,熔点 $254 \sim 258^{\circ}\text{C}$ (分解),难溶于水及有机溶剂,也呈弱酸性。大肠杆菌、炭疽杆菌、痢疾杆菌和伤寒杆菌等对其最为敏感,故常用于肠道感染和菌痢等。

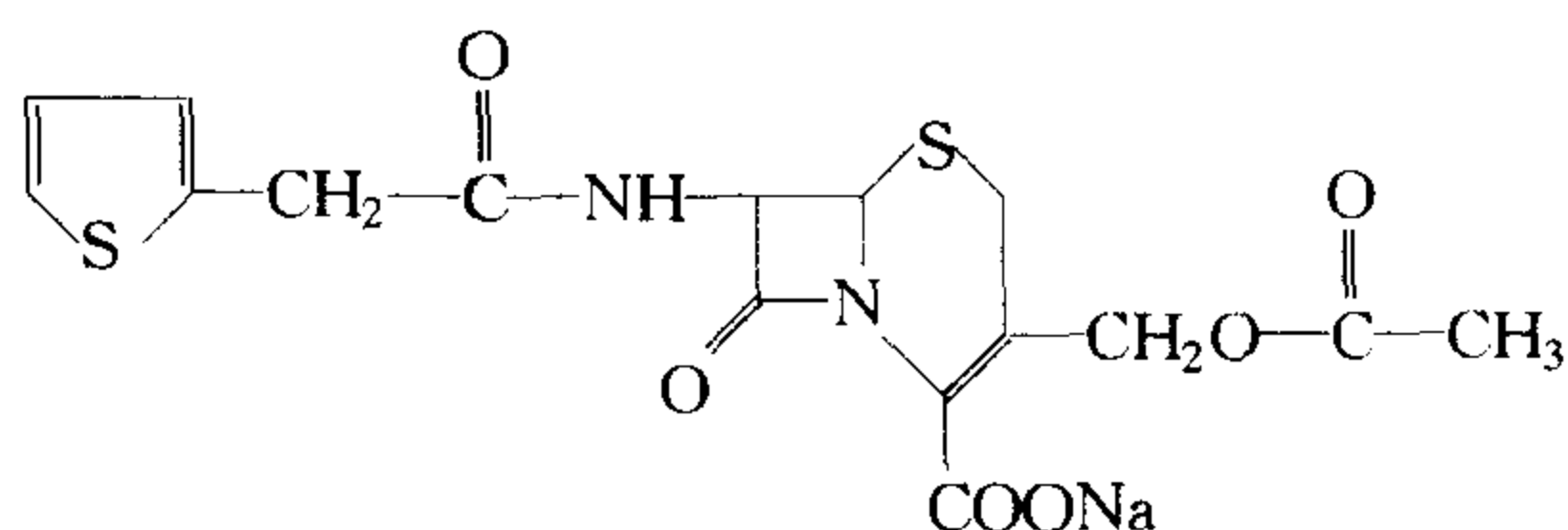
呋喃西林又名呋喃新。它是柠檬黄色结晶粉末,难溶于水及醇。主要对葡萄球菌、痢疾杆菌和枯草杆菌等有杀灭和抑制作用。由于它的毒性较大,已很少内服,多作为外用消炎剂。

二、噻吩的衍生物

生物素和先锋霉素是噻吩的重要衍生物,其结构如下:



生物素



先锋霉素I

生物素又名维生素 H,是人体必需的维生素之一。它广泛存在于动植物体内,如谷物、蔬菜和肉类中;生物素是无色针状晶体,熔点 $232 \sim 233^{\circ}\text{C}$,溶于水和乙醇。在中性或酸性条件下稳定,遇强碱或氧化剂易分解。在动物的生理过程中参与 CO_2 的固定及羧化过程。人体缺乏它,会导致身体疲乏,食欲不振,贫血和皮肤发炎、脱屑等。

先锋霉素是由头孢菌素 C 半合成的一类广谱抗生素。目前人工合成的先锋霉素类药物有十余种,其中,先锋霉素 I 又叫头孢金素,是白色结晶粉末,味苦,易溶于水,难溶于有机溶剂。它的抗菌谱广,主要用于对青霉素耐药的金葡萄球菌和一些革兰氏阴性杆菌引起的严重感染,如尿道和肺部的感染、败血症、脑膜炎及腹膜炎等。

三、吡咯的衍生物

吡咯的衍生物广泛分布在自然界,例如,叶绿素、血红素和维生素 B_{12} 等都是吡咯的衍生物。叶绿素和血红素的分子中都含有一个相同的基本骨架——卟吩。卟吩是由四个吡咯环和四个次甲基 ($-\text{CH}=\text{}$) 交替相连而形成的环状共轭体系,见图 12-6。

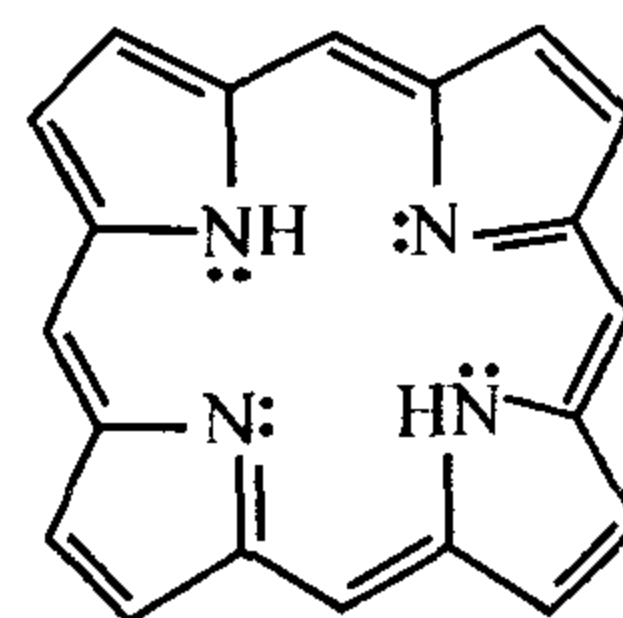
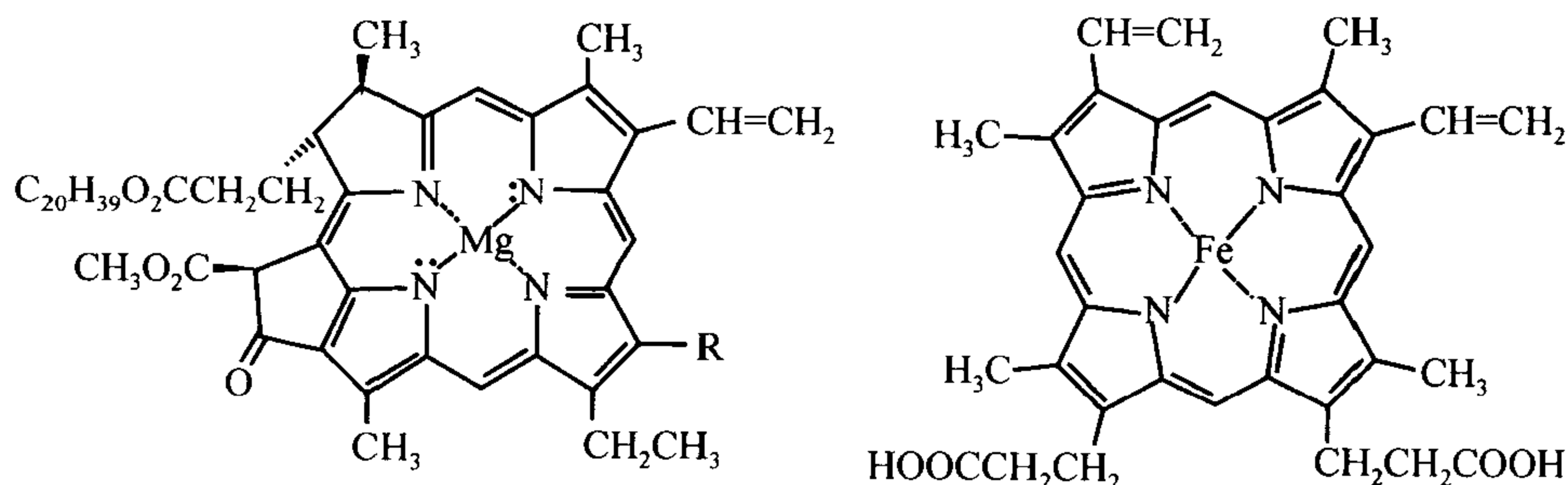


图 12-6 卟吩(porphin)

凡是含有卟吩环的化合物都称它为卟啉类化合物。叶绿素、血红素和维生素 B₁₂ 都属于卟啉类化合物：



叶绿素 a: R = CH₃; 叶绿素 b: R = CHO

血红素

卟吩环中的氮原子可以用共价键和配位键与不同的金属离子结合,例如,在叶绿素中与镁结合,在血红素中与铁结合,在维生素 B₁₂ 中则是与钴结合。

叶绿素与蛋白质结合广泛存在于植物的叶和绿色茎中。绿色植物进行光合作用时,它能把吸收的太阳能转变为化学能,并同时合成糖类化合物。叶绿素有 a, b, c, d 四种:叶绿素 a 存在于所有的高等植物、藻类和蓝细菌中;叶绿素 b 主要存在于高等植物、绿藻中;叶绿素 c 则存在于硅藻、褐藻、甲藻中;叶绿素 d 仅在红藻中发现。其中最重要的有 a 和 b 两种:叶绿素 a 为蓝黑色的晶体,在乙醇溶液中为蓝绿色;叶绿素 b 为黄绿色的粉末,在乙醇溶液中为黄绿色。二者的差别仅在于环 II 上 R 基不同,R 是 —CH₃ 为叶绿素 a, R 是 —CHO 为叶绿素 b。在多数植物体内, a:b = 3:1。

叶绿素不溶于水,而溶于丙酮、乙醇、氯仿等有机溶剂中,其乙醇溶液有很强的荧光。叶绿素分子中有两个酯键,易水解生成相应的酸和醇。用硫酸铜的酸性溶液小心处理叶绿素,水解的同时,铜离子代替了镁离子而进入卟吩环中,故叶绿素仍保持了绿色。在制植物标本时,常用此法保持植物的绿色。

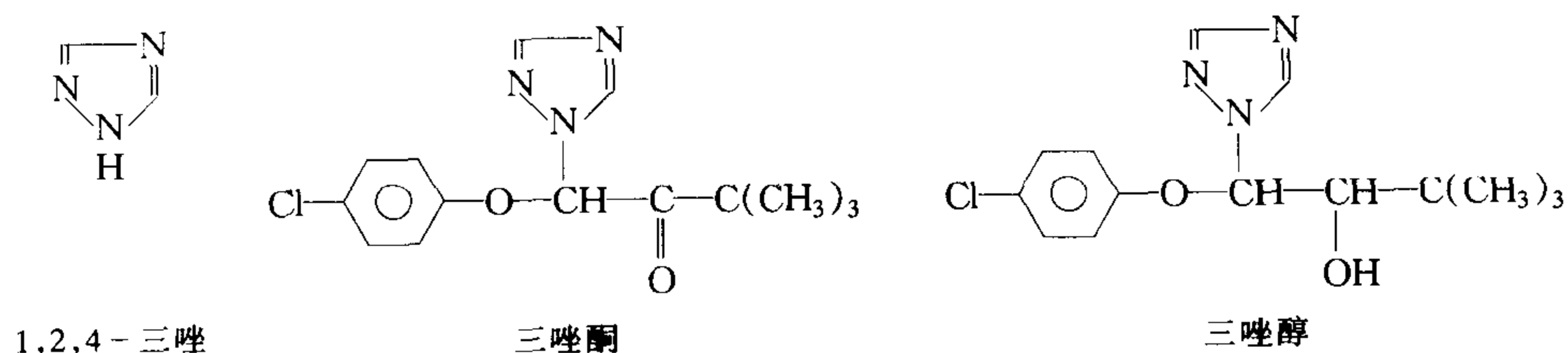
血红素存在于哺乳动物的红血球中,它与蛋白质结合成血红蛋白。血红蛋白的功能是输送氧气,供组织进行新陈代谢。用盐酸水解血红蛋白,则得到氯化血红素。

维生素 B₁₂ 又名钴胺素,是结构较复杂的一种天然化合物。它主要存在于动物的肝脏中,为深红色针状结晶,是抗恶性贫血的一种水溶性维生素。

四、三唑类的衍生物

三唑类衍生物一般是指分子中含有三个氮原子的五元杂环化合物,这里主要讨论 1,2,4-三唑的衍生物。1,2,4-三唑是白色晶体,熔点 121℃,沸点

260℃。它有芳香性,对氧化剂很稳定,有很弱的碱性。同时,氮上的氢又显弱酸性,可被活泼金属取代。它的衍生物三唑酮和三唑醇是人工合成的杀菌剂:



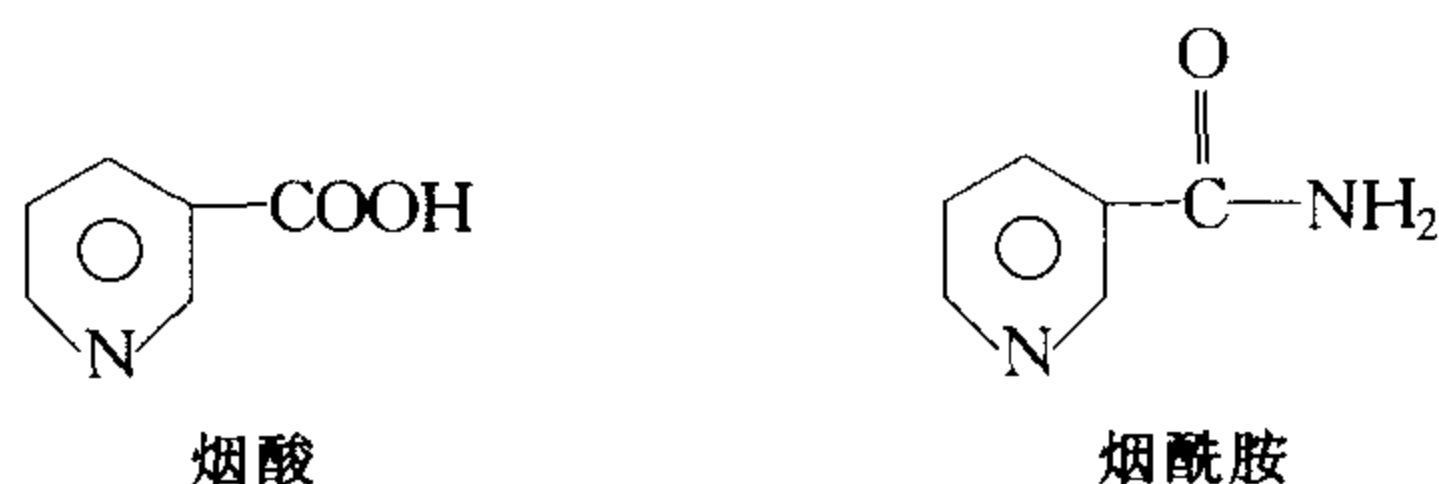
三唑酮又叫粉锈宁,系统名称是 1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-2-丁酮。无色晶体,熔点 82.3℃,难溶于水,易溶于异丙醇和三氯甲烷等有机溶剂中。在酸碱中稳定。三唑醇又名羟锈宁,系统名称是 1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1,2,4-三唑-1-基)-2-丁醇。系无色结晶,熔点 111.7℃,微溶于水,可溶于多种有机溶剂中。对光、热和在一定的酸碱条件(pH3~10)下稳定。

三唑酮和三唑醇都是高效低毒、广谱、长效和内吸性杀菌剂。对于多种农作物的白粉病、锈病、黑穗病等有良好的防治作用。三唑醇的抑菌作用比三唑酮高。在农业上,它们常用作杀菌剂和种子消毒剂。

五、吡啶的衍生物

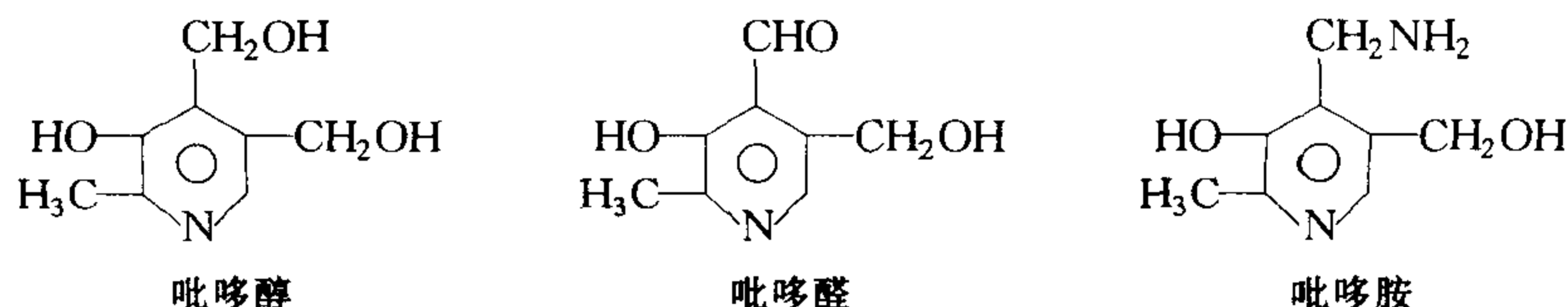
吡啶存在于煤焦油中,它的衍生物广泛存在于自然界,并且大都具有强烈的生理活性,常见的有维生素 PP 和维生素 B₆ 等。

维生素 PP 是烟酸和烟酰胺两种物质的总称。它属于 B 族维生素:



烟酸即 β -吡啶甲酸,为无色针状晶体,熔点 235.2℃,易溶于热水,对酸碱稳定。烟酰胺即 β -吡啶甲酰胺,为白色针状结晶或粉末,熔点 133℃,易溶于水。它们存在于肉类、肝肾、乳汁、花生、米糠和酵母中。人体缺乏维生素 PP 会引起癞皮病,故维生素 PP 又称做抗癞皮病维生素。

维生素 B₆ 又名盐酸吡哆素,它包括吡哆醇、吡哆醛和吡哆胺:



维生素 B₆ 为无臭的白色晶体,在空气中稳定,易溶于水和乙醇。它广泛存在于鱼、肉、蛋、蔬菜及谷物中。它参与生物体内氨基酸和脂肪的代谢。在临床上用于治疗脂溢性皮炎和促进白细胞的生成。

六、吲哚的衍生物

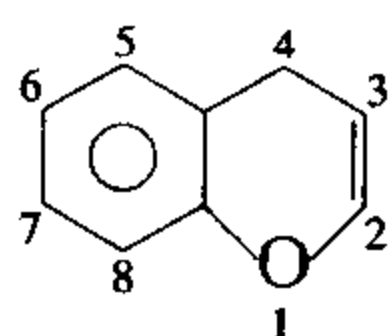
吲哚可以看作是苯环和吡咯环稠合而成的。它是无色晶体,熔点为 52℃。它存在于煤焦油和茉莉油中。蛋白质腐败时产生的吲哚和甲基吲哚残留于粪便中,构成其臭味成分。但纯吲哚在浓度极稀时却有愉快的香味,可用于制造茉莉香精。吲哚和吡咯相似,有弱酸性,松木片反应显红色,吲哚在空气当中易被氧化,生成有颜色的化合物。吲哚环存在于千余种吲哚生物碱类的天然产物中,大多数有显著的生物活性。

β -吲哚乙酸(IAA)是农林生产上常用的一种吲哚衍生物,也是较早发现的一种植物生长激素。在自然界它存在于植物的生长点和人畜的尿中。 β -吲哚乙酸为无色结晶,熔点为 164~165℃,微溶于水,易溶于醇和醚等有机溶剂,在中性和酸性溶液中不太稳定,但在其盐的水溶液中较稳定,故一般使用其钠盐。在农林业上常用于植物插条生根和促进果实形成。

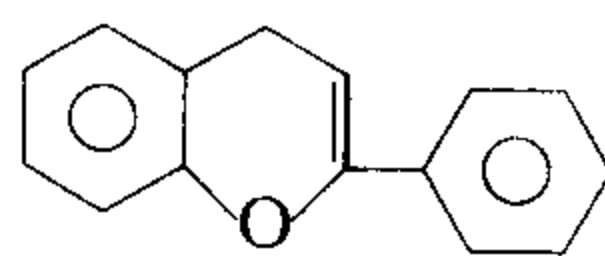
七、苯并吡喃的衍生物

苯并吡喃是苯和吡喃环稠合而成的。许多天然色素都是它们的衍生物,如花色素、儿茶素等。

花色素是苯并吡喃的重要衍生物之一。它们与糖结合成糖苷存在于花或果实中,这种苷叫做花色苷。它们导致植物的花和果所呈现出的各种颜色。用酸水解花色苷即得糖和花色素的铯盐。各种花色素都含有 2-苯基苯并吡喃的基本骨架:

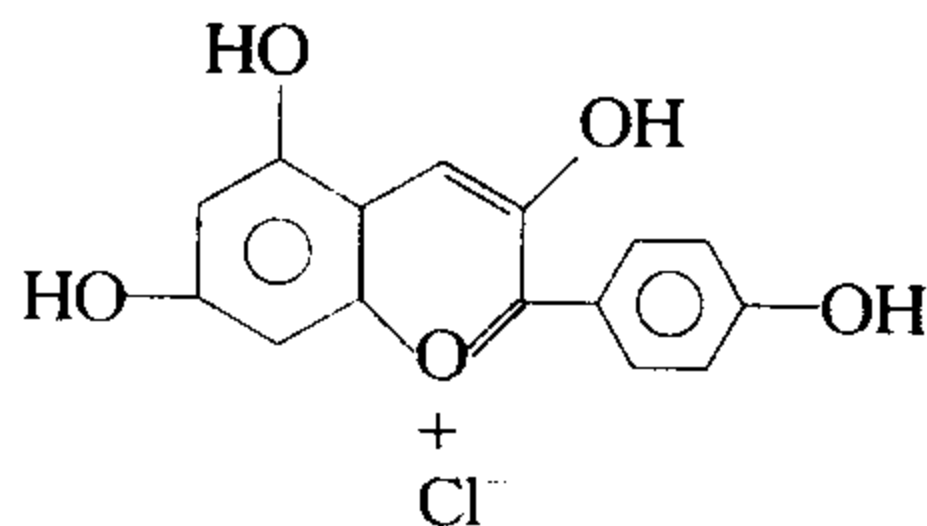


苯并吡喃

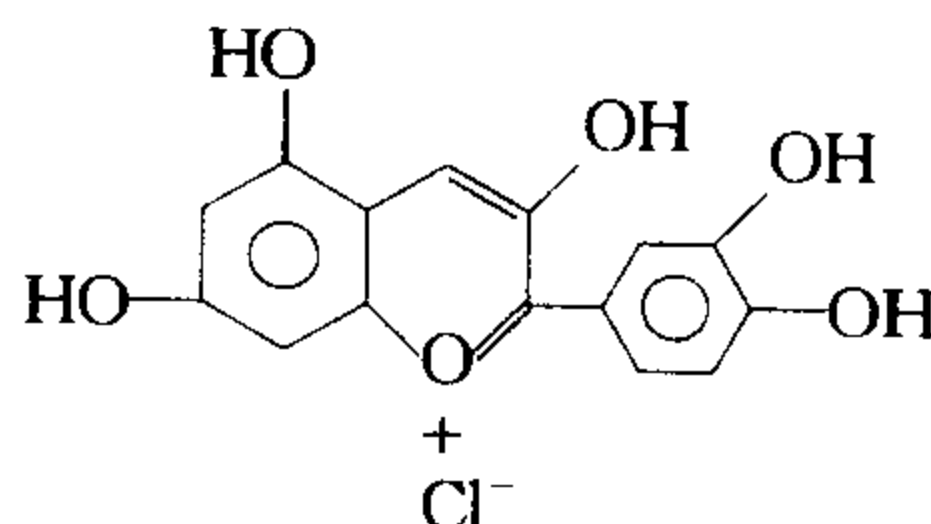


2-苯基苯并吡喃

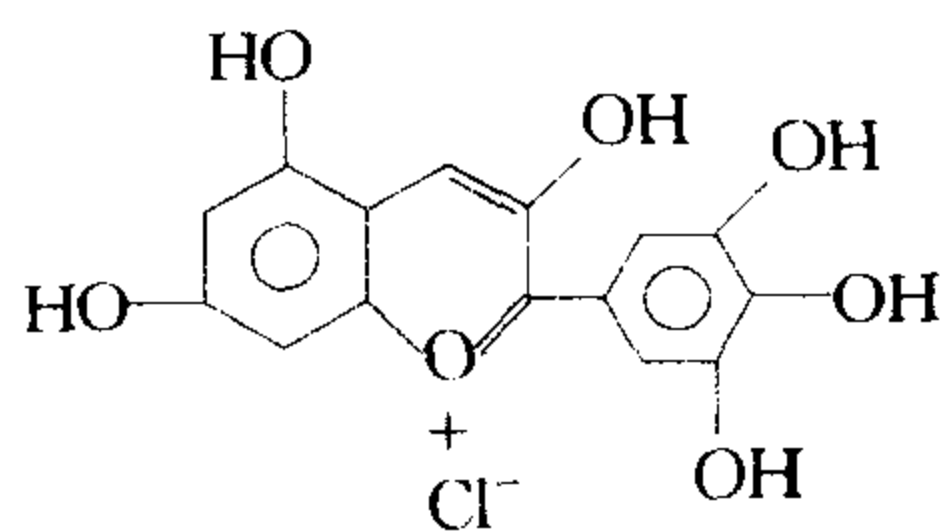
常见的花色素有下列三种:



氯化天竺葵素

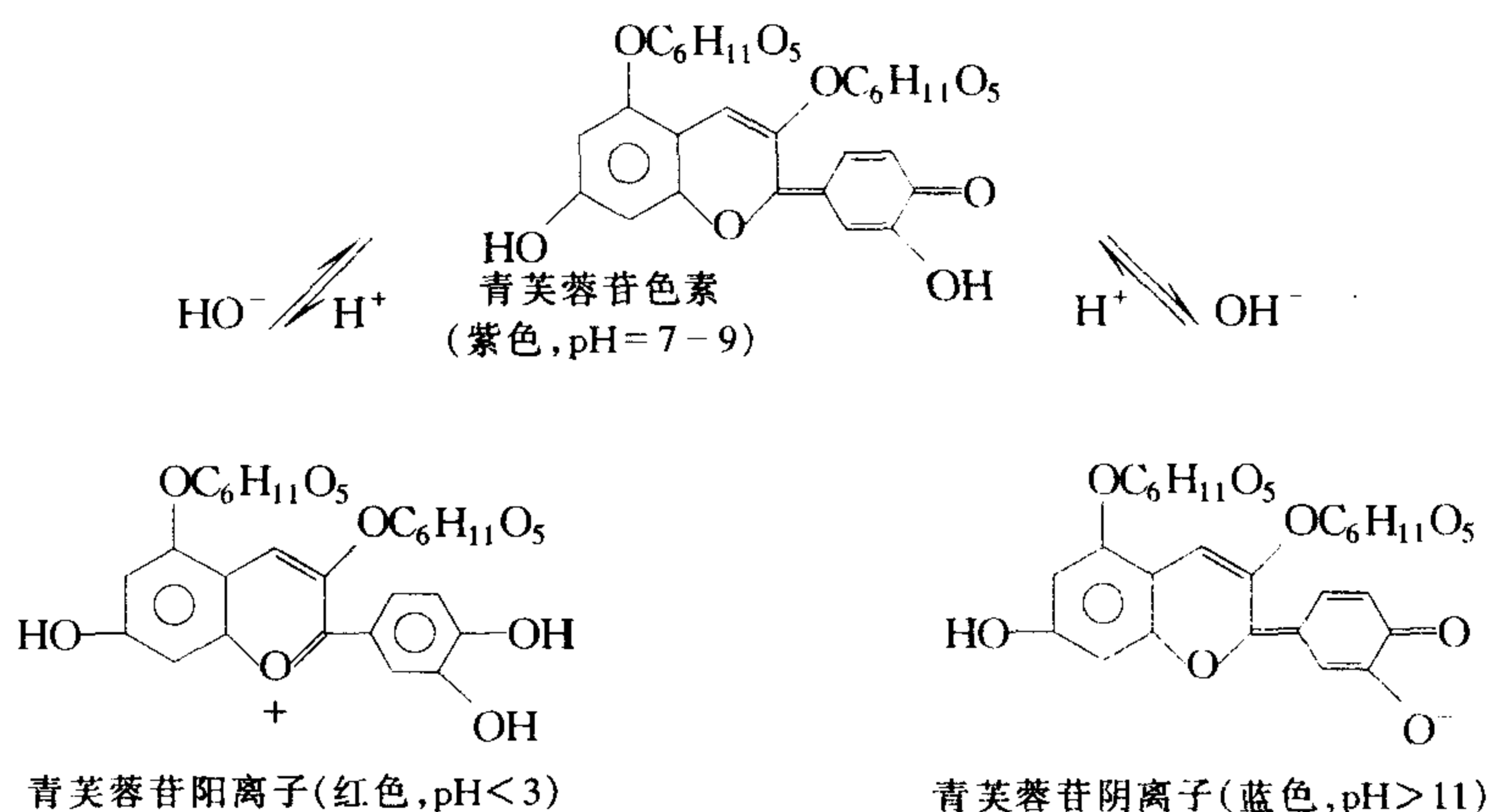


氯化青芙蓉素

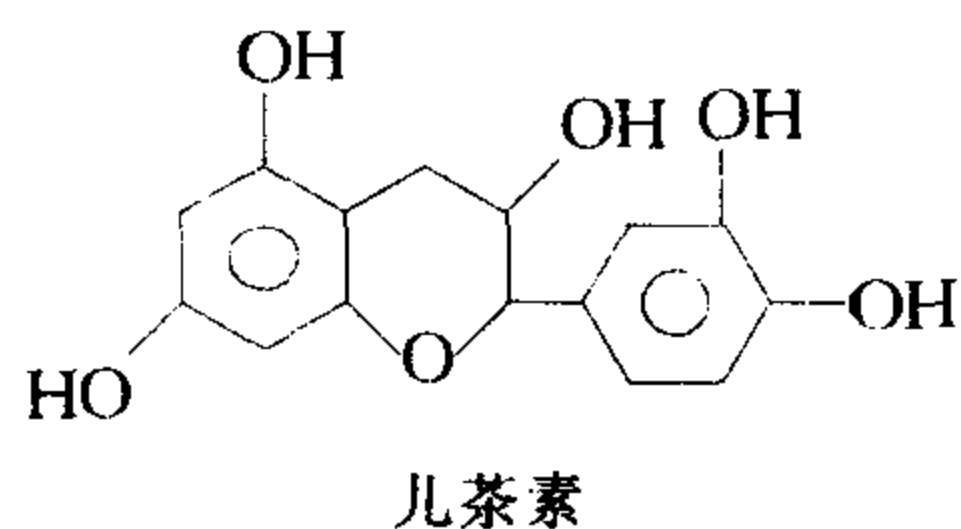


氯化飞燕草素

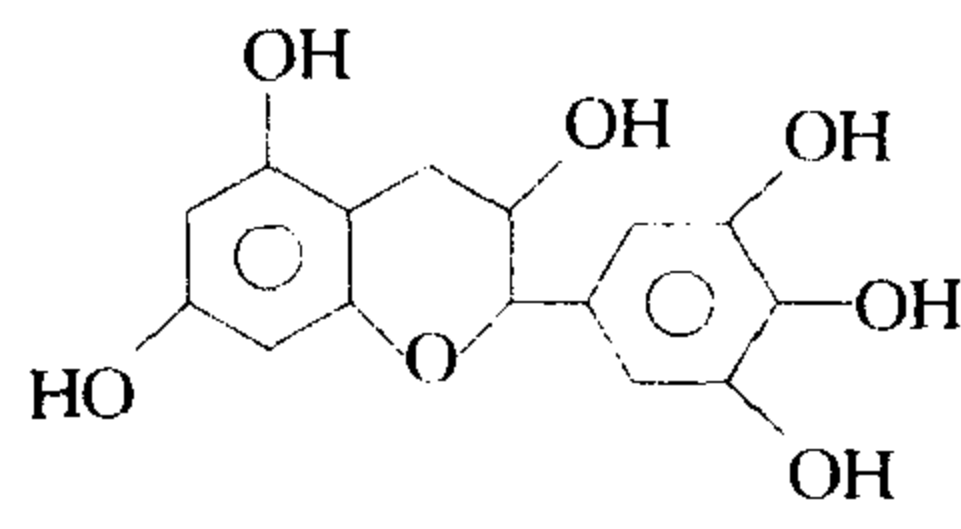
各种花色苷在不同的 pH 介质中显示出不同的颜色。同一种花色苷在不同的植物中或同一种花草种植在不同的土壤中也能呈现出不同的颜色。例如,在玉蜀黍穗中的青芙蓉素苷显紫色,而在玫瑰花中的青芙蓉素苷显红色。花色苷颜色的变化是由于其分子中的花色素在不同的介质中结构发生变化所致。例如,青芙蓉素二葡萄糖苷在不同介质中的结构和颜色的变化如下:



儿茶素是茶叶、儿茶、葡萄等中所含鞣质的主要组成部分。从新鲜茶叶中分离出的鞣质中含有 12% 左右的五倍子酸, 78% 左右的儿茶五倍子酸酯及一些游离的儿茶素。儿茶素不是鞣质, 因此, 不具有鞣质的特性, 但其三聚体及多聚体均具有鞣质的特性。



儿茶素

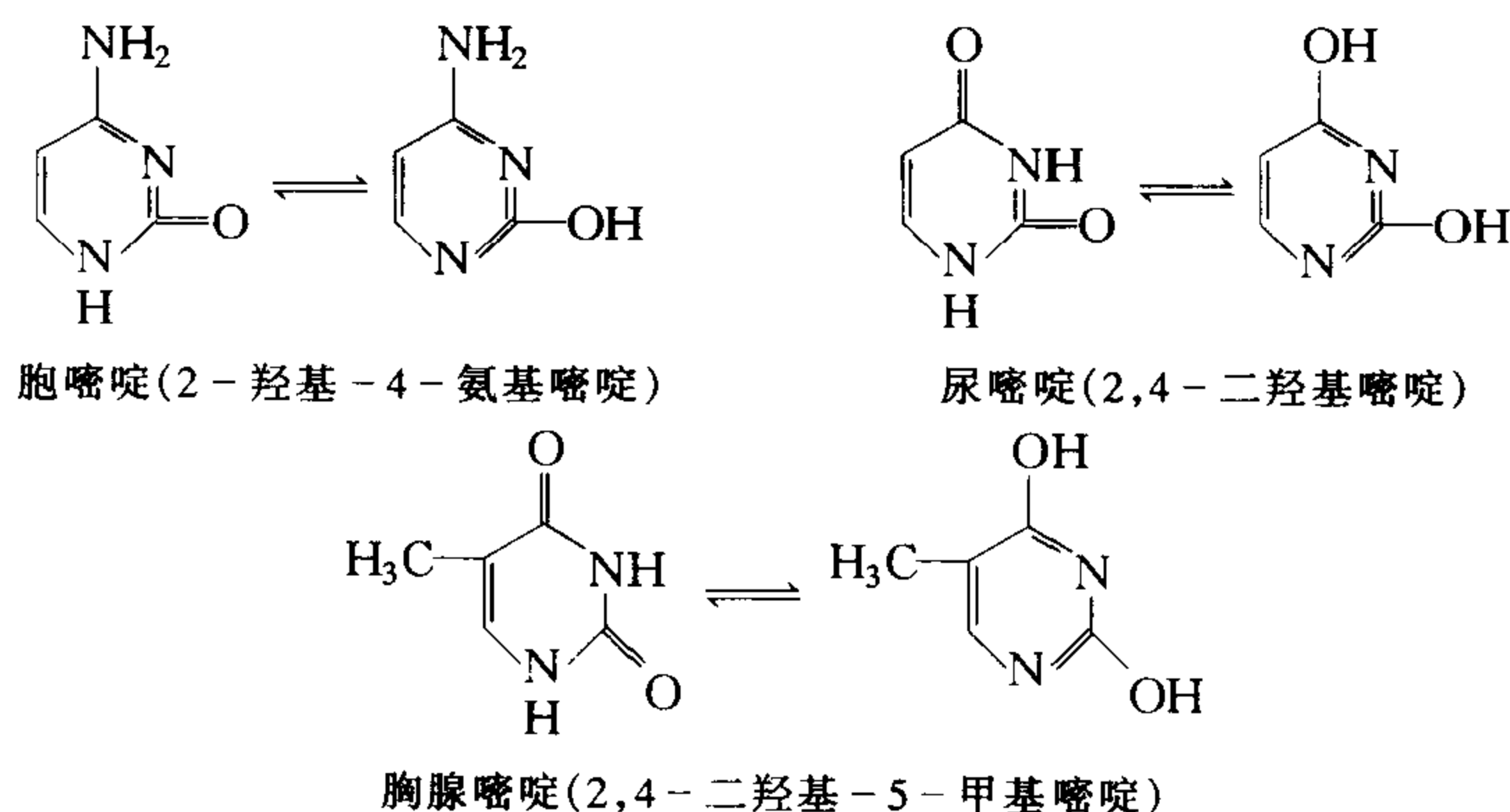


没食子儿茶酸

八、嘧啶的衍生物

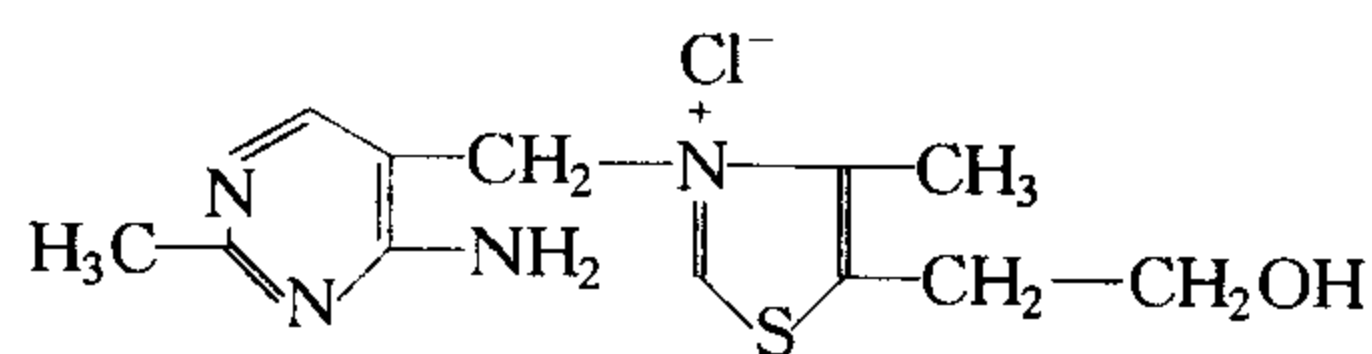
嘧啶是含有两个氮原子的六元杂环。它是无色结晶, 熔点 $20 \sim 22^{\circ}\text{C}$, 沸点 $123 \sim 124^{\circ}\text{C}$, 易溶于水。嘧啶也是由六原子所组成的闭合共轭体系。由于环上

有两个强的吸电性氮原子,故环中各碳原子上的电子密度很低,因此,嘧啶难发生亲电取代反应,不易被氧化,碱性比吡啶弱得多,但仍能与酸成盐。嘧啶在自然界并不存在,但其衍生物广泛存在于自然界,例如,核酸和维生素 B₁ 中都含有嘧啶环。组成核酸的嘧啶碱有胞嘧啶、尿嘧啶和胸腺嘧啶。这三种嘧啶碱都有酮式和烯醇式互变异构现象:



在生物体中哪一种异构体占优势,要取决于体系的 pH。在生物体中嘧啶碱主要以酮式异构体存在。

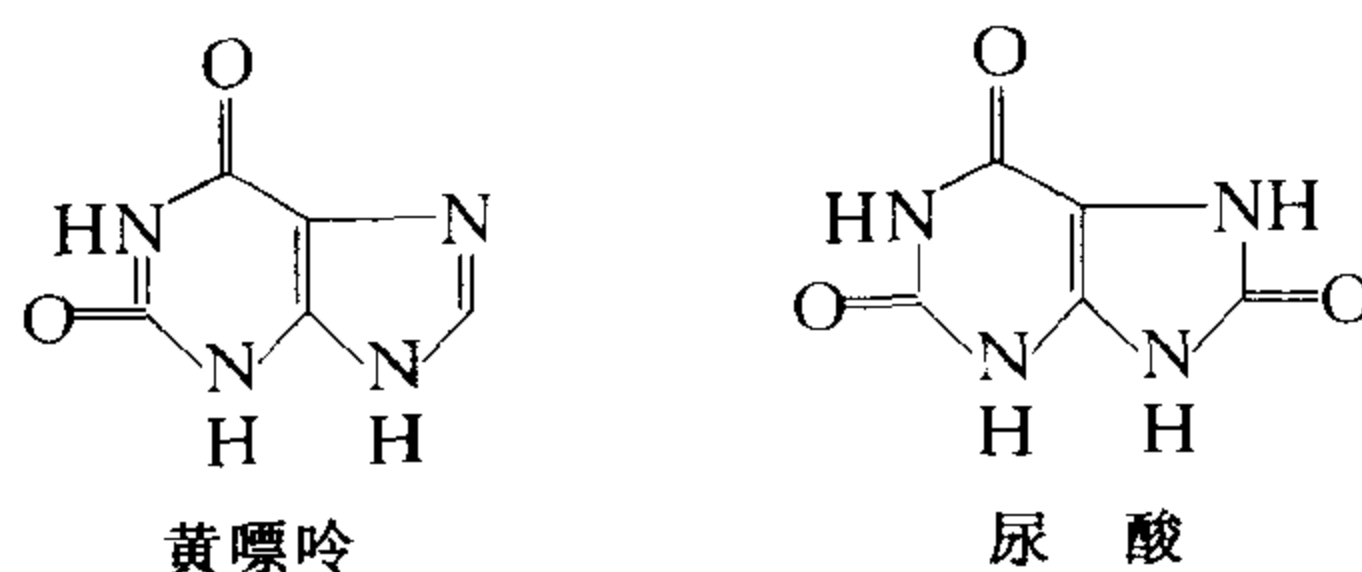
维生素 B₁ 又名硫胺素。它存在于米糠、麸皮、酵母、花生和豆类中。药用硫胺素是其盐酸盐,结构式为



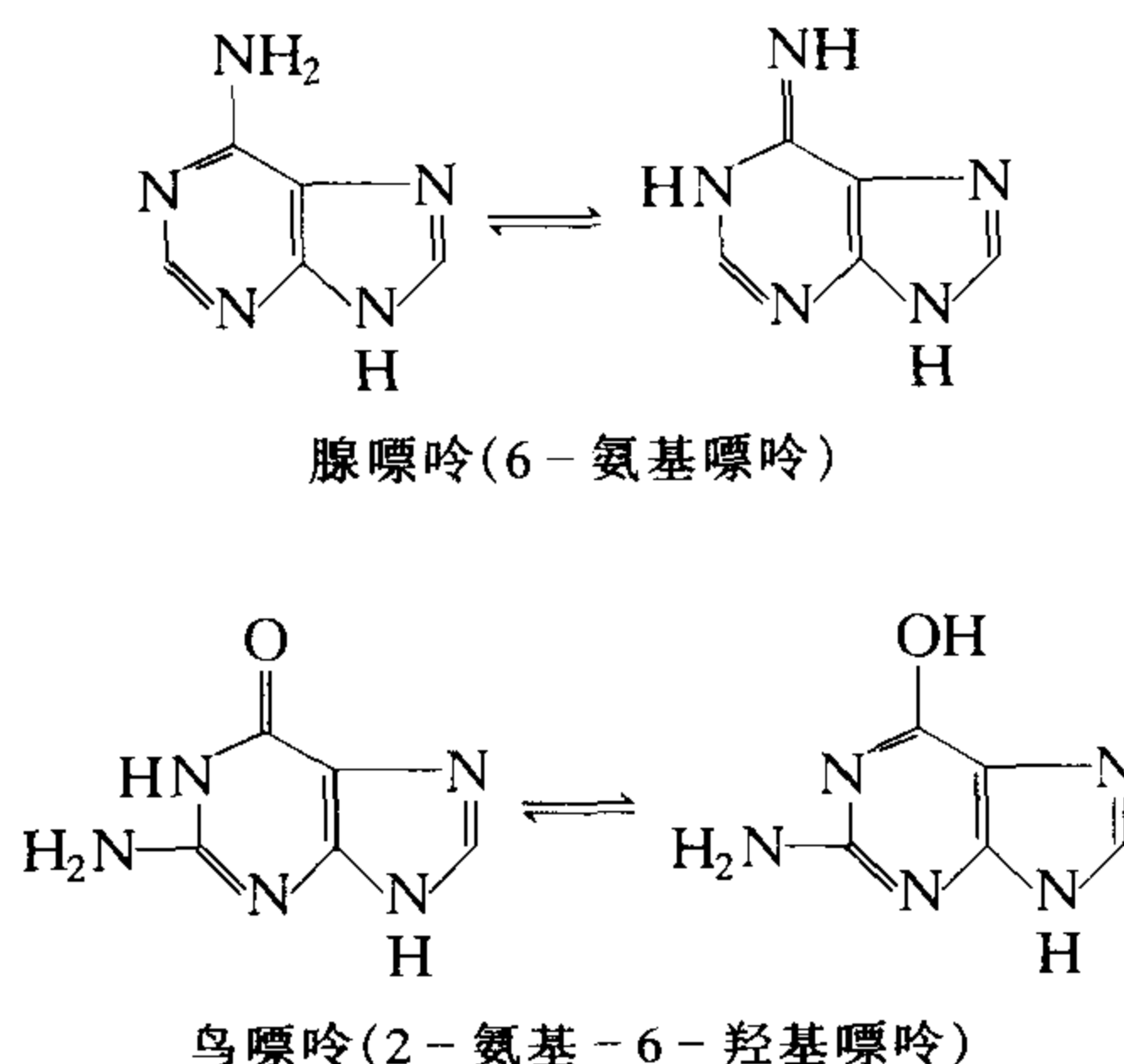
盐酸硫胺素是白色晶体,味微苦,熔点 248℃ (分解),易溶于水,对酸稳定,热和碱能使其分解。维生素 B₁ 能维持心脏、神经和消化系统的正常功能,能促进碳水化合物代谢。缺乏时,能导致脚气病、多发性神经炎、食欲不振和消化不良等。

九、嘌呤的衍生物

嘌呤可以看作是嘧啶环和咪唑环共用一边稠合而成的。它本身在自然界也不存在,但是它的衍生物却广泛地存在于动、植物体内,例如,组成核酸的嘌呤碱、存在于动物血、尿和肝脏里的黄嘌呤、爬行动物和鸟类的排泄物中的尿酸、植物体内的细胞分裂素等都是嘌呤的重要衍生物。

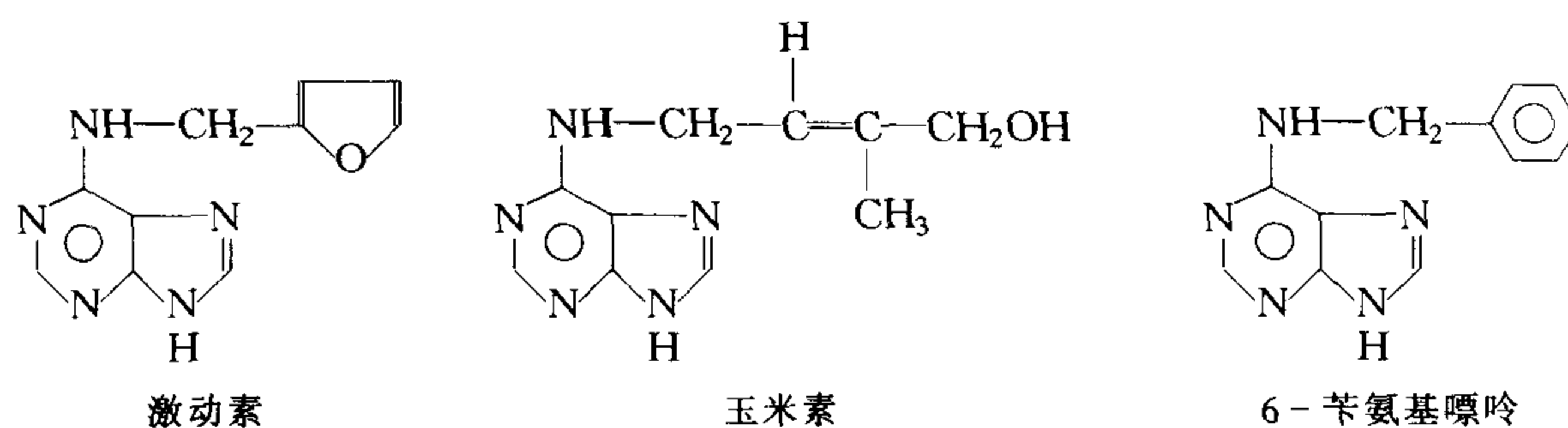


组成核酸的嘌呤碱有腺嘌呤和鸟嘌呤,二者都存在互变异构现象:



在生物体内,它们主要以左边异构体的形式生成衍生物。在核酸中,嘌呤碱是第9位氮和核糖或脱氧核糖第1位碳相连形成核苷。

细胞分裂素是分子内含有嘌呤环的一类植物激素,它们可以看作是腺嘌呤的衍生物,常见的有激动素(6-糠氨基腺嘌呤)、玉米素和6-苄氨基嘌呤等:



细胞分裂素能促进植物细胞分裂,能扩大和诱导细胞分化,以及促进种子发芽。它们常分布于植物的幼嫩组织中,例如,玉米素最早是从未成熟的玉米中得到的。人们常用细胞分裂素来促进植物发芽、生长和防衰保绿,以及延长蔬菜的贮藏时间和防止果树生理性落果等。

II. 生物碱

第五节 生物碱的概述

一、生物碱的定义和提取方法

生物碱是一类存在于生物体内、对人和动物有强烈生理作用的、含氮的有机化合物。生物碱的结构大多非常复杂,而且绝大多数生物碱分子中都有含氮杂环。生物碱广泛存在于植物界。一种植物往往含有多种生物碱,它们在植物里常与有机酸或无机酸结合成盐的形式存在,与其结合的酸有草酸、醋酸、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、硫酸、磷酸和硫氰酸等。也有少数生物碱以游离碱、糖苷、酰胺或酯的形式存在。

生物碱本身难溶于水,易溶于有机溶剂,而它的无机酸盐易溶于水,所以从植物中提取生物碱的一般方法是,首先将干燥植物粉碎,用稀酸浸泡,使生物碱生成盐而溶于水中;其次,向分离出的酸溶液中加入碱,使生物碱游离析出;然后,用适当的有机溶剂进行提取,蒸去有机溶剂,即得到生物碱的粗制品。粗制品精制可以采用水蒸气蒸馏、分馏、色谱分离以及离子交换等方法。

二、生物碱的一般性质

生物碱的种类很多,并且结构差异很大,因此,它们的生理作用也互不相同。但是,由于它们都是含氮的有机化合物,所以有很多相似的性质。

大多数生物碱是无色、味苦、难溶于水、易溶于有机溶剂的固体,少数生物碱具有颜色,个别的是液体,例如,小檗碱是黄色固体,烟碱是无色液体等。许多生物碱都具有旋光异构体,并且各异构体的生理活性存在着很大的差别,例如,左旋莨菪碱的散瞳作用比右旋体约大 100 倍,而右旋古柯碱的局部麻醉作用比左旋体约大 3 倍。

生物碱在中性或酸性溶液中能同一些试剂生成沉淀或发生颜色反应,这些试剂叫做生物碱试剂。生物碱试剂可分为两类:

1. 沉淀试剂 它们大多是复盐、杂多酸和某些有机酸等,例如,碘-碘化钾、碘化汞钾、磷钼酸、硅钨酸、氯化汞、苦味酸和鞣酸。不同的生物碱能与不同的沉淀试剂生成不同颜色的沉淀,例如某些生物碱能与碘-碘化钾溶液生成棕红色沉淀;与磷钼酸试剂生成黄褐色或蓝色沉淀;与硅钨酸试剂形成白色沉淀;与鞣酸生成白色沉淀等。

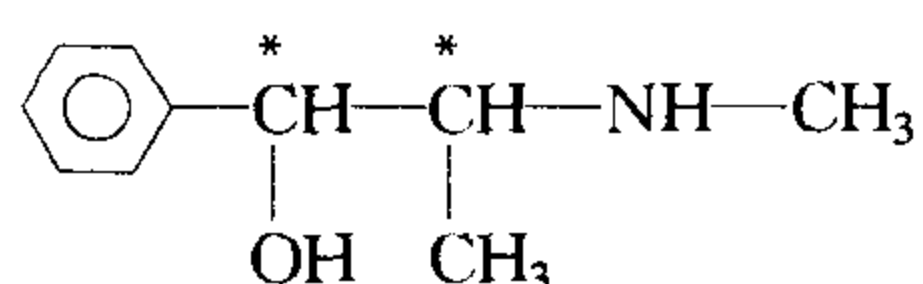
2. 显色试剂 它们大多是氧化剂或脱水剂,例如,高锰酸钾、重铬酸钾、浓硝酸、浓硫酸、钒酸铵或甲醛的浓硫酸溶液等。它们能与不同的生物碱反应生成不同的颜色,例如重铬酸钾的浓硫酸溶液使吗啡显绿色;浓硫酸使秋水仙碱显黄色;钒酸铵的浓硫酸溶液使莨菪碱显红色,使吗啡显棕色,而使奎宁显淡橙色。这些显色试剂在色谱分析上常作为生物碱的鉴定试剂。

第六节 生物碱的代表化合物

目前已知的生物碱有数千种。按照它们分子结构的不同一般分为有机胺类生物碱、吡咯类生物碱、吡啶类生物碱、颠茄烷类生物碱、喹啉类生物碱、吲哚类生物碱、嘌呤类生物碱、萜类和甾体类生物碱等。这里,我们仅选择几个有代表性的化合物作简单介绍。

一、麻黄碱

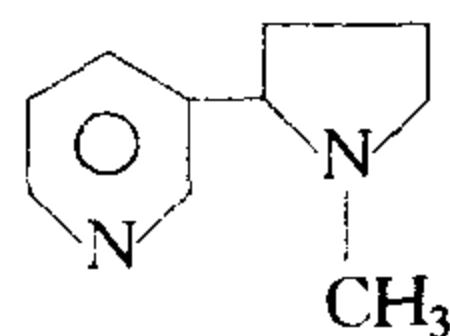
麻黄碱又叫麻黄素,存在于麻黄中。麻黄是我国的特产,它是少数不含杂环的生物碱。麻黄碱分子中含有两个手性碳原子,所以有四个旋光异构体:左旋麻黄碱、右旋麻黄碱、左旋伪麻黄碱和右旋伪麻黄碱。在麻黄中只有左旋麻黄碱和右旋伪麻黄碱存在,其中,左旋麻黄碱的生理作用较强。



左旋麻黄碱为无色晶体,熔点 40°C ,沸点 255°C ,易溶于水,可溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。它是一个仲胺,故有较强的碱性。它具有兴奋交感神经,收缩血管,增高血压和扩张支气管等功能。因此,临床上常用它作止咳、平喘和防止血压下降的药物。

二、烟碱

烟碱又叫尼古丁,存在于烟草中。

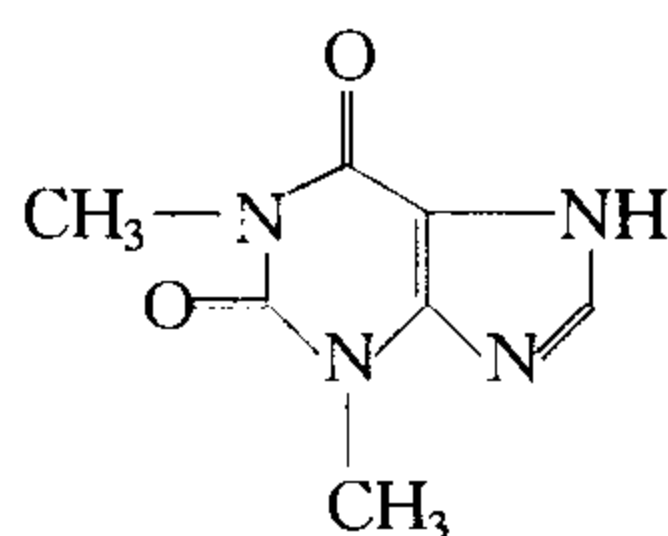


纯粹的烟碱是无色的油状液体,沸点 246°C ,有苦辣味,易溶于水和乙醇。自然界的烟碱是左旋体,它在空气中容易氧化而变色。烟碱的毒性很大,少量对中枢神经有兴奋作用,能增高血压;大量时能抑制中枢神经系统,使呼吸停止和

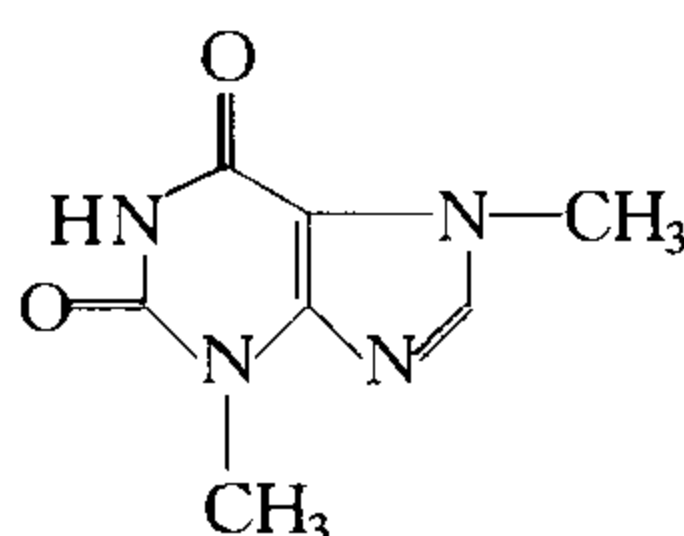
心脏麻痹,以致死亡。在农业上烟碱可用作杀虫剂。

三、茶碱、可可碱和咖啡碱

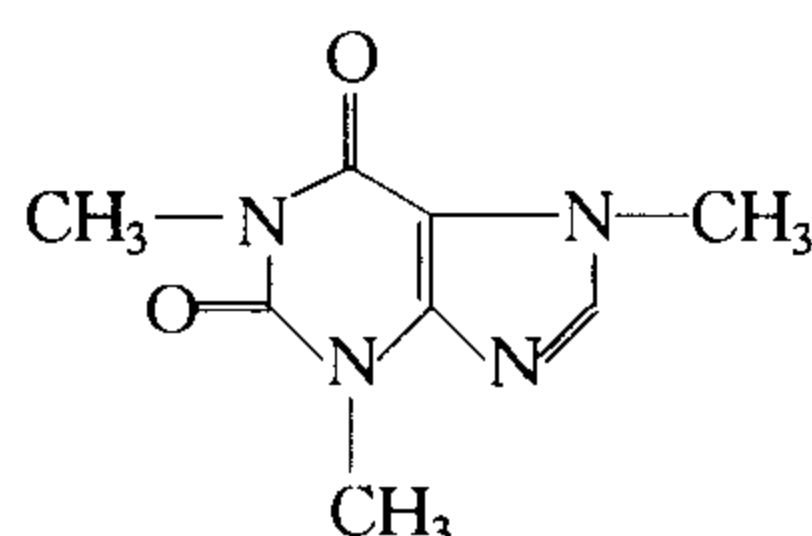
它们存在于可可豆、茶叶以及咖啡中,属于嘌呤类生物碱,是黄嘌呤的甲基衍生物:



茶碱
(1,3-二甲基黄嘌呤)



可可碱
(3,7-二甲基黄嘌呤)



咖啡碱
(1,3,7-三甲基黄嘌呤)

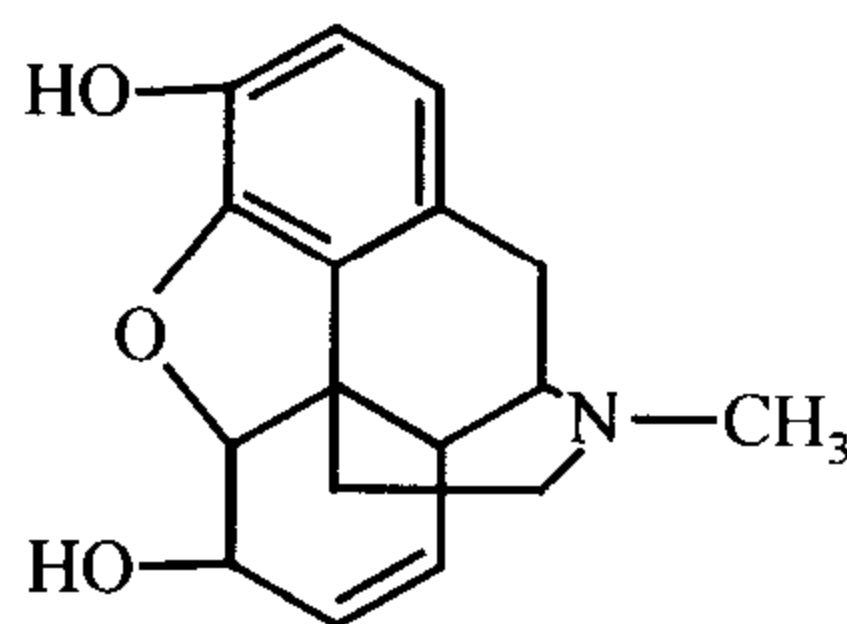
茶碱是白色晶体,熔点 $270 \sim 272^{\circ}\text{C}$,易溶于热水,难溶于冷水,显弱碱性。它有较强的利尿作用和松弛平滑肌作用。

可可碱是白色晶体,熔点 357°C ,微溶于水或乙醇,有很弱的碱性。能抑制胃小管再吸收和具有利尿作用。

咖啡碱又叫咖啡因。它是白色针状晶体,熔点 235°C ,味苦,易溶于热水,显弱碱性。它的利尿作用不如前二者,但它有兴奋中枢神经和止痛作用。

四、吗啡碱

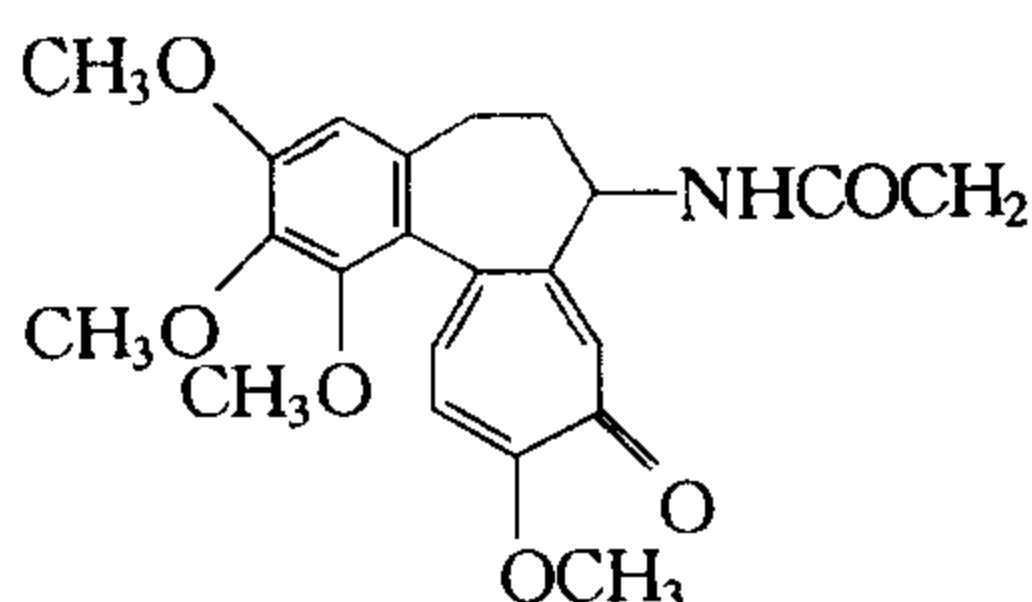
吗啡碱是鸦片果汁中含量最高的一种生物碱,它的分子中含有一个异喹啉环,但也可以把它看作是菲的衍生物。



吗啡为白色斜方晶体,熔点 254°C ,味苦,微溶于水。吗啡环是不稳定的,在空气中能缓慢氧化。它对中枢神经有麻醉作用和较强的镇痛作用,所以吗啡的盐酸盐可作为镇痛药和催眠药。由于它能成瘾,因此,使用时须十分慎重和严格控制。

五、秋水仙碱

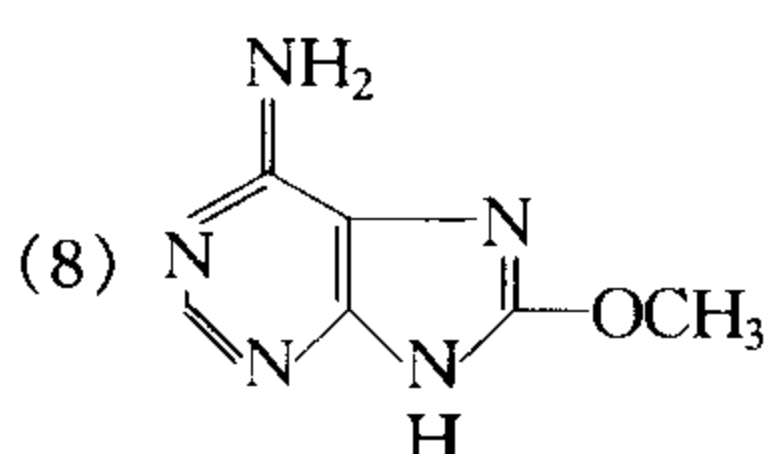
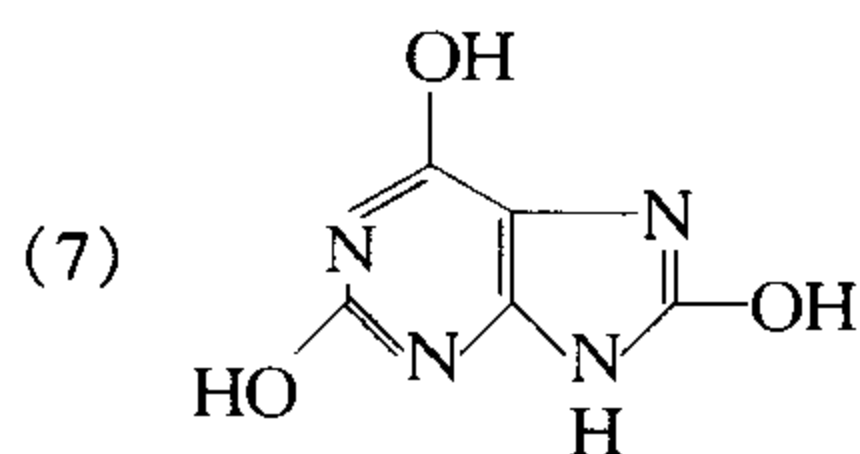
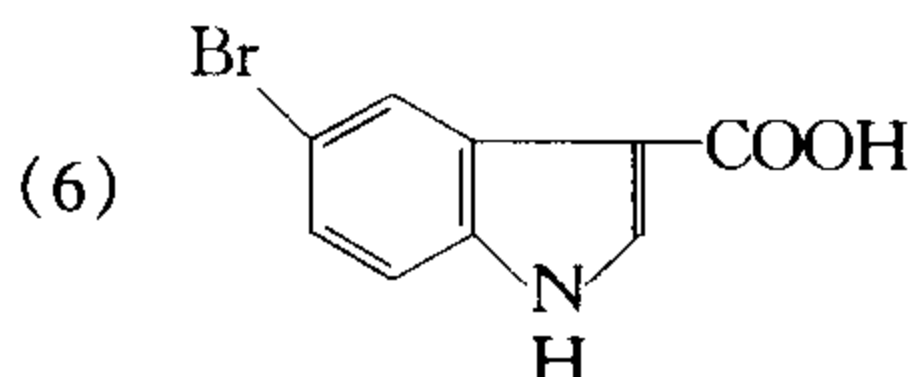
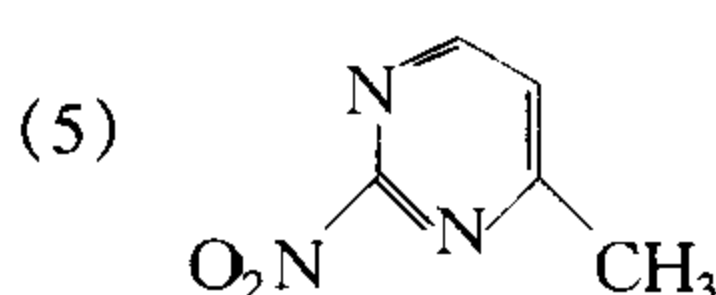
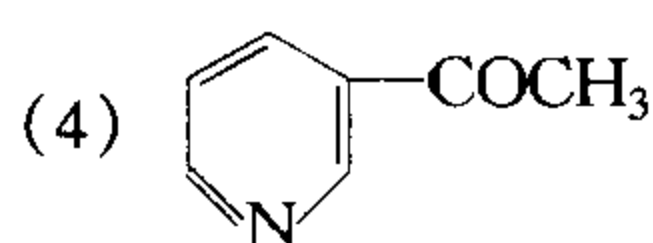
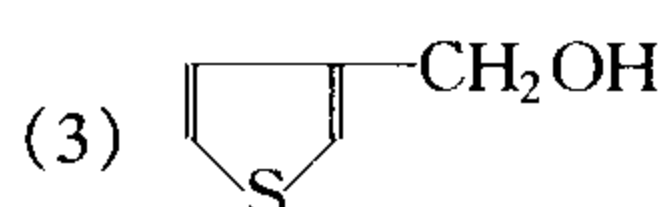
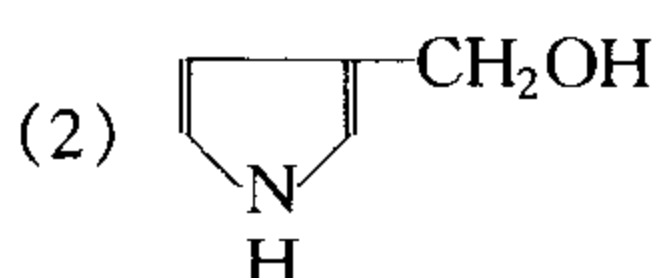
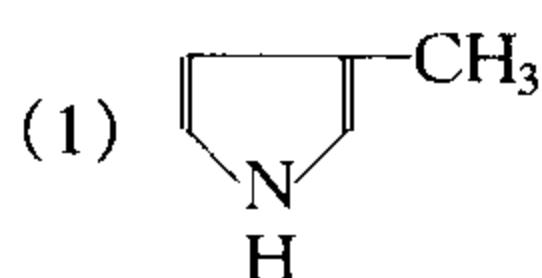
秋水仙碱是从百合科植物秋水仙的球茎和种子中提取的,也是一种不含杂环的生物碱,其结构式为



秋水仙碱是浅黄色结晶,熔点 $155 \sim 157^{\circ}\text{C}$,略有臭味,味苦,能溶于水,易溶于乙醇和氯仿。由于分子中含有一个手性碳原子,故具有旋光性。在它的分子中,氮原子以酰胺的形式存在,所以它的水溶液呈中性。它对细胞分裂有较强的抑制作用,能制止癌细胞的生长,在临床上用于治疗乳腺癌和皮肤癌等。在植物组织培养上,它是人工诱发染色体加倍的有效化学药剂。

习 题

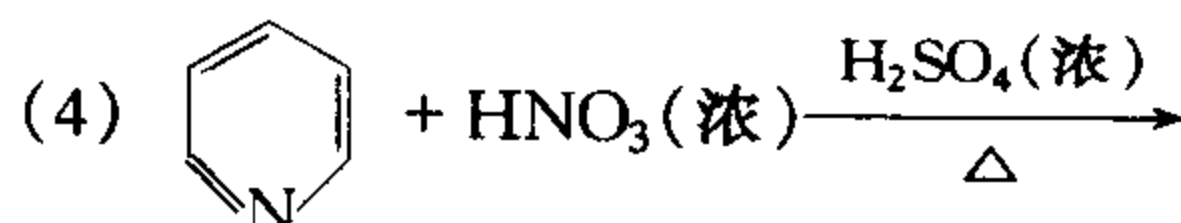
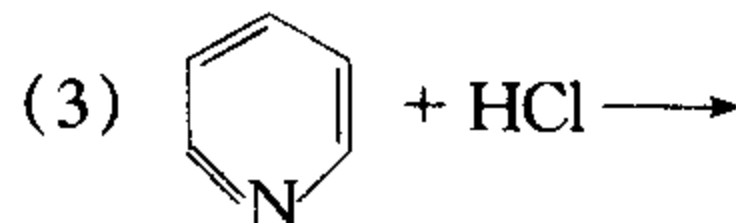
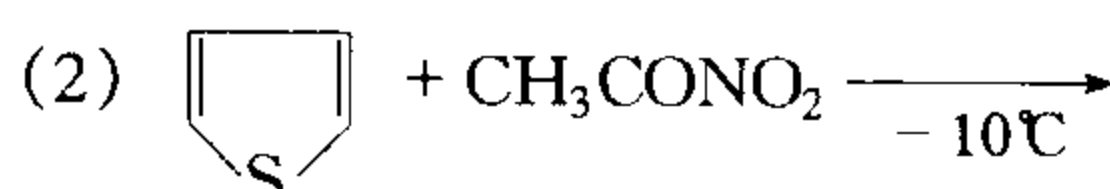
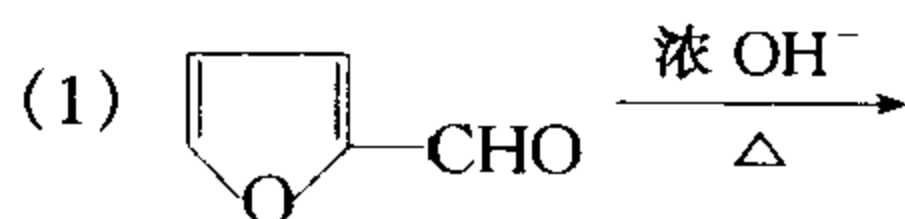
1. 命名下列有机化合物:

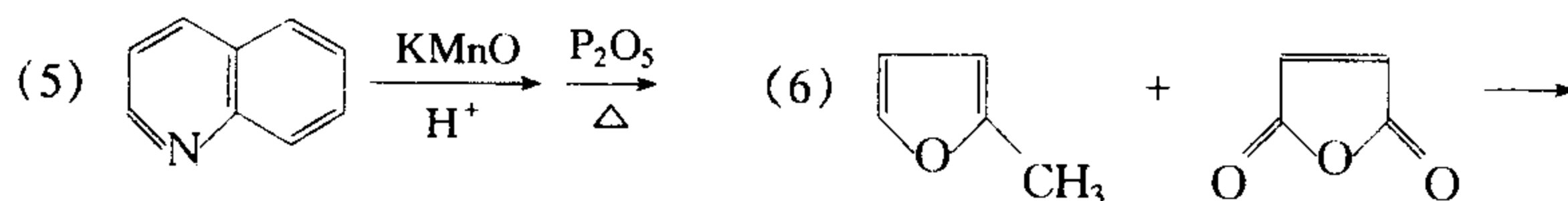


2. 写出下列化合物的结构式:

- | | | |
|------------|-------------------------|------------|
| (1) 六氢吡啶 | (2) 2-溴呋喃 | (3) 3-甲基吡咯 |
| (4) 2-氨基噻吩 | (5) <i>N,N</i> -二甲基四氢吡咯 | (6) 胸腺嘧啶 |
| (7) 尿嘧啶 | (8) 鸟嘌呤 | |

3. 完成下列反应方程式:





4. 将下列化合物按碱性强弱排序:

(1) 六氢吡啶 吡啶 吡咯 苯胺 (2) 甲胺 苯胺 氨 四氢吡咯

5. 用简单的化学方法区别下列化合物:

(1) 吡啶 γ -甲基吡啶 苯胺

(2) 吡咯 四氢吡咯 *N*-甲基六氢吡啶

6. 使用简单的化学方法将下列混合物中的杂质除去。

(1) 苯中混有少量噻吩

(2) 吡啶中混有少量六氢吡啶

(3) α -吡啶乙酸乙酯中混有少量吡啶

(4) 甲苯中混有少量吡啶

7. 回答下列问题:

(1) 如何从麻黄草中提取麻黄碱?

(2) 组成核酸的嘧啶碱和嘌呤碱有哪些?

8. 合成下列化合物(无机试剂任选):

(1) 由呋喃合成己二胺

(2) 由 β -甲基吡啶合成 β -吡啶甲酸苄酯

(3) 由 γ -甲基吡啶合成 γ -氨基吡啶

(4) 由吡咯合成 α -乙烯基吡咯

9. 化合物(A)的分子式为 $C_{12}H_{13}NO_2$, 经稀酸水解可得到产物(B)和(C)。(B)可发生碘仿反应而(C)不能, (C)能与 $NaHCO_3$ 作用放出气体而(B)不能。(C)为一种吲哚类植物生长激素, 可与盐酸松木片反应呈红色。试推导(A), (B), (C)的结构式。

第十三章 碳水化合物

碳水化合物又称作糖,是自然界存在最广泛的一类有机化合物。它们是绿色植物光合作用的主要产物。植物种子中的淀粉,根、茎、叶中的纤维素,甘蔗和甜菜中的蔗糖,蜂蜜和水果中的葡萄糖和果糖,以及动物肝和肌肉中的糖元,软骨和结缔组织中的粘多糖等都是碳水化合物。

很早以前,人们就发现像葡萄糖、蔗糖和淀粉等都是由碳、氢、氧三种元素组成的,而且这些分子中氢和氧的比例恰好与水相同,都是 2:1,可用一通式 $C_n(H_2O)_m$ 表示。好像这类化合物是碳的水合物,故将它们称为碳水化合物。但是后来又发现,有些化合物,例如脱氧核糖($C_5H_{10}O_4$)和鼠李糖($C_6H_{12}O_5$)等,在结构和性质上都应属于碳水化合物,而分子中氢和氧的比例并不是 2:1。此外,还有一些化合物,例如乙酸($C_2H_4O_2$)和乳酸($C_3H_6O_3$)等,虽然分子中氢和氧的比例是 2:1,但它们的结构和性质与葡萄糖和淀粉等又大不相同。可见碳水化合物这一名称是不确切的,但由于历史上沿用已久,故至今仍然采用。从分子结构和性质上讲,碳水化合物是多羟基醛或多羟基酮以及能水解生成多羟基醛或多羟基酮的一类有机化合物。

由于碳水化合物的结构较为复杂,所以通常用其俗名。

根据碳水化合物的结构和性质可把它们分为三类:

I. 单糖 单糖是最简单的碳水化合物,是不能再水解的多羟基醛或多羟基酮,例如,葡萄糖和核糖等。

II. 低聚糖 低聚糖也称寡糖,它们一般是由 2~10 个左右的单糖分子构成的。按其水解生成单糖分子的数目,又可分为二糖、三糖和四糖等,重要的二糖有蔗糖、麦芽糖等。

III. 多糖 多糖是由许多个单糖失水而结合成的一类高分子化合物。它们能水解生成许多个单糖分子,例如淀粉、纤维素等。

由上述分类可知,单糖是组成低聚糖和多糖的基本单位,所以研究单糖的结构和性质是研究碳水化合物的基础。

I. 单 糖

根据单糖分子中所含官能团不同,可将单糖分为醛糖和酮糖两类;按照分子中的碳原子数目又可将其分为丙糖、丁糖、戊糖和己糖等。这两种分类方法常结

合使用,例如,五碳醛糖称为戊醛糖,六碳酮糖称为己酮糖等。

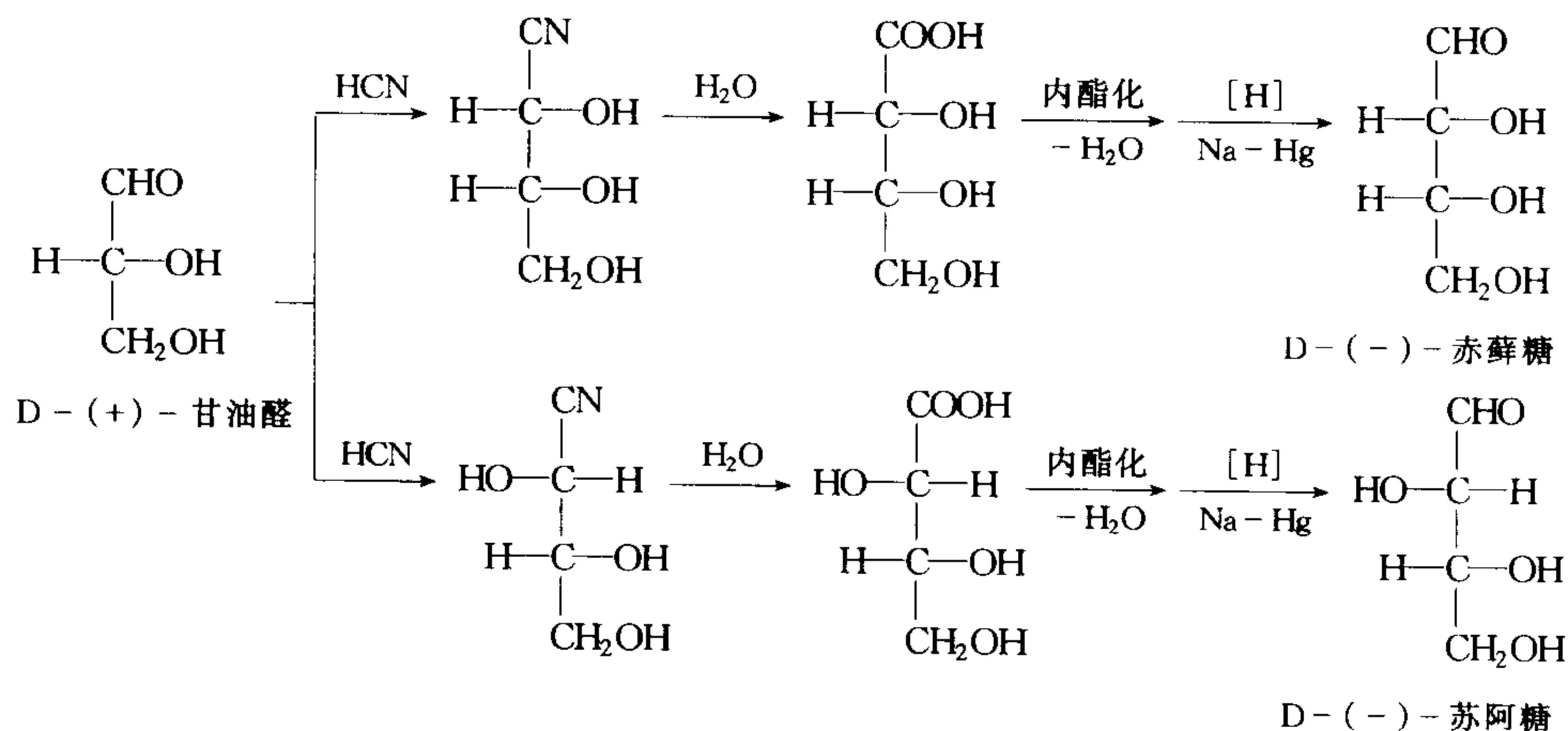
自然界的单糖以戊醛糖、己醛糖和己酮糖分布最为普遍,例如,戊醛糖中的核糖、2-脱氧核糖和阿拉伯糖,己醛糖中的葡萄糖、半乳糖和甘露糖,己酮糖中的果糖和山梨糖,都是自然界存在的重要单糖。

第一节 单糖的结构

一、单糖的构型

除二羟基丙酮(丙酮糖)外,所有单糖都含有手性碳原子,故都具有一定的立体构型和旋光异构现象。其旋光异构体的数目可以用 2^n 公式(n 为手性碳原子数目)计算出来,例如,己醛糖分子中有四个手性碳原子,则其旋光异构体的数目为 $2^4 = 16$ 个。酮糖比同碳数的醛糖少一个手性碳原子,所以旋光异构体数目比相应的醛糖少,例如,戊酮糖有四个旋光异构体,己酮糖有八个旋光异构体。

单糖的构型一般是采用相对构型标记法,即用 D-(+)-甘油醛作参照标准来确定的。各种单糖构型之间的联系可由甘油醛逐步增长碳链的方法建立起来。例如:



在氢氰酸与甘油醛的加成过程中, CN^- 可以从羰基所处平面的两侧进攻羰基碳原子,从而派生出两个构型相反的手性碳原子,将两种产物水解和还原,最后得到两种丁醛糖。二者互为非对映异构体。由于原来决定甘油醛构型的手性碳原子在整个转化过程中没有变化,所以两种丁醛糖仍属于 D-构型,但它们的旋光方向与 D-(+)-甘油醛相反,故分别称为 D-(-)-赤藓糖和 D-(-)-苏阿糖。由两种丁醛糖通过类似过程可派生出四种 D-戊醛糖,由四种 D-戊醛糖可派生出八种 D-己醛糖等。图 13-1 是六个碳原子以下的 D 型醛糖的

旋光异构体。图中单糖的构型采用费歇尔投影式表示。为了简便起见,在构型式中略去了手性碳原子上的 H,并以短线“-”代表手性碳原子上的羟基,以三角符号“ Δ ”代表醛基,以圆圈“ \bigcirc ”代表羟甲基。

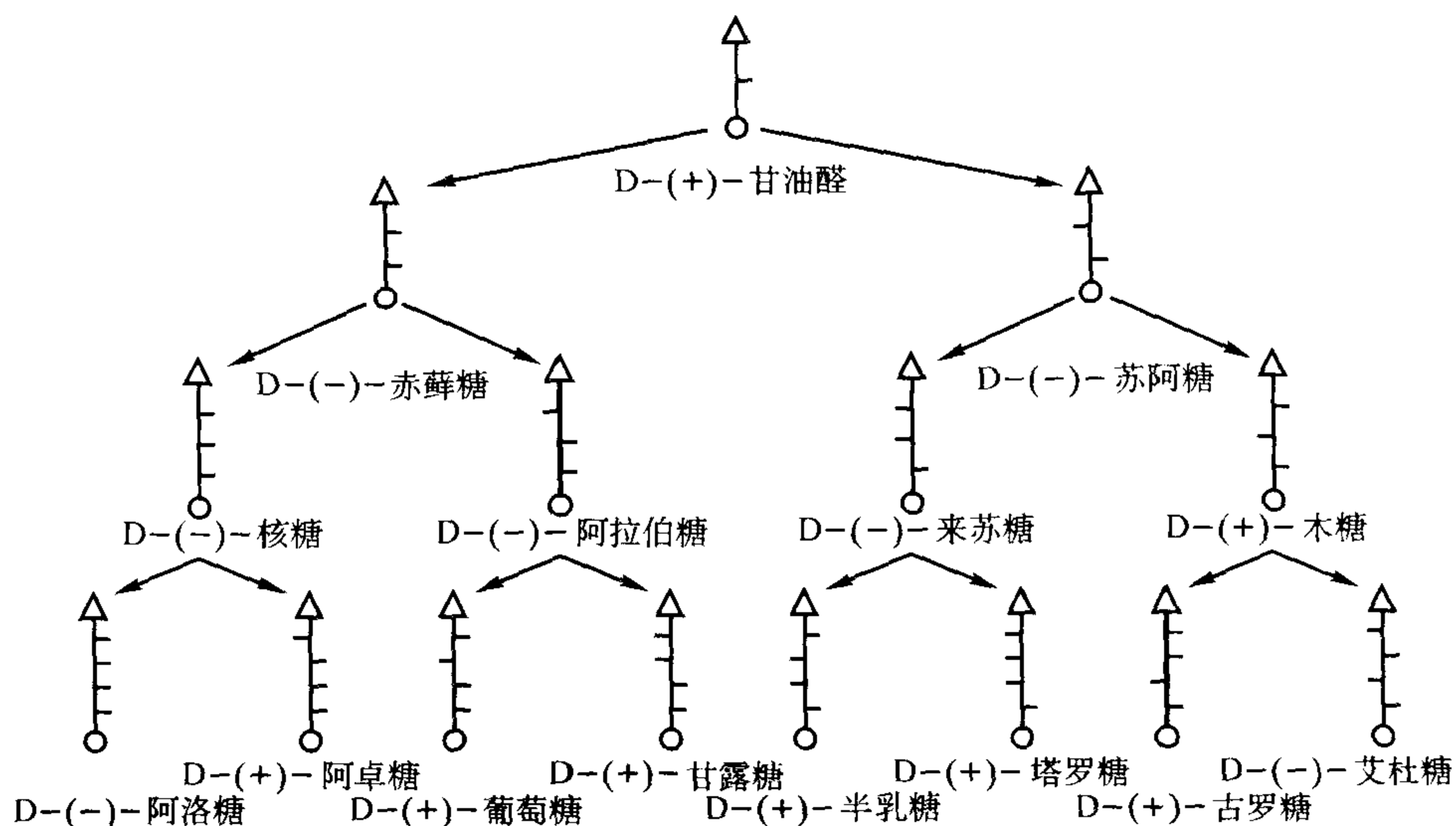


图 13-1 醛糖的 D 型异构体

如果从 L-甘油醛出发,则可导出 L 型的醛糖或酮糖,它们与相应的 D 型醛糖或酮糖互为对映异构体。

自然界中存在的单糖几乎都是 D 型糖。对于己醛糖,天然存在的有三种,即 D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-半乳糖,其余均为人工合成。

单糖虽然可能有多个手性碳原子,但其相对构型的确定只取决于编号最大(即距羰基最远)的手性碳原子。只要该碳原子上的羟基与 D-甘油醛中手性碳原子上的羟基位置一致,即为 D 构型,反之,则为 L 构型。另外,需要强调说明的,单糖的旋光方向与 D 和 L 构型没有必然的联系,它只能通过实验测定。

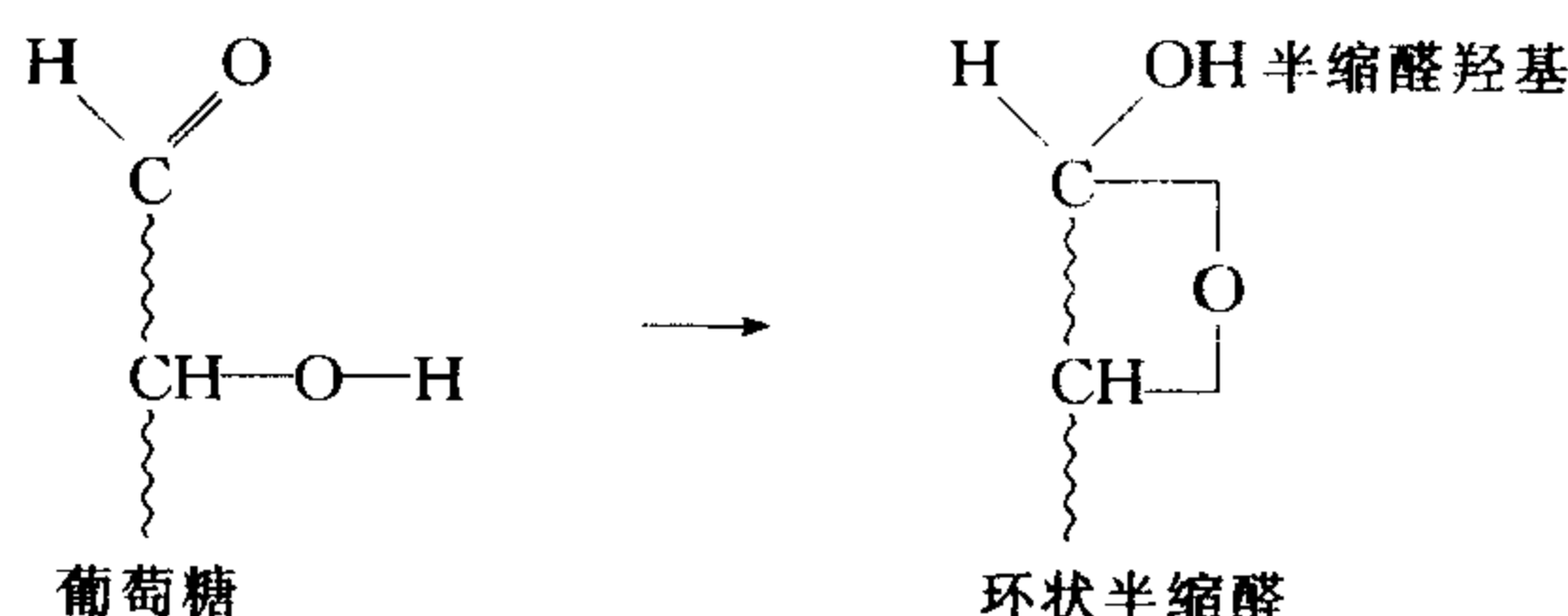
二、单糖的环状结构及其表示方法

(一) 变旋现象和环状结构

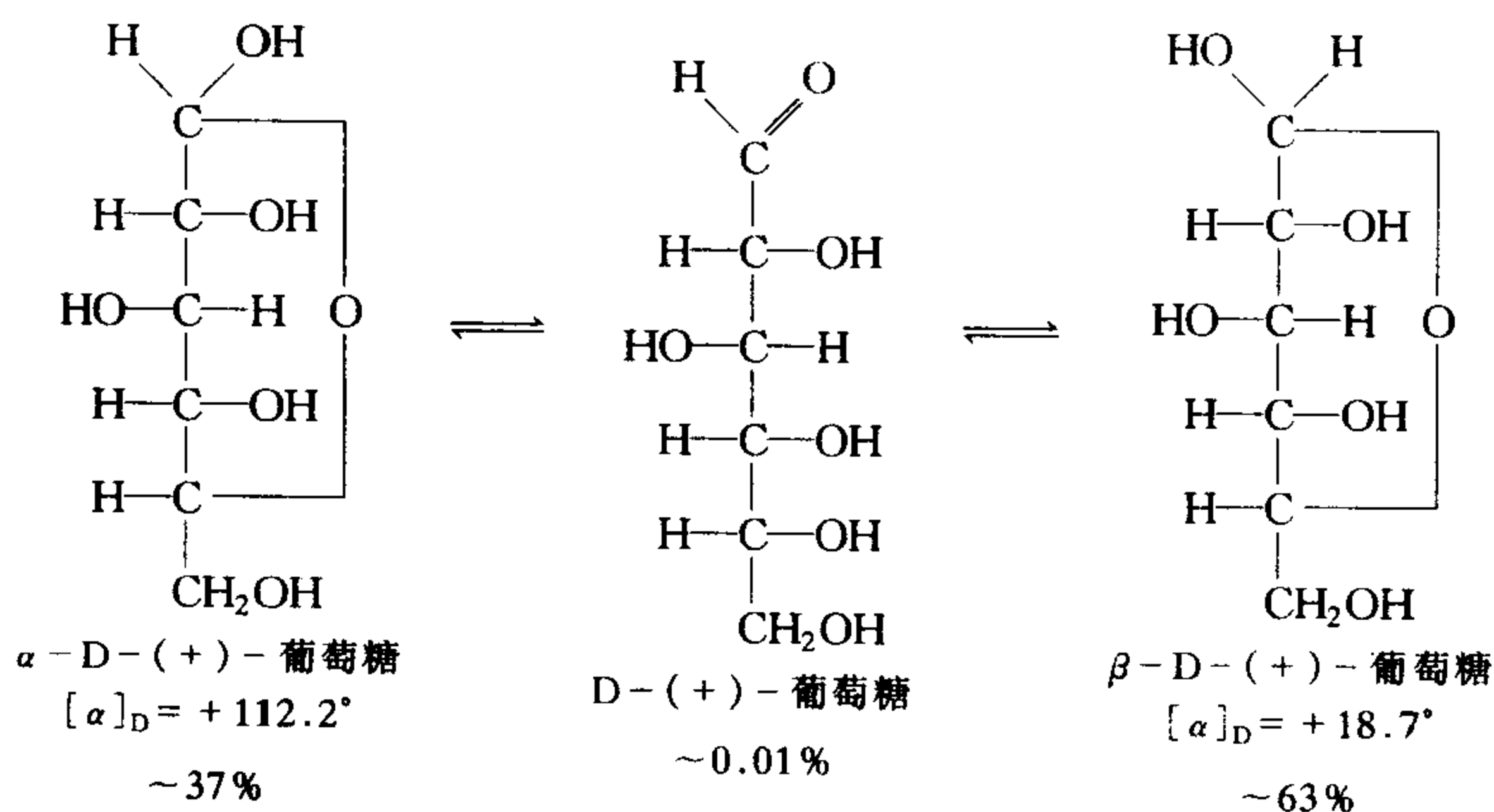
人们在研究 D-葡萄糖的性质时发现 D-葡萄糖能以两种结晶存在:一种是从酒精溶液中结晶出来的,熔点为 146°C ,比旋光度为 $+112.2^{\circ}$;另一种是从吡啶中结晶出来的,熔点为 $148\sim 150^{\circ}\text{C}$,比旋光度为 $+18.7^{\circ}$ 。若将这两种 D-葡萄糖的结晶分别溶于水中,则二者的比旋光度都逐渐变为 $+52.7^{\circ}$,然后,维持恒定。像这种比旋光度自行改变的现象叫做变旋现象。另外,从链状结构看,葡萄糖含有醛基,虽然它能与 HCN 和羰基试剂等发生类似醛的反应,但是,在通

常条件下,它不与亚硫酸氢钠起加成反应,并只能与一分子醇发生缩醛反应。在它的红外光谱中,找不到醛基的特征吸收峰。葡萄糖的这些特殊性质是无法从它的开链结构得到解释的。现代物理和化学方法证明,结晶状态的葡萄糖是以环状结构存在的。

葡萄糖的环状结构是怎样形成的呢?我们知道,醇和醛可以形成半缩醛。葡萄糖的开链结构式中既含有醛基又含有羟基,因此,分子内也可以发生类似醇和醛的加成反应,形成环状半缩醛结构:



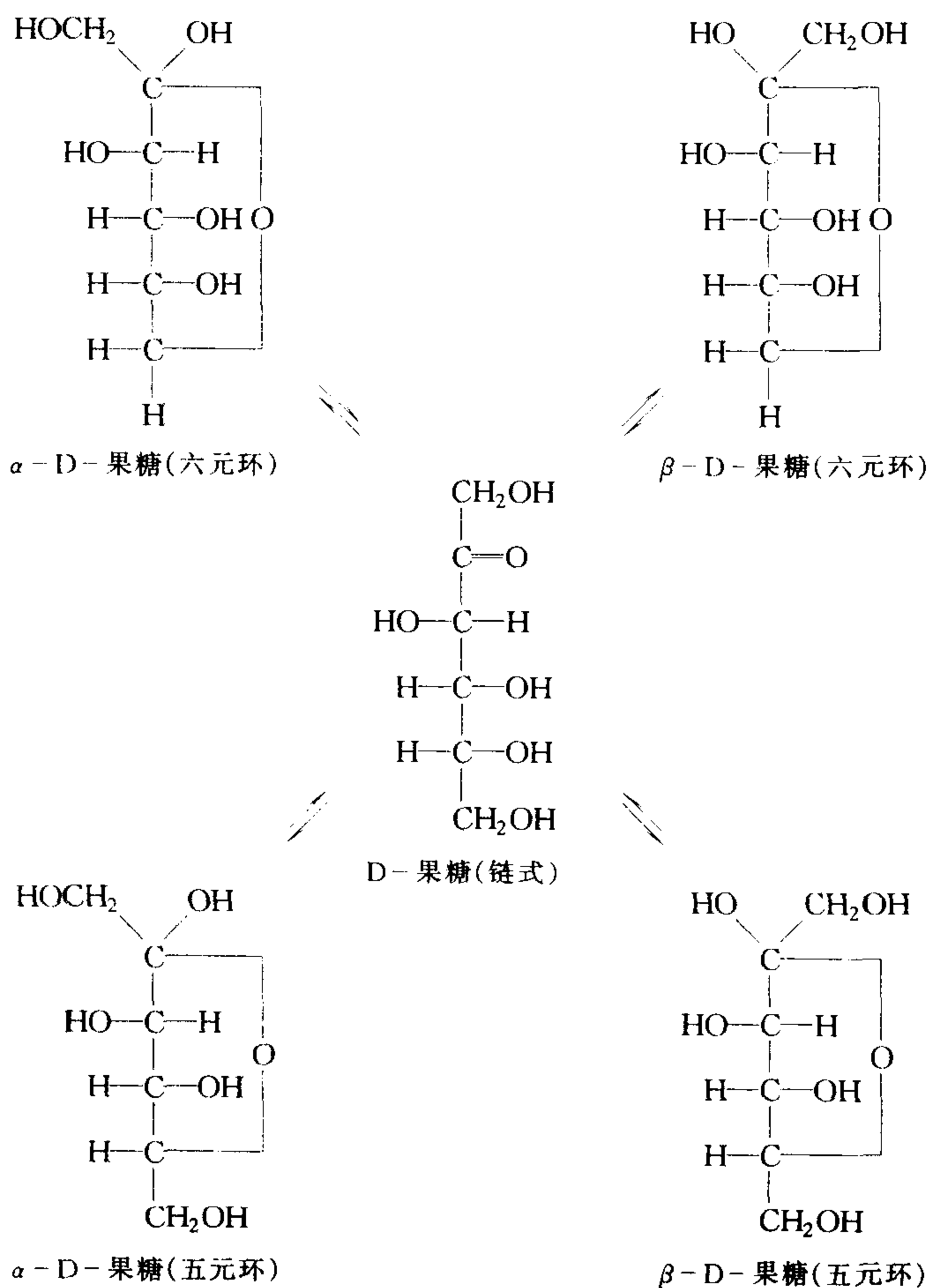
葡萄糖分子中有五个羟基,到底哪一个羟基与醛基发生了加成呢?实验证明,一般是葡萄糖分子内 C_5 上的羟基与醛基形成六元环状的半缩醛。葡萄糖从开链结构变成环状半缩醛结构时,羟基可以从醛基所在平面的两侧向醛基进攻,于是得到两个新的旋光异构体:一个称为 α -D-(+)-葡萄糖,另一个称为 β -D-(+)-葡萄糖。这两种环状异构体通过开链结构互相转变,并组成一个动态平衡体系:



两个环状结构的葡萄糖是一对非对映异构体,它们的区别仅在于 C_1 的构型不同,故称作“异头物”(也称做 C_1 差向异构体)。 C_1 上新形成的半缩醛羟基(也叫苷羟基或甙羟基)与决定糖构型的碳原子上的羟基处于同侧的称为 α 型;反之,称为 β 型。实验证明,由乙醇中结晶出来的葡萄糖是 α -D-(+)-葡萄糖;而由吡啶中结晶出来的葡萄糖是 β -D-(+)-葡萄糖。

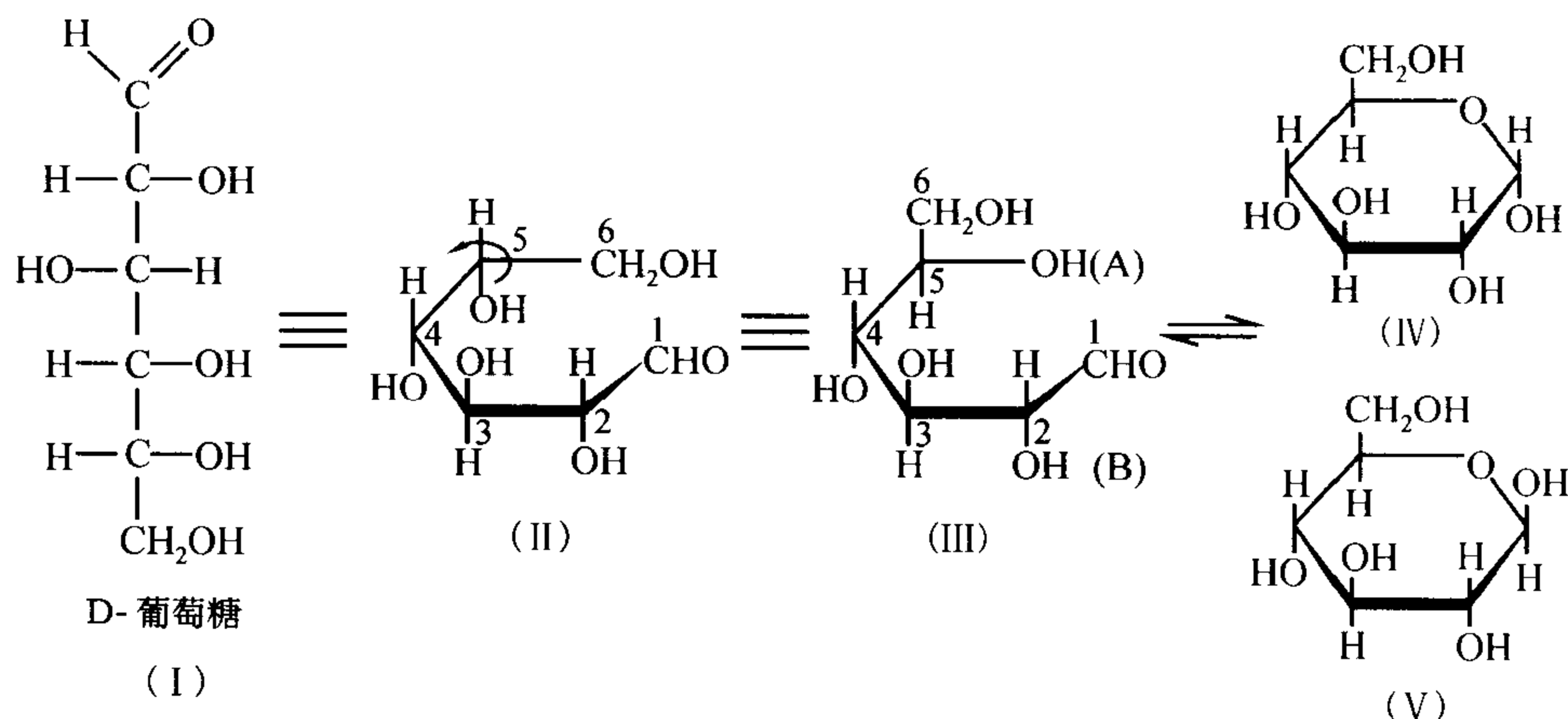
葡萄糖产生变旋现象的原因是,当把 α -D-(+)-葡萄糖溶于水时,它通过开链式慢慢转变成 β -D-(+)-葡萄糖;如果把 β -D-(+)-葡萄糖溶于水时,它也通过开链式而慢慢转变成 α -D-(+)-葡萄糖,直达到平衡为止。在它们建立平衡的过程中,比旋光度不断发生变化。最后三者达到平衡时,溶液的比旋光度恒定在 52.7° 不再变化。此时,溶液中约含 37% 的 α -D-(+)-葡萄糖,63% 的 β -D-(+)-葡萄糖和 0.01% 的开链式葡萄糖。由于开链式葡萄糖含量很微,所以在红外光谱中观察不到醛基的特征吸收峰,同时,与亚硫酸氢钠也没有明显的反应。由于葡萄糖主要是以环状半缩醛形式存在的,所以它只能与一分子醇发生反应。

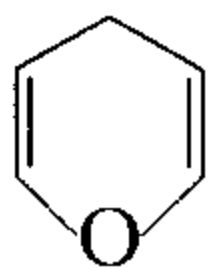
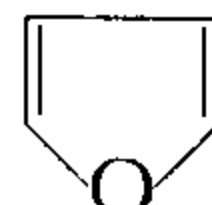
其它单糖,如核糖、脱氧核糖、果糖、甘露糖和半乳糖等也都以环状结构存在,并具有变旋现象,例如,D-果糖,自然界以化合态存在时为五元环结构,而游离的果糖结晶则为六元环结构,因此,果糖在水溶液中能以五种结构形式存在:

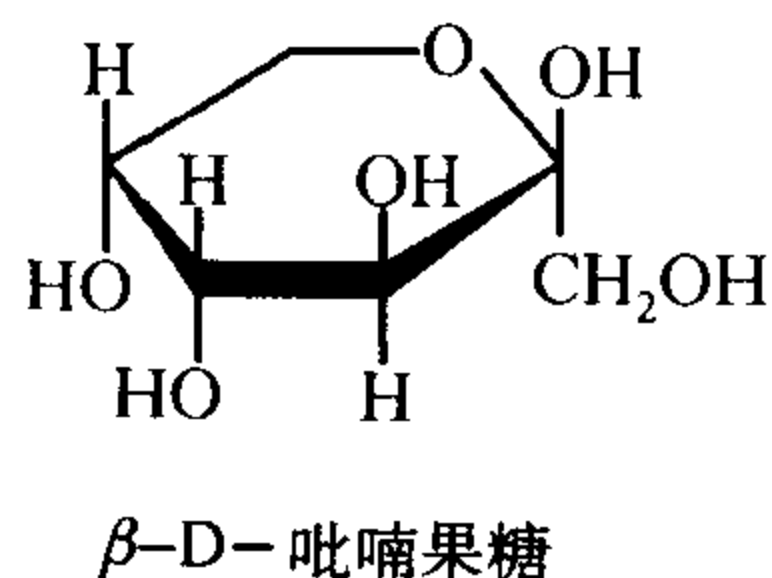
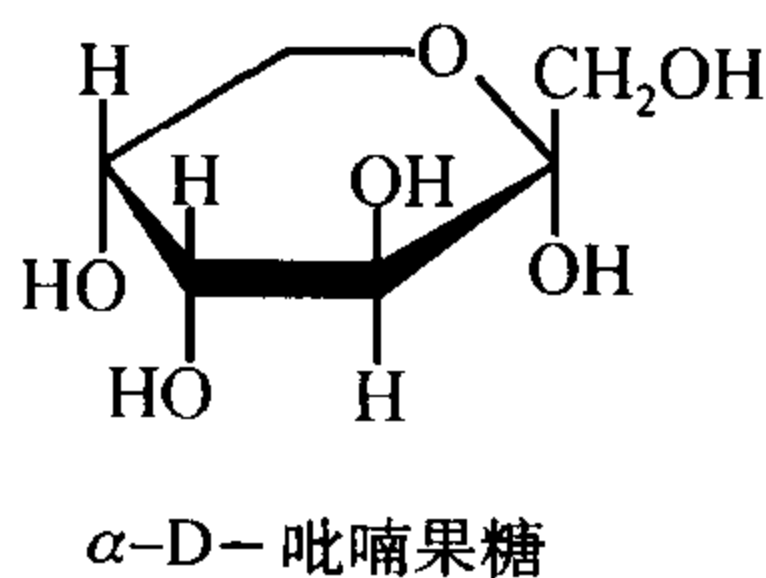


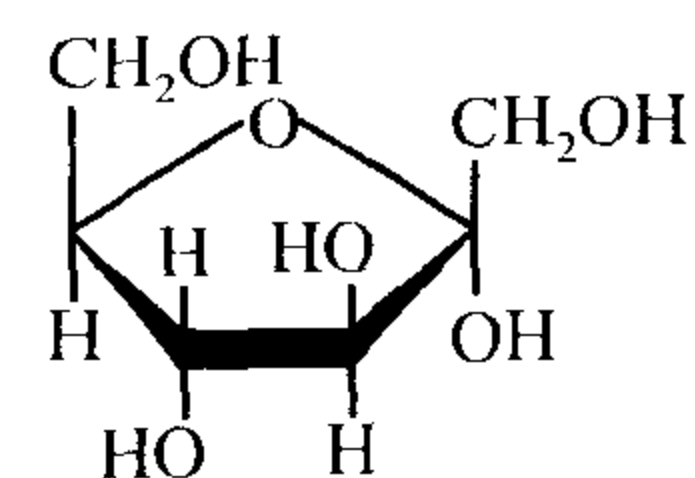
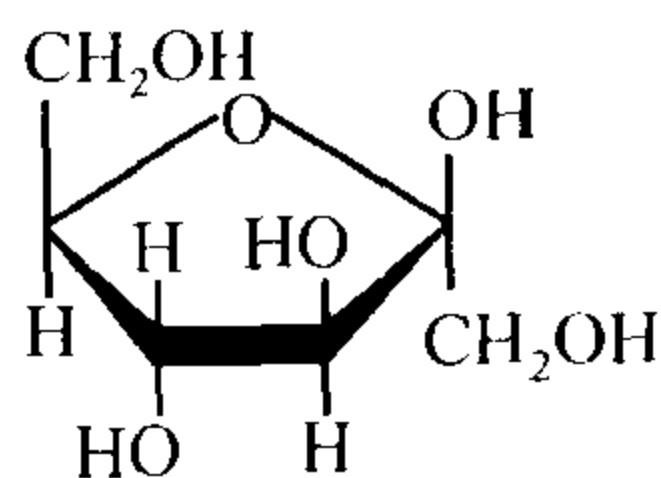
(二) 单糖环状结构的表示方法

1. 哈沃斯(Haworth R D)透视式 上述单糖的环状结构是以费歇尔投影式为基础表示的,它不能反映单糖分子中原子和基团在空间的相互关系,所以常采用哈沃斯透视式来表示。下面以 D-葡萄糖为例说明书写步骤:首先将碳链竖直放置(I),然后将羟甲基一端从左面向后弯成类似六边形(II);为了有利于形成环状半缩醛,将 C₅ 按箭头所示绕 C₄—C₅ 键轴旋转 120° 成(III)。此时,若 C₅ 上羟基的氧原子从羰基所在平面的上方(A)与羰基碳连接成环,则 C₁ 上新生成的半缩醛羟基处于所成环的平面的下方(IV),即产生 α -D-葡萄糖;反之,若 C₅ 上羟基的氧原子从羰基所在平面的下方(B)与羰基碳连接成环,则 C₁ 上新生成的半缩醛羟基便处于所形成环的平面上方(V),则产生 β -D-葡萄糖:



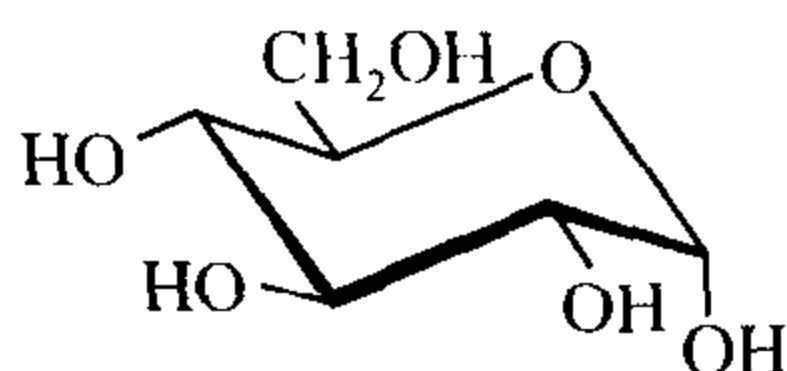
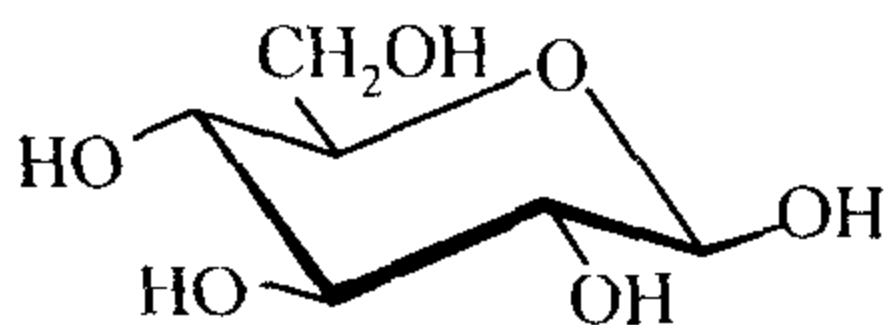
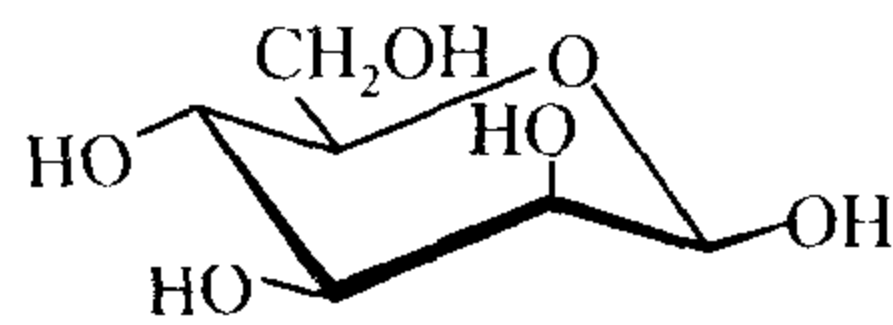
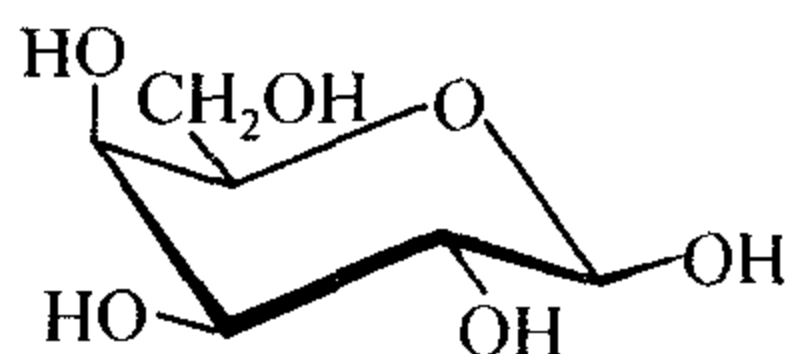
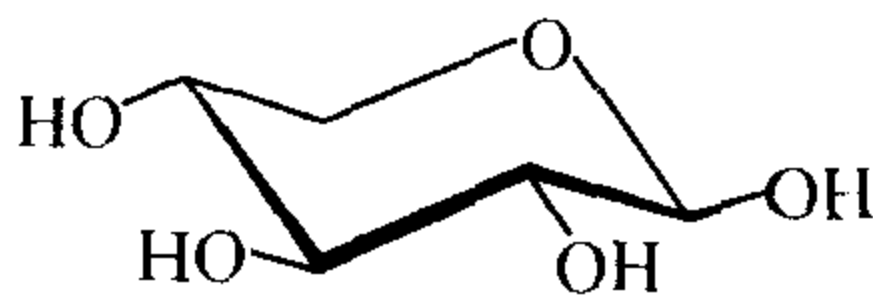
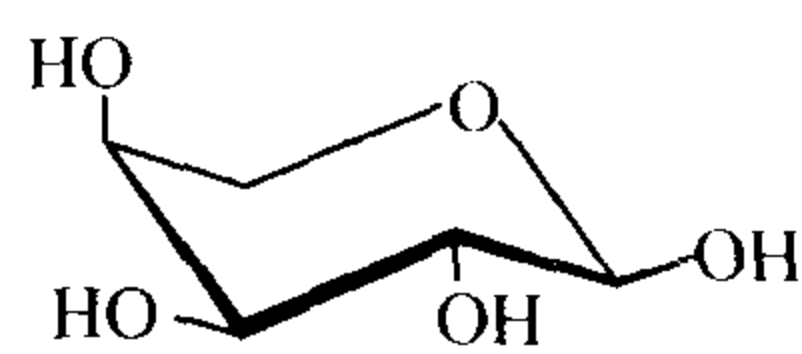
单糖分子的六元环是由五个碳原子和一个氧原子组成的,与杂环化合物中的吡喃环  相似,故把六元环形的糖称为吡喃糖,例如上面结构式中(IV)称做 α -D-吡喃葡萄糖,(V)称做 β -D-吡喃葡萄糖。单糖分子的五元环是由四个碳原子和一个氧原子组成的,与呋喃环  相似,故五元环形的糖称为呋喃糖。例如,D-果糖的四种哈沃斯式如下:



 α -D-呋喃果糖 β -D-呋喃果糖

在以哈沃斯式表示单糖的环状结构时, α 和 β 异构体的判断仍然是查看半缩醛羟基与决定构型的碳原子上羟基的相对位置。

2. 构象式 近代 X 射线分析等技术对单糖结构的研究证明, 以五元环形式存在的糖, 例如果糖、核糖等, 分子中成环的碳原子和氧原子都处于一个平面内。而以六元环形式存在的糖, 例如葡萄糖、半乳糖和阿拉伯糖等, 分子中成环的碳原子和氧原子不在一个平面内, 其构象类似于环己烷, 同时, 椅型构象占绝对优势。在椅型构象中, 又以较大基团连在 e 键上的最稳定。下面是几种单糖的椅型构象:

 α -D-葡萄糖 β -D-葡萄糖 β -D-甘露糖 β -D-半乳糖 β -D-木糖 α -D-阿拉伯糖

在 β -D-葡萄糖中, 半缩醛羟基处于 e 键上, 而在 α -D-葡萄糖中, 半缩醛羟基则处于 a 键上, 所以 β -D-葡萄糖比 α -D-葡萄糖稳定。这就是在 D-葡萄糖的变旋混合物中, β 型所占比例大于 α 型的原因。另外, 在所有己醛糖的构象中, β -D-葡萄糖是唯一的所有较大基团都处于 e 键上的糖, 这可能就是葡萄糖在自然界中存在最多的原因之一。

虽然构象式更能真实地反映单糖的三维空间结构, 但为了书写方便, 通常仍使用开链式和哈沃斯式来表示单糖的结构。

问题 13-1 为什么 D 构型的糖不一定是右旋的, L 构型的糖不一定是左旋的?

问题 13-2 D 构型的 2-己酮糖应有多少个立体异构体?

第二节 单糖的构性相关分析

根据相关规则第一条,单糖的性质是由其分子结构决定的。单糖在水溶液中一般是以链状结构和环状结构的平衡混合物存在的,故单糖的性质便由这两种形式的结构所决定。从单糖的链状结构可以看出,单糖也是由烃基和官能团两部分组成的。由于它们是复官能团化合物,每种单糖分子中同时存在着两类官能团:羟基($-\text{OH}$)和羰基($>\text{C}=\text{O}$),所以它们的主要性质应该由这两类官能团来决定。我们知道,羟基是醇的官能团,因此,单糖应具有醇的主要性质,例如,能发生酯化反应、氧化反应、脱水反应和卤代反应等;另外,它们又可以看作是邻二醇,所以还能同高碘酸发生反应等。而羰基是醛或酮的官能团,因此,单糖也应具有醛或酮的主要性质,例如,单糖可以发生羰基双键的亲核加成反应、还原反应、氧化反应,特别是能与羰基试剂发生亲核加成反应等。但是,根据相关规则第三条,有机分子是一个整体,所以单糖分子中各结构单元之间必定存在着相互影响和相互制约。换言之,单糖的性质绝不是醇类性质与醛或酮类性质的简单加合。事实上,在羟基的影响下,单糖分子中的羰基亲核活性增加,例如,它们都能被极弱的氧化剂(如巴弗 Barfoed 试剂)氧化。另一方面在羟基和羰基的相互作用和影响下,单糖形成了环状结构,所以它们分子中虽然羰基活性增加,但羰基反应的概率却很小,因此,单糖不能与亚硫酸氢钠起加成反应,不起羟醛缩合反应等。此外,在单糖分子中也存在着官能团与烃基之间的相互影响,由于这些影响的协同作用,使得官能团和烃基在一定条件下可以共同参与反应,例如,发生差向异构化和显色反应等。

单糖分子中一般都含有多个手性碳原子,所以具有光学活性,而且由于单糖分子存在着 α 型和 β 型结构通过链式结构的互变,所以具有变旋现象。单糖属于多羟基醛或酮,分子中的极性基团——羟基和羰基——所占的比例很大,所以分子具有很强的极性,易溶于水。

综上解析,单糖的主要化学反应归纳如下。

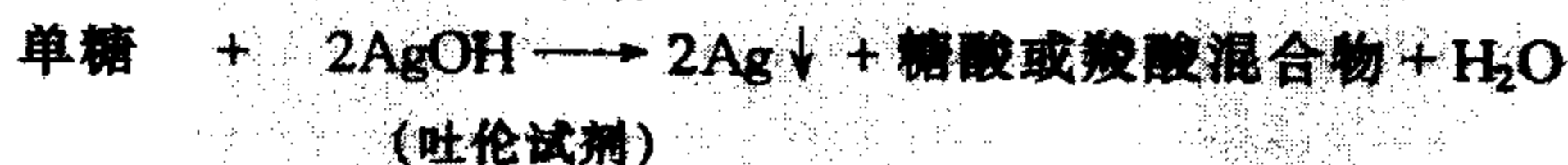
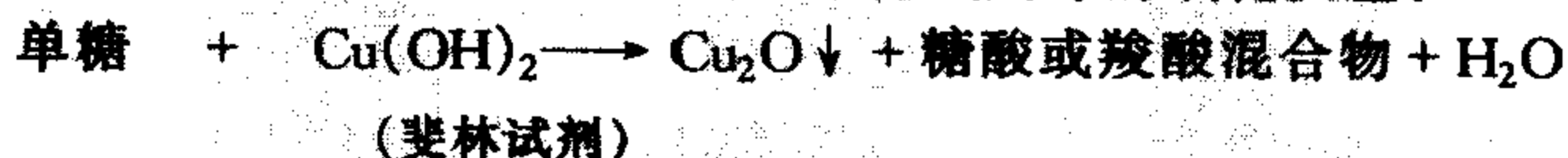
单糖的主要化学反应

一、官能团的反应

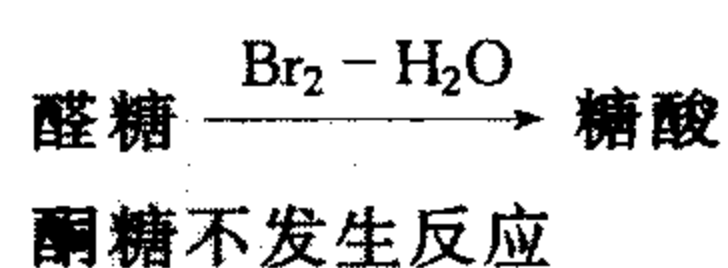
(一) 羰基的反应

1. 氧化反应 ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ 上 C—H 键或 C—C 键断裂)

(1) 弱氧化剂斐林试剂、本尼迪特试剂和吐伦试剂等的氧化反应:



(2) 溴水氧化反应:

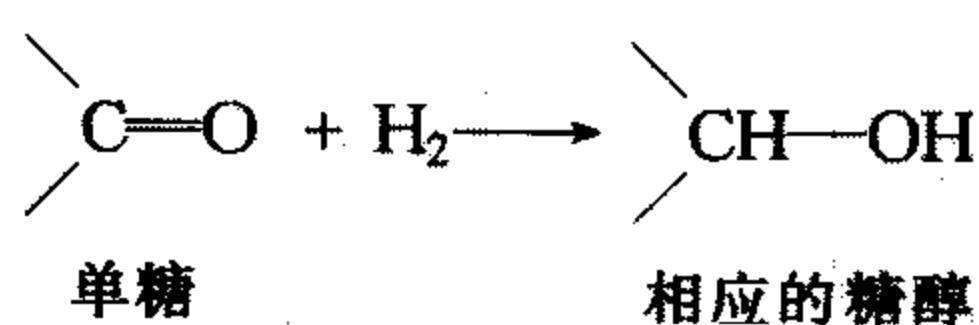


(3) 强氧化剂(硝酸等)氧化反应:

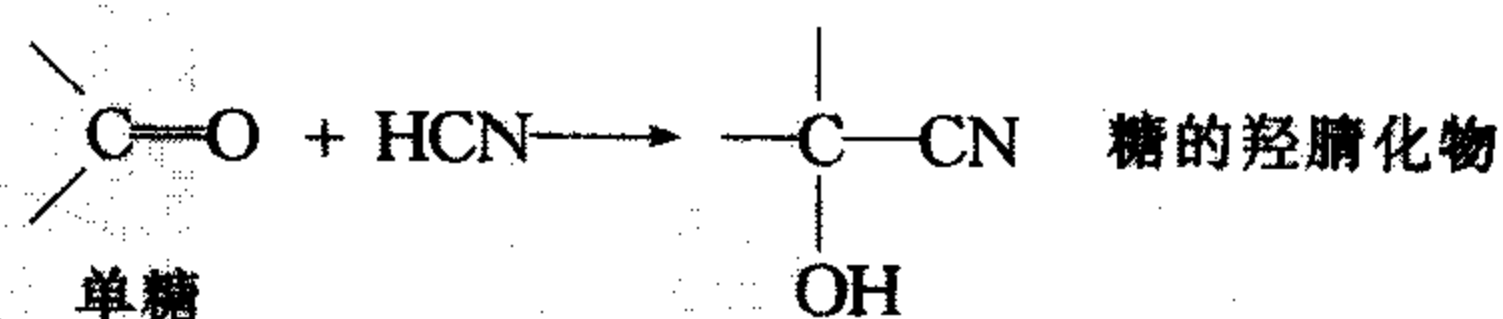


2. 加成反应 ($\text{C}=\text{O}$ 中 π 键断裂)

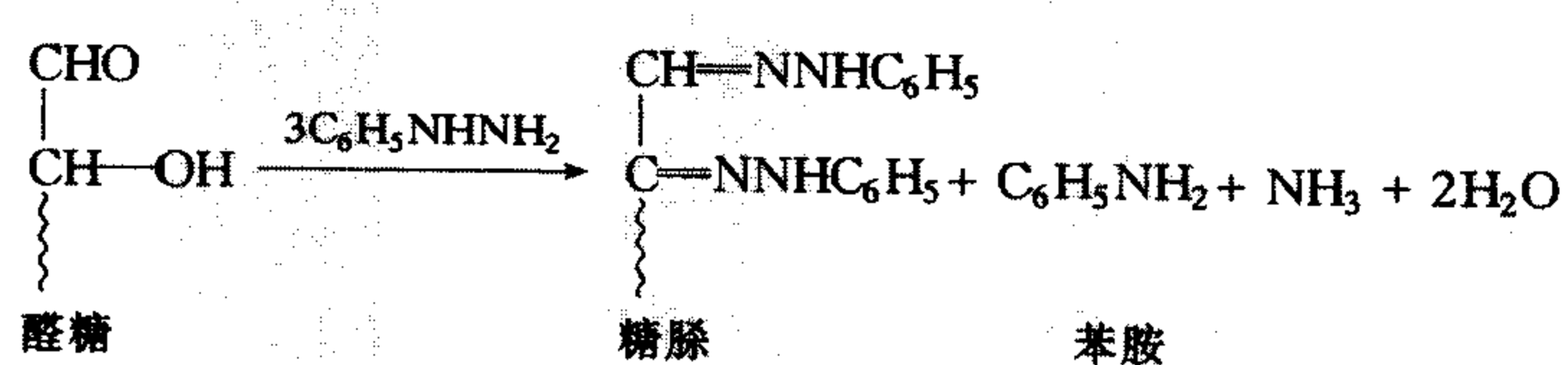
(1) 还原反应:



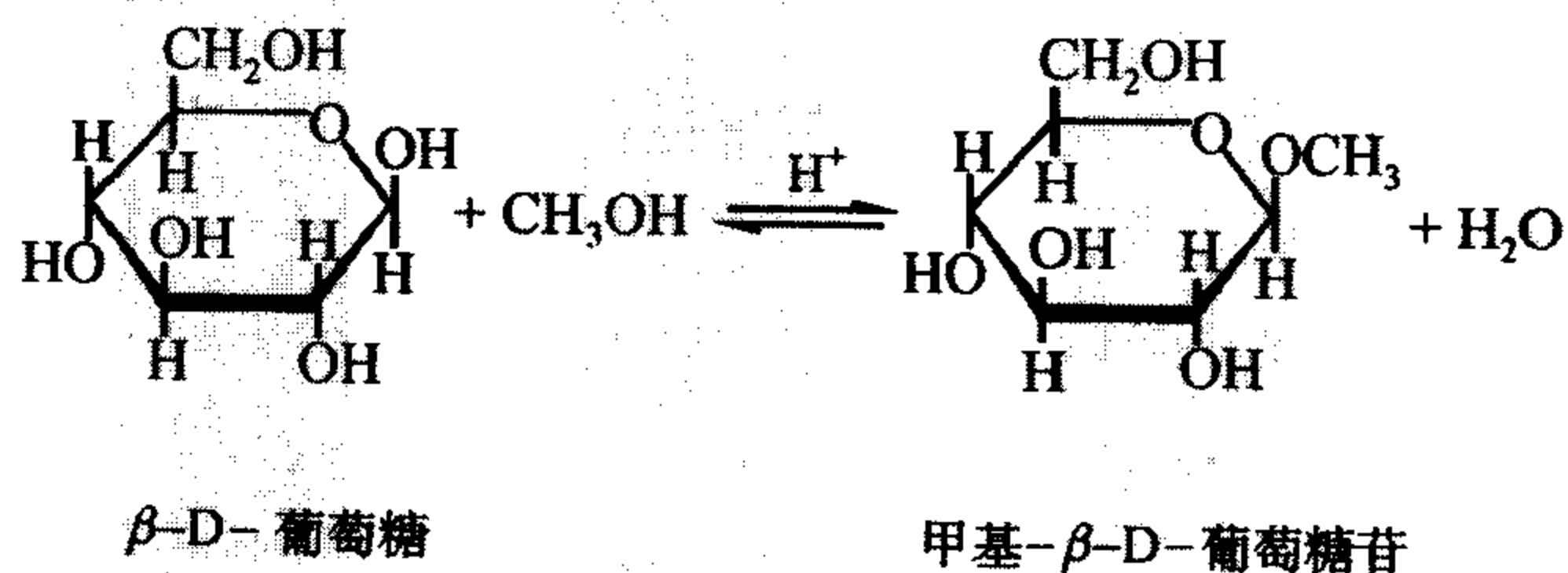
(2) 与 HCN 的加成反应:



(3) 成脎反应:

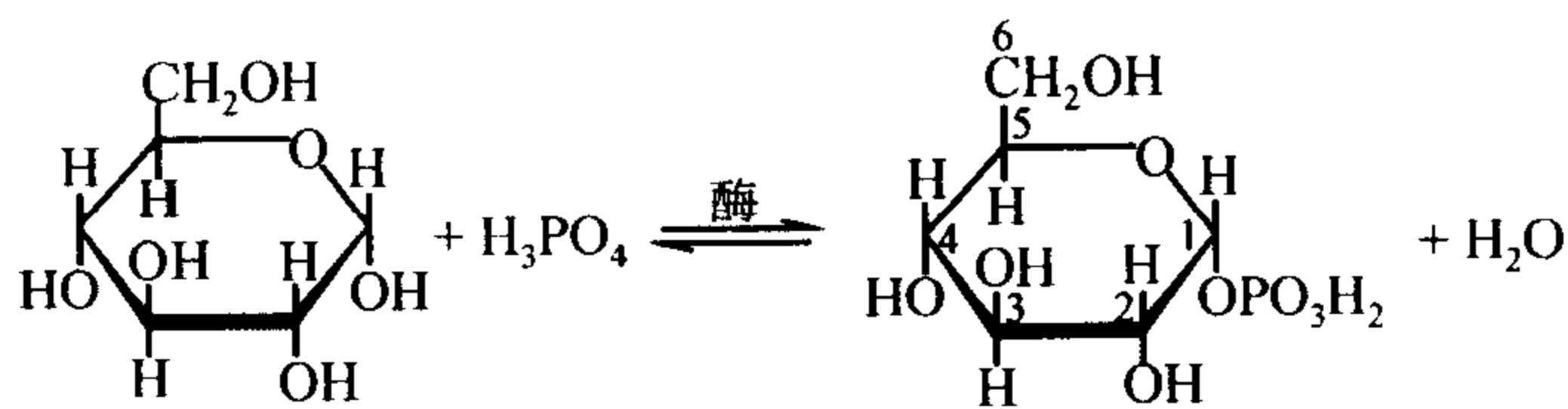
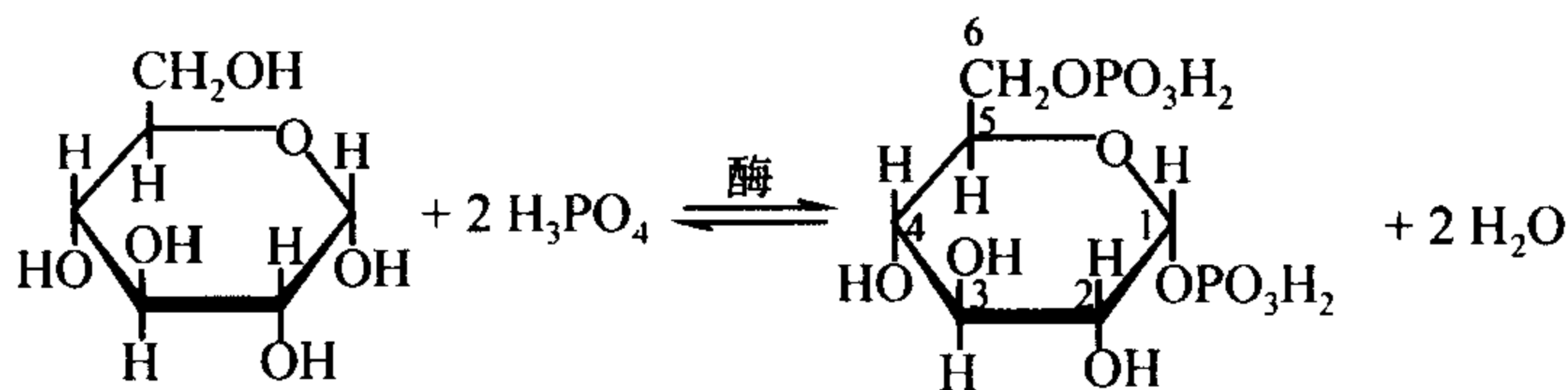


3. 成苷反应 (半缩醛羟基中 O—H 键断裂)

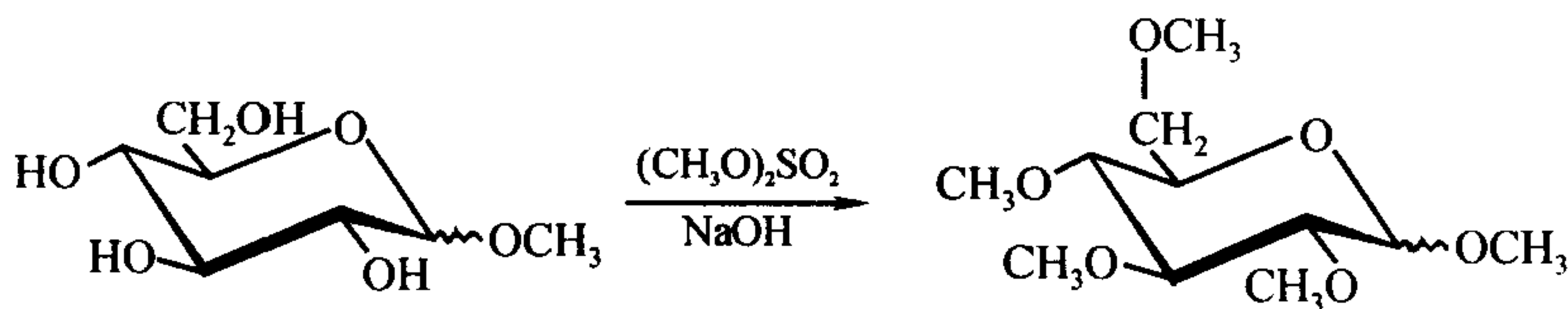


(二) 羟基的反应 (O—H 键断裂)

1. 酯化反应

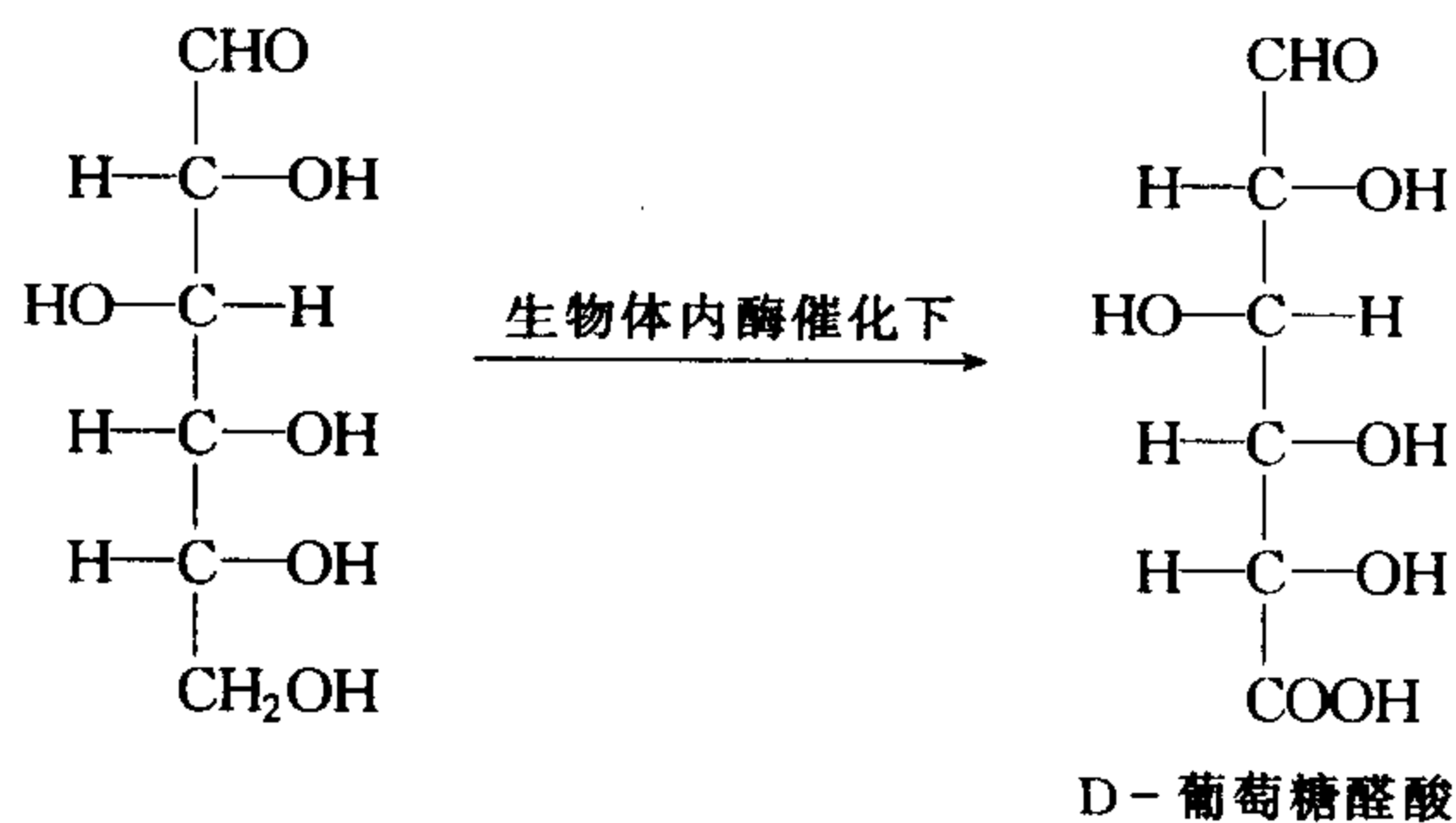
1-磷酸- α -D-葡萄糖1,6-二磷酸- α -D-葡萄糖

2. 成醚反应(甲基化反应)

甲基-2, 3, 4, 6-四-*O*-甲基-D-葡萄糖苷

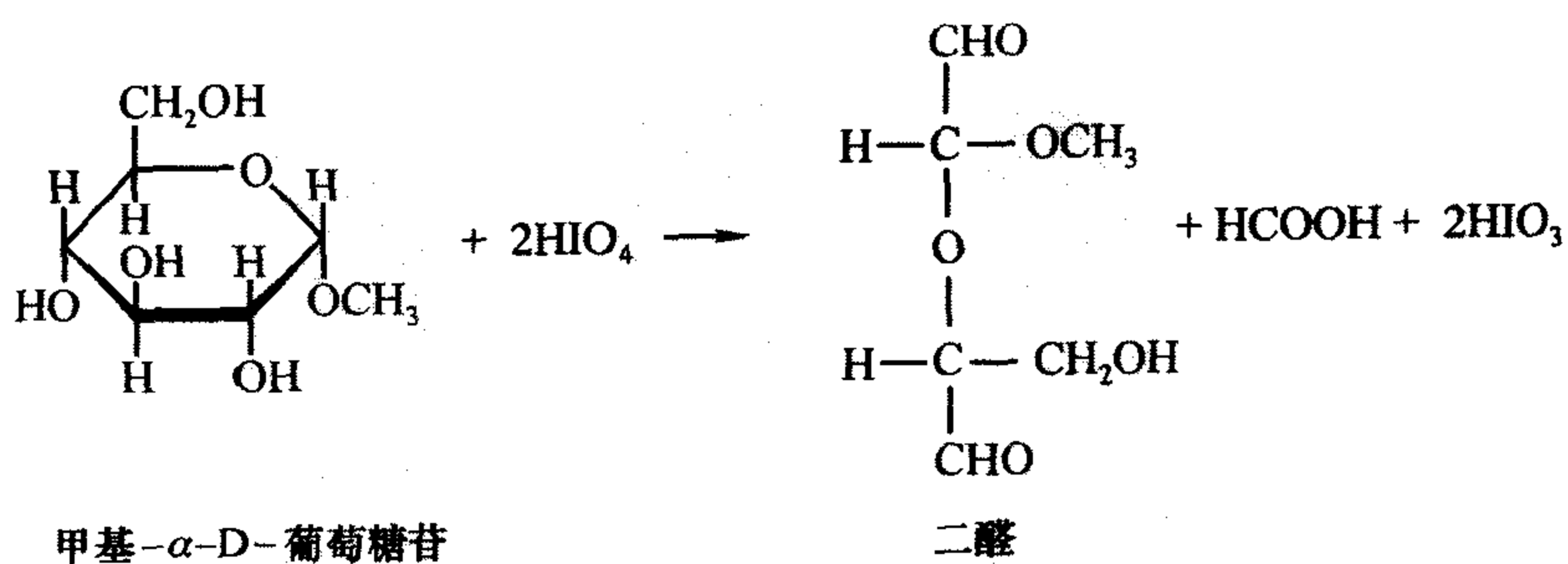
二、羟基的反应

(一) 在生物体内酶催化下的氧化反应 (C—H键断裂)

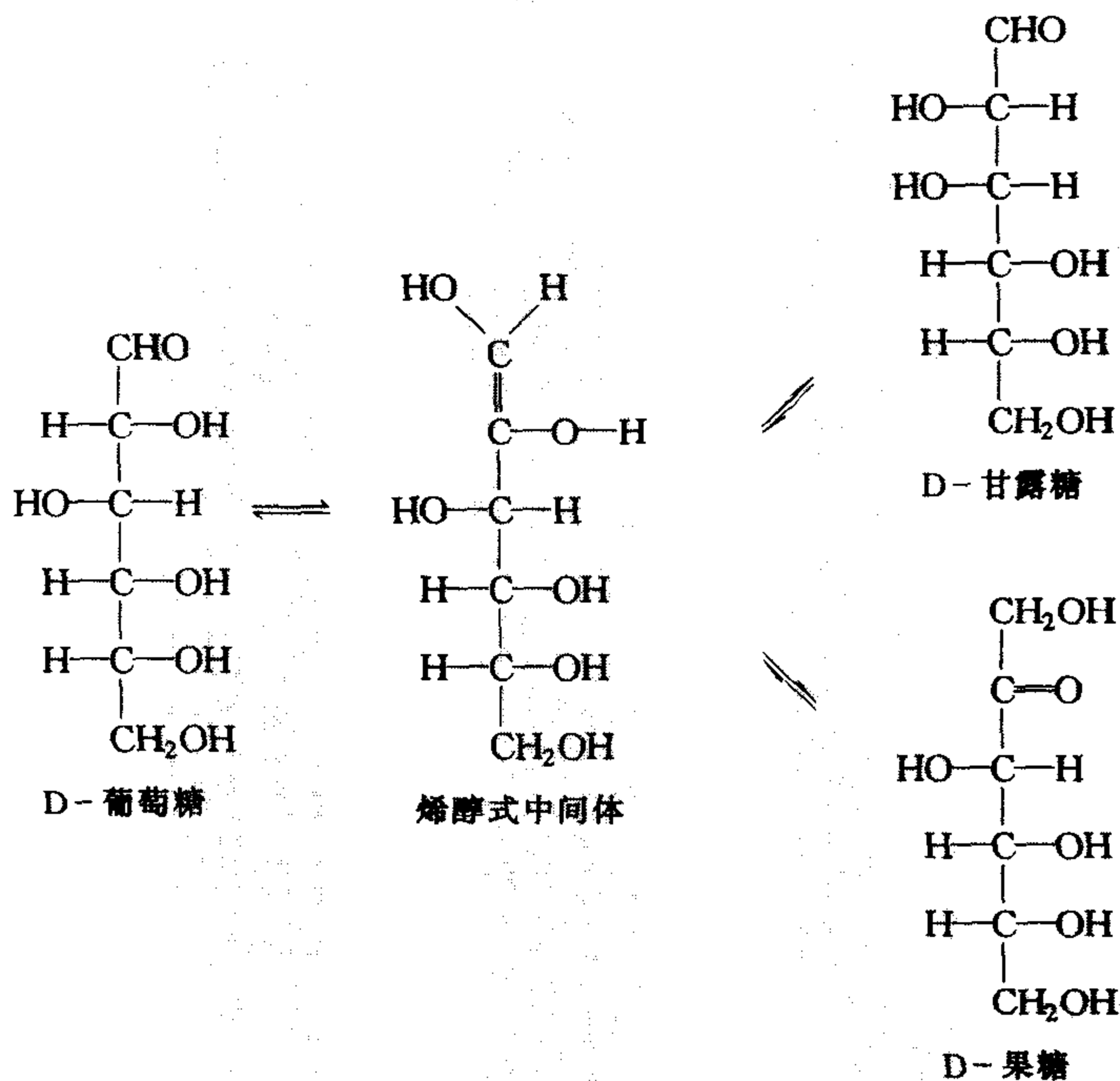


D-葡萄糖醛酸

(二) 高碘酸氧化下碳链断裂反应 (C—H键和 C—C键断裂)



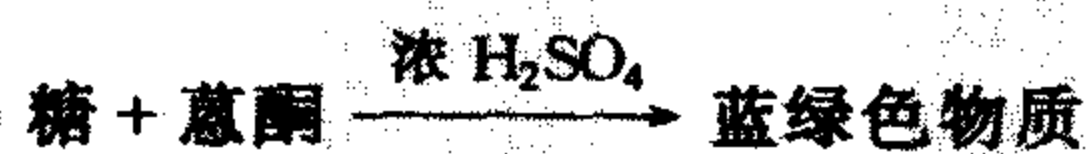
三、官能团与烃基共同参与的反应

(一) 差向异构化反应 (C—H键和 C=O键中 π 键断裂)

(二) 显色反应 (C—H键、C—O键和 O—H键断裂)

1. 莫利施(Molisch)反应(α -萘酚反应)

2. 蒽酮反应



3. 谢里万诺夫(Селиванов)反应(间苯二酚反应)



第三节 单糖的性质

一、物理性质

单糖都是有甜味的无色晶体,易溶于水,可溶于乙醇和吡啶,但不溶于乙醚、丙酮、苯等有机溶剂。除丙酮糖外,所有单糖都具有旋光性,且存在变旋现象。表 13-1 列出了某些单糖的重要物理常数。

表 13-1 某些单糖的重要物理常数

类 别		名 称	比旋光度 $[\alpha]_D$			糖 脞 熔 点 ℃
			α 型	β 型	平衡混合物	
单 糖	戊 糖	D-阿拉伯糖	-55.4°	-175°	-104.5°	160
		D-核糖	—	—	-25°	160
		D-木糖	+93.6°	-20°	+18.8°	163
	己 糖	D-葡萄糖	+112.2°	+18.7°	+52.7°	210
		D-甘露糖	+29.9°	-16.3°	+14.6°	210
		D-半乳糖	+150.7°	+52.8°	+80.2°	186
		D-果糖	—	-133.5°	-92°	210
	双 糖	麦芽糖	—	+112°	+136°	206
		乳 糖	+85°	—	+55.4°	200
		纤维二糖	—	+14°	+34.6°	208
		蔗 糖	+66.5°			—

二、化学性质

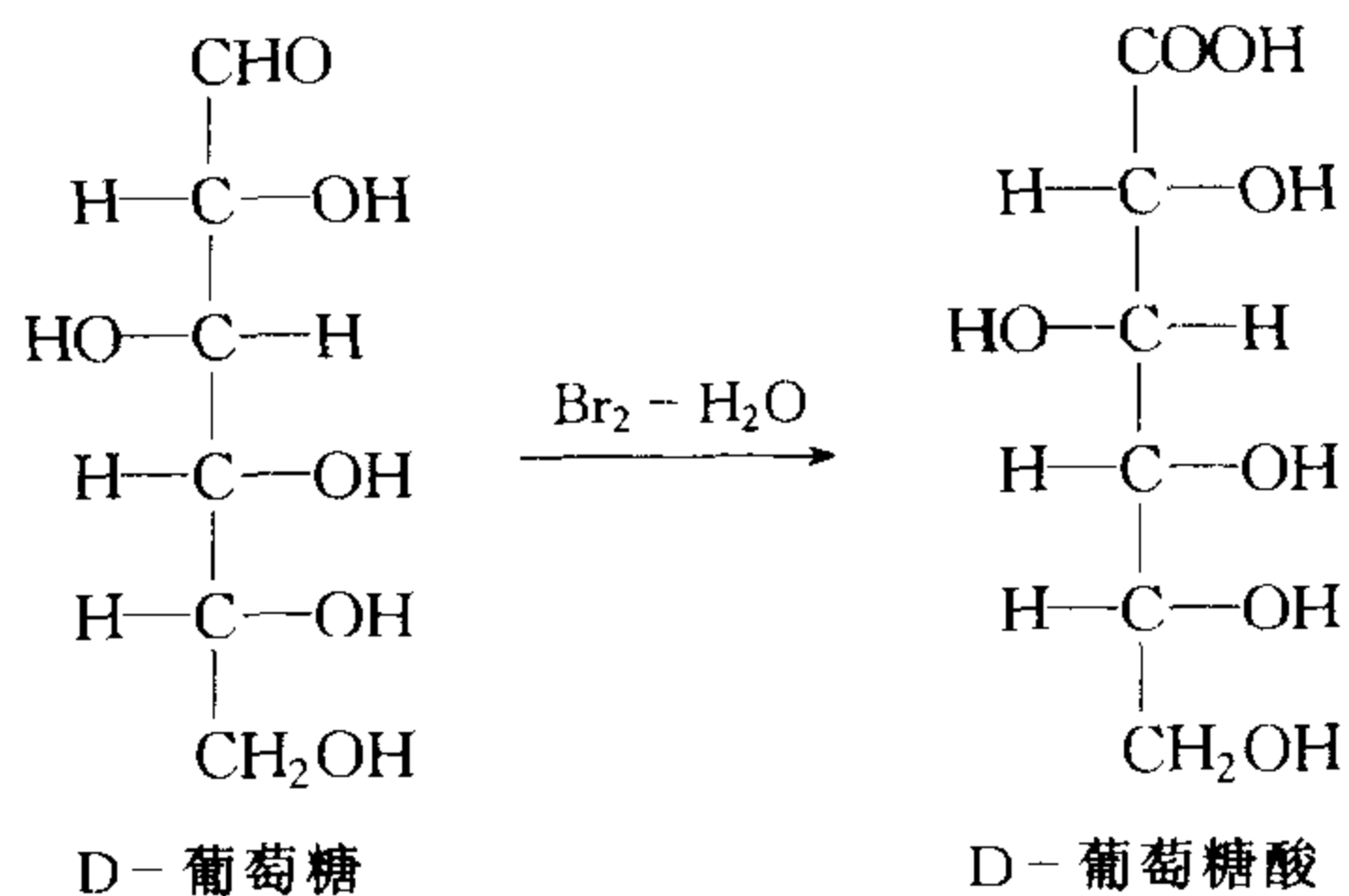
(一) 官能团的反应

1. 羰基的反应

(1) 氧化反应 单糖都能被氧化剂氧化,氧化产物与所用氧化剂的种类及溶液的酸碱度等有关系。

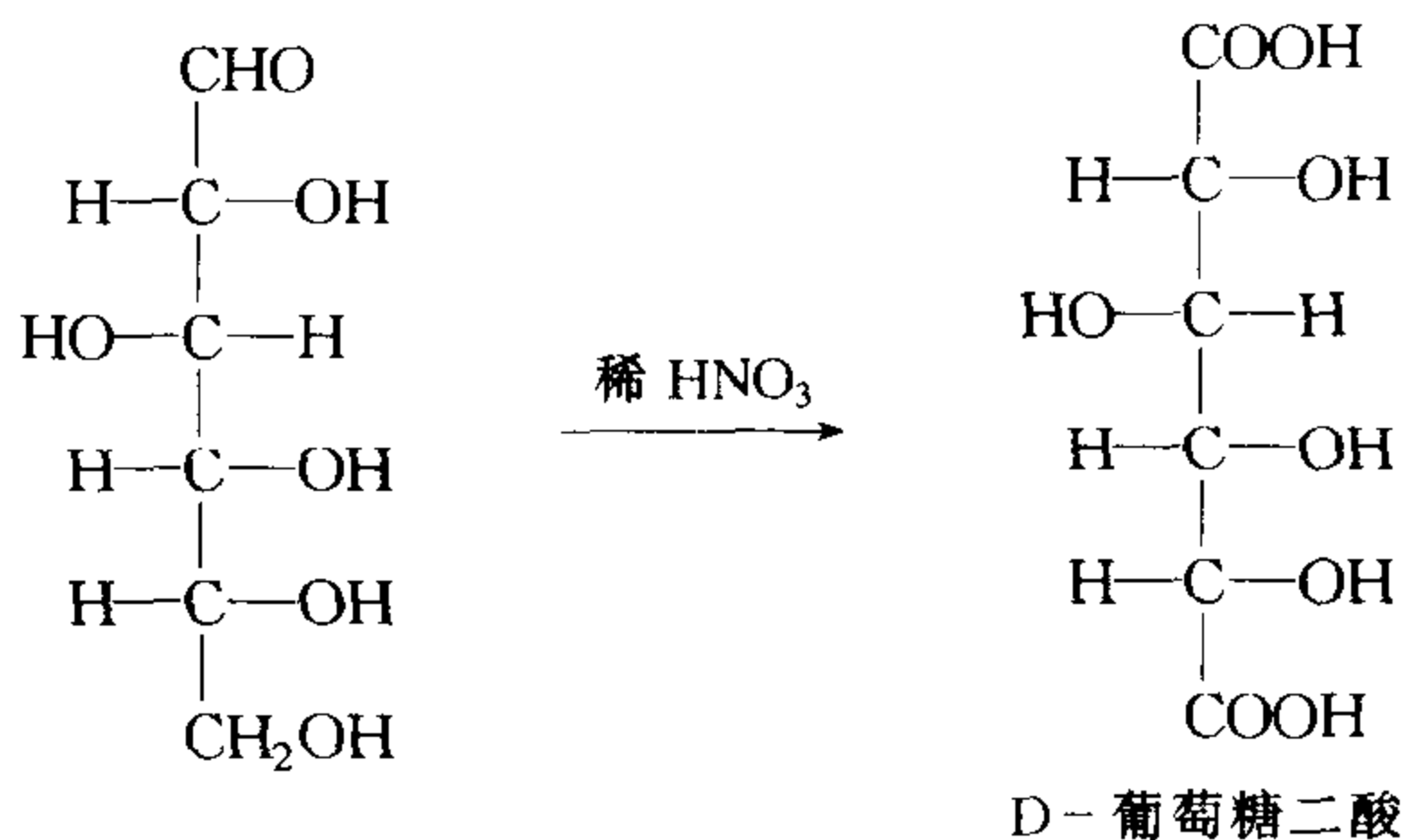
(i) 弱氧化剂氧化 单糖都有较强的还原性,故可以被一些弱氧化剂氧化,氧化产物为一些小分子的羧酸混合物,例如,单糖能被斐林试剂或本尼迪特试剂氧化,同时生成砖红色的氧化亚铜沉淀,也可以与吐伦试剂发生银镜反应,甚至可以被酸性醋酸铜溶液即巴弗试剂氧化。这些反应常用于单糖的定性鉴别。它们与本尼迪特试剂的反应常用来测定果蔬、血液和尿中葡萄糖(或还原性糖)的含量。

(ii) 溴水氧化 醛糖分子中的醛基能被溴水氧化为羧基,生成糖酸,例如, D-葡萄糖在溴水作用下可被氧化成 D-葡萄糖酸。



酮糖不被溴水氧化,故可由此区别醛糖和酮糖。

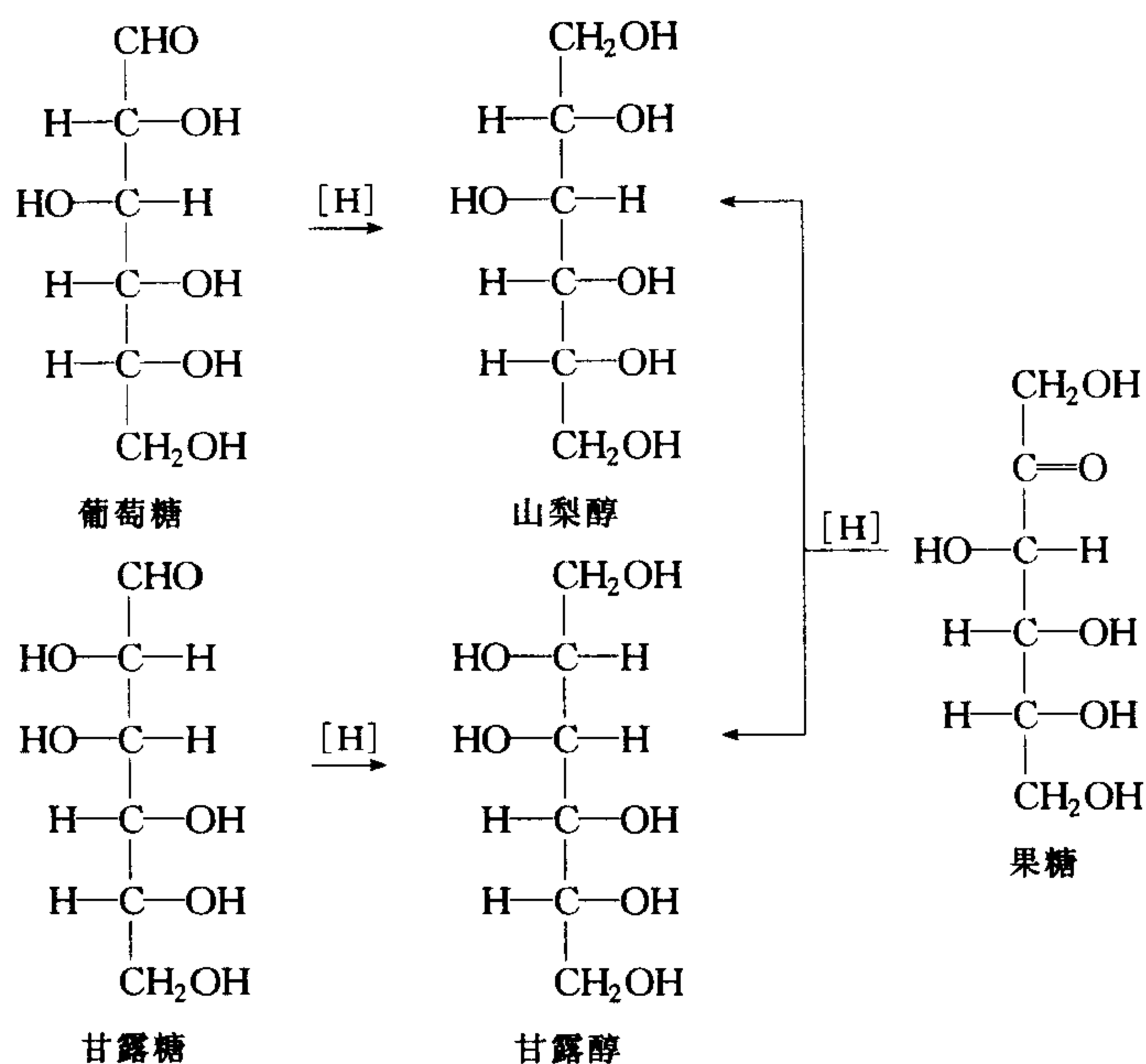
(iii) 强氧化剂氧化 醛糖在强氧化剂(如稀硝酸等)作用下,分子中的醛基和羟甲基均能被氧化成羧基而生成糖二酸,例如, D-葡萄糖可被氧化为 D-葡萄糖二酸, D-赤藓糖可被氧化为内消旋酒石酸。



根据氧化产物的结构和性质,可以帮助确定醛糖的结构。酮糖与强氧化剂作用而发生碳链断裂,生成小分子的二元酸混合物。

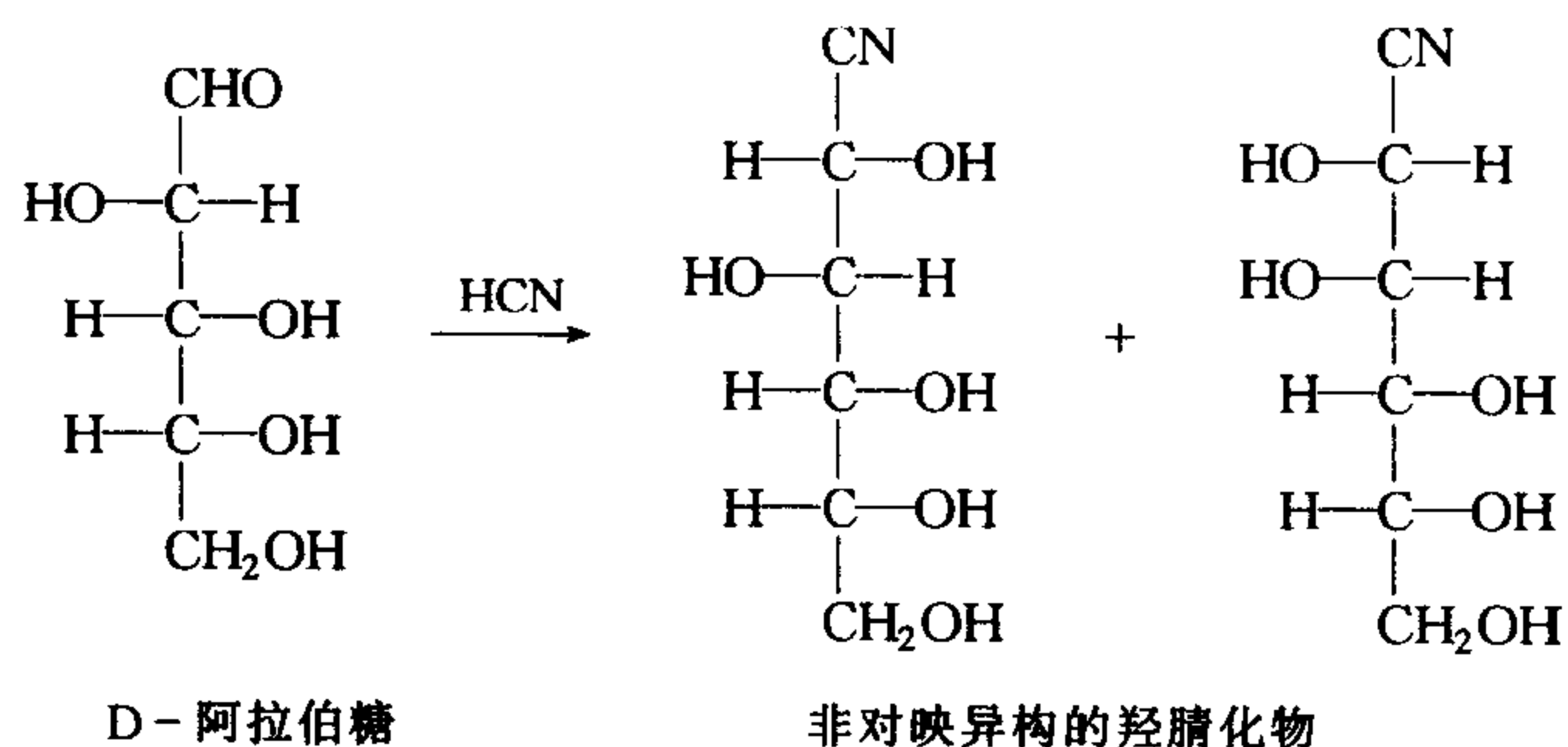
(2) 加成反应

(i) 还原反应 单糖催化加氢或在酶的作用下还原,生成相应的糖醇,例如,葡萄糖还原后生成山梨醇,甘露糖还原生成甘露醇;果糖在还原过程中由于 C^2 转化为手性碳原子,故得到山梨醇和甘露醇的混合物:



山梨醇和甘露醇广泛存在于植物体内。李、桃、苹果、梨等果实中都含有大量的山梨醇；而甘露醇则主要存在于甘露蜜、柿子、胡萝卜、葱等植物中。山梨醇可用作细菌培养基及合成维生素 C 的原料。

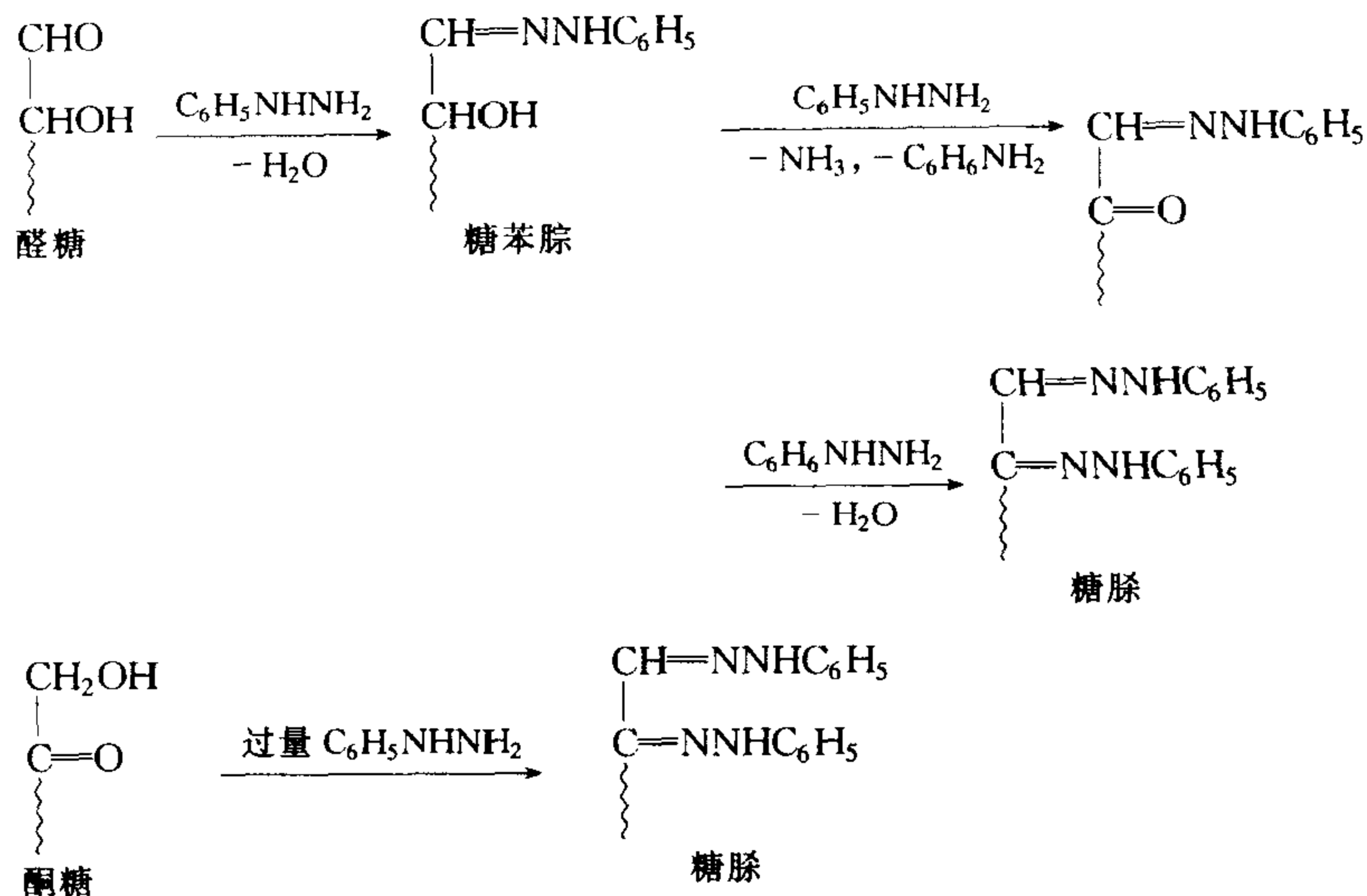
(ii) 与 HCN 的加成反应 单糖与 HCN 的加成类似于醛或酮，生成羟腈化物，例如，D-阿拉伯糖能与 HCN 加成得到两个非对映异构的羟腈。



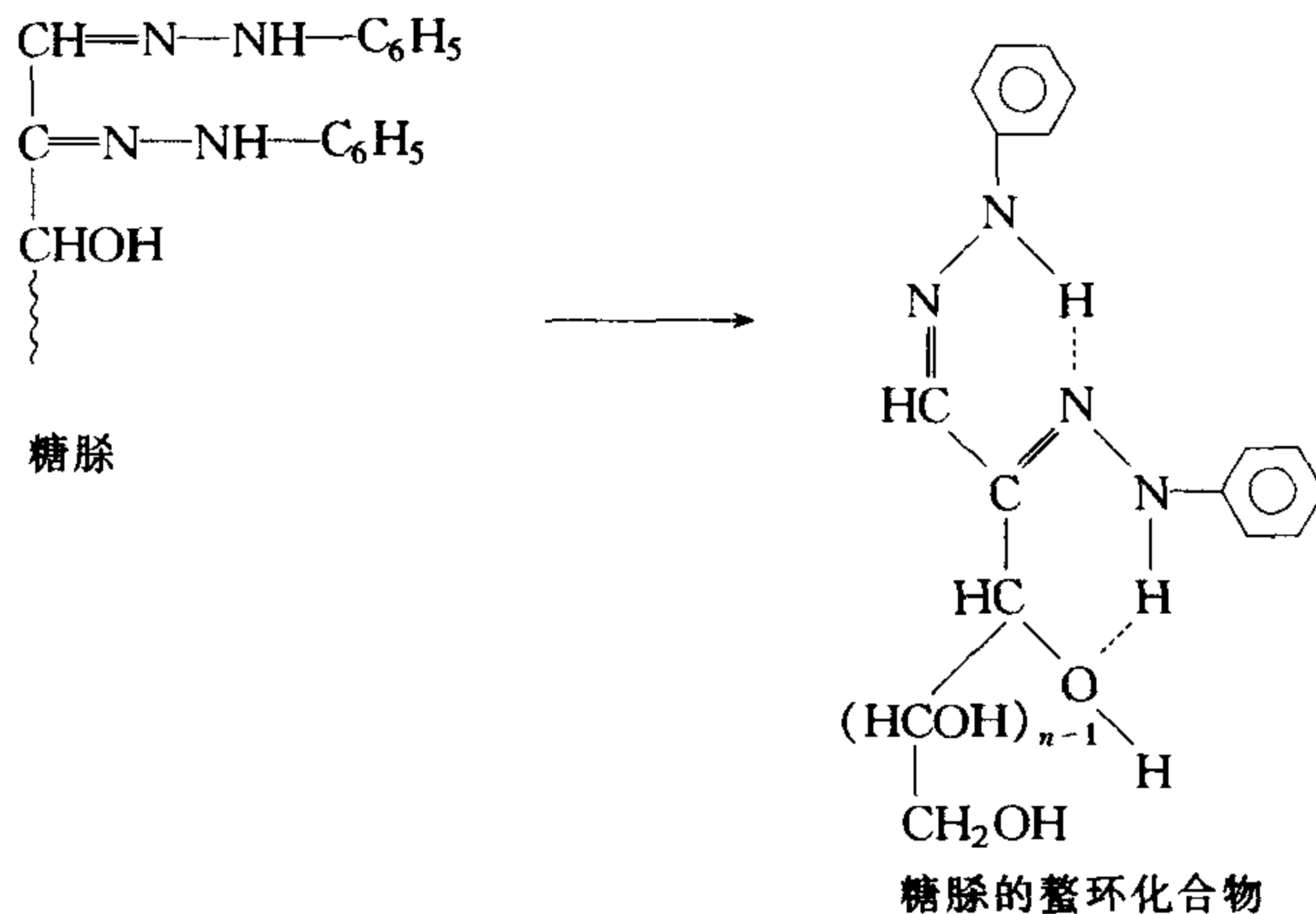
糖的羟腈化物可以经过水解、内酯化和还原等一系列过程生成多一个碳原子的单糖。所以，单糖与 HCN 的加成反应可用来增长碳链以实现从低级糖向高级糖的转化。此外，单糖加 HCN 的反应还可用于确定单糖的相对构型。

(iii) 成脎反应 醛糖或酮糖可与苯肼发生反应，生成糖苯腙。若苯肼过量，进一步反应生成糖脎。一般认为，成脎反应分三步完成：首先，单糖与一分子

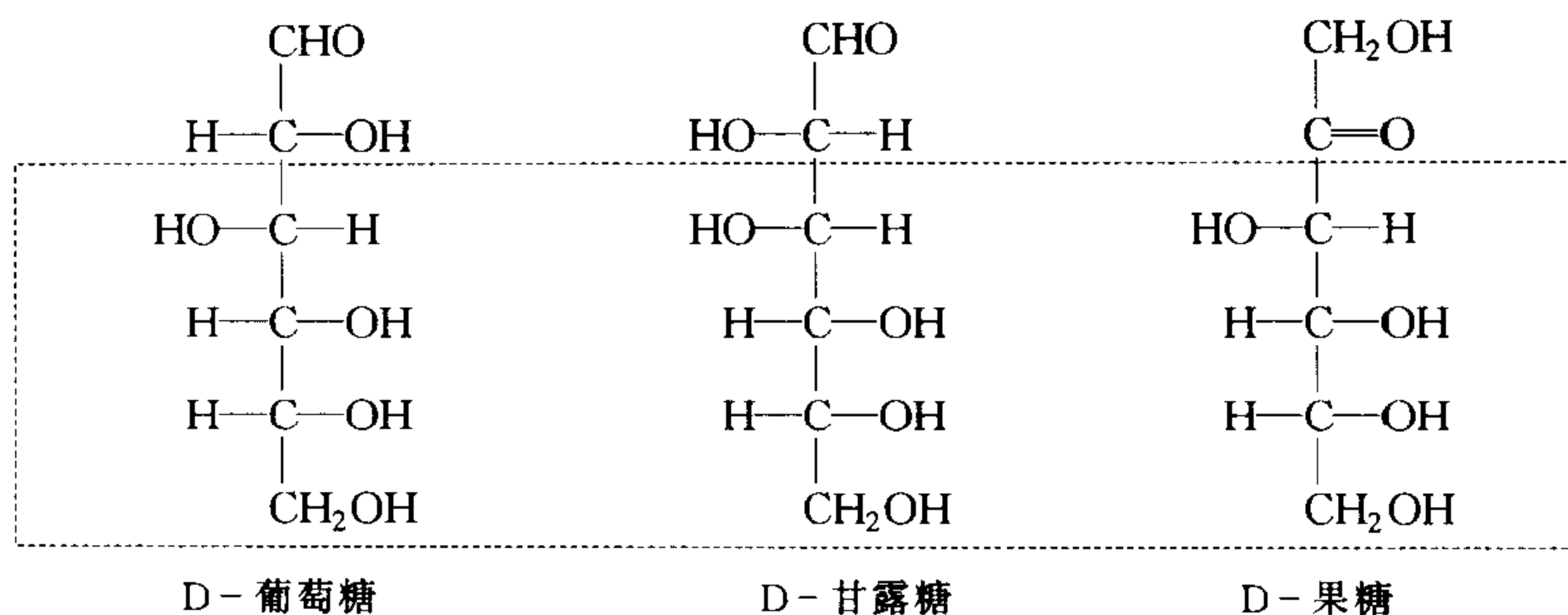
苯肼作用生成糖苯腙；然后，糖苯腙的 α -羟基被另一分子苯肼氧化为羰基，苯肼本身还原为氨和苯胺；最后，糖苯腙中新产生的羰基与第三分子苯肼作用，生成糖脎：



生成的糖脎可以通过分子内的氢键形成螯环化合物，从而阻止了 C^3 上的羟基继续被苯肼氧化



从上面的成脎反应可以看出，无论醛糖或酮糖，反应部位都是在 C^1 和 C^2 上，而不涉及其它碳原子。所以，除 C^1 、 C^2 外，其它碳原子构型相同的单糖，与过量苯肼作用时均可生成相同的糖脎，例如，D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-果糖的糖脎都是相同的：

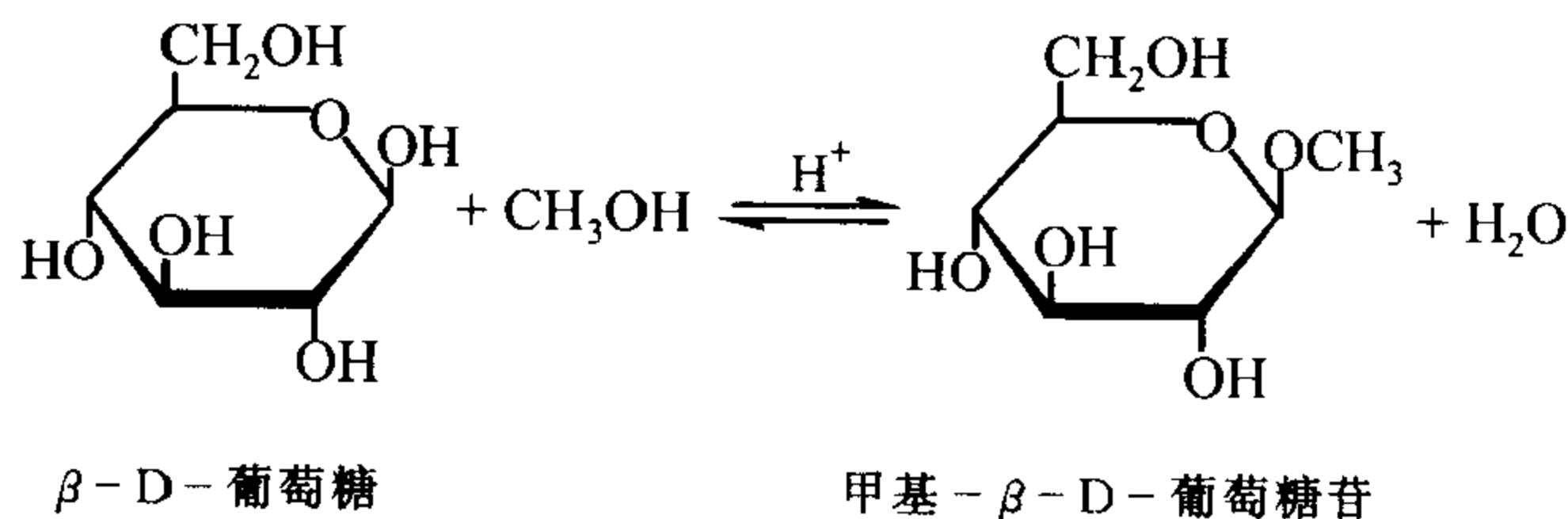


成脎反应在确定单糖的构型上具有重要意义,例如,如果两种不同的醛糖能形成相同的糖脎,则说明这两种醛糖除 C^2 的构型不同外,其它碳原子的构型都相同。这样,只要知道其中一种糖的构型,另一种糖的构型也便随之确定。

糖脎是不溶于水的黄色晶体。不同糖的糖脎结晶形状不同,熔点不同,成脎的速率也不同,所以成脎反应可用于单糖的鉴定。

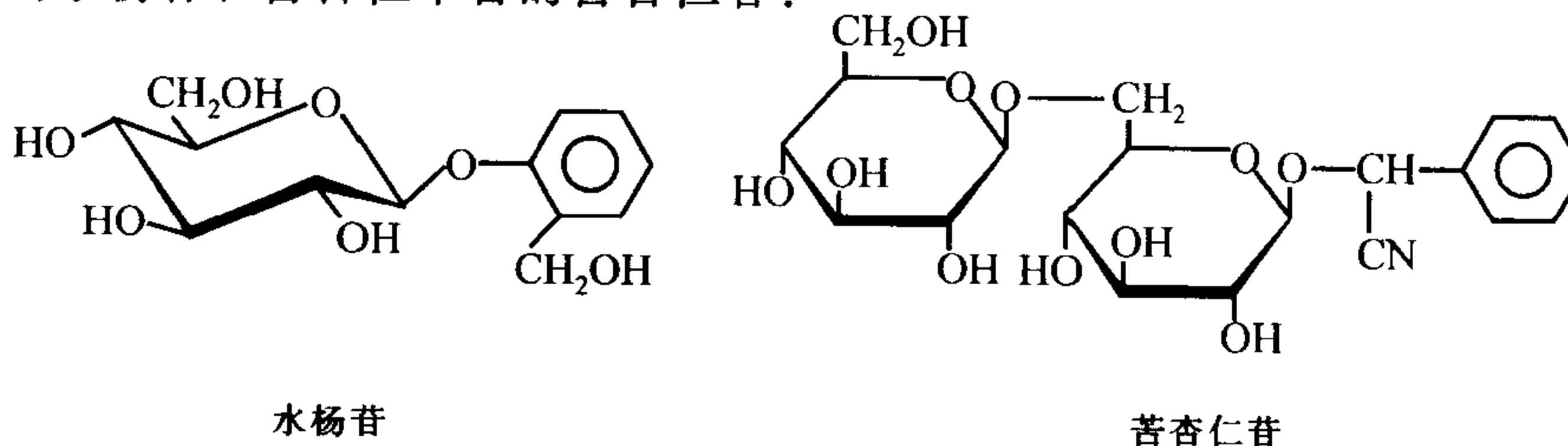
成脎反应并非局限于单糖,凡是具有 α -羟基的醛或酮都能发生成脎反应。

(3) 成苷反应 单糖环状结构中的半缩醛羟基(或甙羟基)较分子内的其它羟基活泼,故可与醇或酚等含羟基的化合物脱水形成缩醛型物质,这种物质称为糖苷,有时也叫糖甙或配糖物,其中糖的部分叫做糖基,非糖部分叫做配基。由 α 型单糖形成的糖苷称作 α -糖苷(或 α -糖甙),由 β 型单糖形成的糖苷称作 β -糖苷(或 β -糖甙)。例如, β -D-葡萄糖与无水甲醇在干燥的氯化氢催化下可生成甲基- β -D-葡萄糖苷:



在糖苷分子中,糖基与配基之间的缩醛型醚键称为糖苷键。

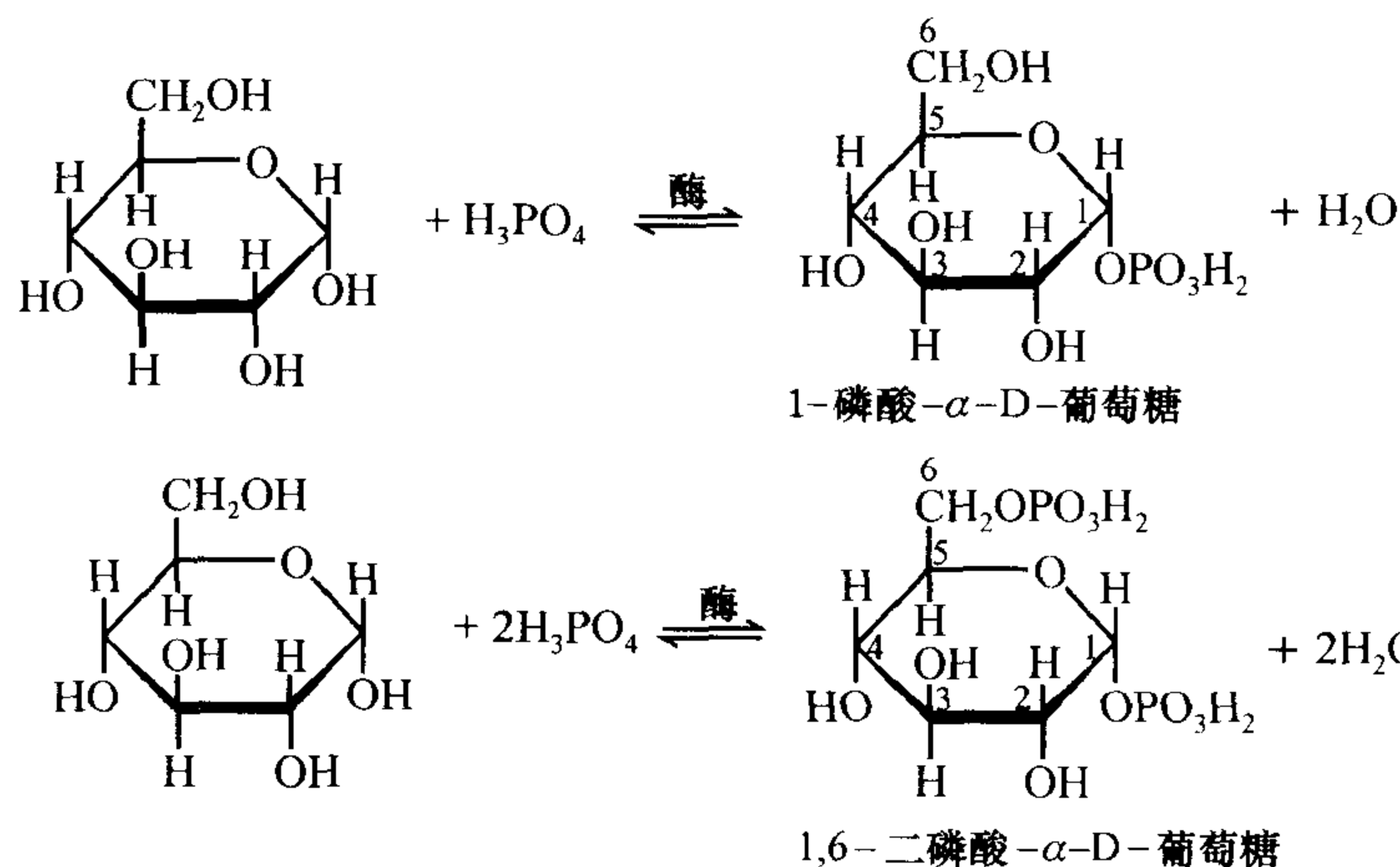
糖苷广泛分布于自然界,主要存在于植物的各组织器官中,例如杨柳树皮中含的水杨苷和苦杏仁中含的苦杏仁苷:



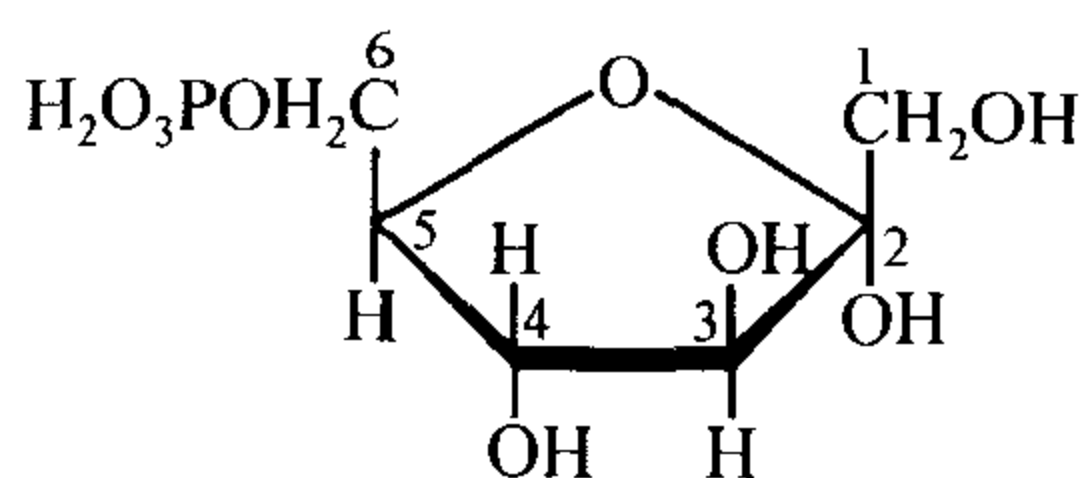
糖苷是无色、无臭和有苦味的晶体。能溶于水和酒精,难溶于乙醚等有机溶剂,有旋光性,天然糖苷一般是左旋的。糖苷分子中没有半缩醛羟基,所以糖苷不具有变旋现象,不与斐林试剂和吐伦试剂作用,也不发生成脎反应。糖苷在酸或酶的作用下,可以发生水解,生成原来的糖和羟基化合物,但在酶作用下水解是有选择性的,有的酶如麦芽糖酶只能水解 α -糖苷,而有的酶如苦杏仁酶则只能水解 β -糖苷。

2. 羟基的反应

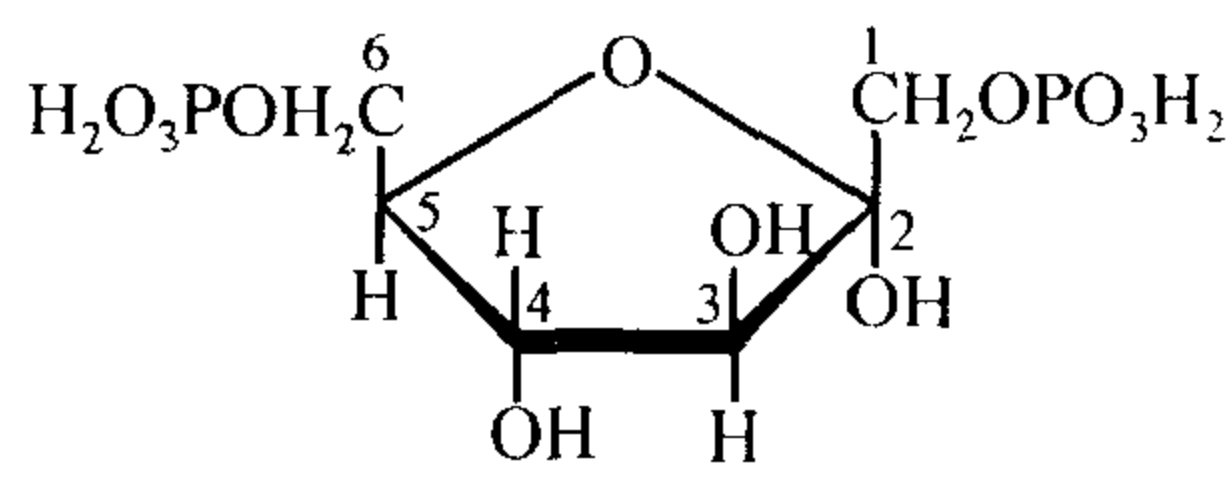
(1) 酯化反应 单糖分子中的羟基能与酸反应,生成酯。例如,在生物体内, α -D-葡萄糖在酶的催化下与磷酸发生酯化反应,生成1-磷酸- α -D-葡萄糖和1,6-二磷酸- α -D-葡萄糖。



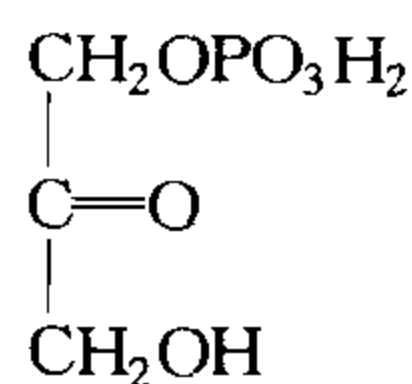
生物体内以己糖和丙糖的磷酸酯存在居多,除上述葡萄糖的磷酸酯外,还有磷酸二羟基丙酮、3-磷酸甘油醛以及果糖磷酸酯等,其结构如下:



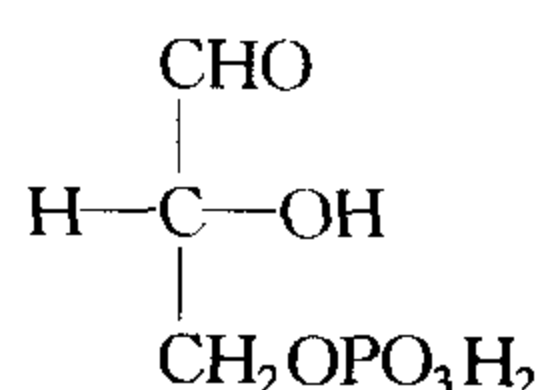
6-磷酸果糖



1,6-二磷酸果糖



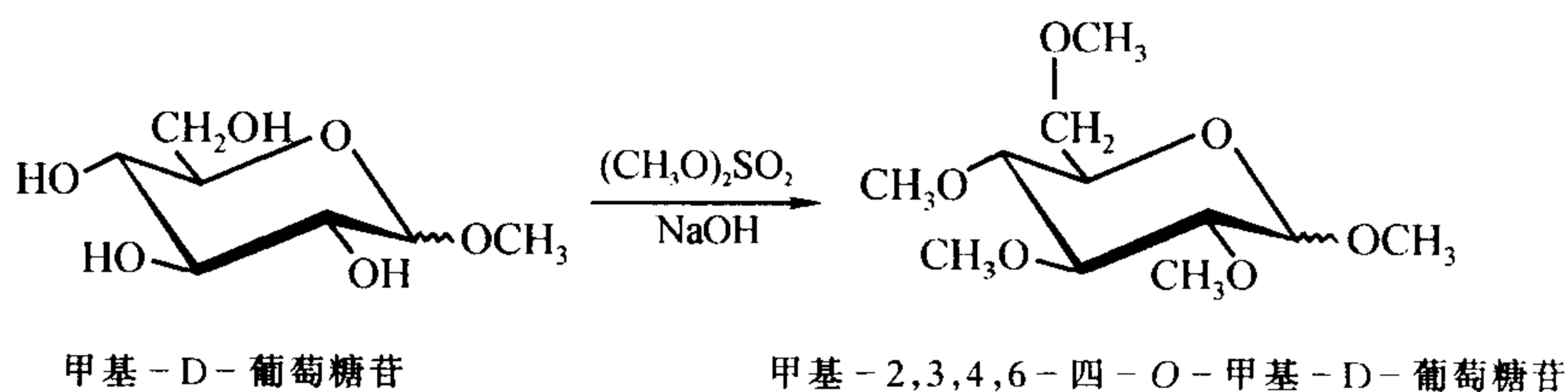
磷酸二羟基丙酮



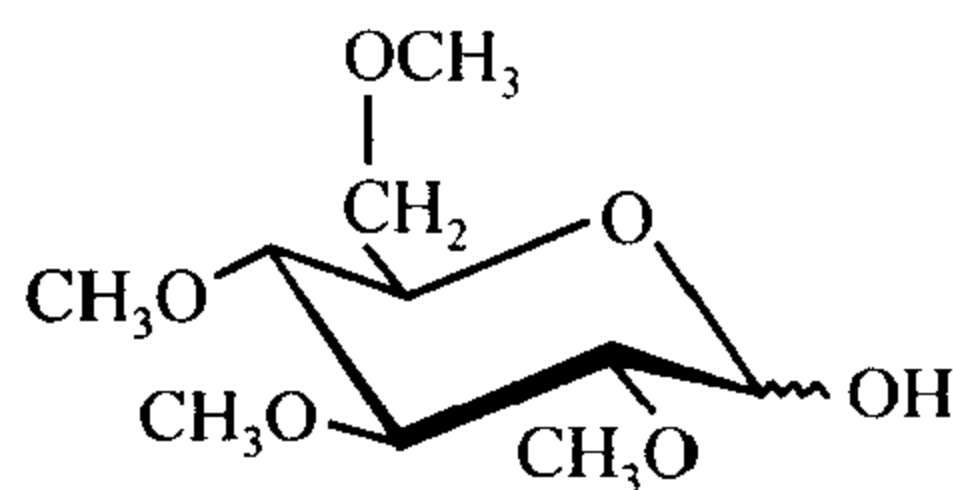
3-磷酸甘油醛

单糖的磷酸酯是生物体糖代谢过程中的重要中间产物。作物施磷肥就是为了有充足的磷去完成植物体内糖的磷酸酯合成。若作物缺磷,磷酸酯的合成便出现障碍,作物的光合作用和呼吸作用也将不能顺利进行。

(2) 成醚作用 单糖分子中的醇羟基在碱性溶液中能够与甲基化试剂如碘甲烷或硫酸二甲酯反应生成醚。由于单糖分子在碱性溶液中直接甲基化会发生副反应,所以一般是先将单糖分子中的半缩醛羟基通过成苷保护起来。然后再进行成醚反应,例如:



产物分子中的五个甲氧基以第一位碳原子上的为最活泼,故在稀酸中水解时,可除去该甲氧基,生成2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖:

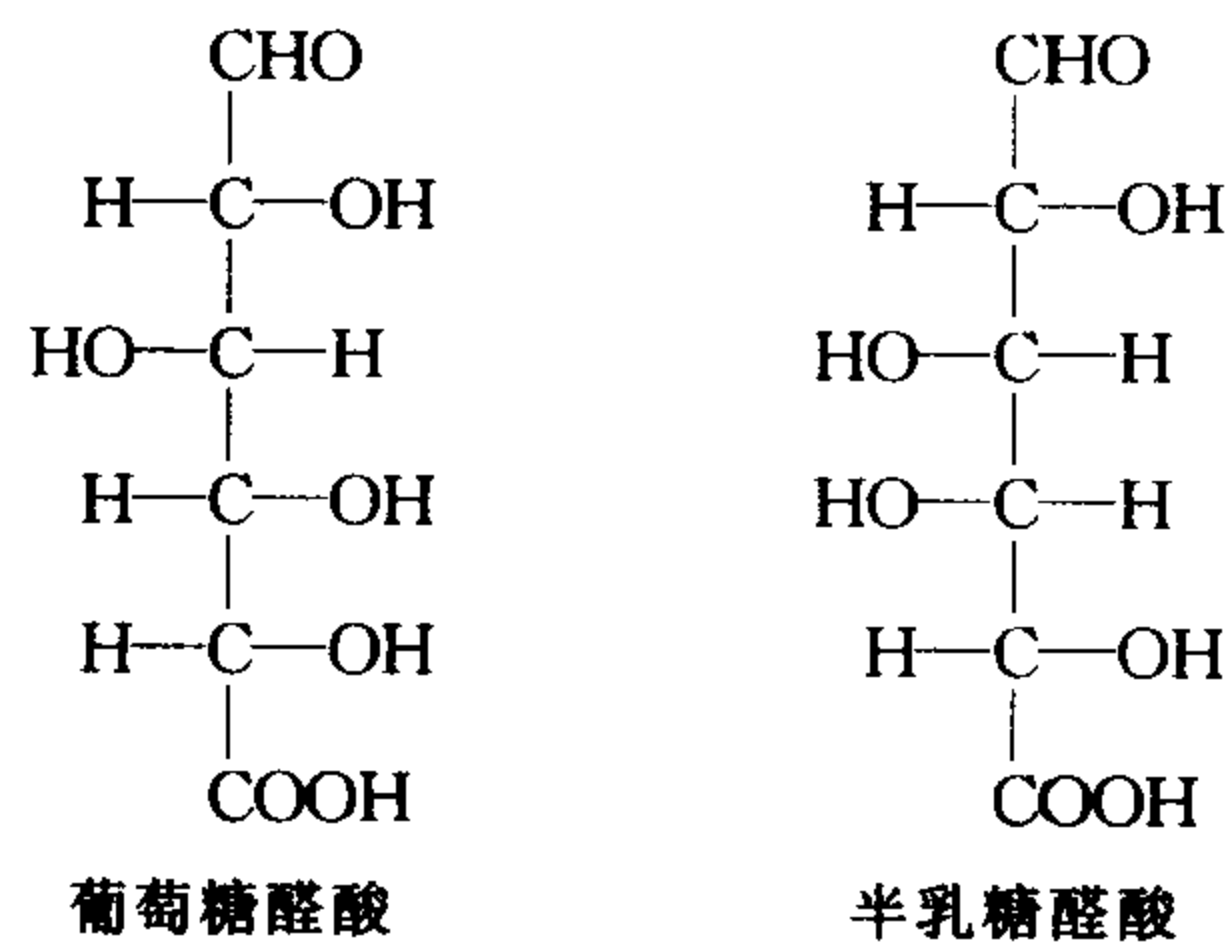


成醚反应对于确定单糖的环状结构具有重要意义。

(二) 烃基的反应

1. 在生物体内酶催化下的氧化反应

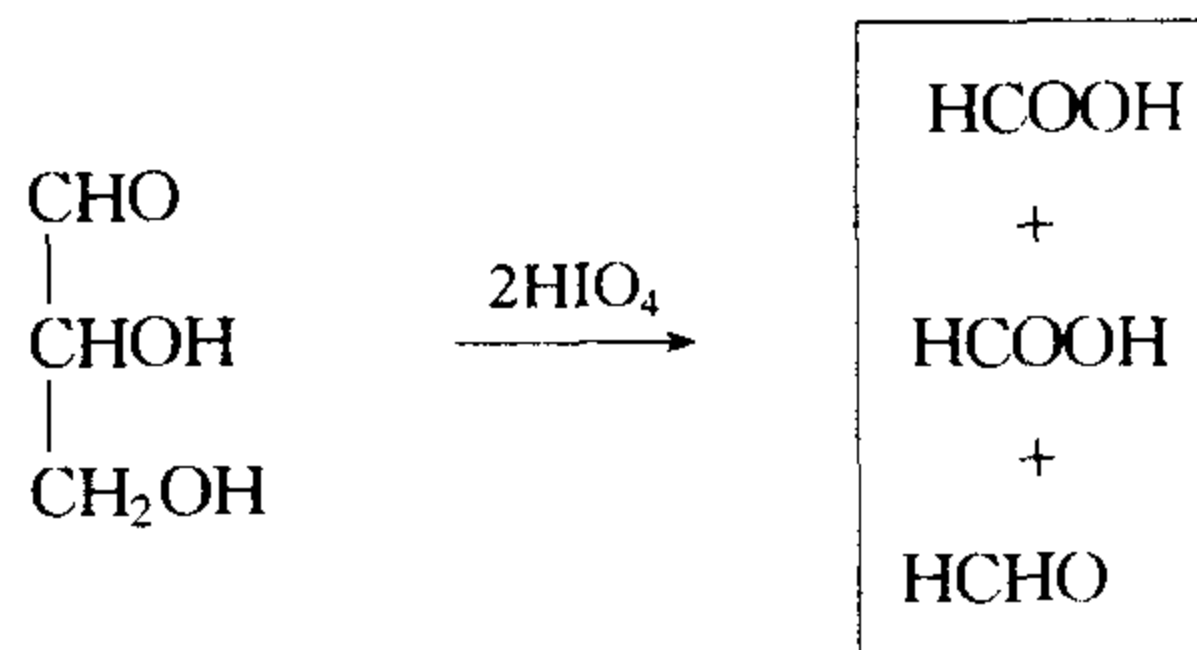
在生物体的代谢过程中,有些醛糖在酶的作用下,仅发生羟甲基的氧化反应,生成糖醛酸。例如,葡萄糖和半乳糖氧化时分别生成葡萄糖醛酸和半乳糖醛酸:



在生物体内,葡萄糖醛酸可以同某些有毒物质以苷的形式由尿中排出,因此,它是生物体内的一种重要解毒剂。

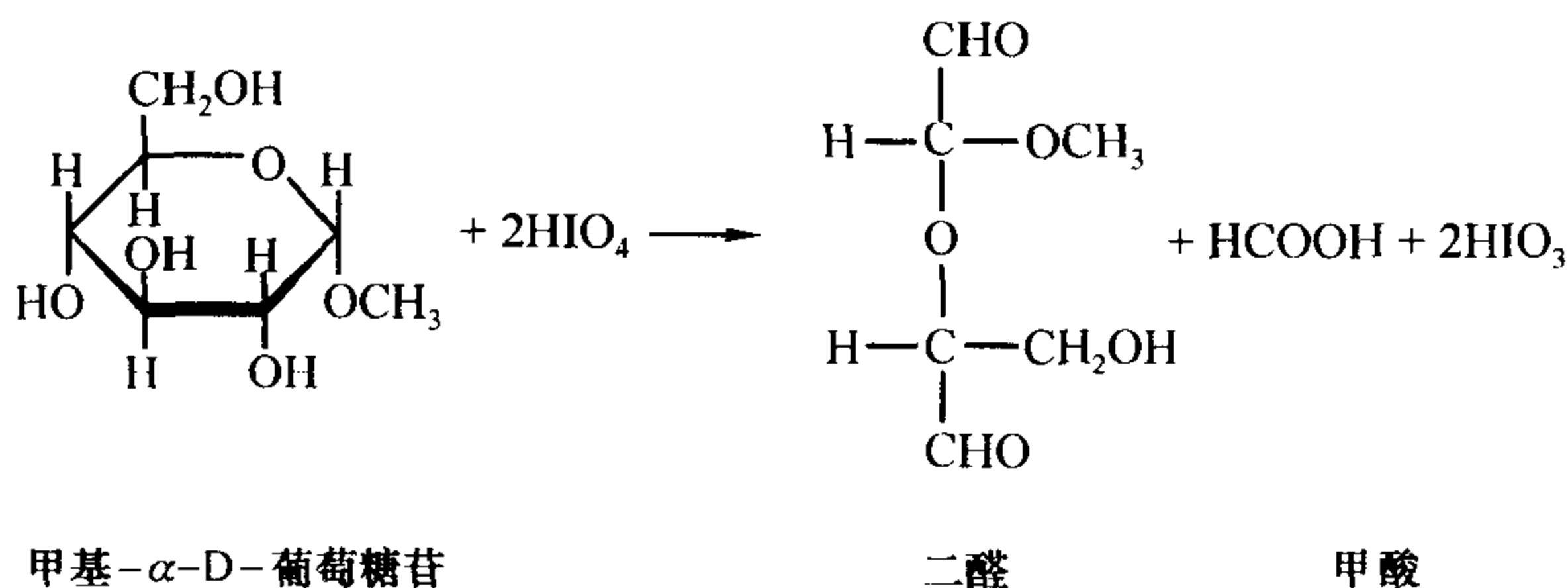
糖醛酸是果胶质、半纤维素和粘多糖等复杂多糖的重要组成成分,在土壤微生物作用下生成的多糖醛酸类物质是天然土壤结构的改良剂。

2. 高碘酸氧化下碳链断裂反应 单糖分子中因具有邻二醇(或邻羟基醛和酮)的结构,故能与高碘酸(HIO_4)发生碳链断裂的氧化反应,碳链断裂的位置发生在连有羟基的两个邻位碳原子之间或连有羟基的碳原子和羰基碳之间。例如:



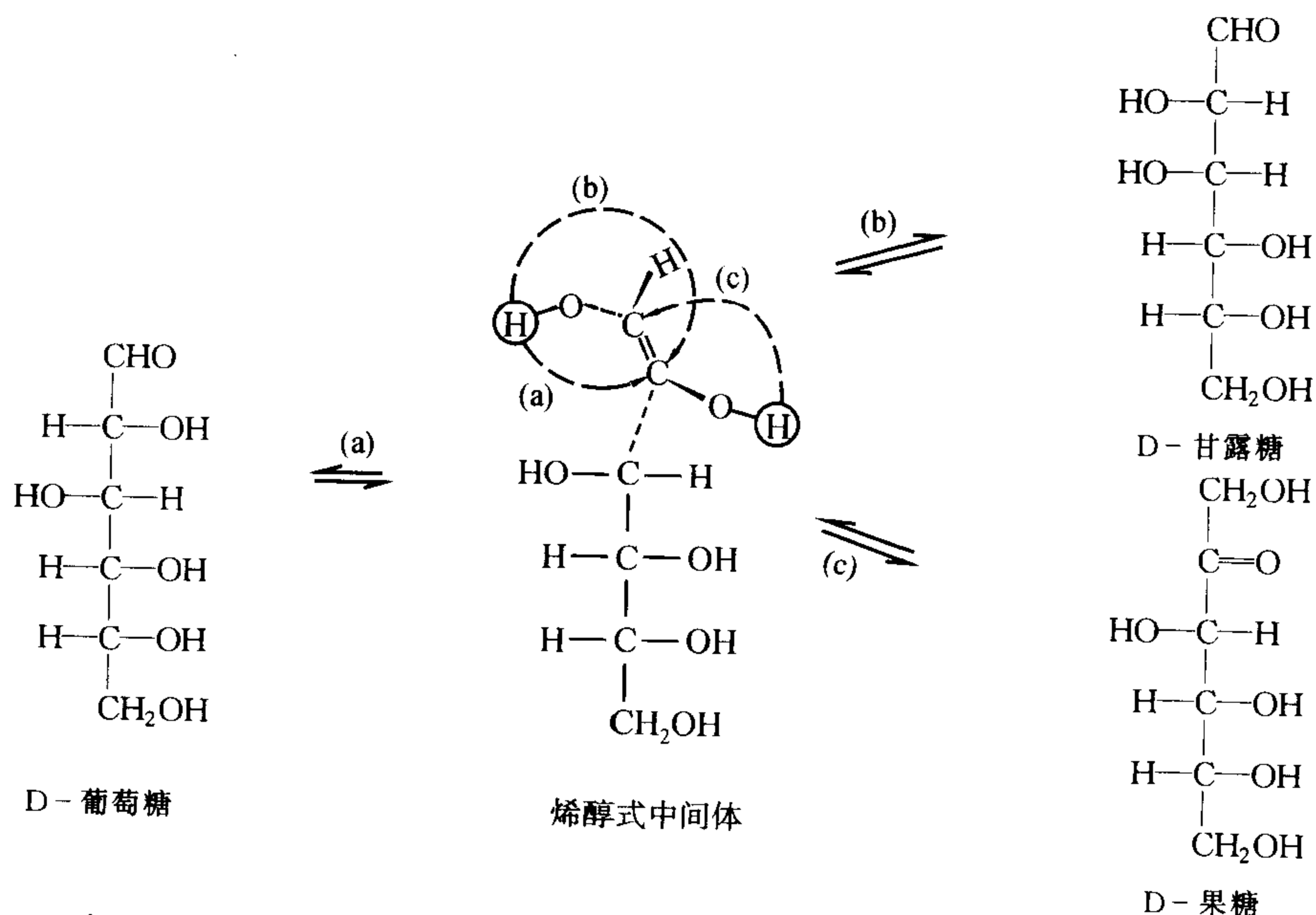
该反应可用以推测糖的结构。

苷分子中也含有邻二醇的结构,所以也能发生类似的氧化反应。例如:



(三) 官能团和羟基共同参与的反应

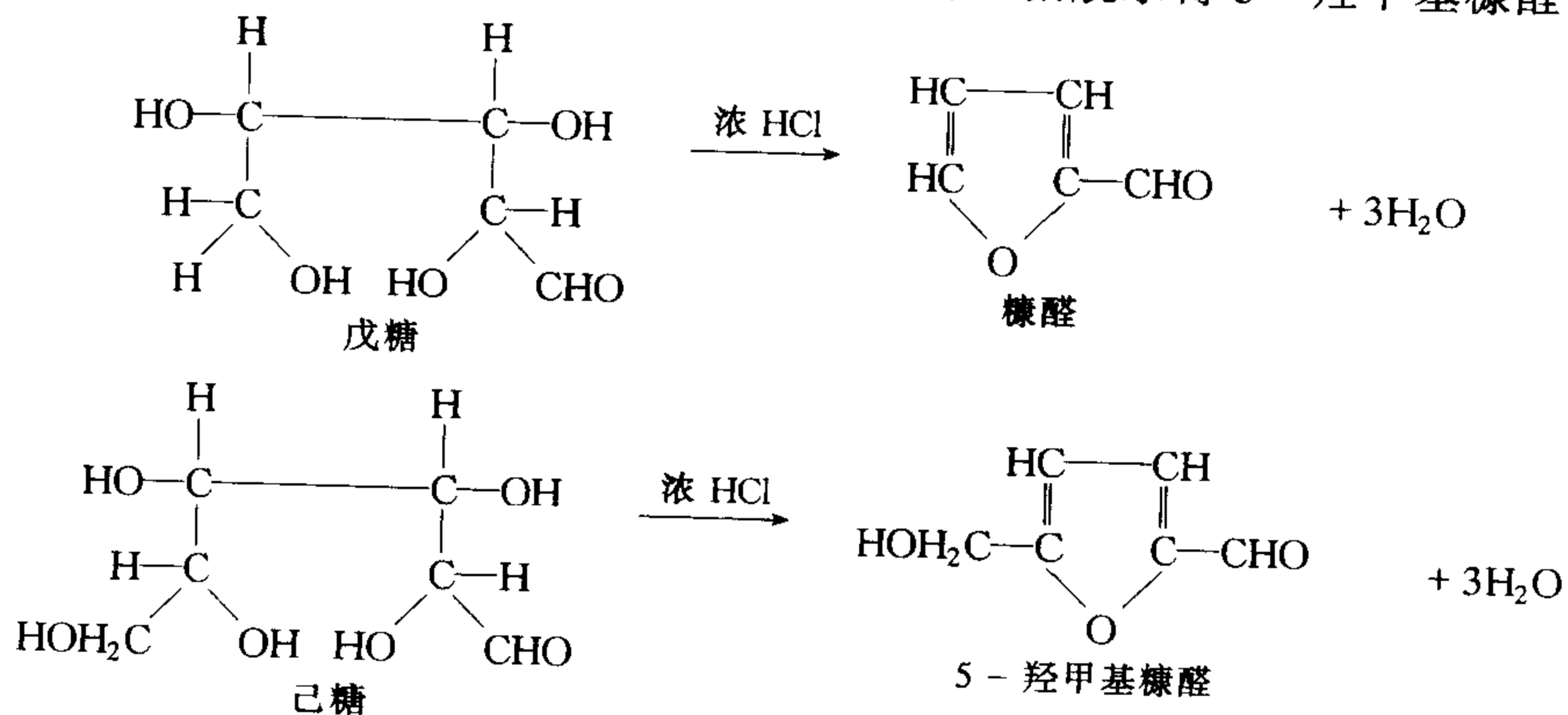
1. 差向异构化 在含有多个手性碳原子的旋光异构体中,若只有一个手性碳原子的构型不同,其它碳原子的构型都完全相同,这样的旋光异构体被称为差向异构体。例如,D-葡萄糖和D-甘露糖即为差向异构体,因为二者只有第二位碳原子的构型相反,故称做2-差向异构体。在稀碱条件下,2-差向异构体之间可以通过形成烯醇式中间体相互转化,这种作用称为差向异构化。例如,用稀碱处理D-葡萄糖时,它将部分转化为D-果糖和D-甘露糖。



在上面的烯醇式结构中,以实楔形线连接的氢和羟基伸向纸前,以虚楔形线连接的基团伸向纸后,由于烯醇式结构不稳定,故易于转化为醛酮结构,转化方式有(a)、(b)、(c)三种。若采取(a)方式,将又变回原来的D-葡萄糖;若采取(b)和(c)的方式则分别得到D-甘露糖和D-果糖,所以上述差向异构化反应得到的是三种单糖的动态平衡混合物。

生物体内在异构酶的催化下,单糖也可以发生差向异构化反应,这是生物体内单糖之间相互转化的一种方式。

2. 显色反应 在浓酸(如浓HCl)作用下,单糖可以发生分子内脱水而形成糠醛或糠醛的衍生物,例如,戊糖脱水生成糠醛,己糖脱水得5-羟甲基糠醛:



糖类能与某些酚类化合物发生呈色反应,就是因为它们在酸的作用下首先生成糠醛或羟甲基糠醛,这些产物继续同酚类化合物发生反应,结果生成了有色物质。

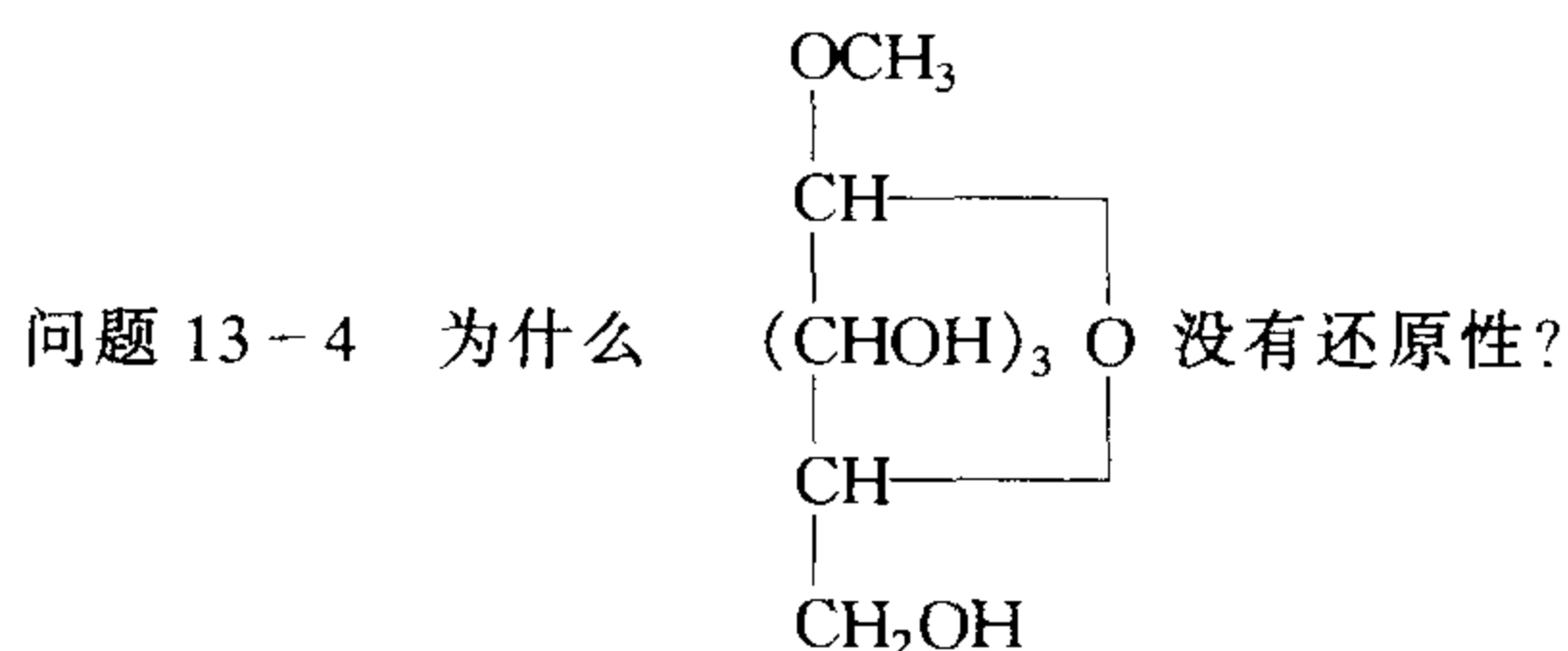
(1) 莫利施反应(亦称 α -萘酚反应) 所有的糖(包括单糖、低聚糖和多糖)在浓硫酸存在下都可以同 α -萘酚反应,生成紫色物质,这个反应称做莫利施反应,是定性鉴定碳水化合物的最常用的方法之一。

(2) 蒽酮反应

碳水化合物都能与蒽酮的浓 H_2SO_4 溶液作用生成蓝绿色物质,这个反应可以用来定量测定碳水化合物。

(3) 谢里万诺夫反应(又称间苯二酚反应) 酮糖在浓盐酸存在下可以与间苯二酚很快生成红色物质,而醛糖两分钟内不显色,由此可以区别醛糖和酮糖。

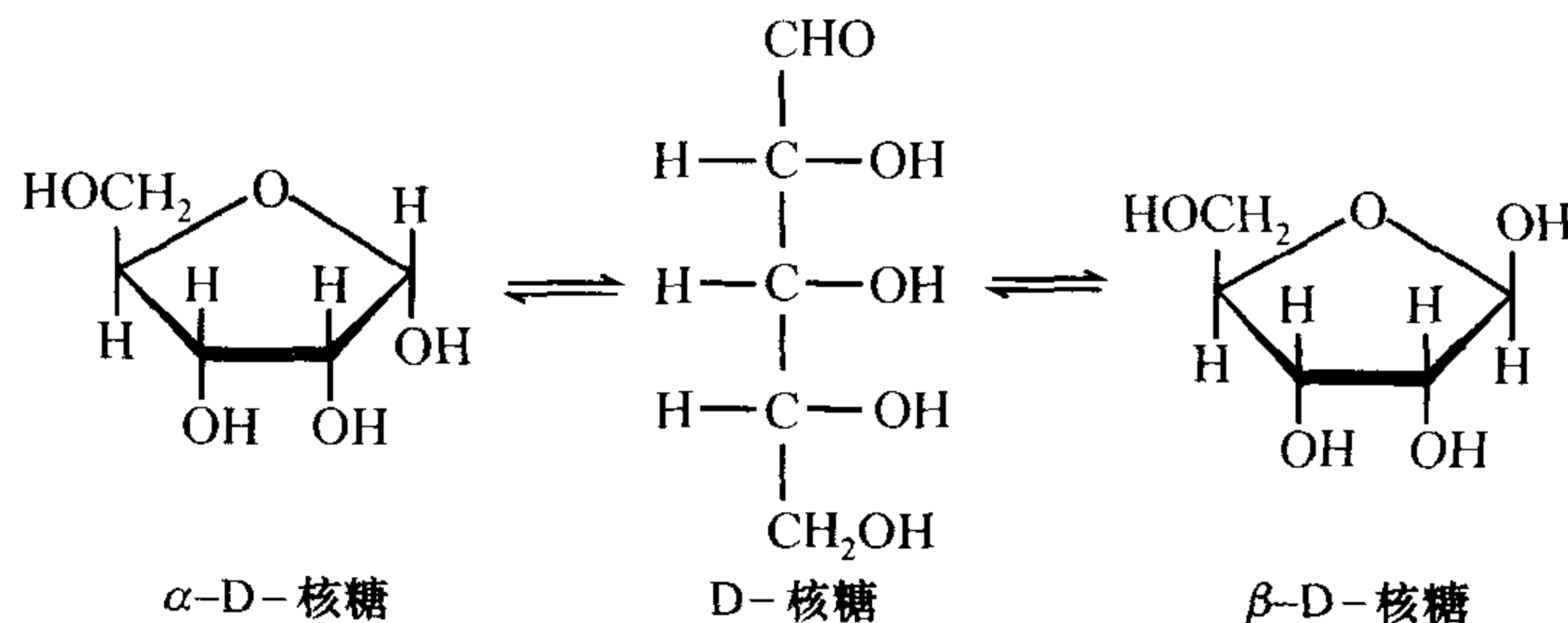
问题 13-3 请说明 D-半乳糖与哪一种糖能生成相同的糖脎,为什么?

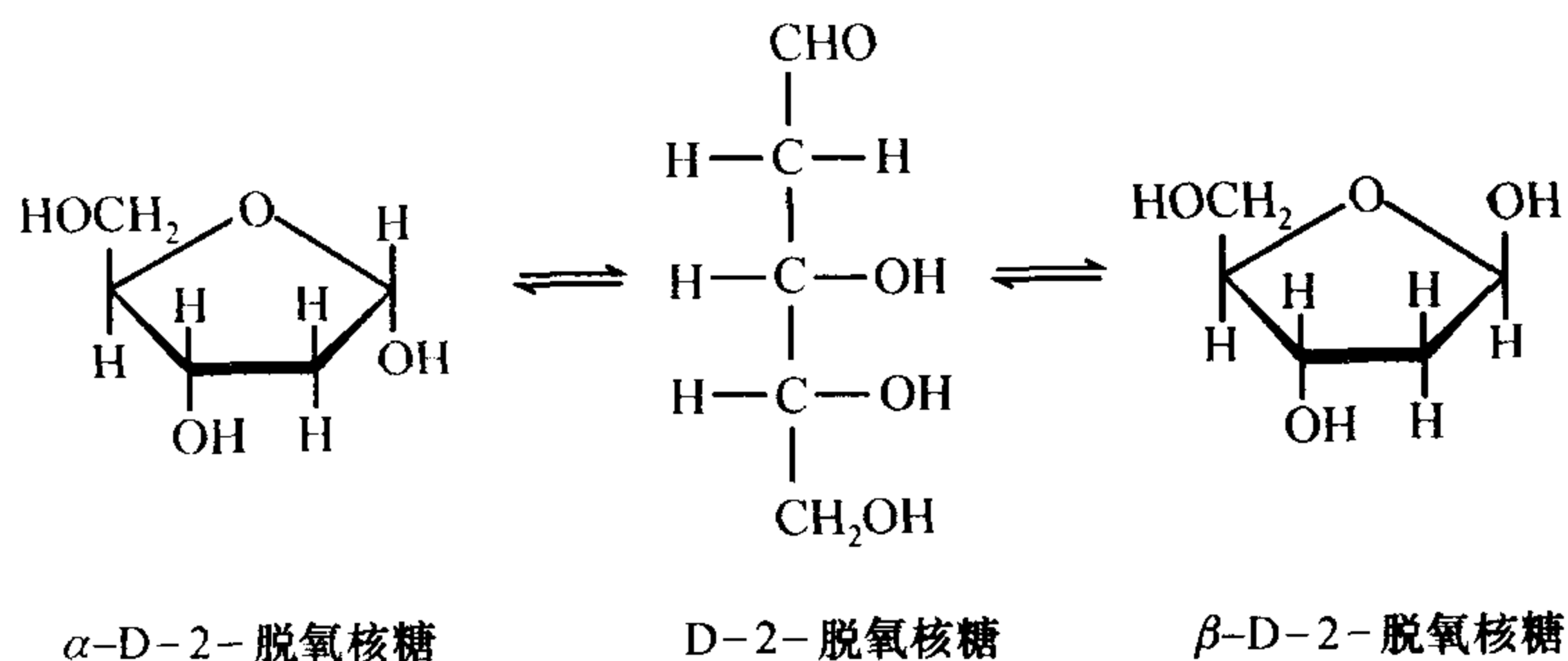


第四节 重要的单糖及其衍生物

一、D-核糖和 D-2-脱氧核糖

D-核糖和 D-2-脱氧核糖都是极为重要的戊醛糖,常与磷酸及某些杂环化合物结合而存在于核蛋白中,是核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)的重要组成成分。它们的链状和环状结构式如下:





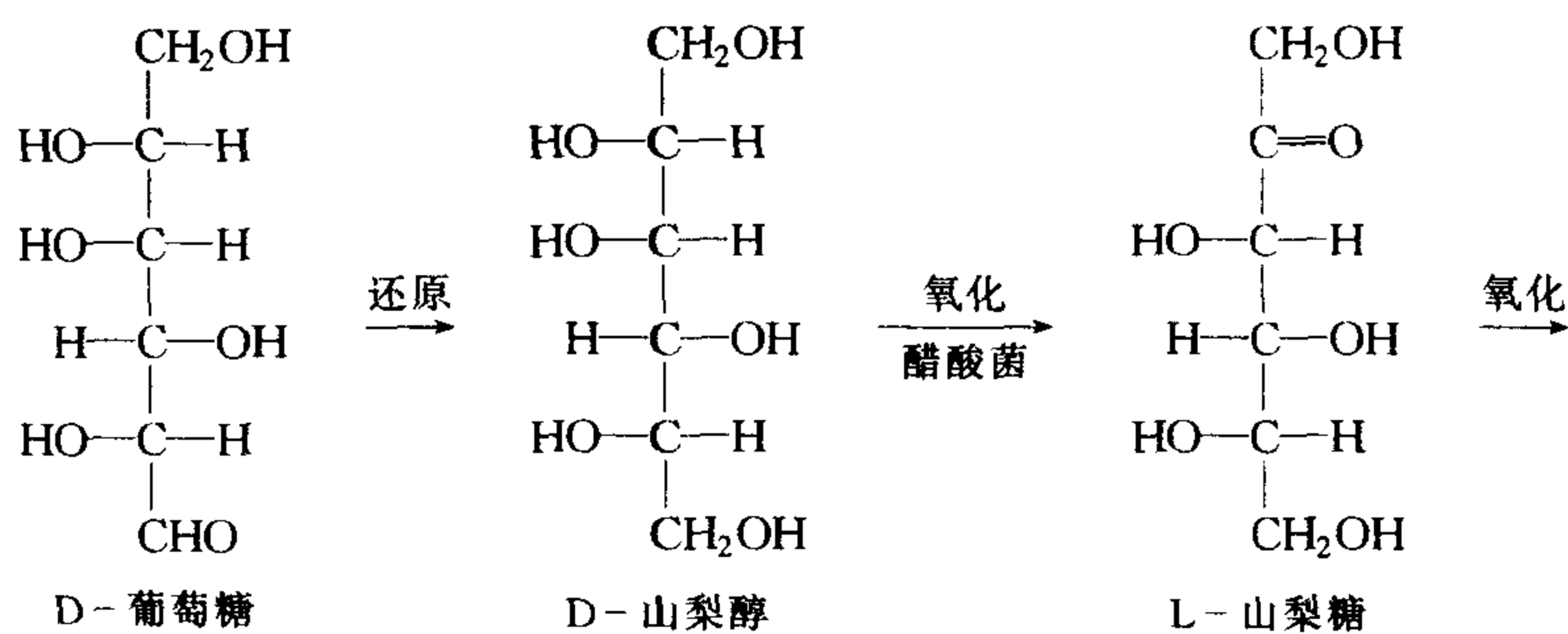
二、D-葡萄糖和维生素 C

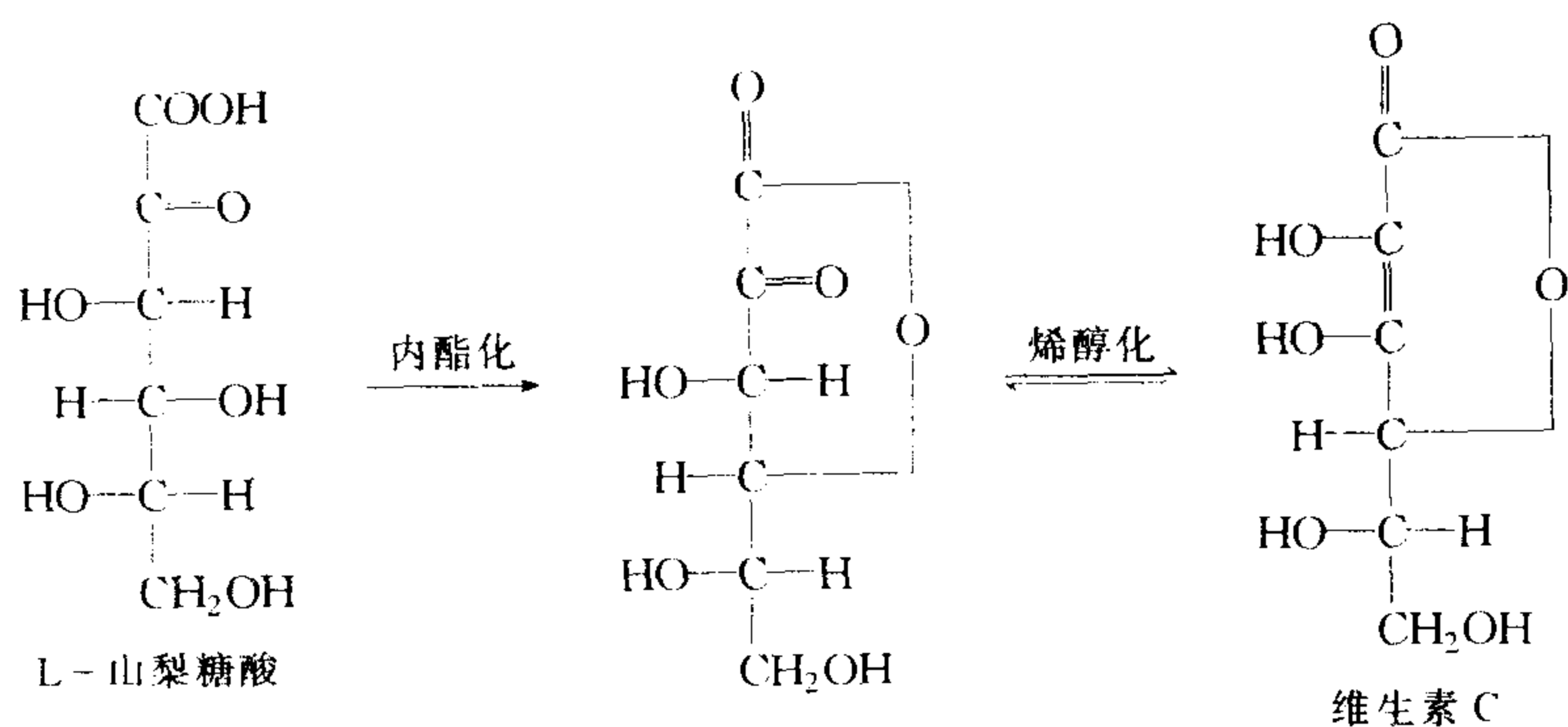
D-葡萄糖是植物光合作用的产物之一,也是自然界分布最广的己醛糖,常以二糖、多糖或糖苷等结合形式存在于植物体内。植物体内如水果、蔬菜中也有游离的葡萄糖存在。它也存在于动物的血液、淋巴液和脊髓液中。

葡萄糖为无色晶体,熔点 146°C ,有甜味,易溶于水,微溶于醇和丙酮,不溶于醚。

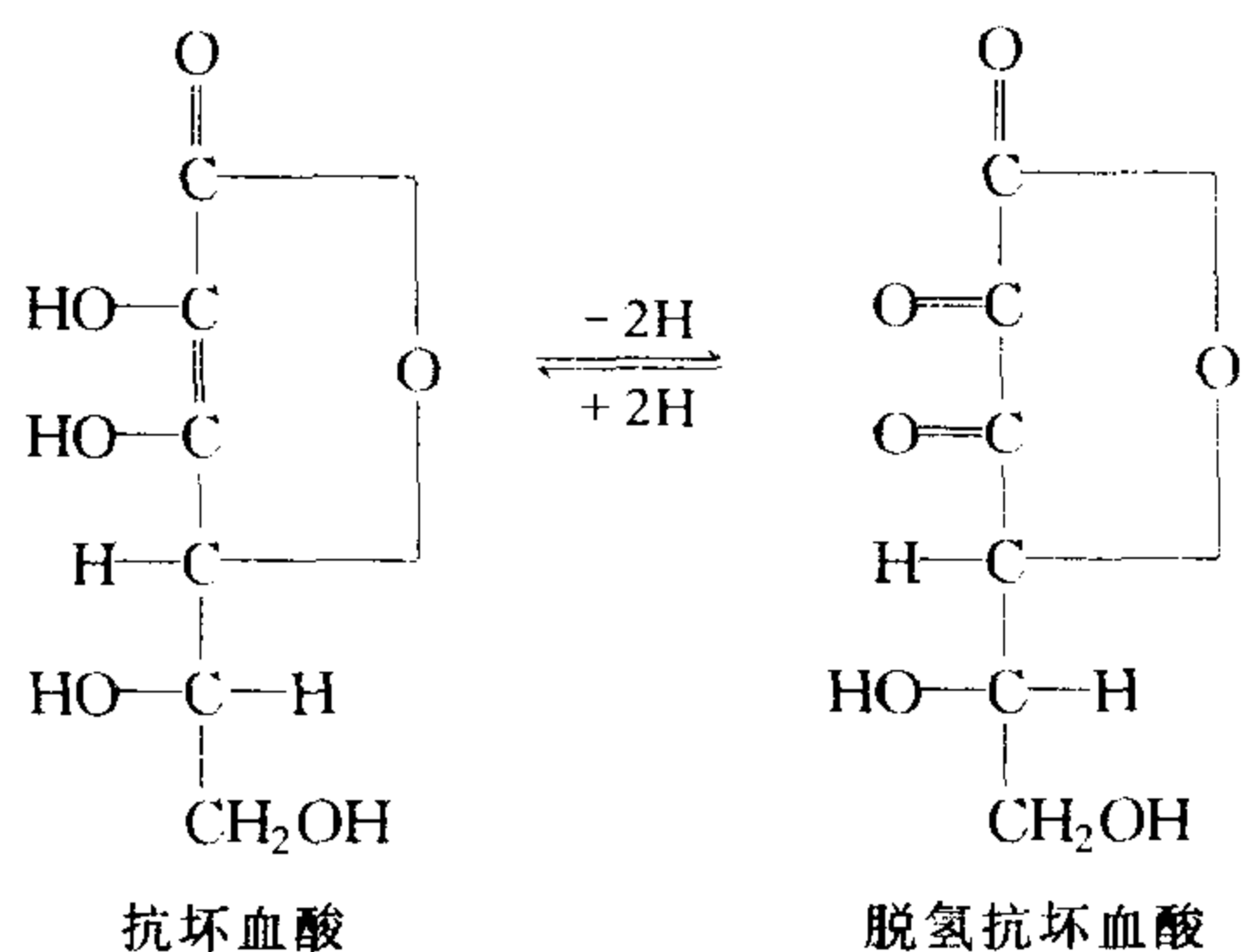
葡萄糖是人体内新陈代谢不可缺少的重要营养物质,在医药上可用作营养剂,并具有强心、利尿和解毒等作用。在食品工业上用于制造糖浆等。在印染及制革工业上用作还原剂。

维生素 C 存在于新鲜水果和蔬菜中,以柠檬、桔子和蕃茄中含量较多。人体缺乏维生素 C,会导致坏血病,故它又称抗坏血酸。维生素 C 是可溶于水的无色晶体,L 构型,比旋光度为 $+21^{\circ}$ 。在工业上维生素 C 是由葡萄糖为原料合成的:





在结构上,维生素 C 可以看作是一个不饱和糖酸内酯,分子中烯醇式羟基上的氢较易解离,故呈酸性。维生素 C 是一个较强的还原剂,极易被氧化形成脱氢抗坏血酸:



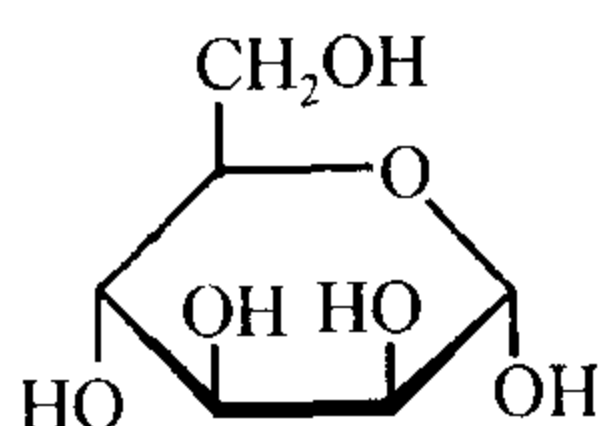
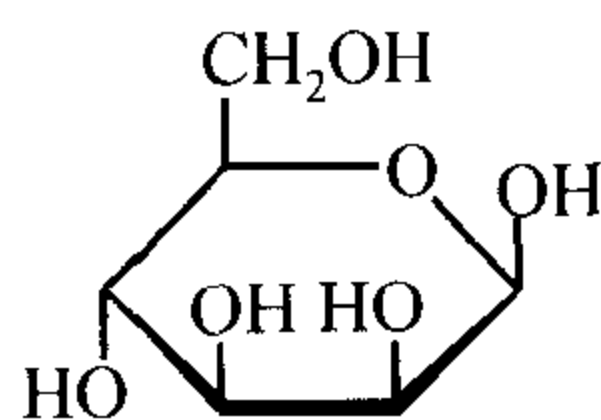
脱氢抗坏血酸还原时又重新变为抗坏血酸,所以维生素 C 在动物体内生物氧化过程中具有传递电子和氢的作用。另外,它还用作食品的抗氧化剂。

三、D-果糖

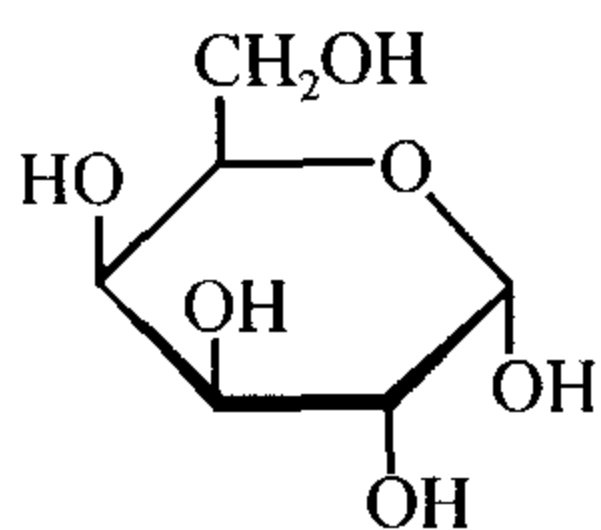
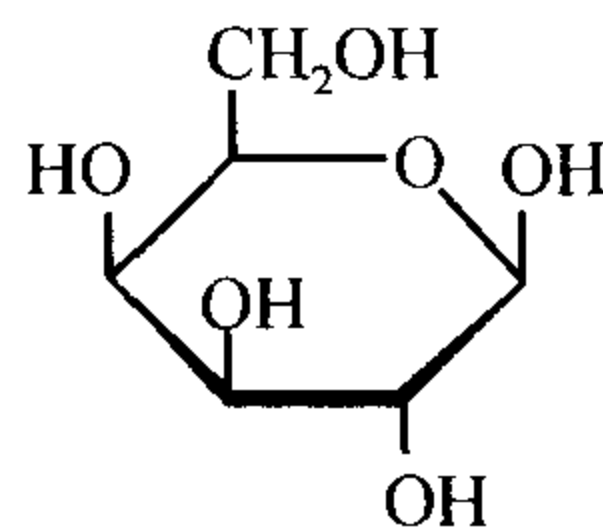
D-果糖是自然界存在的一种最甜的糖,多存在于水果和蜂蜜中,是蔗糖和菊粉的组成部分。工业上用酸或酶水解菊粉制取。它的比旋光度为 -92° ,故又称“左旋糖”。果糖是无色晶体,熔点 102°C (分解),易溶于水,可溶于乙醇及乙醚中。能与氢氧化钙形成难溶于水的络合物 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。由于它是酮糖,故能迅速发生间苯二酚反应,由此可以鉴别果糖。

四、D-甘露糖

D-甘露糖为无色晶体或粉末,熔点 132°C (分解),易溶于水,微溶于乙醇,几乎不溶于乙醚, $[\alpha]_{\text{D}} = +14.6^\circ$ 。甘露糖在自然界主要以多聚物形式存在于核桃壳、椰子壳等果壳中,用稀硫酸水解这些物质即得甘露糖。

 α -D-甘露糖 β -D-甘露糖

五、D-半乳糖

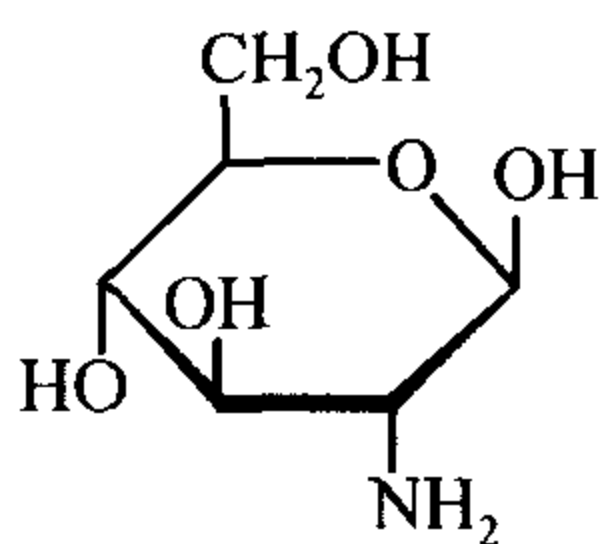
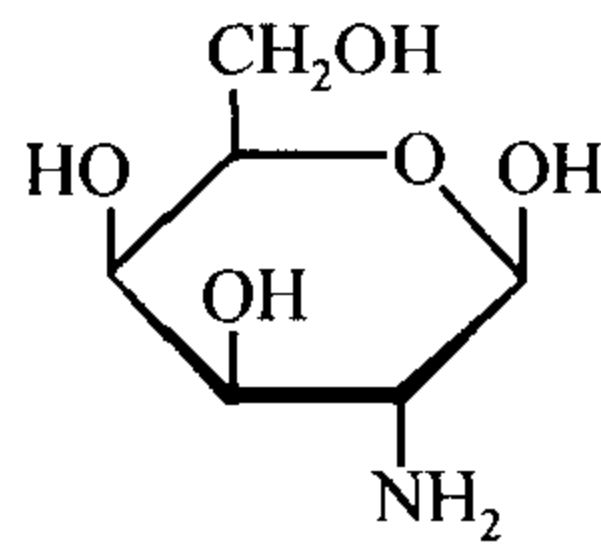
 α -D-半乳糖 β -D-半乳糖

D-半乳糖为无色晶体,熔点 167°C ,微具甜味,能溶于水和乙醇, $[\alpha]_{\text{D}} = +80.2^{\circ}$ 。

半乳糖是乳糖和棉子糖的组成部分,也是组成脑髓的重要物质之一。它以多糖的形式存在于许多植物的种子和树胶中。此外,它的衍生物也广泛分布于植物界,例如,半乳糖醛酸是植物粘液的主要组成部分,由藻类植物浸出的粘液——石花菜胶(即琼脂)主要就是半乳糖醛酸的高聚物。

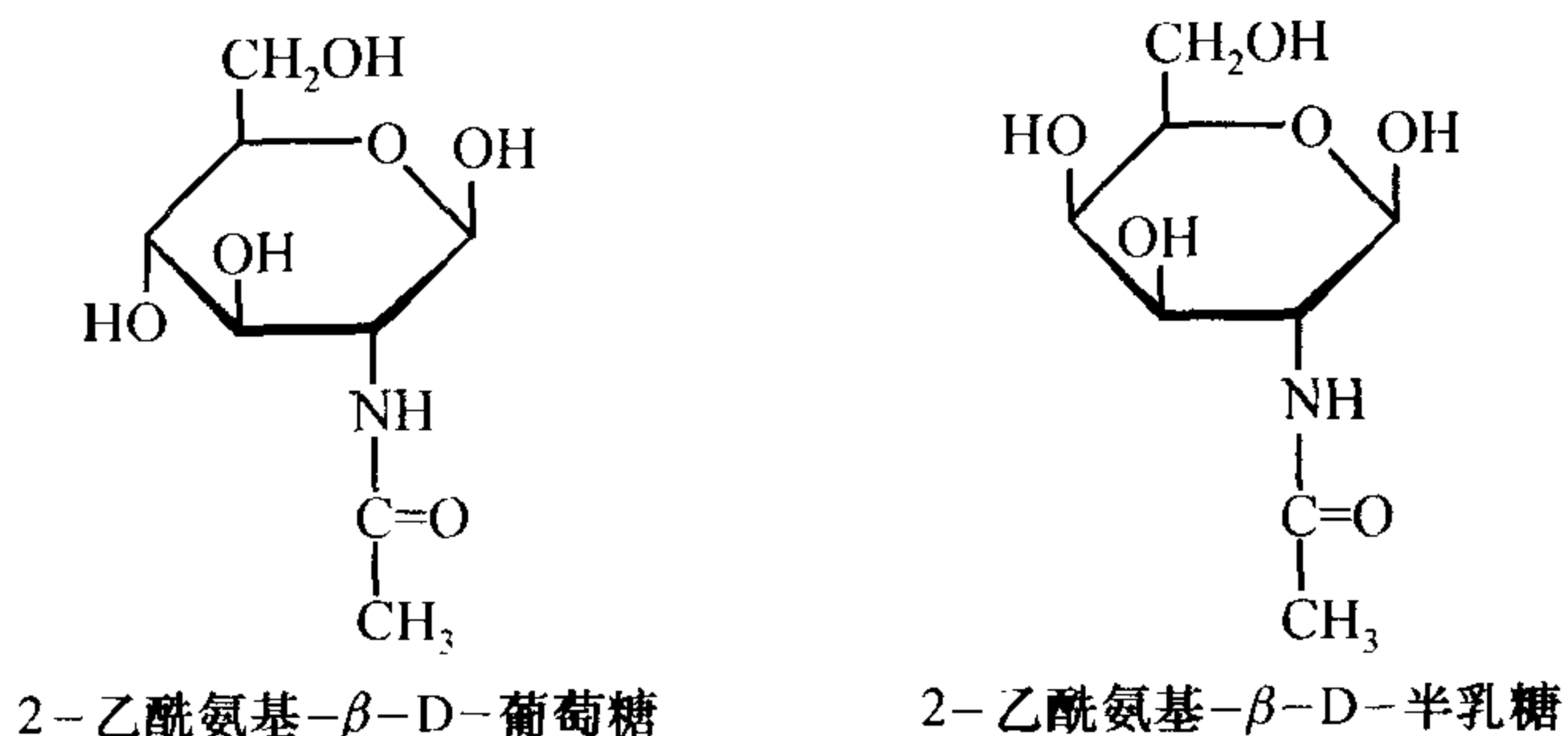
六、氨基己糖

自然界中的氨基己糖都是己醛糖分子中第二位碳原子上的羟基被氨基取代后的衍生物,常见的有下面两种:

2-氨基- β -D-葡萄糖2-氨基- β -D-半乳糖

氨基己糖常以结合状态存在于杂多糖中,例如,2-乙酰氨基-D-葡萄糖是组成昆虫甲壳素的基本单位;2-乙酰氨基-D-半乳糖是软骨素中多糖的基

本单位;链霉素分子中含有 2-甲氨基-L-葡萄糖。



II. 二糖

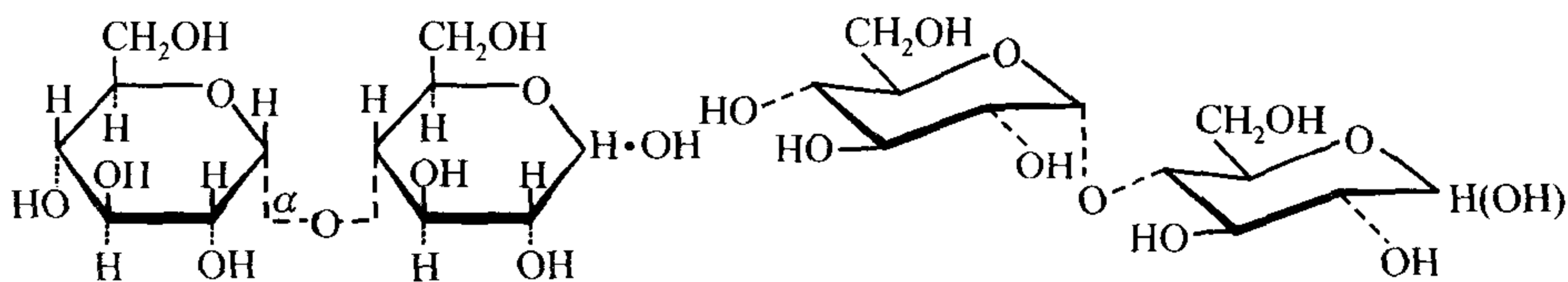
二糖是最重要的低聚糖。它可以看作是由两分子单糖脱水而成的缩合物。单糖脱水一般有两种方式:一种是一分子单糖的半缩醛羟基与另一分子单糖的醇羟基脱水,生成还原性二糖,例如,麦芽糖和纤维二糖等;另一种是两分子单糖的半缩醛羟基间脱水,生成非还原性二糖,例如蔗糖等。

第五节 还原性二糖

在还原性二糖分子中还保留着一个半缩醛羟基,所以它们仍具有单糖的某些性质。例如,具有变旋现象和还原性,能与苯肼作用形成糖脎等。下面介绍几种重要的还原性二糖。

一、麦芽糖

它是由一分子 α -D-葡萄糖的半缩醛羟基与另一分子 D-葡萄糖第四位的醇羟基脱水通过 α -1,4-糖苷键结合而成:



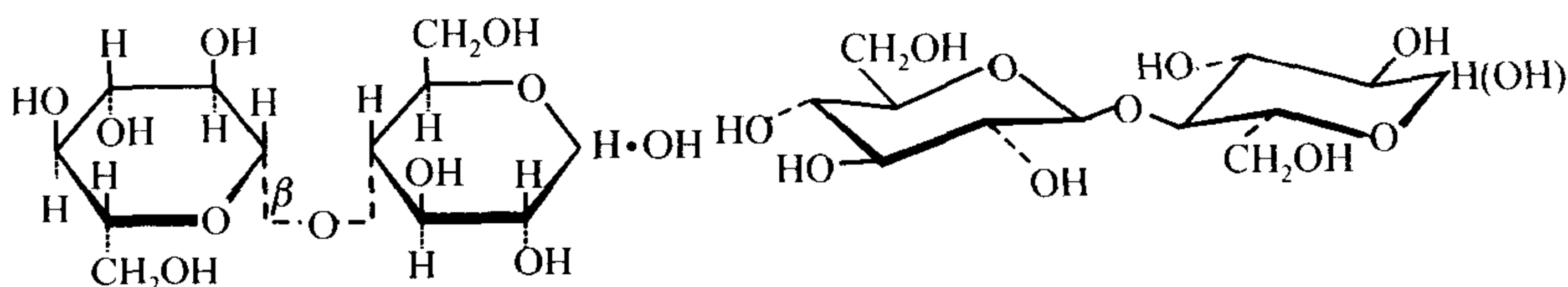
麦芽糖是无色晶体,熔点 102.5°C ,具有吸湿性,易溶于水,水溶液变旋达到平衡时 $[\alpha]_{\text{D}} = +136^{\circ}$ 。它的甜度是蔗糖的 40%,是饴糖的主要成分。它是一种

α -糖苷,能被麦芽糖酶水解,生成两分子 D-葡萄糖。

麦芽糖在自然界多以结合状态存在。淀粉在淀粉酶或唾液酶的作用下水解可得到麦芽糖,所以麦芽糖是生物体内淀粉水解的中间产物。

二、纤维二糖

它是两分子 D-葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接而成的还原性二糖:

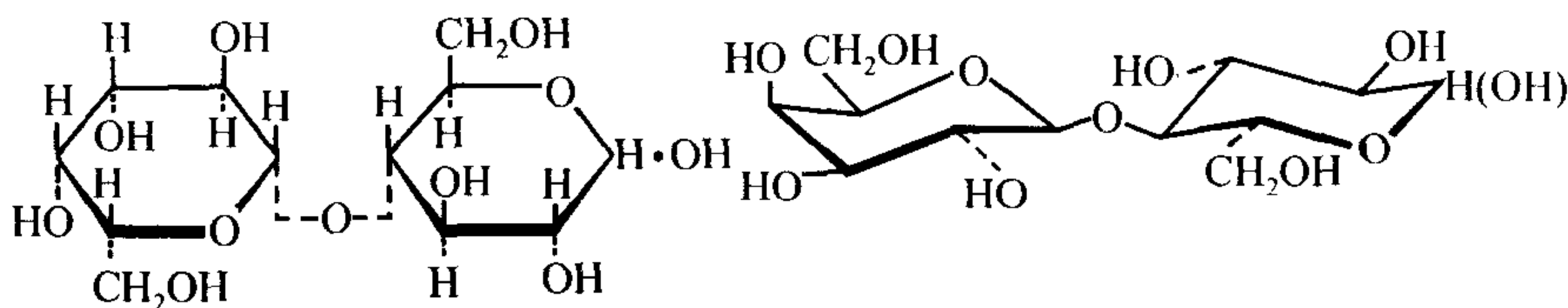


与麦芽糖不同,纤维二糖属于 β -糖苷,它只能被苦杏仁酶水解。

纤维二糖为无色晶体,熔点 225°C ,水溶液变旋达到平衡时 $[\alpha]_{\text{D}} = +34.6^{\circ}$ 。纤维二糖在自然界以结合状态存在,是组成纤维素的基本单位,用酶小心水解纤维素,可得到纤维二糖。

三、乳糖

它是由一分子 β -D-半乳糖的半缩醛羟基和一分子 D-葡萄糖第四位的醇羟基失水通过 β -1,4-糖苷键连接而成,故葡萄糖部分仍保留着一个半缩醛羟基:



乳糖属于 β -糖苷,它不能被酸、苦杏仁酶和乳糖酶水解。

乳糖存在于人或哺乳动物的乳汁中,人乳中约含 $5\% \sim 8\%$,牛奶和羊奶中约含 $4\% \sim 5\%$,它是用牛奶制干酪的副产品。乳糖是无色晶体,熔点 201.5°C ,能溶于水,变旋达到平衡时 $[\alpha]_{\text{D}} = +55.4^{\circ}$,可用于食品工业和医药工业。

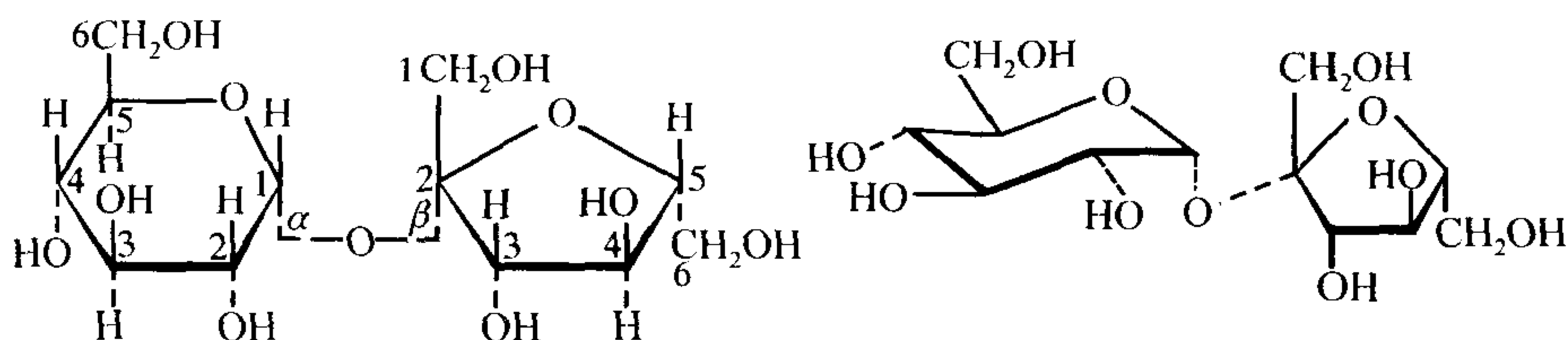
第六节 非还原性二糖

在非还原性二糖的分子内无半缩醛羟基存在,所以它们不具有还原性、变旋现象和成脎反应等。

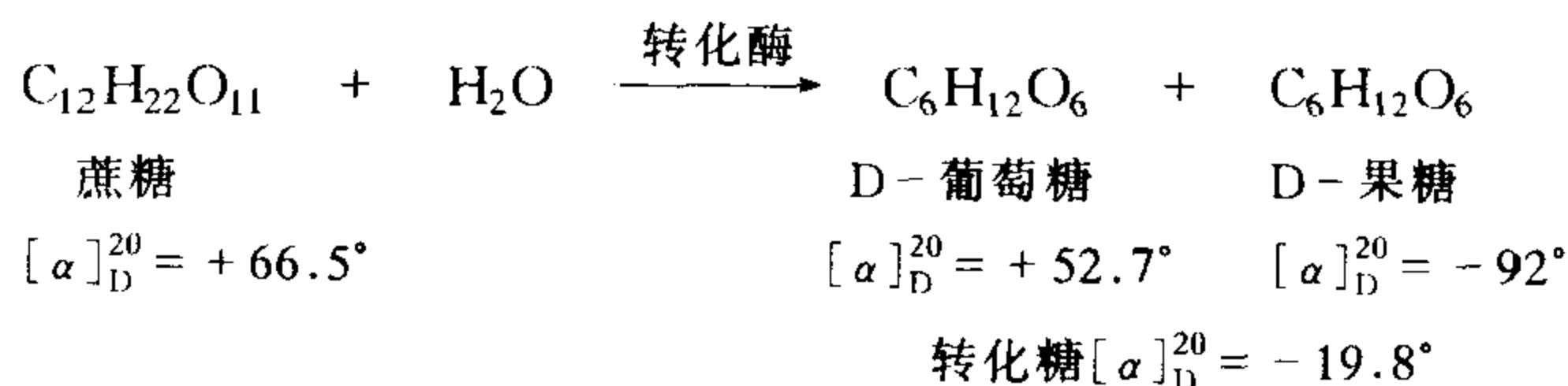
一、蔗糖

蔗糖是自然界分布最广、也是最重要的一种非还原性二糖。例如,甘蔗中蔗糖的含量约为 18%~20%,甜菜块根中含量约为 12%~19%,甜玉米秆和甜高粱秆中含量约为 5%~14%,水果和蔬菜中所含的糖也以蔗糖为主。

蔗糖是由一分子 α -D-葡萄糖的半缩醛羟基与一分子 β -D-果糖的半缩醛羟基脱水通过 1,2-糖苷键结合而成:



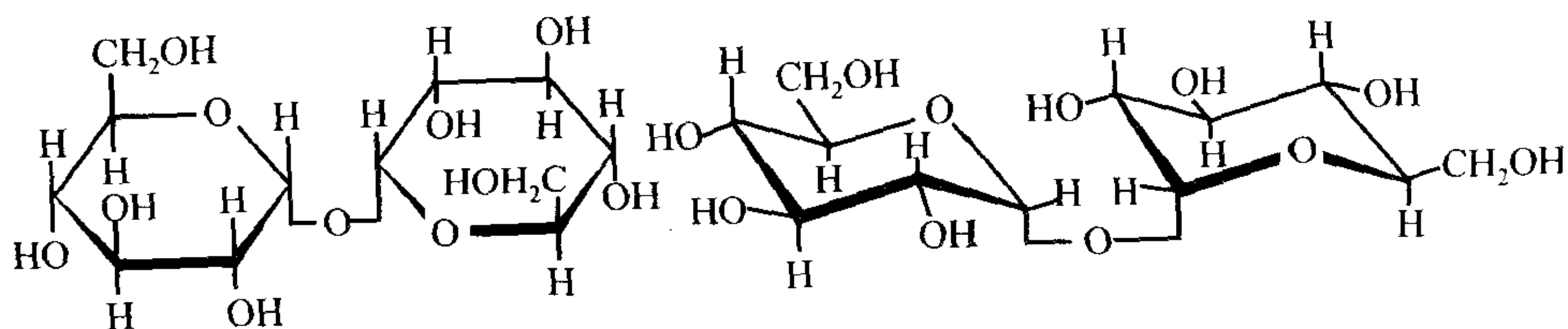
蔗糖是无色晶体,易溶于水,甜度仅次于果糖,比旋光度为 $+66.5^\circ$ 。蔗糖在酸或转化糖酶的作用下水解为葡萄糖和果糖的等量混合物,该混合物的比旋光度为 -19.8° 。在蔗糖水解过程中,旋光性由右旋逐渐变为左旋,故常将该水解反应称为转化反应,把水解混合物称为转化糖。转化糖是蜂蜜的主要成分,由于其中含有果糖,所以甜度高于蔗糖。



蔗糖是植物体内碳水化合物运输的主要形式,光合作用产生的葡萄糖转变为蔗糖后再向植物各部位运输,到各部位后又迅速地转变为葡萄糖供植物利用,或者变为淀粉贮藏起来。

二、海藻糖

海藻糖又称酵母糖或蕈糖,是由两分子 α -D-葡萄糖的半缩醛羟基脱水而生成的一种非还原性二糖:



海藻糖存在于海藻、酵母、真菌及昆虫的血液中,是各种昆虫血液中的血糖。海藻糖为无色晶体,味甜,能溶于水和热醇,熔点 $96.5 \sim 97.5^{\circ}\text{C}$,比旋光度为 $+178^{\circ}$ 。由于它的分子中没有半缩醛羟基,故无还原性。

问题 13-5 还原性二糖在结构上的共同点是什么?

问题 13-6 写出海藻糖水解和甲基化的反应方程式。

III. 多 糖

多糖是一类由许多单糖以苷键相连的天然高分子化合物。它们广泛分布在自然界,结构极为复杂。组成多糖的单糖可以是戊糖或己糖,也可以是单糖的衍生物,如氨基己糖或半乳糖醛酸等,组成多糖的单糖数目可以是几百个,有的甚至高达几千个。多糖没有甜味,没有变旋现象,没有还原性,亦无成脎反应。

多糖按其组成可分为两类:一类称为均多糖,它是由同种单糖构成的,像淀粉、纤维素和糖元等;另一类称为杂多糖,它是由两种或两种以上单糖构成的,像果胶质和粘多糖等。多糖按其生理功能大致也可以分为两类:一类是作为养分贮藏的多糖,像植物的淀粉,动物的糖元等;另一类是构成植物骨架的结构多糖,像纤维素和果胶质等。

第七节 均 多 糖

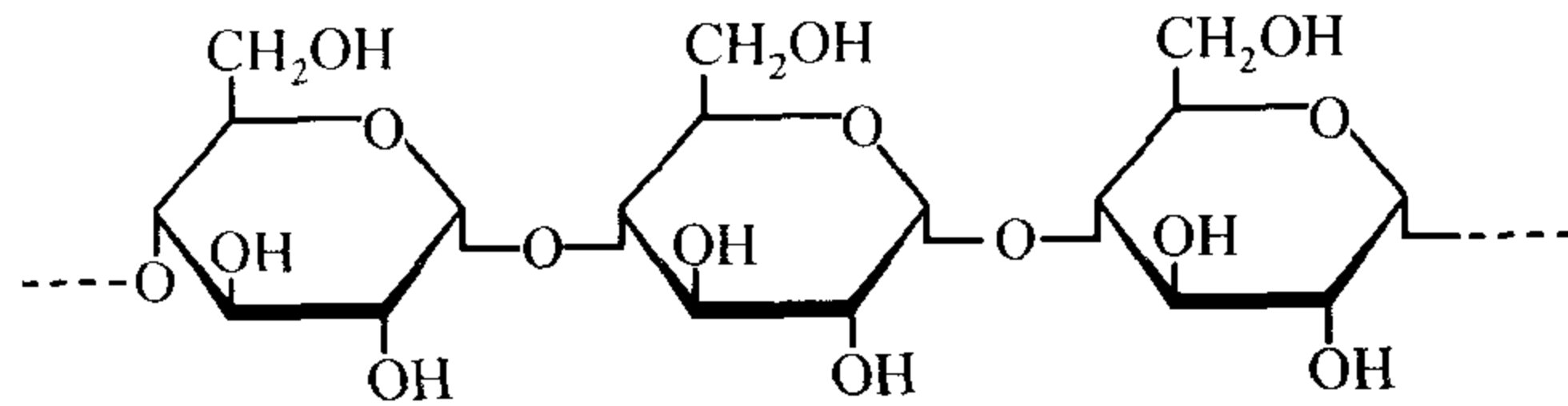
一、淀粉

淀粉是植物贮存的营养物质之一,特别是在种子及某些块根和块茎中含量较高,例如,稻米中含 $62\% \sim 82\%$,小麦含 $57\% \sim 75\%$,玉米含 $65\% \sim 72\%$,甘薯含 $25\% \sim 35\%$,马铃薯含 $12\% \sim 20\%$ 。

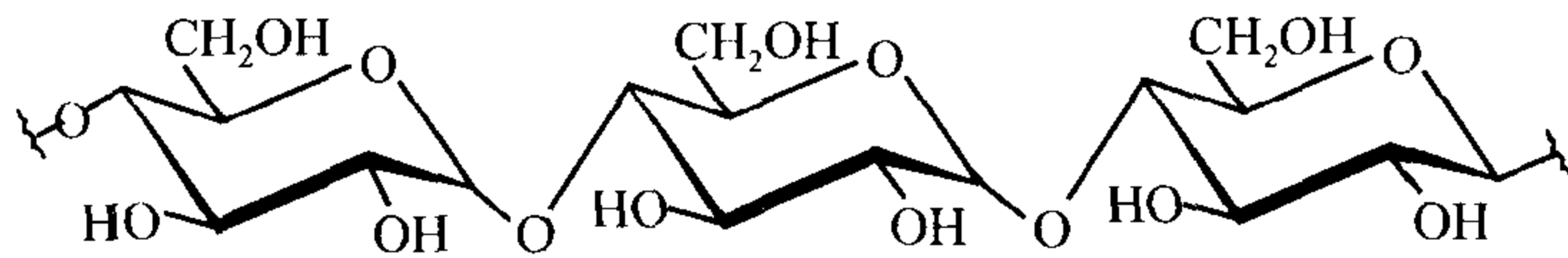
淀粉为白色无定形粉末,它由直链淀粉和支链淀粉两部分组成,两部分在淀粉中的比例随植物的品种而异,一般直链淀粉约占 $10\% \sim 30\%$,支链淀粉约占

70% ~ 90%。

直链淀粉能溶于热水,在淀粉酶作用下可水解得到麦芽糖,在稀酸作用下水解的最终产物是 D-葡萄糖。直链淀粉是由 200 ~ 980 个 α -D-葡萄糖通过 α -1,4-苷键结合而成的链状化合物,平均相对分子质量约为 3 ~ 16.5 万。其结构式如下:



(哈沃斯式)



(构象式)

直链淀粉的结构并非直线型的。由于分子内氢键的作用,使链卷曲盘旋成螺旋状,每圈螺旋一般含有六个葡萄糖单位,参看图 13-2(A)。直链淀粉遇碘呈深蓝色,而且反应灵敏,故常用于检验淀粉的存在。淀粉与碘的作用一般认为是碘分子钻入到淀粉的螺旋结构中,并借助范德华力与淀粉形成了一种蓝色包合物,参看图 13-2(B)。当加热时,氢键断裂,包合物解体,蓝色消失;冷却后又形成包合物,蓝色重新出现。

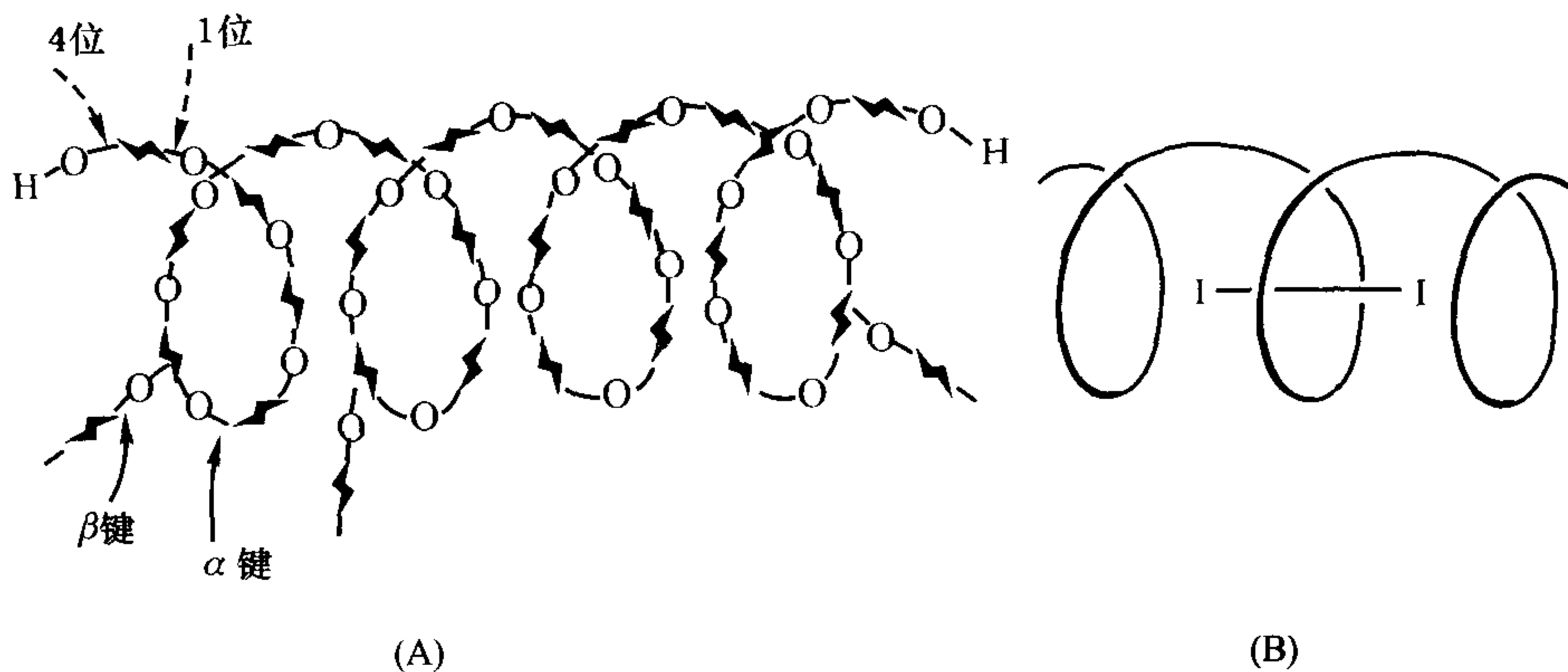
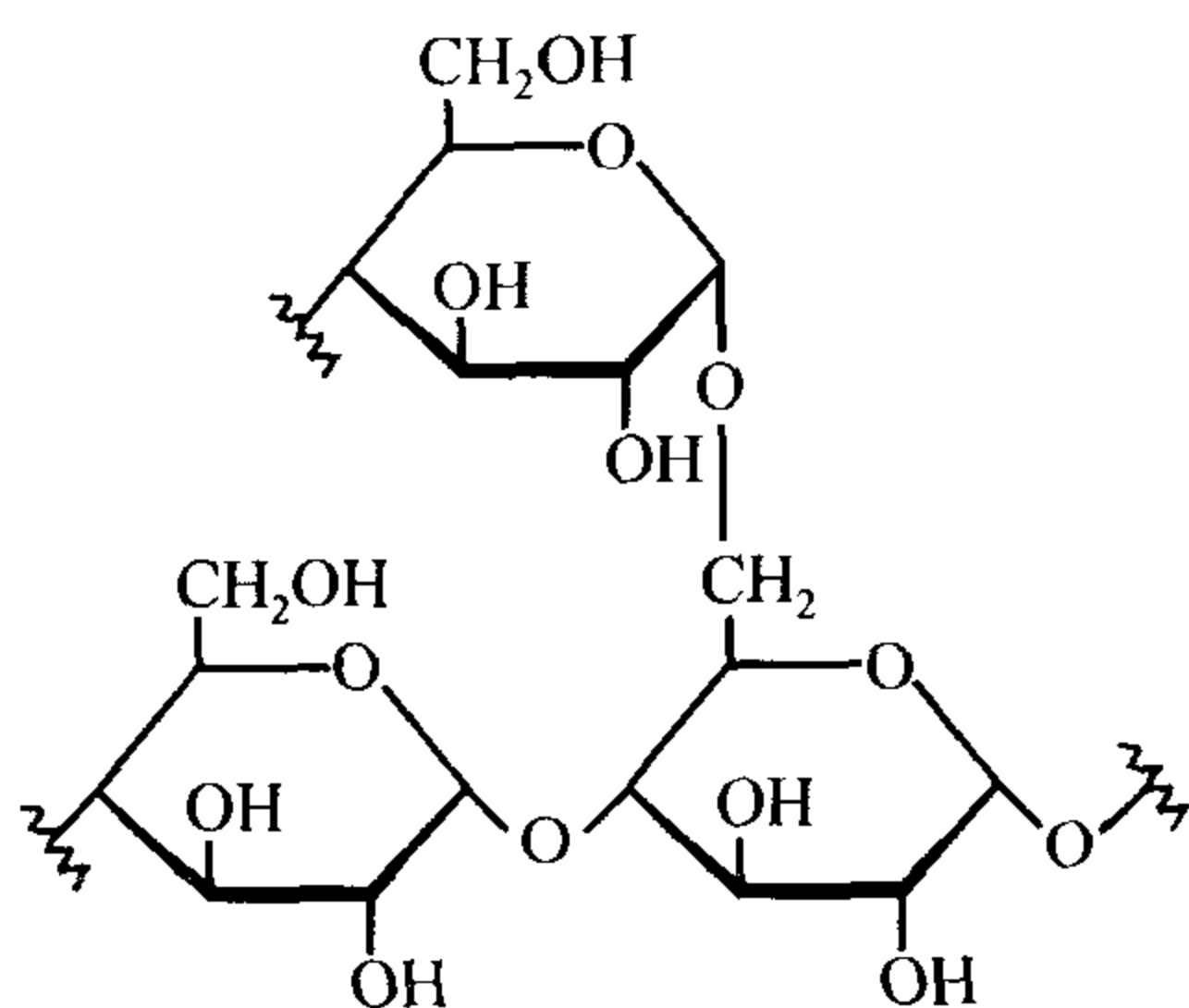
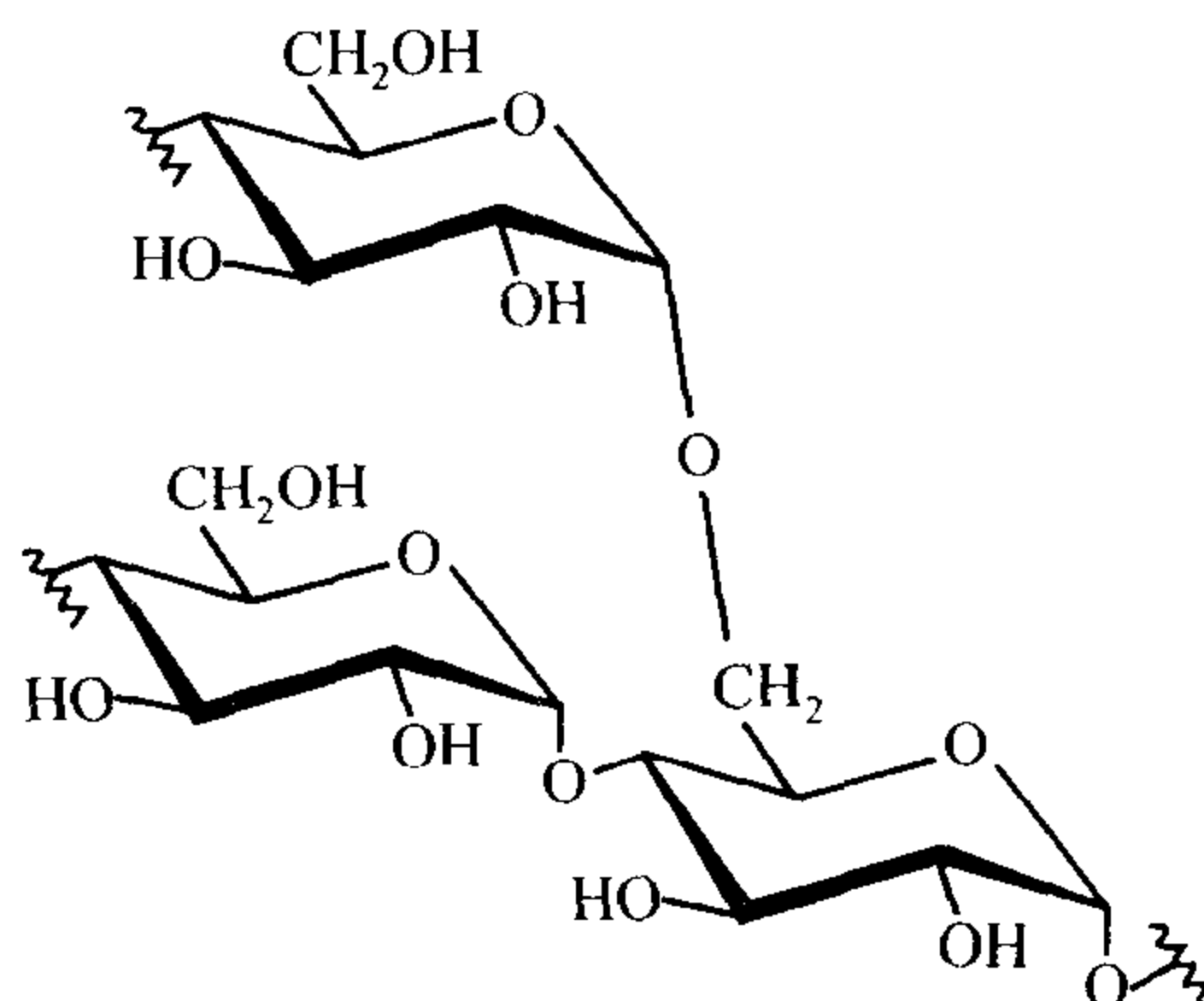


图 13-2 (A) 直链淀粉的螺旋构象, (B) 直链淀粉与碘形成的包合物示意图

支链淀粉约含有 600~6000 个 α -D-葡萄糖单位。它不溶于水,但能吸水膨胀。遇碘产生紫红色。支链淀粉的结构特点是 α -D-葡萄糖不但以 α -1,4-糖苷键连接成直链,而且还以 α -1,6-糖苷键相互连接成支链:



(哈沃斯式)



(构象式)

每个支链约含 20~25 个葡萄糖单位,纵横交联(图 13-3),所以平均相对分子质量较直链淀粉大得多。支链淀粉在淀粉酶的催化下水解时,只有外围的支链可被水解为麦芽糖;在酸作用下水解,最终产物为 D-葡萄糖。由于支链与直链间以 α -1,6-糖苷键相连,所以在支链淀粉的部分水解产物中还可能异麦芽糖(两个 α -D-葡萄糖经 α -1,6-糖苷键连接而成的二糖)。

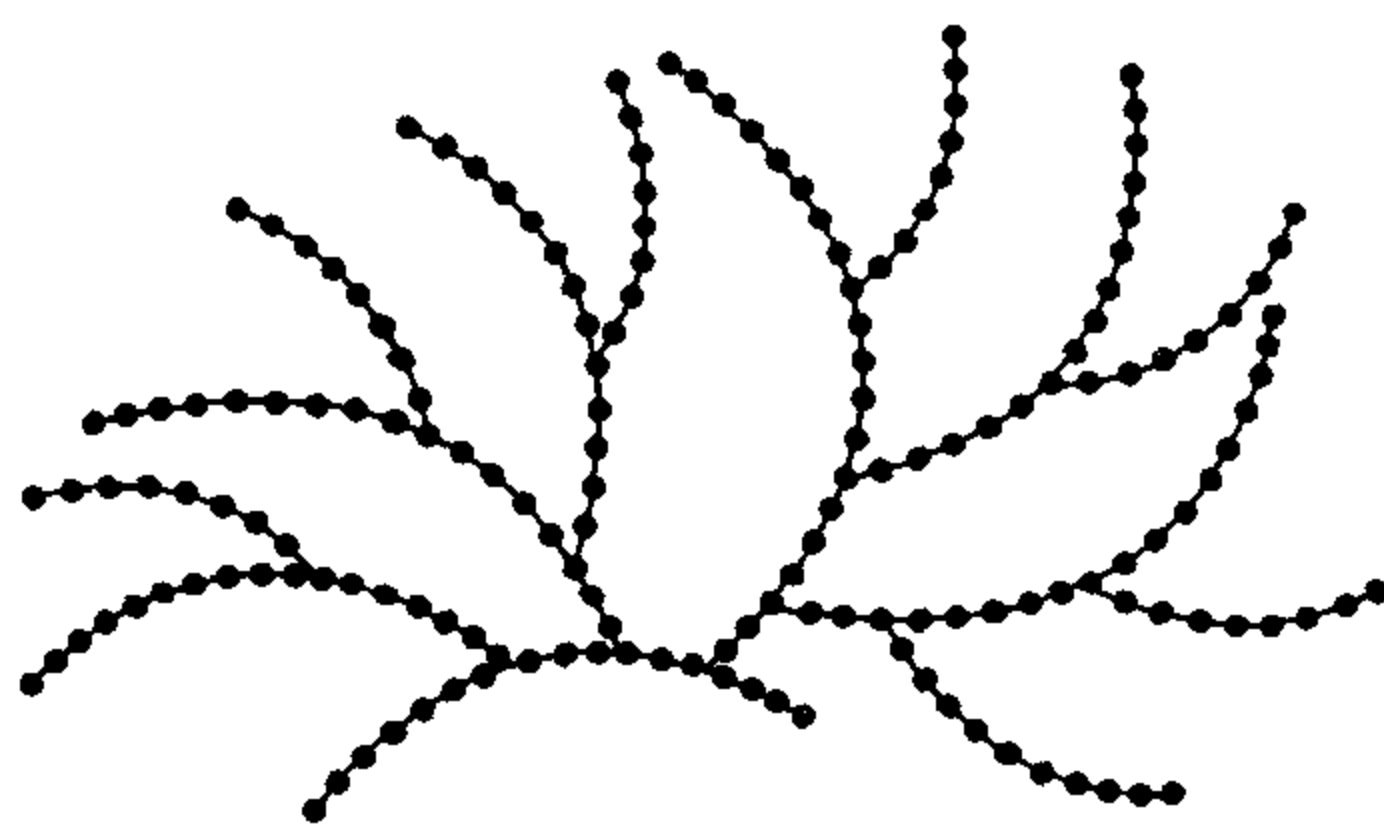


图 13-3 支链淀粉结构示意图

(每个圆点代表一个葡萄糖单位)

在淀粉的分子中,只有末端葡萄糖保留有半缩醛羟基,它们在整个分子中所占比例极小,所以,淀粉不显示还原性。

淀粉在酸或酶的催化下水解,是一个由大分子逐渐断链形成小分子的过程,整个过程生成一系列的糊精,根据各种糊精与碘产生的颜色不同分为蓝色糊精、红色糊精和无色糊精。无色糊精继续水解得到麦芽糖,水解的最终产物是葡萄糖。淀粉的水解过程可以表示如下:

淀粉 \rightarrow 蓝色糊精 \rightarrow 红色糊精 \rightarrow 无色糊精 \rightarrow 麦芽糖 \rightarrow 葡萄糖

糊精能溶于水。其水溶液有粘性,可作粘合剂及纸张、布匹等的上胶剂。无色糊精具有还原性。

问题 13-7 直链淀粉分子是由许多 α -D-葡萄糖通过 1,4-糖苷键结合而成的,整个分子的末端仍保留有醛基(或半缩醛羟基),但是为什么直链淀粉没有还原性呢?

二、糖元

糖元是动物体内的贮藏物质,又称动物淀粉。它主要存在于肝和肌肉中,所以有肝糖元和肌糖元之分。糖元在动物体内具有调节血液中葡萄糖含量的功能。当葡萄糖在血液中含有量较高时,它们便结合成糖元储存于肝脏中;当葡萄糖在血液中的含量较低时,糖元则分解为葡萄糖以维持血液中血糖的正常含量。

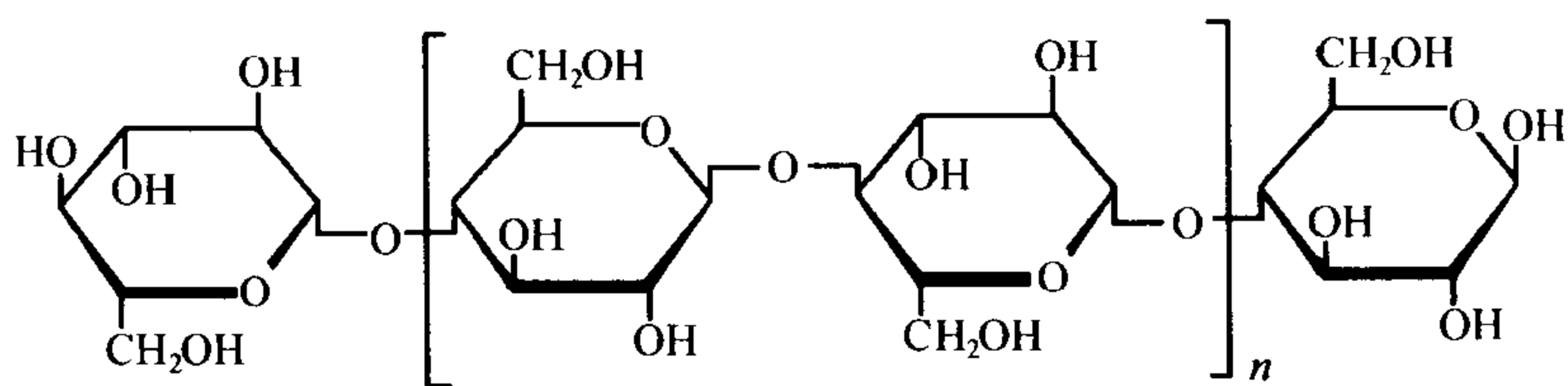
糖元的分子结构与支链淀粉相似,只是比支链淀粉的分支更多、更短,平均隔三到四个葡萄糖单位即可有一个分支,支链中葡萄糖单位也只有 12~18 个,外圈链甚至只有 6~7 个,所以糖元的分子结构比较紧密。它的平均相对分子质量大约在 $10^6 \sim 10^7$ 之间。

糖元为白色粉末,能溶于水及三氯乙酸,不溶于乙醇及其它有机溶剂。故可以用三氯乙酸从肝脏中提取糖元。它遇碘显红色,无还原性。糖元也可以被淀粉酶水解成糊精和麦芽糖;若用酸水解,最终可得 D-葡萄糖。

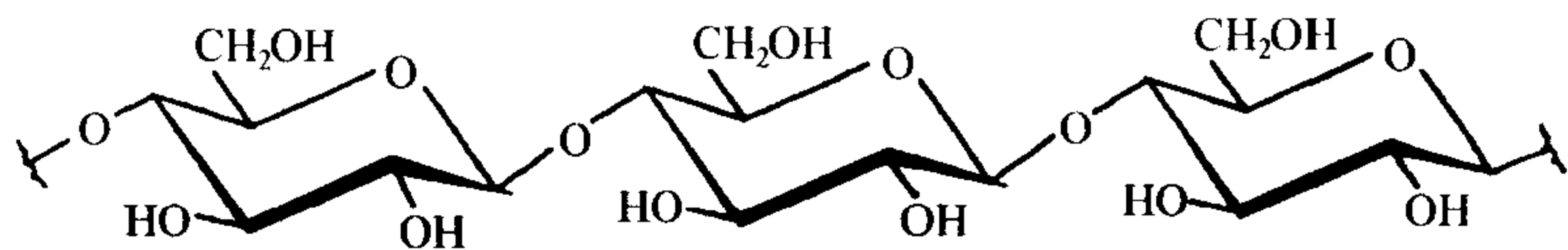
三、纤维素

纤维素是自然界分布最广的天然高分子化合物,是植物支撑组织和细胞壁的主要组成成分。在自然界中,棉花的纤维素含量最高,为 88%~98%,木材中约含 40%~50%,稻草、麦秆和玉米秆中约含 30%~40%。

纤维素分子是由成千上万个 β -D-葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接而成的线型分子,用酸水解的最终产物是 D-葡萄糖,其分子结构表示如下:



(哈沃斯式)



(构象式)

X 射线结构分析证明,约 60 个纤维素分子绕在一起,形成一个纤维素胶束。在纤维素胶束中,相邻纤维素分子的羟基相互作用形成氢键,从而使这些纤维素分子链紧密地结合在一起[图 13-4(A)]。几个胶束再定向排列而形成绳索状结构[图 13-4(B)]。这使得纤维素具有良好的机械强度和化学稳定性。

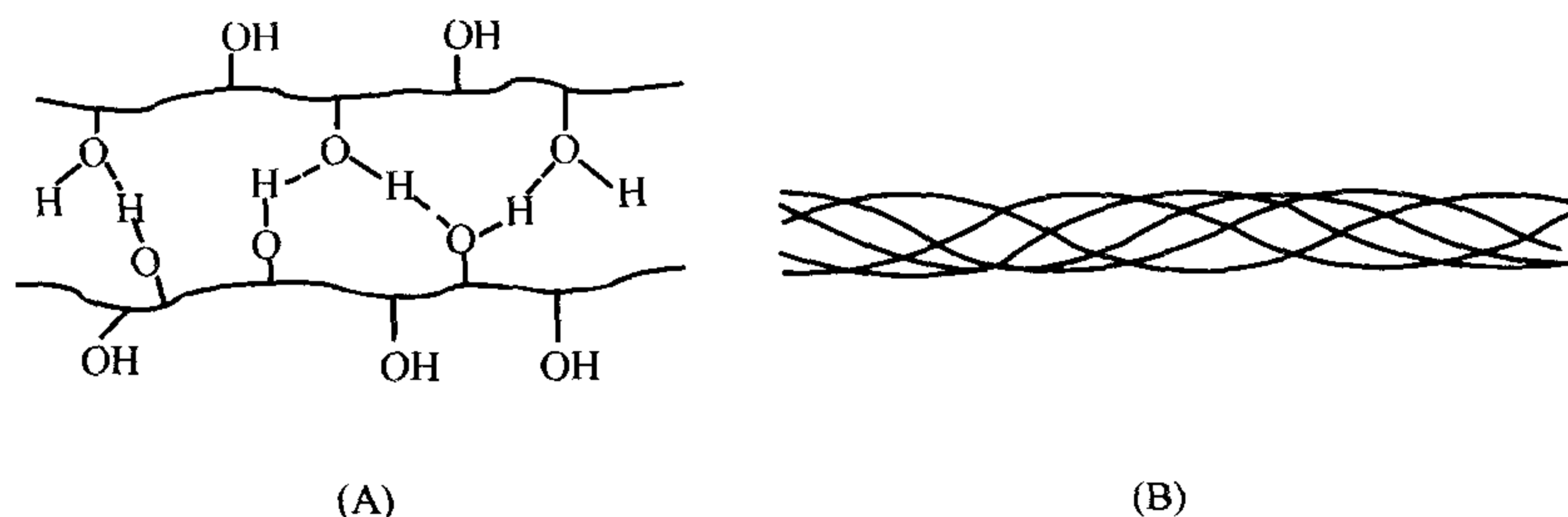


图 13-4 (A) 两个纤维素分子间形成氢键情况 (B) 纤维素胶束示意图

纯粹的纤维素为白色纤维状晶体,不溶于水和有机溶剂,但能吸水膨胀。这是由于水分子进入胶束的纤维素分子之间,并通过氢键维系着纤维素胶束,而不分解(图 13-5)。因此,纤维素分子能吸水膨胀而不溶解。

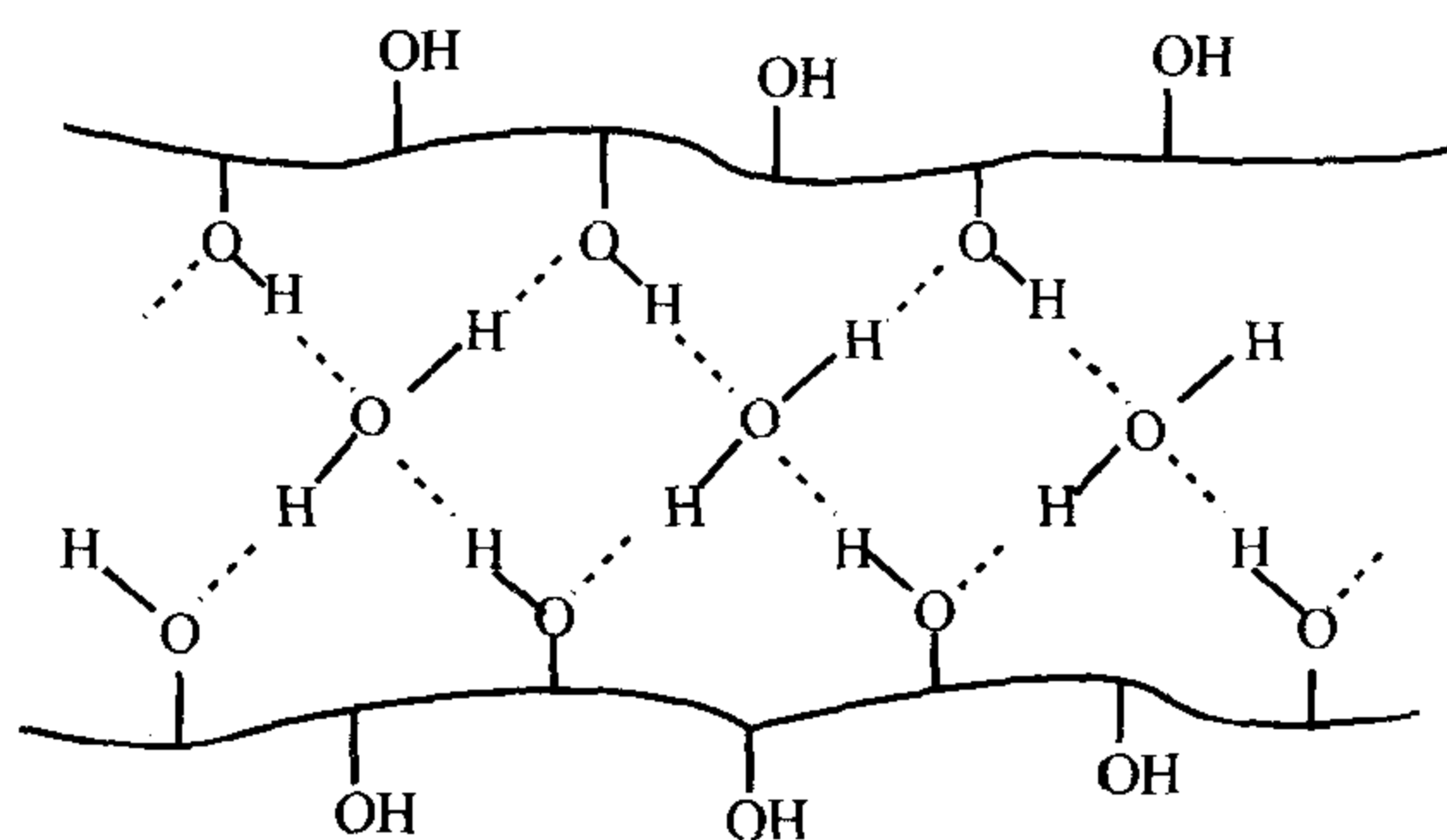


图 13-5 纤维素吸水示意图

纤维素能溶于铜氨溶液、氯化锌盐酸溶液、氢氧化钠和二硫化碳中,形成粘稠溶液。

纤维素水解极为困难,一般须用浓酸才能水解。这是由于在纤维素分子中所有的取代基都处于 α 键上,分子内能较低的原因。纤维素不能被淀粉酶水解,但能被纤维素酶水解。人体内不存在纤维素酶,所以不能消化纤维素。在食草动物如马、牛、羊的消化道中存在着某些能分泌纤维素酶的特殊微生物,能将纤维素水解成葡萄糖,因此,纤维素可以作为食草动物的饲料。土壤中也存在着能分泌纤维素酶的微生物,所以能将一些枯枝败叶分解为腐殖质,从而增强土壤肥力。

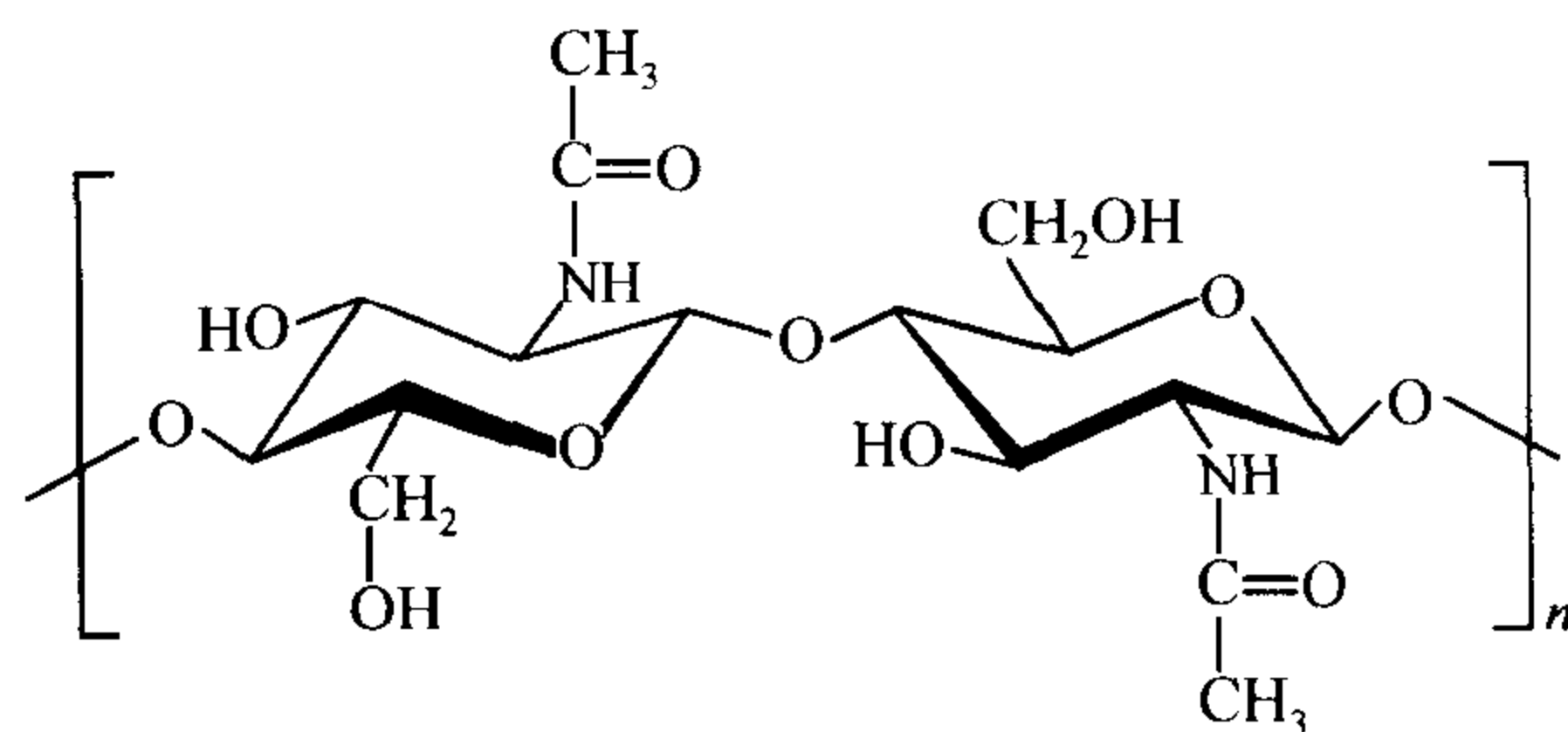
纤维素用途很广,除用于制造各种纺织品和纸张外,还可制成人造丝、人造棉、玻璃纸、无烟火药、火棉胶、赛璐珞制品和电影胶片等。纤维素的衍生物,像 N,N -二乙氨基乙基纤维素(DEAE 纤维素)可用于分离蛋白质和核酸等,羧甲

基纤维素(CMC)在纺织、医药、造纸和化妆品工业上都有广泛的用途。

四、甲壳素

甲壳素又称几丁质或壳多糖是甲壳类动物坚硬外骨骼和某些菌类(如地衣)细胞膜的主要组成部分,它在天然高分子中的产量仅次于纤维素。

甲壳素是一种含氮的均多糖,其结构单位为 2-乙酰氨基- β -D-葡萄糖,它们彼此以 β -1,4-糖苷键相连接:



甲壳素与纤维素相似,其分子也是一伸展的直链,但链与链间的氢键数目多于纤维素,所以甲壳素相对更为坚硬。甲壳素不溶于水、稀酸和有机溶剂,但能溶解在 98%~100% 的甲酸中。它的化学性质稳定,但能被强碱破坏,浓的强酸能使其水解,水解的最终产物是 2-氨基葡萄糖和乙酸。甲壳素在造纸、纺织、塑料和照明材料工业上都有较重要的用途。

问题 13-8 怎样证明淀粉和纤维素都是由 D-葡萄糖组成的?

第八节 杂多糖

一、半纤维素

半纤维素是与纤维素共存于植物细胞壁中的一类能溶于稀碱的多糖总称。它的成分比较复杂,不同来源的半纤维素其构成单糖和结构都不相同。半纤维素彻底水解可以得到多种戊糖和多种己糖,如木糖、阿拉伯糖、甘露糖和半乳糖等。

半纤维在植物体内主要起着支撑物质的作用,但有时也起着贮存物质的作用,例如种子发芽时,半纤维素在酶的作用下水解生成单糖起营养作用。

由于戊糖脱水能生成糠醛,因此,工业上把含有大量半纤维素的玉米芯、花

生壳、棉子壳和谷壳等农副产品与稀酸混合,在高温高压下使其水解成戊糖,进而脱水生成糠醛。

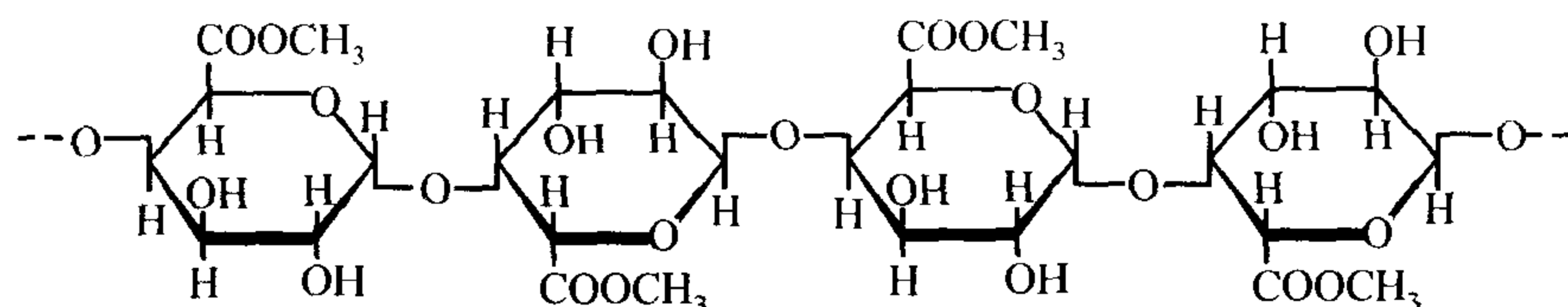
二、果胶质

果胶质是一类成分比较复杂的多糖,它们填充在植物细胞壁之间,使细胞粘合在一起。在植物的果实、种子、根、茎以及叶子里都含有果胶质,一般水果和蔬菜中含量较多。

果胶质的化学成分因来源不同而异。根据其结合状况和理化性质可把果胶质分为原果胶、可溶性果胶和果胶酸。

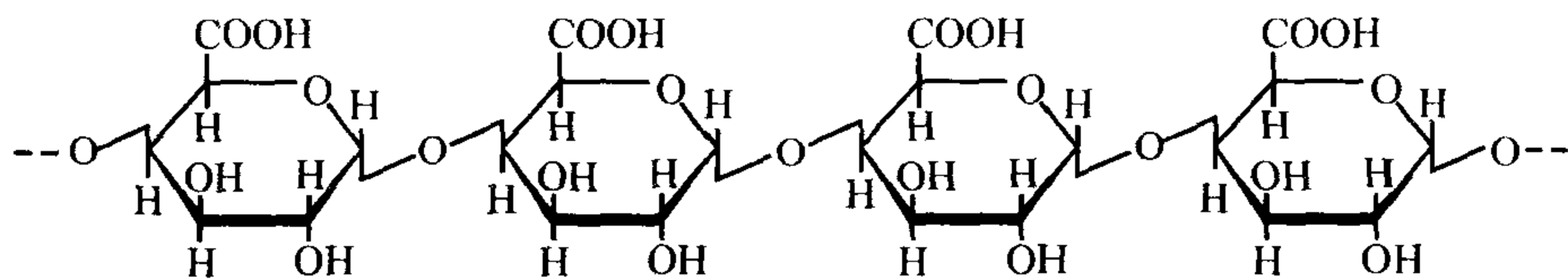
1. 原果胶 原果胶存在于未成熟的水果和植物的茎、叶里。它是可溶性果胶与纤维素缩合而成的高分子化合物,不溶于水。未成熟的水果是坚硬的,这与原果胶的存在有关。原果胶在稀酸或原果胶酶的作用下可转变为可溶性果胶。

2. 可溶性果胶 可溶性果胶的主要成分是半乳糖醛酸甲酯及少量半乳糖醛酸通过 $\alpha-1,4$ -苷键连接而成的长链高分子化合物,其结构可表示如下:



可溶性果胶的相对分子质量依其来源不同而异。例如苹果、梨和李子等果胶的相对分子质量在 2.5~3.5 万之间,而柑橘果胶的相对分子质量则在 4~5 万之间。可溶性果胶能溶于水,水果成熟后由硬变软,其原因之一是原果胶转变为可溶性果胶。可溶性果胶在稀酸或果胶酶的作用下,水解生成果胶酸和甲醇。

3. 果胶酸 果胶酸是由半乳糖醛酸通过 $\alpha-1,4$ -苷键结合而成的长链高分子化合物:



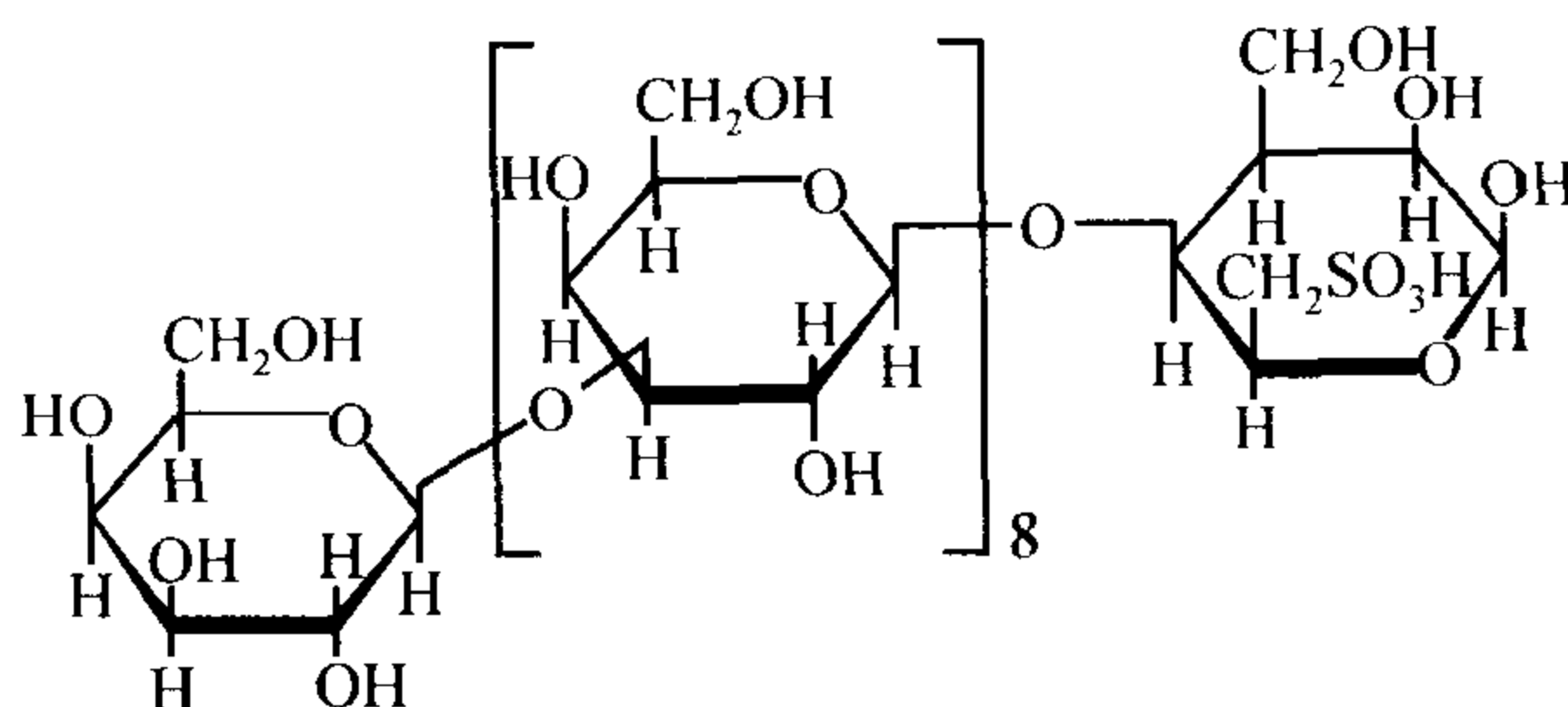
果胶酸分子中含有羧基,因此能与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 生成不溶性的果胶酸钙或果胶酸镁沉淀,这个反应可用来测定果胶质的含量。

植物成熟、衰老、受伤时,能产生使果胶质逐步水解的酶,致使中胶层细胞之间的原果胶转变成可溶性果胶和果胶酸,进而变为小分子糖,以至植物某些部位的细胞之间分离,从而产生离层,于是便出现了落叶、落花、落果等现象。

果胶质与适量的糖和有机酸混合可形成凝胶,果冻就是根据这一原理制造的。

三、琼脂

琼脂又称琼胶,俗称洋菜,是从红藻类植物石花菜或其它藻类中提取出来的多糖胶质经干燥而得。它是由 9 个 β -D-半乳糖、1 个 β -L-半乳糖和一分子硫酸结合而成的。其中 9 个 β -D-半乳糖通过 β -1,3-苷键相互连接后,其末端的半缩醛羟基又以 β -1,4-糖苷键与 β -L-半乳糖相连, β -L-半乳糖单位第 6 位羟基再与硫酸成酯。其结构如下:



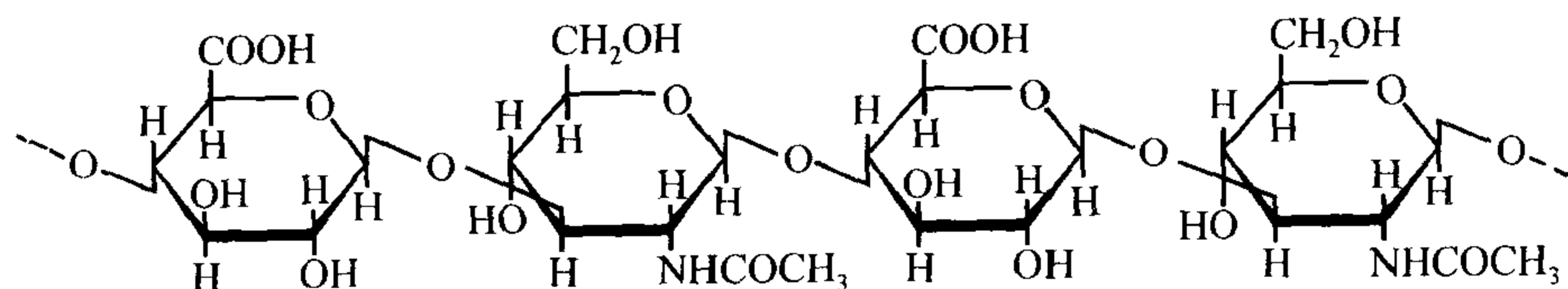
琼脂为白色或浅褐色的固体,无臭无味,不溶于冷水,而溶于热水,冷后即成半透明的凝胶。琼脂不能被微生物利用,故常用做微生物的固体培养基。

四、粘多糖

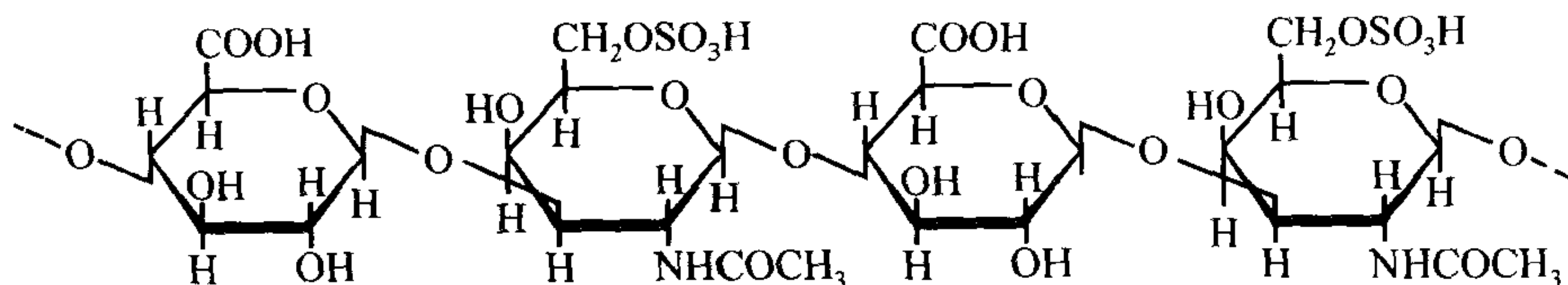
粘多糖是一类含氮的杂多糖,常与蛋白质结合成粘蛋白而存在于动物的许多结缔组织如软骨和肌腱中,也是细胞间质和腺体分泌的粘液的组成成分。粘多糖能保护器官壁免受损伤;有助于物质顺利通过机体内的各种管道以及组织再生和动物受精等。组成粘多糖的基本结构单位有葡萄糖醛酸,2-乙酰氨基葡萄糖和 2-乙酰氨基半乳糖等。下面介绍几种粘多糖的重要代表物。

1. 透明质酸 透明质酸是动物结缔组织中的主要胶状基质,它充满细胞和组织间隙。在眼球玻璃体、角膜、恶性肿瘤以及某些细菌的荚膜中都有透明质酸存在。它能与水形成粘度较大的胶体,具有润滑、保护组织器官及粘合细胞的作用。

透明质酸是由 β -D-葡萄糖醛酸和 2-乙酰氨基- β -D-葡萄糖相互交错连接而成的链状分子。 β -D-葡萄糖醛酸和 2-乙酰氨基- β -D-葡萄糖先以 β -1,3-糖苷键连接成二糖单位,后者又以 β -1,4-糖苷键与另一个二糖单位相连接。这样相互交替连接直至形成透明质酸的高分子:

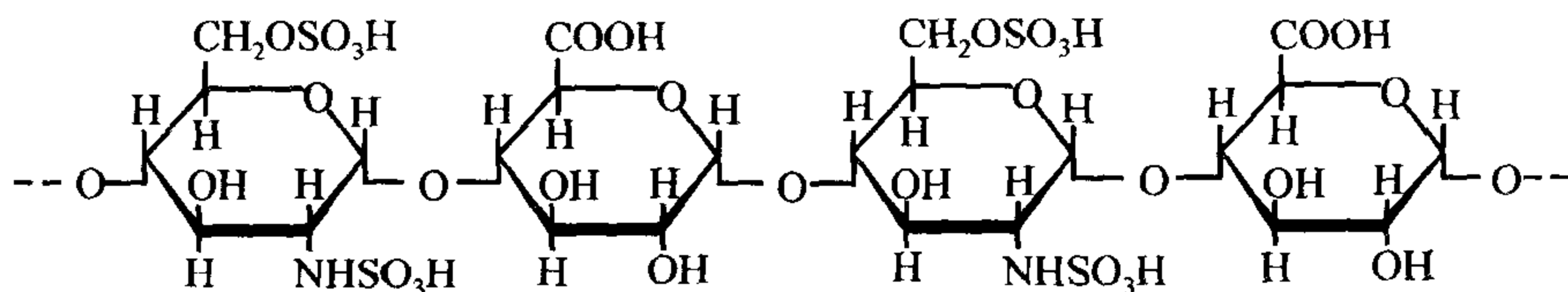


2. 硫酸软骨质 它与蛋白质结合形成软骨粘蛋白。其分子是由 β -D-葡萄糖醛酸与 2-乙酰氨基- β -D-半乳糖-6-硫酸酯以 β -1,3 和 β -1,4-苷键交错连接而成,其结构如下:



3. 肝素 肝素最早发现于肝中,也存在于动物的肺、肌肉、血管壁和肠粘膜等组织中。它是一种天然的抗凝血物质。在临床上,肝素用作血液外循环时的抗凝剂,防止形成血栓。肝素还能使细胞膜的脂蛋白酶释放进血浆中,因而外源肝素可用来降低血脂。

肝素的基本结构单位是 2-氨基- α -D-葡萄糖的硫酸酯和 α -D-葡萄糖醛酸等。氨基葡萄糖中的氨基还可以磺酰胺形式存在。各结构单位间以 α -1,4-糖苷键相连接,其结构表示如下:



习 题

1. 写出下列化合物的哈沃斯式:

(1) 乙基- β -D-甘露糖苷

(2) α -D-半乳糖醛酸甲酯

(3) α -D-葡萄糖-1-磷酸

(4) β -D-呋喃核糖

2. 写出下列化合物的构象式:

(1) β -D-吡喃葡萄糖

(2) α -D-呋喃果糖

(3) 甲基- β -D-吡喃半乳糖苷

(4) α -D-吡喃甘露糖

3. 写出 D-葡萄糖与下列试剂反应的主要产物:

(1) H_2NOH (2) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ (4) LiAlH_4 (5) 苯肼

4. 用化学方法鉴别下列各组化合物:

(1) 甲基葡萄糖苷 葡萄糖 果糖 淀粉 (2) 麦芽糖 乳糖 蔗糖 甘露糖

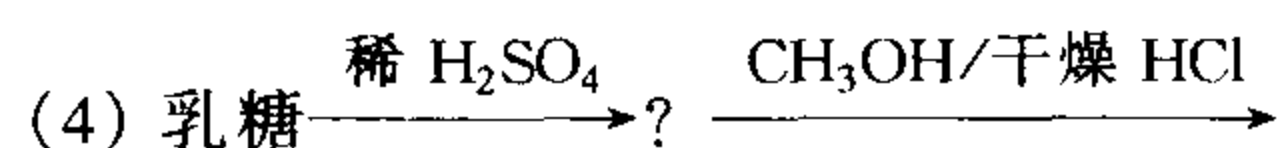
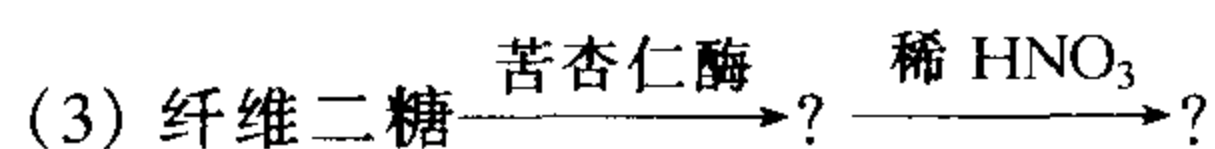
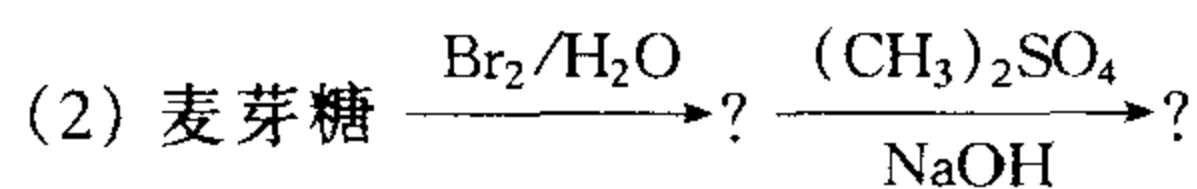
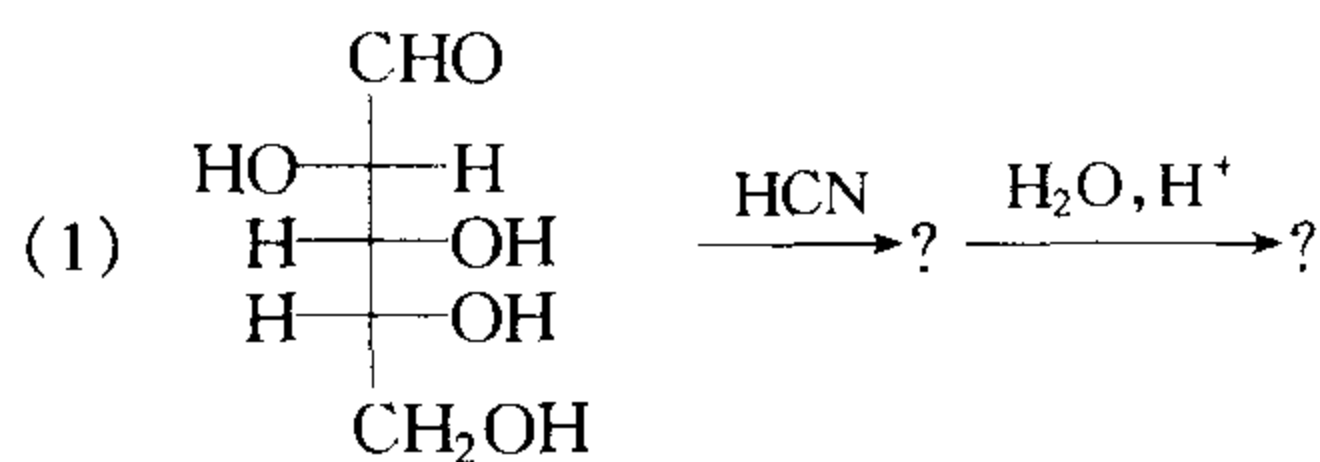
5. 一个试剂瓶中装有甘露糖溶液,与间苯二酚/ HCl 共热较长时间不显色。但在试剂瓶中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液放置一两天后,再与间苯二酚/ HCl 共热则立即产生红色。解释原因。

6. 有一个糖类化合物溶液,用斐林试剂检验没有还原性。如果加入麦芽糖酶放置片刻再检验则有还原性。经分析用麦芽糖酶处理后的溶液知道其中含有 D-葡萄糖和异丙醇,写出原化合物的结构式。

7. 糖醛酸可生成 γ -内酯。一种名叫肝太乐的药品就是 γ -D-葡萄糖醛酸内酯。试写出肝太乐的结构式。

8. (A)和(B)是两个 D-型丁醛糖,与苯肼生成相同的糖脎。但用 HNO_3 氧化时,(A)的反应产物有旋光性,而(B)的反应产物无旋光性。推导出(A)和(B)的结构式,并写出氧化反应方程式。

9. 完成下列反应方程式:



10. 已知 α -麦芽糖的 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +168^\circ$, β -麦芽糖的 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +112^\circ$, 而麦芽糖在水溶液中达到旋平衡时的 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +136^\circ$, 求变旋平衡体系中 α -和 β -麦芽糖的含量。

11. 两个 D 型糖(A)和(B), 分子式均为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, 它们与盐酸-间苯二酚溶液反应时, (B)很快产生红色, 而(A)慢。(A)和(B)可生成相同的糖脎。(A)用硝酸氧化得内消旋物, (B)的 C_3 构型为 R。试推导出(A)和(B)的结构式。

12. 在甜菜糖蜜中有一种三糖叫棉子糖。棉子糖部分水解后可得到一种双糖叫蜜二糖。蜜二糖有还原性, 为乳糖的异构体; 可被麦芽糖酶水解。蜜二糖被溴水氧化后再彻底甲基化和酸水解, 得到 2,3,4,5-四-O-甲基-D-葡萄糖酸和 2,3,4,6-四-O-甲基-D-半乳糖。试推导出蜜二糖的哈沃斯式。

第十四章 氨基酸、蛋白质和核酸

蛋白质和核酸都是极重要的天然高分子化合物。前者是生物体各种生命活动的主要承担者,后者是生物体遗传信息的主要携带者。蛋白质的重要生物功能主要有两个方面,一是作为生物体的结构物质,例如毛发、皮肤、指甲、骨骼等;二是作为生命活动的调节物质。生命现象千变万化,实质上是各种活性蛋白质直接或间接活动的结果,例如,生命最本质的活动——自我更新(或称为新陈代谢),就是由千百种化学反应组成。这些反应几乎都是在相应的酶催化下进行的,而所有的酶无一例外都是蛋白质。又如动物体瞬息不停的呼吸作用,就是通过血红蛋白把新鲜氧气输送到全身每一个细胞里去,同时把二氧化碳带走并排出体外。而核酸的主要功能是贮存、翻译、复制、转录和转译基因信息以及指导和管理蛋白质的合成。这些都充分证明,蛋白质和核酸是生命活动的主要物质基础。它们为什么会有这么重要的功能呢?要回答这个问题,必须首先阐明蛋白质和核酸的化学结构,因为一定结构的蛋白质和核酸才能反映一定的生物功能。

蛋白质在酸或酶的作用下,能发生水解反应,最终产物是 α -氨基酸,所以 α -氨基酸是组成蛋白质的基本单位。因此,要了解蛋白质的结构和性质,首先必须讨论 α -氨基酸。

I. α -氨基酸

羧酸分子中烃基上的氢原子被氨基($-\text{NH}_2$)取代后的衍生物叫做氨基酸。氨基酸的种类很多,迄今为止,在自然界发现的氨基酸已有 200 余种,大多数都以游离状态存在于植物体内,不参与蛋白质的组成。组成蛋白质的氨基酸已知的约有 30 余种,其中常见的有 20 多种,而且都是 α -氨基酸。

除甘氨酸外,组成蛋白质的 α -氨基酸的 α -碳原子都是手性碳原子,因此它们都有旋光性,而且其构型几乎都是 L 型的(某些微生物代谢产物中的氨基酸也有 D 型的,但为数极少)。 α -氨基酸的构型是采用 L-甘油醛作相对标准来测定的。通常 α -氨基酸的构型均指的是 α -碳原子的构型。

第一节 氨基酸的分类和命名

α -氨基酸可按烃基不同分为脂肪族、芳香族和杂环族氨基酸,也可根据分子中羧基和氨基酸的数目不同分为中性氨基酸(一氨基一羧基氨基酸)、酸性氨基酸(一氨基二羧基氨基酸)和碱性氨基酸(二氨基一羧基氨基酸)。

氨基酸的命名,习惯上多用俗名、英文名称缩写符号和中文代号,例如:两个碳原子的氨基酸因具有甜味称为甘氨酸,英文缩写符号为 Gly,中文代号为“甘”。氨基酸的系统命名方法和其它取代酸相同,即以羧酸为母体来命名。组成蛋白质的 α -氨基酸的分类、名称、缩写符号及结构式列于表 14-1。

表 14-1 组成蛋白质的 α -氨基酸^①

分类	俗名	缩写符号	中文代号	系统命名	结构式
中性氨基酸	甘氨酸	Gly	甘	氨基乙酸	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	丙氨酸	Ala	丙	2-氨基丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	丝氨酸	Ser	丝	2-氨基-3-羟基丙酸	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	半胱氨酸	Cys	半胱	2-氨基-3-巯基丙酸	$\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	胱氨酸	Cys-Cys	胱	双-3-硫代-2-氨基丙酸	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array}$
	缬氨酸*	Thr	缬	2-氨基-3-羟基丁酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	缬氨酸*	Val	缬	2-氨基-3-甲基丁酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	蛋氨酸*	Met	蛋	2-氨基-4-甲硫基丁酸	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	亮氨酸	Leu	亮	2-氨基-4-甲基戊酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	异亮氨酸*	Ile	异亮	2-氨基-3-甲基戊酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	苯丙氨酸*	Phe	苯丙	2-氨基-3-苯基丙酸	
	酪氨酸	Tyr	酪	2-氨基-3-(对羟苯基)丙酸	
	脯氨酸	Pro	脯	吡咯啉-2-甲酸	

续表

分类	俗名	缩写符号	中文代号	系统命名	结构式
中性氨基酸	羟脯氨酸	Hyp	羟脯	4-羟基吡咯啉-2-甲酸	
	色氨酸*	Trp	色	2-氨基-3-(β-吲哚)丙酸	
酸性氨基酸	天门冬氨酸	Asp	天冬	2-氨基丁二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	谷氨酸	Glu	谷	2-氨基戊二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
碱性氨基酸	精氨酸	Arg	精	2-氨基-5-胍基戊酸	
	赖氨酸*	Lys	赖	2,6-二氨基己酸	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	组氨酸	His	组	2-氨基-3-(5'-咪唑)丙酸	

① 带有“*”号者为必需氨基酸

问题 14-1 有人说酸性氨基酸水溶液的 pH 值 < 7, 中性氨基酸水溶液的 pH 值 = 7, 碱性氨基酸水溶液的 pH 值 > 7。你认为此说法是否正确, 为什么?

第二节 氨基酸的构性相关分析

下面我们仅以中性氨基酸为代表来做氨基酸的构性相关分析。中性氨基酸分子的一般结构通式(脯氨酸和羟脯氨酸除外)如下:



从上面结构通式可以看出, 氨基酸是一个含有羧基和氨基的复官能团化合物。根据相关规则第一条, 它的主要性质应由这两个官能团来决定。因此, 像羧酸一样, 氨基酸呈酸性反应, 能与碱生成盐(O—H 键断裂), 能与醇反应生成酯

(C—O 键断裂);在一定条件下能发生脱羧反应,生成胺(O—H 键和 C—C 键同时断裂)等。另外,它的氨基氮原子上具有未共用电子对,所以,它像胺一样,氨基酸也呈碱性反应,能与酸生成盐(氮上未共用电子对的性质);与甲醛反应失去水,生成 N-亚甲基氨基酸;与 2,4-二硝基氟苯反应,生成 N-取代的氨基酸(N—H 键断裂);与亚硝酸反应生成羟基酸;同时,氨基是氮的高级还原态,在氧化剂作用下,氨基酸能被氧化脱氨,最终生成 α -酮酸(N—H 键和 C—N 键断裂)等。

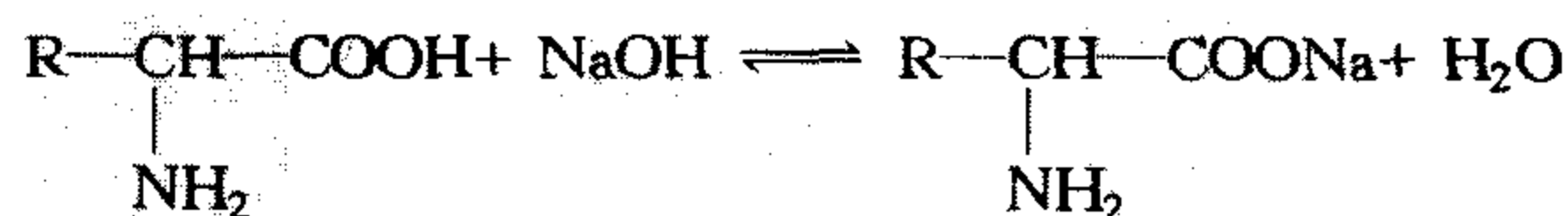
按照相关规则第三条,氨基酸分子是一个有机整体,所以分子的各部分之间必定相互制约和影响。因此,氨基酸的性质绝不是酸和胺性质的简单加合。例如,在氨基的 -I 效应影响下, α -氨基酸要比羧酸容易发生脱羧;在羧基的 -I 效应影响下,氨基酸的氨基要比相应的伯胺容易脱去。同时,由于两种官能团的相互影响,氨基酸具有不同于酸和胺的独特性质。例如,它的分子内部可以发生反应,生成内盐(即两性离子);它的分子间能发生酰胺化反应失去水,生成肽;能同茚三酮试剂发生呈色反应;另外,氨基酸的酸性或碱性都要比相应的羧酸或伯胺弱得多。

综上解析, α -氨基酸的主要化学反应归纳如下。

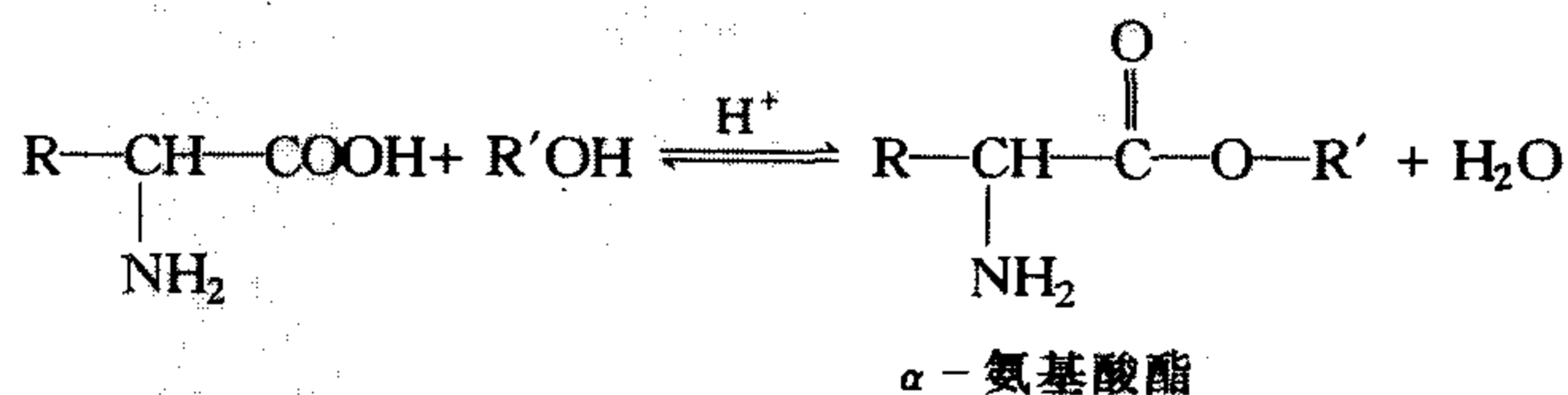
α -氨基酸的主要化学反应

一、官能团羧基的反应

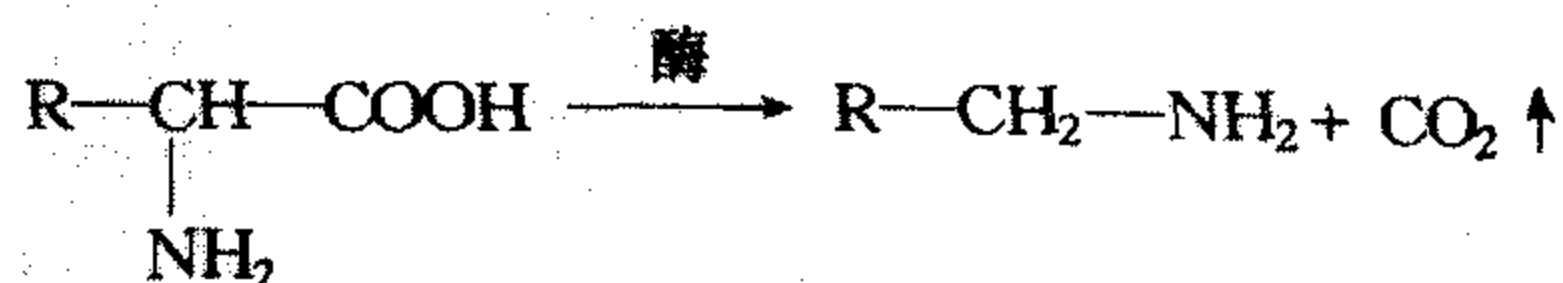
(一) 酸性 (O—H 键断裂)



(二) 酯化反应 (C—O 键断裂)

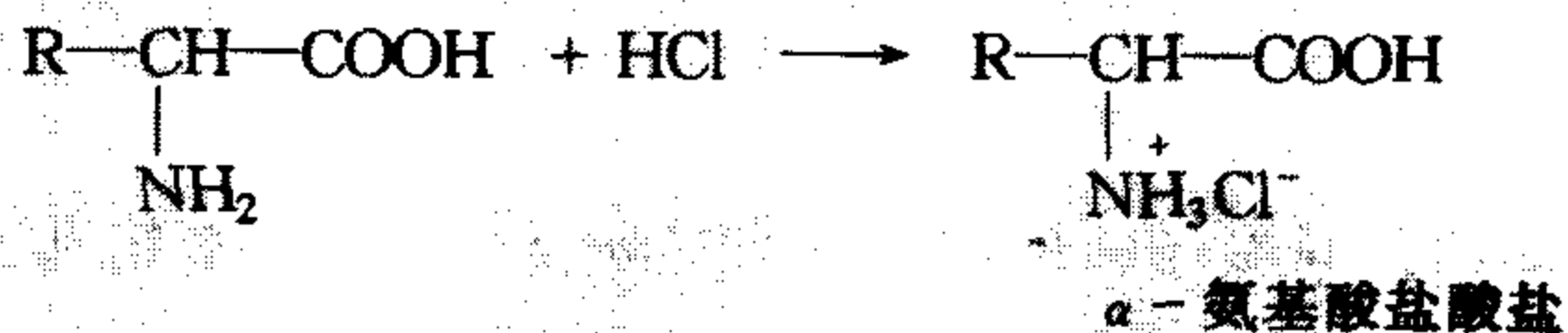


(三) 脱羧反应 (O—H 键和 C—C 键同时断裂)

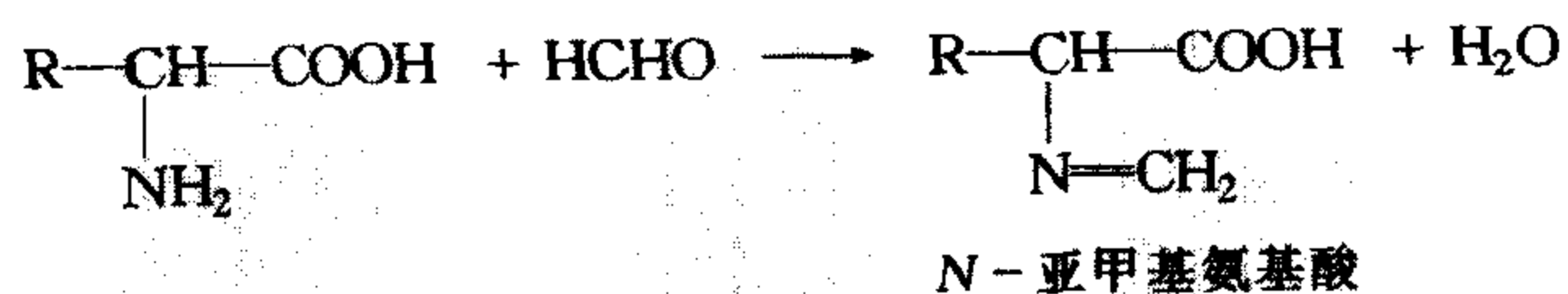


二、官能团氨基的反应

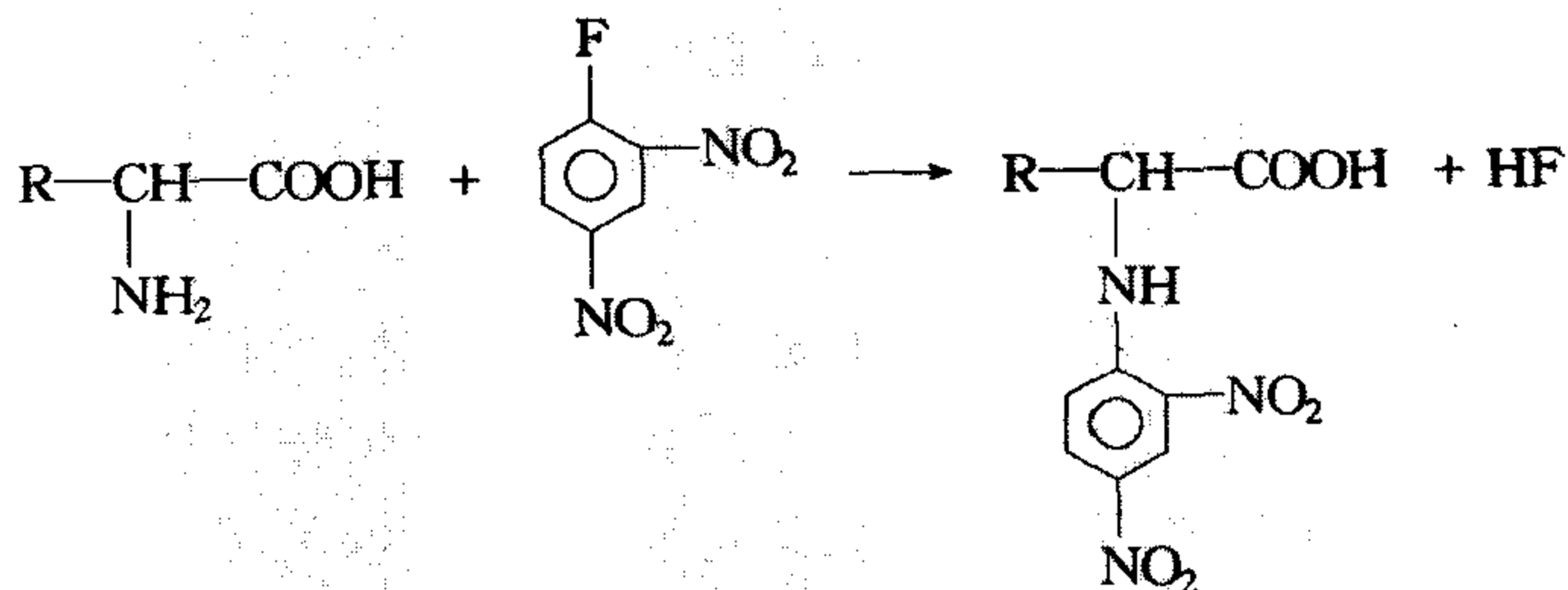
(一) 碱性 (氮上未共用电子对的反应)



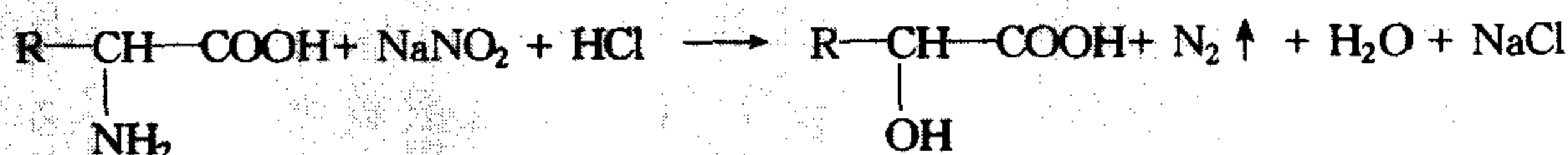
(二) 与甲醛反应 (N—H 键断裂)



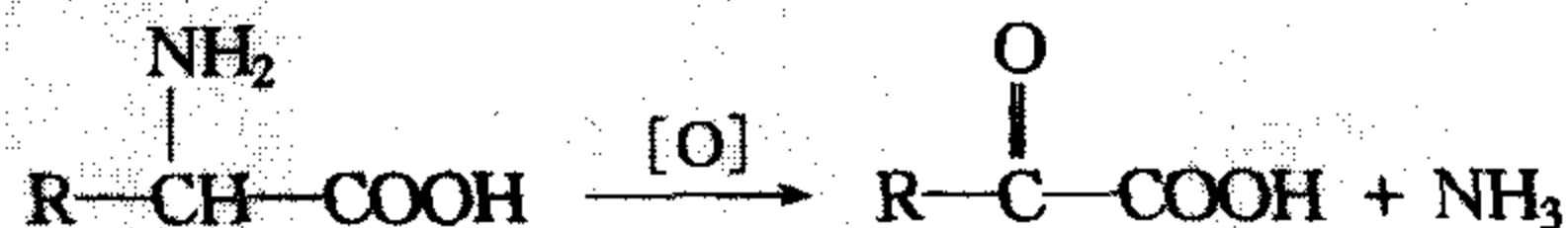
(三) 与 2,4-二硝基氟苯反应 (N—H 键断裂)



(四) 与亚硝酸反应 (N—H 键和 C—N 键同时断裂)

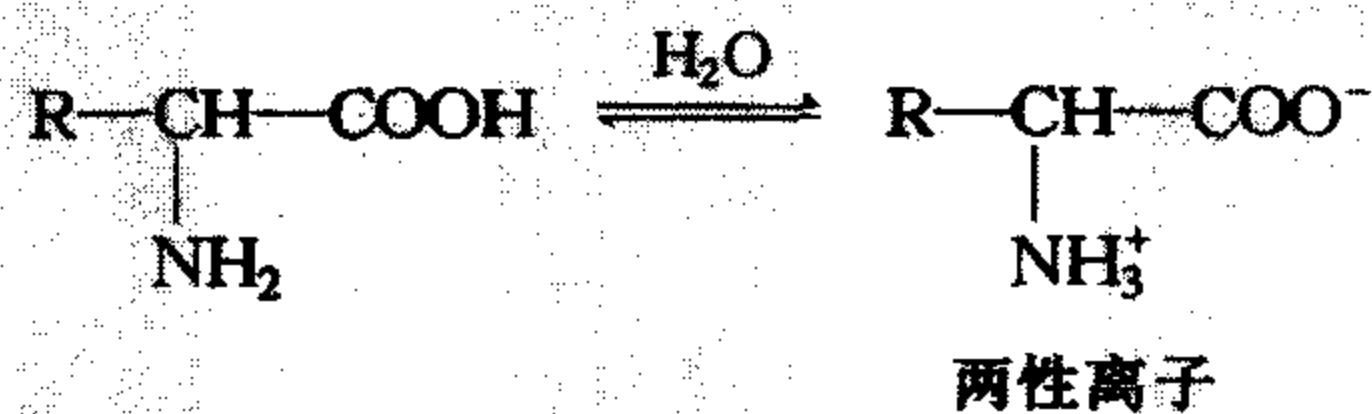


(五) 氧化脱氨反应 (N—H 键和 C—N 键同时断裂)

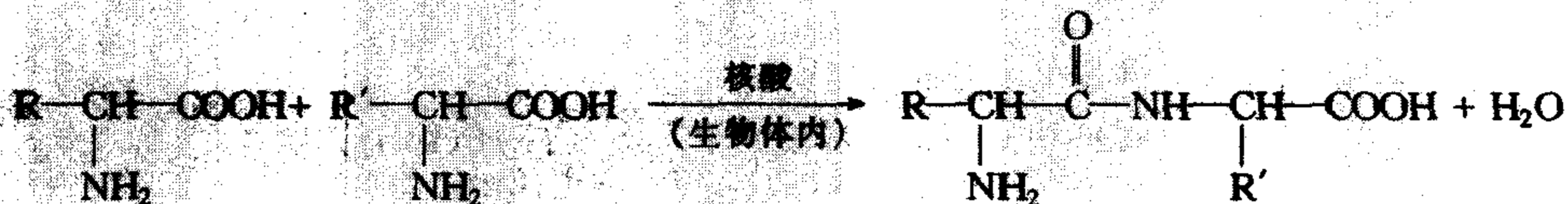
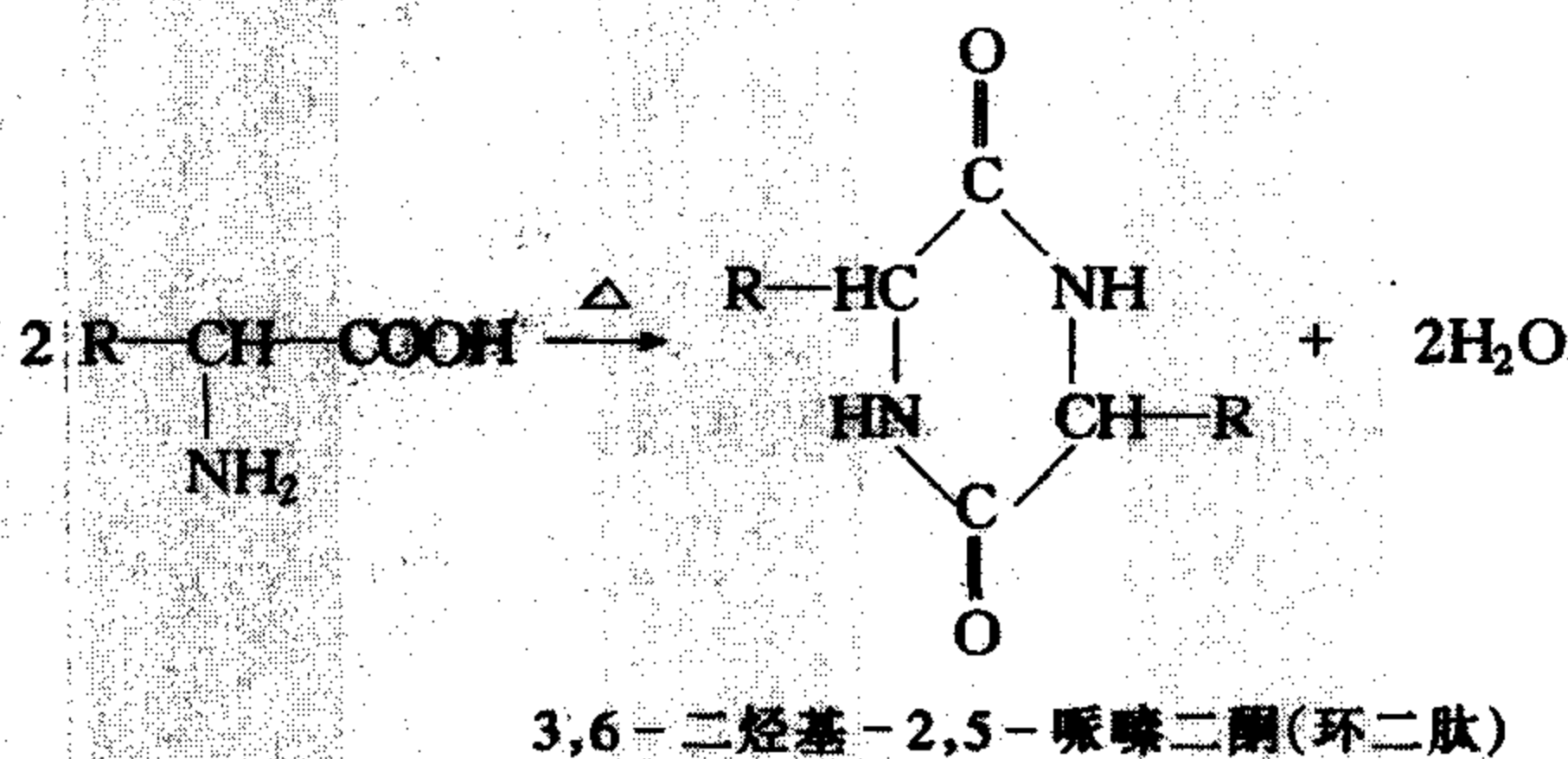


三、羧基和氨基共同参与的反应

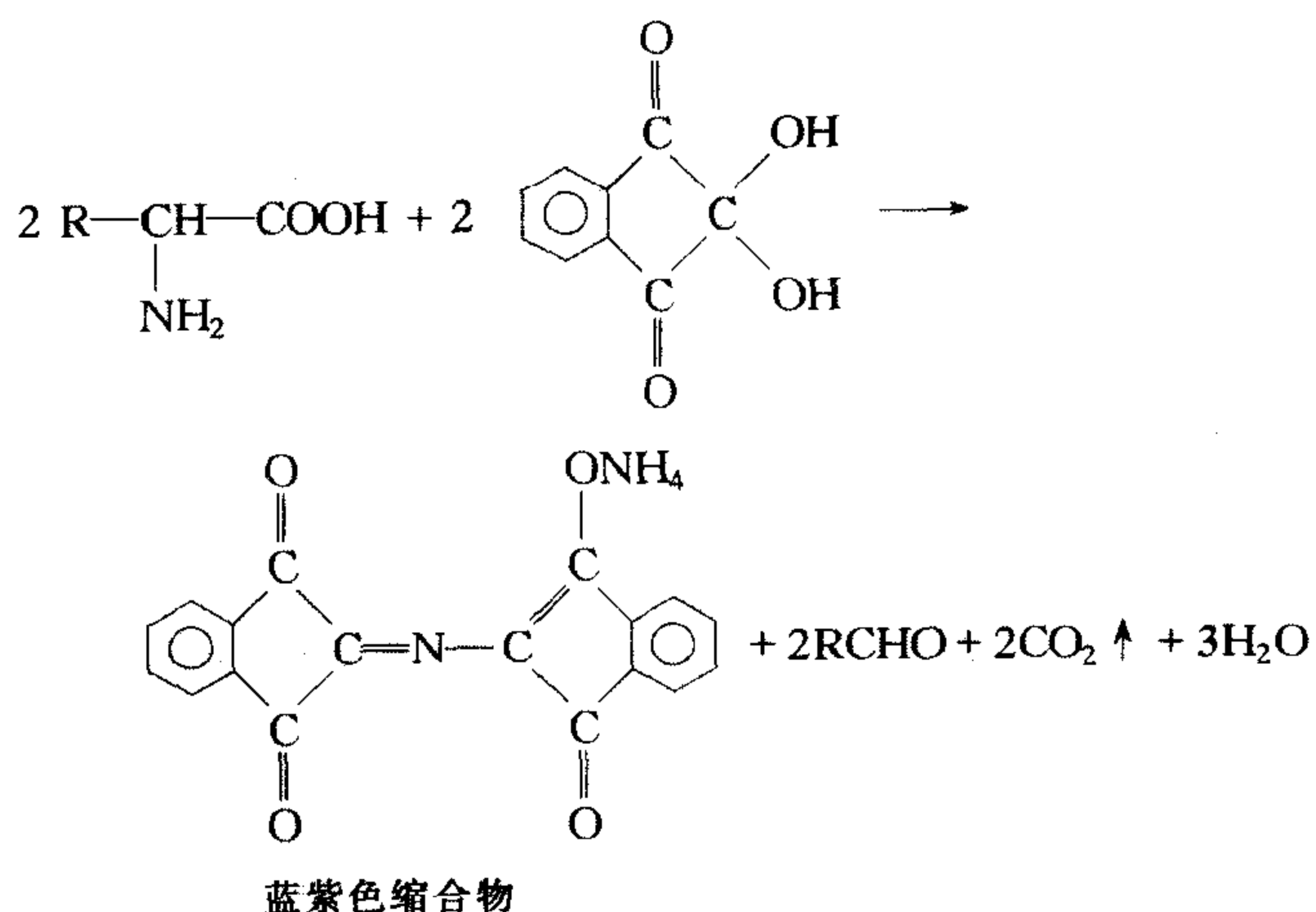
(一) 两性反应 (O—H 键断裂和 N 上未共用电子对的反应)



(二) 成肽反应 (C—O 键和 N—H 键同时断裂)



四、羟基和官能团共同参与的反应——茚三酮反应 (C—C 键和 C—N 键断裂)



第三节 氨基酸的性质

一、物理性质和光谱特征

α -氨基酸一般都是无色晶体,熔点比相应的羧酸或胺都高(在 200℃ 以上),而且加热至熔点时常易分解。易溶于水,难溶于非极性溶剂。除甘氨酸外,其它的氨基酸都有旋光性。酪氨酸、色氨酸和苯丙氨酸在紫外光区都有吸收带,它们的 λ_{\max} 分别是 278 nm、279 nm 和 259 nm。游离氨基酸的红外光谱在 3100 ~ 2600 cm^{-1} 之间有强的 N—H(—NH₃⁺) 伸缩振动吸收,在 1600 ~ 1590 cm^{-1} 之间有强的 C—O(—COO⁻) 伸缩振动吸收,但在 1720 cm^{-1} 处没有羰基的典型吸收。表 14-2 列出了常见 α -氨基酸的主要物理常数。

表 14-2 常见 α -氨基酸的主要物理常数

名 称	熔点/℃	溶解度(25℃) g·(100 g 水) ⁻¹	比旋光度 $[\alpha]_D(H_2O)$
甘氨酸	232~236(分解)	23.0	—
丙氨酸	297(分解)	16.65	+1.8
缬氨酸	315(封管)	8.85	+6.42
亮氨酸	293~295(分解)	2.43	-10.8
异亮氨酸	283~284(分解)	2.23	-12.4
丝氨酸	228(分解)	33	-6.83
酥氨酸	255~257(分解)	20	-28.3

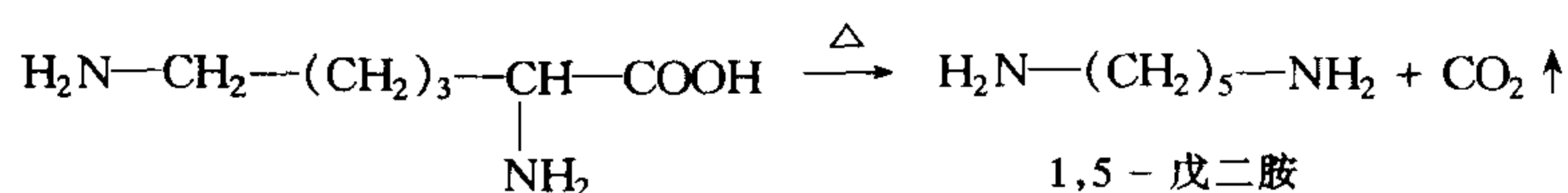
续表

名 称	熔点/℃	溶解度(25℃) g·(100 g 水) ⁻¹	比旋光度[α] _D (H ₂ O)
天门冬氨酸	270~271	0.5 ^{16℃}	+5.0
谷氨酸	224~225(分解)	0.86	+12.0
精氨酸	238(分解)	15.0	+12.5
赖氨酸	224~225(分解)	易溶	+14.6
组氨酸	287~288(分解)	4.16	-39.7
胱氨酸	258~261(分解)	不溶	-223.4(1%在1 mol/L HCl中)
半胱氨酸	240(分解)	溶	-16.5
蛋氨酸	283(分解)	溶	-8.2
苯丙氨酸	275~283(分解)	3.1	-35.1
酪氨酸	342~344(分解)	0.045	-10.6(4%在1 mol/L HCl中)
色氨酸	289	0.25	-31.5
脯氨酸	220~222(分解)	162.3	-85
羟脯氨酸(α型)	274	易溶	-75.2

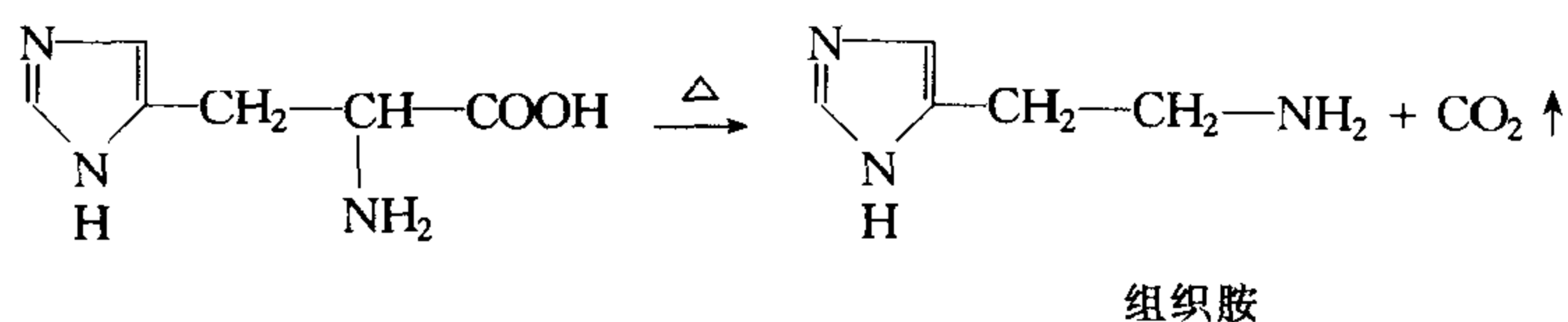
二、化学性质

(一) 官能团羧基的反应——脱羧作用

当氨基酸被慢慢加热或在高沸点溶剂中回流时,可以发生脱羧反应生成胺,例如,赖氨酸脱羧生成1,5-戊二胺(尸胺):



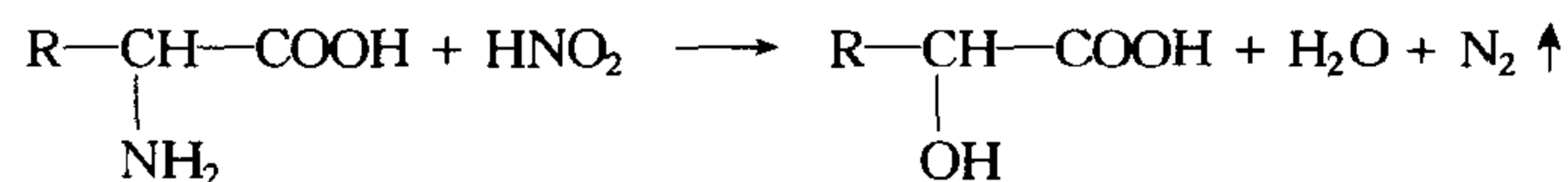
组氨酸脱羧生成组织胺:



在细菌或生物体内脱羧酶的作用下,氨基酸也能发生脱羧反应。这是蛋白质腐败发臭的主要原因。

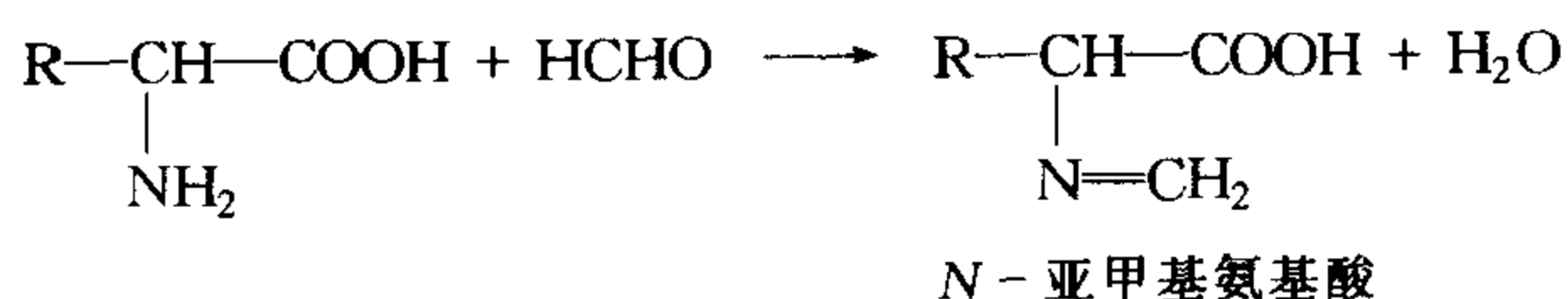
(二) 官能团氨基的反应

1. 与亚硝酸的反应 氨基酸分子中的氨基与亚硝酸作用生成羟基酸和水,并放出氮气:

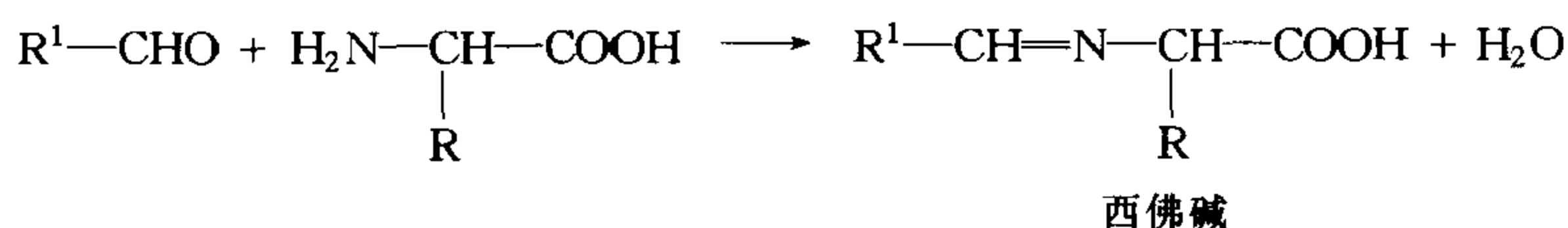


上述反应是定量完成的,所以通过测量氮气的体积就可以计算出氨基的含量,这个方法叫做范斯莱克(Van Slyke D D)氨基测定法。

2. 与甲醛反应 氨基酸分子中的氨基可以和甲醛反应,生成 *N*-亚甲基氨基酸:

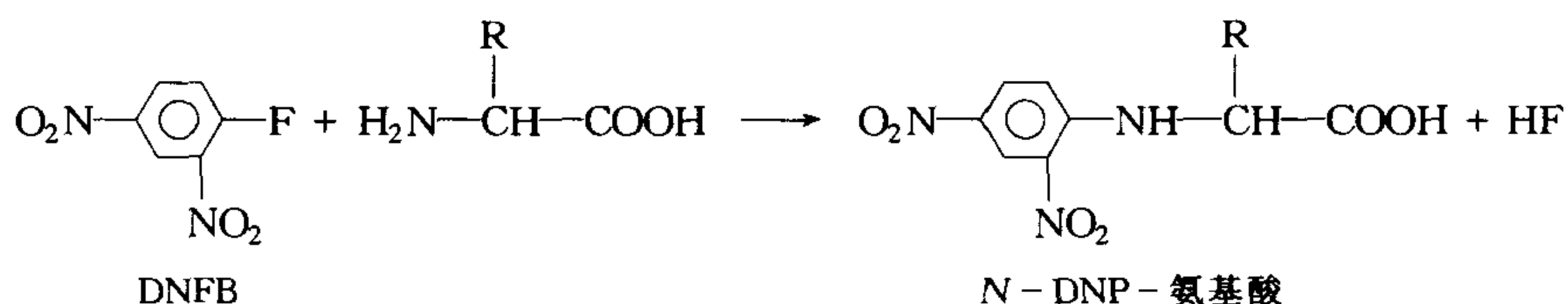


在 *N*-亚甲基氨基酸中,氨基的碱性降低,以致于不能干扰酸碱滴定,故氨基酸与甲醛反应后可以用标准碱溶液来滴定羧基以测定氨基酸的含量。此外,氨基酸分子中的氨基在某些酶的促进下也能和其它醛、酮反应,生成具有弱碱性的西佛碱:



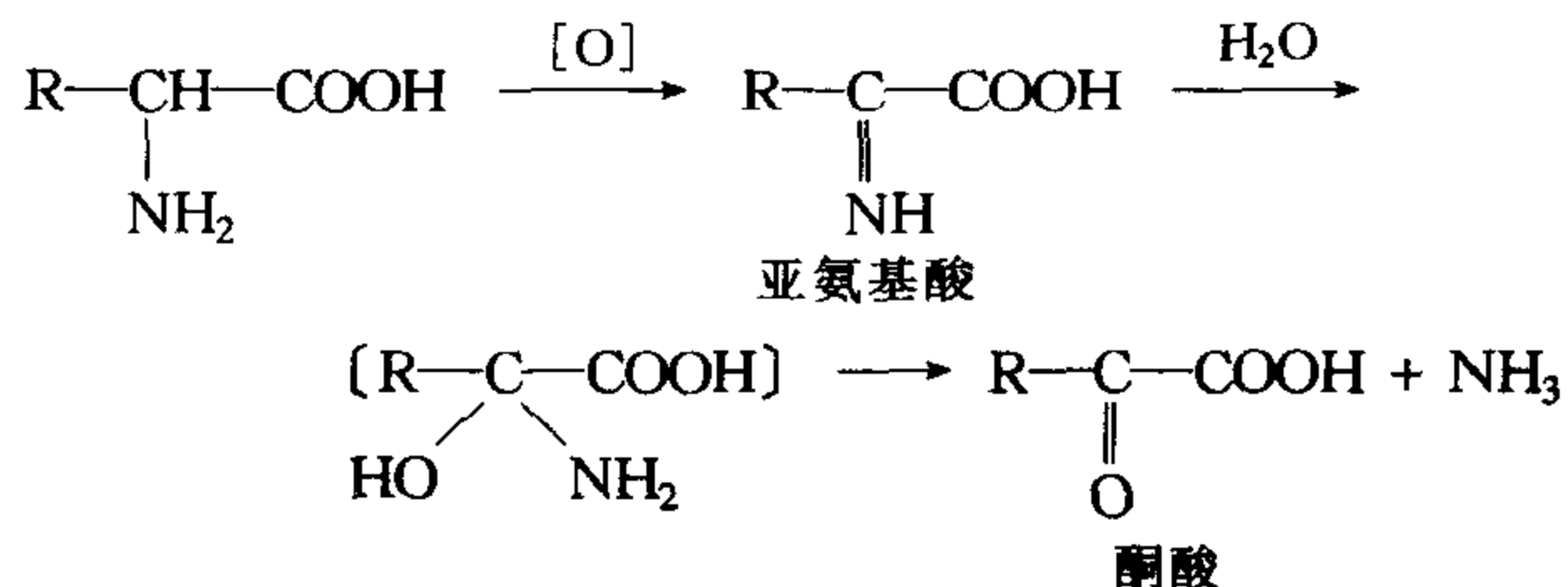
在植物体中,由氨基酸合成生物碱时,西佛碱是生物碱合成中一个重要中间体。

3. 与 2,4-二硝基氟苯(DNFB)反应 氨基酸能与 2,4-二硝基氟苯发生反应,生成 *N*-2,4-二硝基苯基氨基酸,简称 *N*-DNP-氨基酸:



由于产物显黄色,所以此反应可用于氨基酸的比色测定。此外,DNFB 是标记多肽 *N*-端氨基酸的试剂。当多肽与 DNFB 反应以后,*N*-端氨基酸就生成 *N*-DNP-氨基酸,将肽链水解再经层析检测,就可以知道 *N*-端是哪一种氨基酸。

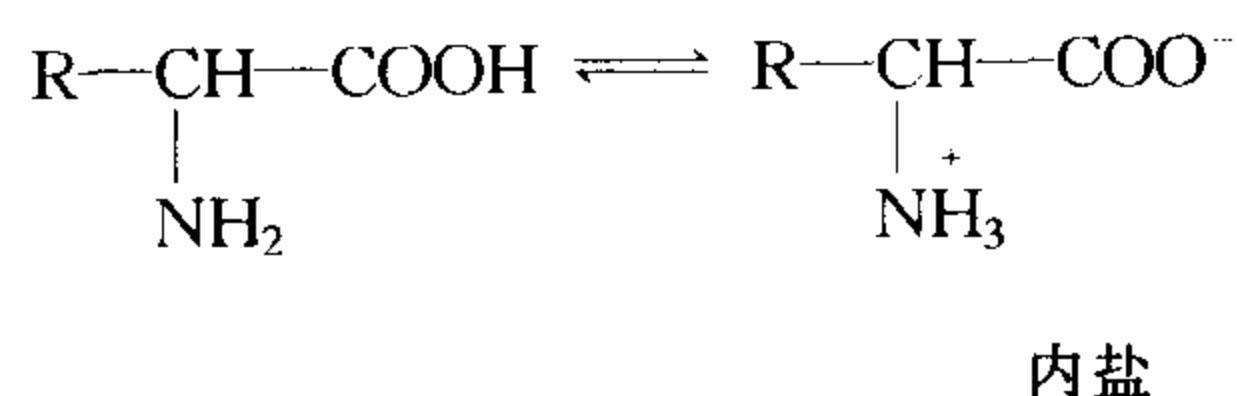
4. 氧化脱氨反应 氨基酸分子中的氨基可以被过氧化氢或高锰酸钾等氧化剂氧化,生成亚氨基酸,后者进一步水解而生成酮酸:



在生物体内酶的作用下,氨基酸也可以发生氧化脱氨作用。这是生物体内氨基酸分解代谢的重要反应之一。

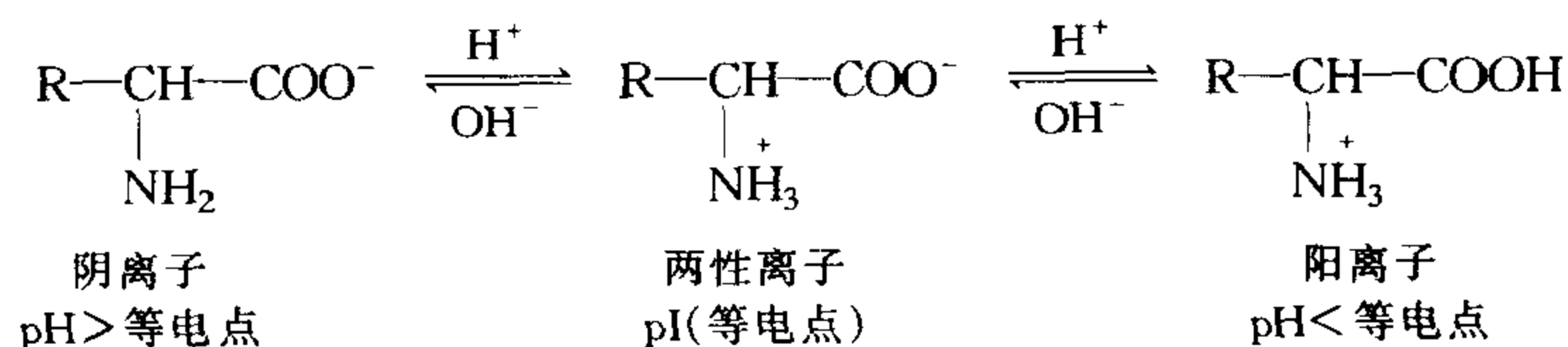
(三) 羧基和氨基共同参与的反应

1. 两性反应 氨基酸分子中同时含有羧基和氨基,所以它不但能同碱或酸反应生成盐,而且同一分子内的羧基和氨基也能相互作用生成盐:



这种同一分子内的碱性基和酸性基相互作用生成的盐叫做内盐。内盐分子既含有带正电荷的基团,又含有带负电荷的基团,所以事实上它是一个带有双重电荷的离子,故称为两性离子或偶极离子。固体氨基酸就是以偶极离子的形式存在的。由于偶极离子间静电吸引力较大,所以氨基酸的熔点都比较高(表 14-2)。

因为氨基酸分子是一个两性离子,所以在酸性介质中,它的羧基负离子接受质子,故它带正电荷,即发生碱式解离;若在碱性介质中,它的铵根正离子给出质子,与 OH^- 离子结合成水,所以它带负电荷,即发生酸式解离。氨基酸既能发生碱式解离又能发生酸式解离,因此它是一个两性电解质。氨基酸加酸和加碱的变化可用下列反应式表示:



从上面反应式可以看到,氨基酸在不同的 pH 介质中能以不同离子状态存在。例如,丙氨酸在 pH 为 6 的溶液中,它以两性离子的形式存在;当加入酸时 ($\text{pH} < 6$),它以阳离子状态存在;而加入碱时 ($\text{pH} > 6$),它以阴离子状态存在。

如果我们把任何一种氨基酸的溶液放入电场中,它的阳离子会向阴极移动,而它的阴离子会向阳极移动。如果调节溶液的 pH,直至它不导电,换句话说,溶液中没有能向阳极或阴极移动的离子存在,此时溶液的 pH 称为这个氨基酸的等电点。氨基酸在等电点时,是以两性离子存在的,例如,丙氨酸在 pH 为 6 的溶液中是以两性离子形式存在的,因此,丙氨酸的等电点为 6。氨基酸的等电点通常用 pI 表示。

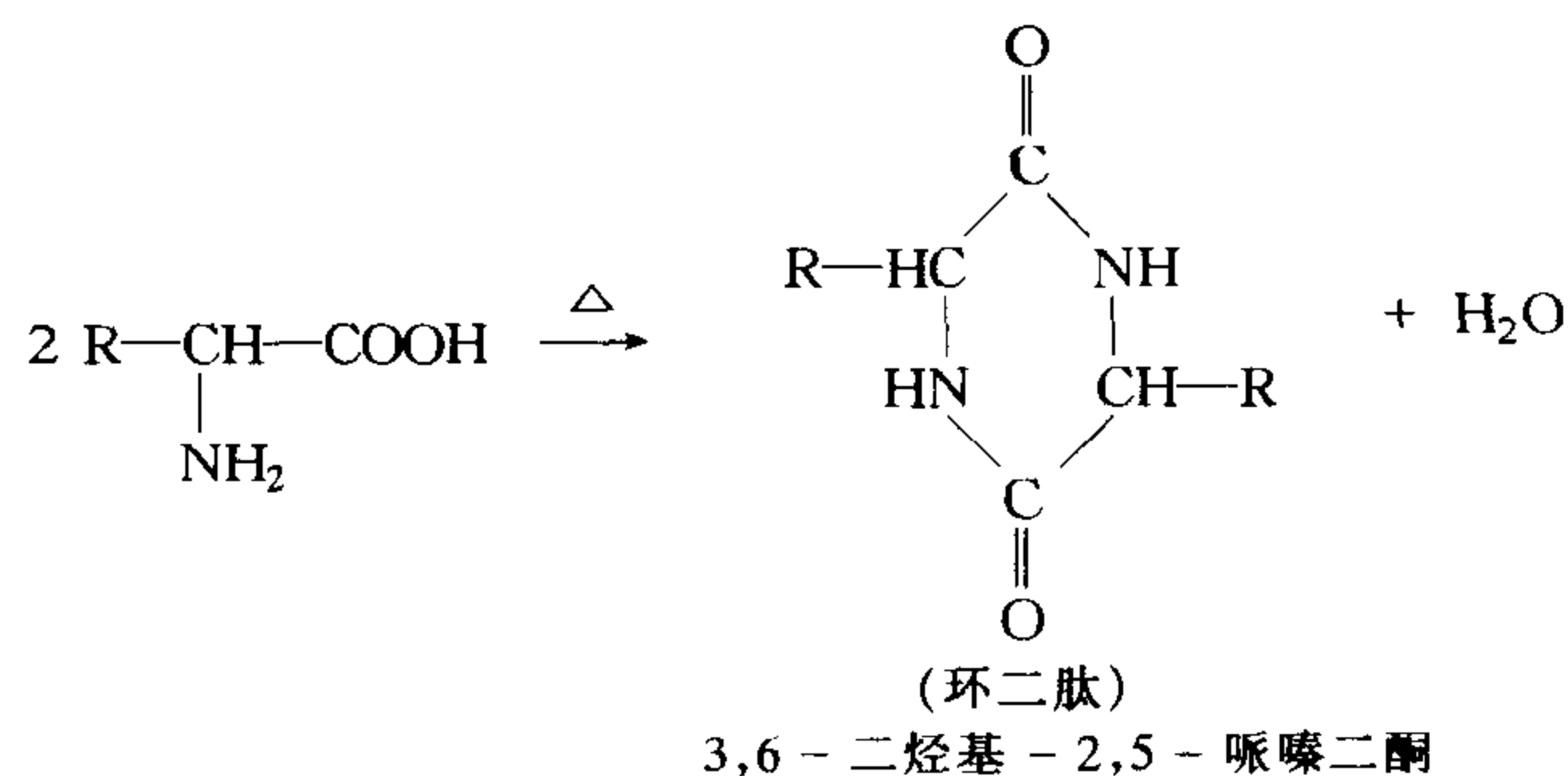
氨基酸在等电点时溶解度最小,最容易沉淀,所以可以利用等电点的这一性质从含有多种氨基酸的混合物中分离出不同的氨基酸。

表 14-3 常见氨基酸的等电点

名 称	pI(20℃)	名 称	pI(20℃)
甘氨酸	5.97	苯丙氨酸	5.48
丙氨酸	6.00	酪氨酸	5.66
丝氨酸	5.68	脯氨酸	6.30
半胱氨酸	5.02	羟脯氨酸	5.83
胱氨酸	4.60(30℃)	色氨酸	5.89
缬氨酸	6.53	天冬氨酸	2.77
缬氨酸	5.96	谷氨酸	3.22
蛋氨酸	5.74	精氨酸	10.76
亮氨酸	5.98	赖氨酸	9.74
异亮氨酸	6.02	组氨酸	7.59

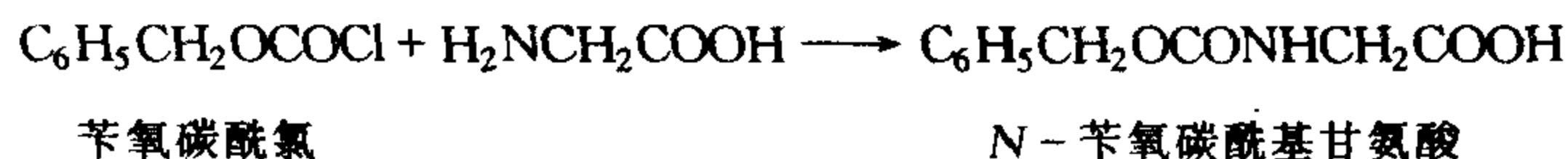
由于氨基酸分子的结构不同,所以各种氨基酸的等电点也不同(表 14-3),因而在同一 pH 溶液中,它们所带的电荷也不同,这就使得它们在电场中的移动状况不同和对离子交换剂的吸附作用不同。利用这种性质就可以通过电泳或离子交换层析法从混合物中分离出各种氨基酸。

2. 成肽反应 α -氨基酸在直接加热时,发生分子间失水,生成环二肽(亦即 2,5-嘧啶-1,4-二酮的衍生物):

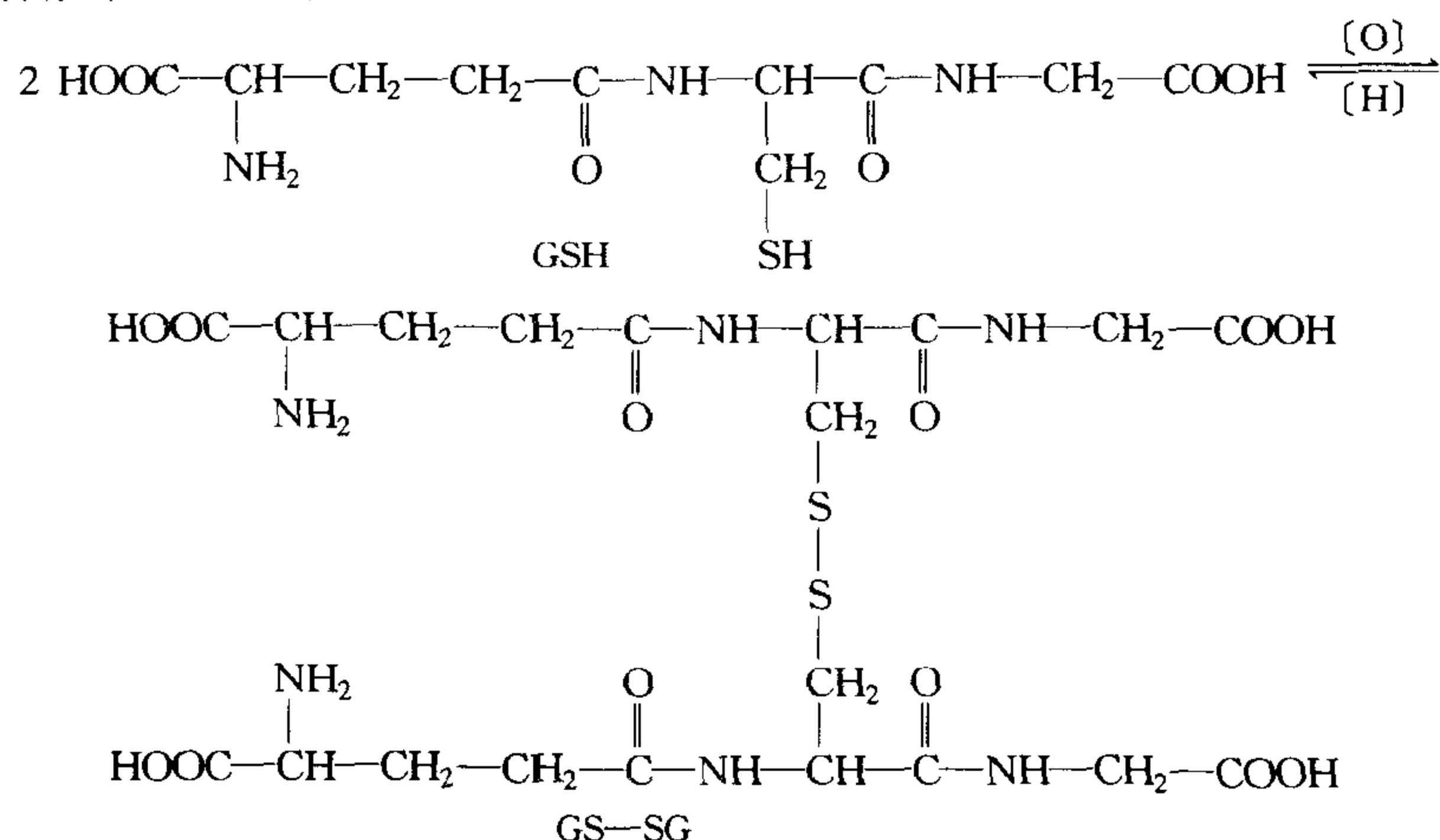


环二肽中的酰胺键“—CONH—”称为肽键,由于反应产物是两分子氨基酸缩合成的,故称为环二肽。

如果想得到由不同氨基酸形成的直链二肽或多肽,必须防止反应中氨基酸自身的缩合。通常采用“封闭法”,即先用一种试剂使氨基酸的氨基或羧基发生反应(即所谓“封闭”),生成仅含自由羧基或自由氨基的氨基酸;然后使其和另一分子氨基酸缩合,最后除去封闭基团,即得二肽,例如,将甘氨酸的氨基封闭合成二肽——甘氨酰丙氨酸的反应:

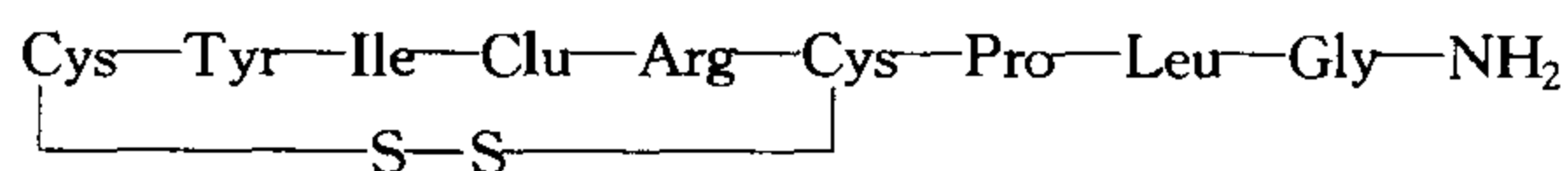


肽,常用 GSH 表示。当—SH 被氧化时,两分子 GSH 之间形成二硫键,生成氧化型谷胱甘肽(GS—SG):

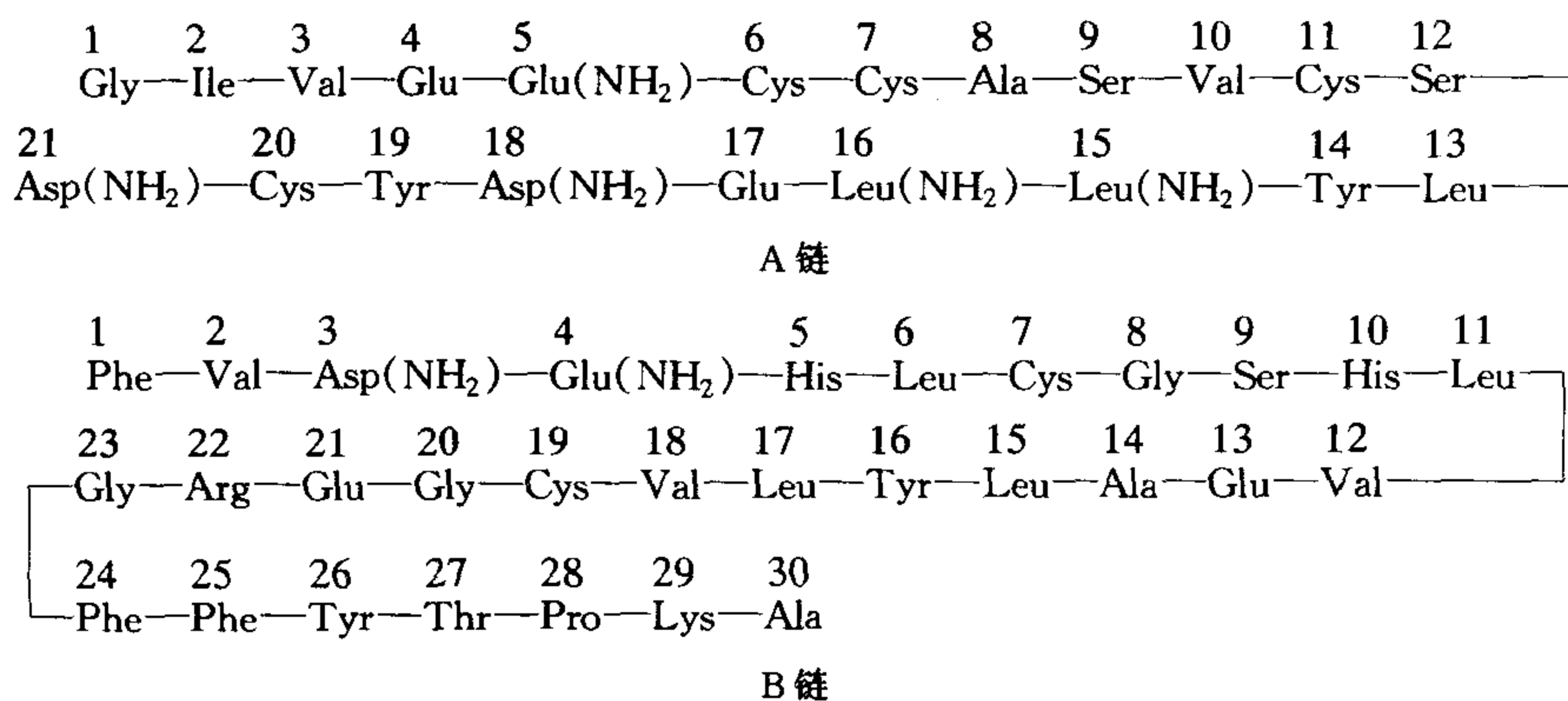


氧化型谷胱甘肽被还原时又转变成还原型谷胱甘肽。谷胱甘肽在生物体内氧化还原反应中起着重要的作用。

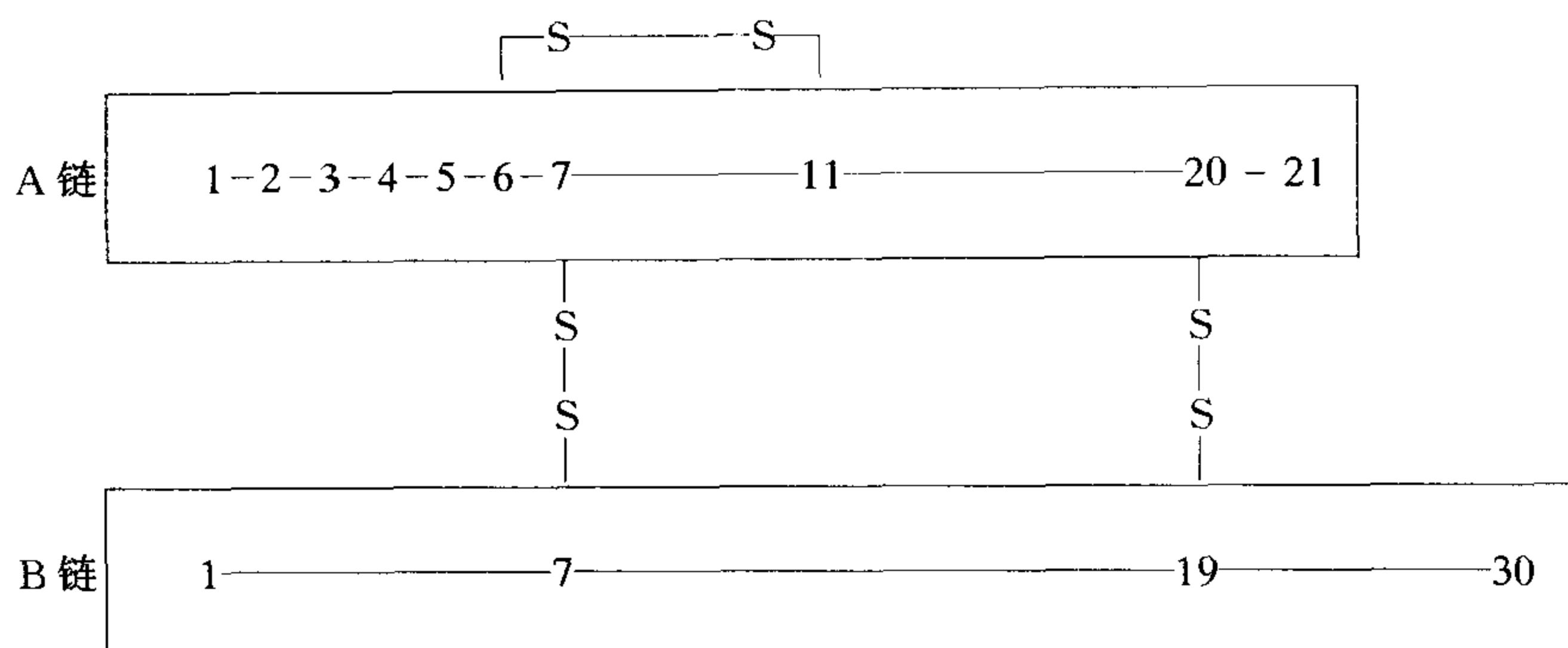
多分子氨基酸经成肽反应生成的多聚体叫做多肽。多肽是蛋白质部分水解的产物。生物体内存在着许多游离的多肽,它们都有特殊的生理功能,例如,存在于垂体后叶腺中的催产素能促进子宫肌肉收缩:



胰脏分泌的胰岛素能控制碳水化合物的代谢。它是由 16 种共 51 个氨基酸生成的多肽。胰岛素由 A 链和 B 链组成,A 链含 21 个氨基酸残基,B 链含 30 个氨基酸残基:



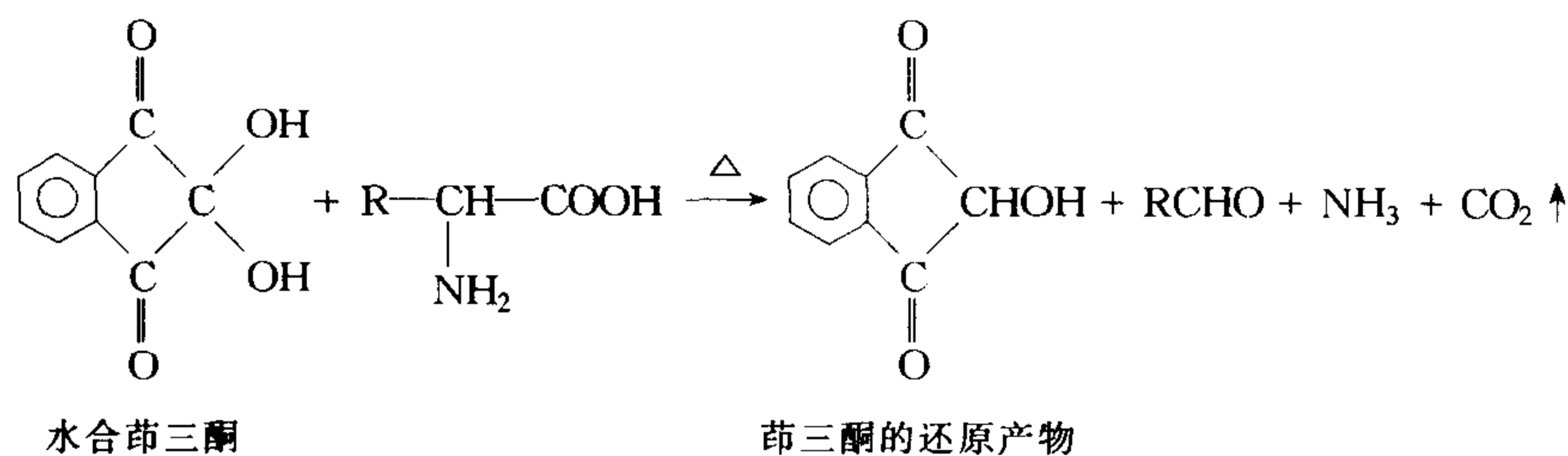
A 链和 B 链通过两个双硫键连接起来,形成胰岛素分子:



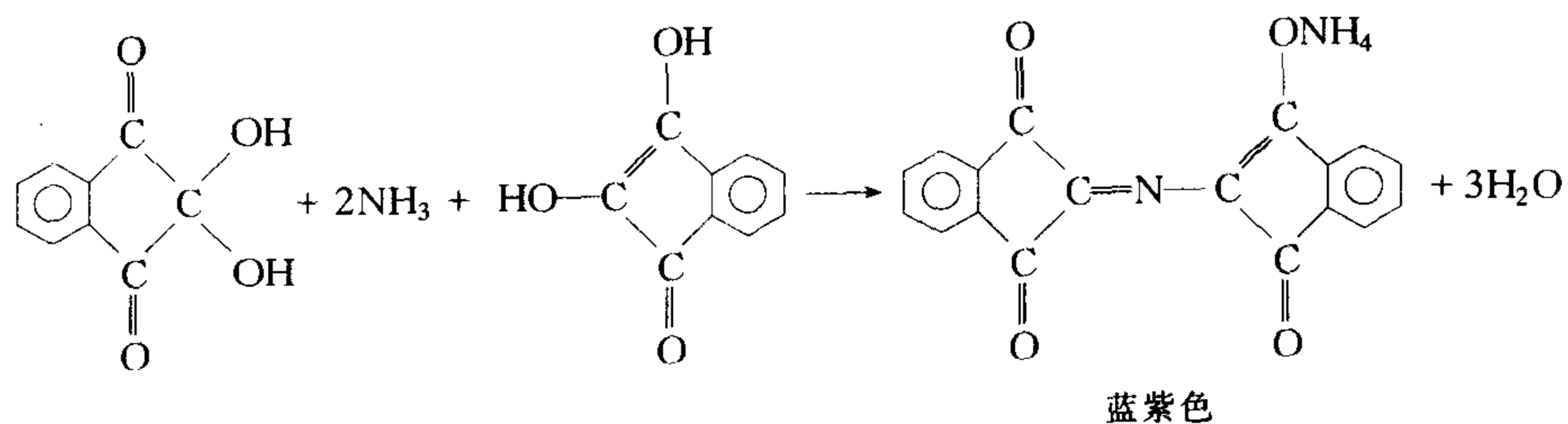
测定多肽的分子结构是一件相当困难的工作,不但要知道它含有哪些氨基酸和每一个氨基酸残基在多肽链中的位置,而且要知道肽链内或肽链间有什么样的联系等。胰岛素的结构是 1955 年确定的。知道结构以后接着就是人工合成它。我国从 1959 年开始人工合成胰岛素,只用了五年多的时间就完成了牛胰岛素的全合成。经过物理、化学及生物活性的测定,它与天然牛胰岛素完全相同。这说明我国在多肽合成方面处于国际先进水平。胰岛素人工合成的成功不仅是一项科学技术上的伟大成就,更重要的是它标志着人类在认识生命和揭示生命奥秘的伟大历程中前进了一步。

(四) 烃基和官能团共同参与的反应——茚三酮反应

α -氨基酸与水合茚三酮的反应极其复杂,一般认为,氨基酸首先被氧化成醛、氨和二氧化碳,而茚三酮则被还原:



其次,反应生成的 NH_3 和茚三酮的还原产物再与另一分子水合茚三酮缩合,生成紫色物质:



这个反应可用于 α -氨基酸的定性和定量分析。 N -取代的 α -氨基酸、脯氨酸和羟脯氨酸等不发生茚三酮反应,但 β -氨基酸类、脂肪族伯胺和仲胺等也能与水合茚三酮反应,生成蓝紫色物质。

近代研究说明,氨基酸和茚三酮反应的产物不是一种单一的有色物质,而是几种有色物质的混合物。

问题 14-2 什么是等电点? 它与中性、中和概念有什么区别?

问题 14-3 氨基酸的熔点比相应羧酸或胺都高,其主要原因是什么?

II. 蛋 白 质

第四节 蛋白质的元素组成及分类

一、蛋白质的元素组成

所有蛋白质都含有碳、氢、氧、氮四种元素,有些蛋白质还含有硫、磷、铁、镁、铜、锌和碘等。无论蛋白质的种类和来源如何,其元素的质量组成变化并不大(表 14-4)。

表 14-4 蛋白质中各种元素的平均含量

元 素	C	H	O	N	S	P	Fe
平均含量/% (按干物质计)	50~55	6.0~7.0	19~24	15~17	0.0~0.4	0.0~0.8	0.0~0.4

蛋白质中的含氮量变化不大,其平均值为 16%,即每克氮相当于含蛋白质 6.25 g。生物体中绝大部分氮都存在于蛋白质中,因此,我们可以通过氮的定量分析来测定生物样品中蛋白质的含量:

$$w_{\text{粗蛋白质}} = w_{\text{氮}} \times 6.25$$

式中,6.25 为计算蛋白质含量的转换系数。

二、蛋白质的分类

天然蛋白质按其组成可分为简单蛋白质和结合蛋白质两大类。仅由氨基酸组成的蛋白质称为简单蛋白质,简单蛋白质又可按其溶解性分为七类(表 14-5)。

表 14-5 简单蛋白质的分类

类 名	溶 解 性	实 例
清蛋白	可溶于水,被饱和硫酸铵沉淀	血清蛋白、乳清蛋白、卵清蛋白
球蛋白	可溶于稀 NaCl 溶液,被 50% 饱和度硫酸铵沉淀	血球蛋白、植物种子蛋白
组蛋白	可溶于水,不溶于氨水	小牛胸腺组蛋白
精蛋白	可溶于水或氨水	鱼精蛋白
谷蛋白	不溶于水,溶于稀酸或稀碱	米谷蛋白
醇溶谷蛋白	不溶于水,可溶于 70% 乙醇	小麦、玉米醇溶谷蛋白
硬蛋白	不溶	胶原蛋白,角蛋白

由简单蛋白质与非蛋白质分子(辅基)结合而成的复杂蛋白质称为结合蛋白质,结合蛋白质又可按辅基的不同而分类(表 14-6)。

表 14-6 结合蛋白质的分类

类 名	辅 基 成 分	实 例
核蛋白	脱氧核糖核酸 核糖核酸	脱氧核糖核蛋白 核糖体,烟草花叶病毒
脂蛋白	磷脂,胆固醇,中性脂	β -脂蛋白
糖蛋白	己糖胺,半乳糖,甘露糖,唾液酸 N-乙酰氨基半乳糖,N-乙酰神经氨酸	γ -球蛋白 血清类粘蛋白
磷蛋白	磷酸基(通过酯键与丝氨酸残基连接)	酪蛋白
血红蛋白	血红素	血红蛋白,细胞色素 C

第五节 蛋白质的结构

蛋白质是由多种 α -氨基酸组成的一类天然高分子化合物,结构非常复杂

和精细,因此,研究工作极为困难。经过许多科学家的长期努力,到目前为止,运用物理和化学方法已对许多蛋白质的空间结构作出了不同程度的揭示,一般确认,蛋白质的结构分为一级、二级、三级和四级。

一、蛋白质分子的一级结构

蛋白质分子的一级结构是指许多 α -氨基酸按一定顺序用肽键连接的多肽链。对于每种蛋白质来说,形成多肽链的氨基酸都有固定的种类和数目。另外,蛋白质不同,它们所含的多肽链数目也不同,有的蛋白质只有一条多肽链,有的则有两条或两条以上的多肽链。

每种蛋白质分子的一级结构不仅对它的二级、三级和四级结构而且对它的生理功能都起着决定性的作用。一级结构中任何一个氨基酸的更动,都可能导致整个蛋白质的立体构象和生理功能发生极大的变化,使有机体出现病态甚至死亡。例如,镰刀形细胞贫血病患者的病因就是血红蛋白的多肽链中从N-端起第六位上谷氨酸被缬氨酸代替的结果。

二、蛋白质分子的二级结构

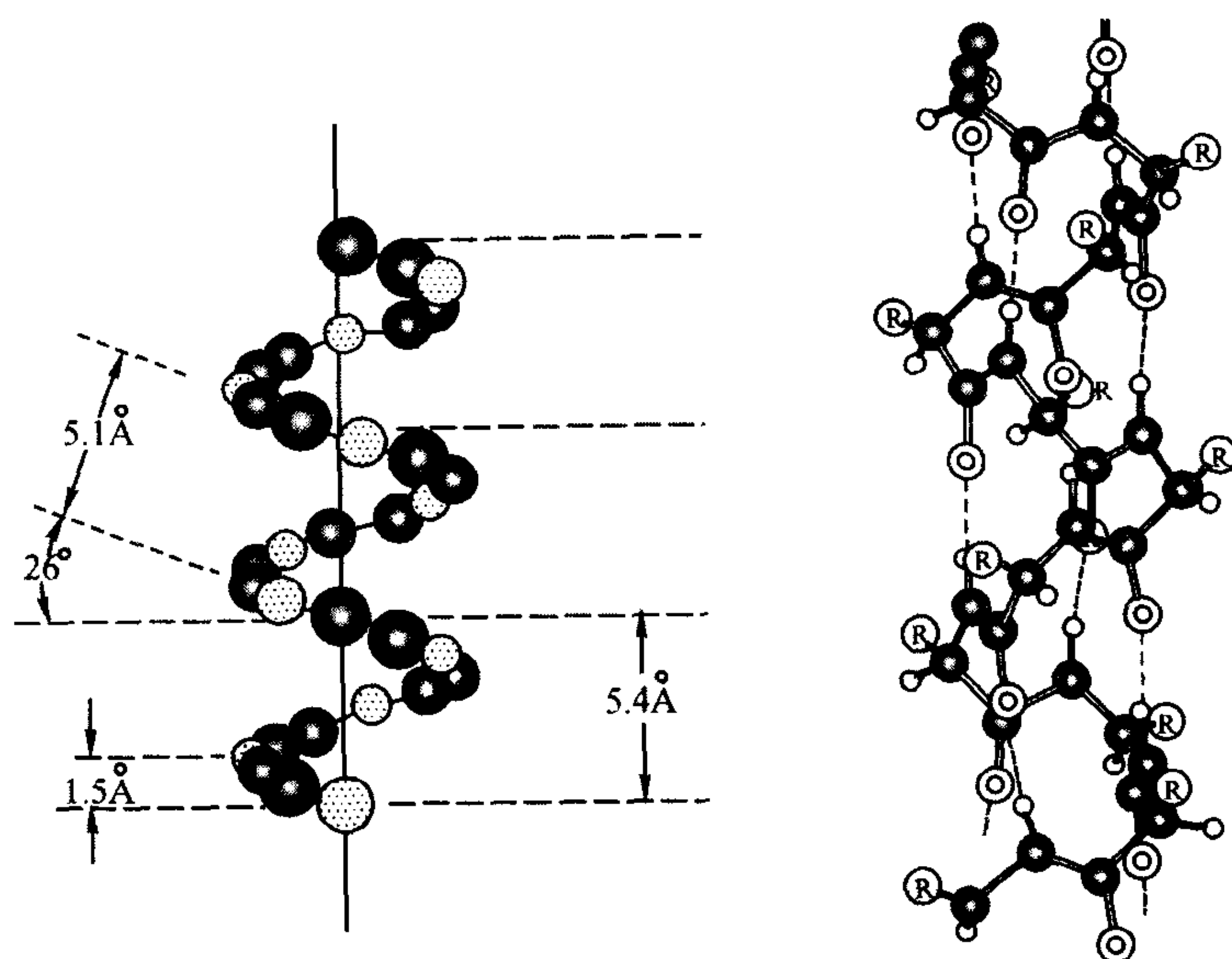
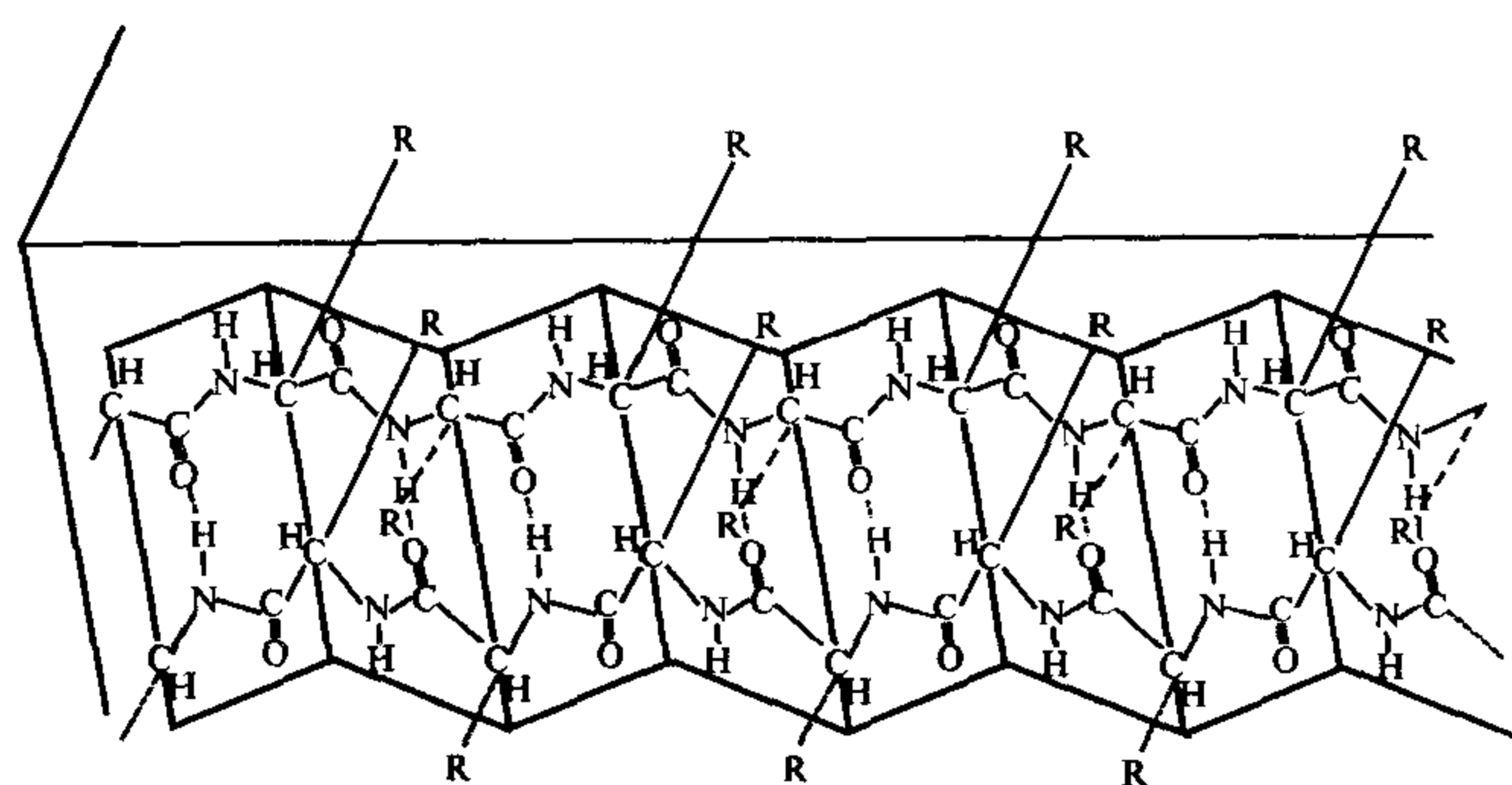
蛋白质分子的二级结构是指多肽链借氢键互相连接而形成的 α -螺旋体或 β -折叠片状的空间构象。

α -螺旋体构象的特征是,肽链围绕中心轴以螺旋的方式上升,大约 18 个氨基酸分子绕成 5 圈,长度为 27\AA ,也就是说平均每 3.6 个氨基酸构成一个螺旋圈,相邻两个螺旋圈之间的距离为 5.4\AA 。多肽链上所有羰基的氧原子与下一层螺旋圈中所有亚氨基的氢原子都以氢键相结合,氢键平行于螺旋中心轴,如图 14-1 所示。 α -螺旋体就凭借这些氢键而维持其稳定的构象。

蛋白质分子二级结构的另一种构象就是 β -折叠片。它的特征是两条或若干条肽链或者一条肽链的不同链段相互平行或反平行排列,每条肽链都处于高度的伸展状态。而每个肽键所在的平面有规则地折叠起来,相邻的肽链借助于氢键又连成一个大的折叠平面。氢键与链的伸展方向近于垂直,相邻氨基酸残基上的侧链上下交替分布,如图 14-2 所示。

三、蛋白质分子的三级结构

蛋白质分子的三级结构是指多肽链在形成二级结构的基础上,相隔较远的氨基酸残基通过氢键、二硫键、酯键和盐键以及疏水交互作用(统称做副键)等分子内的相互作用而形成的卷曲状、折叠状和盘绕状的较复杂的空间构象。蛋白质分子的三级结构使其能够较为紧凑地束缚在一起,形成一个不规则的近似球形的结构。不同蛋白质分子的三级结构不同。图 14-3 是肌红蛋白质分子的三

图 14-1 α -螺旋体的立体模型图 14-2 逆平行的 β -折叠片模型

级结构：

现在已经有近百个蛋白质的三级结构被鉴定,并且从中归纳出了蛋白质三级结构的一些共性。

四、蛋白质分子的四级结构

许多蛋白质分子都是由两条或多条相同的或不相同的具有一定三级结构的多肽链构成的,这些多肽链之间具有可逆的缔合性能。参加缔合的最小单位称为亚基,生物功能较复杂的蛋白质都具有亚基。我们把由相同的或不同的亚基互相缔合而形成的更复杂的结构称为蛋白质的四级结构(图 14-4)。

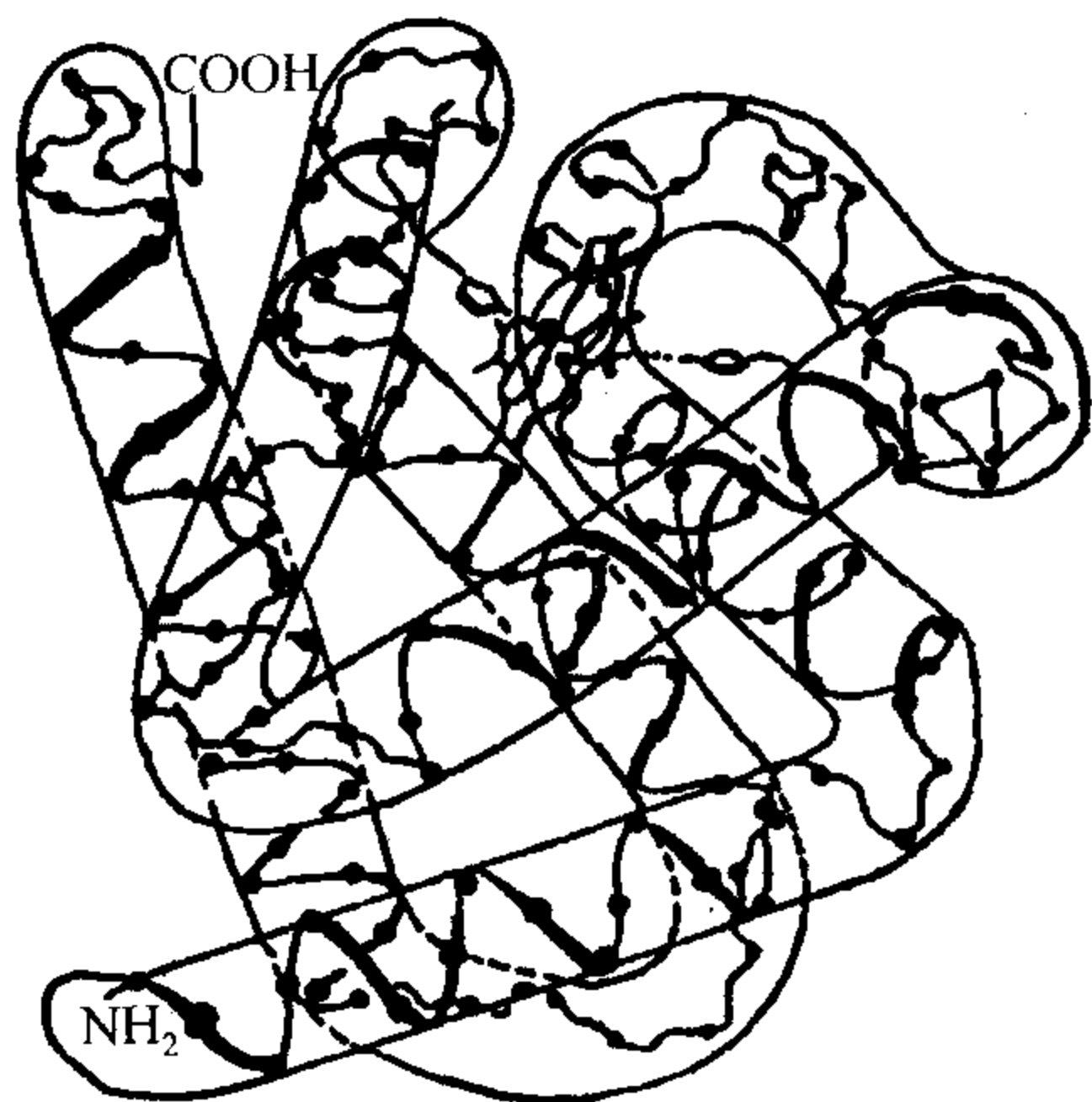


图 14-3 肌红蛋白的三级结构

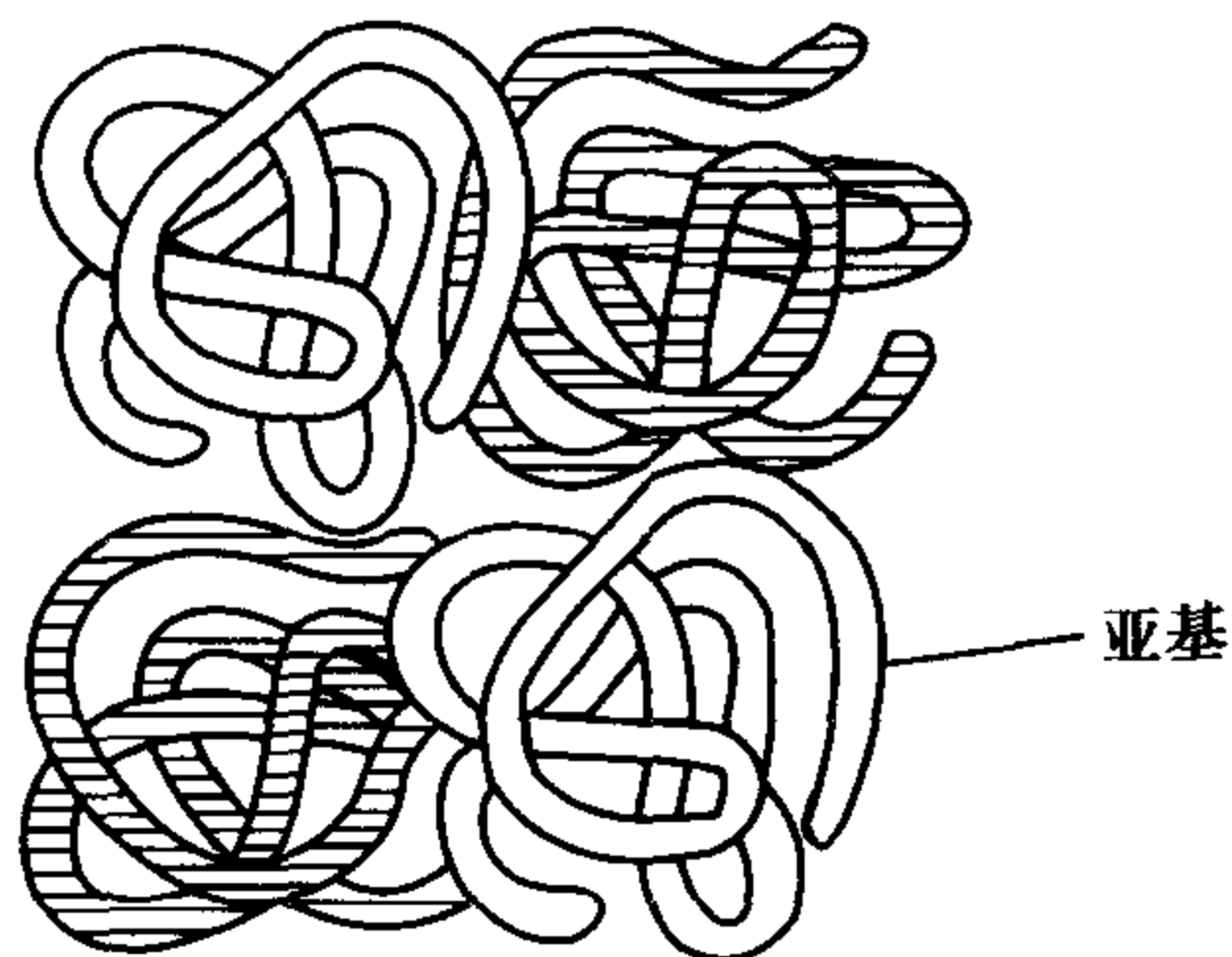


图 14-4 蛋白质四级结构示意图

亚基间的缔合是借助于非共价键。从构象上看,亚基的分布非常对称,而且排列紧密,这样可以保持稳定的空间结构。大多数亚基都是成双的,只有极个别的是以单数存在。蛋白质四级结构的缔合体在温和条件下分开变为单个亚基后,只要每个亚基的三级结构没有损伤,在除去解缔条件以后,还可以重新恢复缔合。由此看来,蛋白质的四级结构取决于它的三级结构。

问题 14-4 怎样理解蛋白质的四级结构取决于三级结构和三级结构取决于一级结构?

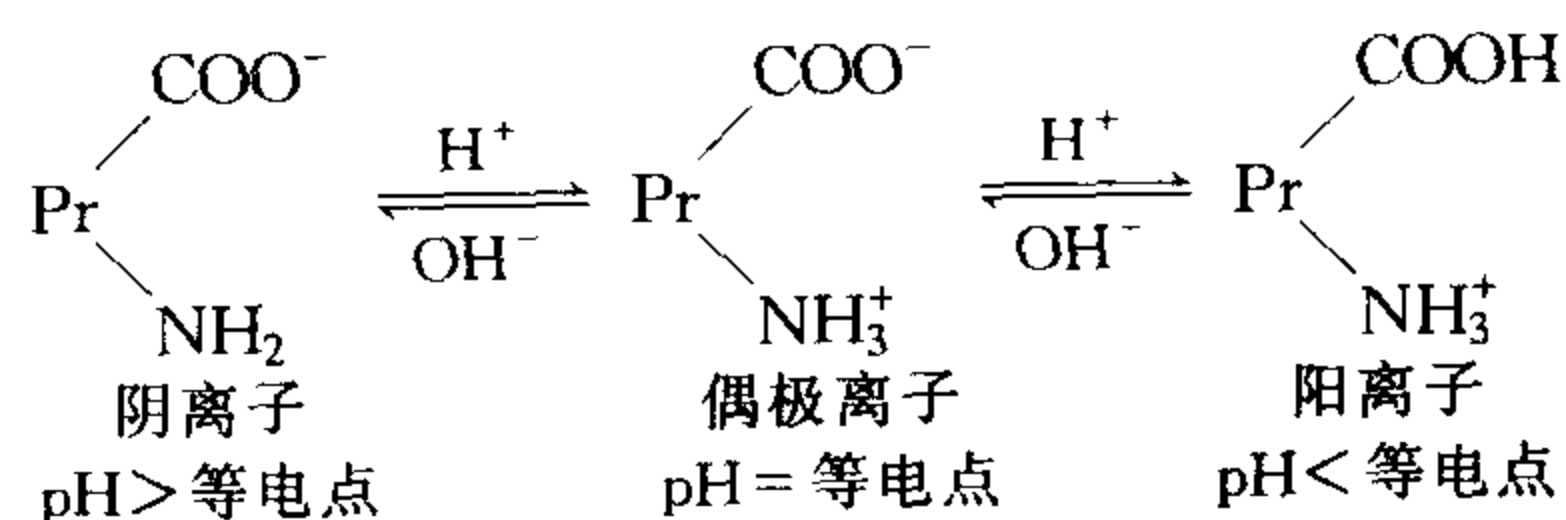
第六节 蛋白质的性质

一、旋光性和光吸收

蛋白质和氨基酸一样也具有旋光性,且旋光方向是左旋的。此外,在紫外光区 280 nm、230 nm 和 210 nm 有三个吸收带,因此,可以利用蛋白质在 280 nm 处的最大吸收强度来测定蛋白质溶液的浓度。

二、两性反应和等电点

由于蛋白质分子中含有游离的羧基和氨基,所以它和氨基酸一样也具有两性反应和等电点,在不同的 pH 溶液中,它以不同的形式存在。其平衡体系如下:



式中,Pr 代表蛋白质分子。蛋白质分子中可以解离的基团除了多肽链两端的游离羧基和氨基以外,还含有许多可解离的基团。由于不同蛋白质所含的可解离基团的数目不同和各种基团的解离能力不同,所以不同蛋白质的等电点不同。调节某一蛋白质溶液的 pH,使蛋白质分子所带正电荷的总数与负电荷的总数相等,此时溶液的 pH 称为该蛋白质的等电点(通常以 pI 表示)。表 14-7 列出了几种蛋白质的等电点。

表 14-7 几种蛋白质的等电点

蛋白质	pI	蛋白质	pI
胃蛋白酶	2.5	麦胶蛋白	6.5
酪蛋白	4.6	血红蛋白	6.7
鸡卵清蛋白	4.9	马肌红蛋白	7.0
胰岛素(多肽)	5.3	麦麸蛋白	7.1
麻仁球蛋白	5.5	核糖核酸酶	9.4
玉米醇溶蛋白	6.2	细胞色素 C	10.8

同氨基酸一样,当溶液的 pH 小于等电点时,蛋白质分子发生碱式解离,以阳离子状态存在;当溶液的 pH 大于等电点时,蛋白质分子发生酸式解离,以阴离子状态存在。在等电点时,蛋白质的溶解度最小。利用此性质可以分离和提纯不同的蛋白质。

由于蛋白质具有两性性质,所以它们在生物体中可以对代谢产生的酸碱物质起缓冲作用。例如,在不同 pH 的体液中蛋白质分子可以以阴离子形式、阳离子形式或两性离子的形式存在。这种缓冲作用对保持生物体液具有一定的酸碱度有重要意义。

三、胶体性质

蛋白质分子的直径一般在 1~100 nm 之间,恰好在胶体粒子的直径范围。因此,蛋白质溶液为胶体溶液,具有胶体溶液的一切性质。例如,具有丁铎尔(Tyndall)现象、布朗(Brown)运动和不能透过半透膜等。维持蛋白质胶体溶液稳定性的因素有两个:

1. 保护性水膜 蛋白质分子表面有许多亲水基,例如,—COOH,—NH₂,

NH₂, —OH 等, 它们能吸引水分子, 使蛋白质胶粒的外围形成一层水膜。因此, 在蛋白质胶粒互相碰撞时不能聚集沉淀。

2. 粒子带同性电荷 蛋白质分子中有许多酸性基团和碱性基团, 所以, 在小于等电点的 pH 环境中它以阳离子状态存在; 大于等电点的 pH 环境中它以阴离子状态存在。当蛋白质分子以阳离子状态或以阴离子状态存在时, 由于蛋白质胶粒外围都带有同性电荷, 它们互相排斥, 故不易聚集沉淀。

因为蛋白质分子不能通过半透膜, 所以, 可以用透析法提纯蛋白质。

四、沉淀作用

在一定条件下, 除去蛋白质外围的水膜和电荷, 蛋白质分子即可沉淀析出, 这就是蛋白质的沉淀作用。蛋白质的沉淀作用可分为可逆沉淀和不可逆沉淀两种。

(一) 可逆沉淀

可逆沉淀是指沉淀出来的蛋白质分子的构象基本上没有变化, 仍然具有原来的生物活性, 当除去沉淀因素以后, 蛋白质沉淀又会重新溶解。例如, 调节蛋白质胶体溶液的 pH, 使其达到该蛋白质的等电点。此时, 蛋白质胶粒由于失去了同性电荷的保护, 就变得不太稳定; 若再加脱水剂, 脱去胶粒外围的水膜, 蛋白质胶粒就会聚集沉淀(图 14-5)。

一般使蛋白质胶体溶液发生可逆沉淀的方法有:

1. 盐析 向蛋白质胶体溶液中加入碱金属或碱土金属的中性盐或硫酸铵等, 由于电解质离子的水化能力比蛋白质强, 可以使蛋白质胶粒脱水; 同时, 电解质离子又可以中和蛋白质胶粒的电荷, 从而使蛋白质胶粒失去了两个稳定因素而聚集沉淀。这就是盐析作用。不同蛋白质盐析时, 需要盐的浓度不同, 所以, 可以利用不同浓度的盐溶液, 对蛋白质的混合溶液进行分段盐析, 从而达到分离蛋白质的目的。

2. 加入水溶性有机溶剂 由于水溶性有机溶剂(如乙醇)与水的亲和力比蛋白质强, 所以可以脱去蛋白质胶粒的水膜, 而使蛋白质溶液的稳定性大大降低。这种沉淀如果时间短, 它是可逆的; 如果时间长, 它就成为不可逆的了。

(二) 不可逆沉淀

不可逆沉淀是指沉淀了的蛋白质, 分子构象发生了变化, 失去了原有的生物活性, 这时即使除去沉淀因素, 蛋白质沉淀也不能重新溶解。使蛋白质胶体溶液发生不可逆沉淀的方法有:

1. 物理因素 蛋白质胶体溶液受到紫外线、X 射线照射或加热等都会发生不可逆沉淀, 这是由于蛋白质分子中某些副键被破坏, 使疏水基露到表面的缘

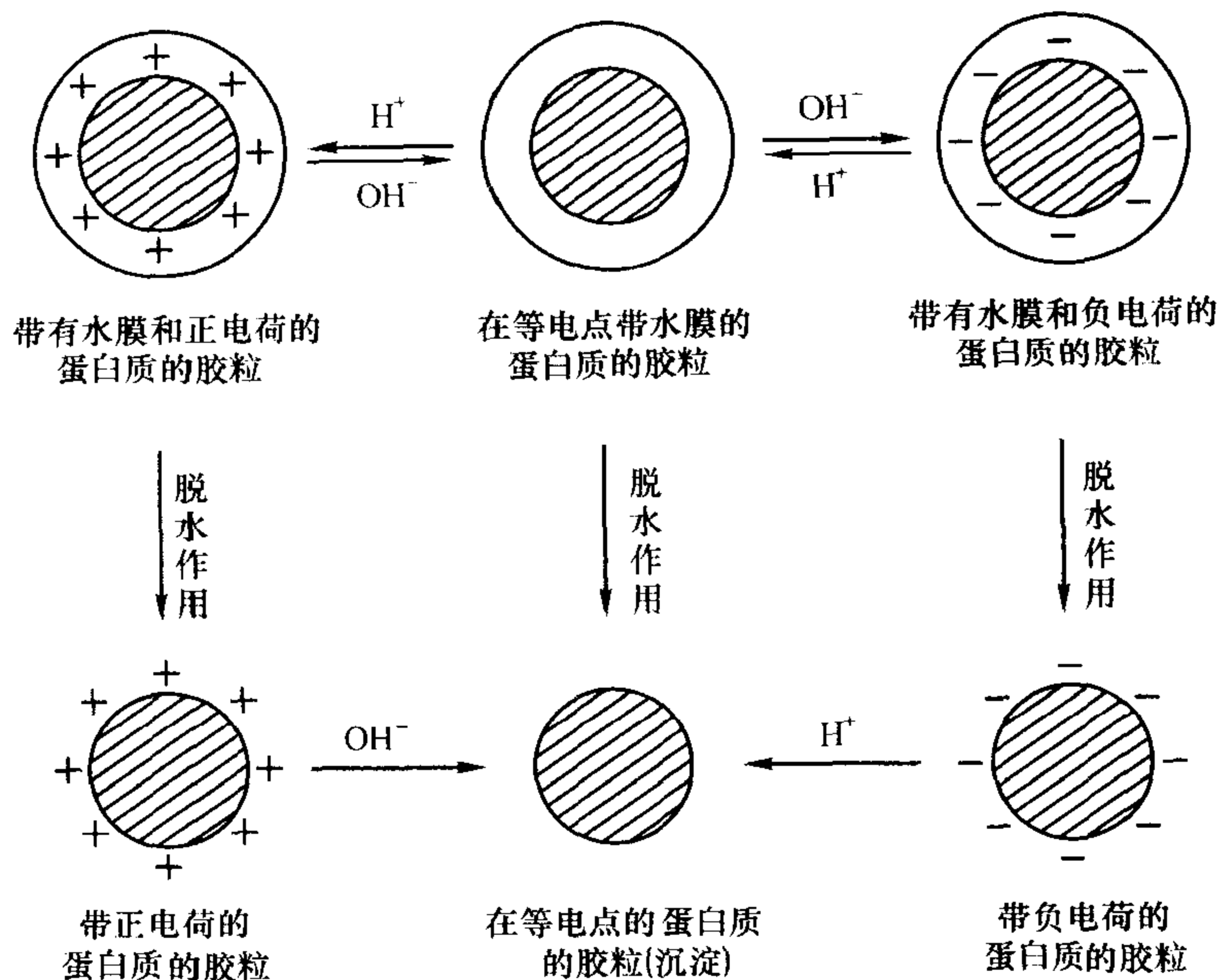
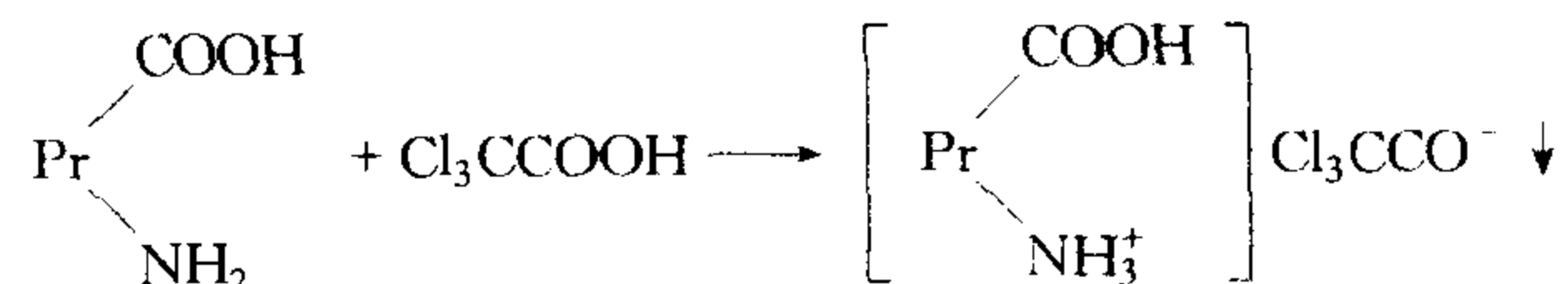


图 14-5 蛋白质胶体溶液沉淀和可逆沉淀示意图

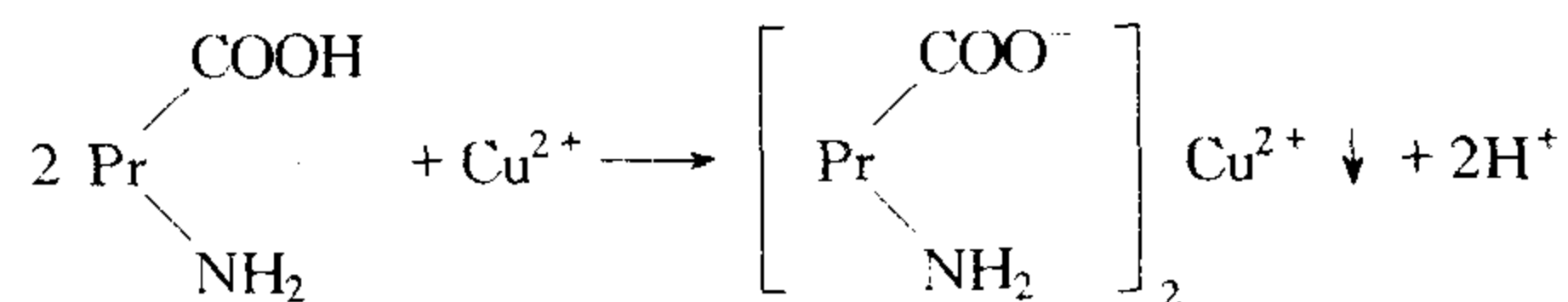
故。这就是生活上用紫外光和加热灭菌的原理。

2. 加入沉淀剂

(1) 生物碱试剂 如果向蛋白质胶体溶液中加入三氯乙酸、苦味酸、单宁酸等生物碱试剂,蛋白质可以和这些试剂结合生成不可逆沉淀。例如:



(2) 重金属盐 蛋白质胶体溶液若遇 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} 等重金属盐,也生成不可逆沉淀。例如:



在碱性溶液中蛋白质呈阴离子状态存在,更容易和 Cu^{2+} 等重金属离子结合,所以在碱性环境中有利于沉淀。

(3) 酸性或碱性染料 酸性染料的阴离子或碱性染料的阳离子都能和蛋白质结合生成不溶性盐沉淀,所以可以用适当的染料对生物体细胞或组织进行染色。

(4) 苯酚或甲醛 蛋白质也可以和苯酚或甲醛作用生成不可逆沉淀,因此,可以用苯酚作灭菌剂,用甲醛水溶液来保存生物标本。

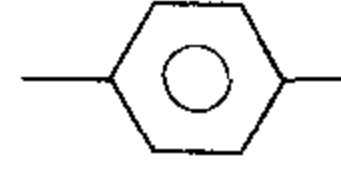
五、变性作用

蛋白质受到以上沉淀反应的各种因素作用以后,不仅表现出沉淀现象,而且它的分子结构、理化性质和生物活性都发生了变化,这种现象称为蛋白质的变性。

(一) 变性的原因

1. 分子中的副键受到破坏,使蛋白质的空间构象发生了变化。
2. 蛋白质的结构发生扭转,使疏水基曝露在分子的表面。
3. 活泼基团,例如, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 等与其它化学试剂发生了反应。

(二) 变性蛋白质与天然蛋白质的区别

1. 物理性质的改变 变性后的蛋白质粘度增高,水中溶解度降低,渗透压和扩散速率降低,不易结晶等。
2. 化学性质的改变 变性蛋白质容易被蛋白酶水解;原来难以检测到的 $-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{SH}$,  $-\text{OH}$ 等变得容易检测了。
3. 生物活性的改变 变性蛋白质失去了原有的生物活性,例如,酶失去了其催化活性,病毒失去了其致病活性,多肽类或蛋白质类激素失去其应有的调节功能等。

(三) 结絮与凝固

蛋白质在某些变性因素作用下,虽然脱去水膜,但还有同性电荷的保护,它仍然能保持胶体溶液状态,此时,如果调节溶液的 pH,使达到蛋白质的等电点,则会生成絮状沉淀,这种现象称为蛋白质的结絮作用。结絮的蛋白质可再溶于强酸或强碱中。但若加热结絮的蛋白质,就会变成不再溶于强酸或强碱的块状固体,这个现象称为凝固。

(四) 可逆变性与不可逆变性

一般蛋白质变性以后都是不可逆的,只有少数蛋白质变性以后,如果除去变性条件,可以部分或全部恢复其性质。例如,结晶胃蛋白酶在 pH 8.5 时变性和失活,但调节 pH 至 2.4 并经 48 h 以后,可部分恢复活性。蛋白质可恢复活性的变性称为可逆变性;反之,则称为不可逆变性。

六、水解反应

蛋白质在稀酸、稀碱或酶的作用下都可以水解成 α -氨基酸,例如,在酶的作用下,蛋白质水解可得到一系列中间产物,最终生成 α -氨基酸。

蛋白质→蛋白胨→蛋白胨→多肽→ α -氨基酸

蛋白质的水解反应,对研究蛋白质的结构以及蛋白质在生物体中的代谢,都具有十分重要的意义。

七、颜色反应

蛋白质可以和多种试剂发生颜色反应,常利用这些颜色反应来鉴别蛋白质,表 14-8 列出了蛋白质的 5 种颜色反应。

表 14-8 蛋白质的重要颜色反应

反应名称	试 剂	颜 色	反应基团	有反应的蛋白质
二缩脲反应	稀碱,稀硫酸铜溶液	粉红~蓝紫	二个以上肽键	各种蛋白质
茚三酮反应	水合茚三酮试剂	蓝紫	游离氨基	有游离氨基的蛋白质
黄蛋白反应	浓硝酸、加热、稀 NaOH	黄~橙黄	苯基	含苯基的蛋白质
米隆反应	米隆试剂、加热	白~砖红	酚基	含酚基的蛋白质
乙醛酸反应	乙醛酸试剂、浓硫酸	紫	吡啶基	含吡啶基的蛋白质

问题 14-5 蛋白质的哪些化学性质与它的胶体性质有关?

问题 14-6 蛋白质的等电点有何重要用途?

III. 核 酸

核酸是核蛋白的辅基,是生物体内又一类结构复杂的高分子化合物。

核酸分为核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)两类。RNA 主要分布在细胞质中,它参与生物体中蛋白质的合成。DNA 主要集中在细胞核的染色体中,线粒体和叶绿体中也有少量存在,它是生物体遗传和繁殖的基本物质。除了病毒之外,动植物体中所有的细胞都同时含有这两种核酸。因此,核酸化学是分子生物学和分子遗传学的基础。

我国科学家在 1979 年合成了酵母丙氨酸 tRNA 的半分子,又于 1981 年全合成出酵母丙氨酸 tRNA,这标志着我国在核酸研究上已达到世界先进水平。

第七节 核酸的组成

一、元素组成

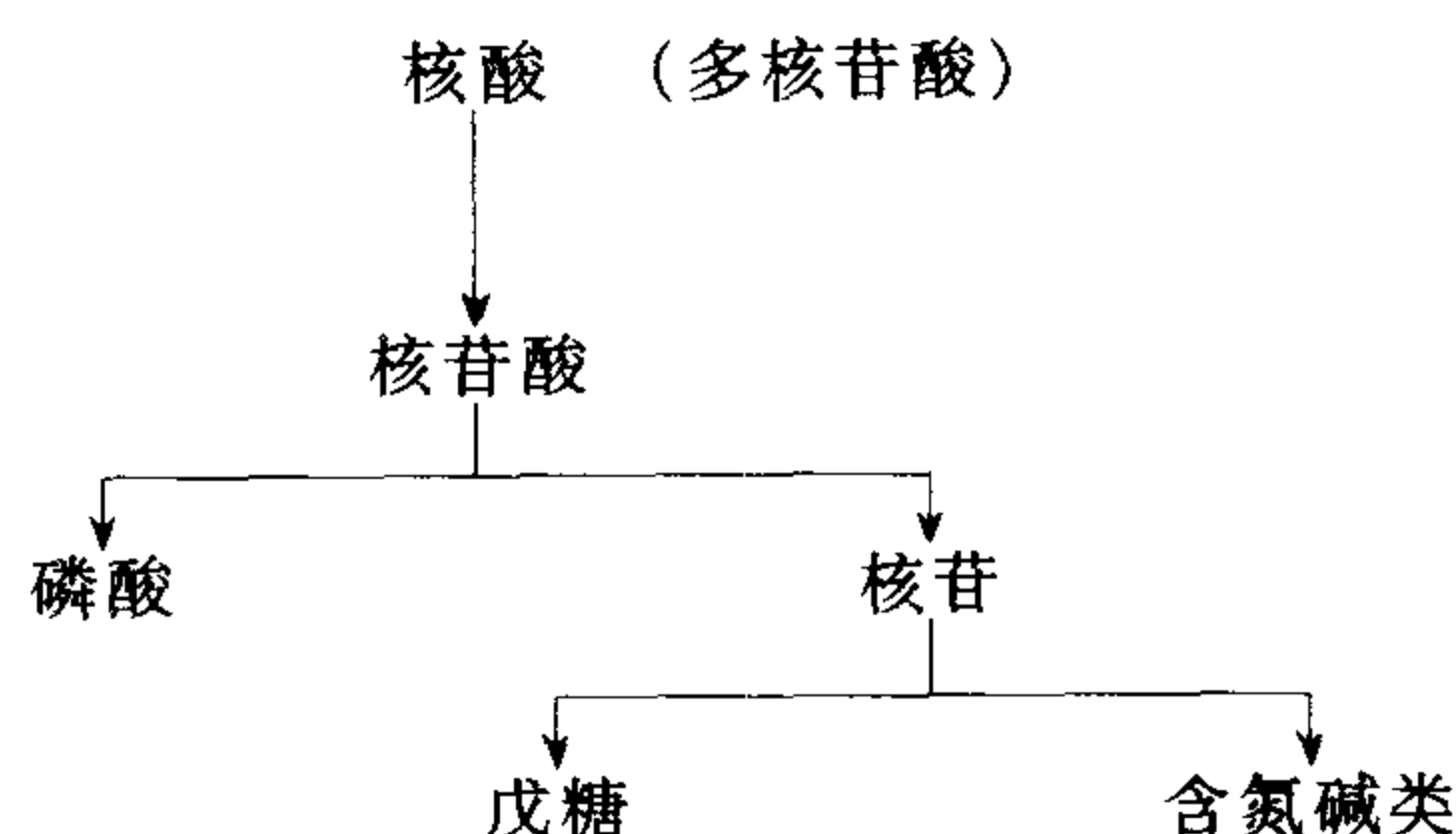
核酸是由 C, H, O, N, P 五种元素组成的,其中磷的含量在来源不同的核酸

中变化不大,约为核酸总量的 9.5%,即磷和核酸之间的转换系数为 10.5。因此,我们可以通过测定磷的含量推算出核酸的含量:

$$w_{\text{粗核酸}} = w_{\text{磷}} \times 10.5$$

二、核酸水解的各种产物

在酸或碱的作用下,核酸水解生成核苷酸,说明核酸是由核苷酸聚合而成的多核苷酸。核苷酸进一步水解生成核苷和磷酸。核苷继续水解,最后得到戊糖和含氮碱类。其水解过程如下:



RNA 和 DNA 除了结构上的差异外,在组成的基本单位戊糖和含氮碱上也存在着差异。表 14-9 列出了 RNA 和 DNA 的化学组成。

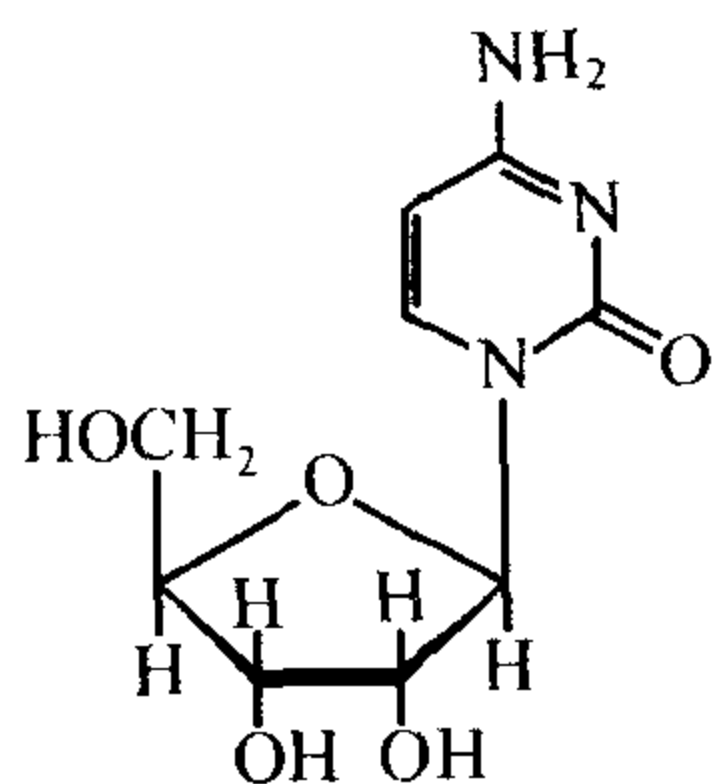
表 14-9 RNA 和 DNA 的化学组成

类 别		RNA	DNA
戊 糖		β -D-核糖	β -D-2-脱氧核糖
含氮碱	嘧啶碱	胞嘧啶(C)、尿嘧啶(U)	胞嘧啶(C)、胸腺嘧啶(T)
	嘌呤碱	腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)	腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)
磷 酸		磷 酸	磷 酸

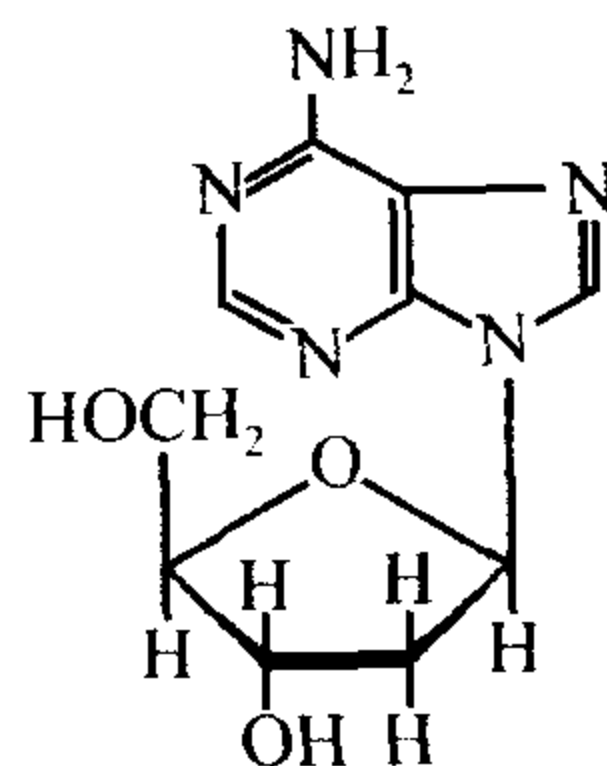
三、核苷和核苷酸

核苷是由 D-核糖或者 D-2-脱氧核糖同含氮碱缩合而成的一种糖苷。其中,戊糖以其 1 位上的 β -羟基与嘧啶碱基 1 位氮上或嘌呤碱基 9 位氮上的氢原子脱水而形成的 β -糖苷键。

核苷分为核糖核苷和脱氧核糖核苷两类。核糖核苷有四种:胞苷(C)、尿苷(U)、腺苷(A)和鸟苷(G)。脱氧核糖核苷也有四种:脱氧胞苷(dC)、脱氧胸腺苷(dT)、脱氧腺苷(dA)和脱氧鸟苷(dG)。下面是胞苷和脱氧腺苷的结构:



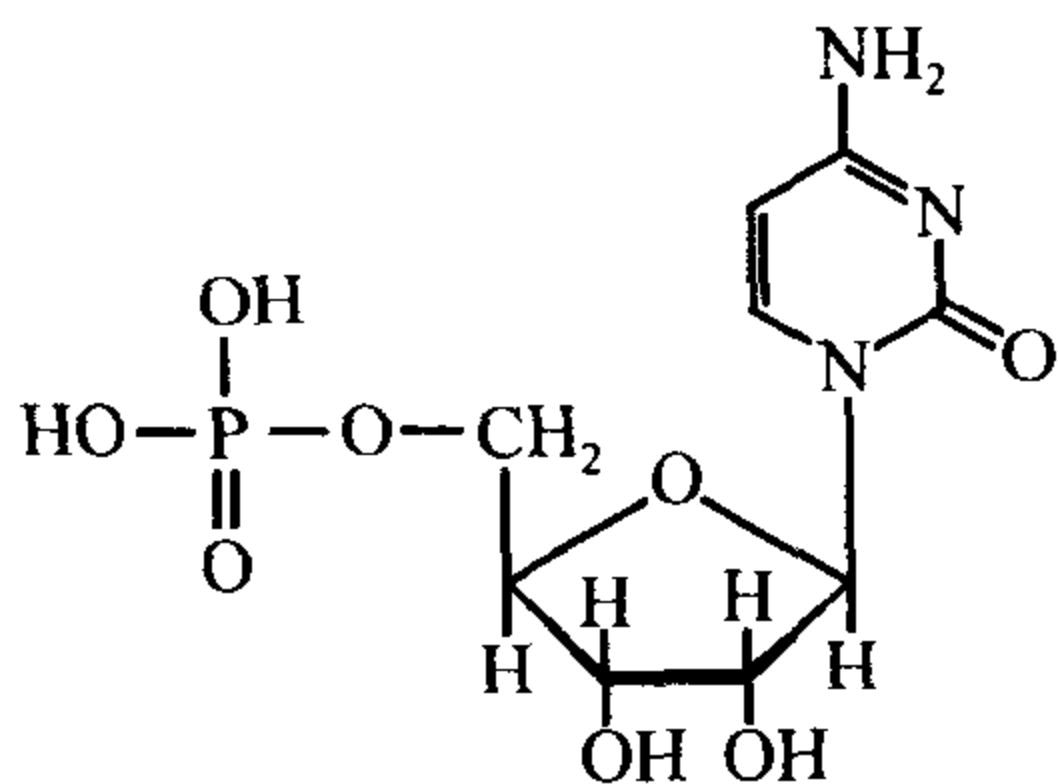
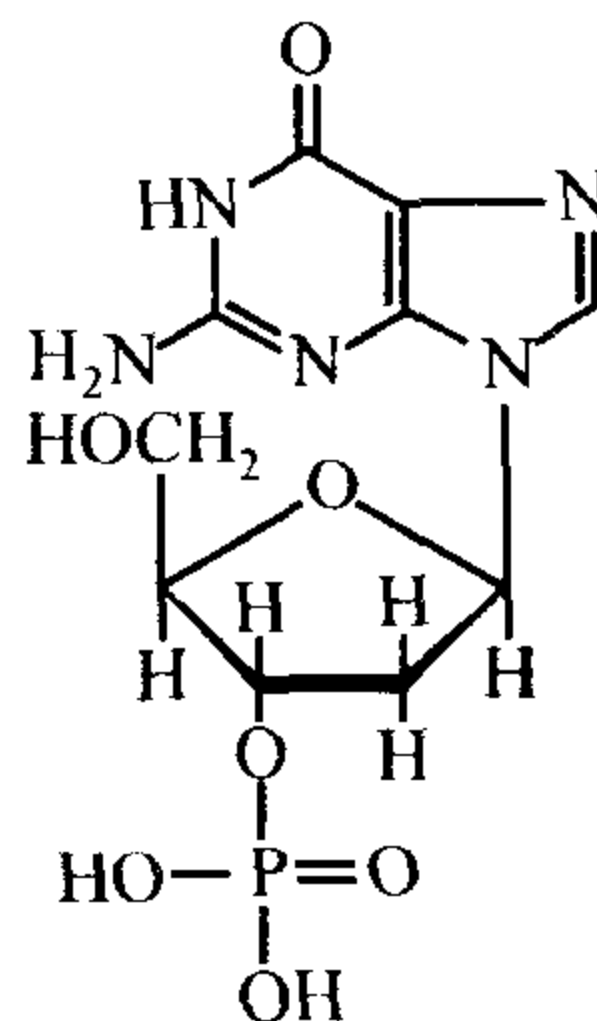
胞嘧啶核苷(胞苷)



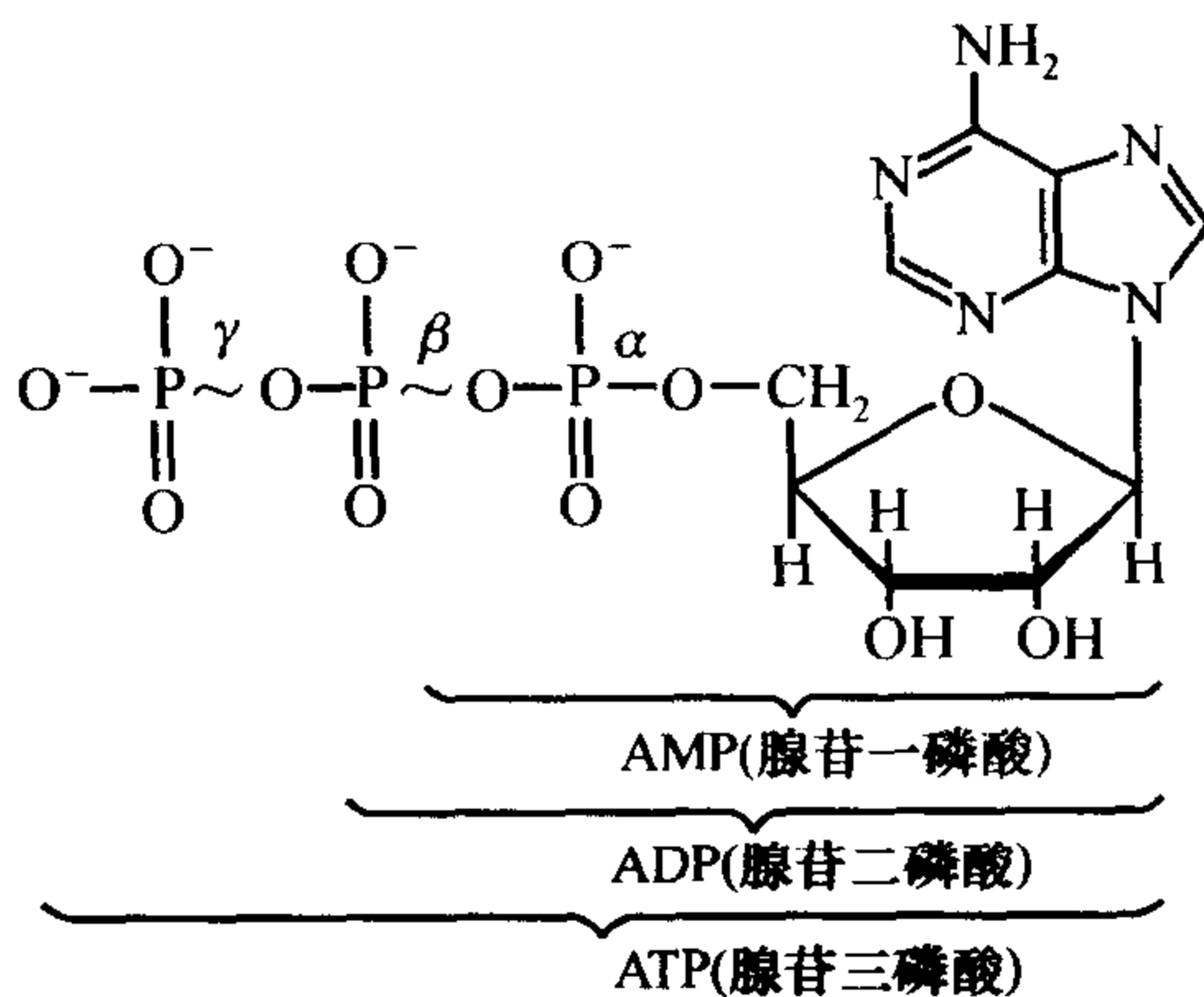
腺嘌呤脱氧核苷(脱氧腺苷)

核苷与磷酸脱水生成核苷酸(又称单核苷酸),所以核苷酸实际上是核苷的磷酸酯。磷酸酯化的位置一般是在戊糖的第3位和第5位,但核糖也可以用第2位的羟基同磷酸酯化,例如,2'-胞嘧啶核苷酸。

核苷酸也分为核糖核苷酸和脱氧核糖核苷酸两类。例如:

5'-胞嘧啶核苷酸(5'-CMP)
或胞苷-5'-磷酸3'-鸟嘌呤脱氧核苷酸(3'-dGMP)
或脱氧鸟苷-3'-磷酸

生物体中游离存在的单核苷酸大都是5'-核苷酸。此外,还有不少游离的多磷酸核苷酸,它们对体内能量的代谢起着重要作用。例如:



AMP 是腺苷一磷酸,ADP 是腺苷二磷酸,ATP 是腺苷三磷酸。从上式可以看出,在 ATP 中腺苷连接了三个磷酸残基,其中有两个高能磷酸酯键(以“~”表示)。每个高能磷酸酯键水解时放出的能量为 30.5 kJ/mol ,而普通磷酸酯键水解时只能放出 8.4 kJ/mol 。生物体进行生命活动所需要的能量就是由 ATP 和 ADP 中的高能磷酸酯键提供的。因此,它们在生物体的新陈代谢中具有十分重要的意义。生物体中的多磷酸核苷酸除了上例以外,还有鸟苷二磷酸(GDP),鸟苷三磷酸(GTP),胞苷二磷酸(CDP),胞苷三磷酸(CTP)等。

四、多核苷酸

多核苷酸就是常说的核酸。它是由许多相同或不同的单核苷酸通过磷酸与戊糖上的羟基缩合而组成的长链状高分子化合物。脱氧核糖核酸(DNA)链的片段如图 14-6 所示。从 DNA 链的结构可以看出,每两个核苷之间都是用一分子磷酸分别与它们核糖上 3'位和 5'位的羟基形成磷酸二酯键而连接起来的。

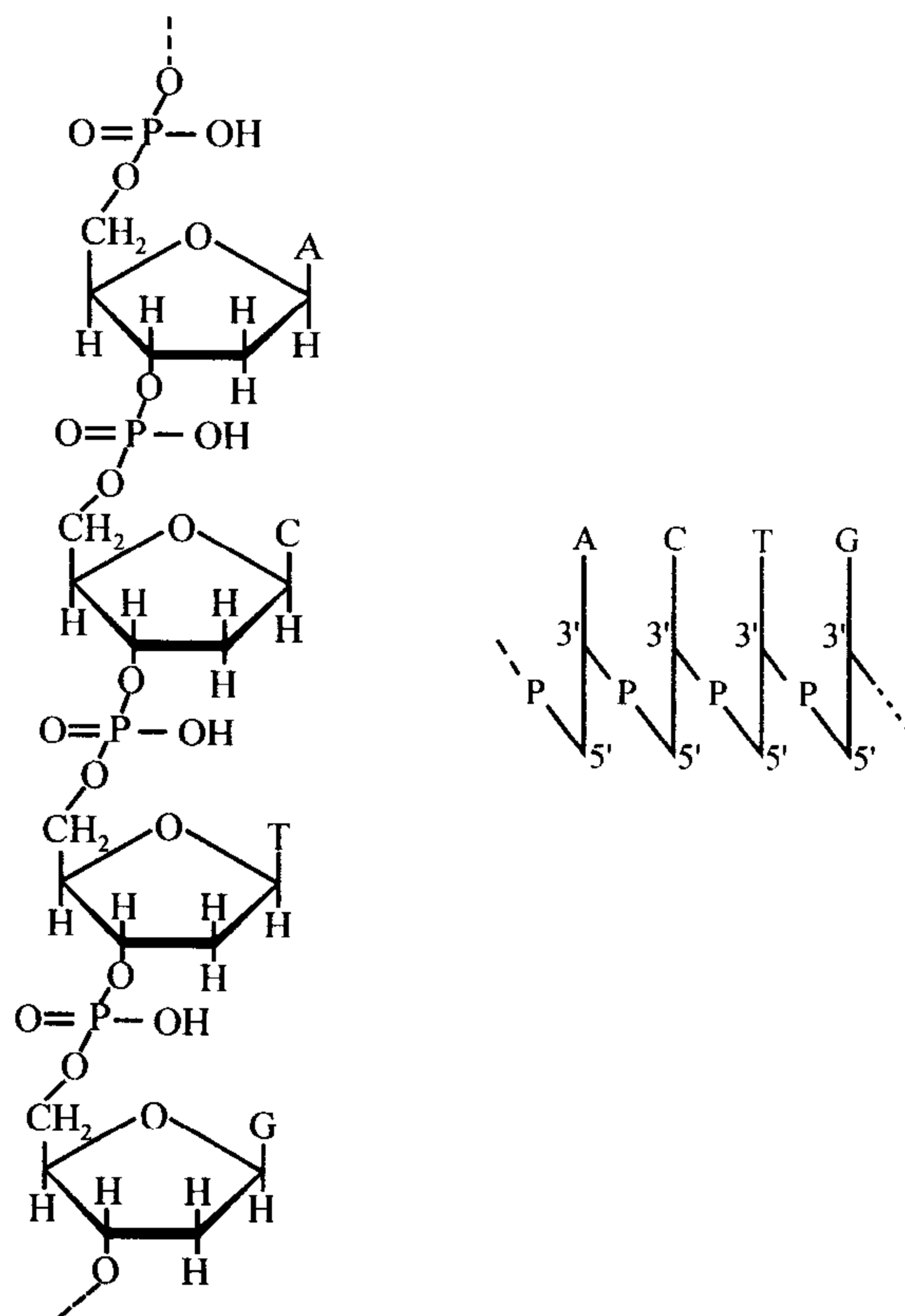


图 14-6 DNA 一级结构片段示意图

第八节 核酸的性质

一、物理性质

DNA 为白色纤维状固体, RNA 为白色粉状固体。它们都微溶于水, 水溶液具有一定的粘度, 且 DNA 溶液的粘度大于 RNA 溶液。水溶液显酸性并具有胶体溶液的性质。它们难溶于乙醇、乙醚和三氯乙酸等溶剂, 易溶于 2-甲氧基乙醇。由于核酸在 260 nm 左右都有最大吸收, 所以可以利用紫外分光光度法对它们进行定量测定。

二、变性作用

核酸的变性是指在外来因素影响下, 核酸分子中的空间结构遭到破坏, 从而导致生物活性丧失的现象。变性过程中核苷酸之间的共价键不变。变性后的核酸粘度降低, 比旋光度下降。能够引起核酸变性的因素很多, 例如, 加热, 加酸或碱, 加乙醇或丙酮等有机溶剂以及加尿素、酰胺等化学试剂都能引起核酸变性。

三、降解作用

酸、碱和酶都能促进核酸降解。在碱性条件下, DNA 较稳定, RNA 则可水解生成单核苷酸或核苷。由于糖苷键对酸不稳定, 所以在酸性条件下 RNA 和 DNA 都可以被水解而生成碱基、戊糖、磷酸与单核苷酸的混合物。常用的酸有 1 mol/L HCl、98% 的甲酸或 12 mol/L HClO₄ 等。

四、颜色反应

核酸的颜色反应主要是由核酸中的戊糖和磷酸引起的。

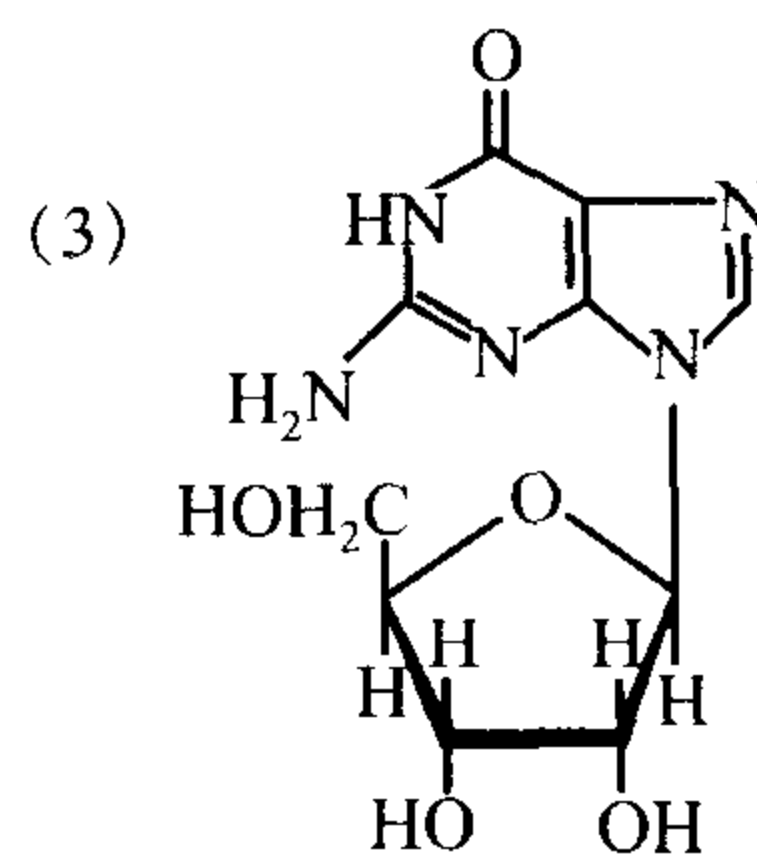
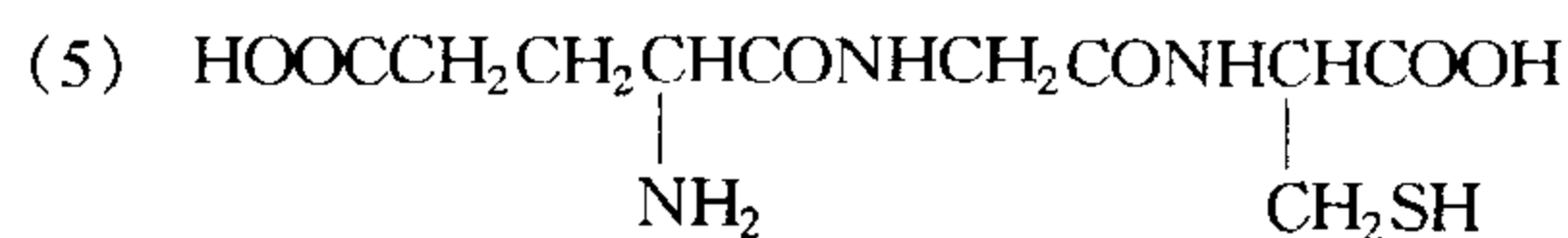
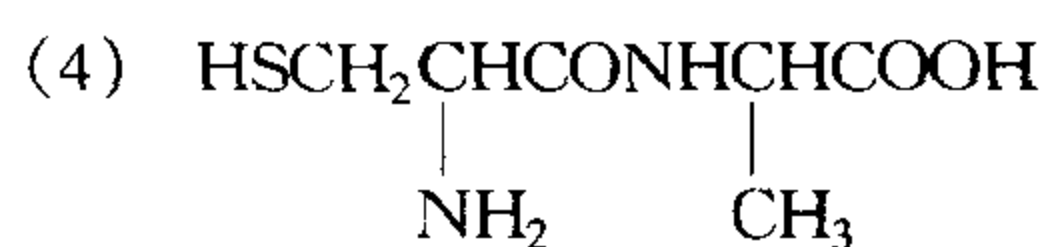
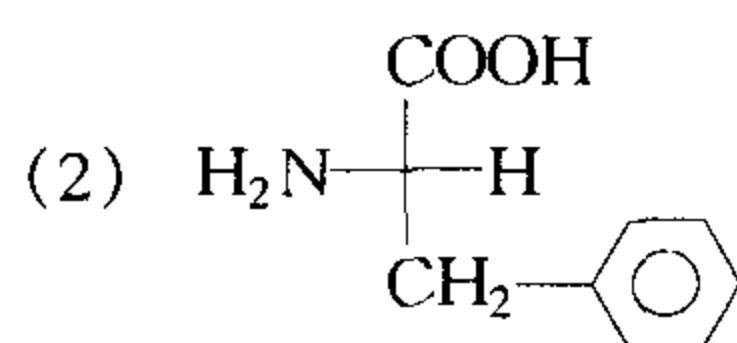
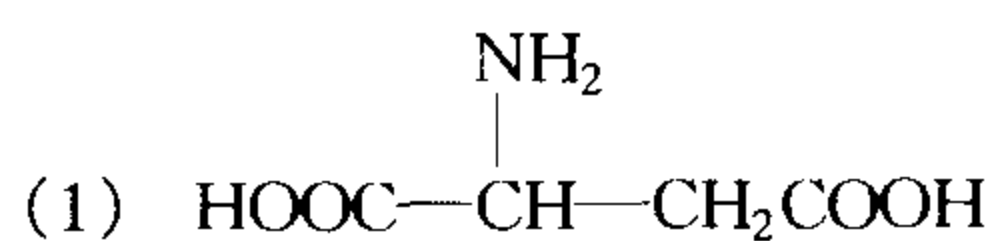
1. 在强酸中水解核酸有磷酸生成, 故加入钼酸铵试剂和还原剂(抗坏血酸、氯化亚锡等)时, 生成钼蓝。它在 660 nm 处有最大吸收, 可经分光光度法测定磷的含量, 然后, 根据 DNA(含糖 9.9%) 和 RNA(含糖 9.4%) 中含磷百分比推算出核酸的含量。

2. RNA 与盐酸共热, 水解生成的戊糖转变成糠醛, 然后在 FeCl₃ 催化下, 用地衣酚(又名苔黑粉, 即 5-甲基-1,3-苯二酚)与糠醛反应生成鲜绿色物质。它在 670 nm 处有最大吸收, 可用分光光度法定量测定 RNA。

DNA 在酸性溶液中与二苯胺共热, 水解得到脱氧核糖并转变为 ω -羟基- γ -酮戊酸, 它与二苯胺反应生成蓝色化合物, 在 595 nm 处有最大吸收, 可用分光光度法定量测定 DNA。

习 题

1. 命名下列化合物:

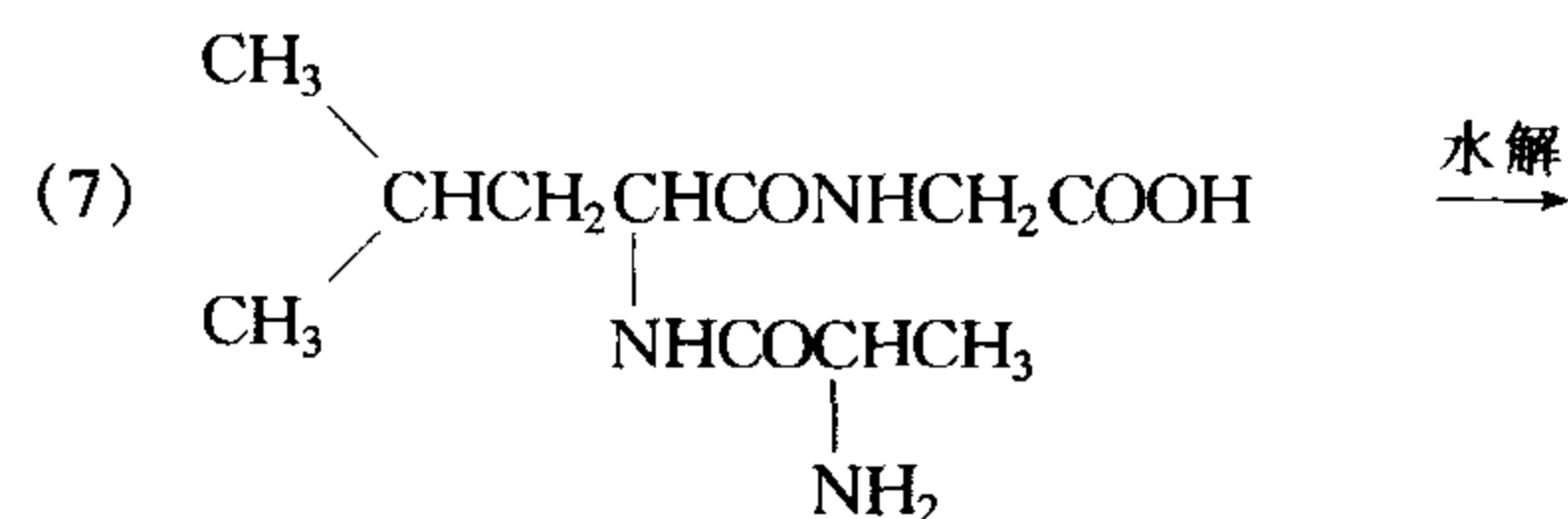
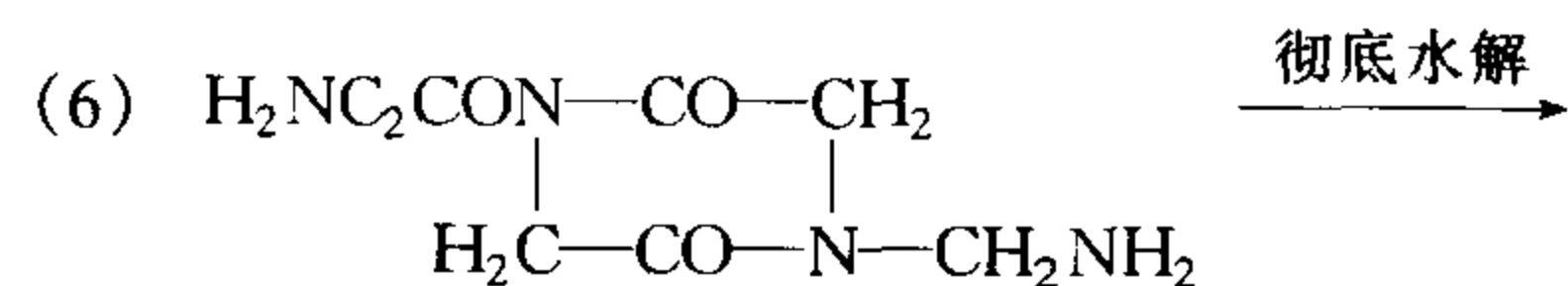
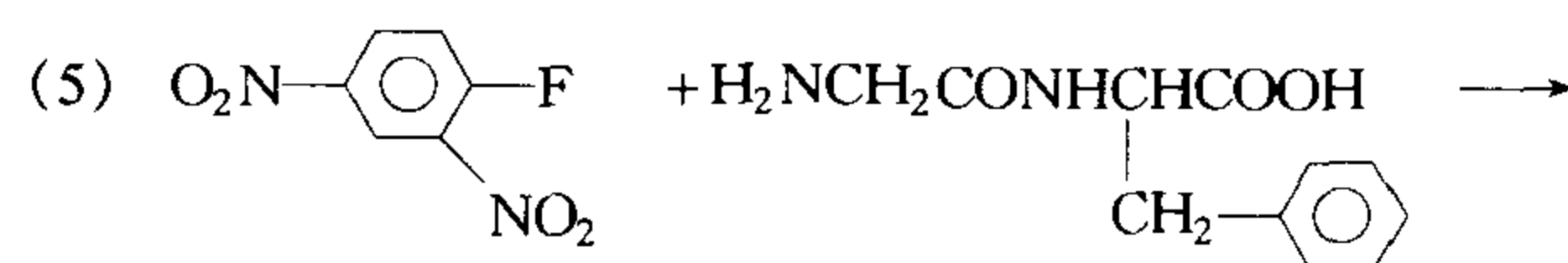
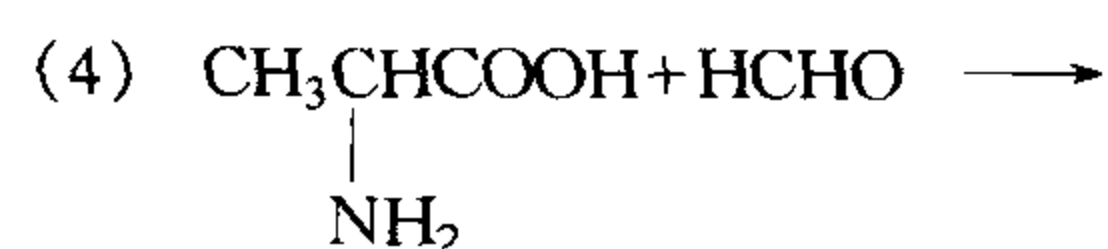
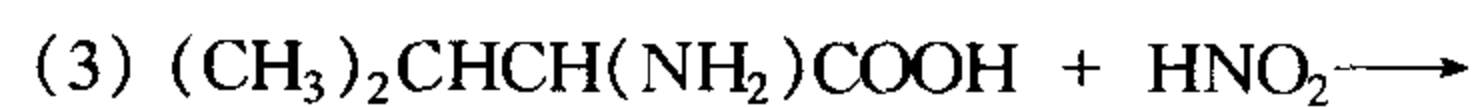
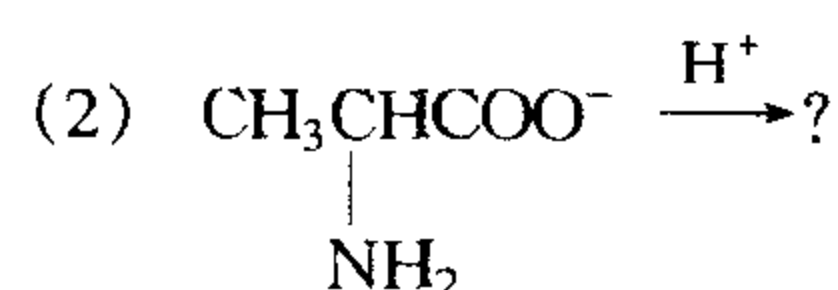
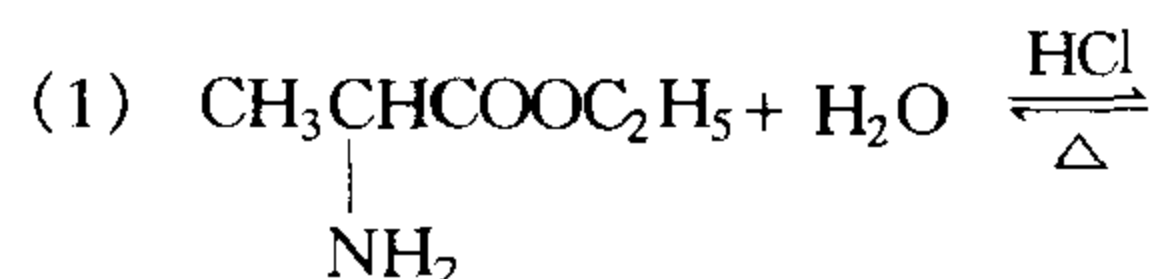


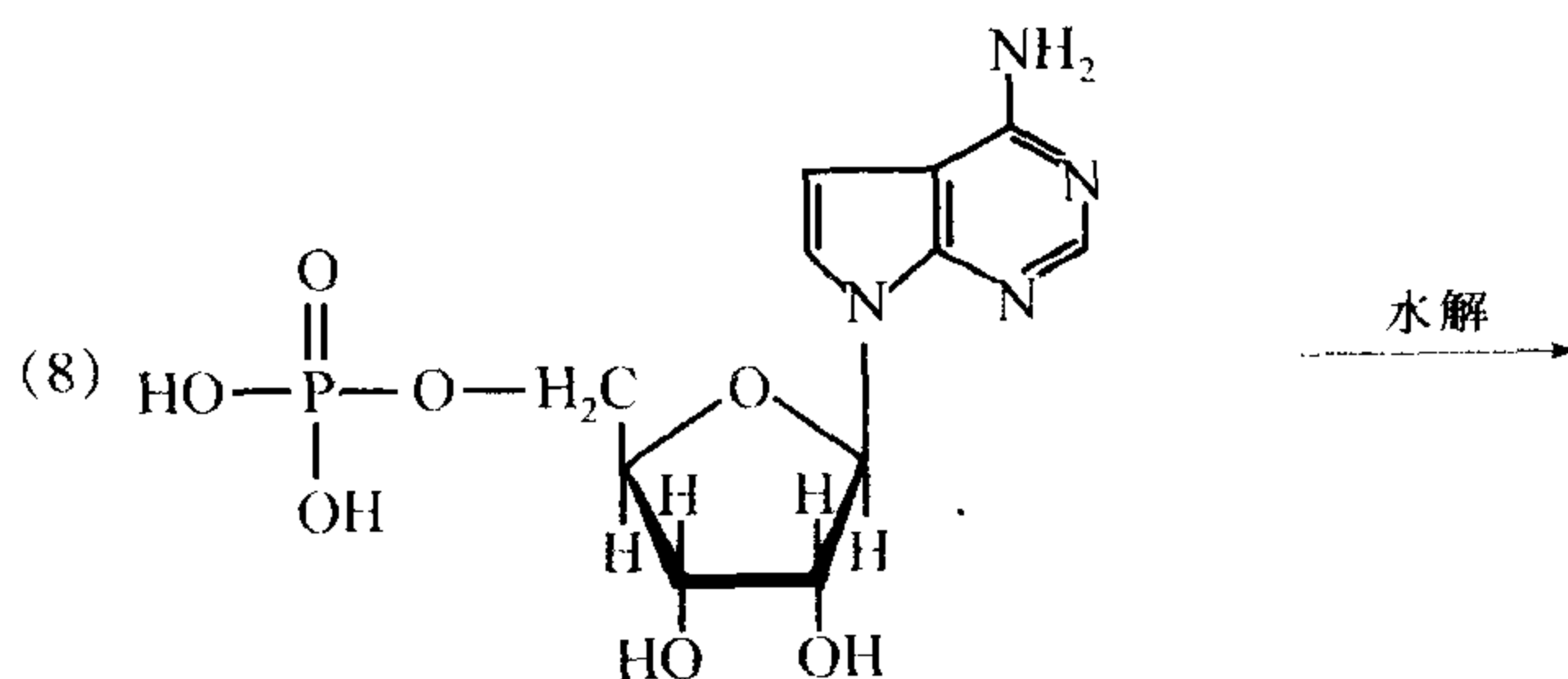
2. 写出下列化合物的结构式:

(1) 胞嘧啶 (2) 甘氨酸苯丙氨酸 (3) 腺嘌呤脱氧核苷 (4) 甘丙半胱三肽

(5) 半胱氨酸 (6) 5'-鸟嘌呤核苷酸 (7) GTP (8) CDP

3. 完成下列反应式:





4. 写出在下列 pH 介质中各氨基酸的主要存在形式:

- (1) 在 pH 为 8 时的苯丙氨酸 (2) 在 pH 为 10 时的赖氨酸
(3) 在 pH 为 3 时的谷氨酸 (4) 在 pH 为 4 时的酪氨酸

5. 将酪氨酸、苏氨酸和丙氨酸置于电泳仪中,电泳仪中装有 pH 为 6.00 的缓冲液。问通电后,这三种氨基酸的移动情况如何?

6. 一个三肽水解后,得到产物有丙氨酸、亮氨酸、甘氨酸、甘氨酸丙氨酸、丙氨酸亮氨酸,写出该三肽的结构式。

7. 某化合物(A),其分子式为 $C_7H_{13}O_4N_3$,在 HCHO 存在下,1 mol (A)消耗 1 mol NaOH,(A)与亚硝酸反应放出 1 mol N_2 ,并生成(B) $C_7H_{12}O_5N_2$, (B)与稀 NaOH 煮沸后,得到一分子乳酸和二分子甘氨酸,试推导出(A)和(B)的结构式。

8. 用简单的化学方法鉴别下列化合物:

- (1) 二肽 葡萄糖 蛋白质 (2) 三肽 半胱氨酸 淀粉
(3) 酪氨酸 丙氨酸 三肽

9. 某肽(A)100 g 完全水解生成如下数量的氨基酸:甘氨酸 3.0 g,丙氨酸 0.9 g,酪氨酸 3.7 g,脯氨酸 6.9 g,丝氨酸 7.3 g,精氨酸 86.0 g

(1) 确定肽(A)中各种氨基酸组分的相对比例 (2) 肽(A)的相对分子质量最少是多少?

10. 用凯式定氮法分析 2 g 蛋白质样品得到氮为 0.1 g,求此样品中粗蛋白的含量?

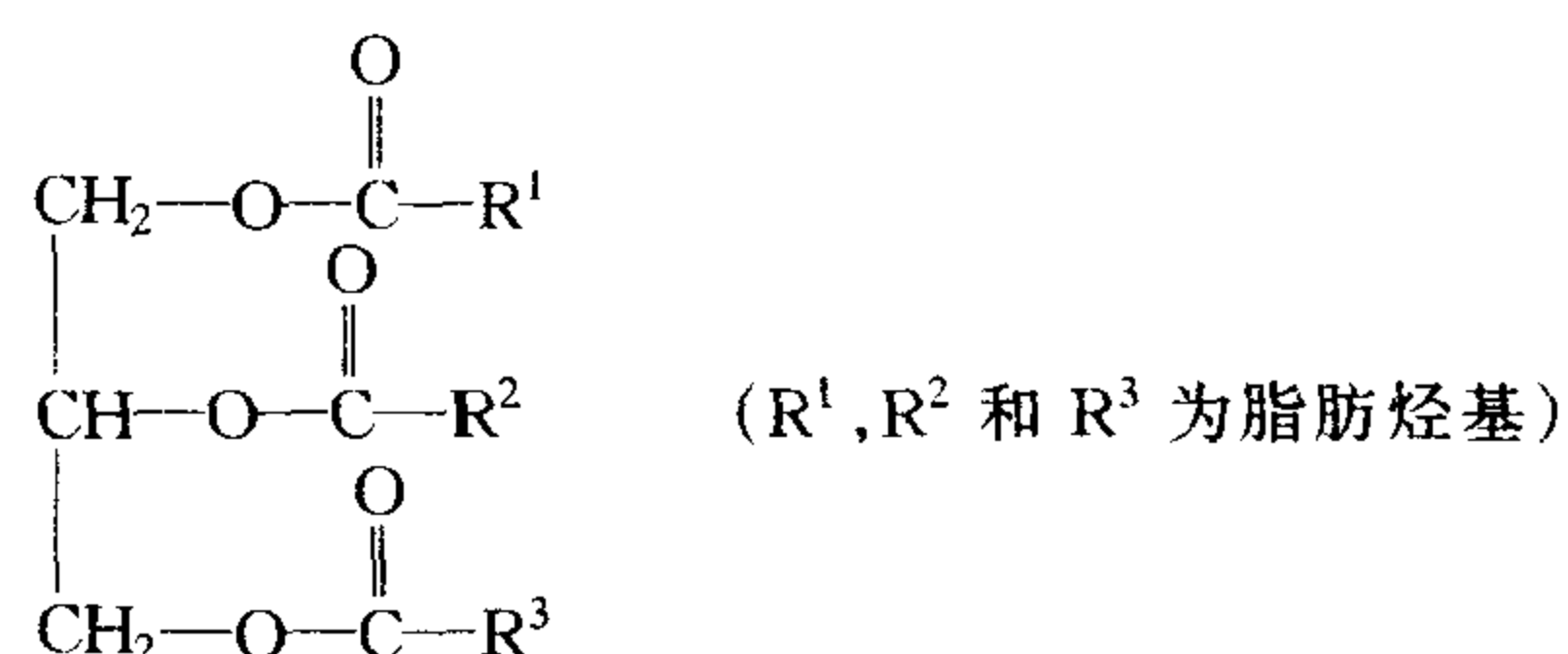
第十五章 油脂和类脂化合物

油脂和类脂化合物广泛存在于生物体内,它们是维持生命活动不可缺少的物质。油脂是指植物油和动物脂肪,例如,菜油、花生油、牛油和猪油等。类脂化合物通常是指磷脂、蜡和甾族化合物等。虽然它们在化学组成和结构上同油脂有较大的差别,但由于它们在某些物理性质上类似于脂肪,且往往同油脂一起共存于生物体内,因此把它们称做类脂化合物。

I. 油 脂

第一节 油脂的结构和组成

从化学结构上看,油脂是甘油同高级脂肪酸生成的三酸甘油酯:



组成三酸甘油酯的脂肪酸有饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。绝大多数脂肪酸是含偶数碳原子的直链羧酸,支链、环链、链上带有羟基的脂肪酸以及奇数碳原子的脂肪酸是极少见的。油脂中常见的饱和脂肪酸列于表 15-1 中。

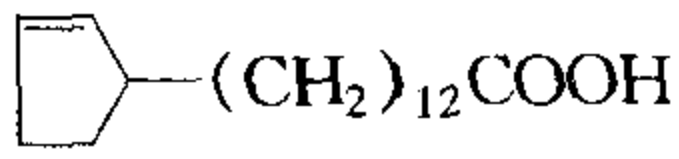
表 15-1 油脂中常见的饱和脂肪酸

俗 名	系统命名	结 构 式	熔点/℃	分 布
羊蜡酸	癸 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	32	椰子油、奶油
月桂酸	十二碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44	鲸蜡、椰子油
肉豆蔻酸	十四碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	58	肉豆蔻油
软脂酸	十六碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63	动、植物油脂
硬脂酸	十八碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	71.2	动、植物油脂
花生酸	二十碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	77	花生油
山萼酸	二十二碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	80	山萼油
掬焦酸	二十四碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	87.5	花生油

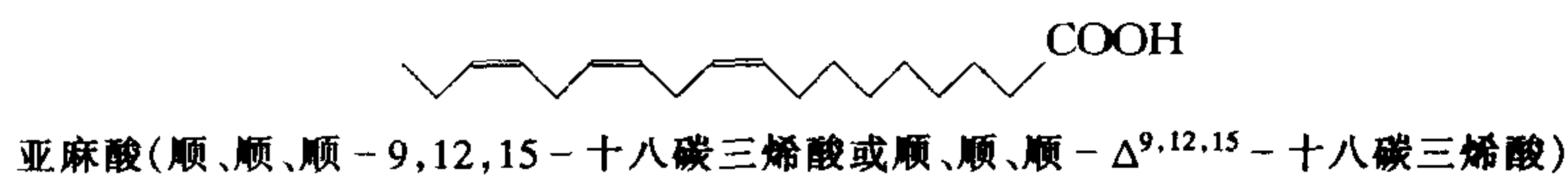
组成油脂的饱和脂肪酸中,软脂酸分布最广,它几乎存在于所有的油脂中,其次是硬脂酸、月桂酸和肉豆蔻酸;低于十二个碳原子的脂肪酸较少见,高于十八个碳原子的脂肪酸分布虽广,但含量较少。

油脂中常见的不饱和脂肪酸列于表 15-2 中。

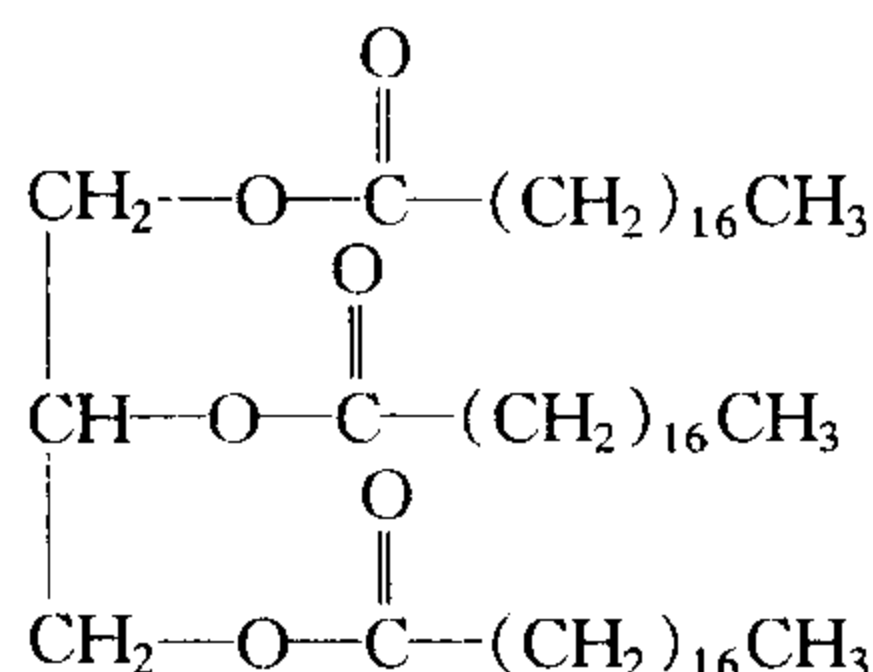
表 15-2 油脂中常见的不饱和脂肪酸

俗 名	系统命名	结 构 式	熔点/℃	分 布
鳕 酸	9-十六碳烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0.5	—
油 酸	9-十八碳烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16.3	动、植 物 油
亚油酸	9,12-十八 碳二烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-5	植物油
亚麻酸	9,12,15-十八 碳三烯酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-11.3	亚麻仁油
桐油酸	9,11,13-十八 碳三烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	49	桐油
蓖麻醇 酸	12-羟基-9- 十八碳烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	5.5	蓖麻油
鳕模酸	13-(2-环戊 烯)十三碳酸	 $(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	68.5	—
花生四 烯酸	5,8,11,14- 二十碳四烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-49.5	卵磷脂
芥 酸	13-二十二碳 烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	33.5	菜油

组成油脂的不饱和脂肪酸中,以油酸、亚油酸、亚麻酸等十六个和十八个碳的烯酸分布最广。不饱和酸中的亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸是哺乳动物自己不能合成而必须从食物中摄取的,所以称为必需脂肪酸。天然不饱和脂肪酸绝大多数是顺式构型,例如:

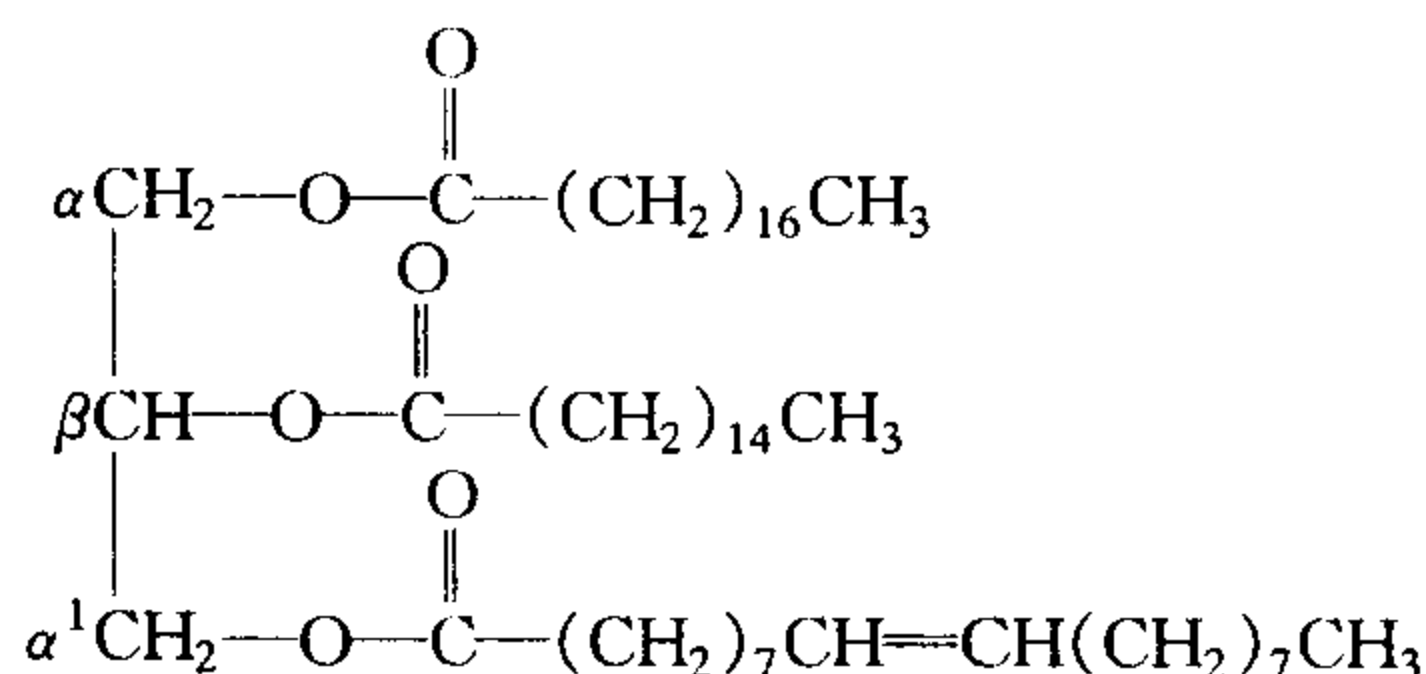


不饱和脂肪酸命名时,可以用希腊字母“ Δ ”代表双键,将双键位置的编号写在“ Δ ”的右上角,如第一例为顺- Δ^9 -十八碳烯酸(“ Δ ”读作 delta)。组成三酸甘油酯的三个脂肪酸,可以是相同的,也可以是不同的,如果三个脂肪酸是相同的,则称为单纯甘油酯。例如:



(三) 硬脂酸甘油酯或甘油(三)硬脂酸酯

如果三个脂肪酸是不同的,则称为混合甘油酯。例如:



α -硬脂酸- β -软脂酸- α^1 -油酸甘油酯

或 2-软脂酸-3-油酸-1-硬脂酸甘油酯

天然油脂中的甘油酯,绝大多数是多种混合甘油酯的混合物。

问题 15-1 举例说明甘油酯是否可能有旋光性?

第二节 油脂的构性相关分析

从油脂的结构式可以看出,它的官能团是酯基,因此,油脂的主要化学性质是由酯基决定的。酯基最重要的反应就是水解反应,所以在酸、碱或酶的催化下,油脂都能发生水解反应生成丙三醇(甘油)和三分子脂肪酸(C—O 键断裂)。如果形成油脂的脂肪酸是不饱和的,它的烃基中的双键能像烯烃一样发生加成反应,例如,它可以加氢和加卤素等。若烃基中含有多个双键,特别是含有共轭多烯结构的不饱和油脂很容易发生聚合反应。例如,在氧存在下,不饱和油脂由于其脂肪酸烃基的相互聚合反应,而发生所谓干化作用(π 键断裂)。此外,不饱和油脂烃基上的双键也可以发生氧化反应,生成小分子醛或羧酸(C=C 双键

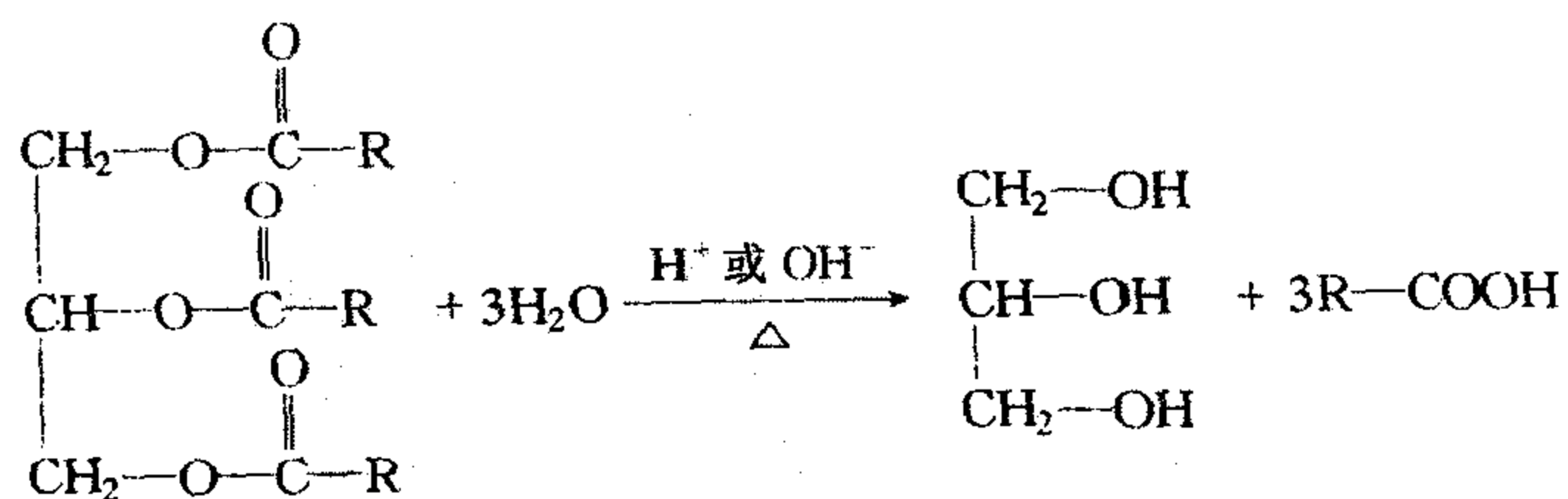
断裂)。同时,在潮湿的空气中,双键的活泼烯丙位也可以发生氧化分解反应,生成小分子的醛或酸,而饱和油脂中的 β 位由于受酯基的影响氢原子变得较活泼,所以它能在微生物的作用下发生 β 位氧化反应,生成 β -酮酸,进而分解成酮等小分子的化合物(C—H键和C—C键断裂)。

在不饱和油脂中,由于构成油脂的不饱和脂肪酸烃基中的双键绝大多数是顺式构型,致使油脂分子在空间占有较大的体积,分子之间不能紧密排列,分子间范德华力较小,所以在组成中含不饱和脂肪酸较多的油脂在室温下为液体,常称作油。含饱和脂肪酸较多的油脂,由于构成油脂的饱和脂肪酸的烃基中各相邻碳原子都以对位交叉式的优势构象排列,即烃基呈锯齿状,所以分子间能较紧密靠近,范德华力较大,因此,在组成中含饱和脂肪酸较多的油脂在室温下呈半固态或固态,常称为“脂肪”。

综上解析,油脂的主要化学反应归纳如下。

油脂的主要化学反应

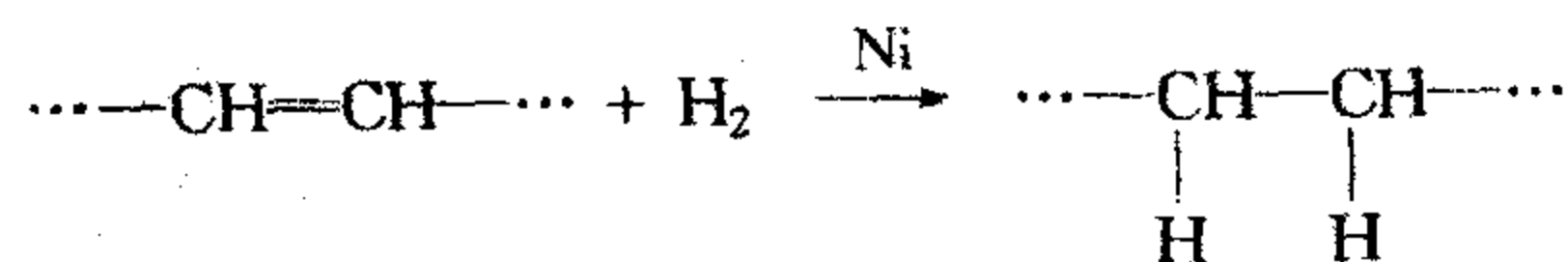
一、官能团的反应——水解(酰氧键断裂)



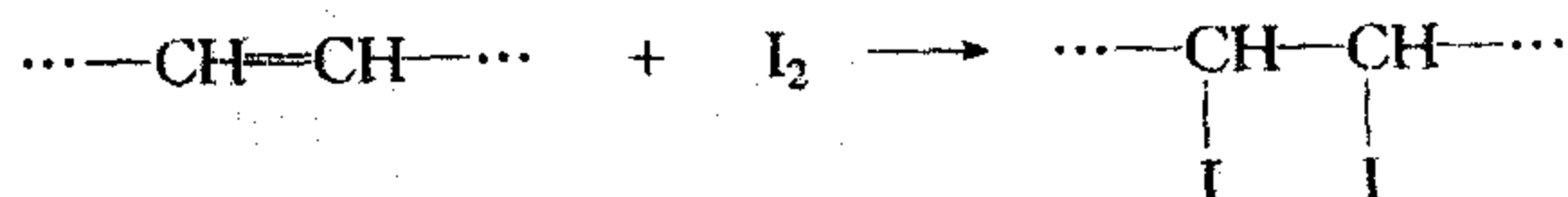
二、烃基的反应(π 键断裂或C=C双键断裂或C—H键和C—C键断裂)

(一) 加成反应

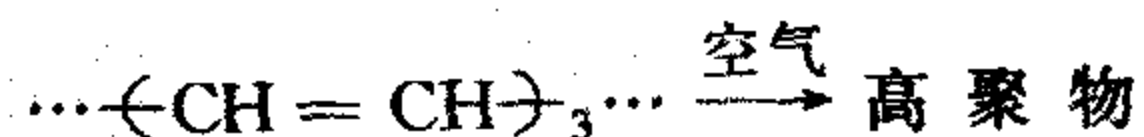
1. 加氢



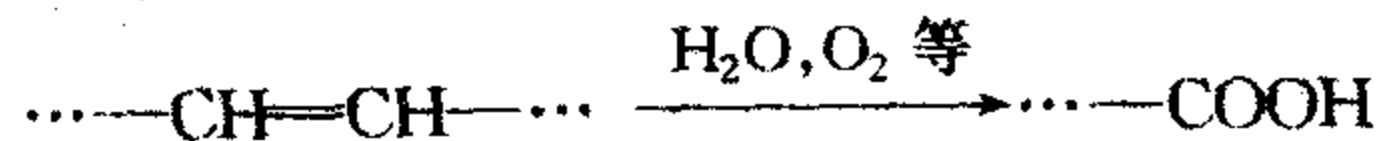
2. 加碘



(二) 干性作用



(三) 酸败作用



第三节 油脂的性质

一、物理性质

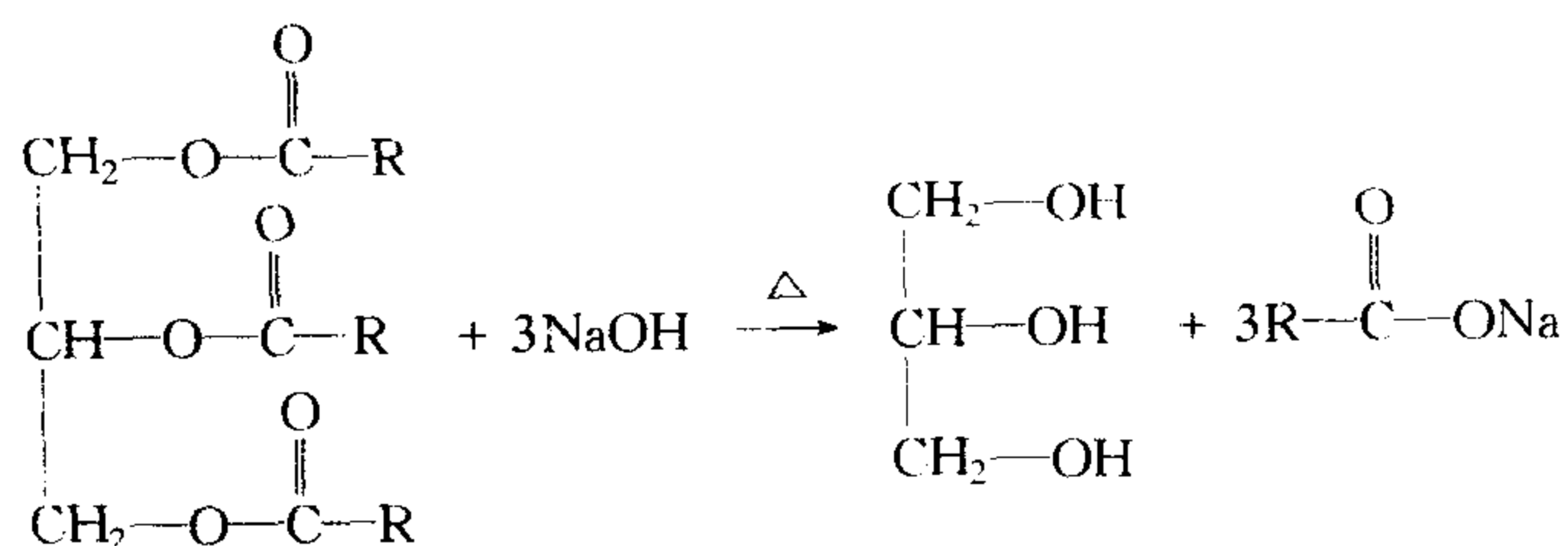
纯净的油脂是无色、无味和无臭的液体或固体。由于天然油脂都是混合物，因此，它们具有不同的颜色和气味，没有恒定的沸点和熔点。

油脂的相对密度都小于 1，不溶于水，而易溶于乙醚、石油醚、氯仿、丙酮、苯及热乙醇中，因此，测定生物样品中油脂的含量时，常常用乙醚从样品中萃取油脂。

二、化学性质

(一) 官能团的反应——水解

油脂在酸、碱或酶的作用下可以发生水解反应，生成甘油和脂肪酸。若在碱性条件下水解，则生成甘油和脂肪酸盐。高级脂肪酸钠盐俗称肥皂，因此，常把油脂在碱性条件下的水解反应叫做“皂化作用”。例如：



皂化 1 g 油脂所需要的氢氧化钾的质量(单位 mg)称为皂化值。每种油脂都有一定的皂化值。根据皂化值的大小，可以粗略地计算油脂的平均相对分子质量：

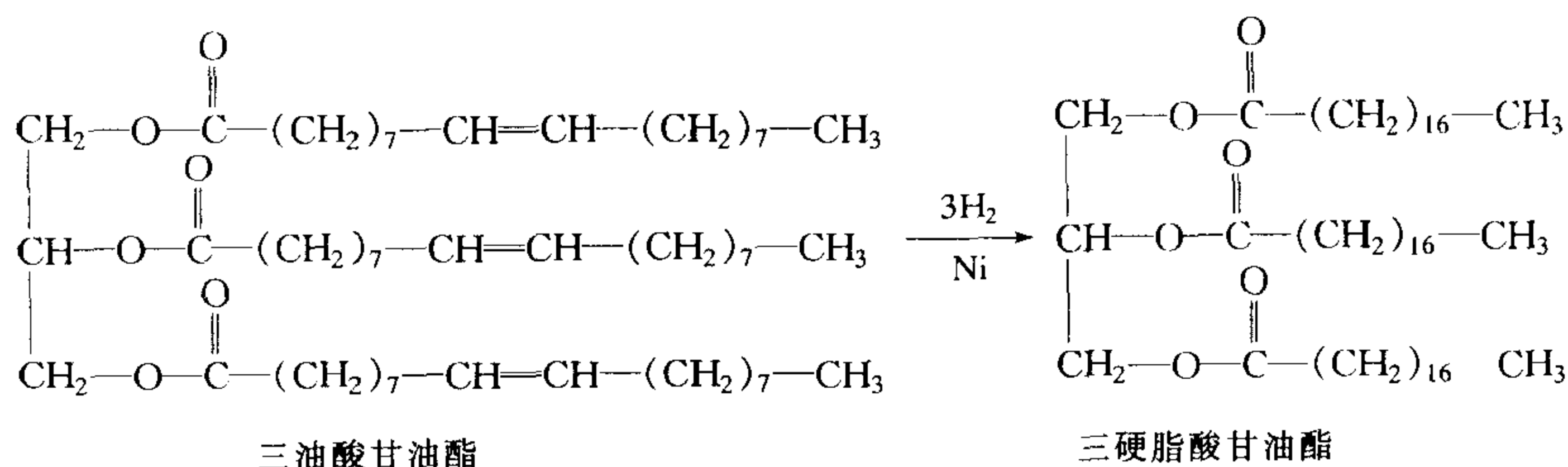
$$\text{平均相对分子质量} = \frac{3 \times 56 \times 1000}{\text{皂化值}}$$

由上式可知，皂化值越大，油脂的平均相对分子质量越小。

(二) 烃基的反应

1. 加成反应

(1) 氢化 油脂中不饱和脂肪酸的碳碳双键可以催化加氢，使液体的油转化为固体或半固体的脂肪。例如：



利用油脂的氢化可以制作人造奶油。

(2) 加碘 油脂中所含的不饱和脂肪酸可以和碘起加成反应,此反应常用来测定油脂的不饱和程度。100 g 油脂所能吸收的碘的质量(单位 g)叫做碘值。碘值大表示油脂中不饱和脂肪酸含量高,或不饱和程度高。由于碘的加成速率较慢,常采用氯化碘(ICl)或溴化碘(IBr)代替碘作碘化剂以提高加成速率。反应完毕,根据吸收卤化碘的量换算成碘即得碘值。

2. 干性作用 某些油(如桐油、亚麻油等)在空气中放置能生成一层干燥而有韧性的薄膜。油脂的这种结膜特性叫做干性作用。干性作用的化学本质还不十分清楚,一般认为,它和油脂的不饱和程度及同氧引起的聚合都有关系,尤其是油脂的组成中含有共轭多烯结构的不饱和脂肪酸时,干性最好。例如,桐油和亚麻油都是干性油,但桐油的干性最好,就是因为它的分子中含有 79% 的具有共轭三烯结构的桐油酸(参看表 15-2)。桐油是一种很好的涂料,我国的桐油产量在世界上居第一位。

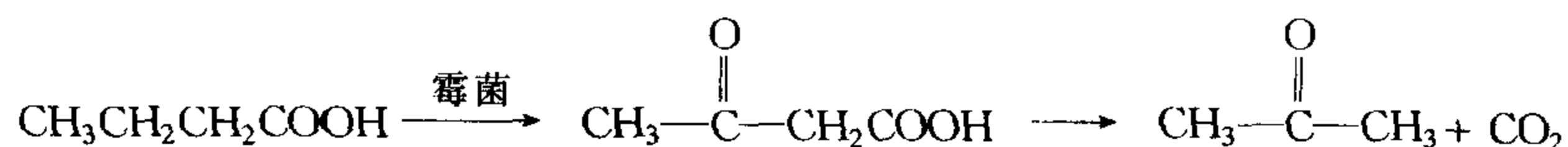
具有干性作用的油叫干性油,没有干性作用的油叫非干性油,介于二者之间的叫半干性油。这三类油可以用碘值来区分:

干性油 碘值在 130 以上,例如桐油。

半干性油 碘值在 100~130 之间,例如棉籽油。

非干性油 碘值在 100 以下,例如花生油。

3. 酸败作用 油脂长期贮存,往往产生一种难闻的气味,这种变化叫做酸败。酸败是由于空气中的氧、水分或细菌的作用引起的。在这种条件下,油脂首先水解,生成的不饱和脂肪酸继续氧化断链,最后生成带有不愉快气味的小分子醛、酮和羧酸等。水解生成的饱和脂肪酸在同样的条件下,虽不能氧化断链,但能在细菌的影响下发生 β 位氧化,生成 β -酮酸, β -酮酸进而分解产生小分子酮或羧酸等,例如:



油脂中游离脂肪酸的含量,一般用酸值表示。中和 1 g 油脂中游离脂肪酸

所需要的氢氧化钾的质量(单位 mg)称为酸值。酸值是衡量油脂品质的重要参数。酸值大于 6 的油脂不宜食用。

为了防止油脂酸败,应将油脂密闭贮存,同时注意阴凉、干燥和避光。给油脂中加入卵磷脂、维生素 E 等抗氧化剂,也可以防止油脂的酸败。

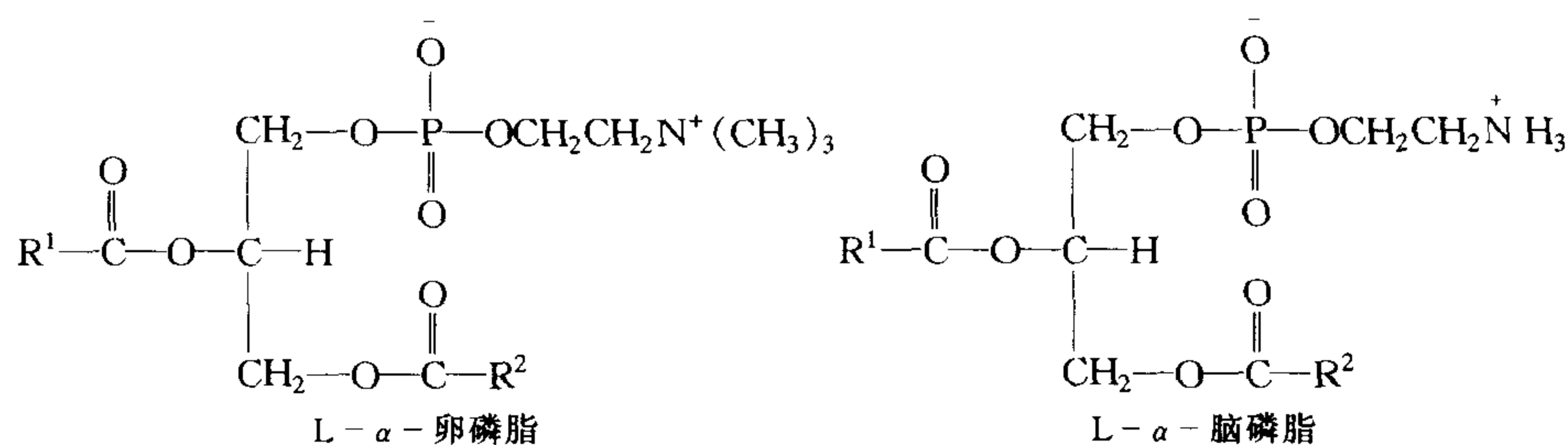
问题 15-2 牛油的皂化值为 190~200,菜油的皂化值为 170~179。请判断哪一种油平均相对分子质量大?

II. 类脂化合物

第四节 磷 脂

一、磷脂的存在、分类和结构

磷脂是一类含有磷和氮的类脂化合物。它们广泛存在于动、植物的各种细胞膜中,特别是植物的种子、动物的脑、卵、肝和微生物体中含量较多。根据磷脂的组成和结构可把它分为磷酸甘油酯和神经鞘磷脂两类。磷酸甘油酯种类很多,最重要的有卵磷脂和脑磷脂:



卵磷脂水解得到甘油、脂肪酸、磷酸和胆碱。脑磷脂水解得到甘油、脂肪酸、磷酸和胆胺。在卵磷脂和脑磷脂的分子中,磷酸还有一个可解离的氢,而胆碱和胆胺都为碱性基,因此,它们都以内盐的形式存在。

磷酸与甘油 α -碳原子上的羟基生成的酯叫做 α -磷脂。磷酸与甘油 β -碳原子上的羟基生成的酯叫做 β -磷脂。此外,在磷脂中,甘油部分的 β -碳原子是手性碳原子,手性碳原子上的酯基在左侧的是 L 构型,相反是 D 构型。天然磷脂主要是 L 构型。

表 15-3 几种重要的蜡

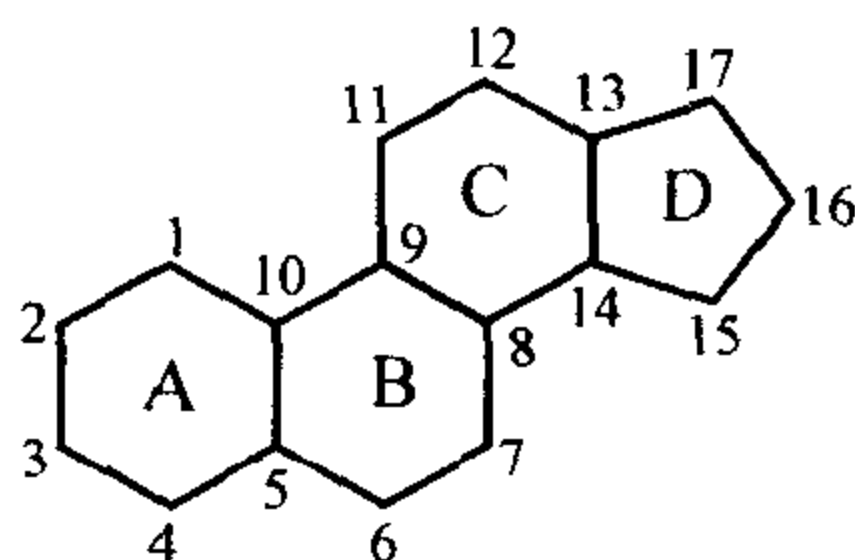
名 称	熔距/℃	主 要 组 分	来 源
虫 蜡	81.3~84	$C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$	白蜡虫
蜂 蜡	62~65	$C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$	蜜蜂腹部
鲸 蜡	42~45	$C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$	鲸鱼头部
巴西棕榈蜡	83~86	$C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$	巴西棕榈叶

蜡在常温下为固态,比脂肪硬而脆,不溶于水,可溶于非极性有机溶剂,化学性质稳定,不易皂化,不能被消化。蜡在工业上用作纺织品的上光剂,是制造蜡纸、药膏基质、蜡烛和化妆品的原料。

第六节 甾族化合物

一、甾族化合物的结构

甾族化合物又叫类固醇化合物。这一类化合物的结构特点是,都有一个环戊烷并氢化菲的母环:



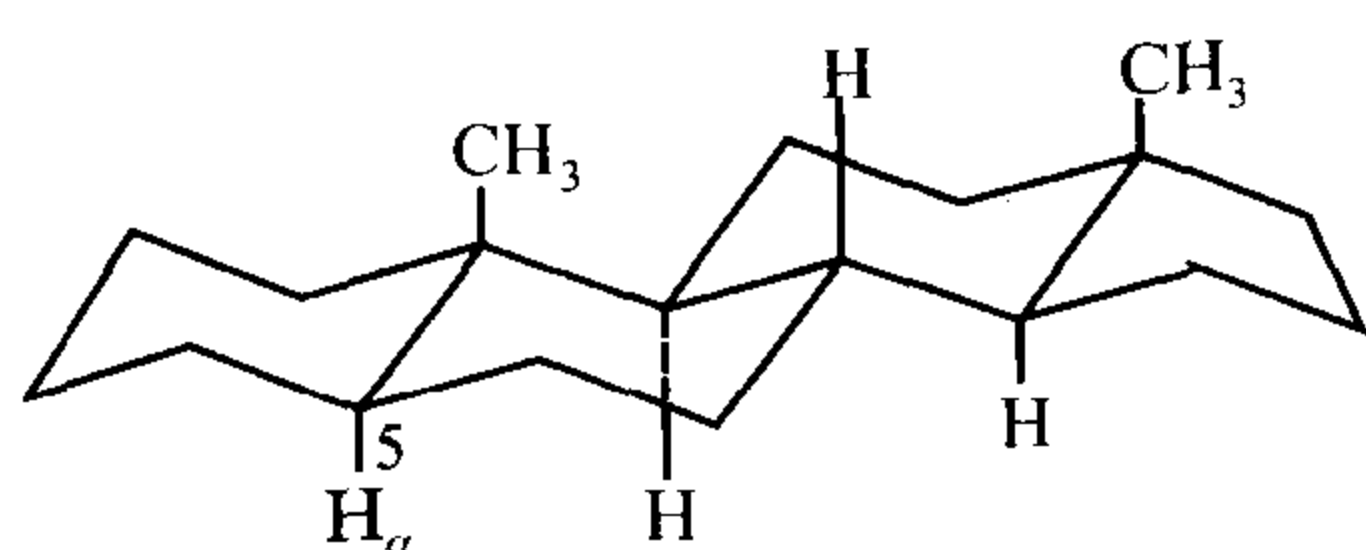
环戊烷并氢化菲

通常用 A,B,C,D 四个大写英文字母标记结构中的四个环。绝大多数甾族化合物在 C^{10} 和 C^{13} 处连有甲基,通常叫做角甲基。不同的甾族化合物在 C^{17} 上连有不同的取代基。“甾”字中的“田”表示四个环,“《》”表示 C^{10} 、 C^{13} 和 C^{17} 上的三个取代基。

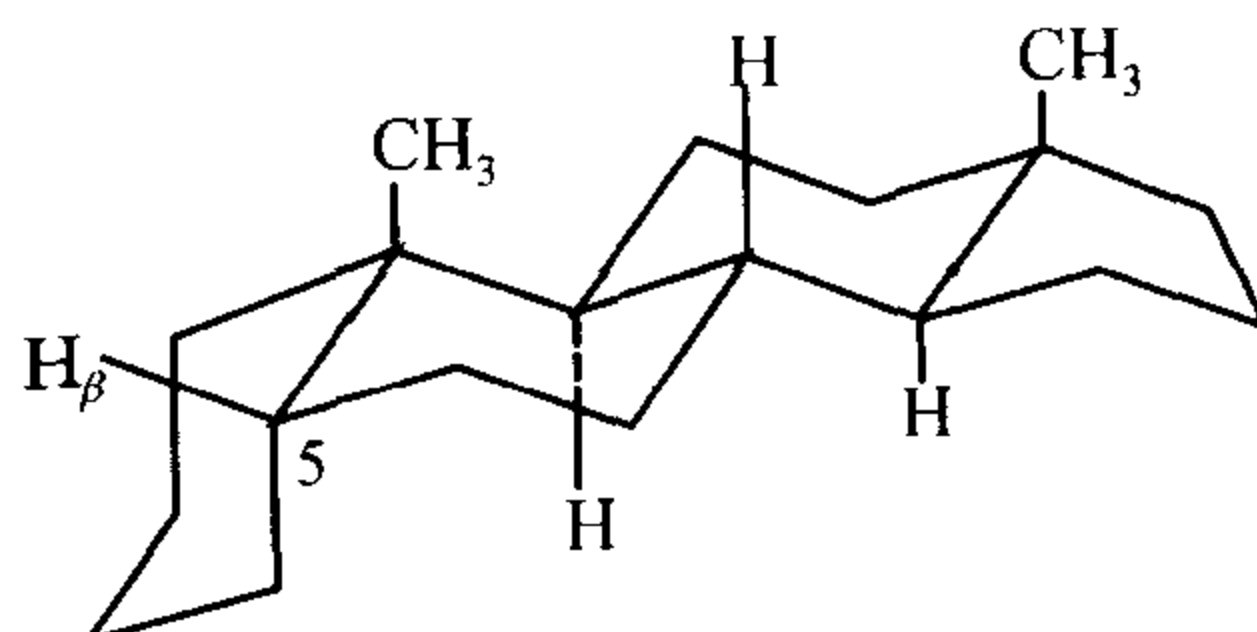
在甾环中 C^5 、 C^8 、 C^9 、 C^{10} 、 C^{13} 、 C^{14} 都是手性碳原子,按 2^n 公式,应有 64 个旋光异构体,但由于这些手性碳原子都是两环共用的碳原子,限制了它们在空间的构型,所以它的衍生物的异构体数目大大减少。

甾族化合物都有四个并联的环,而每两个环都可以组成像十氢化萘的顺反两种构型。但天然甾族化合物中的 B 环和 C 环及 C 环和 D 环之间基本上都是以反式相连的,只有 A 环和 B 环间存在顺反两种构型,于是就把 A 环和 B 环的

并联类型作为环系分类的依据,把反式并联称作异系,把顺式并联称做正系:



(I) A,B 反式 5α 系或异系

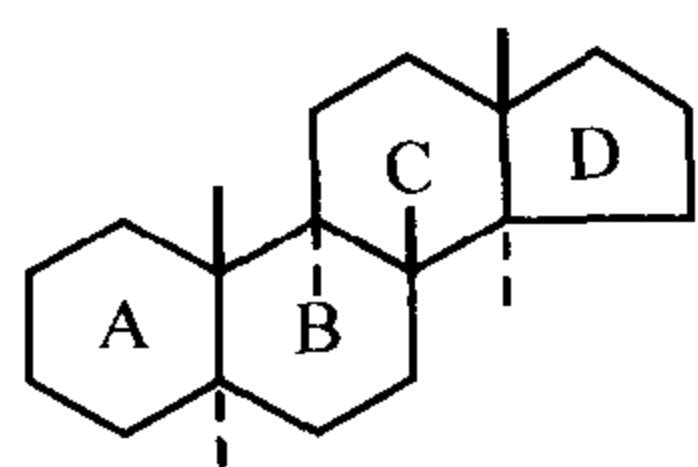


(II) A,B 顺式 5β 系或正系

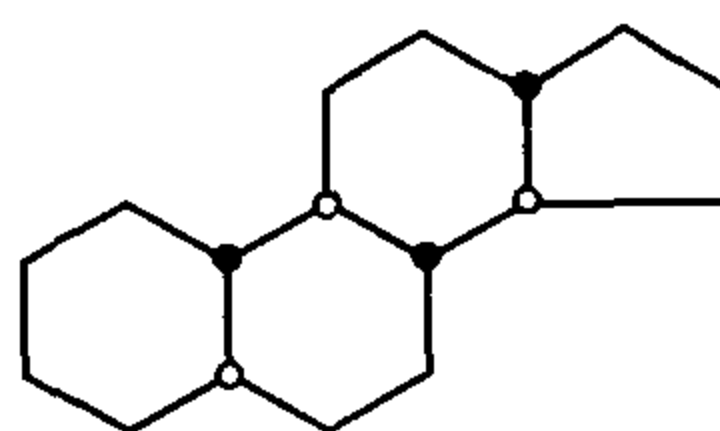
在(I)和(II)中,角甲基都位于环的上面,所以这两个角甲基常被用作环上其它取代基构象的参考标准,例如在(I)中, C^5 上的氢原子与角甲基处于环的异侧,用 α 表示,故异系又称 α 系;在(II)中, C^5 上的氢原子与角甲基处于环的同侧,用 β 表示,故正系又称 β 系。

对A环和B环来讲,如果将一个环看成是另一个环上的取代基时,在A,B反式中,这两个取代基都处于 e 键;而在A,B顺式中,这两个取代基一个处于 e 键,另一个处于 a 键。因此(I)是优势构象。

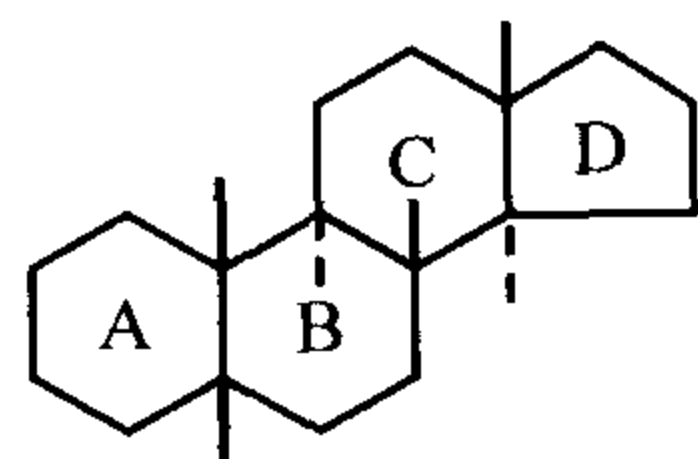
书写甾族化合物结构式时,常用下列平面式,式中实楔形线、实线或黑点表示氢原子或取代基在环平面上方;而虚楔形线、虚线或圆圈表示氢原子或取代基在环平面下方,构型不明确时,以波形线(~~~~)表示:



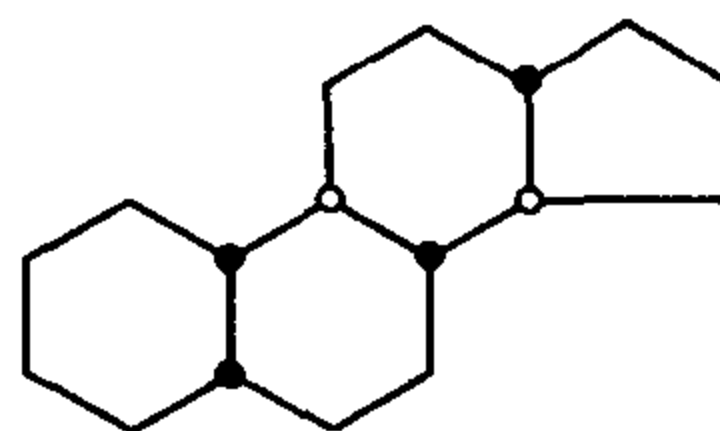
或



A,B反式 (5α 系)



或

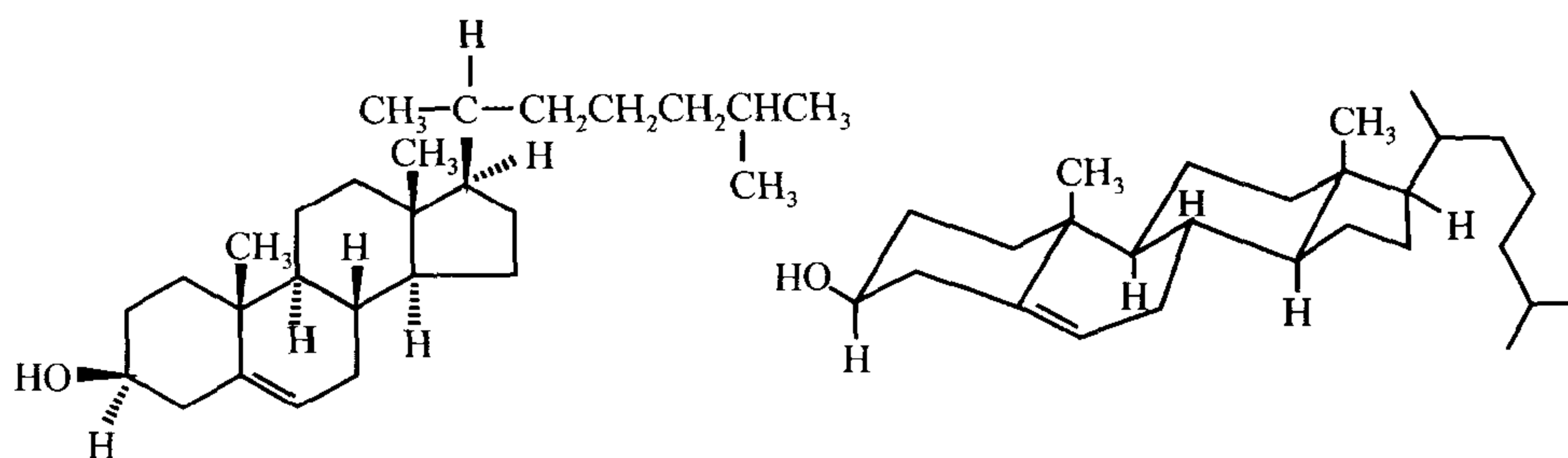


A,B顺式 (5β 系)

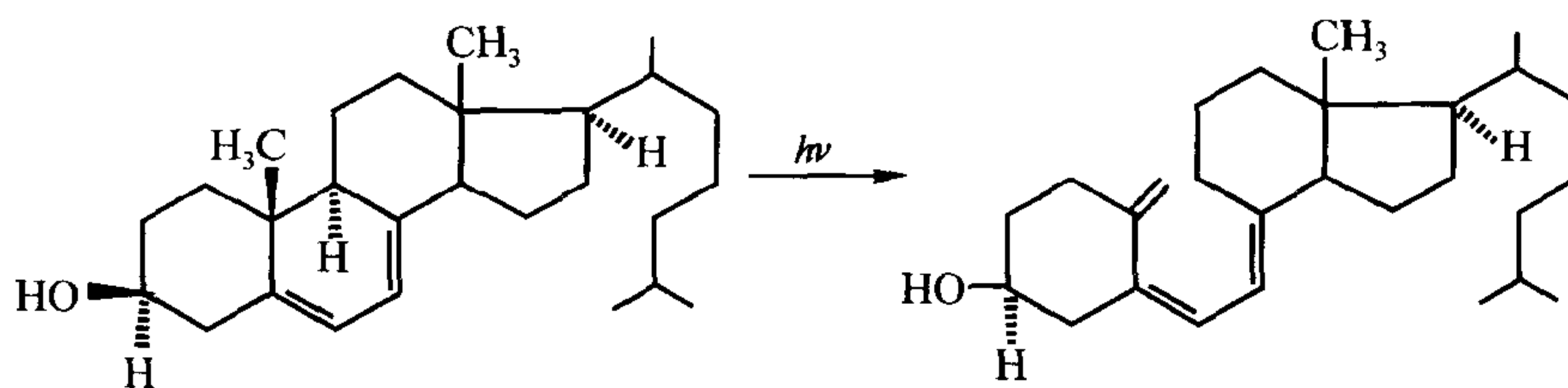
二、甾醇类

甾醇类是 C^3 上连有羟基的甾族化合物。按其来源分为动物甾醇和植物甾

醇两类。动物甾醇中发现最早的是胆甾醇(俗称胆固醇),人胆中的胆结石几乎全是由胆甾醇组成的。胆固醇广泛存在于动物的细胞、血液、脂肪、脑及神经组织中。纯粹的胆固醇是无色或略带黄色的结晶,熔点 148.5°C ,在高真空下可以升华,微溶于水,易溶于热乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂中。其结构式如下:

5-胆甾烯-3 β -醇(胆固醇)

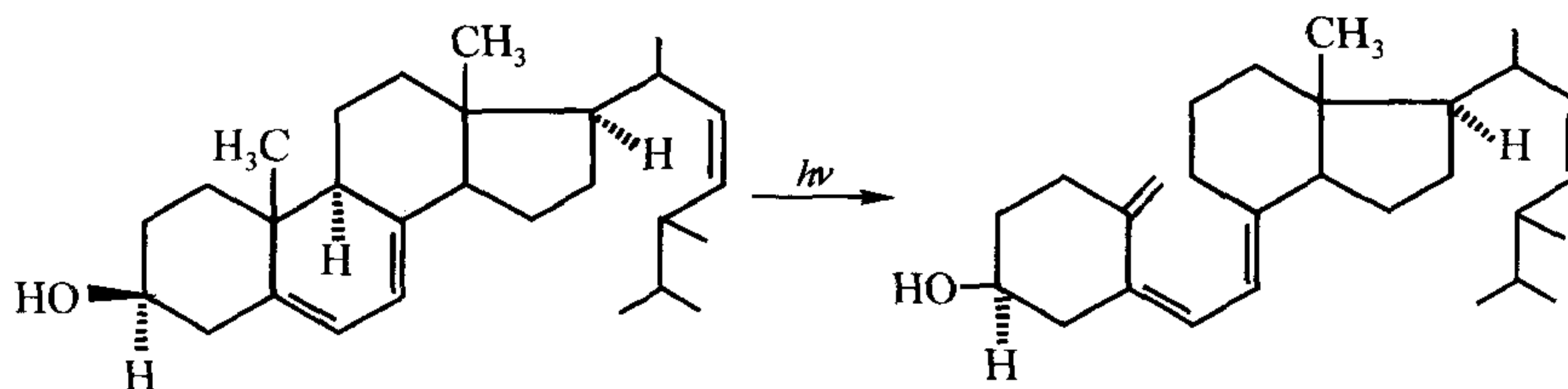
另一个重要的动物甾醇是7-脱氢胆甾醇。它存在于动物的皮肤中,当受到紫外光照射时,它的B环开裂转变成维生素D₃:



7-脱氢胆甾醇

维生素D₃(熔点 $82\sim 83^{\circ}\text{C}$)

植物甾醇中最重要的是麦角甾醇,它存在于酵母、麦角和香蕈中。它与7-脱氢胆甾醇相似,只是在C¹⁷的侧链上多一个双键和甲基。经紫外线照射,它的B环开裂转变成维生素D₂:



麦角甾醇

维生素D₂(熔点 $115\sim 117^{\circ}\text{C}$)

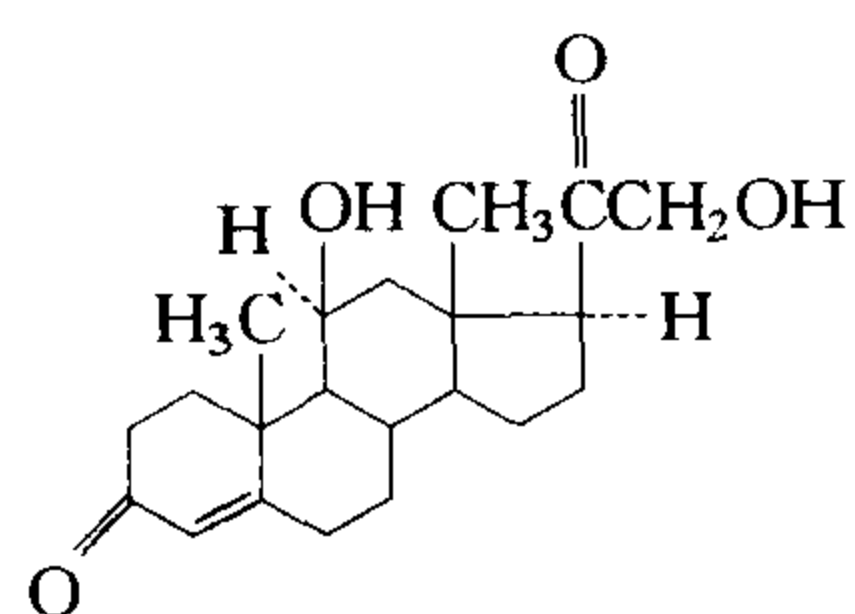
维生素 D 广泛存在于动物体中,在鱼的肝脏、蛋黄和牛奶中含量较丰富。当缺乏维生素 D 时,儿童患佝偻病,成人患软骨症,因此,维生素 D 又叫做抗佝偻病维生素。维生素 D 有几种同功物,但以维生素 D₂ 和 D₃ 的生理作用最强。

三、甾体激素

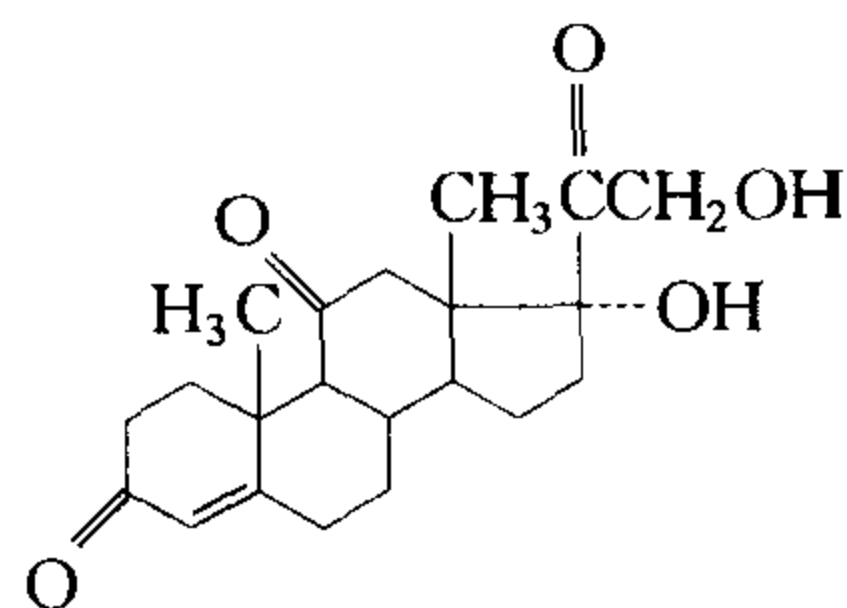
甾体激素中最重要的有肾上腺皮质激素、性激素和昆虫蜕皮激素。

(一) 肾上腺皮质激素

肾上腺皮质激素是由肾上腺皮质产生的一类激素。现已发现有30多种甾体激素,它们的结构特点是C³为羰基,C⁴和C⁵间为双键,C¹⁷上连有—COCH₂OH基团。例如:



皮质甾酮
11β,21-二羟基-4-孕甾
烯-3,20-二酮

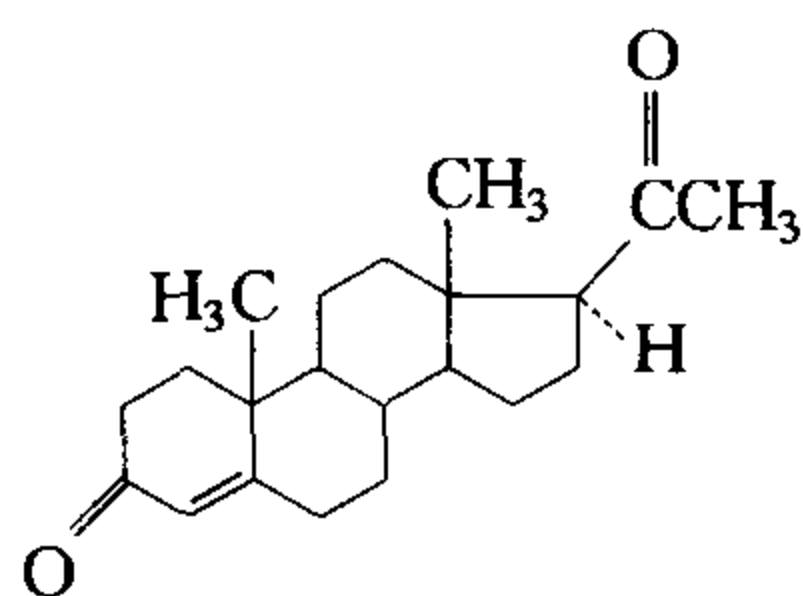


可的松
17α,21-二羟基-4-孕甾
烯-3,11,20-三酮

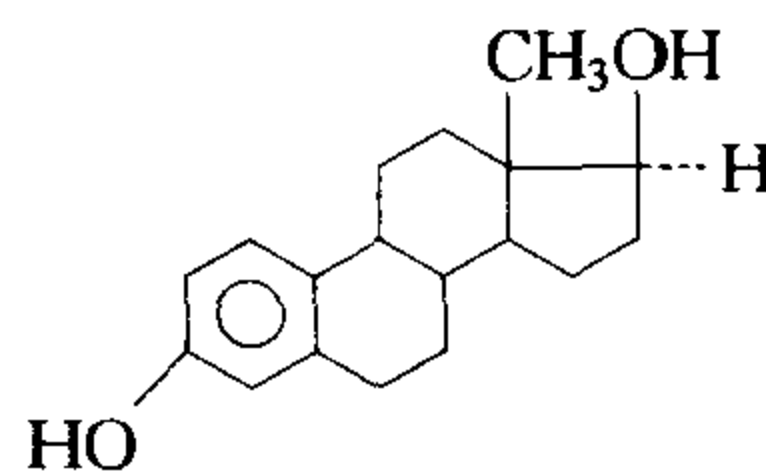
肾上腺皮质激素具有调节糖和无机盐代谢的功能。其中,可的松常用作治疗类风湿关节炎、气喘及皮肤病的药物。

(二) 性激素

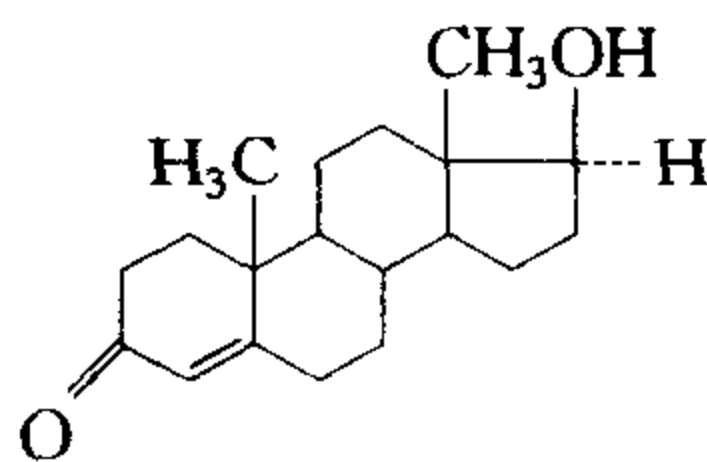
性激素是人类和动物性腺的分泌物,分为雌性激素和雄性激素两种。其中最重要的有孕甾酮、雌二醇和睾丸酮:



孕甾酮
4-孕甾烯-3,20-二酮
(无色或淡黄色结晶,熔点 127~131℃)



雌二醇
3,17β-二羟基-1,3,5(10)-雌甾三烯
(白色结晶,熔点 173~179℃)

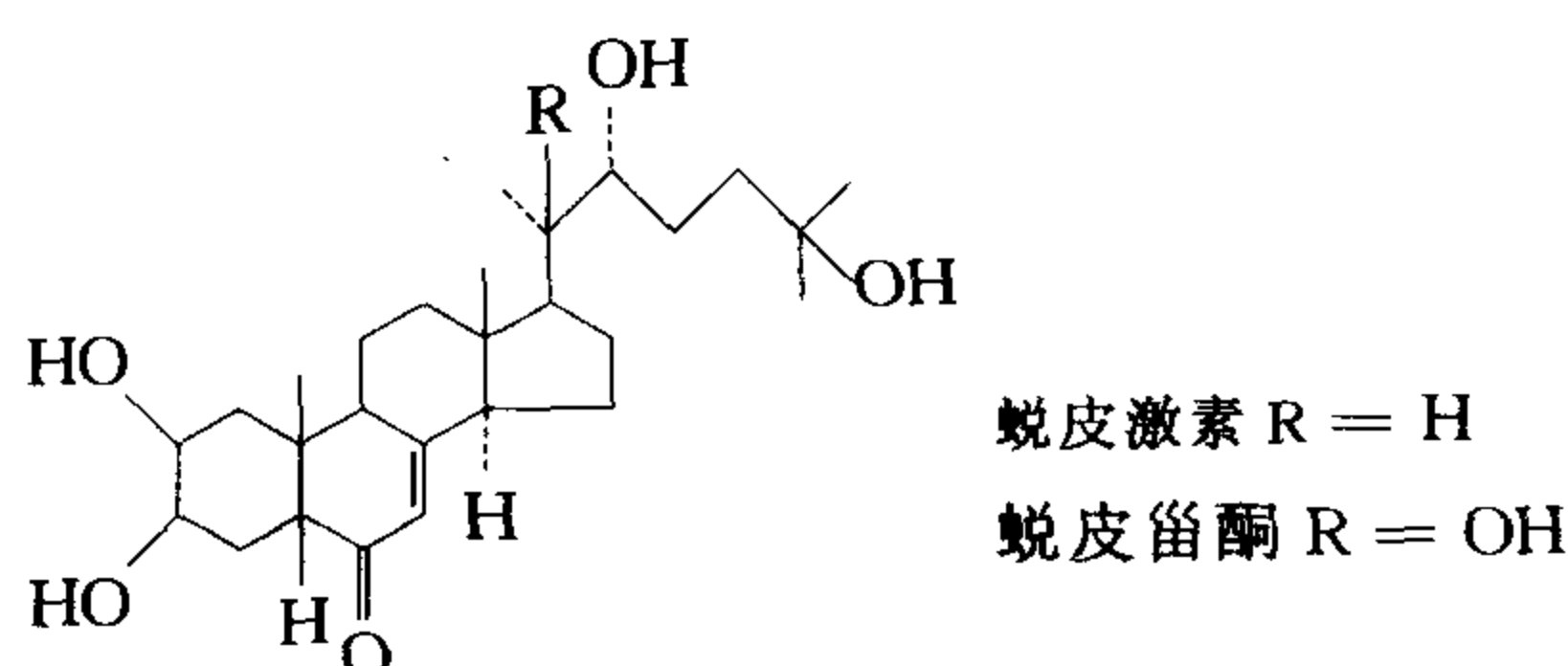


睾丸酮
17β-羟基-4-雄甾烯-3-酮
(无色结晶,熔点 151~156℃)

睾丸酮是睾丸产生的,它可以促进雄性动物的发育和维持第二性征。雌二醇是卵泡产生的,它诱发性周期。孕甾酮是卵泡排卵后形成的黄体的分泌物,故俗称黄体酮,它能使受精卵在子宫中发育,并能促进乳腺发育和抑制排卵,在医药上可防止流产。

(三) 昆虫蜕皮激素

在昆虫的一生中,幼虫要经过数次蜕皮才能逐渐长大,然后变态成蛹,进而成蛾(成虫),例如,家蚕在幼虫期要经过四次蜕皮。研究发现,昆虫的蜕皮行为是受胸部中前胸腺分泌的物质支配的。1954年,布亭南德(Butenandt)和卡尔松(Karlson)首次从蚕蛹中得到了一种结晶物质,命名为蜕皮激素,并分离出另一种蜕皮甾酮,1965年卡尔松和荷普(Hoppe)等人确定了它们的结构:



利用蜕皮激素可以防治害虫或促进家蚕增产。

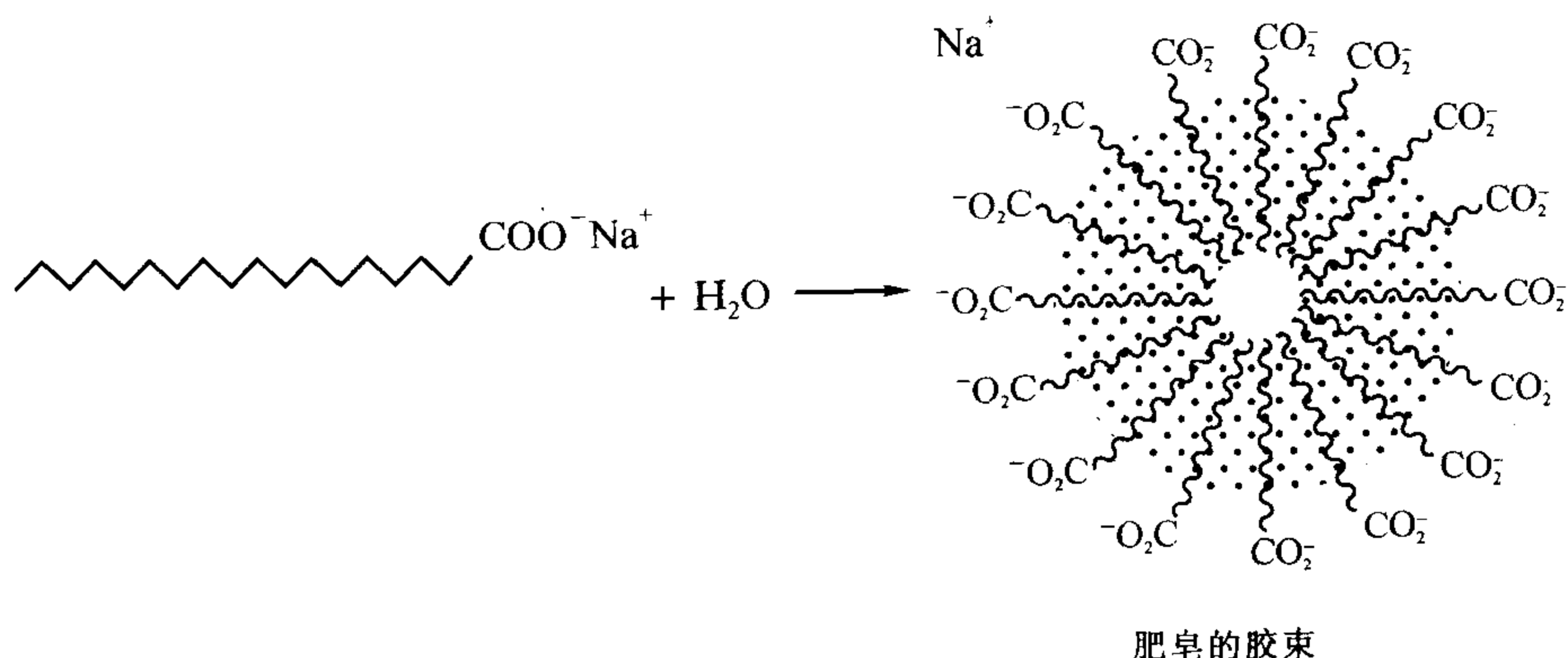
问题 15-3 指出昆虫蜕皮激素是 5α 系还是 5β 系? 是 A,B 顺式还是 A,B 反式?

III. 肥皂及表面活性剂

第七节 肥皂及其乳化作用

肥皂就是高级脂肪酸的钠盐。日常使用的肥皂约含 70% 左右的高级脂肪酸钠,30% 的水和少量的松香酸钠。

肥皂的去垢功能是由高级脂肪酸钠的结构决定的。高级脂肪酸钠的分子结构可以分成两个部分:一是羧酸根负离子($-\text{COO}^-$),它是亲水基;另一部分是烃基(R—),它是疏水基。如果把高级脂肪酸钠的分子放在水中时,它的烃基因受水分子的排斥作用而彼此间靠范德华力紧紧地交溶在一起,形成一个把亲水基($-\text{COO}^-$)露在表面的团粒,这种带负电荷的团粒叫做胶束。



因此,把肥皂分散在水中时,就得到了肥皂在水中的胶体溶液。如果将沾有油污的衣服放入此胶体溶液中,经搅动和揉搓,肥皂分子的疏水基(烃基)就会伸进小油珠中,把亲水基(羧酸根负离子)留在小油珠的表面,其情形如图 15-1 所示。这样油污就被悬浮于水中,形成一种乳液,这种现象叫做乳化。凡具有乳化作用的物质就叫做乳化剂,它是表面活性剂的一种。

肥皂是一种弱酸盐,遇强酸便会游离出高级脂肪酸,从而失去乳化功能,因此,肥皂不能在酸性溶液中使用。此外,肥皂也不能在硬水中使用,因为硬水中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子能使肥皂转化为不溶于水的高级脂肪酸钙盐或镁盐沉淀,失去了乳化功能。这是肥皂用作去垢剂的缺点。同时,制造肥皂还要消耗许多天然油脂,因此,现在广泛采用合成表面活性剂以替代肥皂。

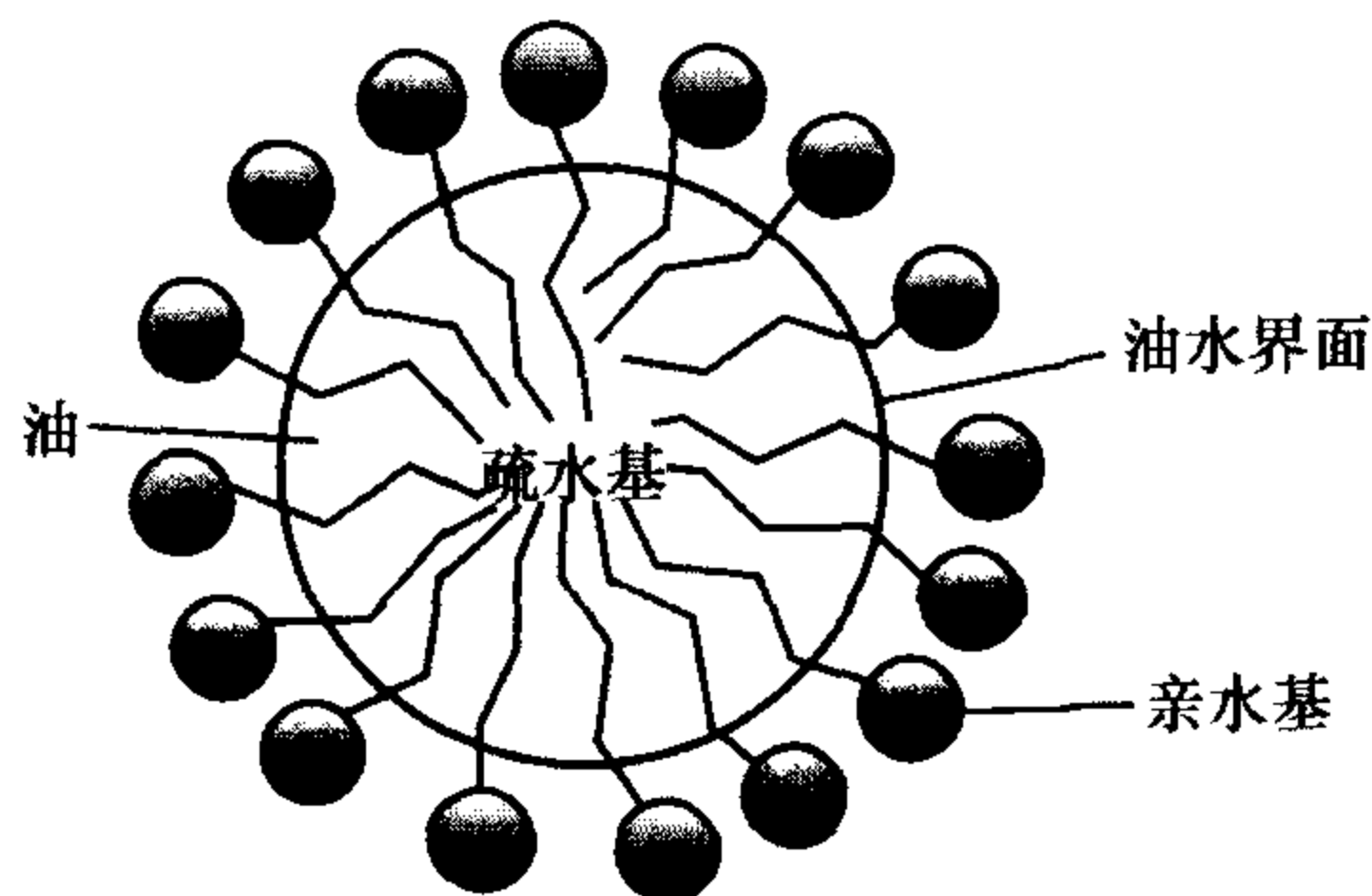


图 15-1 肥皂的乳化作用

第八节 合成表面活性剂

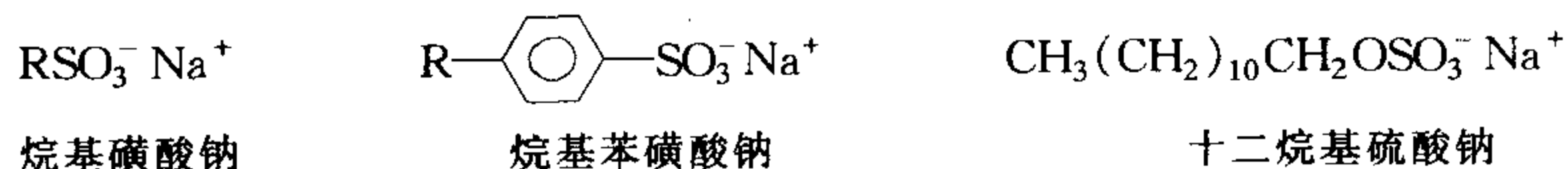
表面活性剂是指能够降低液体表面张力的物质。从结构上讲,它必须含有亲水基和疏水基。表面活性剂按用途可分为乳化剂、润湿剂、起泡剂、洗涤剂、分散剂等。按离子类型可以把它们分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂。

一、离子型表面活性剂

离子型表面活性剂按生成离子的种类不同可以分为阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂。

(一) 阴离子表面活性剂

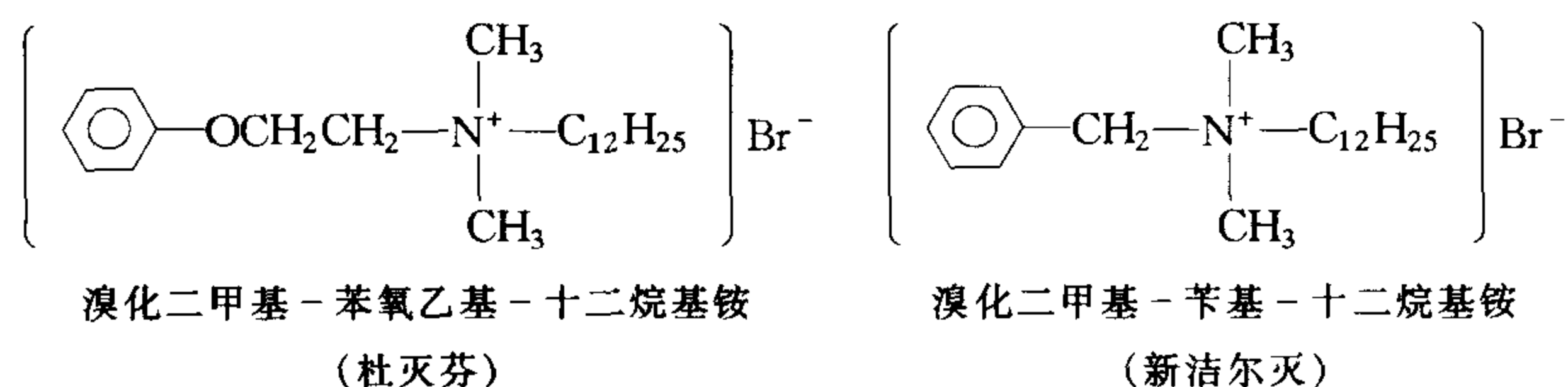
这一类表面活性剂在水中可以生成带有疏水基的阴离子。肥皂实际上就是一种阴离子表面活性剂,它是带有烃基的阴离子(RCOO^-)。我们在日常生活中使用的合成洗涤剂,有烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠和烷基硫酸钠(实际上是烷基硫酸酯的钠盐)等:



它们在水中都能生成带有疏水基的阴离子。它们可用作发泡剂、润湿剂、洗涤剂,也用作制造牙膏、化妆品、洗发精和洗衣粉等的原料。由于它们都是强酸强碱盐,其钙盐和镁盐在水中的溶解度较大,所以它们既可在酸性溶液中使用,也可以在硬水中使用。

(二) 阳离子表面活性剂

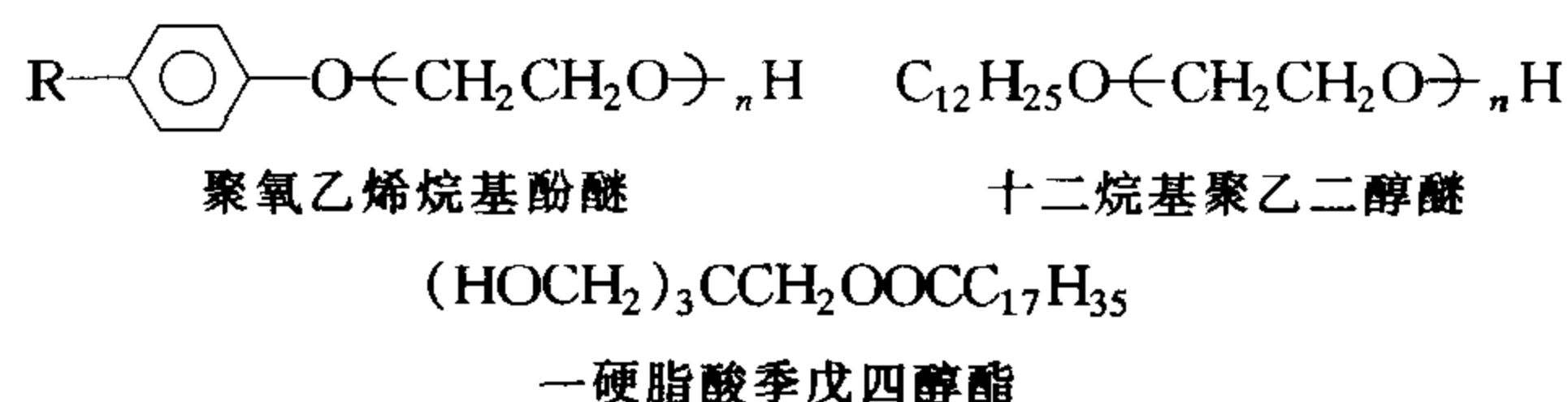
这一类表面活性剂在水中可以生成带有疏水基的阳离子,常用的主要是季铵盐。例如:



它们除了用作乳化剂外,因为还有较强的杀菌作用,所以常用作消毒剂,例如新洁尔灭在外科手术时用于皮肤和器械的消毒。杜灭芬用做预防和治疗口腔炎和咽炎等的杀菌剂。

二、非离子型表面活性剂

这一类表面活性剂在水中不生成离子,它们的亲水基主要是羟基和多个醚键。例如:

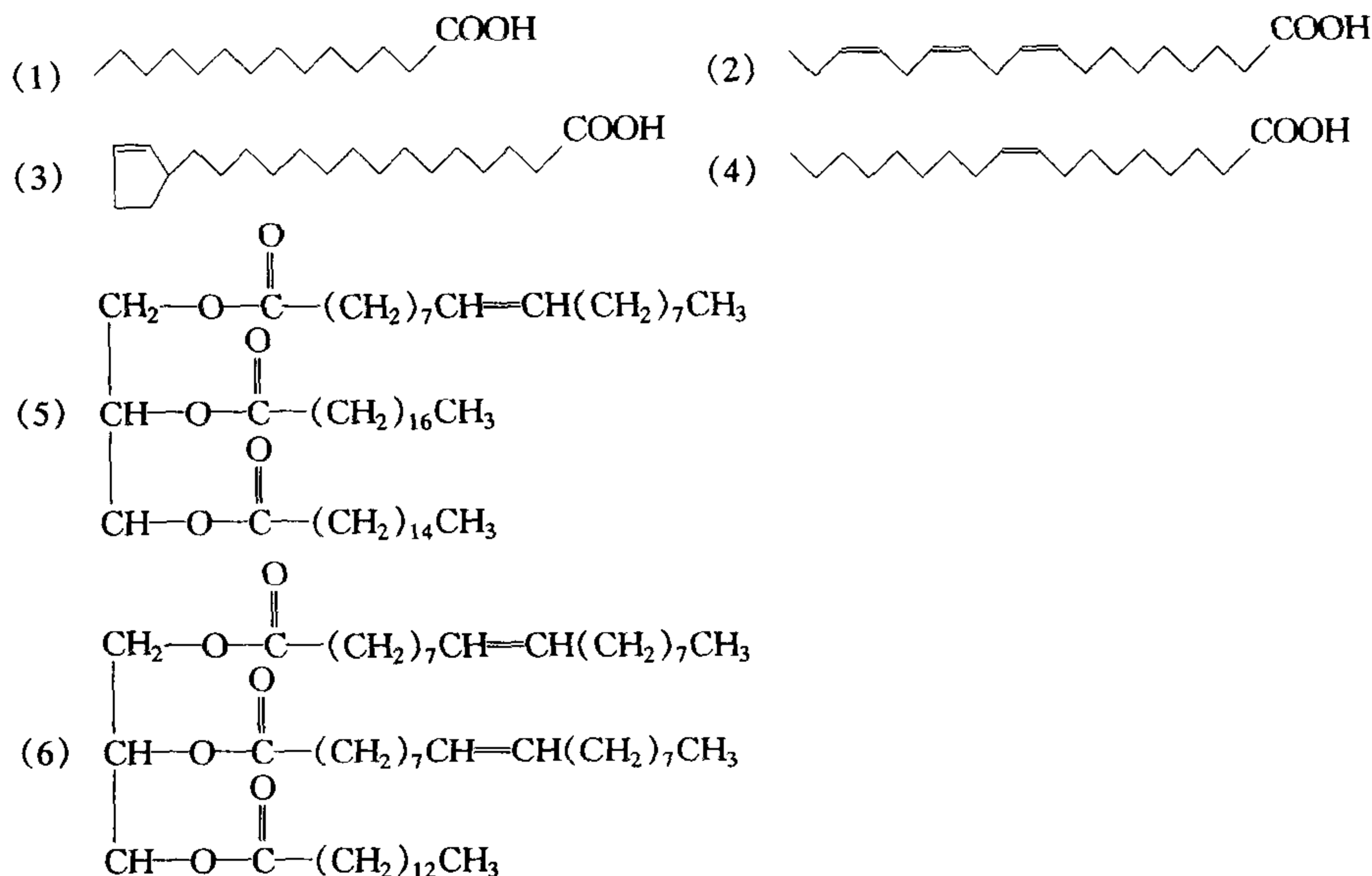


式中:R 为 $C_8 \sim C_{10}$ 的烷基, $n = 6 \sim 12$ 。

前两个带有多个醚键,第三个带多个羟基。它们极易与水混溶,常用作洗涤剂 and 乳化剂。此外,由于它们在水中不解离,所以不会和硬水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子形成不溶性盐而失去乳化能力。

习 题

1. 命名下列化合物:



2. 写出下列化合物的结构式:

- (1) 桐油酸 (2) 花生四烯酸 (3) β -卵磷脂 (4) 胆固醇 (5) 虫蜡
(6) 雌二醇 (7) 三乙酸甘油酯 (8) 顺-12-羟基- Δ^9 -十八碳烯酸

3. 写出下列化合物的构象式:

- (1) 11 β ,21-二羟基-4-孕甾烯-3,20-二酮(皮质甾酮) (2) 维生素 D_2

4. 2 g 油脂完全皂化,消耗 0.5 mol KOH 15 mL,试计算该油脂的皂化值和平均分子量。

5. 用硬脂酸为原料合成下列化合物:

- (1) 正十七胺 (2) 2-溴正十八烷

6. 某化合物(A)的分子式为 $C_{37}H_{108}O_6$,有旋光性。1 mol(A) 水解后生成 1 mol 甘油、2 mol 不饱和脂肪酸(B)和 1 mol 脂肪酸(C)。(B)用 $KMnO_4$ 的硫酸溶液氧化得到壬酸和壬二酸。试推导出(A),(B),(C)三种物质的结构式。

主要参考文献

1. 傅建熙,张坐省.有机化合物的结构和性质相关规则及其应用.西北农业大学学报,1993,21(4):81~85
2. 傅建熙,马养民.有机化合物构性相关分析的解析程序.西北农业大学学报,2000,28(3)
3. 傅建熙等编著.有机化学.西安:世界图书出版公司,1997
4. 傅建熙,周文明,周乐.采用“相关规则”一套构性相关理论,建立以能力培养为中心的有机化学教学新体系.西北高等农林教育,1997,3:40~43
5. Fessenden R J, Fessenden J S. Organic Chemistry. 3rd ed. Monterey: Brooks /Cole Publishing Company, 1986
6. Streitwieser A, Jr, Heathcock C H. Organic Chemistry. New York: Macmillan Publishing Co. , Inc, 1976
7. Graham Solomons T W. Organic Chemistry. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1976
8. Morrison R T, Boyd R N. Organic Chemistry. 5th ed. Boston: Allyn and Bacon Inc, 1989
9. Loudon G M. Organic Chemistry. 2nd ed. Menlo park, California, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc, 1988
10. Taylor G H. Organic Chemistry for students of biology and medicine. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1989
11. Kemp D S, Vellaccio F. Organic Chemistry. New York: Worth publishers, Inc. , 1980
12. Scott R M. Introduction to Organic and Biological Chemistry. San Francisco: Harper & Row, Publisers, 1980
13. Wingrove A S, Caret R L. Organic Chemistry. New York: Harper & Row, Publishers, 1981
14. Allinger N L et al. Organic Chemistry. 2nd ed. New York: Worth Publishers, Inc, 1976
15. Ternay A L, Jr. Contemporary Organic Chemistry. 2nd ed. Philadelphia W B Saunders Company, 1979
16. 杨频,高孝恢编著.性能—结构—化学键.北京:高等教育出版社,1992
17. Sykes P 著,王世椿译.有机化学反应机理指南.北京:科学出版社,1983
18. 甘景镐,甘纯玢,胡炳环.天然高分子化学.北京:高等教育出版社,1993
19. 刘宗明编.分子轨道对称守恒原理及其在有机化学中的应用.北京:高等教育出版社,1983
20. 塞勒姆 L 著.张敬畅,曹维良译.化学反应中的电子基本原理.北京:科学出版社,1987
21. 福田谦一著,李荣森译.化学反应与电子轨道.北京:科学出版社,1985
22. 尚振海编.有机反应中的电子效应.北京:高等教育出版社,1992
23. 花文廷编著.杂环化学.北京:北京大学出版社,1990
24. 陈敏为,甘礼骅编.有机杂环化合物.北京:高等教育出版社,1990

25. 郭奇珍,陈明德编著. 仿生化学. 北京:化学工业出版社,1990
26. Mann J 著,曹日强译. 次生代谢作用. 北京:科学出版社,1983
27. A. L. Lehninger 著,陈长安等译. 生物化学,上下册. 第二版. 台北:合记图书出版社,1985
28. 蒋硕健,丁有骏,李旺谦编. 有机化学,上册. 北京:北京大学出版社,1989
29. 王汝聪,陈再成,孙昌俊编. 生物有机化学专论. 济南:山东科学技术出版社,1990
30. 邢其毅,徐瑞秋,周政编. 基础有机化学,上下册. 第二版. 北京:高等教育出版社,1993
31. March J. Advanced Organic Chemistry. 3rd ed. New York:John Wiley & Sons,1985
32. 姚新生等编. 有机化合物波谱分析. 第二版. 兰州:人民卫生出版社,1983
33. 洪山海编著. 光谱解析法在有机化学中的应用. 北京:科学出版社,1980
34. Reusch W H. An Introduction to Organic Chemistry. San Francisco, Holden-Day, Inc. 1977
35. 陈耀祖编著. 有机分析. 北京:高等教育出版社,1983
36. Neckers D C 等著,金寄春等译. 有机化学,上下册. 北京:化学工业出版社,1984
37. 汪小兰编. 有机化学. 第三版. 北京:高等教育出版社,1996
38. 高振衡编. 物理有机化学,上册. 北京:人民教育出版社,1982
39. 汪巩主编. 有机化合物的命名. 北京:高等教育出版社,1983
40. 顾可权,林吉文编著. 有机合成化学. 上海:上海科学技术出版社,1987
41. 恽魁宏主编. 有机化学选论. 第一辑. 北京:高等教育出版社,1985
42. Carey F A, Sundberg R J 著,夏炽中译. 高等有机化学, A 卷. 北京:人民教育出版社,1983
43. March J 著,陶慎熹等译. 高等有机化学, 反应, 机理和结构(上). 北京:人民教育出版社, 1982
44. 俞凌翀编. 基础理论有机化学, 上下册. 第二版. 北京:人民教育出版社,1983
45. 沈同等编著. 生物化学, 上册. 北京:高等教育出版社,1989
46. 胡宏纹主编. 有机化学, 上下册. 第二版. 北京:高等教育出版社,1990.

人名索引

二 画			沃尔哈德 (Volhard)	232
			纽曼 (Newman)	56
丁铎尔 (Tyndall)	382	八 画		
四 画			阿尔德 (Alder)	89
巴弗 (Barfoed)	334		范德华 (VanderWaal)	3
贝农 (Beynon)	30		范斯莱克 (VanSlyke)	371
开诺 (Caro)	268		武尔夫 (Wolf)	206
马尔科夫尼科夫 (Марковников)	77		泽林斯基 (Эелинский)	232
五 画		九 画		
本尼迪特 (Benedict)	215		拜尔 (Baeyer)	306
札依采夫 (Эайцев)	161		哈沃斯 (Haworth)	332
布朗 (Brown)	382		威廉姆逊 (Williamson)	155
布亭南德 (Butenandt)	405	十 画		
卡尔松 (Karlson)	405		格美林 (Gmelin)	1
卢卡斯 (Lucas)	173		格利雅 (Grignard)	160
尼科尔 (Nicol)	135		费歇尔 (Fischer)	140
瓦尔登 (Walden)	158		维利格 (Villiger)	306
六 画			海尔 (Hell)	232
兴斯堡 (Hinsberg)	273		莫利施 (Molisch)	337
休克尔 (Hückel)	130		荷普 (Hoppe)	405
西佛 (Schiff)	210		诺文葛尔 (Knoevenagel)	252
吐伦 (Tollen)	204	十一画		
七 画			黄鸣龙	206
克拉夫特 (Craft)	116		康尼扎罗 (Cannizzaro)	306
克莱门森 (Clemmensen)	206	十二画以上		
克日聂尔 (Кижнер)	206		傅瑞德尔 (Friedel)	116
麦克拉弗悌 (McLafferty)	31		斐林 (Fehling)	215
狄尔斯 (Diels)	89		谢里万诺夫 (Селиванов)	337

路易斯(Lewis)	19	薛勒迈尔(Schorlemmer)	1
凯库勒(Kekulé)	113	霍夫曼(Hofmann)	274
德布罗(Doebner)	252	鲍林(Pauling)	7

名词索引

一 画

乙二胺	276
乙二酸	240
乙二醇	181
乙烷	60
乙炔	74
乙苯	117
乙烯	74
乙基	54
β -乙基吡啶	313
乙胺	270
乙烯利	298
乙烯型卤代烃	165
乙烯基乙炔	81
乙硫醇	289
乙硫醚	289
乙酰乙酸乙酯	248
乙酰水杨酸	260
α -乙酰基呋喃	309
乙酰苯胺	245
乙酰胆碱	278
乙酰胺	245
2-乙酰氨基- β -D-半乳糖	351
2-乙酰氨基- β -D-葡萄糖	351
乙酰基	236
α -乙酰基吡咯	312
乙酰基硝酸酯	311
α -乙酰基噻吩	312
乙酰溴	244
乙酰氯	244
乙酸	233

乙酸乙酯	244
乙酸丁酯	244
乙酸甲酯	244
乙酸对硝基苯酯	187
乙酸异戊酯	244
乙酸酐	244
乙醇	175
乙醚	194
乙醛	207
乙磺酸	287
一级碳原子	53
一氯乙酸	239

二 画

5,8,11,14-二十碳四烯酸	394
二乙胺	270
二正丁醚	194
二正丙醚	194
二甲亚砜(DMSO)	290
N,N-二甲苯胺	270
二甲胺	270
N,N-二甲基甲酰胺(DMF)	245
二甲醚	194
二异丙醚	194
二级碳原子	53
二肽	373
二苯甲酮	207
二苯胺	270
二苯醚	194
1,4-二氧六环	194
二烃基亚膦酸	297
2,4-二硝基氟苯	371
二硫代氨基甲酸	294

二硫代磷酸	297	三苯甲烷	112
二硫代磷酸酯	297	三苯氯甲烷	157
二氯乙酸	239	三苯膦	297
二氯甲烷	156	三苯胺	270
2,4-二氯苯氧乙酸	258	三肽	374
二聚反应	80	三级碳原子	53
1,3-丁二烯	86	1,2,4-三唑	317
丁二酰亚胺	84	三唑酮	317
丁二酸	241	三唑醇	317
丁二酸酐	244	2,4,6-三硝基苯酚	183
γ -丁内酯	256	三硝酸甘油酯	181
1-丁炔	75	三硬脂酸甘油酯	398
丁烷	60	2,4,6-三溴苯酚	188
2-丁炔	75	三氯乙酸	239
1-丁烯	74	三氯乙醛	220
2-丁烯酸	256	三氯甲烷	167
2-丁烯醛	213	三键	10
丁酰氯	244	己二胺	277
丁酮	207	己二酸	233
丁酮二酸	254	1-己炔	75
3-丁酮酸(β -丁酮酸)	261	1-己烯	74
丁硫醇	289	己酸	233
丁酸	233	(正)己醇	175
丁醛	207	山梨酸	242
十一烷	60	L-山梨糖	348
十二烷	61	D-山梨醇	348
十二烷基硫酸钠	407	大 π 键	86
十八烷	61	大黄素	225
9-十八碳烯酸	394	大蒜素	293
9-十六碳烯酸	394	干性作用	398
十氢化萘	110	干性油	398
儿茶素	319	马尔科夫尼科夫规则	77
几何异构体	67	马拉硫磷	299
三 画		四 画	
三乙胺	270	六六六	121
三甲胺	270	六次甲基四氮	219
三油酸甘油酯	398	六氢吡啶	310

双烯合成反应	89	天门冬氨酸	366
双分子消除反应(E2)	161	D-(+)-木糖	329
双分子亲核取代反应(S _N 2)	158	互变异构现象	250
双烯体	89	开诺酸	272
双键	10	开链烃	52
水杨酸	259	手性	137
水杨酸甲酯	259	手性分子	137
水杨醛	207	手性碳原子	138
反-2-丁烯	74	月桂烯	90
反丁烯二酸	233	月桂酸	393
反-2-戊烯	74	支链淀粉	356
反错	58	比旋光度	136
反叠	58	瓦尔登转化	158
反键轨道	5		
五倍子酸	260		
中国单宁	260		
巴尔	289		
巴西棕榈蜡	401		
不可逆沉淀	383		
不可逆变性	385		
不饱和卤代烃	152		
不饱和烃	52		
α, β -不饱和酸	256		
α, β -不饱和醛(或酮)	215		
不等性质子	43		
分子农业	23		
分子离子峰	28		
分子轨道理论	5		
化学位移	42		
内源激素	96		
内消旋体	145		
内消旋酒石酸	144		
内盐	372		
内酯	256		
壬二酸	233		
壬烷	60		
壬酸	233		
丹宁酸	260		
		五 画	
		甲乙酮	203
		甲壳素	359
		甲苯	117
		甲胺	270
		甲烷	60
		甲基	54
		甲基化试剂	177
		α -甲基丙烯酸	209
		5-甲基-1,3-苯二酚	390
		甲基- β -D-葡萄糖苷	342
		甲基橙	281
		甲硫醇	289
		甲硫醚	289
		甲酸	24
		甲酸乙酯	244
		甲醇	175
		甲醛	219
		灭草灵	253
		速灭威	253
		西维因	253
		正丁胺	270
		正丁醇	175
		正己烷	175

正己醇	117	对氯苯酚	186
正丙苯	270	丙二酸	233
正丙胺	54	丙二酸二乙酯	251
正丙基	175	丙三醇	181
正丙醇		丙交酯	256
正戊醇	175	丙炔	74
正系	402	丙氨酸	369
札依采夫规律	161	丙烷	60
四甲基硅烷(TMS)	43	丙烯	74
四级碳原子	53	丙烯腈	80
四氢呋喃	310	丙烯醛	207
四氢吡咯	310	丙硫醇	289
四氢噻吩	310	丙酮	220
四萜	93	丙酮酸	261
四氯化碳	168	丙醛	207
卢卡斯试剂	178	丙醛酸	254
卢卡斯试验	177	丙酸	233
对二甲苯	117	甘油醛	328
N-甲苯胺	270	甘氨酸	369
对甲苯胺	270	D-甘露糖	349
对甲苯酚	186	1,5-戊二胺(尸胺)	370
对甲苯磺酰氯	273	1,3-戊二烯	87
对甲苯磺酸	287	1,4-戊二烯	87
对位交叉式	58	戊二酸	233
对位红	282	δ -戊内酯	256
对亚硝基-N,N-二甲苯胺	274	1-戊炔	75
对苯二甲酸	233	2-戊炔	75
对苯二甲酸二乙二醇酯	247	戊烷	60
对苯二甲酸二甲酯	247	戊烯	74
对苯二酚	186	2-戊酮二酸	254
对苯醌	221	戊酸	234
对映异构体	140	2-戊酮	207
对称中心	138	3-戊酮	207
对称性匹配原则	6	生色团(发色团)	284
对称面	138	生长素	96
对氨基苯磺酰胺(磺胺)	292	生物素	315
对硝基苯酚	186	生物碱	322
对羟基偶氮苯	280	叶黄素	94

叶绿素	316	代森锰	294
叶绿醇	93	吡吩	315
叶醇	174	卟啉类化合物	315
D-(-)-古罗糖	329	本尼迪特试剂	215
石油醚	95	D-(-)-艾杜糖	329
石蜡	95	玉米素	321
加成反应	75	玉米黄素	94
1,2-加成反应	88	电子跃迁	38
1,4-加成反应	88	去屏蔽作用	43
半干性油	398	鸟苷二磷酸	389
半纤维素	359	鸟苷三磷酸	389
D-半乳糖	350	鸟嘌呤	321
半胱氨酸	370	丝氨酸	369
半缩醛	210		
半缩醛羟基	210		
可可碱	324		
可的松	404		
可逆沉淀	383		
可逆变性	385		
左旋	136		
左旋乳酸	140		
左旋糖	349		
左旋麻黄碱	323		
右旋	135		
右旋乳酸	140		
孕甾酮	404		
尼古丁	323		
尼科尔棱镜	135		
平伏键	109		
平面偏振光	135		
白蜡	400		
外消旋体	140		
皮质甾酮	404		
立体专一性反应	150		
立体异构	67		
立体选择性反应	150		
代森钠	294		
代森锌	294		

六 画

虫蜡	401
多 π 电子环系	305
多肽	375
多核苷酸	389
多聚甲醛	219
多糖	354
多磷酸核苷酸	388
有机化合物的构性相关规则	20
血红素	316
血红蛋白	378
血防	168
血清蛋白	378
过渡状态	158
过氧酸	216
同分异构体	15
同分异构现象	15
同功物	93
同系列	52
同系物	52
同系差	52
同位素天然丰度比	30
肉豆蔻酸	393
肉桂醛	213

共价键	4	杂原子	302
共轭二烯烃	65	杂环化合物	302
共轭体系	86	羊毛脂	400
共轭效应	86	羊油酸	233
共轭链	87	羊脂酸	233
次甲基	54	羊蜡酸	233
次膦酸	397	亚甲基	54
色氨酸	370	<i>N</i> -亚甲基氨基酸	371
西佛碱	210	亚油酸	394
光气	167	亚麻酸	394
自由基	14	亚磺酸	287
自由基机理	61	成苷反应	341
自氧化反应	196	成肽反应	373
自旋-自旋偶合	44	成脞反应	340
自旋裂分	44	成键轨道	5
冰片(见莰醇)	92	成醚反应	187
吐伦试剂	215	纤维二糖	352
吐酒石	258	纤维素	357
异丁基	54	原子轨道	4
异丁烷	61	原果胶	359
异丁烯	74	交叉式	56
异丁醇	175	交酯	256
异丁酸异丙酯	243	仲丁基	54
异己烷	61	仲丁醇	170
异丙苯	117	仲碳原子	53
异丙基	54	仲醇	171
异丙醇	175	肌红蛋白	379
异丙醇铝	214	肌醇	182
异戊二烯规律	90	肌糖元	357
异戊烷	61	兴斯堡反应	273
异系	402	全重叠式	58
异柠檬酸	259	协同反应	89
异亮氨酸	369	红外光谱	32
异裂	14	价键理论	4
异氰酸酯	248	吗啡碱	324
异喹啉	310	先锋霉素	315
杂化	7	优势构象	56
杂化轨道	7	休克尔规则	130

闭合共轭体系	113	肱	210
刚果红	282	角甲基	401
七 画			
邻二甲苯	117	均裂	14
邻二卤代物	76	低聚糖	327
邻二硝基苯	123	助色团	284
邻二溴苯	118	卵磷脂	399
邻二醇	82	β -位氧化	398
邻甲苯胺	241	歧化反应	216
邻甲苯酚	186	肝糖元	357
邻位交叉式	58	还原性二糖	351
邻苯二甲酰亚胺	245	吡咯	310
邻苯二甲酸	242	吡咯钾盐	313
邻苯二甲酸酐	245	吡咯烷	310
邻苯二酚	186	吡咯碘化镁	313
邻苯醌	221	吡哆胺	317
邻硝基甲苯	122	吡哆醇	317
邻硝基苯酚	186	吡哆醛	317
邻氯硝基苯	127	吡啶	310
邻羟基苯磺酸	188	β -吡啶甲酰胺	317
邻氯苯酚	186	β -吡啶甲酸	317
辛二酸	233	γ -吡啶甲酸	313
辛烷	60	吡啶盐酸盐	309
辛硫磷	300	β -吡啶磺酸	308
辛酸	233	吡唑	303
呋喃	310	吡喃	304
呋喃西林	314	卤代烃	152
呋喃坦丁	314	卤仿	167
呋喃唑酮	314	卤代反应	61
α -呋喃磺酸	311	间二甲苯	117
吡啶	310	间二硝基苯	123
β -吡啶乙酸	318	间双五倍子酸	260
尿素	252	间甲苯胺	270
尿嘧啶	320	间甲苯酚	186
尿酸	321	间苯二酚	186
皂化作用	397	间硝基甲苯	122
皂化值	397	间硝基苯甲酸	239
		间硝基苯酚	186
		间氯硝基苯	126

苯磺酸	291	HCl-松木片反应	310
苯磺酸乙酯	291	松节油	92
苹果酸	258	非手性分子	137
苷羟基	330	非对映异构体	143
环丁烷	105	非极性分子	13
环戊烷	105	非极性键	12
环己六醇(见肌醇)	182	非还原性二糖	353
环己烷	106	油酸	394
环己烯	101	胼	210
环己酮	207	变旋现象	329
环己醇	175	定位效应	123
环丙烷	105	定位基	123
1,2-环丙烷二羧酸	145	定位规律	122
环丙烯正离子	131	咖啡碱	324
1,3-环戊二烯	101	咖啡酸	254
环戊二烯负离子	131	性激素	404
环辛四烯	131	青芙蓉苷色素	319
环辛四烯负离子	131	果胶质	359
环辛烷	106	D-(-)-果糖	349
环庚烷	106	叔丁基	54
环癸五烯	131	叔丁醇	175
环氧乙烷	194	叔碳原子	53
D-(-)-阿拉伯糖	329	叔醇	170
D-(+)-阿卓糖	329	β -受体兴奋剂	279
D-(-)-阿洛糖	329	软脂酸	393
乳酸	258	肾上腺素	279
乳糖	352	拟肾上腺素	279
庚烷	60	昆虫保幼激素	93
庚二酸	233	甾醇类	402
庚酸	233	甾体激素	404
β -金合欢烯	90	轮烯	131
取代反应	62	[18]轮烯	131
取代基	54	季铵盐	271
构型	138	季铵碱	274
空间排斥力	110	季碳原子	53
炔化亚铜	84	极性	12
炔烃	65	极性分子	13
炔化银	84	极性键	12

直立键	109	染料	281
表面活性剂	406	癸二酸	233
官能团	17	癸烷	60
官能团异构	170	癸酸	233
官能团位置异构	67	类脂化合物	394
D 构型	141	亮氨酸	369
L 构型	141	相对丰度	28
R 构型	142	相对构型	141
S 构型	142	草酰乙酸	254
构象	56	草酰琥珀酸	255
质荷比	27	草酸	233
质谱	27	蚁酸	240
质谱仪	27	前列腺素	261
单分子消除反应(E1)	161	前列腺素 E ₁	261
单分子亲核取代反应(S _N 1)	157	前列腺素 F ₂ α	261
单环芳香烃	111	胞苷二磷酸	389
单萜类	90	胞苷三磷酸	389
单键	9	胞嘧啶	320
转化反应	353	胞嘧啶核苷	388
转化糖	353	胸腺嘧啶	320
饱和烃	52	5'-胞嘧啶核苷酸(胞苷-5'-磷酸)	388
组氨酸	370	柠檬烯	91
		α-柠檬醛	91
		β-柠檬醛	91
		柠檬酸	259
		顺-2-丁烯	74
		顺丁烯二酸	233
		顺丁烯二酸酐	244
		顺反异构	67
		顺反异构体	67
		顺-2-戊烯	74
		顺乌头酸	259
		亲双烯体	89
		亲电加成反应	77
		亲电取代反应	115
		亲电试剂	19
		亲核加成反应	204
		亲核试剂	19

九 画

重氮化反应	279	顺-2-丁烯	74
重氮盐	279	顺丁烯二酸	233
重排	79	顺丁烯二酸酐	244
重键	9	顺反异构	67
重叠式	56	顺反异构体	67
胆固醇	403	顺-2-戊烯	74
胆胺	278	顺乌头酸	259
胆碱	278	亲双烯体	89
香叶醇	91	亲电加成反应	77
香豆酸	254	亲电取代反应	115
香草醛	202	亲电试剂	19
香精油	90	亲核加成反应	204
胡萝卜素	94	亲核试剂	19
咪唑	303		

B 带	39	配糖物	342
E 带	39	酒石酸	258
K 带	39	消除反应	161
R 带	38	消毒剂	407
秋水仙碱	325	桐油	398
茶碱	324	桐油酸	394
差向异构化	345	格氏试剂	160
复官能团化合物	253	茚三酮	376
给予体	19	刚果红	282
屏蔽作用	43	桥环烃	102
指纹区	34	倍半萜	92
张力	103	臭氧化物	82
费歇尔投影式	140	臭氧化反应	82
拜尔-维利格反应	216	胱氨酸	370
冠醚	197	胰岛素	275
十 画			
圆偏振光	139	离子交换树脂	295
氨基己糖	350	离子型表面活性剂	407
2-氨基- β -D-半乳糖	350	除草醚	196
氨基甲酸酯类化合物	253	氢化铝锂	214
氨基脲	210	氢醌	223
2-氨基- β -D-葡萄糖	350	氢键	173
氨解反应	247	胶体性质	382
氧化脱氨反应	371	胶体溶液	382
氧化胺	272	胶酸	233
核苷	387	烃基亚膦酸	297
核苷酸(单核苷酸)	387	敌百虫	298
核蛋白	378	敌敌畏	299
核磁共振(NMR)	41	脑磷脂	399
核酸	386	海藻糖	353
D-核糖	347	神经鞘磷脂	400
核糖核苷酸	388	晁模酸	394
脂环烃	101	盐析作用	383
脂环醇	170	通式	52
脂肪烃	52	简并轨道	114
脂肪醇	170	诱导效应	78
配基	342	积分曲线	46
		能量相近原则	6
		莫利施反应	346

透明质酸 361
 透视式 56
 莨菪碱 322
 烟碱 323
 烟酰胺 317
 烟酸 317

十 一 画

烷基 54
 烷基化反应 119
 烷基苯磺酸钠 407
 烷基磺酸钠 407
 烷基聚乙二醇醚 408
 烷烃 52
 烯丙基溴 156
 烯丙型卤代烃 165
 烯丙醇 175
 烯炔 65
 烯醇式 252
 偶合常数 45
 偶极矩 12
 偶联反应 280
 偶氮化合物 279
 偶氮染料 282
 蛋氨酸 370
 黄蛋白反应 386
 黄嘌呤 321
 淀粉 354
 麻黄碱 323
 酚酸 254
 酚醌氧化还原体系 223
 维生素 A 93
 维生素 B₁ 320
 维生素 B₆ 317
 维生素 B₁₂ 316
 维生素 C 348
 维生素 D₂ 403
 维生素 D₃ 403
 维生素 E 190

维生素 H 315
 维生素 K 224
 维生素 PP 317
 萜类 90
 萘 127
 α -萘乙酸 243
 α -萘酚 186
 β -萘酚 186
 1,4-萘醌 221
 α -萘磺酸 128
 β -萘磺酸 128
 脱氢反应 178
 7-脱氢胆甾醇 403
 脱氧鸟苷-3'-磷酸 388
 D-2-脱氧核糖 347
 脱氧核糖核苷酸 388
 脱羧反应 370
 菲 129
 脯氨酸 370
 粘多糖 361
 清蛋白 378
 球蛋白 378
 蓖麻醇酸 394
 混合甘油酯 395
 辅酶 Q 224
 偏振光 135
 偏振面 135
 旋光性 135
 旋光性物质 135
 旋光度 135
 旋光异构现象 135
 船型构象 108
 累积二烯烃 65
 康尼扎罗反应 216

十 二 画

琼脂 360
 硬脂酸 393
 硝化反应 118

硝化甘油	181	氯甲烷	156
α -硝基呋喃	311	氯仿	167
α -硝基吡咯	311	氯苯	157
β -硝基吡啶	308	氮素规则	29
硝基苯	118	α -蒎烯	92
α -硝基萘	128	β -蒎烯	92
α -硝基噻吩	311	喹硫啉	300
硫代磷酸	297	喹啉	310
硫代磷酸酯	297	痢特灵	314
硫酚	287	脞	210
硫羟酸	286	脞	18
硫酸二甲酯	324	琥珀酸	233
硫酸软骨质	361	硬蛋白	378
硫羧酸	286	D-葡萄糖	348
硫醇	288	葡萄糖醛酸	344
硫醇汞	289	D-(+)-塔罗糖	329
硫醇钠	286	酥氨酸	369
硫醚	111	最大吸收波长(λ_{\max})	37
联苯	346	最大摩尔消光系数(ϵ_{\max})	37
5-羟甲基糠醛	210	最小吸收波长(λ_{\min})	37
羟胺	256	最低系列编号法	54
γ -羟基丁酸	254	缔合	173
3-羟基戊酸	256	等电点	372
α -羟基腈	208	等性质子	43
羟基酸	254	斐林试剂	215
α -羟基磺酸钠	209	接受体	19
羟脯氨酸	370	链异构形容词	53
羟醛缩合反应	212	超共轭效应	123
氯乙烷	156	紫外光谱	36
氯乙烯	156	植物内源激素	96
氯化天竺葵素	319	椅型构象	108
氯化飞燕草素	319	谢里万诺夫反应	346
氯化苄	157	雄性激素	404
氯化血红素	316	傅-克烷基化反应	119
氯化青芙蓉素	319	傅-克酰基化反应	120
氯代反应	62	十 三 画	
1-氯丙烷	156		
α -氯代呋喃	310	溴乙烷	156
		新洁尔灭	407

N-溴代丁二酰亚胺	83	葱	128
β -溴代吡啶	311	葱醌	221
α -溴代噻吩	310	路易斯碱	19
溴苯	157	路易斯酸	19
溴甲烷	167	愈创木酚	190
碘乙烷	156	催化氢化	75
碘仿	156	催产素	375
碘仿反应	318	硼氢化钠	214
碘甲烷	156	蜂蜡	401
碘苯	157	噁唑	304
碘值	398	疏水基	405
酮式分解	249	跨环排斥作用	131
α -酮戊二酸	254	十 四 画	
酮体	261		
酮酸	257	蔗糖	353
酮糖	327	聚乙烯	81
酰基	236	聚合反应	81
酰氯	235	聚合物	81
酯化反应	177	聚丙烯	81
酯交换反应	247	聚氧乙烯烷基酚醚	408
腺苷一磷酸(AMP)	388	缩醛	211
腺苷二磷酸(ADP)	388	碳 60	129
腺苷三磷酸(ATP)	387	碳正离子	79
腺嘌呤	321	碳链异构(碳络异构)	55
腺嘌呤脱氧核苷	388	雌二醇	404
羧基	18	雌性激素	404
羧酸	228	精氨酸	370
羧酸衍生物	243	嘌呤	310
福尔马林	219	嘧啶	310
福美铁	294	漆汁酚	190
福美锌	294	酵母糖	353
蒜氨酸	293	酸式分解	249
赖氨酸	370	酸式解离	372
酪氨酸	370	酸败作用	398
新戊烷	61	酸值	399
新戊醇	171	酸酐	243
蜕皮甾酮	405	睾酮	404
蜕皮激素	405	蜡	400
		碱式解离	372

键长	11	糖苷键	342
键角	12	糖蛋白	378
键能	11	糖脲	340
矮壮素	278	醛酸	254
十 五 画			
羧基酸	253	噻吩	310
醇钠	176	噻唑	310
醇解反应	247	激动素	321
醇溶蛋白	378	薄荷醇(薄荷脑)	91
醇酸	254	橙花醇	91
樟脑	92	鞘氨醇	400
醋酸	233	蕃茄红素	95
糊精	356	霍夫曼消除规则	275
缬草酸	233	霍夫曼降解反应	248
缬氨酸	369	霍夫曼消除反应	275
十 六 画			
磺化反应	119	十七画以上	
磺胺甲基异噻唑(SM)	292	磷脂	399
磺胺胍(SG)	292	磷酸二羟基丙酮	343
磺胺嘧啶(SD)	292	磷酸甘油酯	399
磺酰化反应	273	3-磷酸甘油醛	343
磺酰氯	291	6-磷酸果糖	343
磺酸	291	1-磷酸- α -D-葡萄糖	343
鲸蜡	401	膦酸	297
糖二酸	339	糠醛	314
糖元	357	鞣质	260
α -糖苷	342	鞣酸	260
β -糖苷	342	螺环烃	102
		鳖酸	394
		麝香酮	202

序

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”中高等农林院校本科化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践课题的研究成果之一。因此,本书在编写的指导思想、编排体系和教学内容上都有较大的变革。这些变革主要体现在以下五个方面:

1. 把培养学生的能力放在编写教材的首位,自始至终以此作为课程体系改革、选择和安排教材内容的宗旨。

2. 引入了“有机化合物的构性相关规则”,并以此理论为主线,首次在有机化学中建立起了以培养能力为中心和以解析为基础的新的编排体系。

3. 首次将“构性相关分析”应用在有机化学中,并对各类有机化合物进行了较系统的构性相关分析,从而有利于提高读者分析问题和解决问题的能力。

4. 根据构性相关分析的结果,把各类有机化合物(除烃外)的化学性质都归纳总结为三大类:官能团的反应,烃基的反应,官能团和烃基共同参与的反应。这不但增强了有机化学的科学性、规律性和系统性,而且有利于提高读者的归纳综合能力。

5. 重视介绍和总结有机化学中的规律,有利于读者“触类旁通”地学习有机化学知识,并引导读者在有机化学学习和研究中发挥创新能力。

面对有机化合物数量与日俱增的现实和 21 世纪人才素质需求方面的挑战,本书在教学内容和课程体系上的变革无疑是对传统的有机化学教材编写指导思想的一种突破,也是有机化学教学上的一种创新。五所高等农林院校的教学实践证明,这些变革不但有利于教师进行启发式教学,而且有助于学生克服“死记硬背”的学习方法,并能有效地提高他们的学习效率和学习成绩。

本书是由西北农林科技大学、中国农业大学、河北农业大学、华中农业大学和石河子大学等五所高等院校的十位教师共同编写的。按照教育部对“面向 21 世纪课程教材”的要求,本书起点较高,特别是注意了它的思想性、先进性和逻辑性。另外,为了适应农、林、水高等院校和其他生物学科各专业本科生的实际需要,本教材在编排方式和编写技巧上力求做到由浅入深、循序渐进和适用性强,同时,也注意了概念清晰、准确,语言文字简练、易懂。

本书在编写过程中,教育部高等农林院校本科化学系列课程教学内容和课程体系改革的研究与实践课题主持人、中国农业大学朱寿珩教授给予了很大的关心和支持,并提出了宝贵意见,西北农林科技大学龚报森教授和北京医科大学

张珮瑛教授予以审稿,在此一并表示感谢。

限于编者水平,错误难免,恳切希望读者批评指正。

编 者

2000 年 5 月