

编写委员会成员

主 编 赵建庄 张金桐

副主编 (按拼音字母为序)

陈 洪 冯喜兰 李 华 凌 敏 梁 英 王朝瑾
吴 瑛 张莲姬

编 委 (按拼音字母为序)

符史良 贺敏强 贾临芳 刘涌洲 罗 蓓 姜建辉
张 敏

主 审 夏宗建

序

高等农业院校如何培养出能适应 21 世纪农业发展的复合型人才,这是我国高等农业教育所面临的严峻任务。在现代高等教育体系中加强实施化学教育,使学生通过学习有机化学等课程,对今后掌握先进的农业技术,特别是现代生物技术,了解自然界复杂的生命现象,增强农业生态环境意识都具有特别重要的意义。

现代有机化学的发展日新月异,由于波谱学及现代测试手段的飞跃发展,越来越深刻地揭示了有机化学反应的微观历程,从而大大促进了有机立体化学及有机合成化学的发展,人们能更多、更主动地合成出许多复杂有机化合物,尤其是与生命现象相关的有机化学命题,日益受到更多的有机化学家的重视,为更深层次揭示自然界奥妙提供了理论与方法。化学对生命科学发展的重要性正如诺贝尔奖获得者美国的 A. Kornberg 教授曾大声疾呼的那样:“将生命理解为化学!”

为农科大学的学生编写出具有特色,又能适合自学,调动学生学习积极性及主动性的有机化学教材,确非易事。赵建庄、张金桐两位教授在多次编写教材的基础上,联合主编的这本有机化学教材,适应 21 世纪高等农林院校植物生产类、动物生产类和生命科学类专业需求,在有限的篇幅中,简要阐明有机化学结构理论与酸碱概念后,系统地讨论了各类化合物的结构与性质;深入浅出地解释了基本有机化学反应历程;结合生物界介绍了许多生动的有机化合物实例;对于四大天然有机化合物的讨论内容翔实,为学生学习生物化学打下良好的基础。这本教材内容简练、结构合理、论述清晰、文笔流畅,是编者多年教学实践与教学改革的结晶,是一本易于教与学的好教材。赵建庄教授主持完成的“农科有机化学教材及配套多媒体课件”曾获北京市高等教育优秀教学成果一等奖、主编的《有机化学》(高等教育出版社,2003)被批准为北京市精品教材、主讲的有机化学课程被批准为北京市首批精品课程,在此基础上修订的《有机化学》(第二版)已被批准为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

祝愿这本教材会受到广大农科大学莘莘学子的欢迎,衷心希望在今后的教学改革实践中,这本教材还能不断完善,不断更新,使之成为具有鲜明特色的高等农林院校本科教学使用的有机化学教材。

夏宗建

2007 年 8 月

第二版前言

近年来有机化学以及与之相关的生物科学迅速发展,有机化学教材的内容既要与这种发展同步,又要适应目前各院校 21 世纪教学改革的需要,为此,我们根据全国高等农业院校有机化学教学研讨会(浙江)上制定的《有机化学教学大纲》的要求,在北京市高等教育精品教材《有机化学》(高等教育出版社,2003)的基础上编写了这本教材,可作为高等农林院校的农、林、牧、医、食品、水产各专业和其他生物类专业本科生的教材,也可供相关院校及农林科技工作者参考。

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

全书包括烃类、烃的衍生物、天然有机化合物等主要内容。有关波谱学的基本知识设专章介绍,各院校可根据实际情况自行处理。书中着重介绍有机化学的基础知识和基本理论;自由基反应、亲电反应、亲核反应等反应机理;顺反异构、旋光异构和构象异构等各种立体异构现象都分别作为独立的部分或穿插结合在讲授各类化合物的反应时加以介绍,以利于学生深入理解化合物的结构与反应机理。本书注意到了与前修课程普通化学以及后续课程生物化学、生理学等的衔接与联系。

为了帮助学生学好有机化学,适应考教分离的形式,同时也使各专业的教学在习题作业上有选择余地,特地编写了与之配套的有机化学习题集,另外还有配套的有机化学实验教材。

本书由北京农学院、山西农业大学、广东海洋大学、新疆农业大学、延边大学、黑龙江八一农垦大学、塔里木大学、上海水产大学、河南科技学院、西南林学院、大连水产学院十一所高等院校的优秀教师共同编写,他们均在有机化学教学、科研一线工作多年,有丰富的教学经验。初稿完成后,在北京为本书举行了研讨会,会后编者根据各校的意见和建议,进行了认真的修改和调整,经过主编和副主编审稿与修改,最后由主编定稿。

本书编写过程中得到参编的十一所院校的领导和有关教师的关怀和支持。主审夏宗建教授认真审阅了全书,提出了许多宝贵的意见并为本书写了序言。本教材的编写得到了全国高等学校教学研究中心和北京市高等教育精品教材重点建设项目出版资助,高等教育出版社化学编辑也为本书的出版付出了辛勤劳动。在此谨向他们表示衷心的感谢。

编 者

2007 年 8 月

第一版前言

近年来有机化学以及与之相关的生物科学迅速发展,有机化学教材的内容既要与这种发展同步,又要适应目前各院校 21 世纪教学改革的需要,为此,我们根据全国高等农业院校有机化学教学研讨会(浙江)上制定的《有机化学教学大纲》的要求,在曾获得北京市高等教育优秀教学成果一等奖(2001.9)的农科《有机化学》教材基础上编写了这本教材,供农、林、水高等院校和其他生物学科各专业本科生使用,也可供有关院校及农林科技工作者参考。

全书包括烃类、烃的衍生物、天然有机化合物等主要内容。有关波谱学的基本知识设专章介绍,各院校可根据实际情况自行处理。书中着重介绍有机化学的基础知识和基本理论;自由基、亲电、亲核反应等反应机理。顺反异构、旋光异构和构象异构等各种立体异构现象都分别作为独立的部分或穿插结合在讲授各类化合物的反应时加以介绍,以利于学生深入理解化合物的结构与反应机理。本书注意到了与前修课程普通化学以及后续课程生物化学、生理学等的联系。

为了帮助学生学好有机化学,适应考教分离的形式,同时也使各专业的教学在作业上有选择余地,特地编写了与之配套的有机化学习题集,另外还有配套的有机化学实验教材。

本书由北京农学院、中国农业大学、西南农业大学、吉林农业大学、湛江海洋大学、河南职业技术学院师范学院、天津农学院、延边大学农学院和大连水产学院的有机化学教师共同编写。初稿完成后,在北京为本书举行了研讨会,会后编者根据各校的意见和建议,进行了认真的修改和调整,经过主编、副主编审稿、修改,最后由主编定稿。

本书编写过程中得到参编的九所院校的领导和有关教师的关怀和支持。主审夏宗建教授认真审阅了全书,提出了许多宝贵的意见并为本书写了序言。本教材的编写得到了北京市高等教育精品教材重点建设项目的资助,高等教育出版社化学编辑室的编辑也为本书的出版付出了辛勤劳动。在此谨向他们表示衷心的感谢。

编 者

2003 年 6 月

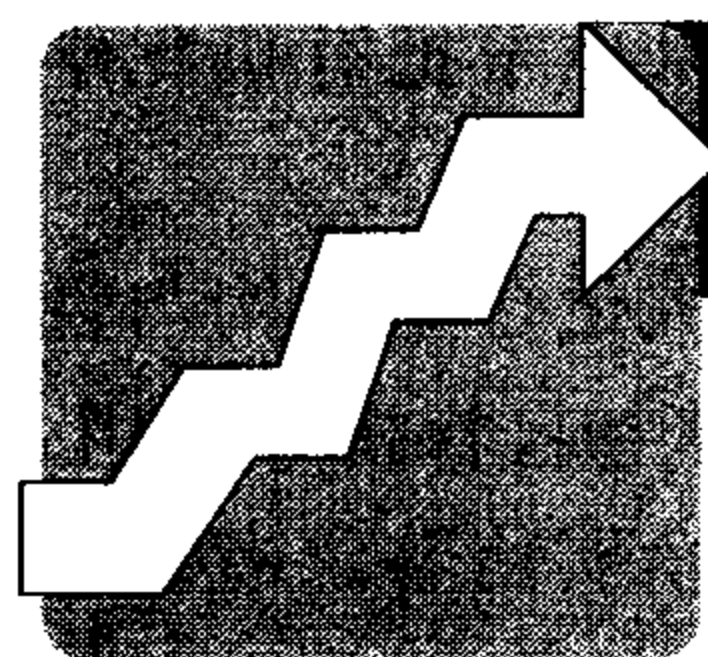
目 录

第一章 绪论	1	七、诱导效应	39
一、有机化合物和有机化学	1	八、乙烯和聚乙烯	42
二、有机化合物的特点	2	第二节 炔烃	42
三、有机化合物中的共价键	3	一、炔烃的分子结构	42
四、共价键的断裂方式和有机化学		二、炔烃的命名	43
反应的类型	8	三、炔烃的物理性质	44
五、有机化学中的酸碱概念	9	四、炔烃的化学性质	44
六、有机化合物的研究方法	11	第三节 二烯烃	47
七、有机化合物的分类	12	一、二烯烃的分类和命名	47
习题	14	二、共轭二烯烃的结构与共轭效应	47
第二章 饱和脂肪烃	15	三、共轭二烯烃的性质	49
第一节 烷烃的通式和同系列及		第四节 萜类化合物	50
同分异构	15	一、萜的概念和分类	50
第二节 烷烃的命名	16	二、单萜	51
一、烷基的概念	16	三、倍半萜	52
二、烷烃的命名法	17	四、二萜	53
第三节 烷烃的结构	19	五、四萜	53
一、甲烷和乙烷的分子结构	19	烯烃和炔烃的主要反应	54
二、乙烷及其同系列的构象	20	习题	56
第四节 烷烃的理化性质	23	第四章 环烃	58
一、烷烃的物理性质	23	第一节 脂环烃	58
二、烷烃的化学性质	25	一、脂环烃的分类和命名	58
第五节 烷烃的来源和用途	27	二、环烷烃的物理性质	60
烷烃的主要反应	28	三、环烷烃的化学性质	60
习题	29	四、环烷烃的分子结构	62
第三章 不饱和烃	31	第二节 芳香烃	65
第一节 单烯烃	31	一、芳香烃的分类	65
一、单烯烃的结构	31	二、单环芳烃	65
二、单烯烃的异构现象	32	三、稠环芳烃	76
三、单烯烃的命名	33	四、非苯芳烃	79
四、单烯烃的物理性质	34	环烷烃的主要反应	81
五、单烯烃的化学性质	35	单环芳烃的主要反应	82
六、亲电加成反应历程	38	习题	83

第五章 卤代烃	87	第六节 不含手性碳原子化合物的	
第一节 卤代烷烃	87	旋光异构	120
一、卤代烃的分类和命名	87	一、取代丙二烯型化合物	120
二、卤代烷的物理性质	88	二、取代联苯型化合物	121
三、卤代烷的化学性质	89	第七节 外消旋体的拆分	122
四、亲核取代反应历程	93	一、生物化学法	122
五、消除反应历程	96	二、化学法	122
第二节 卤代烯烃和卤代芳烃	99	第八节 亲电加成反应的立体化学 ...	123
一、卤代烯烃和卤代芳烃的分类		习题	125
和命名	99	第七章 有机化合物光谱知识简介	128
二、卤代烃结构与化学活性的关系 ...	100	第一节 光谱学基本知识	128
第三节 重要的卤代烃	101	一、电磁波的概念	128
一、卤代甲烷	101	二、能级跃迁与分子吸收光谱	129
二、氯乙烯和聚氯乙烯	102	第二节 红外光谱	129
三、几种重要的含氟化合物	102	一、基本原理	129
卤代烃的主要反应	103	二、特征频率	132
习题	104	三、红外光谱图	134
第六章 旋光异构	107	四、谱图解析	135
第一节 物质的旋光性	107	第三节 紫外光谱	136
一、偏振光和旋光性	107	一、基本原理	136
二、旋光仪和比旋光度	109	二、紫外光谱图	137
第二节 旋光性与分子结构的关系 ...	110	三、紫外光谱的应用	138
一、手性	111	第四节 核磁共振谱	139
二、对称因素	112	一、基本原理	139
三、分子旋光性的判断	112	二、化学位移	142
第三节 含一个手性碳原子化合物		三、峰面积与氢原子数目	144
的旋光异构	112	四、自旋偶合与自旋裂分	145
一、对映异构体和外消旋体	112	五、核磁共振谱解析举例	146
二、对映异构体的表示法	114	第五节 质谱	147
三、费歇尔投影式	114	一、基本原理	147
四、构型表示法	115	二、质谱仪	148
第四节 含两个手性碳原子化合		三、质谱图	149
物的旋光异构	117	四、质谱中的离子类型	149
一、含两个不相同手性碳原子化合		五、质谱应用举例	152
物的旋光异构	117	习题	153
二、含两个相同手性碳原子化合物		第八章 醇、酚、醚	155
的旋光异构	118	第一节 醇	155
第五节 环状化合物的旋光异构	119	一、醇的分类	155

二、醇的命名	156	二、醌的化学性质	200
三、醇的结构	156	三、几种重要的醌及醌类衍生物	201
四、醇的物理性质	156	醛和酮的主要反应	203
五、醇的化学性质	157	习题	205
六、几种重要的醇	162	第十章 羧酸、羧酸衍生物和取代酸	208
第二节 酚	164	第一节 羧酸	208
一、酚的分类和命名	164	一、羧酸的分类和命名	208
二、酚的结构	165	二、羧基的结构	209
三、酚的物理性质	165	三、羧酸的物理性质	210
四、酚的光谱性质	167	四、羧酸的光谱性质	211
五、酚的化学性质	167	五、羧酸的化学性质	212
六、几种重要的酚	170	六、几种重要的羧酸	217
第三节 醚	171	第二节 羧酸衍生物	220
一、醚的分类和命名	171	一、羧酸衍生物的命名	220
二、醚的结构	172	二、羧酸衍生物的物理性质	221
三、醚的物理性质	172	三、羧酸衍生物的光谱性质	222
四、醚的化学性质	172	四、羧酸衍生物的化学性质	223
五、环醚	173	第三节 取代酸	227
第四节 含硫化合物	175	一、羟基酸	228
一、含硫化合物的分类和命名	175	二、羧基酸	230
二、硫醇、硫酚和硫醚的物理性质	176	三、几种重要的取代酸	233
三、硫醇、硫酚和硫醚的化学性质	176	羧酸的主要反应	236
四、磺酸	177	习题	237
五、磺胺类药物	178	第十一章 含氮及含磷有机化合物	240
醇的主要反应	179	第一节 胺	240
酚的主要反应	180	一、胺的分类和命名	240
醚的主要反应	181	二、胺的结构	243
习题	182	三、胺的物理性质	243
第九章 醛、酮、醌	184	四、胺的光谱性质	244
第一节 醛、酮	184	五、胺的化学性质	245
一、醛、酮的分类和命名	184	六、几种重要的胺	251
二、醛、酮的结构	185	第二节 重氮盐和偶氮化合物	253
三、醛、酮的物理性质	186	一、重氮盐的生成	253
四、醛、酮的光谱性质	187	二、重氮盐的反应	254
五、醛、酮的化学性质	188	三、偶氮化合物及其染料简介	256
六、几种重要的醛、酮	198	第三节 酰胺	260
第二节 醌	199	一、酰胺的结构、分类和命名	261
一、醌的结构和命名	199	二、酰胺的物理性质	261

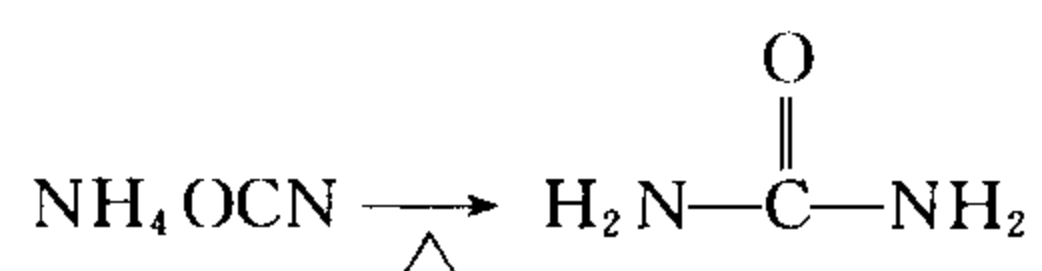
三、酰胺的光谱性质	263	第十四章 糖类	313
四、酰胺的化学性质	263	第一节 概述	313
五、碳酸的酰胺	266	第二节 单糖	314
第四节 含磷有机化合物	270	一、单糖的分类	314
一、有机磷化合物的主要类型	270	二、单糖的立体异构	314
二、有机磷农药	272	三、单糖的环状结构	317
胺类的主要反应	275	四、单糖的性质	321
习题	277	五、重要的单糖及其衍生物	331
第十二章 杂环化合物及生物碱	279	第三节 二糖	337
第一节 杂环化合物	279	一、还原性二糖	337
一、杂环化合物的分类和命名	279	二、非还原性二糖	339
二、杂环化合物的结构和芳香性		第四节 多糖	340
的关系	281	一、均多糖	340
三、杂环化合物的化学性质	282	二、杂多糖	346
四、重要杂环化合物及其衍生物	285	单糖的主要反应	349
第二节 生物碱	292	习题	352
一、概述	292	第十五章 氨基酸、蛋白质与核酸	354
二、生物碱的一般性质	292	第一节 α -氨基酸	354
三、生物碱的提取方法	293	一、 α -氨基酸的分类和命名	354
四、几种重要的生物碱	293	二、氨基酸的化学性质	356
单杂环化合物的主要反应	295	第二节 蛋白质的组成和结构	359
习题	297	一、蛋白质的组成和分类	359
第十三章 油脂和类脂化合物	299	二、多肽	360
第一节 油脂	299	三、蛋白质的结构	362
一、油脂的存在和用途	299	四、蛋白质的理化性质	364
二、油脂的组成与结构	299	第三节 核酸	368
三、油脂的性质	301	一、核酸的化学组成	368
第二节 类脂化合物	303	二、多核苷酸	369
一、磷脂	303	α-氨基酸的主要反应	374
二、蜡	305	习题	376
三、甾体化合物	305	主要参考书	378
第三节 肥皂及表面活性剂	309	索引	380
油脂的主要反应	311		
习题	312		



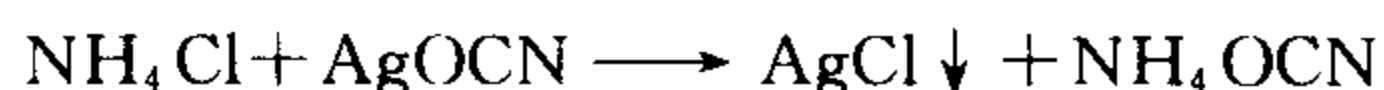
第一章 绪 论

一、有机化合物和有机化学

人类应用有机化合物的历史可以追溯到非常久远的年代。在有历史记载之前,人们就开始利用并制造许多有机物质,像染料、香料、草药、酒、醋等。随着人类社会的发展、科学技术的进步,人们具备了获得有机化合物纯品的条件。18 世纪后期,瑞典人席勒(Scheele)先后从动、植物中分离出较纯的有机化合物,如酒石酸、柠檬酸、乳酸和草酸等,并在前人和自己实践经验的基础上总结出一套纯制有机化合物的方法,从而相继得到了许多有机化合物纯品,如从尿中分离出尿素、从类脂物质中分离出胆固醇、从植物中分离出生物碱等。其后尽管已经分离和提纯了不少有机化合物,也了解了它们的组成,但由于当时这些有机化合物的来源还只限于动、植物有机体,对有机化合物到底如何形成的问题尚不得其解,致使当时的唯心论者提出了“生命力”学说,认为有机化合物是由有机体内的一种生命力综合而成。此论点把有机化合物本质神秘化,陷入了哲学上的不可知论,从而极大地阻遏了人类对有机化合物的研究发展。那么究竟什么是有机化合物呢? 100 多年前,人们把来源于生物体的化合物叫做有机化合物,简称有机物,即有生机的化合物,以区别于矿石等无机化合物。1828 年,德国化学家维勒(Wöhler)蒸发氰酸铵溶液时得到了尿素:



而氰酸铵又是一种无机化合物,它可以利用氯化铵和氰酸银反应得到:



这一发现,说明了在实验室中用无机化合物为原料可以人工合成出有机化合物而不必依赖神秘的“生命力”,这无疑给“生命力”学说以致命的打击。到 19 世纪中叶,先后又人工合成醋酸、油脂等复杂的有机化合物,“生命力”学说终于被彻底否定了。但有机化合物这个名称仍沿用下来,只不过它的含义已经不同了。

利用现代分析方法对众多有机化合物进行研究发现,有机化合物都含有碳原子,所以现代有机化学的定义是研究“碳化合物的化学”。但一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐以及金属氰化物等含碳的化合物仍属无机化学研究的范畴。有机化合物除含碳外,绝大多数含有氢,有的还含有卤素、氧、硫、氮等元素。因此有机化合物可以定义为碳氢化合物(烃)及其衍生物。所谓衍生物是指碳

氢化合物中的一个或几个氢原子被其他原子或基团取代而产生的化合物。所以也常把有机化学叫做“碳氢化合物及其衍生物的化学”。

有机合成的发展推动了有机结构理论的发展和完善。结构理论明确了有机化合物结构与性质的依存关系,不仅解释了许多现象,而且预言了一些新事物,在有机化学发展中起着指导作用。量子力学的应用,使人们对原子和分子结构的认识更加深化。近代波谱技术的发展使鉴定有机化合物结构的工作进展迅速。实验手段的改善和反应机理的阐明等都极大地促进有机化学蓬勃发展。

近年来,由于生物科学的快速发展,对于复杂的生命现象的研究已进入分子水平。在探索生命奥秘的工作中,我国科学家做出了卓越的贡献。1965年9月,我国在世界上首次人工合成了具有生理活性的结晶蛋白质——牛胰岛素。1981年又完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工合成。这使我国在有机化学和生物化学研究领域达到了世界领先水平,在人工合成生命物质领域迈开了新的一步。有机化学的飞速发展,为生物科学和农业科学的发展开拓了广阔的前景。

近代自然科学发展趋势之一就是各学科之间相互交叉和渗透,因此有机化学作为学习农林科学的一门基础课的重要性,也就随着农林科学技术的现代化而日渐凸显。

农林业生产的任务在于不断地提高产品的产量和改善产品的品质。为此,人们就必须有效地促进和控制各种作物、林木和畜类等的生长发育,为其创造良好的生活条件,以使其朝着人们所期望的方向发展。这就涉及多种多样的问题。例如,人们需要了解组成生物体的各种有机化合物的结构和性质以及它们在生物体内的合成、分解和转化机理;各种肥料和饲料的营养价值及它们进入有机体前后的转化情况;各种药剂的结构、性质及其对机体的影响等等。人们只有在认识了这些过程的本质和规律后,才能通过各种途径主动地去影响和控制它们。由于在这些过程中涉及的大多数是有机化合物,因此,只有掌握相关有机化学的知识和技能才能有效地完成这些任务。当前,生物学已经发展到将生命现象归结为分子的形成、运动和变化的过程。而这些分子主要是有机化合物分子。

举世瞩目的生物工程迅速发展,如采用基因重组、细胞融合、细胞培养等生物工程方法培养出能抵抗病、虫、干旱、霜冻和盐碱等能力的新品种,大大促进了农业生产的发展,这些生物技术需要有机化学作为基础。而生物技术的进步又大大促进了农业和化学技术的发展。

农产品加工及农副产品的综合利用,是有机化学为农业服务的重要方面。如利用米糠、玉米芯、棉秆皮、甘蔗渣和野生植物等制造糠醛、乙醇、丙酮、丁醇和人造纤维等有价值的工业产品。这不仅提高了农业经济效益,也为有机化学工业提供了原料。

有机合成的发展,也为农林生产不断提供新型的生产资料。如肥料、塑料、农膜、农药、生长素和信息素等,从而促进了农业、林业的优质丰产。

由此可见,有机化学与农林科学有着密切的关系。有机化学既是学习农林科学的基础,又是进行农林科学研究的工具。因此,只有掌握有机化学的基本理论、基础知识和基本操作技能,才能更好地学习农林科学技术和从事农业科学研究。

二、有机化合物的特点

有机化学之所以成为一门独立的学科,主要与其研究的对象——有机化合物的特性有关。

1. 组成和结构上的特点

构成有机化合物的元素种类较少,除碳和氢两种主要元素外,还有氧、氮、硫、磷、卤素及某些金属元素(如 Fe, Mg, Co, Cu 等),但构成的有机化合物数目庞大且分子结构复杂。到目前为止,已知的有机化合物已有近千万种,而且这个数目还在不断增长,新合成的有机化合物每年有近 30 万个。

有机化合物的分子结构有的非常复杂,如 1972 年合成的维生素 B₁₂,它的分子式为 C₆₃H₈₈N₁₄O₁₄PCo,参加研究的工作者包括 19 个国家的 100 多位化学家,历时 11 年才完成。其原因就在于组成有机化合物的主体元素——碳原子结构的特殊性。碳原子之间以共价键相连接,且碳与其他元素化合时,往往也以共价键的方式结合,从而形成数目众多、结构复杂、性质各异、非常稳定的有机化合物,使它成为地球上一切生物的支架。因此,有机化合物在结构上的基本特点,可以概括为以碳为基础的共价化合物。

2. 性质上的特点

有机化合物和无机化合物在性质上有一定差别,主要表现有如下四方面:

(1) 绝大多数有机化合物可以燃烧 因为有机化合物是碳氢化合物及其衍生物,所以绝大多数有机化合物可以燃烧,燃烧的最后产物是二氧化碳和水,若含有其他元素,则还有这些元素的氧化物。大多数无机化合物则不能燃烧,也不能燃烧完全。

当然,这一性质的区别是相对的,有的有机化合物几乎不能燃烧,甚至可以作灭火剂,如灭火剂 1211(CF₂ClBr)、灭火剂 1301(CF₃Br)及 CCl₄ 等。

(2) 绝大多数有机化合物的熔点较低 有机化合物的熔点一般较低,多在 400 °C 以下,而无机化合物的熔点却高得多,例如氯化钠的熔点为 808 °C。这是由于有机化合物多属分子晶体,而无机化合物多属离子晶体或原子晶体。分子晶体是分子之间以分子间力(范德华力)相吸引,它比离子间和原子间的作用力(静电引力或化学键力)要弱得多,熔化时只需较低能量就可破坏晶体的有规律的排列,所以熔点较低。

(3) 一般有机化合物难溶于水 多数有机化合物是非极性或弱极性的,而水是一种极性很强、介电常数大的液体,根据“相似相溶”的规律,一般有机化合物不溶或难溶于水,而易溶于极性弱的有机溶剂中。当然,极性较大的有机化合物,如乙醇、乙酸等则易溶于水,甚至可以任何比例与水互溶。

(4) 有机化合物的反应速率较慢且副反应多 无机化合物的反应一般为离子反应,反应速率快。有机化合物的反应一般为分子间的反应,反应速率决定于分子间的有效碰撞,所以反应速率较慢。为了加速反应,往往需要加催化剂。另外,有机化合物分子发生反应时,由于其结构的复杂性,往往可能有几个反应部位,所以常伴有一些副反应,产物也比较复杂,需要采取有效的分离提纯技术。

三、有机化合物中的共价键

自从量子力学引入有机化学结构理论之后,人们对于有机化合物分子的形成以及共价键的本质都有了更加深入的理解。研究有机化合物的结构与性质的关键在于研究有机化合物分子中的共价键。

1. 原子轨道

原子由原子核及核外电子两部分组成。核外电子的运动具有波粒二象性。按量子力学原理,不可能同时准确地测定电子在某一瞬间运动的速率和空间位置,因此无法画出它的运动轨迹。在研究这种微观粒子运动规律时,利用微分波动方程——薛定谔(Schrödinger)方程来描述微观粒子的运动特征。求解薛定谔方程得到的合理的解 $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$ 称为波函数,是描述核外电子运动的状态函数,可用来描述电子在某一区域出现的概率大小,在概率大的区域出现电子的机会就多,在概率小的区域出现电子的机会就少。这种描述电子运动区域的波函数 $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$ 可称为原子轨道(atomic orbital,简称 AO)。

原子轨道也可以用电子云的概念来表示,由于电子围绕原子核高速运动,就像蒙在核外带负电的云,故称电子云。电子云体现了电子在核外某处出现的概率大小,电子出现概率大的地方电子云密度就大。电子在核外出现的概率服从一定的统计规律,是与 $|\psi|^2$ 成正比,因此用 $|\psi|^2$ 表示电子的概率密度,简称电子云密度。用 $|\psi|^2$ 作出的图形和用 ψ 作出的图形是相似的,不同的只是作为单位体积内电子出现的概率($|\psi|^2$)是没有正负的。如图 1-1 表示 1s 和 2p 的电子云示意图。

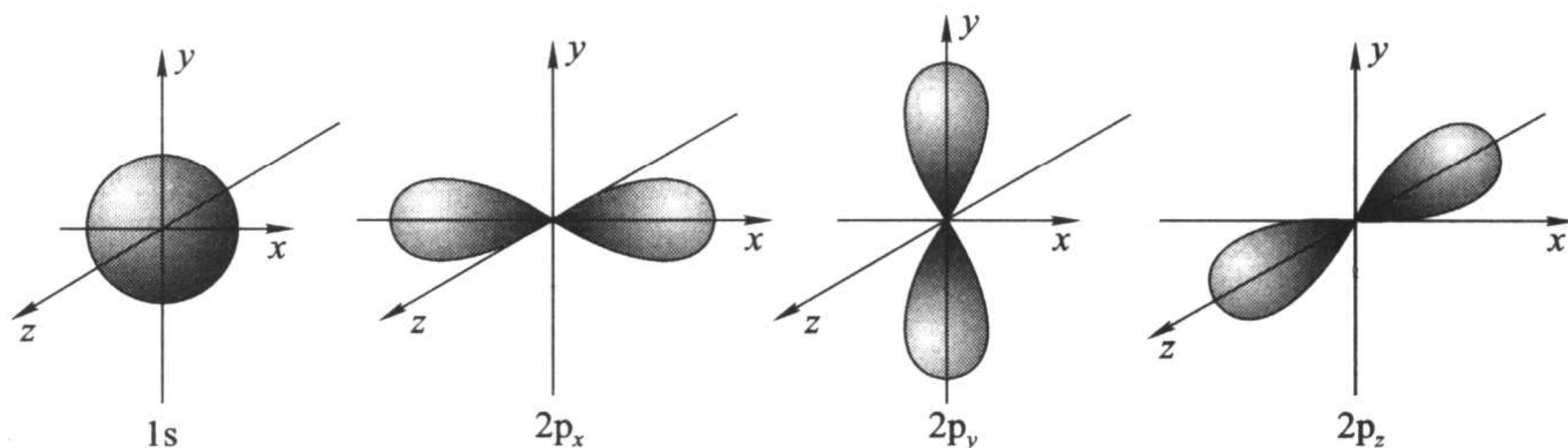


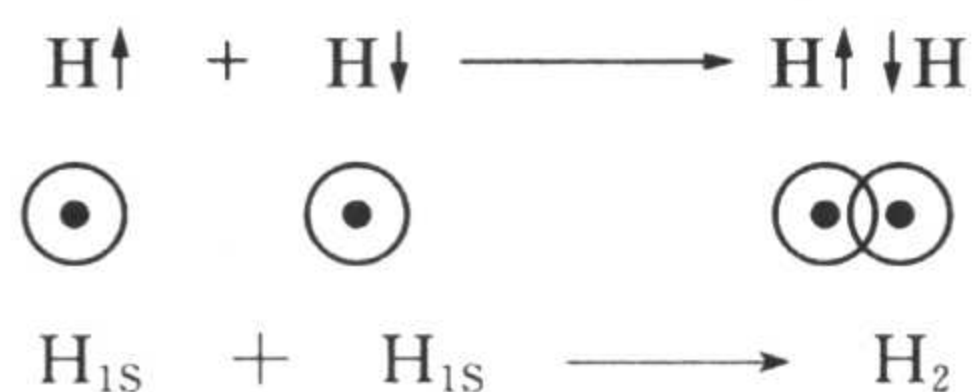
图 1-1 电子云示意图

2. 共价键理论

在有机化合物中,原子之间的共价键是如何形成的呢?根据量子力学的处理方法,采用价键(VB)理论和原子轨道(MO)理论可以获得满意的解释。近年来分子轨道理论有了迅速的发展,虽然分子轨道理论对共价键的描述更为确切,但由于价键理论较为直观形象、易于理解,因此在有机化学中还是常用价键理论。

价键理论认为共价键是通过成键原子之间的原子轨道重叠或电子云交盖的方式形成的。具有成单电子的两个原子轨道(电子自旋方向相反)相互重叠,两个原子核间电子云密度增大,增加了两个核对负电区域的吸引,整个体系能量降低,两个单电子配对成双,形成稳定的共价键。

以简单的氢分子的形成为例:

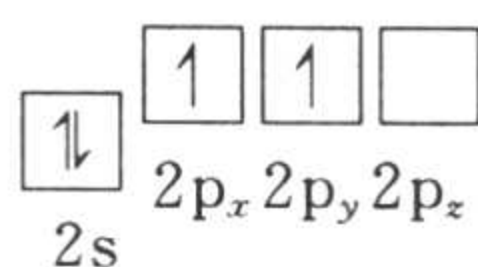


共价键具有饱和性,即一个原子的一个成单电子,只能和另一个原子的成单电子配对成键。也就是说,原子有几个成单电子,则只能形成几个共价键。这就是有机分子中元素的化合价数。例如,氢原子只有一个单电子,它只能是一价。

共价键还具有方向性,即原子轨道重叠或电子云交盖时要遵循最大重叠原则,因为原子轨道重叠越多,两原子间的电子云密度就越大,所形成的共价键也就越牢固。

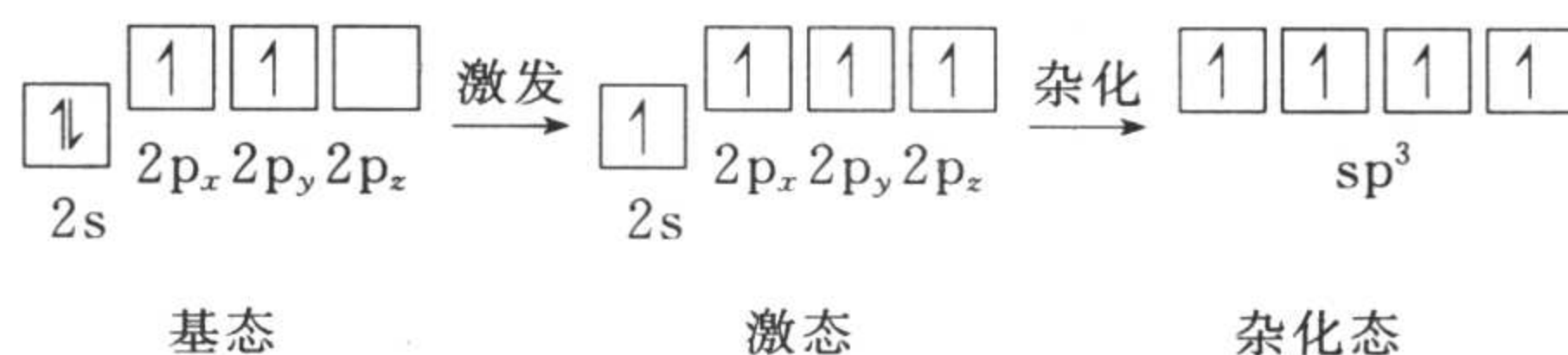
3. 杂化轨道理论

有机化学的原子轨道杂化主要研究碳原子的轨道杂化,碳原子核外共有六个电子,其电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。其价层电子为 $2s^2 2p^2$,电子排布图示如下:



显然,碳原子的价电子中只有两个单电子,只能形成两个共价键。但在有机化合物中,碳是四价。这可以利用杂化轨道理论得到满意的解释。

在碳原子中,2s 和 2p 电子属于同一能级,能量相近,因此,成键时 2s 轨道中的一个电子容易被激发而转移到 2p 空轨道中去,致使碳原子具有四个单电子。碳原子以一个 s 轨道和三个 p 轨道重新组合(杂化)形成四个能量完全相同的新成键轨道(杂化轨道),杂化过程可以用下图(方框表示原子轨道,箭头表示电子及其自旋方向)来描述:



这样,由一个 s 轨道和三个 p 轨道所形成的杂化轨道,称为 sp^3 杂化轨道。 sp^3 杂化轨道的形状不同于原有的 s、p 轨道的形状,既不是球形,也不是哑铃形,而是类似于梨形(图 1-2)。

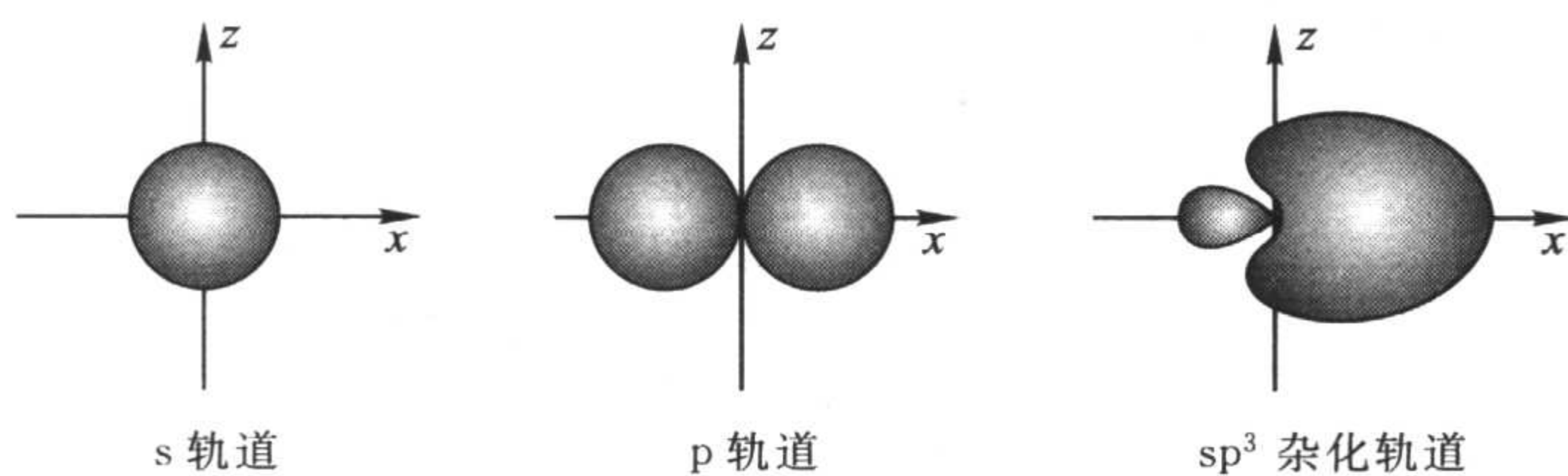


图 1-2 s, p 轨道和 sp^3 杂化轨道的形状

杂化轨道理论认为:杂化是成键的必然结果,杂化和成键是同步进行的,不同的成键情况一定会造成不同的杂化情况;也可以说,每种不同的杂化形式也必然与不同的键型相适应。在有机化合物中,碳原子有 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化形式。同时,杂化也更有利于原子间的成键。共价键的形成,其实质是原子轨道的相互重叠,原子轨道的重叠程度愈大,共价键也就愈牢固。杂化轨道的电子云分布是一头大一头小,这就增大了它与其他原子轨道重叠成键的能力。

(1) sp^3 杂化 由 1 个 s 轨道和所有 3 个 p 轨道共同参与杂化形成 4 个能量相等的新轨道称为 sp^3 杂化,该轨道称为 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道含有 $1/4$ 的 s 成分和 $3/4$ 的 p 成分。4 个 sp^3 杂化轨道的空间分布是轨道轴指向正四面体的四个顶点,轨道轴间的夹角为 $109^\circ 28'$,其几何构型为正四面体(图 1-3)。

sp^3 杂化是碳原子最主要的杂化形式,如果

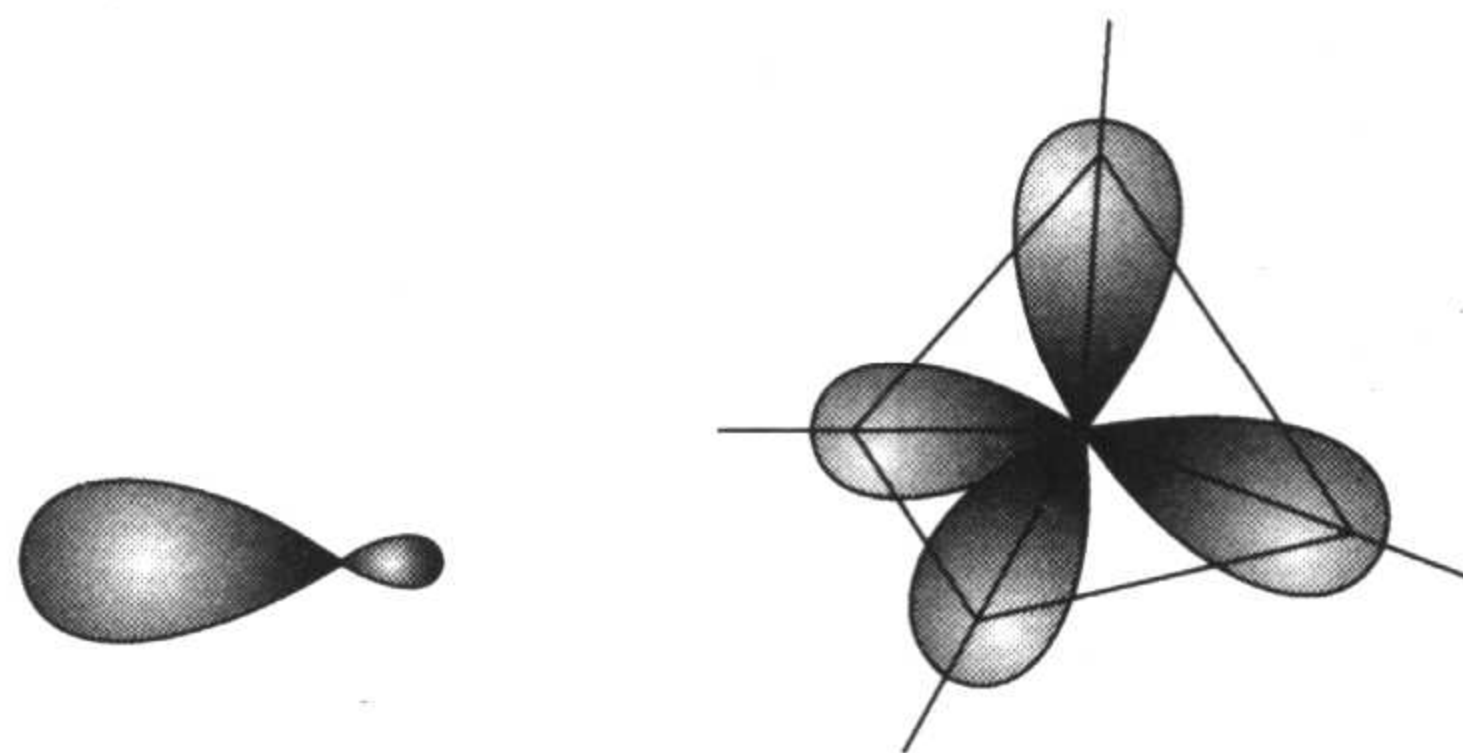


图 1-3 sp^3 杂化轨道

碳原子以 4 条单键和其他原子成键时,碳原子都以 sp^3 杂化形式出现。

(2) sp^2 杂化 由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道杂化形成 3 个能量相等的新轨道称为 sp^2 杂化,当碳原子以 1 条双键和 2 条单键与其他原子相键合时,碳原子即采取 sp^2 杂化形式,此外,碳的正离子、碳的游离基(自由基)及处于共轭状态下的碳负离子也都属于 sp^2 杂化。3 个 sp^2 杂化轨道其对称轴共处于同一平面,彼此间的夹角为 120° ,剩余的未参与杂化的 p 轨道垂直于杂化轨道的平面(图 1-4)。

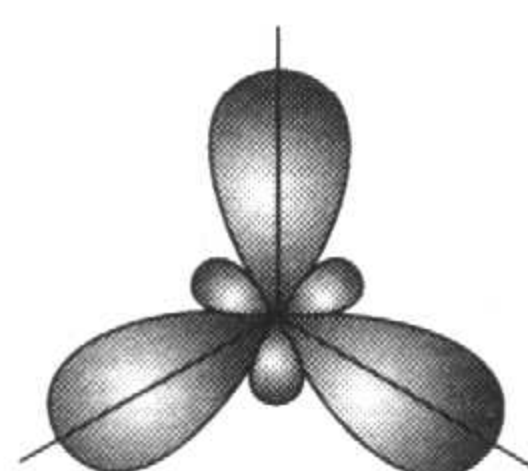


图 1-4 sp^2 杂化轨道

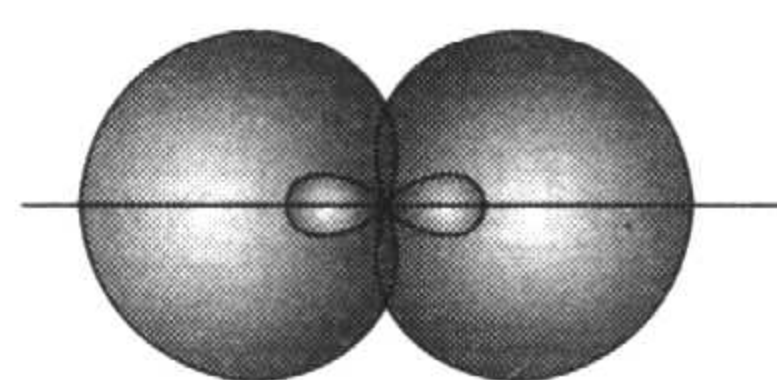


图 1-5 sp 杂化轨道

4. 共价键的基本属性

(1) 键长 形成共价键的两个原子的核间距离叫键长,不同的共价键具有不同的键长。在不同的分子中相同的共价键会受到分子中其他部分的影响而稍有差异。一些常见共价键的键长如表 1-1 所示。

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/(10 ⁻³⁰ C·m)
C—H	0.109	415	1.3
C—C	0.154	345.6	0
C=C	0.134	610	0
C≡C	0.120	835	0
C—N	0.146	304.6	0.73
C=N	0.127	748.9	3.0
C≡N	0.115	880.2	11.7
C—O	0.144	357.7	2.47
C=O	0.122	736(醛) 748(酮)	7.7
C—S	0.181	272	3.0
C=S	0.163	575	8.7
C—F	0.142	485.3	4.70
C—Cl	0.177	338.6	4.87
C—Br	0.193	284.5	4.60
C—I	0.212	217.6	3.97
N—H	0.104	390.8	4.36
O—H	0.096	462.8	5.03
S—H	0.135	347.3	2.27

(2) 键角 任何一个原子与其他原子所形成的两个共价键之间的夹角叫做键角。例如甲烷分子中四个 C—H 键之间的键角是 109.5° 。键长与键角决定着分子的立体形状(图 1-6)。

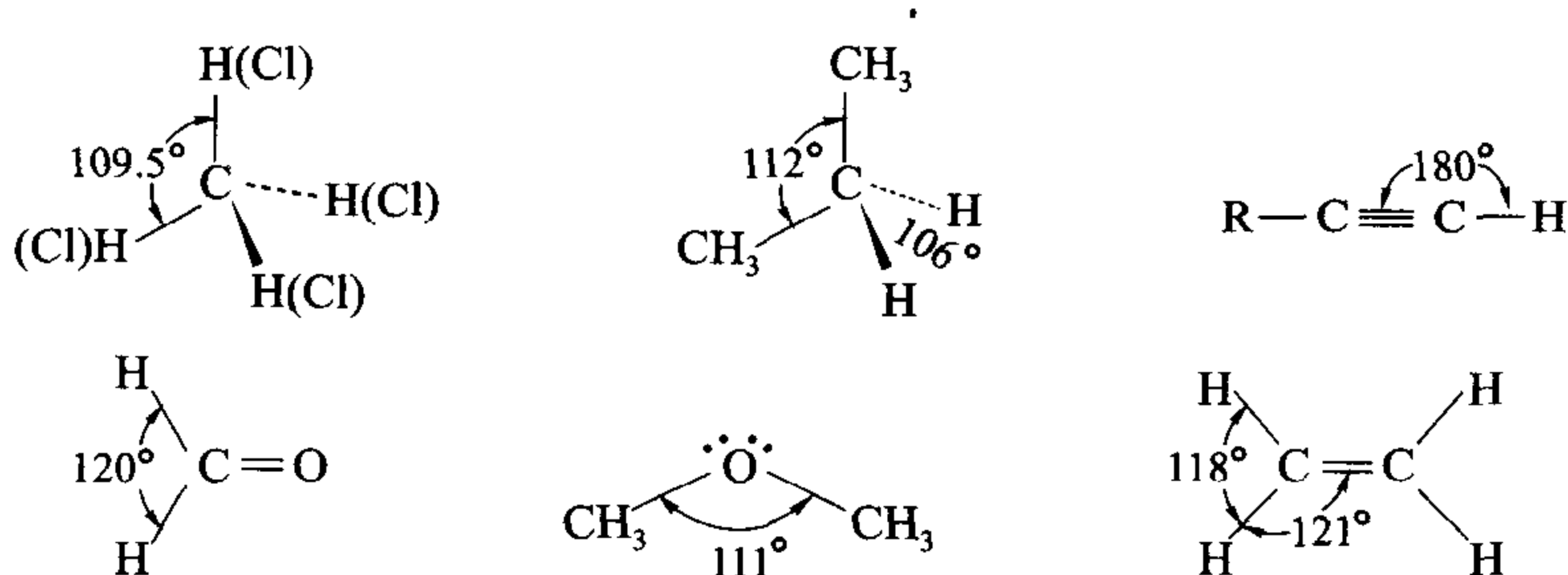
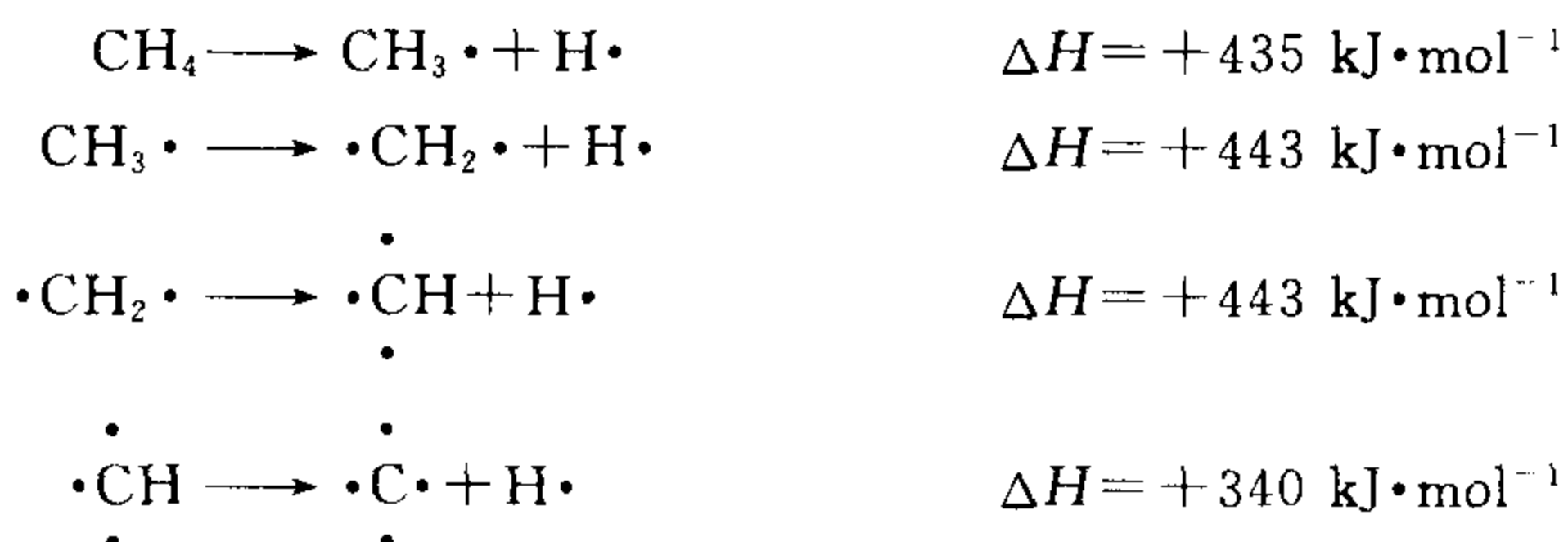


图 1-6 某些分子的键角

图 1-6 中实线表示该键在纸平面上,楔形线表示该键伸向纸平面的前方,而虚线则表示该键伸向纸平面的后方。

(3) 键能 在化合反应中,化学键的形成伴随着能量的释放和吸收。对双原子分子来说,共价键的断裂所吸收的能量叫做解离能,又称键能。例如,1 mol H_2 在基态下解离成 2 mol H 所需吸收的热量为 $435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,即为 H—H 键的键能。

对于多原子分子来说,键能不等于解离能。解离能是指断裂分子中某一个键所需的能量,而键能是指多原子分子中几个同类型键的解离能的平均值。如甲烷中每个 C—H 键的解离能是不同的,例如:

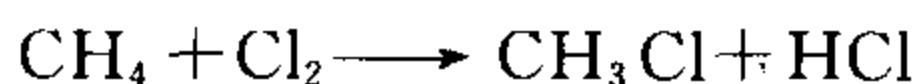


所以,C—H 键的键能为

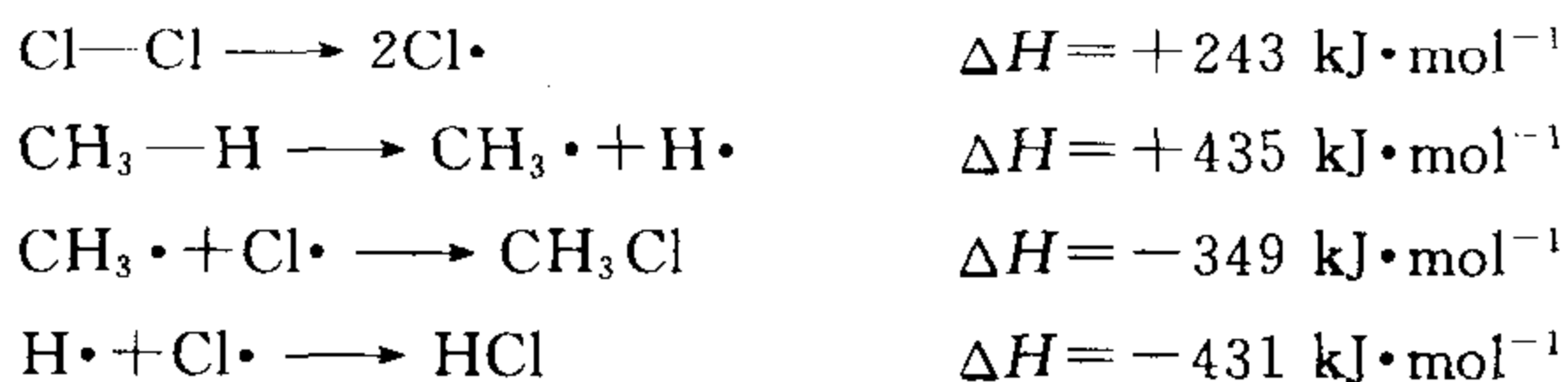
$$(435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 443 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 443 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 340 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})/4 = 415 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

表 1-1 列出一些常见共价键的键能。

键能可以用来衡量键的强度,利用键能数据可以判断化合物的相对稳定性和估算反应热。例如,甲烷的氯化反应生成一氯甲烷:



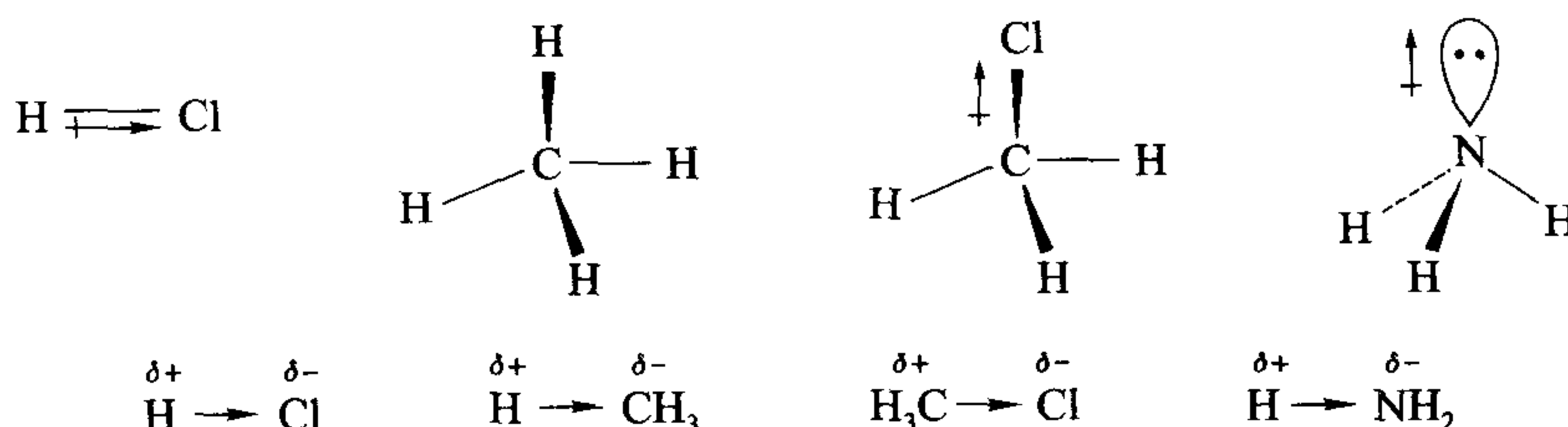
只要计算反应前后键能的变化,就可以知道反应热 ΔH (正值表示吸热,负值为放热):



总的反应热 $\Delta H = 243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 349 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

可见甲烷氯代生成一氯甲烷是放热反应。

(4) 键的极性 电负性相同的原子(同种原子)形成的共价键叫做非极性键。这是由于同种原子对电子的吸引力相同,形成的共价键正电荷中心与负电荷中心重合,键矩等于零,键无偶极。电负性不同的原子所形成的键叫极性键,这是由于电负性较大的原子对共享电子对有较大的吸引力,因而带有部分负电荷(δ^-),而电负性较小的原子则带部分正电荷(δ^+),即在两原子之间电子对的分布不均匀,使正电荷中心与负电荷中心不能重合,因而形成偶极。极性共价键在有机化合物中较为普遍。键的极性大小主要决定于成键两原子的电负性之差。

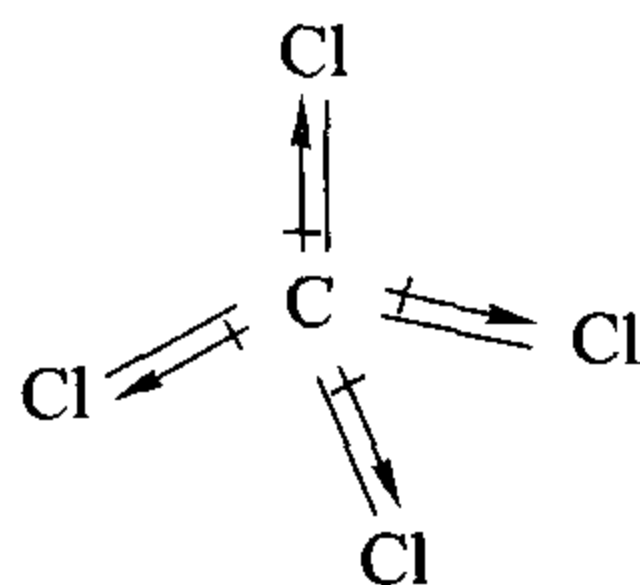


共价键的极性由偶极矩来衡量。偶极矩(μ)的定义为

$$\mu = q \times d$$

其中, q 为正电荷中心或负电荷中心上的电荷值, d 为正、负电荷中心之间的距离(偶极长),偶极矩的单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$ (库仑·米)。一些共价键的偶极矩见表 1-1。

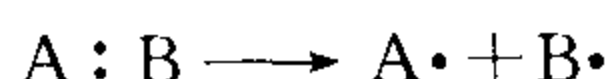
在双原子分子中键的极性就是分子的极性,在多原子分子中分子的极性是分子中各个键偶极矩的矢量和。分子的偶极矩除了与共价键的偶极矩有关外,还与该分子的空间排布有关。如四氯化碳是由四个 $\text{C}-\text{Cl}$ 极性键组成,但由于该分子的对称结构,整个分子的偶极矩为零,是非极性分子。



分子的极性对熔点、沸点和溶解度都有影响。键的极性必然影响化学反应活性。

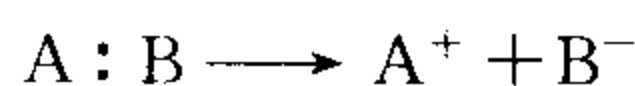
四、共价键的断裂方式和有机化学反应的类型

共价键的断裂方式有两种,一种方式是成键的一对电子平均分给两个原子或基团,这种断裂方式称为均裂。例如:



均裂生成带有单电子的原子或基团,称为自由基(或称游离基)。自由基一般不能稳定存在,迅速发生反应。由自由基引起的反应叫做自由基反应。自由基反应一般是在光或热的作用下进行。

另一种共价键的断裂方式是将成键的一对电子为其中的一个原子或基团所占有,形成负离子,另一个成键原子或基团为正离子。例如:



这种断裂方式称为异裂。异裂反应一般在酸、碱的催化下,或在极性溶剂中进行。异裂生成的碳离子除极少数外,一般不能稳定存在。经过异裂发生的反应称为离子型反应。

离子型反应又根据反应试剂的类型不同,可分为亲核反应和亲电反应两大类型。由亲核试剂进攻反应物分子而发生的反应,叫做亲核反应。由亲电试剂进攻反应物分子而发生的反应,叫做亲电反应。在这两大类型反应中,根据反应进行的方式又分为取代反应、加成反应、消除反应等,分别称为亲核取代、亲电取代、亲核加成、亲电加成、亲核消除和亲电消除等。

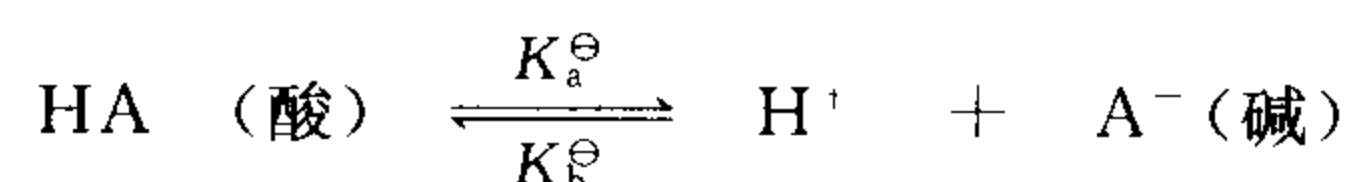
现在又发现一类反应,在反应过程中,虽没有离子或自由基等活性中间产物的生成,但有两个或多个键同时断裂和生成,这种反应称为协同反应。

五、有机化学中的酸碱概念

有机化学中的酸碱理论是有机化学的一个重要概念。其中应用最广泛的是布朗斯特(Brönsted)和路易斯(Lewis)酸碱概念。因此,对物质酸碱性概念的理解是有机化学学习中的重要基础内容之一。

1. 酸碱的质子概念

1923年布朗斯特等提出了较为广泛的酸碱概念。认为酸是能释放质子的物种(分子或离子),碱是能接受质子的物种(分子或离子)。两者之间存在下列对应关系:



其中,酸释放出质子后的剩余部分是碱,称为该酸的共轭碱;碱接受质子后成为酸,称为该碱的共轭酸。酸和它的共轭碱或碱和它的共轭酸,统称为共轭酸碱对,简称共轭酸碱。因此,任何酸碱反应都是两个共轭酸碱对之间的质子传递(见表1-2)。

表 1-2 布朗斯特酸碱质子得失关系表

序号	HA(酸 ₁) + B(碱 ₂)	\rightleftharpoons	HB(酸 ₂) + A(碱 ₁)
(1)	HCl + H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺ + Cl ⁻
(2)	CH ₃ COOH + H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺ + CH ₃ COO ⁻
(3)	H ₂ O + CH ₃ COO ⁻	\rightleftharpoons	CH ₃ COOH + OH ⁻
(4)	C ₆ H ₅ OH + OH ⁻	\rightleftharpoons	H ₂ O + C ₆ H ₅ O ⁻
(5)	C ₂ H ₅ OH + OH ⁻	\rightleftharpoons	C ₂ H ₅ O ⁻ + H ₂ O
(6)	HC≡CH + OH ⁻	\rightleftharpoons	H ₂ O + HC≡C ⁻

由表1-2可见,醋酸在溶于水的反应中,正反应CH₃COOH是酸,CH₃COO⁻是它的共轭碱;H₂O是碱,H₃O⁺是它的共轭酸,而对逆反应来说,H₃O⁺是酸,H₂O是它的共轭碱;CH₃COO⁻是碱,CH₃COOH是它的共轭酸。而且酸碱的概念是相对的,某一分子或离子在这一反应中是酸,而在另一反应中可能是碱。例如H₂O在反应(2)中是碱,而在反应(3)中却是酸。

共轭酸碱的相对强度存在一定的关系,酸性越强则其共轭碱就越弱,在水溶液中,共轭酸的

K_a^\ominus 与其共轭碱的 K_b^\ominus 之间存在下列对应关系:

$$pK_a^\ominus + pK_b^\ominus = 14$$

如反应(1)中的 HCl 是强酸($pK_a^\ominus = -7$),其共轭碱(Cl^-)是弱碱($pK_b^\ominus = 21$)。详见酸碱强度序列表(表 1-3)。

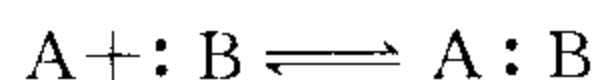
表 1-3 酸碱强度序列表(25 °C, 相对于 H_2O)

酸	共轭碱	pK_a^\ominus	酸	共轭碱	pK_a^\ominus
HI	I^-	-10	H_2CO_3	HCO_3^-	6.35
HBr	Br^-	-9	H_2S	HS^-	7.00
$RCHOH^+$	RCHO	-8	HOCl	OCl^-	7.53
$ArCOOH_2^+$	$ArCOOH$	-7.6	HOBr	OBr^-	8.69
$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	-7	HCN	CN^-	9.41
HCl	Cl^-	-7	NH_4^+	NH_3	9.24
$ArOH_2^+$	$ArOH$	-6.7	$ArOH$	ArO^-	9.95
$CH_3COOH_2^+$	CH_3COOH	-6.2	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.33
$CH_3C(=OH^+)OR$	CH_3COOR	-6.2	RNH_3^+	RNH_2	10~11
$(CH_3)_2OH^+$	$(CH_3)_2O$	-3.5	RSH	RS^-	10~11
$CH_3OH_2^+$	CH_3OH	-2	H_2O	OH^-	15.7
H_3O^+	H_2O	-1.74	CH_3OH	CH_3O^-	16
HNO_3	NO_3^-	-1.4	CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2O^-$	17
HIO_3	IO_3^-	0.77	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_2CHO^-$	18
Cl_3CCOOH	Cl_3CCOO^-	0.9	$(CH_3)_3COH$	$(CH_3)_3CO^-$	19
$Cl_2CHCOOH$	Cl_2CHCOO^-	1.3	CH_3COCH_3	$CH_3COCH_2^-$	20
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	2.12	Ar_2NH	Ar_2N^-	23
$ClCH_2COOH$	$ClCH_2COO^-$	2.87	$CH_3COOC_2H_5$	$-CH_2COOC_2H_5$	24
HNO_2	NO_2^-	3.29	$HC\equiv CH$	$HC\equiv C^-$	25
HF	F^-	3.45	$ArNH_2$	$ArNH^-$	27
HCOOH	$HCOO^-$	3.77	NH_3	NH_2^-	34
$ArCOOH$	$ArCOO^-$	4.20	$CH_2=CH_2$	$CH_2=CH^-$	36.5
$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	4.60	ArH	Ar^-	37
CH_3COOH	CH_3COO^-	4.76	CH_4	CH_3^-	39
			C_6H_6	$C_6H_5^-$	42
			$(CH_3)_2CH_2$	$(CH_3)_2CH^-$	44
			C_6H_{12} (环)	$C_6H_{11}^-$ (环)	45

在酸碱反应中,总是较强的酸与较强的碱才能顺利进行反应。

2. 酸碱电子论概念

酸碱电子论概念是路易斯于 1923 年提出来的,故称为路易斯酸碱概念。由于路易斯酸的范围比质子酸大,故有人又把它称为广义酸。这个理论的核心是指反应过程中电子对的配给和接受,常称为电子对理论,简称电子论。其酸和碱的定义为:能接受电子对的物种叫做酸,能供给电子对的物种叫做碱。酸和碱的加合物叫做酸碱配位化合物,简称酸碱配合物。

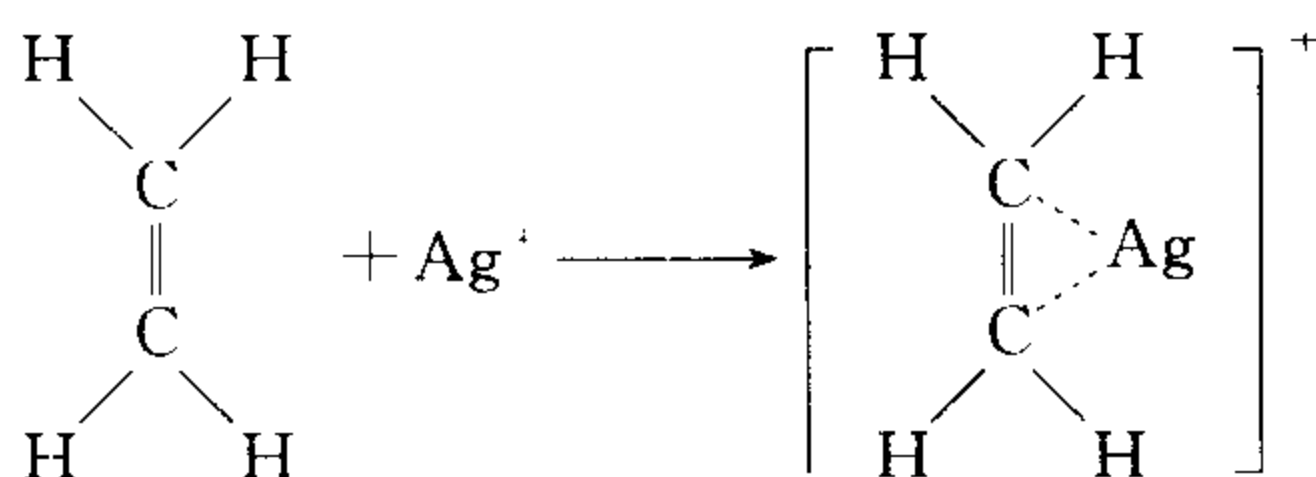


酸 碱 酸碱配合物

路易斯碱的范畴基本上与质子论的碱一样,因此能接受质子的物种也能接受路易斯酸,其中最常见碱都是具有未共用电子对的原子的物种。

根据路易斯酸碱概念的观点,常见的许多化合物都是酸碱配合物,例如 HCl 中, H^+ 是酸, Cl^- 是碱; NaOH 中 Na^+ 是酸, OH^- 是碱; $MgCl_2$ 中 Mg^{2+} 是酸, Cl^- 是碱。简单地说正离子是酸,负离子是碱。

这种概念的进一步引申,把一些分子中并没有未共用电子对,但有较高电子密度的部分,如碳碳双键与接受电子的物种(如金属正离子)结合的产物,也属于酸碱配合物的范畴。例如乙烯和银离子形成的 π 络合物。



六、有机化合物的研究方法

研究有机化合物,一般要通过下列步骤:

1. 分离提纯

天然存在或人工合成的有机化合物并非都以纯净状态存在,但是研究任何有机化合物的结构和性质都需要纯品,所以首先必须进行分离提纯,使其达到一定纯度。常用来分离提纯有机化合物的方法有:对于固体有机化合物,用重结晶、升华等;液体有机化合物可用蒸馏、分馏和减压蒸馏等。此外,目前广泛应用的层析法也是极有效的分离提纯手段。

2. 实验式与分子式的确定

得到一个纯的有机化合物之后,就需要知道它是由哪些元素组成的,各占多少比例,求出实验式,再测得相对分子质量后就可以确定分子式了。

最常用的元素定性分析法是钠熔法。把少量样品与金属钠混合熔融,使有机化合物分解变为无机化合物,然后按照无机定性方法,确定样品中除碳、氢外还有哪些元素。

元素定量分析现在仍采用 19 世纪李比希(J. Liebig)提出的燃烧法,即将有机化合物充分燃烧后完全转变为 CO_2 和 H_2O ,分别以吸附剂吸收,求出生成的 CO_2 和 H_2O 的质量,从而计算出该有机化合物所含碳、氢的比例。若无其他元素即可确定它的实验式。

实验式仅表明组成该分子各元素原子的比例。因此,必须测定相对分子质量,才能确定分子式,以表明该分子所含各种元素原子的总数。相对分子质量的测定方法很多,如蒸气密度法、凝固点降低法等,现在采用质谱法来测定,更为准确、迅速。

3. 结构式的确定

对于一种化合物,只确定它的分子式还远远不够。因为有机化合物中普遍存在同分异构现象。因此,还必须根据化合物的化学性质以及应用现代物理分析方法如 X 射线分析、电子衍射

法、紫外吸收光谱(UV)、红外吸收光谱(IR)、核磁共振谱(NMR)和质谱(MS)等来确定有机化合物的结构。现代物理分析方法能够准确、快速地确定有机化合物的结构,因此在近二三十年来得到广泛应用。

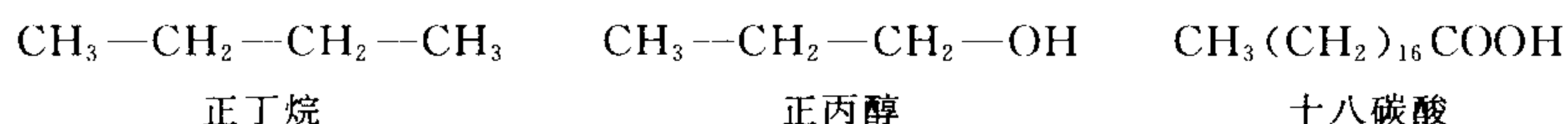
七、有机化合物的分类

有机化合物数目庞大,为了便于系统学习和研究,必须对有机化合物进行科学分类。分类的依据是分子的结构——整体结构以及所含的官能团。因此,有机化合物按结构分类如下:

1. 按碳架分类

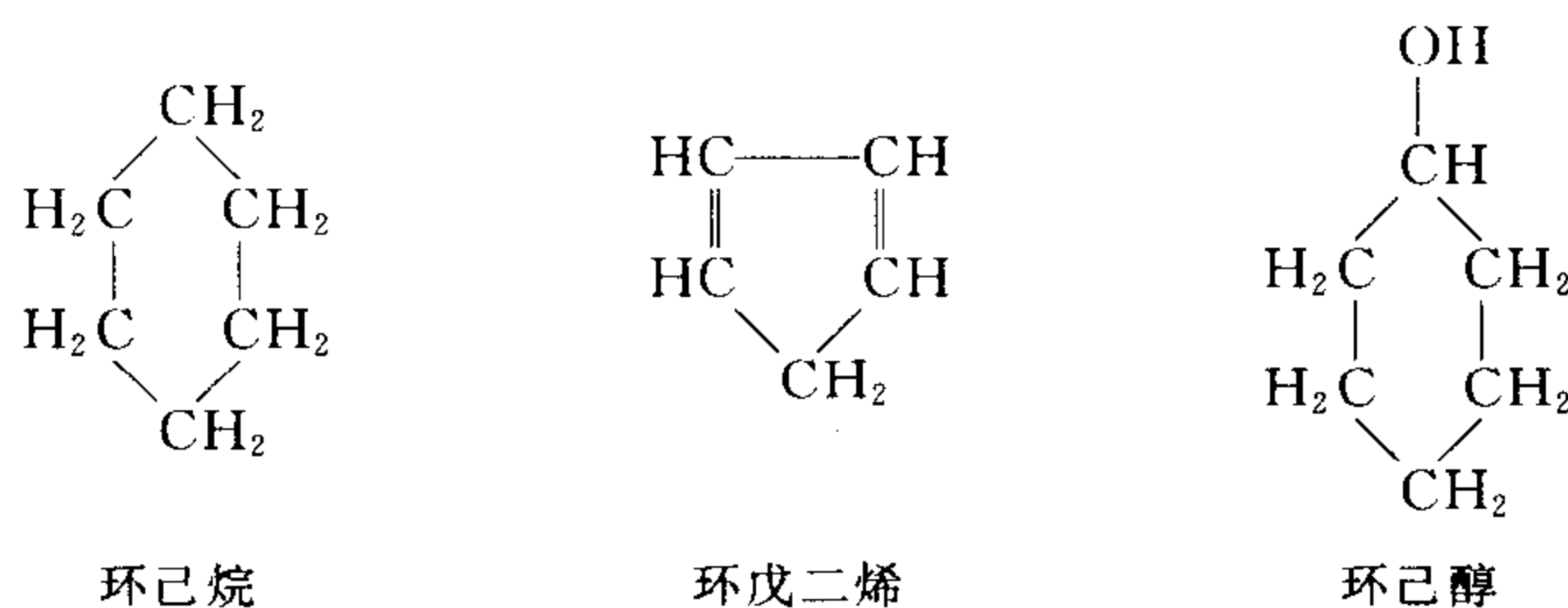
按碳原子结合方式不同,有机化合物可以分成如下三大类:

(1) 链状化合物 这类化合物分子中的碳原子连接成链状,又因为这类化合物最初是由脂肪中获得,所以又称脂肪族化合物。例如:

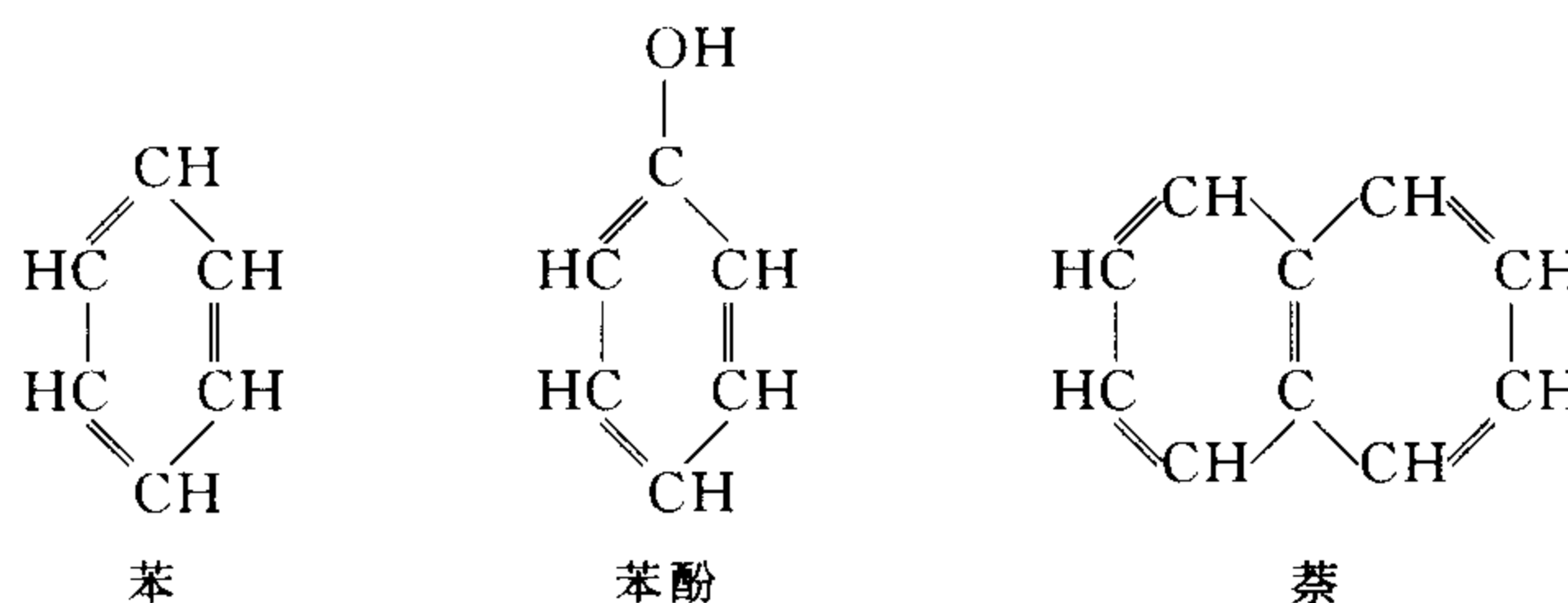


(2) 碳环化合物 这类化合物分子中含有由碳原子组成的环状结构。它又可以分成两类:

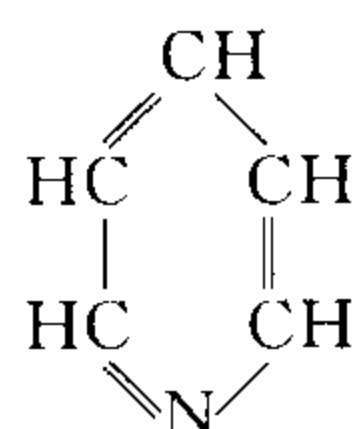
① 脂环族化合物:这是一类性质和脂肪族化合物相似的碳环化合物。例如:



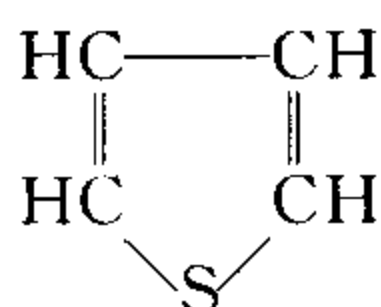
② 芳香族化合物:这类化合物分子中含有苯环或稠合苯环,它们具有与脂肪族化合物不同的特性。例如:



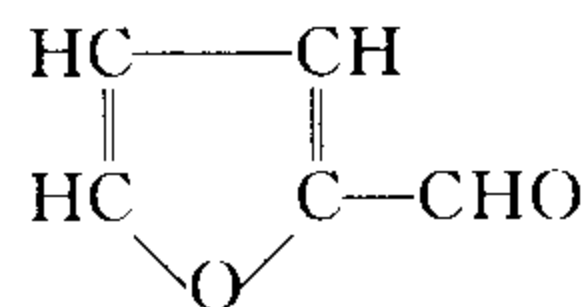
(3) 杂环化合物 这类化合物分子中组成环的原子除碳外,还有其他杂原子(如 N, O, S 等)。例如:



吡啶



噻吩



α-呋喃甲醛

2. 按官能团分类

官能团包括分子中比较活泼、容易发生反应的原子或基团。这些原子或基团对化合物的性质起着决定性的作用。具有相同官能团的化合物具有相近的性质。按官能团的不同可将有机化合物分为不同的类别。表 1-4 是一些常见官能团及对应化合物的类别。

表 1-4 一些常见官能团及对应化合物的类别

化合物类别	官能团及名称		化合物例子
烯		碳碳双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
炔	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳三键	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$
卤代烃	$-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	卤原子	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$
醇	$-\text{OH}$	羟基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
酚	$-\text{OH}$	羟基	
醚	$(\text{C})-\text{O}-(\text{C})$	醚键	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$
醛	$-\text{CHO}$	醛基	CH_3-CHO
酮		酮基(羰基)	
羧酸	$-\text{COOH}$	羧基	CH_3-COOH
胺	$-\text{NH}_2$	氨基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
硫醇	$-\text{SH}$	巯基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SH}$
硫酚	$-\text{SH}$	巯基	
腈	$-\text{CN}$	氰基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CN}$
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
亚硝基化合物	$-\text{NO}$	亚硝基	

在实际应用过程中,一般是将这两种分类方法结合起来。本书按此法将所论述的内容分为如下三个部分:

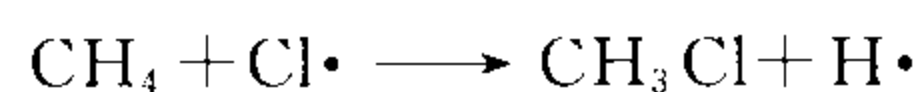
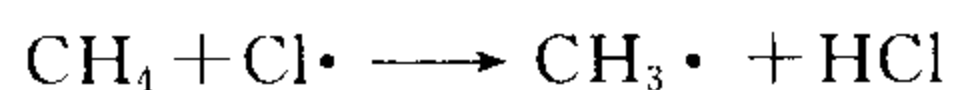
① 母体部分,包括烃类化合物(开链烃、碳环烃、芳烃)和杂环化合物等,它们可看作是有机化合物结构的最基本组成;

② 衍生物部分,包括卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸和胺等,它们可看作是母体中的氢原子被官能团取代而形成的衍生物;

③ 天然有机化合物,包括碳水化合物、蛋白质、核酸、油脂、类脂等,它们广泛存在于动、植物中,一般来说是结构比较复杂、含有多种官能团的有机化合物。

习 题

1. 根据键能计算下列两个反应式哪个容易进行?



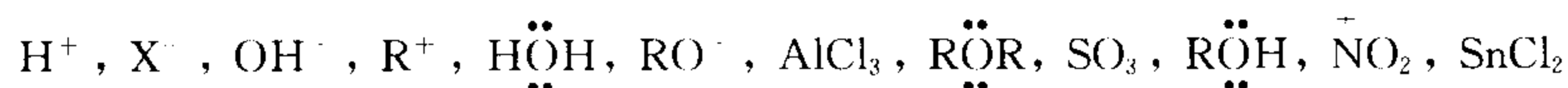
2. 下列化合物有无极性?



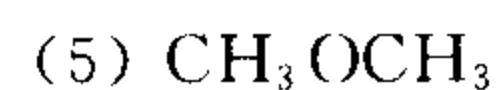
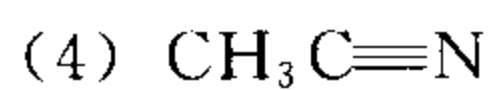
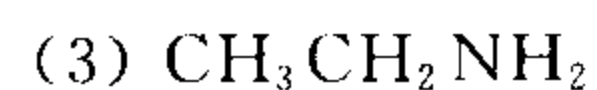
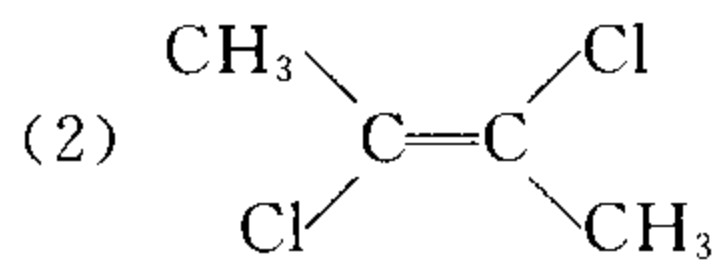
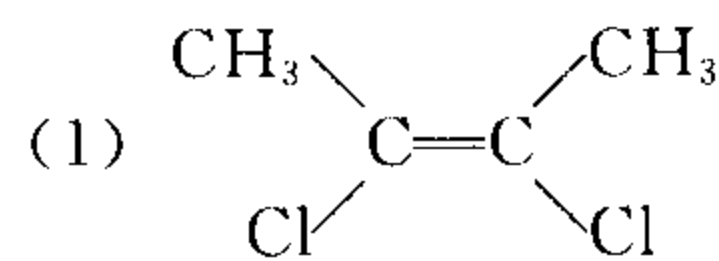
3. 比较下列化合物化学键的极性大小:

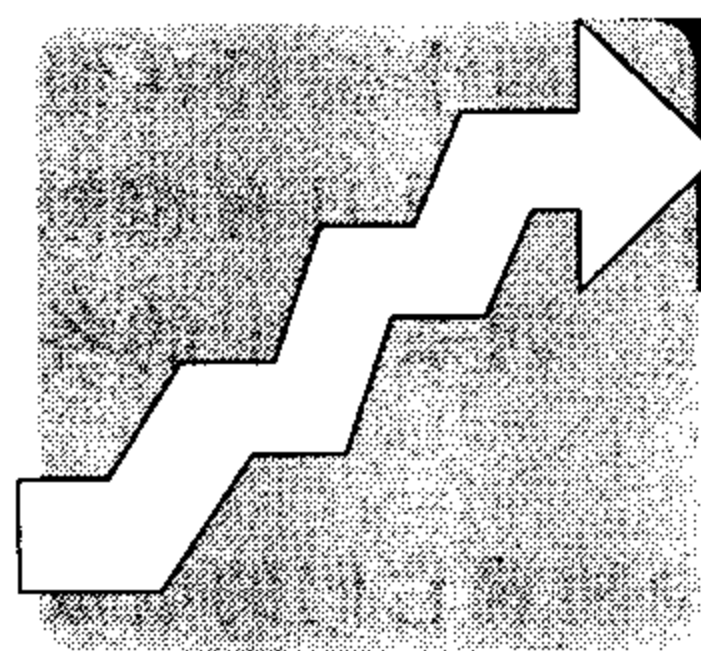


4. 下列分子或离子哪些是路易斯酸? 哪些是路易斯碱?



5. 下列化合物有无偶极矩? 如有,以箭头标明方向。

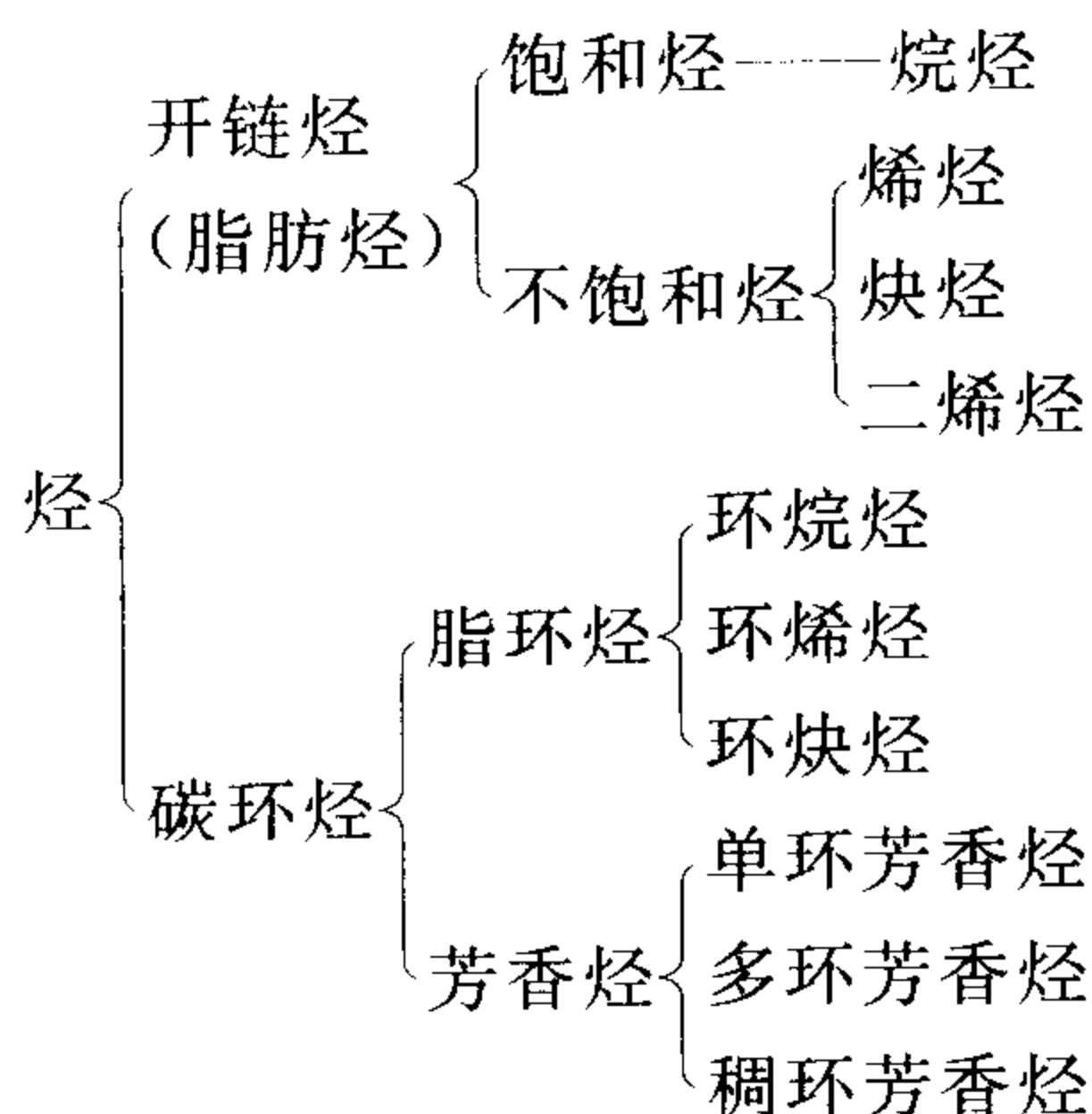




第二章

饱和脂肪烃

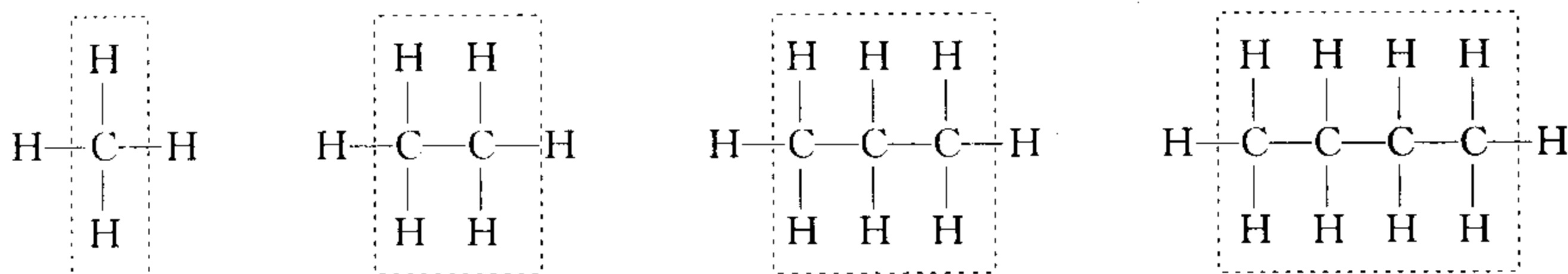
只含有碳和氢两种元素的有机化合物叫做碳氢化合物,又称为烃(hydrocarbon)。烃是有机化合物中组成最简单的一类化合物。一般认为烃是有机化合物的母体,其他有机化合物可以看作是烃的衍生物。根据分子中碳原子间的连接方式,可以把烃大体分类如下:



开链烃是指分子中的碳原子相连成链状(非环状)而形成的化合物,开链烃也叫脂肪烃(aliphatic hydrocarbon)。开链的饱和烃叫做烷烃(alkane)。烷烃是指分子中的碳原子以单键相连,其余的价键都与氢结合而成的化合物。

第一节 烷烃的通式和同系列及同分异构

烷烃是由一系列的化合物所组成的,这些化合物不仅有着共同的结构特点,而且在组成上也表现出一定规律。例如:

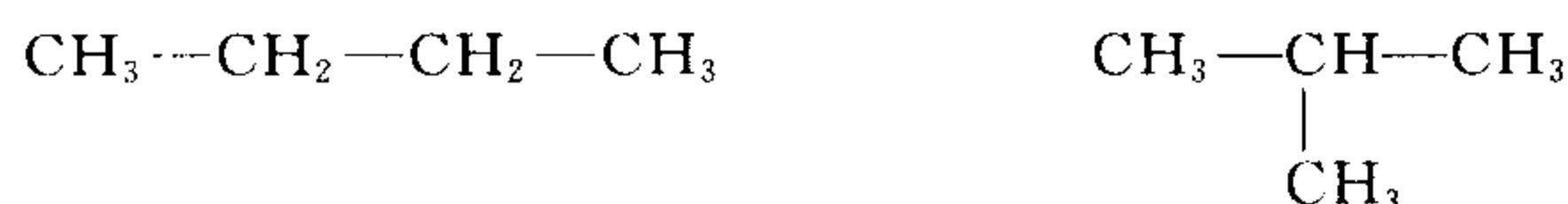


从上述构造式可以看出,各个烷烃分子中,除碳链两端有两个氢原子外,每个碳原子都还有

两个氢原子,因此它们的组成都可用一个通式来表示,即 C_nH_{2n+2} 。此外,相邻的两个烷烃在组成上都是相差一个 CH_2 ,不相邻的烷烃分子之间在组成上的差别则为 CH_2 的倍数。凡具有相似结构,同一通式,在组成上相差一个或若干个 CH_2 的一系列化合物叫做同系列。同系列中的各化合物称为同系物(homolog),相邻两同系物在组成上的差,即 CH_2 ,则称系差。

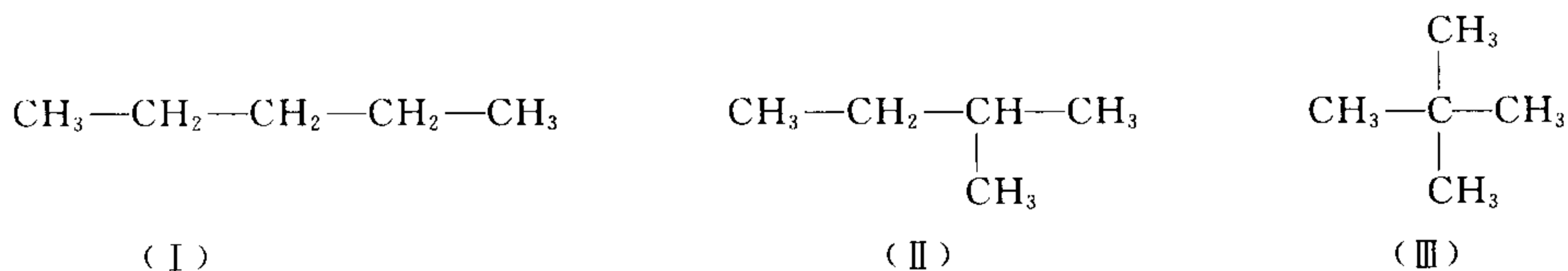
同系列中各同系物,由于其结构相似,故具有相似的化学性质,其物理性质则随着它们的组成而显示出规律性的变化。有机化合物中,除了烷烃外,其他类的化合物也都有各自的同系列。由于同系列现象的存在,只要研究同系列中的代表性化合物,就可推知其他同系物的大致性质,而不必一一讨论,这就大大简化了有机化合物的研究工作,同时也使有机化学有了严整的系统。

在同系列中,从丁烷开始,它们分子中的碳原子可以有不同的连接方式。例如丁烷(分子式 C_4H_{10})就有以下两种连接方式:



在第一种化合物中,四个碳原子连接成一个直链;而在第二种化合物中,三个碳原子连接成一个直链,在其第二个碳原子上则连接另一个碳原子而形成一个分支,前者叫做主链,后者叫做侧链或支链。

在戊烷(分子式 C_5H_{12})的分子中,碳原子有三种连接方式:



这种具有相同的分子式而具有不同结构(或称构造)式的化合物叫做同分异构体,这种现象称为同分异构现象。烷烃的同分异构现象是由于分子中碳原子的连接方式不同(即碳链的不同)而产生的,故称为碳链异构。

分子中的碳原子愈多,该烷烃的异构体也愈多。

己烷有 5 种同分异构体,庚烷有 9 种,辛烷有 18 种,而癸烷有 75 种,二十碳烷有 366 319 种。目前含十个碳原子以上的高级烷烃的异构体还未全部合成出来。

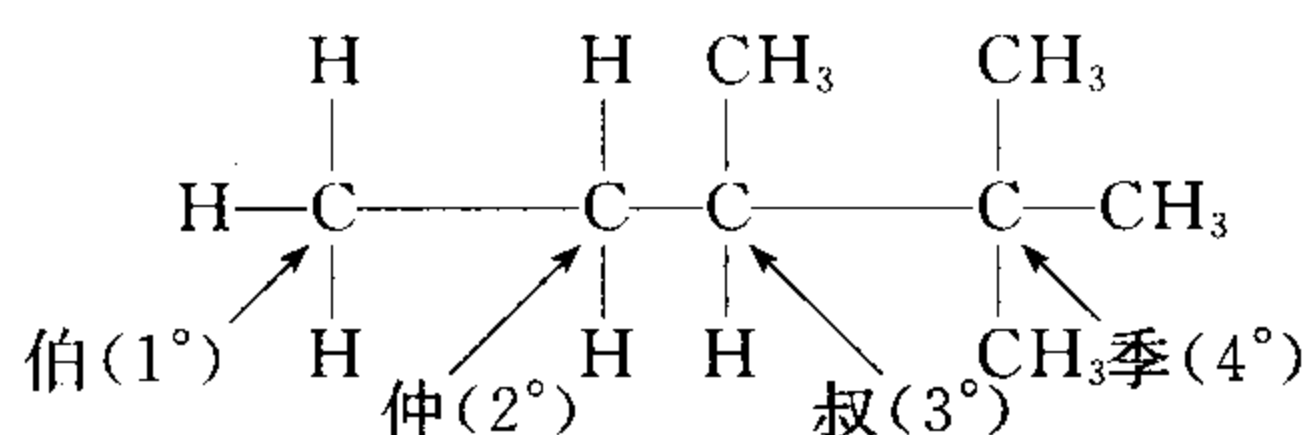
第二节 烷烃的命名

一、烷基的概念

1. 伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子

根据碳原子在分子中所处的不同位置而分为四类:与一个碳原子直接相连的碳原子称为伯

碳原子或一级碳原子,常以 1° 表示;与两个碳原子直接相连的碳原子称为仲碳原子或二级碳原子,常以 2° 表示;与三个碳原子直接相连的碳原子称为叔碳原子或三级碳原子,常以 3° 表示;与四个碳原子直接相连的碳原子称为季碳原子或四级碳原子,常以 4° 表示。而与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子则相应地称为伯、仲、叔氢原子。例如:



不同氢原子的反应活性有所不同,将在烷烃化学性质中加以讨论。

2. 烷基的概念

烷烃分子中去掉一个氢原子后余下的基团称为烷基。如甲基(CH_3-)、乙基(CH_3CH_2-)等。它们的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$,常以 $\text{R}-$ 表示。如果去掉不同的氢原子,则形成异构的烷基。例如:

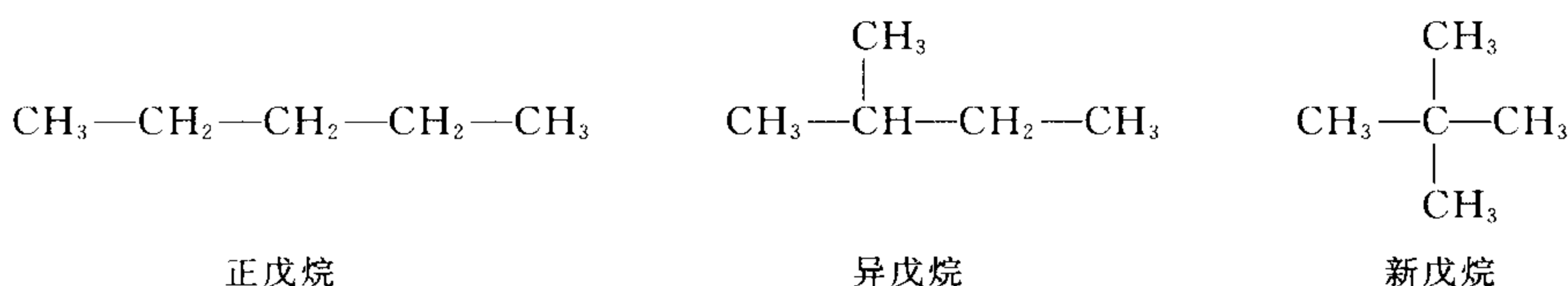
构造式	名称	通用符号
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	正丙基	$n-\text{Pr}$
	异丙基	$i-\text{Pr}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	正丁基	$n-\text{Bu}$
	仲丁基	$s-\text{Bu}$
	异丁基	$i-\text{Bu}$
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	叔丁基	$t-\text{Bu}$

二、烷烃的命名法

1. 普通命名法

命名比较简单的烷烃常用普通命名法。分子中碳原子数在十以内时依次用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来表示碳原子数。碳原子数在十以上时,则以十一、十二等数目表示。同时用“正”、“异”、“新”区别不同的异构体:“正”代表直链(即不带支链的)烷烃;“异”通常指具有

结构的烷烃;“新”则指具有 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 结构的烷烃。例如:



缩写式分别为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ 。这种命名方法,除“正”字可用来表示所有不含支链的烷烃外,“异”和“新”两字只适用于少于七个碳原子的烷烃。

2. 系统命名法

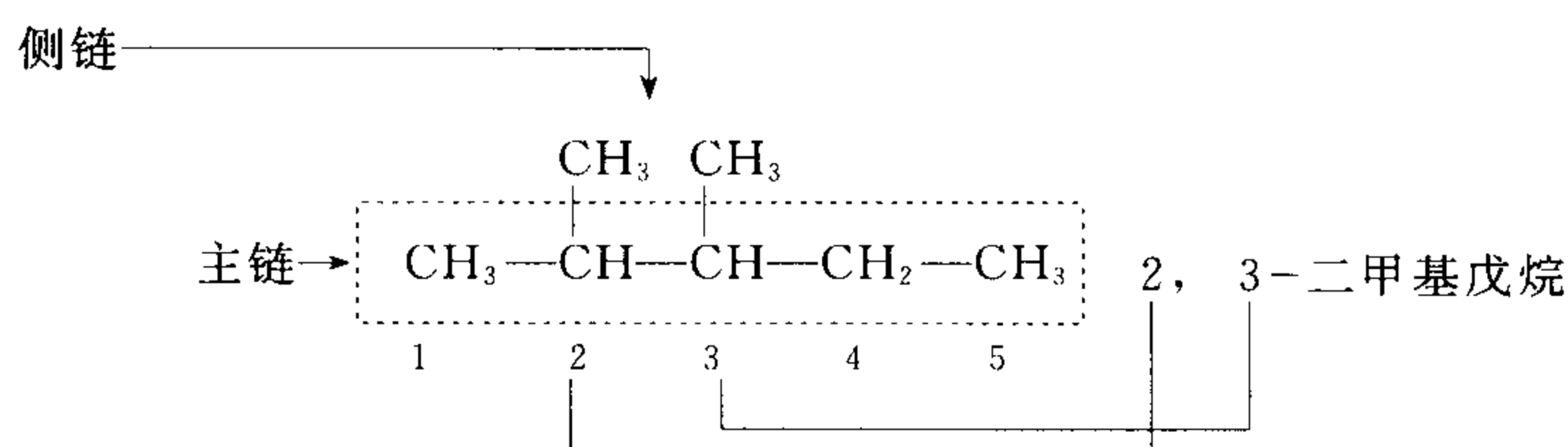
为了更好地解决有机化合物的命名问题,1892年在瑞士日内瓦召开了国际化学会议,在会上对有机化合物规定了系统命名原则。此后这个原则经多次修改、补充,目前各国普遍采用的是国际纯粹与应用化学联合会(international union of pure and applied chemistry)于1979年公布的原则,简称 IUPAC 命名法。中国化学会颁布的有机化学命名原则(1980年),就是根据 IUPAC 命名法结合我国的文字特点而制定出来的。

系统命名法的原则可以概括如下:

(1) 在分子中选择一个最长而连续的碳链为主链,根据主链所含的碳原子数称为某烷。把主链看作母体,把主链以外的侧链看作取代基。

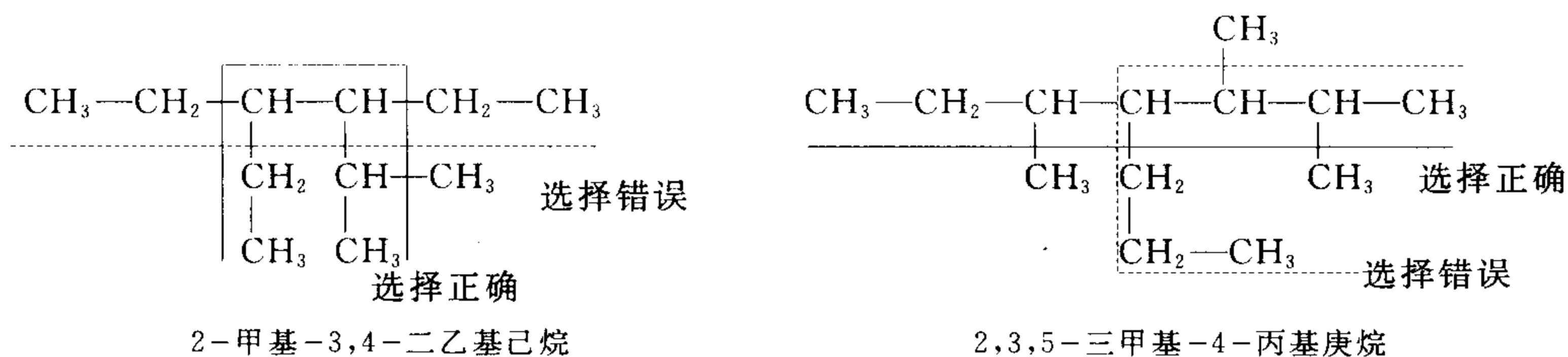
(2) 由距离侧链最近的一端开始,把主链中的碳原子用阿拉伯数字进行编号;侧链的位置以它所连接的主链中的碳原子的编号数来表示。原则是使侧链所在位次尽可能地小。

(3) 命名时,侧链的名称写在主链名称的前面,其位置用阿拉伯数字表示,在侧链的位置和名称之间用短线相连接。如分子中含有几个相同的侧链时,则须分别标出它们的位置,并把表示侧链位次的数字用逗号分开。侧链的数目则用汉文数字表示。例如:

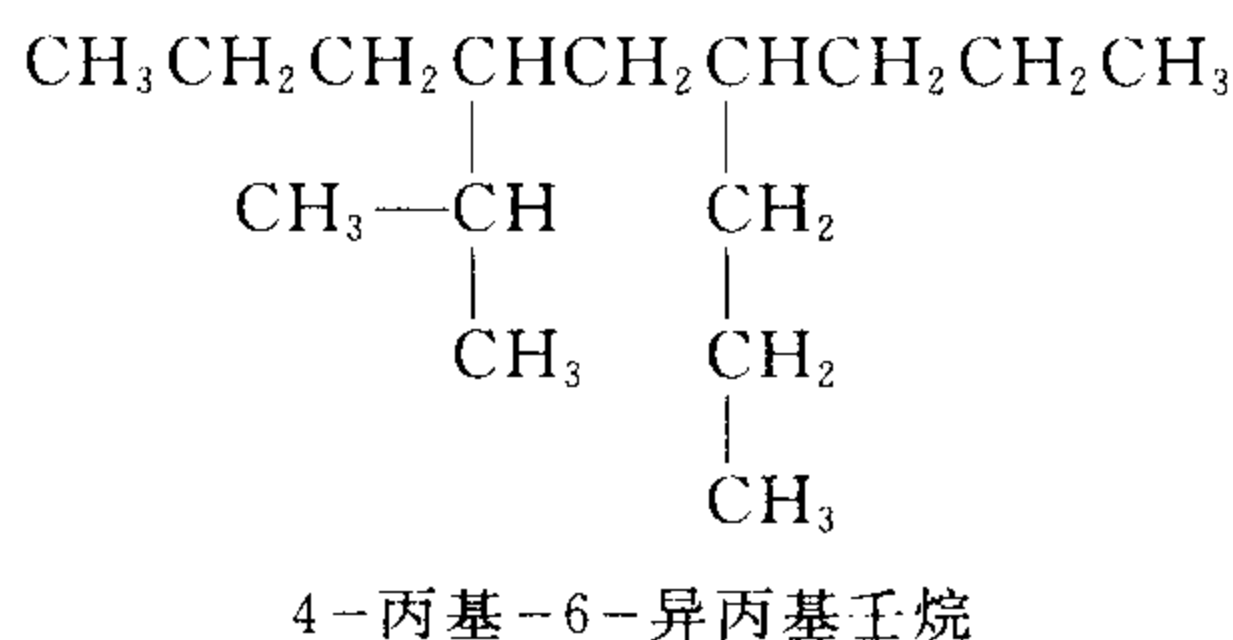


如分子中有两个含同数目碳原子的碳链时,则选择侧链较多的一个为主链。取代基按“次序规则”小的基团优先列出,烷基的大小次序:甲基<乙基<丙基<丁基<戊基<异戊基<异丁基<异丙基。

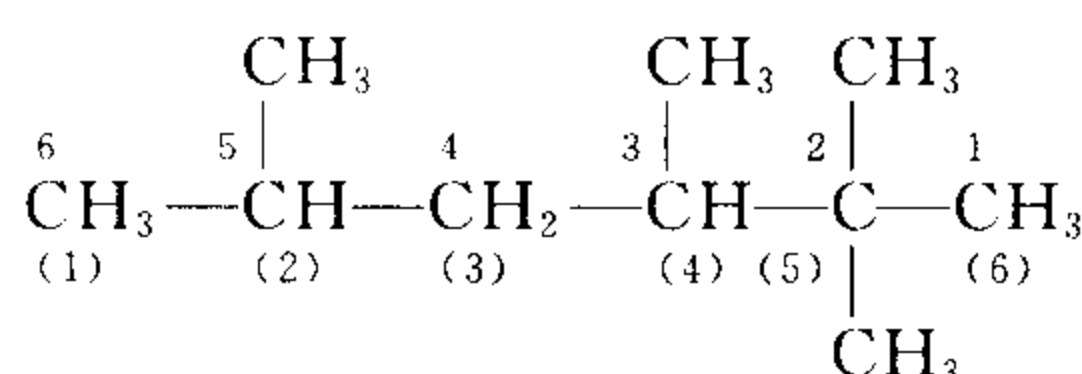
例如:



又如:



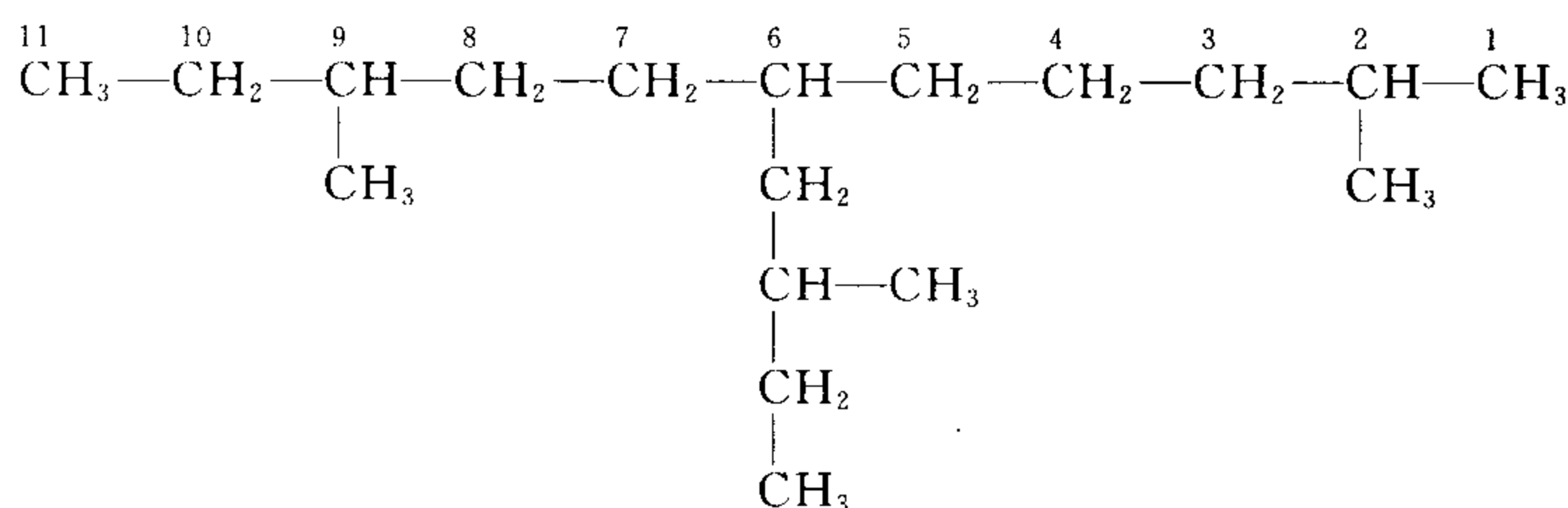
(4) 在有几种编号方式时,应选择使取代基具有“最低系列”的编号方式。所谓最低系列,指的是当分别从主链两端开始编号而得到两种使取代基的位次具有不同号数的系列时,则依次逐个比较各系列中的位次数字,最先遇到位次数字较小的系列就定为最低系列。例如:



2,2,3,5-四甲基己烷(正确) 2,4,5,5-四甲基己烷(错误)

按不加括号的编号顺序,取代基的位置分别为 2,2,3,5;而按括号中的顺序编号则为 2,4,5,5;逐个比较每个取代基的位置,第一个均为 2,第二个取代基在前一种编号中为 2,而在第二种编号中为 4,因此前一序列为最低系列,即取不加括号的编号法。

此外,对于一些较为复杂,在支链上还有侧链取代基的烷烃命名时,则从与主链相连的支链碳原子开始,依次用阿拉伯数字给支链碳原子编号,支链上取代基的位次就由这样编号所得的号数来表示。命名时把整个支链取代基作为一个整体用括号括起来。如不用括号则要用带撇的数字标出支链上取代基的位次。例如:



2,9-二甲基-6-(2-甲基丁基)十一烷
(或 2,9-二甲基-6-2'-甲基丁基十一烷)

可将烷烃的命名归纳为十六个字:最长碳链,最小定位,同基合并,由简到繁。

在英文书刊文献中,是按第一个字母顺序排列,例如甲基英文名称为“methyl”,乙基英文名称为“ethyl”,按第一个字母顺序排列则应先写乙基再写甲基。系统命名法在命名一些复杂的烷烃时,略显繁琐,因此对一些常见的化合物往往采用俗名或习惯名称,例如工业上通常把 2,2,4-三甲基戊烷叫做异辛烷。

第三节 烷烃的结构

一、甲烷和乙烷的分子结构

甲烷是最低级的烷烃,其分子式为 CH_4 ,一般把其构造式写成: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 。但此式只能说

明分子中碳原子与四个氢原子直接相连,而没有表示出氢原子与碳原子在空间的相对位置,即分子的立体形象。实验证明甲烷分子的碳原子和四个氢原子不在同一平面上,而是以正四面体的立体结构形式排列,可用模型来表示(见图 2-1)。甲烷中的碳原子采取 sp^3 杂化, $H-C-H$ 键角是 109.5° 。

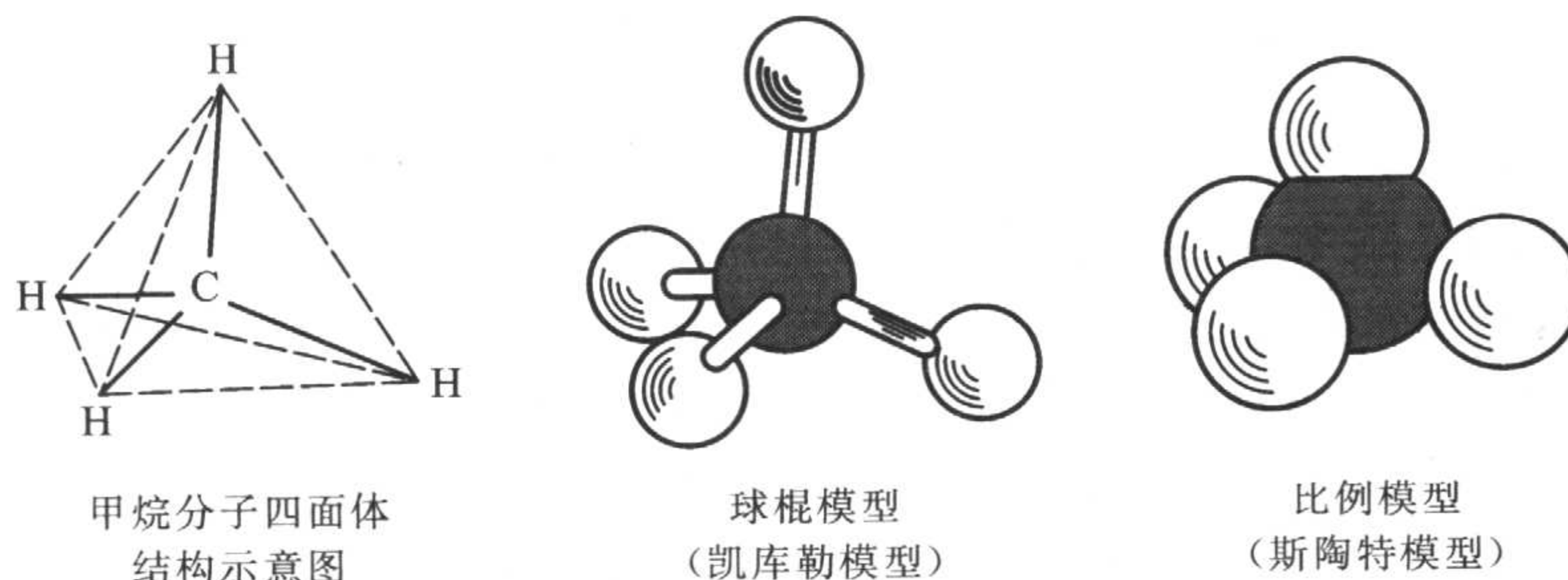


图 2-1 甲烷分子的模型

碳原子的四个 sp^3 杂化轨道对称地分布在碳原子的周围,轨道的对称轴之间的夹角是 109.5° , 这样的排布可以使四个轨道彼此在空间的距离最远,电子之间的相互斥力最小,体系最稳定。

由碳原子的四个 sp^3 杂化轨道与四个氢原子的 s 轨道进行重叠,形成四个相同的 $C-H$ 共价键而构成甲烷分子。

在构成甲烷分子时,碳氢键是轨道沿着对称轴方向相互重叠形成的四个 σ 键,其特点是电子云分布呈圆柱形轴对称,两核连线之间电子云密度最大, σ 键比较牢固。

乙烷分子中的碳原子也是以 sp^3 杂化的,两个碳原子各以一个 sp^3 杂化轨道重叠形成 $C-C$ σ 键,两个碳原子又各以三个 sp^3 杂化轨道分别与氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成六个等同的 $C-H$ σ 键(见图 2-2),从图 2-2 乙烷分子形成示意图中可以看出($C-H$ 或 $C-C$ 键中)成键原子的电子云是沿着它们的轴向重叠的,只有这样才能达到最大程度的重叠,当成键的两原子绕键轴相对旋转时不会影响其电子云重叠程度。 σ 键在一般情况下是可以自由旋转的。

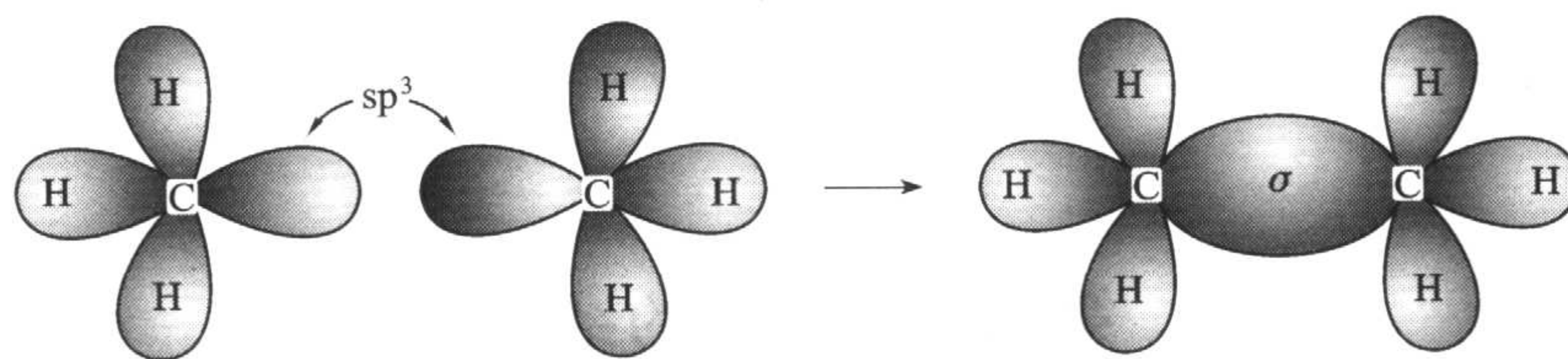


图 2-2 乙烷分子形成示意图

二、乙烷及其同系列的构象

由于 σ 键可以自由旋转。当围绕 $C-C$ σ 键旋转时,乙烷中一个碳原子的三个氢原子相对另一个碳原子的三个氢原子可以有无数空间排列形式,即产生不同的构象。如乙烷分子中,如果使一个甲基固定而使另一个甲基绕 $C-C$ 键而旋转,则两个甲基中的氢原子的相对位置也不断

改变,其中两种典型极限构象为重叠式及交叉式(见图 2-3)。

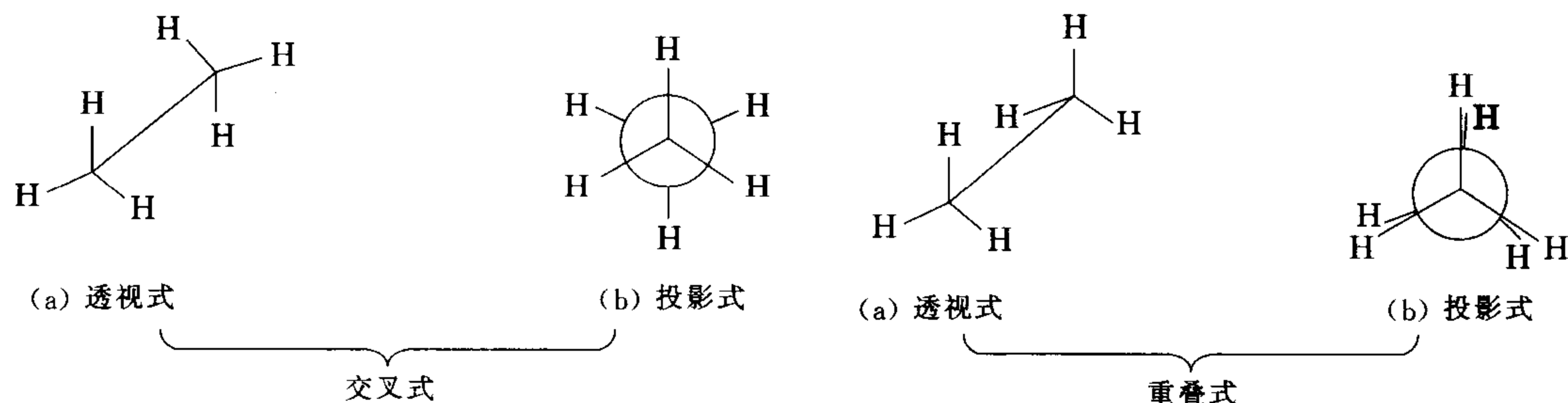


图 2-3 乙烷分子的交叉式和重叠式构象

由于重叠式构象中两个碳原子上的氢原子两两相对,碳氢键上的 σ 键之间及氢原子之间的距离相距最近,相互间排斥力最大,所以体系热力学能最高,最不稳定;而交叉式构象中,两个碳原子上的氢原子间的距离最远,相互间的排斥力最小,因而分子的热力学能最低,较为稳定。所以在通常情况下,乙烷分子主要是以交叉式构象的形式存在,交叉式构象称为优势构象。

表示构象可以用透视式或纽曼(Newman)投影式。透视式比较直观,所有的原子和键都能看见,但较难画好。纽曼投影式表示方法比较简单、清晰,其中圆心表示距观察者较近的一个碳原子,圆圈表示距观察者较远的另一个碳原子。每个碳原子所连接的三个氢原子再分别表示出来(见图 2-3)。

重叠式乙烷的能量比交叉式乙烷的能量约高 $12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这种能量叫做能垒,交叉式需得到约 $12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量,才能旋转至重叠式。也就是说,由重叠式转变为交叉式,每摩尔乙烷放出 12.5 kJ 能量,由一个交叉式旋转到另一个交叉式必须经过重叠式,即经过上面所述的能垒(见图 2-4)。在接近绝对零度时,分子都以交叉式存在;在室温时两种构象之间的转化极快,因此在室温时,可以把乙烷看成交叉式与重叠式以及介于二者之间[见图 2-4 中的(ii)]无数构

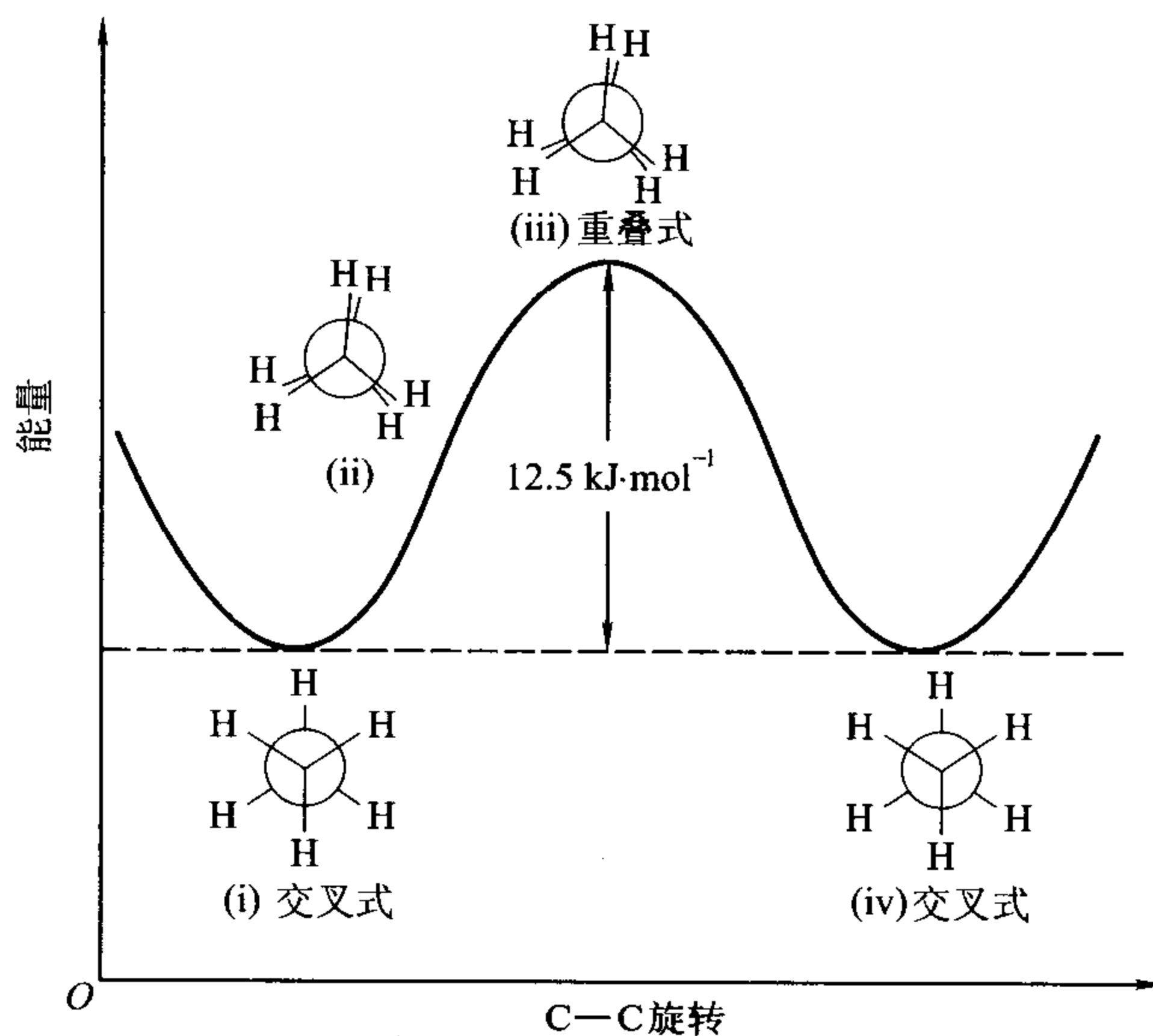


图 2-4 乙烷各种构象的热力学能变化

象异构体的平衡混合体,这时根本不可能分离出构象异构体。

绕 C—C 单键旋转时, C—C 单键电子云重叠的程度或电子云的形状未发生任何变化,即单键的强度没有发生变化,从这个角度来看,绕 C—C 单键自由旋转是可以的。但从构象的角度来看,两种极限构象的能量是不一样的。构象异构体之间的相互转化需要克服一定能垒才能完成。由此可见,所谓单键的自由旋转,并不是完全自由。

正丁烷可以看作是乙烷分子中的两个碳原子上各有一个氢原子被一个甲基所取代,它的构象较为复杂。当绕 C_2 与 C_3 之间的 σ 键的键轴旋转时,可以形成四种极限构象(见图 2-5)。四种构象分别称为:对位交叉式、部分重叠式、邻位交叉式、全重叠式。

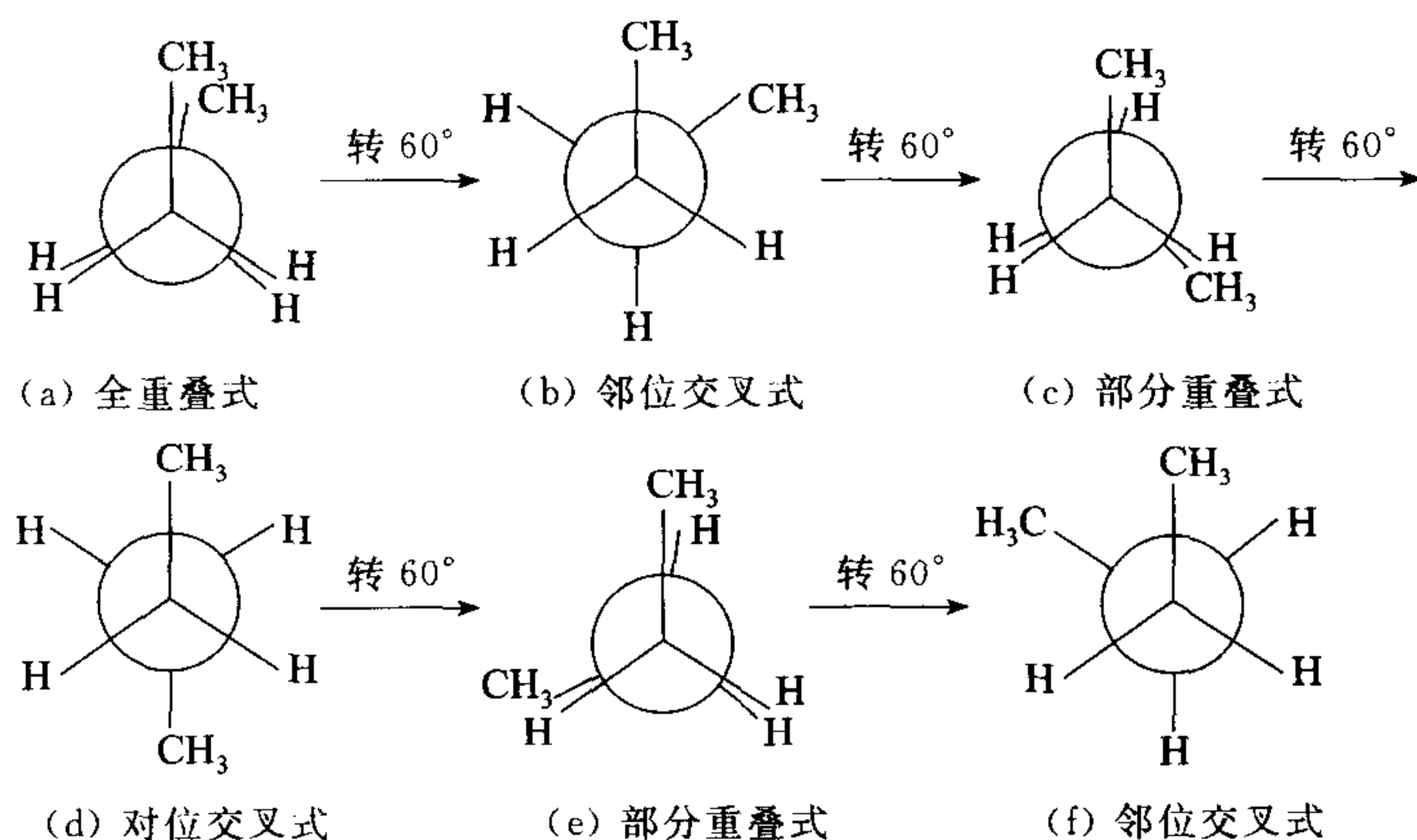


图 2-5 丁烷分子的对位交叉式、邻位交叉式、部分重叠式和全重叠式构象

四种构象的稳定性次序为:对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。丁烷各种构象的能量变化见图 2-6。

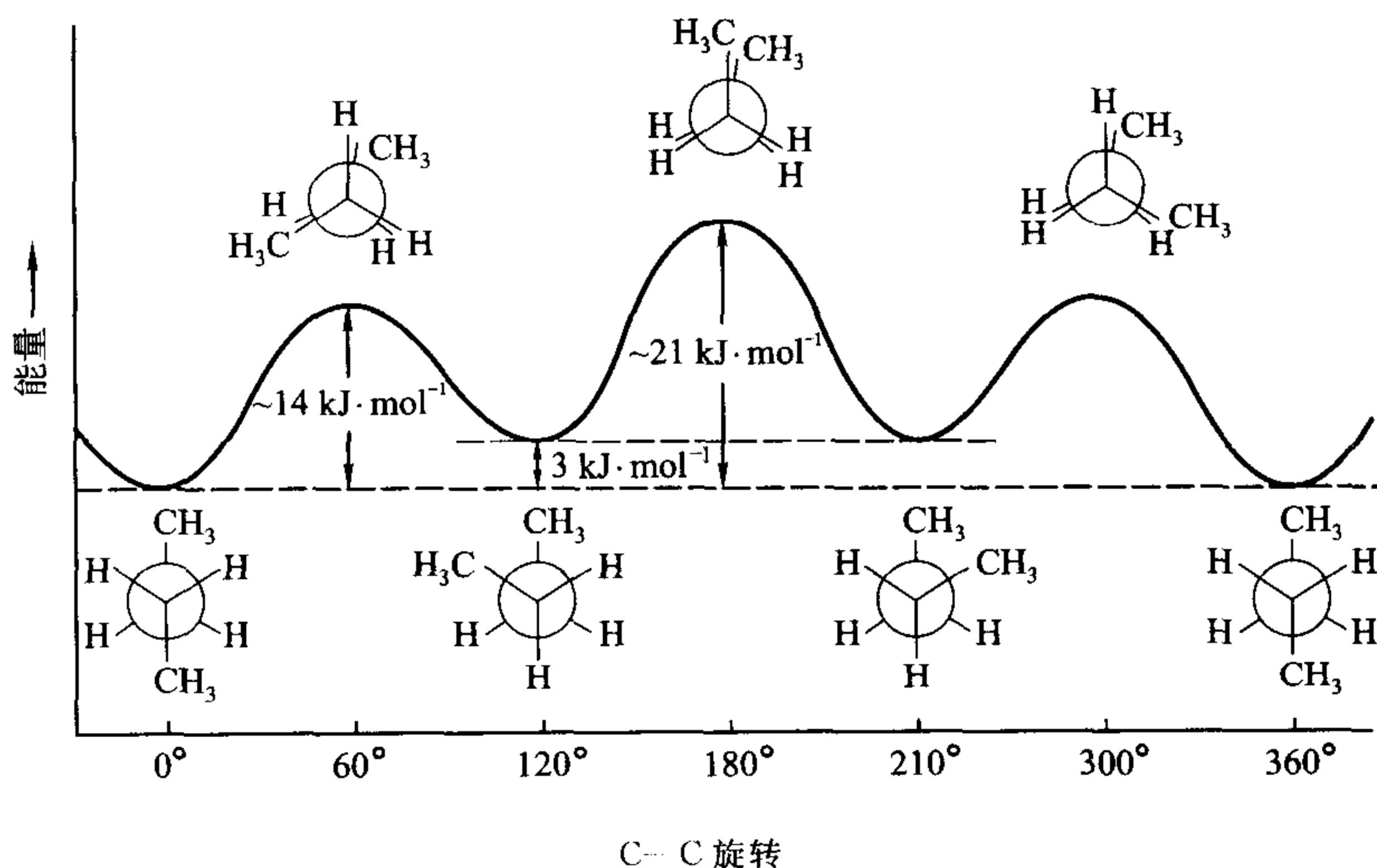


图 2-6 丁烷各种构象的热力学能变化

正丁烷的优势构象是对位交叉式,室温时对位交叉式约占 72%,邻位交叉式约占 28%,其他两种重叠式含量极少,其中最不稳定的全重叠式构象,实际上是不存在的。

其他烷烃也主要是以最稳定的对位交叉式构象而存在。

不同构象异构体的物理性质(如密度、熔点、吸收光谱等)不尽相同。

第四节 烷烃的理化性质

一、烷烃的物理性质

纯物质的物理性质在一定条件下都由固定的物理量表示,常把表示这些物理量的数值称为物理常数。通过物理常数的测定,可以鉴定这些物质及其纯度。表 2-1 列出一些直链烷烃的常用物理常数,从中可以看出,同系列化合物的物理常数是随着相对分子质量的增减而有规律地变化的。

表 2-1 一些直链烷烃的物理常数

分子式	名称	沸点/℃	熔点/℃	相对密度(d_4^{20})	状态
CH ₄	甲烷	-161.7	-182.7	0.424	气
C ₂ H ₆	乙烷	-88.6	-172.6	0.456	
C ₃ H ₈	丙烷	-42.1	-187.1	0.501	
C ₄ H ₁₀	丁烷	-0.5	-138.5	0.579	
C ₅ H ₁₂	戊烷	36.1	-129.8	0.626	液
C ₆ H ₁₄	己烷	69	-95.3	0.659	
C ₇ H ₁₆	庚烷	98.4	-90.6	0.684	
C ₈ H ₁₈	辛烷	125.7	-56.8	0.703	
C ₉ H ₂₀	壬烷	150.8	-51	0.718	
C ₁₀ H ₂₂	癸烷	174.0	-29.7	0.730	
C ₁₁ H ₂₄	十一烷	195.8	-25.6	0.740	
C ₁₂ H ₂₆	十二烷	216.3	-9.6	0.749	
C ₁₃ H ₂₈	十三烷	235.4	-5.5	0.756	
C ₁₄ H ₃₀	十四烷	253.7	5.9	0.763	
C ₁₅ H ₃₂	十五烷	270.6	10.0	0.769	
C ₁₆ H ₃₄	十六烷	287	18.2	0.773	
C ₁₇ H ₃₆	十七烷	301.8	22	0.778	固
C ₁₈ H ₃₈	十八烷	316.1	28.2	0.777	
C ₁₉ H ₄₀	十九烷	329	32.1	0.777	
C ₂₀ H ₄₂	二十烷	340	36.8	0.786	

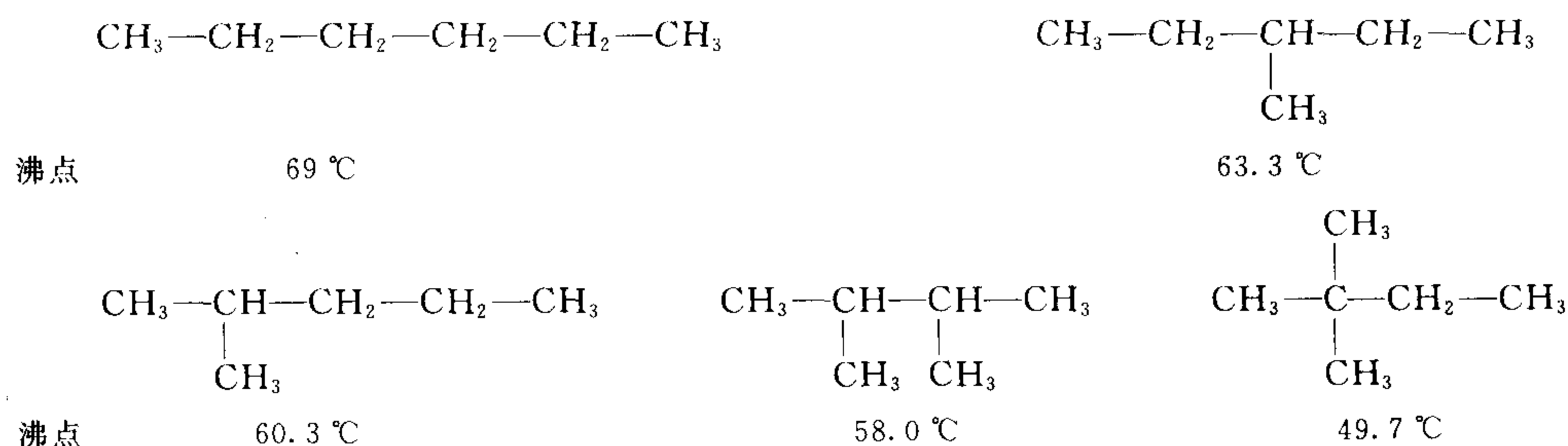
下面简要说明烷烃分子结构和物理性质的某些基本规律,这种基本规律对其他的同系列也有类似之处。

1. 沸点

直链烷烃的沸点随着相对分子质量的增大而有规律地升高(见图 2-7)。

烷烃属于非极性分子,分子间的作用力主要是色散力,而色散力的大小与分子变形性和分子间距离等因素有关,一般相对分子质量增大,变形性增大,色散力增强,因此,烷烃的相对分子质量越大,其沸点越高。

相同碳原子数的烷烃,含支链越多,其沸点越低。这是因为随着分子中支链数目的增多,分子间的距离增大,使色散力减弱。例如:



从此例中还可以看出,碳原子数和支链数目都一样的烷烃,分子的对称性越好,其沸点越高。通常情况下 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷烃是气体, $\text{C}_5 \sim \text{C}_{16}$ 的烷烃是液体, C_{17} 以上的烷烃是固体。

2. 熔点

直链烷烃的熔点也是随着碳原子数的增加而升高的。但是含偶数碳原子的烷烃熔点通常比奇数碳原子烷烃的熔点升高较多,构成两条熔点曲线(见图 2-8),这是因为偶数碳链具有较好的对称性,而对称性好的分子晶格排列较紧密。因此分子间的作用力较大,熔点相应就高些。

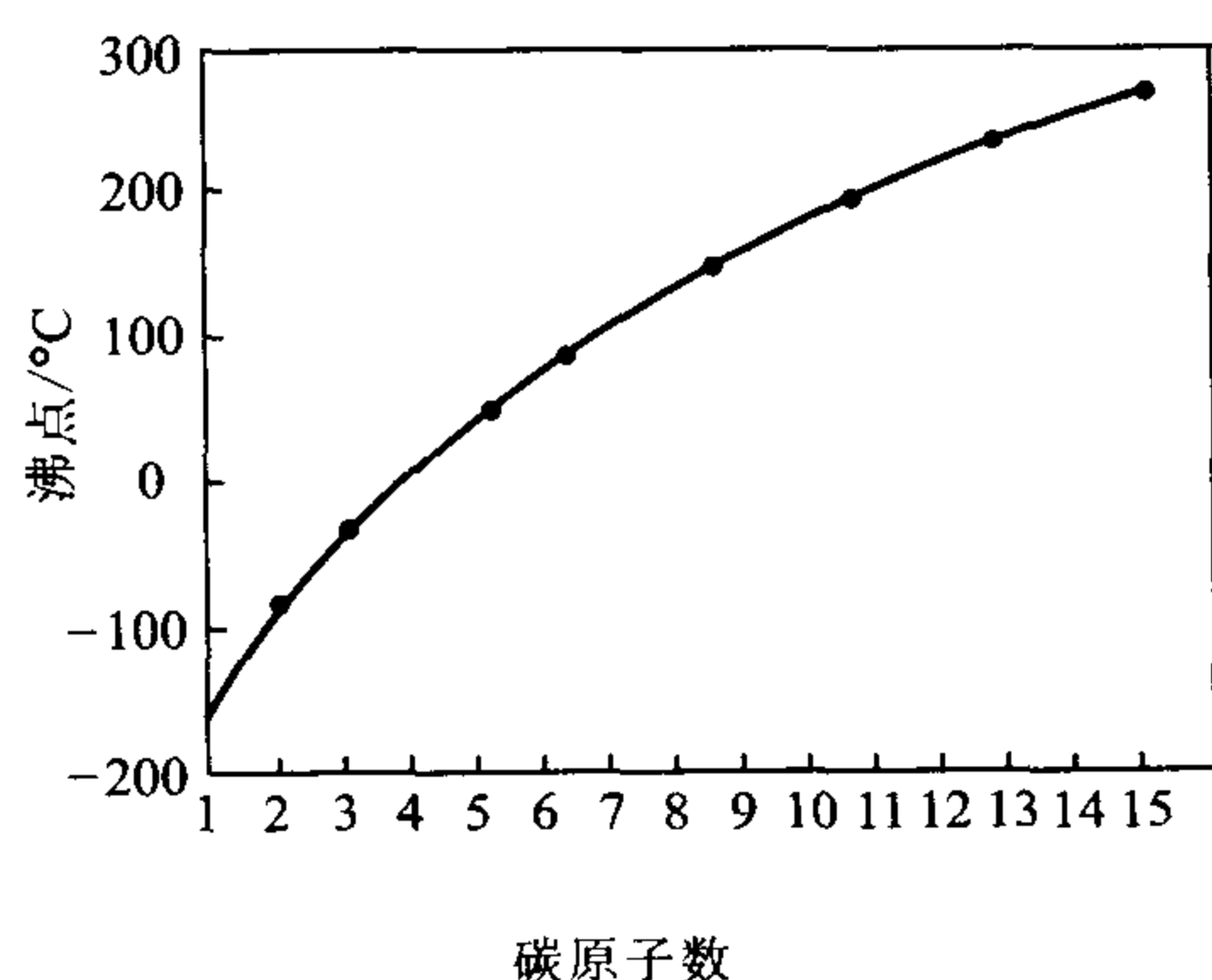


图 2-7 直链烷烃的沸点曲线

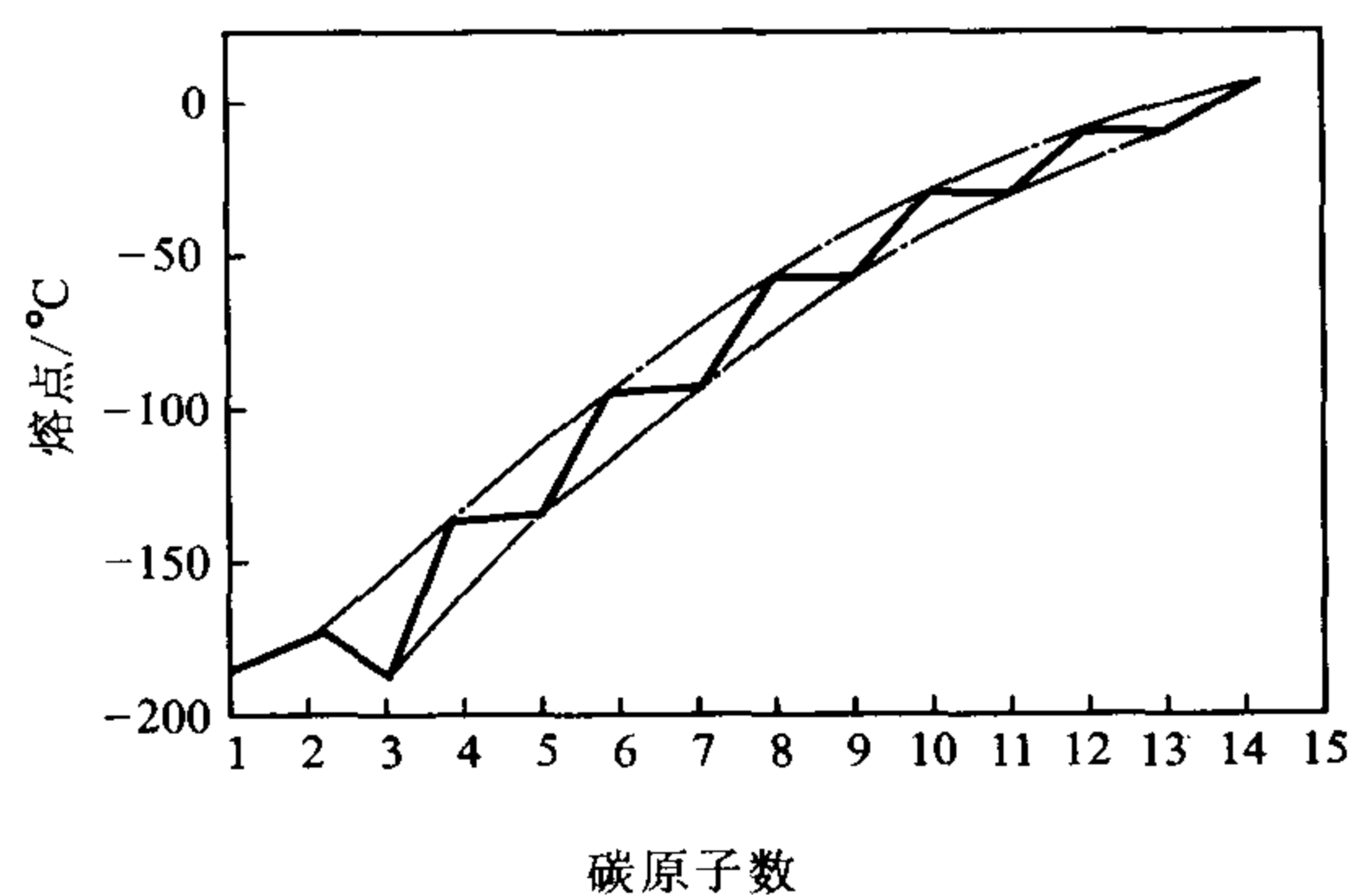
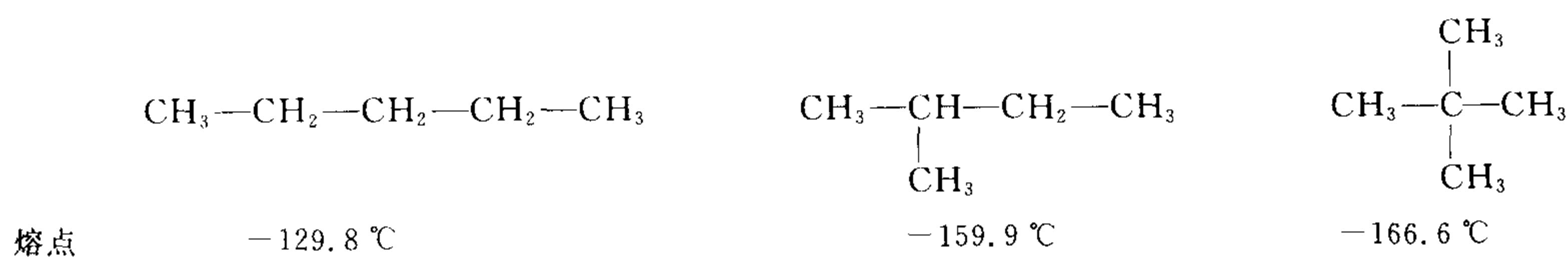


图 2-8 烷烃的熔点曲线

相同碳原子数的烷烃分子的熔点也与分子的对称性有关。例如:



烃类都比水轻,其相对密度都小于 1,直链烷烃的相对密度随着相对分子质量的增大而增加,最后趋近于最大值(约 0.80, d_4^{20})。相同碳原子数的烷烃,支链增多,相对密度降低。例如:

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	
相对密度	0.626	0.620	0.614

它们的规律和沸点一样,其原因也与分子间的作用力大小有关。

烃类不溶于水,而易溶于非极性的有机溶剂,如四氯化碳、苯等。这是一条较普遍的经验规律。

二、烷烃的化学性质

烷烃中的 C—C 键和 C—H 键都是结合比较牢固的 σ 键,所以化学性质较稳定。常温下与强酸、强碱、强氧化剂及还原剂都不易反应,所以通常除作为燃料外,常用作溶剂、润滑油来使用。在较特殊的条件下,烷烃也显示一定的反应能力,而这些化学性质在基本有机原料工业及石油化工中都非常重要。结构决定性质,同系列中各化合物的结构是相似的,因此它们的化学性质也基本相似,但是同系列中碳原子数差别较大的同系物间,反应速率会有较大差别,有时甚至不反应。

1. 取代反应

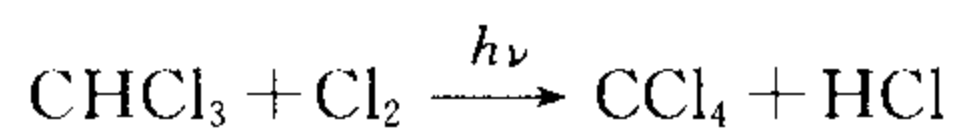
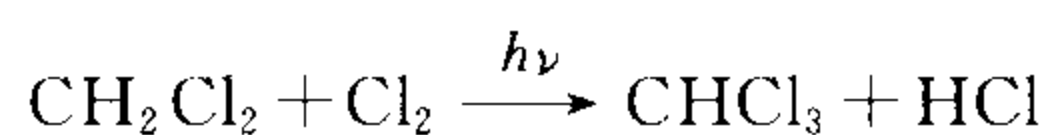
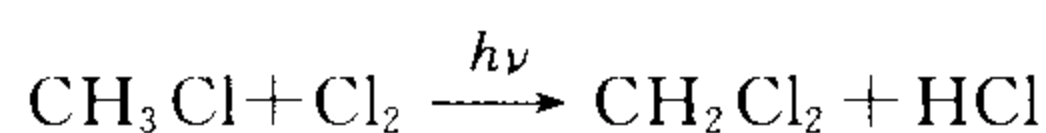
烷烃分子中的氢原子被其他原子或基团所取代的反应称为取代反应(substitution reaction)。被卤素取代的反应称卤代反应。

(1) 卤代反应 烷烃与卤素在室温和黑暗中并不起反应,但在高温或光照下,可以发生反应生成卤代烷和卤化氢。

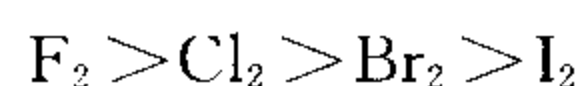
工业上常用甲烷的氯代反应来生产氯甲烷:



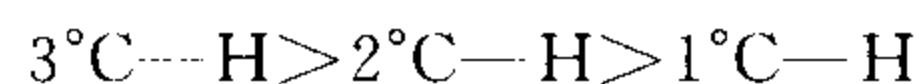
所生成的氯甲烷可以继续反应生成二氯甲烷、三氯甲烷(氯仿)及四氯化碳:



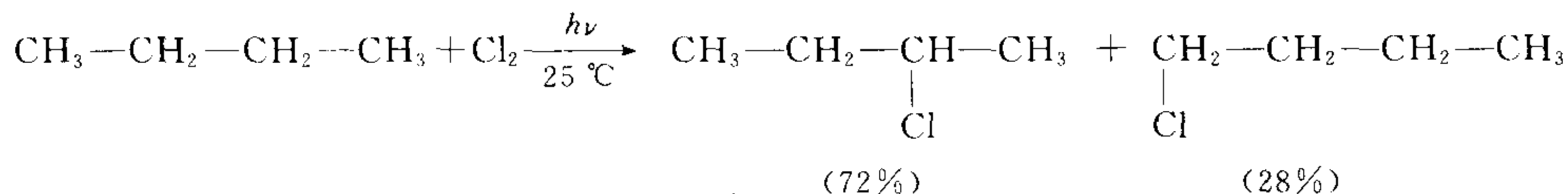
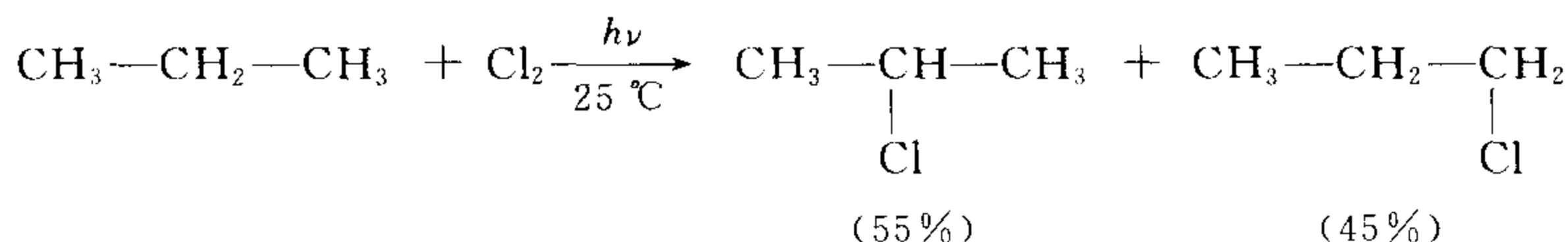
不同卤素的反应活性为



烷烃卤代的相对活性为



原因是不同 C—H 键的解离能不同,键的解离能愈小,则自由基愈容易生成,生成的自由基的稳定性是 $\text{R}_3\text{C}\cdot > \text{R}_2\text{CH}\cdot > \text{RCH}_2\cdot$ 。例如:



这是因为不同的 C—H 键,键解离能不同,例如:

1°氢	$\text{CH}_3 + \text{H}$	435 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}$	412 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2°氢	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} + \text{H}$	395 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
3°氢	$(\text{CH}_3)_3\text{C} + \text{H}$	382 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

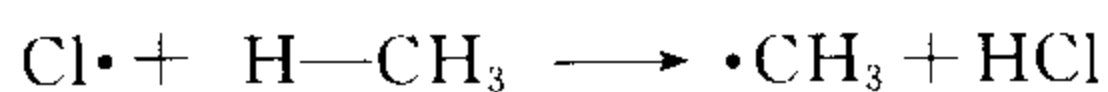
(2) 卤代反应的机理——自由基历程 反应机理是指化学反应所经历的途径和过程(也叫反应历程、反应机制)。反应机理是基于大量的实验事实而做出的理论推导。了解反应机理对掌握反应规律、控制反应条件等生产实践有指导意义。

烷烃的卤代反应属于自由基反应(radical reaction),反应机理大致经历以下三个步骤:

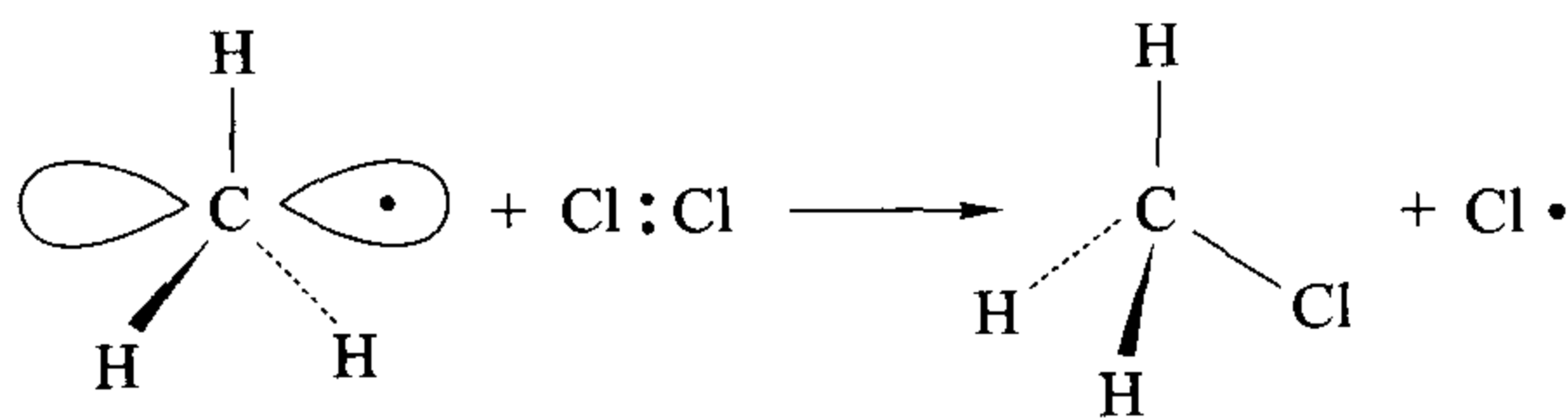
① 链的引发:在光照或高温下,氯分子吸收能量而分解为两个活泼的氯自由基。



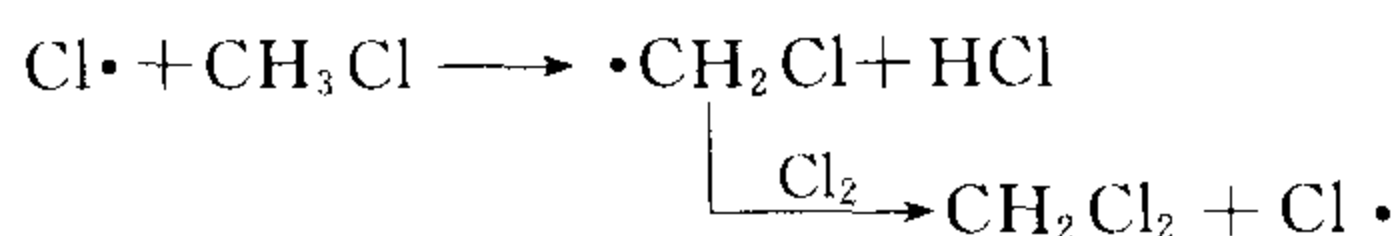
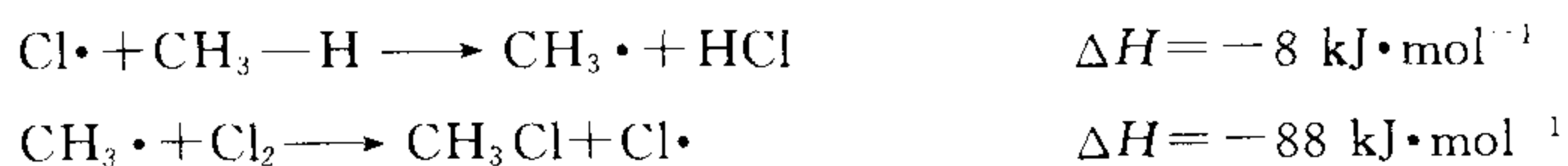
② 链的增长:氯自由基可以夺取烷烃分子中的氢原子而生成甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$), $\text{CH}_3\cdot$ 再与氯分子作用生成一氯甲烷和一个新的氯自由基,反应可重复进行。

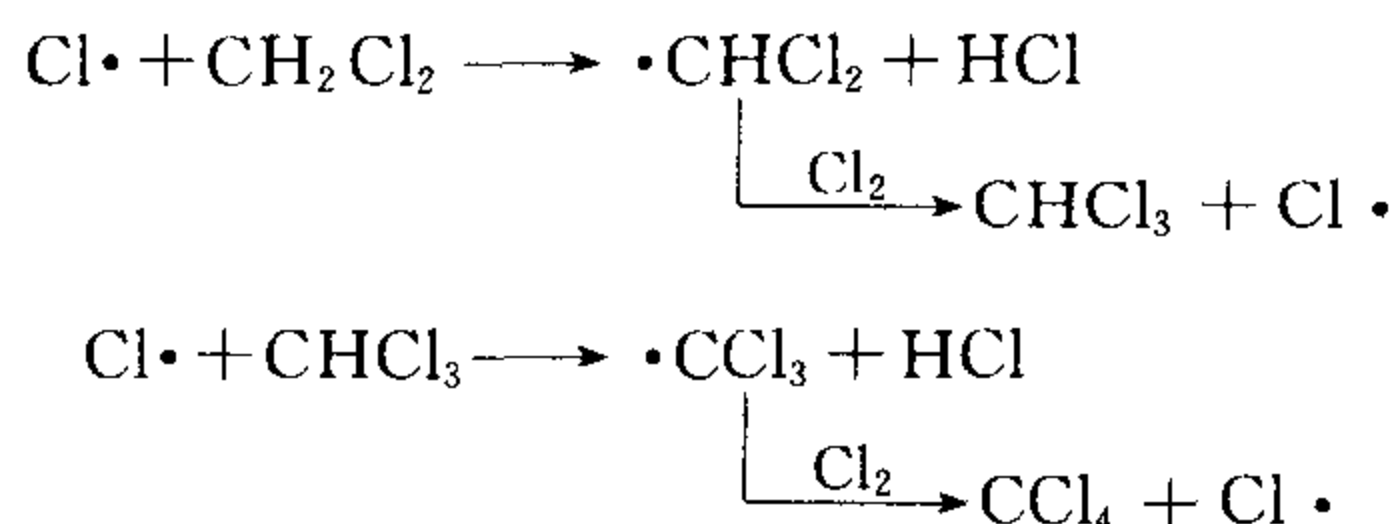


甲基自由基也很活泼,它的碳原子采取的是 sp^2 杂化,其中未参加杂化的 2p 轨道上有一个单电子,当它与 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 碰撞时,立即夺取一个氯原子生成一氯甲烷和新的氯自由基:



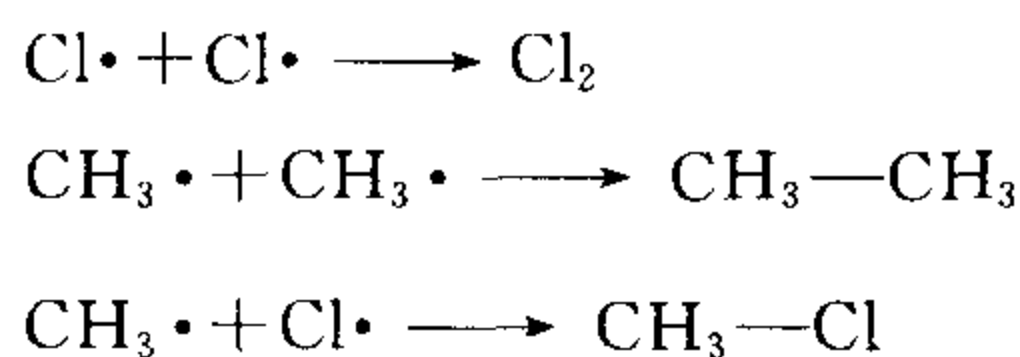
新的氯自由基可以继续夺取甲烷分子中的氢原子,也可以夺取新产生的一氯甲烷分子中的氢原子,生成 HCl 和一氯甲基自由基,一氯甲基自由基再与 Cl_2 作用生成二氯甲烷及氯自由基,如此循环可以得到三氯甲烷及四氯化碳:





因此在链的增长阶段根据反应物的量,反应将逐步生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。

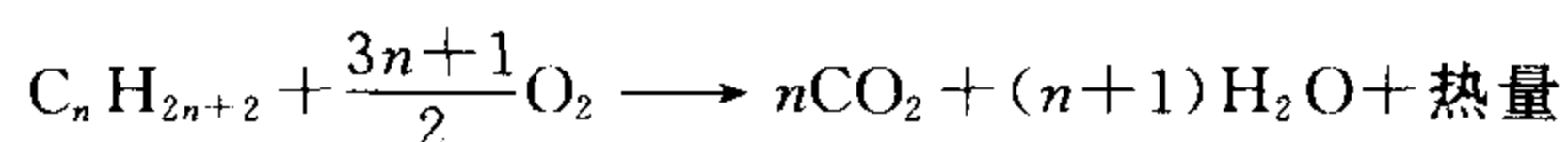
③ 链的终止:自由基之间的彼此结合,反应就会逐渐停止。例如:



自由基反应一般是由高温、光照、辐射或自由基引发剂(如过氧化物)所引起。通常在气相或非极性溶剂中进行。

2. 氧化反应

烷烃在空气中燃烧,完全氧化而生成二氧化碳和水,同时放出大量的热:

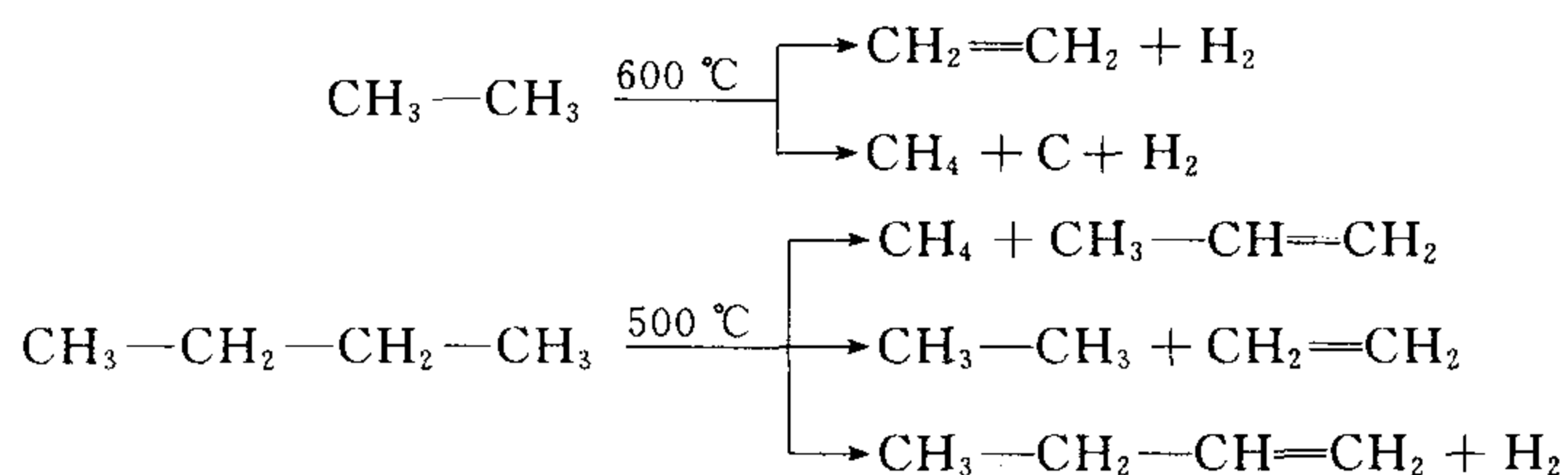


烷烃燃烧时放出大量的热,这就是沼气、天然气、石油之所以能作为能源的基础。

低级烷烃的蒸气与空气混合达到一定比例时,遇火花即发生爆炸,这就是煤矿中爆炸事故的原因。甲烷的爆炸极限 5.53%~14%,即甲烷在空气中的比例在此范围内时遇到火花则爆炸,而低于 5.53%或高于 14%时遇到火花只是燃烧而不爆炸。

3. 裂化与裂解

烷烃在无氧条件下进行的热分解反应(500~700 °C)称为裂化反应。裂化反应过程很复杂,包括 C—C 键及 C—H 键的断裂,生成小分子的烷烃、烯烃及氢气等混合物。例如:



第五节 烷烃的来源和用途

烷烃广泛存在于自然界,主要来源于天然气和石油。天然气是蕴藏在地层内的可燃气体,其主要成分为甲烷,一般含量可达 75%~95%,此外还有一些乙烷、丙烷和丁烷等低级烷烃。天然气是很好的气体燃料,同时也是很重要的化工原料。石油通常是淡黄色、褐色、暗绿色或黑色的

黏稠液体,其所含烷烃种类繁多,不仅含有 1~50 个碳原子的链状烷烃及一些环状烷烃,个别产地石油还含有芳香烃。石油被称为“黑色的金子”、“工业的血液”并不夸大,因为石油不仅仅是重要的动力来源,而且是极宝贵的化工原料。以石油及天然气为原料,经化学加工,可以制成国防及国民经济必需的产品,如塑料、橡胶、合成纤维、洗涤剂、医药、农药和炸药等。由沼泽地或湖底冒出的一种气体,叫沼气。沼气的主要成分是甲烷。沼气中的甲烷是由腐烂的植物受厌氧微生物的作用而产生的,也是一种气体燃料。利用废物和农副产品(如稻草、豆壳、杂草和粪便等)进行发酵,可以制取沼气,这样既净化了环境,又提供了能源,发酵后的残渣还可以作肥料和某些家畜的饲料。

此外,烷烃化合物因臭氧消耗潜值(ODP)为零、温室效应很小、无毒、对环境的影响极小而受到重视。戊烷发泡技术已被欧洲、亚洲等地区的厂家采用。零 ODP 的烷烃达到“蒙特利尔协议”国际公约废除臭氧消耗物质的生产及使用的要求。

同时常用的烷烃混合物,除汽油、煤油和柴油之外,还有以下几种产品。

1. 石油醚

石油醚是低级烷烃的混合物。沸点范围在 30~60℃ 的是戊烷和己烷的混合物;沸点范围在 90~120℃ 的是庚烷和辛烷的混合物。它们主要被用作有机溶剂。石油醚极易燃烧并具有毒性,使用及贮存时要特别注意安全。

2. 液体石蜡

液体石蜡的主要成分是 18~24 个碳原子的液体烷烃的混合物,是透明的液体。不溶于水和醇,能溶于醚和氯仿中。液体石蜡性质稳定,精制的液体石蜡在医药上常用作肠道润滑的缓泄剂。

3. 凡士林

凡士林是液体石蜡和固体石蜡的混合物,呈软膏状半固体,不溶于水,溶于醚和石油醚。因为它不能被皮肤吸收,而且化学性质稳定,不易和软膏中的药物反应,所以在医药上常用作软膏基质。

4. 石蜡

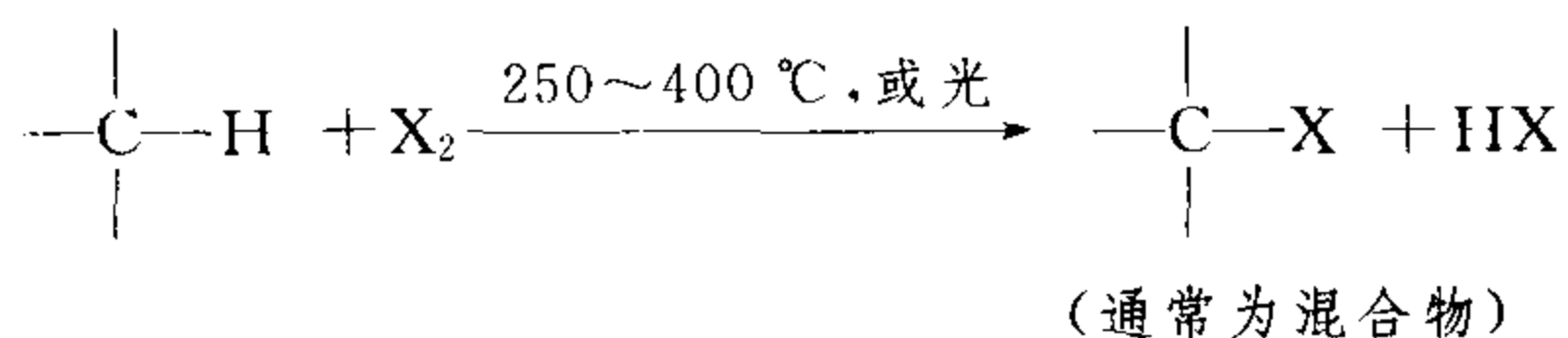
石蜡是 $C_{25} \sim C_{34}$ 固体烃的混合物,医药上用作蜡疗、药丸包衣、瓶封、理疗等。

还有 20 世纪 80 年代以来,由于环保的要求, C_5/C_6 烷烃异构化工艺在国外得到迅速发展。进入 90 年代,随着我国汽车工业的发展以及对环保的日益重视,对汽油质量提出了更高的要求,尽早将 C_5/C_6 烷烃异构化技术应用于工业生产,对改变我国汽油组成结构、提高汽油质量具有特别重要的意义。

烷烃异构化工艺在我国炼油工业中,还是一片未开垦的领域。为了争取烷烃异构化工艺的早日国产化、工业化,提高汽油质量,减少汽油中芳烃和烯烃的含量,21 世纪生产以异构烷烃为主要组分的“绿色汽油”、“绿色柴油”,需要炼油工作者付出极大的努力。

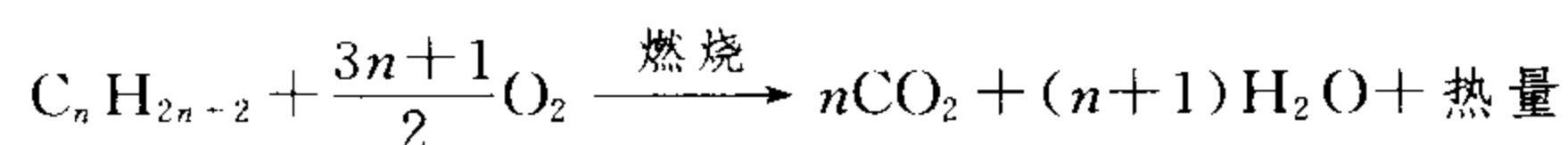
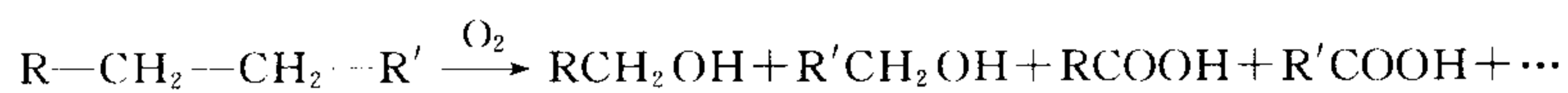
烷烃的主要反应

一、卤代反应(C—H 键断裂)



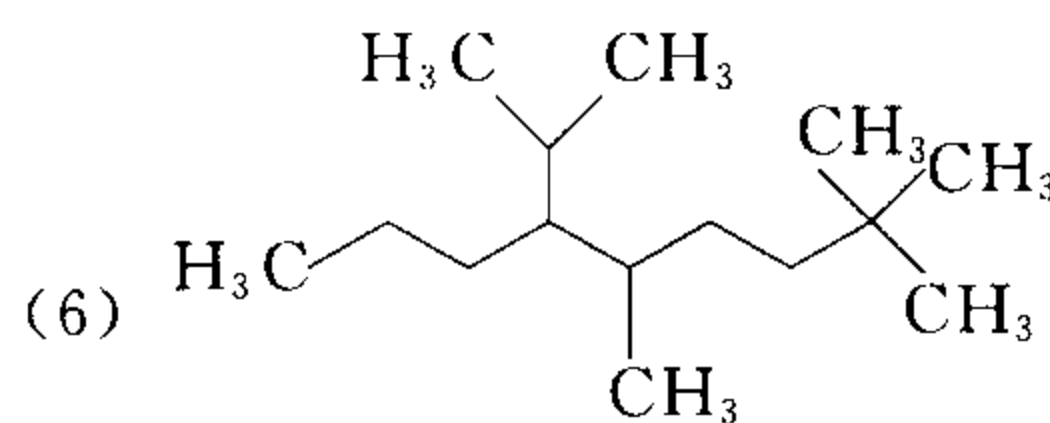
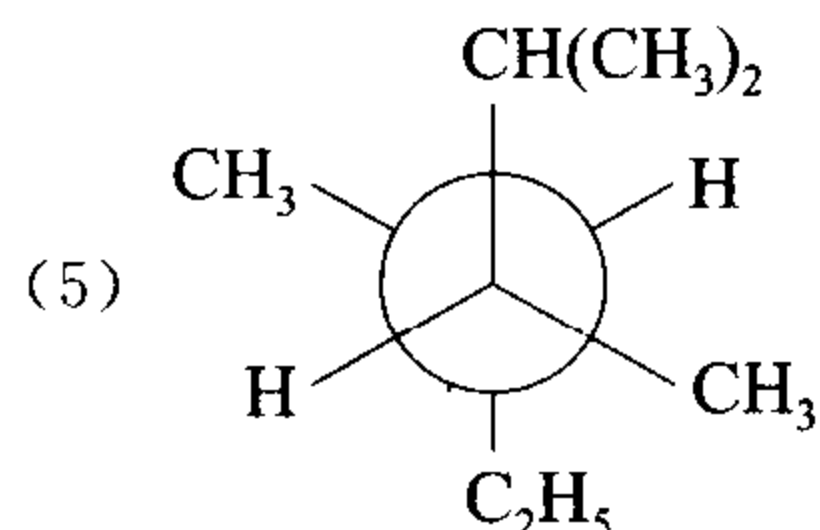
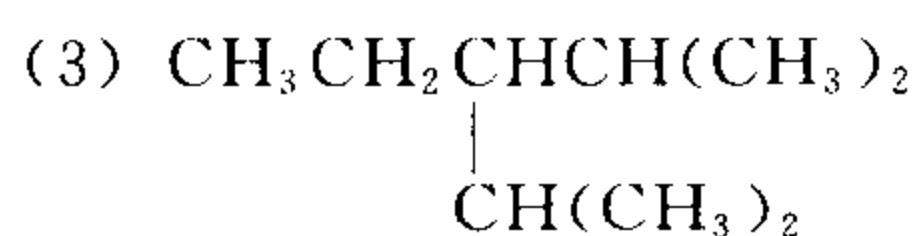
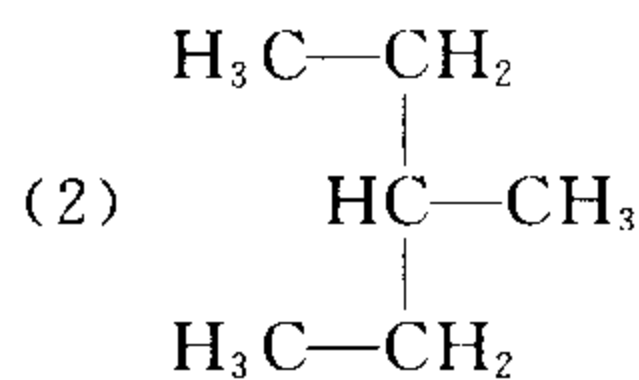
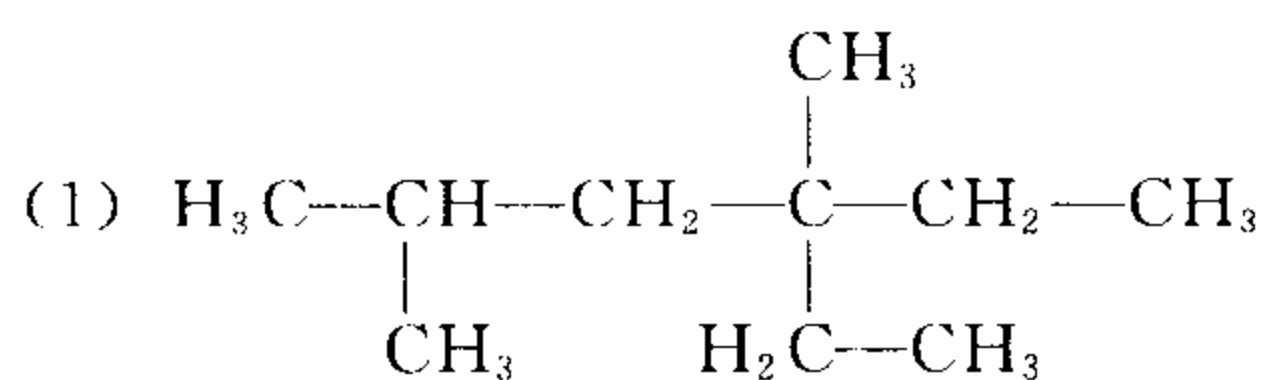
反应活性: $X_2 (Cl_2 > Br_2)$; $H (3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3-H)$ 。

二、氧化反应和燃烧(C—H键和C—C键同时断裂)



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物,并指出(1)中碳原子的类型。



2. 写出下列化合物的构造式,如有错误请予以更正。

(1) 2,3,4-三甲基-3-乙基戊烷

(2) 2,3,3-三甲基丁烷

(3) 2,4-二乙基-4-异丙基己烷

(4) 2,4-二甲基-3-丙基戊烷

3. 某烃与 Cl_2 反应只能生成一种一氯代物,该烃的分子式是()。

(1) C_3H_8

(2) C_4H_{10}

(3) C_5H_{12}

(4) C_6H_{14}

4. 将下列烷烃的沸点由高至低排列成序。

(1) 正己烷

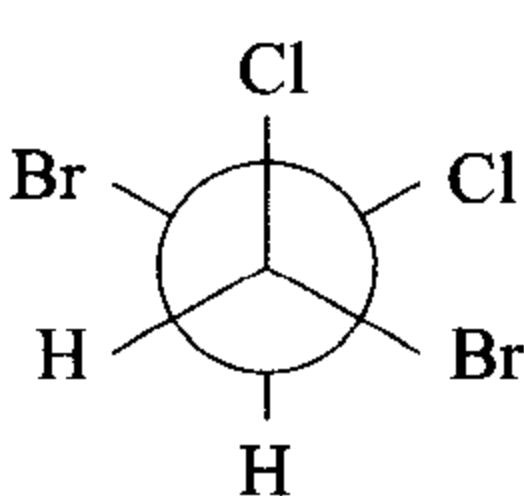
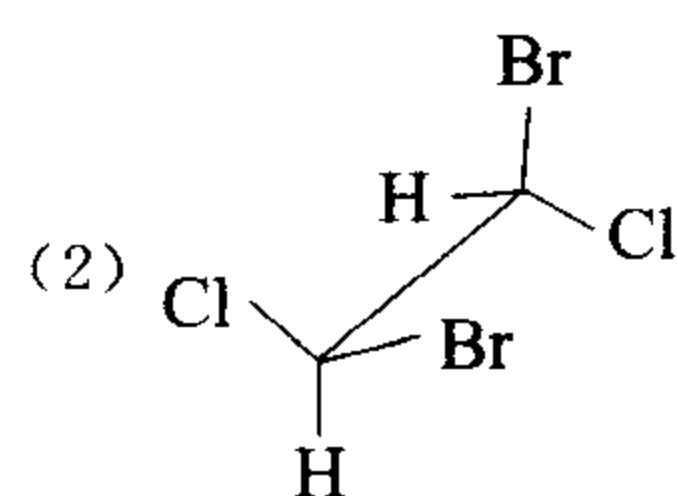
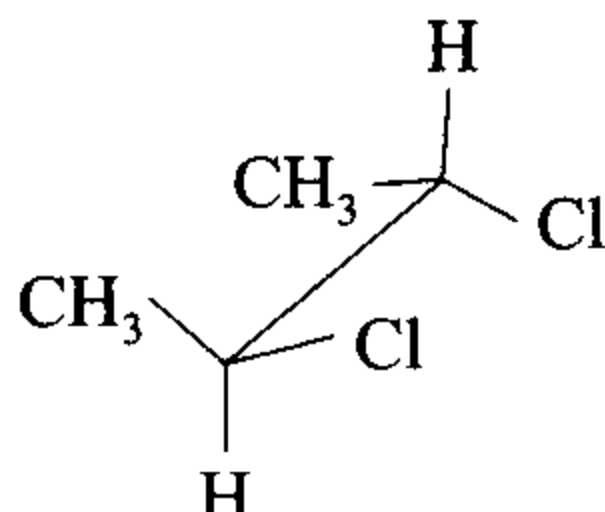
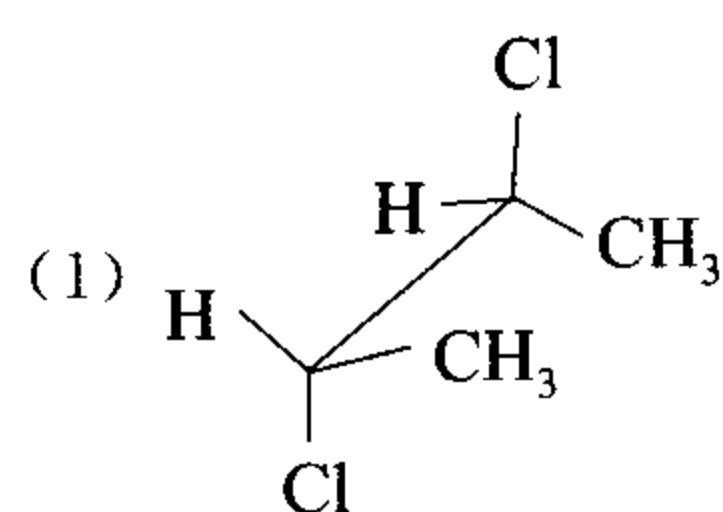
(2) 正辛烷

(3) 正庚烷

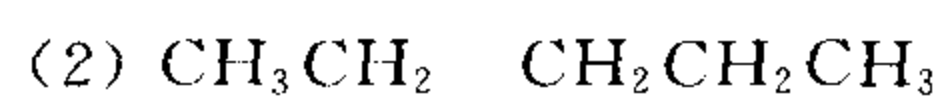
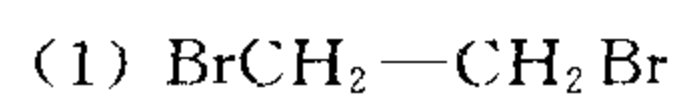
(4) 2-甲基庚烷

(5) 2,3-二甲基戊烷

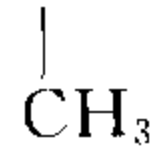
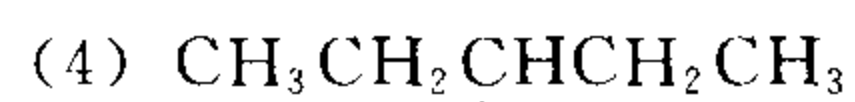
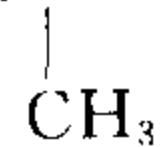
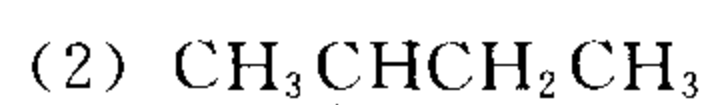
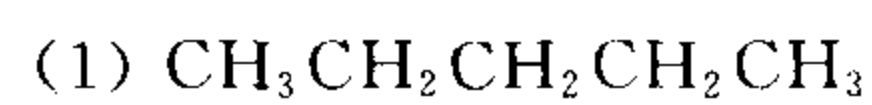
5. 下列哪对结构式表示的化合物是等同的(假定式中所表示的 C—C 单键可以自由旋转)?

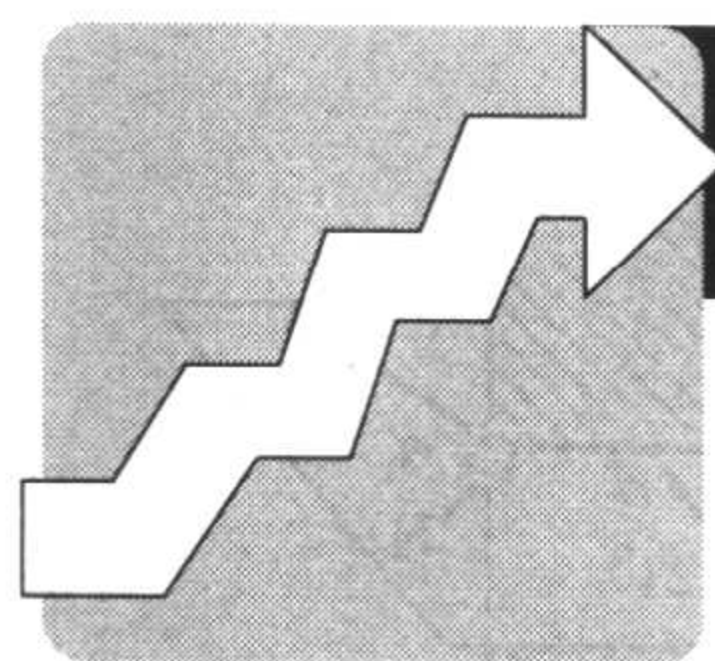


6. 用纽曼投影式画出下列结构式中围绕指出键旋转所产生的典型构象,命名并指出优势构象。



7. 下列烷烃中属于同分异构体的是();属于同种物质的是();属于同系列的是()。





第三章

不饱和烃

分子结构中含有双键或三键的烃称为不饱和烃 (unsaturated hydrocarbon)。其中含有双键的是烯烃 (alkene), 根据分子中双键的数目又可分为单烯烃、二烯烃和多烯烃; 含有三键的是炔烃。根据烯烃和炔烃的碳架结构, 又可分为不饱和链烃和不饱和环烃两大类。

第一节 单 烯 烃

一、单烯烃的结构

烯烃是一类含有碳碳双键的碳氢化合物, 其通式为 C_nH_{2n} 。这一类化合物的结构特点与烷烃不同, 现以乙烯为例讨论单烯烃的结构。

乙烯的分子式为 C_2H_4 , 构造式为 $CH_2=CH_2$, 式中碳碳双键好像是由两个单键组成的, 但事实却不是这样。通过测定, 碳碳单键的键能为 $347.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而双键的键能为 $610.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 小于两个单键的键能之和。那么如何理解乙烯的这种双键结构呢?

杂化轨道理论认为, 乙烯碳原子成键时, 碳原子采用 sp^2 杂化。三个 sp^2 杂化轨道的对称轴处于同一平面上, 其夹角为 120° 。未参与杂化的 p 轨道, 其对称轴垂直于上述平面, 如图 3-1 所示。

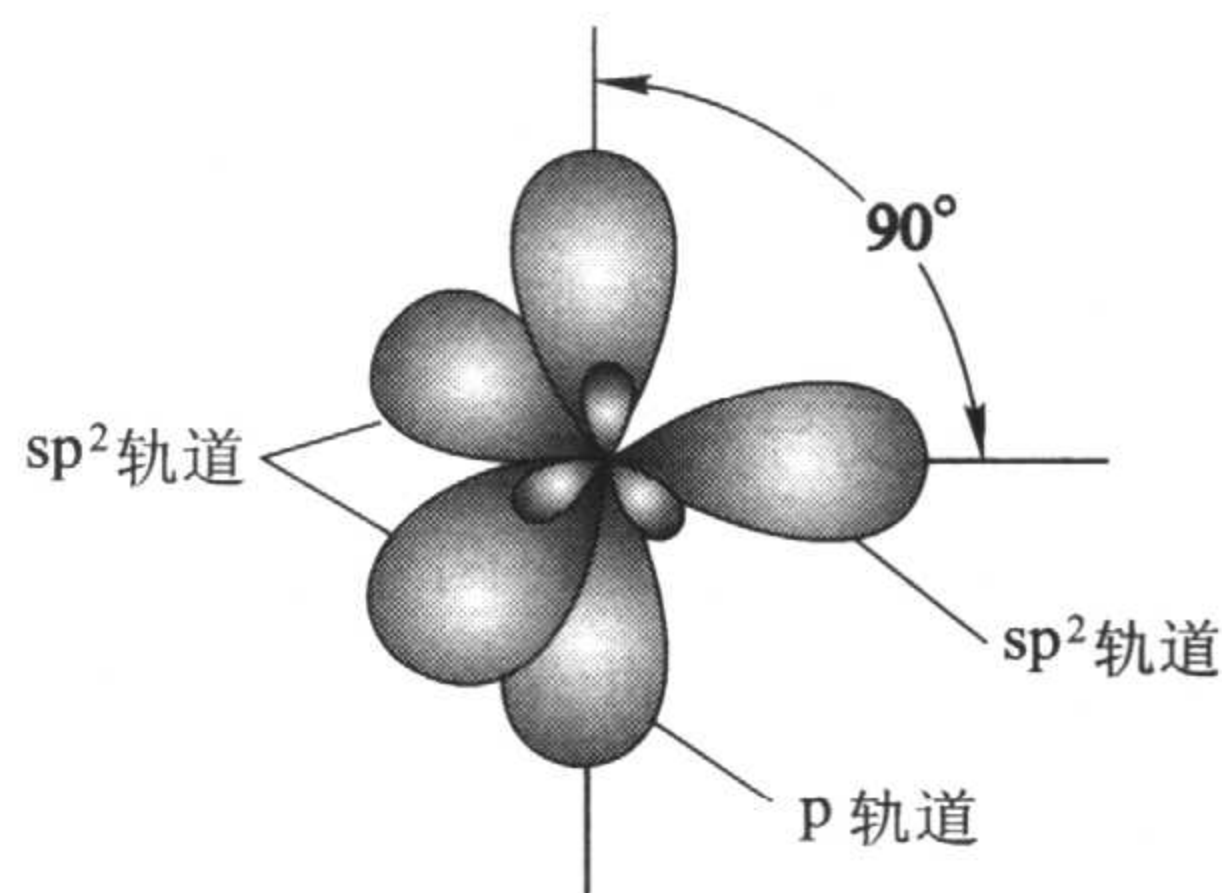


图 3-1 sp^2 杂化轨道和未参与杂化的 p 轨道

在形成乙烯分子时, 两个碳原子各以一个 sp^2 杂化轨道沿着对称轴的方向进行“头碰头”重叠, 形成 $C-C \sigma$ 键, 并各以另外两个 sp^2 杂化轨道分别与两个氢原子的 s 轨道重叠, 形成四个 $C-H \sigma$ 键。这五个 σ 键的对称轴和六个原子处于同一平面上, 如图 3-2 所示。同时, 两个碳原子未参与杂化的 p 轨道, 垂直于同一平面, 且互相平行, 进行“肩并肩”重叠, 形成 π 键, 如图 3-3 所示。因此, $C=C$ 双键不等同于两个 $C-C$ 单键。由于 π 键的存在, 使两个碳原子间电子云密度增大, 碳原子间作用增强, 所以碳碳双键的键长比单键短。据测定, 乙烯分子中碳碳双键的键长为 0.134 nm , $H-C-C$ 键角为 121° , $H-C-H$ 键角为 118° , 如图 3-4 所示。

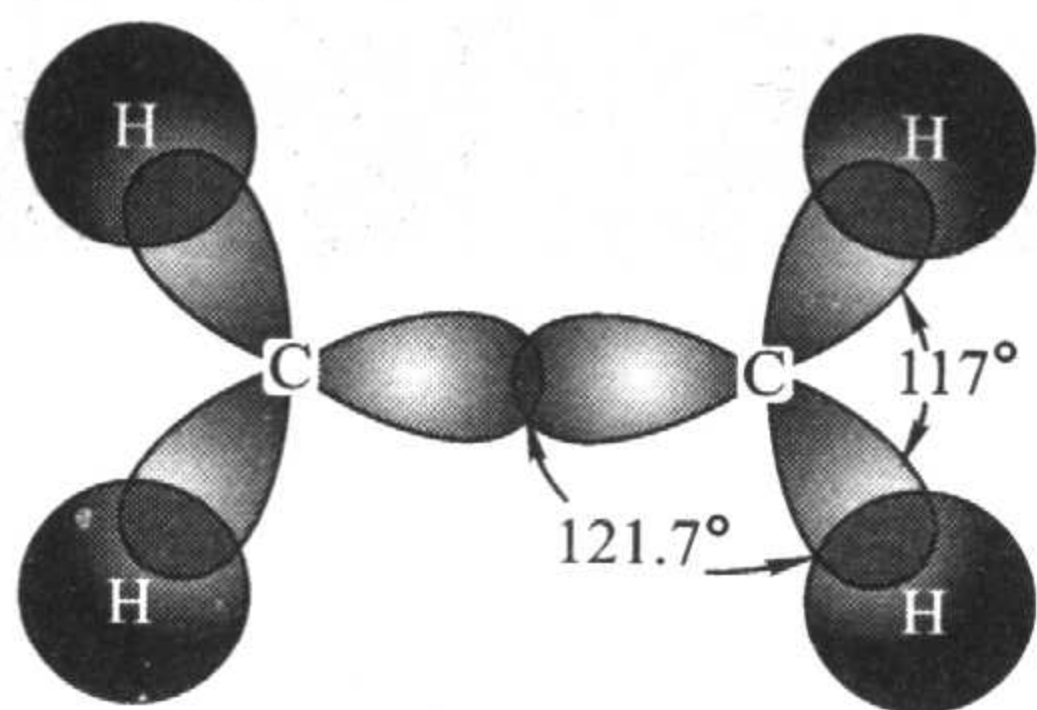
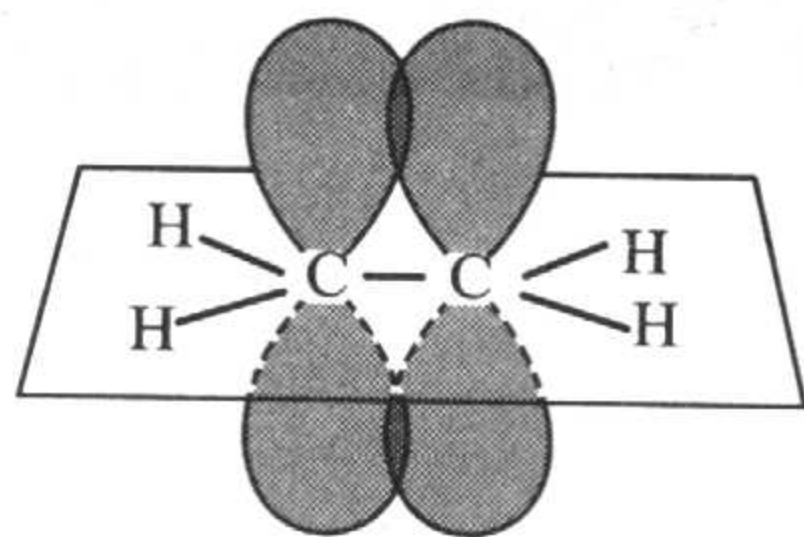
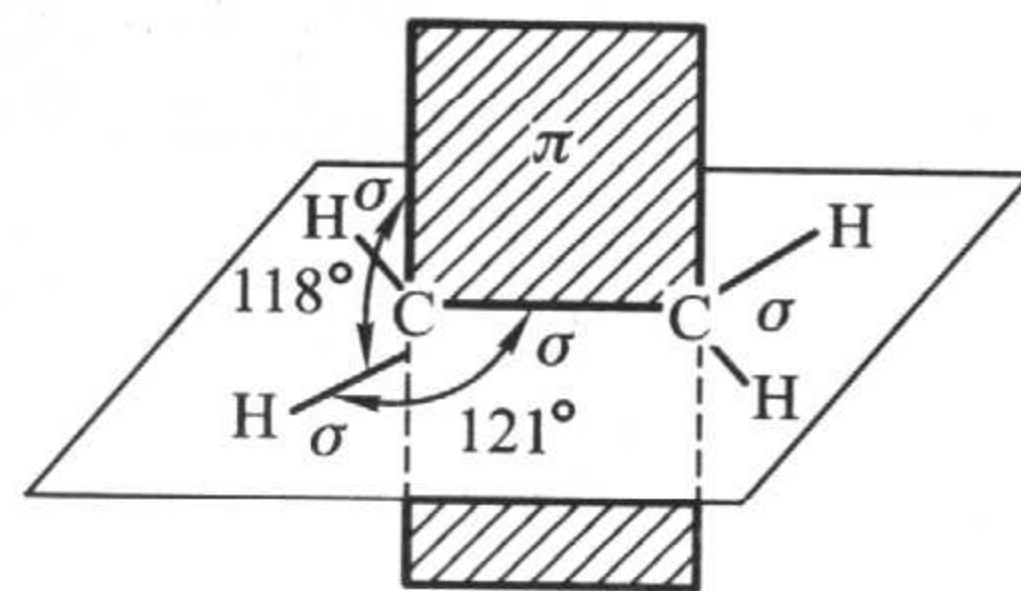
图 3-2 乙烯分子中 σ 键的形成图 3-3 乙烯分子中 π 键的形成

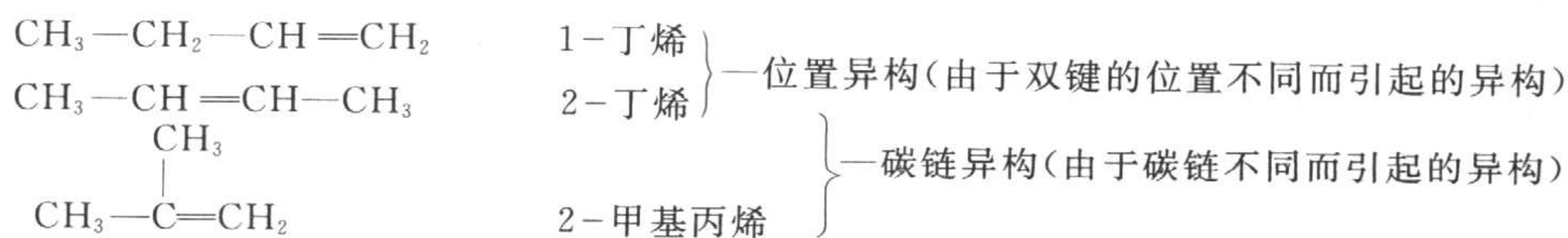
图 3-4 乙烯分子中键的分布

由于 π 键重叠程度比 σ 键小,而且 π 电子云不集中在核连线上,受核约束力小,电子流动性较大,容易受外界电场的影响而极化,所以不如 σ 键牢固,容易断裂;此外双键所连的两个原子不能绕键轴自由旋转,否则就会破坏 p 轨道的平行重叠而使 π 键削弱或断裂,因此双键的存在限制了其自身不能自由旋转。

二、单烯烃的异构现象

1. 结构异构

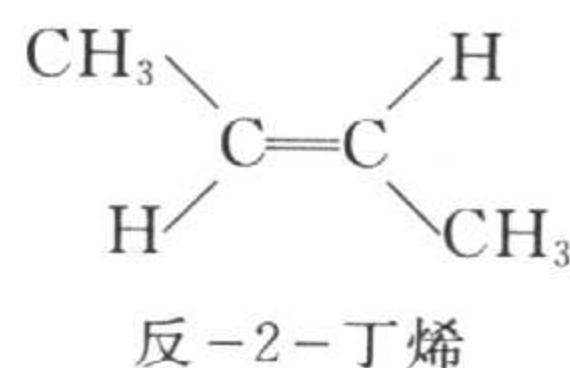
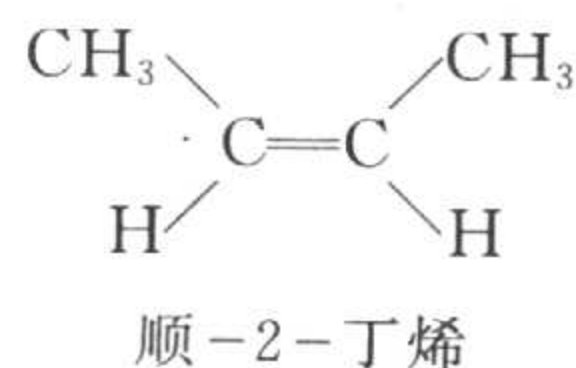
烯烃的异构现象比较复杂,除碳链异构外,还有由于双键的位置不同而产生的位置异构。所以烯烃的异构体数目比相应的烷烃要多。如丁烯有三种同分异构体:



这两种异构体都是由于分子中各原子的结合顺序不同而引起的,均属于结构异构。

2. 顺反异构

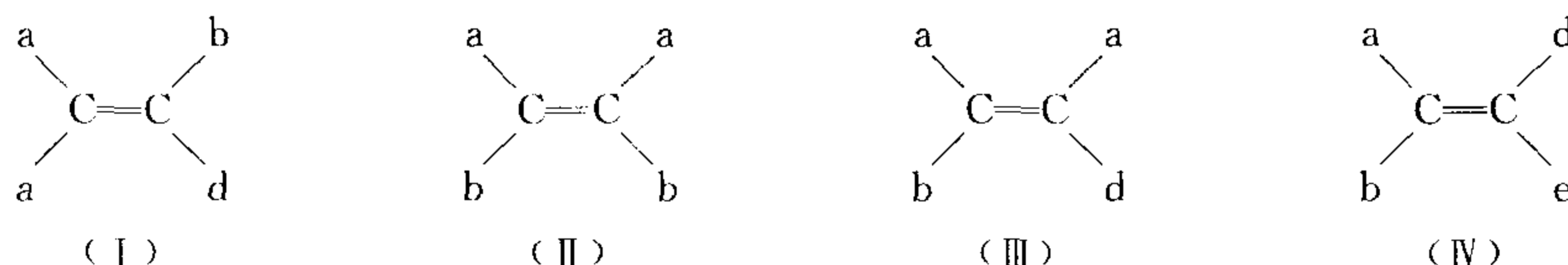
由于双键连接的两个碳原子不能自由旋转,因此当碳原子上各自连有不同的原子或基团时,就产生两种不同的空间排列方式,即两种不同的构型。例如 2-丁烯的两种不同的构型为



上述两种构型的原子连接次序及双键位置都相同,不同的是:左式中两个氢原子在双键的同侧,右式中两个氢原子在双键的反侧。因双键限制了两个原子间的自由旋转,使原子或基团在空间有不同的排列方式,这种异构现象叫顺反异构,这两种不同的异构体称为顺反异构体,亦称几何异构体。相同原子在双键同侧的叫顺式构型,在双键反侧的叫反式构型。

产生顺反异构的分子,在结构上应具备下述两个条件:① 分子中有限制两原子间自由旋转的因素,如碳碳双键、某些脂环结构等。② 这两个原子必须各连接不同的原子或基团。分子结构只有具备这两个条件,才存在顺反异构体。注意在下列化合物中,(I)不符合上述条件,无顺

反异构体。



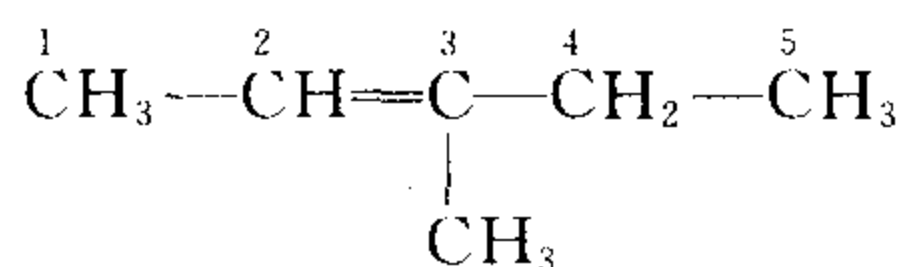
式中 a, b, d, e 分别代表不同的原子或基团。

三、单烯烃的命名

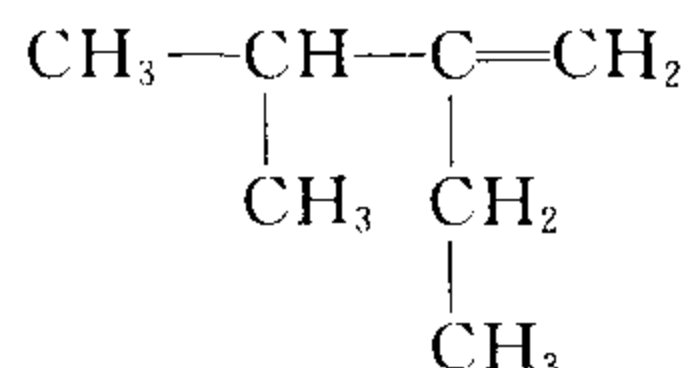
1. 系统命名法

烯烃系统命名原则与烷烃大致相同,除前面讨论的几项原则适用外,还有以下几条补充规定:

- (1) 选择含有双键的最长碳链作为主链,按主链碳原子数目叫“某烯”。
- (2) 从靠近双键的一端编号,使双键具有最低的位次。
- (3) 双键的位置,以含双键的两个碳原子中较小的位次表示,写在母体名称之前,取代基的位置和名称写在最前面。例如:



3-甲基-2-戊烯

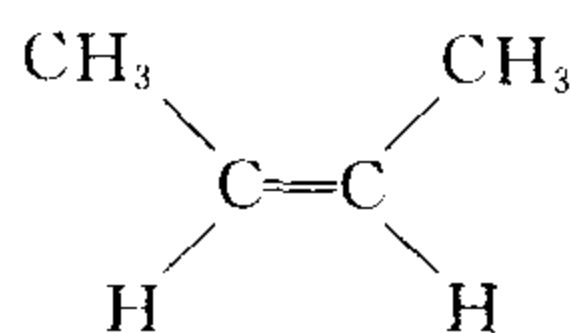


3-甲基-2-乙基-1-丁烯

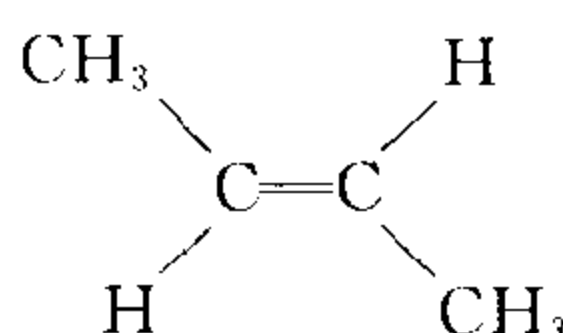
当烯烃分子中双键碳原子上去掉 1 个氢原子后剩下的基团叫做烯基,如乙烯基是 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 。丙烯基是 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$,而 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 则叫烯丙基。

2. 顺反异构体的命名

(1) 顺反命名法 顺反命名法把两个相同或相似的原子(或基团)在双键同一侧的结构称为顺式(*cis*-),在不同侧的称为反式(*trans*-)。例如:



顺-2-丁烯

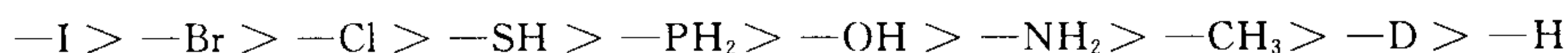


反-2-丁烯

(2) Z、E 命名法 命名时,应该按次序规则分别确定两个双键碳原子上的优先基团;两个优先基团(或原子)位于双键同侧的为 Z 型(德文 Zusammen,“同一侧”的意思),在双键两侧的为 E 型(Eutgegen)。

“次序规则”是决定分子内原子或基团排列次序的一种方法,其内容是:

(1) 比较各取代基与双键碳原子相连的第一个原子的原子序数大小,原子序数大者优先排列,为较优基团。同位素中质量数大者为较优基团,例如:

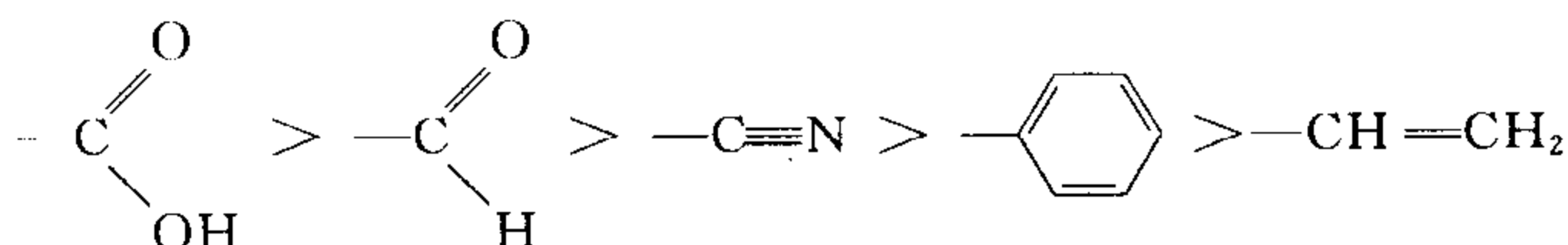


(2) 若取代基第一个原子相同,则比较与它直接相连的原子的原子序数,原子序数大者优先排列,以此类推。例如:

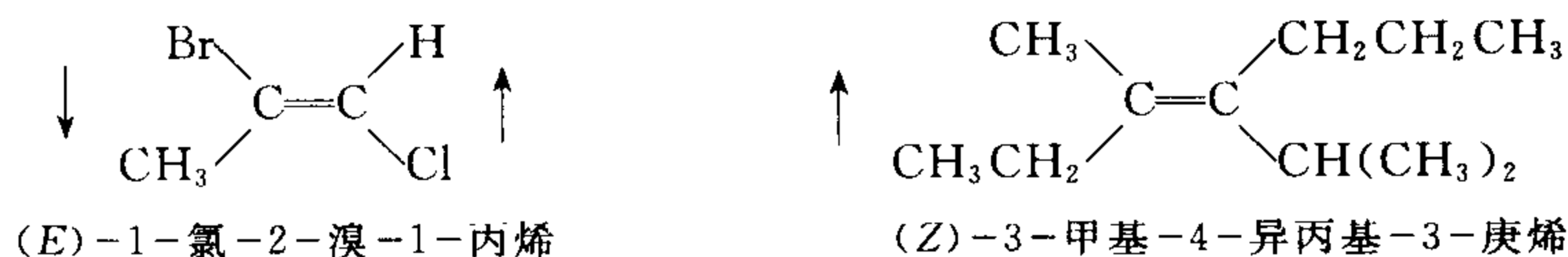


即 $\text{C}(\text{Cl}, \text{H}, \text{H}) > \text{C}(\text{O}, \text{H}, \text{H}) > \text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{C}) > \text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{H}) > \text{C}(\text{C}, \text{H}, \text{H}) > \text{C}(\text{H}, \text{H}, \text{H})$ 。

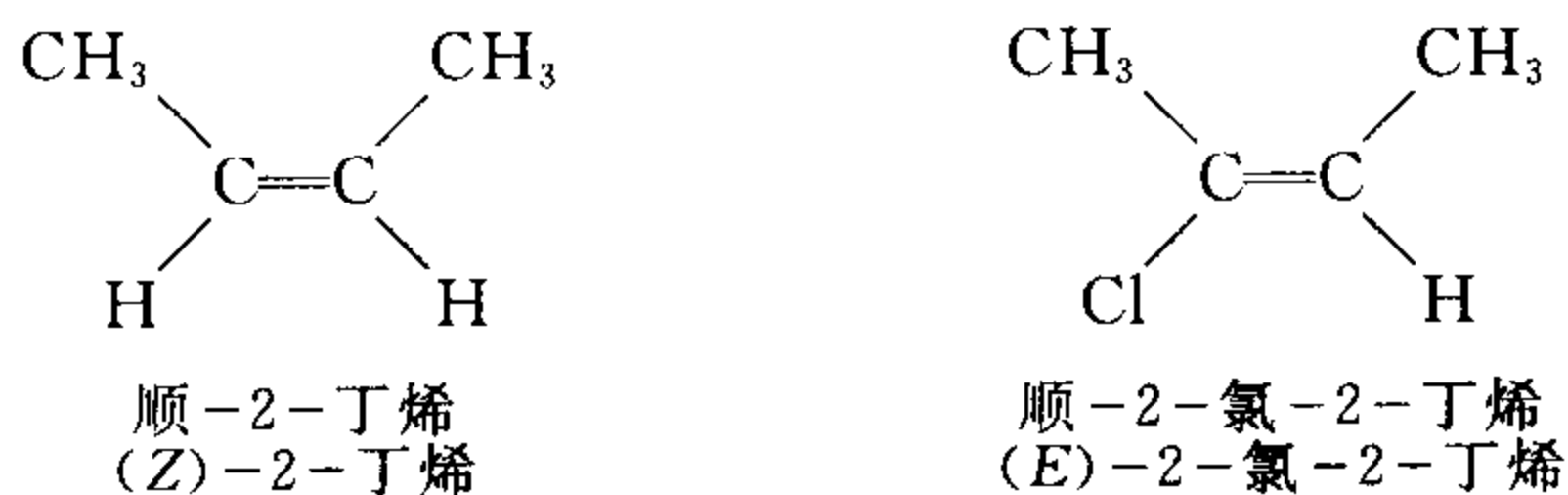
(3) 含有双键和三键的基团,可视为连有两个或三个相同原子。然后按原子序数大小进行比较。例如:



顺反异构体命名举例如下:



式中箭头表示基团次序由大到小。必须注意,顺反命名法和 Z、E 命名法两者没有必然的对应关系。例如:



四、单烯烃的物理性质

烯烃的沸点、熔点、相对密度和折射率等在同系列中的递变规律都和烷烃相似。一些烯烃的物理常数见表 3-1。

表 3-1 某些烯烃的物理常数

名称	沸点/℃	熔点/℃	相对密度(d_4^{20})	折射率
乙烯	-103.9	-169.5	0.5699*	—
丙烯	-47.7	-185.1	0.610*	—
1-丁烯	-6.5	-185.4	0.6255*	—
顺-2-丁烯	3.5	-139.3	0.6213	—
反-2-丁烯	0.9	-105.5	0.6042	—

续表

名称	沸点/℃	熔点/℃	相对密度(d_4^{20})	折射率
异丁烯	-0.9	-140.8	0.631(10℃)	—
1-戊烯	30.1	-138	0.641	1.3715
1-己烯	63.5	-139.8	0.673	1.3877
1-庚烯	93.6	-119	0.697	1.3998
1-辛烯	121.3	-101.7	0.715	1.4087
1-壬烯	146	—	0.730	—
1-癸烯	171	—	0.740	1.4215

* 为在沸点时测定。

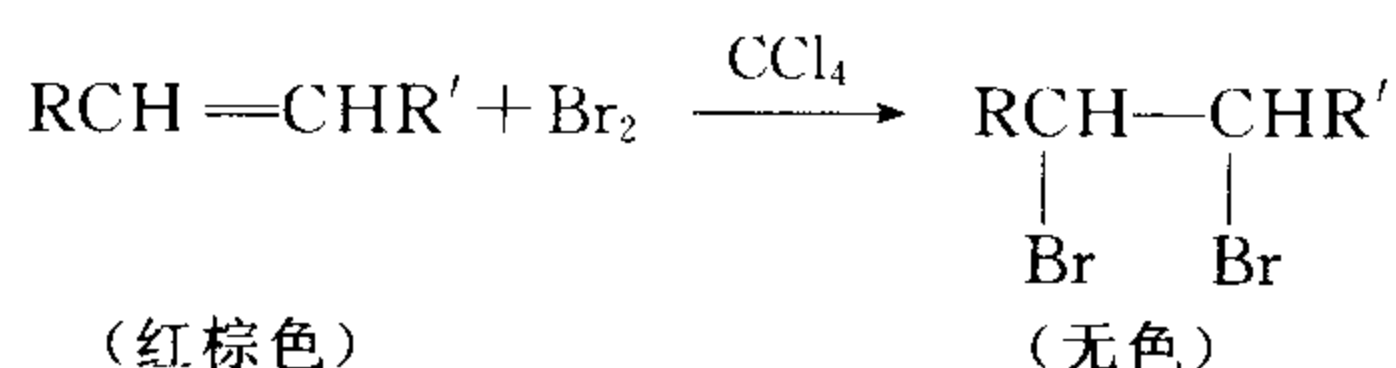
五、单烯烃的化学性质

烯烃的分子结构特征是有碳碳双键,也就是有易断裂的碳碳 π 键。 π 键比 σ 键活泼,因此它是烯烃的反应中心。烯烃的主要反应都发生在双键上。

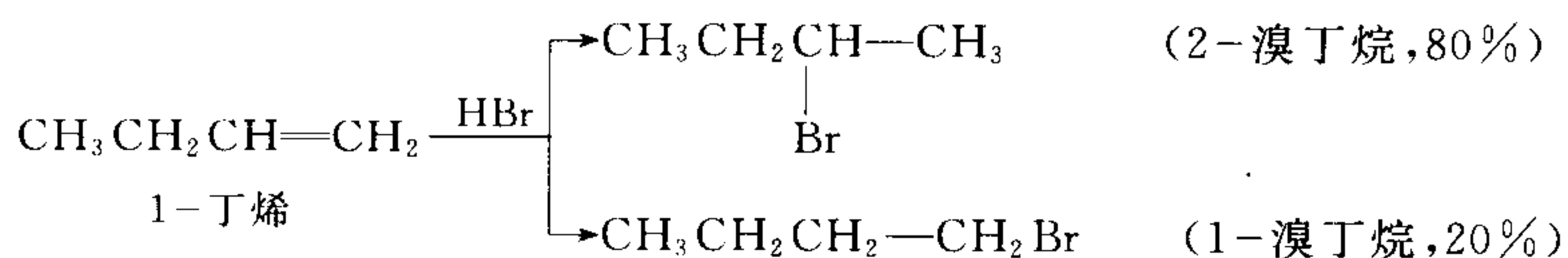
1. 加成反应

$C=C$ 双键中的 π 键断裂,与试剂的两个原子或基团作用,这样的反应叫做加成反应(addition reaction)加成反应是不饱和化合物的基本反应和特征反应,但对不同的不饱和化合物,加成的试剂、条件和反应类型不尽相同。烯烃能与卤素、卤化氢和硫酸等加成。

(1) 与卤素加成 氟与烯烃的反应剧烈,反应时放出大量的热,常使烯烃分解;碘与烯烃的反应非常困难;氯和溴在常温、常压和无催化剂存在的情况下即能与烯烃加成,生成二卤代烃。例如在溴的四氯化碳溶液中加入烯烃,就可起加成反应而使溴的颜色消退。这个反应常用来检验碳碳双键的存在。

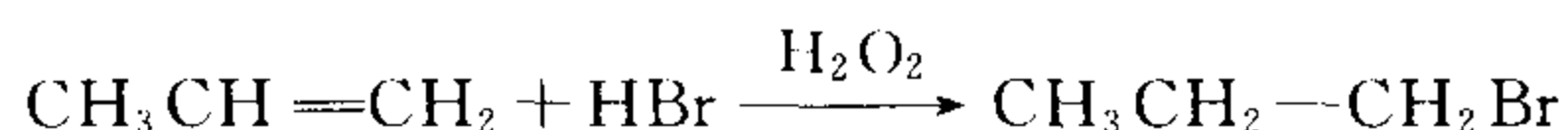


(2) 与卤化氢加成 卤化氢气体或很浓的氢卤酸溶液可与烯烃加成而生成一卤代烷。例如:

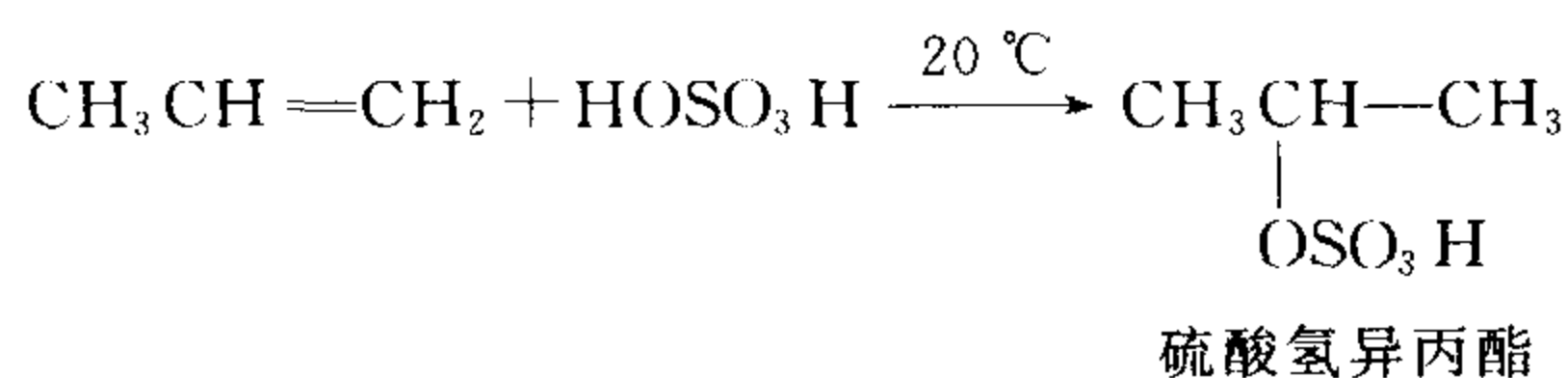


由此可见,当“不对称”烯烃(主要指两个双键碳原子连接氢原子数目不同的烯烃)加上两个不同原子或基团时,都会生成两种位置异构体,其中一种的产率明显高于另一种。马尔科夫尼科夫(Markovnikov)等化学家研究了大量这类反应后,得到一条经验规律:不对称烯烃和卤化氢加成时,氢原子主要加到含氢较多的双键碳原子上。这条经验规律称为马尔科夫尼科夫规则,简称马氏规则。一般情况下碳碳双键的加成反应都符合马氏规则,常称为马氏加成。特殊情况下不符合马氏规则的加成则称为反马氏加成。例如过氧化物存在或光照下,烯烃与 HBr 的加成,便

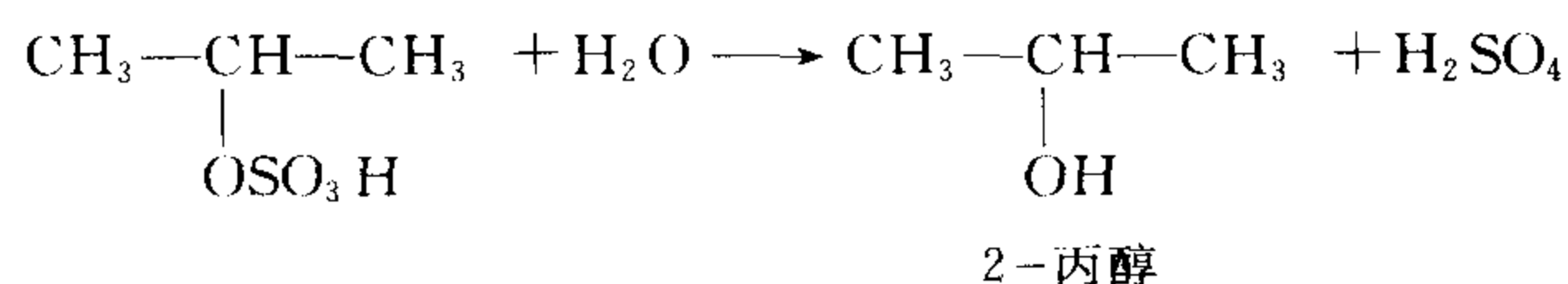
是一种反马氏加成,这是因为过氧化物的存在使试剂生成自由基引起的,称为过氧化物效应或卡拉施(Kharasch)效应。



(3) 与硫酸加成 烯烃与冷的浓硫酸作用,可以得到酸式硫酸酯,而且加成符合马氏规则。例如:

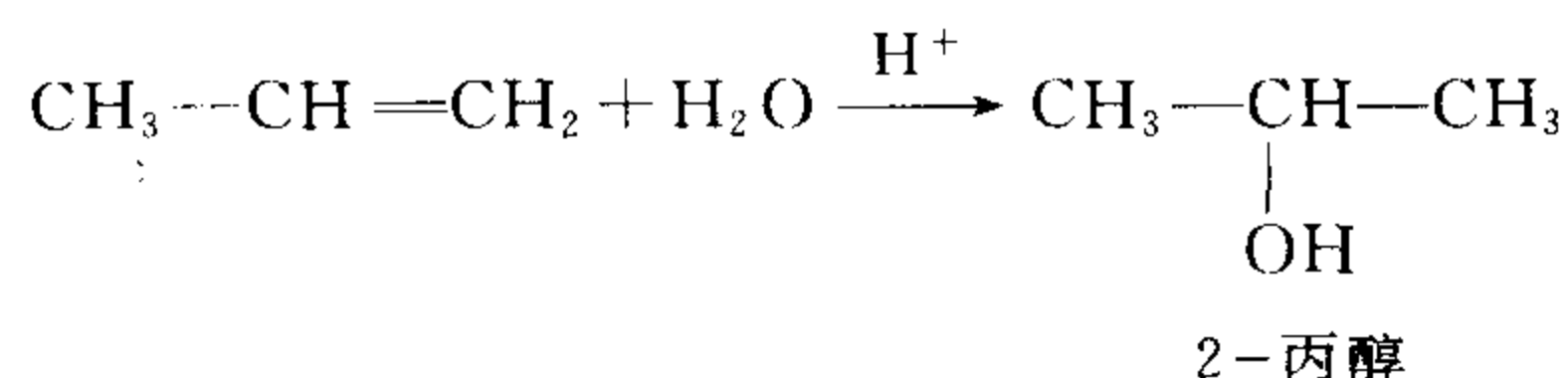


酸式硫酸酯遇水,马上水解成醇:

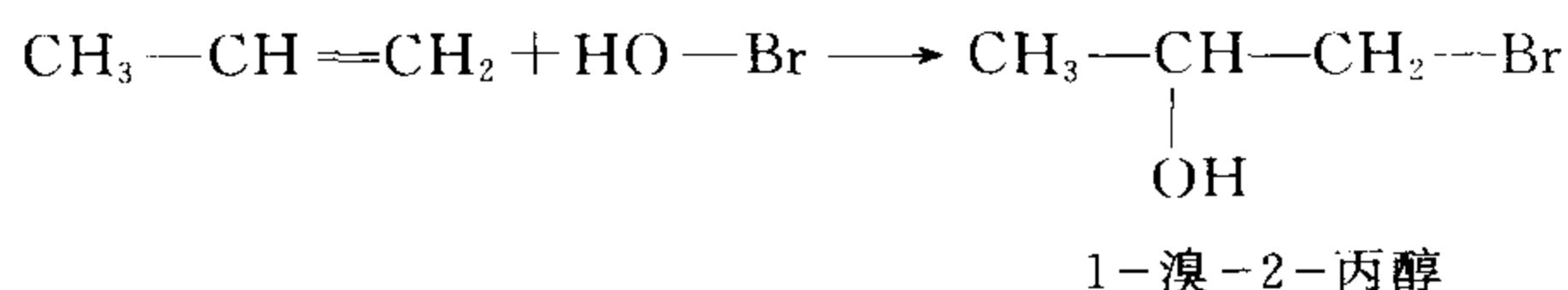


生成的低级醇可溶于水,而烷烃不溶于水也不与硫酸作用。因此冷的浓硫酸可以用来除去烷烃、烯烃混合物中的低级烯烃。

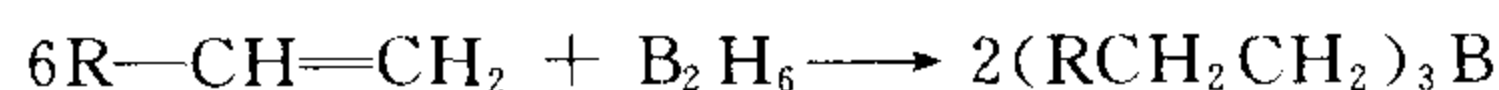
(4) 与水加成 以强酸(如硫酸)为催化剂,烯烃也能与水加成。例如:



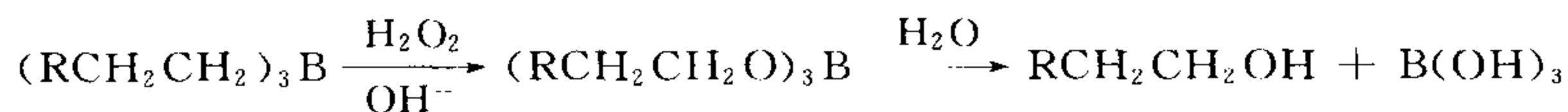
(5) 与次卤酸加成 烯烃与次卤酸加成,生成卤代醇。例如:



(6) 硼氢化反应 乙硼烷是甲硼烷(BH_3)的二聚体,通常在乙醚、四氢呋喃中保存及使用。与烯烃反应时,迅速解离为甲硼烷-醚络合物($\text{R}_2\text{O} \rightarrow \text{BH}_3$)。它可与烯烃定量地进行加成反应。烯烃和乙硼烷(B_2H_6)发生加成反应生成三烷基硼,这个反应叫硼氢化反应。



三烷基硼的一个重要用途是在碱性条件下与过氧化氢反应,生成醇,称为烯烃的硼氢化-氧化反应。

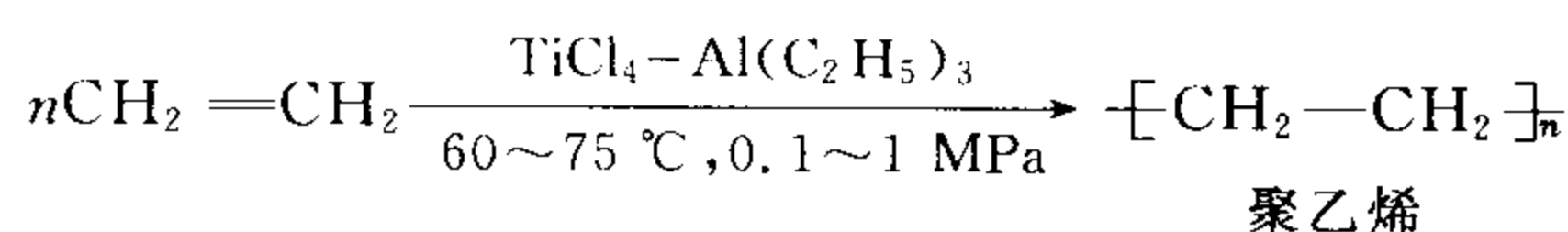


烯烃的硼氢化-氧化反应的产物是醇,烯烃与水加成反应也得到醇,两者的区别是,前者的加成为反马氏加成,而后者的加成产物符合马氏规则。

2. 聚合反应

在催化剂或引发剂的存在下,一些低级烯烃可以一个分子一个分子地互相加成,形成相对分

子质量很大的高分子化合物,这种反应叫聚合反应(polymerization)。例如,聚乙烯便是由乙烯聚合而成的:

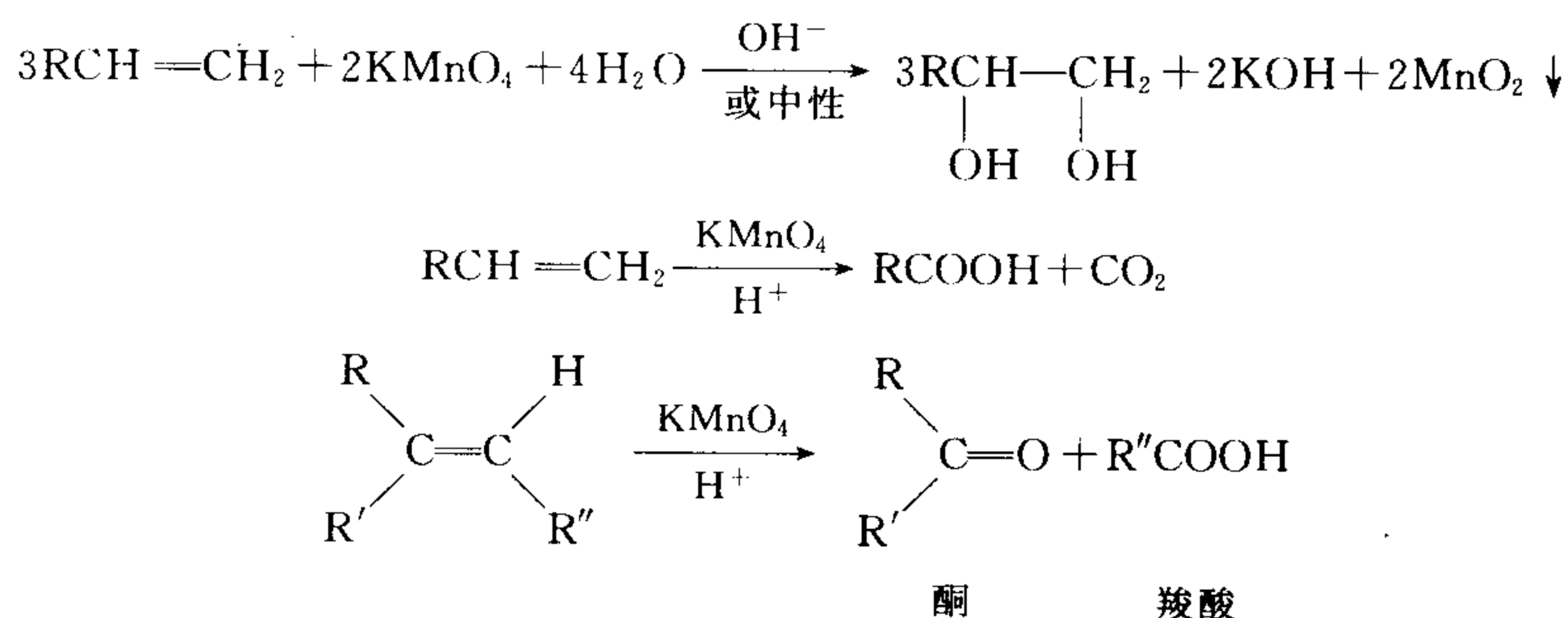


较小分子互相结合而成为较大分子的过程称为聚合。反应中烯烃分子称为单体。烯烃或其他含双键、三键化合物的聚合是通过加成反应进行的,称为加聚。另外有些化合物则可通过缩合反应而聚合,称为缩聚,例如淀粉、纤维素、蛋白质都是天然的缩聚高分子化合物。

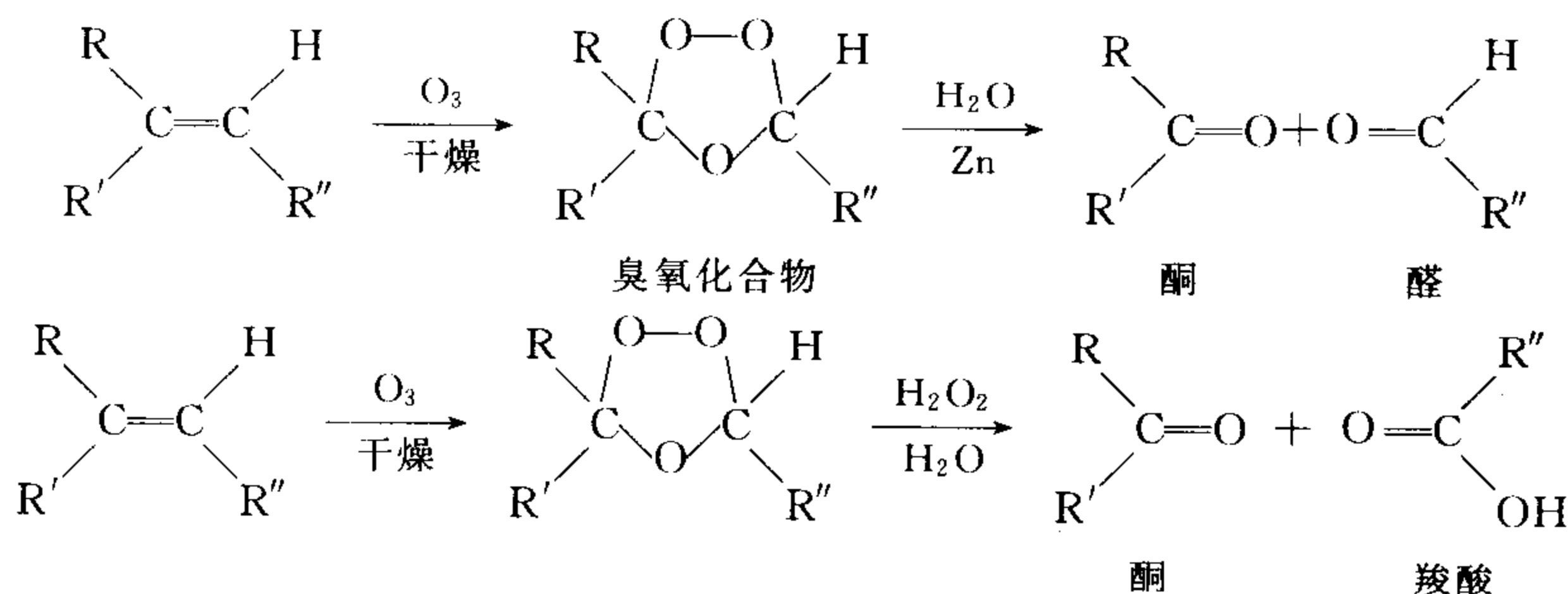
聚合反应是合成高分子工业(如合成树脂、合成橡胶、合成纤维等)的基础。

3. 氧化反应

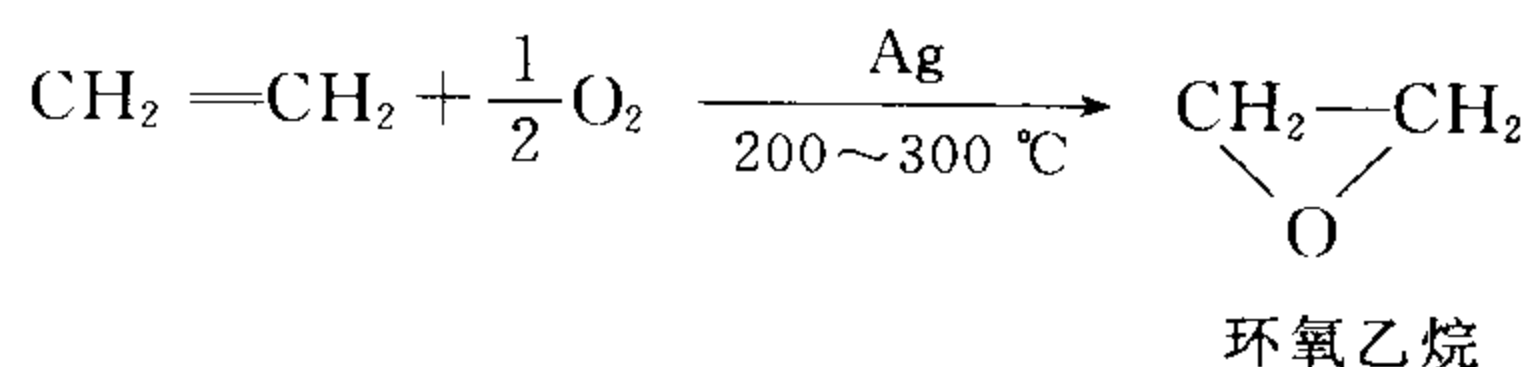
(1) 烯烃与高锰酸钾反应 烯烃容易被高锰酸钾等氧化剂氧化。冷的稀 KMnO_4 中性或碱性溶液使烯烃氧化生成二元醇,同时 KMnO_4 颜色消退,生成 MnO_2 棕褐色沉淀。酸性 KMnO_4 的氧化能力较强,能使烯烃的双键断裂而生成较低级的羧酸、酮和二氧化碳等。根据 KMnO_4 的褪色,可以检验不饱和烃,还可以推断烯烃中双键的位置。例如:



(2) 烯烃与臭氧反应 在完全干燥的条件下,烯烃可被臭氧氧化成臭氧化合物。臭氧化合物在还原剂(如锌)存在下水解,则生成低级的醛和酮。如果没有还原剂存在,则水解后得到酮和羧酸。

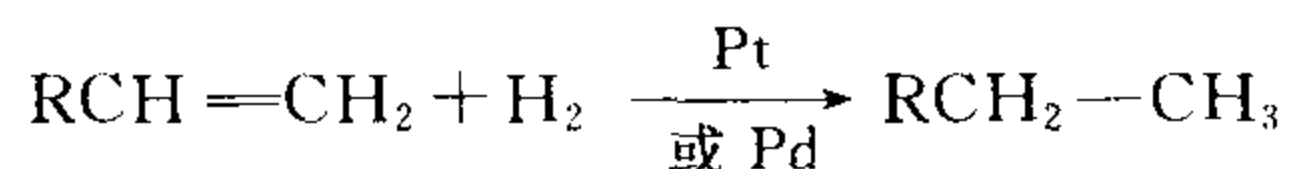


(3) 烯烃与氧气反应 在银的催化下,烯烃可被氧气氧化生成环氧化物。例如:

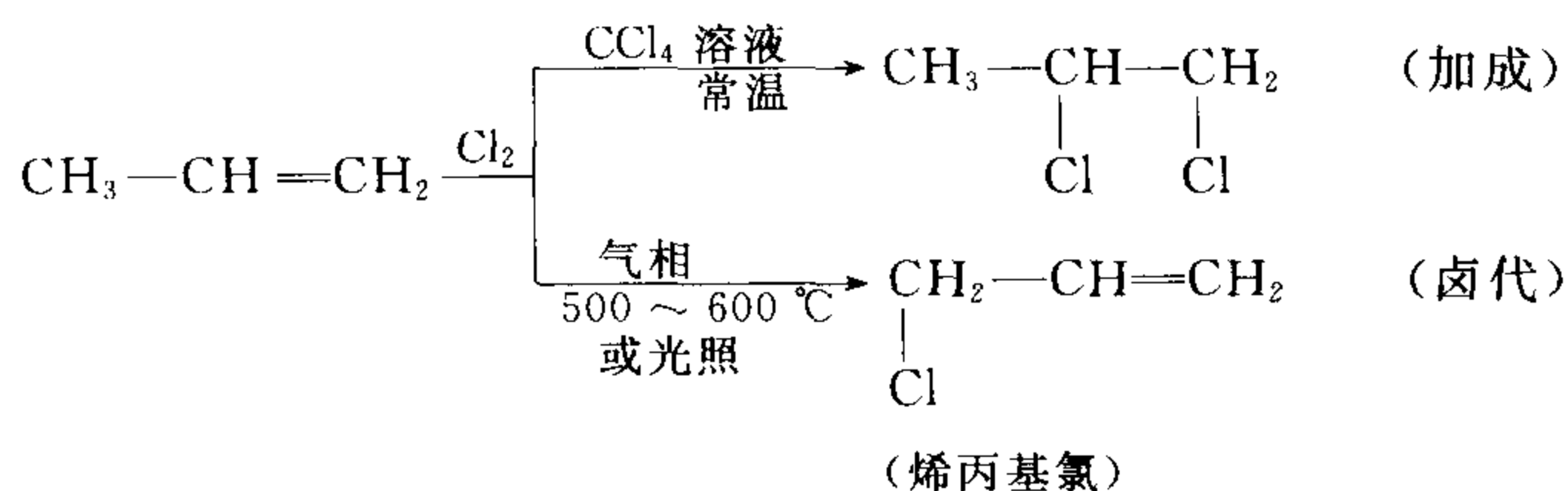


4. 还原反应——催化加氢

烯烃不容易与氢气反应,但在 Ni, Pd, Pt 等催化下,烯烃可与氢气加成而生成烷烃。工业上常用这个反应从不饱和化合物制取饱和化合物。

5. α -氢原子的卤代反应

上面所述都是烯烃的加成反应。如果一个烯烃分子中还存在饱和碳原子,那么在适当条件下(例如气相、光照或高温),也能起自由基反应。例如,丙烯与氯作用,其 α -氢原子(与官能团 $\text{C}=\text{C}$ 相邻的碳叫 α -碳原子,其上连接的氢原子叫 α -氢原子)也可被氯取代:



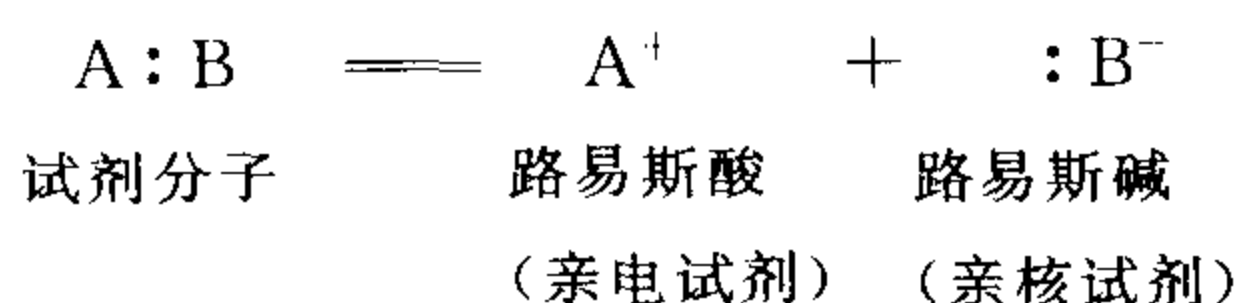
但是双键碳原子上的氢原子(通常称为乙烯基型氢原子),则是很难卤代的。

六、亲电加成反应历程

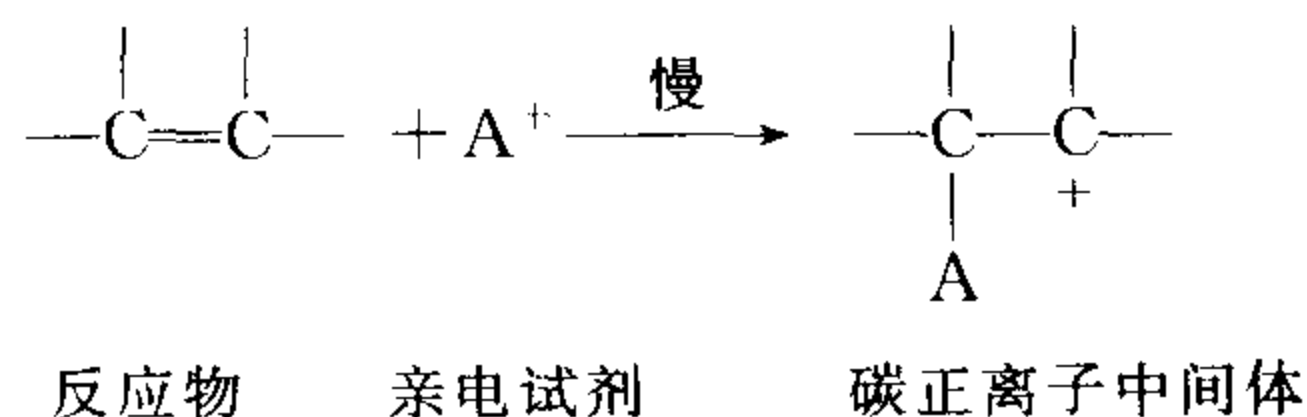
由亲电试剂(路易斯酸)进攻而引起的有机反应,通称亲电反应;由亲核试剂(路易斯碱)进攻而引起的有机反应,通称亲核反应。亲电反应和亲核反应的中间体通常是离子,所以这类反应总称离子型反应。而在有机化学中绝大多数有机反应是离子型反应。

烯烃双键碳原子受 π 电子云屏蔽,容易接受亲电试剂进攻而难接受亲核试剂进攻。烯烃的加成反应是亲电加成反应,它的基本机理如下:

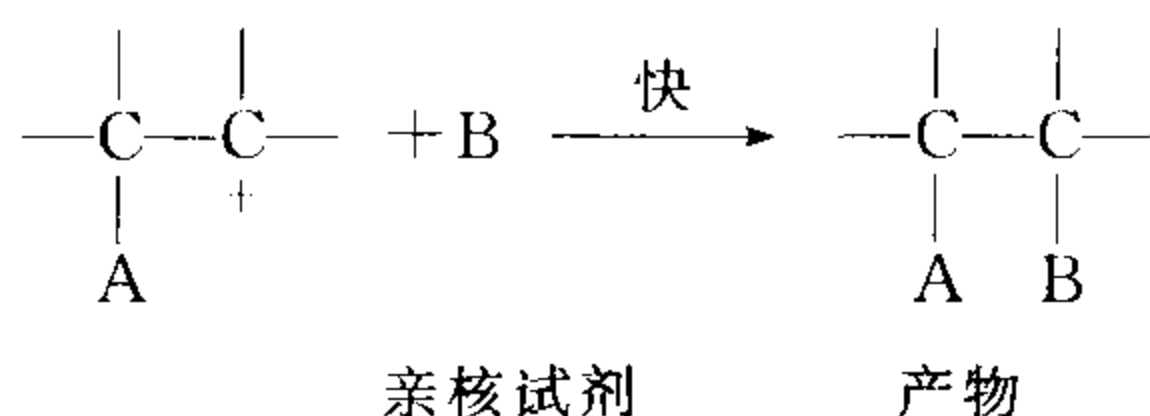
首先,试剂分子在溶液中异裂为两个离子,其中带有正电荷的离子具有亲电性能,常作为亲电试剂,而带有负电荷的离子具有亲核性能,可作为亲核试剂。



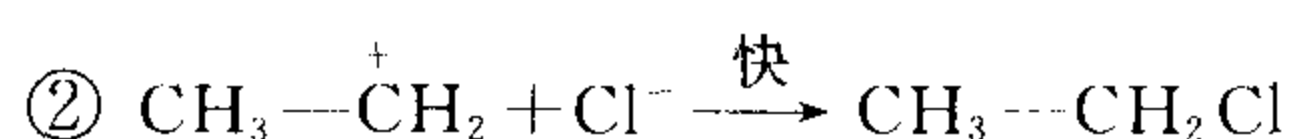
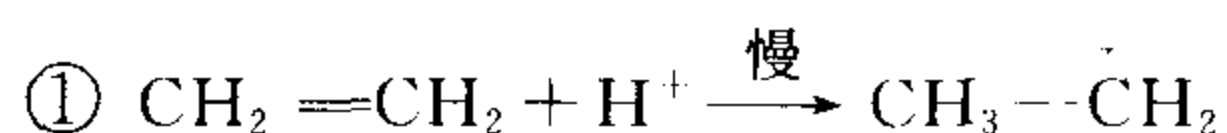
第一步:亲电试剂向双键高电子云密度中心进攻,使双键碳原子共用的 π 电子与亲电试剂的空轨道配成 σ 键,双键中另一碳原子则带正电荷。碳原子上带正电荷的离子通称碳正离子,它是亲电加成反应的中间体。这一步反应包括 π 键的断裂,因而活化能较高,是慢反应。



第二步:碳正离子很活泼,随即与反应体系中的亲核试剂结合,完成整个反应。



例如, 乙烯与 HCl 加成的机理如下:

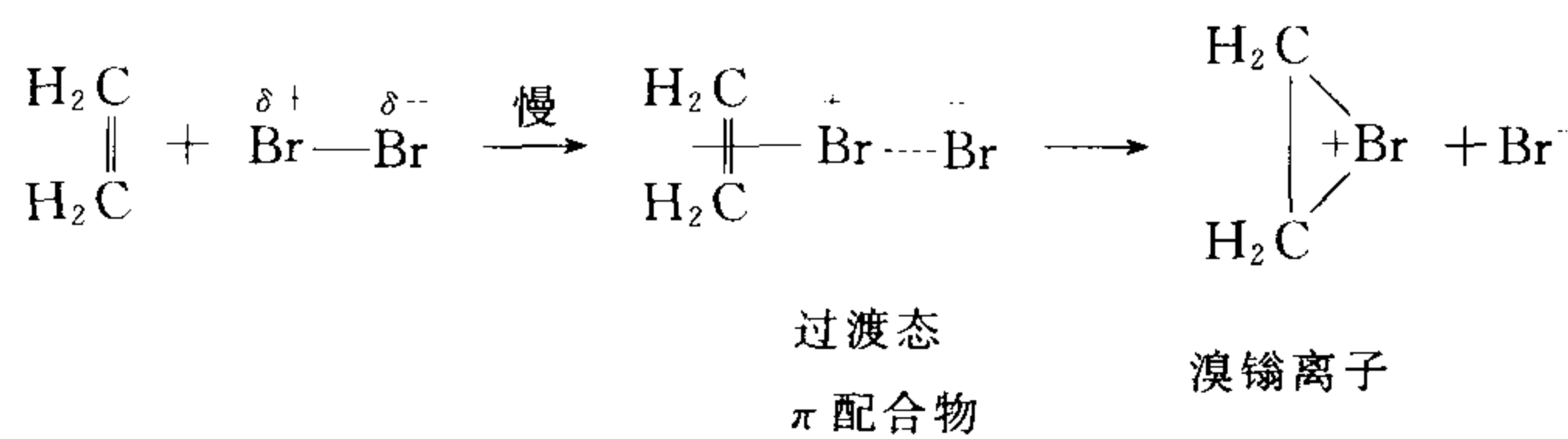


烯烃与卤素的加成过程较复杂些, 反应分三步进行。

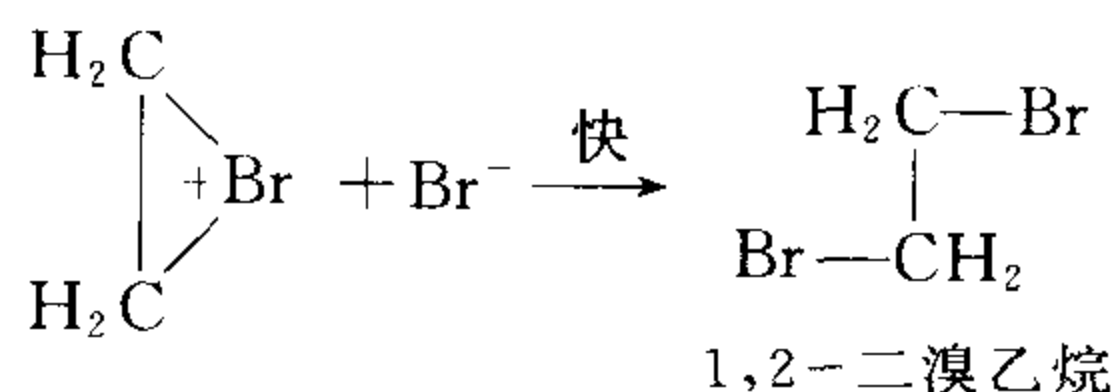
(1) 卤分子先极化成极性分子(杂质及玻璃器壁均可诱导其极化)。



(2) 带正电荷的一端向 π 键进攻; 首先生成 π 络合物, 然后进一步转化成溴鎓离子(σ 络合物)和溴负离子。

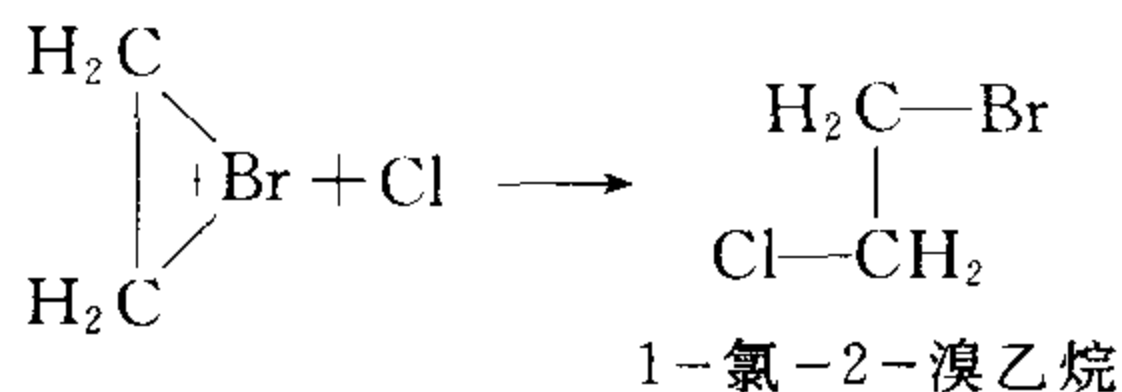


(3) 溴负离子从溴鎓离子的反面(背后)向溴鎓离子进攻, 完成整个反应。



Br^+ 与 Br^- 是由碳碳双键的两侧分别加到两个碳原子上的, 叫做反式加成。

如果在反应体系中存在另外的亲核试剂, 例如在乙烯与溴的反应溶液中加入一些氯化钠, 那么第(3)步反应除了生成 1,2-二溴乙烷外, 还可以生成 1-氯-2-溴乙烷:



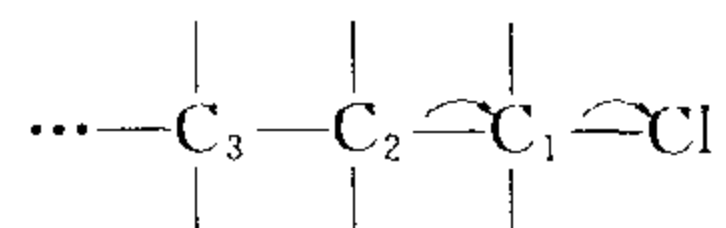
七、诱导效应

分子中键的极性, 不但决定于键合原子的电负性和核间距离, 而且受分子内部邻近共价键和分子外部环境条件的影响。有些内外因素可以使共价键电子云密度分布发生改变(也可称为电子发生偏移), 致使键的极性发生变化, 这种作用称为电子效应。电子效应主要有诱导效应(inductive effect)和共轭效应(conjugative effect)两种。这里先讨论诱导效应, 第三节中再讨论

共轭效应。

1. 诱导效应的产生

由于某些吸电子基团或斥电子基团的存在,而使邻近共价键的极性发生改变,即说这些基团对该共价键发生了诱导效应(I)。由吸电子基团引起的诱导效应记作 $-I$,由斥电子基团引起的诱导效应记作 $+I$ 。例如,在一个饱和碳链上连接了一个氯原子,氯原子便会对碳产生诱导效应。



诱导效应产生过程如下:① 由于氯的电负性比碳大, C_1-Cl 键上的电子云偏向于氯原子,使 C_1 原子的电子云密度减小;② 由于 C_1 原子的电子云密度减小,便吸引 C_1-C_2 键的电子向其靠近,使本来没有极性的 C_1-C_2 键产生了微弱的极性, C_2 原子的电子云密度也就相应地减小了;③ 于是 C_2 又吸引 C_2-C_3 键的电子向其靠近,使 C_2-C_3 键也产生很微弱的极性…。

如下式用一个短箭头来表示诱导效应产生电子偏移的情况。



下述基团在一般情况下是吸电子的(各式子中, R 为烷基或氢原子):

- (1) 带正电荷的基团,如 $-\text{O}^+ \text{R}_2$, $-\text{N}^+ \text{R}_3$;
- (2) 卤原子,如 $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$;
- (3) 含氧、氮原子的基团,如 $-\text{NO}_2$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OH}$, $-\text{NR}_2$;
- (4) 芳香族或不饱和烃基,如 $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}\equiv\text{CR}$, $-\text{CR}=\text{CR}_2$ 。

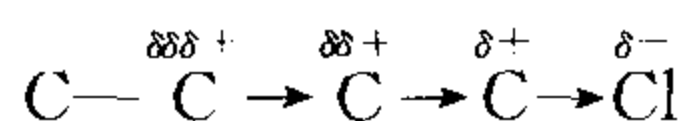
下述基团在一般情况下是斥电子的:

- (1) 带负电荷的基团,如 $-\text{O}^-$, $-\text{S}^-$, $-\text{COO}^-$;
- (2) 饱和脂肪族烃基,如 $\text{R}_3\text{C}-$, $\text{R}_2\text{CH}-$, RCH_2- , CH_3- 。

2. 诱导效应的特点

诱导效应有下面几个特点:

- (1) 诱导效应的强弱,取决于原子或基团吸电子能力或斥电子能力的大小。
- (2) 诱导效应是沿 σ 键传递的,离吸电子(或斥电子)基团越远,效应越弱。大致隔三个单键后,诱导效应就很微弱,可略而不计了。



(δ 表示微小, $\delta\delta$ 表示更微小,以此类推)

(3) 诱导效应有叠加性,如几个基团同时对某一键产生诱导效应,这个键所受的诱导效应是这几个基团诱导效应的总和。方向相同时叠加,方向相反时互减。

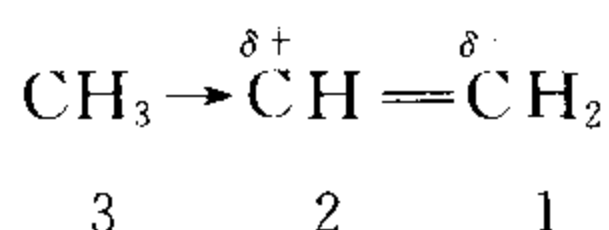
上述诱导效应是由分子内部结构因素引起的,称为静态诱导效应。环境(如极性试剂或极性溶剂)的诱导以及反应进程中键的变化,也能产生诱导效应,称为动态诱导效应。

诱导效应可用来解释和预见许多有机反应,例如用诱导效应解释马氏加成和反马氏加成可得到比较满意的结果。

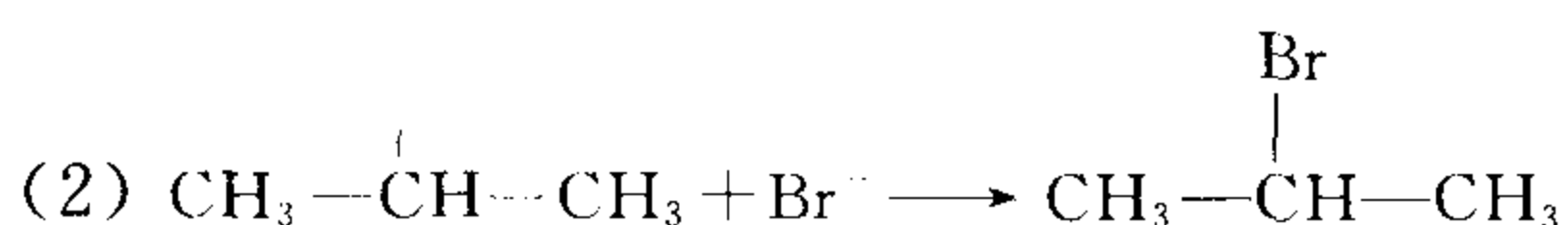
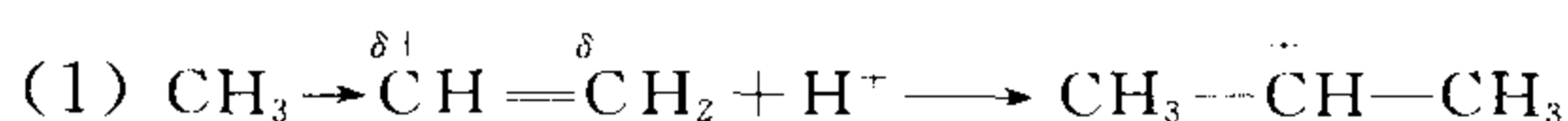
3. 马氏加成和反马氏加成机理

在亲电反应中,亲电试剂总是优先向电子云密度较大的部位进攻。

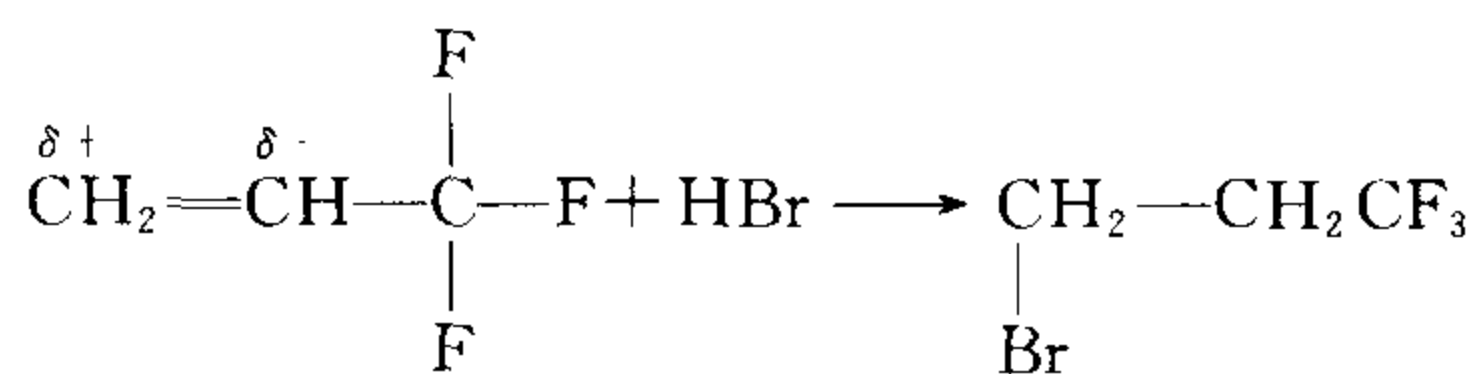
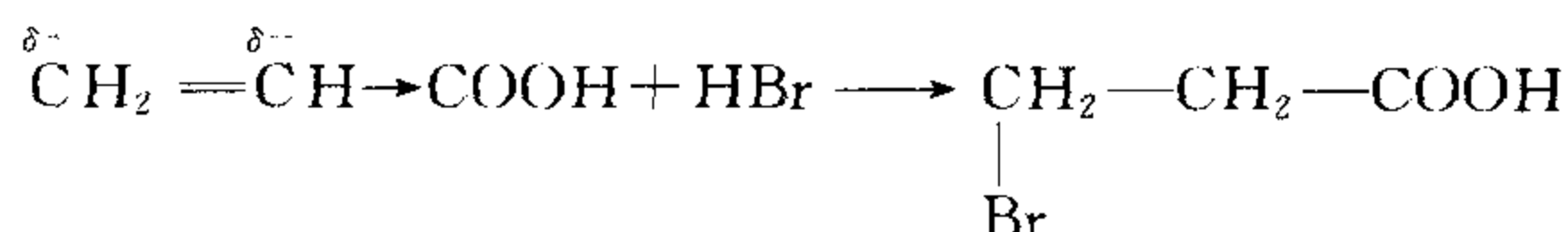
在结构不对称的烯烃分子中,由于取代基(烷基)的诱导效应不同,使双键所连两个碳原子的电子云密度会有差别。例如,丙烯分子中:



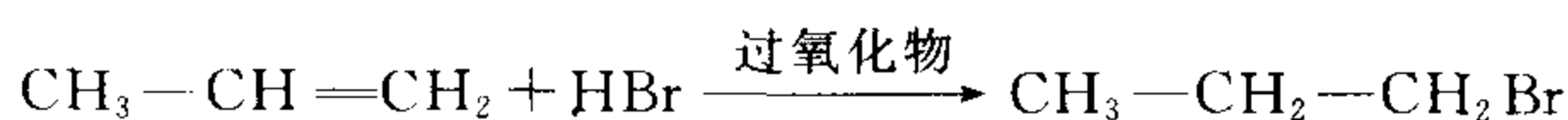
甲基对双键碳原子的斥电子诱导效应(+I)使两个双键碳原子的电子云密度都增加了,但两个原子所增加的电子云密度是不等同的。 C_2 增加的电子云密度还要向 C_1 传递。因此 C_1 的电子云密度就相对地大于 C_2 。因此当丙烯与卤化氢等试剂作用时,亲电试剂便优先向电子云密度相对较大的 C_1 进攻。



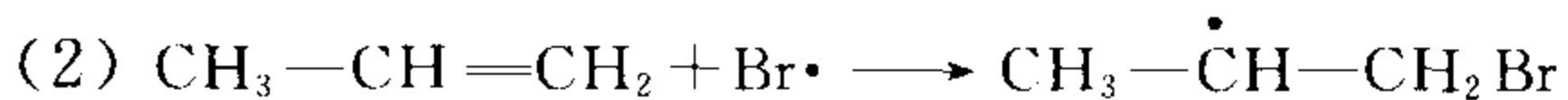
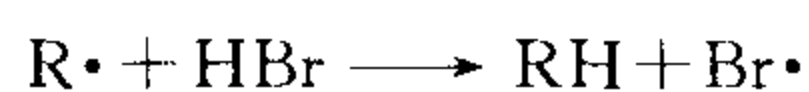
这便是马氏加成,即在亲电加成反应中,亲电试剂主要加到电子云密度较大的不饱和碳原子上。这样,丙烯酸、三氟丙烯与 HBr 的加成反应应该是:



在过氧化物存在下,烯烃的加成与马氏规则相反,是反马氏加成:



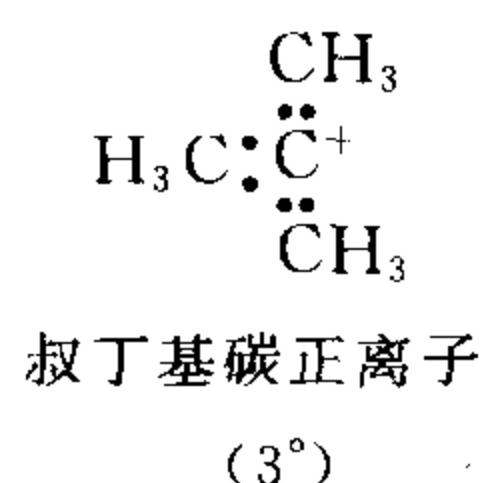
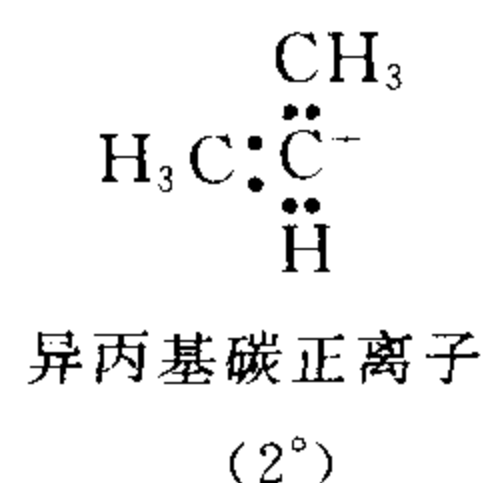
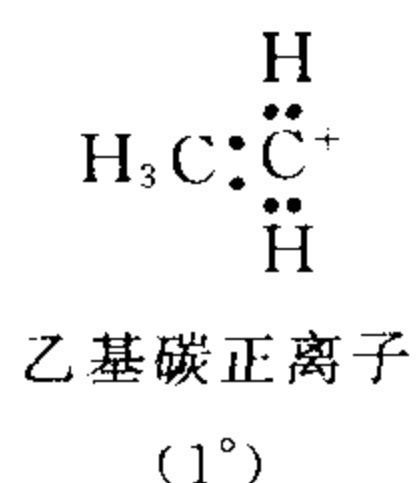
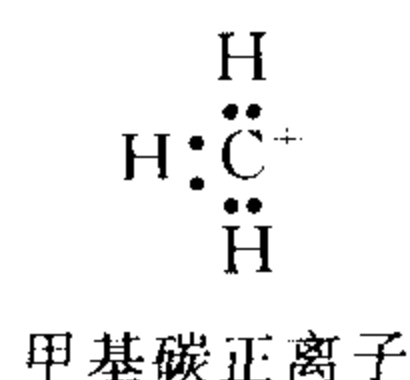
在这个反应中发生的不是亲电加成而是自由基加成反应。过氧化物容易在较温和的条件下引发一个链反应:



再重复(2),(3)反应直至链终止。

4. 碳正离子的稳定性

烯烃亲电加成反应的中间体是碳正离子,碳正离子的生成及其稳定性对亲电加成反应的速率及反应产物有较大的影响。所谓碳正离子是指带有正电荷的碳氢基团,根据带正电荷的碳原子的类型不同,碳正离子可分为三级碳正离子(3°)、二级碳正离子(2°)、一级碳正离子(1°)和甲基碳正离子:



碳正离子的稳定性次序为: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$ 。因为碳正离子带正电荷的碳原子为 sp^2 杂化,而甲基是斥电子基团,甲基斥电子的诱导效应使碳正离子所带的电荷得以分散,因此, 3° 碳正离子最稳定。

八、乙烯和聚乙烯

乙烯是烯烃同系列中一个重要的成员,在农业和工业上都有广泛的用途。乙烯对植物有多方面的生理效应,如能促使果实成熟、促进生长、促进落叶和打破休眠等。在农业上,乙烯可用作果实催熟剂。

乙烯少量存在于石油和天然气中,工业上可通过石油热裂而大量制取。乙烯除用于制造乙醇、乙醛等化工原料外,还大量用来制造聚乙烯。

聚乙烯的合成工艺很多,不同工艺所得产品的质量也不相同。用于制作薄膜或日用品的聚乙烯,可用低压法合成:以三乙基铝和四氯化钛为催化剂,在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 和加压的条件下使乙烯聚合。一切从原料合成的高分子初产品统称为合成树脂。聚乙烯合成树脂密度较小 ($0.92\sim 0.97\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),电绝缘性能较好,软而韧,弹性强,耐化学腐蚀,无毒。在合成树脂中加入各种适当的助剂(如填料、增塑剂、稳定剂和着色剂等),并加工成型,就成为实际应用的塑料制品了。

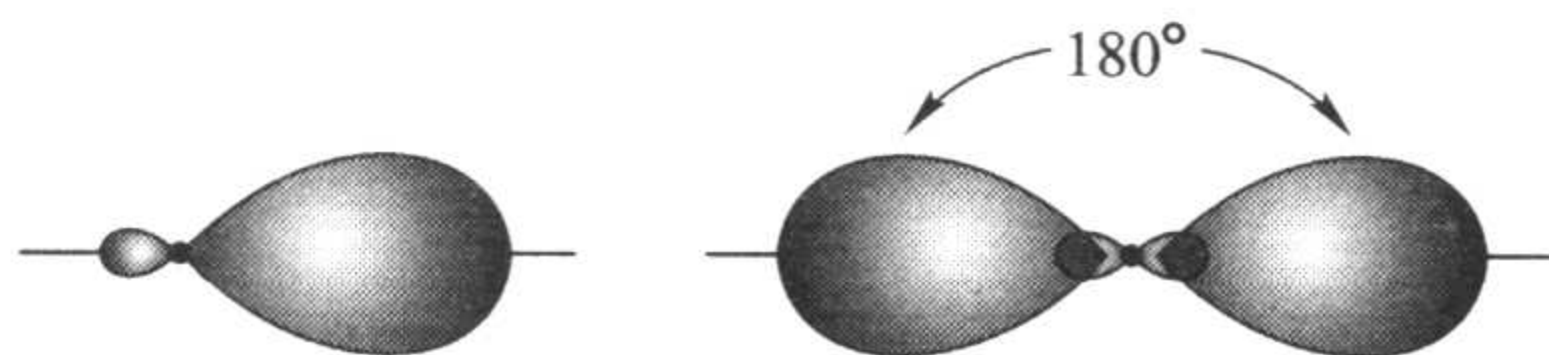
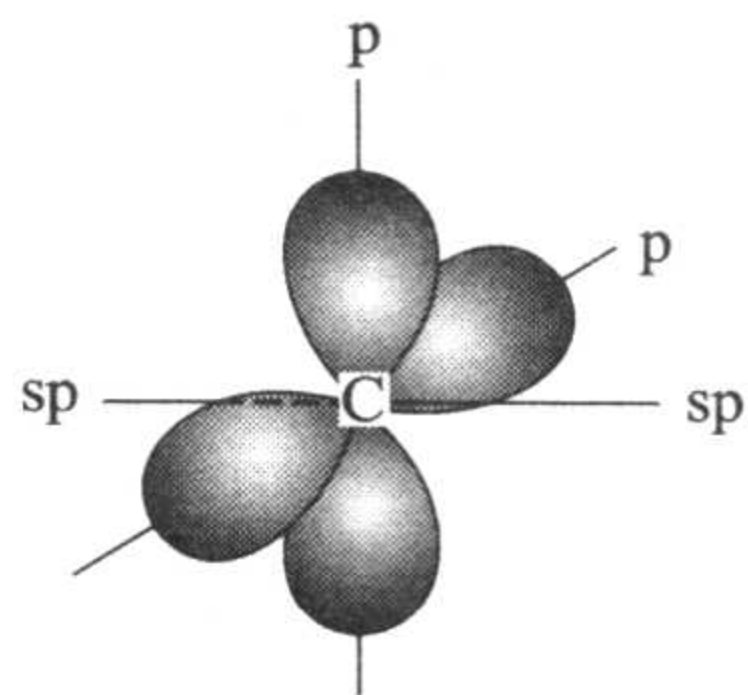
与聚乙烯同类型的合成树脂还有聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯等。

第二节 炔 烃

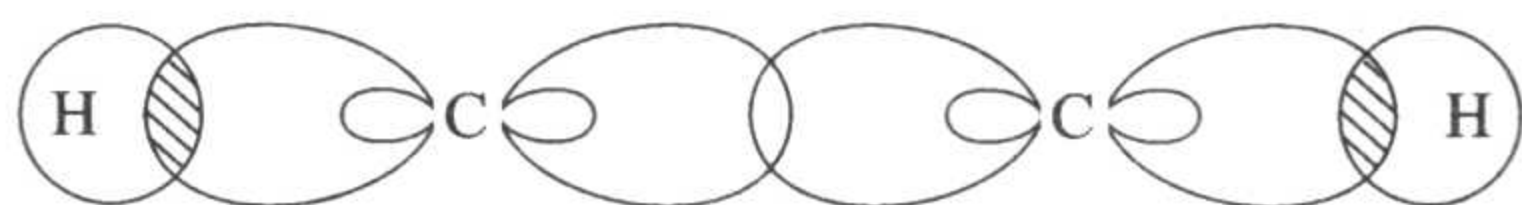
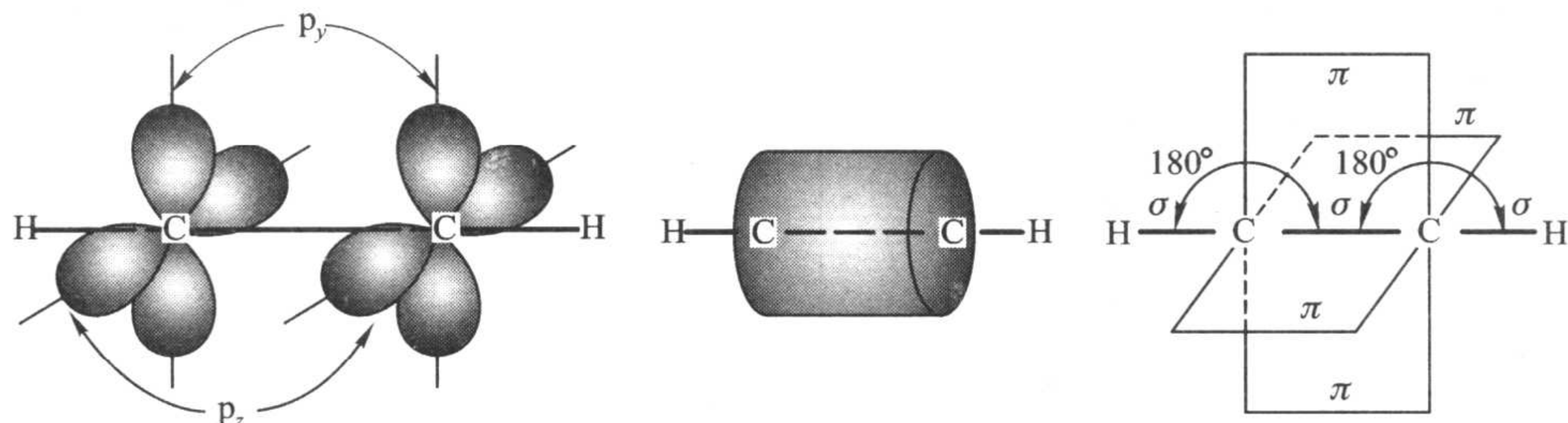
一、炔烃的分子结构

乙炔为炔烃中最简单的炔烃(alkyne),炔烃通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。以乙炔为例来研究炔烃的分子结构。

乙炔的分子式为 C_2H_2 ,构造式为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 。碳原子采取 sp 杂化,即碳原子的一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道进行杂化,形成两个等价的 sp 杂化轨道,且两个 sp 杂化轨道的对称轴在一条直线上,互成 180° 的角,见图 3-5。两个未参与杂化的 p 轨道,对称轴不仅互相垂直,而且都垂直于这条直线,见图 3-6。

图 3-5 碳原子的 sp 杂化轨道图 3-6 sp 杂化碳原子 p 轨道的分布

在乙炔分子中,两个碳原子各以一个 sp 杂化轨道“头碰头”重叠形成 $C-C$ σ 键,又各以另一个 sp 杂化轨道与氢原子的 s 轨道“头碰头”重叠,形成两个 $C-H$ σ 键。这三个 σ 键的对称轴和四个原子分布在一条直线上(见图 3-7)。每个碳原子上两个未参与杂化的 p 轨道,分别“肩并肩”相互重叠,形成两个 π 键(见图 3-8)。因此, $C\equiv C$ 三键是由一个 σ 键和两个相互垂直的 π 键组成的。由于碳原子间有两个 π 键,使核间距离更近,所以三键的键长比双键还短。结构测得:乙炔分子中碳碳三键的键长为 0.120 nm ,键能为 $836.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,键角为 180° 。

图 3-7 乙炔分子中 σ 键的形成图 3-8 乙炔分子中 π 键的形成

二、炔烃的命名

由于 $C-C\equiv C-C$ 结构单元中四个碳原子在一条直线上,三键的存在不会产生顺反异构体,三键碳原子上也不可能存在侧链,因此炔烃的异构体的数目比含同数碳原子的烯烃少。

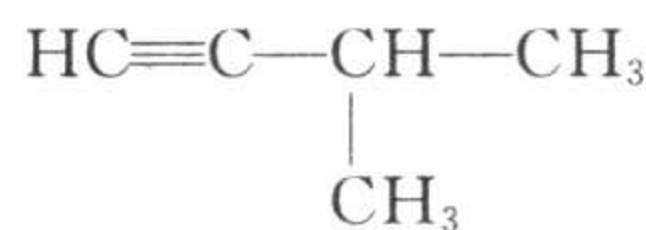
炔烃的系统命名法与烯烃相似,即选择含三键的最长碳链为主链,从靠近三键的一端开始编号,以侧链为取代基:



丙炔

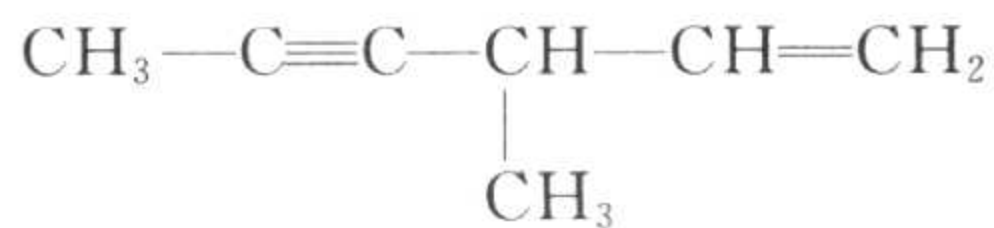


2-丁炔

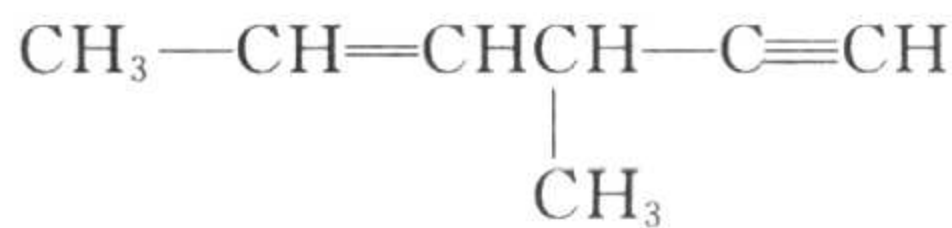


3-甲基-1-丁炔

分子中同时含有双键和三键的化合物,称为烯炔类化合物。命名时,选择包括双键和三键均在内的碳链为主链,编号时,应遵循最低系列原则。写名称时“炔”放在后面。

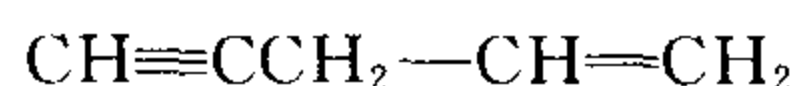


3-甲基-1-己烯-4-炔



3-甲基-4-己烯-1-炔

但双键、三键处在相同的位次,则给双键最低编号。例如:



1-戊烯-4-炔

三、炔烃的物理性质

三键在链端的直链炔烃的沸点和相对密度比相应的烯烃和烷烃高,可能是由于分子间的吸引力较大[炔烃的偶极矩为 $(2.33\sim 3.00)\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$]。碳链相同的炔烃三键由1位移至2位时,沸点和相对密度均升高。炔烃在水中的溶解度很小,易溶于有机溶剂中。一些炔烃的物理常数列于表3-2中。

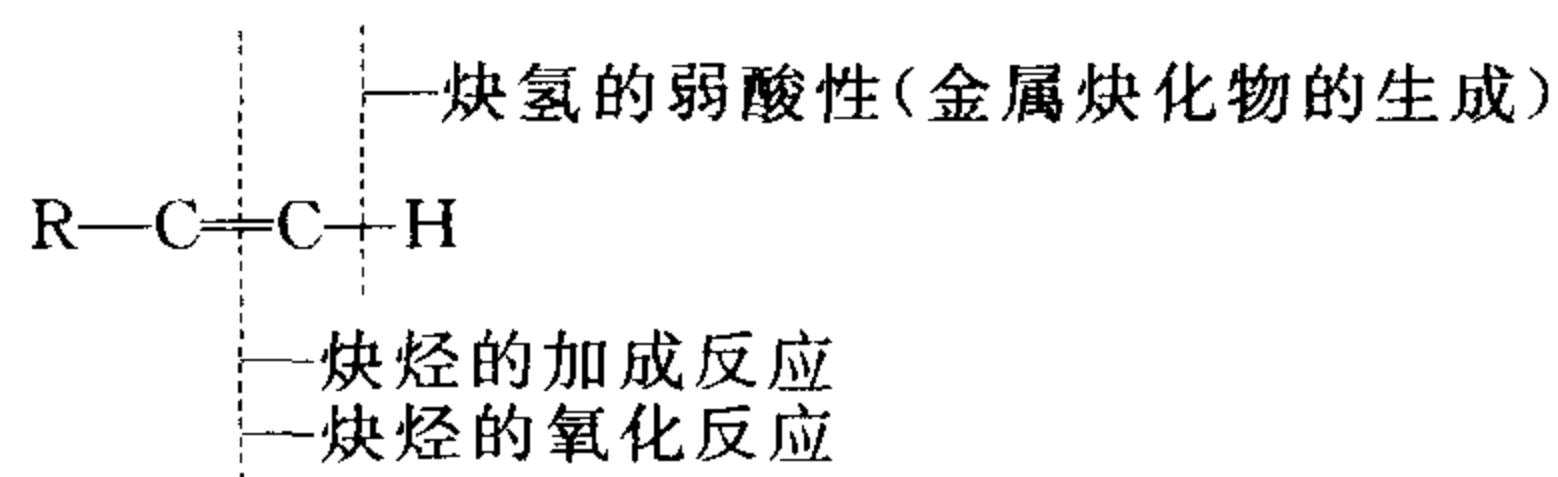
表 3-2 一些炔烃的物理常数

名称	构造式	沸点/℃	熔点/℃	相对密度(d_4^{20})
乙炔	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	-84	-80.8	0.6208(-82℃)
丙炔	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-23.2	-101.5	0.7062(-50℃)
1-丁炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	8.1	-125.7	0.6784(0℃)
2-丁炔	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	27	-32.2	0.6910
1-戊炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	40.2	-90	0.6901
2-戊炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C—CH}_3$	56	-101	0.7107
3-甲基-1-丁炔	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CH}$	29.5	-89.7	0.6660
1-己炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	72	-124	0.719

四、炔烃的化学性质

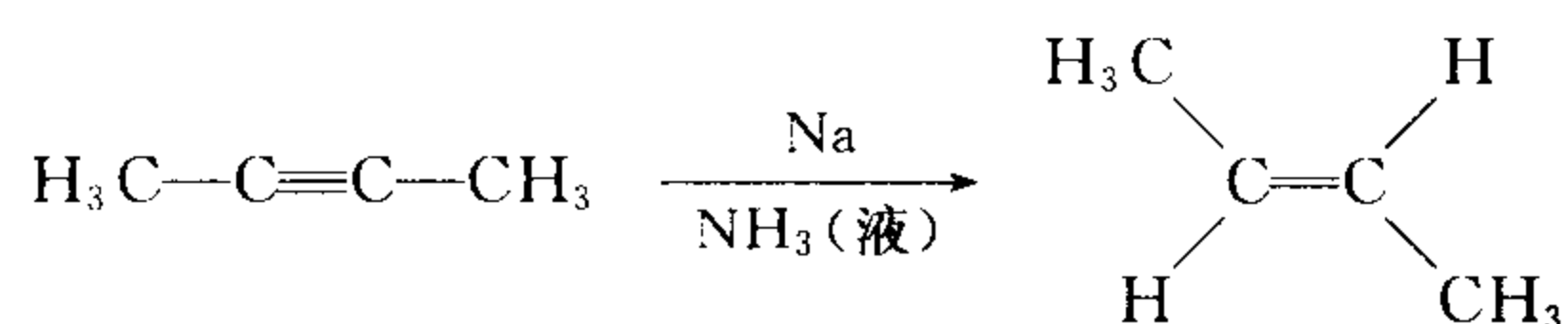
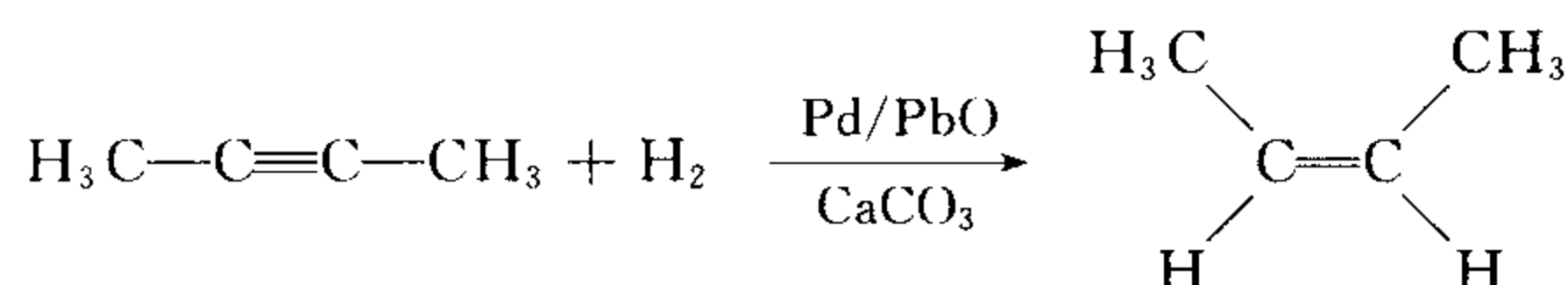
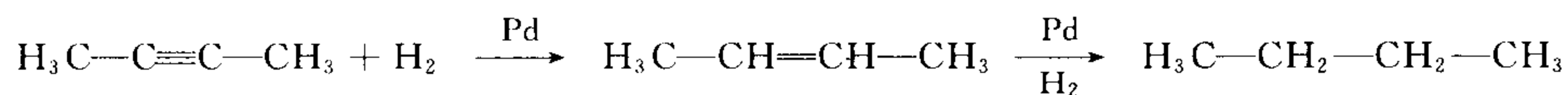
$\text{C}\equiv\text{C}$ 键是炔烃的官能团,炔烃的化学反应主要发生在三键上。组成三键的两个 π 键与烯烃中的 π 键相似,容易断裂,表现出一系列的化学活泼性,能发生加成、氧化、聚合等反应。但另一方面,炔烃中的 π 键和烯烃中的 π 键在强度上有差异,造成二者在化学性质上有差别,即炔烃的亲电加成活泼性不如烯烃,以及三键碳原子上的氢原子显示一定的酸性等。

综上所述,炔烃的主要化学性质可归纳如下:

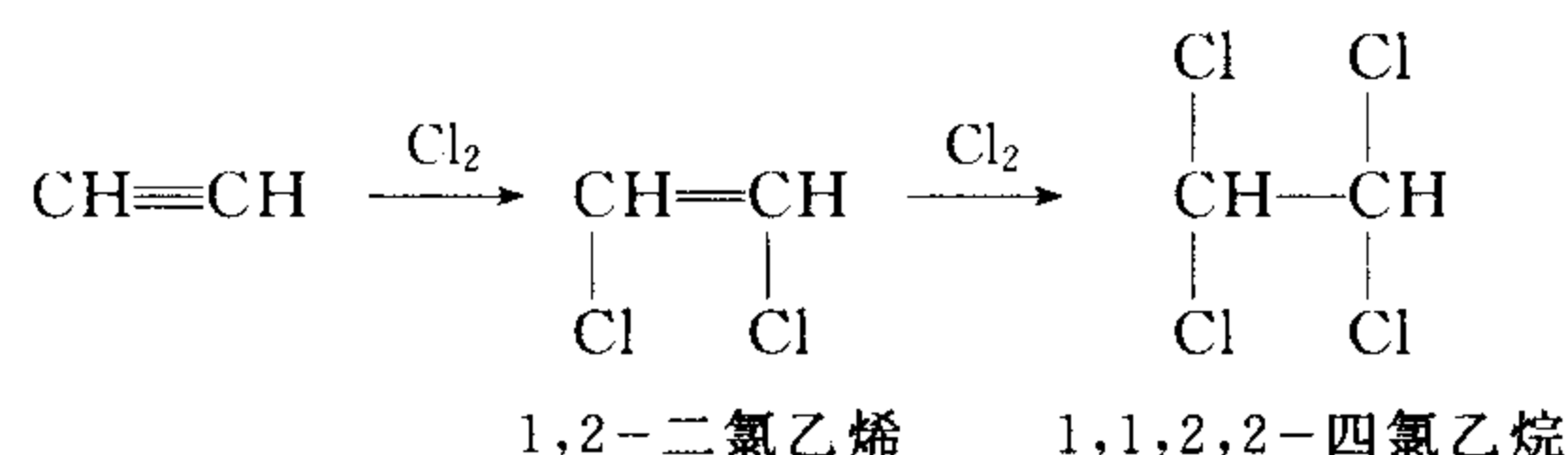


1. 加成反应

(1) 催化加氢 炔烃在钨、铂等催化剂作用下,可与氢加成生成烷烃,而很难得到烯烃。但在林德拉(Lindlar)催化剂或用钠及液氨催化下加氢可得到烯烃,前者得到顺式加成产物,后者得反式加成产物。

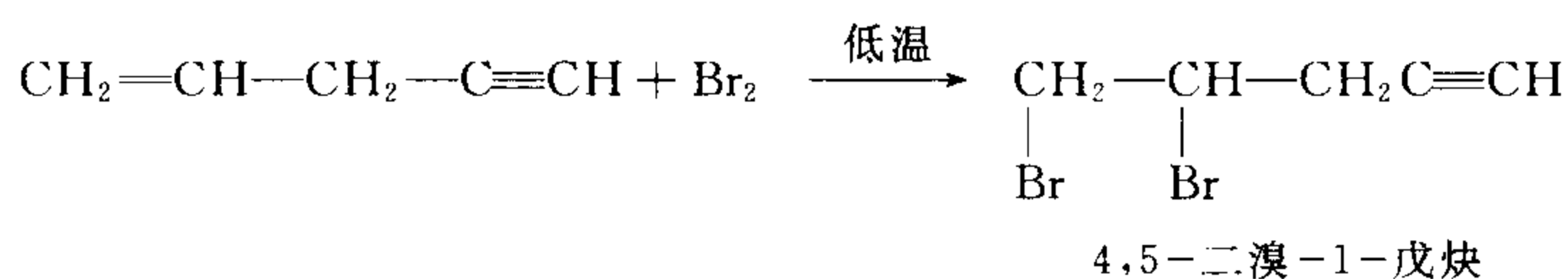


(2) 加卤素 炔烃能与卤素(主要指氯和溴)发生亲电加成反应,反应分两步进行,先加一分子的卤素生成二卤代物,继续反应生成四卤代物。

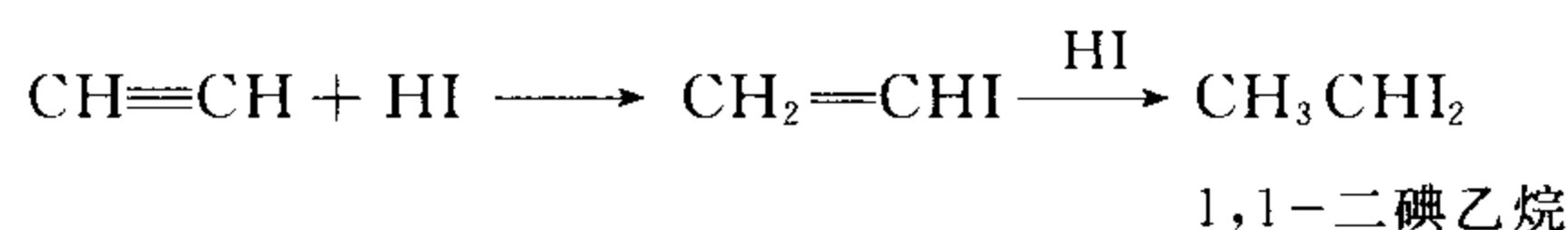


炔烃与红棕色的溴溶液反应,生成无色的溴代烃,可以作为炔烃的鉴别。

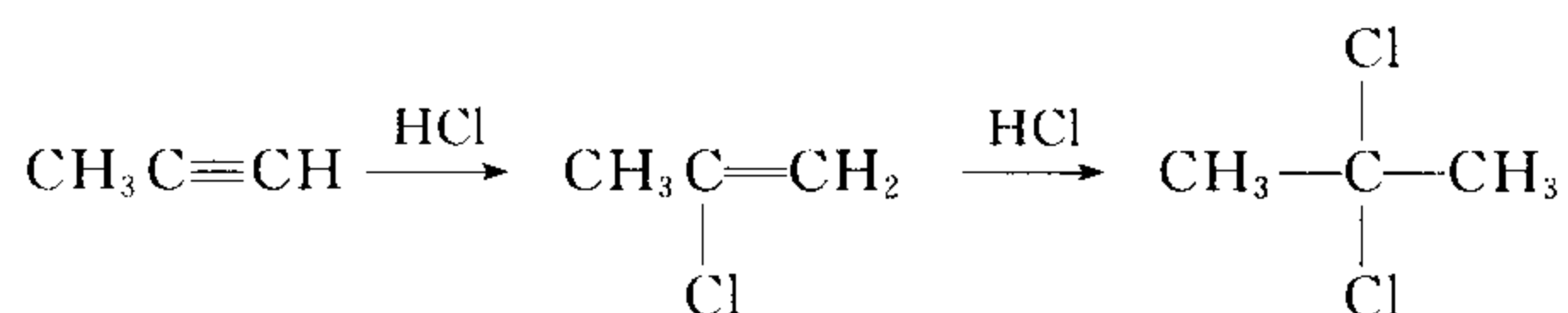
炔烃分子中的键比烯烃中的键强度大些,所以发生亲电加成反应比烯烃困难,反应速率不及烯烃。例如分子中如同时存在三键和双键,加成反应首先发生在双键上。



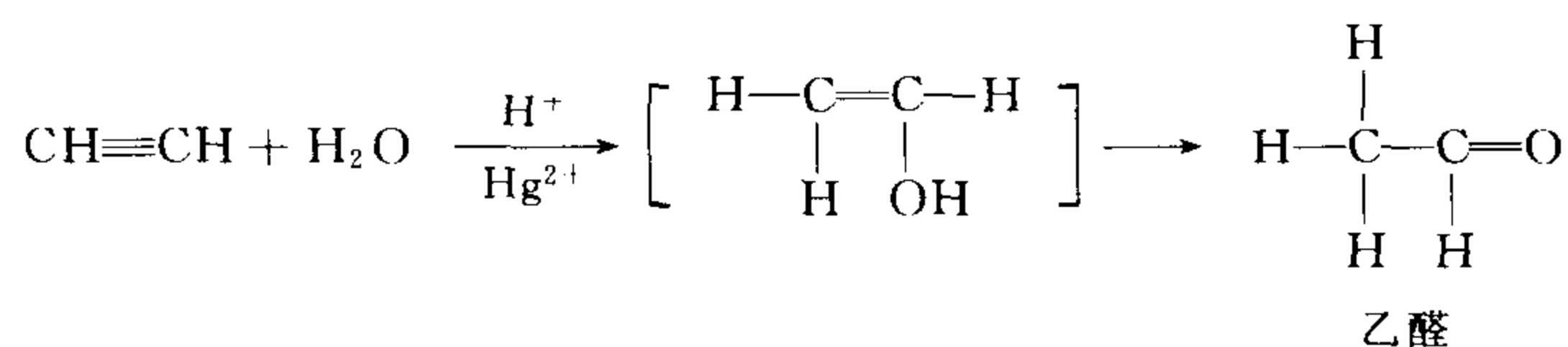
(3) 加卤化氢 炔烃与烯烃一样,可与卤化氢加成,反应分两步进行,控制试剂的用量可使之只进行一步反应,生成卤代烯烃。



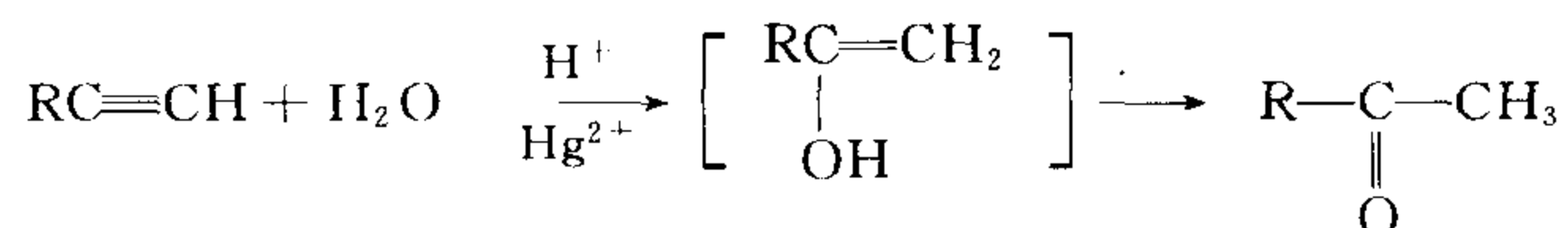
第二步反应是按照马氏规则进行的,一元取代乙炔的加成,同样遵循马氏规则:



(4) 加水 在稀酸水溶液中,用汞盐作催化剂,炔烃可与水进行加成反应。如乙炔在硫酸和硫酸汞存在下,可与水加成生成乙醛:

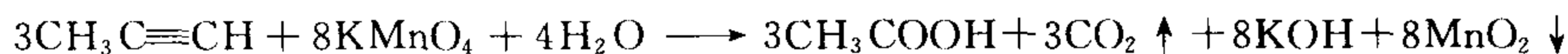
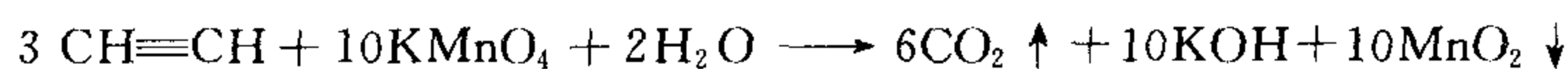


此反应是乙炔与水加成生成不稳定的中间加成物——乙烯醇，它又很快发生异构化，形成稳定的羰基化合物。炔烃与水的加成遵从马氏规则，因此除乙炔外，其他炔烃与水加成均生成酮：



2. 氧化反应

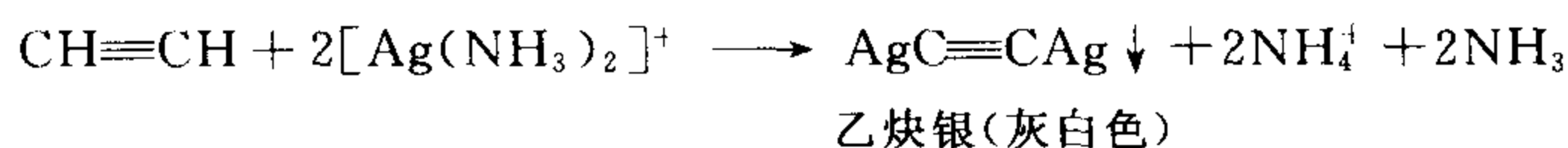
炔烃可被高锰酸钾等氧化剂氧化，碳碳三键断裂，生成羧酸或 CO_2 等，例如：



根据高锰酸钾紫色的消失，可以检验三键的存在。

3. 金属炔化物的生成

在有机化合物的分子中碳原子的电负性随杂化时 s 轨道所占比例不同而有差异，s 轨道成分增加，其电负性增大，不同杂化状态的碳原子的电负性次序为： $sp > sp^2 > sp^3$ 。由于三键碳原子的电负性较大，使得三键碳原子与氢原子之间的键极性较大，在强碱的作用下可断开键，形成金属炔化物。例如，将乙炔通入银氨溶液或亚铜氨溶液中，则分别析出灰白色或红棕色炔化物沉淀：

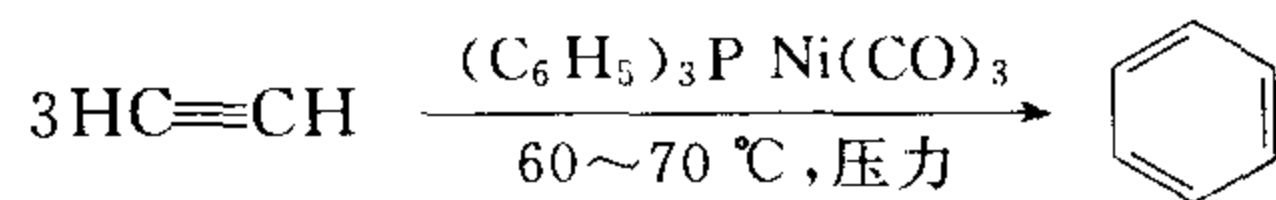
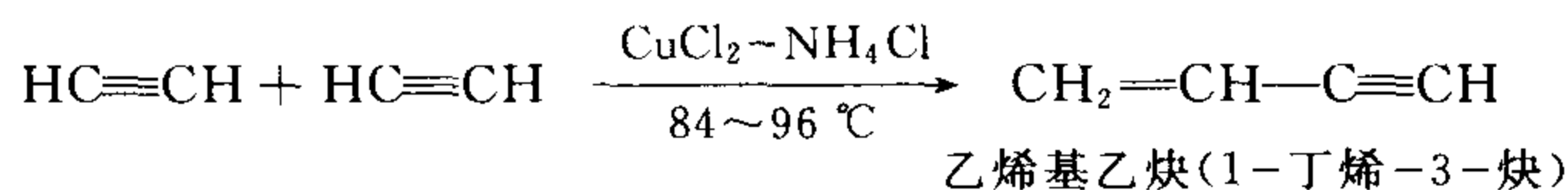


不仅乙炔，凡是含有 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 结构的炔烃(末端炔烃)，都可进行此反应，因反应灵敏，现象明显，可用于鉴别乙炔或末端基炔。

干燥的炔化银或炔化亚铜不稳定，受热或撞击后易发生爆炸，在实验室完成以上反应后，一般加硝酸使其分解。

4. 聚合反应

乙炔在一定条件下，可以自身加成而生成链状或环状的聚合物。例如：



第三节 二 烯 烃

分子中含有两个碳碳双键的不饱和烃称二烯烃(diene)。二烯烃的通式是 C_nH_{2n-2} , 与炔烃是同分异构体。

一、二烯烃的分类和命名

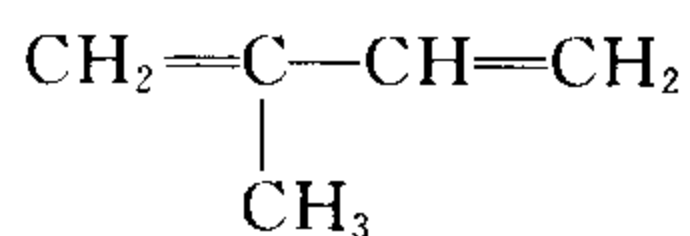
根据分子中两个双键的相对位置,二烯烃有以下三类:

(1) 聚集二烯烃(cumulated diene) 即两个双键连接在同一个碳原子上的二烯烃。例如, $H_2C=C=CH_2$ (丙二烯)。

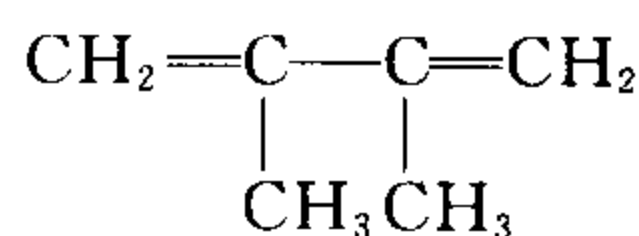
(2) 隔离二烯烃(isolated diene) 即两个双键被两个或两个以上单键所隔开的二烯烃。例如, $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ (1,4-戊二烯)。

(3) 共轭二烯烃(conjugated diene) 即两个双键被一个单键隔开的二烯烃。例如, $CH_2=CH-CH=CH_2$ (1,3-丁二烯)。

二烯烃的系统命名与烯烃相似,只是在其主链中应包含两个双键的最长碳链,故称为某二烯。双键的数目用汉字表示,且用阿拉伯数字表示双键的位次。例如:



2-甲基-1,3-丁二烯



2,3-二甲基-1,3-丁二烯

以上三类二烯烃中,共轭二烯烃在理论和实际应用上都很重要,因此下面主要讨论共轭二烯烃的有关问题。

二、共轭二烯烃的结构与共轭效应

最简单的共轭二烯烃是1,3-丁二烯。根据近代物理方法测定,1,3-丁二烯分子中的 $C=C$ 双键的键长是 0.137 nm。 $C-C$ 单键的键长为 0.146 nm,而乙烯、乙烷的双键和单键的键长分别为 0.134 nm 和 0.153 nm。可见,1,3-丁二烯的双键比乙烯中的双键要长,单键比乙烷的要短,这说明 1,3-丁二烯的单键和双键都不典型,键长趋向于平均化。

杂化轨道理论认为,在 1,3-丁二烯分子中,每一个碳原子都以 sp^2 杂化轨道相互重叠或与氢原子的 1s 轨道重叠,形成三个 $C-C$ σ 键和六个 $C-H$ σ 键。这些 σ 键均在同一平面内,键角为 120° 。另外每个碳原子还剩下一个未参加杂化的 p 轨道,且与 σ 键所在平面相互垂直,它们不仅在 C_1 与 C_2 , C_3 与 C_4 之间相互平行重叠,而且 C_2 与 C_3 之间也从侧面相互重叠,从而使 C_2 与 C_3 之间电子云密度增大,键长缩短,具有部分双键的性质(见图 3-9)。

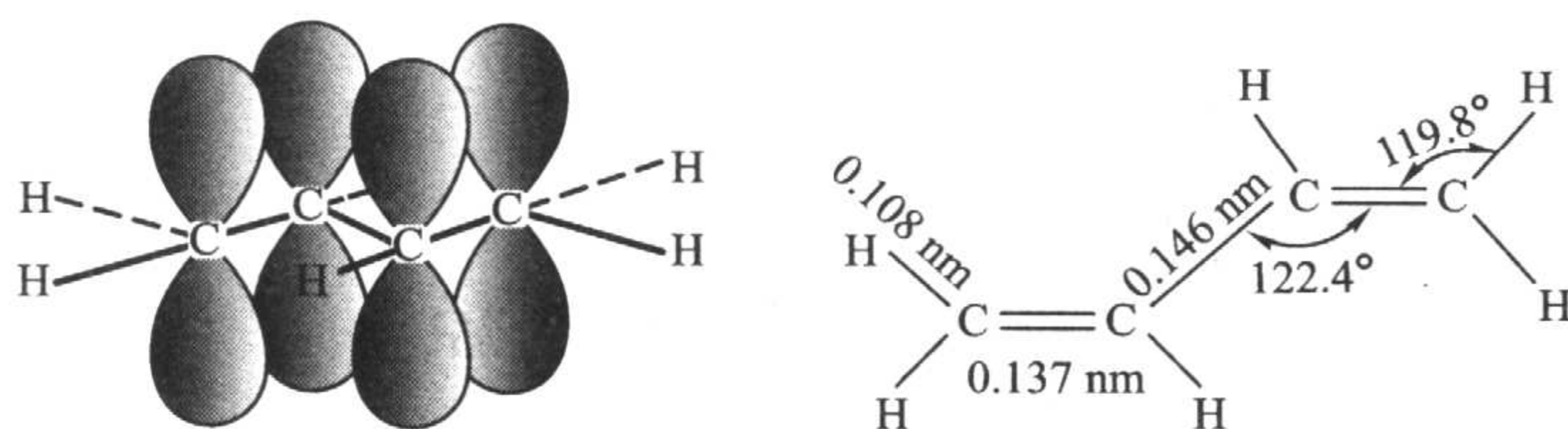


图 3-9 1,3-丁二烯分子中 p 轨道重叠示意图

按分子轨道法,在 1,3-丁二烯分子中,四个碳原子的四个 p 轨道通过原子轨道线性组合成四个分子轨道,其中有两个成键轨道和两个反键轨道,如图 3-10 所示。

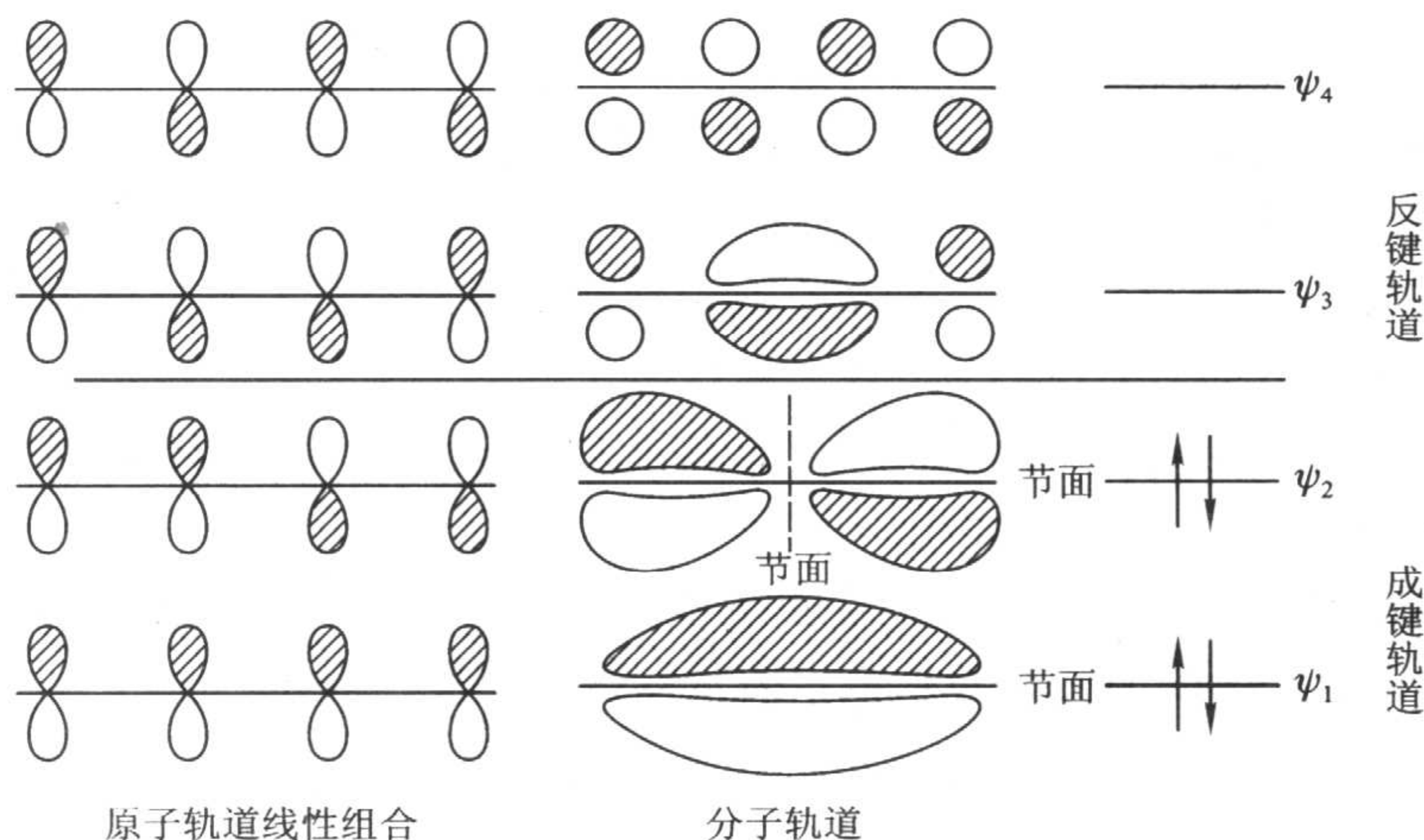


图 3-10 1,3-丁二烯的原子轨道和分子轨道

从图 3-10 中可以看出,1,3-丁二烯在基态时,四个 p 电子都在成键轨道中,可用两个被占据的轨道 ψ_1 及 ψ_2 表示。用这种方法处理,说明电子的运动是包含在四个原子之间的。因此在 ψ_1 轨道中,四个 π 电子的分布不是局限在 C_1, C_2 和 C_3, C_4 之间,而是扩展到四个碳原子,形成包括四个原子、四个 π 电子在内的大 π 键。通常把电子在局部区域运动(如乙烯的)称为定域,如果扩展到更大范围运动(如大 π 键)就叫做 π 电子离域。由于所形成的分子轨道叫做离域轨道,这样形成的键叫做离域键。 π 电子离域的结果,导致热力学能降低。在大 π 键分子中的离域,是共轭体系中原子间相互影响的结果。把在共轭体系中,分子内原子间的相互影响,引起电子云密度平均化的效应叫做共轭效应,或称电子离域效应。共轭效应概括起来主要特点如下:

- (1) 共轭体系中所有原子均在同一平面内,形成大 π 键的 p 轨道都垂直于这个平面。
- (2) 共轭体系的单双键趋向于平均化。共轭链越长,平均化程度就越大。
- (3) 共轭体系中 π 电子发生转移时,链上出现正负交替现象。共轭效应沿共轭链传递,但并不因共轭链的增长而减弱。

(4) 共轭体系由于 π 电子处于离域的轨道中,共轭的结果,导致热力学能降低。

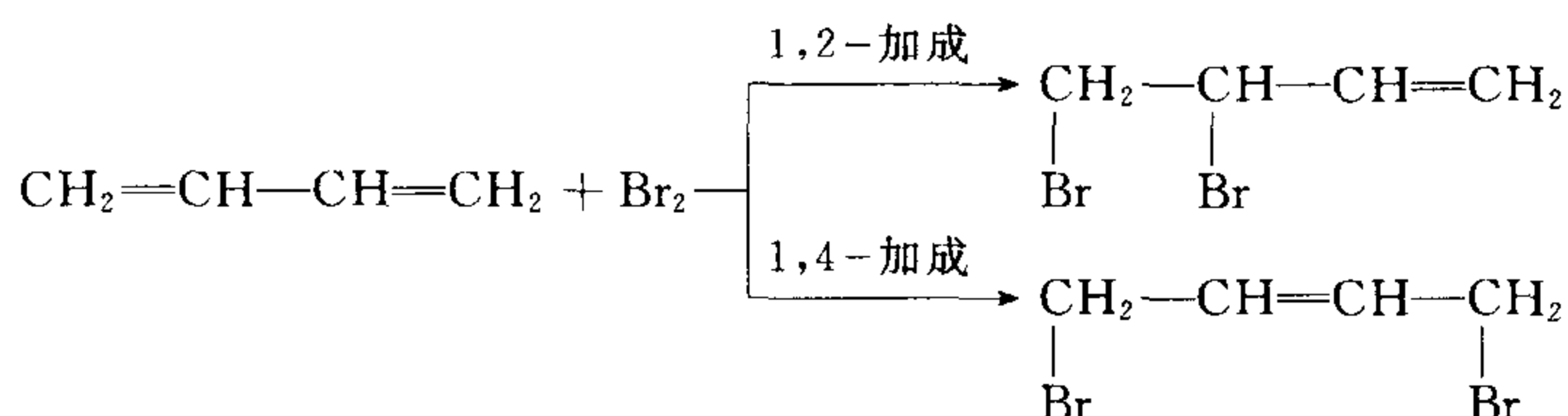
在 1,3-丁二烯中,共轭体系是由两个 π 键组成的,故称 π - π 共轭。

三、共轭二烯烃的性质

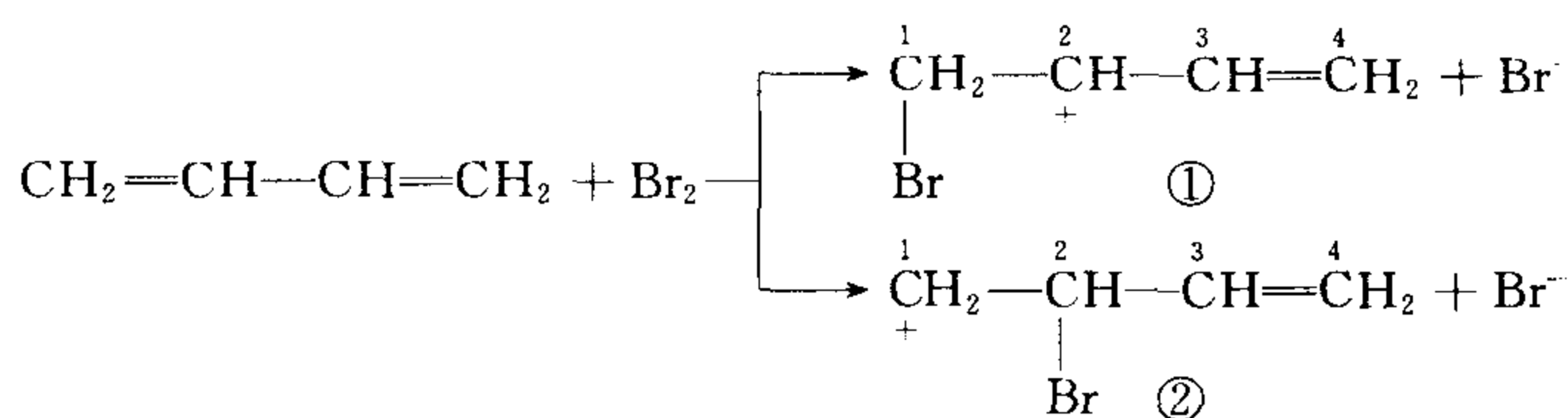
共轭二烯烃具有特定的结构,因而显示了一定的特殊性质。

1. 1,4-加成反应

与烯烃相似,共轭二烯烃与卤素、卤化氢等也能发生亲电加成反应。但由于其结构特殊,加成产物通常有两种。例如:

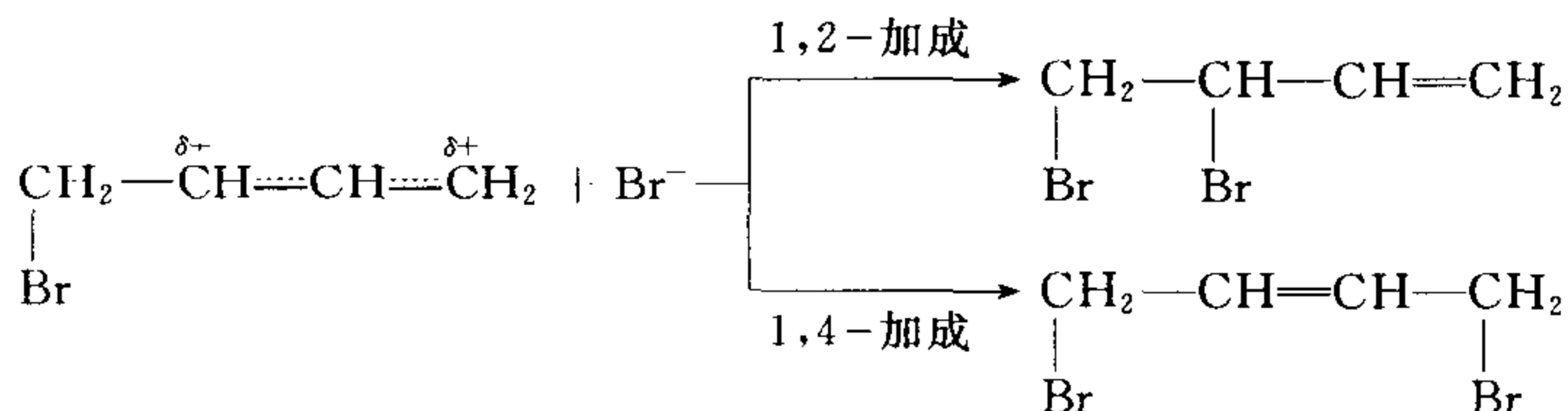


在上面的反应中,两个溴原子分别加到 C_1 和 C_2 上的加成方式叫 1,2-加成,而分别加到 C_1 和 C_4 上的加成方式叫 1,4-加成。为什么 1,3-丁二烯与溴加成时,既可按 1,2-加成又可按 1,4-加成方式呢? 这是因为共轭二烯烃与溴的加成反应和单烯烃相似,也是分步进行的。第一步是溴正离子先加上,生成碳正离子①和②:



在碳正离子①中,带正电荷的碳原子和双键碳原子相连,由于碳正离子的空轨道与双键的 π 轨道相互重叠,生成包括三个碳原子在内的分子轨道,因为这三个碳原子只有两个 π 电子,导致 π 电子离域, C_2 上的正电荷得到了分散,整个体系能量降低。而在碳正离子②中, C_1 上的 p 轨道不能和相隔的 π 轨道重叠, π 键的两个电子定域在 C_3 与 C_4 的 π 轨道中,所以正电荷也只是局限在 C_1 上。因此,碳正离子①比碳正离子②稳定。加成反应第一步主要是通过形成碳正离子①进行。

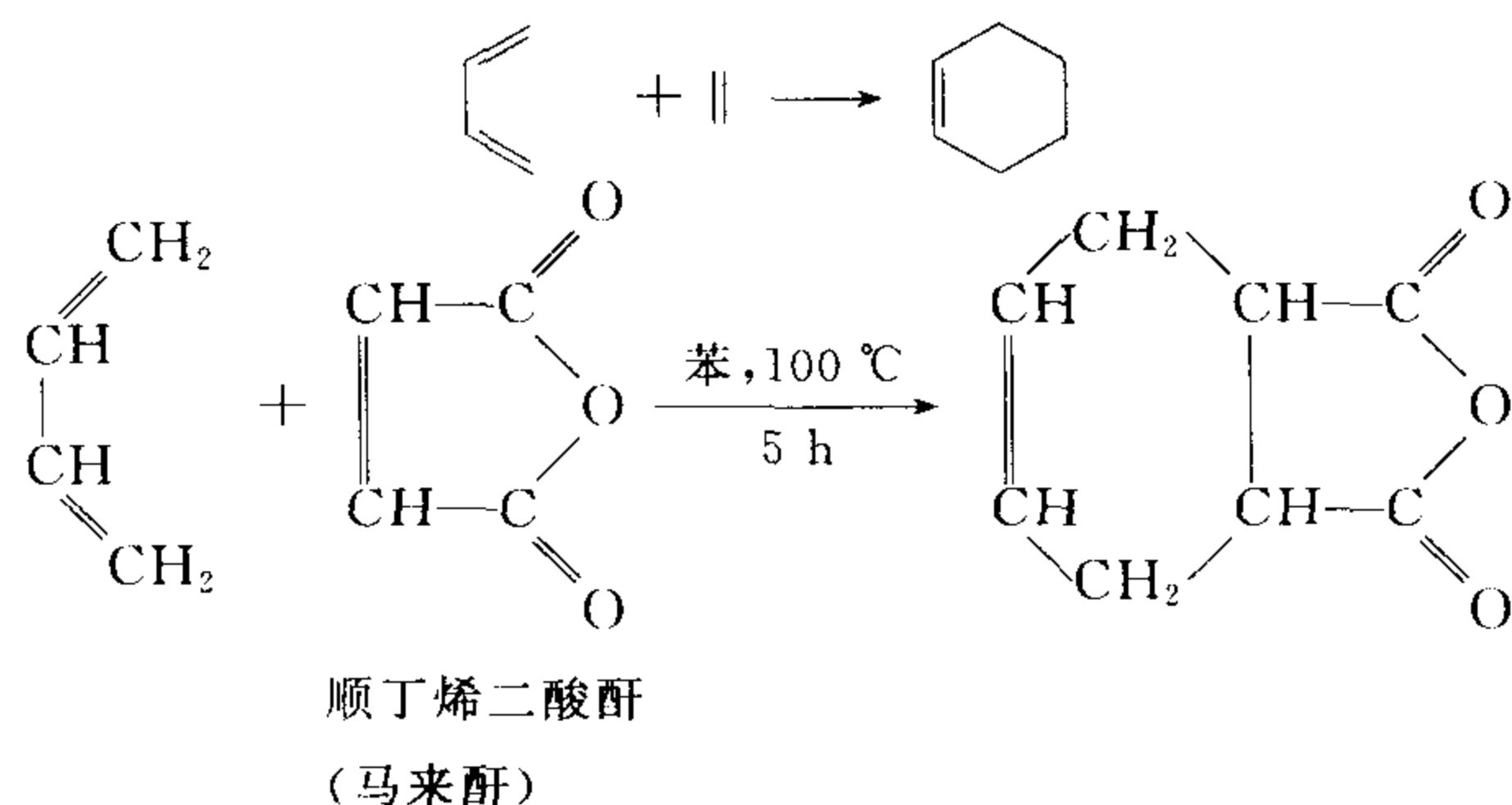
由于共轭体系内极性交替的存在,致使在碳正离子①中的 π 电子云不是平均分布在这三个碳原子上,而正电荷又主要集中在 C_2 和 C_4 上,所以反应的第二步, Br^- 既可以与 C_2 结合也可与 C_4 结合,故能发生 1,2-加成也能发生 1,4-加成反应,而且往往 1,4-加成产物占主要比例。



1,2-加成和 1,4-加成产物的比例与反应条件(温度、溶剂)等有关。一般来说,随着反应温度的升高、溶剂极性的增加,1,4-加成产物的比例增加。

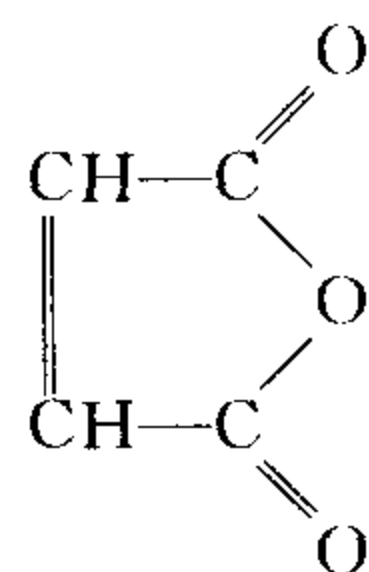
2. 双烯合成

共轭二烯烃与具有双键的化合物进行 1,4-加成反应,生成环状化合物,这种类型的反应叫狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应或双烯合成反应。



不仅 1,3-丁二烯可以发生这种反应,凡是含有空间位置适当的共轭碳-碳双键的化合物都

可以进行这类反应。在反应中含有共轭碳-碳双键的化合物统称双烯体。

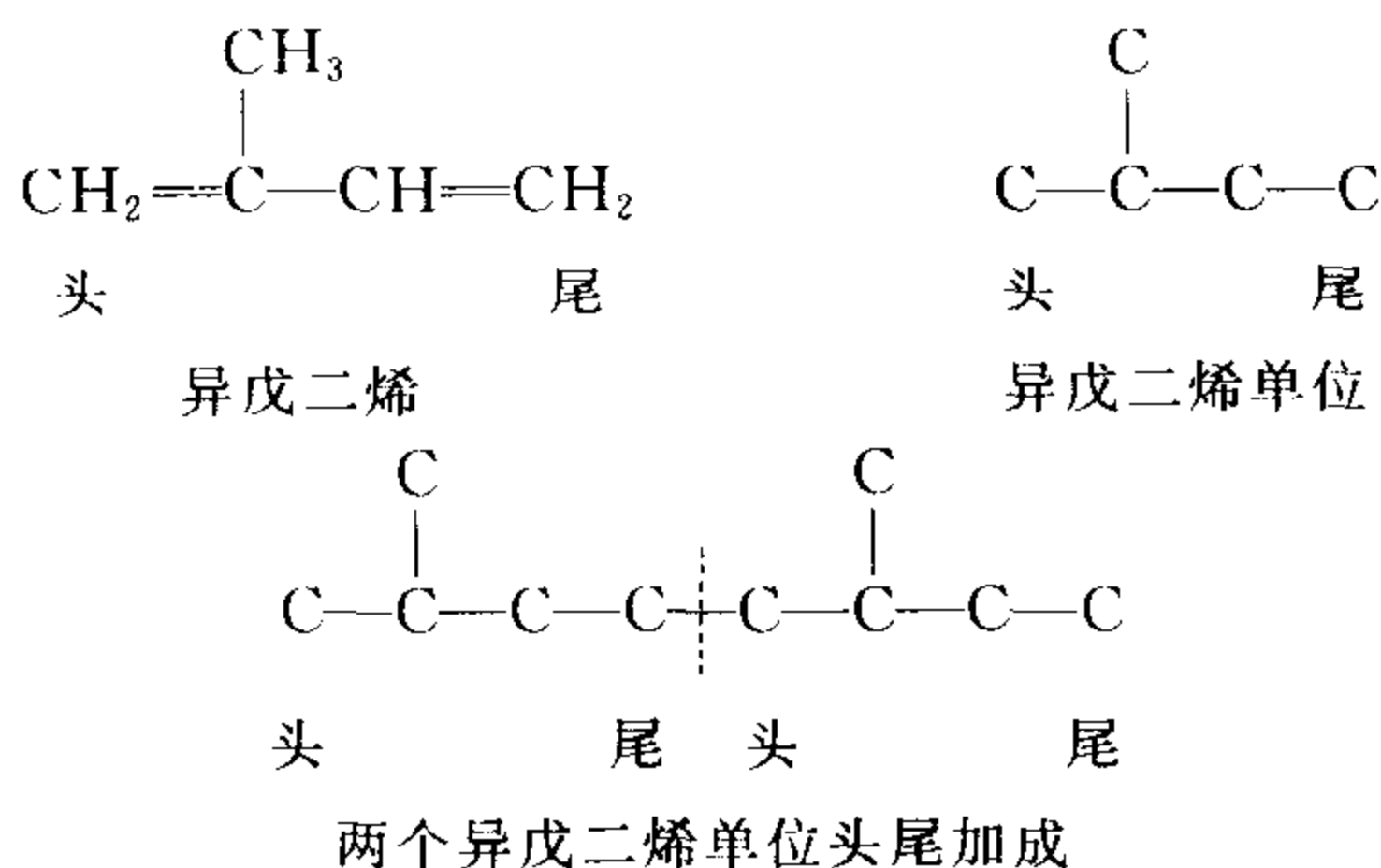


衍生物如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 等都叫做亲双烯体,乙烯上连有吸电子基 $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$ 等对反应特别有利。双烯合成反应的应用非常广泛,是合成六元碳环化合物的一种重要方法。

第四节 萜类化合物

一、萜的概念和分类

萜类化合物是指含有异戊二烯结构单位的化合物,它广泛存在于动植物体内,在结构上可以看作是由若干个异戊二烯单位以不同方式首尾相连而成的,这种结构特点,叫做萜类化合物的异戊二烯规律。



萜类化合物分子中常含有碳碳双键或羟基、羰基、羧基等官能团。“萜”原来指的是薄荷烷，后来将所有异戊二烯单位的低聚物及其含氧衍生物统称为萜类化合物。

萜类化合物分子中的异戊二烯单位可以相互连接成链状，也可以连接成环状。萜类化合物常根据分子中所含异戊二烯单位的数目进行分类(见表 3-3)。

表 3-3 萜类化合物的分类(根据分子中所含异戊二烯单位的数目)

类别	异戊二烯单位	碳原子数	分子式	举例
单萜	2	10	$C_{10}H_{16}$	柠檬醛
倍半萜	3	15	$C_{15}H_{24}$	—
二萜	4	20	$C_{20}H_{32}$	维生素 A
三萜	6	30	$C_{30}H_{48}$	—
四萜	8	40	$C_{40}H_{64}$	胡萝卜素

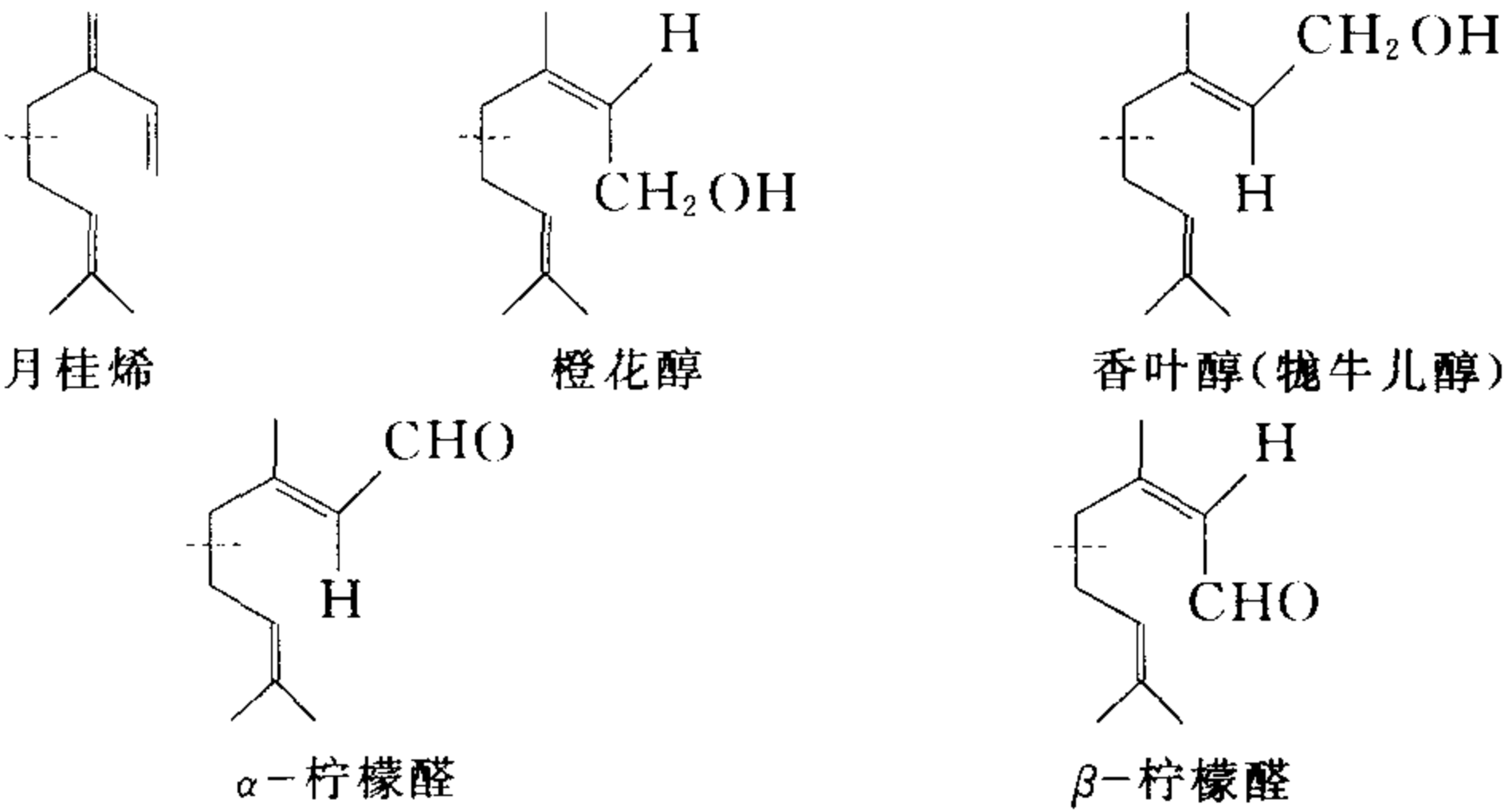
只含碳氢两种元素的萜叫做萜烃，饱和的萜烃称为萜烷，不饱和的萜烃称为萜烯。自然界存在的萜烃主要是萜烯，萜烃的衍生物有萜醇、萜酮等。

二、单萜

单萜是由两个异戊二烯单位头尾相连而成的。由于碳架不同，单萜可分为开链萜、单环萜和双环萜。

1. 开链萜

开链萜是由两个异戊二烯单位结合的开链化合物。香叶烯是开链单萜烯的典型代表，是酒花油、月桂子油和松节油等的重要成分。开链萜中有许多是珍贵的香料，如橙花醇、香叶醇和柠檬醛等。它们都属于含氧化合物，为书写方便，它们的构造式可简写为键线式。例如：



橙花醇和香叶醇互为顺反异构体，橙花醇为顺式，香叶醇为反式。它们存在于玫瑰油、橙花油和香茅油等中，为无色有玫瑰香气的液体，用于配制香料。

α-柠檬醛和β-柠檬醛也互为顺反异构体。它们存在于柠檬油中，有很强的柠檬香气，用于配制香精或作合成维生素 A 的原料。

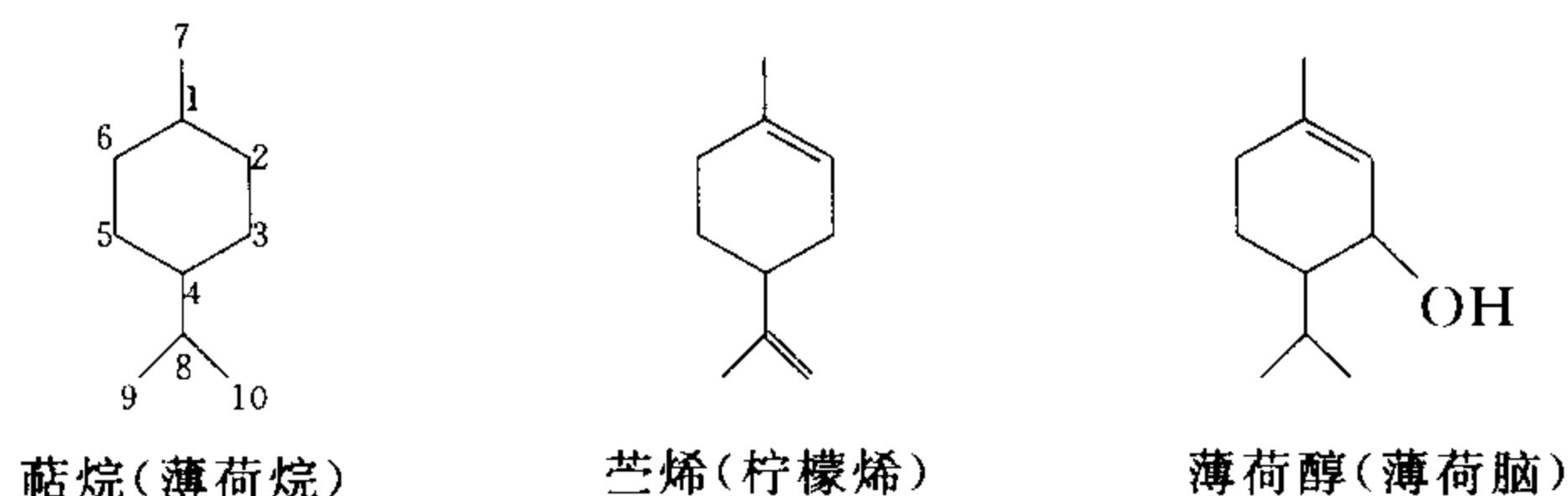
2. 单环萜

单环萜是由两个异戊二烯单位结合而成的六元环。薄荷烷或萜烷(1-甲基-4-异丙基环己

烷)是许多单环萜的母体,其中比较重要的化合物是具有萜烷碳架的薄荷醇和桉烯。

桉烯存在于松节油、薄荷油和柠檬油中,是具有柠檬香气的无色液体,用作香料、溶剂及合成橡胶的原料。

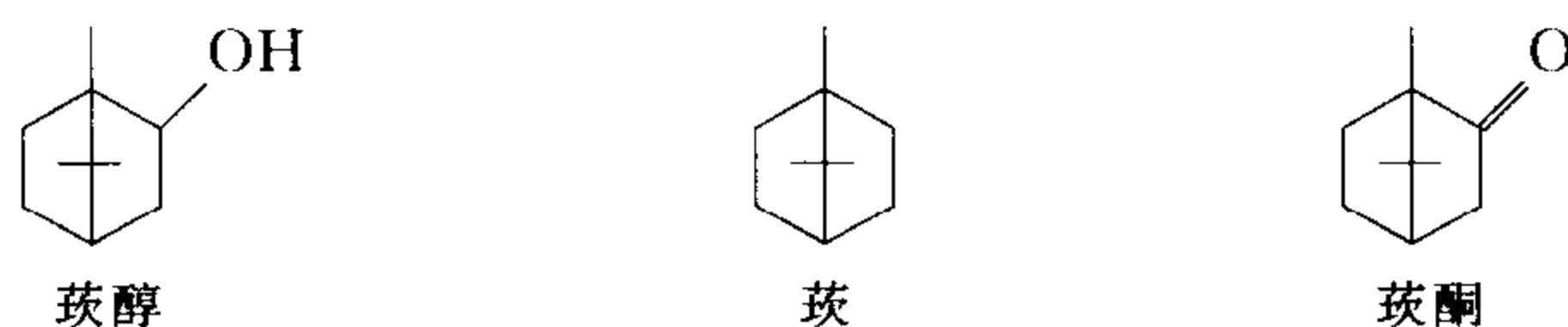
薄荷醇俗名薄荷脑,存在于薄荷的茎叶中,将薄荷的茎叶经水蒸气蒸馏而制得。它是低熔点的固体,有芳香清凉气味,有杀菌、消炎和防腐作用,并有局部止痛的效力。



薄荷醇广泛用于医疗和食品工业,是常用的清凉剂,是配制清凉油、十滴水、人丹和痱子水的主要成分之一。

3. 双环萜

当萜烷中的 8 位碳原子分别与环中不同碳原子相连时,就构成几种双环萜骨架。其中萜烷中 8 位碳原子与 1 位碳原子相连就得莰。莰族中比较重要的是莰醇和莰酮。



莰醇又名冰片,存在于许多植物油中,为无色的片状晶体,难溶于水,有清凉气味和杀菌效力。它可用于医药、化妆品生产及配制香精。

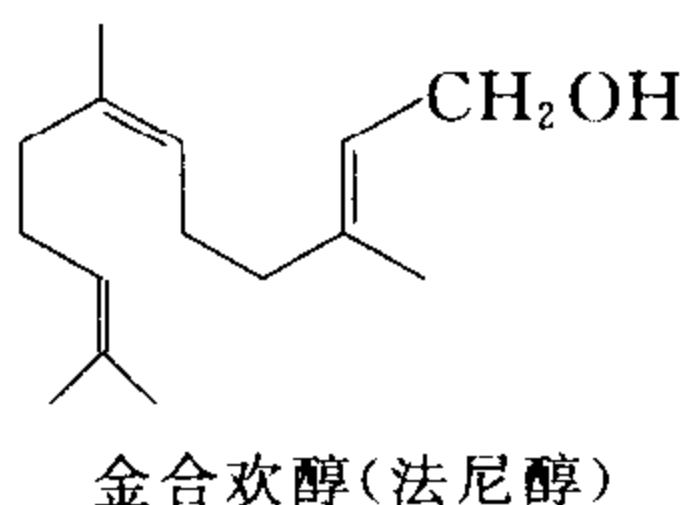
莰酮又名樟脑,主要存在于樟树中,为无色的晶体,易升华,难溶于水而易溶于有机溶剂,有令人愉快的气味。樟脑有驱虫作用,可作为衣物的防蛀虫剂,在医药上用作强心剂。

三、倍半萜

倍半萜含有三个异戊二烯单位,相当于一个半分子的单萜,故称倍半萜。这类化合物有开链、单环、双环和三环等结构类型。

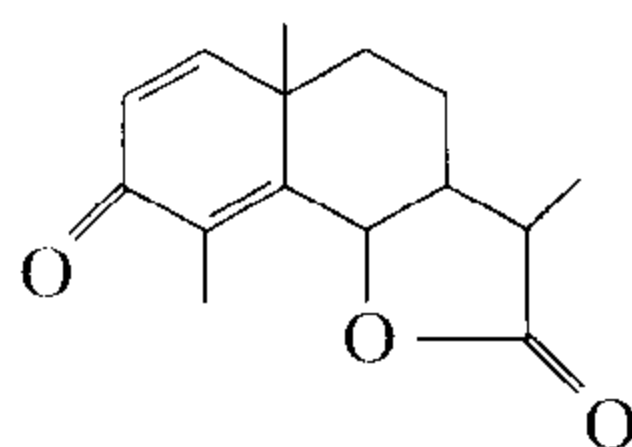
1. 金合欢醇

金合欢醇又称法尼醇,是一种开链倍半萜,存在于玫瑰油中。它是无色黏稠液体,具有保幼激素活性。保幼激素在昆虫体内过量,就会抑制昆虫的变态和性成熟,使幼虫不能成蛹、蛹不能变成虫、成虫不产卵。它是一种新的杀虫剂。



2. 山道年

山道年存在于菊科植物蛔蒿花蕾中。它是无色晶体,熔点 171 °C,难溶于水,稍溶于乙醇。



山道年

山道年分子中有三个环,其中一个为内酯环,易被碱水解为山道年酸盐而溶于碱中。

山道年能兴奋蛔虫的神经节,使蛔虫发生痉挛性收缩,使之不能附在肠壁上,在泻药的配合下,将之排出体外。它是驱蛔药宝塔糖的主要成分。

四、二萜

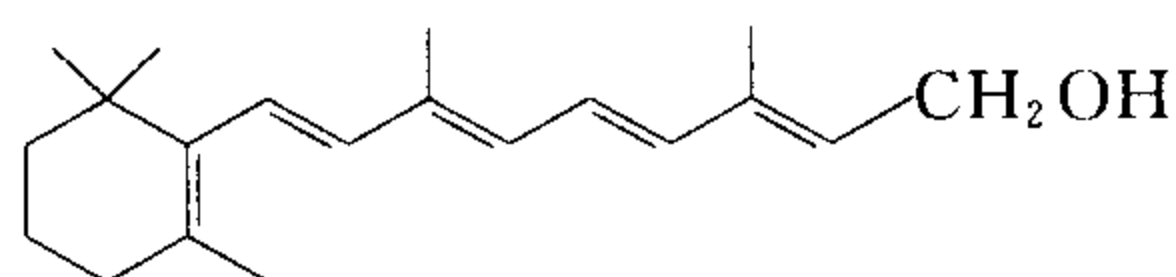
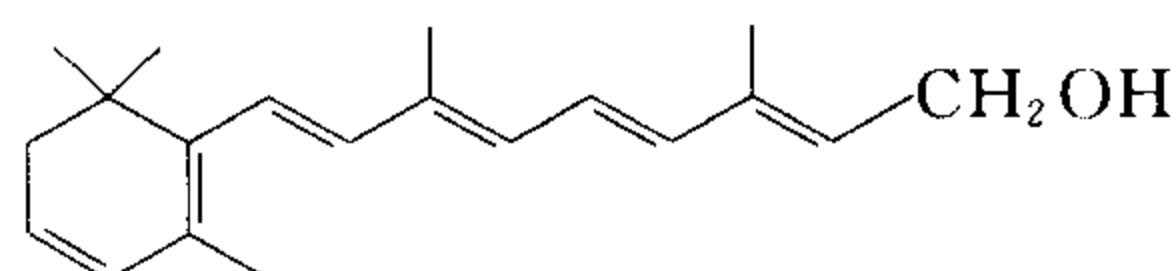
二萜是由四个异戊二烯单位组合而成的,广泛存在于动、植物中。叶绿醇和维生素 A 是两种重要的二萜化合物。

1. 叶绿醇

叶绿醇是叶绿素分子的组成部分。叶绿醇是合成维生素 K 和维生素 E 的原料。

2. 维生素 A

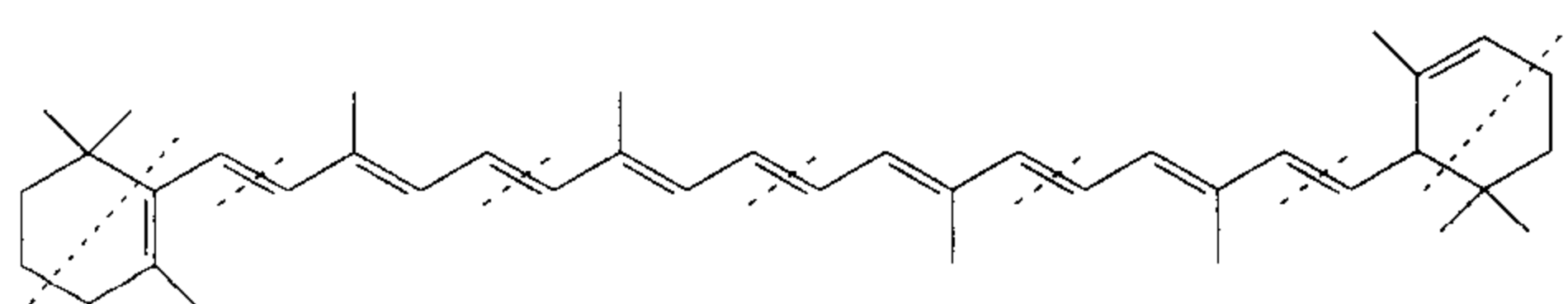
维生素 A 分为维生素 A₁ 和维生素 A₂ 两种。它们都是单环二萜醇类化合物,通常说的维生素 A 就是指维生素 A₁。

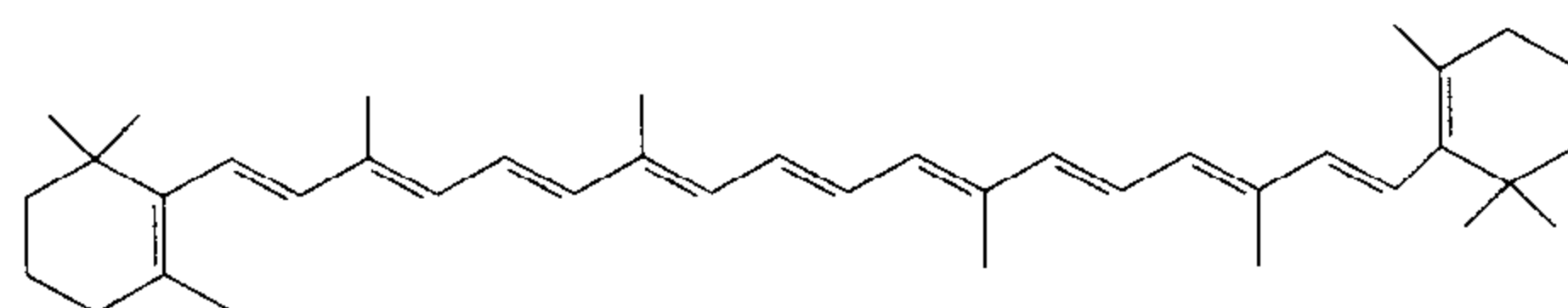
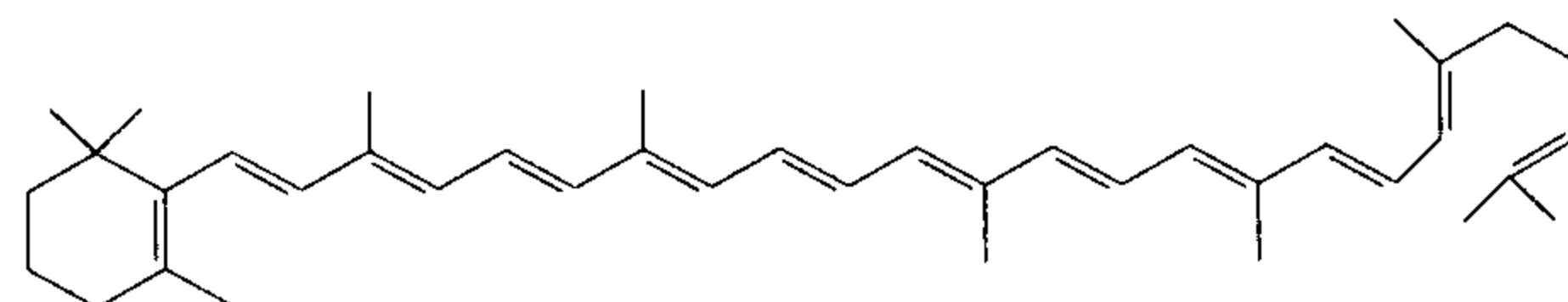

 维生素 A₁

 维生素 A₂

维生素 A 是淡黄色结晶,熔点 64 °C,不溶于水,易溶于有机溶剂,属于脂溶性维生素。维生素 A 分子中含有多个共轭双键,化学性质活泼,易被空气氧化和紫外光破坏而丧失其生理功能,但能耐热。它是哺乳动物正常生长和发育所必需的物质。人体缺乏维生素 A 时,可导致皮肤粗糙、眼角膜硬化和夜盲。

五、四萜

四萜是由八个异戊二烯单位组成的化合物。胡萝卜素是四萜的代表物。它是 α 、 β 和 γ 三种异构体的混合物,其中以 β 异构体的含量最高(约占胡萝卜素总量的 85%)。胡萝卜素是黄色晶体,易溶于有机溶剂。遇硫酸或三氧化铋的氯仿溶液显深蓝色。胡萝卜素在动、植物体内可以转化为维生素 A,故称为维生素 A 原。


 α -胡萝卜素 (熔点 188 °C)

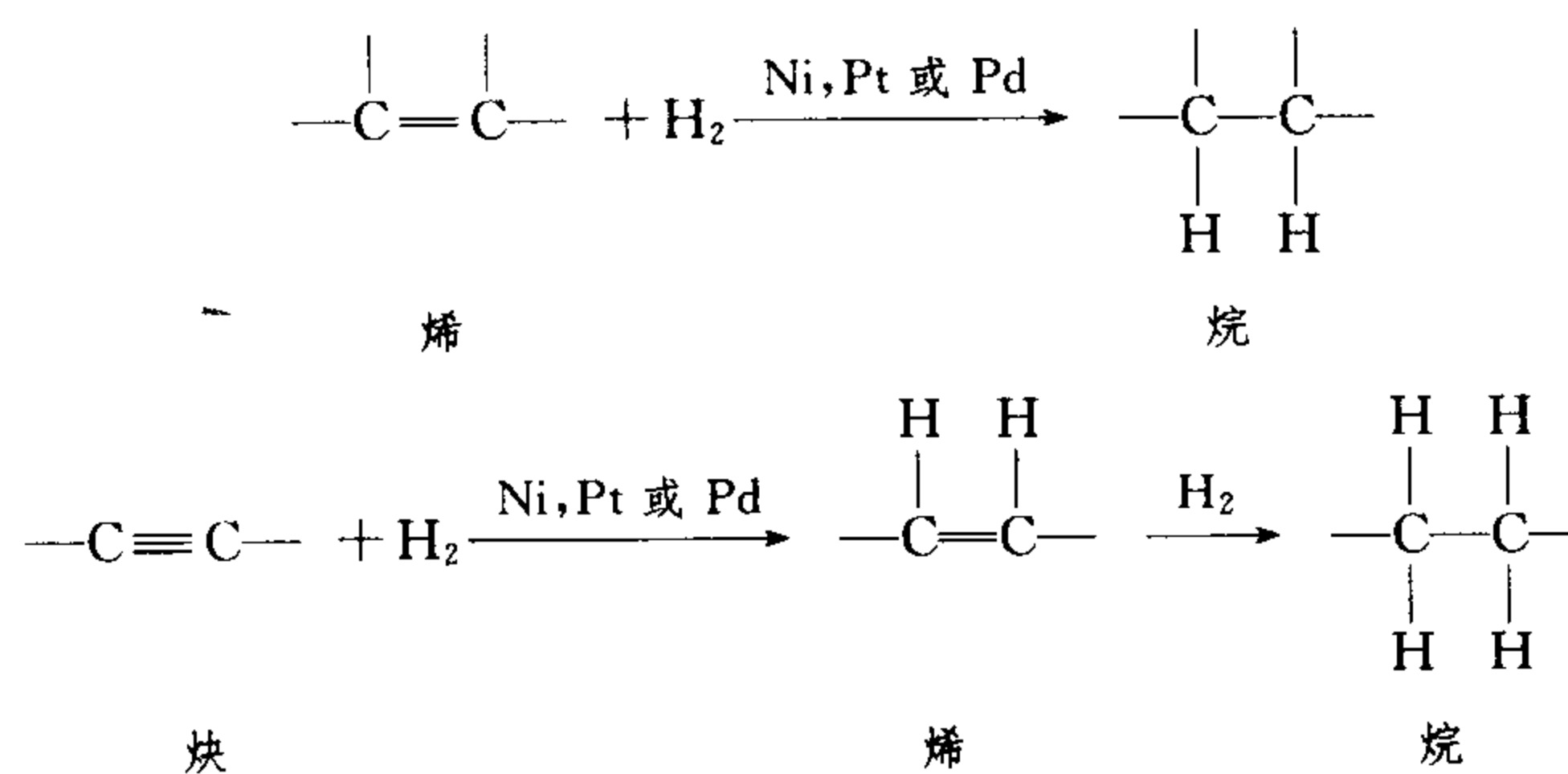
 β -胡萝卜素 (熔点 184 °C) γ -胡萝卜素 (熔点 178 °C)

烯烃和炔烃的主要反应

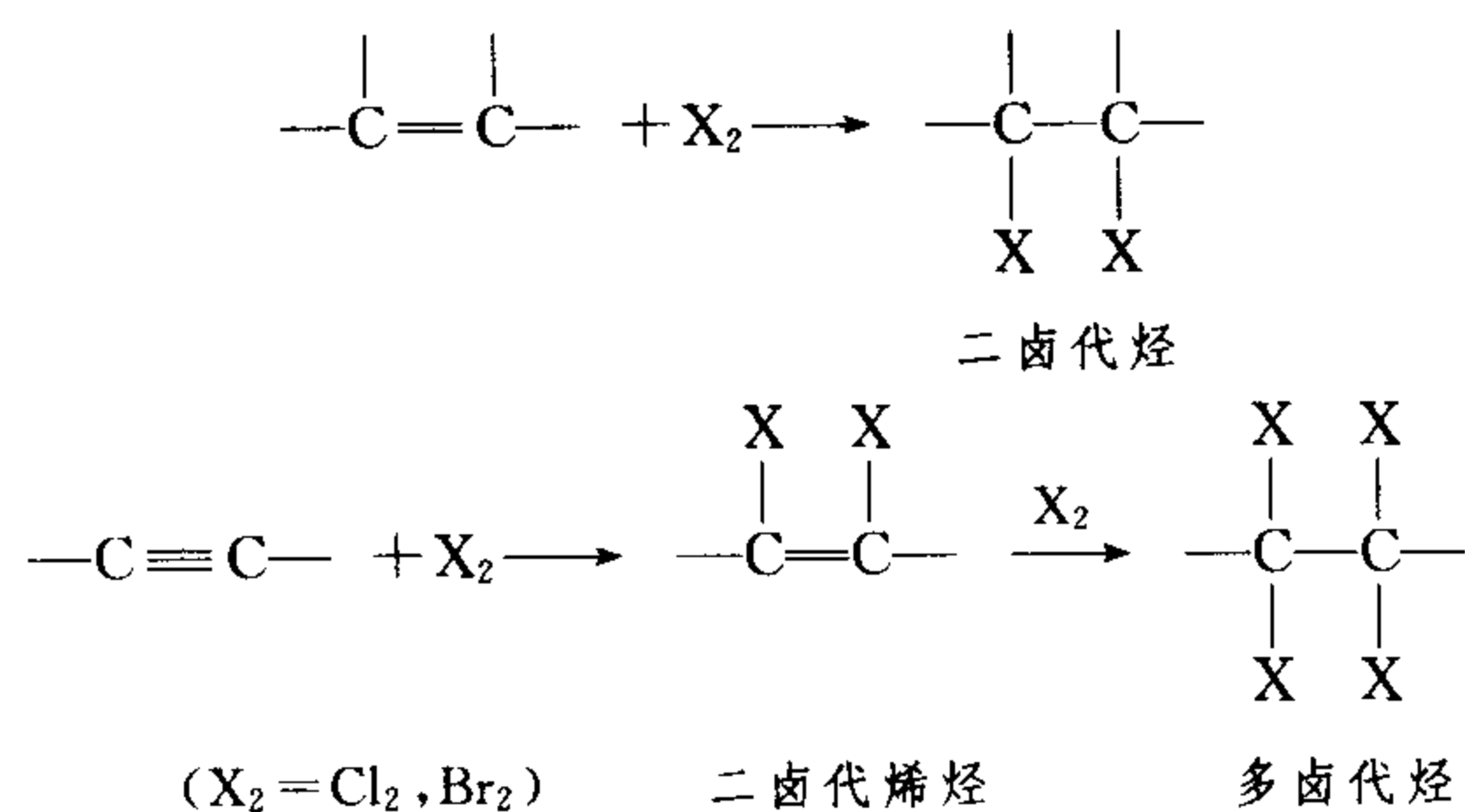
一、官能团($C=C$ 或 $C\equiv C$)的反应

(一) 加成反应(π 键的断裂)

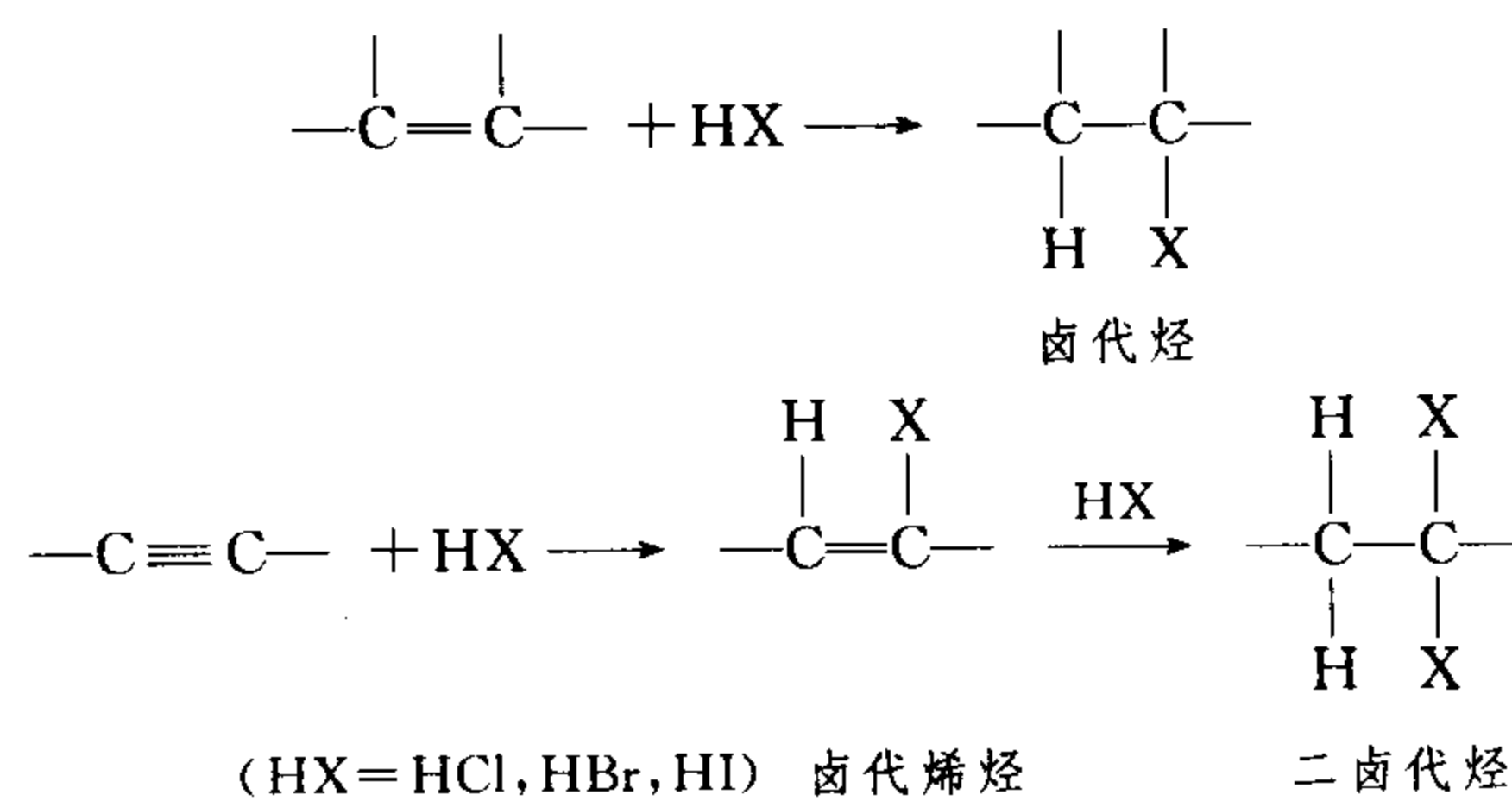
1. 加氢



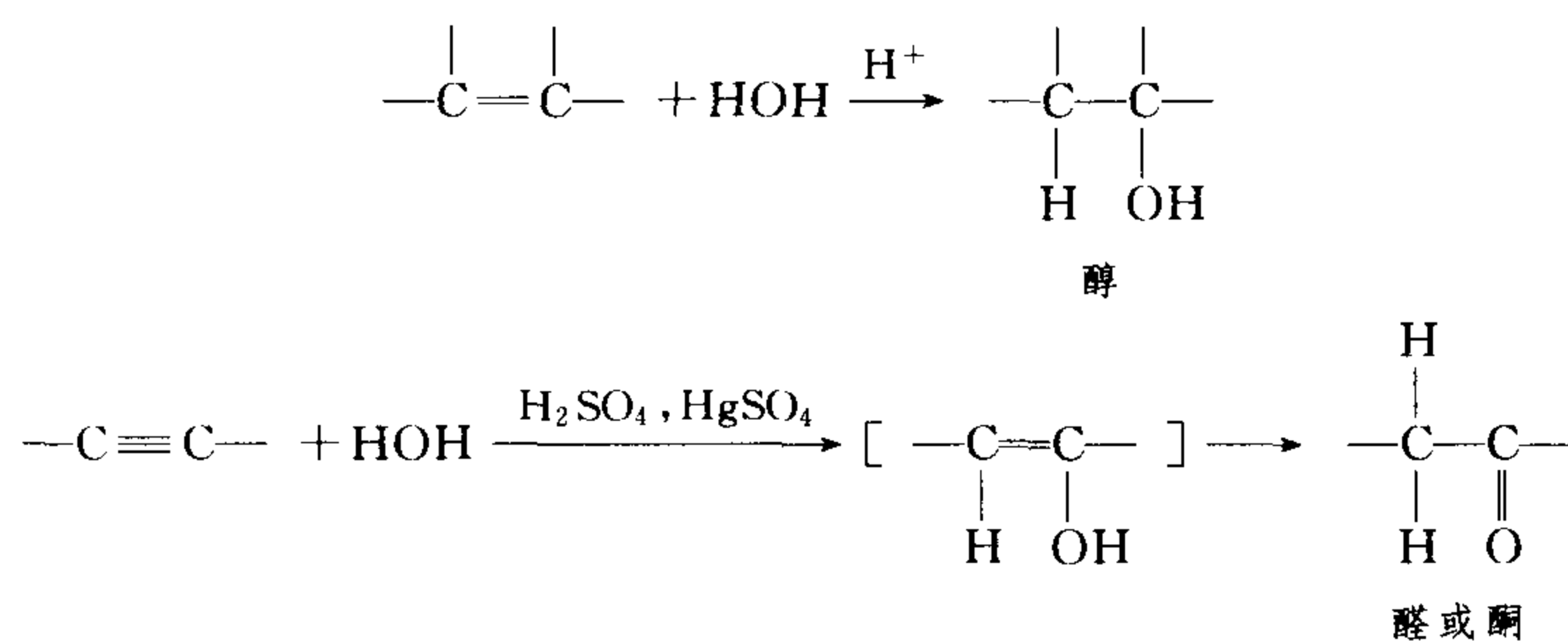
2. 加卤素



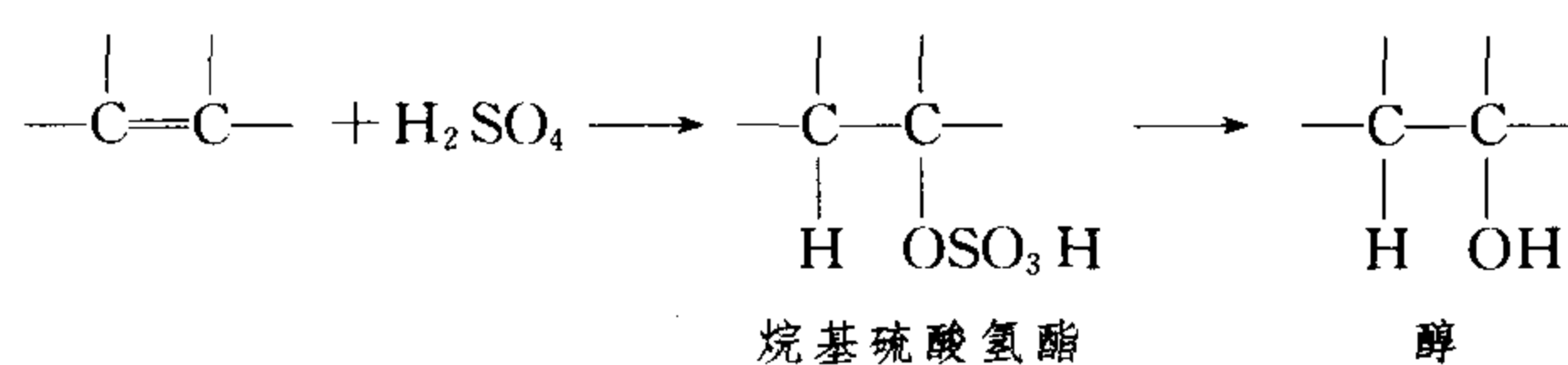
3. 加卤化氢



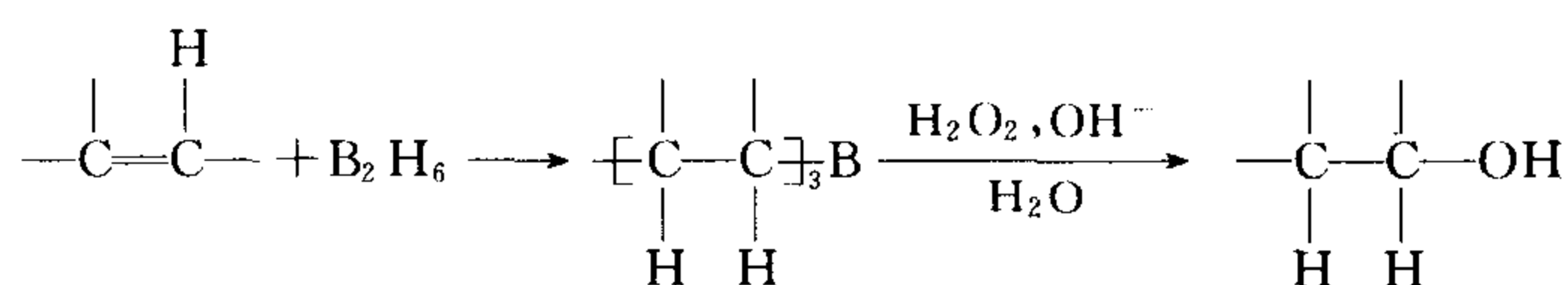
4. 加水



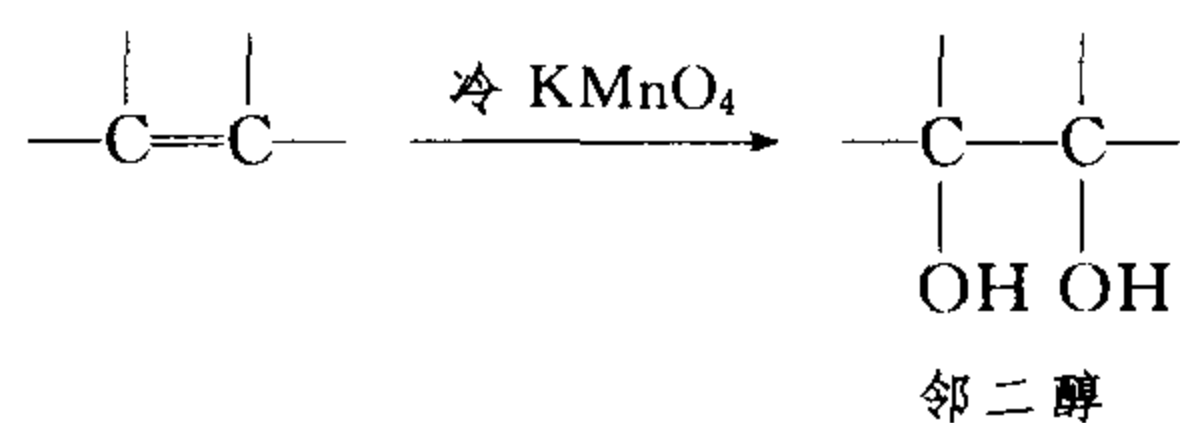
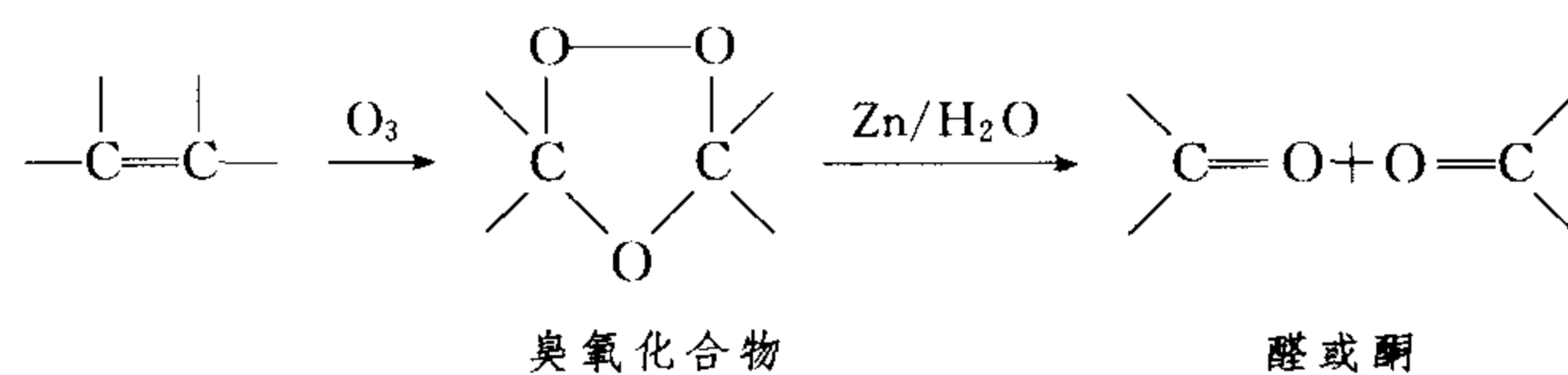
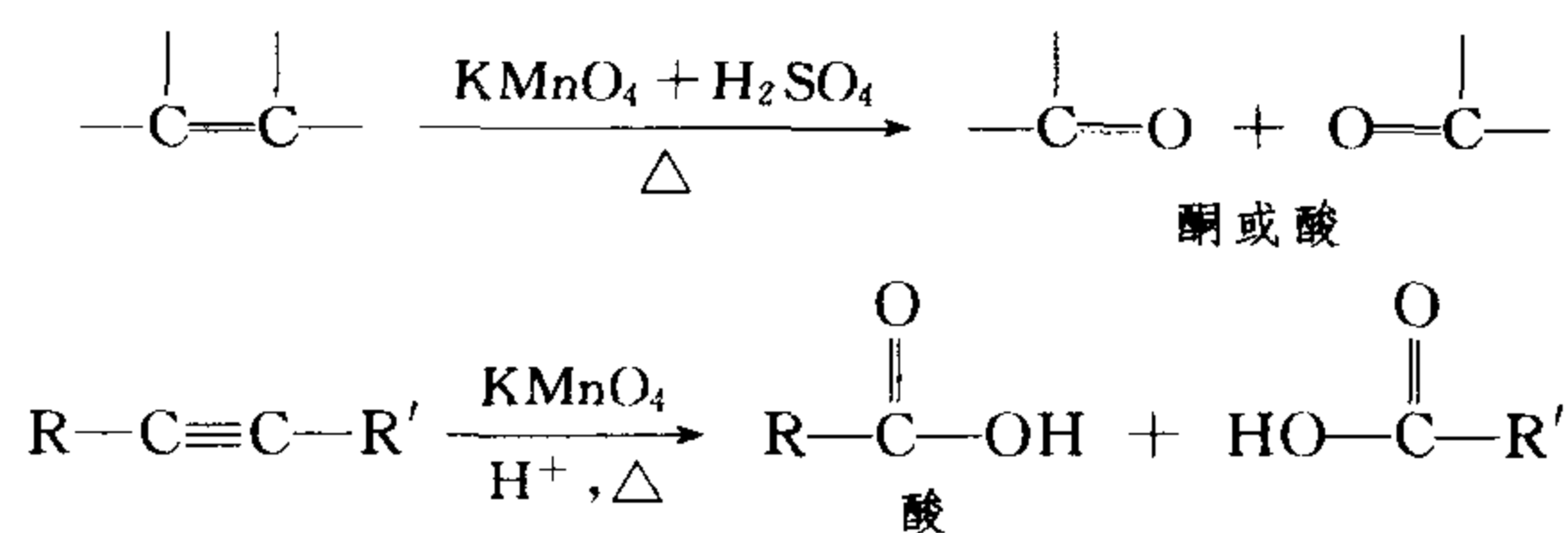
5. 加硫酸

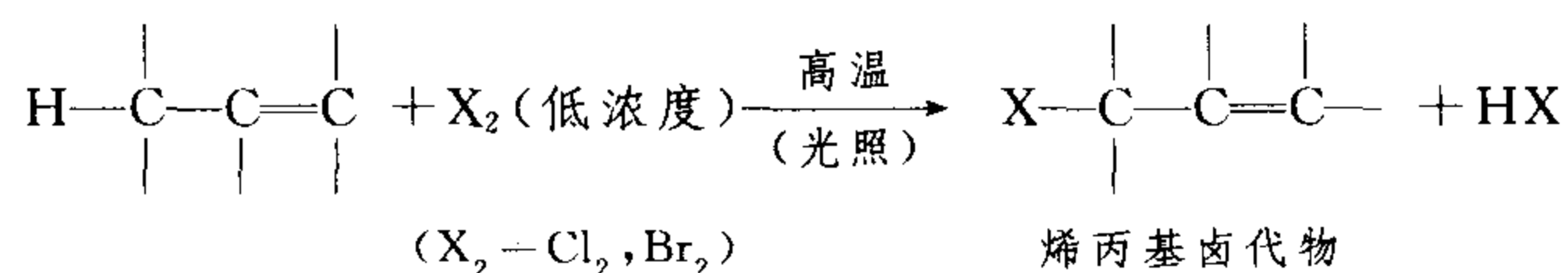


6. 加乙硼烷

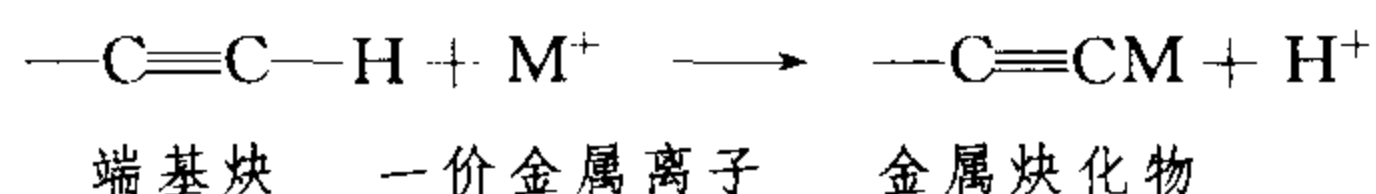


(二) 氧化反应

 1. 烯烃的羟基化反应(π 键断裂)

 2. 烯烃的臭氧化反应($C=C$ 键断裂)

 3. 被高锰酸钾氧化($C=C$ 键或 $C\equiv C$ 键断裂)


二、烃基的反应—— α -碳原子上氢原子的卤代反应(C—H 键的断裂)

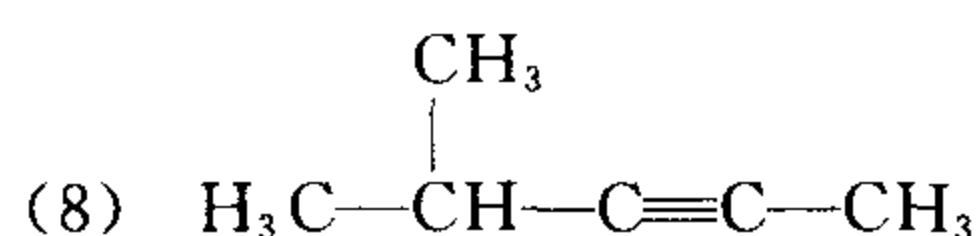
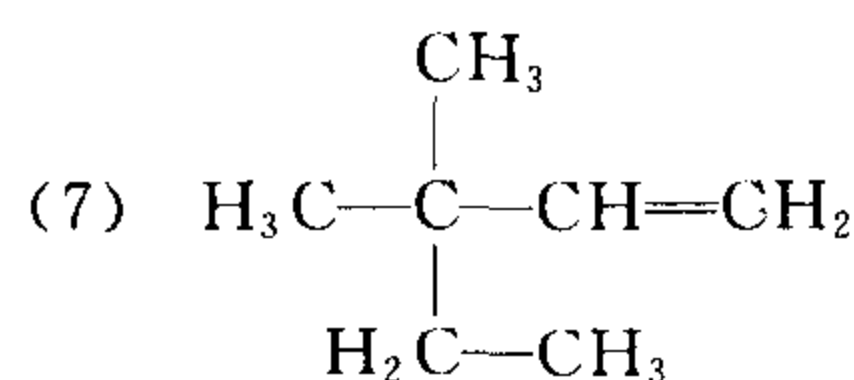
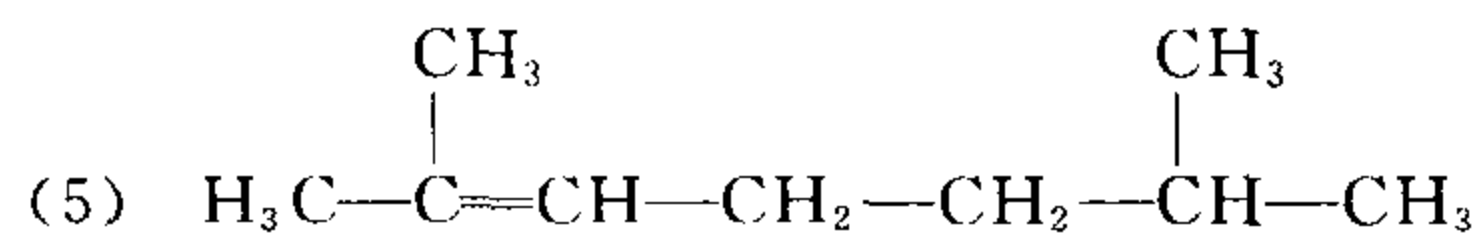
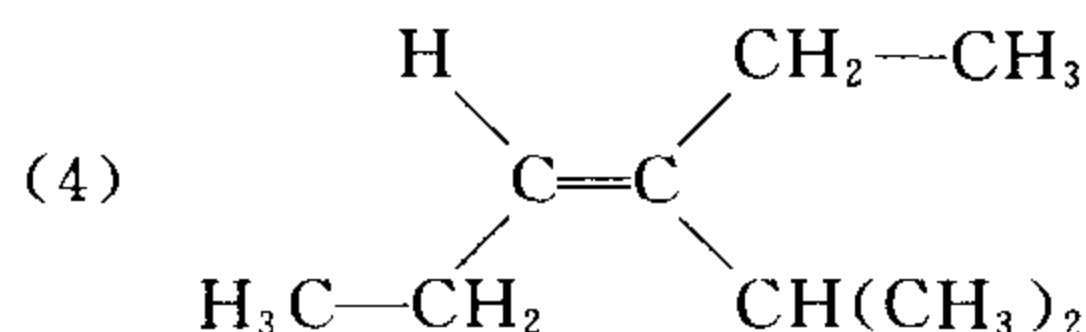
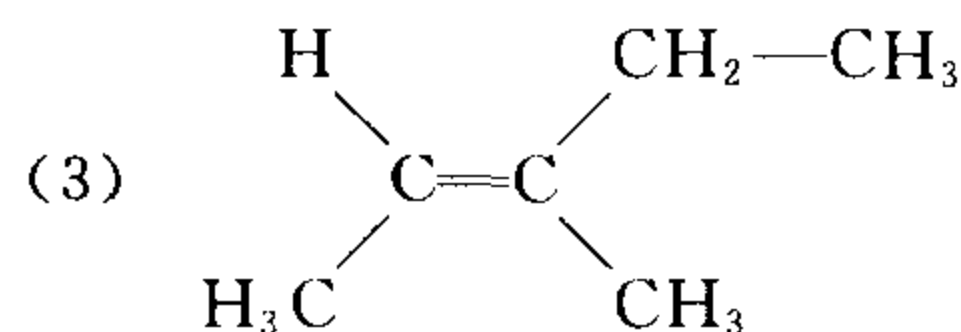
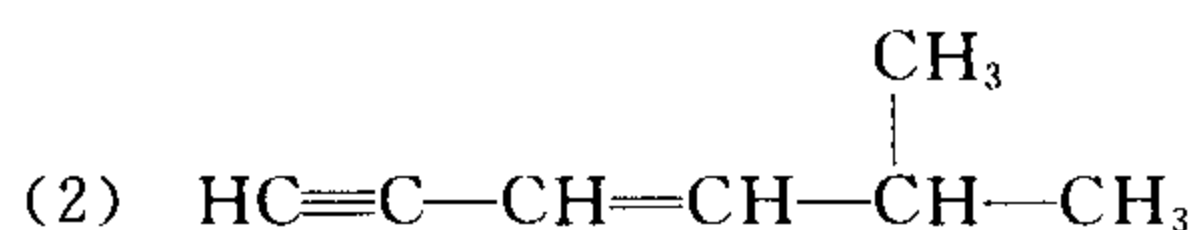
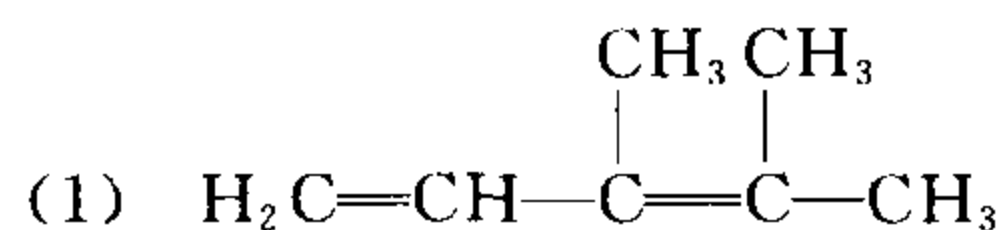
三、端基炔生成金属炔化物(—C≡C—H 中 C—H 键的断裂)



M⁺ 为银离子或一价铜离子。

习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物。



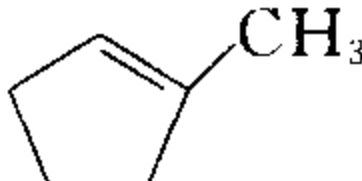
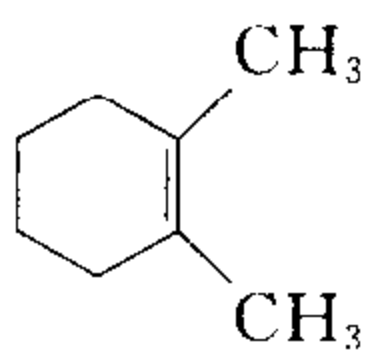
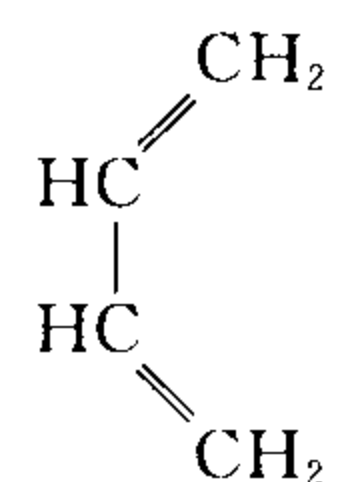
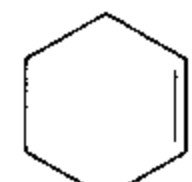
2. 写出下列反应的方程式。

- (1) 2-丁烯与冷高锰酸钾反应
- (2) 1-丁烯-3-炔与 1 分子 Br₂ 发生加成反应
- (3) 乙炔与硝酸银的氨溶液发生反应
- (4) 丙炔与氯化亚铜的氨溶液发生反应
- (5) 2-丁炔在硫酸汞和硫酸催化作用下与水发生加成

3. 下列化合物哪些具有顺反异构体? 写出具有顺反异构体的化合物的构型式, 并用顺反命名法和 Z, E 命名法标记其构型。

- | | |
|-------------|---------------|
| (1) 丙烯 | (2) 2-丁烯 |
| (3) 1,3-戊二烯 | (4) 1,3-丁二烯 |
| (5) 2-丁炔 | (6) 2-甲基-2-丁烯 |

4. 完成下列反应。

- (1) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{PCl}_2 \longrightarrow \xrightarrow{\text{HCl}}$
- (2) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{0^\circ\text{C}}$
- (3) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow$
- (4)  $+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+}$
- (5) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{液氨}]{\text{Na}}$
- (6)  $+ \text{O}_3 \longrightarrow \xrightarrow{\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}}$
- (7) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^+}$
- (8) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{(\text{RCOO})_2}$
- (9) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2 + \text{HO}-\text{Br} \longrightarrow$
- (10) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$
- (11) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HgSO}_4}$
- (12)  $+ \text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3) \xrightarrow[\text{加热}]{\text{苯}}$
- (13) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu}$
- (14) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{B}_2\text{H}_6 \longrightarrow \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-}$
- (15)  $+ \text{KMnO}_4 (\text{冷}) \xrightarrow{\text{中性或碱性}}$

5. 用化学方法区别下列各组化合物。

- (1) 丙炔、丙烯和丙烷 (2) 1-丁炔、2-丁炔和丁烷

6. 有两种分子式相同的化合物 A 和 B, 它们均能使溴的四氯化碳溶液褪色。A 与硝酸银的氨溶液作用生成白色沉淀, B 则不能。若用酸性高锰酸钾氧化时, A 得到丁酸和二氧化碳; B 得到乙酸和丙酸。试写出 A, B 的构造式。

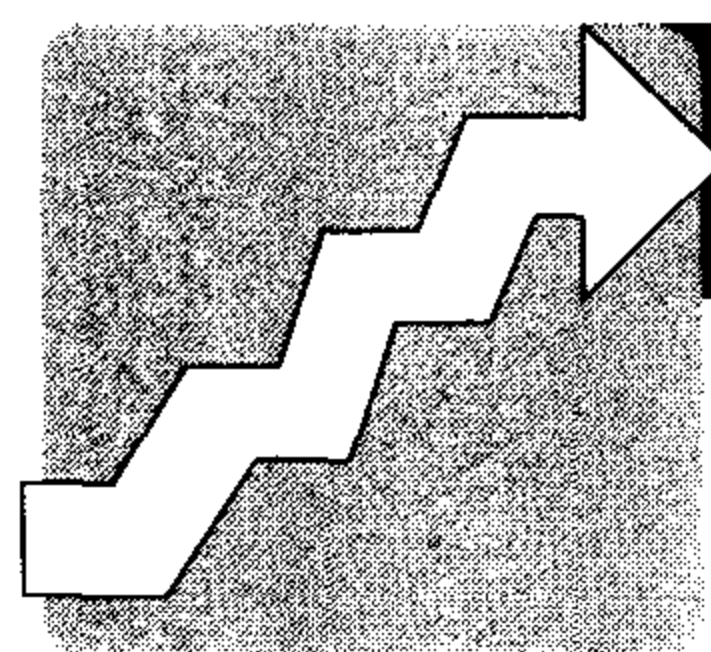
7. 某化合物的相对分子质量为 82, 每摩尔该化合物可吸收 2 mol H_2 , 它不能与硝酸银的氨溶液反应, 当它与 1 mol H_2 反应时得到 2,3-二甲基-1-丁烯。写出其构造式。

8. 排出下列化合物与溴发生亲电加成反应的活性顺序。

- (1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (2) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (3) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$

9. 分子式为 C_6H_8 的化合物, 被臭氧氧化、锌还原水解得到甲醛和丙二醛 ($\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 写出其构造式。

10. 化合物 A 的分子式为 C_6H_{10} , 与乙烯反应得到 $\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})$, B 被酸性高锰酸钾氧化得到 2,7-辛二酮, 写出 A, B 的构造式。



第四章

环 烃

环烃是指分子中含有环状碳架结构的烃。根据环烃结构和性质的不同,又可把它分为脂环烃和芳香烃两大类。

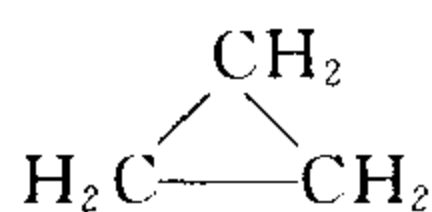
第一节 脂 环 烃

一、脂环烃的分类和命名

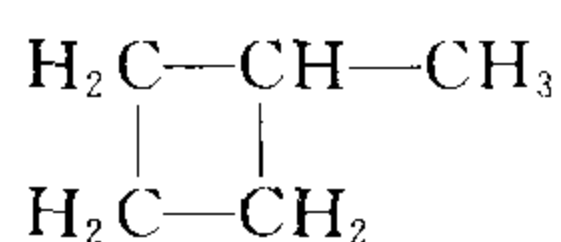
脂环烃(alicyclic hydrocarbon)是一类性质与脂肪烃相似的环烃,可分为饱和脂环烃和不饱和脂环烃。饱和脂环烃又叫环烷烃,通式为 C_nH_{2n} ,与相应单烯烃互为同分异构体。不饱和脂环烃又可分为环烯烃和环炔烃。脂环烃根据碳环数目不同,又可分为单环脂环烃和多环脂环烃。

1. 单环脂环烃

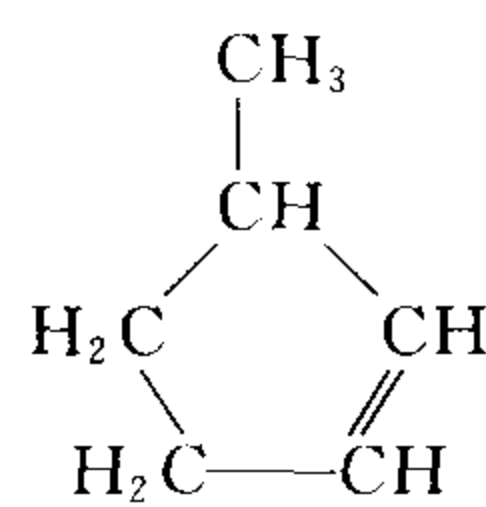
单环脂环烃的命名与链烃相似,命名时以环为母体。环上有取代基时,环上碳原子的编号,从连有取代基的环上碳原子开始。当环上有多个取代基,则按最低系列原则编号。环上有双键或三键时,编号应首先从含不饱和键的碳原子开始,经由不饱和键向最近的基团依次编号,例如:



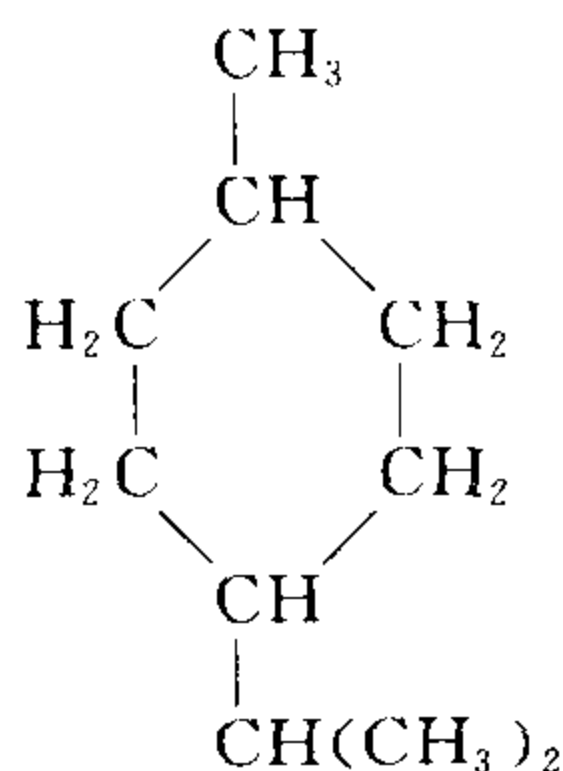
环丙烷



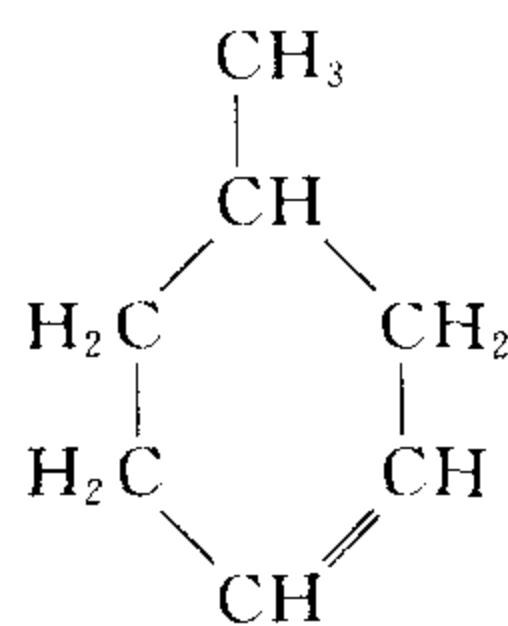
1-甲基环丁烷



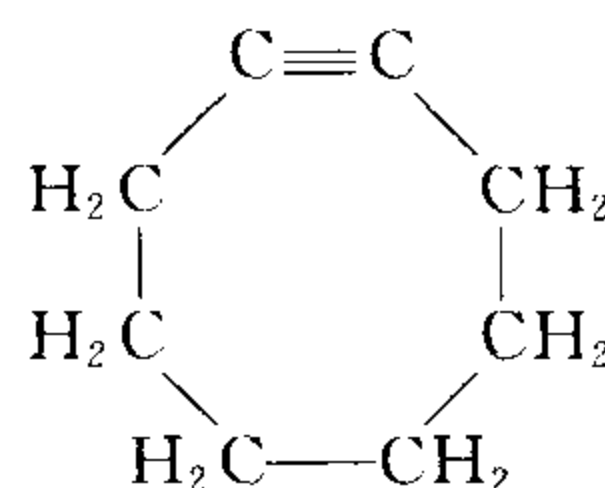
3-甲基环戊烯



1-甲基-4-异丙基环己烷

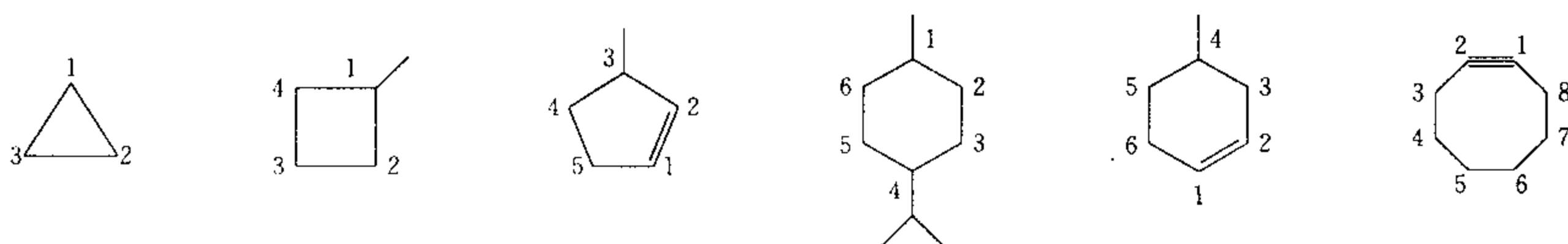


4-甲基环己烯

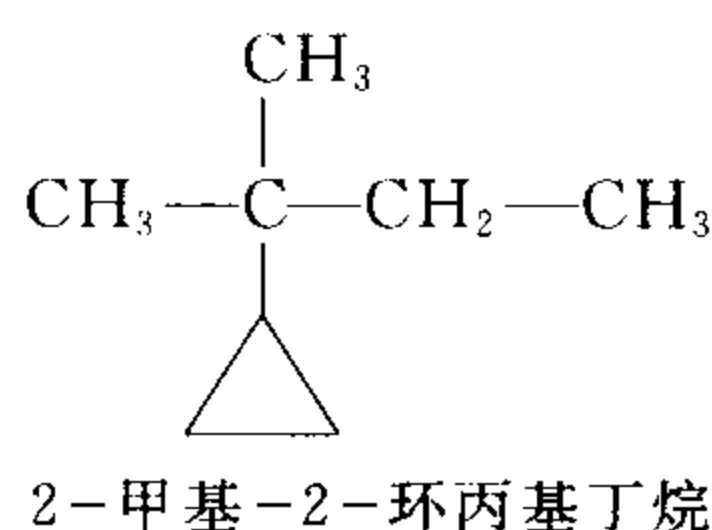


环辛炔

以上化合物可分别简写为



若取代基较复杂,可把环作为取代基。例如:



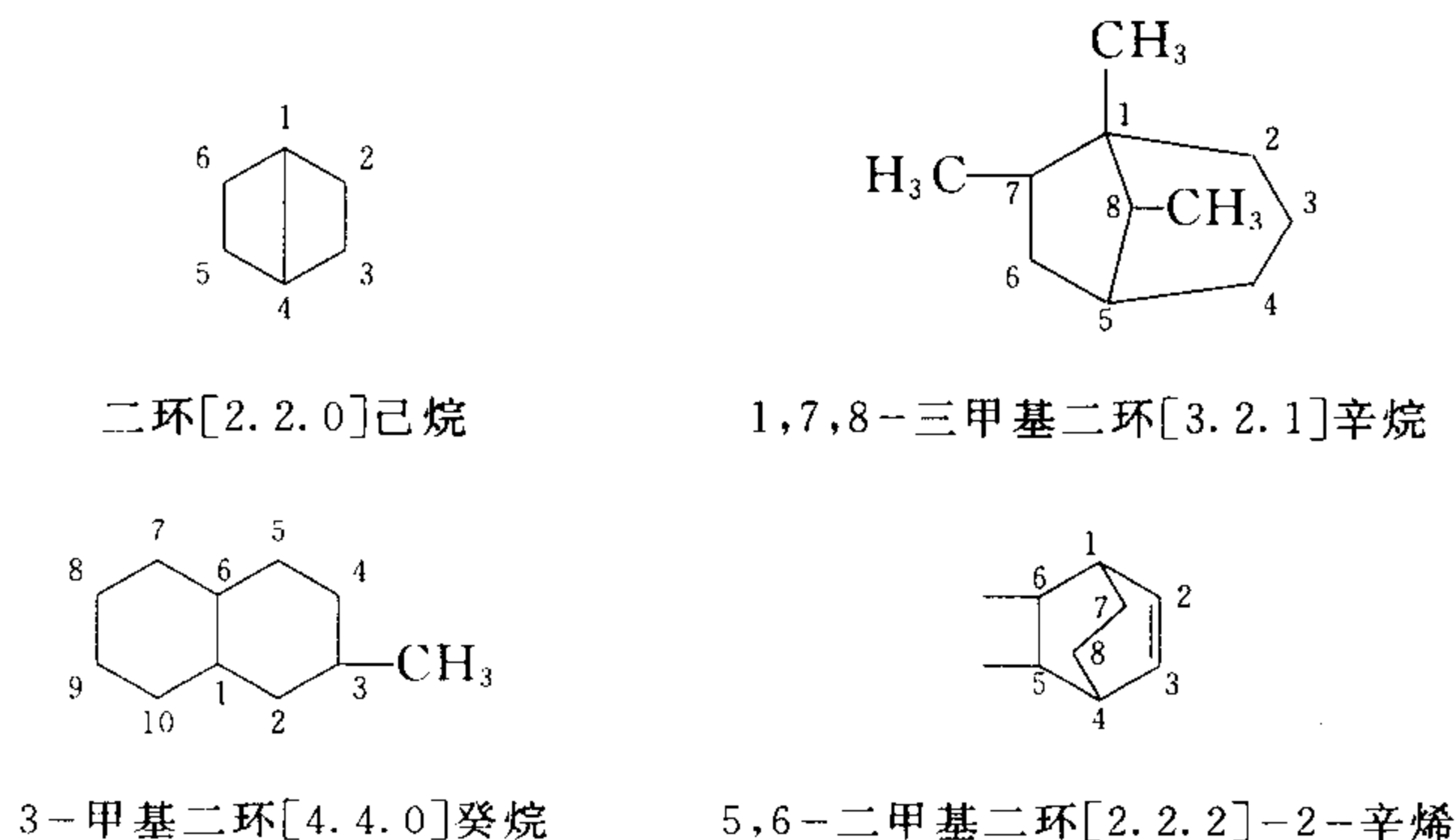
在环烷烃分子中,碳碳单键受环的制约不能自由旋转,所以当环上两个碳原子连有不同的原子或基团时,就存在顺反异构现象,对于异构体一般采用“顺”、“反”加以区别。例如 1,2-二甲基环丙烷:



2. 多环脂环烃

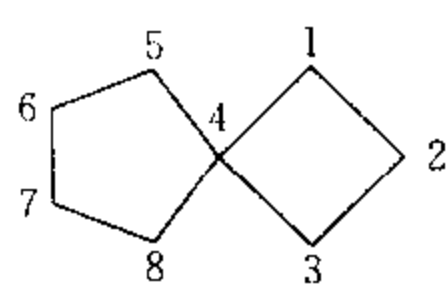
多环脂环烃又分为桥环烃和螺环烃。

(1) 桥环烃 脂环烃分子中,两个碳环共用两个或多个碳原子的称为桥环烃。两环连接处的碳原子称为“桥头碳原子”,从一个桥头到另一个桥头的碳链称为“桥”。桥环烃用二环(或三环)、三环等作词头来命名,在方括号中按由多到少的顺序注上各桥所含非桥头碳原子个数,并根据环上所有的碳原子数称为“某烃”。母体烃的编号是从桥头开始,沿最长的桥编到另一桥头,再沿次长桥编到起始桥头,最短的桥最后编号。在有等长桥时,有支链的桥先编号,并使取代基位次最小。例如:

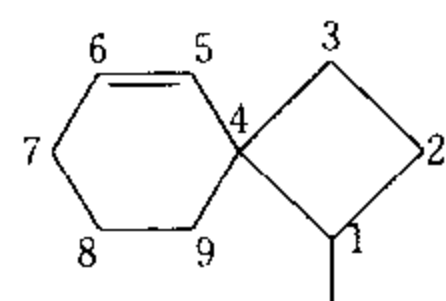


(2) 螺环烃 两个环共用一个碳原子(称为螺原子)的多环脂环烃叫螺环烃。按分子中螺原

子的个数,命名时用螺、二螺等作词头,然后在方括号中按由少到多的顺序注上各环的碳原子个数(不包括螺原子),再根据环上碳原子(包括螺原子)总数命名为“某烃”,母体编号从与螺原子相邻的最小环上的碳原子开始,经螺原子依次编向大环。例如:



螺[3.4]辛烷



1-甲基螺[3.5]-5-壬烯

二、环烷烃的物理性质

环烷烃的物理性质基本与烷烃相似。但环烷烃具有较大的刚性和对称性,分子间作用力较强,排列比较紧密,熔点、沸点和相对密度都较相应的烷烃要高些。环烷烃不溶于水,密度比水小,易溶于有机溶剂(见表 4-1)。

表 4-1 一些环烷烃的物理常数

环烷烃	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})
环丙烷	-127	-32.9	0.689*
环丁烷	-80	12	0.689**
环戊烷	-94	49.5	0.746
环己烷	6.4	80.8	0.778
环庚烷	12	118.5	0.810
环辛烷	14	150	0.830

* 在-40℃时测定;

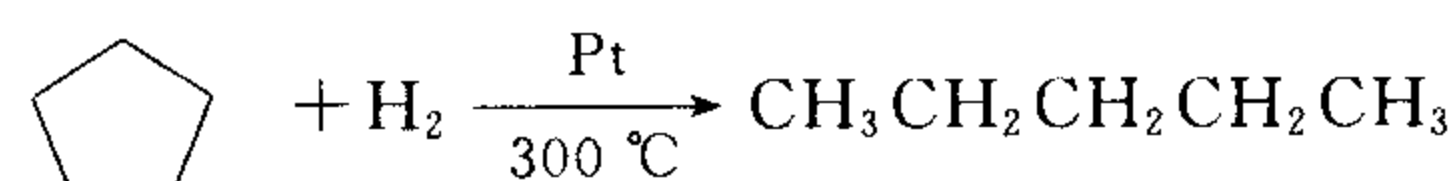
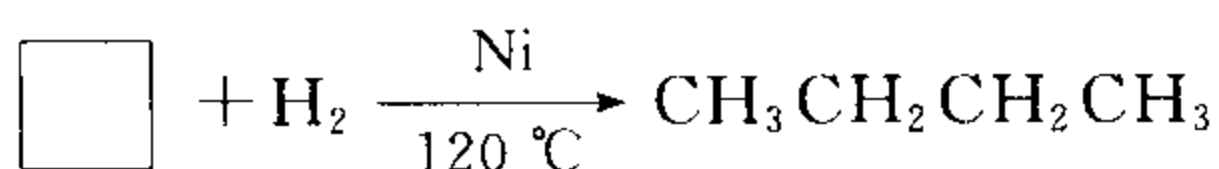
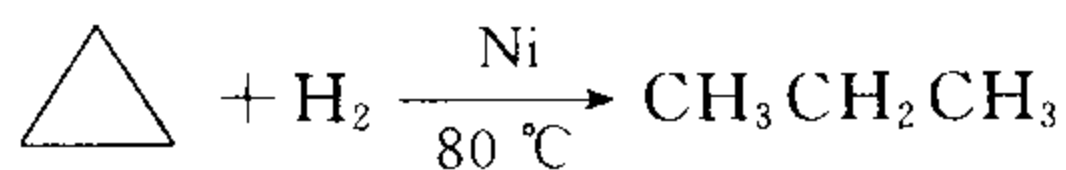
** 在加压下测定。

三、环烷烃的化学性质

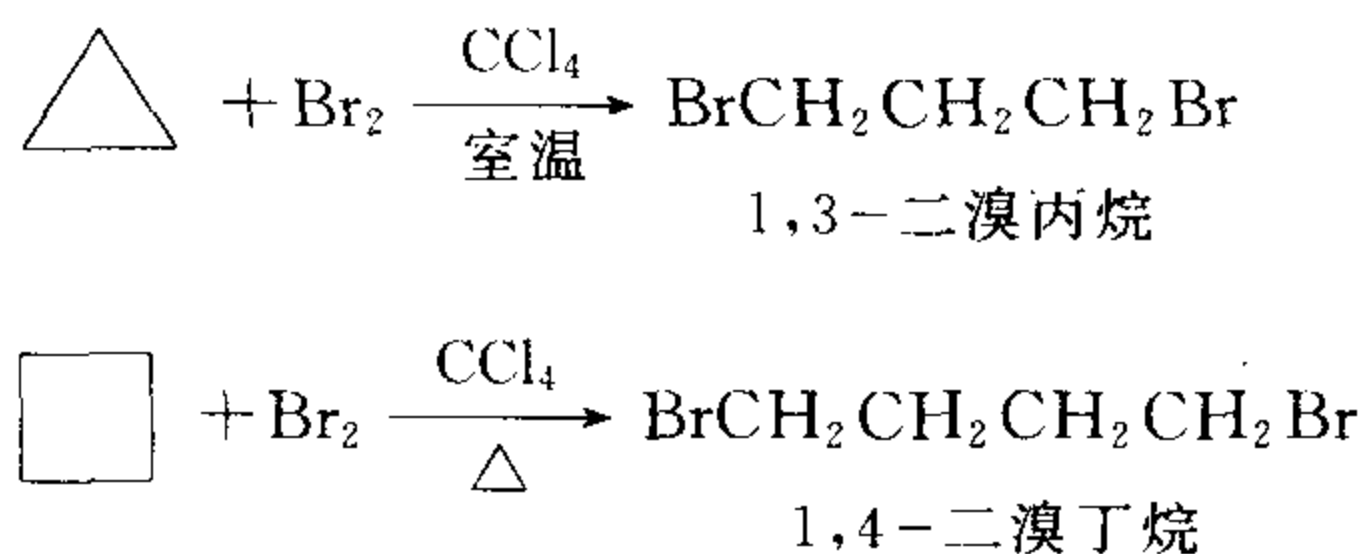
环丙烷和环丁烷由于 C—C 间电子云重叠程度较差,稳定性不如开链烃,与烯烃性质相似,易发生加成反应而开环。环戊烷及其以上的大环结构稳定,与烷烃的性质相似,易发生取代反应。所有的环烷烃都不易被氧化,即使是高锰酸钾等强氧化剂也不与之反应,从而可将环丙烷和环丁烷与烯烃区别开来。

1. 开环反应

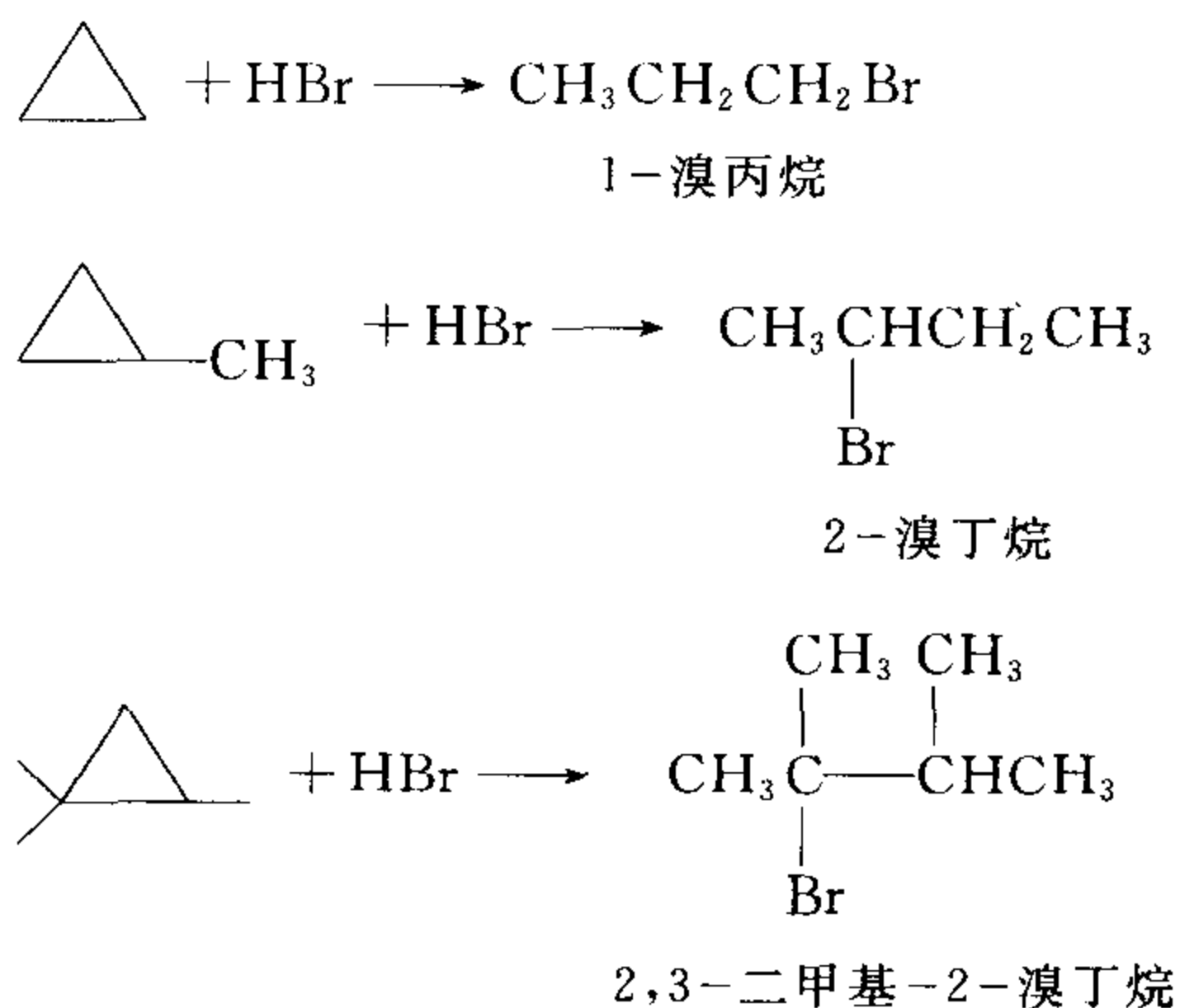
(1) 加氢 环丙烷和环丁烷在有催化剂存在的条件下加氢开环,生成相应的开链烃,而环戊烷等较大的环烷烃不易加氢。



(2) 加卤素 环丙烷在 CCl_4 溶液中, 常温下就可以与卤素发生加成开环, 而环丁烷需要加热才能反应, 环戊烷则不反应。



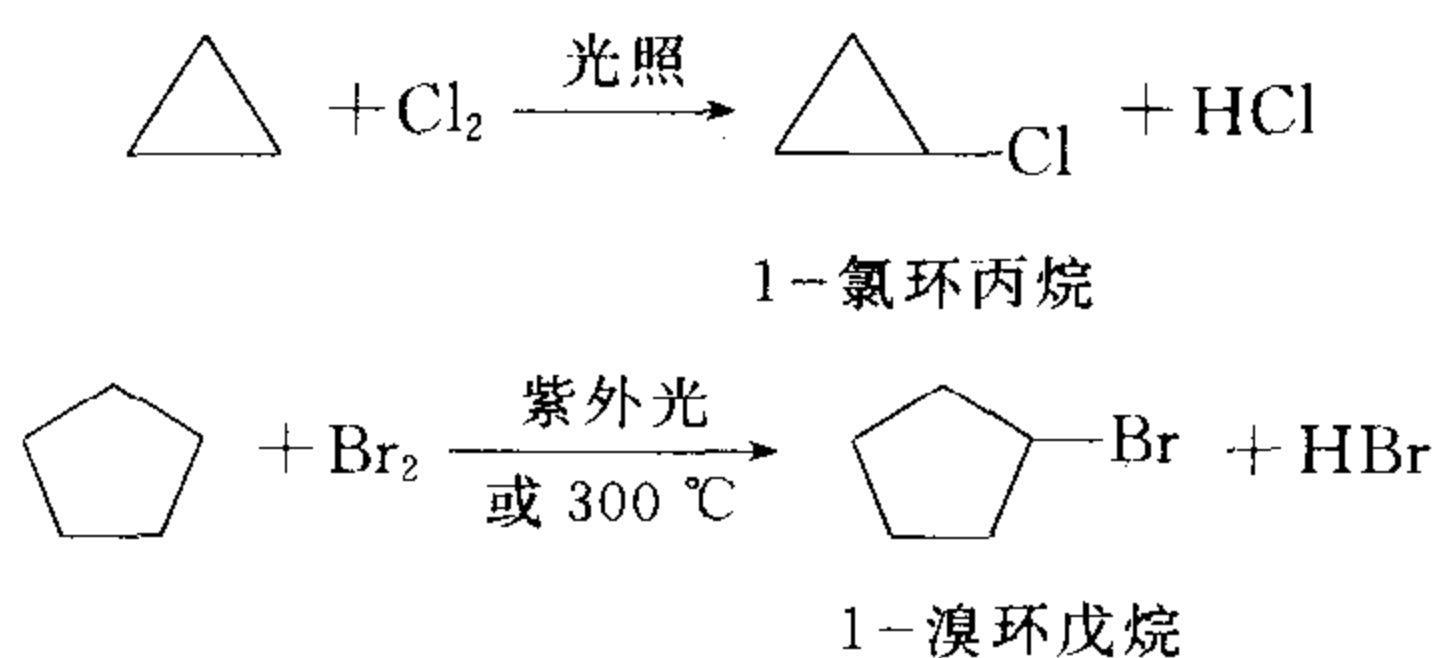
(3) 加卤化氢 环丙烷常温下也易与卤化氢加成, 得到卤丙烷, 而环丁烷常温下不发生此反应。而且烷基取代的环丙烷衍生物与卤化氢加成, 遵守马氏规则。例如:



从以上开环反应可以看出, 环的反应性: 三元环 > 四元环 > 五元环。

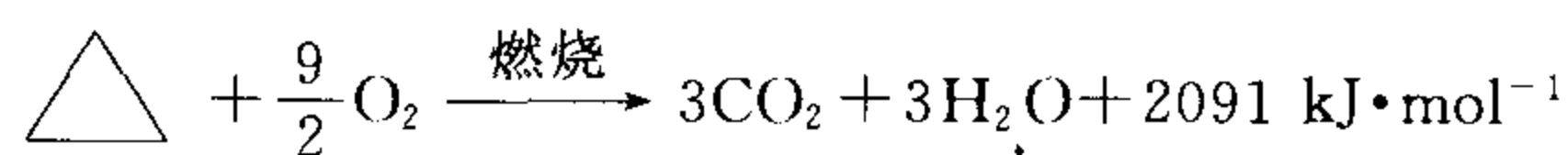
2. 取代反应

环烷烃在光照或高温条件下可发生游离基取代反应:



3. 燃烧反应

常温下, 环烷烃不易被高锰酸钾、臭氧等强氧化剂氧化, 但易燃烧。燃烧时多数环烷烃每个亚甲基单元($-\text{CH}_2-$)的平均燃烧热比正烷烃每个亚甲基单元的平均燃烧热($659 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)高, 这表明环烷烃比烷烃具有较高的分子热力学能。一些环烷烃的燃烧热如表 4-2 所示。



从表 4-2 可以看出, 随着环的增大, 每个亚甲基单元的平均燃烧热逐渐降低, 至环己烷后趋于恒定。这就说明环越小, 能量越高, 环越不稳定, 与其在化学性质上的表现相一致。

表 4-2 一些环烷烃的燃烧热

名称	成环碳数	分子燃烧热 /(kJ·mol ⁻¹)	亚甲基单元 的平均燃烧热 /(kJ·mol ⁻¹)	名称	成环碳数	分子燃烧热 /(kJ·mol ⁻¹)	亚甲基单元 的平均燃烧热 /(kJ·mol ⁻¹)
环丙烷	3	2091	697	环辛烷	8	5310	664
环丁烷	4	2744	686	环壬烷	9	5981	665
环戊烷	5	3320	664	环癸烷	10	6636	664
环己烷	6	3951	659	环十五烷	15	9885	660
环庚烷	7	4637	662	开链烷烃			659

四、环烷烃的分子结构

环烷烃碳原子与烷烃一样也是以 sp^3 杂化轨道参与成键的。但由于成环使小环碳原子的 sp^3 杂化轨道间不能最大程度地交盖,键角也与 109.5° 有偏差。如环丙烷,三个碳原子位于同一平面,内角应为 60° ,比正常的 sp^3 杂化轨道的键角小 49.5° 。但实际上环丙烷不可能以这样小的角度形成 C—C σ 键。在成键时,两个成键碳原子的 sp^3 杂化轨道在面内会产生角张力,这种张力称为拜尔(Baeyer)张力[偏离正常的键角(109.5°)所导致的一种力图使其恢复正常状态的力]。向外的角张力和向内的电子对成键的键合力相抗衡,形成一个弯曲键,键角为 105° ,且 C—C 键电子云重叠面积小了(图 4-1)。又由于环丙烷的平面结构使相邻碳原子的 C—H 键构象都处于重叠式,存在着 C—H 键的扭转张力,所以环丙烷不稳定,易发生开环反应。

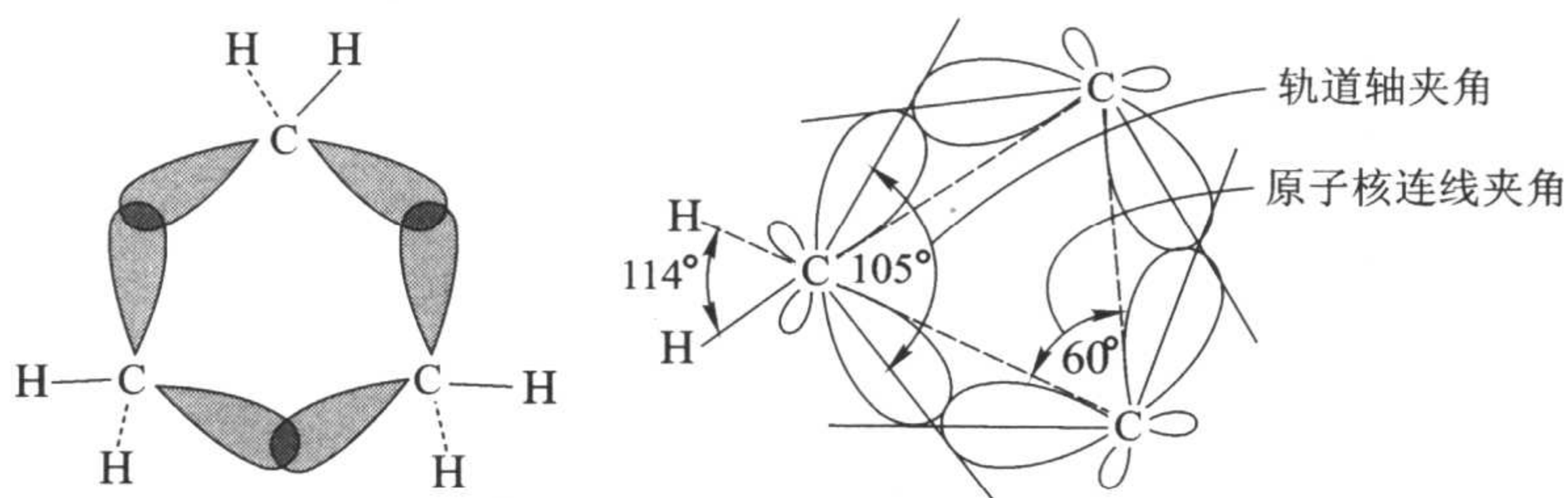


图 4-1 环丙烷形成弯曲键的电子云重叠

从环丁烷开始,成环的碳原子均不在同一平面上。环丁烷的构象如蝴蝶,称为蝶型构象(图 4-2)。环丁烷的 C—C 键间也是弯曲键,存在角张力。但比环丙烷的小。蝶型构象的 C—H 键不在同一平面上,扭转张力减小。因此环丁烷较环丙烷稳定,开环反应要比环丙烷困难。

环戊烷存在两种不同的构象——信封型和扭曲型(图 4-3),C—C 键的键角为 108° ,接近 109.5° ,所以张力很小,分子稳定不易开环,因而不易发生加成反应却易发生取代反应。

环己烷及六元环以上的环烷烃的键角都为 109.5° ,没有角张力,分子稳定,不开环,与开链烷烃性质类似。但六元环以上的环烷烃,由于环内氢原子间比较拥挤而存在扭转张力,稳定性不如环己烷。因此自然界存在最广泛的脂环化合物是环己烷及其衍生物。

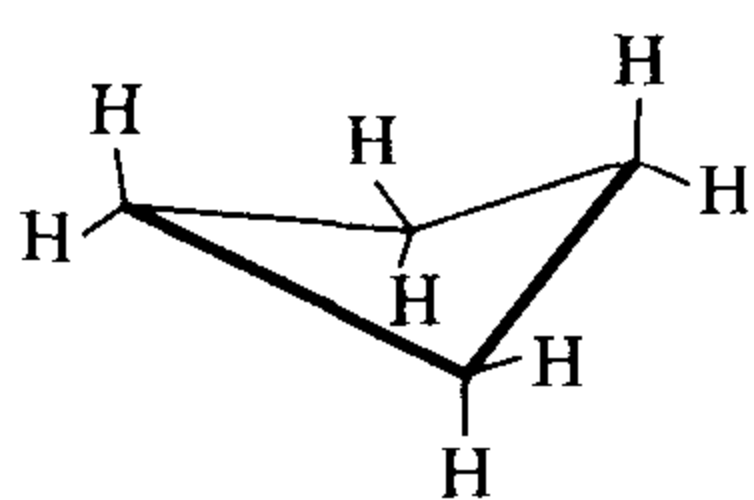
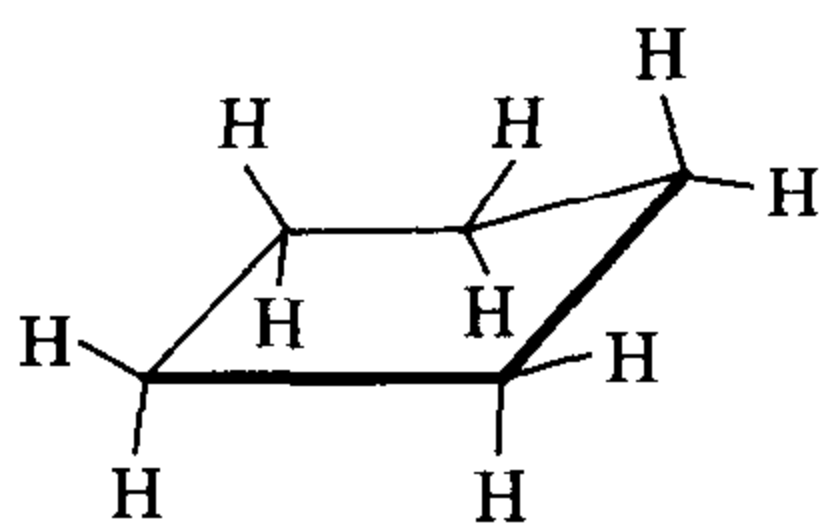
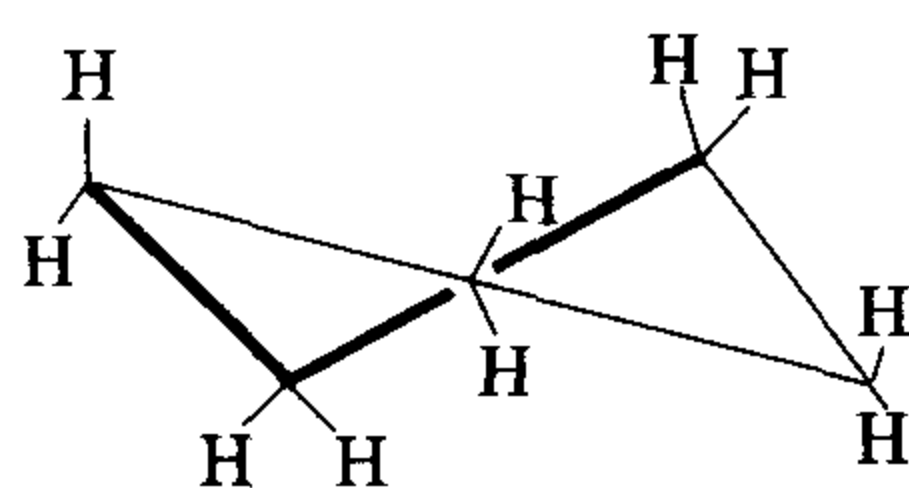


图 4-2 环丁烷构象



信封型

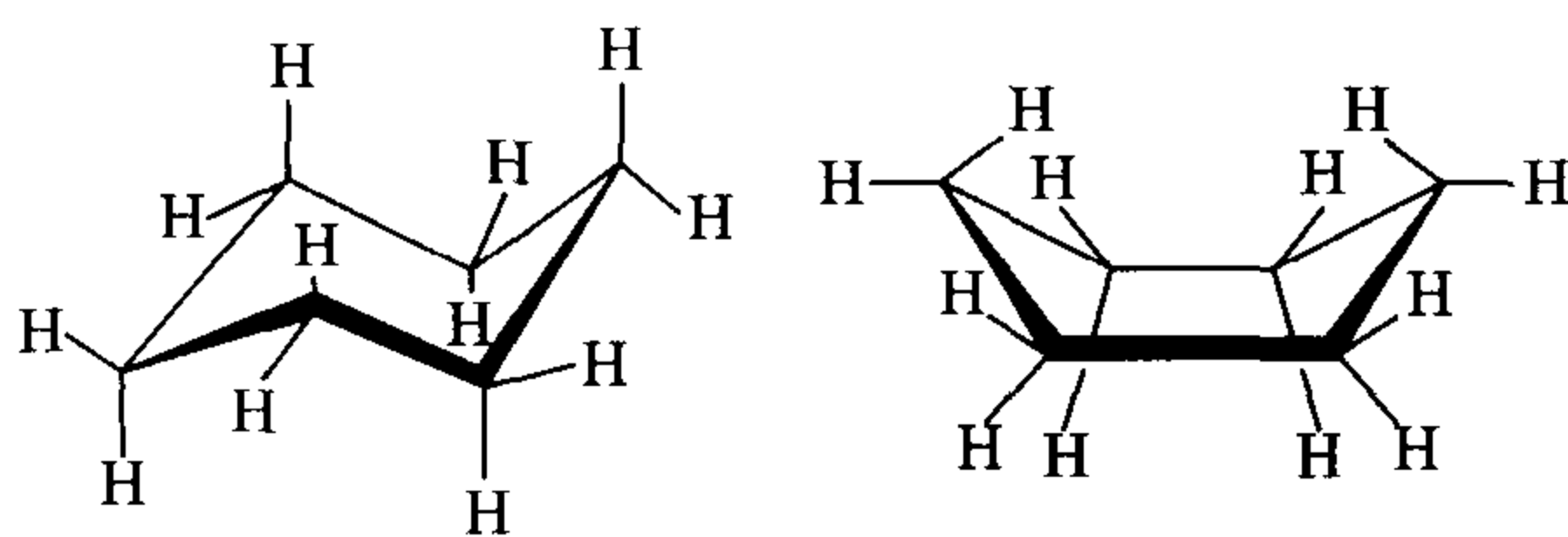


扭曲型

图 4-3 环戊烷构象

1. 环己烷的构象

环己烷有船型和椅型两种极限构象(图 4-4)。



椅型构象

船型构象

图 4-4 环己烷的椅型构象和船型构象

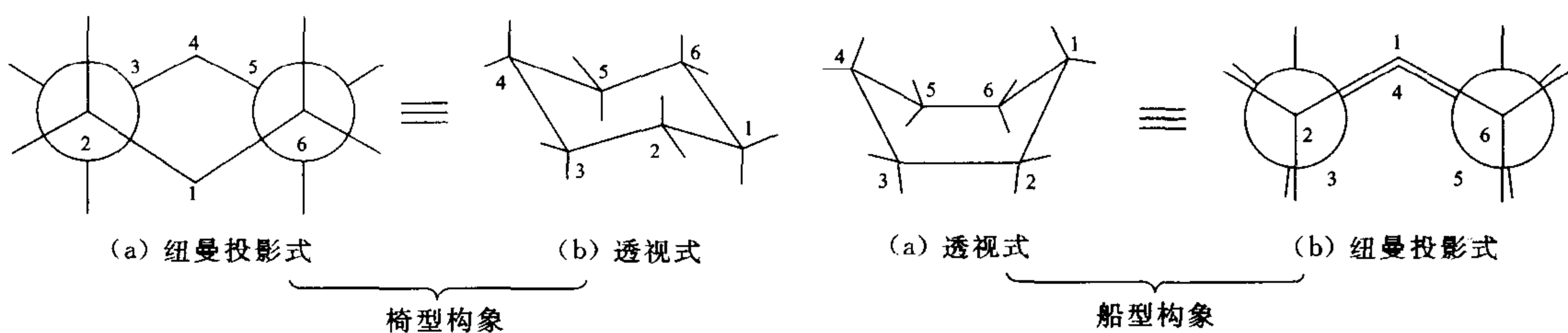


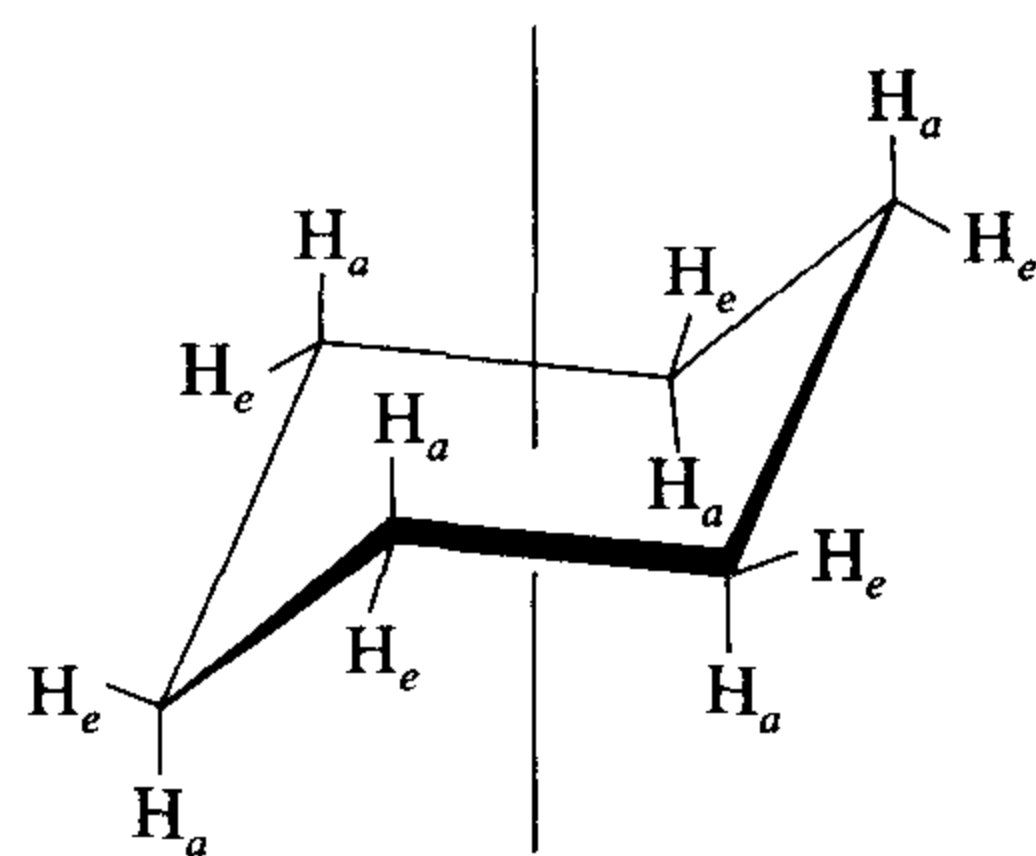
图 4-5 环己烷的船型构象和椅型构象

环己烷的椅型构象和船型构象之间可以相互转变,通常环己烷就处于两种极限构象相互转变的动态平衡体系中。近代的电子衍射法以及红外光谱等物理方法测试证明,环己烷在常温下基本是以椅型构象存在,同时,气相环己烷热容测量已证明了环己烷分子在高温时大部分是以船型构象存在的。船型构象不如椅型构象稳定,从纽曼投影式可以看出,椅型构象中各键处于交叉式,而船型构象中各键处于重叠式(图 4-5),所以船型构象不如椅型构象稳定。

据计算,椅型构象的能量比船型构象约低 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此常温下,环己烷多以椅型构象存在。下面重点讨论椅型构象。

在椅型构象中,环己烷六个碳原子中的 C_1, C_3, C_5 和 C_2, C_4, C_6 分别处于两个互相平行的平面上。环己烷的十二个 $C-H$ 键中,与分子对称轴平行的六个键称直立键或 a 键。其中三个朝上,三个朝下,交替排列。另外六个键与分子平面成 19° 角,称平伏键或 e 键(图 4-6),也是三个向上斜伸,三个向下斜伸。

椅型环己烷也有两种构象。两种椅型构象可以通过分子的热



分子对称轴

图 4-6 环己烷椅型构象中的 a 键与 e 键

运动发生环的翻转振动互变,这种互变叫做转环作用。构象转变时,原来的 α 键都转变为 e 键,原来的 e 键都变成 α 键(图 4-7)。

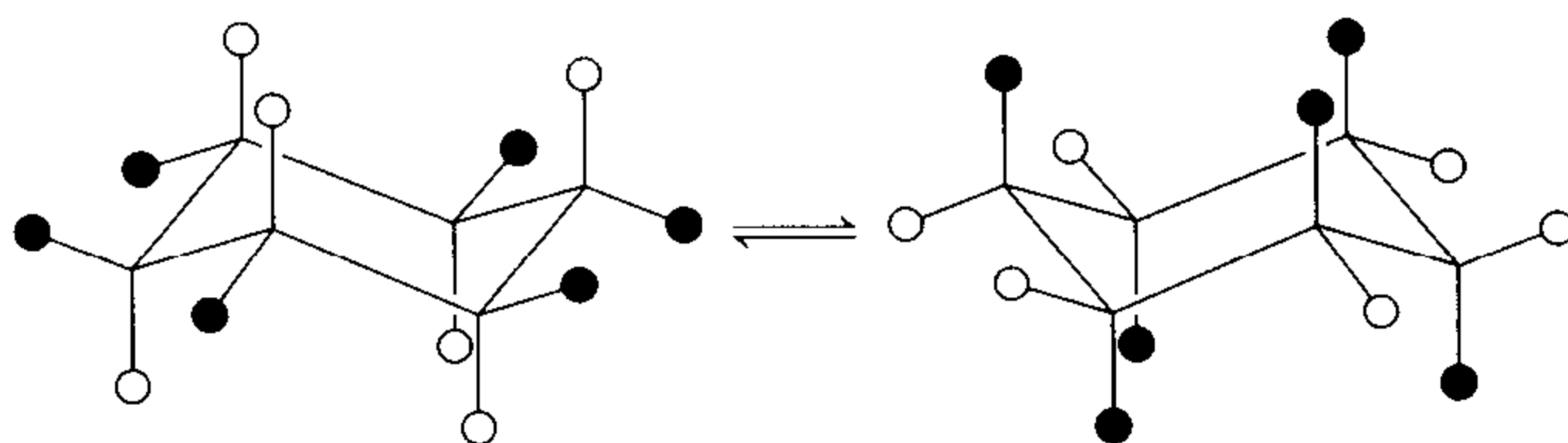


图 4-7 环己烷两种椅型构象间的相互转变

2. 取代环己烷的构象

当环己烷的氢原子被其他基团取代后,就形成一元、二元等取代物。环己烷的一元取代物有两种椅型构象(图 4-8)。

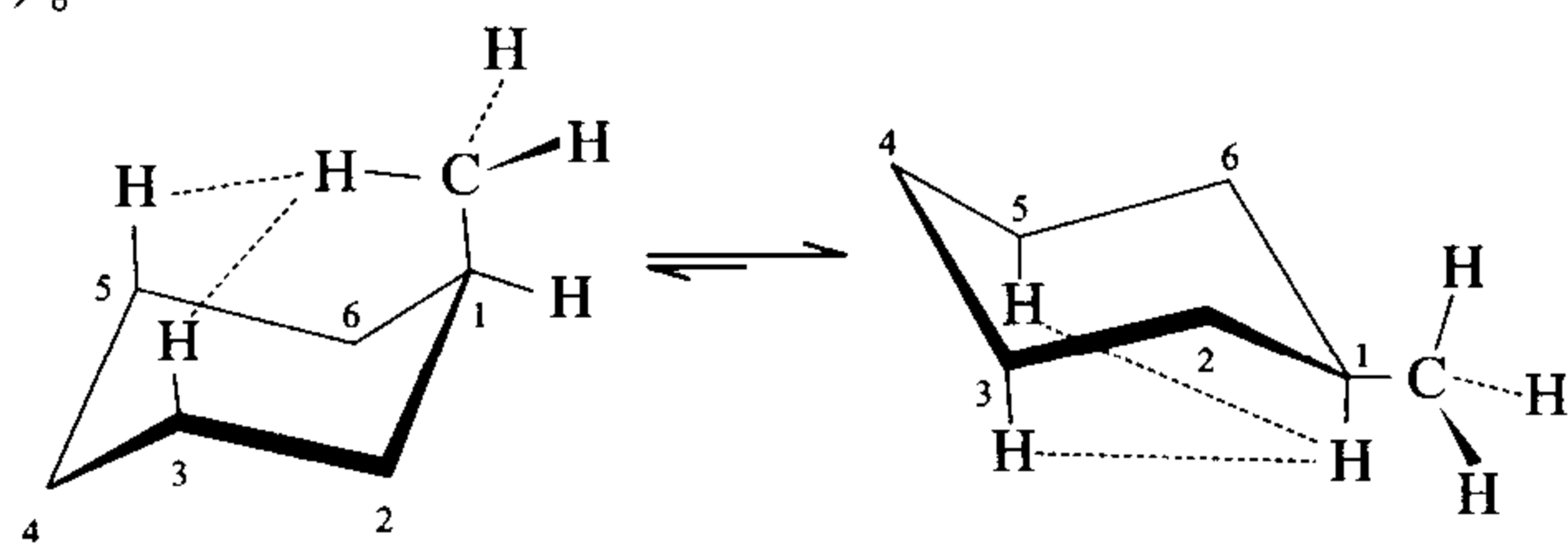


图 4-8 甲基环己烷的两种椅型构象

从图 4-8 中可以看到,甲基处于 α 键时,与 3,5-碳原子上的氢原子在同一平面上,距离较近,基团排斥力大,热力学能高,不稳定。甲基处于 e 键时,与 3,5-碳原子上的氢原子不在同一平面上,斥力小,热力学能低,稳定。环己烷的一元取代物是两种椅型构象的平衡混合物,常温下可以互变,其中以 e 取代物占优势,称为优势构象。环己烷一元取代物的取代基越大, e 取代物所占比例越大。例如,甲基环己烷, e 取代物约占 95%;叔丁基环己烷, e 取代物约占 99.9%。

环己烷的二元取代物根据取代基在环上位置不同分为 1,2,1,3 和 1,4 取代物。取代基可在 α 键上,也可在 e 键上,又分为 ee 型, ae 型和 aa 型三种构象。其中 ee 型为优势构象(图 4-9)。

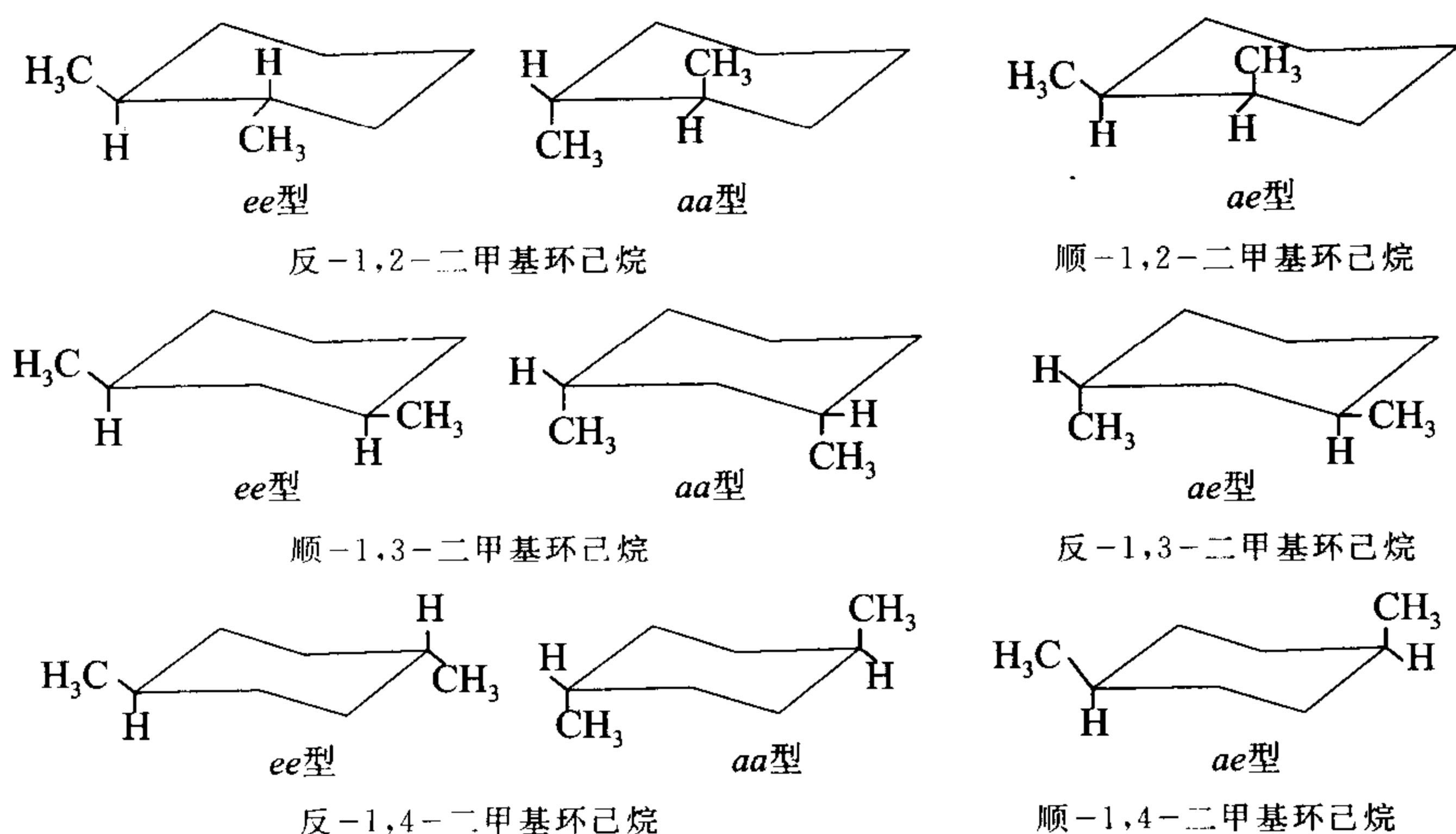


图 4-9 环己烷二取代物的构象及顺反异构

在环己烷的多元取代物中,以 e 键取代多的构象最稳定。当环上有不同取代基时,大的取代基在 e 键上的构象最稳定。

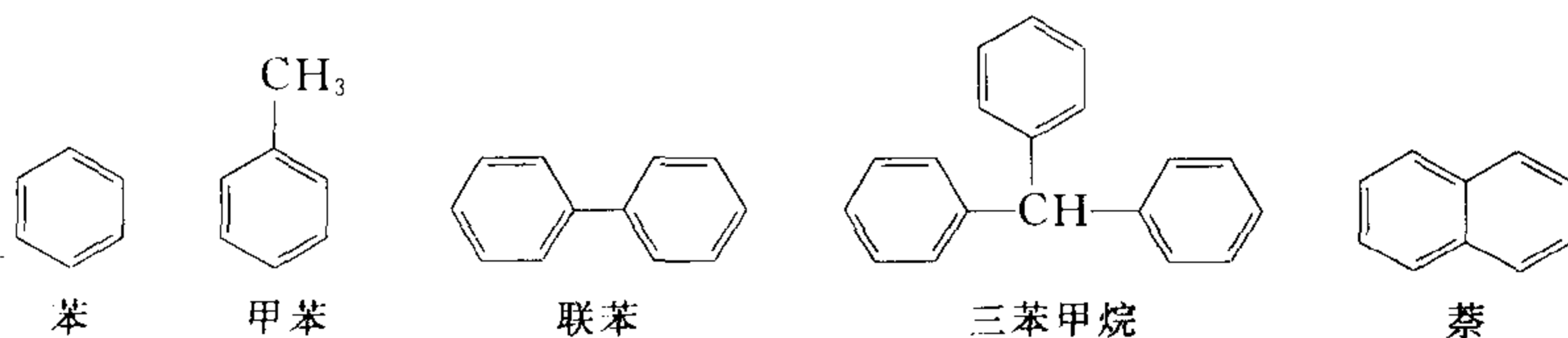
第二节 芳香烃

芳香烃是重要的工业原料,主要来源于煤焦油和石油,从石油中得到的烷烃和环烷烃可催化脱氢转化成苯和烷基苯。

最初人们从植物中获取了一些具有芳香气味的物质,称它为芳香化合物。芳香气味是由苯环和其他官能团结合而产生的。当时,“芳香”指的就是含有苯环的化合物。但后来发现许多含有苯环的化合物不但没有香味,还有难闻的气味。不过芳香烃这一名称仍被沿用下来了。芳香烃(aromatic hydrocarbon)主要指苯及其衍生物。芳香烃的特性即芳香性(aromaticity),是由苯环的特殊结构所决定的。芳香烃除了含有苯环的化合物外,还发现少数烃类虽无苯环,但有类似苯环的结构,且具有芳香性,称为非苯芳烃。

一、芳香烃的分类

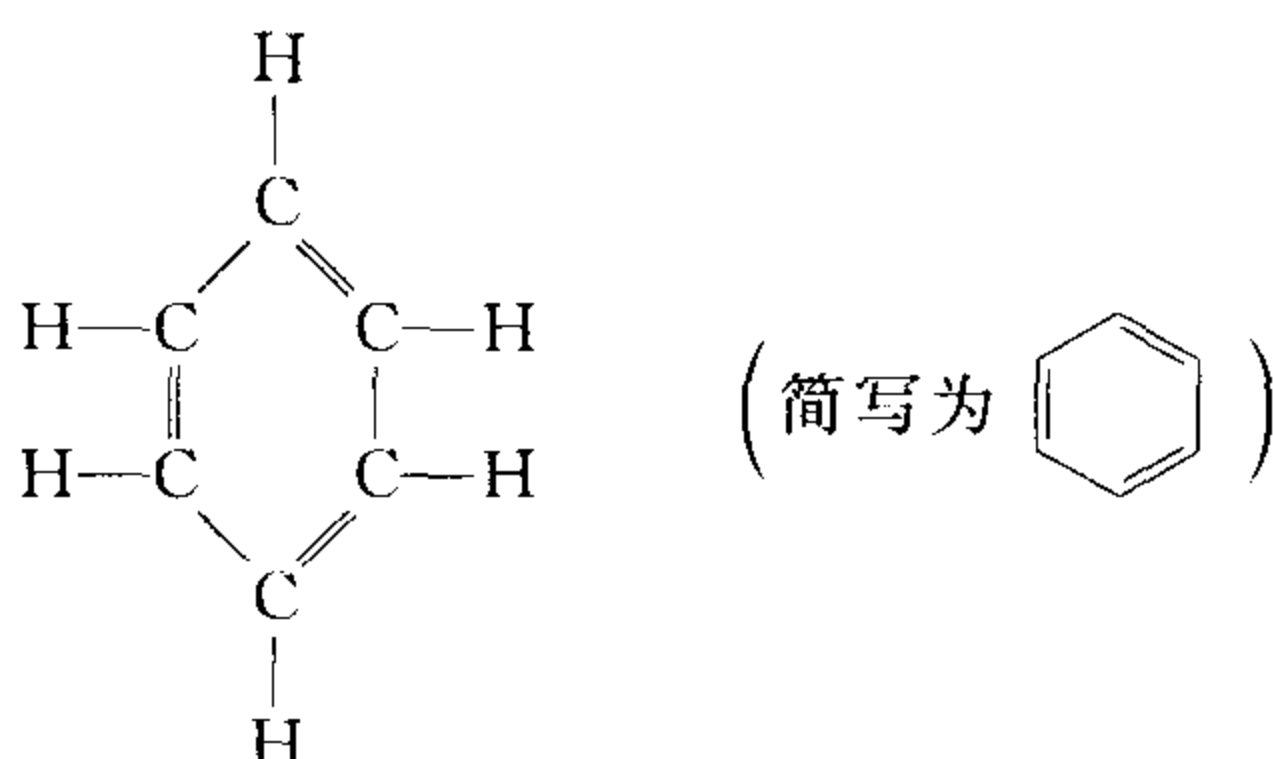
芳香烃简称芳烃。苯系芳烃可分为单环芳烃和多环芳烃。多环芳烃又分为联苯、多苯代脂肪烃和稠环芳烃。例如:



二、单环芳烃

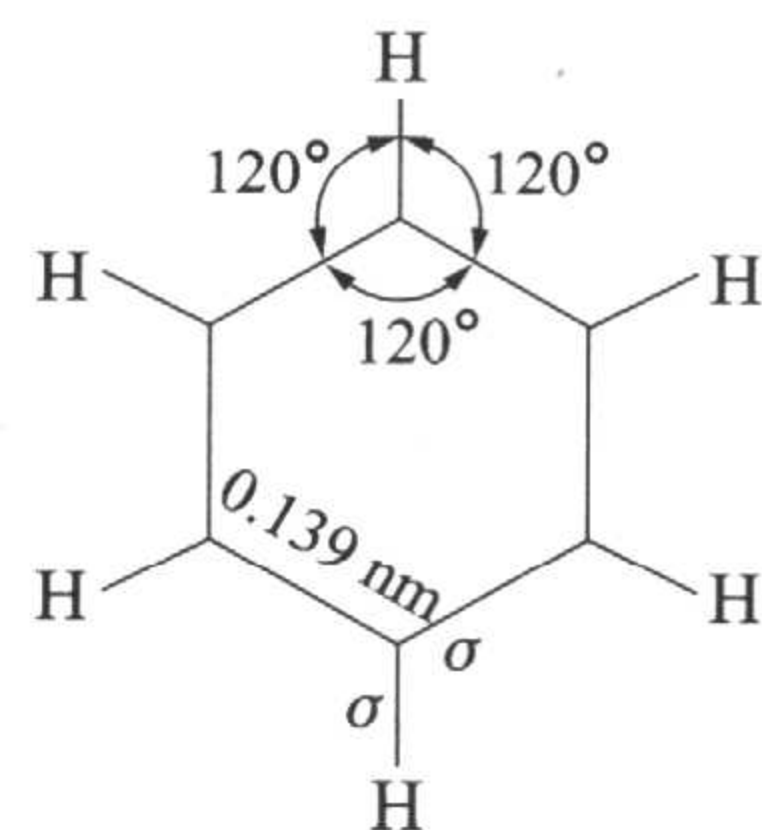
1. 苯的结构

苯的分子式为 C_6H_6 , 与乙炔相似, 苯应具有高度的不饱和性。1865 年德国化学家凯库勒 (Kekulé) 提出了苯环的构造式为

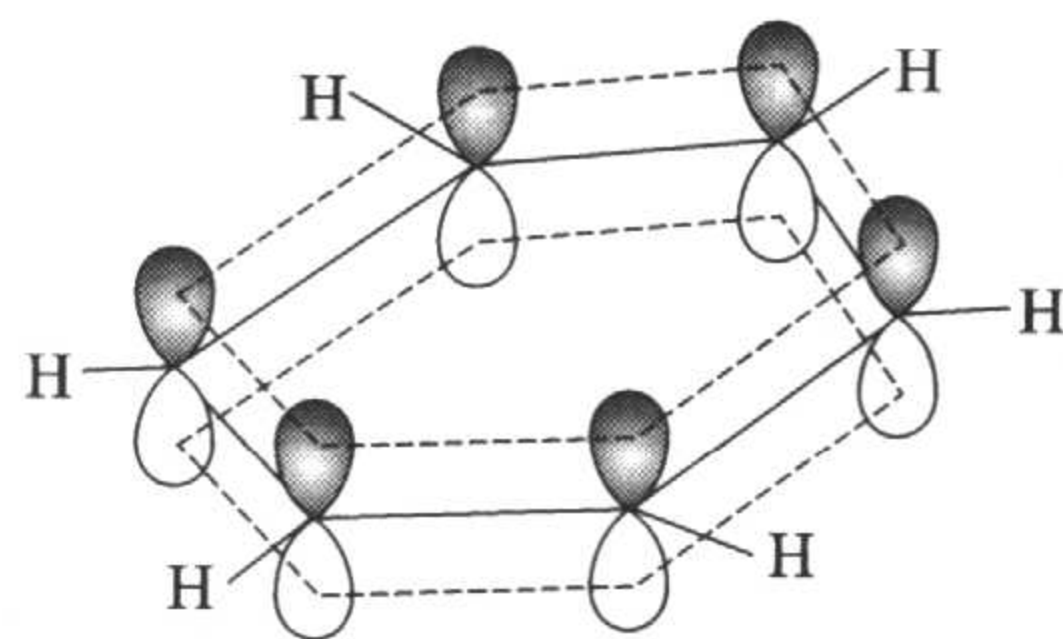


即苯为 1,3,5-环己三烯,应易于发生加成反应。但实验证明:在一般条件下,苯并不能使溴水和高锰酸钾溶液褪色,即不易发生加成和氧化反应。但在催化剂的作用下,苯容易发生取代反应。例如,用三溴化铁作催化剂,溴与苯反应生成溴苯和溴化氢。而且苯的一元取代物和邻位二元取代物只有一种,这就说明凯库勒式不能准确地反映出苯的真实结构。近代物理方法证明:苯分子中六个碳原子和六个氢原子均处于同一平面上,碳原子相互连接成一个正六边形。所有键角都等于 120° , C—H 键长都是 0.110 nm , C—C 键长都是 0.139 nm (在一般的链烃的分子中, C—C 键长为 0.154 nm , C=C 键长为 0.134 nm)。这说明苯分子中不是单键和双键的交替,而是处于单键和双键之间的六个相同的碳碳键。

杂化理论认为,苯分子中每个碳原子都是以 sp^2 杂化轨道参与成键的(一个 C—H 和两个 C—C σ 键),这三个 σ 键之间互成 120° 的键角,并且六个碳原子、六个氢原子都处于同一平面上[图 4-10(a)]。此外,每个碳原子还剩下一个 p 轨道与苯环所在的平面垂直,六个 p 轨道之间从侧面相互重叠,形成一个大 π 键[图 4-10(b)]。



(a) 苯分子中各原子间关系



(b) 苯分子中的 p 轨道

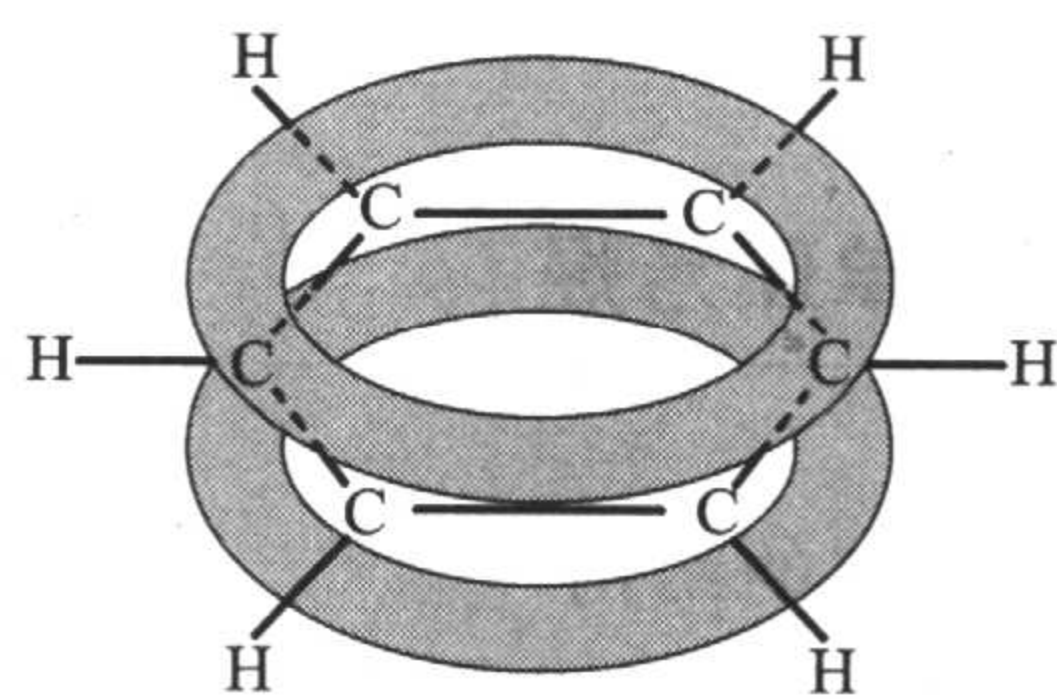
图 4-10 苯分子的结构

大 π 键的电子云平均分布于六个碳原子之间,且对称分布于六边形平面的上方和下方,分子成为一个闭合的共轭体系(图 4-11),分子能量大大降低。其氢化热只有 $208\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比环己烯氢化热($120\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)的三倍低 $152\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此,苯环具有高度的稳定性。

苯分子结构的表示方法除了采用凯库勒式外,还常采用六边形中加一个圆圈来表示。



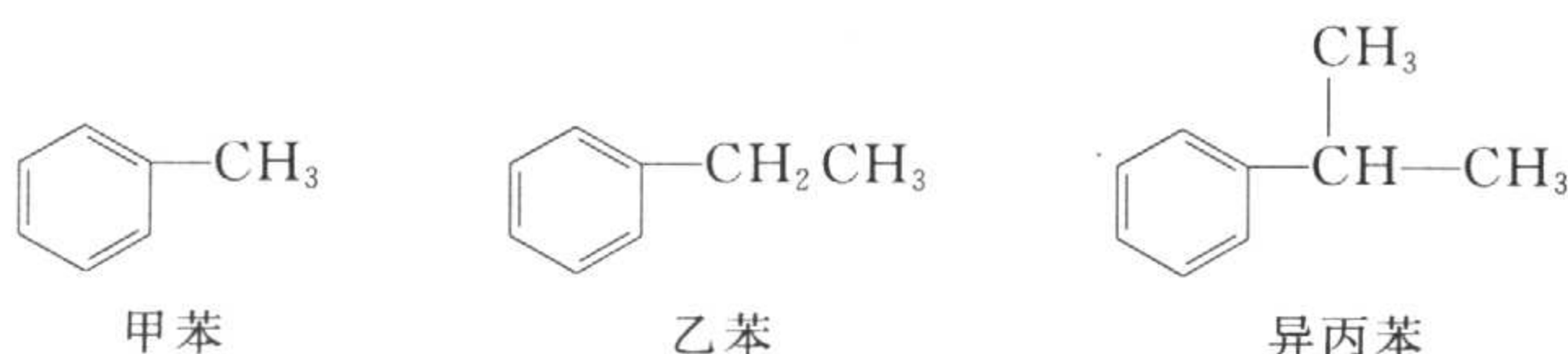
或

图 4-11 苯分子中大 π 键
电子云分布示意图

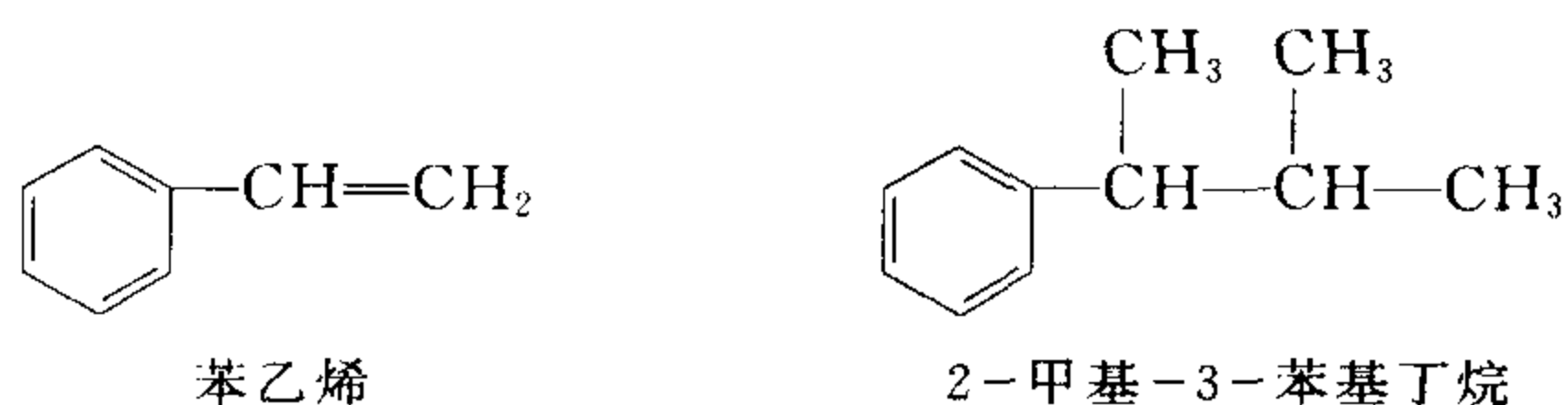
2. 单环芳烃的命名

单环芳烃按苯环上取代基的多少又分一元、二元和三元取代苯。

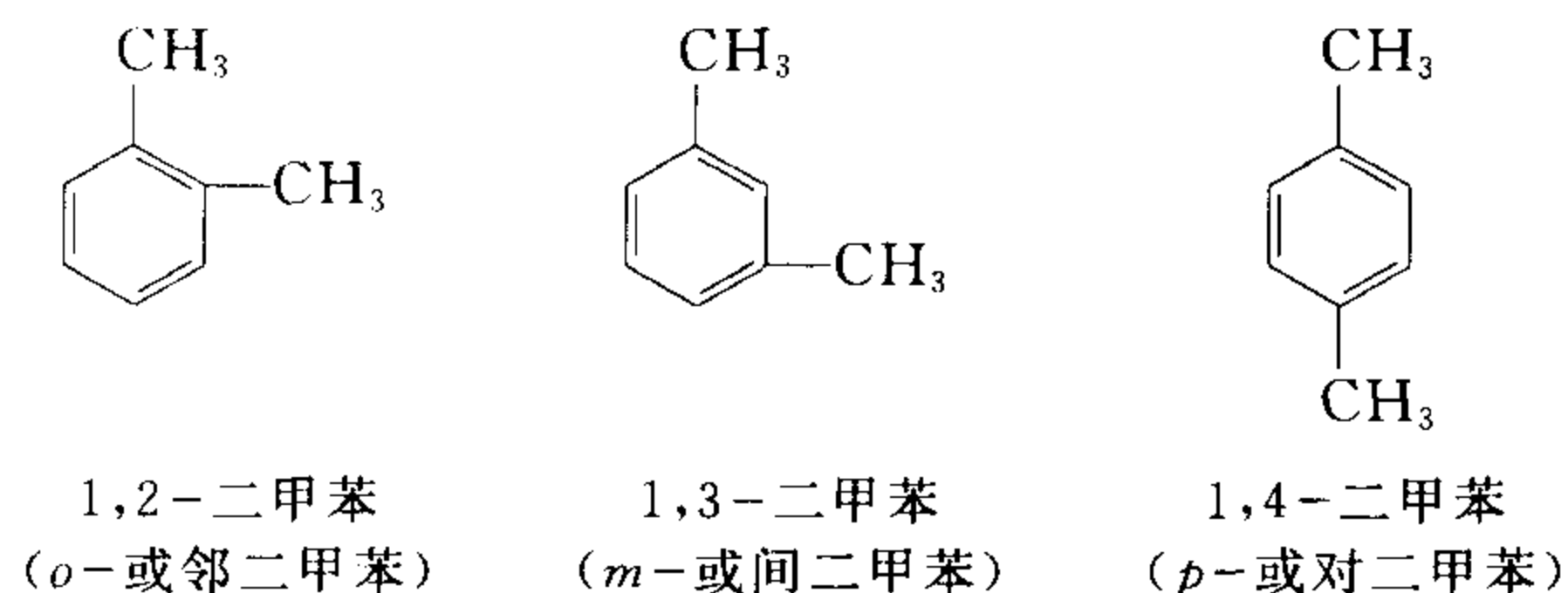
(1) 苯的一元取代物 取代基比较简单的以苯为母体。例如:



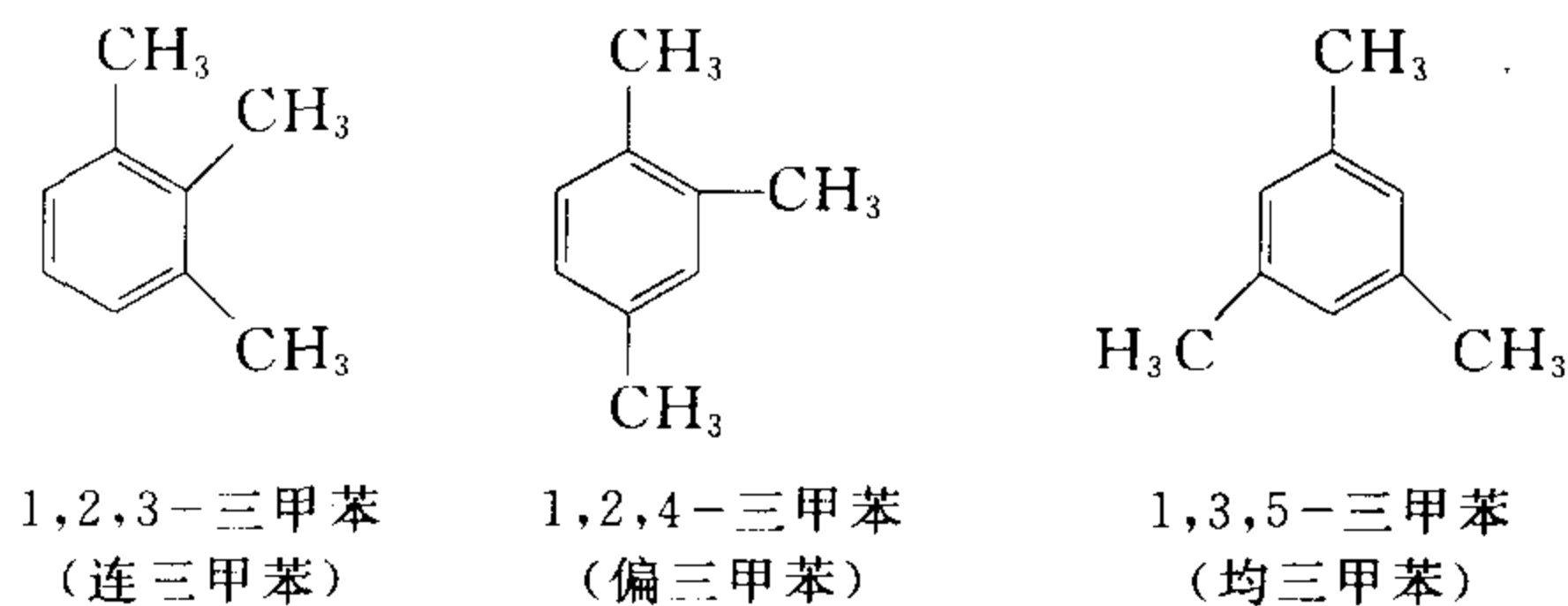
当苯环上连有一个不饱和烃基或者比较复杂基团时,把苯作为取代基来命名。



(2) 苯的二元取代物 由于取代位置不同,可产生三种异构体。



(3) 苯的三元取代物 三甲苯有三种异构体,例如:



若取代基不同,在苯环上编号,其规则与链烃相同。

3. 单环芳烃的物理性质

单环芳烃一般为无色有特殊气味的液体,易燃烧,并冒黑烟,密度比水小,不溶于水,易溶于石油醚、四氯化碳、乙醚和丙酮等有机溶剂。对位异构体的熔点比邻位和间位异构体的高,这可能是由于对位异构体分子对称,晶格能较大。高浓度的苯蒸气作用于中枢神经,能引起急性中毒;长期接触低浓度的苯蒸气,能损害造血器官。一些常见的单环芳烃的物理常数见表 4-3。

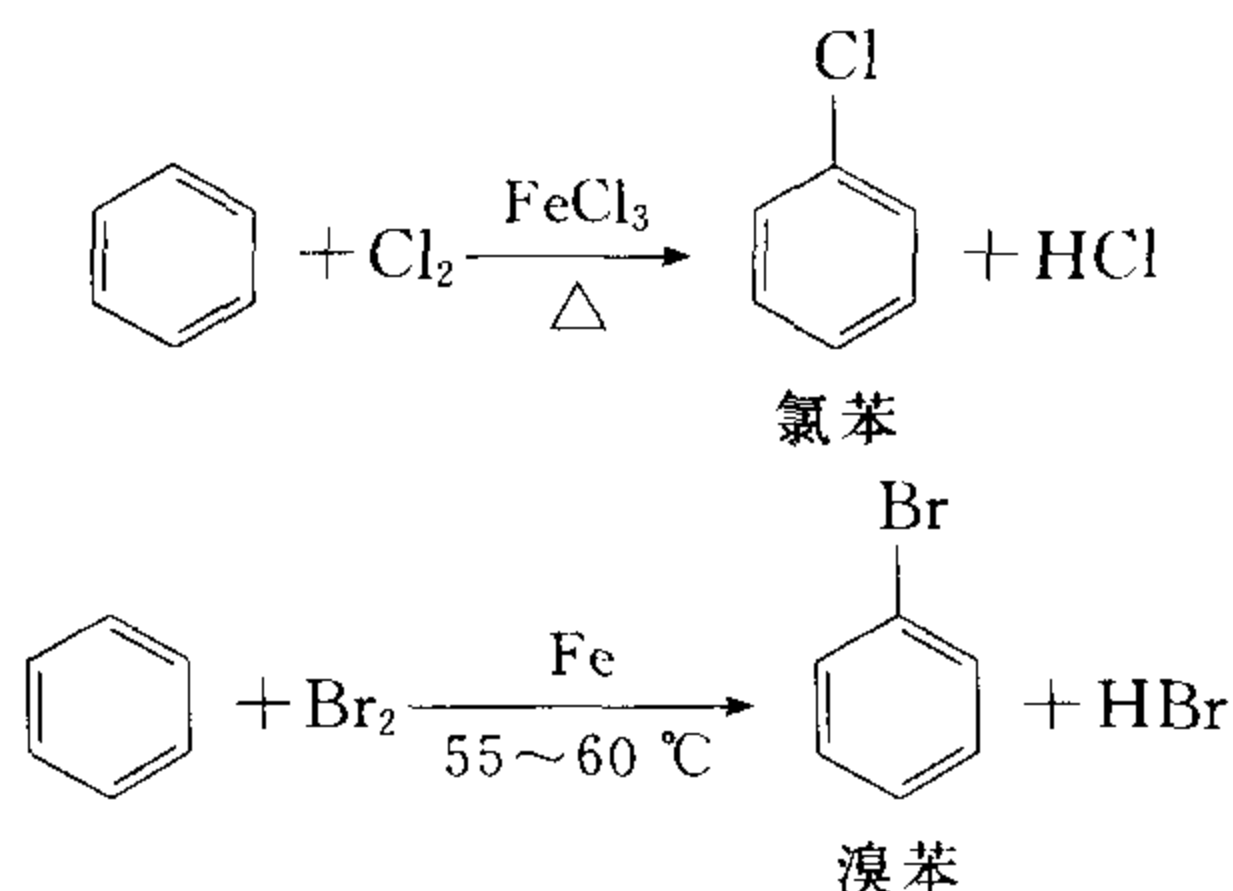
表 4-3 一些单环芳烃的物理常数

名称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})	折射率(n_D^{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	-31	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

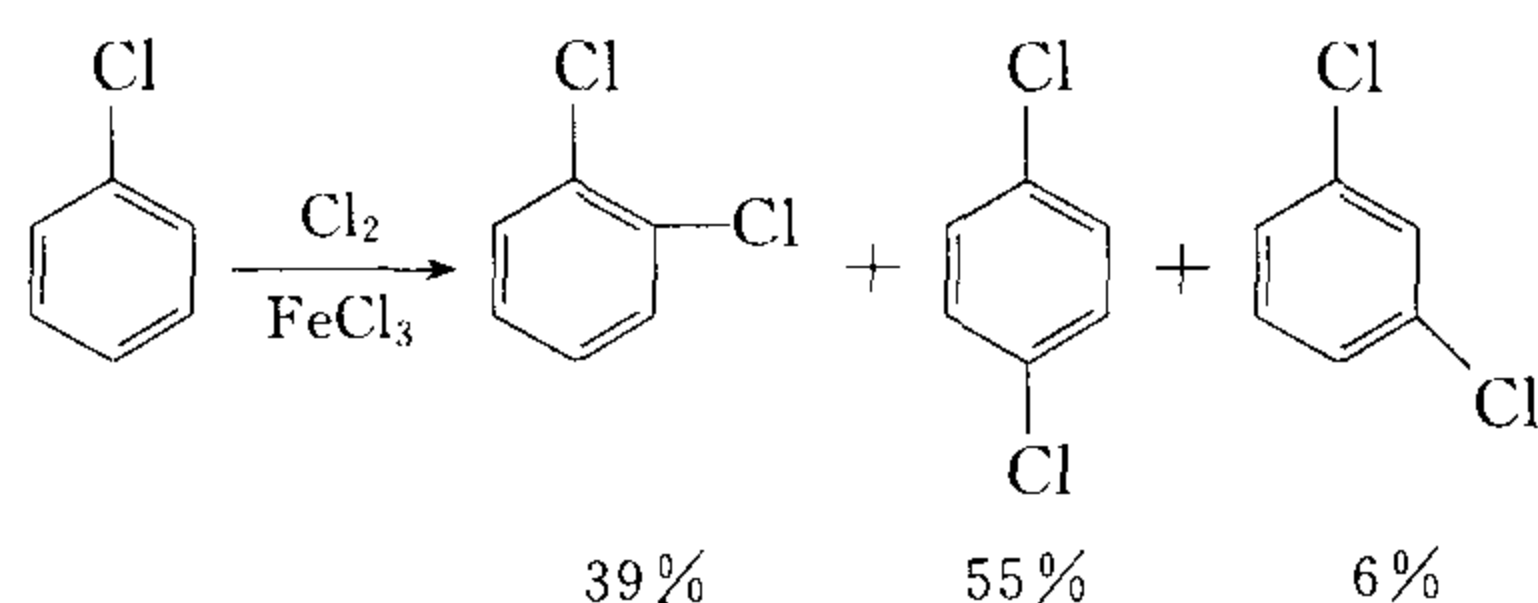
4. 单环芳烃的化学性质

(1) 苯环上的亲电取代反应(electrophilic substitution)

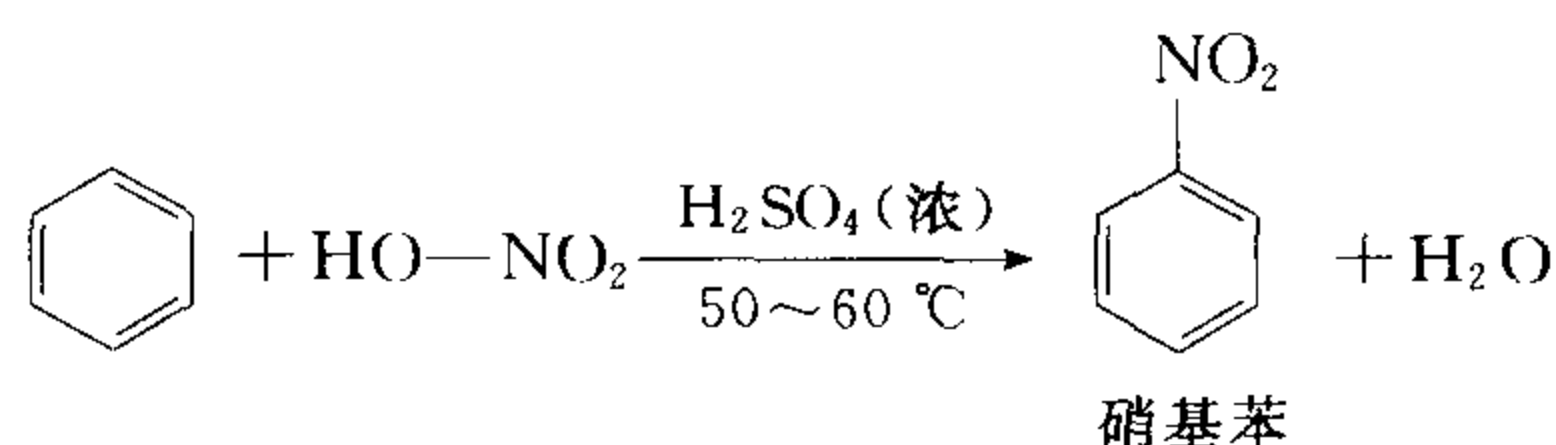
① 卤代(halogenation): 苯和卤素在催化剂 Fe , FeCl_3 或 FeBr_3 等存在下, 可发生取代反应。卤代一般只限于氯代和溴代, 反应活性氯大于溴。而且产物中还有少量的二卤代苯。



卤苯继续与卤素作用, 生成的二卤代苯中, 以邻位和对位取代物为主。

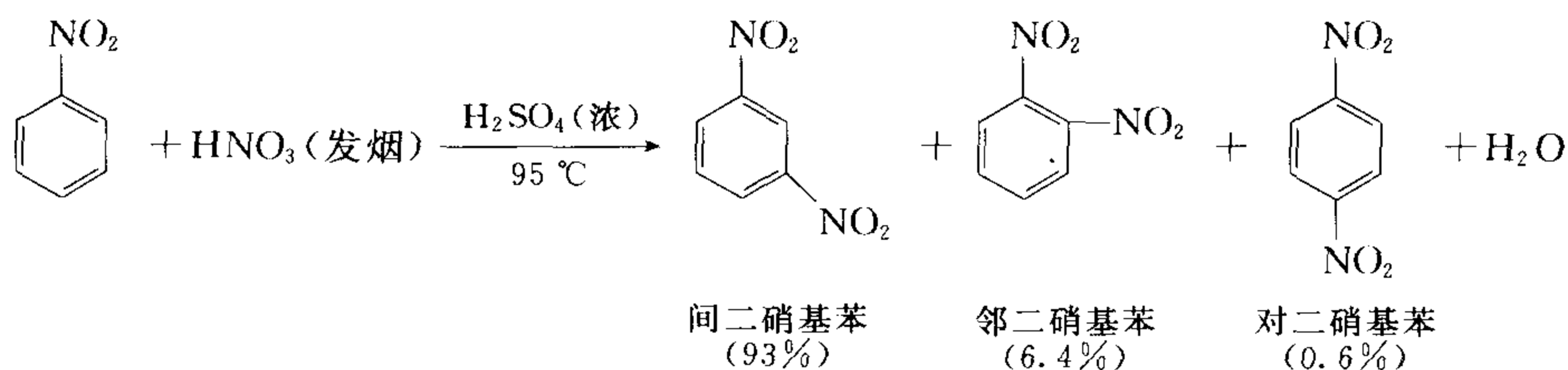


② 硝化(nitration): 苯与浓硝酸和浓硫酸(1:2)的混合液反应, 生成硝基苯。

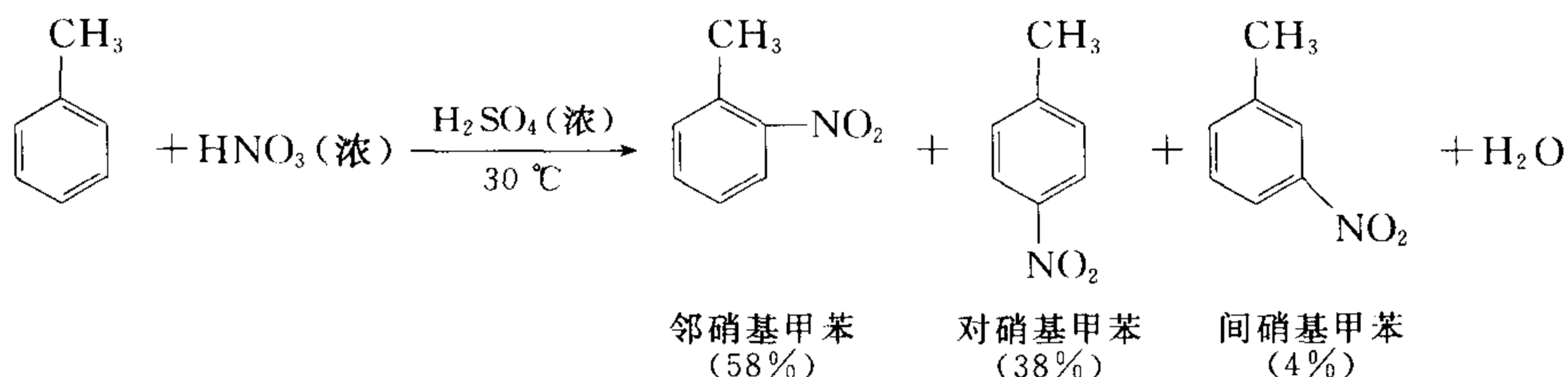


硝基苯为淡黄色液体, 密度比水大, 具有苦杏仁味, 其蒸气有毒。

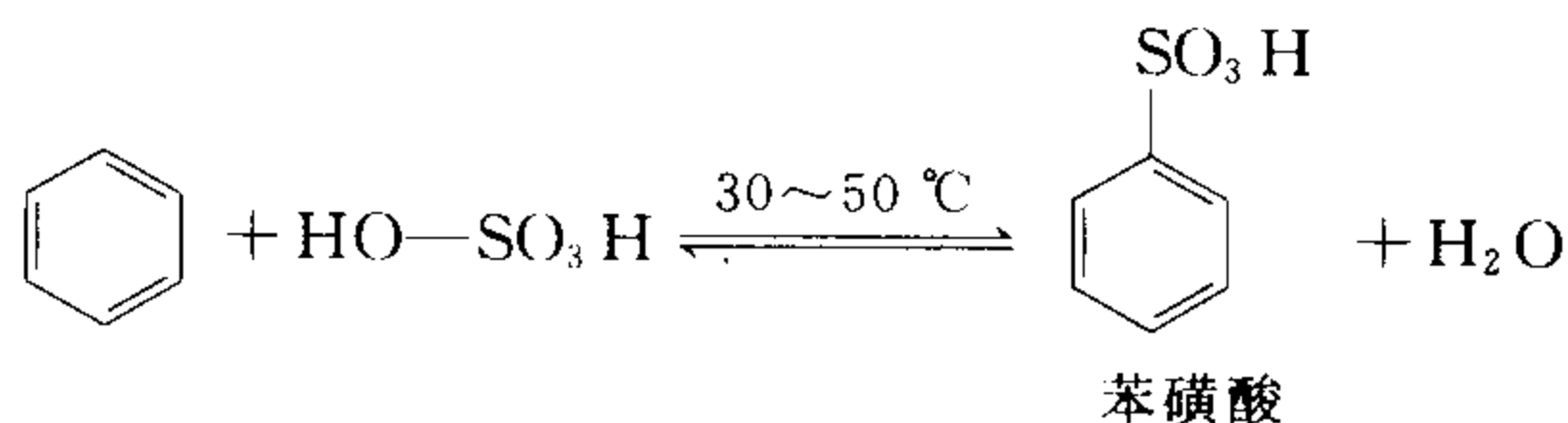
若苯环上已有一个硝基, 再欲引入第二个硝基时, 就不容易了。必须用发烟硝酸和浓硫酸混合液进行硝化, 产物主要为间二硝基苯。



若用甲苯进行硝化, 容易进行。产物主要为邻、对位异构体。

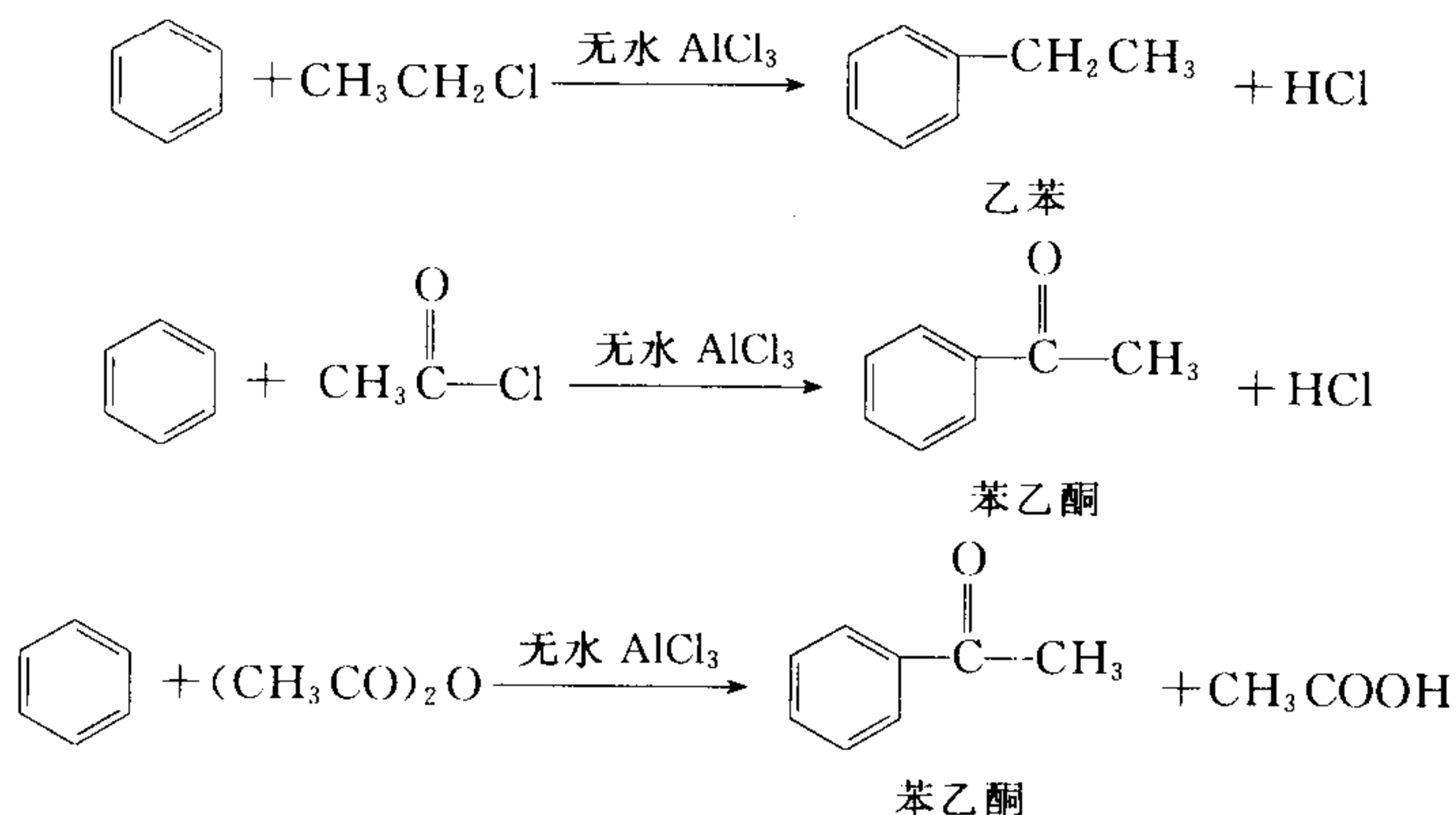


③ 磺化(sulfonation): 苯与浓硫酸或发烟硫酸共热时, 苯环上的氢原子可被磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)取代, 生成苯磺酸。磺化是可逆反应, 加酸可水解掉磺酸基, 在合成中, 可利用此反应进行定位。若再引入第二个磺酸基, 要比苯难, 而且主要进入原来磺酸基的间位。

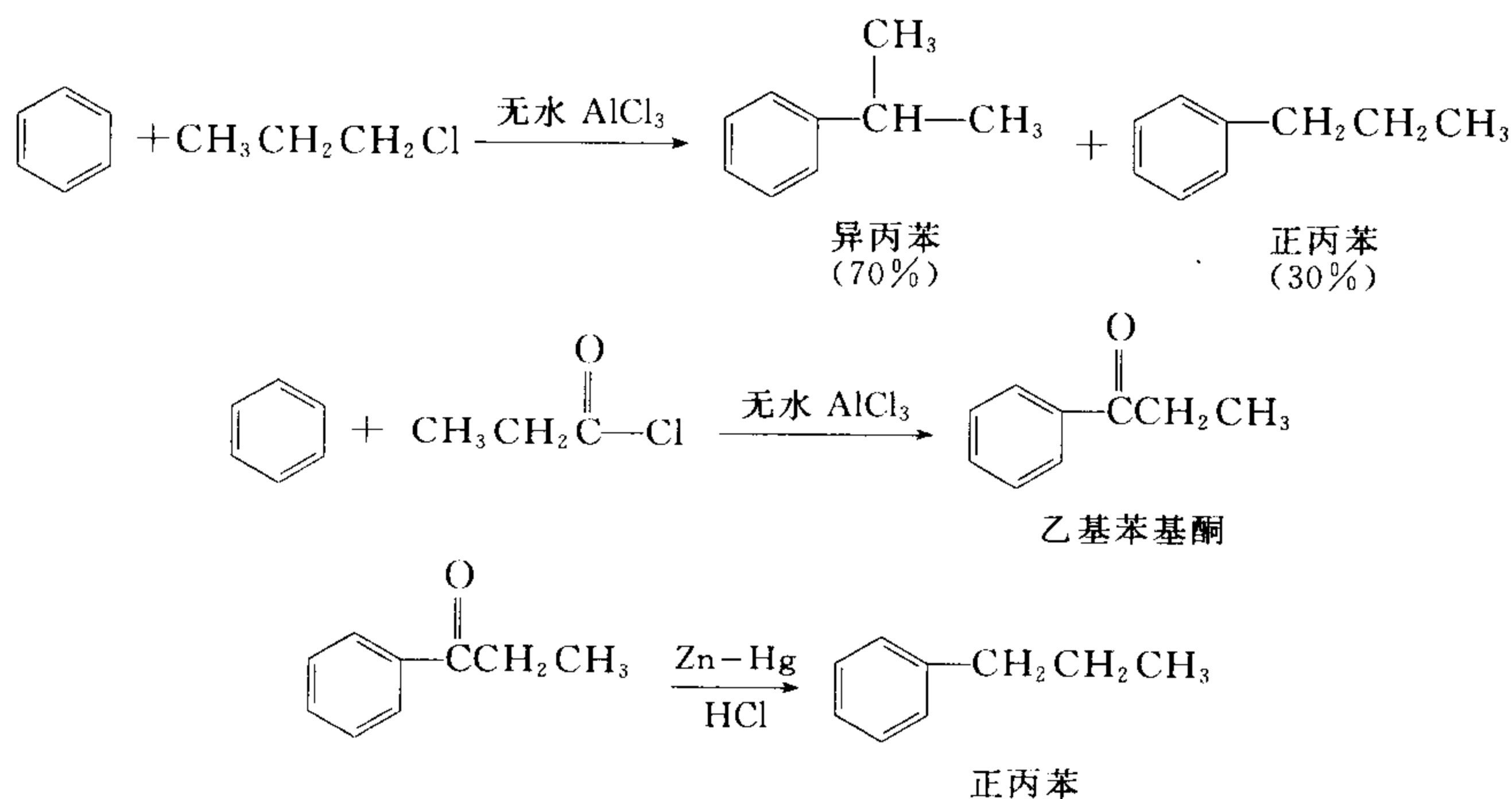


④ 傅-克(Friedel-Crafts)烷基化和酰基化(Friedel-Crafts alkylation and acylation): 苯和卤代烷(或酰卤、酸酐)在无水 AlCl_3 作催化剂的条件下反应, 生成烷基苯(或酮)。傅-克烷基化反应是可逆的, 而酰基化反应是不可逆的。

生成的烷基苯容易进一步烷基化, 而且第二个烷基主要进入原来烷基的邻位或对位。除卤代烷外, 烯烃或醇也可作为烷基化试剂向苯环导入烷基。但若苯环上已有硝基或酰基等吸电子基时, 不发生傅-克烷基化和酰基化反应。



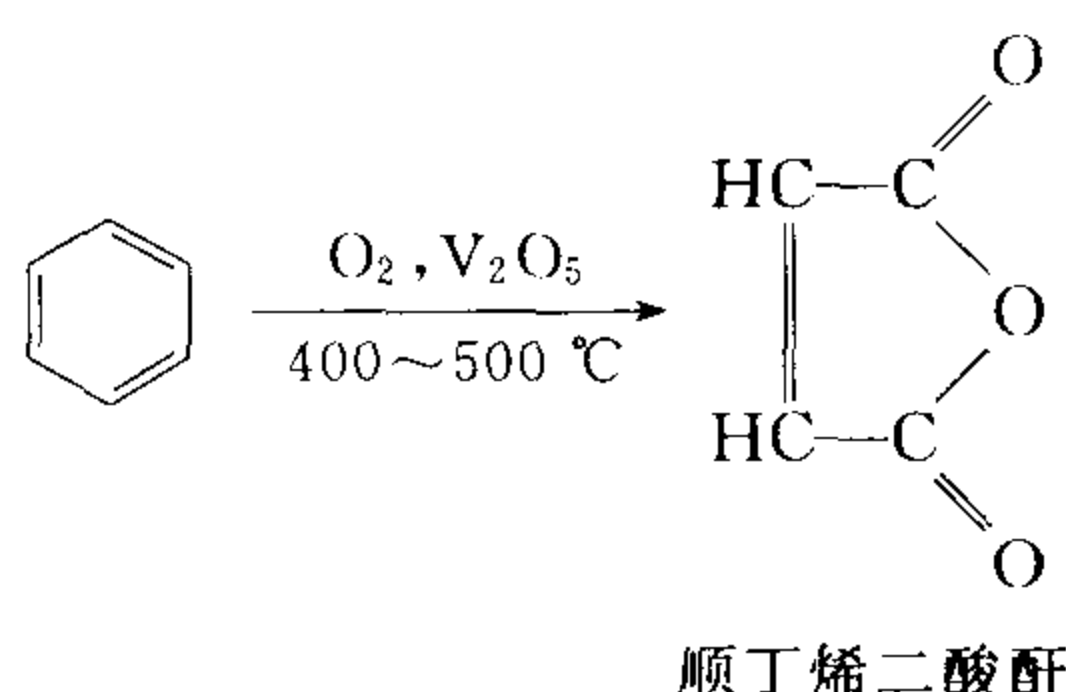
若卤代烃的烷基为三个碳原子(含三个碳原子)以上的直链烷基, 都会发生重排而导致主要产物的变化。而酰基化反应不发生异构体。若要合成正丙苯, 可用酰基化反应得到酮, 再经还原得到正丙苯:



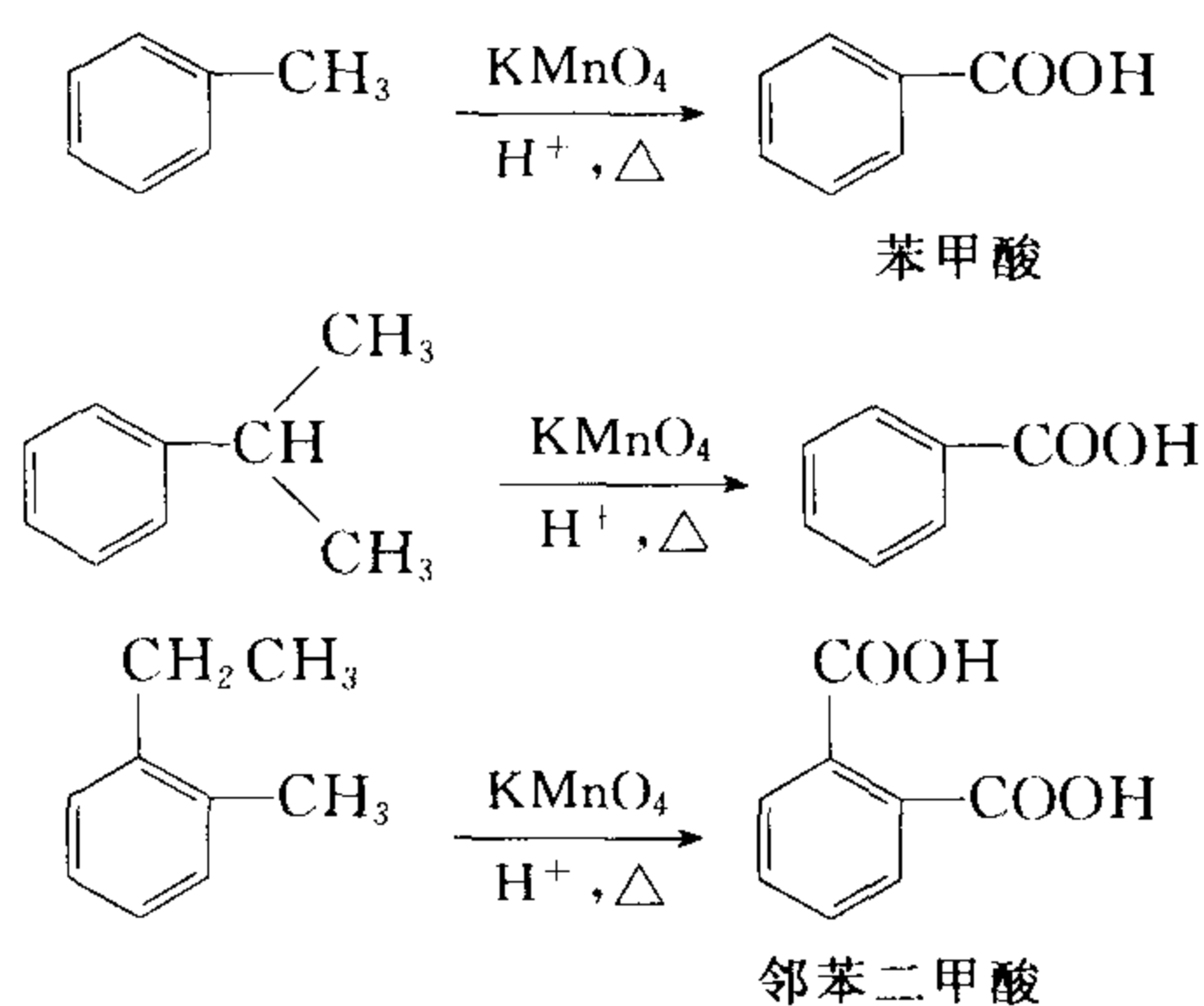
因此,傅-克酰基化反应在合成中有重要的意义。由于此反应不重排,生成物结构中又含有羰基,可进一步连接其他基团,因此,用傅-克酰基化反应可合成一系列有机化合物。

此反应的催化剂除了可用 AlCl_3 外,还可用 FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 和 BF_3 等路易斯酸,它们均可作为傅-克烷基化和酰基化反应的催化剂。

(2) 氧化反应 苯环较稳定,在一般条件下不被高锰酸钾等强氧化剂所氧化,但在高温并有催化剂存在时,可开环生成顺丁烯二酸酐。

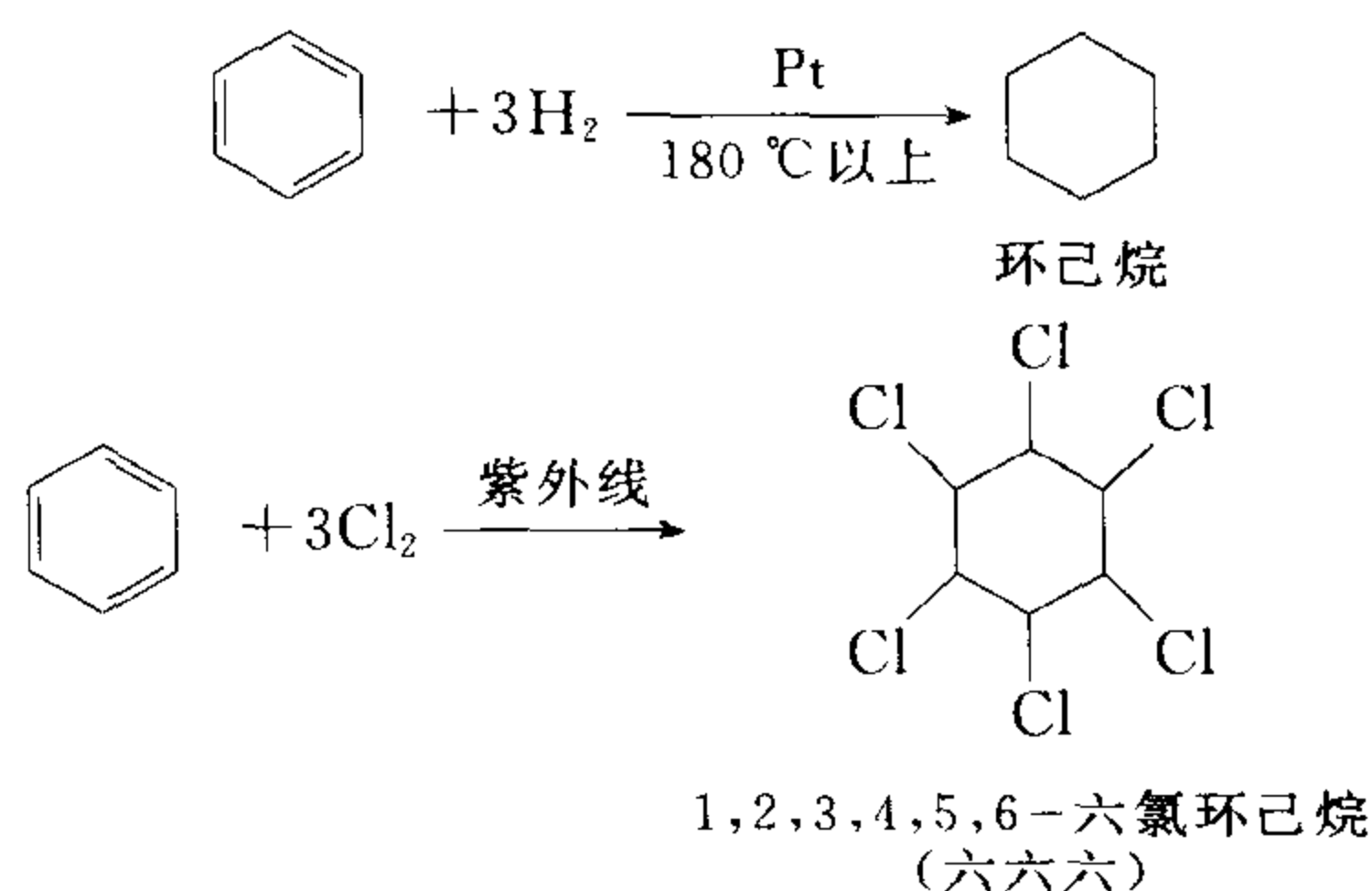


苯环侧链上的 α -H 容易被氧化,不论侧链长短,都能被强氧化剂氧化成羧基。



若与苯环相连的碳原子上没有氢原子 [如 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 则侧链不能被氧化为羧基。

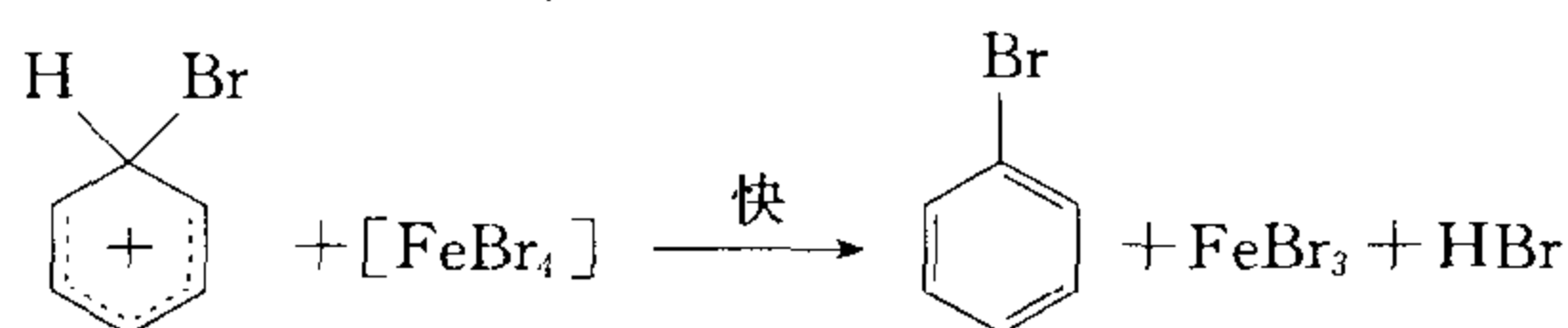
(3) 加成反应 苯环不易发生加成反应,只有在一定条件下,才能发生加氢和加卤素的反应。



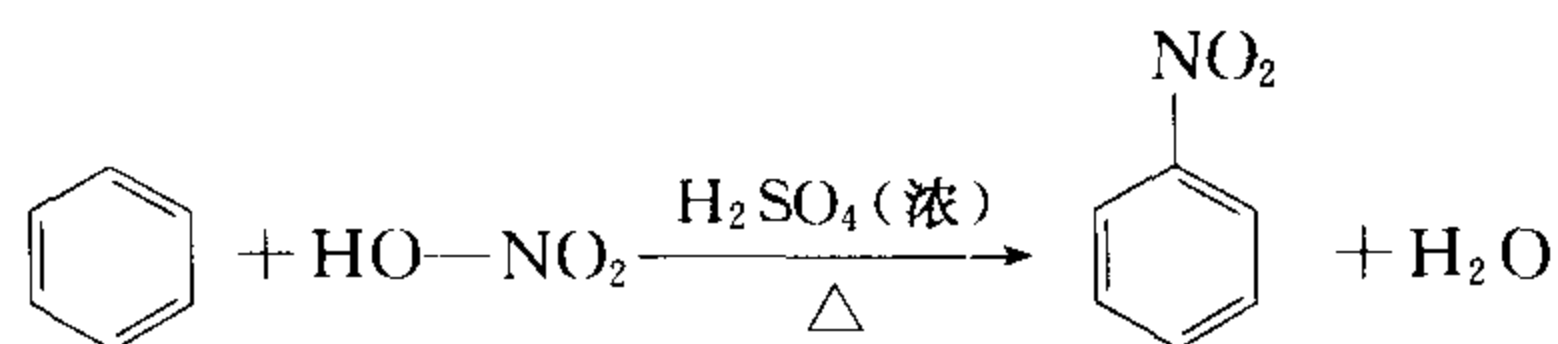
此产物为过去曾大量使用的农药六六六,因其含有六个碳原子、六个氢原子和六个氯原子而

这一步反应速率较慢, 卤代反应速率即由这一步慢反应来决定。

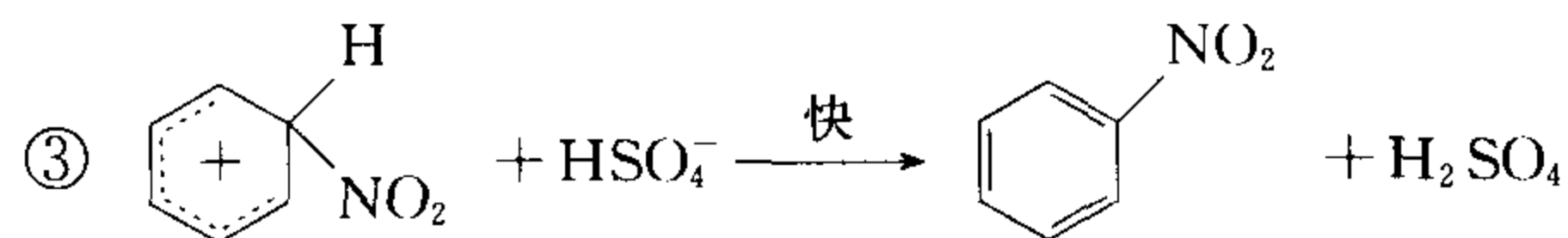
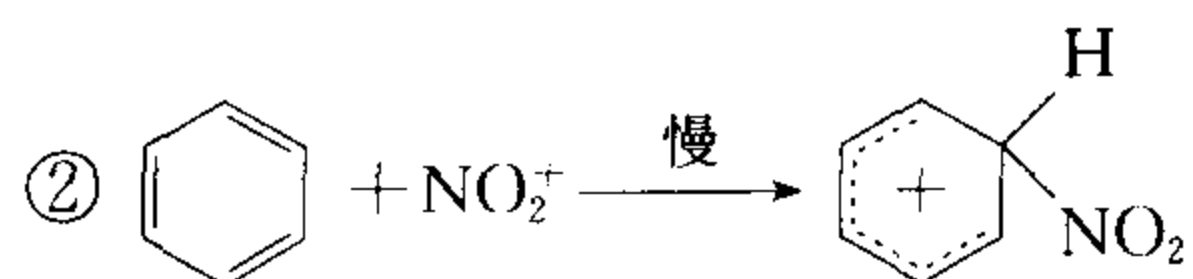
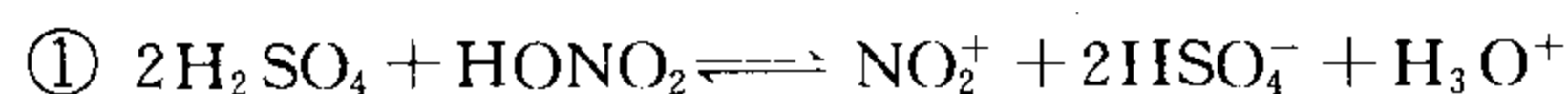
③ 碳正离子中间体形成以后, H^+ 在 $[\text{FeBr}_4]^-$ 作用下很快离去, 生成溴苯。



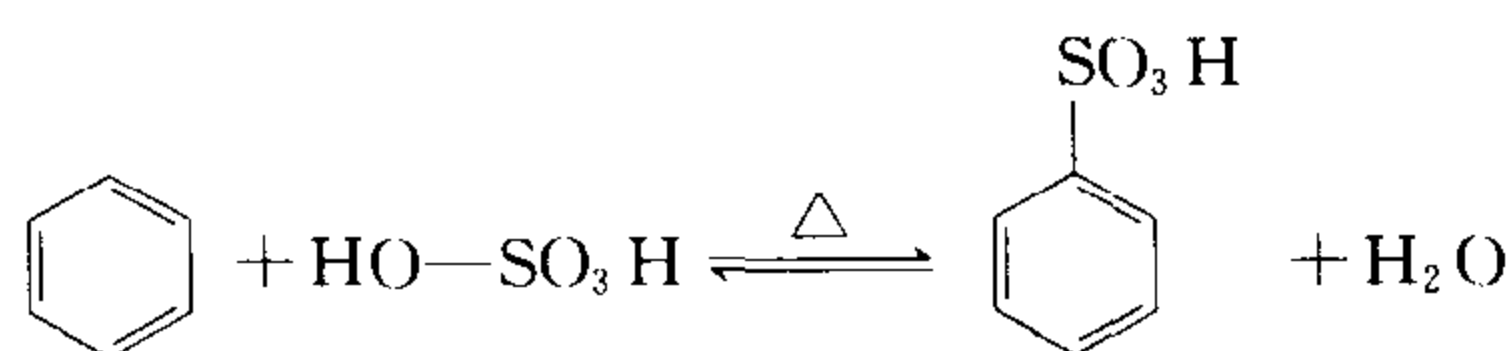
(2) 硝化



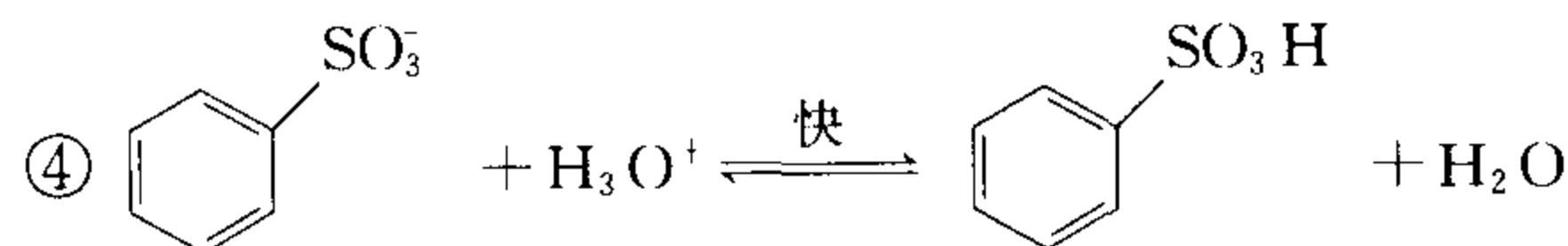
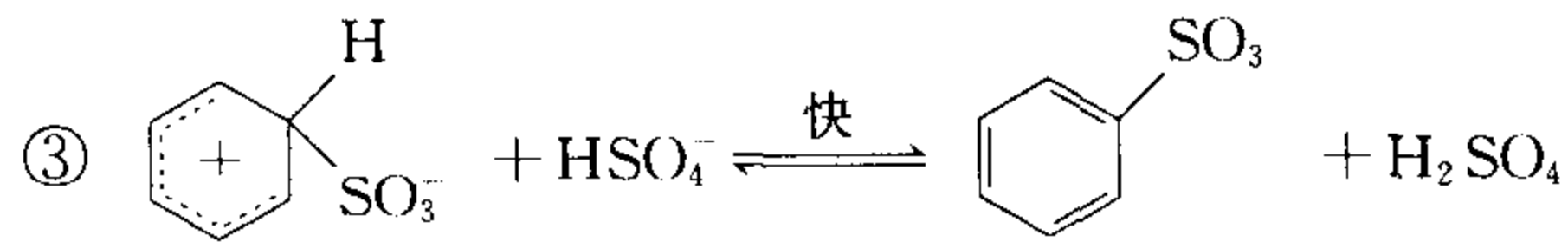
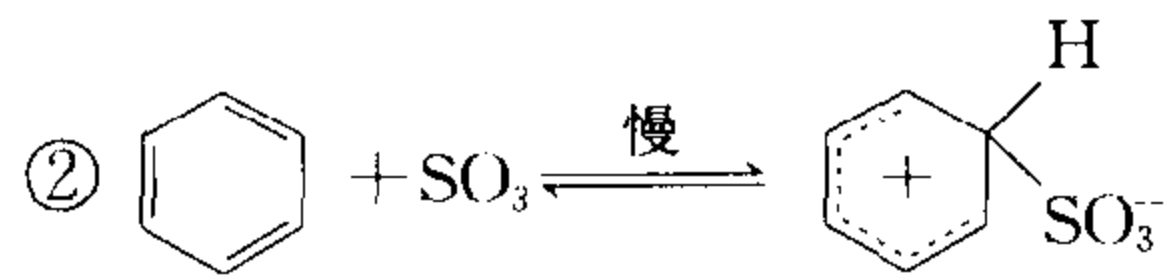
在硝化反应中, 同时加入硝酸和硫酸, 硝酸和硫酸作用生成硝基正离子 (NO_2^+), NO_2^+ 作亲电试剂进攻苯环, 形成碳正离子, 这一步为慢反应, 决定反应速率。最后由 HSO_4^- 进攻碳正离子, 生成硝基苯, 反应历程如下:



(3) 磺化

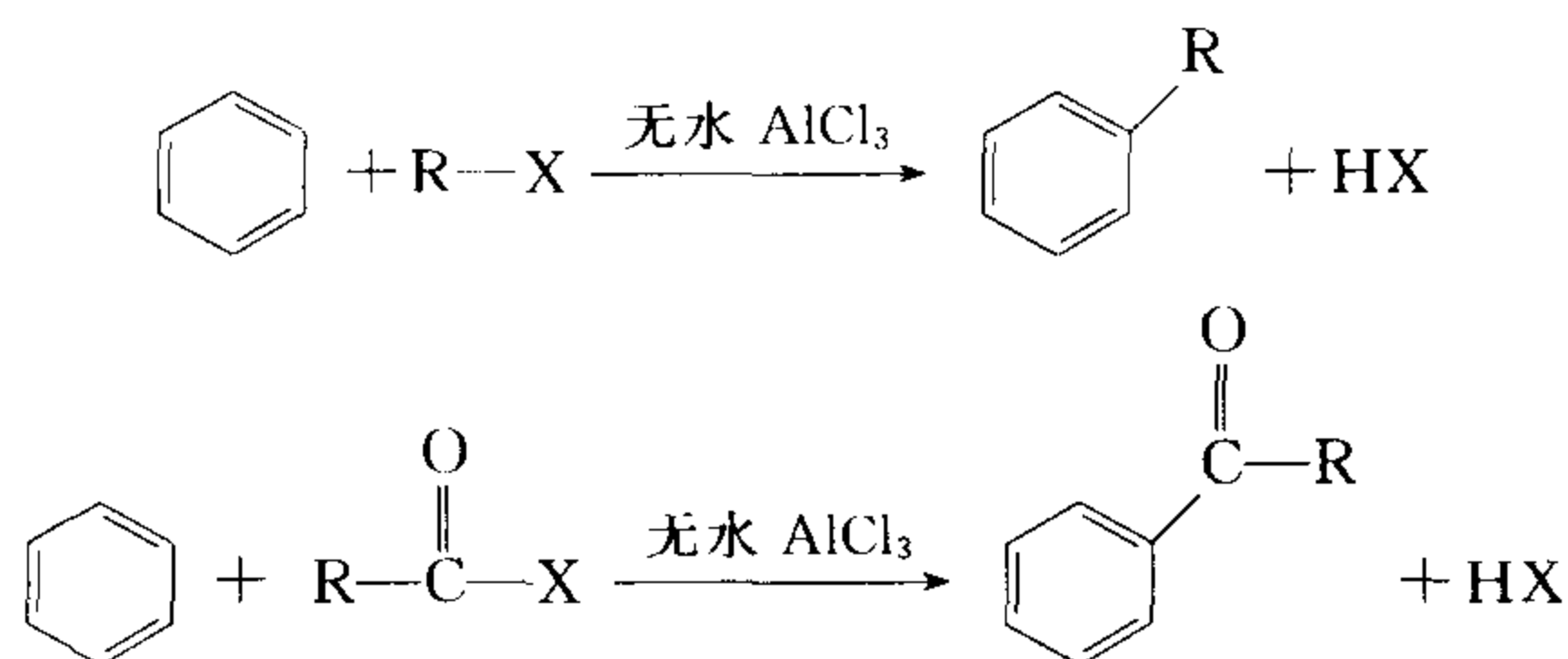


在磺化反应中, 亲电试剂为 SO_3 。 SO_3 虽不带正电荷, 但极化使硫原子显正电性, 易于进攻苯环。其反应历程如下:

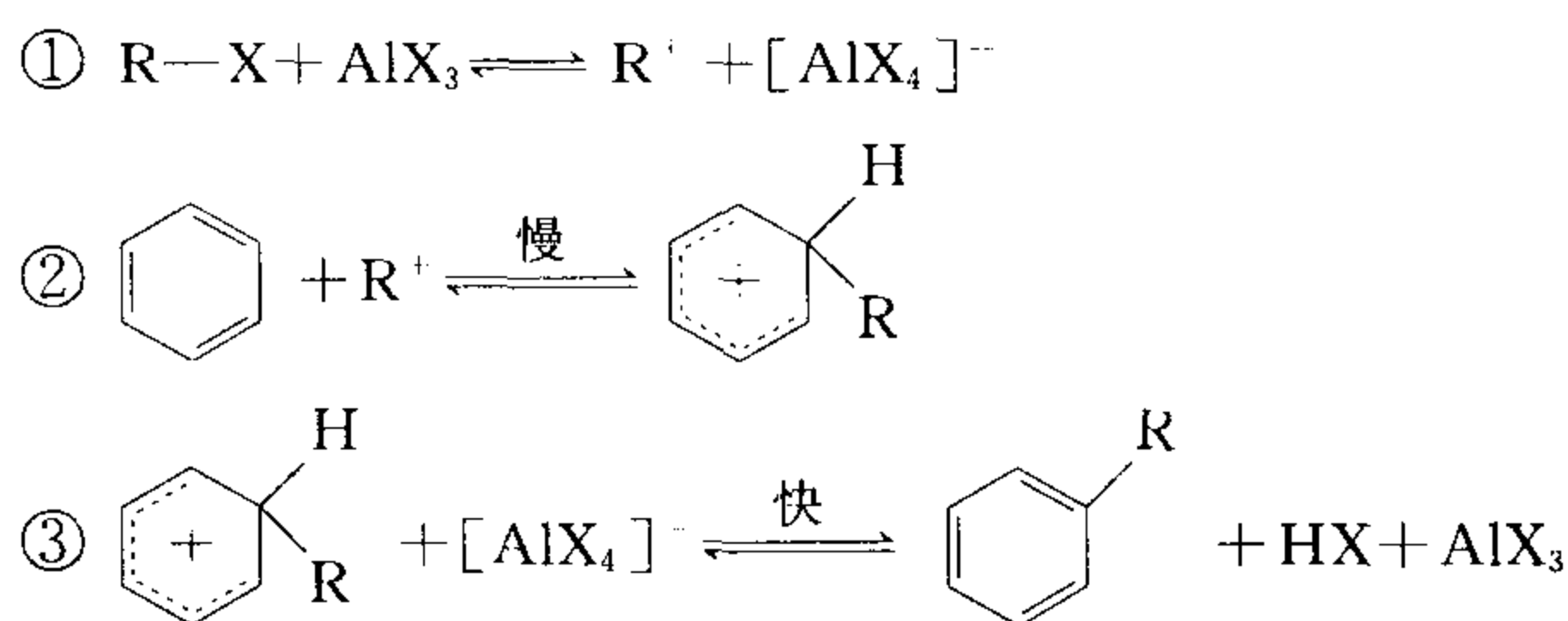


由于反应历程中各步反应均可逆, 所以磺化反应为可逆反应。

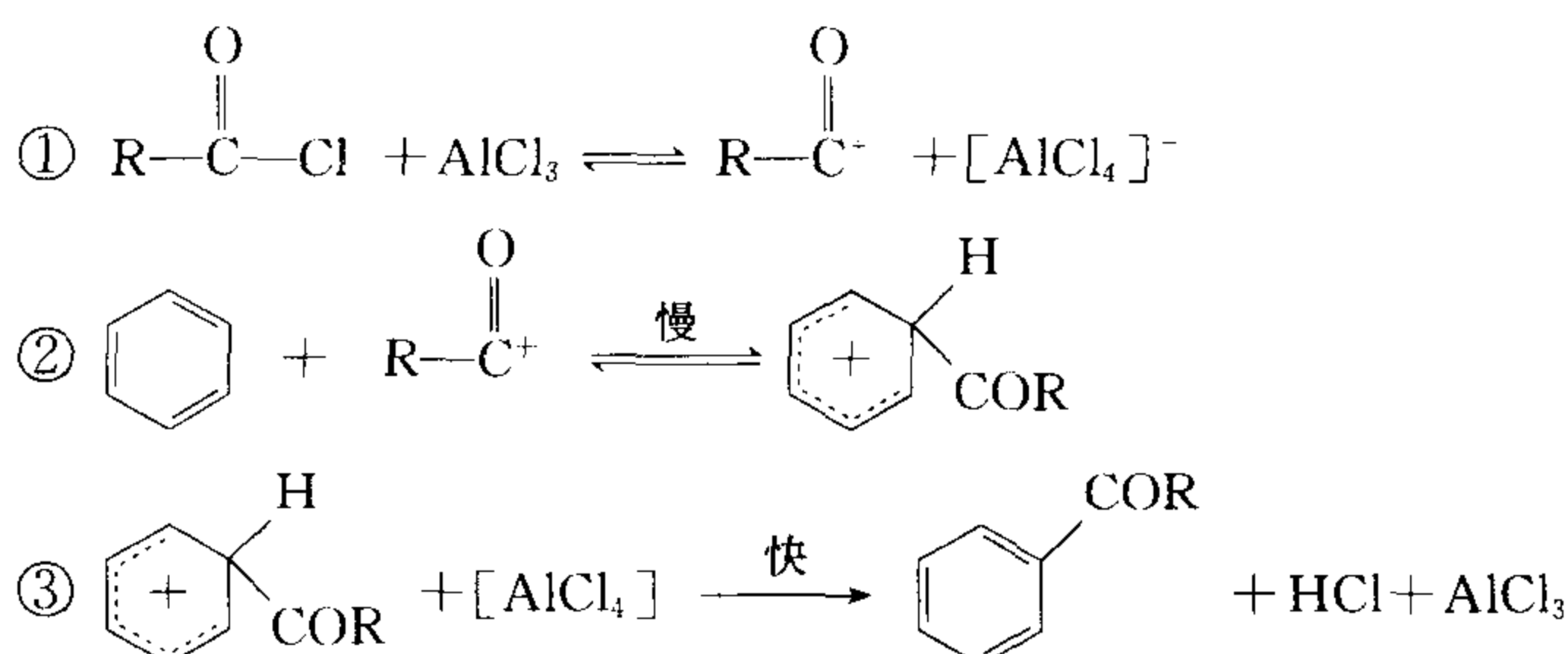
(4) 傅-克烷基化和酰基化反应



在烷基化反应中, R^+ 为亲电试剂, 反应历程如下:



在酰基化反应中, $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}^+$ 为亲电试剂。其反应历程如下:



在傅-克烷基化和酰基化反应中, AlCl_3 等催化剂都为路易斯酸或质子酸。它们的分子为缺电子体系, 能够结合 X^- 形成 $[\text{AlX}_4]^-$, 同时得到 R^+ 或 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}^+$ 亲电试剂, 因此, 它们的作用是产生强有力的亲电试剂。

6. 苯环上亲电取代反应的定位规律

(1) 定位规律和定位基分类 由前面所介绍的硝基苯和甲苯的硝化反应可知, 硝基苯硝化时, 第二个取代基($-\text{NO}_2$)主要进入苯环的间位, 并且反应比苯困难; 而甲苯硝化时, 第二个取代基($-\text{NO}_2$)主要进入苯环的邻位和对位, 而且反应比苯容易。

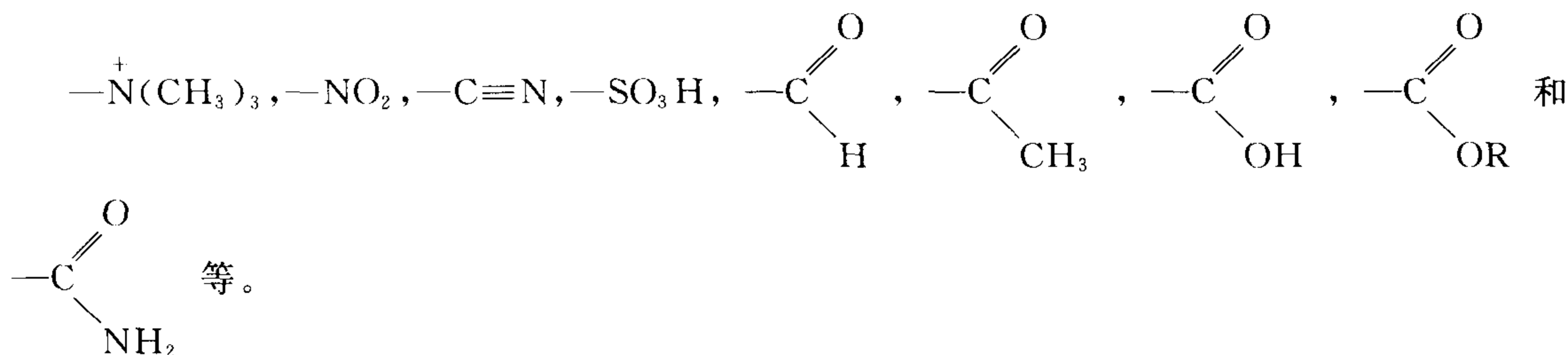
大量的实验结果证明: 在苯环上引入第二个取代基时, 第二个取代基进入苯环的位置和难易程度主要决定于原有取代基(即定位基)的性质, 而与其本身的性质无关, 这一规律叫定位规律(或定位效应)。

根据定位效应, 可把常见的取代基分为两类:

第一类定位基(邻对位定位基), 一般致活苯环(卤素除外), 使苯环的电子云密度增大, 比苯更易发生亲电取代反应, 第二个基团主要进入邻位和对位。虽然卤素对苯环有稍微致钝作用, 但取代基还是主要进入苯环的邻位和对位。常见的有(按定位效应强弱顺序)

$-\text{O}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{R}$ (烃基), $-\text{X}$ (Cl, Br, I), $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 等。

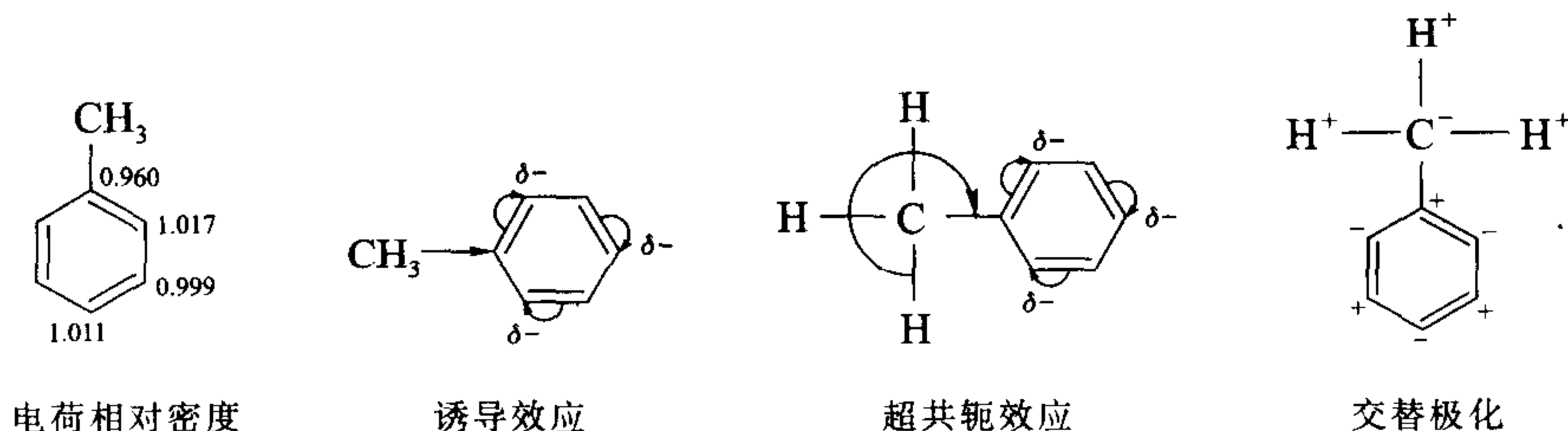
第二类定位基(间位定位基),降低苯环的电子云密度,使苯环致钝,比苯更难以发生亲电取代反应,主要使第二个取代基进入间位。常见的有(按定位效应强弱顺序)



由上面可见,第一类定位基的第一个原子,即直接和苯环所连接的原子,一般都不含不饱和键,且除碳原子以外都有未成键电子对, $-\text{R}$ 包括 $-\text{Ar}$ 和 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 等不饱和基团,虽然它们不饱和,但因只含有碳原子(没有比碳原子电负性大的其他原子),可与苯环互相提供电子,所以仍为第一类定位基。而第二类定位基的第一个原子,一般都含不饱和键或带正电荷,为缺电子基,能从苯环上吸电子,也有个别基团如 $-\text{CCl}_3$ 为强吸电子基,也应为第二类定位基。

(2) 定位规律的解释 取代基的定位效应是定位基与苯环之间发生共轭与诱导效应的结果。两效应的结果决定整个体系的电子云是偏向苯环还是偏离苯环。取代苯的电子云偏向苯环,则苯环被致活,取代苯比苯更易于发生亲电取代反应。取代苯的电子云偏离苯环,则苯环被致钝,取代苯比苯更难以发生亲电取代反应。但是为什么第一类定位基使苯环致活(卤素除外),邻位和对位更易发生取代反应,显示邻对位定位作用呢?为什么第二类定位基使苯环致钝,邻位和对位更钝化,因此取代反应主要发生在间位上,起间位定位作用呢?下面运用苯环上的电荷分布来解释这一规律。

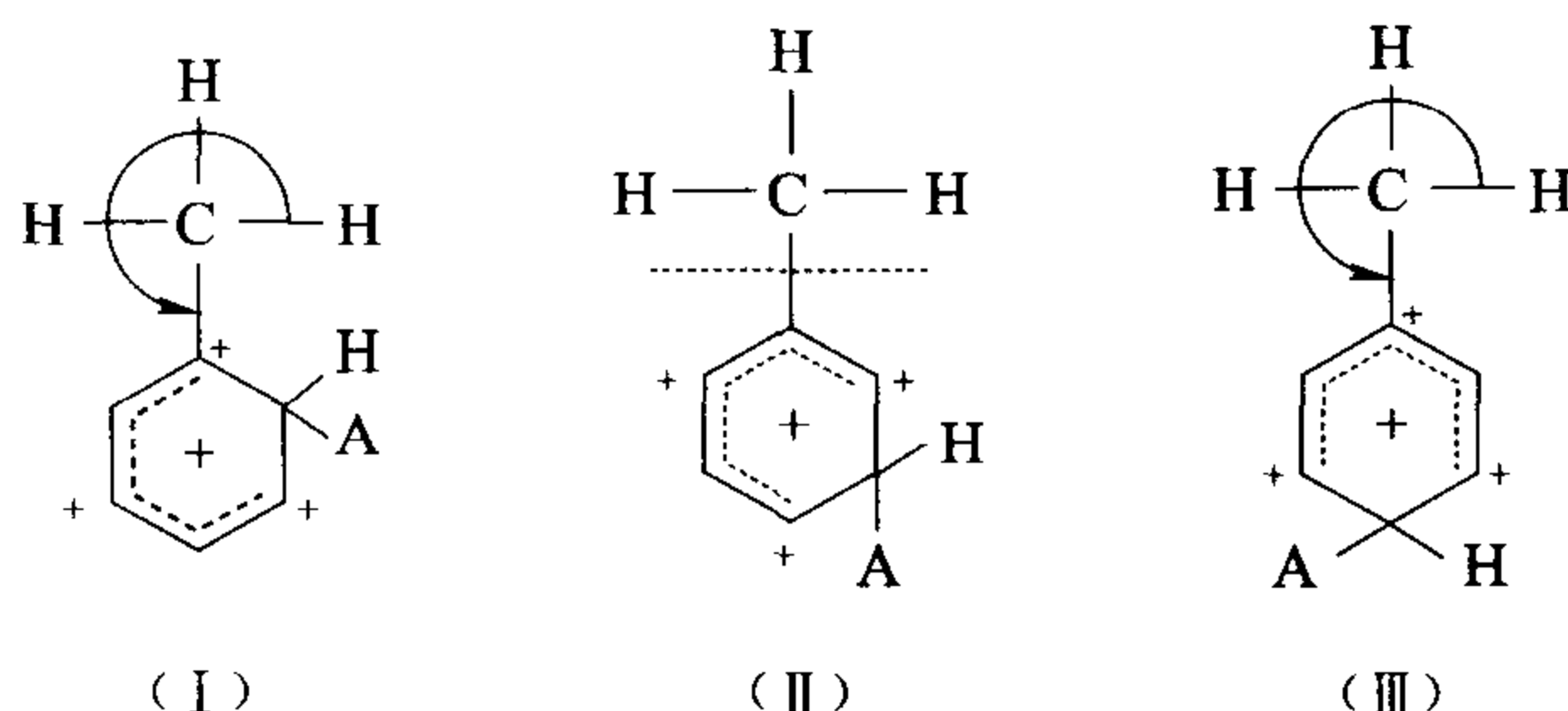
例如甲苯,甲基是斥电子基,它替代苯环上的氢原子后,比氢原子更易于提供给苯环电子,使苯环电子云密度增大,这是诱导效应的结果。同时,甲基上的 $\text{C}-\text{H}$ σ 键上的电子对还能和苯环上的 π 电子产生 $\sigma-\pi$ 超共轭效应,增加了苯环上的电子云密度。两种效应协同作用,使苯环电子云密度增大,致活苯环。用量子化学计算,若以苯分子中各碳原子的电荷密度为1,则甲苯中各碳原子上的电荷相对密度为



甲基邻位和对位的电荷密度相对较大。从诱导和共轭传递结果看是邻位和对位带负电荷。若用共轭效应产生交替极化的规律来看,也是邻位和对位电荷密度大,带有部分负电荷。所以,

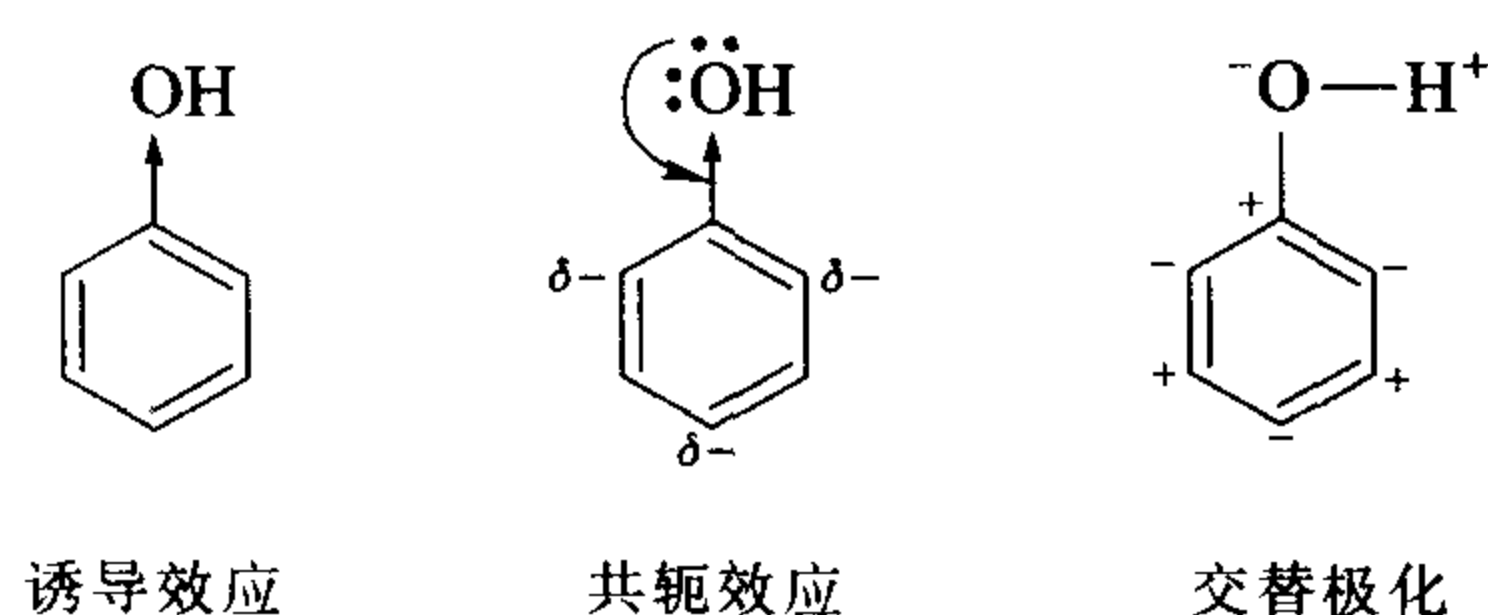
亲电试剂易于进攻邻位和对位,从而主要得到邻位和对位产物。

另外,从反应历程看,当亲电试剂(A^+)进攻甲苯的不同位置时,在其第一步反应中,可能生成三种碳正离子中间体:

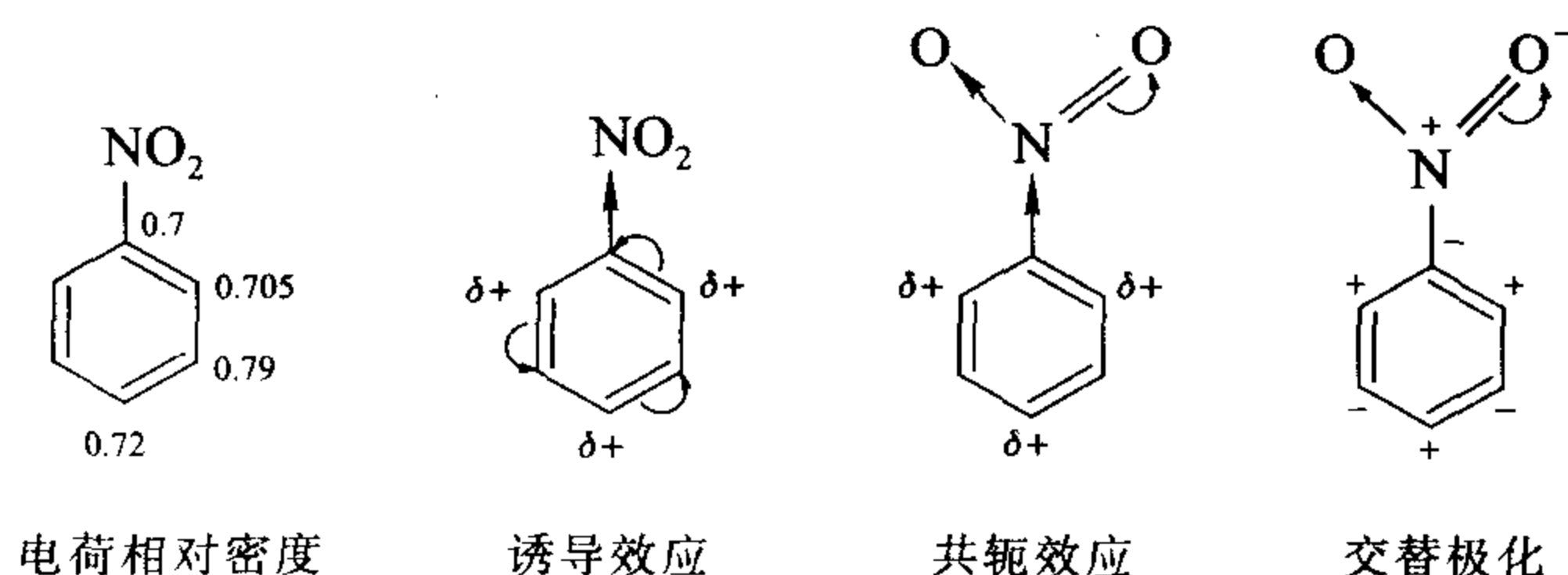


(I) 和(III)中甲基和带正电荷的碳原子直接相连,利于分散正电荷,因而产物为邻位和对位。

又如苯酚,从诱导效应看,羟基为吸电子基,苯环上的电子云应移向羟基。但又由于羟基上氧原子的未成键电子对与苯环形成 $p-\pi$ 共轭,使氧原子上的电子云移向苯环。诱导和共轭的综合结果,共轭占主导,使苯环电子云密度增大,致活苯环;交替极化的结果,使羟基邻对位电子云密度增大。故苯酚的亲电取代反应主要发生在邻对位。

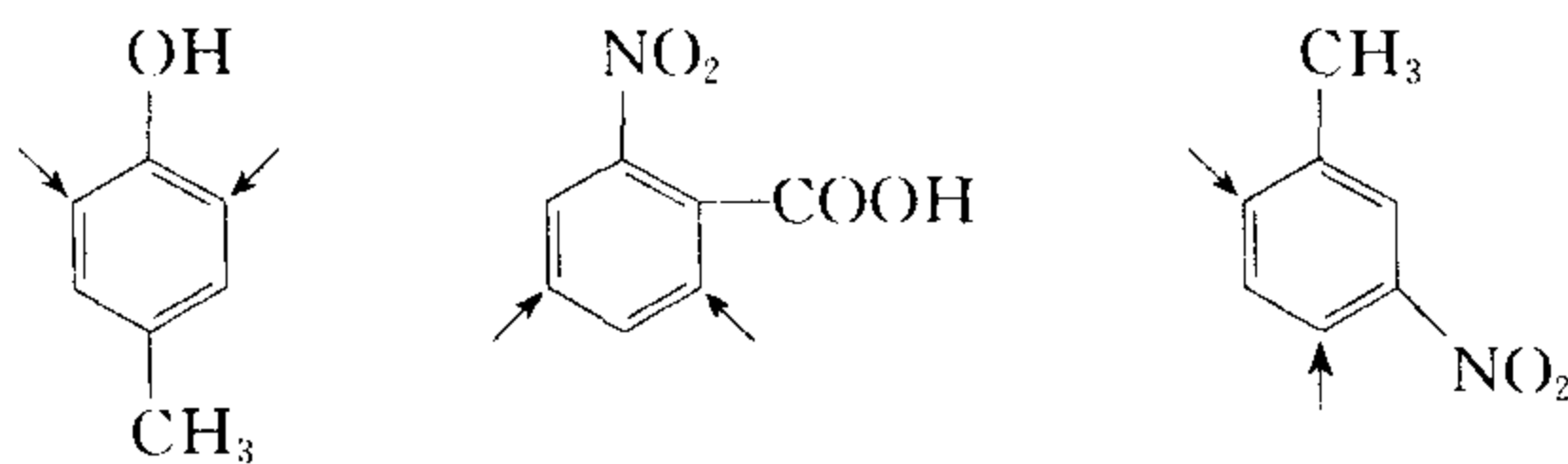


再如硝基苯,硝基是较强的吸电子基,诱导效应使苯环电子云密度降低。同时硝基的 $N=O$ 双键的 π 轨道与苯环的大 π 键形成 $\pi-\pi$ 共轭体系,吸电子共轭效应也使苯环的电子云密度降低。诱导效应和共轭效应一致,都使苯环电子云密度降低,致钝苯环。交替极化的结果使间位电子云密度下降得小一些。所以在硝基苯的亲电取代反应中,取代反应主要发生在间位上。量子化学计算也证明了这一点。



当苯环上已有两个取代基时,第三个取代基进入苯环的位置符合以下规律:若苯环上已有的两个取代基为同一类,那么第三个取代基进入苯环的位置决定于定位效应强的定位基。若为不

同类,则决定于第一类定位基。此外,空间效应也影响新引入基团的位置。例如:



三、稠环芳烃

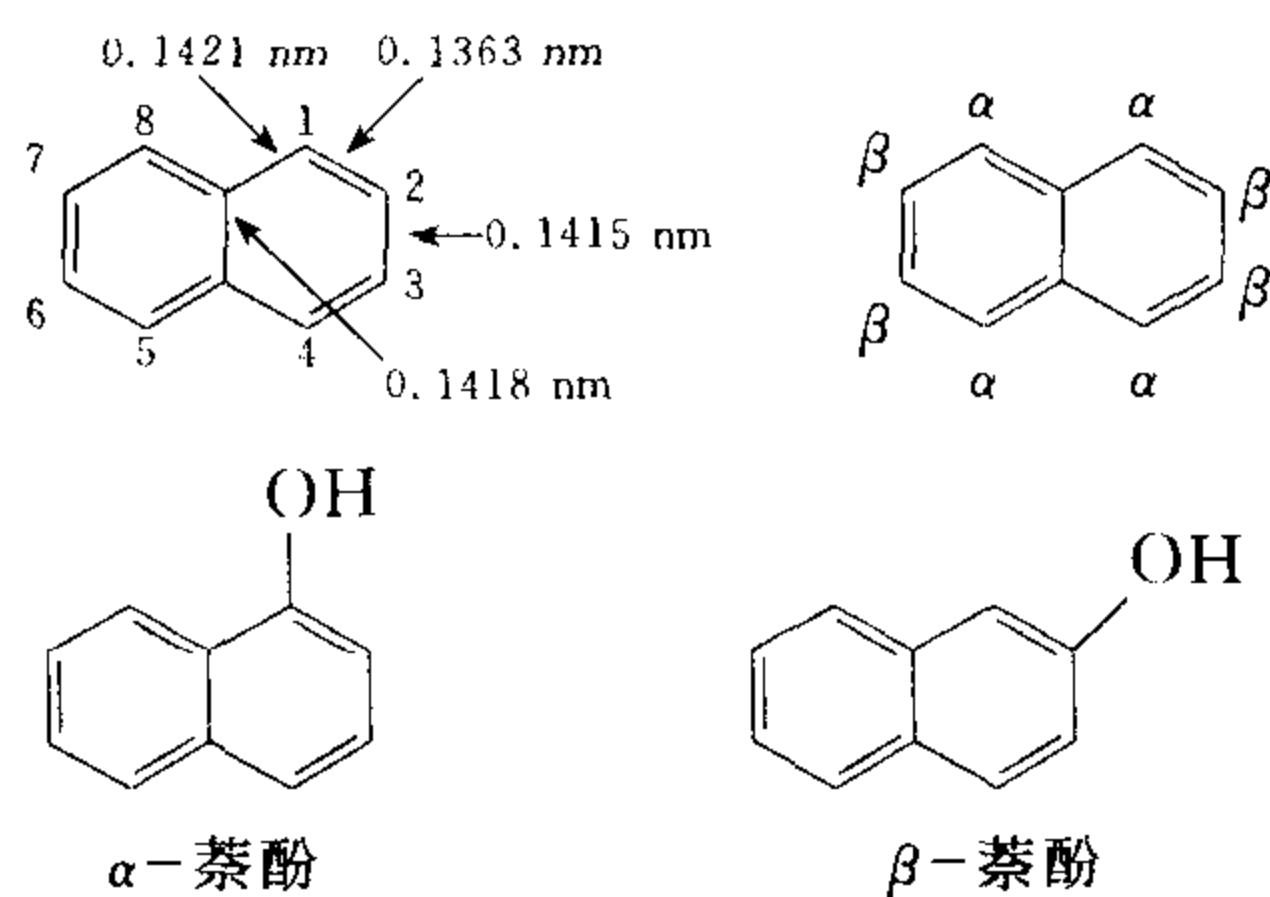
两个或两个以上的苯环彼此间通过共用两个相邻碳原子稠合而成的芳烃称为稠环芳烃。稠环芳烃大量存在于煤焦油中,其中以萘、蒽、菲最为重要,许多稠环芳烃有致癌作用。

1. 萘、蒽、菲的结构

(1) 萘($C_{10}H_8$) 萘是无色片状晶体,熔点 80°C ,沸点 218°C ,有特殊气味,易升华,不溶于水,易溶于酒精等有机溶剂。

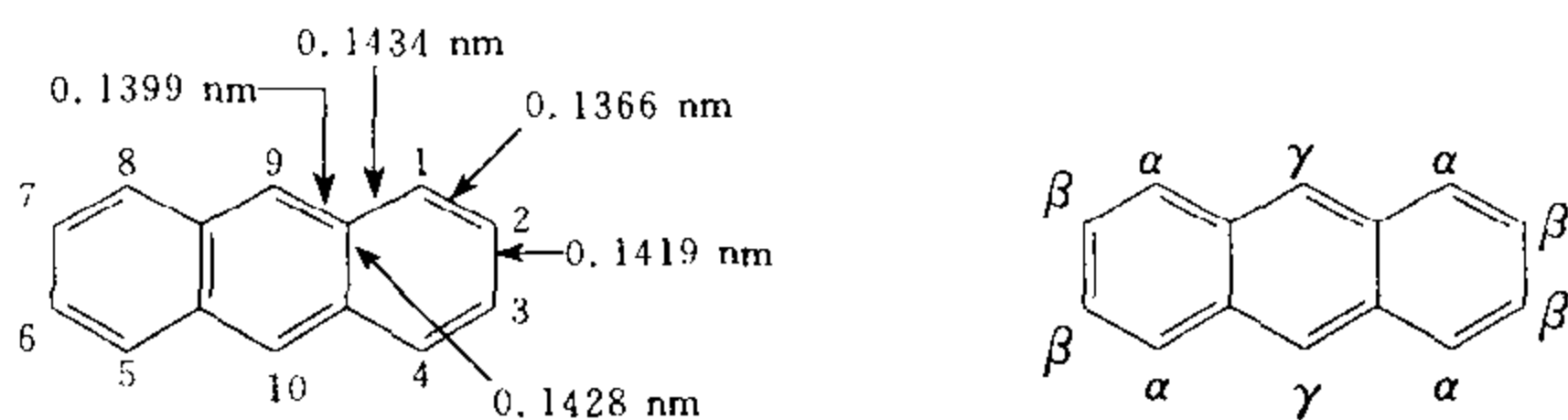
萘的分子结构可以看作是两个苯环共用两个碳原子稠合而成的。但用 X 射线衍射分析证明,萘又不同于苯,其分子中碳碳键长不完全一样。

萘分子环上的碳原子用阿拉伯数字编号后,按位置不同可分为两类:1,4,5,8 为 α 位;2,3,6,7 为 β 位。因此,萘的一元取代物有两种异构体。例如:

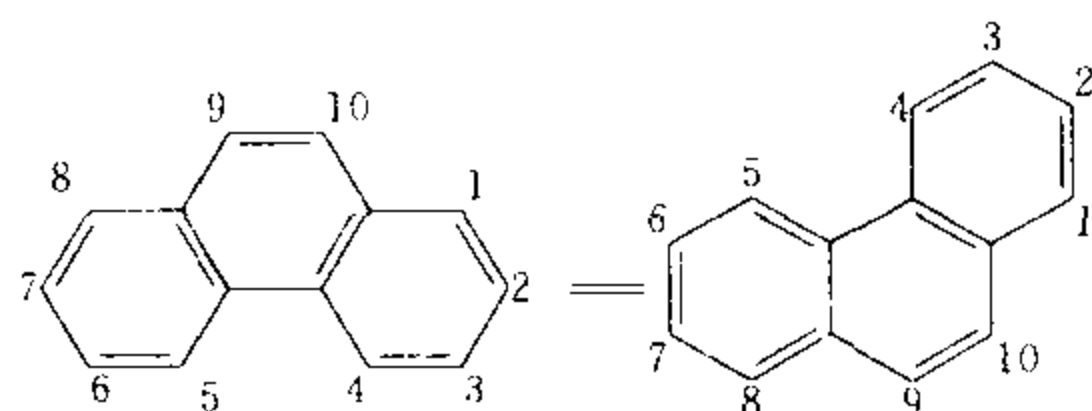


萘等稠环芳烃的分子结构都是平面形的,环上碳原子间都以 sp^2 杂化轨道形成 $C-C \sigma$ 键,而未参与杂化的 p 轨道都平行重叠形成闭合的共轭体系。但与苯环不同的是,萘分子中的碳碳键长不完全相等,电子云密度也不完全一样。其中 α 位碳原子的电子云密度较大, β 位次之。因而,亲电取代反应主要发生在 α 位上。

(2) 蒽($C_{14}H_{10}$) 蒽是白色片状晶体,具有浅蓝色荧光,熔点 218°C ,沸点 342°C ,不溶于水,难溶于乙醇、乙醚等,但可溶于苯。蒽的稳定性比萘低,化学性质比萘活泼,特别是 γ 位上的电子云密度最高, γ 位氢原子最活泼。所以,许多反应常发生在 γ 位上。



(3) 菲($C_{14}H_{10}$) 菲是蒽的同分异构体,构造式为

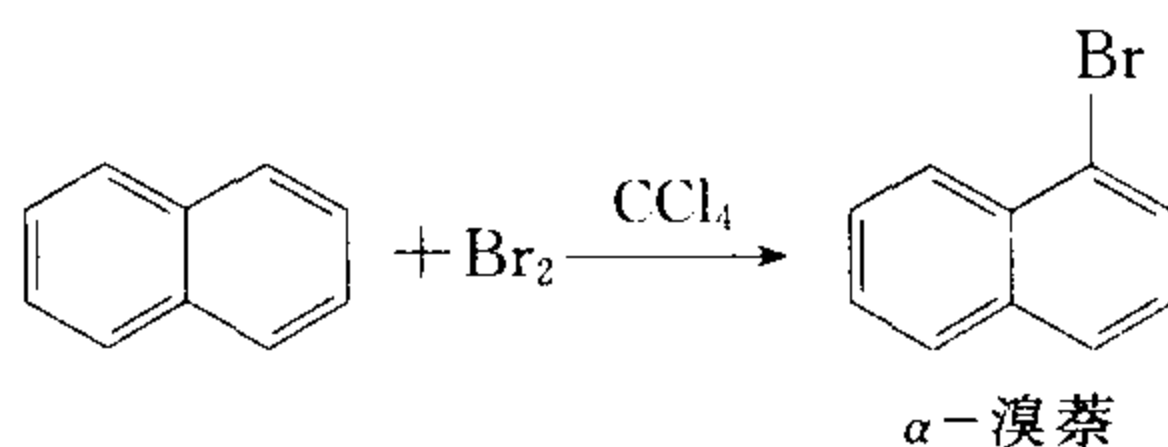


菲的化学性质介于蒽和蔡之间,反应一般发生在 9,10 位上。菲为白色片状晶体,熔点 100°C ,沸点 340°C ,不溶于水,溶于甲苯、乙醇等。菲的结构在生化方面有重要意义。不少天然化合物如甾醇、胆酸和性激素等分子中都含有氢化菲的碳架结构。

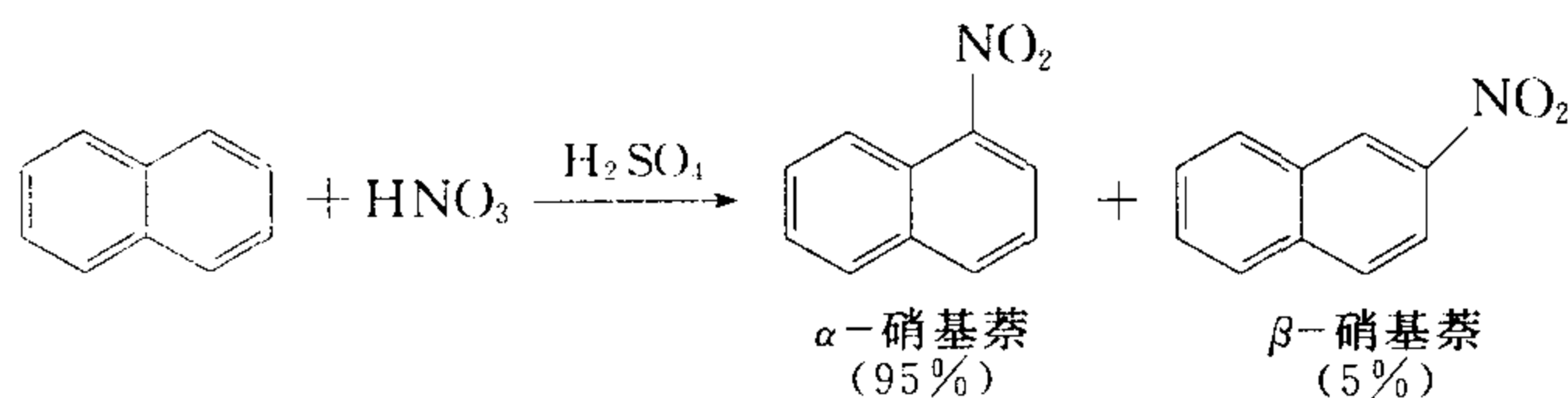
2. 蔡、蒽、菲的化学性质

蔡具有芳香性,比苯更易发生亲电取代反应,由于蔡的大 π 键电子云分布不均匀,所以蔡比苯易发生加成反应。

(1) 卤代

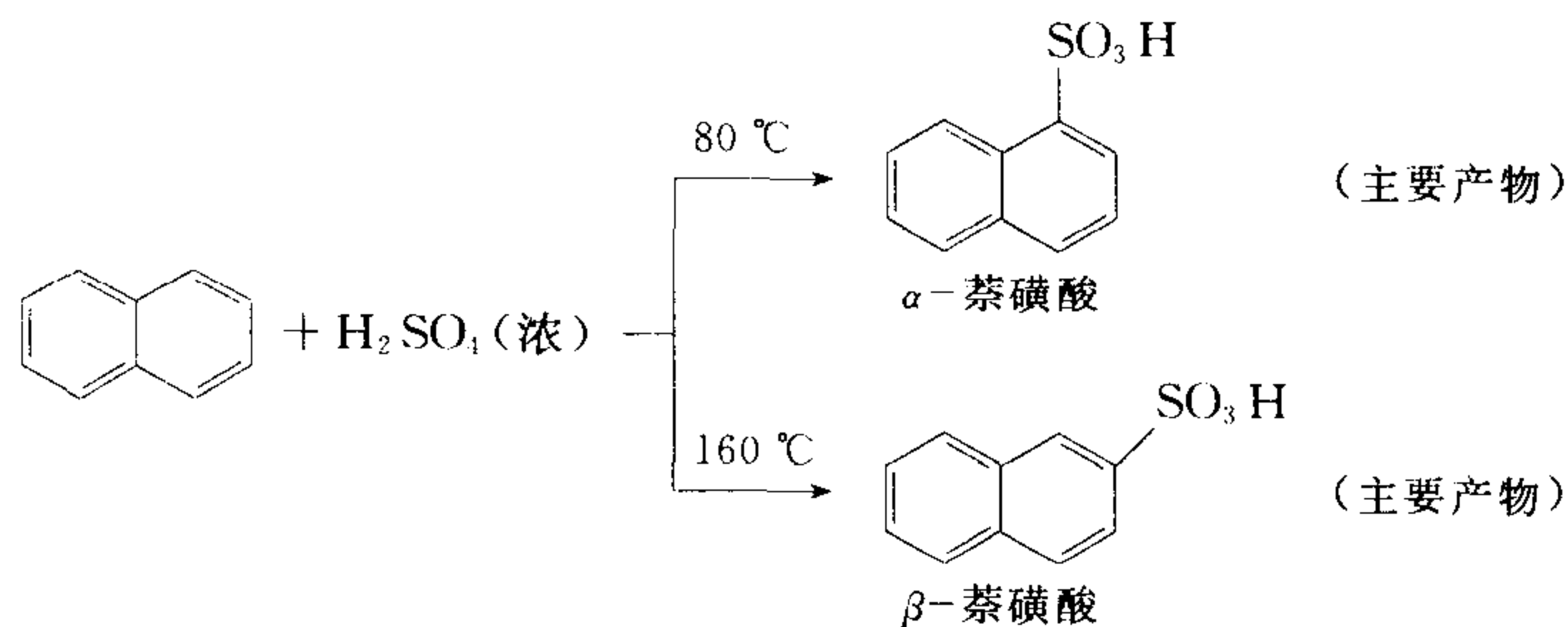


(2) 硝化

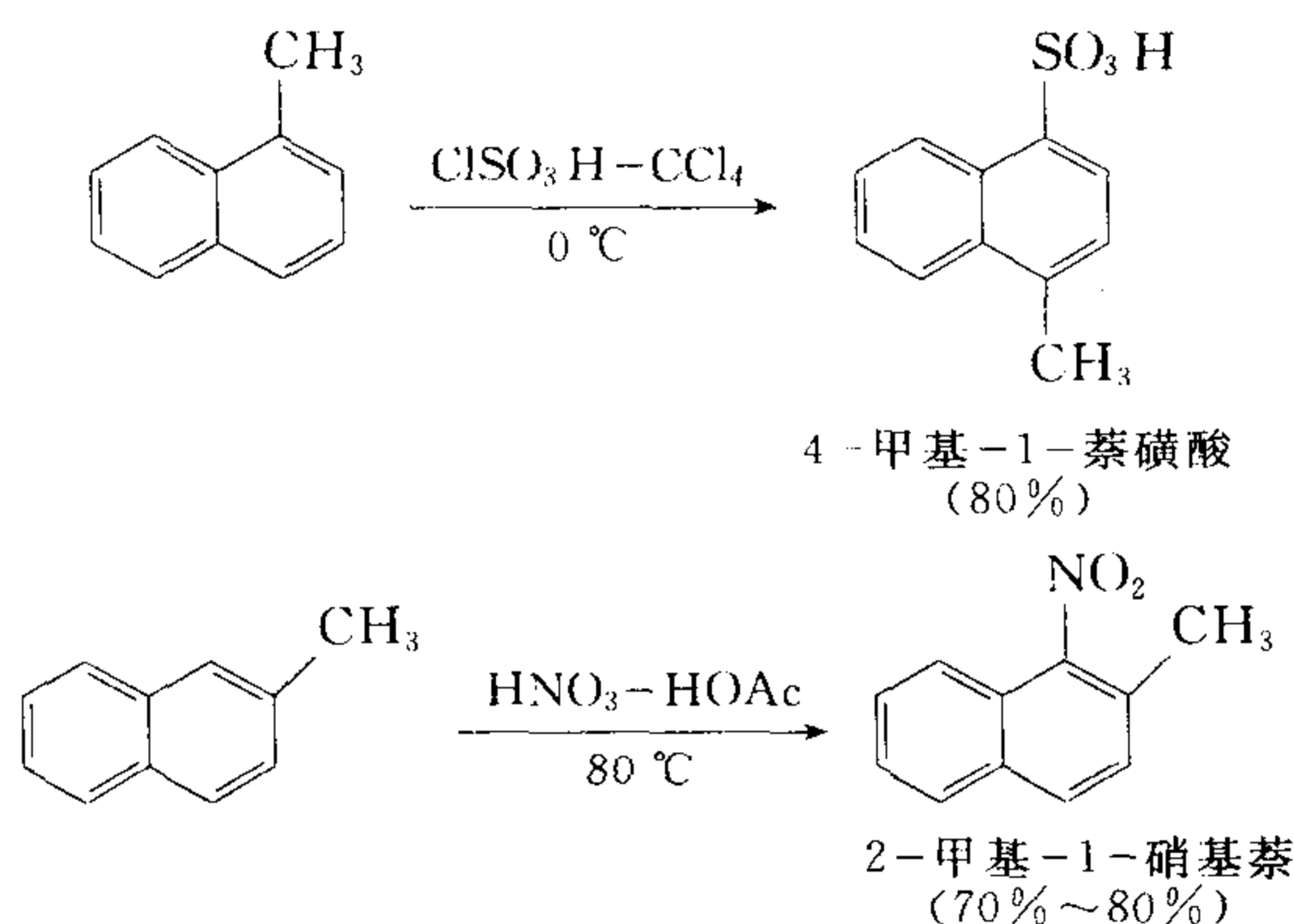


α -硝基蔡是合成染料及农药的中间体。

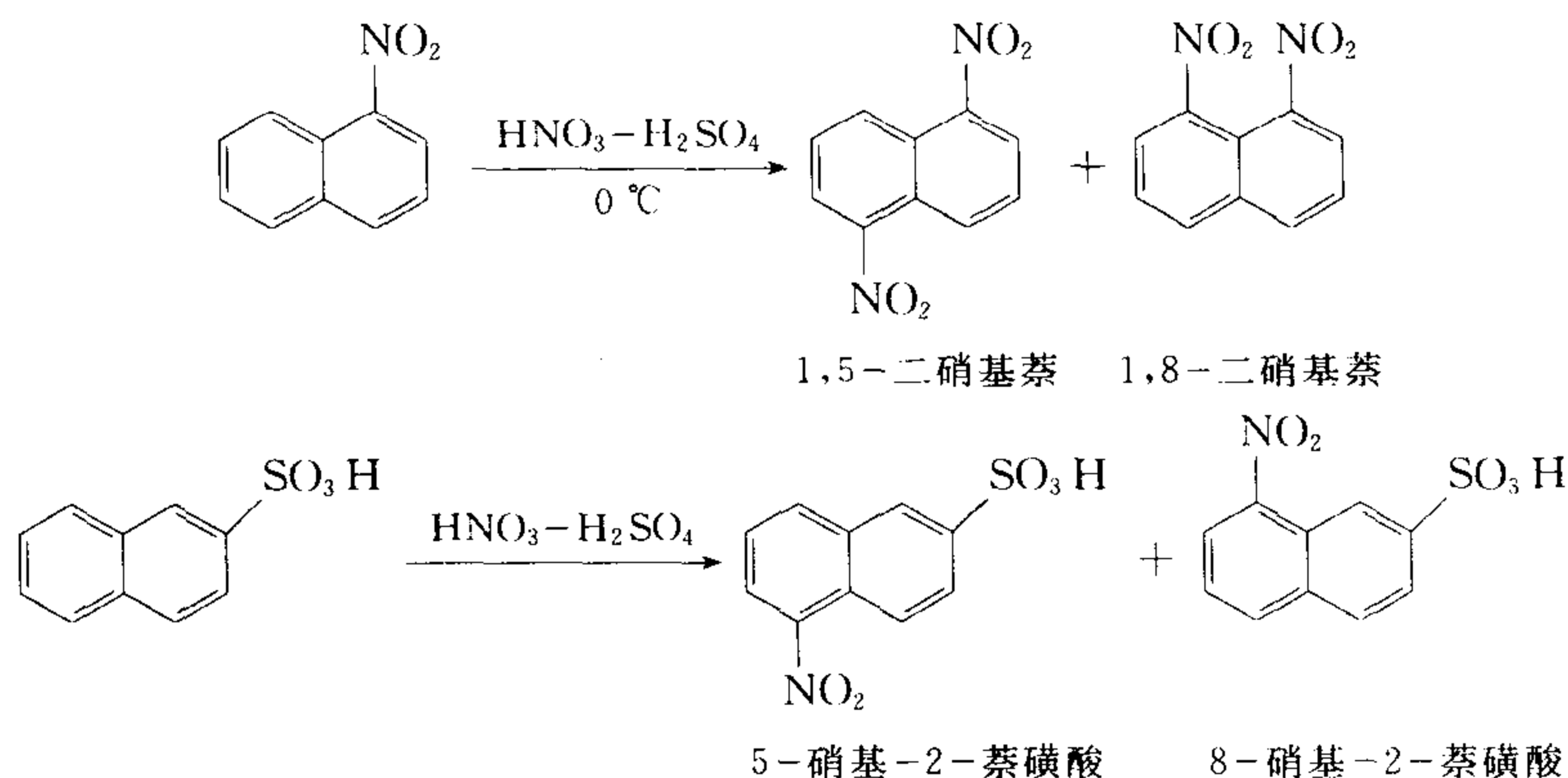
(3) 磺化 蔡磺化的一元取代产物异构体的比例常随具体反应或反应条件的不同而有较大的差异。



一元取代蔡再进行取代反应时,第二个基团进入哪个环及哪个位置,也同样取决于原有基团的性质。如在环上有邻对位定位基时,由于邻对位定位基的致活作用,取代发生在同环。如果原有基团在 1 位则第二个取代基优先进入 4 位;但如原有基团在 2 位,则第二个取代基优先进入 1 位,如甲基蔡的磺化与硝化反应:

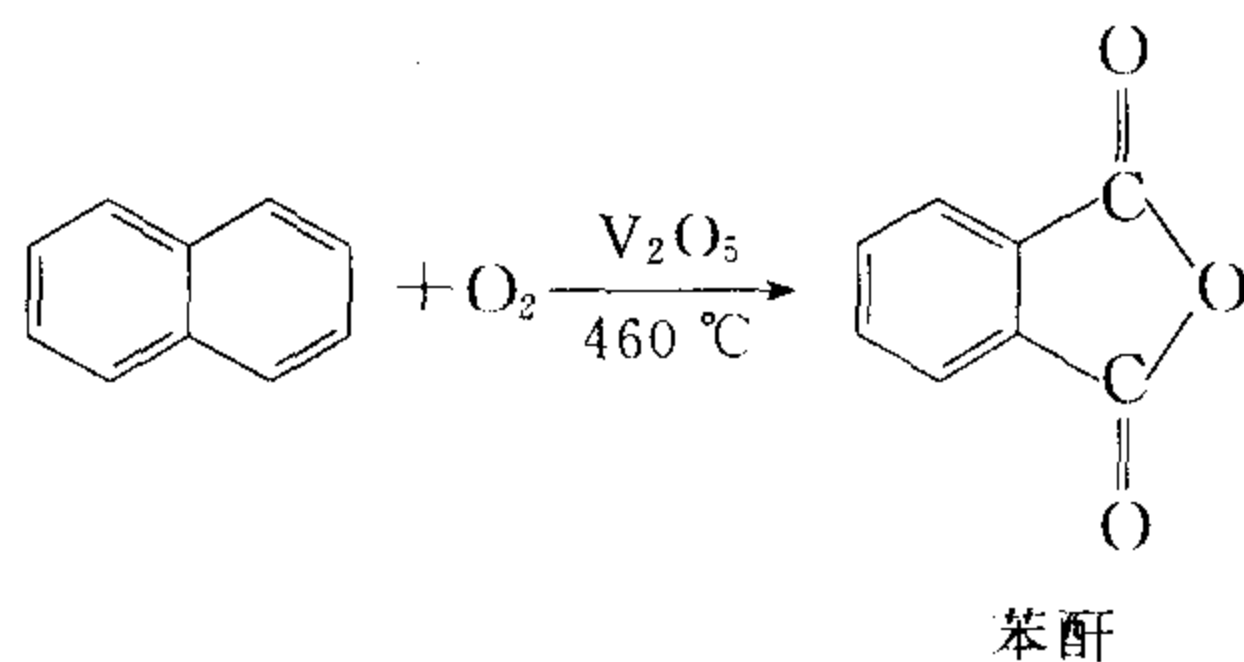


当一个环上有一个间位定位基时,由于间位定位基的致钝作用,取代反应主要发生在异环的5或8位:

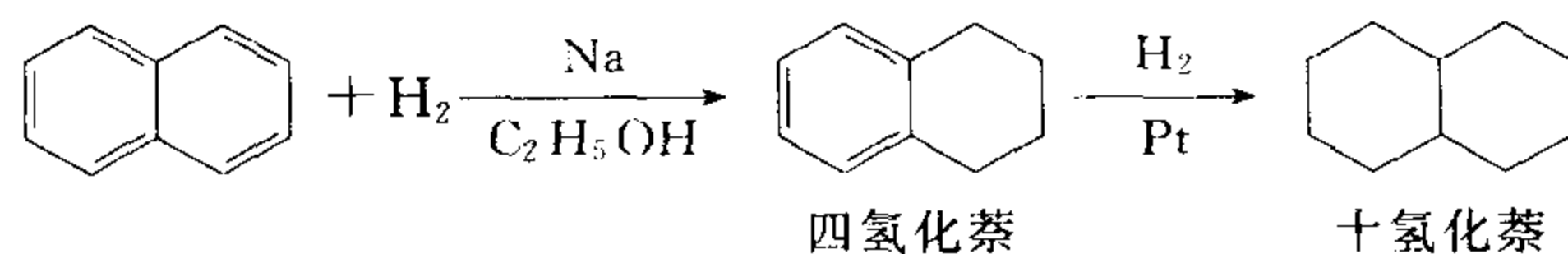


萘的取代反应是极为复杂的,前面只是简单地讨论,实际上萘或其一元取代衍生物在不同反应或不同条件下,得到的产物往往是不同的,不可一概而论。

(4) 氧化 在五氧化二钒的催化下,萘可被空气中的氧气氧化为邻苯二甲酸酐或称苯酐,苯酐是重要的化工原料。

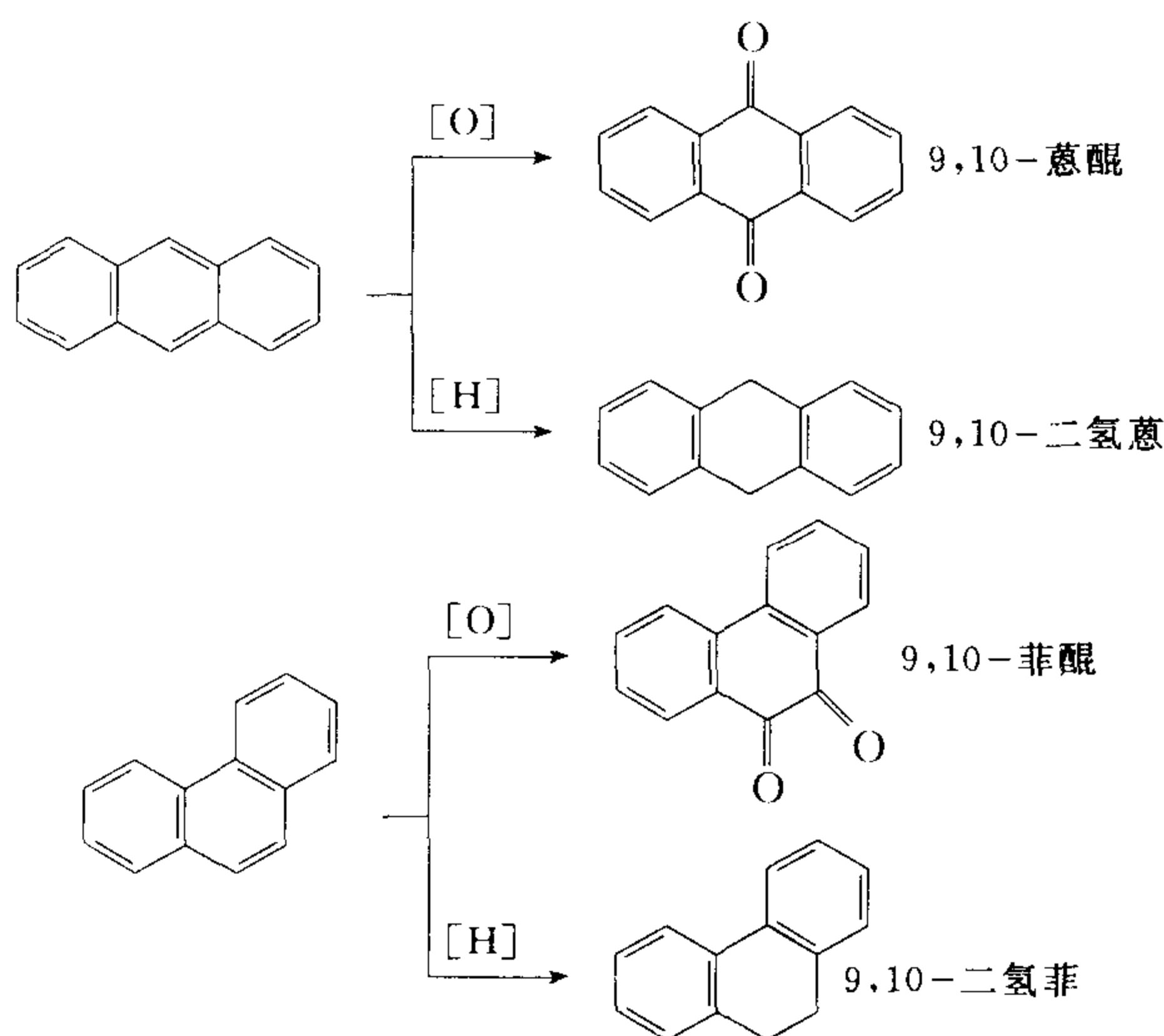


(5) 氢化 萘比苯容易发生加成作用,用金属钠与醇作用可使萘部分还原为四氢化萘,同样条件下苯则不被还原。



四氢化萘常温常压下为液态,沸点为 207.2°C 。十氢化萘又叫萘烷,常温常压下也为液态沸点为 191.7°C 。它们都是良好的高沸点溶剂,常用于油漆工业。

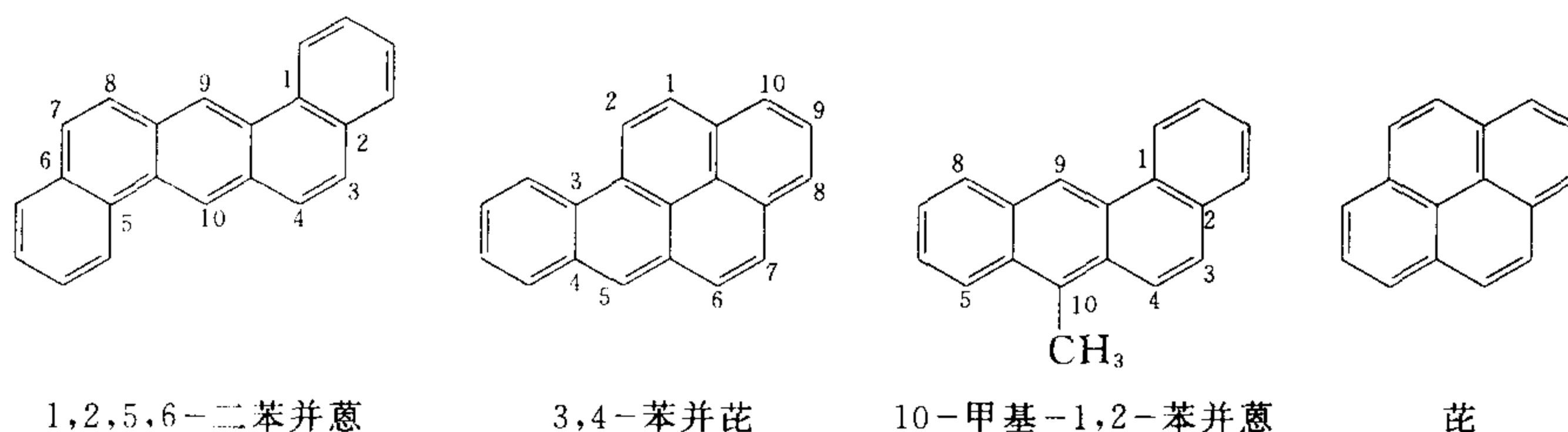
蒽和菲比萘更容易被氧化及还原,无论氧化或还原,反应都发生在 9,10 位,反应产物分子中都具有两个完整的苯环。



3. 致癌芳烃

致癌性是由日本人最先发现的。他们注意到,在动物体上长期涂抹煤焦油,可引起皮肤癌。以后经过长期的实验发现,用合成方法制得的 1,2,5,6-二苯并蒽有显著的致癌性。煤焦油中存在的 3,4-苯并芘有着高度的致癌性。近来的研究认为致癌烃都为蒽、菲的衍生物。例如在煤、石油、木材和烟草等不完全燃烧时都能产生稠环芳烃。

学者认为这些物质的致癌作用机理可能是它们经过某些生物过程转化为较活泼的物质,这些物质与体内 DNA(脱氧核糖核酸)结合后,便能引起细胞变异。



四、非苯芳烃

1. 化合物的芳香性

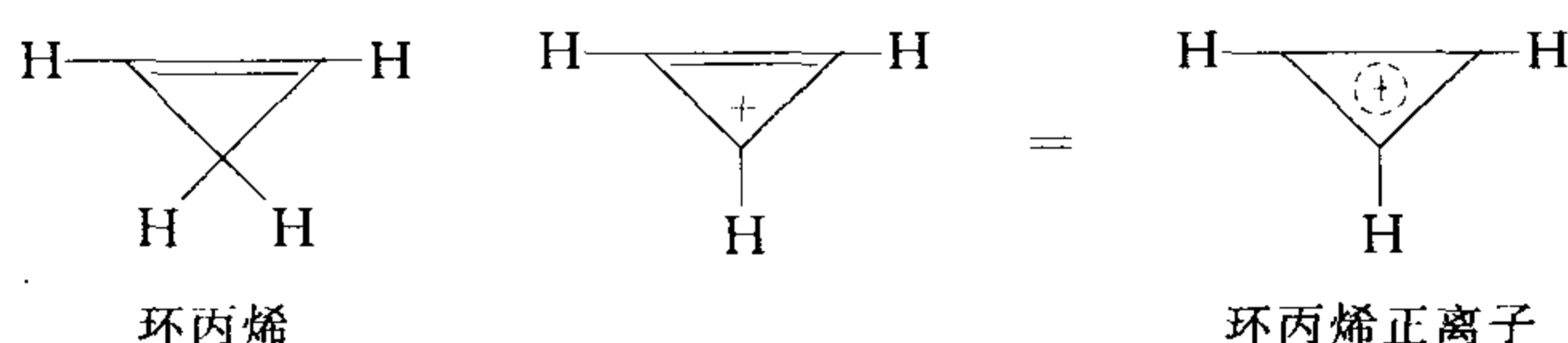
前面讨论的含苯环的化合物都具有芳香性,所以称为芳香烃,并非它们都有芳香气味。那么什么是芳香性呢?从化学性质上看,不易被氧化,又不易发生加成反应,但容易发生亲电取代反应。从结构上看,分子必须是平面环状的或接近于平面环状的闭合共轭体系,而且大 π 键电子数

必须符合 $4n+2$ ($n=0,1,2,3,\dots$) 的休克尔规则,亦即只要含有 2,6,10,14, \dots 个 π 电子的环状闭合共轭体系的化合物都是具有芳香性的化合物。

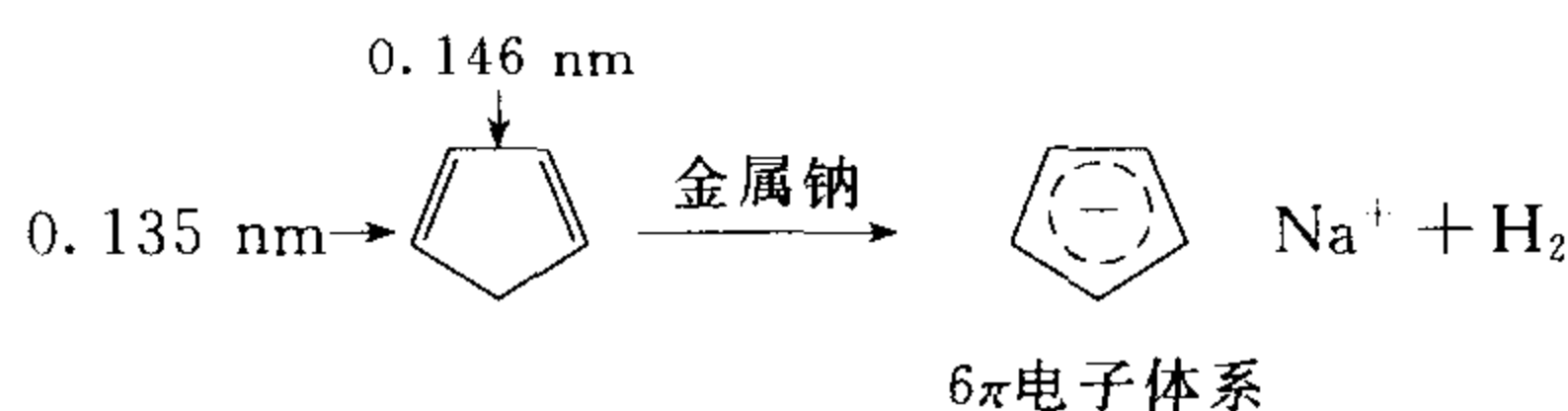
按休克尔规则,许多化合物的分子中虽没有苯环结构存在,但在得到或失去电子成为离子后,符合上述规则,应具有芳香性。这些不含有苯环结构而有芳香性的化合物,称为非苯芳烃。

2. 非苯芳烃举例

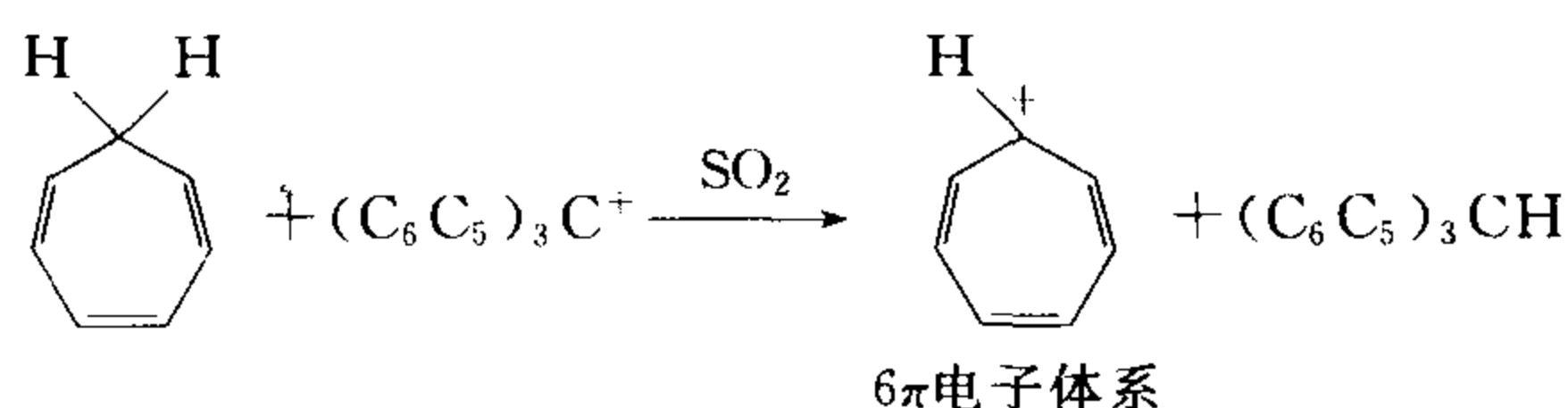
(1) 环丙烯正离子 环丙烯失去一个氢负离子(H^-)后,就得到只有两个 π 电子的环丙烯正离子,它的 π 电子数符合休克尔规则,且为平面结构,具有芳香性。



(2) 环戊二烯负离子 环戊二烯负离子有 6 个 π 电子,且为平面五边形,没有单、双键的区别,有芳香性。

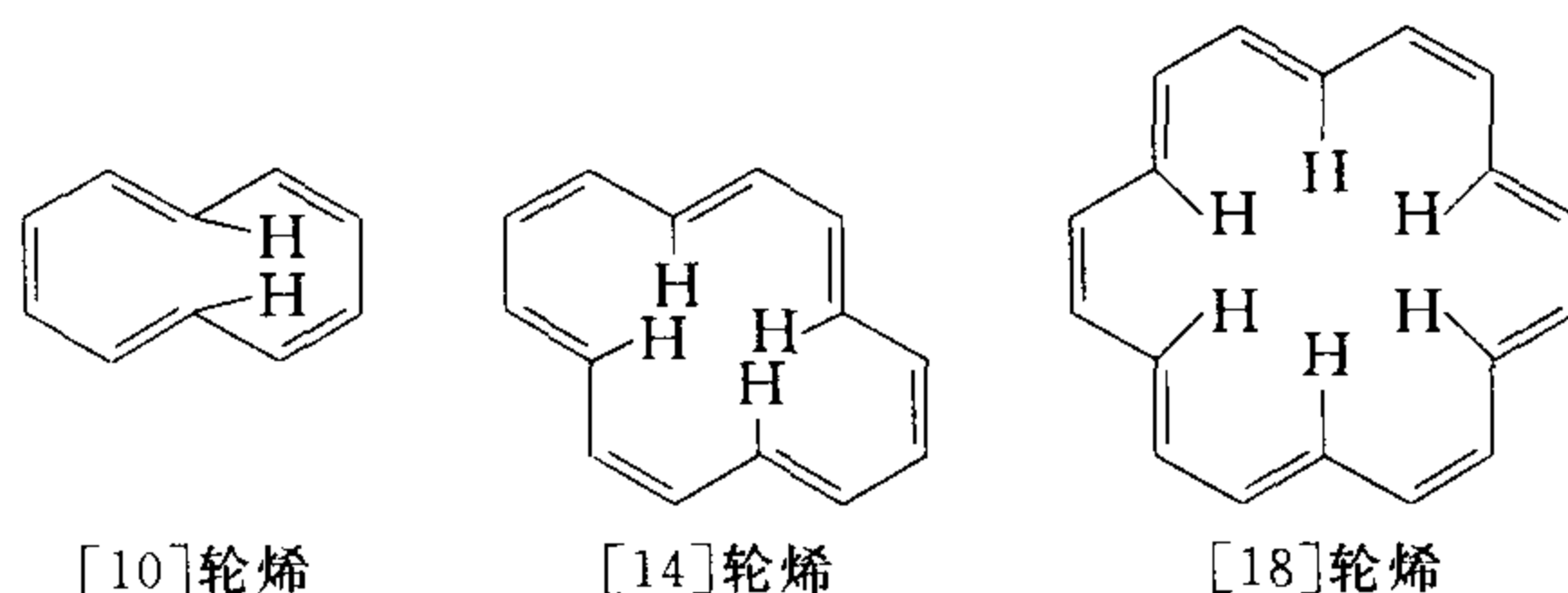


(3) 环庚三烯正离子 环庚三烯失去 1 个电子形成 6 个电子的大 π 键,并为平面七边形,6 个 π 电子被 7 个碳原子共用,具有芳香性。



以上三种化合物都符合芳香性的条件,为非苯芳烃。另外,大环共轭烯烃也可能具有芳香性。

(4) 轮烯 轮烯属于单环共轭多烯烃,单、双键交替排列。轮烯中一类无芳香性,一类有芳香性。



[10]轮烯为环癸五烯,[14]轮烯为环十四碳七烯,属于共轭体系,而且离域 π 电子数分别为 10 和 14,均符合 $4n+2$ 规则,但无芳香性。[10]轮烯是一种很不稳定的化合物,[14]轮烯有较大的不饱和性。这是因为环内的氢原子比较集中,产生了较强的斥力,为了降低热力学能,迫使组成环的碳原子不在同一平面上,因而不具有芳香性。随着轮烯环的扩大,氢原子之间斥力减小,

使组成环的碳原子恢复了平面结构,而具有芳香性。如[18]轮烯与[22]轮烯。[18]轮烯为环十八碳九烯,经 X 射线衍射证明环上的碳原子在同一平面上,其离域 π 电子数为 18,符合 $4n+2$ 规则($n=4$),因而具有芳香性。[18]轮烯环上的所有 C—C 键长几乎相等。[18]轮烯为结晶固体,比较稳定,加热到 230 °C 仍不分解。

(5) 富勒烯 富勒烯是1985年由石墨合成的一种新的碳的同素异形体,是 C_{60} , C_{70} , C_{50} 等一类化合物的总称。这类化合物是具有封闭笼形结构的多面体纯碳原子簇,形似足球,又称足球烯,其中以 C_{60} 最稳定(图 4-12)。 C_{60} 是由 12 个五元环和 20 个六元环组成的 32 面中空球体,分子高度对称。每个碳原子均以 sp^2 (或近似 sp^2) 杂化轨道与相邻碳原子形成三个 σ 键,但不在同一平面上。每个碳原子余下的 p 轨道彼此形成球面形离域大 π 键,又称为三维 π 电子共轭体系。这与芳香烃的平面形离域大 π 键不同,而且芳香性也不明显。但是富勒烯的性质活泼,可发生氢化、卤化、氧化还原、环加成、光化学及催化反应等多种化学反应,而且表现出供、受电子体的双重性质。富勒烯化学的发展,为化学、材料科学、电子学、物理学、生命科学和医学、天文学等学科的研究开辟了广阔的空间。

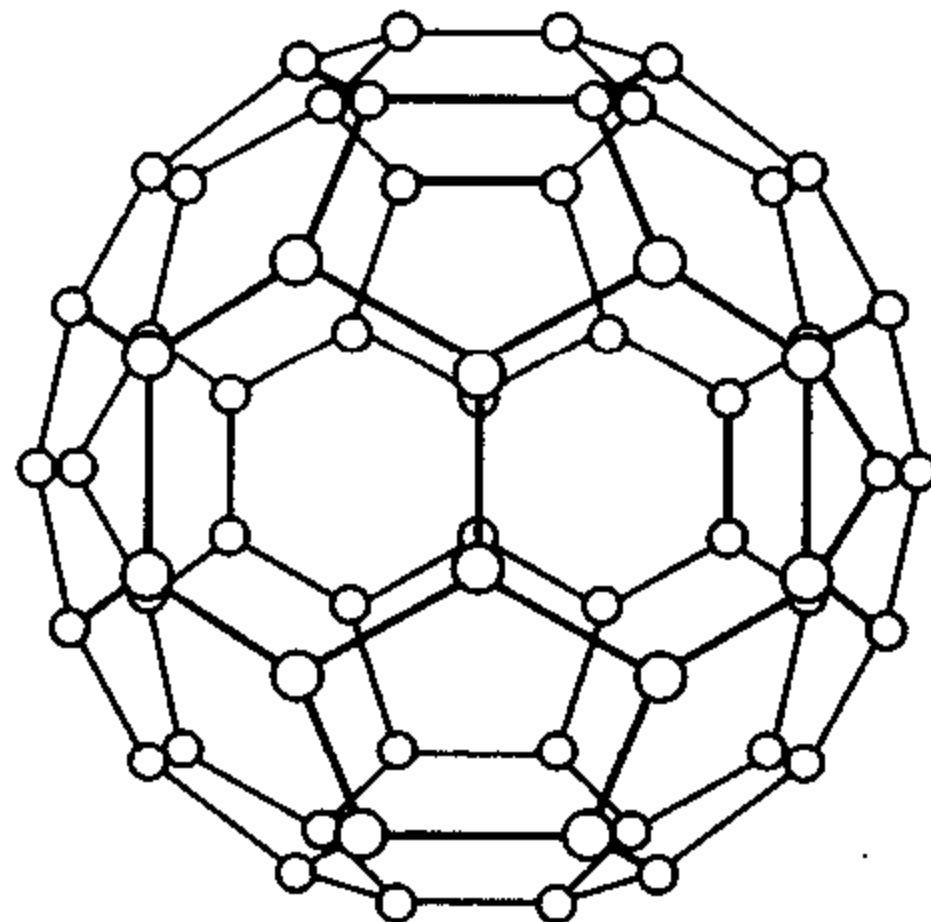
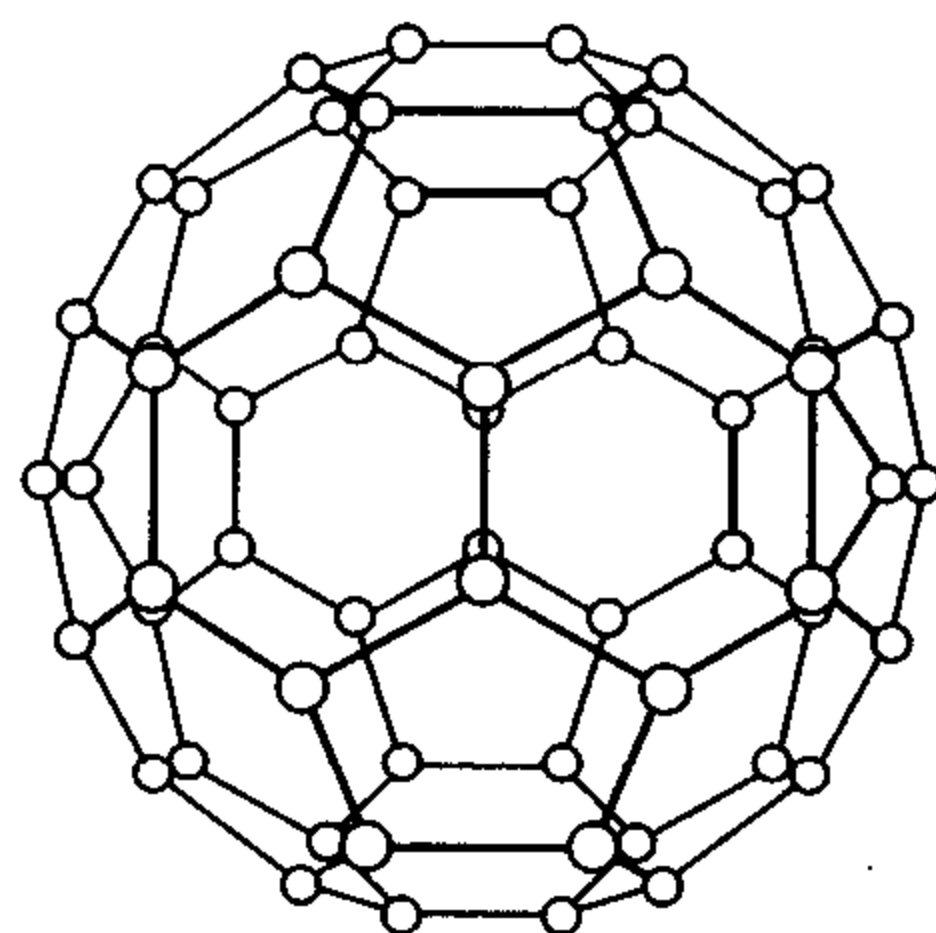


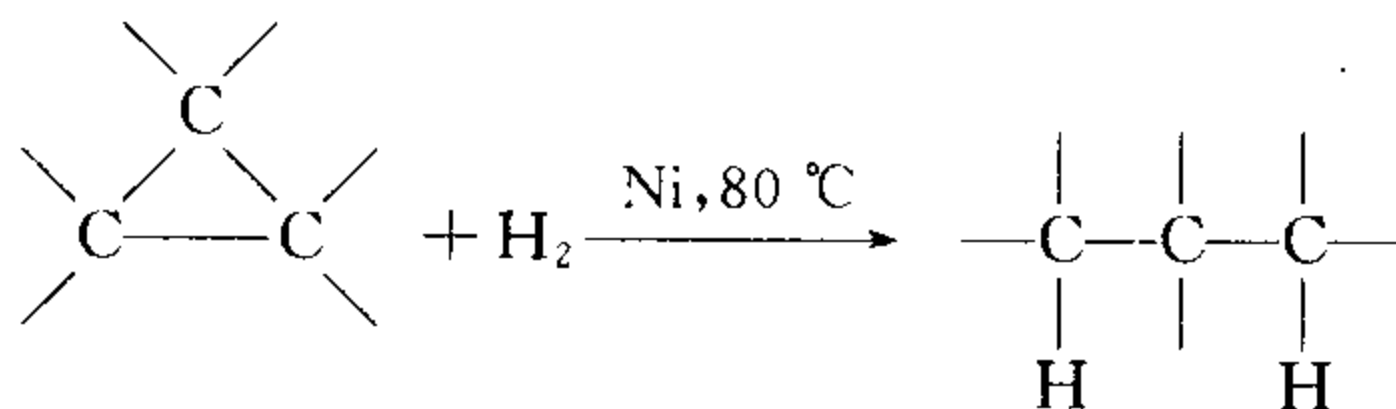
图 4-12 C_{60} 的结构

图 4-12 C_{60} 的结构

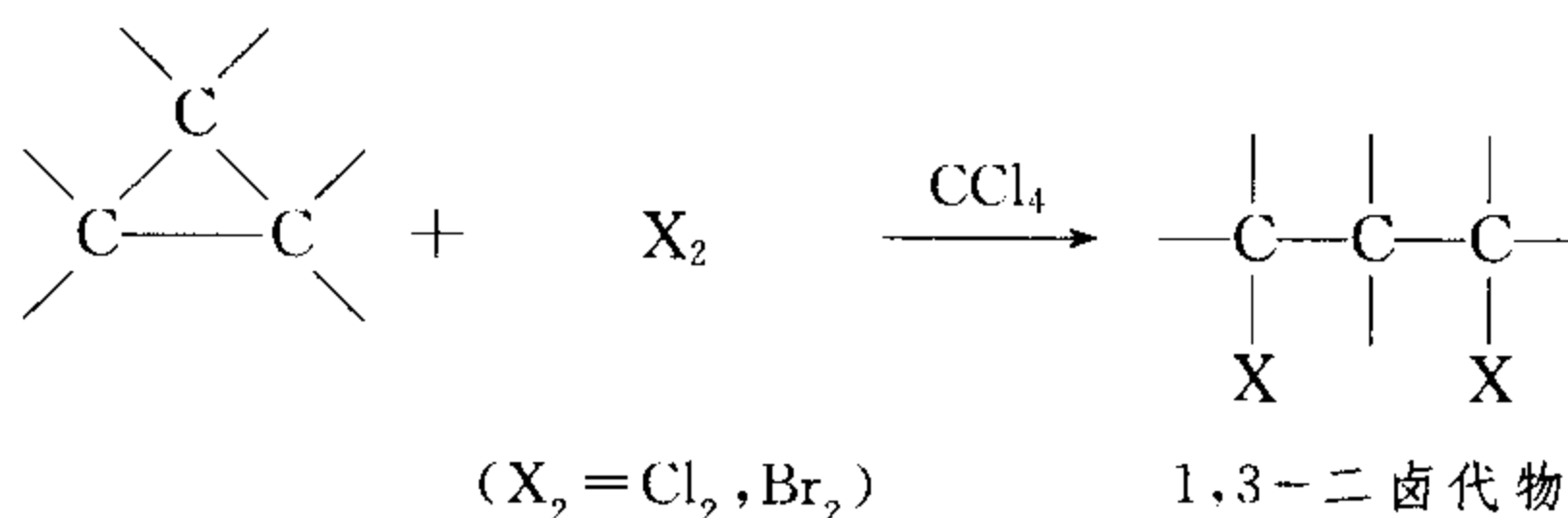
环烷烃的主要反应

一、开环反应(C—C键断裂)

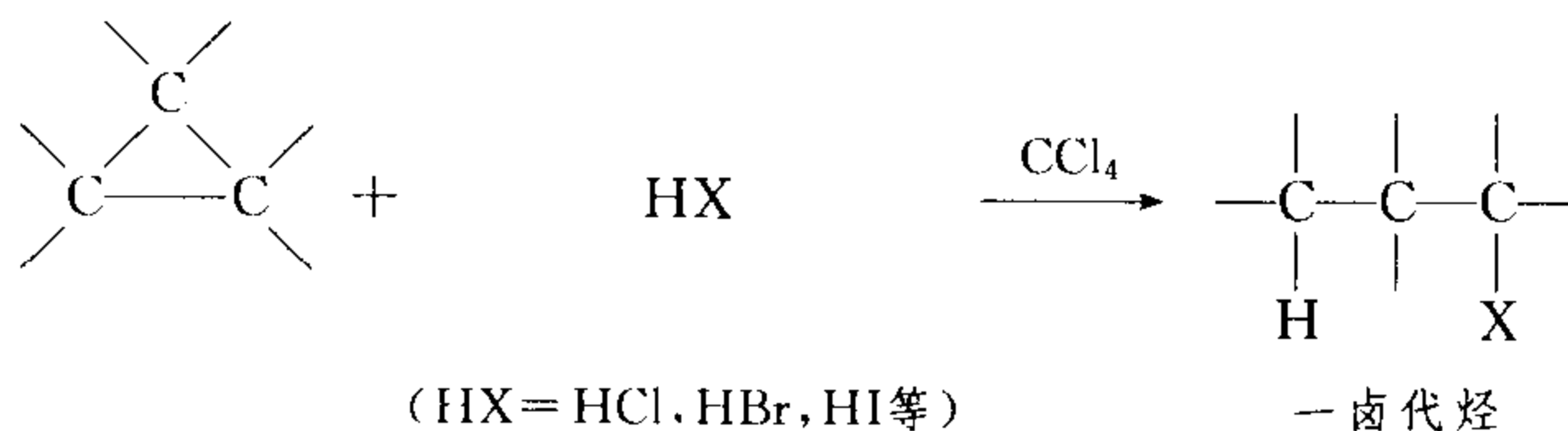
1. 催化加氢



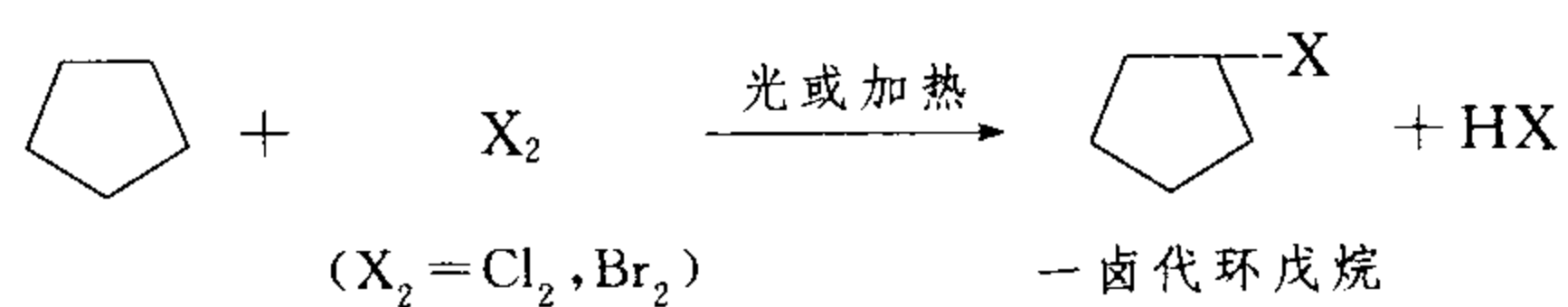
2. 加卤素



3. 加卤化氢



二、取代反应(C—H 键断裂)

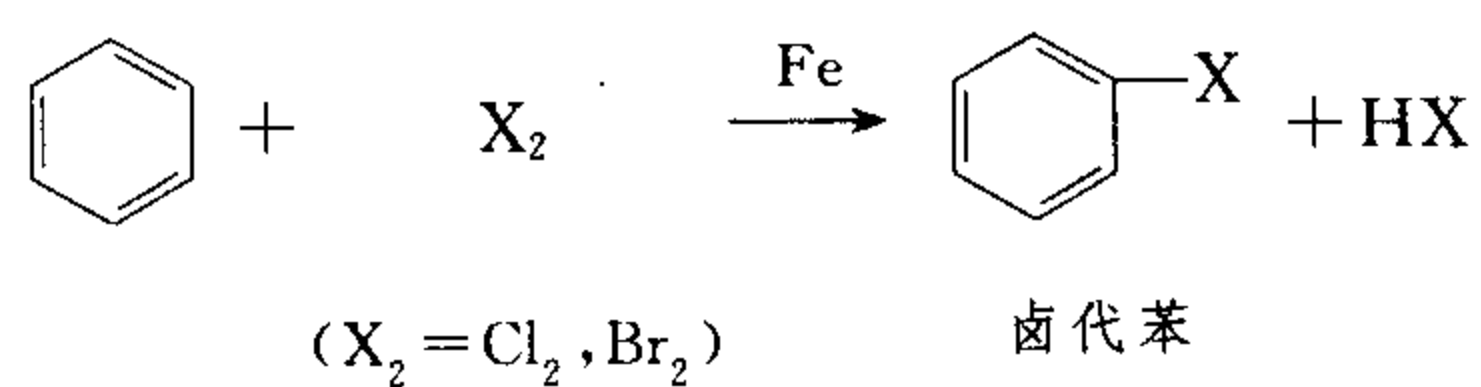


单环芳烃的主要反应

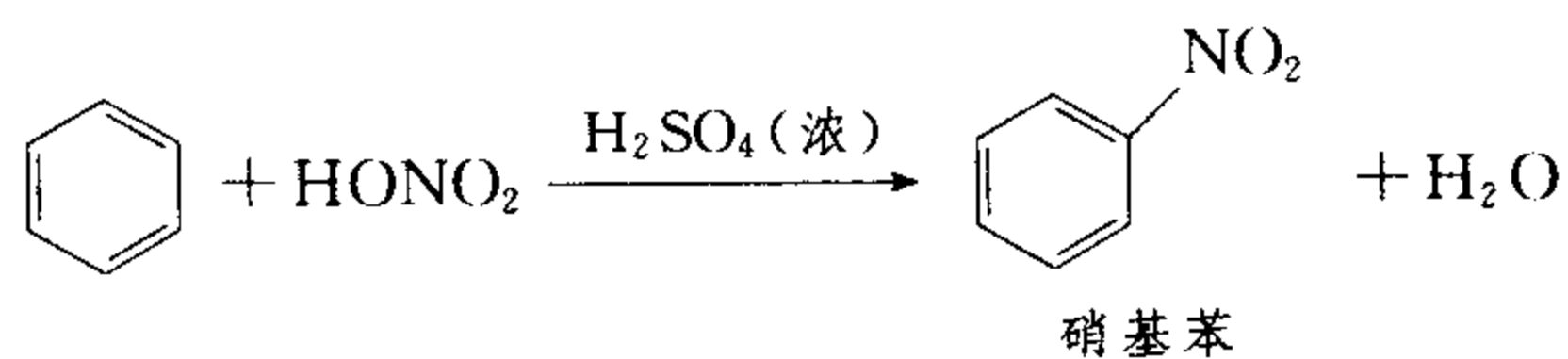
一、芳香环的反应

1. 亲电取代反应(C—H 键的断裂)

(1) 卤代反应



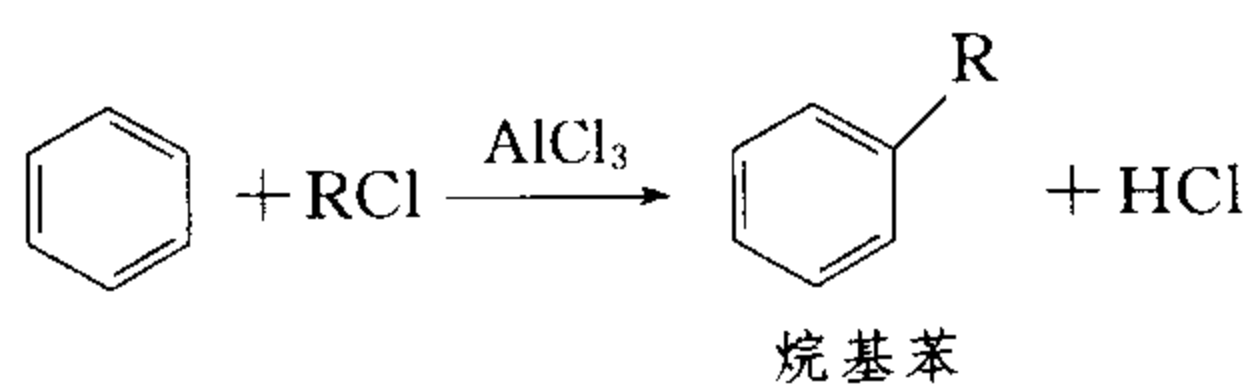
(2) 硝化反应



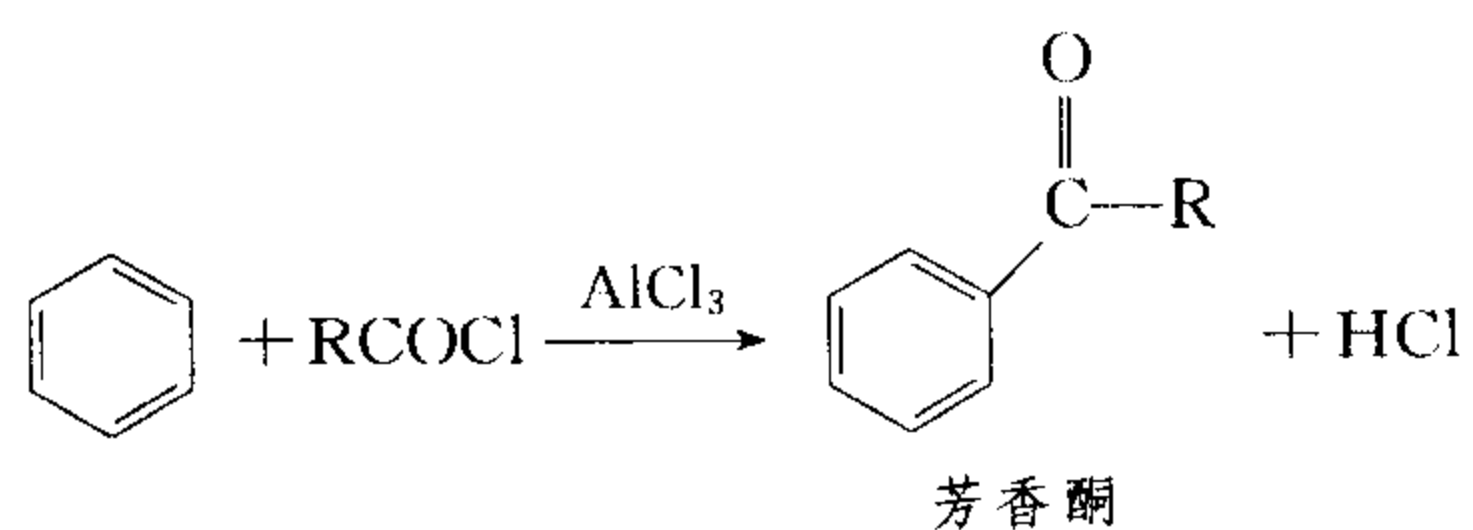
(3) 磺化反应



(4) 烷基化反应

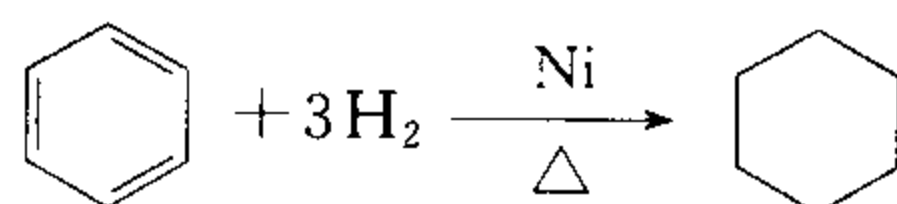


(5) 酰基化反应

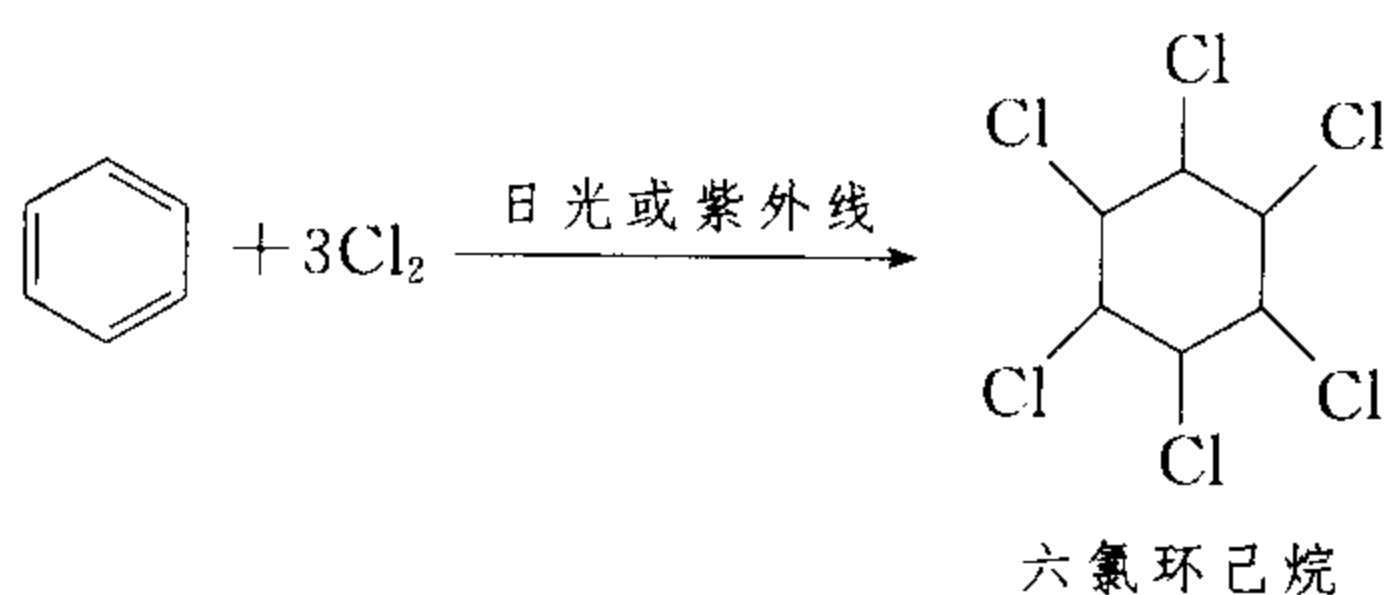


2. 加成反应(大 π 键断裂)

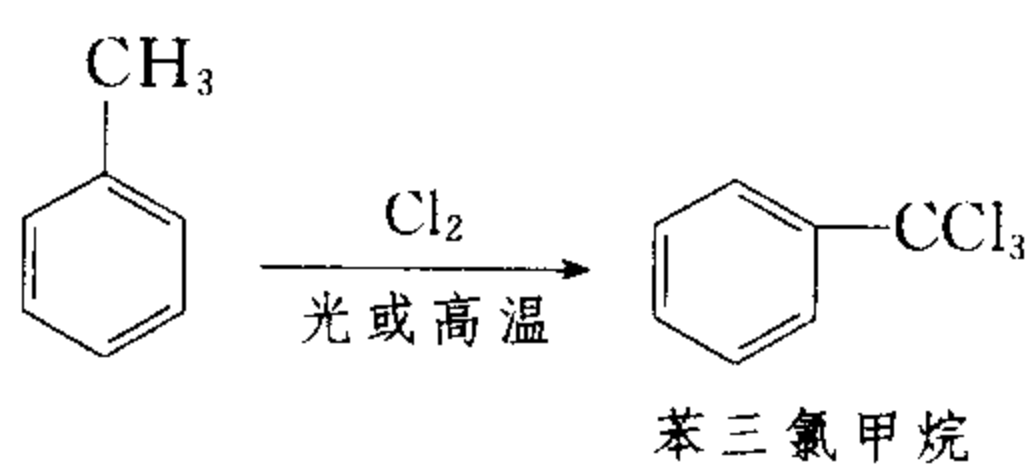
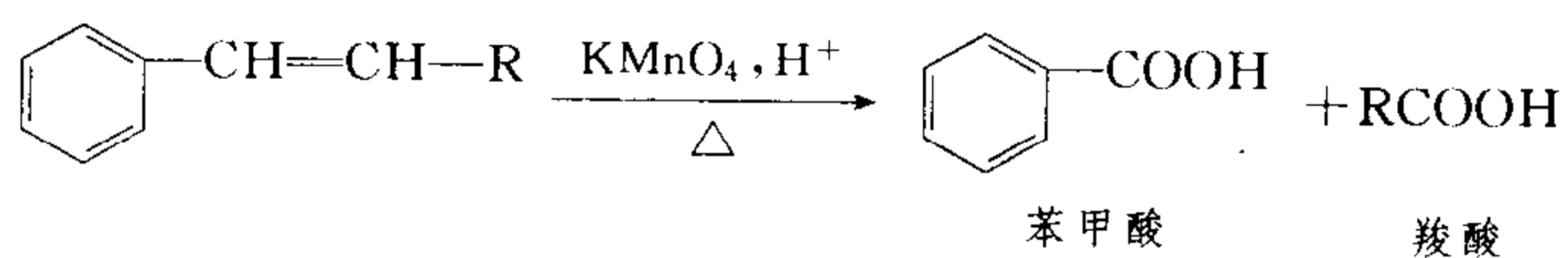
(1) 催化加氢



(2) 加卤素

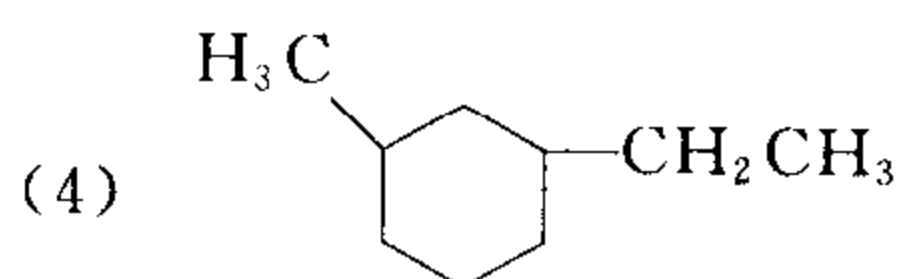
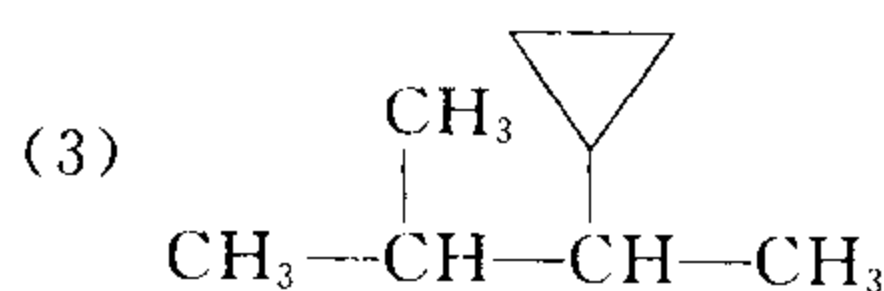
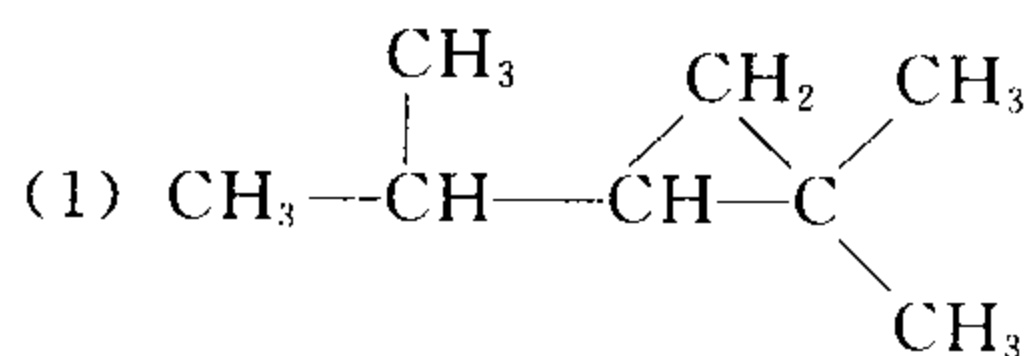


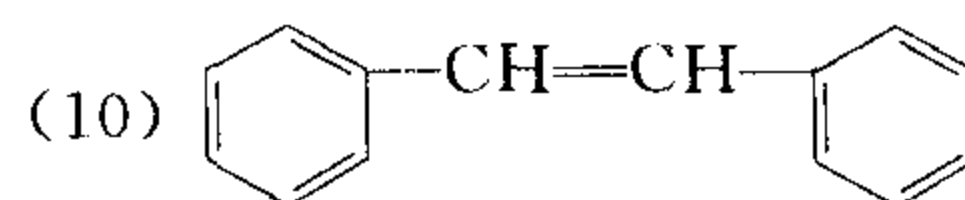
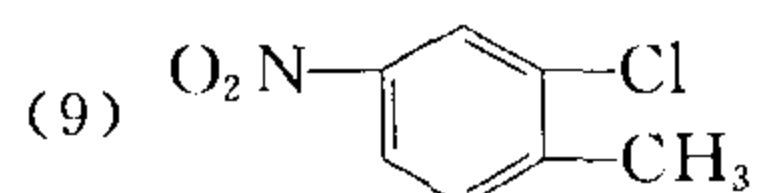
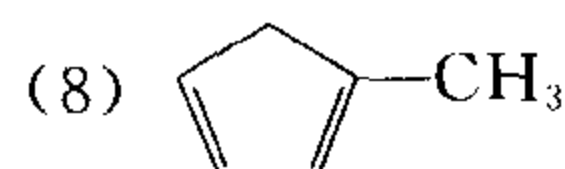
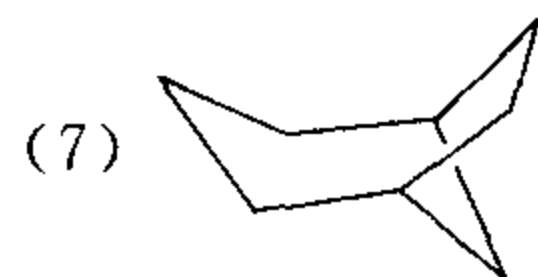
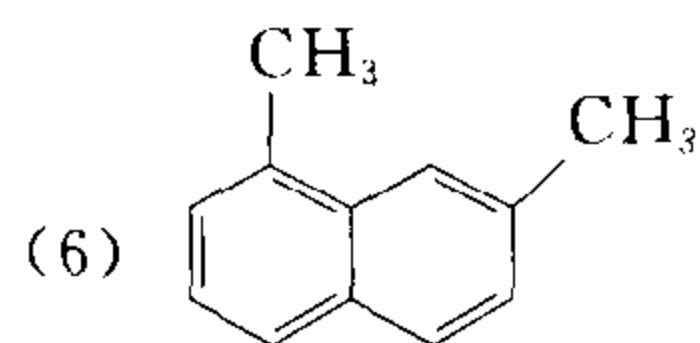
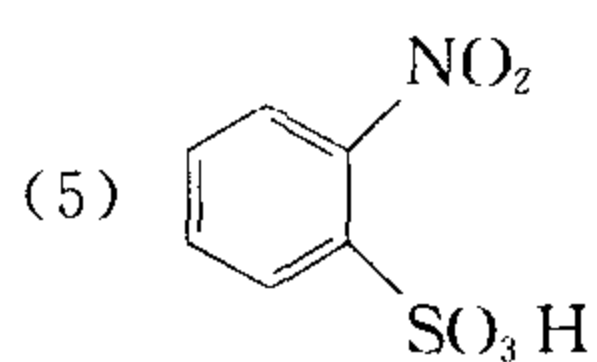
二、侧链的反应

1. 卤代反应($\text{C}-\text{H}$ 键断裂)2. 氧化反应($\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{C}$ 键同时断裂)

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) 反-1-甲基-4-叔丁基环己烷

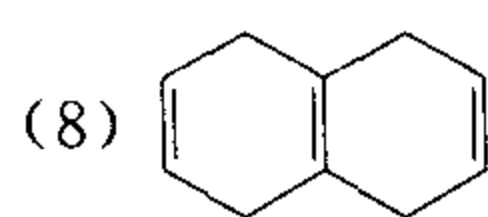
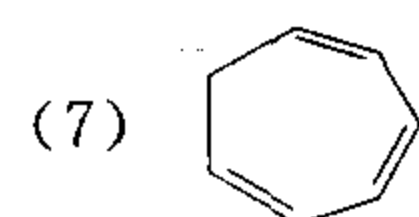
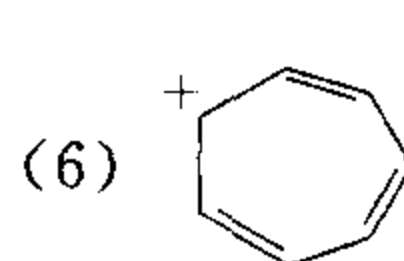
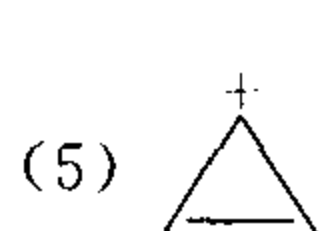
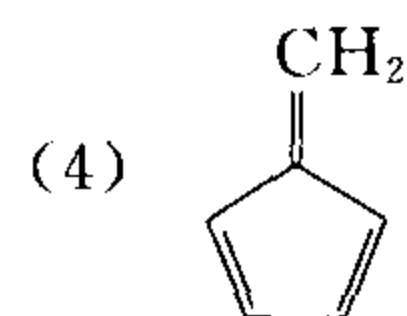
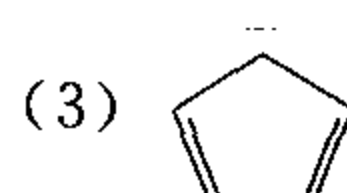
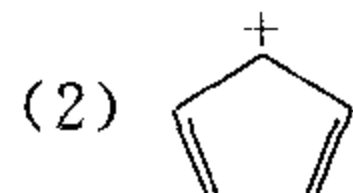
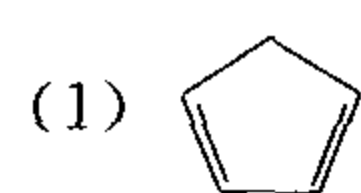
(2) 3-甲基-1-萘磺酸

(3) 1-甲基-1-苯基-1,3-丁二烯

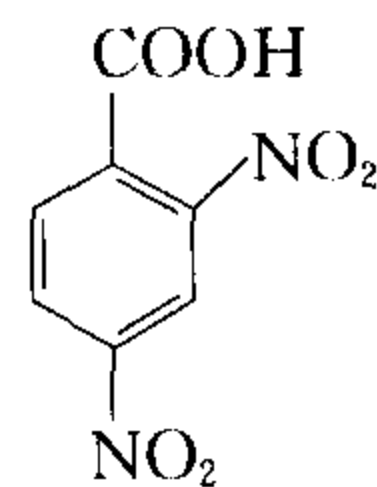
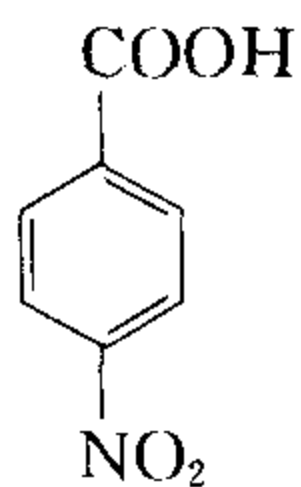
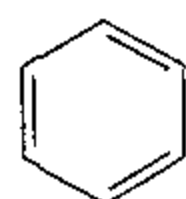
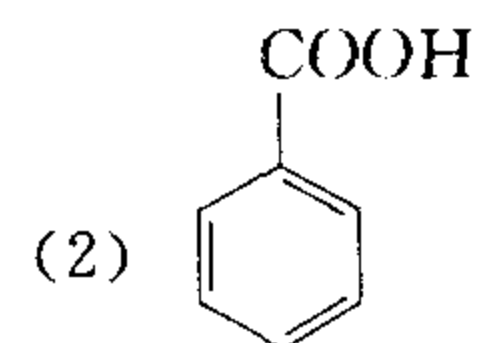
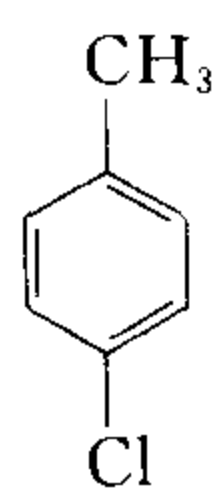
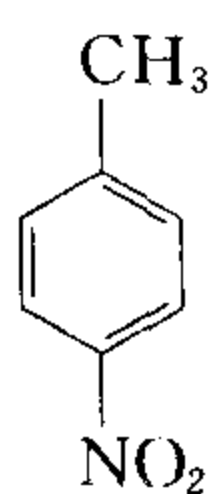
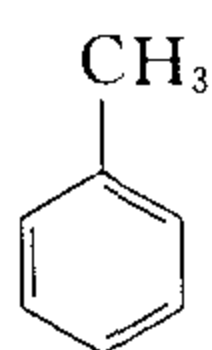
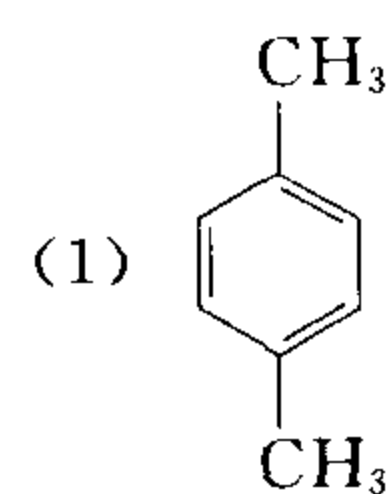
(4) 2-甲基-6-乙基-二环[2.2.0]己烷

(5) 3-甲基-1-环己基-1-丁烯

3. 根据休克尔规则,判断下列化合物有无芳香性。



4. 比较下列各组化合物发生亲电取代反应的难易。



5. 用简单的化学方法区别下列各组化合物。

(1) 环己烷, 环己烯, 甲苯

(2) 环丙烷, 环戊烷, 环戊烯

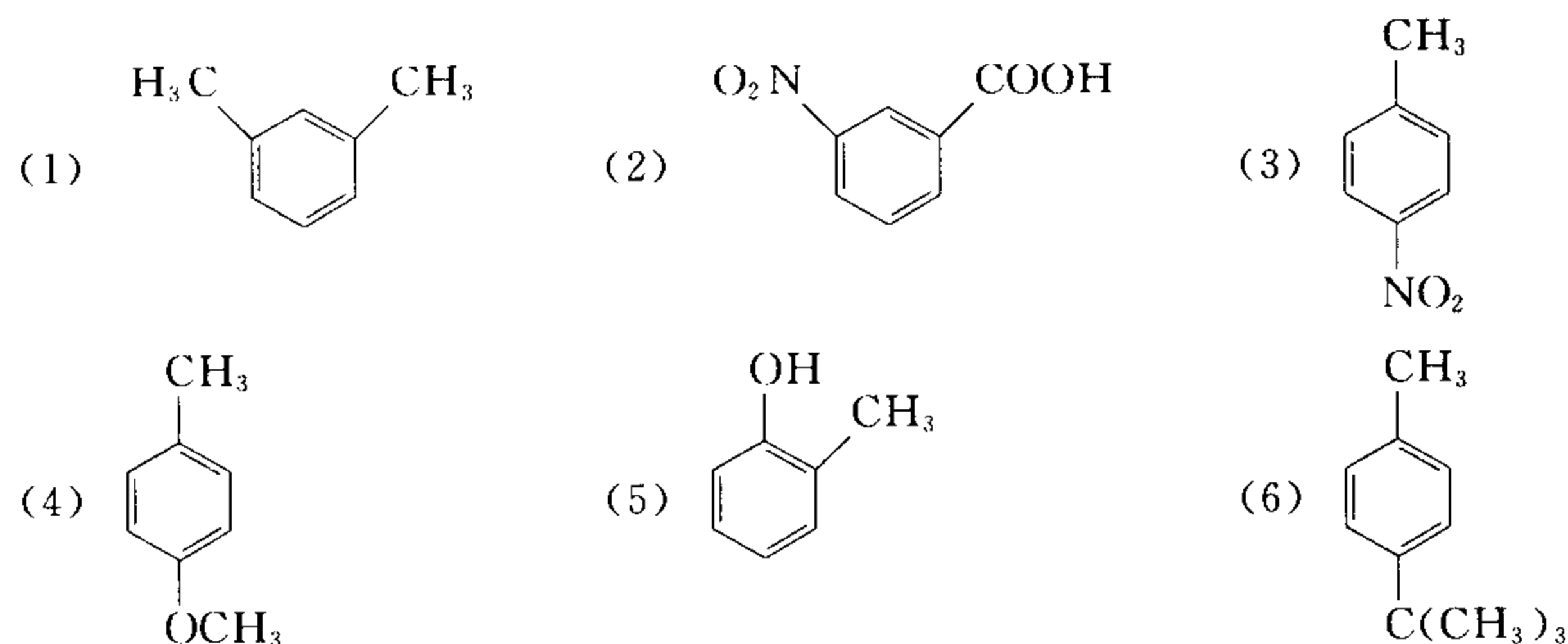
(3) 1,2-二甲基环丙烷, 2-戊炔, 1-戊炔

(4) 甲苯, 叔丁苯, 苯乙烯

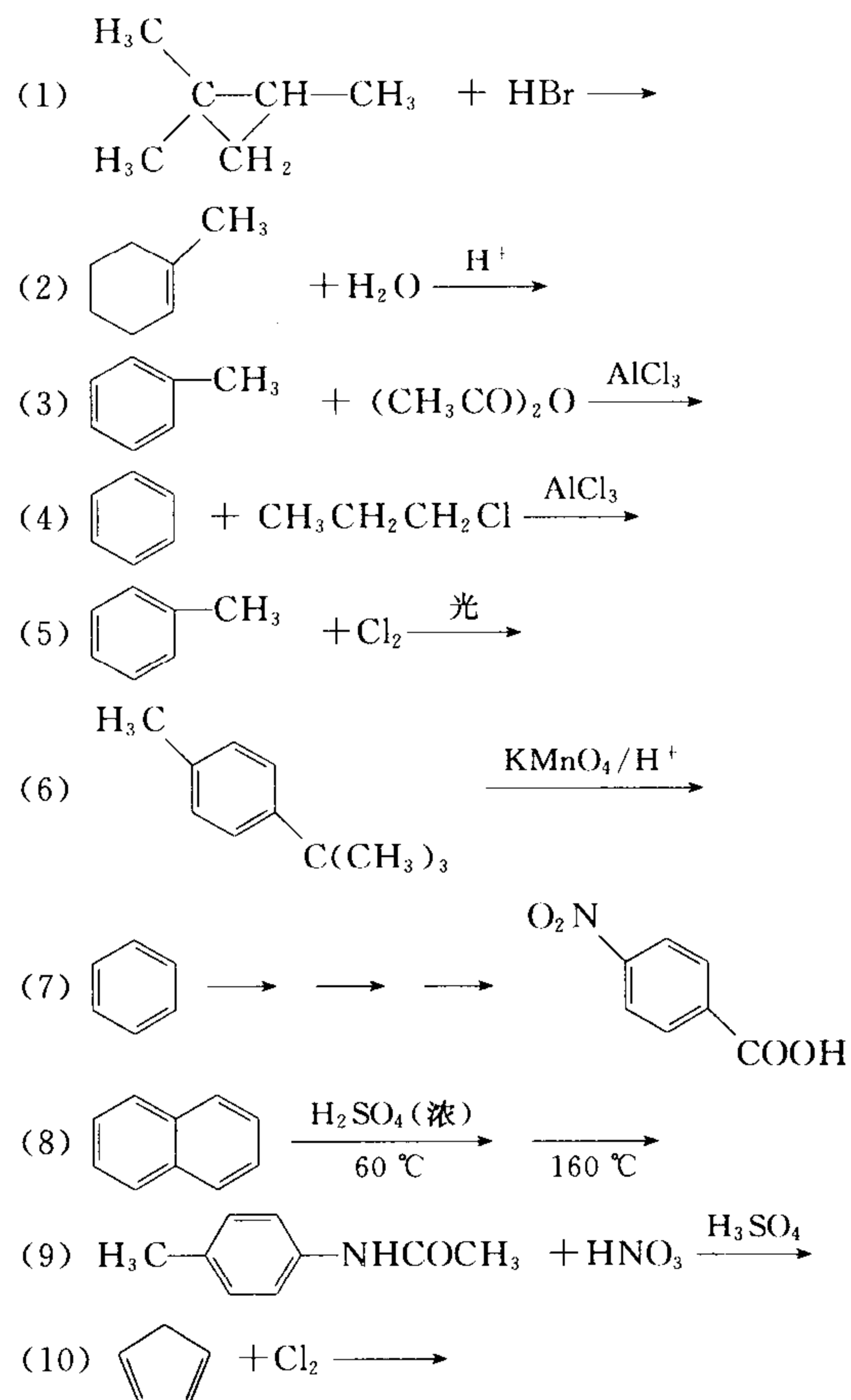
6. 下列化合物哪些可以在 AlCl_3 催化下, 与溴乙烷发生傅-克烷基化反应? 写出反应式。

- (1) 苯甲醚 (2) 甲苯 (3) 溴苯
(4) 苯乙酮 (5) 叔丁苯 (6) 苯甲酸乙酯

7. 用箭头指示下列化合物其硝化反应时主要产物中硝基的位置。

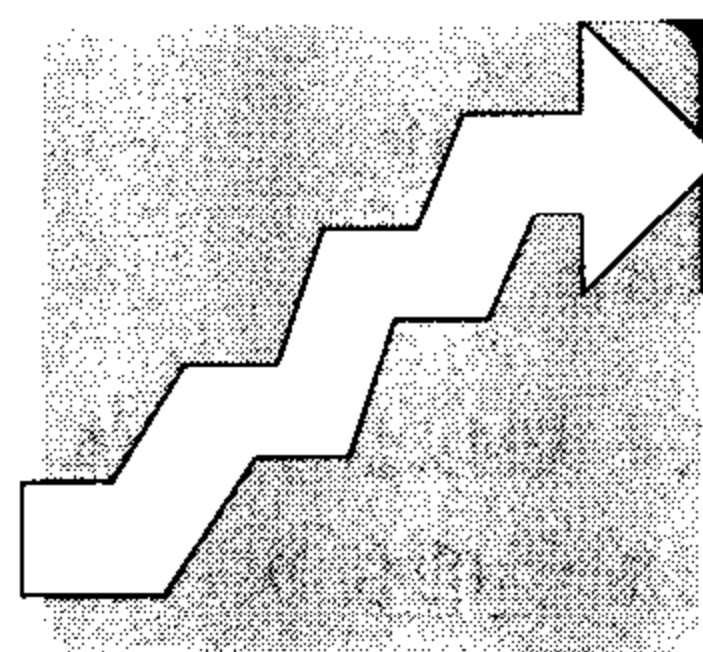


8. 完成下列反应(只写主要产物)。



9. 化合物 A 的分子式为 C_4H_8 , 能使溴水褪色, 但不能使酸性高锰酸钾溶液褪色, 1 mol A 和 1 mol HBr 作用生成 B, B 也可从 A 的同分异构体 C 与 HBr 作用得到。化合物 C 能使溴水和酸性高锰酸钾溶液褪色, 试写出 A, B, C 的构造式, 并写出各步反应式。

10. 有一个分子式为 $\dot{\text{C}}_{10}\text{H}_{16}$ 的烃, 能吸收 1 mol 的 H_2 , 分子中不含甲基、乙基和其他烷基, 用酸性高锰酸钾溶液氧化, 得一种对称二酮, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 。试推测该烃的构造式。
11. 某芳烃的分子式为 C_9H_{12} , 用高锰酸钾的硫酸溶液氧化后得一种二元酸。将原芳烃进行硝化时所得的一元硝化产物只可能有两种。试推测该芳烃的构造式, 并写出有关反应式。
12. 画出甲基环己烷优势构象的透视式和纽曼投影式。



第五章 卤代烃

卤代烃是烃的衍生物,它们可以看作是烃分子中的氢原子被卤原子(氟、氯、溴、碘)取代的产物。由于氟代烃的制法、性质和用途与其他卤代烃有显著不同,因此不在本章中讨论。

卤代烃的化学性质较活泼,能发生多种反应转变成各种其他类型的化合物,是有机合成中重要的中间体。

第一节 卤代烷烃

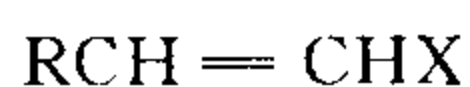
一、卤代烃的分类和命名

1. 分类

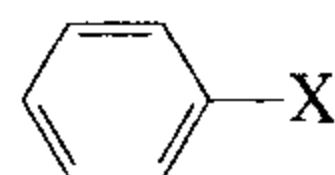
根据分子中烃基结构的不同,卤代烃可分为脂肪卤代烃和芳香卤代烃。脂肪卤代烃又分为饱和卤代烃和不饱和卤代烃。例如:



饱和卤代烃

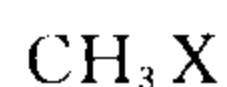


不饱和卤代烃

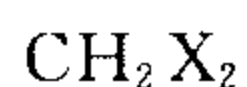


芳香卤代烃

根据分子中所含卤原子数目的不同,卤代烃可分为一卤代烃、二卤代烃和多卤代烃等。例如:



一卤代烃



二卤代烃



三卤代烃



多卤代烃

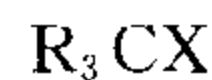
根据与卤原子直接相连的碳原子类型的不同,卤代烃又可分为伯、仲、叔卤代烃。伯、仲、叔卤代烃又称为第一、第二、第三卤代烃或一级、二级、三级卤代烃。例如:



伯卤代烃(第一卤代烃)



仲卤代烃(第二卤代烃)



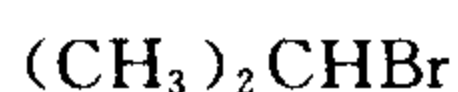
叔卤代烃(第三卤代烃)

2. 命名

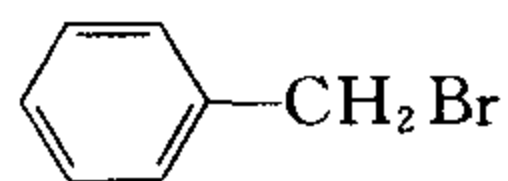
普通命名法:结构较简单的卤代烃可按与卤原子相连的烃基名称命名,它是把卤代烃作为烃基的卤代物,称为某烷基卤。例如:



乙基氯



异丙基溴



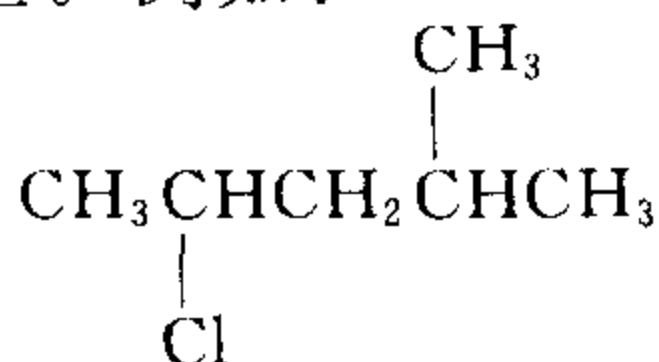
苄基溴



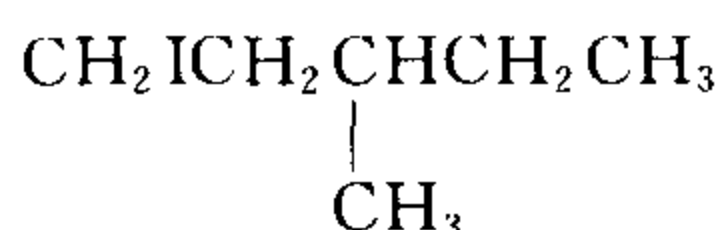
烯丙基溴

系统命名法:比较复杂的卤代烃一般用系统命名法。卤代烃的系统命名法一般以烃为母体,将卤原子当作取代基,把卤代烃看作烃的卤代衍生物,命名方法与烃相似,把卤原子的位次、数目和名称按次序规则写在烃名称前面。

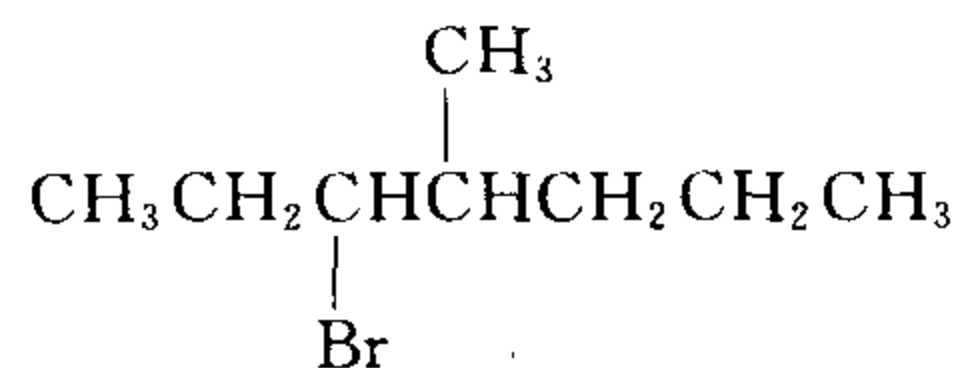
卤代烷烃(alkyl halide)以烷的名称为基础,选择含有卤原子在内的最长碳链为主链,把卤素作为取代基。例如:



2-甲基-4-氯戊烷

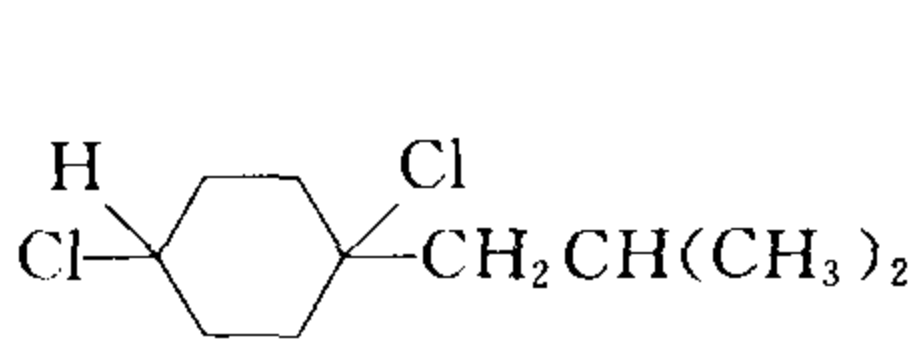


3-甲基-1-碘戊烷

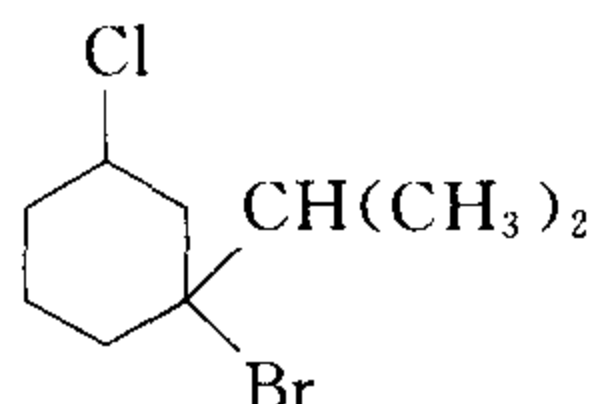


4-甲基-3-溴庚烷

卤代环烷烃一般以脂环烃为母体,卤原子和支链都看作是它的取代基。例如:



1-异丁基-1,4-二氯环己烷



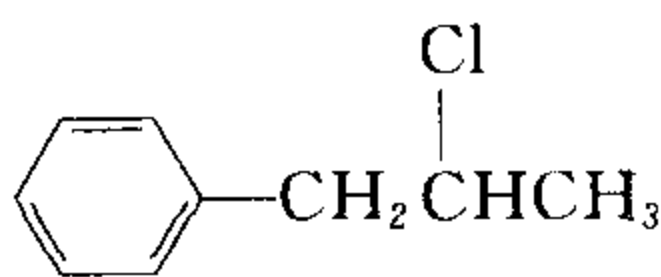
1-异丙基-3-氯-1-溴环己烷

不饱和卤代烃应选择含有卤原子和不饱和键在内的最长碳链作为主链,并使不饱和键的位次最小。例如:

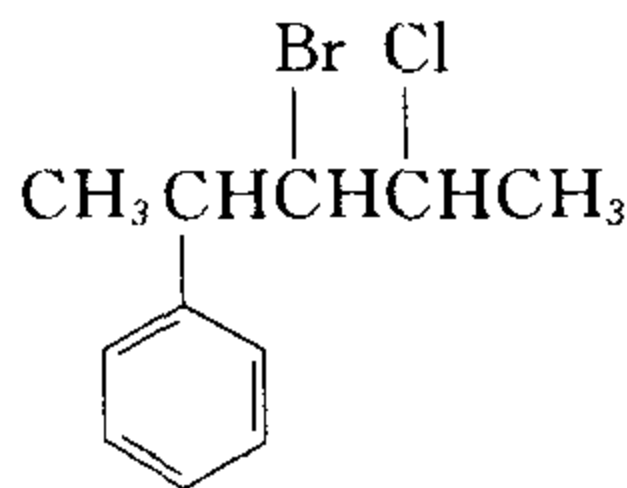


4-溴-2-戊烯

如果卤原子连在芳香环的侧链上时,应以侧链的脂肪烃为母体,而把芳香环和卤原子都作为取代基。例如:



1-苯基-2-氯丙烷



2-苯基-4-氯-3-溴戊烷

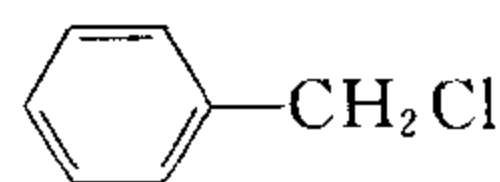
有些卤代烃有惯用的名称,例如:



氯仿



碘仿



氯化苄(苄氯)

二、卤代烷的物理性质

卤代烷由于分子中卤原子的种类、数目以及烃基的不同,在物理性质上也表现出差异。

在常温常压下,除氯甲烷、氯乙烷和溴甲烷是气体外,其他常见的一元卤代烷均为液体,十五个碳原子以上的卤代烷为固体。

一卤代烷的沸点随着碳原子数的增加而升高,且由于 C—X 键的极性,增加了分子间的作用力,因此,沸点较相应的烷烃高。同一烃基的卤代烷的沸点,按氯代烷、溴代烷、碘代烷依次升高。随相对分子质量的增加,各种卤代烷沸点之间的差距减小。在卤代烷的同分异构体中,直链异构体的沸点最高,含支链越多,沸点就越低。

卤代烷因不能与水形成氢键而不溶于水,但能溶于醇、醚等大多数有机溶剂。

一卤代烷的相对密度大于同数碳原子的烷烃。一氟代烷、一氯代烷相对密度比水小,一溴代烷、一碘代烷及多卤代烷相对密度比水大。

纯净的一卤代烷都是无色的。但碘代烷易分解产生单质碘,久置后会变为红棕色。有的卤代烷有香味,但其蒸气有毒,特别是碘代烷烃,应尽可能避免吸入其蒸气。

卤代烷在铜丝上燃烧时能产生绿色火焰,此试验称为拜耳斯坦(Beilstein)试验,这是鉴定卤素的一种简便方法。

一些常见卤代烷的物理常数见表 5-1。

表 5-1 常见卤代烷的物理常数

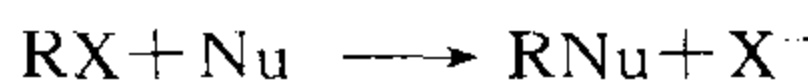
烷基或 卤代烷名称	氯代物		溴代物		碘代物	
	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})
甲基	-24.2	0.916	3.6	1.676	42.4	2.279
乙基	12.3	0.898	38.4	1.440	72.3	1.936
正丙基	46.6	0.891	71.0	1.335	102.5	1.747
异丙基	34.8	0.859	59.4	1.310	89.5	1.705
正丁基	78.5	0.886	101.6	1.276	130.5	1.617
仲丁基	68.3	0.873	91.2	1.259	120	1.592
异丁基	68.9	0.875	91.5	1.264	121	1.605
叔丁基	50.7	0.842	73.3	1.221	100	1.545
二卤甲烷	40.0	1.335	99	2.492	180	3.325
1,2-二卤乙烷	83.5	1.256	131	2.180	分解	2.13
三卤甲烷	61.2	1.492	151	2.890	升华	4.008
四卤甲烷	76.8	1.594	189.5	3.42	升华	4.32

三、卤代烷的化学性质

一般来说,卤代烷中的卤原子是比较活泼的,很容易被其他的原子或基团取代而生成各种有机化合物。在卤代烷中,其化学性质主要表现在 C—X 键上。由于卤素的电负性比较大,因此 C—X 键的电子云偏向卤原子,使碳原子带部分正电荷 $C^{\delta+}-C^{\delta-}$,在外来试剂的作用下,C—X 键容易发生异裂。卤代烷的反应活性不仅受 C—X 键的极性影响,还要受试剂和溶剂诱导极化的影响。

1. 亲核取代反应

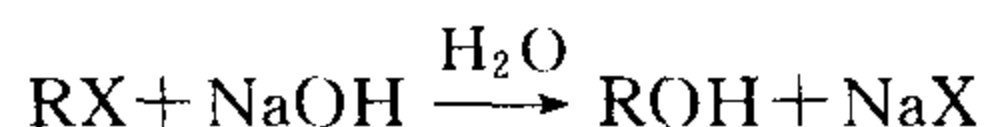
在反应中,卤原子一般易被负离子或具有未共用电子对的原子或基团进攻,而这些试剂都具有向带正电荷的原子亲近的性质(称为亲核性),因此称为亲核试剂,常用 Nu(或 Nu⁻)表示。由亲核试剂首先进攻引起的取代反应称为亲核取代(nucleophilic substitution)反应,以 S_N 表示。反应可用下列通式来表示:



其中 R—X 是受试剂进攻的对象,称为底物(substrate);Nu⁻ 为亲核试剂或进攻基团;X⁻ 为离去基团(leaving group)。

常见的取代反应如下:

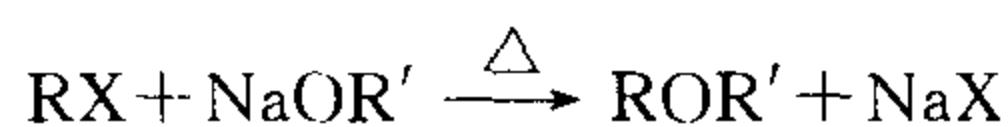
(1) 被羟基(—OH, hydroxy group)取代 卤代烷与氢氧化钠或氢氧化钾水溶液共热时,卤原子就会被羟基取代生成醇类:



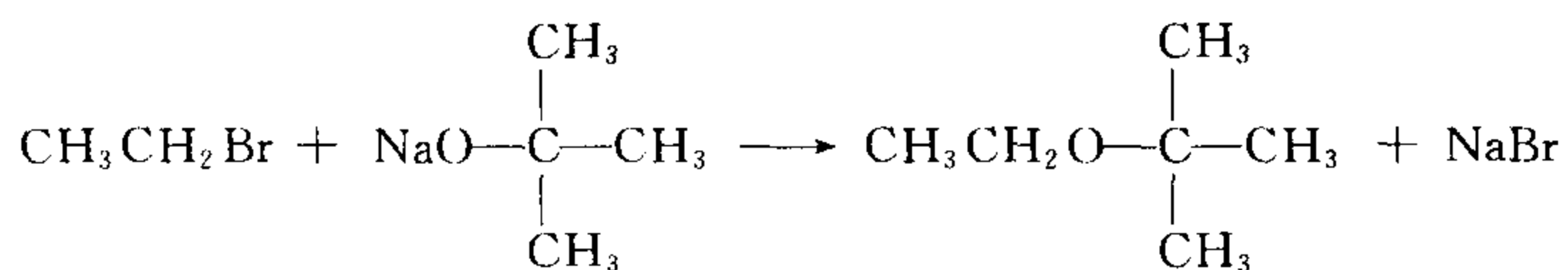
这个反应也叫卤代烷的水解(hydrolysis)。由于反应在水溶液中进行缓慢,而且可逆,为了加快反应速率和使水解进行完全,可将卤代烷和强碱(NaOH, KOH)的水溶液一起加热,以中和产生的氢卤酸,使平衡向水解方向移动。

OH⁻ 的亲核性比水强,反应更易进行。用叔卤代烷制备醇,产率低,应避免用此法制叔醇。

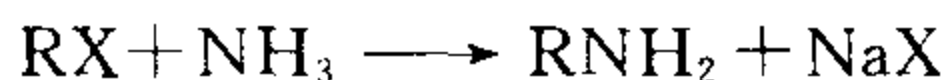
(2) 被烷氧基(—OR, alkoxy group)取代 卤代烷与醇钠作用,卤原子被烷氧基取代生成醚,这是制备混合醚(即两个烃基不同的醚)的方法,也可以制备简单醚。这种制备方法叫做威廉姆逊合成(Williamson synthesis)法。



应注意在制备不对称醚时,应避免使用叔卤代烷,因叔卤代烷在醇钠作用下,容易发生消除反应。



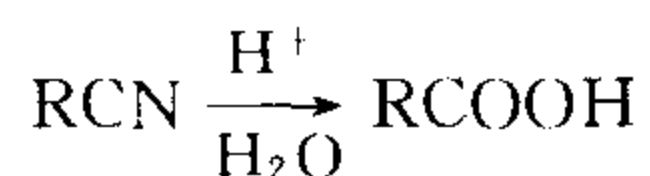
(3) 被氨基(—NH₂, amino group)取代 卤代烷与过量的氨作用,卤原子被氨基取代生成胺。



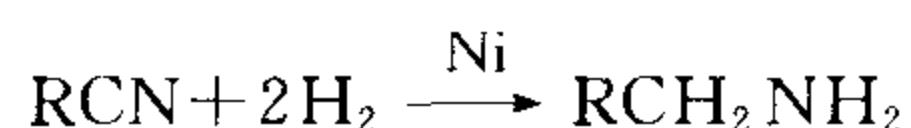
(4) 被氰基(—CN, cyano group)取代 卤代烷与氰化钠(或氰化钾)在醇溶液中加热回流,则卤原子被氰基取代生成腈。



腈水解可得到羧酸:



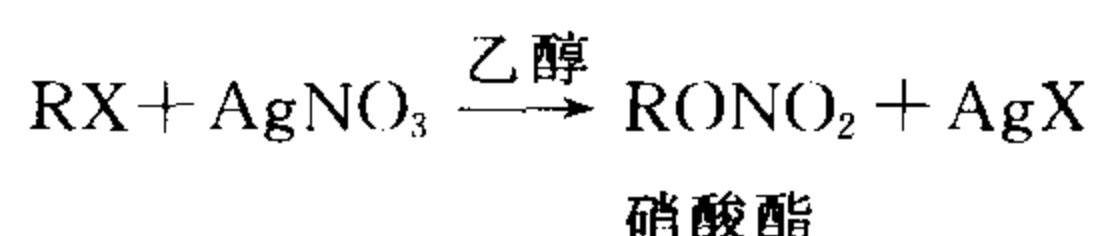
腈经催化加氢可得到胺：



氰基是腈类化合物的官能团，通过上述反应，分子中增加了一个碳原子，是有机合成中增长碳链的方法之一。

卤代烷与 CN^- 的反应，只有使用伯卤代烷的时候，才能得到高产率的腈；使用仲、叔卤代烷时产率都很低。

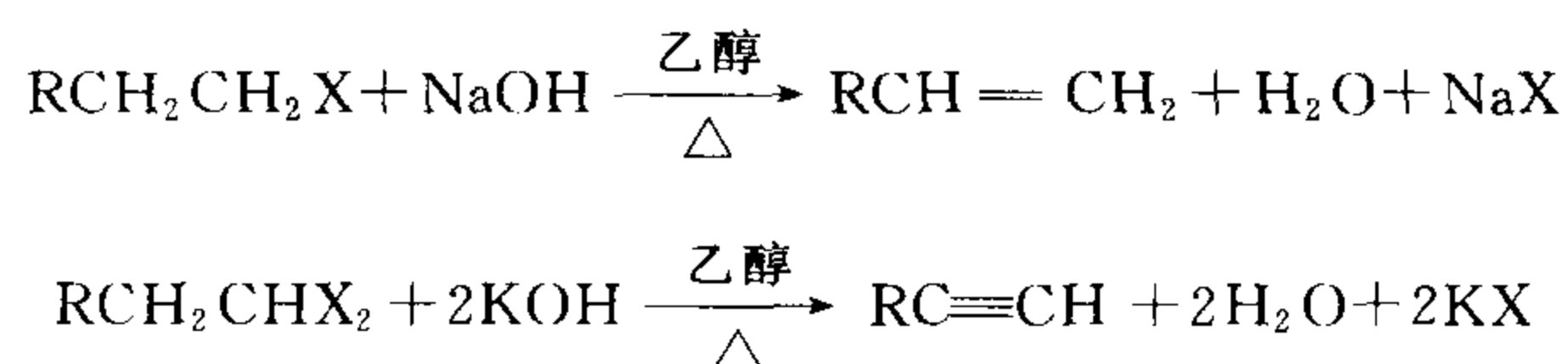
(5) 被硝酰氧基 ($-\text{ONO}_2$) 取代 卤代烷与硝酸银的乙醇溶液作用可得硝酸酯和卤化银沉淀。



不同结构的卤代烷的反应活性为：叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷。此反应用于卤代烷的分析鉴定。

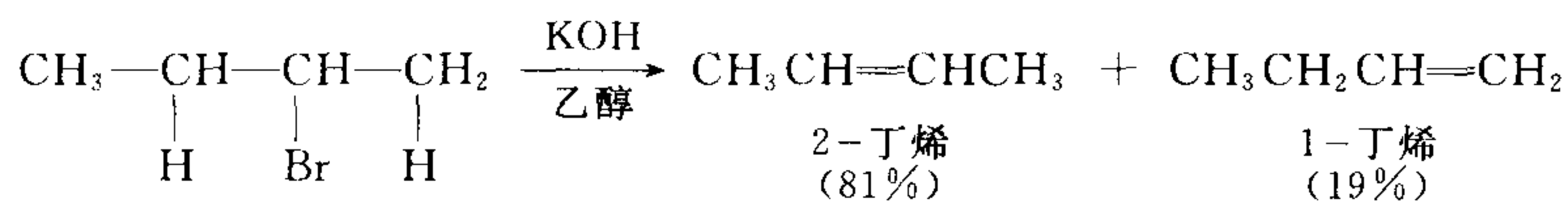
2. 消除反应和札依采夫规则

(1) 脱卤化氢 卤代烷与氢氧化钠(或氢氧化钾)的乙醇溶液共热，可在分子内脱去一分子卤化氢生成不饱和烃。这种从分子中脱去一个小分子生成不饱和键的反应称为消除(elimination)反应，用 E 表示。



在反应中，卤代烷分子中 β -碳原子上的氢原子和卤原子发生消除的反应称为 β -消除反应。消除反应是在分子中引入碳碳双键和三键的常用方法之一。

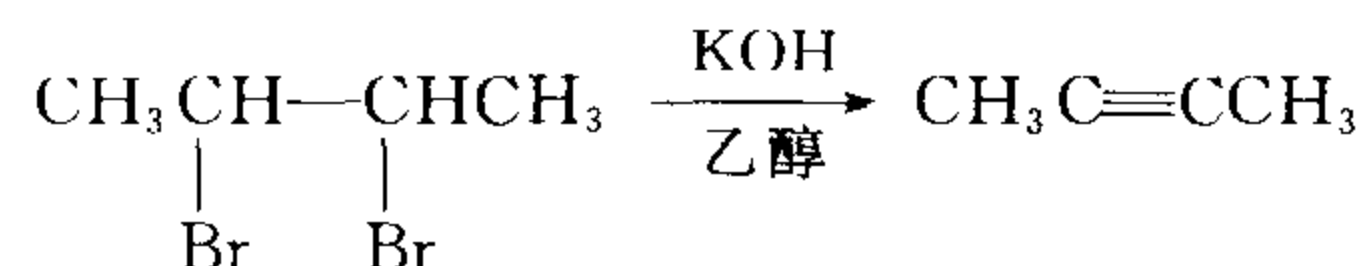
仲、叔卤代烷发生 β -消除反应时，能够形成异构体烯烃混合物，往往有一种异构体占优势。例如：

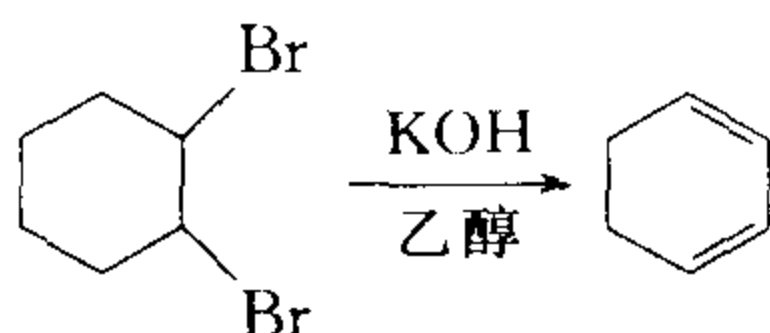


卤代烃脱卤化氢时，主要产物卤原子与相邻含氢较少的碳原子上的氢脱去卤化氢，占优势的产物是双键碳原子上烷基数目较多的烯烃，这一经验规律叫做札依采夫(Zaitsev)规则。

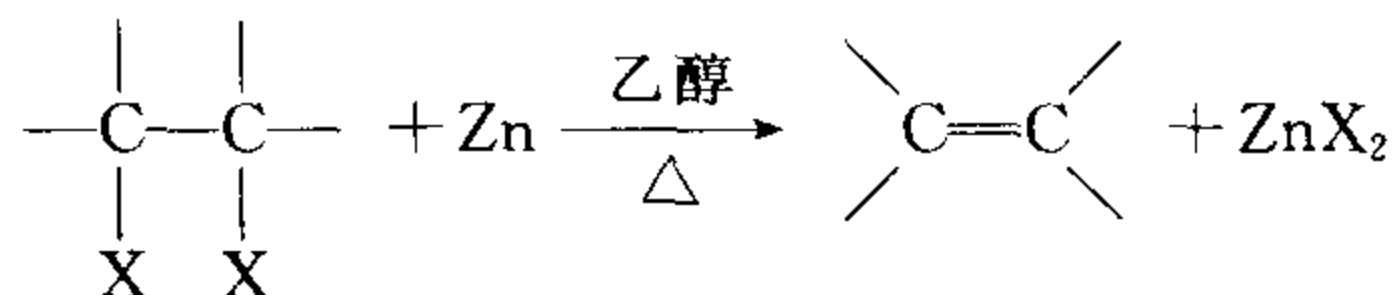
不同烃基结构的卤代烷脱卤化氢的难易不同，叔卤代烷最易，仲卤代烷次之，伯卤代烷最难。

对于邻二卤代烃，如果是链状的，消除时生成炔；而当其为环状时，则生成二烯烃，因为环炔是不能稳定存在的。例如：





(2) 脱卤素 邻二卤代烷除了能发生消除反应生成炔烃和共轭二烯烃外,在锌粉或镍粉的存在下,邻二卤代烷易脱去卤原子生成烯烃。

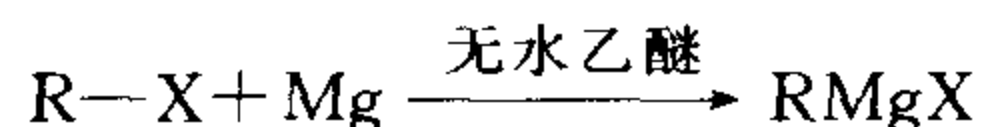


如果是邻二碘代烷,一般只需加热,便可脱碘生成烯烃,不必加锌粉。

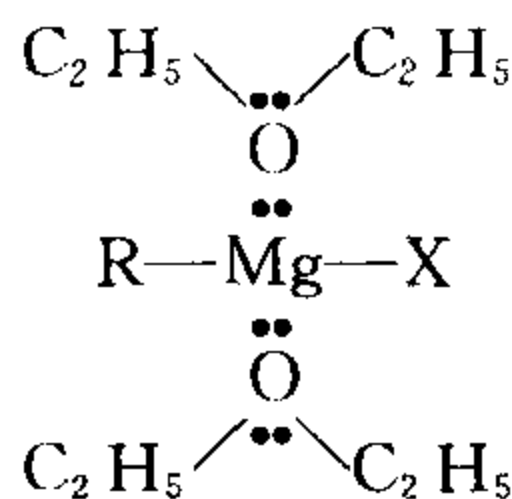
3. 与金属的反应

卤代烷能与多种金属如镁、锂、钠和铝等反应生成碳原子直接和金属原子相连的化合物——金属有机化合物。这类化合物的性质极为活泼,是有机合成中一类极为重要的化合物,特别是镁和锂的化合物。

(1) 与镁作用 把镁粉放在无水乙醚(无水、无醇的乙醚)中,滴入卤代烷能生成有机镁化合物,这种产物称为格利雅(Grignard)试剂,简称格氏试剂。格氏试剂可溶于乙醚。它不需分离即可直接用于合成反应。

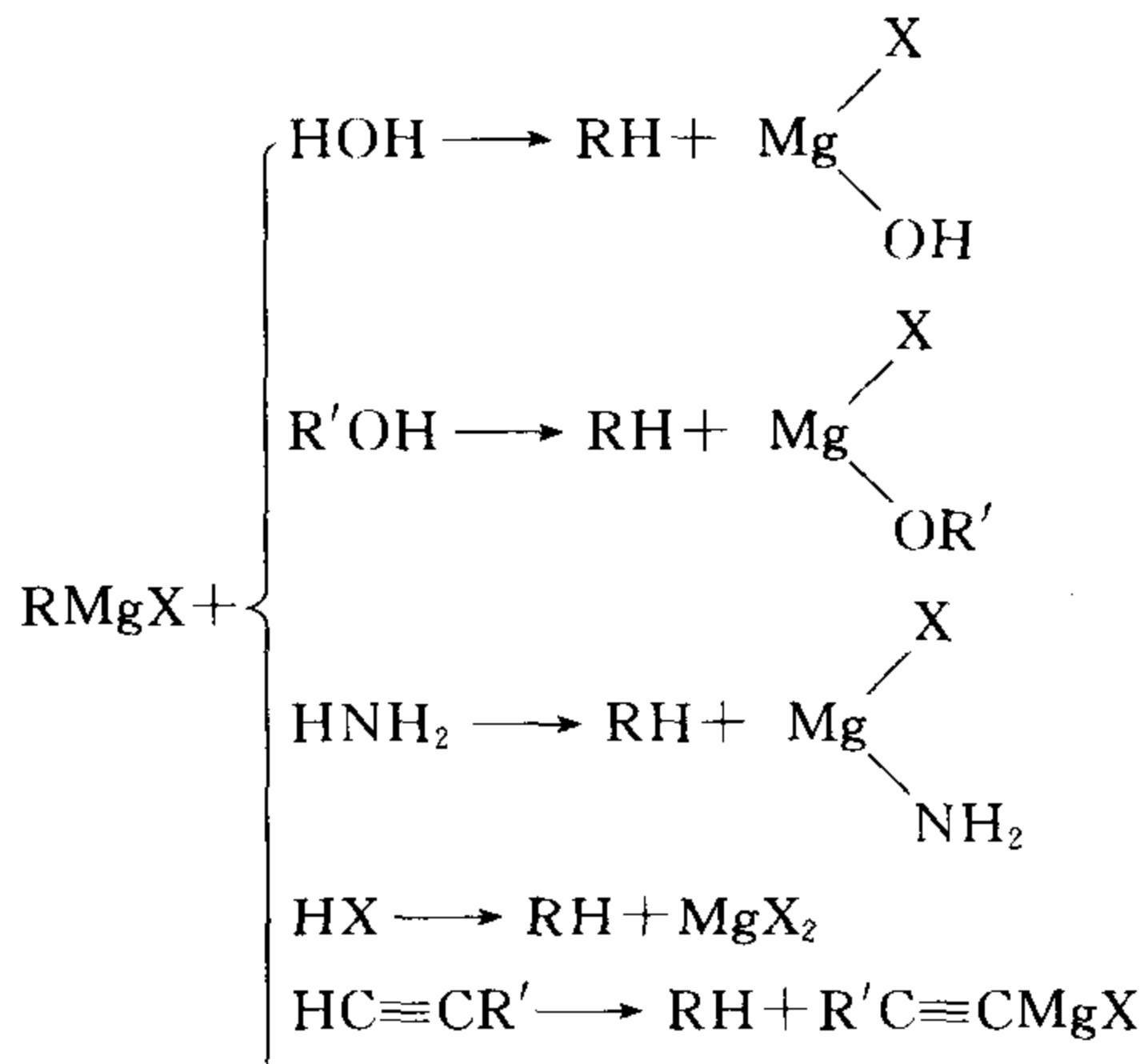


有人认为,溶剂乙醚的作用是与格氏试剂生成稳定的络合物。

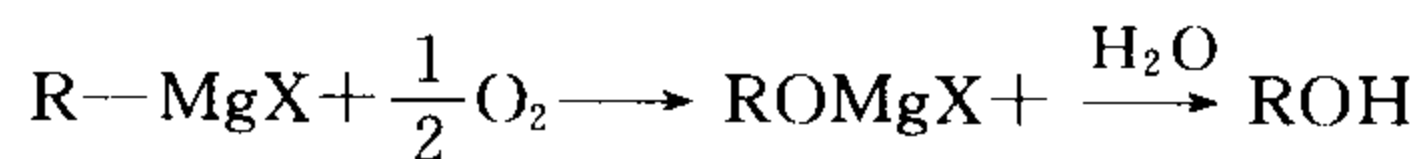


此外,四氢呋喃、苯及其他醚类也可作为溶剂。

格氏试剂非常活泼,能起多种化学反应,如果遇到有活泼氢的化合物(如水、氨和醇等),则分解为烷烃。例如:

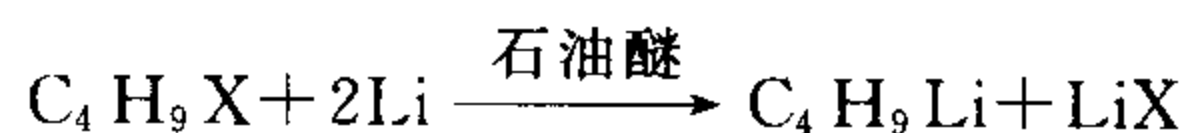


格氏试剂在空气中也能慢慢地与空气中的氧气和二氧化碳发生反应：

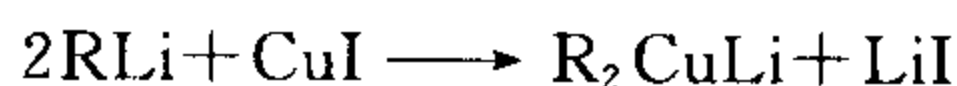


因此,在制备和保存格氏试剂时应使它与空气隔绝,避免与水、酸、醇、氨或二氧化碳等接触。但格氏试剂与二氧化碳的反应常用来制备比卤代烃多一个碳原子的羧酸。此外,格氏试剂还能与醛和酮反应生成各种醇。

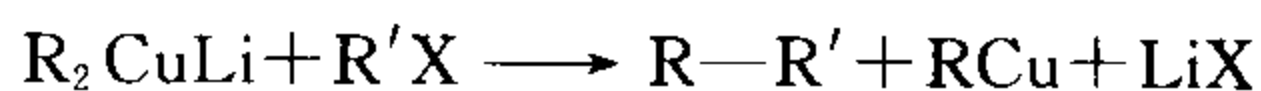
(2) 与锂作用 金属锂与卤代烷在非极性溶剂中作用生成有机锂化合物。



有机锂化合物的性质和格氏试剂相似,而反应性能更为活泼,能溶于石油醚等非极性溶剂中,它与碘化亚铜反应得二烷基铜锂。



二烷基铜锂又称铜锂试剂,用铜锂试剂与卤代烷反应可合成烷烃。



此反应称为科里(E. J. Corey)-豪斯(H. O. House)反应,可用于制备各种烷烃。

四、亲核取代反应历程

各类型卤代烃发生亲核取代反应,研究得比较多的是卤代烷的水解反应。化学动力学的研究以及许多实验表明:卤代烷的亲核取代反应主要是通过两种不同的历程进行。

1. 单分子亲核取代反应历程(S_N1 历程)

S_N 表示亲核取代,1 表示单分子,即该亲核取代反应决定整个反应速率的一步是由一个分子控制的。S_N1 的反应历程分两步进行。

例如,叔卤代烷在碱性溶液中的水解反应就是按单分子历程进行的,反应分两步完成,表示如下:



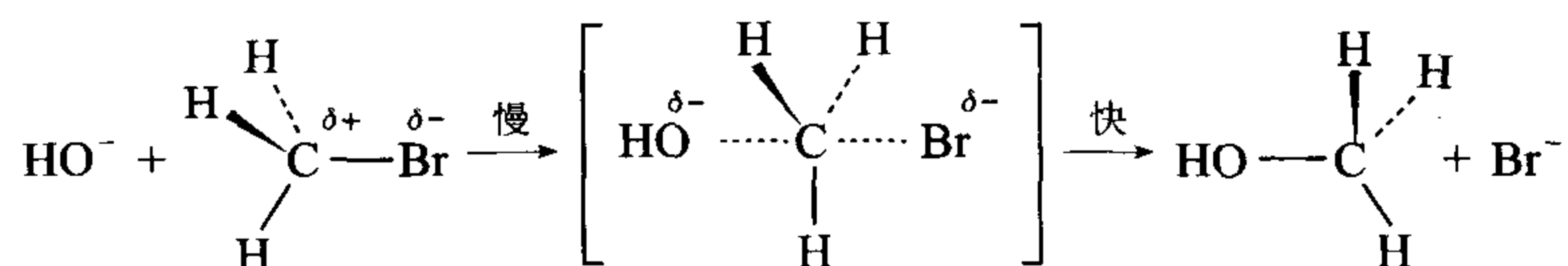
第一步是叔卤代烷的 C—X 键异裂为碳正离子 R₃C⁺ 和 X⁻,由于在这一步反应中需要克服较高的活化能,所以反应速率较慢,是控制反应的慢步骤,生成的 R₃C⁺ 很活泼。第二步是碳正离子 R₃C⁺ 快速与 OH⁻ 结合成醇,是快反应步骤。

化学动力学理论认为:对于多步反应来说,生成最后产物的速率主要由速率最慢的一步来决定。上述反应历程中,第一步是决定速率的步骤,这一步的反应速率只与卤代烷的浓度成正比,与亲核试剂无关,发生共价键断裂的只有一种分子,所以称为单分子反应历程。

2. 双分子亲核取代反应历程(S_N2 历程)

S_N2 表示双分子亲核取代反应,即该亲核取代反应决定整个反应速率的一步是由两个分子控制的。

实验表明:伯卤代烷的水解主要按双分子反应历程进行。双分子反应历程的特点是 C—X 键的断裂和 C—O 键的形成同时进行。反应速率不仅与卤代烷的浓度成正比,也与亲核试剂的浓度成正比。反应经过一个能量较高的过渡态。例如,溴甲烷的水解历程表示如下:



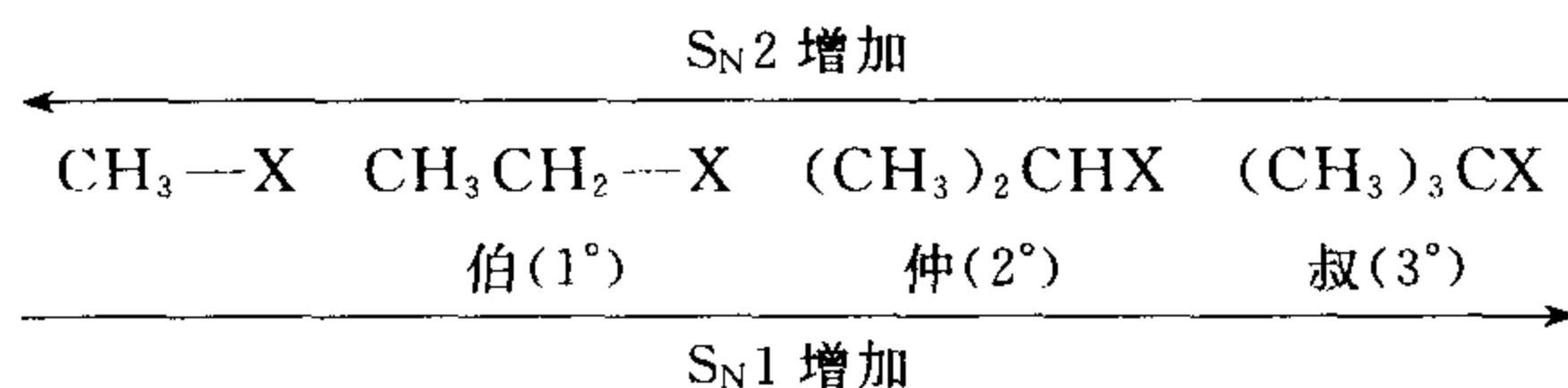
由于卤代烷的 α-碳原子上电子云密度较低,成为亲核试剂进攻的中心,OH⁻ 从离去基团 Br⁻ 的背面沿 C—Br 键的键轴方向进攻 α-碳原子,这样受到的排斥作用较小,当 OH⁻ 和 α-碳原子接近到一定程度时,α-碳原子与 OH⁻ 中氧原子上一对电子逐渐形成微弱的 C—O 键,C—Br 键逐渐被削弱,以虚线表示,这时能量最高,达到过渡态。当 OH⁻ 与 α-碳原子进一步接近,C—O 键进一步形成,C—Br 键进一步被削弱,最后形成 C—O 键,同时溴原子带着一对电子离去。由于反应的过渡态的形成需要卤代烷和亲核试剂两种反应物,而且反应速率又决定于过渡态的形成,所以这种反应历程叫做双分子反应历程。

在过渡态中,进攻试剂、中心碳原子和离去基团处在一条直线上,而中心碳原子和其他三个原子处在垂直于这条直线的平面上,OH⁻ 和 Br⁻ 分别在平面的两边。随着 C—O 键的形成和 C—Br 键的断裂,Br⁻ 离去,中心碳原子上的其他三个原子偏转到溴原子原来占据一边,这个过程好像雨伞被大风吹得向外翻转一样,水解产物中官能团 OH⁻ 占据在溴原子原来占据位置的背面位置上,所得到的甲醇的立体构型与溴甲烷原来的构型完全相反,这种构型的转化称为瓦尔登转化或瓦尔登反转(Walden inversion)。

3. 影响亲核取代反应历程的因素

卤代烷亲核取代的两种反应历程在反应中是同时存在和相互竞争的,反应究竟按哪种历程进行,受到卤代烷的分子结构、亲核试剂、离去基团的性质以及溶剂的性质等因素的影响。

(1) 烷基结构的影响 从电子效应的角度看,中心碳原子上电子云密度高,有利于卤素夺取电子以 X⁻ 形式离去,即有利于反应按 S_N1 历程进行;中心碳原子上的电子云密度低,有利于亲核试剂的进攻,即有利于反应按 S_N2 历程进行。在伯、仲、叔卤代烷中,由于烷基是给电子基,随着中心碳原子上烷基数目的增加,中心碳原子上电子云密度逐渐增高,有利于 S_N1 反应。从空间效应看,烷基数目的增加,会阻碍亲核试剂从卤原子背面进攻中心碳原子,不利于 S_N2 反应。因此,在亲核取代反应中,按 S_N2 历程伯卤代烷反应最快,叔卤代烷最慢;按 S_N1 历程叔卤代烷反应最快,伯卤代烷则最慢。



S_N1 的反应次序与 S_N1 历程中生成碳正离子的稳定性次序是一致的。

(2) 卤素的影响 在亲核取代反应中, 卤离子是离去基团, 它越易离去, 则取代反应越易进行, 反应速率也越快, 烷基结构相同的卤代烷中, 反应速率依次是 $RI > RBr > RCl$, 因为无论是 S_N1 历程还是 S_N2 历程, $C-X$ 键都要发生异裂, 从 $C-X$ 键的解离能和键的可极化度看, 都和上述次序相符。实验证明也是如此。

卤离子或其他基团离去能力的大小次序和它们的共轭酸的强弱次序一致, 即强酸的负离子是好的离去基团, 易离去; 弱酸的负离子是差的离去基团, 难离去。即离去基团的碱性越小越易离去。卤素负离子离去能力的大小次序是: $I^- > Br^- > Cl^-$ 。

(3) 亲核试剂的影响 在 S_N1 历程中, 反应速率与亲核试剂无关, 试剂的亲核性和浓度的改变, 对 S_N1 历程的速率无明显的影响。但在 S_N2 历程中, 亲核试剂参与了过渡态的形成, 亲核试剂的亲核性和浓度会直接影响反应速率。亲核试剂的浓度越大, 亲核性越强, 反应按 S_N2 历程进行的趋势就越大。

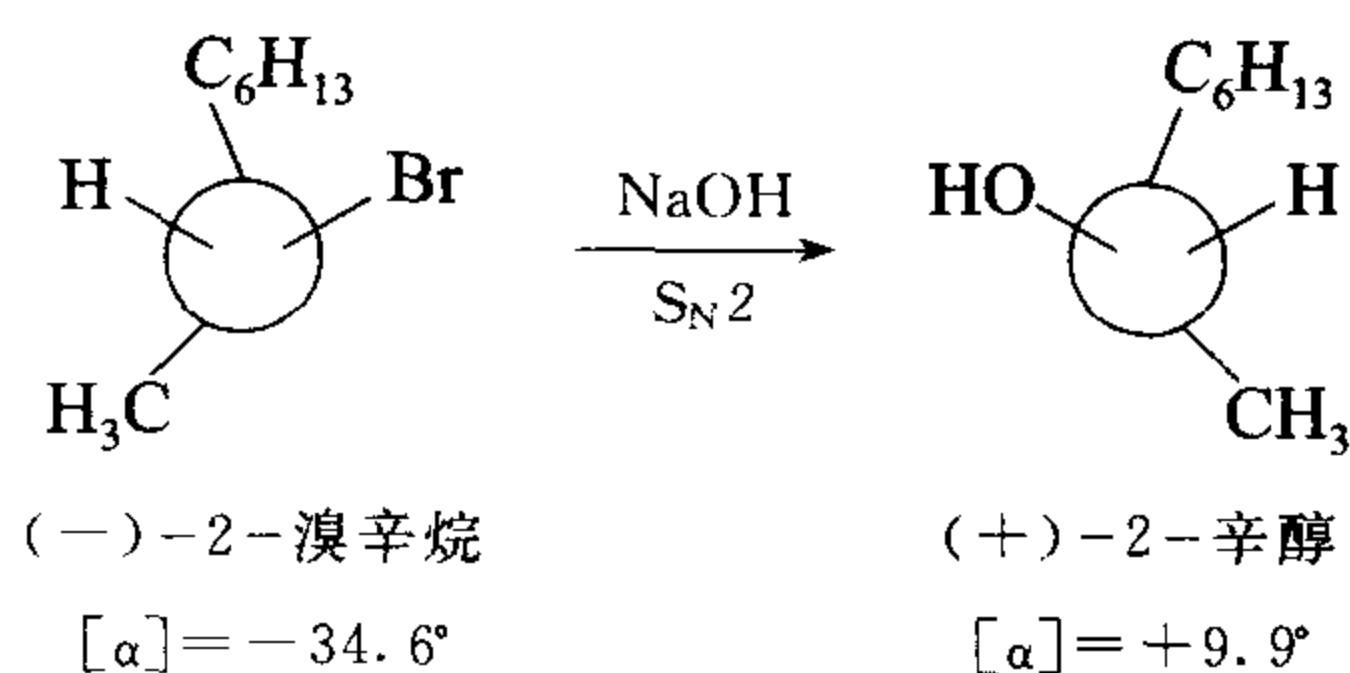
一般来说, 亲核试剂的亲核性与它的碱性和可极化度有关。碱性越大、可极化度越大, 其亲核性就越强。在质子性溶剂中, 一些常见的亲核试剂的亲核性大概次序是



(4) 溶剂的影响 溶剂的极性大小对反应历程的影响也很大。增加溶剂的极性能够加速卤代烷的解离, 溶剂的极性越大、介电常数越大, 就越有利于反应按 S_N1 历程进行, 不利于按 S_N2 历程进行。

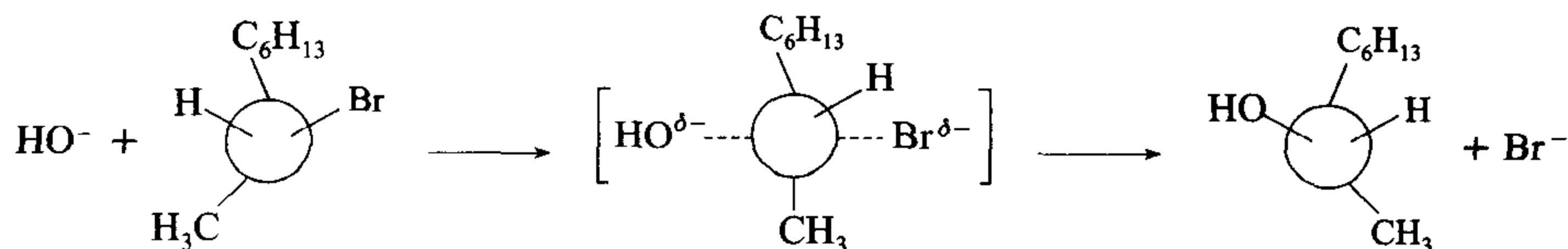
4. 亲核取代反应的立体化学

亲核取代反应有 S_N1 和 S_N2 两种反应历程。当反应底物本身具有手性碳原子, 亲核取代反应在手性碳原子上按 S_N2 历程进行时, 则反应底物与产物间存在着动态立体化学——发生了构型翻转。以(一)-2-溴辛烷水解为例讨论, (一)-2-溴辛烷和氢氧化钠按 S_N2 历程时, 即得到(十)-2-辛醇:



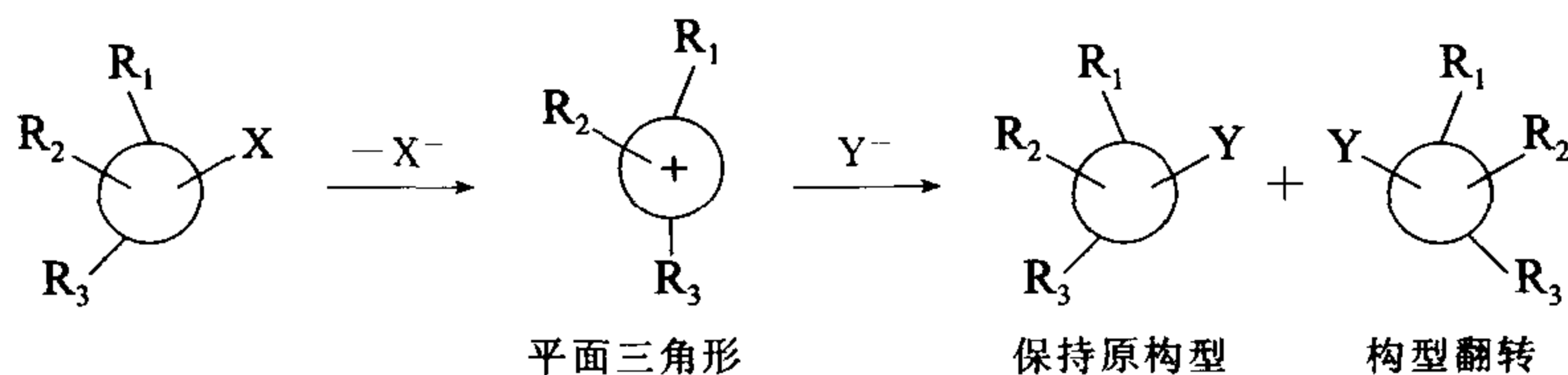
即—OH 基团并不在反应前—Br 所占据的位置上; 所得醇的构型和溴代烷烃相反。这种反应是有构型转化(或翻转)的反应。

这一证据支持了 S_N2 历程中所提出的亲核试剂(OH^-)是从离去基团(Br^-)连接的碳原子的背面进攻。



实验证明：当亲核取代反应在手性碳原子上按 S_N2 历程进行时，有完全的立体化学转化。

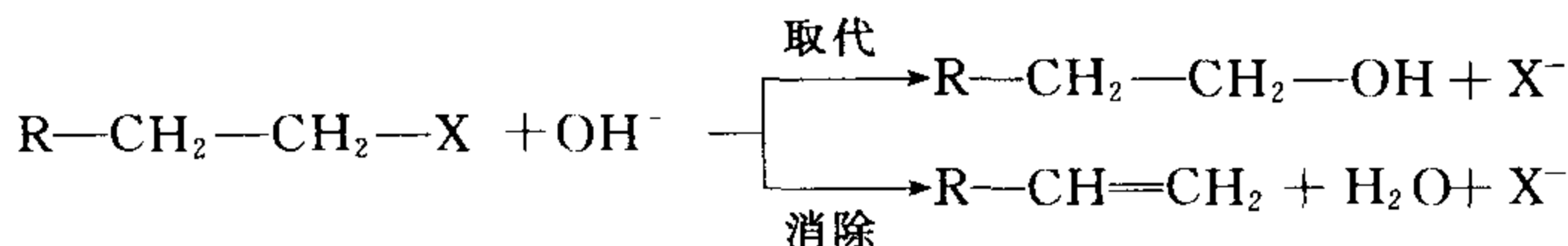
S_N1 历程比 S_N2 历程要复杂一些。 S_N1 历程的关键是形成了反应中间体——碳正离子，碳正离子为平面形，当碳正离子形成以后，反应体系中的负离子从平面两侧进攻的机会均等，所以当该碳正原子为手性碳原子时，其产物为外消旋混合物——外消旋体，也就是有 50% 的产物发生了构型转化，称为外消旋化。



生成外消旋体，而不发生构型翻转，此结果即是 S_N1 立体化学反应的标志。

五、消除反应历程

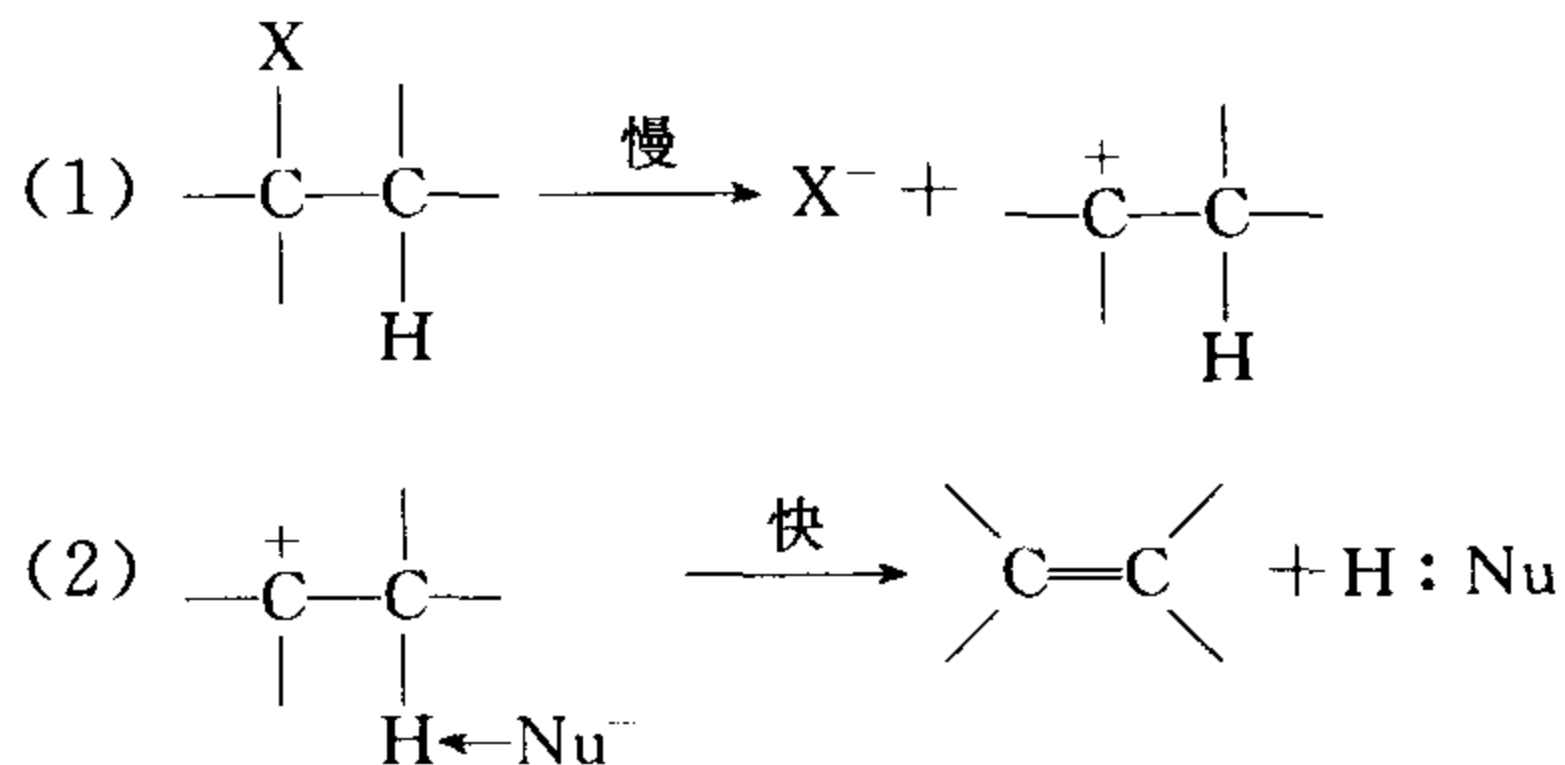
卤代烷在进行亲核取代反应时，经常伴随着另一个反应——消除反应。反应中常有烯烃生成，这也是一种合成烯烃的方法。例如：



消除反应和取代反应常常是同时进行、相互竞争的，因为这两种反应的反应历程有相似之处。消除反应也有单分子消除反应和双分子消除反应两种反应历程。

1. 单分子消除反应历程(E1 历程)

和单分子亲核取代反应历程相似，单分子消除反应也是分两步进行的。第一步是卤代烷分子在极性溶剂中解离为碳正离子(活性中间体)，第二步是亲核试剂进攻 β -碳原子上的氢原子， β -碳原子上脱去一个质子，同时在 α -碳原子和 β -碳原子之间形成一个双键而生成烯烃，其反应历程如下所示：

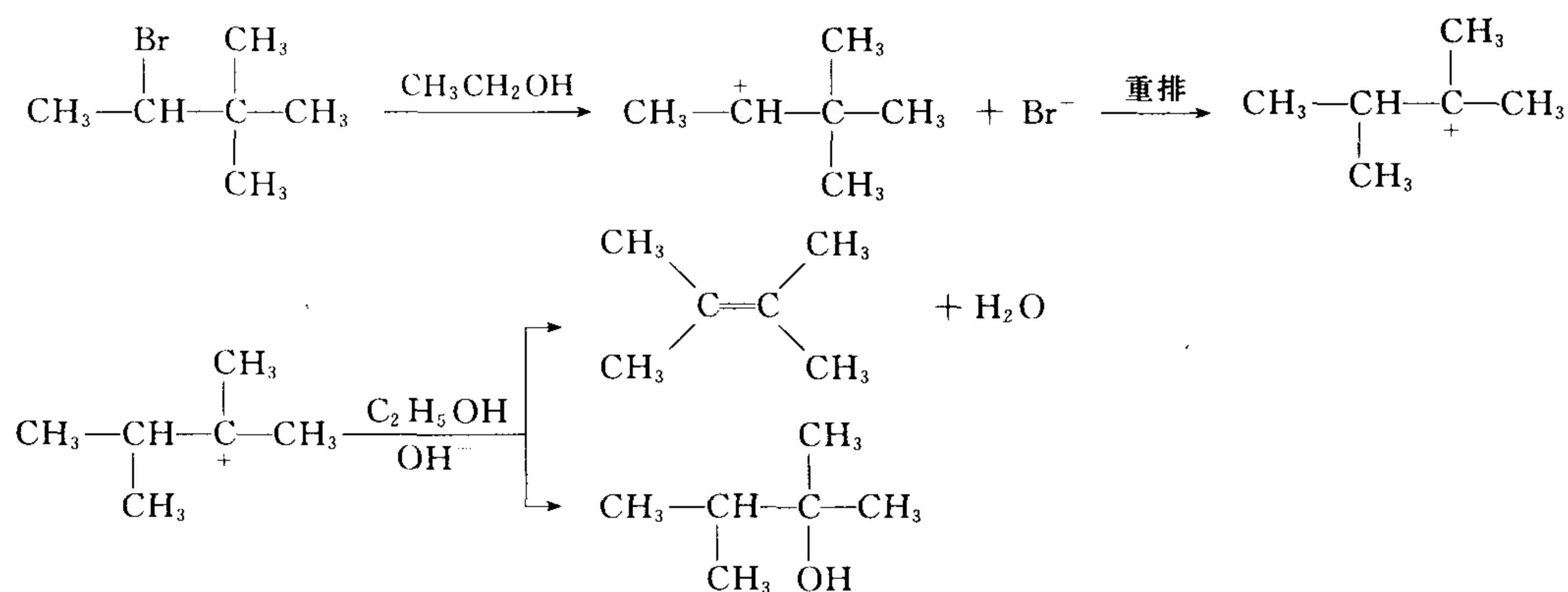


第一步卤代烷解离成碳正离子，和 S_N1 历程的取代反应相似，卤代烷先形成一个体系能量较高的活性中间体(需提供较高的活化能)，故这一步反应速率慢，是决定整个反应速率的一步，而在这一步中只有一种反应物分子发生共价键的断裂，因此其反应速率仅与这种反应物的浓度有关，这样的消除反应历程称为单分子消除反应，以 E1 表示。

此反应的第二步也与 S_N1 历程相似,是快反应,它对整个反应速率几乎无影响,亦即与亲核试剂的浓度无关。 $E1$ 历程和 S_N1 历程的不同之处仅在于第二步, $E1$ 历程在这一步中是亲核试剂(Nu^-)进攻 β -碳原子上的氢原子,使氢原子以质子形式脱掉而形成双键,而 S_N1 历程则是亲核试剂(Nu^- , OH^-)与 α -碳正离子结合而形成取代产物,所以这两种反应一般是同时发生且相互竞争,究竟哪种反应占优势,主要取决于碳正离子在第二步反应中消去质子和与亲核试剂相结合的难易。

另外,值得注意的是,无论是 E1 历程或是 S_N1 历程,第一步生成的碳正离子还有可能发生重排(异构化)转变成更稳定的碳正离子。所以碳正离子的形成和重排反应的发生,通常也可作为判断是否为 E1 历程或 S_N1 历程的一个标志。

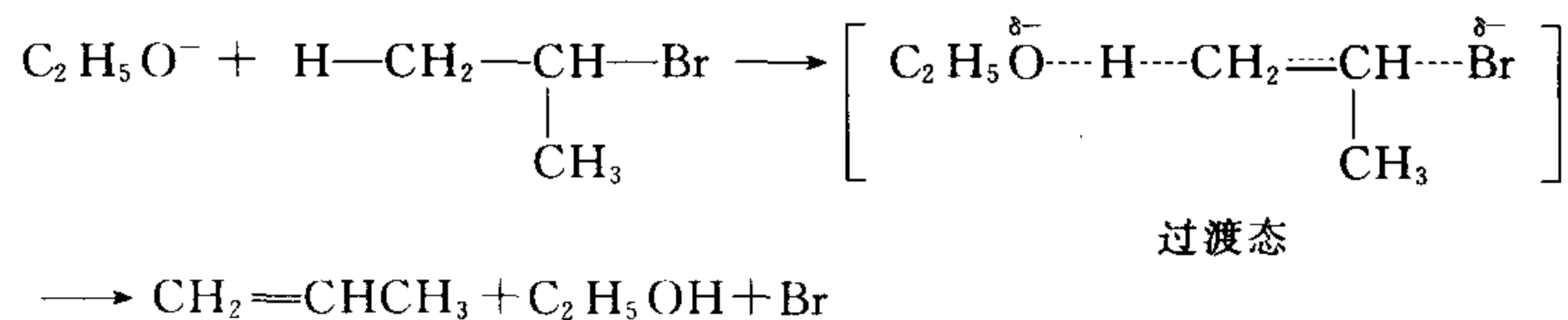
在 E1 历程或 S_N1 历程中,生成的碳正离子有时会发生重排为更稳定的碳正离子,然后消去质子或与亲核试剂作用。例如:



由于只有形成了碳正离子,才可能发生重排反应。所以重排反应可作为 E1 历程和 S_N1 历程的标志。

2. 双分子消除反应历程(E2 历程)

和 S_N2 历程相似, 双分子消除反应也是反应物中 $C-X$ 键的断裂和产物中新键(这里是碳碳双键)的形成是同时发生的, 整个反应是连续进行一步完成的。在反应过程中, 亲核试剂进攻卤代烷烃中的 β -氢原子并与卤代烷烃形成一个能量较高的过渡态, 然后卤原子在极性溶剂的作用下, 夺走 $C-X$ 键中的一对电子以负离子的形式离去, 亲核试剂则与 β -氢原子结合脱去, β -氢原子留下一对电子使之在 α -和 β -碳原子间形成一个双键, 生成烯烃。整个反应的反应速率与卤代烷烃及亲核试剂的浓度成正比, 这说明两种分子都同时参与了反应, 因而称为双分子消除反应。其反应历程如下:



在 E2 历程中形成的过渡态与 S_N2 历程中相似,其区别在于亲核试剂在 E2 历程中是进攻 β-氢原子,而在 S_N2 历程中则进攻 α-碳原子。E2 历程和 S_N2 历程相似,两者既相互竞争,又同时发生。

3. 影响消除反应的因素

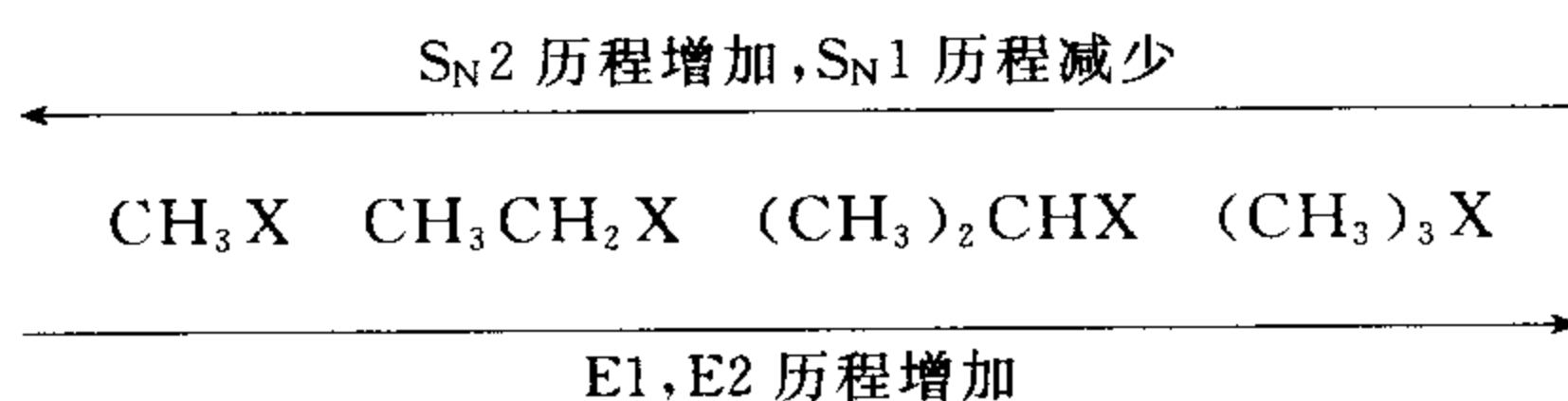
消除反应与亲核取代反应是同时发生并相互竞争的,消除产物和取代产物的比例受反应物结构、试剂、温度和溶剂等多种因素的影响。

(1) 反应物结构的影响 消除反应和亲核取代反应是由同一亲核试剂进攻引起的,试剂进攻 α -碳原子就发生亲核取代反应,进攻 β -氢原子就发生消除反应。对于 α -碳原子上没有支链的伯卤代烷,主要为 S_N2 历程,随着 α -碳原子上支链增加,对 α -碳原子进攻的空间位阻加大,则不利于 S_N2 历程,有利于E2历程。 α -碳原子上有支链的伯卤代烷,易发生消除反应,随着 α -碳原子上烷基的增加,从背面进攻 α -碳原子的位阻增大,不利于 S_N2 历程。

叔卤代烷在没有强碱存在时,同时发生 S_N1 历程和E1历程,得到取代产物和消除产物的混合物。 β -碳原子上烷基增加,更有利于E1历程。

仲卤代烷的反应比较复杂, β -碳原子上支链的增加有利于发生消除反应。

卤代烷的结构对消除反应和取代反应的影响如下:



由此可知,一般伯卤代烷有利于发生取代反应,叔卤代烷有利于发生消除反应。

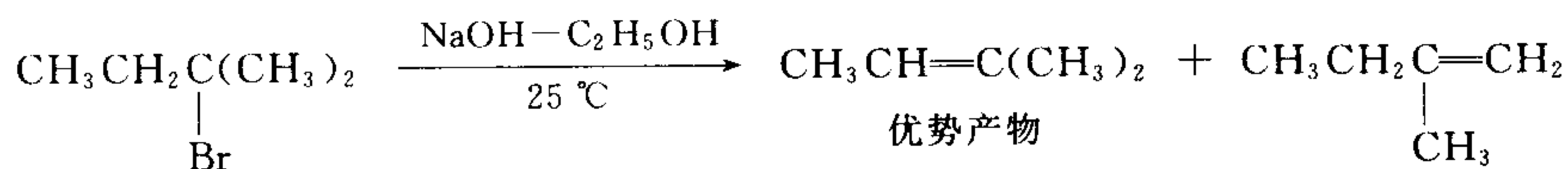
(2) 亲核试剂的影响 对单分子反应,反应速率与亲核试剂无关,对双分子反应,反应速率随试剂浓度的降低而减小。降低试剂的浓度,有利于单分子反应的进行,反之,增加试剂的浓度则有利于双分子反应的进行。

亲核试剂亲核性的强弱对反应也有很大的影响。亲核性强的试剂有利于发生取代反应,亲核性弱的试剂有利于发生消除反应,碱性强的试剂有利于发生消除反应,碱性弱的试剂有利于发生取代反应。

(3) 溶剂和反应温度的影响 溶剂的极性对反应的影响很大,极性大的溶剂有利于电荷的集中,不利于电荷的分散,对双分子反应不利,其中对E2历程更不利。反之,极性小的溶剂有利于双分子反应,不利于单分子反应,其中对E2历程更有利。

由于消除反应(既要使C—H键断裂,又要使C—X键断裂)所需的活化能比取代反应(只断裂C—X键)高,所以升高温度有利于消除反应。

(4) 消除反应的方向 当卤代烷分子中有两个 β -氢原子可发生消除反应时,消除的产物往往不止一种。如果反应只生成某一种产物,这样的反应就叫做定向反应;如果生成几种产物,但其中一种占明显的优势,这样的反应叫做择向反应;如果几种产物接近于平均分布,这种反应叫做非定向反应。卤代烷消去一个小分子卤化氢的反应,生成双键上烷基较多的烯烃是主要产物,是一个择向反应,其择向符合札依采夫规则。例如:



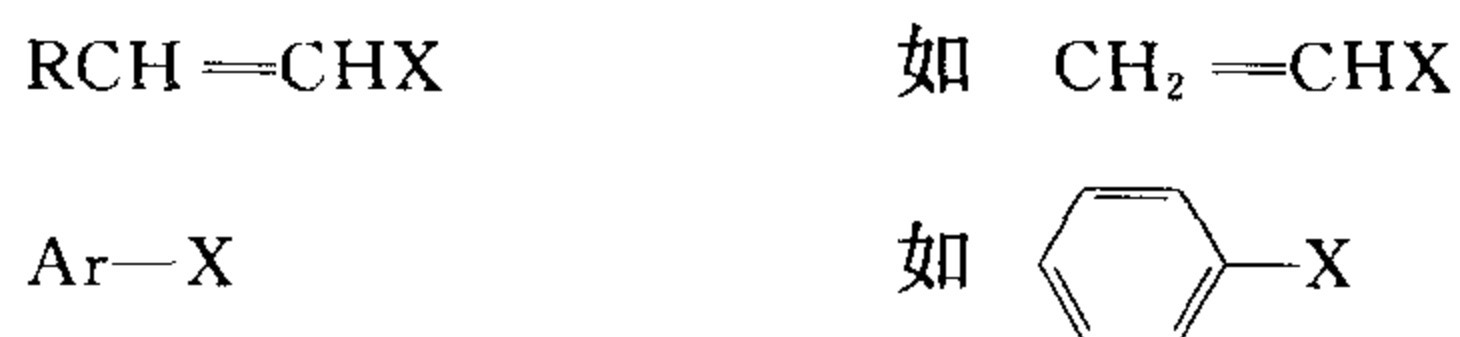
第二节 卤代烯烃和卤代芳烃

一、卤代烯烃和卤代芳烃的分类和命名

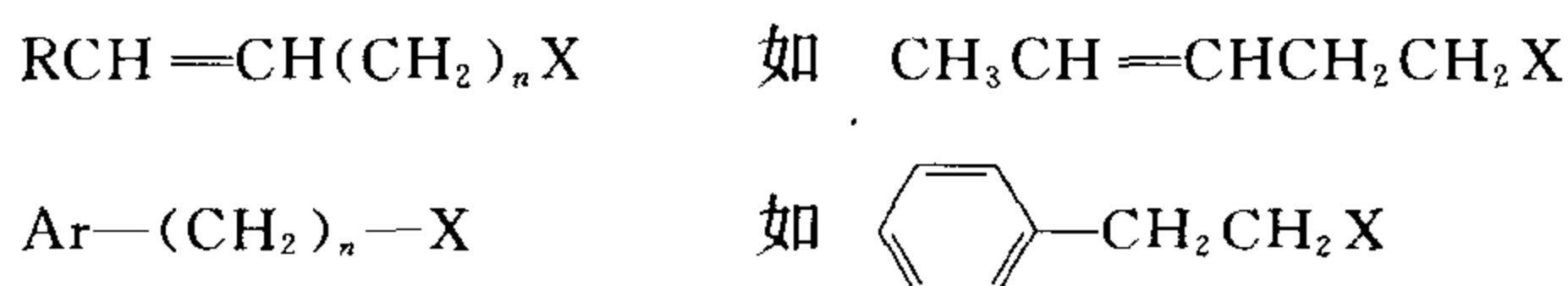
1. 分类

按照卤原子和碳碳双键或芳环的相对位置,可把卤代烯烃和卤代芳烃分为三类:

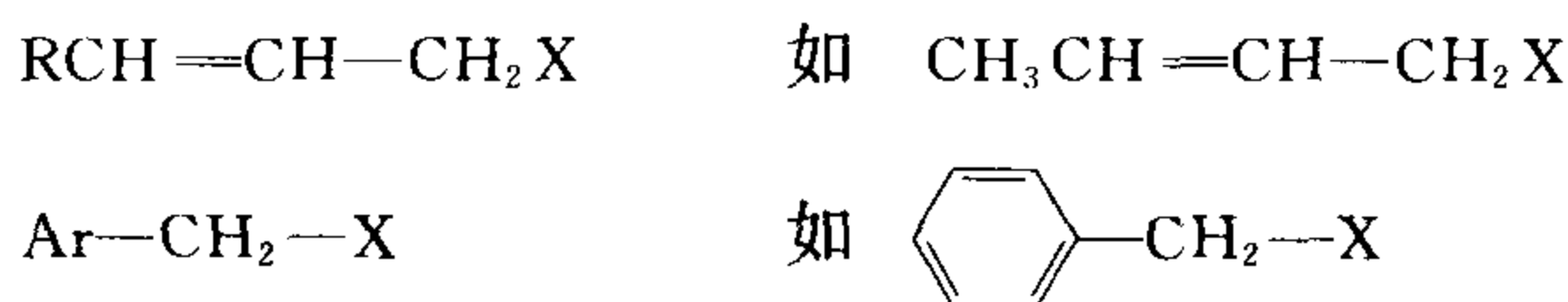
(1) 乙烯型卤代烃 卤原子和碳碳双键或芳环直接相连的卤代烃,称为乙烯型卤代烃,其结构通式如下:



(2) 隔离型卤代烃 卤原子和碳碳双键或芳环相隔两个或两个以上碳原子的卤代烃,称为隔离型卤代烃,其结构通式如下:

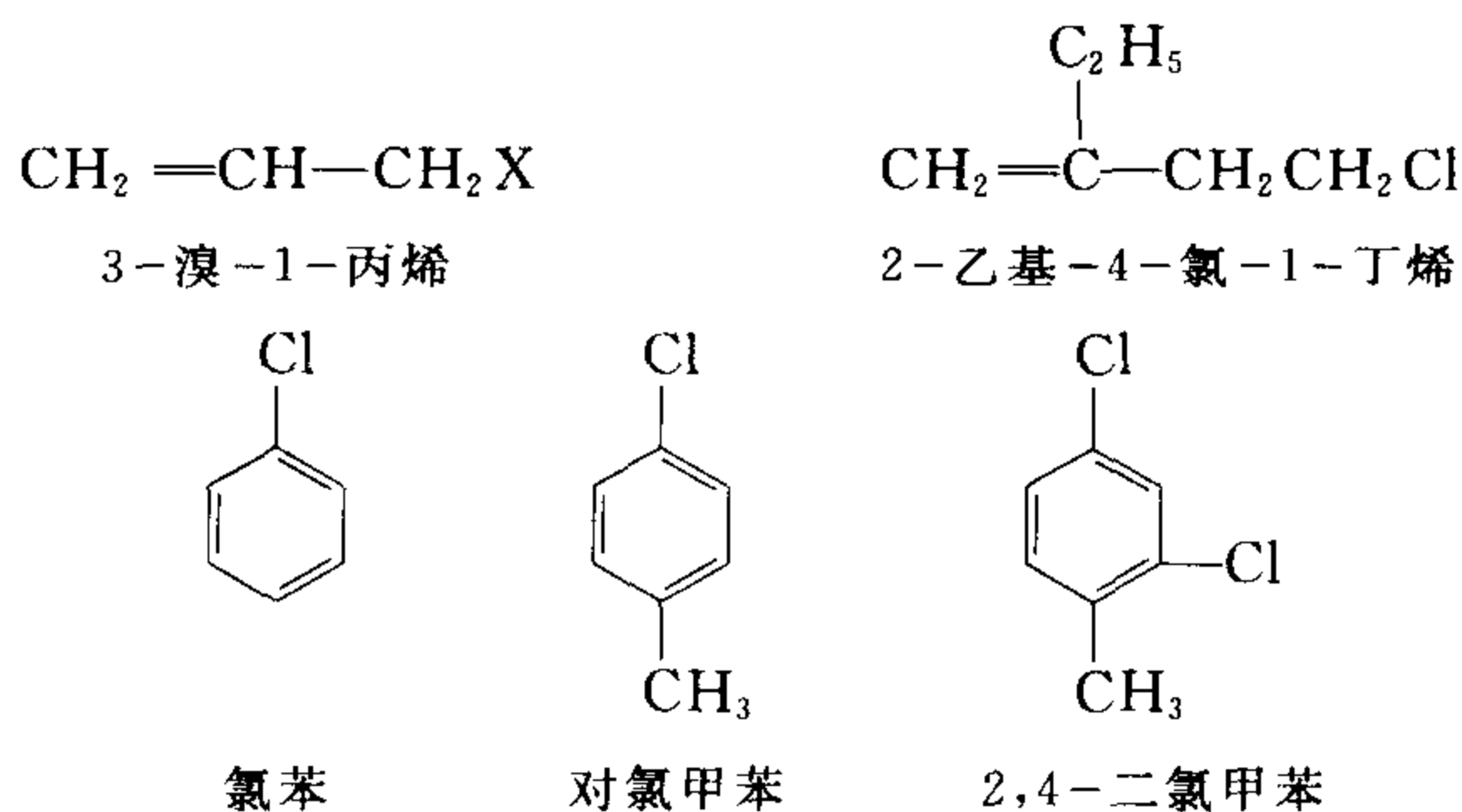


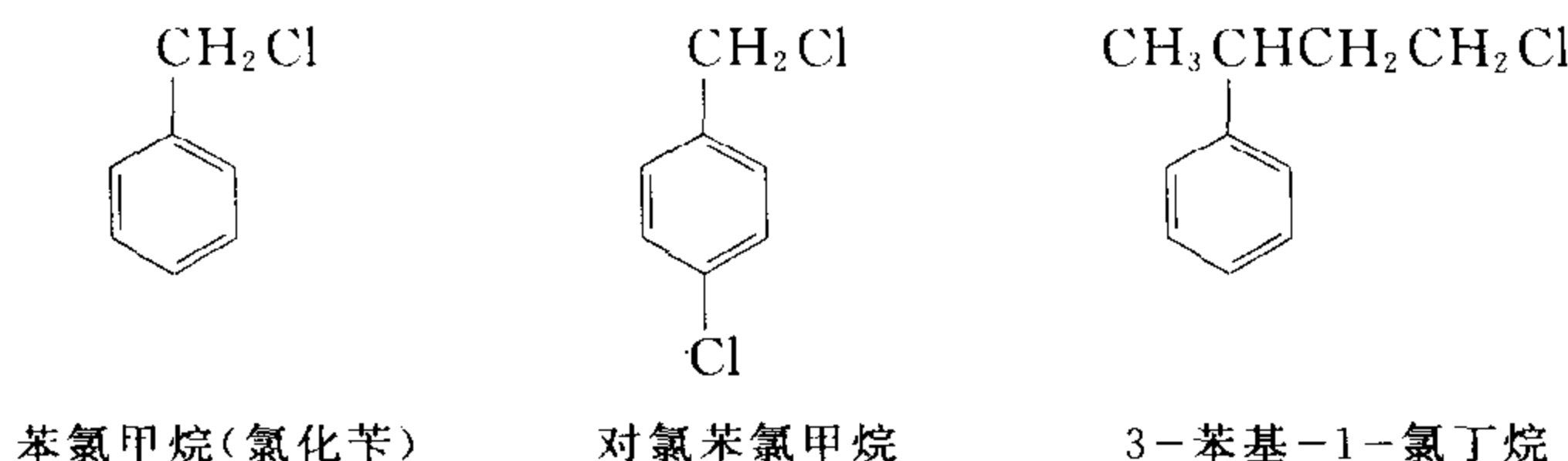
(3) 烯丙型卤代烃 卤原子和碳碳双键或芳环相隔一个碳原子的卤代烃,称为烯丙型卤代烃,其结构通式如下:



2. 命名

卤代烯烃和卤代芳烃的命名一般以烯烃或芳烃作母体,卤原子作为取代基,如果卤原子是取代在芳烃侧链上的,则把芳基和卤原子都作为取代基。它们的命名一般采用系统命名法。例如:





二、卤代烃结构与化学活性的关系

卤代烃的结构不同,对卤原子的活性影响很大。烯丙型的卤代烃中卤原子很活泼,常温下能与硝酸银的醇溶液迅速作用,生成卤化银沉淀;隔离型卤代烃中卤原子的活性与卤代烷中的相近,一般需加热才能与硝酸银的醇溶液作用;而乙烯型的卤代烃中卤原子特别不活泼,即使在加热条件下也不生成卤化银沉淀。因此,可以用硝酸银的醇溶液来鉴别这三类卤代烃。

这三类卤代烃不仅对硝酸银的反应活性是:烯丙型>隔离型>乙烯型,对所有的亲核取代反应都是如此。原因在于卤原子的活性与分子结构是紧密相关的。

在乙烯型卤代烃中,卤原子由于存在着 $p-\pi$ 共轭效应(图 5-1),结果电子云分布趋向平均化, $C-X$ 键间的电子云密度比卤代烷中的有所增加,键长缩短, $C-X$ 键结合比较牢固,卤原子的活性比卤代烷中的卤原子活性差,不容易发生一般的取代反应。

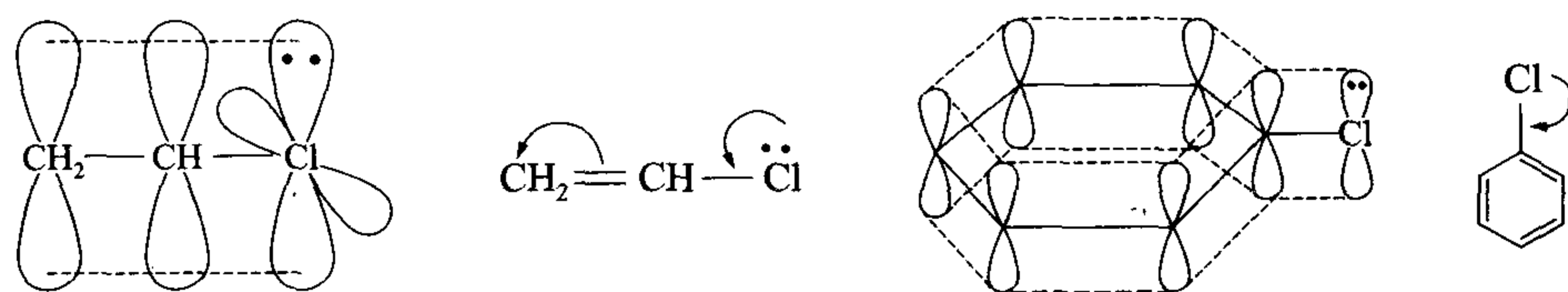


图 5-1 氯乙烯和氯苯的 $p-\pi$ 共轭示意图

在烯丙型卤代烃中, α -碳原子上的 $C-H$ σ 键和 $C=C$ 键中的 π 键交盖,形成 $\sigma-\pi$ 超共轭效应,大大降低了 α -碳原子的电子云密度,与卤代烷中的 α -碳原子相比,烯丙型卤代烃中的 α -碳原子正电性较强,有利于亲核试剂的进攻。烯丙型卤代烃对于 S_N1 历程和 S_N2 历程都是很活泼的。

对于 S_N1 历程来说,烯丙型卤代烃中卤原子解离后生成烯丙型碳正离子,这种碳正离子带正电的碳原子是 sp^2 杂化,它的一个缺电子空 p 轨道和相邻的 $C=C$ 键中的 π 键共轭,形成缺电子共轭体系,使正电荷得到分散,碳正离子趋于稳定, S_N1 历程活性增强。如苄基碳正离子的共轭体系示意图(图 5-2)。

对于 S_N2 历程来说,烯丙型卤代烃在形成过渡态时,也具有共轭体系结构,使过渡态的负电荷得到分散,过渡态比较稳定,有利于 S_N2 历程。例如,烯丙基氯进行 S_N2 历程时的过渡态见图 5-3。

在烯丙型卤代烃分子中,由于卤原子的吸电子诱导效应使双键的亲电加成反应活性减弱,但比乙烯型卤代烃的要强。

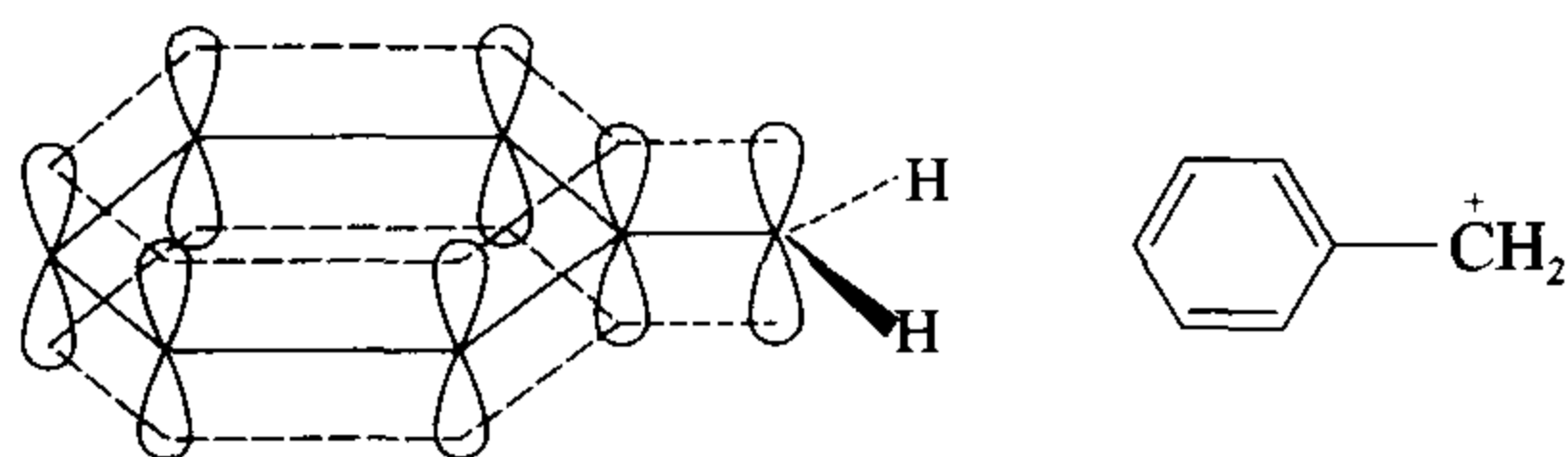
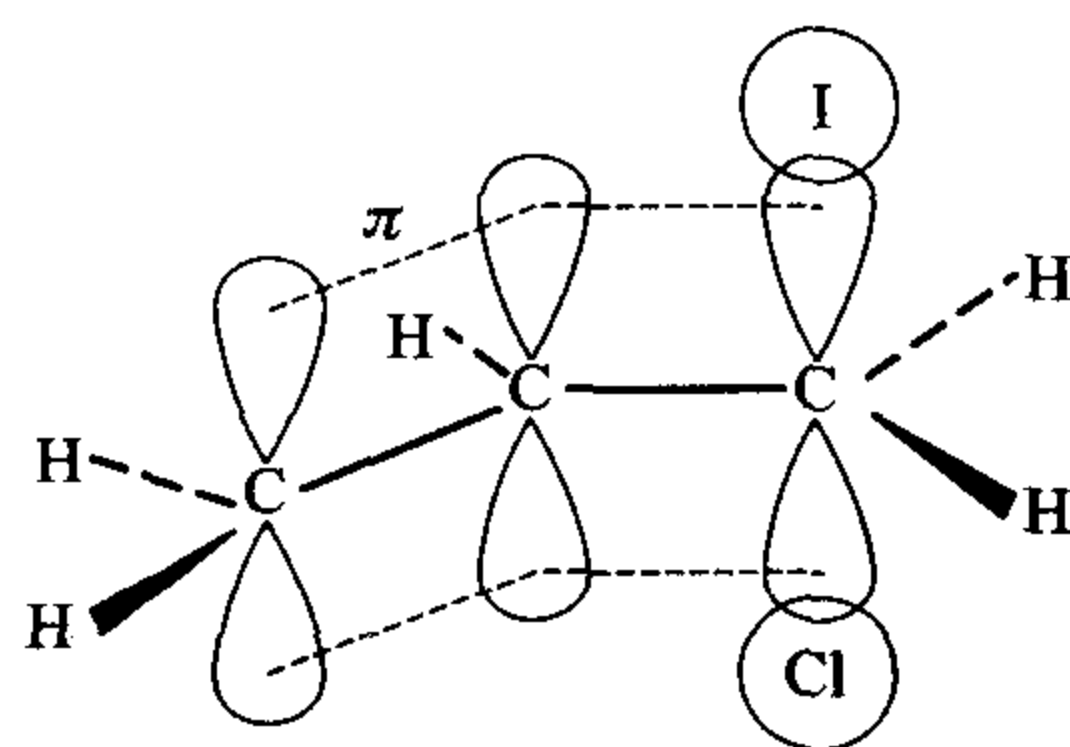


图 5-2 苄基碳正离子 p 轨道的重叠


 图 5-3 烯丙基氯进行 S_N2 历程时的过渡态

不同卤代烃亲核取代反应活性为

烯丙型卤代烃 > 卤代烷烃 > 乙烯型卤代烃

第三节 重要的卤代烃

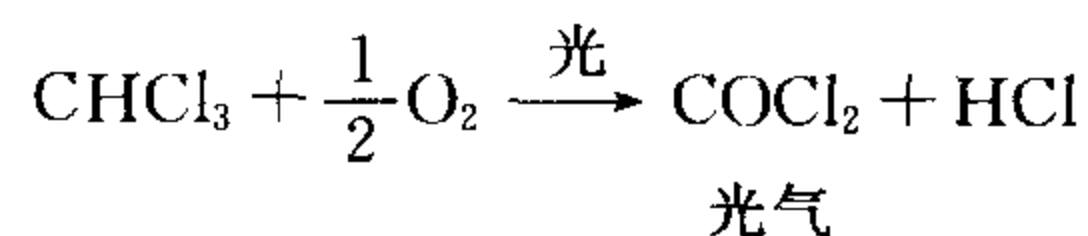
一、卤代甲烷

1. 溴甲烷

溴甲烷(CH_3Br)也叫甲基溴,在常温下,是无色有毒气体,沸点 3.6°C ,相对密度(d_4^{20}) 1.676,不溶于水,易溶于乙醇、乙醚和氯仿等有机溶剂。一般加压后贮藏于耐压容器中。它有强烈的神经毒性,是一种熏蒸杀虫剂,可以用作仓库粮食、种子和土壤的熏蒸剂,果树的杀虫剂。

2. 三氯甲烷

三氯甲烷(CHCl_3)俗称氯仿,为无色液体,沸点为 61.2°C ,不能燃烧,不溶于水,相对密度(d_4^{20}) 1.492,略带甜味,能溶解油脂、蜡、有机玻璃和橡胶等多种有机物,曾是常用的溶剂之一,常用来提取中草药有效成分和精制抗菌素。氯仿有香甜气味,并有麻醉性,在 19 世纪曾用于做外科手术的麻醉剂,但它对心脏和肝脏有毒;在光照下被空气中的氧所氧化,生成剧毒的光气(COCl_2)。

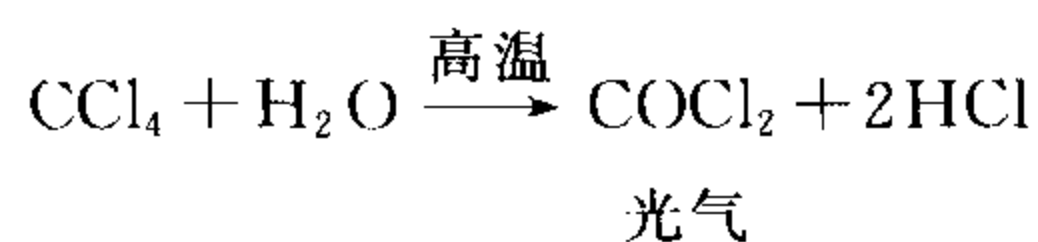


氯仿要保存在棕色瓶中,装满到瓶口加以封闭,以防和空气接触,通常还可以加入 1% 乙醇以破坏可能生成的光气。

3. 四氯化碳

四氯化碳(CCl_4)为无色有特殊气味的液体,沸点 76.8°C ,相对密度(d_4^{20}) 1.594,不溶于水,能溶解脂肪、油漆、树脂和橡胶等多种有机物,是常用的溶剂。四氯化碳不能燃烧,受热易挥发,蒸气的密度比空气的大,不导电,它的蒸气可把燃烧物体覆盖,使之与空气隔绝而达到灭火效果,是一种常用的灭火剂,适用于油类和电源的灭火,但灭火时能产生光气,要注意空气流通,以防中

毒。在 500 °C 以上高温时四氯化碳能发生水解生成少量的光气。

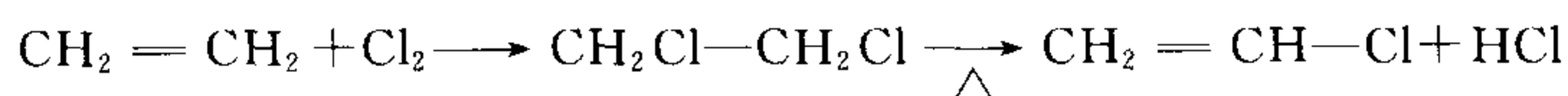


4. 三碘甲烷

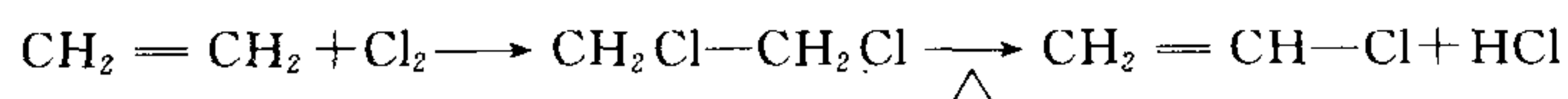
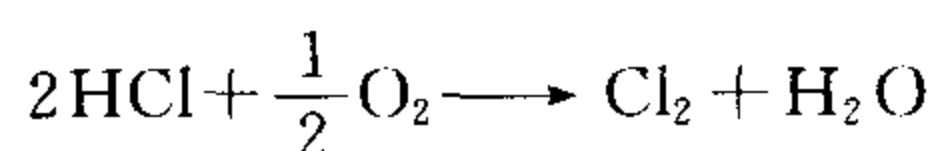
三碘甲烷(CHI_3)也叫碘仿或黄碘,是黄色片状结晶,熔点 120 °C,有特殊气味,微溶于水,能溶于醇、醚、醋酸、氯仿等;在外科和牙科上可当作消毒防腐剂。碘仿不能直接杀菌,而是在创伤处逐渐地分解,产生具有杀菌能力的游离碘。

二、氯乙烯和聚氯乙烯

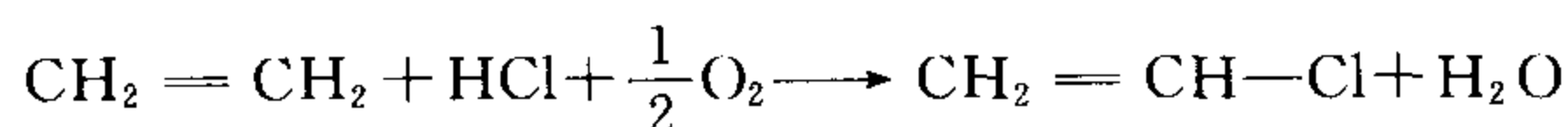
氯乙烯为无色有乙醚香味的气体,沸点为 13.9 °C,是生产聚氯乙烯的原料。早期在工业上制造氯乙烯,是由乙炔和氯化氢在氯化汞催化剂作用下加成得到。由于本法生产成本低,催化剂有毒,自石油化工发展之后,此法逐渐被取代。目前倾向于用石油裂化产生的乙烯经过与氯加成后再脱卤化氢来制备:



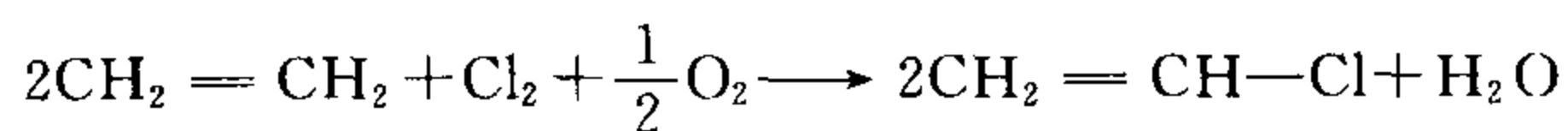
乙烯再和副产品氯化氢和空气(或氧气)混合,在催化剂存在和加热下,又发生如下反应:



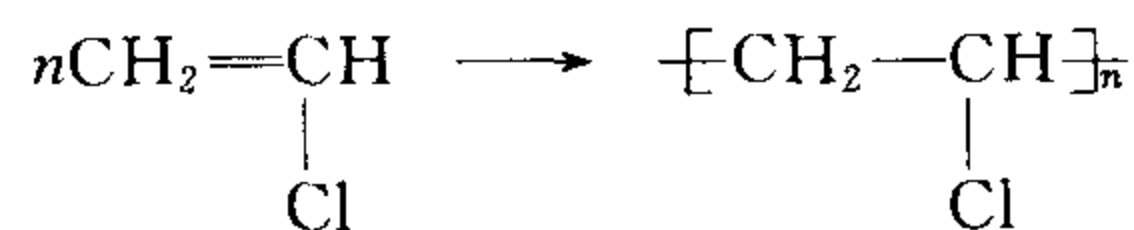
以上两式相加,得到利用副产品氯化氢的反应式为



工业上用氧氯化法制造氯乙烯的总反应为



氯乙烯经加聚可制得聚氯乙烯(PVC):



聚氯乙烯是目前我国产量较大的一种塑料,其制品在工农业及日常生活中用途很广。

三、几种重要的含氟化合物

1. 三氟氯溴乙烷

三氟氯溴乙烷($\text{F}_3\text{CCHBrCl}$)是目前广泛用来代替乙醚的麻醉剂,无毒,不燃烧。

2. 二氟二氯甲烷

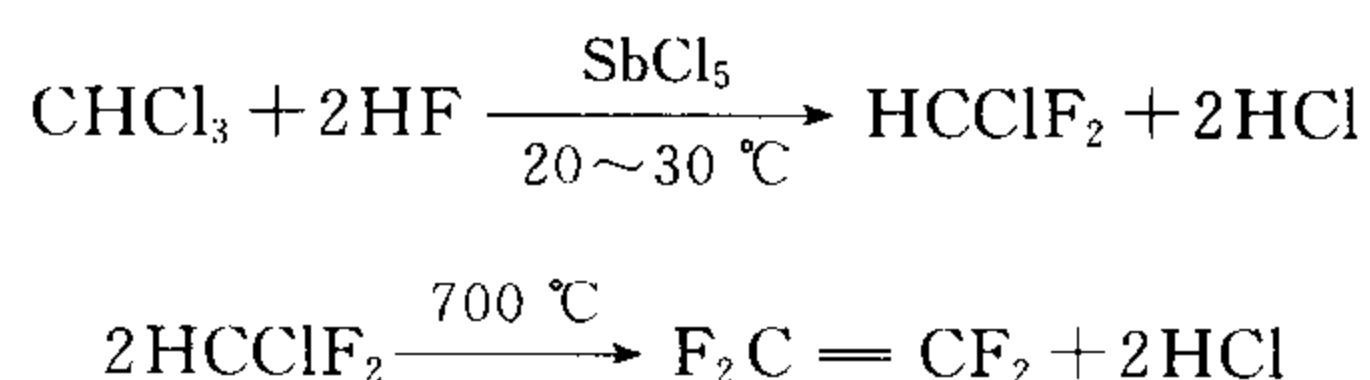
二氟二氯甲烷(CF_2Cl_2)是无色无臭的气体,沸点 -29.8°C ,易压缩成不燃性液体,解除压力后立刻汽化,同时吸收大量的热,无毒,无腐蚀性,不能燃烧,性质稳定,可作为制冷剂、灭火剂。商品名叫“氟里昂”(Freon)。

氟里昂实际上是一类含氟及氯的烷烃,如 CF_2Cl_2 , CFCl_3 等。 CF_2Cl_2 商品名叫“Freon12”或 F_{12} 。商品名的代号“F”表示是氟代烃,右下角的数字个位数表示分子中的氟原子数,十位数表示分子中氢原子数加1,百位数表示碳原子数减1,若百位数为零,可省去不写。氯原子数目不表示出来。

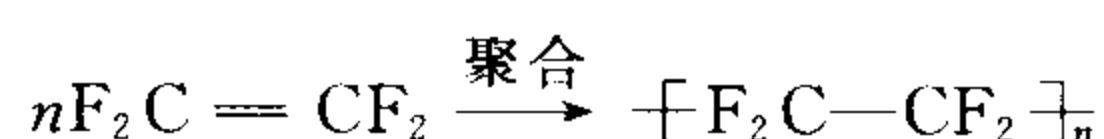
氟里昂虽然无毒,不能燃烧,无腐蚀性,广泛用作制冷剂、气溶胶喷雾剂等,但在大量使用这些物质后,由于它们很稳定,便聚积于大气层的上部,在日光照射下,产生氯自由基,每个氯自由基可使约十万个臭氧分子分解,严重破坏了臭氧层,产生“空洞”,使紫外线对地球的直接辐射增强,对动植物的生存与生长产生极大的危害。

3. 四氟乙烯

四氟乙烯($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$)在工业上由氯仿与氟化氢作用先制得二氟一氯甲烷(HCClF_2),再加热分解生成四氟乙烯。



四氟乙烯在常温下为无色气体,沸点为 -76.3°C ,在催化剂作用下可聚合成聚四氟乙烯:

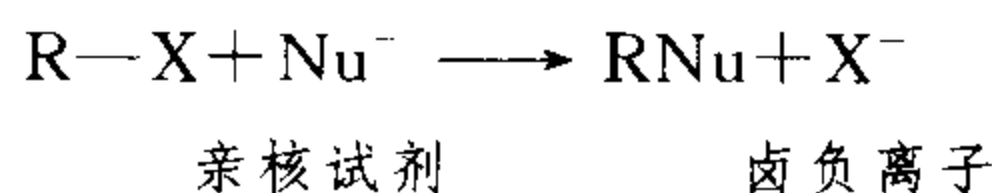


聚四氟乙烯相对分子质量约为 $5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$,具有极高的耐热性能和耐寒性能,可在 $-100 \sim +300^\circ\text{C}$ 温度范围内使用,化学稳定性超过其他塑料,与浓硫酸、浓碱、氟和王水等都不起反应,机械强度高,由它制成的塑料有“塑料王”之称,商品名为“特氟隆”。

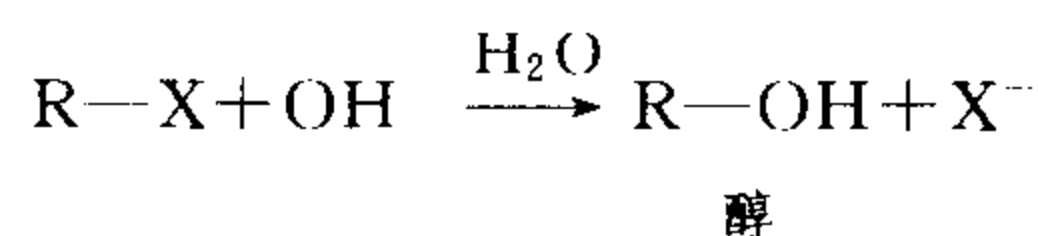
卤代烃的主要反应

一、官能团的反应(C—X键断裂)

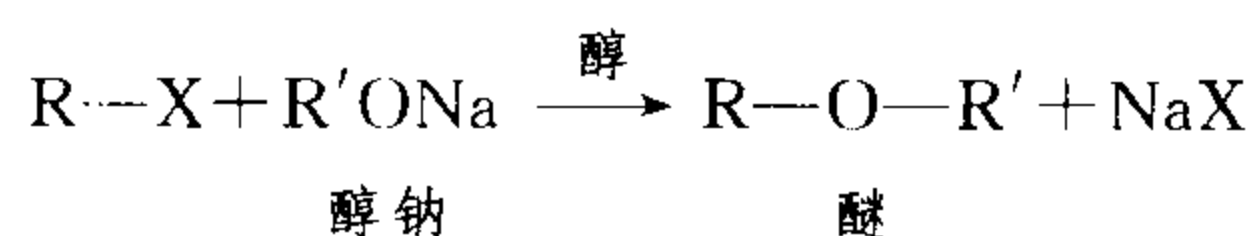
(一) 亲核取代反应



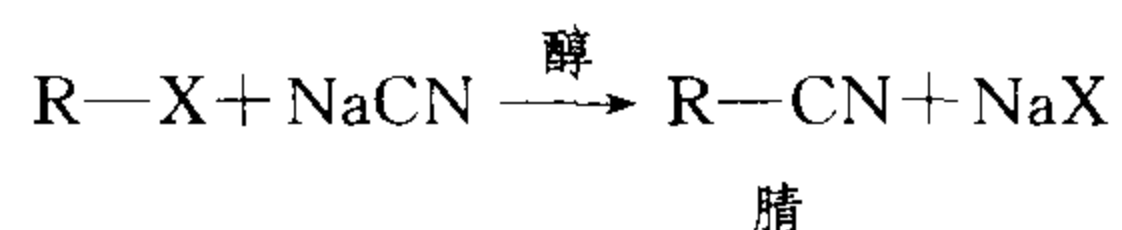
1. 被羟基取代



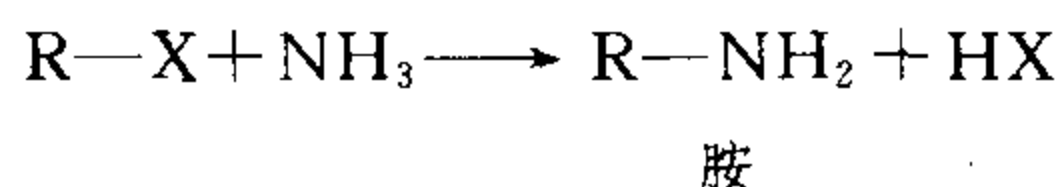
2. 被烷氧基取代



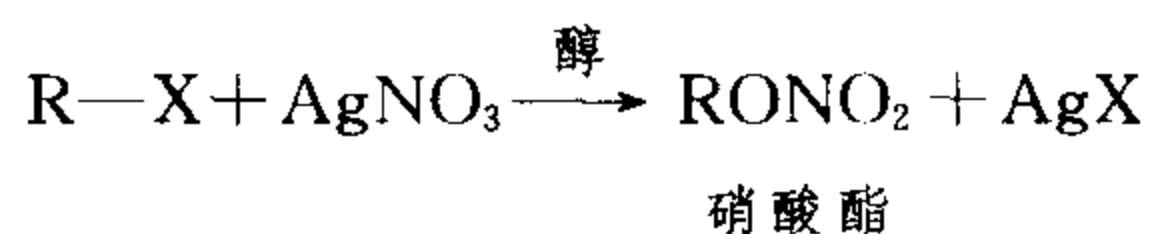
3. 被氰基取代



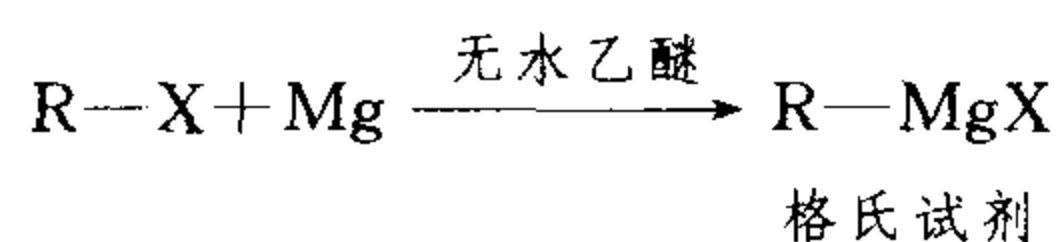
4. 被氨基取代



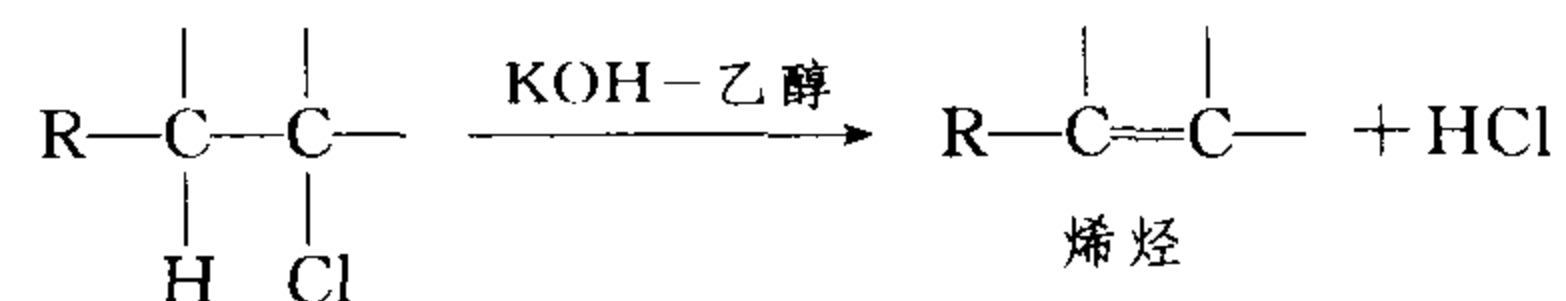
5. 与硝酸银反应



(二) 与金属反应

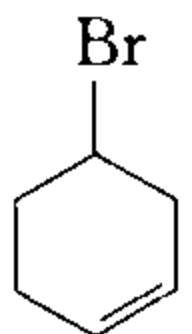
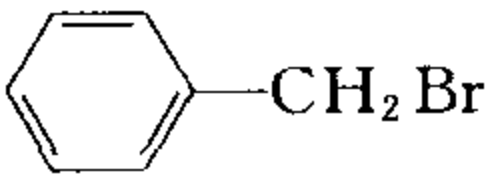
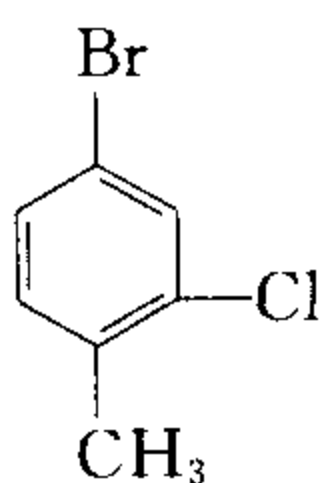
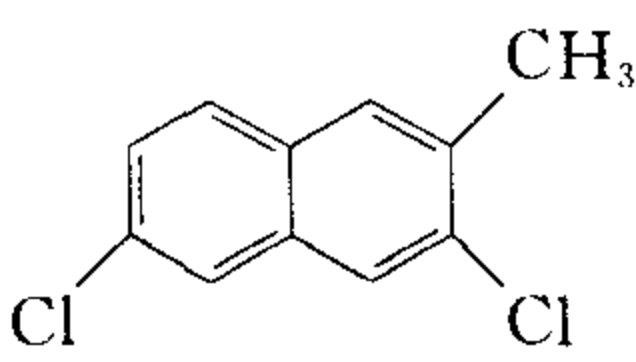


二、官能团和烃基共同参与反应——消除反应(C—X键和C—H键同时断裂)



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物。

- | | |
|---|---|
| (1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHClCH}_3$ | (2) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{CH}_3$ |
| (3)  | (4)  |
| (5)  | (6)  |

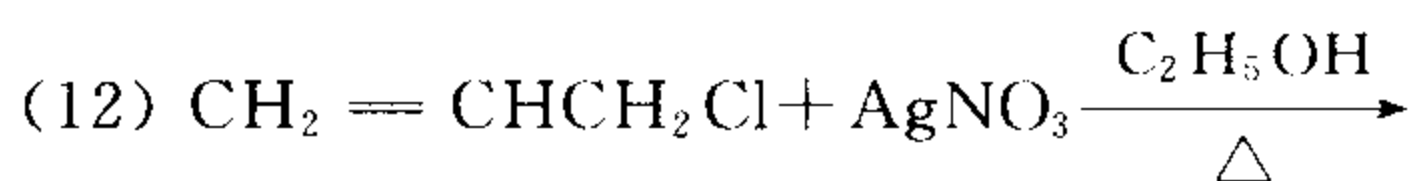
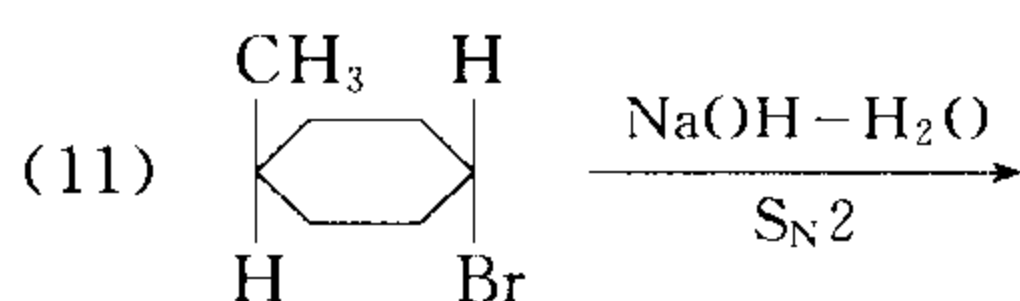
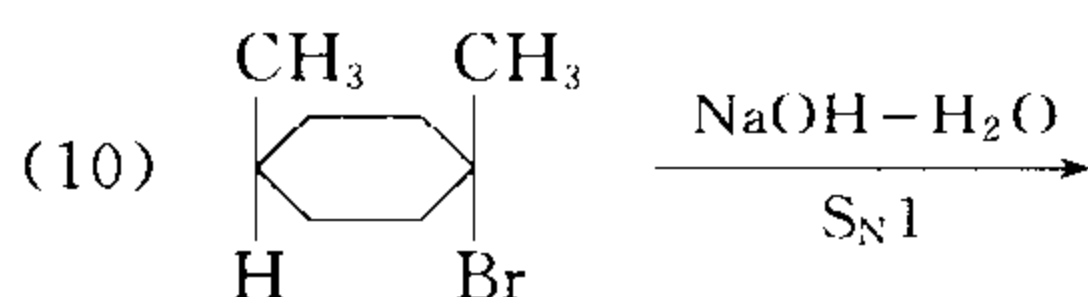
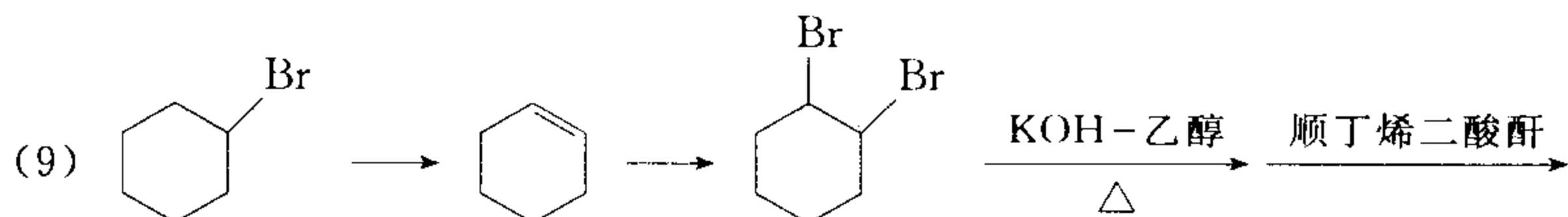
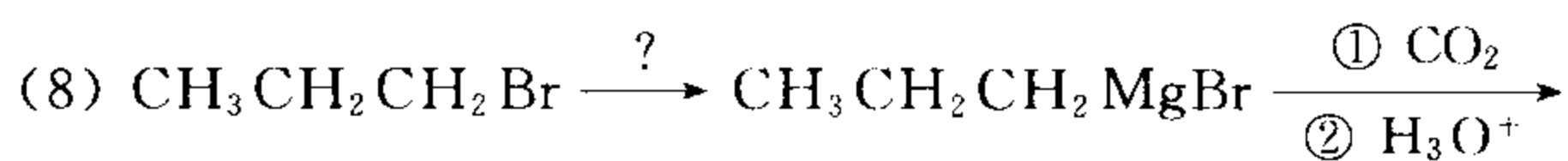
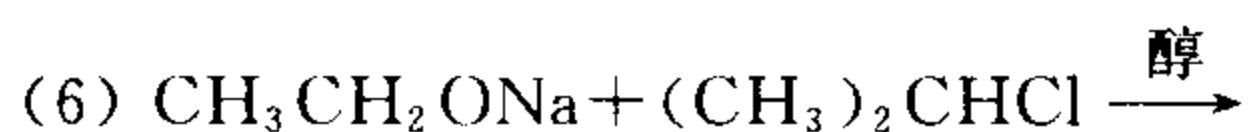
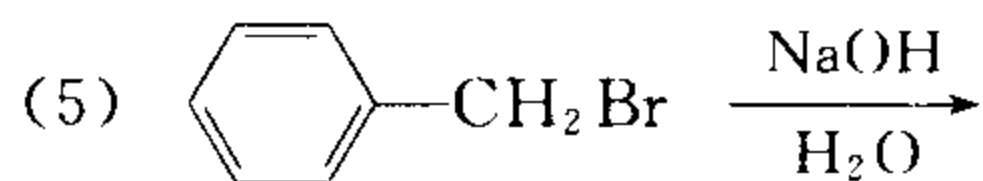
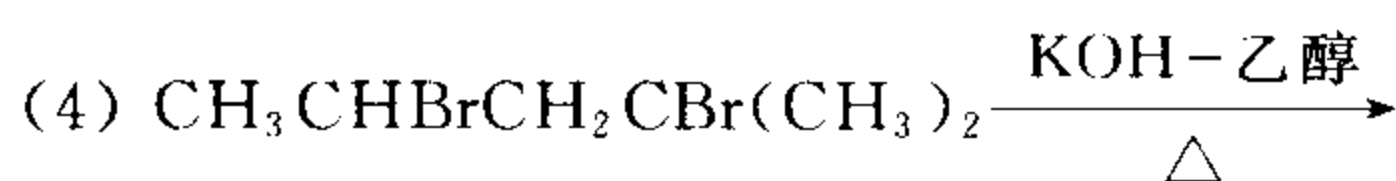
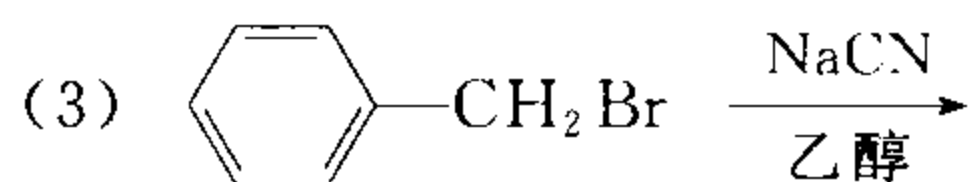
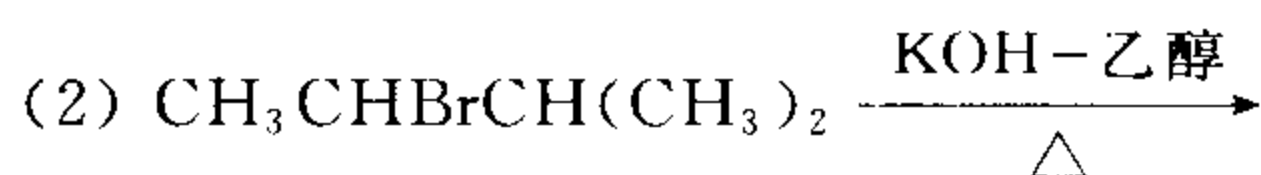
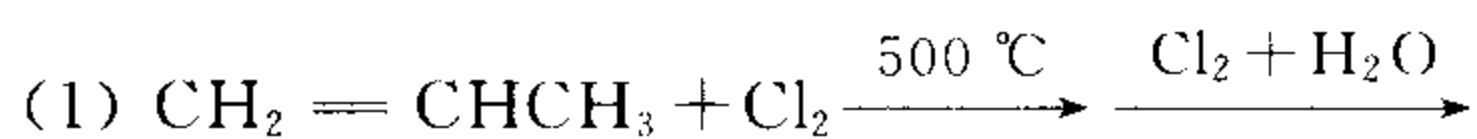
2. 写出下列化合物的构造式。

- | | |
|----------|-----------------|
| (1) 烯丙基溴 | (2) 苄基氯 |
| (3) 四氟乙烯 | (4) 3-甲基-6-氯环己烯 |

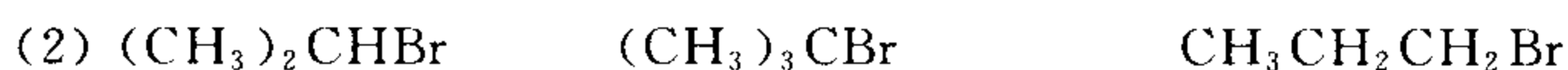
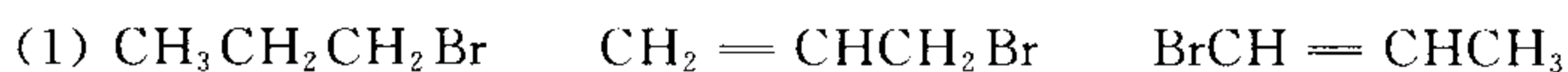
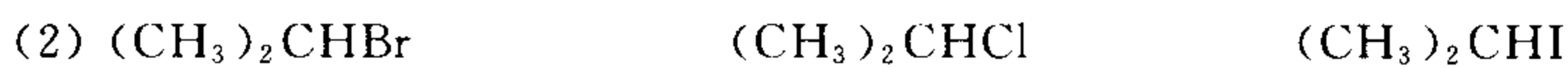
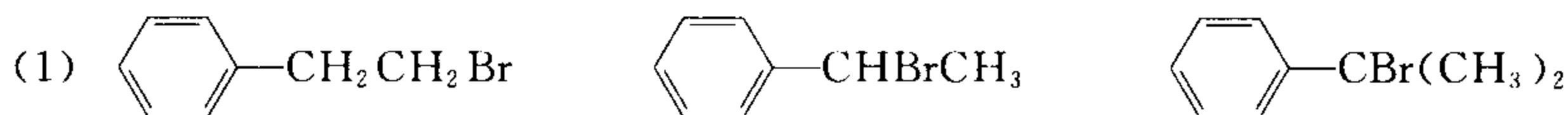
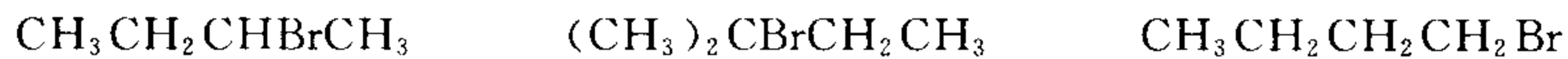
(5) 间溴苯磺酸

(6) 1-苯基-2-碘丙烷

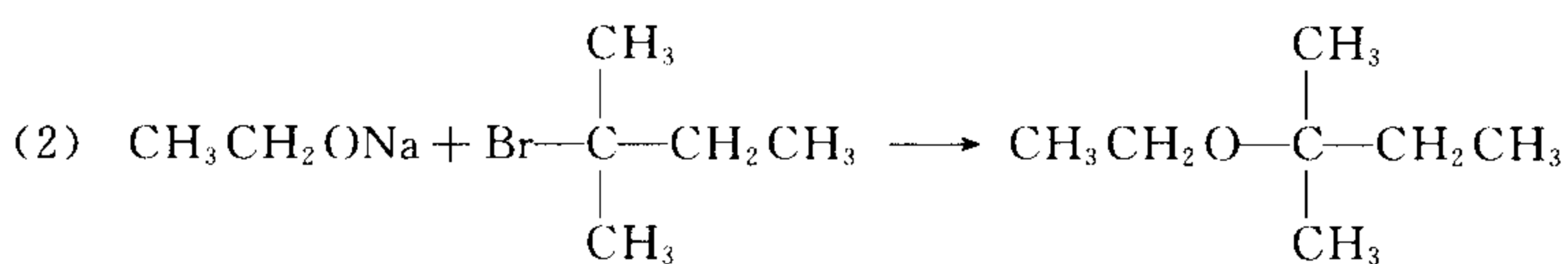
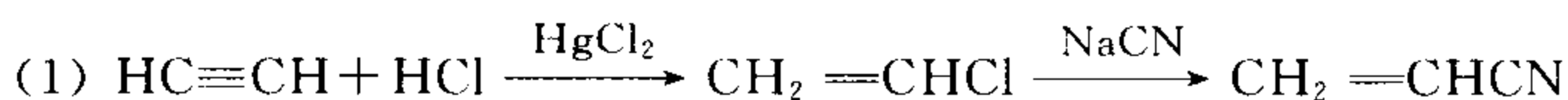
3. 完成下列反应(写出反应产物或条件)。



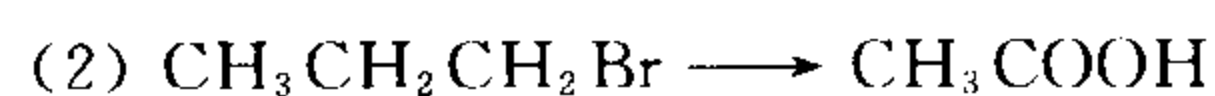
4. 用化学方法鉴别下列各组化合物。

5. 将下列各组化合物按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程进行反应的速率按顺序排列。6. 将下列化合物按 $\text{E}1$ 历程进行反应的速率按顺序排列,并写出产物的构造式。

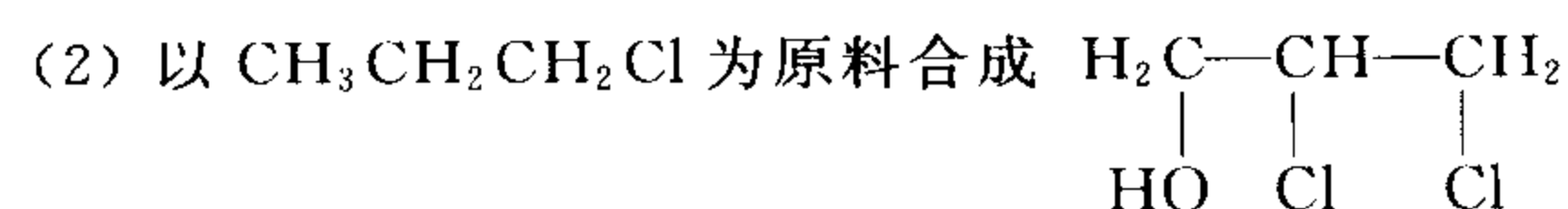
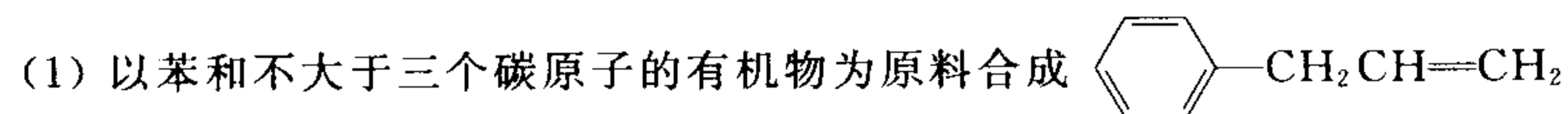
7. 下列各步反应是否正确? 如有错误请指出,并简要说明。



8. 完成下列转化。



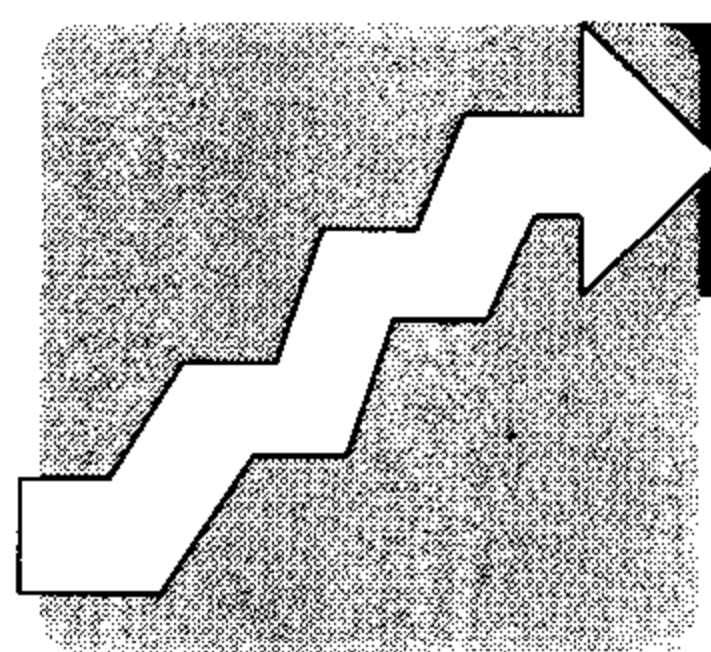
9. 用指定的原料合成下列化合物。



10. 某烃 A 与 Br_2 反应生成二溴衍生物 B, B 用 NaOH 的乙醇溶液作用得到 $\text{C}(\text{C}_5\text{H}_6)$, 将 C 催化加氢得到环戊烷。写出 A, B, C 的构造式。

11. 某烃 A 的分子式为 C_5H_{10} , 与 Br_2 反应生成 $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2)$, B 在 KOH -乙醇溶液中加热生成 $\text{C}(\text{C}_5\text{H}_8)$, C 能与乙烯反应生成环状化合物 $\text{D}(\text{C}_7\text{H}_{12})$ 。试推断 A, B, C 的构造式。

12. 某化合物 A 与溴作用生成含有三个卤原子的化合物 B, A 能使高锰酸钾溶液褪色, 并生成含有一个溴原子的邻二醇。A 很容易与氢氧化钠作用生成 C 和 D, C 和 D 氢化后分别产生两种互为异构体的饱和一元醇 E 和 F, E 比 F 更易脱水, E 脱水后产生两种同分异构体化合物, F 脱水后仅生成一种化合物。这些脱水产物加氢后都生成丁烷。试写出 A, B, C, D, E 和 F 的构造式和各步反应式。

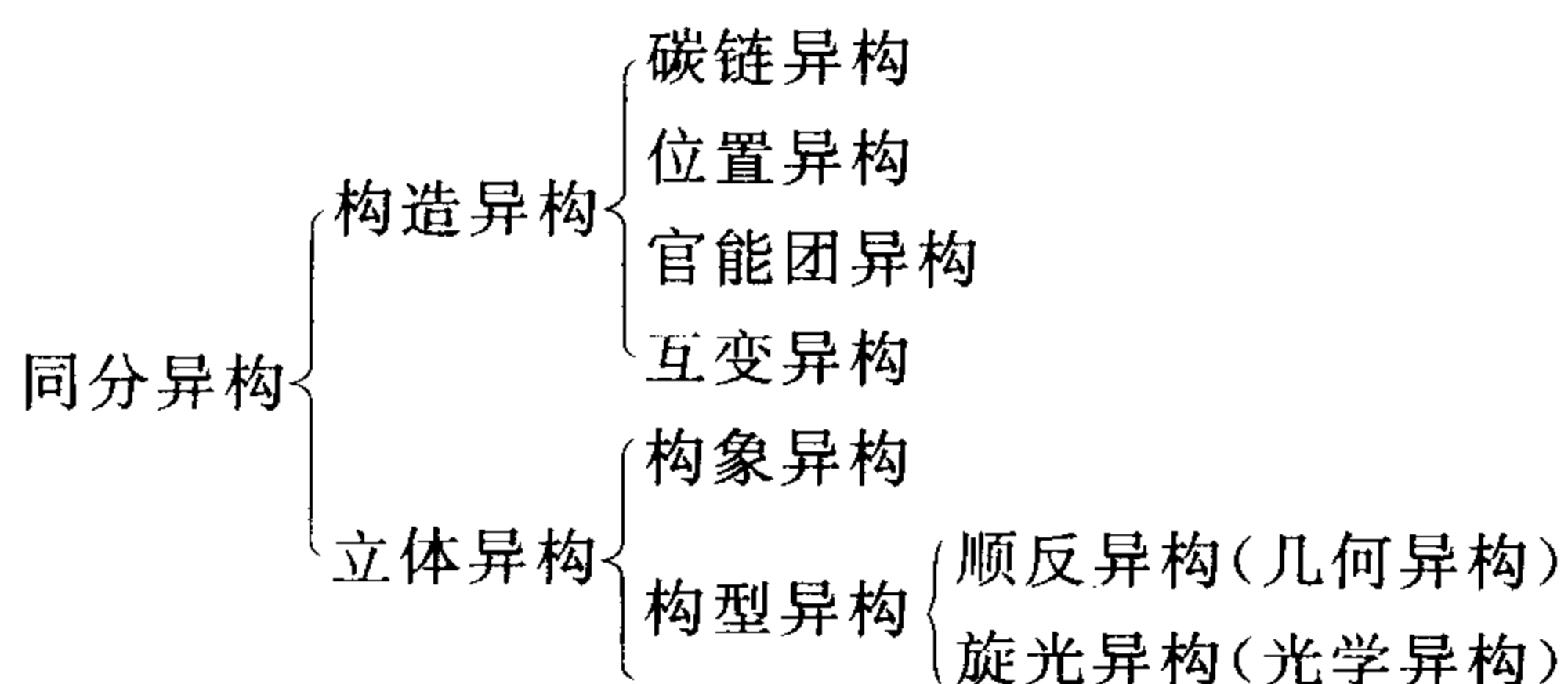


第六章

旋光异构

同分异构现象在有机化学中极为普遍,分子结构的三个层次即构造、构型和构象都存在着异构现象。凡分子式相同,分子中原子相互连接顺序不同而产生的异构现象称为构造异构,如碳链异构、位置异构、官能团异构和互变异构(实质是一种特殊的官能团异构)等均属于这一类。凡分子式和构造式相同,分子中原子在空间排列的方式不同而产生的异构现象称为立体异构(stereoisomerism)。立体异构包括构型异构和构象异构,其中由于构型不同而产生的异构现象称为构型异构,如顺反异构;由于分子内键的旋转导致原子在空间的排列方式不同而产生的异构现象称为构象异构。在前面的章节中已学过构造异构、构象异构和顺反异构。本章讨论的旋光异构(optical isomerism)属于构型异构,也称为光学异构或对映异构。

同分异构现象可以归纳如下:

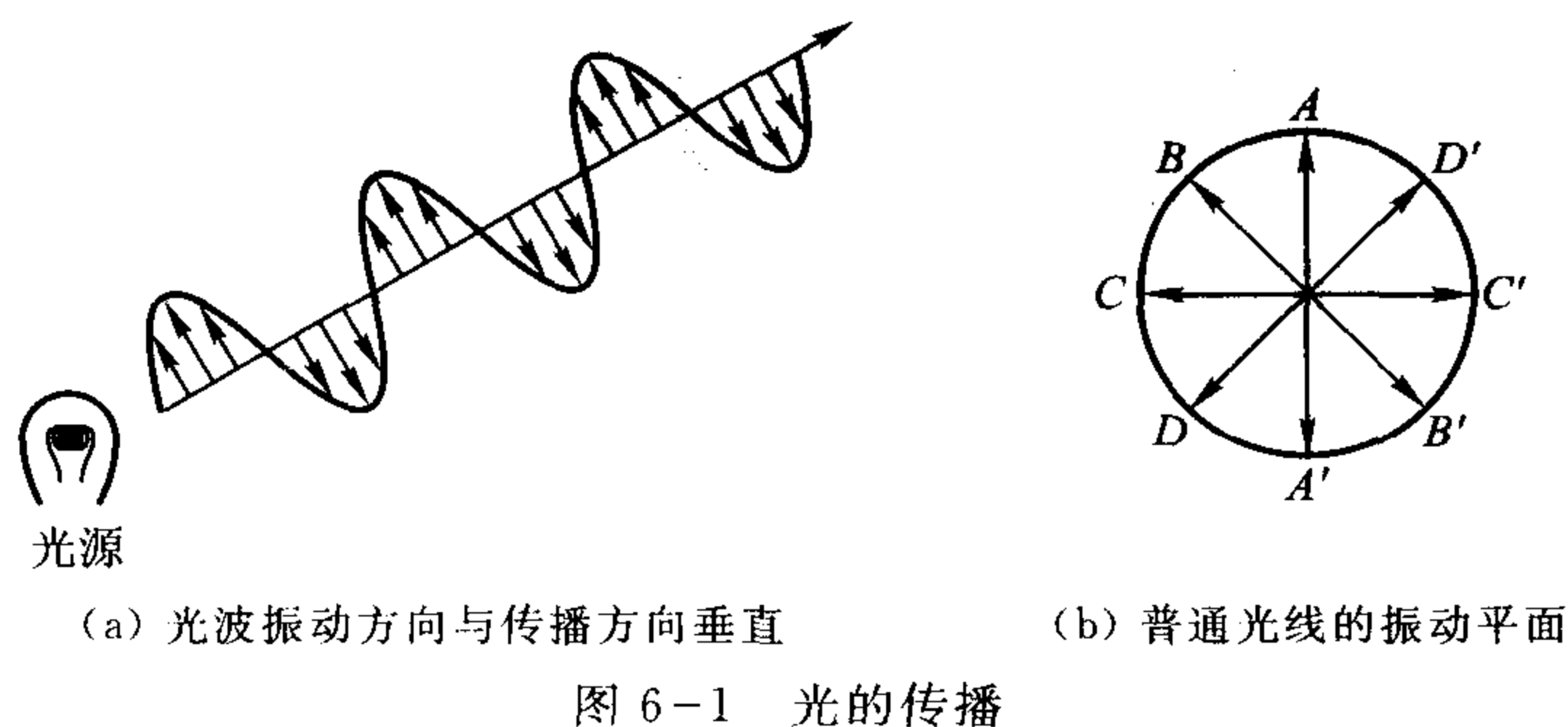


旋光异构是指分子式和构造式相同,分子对平面偏振光的旋光性不同而产生的异构现象。很多天然和合成的有机化合物中均存在旋光异构现象。因此,旋光异构是一种极为重要的异构现象。要深入讨论旋光异构的问题,首先要了解平面偏振光、旋光性等一些基本概念。

第一节 物质的旋光性

一、偏振光和旋光性

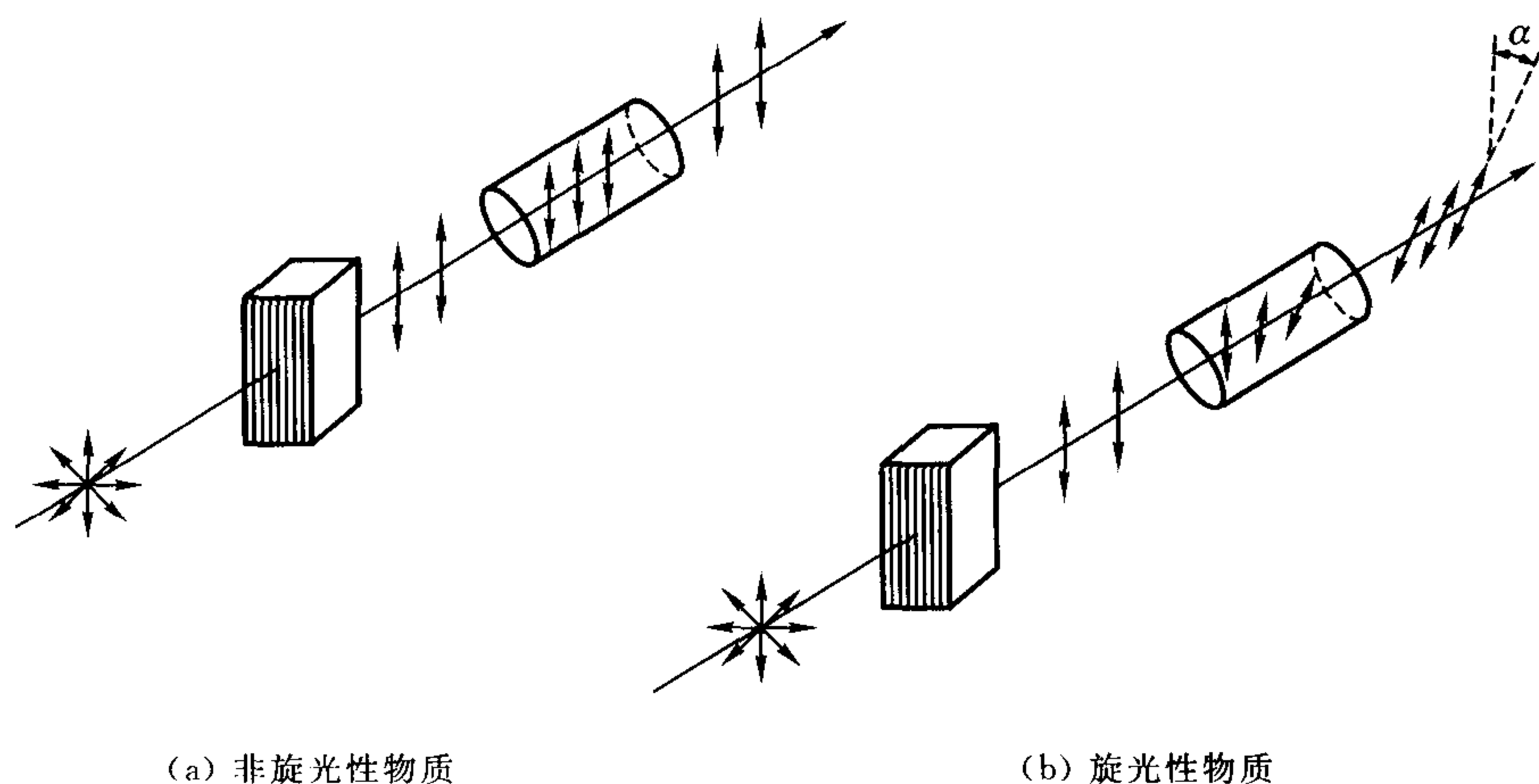
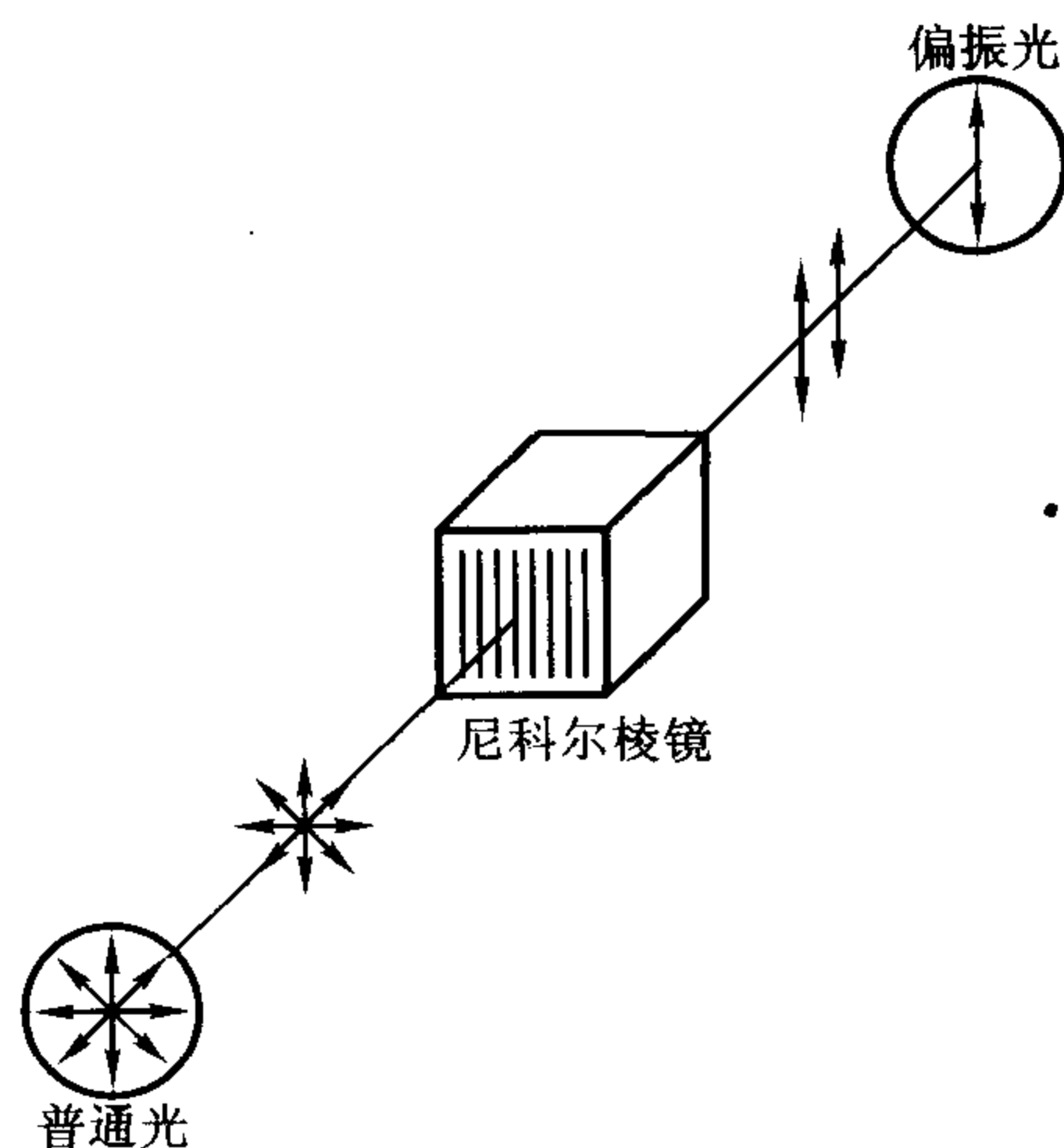
光是一种电磁波,其振动方向与前进方向相互垂直,在普通光中,光波可在垂直于它前进方向的任何可能的平面上振动,如图 6-1 所示,图中的双向箭头表示一束普通光可能的振动方向。



如果将普通光通过一个特制的尼科尔(Nicol)棱镜,它的作用好像一个栅栏,只允许与棱镜晶轴平行的平面上振动的光通过,而在其他平面内振动的光则被阻挡(图 6-2)。这种通过尼科尔棱镜后只在一个平面上振动的光叫平面偏振光(plane-polarized light),简称偏振光或偏光。

如果让偏振光通过一些物质(液体或溶液),偏振光的振动平面有可能会发生变化。有些物质如水、乙醇、丙酮等,对偏振光没有作用,偏振光仍维持原来的振动平面,但有些物质如乳酸、葡萄糖、酒石酸等,能使偏振光的振动平面旋转一定角度(α),如图 6-3 所示。物质能使偏振光的振动平面旋转的性质称为物质的旋光性(optical activity)或光学活性,具有旋光性或光学活性的物质称为旋光物质或光学活性物质。

有些旋光物质,如天然存在的葡萄糖,能使偏振光的振动平面向右旋转,这类物质叫右旋物质,用“+”表示右旋(顺时针方向)。而另一些旋光物质,如天然存在的果糖,能使偏振光的振动平面向左旋转,这类物质叫左旋物质,用“-”表示左旋(逆时针方向)。旋光物质使偏振光的振动平面旋



转的角度称为旋光度,通常用 α 表示。

二、旋光仪和比旋光度

1. 旋光仪

每一种旋光性物质,在一定条件下都有一定的旋光度。测定旋光性物质旋光度大小和方向的仪器叫旋光仪,它的内部结构如图 6-4 所示。

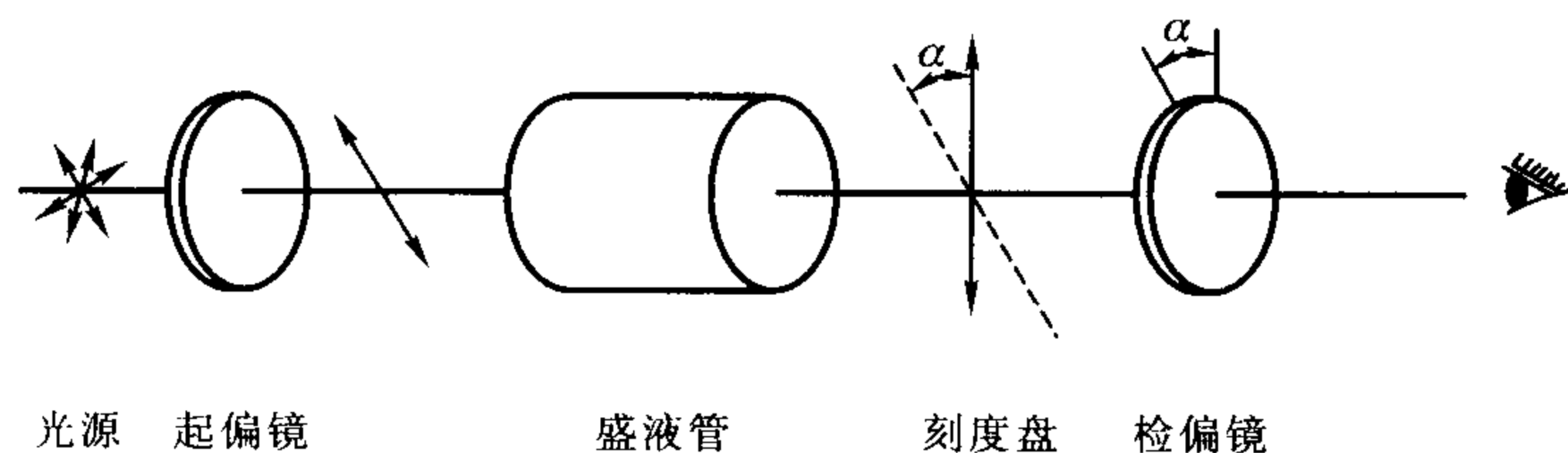


图 6-4 旋光仪构造示意图

旋光仪的重要部分是两个尼科尔棱镜和一个盛液管。第一个棱镜(起偏镜)是一个固定不动的尼科尔棱镜,其作用是将光源射入的光变为偏振光。用来装被测物质液体或溶液的盛液管放在两个棱镜之间。第二个棱镜(检偏镜)是一个可以转动的尼科尔棱镜,还连着刻度盘,用来测定物质使偏振光旋转的方向和角度,从刻度盘上可读出其左旋或右旋的角度。

如果盛液管中不放样品或放无旋光性物质,则通过起偏镜后出来的偏振光可以直接射到检偏镜上。此时若检偏镜和起偏镜的晶轴平行,则偏振光可以完全通过检偏镜,这时目镜视场最明亮。如果两个棱镜的晶轴相互垂直,则偏振光完全不能通过,这时视场一片黑暗(图 6-5)。

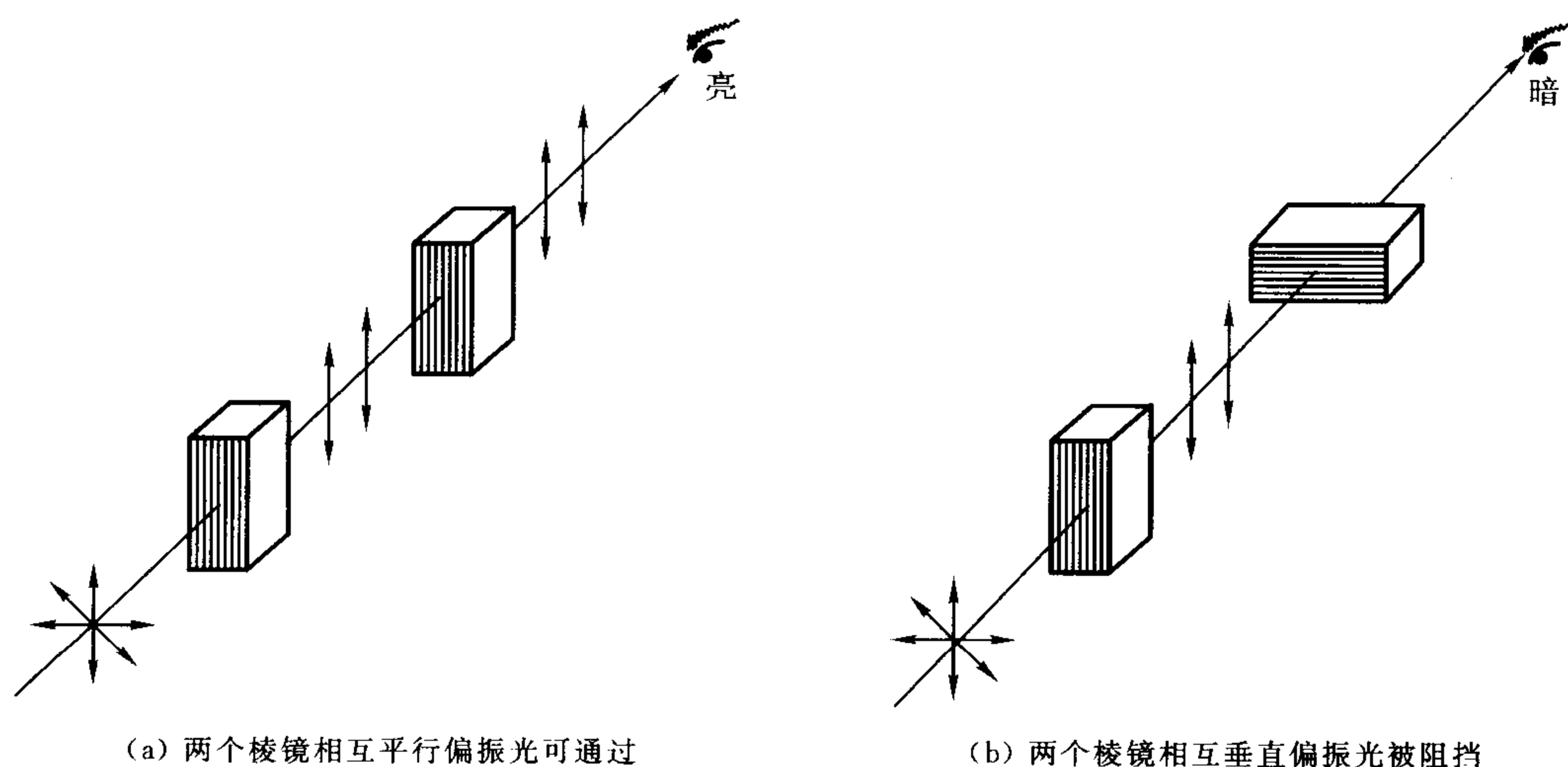


图 6-5 偏振光通过位置不同的检偏镜

测定样品时,将两个棱镜晶轴平行时作为零点(即刻度盘指在零度),盛液管中若放置旋光性

物质,则偏振光的振动平面就被它向左(或向右)旋转一定角度,从而不能完全通过检偏镜,此时,目镜视场变暗。这时将检偏镜相应地向左(或向右)旋转一定角度,可使偏振光完全通过检偏镜,使视场恢复最明亮,这时在刻度盘上读出的度数就是该样品的旋光度 α 。

2. 比旋光度

旋光仪测得的旋光度 α 除了与物质本身的分子结构有关外,还与溶液的浓度、盛液管的长度、光的波长、测定时的温度以及所用的溶剂等有关。所以,旋光度是旋光性物质在特定条件下的物理常数。为了便于比较,通常规定 1 cm^3 溶液中含有 1 g 旋光性物质的溶液,放在 1 dm 长的盛液管中测得的旋光度称为该物质的比旋光度(specific rotation),用 $[\alpha]_t^\lambda$ 表示。 t 为测定时的温度,一般为室温, λ 为测定时光的波长,一般采用钠光(波长为 589 nm ,用 D 表示)。比旋光度是旋光性物质特有的物理常数。旋光度和比旋光度的关系如下:

$$[\alpha]_t^\lambda = \frac{\alpha}{\rho_B \times l}$$

式中: α 为旋光仪测得的旋光度(单位:度), l 为盛液管长度(单位:dm), ρ_B 为溶液的质量浓度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

上述的关系式不仅可以用来计算物质的比旋光度,在已知比旋光度的情况下,也可以用来测定物质的浓度。工业制糖中,糖溶液浓度的监测就是采用这种方法。

例题 采集葡萄糖溶液样品放置在 1 dm 长的盛液管中,在 20°C 时,以钠光为光源测得其旋光度 α 为 $+3.2^\circ$,查表得葡萄糖溶液的比旋光度为 $[\alpha]_D^{20} = +52.5^\circ$,试求该葡萄糖溶液的质量浓度。

解:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{\rho_B \times l}$$

则

$$\rho_B = \frac{\alpha}{[\alpha]_D^{20} \times l} = \frac{+3.2}{+52.5 \times 1} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 0.061 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

换算时要注意,浓度单位为单位体积溶液中所含溶质的质量,而不是质量分数。

第二节 旋光性与分子结构的关系

为什么有些物质有旋光性,有些则没有旋光性? 物质的旋光性与分子结构有没有关系?

1848 年法国巴黎师范大学年轻的化学家巴斯德(L. Pasteur)在研究酒石酸钠铵晶体时发现了旋光性的酒石酸钠铵盐实际上是两种不同结晶的混合物,这两种结晶形状相似,互为实物和镜像的关系,但不能重叠(图 6-6)。

巴斯德将这两种晶体仔细分开,分别溶于水中,并测定其旋光度,发现其中一种是右旋的,另一种是左旋的,而它们的比旋光度却相同。由于左旋和右旋的酒石酸钠铵晶体外形是不对称的,但它们溶于水晶体消失后,仍显示出不同的旋光性,由此巴斯德认为酒石酸钠铵的旋光性与分子内部结构有关。从晶体外形联想到分子内部结构,他明确提出在左旋和右旋异构体中,原子在空间的排列是不对称的,它们彼此互为实物和镜像关系,不能重叠。

1874 年范特霍夫(van't Hoff)和勒贝尔(Le Bel)分别独立提出了碳原子的四面体学说。他

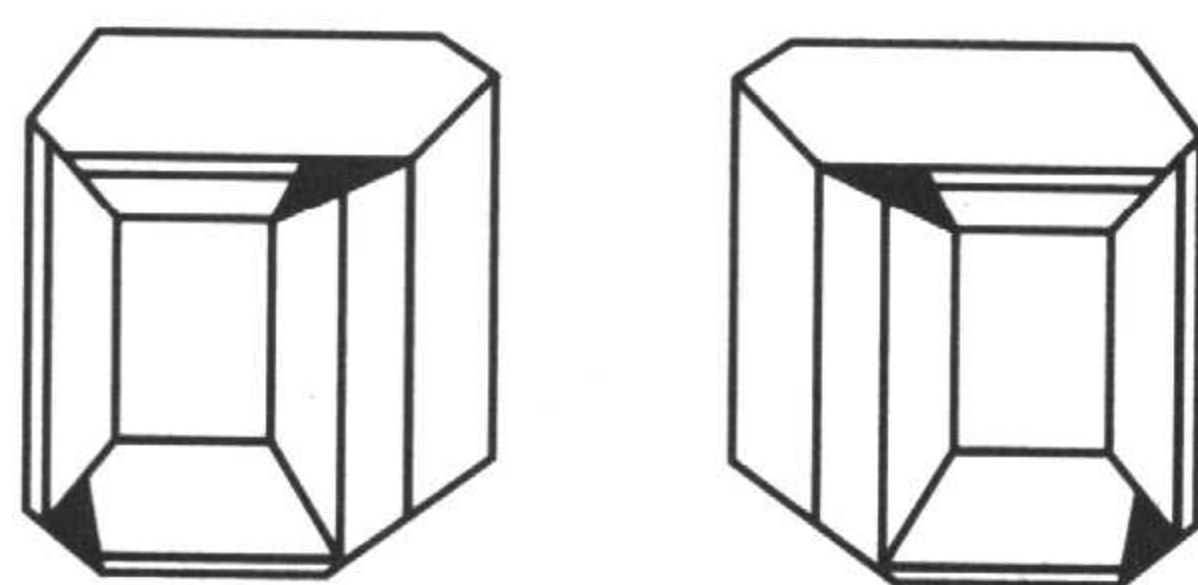


图 6-6 左旋和右旋酒石酸钠铵晶体

们认为：当一个碳原子连接有四个各不相同的原子或基团时，这四个原子或基团在空间有两种不同的排列方式，也就是具有两种不同的构型，它们互为实物和镜像的关系，不能重叠，并具有旋光性。例如， $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ （乳酸）的 α -碳原子上连有四个不同的原子或基团，它们在空间有两种不同的排列方式（图 6-7）。它们互为实物和镜像的关系，相互对映，不能重叠，都具有旋光性。分子中连有四个不同原子或基团的碳原子称为不对称碳原子（asymmetric carbon atom）。

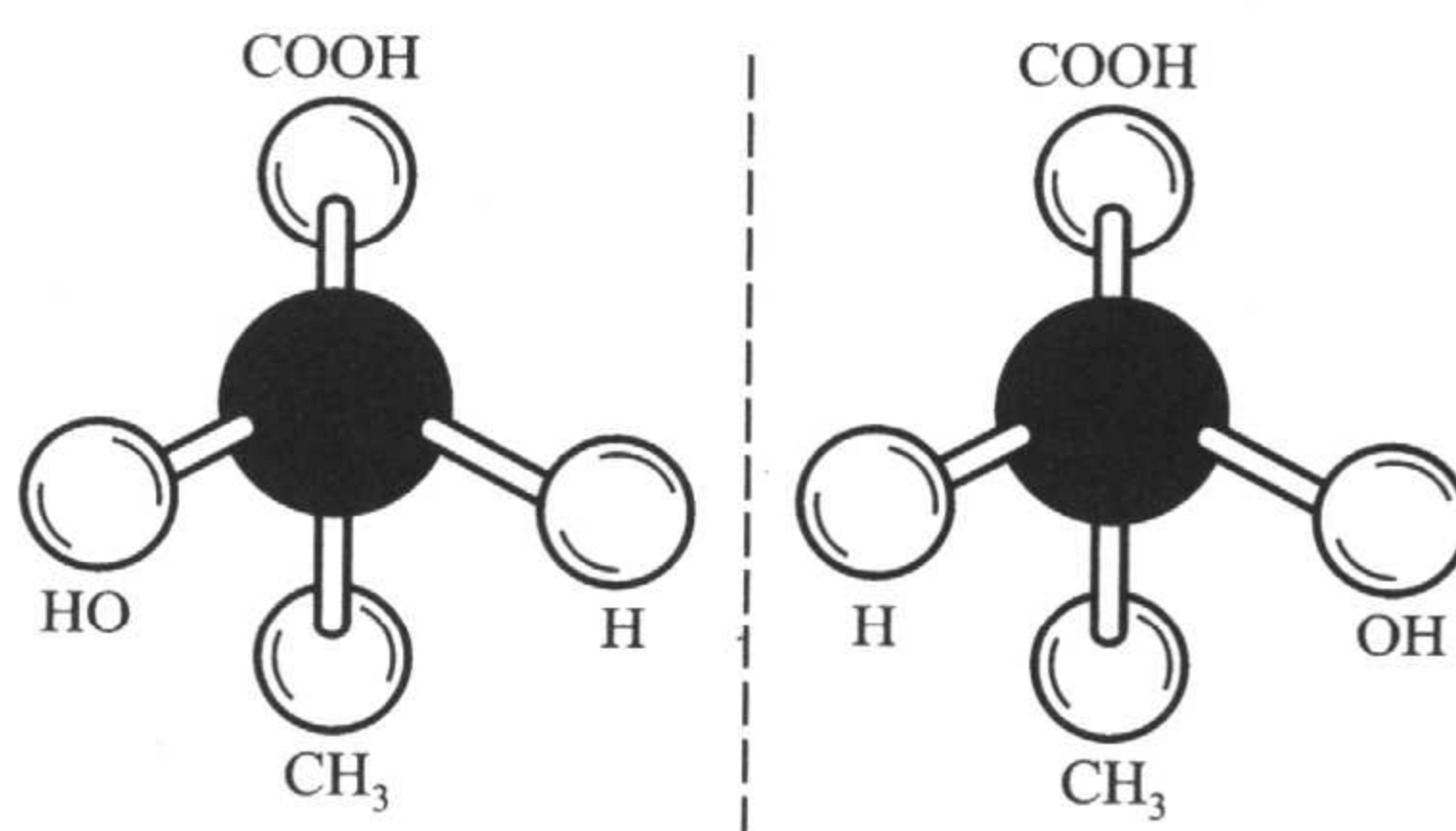
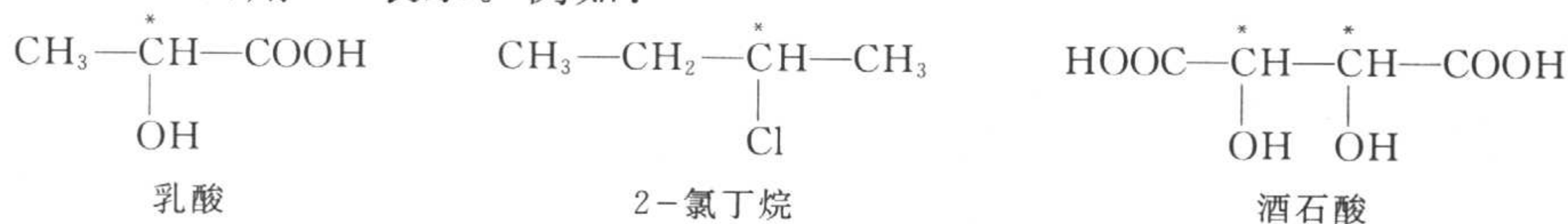


图 6-7 乳酸的分子构型示意图

显然，物质的旋光性与分子结构是有关系的，正是由于范特霍夫和勒贝尔的这一发现，后来人们逐渐认识到绝大多数的旋光性物质都含有不对称碳原子。

一、手性

人的左右手在同方向是不能重叠的，左右手的关系实质为手与它的镜像关系。人们把物质和它的镜像不能重叠这种特性叫手性（chirality）或手征性。因此，具有手性的分子称为手性分子。分子中连有四个不同原子或基团的不对称碳原子因具有手性特征，通常称为手性碳原子（chiral carbon atom），用 C^* 表示。例如：



通常具有手性碳原子的分子大多是手性分子，手性分子一定有旋光性。实验证明，具有一个手性碳原子的分子是手性分子；具有两个或两个以上手性碳原子时，可以是手性分子，也可以是非手性分子。因此，分子中是否有手性碳原子并不是分子具有手性的必要条件。判断一个分子是不是手性分子，有没有旋光性的依据究竟是什么？

不能与自身的镜像相重叠是手性分子的特征。但对所要判断的分子都比较分子与其镜像能否重叠显然很繁琐，事实上，要判断一个分子是否有手性有简单方法。因为分子能否与镜像重叠，主要与它内部的对称性有关，而分子是否存在对称性结构，具体要看分子中是否存在对称因素。凡分子中有对称因素分子是对称分子，无手性，没有旋光性；凡分子中没有对称因素的分

子是不对称分子,有手性,有旋光性。

二、对称因素

对称因素包括对称面、对称中心和对称轴等。其中应用较多的对称因素是对称面 and 对称中心。

1. 对称面

假设一个分子可被一个平面切成两半,两半间互为实物和镜像关系,则这个平面即称为分子的对称面(symmetrical plane),用 σ 表示。例如1,1-二氯乙烷,(*E*)-1,2-二氯乙烯和2-氯丙烷分子中的对称面(图6-8)。

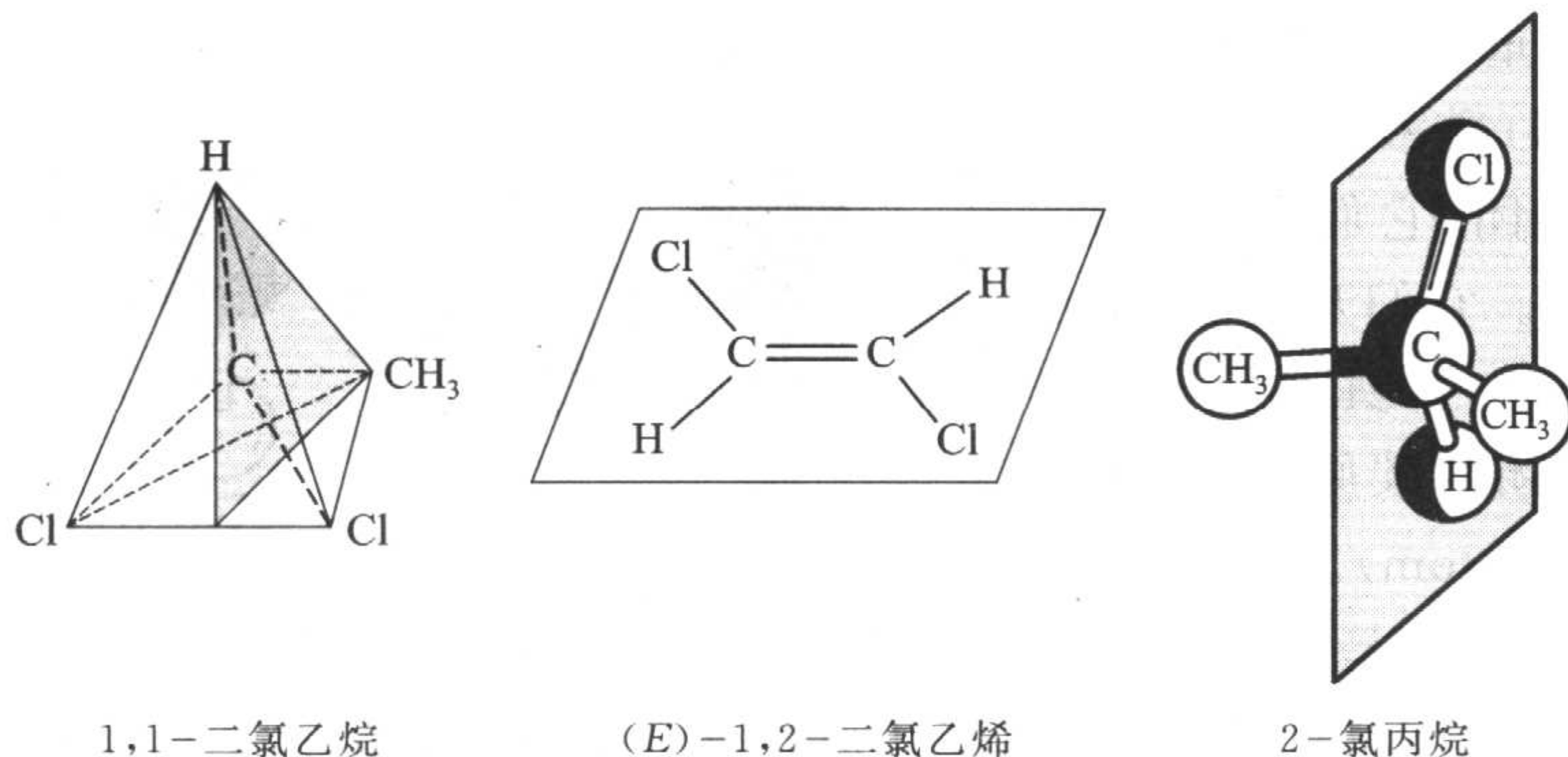


图 6-8 对称面

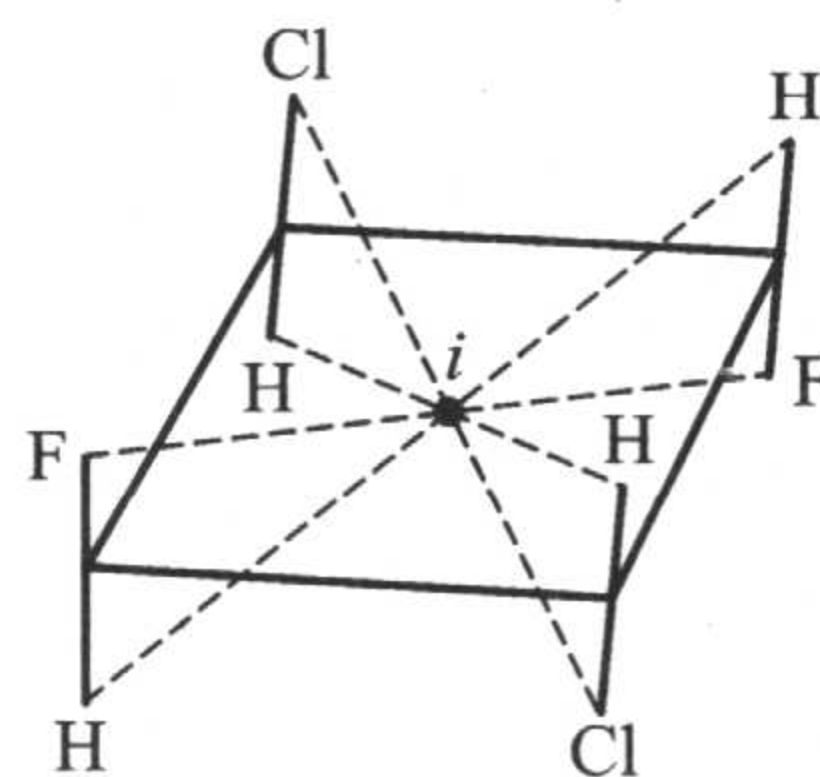


图 6-9 对称中心

2. 对称中心

设想分子中有一点*i*,从分子中任一原子或基团为出发点与*i*连接,再延长此线至等距离处,都能遇到相同的原子或基团,则此点*i*称为分子的对称中心(symmetrical center)(图6-9)。

三、分子旋光性的判断

判断一种化合物是否有手性,即是否有旋光性的简便方法是判断分子是否具有对称面或对称中心。一般而言:

凡具有对称面或对称中心的分子,分子与其镜像可以重叠,是非手性分子,无旋光性;

凡不具有对称面或对称中心的分子,分子与其镜像不可以重叠,是手性分子,有旋光性。

第三节 含一个手性碳原子化合物的旋光异构

一、对映异构体和外消旋体

1. 对映异构体

自然界中含有手性碳原子的化合物有旋光异构是很普遍的现象。乳酸(α -羟基丙酸)是含一个手性碳原子的典型例子,它的构造式为 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$,它在空间有两种不同的排列方式,用分子模型图表示如图 6-10 所示。

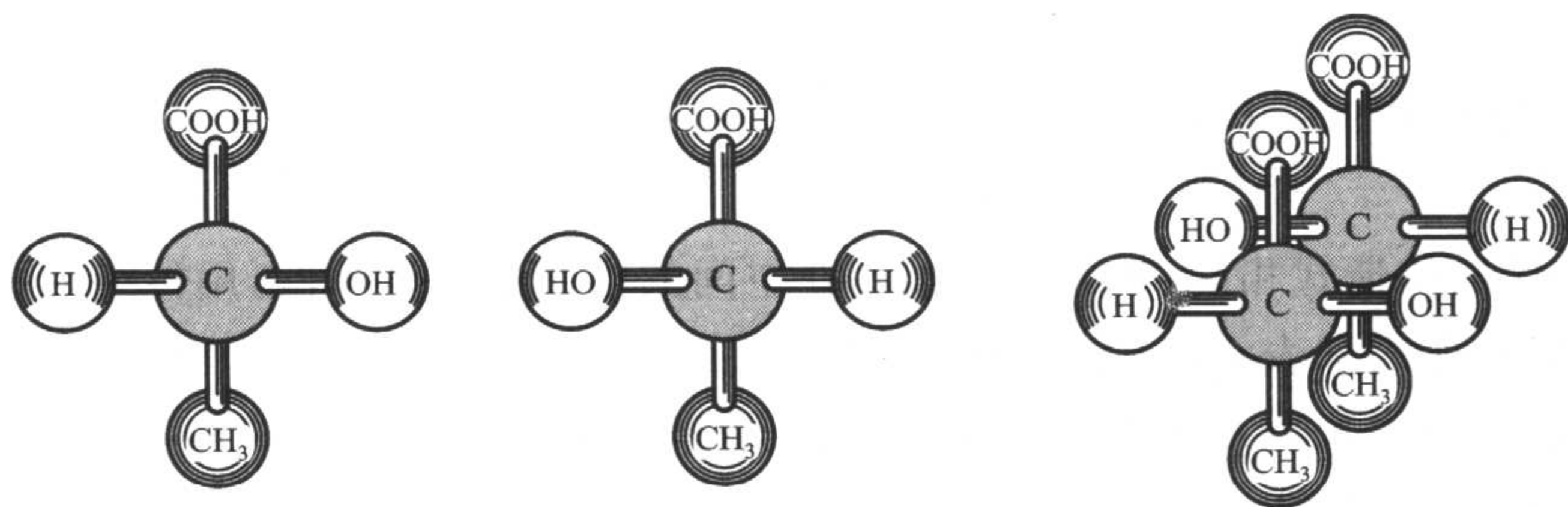


图 6-10 乳酸分子的模型图(两个乳酸模型不能重合)

它们分别代表右旋乳酸和左旋乳酸。它们外形相似,但不能重叠,互为实物和镜像的对映关系,因此互称为对映异构体,简称对映体(enantiomer)。其他含一个手性碳原子的化合物也都有两种对映异构体。对映异构体都有旋光性,其中一种是左旋的,另一种是右旋的。由于构型不同,所体现的不同光学活性引起的异构现象,称旋光异构现象,简称旋光异构,所形成的异构体叫旋光异构体。所以,对映异构体又称为旋光异构体。

对映异构体的物理、化学性质一般都相同(表 6-1)。

表 6-1 乳酸对映异构体的性质比较

化合物	熔点/℃	比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$	溶解性(水)	$\text{pK}_a(25\text{ }^\circ\text{C})$
(+)-乳酸	53	+3.82	溶	3.97
(-)-乳酸	53	-3.82	溶	3.97
(±)-乳酸	18	无旋光性	溶	3.97

对映异构体除了对偏振光表现出不同的旋光性能,即旋转角度相同、方向相反外,在手性环境的条件下如手性试剂、手性溶剂和手性催化剂等的存在下,常常会表现出某些不同的性质。例如,对映异构体对手性试剂的反应速率有差异。再如,生物体中起催化作用的酶具有很高的手性,许多受酶影响的化合物其对映异构体的生理作用表现出很大的差异。(+) - 葡萄糖在动物代谢中起到独特的作用,具有营养价值,而(-) - 葡萄糖则不能参与动物体的代谢。再如甲状腺素钠(药品),右旋体为降血脂药,左旋体则为甲状腺激素。又如沙立度胺,右旋体是退热镇痛药,左旋体则对胎儿有致畸作用。还有(-) - 氯霉素为抗菌消炎药,(+) - 氯霉素无药效。

2. 外消旋体

对映异构体中,右旋体和左旋体的比旋光度相同、方向相反,其余物理性质相同。故当两种对映异构体等量混合时,旋光性互相抵消,不具旋光活性,这种混合体系称为外消旋体(racemic forms),用(±)表示。外消旋体的物理性质与对映异构体不相同(表 6-1)。

外消旋体是混合物,但它不同于一般混合物,它有固定的熔点,且熔点范围小。另外,外消旋体在一定的条件下可以用特殊的方法拆分成具有旋光性的两种物质。

外消旋体的化学性质与某一对映体基本相同。在生理作用方面,外消旋体仍发挥其所含的右旋体和左旋体的相应效能。如(±)-氯霉素又称合霉素,体现(-)-氯霉素的药效,故在使用时,用量要加倍。

二、对映异构体的表示法

对映异构体的构造式相同,但原子或基团在空间的排布即构型不同,用传统的平面构造式无法表达,可以用透视式来表示对映异构体的两种不同构型(图 6-11)。这种构型表示方法虽比较直观(以实的楔形线表示距观察者较近的,虚线表示距观察者较远),但书写起来不方便。

为了便于书写和进行比较,旋光异构体的构型可用费歇尔(E. Fischer)投影式表示。

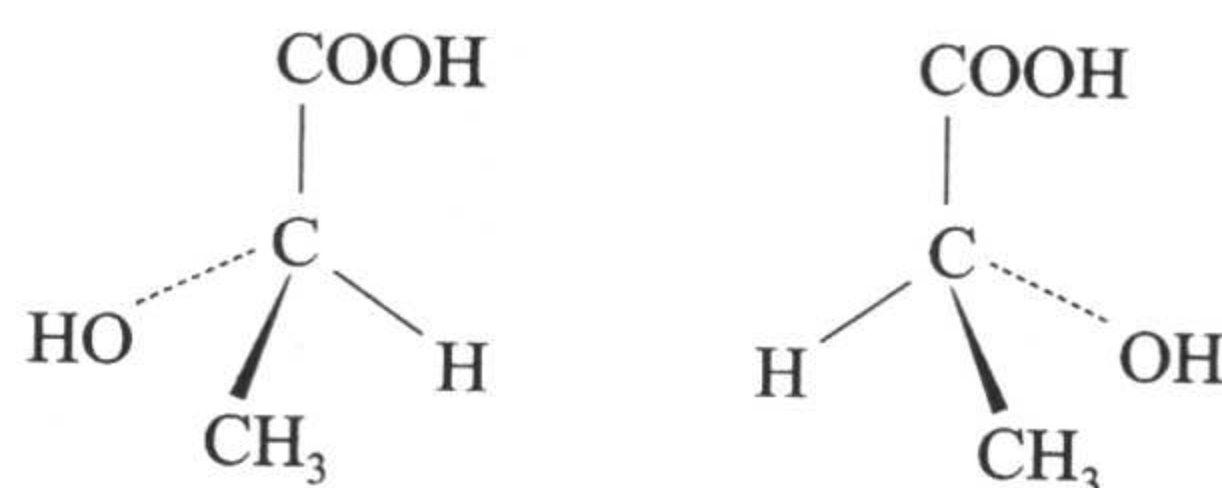


图 6-11 乳酸分子的透视式

三、费歇尔投影式

费歇尔投影式是将碳原子的四面体构型按一定的规则投影在纸平面上的平面投影(图 6-12)。

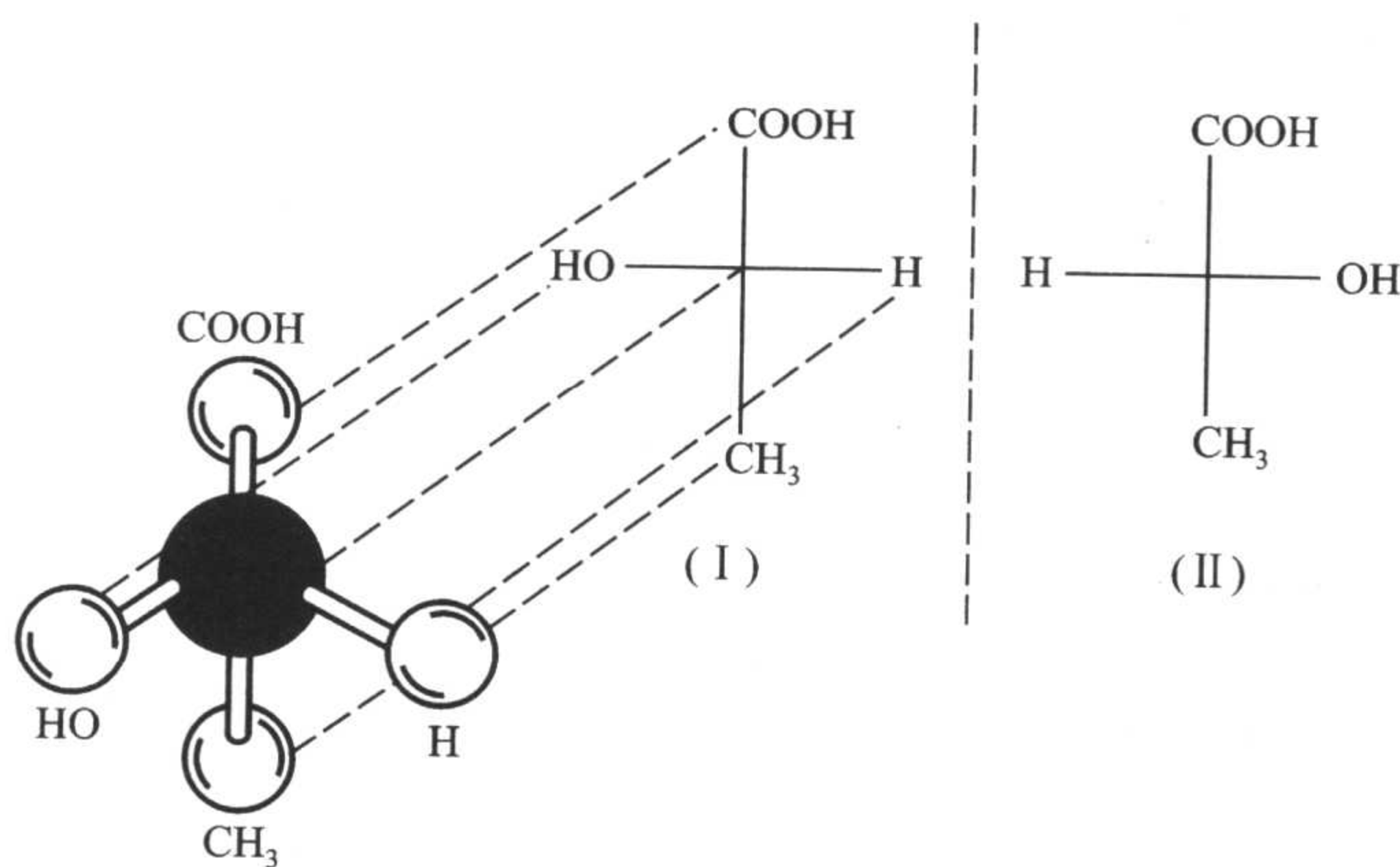
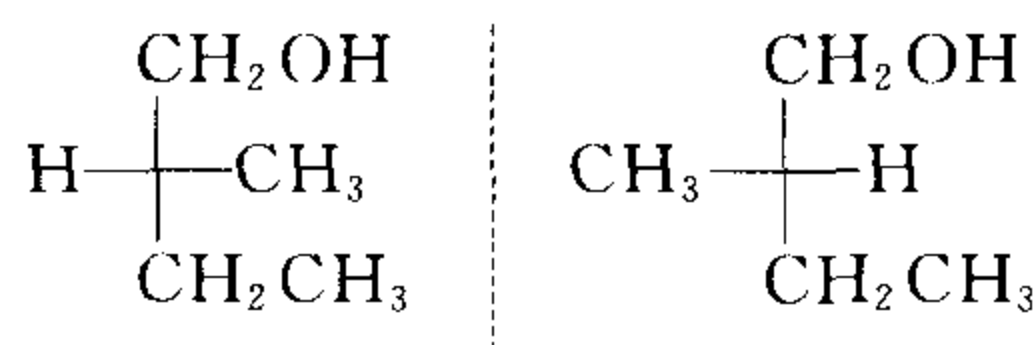


图 6-12 乳酸对映异构体的投影式

投影式规则如下:

(1) 以手性碳原子(一个想象的四面体的中心)为中心,把与手性碳原子相连的原子或基团中横向的两键指向纸平面前方,竖向的两键指向纸平面后方,将此规则固定下的分子构型投影在纸平面上。这样,在投影式中,两条直线的垂直交点相当于手性碳原子,它位于纸平面上,以横键相连的两个原子或基团(图 6-12 中是 OH 和 H)相当于原来在纸平面前方的基团,与横键垂直的两个键所连的两个原子或基团(图 6-12 中是 COOH 和 CH₃)相当于原来在纸平面后方的基团。

(2) 习惯上将碳链直立,把命名时编号最小的碳原子放在上端,并按编号依次排列。例如:



费歇尔投影式与立体构型密切联系,在使用投影式时,要注意投影式中基团的前后位置关系,要经常与立体结构相联系。投影式若离开纸平面旋转 180° ,则构型不变;若旋转 90° 或 270° ,则构型改变。此外,在投影式中如果使一个基团保持固定,而将另外三个基团顺时针或逆时针地调换位置,原化合物的构型不变;若将手性碳原子上所连的任何两个原子或基团相互交换,则会使构型变为它的异构体。以上规则很容易从分子的立体结构变换上得到证明。

四、构型表示法

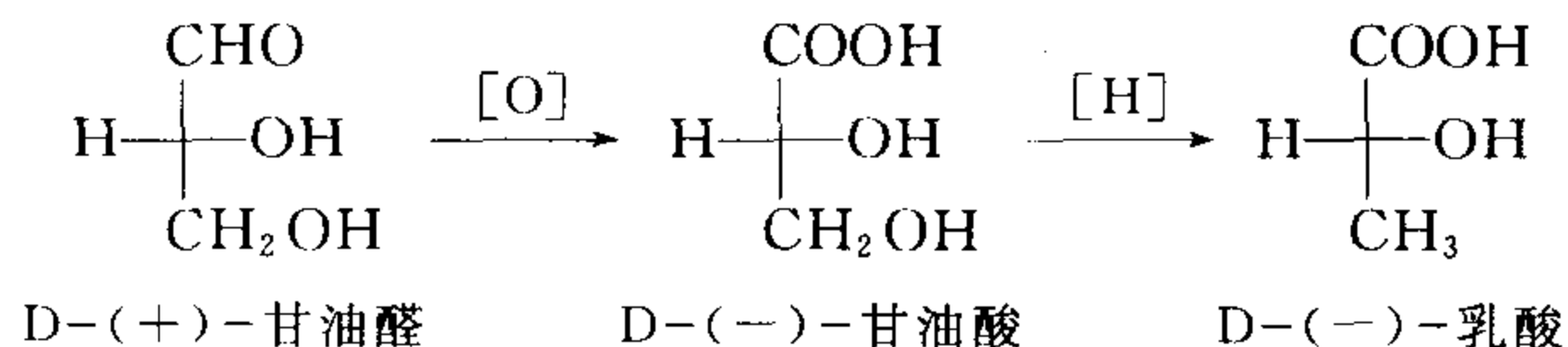
1. D,L 构型(相对构型)

对映异构体有两种不同的构型,互呈实物和镜像的关系,其中一种是右旋体,另一种是左旋体,究竟应该分别用哪一种投影式表示曾是一个困难的问题。

1951 年前,人们还无法用实验的方法测定分子中基团在空间的排列。为了研究方便,人为选定甘油醛为构型标准。将右旋甘油醛投影式中手性碳原子上的羟基在右侧的标记为 D 型;左旋甘油醛投影式中手性碳原子上的羟基在左侧的标记为 L 型。



凡可以从 D-甘油醛通过化学反应得到的化合物,仍具有与 D-甘油醛相同的构型,标记为 D 型;凡可以从 L-甘油醛通过化学反应得到的化合物,仍具有与 L-甘油醛相同的构型,标记为 L 型。这种以甘油醛为指定构型标准,通过化学反应而推出的构型为相对构型。需要特别注意的是,这里所用的化学反应应不涉及手性碳原子上化学键的断裂,否则,构型将发生变化。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断裂,故构型不改变,都是 D 型。



以上实例表明,旋光性物质的旋光方向与构型标记之间无固定关系。D-甘油醛的右旋是通过旋光仪测定得到,但通过化学转化后得到的产物则不一定就是右旋体,旋光方向需用旋光仪测定,不能人为规定。

由于用 D,L 来表示构型是利用相对标准物质进行判断的,并非实际测得,故其具有一定的局限性。随着立体化学的发展,D,L 构型已无法满足复杂有机化合物立体构型的确定,因此,1970 年国际化学界根据 IUPAC 的建议,采用了 R,S 构型命名法,该方法是建立在用 X 射线测

得了物质的真实构型(即绝对构型)基础上的,这种命名法根据化合物的实际构型或投影式就能命名。因此,近年来,除了在糖类和氨基酸等天然物质中还应用 D,L 表示构型外,一般都用 R,S 构型命名法。

2. R,S 构型(绝对构型)

R,S 构型命名法规定,对于手性碳原子所连的四个原子或基团(a,b,d,e),首先按次序规则判断出先后次序,如 $a > b > c > d$,然后将次序最小的原子或基团(d)放在距观察者最远的地方,余下的三个原子或基团放在距观察者较近处,似汽车上的方向盘(图 6-13),此时若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 形成的是顺时针旋转方向,则为 R 型(R 是拉丁文“Rectus”的字头,代表“右”的意思),反之,若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 的旋转方向为逆时针旋转方向,则为 S 型(S 是拉丁文“Sinister”的字头,代表“左”的意思)。

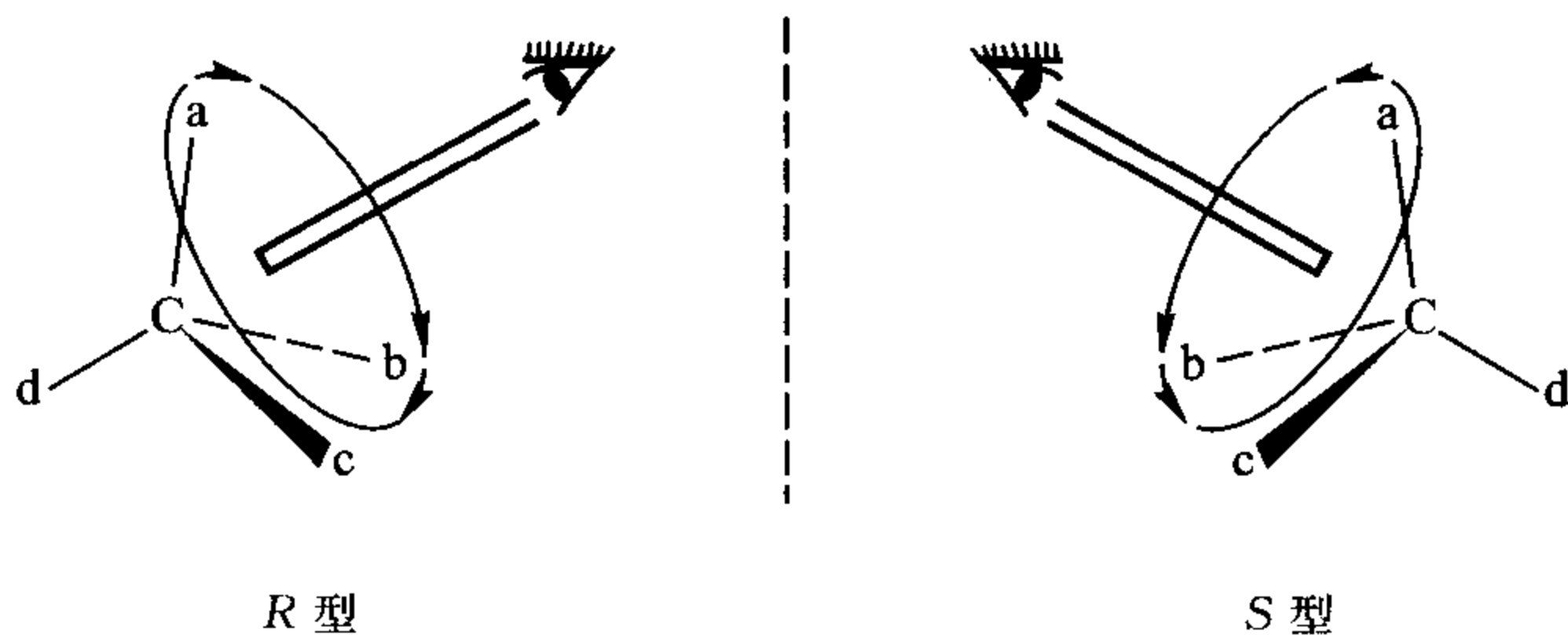


图 6-13 确定 R,S 构型的方法

例如,按照基团次序规则,乳酸分子中与手性碳原子相连的四个原子或基团的优先次序是 $-\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ 。从 H—C 键的延长线上观察—OH 经—COOH 至—CH₃ 的排列次序,是顺时针方向的为 R 型;同样观察,是逆时针方向的为 S 型(图 6-14)。

在用 R,S 构型法命名时,透视式较为直观、易于识别,但在费歇尔投影式中,只要把握住竖键上的原子或基团在纸平面后,横键上的原子或基团在纸平面前这个空间概念,直接用投影式来进行 R,S 命名也是十分容易的。

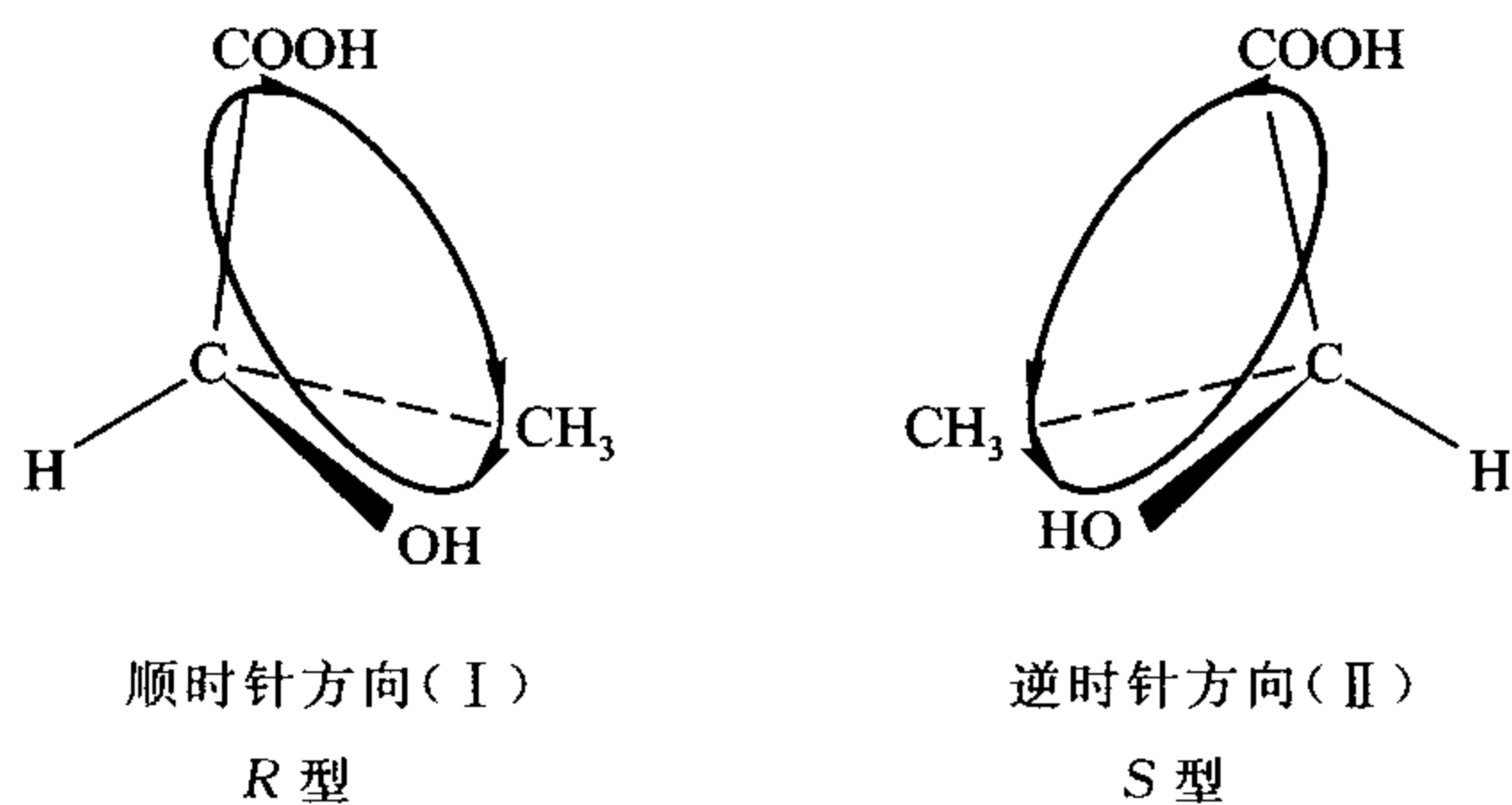
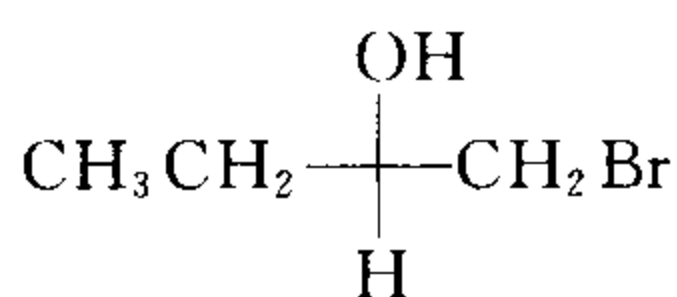


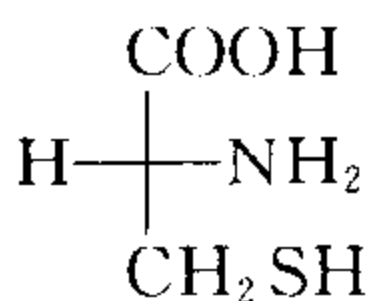
图 6-14 确定乳酸 R,S 构型的方法

用费歇尔投影式确定 R,S 构型的简易方法如下:

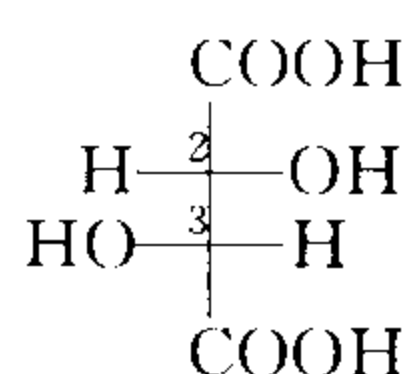
在平面投影式中,最小基团在“+”字交叉的横线上时,其余三个基团,由大到小在平面上顺时针旋转排列为 S 型,逆时针旋转排列为 R 型;最小基团在竖线上,余下的三个基团,由大到小顺时针旋转排列为 R 型,逆时针旋转排列为 S 型。例如:



基团优先次序: $-\text{OH} > -\text{CH}_2\text{Br} > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{H}$
顺时针旋转排列 R 型



基团优先次序: $-\text{NH}_2 > -\text{CH}_2\text{SH} > -\text{COOH} > -\text{H}$
顺时针旋转排列 S 型



C_2 基团优先次序: $-\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{CHOHCOOH} > -\text{H}$

逆时针旋转排列 R 型

C_3 基团优先次序: $-\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{CHOHCOOH} > -\text{H}$

逆时针旋转排列 R 型

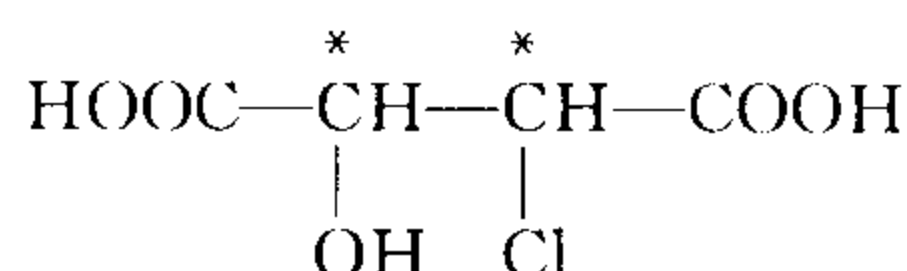
D, L 构型命名法和 R, S 构型命名法, 同是表示分子构型的, 但它们的含义不同。两者间无固定的联系。

第四节 含两个手性碳原子化合物的旋光异构

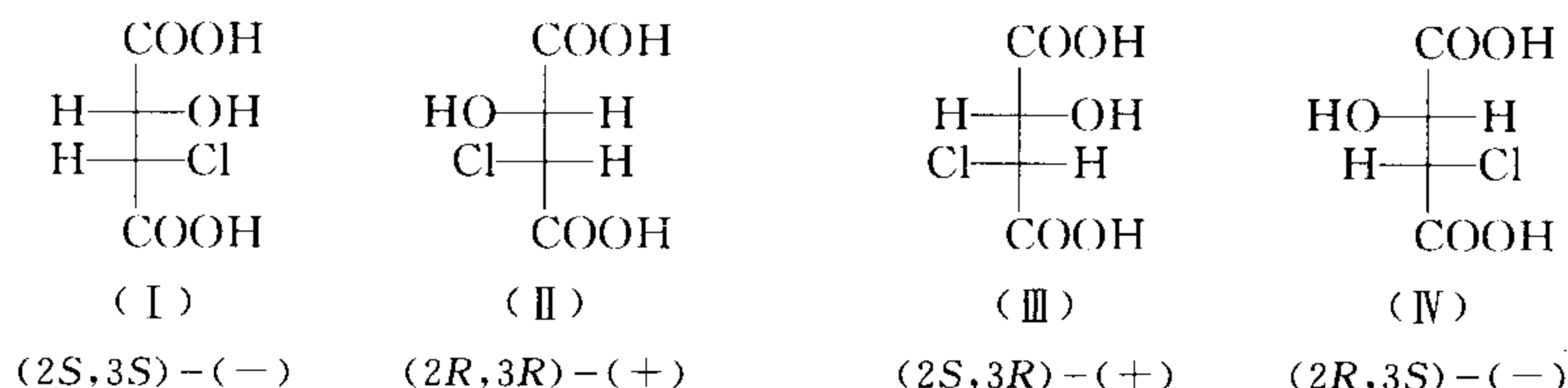
有机化合物中, 随着相对分子质量的增大, 手性碳原子数目可能增多, 立体异构现象也越来越复杂。如含两个手性碳原子, 则可能有两种情况: 一种是两个手性碳原子相同; 另一种是两个手性碳原子不相同。

一、含两个不相同手性碳原子化合物的旋光异构

在含两个不相同手性碳原子的化合物中, 两个手性碳原子所连的四个原子或基团是不完全相同的。以 2-羟基-3-氯丁二酸(俗名氯代苹果酸)为例。氯代苹果酸的构造式为



C_2 手性碳原子与 $-\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHClCOOH}$ 四个基团相连, C_3 手性碳原子与 $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHOHCOOH}$ 四个基团相连。显然, 分子中两个手性碳原子上所连的四个基团不完全相同。由于含一个手性碳原子的化合物在空间有两种不同的排列方式即两种构型, 因此, 含两个不同手性碳原子的该化合物应有四种不同的构型。其费歇尔投影式表示如下:



上述四种旋光异构体中, 很容易看出(I)与(II), (III)与(IV)是对映异构体, 分别互为镜像关系, 且(I)与(II)或(III)与(IV)分别等量混合可组成两种外消旋体。

但(I)与(III), (I)与(IV), (II)与(III)或(II)与(IV)各化合物分子构型之间, 不存在镜像的对映关系, 像这种分子构型间不呈镜像对映关系的立体异构体称非对映异构体(diastereomers)。对映异构体与非对映异构体不同, 对映异构体之间除旋光方向相反外, 其余物理性质相同。但非对映异构体之间, 则除有可能形成相同的旋光方向外, 其余的物理性质都不同。但对

映异构体与非对映异构体间,有共同的官能团,故化学性质相似。因此,对映异构体间无法用一般物理化学方法分离,而非对映异构体间所形成的混合物,则可用普通的物理方法分离。氯代苹果酸的四种异构体的物理性质比较见表 6-2。

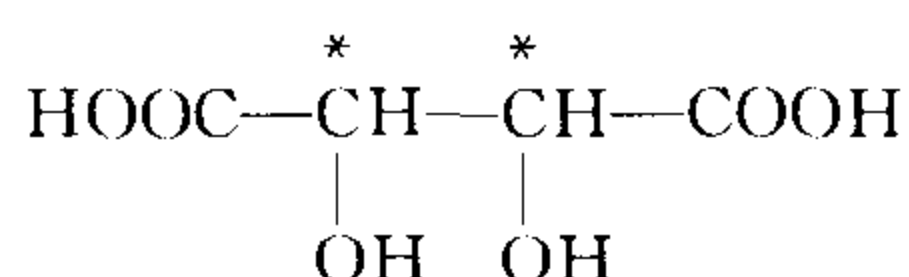
表 6-2 氯代苹果酸四种异构体的物理性质

构型	熔点/℃	比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$
(2S,3S)-(-)	173	+31.3°
(2R,3R)-(+)	173	-31.3°
(2S,3R)-(+)	167	+9.4°
(2R,3S)-(-)	167	-9.4°

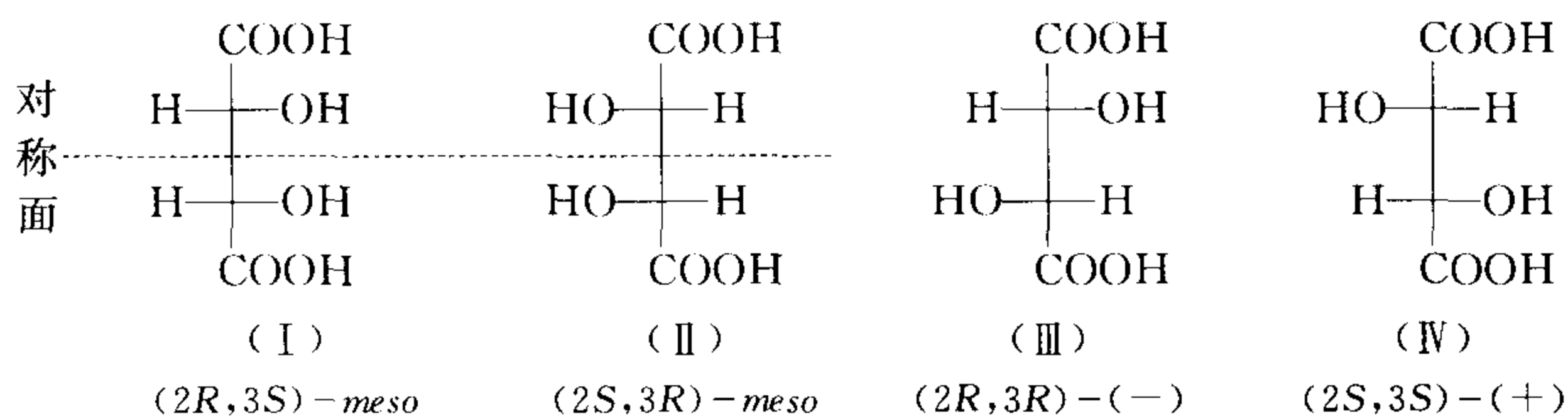
旋光异构体的数目随手性碳原子数目的增多而增多。若以 n 代表不同的手性碳原子数目,则凡含 n 个不相同的手性碳原子的化合物,应有 2^n 种旋光异构体, 2^{n-1} 对对映异构体, 2^{n-1} 种外消旋体。若分子中含有相同的手性碳原子,则其旋光异构体数目将少于 2^n 。

二、含两个相同手性碳原子化合物的旋光异构

在含有两个相同手性碳原子的化合物中,两个手性碳原子所连的四个原子或基团都相同。以 2,3-二羟基丁二酸(俗称酒石酸)分子为例,酒石酸的构造式为



由于分子中的 C_2, C_3 两个手性碳原子上所连接的四个原子或基团都相同,均为—H,—OH,—COOH 和—CHOHCOOH,根据一个手性碳原子可有两种构型,则此化合物也能写出四个构型的投影式:



其中(III)和(IV)为一对对映异构体。(I)和(II)似乎是一对对映异构体,但若把任意一种旋光异构体在纸平面上旋转 180° ,即得到另一种旋光异构体,故(I)和(II)实际上是同一种化合物。(I)与(III),(I)与(IV)分别为非对映异构体。

化合物(I)中,横的虚线若代表一个平面,则该化合物分子有对称面,因而是非手性分子,无旋光性。这种分子内有相同的手性碳原子,分子的两个半部互为实物和镜像关系,从而使分子内部的旋光性相互抵消的非光学化合物称为内消旋体,用 *meso* 表示。

因此酒石酸分子只有左旋体、右旋体和内消旋体三种旋光异构体。左旋体与右旋体等量混合物可以组成外消旋体。

内消旋体与外消旋体虽都不具有旋光性,但两者截然不同。内消旋体是纯净物,不能像外消旋体那样可以拆分成具有旋光性的两种物质。

酒石酸三种旋光异构体和外消旋体的物理性质见表 6-3。

表 6-3 酒石酸旋光异构体的物理性质

酒石酸的 旋光异构体	熔点 ℃	比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ (20%水溶液)	溶解度	密度(20℃)	pK_{a_1}	pK_{a_2}
			$g \cdot (100 g H_2O)^{-1}$	$g \cdot cm^{-3}$		
右旋体	170	$+12^\circ$	139	1.760	2.93	4.23
左旋体	170	-12°	139	1.760	2.93	4.23
内消旋体	140	不旋光	125	1.667	3.11	4.80
外消旋体	206	不旋光	20.6	1.680	2.96	4.24

第五节 环状化合物的旋光异构

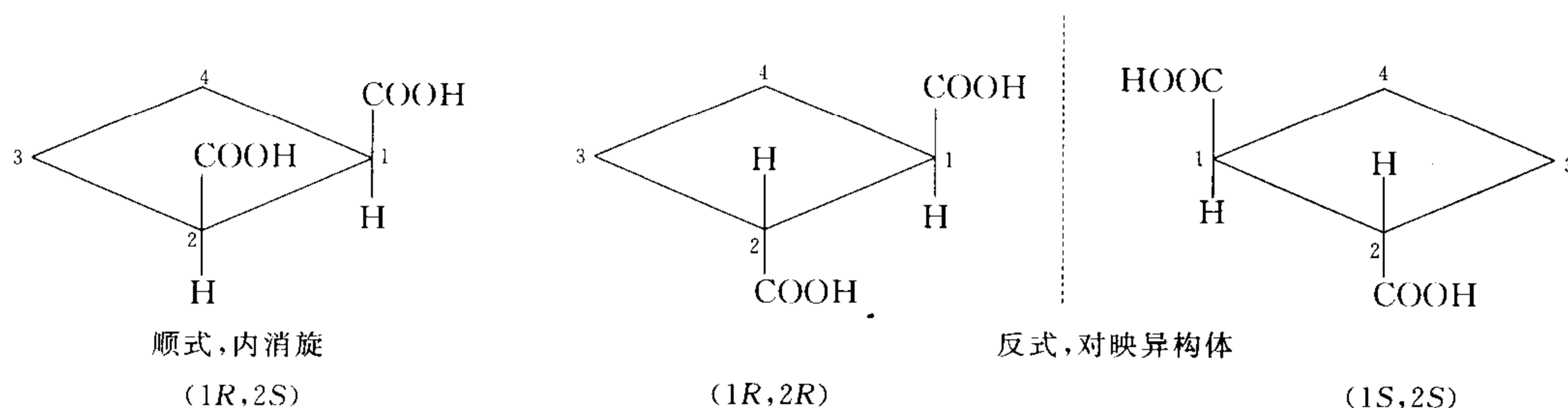
环状化合物的立体异构现象比链状化合物更为复杂。许多情况下,旋光异构和顺反异构同时存在,例如 1,2-环丁烷二甲酸,由于四元环的存在,有顺式和反式两种顺反异构体。

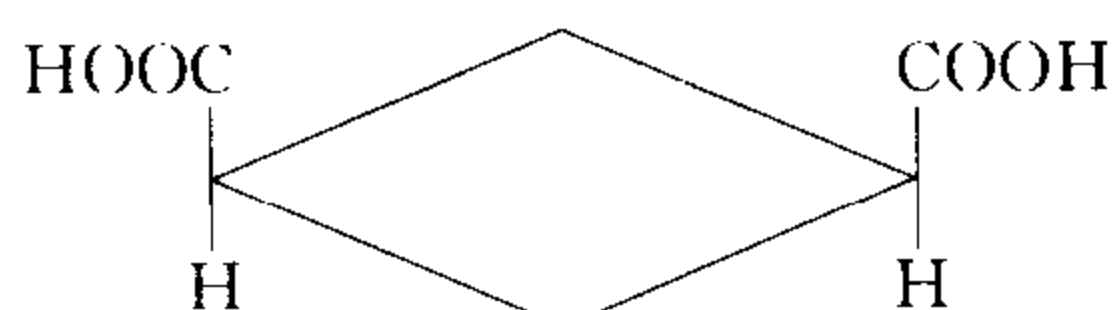
在顺式异构体中,存在对称面,因而无旋光性(内消旋);在反式异构体中既无对称面又无对称中心,故分子有手性,有旋光性,有一对对映异构体。

例如 1,3-环丁烷二甲酸,同样有顺式和反式两种顺反异构体。因为这两种几何异构均存在对称面,故分子没有手性,无旋光性。

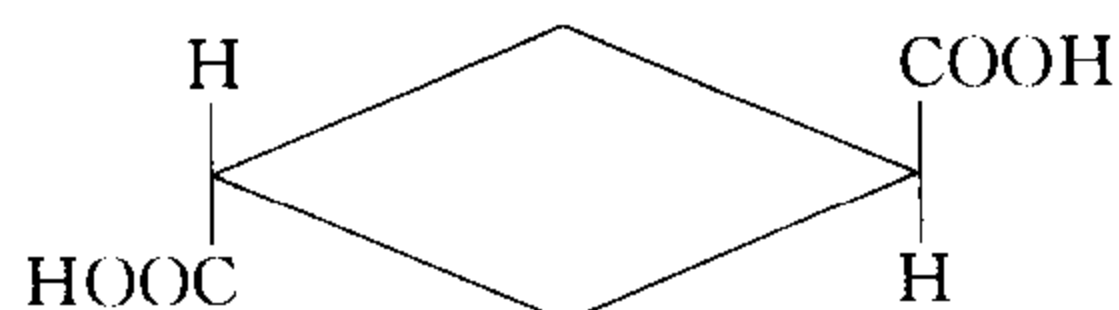
环状化合物的旋光异构现象随着环的大小不同、取代基的不同而不同,较为复杂。

环状化合物 R,S 构型的确定,有时较困难。它是假设手性碳原子上连有的四个原子或基团的顺序是 $a > b > c > d$, 同样,除最小的基团(d)外,按 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 连接起来,可组成一个平面三角形并形成了一定的旋转方向。此时 R,S 构型的判断方法为:若最小基团在环平面上方时,三角形连线走向如是顺时针方向旋转,则为 S 构型;三角形连线走向如是逆时针方向旋转,则为 R 构型。若最小基团在环平面下方或正好在环平面上,此时所形成的三角形连线呈顺时针方向旋转,则为 R 构型,若三角形连线呈逆时针方向旋转,则为 S 构型。





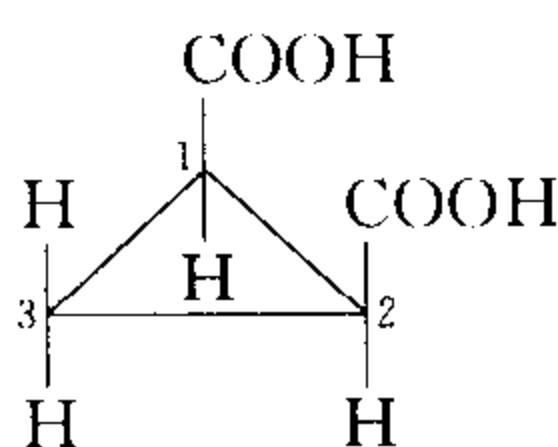
顺式,内消旋



反式,内消旋

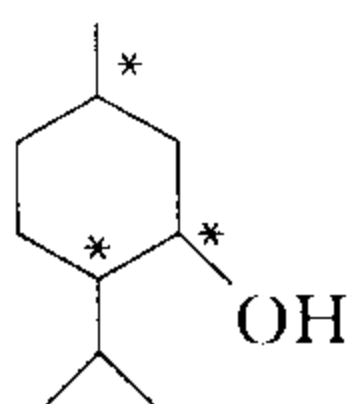
例如,1,2-环丙烷二甲酸的顺式异构体中, C_1, C_2 是相同手性碳原子,根据次序规则判断,基团的优先次序为 $-\text{COOH} > -\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2- > -\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{COOH} > -\text{H}$, 依照上述判断规则,此

化合物构型为 $1R, 2S$ 的内消旋体。

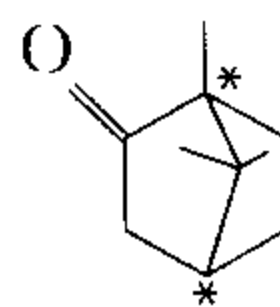
顺式
($1R, 2S$)

环状化合物的旋光异构现象随着环的大小不同、取代基的不同而不同,较为复杂。

天然存在的环状化合物,有许多是具有旋光异构的化合物,如单环萜薄荷醇、二环单萜樟脑等。



薄荷醇



樟脑

含手性碳原子的环状化合物的旋光异构,与链状化合物相似,一些有手性碳原子的环状化合物,也不一定具有旋光性。

第六节 不含手性碳原子化合物的旋光异构

一种化合物分子是否有手性、为手性分子,决定于分子整体是否缺乏对称因素。有无手性碳原子不能作为判断分子有无手性的标准。有机化合物中,大部分旋光性物质的分子中都含有一个或多个手性碳原子。但有些旋光性物质的手性分子中并不含有手性碳原子,例如,取代丙二烯型化合物和取代联苯型化合物。

一、取代丙二烯型化合物

丙二烯($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$)分子中两个 π 键是相互垂直的,从而使 C_1, C_2 上 σ 键所在的平面也恰好垂直(图 6-15),分子本身有对称性,故无旋光性,没有旋光异构体。

当丙二烯分子两端碳原子上的氢原子分别被不同基团取代时,则形成取代丙二烯型化合物,例如 2,3-戊二烯(图 6-16),整个分子没有对称面,也没有对称中心。虽然分子中没有手性碳原子,但分子为手性分子,有对映异构体。

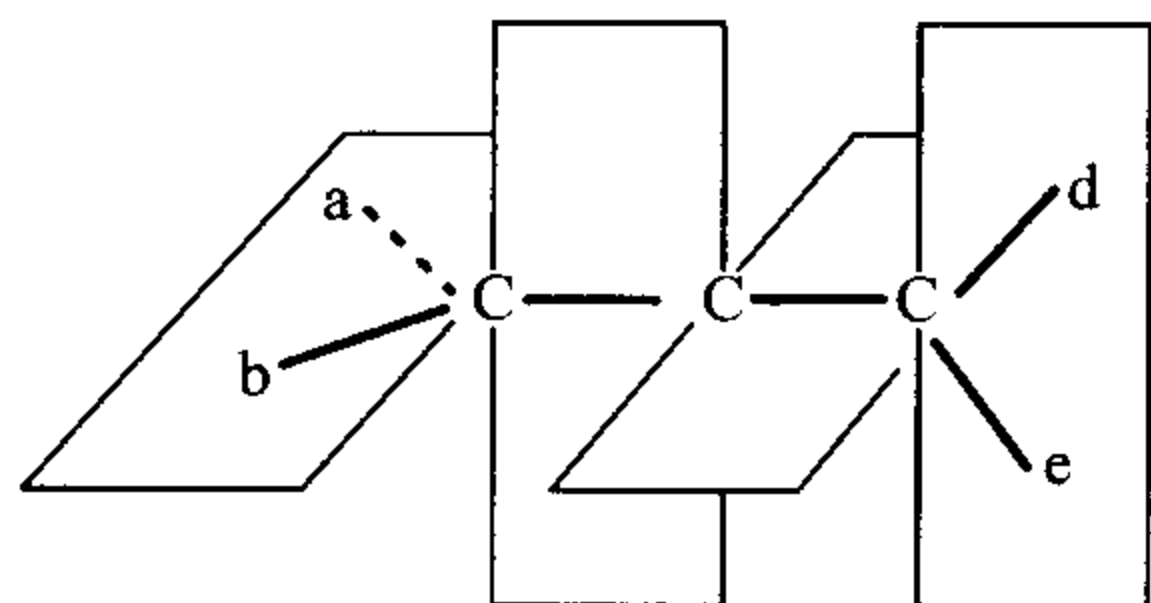


图 6-15 丙二烯分子的空间构型

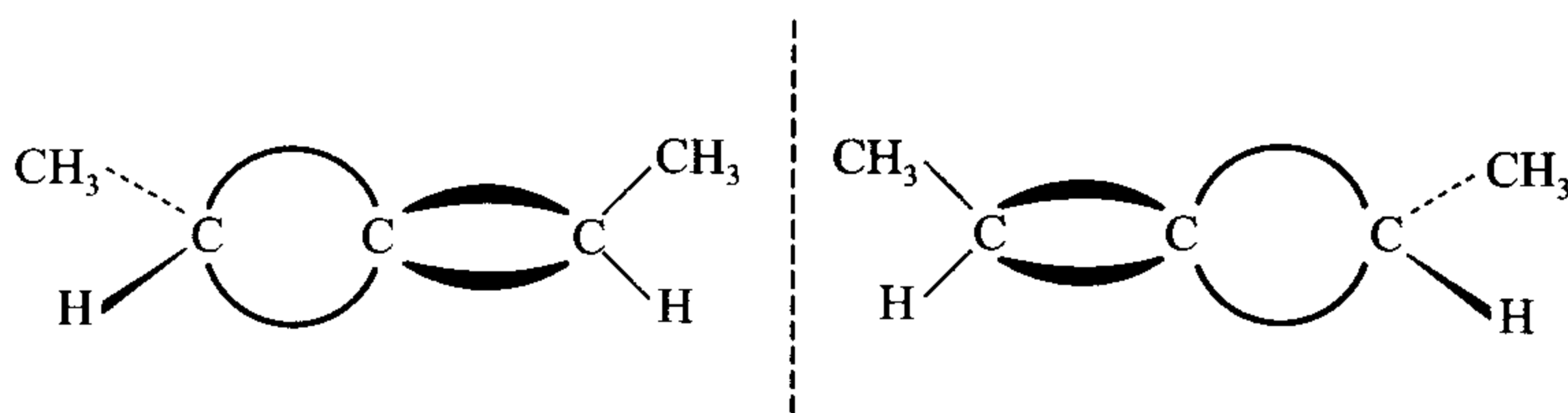
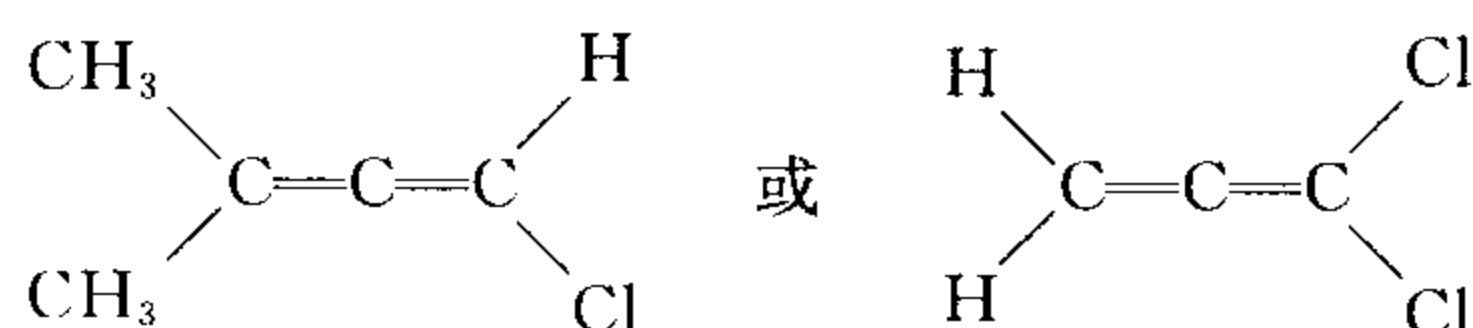


图 6-16 2,3-戊二烯的对映异构体

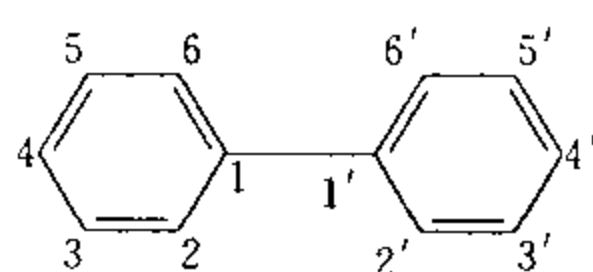
若丙二烯分子的一端或两端碳原子上连相同的取代基,例如:



则这些化合物都具有对称面,因此分子为非手性分子,没有旋光性。

二、取代联苯型化合物

联苯分子中,两个苯环通过一个 σ 单键相连。当没有取代基时,两个苯环的平面可通过 σ 单键自由旋转。分子有对称面,为非手性分子,无旋光性。



若在联苯分子中,两个苯环的邻位(2,6 和 2',6')上引入一些体积较大的原子或基团,如 $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{Br}$ 和 $-\text{I}$ 等,两个苯环绕 σ 单键旋转就要受到阻碍,不能共处同一平面,必须互成一定的角度(图 6-17),且两个苯环处于互相垂直的状态时,基团间斥力最小,结构最稳定。

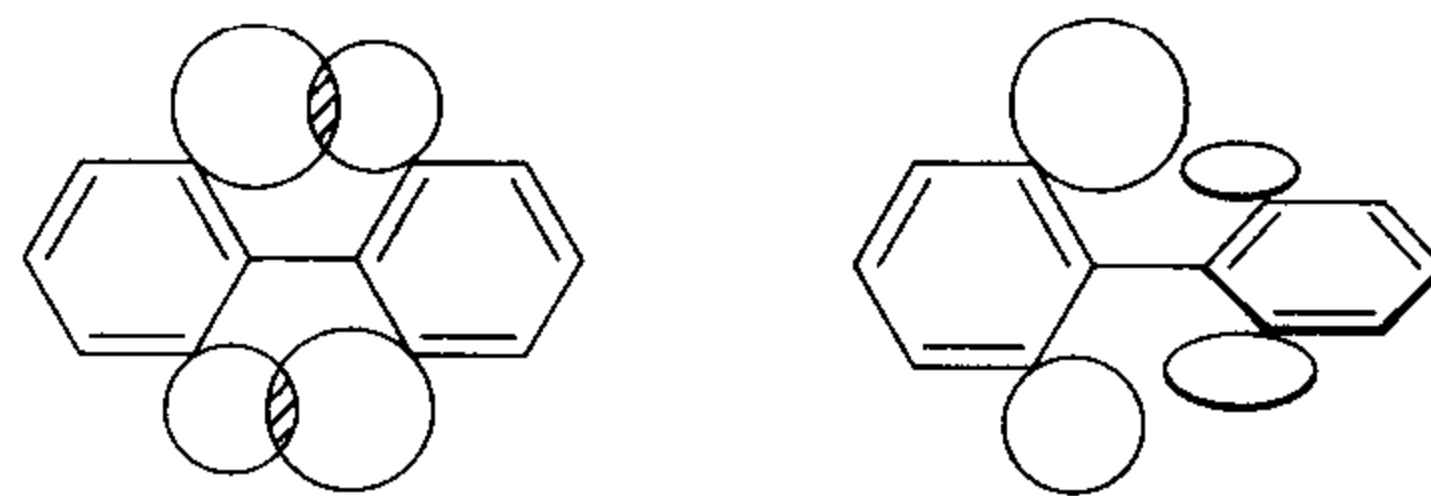


图 6-17 单键旋转被阻碍的联苯化合物

当两个苯环邻位所连取代基不相同,整个分子无对称因素,因而具有手性,有旋光异构现象,有对映异构体(图 6-18)。

当在两个苯环或其中的任何一个苯环上,有两个相同取代基时,此分子必能找到一个对称面,因而不具有手性,无旋光性(图 6-19)。

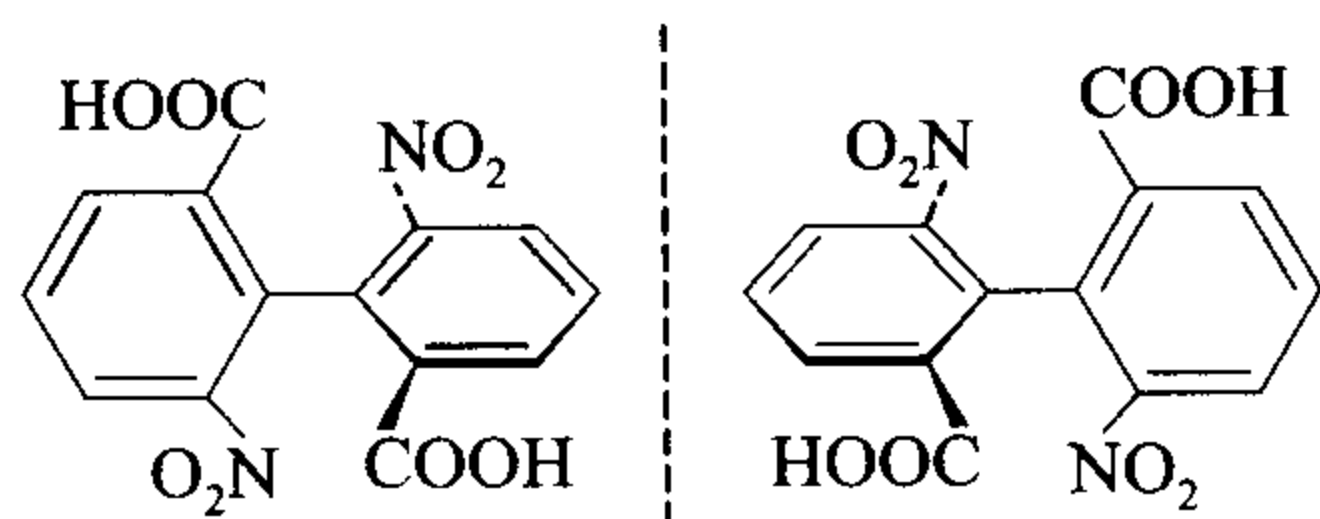


图 6-18 6,6-二硝基联苯-2,2'-二甲酸的对映异构体

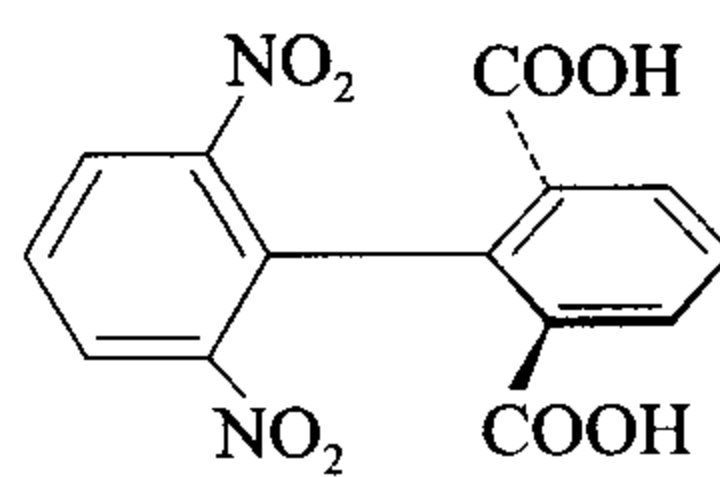


图 6-19 2',6'-二硝基联苯-2,6-二甲酸

第七节 外消旋体的拆分

用一般的合成方法制备旋光性化合物时,往往得到外消旋体。要想得到光学活性的化合物,需要将组成外消旋体的一对对映异构体拆分开来。这种将外消旋体分离成单个旋光异构体的过程,称为外消旋体的拆分。由于一对对映异构体之间除旋光方向不同外,其他物理性质基本相同,因此用一般的分馏、重结晶等物理方法不能将它们分离,必须采用一些特殊的方法。拆分外消旋体最早的方法是机械法,随着分离技术的进展,至今已有生物化学法、化学法、品种结晶法和层析法等。这里只介绍生物化学法和化学法这两种拆分方法。

一、生物化学法

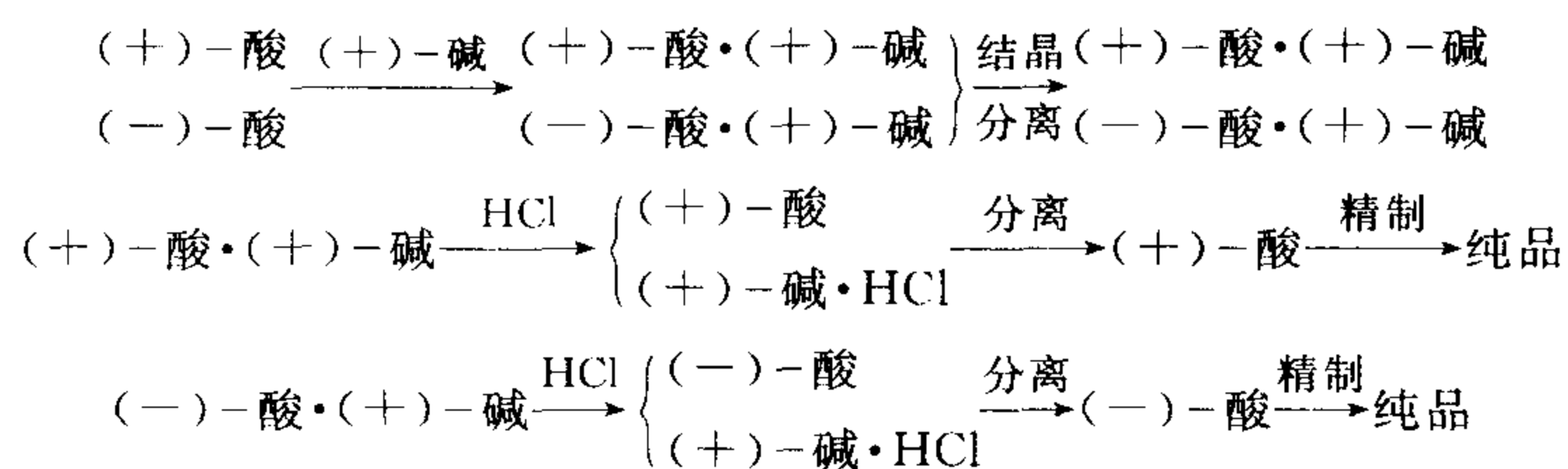
生物化学法是指利用某些微生物将对映异构体中的一种消耗掉,而剩下另一种。例如,外消旋体酒石酸铵在酵母或青霉素的存在下进行发酵,天然的右旋酒石酸铵逐渐被消耗,经过一段时间后,从发酵液中分离出(-)-酒石酸铵。但该法在使用时,需寻找到一种合适的微生物,同时,在分离过程中要损失一半的原料,而且只能用较稀的溶液进行分离,还需要额外加入微生物的营养物质,给产品的提纯带来困难。

又如,天然的具有旋光性的酶用于氨基酸外消旋体的拆分。用酶来拆分外消旋体时,常可以得到纯度较高的旋光性物质,这是由于酶本身就是一种手性催化剂,它对底物的构型往往有严格的要求,能选择性地作用于对映异构体中的某一种而对另一种则不起作用,从而起到拆分的作用,这一方法已得到日益广泛的应用。

二、化学法

目前最常用的方法是化学法。这种方法的基本原理是把组成外消旋体的一一对映异构体与一种旋光性物质反应,将对映异构体转化为非对映异构体,利用非对映异构体物理性质上的差异进行分离,分离后再恢复原来的右旋体或左旋体。因此,外消旋的碱可用光学活性的酸拆分,而外消旋的酸,可用光学活性的碱来拆分。这里使用的光学活性的酸、碱被称为外消旋体的拆分剂,在使用时,除了要求拆分剂能与碱性或酸性外消旋体反应外,还要求得到的两种非对映异构体在性质上有足够的差别这样才便于分离。

例如,酸性外消旋体的拆分:



可用于拆分酸性外消旋体的拆分剂有很多,例如,(-)-奎宁、(-)-马钱子碱、(-)-吗啡碱等。可用于拆分碱性外消旋体的拆分剂有(+)或(-)-酒石酸、(+)-苹果酸和(+)-奎尼酸等。

第八节 亲电加成反应的立体化学

立体化学对于有机反应历程的研究具有十分重要的意义。一个正确的反应历程应该能够从立体化学的角度来解释所有的实验事实。

下面以烯烃与卤素的亲电加成反应为例,说明立体化学在研究反应历程中的应用。

例如,2-丁烯与溴发生亲电加成反应,产物为2,3-二溴丁烷。实验证明,该反应为反式加成,且如选择顺-2-丁烯加溴,产物为外消旋体,而选择反-2-丁烯加溴,产物为内消旋体。

如何从立体化学的角度来解释上述实验事实? 烯烃与卤素的加成可以认为有两种历程,一种是生成碳正离子中间体历程,一种是生成环状卤素正离子(卤鎓离子)中间体历程。究竟哪一种更为确切?

先分析顺-2-丁烯与溴的加成(图6-20)。若按第一种历程,溴进攻顺-2-丁烯可通过 C_2 (a)线路或 C_3 (b)线路进行,分别生成碳正离子中间体Ⅰ和Ⅱ,然后溴负离子分别从位阻小的一侧进攻碳正离子Ⅰ和Ⅱ,因两边进攻的概率相等,与溴的加成产物为外消旋体。

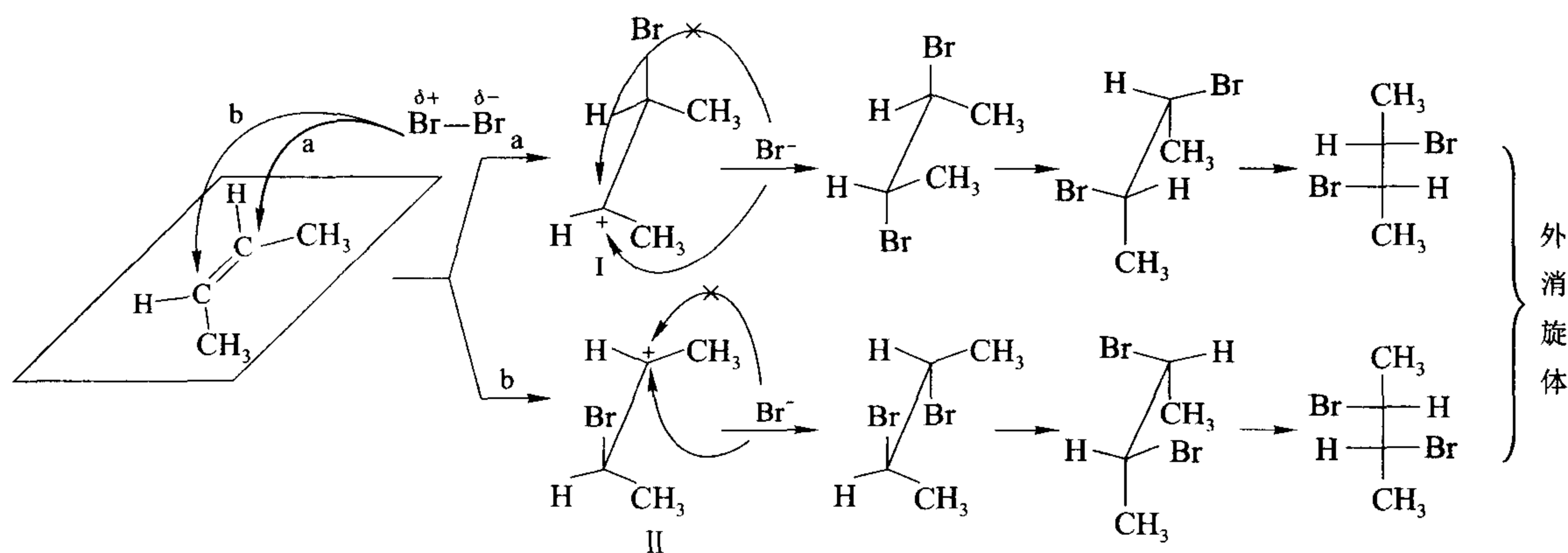
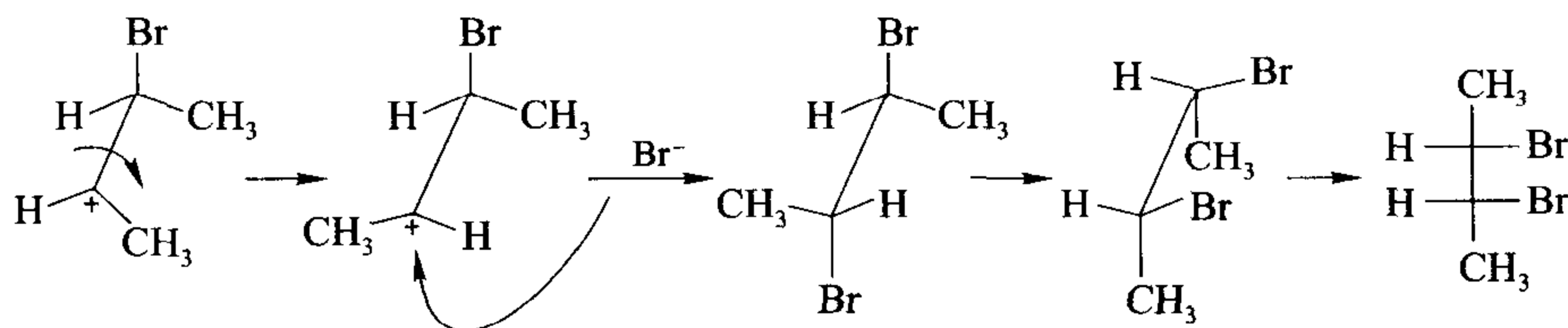


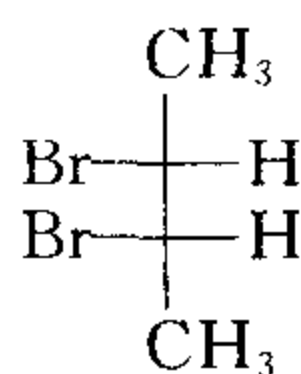
图 6-20 顺-2-丁烯与溴的加成反应历程

结论似乎与实验结果吻合,但由于生成的碳正离子为平面构型,其可绕 C_2-C_3 单键旋转,因而当溴负离子进攻后又可生成内消旋体。显然,这与实验事实不符。

a 线路:



b 线路:同理可得产物为



现在大多数认为是按第二种历程进行(图 6-21),即反应经过一个三元环的溴鎓离子中间体,由于形成环状结构,碳碳单键不能自由旋转,同时也限制了溴负离子只能从溴鎓离子的反面进攻,由于溴负离子进攻两个碳原子的机会均等,加成产物为外消旋体。这就圆满地解释了实验事实。

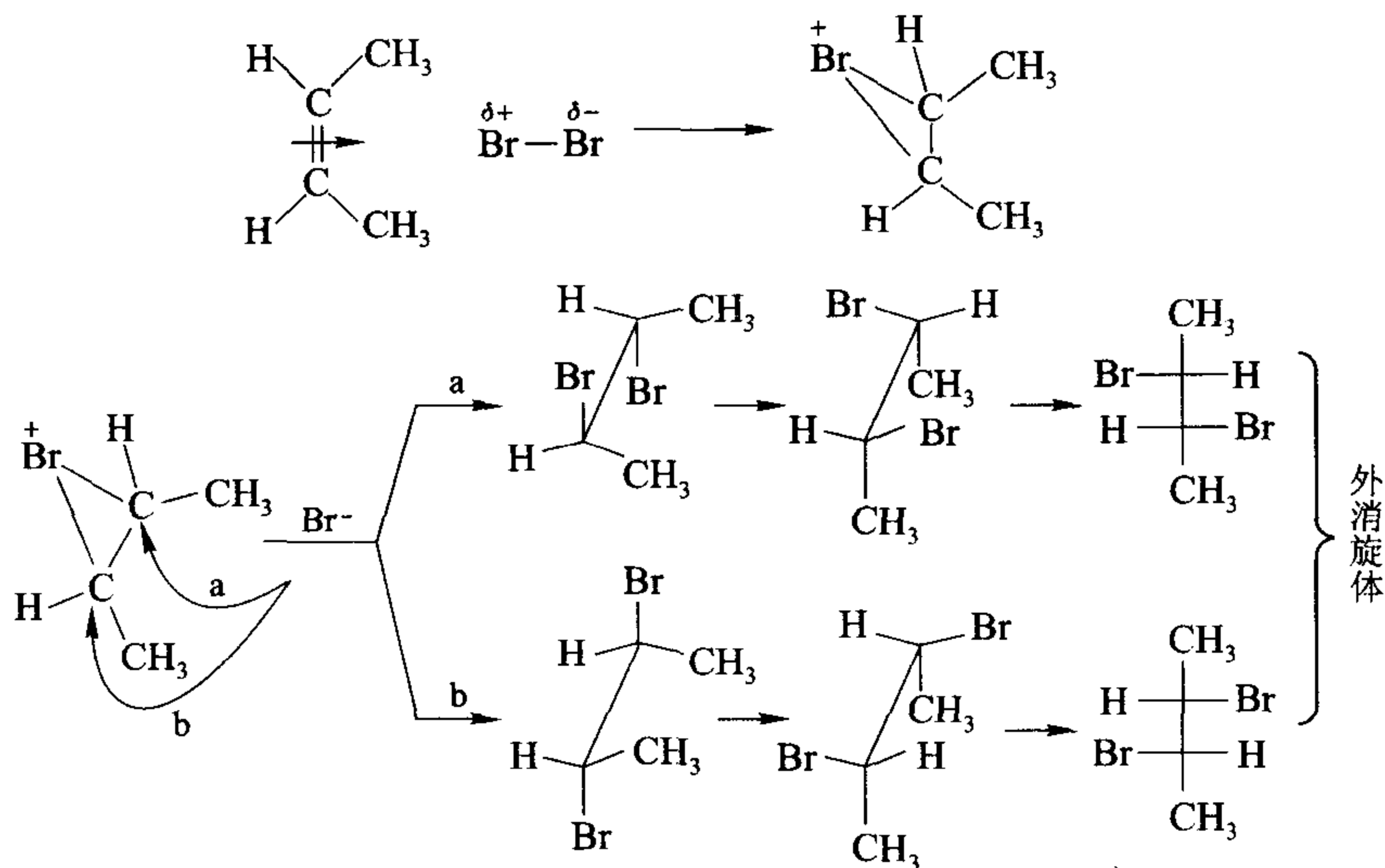


图 6-21 顺-2-丁烯与溴加成反应历程

同样,反-2-丁烯与溴的加成(图 6-22),同样也是先生成溴鎓离子的三元环化合物,然后溴负离子机会均等地进攻两个碳原子,为反式加成,产物实际上是同一化合物,为内消旋体。与实验事实相符。

现代立体化学证明,并非所有的卤素与烯烃的加成都是经过环状卤素正离子(卤鎓离子)进行的,一般情况下, Br_2 , I_2 按卤鎓离子历程进行, Cl_2 既可按卤鎓离子历程进行,也可按碳正离子历程进行, F_2 按碳正离子历程进行。

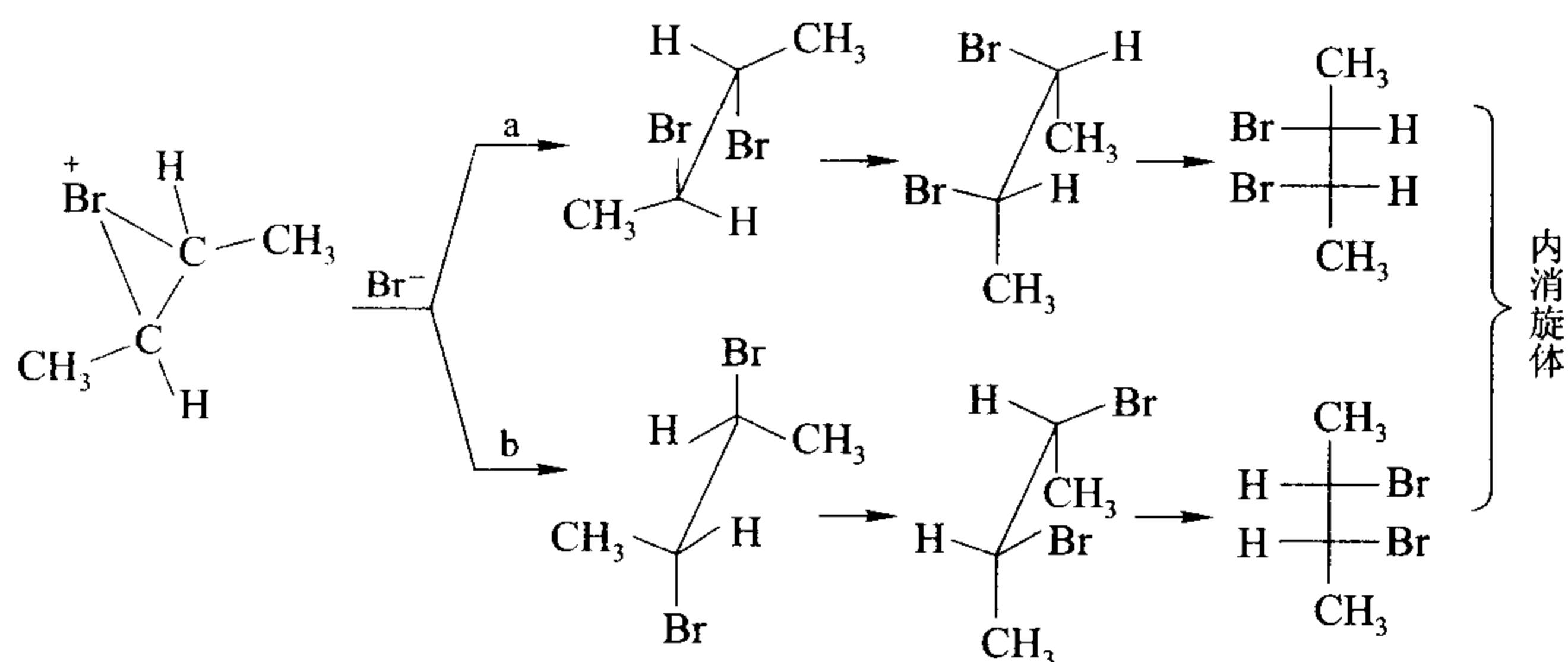
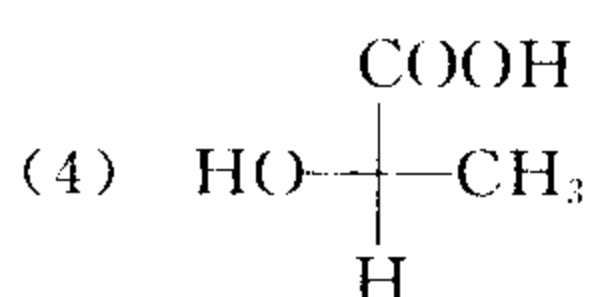
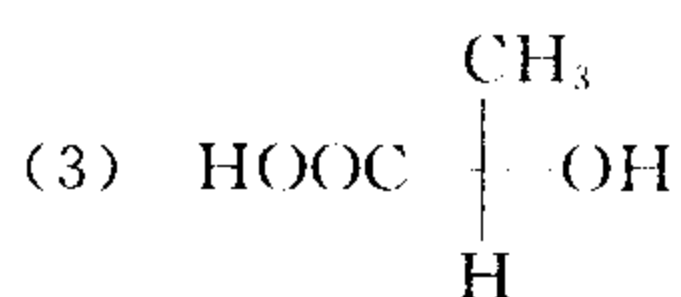
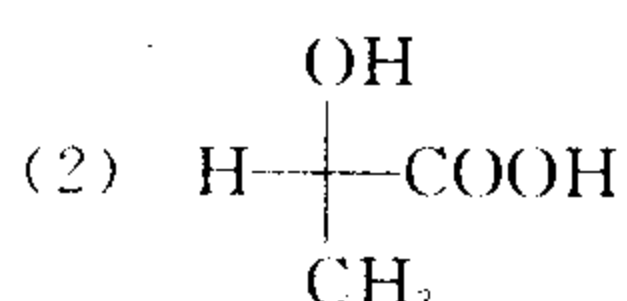
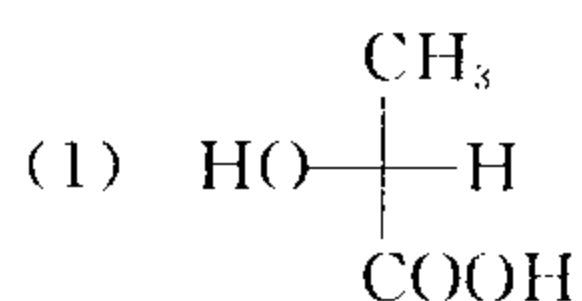


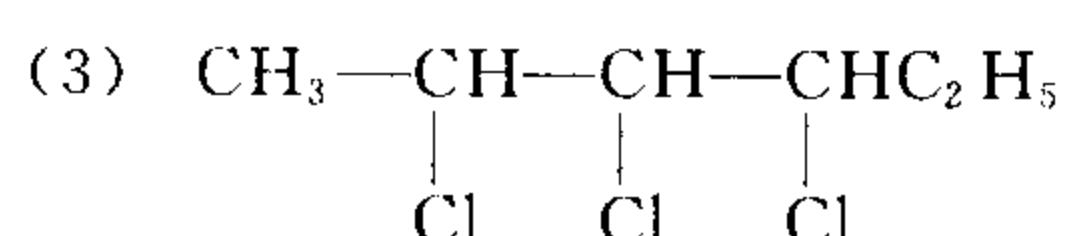
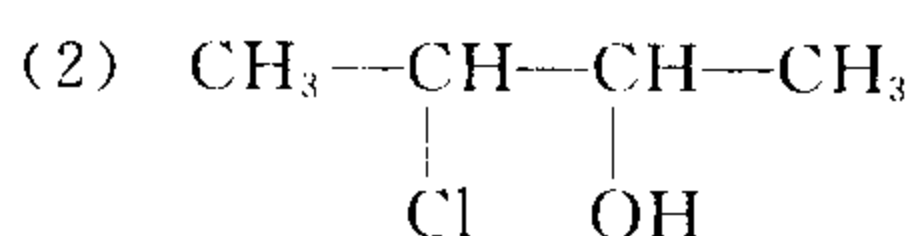
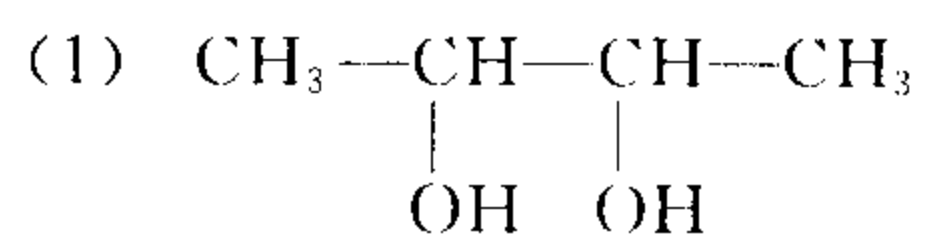
图 6-22 反-2-丁烯与溴加成反应历程

习题

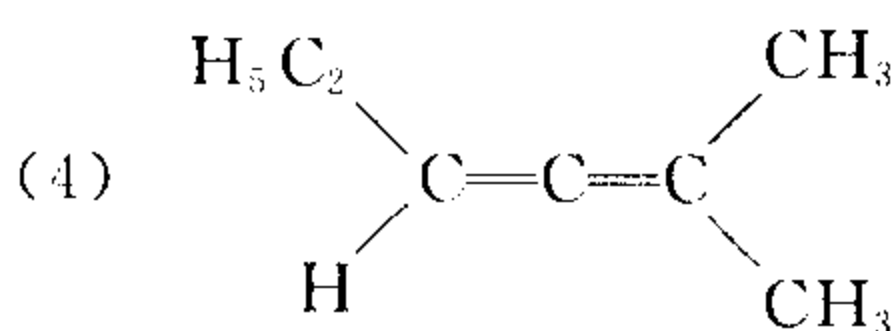
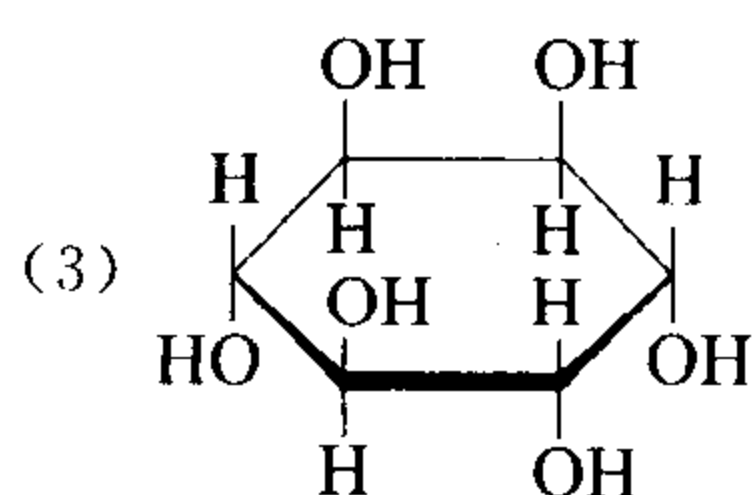
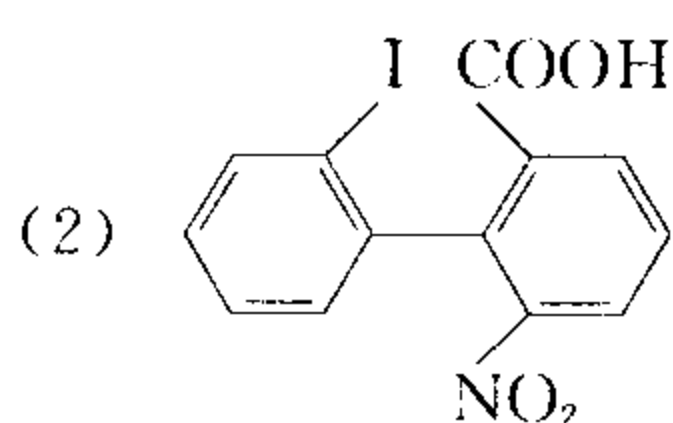
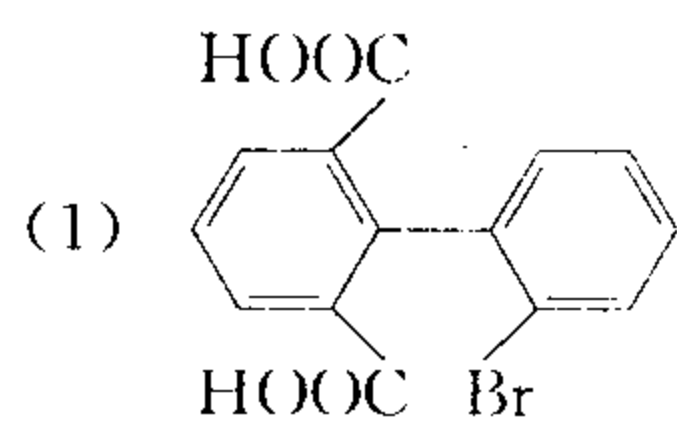
1. 下列费歇尔投影式中哪些与结构 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 相同?

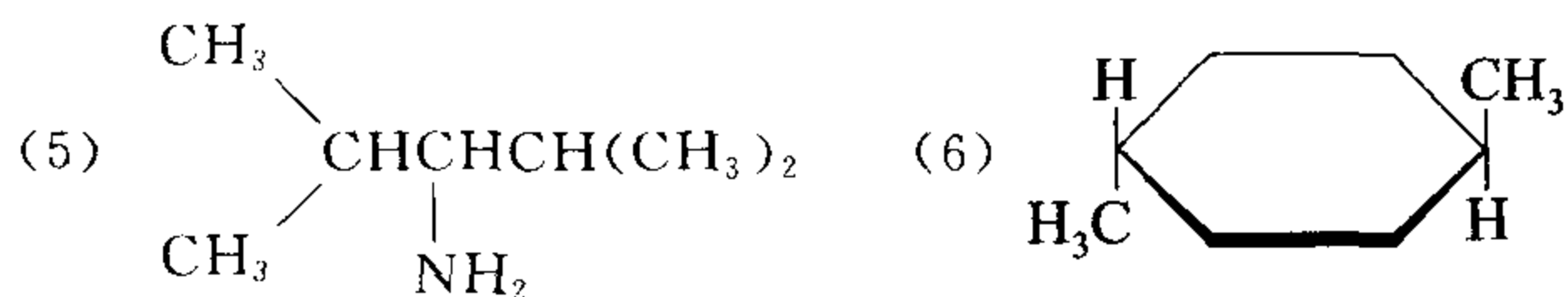


2. 下列各种化合物可能存在几种立体异构体? 写出它们的费歇尔投影式, 指出对映异构体, 并标明手性碳原子为 *R* 型还是 *S* 型。

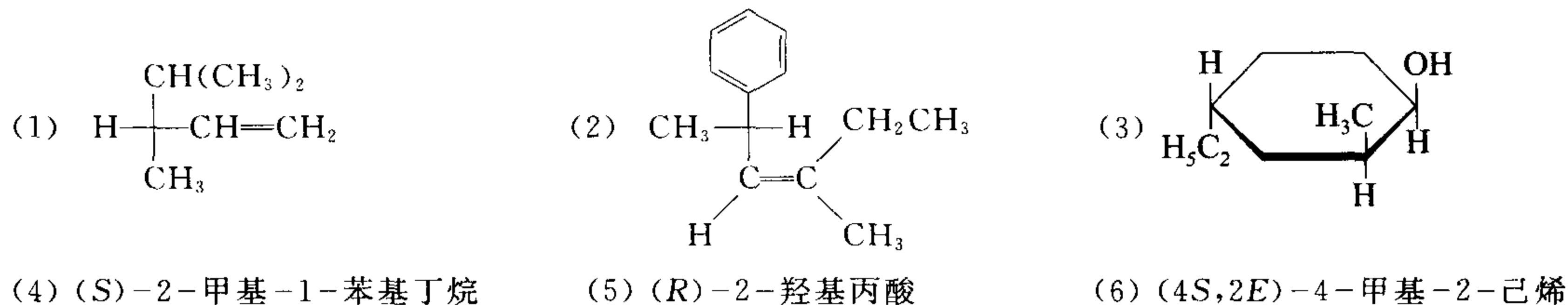


3. 判断下列化合物中哪些有手性。

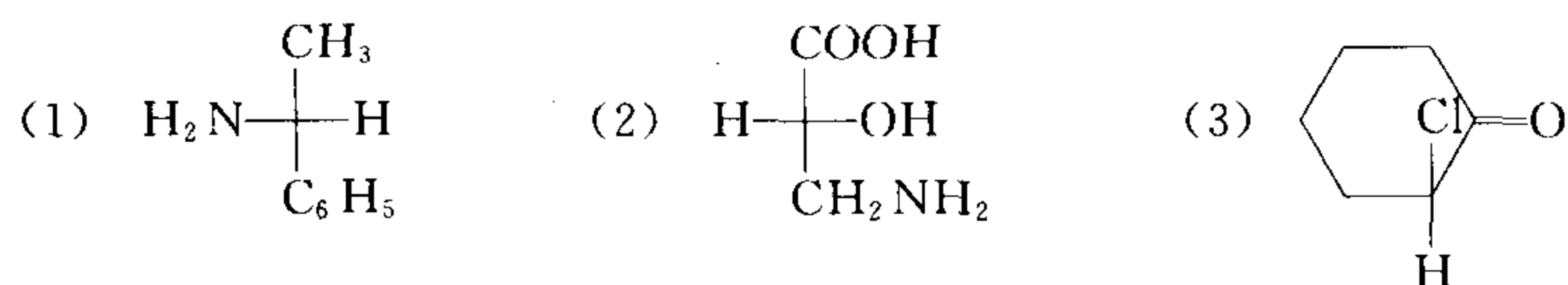




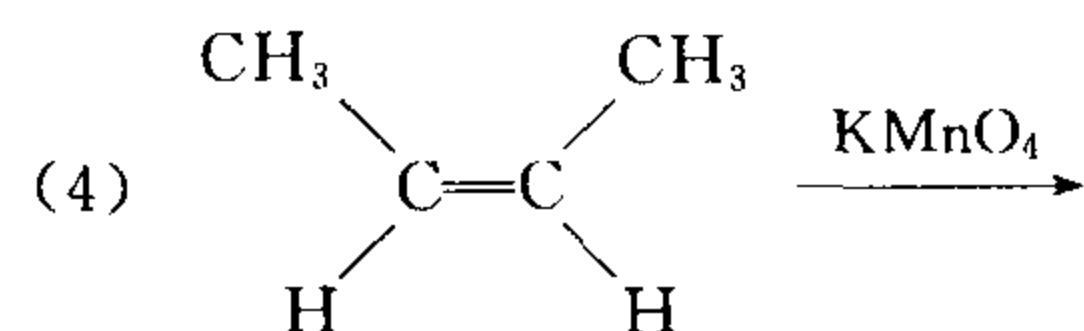
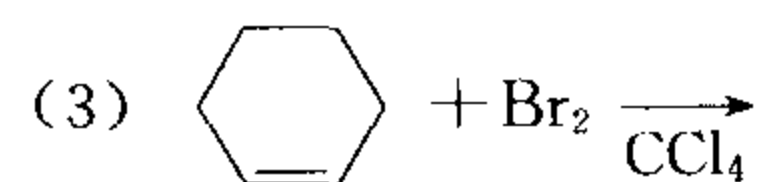
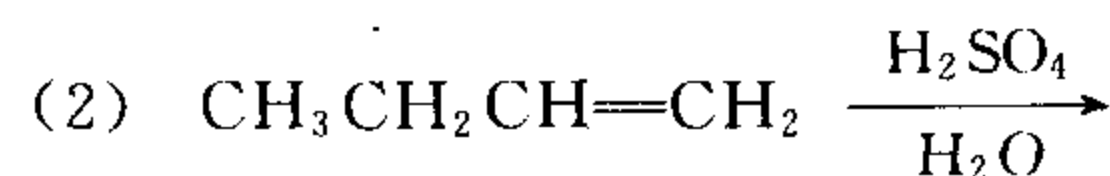
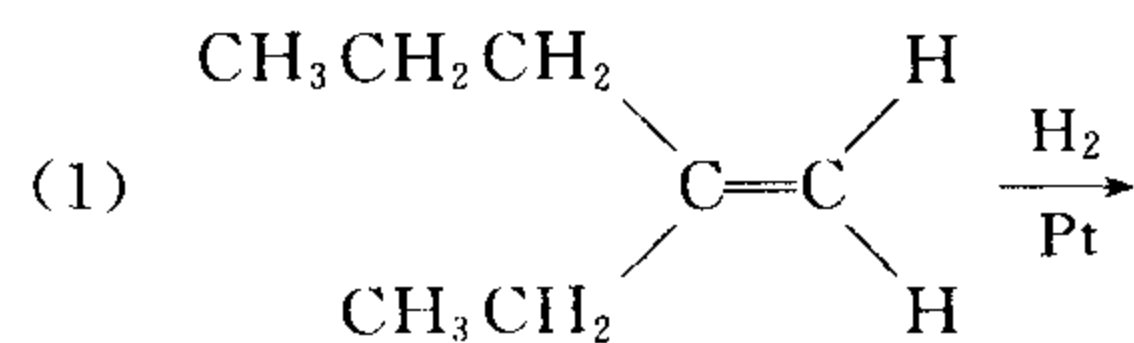
4. 命名下列化合物或写出构型式。



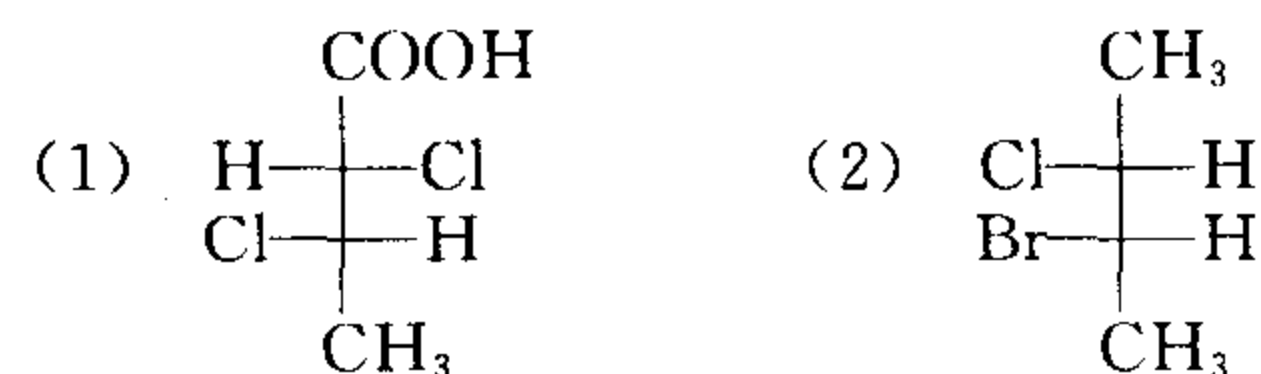
5. 指出下列化合物中手性碳原子的构型,用 R, S 表示。



6. 写出下列反应产物的构型式,并指出每种情况下的反应产物是否有旋光性。

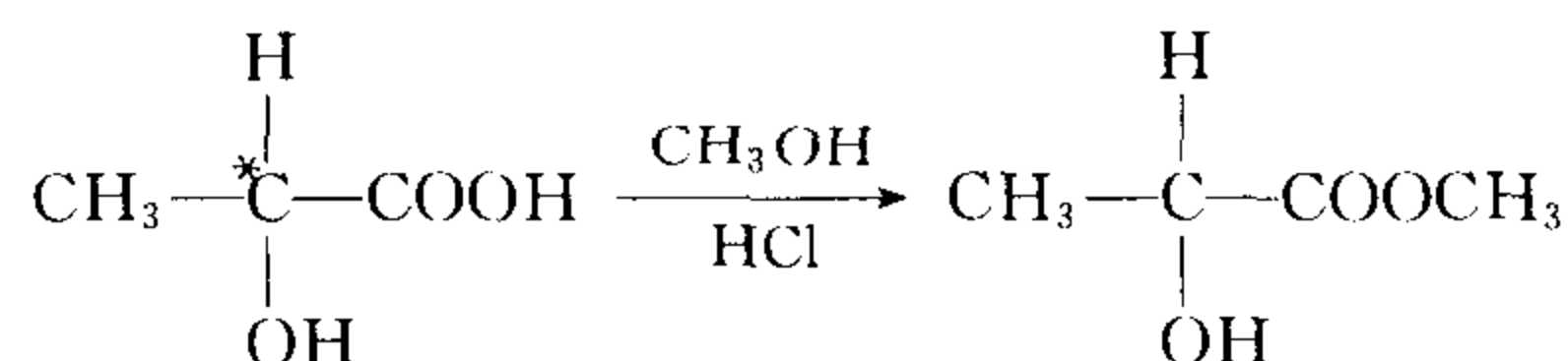


7. 将下列费歇尔投影式分别用透视式和纽曼投影式表示。

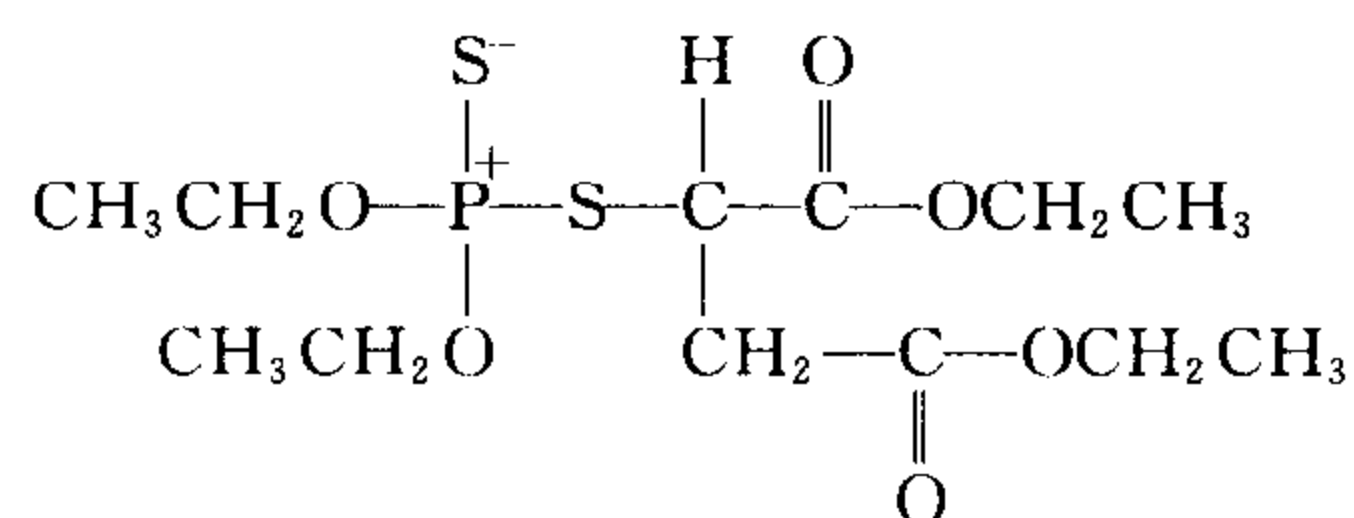


8. 把 100 cm^3 含有 13 g 麦芽糖的溶液,置于 20 cm 长的盛液管中,测得旋光度为 $+3.4^\circ$ (20°C , 钠光作光源),求麦芽糖的比旋光度。如果另一种麦芽糖溶液在 10 cm 长的盛液管中测得的旋光度为 $+42.5^\circ$,求该溶液 1 dm^3 内含麦芽糖的质量(g)。

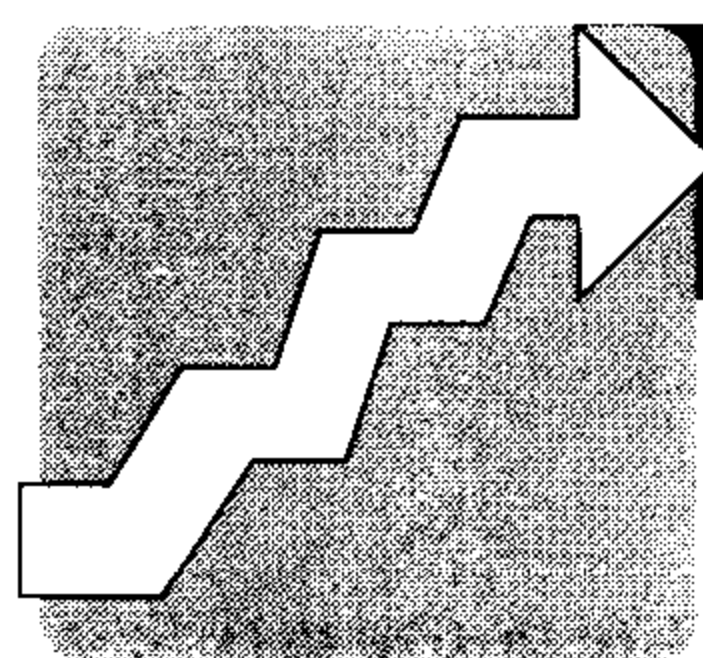
9. (+)-乳酸与甲醇作用生成(-)-乳酸甲酯,构型是否变化?



10. 马拉硫磷是一种有机磷杀虫剂,它有几立体异构体?



11. 画出 2,3-二溴丁烷和 3-苯基-2-丁醇的全部对映异构体的投影式,并指出外消旋体和内消旋体。
12. 二甲基环丙烷有几种异构体? 写出所有异构体的结构式,指出哪种有旋光性,并注明 *R,S* 构型。
13. 某化合物 A 分子式为 C_6H_{12} , 经 O_3 分解后得到 HCHO 和化合物 B, B 具有旋光性,写出 A 和 B 的结构式,并判断 A 有无旋光活性。
14. 两种有机化合物 A 与 B, 分子式都是 C_7H_{14} , 均有旋光性,但 A 与 B 是非对映异构体,它们氢化后得到同一种有旋光性的化合物 C, C 的分子式为 C_7H_{16} , C 中有两个叔碳原子,试推测 A, B, C 三种化合物的可能结构式。
15. 一种旋光性的醇 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (I), 催化加氢后得到一种无旋光性的醇 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (II), 试写出 (I) 和 (II) 的结构式。



第七章

有机化合物光谱知识简介

有机化合物分子结构的测定是研究有机化学的重要组成部分。在光谱学发展之前,人们只有用化学方法对有机化合物进行结构分析。这是一项非常繁杂、费时的的工作。例如,鸦片中吗啡碱结构的确定,从 1805 年开始,直至 1952 年才完成研究,历时 147 年。20 世纪 50 年代以来,由于光谱学的发展,为有机化合物的结构分析带来了质的飞跃。现代物理方法如紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱等已成为研究有机化学不可缺少的工具,成为有机化合物结构分析的常规手段。各种仪器分析方法也已成为专门的学科。这些物理方法只需要少量样品就能够在较短时间内正确地鉴定有机化合物的结构,弥补了化学方法的不足,显著地提高了结构测定的水平。

本章主要对红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和质谱做简单介绍。

第一节 光谱学基本知识

一、电磁波的概念

1. 光的频率与波长

光是电磁波或叫电磁辐射,具有微粒性和波动性的双重性质。与光的传播有关的现象,宜用波动性来解释。光有波长和频率两个特征。电磁波包括了一个极为广阔的区域,从波长只有千万分之一纳米的宇宙线到波长用米甚至千米计的无线电波都包括在内,每种波长的光的频率不一样,但光速都一样,即 $3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

波长与频率的关系为

$$\nu = c/\lambda$$

式中: ν 为频率(Hz); c 为光速; λ 为波长(cm , $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-3} \mu\text{m}$)。

另一种方法是用波数(σ)来表示, $\sigma = 1/\lambda$,其定义是 1 cm 长度内波的数目,单位为 cm^{-1} 。

2. 光的能量

光与原子、分子相互作用的现象,宜用微粒性来解释。可把光看成是一种从光源射出的能量子流或是高速移动的粒子,不同波长的电磁辐射都伴随着能量。光的能量与光的频率成正比,与波长成反比:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

式中： h 为普朗克常量($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。

二、能级跃迁与分子吸收光谱

当分子吸收具有一定能量的光子(电磁波)时,就由较低的能级 E_1 跃迁到较高的能级 E_2 (图 7-1)。被吸收的光子的能量必须与分子跃迁前后的能量差(ΔE)恰好相等,否则不能被吸收。两个能级之间的能量差(ΔE)等于分子吸收的电磁辐射能,即分子吸收辐射能是量子化的,分子发生不同能级的跃迁需要不同的量子化的能量。

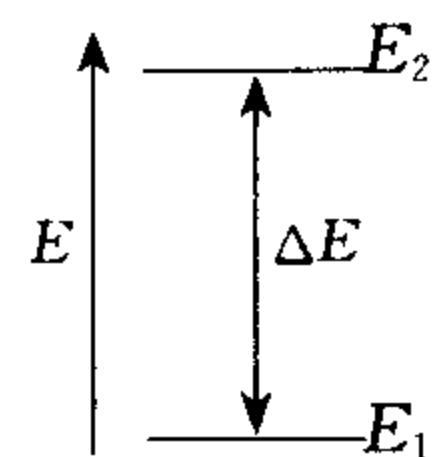


图 7-1 能级跃迁

$$\Delta E_{\text{分子}} = \Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{光子}} = h\nu$$

分子中有原子和电子。原子、电子都是运动着的物质,都具有能量。分子的总能量即是电子运动,原子间的振动、转动能量的总和。

$$E_{\text{分子}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}} \quad (E_{\text{转动}} < E_{\text{振动}} < E_{\text{电子}})$$

吸收光谱就是原子或分子吸收一定能量的电磁波后所产生的振动光谱、转动光谱和电子光谱。把某一有机化合物对不同波长的电磁辐射的吸收情况记录下来,就是该化合物的吸收光谱(表7-1)。吸收光谱与分子的结构有密切关系。

表 7-1 电磁波与吸收光谱

区域	波长范围	激发能级	波谱
X 射线	0.1~10 nm	内层电子	X 射线光谱
远紫外线	10~200 nm	σ 电子	真空紫外光谱
紫外线	200~400 nm	n 及 π 电子	紫外光谱
可见光	400~800 nm	n 及 π 电子	可见光谱
近红外线	0.8~2.5 μm	振动与转动	近红外光谱
中红外线	2.5~25 μm	振动与转动	红外光谱
远红外线	25~300 μm	振动与转动	远红外光谱
微波	0.03~100 cm	分子转动电子自旋	微波波谱电子自旋波谱
无线电波	1~1000 m	原子核自旋	核磁共振谱

第二节 红 外 光 谱

一、基本原理

利用红外光可引起分子振动能级的跃迁,所形成的吸收光谱来鉴别分子结构的方法叫做红

外光谱法(infrared spectroscopy,简称 IR),由于振动能级跃迁的同时也包含着转动能级的跃迁,所以红外光谱也叫做振动-转动光谱。

分子发生振动能级跃迁需要的能量对应于光波的红外区域($12500 \sim 33 \text{ cm}^{-1}$),其中:

近红外区 $0.8 \sim 2.5 \text{ }\mu\text{m}$ ($12500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$)

中红外区 $2.5 \sim 25 \text{ }\mu\text{m}$ ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)

远红外区 $25 \sim 300 \text{ }\mu\text{m}$ ($400 \sim 33 \text{ cm}^{-1}$)

红外光的波长常用波数(cm^{-1})表示。根据 $1 \text{ }\mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}$,得出波数(cm^{-1}) = $10^4 / \text{波长}(\mu\text{m})$ 。因此, $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ 相当于 4000 cm^{-1} ,而 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 相当于 400 cm^{-1} 。

1. 分子的振动

红外光谱为中红外区($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$)的振动-转动光谱。观测到的分子的红外光谱是对应于某一振动方式的宽吸收带,而不是一根根谱线。

可将某一个具体的化学键的振动看作双原子分子的振动来进行分析。对于双原子分子的振动,为了便于理解,可以用经典力学来说明。用不同质量的小球代表原子,用不同硬度的弹簧(略去质量)代表各种化学键(图 7-2)。

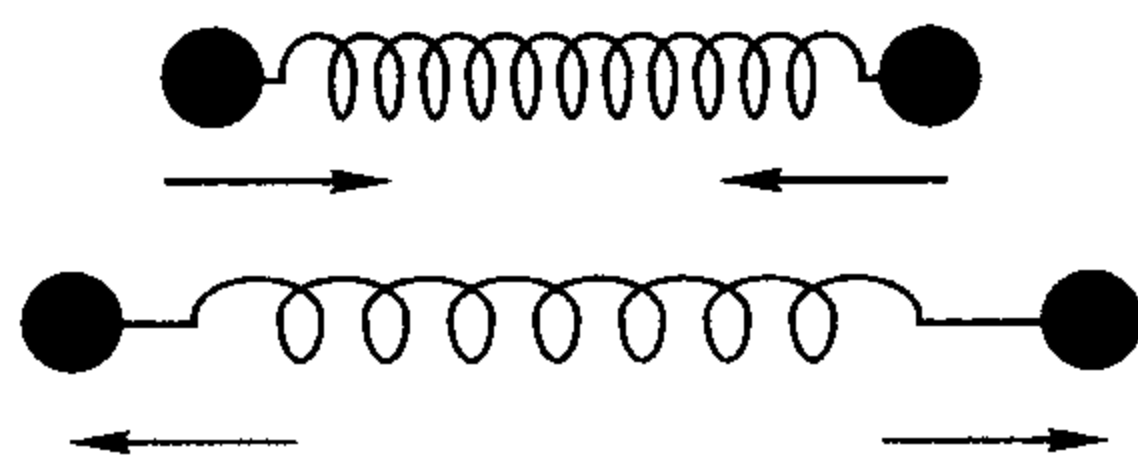


图 7-2 成键双原子间的振动模型

把双原子分子称为谐振子。根据虎克(Hooke)定律,两个原子的伸展振动视为一种简谐振动,其振动频率可由下列公式近似计算:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

式中: c 为光速; μ 为原子的折合质量(g), $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ (m_1, m_2 分别为两个原子的质量); k 为化学键的力常数($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

一些常见化学键的力常数如表 7-2 所示。

表 7-2 一些化学键的力常数

键型	O—H	N—H	$\equiv\text{C—H}$	$=\text{C—H}$	$-\text{C—H}$	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$	C—O	C—C
$k/(\text{N} \cdot \text{cm}^{-1})$	7.7	6.4	5.9	5.1	4.7~5.0	17.7	15.6	12.1	9.6	5.4	4.5

化学键的力常数越大,原子折合质量越小,则振动频率越高,吸收峰将出现在高波数区。

2. 分子的振动类型

分子的振动分为两大类:

(1) 伸缩振动(以 ν 表示) 指成键原子沿着键轴的方向伸长和缩短。在振动过程中,键长有变化,键角不发生改变。伸缩振动又分为对称伸缩振动(以 ν_s 表示)和不(反)对称伸缩振动(以 ν_{as} 表示)。

(2) 弯曲振动或变形振动(以 δ 表示) 组成化学键的原子离开键轴上下或左右弯曲。弯曲振动时,键长不变,但键角有变化。弯曲振动又分为面内弯曲振动和面外弯曲振动。如果弯曲振动的方向垂直于分子平面,则称面外弯曲振动;弯曲振动完全位于平面内,则称为面内弯曲振动。

剪式振动和平面摇摆振动为面内弯曲振动,非平面摇摆振动和扭曲变形振动为面外弯曲振动。

图 7-3 所示为 $-\text{CH}_2-$ 基团的六种振动,以对称伸缩振动、不对称伸缩振动、剪式振动和非平面摇摆振动出现较多。同一种键型,不对称伸缩振动频率大于对称伸缩振动频率,伸缩振动频率大于弯曲振动频率,即 $\nu_{\text{as}} > \nu_{\text{s}} > \delta$ 。

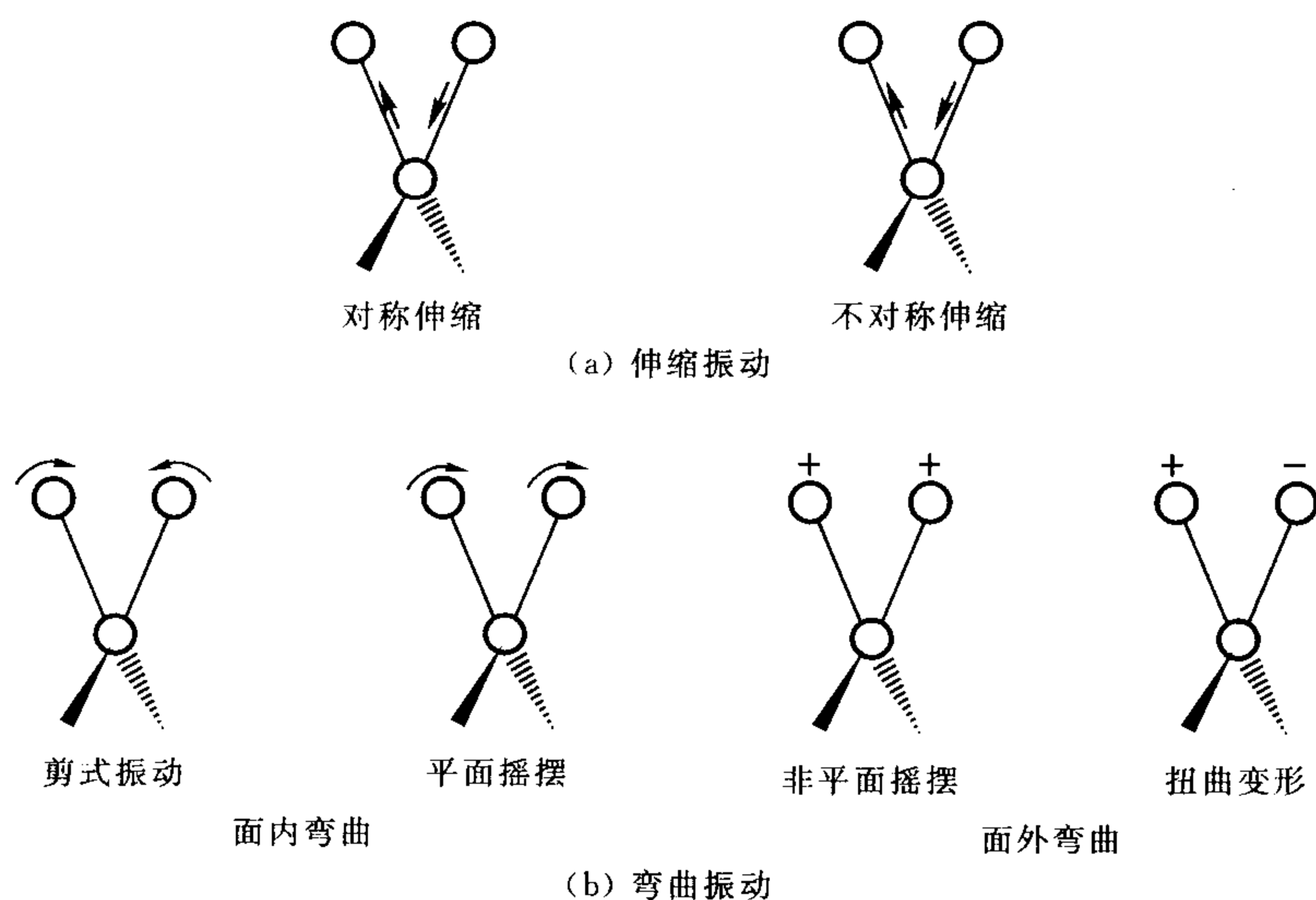


图 7-3 分子的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动和弯曲振动
+, - 表示与纸面垂直方向

3. 吸收峰的种类

(1) 基频吸收峰 分子吸收红外光主要发生由基态到第一激发态的跃迁,由这种跃迁所产生的吸收峰叫基频吸收峰。

(2) 倍频峰 有的基团除了在基频有强的吸收外,由基态直接跃迁到第二激发态,在比基频高一倍处还出现了弱的吸收,称倍频峰。倍频吸收频率近似于基频的两倍。

4. 特征峰与相关峰

凡是能用于鉴定官能团存在并有较高强度的吸收峰,称为特征峰,其对应的频率称为基团特征频率。基团所处的化学环境不同,特征峰在一定范围内出现位置变化。

例如, $-\text{CH}_3$ 在 $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 有特征峰: $\text{C}=\text{O}$ 在 $1600 \sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ 有特征峰。

每种官能团都有几种振动方式,能产生红外吸收光谱的每种振动一般产生一个相应的吸收峰。习惯上把这些相互依存又可相互佐证的吸收峰,称为相关峰。例如 $-\text{CH}_3$ 的相关峰有: $2960 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{as}})$, $2870 \text{ cm}^{-1} (\nu_{\text{s}})$, 1470 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 等。

5. 特征频率区和指纹区

特征频率区: $4000 \sim 1333 \text{ cm}^{-1}$ ($2.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$), 主要包括含氢基团和重键原子的伸缩振动谱带。谱带较稀疏,但对确定分子中官能团的存在有重要的作用。

指纹区: $1333 \sim 667 \text{ cm}^{-1}$ ($7.5 \sim 15 \mu\text{m}$), 主要是各种单键(如 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ 等)的伸缩

振动与各种弯曲振动吸收区。这一区域谱带的形状受分子结构的影响很大,可以反映出分子结构上的微小差别,除对映异构外,每种化合物都会有些不同,就如同人的指纹一样。这对用已知物鉴别未知物非常重要。

二、特征频率

多原子分子的振动方式较多,其红外光谱是很复杂的,但人们在大量研究和总结有机化合物红外光谱的基础上,可以识别在一定频率范围内出现的吸收峰是由哪些化学键或官能团的振动所产生的。相同的官能团或共价键具有相同区域的吸收特征频率。表 7-3 列出一些重要官能团的红外吸收特征频率。

表 7-3 一些官能团的红外吸收特征频率

化合物类型	基团	振动方式	吸收频率/ cm^{-1}	强度
烷烃	$-\text{CH}_3$	ν_{as} ν_{s}	2960 2870	强 强
	$-\text{CH}_2-$	ν_{as} ν_{s}	2930 2850	强 中
	$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	δ	1470~1380	中
烯烃	$=\text{C}-\text{H}$	ν δ	3095~3075 1000~650	中 强
	$\text{C}=\text{C}$	ν	1680~1620	不定
芳烃	$=\text{C}-\text{H}$	ν δ 倍频	3100~3000 900~650 2000~1600	弱 强 弱
	$\text{C}=\text{C}$	ν	~1650, ~1580, ~1500	中
炔烃	$\equiv\text{C}-\text{H}$	ν δ	3310~3300 700~600	强,尖锐 强
	$\text{C}\equiv\text{C}$	ν	2260~2150	弱
醇、酚	O—H(游离) O—H(二缔合) O—H(多缔合)	ν	3650~3590 3600~3500 3400~3200	不定,尖锐 强 强而宽
	$\text{C}-\text{O}$	ν	1260~1000	强
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	ν	1275~1020	强
醛	$\text{C}=\text{O}$	ν	1740~1720(饱和脂肪醛)	强
	$\text{O}=\text{C}-\text{H}$	ν	2900~2700(通常为双带)	弱
酮	$\text{C}=\text{O}$	ν	1725~1705(饱和脂肪酮)	强
羧酸	O—H	ν	~3550(游离) 3000~2500(二缔合体)	强 强而宽
	$\text{C}=\text{O}$	ν	1770~1680	强

续表

化合物类型	基团	振动方式	吸收频率/ cm^{-1}	强度
酯	$\text{C}=\text{O}$	ν	1750~1730	强
酰胺	$\text{N}-\text{H}$	ν	3500~3100	中
	$\text{C}=\text{O}$	ν	1690~1650	强
	$\text{N}-\text{H}$	δ	1690~1510	强
	$\text{C}-\text{N}$	ν	~1400	强
胺	$\text{N}-\text{H}$	ν	3500~3300	中
		$\delta(\text{面内})$	1640~1550	弱~中
		$\delta(\text{面外})$	900~600	中~强
硝基化合物	$-\text{NO}_2$	ν_{as}	1570~1540	强
		ν_{s}	1390~1330	强

烷烃： $-\text{CH}_3$ ， $-\text{CH}_2-$ ， $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}- \\ \diagdown \end{array}$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动位于 $3000\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 范围。 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动约 1450 cm^{-1} ， 1380 cm^{-1} 。 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 振动偶合使对称弯曲振动裂分为强度相近的两条谱带(约在 1380 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1})； $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 振动偶合使对称弯曲振动裂分为强度差别较大的两条谱带(在 1390 cm^{-1} 和 1370 cm^{-1} 附近)，低频带强度较大。4 个或 4 个以上亚甲基单位($-\text{CH}_2-$)成直链， $\text{C}-\text{H}$ 面内摇摆振动在 $725\sim 720\text{ cm}^{-1}$ ；若直接相连的亚甲基单位数目小于 4，则面内摇摆振动向高波数方向移动。

烯烃：烯烃和芳烃的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动位于 $3100\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 。 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动位于 $1680\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ 。与 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 相比， $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 吸收频率较低，吸收强度也弱很多。烯烃的面外弯曲振动位于 $1000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ，可用于判断烯烃的取代情况。例如，单取代： $995\sim 985\text{ cm}^{-1}$ ， $915\sim 905\text{ cm}^{-1}$ ；顺式取代： $730\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ；反式取代： $980\sim 965\text{ cm}^{-1}$ 。

芳烃：当用高分辨率红外光谱仪测定时，有时在 $3100\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 观测到多条谱带，如单取代苯由 2~3 条谱带组成。芳环的骨架伸缩振动于 1600 cm^{-1} ， 1580 cm^{-1} ， 1500 cm^{-1} ， 1450 cm^{-1} 附近出现 3~4 条谱带。常用此范围的 2~3 条谱带来判断芳环的存在。芳环 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动于 $900\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 处出现 1~2 条强吸收带，谱带位置及数目与苯环的取代类型有关。例如，单取代苯环： 750 cm^{-1} ， 700 cm^{-1} ；邻二取代苯环： $770\sim 735\text{ cm}^{-1}$ ；间二取代苯环： 780 cm^{-1} ， 690 cm^{-1} ；对二取代苯环： $860\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 。

炔烃： $\nu_{\text{C}\equiv\text{H}}$ 约为 $\sigma=3300\text{ cm}^{-1}$ 。该谱带位于缔合态 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ ， $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 的吸收范围内，其特点是比缔合态的 $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ 吸收弱，比 $\nu_{\text{N}-\text{H}}$ 吸收强，谱带尖锐。 $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 为 $\sigma=2300\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 。当结构对称时，可能不出现 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的吸收峰。

腈： $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动谱带在 $2260\sim 2240\text{ cm}^{-1}$ 。 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键极性较 $\text{C}\equiv\text{C}$ 强，其谱带强度也较 $\text{C}\equiv\text{C}$ 谱带强。

醇与酚：醇与酚以游离态存在时， ν_{OH} 在 $\sigma=3650\sim 3590\text{ cm}^{-1}$ 有中等强度吸收。形成氢键的醇或酚 ν_{OH} 向低波数位移，约于 3350 cm^{-1} 处出现强、宽吸收带。 ν_{OH} 结合 $\text{C}-\text{O}$ 在 $1250\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 范围的伸缩振动，可作为判断醇或酚类化合物的依据。 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动均为强吸收

带,伯醇约 1050 cm^{-1} ,仲醇约 1100 cm^{-1} ,叔醇约 1150 cm^{-1} ,酚类约 1200 cm^{-1} 。样品中含有水,红外光谱中会出现 O—H 的吸收谱带,在判断化合物为醇类或酚类时有干扰。

醚: C—O—C 伸缩振动位于 $1250\sim1050\text{ cm}^{-1}$,是确定醚键存在的唯一谱带。

醛: 醛基中 $\nu_{\text{C-H}}$ 位于 $\sigma=2850\sim2720\text{ cm}^{-1}$ 范围,表现为双谱带,是醛基的特征吸收谱带。结合 $\nu_{\text{C=O}}$ ($\sigma=1740\sim1720\text{ cm}^{-1}$) 的强吸收峰,可判断醛基的存在。

酮: 酮类化合物 $\nu_{\text{C=O}}$ ($\sigma=1725\sim1705\text{ cm}^{-1}$) 的强吸收峰是其唯一特征吸收。C=O 与 C=C 共轭, $\nu_{\text{C=O}}$ 往低波数位移, $\nu_{\text{C=C}}$ 吸收强度增大。

羧酸: 羧酸通常以二聚体的形式存在。二聚体羧酸的 ν_{OH} 比醇、酚位于更低波数,通常在 $3300\sim2500\text{ cm}^{-1}$,中心约 3000 cm^{-1} ,谱带宽。二聚体羧酸 $\nu_{\text{C=O}}$ 约为 $\sigma=1720\text{ cm}^{-1}$;游离态羧酸 $\nu_{\text{C=O}}$ 约为 $\sigma=1760\text{ cm}^{-1}$ 。

酯: 脂肪酸酯 $\nu_{\text{C=O}}$ 约为 $\sigma=1735\text{ cm}^{-1}$, α,β -不饱和酸酯或苯甲酸酯,由于 $\pi-\pi$ 共轭,往低波数位移约 20 cm^{-1} 。C—O—C 伸缩振动位于 $1300\sim1050\text{ cm}^{-1}$,为强吸收带。

酰胺: 酰胺除了极稀溶液中的游离态 ($\nu_{\text{N-H}}$ 为 $\sigma=3500\sim3400\text{ cm}^{-1}$) 外,一般以缔合状态存在。伯酰胺于 3350 cm^{-1} , 3150 cm^{-1} 附近出现双峰,谱带强度较游离态增大。仲酰胺于 3200 cm^{-1} 附近出现一条谱带,叔酰胺在此范围无吸收。酰胺的 $\nu_{\text{C=O}}$ 为 $\sigma=1690\sim1630\text{ cm}^{-1}$,缔合态及叔酰胺 $\nu_{\text{C=O}}$ 约为 $\sigma=1650\text{ cm}^{-1}$ 。

酰卤: 酰卤中 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收位于高波数端,特征,无干扰。

酸酐: 酸酐中两个羰基振动偶合产生双峰, $\Delta\nu$ 约 $60\sim80\text{ cm}^{-1}$ 。开链酸酐 (约 1830 cm^{-1} , 1760 cm^{-1}) 高波数谱带强度较大;环酸酐低波数谱带强度较大,且因环张力增大, $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收向高波数位移。C—O—C 伸缩振动吸收带强而宽,位于 $1300\sim1050\text{ cm}^{-1}$ 。

胺: 伯胺在 $3500\sim3150\text{ cm}^{-1}$ 出现两条谱带,约 3500 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} 。仲胺在约 3400 cm^{-1} 出现一条谱带,叔胺无此谱带。伯胺—NH₂ 弯曲振动位于 $1640\sim1560\text{ cm}^{-1}$,为中等强度吸收带。仲胺—NH—弯曲振动位于 $1580\sim1490\text{ cm}^{-1}$ 。

硝基化合物: N=O 伸缩振动位于 $1300\sim1600\text{ cm}^{-1}$ 区域。

化学键的振动频率不仅与其性质有关,还受分子的内部结构和外部因素影响。各种化合物中相同基团的特征吸收并不总在一个固定频率上。影响基团吸收频率的因素有多种,如电子效应、空间效应、跨环效应、氢键效应、溶剂影响等。

诱导效应和共轭效应可引起分子中成键电子云分布的改变,从而影响化学键的力常数。这种影响主要表现在 C=O 的伸缩振动中。在同一分子中,两种效应往往同时存在,对吸收频率的影响由效应强者决定。

吸电子效应使 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰向高波数区移动。给电子效应使 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰向低波数区移动。如 R—COCl ($\nu_{\text{C=O}}$ 为 $\sigma=1800\text{ cm}^{-1}$), R—CHO ($\nu_{\text{C=O}}$ 为 $\sigma=1730\text{ cm}^{-1}$), R—COR ($\nu_{\text{C=O}}$ 为 $\sigma=1715\text{ cm}^{-1}$), RCONH₂ ($\nu_{\text{C=O}}$ 为 $\sigma=1690\sim1650\text{ cm}^{-1}$)。

氢键对吸收位置的影响也很大,缔合的 O—H, N—H 吸收均向低波数方向移动。

三、红外光谱图

红外光谱图以波长和波数为横坐标,表示吸收带的位置;以透射比(T)或吸光度(A)为纵坐

标,表示吸收强度,如图 7-4 所示。

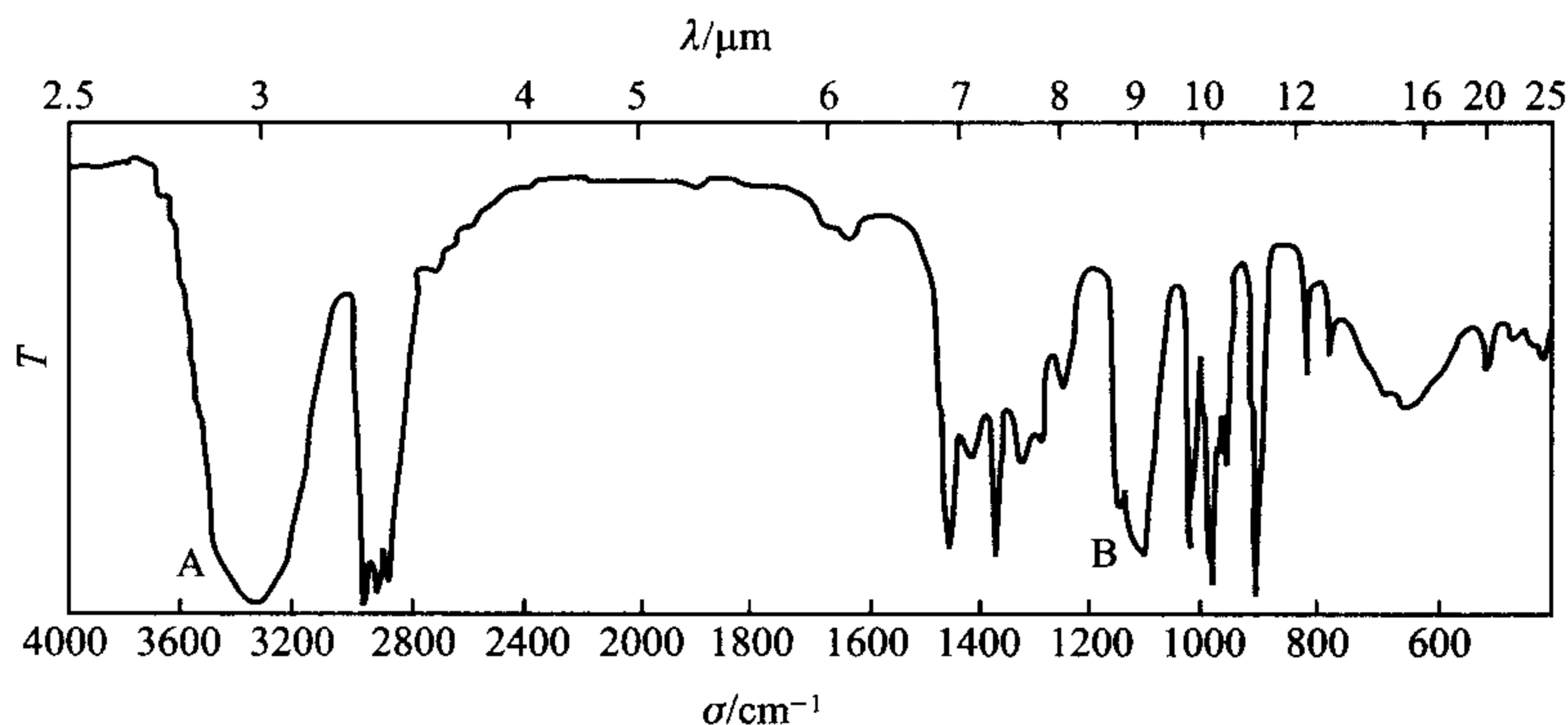


图 7-4 仲丁醇的红外光谱图
A. O—H 的伸缩振动; B. C—O 的伸缩振动

四、谱图解析

谱图解析时,要同时注意谱带的位置、吸收强度和峰形。确认某种基团的存在,还应结合相关峰来进行分析。下面仅举一个简单的例子。图 7-5 为苯甲醇的红外光谱图。

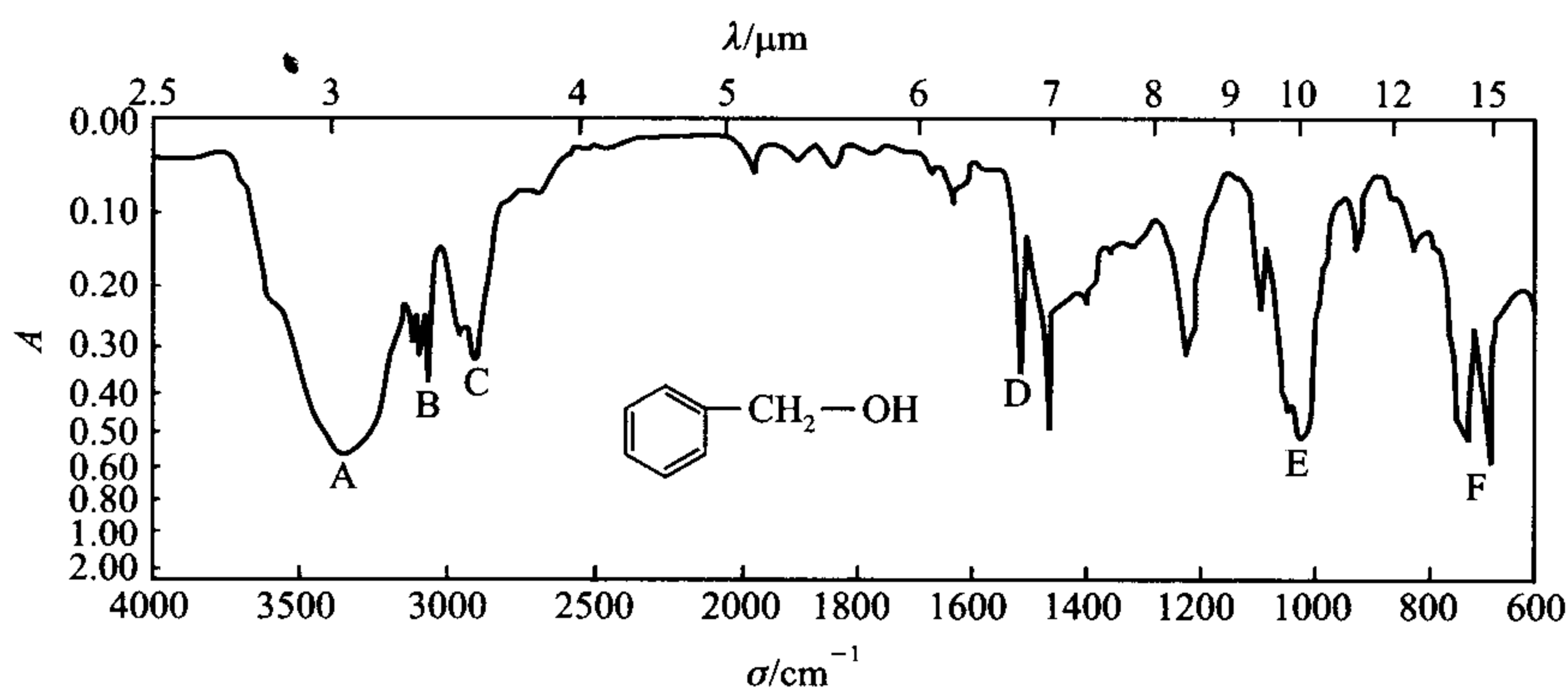


图 7-5 苯甲醇的红外光谱图

A: 醇羟基(O—H)的伸缩振动,由于形成分子间氢键, ν_{OH} 向低波数位移,在 3350 cm^{-1} 附近出现强、宽吸收峰。B: 在 $3100\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处出现由 3 条谱带组成的吸收带,这是单取代苯环 C—H 伸缩振动和芳环骨架振动倍频带的共同吸收结果,较强的谱带来源于芳环 C—H 伸缩振动。C: $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动, $\nu_{\text{C-H}}$ (2926 ± 5) cm^{-1} , (2850 ± 5) cm^{-1} 。D: 芳环 C=C 伸缩振动,在 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 处出现 3 条谱带。特别是 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 2 条谱带是芳环的特征吸收带。E: 约 1050 cm^{-1} 处的强吸收峰,由伯醇的 C—O 伸缩振动所产生。F:

750 cm^{-1} , 700 cm^{-1} 处的吸收峰, 是单取代苯环 C—H 面外弯曲振动产生的特征吸收峰。

第三节 紫外光谱

一、基本原理

紫外光谱 (ultraviolet spectroscopy, 简称 UV), 是化合物吸收一定波长的紫外光, 引起分子中电子能级的跃迁而产生的电子吸收光谱。

紫外光的波长范围为 $10\sim 400\text{ nm}$, 分为近紫外区 ($200\sim 400\text{ nm}$) 和远紫外区 ($10\sim 200\text{ nm}$), 远紫外区又叫真空紫外区。通常所谓的紫外光谱, 实际上就是近紫外区的吸收光谱。

1. 电子跃迁及类型

在有机化合物分子中, 价电子有三种类型, 即 σ 键电子、 π 键电子和未成键的 n 电子。可能发生的跃迁类型有 $\sigma\rightarrow\sigma^*$, $\pi\rightarrow\pi^*$, $n\rightarrow\pi^*$, $n\rightarrow\sigma^*$ (图 7-6)。从图 7-6 可以看出, 轨道能级的能量依次为 $\sigma^* > \pi^* > n > \pi > \sigma$, 电子由基态跃迁到激发态所需要的能量大小为 $\sigma\rightarrow\sigma^* > n\rightarrow\sigma^* \geq \pi\rightarrow\pi^* > n\rightarrow\pi^*$ 。

$\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁: σ 电子是结合得最牢固的价电子。 σ 成键轨道能级最低, 而 σ^* 反键轨道能级最高。 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁需要相当高的辐射能量, 对应的波长范围小于 150 nm , 在远紫外区 (环丙烷的 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁约 190 nm)。

$n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁: 孤对电子向 σ^* 反键轨道的跃迁。较小半径的杂原子 (O, N), $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁位于 $170\sim 180\text{ nm}$; 较大半径的杂原子 (S, I), $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁位于 $220\sim 250\text{ nm}$ 。

$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁: 不饱和键中 π 电子向 π^* 反键轨道的跃迁。孤立 π 键的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁, 其波长范围为 $160\sim 190\text{ nm}$ 。两个或多个 π 键共轭, 体系能量降低, $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁对应的波长增大, 红移至近紫外区甚至可见光区。

$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁: 孤对电子向 π^* 反键轨道的跃迁。这种跃迁发生在含有 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{N}=\text{O}$ 等键的有机化合物分子中。对应的吸收波长在近紫外区。

常用的紫外光谱仪的测定范围是 $200\sim 400\text{ nm}$ 的近紫外区, 因此, 在紫外光谱分析中, 只有 $\pi\rightarrow\pi^*$ 及 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁才有实际意义, 即紫外光谱适用于分子中具有不饱和结构, 特别是共轭结构的化合物。

溶剂的极性大小, 对紫外光谱的吸收谱带的位置及强度都有影响。溶剂极性增强, 使 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁向长波方向移动 (红移), 使 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁向短波方向移动 (蓝移)。因此, 紫外光谱常注明所用溶剂。

2. 生色团、助色团

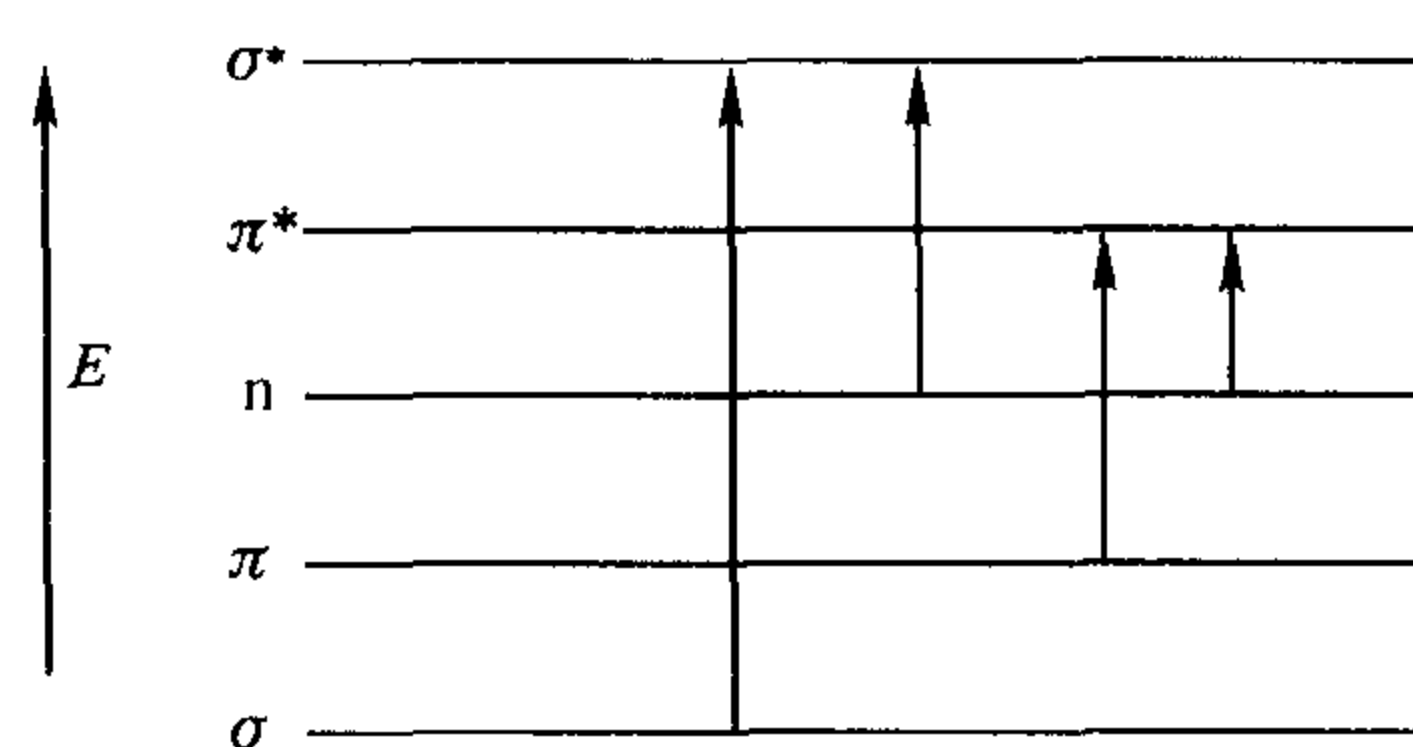
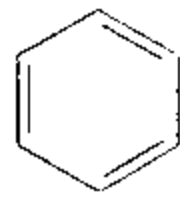


图 7-6 不同价电子跃迁能量图

生色团:指本身产生紫外吸收或可见光吸收的基团。例如,分子中具有 π 键电子的 $C=C$, $C\equiv C$, 苯环, $C=O$, $N=N$, $N=O$, $S=O$ 等基团都是生色团。常见生色团的吸收波长见表 7-4。

表 7-4 常见紫外区生色团的吸收波长

生色团	典型化合物	λ_{\max}/nm	$\kappa_{\max}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	溶剂
$C=C$	1-己烯	180	125000	庚烷
$C=C-C=C$	1,3-丁二烯	217	21000	正己烷
	苯	203.5 254	7400 205	甲醇 水
$C\equiv C$	1-丁炔	172	4500	(蒸气)
$C=O$	乙醛	289	12.5	(蒸气)
		182	10000	
	丙酮	279	22	环己烷
		190	10000	
$-COOH$	乙酸	204	41	乙醇
$-COCl$	乙酰氯	240	34	庚烷
$COOR$	乙酸乙酯	204	60	水
$-CONH_2$	乙酰胺	205	160	甲醇
$-NO_2$	硝基甲烷	279	15.8	己烷

助色团:指本身在 200 nm 以上没有吸收的基团,但与生色团相连时,使生色团的吸收向长波方向移动,且吸收强度增大。助色团为含有孤对电子的原子或基团。常见的助色团有: $-NR_2$, $-NHR$, $-NH_2$, $-OH$, $-OCH_3$, $-SH$, $-Br$, $-Cl$, $-I$ 等。

3. 红移、蓝移、增色效应和减色效应

红移:最大吸收波长向长波方向移动。蓝移:最大吸收波长向短波方向移动。增色效应:使吸收强度增大的效应。减色效应:使吸收强度减小的效应。

共轭体系使吸收带红移,吸收强度增大。非共轭双键不会影响吸收带的波长,但对吸收带强度有增色效应。

二、紫外光谱图

1. 朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律

当一束单色光(I_0)照射溶液时,一部分光(I)透过溶液,而另一部分光被溶液吸收了。这种吸收是与溶液中物质的浓度和液层的厚度成正比的,这就是朗伯-比尔定律。数学表达式为

$$A = \kappa cl = -\lg \frac{I}{I_0}$$

式中: A 为吸光度(吸收度); c 为溶液的物质的量浓度($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$); l 为样品池厚度(cm); κ 为摩

尔吸收系数(消光系数); I 为透射光强度; I_0 为入射光强度。

透射光强度(I)和入射光强度(I_0)之比为透射比或透光率(T), 即 $T = \frac{I}{I_0} \times 100\%$ 。

紫外光谱中峰强多用下列方法表示:

$\kappa_{\max} \geq 10000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\lg \kappa \geq 4$), 很强吸收; $\kappa_{\max} = 5000 \sim 10000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 强吸收; $\kappa_{\max} = 200 \sim 5000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 中等吸收; $\kappa_{\max} < 200 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 弱吸收。

2. 紫外光谱图

紫外分光光度计可以直接绘制出紫外光谱图。横坐标为波长(单位 nm), 纵坐标为吸收强度, 可用吸光度(A)、摩尔吸收系数 κ 或 $\lg \kappa$ 表示。光谱曲线中的高峰称为最大吸收峰, 其波长用 λ_{\max} 表示。图 7-7 为丙酮的紫外光谱图, $\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$ 。

在文献中, 可用文字符号表示化合物的紫外光谱特征。例如:

$$\lambda_{\max}^{\text{甲醇}} = 252 \text{ nm}, \quad \kappa = 12300 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

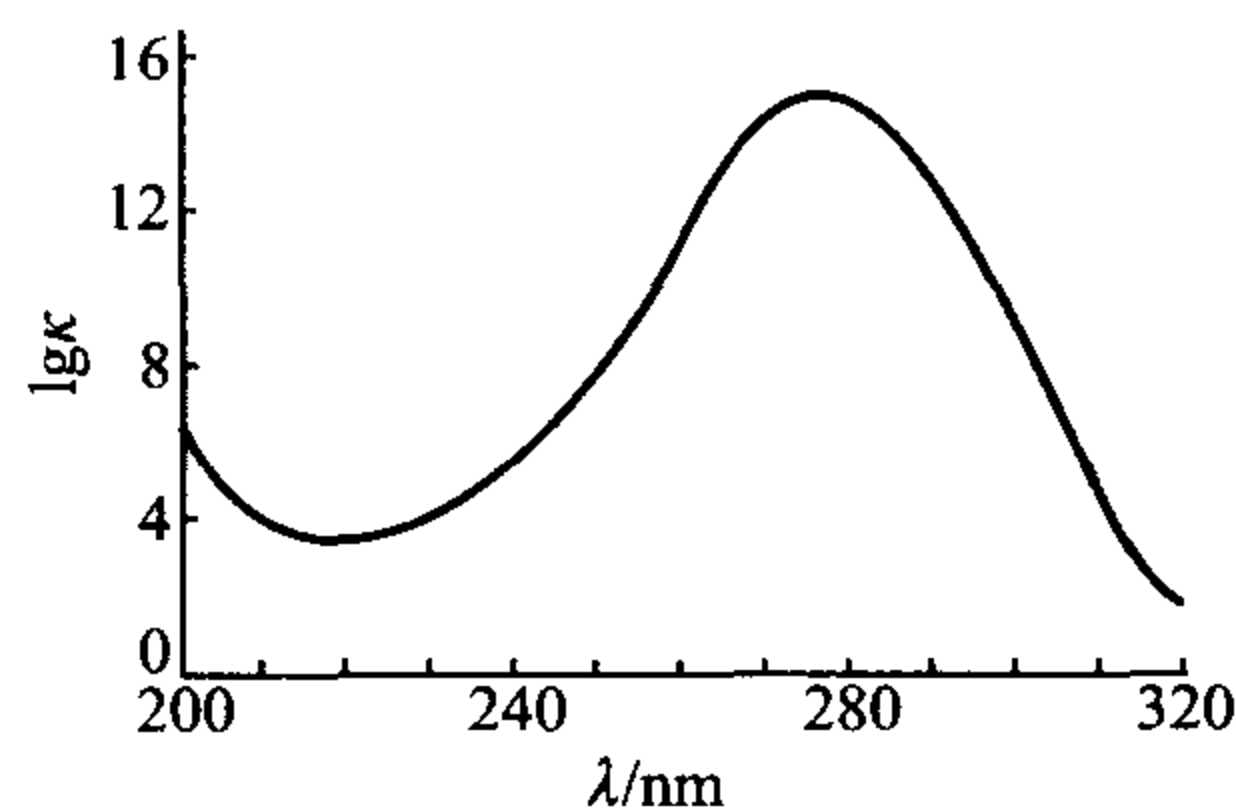


图 7-7 丙酮的紫外光谱图(环己烷中)

表示样品在 252 nm 处有最大吸收峰(甲醇中), 摩尔吸收系数为 $12300 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当摩尔吸收系数很大时, 一般用 $\lg \kappa$ 表示。

在紫外光谱中常常见到有 R, K, B, E 等字样, 这是表示不同的吸收带。R 吸收带为 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的吸收带, 其特点是吸收强度弱, $\kappa_{\max} < 100 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, λ_{\max} 一般在 270 nm 以上。如醛、酮分子中 $\text{C}=\text{O}$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 在 275~295 nm 处有吸收带。K 吸收带为含共轭双键分子发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的吸收带, 其特点为吸收峰很强, $\kappa_{\max} > 10000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。共轭双键增加, λ_{\max} 向长波方向移动, κ_{\max} 也随之增大。B 吸收带为苯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁引起的特征吸收带, 其波长在 230~270 nm, 中心在 254 nm, κ 约为 $204 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。E 吸收带可分为 E_1 和 E_2 带, 二者分别是苯环中的乙烯键及共轭乙烯键 π 电子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所引起的吸收带。 E_1 约为 180 nm, $\kappa_{\max} > 10000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; E_2 约为 200 nm, $\kappa_{\max} = 7000 \sim 8000 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

三、紫外光谱的应用

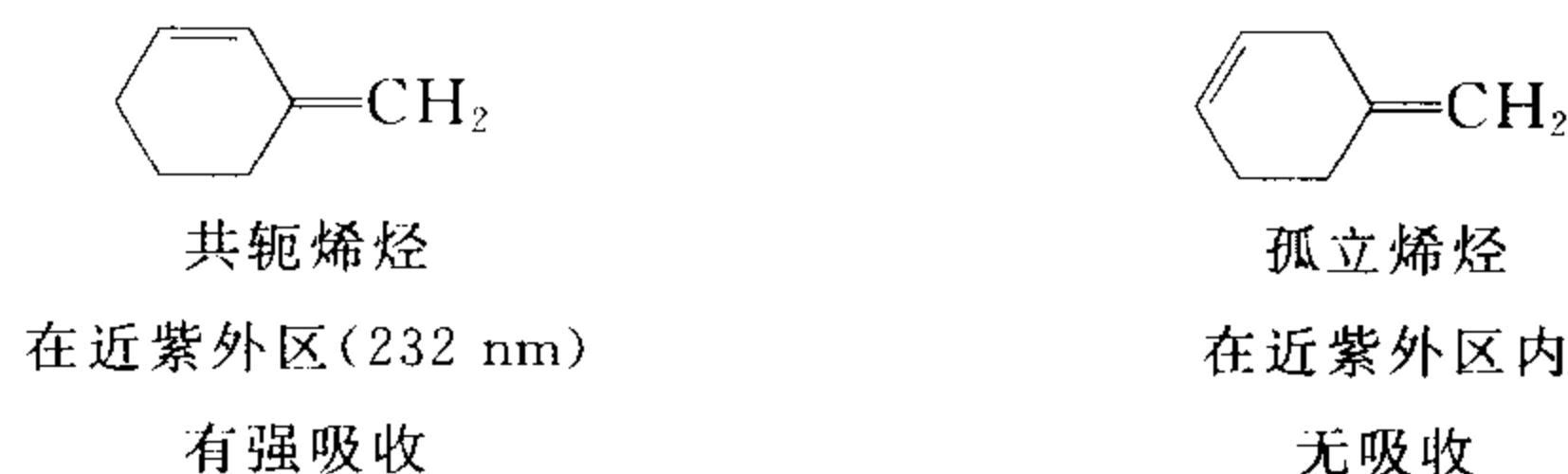
1. 判断可能存在的化合物

- (1) 如果在 200~400 nm 内无吸收, 说明该化合物应无共轭双键体系, 或为饱和的有机化合物。
- (2) 在 200~400 nm 有吸收, 则可能有苯环、共轭双键等。
- (3) 220~250 nm 范围有强吸收带 ($\lg \kappa \geq 4$), 说明分子中存在共轭的不饱和键。
- (4) 200~250 nm 范围有强吸收带 ($\lg \kappa 3 \sim 4$), 结合 250~290 nm 范围的中等强度吸收带 ($\lg \kappa 2 \sim 3$), 说明分子中有苯环存在。
- (5) 250~350 nm 范围有低强度或中等强度的吸收带, 且峰形较对称, 说明分子中含有醛、酮羰基或共轭羰基。

(6) 300 nm 以上有高强度吸收,说明化合物具有较大的共轭体系。

2. 确定化合物的结构

紫外光谱可区别共轭烯烃和非共轭烯烃。例如:



又如,水合三氯乙醛结构的确定。水合三氯乙醛的可能构造式有两种:



通过紫外测定,三氯乙醛的己烷溶液在 290 nm 处有吸收带,而其水溶液在 290 nm 处无吸收。说明在水溶液中已经不存在 $\text{C}=\text{O}$,因此可确定水合三氯乙醛的构造式是(b)式。

第四节 核磁共振谱

核磁共振技术创始于 1946 年。核磁共振(nuclear magnetic resonance spectroscopy,简称 NMR)波谱学是近几十年发展起来的一门新学科。在有机化合物结构测定中,核磁共振能够提供更多、更准确的分子结构信息,更有助于正确推断化合物的结构,是不可缺少的重要工具。

一、基本原理

核磁共振是由具有磁矩的原子核受电磁辐射而发生跃迁所形成的吸收光谱。

1. 原子核的自旋

一些原子核存在自旋,因而具有自旋角动量。自旋角动量是量子化的。由于核是带电粒子,故自旋同时将产生核磁矩。核磁矩与角动量都是矢量,方向是平行的。

自旋角动量:

$$p = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$$

式中: I 为自旋量子数; h 为普朗克常量。

具有自旋角动量的原子核具有核磁矩 μ , μ 与 p 的关系为

$$\mu = \gamma \cdot p$$

γ 称磁旋比,对于同一种核, γ 为常数, γ 值可正可负,由核的本性决定。

自旋量子数(I)不为零的核都具有磁矩,原子的自旋情况可以用自旋量子数表征:

原子质量数	原子序数	自旋量子数(I)
偶数	偶数	0
偶数	奇数	1, 2, 3, ...
奇数	奇数或偶数	1/2, 3/2, 5/2, ...

(1) $I=0$: 如 ^{16}O , ^{12}C , ^{32}S 等,无自旋,没有磁矩,不产生共振吸收。

(2) $I=1$: 如 ^2H , ^{14}N ; $I=3/2$: 如 ^{11}B , ^{35}Cl , ^{79}Br , ^{81}Br ; $I=5/2$: 如 ^{17}O , ^{127}I 。这类原子核的核电荷分布可看作一个椭圆体,电荷分布不均匀,共振吸收复杂,研究应用较少。

(3) $I=1/2$: 如 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P 。原子核可看作核电荷均匀分布的球体,并像陀螺一样自旋,有磁矩产生。在外磁场磁感应强度(B_0)中,自旋核绕其自旋轴(与核磁矩 μ 的方向一致)旋转,而自旋核既与 B_0 保持一夹角 θ 又绕 B_0 进动,称拉莫尔进动(图 7-8)。 $I=1/2$ 的原子核是核磁共振研究的对象,特别是 ^1H , ^{13}C 。本章只讨论 ^1H 核磁共振,即 ^1H -NMR。

2. 核磁共振现象

原子的磁矩在无外磁场影响下,取向是紊乱的。根据量子力学理论,磁性核($I \neq 0$)在外磁场中的取向不是任意的而是量子化的,共有 $(2I+1)$ 种取向,可由磁量子数 m 表示。氢核绕自旋轴转动时,产生磁场,类似一个小磁铁。它在外磁场中有两种取向(图 7-9);与外磁场平行,能量低,磁量子数 $m = +1/2$;与外磁场相反,能量高,磁量子数 $m = -1/2$ 。

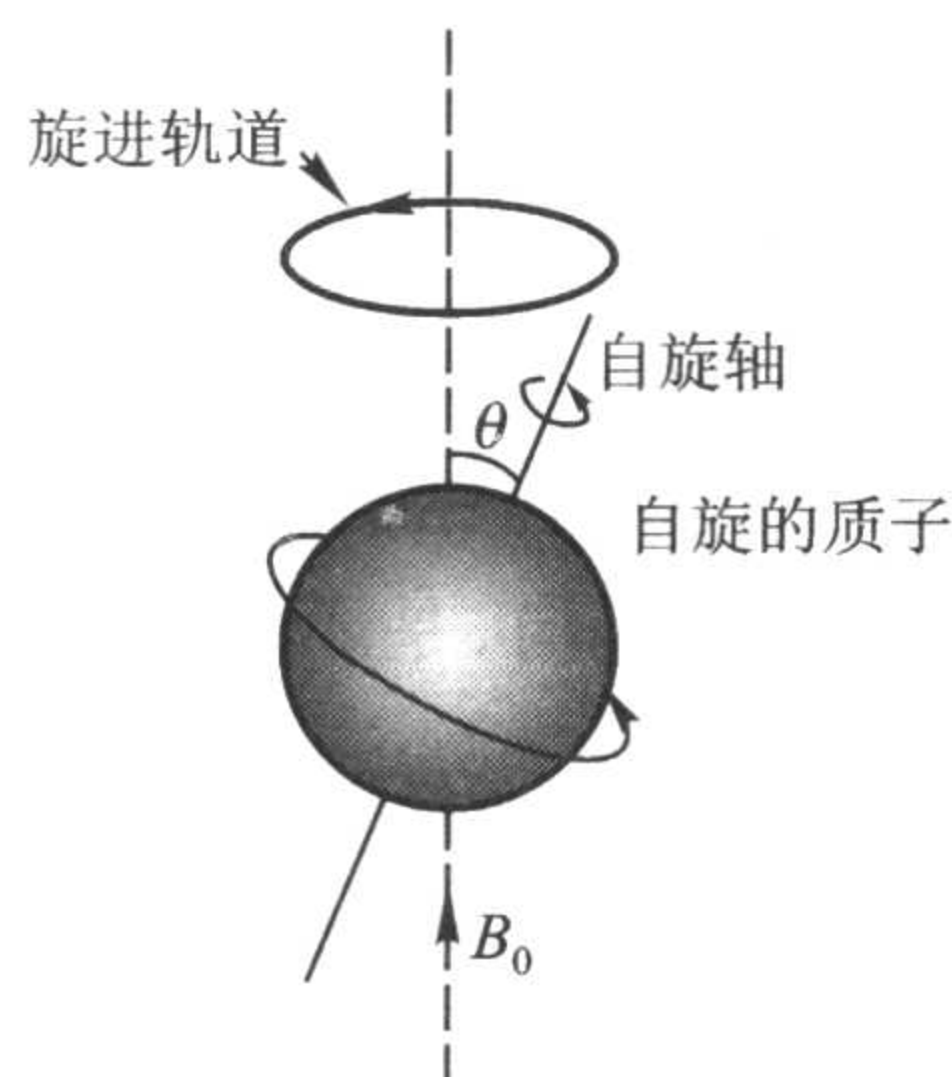


图 7-8 自旋核在外磁场中的进动

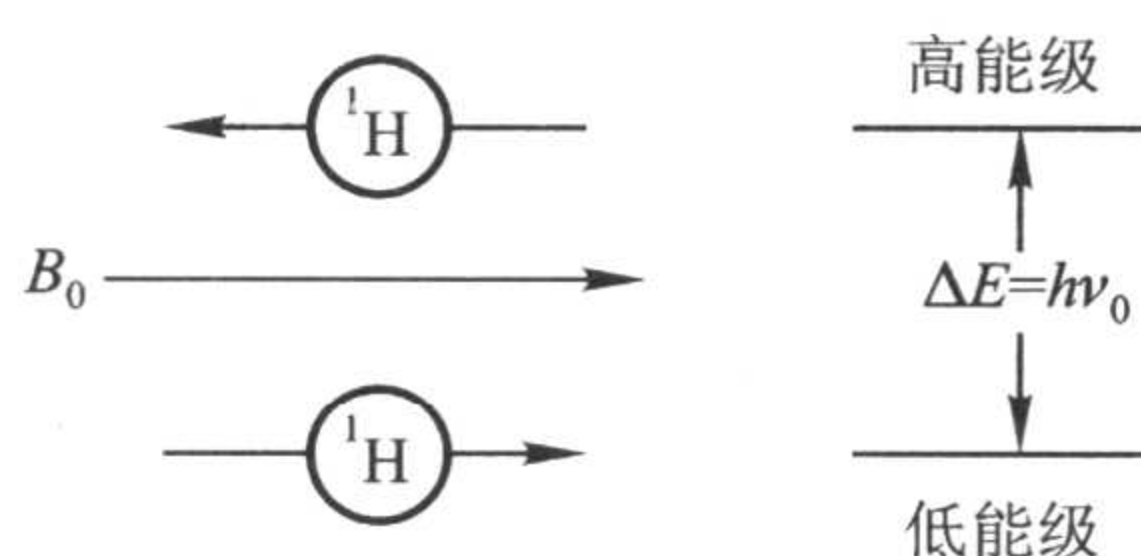


图 7-9 氢原子在外磁场中的取向

在外磁场中,原子核能级产生裂分,由低能级向高能级跃迁,能级差为 ΔE 。核的跃迁需要吸收能量,核产生共振需吸收的能量为

$$\Delta E = h\nu_0$$

由拉莫尔进动方程:

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma B_0$$

得共振条件:

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

由量子力学的选律可知,只有 $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁才是允许的跃迁。所以相邻两能级间的能量差为

$$\begin{aligned}\Delta E &= E(-1/2) - E(+1/2) = h\nu_0 \\ &= \frac{\gamma B_0 h}{2\pi}\end{aligned}$$

ΔE 与磁感应强度(B_0)成正比, ΔE 随 B_0 的增大而增大。给处于外磁场中的质子(^1H)辐射一定频率的电磁波,当辐射所提供的能量恰好等于质子两种取向的能量差(ΔE)时,质子就吸收电磁辐射的能量,从低能级跃迁至高能级,这种现象称为核磁共振。

只有当电磁波的辐射能等于 ^1H 的能级差时,才能发生 ^1H 的核磁共振:

$$E_{\text{射}} = h\nu_{\text{射}} = \Delta E = h\nu_0$$

所以要使 ^1H 发生核磁共振的条件必须是使电磁波的辐射频率等于 ^1H 的进动频率:

$$\nu_{\text{射}} = \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

由公式可知,要实现 NMR 有下列两种方法:

(1) 固定 B_0 , 逐渐改变辐射频率 $\nu_{\text{射}}$, 这种方法叫扫频。

(2) 固定辐射频率 $\nu_{\text{射}}$, 然后从低场到高场改变磁感应强度, 这种方法叫扫场。扫场方式应用较多。

3. 核磁共振仪示意图及核磁共振谱的表示方法

(1) 核磁共振仪示意图 图 7-10 为核磁共振仪示意图。其核心部件是一个很强的永久磁铁或电磁铁。样品管放在电磁铁的两极之间, 样品管周围环绕着无线电波振荡器的线圈, 其轴垂直于磁场。接受器线圈的轴既垂直于无线电波振荡器的轴又垂直于磁场的轴, 三者互相垂直, 互不干扰。固定无线电波的辐射频率, 在扫描发生器的线圈中通直流电流, 产生一个微小磁场, 使总磁感应强度逐渐增加。当磁感应强度达到某一定值 B_0 时, 样品中某一类型的质子吸收能量发生能级跃迁, 产生共振信号, 接受器收到信号, 由记录器记录下来, 得到核磁共振谱。

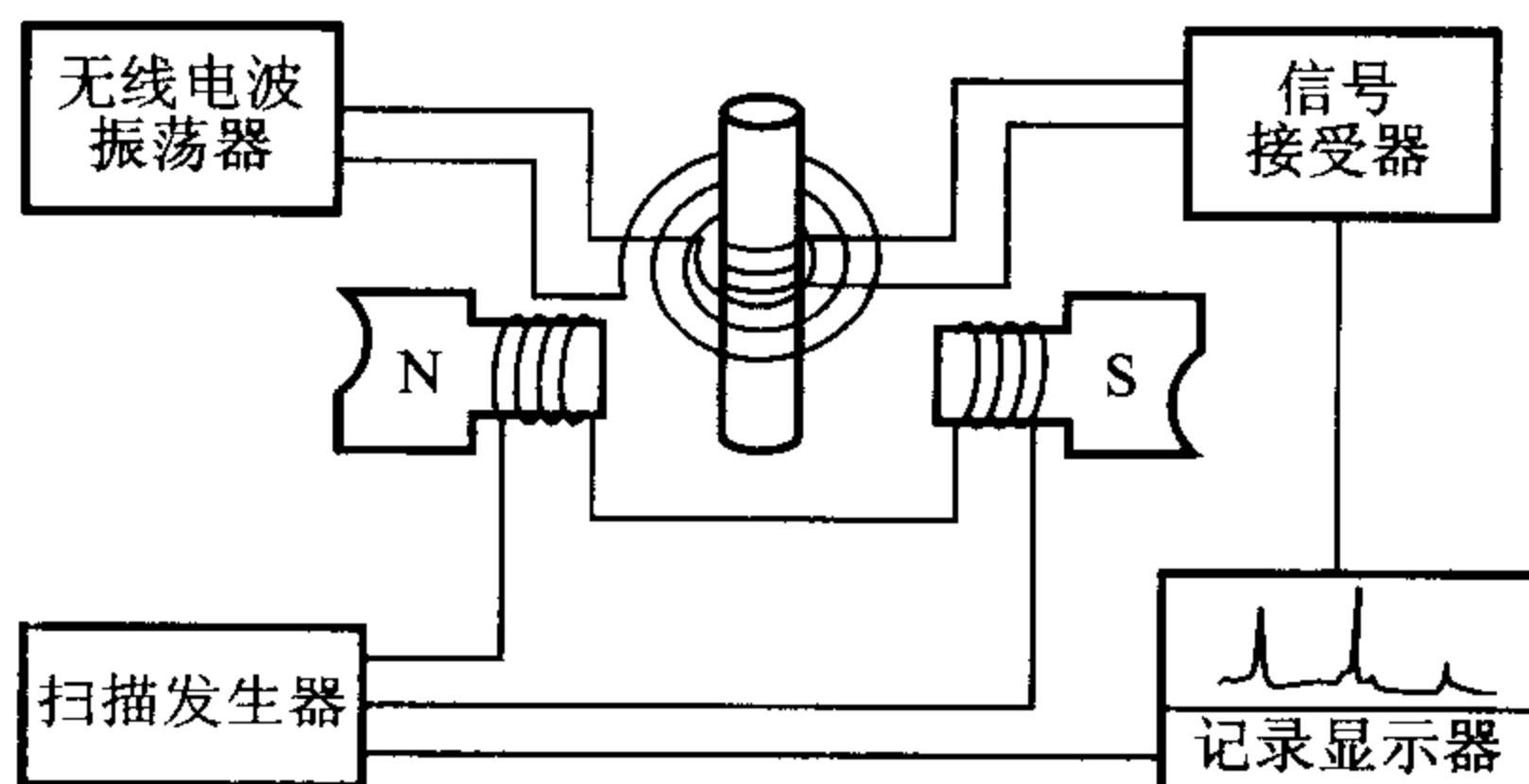


图 7-10 核磁共振仪示意图

(2) 核磁共振谱的表示方法 图 7-11 为异丁基苯的核磁共振谱。核磁共振谱的纵坐标为吸收强度, 横坐标为化学位移, 图的右边为高场, 图的左边为低场。从图 7-11 中可看出, 异丁基

苯有 a, b, c, d 四类处于不同的化学环境中的氢原子, 它们在不同的位置(磁场的不同区域)出现吸收峰。

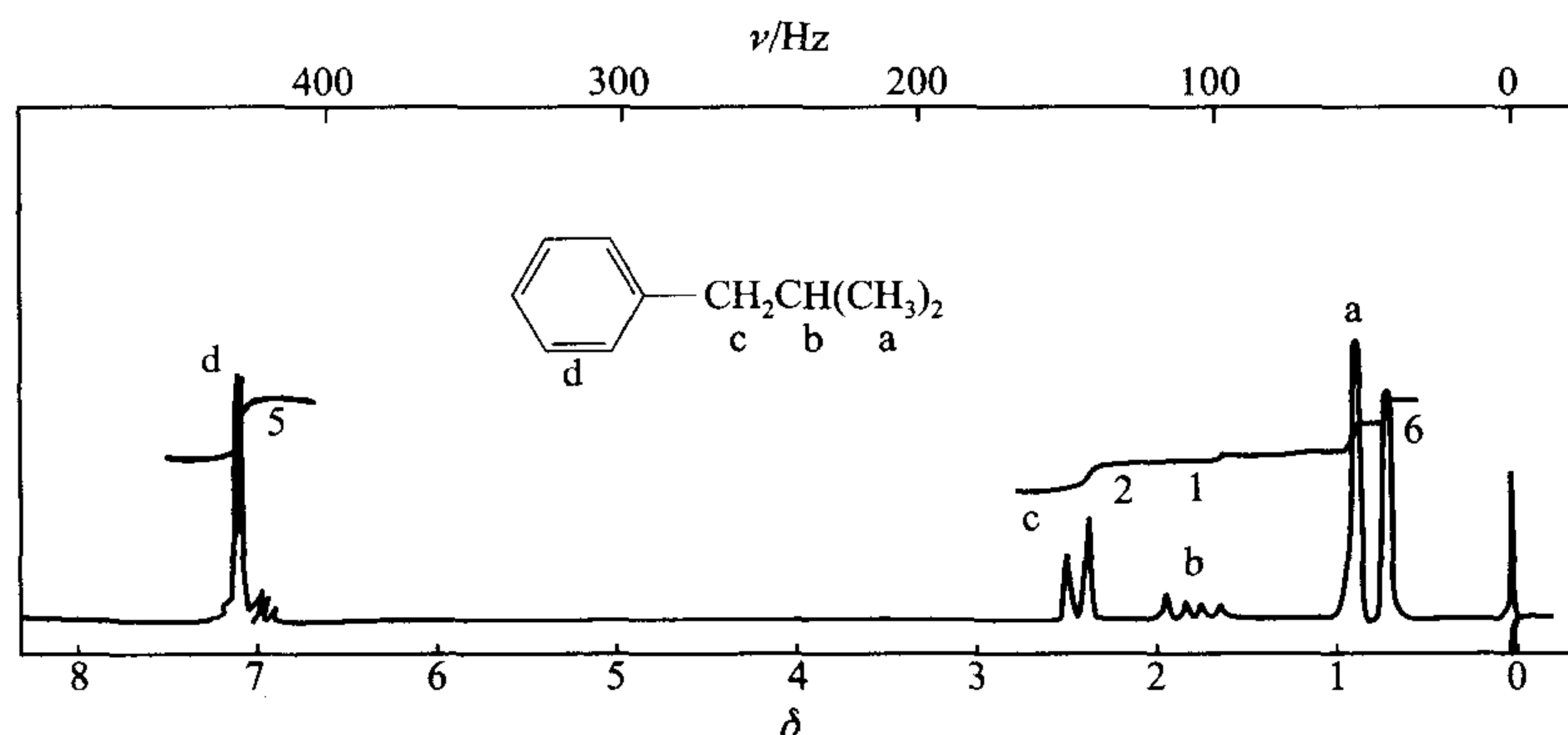


图 7-11 异丁基苯的核磁共振谱

二、化学位移

1. 屏蔽效应

裸露的氢核满足共振条件 $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$, 将产生单一的吸收峰。但实际上没有裸露的氢核。氢核受周围不断运动着的电子的影响。在外磁场作用下, 氢核外围的电子在垂直于外磁场的平面上绕核旋转的同时产生一个与外磁场方向相反的感应磁场, 对外磁场起到屏蔽作用。感应磁场对外磁场的屏蔽作用称为电子屏蔽效应。屏蔽效应使氢核实际受到的外磁场作用减小, 即氢核实际感受到的有效磁感应强度 B 减弱。

$$B = (1 - \sigma) B_0, \quad \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) B_0 \quad (\sigma \text{ 为屏蔽常数})$$

由于屏蔽作用的存在, 氢核产生共振需要更大的外磁感应强度来抵消屏蔽影响。 σ 的大小与核外电子云密度有关。核外电子云密度越大, σ 就越大, 屏蔽效应也就越大, 共振吸收信号将出现在越高的磁场处。氢核外围电子云密度的大小, 与其相邻原子或基团的电子效应、化学键的类型等有关。在某种情况下, 感应磁场与外磁场方向一致, 氢核处于去屏蔽区, 共振吸收向低场移动, 这种作用称为去屏蔽效应。

2. 化学位移

同一分子中不同类型的氢核, 由于化学环境不同, 周围的电子云密度不同, 共振频率有差异, 共振吸收峰将分别出现在强度稍有差别的不同磁场区域。分子中不同类型的氢核其频率间的差值相对于 B_0 或 ν_0 来说, 均是一个很小的数值, 仅为 ν_0 的百万分之十左右。要精确测定其吸收峰的绝对数值相当困难。为了克服测试上的困难和避免因仪器不同所造成的误差, 在实际工作中, 使用一个与仪器无关的相对值表示。即以某一标准物质的共振吸收峰为标准 ($B_{\text{标}}$ 或 $\nu_{\text{标}}$), 测出

样品中各共振吸收峰($B_{\text{样}}$ 或 $\nu_{\text{样}}$)与标样的差值 ΔH 或 $\Delta\nu$,采用量纲一的 δ 值表示样品共振吸收峰位置与标准物质共振吸收峰位置的相对距离。 δ 值与氢核所处的化学环境有关,故称化学位移。

3. 化学位移的表示方法

(1) 标准物质 现在一般采用四甲基硅烷 $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$,简称 TMS]为标准样品。TMS 有 12 个化学环境相同的氢原子,只产生一个尖峰;氢核外围电子的屏蔽程度高,共振峰位于高场端,与其他有机化合物中的质子峰不重叠;不与待测样品缔合和反应;易溶于有机溶剂;沸点低(27°C),易分离、回收。

(2) 化学位移值(δ) 以 TMS 作为标准物质(内标),以它的质子峰作为零点,其他化合物的质子峰化学位移都是相对的。

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

$\nu_{\text{样}}$ 为样品吸收峰的频率; ν_{TMS} 为四甲基硅烷吸收峰的频率; ν_0 为核磁共振仪的频率。

$\delta_{\text{TMS}} = 0$,待测氢核的核磁共振峰位则按“左正右负”的原则,TMS 左侧 δ 为正值,右侧 δ 为负。一般化合物的信号都出现在 TMS 峰的左边。 δ 小,则屏蔽强,共振需要的磁感应强度大,在高场出现; δ 大,则屏蔽弱,共振需要的磁感应强度小,在低场出现。在图 7-11 异丁基苯的核磁共振谱中,甲基的质子电子屏蔽强, δ 小,位于高场(图右侧);苯环的质子电子屏蔽弱, δ 大,位于低场(图左侧)。

表 7-5 为某些质子的化学位移值。

表 7-5 常见基团中质子的化学位移值(δ)

质子的类型	化学位移	质子的类型	化学位移
RCH_3	0.85~0.95	$\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$	15~19
R_2CH_2	1.20~1.40	$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	3.4~4.0
R_3CH	1.5	$\text{R}-\text{OCH}_3$	3.5~4
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	4.5~5.9	RCHO	9~10
$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	1.6~1.9	RCOCH_3	2.0~2.7
$\text{Ar}-\text{H}$	6.0~8.5	R_2CHCOOH	10~12
$\text{Ar}-\text{CH}_3$	2.2~2.5	HCR_2COOH	2.0~2.6
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1.7~3.5	H_3CCOOR	2.0~2.2
$\text{Cl}-\text{C}-\text{H}$	3.0~4.0	RCOOCH_3	3.7~4.0
$\text{Br}-\text{C}-\text{H}$	2.7~4.0	$\text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}$	0.5~5.0
$\text{I}-\text{C}-\text{H}$	2.2~4.0	RCONH_2	7.0~8.1
ROH	0.5~5.5	ArCONH_2	5.0~9.0
ArOH	4.5~7.7		

4. 影响化学位移的因素

(1) 电负性 原子或基团的电负性越大,吸电子能力越强。它的吸电子作用使氢核外围的电子云密度降低,屏蔽作用减弱, δ 值增大,吸收峰在低场出现,并且, δ 值随着基团吸电子能力的

增大而增大。如 $\text{CH}_3\text{F}(\delta 4.3)$, $\text{CH}_3\text{Cl}(\delta 3.1)$, $\text{CH}_3\text{Br}(\delta 2.7)$, $\text{CH}_3\text{I}(\delta 2.2)$ 。

(2) 化学键的各向异性 分子中氢核与某一官能团的空间关系会影响其化学位移值, 这种影响称各向异性。

双键的各向异性效应: 价电子产生感应磁场, 质子位于其磁力线上, 与外磁场方向一致, 处于去屏蔽区。烯烃: $\delta 4.5 \sim 5.9$ 。醛: $\delta 9 \sim 10$, 醛氢原子除了各向异性效应外, 还有由羰基电负性引起的去屏蔽效应, 致使其 δ 值较大。

三键的各向异性效应: 炔氢原子与烯氢原子相比, δ 值似乎应处于较低场, 但事实相反。这是因为 π 电子云以圆柱形分布, 产生的感应磁场沿键轴方向为屏蔽区, 炔氢原子正好位于屏蔽区。 $\delta 1.7 \sim 3.5$ 。

苯环的各向异性效应: 苯环上的 6 个 π 电子产生较强的感应磁场, 质子位于其磁力线上, 与外磁场方向一致, 去屏蔽, $\delta 6.0 \sim 8.5$ 。

单键的各向异性效应: 随着 $-\text{CH}_3$ 中氢原子被碳原子取代, 去屏蔽效应增大。所以在 CH_3- ($\delta 0.85 \sim 0.95$), $-\text{CH}_2-$ ($\delta 1.20 \sim 1.40$), $-\text{CH}-$ ($\delta 1.40 \sim 1.65$) 中, 质子的 δ 值依次增大。

三、峰面积与氢原子数目

在 ^1H -NMR 谱图上, 各吸收峰覆盖的面积与引起该吸收的氢核数目成正比。峰面积用自动积分仪测得的阶梯式积分曲线高度表示。积分曲线的画法由左至右, 即由低磁场向高磁场。积分曲线的总高度和吸收峰的总面积相当, 即相当于氢核的总个数, 而每一阶梯积分高度则取决于引起该吸收的氢核数目。积分曲线高度(即峰面积)之比等于氢核数目之比。只要通过比较积分曲线高度, 就可判断出各种类型氢核的相对数目。当化合物分子式已知时, 可求出每个吸收峰所代表的氢核的绝对个数。图 7-12 为乙醇的核磁共振谱, 积分曲线高度(峰面积)比 = 氢核数目比, 即 $\text{H}_c, \text{H}_b, \text{H}_a$ 峰面积及氢核数目比为 $6:12.4:17.8=1:2:3$ 。

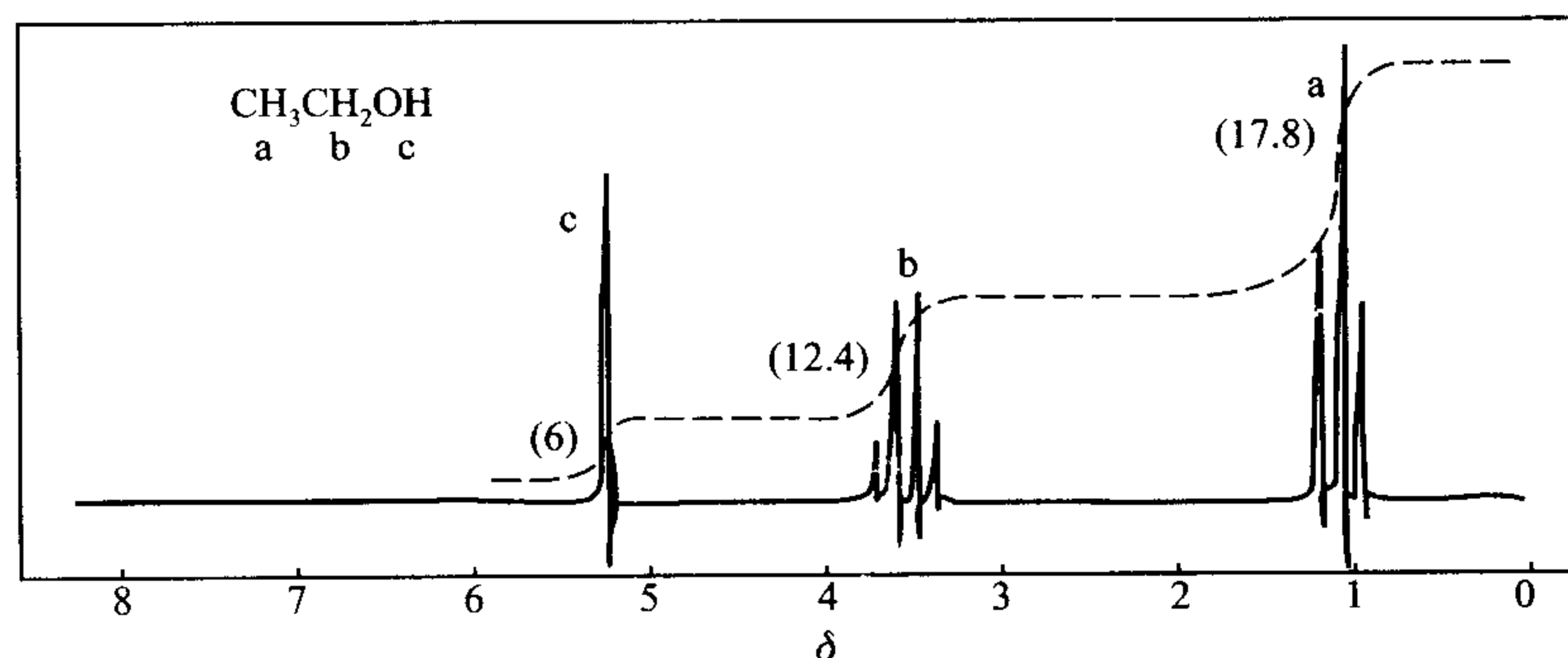


图 7-12 乙醇的核磁共振谱

四、自旋耦合与自旋裂分

1. 自旋耦合和峰的裂分

用高分辨率 NMR 仪所得的图谱在相应的化学位移处往往出现多重峰。这是由于相邻两个碳原子上的磁不等价氢核自旋耦合(自旋干扰)而产生的。自旋耦合就是自旋核之间的相互作用。由自旋耦合引起的谱线增多的现象,叫做自旋裂分。

图 7-13 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 的 ^1H -NMR 谱。图谱显示, $-\text{CH}_3$ 裂分为三重峰, $-\text{CH}_2-$ 裂分为四重峰。分子中两组不同相邻质子间的自旋耦合与裂分如图 7-14 所示。

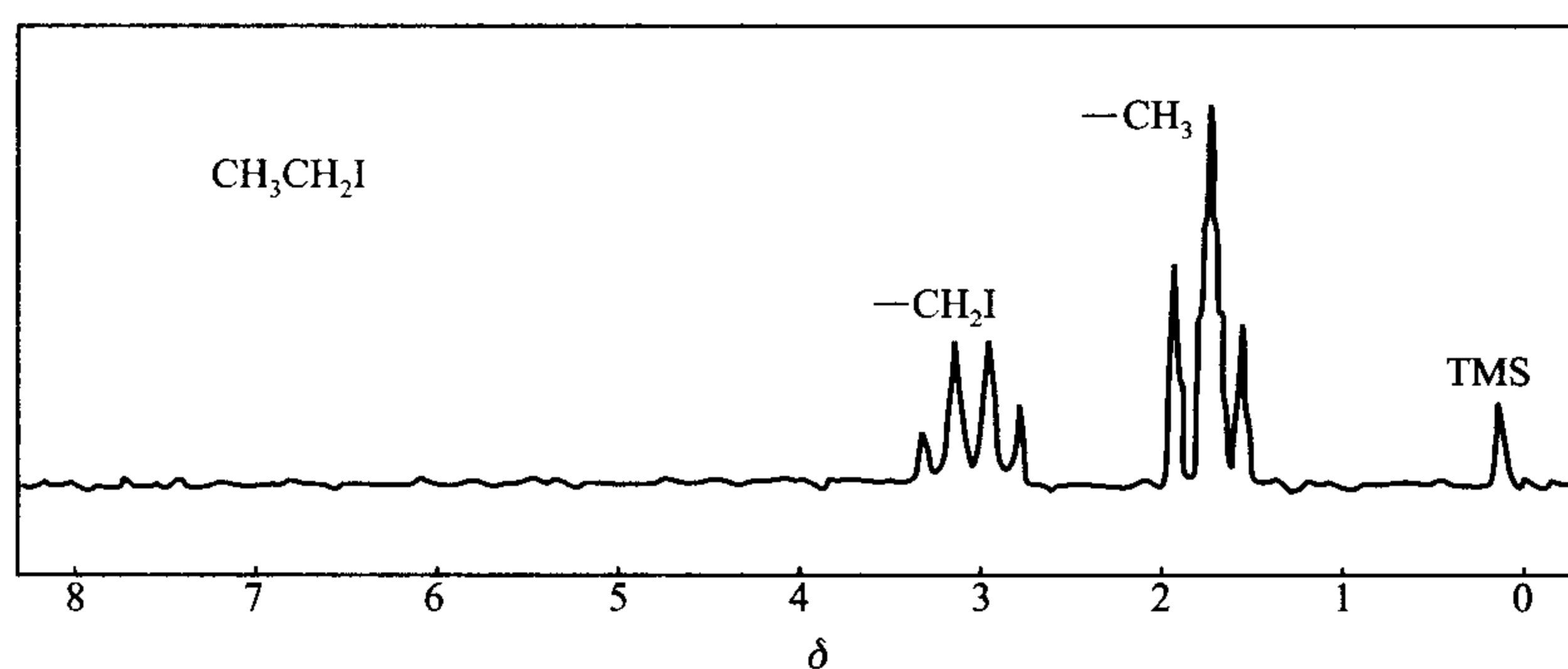


图 7-13 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 的 ^1H -NMR 谱

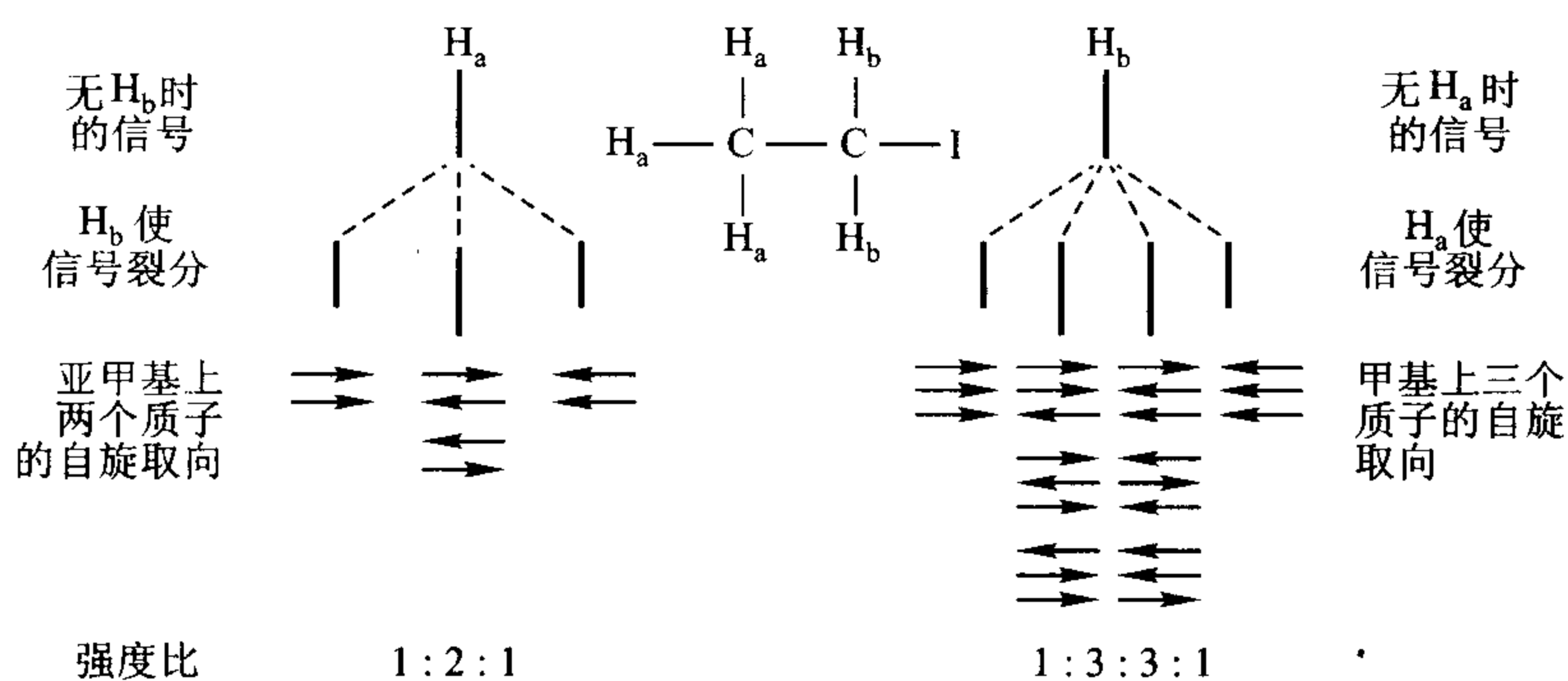


图 7-14 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 中 H_a 与 H_b 的自旋耦合与裂分

2. $(n+1)$ 规律

当相互耦合核(如 H_a 和 H_b)的化学位移差值($\Delta\delta$)与耦合常数(J)之比大于 6 以上即 $\Delta\nu/J \geq 6$ 时,可用上述方法(图 7-14)来分析自旋裂分的信号(当 $\Delta\nu$ 接近或小于 J 时,则出现复杂的多重峰)。也就是一组质子的吸收峰个数由相邻质子的数目来决定。某一组环境相同的等价氢核若与相邻碳原子上另一组 n 个等价的氢核发生耦合,则被裂分为 $(n+1)$ 重峰。这就是

($n+1$)规律:峰个数=相邻干扰氢核数(n)+1。以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—X}$ 型分子为例,有两组自旋偶合(自旋干扰)的相邻氢核— CH_3 (H_a)和— CH_2 —(H_b)。— CH_3 的相邻氢核数 $n=2$,所以— CH_3 显示三重峰($n+1=3$);— CH_2 —的相邻氢核数 $n=3$,所以— CH_2 显示四重峰。各组多重峰的中心为化学位移,大体上左右对称,各峰之间距离相等,称为偶合常数(J)。各组峰强度比值近似等于二项式 $(a+b)^n$ 展开后各项的系数之比。例如,二重峰:1:1;三重峰:1:2:1;四重峰:1:3:3:1;五重峰:1:4:6:4:1等。在核磁共振谱中,常以 s(singlet)表示单峰;d(doublet)表示二重峰;t(triplet)表示三重峰;q(quartet)表示四重峰;m(multiplet)表示多重峰。

某组环境相同的氢核,若分别与 n 个和 n' 个环境不同的氢核发生偶合,且 J 值不相等,则被裂分为 $(n+1)(n'+1)$ 重峰。如 $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$ 分子, ClCH_2 —和— CH_2Br 分别被裂分为三重峰,中间的一— CH_2 —则应裂分为九重峰 $[(2+1)(2+1)=9]$ 。实际上,由于仪器分辨率有限或巧合重叠,造成实测峰的数目小于理论值。如果 H 较活泼,在正常情况下,H 只有单峰,如 CH_3OH 分子的一OH 和 CH_3 —都是单峰。但如高纯甲醇,用一定溶剂使活动变慢,则— CH_3 有双峰,一OH 有四重峰。

3. 偶合常数

偶合使得吸收信号裂分为多重峰。多重峰中相邻两个峰之间的距离称为偶合常数(J),单位为 Hz(赫兹)。 J 的大小表示两个质子间相互偶合作用的强弱,由分子本身结构决定而与外磁场无关。 J_{ab} 表示 H_b 与 H_a 偶合裂分的偶合常数(见图 7-15,图 7-16)。相互干扰的两个氢核,其偶合常数必然相等。根据偶合常数是否相等可以判断哪些质子之间发生了相互偶合。在 NMR 中,化学位移、偶合常数及共振峰强度积分比值是解析谱图三项重要参数。

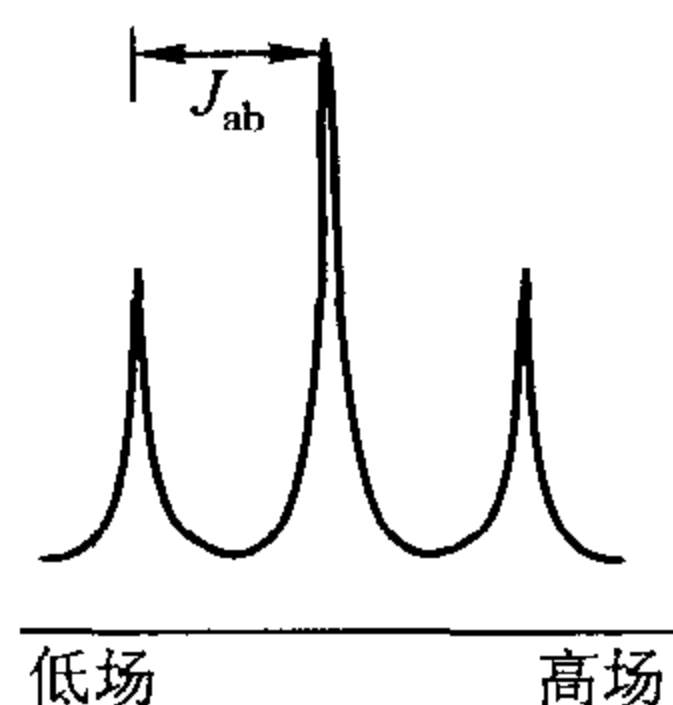


图 7-15 H_a 裂分为三重峰

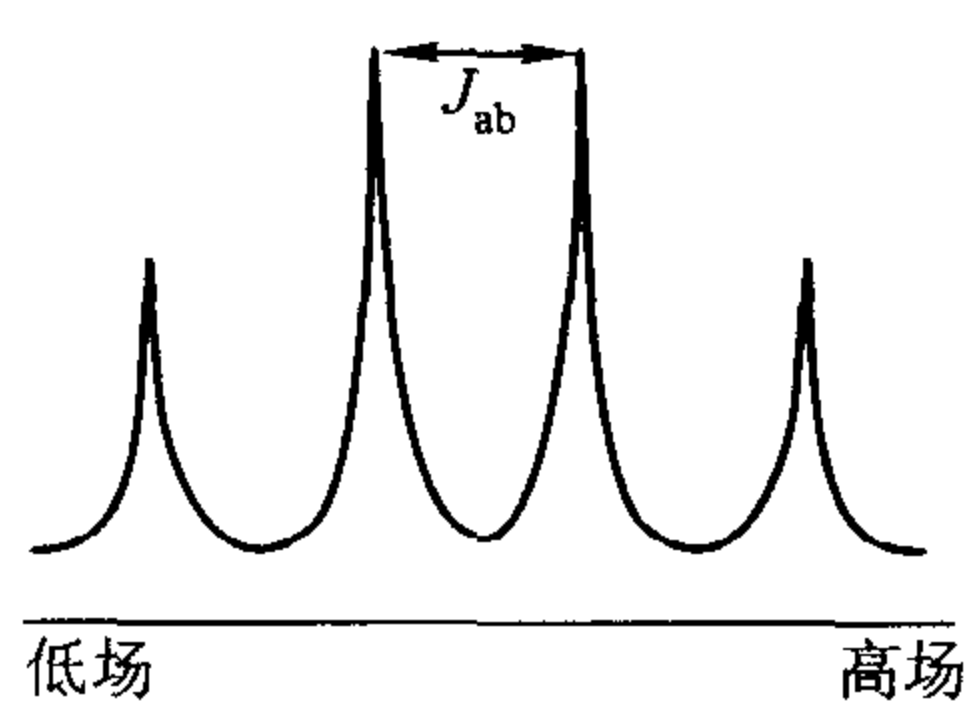


图 7-16 H_b 裂分为四重峰

若分子中有一组化学环境相同、化学位移相同的核,它们对组外任何一个核的偶合相等,只表现出一种偶合常数,则这组核称为磁等价核。化学等价的核,不一定是磁等价的核。磁等价的核必须是化学等价的,所以,化学不等价的核一定是磁不等价的,化学环境不相同的氢核,一定是磁不等价的氢核。磁等价氢核之间不发生自旋偶合和裂分,只有磁不等价的氢核之间才会因自旋偶合而产生裂分。两个磁不等价氢核相隔三个 σ 键以上时,则不发生偶合。

五、核磁共振谱解析举例

例题 某化合物的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, IR 显示 1740 cm^{-1} 有强吸收, 3000 cm^{-1} 以上无吸收, $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 7-17 所示,试推测其构造式。

解: 3000 cm^{-1} 以上无红外吸收,表明无—OH, —COOH, — NH_2 , $\text{C}=\text{C—H}$, $\text{C}\equiv\text{C—H}$ 和芳环质子; 1740 cm^{-1} 的强吸收峰可能是酯类(RCOOR')的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰。根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, $\delta=5$ 以上无共振吸收峰,说

明无芳环, —COOH, —CHO 等基团; 有三种不同氢核, 其 H 的个数比为 $6.5 : 4.2 : 4.3 = 3 : 2 : 2 = 6 : 4 : 4$; 各

峰归属: $\delta 1.3$ (t, 6H), 应有 2 个 CH_3 —并且是 2 个 CH_3CH_2 —; $\delta 2.5$ (s, 4H), 应为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$; $\delta 4.1$ (q, 4H), 应有 2 个 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O—}$ 。所以, 化合物的构造式为

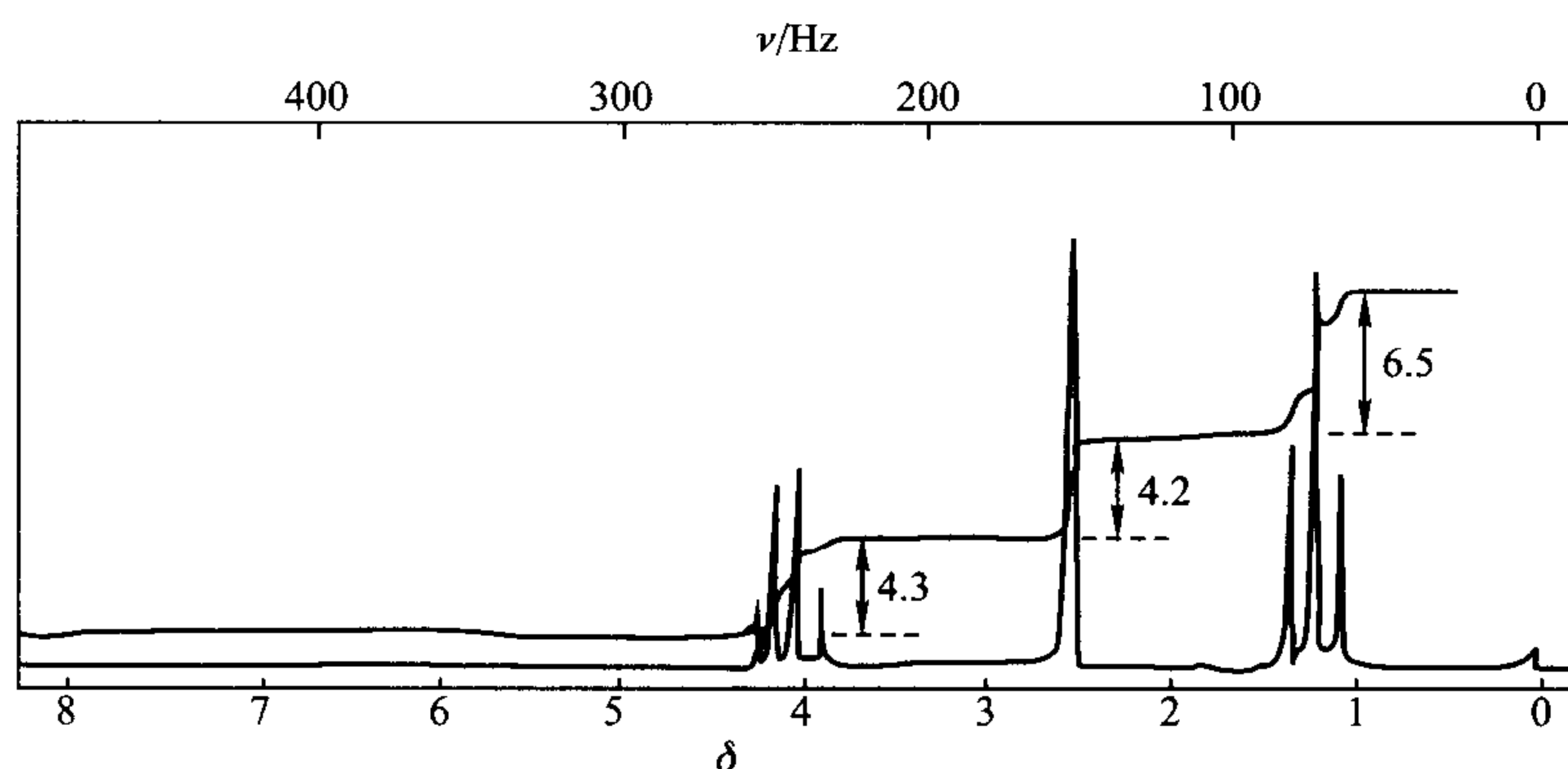


图 7-17 化合物($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$)的 ^1H -NMR 谱图

第五节 质 谱

质谱是用电子流轰击等方法将化合物分子裂解, 生成具有不同质量的带正电荷的各种离子并按其质量大小排列而成的谱图。

一、基本原理

处于气态的样品分子, 在经受高能电子流(约 70eV)的轰击后, 会形成带正电荷的分子离子。分子离子再裂解生成各种不同质量的碎片离子。这些碎片离子可能带有正电荷或负电荷, 也可能是自由基或中性分子。让其中具有不同质量和电荷的正离子进入电场进行加速。加速后的离子进入磁场, 在磁场力的作用下, 正离子沿曲率半径为 R 的圆做圆周运动。此时, 各种正离子运动轨迹的半径与其质荷比(m/z)有关。 m/z 越大, 其动量越大, 偏转就越小。各种正离子在磁场中的轨道半径 R 取决于质荷比(m/z)、磁感应强度(B)和加速电压(V)。它们之间的关系为

$$m/z = \frac{B^2 R^2}{2V}$$

由上式可知, m/z 与 B 成正比, 与 V 成反比。当仪器的 V 和 R 保持恒定而使磁感应强度由小到大逐渐增加时, 各种正离子会依据 m/z 的数值, 由小到大的顺序通过分离管, 到达收集器。经放大器放大后, 记录仪将信号记录下来, 即构成样品的质谱。

二、质谱仪

质谱仪(图 7-18)主要由高真空系统、进样系统、离子源、加速电场、质量分析器、检测和记录系统组成。

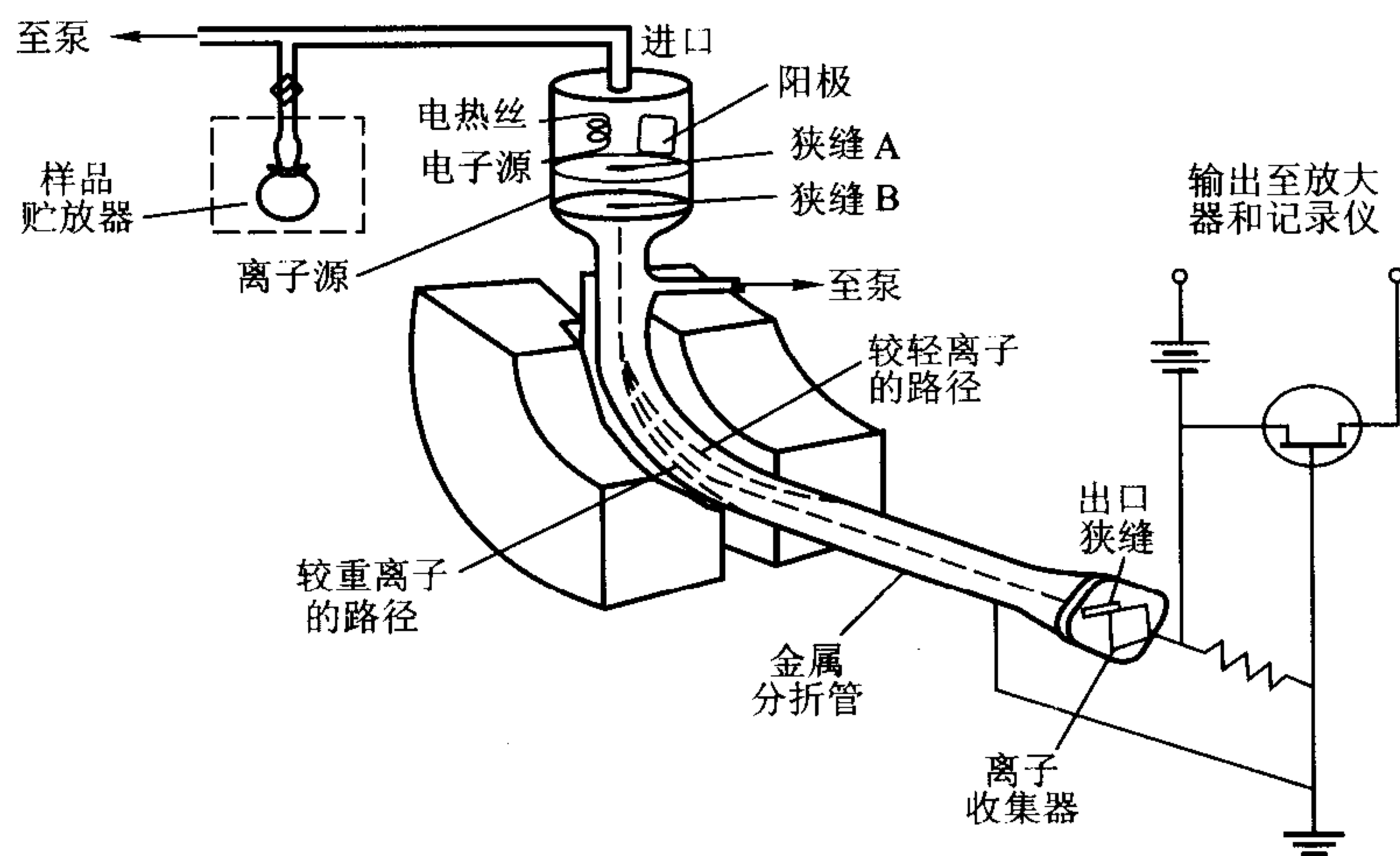


图 7-18 质谱仪示意图

质谱仪必须在高真空条件下工作, 以避免离子与气体分子的碰撞。

在真空条件下, 固体和高沸点液体样品可通过进样推杆将少量样品送入离子源并在其中加热汽化, 低沸点样品在贮放器中汽化后进入离子源, 气体样品可经贮放器进入离子源。质谱分析用量非常少, 常用量一般在 $10\ \mu\text{g}$ 以下。

离子源是样品分子的离子化场所。离子源的选择很重要, 采用不同的离子源, 可得到不同信息的质谱图, 进而得到有关分子结构的信息。常用的离子源有: 电子流轰击源(EI)、化学离子源(CI)、场解吸离子源(FD)、快速原子轰击离子源(FAB)等。

在离子源中生成的并经加速电压加速后的各种离子在质量分析器中按其质荷比(m/z)的大小进行分离并加以聚焦。质量分析器是质谱分析的核心。目前有单聚焦、双聚焦质量分析器和四极杆质量分析器。单聚焦质量分析器只用磁场分析器完成质量分析。双聚焦质量分析器采用磁场分析器和电场分析器来进行质量分析, 质谱仪的分辨率较高。四极杆质量分析器扫描速度快, 结构简单, 易于控制, 还可与色谱相连, 组成色谱联用系统。

经过质量分析器分离后的离子束, 按质荷比的大小先后通过出口狭缝, 到达收集器, 它们的信号经放大后记录成质谱图。

三、质谱图

最常用的质谱图采用直角坐标图示法,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,它是人为地将最强峰(基峰)的峰高定为 100%,其余离子峰的强度用它与基峰的百分比来表示。基峰是图中最强的离子峰,质荷比处于基峰的离子是最稳定的离子。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/z 看作是离子的质量(m)。竖直线的高度表示离子峰的相对强度。图 7-19 为 1,3-二乙苯的质谱图。图中,基峰 $m/z=119$,分子离子峰 $m/z=134$,还有 m/z 105,91,77,65,51,39,27 等离子峰。多数有机分子的分子离子峰与基峰的 m/z 并不相同。

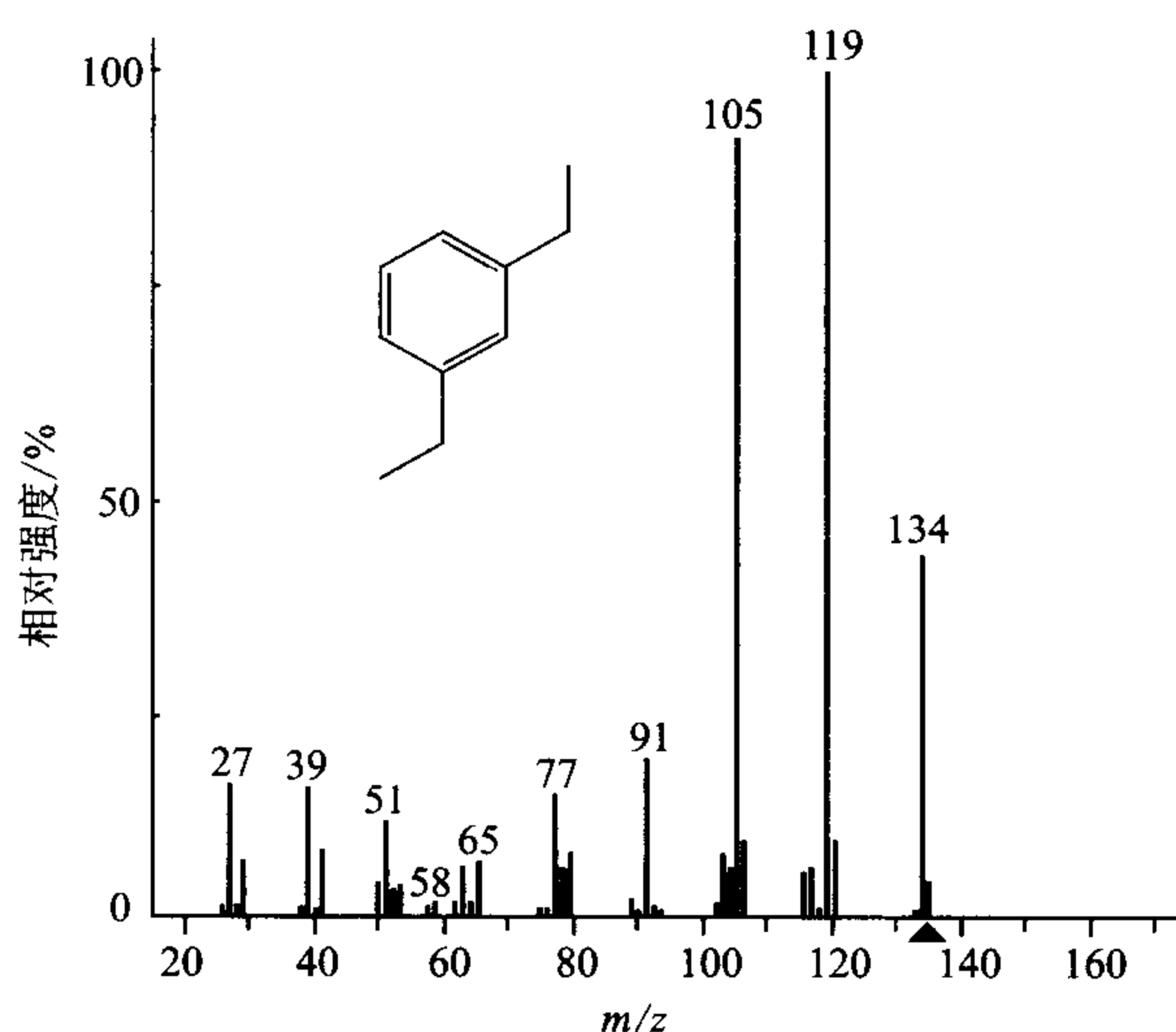


图 7-19 1,3-二乙苯的质谱图

质谱还可以用表格的形式来表示,表 7-6 为甲烷的质谱信息。表格列有质荷比和相对强度,相对强度低于 0.3% 的离子峰一般不列出。

表 7-6 甲烷的质谱

m/z	2	12	13	14	15	16	17
相对强度/%	1.36	3.65	9.71	18.8	90.4	100(M)(基峰)	1.12

甲烷 $m/z=16$ 的峰为分子离子峰,也是基峰。

四、质谱中的离子类型

有机化合物分子经高能电子流轰击后,除产生分子离子外,还有多余的能量使分子离子裂解

产生各种碎片离子。

1. 分子离子

分子离子是样品分子丢失一个价电子而生成的带正电荷的离子,记作 M^+ ($M \xrightarrow{-e^-} M^+$)。电子的质量可忽略,分子离子的 m/z 就是该分子的相对分子质量。分子离子在质谱图中所对应的峰为分子离子峰。识别分子离子峰必须满足下列条件:

在质谱图中,分子离子峰必须是最大质荷比的离子峰(同位素离子除外)。但实际中,质荷比最大的峰并不一定是分子离子峰。如分子离子不稳定,在质谱图中有可能不出现分子离子峰。

分子离子峰必须是奇电子离子峰。分子离子发生裂解产生碎片离子,丢失的中性分子或自由基要合理。如 $M-13 \sim M-4$ 之内不可能有峰,因为分子离子峰不可能丢失四个氢原子而保持分子的完整性。 $M-25 \sim M-20$ 也不可能有峰。

还要看分子离子的质荷比(即相对分子质量)是否符合氮律。所谓氮律,就是在有机化合物中,不含氮原子或含偶数氮原子的化合物,相对分子质量一定为偶数,含奇数氮原子的化合物相对分子质量一定为奇数。根据氮律,化合物不含氮原子, m/z 为奇数的离子峰,或化合物含奇数个氮原子, m/z 为偶数的离子峰,均不是分子离子峰。

由于结构不同,不同化合物的分子离子的稳定性不同,分子离子峰的相对强度也不同。有的化合物的分子离子峰相对强度很大,甚至是基峰(如甲烷);有的化合物的分子离子峰相对强度较小,甚至在质谱中不出现分子离子峰。分子离子的稳定性大,分子离子峰的相对强度就高。有机化合物分子离子的稳定性顺序大致为

芳香化合物 > 共轭多烯 > 烯烃 > 脂环化合物 > 羰基化合物 >
直链烷烃 > 醚 > 酯 > 胺 > 酸 > 醇 > 高度分支的烷烃

2. 同位素离子

由于同位素的存在,在质谱图中,可以看到比分子离子峰质荷比大 1, 2, ... 质量单位的峰。相对于 M^+ , 可记作 $M+1, M+2, \dots$ 峰。这些含同位素的离子峰其相对强度是由同位素原子个数及其天然丰度决定的。

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。例如, ^{13}C 和 ^{12}C 的天然丰度比为 $1.1080/98.8920 = 1.12\%$ 。表 7-7 给出常见同位素相对于轻同位素(M)的丰度为 100 时的比值。

表 7-7 常见元素天然同位素的相对丰度

	C	H	N	O	Si	S	Cl	Br
M	100	100	100	100	100	100	100	100
$M+1$	1.12	0.0145	0.366	0.037	5.1	0.8	—	—
$M+2$	—	—	—	0.2	3.4	4.44	32.4	97.9

表中数据表明, $^{37}\text{Cl}, ^{81}\text{Br}$ 对 $M+2$ 峰有重大贡献。 $\text{C}, \text{H}, \text{N}, \text{O}$ 组成的化合物, $M+1$ 峰主要是 ^{13}C 和 ^{15}N 的贡献; $M+2$ 峰主要是两个 ^{13}C 同时出现和 ^{18}O 的贡献。 $^2\text{H}, ^{17}\text{O}$ 同位素相对丰度太低,可忽略不计。 ^{34}S 对 $M+2$ 峰有较大贡献。 ^{29}Si 及 ^{30}Si 的存在,对 $M+1, M+2$ 峰也有较大贡献。

在甲烷质谱图中, ^{13}C 含量是 ^{12}C 含量的1.12%,因此 $M+1$ 同位素离子峰($m/z=17$)的强度是 M^+ 峰($m/z=16$)的1.12%。又如苯的质谱中, M^+ 峰($m/z=78$)由($^{12}\text{C}_6^{1}\text{H}_6$)产生。 $M+1$ 峰($m/z=79$)分别由($^{13}\text{C}_1^{12}\text{C}_5^{1}\text{H}_6$)及($^{12}\text{C}_6^{1}\text{H}_5^{2}\text{H}_1$)所产生。 ^2H 的贡献忽略不计,苯分子有6个碳原子, $M+1$ 峰的强度是 M^+ 峰的 $6 \times 1.12\% = 6.72\%$ 。当分子中含有 n 个碳原子时, $M+1$ 峰的强度应是 M^+ 峰的 $n \times 1.12\%$ 。因此,可以利用 M^+ 峰和 $M+1$ 峰的相对强度比来推断分子中所含碳原子的数目。在此基础上,还可利用 $M+2$ 峰推断分子中所含其他元素的数目。

由C,H,N,O元素组成的化合物,可利用同位素离子峰的相对强度来推测样品的分子式。可由下列公式计算推测分子式中所含的碳原子(C)、氮原子(N)和氧原子(O)个数:

$$\frac{I_{M+1}}{I_M} \times 100 = 1.1n_C + 0.37n_N$$

$$\frac{I_{M+2}}{I_M} \times 100 = \frac{(1.1n_C)^2}{200} + 0.2n_O$$

分子式中氢原子的数目可由相对分子质量减去所推测出的C,O,N的质量求出。

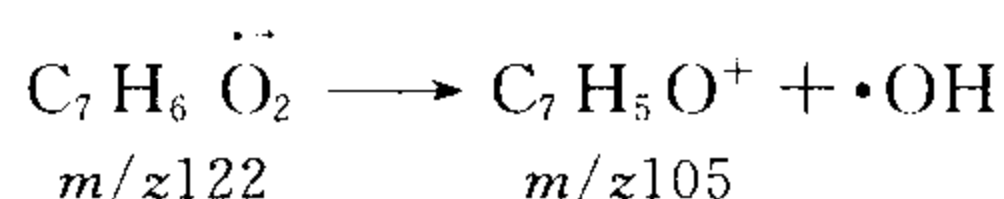
贝农(J. H. Beynon)将相对分子质量500以内的含C,H,N,O原子的各种组合,按质量和同位素丰度比值编制成表,称贝农表。由质谱中测定出 $M+1$, $M+2$ 等同位素峰强度比值后,即可根据贝农表推断出相应的分子式。

3. 碎片离子

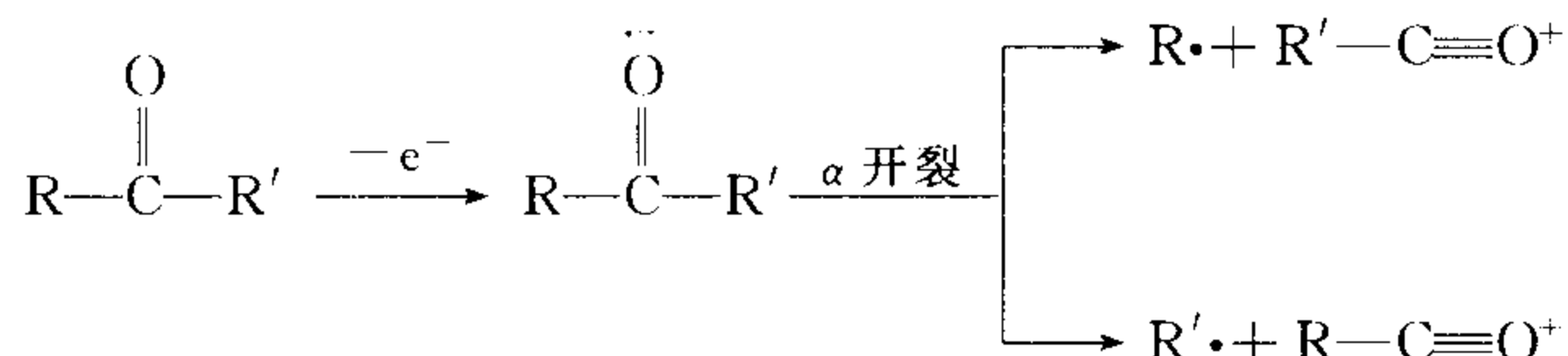
分子离子可裂解产生各种碎片离子,生成的碎片离子有可能再次裂解产生质量更小的碎片离子。每类化合物都有其特定的碎片离子峰。例如伯胺类化合物一般都有强度较高的 m/z 为30峰 $\text{CH}_2=\text{N}^+\text{H}_2$;羰基化合物一般都有 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ 或 R^+ 峰。如果一种化合物的质谱图中有几个代表分子不同部分的主要碎片离子峰,便可由这些碎片离子粗略地拼凑成其大致结构。

碎片离子是由分子离子或另外一些碎片离子的价键断裂而产生的。离子的开裂类型大致可分为简单开裂、重排开裂、复杂开裂和双重重排四类。下面简单介绍前面两类。

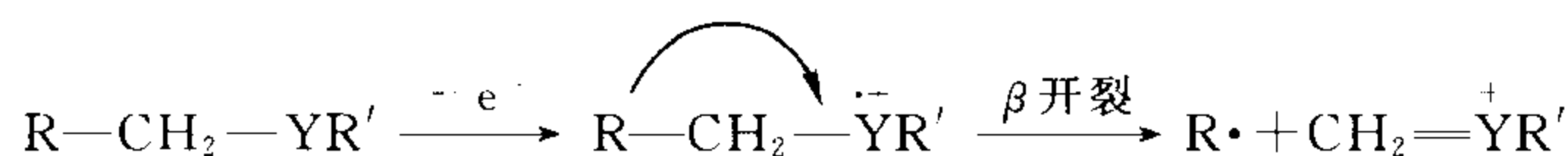
(1) 简单开裂 仅一个价键发生断裂并脱去一个游离基,生成正离子,为简单开裂,如 α 开裂和 β 开裂。简单开裂的特征是:母离子的质荷比如为偶数,则子离子的质荷比应为奇数;母离子的质荷比如为奇数,则子离子的质荷比应为偶数。例如:



α 开裂:带正电荷的官能团与相连的 α -碳原子之间的断裂。例如:



β 开裂:正电荷官能团的 $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ 键的断裂。裂解通式如下:

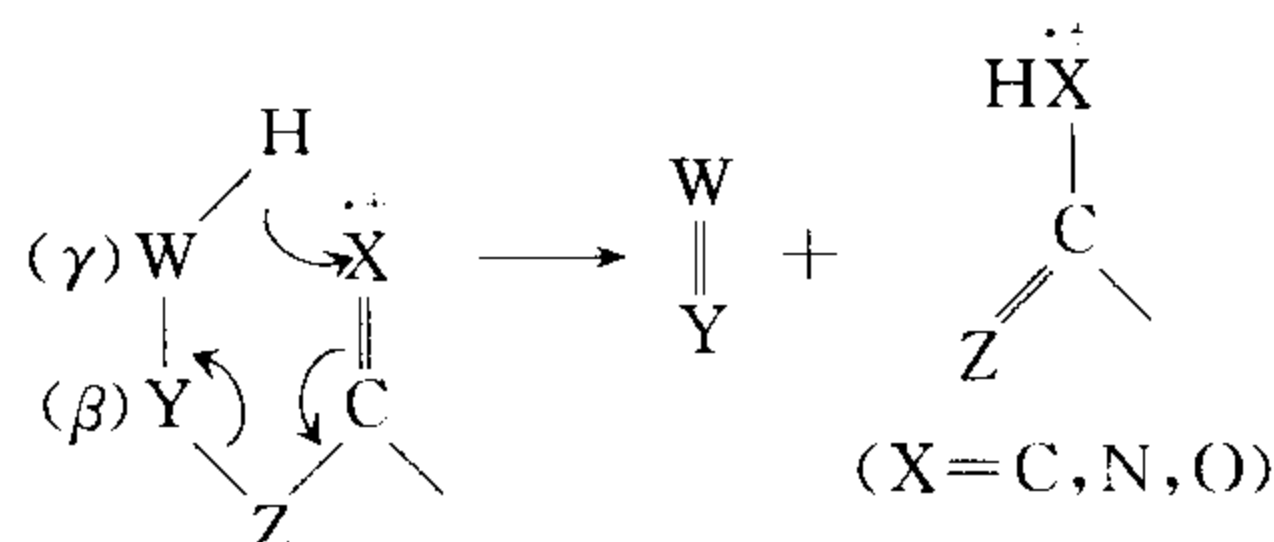


其中, $Y=O, S, N, X$ 等。与 $C-Y$ 基团相连的化学键的均裂在质谱中很普遍。杂原子有使正电荷稳定的能力, 其稳定次序为 $N>S>O>X$ 。

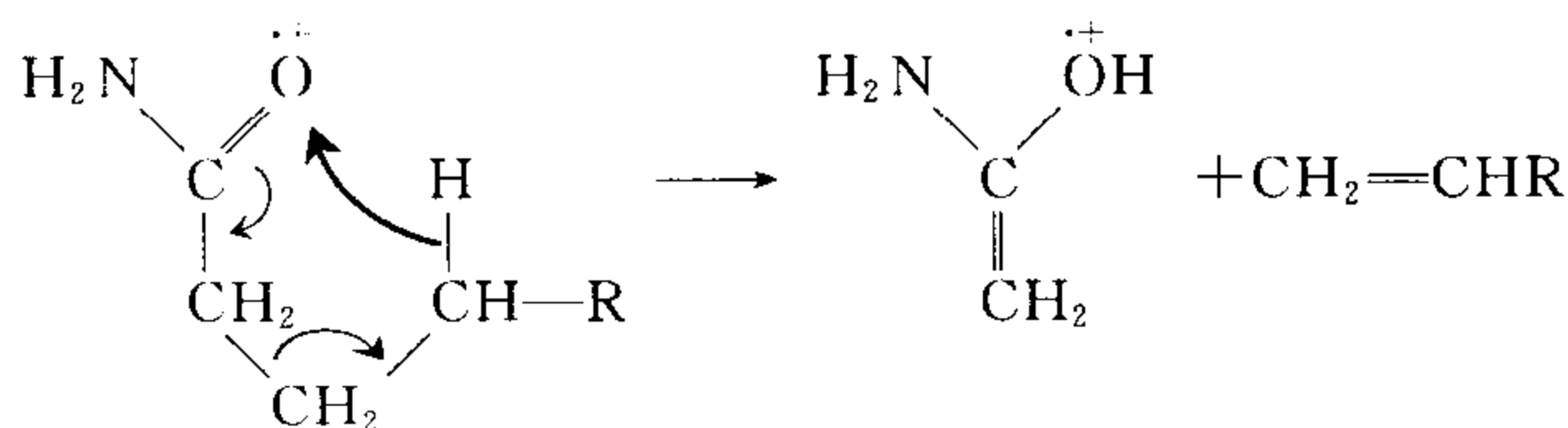
烷基苯(如丙苯)、烯烃(如丁烯)也易发生 β 开裂。

(2) 重排开裂

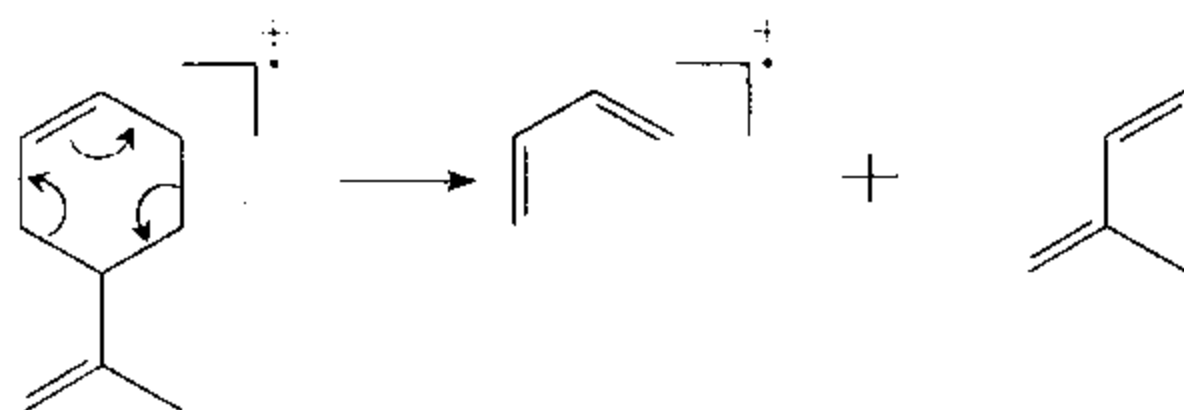
麦氏(McLafferty)重排: 在重排开裂中, γ 位上的 H 通过六元过渡态转移到双键碳原子或杂原子上, 同时断裂出中性分子。通式如下:



醛、酮、酰胺、酯、酸、烯烃、腈及芳香类化合物等都能发生麦氏重排。例如:



逆狄尔斯-阿尔德重排:



(3) 醇类脱水重排 在质谱中常常可见到醇类化合物经脱水重排而生成的碎片离子峰。

五、质谱应用举例

例题 某化合物的质谱数据如表 7-8 所示, 试确定其分子式。

表 7-8 化合物的质谱数据

m/z	150(M)	151($M+1$)	152($M+2$)
相对强度/%	100	11.1	0.88

解: 由表 7-8 可知, 化合物相对分子质量为 150, 由于 $M+2$ 的相对强度为 0.88%, 可推断化合物不含 N, Br, S。

可通过公式计算推测化合物的分子式。化合物的相对分子质量为偶数, 根据氮律, 化合物分子式中不含氮原子或含偶数个氮原子。先设分子中不含氮原子, 由

$$\frac{I_{M+1}}{I_M} \times 100 = 1.1n_C + 0.37n_N$$

得

$$\begin{aligned}\frac{I_{M+2}}{I_M} \times 100 &= \frac{(1.1n_C)^2}{200} + 0.2n_O \\ n_C &= \frac{I_{M+1}}{I_M} \times \frac{100}{1.1} = \frac{11.1}{100} \times \frac{100}{1.1} = 10 \\ n_O &= \frac{\frac{I_{M+2}}{I_M} \times 100 - \frac{(1.1n_C)^2}{200}}{0.2} = \frac{\frac{0.88}{100} \times 100 - \frac{(1.1 \times 10)^2}{200}}{0.2} \\ &= \frac{0.88 - 0.605}{0.2} = 1.375 \approx 1 \\ n_H &= 150 - 12 \times 10 - 16 = 14\end{aligned}$$

即分子式为 $C_{10}H_{14}O$ 。

再设分子中含有 2 个氮原子,根据公式可算出 n_C 为 9, n_O 为 2。这时 C, N, O 的总和已超出了化合物的相对分子质量,说明分子式中不可能含 2 个以上氮原子,因此,可能的分子式只能是 $C_{10}H_{14}O$ 。

利用贝农表也可确定化合物的分子式。查贝农表,在相对分子质量为 150 栏内,共有 29 个式子,将其中 I_{M+1}/I_M 的值在 10~12 范围内的式子列出(表 7-9)。

表 7-9 贝农表中可能的分子式

分子式	I_{M+1}/I_M	I_{M+2}/I_M
$C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
$C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52
$C_{10}H_2N_2$	11.60	0.61
$C_{10}H_{14}O$	11.07	0.71
$C_{10}H_{16}N$	11.44	0.60
$C_{11}H_2O$	11.96	0.85

化合物的相对分子质量为偶数,根据氮律可以排除含奇数氮原子的式子($C_9H_{12}NO$, $C_{10}H_{16}N$)。在剩下的式子中, $C_{10}H_2N_2$ 和 $C_{11}H_2O$ 含 H 数量太少,不合理。在余下的两个分子式中,只有 $C_{10}H_{14}O$ 的 I_{M+1}/I_M 和 I_{M+2}/I_M 的计算值与实验值较为接近,因此可以认为化合物的分子式是 $C_{10}H_{14}O$ 。

习 题

- 波谱法测定有机化合物的结构有哪些特点(与经典的化学分析方法相比)?
- 解释下列名词:
 - 生色团和助色团
 - 官能团区和指纹区
 - 化学位移
 - 屏蔽效应
 - 自旋偶合与自旋裂分
 - 分子离子峰
 - 氮规则
- 有机化合物分子中的价电子有哪几种跃迁形式?就紫外光谱而言,哪些跃迁有意义?
- 化合物 A, B, C, 分子式均为 C_5H_8 , 催化加氢都得正戊烷, B, C 与硝酸银的氨溶液反应生成白色沉淀, 而

A 不反应; A, B 的紫外最大吸收波长接近 230 nm, C 的紫外最大吸收波长小于 200 nm。试推出 A, B, C 的结构。

5. 由环己醇氧化制备环己酮时, 如何通过红外谱图测知反应是否已达到终点?

6. 红外光谱的哪些特征吸收频率可用来区别下列各对化合物?

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

(2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 与 CH_3COCH_3

7. 指出下列各组化合物中用下划线画出的 H, 哪个的信号在最高场(δ 数值最小)出现。

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

(2) $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

(3) CH_3COCH_3 CH_3OCH_3

8. 估计下列各化合物的 ^1H -NMR 谱中信号的数目及信号的裂分情况。

(1) $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$

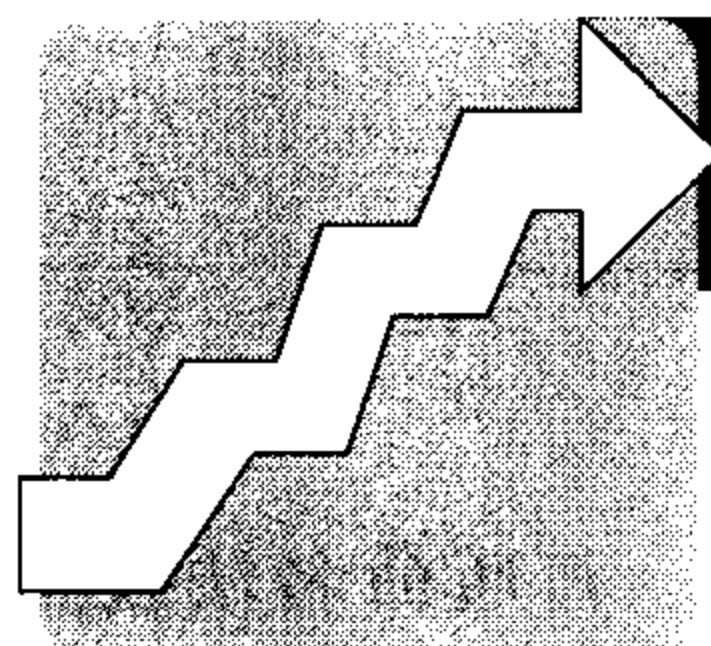
(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

(3) CH_3OCH_3

(4) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$

9. 碘甲烷的质谱中, m/z 为 142 和 143 两个峰是什么峰? $m/z = 143$ 峰的相对强度为 $m/z = 142$ 峰的 1.12%, 如何解释。

10. 化合物 A 和 B, 分子式都为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, A 不能进行碘仿反应, A 的 IR 表明在 1690 cm^{-1} 有一强峰, A 的 NMR 谱如下: $\delta = 1.2$ (3H, 三重峰), $\delta = 3.0$ (2H, 四重峰), $\delta = 7.7$ (5H, 多重峰)。B 可以进行碘仿反应, 它的 IR 表明在 1705 cm^{-1} 处有一强峰, NMR 谱如下: $\delta = 2.0$ (3H, 单峰), $\delta = 3.5$ (2H, 单峰), $\delta = 7.1$ (5H, 多重峰)。试推断出 A, B 可能的结构。



第八章

醇、酚、醚

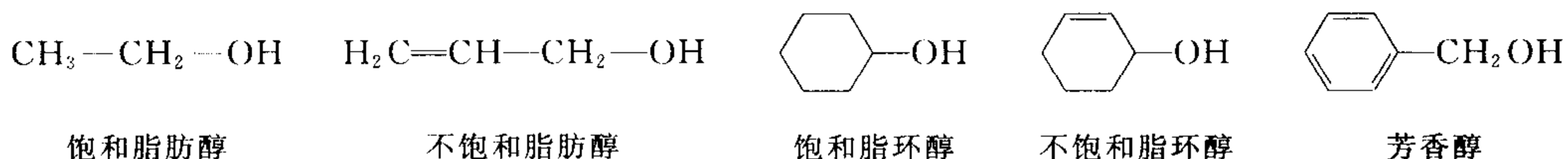
醇、酚、醚都是烃的含氧衍生物,它们均可被看作是水分子中的氢原子被烃基取代的产物。水分子中的氢原子被脂肪烃基取代的叫醇,其通式为 $R-OH$;被芳烃基取代的叫酚,其通式为 $Ar-OH$;两个氢原子被烃基取代的叫醚,其通式为 $R-O-R(R')$ 。

第一节 醇

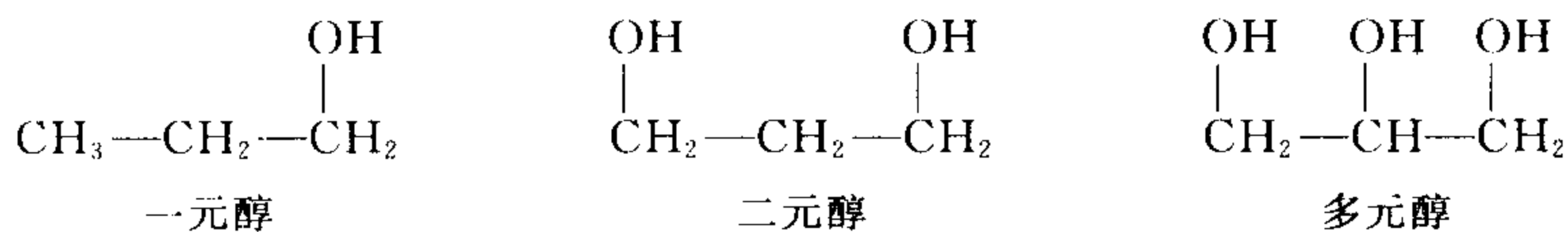
醇(alcohol)的官能团是 $-OH$,醇也可被看作是烃分子中的氢原子被羟基取代后的生成物。

一、醇的分类

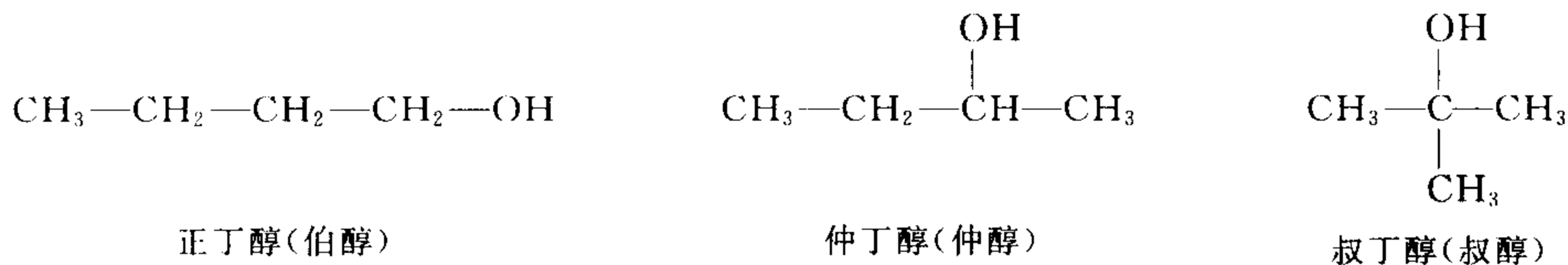
根据醇分子中烃基的结构不同可将其分为脂肪醇(饱和脂肪醇和不饱和脂肪醇)、脂环醇(饱和脂环醇和不饱和脂环醇)和芳香醇。例如:



根据分子中含羟基的多少可分为一元醇、二元醇和多元醇。例如:



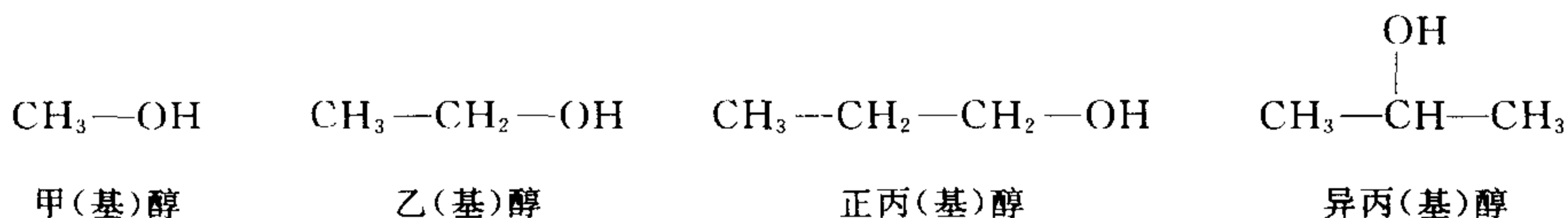
根据醇分子中羟基所连的碳原子的类型可分为伯醇、仲醇和叔醇。例如:



二、醇的命名

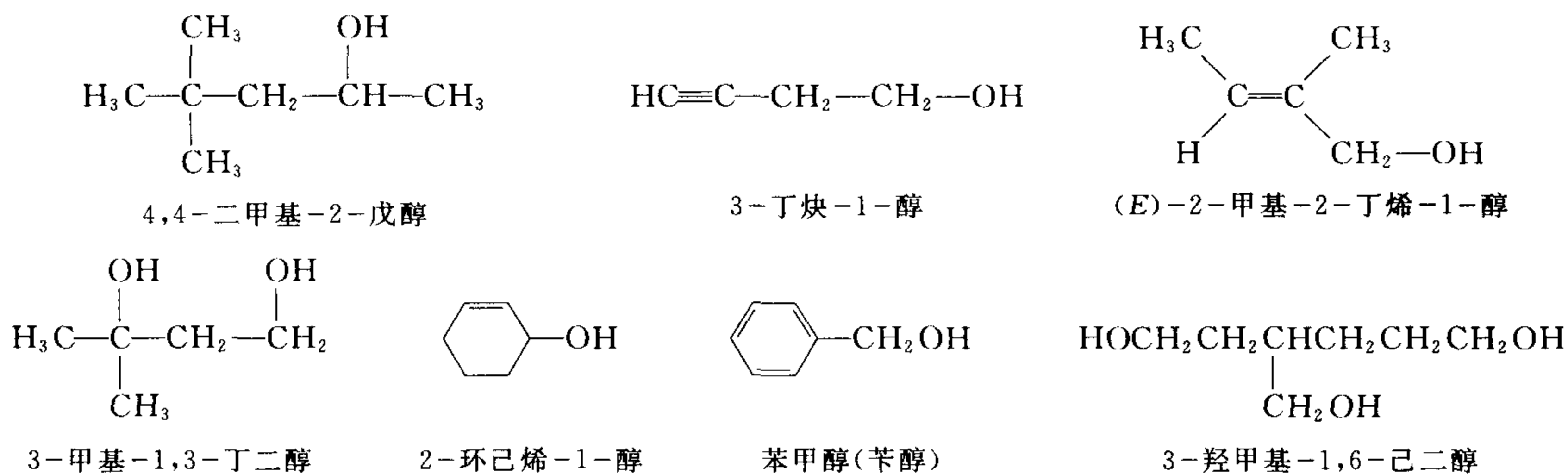
1. 普通命名法

普通命名法是根据相应烃基的名称命名,即在烃基名称后面加上“醇”字。普通命名法仅适用于结构简单的醇。例如:



2. 系统命名法

选择含有羟基的最长碳链为主链,编号时从靠近羟基的一端开始,根据主链碳原子数称为“某醇”,书写时要标出羟基所在的位置。对不饱和醇,主链应包括不饱和键,编号时从靠近羟基一端开始,命名时将表示主链碳原子数量的数字放在“烯”、“炔”的前面,并标出不饱和键的位置,若有顺反异构,要标出其构型;对多元醇,编号时,应使羟基的位次之和保持较小。例如:



三、醇的结构

醇分子中,氧原子的价层原子轨道采用 sp^3 杂化,以两个 sp^3 杂化轨道分别与碳原子和氢原子结合成 C—O , O—H 两个 σ 键。余下两个 sp^3 杂化轨道被未共用电子对占据(图 8-1)。由于氧原子中有未共用电子对,可以看作是路易斯碱,能溶于浓强酸中。醇分子中氧原子的电负性比氢原子和碳原子的电负性大, C—O 键和 O—H 键有较强的极性, C—O 键和 O—H 键是醇进行化学反应的主要部位。

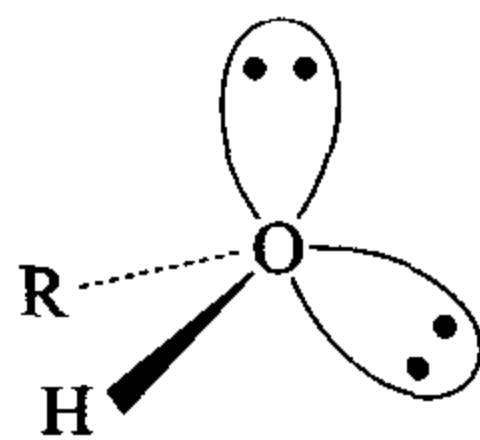


图 8-1 醇分子中氧的价键及未共用电子对分布示意图

四、醇的物理性质

低级(C_{12} 以下)饱和一元醇为无色中性液体,具有特殊的气味。由于醇可与水形成氢键,因此低级醇(甲醇、乙醇和丙醇)可与水混溶,但随醇分子中碳原子数的增多,其水溶性降低。多元

醇的水溶性较大,这是因为多元醇可与水形成更多的氢键。

液态醇分子间可以氢键相互缔合(图 8-2),氢键的键能约为 $21\sim 30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因此,醇有较高的沸点。二元醇和多元醇,因其分子间能形成更多的氢键,故其沸点更高。一些重要醇的物理常数见表 8-1。

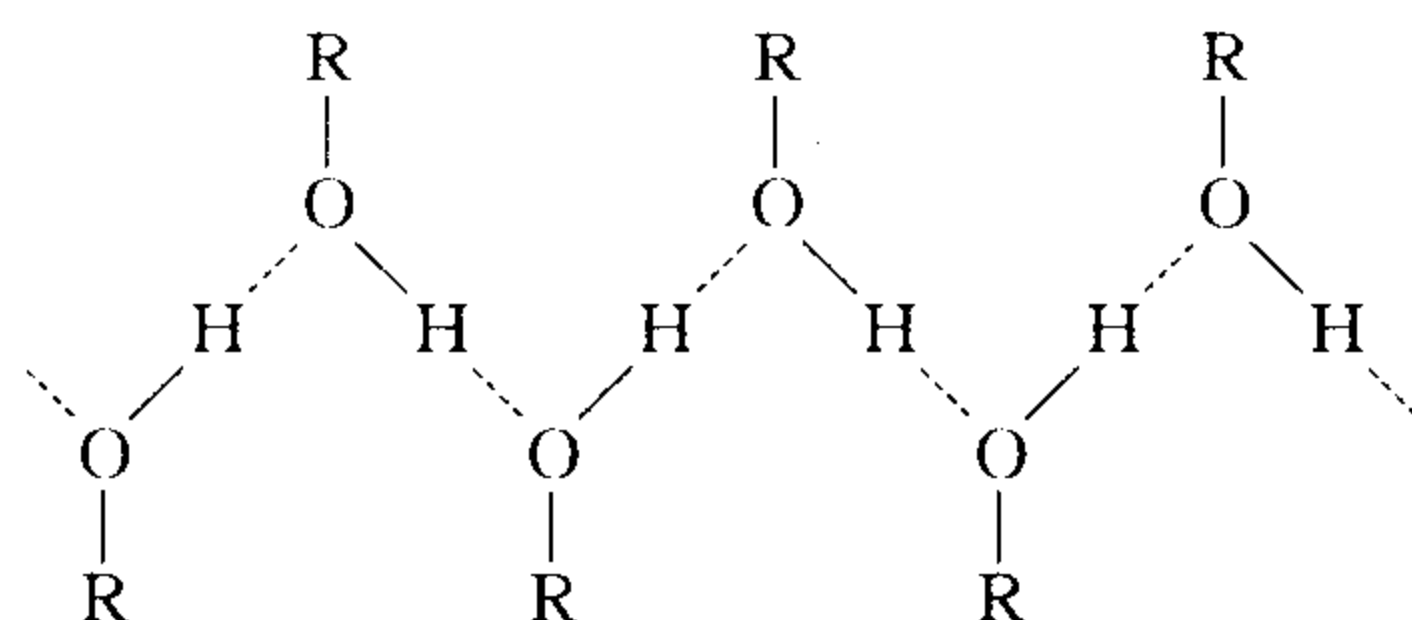


图 8-2 醇分子间通过氢键缔合示意图

表 8-1 一些醇的物理常数

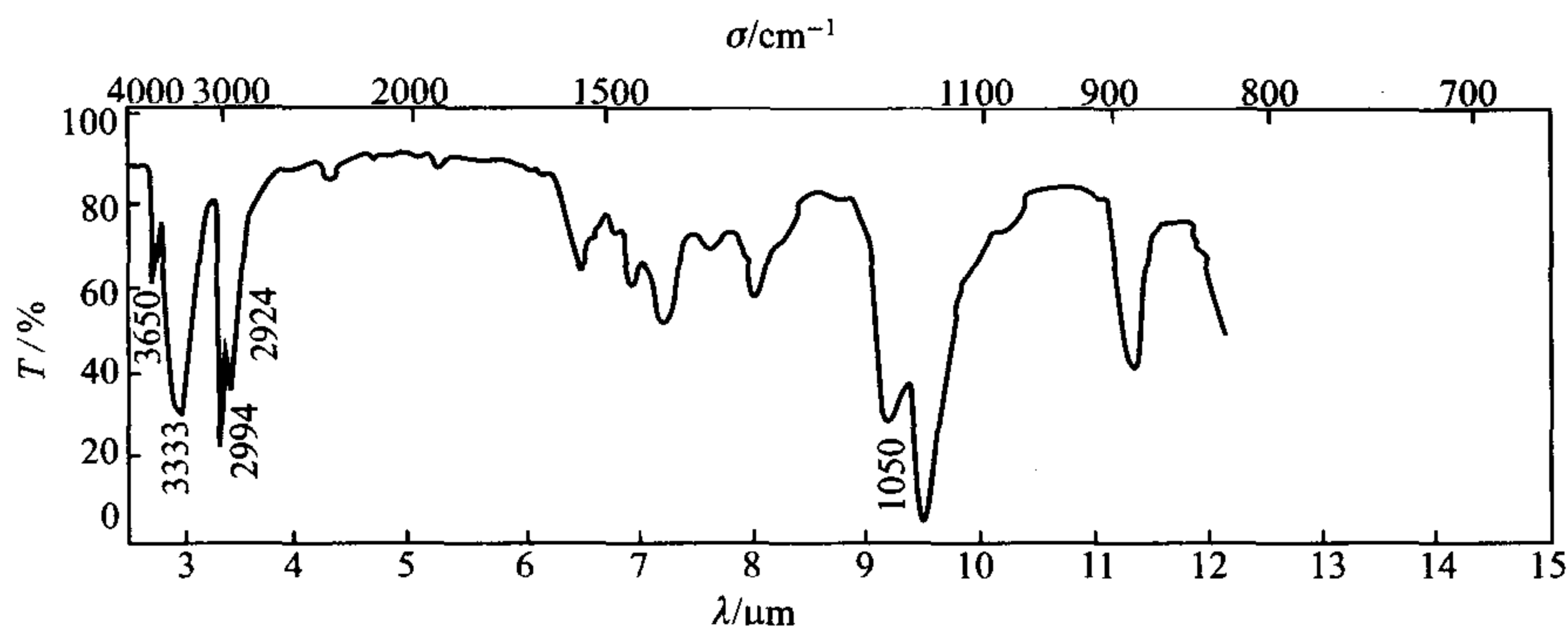
名称	分子式	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	相对密度 (d_4^{20})	折射率 (n_D^{20})	溶解度 $\text{g}\cdot(100\text{ g 水})^{-1}$
甲醇	CH_4O	-97.1	64.7	0.7915	1.3288	∞
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	-115	78.4	0.7893	1.3614	∞
正丙醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	-126.5	97.2	0.8037	1.3855	∞
异丙醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	-88.5	82.3	0.7854	1.3772	∞
正丁醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	-90.0	117.7	0.8097	1.3993	7.9
异丁醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	-108.0	107.7	0.8016	1.3976	9.5
叔丁醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	25.8	82.4	0.7887(d_4^{30})	1.3877	∞
烯丙醇	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	-129	97.1	0.8540	1.4135	∞
环己醇	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	25.1	161.1	0.9624	1.4641	3.6
苯甲醇	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	-15.3	205.3	1.0419	1.5396	~ 4
乙二醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	-16	197.3	1.1065	1.4318	∞
丙三醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	18.2	290.0	1.2613	1.4746	∞

低级醇可以与 MgCl_2 , CaCl_2 等发生络合,形成类似结晶水的化合物,例如, $\text{MgCl}_2\cdot\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等,这种络合物叫结晶醇。因此不能用无水 CaCl_2 作为干燥剂来除去醇中的水。

醇的光谱性质:醇的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动一般为 $3600\sim 3200\text{ cm}^{-1}$,氢键的缔合作用能使吸收频率降低,具体位置由缔合程度决定。无氢键缔合的醇的 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰在 3600 cm^{-1} 以上,有氢键缔合的醇的 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰在 $3550\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ (图 8-3)。

五、醇的化学性质

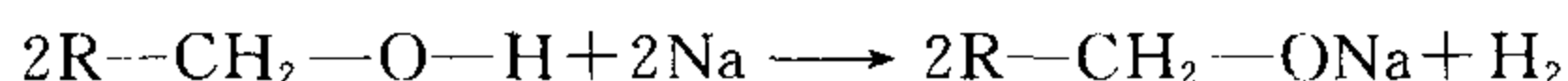
醇的化学性质主要是由其官能团(羟基)决定的,同时也受到烃基的影响。反应在什么部位进行,则取决于烃基的结构及反应的条件。

图 8-3 乙醇的红外吸收光谱(1%乙醇的 CCl_4 溶液)

3650 cm^{-1} : O—H 伸缩振动; 3333 cm^{-1} : 缔合 O—H 伸缩振动; 2994 cm^{-1} 和 2924 cm^{-1} : C—H 伸缩振动; 1050 cm^{-1} : C—O 伸缩振动, 伯醇特征峰

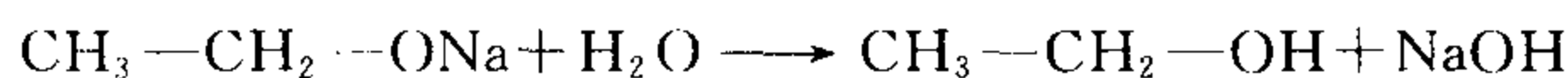
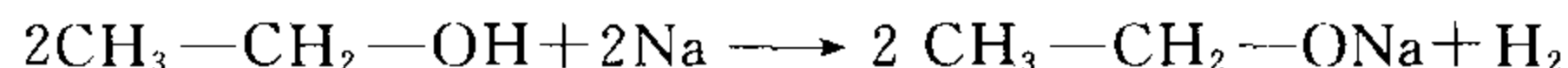
1. 与碱金属的反应

在醇羟基中, 由于氧原子的电负性较强, 故 O—H 键具有极性, 因此, 醇与水相似, 可以与活泼金属如钠作用生成醇化钠(醇钠), 并放出氢气。



乙醇与钠反应生成乙醇钠, 生成的乙醇钠可溶解在过量的乙醇中, 若反应在无水乙醚中进行, 则可得到固体乙醇钠。

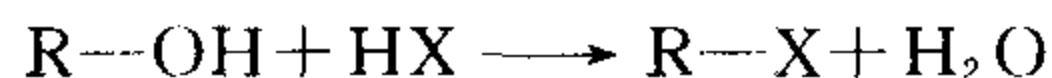
醇与金属钠反应比水慢, 这说明醇的酸性比水弱。因此, 醇钠遇水则发生水解重新得到醇, 利用这个反应可以除去醇中的水。实验室中常用这个方法制备少量无水乙醇。



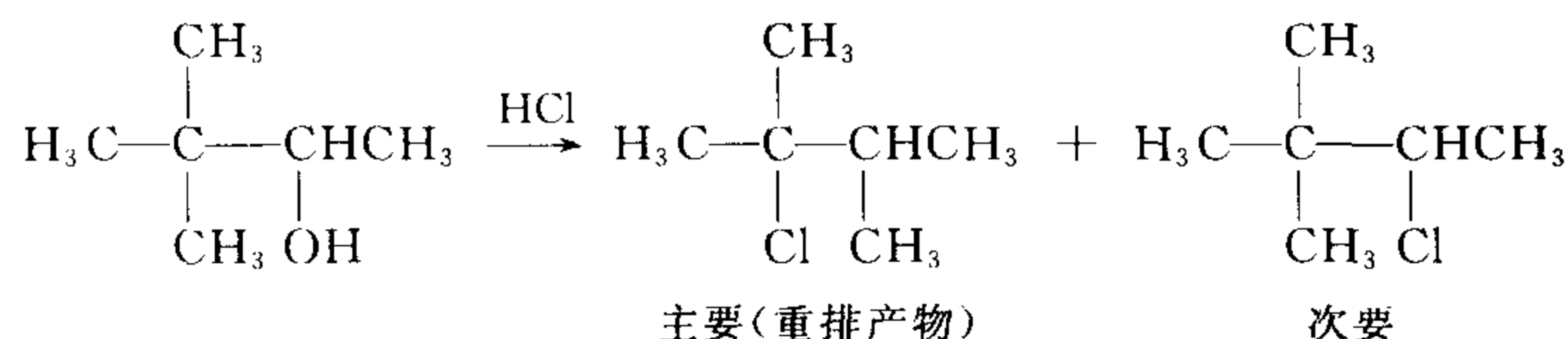
醇与钠的反应随醇中烷基 α -碳原子上烷基的增多速率变慢。这是因为烷基的 α -碳原子上烷基越多, 其斥电子的诱导效应越强, O—H 键的极性越弱, 氢原子活泼性就越小。故各种醇与金属钠反应的活性顺序为: 甲醇 > 伯醇 > 仲醇 > 叔醇。

2. 与氢卤酸反应——羟基被卤素取代

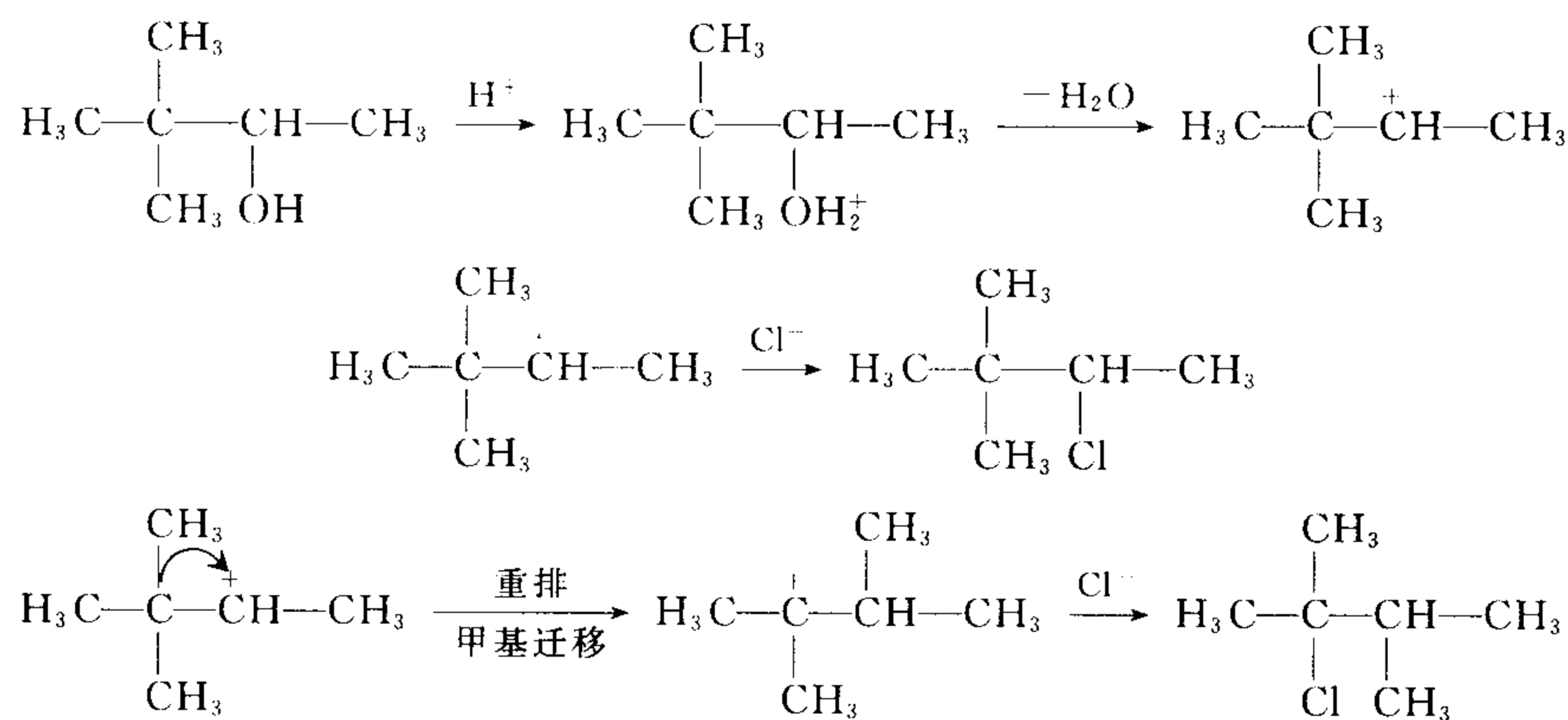
醇与氢卤酸作用, C—O 键断裂, 产生卤代烷和水, 这是制备卤代烷的一种重要方法。



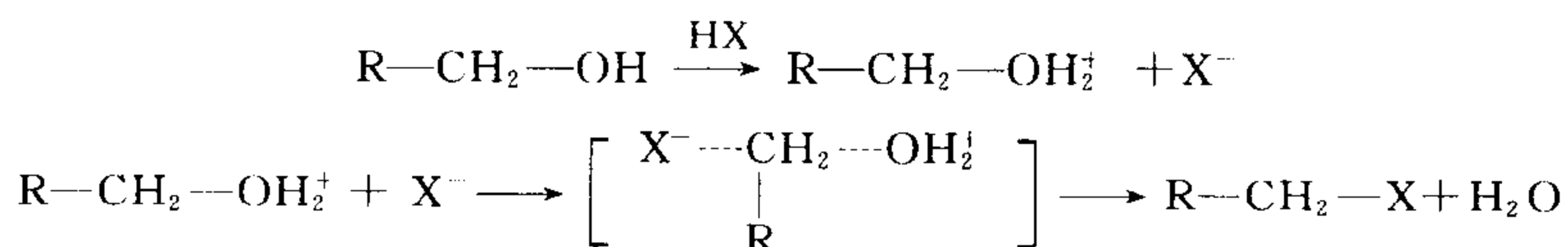
醇与氢卤酸的反应为亲核取代反应。叔醇一般按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程, 伯醇按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程进行, 某些结构特殊的仲醇按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程进行反应时, 会发生重排。例如:



其反应历程为



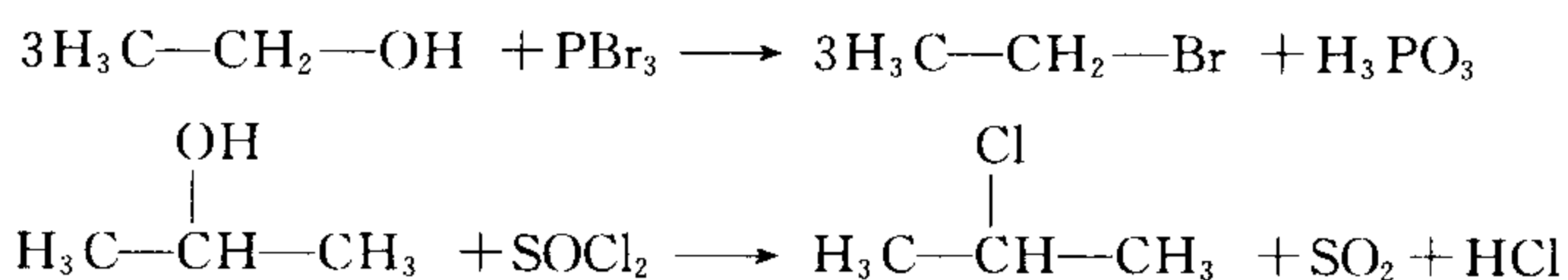
伯醇按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程进行反应:



其反应速率与氢卤酸的性质及醇的结构有关。氢卤酸的活性次序为: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。醇的活性次序为: 烯丙型醇 > 叔醇 > 仲醇 > 伯醇 > 甲醇。

由于 X^- 的亲核能力小于 OH^- , 为了促进反应, 常用无水氯化锌作催化剂。无水氯化锌和浓盐酸按 1:1 的比例配成的溶液称为卢卡斯(Lucas)试剂。六个碳原子以下的醇可溶解在卢卡斯试剂中, 而取代产物氯代烃在卢卡斯试剂中不溶而出现混浊。一般叔醇与卢卡斯试剂在室温下立即反应; 仲醇一般温热 10 min 后出现混浊; 伯醇难以反应。利用醇和卢卡斯试剂作用呈现混浊的快慢, 可以区别六个碳原子以下的伯醇、仲醇、叔醇。

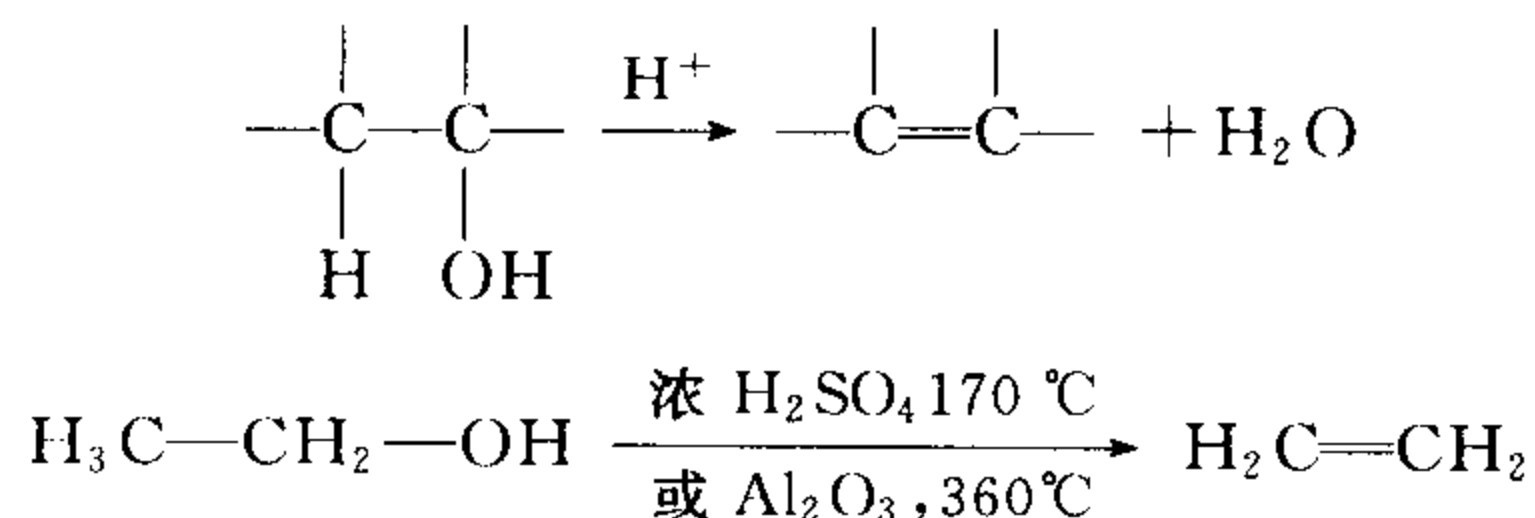
伯醇、仲醇可与三溴化磷、亚硫酰氯(氯化亚砷)反应生成卤代烷, 利用这个反应可由醇来制备卤代烷。



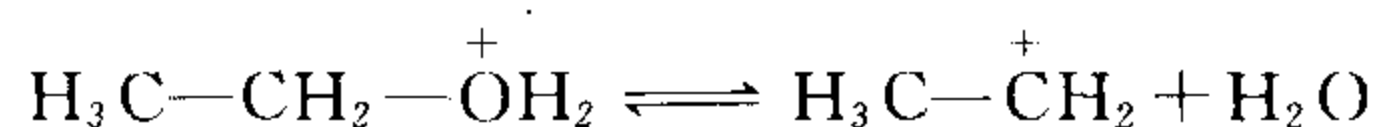
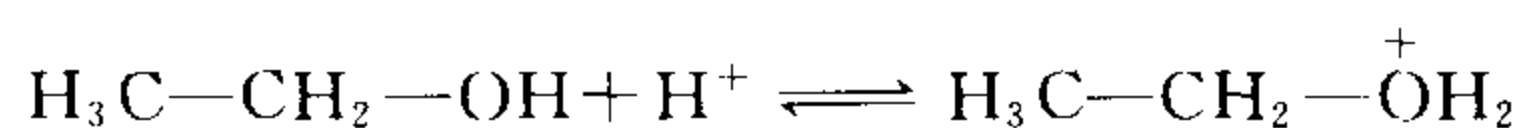
3. 脱水反应

醇在强酸作用下可发生脱水反应, 根据反应的条件不同, 有两种脱水方式:

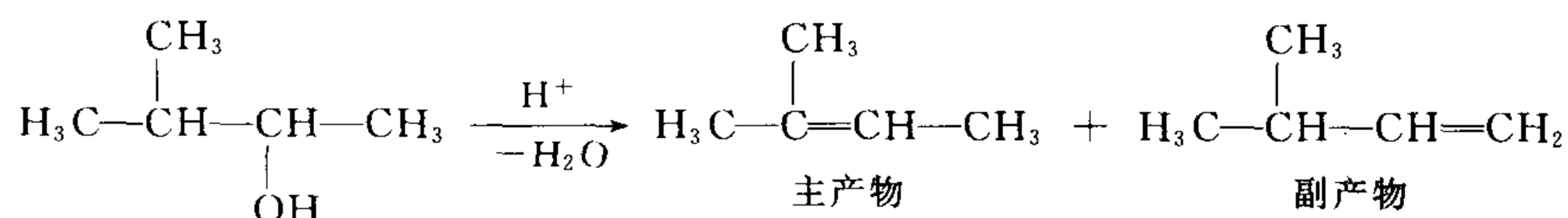
(1) 分子内脱水 醇在较高温度($400 \sim 800^\circ\text{C}$)下可脱水生成烯烃, 如果用浓硫酸或三氯化铝作催化剂, 则脱水反应可以在较低的温度下进行。



其反应机理为

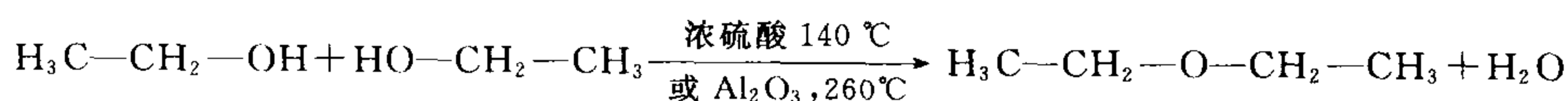


伯醇与浓硫酸共热到 170°C 左右才能发生脱水反应生成烯烃,而仲醇和叔醇与稀硫酸共热即可发生脱水反应,其脱水反应的活性次序为:叔醇>仲醇>伯醇。醇的分子内脱水反应按 E1 历程进行,脱水产物服从札依采夫规则。

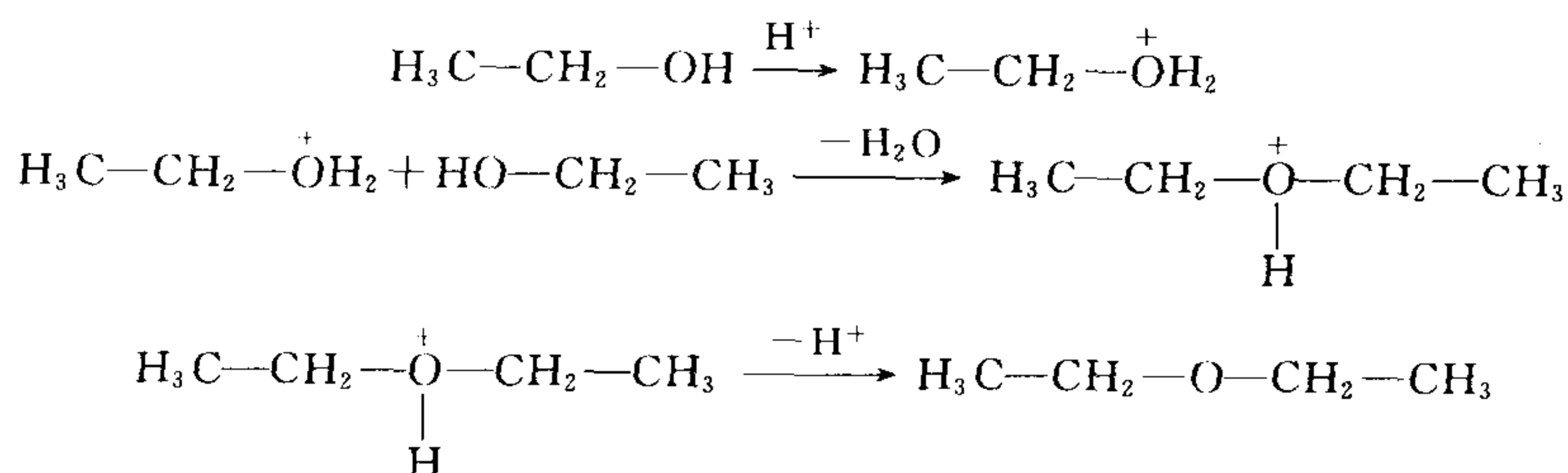


某些特殊结构的醇,如 3,3-二甲基-2-丁醇脱水时可得到 2,3-二甲基-2-丁烯(80%)、2,3-二甲基-1-丁烯(20%)和 3,3-二甲基-1-丁烯(0.4%)的混合物,其原因是反应中间体碳正离子发生了重排。

(2) 分子间脱水 在低温条件下,两分子醇可发生分子间脱水得到醚,例如:



与乙醇的分子内脱水相比,分子间脱水反应条件的区别只在于反应温度不同。其反应机理为



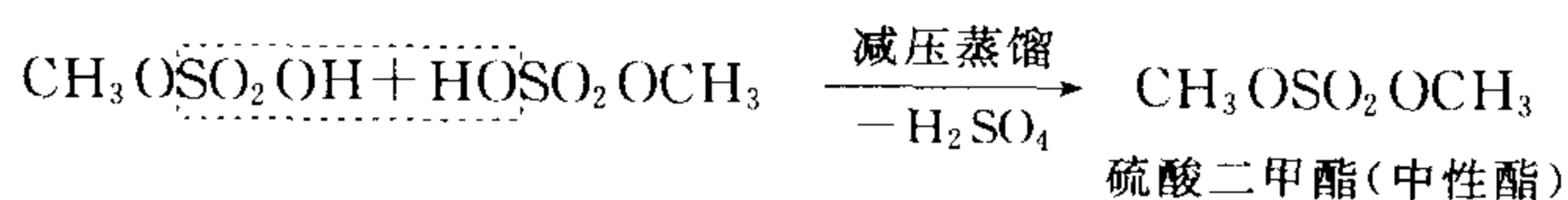
醇的分子间脱水按 S_N2 历程进行,而分子内脱水是按 E1 历程进行。伯醇既可发生分子内脱水生成烯,也可发生分子间脱水生成醚,而仲醇和叔醇一般只发生分子内脱水生成烯。

4. 酯化反应

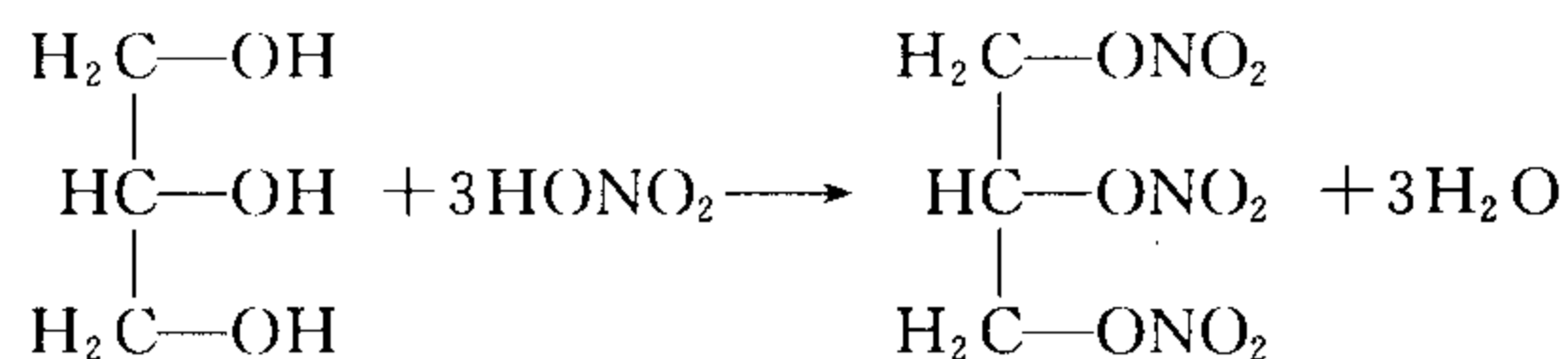
醇与无机酸或有机酸反应生成酯。随反应温度和反应物的比例不同,醇与硫酸作用可得到硫酸氢酯或硫酸酯。例如:



把硫酸氢甲酯在减压条件下蒸馏可得到硫酸二甲酯(中性酯):



硫酸二甲酯为一种无色液体,不溶于水,剧毒,是有机合成中重要的烷基化试剂。醇也可与硝酸作用生成硝酸酯,多元醇的硝酸酯是烈性炸药的主要成分。例如用硝酸在室温下处理甘油,得到硝酸甘油酯(硝化甘油):

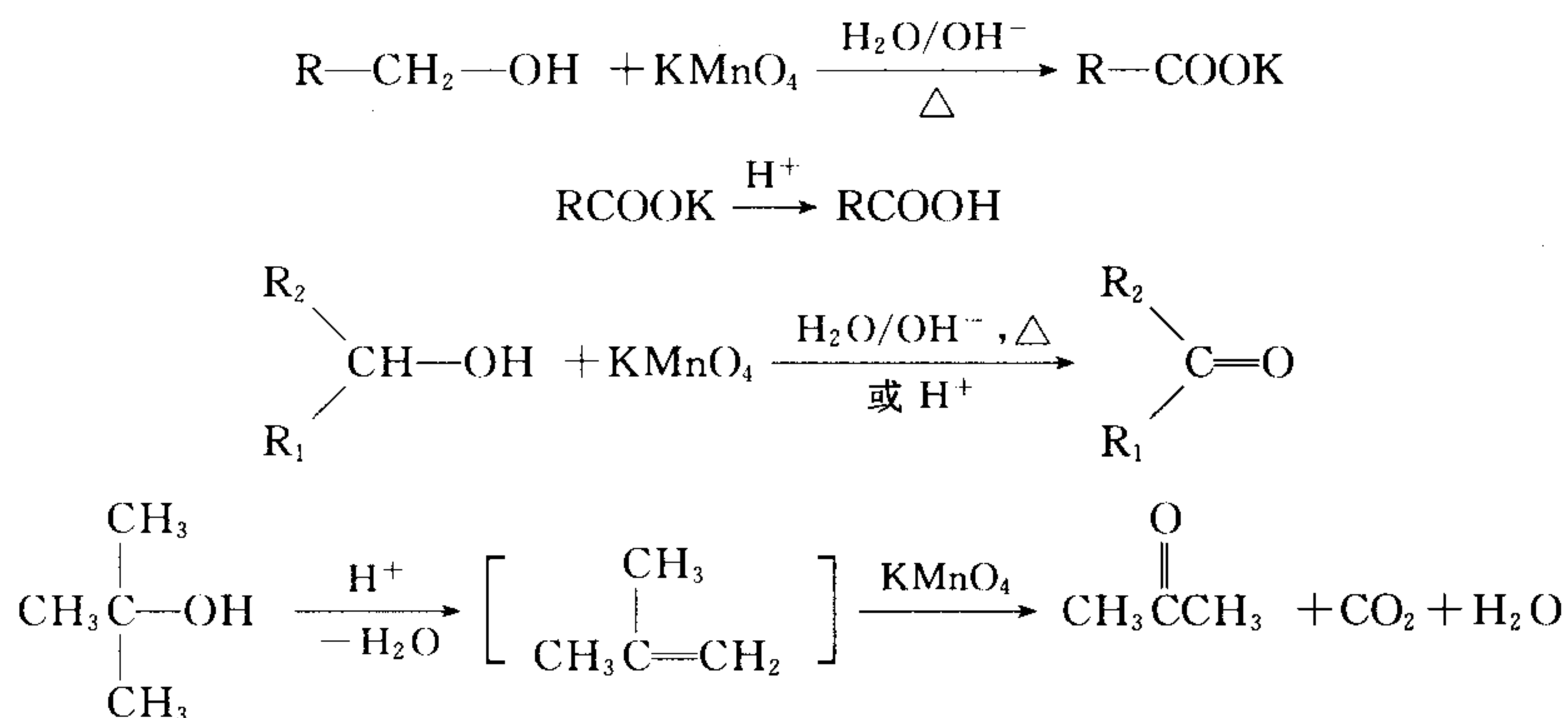


醇与有机酸作用生成有机酸酯(羧酸酯)。

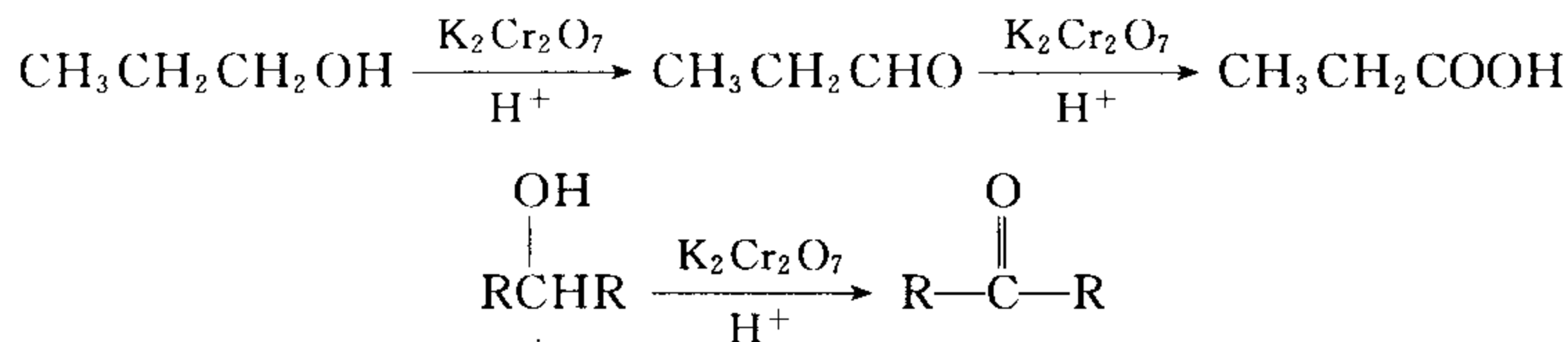
5. 氧化反应

伯醇、仲醇分子中与羟基相连的碳原子上有氢原子时,可被氧化成醛、酮或羧酸,且在不同的氧化条件下氧化得到不同的产物。

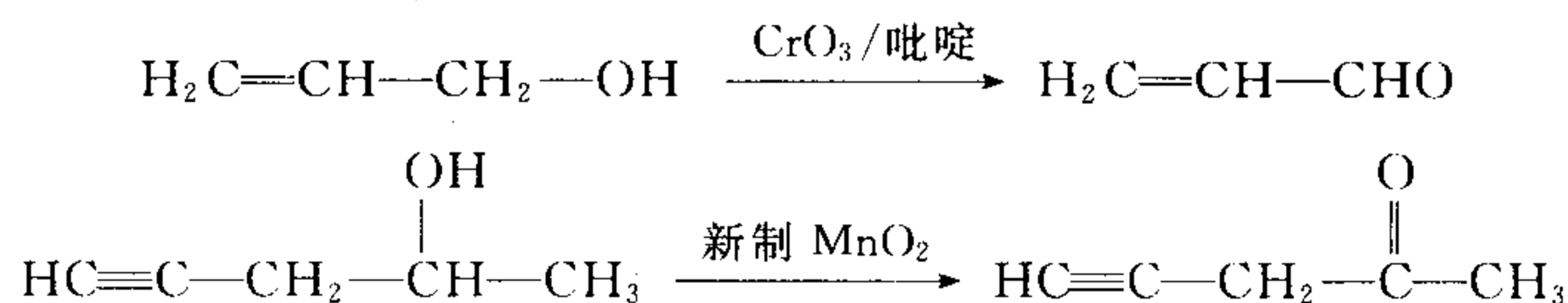
(1) 高锰酸钾氧化 醇不被稀、冷、中性高锰酸钾氧化,在加热(或酸性)条件下高锰酸钾可氧化伯醇得到羧酸,氧化仲醇得到酮。叔醇不被氧化,但在酸性条件下可脱水生成烯,烯再被氧化。



(2) 重铬酸钾氧化 伯醇可以在酸性条件下被重铬酸钾氧化生成醛,醛可以进一步被氧化为酸。由于醛的沸点比醇低,反应中可以蒸出醛,从而防止其被氧化成为酸。此反应可以用于制备低沸点的醛。仲醇可以被氧化为酮,叔醇则不被氧化。

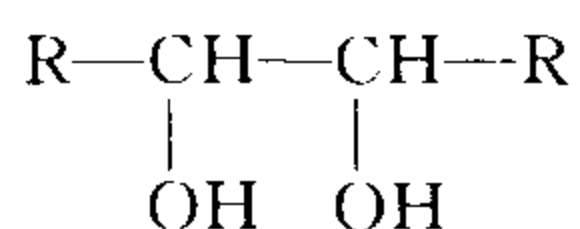


(3) 选择性氧化 新制的二氧化锰或沙瑞特(Sarrett)试剂(CrO_3 /吡啶)可把伯醇氧化成醛,把仲醇氧化成酮,且当醇分子中有双键或三键时,双键、三键不被氧化。

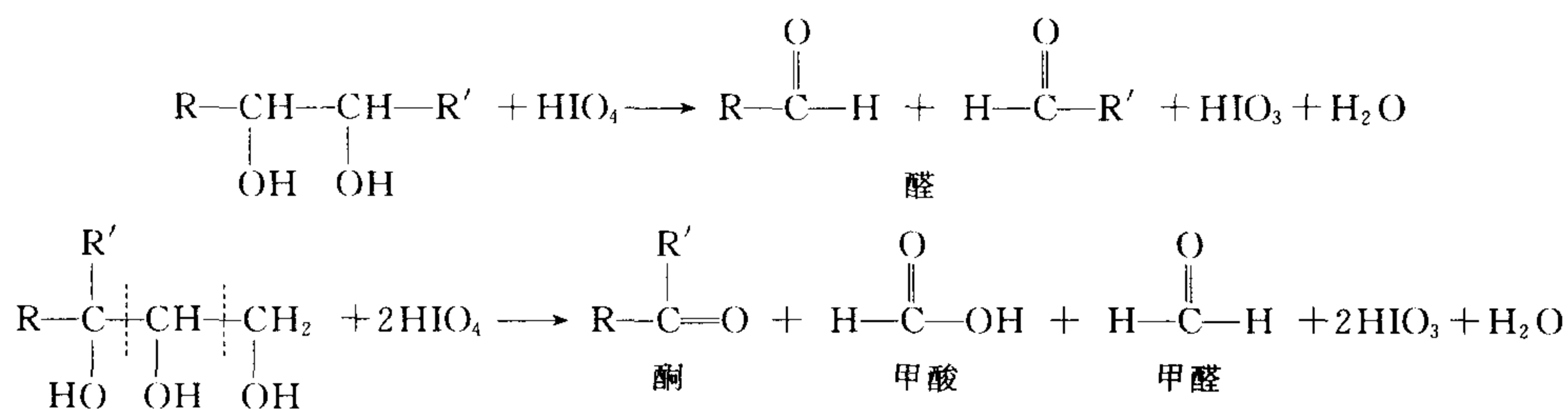


6. 邻二醇与高碘酸的反应

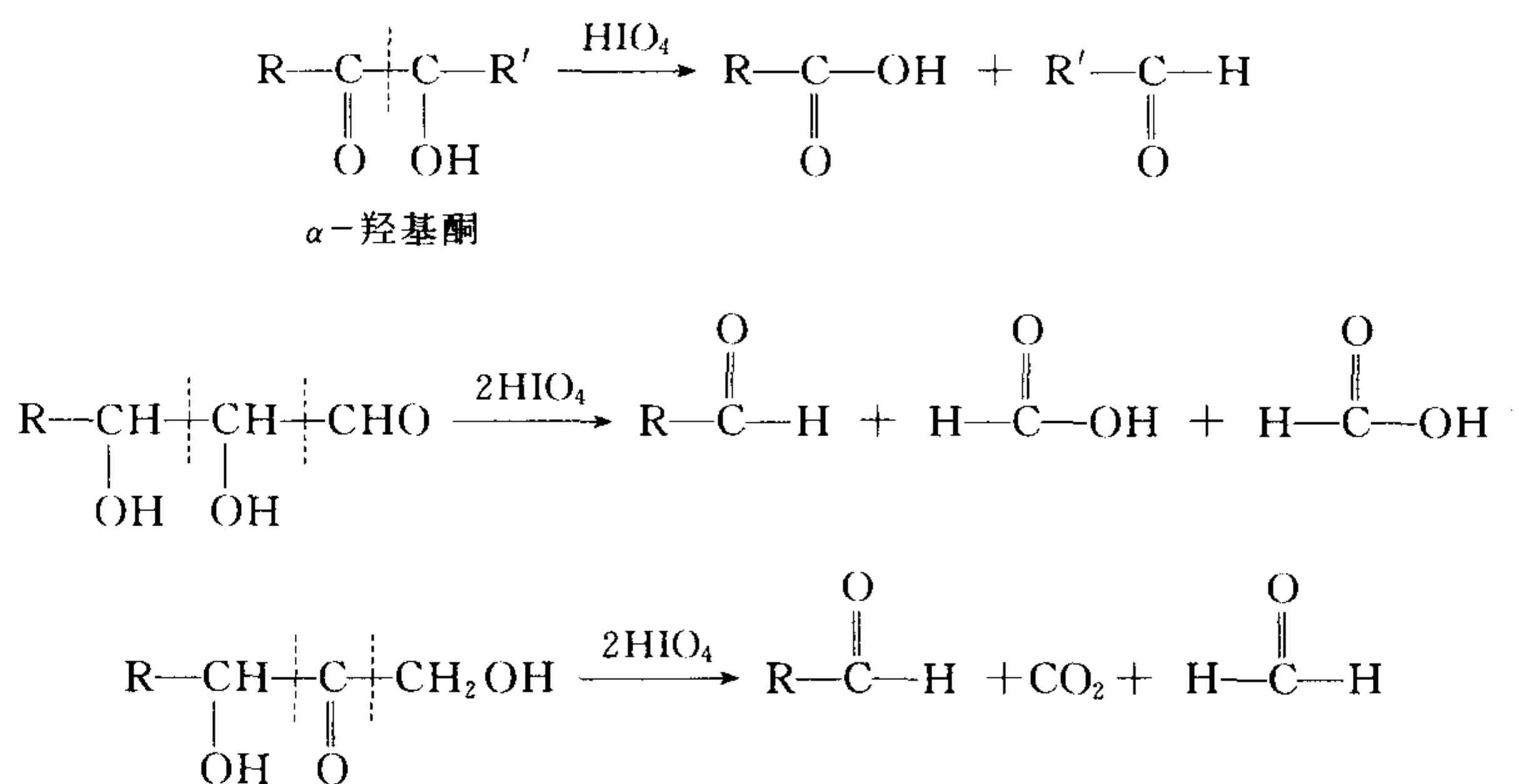
二元醇中两个羟基连在相邻的碳原子上的,称为邻二醇,可以用以下通式表示:



高碘酸(HIO_4)可以使邻二醇中连有羟基的两个碳原子间的键断裂,将邻二醇氧化为相应的醛、酮。



α -羟基醛或 α -羟基酮也都可以被高碘酸氧化,其中反应物分子中的羰基($\text{C}=\text{O}$)被氧化为羧酸或 CO_2 。



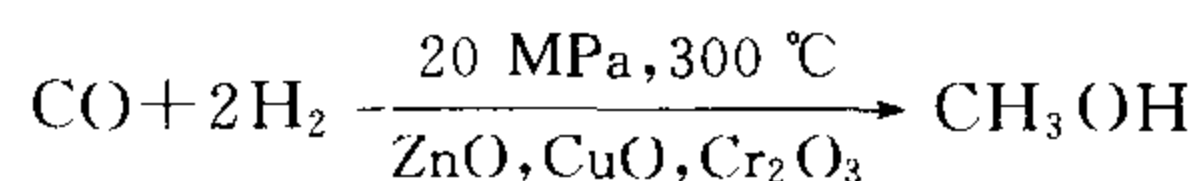
两个羟基不相邻的二元醇(如 $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$)则不被高碘酸氧化断裂。

邻二醇与高碘酸的反应是定量完成的,因此,根据高碘酸的消耗量,可推知多元醇中所含相邻醇羟基的数目,根据产物可以推知原化合物的结构。

六、几种重要的醇

1. 甲醇

甲醇最初是通过木材干馏制得,故甲醇也叫木醇、木精,现在甲醇基本上由工业合成制得。



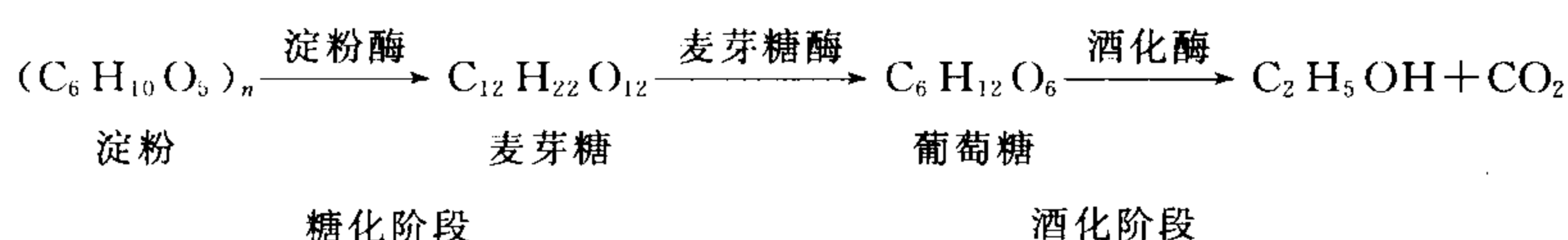
甲醇为无色液体,沸点 65 °C,可与水混溶,是良好的有机溶剂。甲醇有毒,服入或吸入 10 mL 可以中毒,损害视力,以致失明,30 mL 可以致死,甲醇是重要的化工原料,用途广泛,主要用于制甲醛,用作溶剂、甲基化试剂。

2. 乙醇

乙醇是无色、透明、易挥发的液体,与水可以混溶,是非常好的有机溶剂,在染料、香料和医药等工业中应用广泛,可用作溶剂、防腐剂、消毒剂(70%~75%的乙醇)和燃料等。

乙醇是酒的组成成分,少量乙醇有兴奋神经的作用,大量乙醇有麻醉作用,可使人体中毒,甚至死亡。

我国古代就已发明了从淀粉发酵制酒的方法,该法直到现在仍然是生产乙醇的重要方法。目前对这一过程已了解得十分清楚。大体过程如下:



发酵液经分馏可得到 95.5% 的工业乙醇,无水乙醇可以用其他方法连续处理得到。例如,加入分子筛吸收其中的水,然后再用金属镁处理即得 99.95% (沸点 78.5 °C) 的无水乙醇。工业上把苯与工业乙醇混合蒸馏,苯-乙醇-水组成三元共沸物,沸点为 64.9 °C (乙醇 18.5%, 苯 74%, 水 7.5%), 然后于 68.3 °C 蒸出苯-乙醇的二元共沸物(乙醇 32.4%, 苯 67.6%), 然后于 67.8 °C 蒸出苯,即得无水乙醇。工业上大量生产乙醇,是用石油裂解气中的乙烯为原料合成。由于乙烯可以从石油加工中得到,此种方法受到各国重视。

3. 乙二醇

乙二醇俗名甘醇,具有甜味,无色黏稠液体,无气味,是最简单的二元醇。由于分子中有羟基,分子间能以氢键缔合,因此其熔点、沸点比一般相对分子质量相近的化合物要高。其熔点 -11.5 °C, 沸点 198 °C, 可与水、乙醇和丙酮混溶,微溶于乙醚。

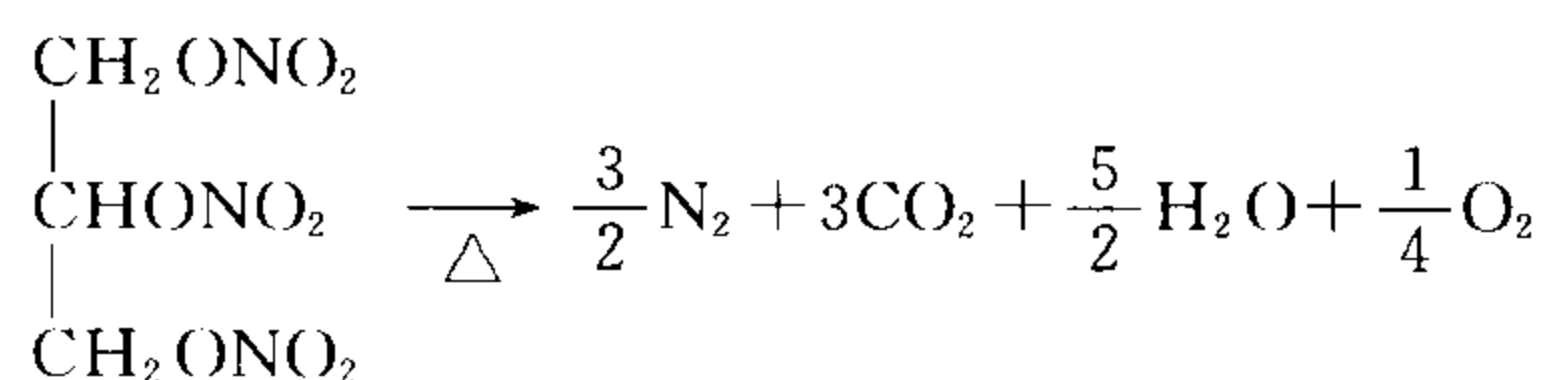
乙二醇的一个重要作用是用于降低凝固点,如 40% 乙二醇的水溶液,凝固点为 -25 °C, 60% 乙二醇的水溶液,凝固点为 -49 °C。因此,乙二醇是液体防冻剂的原料,常用于汽车发动机的防冻剂、飞机发动机的制冷剂。

4. 丙三醇

丙三醇俗名甘油,无色、无臭、有甜味的黏稠液体,可与水混溶。由于分子中羟基数目多,其熔、沸点较高,熔点 20 °C, 沸点 290 °C (分解)。甘油是油脂的组成部分,是制肥皂的副产品。

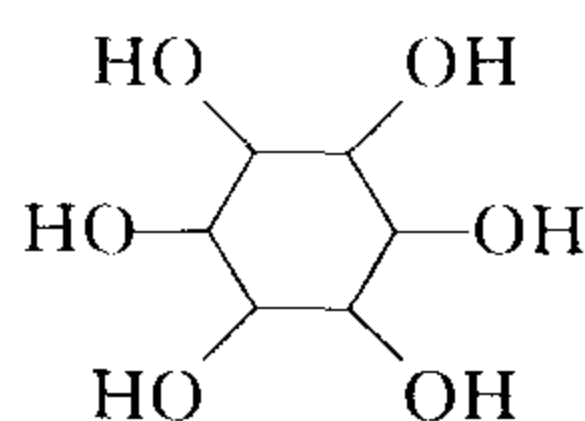
甘油可以吸收空气中的水分,起到吸湿作用,在化妆品、皮革、烟草、食品以及纺织品中用作吸湿剂。

甘油与浓硝酸、浓硫酸作用得到三硝酸甘油酯,硝化甘油受到震动、加热或撞击即分解产生大量气体而引起爆炸,因此硝化甘油常用作炸药。硝化甘油还有扩张冠状动脉的作用,在临床上用来治疗心绞痛。



5. 环己六醇

环己六醇最初由动物肌肉中得到,又名肌醇,存在于动物心脏、肌肉和大脑中。其构造式为



肌醇为白色晶体,能溶于水,不溶于乙醇、乙醚中,熔点为 225°C 。肌醇为某些微生物和动物生长所必需的营养素,它能促进肌肉和其他组织中的脂肪代谢,也能降低血压,可用于治疗肝硬化、肝炎和脂肪肝等。

植酸是肌醇的六磷酸酯,主要以钙镁盐的形式存在,俗称植酸钙镁,广泛存在于植物体中,尤其在种子、谷类、种皮及胚中含量较多。种子发芽时,植酸钙镁在酶作用下水解,供给幼芽所需的磷酸。

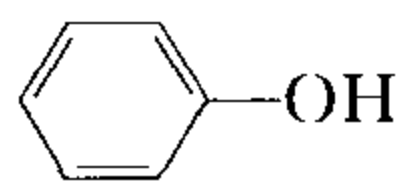
第二节 酚

羟基与芳环相连的化合物叫酚。

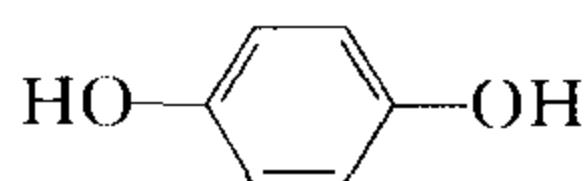
一、酚的分类和命名

1. 分类

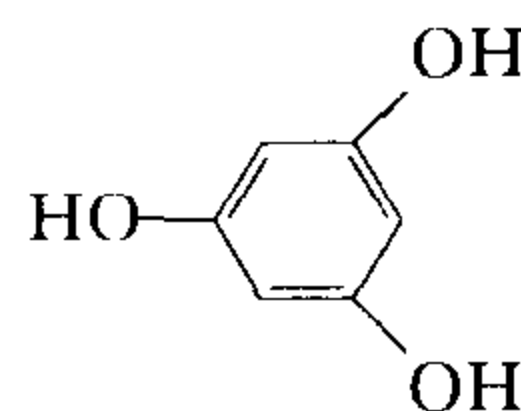
根据羟基所连的芳环不同,酚可分为苯酚、萘酚和蒽酚等。根据酚羟基的数目不同分为一元酚、二元酚和多元酚。



苯酚



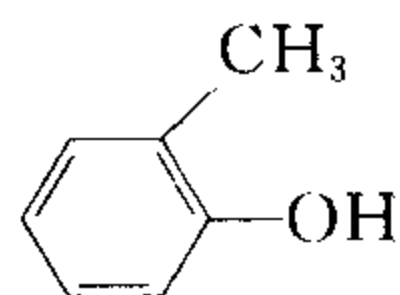
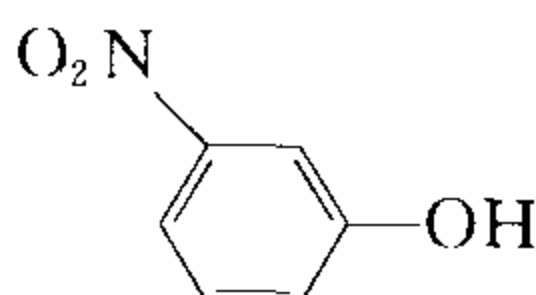
对苯二酚



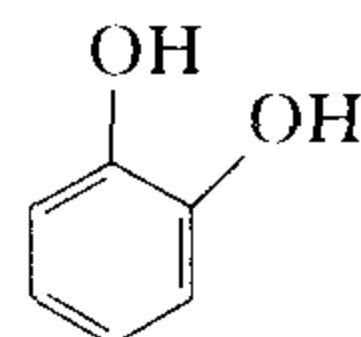
间苯三酚

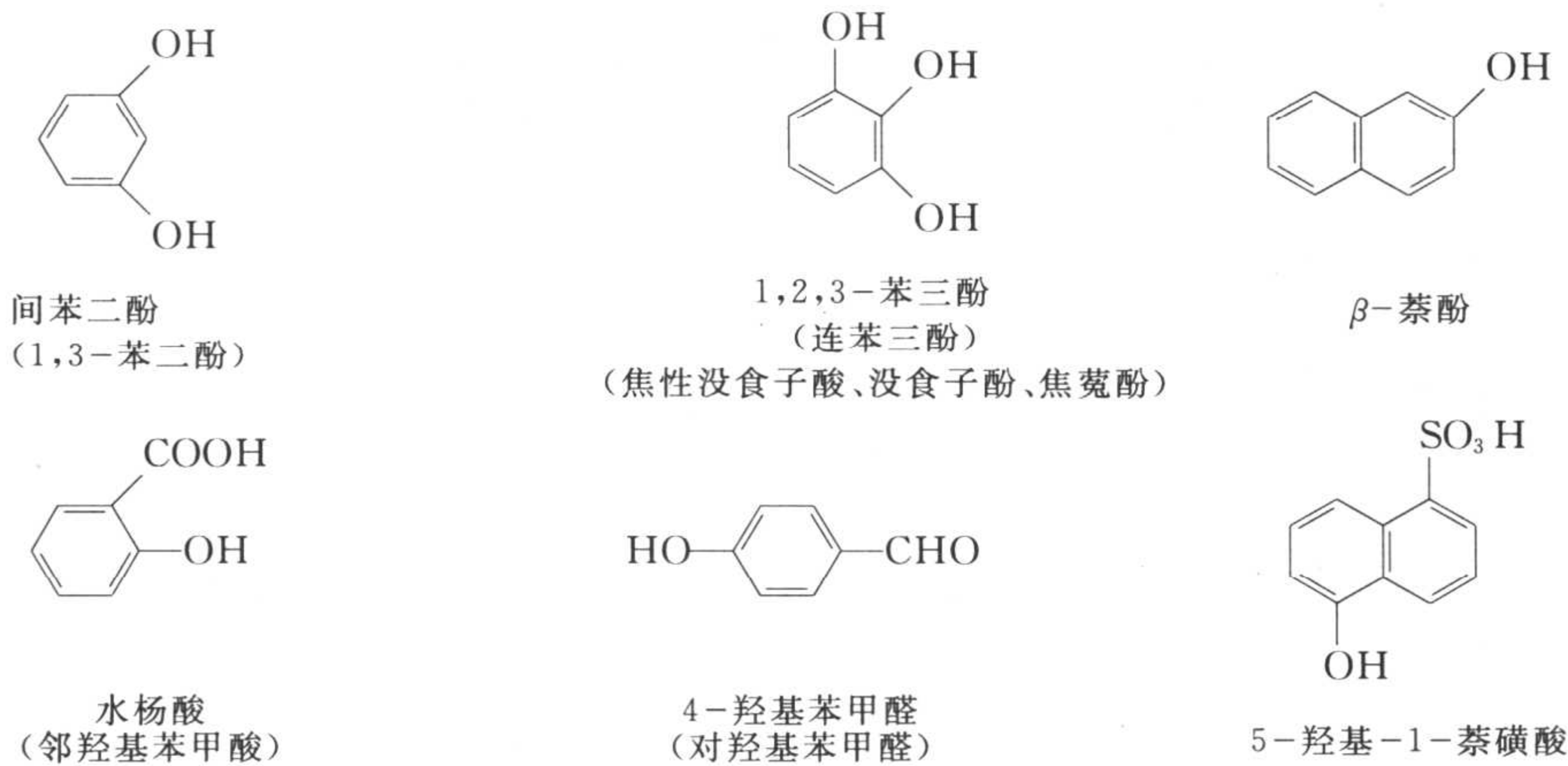
2. 命名

酚的命名是将羟基及与其相连的芳环作为母体称某酚。其他基团作为取代基,编号从与羟基相连的碳原子开始。如遇到芳环中含有其他优先官能团,则把酚羟基作为取代基。例如:

邻甲苯酚
(2-甲基苯酚)

3-硝基苯酚

邻苯二酚
(1,2-苯二酚)
(儿茶酚)



二、酚的结构

与醇不同,酚分子中的氧原子的成键轨道采用 sp^2 杂化,两个 sp^2 杂化轨道分别与氢原子及芳环的碳原子的原子轨道重叠形成 C—O 和 O—H σ 键,另外一个 sp^2 杂化轨道和未参与杂化的 p 轨道各填充一对电子。填充在 p 轨道上的一对电子可以和芳环发生 p- π 共轭(图 8-4),即氧原子上的电子云通过共轭体系向芳环偏移,使芳环上电子云密度增大,同时也削弱了 O—H σ 键,增强了羟基上氢原子的解离能力,故酚一般具有弱酸性。



图 8-4 苯酚的 p- π 共轭示意图

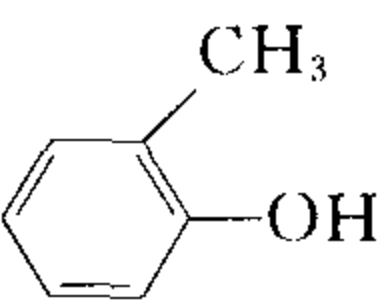
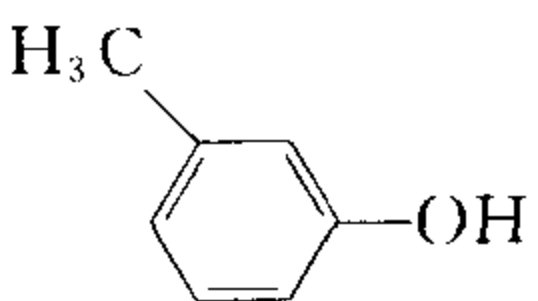
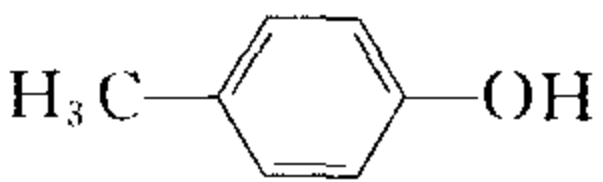
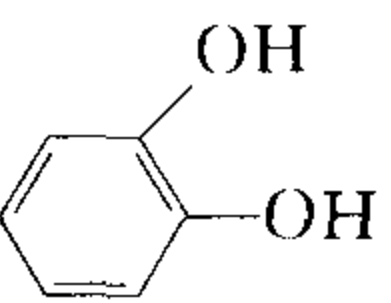
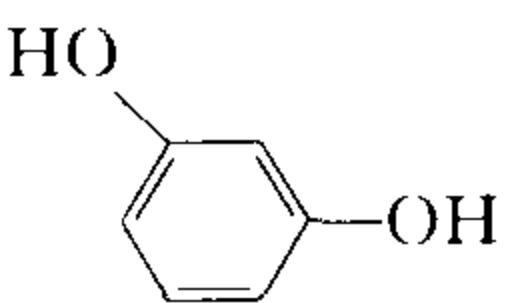
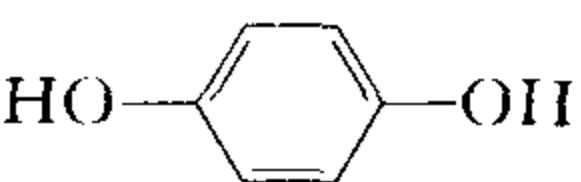
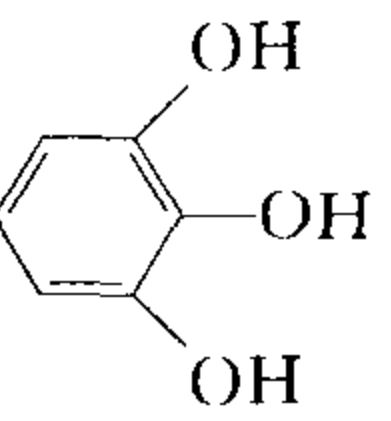
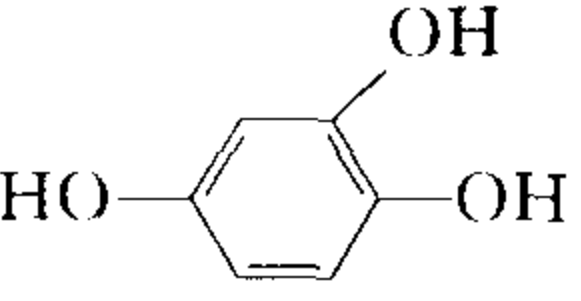
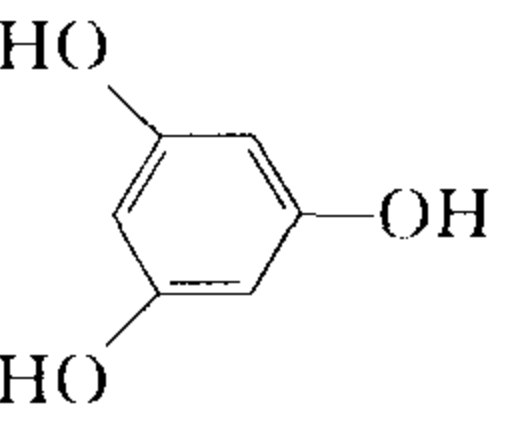
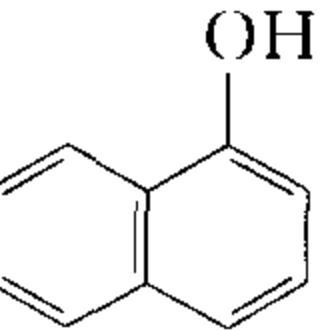
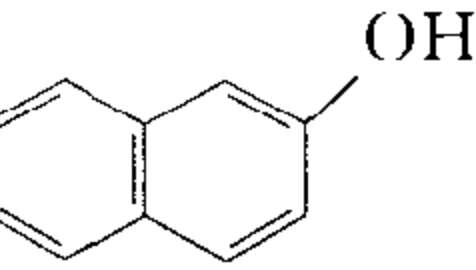
三、酚的物理性质

酚多数为固体,在空气中易被氧化,产生杂质,使其带有颜色。酚能溶于乙醇、乙醚及苯等有机溶剂,在水中的溶解度不大,但随着酚中羟基的增多,水溶性增大(见表 8-2)。

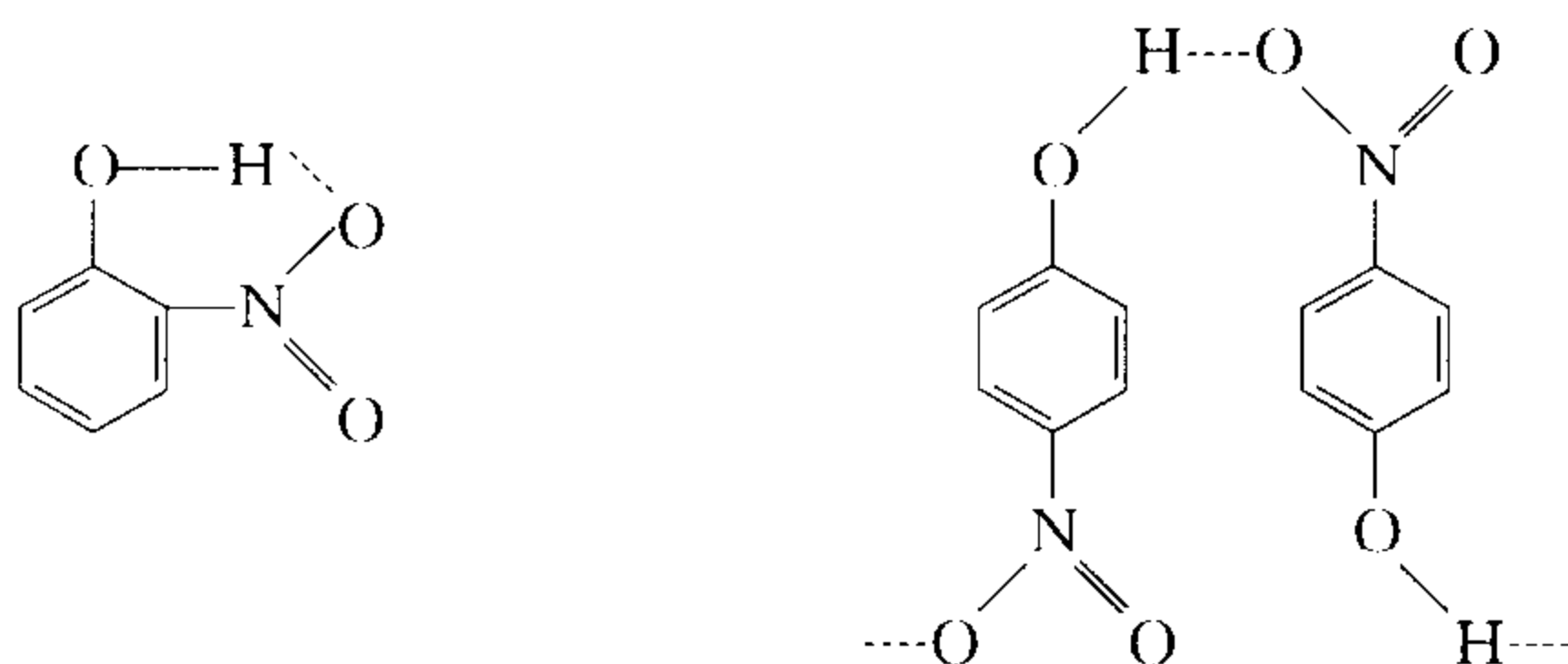
表 8-2 某些酚的物理常数

名称	构造式	熔点/℃	沸点/℃	溶解度/[g·(100 g H ₂ O) ⁻¹]	K_a^\ominus
苯酚	<chem>Oc1ccccc1</chem>	43	181.7	8.2(15℃)	1.28×10^{-10} (20℃)

续表

名称	构造式	熔点/℃	沸点/℃	溶解度/[g·(100 g H ₂ O) ⁻¹]	K_A^\ominus
邻甲苯酚		30.9	191	2.5	6.3×10^{-11} (25℃)
间甲苯酚		11.5	202.2	0.5	9.8×10^{-11} (25℃)
对甲苯酚		34.8	201.9	1.8	6.7×10^{-11} (25℃)
邻苯二酚 (儿茶酚)		105	245	45.1 (20℃)	1.4×10^{-10} (20℃)
间苯二酚		111	281	147.3 (12.5℃)	1.55×10^{-10} (25℃)
对苯二酚 (氢醌)		173.4	285	6 (15℃)	4.5×10^{-11} (20℃)
1,2,3-苯三酚		133	309	易溶	1×10^{-7} (25℃)
1,2,4-苯三酚 (偏苯三酚) (羟基氢醌)		140	—	易溶	
1,3,5-苯三酚 (均苯三酚) (根皮酚)		218.9	—	1.13	4.5×10^{-10} (25℃)
α -萘酚		96 (升华)	288	不溶	
β -萘酚		123	295	0.07	

酚可以发生氢键缔合作用,根据结构不同,可发生分子间缔合或分子内缔合,例如:



邻硝基苯酚可以发生分子内缔合,即形成分子内氢键;对硝基苯酚可以发生分子间缔合,即形成分子间氢键。邻硝基苯酚发生了分子内缔合,降低了分子间缔合的能力,其沸点比对硝基苯酚低,因此可用蒸馏的方法把二者分开。

四、酚的光谱性质

酚的红外吸收光谱,除与醇具有相同的 O—H 伸缩振动外,在同一范围内还有一个强而宽的缔合羟基的吸收带,无缔合酚的 O—H 吸收峰也在 3600 cm^{-1} 以上。同时酚的 C—O 伸缩振动吸收谱带位置与醇有所不同(图 8-5)。

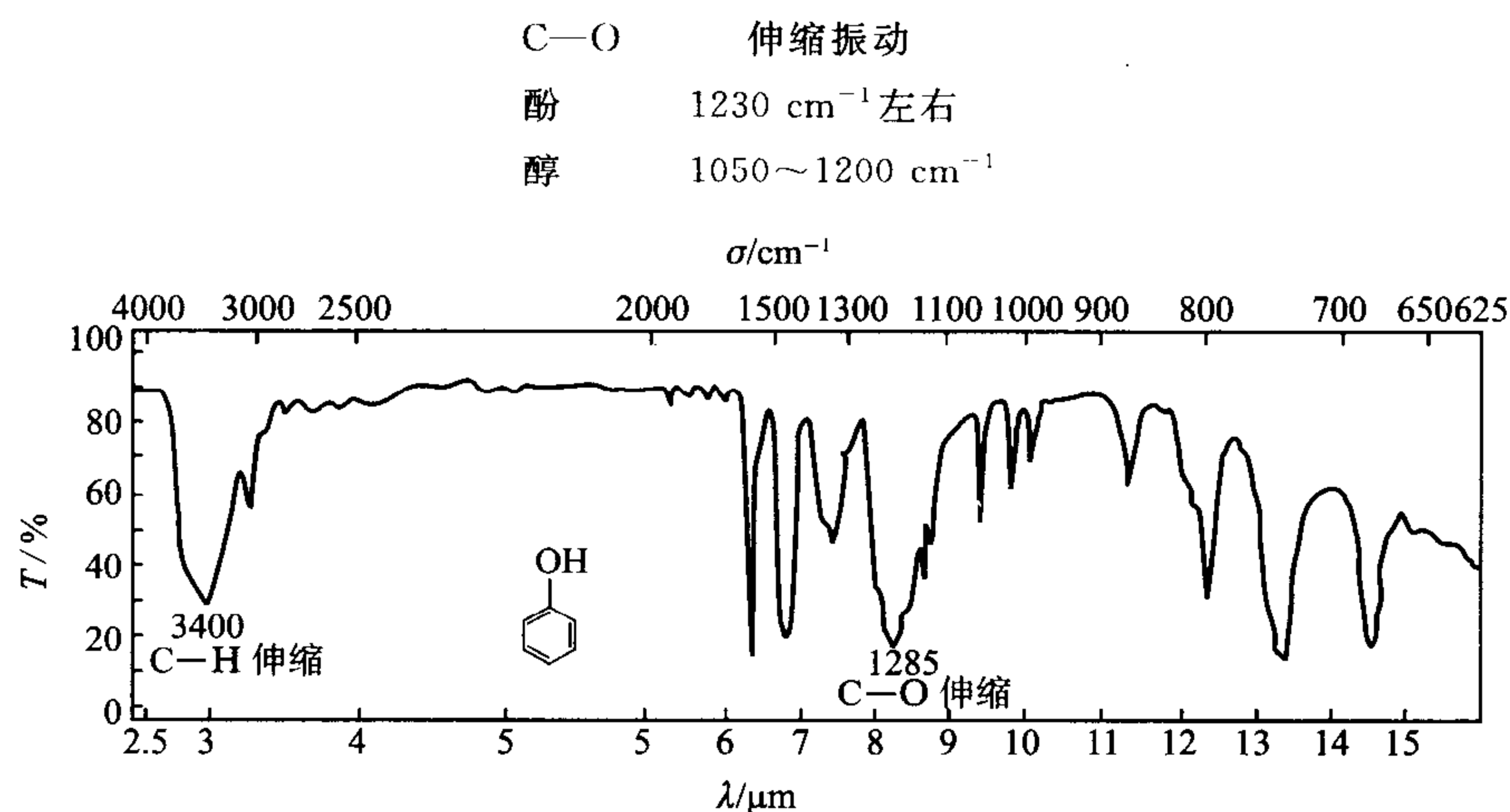


图 8-5 苯酚的红外光谱

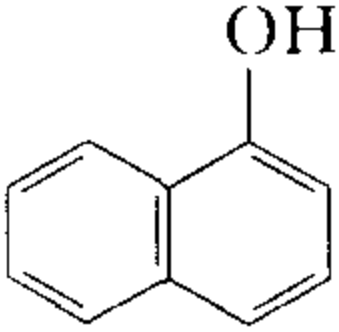
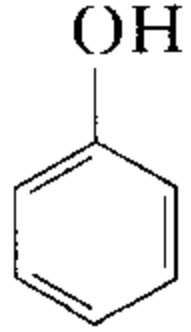
五、酚的化学性质

由于氧原子的给电子共轭作用,与氧原子相连的碳原子上电子云密度增大,所以酚不像醇那样易发生亲核取代反应;相反,由于氧原子的给电子共轭作用使苯环上的电子云密度增大,使得苯环上易发生亲电取代反应。

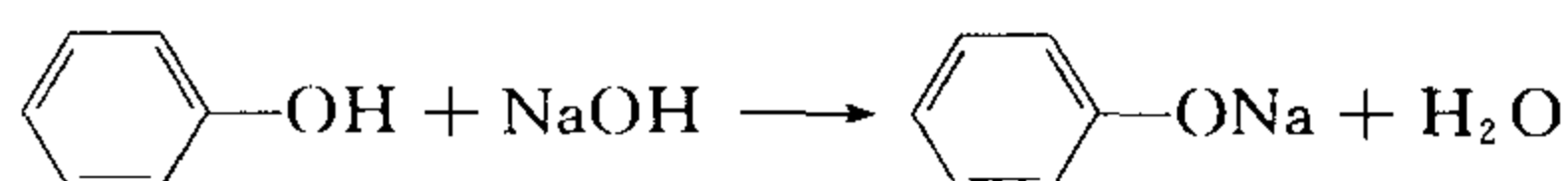
1. 酸性

酚比醇的酸性大,这是因为酚分子中的 $p-\pi$ 共轭作用,使得氧原子的共用电子向苯环转移,氧氢原子之间的电子云密度减小,氢氧键减弱,易于断裂,显示出酸性。由下列 pK_a^\ominus 值可知,苯

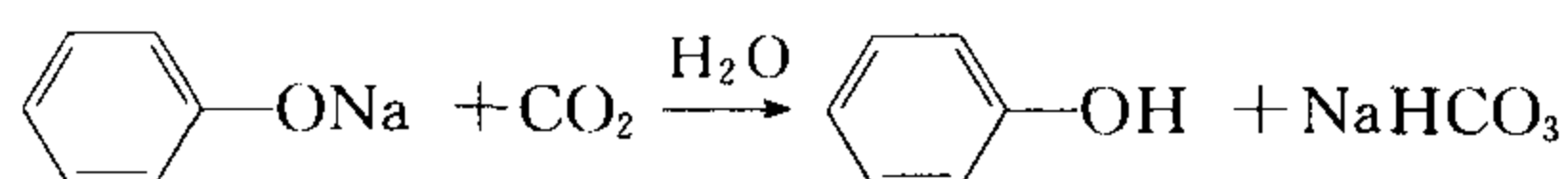
酚的酸性比羧酸、碳酸弱,比水、醇强。

	RCOOH	H_2CO_3			H_2O	ROH
pK_a^\ominus	~ 5	~ 6.35	9.65	9.98	15.7	16~19

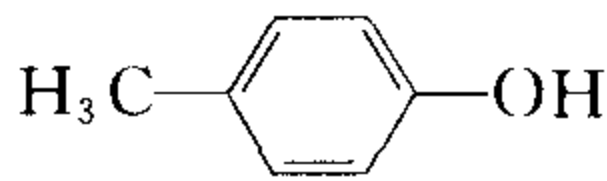
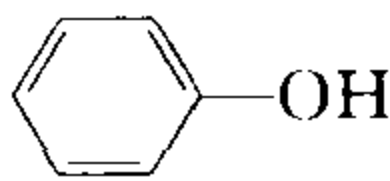
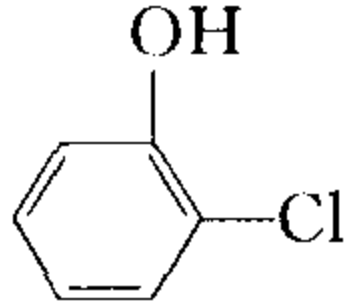
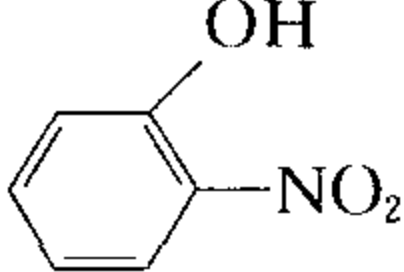
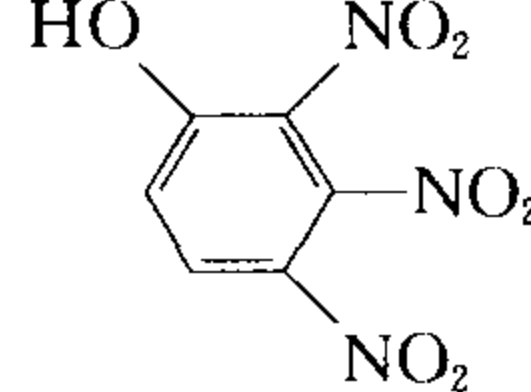
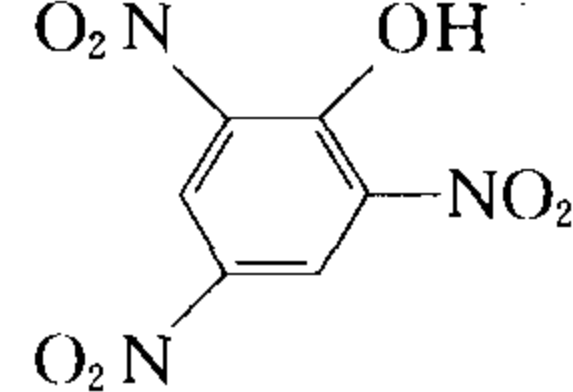
酚可以与氢氧化钠反应生成酚钠,故酚可以溶于氢氧化钠溶液中。



酚的酸性比碳酸的酸性弱,向酚钠溶液中通入二氧化碳,酚又可以游离出来。利用此反应可以把酚同其他有机化合物分离。

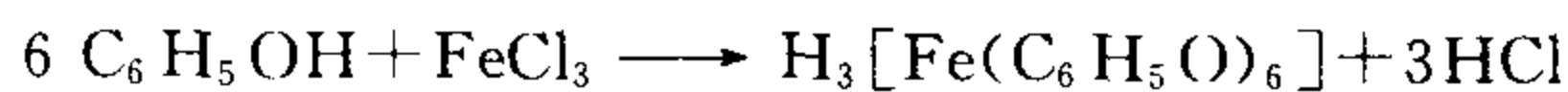


酚的酸性受到与芳环相连的其他基团的影响,当芳环上连有吸电子基团时,由于共轭效应和诱导效应的影响,使得氧氢原子之间的电子云向芳环移动,氧氢原子之间的电子云密度减小,更易解离出氢离子,从而显示出更强的酸性。相反,当芳环上连有给电子基团时,由于共轭效应和诱导效应的影响,使得氧氢原子之间的电子云密度增大,难解离出氢离子,表现为酸性降低。例如:

						
$\text{p}K_a^\ominus$	10.2	9.98	8.11	7.1	4.09	0.38

2. 与三氯化铁的显色反应

具有烯醇式结构(—C=C—OH)的化合物大多能与三氯化铁发生显色反应。酚分子中存在有类似的结构,故酚可与三氯化铁反应生成红、绿、蓝、紫等不同颜色的化合物。这个反应可用来鉴别分子中烯醇式结构的存在。不同结构的酚与三氯化铁反应产物的颜色不同,苯酚显紫色,甲苯酚显蓝色,邻苯二酚显绿色,间苯二酚显紫色。

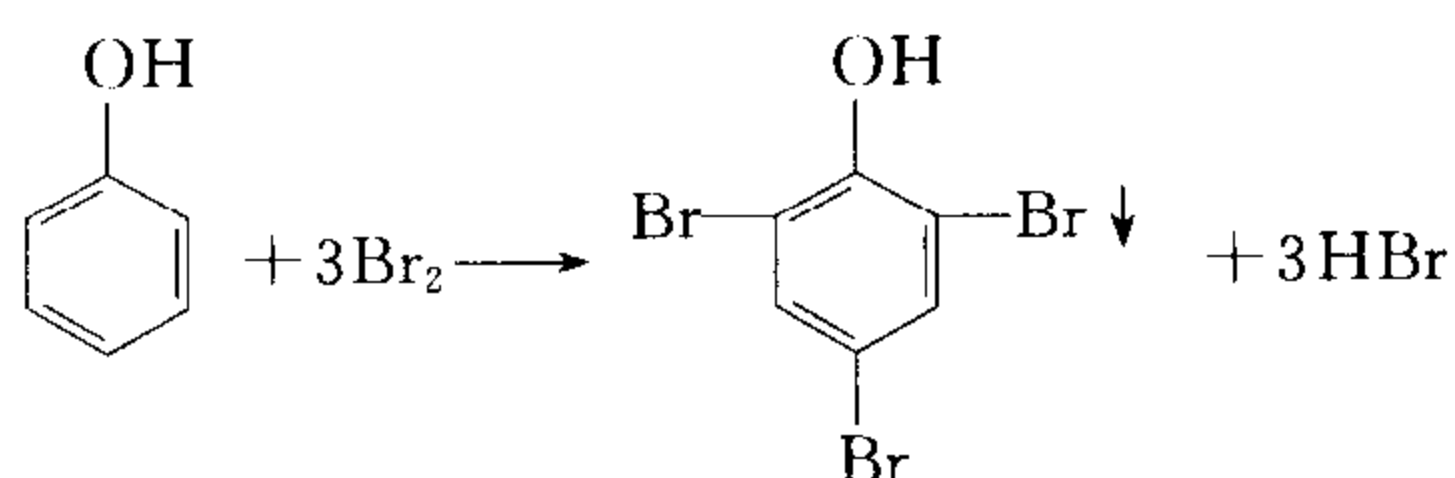


紫色

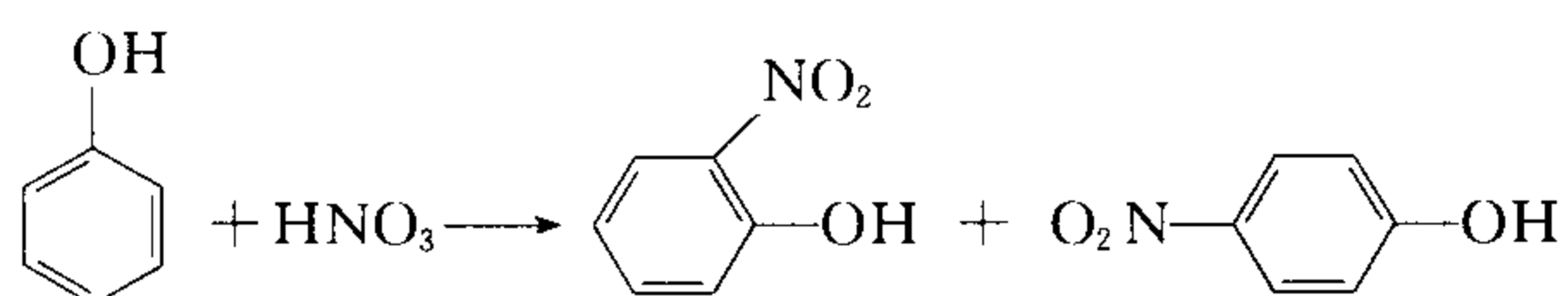
3. 芳环上的反应

酚中由于羟基的给电子作用,使得芳环上电子云密度增大,芳环的活性增大,容易发生亲电取代反应,如卤代、硝化、磺化等。

(1) 卤代 苯酚与溴水反应非常快,室温下立刻反应得到三溴苯酚白色沉淀,反应非常灵敏,现象明显, $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的苯酚溶液也可以被检出,此反应可用于苯酚的定性鉴别和定量测定。

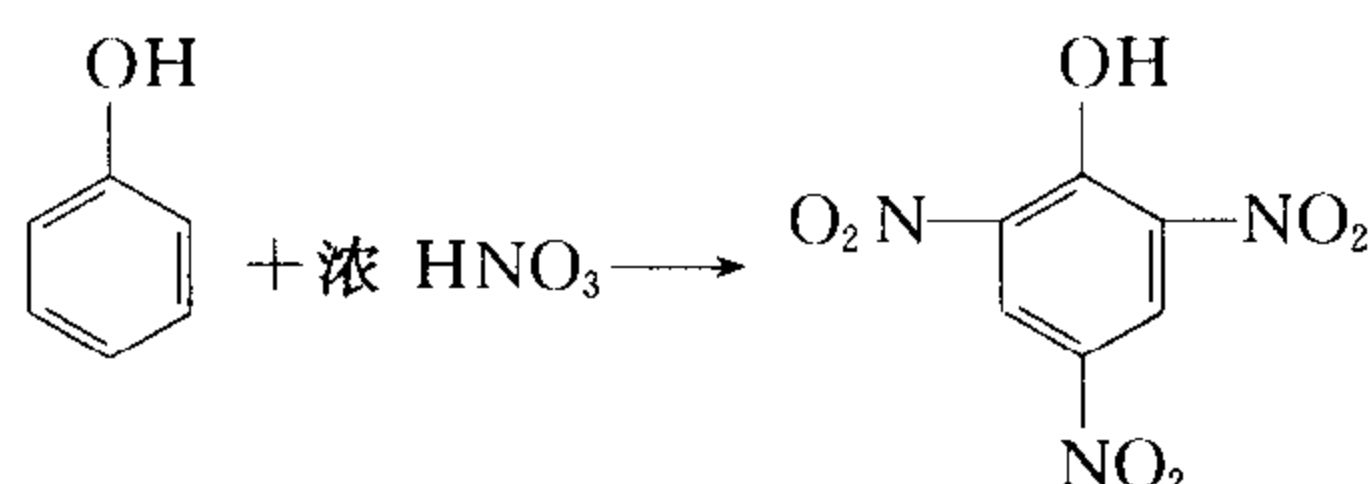


(2) 硝化 室温下,苯酚即可与稀硝酸发生硝化反应,得到邻硝基苯酚和对硝基苯酚的混合物。

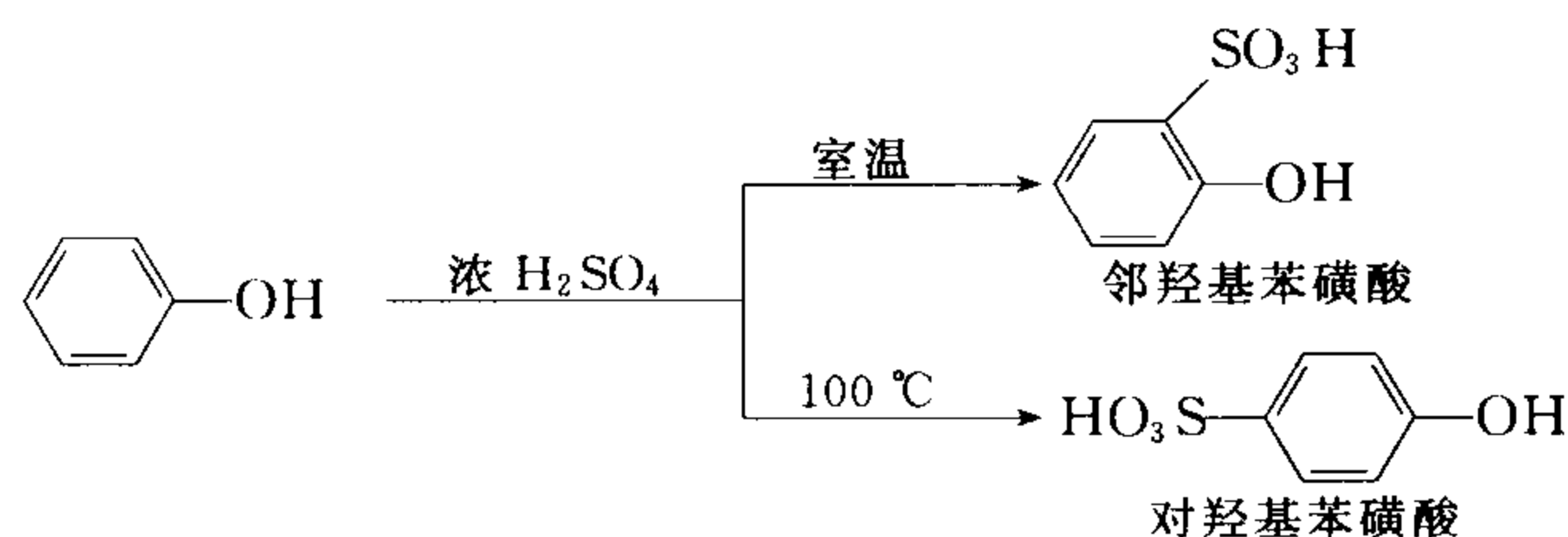


邻硝基苯酚可形成分子内氢键,对硝基苯酚可形成分子间氢键而不能形成分子内氢键,因此邻硝基苯酚比对硝基苯酚沸点低,可用蒸馏的方法把二者分开。

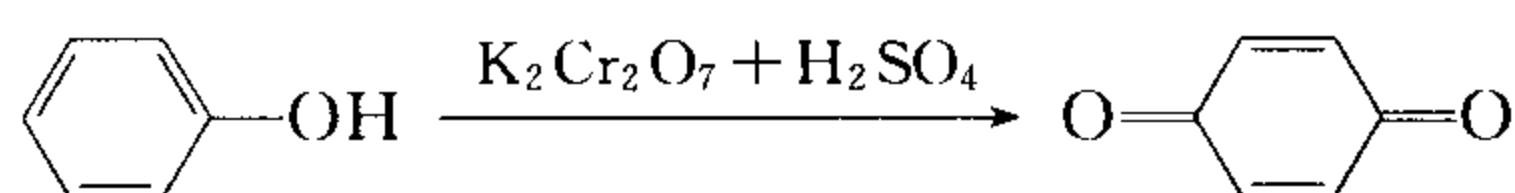
苯酚与浓硝酸作用,可得到 2,4,6-三硝基苯酚,2,4,6-三硝基苯酚俗名苦味酸,是烈性炸药。



(3) 磺化 苯酚可与浓硫酸发生磺化反应,在室温下以邻位取代产物为主,在较高温度下(100℃)以对位取代产物为主。若以发烟硫酸磺化,则得到二取代产物。

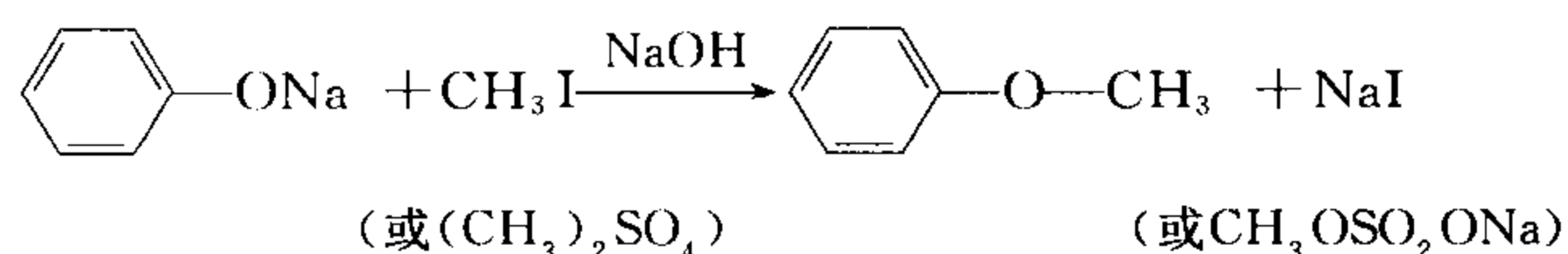


(4) 氧化反应 酚的活性高,很容易被氧化,高锰酸钾、重铬酸钾,甚至空气中的氧即可把酚氧化成苯醌。

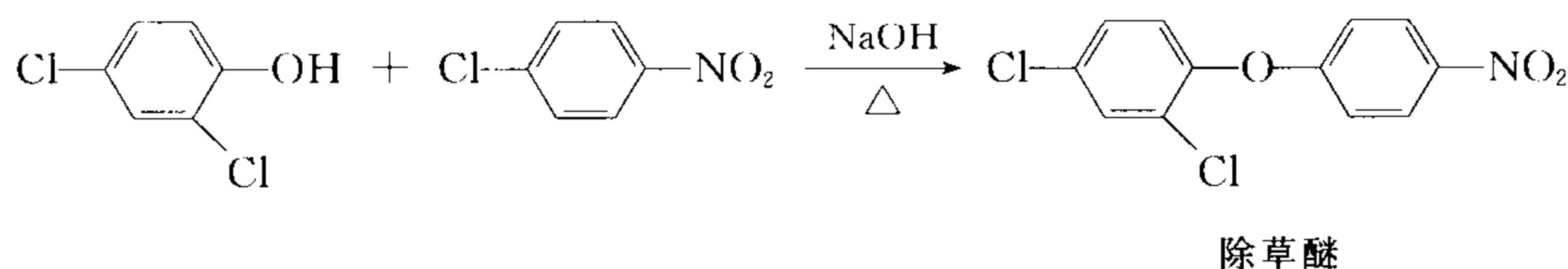


4. 成醚反应

酚在碱性溶液中同卤代烃反应生成芳香醚。反应中是生成酚盐负离子,酚盐负离子作为亲核试剂与卤代烃反应:



例如,由 2,4-二氯苯酚与对硝基氯苯合成除草醚(威廉姆逊合成法)。



六、几种重要的酚

1. 苯酚

苯酚是最简单的酚,俗名石炭酸,最初是从煤焦油中发现的。苯酚为无色固体,有特殊的刺激性气味。易被氧化,在空气中放置即可被氧化而带有颜色。室温时稍溶于水,65℃以上可与水混溶,易溶于乙醇、乙醚和苯等有机溶剂。

苯酚可使蛋白质变性,有杀菌效力,曾用作消毒剂和防腐剂。苯酚有毒,可通过皮肤吸收进入人体引起中毒,现已不用作消毒剂。

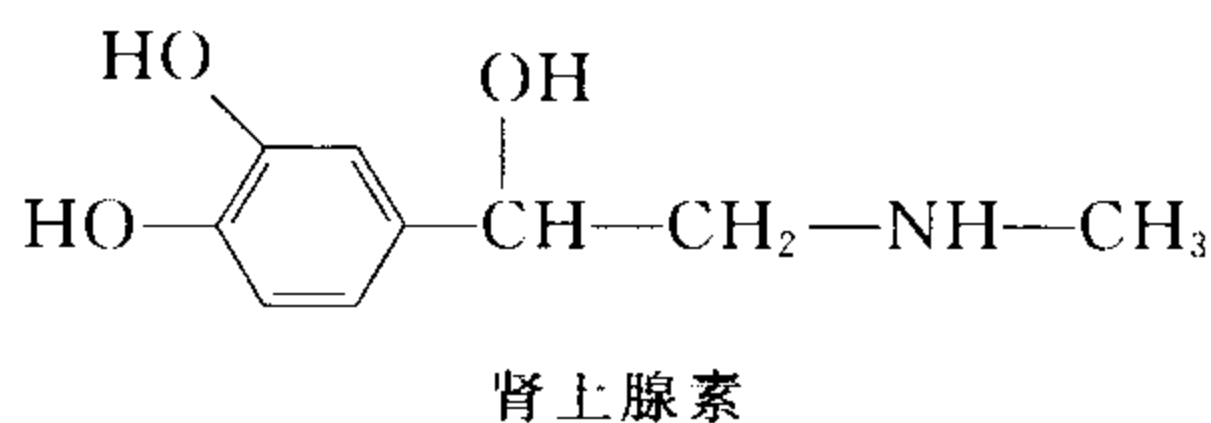
苯酚是有机合成的重要原料,用于制造塑料、药物、农药和染料等。

2. 甲苯酚

甲苯酚俗称煤酚,存在于煤焦油中,通常为邻、间、对三种异构体的混合物,有杀菌作用,杀菌能力比苯酚强。它的 47%~53% 的肥皂水溶液在医药上用作消毒剂,叫来苏尔(Lysol)。

3. 苯二酚

苯二酚有邻、间、对三种异构体,均为无色结晶体,溶于乙醇和乙醚中。间苯二酚用于合成染料、酚醛树脂、胶黏剂和药物等,医药上用作消毒剂。对苯二酚具有还原性,可用作显影剂。邻苯二酚常以结合态存在于自然界中,它最初是由于干馏原儿茶酚得到,故俗名又叫儿茶酚。邻苯二酚的一种重要衍生物为肾上腺素。它既有氨基又有酚羟基,显两性,既溶于酸也溶于碱,微溶于水及乙醇,不溶于乙醚和氯仿等。在中性、碱性条件下不稳定。医药上其盐酸盐,有加速心脏跳动、收缩血管、增加血压、放大瞳孔的作用,也有促进肝糖原分解、增加血糖含量,以及使支气管平滑肌松弛的作用。一般用于支气管哮喘、过敏性休克及其他过敏性反应的急救。



人体蛋白质代谢可得到含有邻苯二酚结构的物质,该物质氧化得到黑色素,它是赋予皮肤、眼睛和头发黑色的物质。

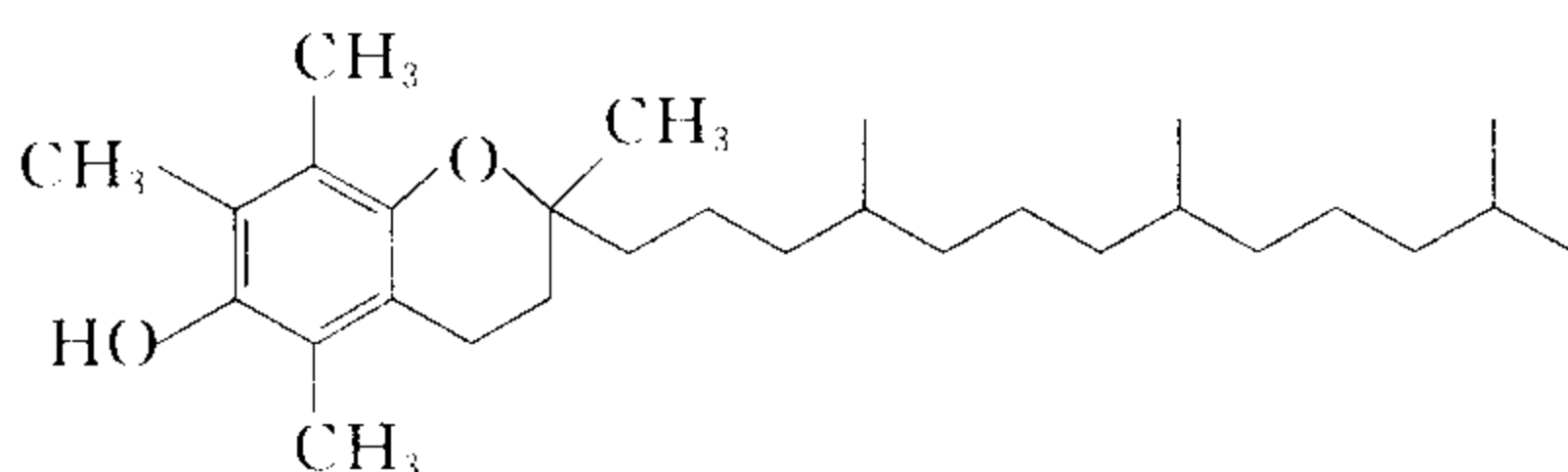
4. 萘酚

萘酚有 α -萘酚和 β -萘酚两种异构体,它们都是能升华的白色晶体。 α -萘酚与三氯化铁溶液生成紫色沉淀, β -萘酚则生成绿色沉淀。它们都是合成染料的重要原料。

5. 维生素 E

维生素 E 又叫生育酚,在自然界有 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 四种生育酚,淡黄色黏稠液体,不溶于水,易溶于

乙醇、乙醚等有机溶剂。四种维生素 E 中 α 体生理活性最强。



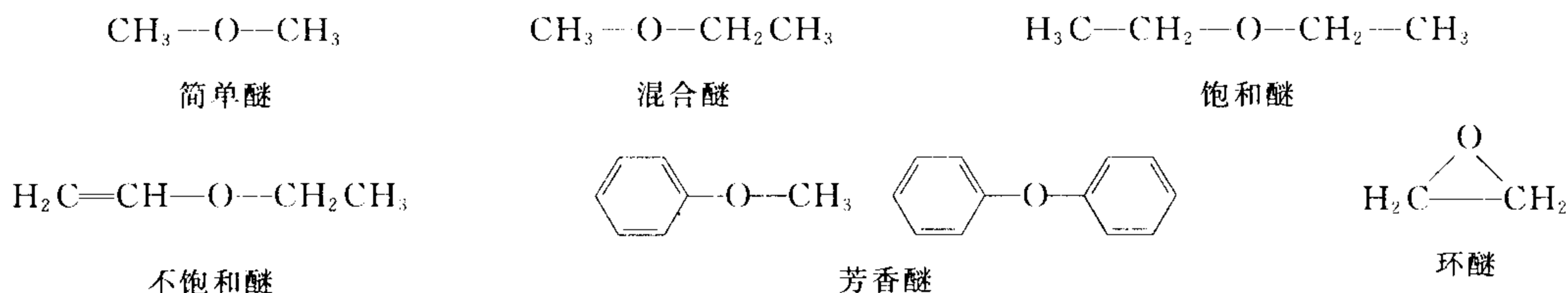
α -生育酚

第三节 醚

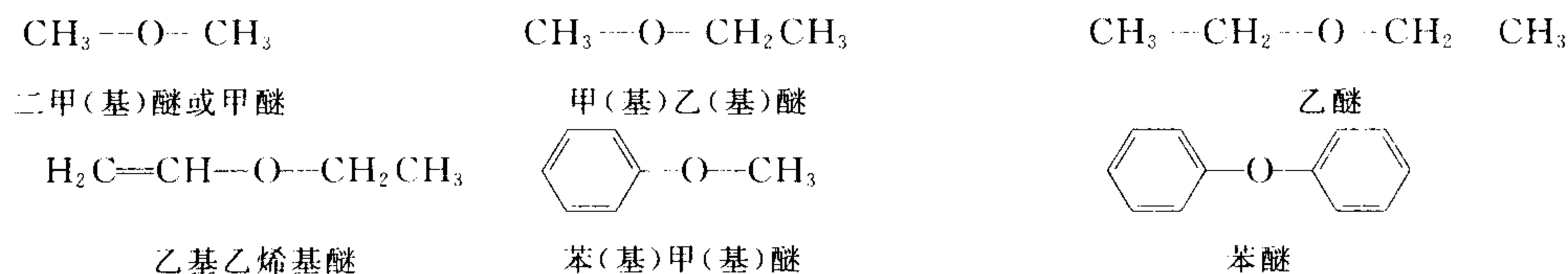
醚是两个烃基通过氧原子相连而形成的化合物。醚可以看作是水分子中的两个氢原子被烃基取代,也可以看作是两分子醇之间失去一分子水后的生成物。

一、醚的分类和命名

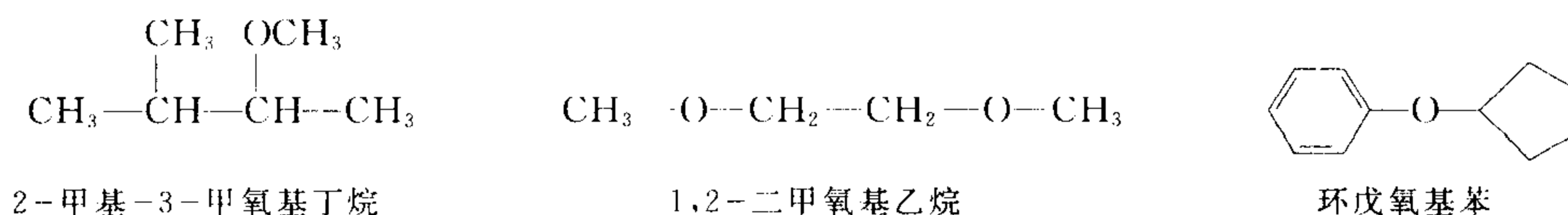
根据醚分子中两个烃基是否相同可分为简单醚(单醚)和混合醚(混醚);根据烃基的结构不同可分为饱和醚、不饱和醚和芳香醚;若烃基和氧原子连接成环则称为环醚。

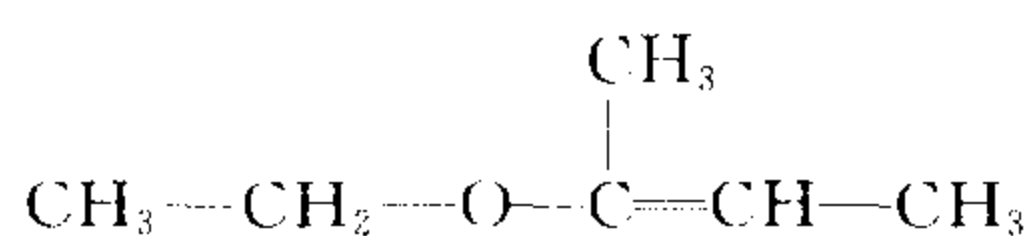


结构简单的醚用普通命名法命名。简单醚是在两个烃基名称前写上“二”字(也可略去不写),后面加上“醚”字;混合醚按次序规则将两个烃基分别列出,然后加上“醚”字;不饱和醚则先写饱和烃基再写不饱和烃基;芳香醚先写芳烃基,再写出脂烃基。例如:

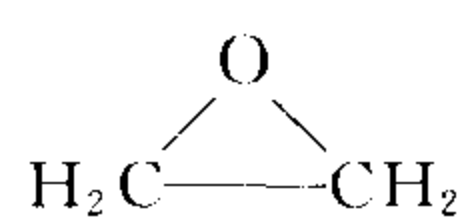


结构复杂的醚用系统命名法命名。命名时以烃为母体,选择最长碳链为主链,将碳原子数较少的烃基与氧原子在一起称为烷氧基(RO---),如为不饱和醚,则选不饱和程度较大的烃基为母体,环醚称为环氧化合物。例如:

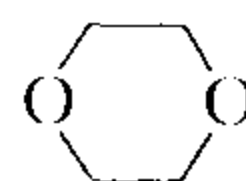




2-乙氧基-2-丁烯



环氧乙烷



1,4-二氧六环

二、醚的结构

醚分子中的氧原子采用 sp^3 杂化,其中两个 sp^3 杂化轨道分别与两个碳原子的原子轨道重叠形成两个 σ 键,余下两个 sp^3 杂化轨道各被一对孤电子对占据。醚分子空间构型为 V 字形。

三、醚的物理性质

大多数醚为无色、易挥发和易燃烧液体。醚分子间不能以氢键相互缔合,沸点与相应的烷烃接近,比醇、酚低得多。

醚分子有极性,且含有电负性较大的氧原子,所以在水中可以与水形成氢键,因此在水中有一定的溶解度,溶解度比烷烃的大。

醚能溶解许多有机化合物,并且活性非常低,是良好的有机溶剂(见表 8-3)。

表 8-3 某些醚的物理常数

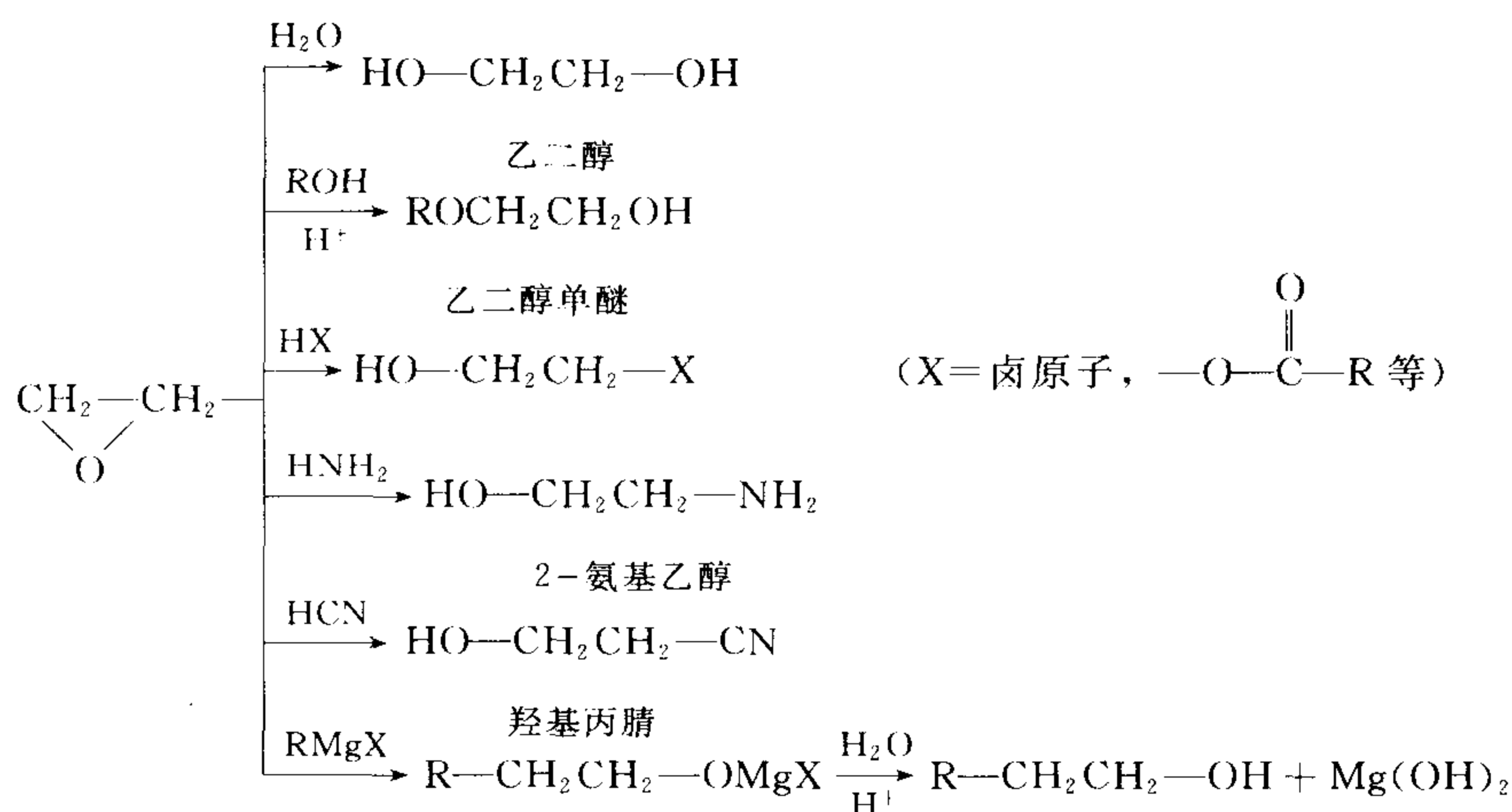
名称	构造式	熔点/℃	沸点/℃	相对密度*
甲醚	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	-138.5	-25	
乙醚	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	-116	34.5	0.7138
正丁醚	$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	-95.3	143	0.7689
二苯醚	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	28	257.9	1.0748
苯甲醚	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$	-37.3	155.5	0.994
环氧乙烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	-111	14	0.8824(10℃)
四氢呋喃		-108	67	0.8892
1,4-二氧六环		11.8	101	1.0337

* 除注明者外,其余均为 20℃ 时的相对密度。

四、醚的化学性质

醚相当稳定,不易进行一般的化学反应,对碱、氧化剂和还原剂都很稳定。但由于 C—O 键为极性键,在一定的条件下,醚也能发生反应。

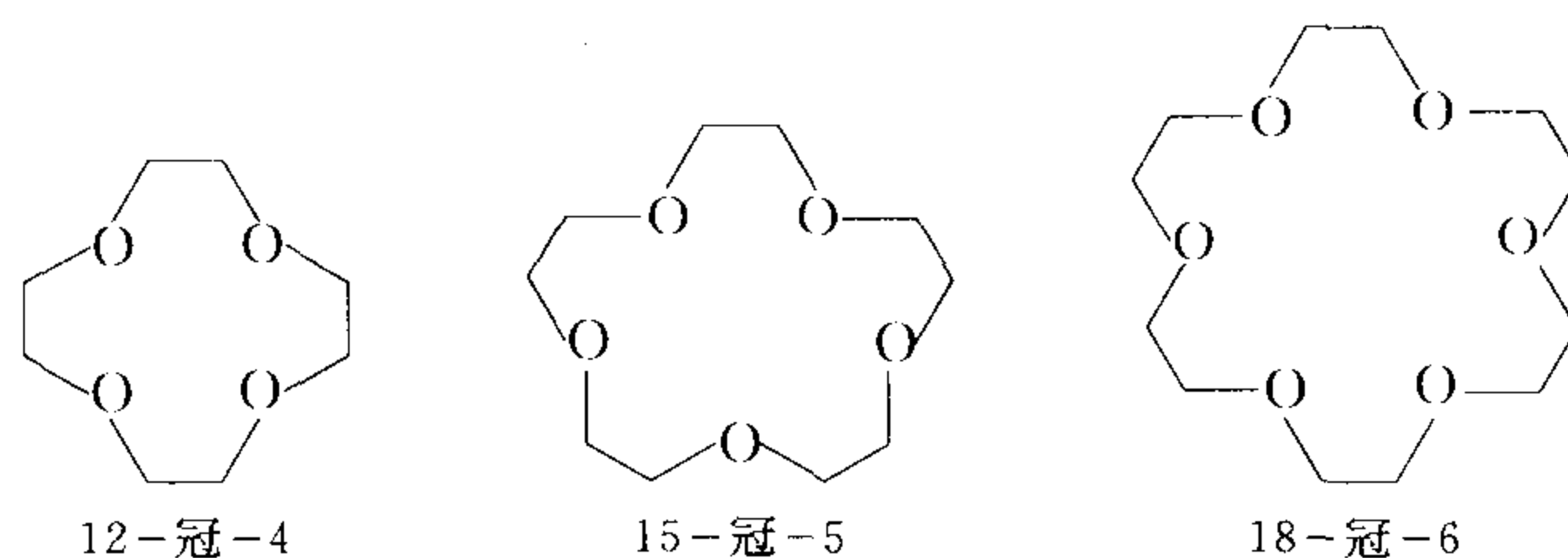
性条件下都易与含活泼氢原子的试剂如水、醇、氨或酸发生反应,断裂 C—O 键,从而开环。



乙二醇和乙二醇醚类化合物可用作溶剂和抗冻剂。常用的有乙二醇乙醚、乙二醇甲醚和乙二醇丁醚,多用作硝酸纤维、树脂和喷漆等的溶剂。乙二醇是制涤纶的原料,聚乙二醇可用作聚氨酯的原料。乙醇胺可用作溶剂和乳化剂。环氧乙烷与格氏试剂作用可得到增加两个碳原子的伯醇,这是有机合成中的一个重要合成方法。

2. 冠醚

冠醚(crown ether)是含有多个氧原子的大环醚,其结构形似皇冠,故称冠醚,是 20 世纪 70 年代发展起来的具有特殊络合性能的化合物。名称可用 X-冠-Y 表示,X 表示环上所有原子的数目,Y 表示环上氧原子的数目。例如:



冠醚有其特殊的结构,即分子中间有一个空隙。由于环中有氧原子,氧原子有未共用电子对,可与金属离子络合。不同的冠醚有不同大小的空隙,可以容纳不同大小的金属离子,形成配离子。如 12-冠-4 可与锂离子络合,18-冠-6 可与钾离子络合,因此冠醚可用于分离金属离子。有机合成中冠醚可以作为相转移催化剂,加快反应速率。例如,KCN 与卤代烃反应,由于 KCN 不溶于有机溶剂,KCN 与卤代烃的反应在有机溶剂中不容易进行,加入 18-冠-6 反应立刻进行。其原因是冠醚可以溶于有机溶剂, K^+ 通过与冠醚络合进入反应体系中, CN^- 通过与 K^+ 之间的作用,也进入反应体系中,从而顺利地卤代烃反应,冠醚的这种作用为相转移催化作用。

冠醚作为相转移催化剂,可使许多反应在通常条件下容易进行,反应选择性强,产品纯度高,比传统的方法反应温度低、反应时间短,在有机合成中非常有用。但是由于冠醚比较昂贵,并且毒性也非常大,因此还未能得到广泛应用。

第四节 含硫化合物

一、含硫化合物的分类和命名

硫与氧同族,有与氧相似的性质,硫也可形成与醇、酚、醚等相类似的化合物,分别为硫醇、硫酚和硫醚等(表 8-4)。例如:

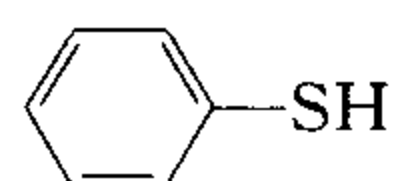
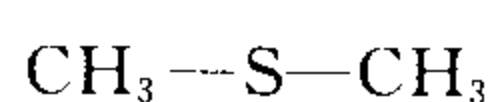
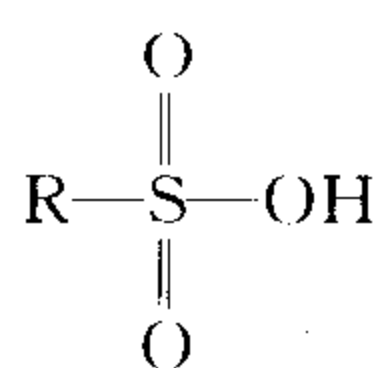


表 8-4 某些含氧的有机化合物与相应的含硫有机化合物

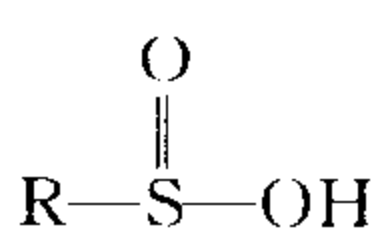
含氧有机化合物		含硫有机化合物	
醇	R—OH	硫醇	R—SH
酚	Ar—OH	硫酚	Ar—SH
醚	R—O—R	硫醚	R—S—R
醛、酮	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C=O} \\ \diagup \\ (\text{H})\text{R} \end{array}$	硫酮(醛)	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C=S} \\ \diagup \\ (\text{H})\text{R} \end{array}$
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C—OH} \end{array}$	硫代羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C—SH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R—C—OH} \end{array}$
		二硫代羧酸	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R—C—SH} \end{array}$

其命名方法非常简单,按相应的含氧化合物命名,只是在名称前加一个“硫”字,例如,上述化合物分别为:乙硫醇、甲硫醚、苯硫酚。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{—S—S—C}_2\text{H}_5$ 叫二乙基二硫。 —SH 叫做巯(qiú)基或称硫氢基。

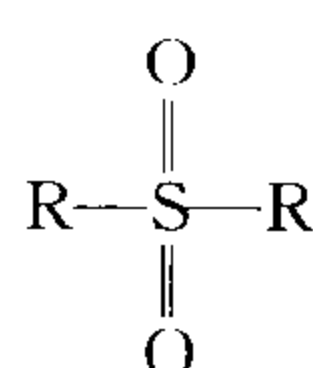
硫虽然与氧在同一族,但分别在不同的周期。硫在第三周期,最外层电子离核远,并且有 3d 轨道。3s,3p,3d 轨道能量相差不大,所以,与氧相比,硫可形成多价化合物。例如:



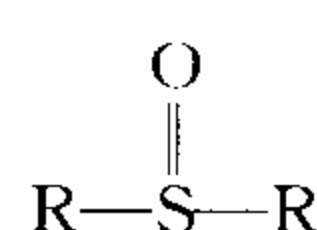
磺酸



亚磺酸



砒



亚砒

上述化合物的命名可以在相应烃基后加上相应的母体即可。

二、硫醇、硫酚和硫醚的物理性质

由于硫的电负性比氧的电负性小,硫醇、硫酚、硫醚和二硫化物不易形成氢键,分子间无缔合作用,因此硫醇、硫酚的沸点比相应的醇和酚低,与相对分子质量相近的硫醚相差不大。例如,乙硫醇的沸点为 37°C ,甲硫醚的沸点为 38°C ,而乙醇的沸点为 78.5°C 。由于硫醇、硫酚和硫醚难与水形成氢键,故它们难溶于水。

低级硫醇有毒,并有难闻的恶臭气味,空气中有微量的硫醇即可被察觉到,可以把它加入煤气中,用于检查管道是否漏气。

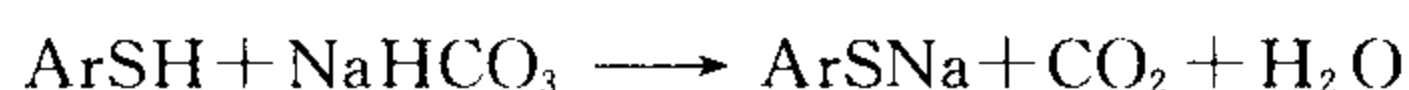
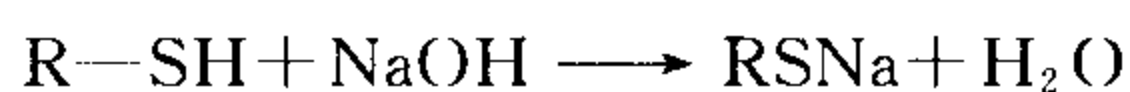
三、硫醇、硫酚和硫醚的化学性质

1. 硫醇和硫酚的酸性

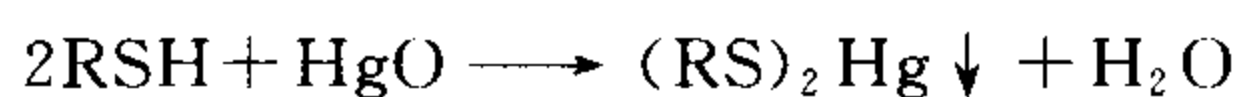
与醇和酚类似, $\text{S}-\text{H}$ 键也可断裂,解离出质子。硫的最外层电子离核远,成键弱, $\text{S}-\text{H}$ 键易断裂,其酸性比相应的醇或酚的酸性强。例如:

	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$
$\text{p}K_{\text{a}}^{\circ}$	7.8	10	9.5	17

硫醇和硫酚为弱酸性物质,可以溶于氢氧化钠溶液中。硫醇溶于氢氧化钠,但是通入 CO_2 又重新生成硫醇,硫酚可溶于氢氧化钠和碳酸氢钠水溶液。



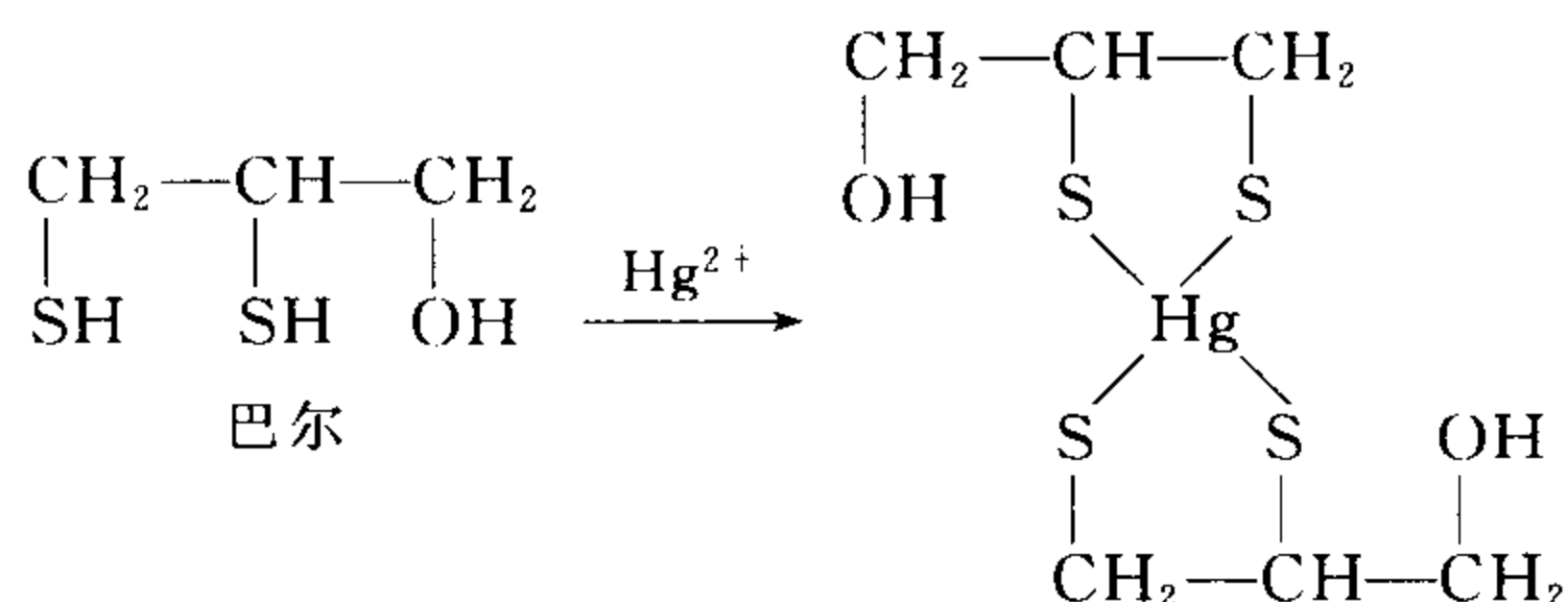
硫醇、硫酚的重金属盐如砷、汞、铅、铜等盐类,都不溶于水:



硫醇汞(白色沉淀)

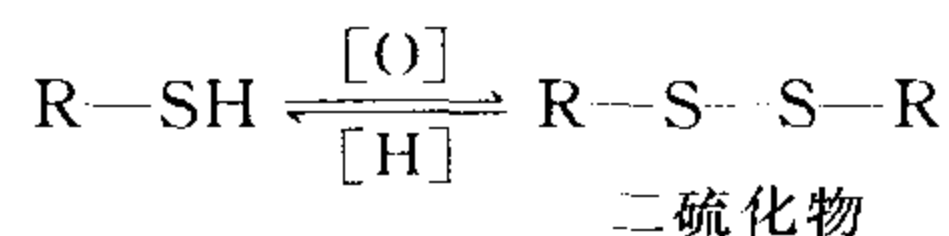
重金属中毒就是这个原因。重金属进入体内,与某些酶中的巯基结合,从而使其丧失活性,失去正常的生理作用,导致中毒。

对于重金属中毒者,利用同样的道理,可以向中毒者体内注入含巯基的化合物,作为解毒剂。因为含巯基的化合物进入体内可与金属离子络合,释放出酶,恢复酶的生理活性,从而起到解毒的作用。二巯基丙醇叫做巴尔(BAL),是常用的药物,它可以与体内的重金属离子形成络合盐从尿中排出。

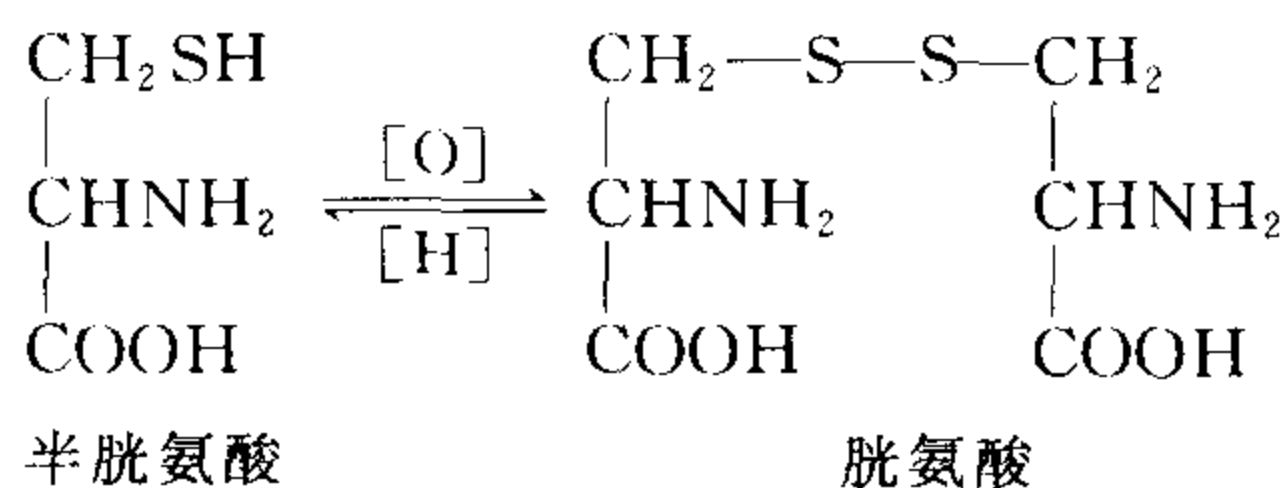


2. 氧化

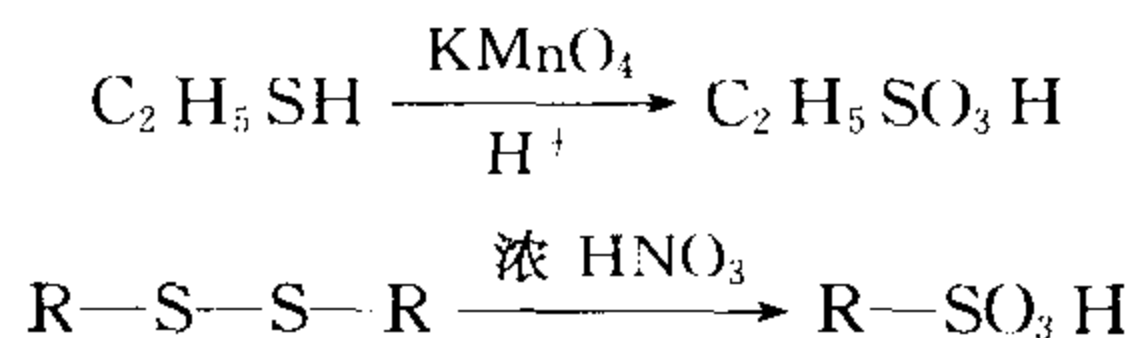
(1) 弱氧化剂氧化 硫醇和硫酚易被氧化,弱氧化剂(如过氧化氢、碘甚至空气中的氧)就能使其氧化,产物为二硫化物。二硫化物在一定的条件下也可还原回硫醇或硫酚:



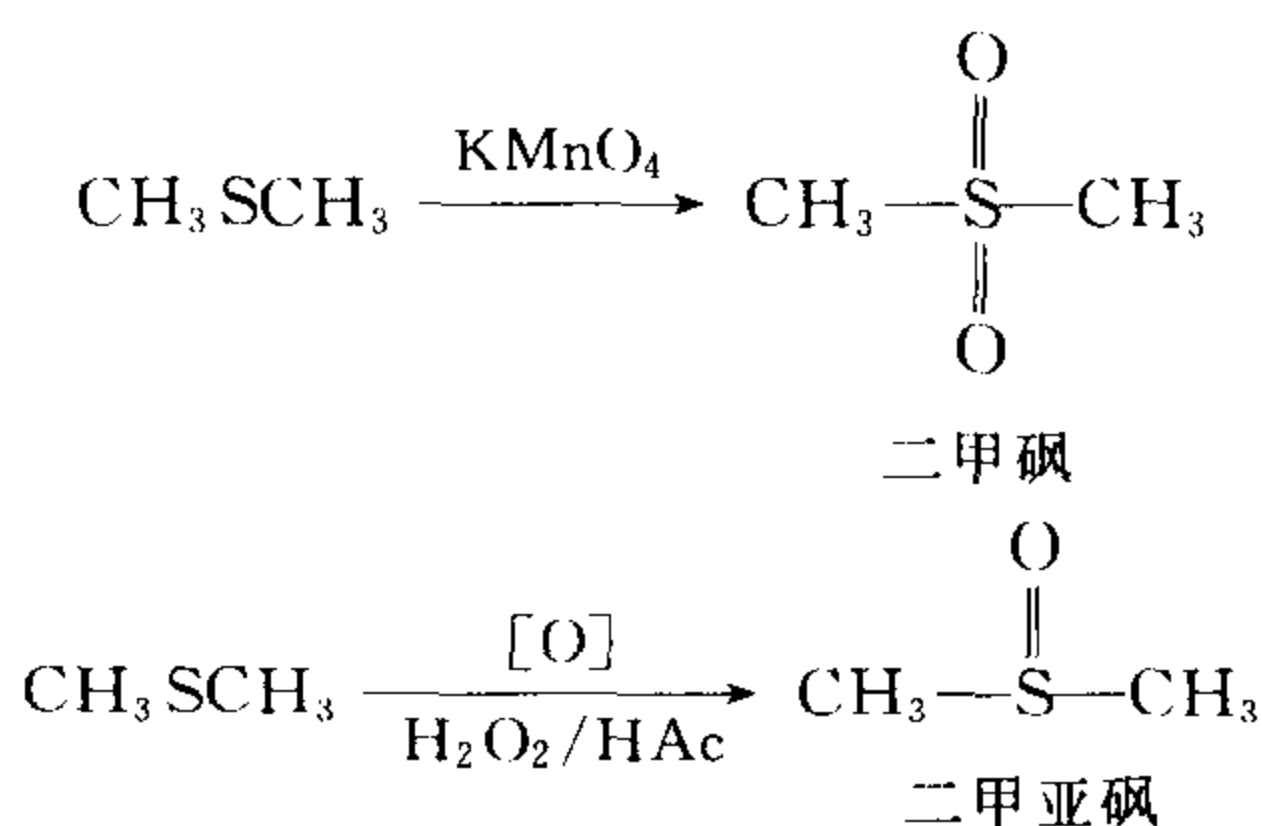
这一转化在生物体中是十分重要的。例如胱氨酸与半胱氨酸之间的转化。



(2) 强氧化剂氧化 强氧化剂如浓硝酸、高锰酸钾等可以把硫醇、硫酚以及二硫化物氧化为磺酸。



硫醚在氧化剂作用下,得到砜和亚砜:



二甲亚砜(DMSO)是极为有用的溶剂,它既能溶解有机化合物,也能溶解无机化合物。

四、磺酸

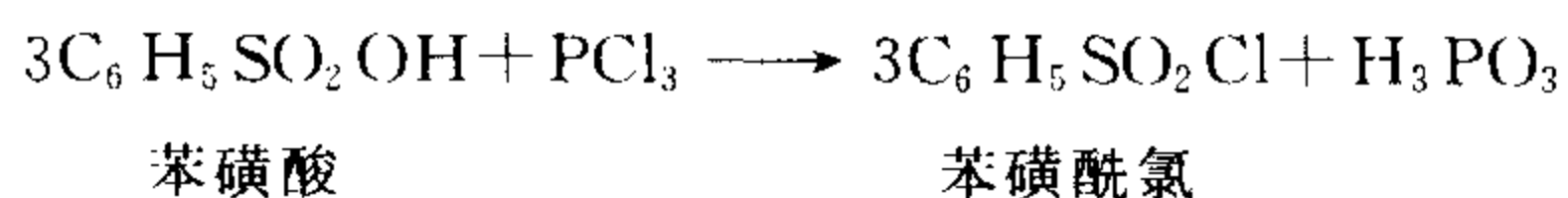
磺酸可看作是硫酸中的一个羟基被烃基取代的产物。

1. 物理性质

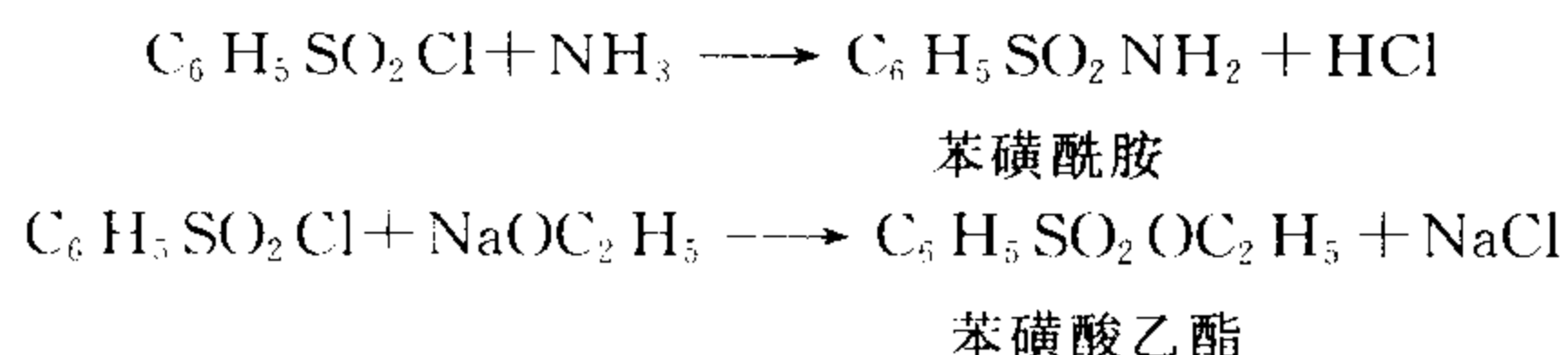
磺酸是有吸湿性的固体,易溶于水,难溶于有机溶剂,酸性非常强,与硫酸的酸性相当。有机合成中,磺酸基常作为亲水基被引入分子中,从而增加分子的水溶性。

2. 化学性质

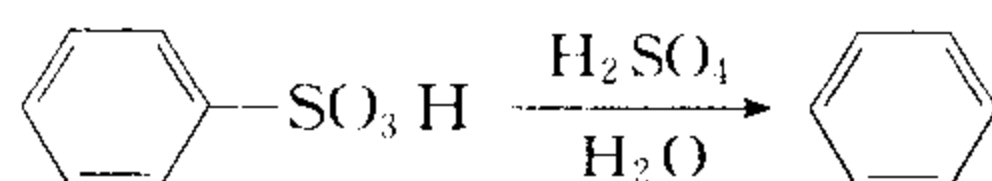
(1) 羟基的取代反应 磺酸中的羟基可被卤原子、氨基或烷氧基取代,分别生成磺酰卤、磺酰胺和磺酸酯。



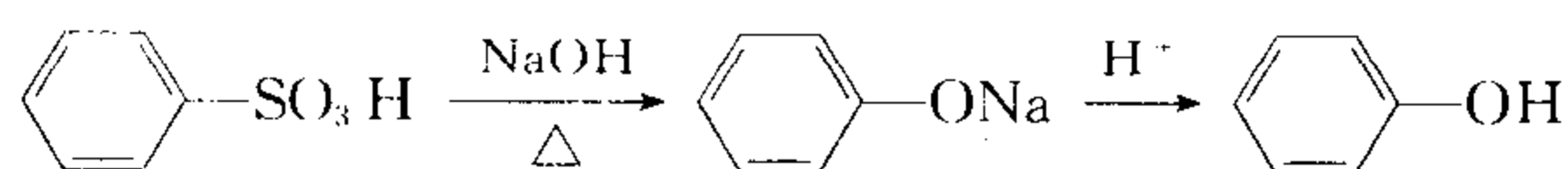
磺酰卤的活性高,是较好的磺酰化试剂。用它与氨和醇钠作用可得相应的磺酰胺或磺酸酯:



(2) 磺酸基的取代反应 磺酸基是好的离去基团,可以被氢原子或羟基等基团取代。如苯磺酸与水共热则磺酸基被氢原子取代:



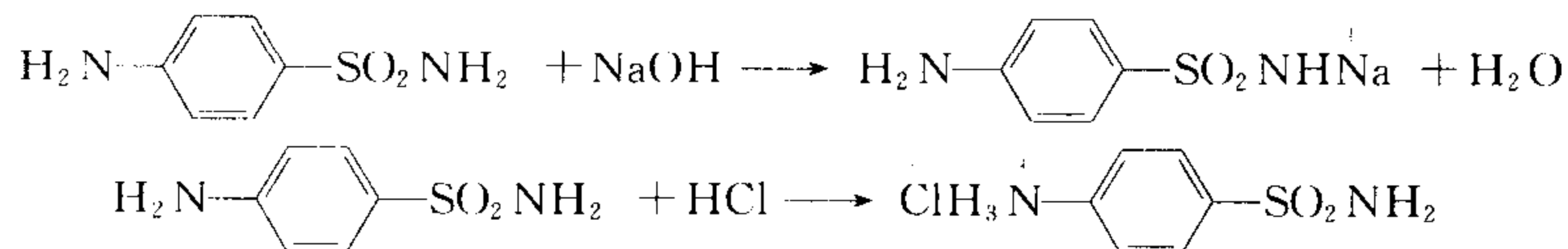
工业上利用苯磺酸与氢氧化钠共熔制苯酚:



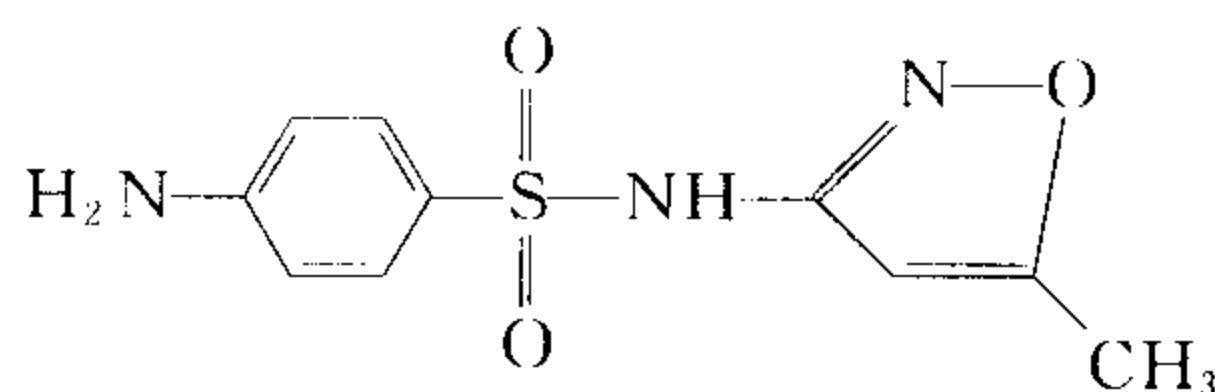
五、磺胺类药物

磺胺类药物是指对氨基苯磺酰胺及其衍生物。在青霉素问世之前,磺胺类药物是使用最广泛的抗菌药。

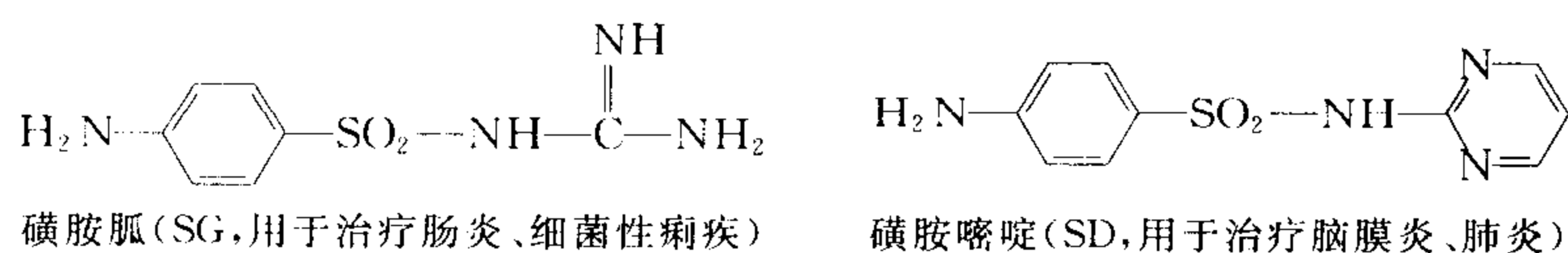
对氨基苯磺酰胺是白色晶体,难溶于水。分子中既有碱性基团氨基,也有酸性基团磺酰胺基,显两性,它既可溶于酸成盐,也可溶于碱成盐。



磺胺类药物种类极多,但只有少数疗效较好且副作用小。随着抗生素类药物的问世,磺胺类药物的应用逐渐减少。磺胺甲基异噁唑(SMZ),又名新诺明,为典型的磺胺类药物,用于治疗急性炎症,其构造式为



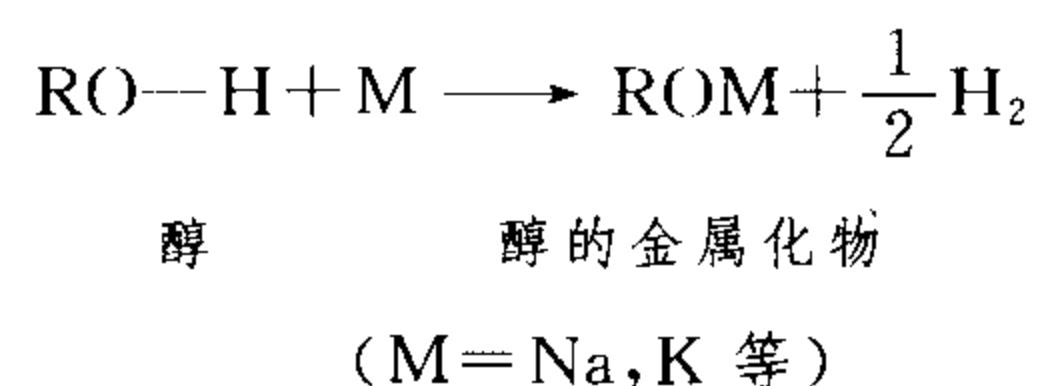
另两个应用较多的是磺胺脒和磺胺嘧啶,其构造式分别为



醇的主要反应

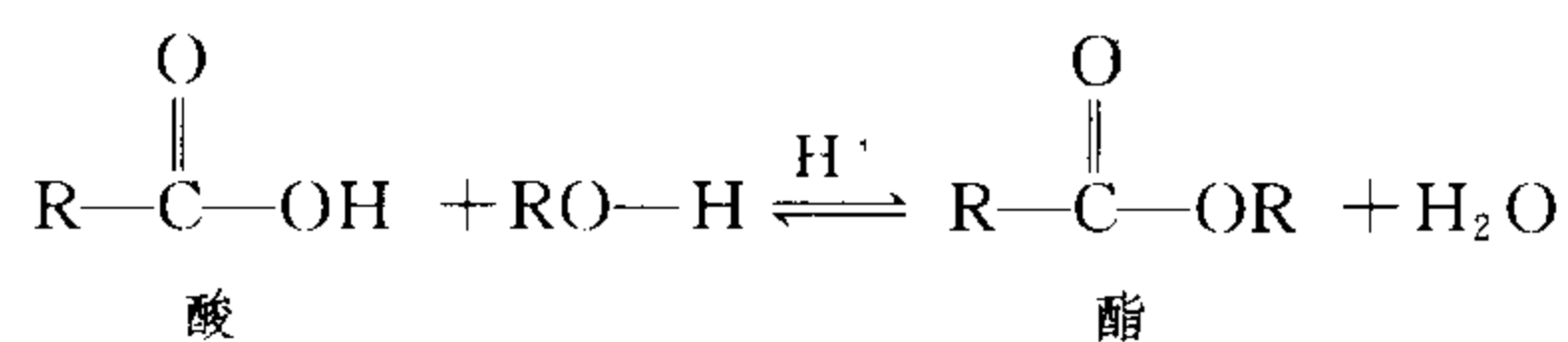
一、官能团的反应

1. 与活泼金属反应(O—H键断裂)



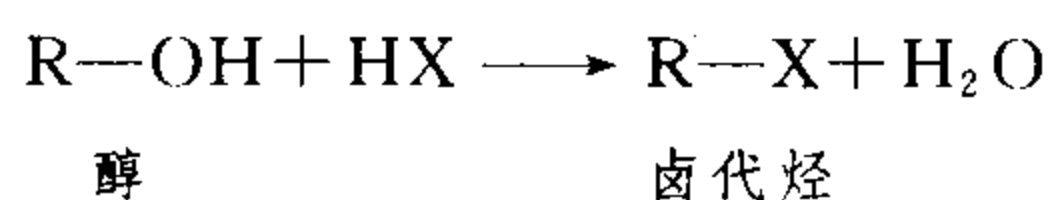
ROH 的反应活性: $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ\text{醇} > 2^\circ\text{醇} > 3^\circ\text{醇}$ 。

2. 酯化反应(O—H键断裂)



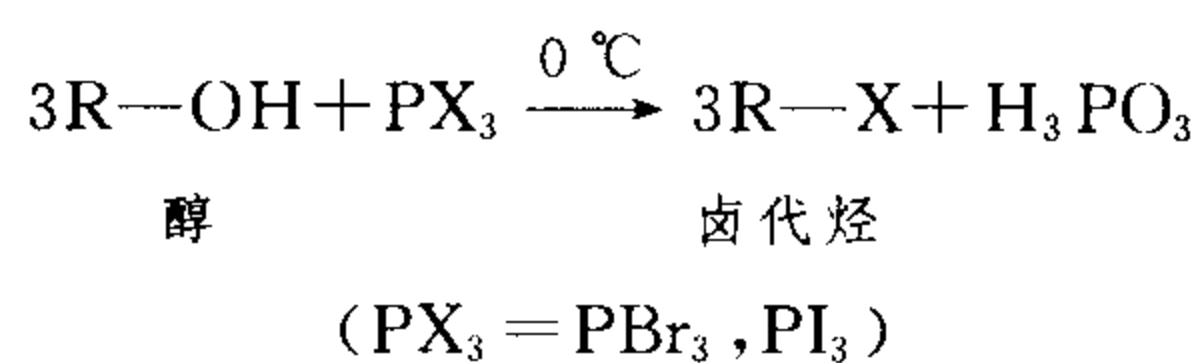
ROH 的反应活性: $1^\circ\text{醇} > 2^\circ\text{醇} > 3^\circ\text{醇}$ 。

3. 与氢卤酸的反应(C—O键断裂)



HX 的反应活性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。

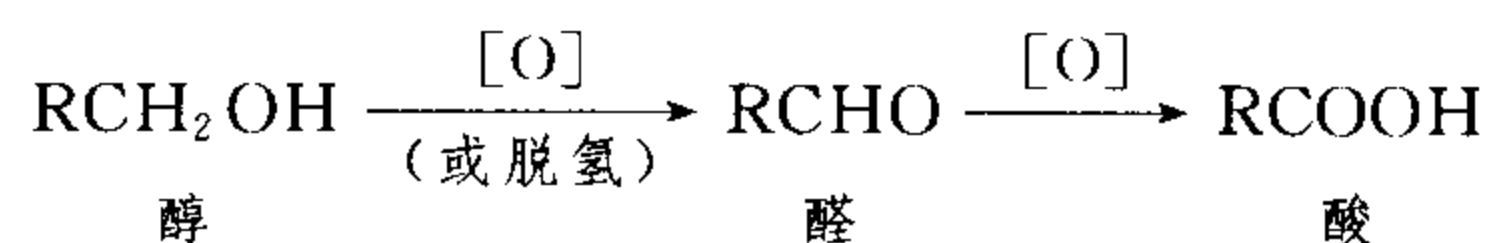
ROH 的反应活性: 烯丙醇, 苄醇 $> 3^\circ\text{醇} > 2^\circ\text{醇} > 1^\circ\text{醇}$ 。

4. 与 PX_3 的反应(C—O键断裂)

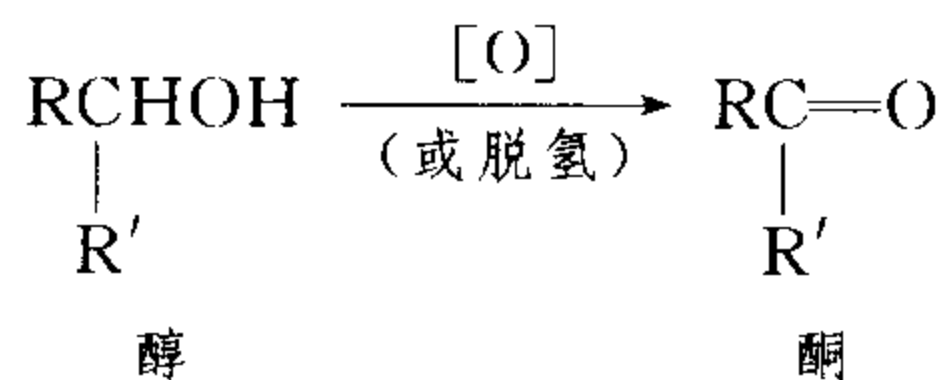
二、烃基的反应——氧化(或脱氢)反应

C—H 键的断裂

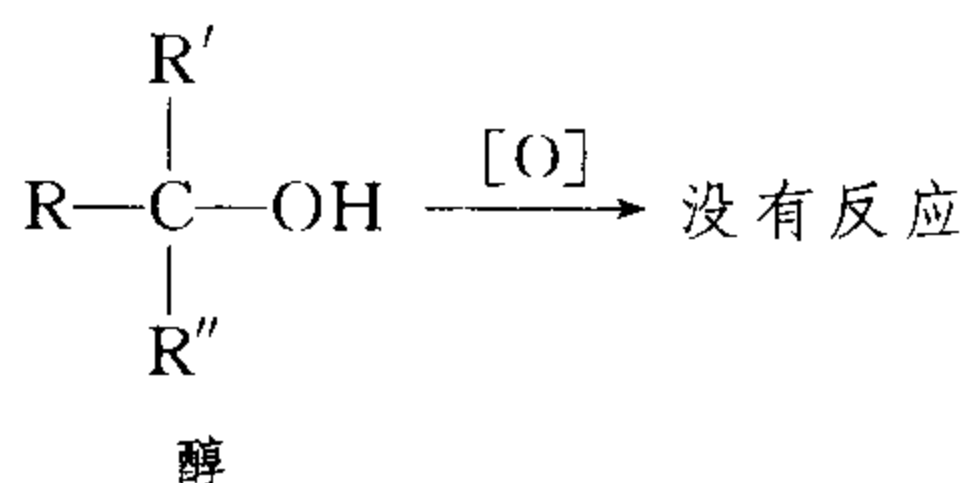
伯醇



仲醇

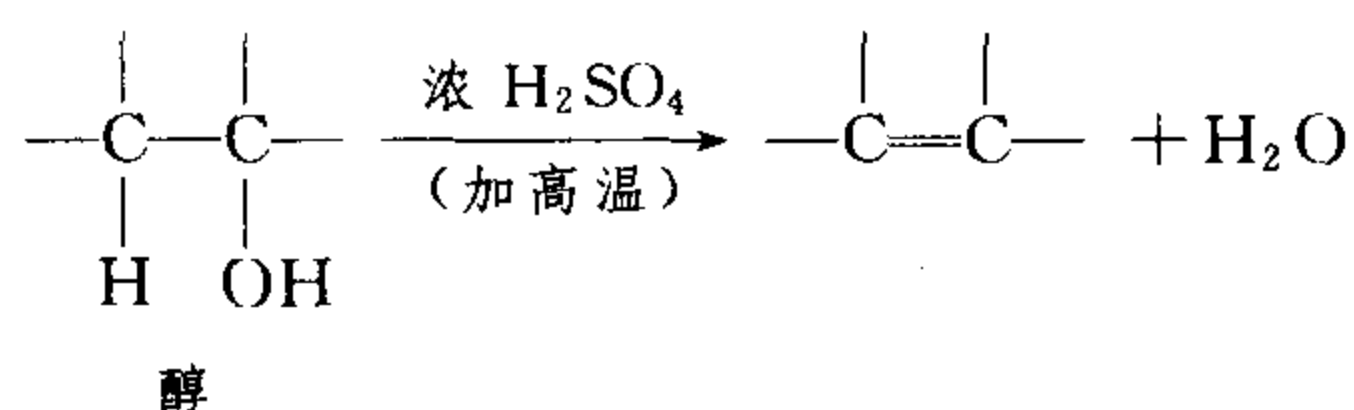


叔醇



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：

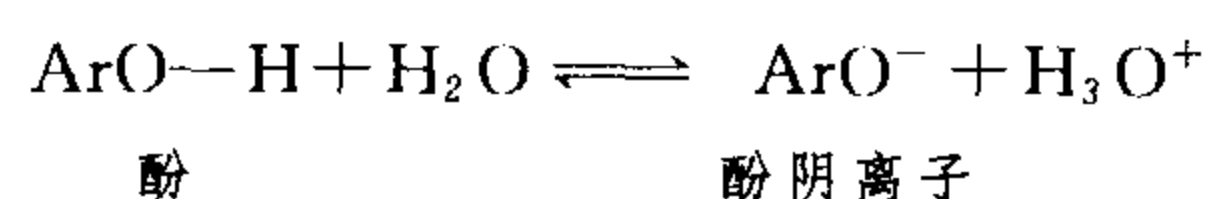


R—OH 的反应活性： $3^\circ\text{醇} > 2^\circ\text{醇} > 1^\circ\text{醇}$ 。

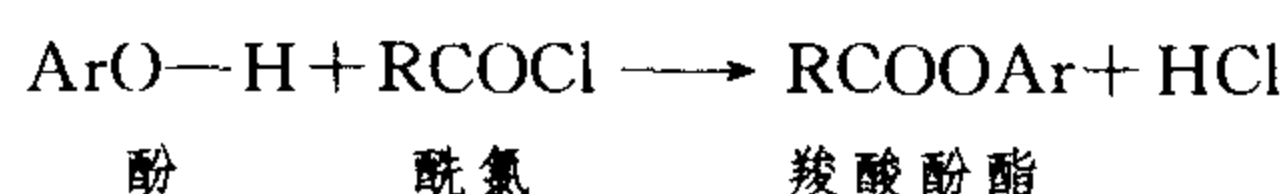
酚的主要反应

一、官能团的反应(O—H 键的断裂)

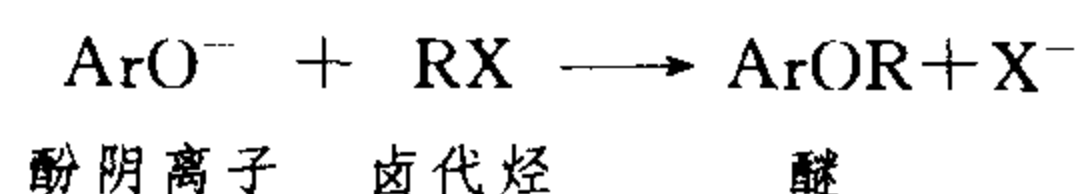
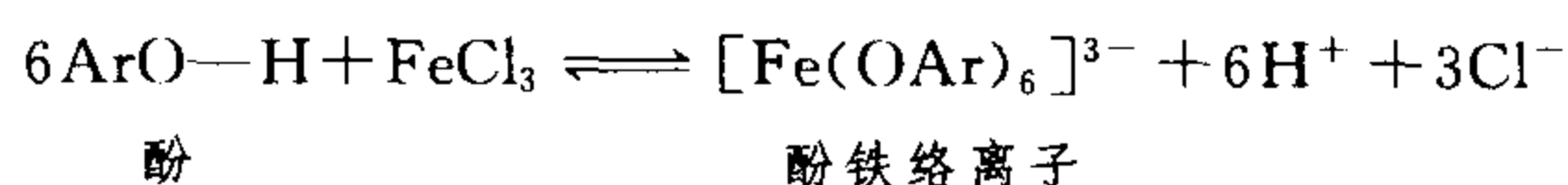
1. 酸性



2. 酯化反应

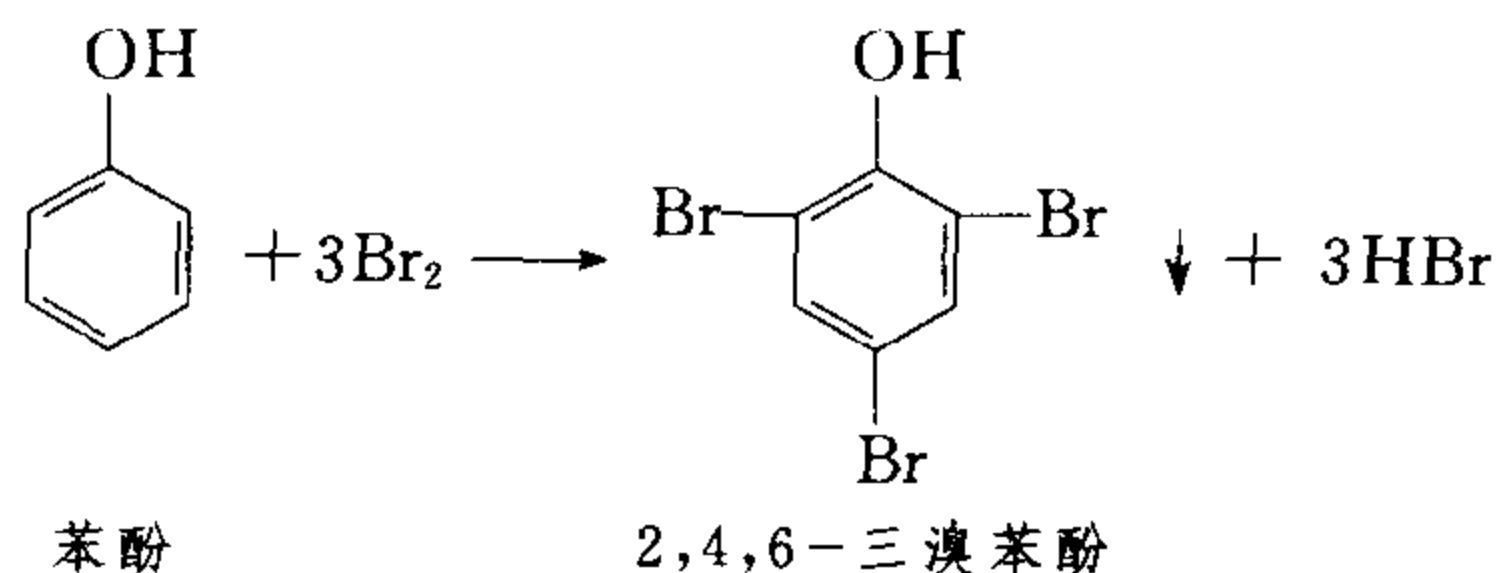


3. 成醚反应

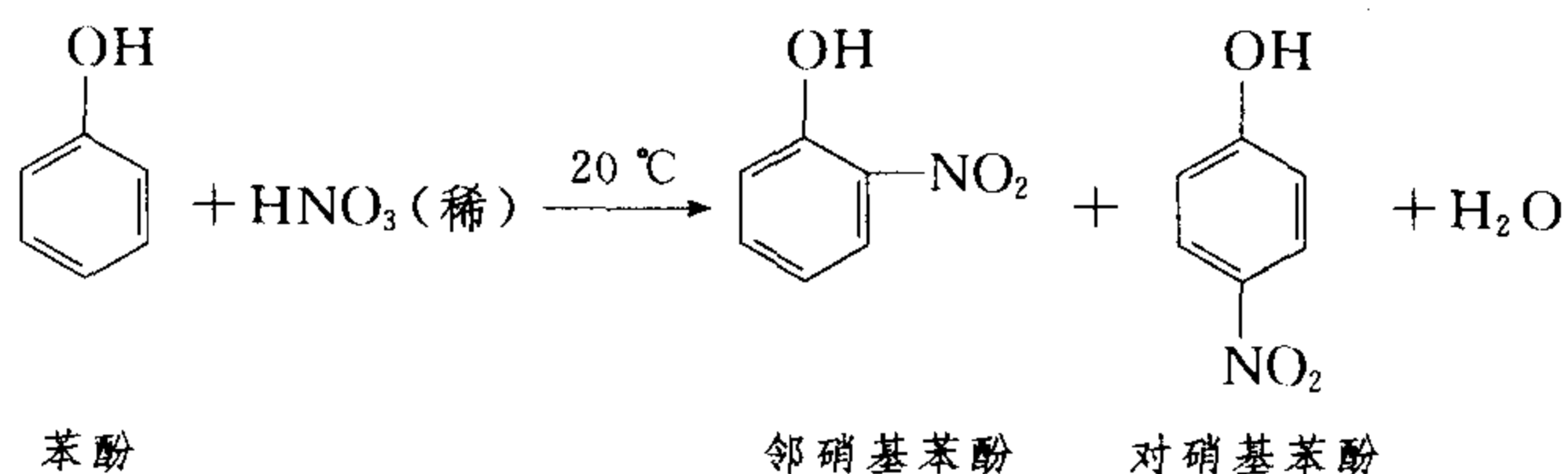
4. 与 FeCl₃ 的颜色反应

二、芳香烃基上的取代反应(C—H 键的断裂)

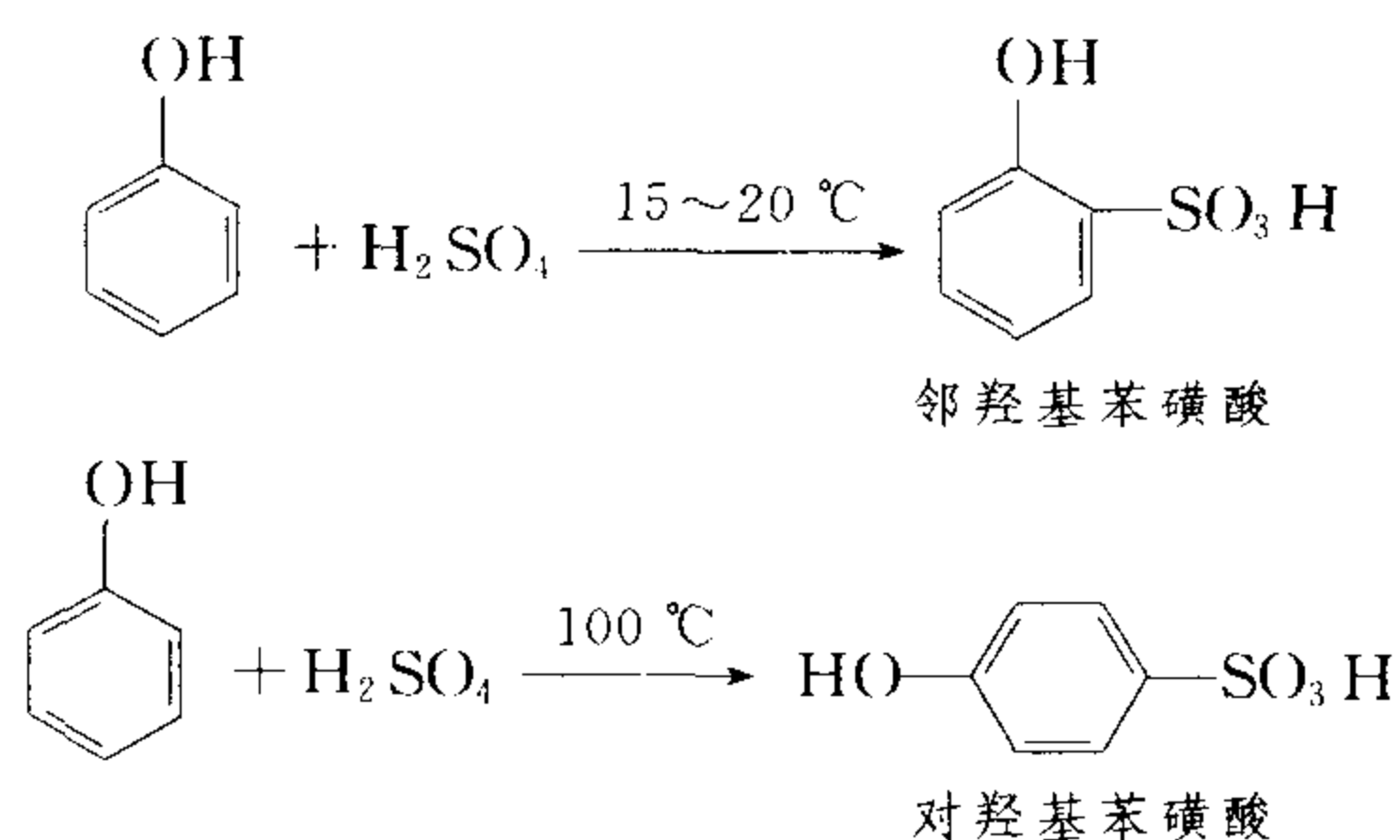
1. 卤代反应



2. 硝化反应

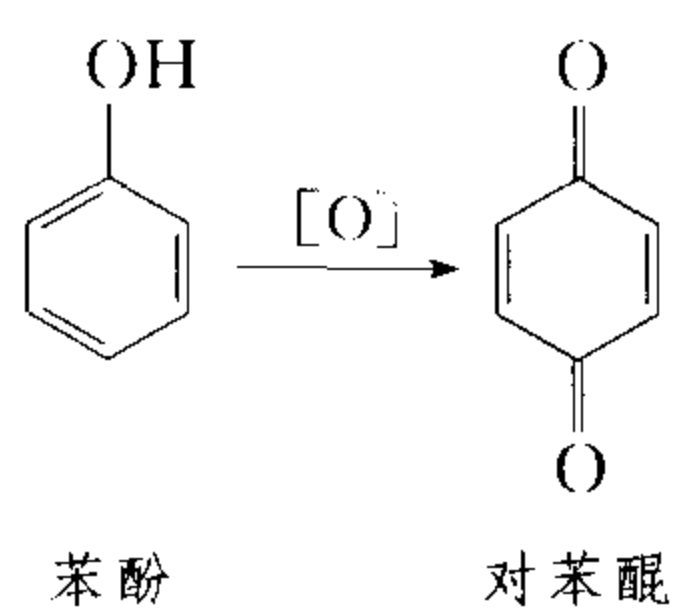


3. 磺化反应



三、官能团和芳香烃基共同参与的反应——氧化反应

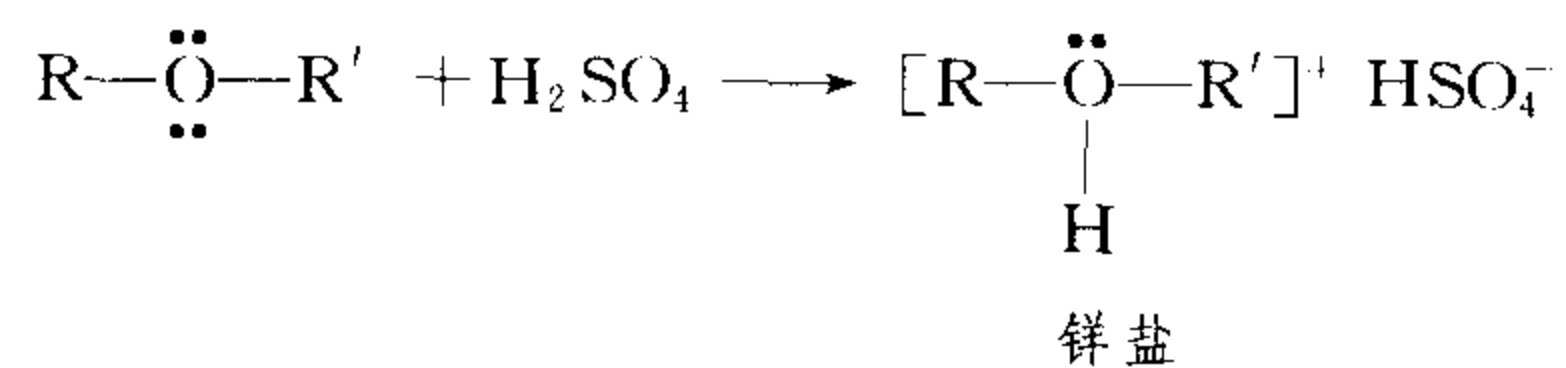
O—H 键和 C—H 键同时断裂：



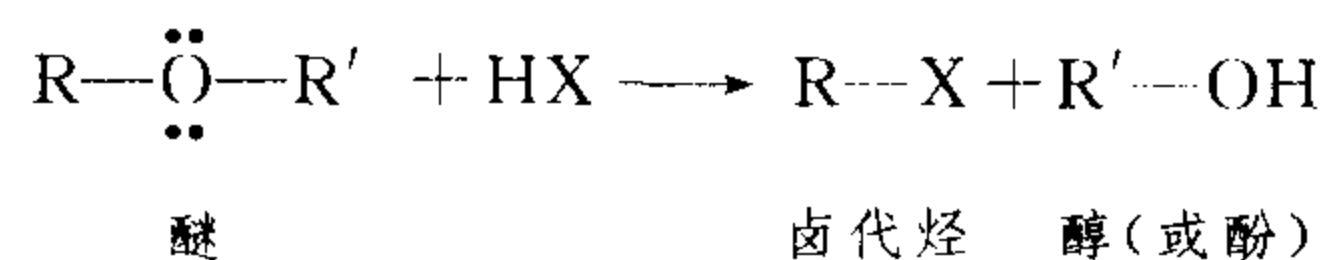
醚的主要反应

一、官能团的反应

1. 生成铕盐

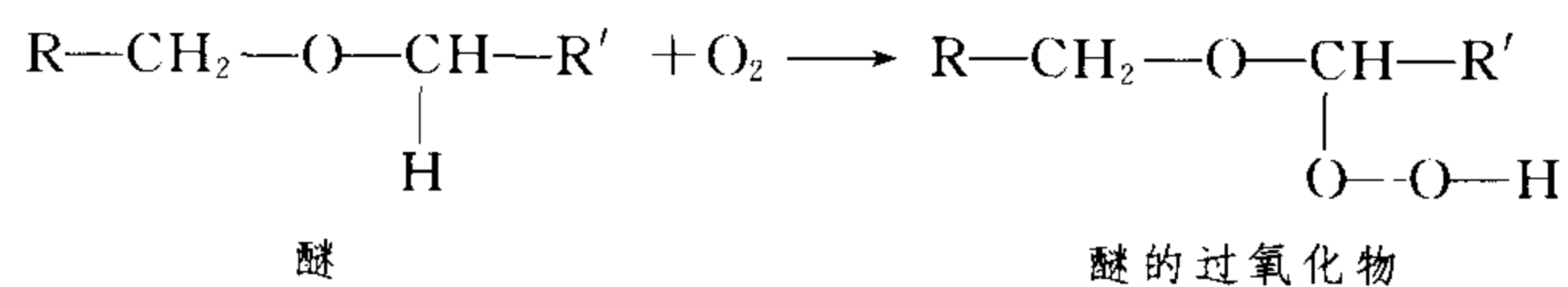


2. 与氢卤酸反应(O—C 键断裂)



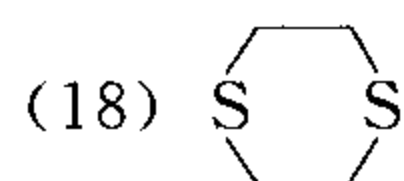
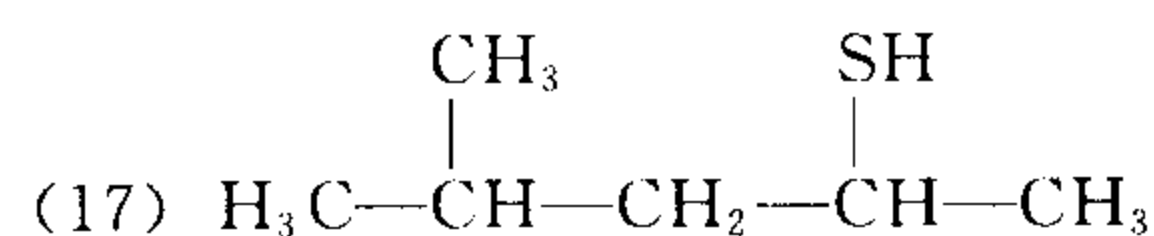
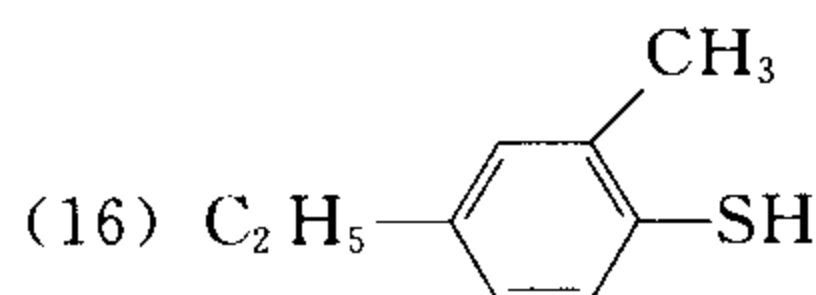
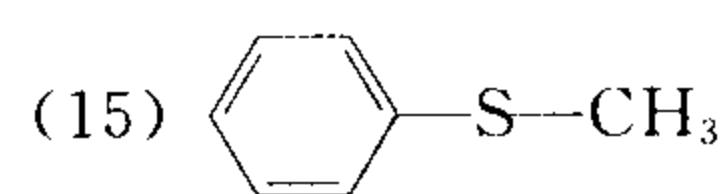
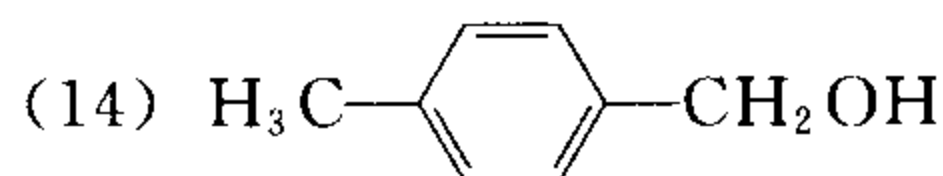
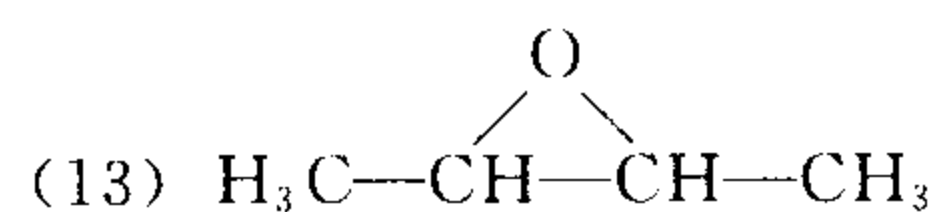
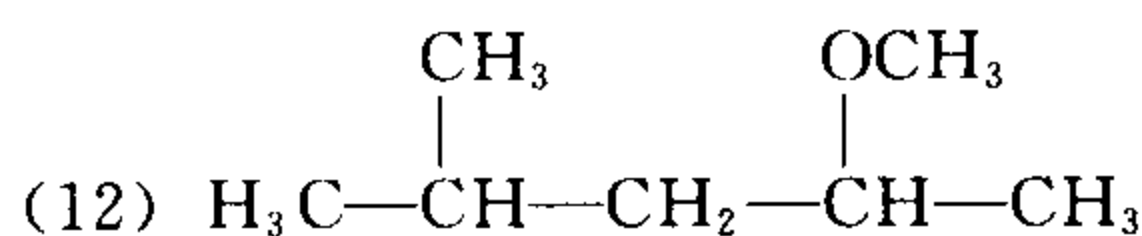
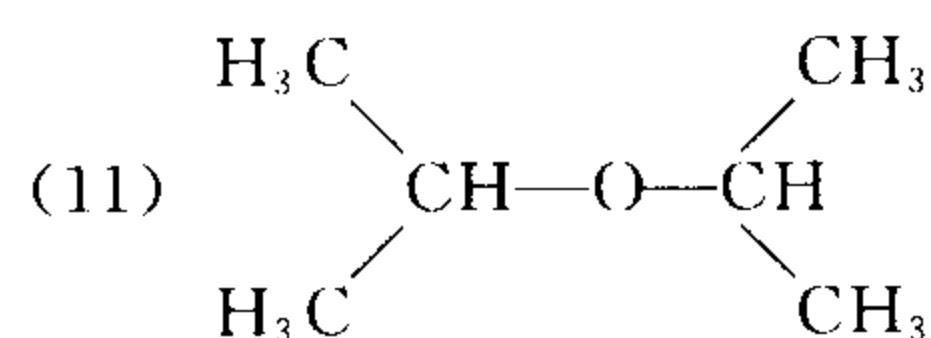
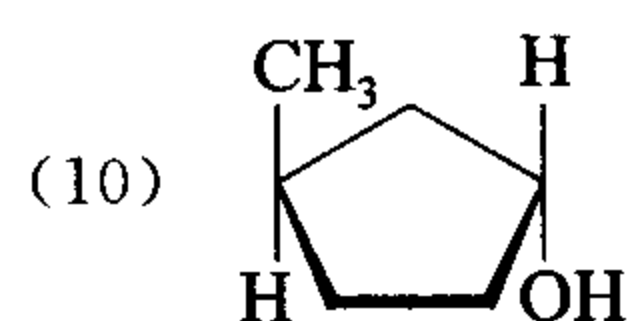
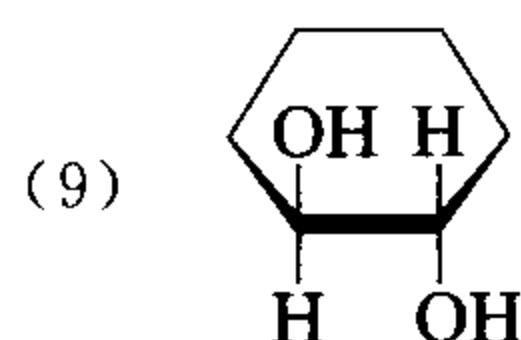
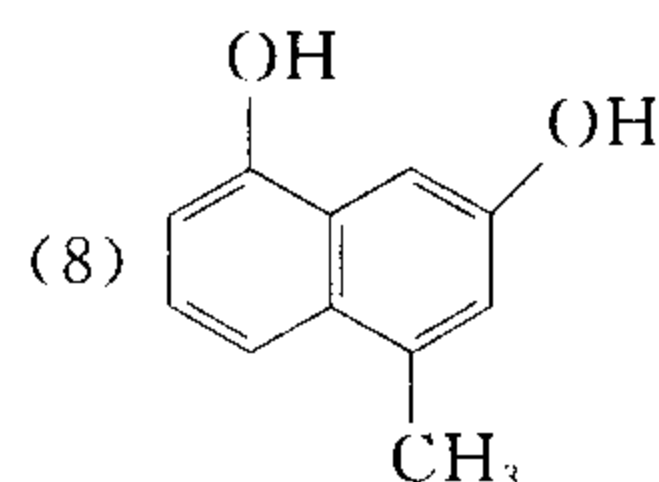
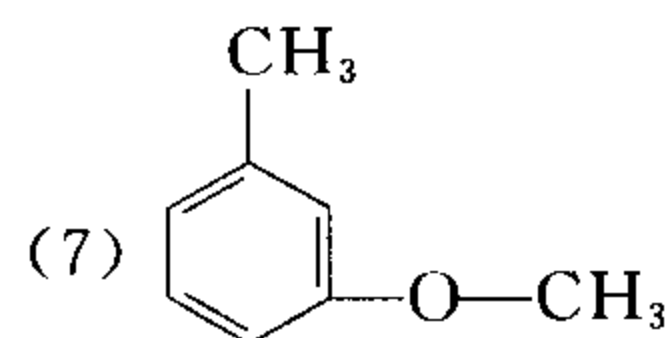
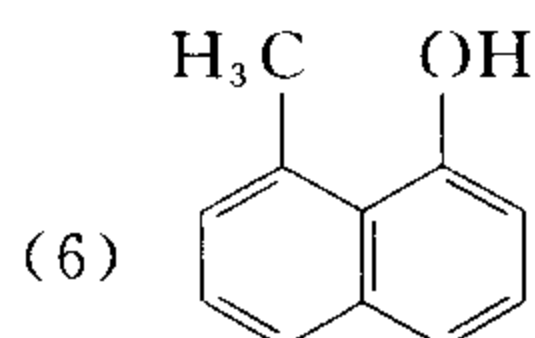
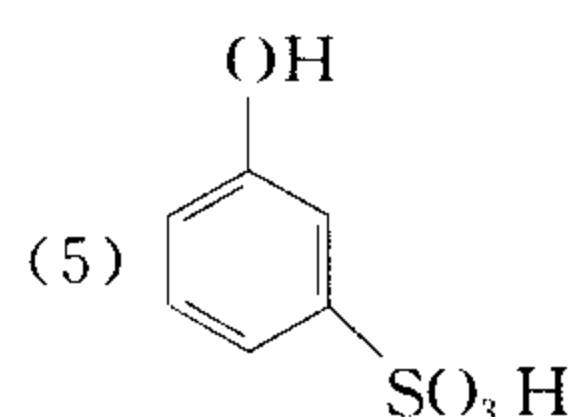
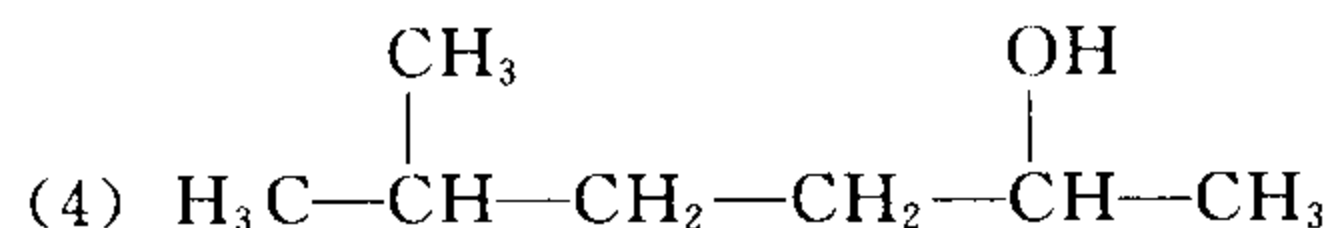
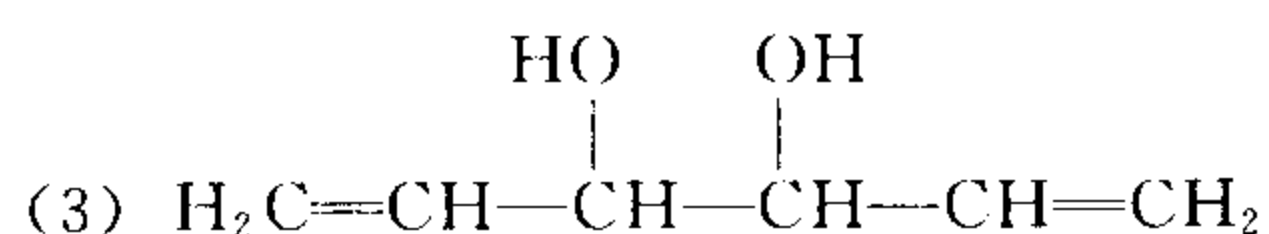
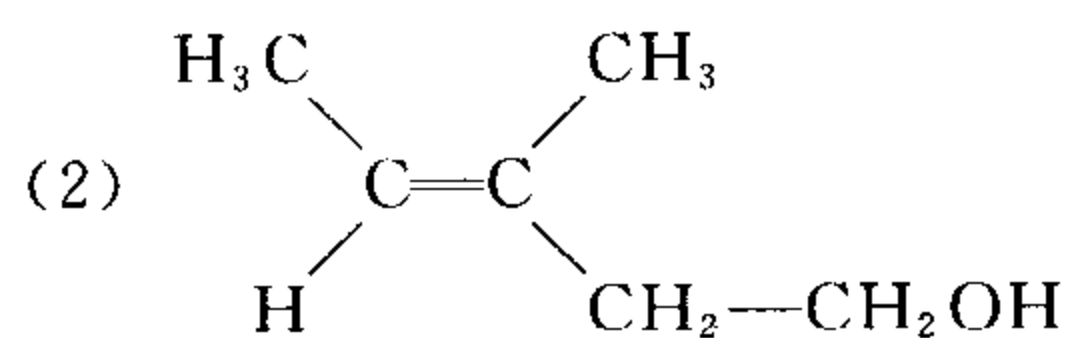
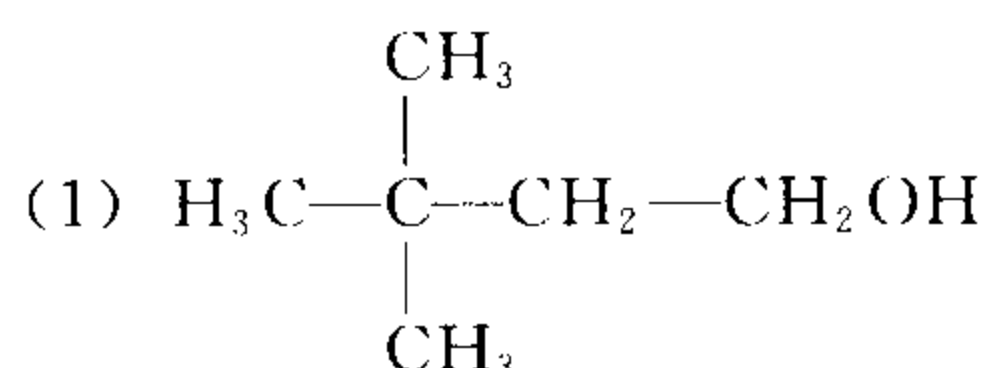
氢卤酸的活性： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。

二、烃基的过氧化反应(C—H 键的断裂)



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物。



2. 写出下列化合物的构造式。

- | | | | |
|------------|---------|----------|-----------------|
| (1) 对甲氧基苯酚 | (2) 异丁醇 | (3) 甘油 | (4) 苦味酸 |
| (5) 叔丁醇 | (6) 仲丁醇 | (7) 季戊四醇 | (8) β -萘酚 |

3. 按要求排列次序。

(1) 下列化合物的沸点从高到低的次序：

- ① 1-丁醇 ② 1,2-丁二醇 ③ 1,2,3-丁三醇 ④ 乙醚

(2) 下列化合物在水中的溶解度从大到小的次序：

- ① 甘油 ② 正丙醇 ③ 甲乙醚 ④ 正丁烷

(3) 下列化合物的酸性由大到小的次序：

- ① 苯酚 ② 对硝基苯酚 ③ 2,4-二硝基苯酚 ④ 2,4,6-三硝基苯酚 ⑤ 对甲基苯酚

(4) 下列各种醇与卢卡斯试剂反应由快到慢的次序：

- ① 甲醇 ② 叔丁醇 ③ 乙醇 ④ 异丙醇

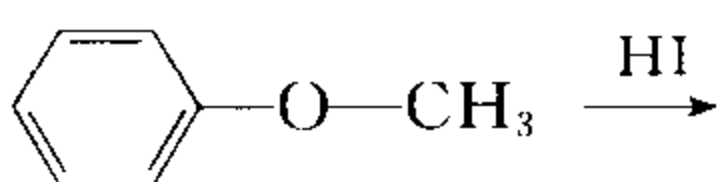
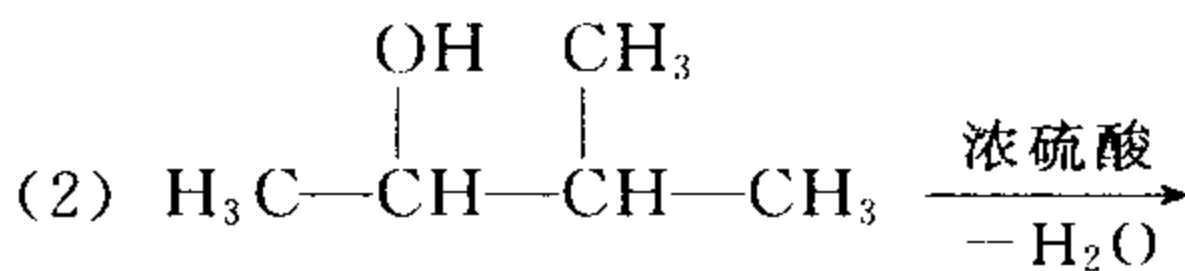
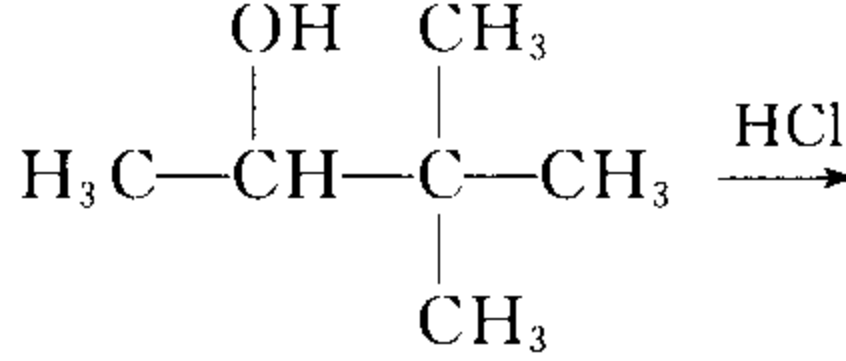
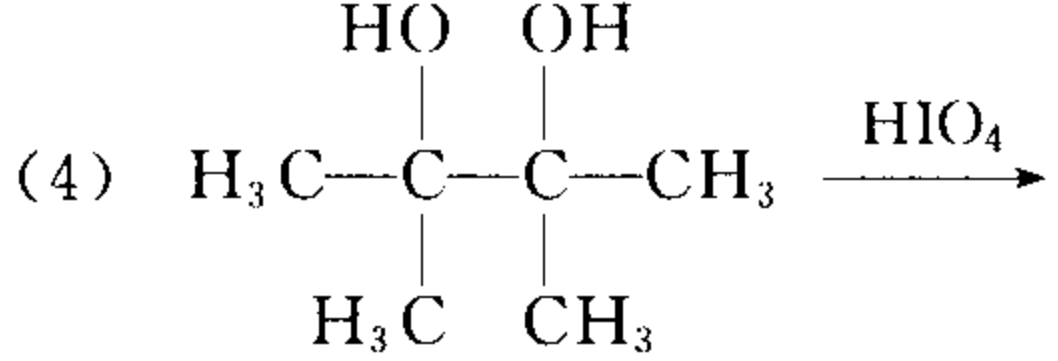
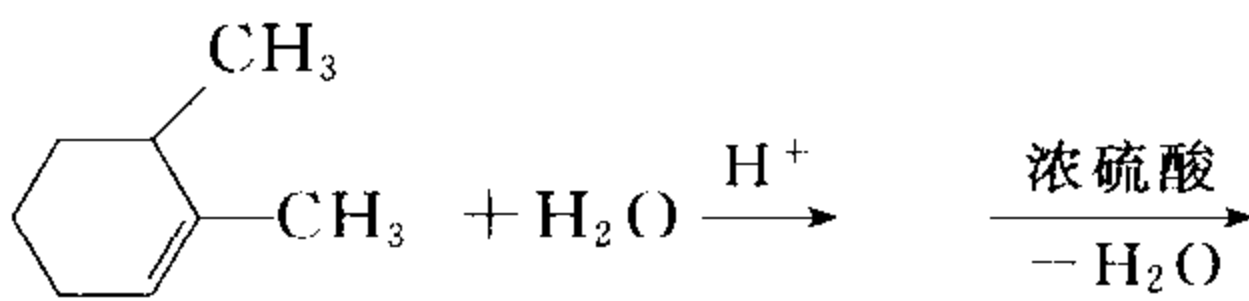
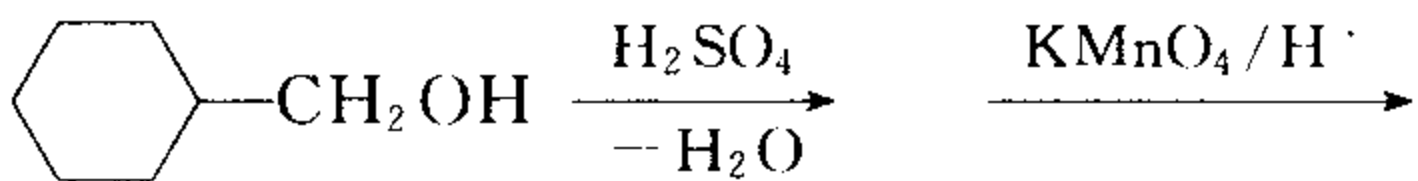
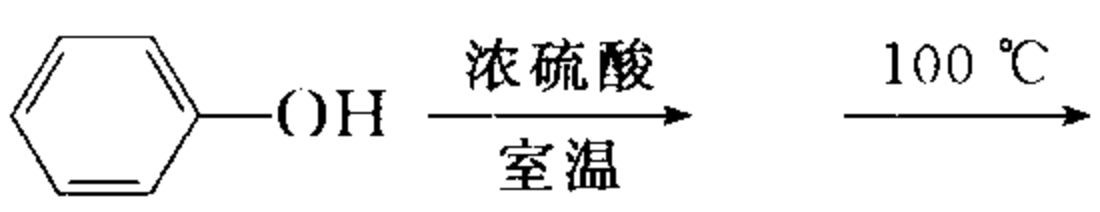
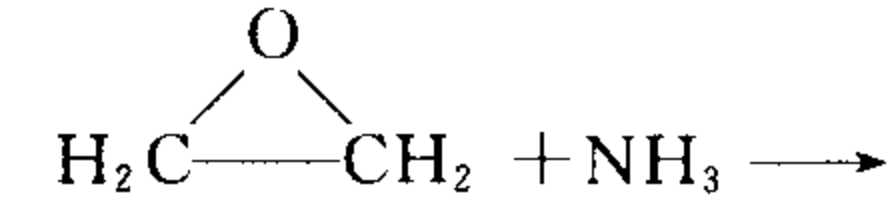

(5) 下列醇与金属钠反应由快到慢的次序:

- ① 叔丁醇 ② 异丙醇 ③ 正丙醇 ④ 甲醇

4. 用化学方法鉴别下列各组化合物。

- (1) A. 叔丁醇 B. 仲丁醇 C. 正丁醇
(2) A. 2,3-丁二醇 B. 1,4-丁二醇 C. 对甲基苯酚 D. 叔丁醇

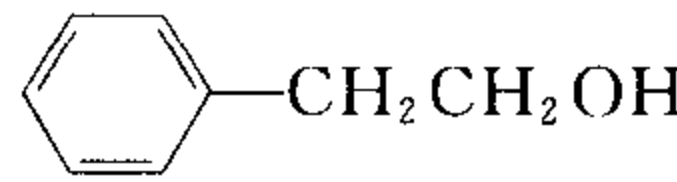
5. 写出下列反应的主要产物。

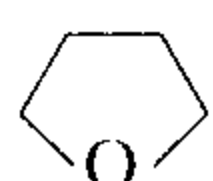
- (1)  $\xrightarrow{\text{HI}}$
- (2)  $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{浓硫酸}}$
- (3)  $\xrightarrow{\text{HCl}}$
- (4)  $\xrightarrow{\text{HIO}_4}$
- (5)  $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{浓硫酸}}$
- (6)  $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^+}$
- (7) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{PBr}_3 \longrightarrow \xrightarrow{\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{ONa}}$
- (8) $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{吡啶}]{\text{CrO}_3}$
- (9)  $\xrightarrow[\text{室温}]{\text{浓硫酸}} \xrightarrow{100^\circ\text{C}}$
- (10)  $\xrightarrow{\text{NH}_3}$
- (11) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \xrightarrow[\text{分子内脱水}]{\text{H}^+}$
- (12)  $\xrightarrow{\text{HgO}}$

6. 由指定的原料合成指定的化合物(无机试剂可任选)。

(1) 由丙烯合成异丙醚

(2) 由正丁醇合成 2-丁酮

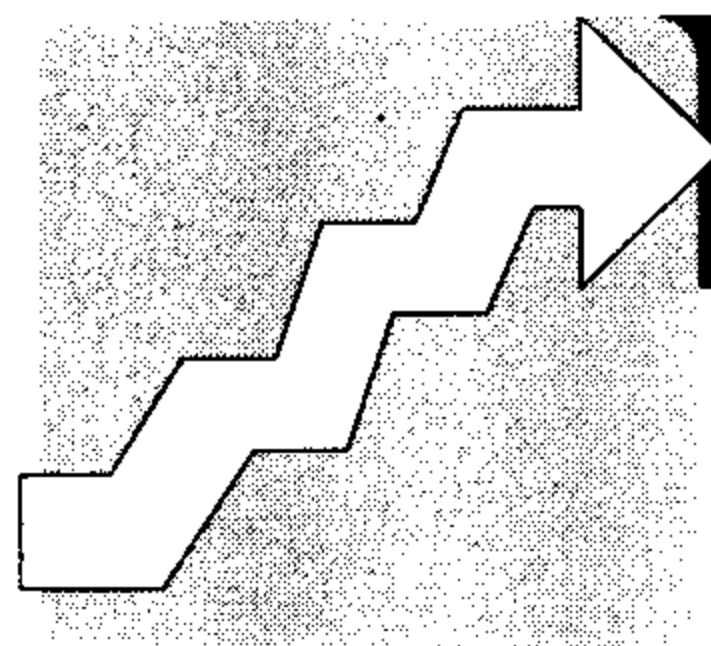
(3) 由苯和两个碳原子以下的化合物合成 

(4) 以  为原料合成 $\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$

7. 某芳香化合物 A 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, A 与钠不发生反应, 但 A 可与浓碘酸反应得到 B 和 C。B 能溶于氢氧化钠溶液, 并与三氯化铁溶液作用显紫色; C 可与硝酸银的醇溶液反应得到碘化银沉淀。写出 A, B, C 的构造式。

8. 某醇的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, 氧化后得到酮, 脱水得到一种烯烃, 将该烯烃用酸性高锰酸钾氧化可得到酮和羧酸。写出该醇的构造式。

9. 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 的化合物 A, 能与金属钠作用放出氢气, 不能使高锰酸钾溶液褪色。A 与浓硫酸共热得 B(C_5H_{10}), B 用冷高锰酸钾溶液处理得到 C, C 与高碘酸作用得到丙酮和乙醛。写出 A 的构造式。



第九章

醛、酮、醌

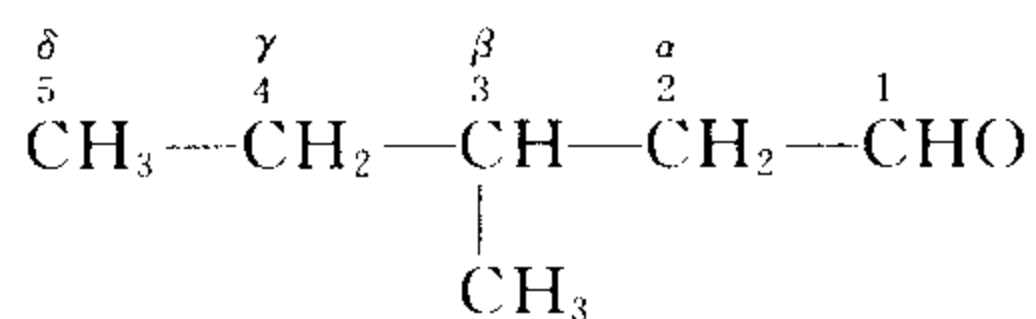
醛(aldehyde)和酮(ketone)是烃的重要含氧衍生物之一。它们的分子中都含有羰基($\text{C}=\text{O}$),故总称为羰基化合物。醛的羰基连有氢原子,因此醛的官能团称醛基($\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—H}$)。酮的官能团羰基又称酮基,它连接着两个烃基;从结构上看,醌是环状多烯二酮,因此本章把醌与醛、酮放在一起讨论。

第一节 醛、酮

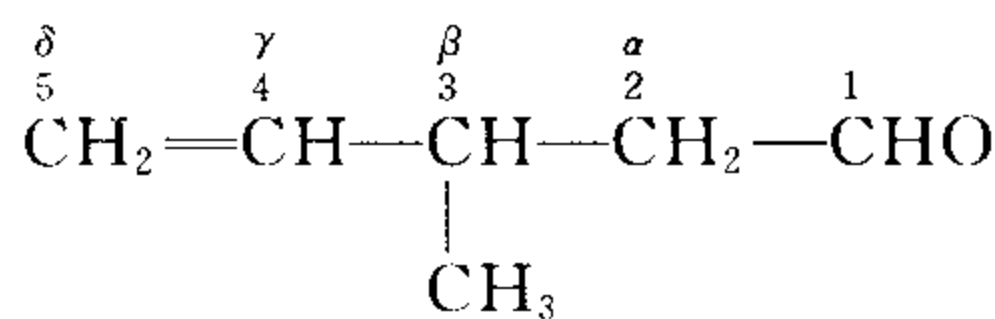
一、醛、酮的分类和命名

根据与羰基相连的烃基不同,醛、酮可以分为脂肪族醛、酮,脂环族醛、酮和芳香族醛、酮三类。在脂肪族醛、酮中,根据烃基结构的不同又可分为饱和醛、酮和不饱和醛、酮。分子中羰基数目可以是一个、两个或多个,因而又可分为一元醛、酮,二元醛、酮和多元醛、酮等。

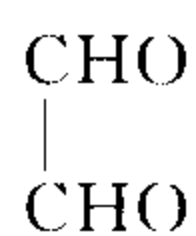
脂肪族醛、酮的系统命名法与醇相似,首先是选择包括羰基碳原子在内的最长碳链作为主链,按照主链碳原子数称为某醛或某酮。主链碳原子的编号从靠近羰基碳原子的一端开始。在普通命名法中,主链碳原子的位次也可以用希腊字母 $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ 来表示。编号从与羰基相连的碳原子开始,即与官能团相连的碳原子为 α -碳原子。不饱和醛、酮按系统命名法命名时需标出不饱和键和羰基的位置。例如:



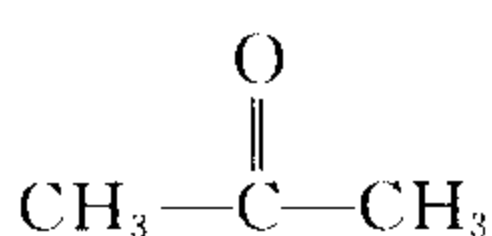
3-甲基戊醛(或 β -甲基戊醛)



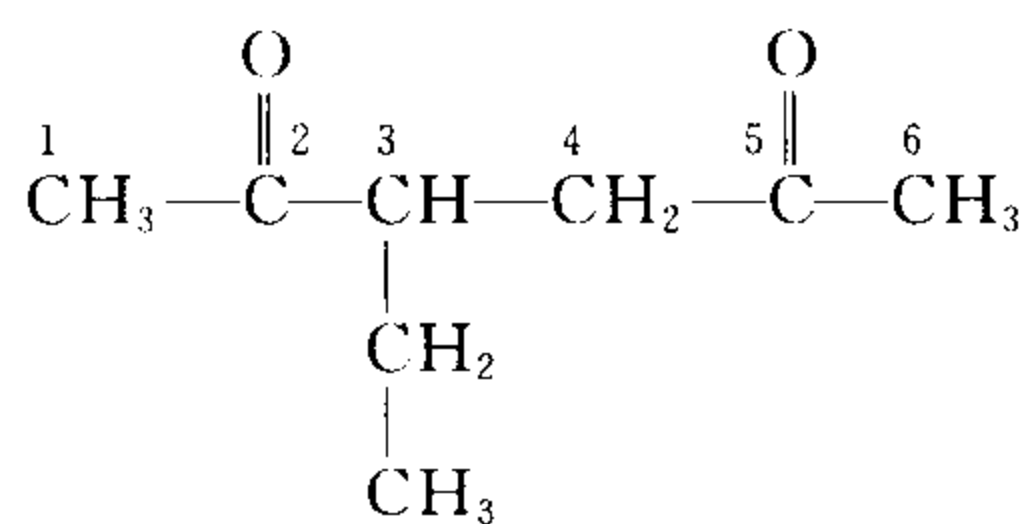
3-甲基-4-戊烯醛



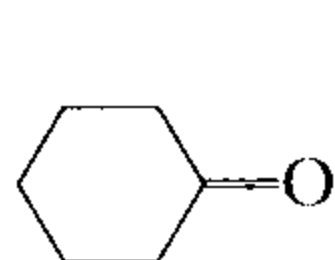
乙二醛



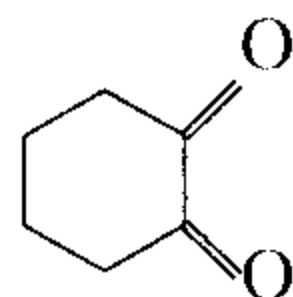
丙酮



3-乙基-2,5-己二酮

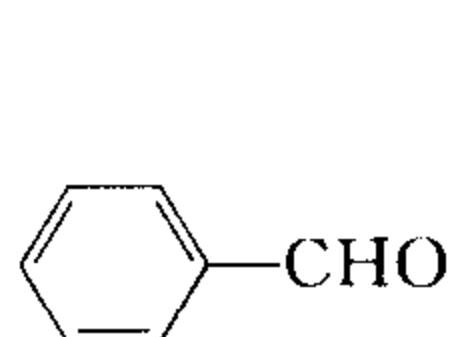
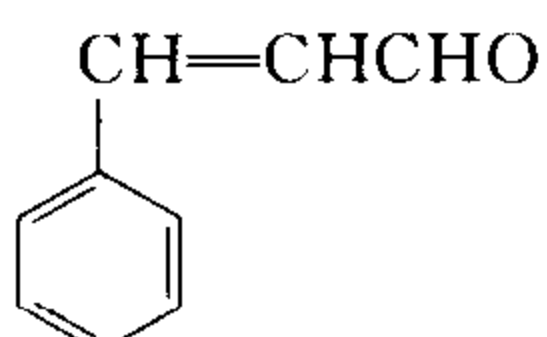
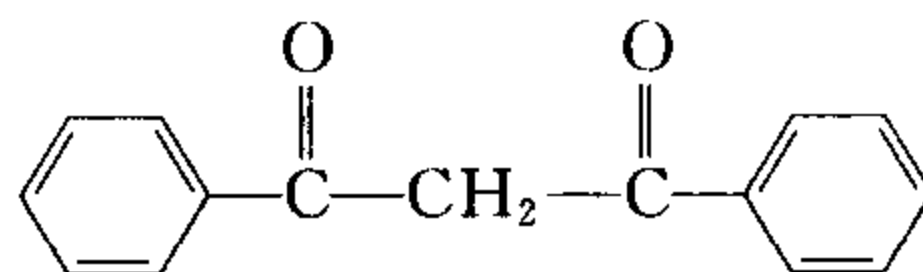


环己酮



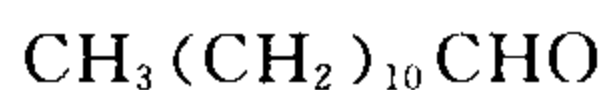
1,2-环己二酮

含有芳香环的醛、酮常将芳香环当作取代基来命名,例如:

苯甲醛
(苦杏仁油) β -苯基丙烯醛

1,3-二苯基-1,3-丙二酮

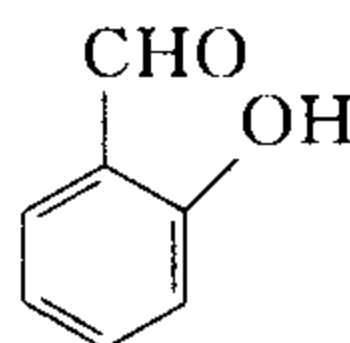
许多醛习惯用俗名,而多数俗名是按其氧化后所得相应羧酸的俗名命名的,例如:



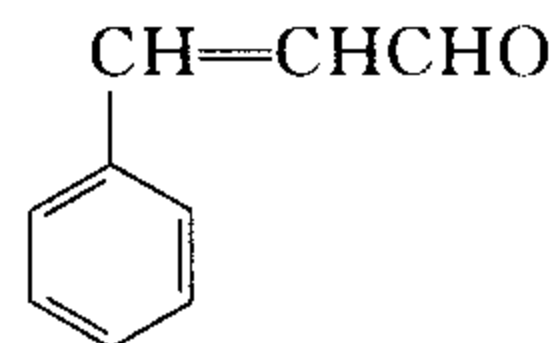
月桂醛



巴豆醛

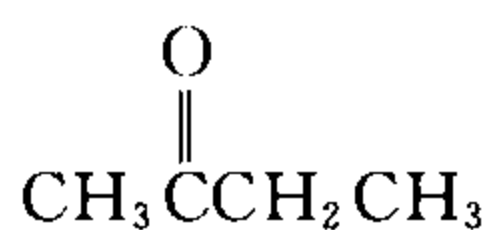
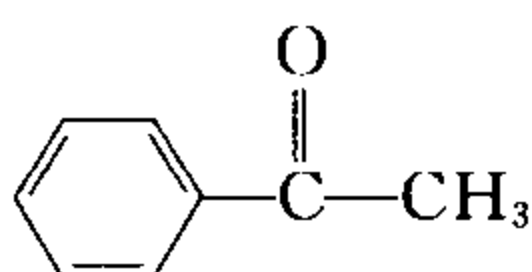
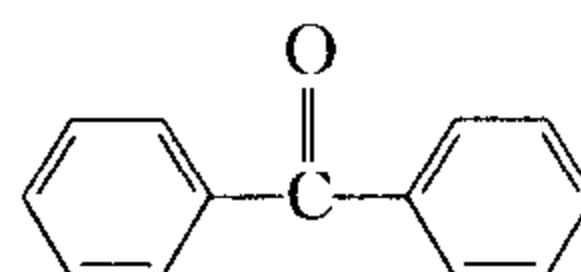


水杨醛



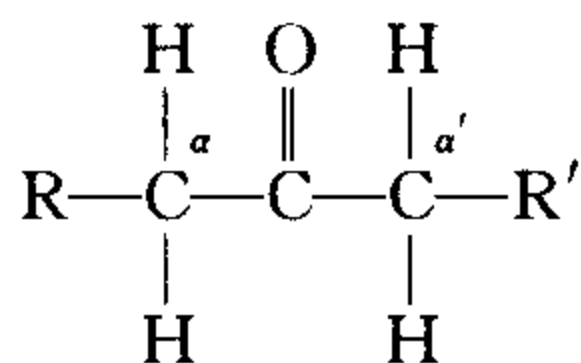
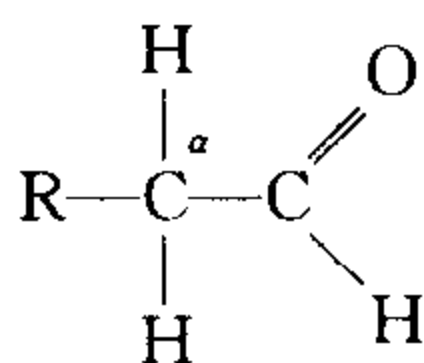
肉桂醛

结构简单的酮常用普通命名法命名,酮的普通命名法是按与酮基所连的两个烃基名称来命名,即指明与羰基相连的两个烃基,称为某基某基甲酮。两个烃基不同时,按次序规则,较优基团在后;两个烃基相同时,称为二某基甲酮,有时烃基的“基”字及甲酮的“甲”字可以省略,例如:

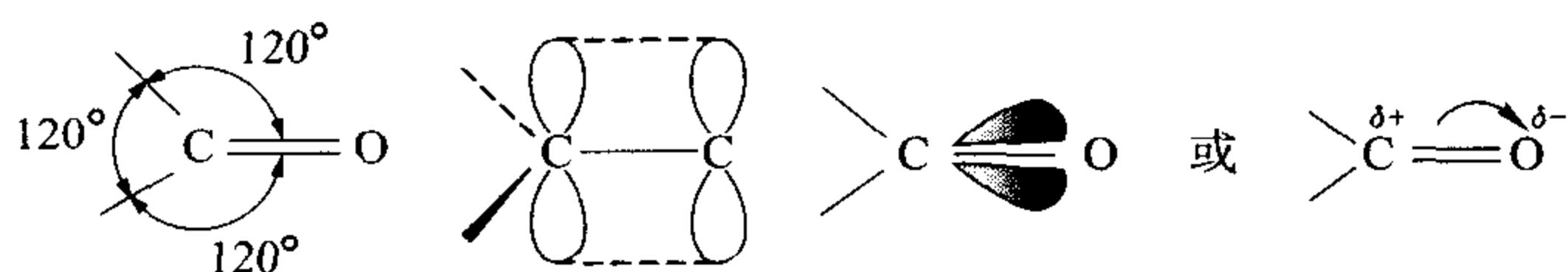
甲乙酮
(甲基乙基甲酮)苯乙酮
(甲基苯基甲酮)二苯酮
(二苯基甲酮)

二、醛、酮的结构

一元醛、酮的结构通式如下(除甲醛外):



羰基($\text{C}=\text{O}$)是醛、酮的共同官能团,决定着醛、酮的主要化学性质。在羰基中,碳原子为 sp^2 杂化,成键时碳原子以三个 sp^2 杂化轨道与氧及另外两个原子的原子轨道重叠形成三个 σ 键,相互间的夹角接近 120° 。未杂化的 p 轨道与氧原子的 p 轨道重叠形成 π 键。羰基中碳原子和氧原子的电负性相差很多,易流动的 π 电子云被强烈地拉向氧原子一方,因此氧原子带有部分负电荷(δ^-),碳原子带有部分正电荷(δ^+)。 $\text{C}=\text{O}$ 易发生亲核加成反应,见图 9-1。

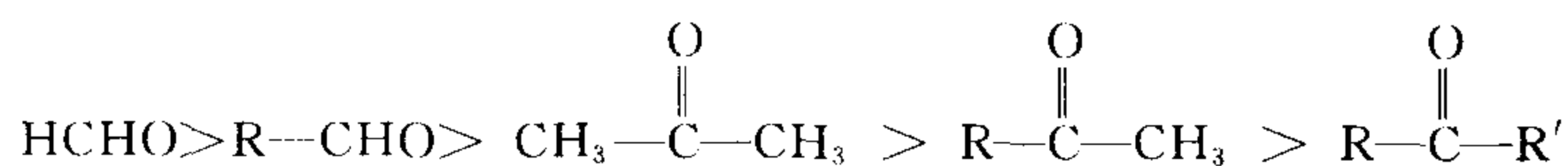
图 9-1 碳氧双键中 π 电子云分布示意图

由于碳原子上电子云密度较低,而且羰基是平面形的,空间位阻相对较小,亲核试剂较易由羰基平面的两侧向羰基的碳原子进攻,所以羰基的亲核加成主要按离子历程进行。与羰基进行亲核加成的试剂,一般来说,都是富电子的亲核(碱性)试剂,如 HCN , NaHSO_3 , 氨及其衍生物和格氏试剂等,这些亲核试剂首先进攻羰基碳原子,以利于氧负离子的生成。

醛、酮的碳氧双键,在一些较强的还原剂(如锌汞齐和浓 HCl)作用下,羰基(>C=O)被还原成亚甲基(>CH_2),醛、酮直接转变成相应的烃。

在醛、酮的羰基中,由于氧原子的 $-I$ 效应,致使羰基上的其他化学键(C—C 键和 C—H 键)也能发生氧化断裂。氧化条件不同,产物也不同。例如,在酸性条件下,强氧化剂能把醛氧化成酸(C—H 键断裂),把酮氧化成小分子的酸(C—C 键和 C—H 键断裂);在碱性条件下,弱氧化剂能把醛氧化成酸,而酮无此反应。常用的强氧化剂有酸性高锰酸钾、重铬酸钾等;常用的弱氧化剂有托伦(Tollens,)试剂,斐林(Fehling)试剂和本尼迪(Benedict)溶液。在浓碱性条件下,无 α -氢原子的醛可以发生分子间的氧化还原反应。

醛、酮羰基的活泼性大小与羰基碳原子的正电性强弱有关。在羰基碳原子上连有斥电子的烷基或其他基团时,降低了羰基碳原子的正电性,从而降低了醛、酮亲核加成的活性。相反,如连有吸电子的原子或基团则增加了羰基碳原子的正电性,从而增加了醛、酮亲核加成的活性。同时,烷基的空间阻碍作用也影响亲核试剂对羰基碳原子的进攻,故脂肪族醛、酮的活泼性次序为



在芳香族醛、酮中,由于芳基和羰基发生了 π - π 共轭,芳环上的电子云向羰基发生转移,降低了羰基碳原子的正电性,因此,芳香族醛、酮的活泼性一般都比脂肪族醛、酮小。

由于羰基同 α -氢原子的 σ - π 共轭效应和羰基的 $-I$ 效应的双重作用,增强了 α -氢原子的酸性,使它变得很活泼,在一定条件下,能被卤原子取代,生成卤代醛、酮类(C—H 键断裂)。

三、醛、酮的物理性质

在常温下,除甲醛是气体外,十二个碳原子以下的醛、酮是液体,高级醛、酮和芳香酮多为固体。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,由于分子间没有缔合作用,故其沸点比相应的醇低。醛、酮分子中羰基的氧原子能与水形成氢键,所以四个碳原子以下的脂肪醛、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。醛、酮的溶解度随着碳原子数目增加而递减。

某些中级醛、酮和一些芳香醛有特殊的香味,可用于化妆品和食品工业。某些醛、酮的物理

常数见表 9-1。

表 9-1 某些醛、酮的主要物理常数

名称	熔点/°C	沸点/°C	相对密度(d_4^{20})	溶解度/[g·(100 g H ₂ O) ⁻¹]
甲醛	-92	-21	0.815	55
乙醛	-121	20.8	0.783 $\frac{18^\circ}{4}$	16
丙醛	-81	48.8	0.807	20
丁醛	-99	75.7	0.817	4
丙烯醛	-86.5	53	0.8410	易溶
苯甲醛	-26	178.6	1.046	0.33
三氯乙醛	-57	97.8	1.505 $\frac{25^\circ}{4}$	易溶
水杨醛	1~2	196.5	1.153 $\frac{25^\circ}{4}$	微溶
丙酮	-95.4	56.2	0.791	∞
丁酮	-86.9	79.6	0.805	35.3
2-戊酮	-77.8	102.4	0.809	几乎不溶
3-戊酮	-39.9	102.0	0.810	4.7
环己酮	-16.4	155.7	0.947	溶
苯乙酮	20.5	202	1.028	微溶
二苯甲酮	48.1	305.9	1.083	不溶

四、醛、酮的光谱性质

由于光谱法的应用已非常普遍,而光谱法在有机化学研究中最常用的是红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱及质谱。这几种波谱对阐明有机化合物的结构特性、理化性质是十分必要的。

红外光谱法常用于有机化合物的定性分析、定量分析。在醛、酮的分子结构中,碳氧键(羰基)的振动频率即在红外区,吸收频率范围为 $1870 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ (双键区),波长为 $5.35 \sim 6.06 \mu\text{m}$,其中羰基($\text{C}=\text{O}$)在此间吸收峰极强。因此红外光谱是鉴定分子中存在羰基的最好的方法。如丁酮的红外光谱图,见图 9-2。

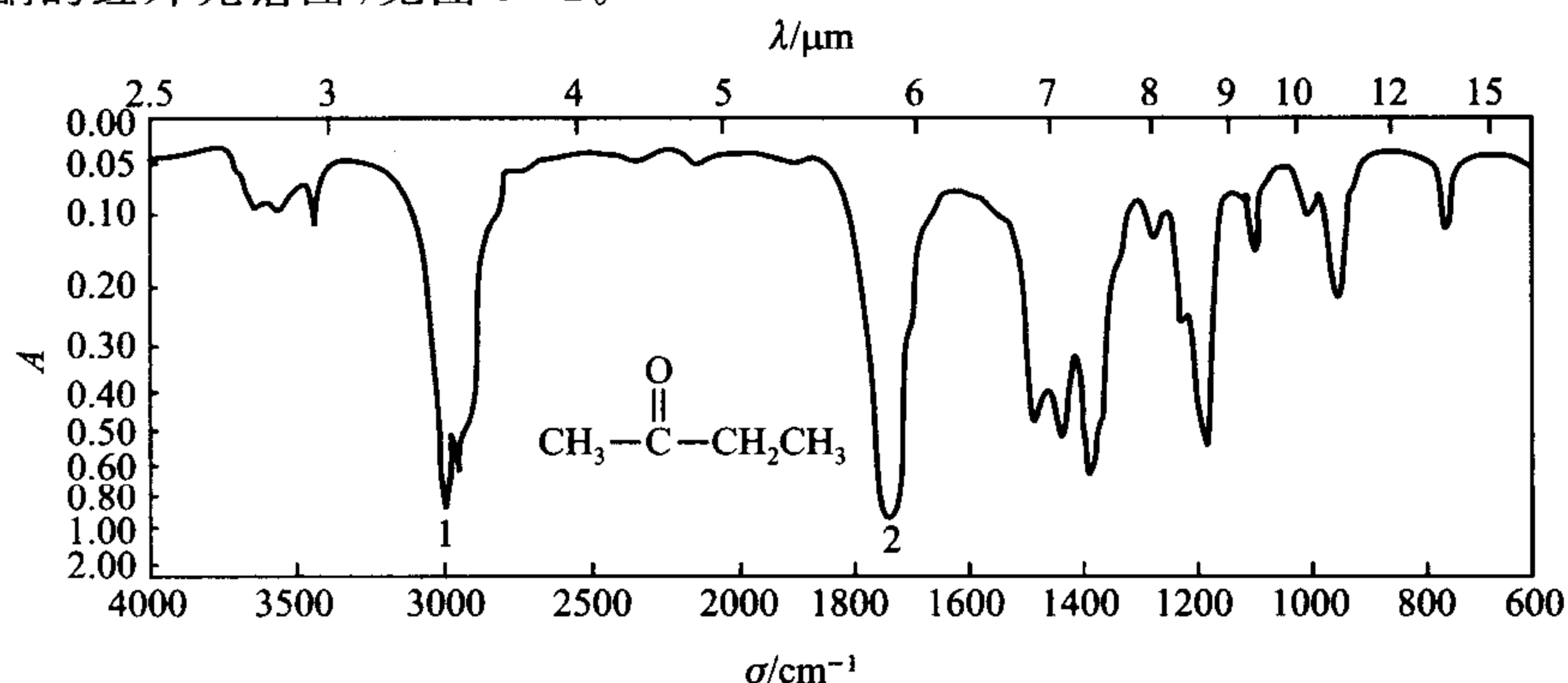


图 9-2 丁酮的红外光谱

1. 饱和 C—H 伸缩振动; 2. C=O 伸缩振动

紫外可见吸收光谱法可根据化合物的紫外吸收光谱推测有机化合物所含的官能团,并利用吸收光谱来判别有机化合物的同分异构体。

紫外光的波长较红外光短,但频率高,因此紫外光的能量较高。但它不能鉴别像羰基($C=O$)、氨基(NH_2)等具体的官能团,而是判断分子中的共轭体系的仪器方法。

核磁共振(NMR)谱应用最广的是 1H -NMR谱,其次是 ^{13}C -NMR谱,核磁共振谱应用于化合物的定性、定量及结构分析的主要依据是化学位移、偶合常数、核磁共振吸收峰的面积等。不同基团其 1H 化学位移值不同,其中甲基酮类 1H 化学位移值 δ 为2.1~2.6;芳香醛 1H 化学位移值 δ 为9.7~10.0。

在有机化合物结构分析的四大工具中,质谱具有其更加突出的优点:首先它是可以精确确定分子式的方法;其次,它灵敏度高;再次,它可根据各类有机化合物分子的断裂规律所形成的分子碎片离子峰了解有机化合物结构的丰富信息。醛、酮等含羰基的化合物容易发生 α 开裂,产生质荷比(m/z)为29的强峰。如4-辛酮的质谱图,见图9-3。

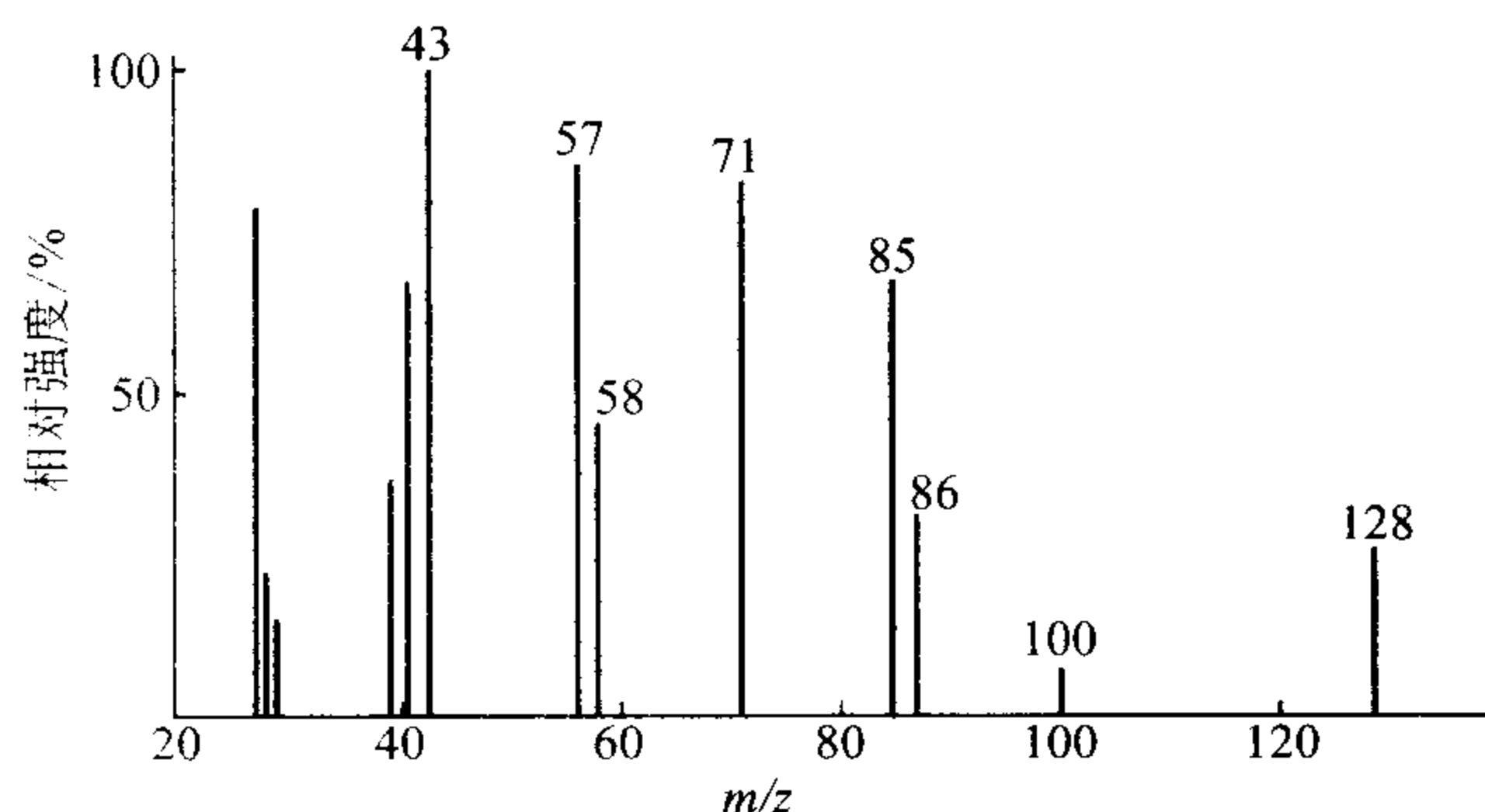
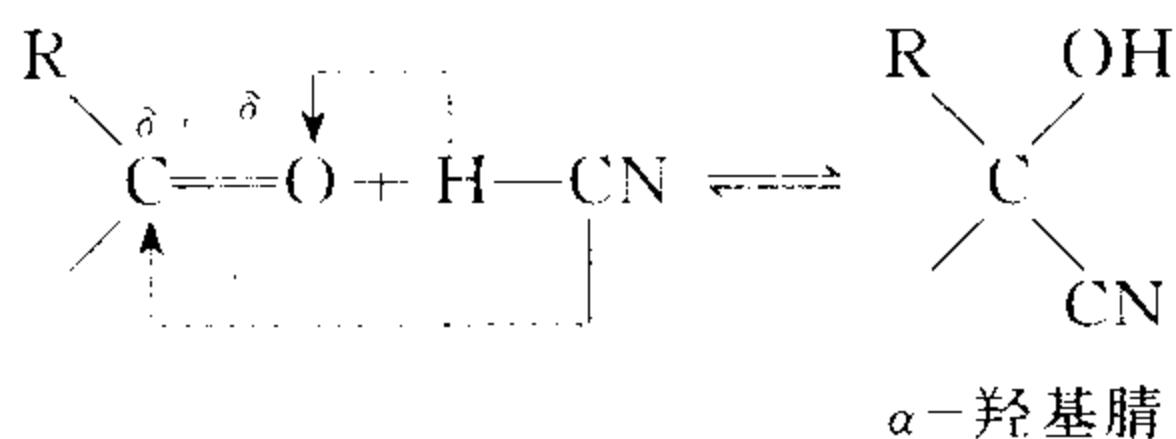


图 9-3 4-辛酮的质谱图

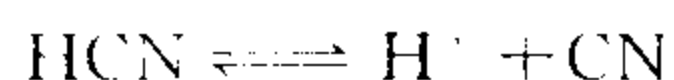
五、醛、酮的化学性质

1. 羰基的亲核加成

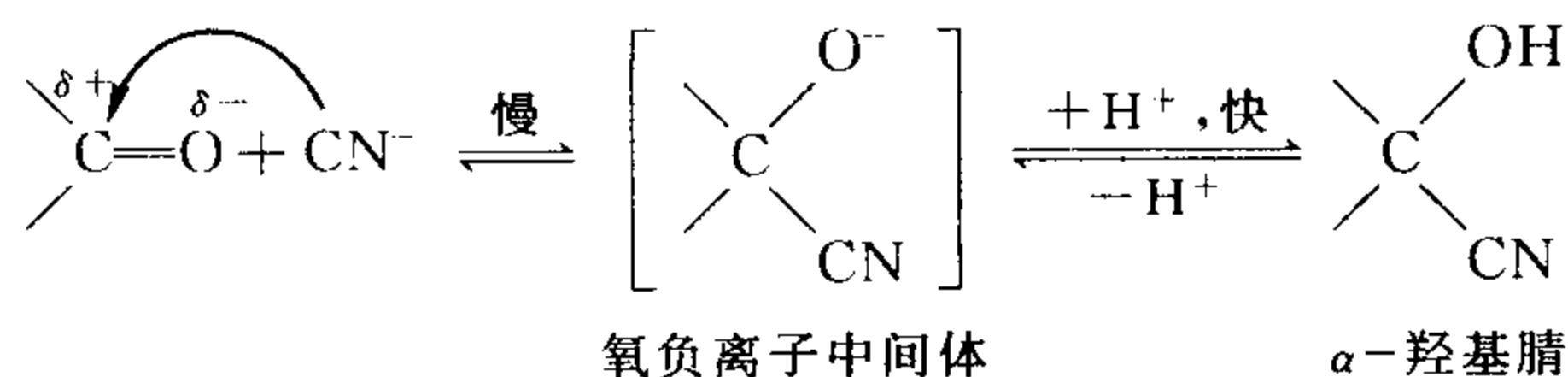
(1) 与HCN的加成反应 醛和脂肪族甲基酮可以与氢氰酸起加成反应,生成 α -羟基腈,反应是可逆的:



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:

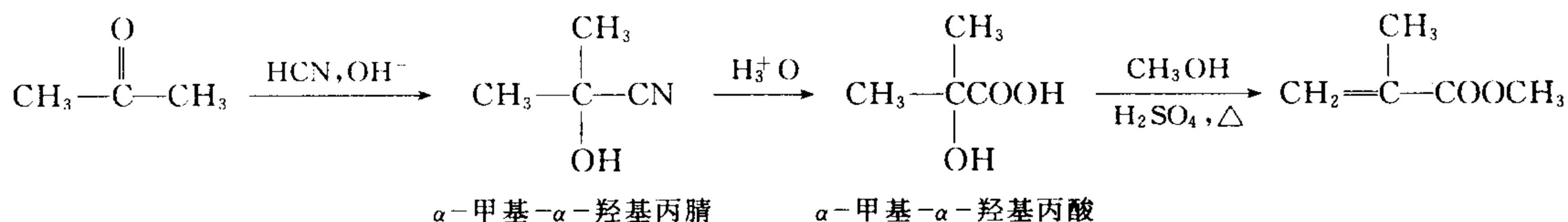


显然,向平衡体系中加入碱,能促进氢氰酸电离,增加 CN^- 的浓度;加入酸,则抑制氢氰酸解离。醛、酮与 HCN 的反应为双分子反应,反应速率与醛、酮和 CN^- 的浓度有关,而与 H^+ 浓度无关。其反应历程如下:

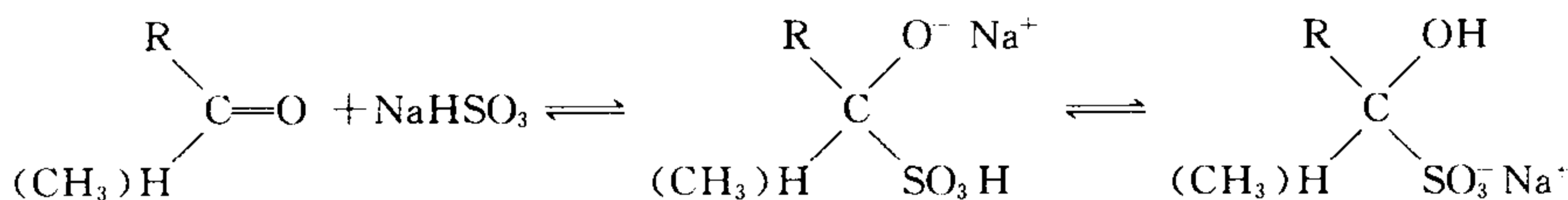


CN^- 首先进攻羰基碳原子,形成碳碳键,同时 π 键的一对电子转移到氧原子上,从而形成一个氧负离子中间体。此中间体一经形成,立刻与 H^+ 结合生成 α -羟基腈。由于此反应是由亲核试剂 CN^- 进攻引起的,因此属亲核加成反应。羰基碳原子上电子云密度越低,反应越容易进行。考虑空间阻碍作用,所有的醛都可以与氢氰酸加成,而对于酮来说只有甲基酮和含七个碳原子以下的环酮才可能与氢氰酸加成。

醛、酮与氢氰酸的加成反应是有机合成增长碳链的方法之一。 α -羟基腈经水解可以制得 α -羟基酸或不饱和酸,例如,以丙酮为原料可以制取合成有机玻璃的单体——甲基丙烯酸甲酯。

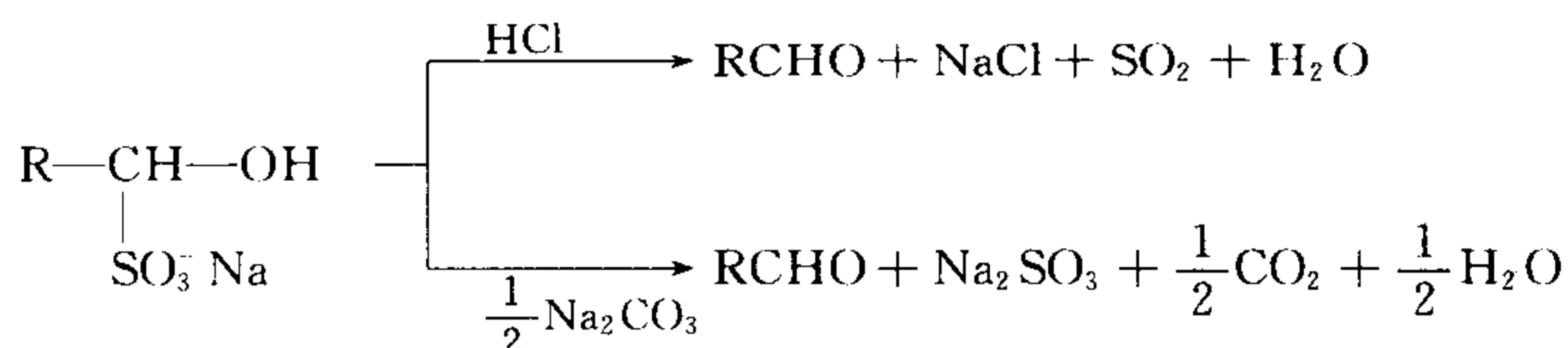


(2) 与 NaHSO_3 的加成反应

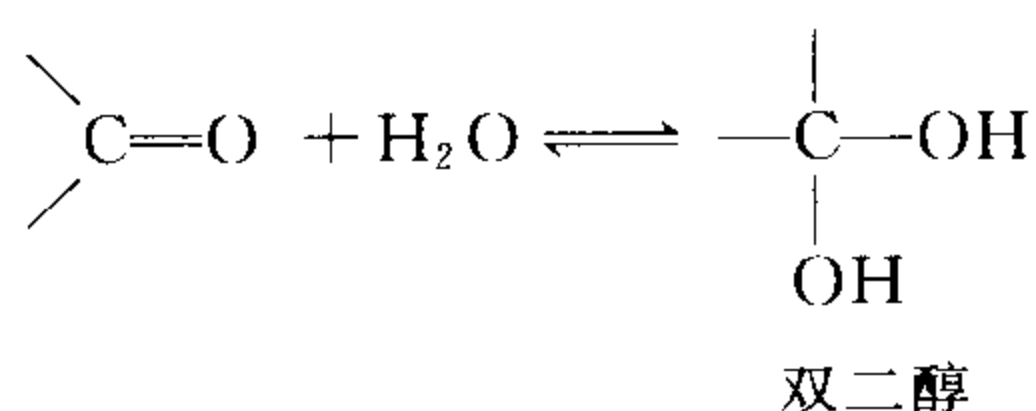


醛和甲基酮以及七个碳原子以下的环酮,能与饱和亚硫酸氢钠溶液反应,生成 α -羟基磺酸钠。由于反应产物不溶于饱和亚硫酸氢钠溶液,故成晶体析出。在此反应中,硫原子上未共用电子对作为亲核中心,进攻羰基碳原子而引起反应。反应是可逆的,必须使用过量的饱和亚硫酸氢钠溶液,以利平衡向右移动。

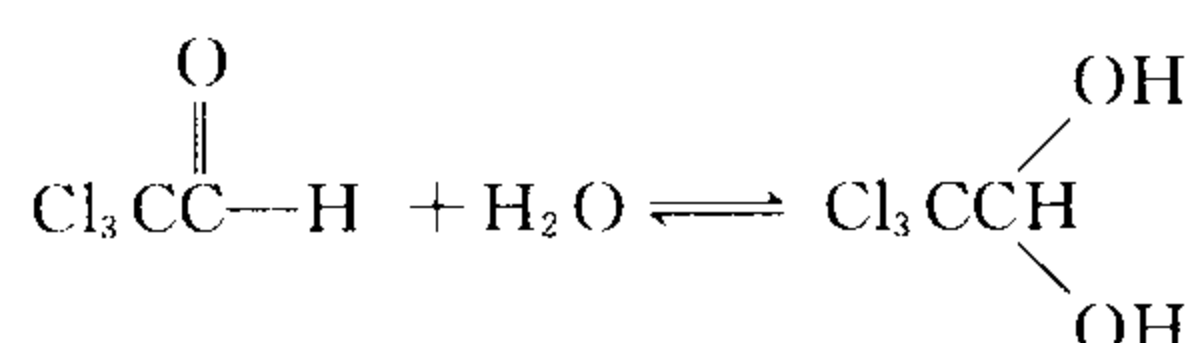
α -羟基磺酸钠具有无机盐的性质,能溶于水而不溶于有机溶剂。若将羟基磺酸盐分离出来,再与稀酸或稀碱共热,它会分解成原来的醛、酮。利用这个性质可以从混合物中分离提纯醛和甲基酮,也可用于鉴别。



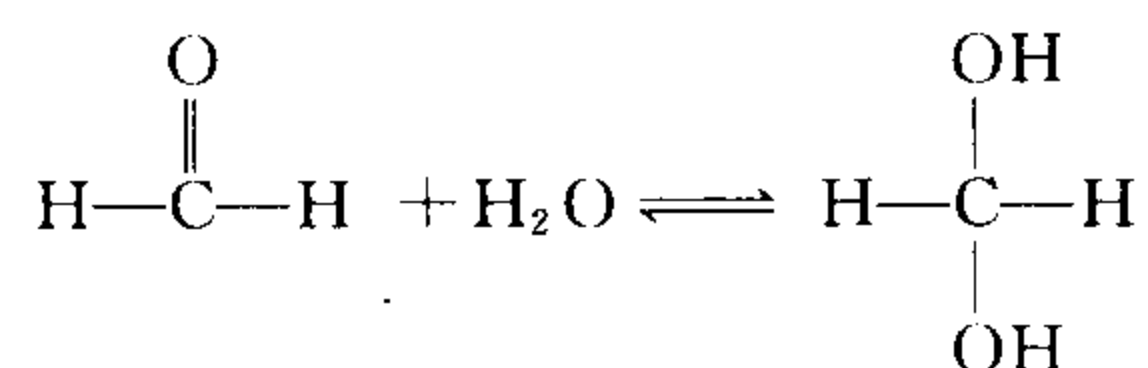
(3) 与水加成 一些羰基化合物能与水反应,生成双二醇,称为羰基的水合:



该反应是可逆反应, H_2O 是弱的亲核试剂, 故不易形成稳定的水合物。但是三氯乙醛由于结构特殊, 很容易与水反应生成较稳定的水合氯醛:

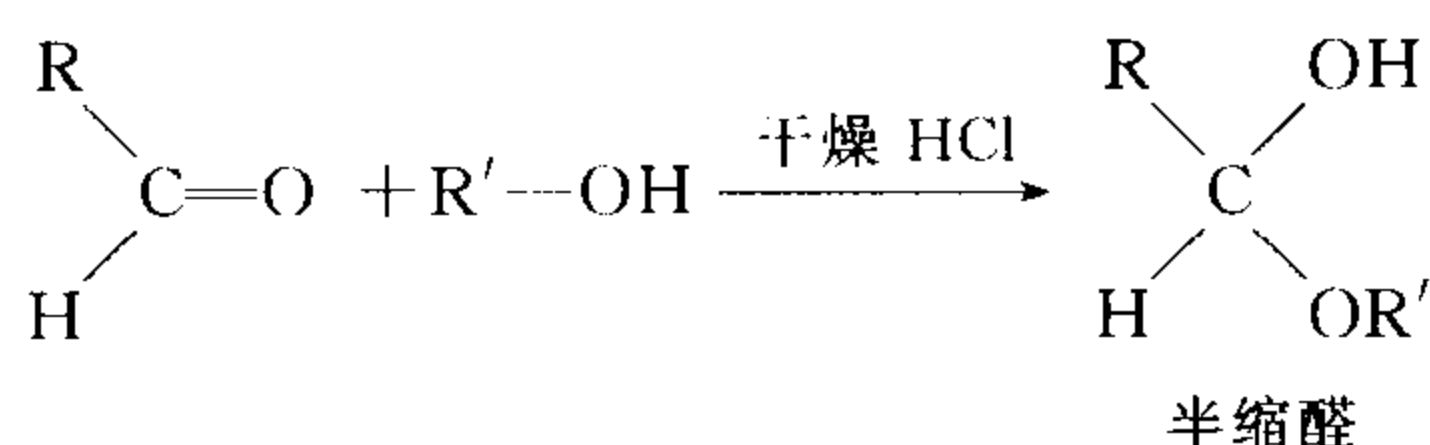


这是因为 $-\text{CCl}_3$ 是很强的吸电子基团, 它的吸电子效应使羰基碳原子正电性增强, 更容易被亲核试剂进攻。甲醛是唯一的羰基不与烃基相连的醛, 与其他醛相比, 它没有烃基的斥电子效应, 羰基碳原子也容易被亲核试剂进攻:

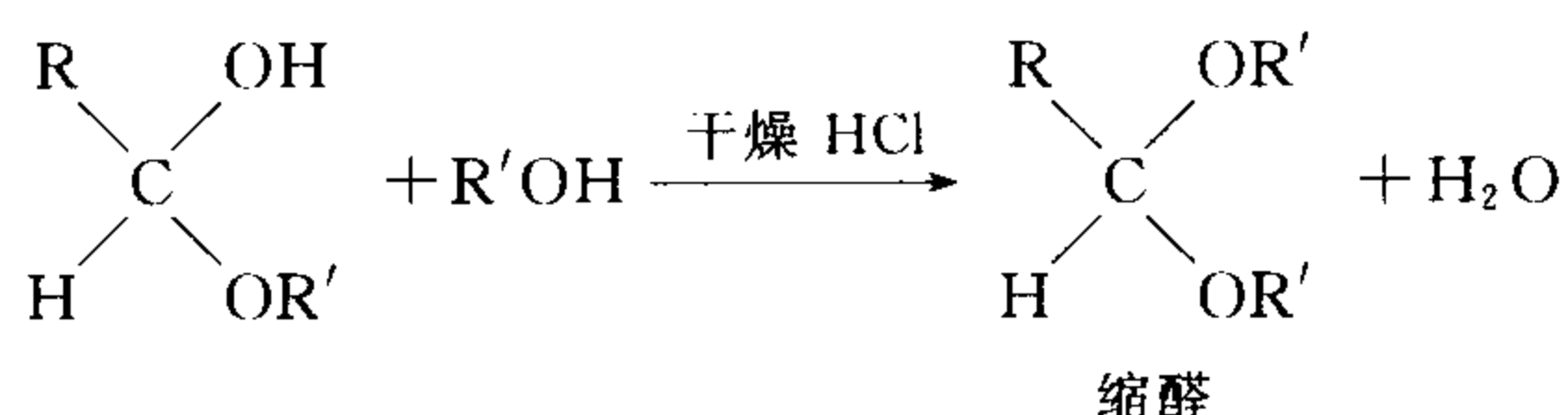


事实上甲醛在水溶液中几乎完全以水合物的形式存在。

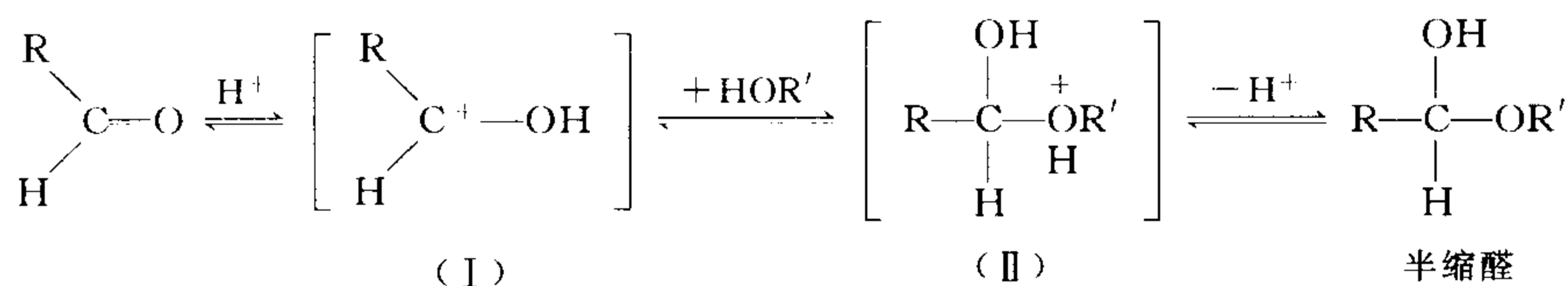
(4) 与醇的加成反应 在无水酸催化下, 醛可以和醇发生亲核加成反应, 生成半缩醛:

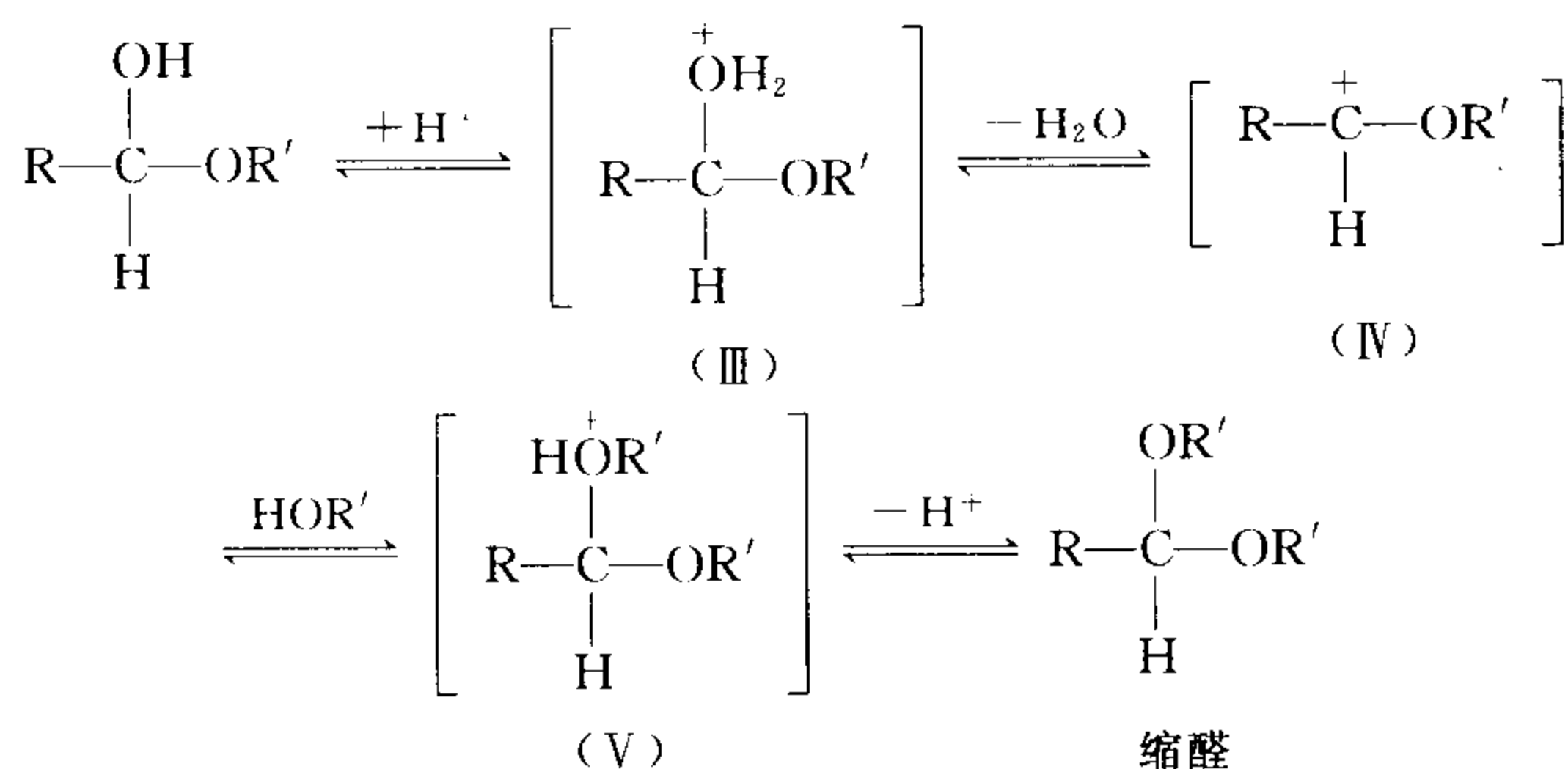


半缩醛既是醚又是醇, 很不稳定, 可继续与醇反应, 脱去一分子水生成稳定的缩醛:



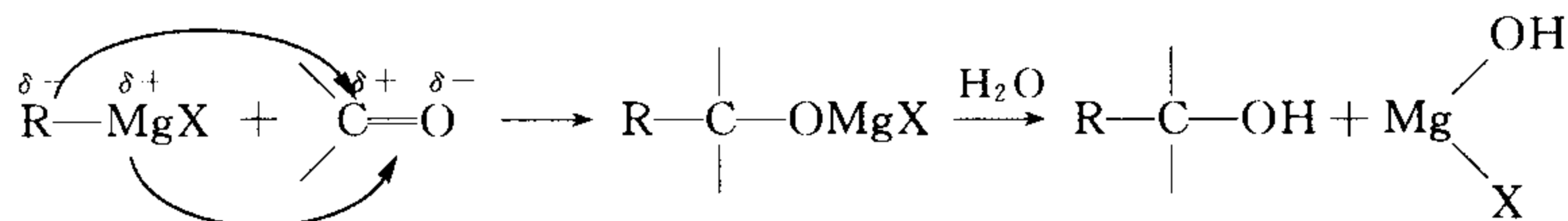
生成半缩醛的过程与生成双二醇的过程相似。醛与醇生成半缩醛、缩醛的反应, 一般是在酸性条件下进行:



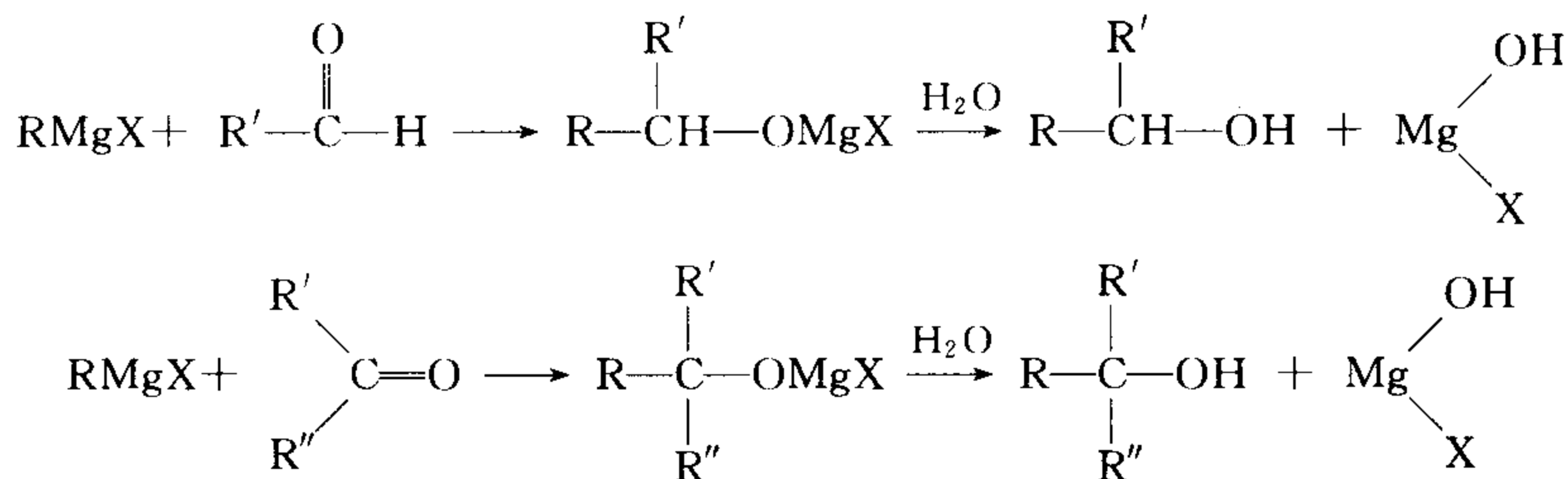


H^+ 与羰基的氧原子结合生成(I); 然后, 醇的氧原子上未共用电子对向碳正离子(I)进攻, 生成中间体(II), (II)脱去一个 H^+ , 生成半缩醛; 半缩醛再与 H^+ 结合生成𬝓盐(III), (III)脱去一分子水生成(IV), 又一分子醇向(IV)进攻, 生成中间体(V), (V)脱去一个 H^+ 后即得最终产物缩醛。这个过程是可逆的, 缩醛在碱性中稳定, 但在酸性水溶液中, 甚至在室温下, 它就能被稀酸水解成原来的醛和醇, 所以生成缩醛的反应必须在无水条件下进行。利用这一特性, 在有机合成中, 为了使其他官能团反应而醛基不受影响, 常将醛基事先转变成缩醛加以保护, 待反应完毕, 再进行水解释放出醛基。

(5) 与格氏试剂的加成反应 格氏试剂中的 $\text{C}-\text{Mg}$ 键是高度极化的, 由于 Mg 的正电性, 使与其相连的碳原子上带有部分负电荷, 因此格氏试剂是含碳原子的强亲核试剂。醛、酮与格氏试剂发生亲核加成, 加成产物水解后分别得到伯醇、仲醇或叔醇:



由以上反应式可以看出, 若羰基与两个氢原子相连的醛, 也就是甲醛, 与格氏试剂加成后再经水解即得比格氏试剂中的烷基多一个碳原子的伯醇。除甲醛以外的其他醛, 与格氏试剂反应的最终产物是仲醇, 而酮与格氏试剂反应的最终产物是叔醇:

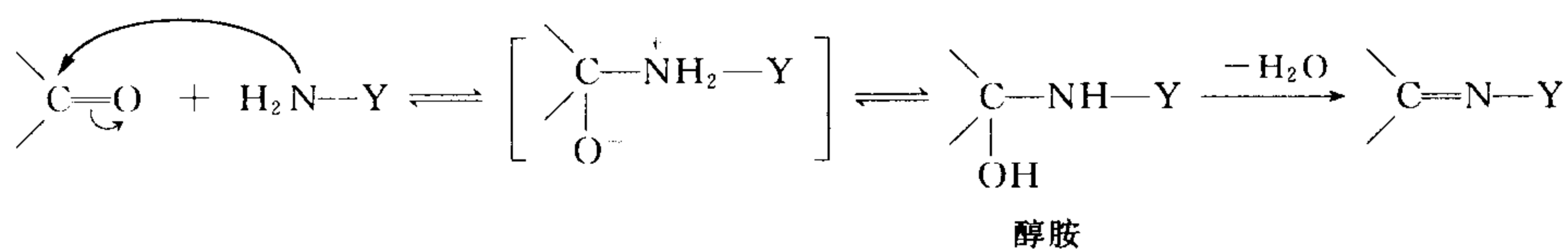


根据化学合成要求的分子结构特点, 选用适当的格氏试剂及醛或酮, 可以合成出不同结构的伯、仲、叔醇。

2. 加成-消除反应

氨及其某些衍生物如伯胺、羟胺、肼、苯肼、2,4-二硝基苯肼以及氨基脲等都是含氮的亲核试剂, 都能与羰基加成。反应并不止于加成这一步, 而是继续分子内失去水形成碳氮双键, 因此,

氨及其上述衍生物总称为羰基试剂(常用 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}$ 表示)。羰基与氨的衍生物的反应是这样进行的:



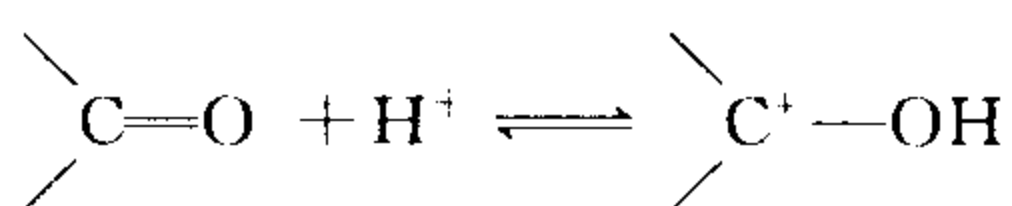
氨基中的氮原子以其未共用电子对与羰基碳原子结合,碳氧间 π 键的一对电子转移至氧原子上,形成一个不稳定的中间体。该中间体一经形成,氢离子立刻由氮原子转至氧原子上形成醇胺。最后由醇胺中失去一分子水,形成碳氮双键。

醛、酮与各种羰基试剂的反应产物名称及结构分别如下:

羰基试剂	产物
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}(\text{Ar})$ (伯胺)	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{N}-\text{R}(\text{Ar}) \diagdown \end{array}$ (希夫碱)
$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ (羟胺)	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{N}-\text{OH} \diagdown \end{array}$ (肟)
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ (肼)	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \diagdown \end{array}$ (腙)
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (苯肼)	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \end{array}$ (苯腙)
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ (2,4-二硝基苯肼)	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \diagdown \end{array}$ (2,4-二硝基苯腙)
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ (氨基脲)	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 \diagdown \end{array}$ (缩氨基脲)

肼分子中的两个氨基都可与羰基作用。

羰基试剂的亲核性不如碳负离子(如 CN^- , R^-)强,反应一般需在醋酸的催化下进行。酸的作用是增加羰基碳原子的正电性,使其有利于亲核试剂的进攻。但不能用强酸,因为强酸能与羰基试剂($\text{H}_2\text{N}-\text{Y}$)生成 $\text{H}_3\text{N}^+-\text{Y}$ 正离子,而使其失去亲核性。

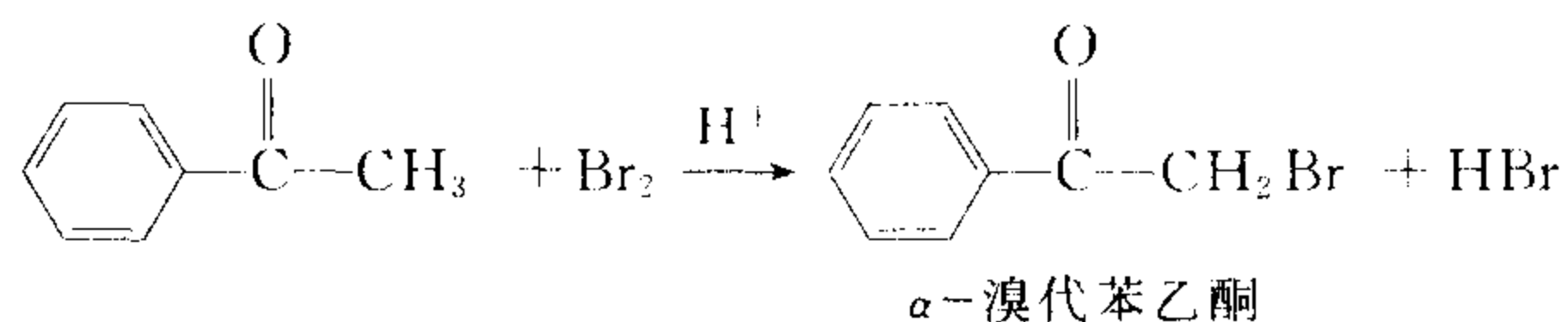


除肼以外,其他羰基试剂与醛、酮的反应产物,都是很好的晶体,收率很好,易于提纯。它们在稀酸的作用下,又能分解为原来的醛、酮。因此利用这种性质可以分离和提纯醛、酮。同时缩

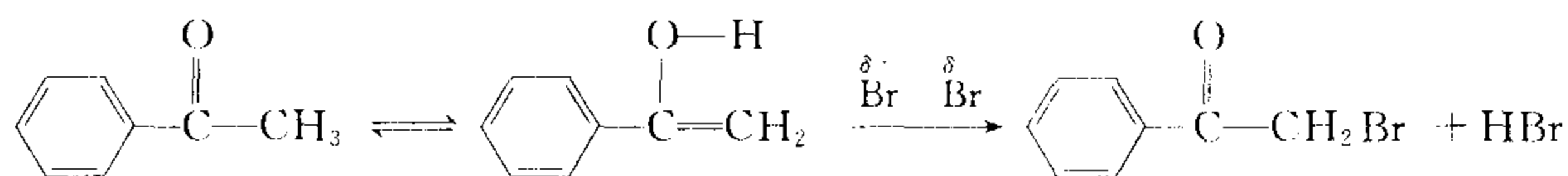
合产物各具一定熔点,可以通过与已知的缩合产物比较来鉴别个别的醛、酮。

3. α -H 的反应

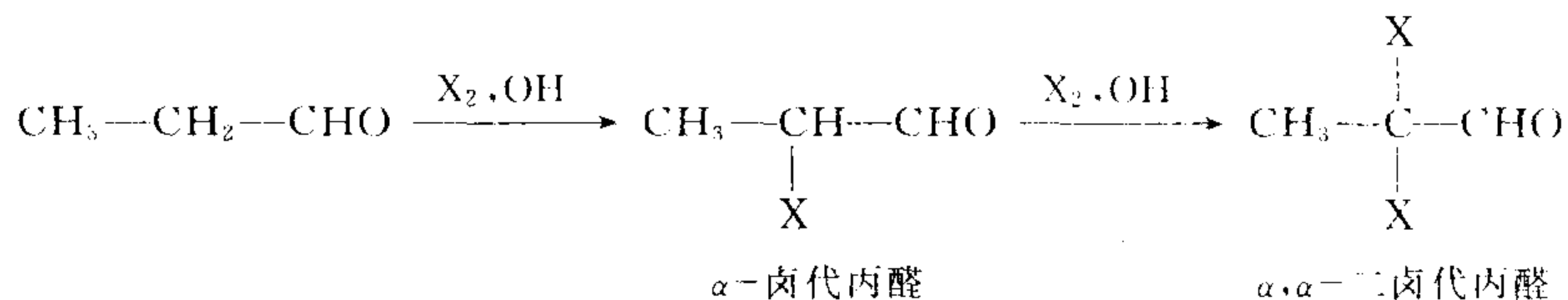
(1) 卤代反应 与羰基相邻的碳原子由于羰基—I 效应的影响,电子云密度降低,从而使 α -H 的酸性有所增强,例如,乙烷的 pK_a^\ominus 约为 40,而丙酮与乙醛的 pK_a^\ominus 约为 19~20,所以 α -H 比较活泼,容易被卤原子取代,生成 α -卤代醛、酮,酸和碱都能催化此反应。例如:



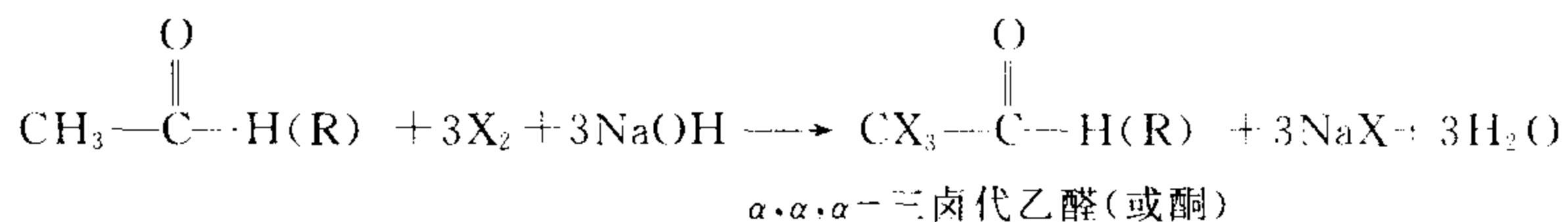
反应是通过烯醇式异构体进行的:



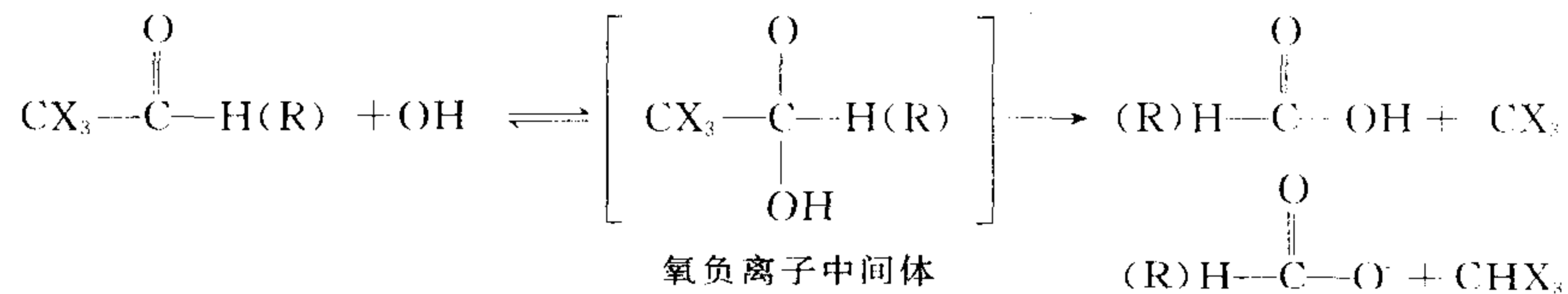
如用碱作为催化剂,反应更易进行。当一个 α -H 被卤原子取代后,卤原子吸电子的诱导效应使得这个碳原子上其余的 α -H 变得更为活泼,因此反应的产物往往是多卤代物。例如:



(2) 卤仿反应 如果羰基上连有甲基,例如乙醛或甲基酮,在卤素的碱溶液(或者次卤酸钠)的作用下,甲基上的三个 α -H 全部被卤原子取代,生成三卤代醛(或酮):



由于—CX₃ 的—I 效应的影响,羰基碳原子显示出很强的正电性,因此,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,结果碳碳键断裂生成三卤甲烷(俗称卤仿)和羧酸盐。这个反应叫做卤仿反应(haloform reaction)。

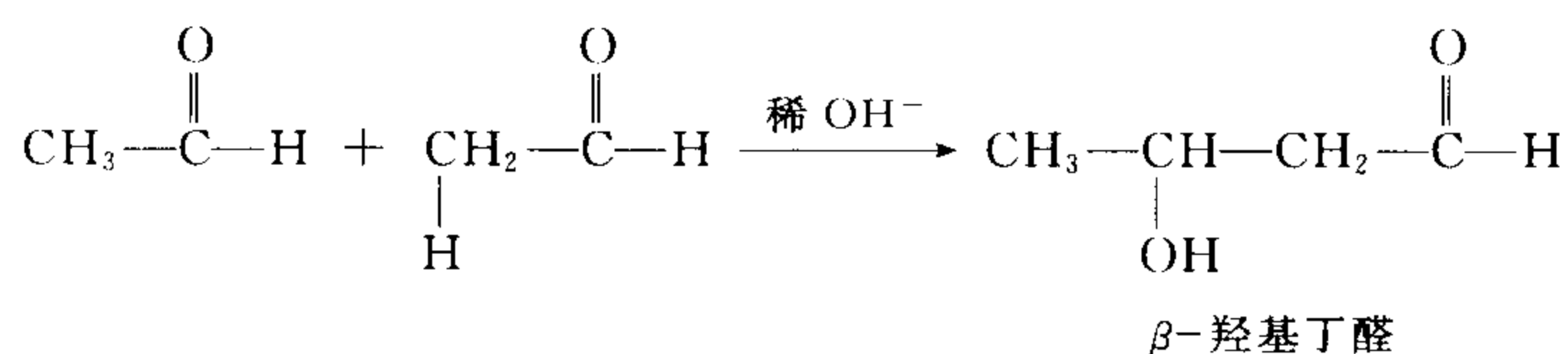


若以碘和氢氧化钠为试剂,生成的碘仿(CHI₃)为黄色结晶,反应灵敏,现象显著,称为碘仿反应。碘仿反应常用来鉴别与羰基相连的烃基是否为甲基(乙醛、甲基酮)。由于碘和碱溶液作用生成的次碘酸钠(NaOI)是一种氧化剂,能将乙醇或具有 $\text{CH}_3\text{—CH—R}$ 结构的仲醇氧化成乙醛或甲基

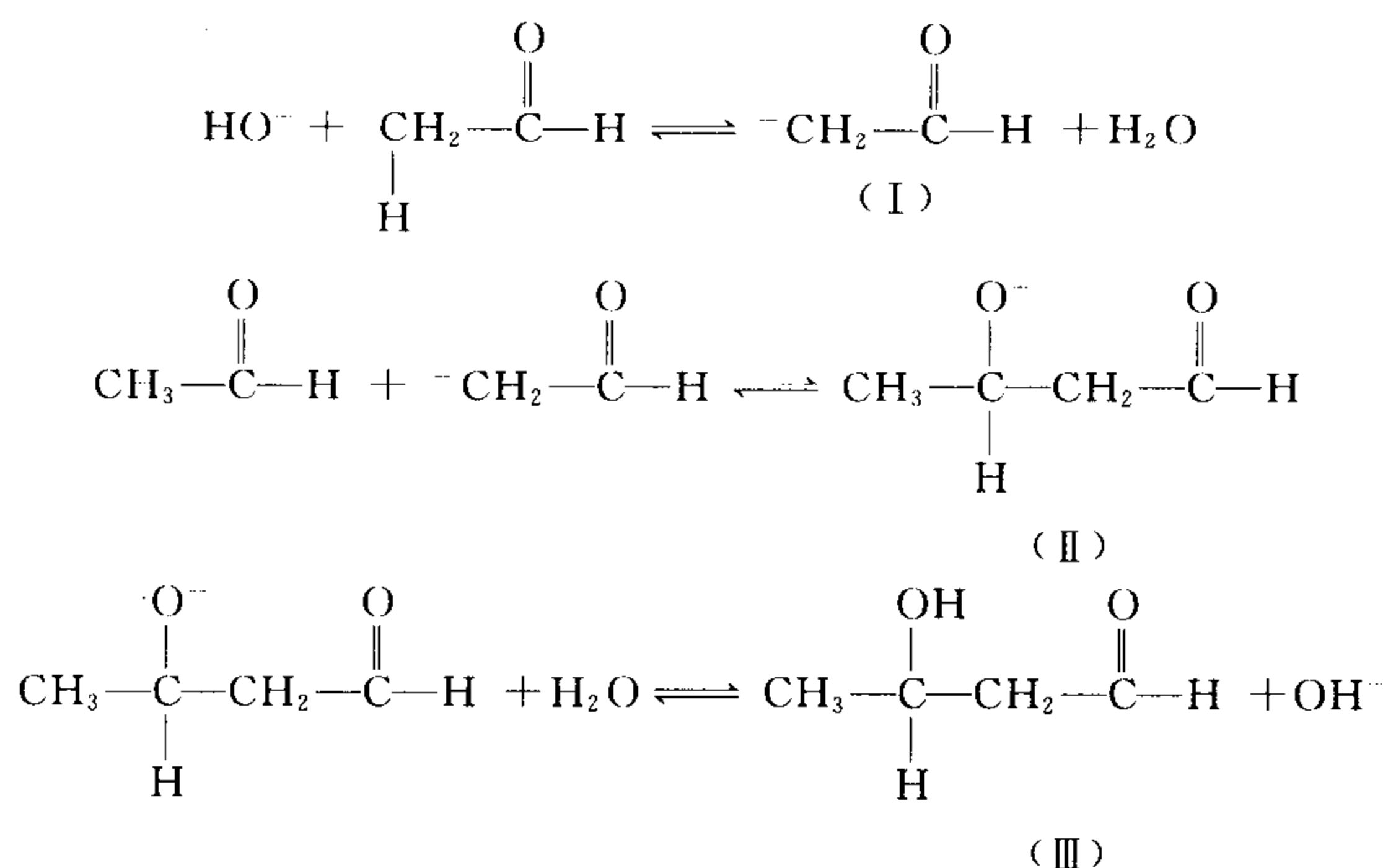
OH

酮($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$), 因此碘仿反应还可以鉴别乙醇和具有 $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}$ 结构的仲醇。

(3) 羟醛缩合反应 在稀碱或稀酸的催化下, 含有 $\alpha-\text{H}$ 的醛或酮发生分子间加成反应, 即一分子醛以其 α -碳原子对另一分子醛的羰基加成生成 β -羟基醛或 β -羟基酮, 这类反应称为羟醛缩合反应(aldehyde condensation), 例如:

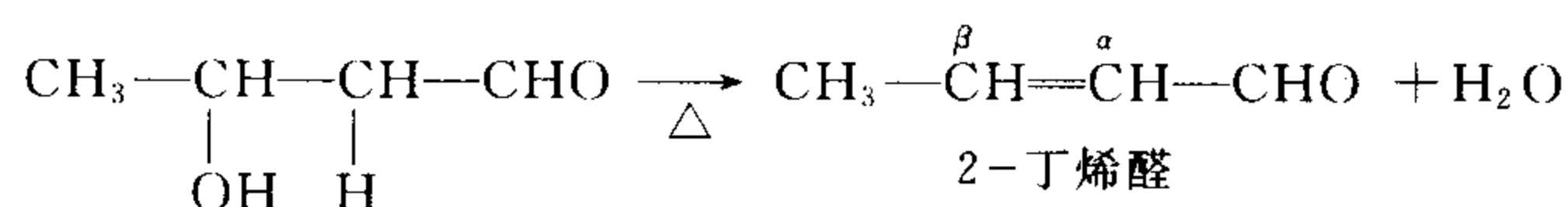


乙醛羟醛缩合反应历程是

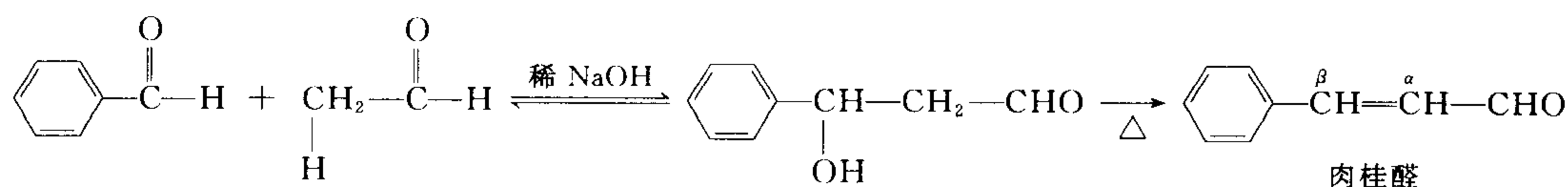


碱为催化剂消除 $\alpha-\text{H}$, 生成碳负离子(I), (I)作为亲核试剂进攻另一分子乙醛, 形成氧负离子(II), 氧负离子(II)再从水中夺取 H^+ 生成 β -羟基醛。

β -羟基醛、酮的 $\alpha-\text{H}$ 由于受到羰基和羟基的双重影响, 变得更加活泼, 在稍微受热的情况下易脱水, 生成 α, β -不饱和醛、酮。例如:



没有 $\alpha-\text{H}$ 的醛、酮, 例如 HCHO , $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$, ArCOCR_3 和 ArCOAr 等, 不能自身进行羟醛缩合反应, 但它们可以和含 $\alpha-\text{H}$ 的醛、酮进行交叉羟醛缩合反应, 例如苯甲醛与乙醛的反应:



羟醛缩合反应是有机合成中增长碳链的重要方法之一,但如以两种均含 α -H 的不同醛、酮进行反应,产物为四种不同 β -羟基醛、酮的混合物,没有制备意义。

4. 氧化反应

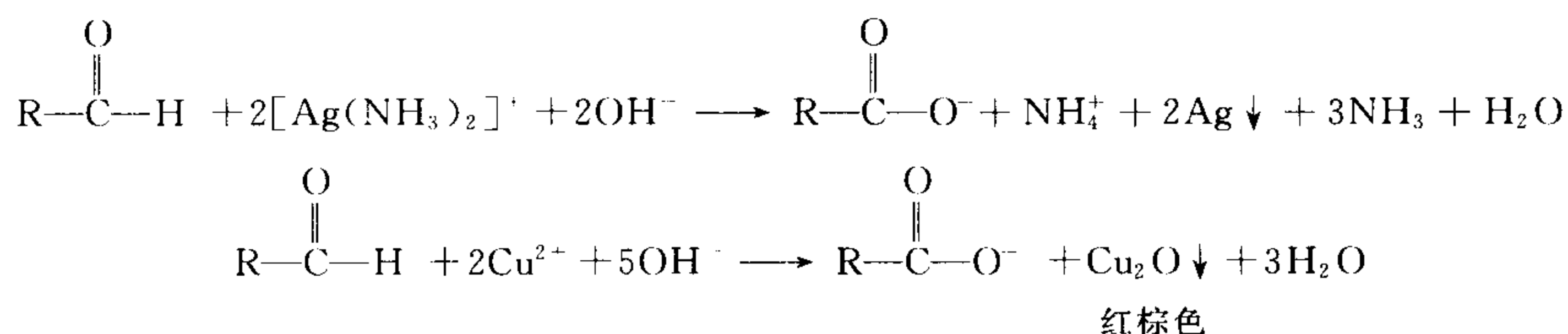
醛类化合物由于其羰基上连有氢原子,因此很容易被氧化生成同数碳原子的羧酸,空气中的氧就可以将醛氧化。酮则不易被氧化,因此常利用这一性质来区别醛和酮。在实验室中常使用托伦试剂、斐林试剂和本尼地溶液,它们的组成如下:

托伦试剂 硝酸银的氨溶液。

斐林试剂 由斐林溶液(I)和斐林溶液(II)所组成。斐林溶液(I)是硫酸铜溶液,斐林溶液(II)是酒石酸钾钠和氢氧化钠的混合溶液。

本尼地溶液:硫酸铜、碳酸钠和柠檬酸钠的混合液。

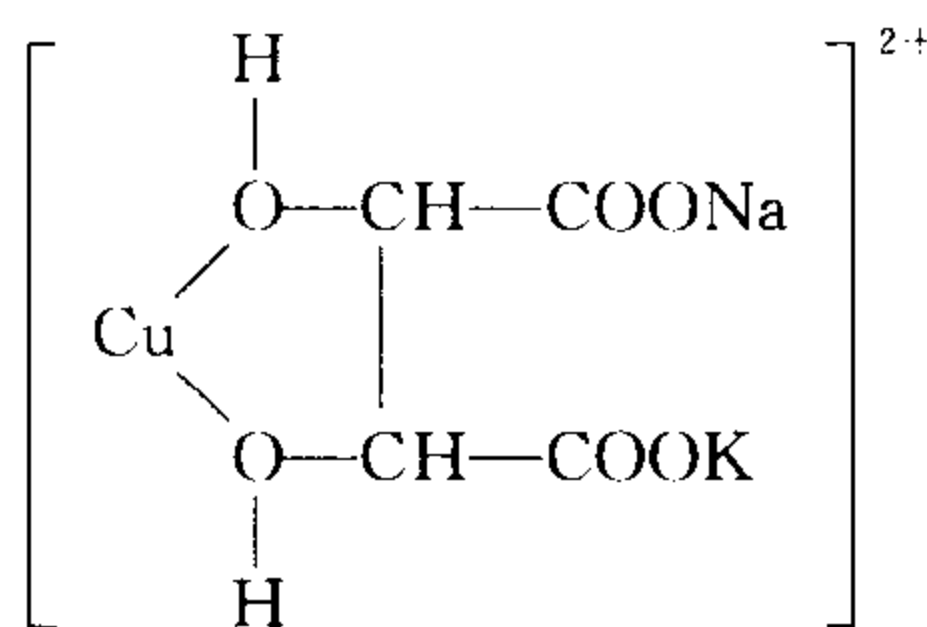
上述试剂中,起氧化作用的分别是银离子或铜离子,它们将醛氧化成羧酸,本身被还原为金属银或氧化亚铜。



托伦试剂中的银离子经还原后呈黑色悬浮的金属银。如果反应的容器壁洁净并且操作得当,金属银就附在容器壁上形成光亮的银镜,所以这个反应又叫银镜反应。

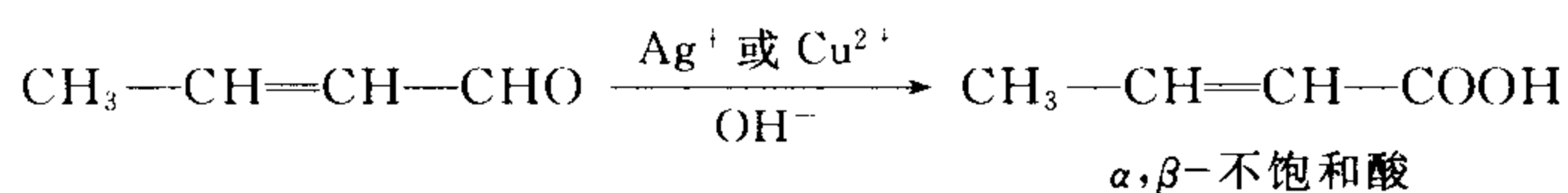
氧化亚铜为红棕色沉淀,当醛的量较少时,生成的沉淀呈黄色或绿色。

氨、酒石酸钾钠或柠檬酸钠的作用是使银离子或铜离子形成络离子,而不致在碱性溶液中生成氧化物或氢氧化物沉淀。例如,酒石酸钾钠可与 Cu^{2+} 形成如下的络离子:

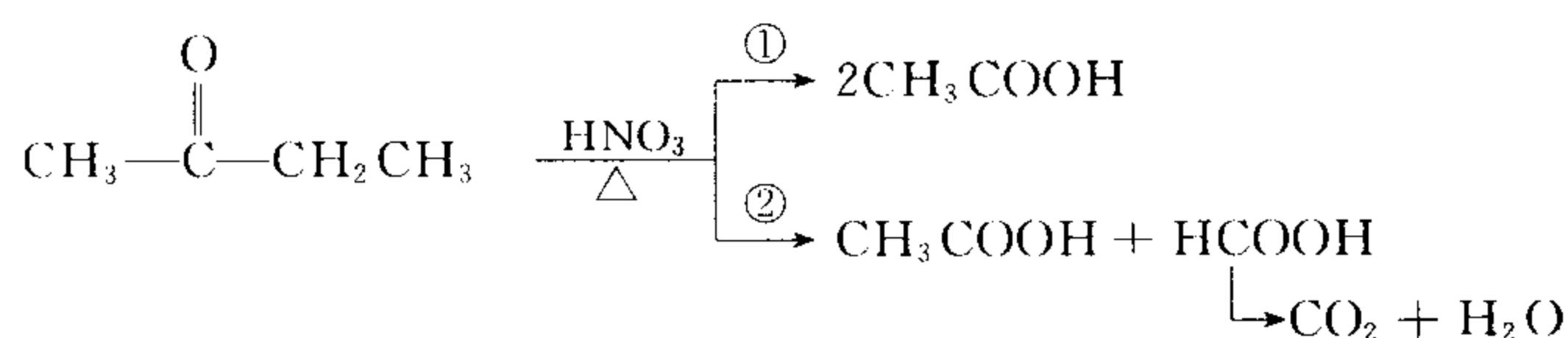


酮不和以上各种试剂作用,但 α -羟基酮可被上述试剂氧化。芳香醛只能还原托伦试剂,与斐林试剂及本尼地溶液都不作用。甲醛不能还原本尼地溶液。

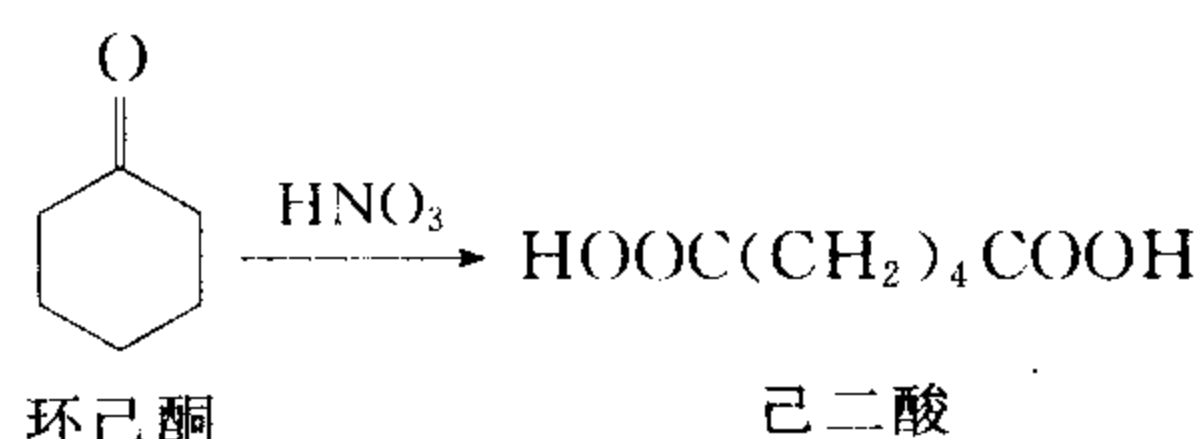
上述三种弱氧化剂对羟基、酮基和碳碳双键都没有作用。例如,不饱和醛可被上述试剂氧化为不饱和酸:



酮虽不被弱氧化剂氧化,但在强烈的氧化条件下(如在酸性 KMnO_4 中或浓 HNO_3 中长时间共热),碳链在羰基的两侧断裂,生成小分子的羧酸,例如:



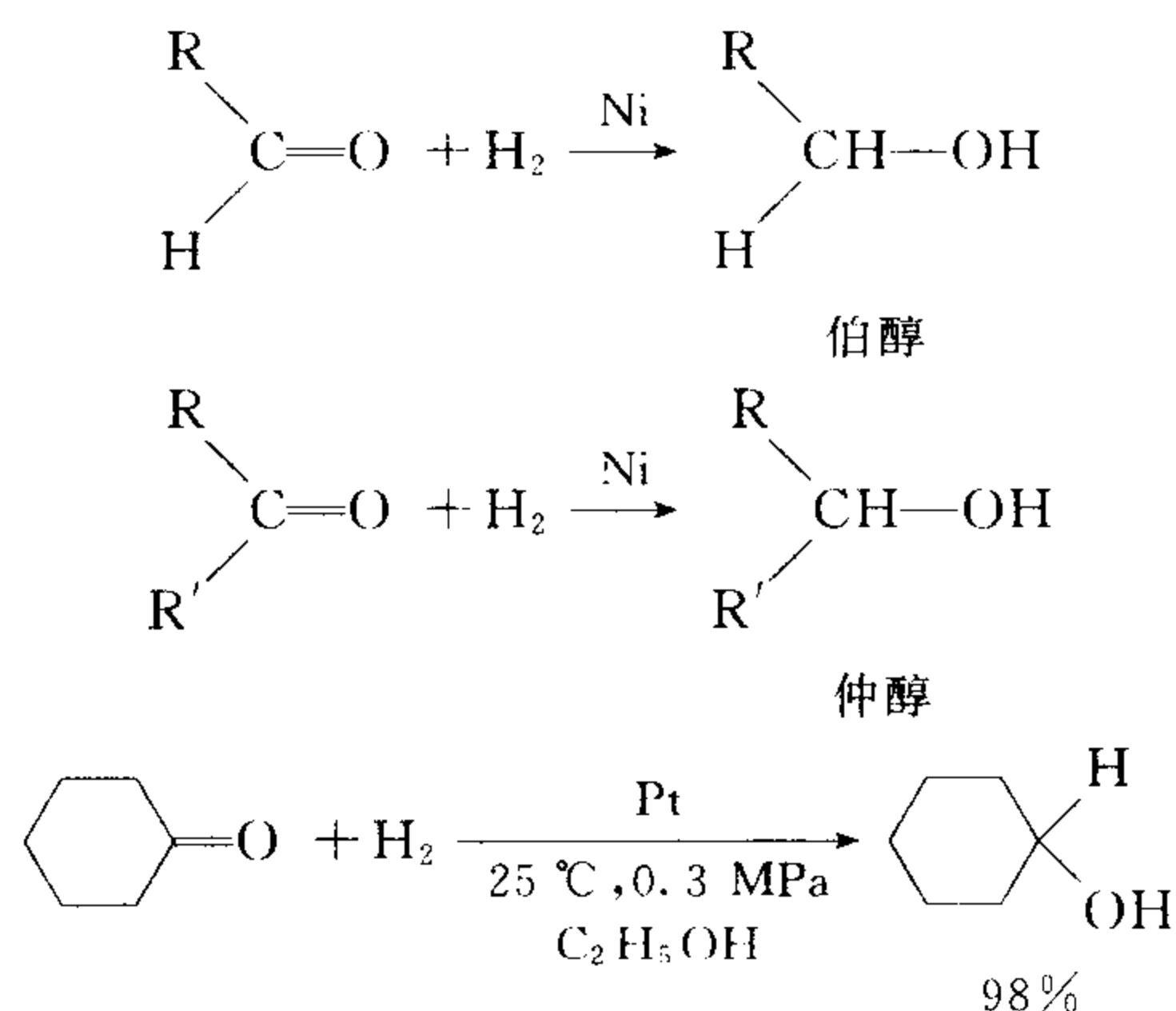
产物是两种酸的混合物,所以一般酮的氧化没有制备意义。由于环己酮的结构特点,其氧化开环却是工业上常用的制备己二酸的方法:



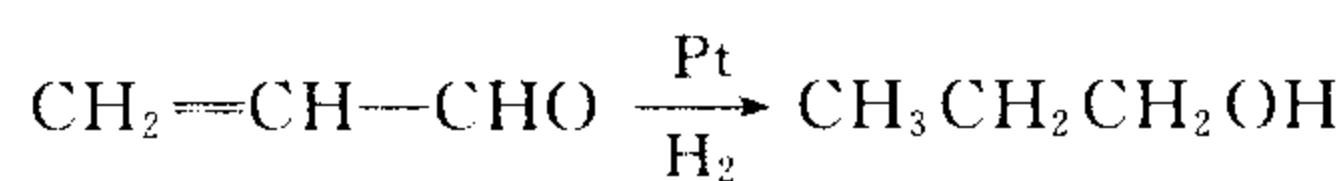
同样条件下,醛很容易被强氧化剂氧化成酸。

5. 还原反应

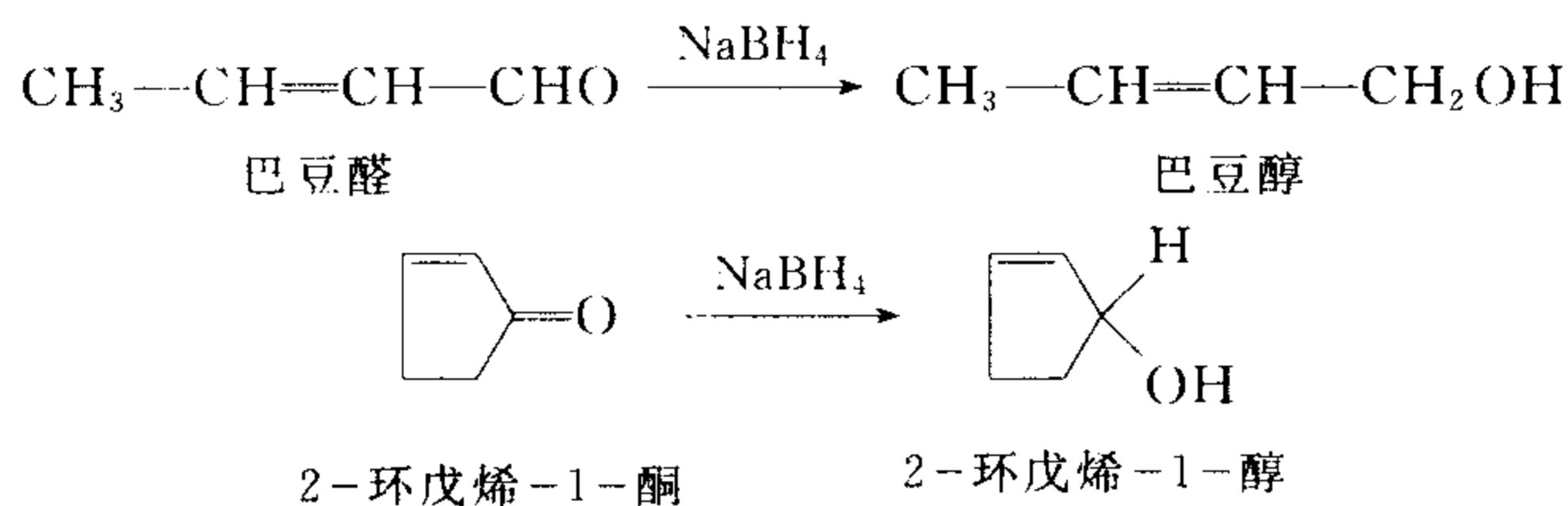
醛或酮经催化氢化可分别被还原为伯醇或仲醇,常用的催化剂是 Ni, Pt 和 Pd。



碳碳双键在相同条件下也可以被还原:



氢化铝锂(LiAlH_4)、硼氢化钠(NaBH_4)和异丙醇铝 $\{\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3\}$ 等还原剂均能使醛、酮还原成醇,一般不影响碳碳双键或其他可被还原的基团。例如:



另外,醛、酮与锌汞齐、浓盐酸一起加热,其羰基直接还原成亚甲基,这个反应叫克莱门森(Clemmensen)还原法。

7. 与希夫试剂的反应

品红是一种红色染料,通二氧化硫于其溶液中则得无色的品红醛试剂,也叫希夫(Schiff)试剂。这种试剂与醛类作用显紫红色,且很灵敏;酮类与希夫试剂不起反应,因而不显颜色(丙酮作用极慢)。因此,希夫试剂是实验室区别醛、酮常用的简单方法。

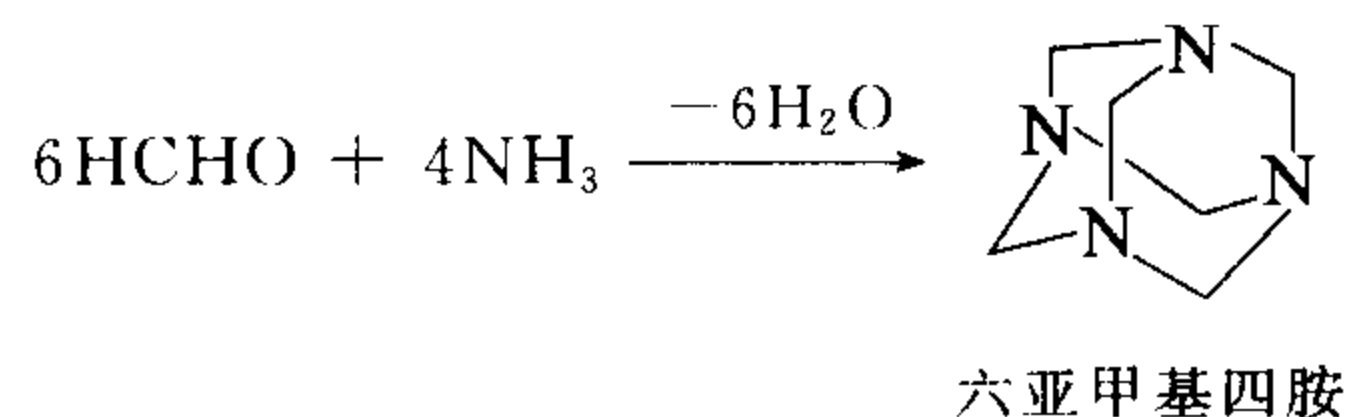
甲醛遇希夫试剂所显的颜色加硫酸后不消失,而其他醛与希夫试剂所显的颜色则褪去。因此,希夫试剂还可用于区别甲醛和其他醛。

六、几种重要的醛、酮

1. 甲醛

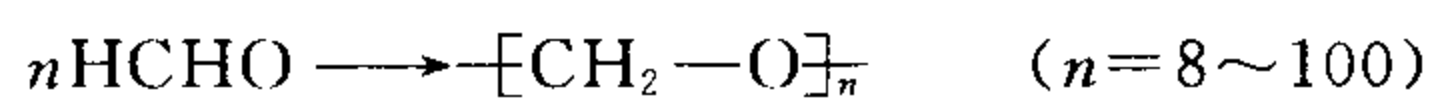
甲醛俗名蚁醛,为无色有刺激性气味的气体,易溶于水。市售的“福尔马林”商品,是37%~40%的甲醛水溶液,其中含有少量甲醇以防止甲醛的聚合。

甲醛除了具有醛的一般性质外,还有一些特殊的性质。它很容易与氨或铵盐作用,缩合成环状的六亚甲基四胺 $\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}$:



六亚甲基四胺的商品名叫乌洛托品,是无色晶形固体,溶于水和乙醇,可用作塑料的固化剂,橡胶的硫化促进剂和纺织品的防缩剂,在医药上可用作泌尿系统消毒剂。

甲醛容易聚合,如将它的浓溶液长期放置便能出现聚甲醛的白色沉淀:

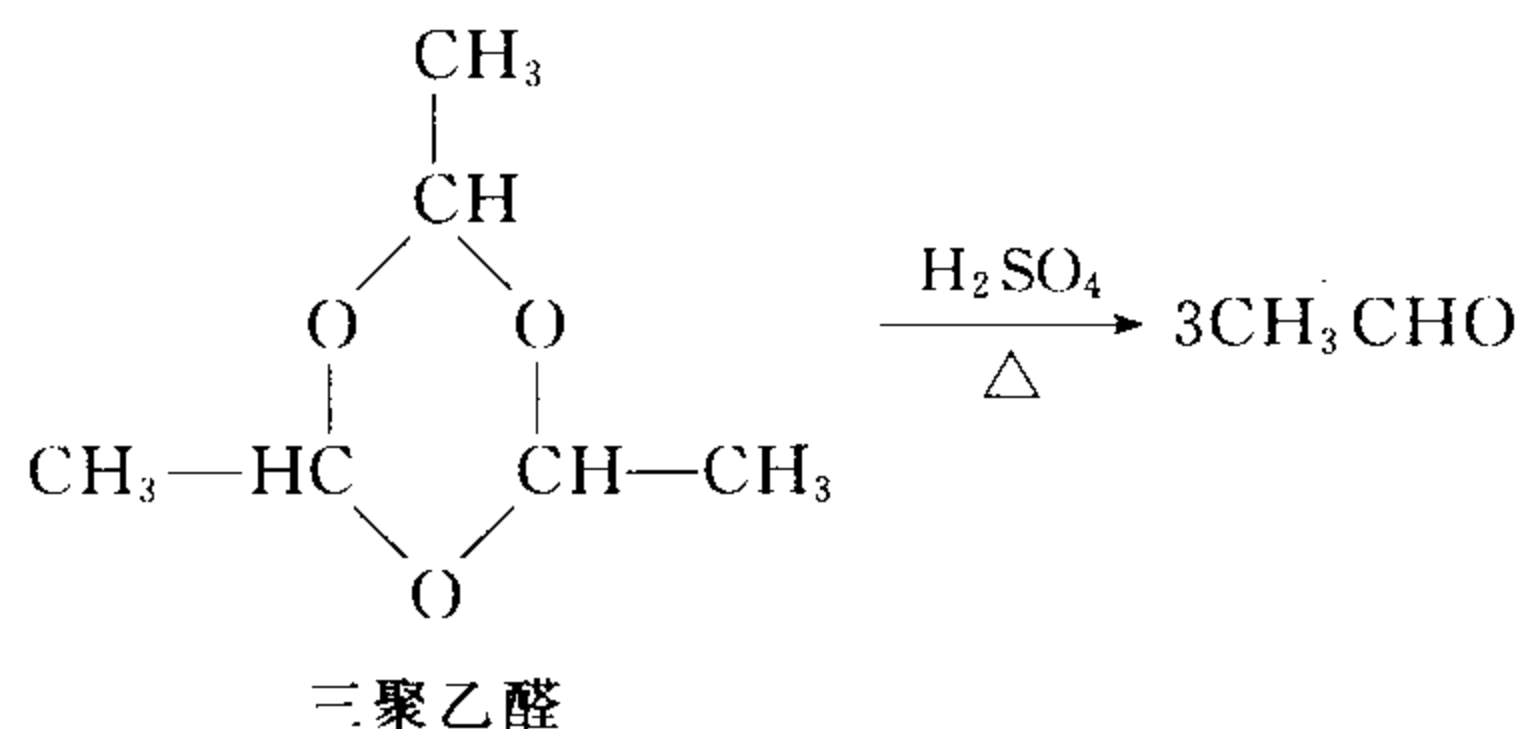


低相对分子质量的多聚甲醛(聚合度 n 约为8~100)为白色固体,有甲醛的刺激性气味,熔点约为120~170℃,加酸共热时可很快分解为甲醛,是甲醛贮存和运输的一种较好形式。在适当的催化剂作用下,甲醛的聚合度大大提高,形成一种可塑性固体,用于制造热塑性塑料,可代替金属材料使用。甲醛还是制造热固性塑料——酚醛树脂的原料。

甲醛能使蛋白质凝固,所以常用作消毒剂,用于谷仓、蚕室和接种室等场所的熏蒸消毒,小麦、棉花等种子的浸种杀菌,生物标本的防腐等。但要注意,甲醛也具有致癌作用。

2. 乙醛及三氯乙醛

乙醛是有刺激性气味的液体,沸点20.8℃,易溶于水和乙醇等有机溶剂。可由乙炔与水加成获得。乙醛也易聚合,在浓硫酸的作用下,可聚合成环状的三聚乙醛;三聚乙醛加酸共热可重新得到乙醛。



三聚乙醛是液体,沸点 124°C ,不易挥发,性质稳定,工业上常把乙醛制成三聚乙醛以方便贮存。乙醛是重要的有机合成原料。

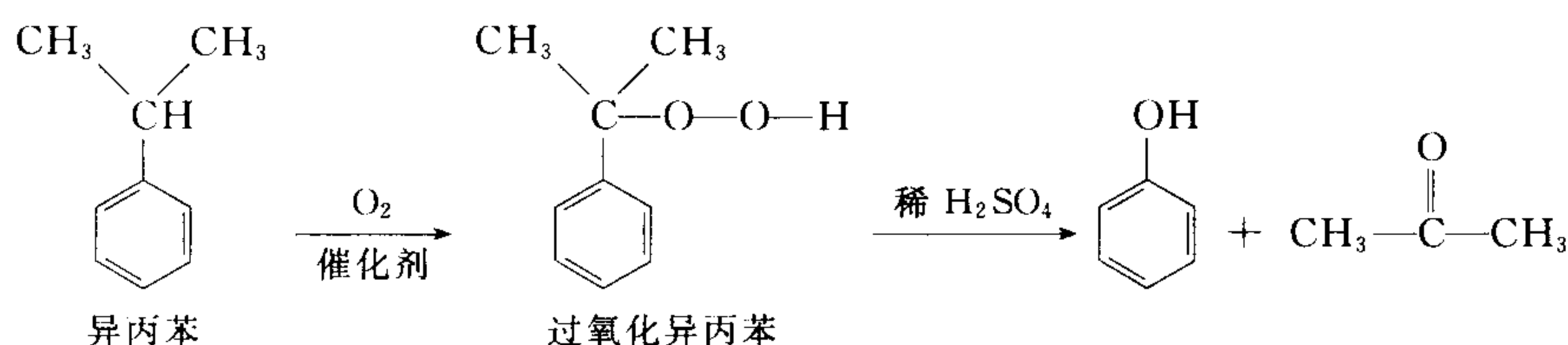
三氯乙醛($\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}$)可由乙醇与氯反应制得。三氯乙醛为无色液体,沸点 98°C 。在三氯乙醛分子中,由于 α -碳原子上三个氯的吸电子诱导效应,使得羰基碳原子上电子云密度降低,因此,很容易与水这种极弱的亲核试剂发生加成反应,形成稳定的水合物结晶,俗称水合氯醛 $\{\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})_2\}$,水合氯醛有快速催眠作用。

三氯乙醛在工业上是制备药物、农药等的原料。

3. 丙酮

丙酮是无色液体,有令人愉快的香味,沸点 56.2°C ,易溶于水、乙醇和乙醚等有机溶剂。它是工业上和实验室中最常用的溶剂之一。因其易燃,使用时必须小心。

制备丙酮的方法有多种,如由糖类物质经丁醇-丙酮菌发酵制得;也可由异丙苯氧化,同时得到丙酮与苯酚两种重要有机化工原料。



在工业上,丙酮是制造氯仿、碘仿和有机玻璃等的原料。

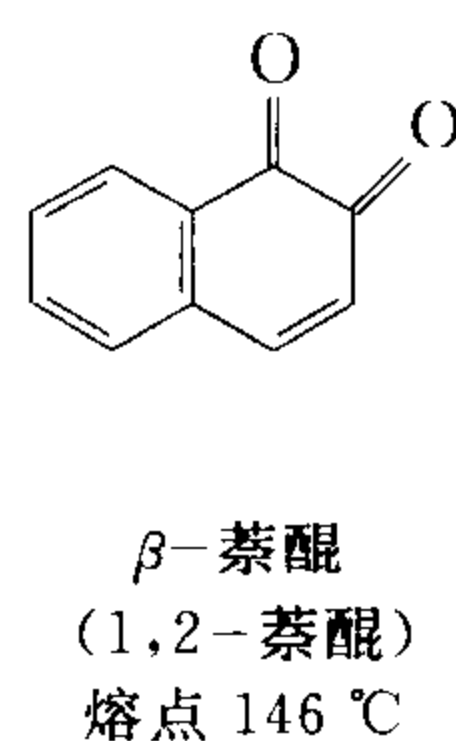
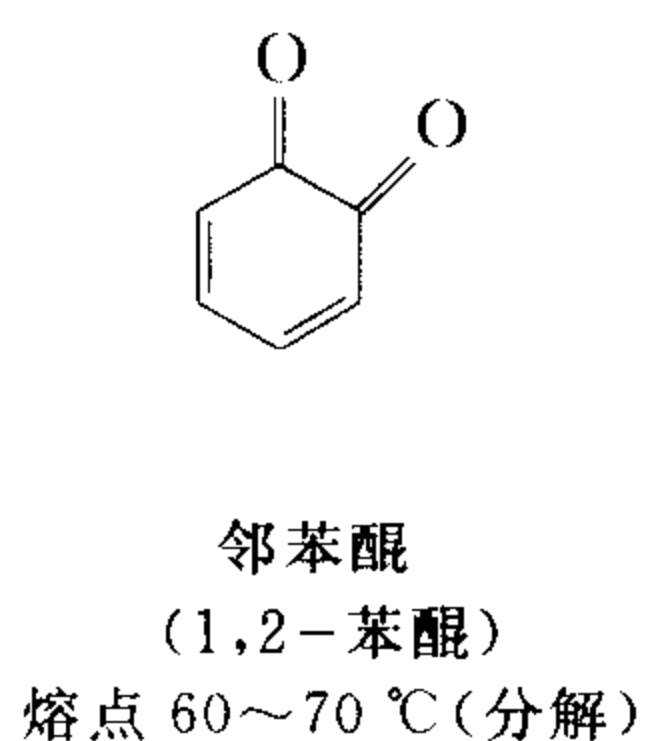
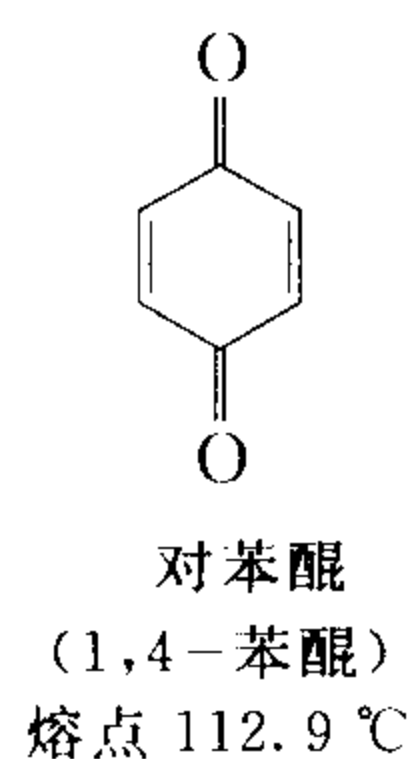
4. 苯甲醛

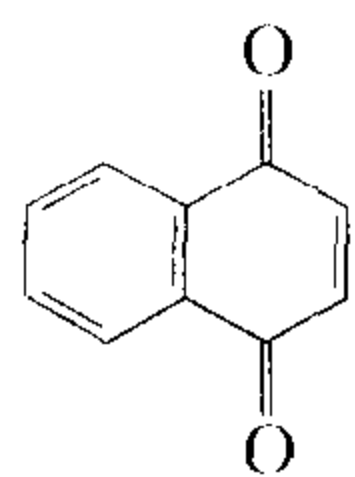
苯甲醛是无色液体,沸点 179°C (0.1 MPa),有苦杏仁气味,俗称苦杏仁油。它以葡萄糖苷的形式存在于杏仁、桃等许多果实的种子中,在空气中久置能被氧化而析出苯甲酸结晶。工业上用作制造染料及香料的原料。

第二节 醌

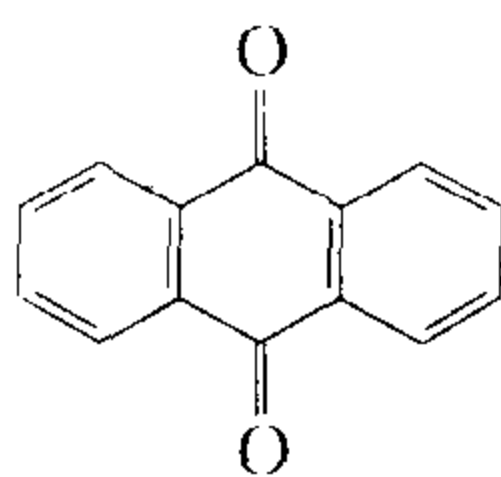
一、醌的结构和命名

醌类是一类特殊的环状不饱和二酮,包括一系列化合物。常见醌的构造式及名称如下:

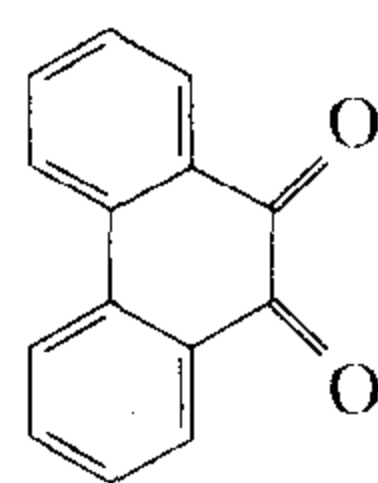




α -萘醌
(1,4-萘醌)
熔点 128.5 °C



蒽醌
熔点 286 °C



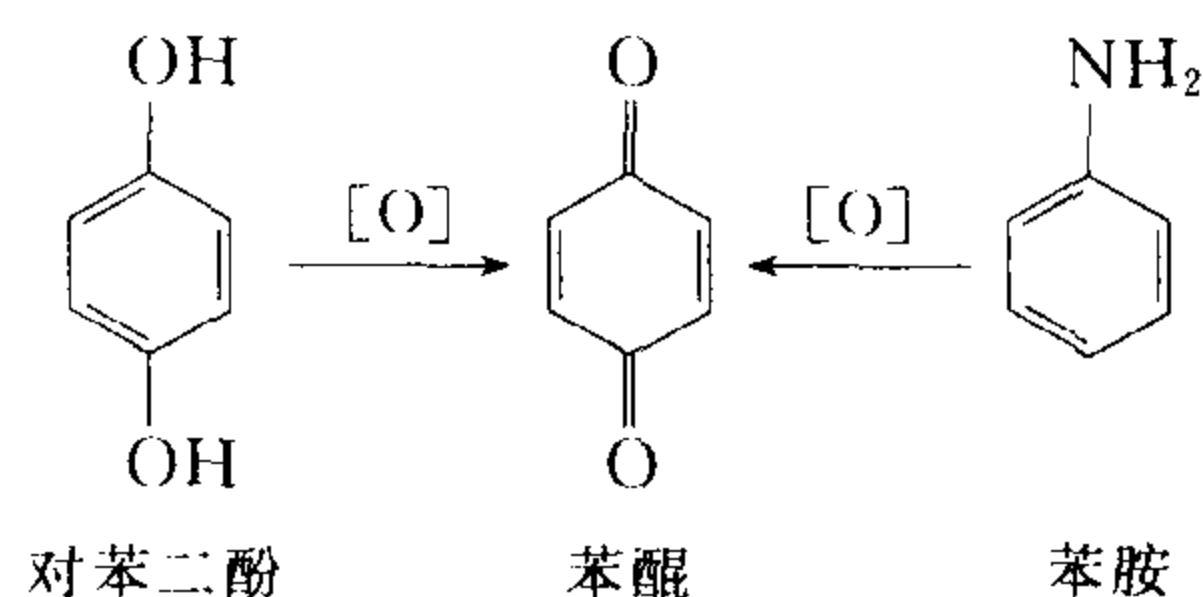
菲醌
熔点 205 °C

在醌类的结构中,两个羰基和两个碳碳双键之间形成了 $\pi-\pi$ 共轭体系,这个共轭体系不同于苯环中的闭合共轭体系,由于氧原子的强吸电性,致使大 π 键的电子云强烈地偏向氧原子一方,结果形成了低电子云密度的碳环,且共轭体系中电子云密度不能平均化,因此,醌类没有芳香性。

醌类化合物可以看作是环状 α,β -不饱和二酮,因此,醌类化合物具有羰基所特有的性质,例如,与羰基试剂等发生亲核加成反应。另外,它又具有碳碳双键所特有的化学反应,例如与卤素、卤化氢等试剂发生亲电加成反应。由于羰基和碳碳双键形成了共轭体系,所以它还具有与共轭二烯烃相似的化学性质,可以发生 1,4-加成反应等。

醌类都有颜色,这是因为醌型结构中具有 $\pi-\pi$ 共轭体系,这种特征结构能够产生颜色,例如,对苯醌大多显黄色,邻苯醌大多显红色或橙色。

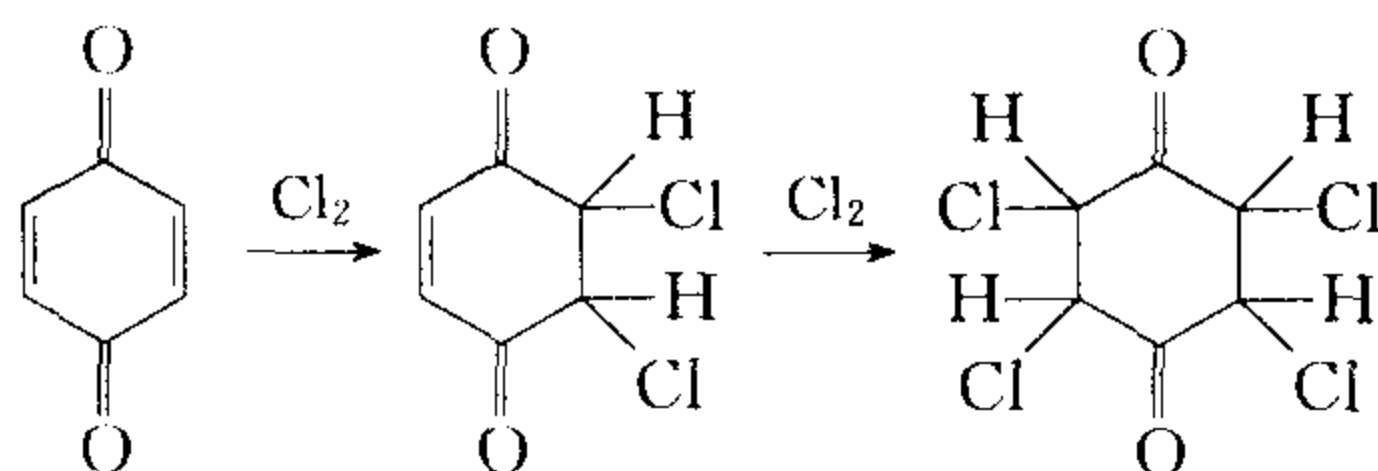
醌类物质可由相应的酚或芳香胺氧化制得。例如:



二、醌的化学性质

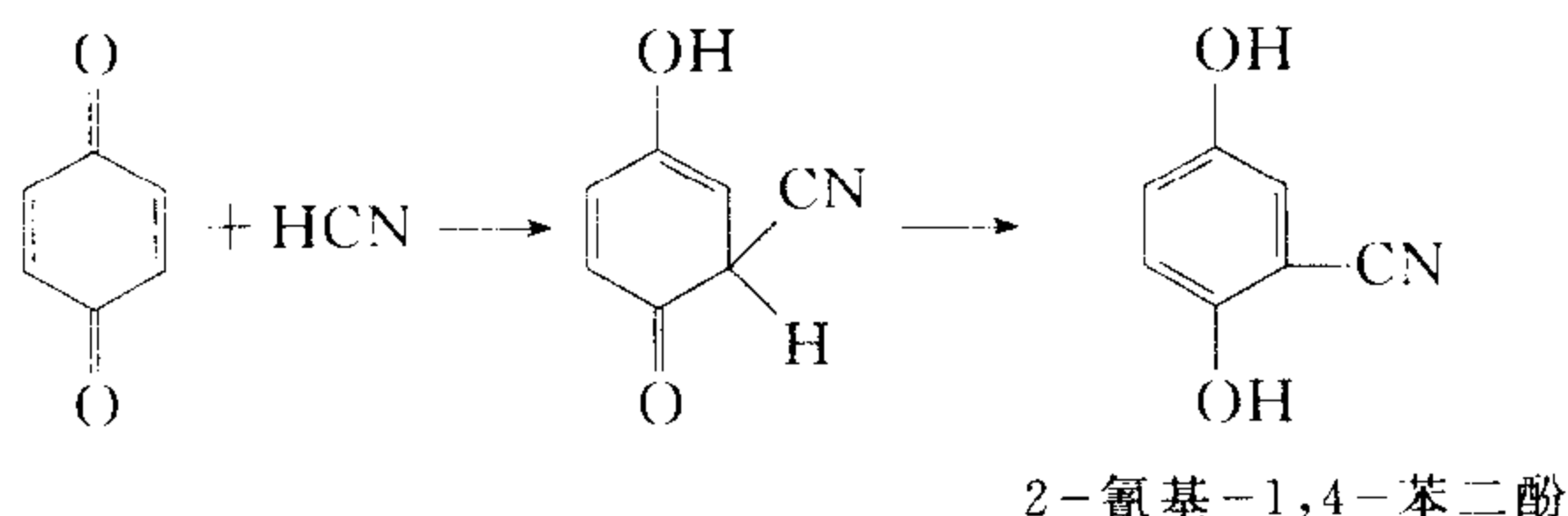
1. 双键加成反应

醌中的碳碳双键可以和卤素、卤化氢等亲电试剂加成,如对苯醌与氯加成可得二氯代物或四氯代物:



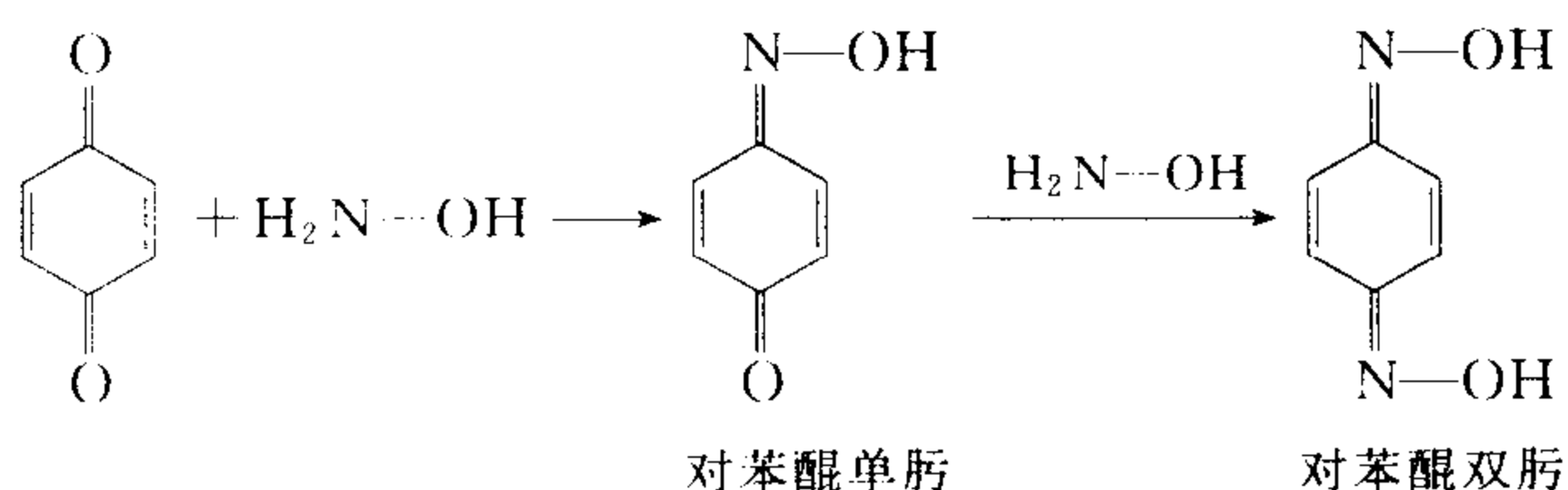
2. 1,4-加成反应

醌相当于 α,β -不饱和羰基化合物,由于碳碳双键与碳氧双键共轭,所以可以发生 1,4-加成反应,它可以与氢卤酸、氢氰酸和亚硫酸氢钠等许多试剂加成,如对苯醌与氢氰酸起加成反应生成 2-氰基-1,4-苯二酚:



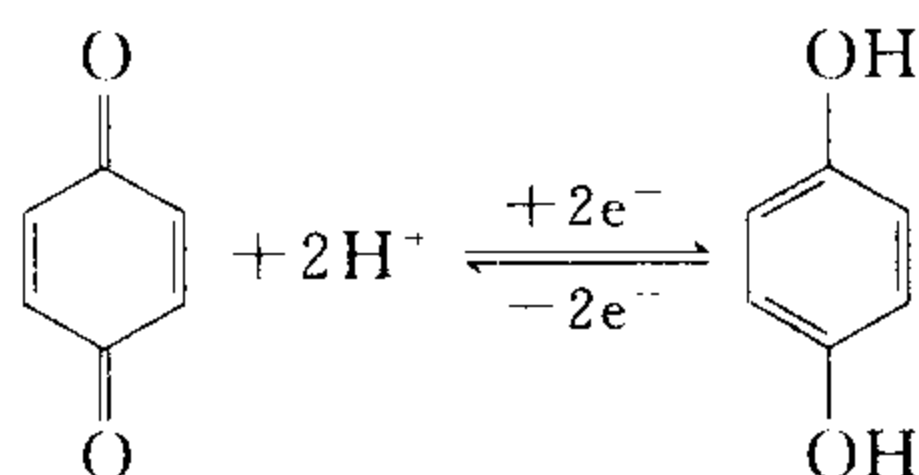
3. 羰基加成反应

醌中的羰基,能与羰基试剂、格氏试剂等加成,如对苯醌能分别与一分子或两分子羟胺作用得到单肟或双肟。



4. 还原反应

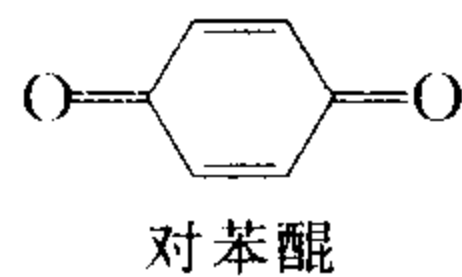
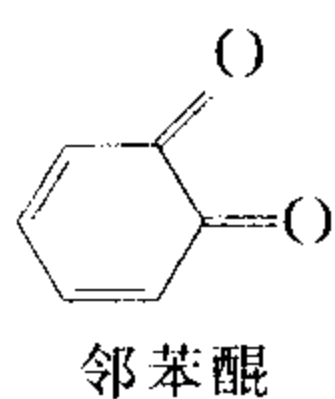
对苯醌很容易被还原为对苯二酚(或称氢醌),这实际上是 1,6-加成反应,也是对苯二酚氧化的逆反应。醌和对应的氢醌,能制成氢醌电极,并能用来测定氢离子浓度。



三、几种重要的醌及醌类衍生物

1. 苯醌

苯醌分子式为 $C_6H_4O_2$ 。有邻苯醌和对苯醌两种,间苯醌不存在。对苯醌较重要,苯醌通常指对苯醌。

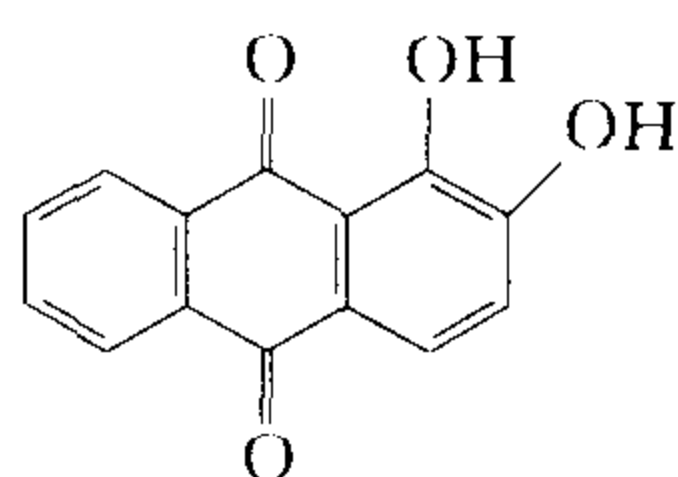


对苯醌为金黄色晶体;熔点 $115\sim 117\text{ }^{\circ}\text{C}$,密度 $1.318\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$);能升华并能随水汽蒸馏;溶于热水、乙醇和乙醚中。邻苯醌为红色片状结晶; $60\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分解;溶于乙醚、丙酮和苯;苯醌具有氧化性,甚至能从碘化钾的酸性溶液中夺取碘,而本身被还原成对苯二酚。

苯醌是有机合成工业的原料。其还原产物对苯二酚是还原剂,常用作底片的显影剂和聚合反应的阻聚剂。苯醌蒸气对眼角膜和黏膜有刺激作用。

2. 茜红

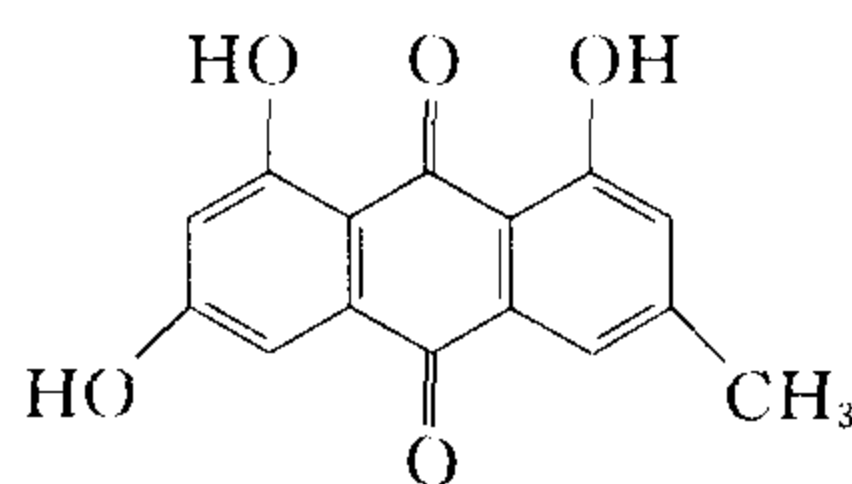
茜红又称茜素,来源于茜草,是红色染料。它是蒽醌的二羟基衍生物,现已大量人工合成。



茜红

3. 大黄素

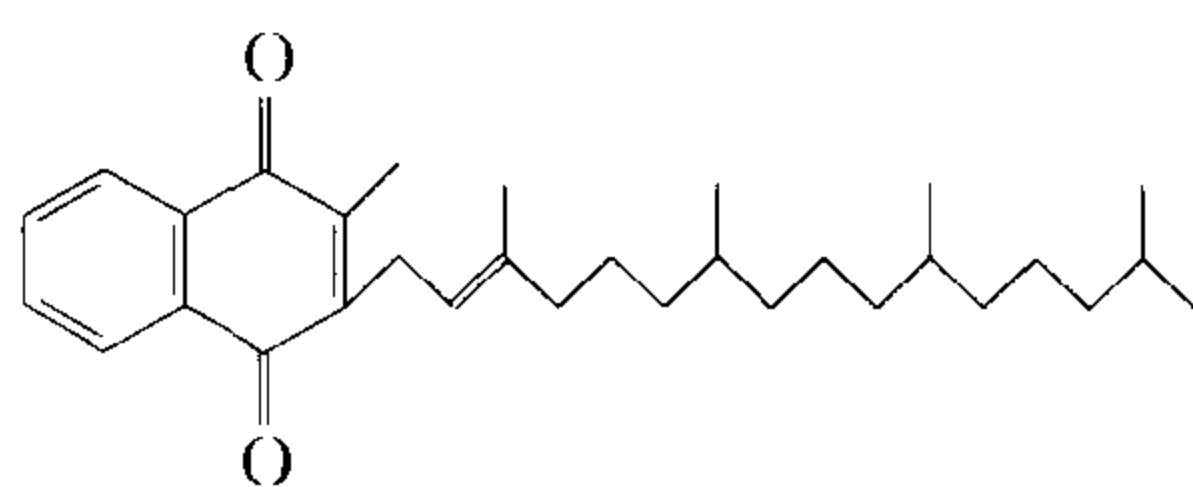
大黄素是广泛分布于霉菌、真菌、地衣、昆虫及花中的色素,它是蒽醌的衍生物,是中药大黄素的主要成分之一。为橙色针状结晶,熔点 $256\sim 257\text{ }^{\circ}\text{C}$;不溶于水,能溶于乙醇,略溶于乙醚、氯仿和苯,溶于苛性碱水溶液中显樱红色。对葡萄球菌、某些革兰氏阴性杆菌及流感病毒都有抑制作用。如与糖结合成苷,还可发挥泻下作用。



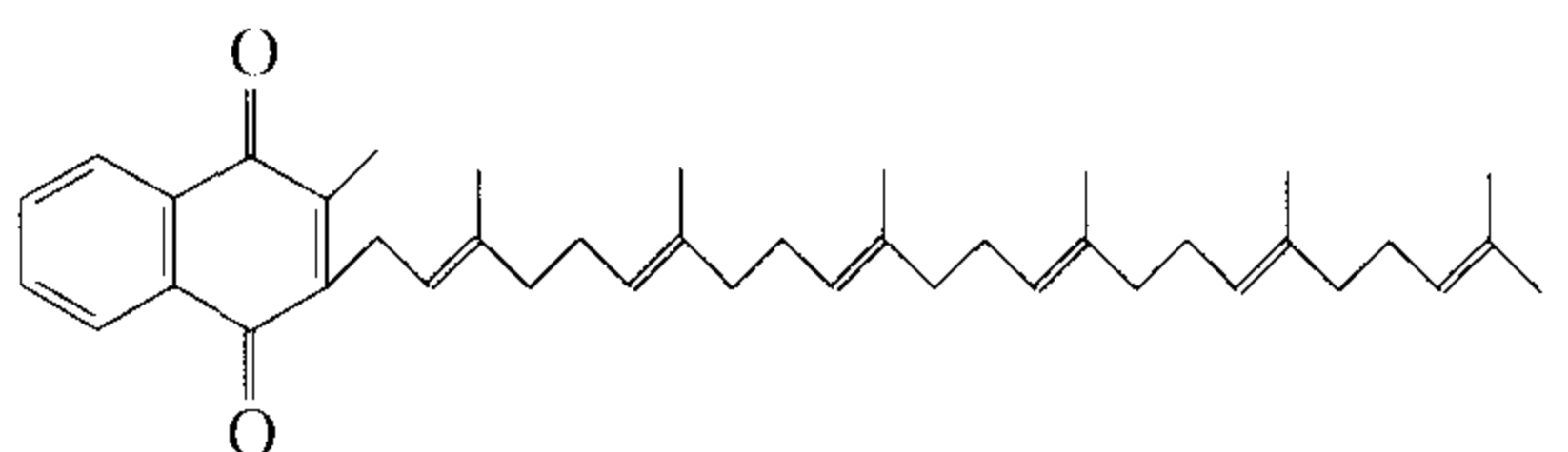
4. 维生素 K

维生素 K 是萘醌的一类衍生物。化学结构中最主要的部分是 1,4-萘醌。维生素 K_1, K_2 可分别由苜蓿和鱼粉中分离得到,它们还存在于猪肝、蛋黄以及绿色蔬菜中。维生素 K_1 为黄色的油状物,维生素 K_2 为黄色结晶。维生素 K 易溶于油脂及有机溶剂中,受光、氧化剂、强酸或卤素作用时易分解。

维生素 K 的作用是在肝内控制凝血酶原的合成,并能促进某些血浆凝血因子在肝中的合成。人或动物缺乏维生素 K 时,凝血时间延长,受伤后常会出血不止。肝胆疾患及术前预防出血可用维生素 K,临床上还用于新生儿出血病。

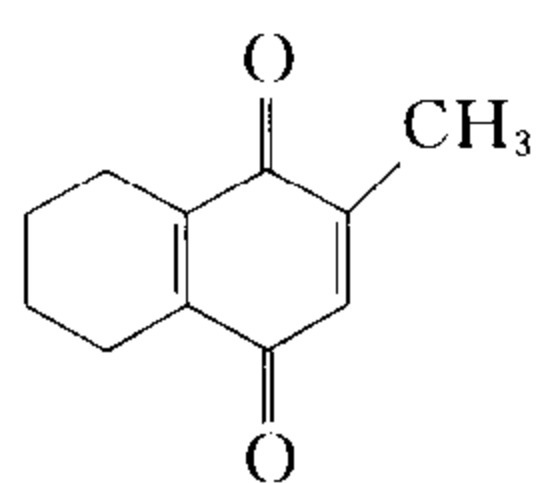


维生素 K_1

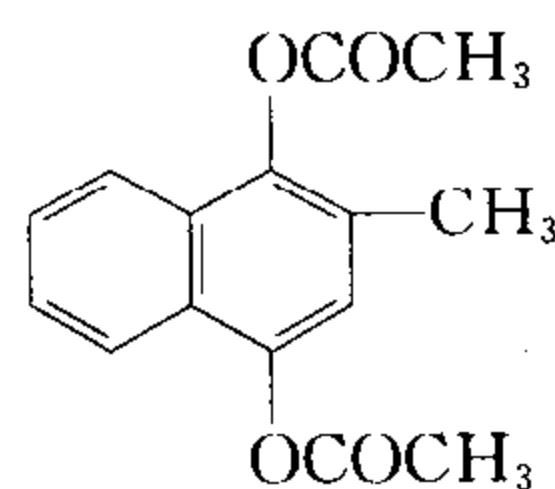


维生素 K_2

维生素 K_1, K_2 都可人工合成。下列两种化合物也有维生素 K 的作用,并在临床上应用:

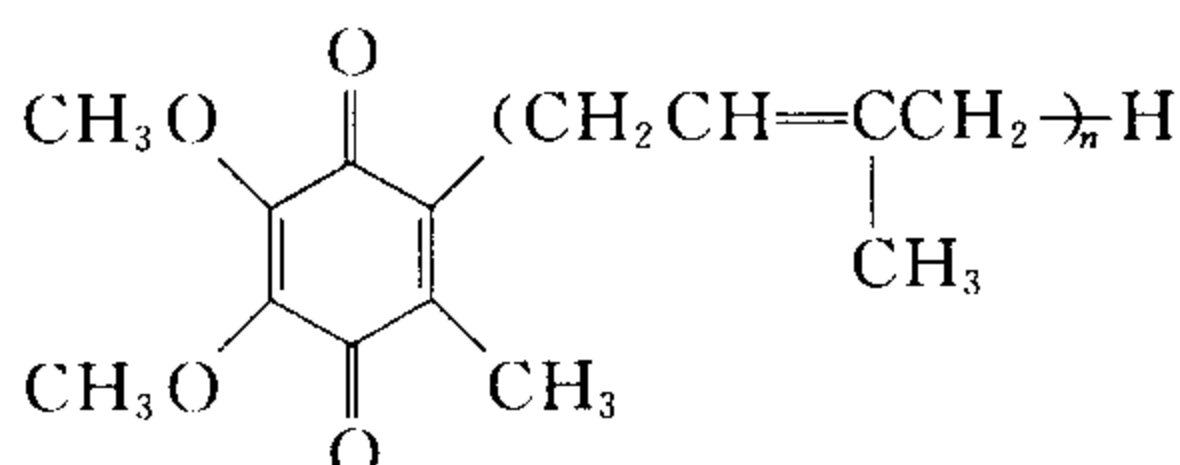


维生素K₃
(熔点105~107 °C)



维生素K₄
(熔点112~114 °C)

5. 泛醌(辅酶 Q)



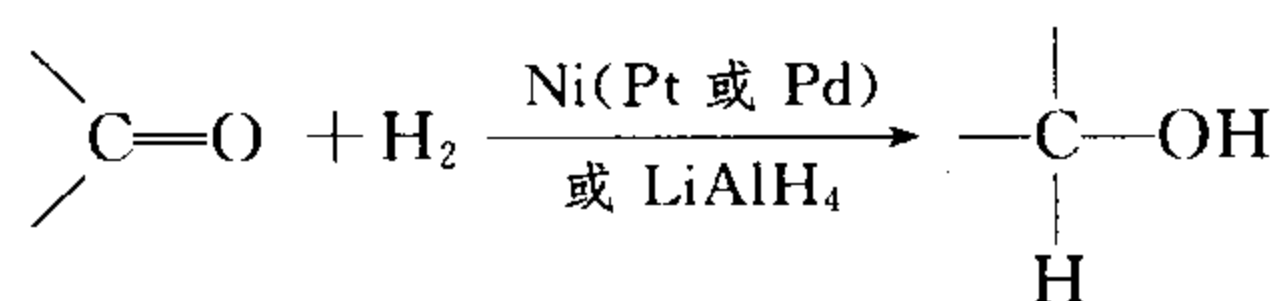
辅酶 Q 广泛存在于细胞中,在新陈代谢中起着重要的作用,脂肪的氧化代谢与辅酶 Q 有关。

醛和酮的主要反应

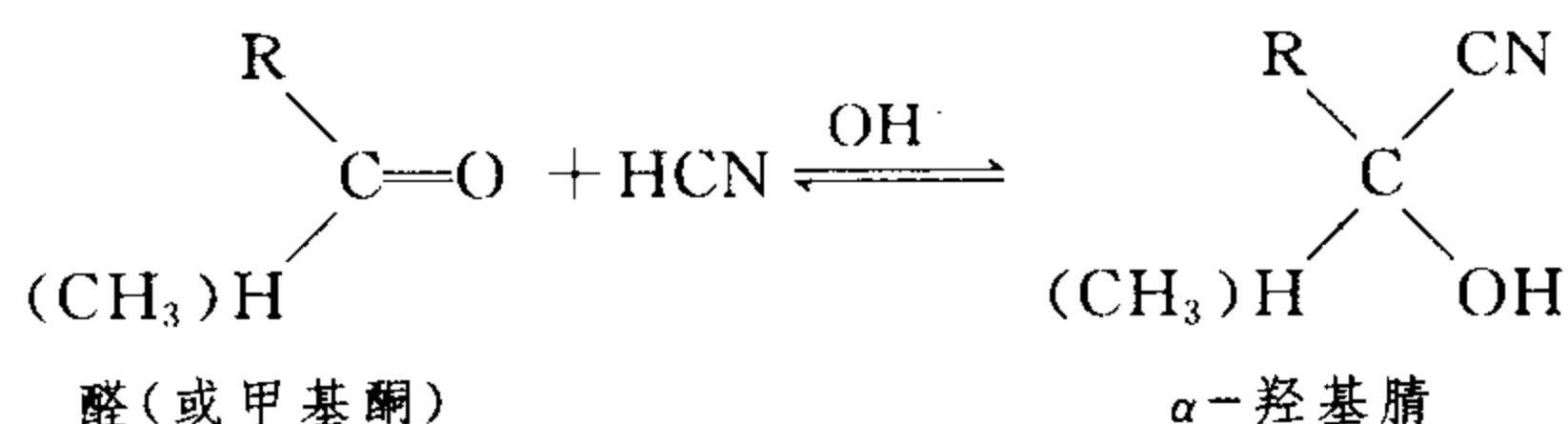
一、官能团的反应

1. 加成反应(π 键的断裂)

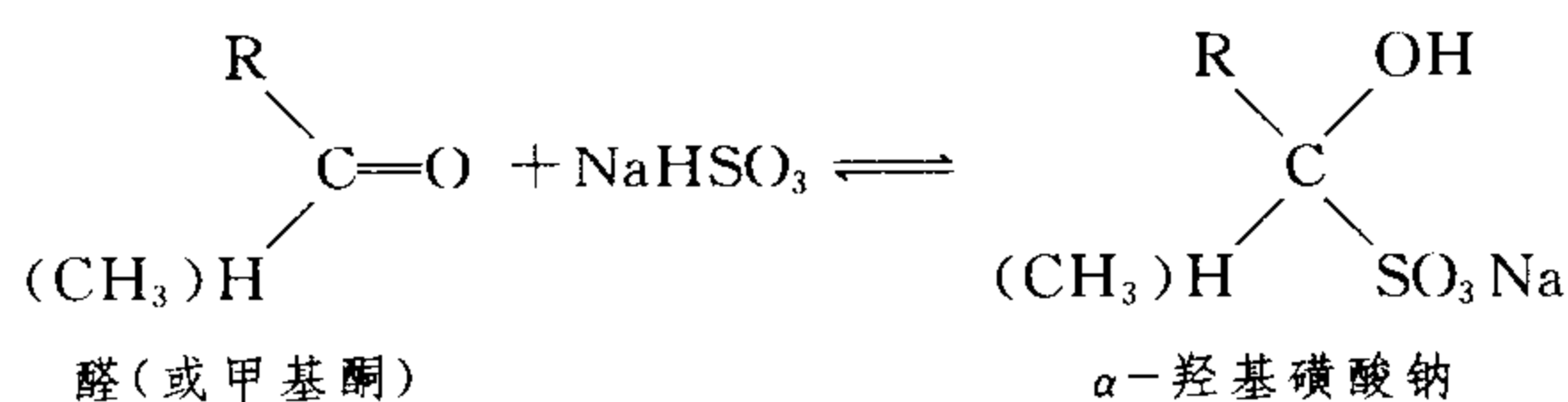
(1) 与氢的加成反应



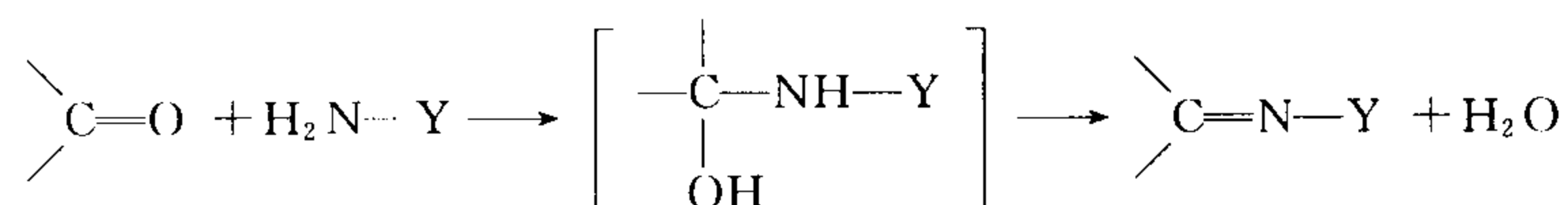
(2) 与 HCN 的加成反应



(3) 与 NaHSO₃ 的加成反应



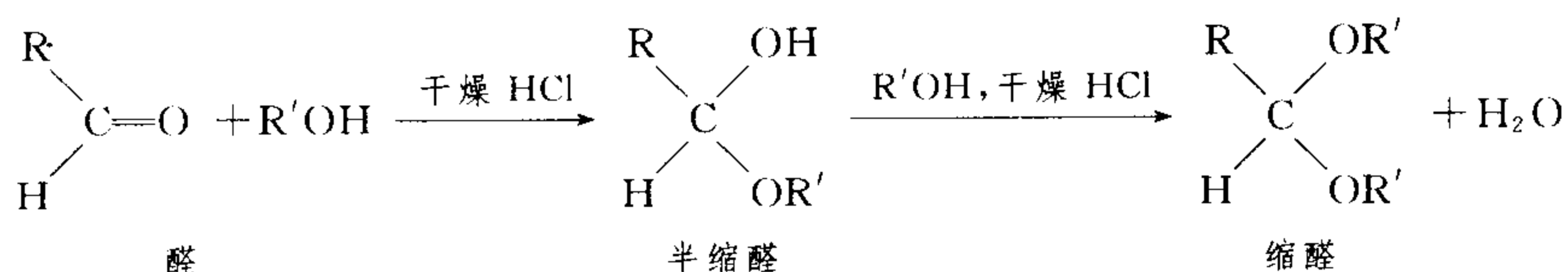
(4) 与氨及其某些衍生物的加成反应



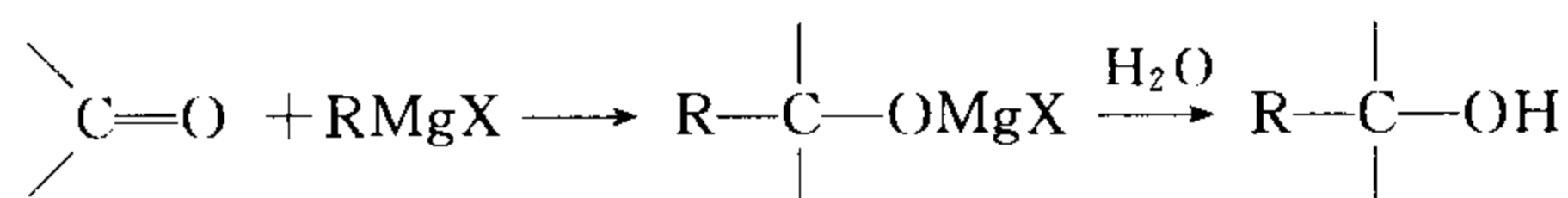
氨的衍生物一般指伯胺(H_2NR)、羟胺(H_2NOH)、肼(H_2NNH_2)、苯肼($\text{H}_2\text{N—NH—}$))

和氨基脲($\text{H}_2\text{N}-\text{NHCONH}_2$)等。

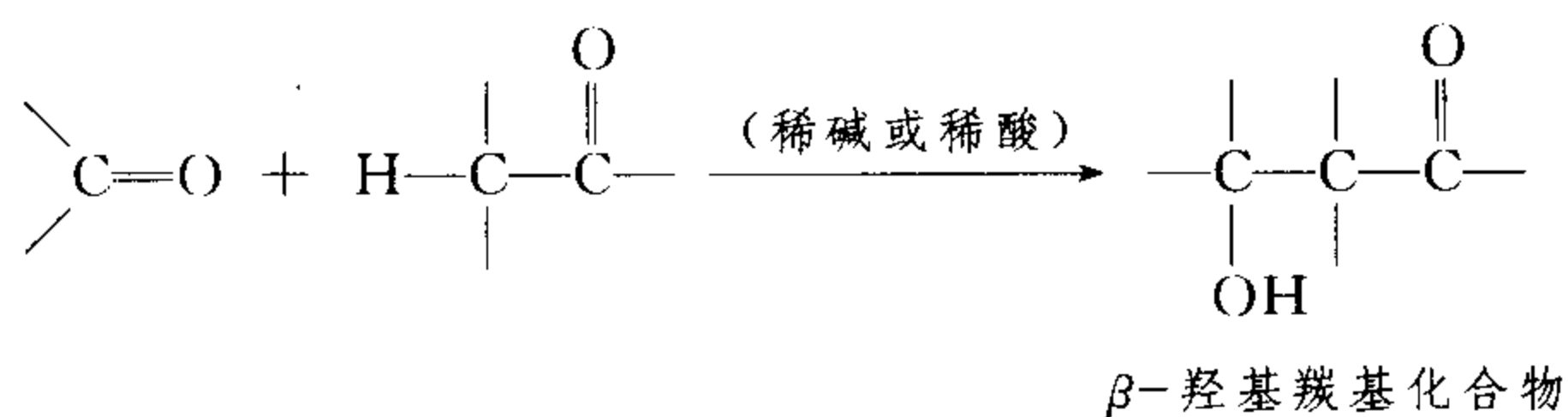
(5) 与醇的加成反应



(6) 与格氏试剂的加成反应

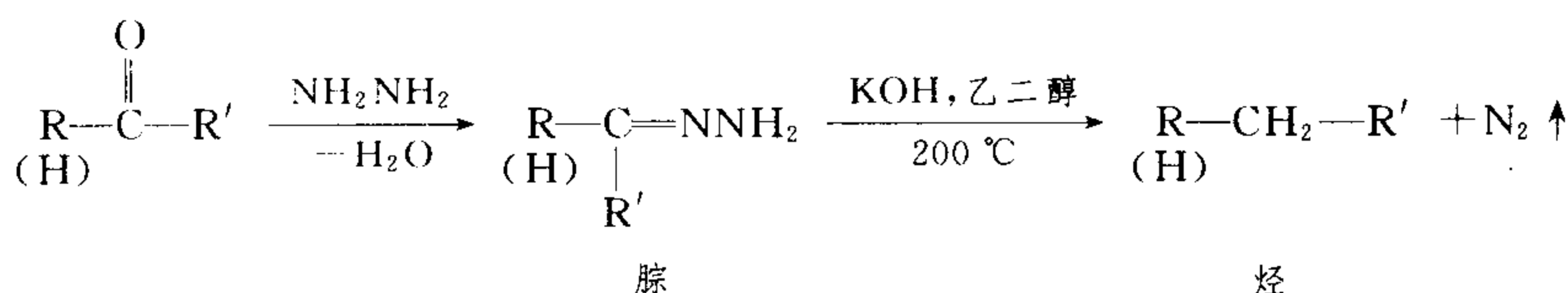
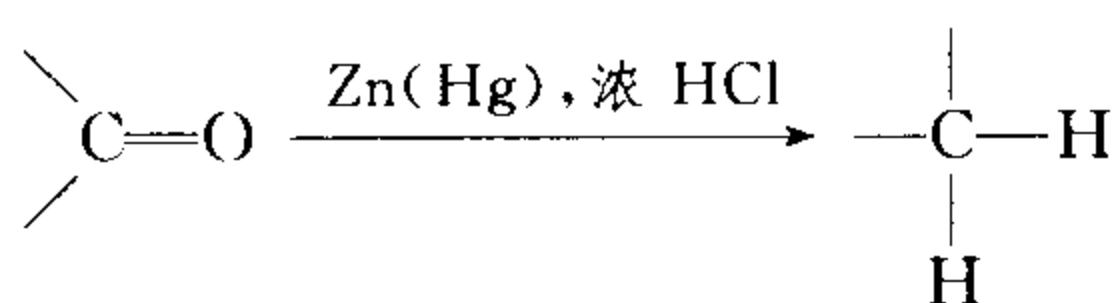


(7) 羟醛缩合反应



2. 还原反应

$\text{C}=\text{O}$ 键的断裂

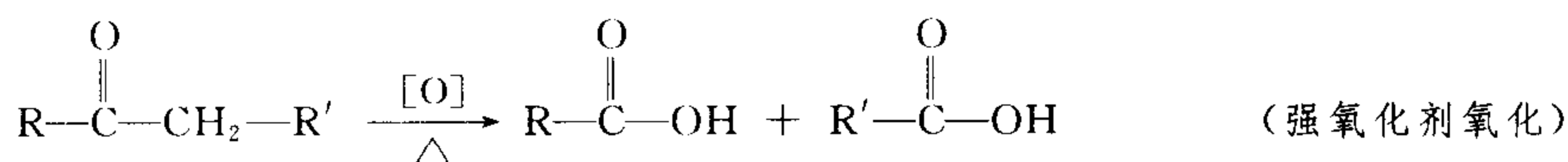


3. 氧化反应

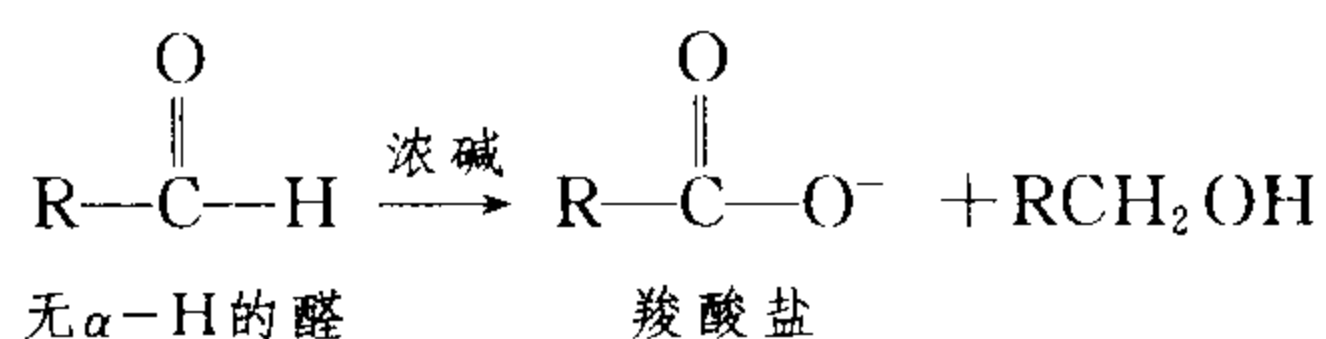
(1) 醛($\text{C}-\text{H}$ 键断裂)



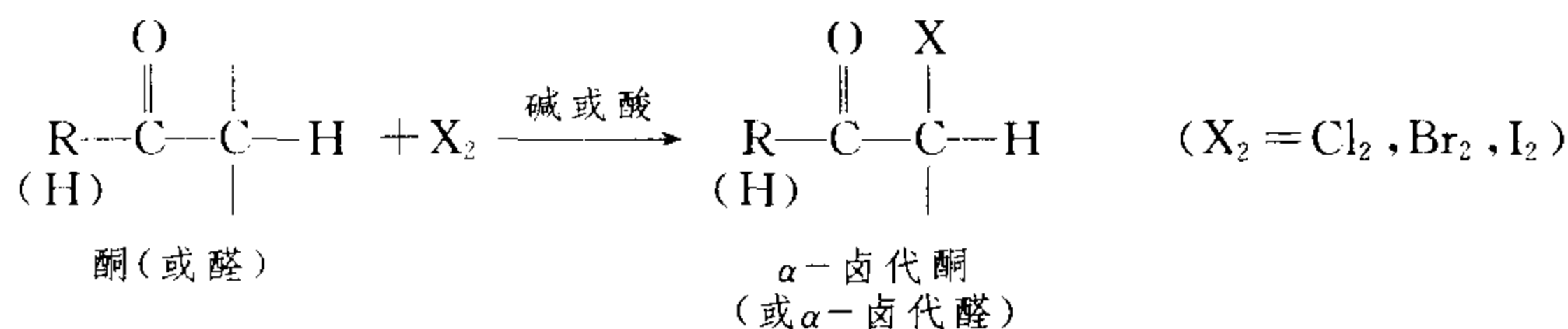
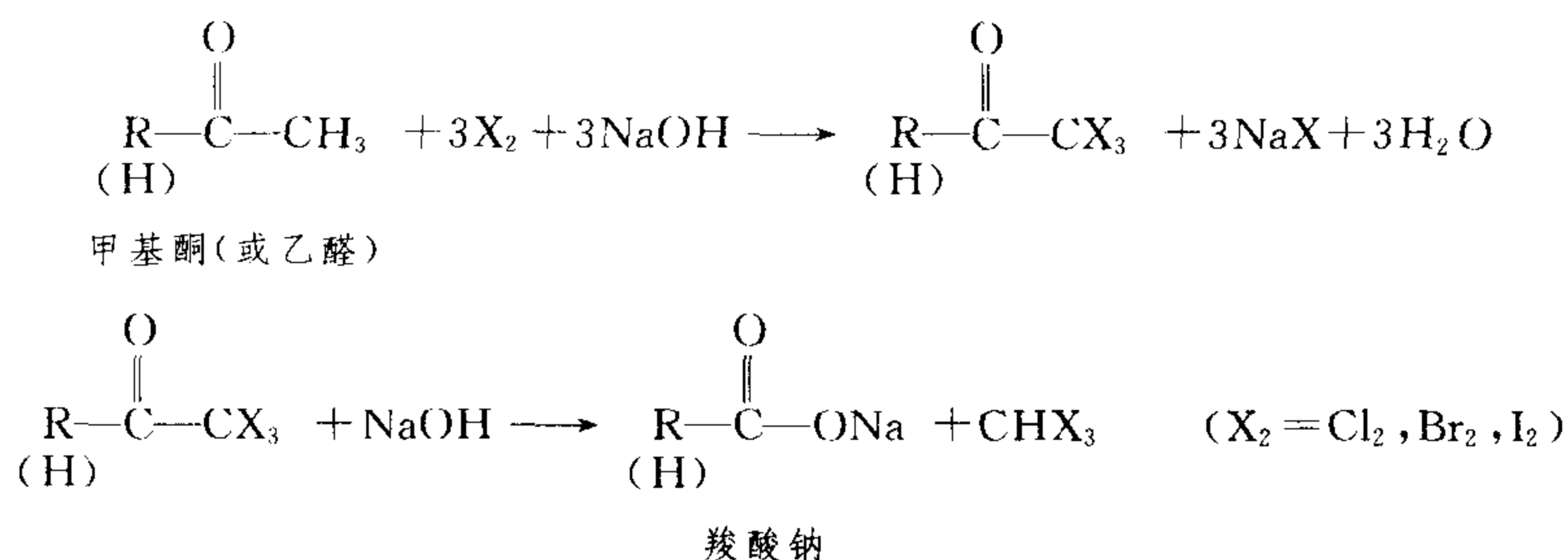
(2) 酮($\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键断裂)



(3) 歧化反应

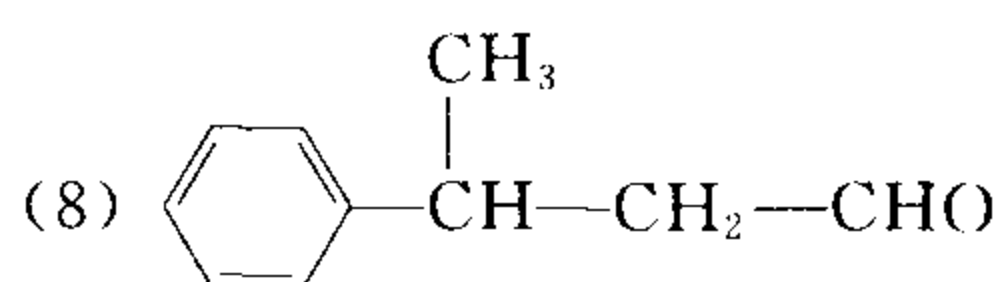
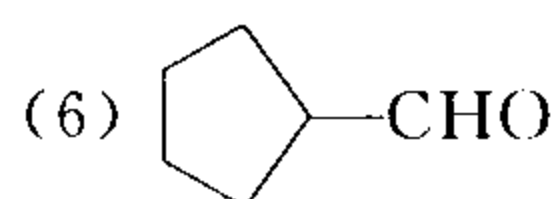
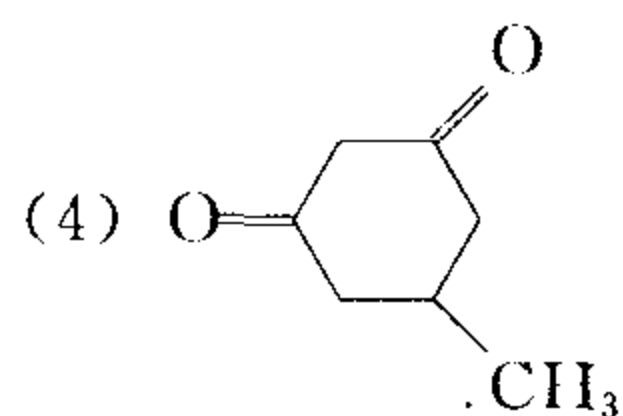
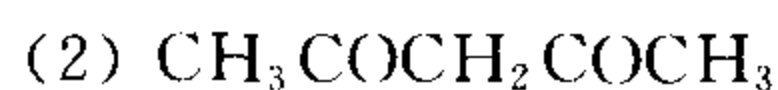
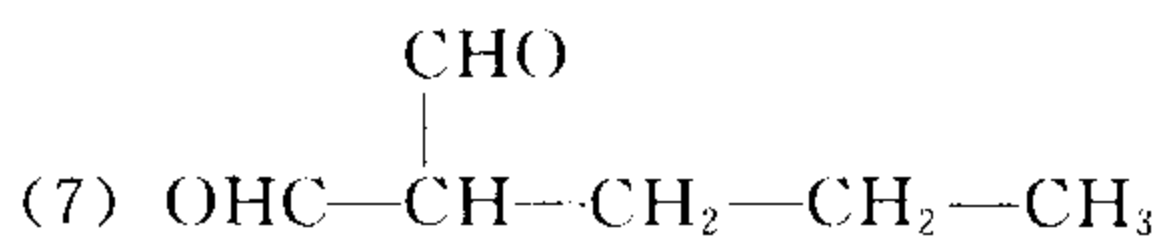
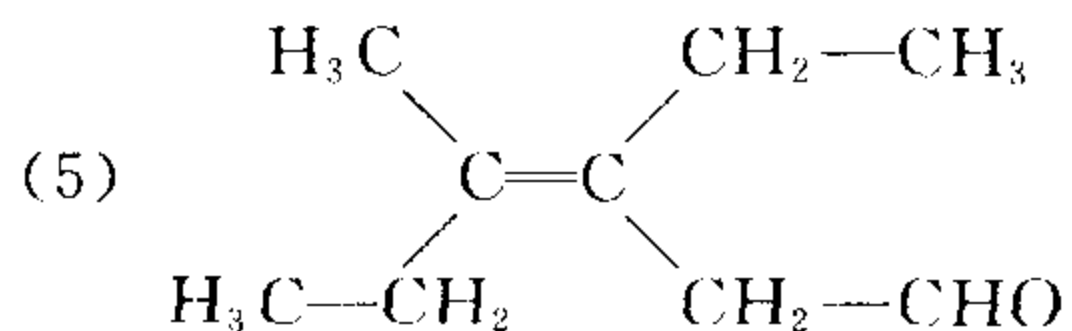
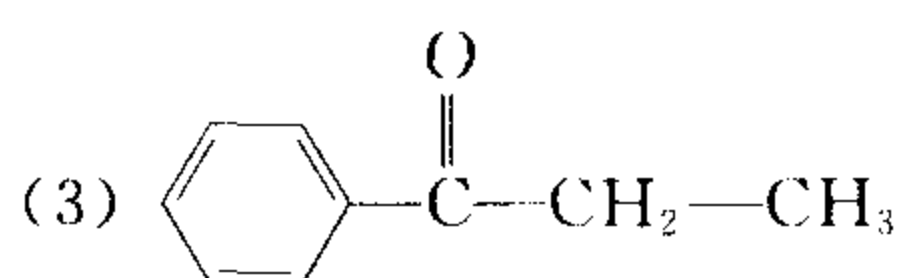
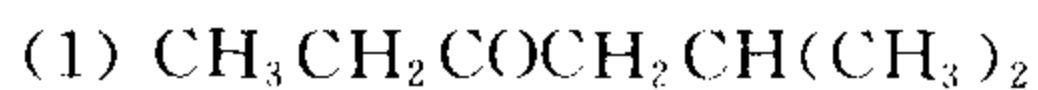


二、烃基的反应

1. α -H 的卤代反应(α -碳原子上 C—H 键断裂)2. 卤仿反应(α -碳原子上 C—H 键和 C—C 键断裂)

习 题

1. 命名下列化合物。



2. 写出下列化合物的构造式。

(1) 间甲基苯甲醛

(3) 丙醛

3. 用化学方法鉴别下列各组化合物。

(1) 丙醇, 丙醛, 丙酮, 乙醛

(3) 甲醛, 苯甲醛, 苯乙酮

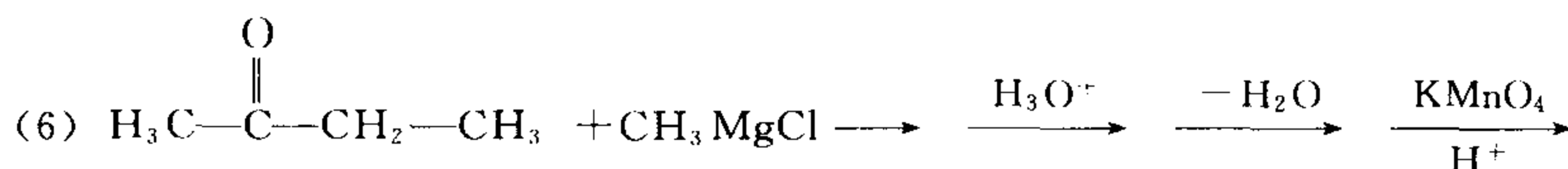
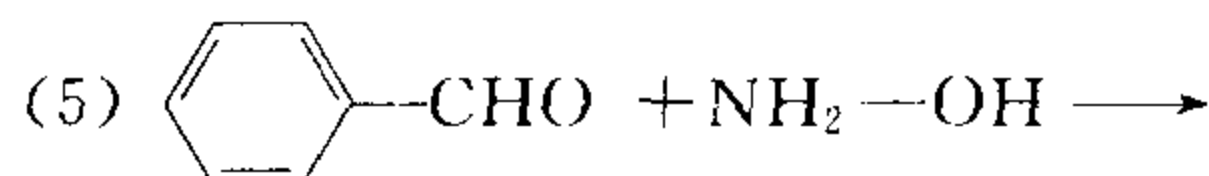
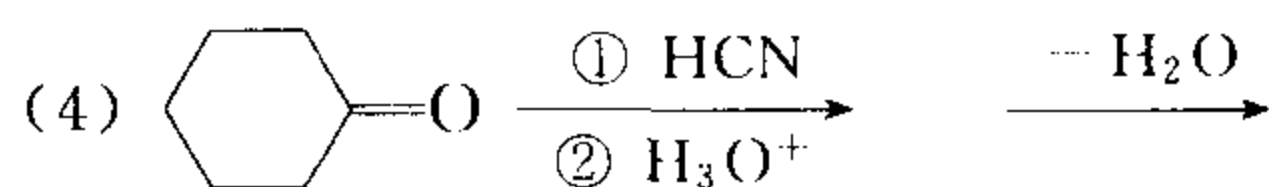
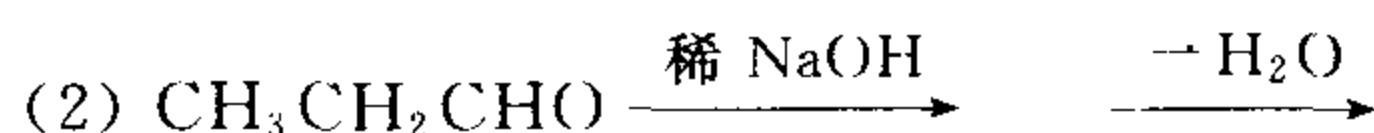
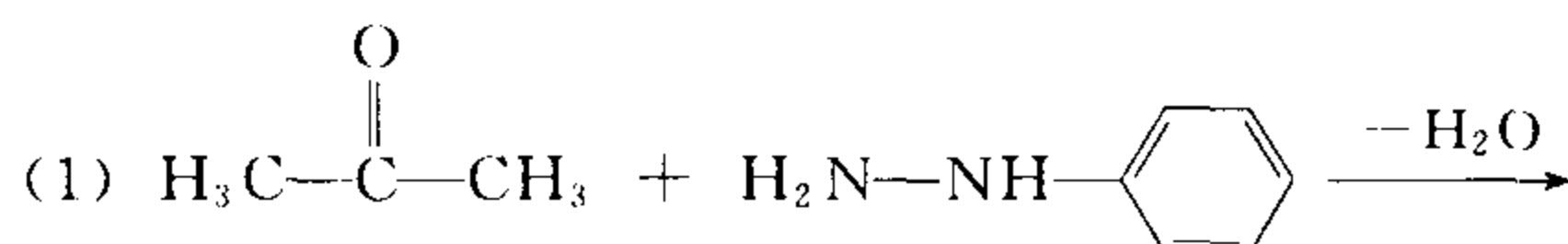
(2) 1,3-环己二酮

(4) 丙酮缩氨脲

(2) 2-己酮, 3-己酮

(4) 甲醛, 乙醛, 丙醛

4. 完成下列反应。



5. 完成下述转变(必要时可用含一个碳原子的有机试剂)。

(1) 乙醇→丙酮

(2) 乙醇→丁酸

(3) 丙醛→2-甲基-3-羟基戊醛

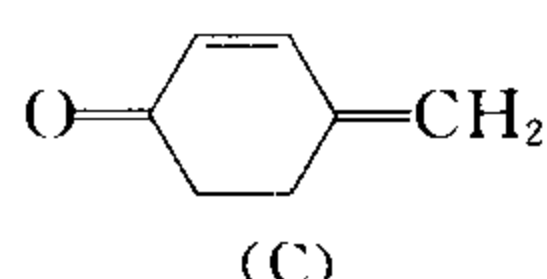
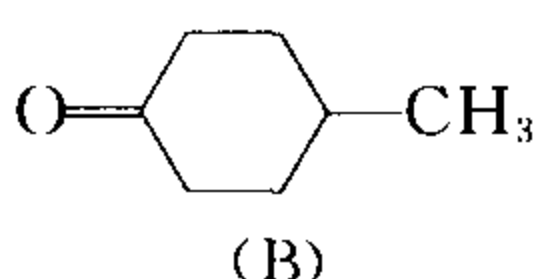
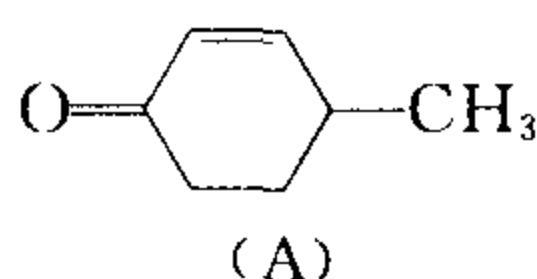
6. 某化合物,经元素定量分析确定其分子式为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ 。它能被氧化,氧化产物与苯肼试剂作用生成苯腙,但与托伦试剂无反应。试写出其构造式及有关反应式。

7. 某化合物 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (A),能很快使溴的四氯化碳溶液褪色,并能与苯肼反应生成黄色沉淀。A 经高锰酸钾氧化生成一分子丙酮和另一酸性化合物 B。B 与碘的氢氧化钠溶液作用后生成碘仿和丁二酸($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)盐。试写出 A 的构造式。

8. 某化合物的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$,能与羟胺作用生成肟,但不起银镜反应,在铂存在下加氢得一种醇,此醇经脱水、臭氧氧化、还原水解得到两种液体。其中一种能起银镜反应,但无碘仿反应;另一种有碘仿反应,但不能还原斐林试剂。写出该化合物的构造式及有关反应式。

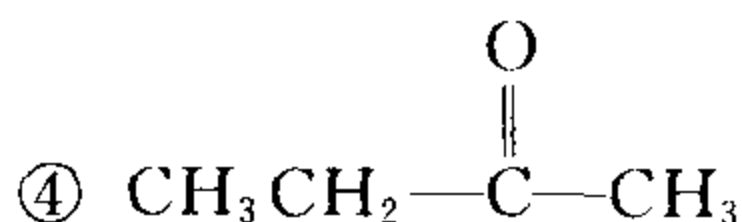
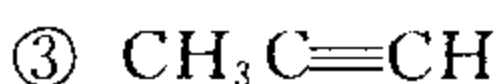
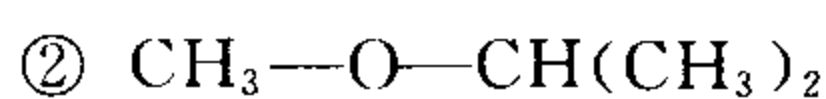
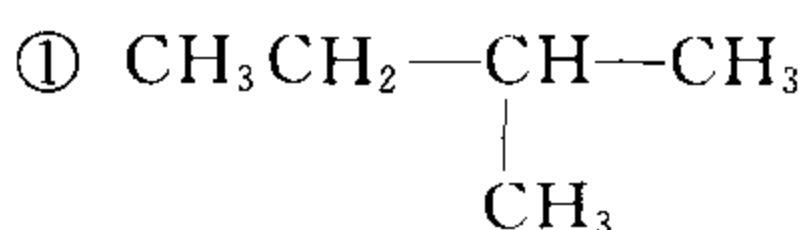
9. 影响红外吸收频率发生位移的因素有哪些?

10. 试比较下列化合物,在紫外区哪一种物质最大吸收波长最长?哪一种物质最大吸收波长最短?为什么?

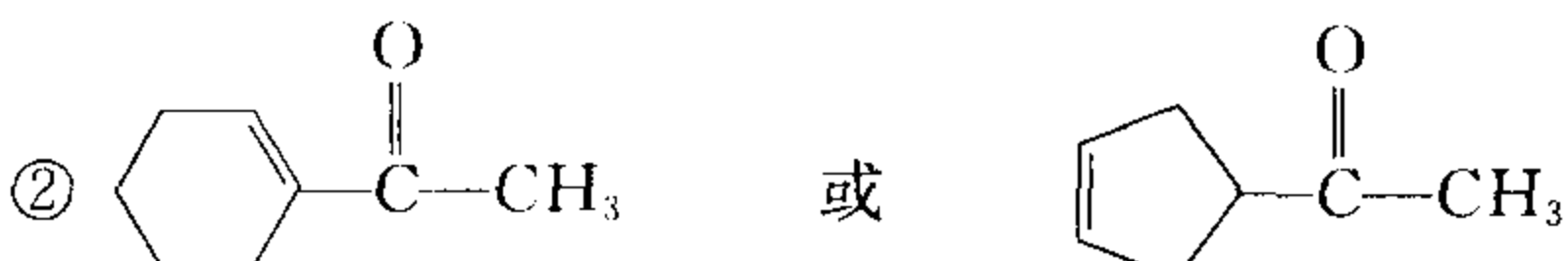
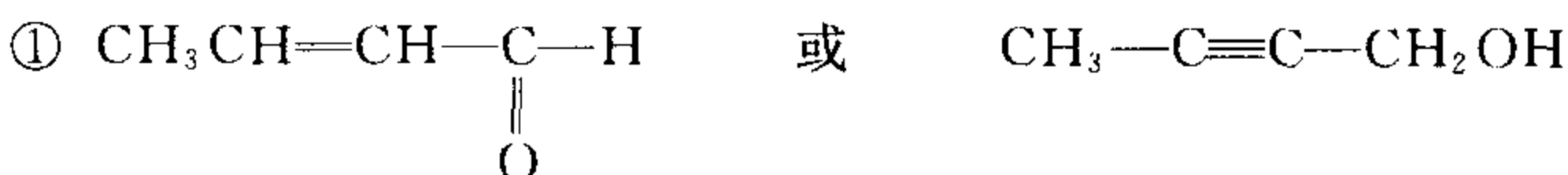


11. 在红外光谱图中, $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的峰吸收强度哪个大?

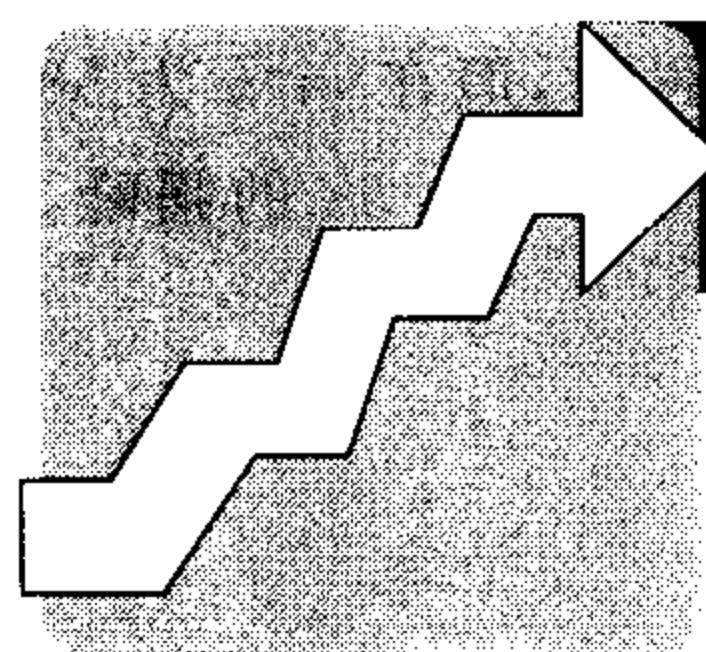
12. 指出下列化合物可在近紫外区(200~400 nm 处)产生吸收带。



13. 应用红外光谱来区分下列各对异构体。



14. 戊酮有三种异构体, A 的分子离子的 m/z 为 86, 并在 m/z 为 71 和 43 处各有一个强峰, 但在 m/z 为 58 处没有峰; B 在 m/z 为 86 和 57 处各有一个强峰, 但没有 m/z 为 43 和 71 的强峰; C 有一个 m/z 为 58 的强峰。试写出戊酮的这三种异构体的构造式。



第十章

羧酸、羧酸衍生物和取代酸

羧酸是分子中含有羧基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$)的化合物。羧酸分子中羧基上的羟基被其他原子或基团取代后的产物叫做羧酸的衍生物;羧酸分子中烃基上的氢原子被其他原子或基团取代后的产物叫做取代酸。

羧酸、羧酸衍生物和取代酸广泛存在于自然界,在动植物的生长代谢、工农业生产等方面起着重要作用。

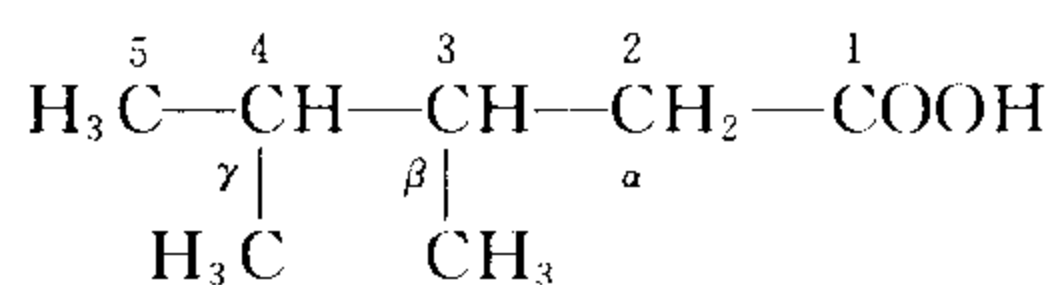
第一节 羧 酸

一、羧酸的分类和命名

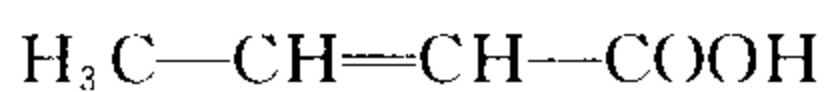
除甲酸外,羧酸是由烃基和羧基两部分组成。根据烃基的种类不同,羧酸可分为脂肪族羧酸、脂环族羧酸和芳香族羧酸;饱和羧酸和不饱和羧酸。按照羧基数目不同,羧酸可分为一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。

许多羧酸最初是从天然产物中得到的,因此常根据其来源而有相应的俗名。如甲酸最初是由蒸馏蚂蚁得到的,所以也叫蚁酸。乙酸存在于食醋中,所以又叫醋酸。一些高级一元羧酸是由脂肪水解得到的,因此开链羧酸又称为脂肪酸。

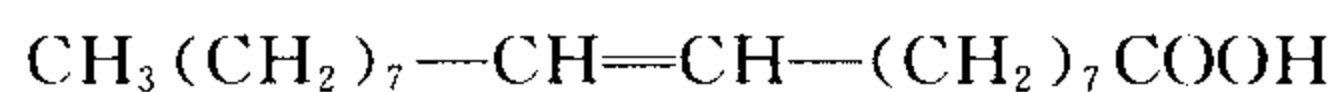
脂肪族一元羧酸在系统命名时,选择含羧基在内的最长碳链作主链,根据主链上碳原子数目称为某酸。对于不饱和羧酸,应选择含不饱和键在内的最长碳链作主链,称某烯酸或某炔酸,若主链碳原子数大于10,则在中文小写数字后加一个“碳”字。主链碳原子的编号从羧基碳原子开始,用阿拉伯数字表示,侧链与不饱和键的表示方法与烃基类似,或从羧基的邻位碳原子开始,依次用 α, β, γ 等希腊字母表示。此外,在高级脂肪酸中也常用大写希腊字母“ Δ ”表示双键的位次,把双键的位次写在 Δ 的右上角。例如:



3,4-二甲基戊酸
(β, γ -二甲基戊酸)



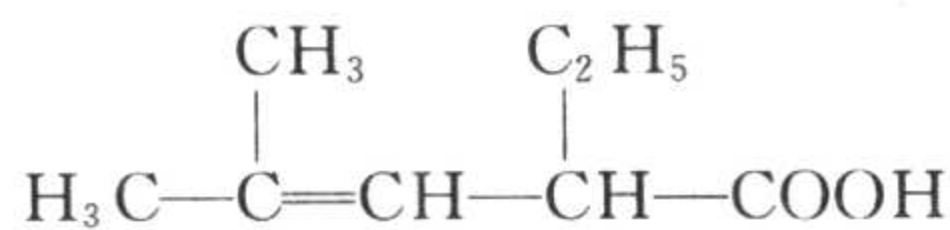
2-丁烯酸
(巴豆酸)



9-十八碳烯酸(油酸)
(Δ^9 -十八碳烯酸)

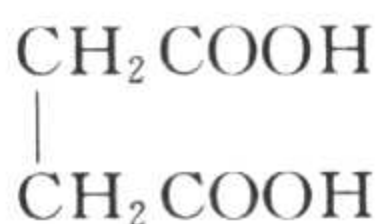
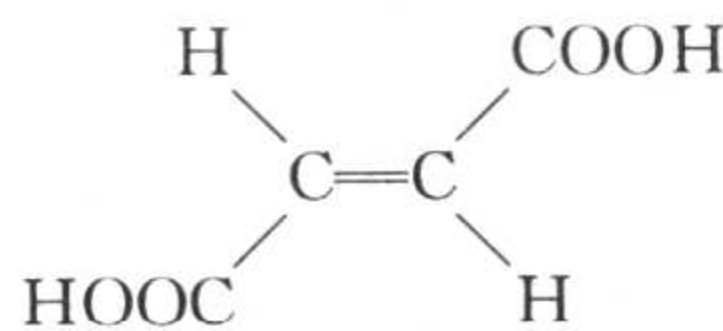
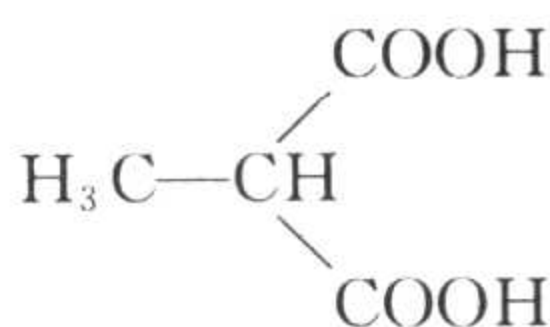


2,4-己二烯酸



4-甲基-2-乙基-3-戊烯酸

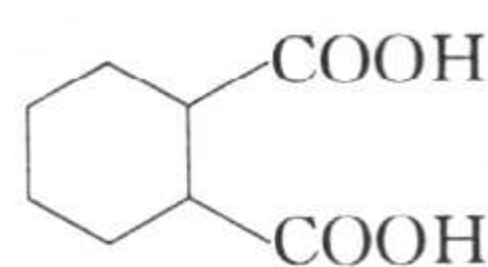
脂肪族二元羧酸的命名要选择含两个羧基在内的最长碳链作主链,依主链上碳原子数目叫“某二酸”。脂环族羧酸和芳香族羧酸的命名,则把环作为相应脂肪酸的取代基。例如:

乙二酸
(草酸)丁二酸
(琥珀酸)反丁烯二酸
(延胡索酸)

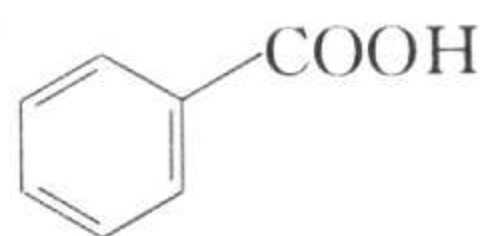
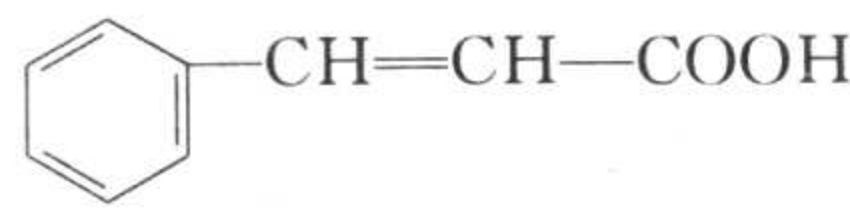
甲基丙二酸



3-环戊基丙酸



1,2-环己基二甲酸

苯甲酸
(安息香酸) α -萘乙酸(α 是指萘环的 α 位)
(2-萘乙酸) β -苯基丙烯酸
(肉桂酸)

二、羧基的结构

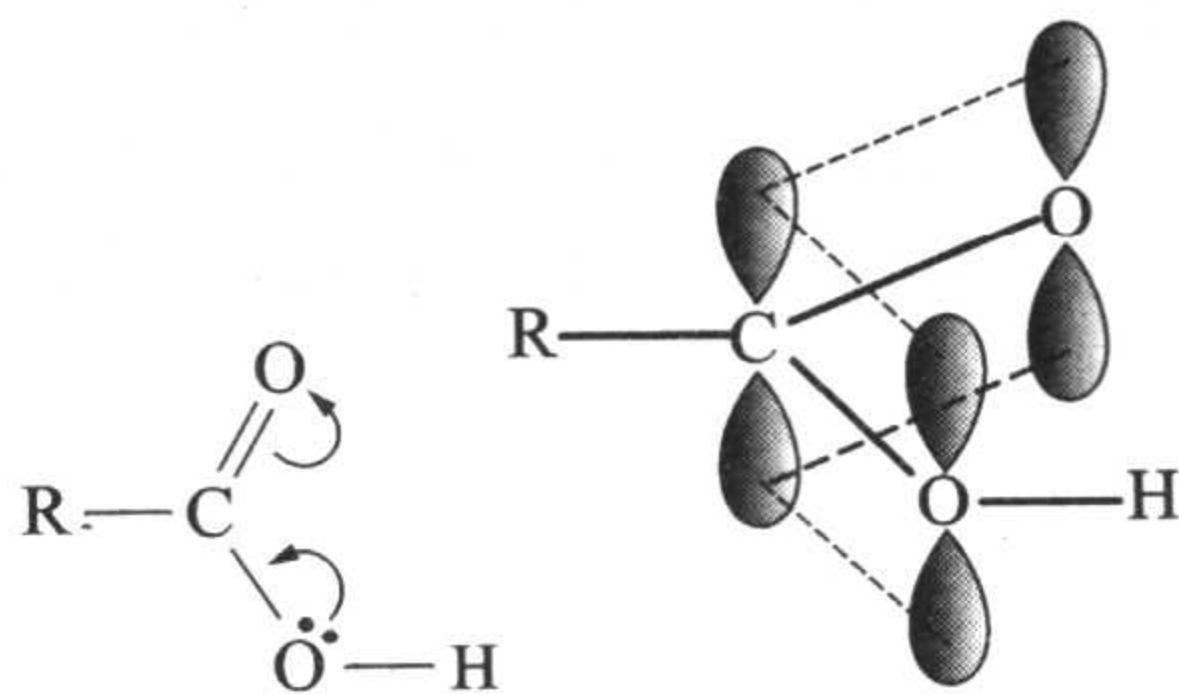
羧酸的性质决定于其结构。羧基是羧酸的官能团,它决定着羧酸的主要性质。

从表面上看,羧基是由羰基和羟基相连而成的,但羧基作为一个整体,其性质并不是羰基和羟基性质的简单加合。羧基中的碳原子采用 sp^2 杂化,其三个 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 轨道与其中一个氧原子的 p 轨道重叠形成 $\text{C}=\text{O}$ 双键中的 π 键。 π 键又与羟基上氧原子 p 轨道上的孤对电子形成了 $\text{p}-\pi$ 共轭体系(如图 10-1 所示)。由于 $\text{p}-\pi$ 共轭体系产生的共轭效应使 $\text{C}=\text{O}$ 键上碳原子的电子云密度增大,难以发生类似醛、酮那样的亲核加成反应。但在强烈条件下, π 键仍能断裂。如在 LiAlH_4 作用下,羧酸可被还原成醇。

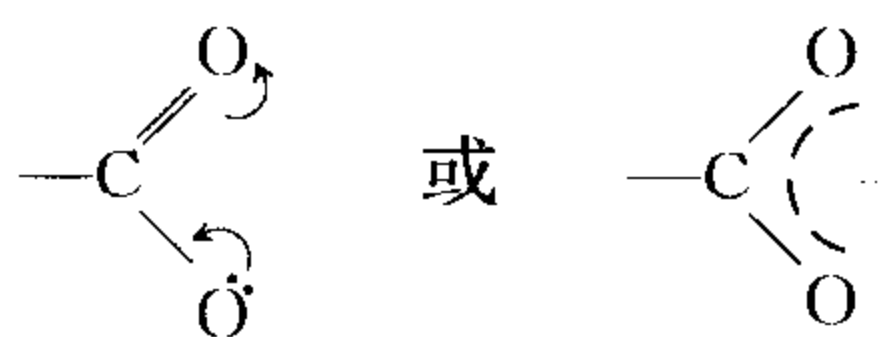
羧基中 $\text{C}-\text{O}$ 之间产生的 $\text{p}-\pi$ 共轭效应增强了化学键的强度,也使 $\text{C}-\text{O}$ 键极性降低,使羧基中的羟基不如醇分子中的羟基容易脱去,但是在某些试剂作用下,羟基仍可被取代,得到酰卤、酰胺、酯和酸酐等羧酸衍生物($\text{C}-\text{O}$ 键断裂)。

$\text{p}-\pi$ 共轭效应同时使羧基中羟基氧原子的电子云向羰基移动,增强了 $\text{O}-\text{H}$ 键的极性而易于解离,因此羧酸的酸性

强于水和醇,能与活泼金属反应放出氢气,能同金属氧化物和氢氧化物成盐($\text{O}-\text{H}$ 键断裂)。经 X 射线和电子衍射证明,羧酸根负离子中的两个碳氧键的键长是均等的(如甲酸根负离子的

图 10-1 羧基上的 $\text{p}-\pi$ 共轭示意图

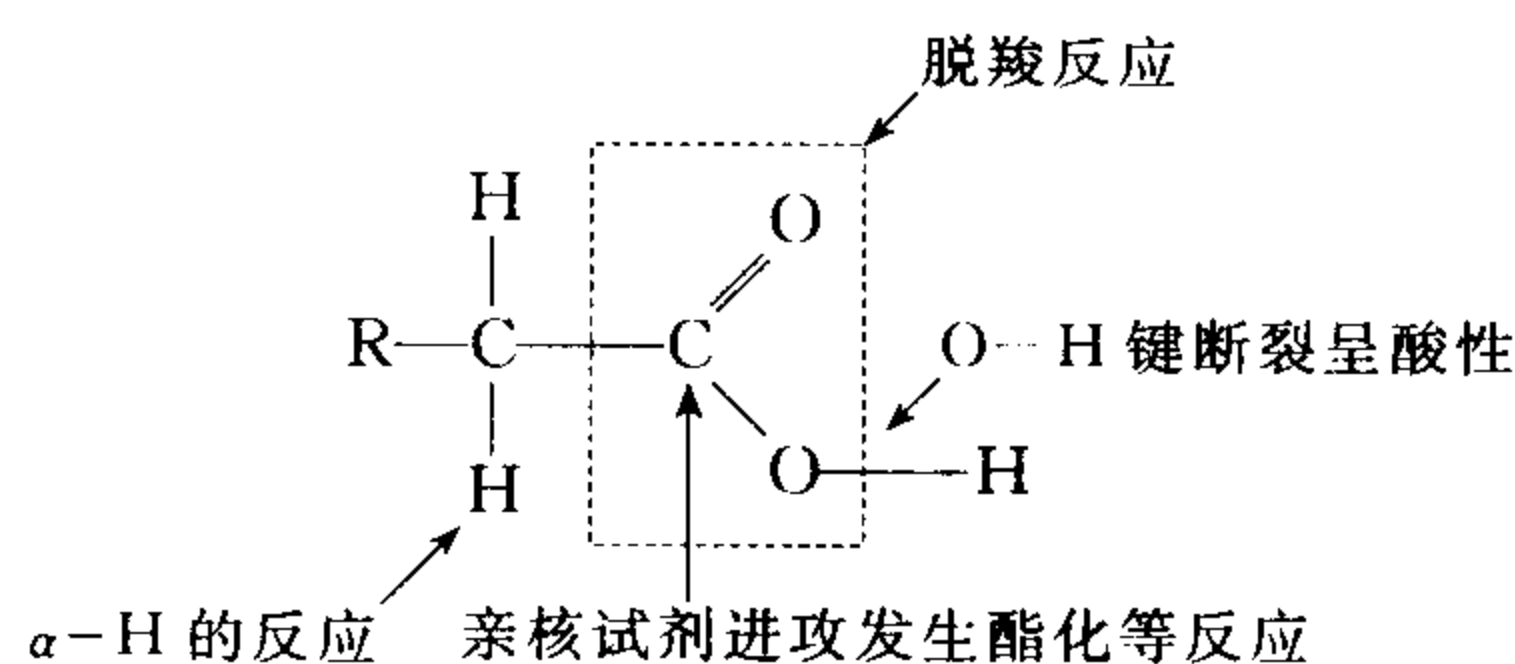
两个碳氧键的键长均为 0.127 nm), 羧酸根负离子的 $p-\pi$ 共轭效应更强, 键长完全平均化, 负电荷不再集中在一个氧原子上而是平均分配在两个氧原子上, 羧酸根负离子更稳定, 易于形成而使羧酸具有酸性。



羧酸分子中羧基碳原子与 α -碳原子形成的 $C-C$ σ 键是一个弱极性键, 其在一定条件下会和 $O-H$ 键一起断裂而使羧酸发生脱羧反应($C-C$ 键和 $O-H$ 键断裂)。

羧酸是一个有机整体, 烃基和羧基之间会相互影响、相互制约; 若烃基上有吸电子基团, 它们的一 I 效应会使 $O-H$ 键的极性增大, 酸性增强; 反之, 若烃基上有斥电子基团, 其 + I 效应会使 $O-H$ 键的极性降低, 酸性减弱。此外, 羧基的一 I 效应使烃基的 α -氢原子变得较活泼, 能被卤素取代($C-H$ 键断裂)。

根据羧酸结构, 它可以发生如下反应:



三、羧酸的物理性质

饱和一元脂肪酸同系列中, 甲酸、乙酸和丙酸是具有强烈刺激性酸味的液体。含有 4~9 个碳原子的羧酸具有腐败恶臭味, 它们在室温下都是液体, 羧基是亲水基, 而且羧基与水分子间的氢键缔合比相应的醇要强(图 10-2)。所以羧酸的水溶性比相应的醇大。含有 1~4 个碳原子的酸可以完全与水混溶, 其他羧酸在水中的溶解度, 随碳链的增长而减小, 癸酸以上则不溶于水。高级脂肪酸是蜡状固体、无味; 脂肪族二元羧酸和芳香族羧酸是晶状固体。

直链饱和一元羧酸的沸点随相对分子质量的增加而升高。它们比具有相近的相对分子质量的醇沸点要高, 如甲酸(相对分子质量为 46)沸点为 100.5 °C; 乙醇(相对分子质量为 46)沸点为 78.5 °C。这是因为羧酸分子间通过氢键缔合的能力比相应的醇强(图 10-3)。一些低级羧酸即使在气态时, 也是以二聚体的形式存在。表 10-1 列出了一些常见羧酸的物理常数。

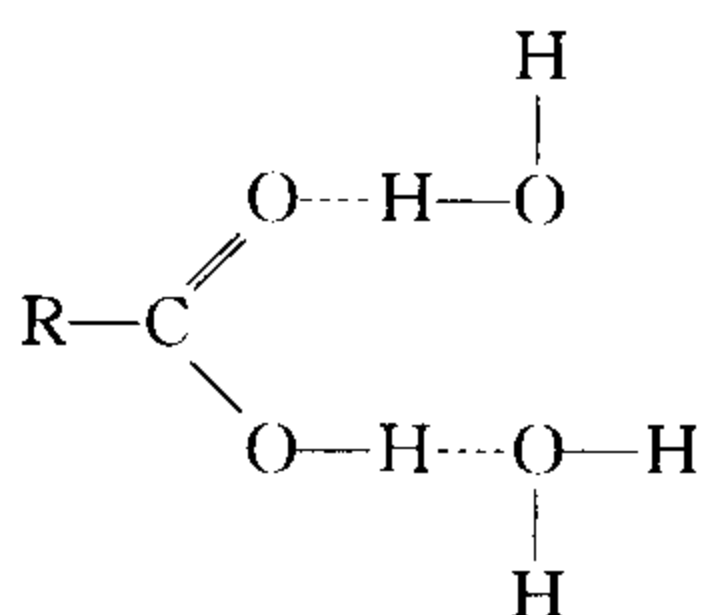


图10-2 羧酸与水的氢键缔合

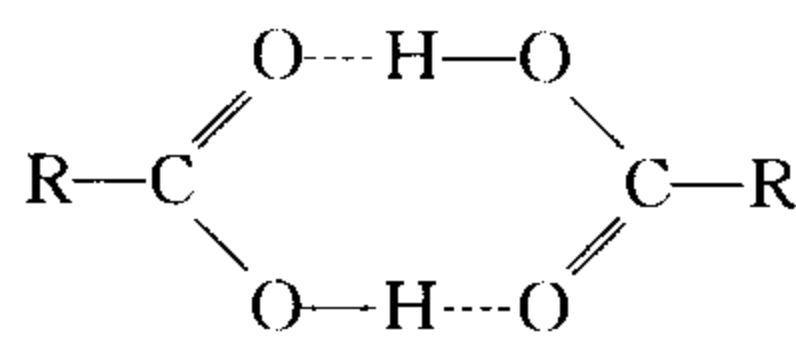
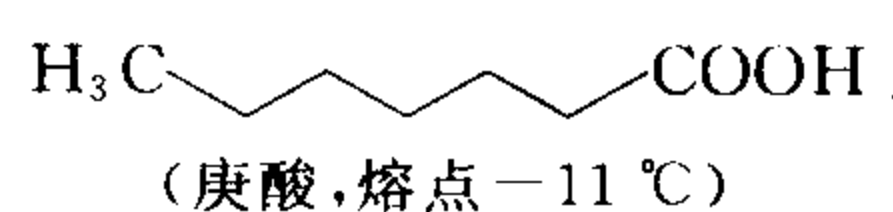
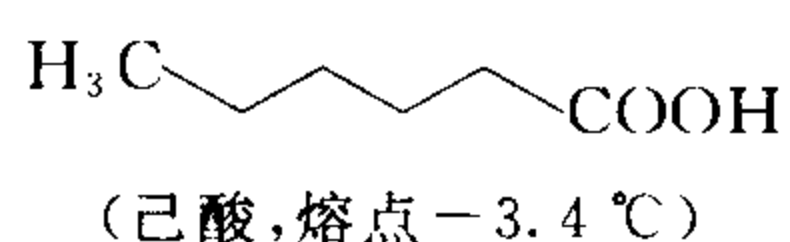


图10-3 双分子缔合体(二聚体)

表 10-1 常见羧酸的物理常数

名称(俗名)	熔点/℃	沸点/℃	溶解度/ [g·(100 g H ₂ O) ⁻¹]	pK _a [⊖] 或 pK _a [⊖] ₁ (25℃)
甲酸(蚁酸)	8.4	100.5	∞	3.77
乙酸(醋酸)	16.6	118	∞	4.76
丙酸(初油酸)	-21	141	∞	4.88
丁酸(酪酸)	-7.9	166.5	∞	4.82
戊酸(缬草酸)	-34.5	186	3.7	4.84
己酸(羊油酸)	-3.4	205	1.1	4.88
十六碳酸(软脂酸)	62.9	269(13.33 kPa)	不溶	—
十八碳酸(硬脂酸)	70	287(13.33 kPa)	不溶	—
苯甲酸(安息香酸)	122	249	2.9	4.19
苯乙酸(苯醋酸)	76.5	265.5	加热可溶	4.31
乙二酸(草酸)	189		10	1.27
丙二酸(缩苹果酸)	136		73.5	2.86
丁二酸(琥珀酸)	188		5.8	4.21
戊二酸(胶酸)	98		63.9	4.34
己二酸(肥酸)	151		1.5	4.43
顺丁烯二酸(马来酸)	131		79	1.94
反丁烯二酸(延胡索酸)	302		0.7	3.02
邻苯二甲酸(酞酸)	213		0.7	2.95
对苯二甲酸	300(升华)		不溶	3.54

直键饱和一元羧酸和二元羧酸的熔点随相对分子质量的增加而呈锯齿状变化。含偶数碳原子羧酸的熔点比其相邻的两个含奇数碳原子的熔点都高。这是由于含偶数碳原子羧酸的键端甲基(或羧基)和羧基分布在碳键的异侧,而在含奇数碳原子羧酸中则在碳键的同侧,前者有较高的对称性,可使羧酸的晶格更紧密地排列,分子间作用力大,熔点较高。



四、羧酸的光谱性质

羧酸的红外特征吸收是羧基中 C=O 的伸缩振动,在 1725~1700 cm⁻¹ 处出现。羧酸分子中的羟基在光谱中有两种吸收峰:一种是单体游离羟基;另一种是羧酸聚合物中的综合羟基。游离 O—H 的伸缩振动吸收谱带在 3560~3500 cm⁻¹,波数低于醇和酚的游离羟基峰。

缔合羟基,聚合物中的羟基是氢键缔合式,伸缩振动峰在 3000~2500 cm⁻¹,有一个为羧酸特征的强的宽谱带。羧酸盐 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}^- \end{array} \right]$ 光谱中没有游离的羟基峰,有两个 C—O⁻ 的伸缩振动,1615~1540 cm⁻¹ 处峰特强,位置比较固定,1420~1300 cm⁻¹ 处峰稍弱(图 10-4)。

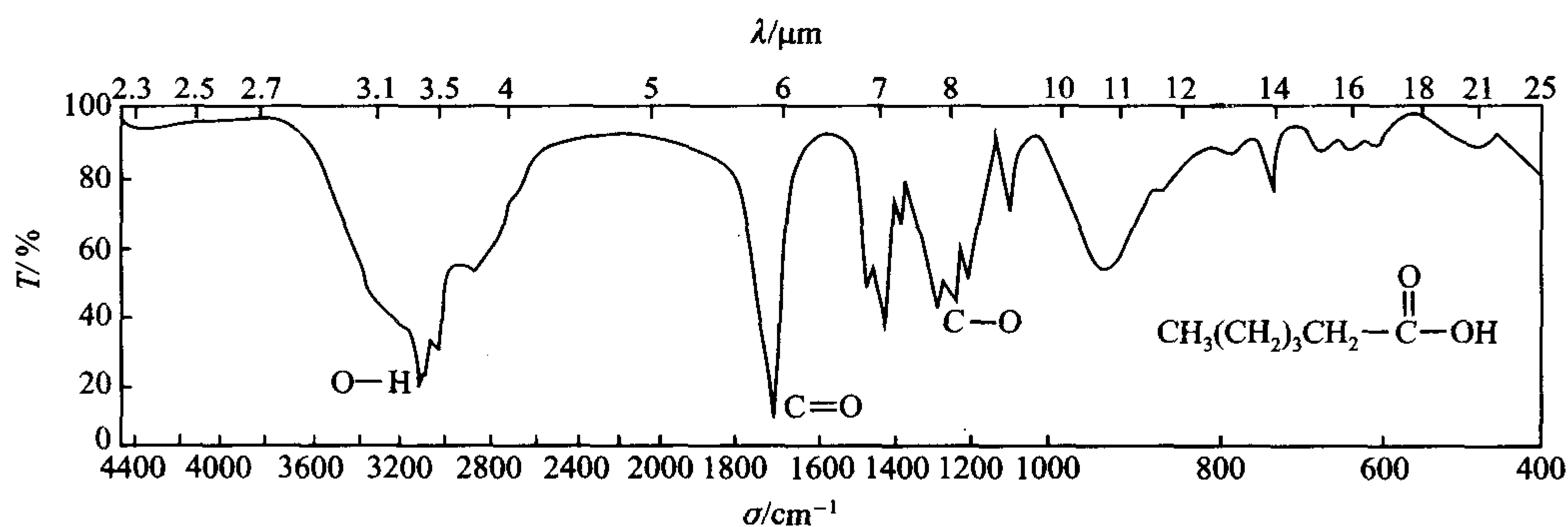


图 10-4 正己酸的红外光谱图

羧酸的核磁共振谱的特点是羧基质子的化学位移, δ 为 10.5~12(图 10-5), 即具有较大的 δ 值。

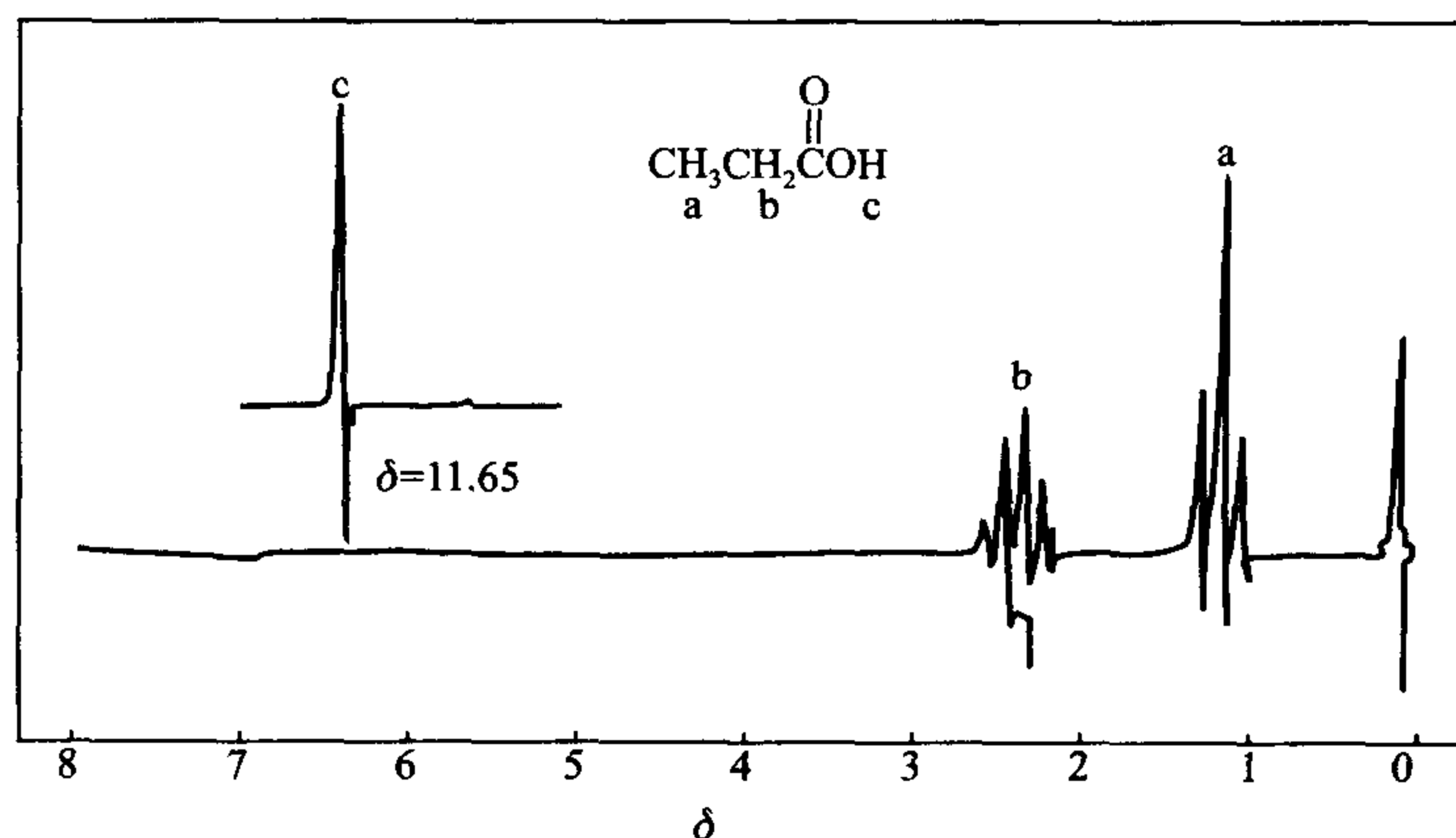


图 10-5 正丙酸的核磁共振谱

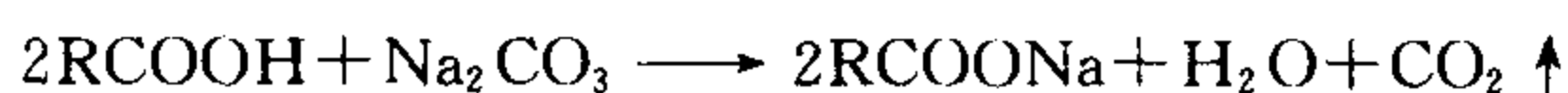
五、羧酸的化学性质

1. 酸性和成盐反应

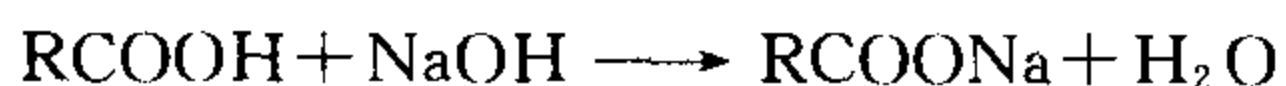
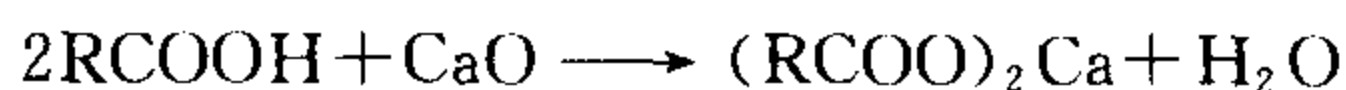
羧酸是弱酸, 在水溶液中存在着如下电离平衡:



大多数羧酸的 $\text{p}K_a^\ominus$ 值为 2.5~5, 其酸性比碳酸 ($\text{p}K_a^\ominus = 6.38$) 和苯酚 ($\text{p}K_a^\ominus = 9.98$) 的酸性都强。因此羧酸能与碳酸盐(或碳酸氢盐)作用生成羧酸盐, 并放出二氧化碳。



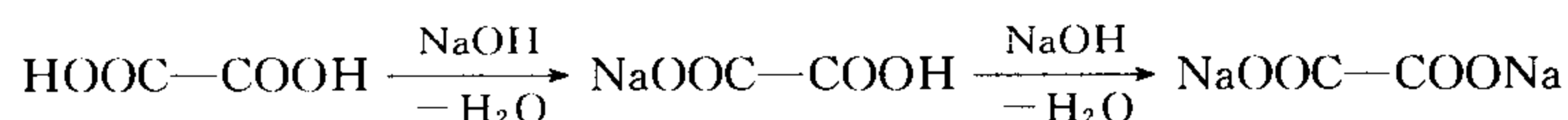
羧酸也能同金属氧化物和氢氧化物反应, 生成盐和水:



羧酸的碱金属盐如钠盐、钾盐等都能溶于水,因此常利用羧酸的酸性和成盐反应来鉴别、分离和提纯羧酸。例如,向苯甲酸和苯酚中加入碳酸钠的饱和溶液,振荡后分离,不溶固体是苯酚,水层酸化后得苯甲酸。

在农药的配制上也用此性质,如植物生长刺激素 α -萘乙酸不溶于水,为方便施用常加入适量的碳酸钠将其转变为可溶于水的钠盐。

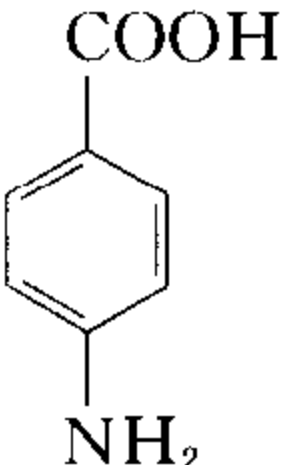
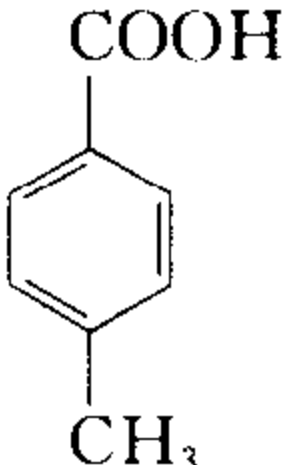
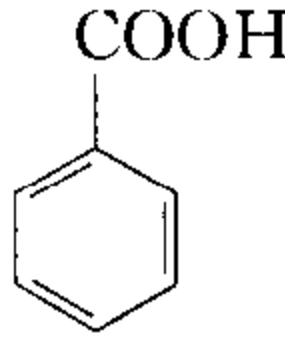
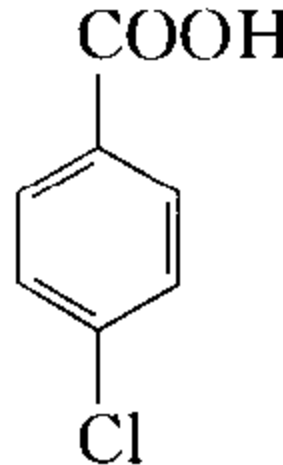
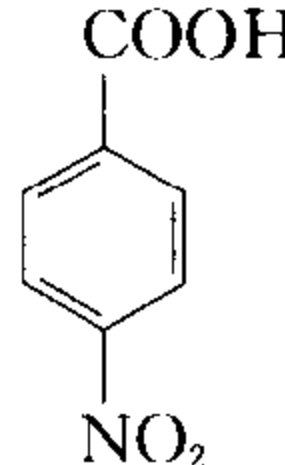
二元羧酸与无机二元酸类似,也是分步电离,第二步电离比第一步电离要难,因此二元羧酸可分别生成酸式盐或中性盐。例如:



羧酸的酸性强弱与其结构有关,诱导效应和共轭效应对酸性都有影响。例如,乙酸甲基上的氢原子被氯原子取代,电子沿着原子链向氯原子方向偏移,结果使羧酸负离子的负电荷分散而稳定,氢离子比较容易解离而酸性增强。如果乙酸甲基上的氢原子逐个被氯原子取代,酸性逐渐增强,如三氯乙酸是强酸。

	CH_3-COOH	$\text{Br}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{F}-\text{CH}_2\text{COOH}$
$\text{p}K_a^\ominus$	4.76	2.90	2.86	2.59
	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
$\text{p}K_a^\ominus$	4.76	2.86	1.26	0.64
	HCOOH	CH_3COOH	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$
$\text{p}K_a^\ominus$	3.75	4.76	4.86	5.05

在邻对位取代的苯甲酸中,使苯环活化的基团使酸性减弱,使苯环纯化的基团则使酸性增强。

					
$\text{p}K_a^\ominus$	4.92	4.39	4.21	3.97	3.42

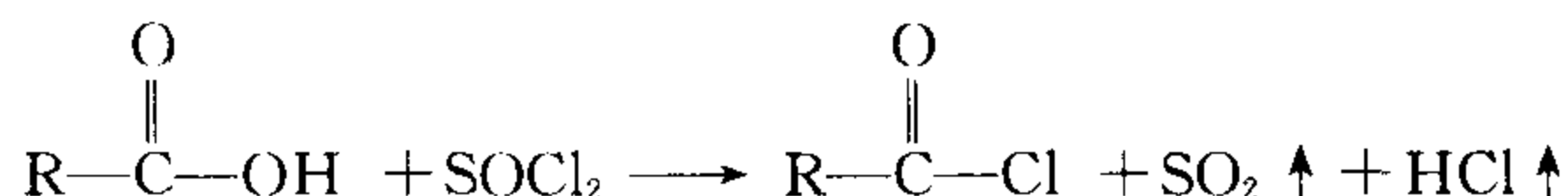
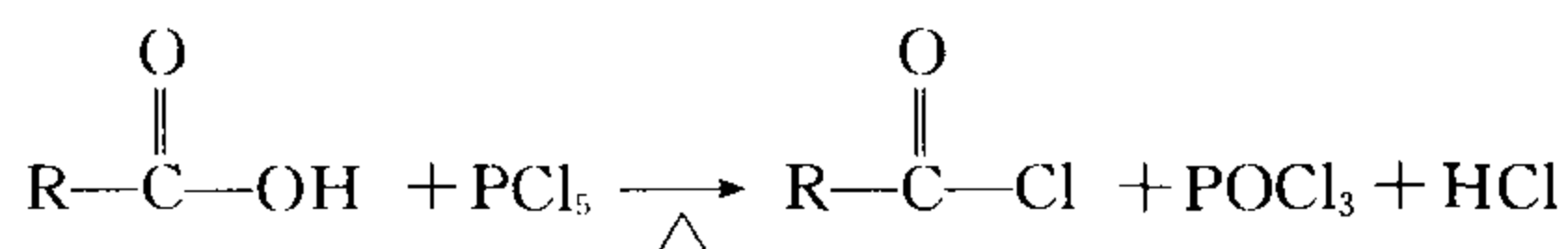
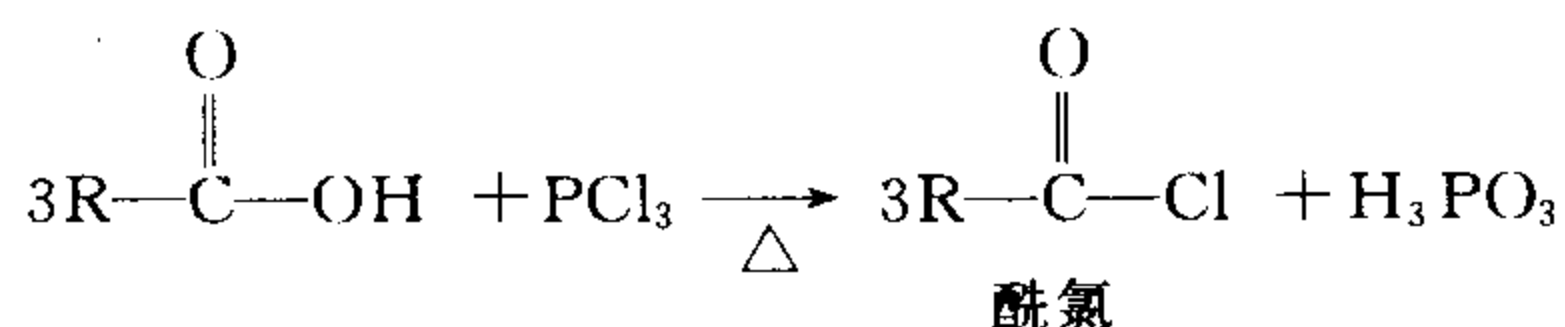
羧基是强吸电子基团,对于两个羧基相距较近的二元羧酸来说,酸性都大于碳原子数相同的一元羧酸,若两个羧基相距较远,则酸性显著降低。

2. 羧酸衍生物的生成

羧酸分子中除去羟基后剩余的部分($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$)叫做酰基。在一定条件下,羧基中的羟基可

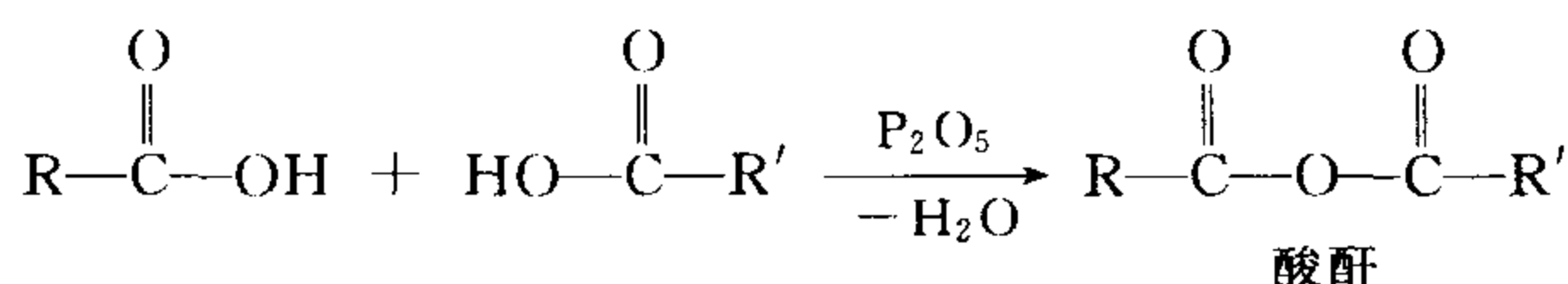
被卤原子($-\text{X}$)、酰氧基($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$)、烷氧基($-\text{OR}$)和氨基($-\text{NH}_2$)取代,分别生成酰卤、酸酐、酯和酰胺等羧酸衍生物。

(1) 酰卤的生成 酰卤(acid halide)中以酰氯最为重要,因为酰氯已非常活泼,很少需要更活泼的酰溴。制备酰氯时,将无水羧酸与三氯化磷、五氯化磷或亚硫酸酰氯混合,加热回流至反应完全。通过蒸馏法分离产物。

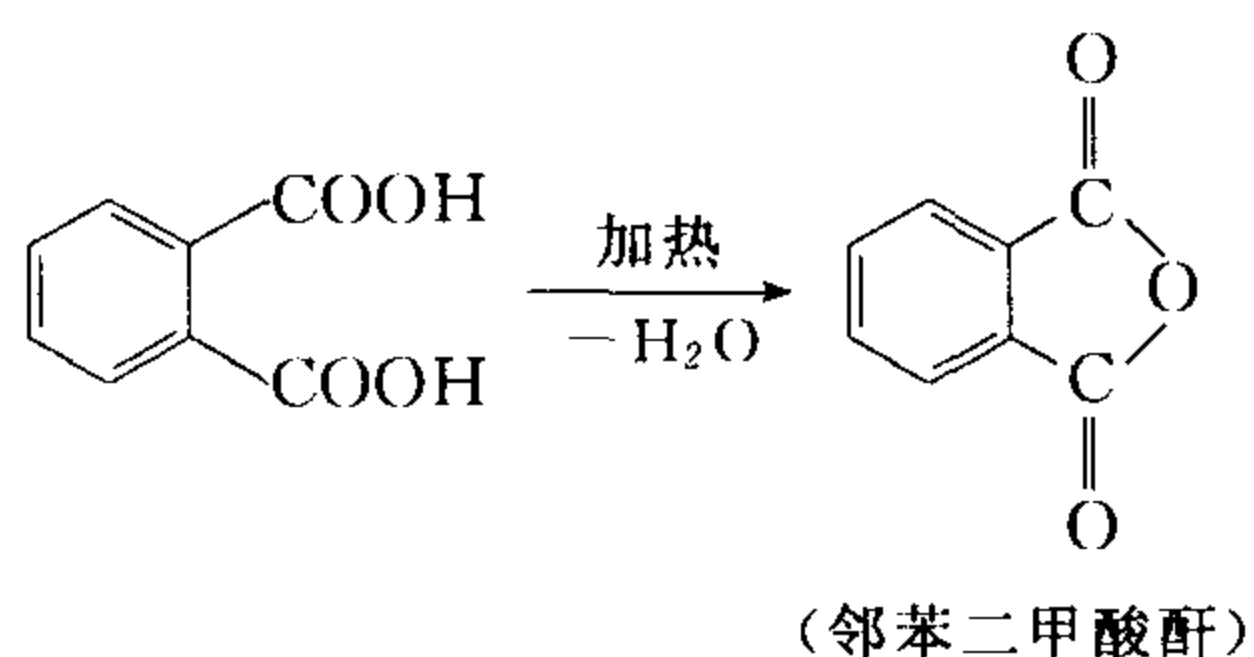


制备低沸点酰氯第一种方法较好;制备高沸点酰氯第二种方法较好;亚硫酰氯是较理想的氯化剂,因为反应的副产物都是气体,生成的酰氯易提纯。

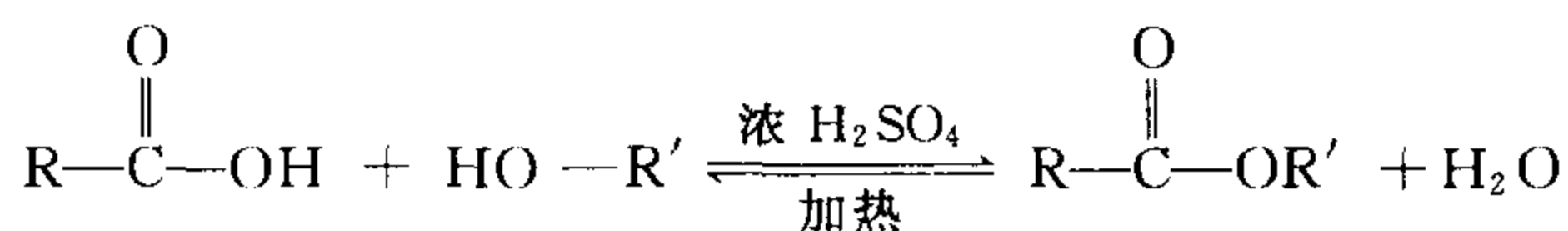
(2) 酸酐的生成 羧酸在脱水剂(如 P_2O_5)作用下或直接加热失水生成酸酐(acid anhydride)。



某些二元羧酸受热时,分子内两个羧基间脱水,生成五元或六元环的内酸酐。例如:



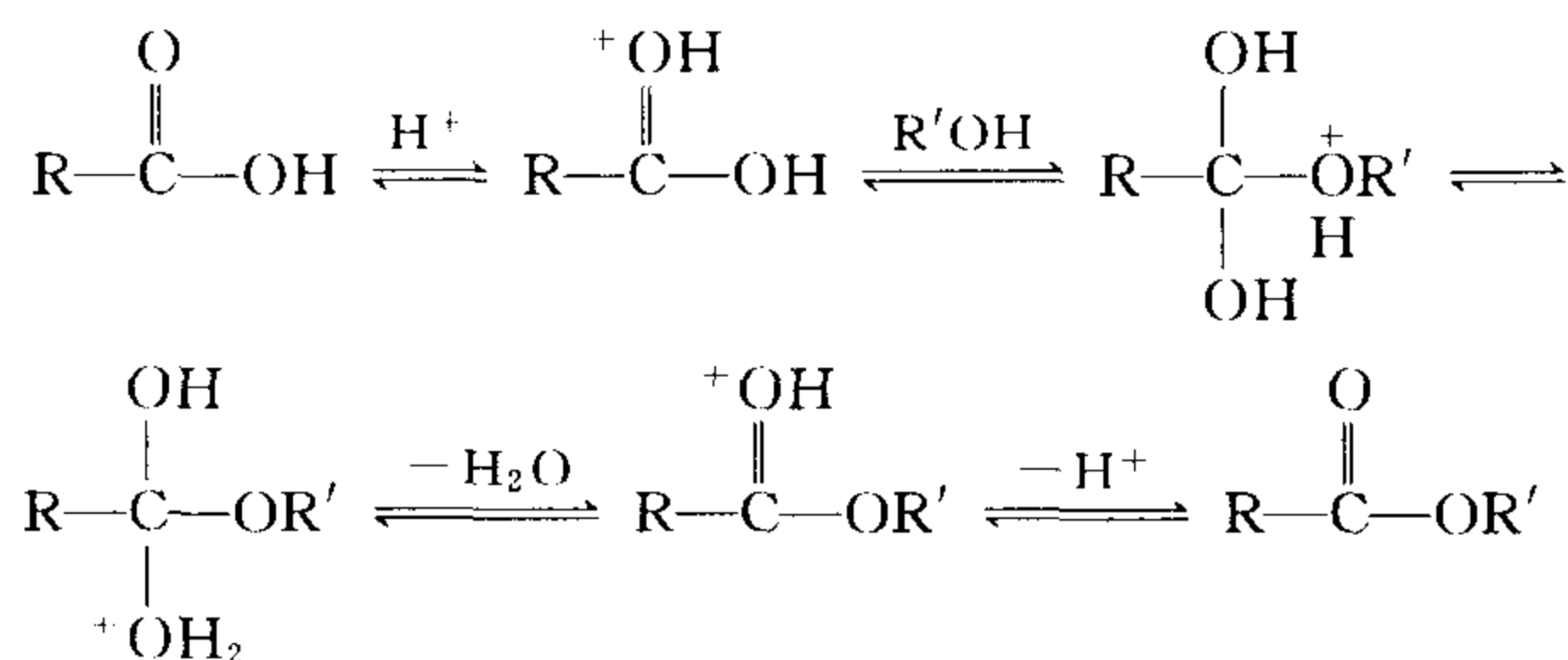
(3) 酯的生成 羧酸与醇作用脱去一分子水生成酯的反应叫酯化反应。



酯化反应是一个可逆反应,其逆反应为酯的水解反应。酯化反应速率极慢,需在催化剂并加热下进行。常用的催化剂有浓硫酸、氯化氢或三氟化硼等。工业上已逐渐用阳离子交换树脂替代上述催化剂。

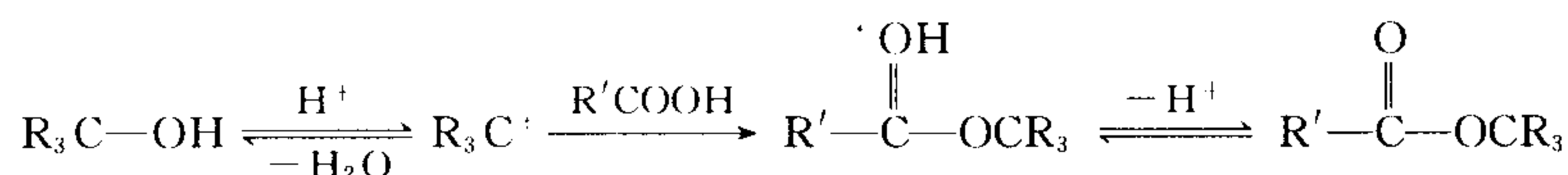
由于酯化反应是可逆的,为了提高酯的产率,一般需采用加入过量的酸或醇,或者采用不断除去生成的酯或水的方法,使平衡向右移动。

多数酯化反应属于亲核加成-消除反应,机理如下:

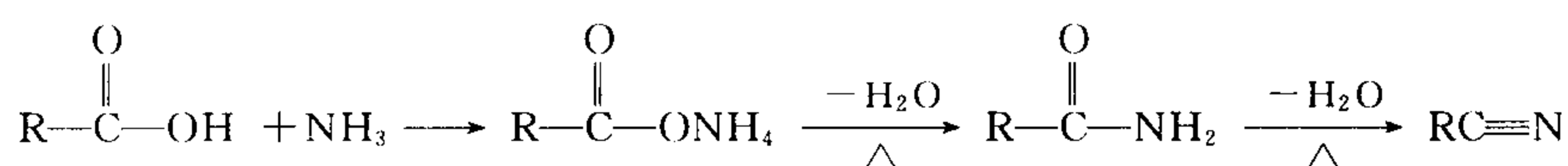


酸的存在增加了羧基碳原子的亲核性,酯化反应中羧酸发生酰氧键的断裂,而醇发生氧氢键的断裂。羧酸烃基上的支链愈多,酯化速率愈慢,这是因为较大体积烃基阻碍了亲核试剂(醇)进攻羧基碳原子,从而降低酯化速率。

酯化反应在少数情况下,如叔醇发生酯化反应,则按如下机理进行,即羧酸发生氧氢键的断裂,醇发生烷氧键的断裂。



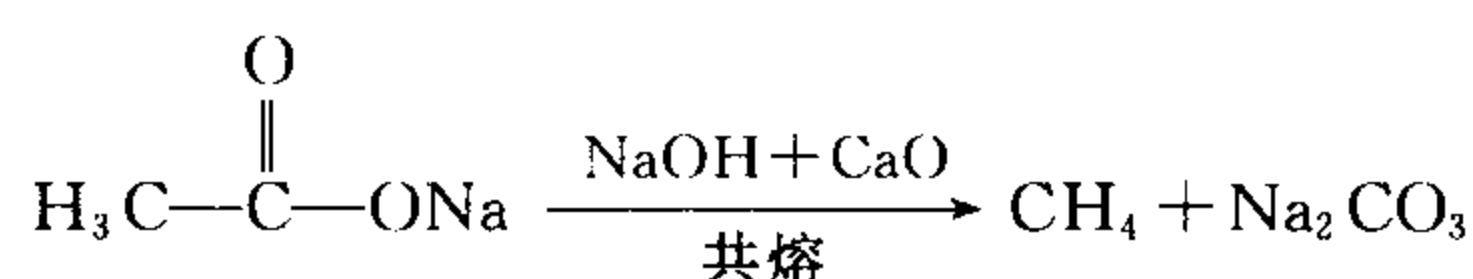
(4) 酰胺的生成 羧酸同氨或碳酸铵作用得到羧酸铵盐,盐受热失水而生成酰胺(amide),若继续加热进一步失水生成腈。



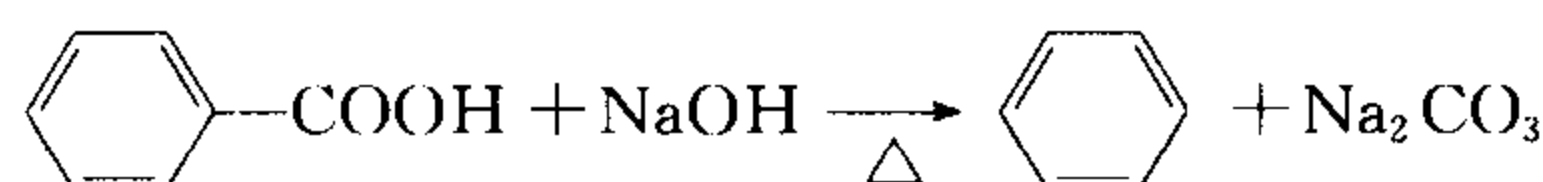
芳香族羧酸和二元羧酸也能进行以上各种反应。

3. 脱羧反应

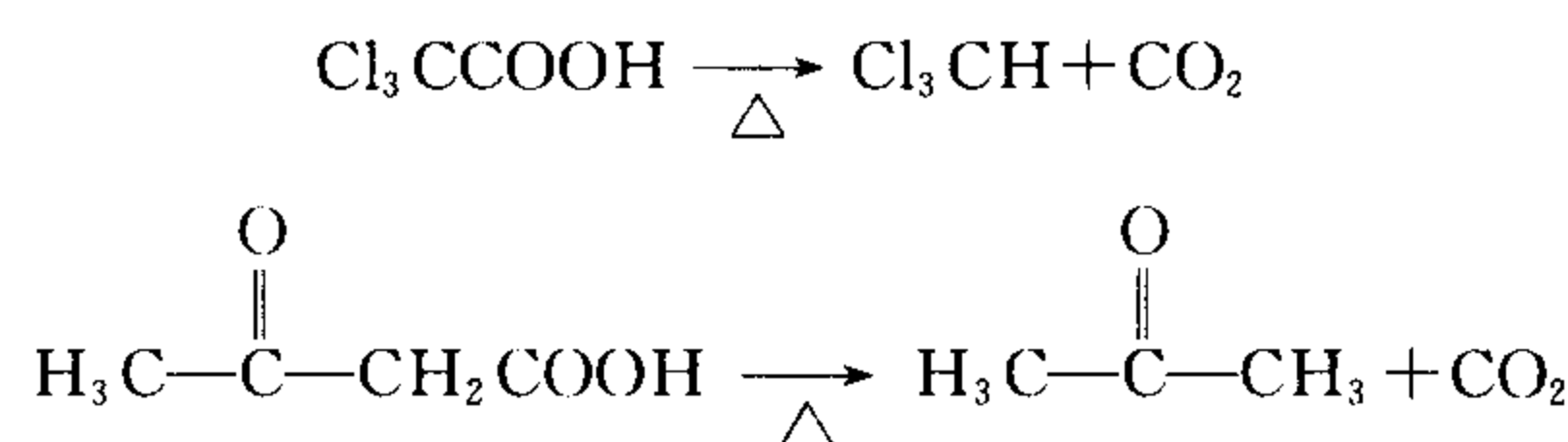
羧酸失去羧基放出 CO_2 的反应称为脱羧反应。除甲酸外,一元饱和脂肪酸一般情况下对热比较稳定,但在特殊条件下,例如对羧酸的钠盐、钙盐和铅盐等加热时会发生脱羧反应。例如:



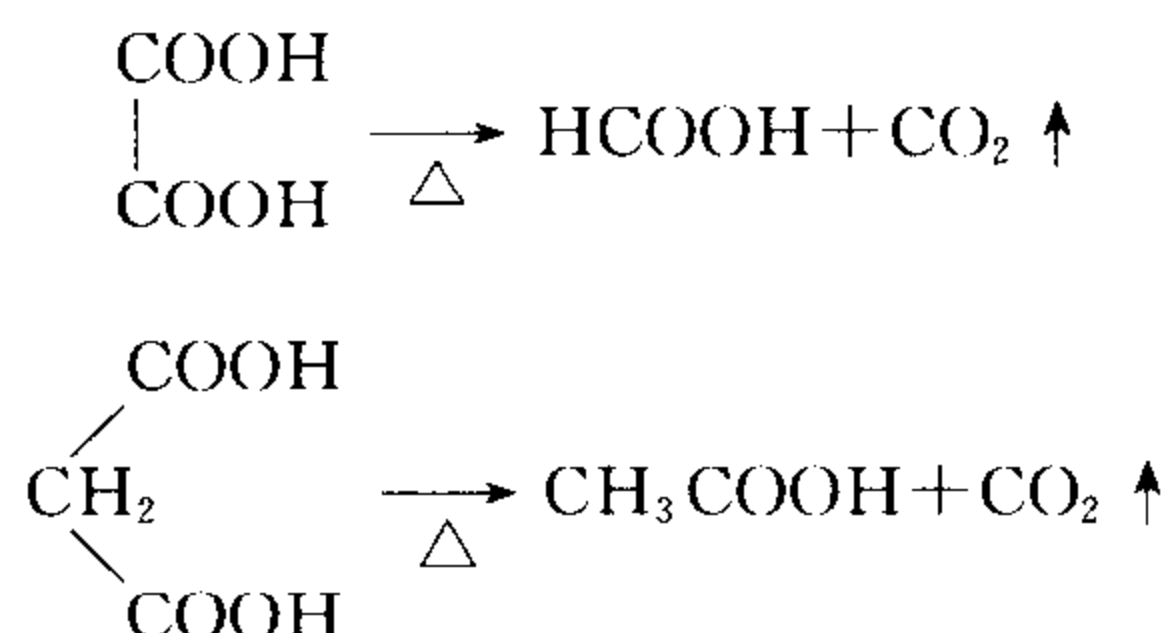
芳香族羧酸脱羧比脂肪酸容易,在碱存在下脱羧更快:



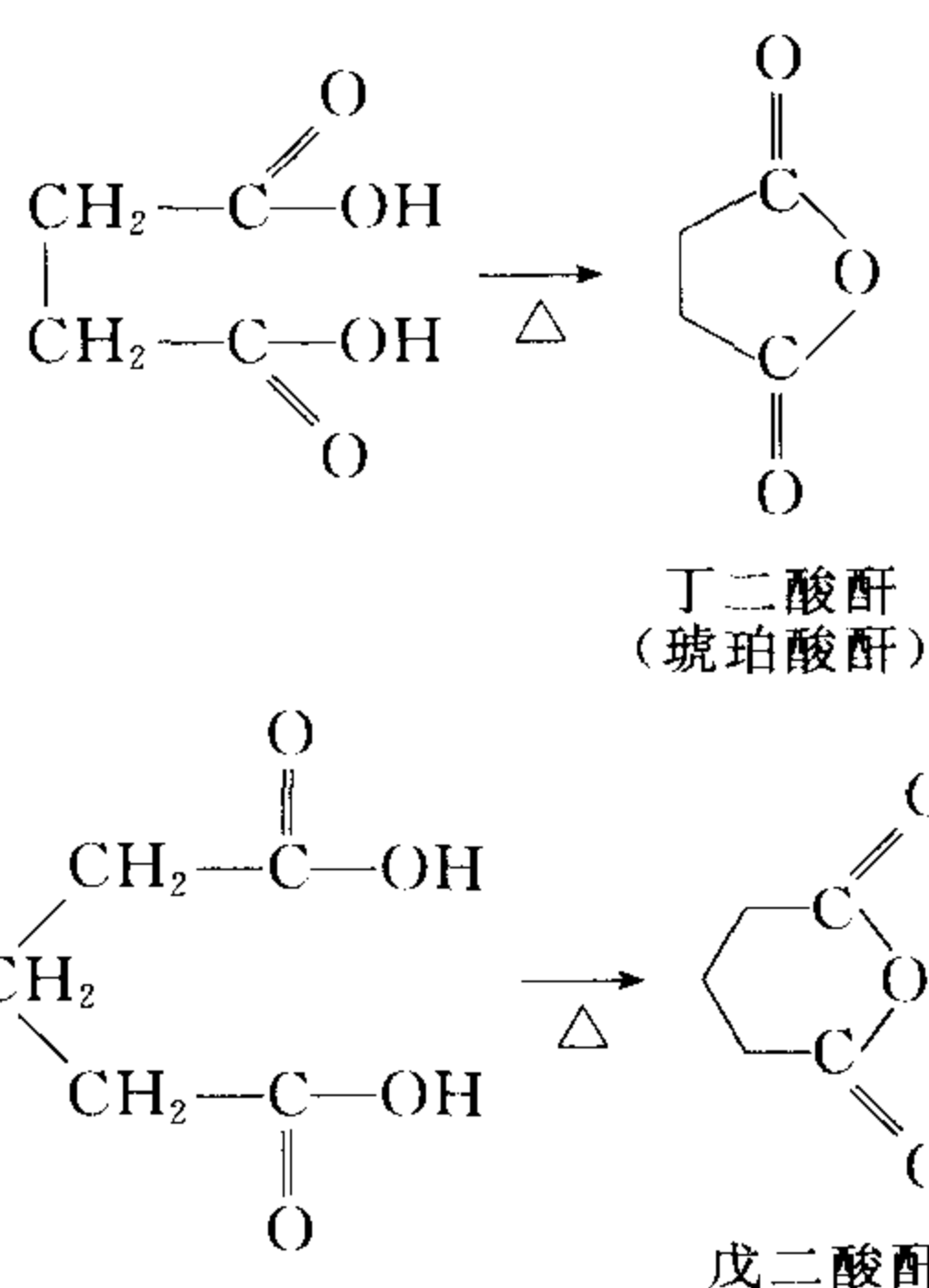
羧酸的 α -碳原子上连有强吸电子基时,由于诱导效应使羧基很不稳定,易于脱羧。例如:



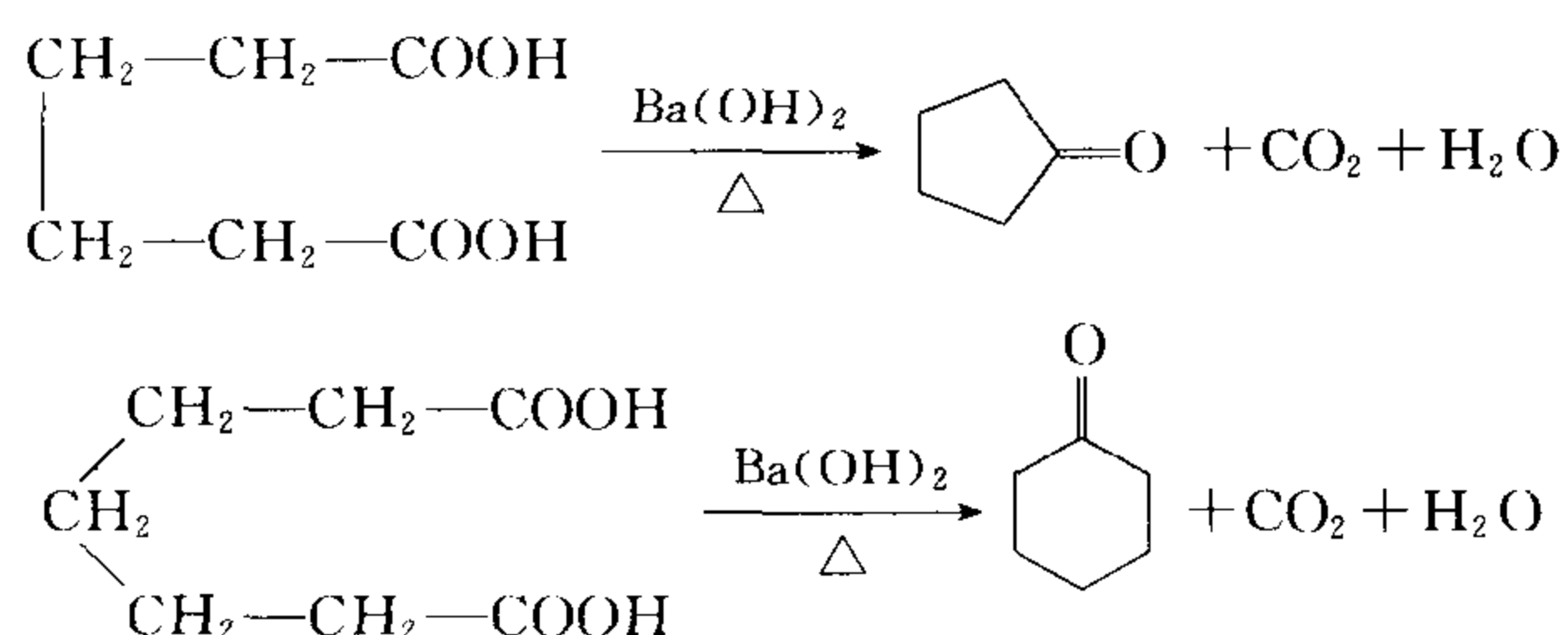
羧基是吸电子基,所以二元羧酸(如草酸和丙二酸),受热后也容易脱羧,例如:



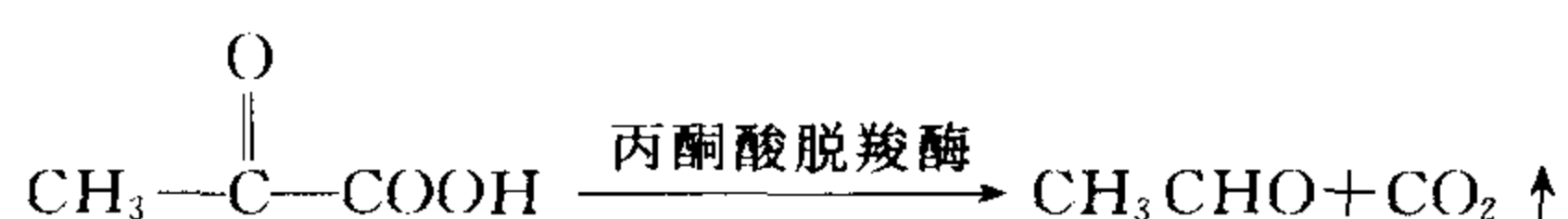
丁二酸及戊二酸加热时不脱羧,而是分子内失水形成环状内酐。



己二酸和庚二酸在氢氧化钡存在下加热,同时脱水、脱羧生成环酮。

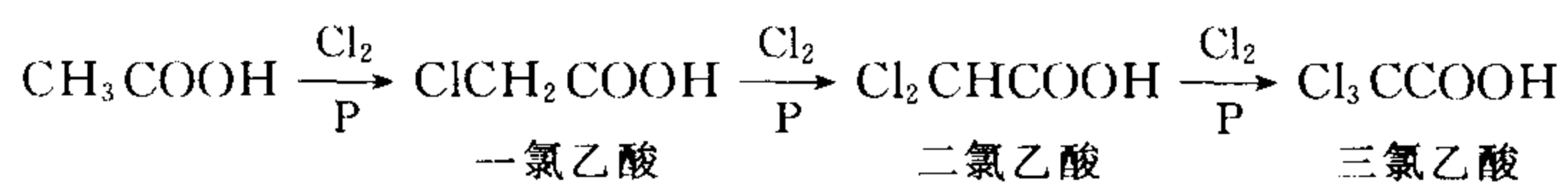


脱羧反应在动植物体内存在很普遍,不过,它们是在酶催化下进行的。例如,丙酮酸在丙酮酸脱羧酶的催化下脱羧,生成乙醛:

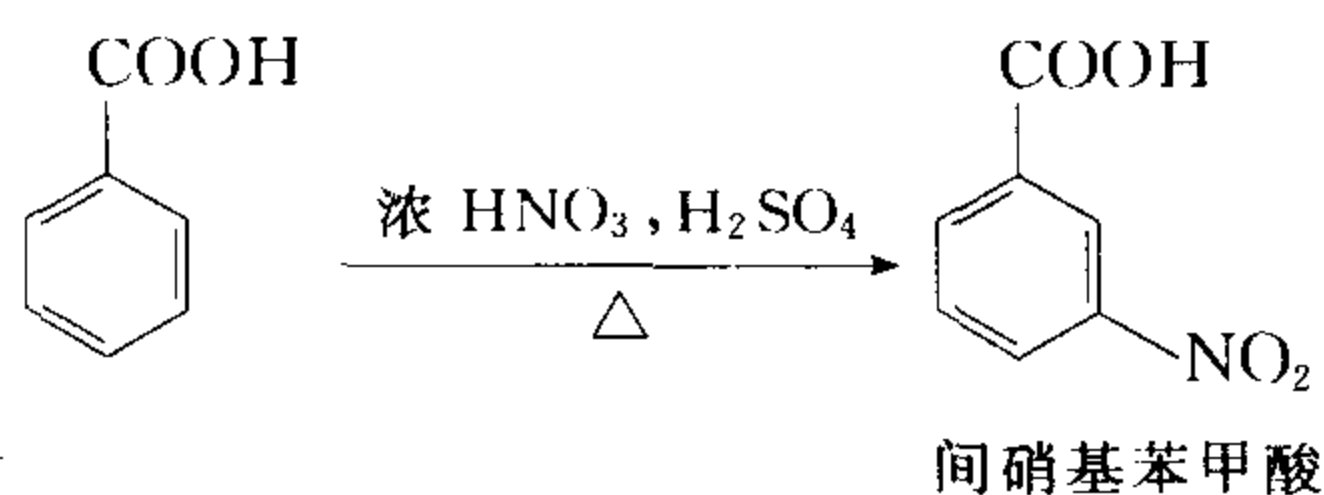


4. α -H 的卤代反应

(1) 脂肪酸 α -卤代反应 羧酸中的 α -H 由于受羧基的影响比较活泼,在日光或红磷的催化下,它们能被卤原子逐步取代,生成一卤代酸、二卤代酸或三卤代酸。例如:

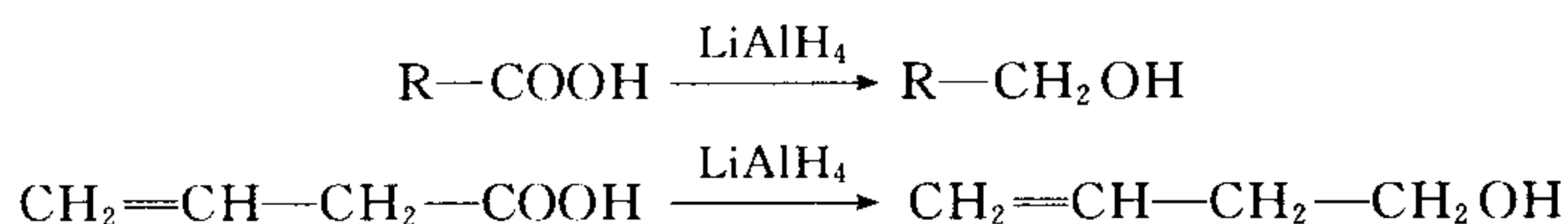


(2) 芳香酸芳环上的取代反应 羧基属于间位定位基,所以芳香酸进行苯环上的亲电取代反应发生在间位。例如:



5. 还原反应

羧酸很难用催化氢化法直接加氢还原,但氢化铝锂 (LiAlH_4) 能顺利地把羧酸直接还原为伯醇:



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,但是它不能还原碳碳双键。

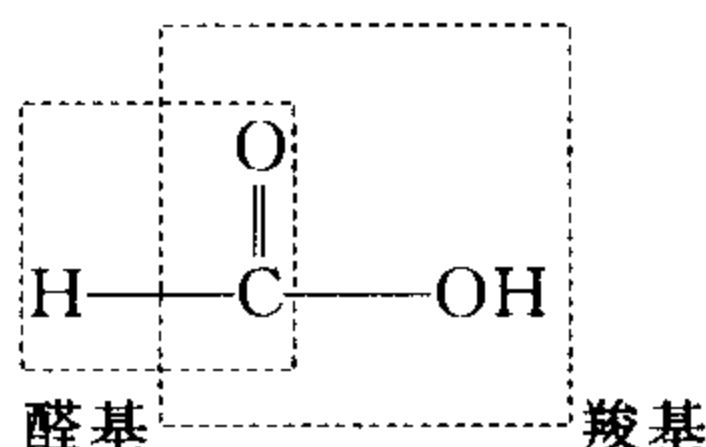
六、几种重要的羧酸

1. 甲酸

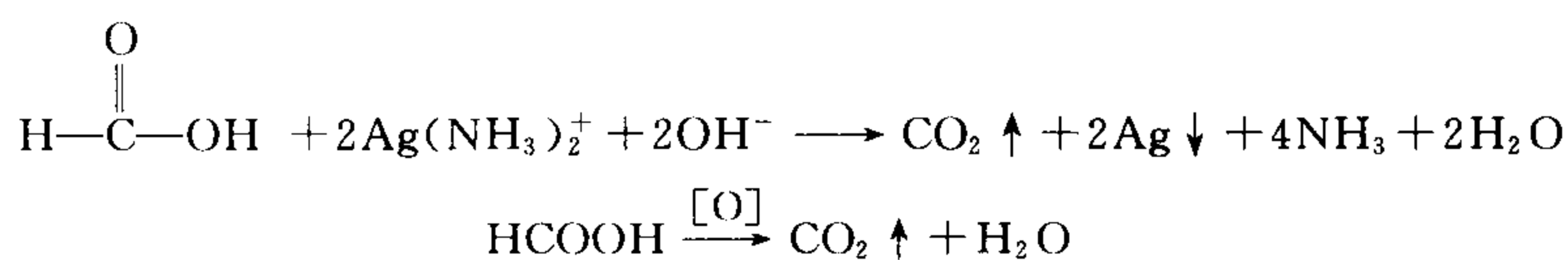
甲酸俗名蚁酸,是一种无色、具有刺激性气味的液体,沸点 100.5°C ,熔点 8.4°C ,可与水混溶,也可溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。

甲酸有很强的腐蚀性,能刺激皮肤起泡,使用时应避免与皮肤接触,植物中的荨蛰、动物中的蜂、蚁、蜈蚣的毒汁中均有甲酸,被它们刺伤、螫伤后皮肤便会发生肿痛。

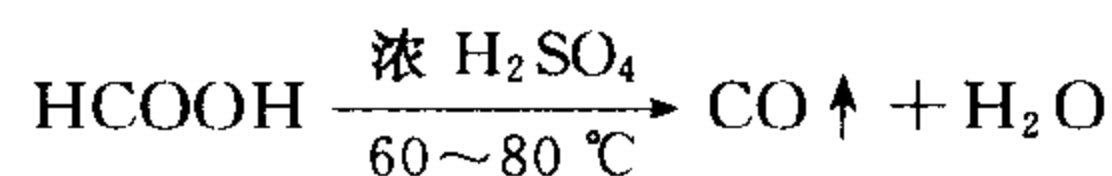
甲酸的结构比较特殊,它的羧基直接与一个氢原子相连,既有羧基的结构,又具有醛基的结构:



因此,甲酸有羧酸的性质,又有醛的性质。例如,甲酸具有酸性可成盐;又具有还原性,能和托伦试剂、斐林试剂发生反应;也能使高锰酸钾溶液褪色,本身被氧化为二氧化碳和水:

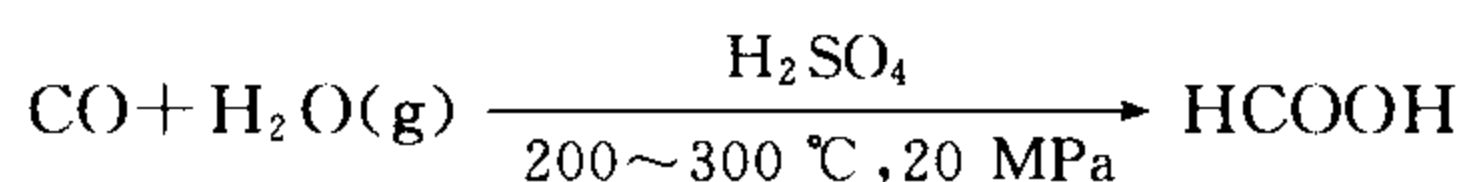


甲酸与浓硫酸共热,则分解生成一氧化碳和水:



这是实验室制备一氧化碳的方法。

甲酸的工业生产方法目前主要采用水煤气法,即将一氧化碳与水蒸气混合,在高温、高压和硫酸催化下合成甲酸。

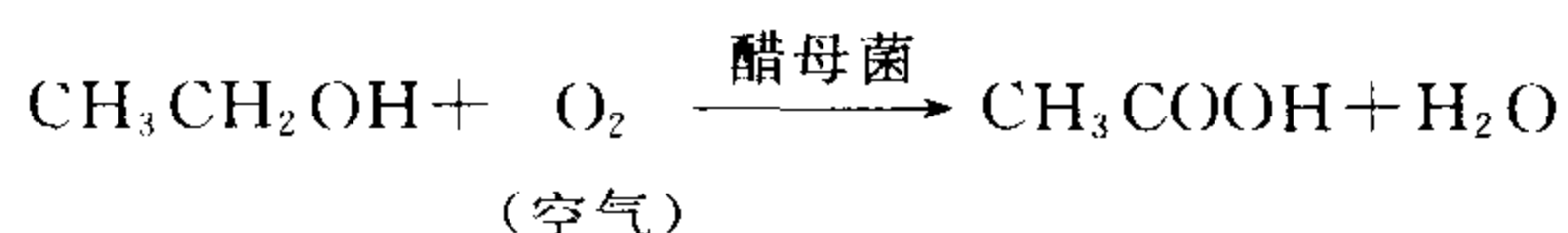


甲酸在工业上用作橡胶的凝聚剂和印染时的酸性还原剂,也是合成甲酸酯类和某些染料的原料。甲酸具有杀菌能力,可用作消毒剂或防腐剂。

2. 乙酸

乙酸俗名醋酸,食醋中约含 6%~8% 的乙酸。它无色、具有刺激性气味的液体,沸点 118 °C,熔点 16.6 °C,可与水混溶,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。纯的乙酸,在低于 16.6 °C 时呈冰状固体,因而称为冰醋酸。乙酸具有羧酸典型的化学性质。

乙酸最古老的制法是粮食发酵法,它是人类使用最早的酸。醋是在醋母菌作用下,受空气氧化而成,目前食醋的酿造仍采用这一方法。



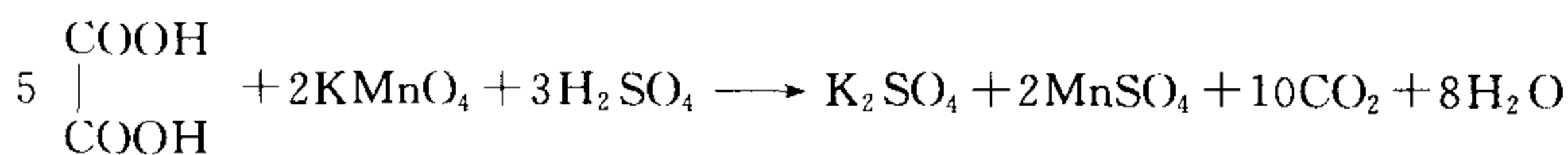
现在工业上大量生产乙酸的方法主要是乙醛氧化法和甲醇羰化法。

乙酸用途极为广泛,是染料、香料、塑料和医药等工业上不可缺少的原料。乙酸在自然界中分布极广,例如酸牛奶中、酸葡萄酒中都含有乙酸,乙酸也少量存在于动物的尿液和胆汁中。

3. 乙二酸

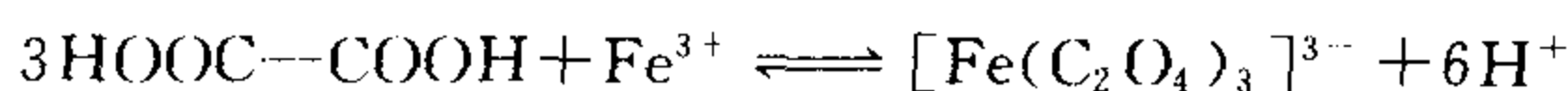
乙二酸俗名草酸,常以盐的形式存在于许多植物的细胞壁中。它无色晶状固体,常含有两分子结晶水,加热至 100 °C 失去结晶水而得无水草酸。草酸易溶于水,而不溶于乙醚等有机溶剂。

草酸是饱和二元羧酸中酸性最强的,它的酸性比甲酸还强。它除具有一般羧酸的性质以外,还有还原性,能被高锰酸钾氧化。



这一氧化还原反应是定量进行的,在分析化学中常用来标定高锰酸钾溶液的浓度。由于草酸的钙盐溶解度很小,所以可用草酸做钙的定量测定;也可以用钙离子检验草酸的存在,或用草酸水溶液检验钙离子的存在。

草酸有很强的络合能力,能同许多金属离子形成可溶性的络离子,例如:



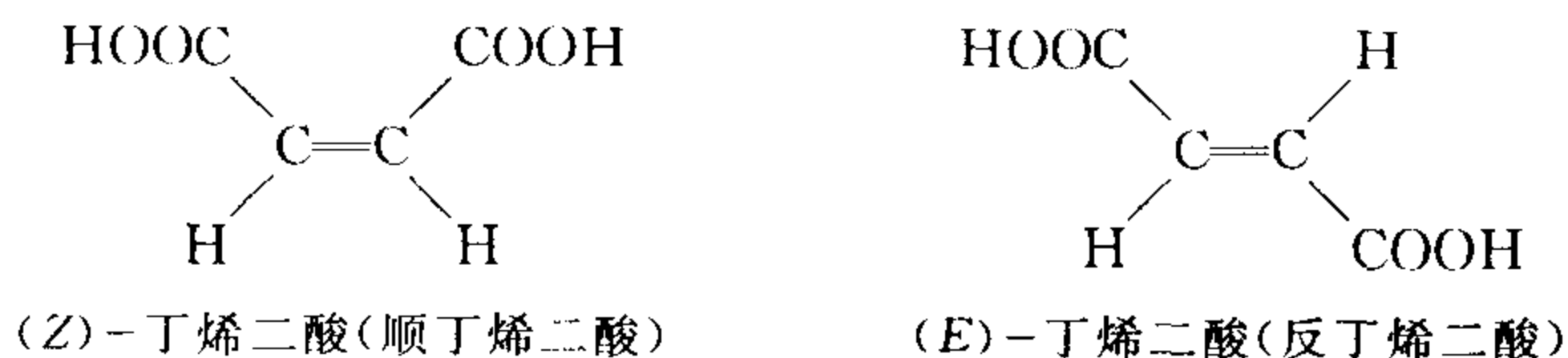
因此草酸可用来除去铁锈和蓝墨水的痕迹,或进行稀有元素的提取。工业上草酸常作媒染剂和漂白剂。

4. 丁二酸

丁二酸俗称琥珀酸,最初是由蒸馏琥珀得到,因而得名。琥珀是松脂等树脂的化石,含琥珀酸 8% 左右。琥珀酸为无色晶体,熔点 188 °C,溶于水,微溶于乙醇、乙醚和丙酮等,加热至熔点以上则分子内失水而成丁二酸内酐。琥珀酸在有机合成上是制备五元杂环化合物及醇酸树脂的原料。在医药上有抗痉挛、祛痰及利尿的作用。

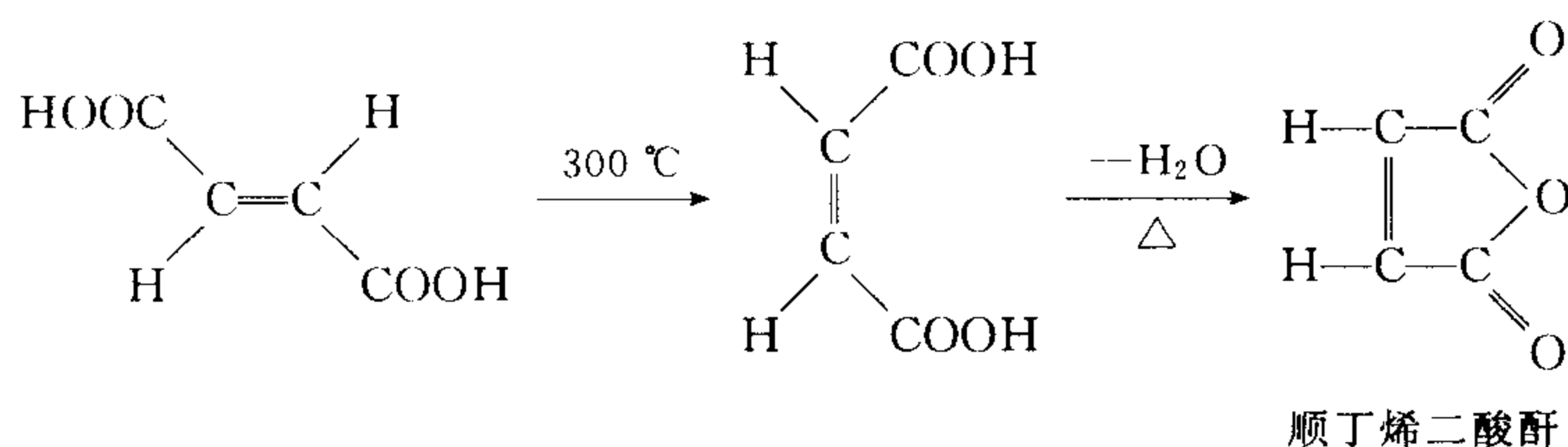
5. 丁烯二酸

丁烯二酸($\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$)有顺反两种异构体:



(Z)-丁烯二酸又叫马来酸或顺丁烯二酸,为无色结晶固体,可用作有机合成原料和油脂的防腐剂。(E)-丁烯二酸又叫富马酸、反丁烯二酸或延胡索酸,为白色晶状固体,在植物中分布很广,也存在于温血动物肌肉中,是动植物体内糖类代谢的一种中间产物。

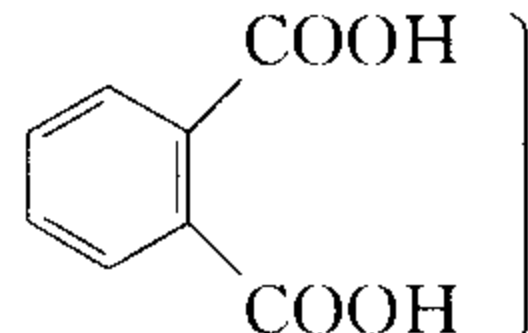
(Z)-丁烯二酸和(E)-丁烯二酸由于双键碳原子所连的原子或基团在空间排布形式不同,理化性质和生理作用有很大差别。(Z)-丁烯二酸的两个羧基处于双键的同侧,相互影响比较强烈,所以它的熔点相对较低,在水中溶解度较大,酸性较强,容易受热脱羧生成酸酐,热稳定性差,偶极矩大。(E)-丁烯二酸的结构比较对称,分子的极性较小,对热比较稳定,当加热到 300 °C 以上时,它转化为热力学能较高的(Z)-丁烯二酸才能进一步失水生成内酸酐。



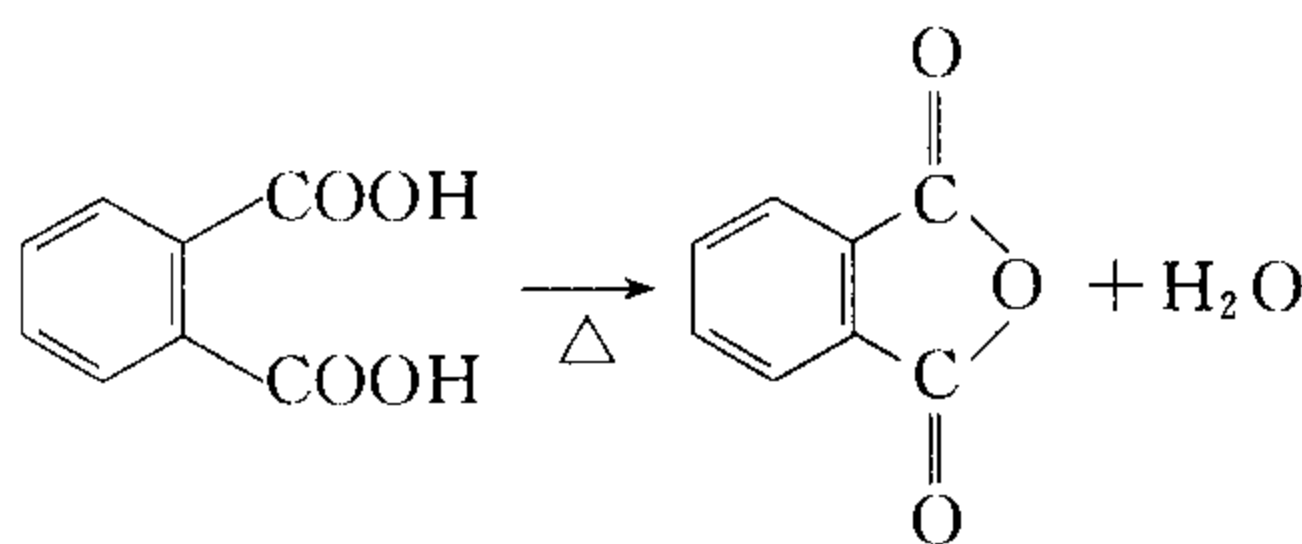
6. 苯甲酸

苯甲酸俗名安息香酸,为白色有光泽的鳞片或针状结晶,熔点 122 °C,易升华,难溶于冷水,易溶于沸水、乙醇、氯仿和乙醚。它有抑制霉菌生长的作用,故常用苯甲酸的钠盐作为食物和某些药物制剂的防腐剂。

7. 邻苯二甲酸

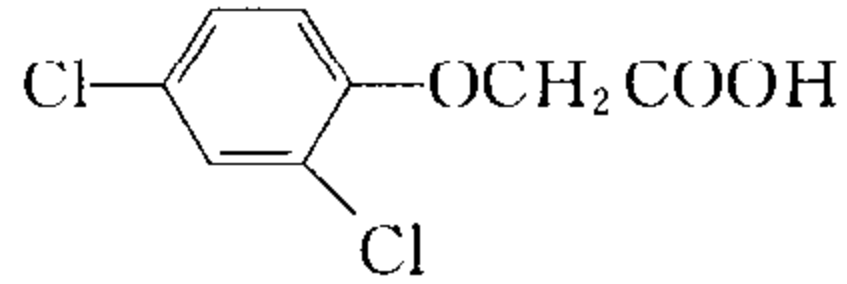
邻苯二甲酸  为白色结晶。将邻苯二甲酸加热至 230 °C 左右,便失水而成内

酸酐——邻苯二甲酸酐,俗名苯酐。



邻苯二甲酸易溶于乙醇,稍溶于水和乙醚。用于制造染料、树脂、药物和增塑剂等。邻苯二甲酸二甲酯及邻苯二甲酸二丁酯可用作避蚊油,邻苯二甲酸二丁酯及邻苯二甲酸二辛酯是常用的人造革及聚氯乙烯等的增塑剂。

8. 2,4-二氯苯氧乙酸

2,4-二氯苯氧乙酸  ,简称 2,4-D 为白色结晶,纯品无气味。工业

粗制品常具有酚类的气味。2,4-D 不溶于水,故常制成钠盐、铵盐或钾盐来增加其水溶性。2,4-D 主要防治禾谷类作物田中的一年生及多年生的双子叶杂草,是一种有效的除莠剂;在低浓度时,它对某些作物有刺激早熟、提高产量的作用。

9. α -萘乙酸

α -萘乙酸简称 NAA, 白色晶体, 熔点 $133\text{ }^{\circ}\text{C}$, 难溶于水, 但其钠、钾盐易溶于水。它是一种常用的作物生长调节剂, 低浓度时, 促进作物生长, 防止落花落果; 高浓度时, 抑制作物生长; 并可除杂草, 防止马铃薯贮藏时发芽。

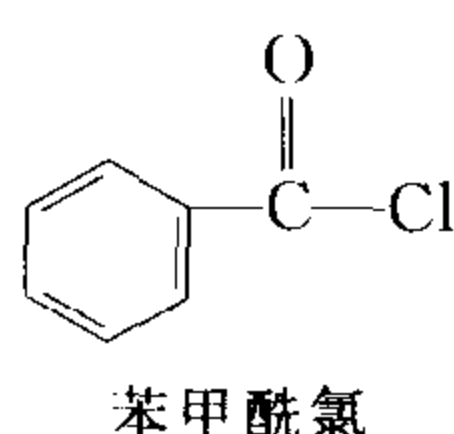
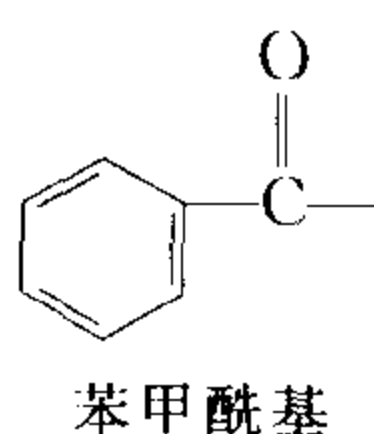
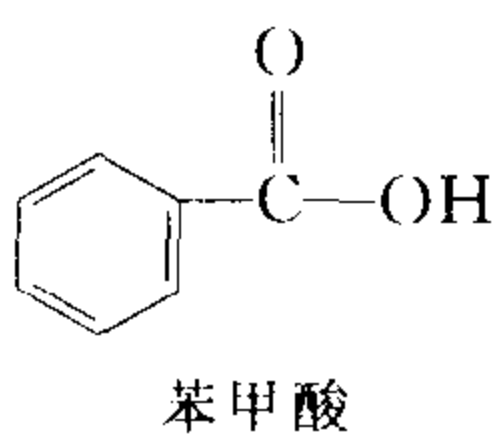
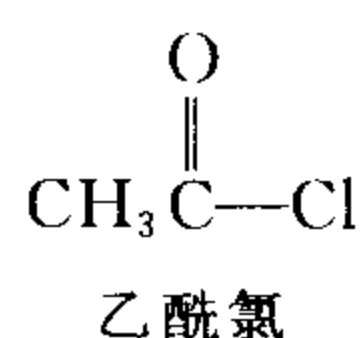
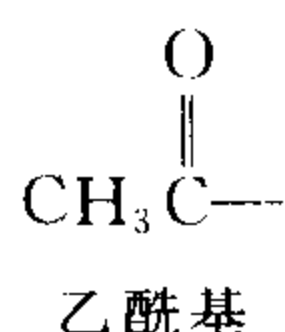
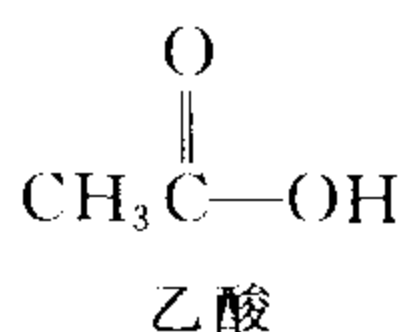
近年来, 从某些海鱼体内得到的多烯酸, 如二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA), 具降血脂、抑制血小板聚集和延缓血栓形成等功效, 已引起广泛关注。

第二节 羧酸衍生物

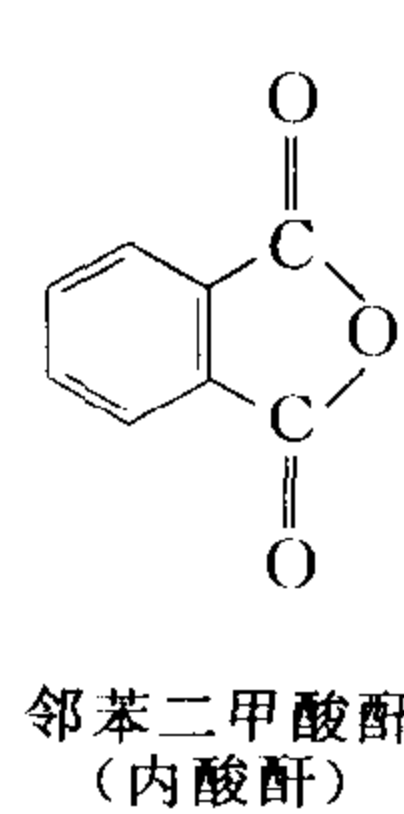
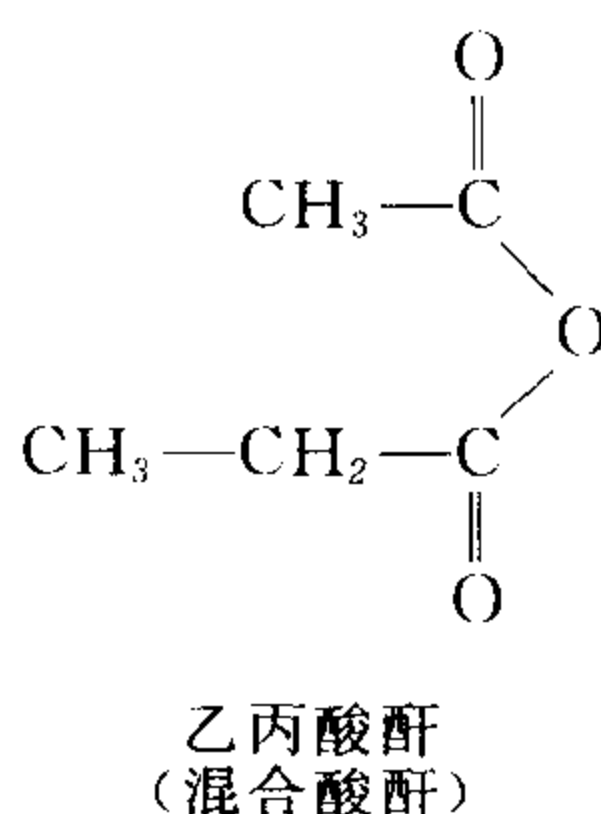
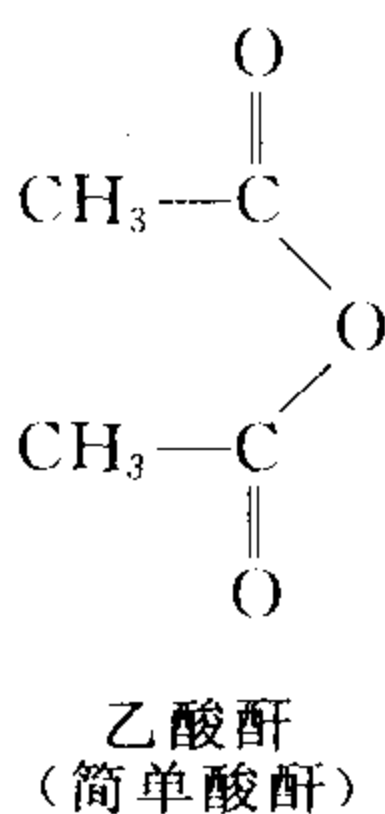
羧酸衍生物——酰卤、酸酐、酯和酰胺等, 它们都是羧酸分子中羧基上的羟基被其他原子或基团取代后的化合物, 所以分子中都含有酰基 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$), 因此它们在化学性质上有很多相似之处。

一、羧酸衍生物的命名

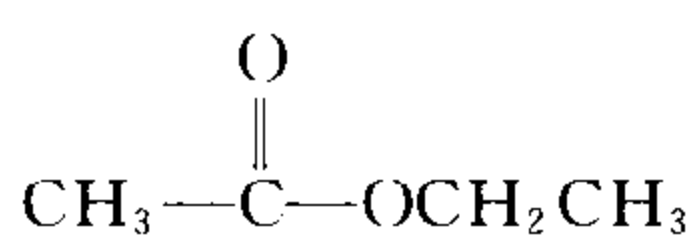
酰氯常根据相应的酰基命名为某酰氯。酰基的名称是根据形成它的羧酸的名称而称为某酰基。例如:



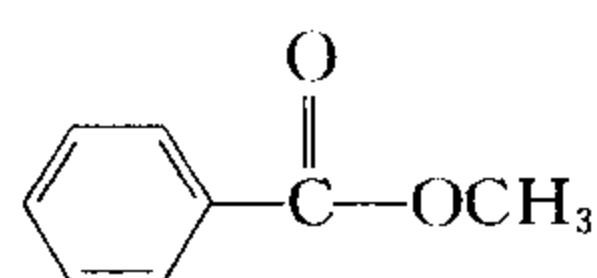
酸酐常根据相应的羧酸来命名。例如:



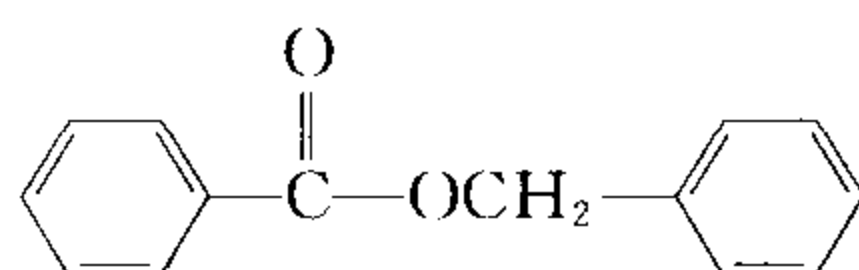
酯的命名是按生成酯的酸和醇的名称而叫做某酸某酯。例如:



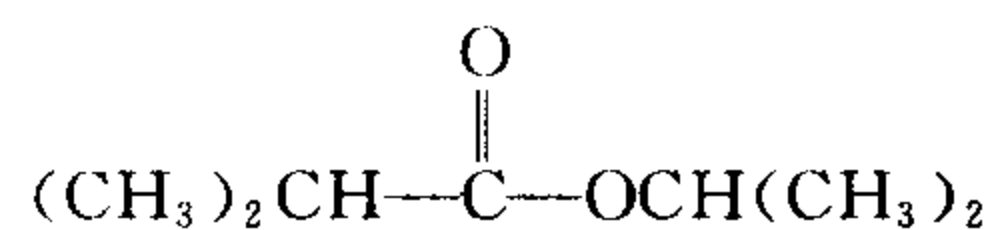
乙酸乙酯



苯甲酸甲酯

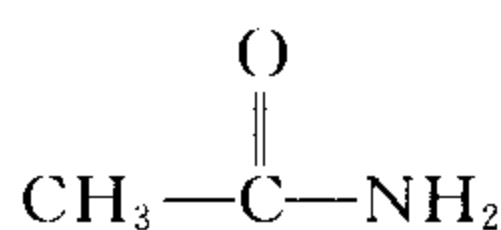


苯甲酸苯甲酯

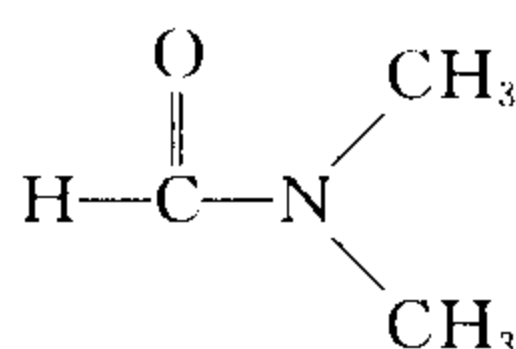
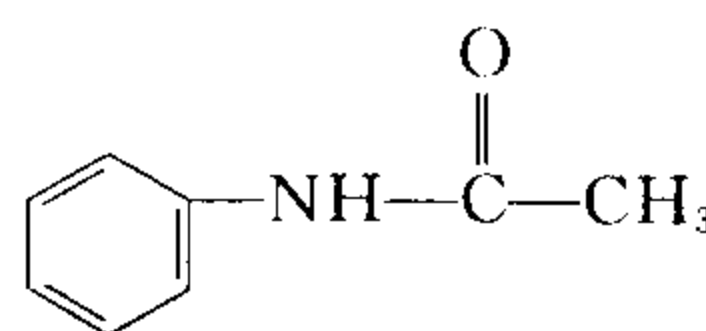


异丁酸异丙酯

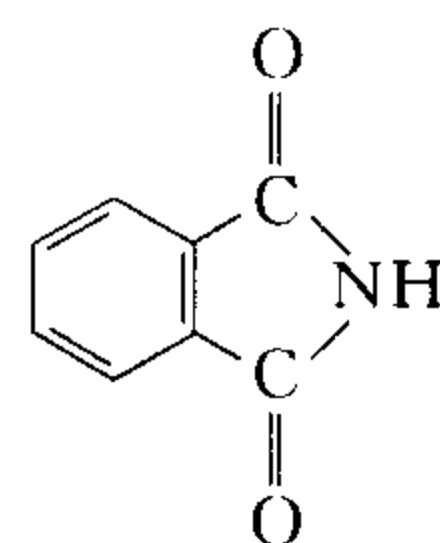
酰胺的命名与酰卤相似,例如:



乙酰胺

N,N-二甲基甲酰胺
(DMF)

乙酰苯胺



邻苯二甲酰亚胺

二、羧酸衍生物的物理性质

本节只介绍酰氯、酸酐和酯的物理性质,酰胺的物理性质将在第十一章介绍。

酰氯和酸酐是有刺激性气味的液体或低熔点固体。低级酯是具有水果香味的无色液体,许多水果的香味都是由酯引起的。例如,乙酸异戊酯具有香蕉香味,戊酸异戊酯具有苹果香味;因酰氯、酯和酸酐的分子间不能形成氢键缔合,所以酰氯和酯的沸点比相对分子质量相近的羧酸要低很多。酸酐的相对分子质量较大,其沸点虽比相应的羧酸高,但比相对分子质量相近的羧酸低(见表 10-2)。

表 10-2 一些羧酸衍生物的物理常数

名称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})	名称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度(d_4^{20})
乙酰氯	-112	51	1.104	邻苯二甲酸酐	131	284	1.527
乙酰溴	-96	76.7	1.520	甲酸甲酯	-99.0	32	0.974
乙酰碘	—	108	1.980	甲酸乙酯	-81	54	0.917
丙酰氯	-94	80	1.065	乙酸甲酯	-98	57	0.933
丁酰氯	-89	102	1.028	乙酸乙酯	-83	77	0.900
苯甲酰氯	-1	197	1.212	乙酸丁酯	-77	126	0.882
乙酸酐	-73	140	1.082	乙酸戊酯	-70.8	147.6	0.876
丙酸酐	-45	169	1.011	乙酸异戊酯	-78	142	0.876
苯甲酸酐	42	360	1.199	甲基丙烯酸甲酯	-48	100	0.944
丁二酸酐	119.6	261	1.104	苯甲酸乙酯	-34	213	1.050
顺丁烯二酸酐	60	200	1.480	乙酸苄酯	-52	215	1.060

酰氯与酸酐都难溶于水(低级的酰氯和酸酐遇水则易分解为酸)。酯在水中的溶解度比相应的羧酸低,但能溶于一般有机溶剂。某些酯是很好的有机溶剂,能溶解很多有机化合物。

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。表10-2列出了常见羧酸衍生物的某些物理常数。

三、羧酸衍生物的光谱性质

在羧酸衍生物的红外光谱中,可以观察到羧基的伸缩振动峰,例如乙酸乙酯的红外光谱图(图10-6)。

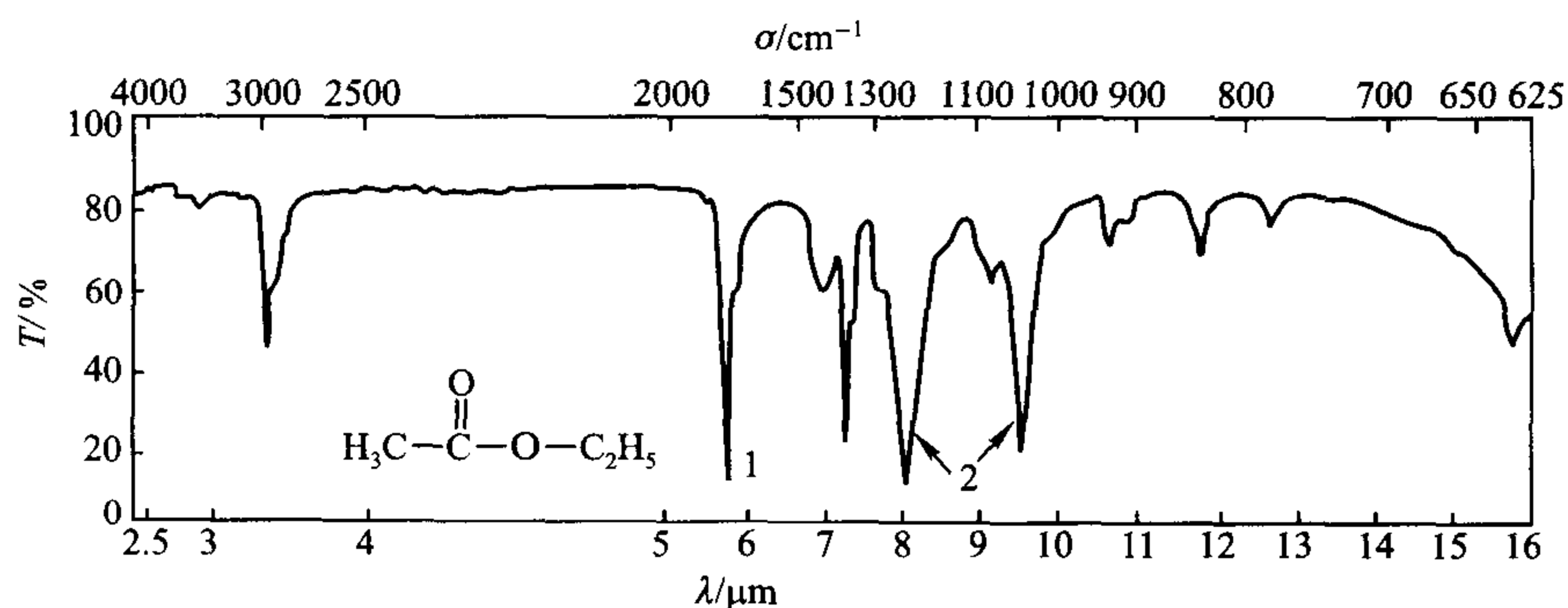


图10-6 乙酸乙酯的红外光谱

1. C=O 伸缩振动; 2. C-O 伸缩振动

乙酸乙酯的核磁共振谱图(图10-7)特征表现为:① 与羰基相连的 CH_3 表现为一个单峰;② CH_2 与邻近甲基的三个质子偶合,表现出四重峰;③ 与亚甲基相连的 CH_3 与邻近的亚甲基的两个质子偶合,表现出三重峰。

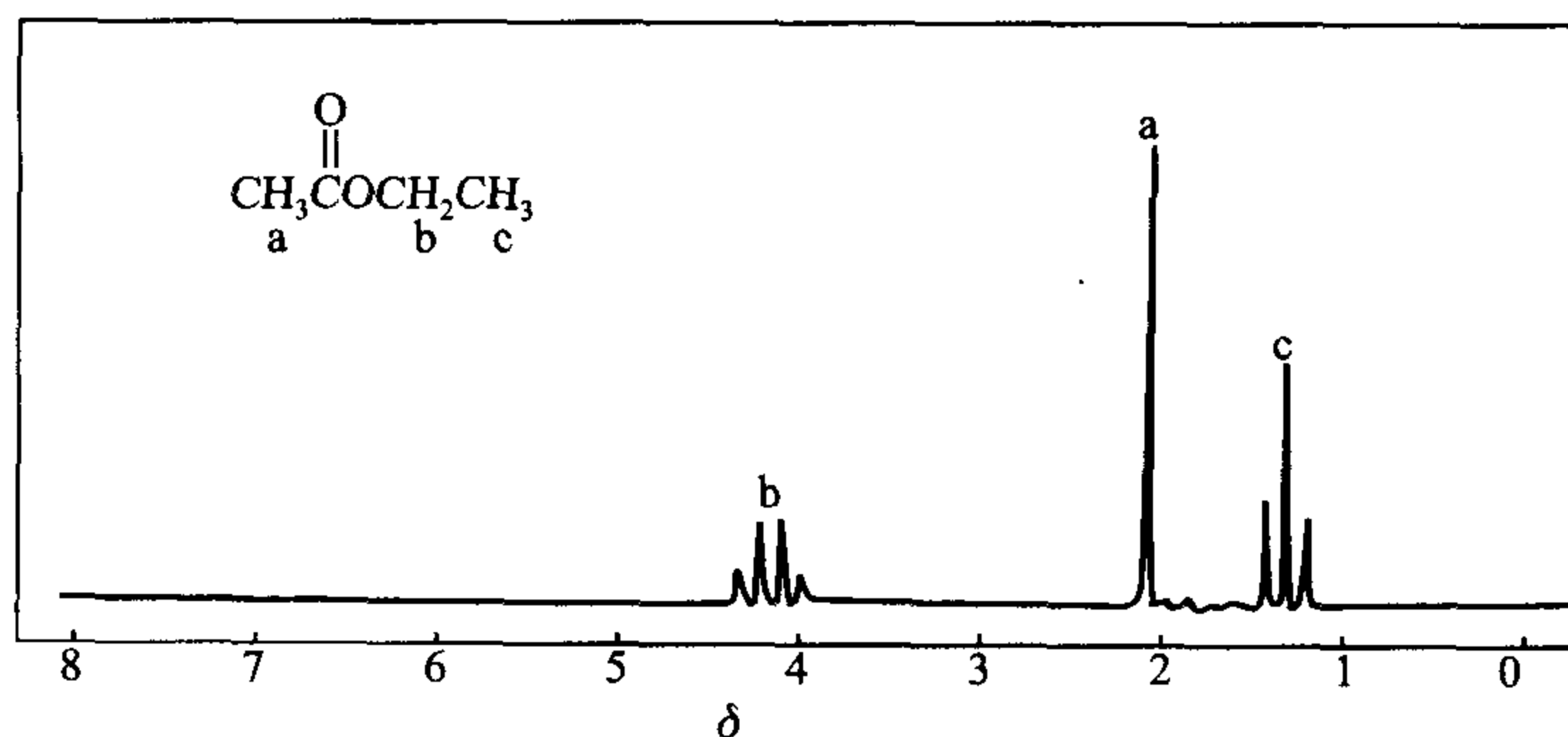


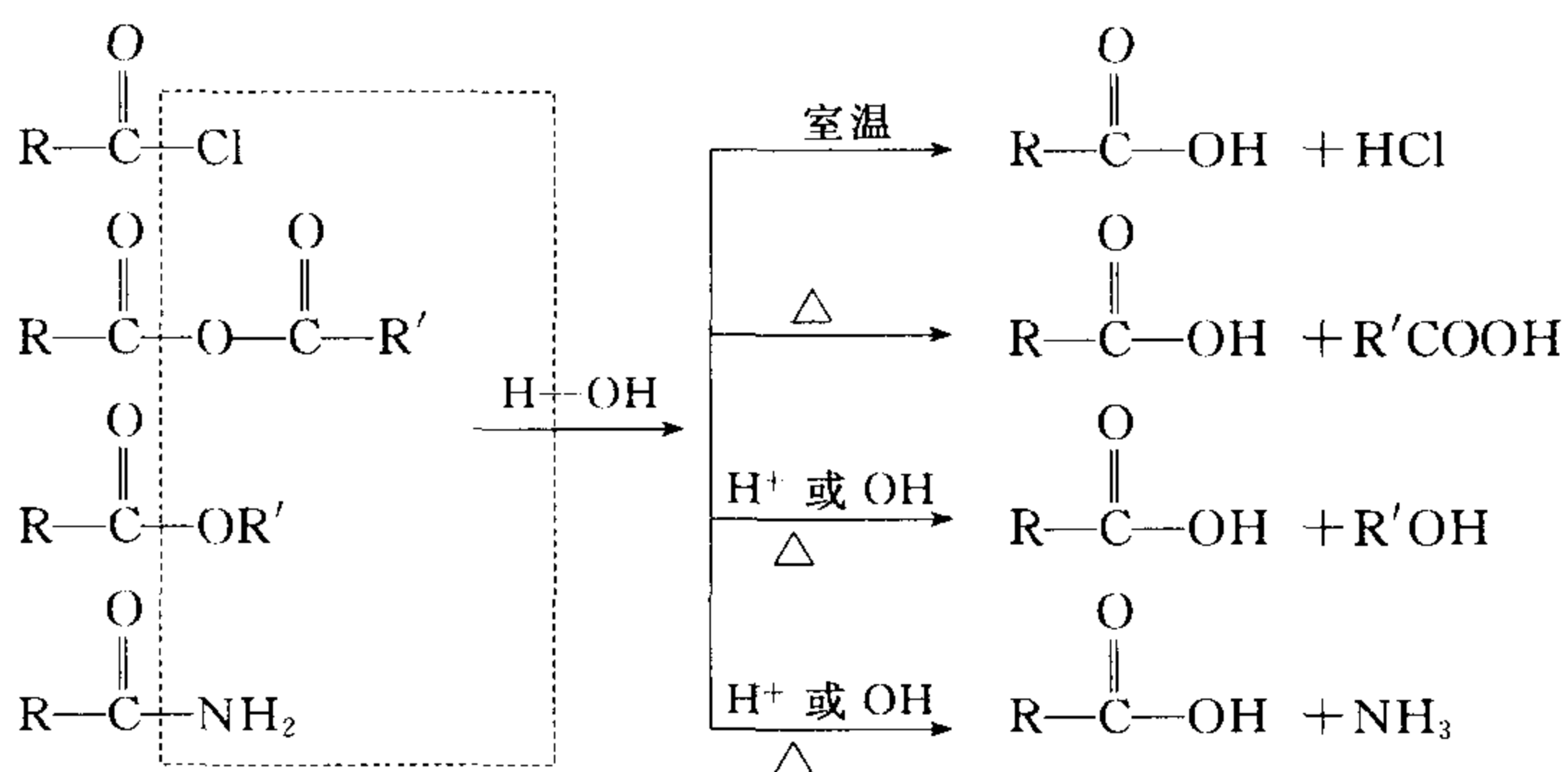
图10-7 乙酸乙酯的核磁共振谱

四、羧酸衍生物的化学性质

1. 亲核取代反应

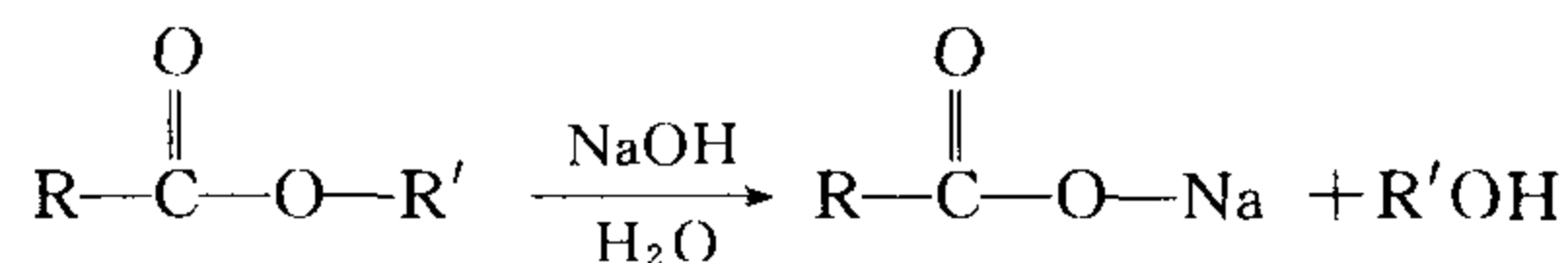
羧酸衍生物与亲核试剂水、醇和氨的反应,分别称为羧酸衍生物的水解、醇解和氨解反应。

(1) 水解(hydrolysis) 酰卤、酸酐、酯和酰胺水解反应的主要产物是相应的羧酸。

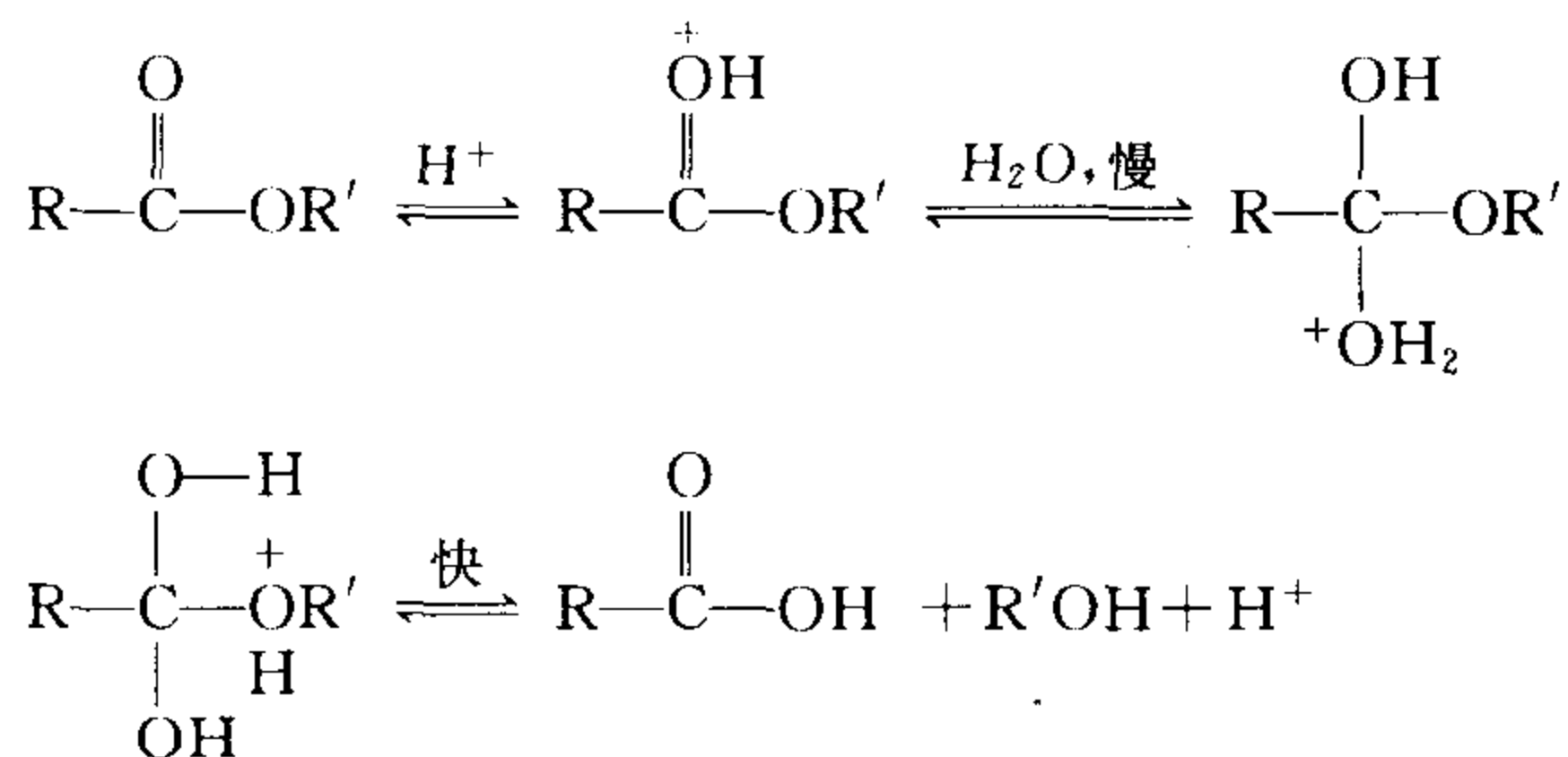


酰卤极易水解,且反应猛烈;酸酐一般需加热才能水解;酯和酰胺需加入无机酸(或碱)作催化剂,长时间加热回流才能水解。它们水解的活性次序为:酰卤>酸酐>酯>酰胺。

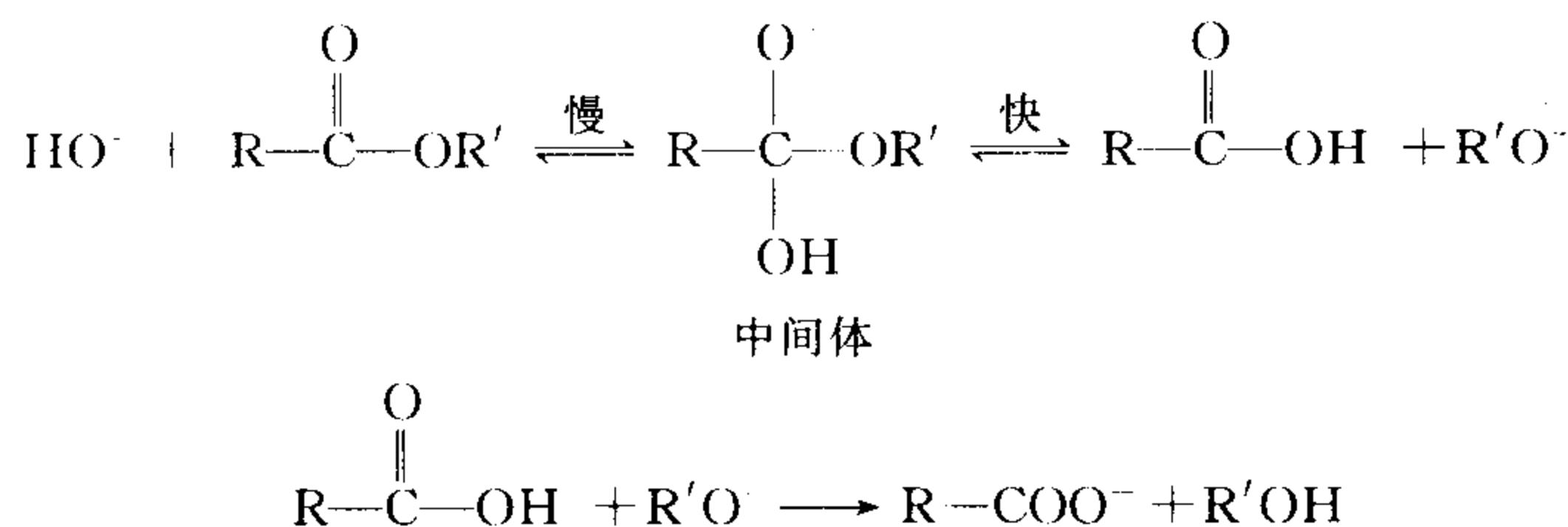
酯在酸催化下的水解,是酯化的逆反应。在碱作用下水解时,产生的酸可与碱生成盐而从平衡体系中除去,所以在足量碱的存在下,水解可以定量进行。酯在碱溶液中的水解又叫皂化,因为肥皂就是高级脂肪酸的钠盐(见第十二章中油脂的皂化)。



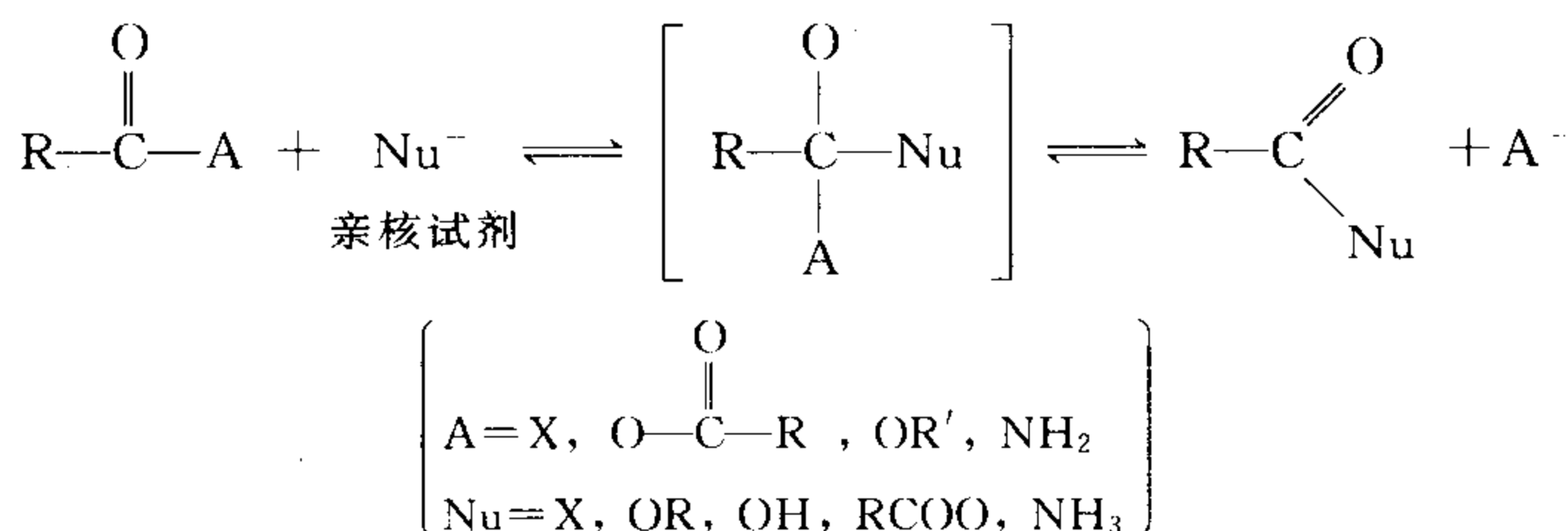
酸催化的酯水解反应历程和酯化反应相似,也有一个中间体生成,不同的是中间体消去醇而不是水。



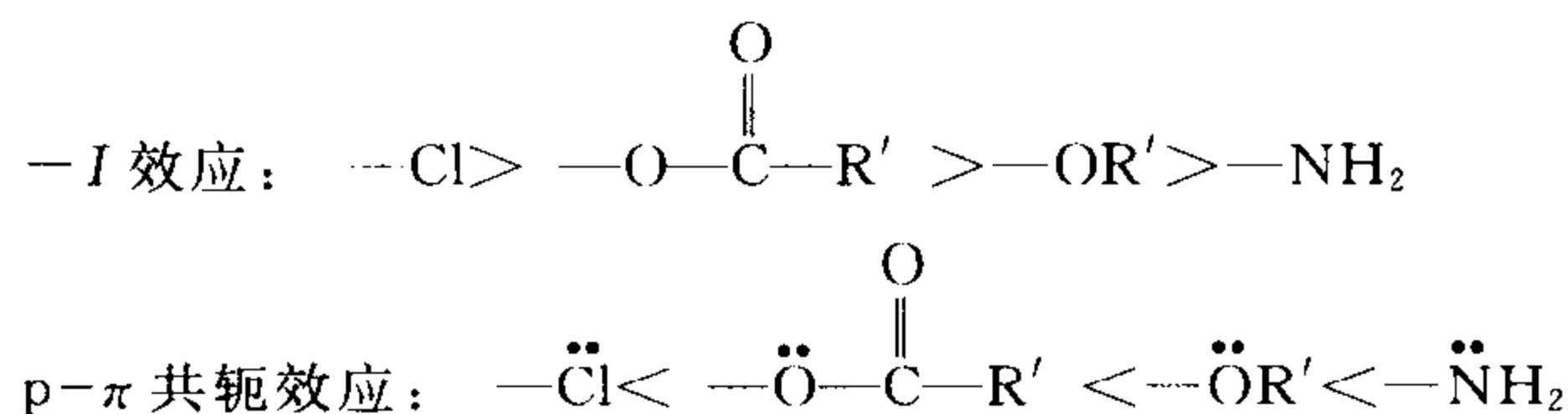
碱催化的酯水解反应一般也是按酰氧键断裂的方式进行的。其历程分为两步：首先亲核试剂(HO^-)向羰基碳原子进攻,形成一个氧负离子中间体,接着消去烷氧根负离子($\text{R}'\text{O}^-$)而生成羧酸。由于 RCOO^- 的碱性小于 $\text{R}'\text{O}^-$,所以羧酸把质子转移给烷氧根负离子,最后得到醇和羧酸根负离子(RCOO^-)：



羧酸衍生物的水解、醇解、氨解及羧酸中羟基的置换反应历程都是相似的，它们都属于亲核取代反应，反应历程可用如下通式表示：

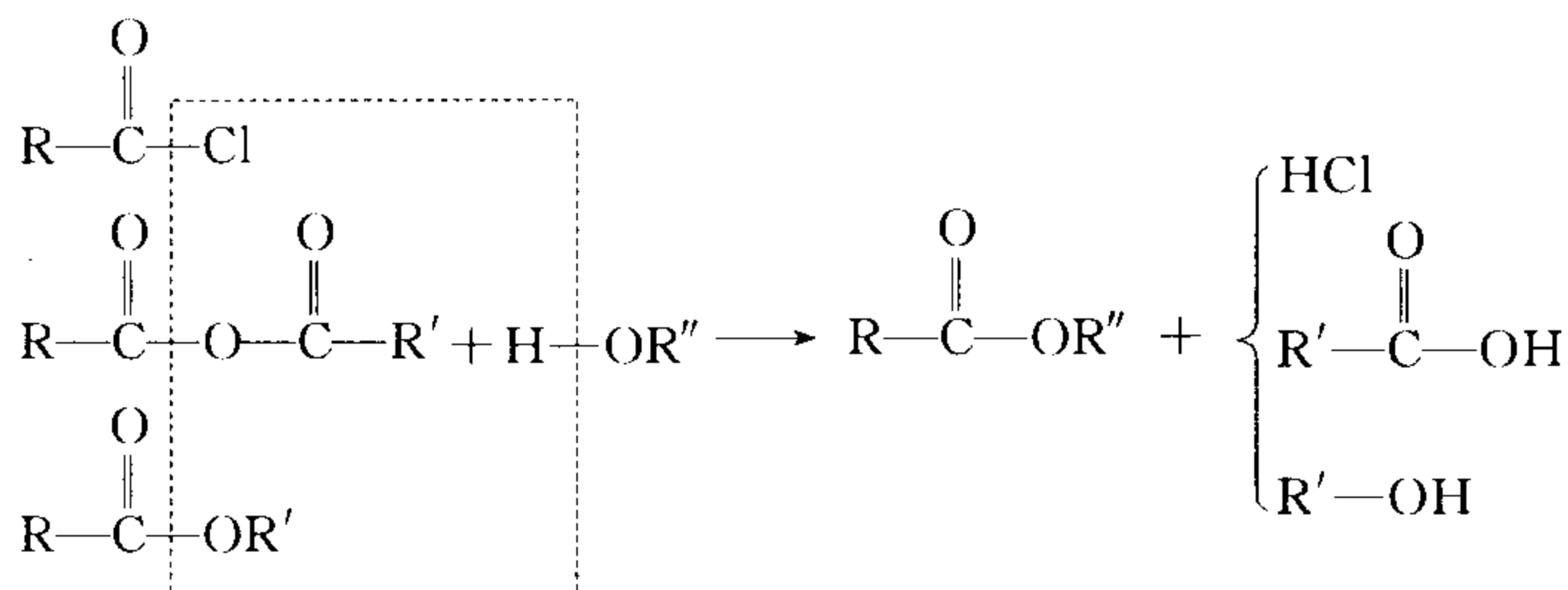


如果羧酸衍生物的烃基相同，则 A 的 $-I$ 效应越强， $p-\pi$ 共轭效应越弱，羰基碳原子的正电性就越强；水解反应时， HO^- 负离子向羰基碳原子进攻越容易，水解反应的活泼性就越大。

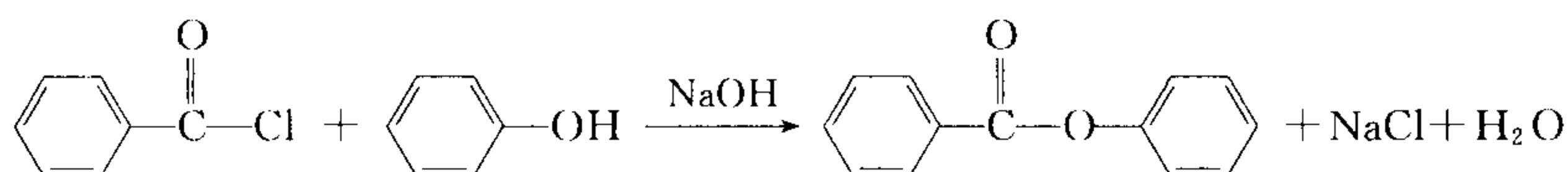


结果氯使羰基碳原子的正电性增加最多，因而酰氯最容易发生水解，而氨基却相反，使羰基碳原子的负电性增加，所以酰胺水解最难（见第十一章）。由于酰氯和酸酐容易水解，所以应贮存在密闭容器中。

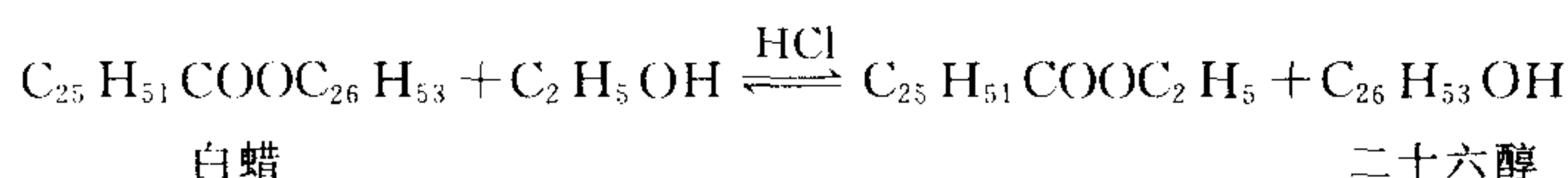
(2) 醇解 (alcoholysis) 酰氯、酸酐、酯都能与醇作用生成酯。



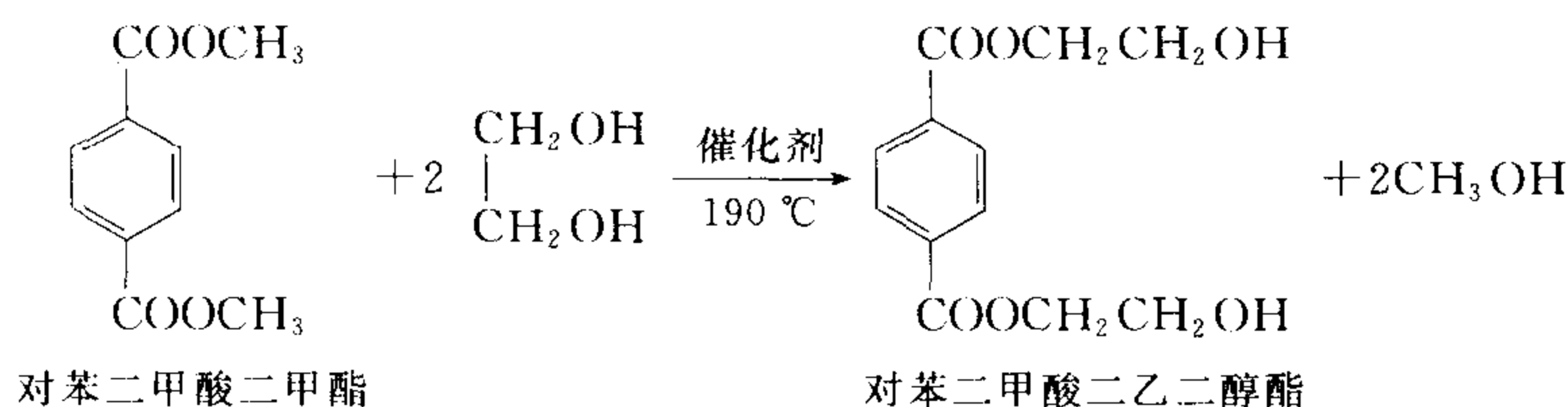
它们进行醇解反应的活性次序与水解反应相同。酰氯和酸酐可以直接与醇作用生成酯，由于酰氯比较活泼，因此一般难以用其他方法制备的酯（如酚酯不能直接由羧酸和酚反应制得），可以通过酰氯来合成。例如：



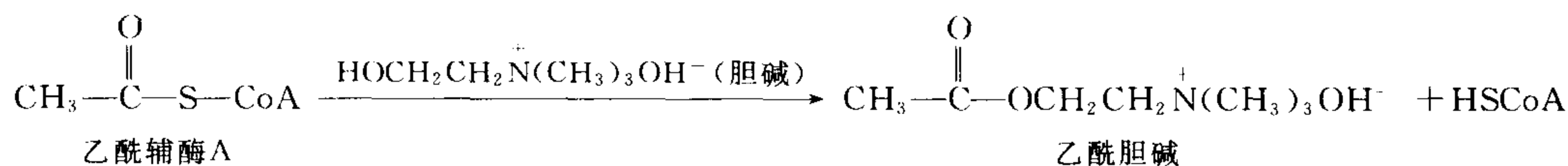
酯的醇解需要在酸或碱催化下进行,反应生成另一种醇和另一种酯,这种反应又称为酯交换反应。酯交换反应是可逆的,但这一反应可以用来从廉价的低级醇制取高级醇。例如:



工业上通过酯交换反应来生产涤纶的原料对苯二甲酸二乙二醇酯:

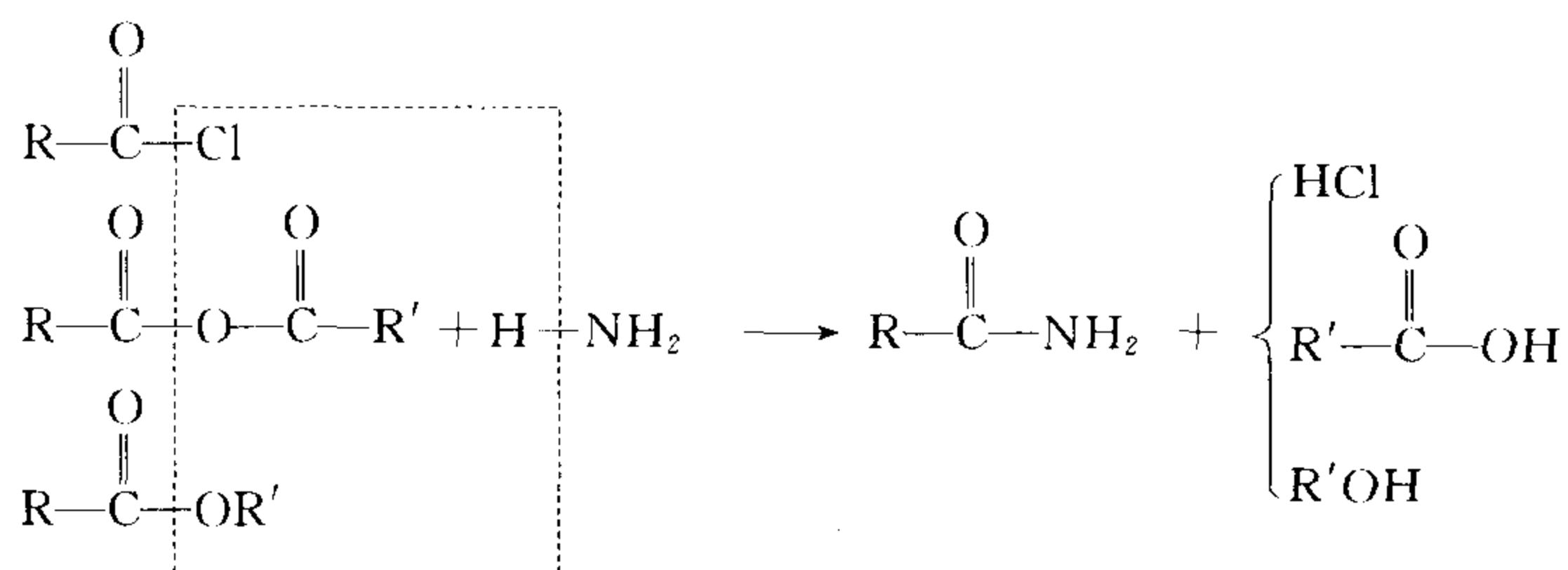


在生物体内由乙酰辅酶 A 参与的乙酰基转移反应与酯交换反应极其类似,例如,乙酰辅酶 A 与胆碱形成乙酰胆碱的反应:

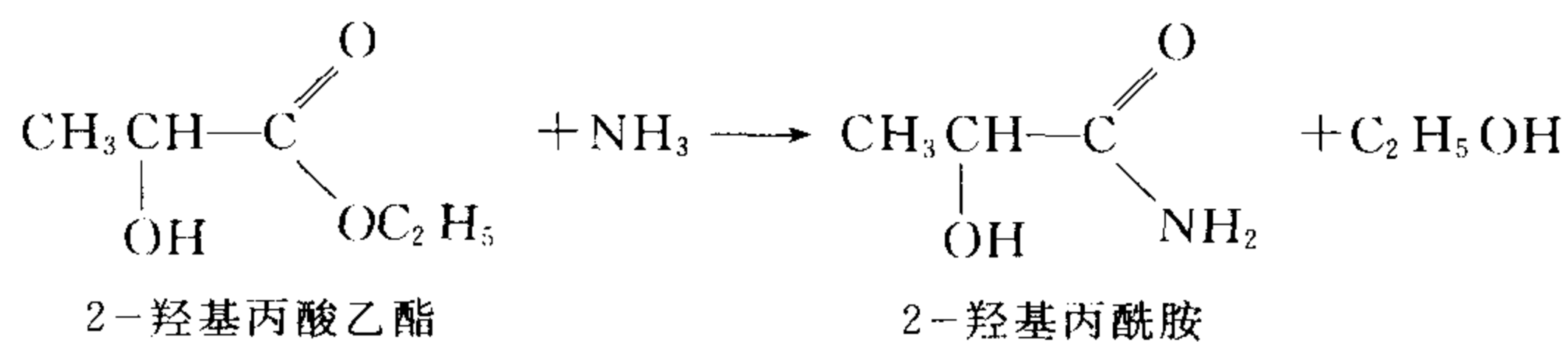


其中,乙酰辅酶 A 相当于硫原子取代了乙酸酯中氧原子后得到的硫代羧酸酯($\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{R}$)。

(3) 氨解(ammonolysis) 酰氯、酸酐和酯都可以和氨作用,生成酰胺。由于氨是碱性物质,所以不需要另加催化剂,反应就能顺利进行。



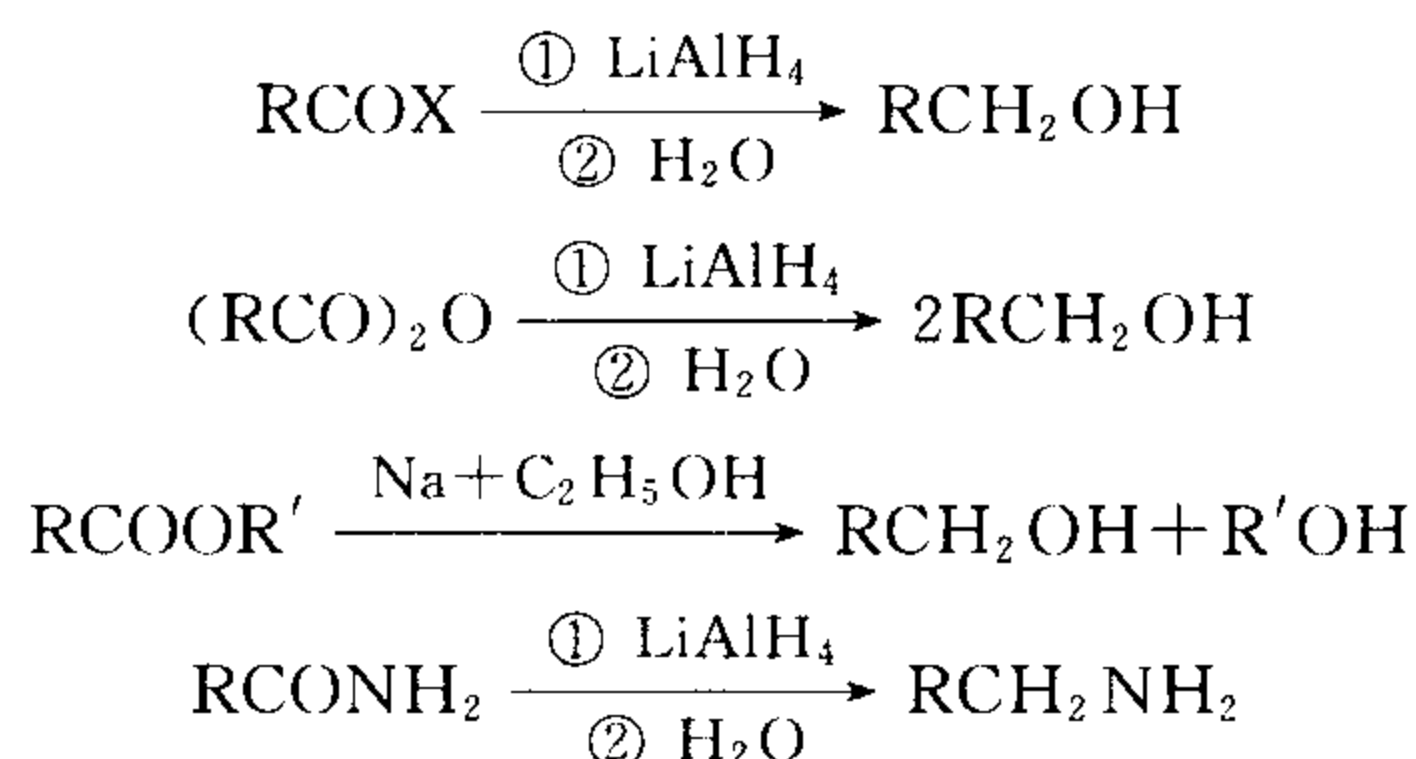
这些反应是制备酰胺的重要方法。其中酯的氨解比较缓和,便于控制,所以通过酯的氨解可以制备一些不能用酰氯或酸酐制备的酰胺。例如:



在上面三类反应中,羧酸衍生物与水、醇、氨反应时,结果在这些分子中引入酰基,所以这类反应也叫酰基化反应,羧酸衍生物又称为酰基化剂,其中酰氯和酸酐具有较高的反应活性,因此它们是常用的酰化剂。

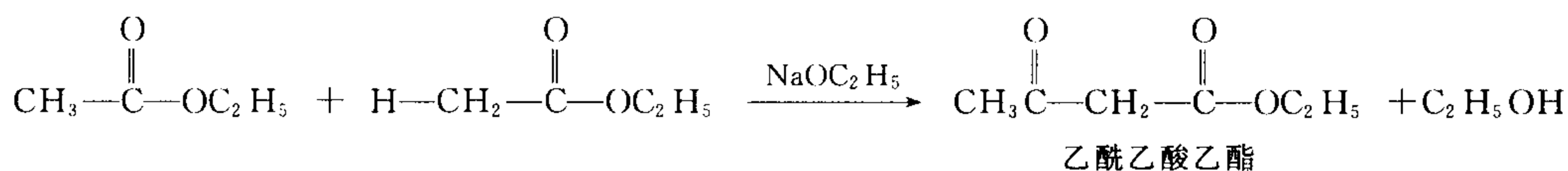
2. 还原反应

酰卤、酸酐、酯和酰胺均可催化氢化还原,在适宜还原剂存在下,前三者都可被还原为伯醇,其中酯比较容易还原。酰胺的还原产物为胺。

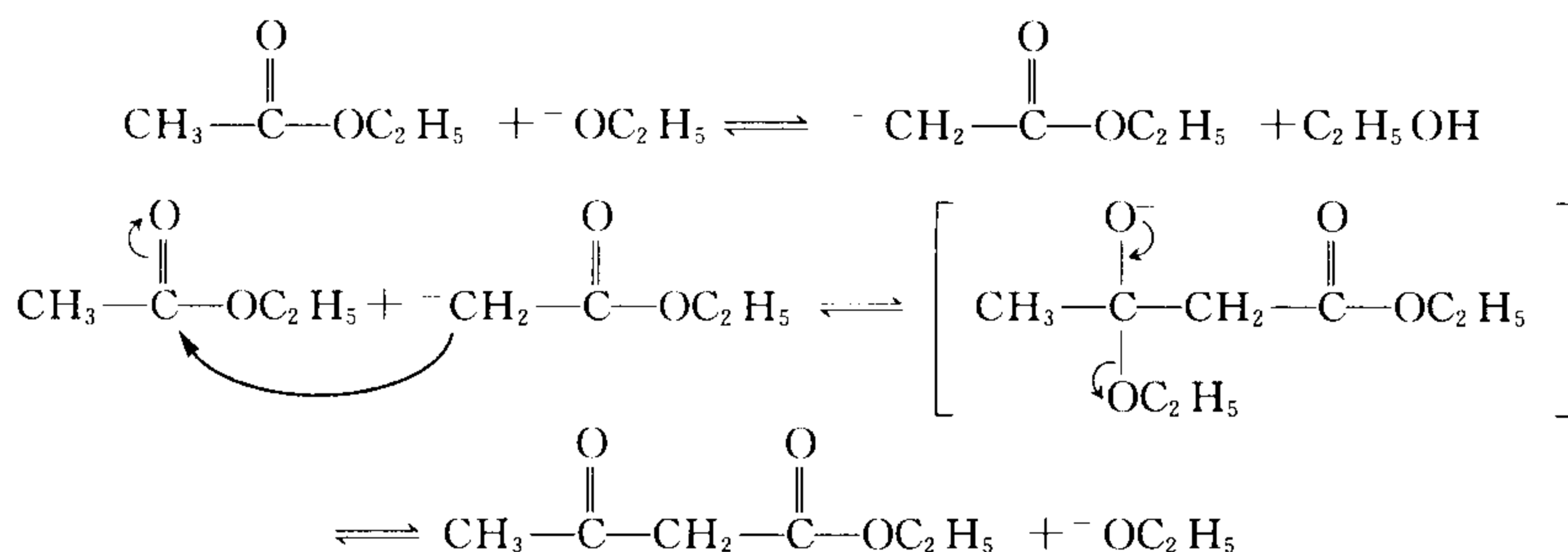


3. 酯缩合反应

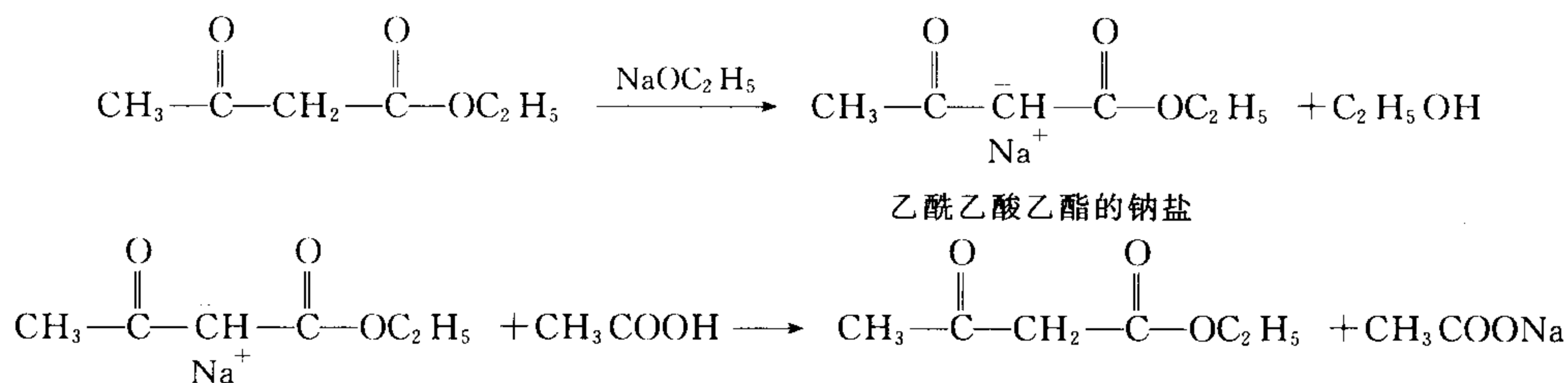
酯分子中的 α -H 比较活泼。在强碱(如醇钠)的存在下,两分子酯作用失去一分子醇,生成 β -酮酸酯的反应称为酯缩合反应,或叫克莱森酯缩合(Claisen 缩合)。例如:



酯缩合反应类似于羟醛缩合反应,首先是强碱夺取 α -H 使酯形成碳负离子,然后碳负离子向另一酯分子中的羰基碳原子进攻,生成负离子中间体,再消去烷氧基负离子便得 β -羰基酸酯。例如:

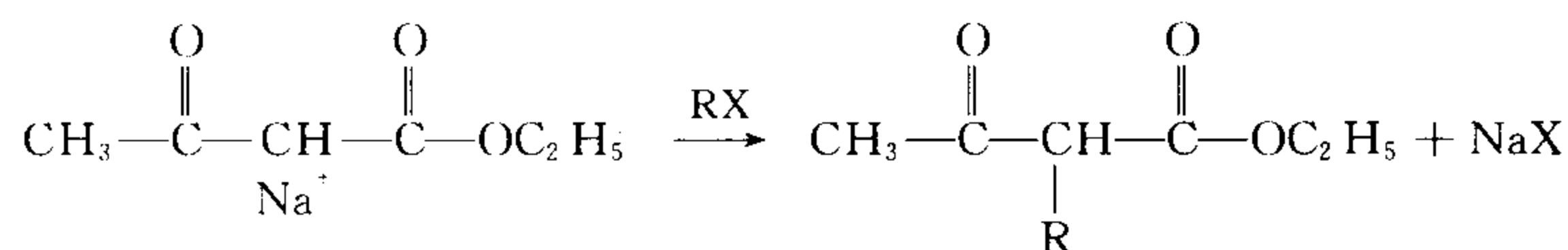


由于产物乙酰乙酸乙酯的酸性($\text{p}K_a=11$)较乙醇($\text{p}K_a=17$)强,所以醇钠可以夺取乙酰乙酸乙酯分子中亚甲基上的氢原子,从而使平衡向生成乙酰乙酸乙酯钠盐方向移动,最后加入醋酸使钠盐分解便生成乙酰乙酸乙酯。



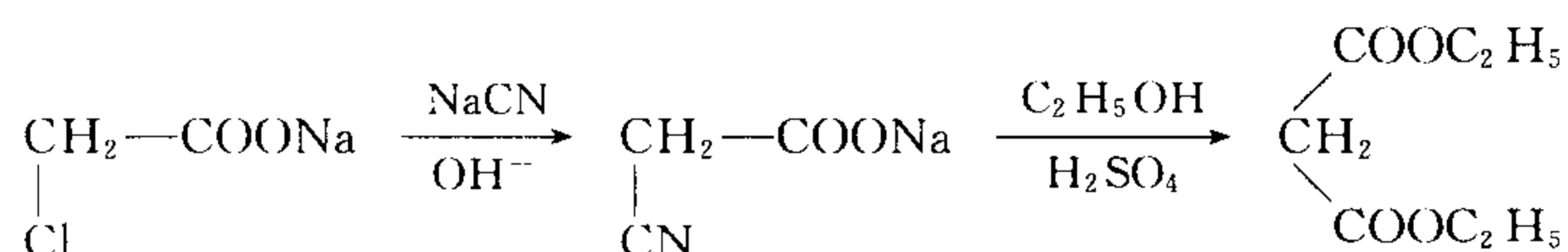
醇钠夺取乙酰乙酸乙酯中的 α -H,所产生的碳负离子(乙酰乙酸乙酯的钠盐)可与卤代烃发

生亲核取代反应,在 α -C 上导入烷基:

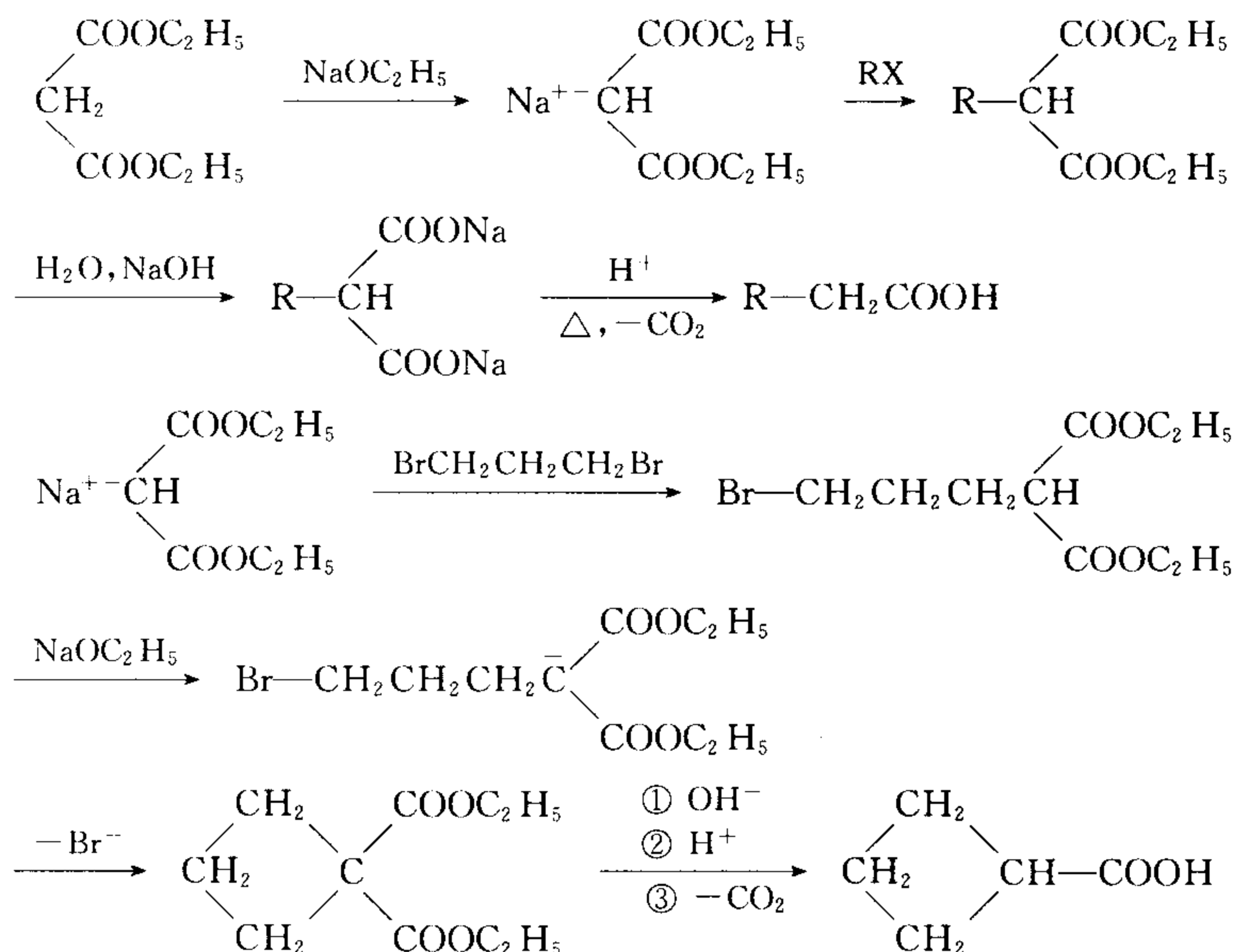


凡是 β 位有羰基的酯(β -酮酸酯)都可进行上述反应。

丙二酸二乙酯是无色有香味的液体,沸点 199°C ,微溶于水,溶于乙醇、乙醚、氯仿和苯等有机溶剂。它可由氯乙酸的钠盐和氰化钠作用,再经乙醇和硫酸作用制得。



丙二酸酯分子中的亚甲基由于与两个电负性大的基团相连,所以其 α -H 也很活泼,同样能在强碱作用下,产生碳负离子,与不同的卤代物作用,导入不同的基团,再经水解脱羧,可以制备各种羧酸或取代羧酸,例如:



第三节 取代酸

羧酸分子中烃基上的氢原子被其他原子或基团取代所生成的化合物叫做取代酸,常见的取代酸有卤代酸、羟基酸、羧基酸和氨基酸等。

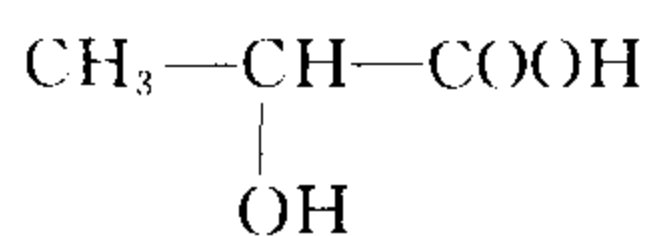
取代酸是具有两种类型官能团的化合物,因此既具有两类不同官能团的性质,又具有因官能

团之间相互影响而产生的独特的性质。这里主要讨论羟基酸和羧基酸。

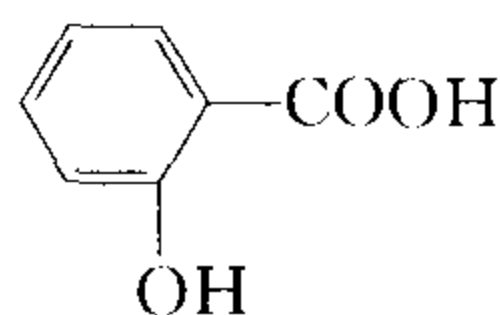
一、羟基酸

1. 羟基酸的分类和命名

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,羟基连在脂肪烃基上的叫做醇酸,连在芳环上的叫做酚酸。



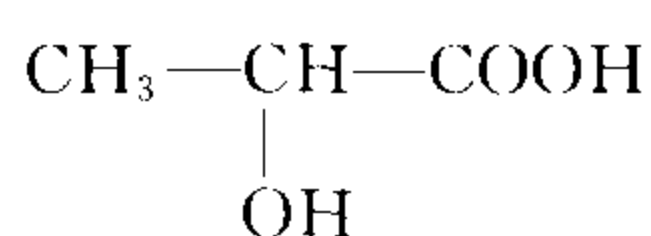
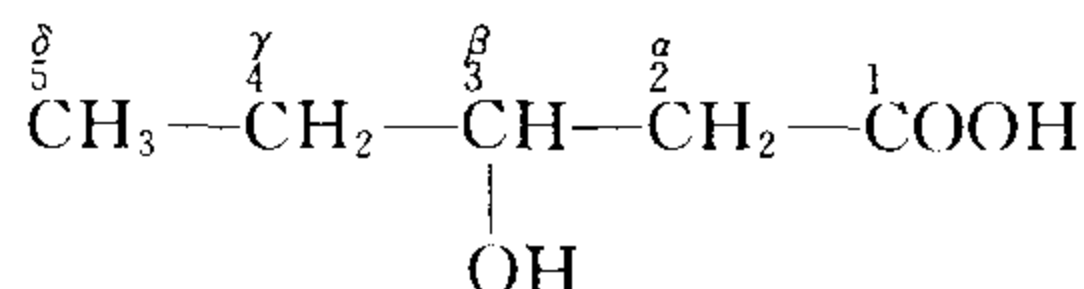
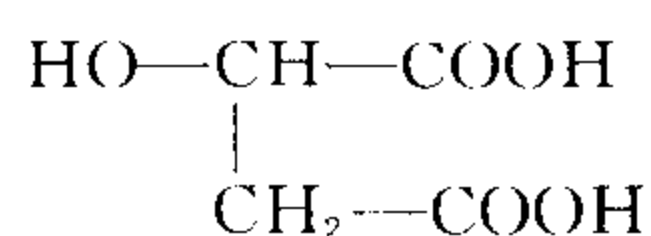
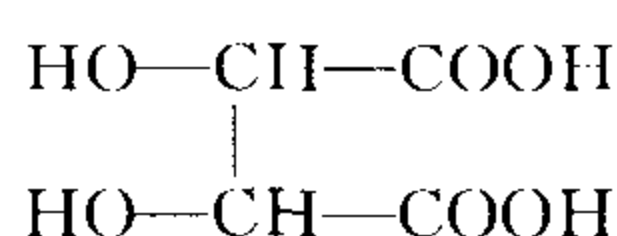
醇酸



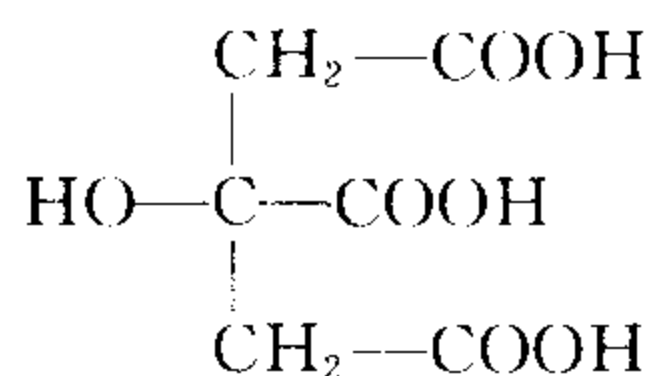
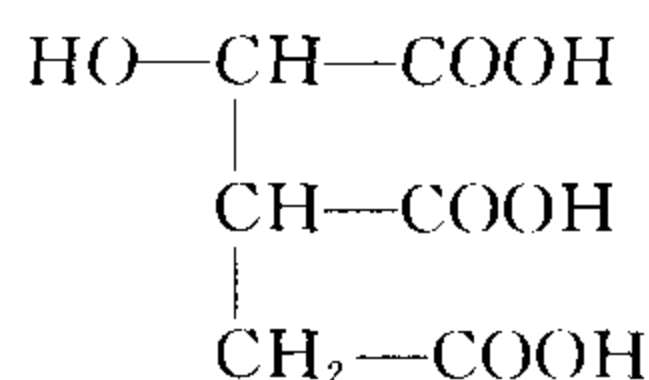
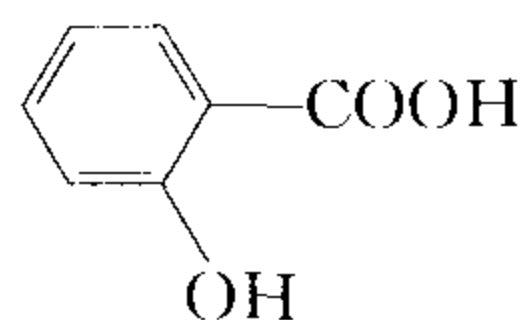
酚酸

因羟基所在位置不同,醇酸又可分为 α -醇酸、 β -醇酸、 γ -醇酸,……,羟基分别连接在羧酸的 α -、 β -、 γ -、……碳原子上。

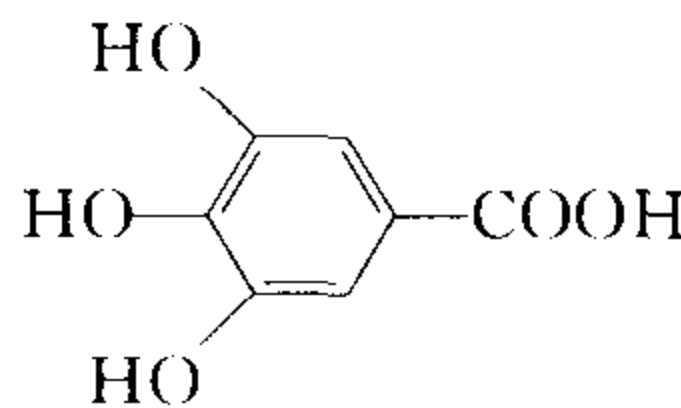
羟基酸广泛存在于动植物中,常根据其来源而用俗名。羟基酸的系统命名法是以羟基为取代基,选择含有羧基和与羟基相连的碳原子的最长碳链作主链,按照羧酸的命名原则来命名。例如:

2-羟基丙酸或 α -羟基丙酸(乳酸)3-羟基戊酸或 β -羟基戊酸2-羟基丁二酸或 α -羟基丁二酸(苹果酸)

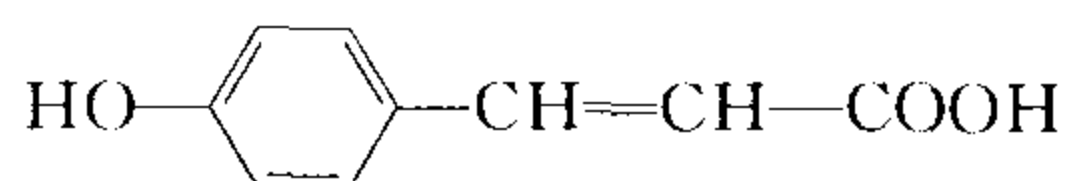
2,3-二羟基丁二酸(酒石酸)

3-羟基-3-羧基戊二酸或 β -羟基- β -羧基戊二酸(柠檬酸)2-羟基-3-羧基戊二酸或 α -羟基- β -羧基戊二酸(异柠檬酸)

邻羟基苯甲酸(水杨酸)



3,4,5-三羟基苯甲酸(没食子酸)



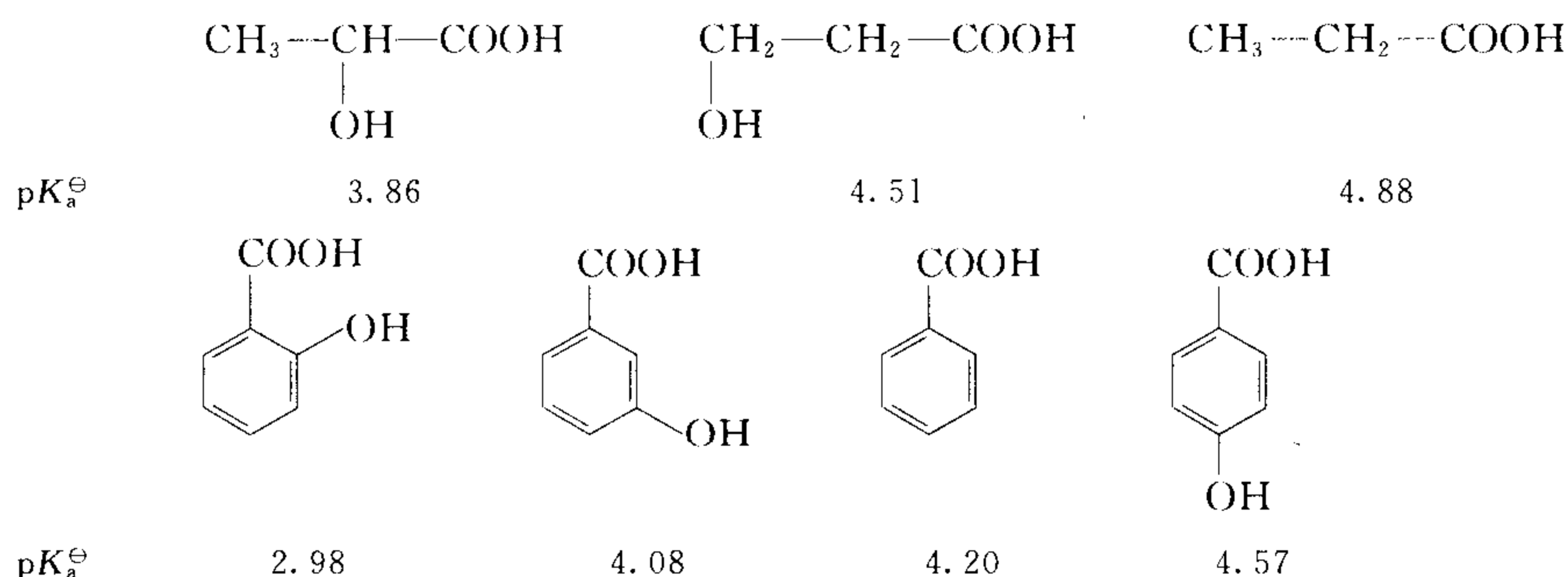
3-(4-羟基)苯丙烯酸(香豆酸)

2. 羟基酸的物理性质

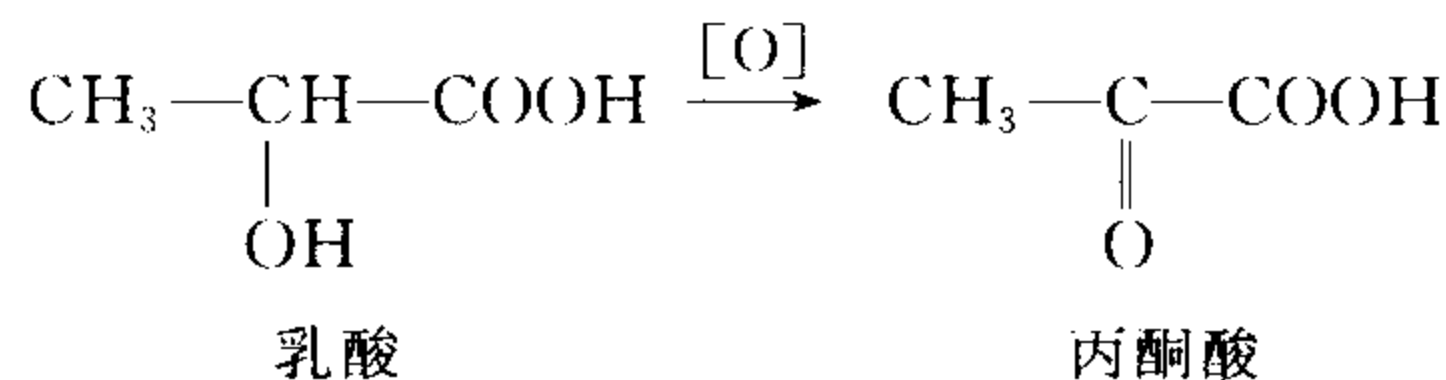
羟基酸多为无色结晶固体或黏稠状液体。由于分子中的羟基和羧基均为极性基团，它们可与水分子形成氢键，所以，羟基酸在水中的溶解度较其相应的羧酸大，低级羟基酸可以任意比例与水混溶。羟基酸的熔点一般比相应的羧酸高。很多醇酸具有旋光性。

3. 羟基酸的化学性质

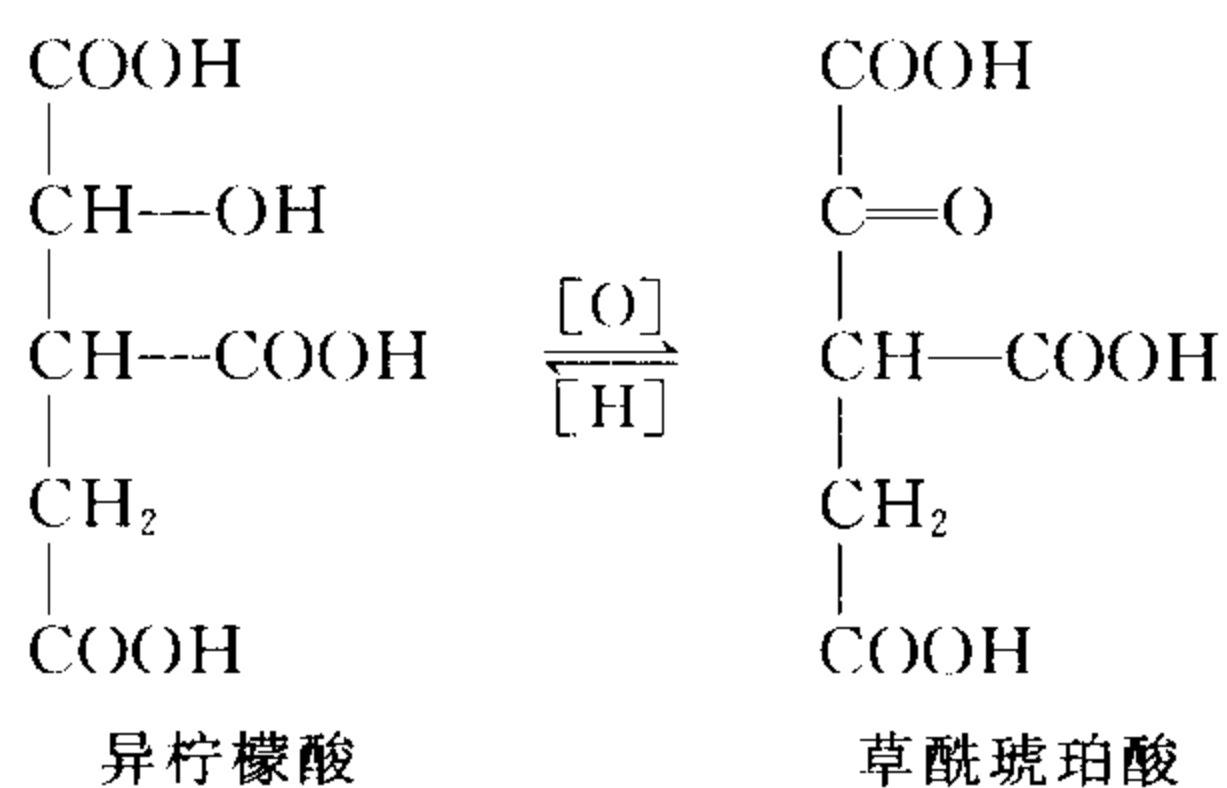
(1) 酸性 在醇酸分子中，由于羟基的吸电子诱导效应，使得醇酸的酸性比相应的脂肪酸的酸性强，但羟基吸引电子的能力弱于卤原子，所以对酸性的影响不如卤原子大。羟基距羧基稍远时，对酸性的影响迅速减小，酚酸中的酚羟基对芳香酸的酸性也有影响。实验表明，邻羟基苯甲酸的酸性远较苯甲酸的强，间羟基苯甲酸的酸性较苯甲酸的稍强，对羟基苯甲酸的酸性不如苯甲酸。



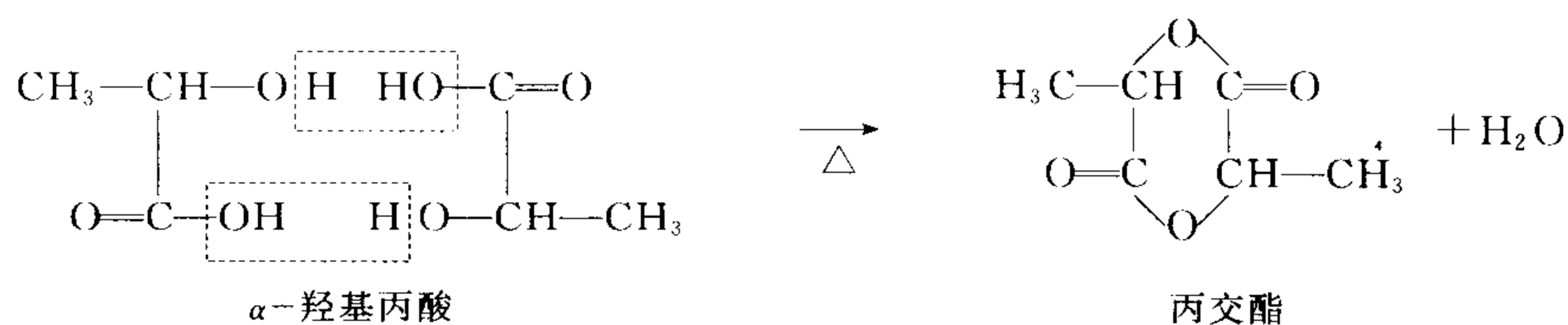
(2) α -羟基酸的氧化 醇酸中的羟基由于受羧基的影响比醇中的羟基容易被氧化。例如，托伦试剂不能氧化醇，但能把醇酸氧化成相应的酮酸。



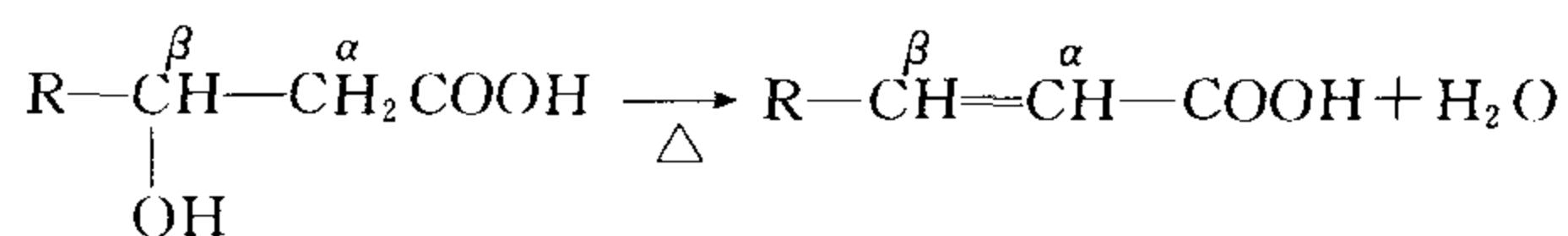
羟基酸和酮酸之间的氧化还原反应是生物体内的一种重要的生化反应，反应多在酶催化下进行。例如：



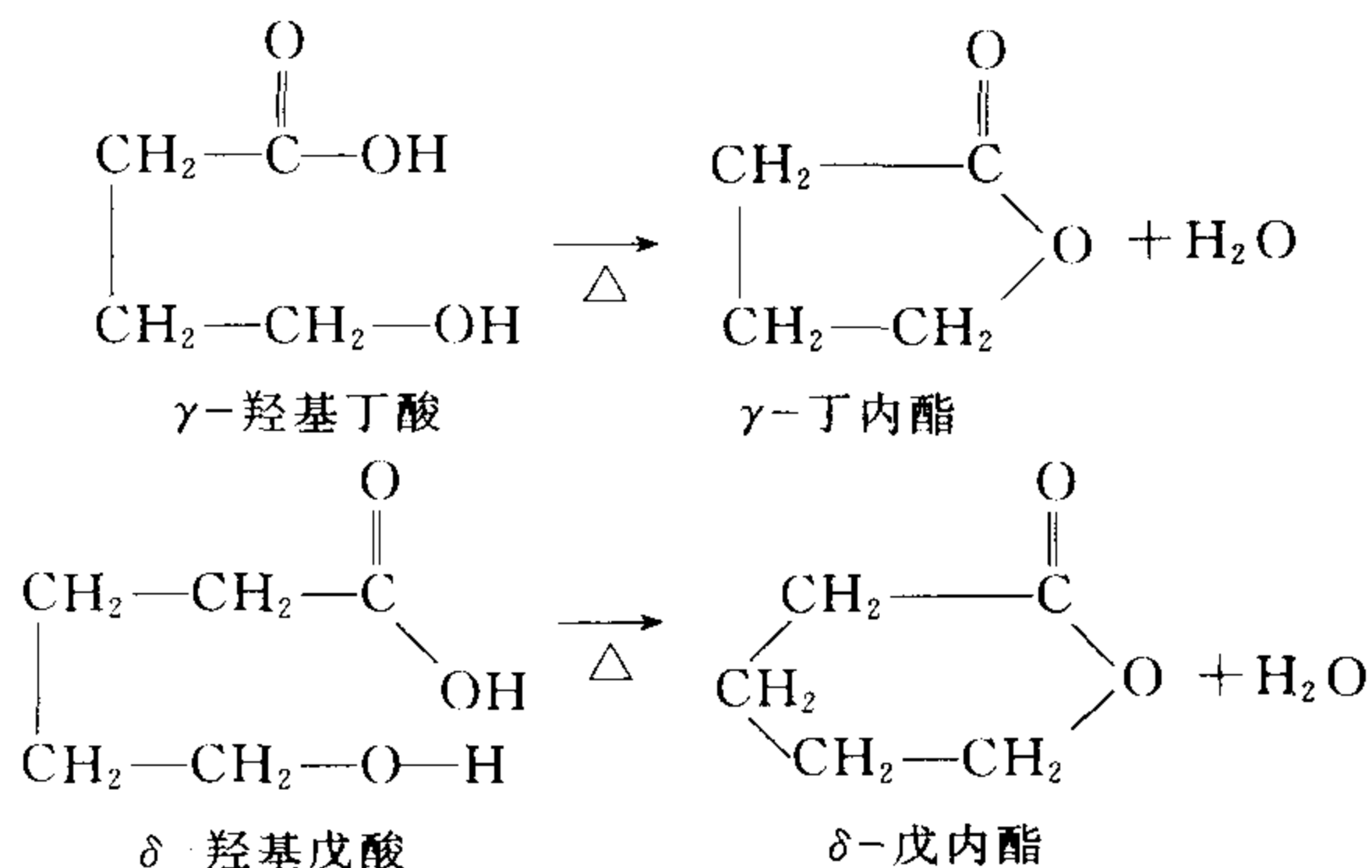
(3) α -, β -, γ -羟基酸的加热脱水反应 醇酸受热后容易脱水，脱水方式和脱水产物因羟基和羧基的相对位置不同而不同。 α -醇酸发生双分子脱水反应生成交酯：



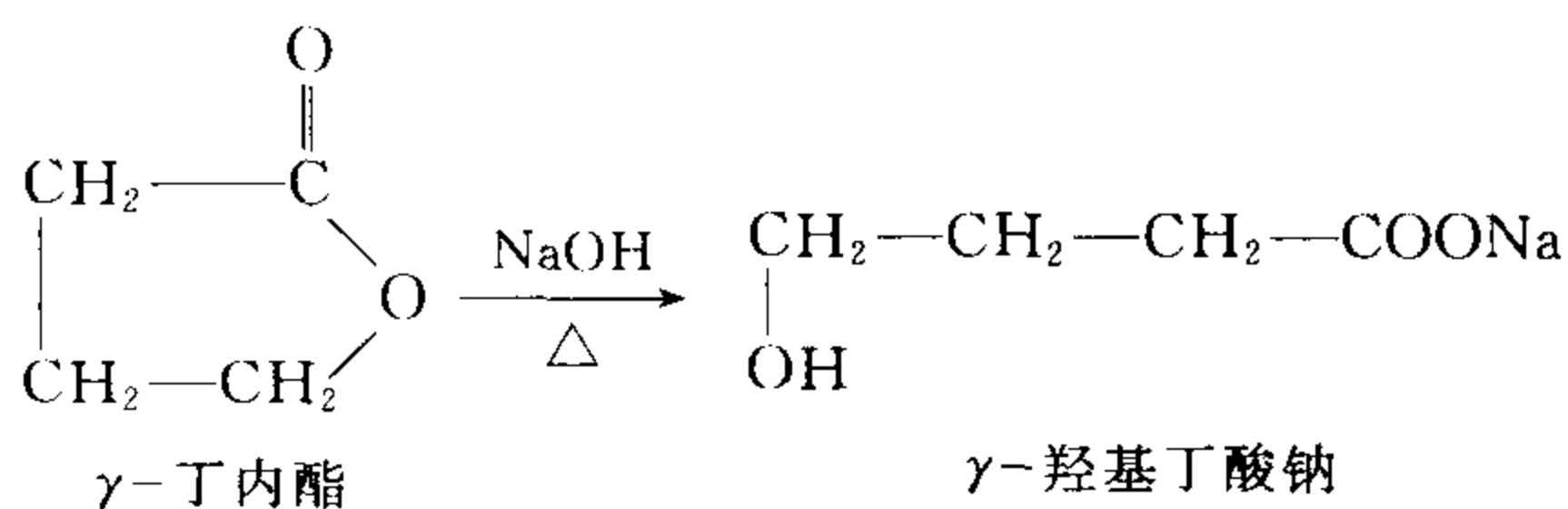
β -醇酸发生分子内脱水,生成 α,β -不饱和酸:



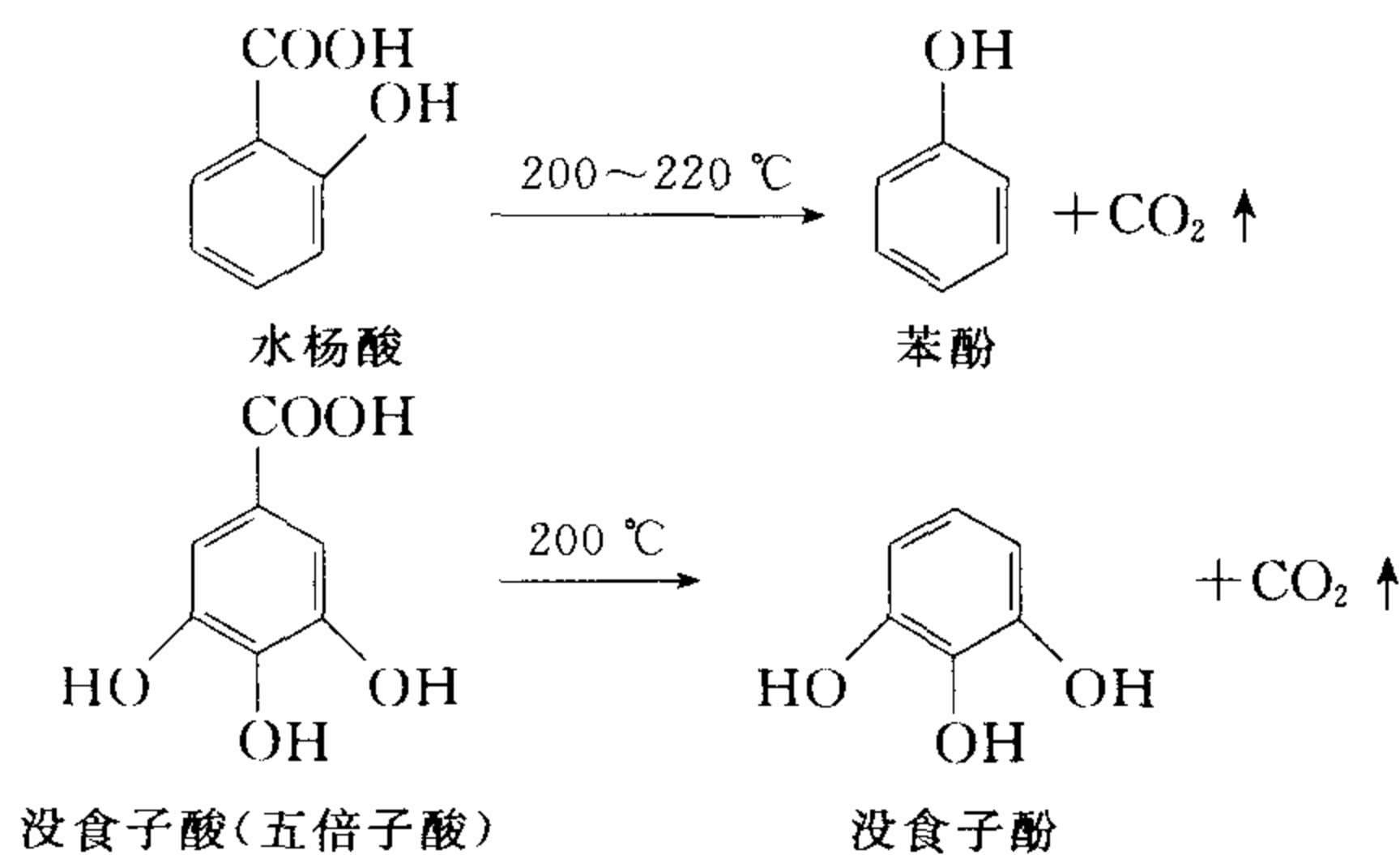
γ -醇酸和 δ -醇酸易发生分子内酯化反应,生成环状内酯:



交酯和内酯与其他酯类一样,在中性溶液中稳定,与热的碱液作用则可发生酯水解而生成对应的醇酸盐。



(4) 酚酸的脱羧反应 邻位和对位酚酸受热时易发生脱羧反应:



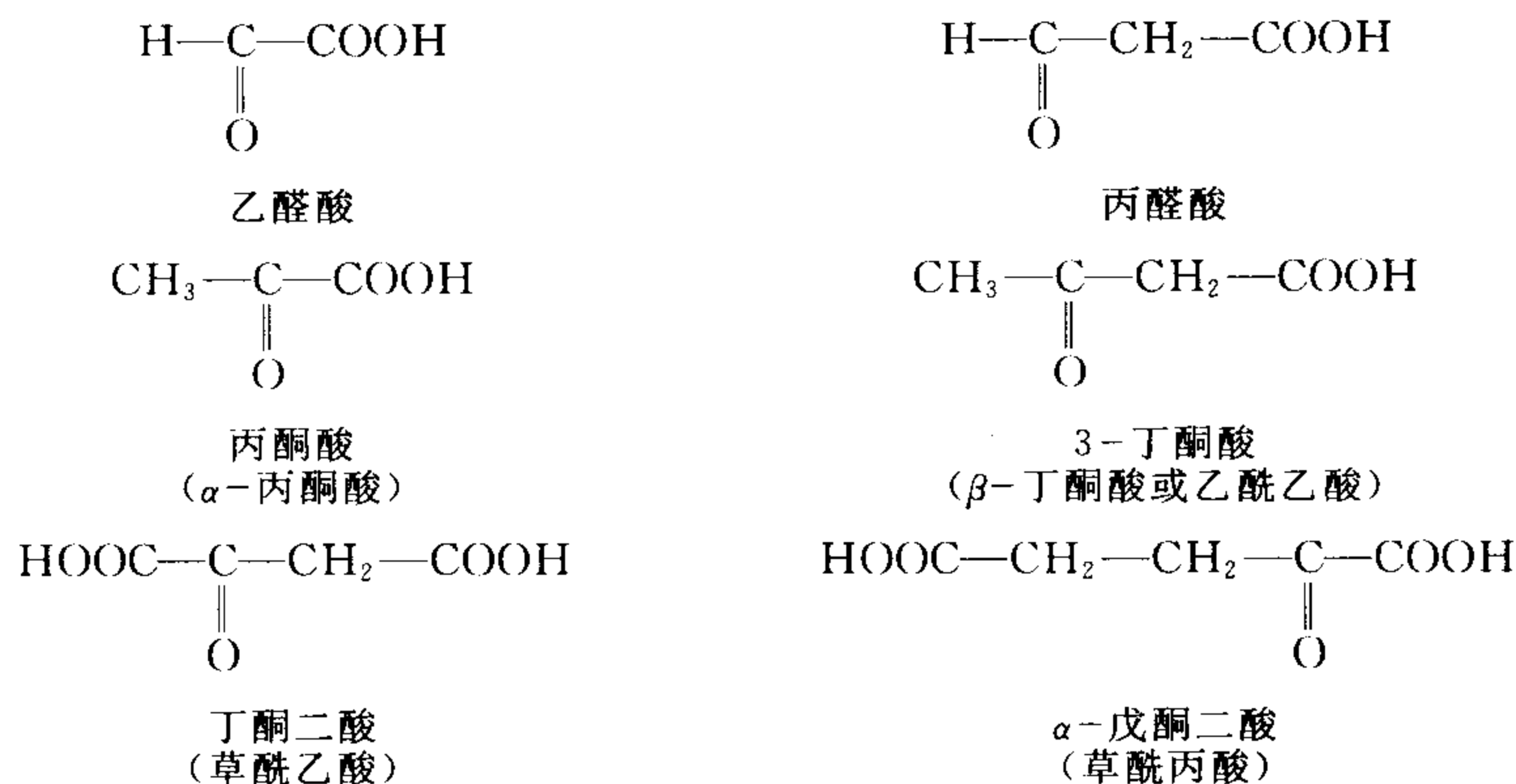
二、羧基酸

1. 羧基酸的分类和命名

羧基酸按其结构特点,可分为醛酸和酮酸两类。羧基在碳链一端的是醛酸,最简单的醛酸是乙醛酸。羧基在碳链中间的是酮酸,最简单的酮酸是丙酮酸。酮酸按照酮基与羧基的相对位置

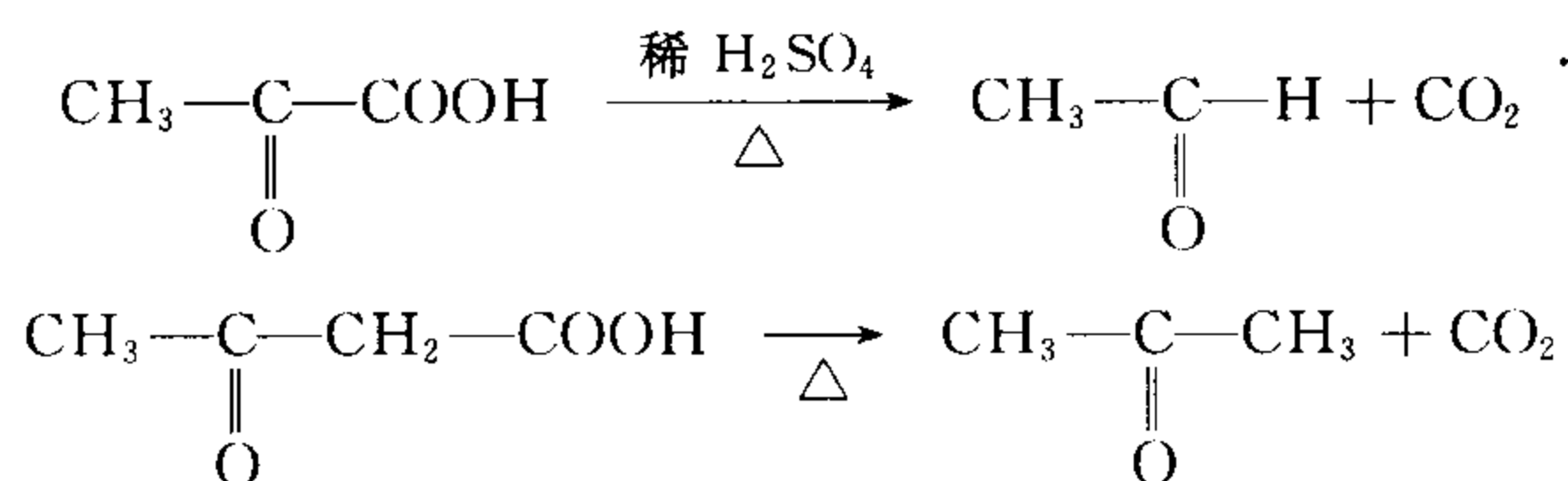
不同,可分为 α -酮酸、 β -酮酸、 γ -酮酸等。许多酮酸是生物代谢过程中的重要中间产物。

命名时应选择含有羧基和羰基最长碳链为主链,称为某醛酸或某酮酸。酮酸还需要注明酮基的位次。对于某些酮酸,有时也将它们称为酰基(主要是乙酰基或草酰基)的取代酸来命名。例如:

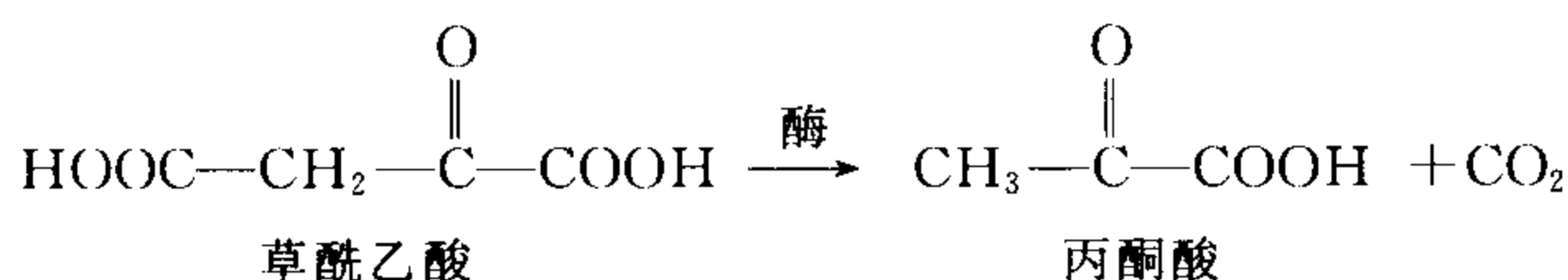


2. 羧酸的化学性质

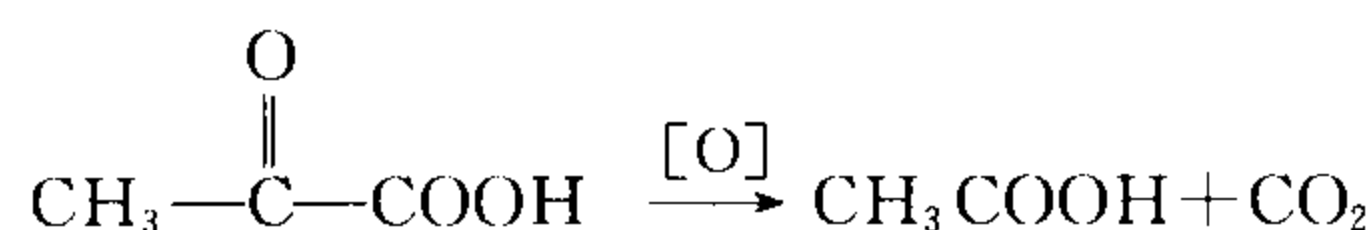
(1) 脱羧反应 α -酮酸和 β -酮酸都容易进行脱羧反应,分别生成醛和酮。



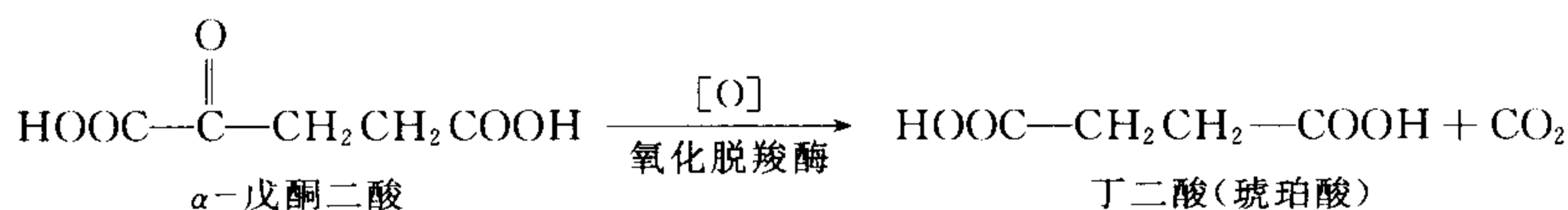
β -酮酸比 α -酮酸更易脱羧。比如 β -酮酸只在低温下稳定,稍微加热就容易脱羧生成酮。生物体内 α -酮酸和 β -酮酸在酶催化下发生脱羧反应。例如:



(2) 氧化还原反应 酮和羧酸都不易被氧化,但 α -酮酸却极易被氧化。强氧化剂(如高锰酸钾酸性溶液)甚至某些弱氧化剂如托伦试剂、斐林试剂都能把它氧化成少一个碳原子的羧酸并放出二氧化碳,这类反应称为氧化脱羧反应。



生物体内在氧化脱羧酶的催化下,也能发生类似的氧化脱羧反应。例如:

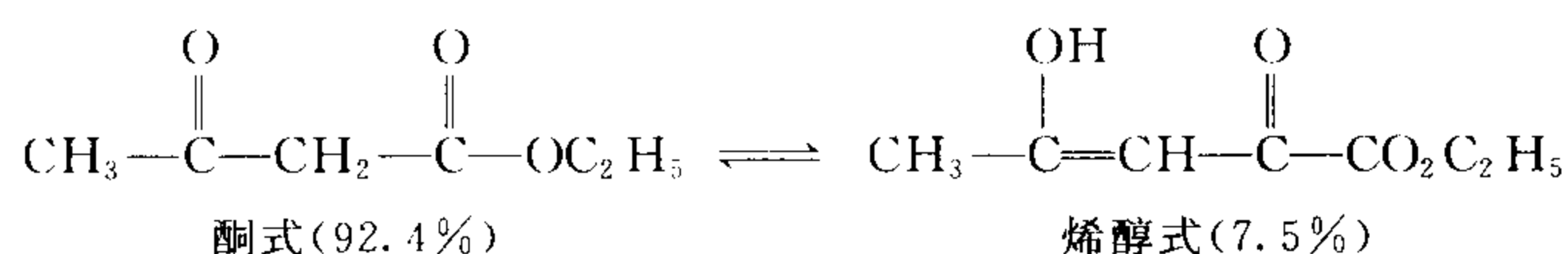


(3) 乙酰乙酸乙酯的互变异构现象 乙酰乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)属于 β -酮

酸酯,具有脂肪甲基酮的典型反应。它能与氢氰酸、亚硫酸氢钠等加成;与2,4-二硝基苯肼等羰基试剂反应。乙酰乙酸乙酯还能与金属钠反应放出氢气(说明分子中含有羟基等活泼氢原子),能使溴的四氯化碳溶液褪色(说明分子中含有碳碳不饱和键),与三氯化铁溶液起呈色反应(说明分子中含有酚或烯醇结构 —C=C—OH),这是它的结构所不能解释的。

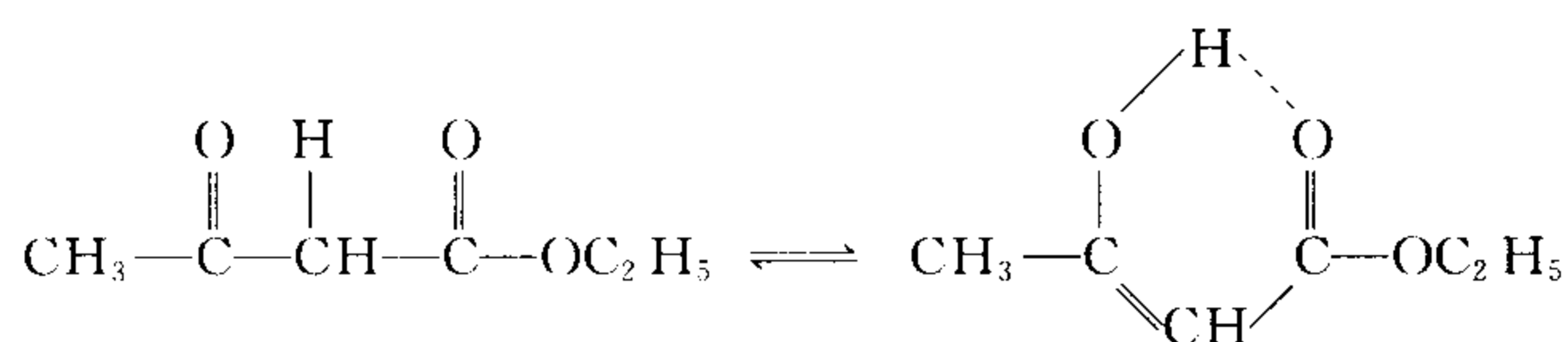


经研究认为,乙酰乙酸乙酯不是单一化合物,而是以酮式和烯醇式两种异构体组成的动态平衡混合物。

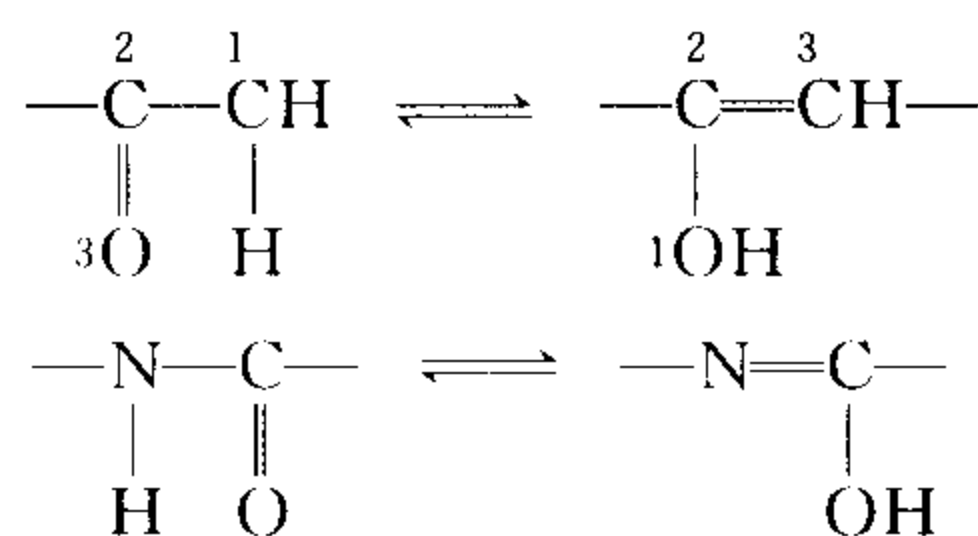


两种或两种以上同分异构体能通过氢原子及双键位置的转移而互相转变,同时存在并达到动态平衡,这种现象称为互变异构现象;具有这样性质的异构体叫做互变异构体。酮式和烯醇式的互变异构是互变异构的一种类型。

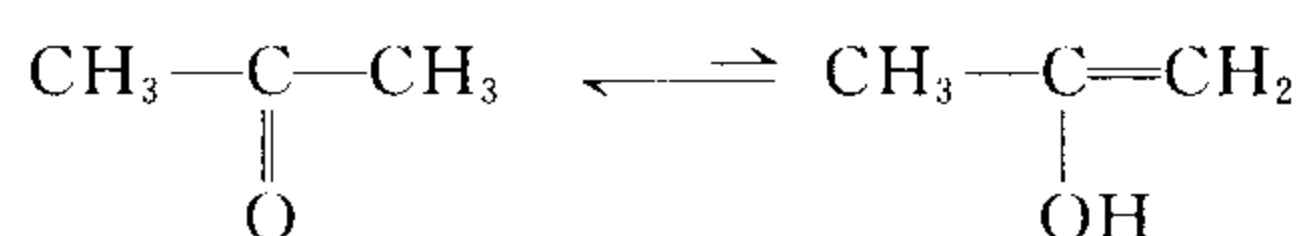
一般说来烯醇式结构是不稳定的。乙酰乙酸乙酯之所以能形成比较稳定的烯醇式结构,一是由于在羰基和酯基的影响下,处于它们中间的亚甲基上的氢原子特别活泼;二是由于形成的烯醇式结构中存在 $\pi-\pi$ 共轭体系,使体系能量降低;三是由于在所形成的烯醇式中,羟基与羰基可形成分子内氢键,组成一个较稳定的六元闭合环,也使体系能量降低。



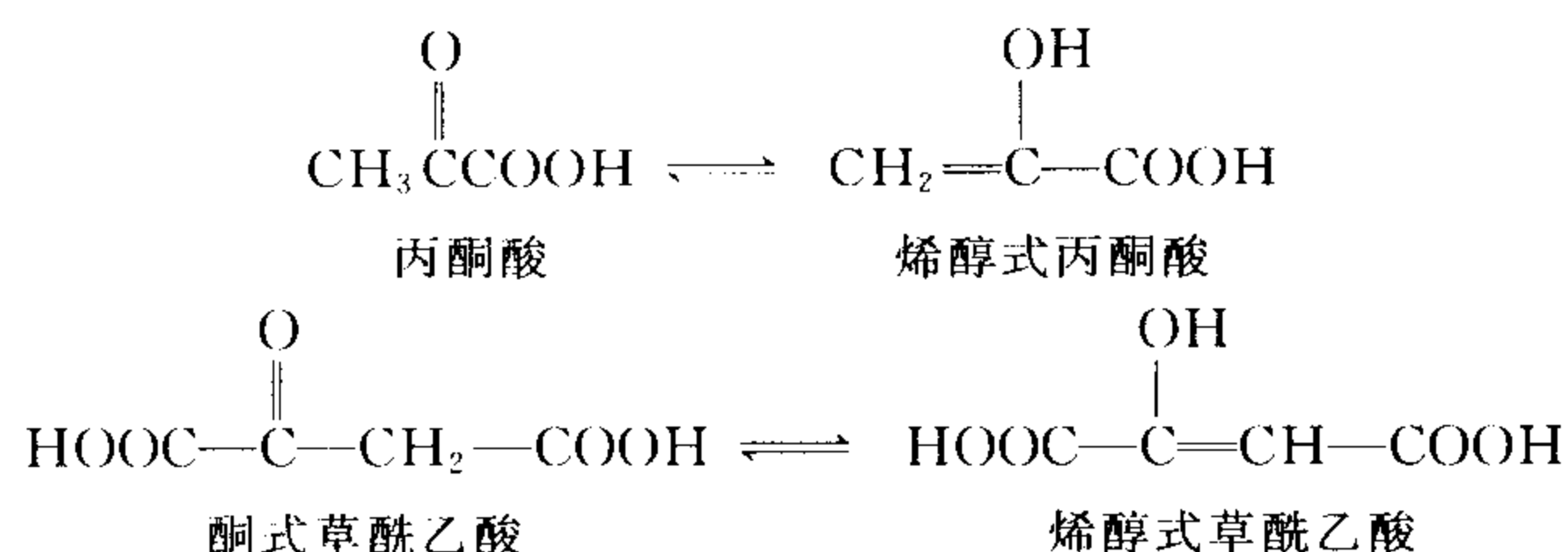
除乙酰乙酸乙酯外,还有许多物质,如 β -二酮 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}'$)、 β -酮酸酯 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OR}'$)以及某些糖和含氮化合物等,也都能产生这类互变异构现象。异构体之间的互变均为1,3-迁移:



丙酮也有酮式与烯醇式互变异构的倾向,但由于它的分子中只含有一个吸电子的羰基,所以烯醇式不稳定,平衡强烈偏向酮式一方。烯醇式异构体所占比例相当小:

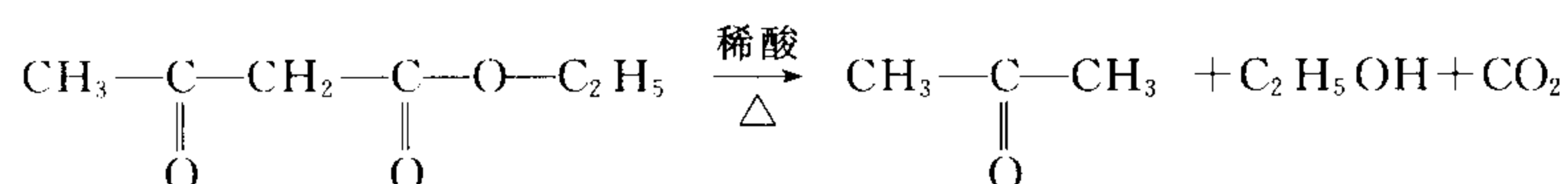


但是在生物体的代谢过程中,这些烯醇式的衍生物却是普遍存在的。例如:

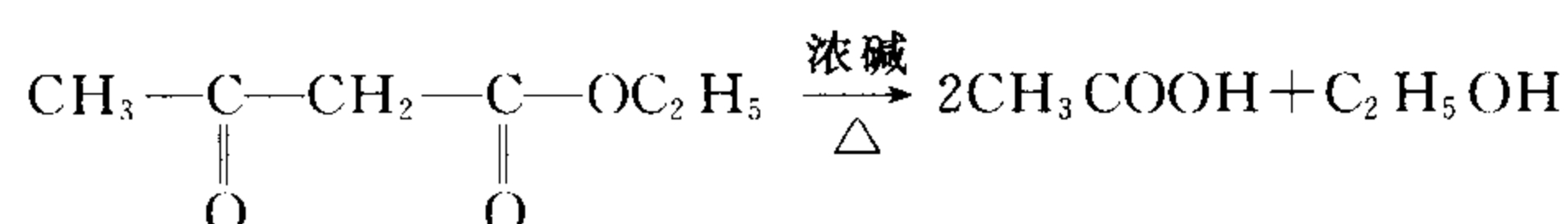


乙酰乙酸乙酯为无色液体,有令人愉快的香味,在水中有一定的溶解度,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。乙酰乙酸乙酯分子中羰基与酯基中间的亚甲基碳原子上电子云密度较低,因此亚甲基与相邻的羰基碳原子之间的键容易断裂,在不同条件下,能发生成酮分解或成酸分解反应。

成酮分解:在稀酸的作用下(或用稀碱,然后酸化),乙酰乙酸乙酯可以分解为丙酮,并放出二氧化碳,这叫做成酮分解或酮式分解。



成酸分解:在浓碱作用下,乙酰乙酸乙酯在 α -碳原子与 β -碳原子间发生键的断裂,生成两分子酸,所以叫做成酸分解或酸式分解。



所有的 β -酮酸酯都可以进行以上两种分解反应。

三、几种重要的取代酸

1. 醇酸

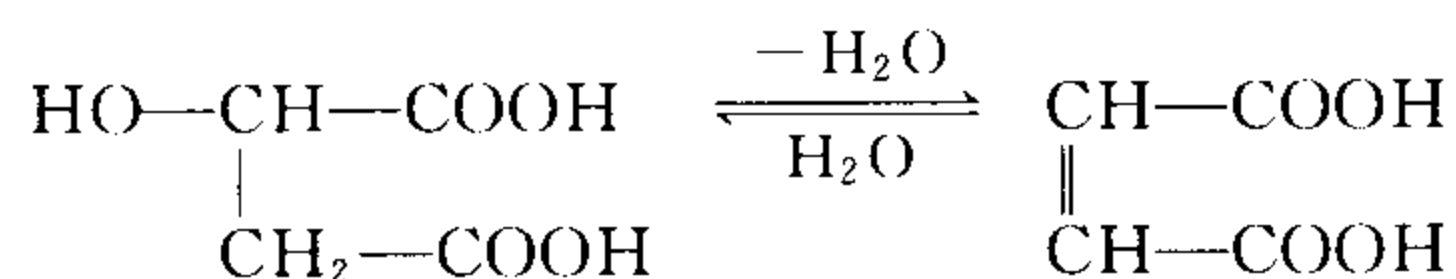
(1) 乳酸(α -羟基丙酸) 乳酸最初是由酸牛奶中得到的,并因此而得名。乳酸在自然界中分布很广,肌肉剧烈运动时进行的糖类代谢、蔗糖经乳酸菌发酵都能产生乳酸,青贮饲料和泡菜中也含有乳酸。

乳酸有两种旋光异构体:左旋乳酸和右旋乳酸。其熔点都是 26°C ,它们组成的外消旋体,熔点为 18°C 。

乳酸能溶于水、乙醇和乙醚。乳酸的钙盐不溶于水,因此乳酸可用作除钙剂。乳酸钙在医疗上可用来治疗佝偻病等缺钙症。

(2) 苹果酸(羟基丁二酸) 苹果酸在未成熟的苹果中含量较多,故称之为苹果酸。其他果实如山楂、杨梅、葡萄和番茄等也含有苹果酸。苹果酸也有两种旋光异构体,自然界存在的是左旋苹果酸。左旋苹果酸为无色结晶固体,熔点 100°C ,易溶于水和乙醇,微溶于乙醚。人工合成的苹果酸也是白色结晶固体,是外消旋体,熔点为 133°C 。

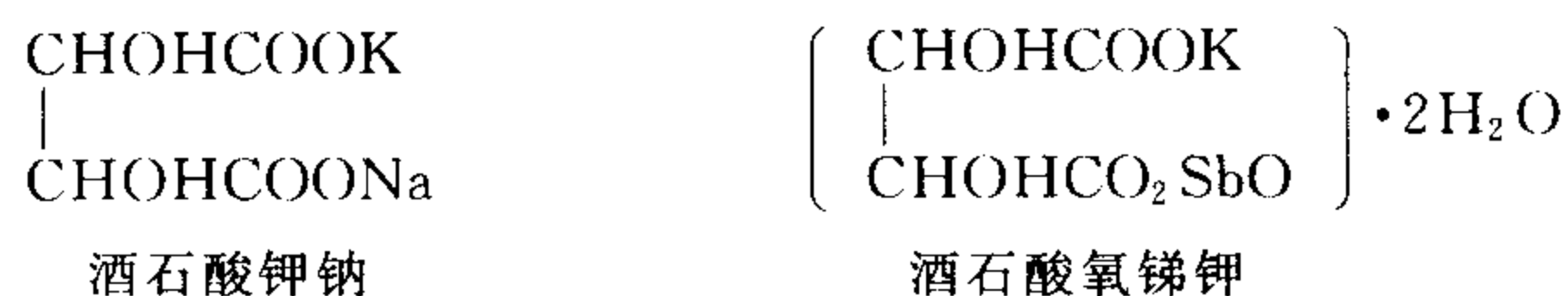
苹果酸既是 α -羟基酸,也是 β -羟基酸,由于亚甲基上氢原子较活泼,所以苹果酸受热后能以 β -羟基酸的形式失水而成丁烯二酸。丁烯二酸经水合后,又可得苹果酸,后一反应是工业上制备苹果酸常用的方法。



苹果酸是糖代谢的一种中间产物,在生物体内延胡索酸酶的作用下,它可以脱水转化成延胡索酸[(E)-丁烯二酸]。

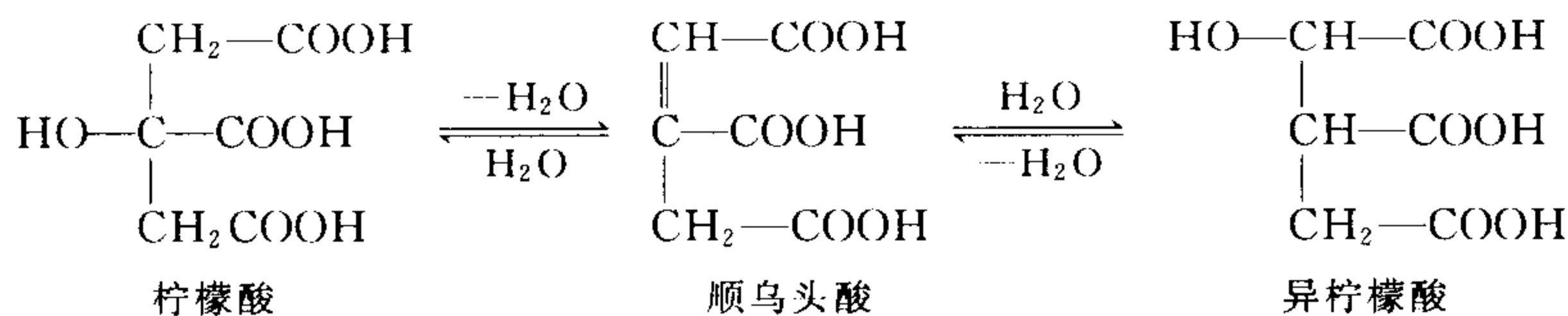
(3) 酒石酸 $\left[2,3\text{-二羟基丁二酸}, \text{HOOC}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH} \right]$ 酒石酸以酸性钾盐的形式存

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。它是无色半透明结晶或粉末。味很酸,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。



(4) 柠檬酸(又名枸橼酸,3-羟基-3-羧基戊二酸) 柠檬酸广泛存在于植物的果实中,如柠檬、葡萄、山楂和柑橘等,并以在柑橘科植物的果实中含量较多。在未成熟的柠檬中,其含量可高达6%。它是无色结晶。含一分子水的柠檬酸,其熔点为 100°C ;不含结晶水的柠檬酸,其熔点则为 153°C ,柠檬酸易溶于水、乙醇和乙醚,它是医药和饮料工业的原料。柠檬酸还可用作食品工业上的调味品。

当将柠檬酸加热至 150°C 时,则发生分子内失水而生成不饱和酸——顺乌头酸,后者与水加成可以生成柠檬酸和异柠檬酸两种异构体。



在生物体内的糖代谢过程中,在某些酶的催化下,也有上述转化过程。

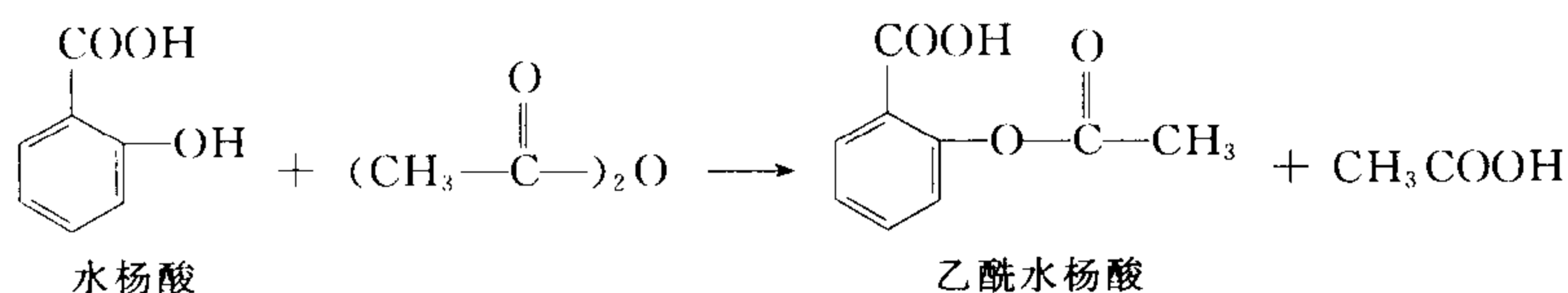
在医药上,柠檬酸的钠盐为抗凝血剂,镁盐为温和泻剂,钾盐为祛痰剂和利尿剂,铁铵盐为补血剂。在化学实验室中常用柠檬酸及其盐作缓冲剂。

2. 酚酸

(1) 水杨酸(邻羟基苯甲酸) 水杨酸(俗称柳酸)通常为白色无臭针状结晶,微溶于冷水,易溶于沸水、乙醇、氯仿和乙醚;其水溶液呈酸性,熔点 159°C ,在 76°C 时可以升华。

水杨酸是一种典型酚酸,具有酚及羧酸的化学性质,如与三氯化铁呈紫红色。水杨酸甲酯是冬青树中冬青油的主要成分,具有防腐作用。它还可用作扭伤、挫伤的外擦药。

水杨酸与酰氯、酸酐等酰基化试剂作用,即生成乙酰水杨酸,俗称“阿司匹林”,是常用的解热镇痛药。



(2) 五倍子酸(3,4,5-三羟基苯甲酸) 五倍子酸又名没食子酸或倍酸,它是植物中分布最广的一种酚酸,常以游离态或结合成单宁存在于五倍子、茶叶和其他树皮或叶子中。五倍子中所含鞣质水解,可生成没食子酸和D-葡萄糖。

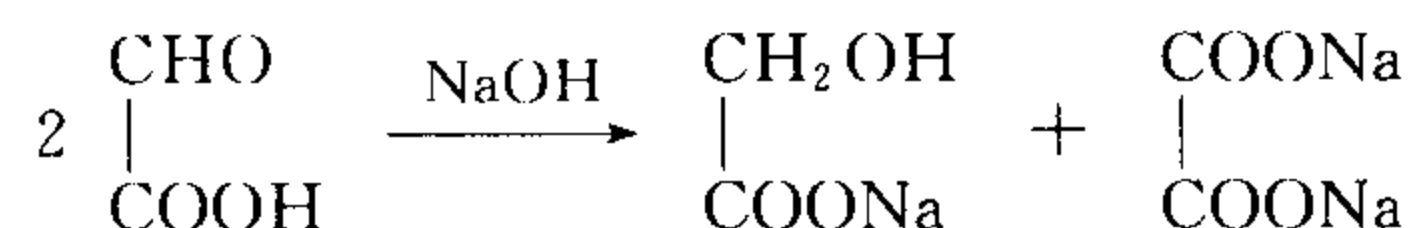
没食子酸为无色结晶固体,熔点 253 °C,能溶于水,有强烈的还原性,能与三氯化铁产生蓝黑色沉淀,因此可用作制墨水的原料。

没食子酸加热至 200 °C 以上时会脱羧而生成焦性没食子酸(1,2,3-苯三酚)。

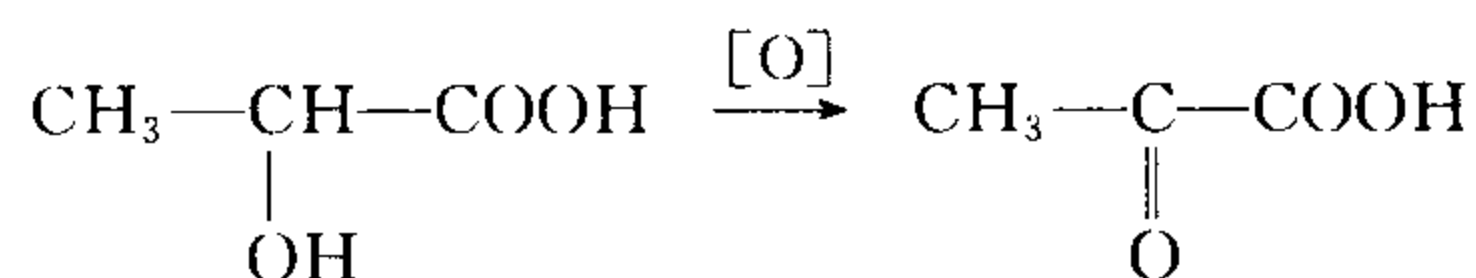
焦性没食子酸是较强的还原剂,可用作照相显影剂。在强碱溶液中,它可以吸收大量氧气,所以常用作气体分析的吸氧剂。焦性没食子酸又叫没食子酚。

3. 羧基酸

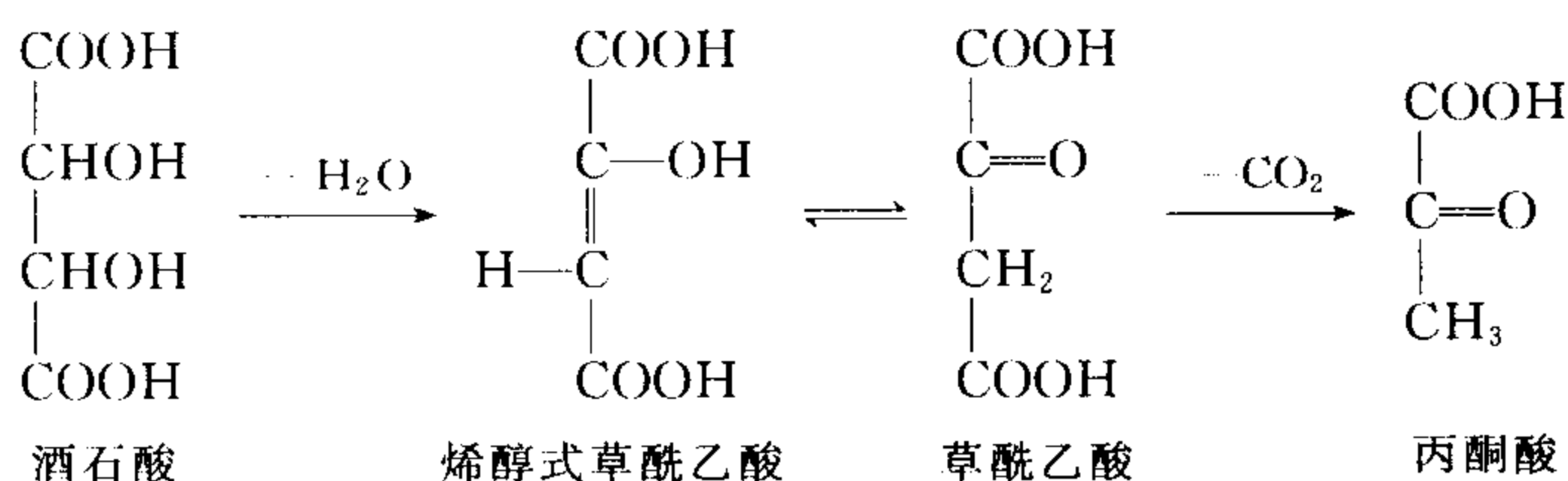
(1) 乙醛酸 乙醛酸是最简单的醛酸,存在于未成熟的水果和嫩叶中。无水乙醛酸为熔点 98 °C 的结晶,在空气中极易吸水而呈糖浆状。由于羧基的吸电子诱导效应,羧基能和一分子水生成结晶状水合乙醛酸{HOOCCCH(OH)₂}。乙醛酸极易溶于水,有醛和羧酸的典型反应性能,并能进行康尼查罗反应:



(2) 丙酮酸 丙酮酸是最简单的 α-酮酸。乳酸氧化可得丙酮酸:

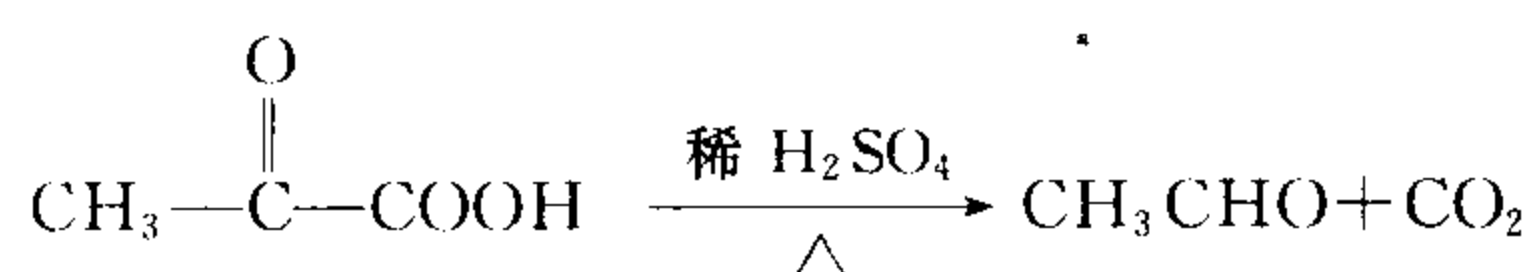


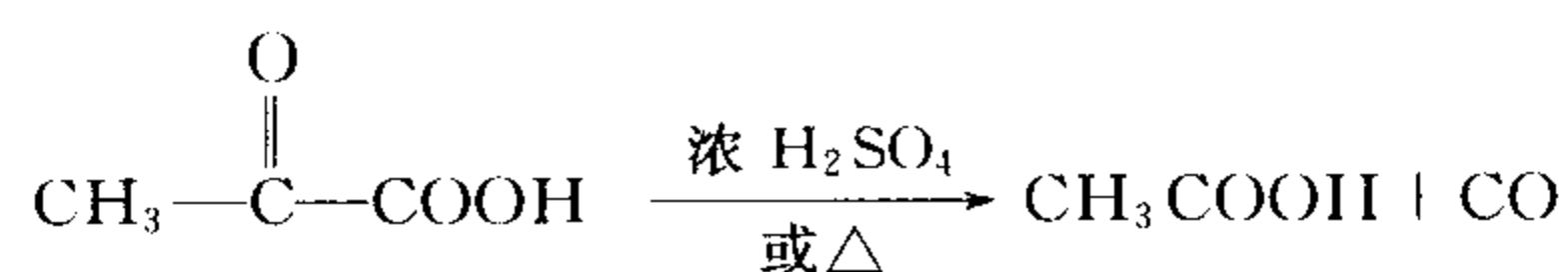
酒石酸脱水、脱羧也可得到丙酮酸,所以丙酮酸也叫焦酒石酸。



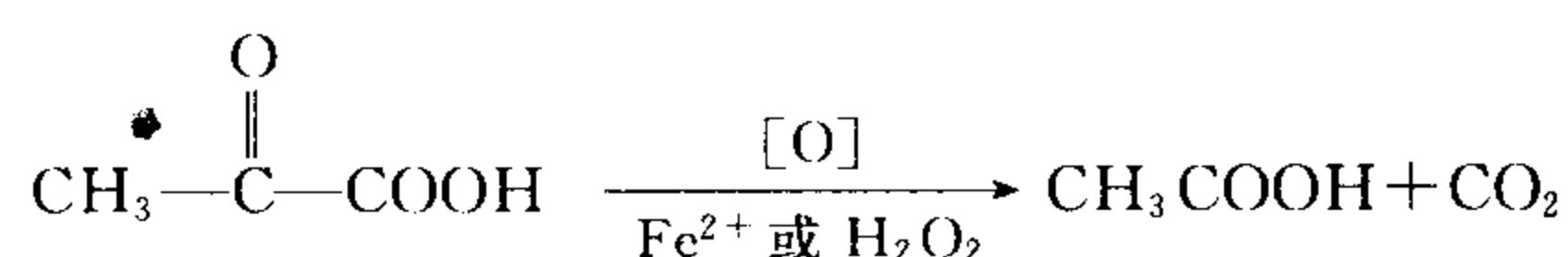
丙酮酸是有机体内糖代谢过程的中间产物,是无色有刺激气味的液体,沸点 165 °C(分解),易溶于水,除有一般羧酸和酮的典型性质外,还具 α-酮酸特有的性质。

α-酮酸分子中,羰基与羧基直接相连,由于氧原子有较强的电负性,使得羰基与羧基碳原子之间的电子云密度较低。因而此碳碳键容易断裂;酮和羧酸都不易被氧化,但丙酮酸却极易被氧化,在一定条件下,丙酮酸的氧化或分解产物是乙醛或乙酸。





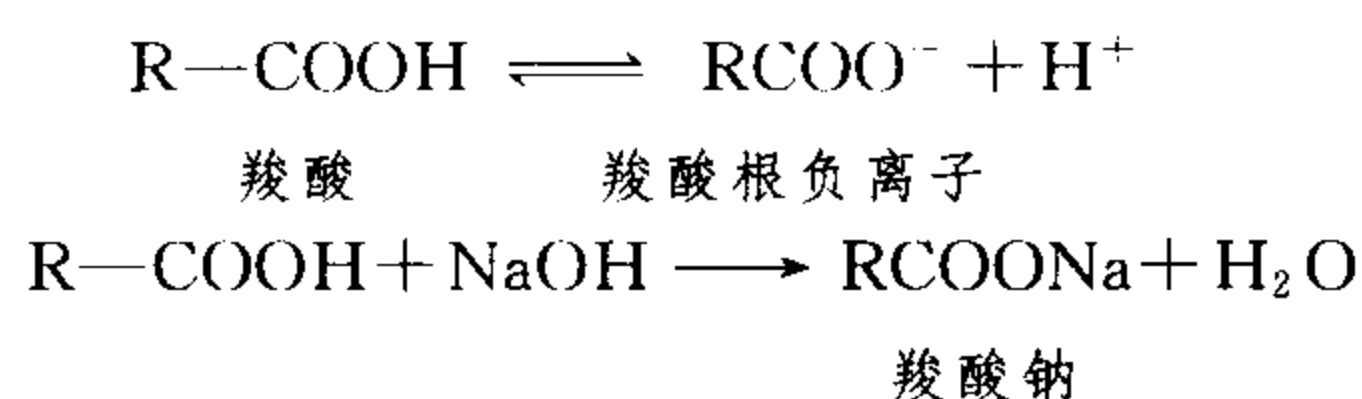
弱氧化剂如两价铁离子与过氧化氢就能把丙酮酸氧化成乙酸,并放出二氧化碳:



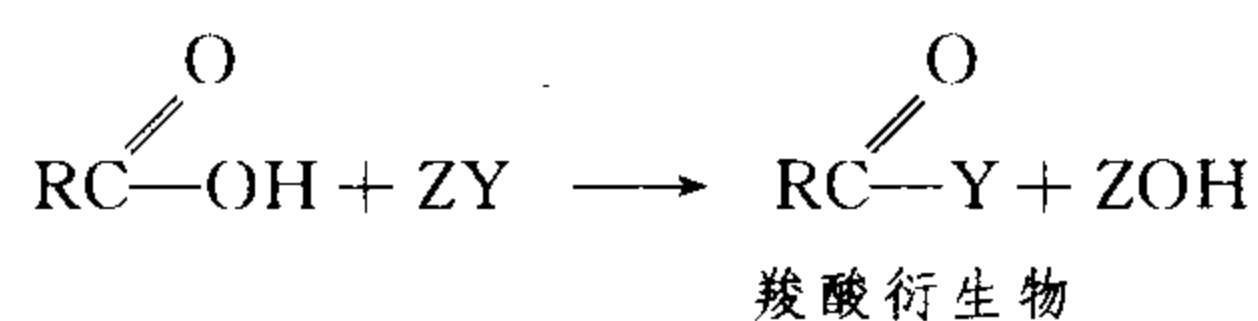
羧酸的主要反应

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 双键断裂)

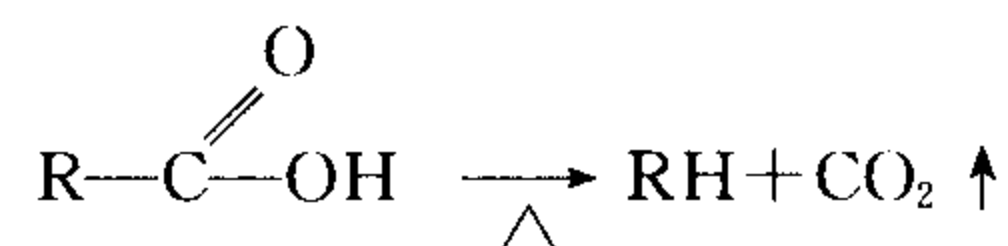


$\text{ZY} = \text{SOCl}_2, \text{PCl}_3, \text{PBr}_3, \text{NH}_3, \text{R}'\text{OH}, \text{RCOOH}$ 等, $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NH}_2, \text{R}'\text{O}, \text{RC}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{O}}}$ 等。

3. 还原反应(C=O 双键中 π 键断裂)

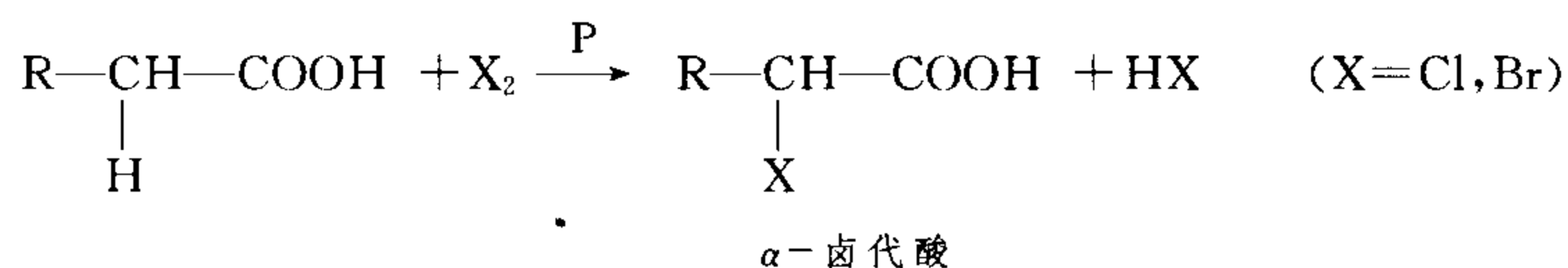


4. 脱羧反应(O—H 键和 C—C 键同时断裂)

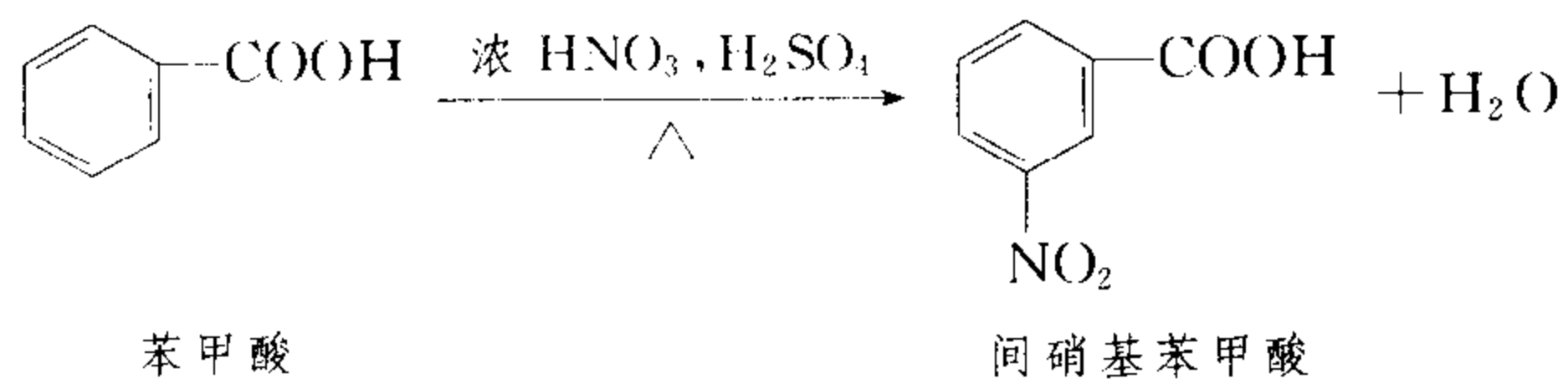


二、烃基的反应(C—H 键的断裂)

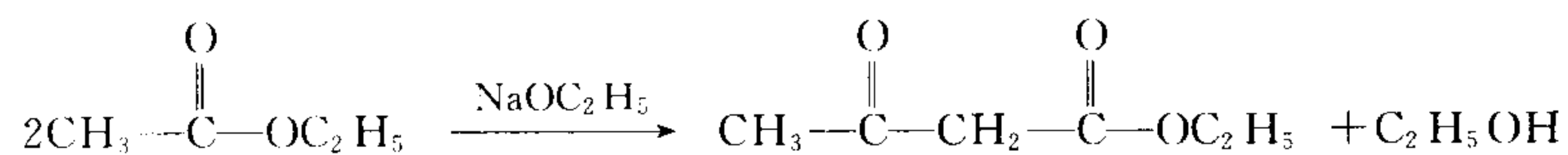
1. 脂肪酸的 α -卤代反应



2. 芳香酸芳香烃基上的取代反应

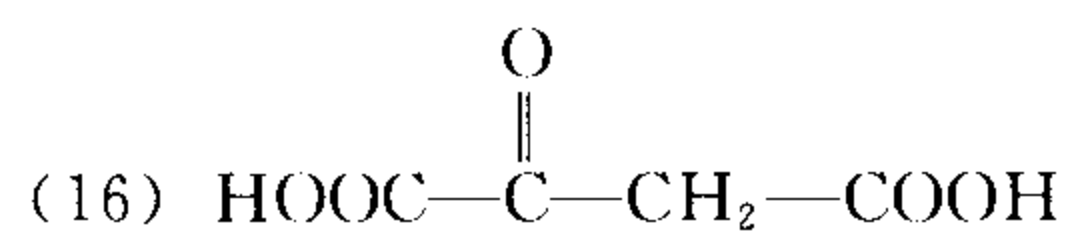
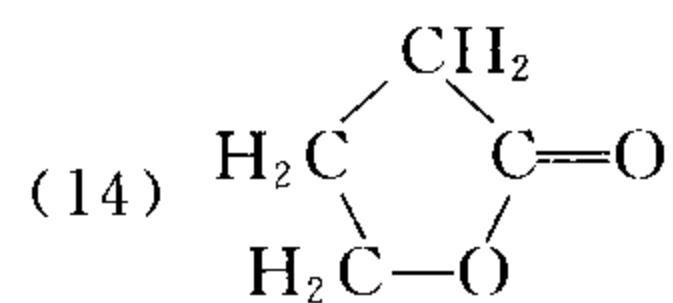
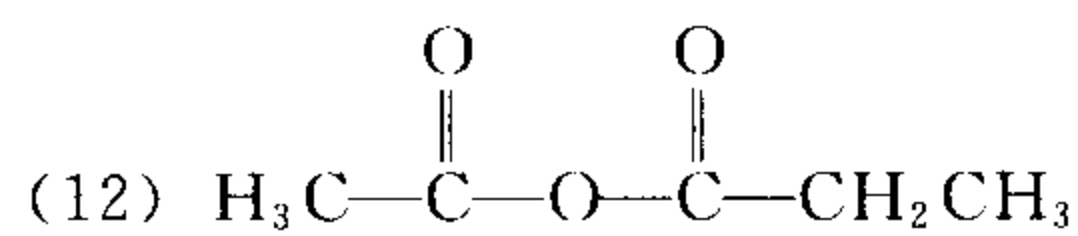
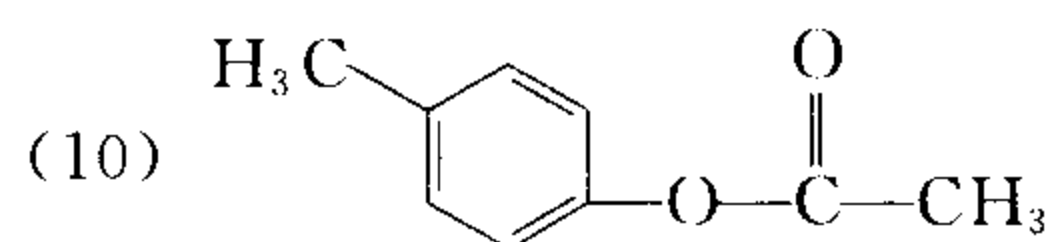
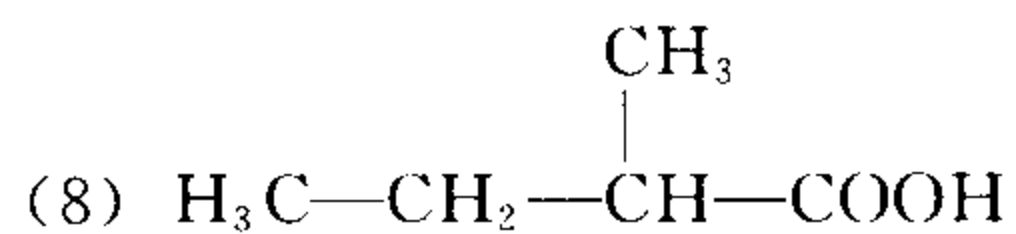
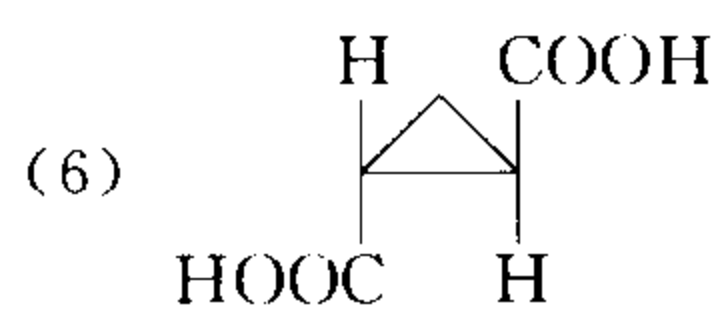
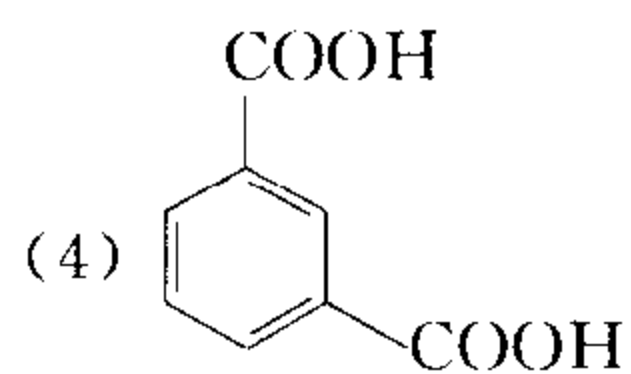
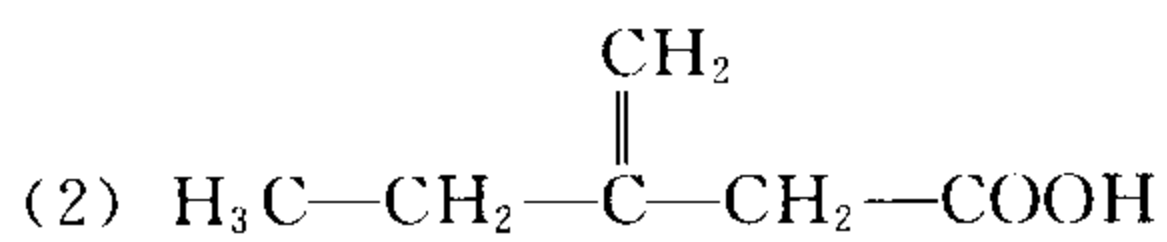
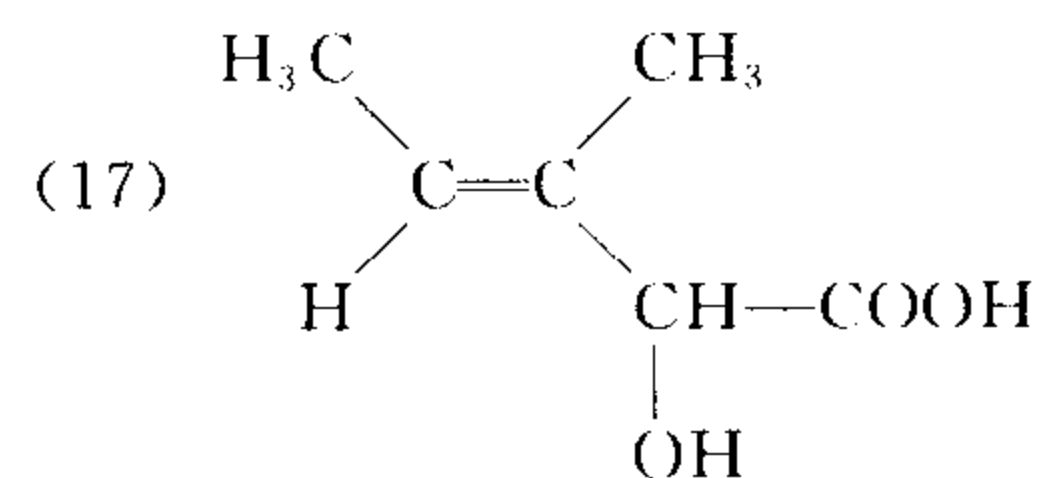
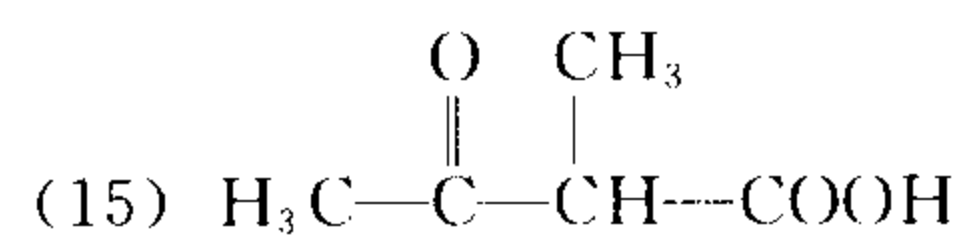
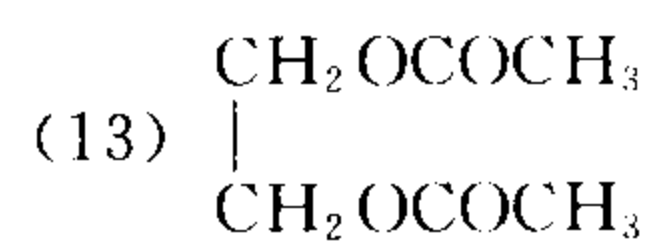
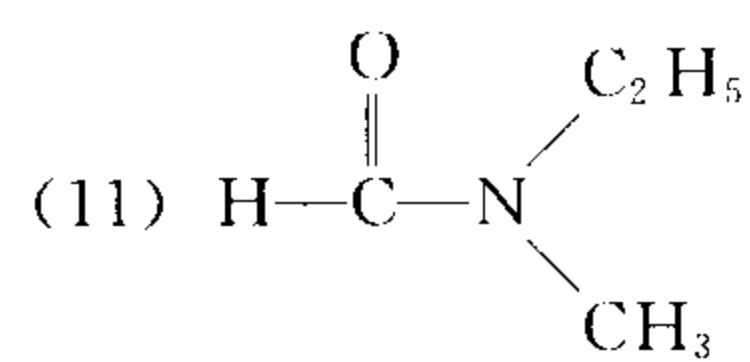
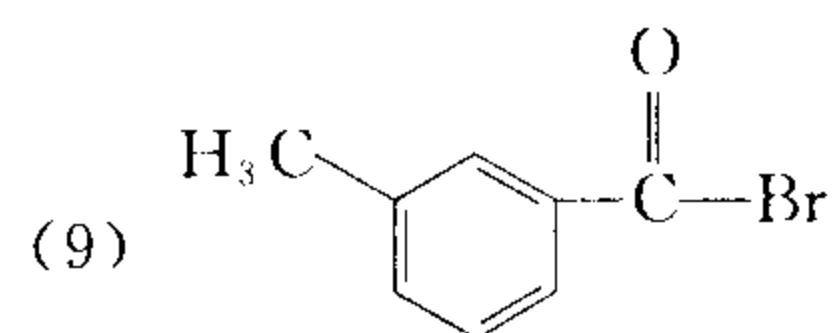
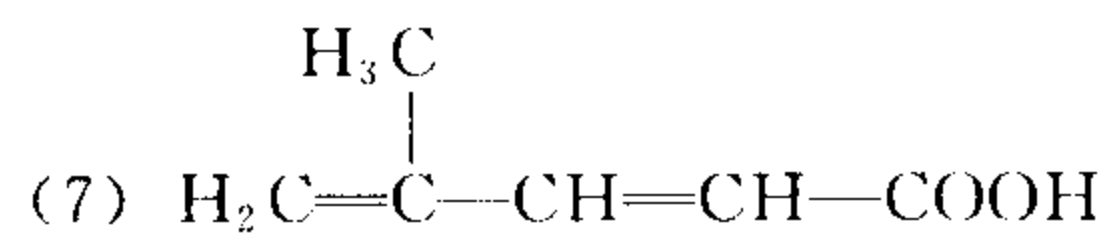
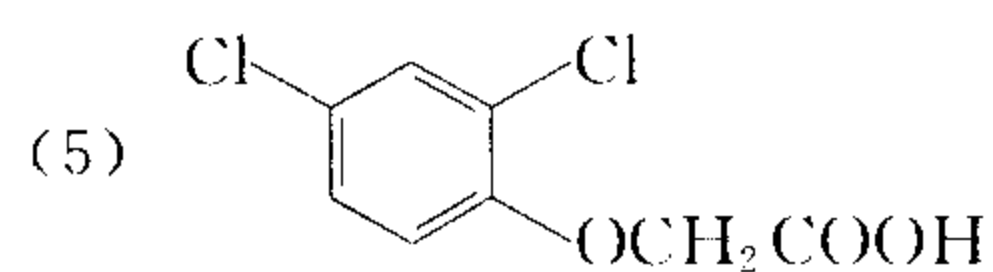
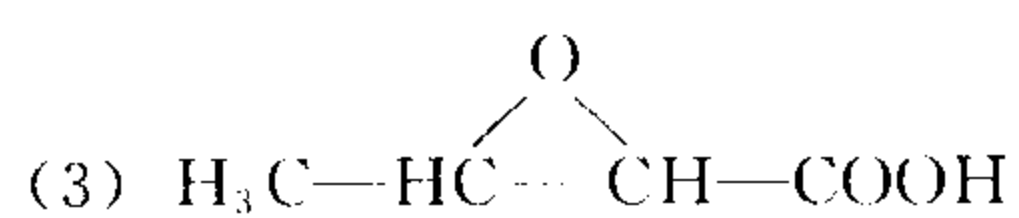
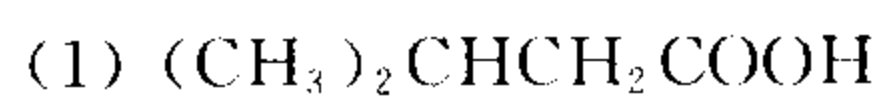


3. 酯缩合反应



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物。



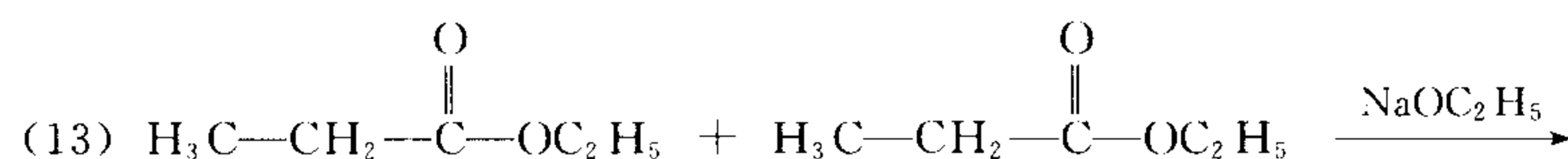
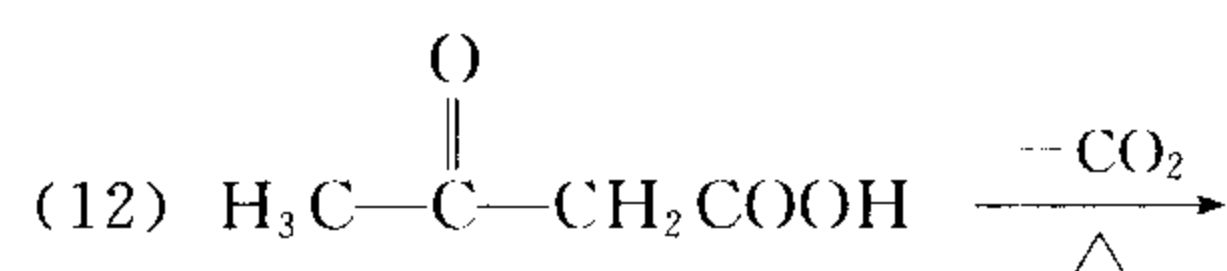
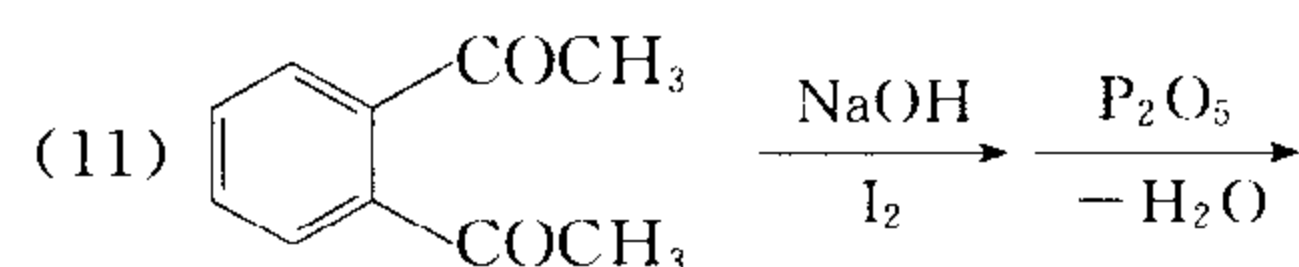
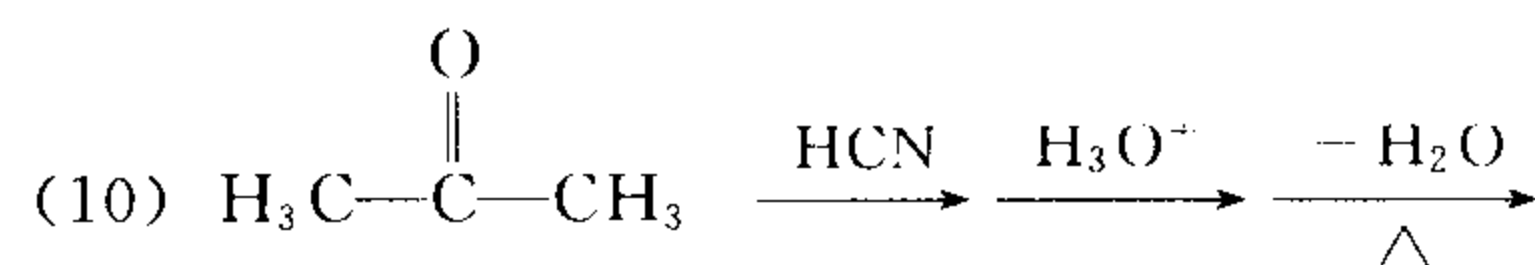
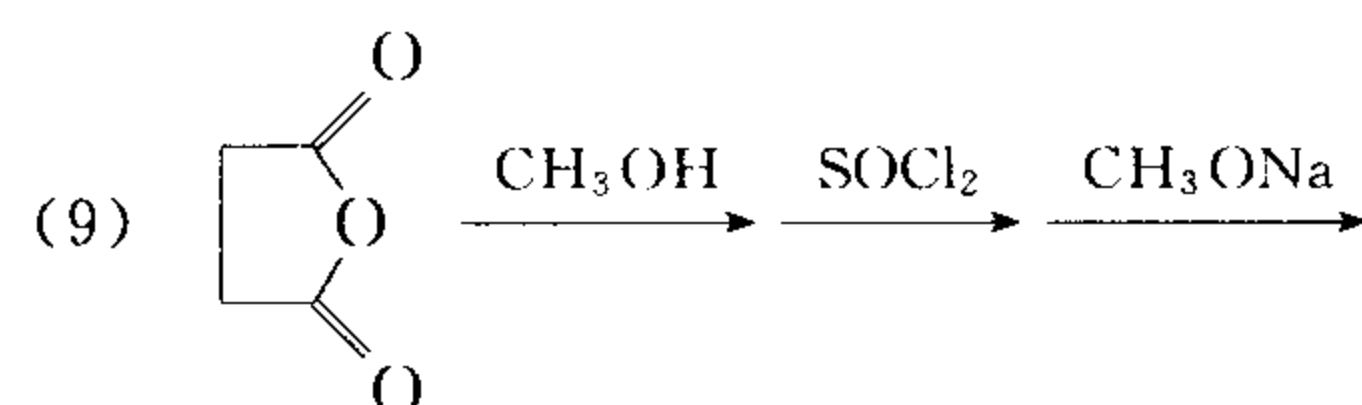
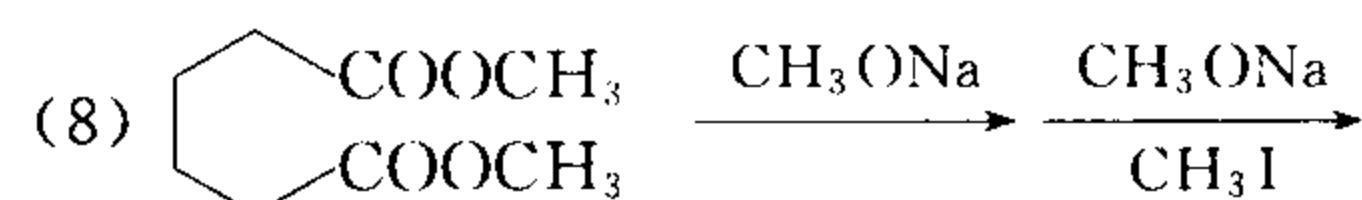
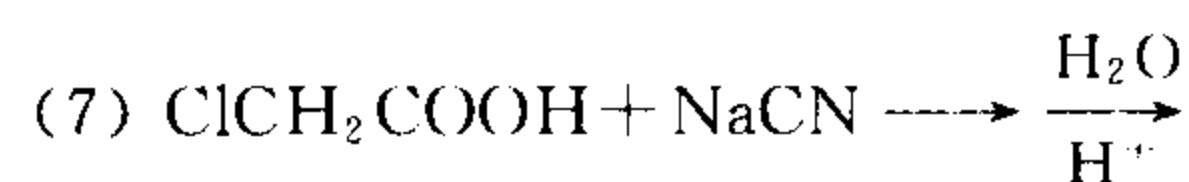
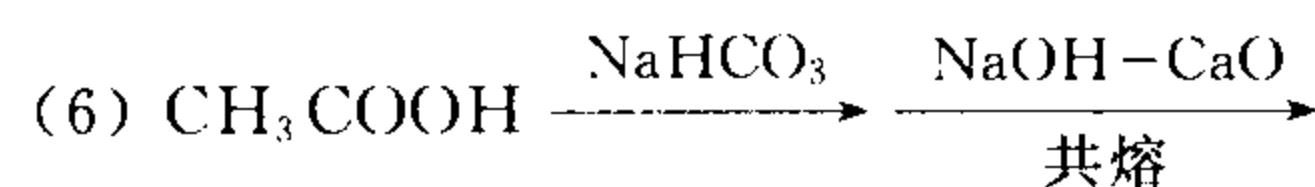
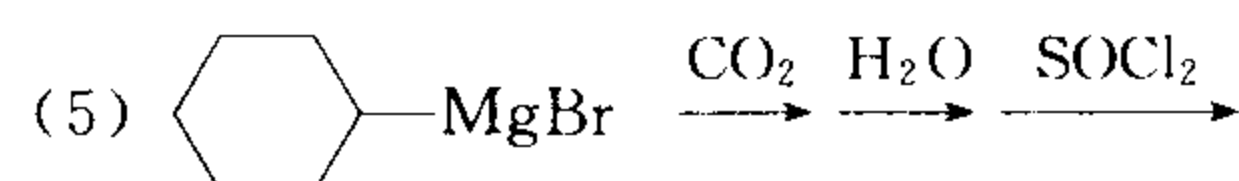
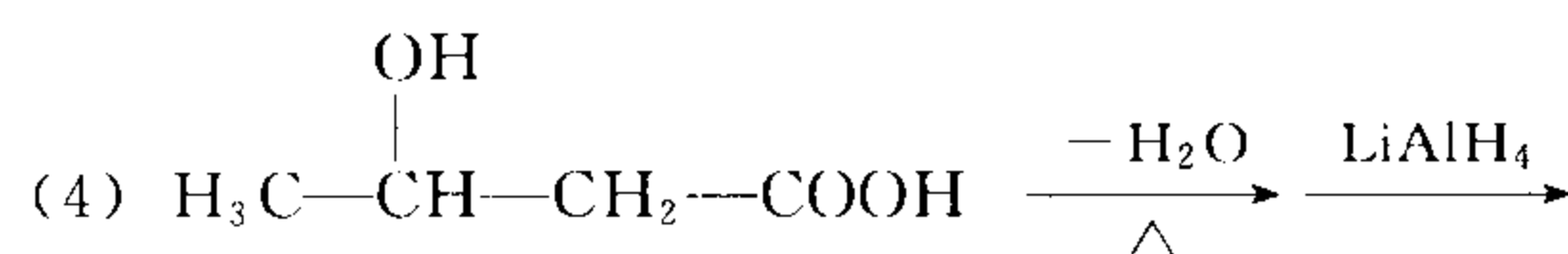
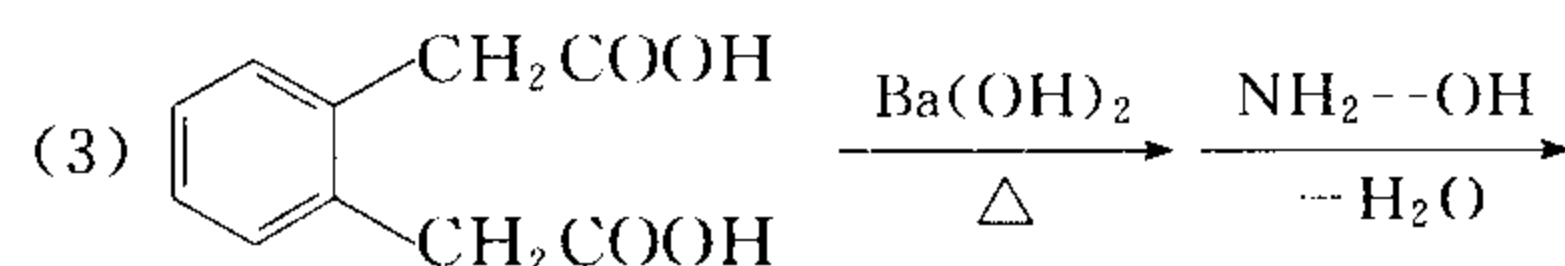
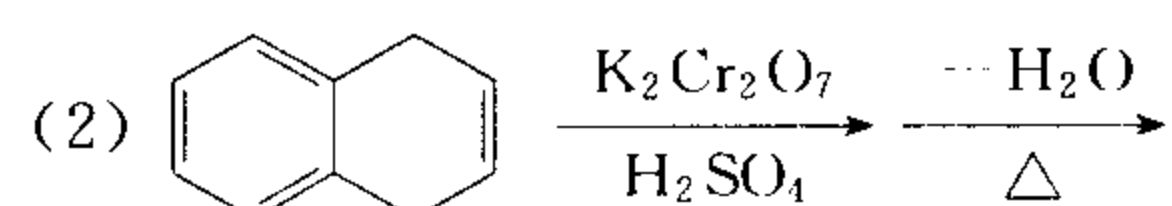
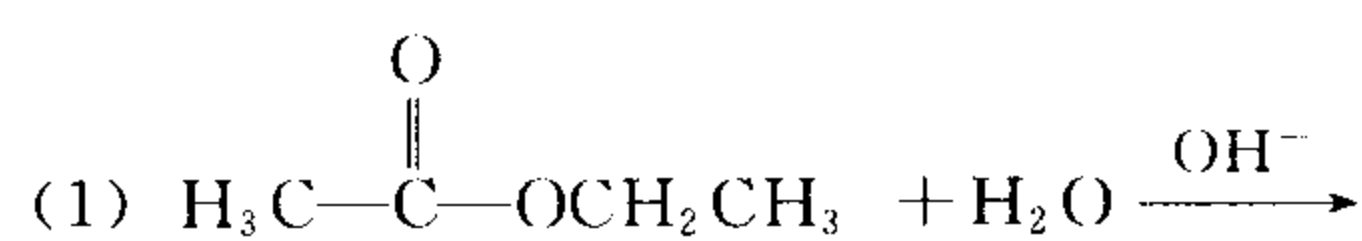
2. 用化学方法区别下列各组化合物。

- (1) 乙酸, 乙醇, 乙醛, 乙醚
- (2) 草酸, 丙二酸, 2-丁酮酸
- (3) 水杨酸, 苯酚, 苯甲酸, 甲苯
- (4) 乙酰氯, 乙酸乙酯, 乙酰胺

3. 比较下列各组化合物的酸性强弱, 并指明原因。

- (1) FCH_2COOH , ClCH_2COOH , BrCH_2COOH , ICH_2COOH
- (2) Cl_3CCOOH , Cl_2CHCOOH , ClCH_2COOH , CH_3COOH
- (3) 2-丁酮酸, 3-丁酮酸, 3-羟基丁酸, 丁酸
- (4) 4-甲基苯甲酸, 苯甲酸, 4-硝基苯甲酸, 2,4-二硝基苯甲酸

4. 完成下列反应。



5. 由乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯为原料制备下列化合物(其他试剂可任选)。

- (1) 丙酸 (2) 2-丁酮 (3) 2-甲基丙酸
(4) 环丙基甲酸 (5) 3-甲基-2-丁酮 (6) 2-戊酮酸

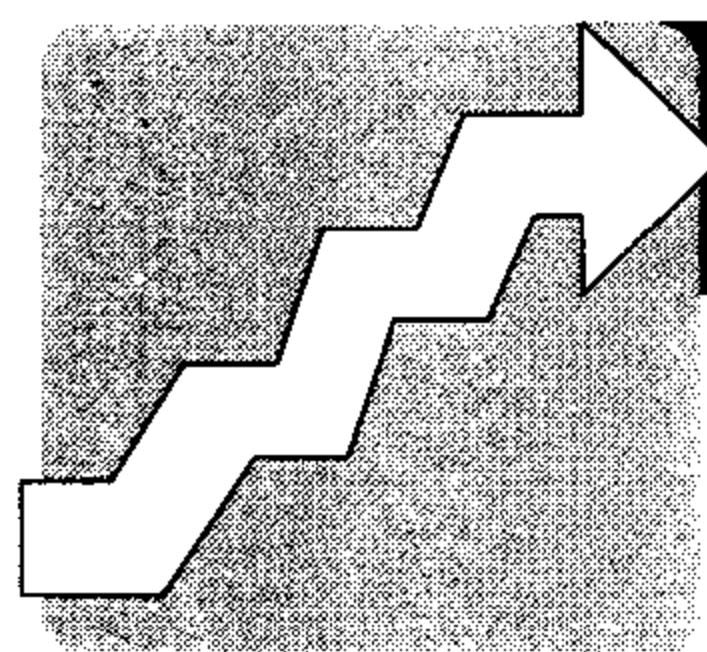
6. 下列化合物中,哪些能产生互变异构现象?

- (1) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ (2) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$
(3) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (4) $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CN}$

7. 某化合物 A($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$), 没有旋光性, 加 1 mol H_2 后, 产物 B($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$) 具有旋光性, A 受热易失去 1 mol H_2O 生成 C($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$), C 与乙醇作用得到两种互为异构体的化合物, 试写出 A, B, C 的构造式。

8. 化合物 A, B 的分子式均为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, 都不溶于 Na_2CO_3 和 NaOH 的水溶液, 都可使溴水褪色, 并都有酯的香味。与 NaOH 的水溶液共热后, A 的产物之一可发生银镜反应, B 的产物之一可使溴水褪色, 试推测 A, B 可能的构造式及相关的反应式。

9. A($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$) 不溶于水、稀酸和碳酸氢钠溶液, 可溶于稀氢氧化钠溶液。A 与稀氢氧化钠溶液加热后可得到 B($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) 和 C($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$), B 可发生碘仿反应, C 能与碳酸氢钠溶液作用放出二氧化碳, 与三氯化铁溶液显颜色, C 的一元硝化产物只有一种, 试推测 A, B, C 的构造式。



第十一章

含氮及含磷有机化合物

前面讨论了卤素原子、氧原子或硫原子分别与碳原子相连形成的各类有机化合物,本章将讨论含氮和含磷的某些有机化合物。含氮和含磷有机化合物在自然界中广泛存在,无论是在工农业生产上,还是对于生物体内的生命活动都有着十分重要的意义。

第一节 胺

分子中含有 C—N 键的有机化合物称为含氮有机化合物。若从另一个角度看,含氮的有机化合物也可看作相应的无机氮化合物的衍生物。

无机氮化合物		相应的有机氮化合物	
名称	构造式	名称	构造式
氨	NH_3	胺	$\text{R}-\text{NH}_2, \text{Ar}-\text{NH}_2$ $\text{R}_2\text{NH}, (\text{Ar})_2\text{NH}$ $\text{R}_3\text{N}, (\text{Ar})_3\text{N}$
氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	季铵碱	$\text{R}_4\text{N}^+ \text{OH}^-$
铵盐	NH_4Cl	季铵盐	$\text{R}_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$
联胺(胍)	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	胍	$\text{R}-\text{NH}-\text{NH}_2$ $\text{Ar}-\text{NHNH}_2$
硝酸	$\text{HO}-\text{NO}_2$	硝基化合物	$\text{R}-\text{NO}_2, \text{Ar}-\text{NO}_2$
亚硝酸	$\text{HO}-\text{NO}$	亚硝基化合物	$\text{R}-\text{NO}, \text{Ar}-\text{NO}$

含氮有机化合物种类很多,除以上列举的化合物之外,还有其他含氮有机化合物如酰胺类、腈类、重氮化合物、偶氮化合物、含氮杂环化合物和生物碱等。本节主要讨论胺。

一、胺的分类和命名

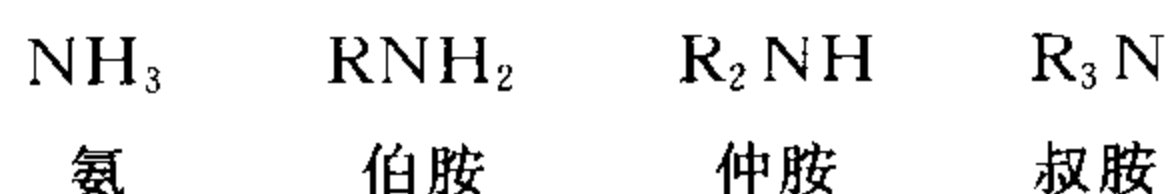
胺类是比较重要的含氮有机化合物。例如苯胺是合成药物、染料等的重要原料;胆碱是调节脂肪代谢的物质,它的乙酰衍生物——乙酰胆碱是神经传导的递质;乙二胺是制造 EDTA(乙二胺四乙酸)的原料等。

胺(amine)可以看作是氨分子中氢原子被烃基取代后的衍生物。季铵盐则可以看作是铵盐

的铵根上的四个氢原子都被烃基取代后的衍生物。

1. 胺的分类

根据胺分子中氮原子上所连烃基的数目不同,可以分为一级胺(伯胺)、二级胺(仲胺)、三级胺(叔胺)。

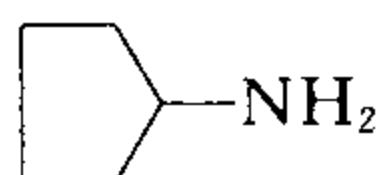


根据胺分子中所含烃基的不同,可分为脂肪胺和芳香胺。

脂肪胺

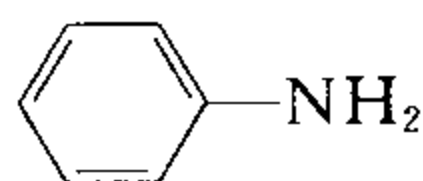


乙胺

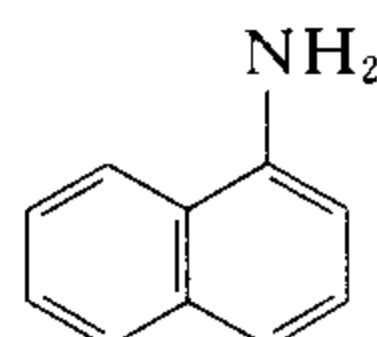


环戊胺

芳香胺

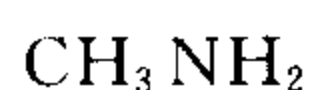


苯胺

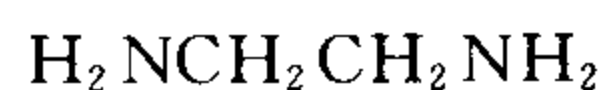


α -萘胺

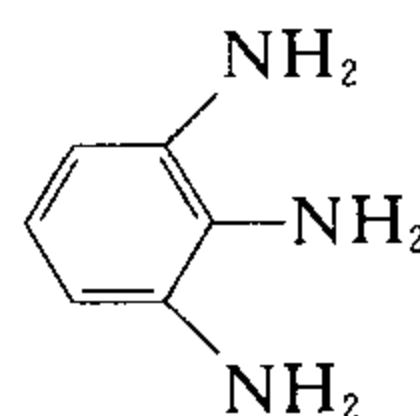
根据分子中所含氨基数目可以分为一元胺、二元胺和多元胺。例如:



一元胺

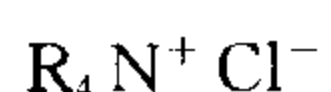


二元胺

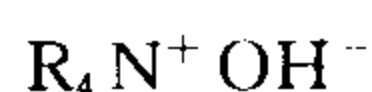


多元胺

与铵盐及氢氧化铵对应的四烃基取代物,分别称为季铵盐和季铵碱。例如:

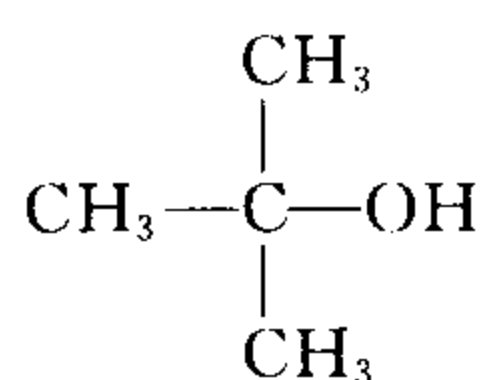


季铵盐

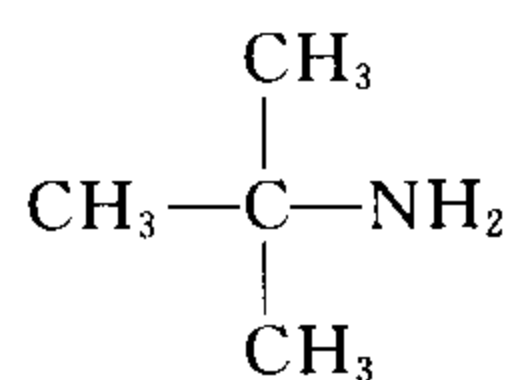


季铵碱

不同级数的胺中“伯、仲、叔”含义与醇不同,它们分别指氮原子上连有一个、两个或是三个烃基,而与连接氨基的碳原子是伯、仲或叔碳原子没有关系。例如,叔丁醇是叔醇,而叔丁胺却是伯胺。



叔丁醇



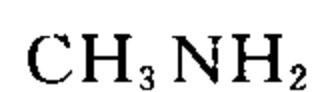
叔丁胺

2. 命名

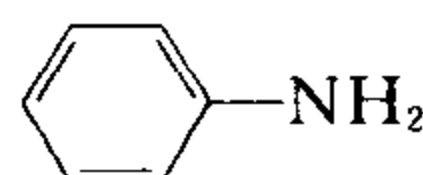
简单胺的命名按普通命名法,把“胺”字作为类名,前面加上烃基的名称和数目。即按照分子中烃基的名称及数目叫做“某胺”。



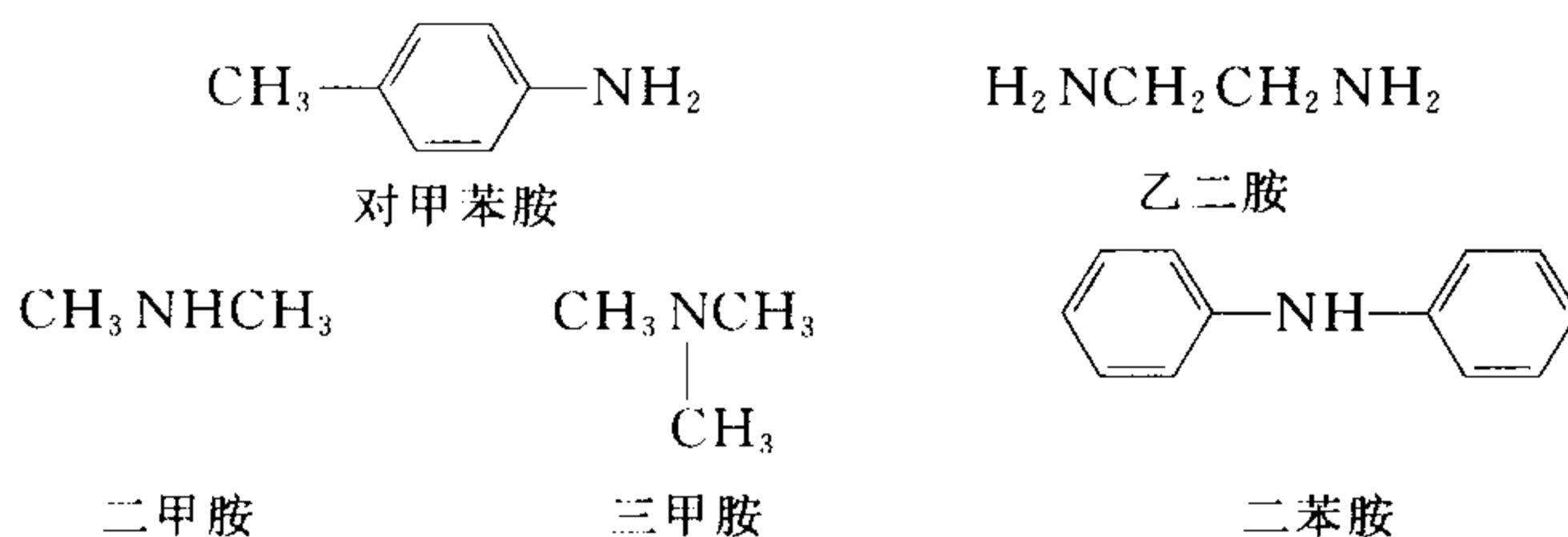
乙胺



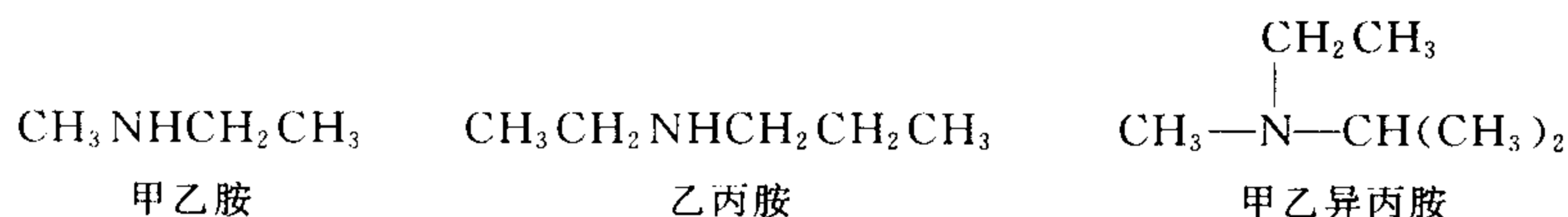
甲胺



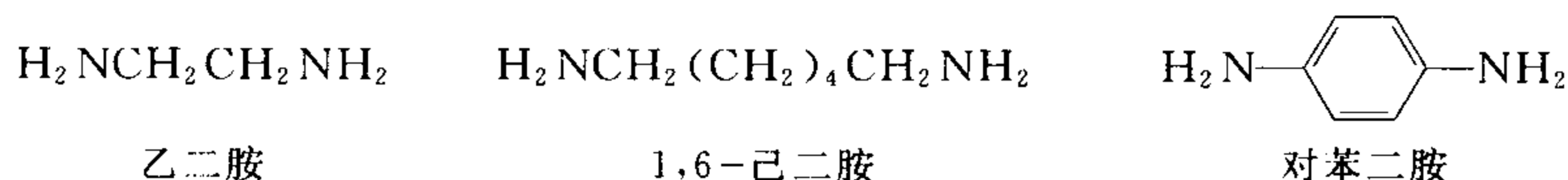
苯胺



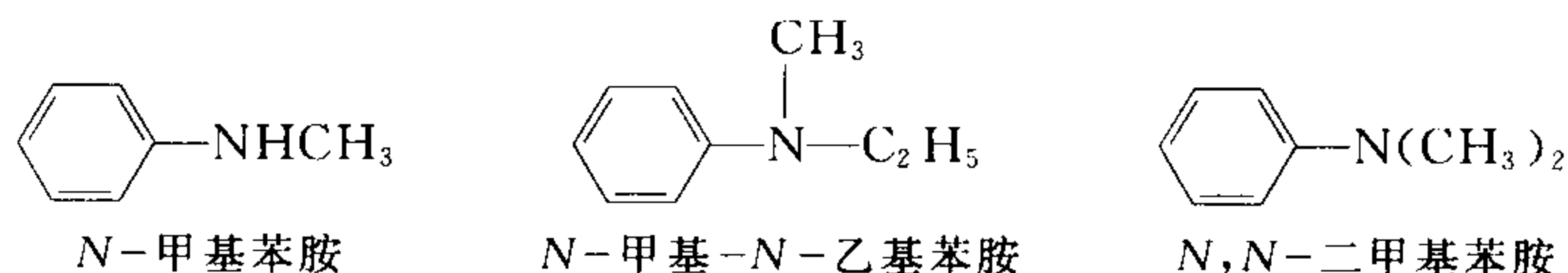
当胺分子中氮原子上所连烃基不同时,按次序规则把基团列在类的前面,例如:



若分子中有两个或两个以上氨基时要用数字表明氨基的数目,即为几元胺。例如:



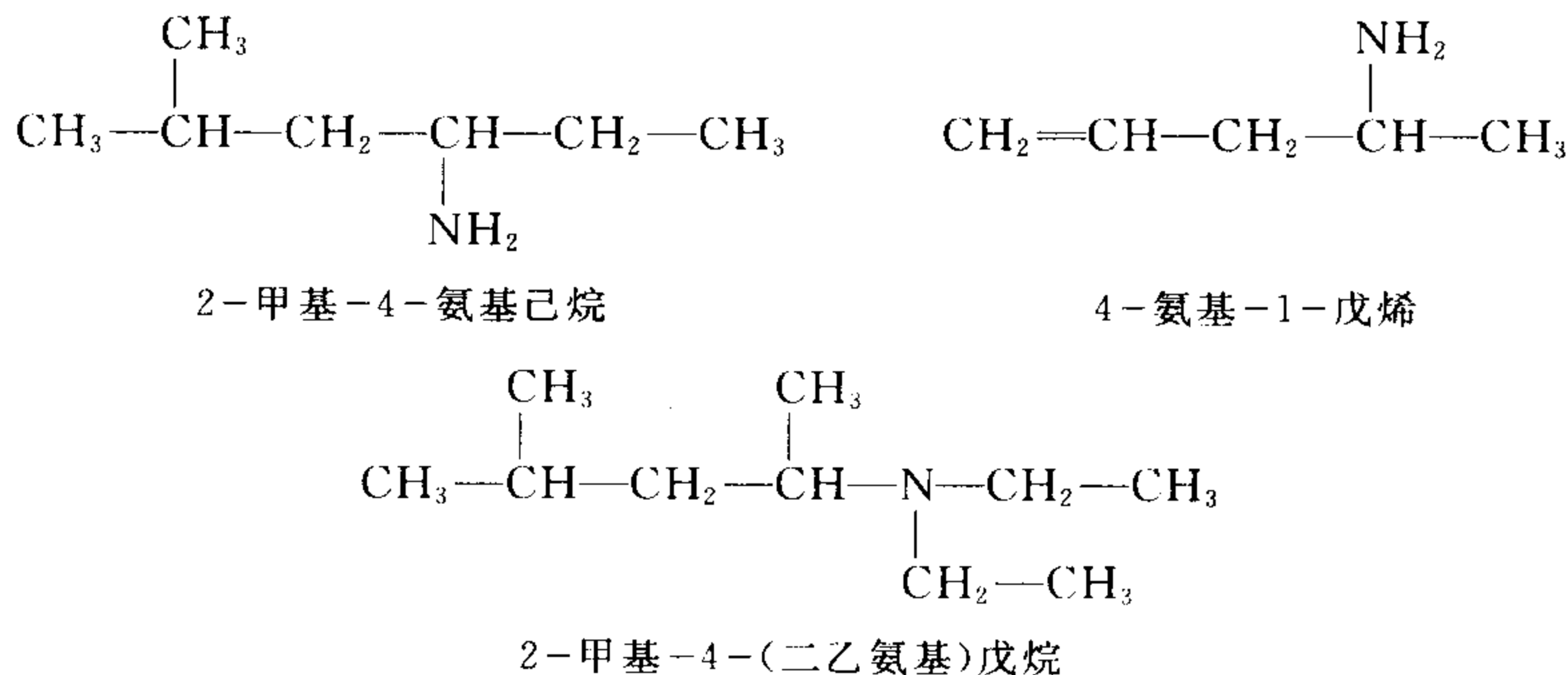
对于芳香仲胺和叔胺,命名时常以芳香胺为母体,脂肪烃基作为芳胺氮原子上的取代基,并在基团名称前冠以“N”字(每个“N”只能指示一个取代基的位置),以表示该脂肪烃基是连在氮原子上,而不是连在芳环上。并把基团名称和数目按次序规则排在名称前面。



季铵盐或季铵碱的命名方法与铵盐或氢氧化铵类似,例如:



对于比较复杂的胺,按系统命名法命名,以烃为母体,氨基为取代基。例如:



在命名含氮化合物时应注意“氮”、“胺”及“铵”字的含义,在表示基团(如氨基、亚氨基等)时,用“氮”;表示 NH_3 的烃基衍生物时,用“胺”;季铵盐或季铵碱中则用“铵”。

二、胺的结构

胺和氨分子中,氮原子以 sp^3 杂化轨道参与成键。氮原子最外层电子构型为 $2s^2 2p^3$, 其中一个 s 轨道和三个 p 轨道参与杂化形成四个 sp^3 杂化轨道, 形成四面体结构。由于氮原子上有五个电子分布于这四个轨道中, 根据洪特规则和泡利不相容原理, 其中一个轨道必填充有两个电子形成孤电子对, 另三个含有一个电子的 sp^3 杂化轨道分别与三个氢原子形成 3 个 $N-H\sigma$ 键。氨、甲胺、三甲胺的结构如图 11-1 所示。

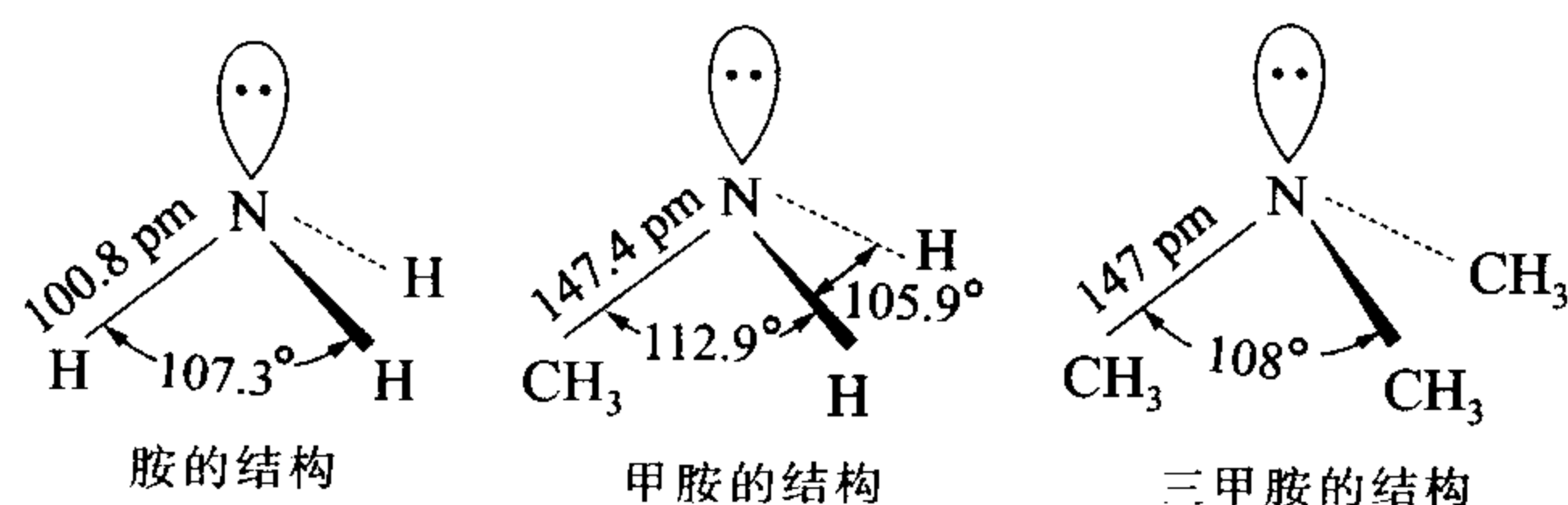


图 11-1 氨、甲胺、三甲胺的结构

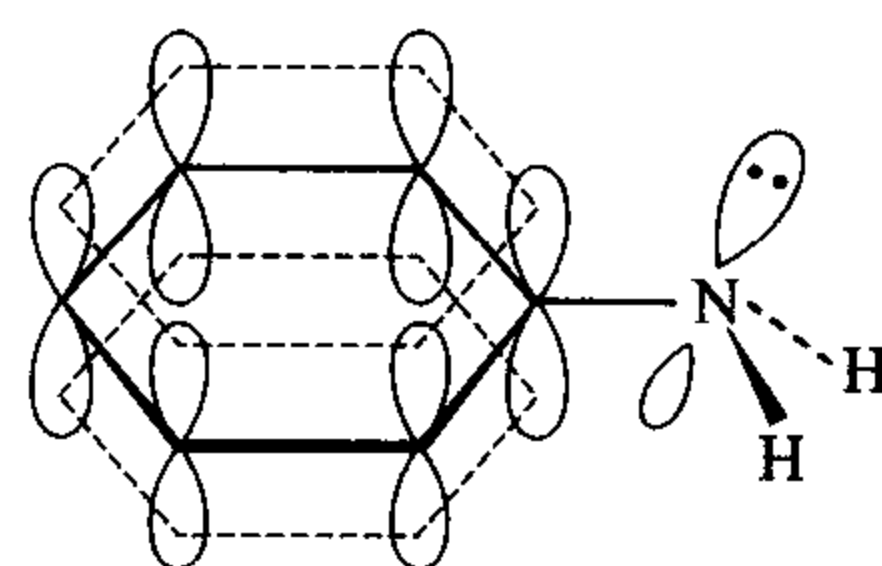


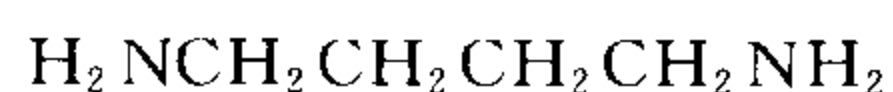
图 11-2 苯胺中氮原子上孤电子对与苯环 π 轨道共轭

在芳香胺中,氮原子上未共用电子对所占据的 sp^3 轨道和苯环 π 电子轨道部分共轭, 其结构如图 11-2 所示。

三、胺的物理性质

胺与氨的性质很相似。常温常压下低级脂肪胺中甲胺、二甲胺、三甲胺和乙胺是气体, 丙胺以上是液体, 高级胺是固体。

低级胺具有难闻的臭味, 气味与氨相似, 有的有鱼腥味。例如腌鱼和肉腐烂时产生的恶臭就是由腐胺(1,4-丁二胺)和尸胺(1,5-戊二胺)产生的。



1,4-丁二胺(腐胺)



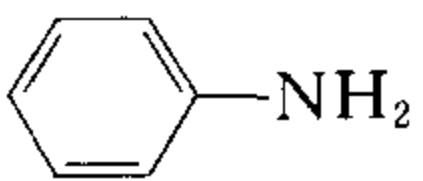
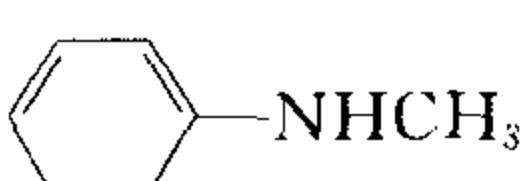
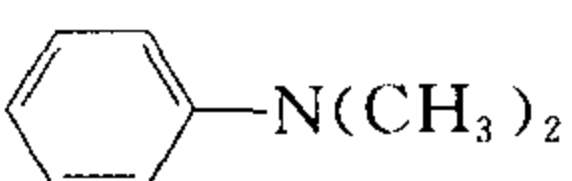
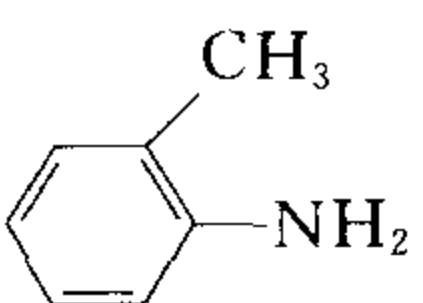
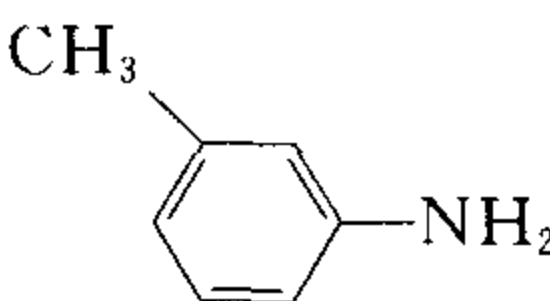
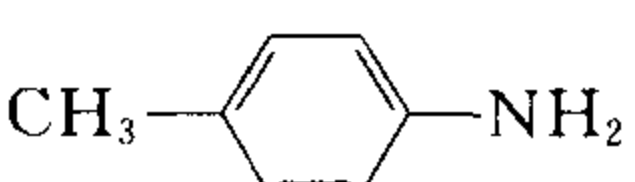
1,5-戊二胺(尸胺)

芳香胺为高沸点的液体或低熔点的固体, 具有特殊气味, 难溶于水, 易溶于有机溶剂。芳香胺毒性很大, 如苯胺可以通过消化道、呼吸道或经皮肤吸收而引起中毒; 联苯胺等有致癌作用。一些常见胺的物理常数见表 11-1。

表 11-1 胺的物理常数

名称	构造式	沸点/℃	pK_b^\ominus (25℃)
甲胺	CH_3NH_2	-7.5	3.38
二甲胺	$(CH_3)_2NH$	7.5	3.27
三甲胺	$(CH_3)_3N$	3	4.21
乙胺	$CH_3CH_2NH_2$	17	3.36
二乙胺	$(CH_3CH_2)_2NH$	55	3.06

续表

名称	构造式	沸点 / °C	pK_b^\ominus (25 °C)
三乙胺	$(CH_3CH_2)_3N$	89	3.25
正丙胺	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	48.7	3.29
正丁胺	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	77.8	3.23
苯胺		184	9.40
N-甲基苯胺		196	9.6
N,N-二甲基苯胺		194	9.62
邻甲苯胺		200	9.56
间甲苯胺		203	9.28
对甲苯胺		200	8.90

注：参考文献为邢其毅，等．基础有机化学，下册．2版．北京：高等教育出版社，1992。

同氨一样，胺是极性化合物。除叔胺外，都能形成分子间氢键，因此伯胺、仲胺的沸点比相对分子质量相近的烃类高，但比相对分子质量相近的醇或羧酸低，而叔胺氮原子上因无氢原子，使分子间不能形成氢键，因此沸点比其异构体的伯胺、仲胺低。伯胺、仲胺、叔胺都能与水分子形成氢键，因此低级的胺易溶于水。胺的溶解度随相对分子质量的增加而迅速降低，6个碳原子的胺难溶于水。

四、胺的光谱性质

胺的红外光谱中游离伯胺在 $3490 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 处有两个中强度吸收峰，分别对应于 N—H 的对称和反对称伸缩振动，同时基于 NH_2 的面内弯曲振动为 $1640 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ ，可用于鉴定。N—H 的面外弯曲振动为 $900 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ ，是强的宽峰，非常特征。在仲胺中，在 $3450 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个中强度吸收峰，仲胺的面内弯曲振动吸收峰很弱，不能用于鉴定。而在 $750 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 处有强的吸收，属于面外弯曲振动。叔胺中没有可利用的特征吸收。

C—N 伸缩振动吸收位置与 α -碳原子上所连的基团有关，脂肪胺在 $1230 \sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ 处为弱吸收峰，并且仲胺的强度大于伯胺，而叔胺则有两个峰。芳香胺在 $1340 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 处有强的吸收峰。如对甲苯胺的红外光谱(图 11-3)。

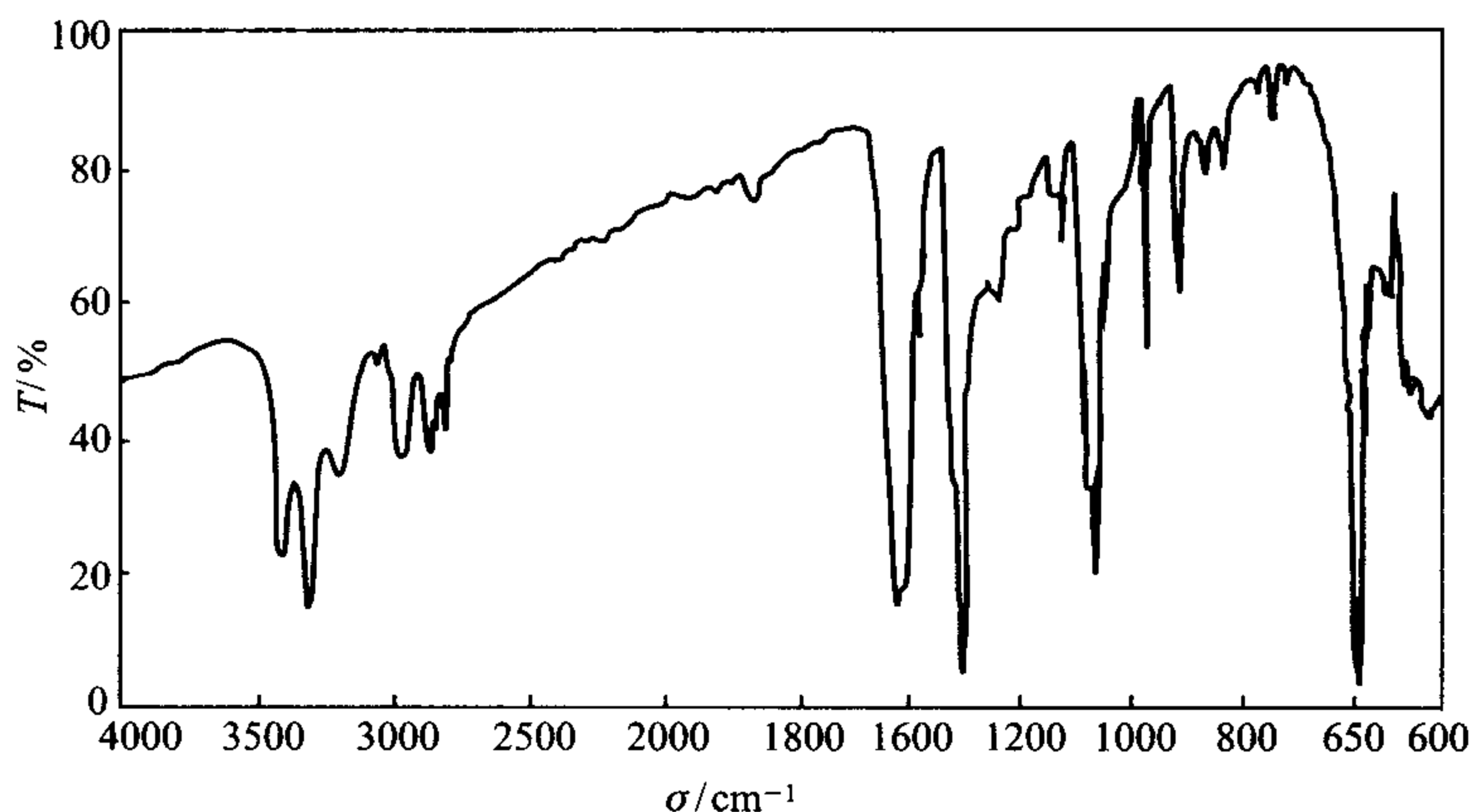
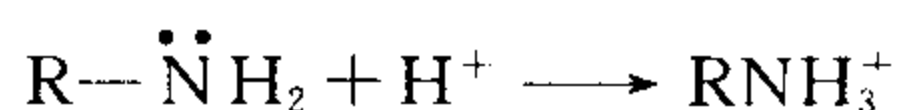
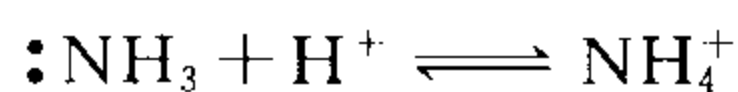


图 11-3 对甲苯胺的红外光谱

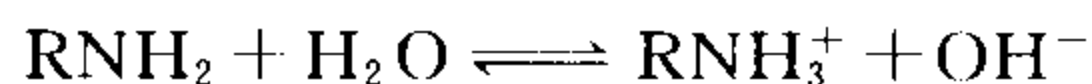
五、胺的化学性质

1. 碱性

胺与氨相似,它们的氮原子上的未共用电子对都能与质子结合,所以都具有碱性,能与酸作用成盐。



胺溶于水,发生下列解离反应:

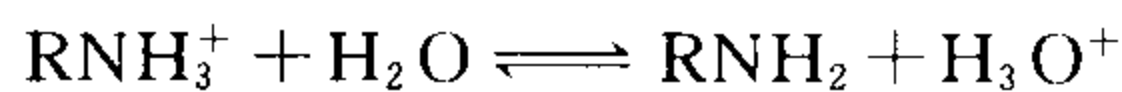


胺的碱性大小可用解离常数 K_b^\ominus 或 $\text{p}K_b^\ominus$ 表示:

$$K_b^\ominus = \frac{[c(\text{RNH}_3^+)/c^\ominus][c(\text{OH}^-)/c^\ominus]}{c(\text{RNH}_2)/c^\ominus} \quad \text{p}K_b^\ominus = -\lg K_b^\ominus$$

如果一种胺的 K_b^\ominus 值越大或 $\text{p}K_b^\ominus$ 值越小,此胺的碱性越强,反之,则碱性越弱。

胺的碱性也可用其共轭酸铵根离子的解离常数 K_a^\ominus 或 $\text{p}K_a^\ominus$ 来表示。

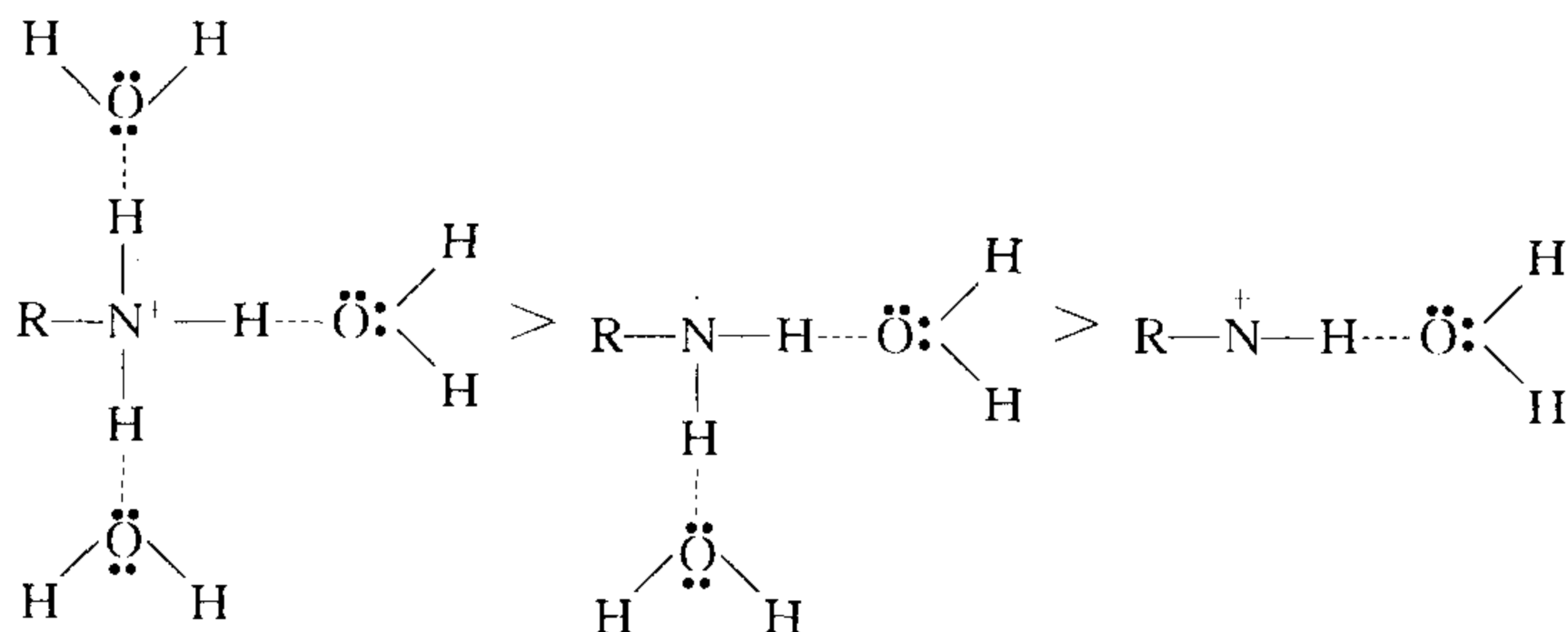


$$K_a^\ominus = \frac{[c(\text{RNH}_2)/c^\ominus][c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^\ominus]}{c(\text{RNH}_3^+)/c^\ominus} \quad \text{p}K_a^\ominus = 14 - \text{p}K_b^\ominus$$

可见 K_a^\ominus 值愈小或 $\text{p}K_a^\ominus$ 值愈大,则胺的碱性愈强。

胺可以看作氨分子中的氢原子被烃基取代的产物,如脂肪胺的甲胺、二甲胺和三甲胺。由于烃基是给电子基,甲基的给电子作用使氮原子上的电子云密度增加,因此其碱性比氨强。从给电子效应看,甲胺、二甲胺和三甲胺的碱性应依次增强。以上顺序只适用于气态条件下的伯胺、仲胺和叔胺。

在水溶液中,胺的碱性还需要考虑另外一种因素——溶剂化作用,即胺的碱性还和胺与质子结合生成的铵正离子是否容易溶剂化有关。胺的氮原子上氢原子越多,铵根离子与水形成氢键的机会越多,溶剂化程度越大。

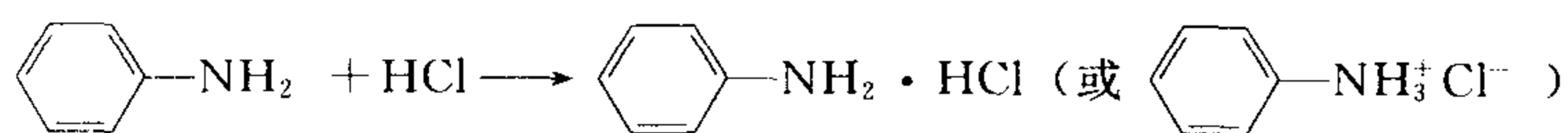


三甲胺氮原子上无氢原子,在水中溶剂化程度最小。此外空间位阻效应也会影响胺的碱性,胺中烃基占据的空间越大,质子越难以靠近氮原子而形成铵离子,从而使其碱性减弱。电子效应、溶剂化效应和空间效应的综合效果使甲胺、二甲胺和三甲胺在水中的碱性顺序为



对于其他脂肪胺,有类似碱性顺序。

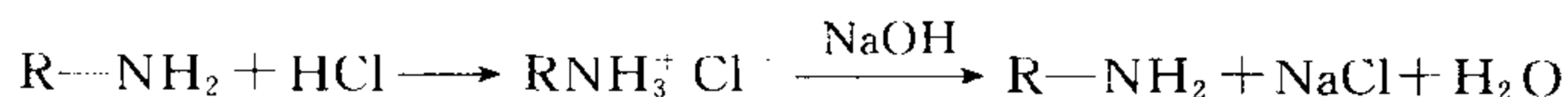
对于芳香胺,如苯胺,由于分子中氮原子上的未共用电子对与苯环的 π 电子云部分重叠,形成均匀的共轭体系,氮原子上的电子云部分地转移至苯环,降低了氮原子上电子云密度,因此苯胺的碱性要弱于氨。苯胺与强酸反应生成苯铵盐。



芳香胺分子中,氮原子上若连有两个或三个芳环,共轭效应和空间效应都使芳胺碱性减弱。例如二苯胺的氮原子与两个苯环相连,氮原子上的电子云密度更低,其碱性更弱,它虽可与强酸成盐,但生成的盐在水溶液中完全水解。三苯胺与强酸也不能生成盐。

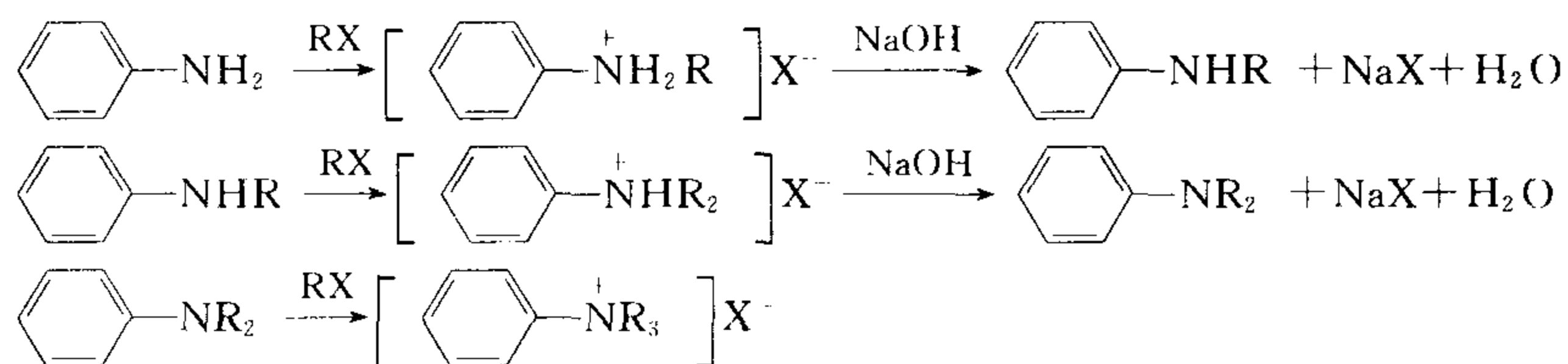
苯胺的苯环上连有其他取代基时也会影响胺的碱性。连有氨基、羟基、甲氧基和甲基等第一类活化基团,取代苯胺的碱性增强。这是因为甲基有给电子效应,氨基、羟基、甲氧基等基团总体上表现为给电子效应(给电子共轭效应大于吸电子诱导效应)。给电子效应通过苯环使氮原子上电子云密度增加,碱性增强。氨基、羟基、甲氧基等基团在芳胺邻位和对位所起的作用最大,在间位影响较小。反之,连有硝基、羧基等吸电子基团,取代苯胺的碱性减弱。因为取代基的吸电子效应(吸电子诱导效应和吸电子共轭效应)都会使苯环和氮原子上的电子云密度降低,胺的碱性减弱。其中邻位、对位的吸电子作用比较强。此外氨基能否形成氢键也会影响胺的碱性。

胺都是弱碱,能和酸作用生成盐。铵盐都是结晶性固体,易溶于水和乙醇,不溶于醚、烃等有机溶剂。铵盐中加入强碱,胺会游离出来,利用胺的碱性及铵盐在不同溶剂中的溶解性,可以分离和提纯胺。



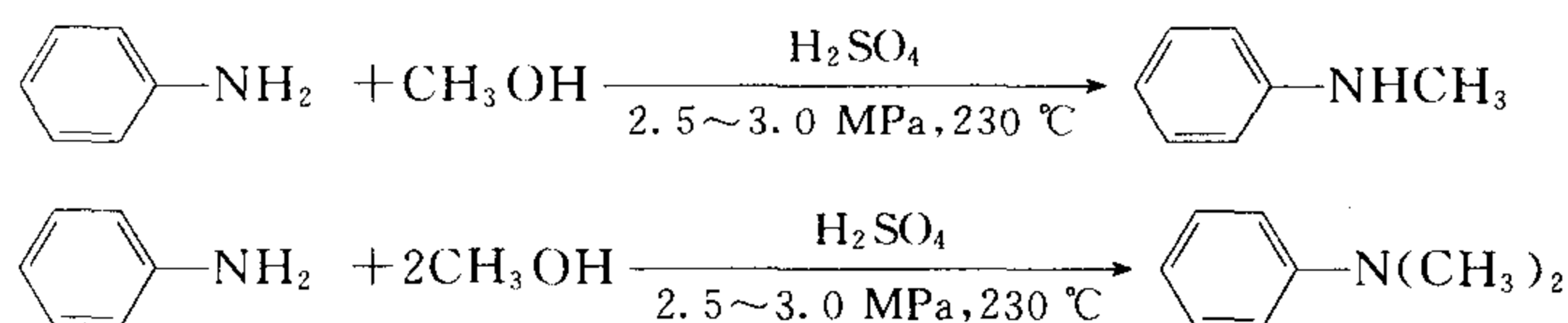
2. 烷基化反应

胺和氨一样,可与卤代烷等烷基化试剂作用,氨基上的氢原子被烷基取代,这个反应称为胺的烷基化。



脂肪族或芳香族伯胺与卤代烃反应,生成仲胺、叔胺。叔胺进一步与卤代烷作用可生成季铵盐。

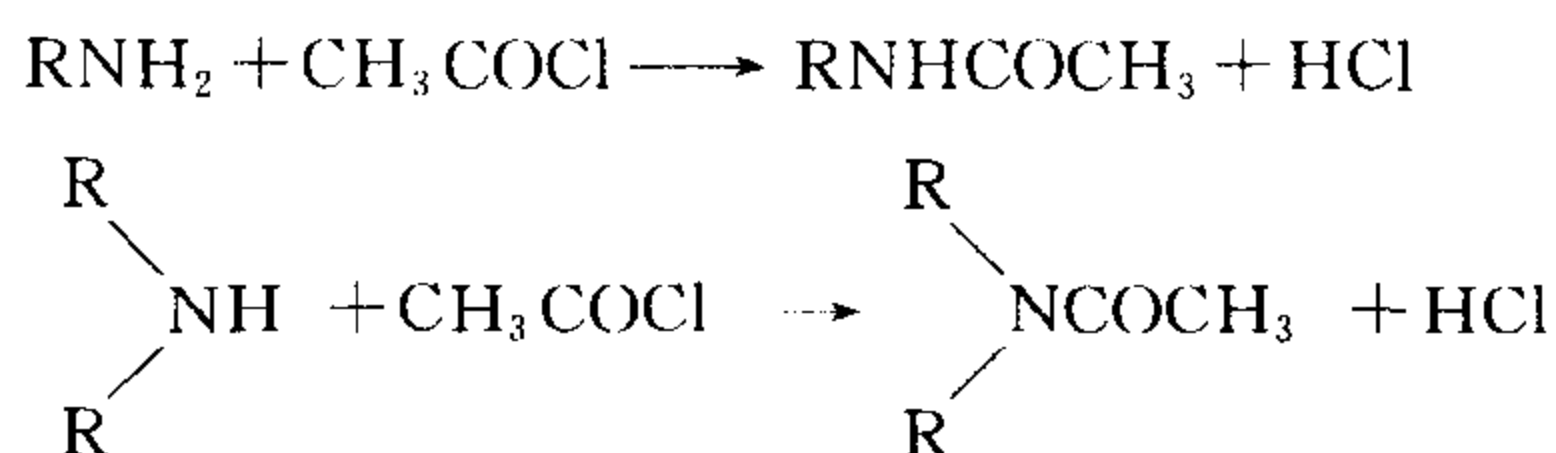
工业上也常在加压、加热或无机酸催化下用甲醇来进行甲基化。例如,苯胺与甲醇及硫酸的混合物在 2.5~3.0 MPa, 230 °C 作用,得到 *N*-甲基苯胺,如果用过量甲醇,则主要生成 *N,N*-二甲基苯胺。



N-甲基苯胺、*N,N*-二甲基苯胺都是有机合成的原料。

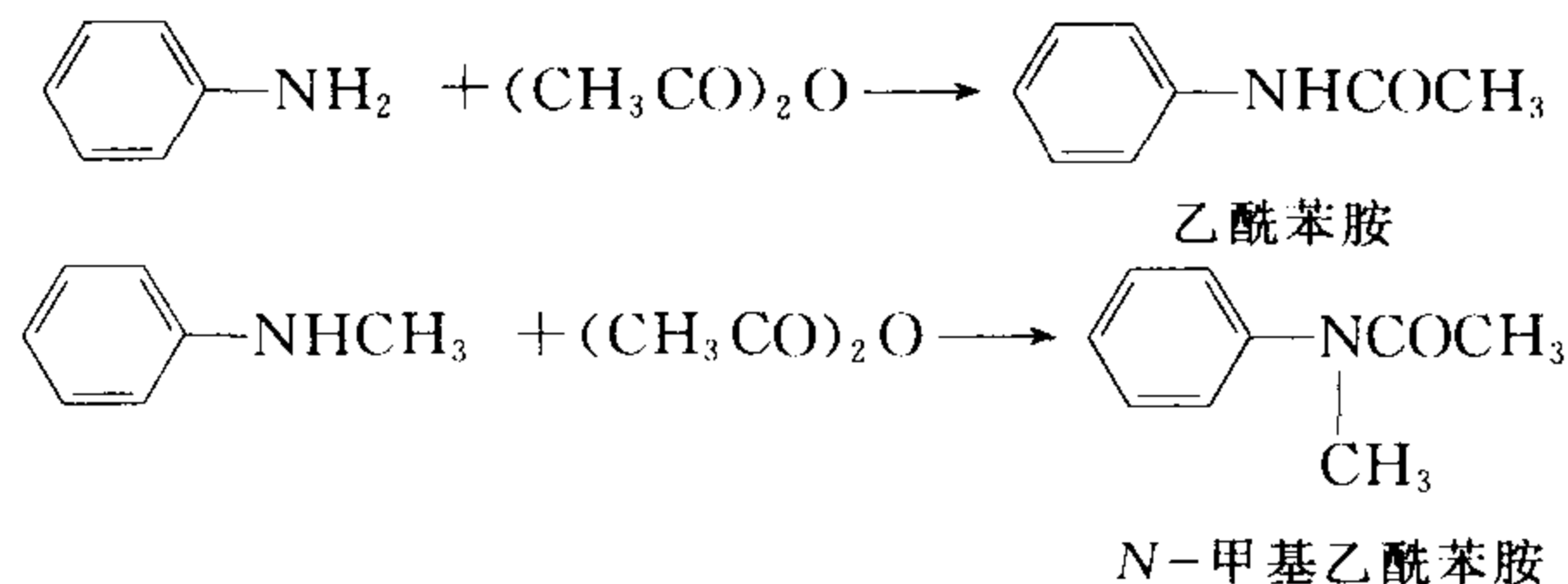
3. 酰基化反应

伯胺、仲胺都能与酰基化试剂(如乙酰氯、乙酸酐)作用,氨基上的氢原子被酰基取代,生成 *N*-烷基(代)酰胺,这种反应叫做胺的酰基化。



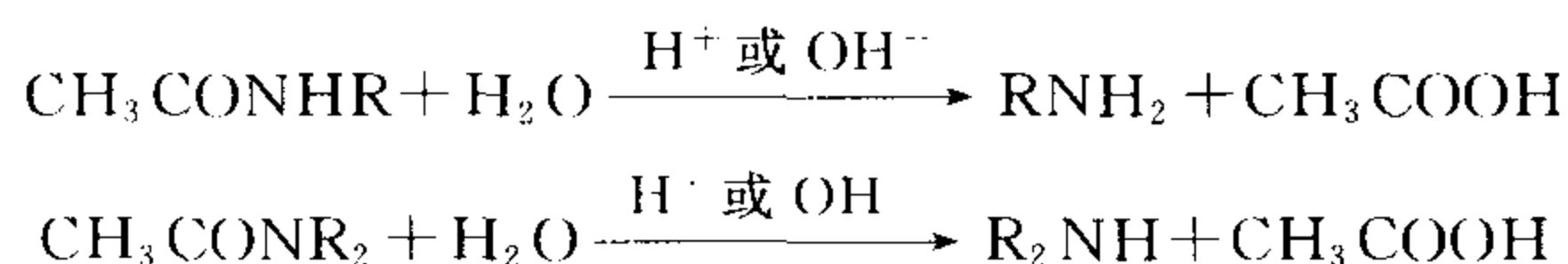
叔胺因氮原子上没有可取代的氢原子而不发生酰基化反应。

伯芳香胺、仲芳香胺也能与酰氯或酸酐起酰化作用。例如:

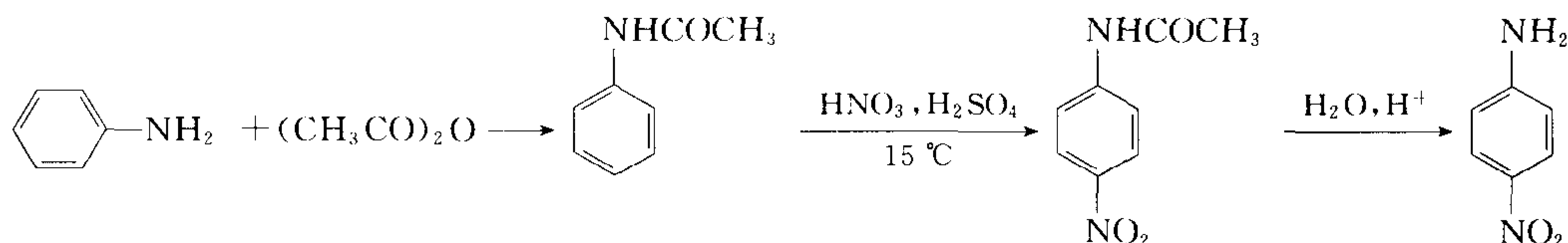


酰胺及其衍生物大多是晶形很好的固体,有一定的熔点,所以利用酰胺的熔点可以鉴定伯胺和仲胺。叔胺不起酰基化反应,此性质可区别叔胺,并可从伯胺、仲胺、叔胺的混合物中分离叔胺。

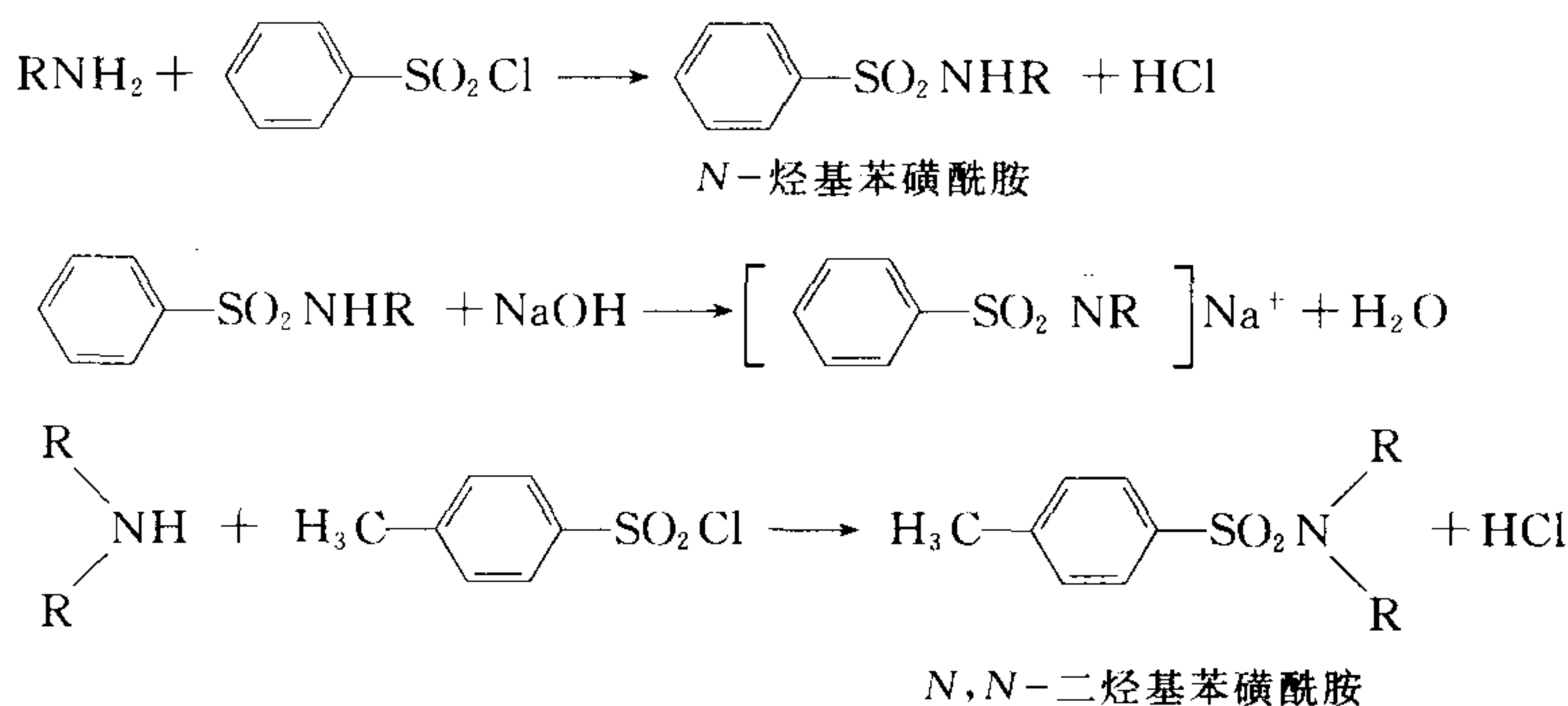
酰胺及其衍生物在酸或碱的催化下,可水解游离出原来的胺。此性质也可用于胺的分离与提纯。



由于芳香胺的氨基活泼,容易被氧化,而且芳香胺与酰基化试剂容易生成酰胺,且酰胺不容易被氧化,水解后又可得原来的胺,因此在有机合成中可以用酰基化的方法来保护芳胺的氨基。



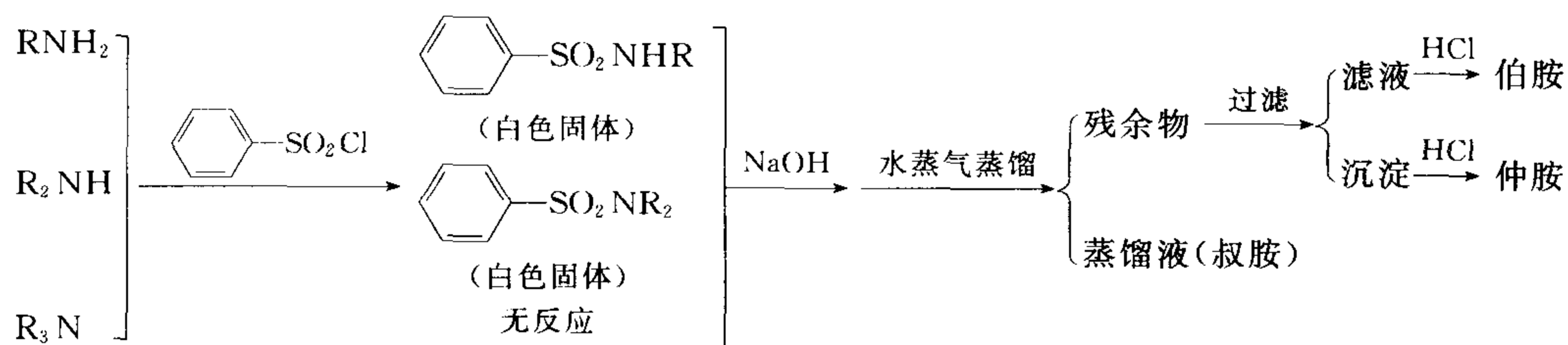
实际上,人们常采用磺酰化的方法来鉴别和分离伯胺、仲胺、叔胺。伯胺或仲胺与磺酰化试剂(苯磺酰氯或对甲苯磺酰氯)作用,氮原子上的氢原子被磺酰基取代,生成磺酰胺,这种反应叫做磺酰化反应,又叫做兴斯堡(Hinsberg)反应。



叔胺的氮原子上没有氢原子,不能发生磺酰化反应。

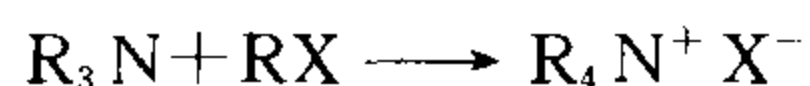
兴斯堡反应可用于鉴别、分离和纯化伯胺、仲胺、叔胺。这是由于苯磺酰基是较强的吸电子基,由伯胺生成的固体 N-烃基苯磺酰胺受其影响,氮原子上的氢原子具有一定的酸性,能与氢氧化钠反应生成可溶于水的盐。而仲胺生成固体的 N,N-二烃基苯磺酰胺,氮原子上没有氢原子,不能继续与碱反应形成盐。叔胺不与苯磺酰氯作用,也不溶于碱。

将三种胺的混合物与苯磺酰氯反应,由于叔胺不与苯磺酰氯反应,成油状物与碱溶液分层,经蒸馏即可分离得到;将残余物过滤,所得固体为仲胺的磺酰胺,加酸水解后即得仲胺;滤液酸化后加热水解,得到伯胺。



4. 季铵盐和季铵碱的生成

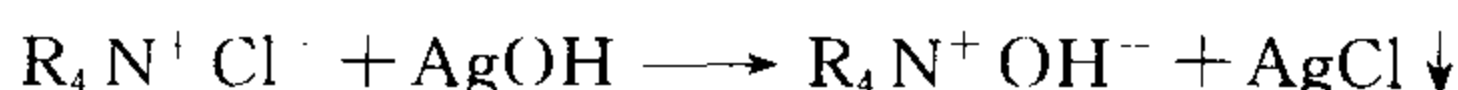
叔胺和卤代烷进一步反应生成季铵盐:



季铵盐和铵盐不同,季铵盐是强酸强碱盐,铵盐中加入氢氧化钠会游离出胺,而季铵盐中加入氢氧化钠不会游离出季铵碱,而是建立如下平衡,得到平衡混合物:

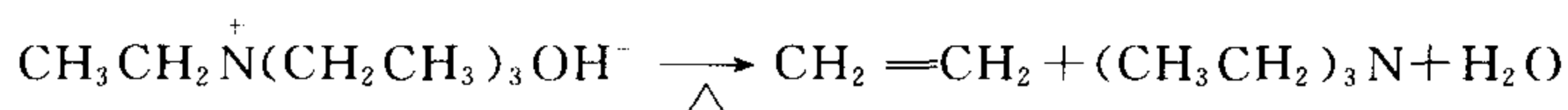


在上述平衡中,氮原子主要以季铵盐形式存在,但若将其水溶液与氢氧化银作用,生成卤化银沉淀,使平衡向右移动,便可生成季铵碱:

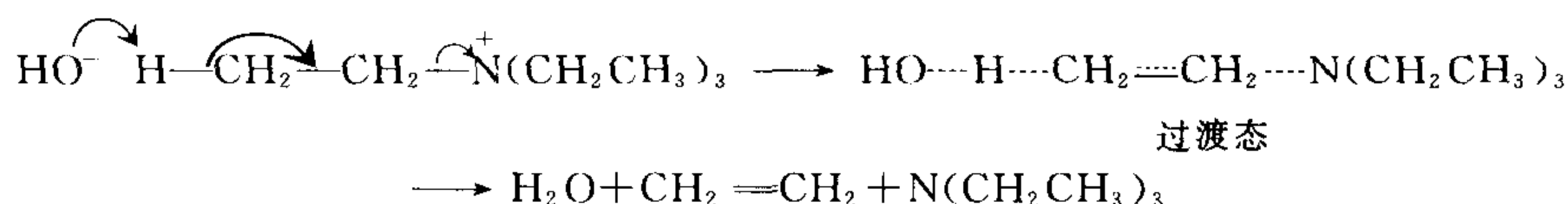


季铵碱是有机化合物中的强碱。它们在固态时即是离子状态,例如 $(CH_3)_4N^+ OH^-$ 易溶于水,其碱性与氢氧化钠或氢氧化钾相当,性质相似,能吸收空气中的水分和二氧化碳,其浓溶液对玻璃也有腐蚀作用。

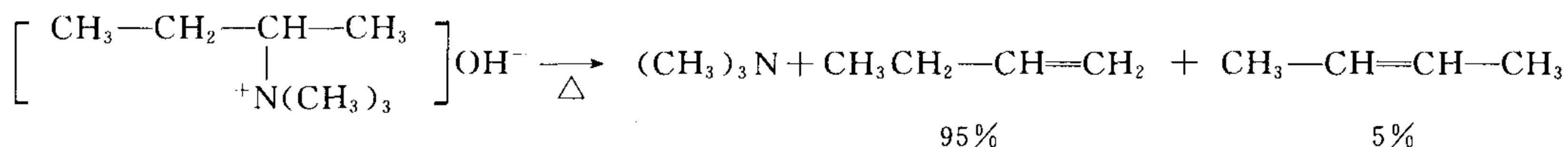
季铵碱加热时会发生分解。若烃基 β -碳原子上有氢原子时,加热分解生成叔胺、烯烃和水。例如:



这是因为由于氢氧根离子进攻季铵碱烃基上的 β -氢原子发生双分子消除(E2)反应的缘故。

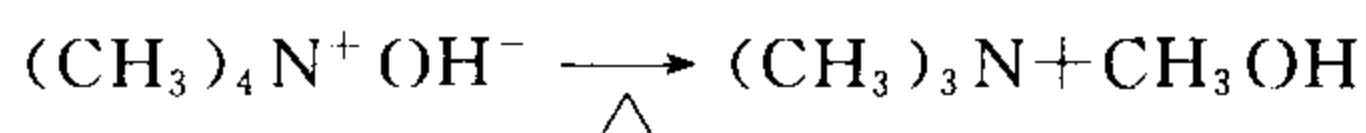


又如,氢氧化三甲基仲丁基铵受热,主要生成1-丁烯:



季铵碱受热分解发生消除反应时,主要生成双键上烷基取代基最少的烯烃。这个经验规律叫做霍夫曼(Hofmann)规则,与札依采夫规则相反。

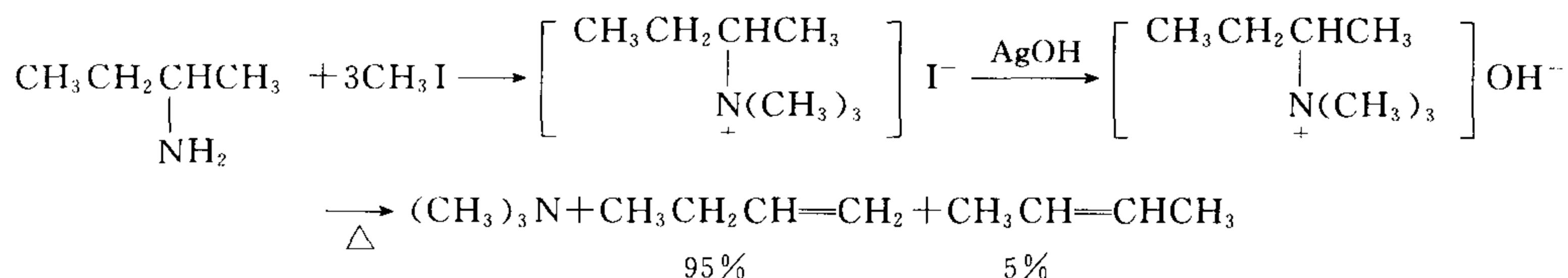
季铵碱的烃基上无 β -氢原子存在时,加热分解生成叔胺和醇。例如:



利用季铵碱的分解反应和胺的烷基化反应可以推断胺的结构,在测定含氮杂环,尤其是生物碱的结构方面具有重要意义。方法如下:

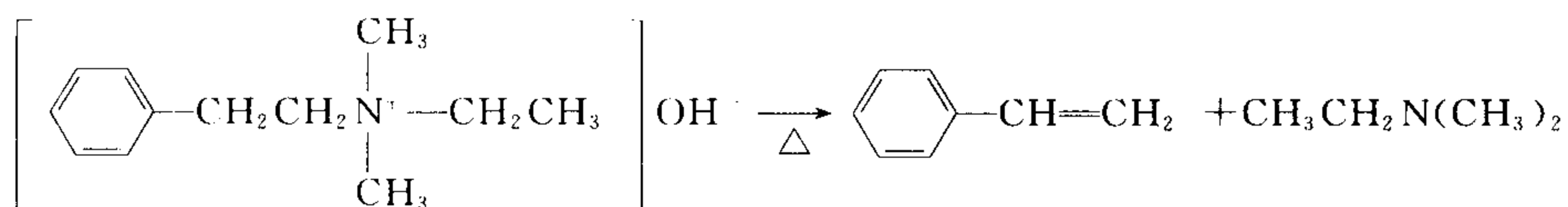
(1) 先用过量的碘甲烷与胺作用生成季铵盐,再转化为季铵碱,以反应中消耗碘甲烷的物质的量,可推知该胺为伯胺、仲胺或叔胺。

(2) 从季铵碱受热分解生成的产物推知它的结构。例如:



这种用碘甲烷与胺作用,生成季铵盐,再转化为季铵碱,最后分解为烯烃的反应称为霍夫曼彻底甲基化反应或霍夫曼降解。

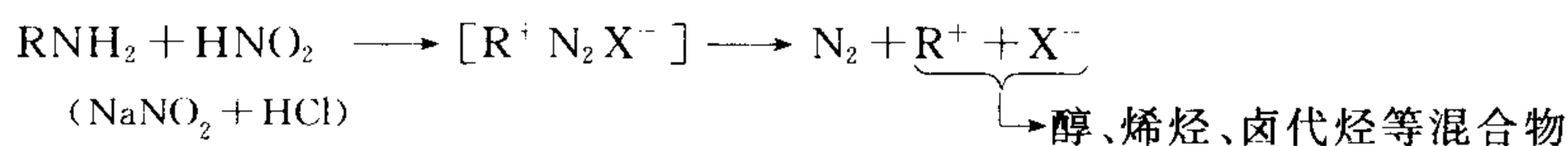
霍夫曼规则仅适用于烷基,当 β -碳原子上有不饱和基团或苯环等基团时,则优先生成共轭体系。



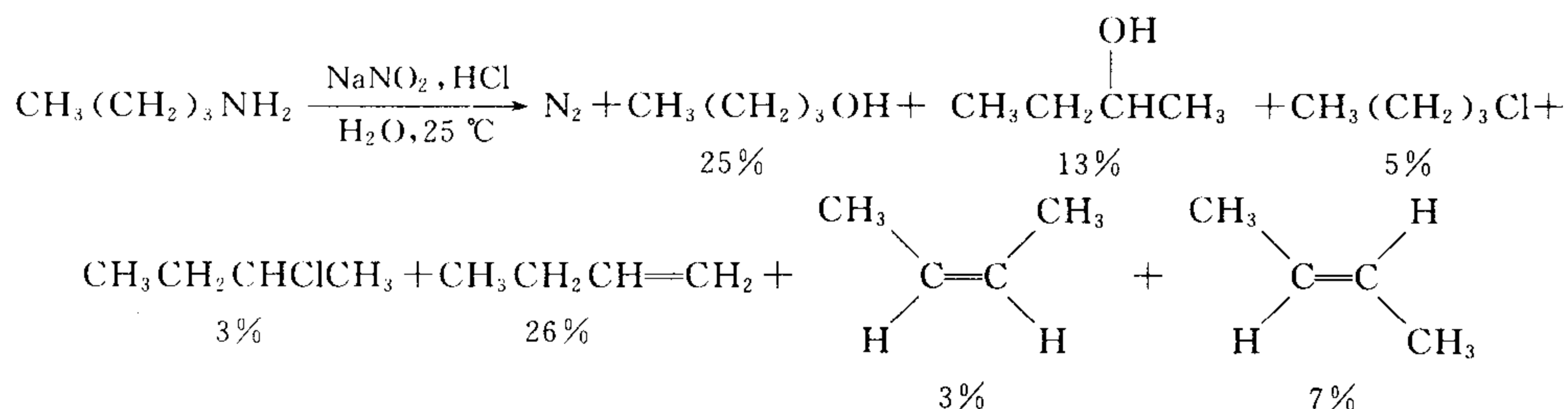
5. 与亚硝酸的反应

伯胺、仲胺、叔胺与亚硝酸反应时,生成不同的产物。

(1) 伯胺 脂肪族伯胺与亚硝酸(由亚硝酸钠与盐酸或硫酸作用制得)反应,形成极不稳定的脂肪族重氮盐,它立即分解成氮气,并得到醇、烯烃等混合物。

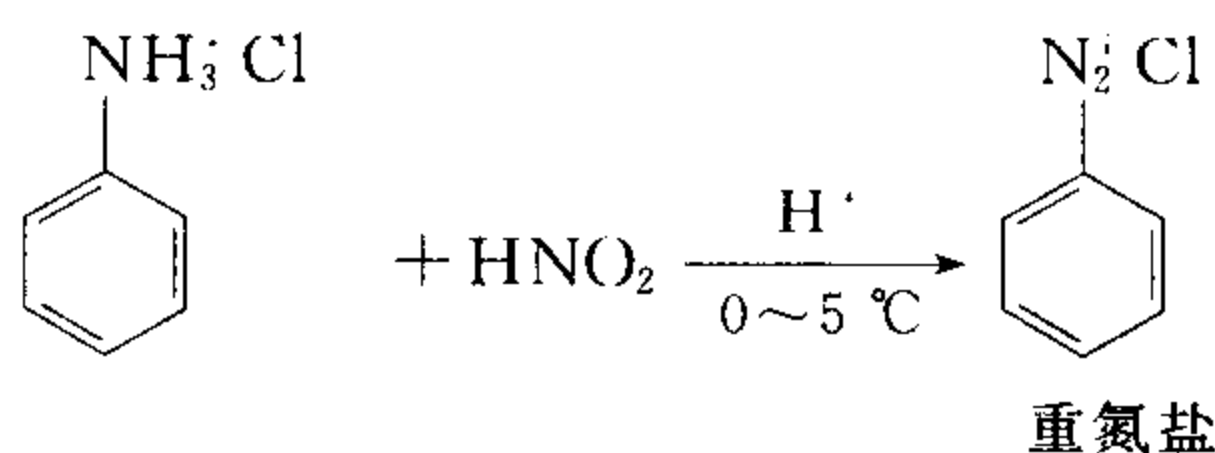


例如,正丁胺与亚硝酸反应如下:



脂肪族的伯胺与亚硝酸的反应很复杂,产物是混合物,在有机合成中没有合成价值。但由于放出的氮气是定量的,因此可用作氨基(NH_2)的定量测定。

在过量强酸溶液中芳香族伯胺与亚硝酸在低温(小于 5°C)反应得到相对稳定的芳基重氮盐,这个反应称为重氮化反应(diazotization)。例如:

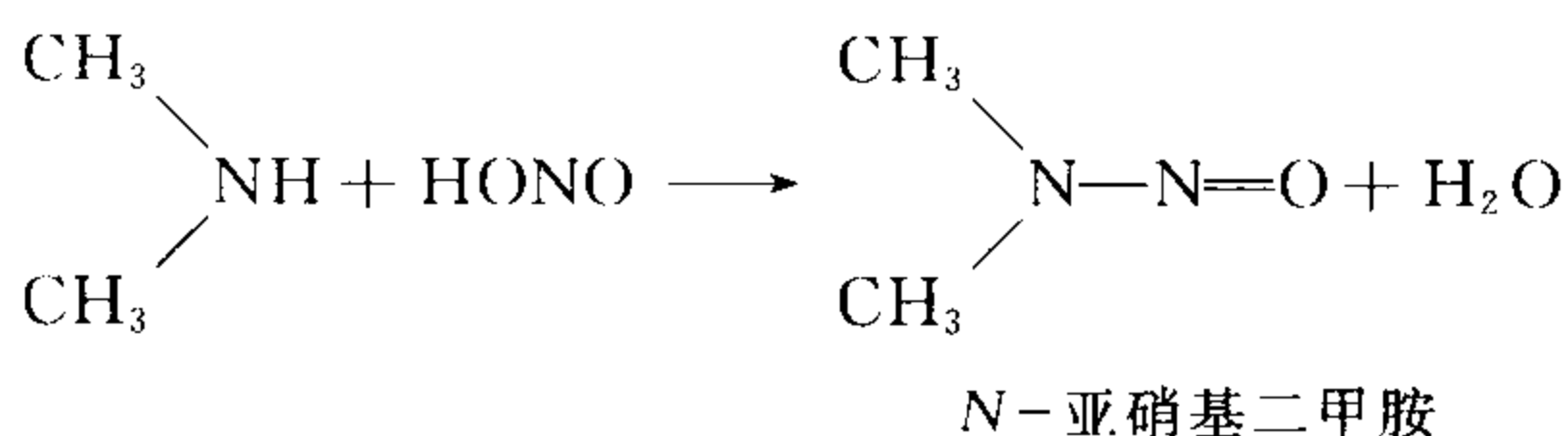


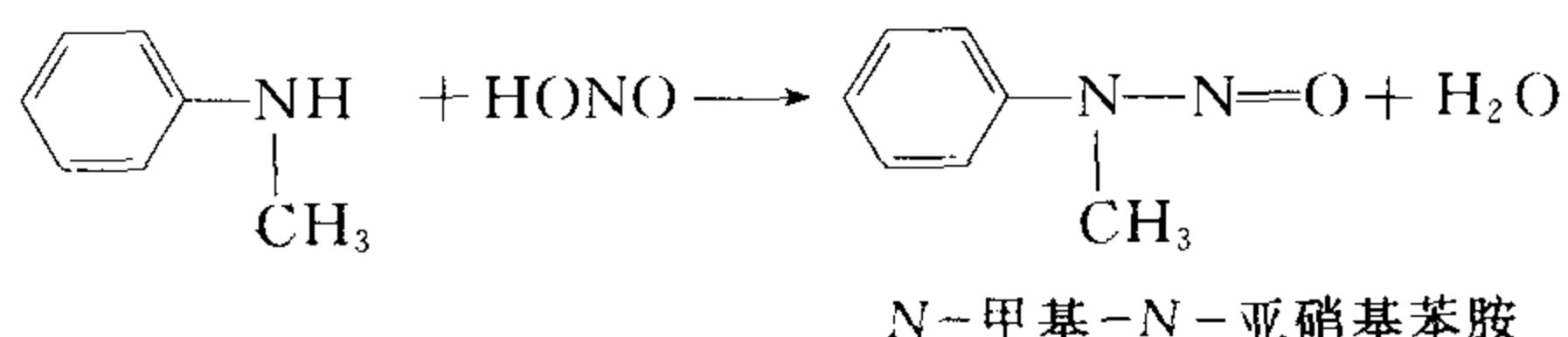
生成的芳基重氮盐在低温下不分解,在有机合成中很有用,通过重氮盐可以合成许多芳香族化合物。

其他一些含有氨基的化合物如酰胺、氨基酸和尿素等都可以和亚硝酸反应放出氮气。

关于重氮化反应和重氮盐的性质和应用将在下一节详细讨论。

(2) 仲胺 脂肪族和芳香族仲胺与亚硝酸作用,都得到 N -亚硝基胺。





N-亚硝基胺为黄色的中性油状物质,不溶于水,可从溶液中分离出来;与稀盐酸或稀硫酸共热则分解为原来的胺,故可利用此性质鉴别、分离或提纯仲胺。

(3) 叔胺 脂肪族叔胺与亚硝酸不能发生类似于伯胺、仲胺的反应,只能在低温下生成不稳定的盐:



芳香族叔胺与亚硝酸作用,发生环上取代反应,在芳香环上引入亚硝基,生成绿色对亚硝基取代物,在酸性溶液中呈黄色,若对位上已有取代基,则亚硝基取代在邻位。

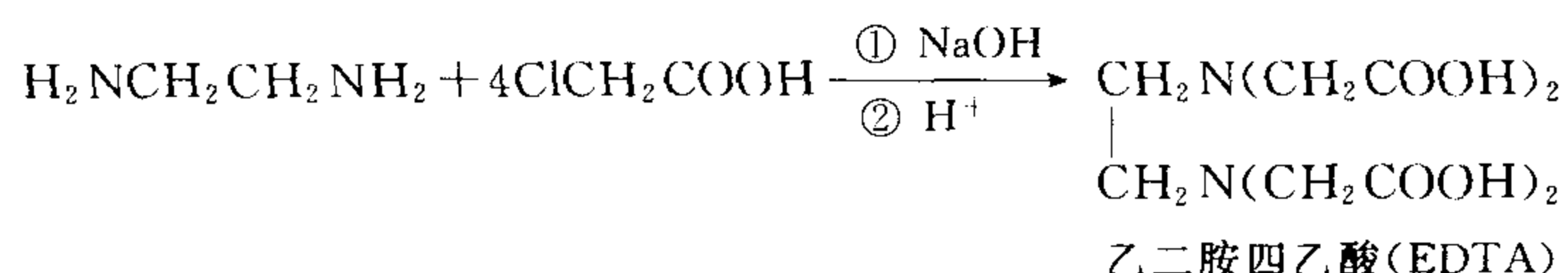
亚硝基化合物一般具有致癌性,特别是 N-亚硝基胺。

由于伯胺、仲胺、叔胺与亚硝酸反应产物各不相同,这个反应可用于鉴别它们。

六、几种重要的胺

1. 乙二胺

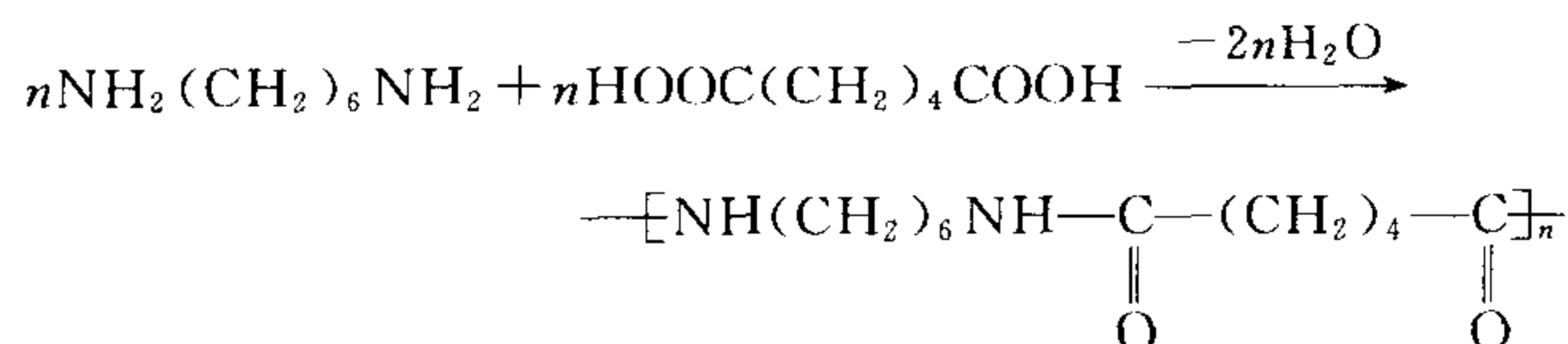
乙二胺是无色液体,是合成药物、乳化剂、离子交换树脂和杀虫剂的原料,也可作为环氧树脂的固化剂。分析化学中常用的络合剂 EDTA 就是乙二胺的衍生物——乙二胺四乙酸,它可用乙二胺和氯乙酸来合成。



2. 己二胺

己二胺是片状晶体,熔点 42 °C,沸点 204 °C,易溶于水。工业上,己二胺可由 1,3-丁二烯或糠醛合成制得。

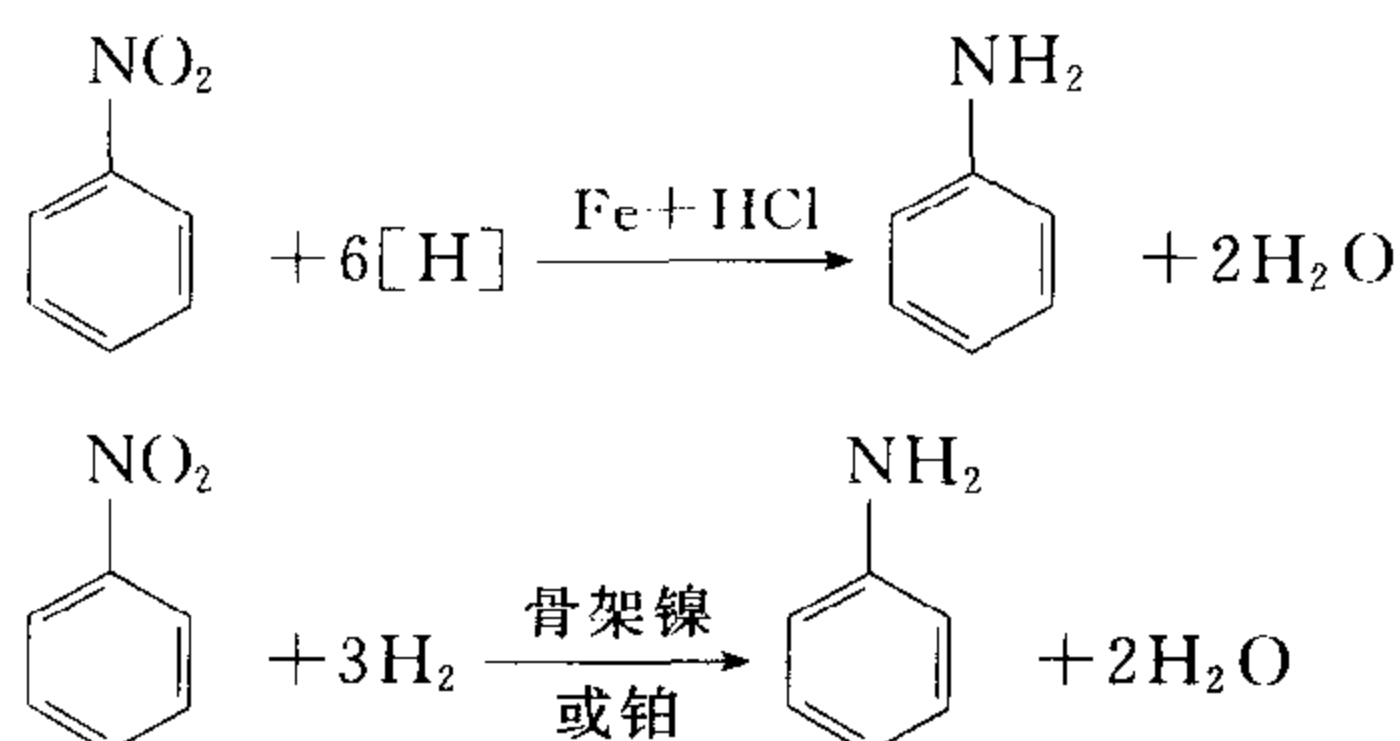
己二胺和己二酸缩聚成聚酰胺,商品名称为尼龙—66(或称锦纶—66):



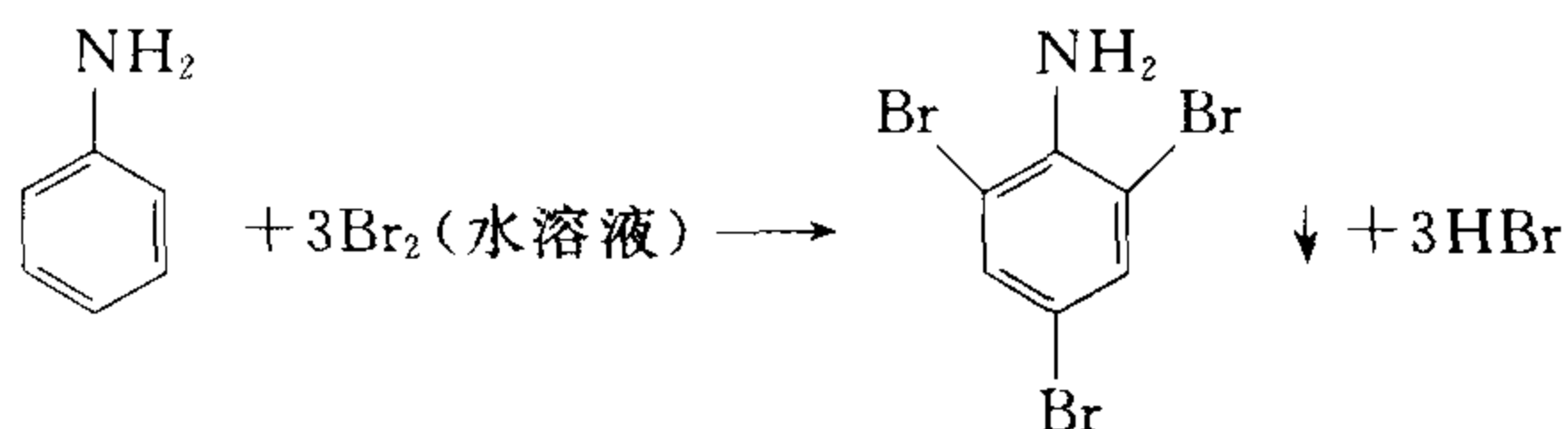
3. 苯胺

苯胺为无色油状液体,熔点 -6 °C,沸点 184 °C,微溶于水,易溶于有机溶剂。新蒸馏的苯胺无色,但久置会因氧化而颜色变深,呈黄色、红色或棕色等。苯胺有毒,能透过皮肤或吸入蒸气使人中毒。因此,接触苯胺时应加注意。

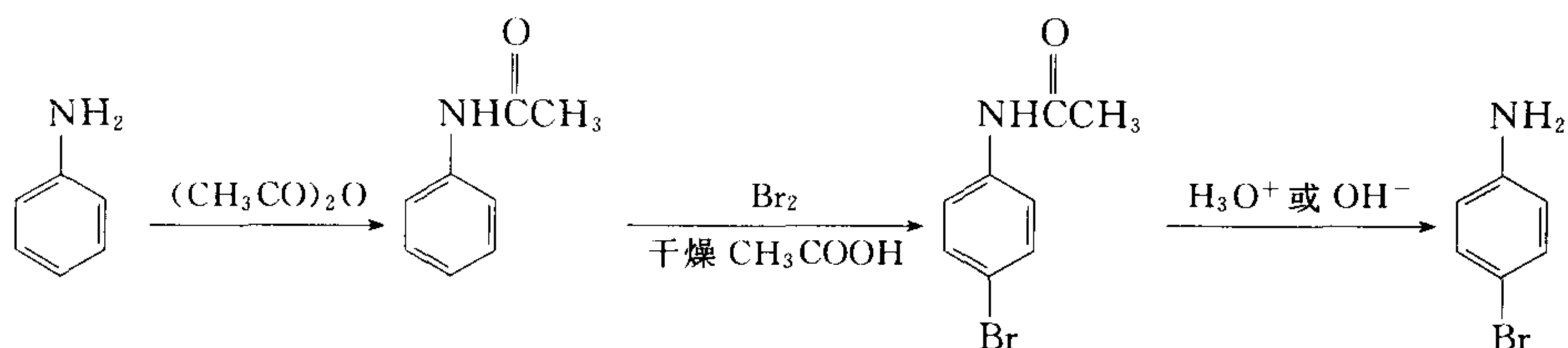
苯胺可由硝基苯还原得到,也可用催化还原法制得。



苯胺中,氨基为强的邻对位活化基团,使苯环易于发生亲电取代反应。如苯胺中滴入溴水,立即生成 2,4,6-三溴苯胺白色沉淀。可用于苯胺的定性和定量测定和鉴别。

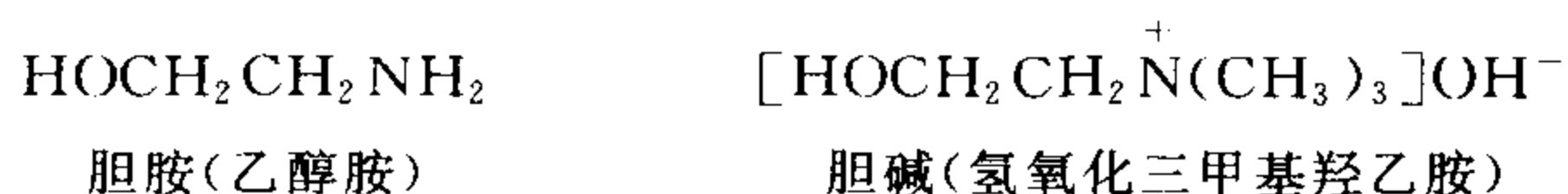


如要制备一取代苯胺,则应先降低苯胺的活性,再进行亲电取代反应。例如:

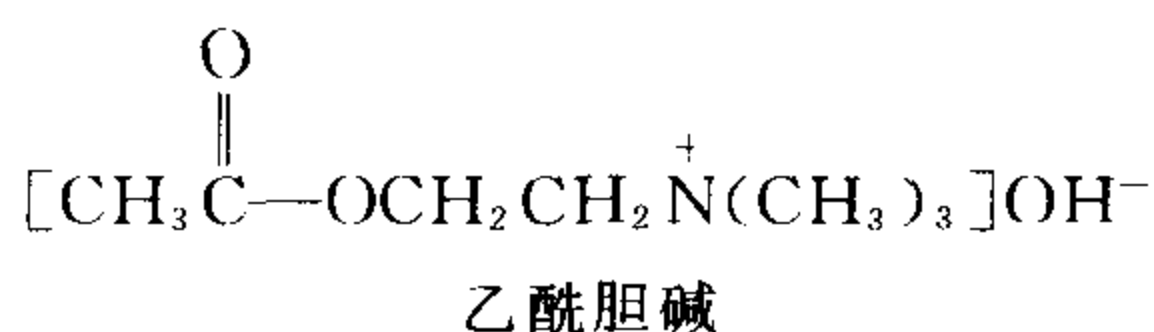


苯胺是很重要的有机合成原料,主要用于制造染料及染料中间体,制造磺胺类药物。

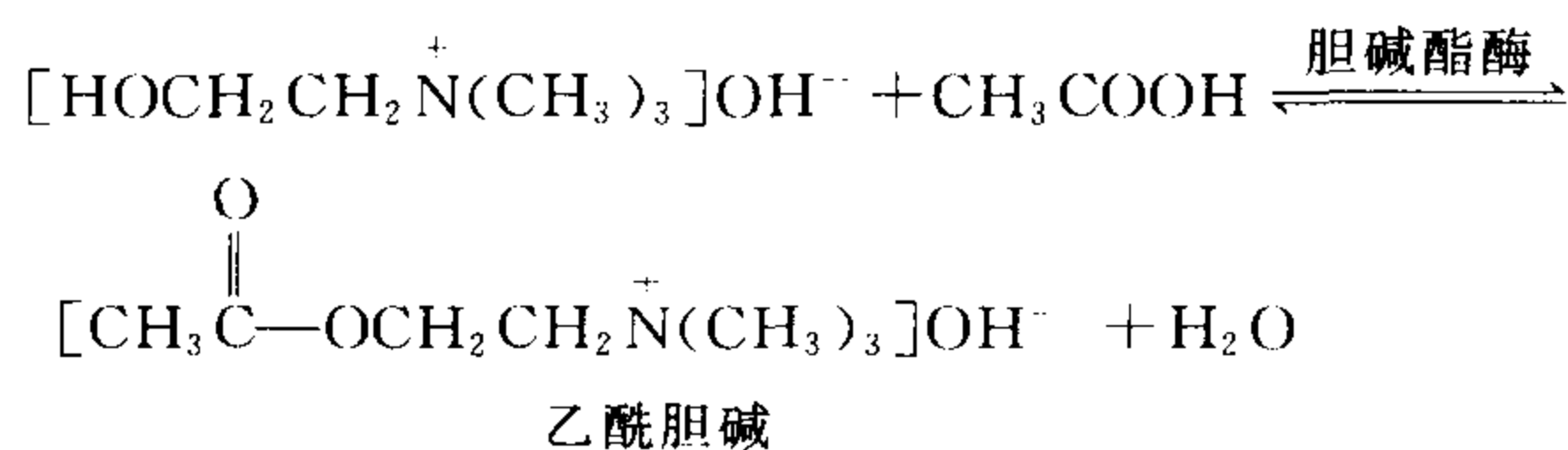
4. 胆胺和胆碱



胆胺和胆碱广泛存在于动植物体内,是磷脂类化合物的组成成分。胆胺为无色黏状液体,是脑磷脂的水解产物之一。胆碱是白色晶体、极易吸湿。易从空气中吸收二氧化碳。极易溶于水、乙醇,不溶于乙醚,是卵磷脂的水解产物之一。由于胆碱最初是由胆汁中发现的,所以叫胆碱。胆碱是 B 族维生素之一,能调节肝中脂肪的代谢,有抗脂肪作用。胆碱分子中羟基上的氢原子被乙酰基取代后生成的酯,叫乙酰胆碱。

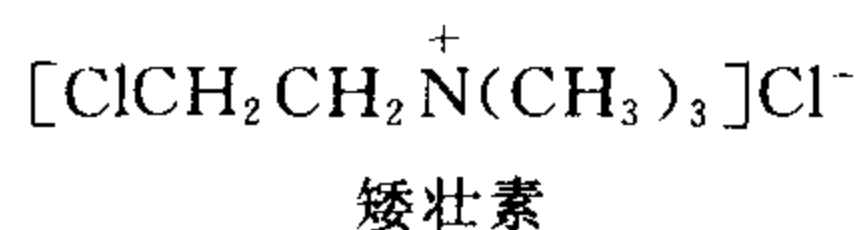


乙酰胆碱是传导神经冲动的重要化学物质。动物体内的胆碱酯酶催化胆碱与乙酸合成乙酰胆碱,又能促进其水解。神经传导冲动时不断合成乙酰胆碱;冲动停止时,乙酰胆碱又在胆碱酯酶的作用下水解。



许多有机磷农药能抑制胆碱酯酶的作用,能破坏神经的传导功能,故有机磷农药能引起人、畜和昆虫中毒,甚至死亡。

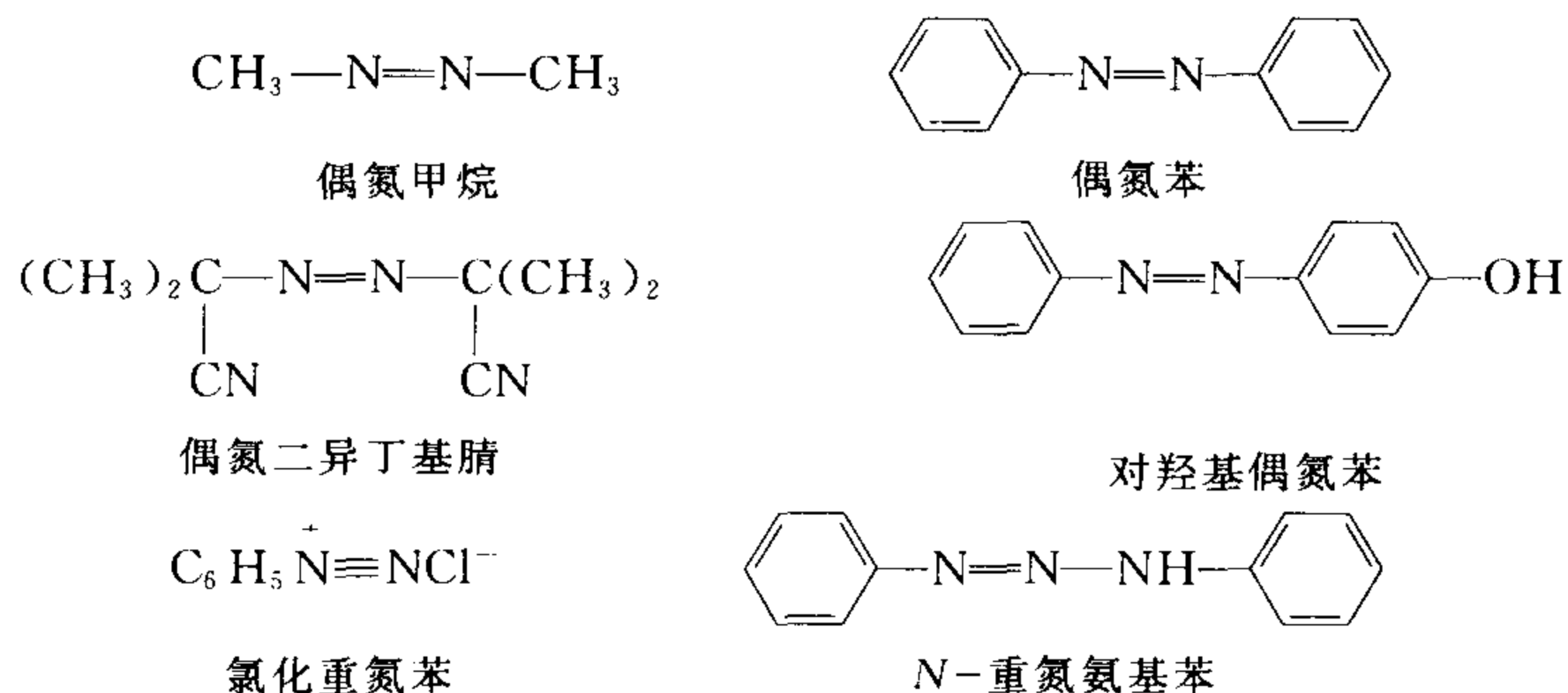
5. 矮壮素



矮壮素又名稻麦立,学名叫做氯化氯代胆碱(或氯化 2-氯乙基三甲基铵),简称 C. C. C,是一种植物生长调节剂。能抑制植物细胞伸长,使植株变矮、茎秆变粗、叶变肥厚,具有抗倒伏、防疯长、促进作物生长功用。

第二节 重氮盐和偶氮化合物

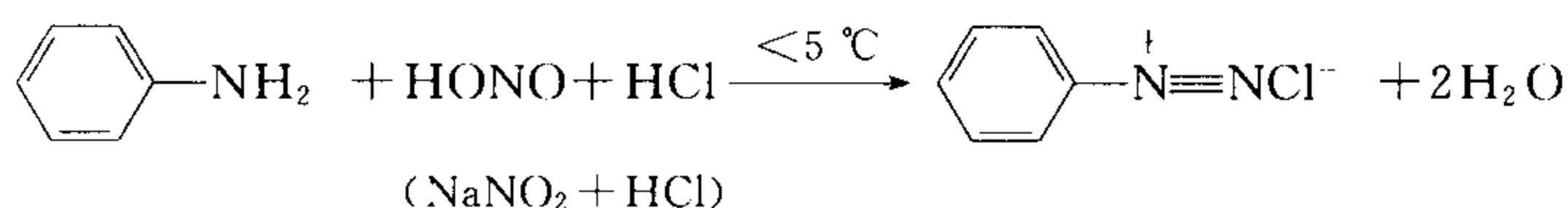
重氮盐和偶氮化合物分子中都含有一 N_2 —基团,如果化合物官能团($-\text{N}_2-$)的两端中一端连有烃基,而另一端与非碳原子相连,这类化合物称为重氮化合物;如果两端都和烃基相连则称为偶氮化合物。例如:



偶氮化合物的结构可用 $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$ 表示。重氮和偶氮化合物都不存在于自然界中,它们是人工合成的产物,尤以芳香族重氮和偶氮化合物重要。

一、重氮盐的生成

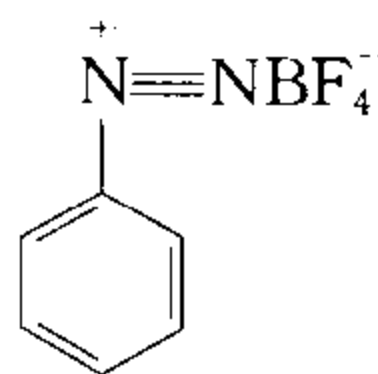
在低温下,芳香族伯胺在过量的强酸(硫酸或盐酸)水溶液中,与亚硝酸发生重氮化反应,生成重氮盐。



重氮盐在常温下不太稳定,在高温下容易分解。干燥的重氮盐极不稳定,遇热或受到撞击会发生爆炸,而在水溶液及低温下比较稳定,因此重氮化反应一般在低温下进行。重氮盐的制备一般在水溶液中进行,且得到的重氮盐不从溶液中分离出来而直接进行下一步反应。

重氮盐是无色晶体,它和铵盐相似,具有盐的性质。重氮盐易溶于水而不溶于有机溶剂。

芳环上的取代基和重氮盐中的酸根离子对重氮盐的稳定性都有影响。当芳环上重氮基的邻对位连有硝基、卤素和磺酸基等吸电子基团时,重氮盐稳定性增强,所以对硝基苯胺、对氨基苯磺酸可在常温下发生重氮化反应而重氮盐不致分裂。而间位有吸电子基团时,会导致重氮盐稳定性下降。当芳环重氮基的邻对位连有给电子基团(如—OCH₃)时,则使重氮盐更为稳定。从酸根离子影响来看,重氮苯硫酸盐比盐酸盐稳定。有些重氮盐则很稳定,如氟硼酸的重氮盐。

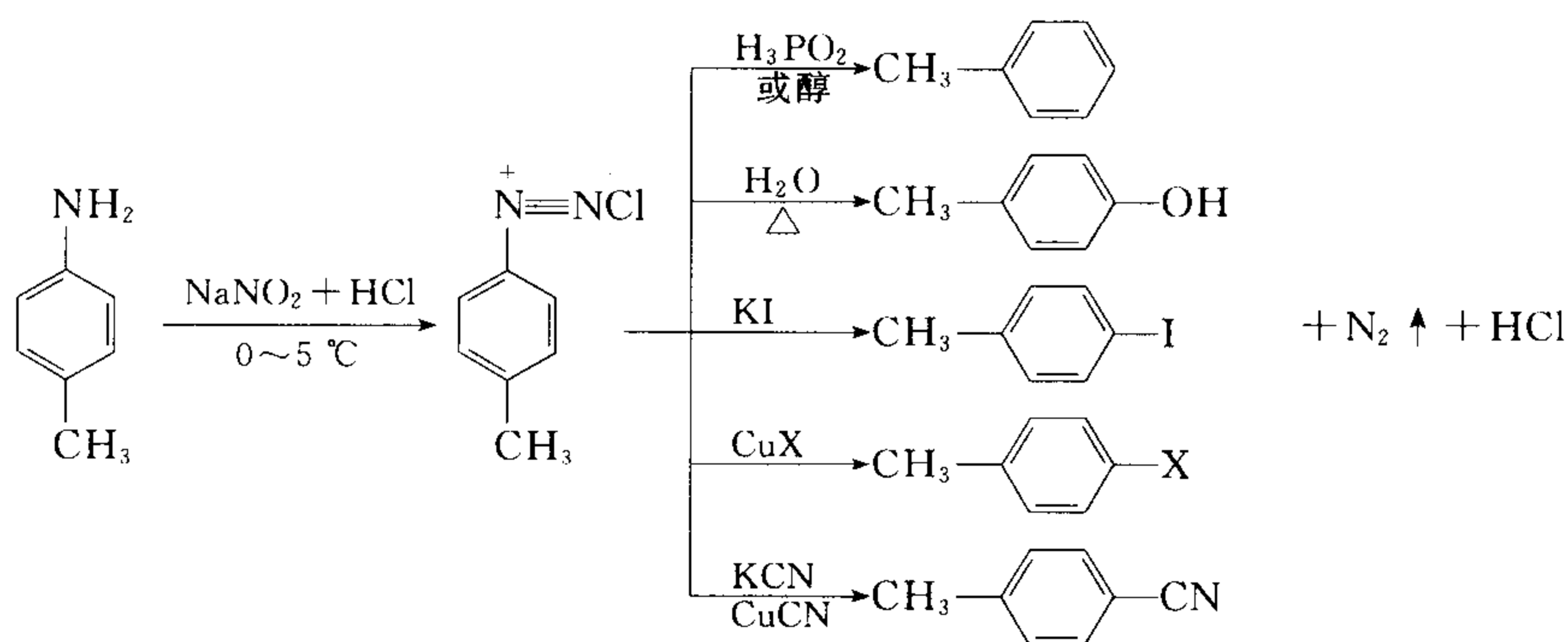


二、重氮盐的反应

重氮盐的化学性质非常活泼,能发生许多化学反应,其反应可分为两类:

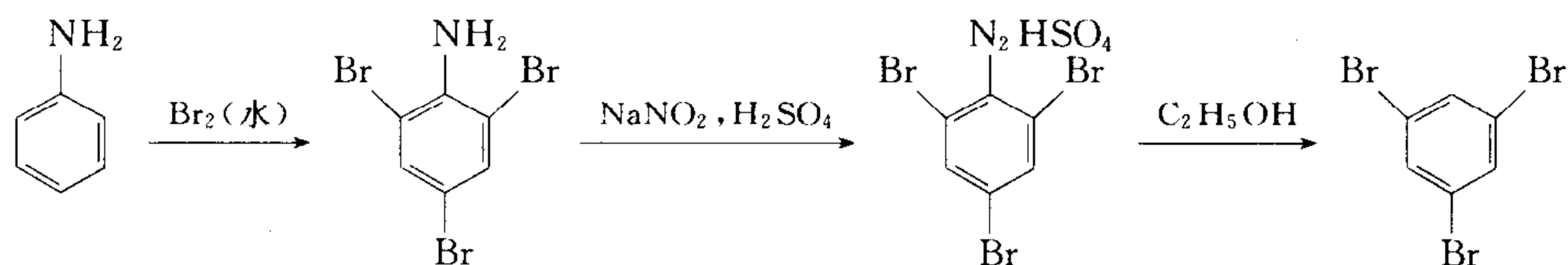
1. 重氮基被取代的反应

重氮基可被许多基团(如—H, —OH, —X, —CN 等)取代,该反应只需把试剂和重氮盐溶液混合,并温和加热,即可完成取代反应,同时放出氮气。

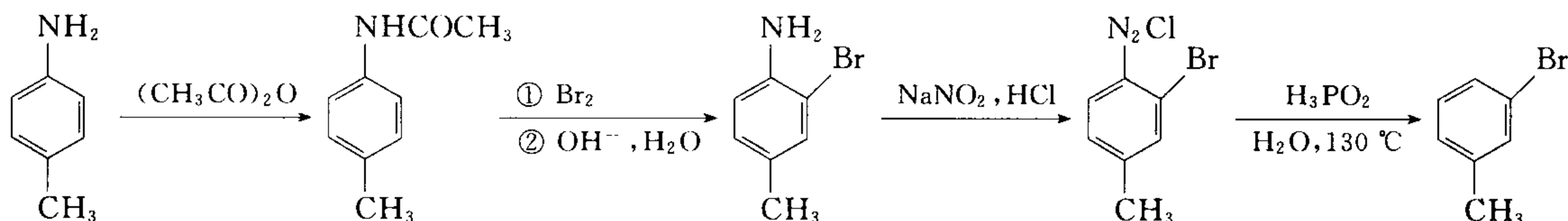


利用氨基的定位效应和活化作用将取代基导入指定位置后,再脱去氨基,可用来制备酚类、卤代芳烃类和芳香族腈类等用其他方法难以制备的化合物。

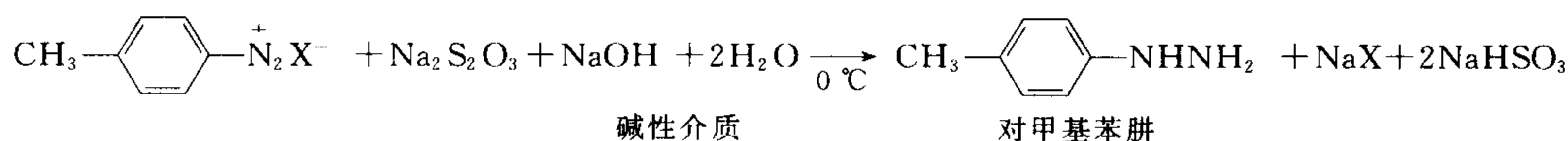
例如,由苯胺制备 1,3,5-三溴苯:



又如由对甲苯制备间溴甲苯:



重氮盐可被硫代硫酸钠、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、氯化亚锡加盐酸等还原成肼类。

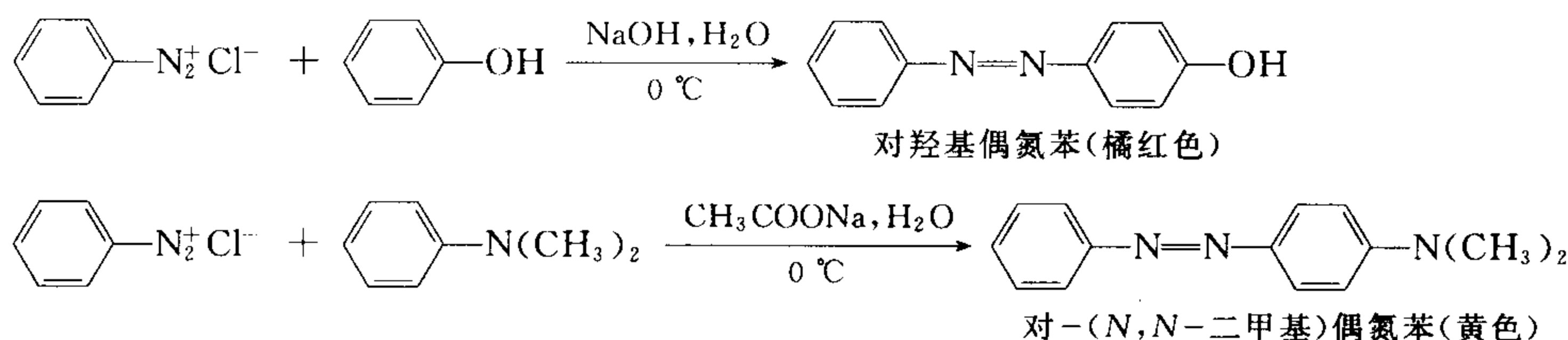


肼类有毒,不溶于水,有强碱性,是检验醛、酮等羰基化合物和碳水化合物的重要试剂。

纯净的苯肼为剧毒无色晶体或油状液体,熔点 $19.6\text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $241\text{ }^\circ\text{C}$ 。与水形成半水化合物 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)。微溶于水,能溶于乙醇、乙醚、氯仿、苯等有机溶剂。具有还原性,在空气中,尤其在光照下很快变成棕色。使用苯肼时应注意避免与皮肤接触或吸入其蒸气。

2. 偶联反应

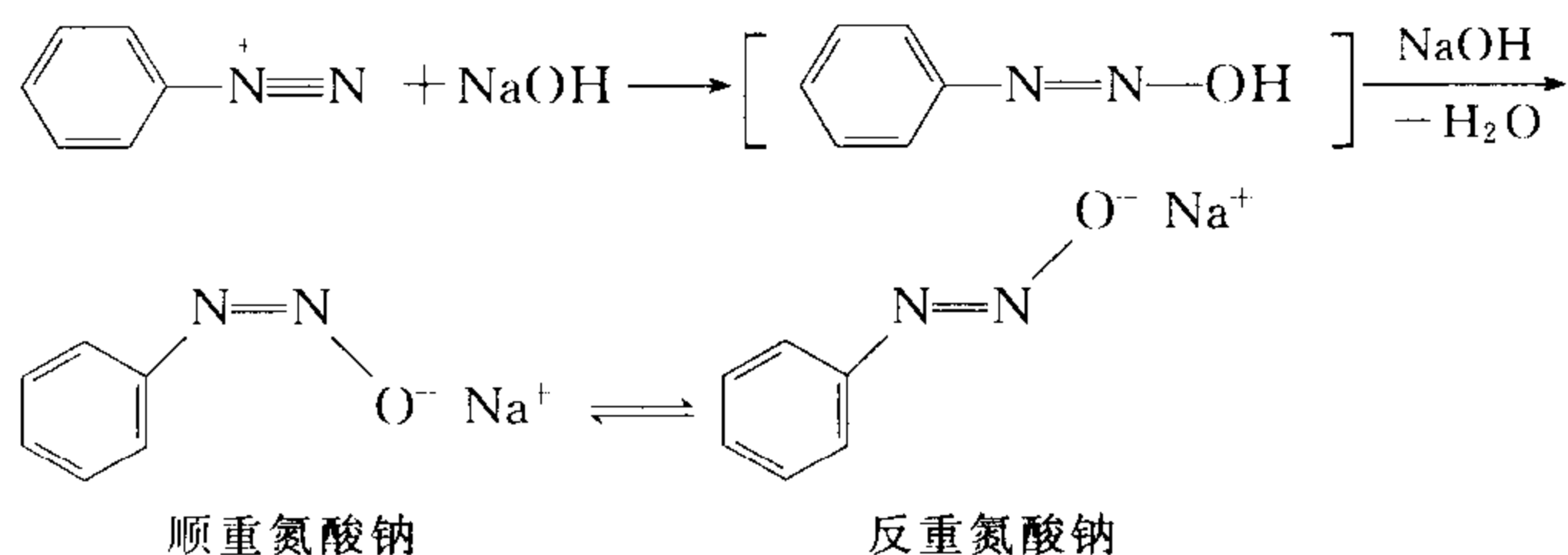
重氮盐与芳胺或酚作用,重氮阳离子作为弱的亲电试剂进攻苯环上电子云较大的碳原子而发生亲电取代反应,由偶氮基把两个分子偶联起来生成偶氮化合物,这个反应称为偶联反应(coupling reaction)。例如:



在偶联反应中,重氮盐称为重氮组分,与其偶联的酚或芳胺称为偶联组分。偶联反应是合成染料的基本反应。

偶联反应中,重氮离子 ArN_2^+ 作为弱的亲电试剂,只能与活泼的芳香族化合物(芳胺或酚)作用,由于邻位有空间障碍,亲电取代反应一般发生在酚或芳胺的对位。如果对位已有取代基,则可能取代在邻位。

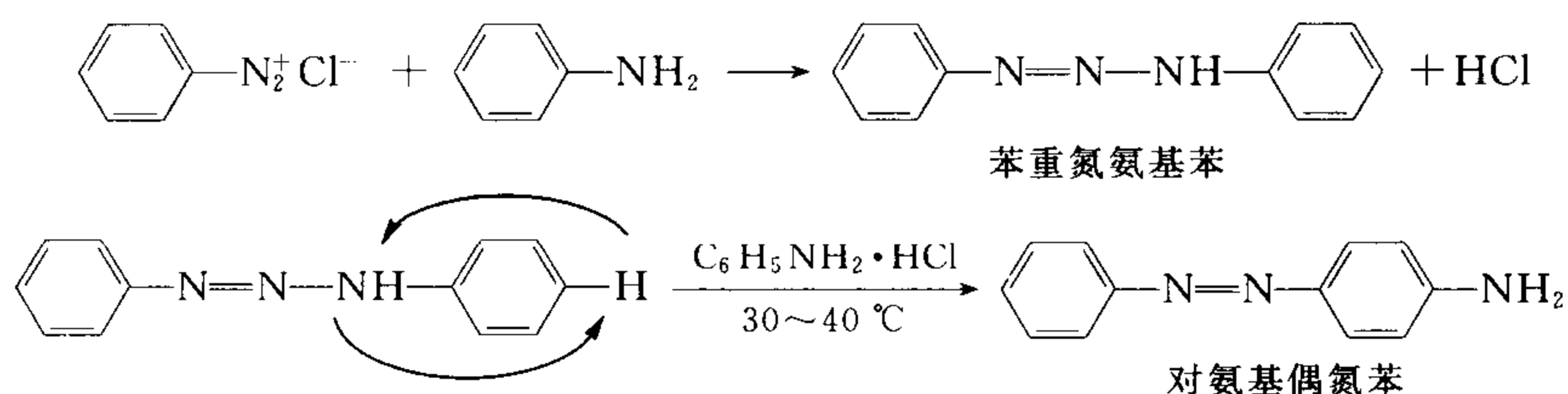
反应溶液的酸碱性也会影响偶联反应的进行。在强酸溶液中,酚、胺和酚醚都被质子化,苯环失去了发生亲电取代反应活性,一般不能发生偶联反应。在强碱溶液中,重氮盐则与碱作用,生成苯基重氮酸或重氮酸盐离子。该化合物不是亲电试剂,也不能发生偶联反应。



重氮盐与酚的偶联反应一般在弱碱性条件($\text{pH} < 10$)下进行,因在弱碱性条件下酚生成酚盐负离子,使苯环更活化,有利于亲电试剂重氮阳离子的进攻。但碱性不能太大。

重氮盐与芳胺的偶联反应一般在中性或弱酸性溶液($\text{pH} < 5 \sim 7$)中进行,因为在中性或弱酸性溶液中,重氮离子的浓度最大,且氨基是游离的,不影响芳胺的反应活性。若溶液的酸性太强($\text{pH} < 5$),会使胺生成不活泼的铵盐,偶联反应就难进行或进行得很慢。

重氮盐与芳香伯胺、芳香仲胺发生偶联反应,可以是苯环上氢原子被取代,也可以是氨基上的氢原子被取代。如氯化重氮苯与苯胺的偶联反应,先生成苯重氮氨基苯,产物和盐酸或苯胺盐酸盐一起加热到 $30 \sim 40^\circ\text{C}$,经分子重排生成对氨基偶氮苯。



若对位已有取代基,则重排生成邻氨基偶氮苯。

三、偶氮化合物及其染料简介

1. 物质的颜色与结构的关系

自然光是由不同波长的光所组成,人眼所看到的光叫做可见光,波长范围为 $400 \sim 800 \text{ nm}$ 。不同波长的光线是不同的颜色。

不同物质可吸收不同波长的光,物体对光的选择性吸收是物体呈色的主要原因。物体本身不发光,而是从照射光中选择性吸收了一部分光谱波长的色光,反射(或透过)剩余的色光,眼睛所看到的色彩是剩余的色光(表 11-2),这就是物体的颜色。如果物质能吸收 $380 \sim 780 \text{ nm}$ 的全部可见光,则物质呈黑色。

表 11-2 不同波长光的颜色及其互补色

物质吸收的光		眼睛所见的颜色(互补色)
波长/nm	相应的颜色	
400	紫	黄绿
425	蓝青	黄
450	青	橙黄

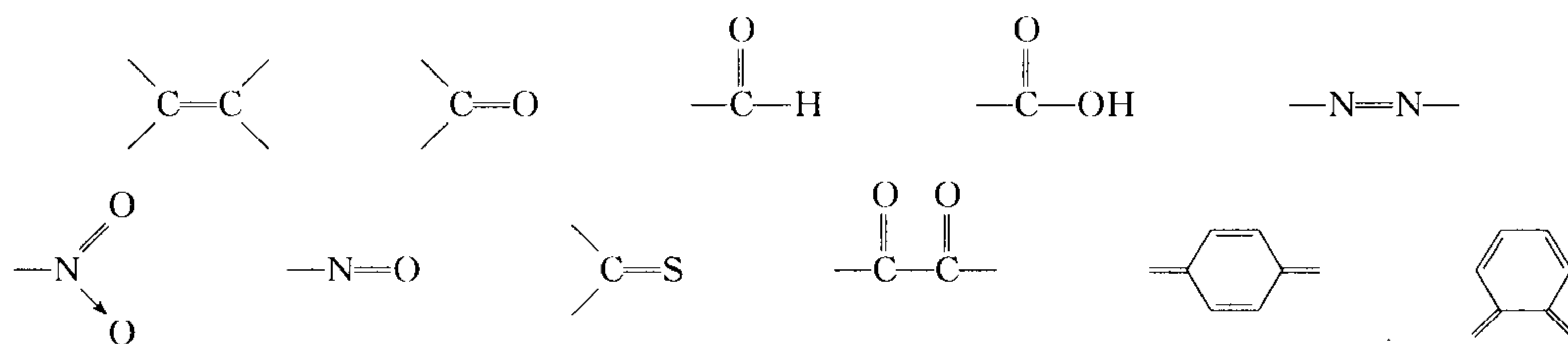
续表

物质吸收的光		眼睛所见的颜色(互补色)
波长/nm	相应的颜色	
490	青绿	红
510	绿	紫
530	黄绿	紫
550	黄	蓝青
590	橙黄	青
640	红	青绿
730	紫	绿

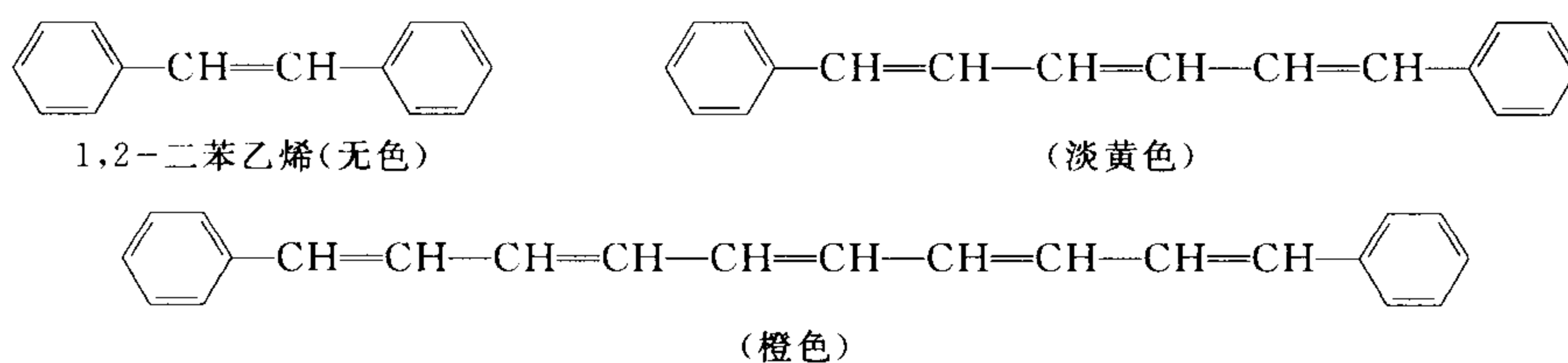
有机化合物对光波的吸收决定于分子内电子的状态。电子在分子内结合得越牢,激发时所需的能量越大。有机化合物的价电子可以选择吸收一定波长的光产生跃迁,这种跃迁是呈量子化的,每种跃迁只能与一定的波长相关。如果电子跃迁吸收的能量是可见光区的光子,则该物质是有色的;吸收光波的波长在紫外区域,则是无色的。有机化合物的颜色就是它在可见光区有选择地吸收了一定波长的光所致。有机化合物能否吸收可见光,与其分子结构有密切关系。

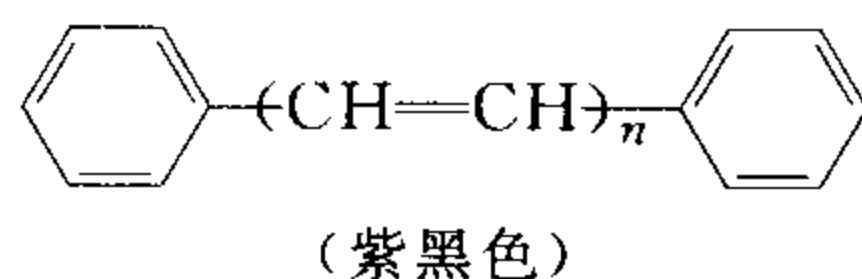
分子中只有 σ 键的有机化合物如饱和烃,由于 σ 键结合比较牢固,不容易发生断裂,其 σ 电子发生跃迁时需较高的能量,吸收光的波长在波长较短的远紫外区域,所以这类化合物一般是无色的。

在不饱和有机化合物分子中, π 键中的 π 电子流动性大,激发 π 电子的能量较低。含有 π 键的化合物吸收的光波一般在紫外及可见光区域。这些可以造成有机化合物分子在紫外及可见光区域(200~800 nm)有吸收的基团称生色团或发色团。例如:

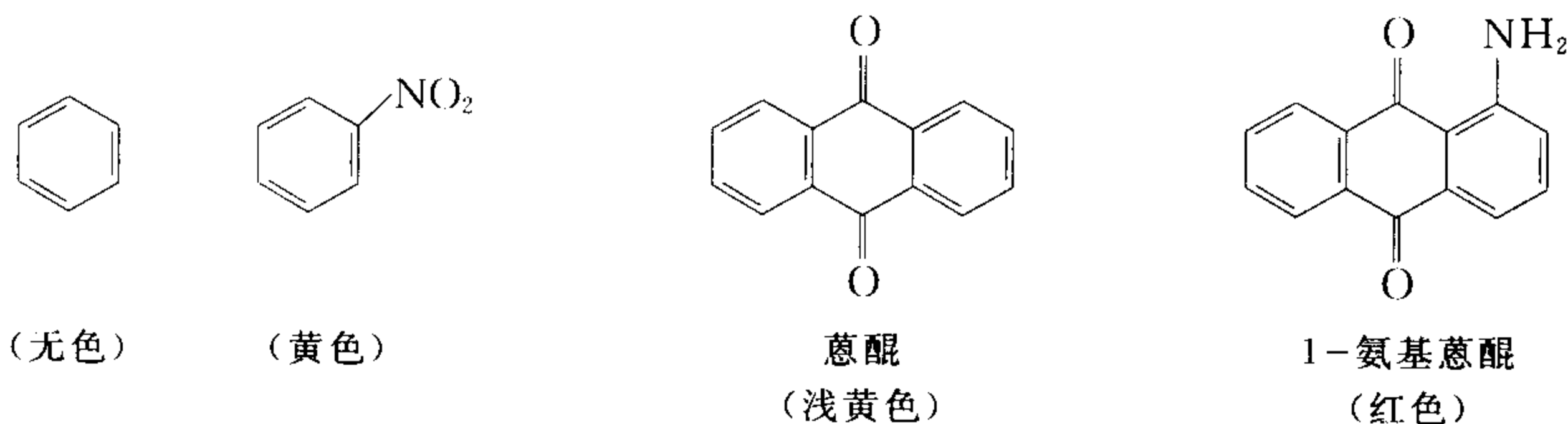


它们都是生色团。注意并不是所有的生色团都有颜色。若分子中只含有一种生色团,则其吸收波长在 200~400 nm,物质仍为无色,但如果化合物中有两种或多种生色团共轭时,由于电子的离域作用,其共轭体系中的 π 电子跃迁所需能量更低,并且随着共轭体系的增长, π 电子跃迁所需能量逐步降低,吸收向长波方向移动,也称为红移。当共轭体系大到一定程度,其物质吸收波长在可见区域时,该物质便出现颜色,并且随着共轭链的增长,颜色加深。





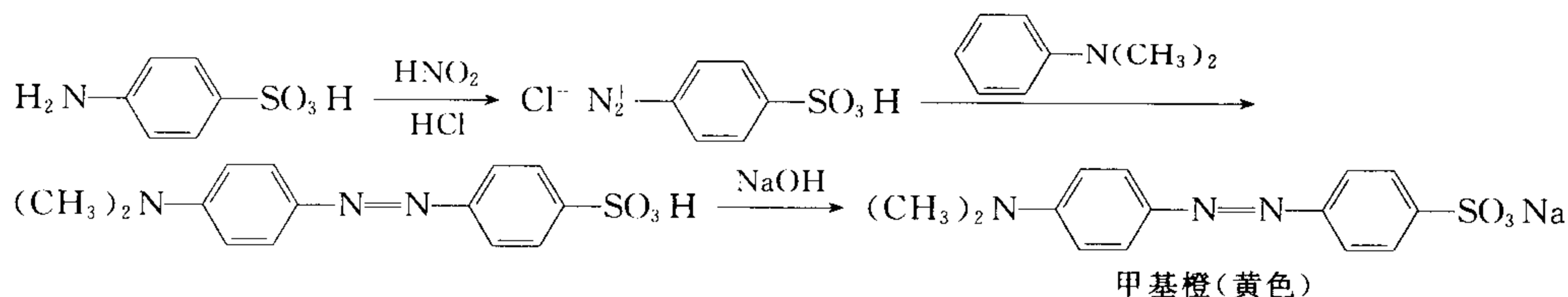
另有一些基团本身不能吸收可见光,但因含有未共用电子对,当它们与共轭体系相连并形成 $p-\pi$ 共轭时,可使有机化合物分子对光的吸收向长波方向移动,化合物颜色加深。这些基团叫做助色团。助色团主要有一OH, —OR, —NH₂, —NHR, —NR₂, —Cl, —Br 等。在有机化合物中引入生色团或助色团,能使有机化合物显色或颜色加深。如苯是无色的,当苯环中引入硝基时,硝基苯呈杏黄色。又如蒽醌是浅黄色的,当分子中引入—NH₂ 时,颜色加深呈红色。



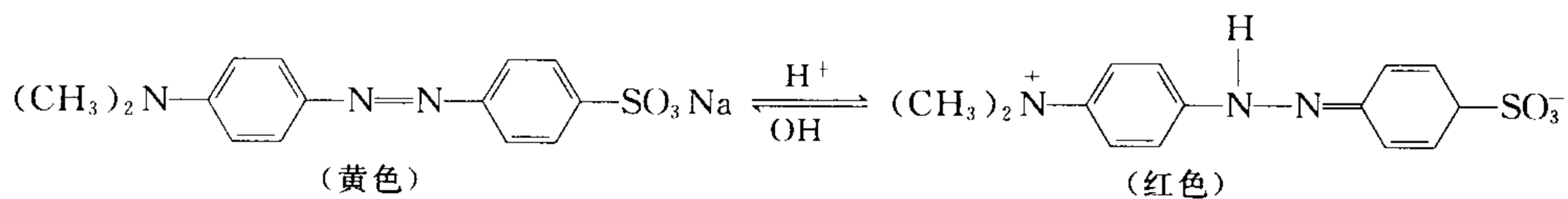
2. 偶氮染料和指示剂

芳香族偶氮化合物是具有高度热稳定性的化合物,这类化合物都有颜色,在不同 pH 介质中,结构发生变化引起颜色变化,因此可作为染料或作分析化学的指示剂使用。目前品种约有千种。如目前实验室常用的酸碱指示剂就是经过重氮盐的偶合反应合成的。例如:

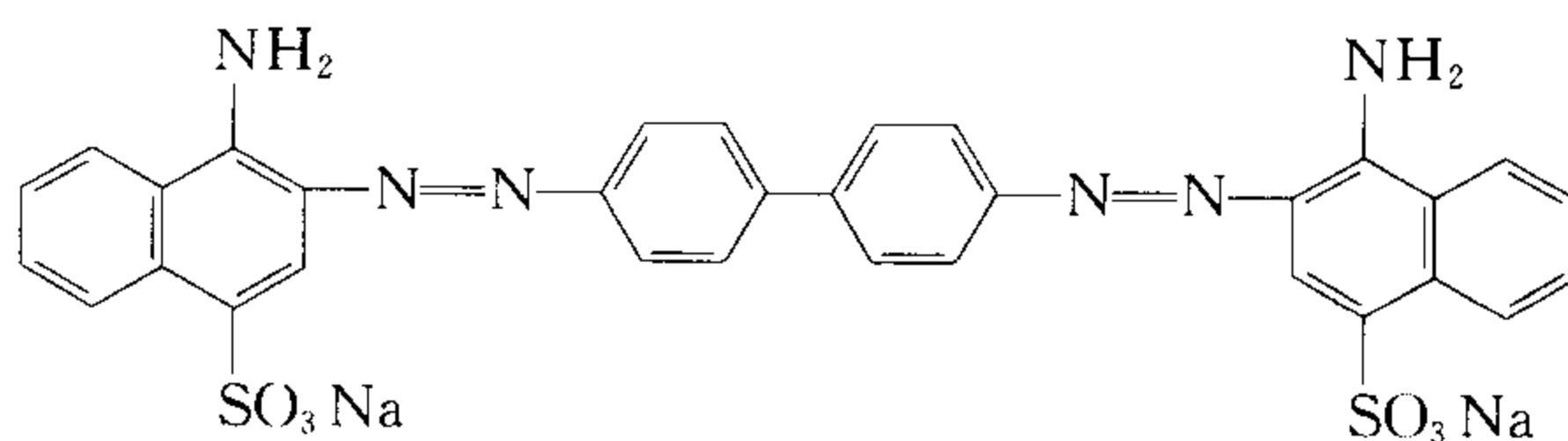
(1) 甲基橙 甲基橙是由对氨基苯磺酸的重氮盐与 *N,N*-二甲基苯胺偶合制得,学名对二甲氨基偶氮苯磺酸钠。



甲基橙是一种酸碱指示剂,变色范围 pH 为 3.1~4.4。当 pH<3.1 时,溶液显红色;pH=3.1~4.4 范围内的溶液显橙色;pH>4.4 的溶液中显黄色。

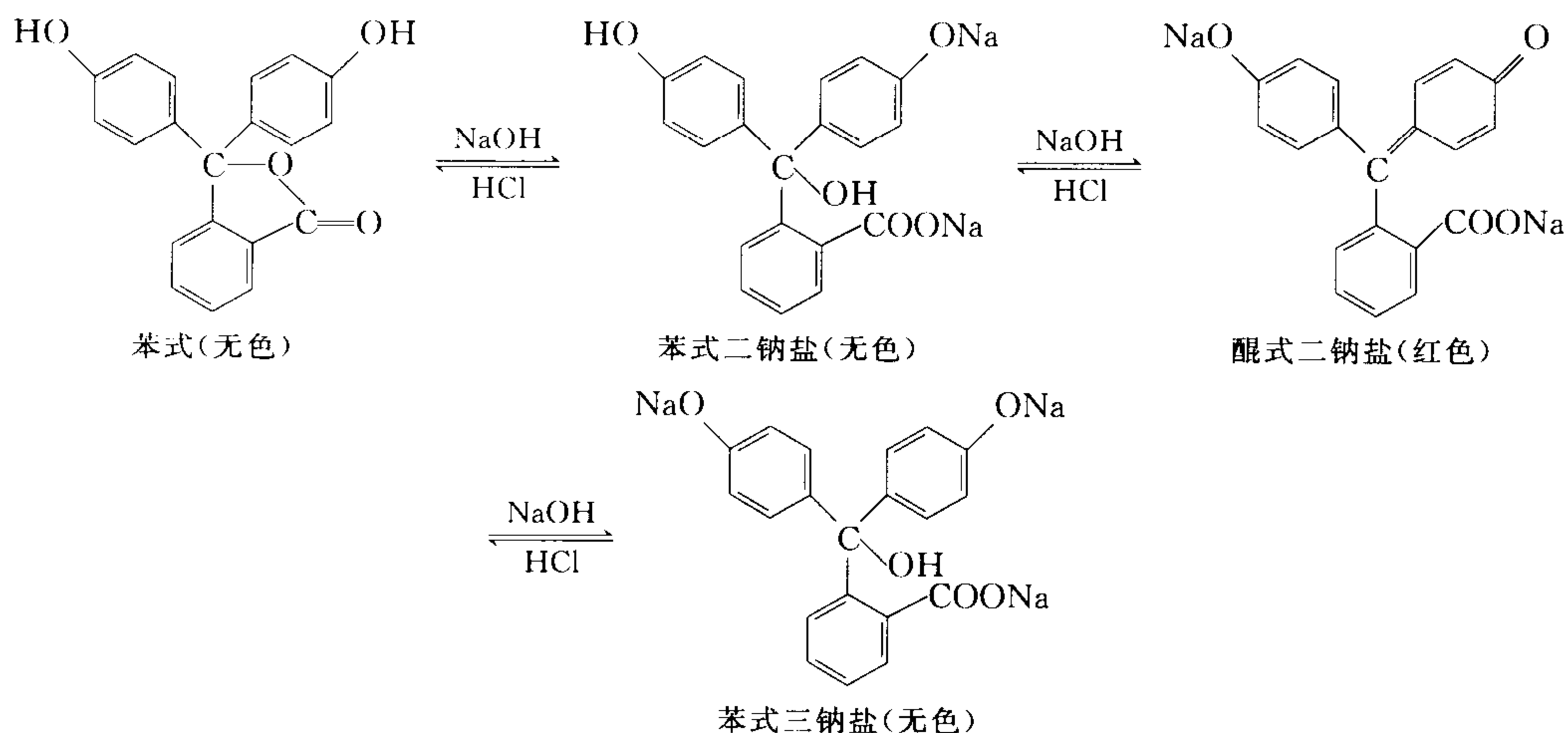


(2) 刚果红 刚果红又称为直接大红 4B 或直接朱红,由 4,4'-联苯二胺的双重偶氮盐与 4-氨基-1-萘磺酸偶合而成。是一种可以直接使丝毛和棉纤维着色的朱红色染料。一般用于纸张的着色,同时也是一种酸碱指示剂,变色范围 pH 为 3.0~5.0,当 pH<3.0 时,溶液显蓝紫色;当 pH>5.0 时,溶液显红色。



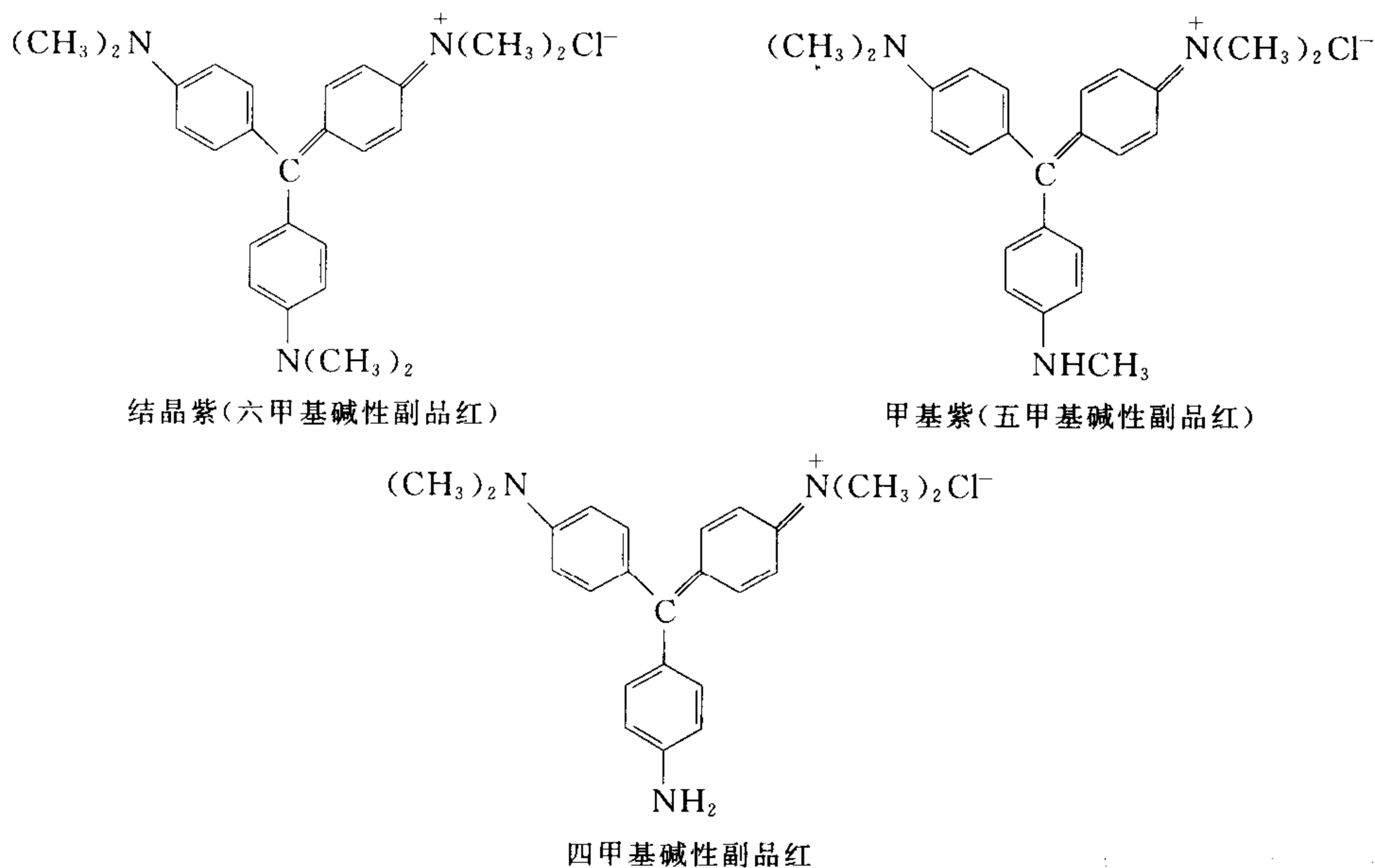
(3) 酚酞 酚酞学名 3,3-双(对羟基苯基)苯酞,为白色或黄白色结晶,几乎不溶于水,溶于乙醇。酚酞是酸碱滴定中常用的指示剂,变色范围 pH 为 8.0~10.0。酚酞一般配成 1%乙醇溶液。

在酚酞分子中,三个苯环与一个 sp^3 杂化的中心碳原子相连,三个苯环之间没有共轭关系,因此是无色的,遇碱后,内酯开环并生成二钠盐,中心碳原子转化为 sp^2 杂化状态,与三个苯环形成一个共轭体系,因而显红色。但在过量碱的作用下,由于生成了三种钠盐,中心碳原子又呈 sp^3 杂化状态,共轭体系消失,颜色也随之消失。

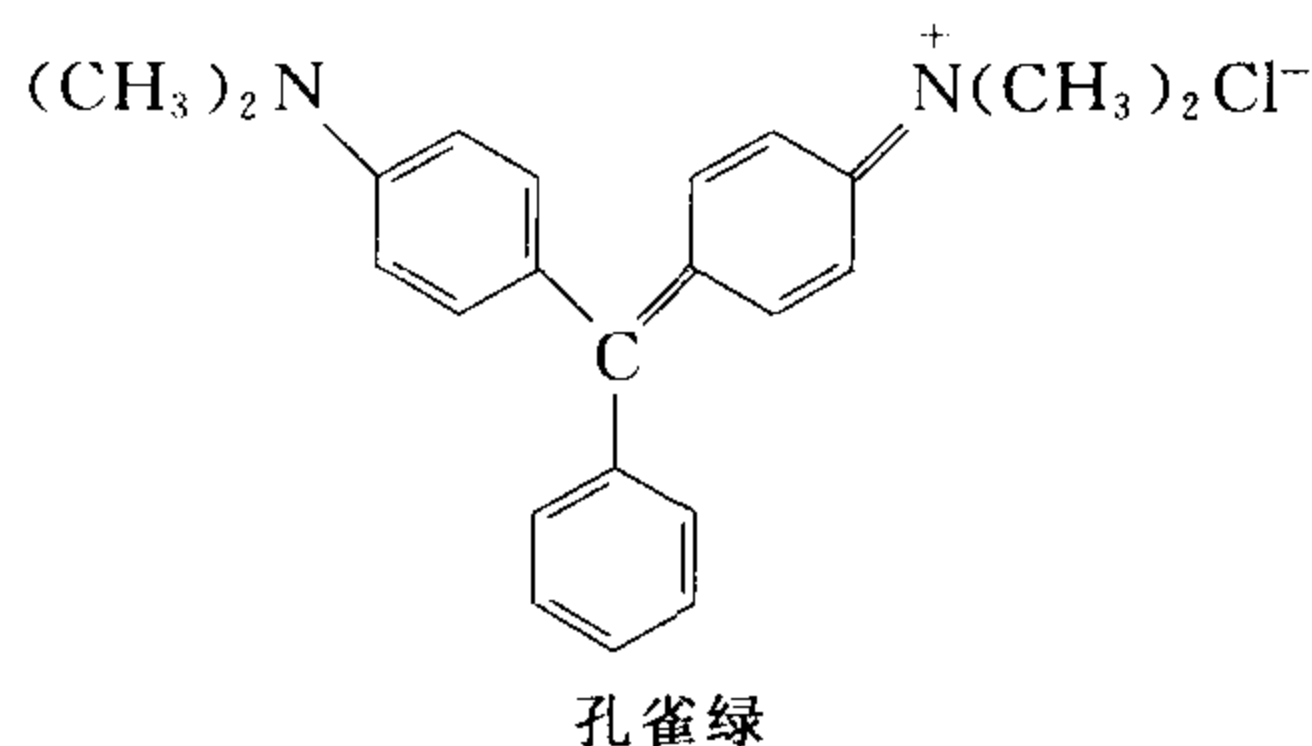


(4) 结晶紫和甲基紫 结晶紫亦称为甲紫、龙胆紫或六甲基碱性副品红,学名氯化六甲基对玫瑰苯胺。结晶紫的主要成分为五甲基碱性副品红,但也含有四甲基及六甲基碱性副品红。因此这几个名称常通用。

它们都能直接用于染色,也可用作非水滴定指示剂及生物染色剂。在医学上,常用作消毒防腐药,能抑制葡萄球菌、链球菌和某些真菌。其 1% 的水溶液俗称“紫药水”,用于防治皮肤和黏膜感染,也能防止猪、牛、羊腹泻。但研究也表明,它有极强的致癌性,应慎用。

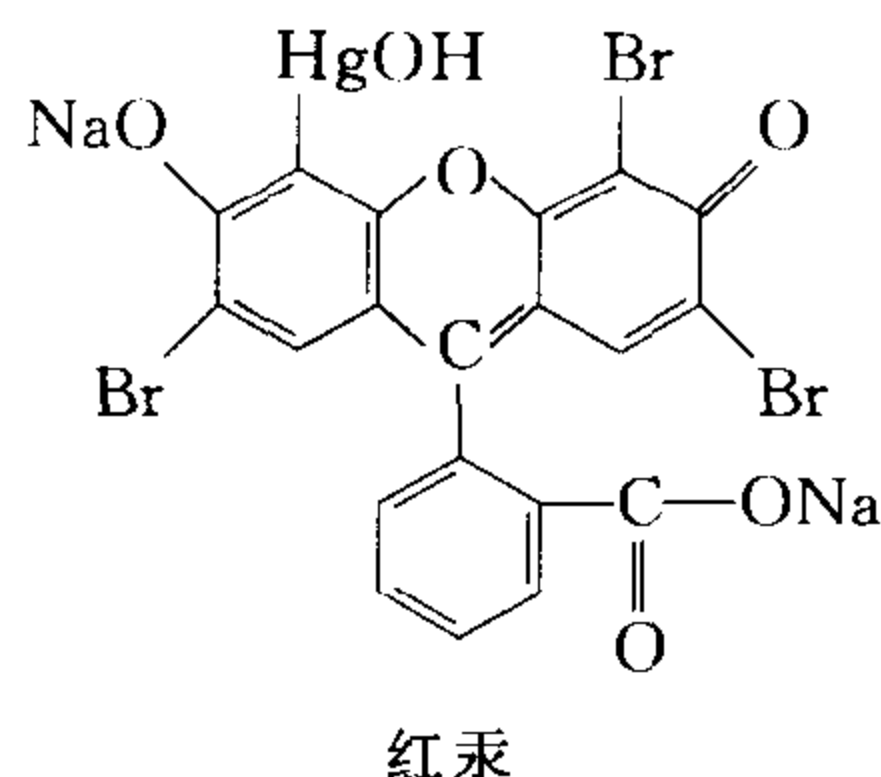
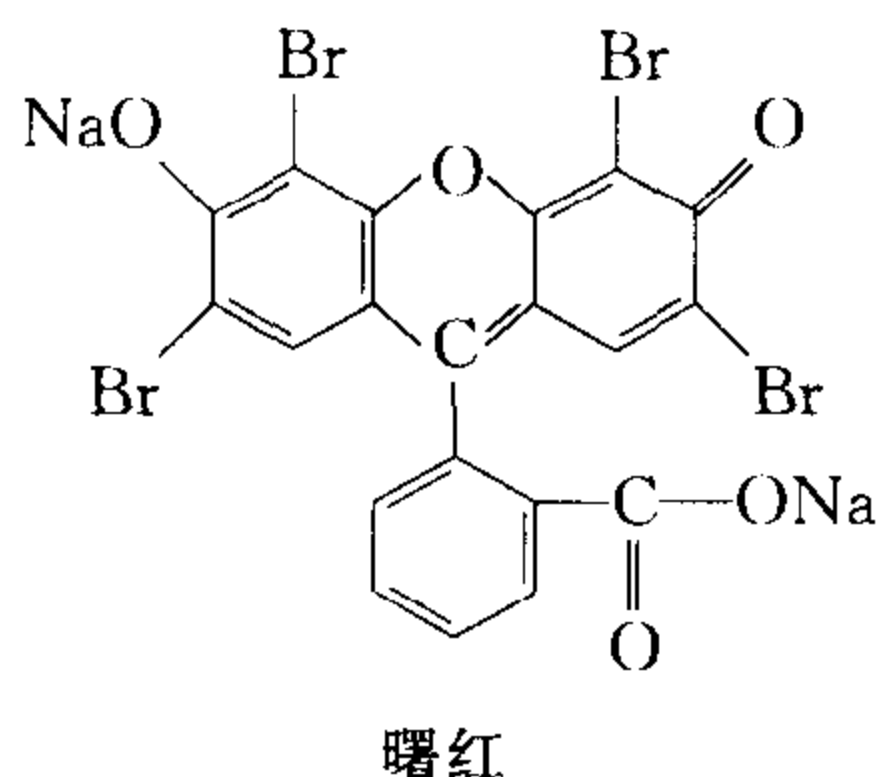


(5) 孔雀绿 孔雀绿也叫做碱性绿或品绿,是非常鲜艳的绿色染料,能直接染丝、毛和动物纤维,但不能直接染棉纤维。孔雀绿有防腐作用,在细胞学和细菌学中可用于染制切片。孔雀绿曾经作为杀菌剂、杀虫剂、消毒剂用于水产养殖业。但研究表面孔雀绿具有高毒素、高残留和致癌、致畸、致突变等副作用。在我国和许多国家都已将孔雀绿列为水产养殖禁用药物。

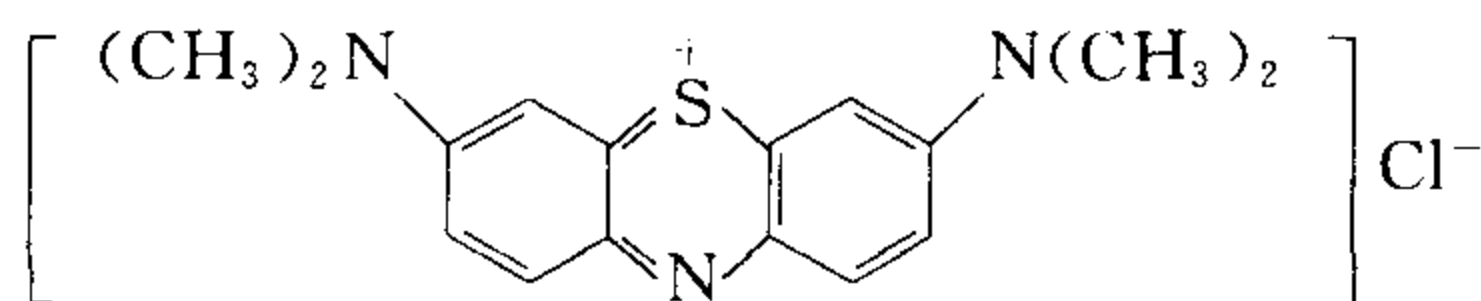


(6) 曙红及红汞 曙红也叫做酸性曙红,它有鲜艳的红色,可用来染丝、毛等丝织品,可制红墨水,也可用作唇膏及药物中的色素。

红汞又叫溴汞红,是日常使用的伤口消毒剂,有抗菌作用。其2%溶液为“红药水”。由于红药水是含有重金属汞的有机化合物,汞能污染环境及对人体有毒,故应慎用。

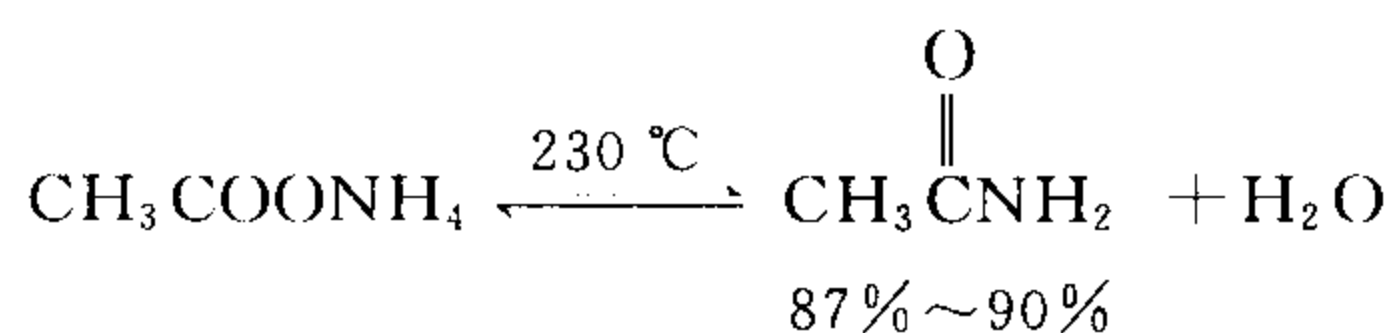


(7) 亚甲基蓝 亚甲基蓝分子中有一个含硫及氮的杂环。亚甲基蓝可用于染棉、麻、纸张和皮革等,也可用于染生物切片。在医药上可用于治疗因磺胺类药物产生的紫绀症,并能作为氰化物或硝酸盐中毒的解毒剂。



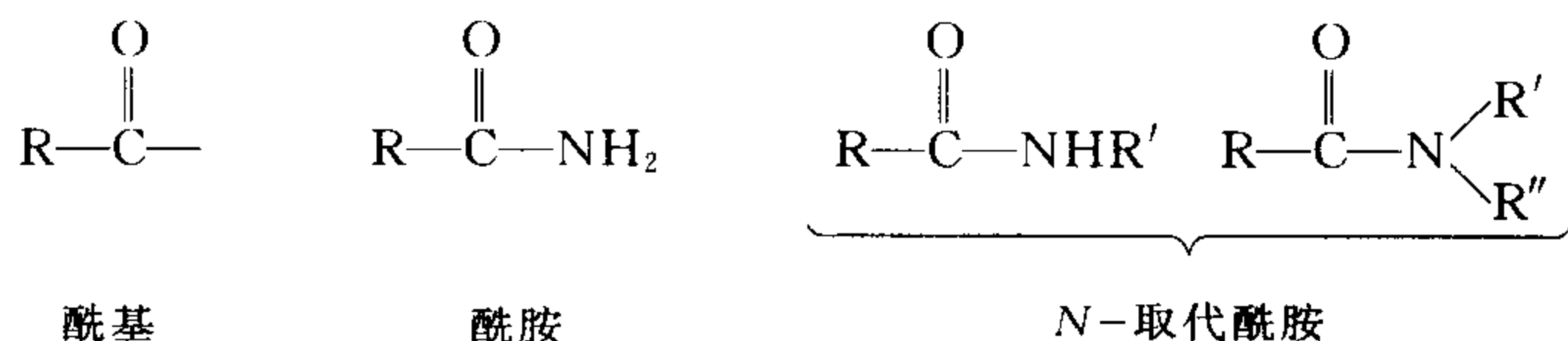
第三节 酰 胺

酰胺是羧酸的衍生物。在构造上,酰胺可看作是羧酸分子中羧基中的羟基被氨基或烃氨基(—NHR 或 —NR_2)取代而成的化合物;也可看作是氨或胺分子中氮原子上的氢原子被酰基取代而成的化合物。酰胺可以通过加热铵盐使之部分失水制备,也可以从酰氯、酸酐和酯的氨解制备,还可以由腈类化合物部分水解制备。例如:

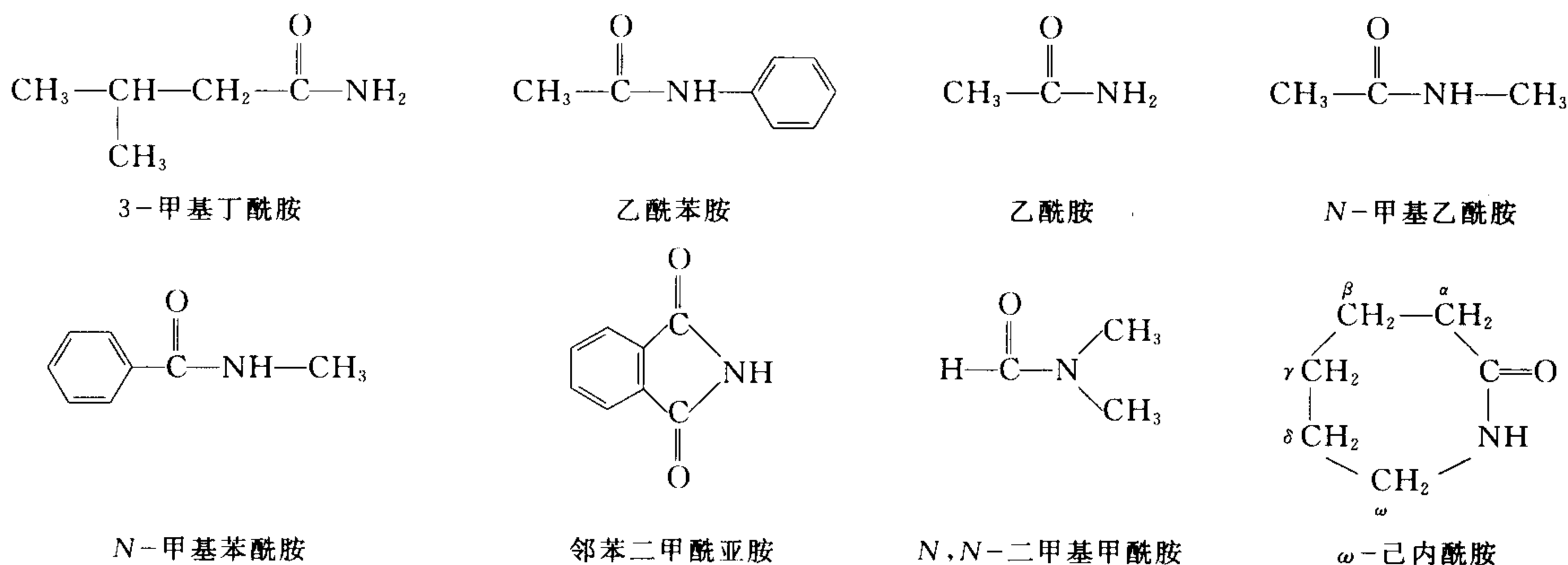


一、酰胺的结构、分类和命名

酰胺都是含有酰胺键($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$)的化合物。酰胺可根据其结构分为:酰胺、酰亚胺、内酰胺及 N 取代酰胺。胺分子中的两个氢原子被酰基取代的产物叫做酰亚胺;含有酰胺键的环状结构的酰胺叫做内酰胺;酰胺分子中氮原子上的氢原子被烃基取代的酰胺,叫做 N 取代酰胺。



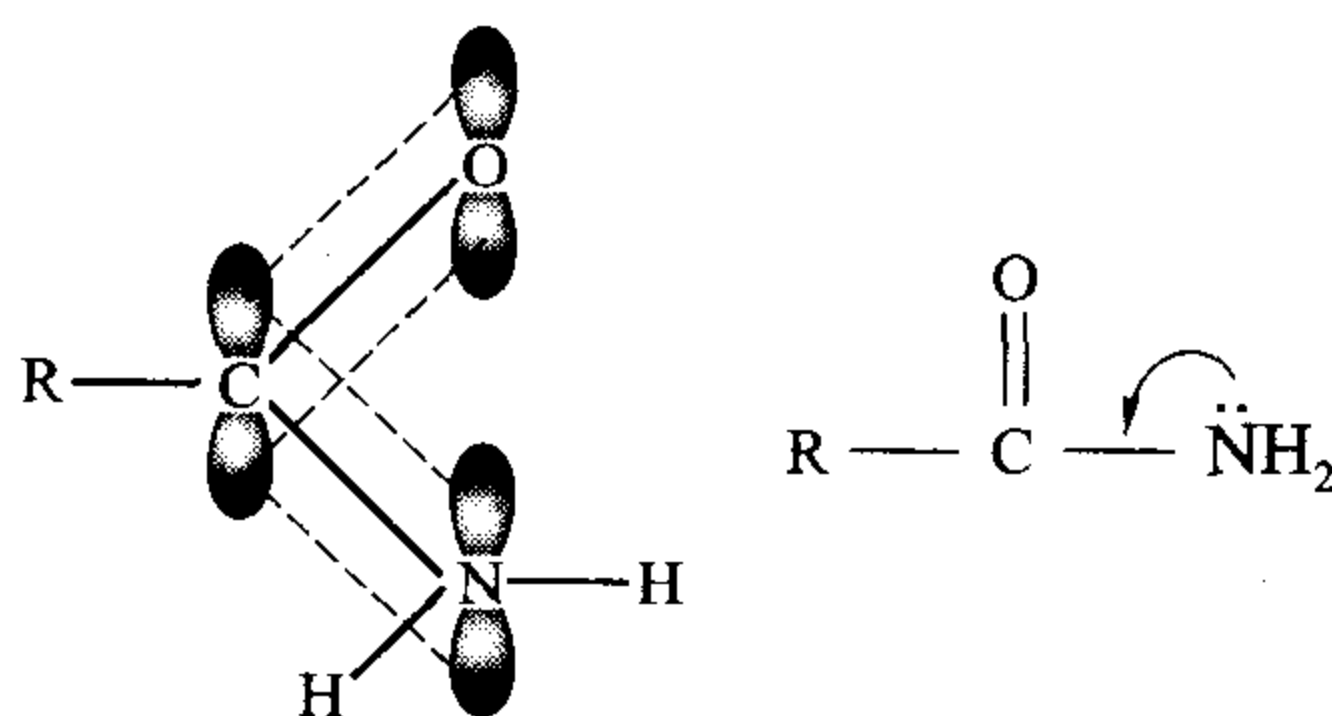
酰胺一般根据相应的羧酸得到酰基名称,然后在后面加上“胺”或“某胺”,称为“某酰胺”或“某酰某胺”。内酰胺的命名常用 $\gamma, \delta, \epsilon, \omega$ 等表示氨基和羧基的相对位置。当酰胺氮原子上连有烃基时,可将烃基的名称写在酰基名称的前面,并在烃基名称前加上“N-”,“N,N-”,表示该烃基是与氮原子相连的。



二、酰胺的物理性质

1. 酰胺的杂化形式

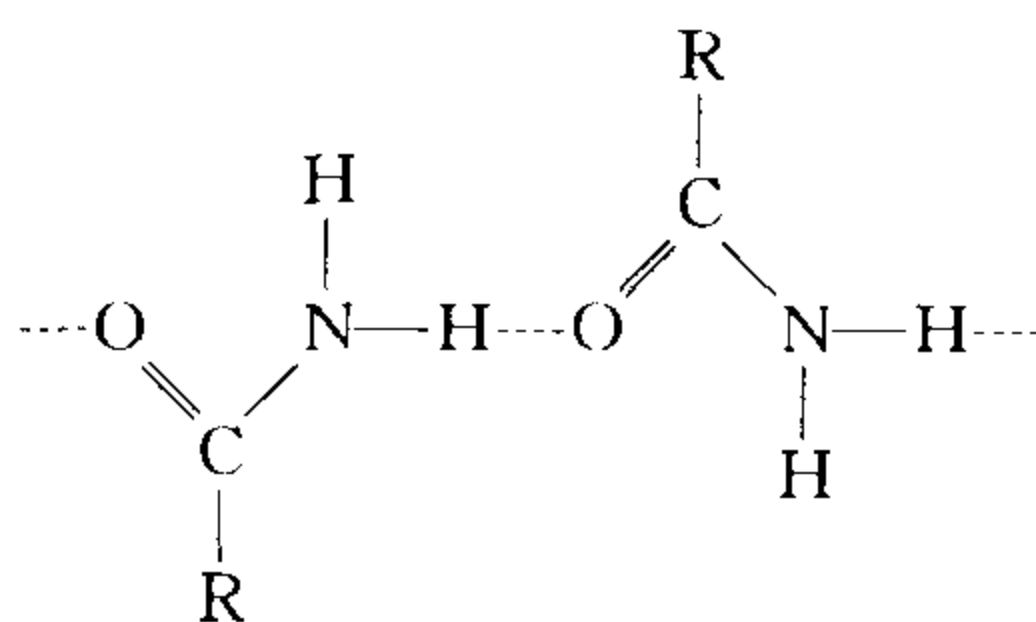
酰胺和 N 取代酰胺的氮原子采用 sp^2 杂化,未共用电子对处于 p 轨道并和酰基形成 $\text{p}-\pi$ 共轭体系。在酰胺中,C—N 键的键长为 0.132 nm(正常 C—N 键为 0.147 nm)。共轭的结果不但使酰胺分子中的电子云密度和键长趋于均匀化,也使 C—N 单键的内旋受到阻碍。这一结构特点在很大程度上影响着酰胺的理化性质和蛋白质的空间结构。



2. 物理性质

除甲酰胺是液体外,其他酰胺多为无色晶体,具有一定的熔点。低级的酰胺($C_5 \sim C_6$)可溶于水,随着相对分子质量的增大,溶解度逐渐减小。液体酰胺不但可以溶解有机化合物,而且也可以溶解许多无机化合物,是良好的溶剂。如 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺可与水和大多数有机溶剂以及许多无机液体以任意比例混合,是很好的非质子极性溶剂,它们都是合成纤维的优良溶剂。

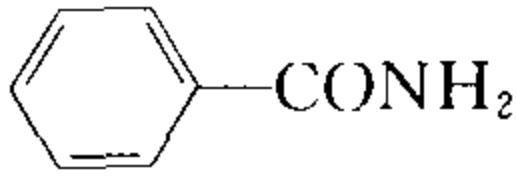
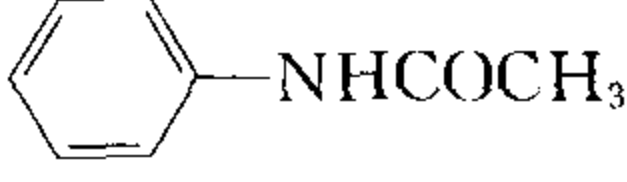
由于酰胺分子间氢键缔合能力较强,因此其熔点、沸点甚至比相对分子质量相近的羧酸还高。



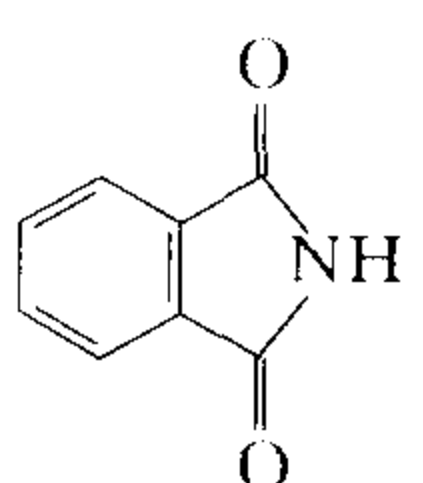
当氨基上的氢原子被烃基取代后,由于其分子间的氢键缔合作用减小,其沸点也降低。如甲酸的沸点 $100.05\text{ }^{\circ}\text{C}$,甲酰胺沸点 $195\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分解),*N*-甲基甲酰胺沸点 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$,*N,N*-二甲基甲酰胺沸点 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

一些常见酰胺的熔、沸点常数见表 11-3。

表 11-3 酰胺的物理常数

名称	构造式	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$
甲酰胺 ^a	HCONH_2	2	210
乙酰胺 ^a	CH_3CONH_2	81	222
丙酰胺 ^a	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$	79	222.2
丁酰胺 ^a	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	116	216
戊酰胺 ^a	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CONH}_2$	106	232
己酰胺 ^a	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CONH}_2$	101	255
苯甲酰胺 ^a		129~130	288~290
乙酰苯胺 ^c		112~115	304~305

续表

名称	构造式	熔点/℃	沸点/℃
N-甲基甲酰胺 ^a	HCONHCH_3	-4	199.5
N,N-二甲基甲酰胺 ^a	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	-60.4	153.0
N,N-二甲基乙酰胺 ^a	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	-20	165.5
邻苯二甲酰亚胺 ^c		228	升华

注：参考文献有 a. 兰氏化学手册(第 15 版, 英文); b. 有机化学(赵建庄); c. 化学词典(顾冀东, 上海辞书出版社)。

三、酰胺的光谱性质

酰胺的红外光谱中, N—H 伸缩振动在 3400 cm^{-1} 和 3300 cm^{-1} , C=O 的伸缩振动在 $1655\sim 1630\text{ cm}^{-1}$, N-烃基酰胺的 N—H 伸缩振动在 3400 cm^{-1} , 而 N-烃基酰胺和 N,N-二烃基酰胺的 C=O 的伸缩振动都在 $1680\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 。如苯甲酰胺的红外光谱(图 11-4)。

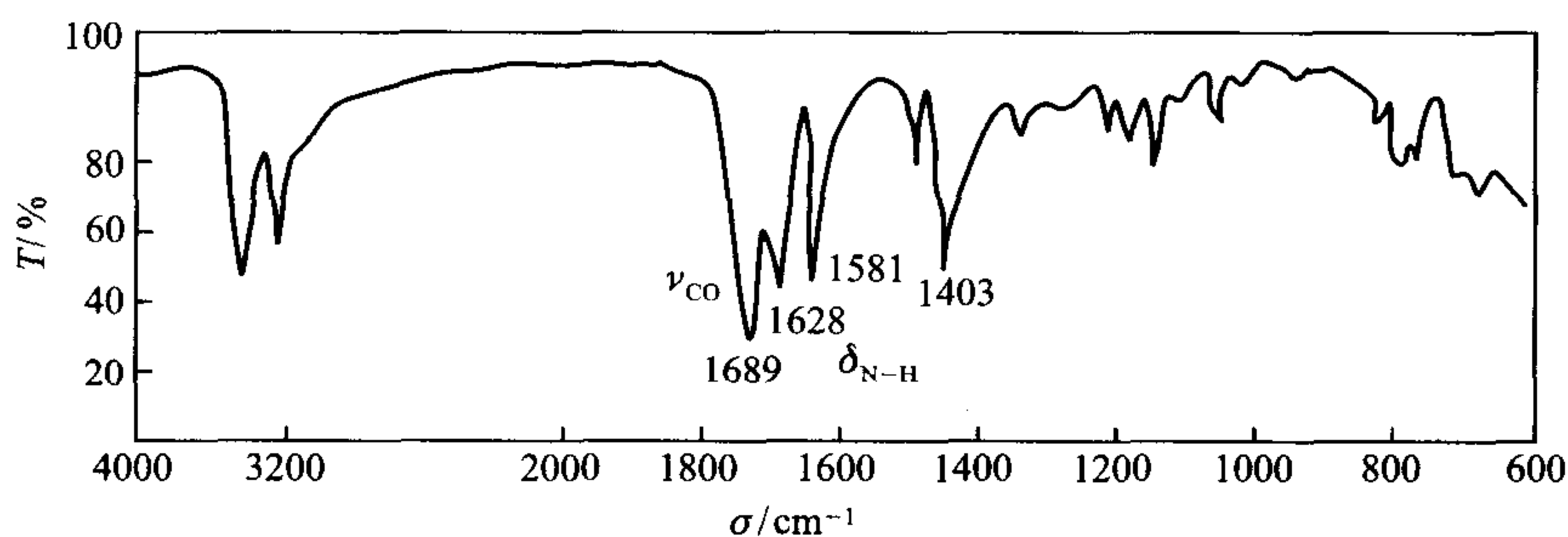


图 11-4 苯甲酰胺的红外光谱

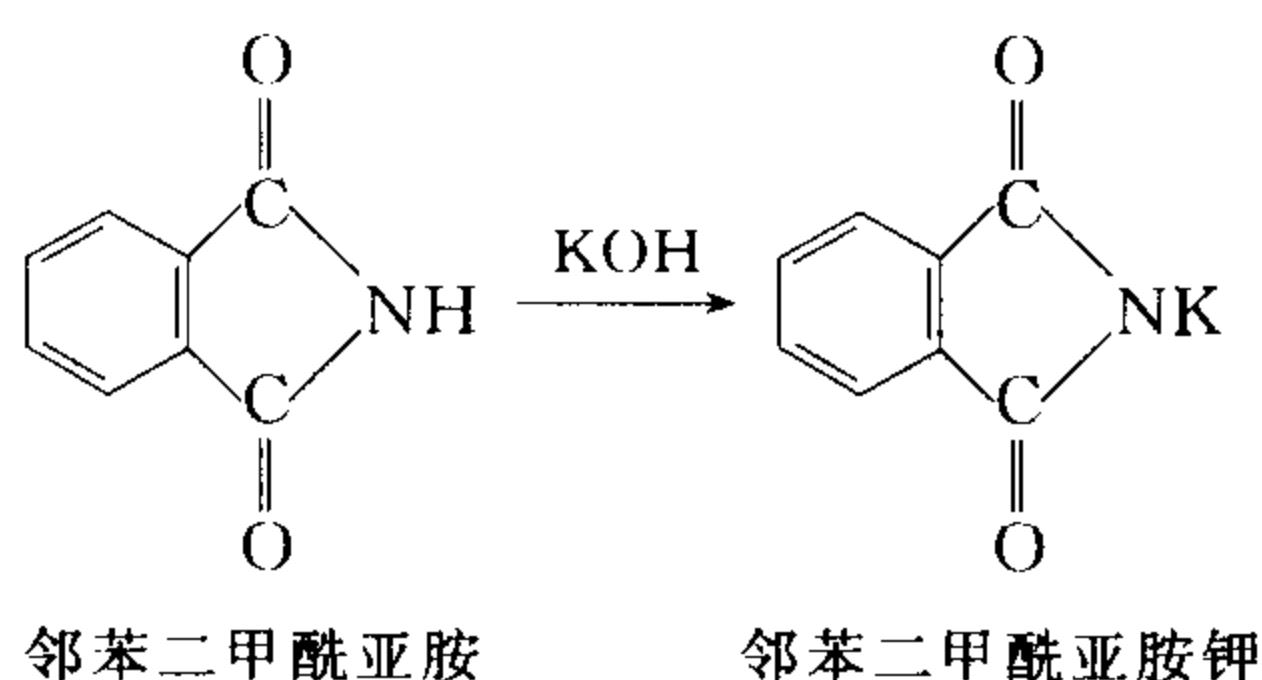
四、酰胺的化学性质

1. 酸碱性

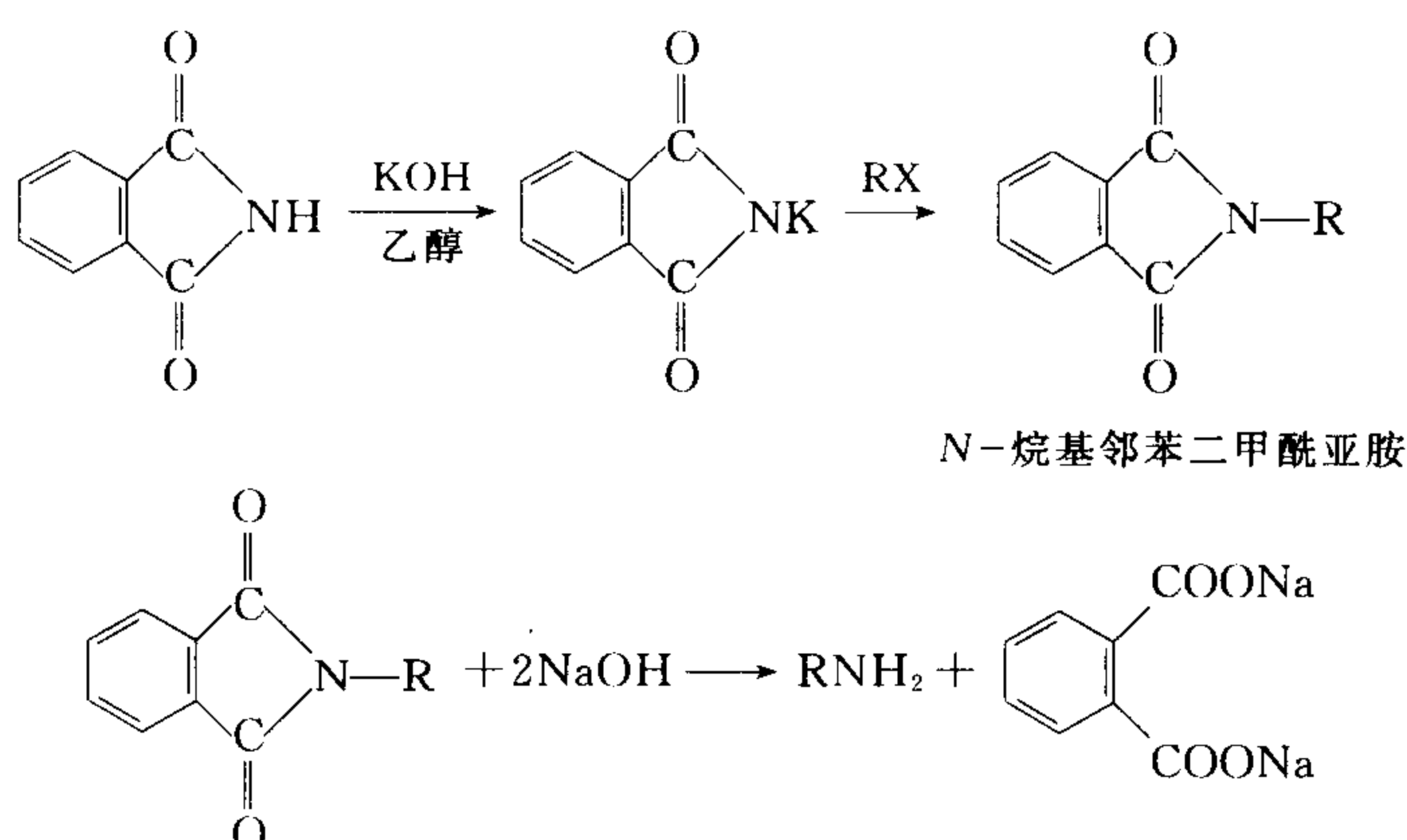
氨呈碱性, 当氨分子中的氢原子被酰基取代后生成酰胺, 其碱性消失。酰胺作为氨或胺的酰基衍生物, 一般是近中性的化合物。酰胺分子中有氨基或烃氨基, 但其碱性比氨或胺要弱得多, 不能使石蕊变色。这是由于分子中氨基氮原子上的未共用电子对与羰基的 π 电子形成 p- π 共轭体系, 使氮原子上的电子云密度降低, 因而接受质子的能力减弱。这时 C—N 键出现一定程度的双键性。

酰胺在一定条件下可表现出弱酸性。如果氨分子中两个氢原子被一种二元酸的酰基取代,

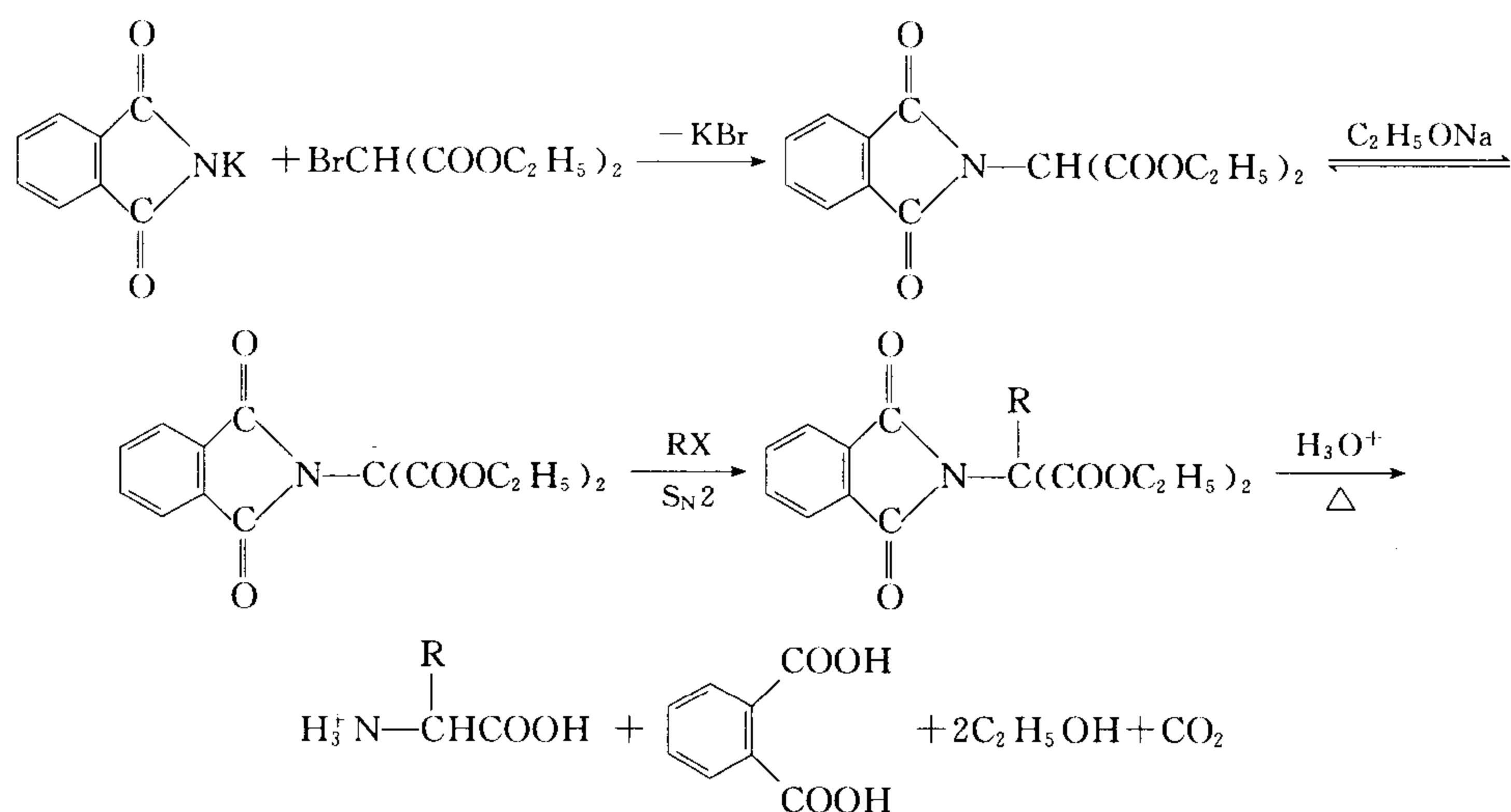
生成的环状酰亚胺呈现弱酸性。这是由于两个羰基的吸电子作用,使氮原子上的电子云密度降低,却使 N—H 键的极性增加,氮原子上的氢原子较易变为质子,从而表现出微弱的酸性。如邻苯二甲酰亚胺可与氢氧化钾(或氢氧化钠)作用生成邻苯二甲酰亚胺钾(或钠)。



邻苯二甲酰亚胺为无色固体,熔点 238 °C。所得的盐可与卤代烷作用,生成 N-烷基邻苯二甲酰亚胺,再经水解生成伯胺。例如:

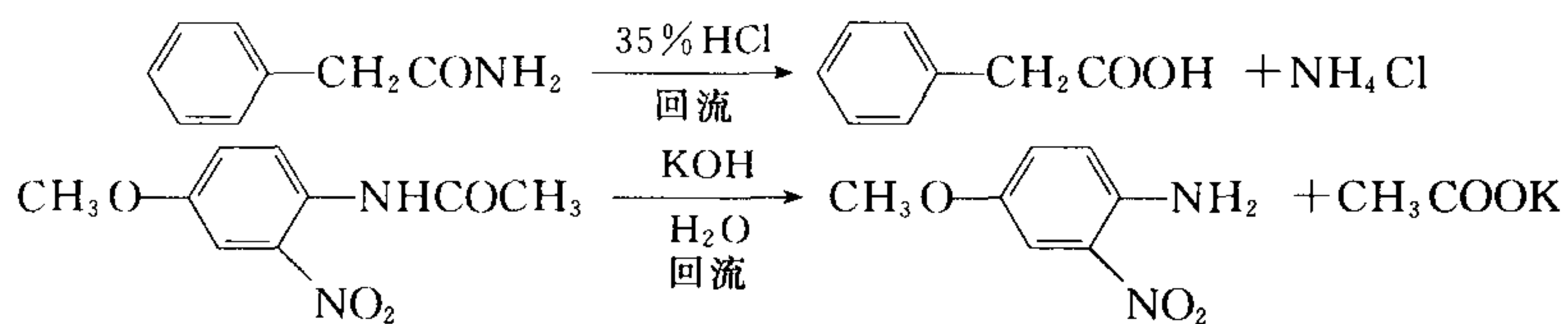


这是制备纯伯胺的一种方法,叫做盖布瑞尔(Gabriel)合成法。此反应中若用 α -卤代酸酯代替卤代烷,则可用于合成 α -氨基酸。



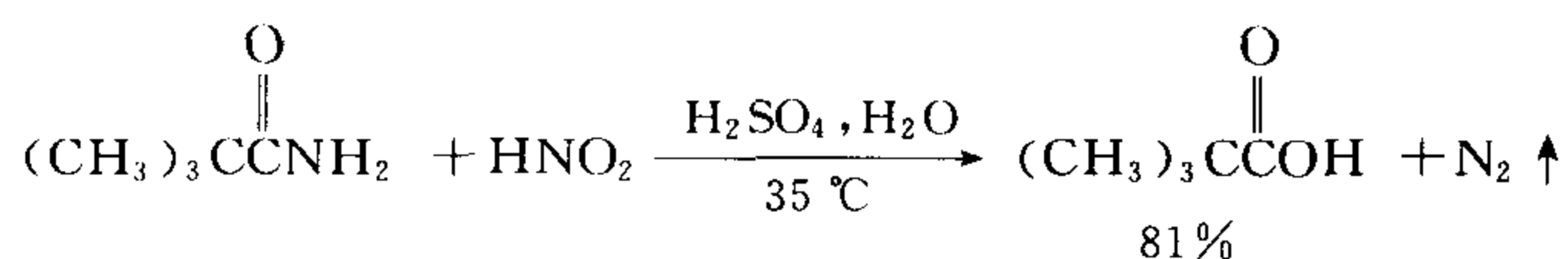
2. 水解

酰胺在酸或碱的催化下可以水解为酸和氨(或胺),反应条件比其他羧酸衍生物强,一般需要强酸或强碱以及较长时间。

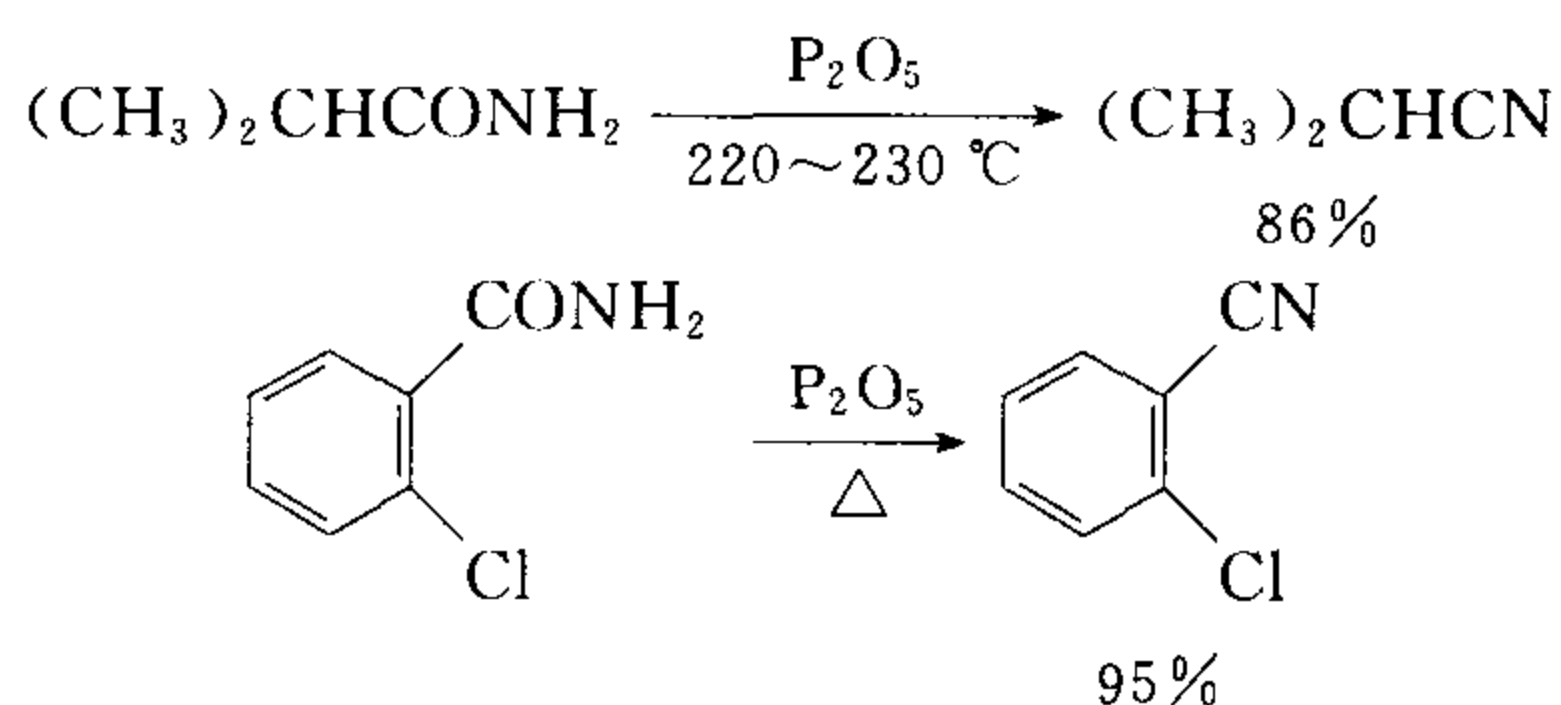


酸催化的作用除使酰胺的羰基质子化外,可以中和平衡体系中产生的氨或胺,使它们生成铵盐,使化学平衡向水解方向移动,促进水解的进行。碱催化是 OH^- 进攻羰基碳原子,同时中和生成的羧酸,促进水解反应。

空间位阻较大的酰胺较难水解。如果用亚硝酸处理,可以在室温水解得到羧酸,并放出氮气,且产率也较高。

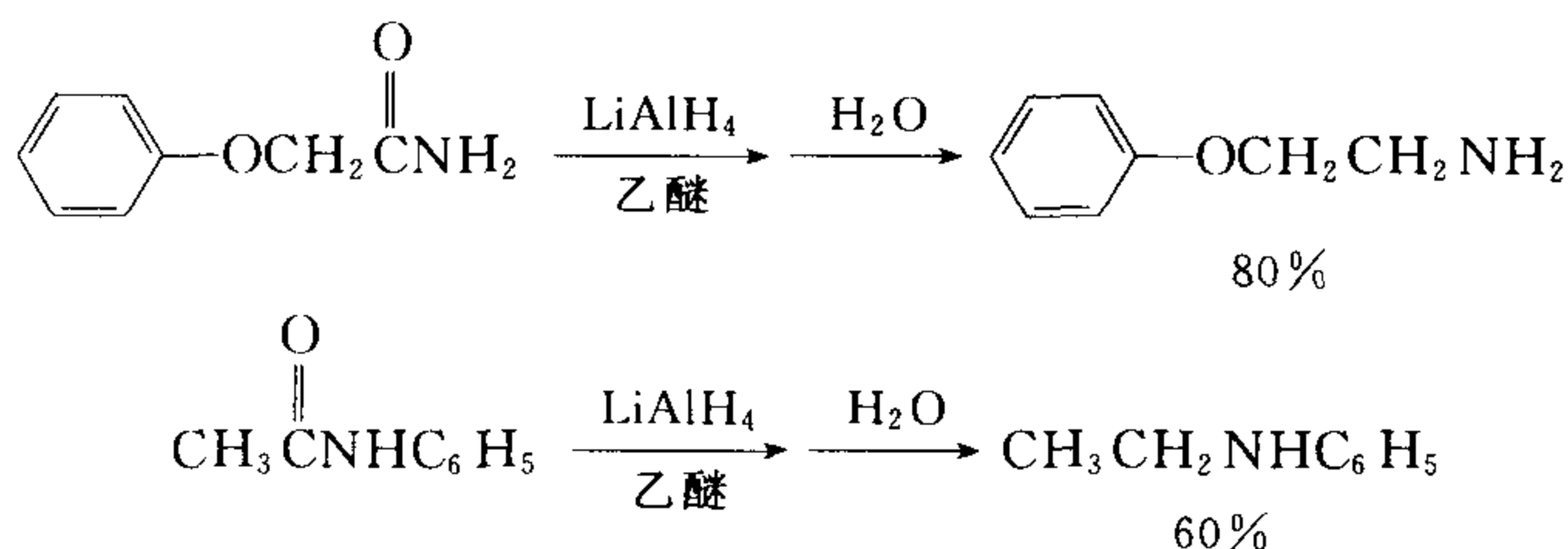


酰胺加一分子水成为羧酸的铵盐,失一分子水即变为腈。酰胺失水也是实验室制备腈的一种方法。酰胺在高温条件下或与强脱水剂如五氧化二磷、氯化亚砷均匀混合后共热,可发生分子内脱水生成腈。反应后将腈从混合物中蒸出,可得到产率很高的腈。

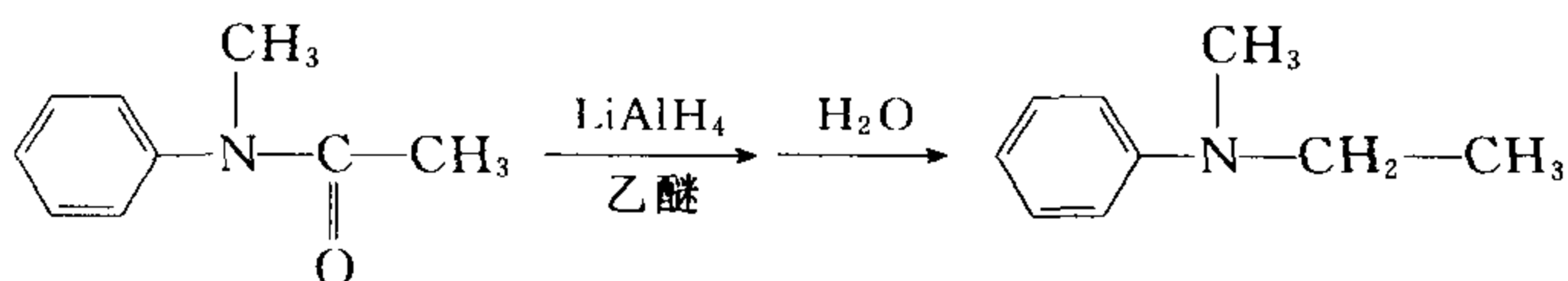


3. 还原反应

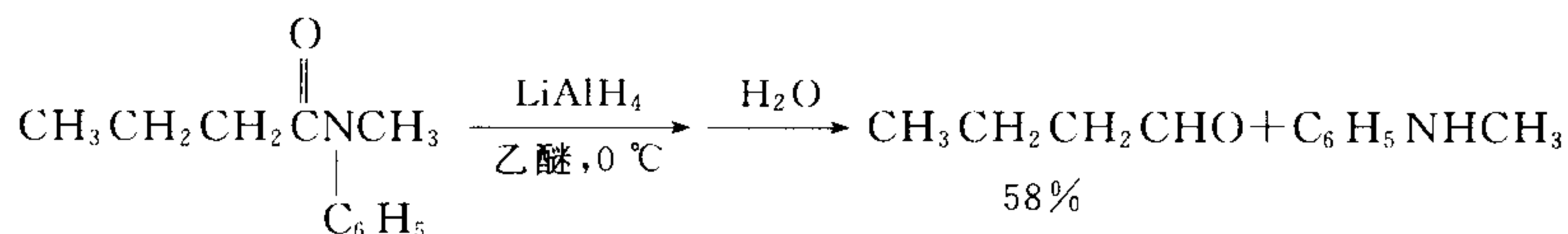
酰胺不易还原,用催化氢化法可以将酰胺还原为胺,反应需要在高温高压下进行。一级、二级酰胺可以被氢化铝锂还原为一级胺、二级胺:



三级酰胺与过量氢化铝锂反应,可得三级胺:

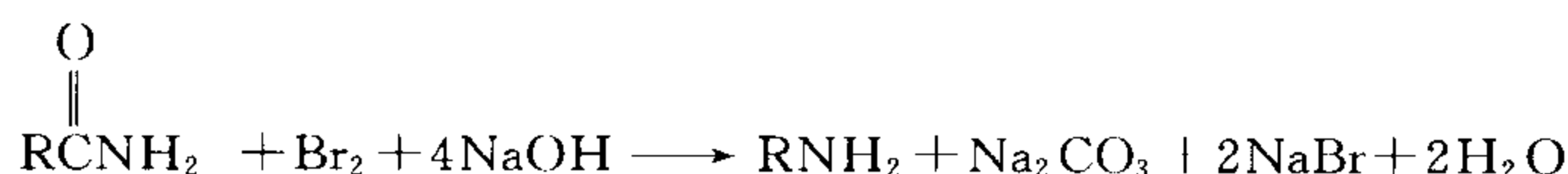


如果在反应过程中控制氢化铝锂的用量,可以得到醛。例如:

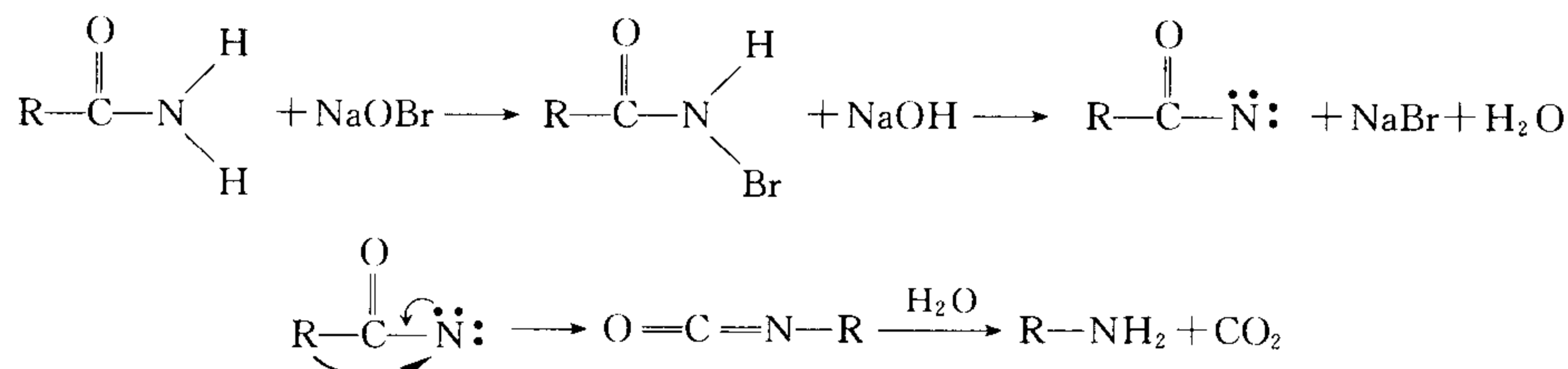


4. 霍夫曼降解反应

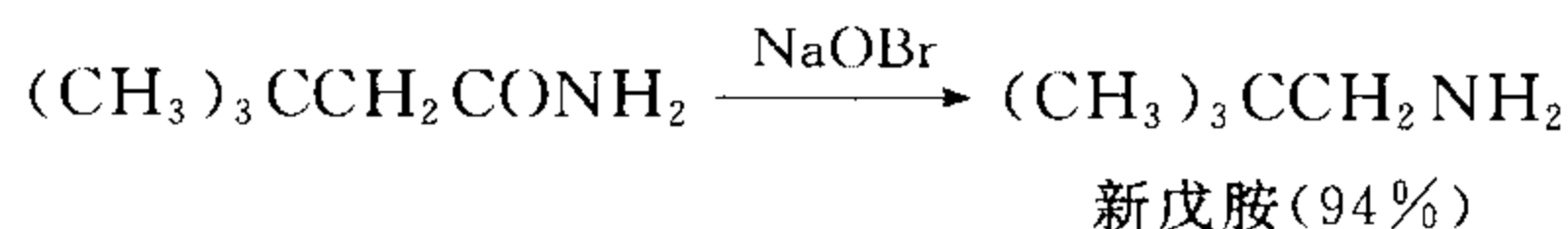
八个碳原子以下的酰胺在碱液(NaOH)溶液中与溴或氯(次溴酸钠或次氯酸钠)作用,在反应中羰基脱去生成碳酸盐,并生成少一个碳原子的伯胺。这是缩短碳链的一种方法,可用于少一个碳原子伯胺的制备。



霍夫曼酰胺递降反应的历程为:首先酰胺与次溴酸钠反应生成 N 取代酰胺,然后 N 取代酰胺在碱的作用下失去溴化氢生成极不稳定的氮烯,氮烯立即发生重排生成异氰酸酯,而异氰酸酯继续发生水解反应生成伯胺和二氧化碳。



这个反应过程虽很复杂,但反应产率较高,产物较纯。例如:



五、碳酸的酰胺

碳酸的结构中含有两个羟基,可以看作是羟基甲酸或二元羧酸。

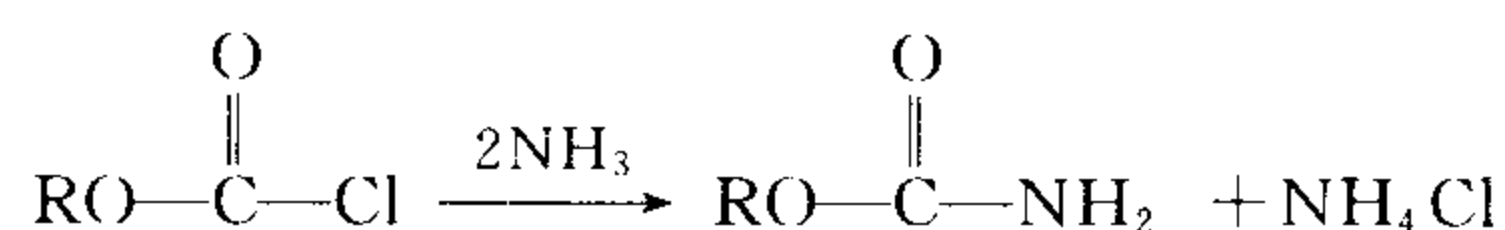


当碳酸中的一个羟基被氨基取代后形成的碳酸单酰胺 $\left[\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{OH} \right]$ 称为氨基甲酸,氨基甲酸不稳定,但它的盐、酯及酰氯相对稳定。氨基甲酸酯是一类重要的化合物。常用作农药。

碳酸的二酰胺 $\left[\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{NH}_2 \right]$ 俗称尿素或脲。



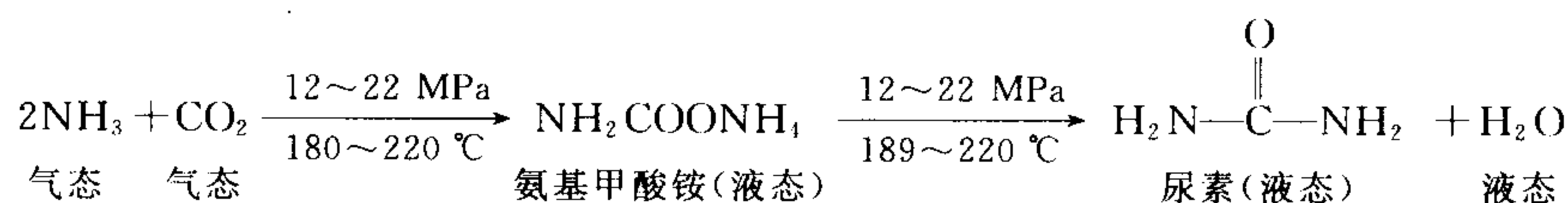
氨基甲酸酯可以由氯代甲酸酯和氨反应制备：



1. 尿素

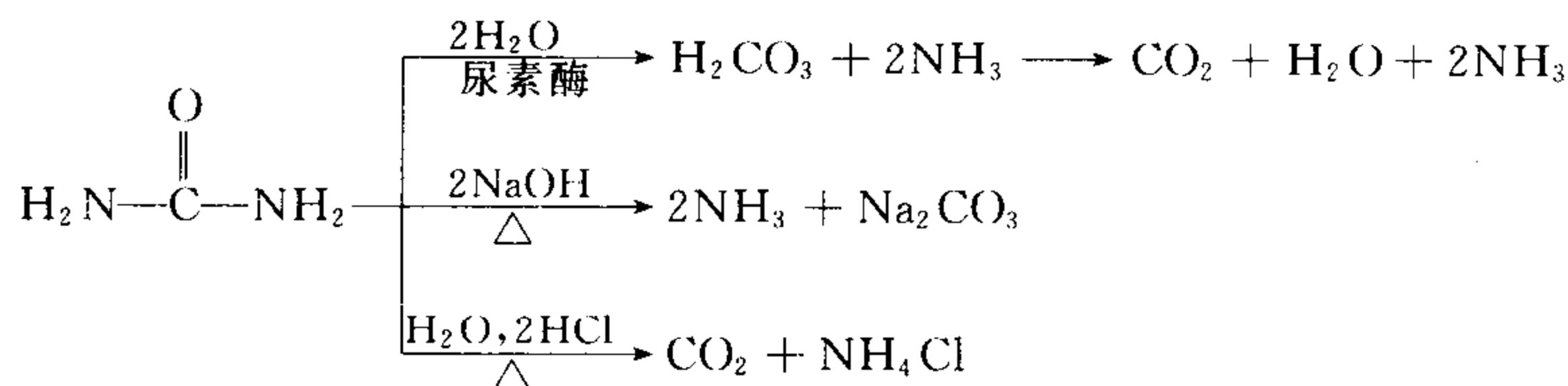
尿素碳酸重要的衍生物，又称脲。尿素是哺乳类动物体内蛋白质代谢的最终产物，存在于动物的尿中。正常成人每天排泄的尿中约含尿素 30 g。

尿素用途广泛，它在农业上用作高效固体氮肥，也是有机合成的重要原料。用于合成药物、塑料等。工业上以二氧化碳和过量氨在加压加热下直接作用大规模地生产尿素。反应分两步：第一步，氨与二氧化碳生成氨基甲酸铵；第二步，氨基甲酸铵脱水生成尿素。

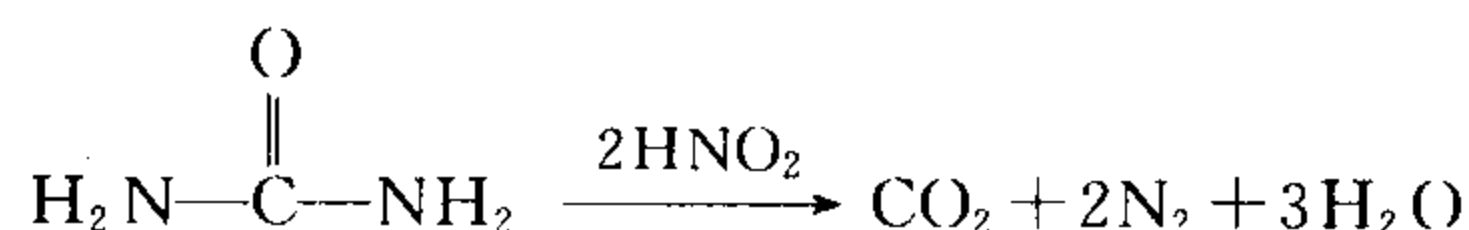


尿素为菱形或针状无色晶体，熔点 135 °C，易溶于水和乙醇，难溶于乙醚。尿素具有酰胺的结构，有酰胺的一般化学性质，但因两个氨基连在一个羰基上，所以它又表现出某些特殊的性质。

(1) 水解 脲在酸、碱或尿素酶的作用下很易水解生成氨或铵盐，所以可用作氮肥。

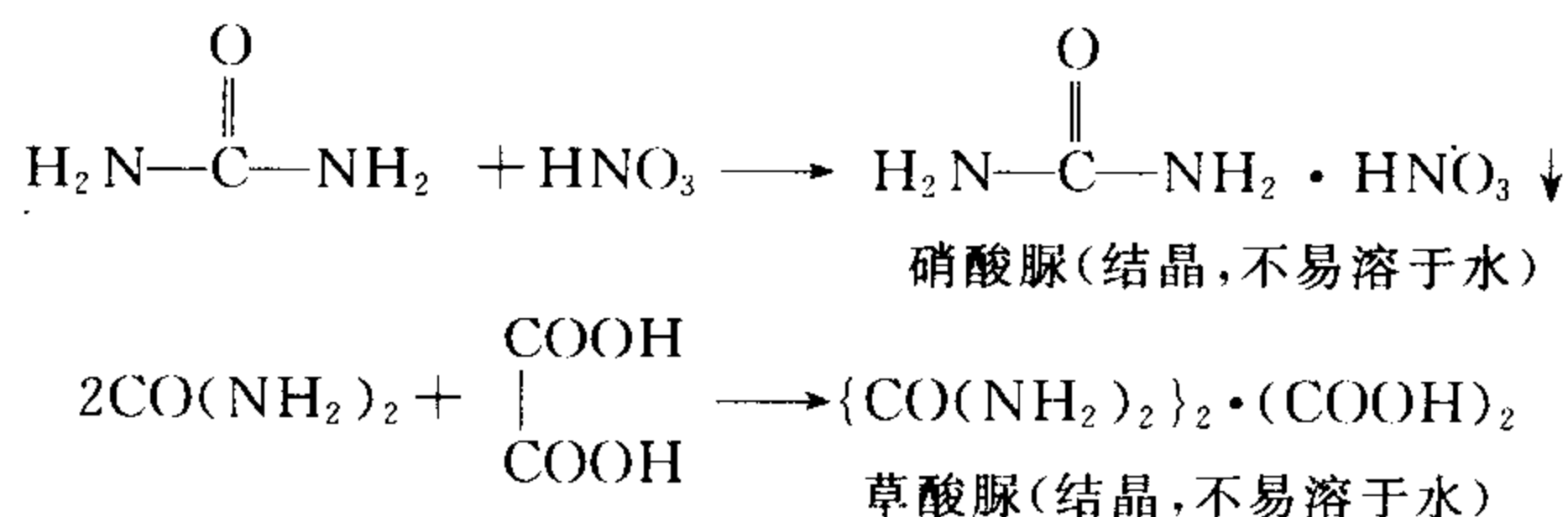


(2) 与亚硝酸作用 脲与亚硝酸作用生成二氧化碳和氮气：



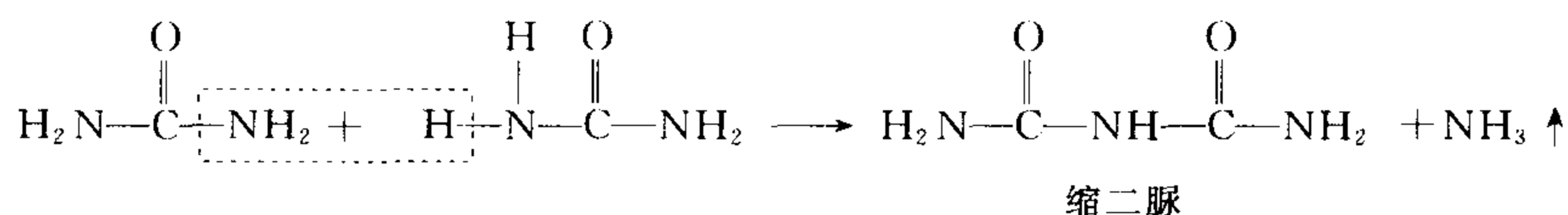
这个反应常用于除去某些反应中残留的过量亚硝酸。

(3) 成盐 尿素分子中有两个氨基，其中一个氨基可与强酸成盐，故呈弱碱性，但不能使石蕊试纸变色。尿素的硝酸盐、草酸盐均难溶于水而易结晶。



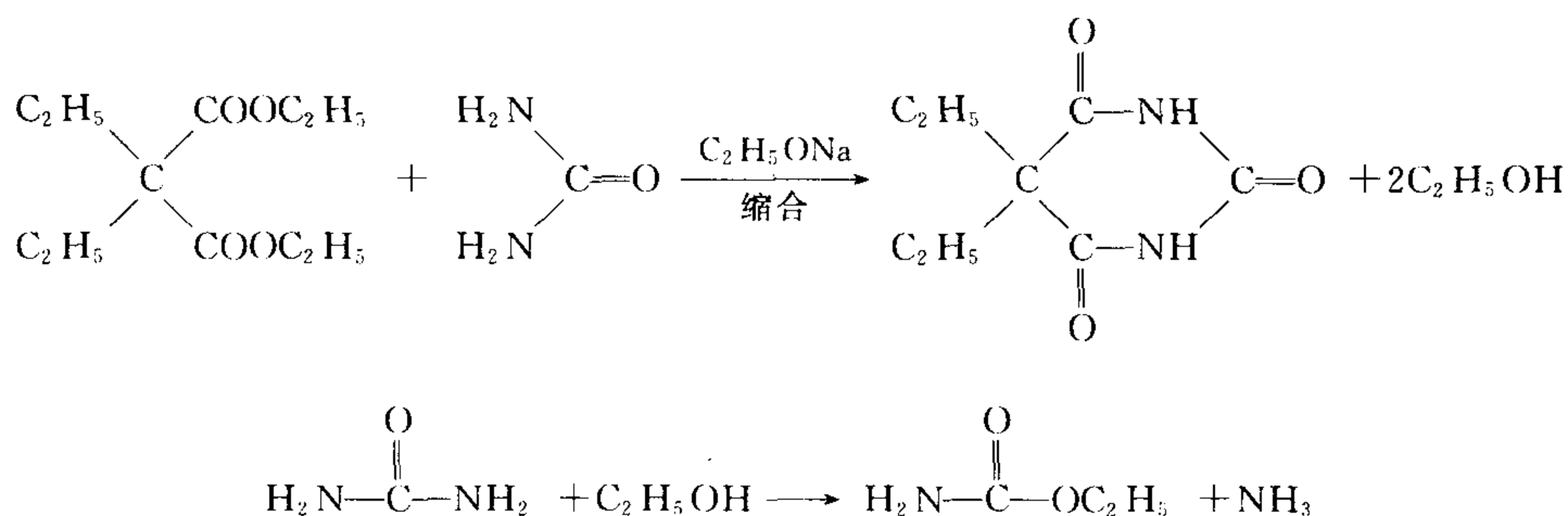
利用这种性质,可从尿液中提取尿素。

(4) 缩二脲的生成和缩二脲反应 将脲加强热时,分解成氨和二氧化碳,将脲缓慢加热到稍高于它的熔点(约 150~160 °C)时,则发生双分子缩合,两分子尿素脱去一分子氨而生成缩二脲(或称二缩脲)。



缩二脲是无色针状晶体,熔点 190 °C,难溶于水,能溶于碱性溶液中。它在碱性溶液中与少量的硫酸铜(CuSO_4)溶液作用,即显紫红色或紫色,这种颜色反应叫做缩二脲反应。常用于有机化合物的分析鉴定。凡分子中含有两个或两个以上酰胺键的化合物如多肽、蛋白质等都能发生这种颜色反应。

脲不仅可作为氮肥,它还是一种重要的化工原料。例如,它和甲醛可合成脲醛树脂。它也可合成某些药物。例如脲可与丙二酸酯或其衍生物作用,生成环状的丙二酰脲。而丙二酰脲的亚甲基上的两个氢原子被烃基取代的衍生物是一类镇静安眠药物。脲也可以发生醇解反应生成氨基甲酸酯。氨基甲酸乙酯俗名乌拉坦,在医药上用于治疗慢性白血病。



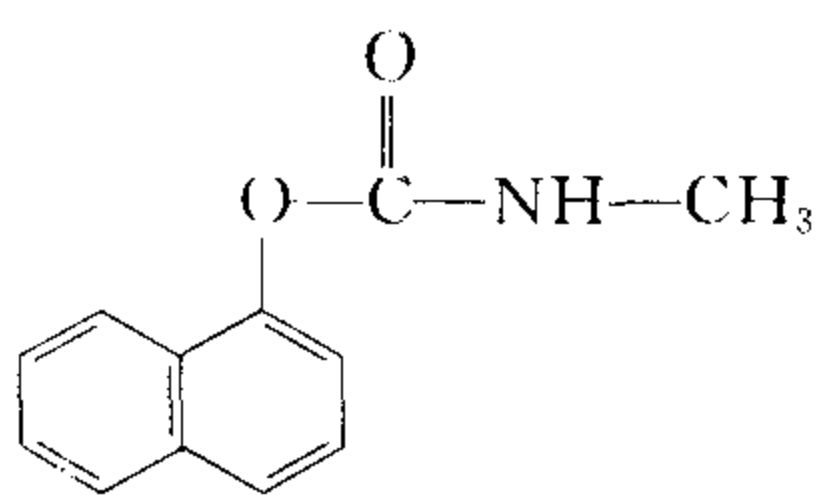
2. 氨基甲酸酯农药

氨基甲酸酯类农药是 20 世纪 60 年代发展起来的一类农药。最重要的氨基甲酸酯是氨基上连有烷基或芳香基的化合物。许多这一类型的氨基甲酸酯类化合物在农业上用作杀虫剂、杀菌剂和除草剂,总称为有机氮农药。

氨基甲酸酯农药的主要类型有:氨基甲酸酯、氨基甲酸杂环酯、硫代氨基甲酸酯。氨基甲酸酯用作农药的杀虫剂、除草剂、杀菌剂等。这类农药遇碱易水解,使用时应注意避免与碱性物质混合使用。

该类农药的特点是:药效高,化学结构接近于天然物质、容易降解。对人、畜毒性低,不宜在人体内积累,安全性较有机氯和有机磷农药高,因而被认为是理想的有机氯农药取代剂之一。并在植物保护方面获得广泛应用。

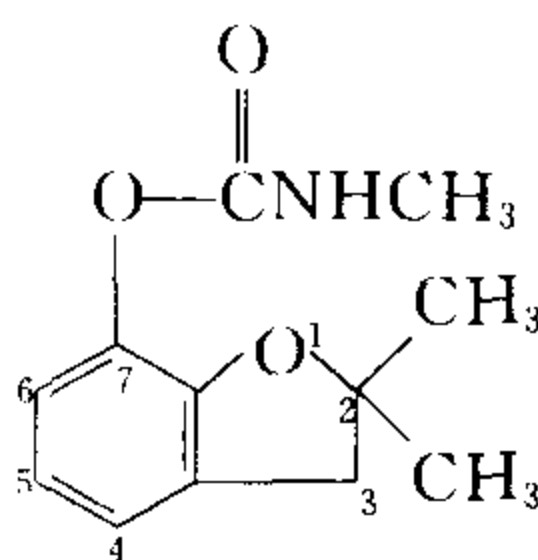
(1) 西维因 化学名称 *N*-甲基氨基甲酸-1-萘酯,亦称甲萘威、胺甲萘。



N-甲基氨基甲酸-1-萘酯(西维因)

西维因是无色晶体,熔点 142 °C,微溶于水,易溶于有机溶剂,对光、热和酸性物质稳定,遇碱易分解,无腐蚀性,是一种广谱性杀虫剂,对害虫具有触杀和胃毒作用。西维因残效期较长,对人、畜低毒,大鼠口服急性致死中毒量 LD_{50} 500 $\text{mg} \cdot (\text{kg 体重})^{-1}$ 。在体内无积累作用,广泛用于防治水稻叶蝉、飞虱和大豆食心虫,也可用作粮食、棉花、果树、茶树和蔬菜等作物的杀虫剂。

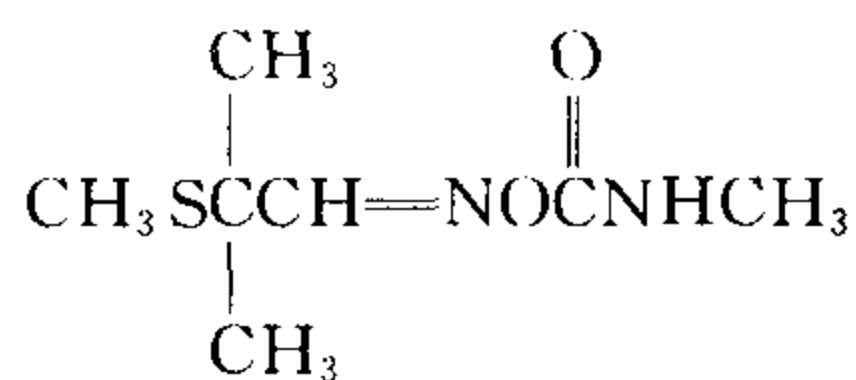
(2) 呋喃丹 化学名称 2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并呋喃-N-甲基氨基甲酸酯,亦称克百威。



呋喃丹

呋喃丹属于氨基甲酸酯类的内吸杀虫剂、杀线虫剂,杀虫谱广,具触杀和胃毒作用。它可与大多数农药混合使用,但不得与除草剂混合使用。主要用于防治长角叶甲、水稻象鼻虫、金针虫、玉米螟等害虫。呋喃丹对大鼠口服急性致死中毒量 LD_{50} 为 8~14 $\text{mg} \cdot (\text{kg 体重})^{-1}$ 。对人和动物毒性大。禁止在蔬菜、茶叶、果树、中药材等作物上使用。在运输、拌药、撒药时要戴手套防护。用剩的毒土,不能随意乱放,严防人、畜、鱼中毒。

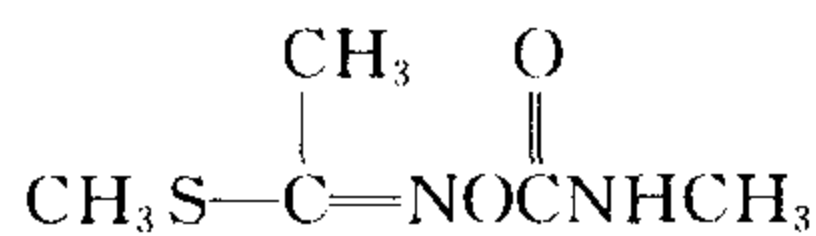
(3) 涕灭威 化学名称:O-(甲基氨基甲酰基)-2-甲基-2-甲硫基丙醛肟。



涕灭威

涕灭威是第一种肟类氨基甲酸酯。原药及其代谢物毒性高,对大鼠口服急性致死中毒量 LD_{50} 为 1 $\text{mg} \cdot (\text{kg 体重})^{-1}$ 。常用各种方法施于土壤中,供内服除治蚜虫、蓟马、粉蚧、盲蝽、植物螨及线虫。残效期较长,一次用药有效 4~12 周,可与大多数农药混合使用。但其毒性高,居民点附近不准使用。

(4) 灭多虫 化学名称 1-甲硫基乙醛肟-N-甲基氨基甲酸酯。

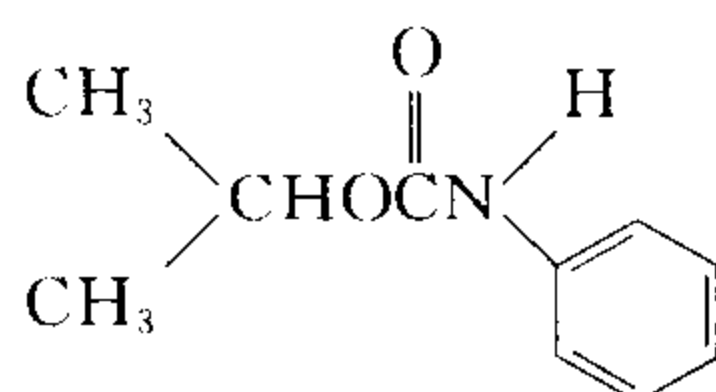


灭多虫

灭多虫又称灭多威、万灵、乙肪威,是一种内吸性广谱杀虫剂,有触杀和胃毒两种功效,又是一种极佳的杀卵剂,还能渗透到植物体内的卵、幼虫及成虫。用于防治水稻、棉花、蔬菜、果树、茶

叶、烟草等作物的黏虫、蚜虫、夜蛾及螟虫。对大鼠口服急性致死中毒量 LD_{50} 为 $21 \text{ mg} \cdot (\text{kg 体重})^{-1}$ 。

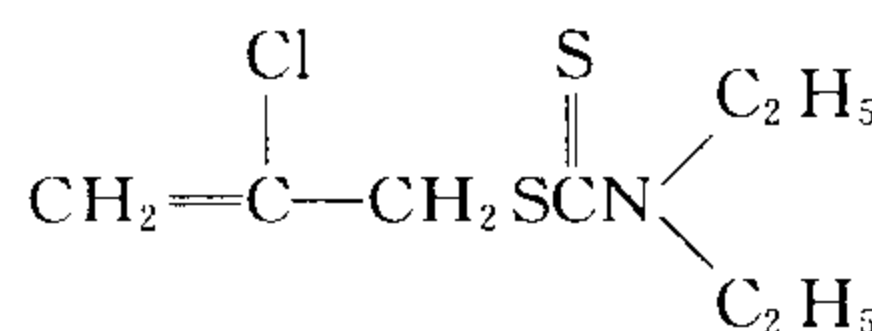
(5) 苯胺灵 化学名称异丙基-*N*-苯基氨基甲酸酯。



苯胺灵

苯胺灵为白色晶体,熔点 $87.0 \sim 87.6^\circ\text{C}$, 20°C 时在水中溶解度为 $25 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$,可溶于大多数有机溶剂。主要用于豌豆、大豆、甜菜、棉花、烟草和蔬菜地中防除一年生禾本杂草。在常温下稳定,可与非草隆、敌草隆、地乐施等混合施用,它是经过根部吸收的除草剂。大鼠口服急性致死中毒量 LD_{50} 为 $500 \text{ mg} \cdot (\text{kg 体重})^{-1}$,毒性较小。

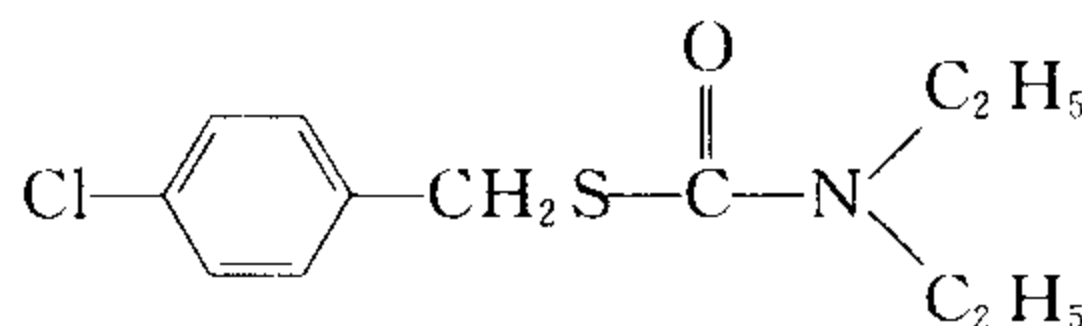
(6) 草克死 化学名称 2-氯丙烯基-*N,N*-二乙基硫代氨基甲酸酯。



草克死

草克死为琥珀色油状液体,沸点 128°C (133.3 Pa)。 25°C 时在水中溶解度为 $92 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,易溶于丙酮、乙醚、二甲苯、甲醇、苯等有机溶剂。草克死是苗前除草剂,可用于防除甘薯、黄瓜、西红柿、芹菜等多种蔬菜地内一年生杂草。大鼠口服急性致死中毒量 LD_{50} 为 $850 \text{ mg} \cdot (\text{kg 体重})^{-1}$,毒性较小。

(7) 杀草丹



杀草丹

杀草丹是淡黄色液体,熔点 3.3°C ,沸点 $126 \sim 129^\circ\text{C}$ (1.07 Pa)。 20°C 时在水中溶解度为 $3 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$,易溶于丙酮、乙醚、二甲苯、甲醇、苯等大多数有机溶剂。对酸和碱相对稳定。杀草丹是稻田使用的除草剂。可防除马唐、蟋蟀草、三棱草等多种杂草。

此外,还有多种氨基甲酸酯杀虫剂、除草剂和杀菌剂。

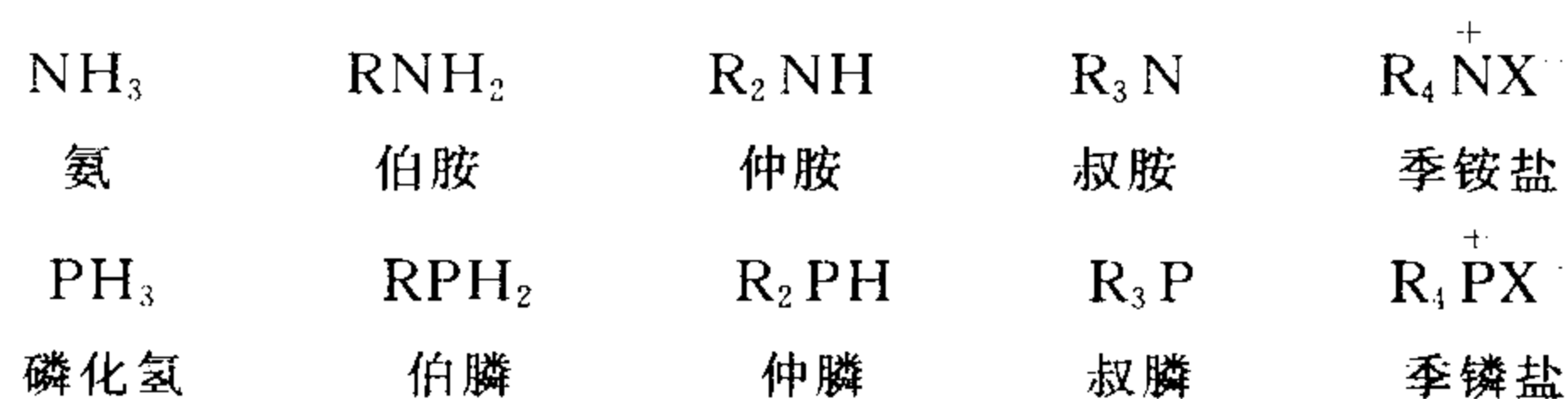
第四节 含磷有机化合物

一、有机磷化合物的主要类型

分子中含有 $\text{C}-\text{P}$ 键的化合物,称为有机磷化合物。这是一类重要的化合物,它在生物体中

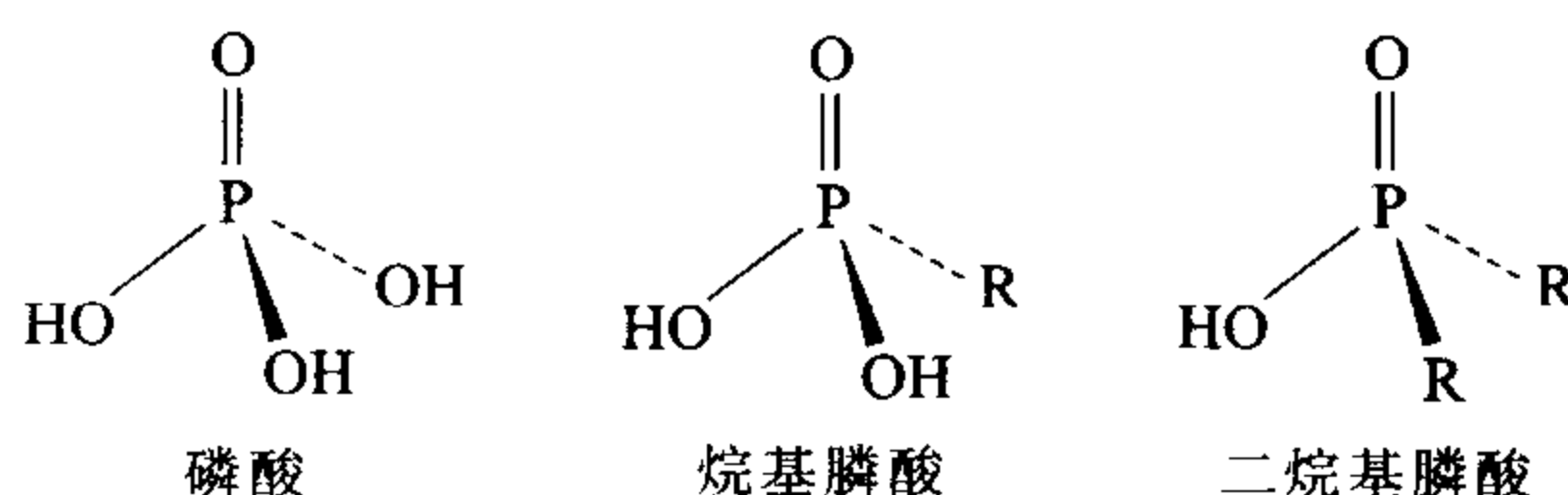
是一种不可缺少的化合物；在农业上是一种良好的杀虫剂；在有机合成上也非常重要。有机磷化合物的主要类型有：磷、磷胺、磷酸酯和磷酸酯。

P, N 是同族元素, 外层电子相似, 因此对应于含氮化合物, 它们之间存在一系列结构相似的有机物。例如:

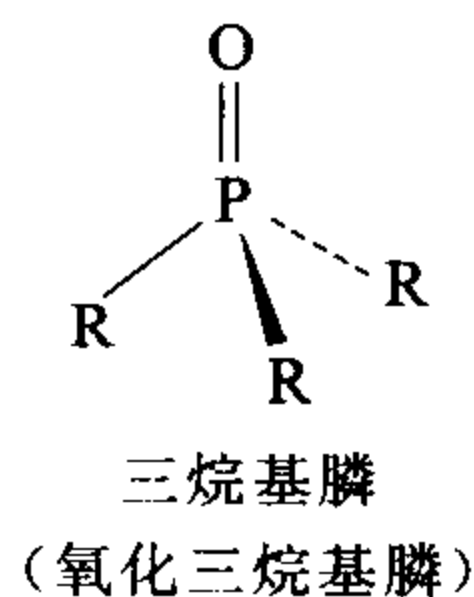


上述化合物中, 与氮的三价化合物相似, 可以看成磷化氢的烷基取代物。“磷”表示含有 C—P 键的化合物, “磷”表示相当于季铵类化合物的含磷化合物。磷不具有碱性。

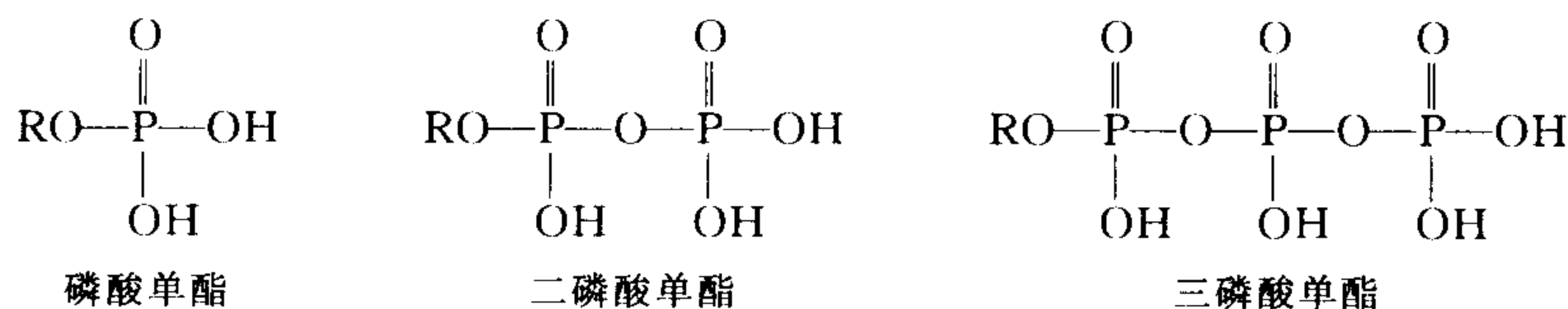
磷酸分子中的三个羟基被烷基取代的衍生物叫做磷胺。例如:



磷酸分子的三个羟基被烷基取代的衍生物叫做氧化三烷基磷或三烷基磷:



在生物体内, 含磷化合物在生命过程中起着重要的作用。含磷化合物在生物体内主要为磷酸酯, 有磷酸单酯、二磷酸单酯和三磷酸单酯, 例如:

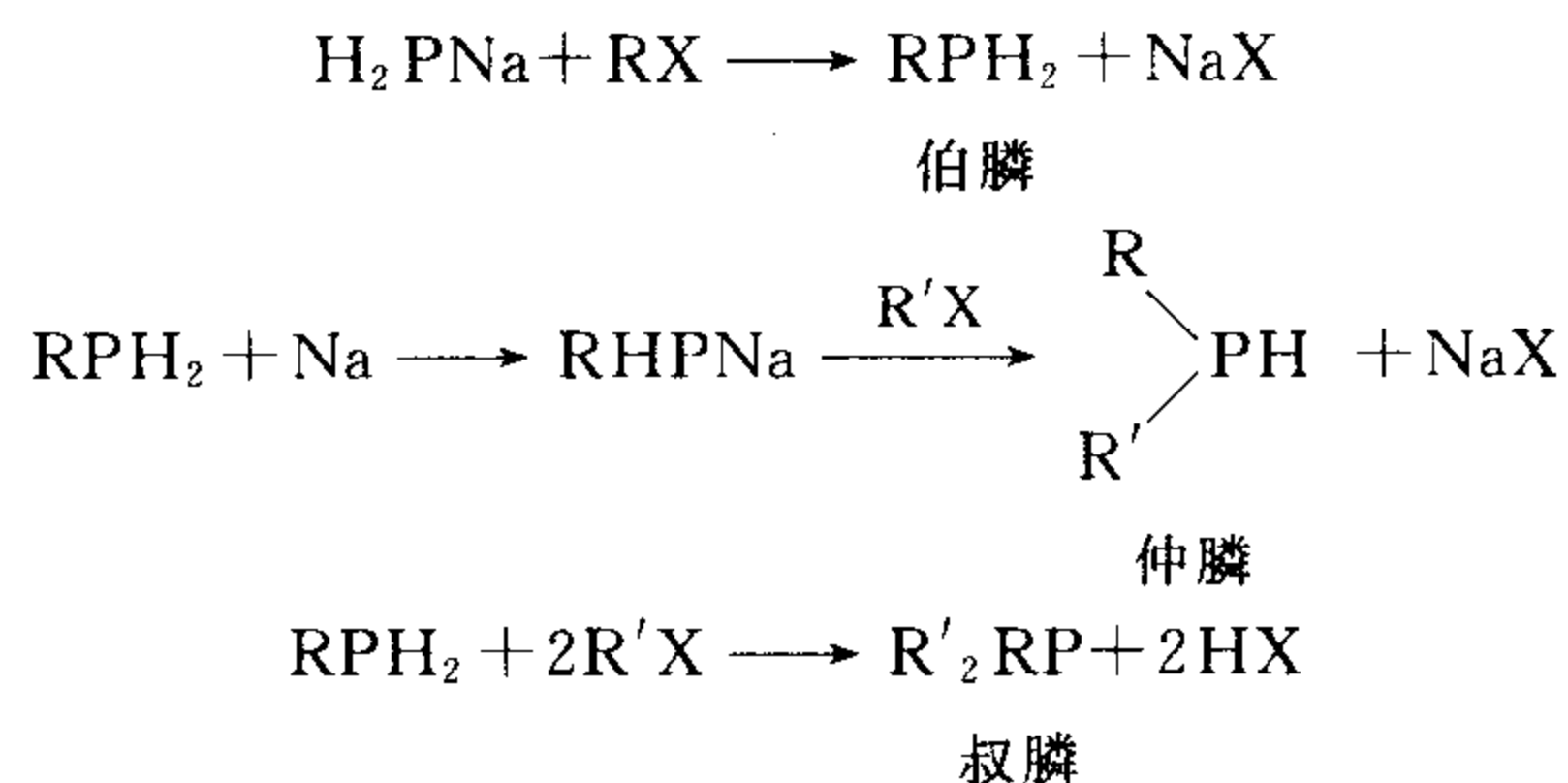


在上述各式中, 基团 R 多为复杂的基团, 许多磷酸酯类如葡萄糖、果糖的磷酸酯, 磷脂类化合物等与生物体的代谢有密切的关系。与能量代谢有关的许多生化反应都起步于生成磷酸酯。如某些三磷酸单酯(如三磷酸腺苷 ATP)在酶的作用下可以水解, 同时放出能量, 供给机体各种不同的需要, 在生命活动中具有重要意义。

磷化氢通常用三氯化磷和氢化铝锂作用制得, 磷化氢再与金属钠作用可得磷化钠。



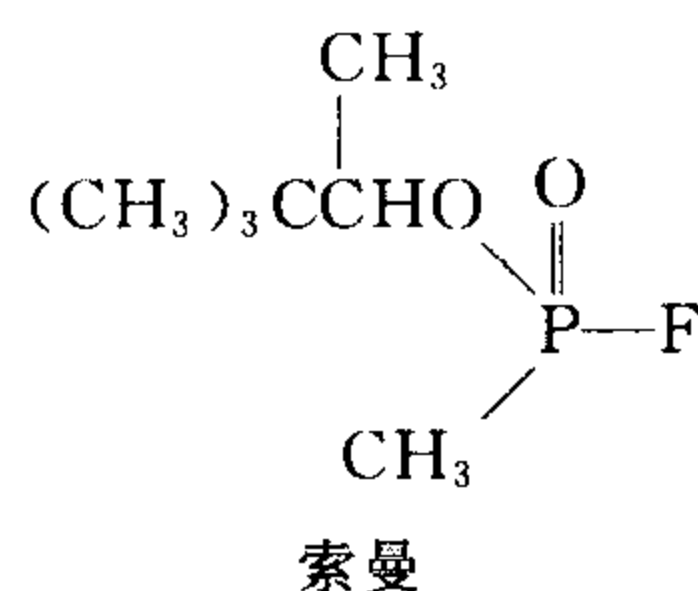
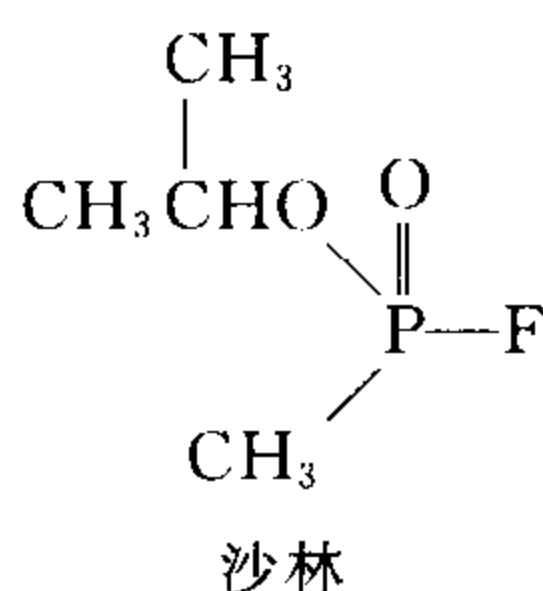
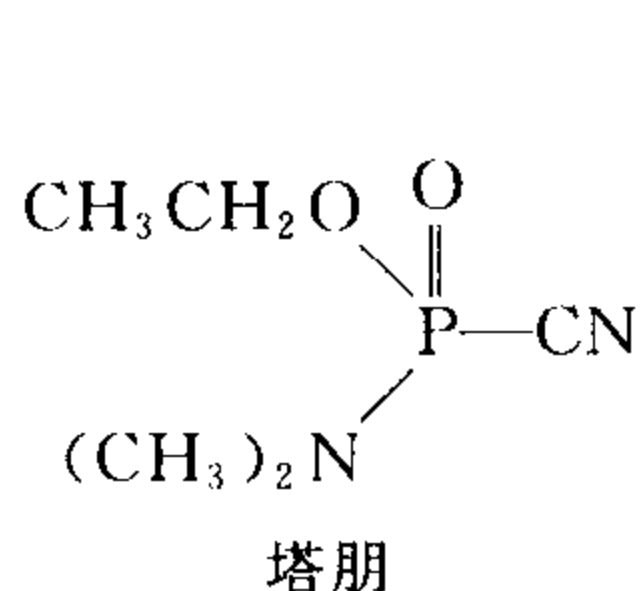
卤代烷烃与磷化钠、烷基或芳基磷以及取代磷化钠的作用, 可得伯磷、仲磷、叔磷。



二、有机磷农药

许多含磷的有机物是有毒的,其中如化学武器中的神经性毒剂和有机磷农药。侵略者和恐怖分子曾利用化学武器给人类带来了无尽的灾难。

神经毒气为有机磷酸酯类衍生物,分为 G 类和 V 类神经毒。G 类神经毒是指甲氟磷酸烷酯或二烷氨基氰磷酸烷酯类毒剂。主要代表物有塔朋、沙林、索曼,V 类神经毒是指 S-二烷氨基乙基甲基硫代磷酸烷酯类毒剂,主要代表物有维埃克斯(VX)。



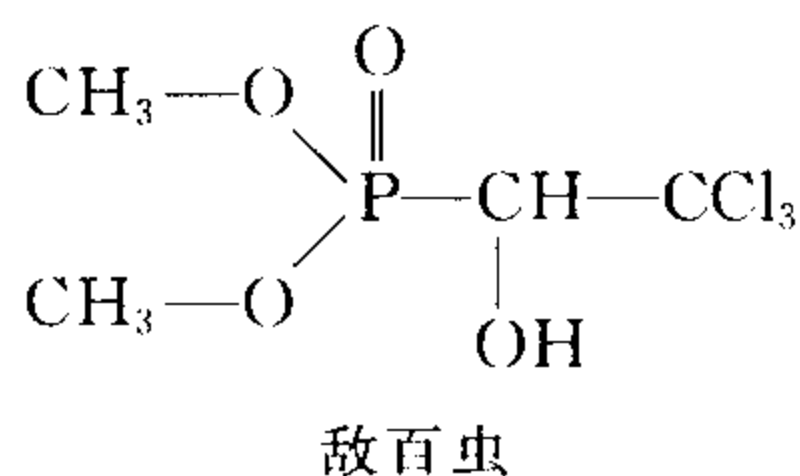
有机磷农药属有机磷酸酯类化合物,是使用最多的杀虫剂。按其用途一般分为有机磷杀虫剂、除草剂和杀菌剂三种。有机磷农药的种类较多,如甲拌磷(3911)、对硫磷(1605)、特普、敌百虫、乐果、马拉硫磷(4049)、甲基对硫磷(甲基 1605)、二甲硫吸磷、敌敌畏等。

有机磷农药对人和畜均有毒性,可经皮肤、黏膜、呼吸道、消化道,很快分布全身各脏器,以肝中浓度最高,肌肉和脑中最少。它主要抑制乙酰胆碱酯酶的活性,使乙酰胆碱不能水解,从而引起相应的中毒症状。

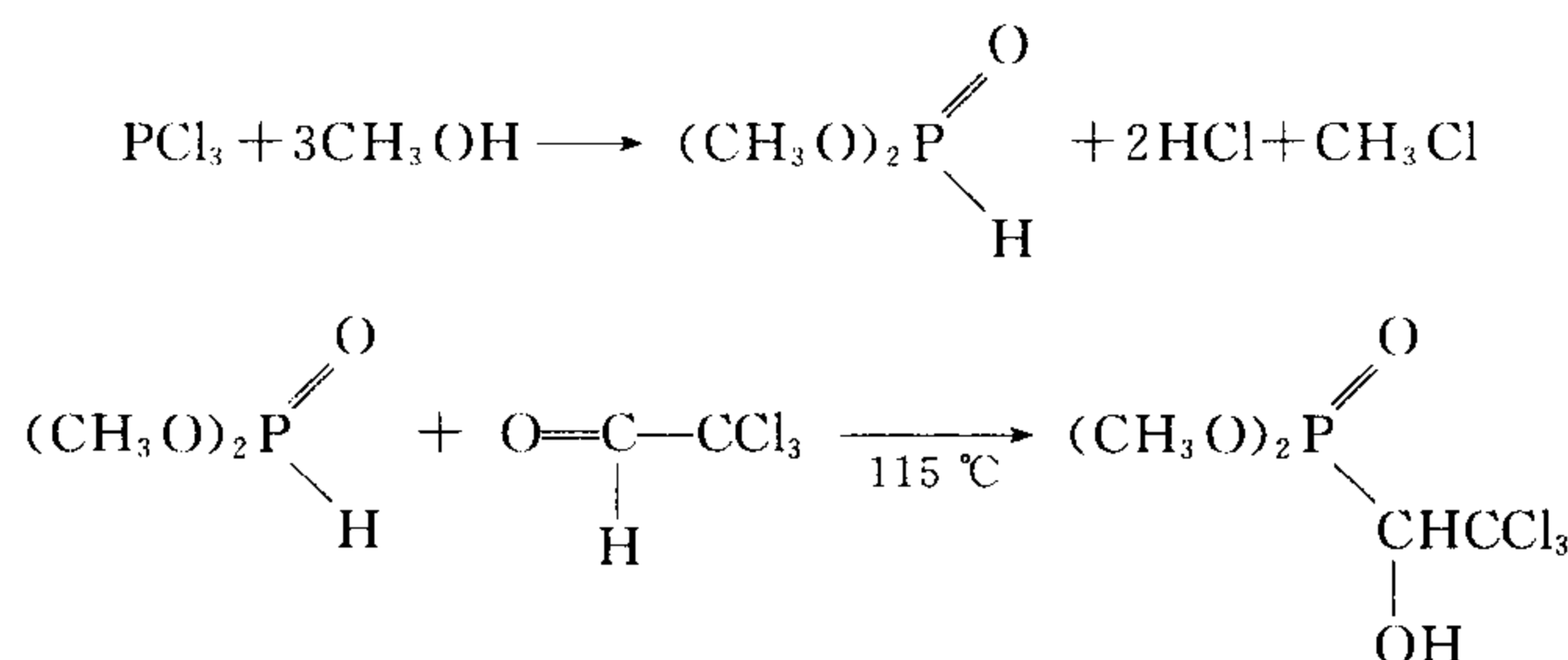
根据其毒性强弱分为高毒、中毒、低毒三类。高毒类有机磷农药少量接触即可中毒,低毒类有机磷农药大量进入体内亦可发生危害。人体对有机磷的中毒量、致死量差异很大。由消化道进入较一般浓度的呼吸道吸入或皮肤吸收中毒症状重、发病急;但如吸入大量或浓度过高的有机磷农药,可在 5 min 内发病,迅速致死。

有机磷杀虫剂遇碱易水解失去药效,在使用和保存时应注意。

(1) 敌百虫 化学名称 O,O-二甲基-(2,2,2-三氯-1-羟基乙基)磷酸酯。

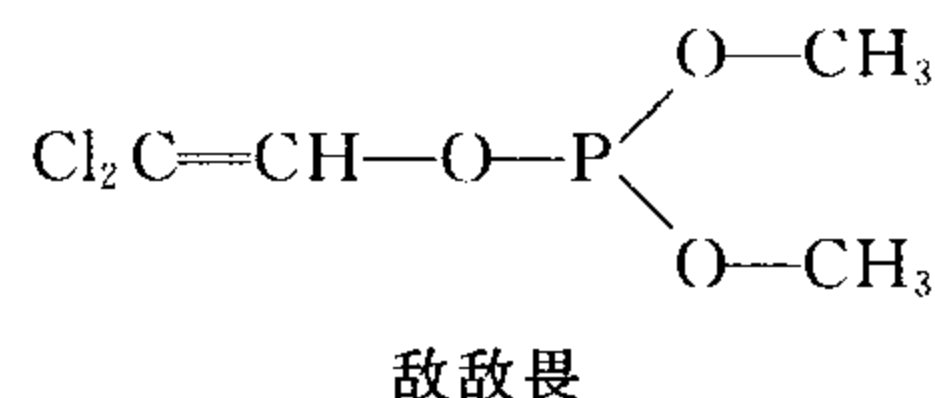


敌百虫属于磷酸酯类杀虫剂,可以由三氯化磷、甲醇和三氯乙醛合成。



敌百虫为白色结晶,熔点 81°C ,易溶于水。为中等毒类,具有特殊臭味(无蒜臭味)。在中性及弱酸性溶液中较稳定,在碱性溶液中易脱去一分子的氯化氢而转变成毒性增高约 10 倍的敌敌畏,故中毒清洗时不宜用碱性溶液。敌百虫是一种高效低毒杀虫剂,对昆虫有胃杀和触杀作用,敌百虫可防治棉铃虫、黏虫、草地螟、菜青虫、斜纹夜蛾、刺蛾等。敌百虫对人、畜毒性低,残留期短,常用作家畜体内外寄生虫防治。

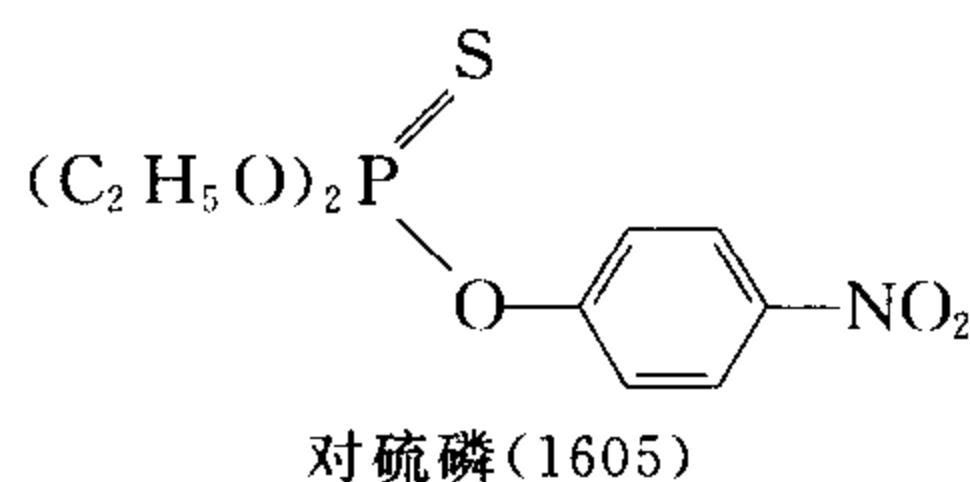
(2) 敌敌畏(DDVP) 化学名称 *O,O*-二甲基-*O*-(2,2-二氯乙烯基)磷酸酯。



敌敌畏属于磷酸酯类杀虫剂,为无色透明油状液体,微溶于水,易溶于多种有机溶剂。敌敌畏是一种高效、速效、广谱的有机磷杀虫剂,具有熏蒸、胃毒和触杀作用,对咀嚼式口器害虫和刺吸式口器害虫均有良好的防治效果。敌敌畏适用于茶、桑、蔬菜以及临近收获前的果树及仓库、卫生害虫的防治。

敌敌畏在碱性溶液中迅速分解呈硫酸二甲酯与二氯乙醛,前者经尿排出。它是胆碱酯酶的直接抑制剂,为中等毒性农药,毒性约为对硫磷的十分之一,人急性中毒大多是误服所致。

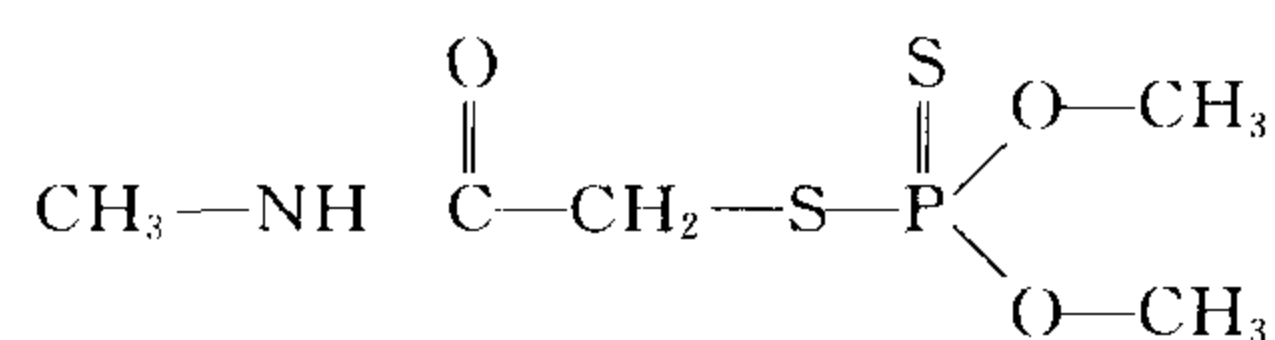
(3) 对硫磷(1605) 化学名称 *O,O*-二乙基-*O*-(4-硝基苯基)硫代磷酸酯。



对硫磷属于硫代磷酸酯类化合物,纯品为无色针状结晶,工业品为无色或浅黄色油状液体,有大蒜样气味。微溶于石油,难溶于水;能溶于苯、甲苯、醇、酮、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、乙醚、二氧六环等多种有机溶剂,与浓硫酸能完全混合。在常温下稳定,在 100°C 开始逐渐分解,并异构化。在日光照射下,能变成黑色转黄色或红色物体,同时发生分解而褪色。在中性或弱酸性介质中较稳定,遇碱分解。

对硫磷是一种广谱杀虫剂和杀螨剂,作用快,具有胃毒、触杀及熏蒸作用,也有一定的杀卵作用,对作物有较强的渗透力,但没有内吸作用。对人、畜毒性很高,主要用于防治棉花、水稻、果树害虫。

(4) 乐果 化学名称 *O,O*-二甲基-*S*-(*N*-甲基氨基甲酰甲基)二硫代磷酸酯。

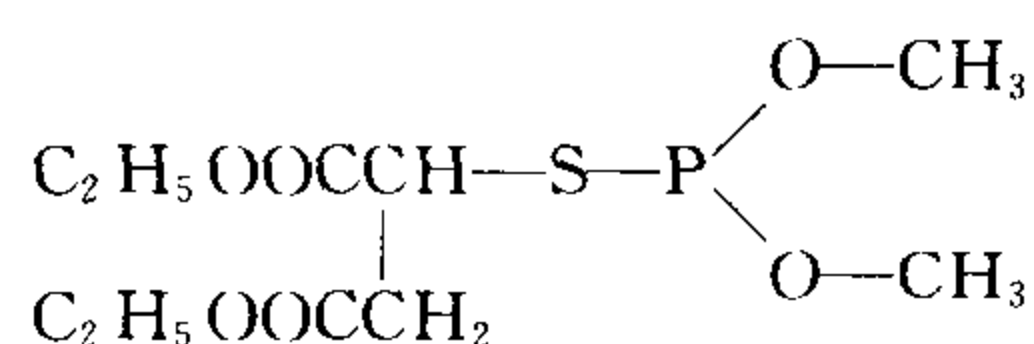


乐果

乐果为硫代磷酸酯。无色结晶,具有樟脑气味,工业品通常是浅黄棕色的乳剂。熔点 51~52 °C,沸点 86 °C (1.3 Pa)。微溶于水,可溶于大多数有机溶剂。在水溶液中稳定,但遇碱液时,容易水解,加热转化为甲硫基异构体。对日光稳定。

乐果是内吸性有机磷杀虫、杀螨剂。杀虫范围广,对害虫和螨类有强烈的触杀和一定的胃毒作用。在昆虫体内能氧化成活性更高的氧乐果,抑制昆虫体内的乙酰胆碱酯酶,阻碍神经传导而导致死亡。适用于防治如蚜虫、叶蝉、粉虱、潜叶性害虫及某些蛱类有良好的防治效果,对螨也有一定的防效。

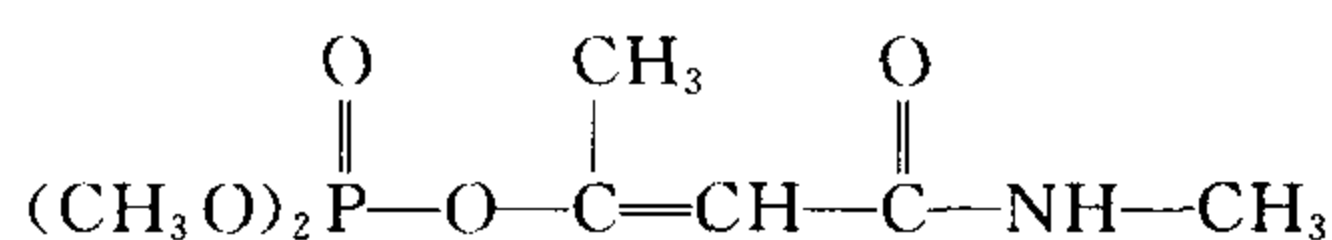
(5) 马拉硫磷 化学名称 *O,O*-二甲基-*S*-(1,2-二乙氧羰基乙基)二硫代磷酸酯。



马拉硫磷(马拉松)

马拉硫磷为无色油状液体,纯品为浅黄色液体,在室温下微溶于水,与多种有机溶剂混溶。马拉硫磷是非内吸的广谱性杀虫剂,有良好的触杀、胃毒和一定的熏蒸和渗透作用。马拉硫磷毒性低,残效期较短,适用于防治蔬菜、烟草和桑树等的害虫,也可用于防治仓库害虫。

(6) 久效磷 化学名称 *O,O*-二甲基-*O*-(1-甲基-2-甲氨基甲酰)乙烯基磷酸酯。



久效磷

久效磷纯品为白色固体,为高效、内吸性广谱杀虫剂。熔点 54~55 °C,工业品为红棕色黏稠液体。可与水混溶,溶于丙酮、乙醇,微溶于甲苯、乙醚、二甲苯,几乎不溶于柴油和煤油。在碱性介质中易分解,故不能与碱性农药混用。对光稳定。主要用于各种作物上防治螨类、食吸甲虫、棉铃虫等。对防治抗性棉蚜和棉红蜘蛛特别有效,也可用于水稻螟虫、黑尾叶蝉和稻飞虱等,残效期较长。大鼠口服急性致死中毒量 LD_{50} 为 16~31 $\text{mg}\cdot(\text{kg 体重})^{-1}$ 。

(7) 草甘膦(镇草宁) 化学名称 *N*-膦酰甲基甘氨酸。

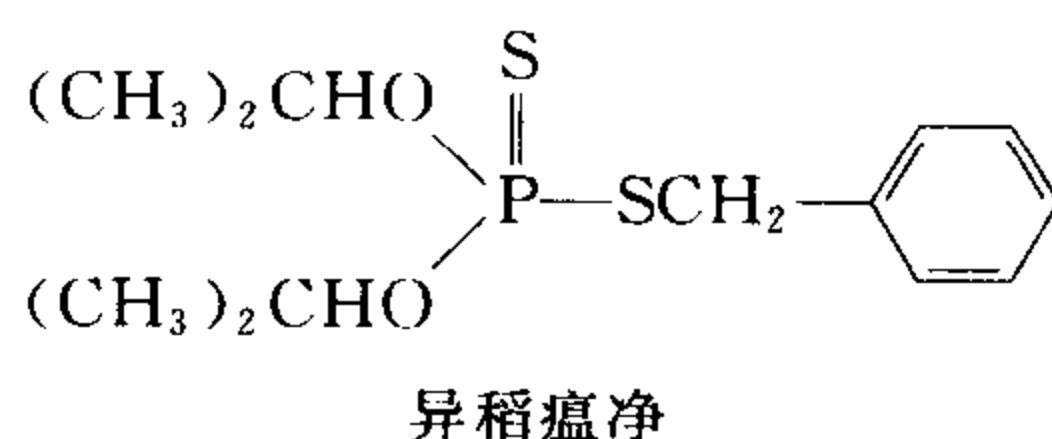
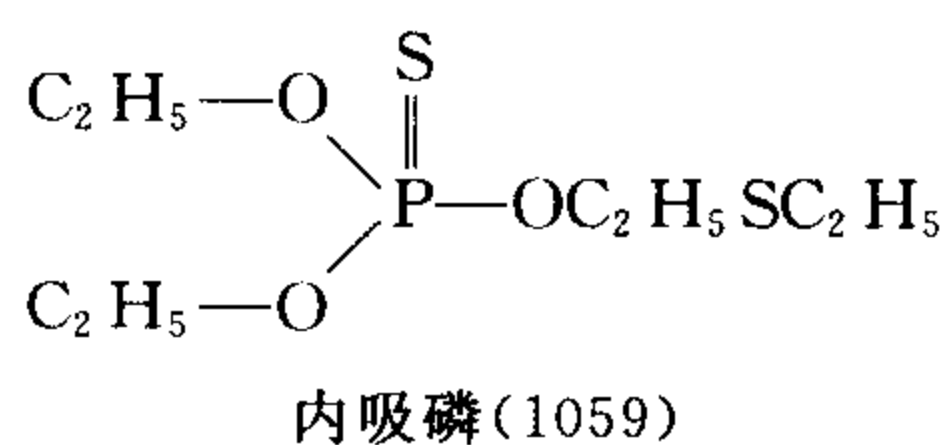
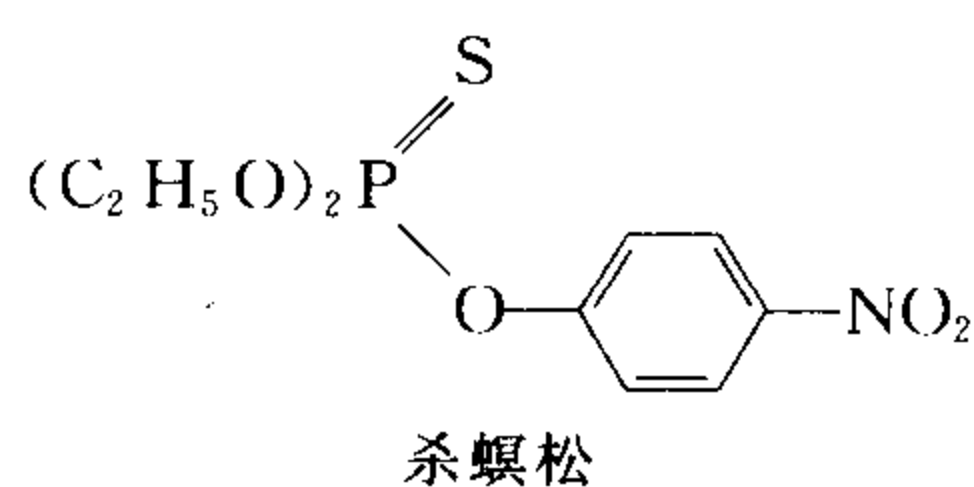


草甘膦为白色固体,熔点 230 °C (分解),在 25 °C 时,在水中溶解度为 1.2 $\text{g}\cdot(100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$,不溶于一般有机溶剂,其异丙铵盐完全溶于水。为内吸传导性广谱除草剂,能被植物的叶、茎等绿色部位吸收后转移至地下茎与根,使整棵植株死亡。用于防治多年生杂草,是非选择性,可用于玉米、棉花和大豆田中,还用于非耕地除草。大鼠口服急性致死中毒量 LD_{50} 为 4 320 $\text{mg}\cdot(\text{kg 体重})^{-1}$,对人、畜毒性低。

由于有些有机磷农药的高毒性,像甲胺磷、对硫磷、甲基对硫磷、久效磷、磷胺五种高毒农药

在农业上已被全面禁止使用。

此外,还有许多种有机磷杀虫剂、除草剂和杀菌剂。例如:

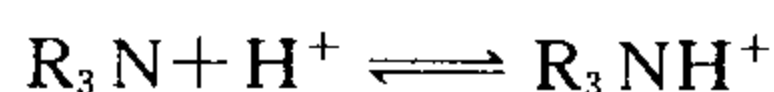
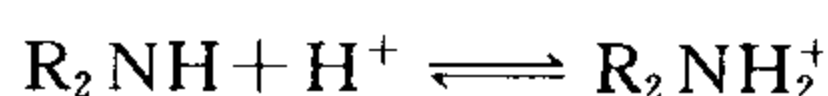
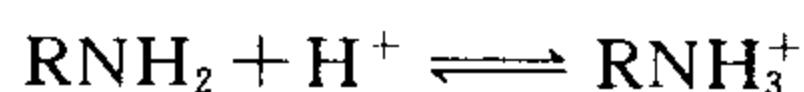


胺类的主要反应

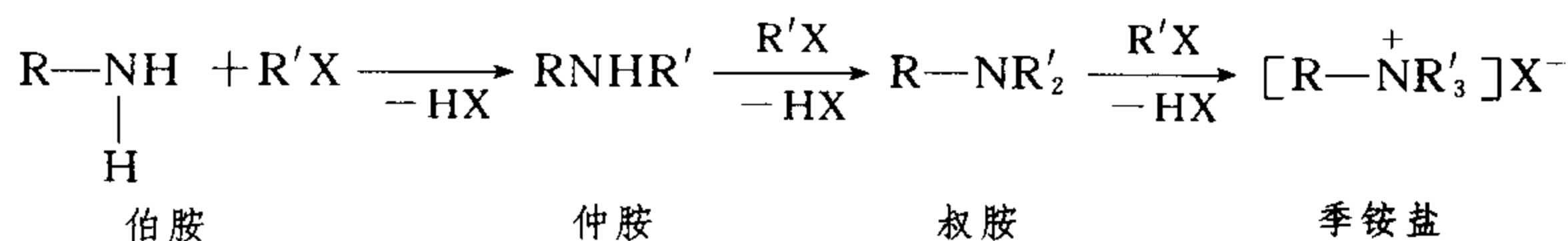
一、官能团的反应

1. 碱性(氮原子上未共用电子对的反应)

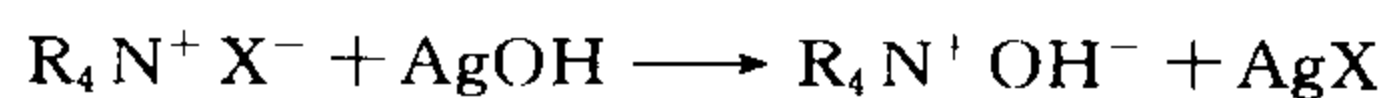
水溶液中碱性:脂肪族仲胺>伯胺>叔胺>氨>芳香族伯胺>芳香族仲胺>芳香族叔胺。



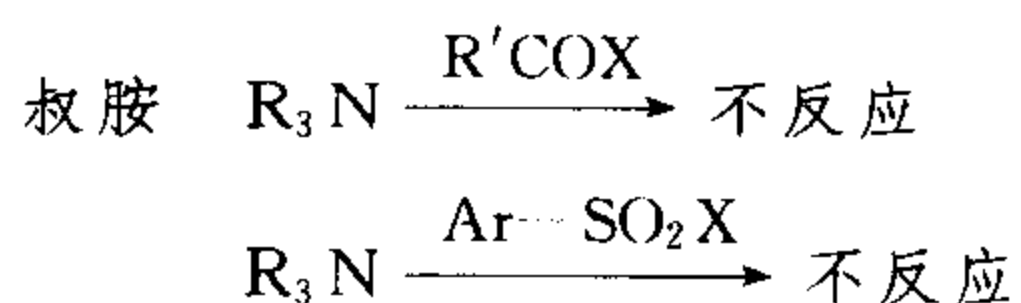
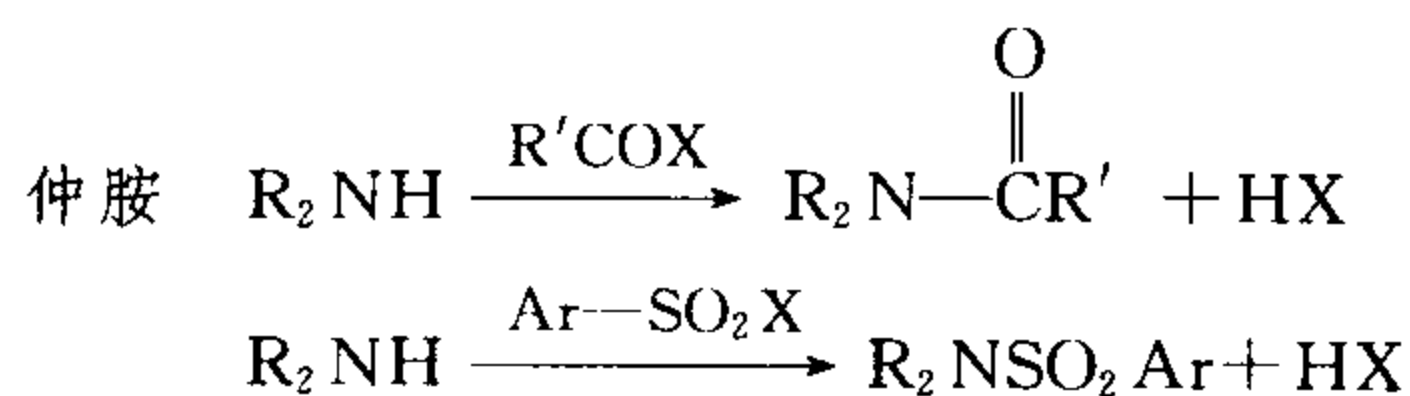
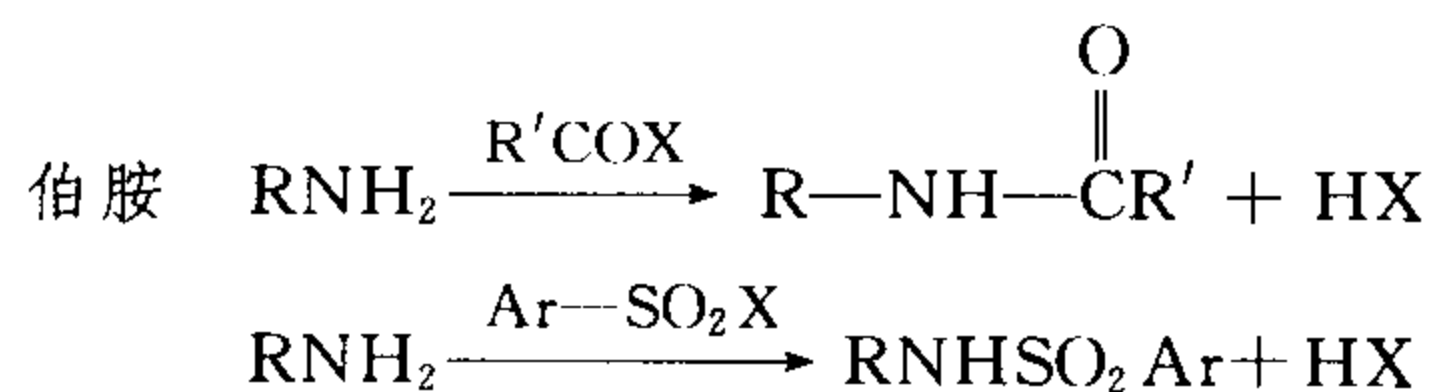
2. 烷基化反应(N—H 键断裂)



季铵碱的生成(季铵碱的碱性相当于氢氧化钠):

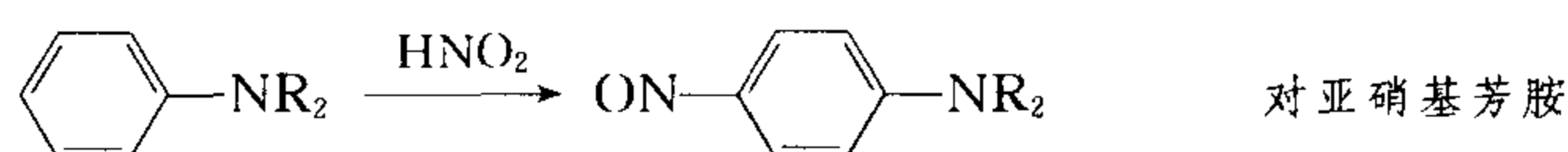
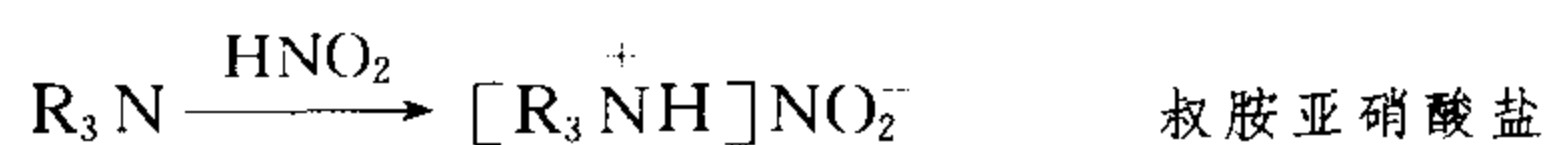
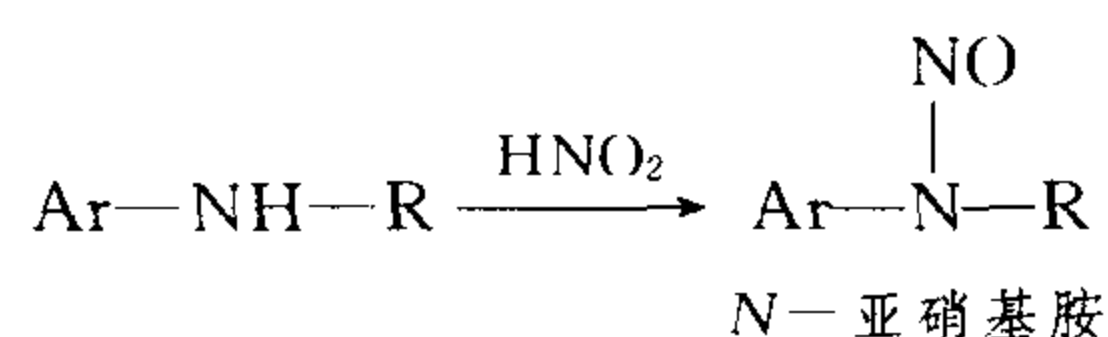
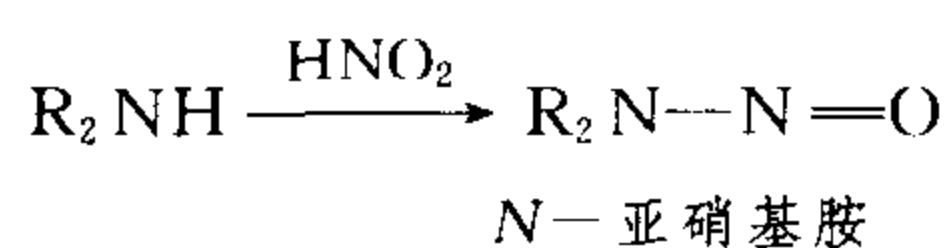
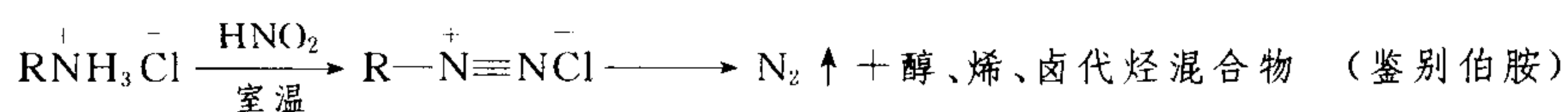


3. 酰基化反应



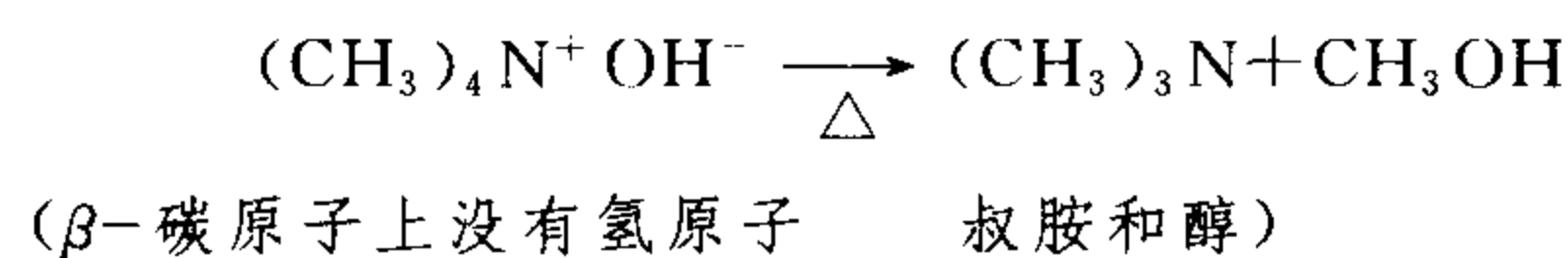
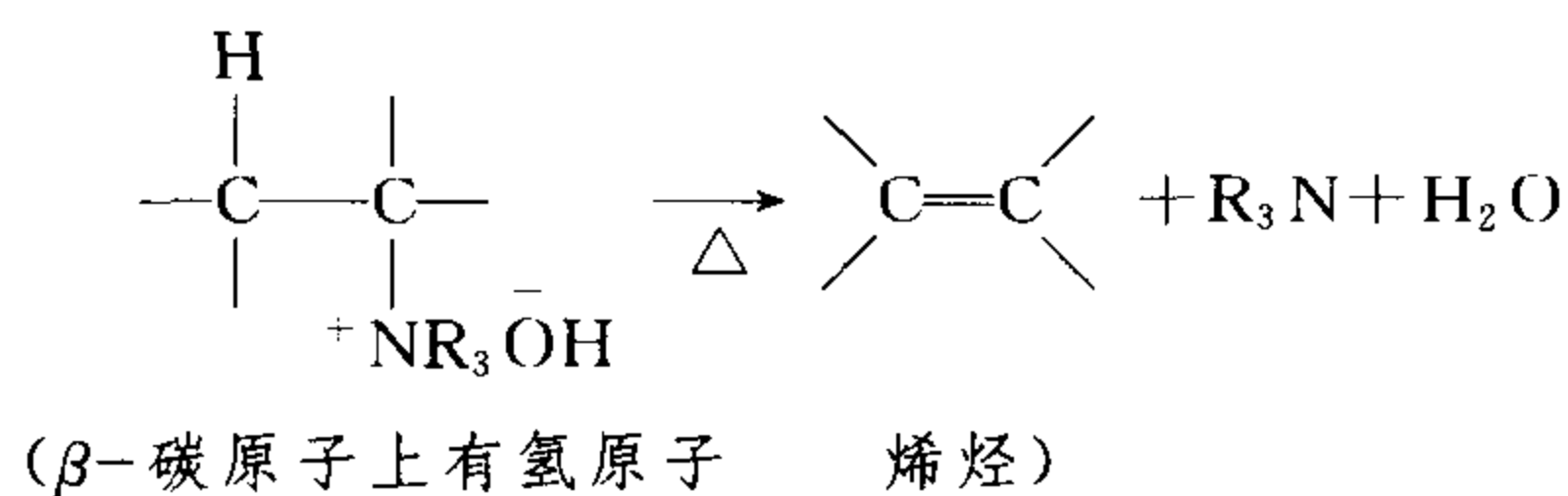
兴斯堡反应可用于鉴别和分离伯胺、仲胺、叔胺。芳香族伯胺的酰化反应可用于保护氨基。

4. 与亚硝酸的反应



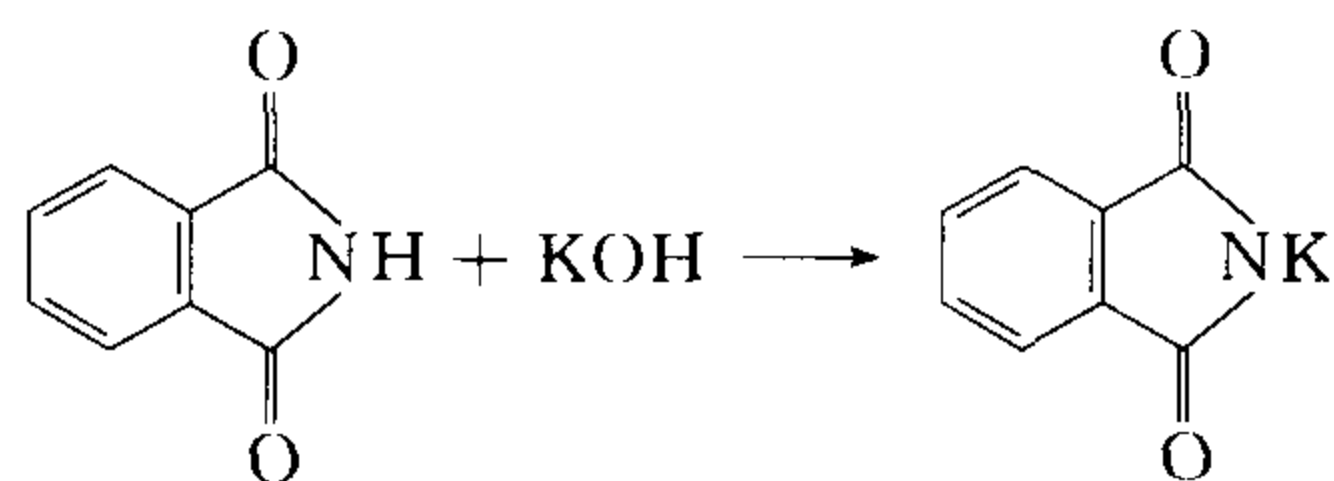
二、官能团与羟基共同参与的反应

季铵碱的消除反应(C—N键和C—H键同时断裂,遵循霍夫曼规则)

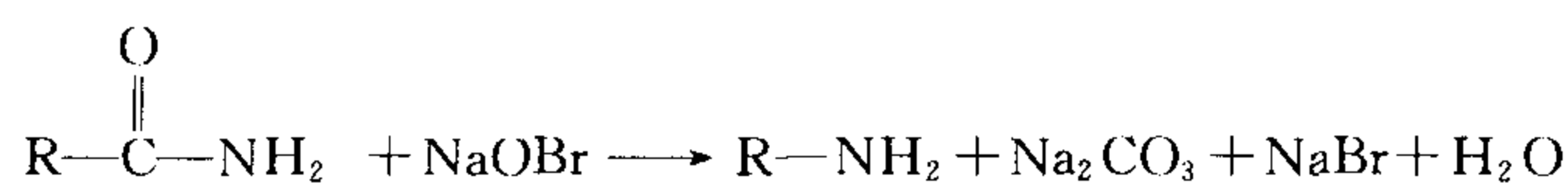


三、酰胺的特殊反应

酰氨基连有吸电子基团,氮原子上氢原子酸性增强,可用于制备伯胺。

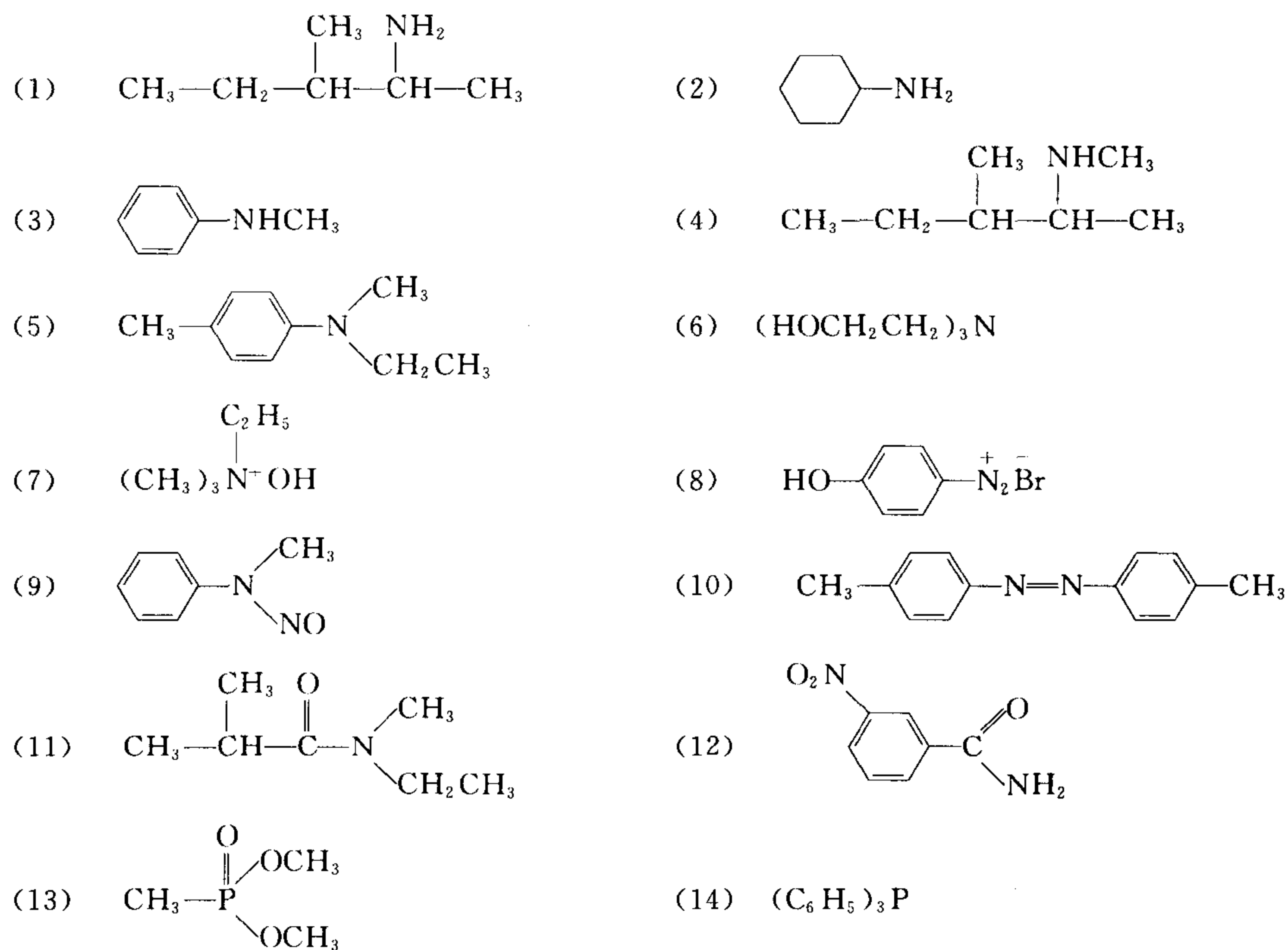


霍夫曼降解反应(制备少一个碳原子的伯胺):

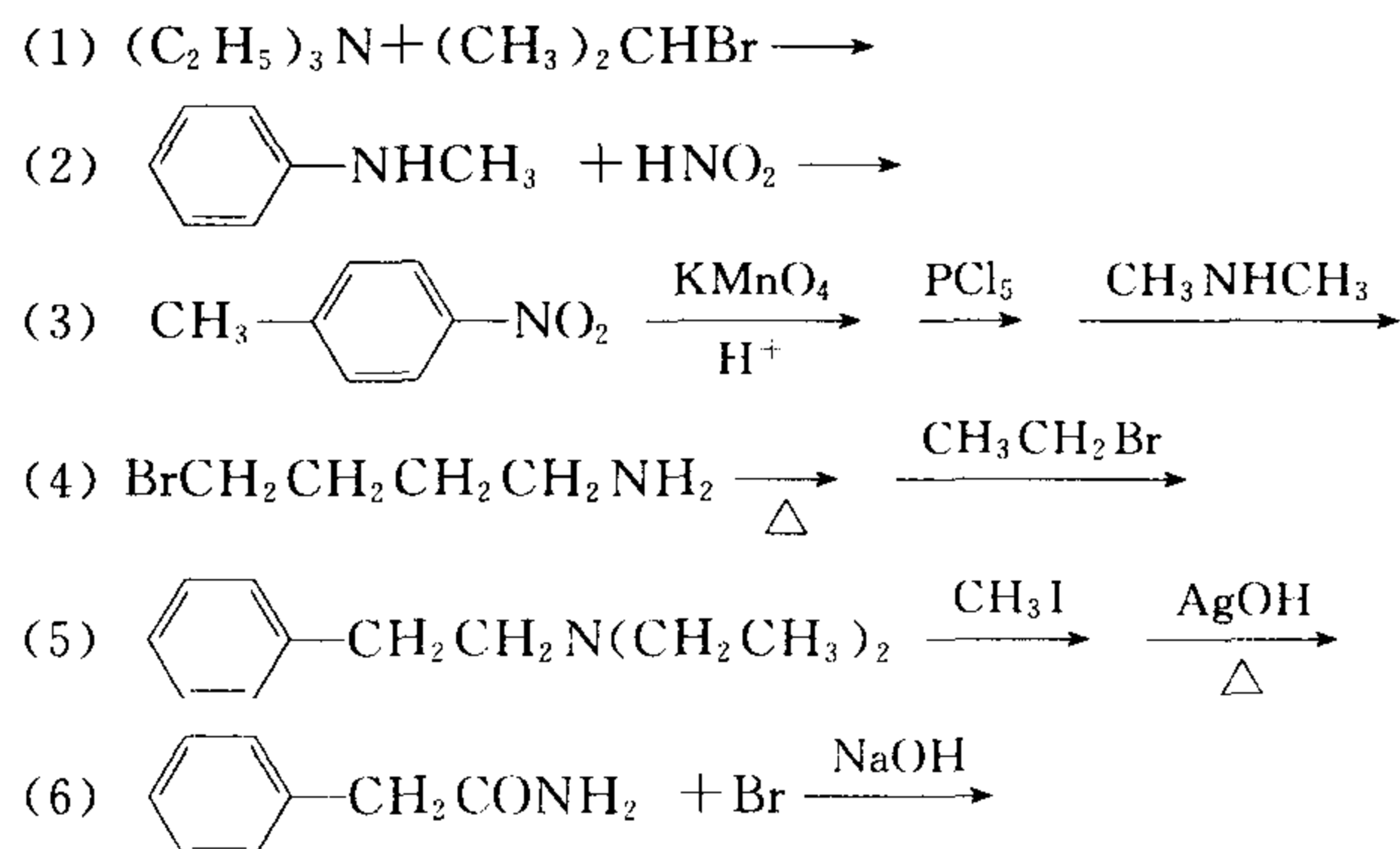


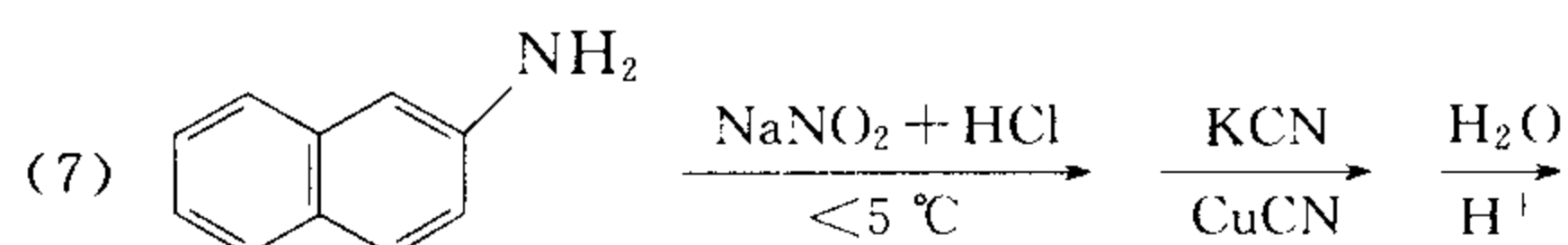
习 题

1. 写出分子式为 $C_4H_{11}N$ 的胺的各种异构体的构造式, 并指明伯胺、仲胺、叔胺。
2. 写出下列化合物的构造式。
 - (1) 苯甲酰胺
 - (2) N,N -二甲基苯胺
 - (3) 对苯二胺
 - (4) 丙酰苯胺
 - (5) 甲酰苯胺
 - (6) N,N -二甲基甲酰胺
 - (7) 氯化重氮对甲苯
 - (8) 对二甲氨基偶氮甲苯
3. 用系统命名法命名下列化合物。



4. 写出下列反应的主要产物。





5. 按碱性顺序排列下列各组化合物。

(1) CH_3CONH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$

(2) 苯胺, 对甲氧基苯胺, 对硝基苯胺, 2,4-二硝基苯胺

(3) 乙胺, 2-氨基乙醇, 二乙胺, 四甲基氢氧化铵

6. 用化学方法鉴别下列各组化合物。

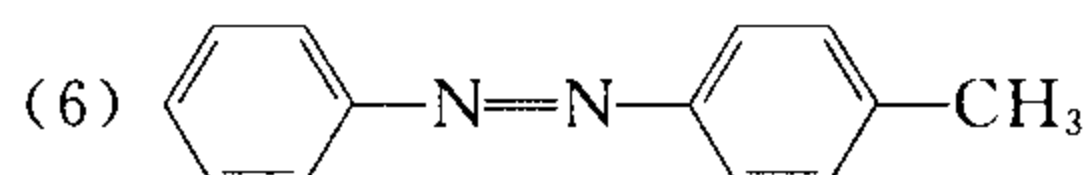
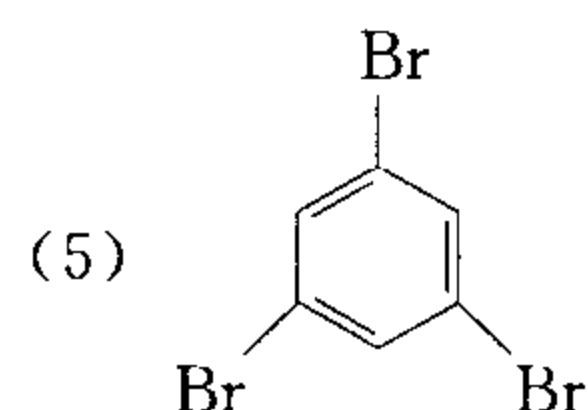
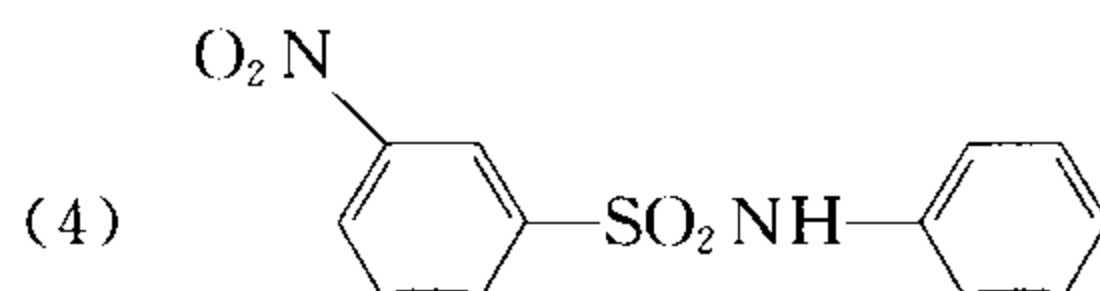
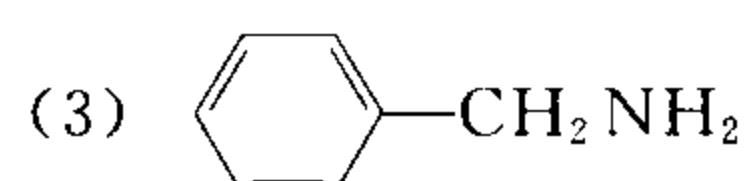
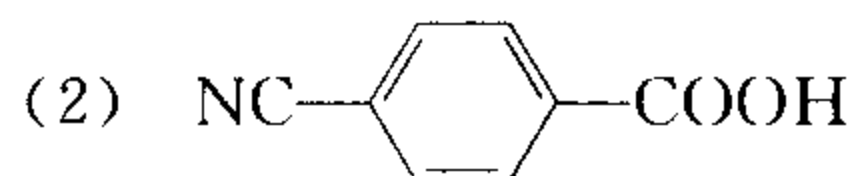
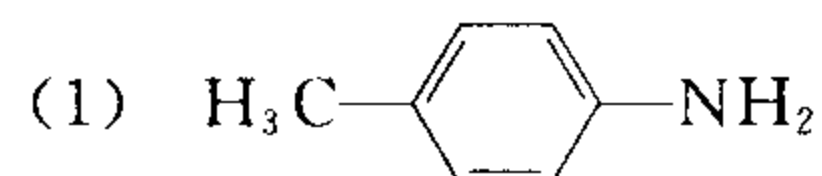
(1) 乙二胺, 二乙胺, 三乙胺

(2) 邻甲基苯胺, *N*-甲基苯胺, *N,N*-二甲基苯胺, 苯酚

(3) 乙醇, 乙醛, 乙酸, 乙胺

(4) 苯胺, 环己胺, 苯酚, 苯甲醛

7. 以苯或甲苯为原料制备下列化合物(其他试剂任选)。

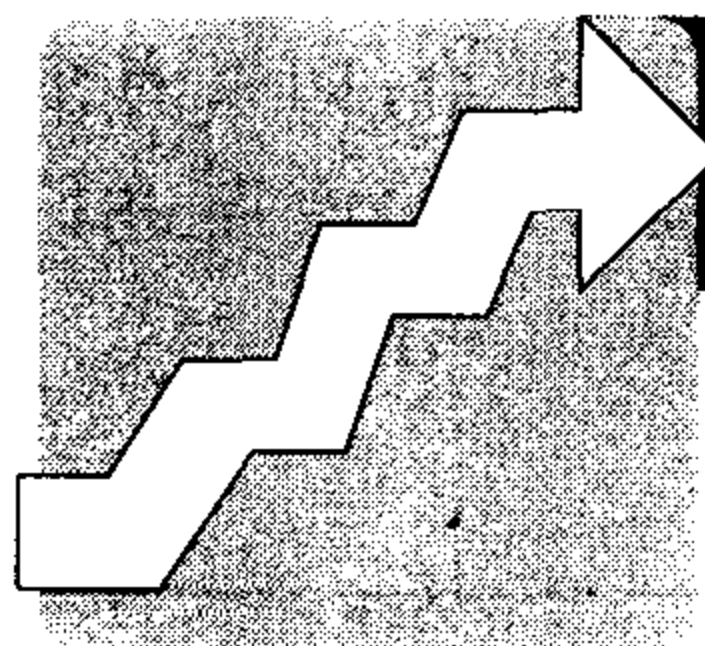


8. 化合物 A 和 B, 分子式均为 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$, 不与高锰酸钾反应, 但可与亚硝酸反应放出氮气, 分别生成 C 和 D (分子式均为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$), C 和 D 与浓硫酸共热, 得 E 和 F (分子式均为 C_6H_{10}), E 和 F 被臭氧氧化后都生成分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的直链化合物 G 和 H, G 能发生碘仿反应和银镜反应, H 只能发生银镜反应, 试推测 A, B, C, D, E, F, G 和 H 的构造式。

9. 将某一具有旋光性的伯胺进行彻底甲基化和热分解反应, 再将所得烯烃进行臭氧化分解, 结果产生等物质的量的甲醛和苯甲醛, 写出该胺的构造式。

10. 分子式 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ 的化合物 A, 能溶于稀盐酸, A 与亚硝酸在室温下作用放出氮气, 并得到几种产物, 其中一种产物 B 能进行碘仿反应。B 和浓硫酸共热得到 C (C_6H_{12}), C 能使高锰酸钾褪色, 且反应后的产物是乙酸和 2-甲基丙酸。推测 A 的构造式, 并写出推测过程。

11. 化合物 A, 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, 它在酸中和碱中均不溶解。A 与高锰酸钾作用得分子式为 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$ 的 B, B 可溶于碱, B 被氯化亚锡的盐酸溶液还原得 C, C 经重氮化反应再与氰化钾反应得 D, D 与水作用得 E, E 受热后得到邻苯二甲酸酐。试推断 A, B, C, D, E 的构造式。



第十二章

杂环化合物及生物碱

杂环化合物(heterocyclic compounds)是一类以杂环为基本骨架的有机化合物。所谓杂环是由碳原子和其他原子(如氧原子、硫原子和氮原子)共同组成的环,杂环中氧原子、硫原子和氮原子称为杂原子。

杂环化合物包括两大类。一类是没有芳香性的,例如前面一些章节中讨论的内酐、内酯、内酰胺、环状半缩醛等环状化合物就属于这一类。这类杂环化合物的化学性质与相应的开链化合物相同,而且容易开环。另一类杂环化合物具有特殊的结构和性质,它们由于构成一种闭环的共轭体系而相当稳定,在一般反应中不易破裂,同时大多数都具有不同程度的芳香性。本章主要讨论后面一类杂环化合物。

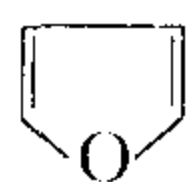
杂环化合物种类繁多,广泛存在于自然界中,其中有许多杂环化合物具有生理活性,例如,叶绿素、血红素、核酸、生物碱,以及一些维生素和抗菌素等。此外,许多人工合成的药物和染料等也属于杂环化合物。深入研究这类化合物,特别是一些具有生理活性的杂环化合物,可使人们深入了解生物体的生长发育、遗传、变异及衰亡的机理。

第一节 杂环化合物

一、杂环化合物的分类和命名

杂环化合物的种类很多,有单杂环,也有与芳香环或其他杂环并联成的稠杂环。单杂环中,一般常见的有五元环和六元环;稠杂环中常见的有芳环并杂环和杂环并杂环。此外,还可按照杂原子的种类和数目分为氧杂环、硫杂环以及含多个相同杂原子的杂环、含多个不同杂原子的杂环等。

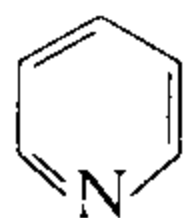
杂环化合物通常用音译命名法。译音命名法是采用外文名称的译音,并用带口旁的同音汉字来表示。这种命名法比较简单,使用起来也较方便,因此普遍采用。例如:



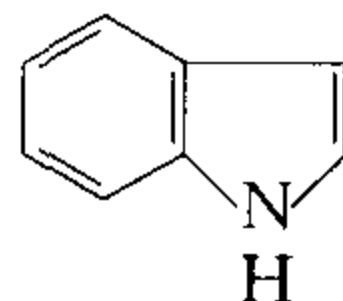
呋喃
(furan)



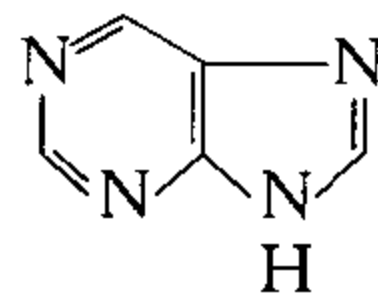
咪唑
(imidazole)



吡啶
(pyridine)



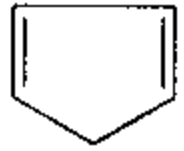
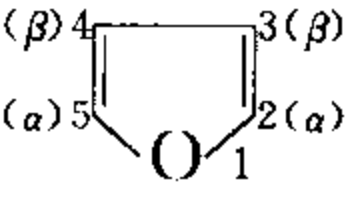

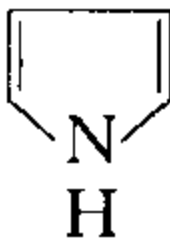
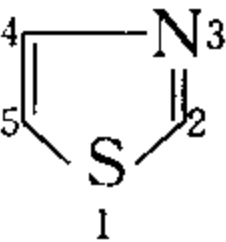
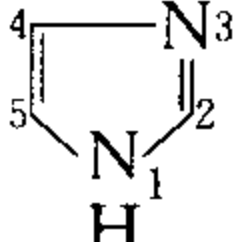
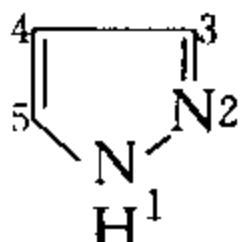
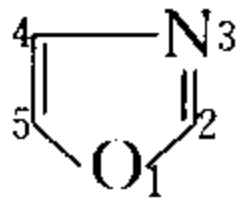
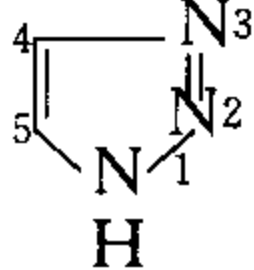
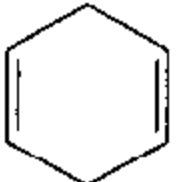
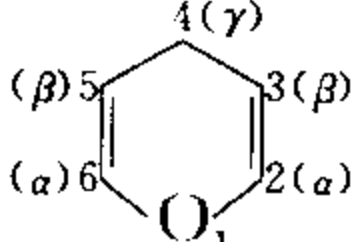
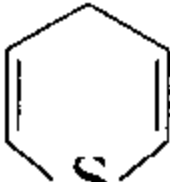
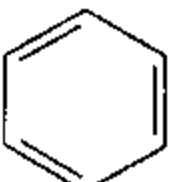
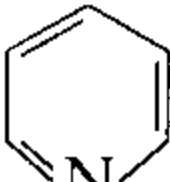
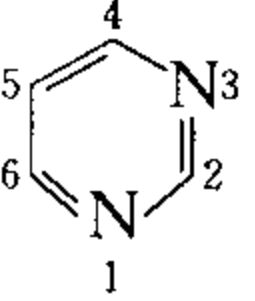
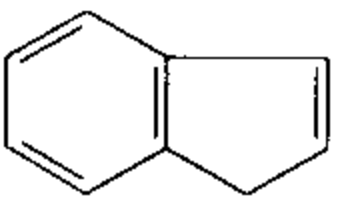
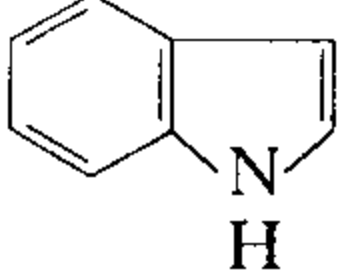
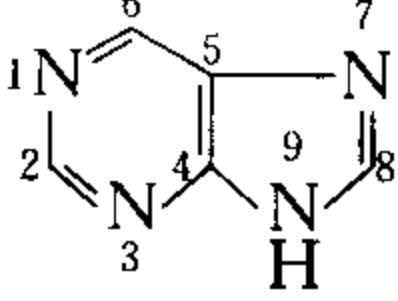
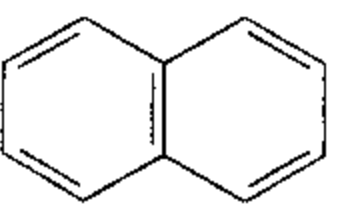
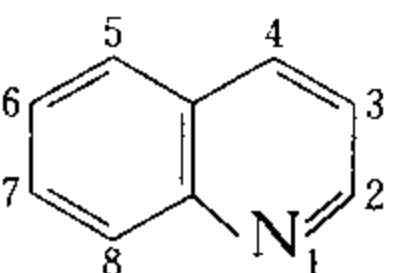
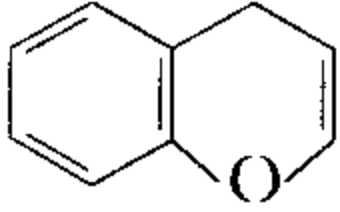
吲哚
(indole)



嘌呤
(purine)

对于环上有取代基的杂环化合物,在命名时以杂环作为母体,编号从杂原子开始;如果有多个同种杂原子,要使杂原子的位次之和最小;如果环上有多种杂原子,则按 O, S, N 的次序进行编号。有时也常以 α -, β -表示不同碳原子的位置,与杂原子相邻的为 α 位(见表 12-1)。

表 12-1 常见杂环的结构和名称

分类	碳环及名称	结构式及名称	
五元杂环	 茂	 呋喃(furan)	 噻吩(thiophene)
		 吡咯(pyrrole)	 噻唑(thiazole)
		 咪唑(imidazole)	 吡唑(pyrazole)
		 噁唑(oxazole)	 1,2,3-三唑(1,2,3-triazole)
六元杂环	 芘	 γ -吡喃(γ -pyran)	 噻喃(thiapyran)
	 苯	 吡啶(pyridine)	 嘧啶(pyrimidine)
稠杂环	 茚	 吲哚(indole)	 嘌呤(purine)
	 萘	 喹啉(quinoline)	 苯并吡喃(benzopyran)

二、杂环化合物的结构和芳香性的关系

杂环化合物中最重要的是五元杂环化合物和六元杂环化合物。按照环上碳原子电荷密度的大小又将它们称为富电子芳杂环和缺电子芳杂环。

1. 富电子芳杂环

五元杂环化合物中常见的有呋喃、吡咯、噻吩以及它们的衍生物。

在呋喃分子中(图 12-1),按照杂化轨道理论,碳原子与氧原子都采用 sp^2 杂化,五个原子彼此之间均以 sp^2 杂化轨道进行“头碰头”重叠,形成 σ_{C-C} 键和 σ_{C-O} 键。而氧原子余下的两对未共用电子中,其中一对处于与环平面垂直的 p 轨道内,这个 p 轨道与四个碳原子的 p 轨道平行,彼此“肩并肩”重叠,形成一个五原子六电子的大 π 键(Π_5^6)。 π 电子数符合休克尔规则,因此呋喃环具有芳香性。硫与氧为同一族元素,因此噻吩的情况与呋喃相似,也具有芳香性。

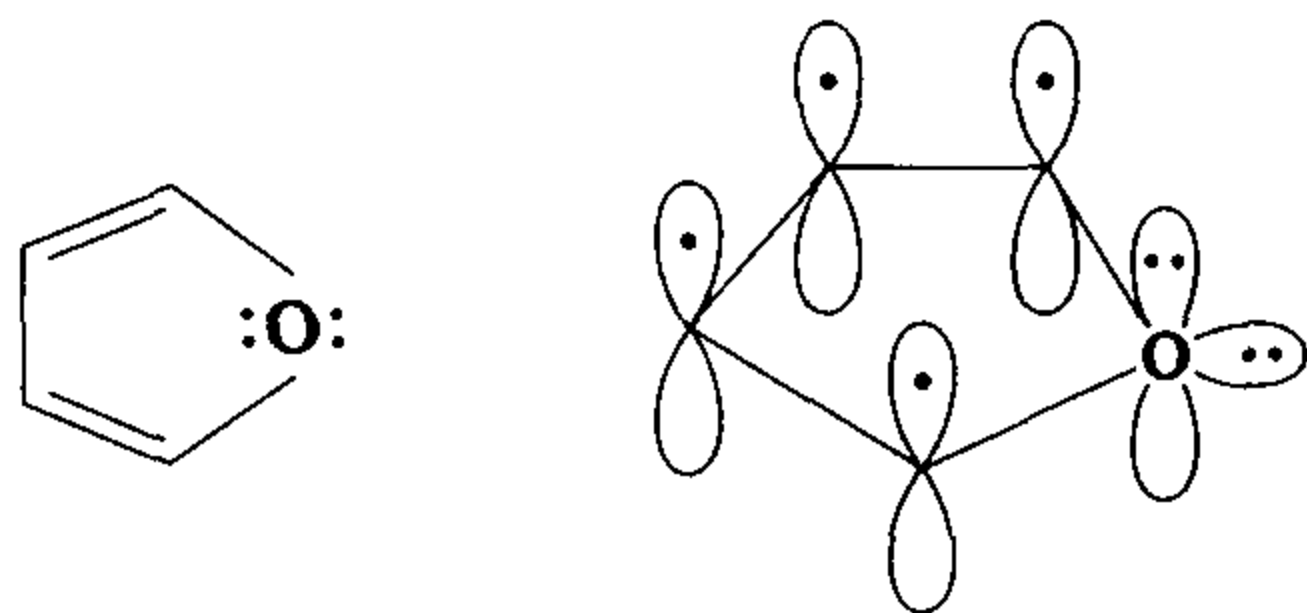


图 12-1 呋喃的结构

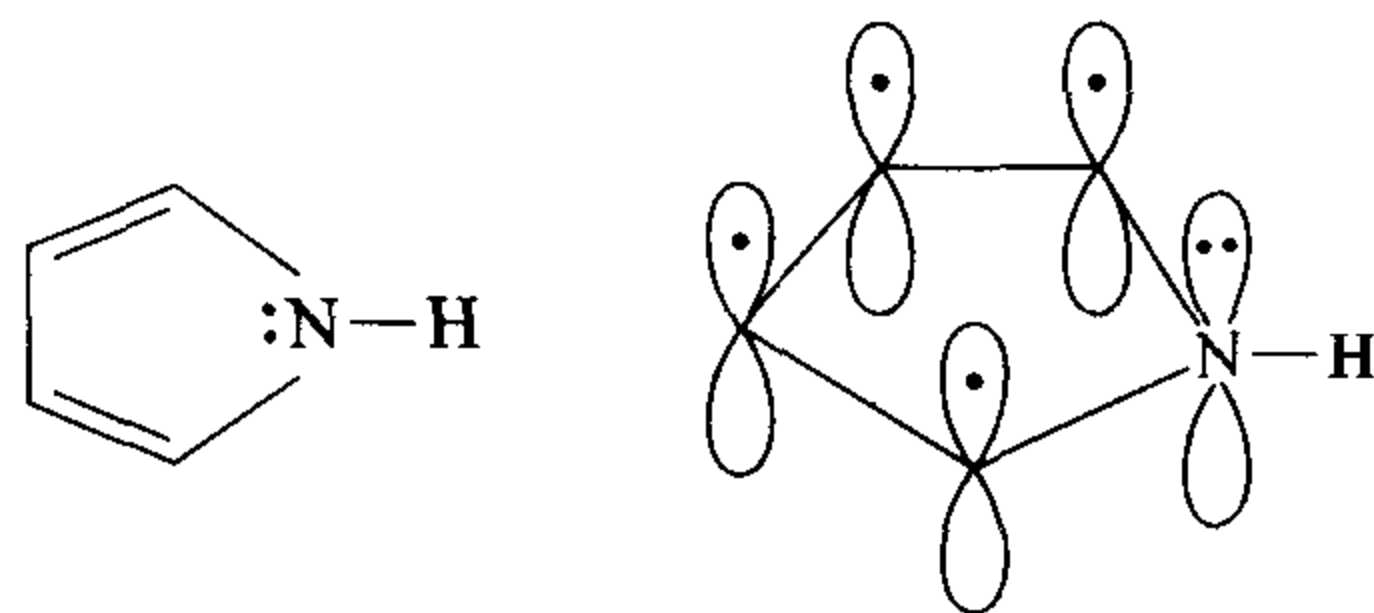


图 12-2 吡咯的结构

吡咯分子中(图 12-2)的氮原子也采用 sp^2 杂化,这三个 sp^2 杂化轨道分别与碳及氢原子形成三个 σ 键,余下的一对未共用电子处于与环平面垂直的 p 轨道上,它与碳原子的四个 p 轨道相互平行,彼此“肩并肩”重叠,形成一个五原子、六电子的大 π 键(Π_5^6)。同样吡咯也具有芳香性。

在五元杂环化合物中,由于氧原子、氮原子的未共用电子对参与了共轭,使环上碳原子的电子云密度增加,并大于苯环中碳原子的电子云密度,因此这类杂环化合物称为富电子芳杂环或多 π 芳杂环。

2. 缺电子芳杂环

六元杂环化合物中最重要的是吡啶。在吡啶分子中,按照杂化轨道理论,碳原子与氮原子都采用 sp^2 杂化,并彼此成键。但与吡咯不同的是氮原子中 p 轨道的三个未成对电子,有两个电子处于 sp^2 杂化轨道中,并与相邻碳原子形成 σ 键;另一个则处于未参与杂化的 p 轨道中,并与五个碳原子的 p 轨道平行,它们彼此“肩并肩”重叠,形成一个六原子六电子的大 π 键(Π_6^6)。氮原子尚有一对未共用电子对处在与环共平面的 sp^2 杂化轨道中,没有参与大 π 键的生成。吡啶的结构与苯相似,也符合休克尔规则,因此吡啶也具有芳香性。但是在吡啶分子中(图 12-3),由于氮的电负性大于碳,氮原子表现出吸电子的诱导效应,环上碳原子的 π 电子流向氮原子,故氮

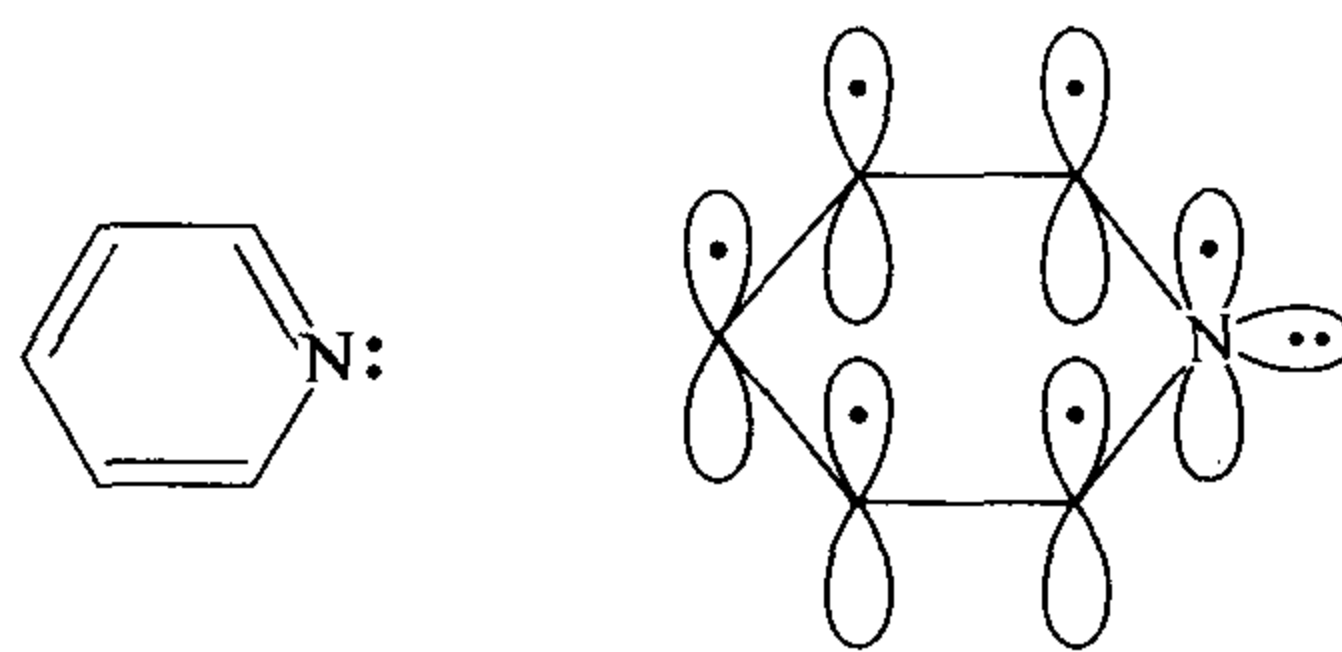


图 12-3 吡啶的结构

原子犹如硝基苯中的硝基一样,使吡啶环上碳原子的电子云密度相对降低,并小于苯环中碳原子

的电子云密度,因此,把这类芳杂环称为缺电子芳杂环或缺 π 芳杂环。

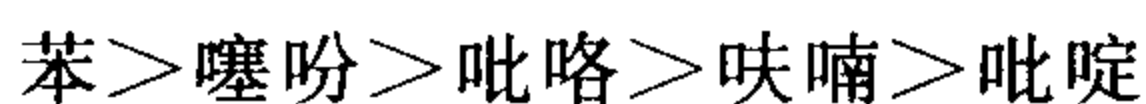
3. 芳香性比较

从富电子芳杂环和缺电子芳杂环的经典结构来看,它们都具有共轭二烯的结构,但其典型化学性质却类似苯,具有芳香性。同时由于它们结构上的不同导致它们的芳香性存在差异,并且与苯的芳香性也不尽相同。经X射线衍射测得的呋喃、吡咯和噻吩分子中的键长与正常的碳碳单键(乙烷的C—C键为0.154 nm)、碳碳双键(乙烯的C=C键为0.134 nm)和C—X键(X为O,S,N等杂原子,其中C—O键0.143 nm,C—N键0.147 nm,C—S键0.182 nm)的键长是不同的(图12-4)。



图 12-4 呋喃、吡咯、噻吩和吡啶分子的键长

从以上数据可以看出,这些杂环化合物中的键长都有平均化的趋势,但却不同于苯。由于它们环中都存在与碳原子电负性和原子结构不同的杂原子,使得环上 π 电子云分布不均匀,因此它们的芳香性都比苯小,而且芳香性随着杂原子电负性的增加而减小,具体次序为



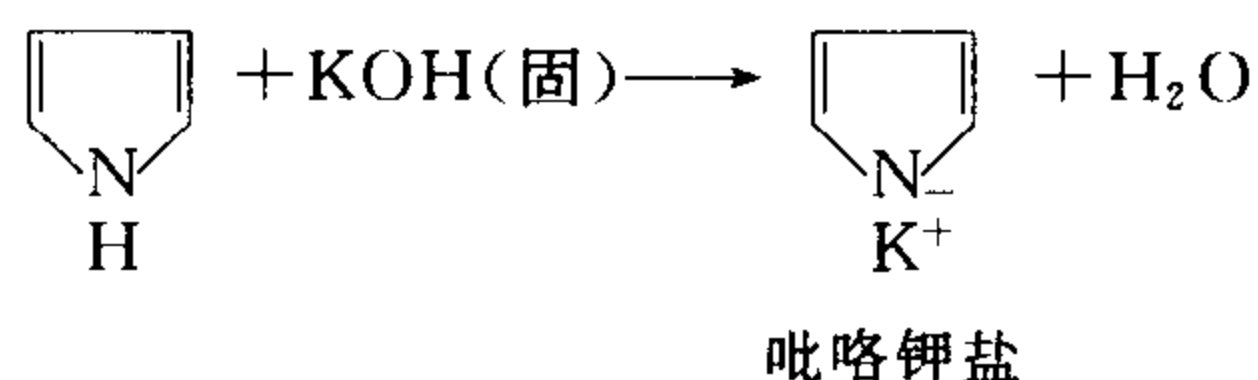
富电子芳杂环和缺电子芳杂环芳香性不同,在化学性质上亦有明显的表现。

三、杂环化合物的化学性质

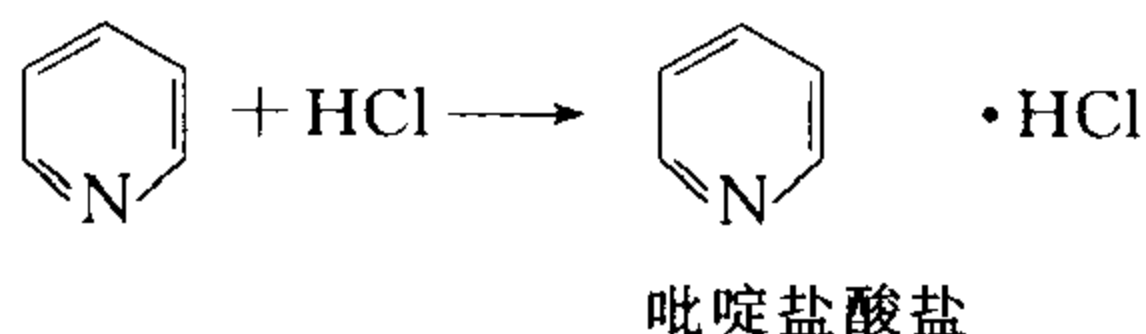
吡咯、呋喃和噻吩都是富电子芳杂环,吡啶是缺电子芳杂环,这些杂环虽都具有芳香性,但由于环上电子云密度不像苯那样均匀分布,所表现出的化学性质与苯不尽相同,而且杂环本身也不相同。

1. 酸碱性

含氮化合物碱性强弱主要取决于氮原子上未共用电子对与 H^+ 的结合能力。在吡咯分子中,由于形成了 π_6^0 的共轭体系,氮原子上电子云密度降低,因而使之与 H^+ 的结合能力减弱。同时,由于这种共轭效应,使和氮原子相连的氢原子有解离成 H^+ 的可能。所以吡咯不但不显碱性,反而显弱酸性,可以与碱金属、氢氧化钾或氢氧化钠反应生成盐:



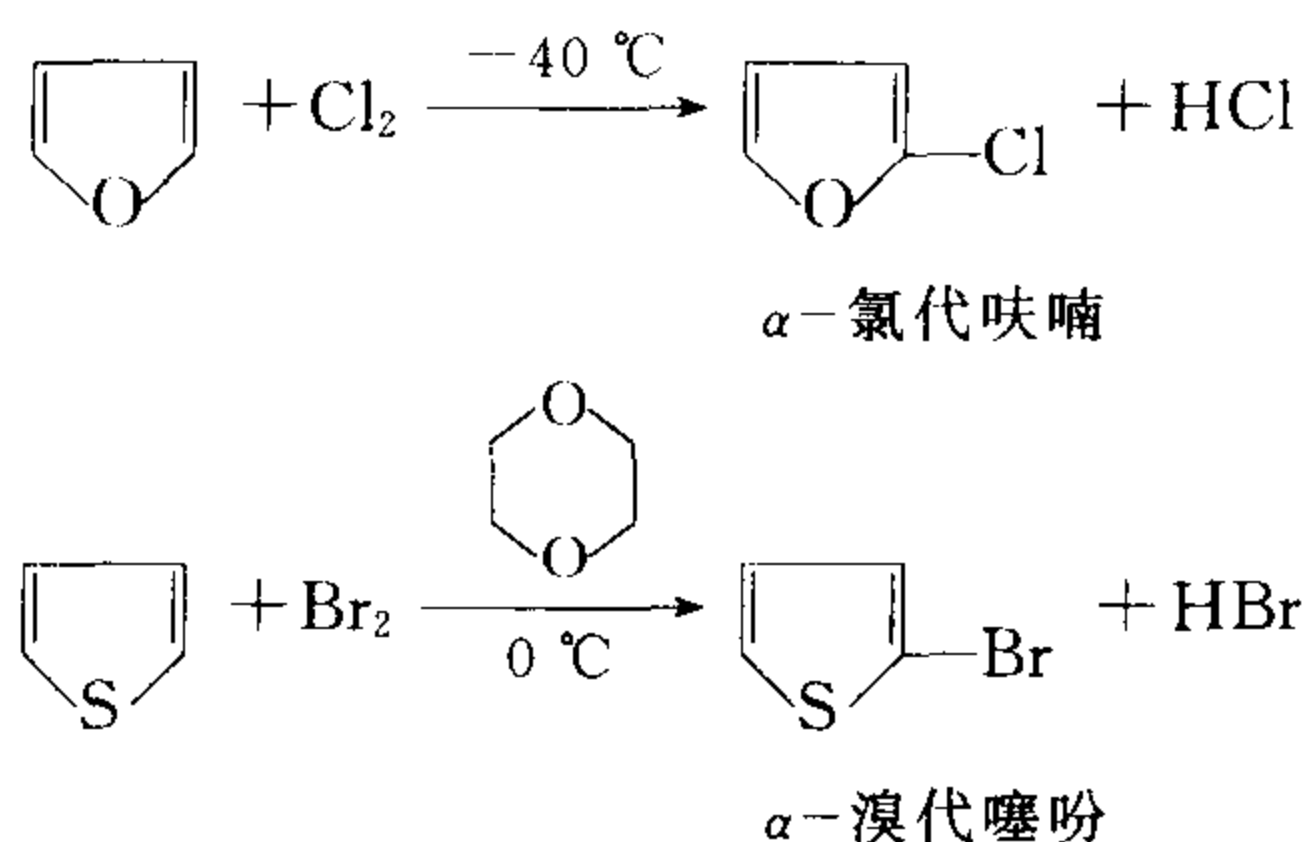
而吡啶中氮原子的未共用电子对不参与环的共轭,能够与 H^+ 结合成盐,所以吡啶显弱碱性,但由于此共用电子对位于 sp^2 杂化轨道中,氮原子核对其吸引力较一般叔胺强,所以它的碱性比一般叔胺弱得多。



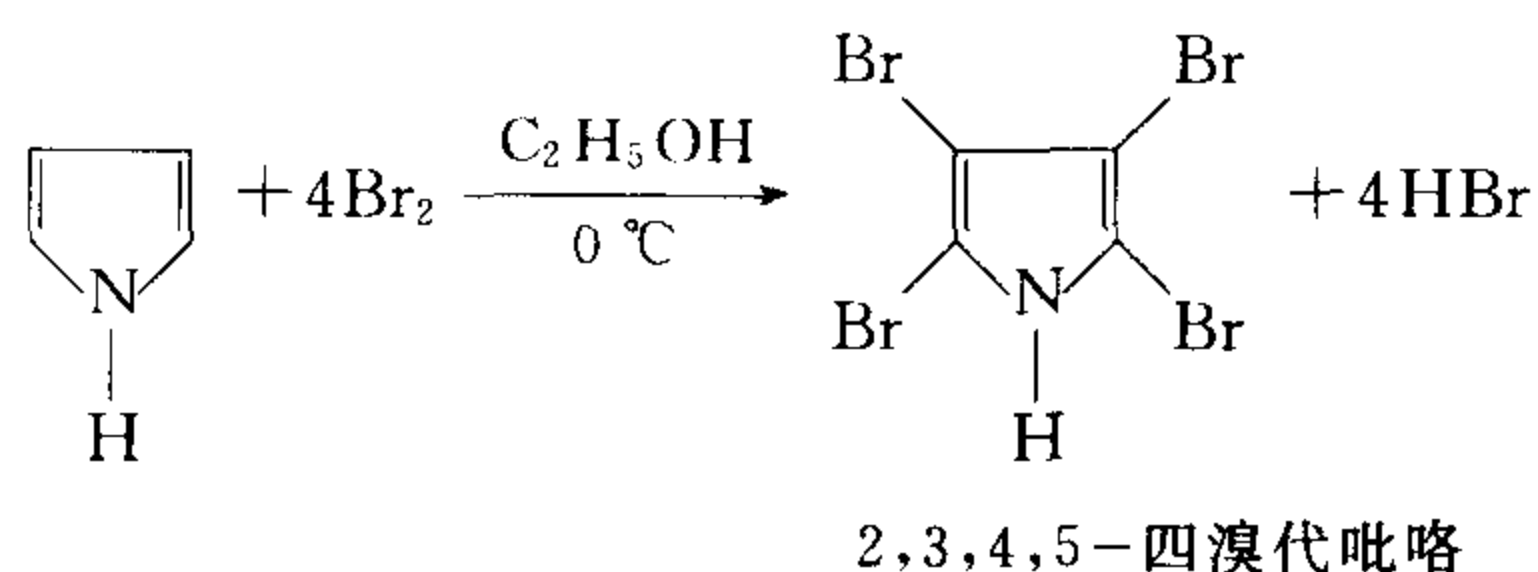
2. 亲电取代反应

富电子芳杂环和缺电子芳杂环都能发生亲电取代反应。但由于它们在环上电子云密度不同,因此在反应中也表现出差异。富电子芳杂环的亲电取代反应主要发生在电子云密度更为集中的 α 位,而且比苯容易进行;缺电子芳杂环的亲电取代反应主要发生在电子云密度更为集中的 β 位,而且比苯难以进行。

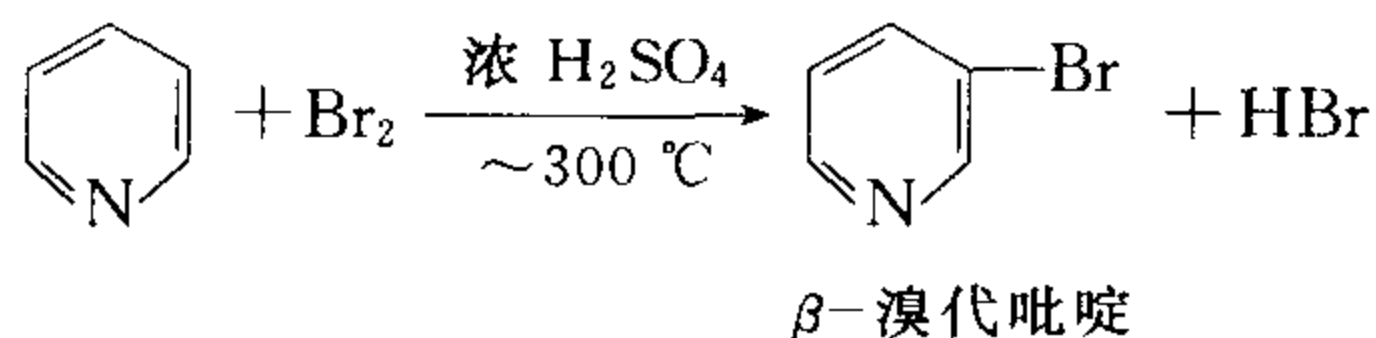
(1) 卤代反应 富电子芳杂环如吡咯、呋喃和噻吩一般不需要催化剂就可直接进行卤代反应:



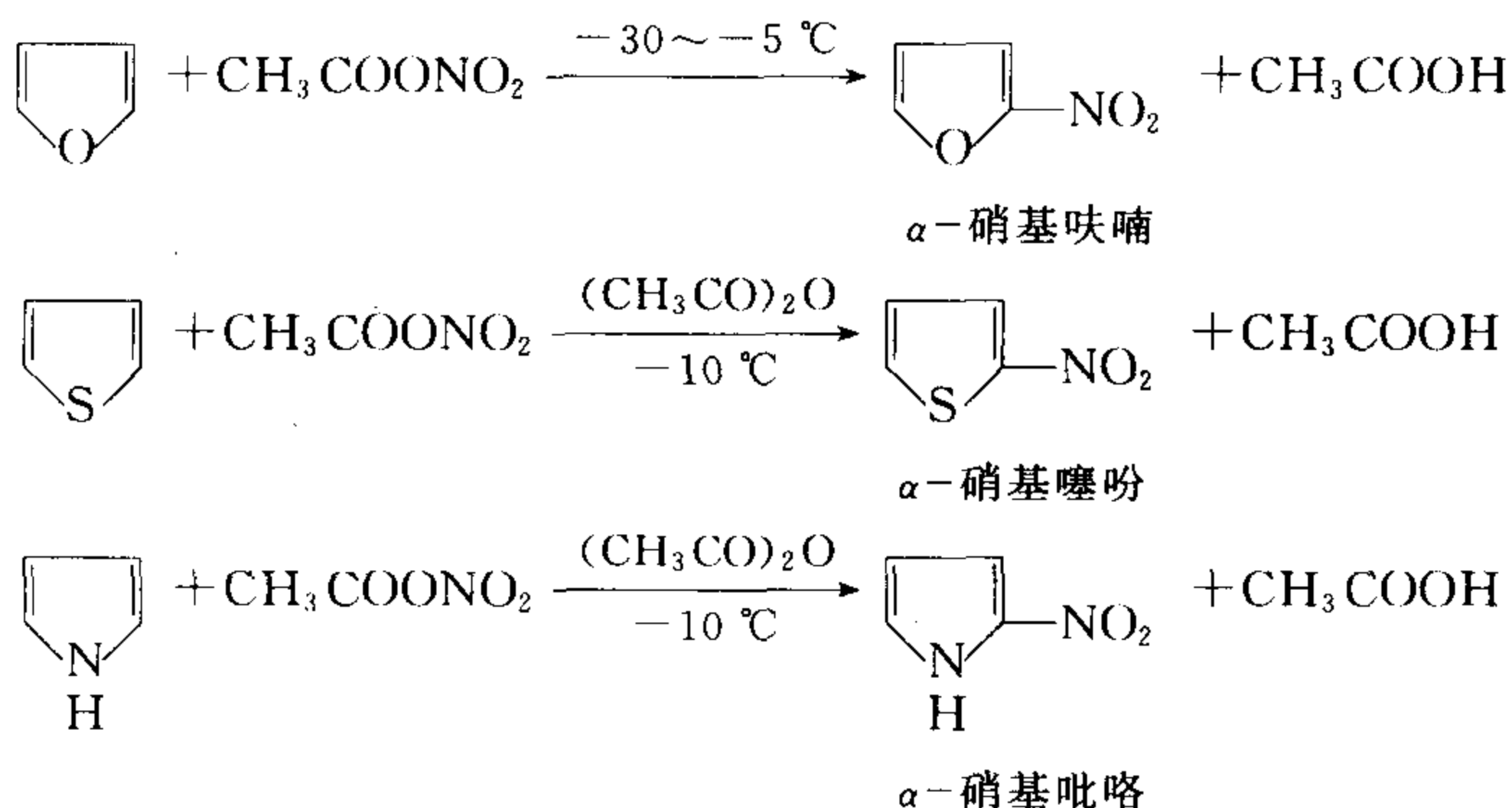
吡咯极易卤代,吡咯与溴在乙醇溶剂中,0℃时即可发生溴代反应,产物是四溴代吡咯:



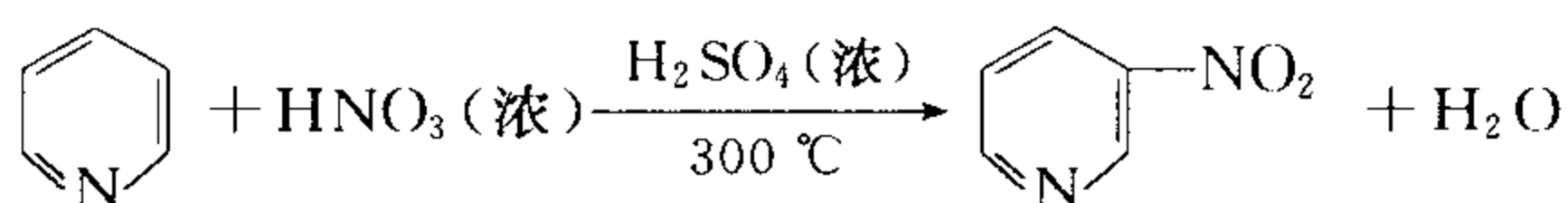
吡啶卤代不仅需要催化剂,而且要在较高温度下进行:



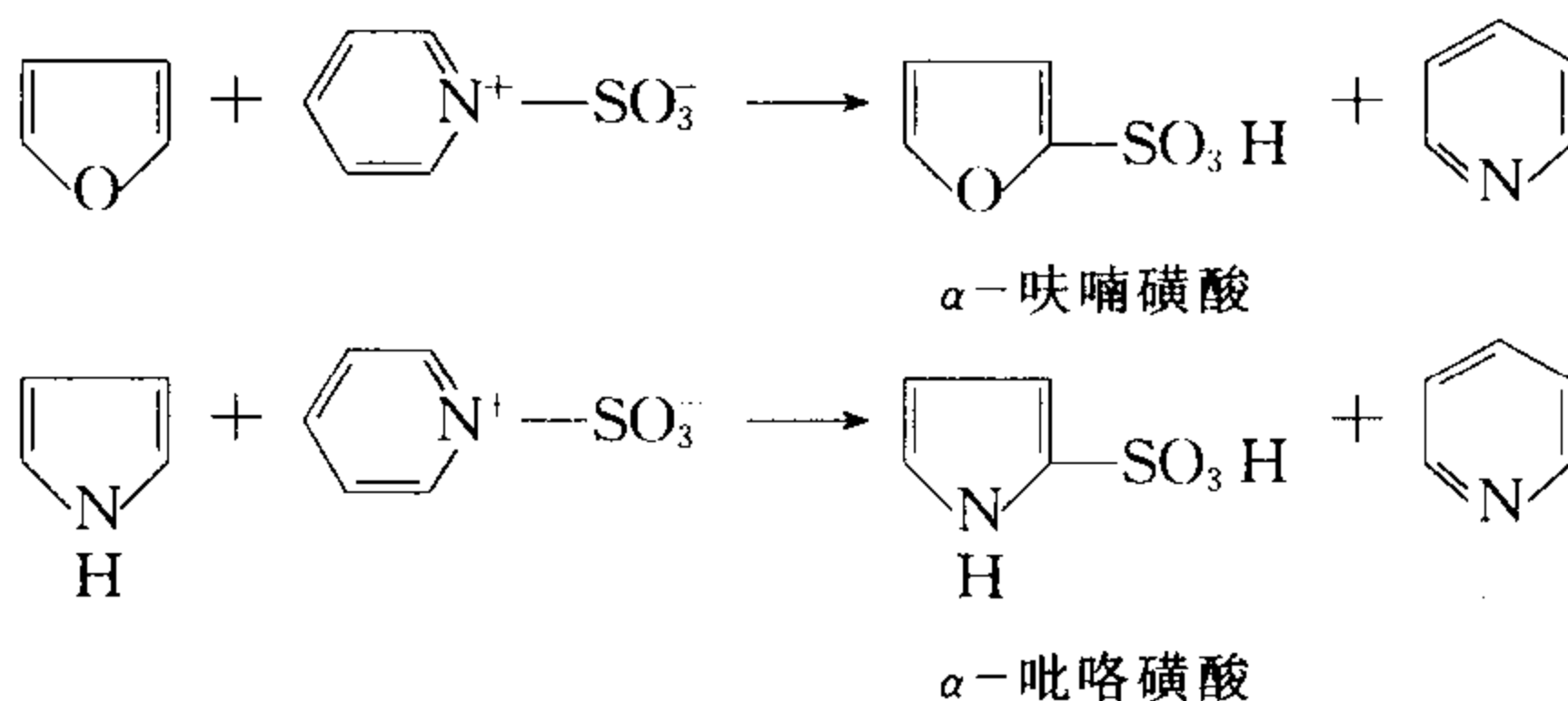
(2) 硝化反应 富电子芳杂环一般用较温和的硝化剂——硝酸乙酰酯($\text{CH}_3\text{COONO}_2$)和在低温下进行,硝基进入 α 位。



吡啶硝化需要在浓酸和高温下进行,硝基进入 β 位:

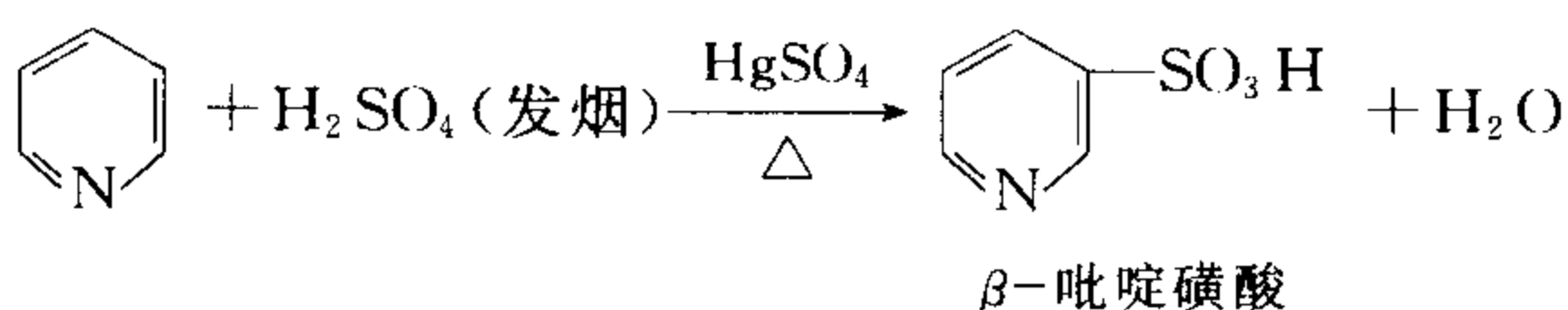


(3) 磺化反应 吡咯、呋喃对酸很敏感,强酸能使它们开环聚合,因此常用温和的非质子磺化试剂,如用吡啶和三氧化硫的加成物作磺化剂:

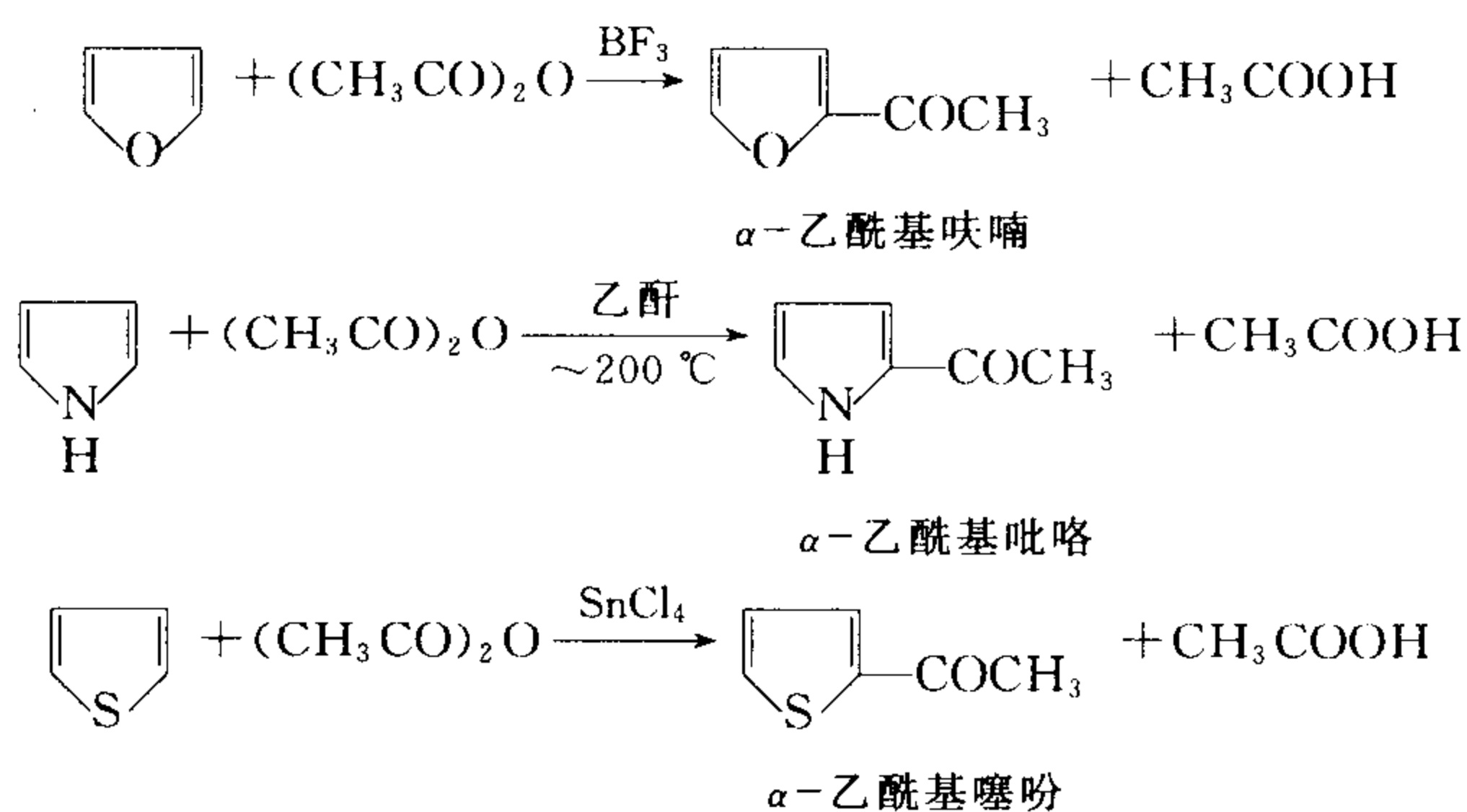


噻吩对强酸的敏感性不如吡咯和呋喃,它在室温下可与浓硫酸顺利地发生磺化反应,生成溶于浓硫酸的 α -噻吩磺酸。因此人们常利用噻吩比苯容易磺化的特点,使用浓硫酸洗去苯中的少量噻吩。

吡啶在硫酸汞催化下可以进行磺化反应:

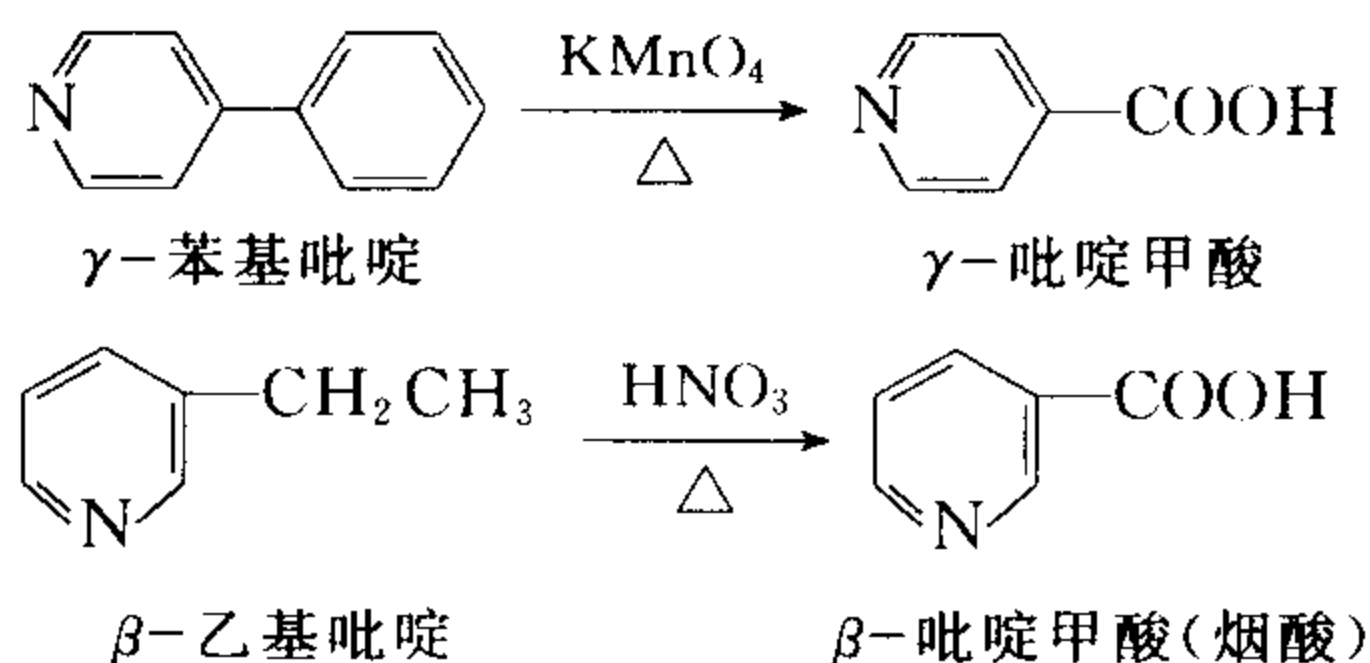


(4) 傅-克反应 富电子芳杂环都可以发生傅-克酰基化反应,而缺电子芳杂环一般不反应:



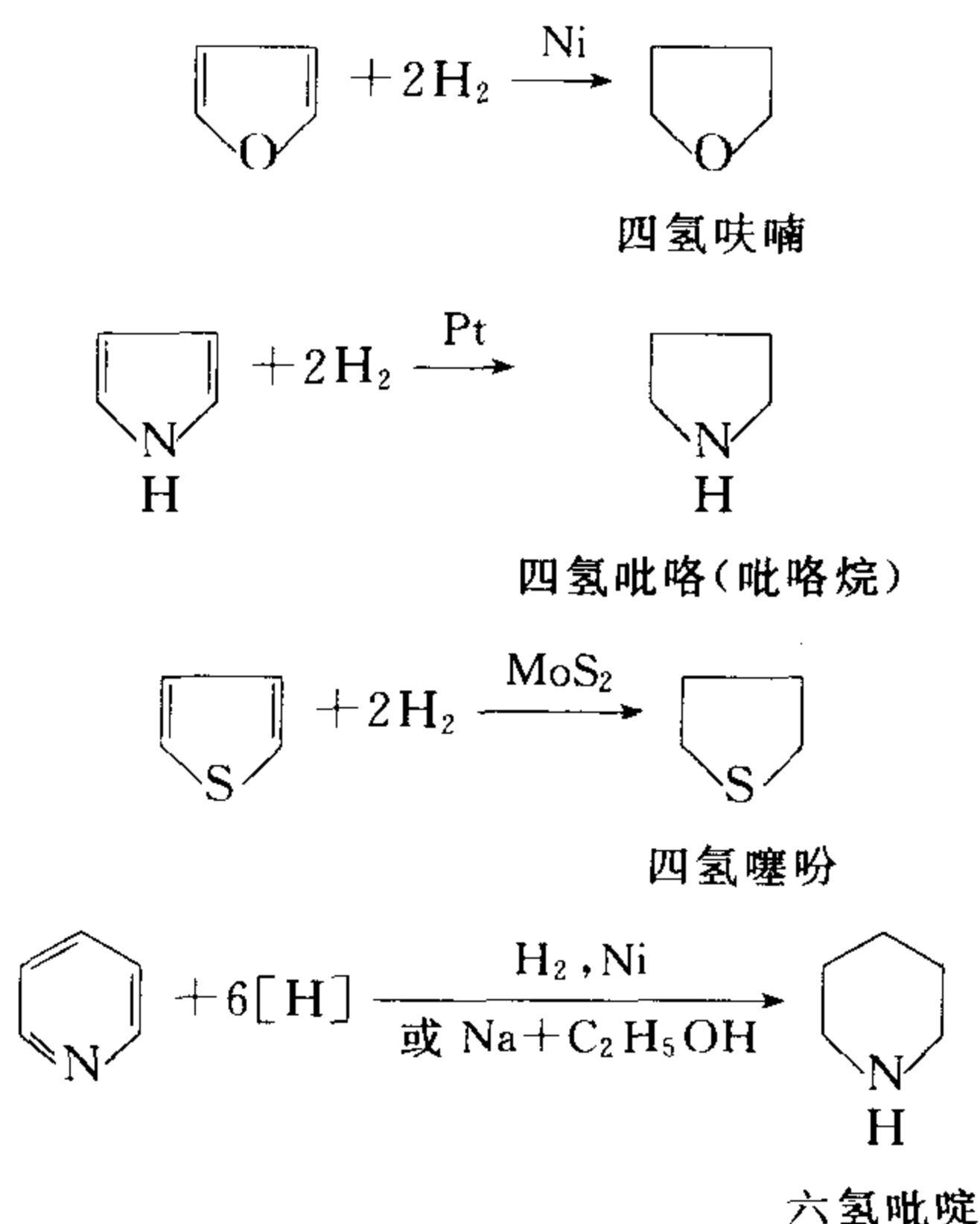
3. 氧化反应

吡咯和呋喃对氧化剂很敏感,暴露在空气中就能被氧化。而吡啶对氧化剂相当稳定,比苯还难被氧化。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。



4. 还原反应

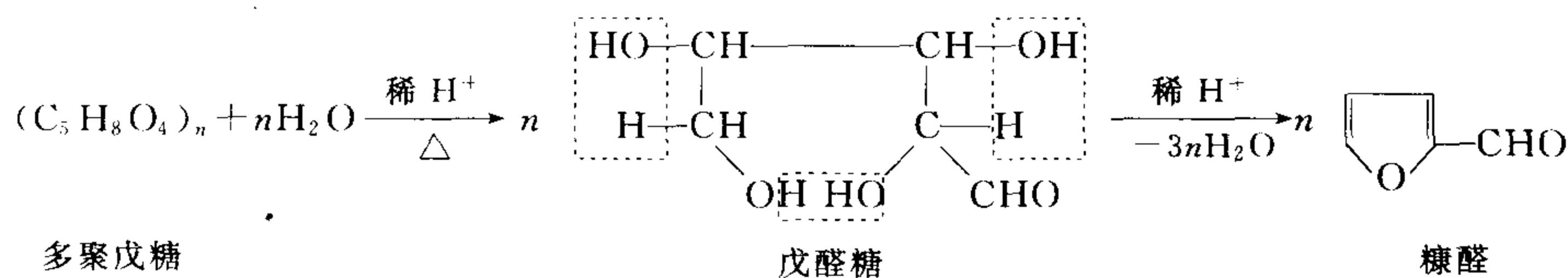
呋喃、吡咯、噻吩、吡啶都可以进行催化氢化反应,失去芳香性而得到饱和杂环化合物。呋喃、吡咯可用一般催化剂还原;对于噻吩,因其含有硫原子,大多数催化剂被“毒化”而失去活性,所以噻吩的还原要选用不被硫毒化的催化剂,如 MoS_2 或大量的 Pd ;吡啶加氢还原比苯容易。



四、重要杂环化合物及其衍生物

1. 呋喃及其衍生物

呋喃是一种无色、极易挥发的液体,沸点 32°C ,不溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。呋喃一般作为有机合成原料。呋喃蒸气遇盐酸浸过的松木片显绿色,可用于呋喃的定性鉴定。 α -呋喃甲醛是呋喃的重要衍生物,俗名糠醛。它可由米糠、玉米芯、花生壳或棉籽壳等农产品废料经酸性水解制得,反应为



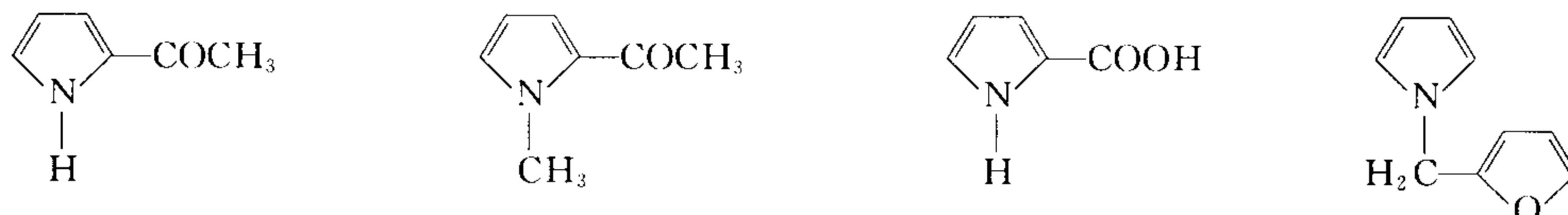
糠醛为无色、有特殊气味的液体,其熔点为 -38.7°C ,沸点 161.7°C ,溶于水、乙醇和乙醚等溶剂,暴露于空气中容易被氧化聚合为黄色、棕色以至黑褐色的物质。糠醛的化学性质与苯甲醛相似,能发生银镜反应和歧化反应等。在乙酸存在下,糠醛与苯胺作用呈红色,可用于糠醛的鉴定。糠醛是一种优良的溶剂和有机合成的重要原料,可用于生产酚醛树脂、塑料、农药和医药等。

2. 吡咯及其衍生物

吡咯早于 1858 年从骨焦油中分离出来,后来也发现存在于煤焦油中,它是烘烤食品中的香味成分之一。很多吡咯衍生物与动、植物的生理密切相关。

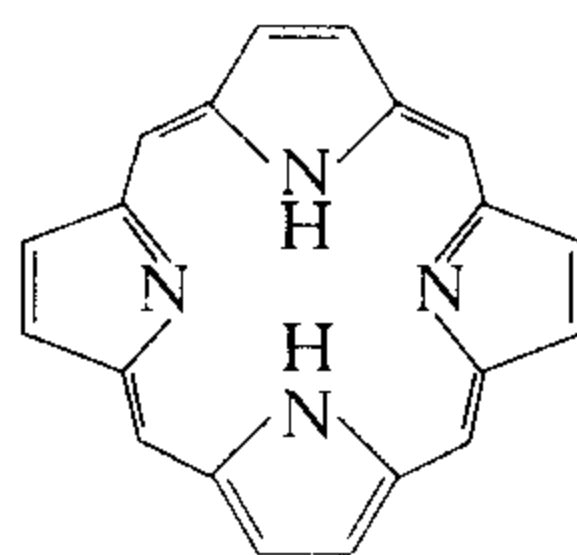
(1) 吡咯 吡咯为无色液体,沸点 131°C ,难溶于水,溶于醇、醚等有机溶剂。吡咯易被氧化,在空气中逐渐氧化成褐色,在微量无机酸作用下易聚合成暗红色树脂状物。吡咯的松木片反应呈红色,可用于吡咯的鉴定。

(2) 吡咯香料 很多 N 取代和 2-取代吡咯具有烤香味。最初人们是从一些食品中发现这些香味物质的。例如:



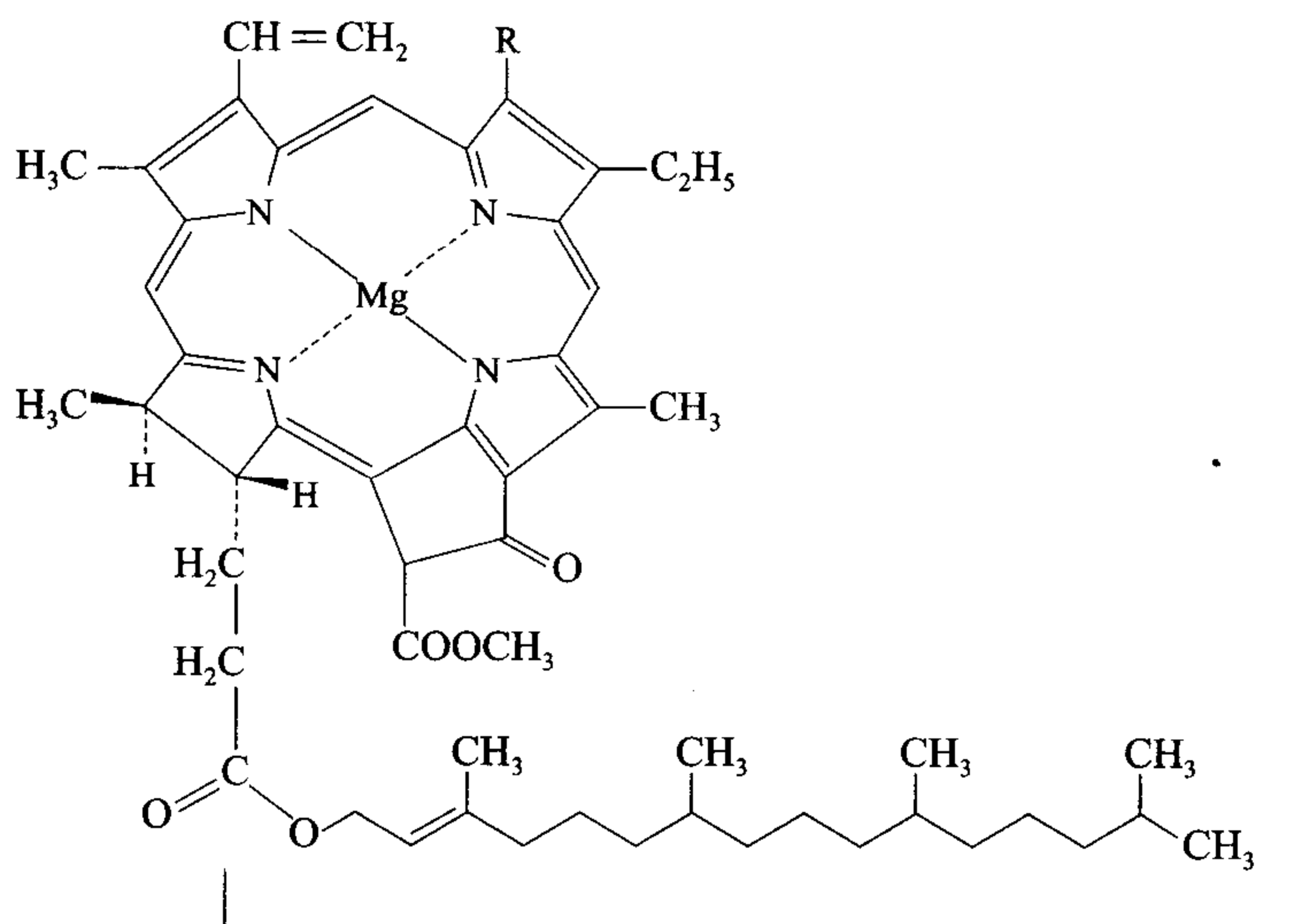
它们主要存在于咖啡、烤花生、玉米花和烟草中,其中有些化合物现在已被作为烤香型香料使用。

(3) 卟啉类化合物 卟啉类化合物的基本结构是由四个吡咯环的 2,5 位通过四个次甲基 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 交替连接形成的一个具有复杂共轭体系的大环,称为卟吩 (porphin) 环。卟吩环中 π 电子数符合 $4n+2$ 规则,是一个稳定的芳香环。



具有卟吩环的化合物称为卟啉类化合物,如叶绿素和血红素都是卟啉类化合物。卟吩环中的氮原子可以和不同的金属离子通过配位键结合,如在叶绿素中与镁离子结合,在血红素中与铁离子结合。

叶绿素是植物的重要色素,它与蛋白质结合而存在于植物的叶和茎中。植物通过叶绿素吸收太阳能,把空气中的二氧化碳和水合成碳水化合物,并放出氧气,从而把太阳能变为化学能而储存。

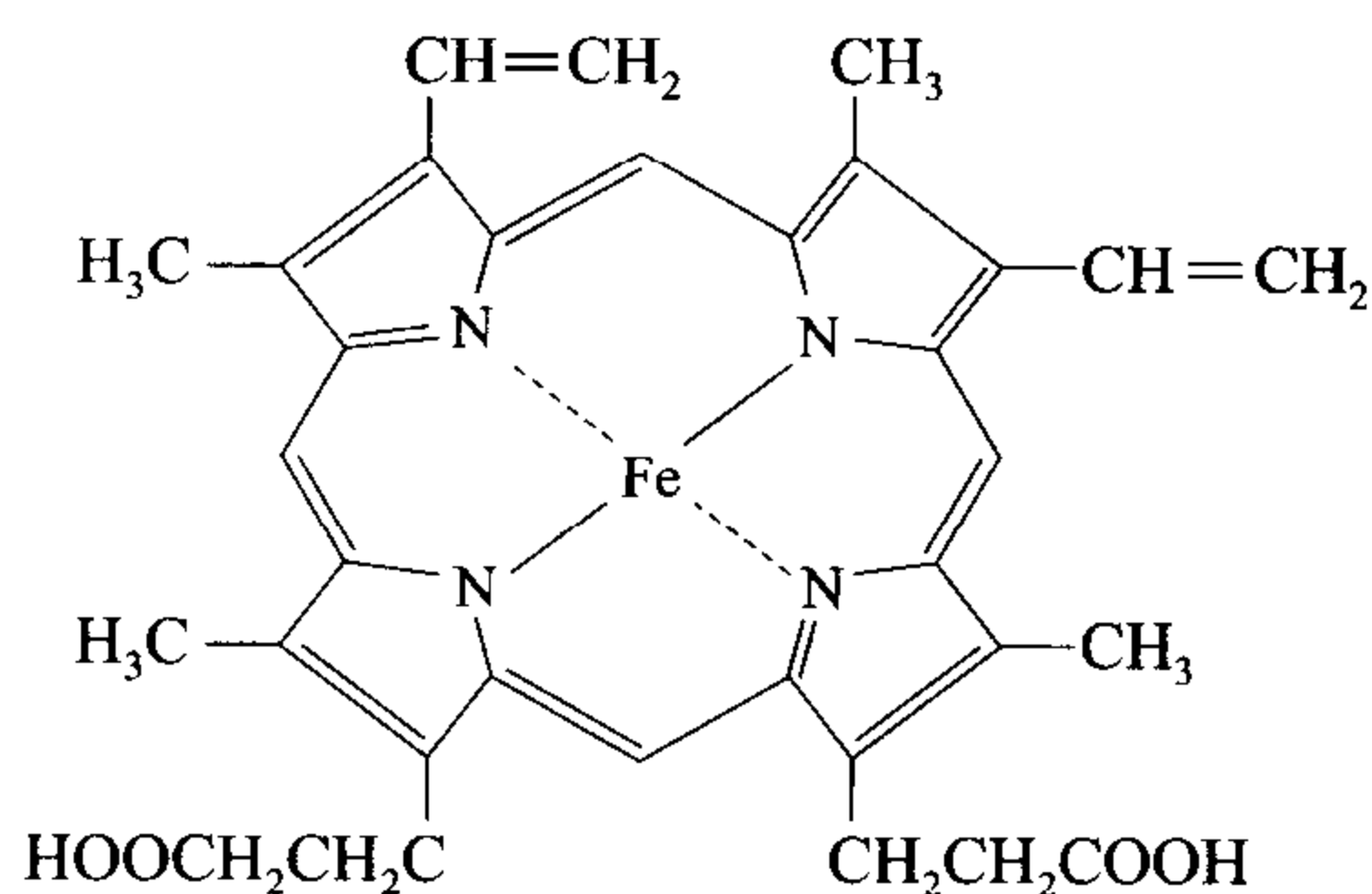


叶绿醇基

叶绿素的结构

叶绿素分子的卟吩环中络合一个镁离子,与卟吩环中通过共价键或配位键连接。叶绿素有叶绿素 a(多呈蓝绿色)和叶绿素 b(呈黄绿色)两种,R 为甲基时为叶绿素 a,R 为醛基时为叶绿素 b。

血红素是高等动物体内最重要的色素。血红素分子的卟吩环中心结合着一个二价铁离子以共价键或配位键与氮原子相连。血红素与蛋白质结合生成血红蛋白而存在于红血球中,血红蛋白在高等动物体内起着输送氧气的功能。



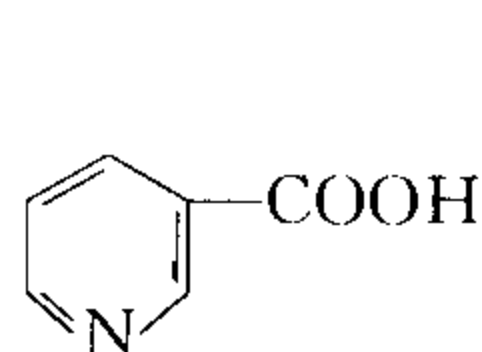
血红素的结构

3. 吡啶及其衍生物

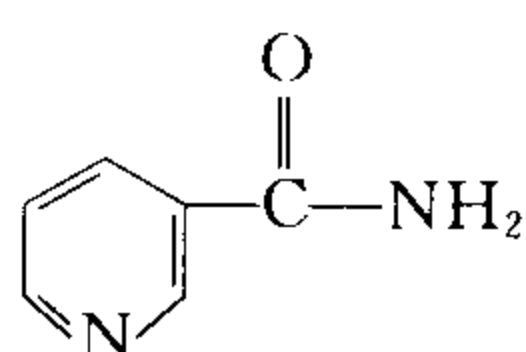
(1) 吡啶 吡啶主要存在于煤焦油和骨焦油中,是具有特殊臭味的无色液体,沸点 115.5°C ,相对密度 0.982,能与水混溶,也能溶于乙醇、乙醚等极性或非极性溶剂,是一种重要的溶剂。吡啶类似于叔胺,显弱碱性。吡啶的衍生物广泛存在于自然界,其中维生素 PP(又称作抗癞皮病维生素)、维生素 B₆、雷米封(抗结核药)及烟草的尼古丁等都是吡啶的重要衍生物。

(2) 维生素 PP 维生素 PP 是 B 族维生素之一,它参与生物氧化还原反应过程,能促进组织新陈代谢,降低血中胆固醇含量。缺乏维生素 PP 能引起糙皮病、口舌糜烂、皮肤红疹等。维生素 PP 是烟酸(吡啶甲酸)和烟酰胺(β -吡啶甲酰胺)两种物质的总称。

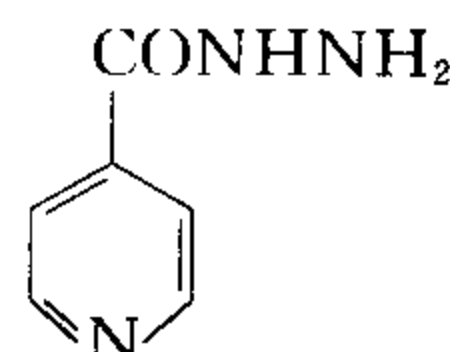
烟酸为无色针状晶体,熔点 235.2°C ,易溶于热水,对酸、碱稳定。烟酸具有明显的降血脂作用,也有降低血中胆固醇的作用,具有相同作用的市售药物含有各种烟酸酯,如烟酰肌醇酯和烟酸季戊四醇酯等(R 为烟酰基)。烟酸的同分异构体异烟酸可用来制造抗结核药物——雷米封(异烟酰肼)。烟酰胺为白色针状结晶粉末,熔点 133°C ,易溶于水。它们存在于肉类、肝、肾、花生、米糠及酵母中。



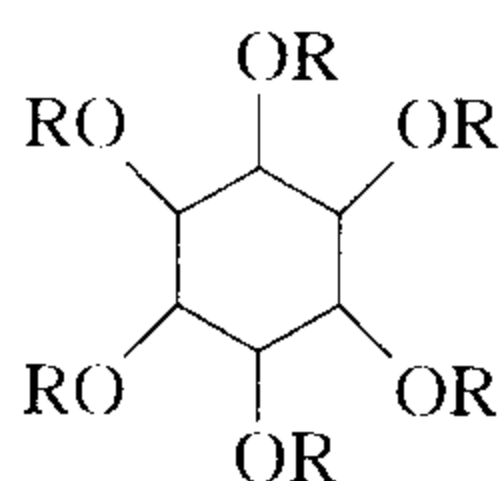
烟酸



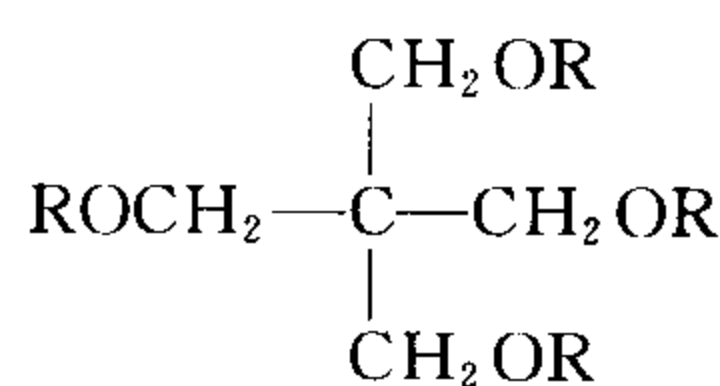
烟酰胺



异烟酰肼(雷米封)

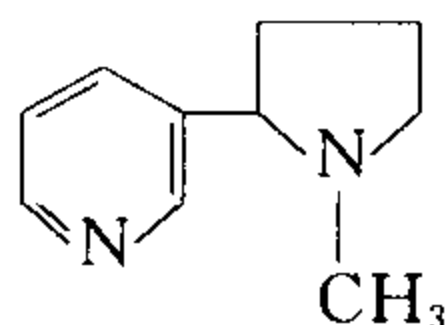


烟酰肌醇酯



烟酸季戊四醇酯

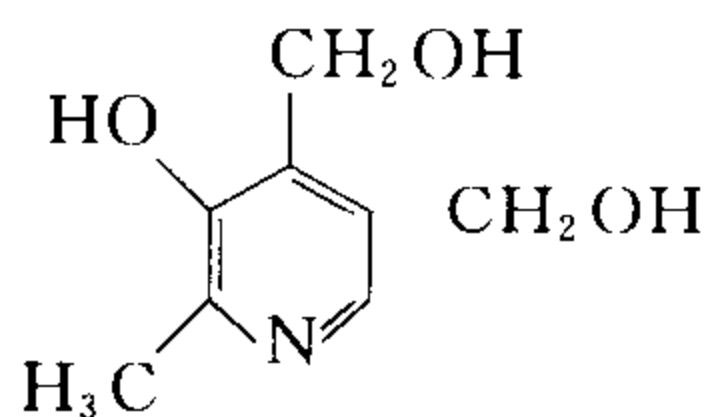
(3) 烟碱 烟碱俗称尼古丁,是烟草的主要生物碱成分,用水蒸气蒸馏烟草即可得到。烟碱有毒,大量摄入可导致心脏麻痹而死亡。因烟碱有毒性,常把它作为杀虫剂使用。烟碱氧化物即为烟酸。



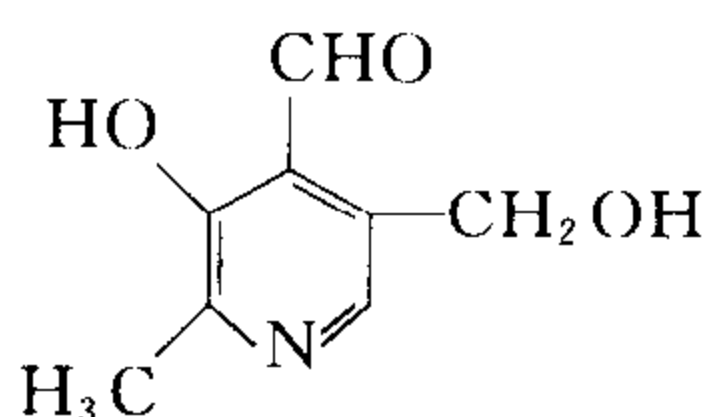
烟碱

[N-甲基-2-(β -吡啶基)四氢吡咯]

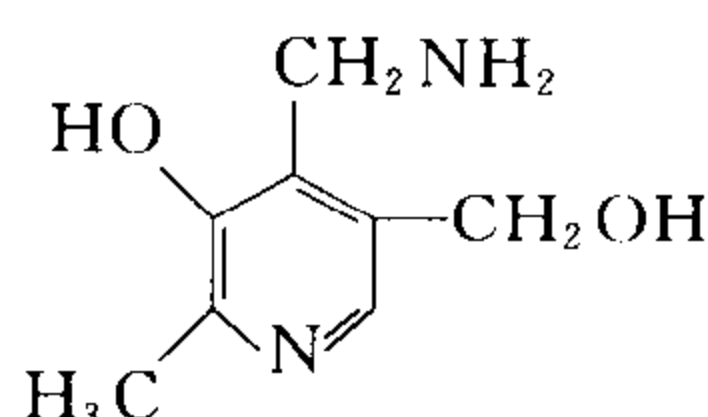
(4) 维生素 B₆ 维生素 B₆ 又名吡哆素,它包括吡哆醇、吡哆醛和吡哆胺三种化合物。



吡哆醇



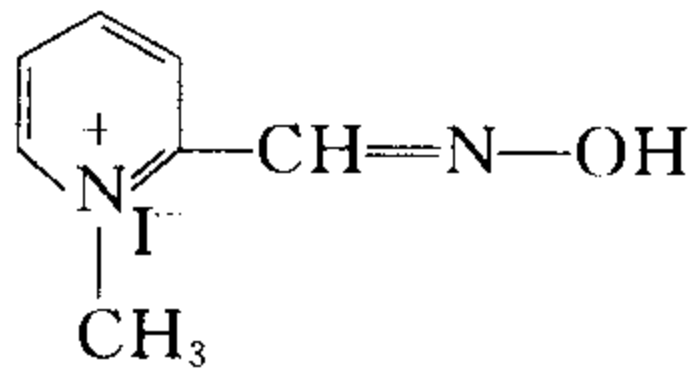
吡哆醛



吡哆胺

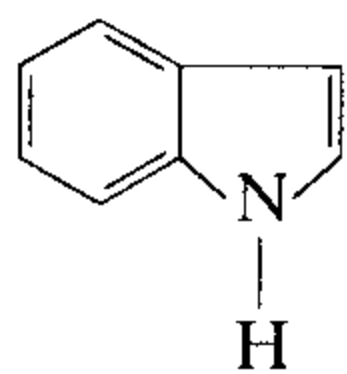
维生素 B₆ 为白色晶体,易溶于水及乙醇,在酸碱中较稳定,并耐热,但易被光破坏,存在于蔬菜、鱼、肉和谷物中,是维持蛋白质正常代谢必需的维生素。

(5) 解磷定 解磷定的化学名称为碘化-N-甲基-2-吡啶甲醛肟,又称碘磷定。为黄色晶状粉末,略溶于水,在碱性溶液中不稳定,易水解为氰化物而产生剧毒,它是有机磷农药中毒的解毒剂。

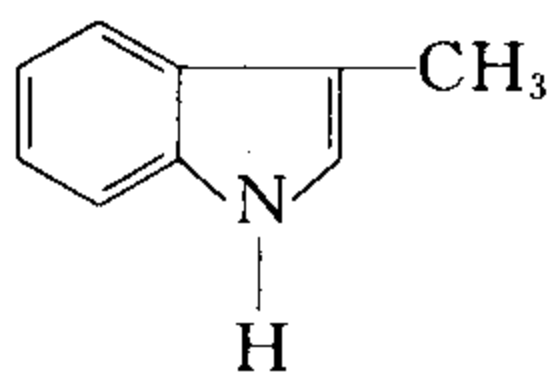
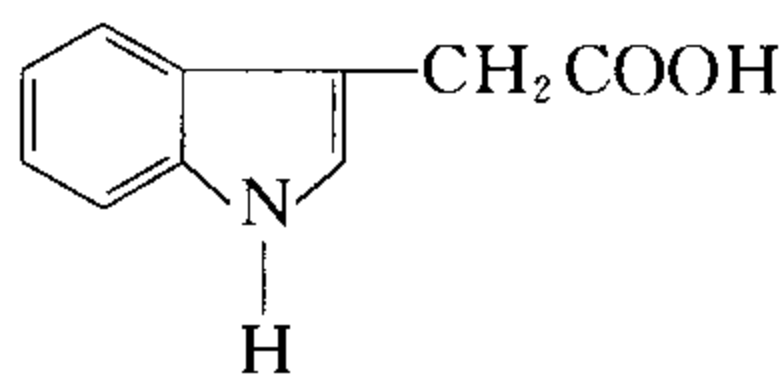


4. 吲哚及其衍生物

吲哚存在于煤焦油中,为白色晶体,熔点 52.5 °C,可溶于热水、乙醇和乙醚等溶剂中。蛋白质腐败时,其中的色氨酸组分变为吲哚和 β -甲基吲哚,它们残留于粪便中,是粪便臭气的主要成分。但纯吲哚的极稀溶液却有素馨花香味,可用来制造茉莉型香精。



吲哚

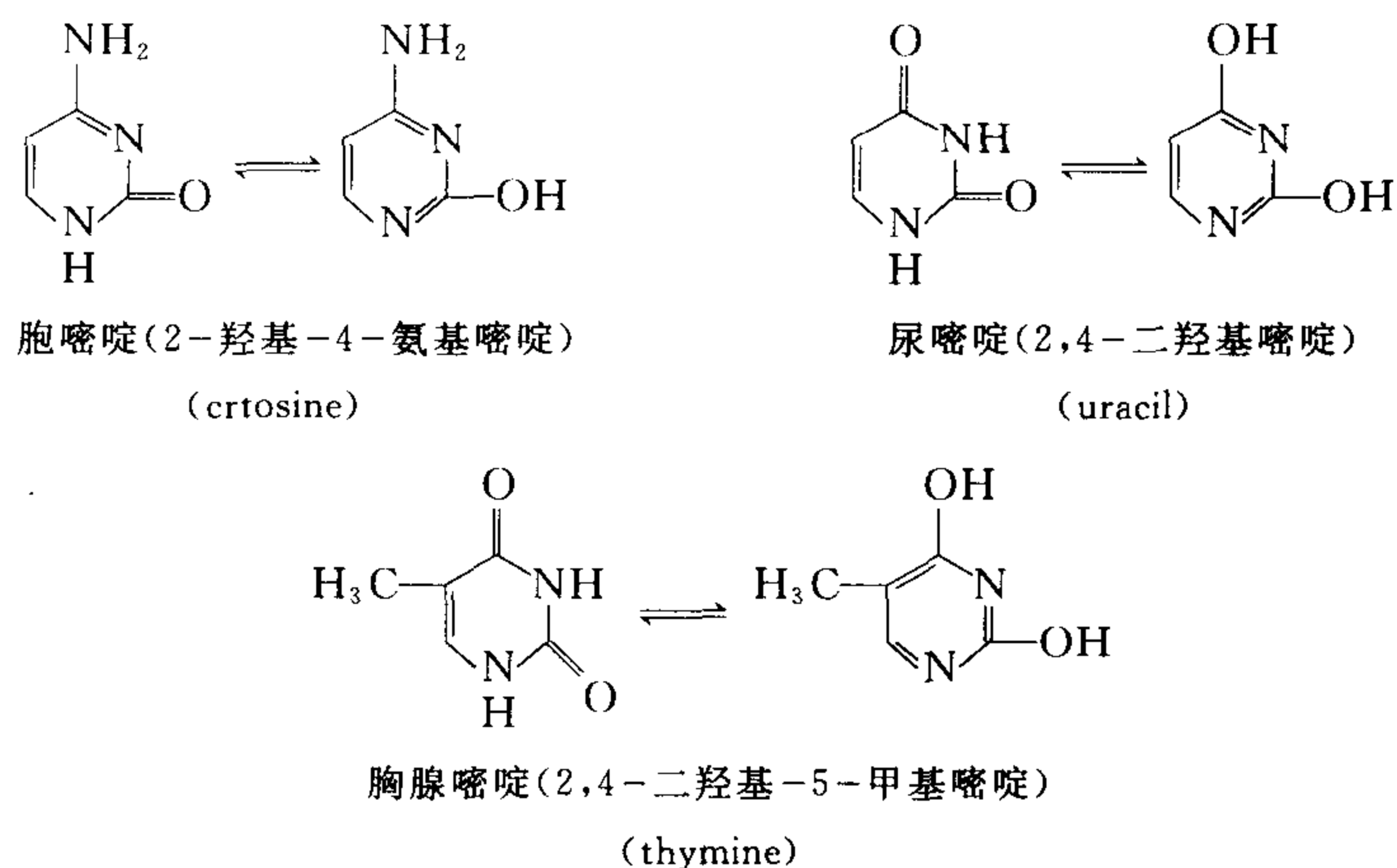
 β -甲基吲哚 β -吲哚乙酸(IAA)

β -吲哚乙酸是吲哚最重要的衍生物,为无色晶体,熔点 165 °C,微溶于水,易溶于醇、醚等有机溶剂。它存在于酵母和植物生长点以及人、畜的尿内,是植物体内一种重要的激素,农业上用它刺激植物的插条生根及无籽果实的形成。

5. 嘧啶及其衍生物

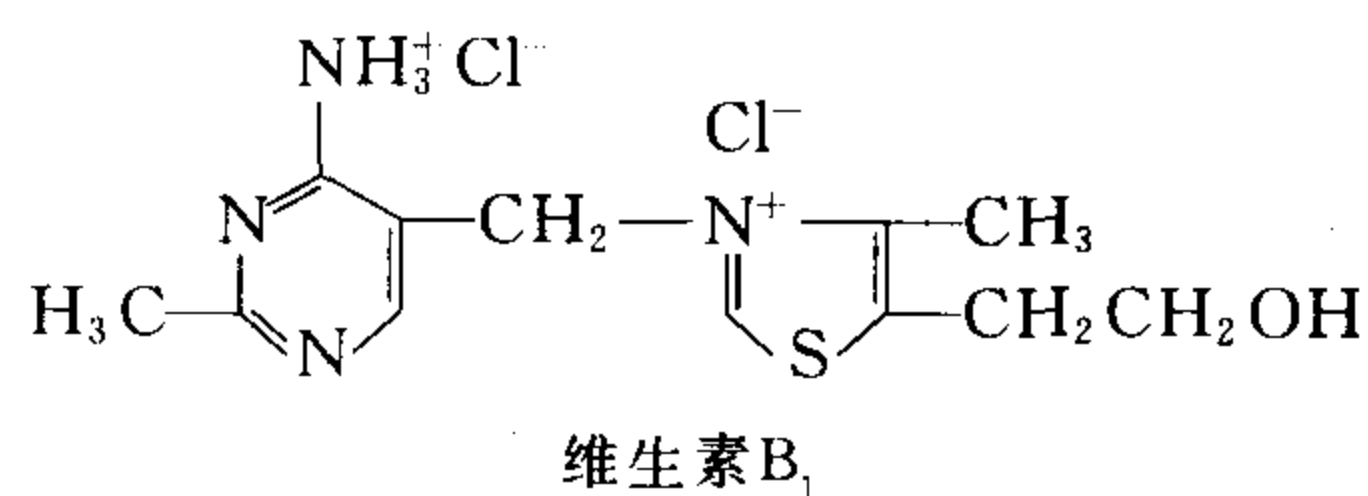
(1) 嘧啶 嘧啶是无色结晶,熔点 22 °C,沸点 120 °C,易溶于水。与吡啶相似,嘧啶也有碱性,能与酸成盐,但碱性比吡啶弱得多。由于氮原子具有吸电子的诱导效应,嘧啶环中各碳原子上的电子云密度很低,因此,嘧啶难发生取代反应,不易被氧化。

(2) 嘧啶的衍生物 嘧啶的衍生物广泛存在于自然界中,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:



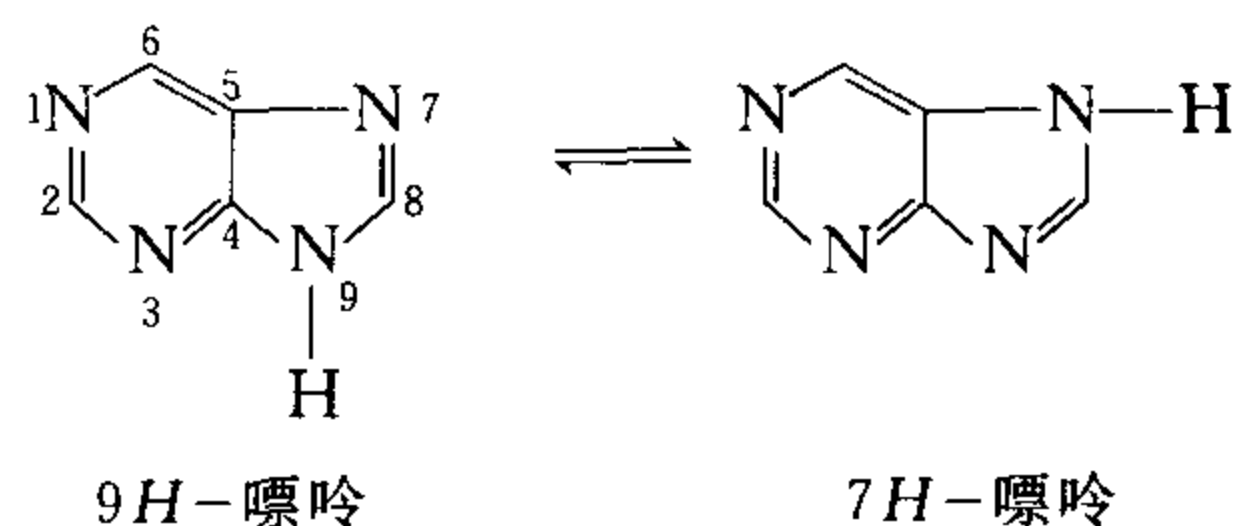
在生物体中哪一种异构体占优势,要取决于体系的 pH,一般生物体组织中 pH 约为 7 ± 2 , 所以嘧啶碱往往以酮式异构体形式存在。

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,为白色晶体,味微苦,熔点 248°C (分解),易溶于水,对酸稳定,但热和碱使其分解。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。其构造式为



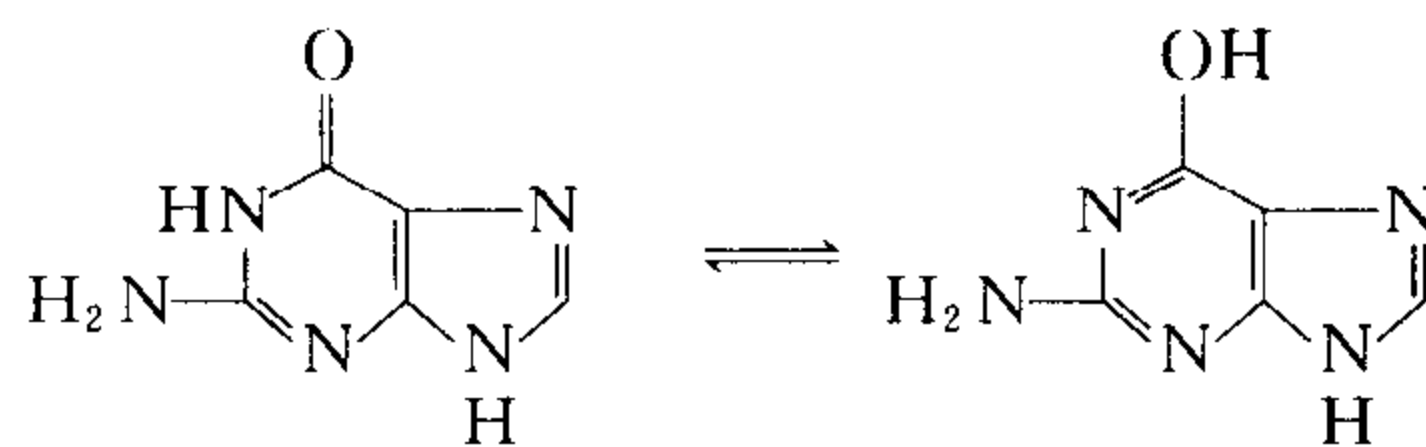
6. 嘌呤及其衍生物

嘌呤是由嘧啶环和咪唑环稠合而成的化合物,为无色晶体,熔点 216°C ,易溶于水,能分别与酸、碱作用生成盐,其水溶液对石蕊呈中性。嘌呤存在互变异构体,但在平衡体系中以 9H-嘌呤为主。



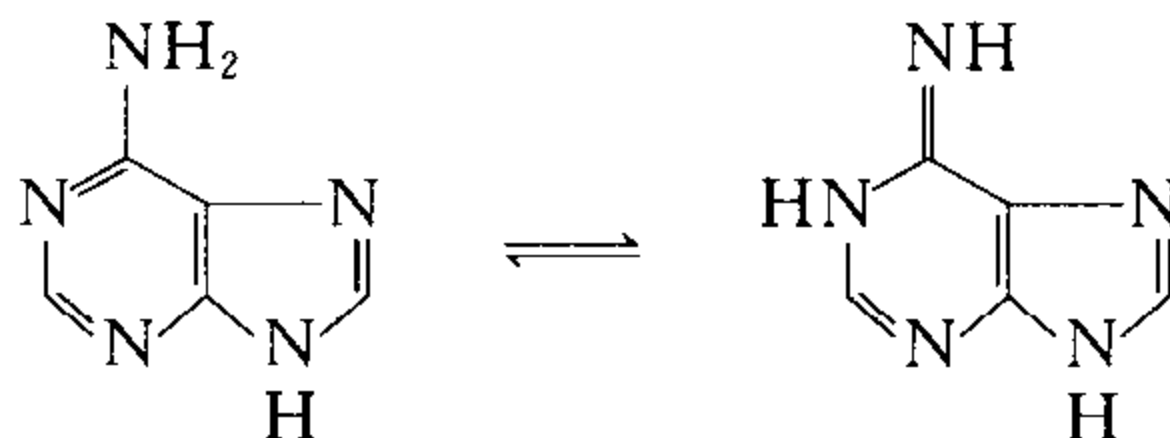
嘌呤本身在自然界不存在,但是它的衍生物却广泛地存在于动植物体内,例如,组成核酸的嘌呤碱,存在于动物血、尿和肝脏中的黄嘌呤,爬行动物和鸟类的排泄物中的尿酸,还有植物体内的细胞分裂素等都是嘌呤的衍生物。

组成核酸的嘌呤碱有鸟嘌呤和腺嘌呤,二者都存在互变异构现象:



鸟嘌呤(2-氨基-6-羟基嘌呤)

(guanine)

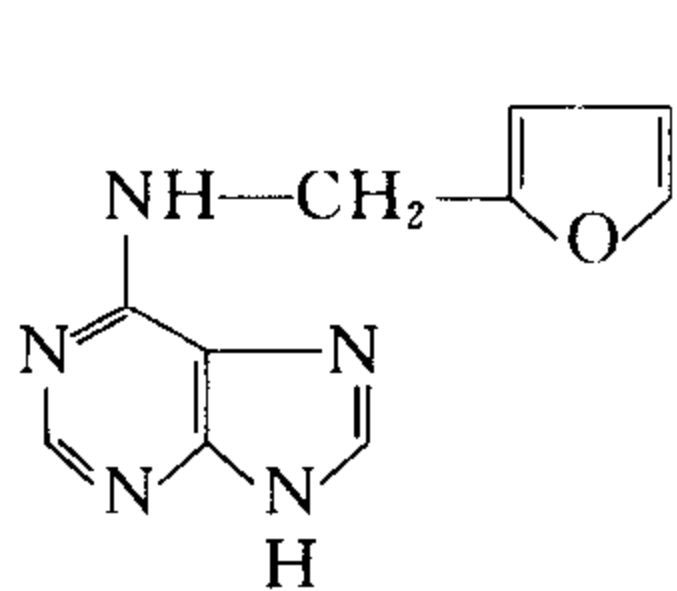


腺嘌呤(6-氨基嘌呤)

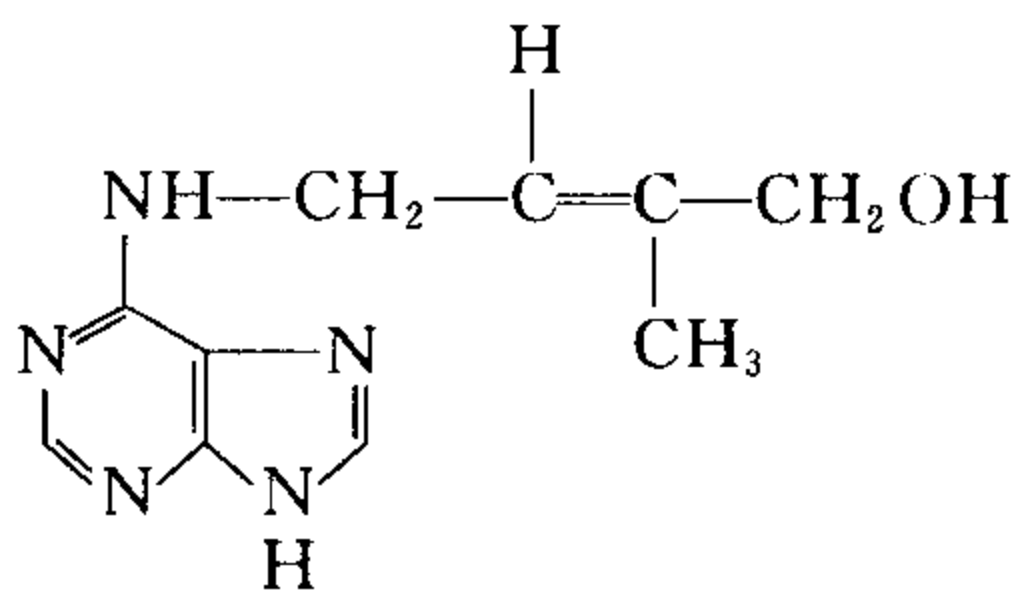
(adenine)

在生物体内,它们主要以左边异构体的形式存在。在核酸中,嘌呤上第9位的氮原子和核糖磷酸或脱氧核糖磷酸第1位的碳原子相连形成核苷酸。

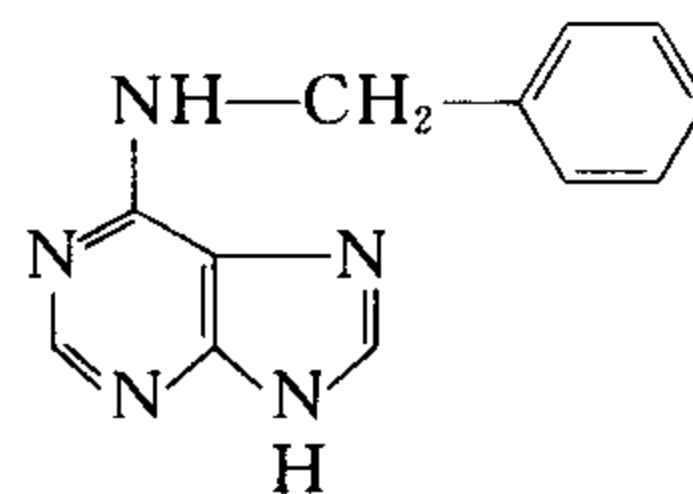
细胞分裂素是分子内含有嘌呤环的一类植物激素。常见的有激动素(又叫6-糠基腺嘌呤)、玉米素和6-苄氨基嘌呤等。



激动素



玉米素

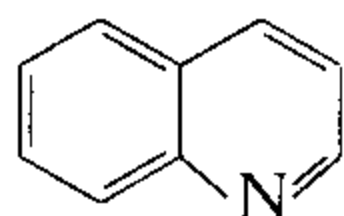


6-苄氨基嘌呤

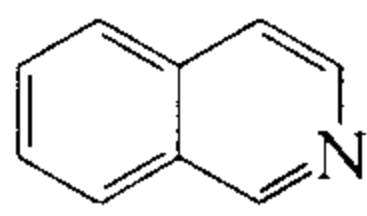
细胞分裂素能促进植物细胞分裂,扩大和诱导细胞分化以及促进种子发芽。它们常分布于植物的幼嫩组织中。例如,玉米素最早是从未成熟的玉米中得到的。人们常用细胞分裂素来促进植物发芽、生长和防衰保绿等。

7. 喹啉和异喹啉

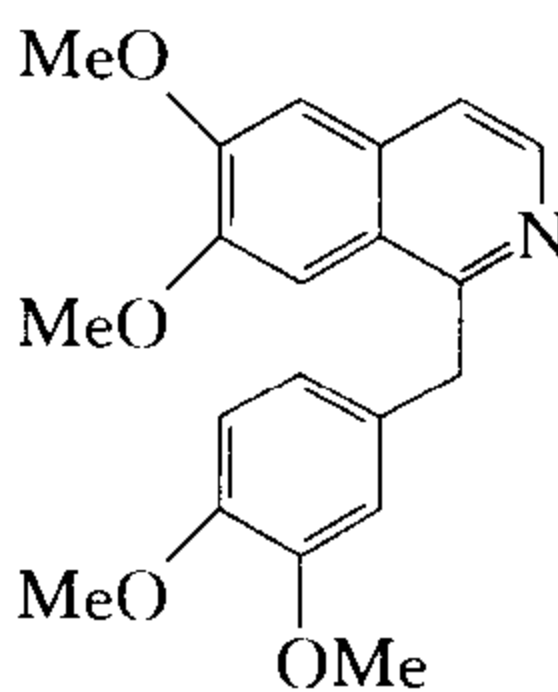
喹啉和异喹啉都是吡啶环与苯环稠合而成的化合物,二者为同分异构体。它们主要存在于煤焦油和骨焦油中。喹啉是无色油状液体,沸点 238 °C;异喹啉是低熔点(26.5 °C)结晶,沸点 243 °C。二者均难溶于水,易溶于有机溶剂,且均呈弱碱性。喹啉的许多衍生物是重要的临床药物,例如抗疟药奎宁(又名金鸡纳碱)、氯喹、抗癌药物喜树碱及抗风湿药物阿托方等。异喹啉的主要衍生物有罂粟碱、小檗碱(又名黄连素)等。



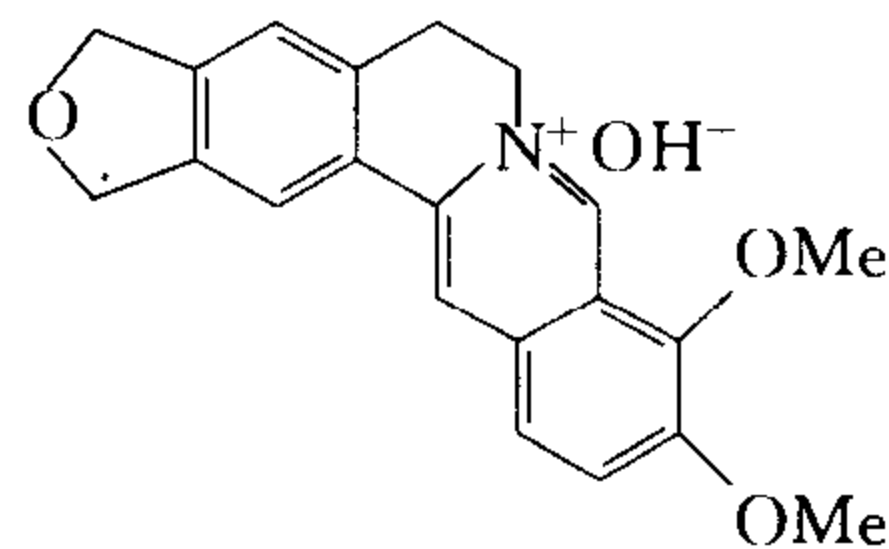
喹啉



异喹啉



罂粟碱

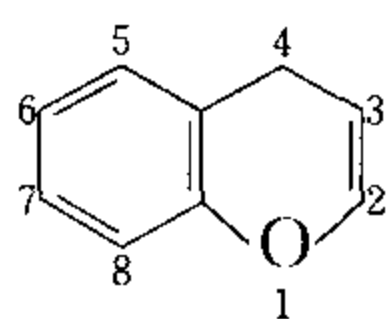


小檗碱

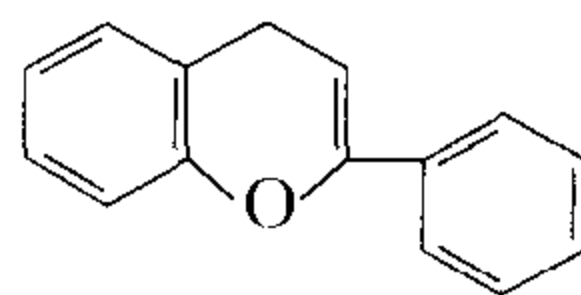
8. 苯并吡喃的衍生物

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和果实中,这种苷叫

做花苷。植物的花和果实所呈现出的各种颜色主要是花色苷引起的。用酸水解花色苷即得糖和花色素的盐。各种花色素都含有 2-苯基苯并吡喃的基本骨架。

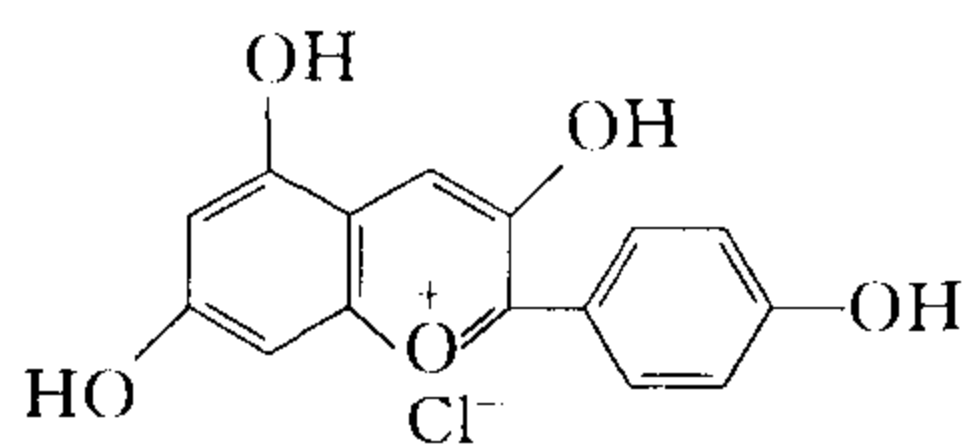
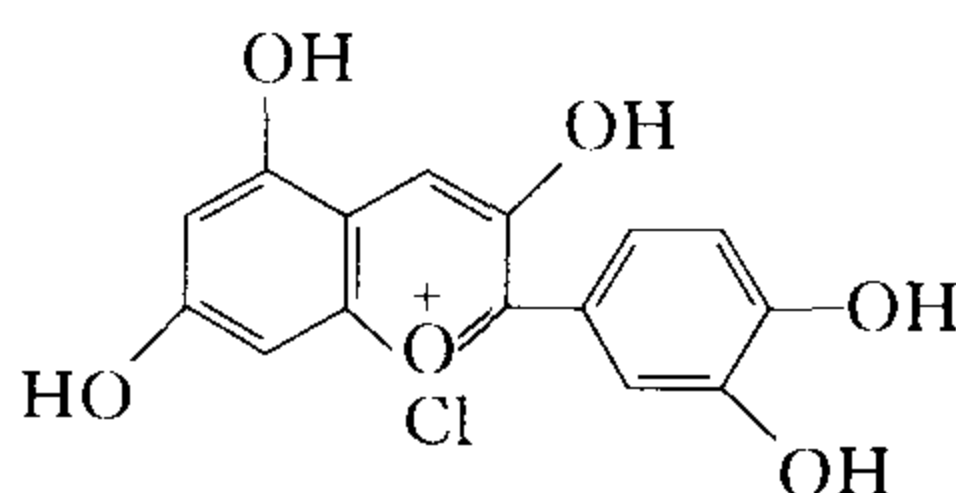
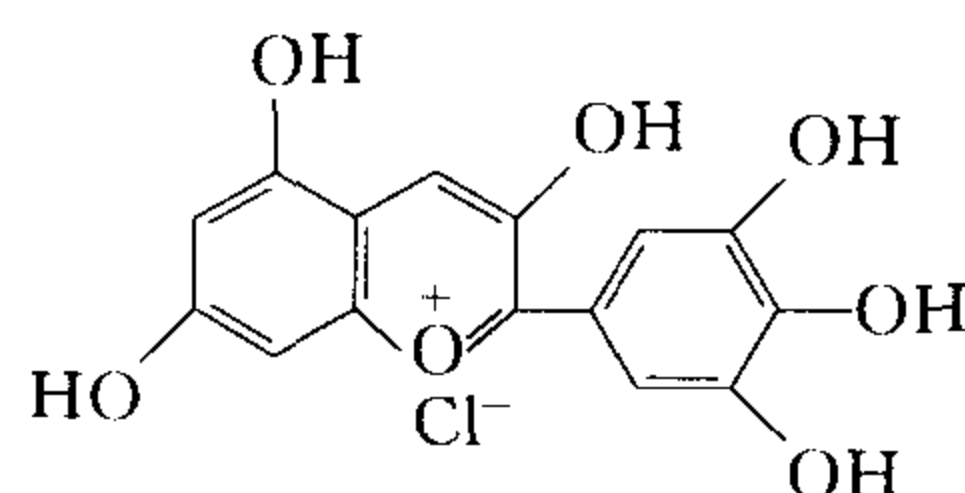


苯并吡喃

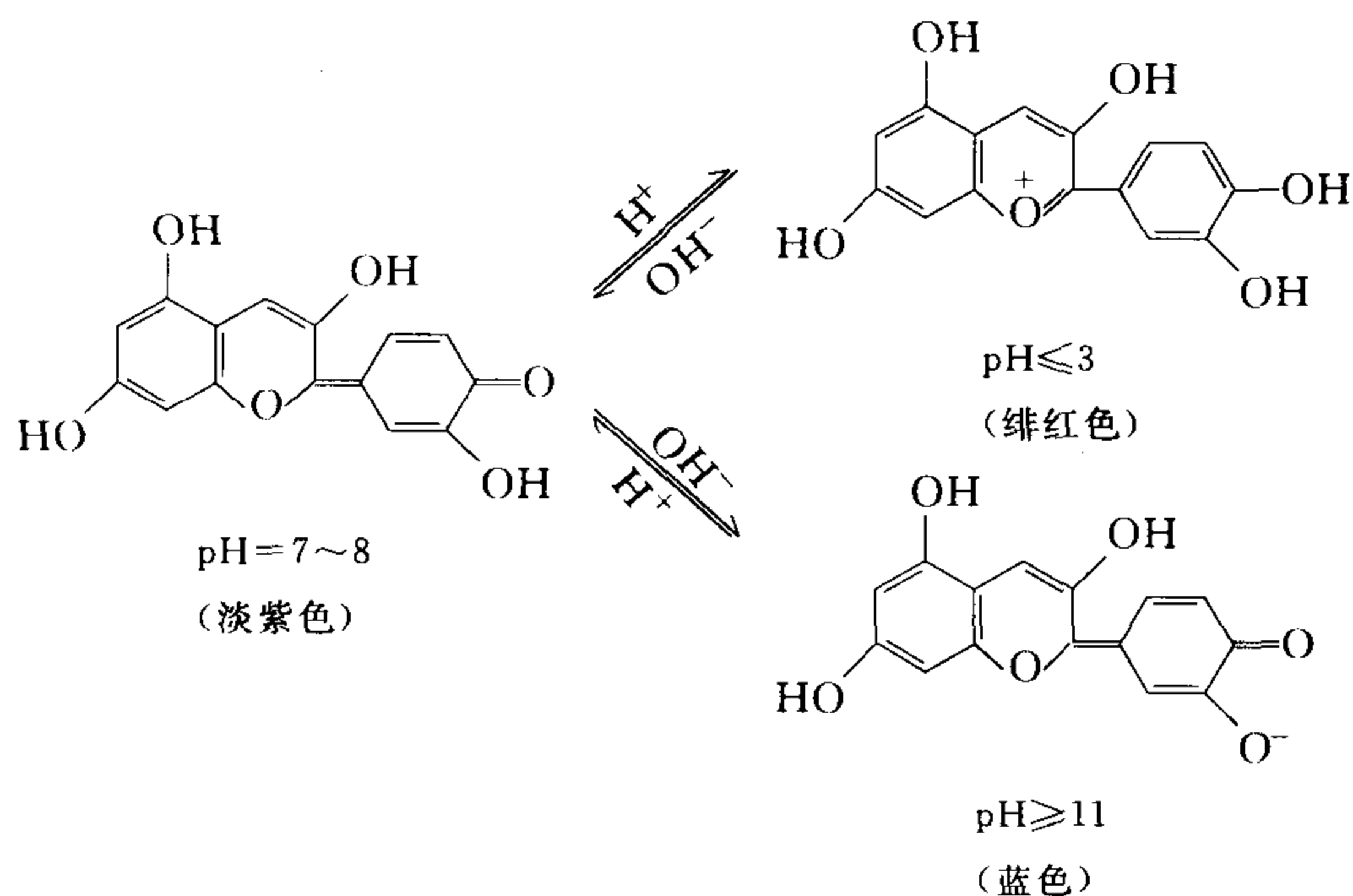


2-苯基苯并吡喃

常见的花色素有下列三种：

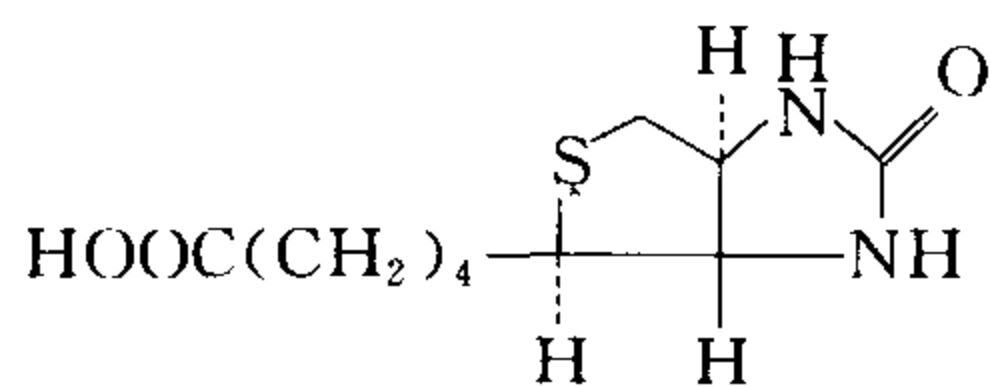
氯化天竺葵素
(猩红色)氯化青芙蓉素
(绯红色)氯化飞燕草素
(蓝紫色)

花色素的颜色与介质的 pH 密切相关,同一种花色素在不同的 pH 溶液中,由于其结构的改变,可以显示不同的颜色。如绯红色的氯化青芙蓉素,可同时取自紫色的玉米穗和红色的玫瑰花中。若将氯化青芙蓉素的溶液用碱中和,绯红色变为淡紫色,进一步碱化,则淡紫色进而变为蓝色,这种变化过程可表示如下:

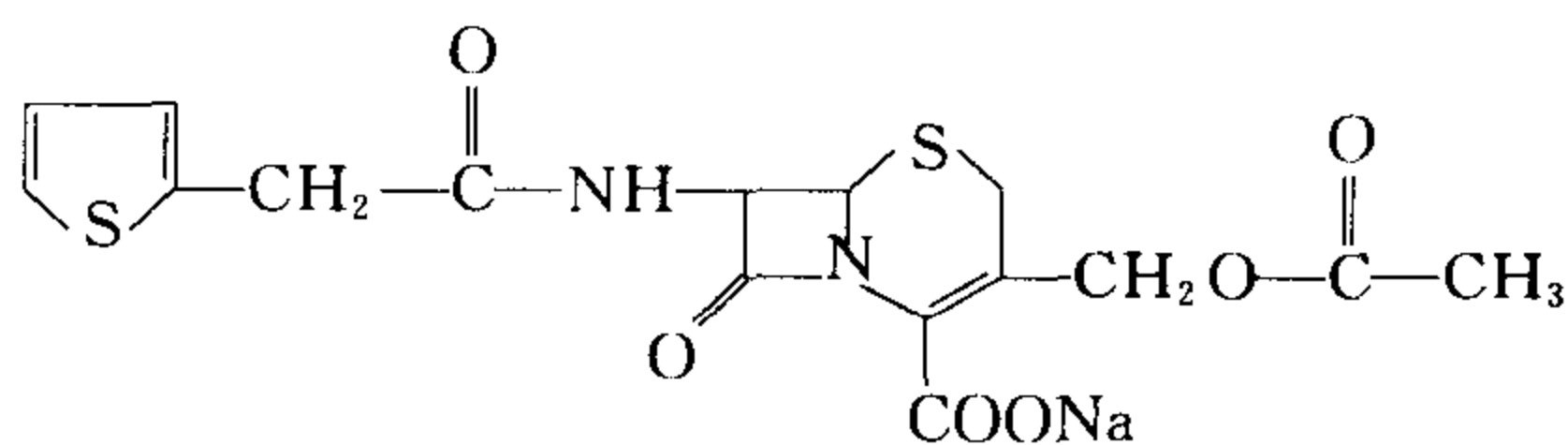


9. 噻吩及其衍生物

噻吩为无色液体,具有苯的气味,熔点 -38°C ,沸点 84°C ,很难溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。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。它是无色针状晶体, 熔点 $232\sim 233\text{ }^{\circ}\text{C}$, 溶于水 and 乙醇。在中性或酸性条件下稳定, 遇强碱或氧化剂分解。它广泛存在于动植物体内, 如谷物、蔬菜和肉类中。在动物的生理过程中参与 CO_2 的固定及羧化过程。人体缺乏时, 会导致身体疲乏、食欲不振、贫血和皮肤发炎脱屑等症状。

先锋霉素是由头孢菌素 C 半合成的一类广谱抗菌素。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。它抗菌谱广, 主要用于对青霉素耐药的金色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、脑膜炎等。目前人工合成的先锋霉素类药物有十余种。

第二节 生 物 碱

一、概述

生物碱(alkaloids)是一类存在于生物体内, 对人和动物有强烈生理功能的含氮碱性有机化合物的总称, 由于它存在于植物体内, 因此又叫植物碱。多数生物碱是结构比较复杂的含氮杂环化合物。

一般双子叶植物中含有的生物碱较多, 以毛茛科、罂粟科及茄科等植物中含量较丰富, 一种植物有时可含有多种结构近似的碱, 例如金鸡纳树内即含有 25 种以上的生物碱。一种生物碱很少存在于不同科内, 通常每一科都有它结构特殊的碱。

许多生物碱对人、畜有很强的生理作用, 是非常有效的药物。例如, 当归、麻黄、黄连、贝母等中草药的有效成分就是生物碱。

由于生物碱的结构比较复杂, 没有系统的命名, 大多取自所在植物而给以专名。生物碱分子一般可按其基本碳架分类。例如:

- (1) 苯乙胺及四氢吡咯、六氢吡啶、咪唑等杂环结构体系;
- (2) 吲哚、喹啉、异喹啉、嘌呤等苯并杂环(稠杂环)结构体系;
- (3) 特殊合并杂环结构体系;
- (4) 萜类及甾族结构体系。

二、生物碱的一般性质

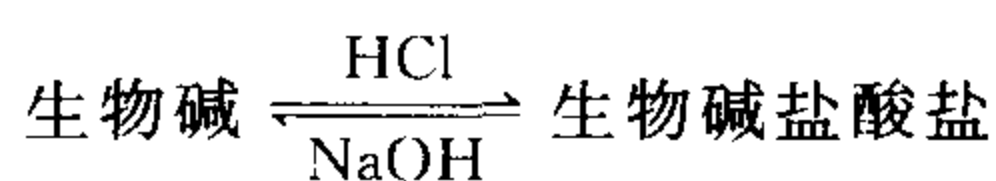
绝大多数生物碱是无色固体, 少数为液体, 味苦, 难溶于水, 易溶于乙醇、乙醚、氯仿、丙酮等有机溶剂。

大多数生物碱都有旋光性, 自然界存在的多为左旋体, 而左旋体和右旋体的生理功能往往差别很大。许多试剂可与生物碱作用生成不溶性沉淀或产生颜色反应, 这些试剂叫生物碱试剂, 用来检验生物碱的存在。能与生物碱生成沉淀的试剂有: 磷钨酸($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硅钨

酸($\text{SiO}_2 \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、碘化铋钾($\text{BiI}_3 \cdot \text{KI}$)、碘化汞钾和鞣酸等。能与生物碱产生颜色反应的试剂有浓硫酸、硝酸、甲醛等。

三、生物碱的提取方法

由于生物碱的结构中一般含有氮原子,而氮原子有一对未共用电子对,可以接受质子而呈碱性,因此,生物碱可以与酸作用生成盐。生物碱的盐遇碱仍可变为生物碱,利用这个性质可以来提纯生物碱。



游离生物碱难溶于水而易溶于有机溶剂,而生物碱的盐易溶于水而难溶于有机溶剂。生物碱的提取、精制就是利用这一性质。常用的方法有如下两种。

1. 有机溶剂提取法

首先将含有生物碱的植物干燥,然后切碎研成粉末,与碱拌匀研磨,使生物碱游离析出,再选用合适的有机溶剂浸泡,使生物碱溶于有机溶剂。然后将提取液浓缩,冷却后即可得生物碱。

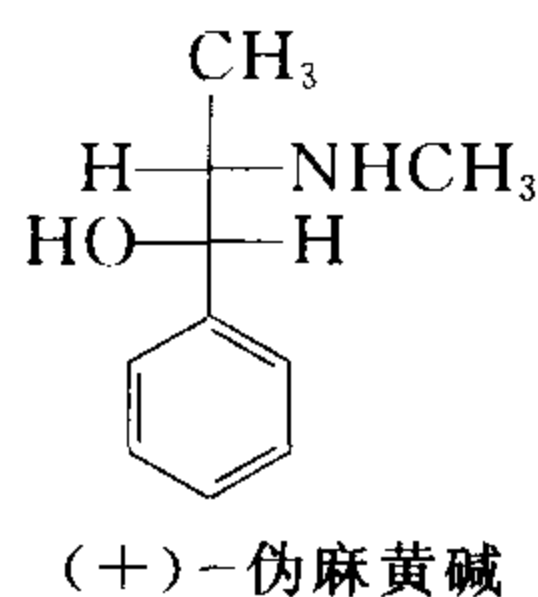
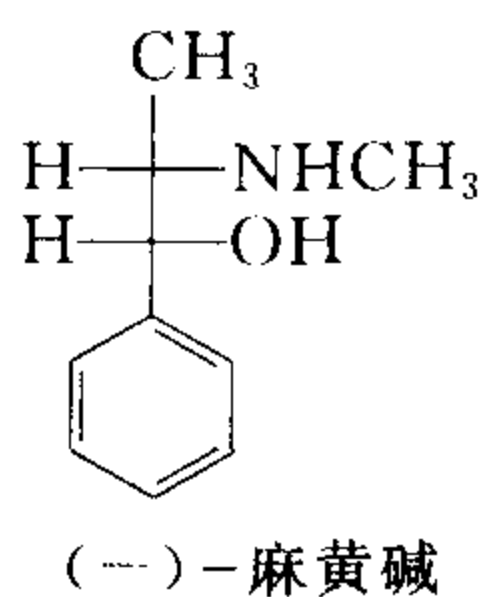
2. 稀酸提取法

将含有生物碱的植物切碎,用稀酸(0.5%~1%硫酸或盐酸)浸泡或加热回流,则生成生物碱盐的水溶液。将生物碱盐的水溶液流经阳离子交换树脂进行分离,生物碱阳离子与离子交换树脂中的阴离子结合而留在树脂上,然后用稀氢氧化钠溶液洗脱,再用有机溶剂提取即得生物碱。

四、几种重要的生物碱

1. 麻黄碱

麻黄碱是存在于麻黄中的一种生物碱,俗称麻黄素。它是一种不含杂环的生物碱,是一种仲胺。麻黄碱中含有两个手性碳原子,因此有四种旋光异构体。在麻黄中只有左旋体麻黄碱和右旋体伪麻黄碱存在,其中左旋麻黄碱的生理作用最强。



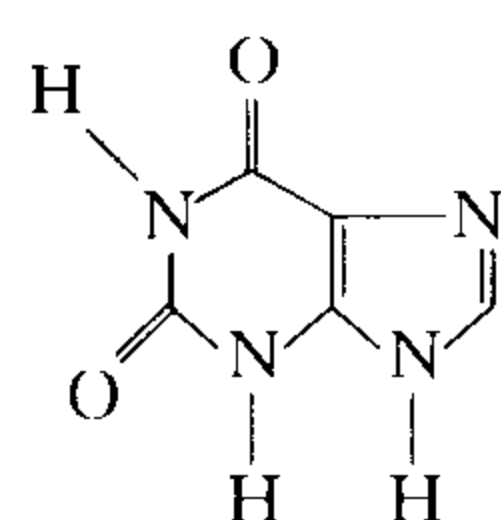
左旋麻黄碱为无色晶体,熔点 40°C ,沸点 246°C ,易溶于水,可溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂,它是一种仲胺,故有较强的碱性。它具有兴奋交感神经、收缩血管、增高血压和扩张支气管等功能。临床上用作止咳、平喘和防止血压下降的药物。

2. 可可碱、茶碱和咖啡碱

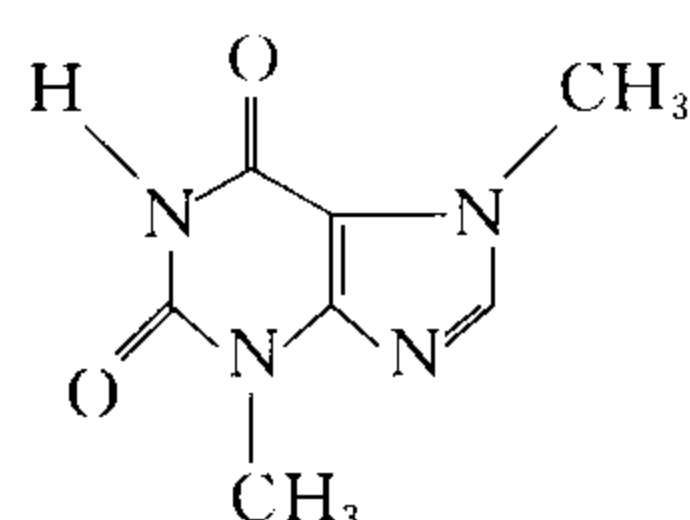
可可碱是白色晶体,熔点 357°C ,微溶于水,有很弱的碱性。它能抑制肾小管再吸收和利尿作用。茶碱是白色晶体,熔点 272°C ,味苦,易溶于水,显弱碱性,它有较强的利尿作用和松弛平

滑肌作用。咖啡碱又叫咖啡因,它是白色针状结晶,熔点 235°C ,易溶于水,显弱碱性。它的利尿作用不如可可碱和茶碱,但它有兴奋中枢神经和止痛作用。

可可碱、茶碱和咖啡碱分别存在于可可豆、茶叶及咖啡中,属于嘌呤类生物碱,是黄嘌呤的甲基衍生物。

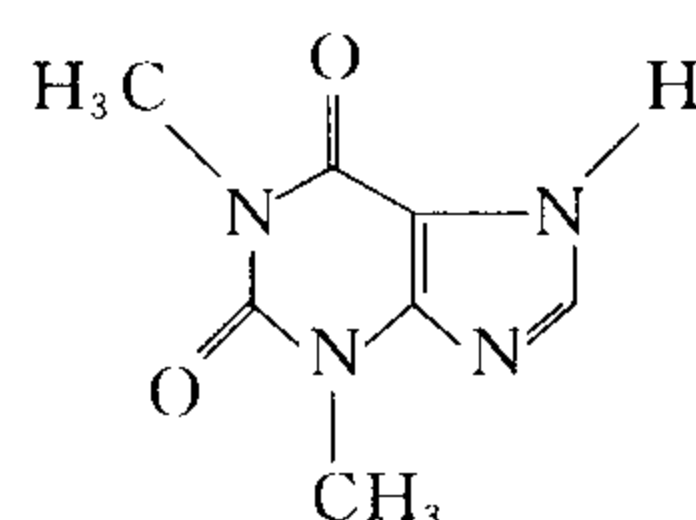


黄嘌呤



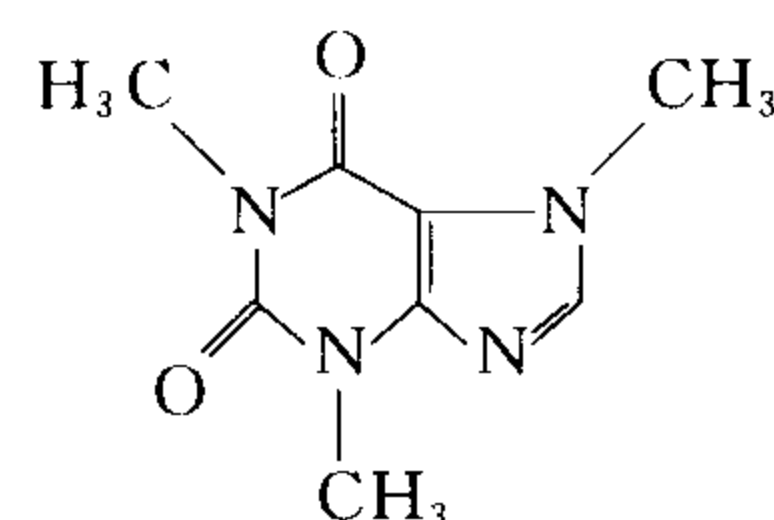
可可碱

(3,7-二甲基黄嘌呤)



茶碱

(1,3-二甲基黄嘌呤)

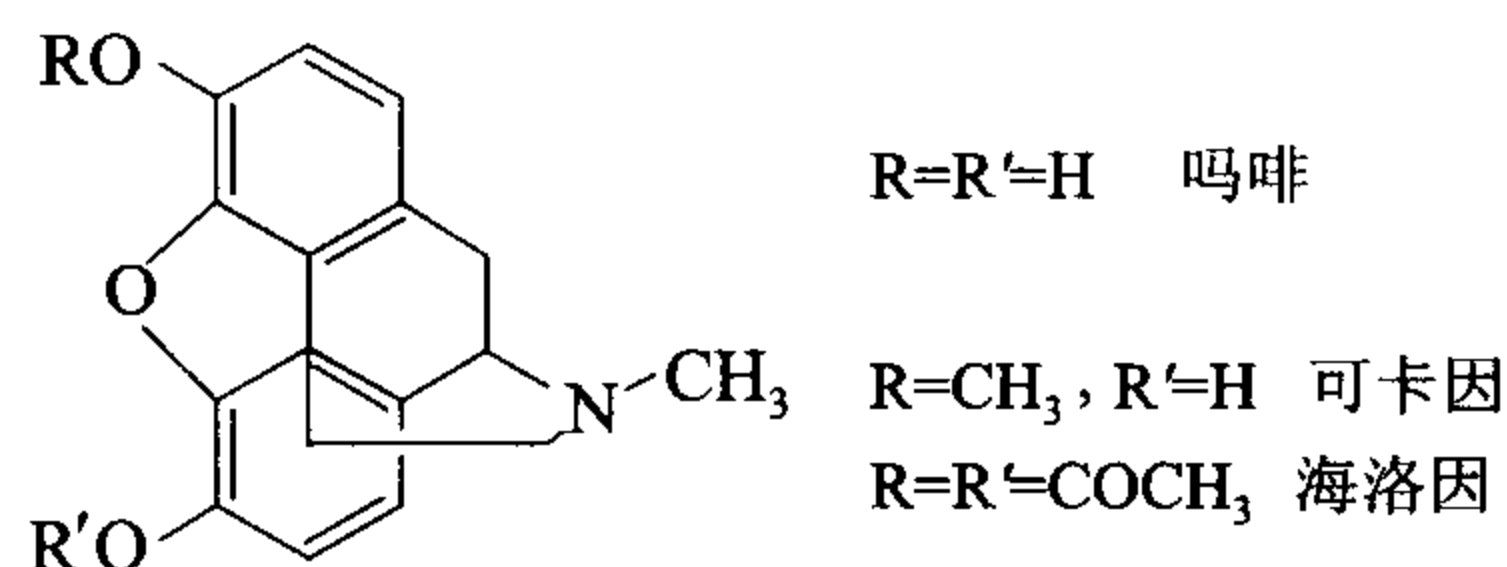


咖啡碱

(1,3,7-三甲基黄嘌呤)

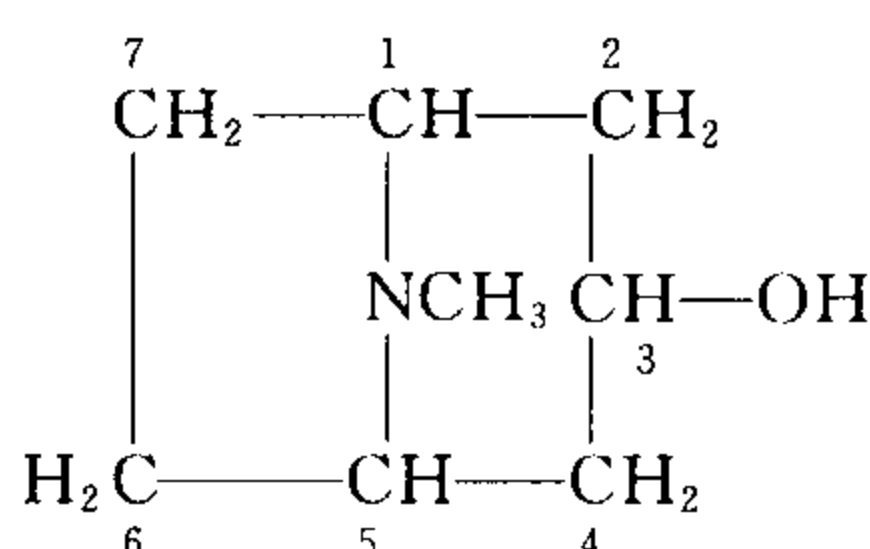
3. 吗啡碱

罂粟科植物鸦片中含有约 25 种生物碱,其中五六个看作是 1-苯甲基异喹啉的衍生物,含量最高的是吗啡(morphine)。吗啡是它们中研究得最为透彻的,是一种优良的镇痛药,它的最大的缺陷是会导致成瘾和产生耐药性。



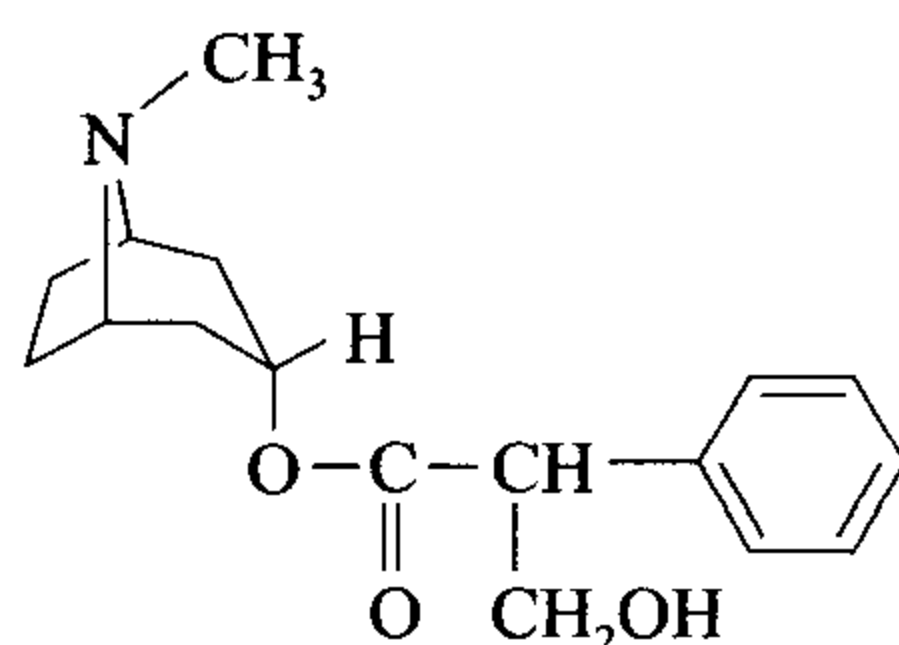
4. 颠茄族生物碱

颠茄族生物碱主要存在于颠茄科植物中,这类生物碱含有一个莨菪醇部分,1,5 位两个碳原子间由一个 CH_3N 桥连接:

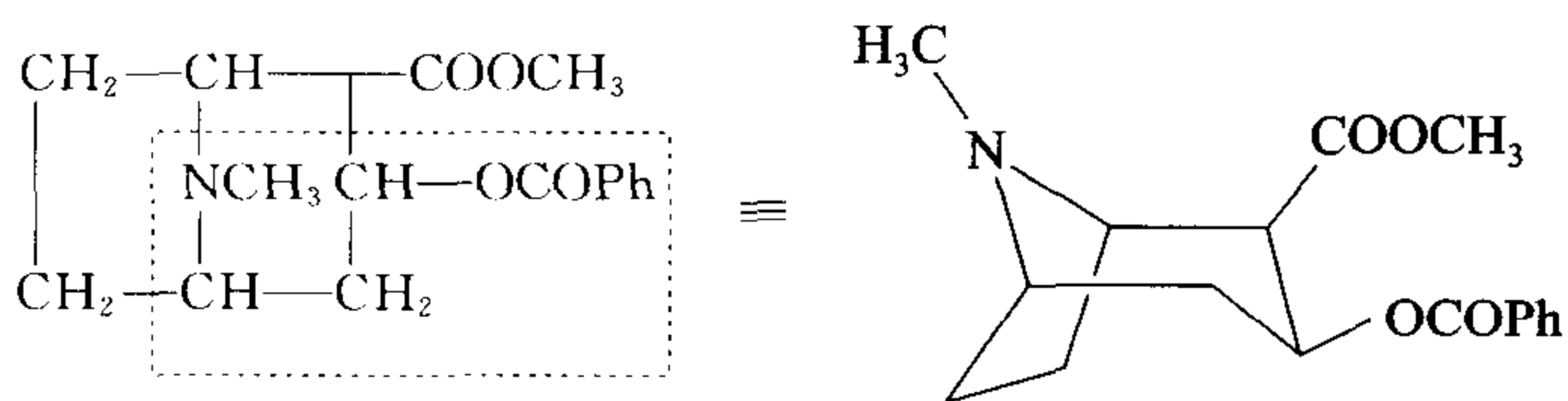


这类生物碱中最重要的是颠茄碱和古柯碱。

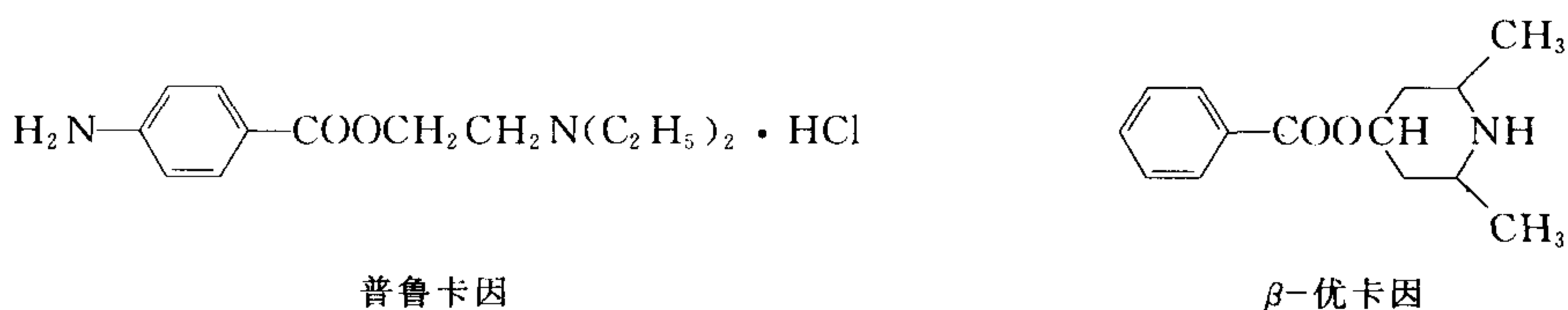
(1) 颠茄碱 俗称阿托品(atropine),具有镇痛及解痉挛作用,常用作麻醉前给药,眼科中用作扩大瞳孔药,能抢救有机磷中毒。其结构如下:



(2) 古柯碱 又叫可卡因,它是南美洲产的古柯叶中的主要成分,具有下列结构:



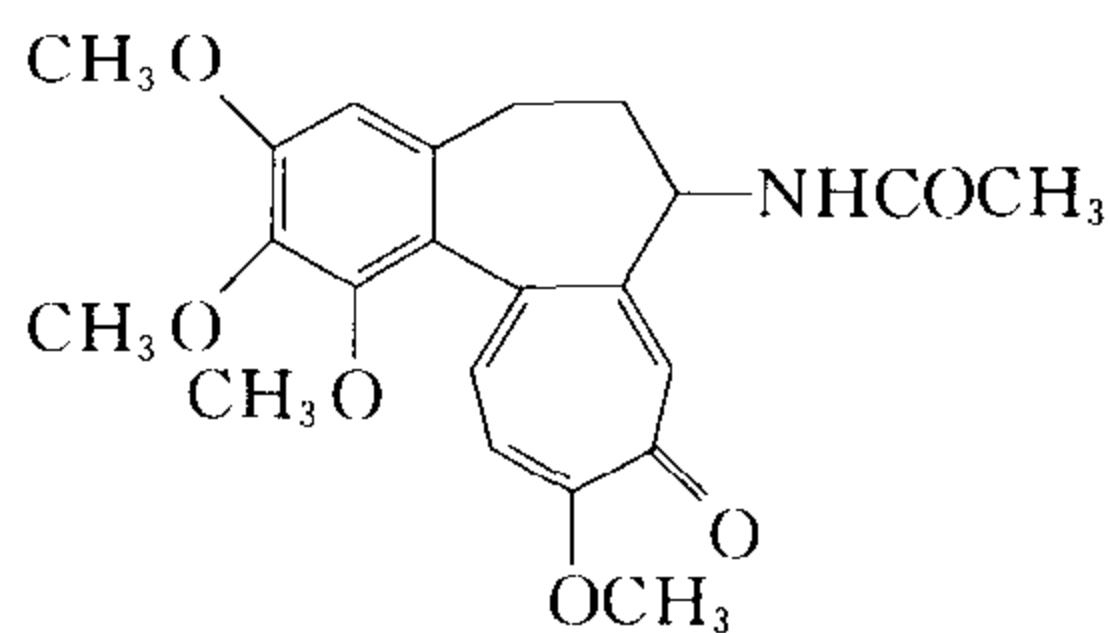
古柯碱具有局部麻醉的效能,其结构式中虚线方框内代表有效成分。古柯碱具有毒性大、易产生药瘾性等缺点,于是化学家进行了替代品的研究,目前已合成出很多种比古柯碱分子简单而更有效的局部麻醉药,常用的有普鲁卡因和 β -优卡因。



5. 秋水仙碱

秋水仙碱为灰黄色针状结晶,不溶于水,易溶于乙醇和氯仿。它存在于百合科植物秋水仙的球茎和种子中,其结构是环庚三烯酮衍生物,属于酰胺类生物碱,因此几乎不呈碱性。

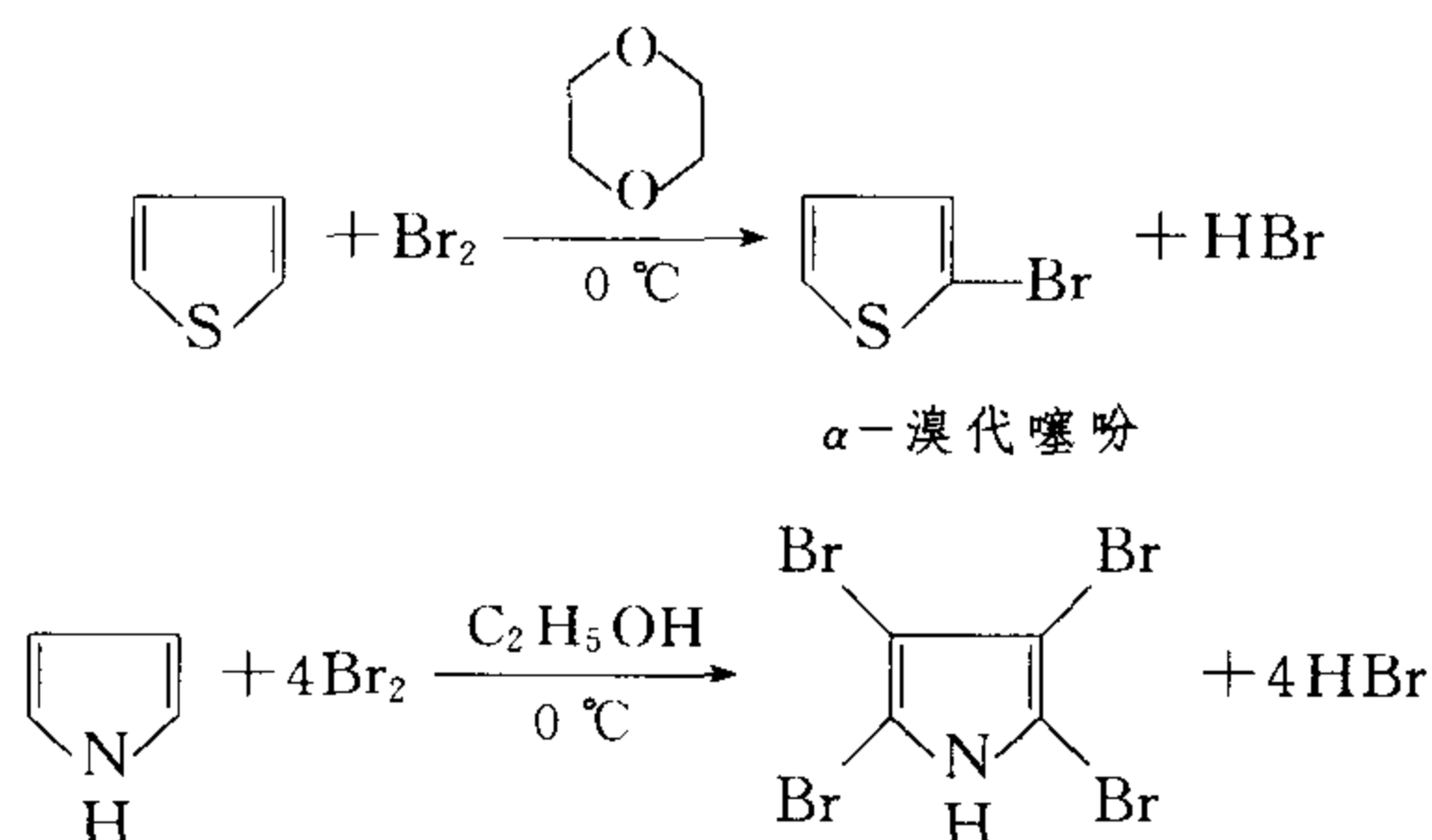
秋水仙碱对细胞的有丝分裂有抑制作用,故可以抑制癌症细胞的增殖。但无选择性,所以毒性很大,临床可用来治疗皮肤癌和乳腺癌。其构造式如下:

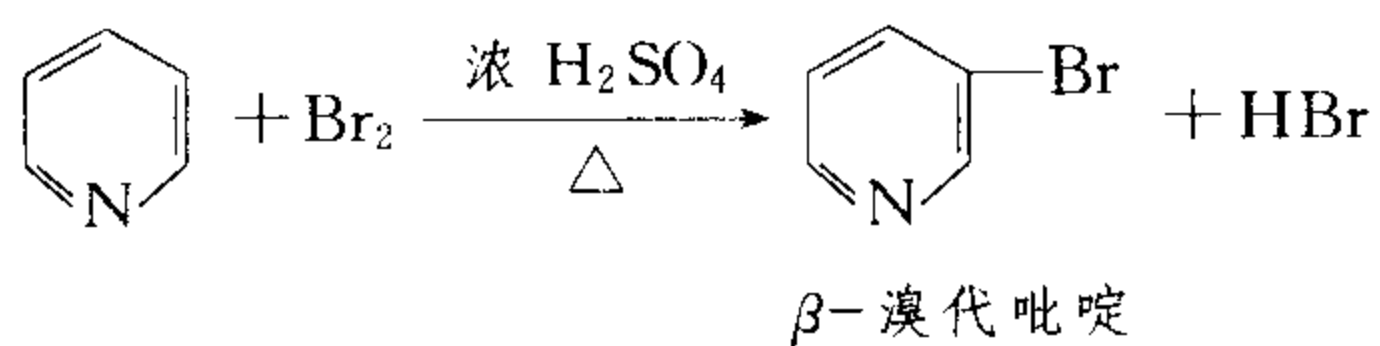


单杂环化合物的主要反应

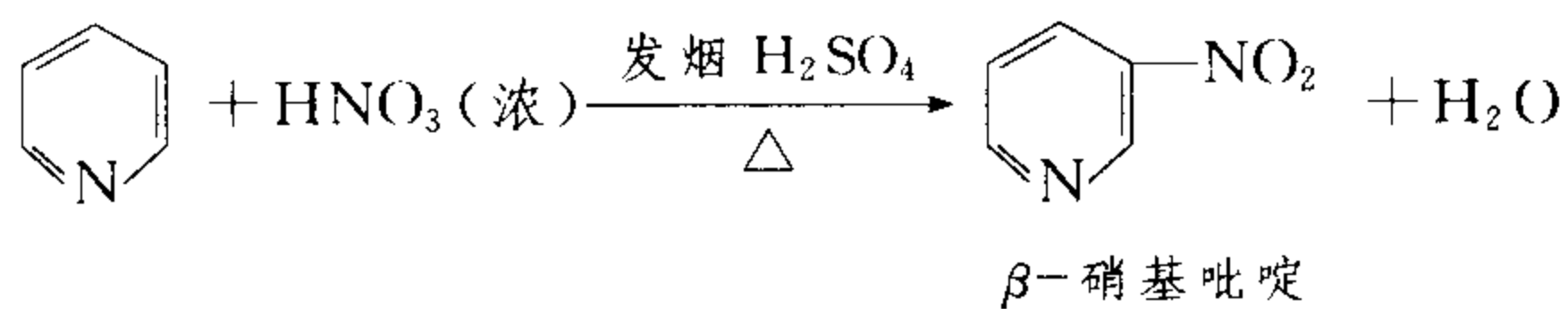
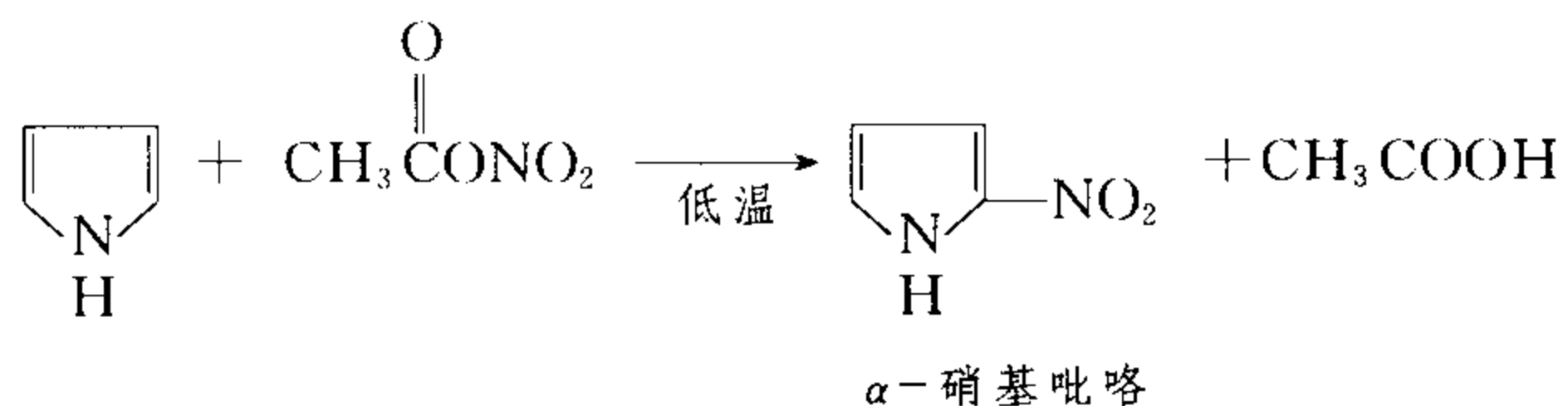
一、亲电取代反应(C—H 键断裂)

1. 卤代反应

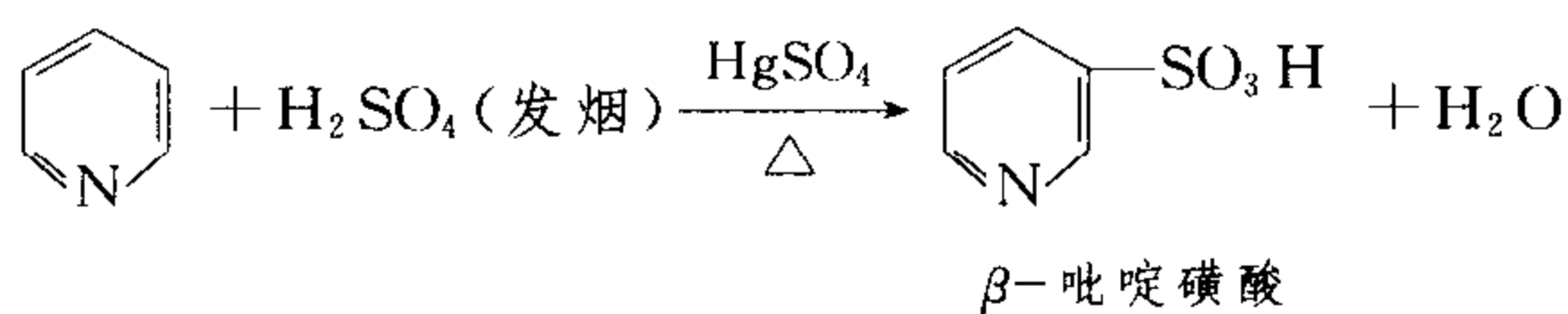
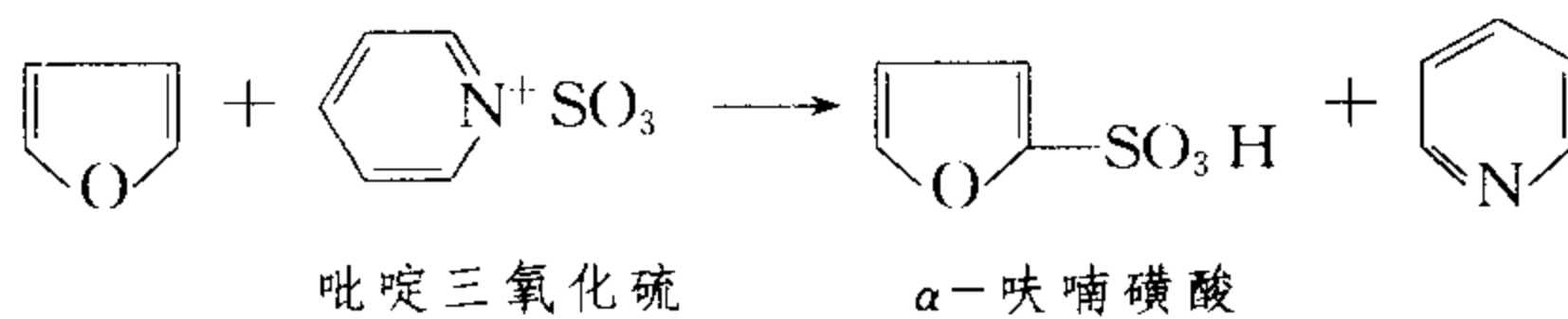




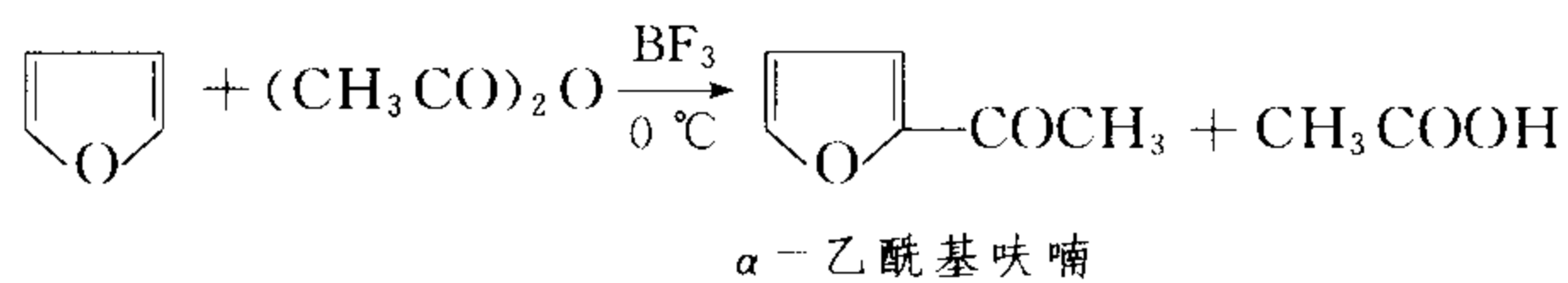
2. 硝化反应



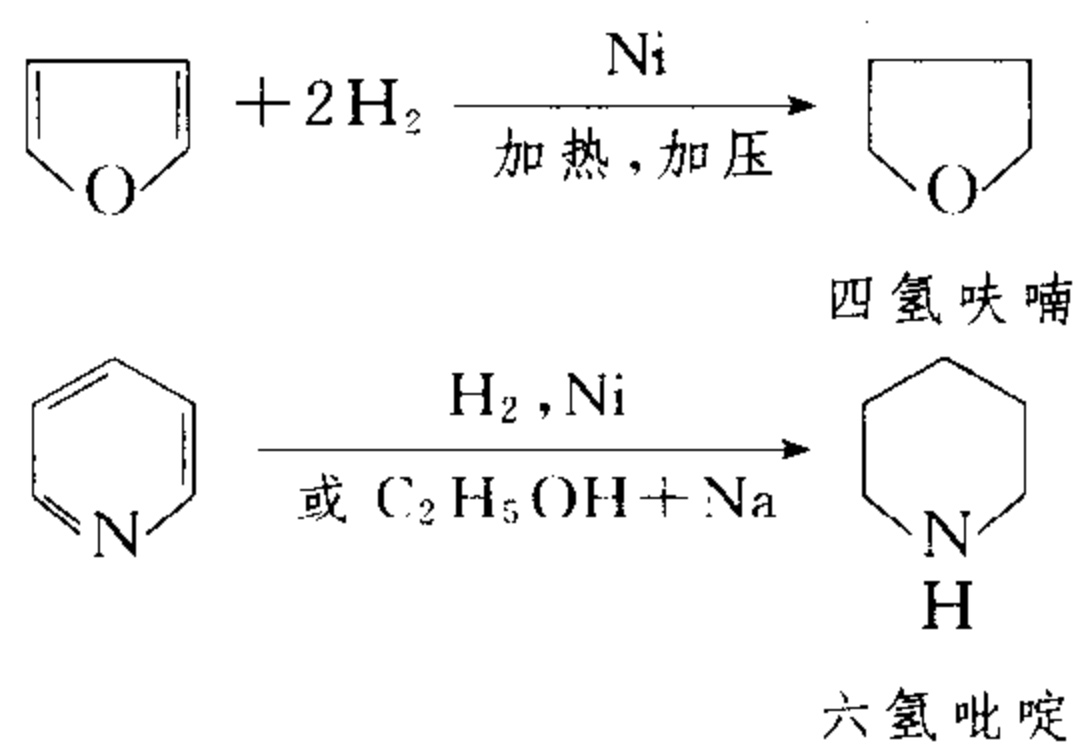
3. 磺化反应



4. 傅-克反应

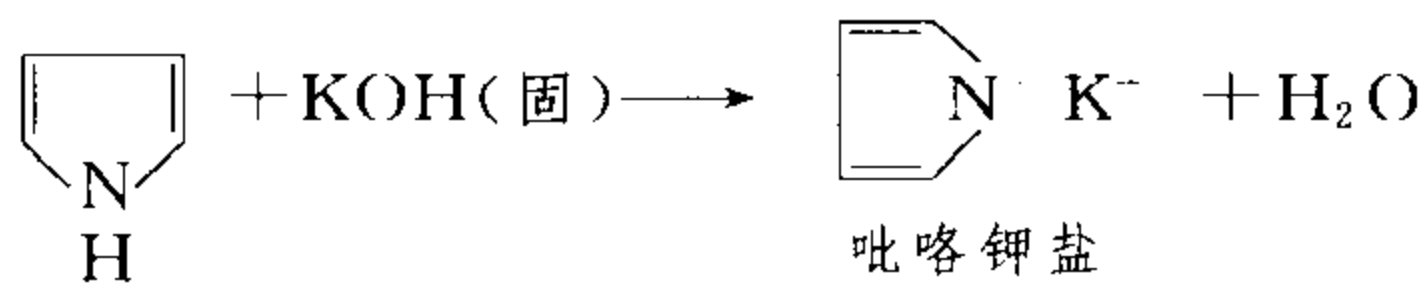


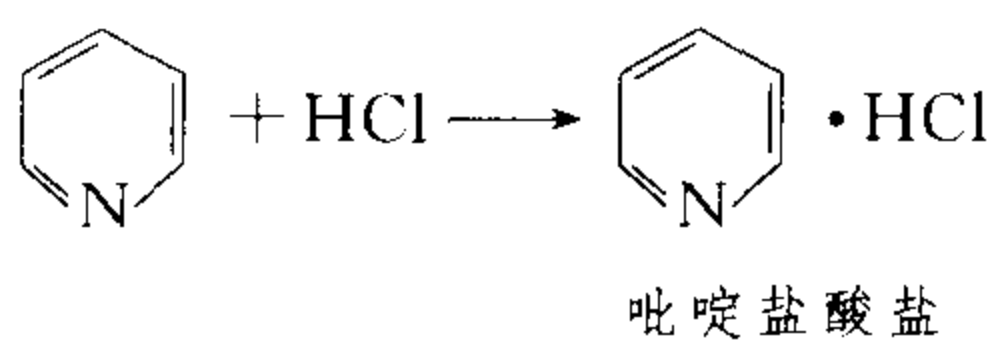
二、加成反应(π键断裂)



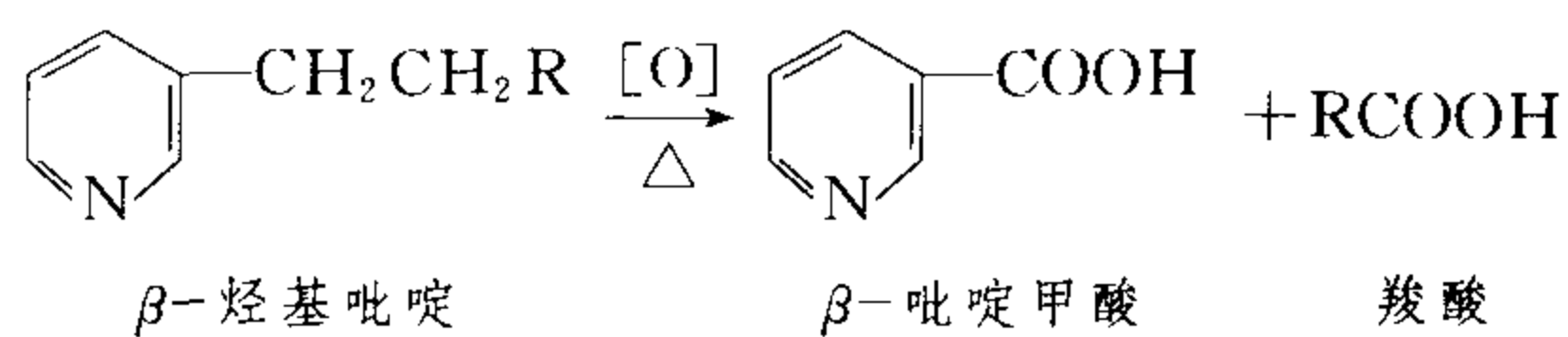
三、吡咯和吡啶的酸碱性

N—H 键断裂或 N 上未共用电子对的共享：



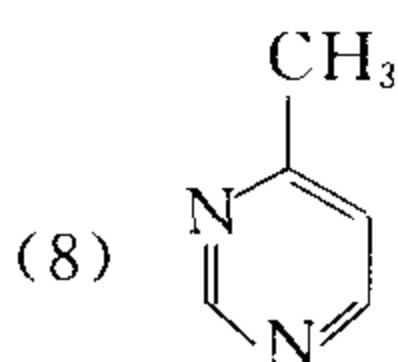
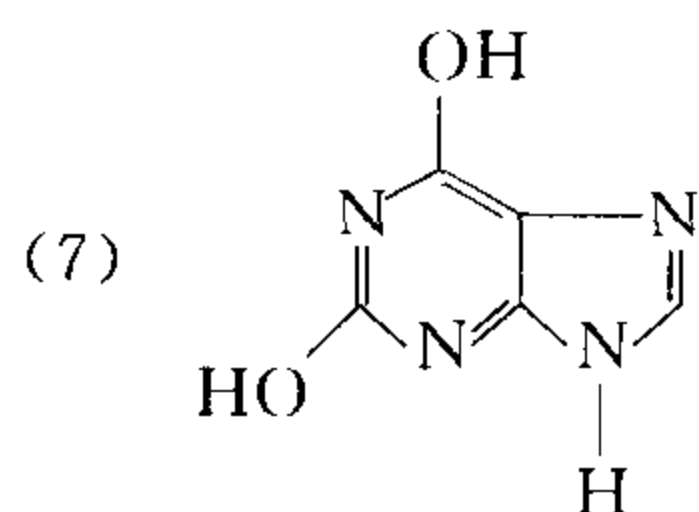
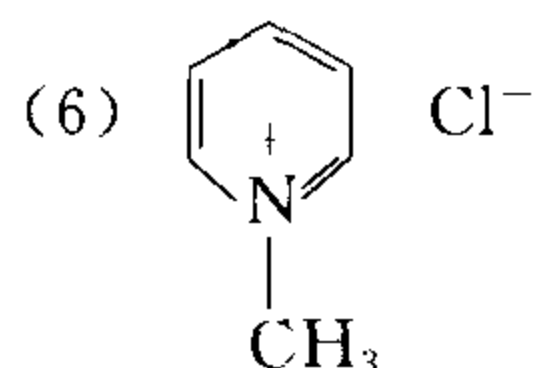
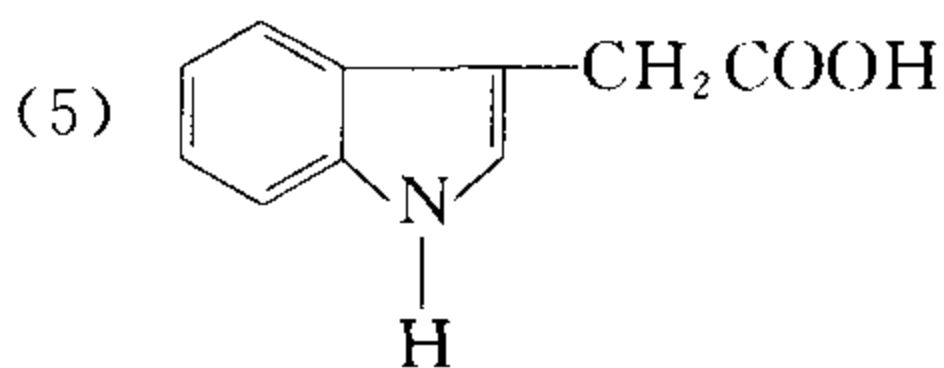
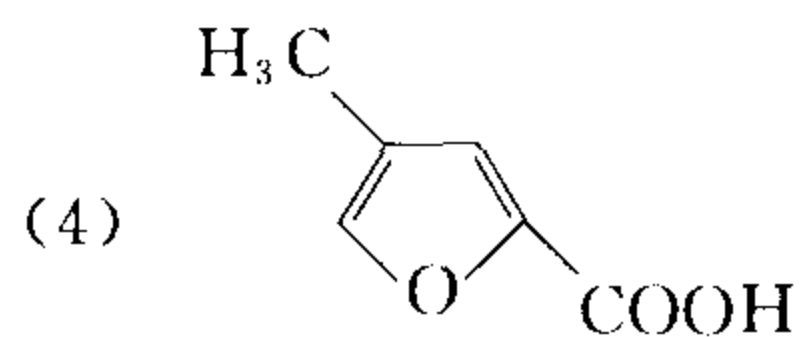
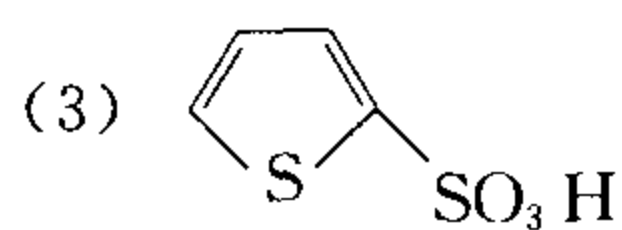
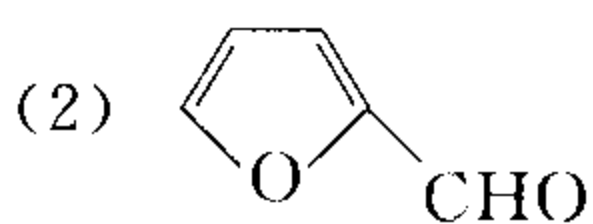
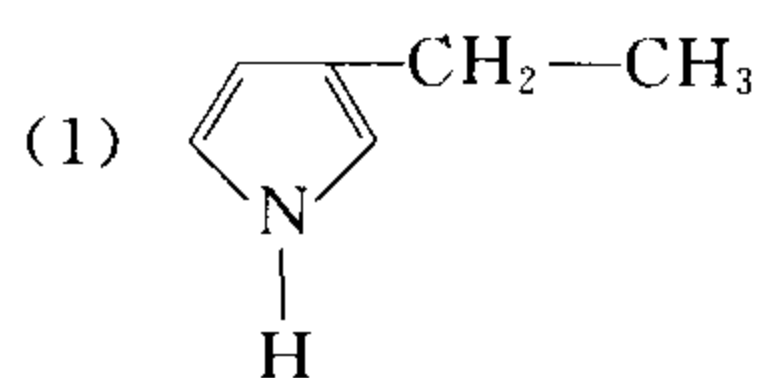


四、吡啶的侧链氧化(C—C键和C—H键同时断裂)



习 题

1. 命名下列化合物。



2. 写出下列化合物的构造式。

(1) 烟酸(尼克酸)

(2) 2-苯基苯并吡喃

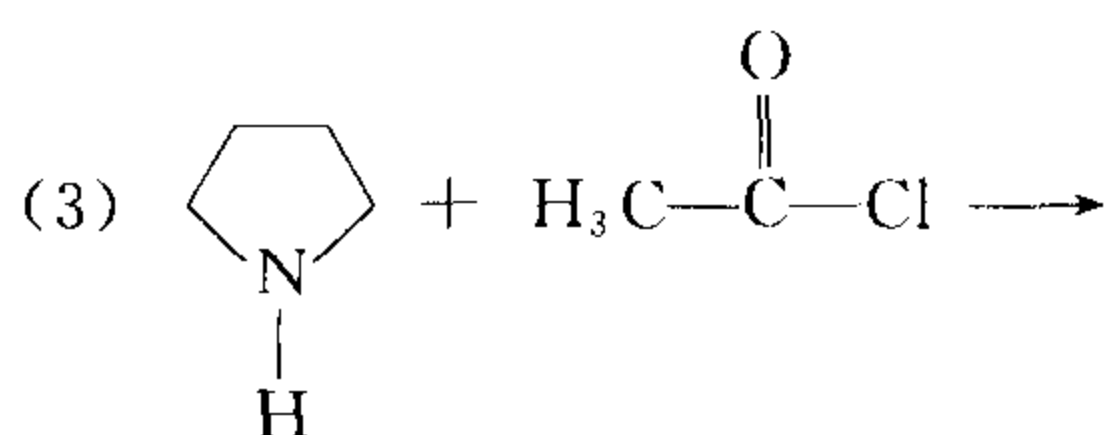
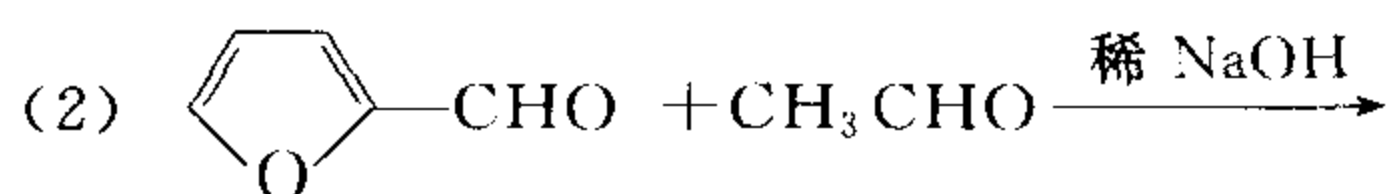
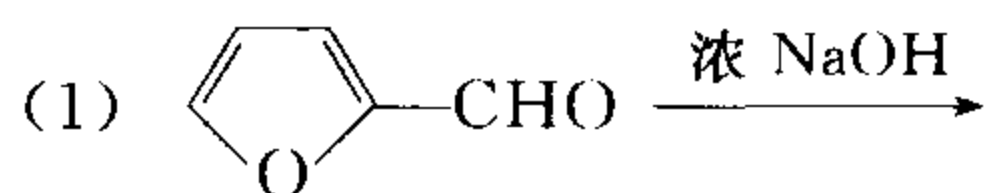
(3) 四氢吡咯

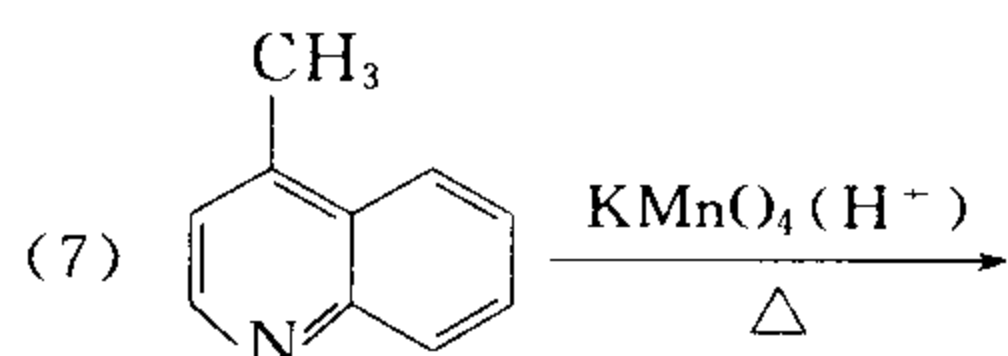
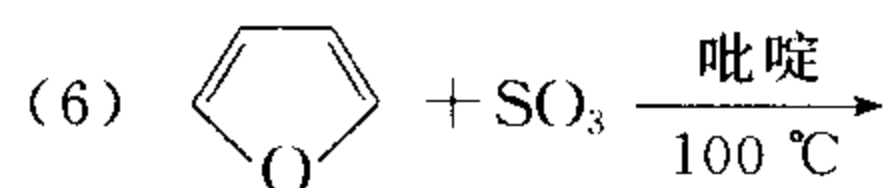
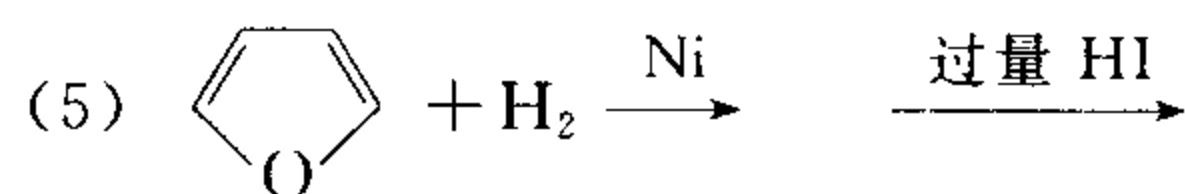
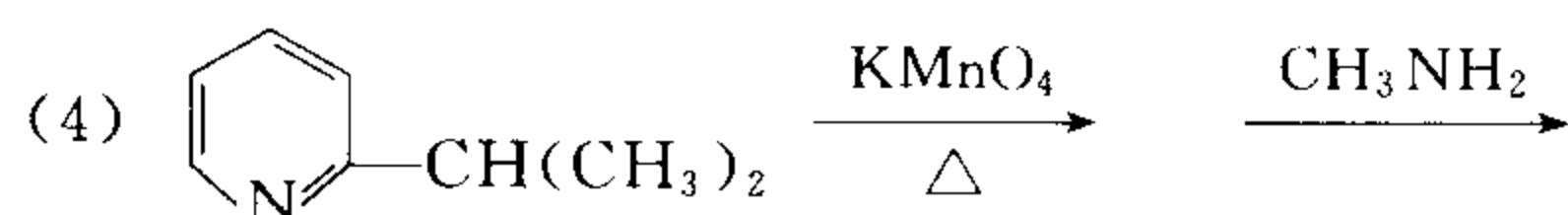
(4) 胞嘧啶

(5) 腺嘌呤

(6) N-甲基六氢吡啶

3. 完成下列反应。





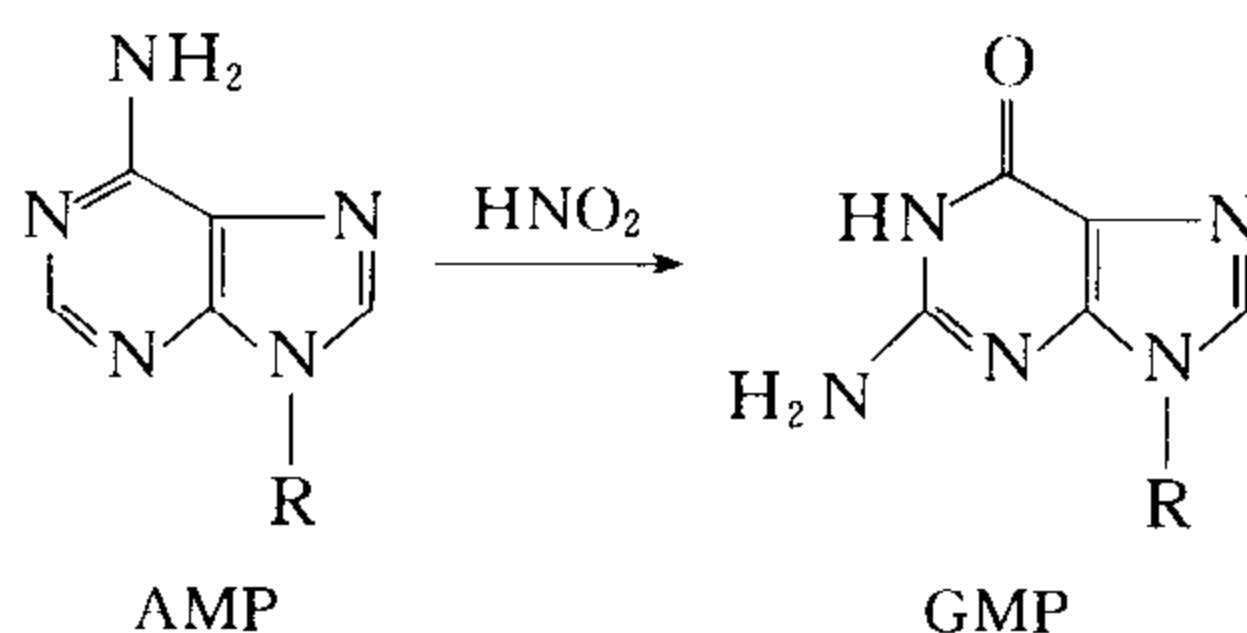
4. 用化学方法鉴别下列各组化合物。

(1) 苯, 噻吩, 苯酚

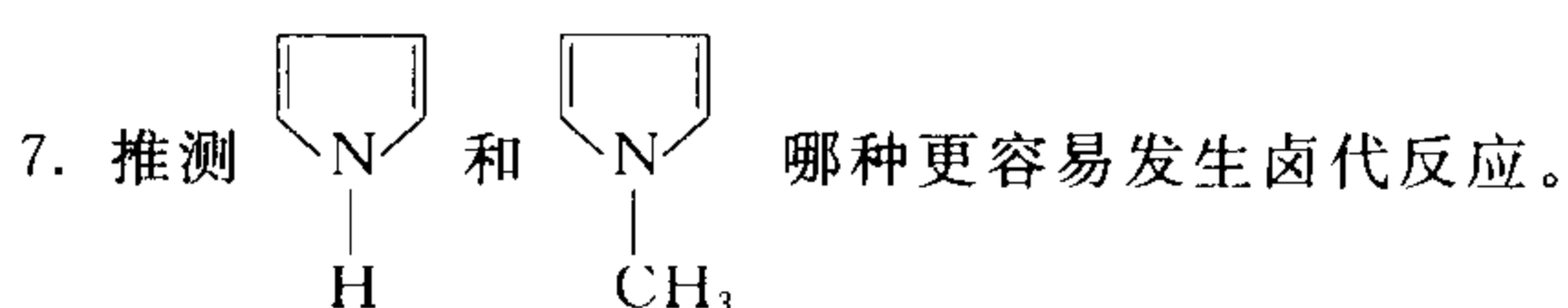
(2) 糠醛, 呋喃

(3) 吡咯, 吡啶, 苯

5. 亚硝酸是一种作用很强的化学诱变剂, 它的介入可使生物体内一些化学物质结构改变而引起有机体的突变。例如, 亚硝酸可导致如下反应:

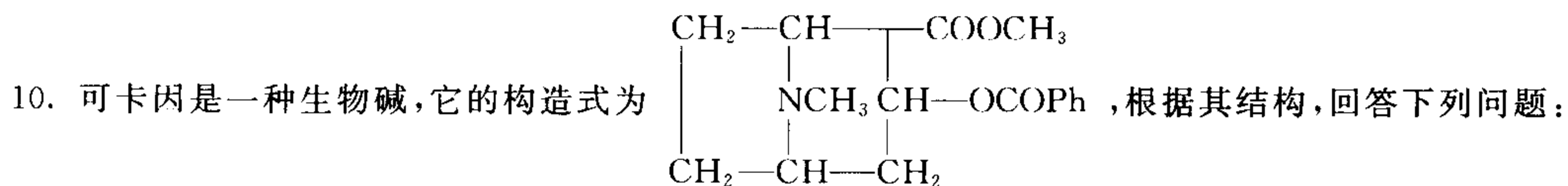


用反应式表示以上转变的过程。



8. 试将吡咯、吡啶、苯胺按碱性由强到弱的顺序排列。

9. 由吡啶制备 3-吡啶甲酸, 其他必要的有机、无机试剂自选。

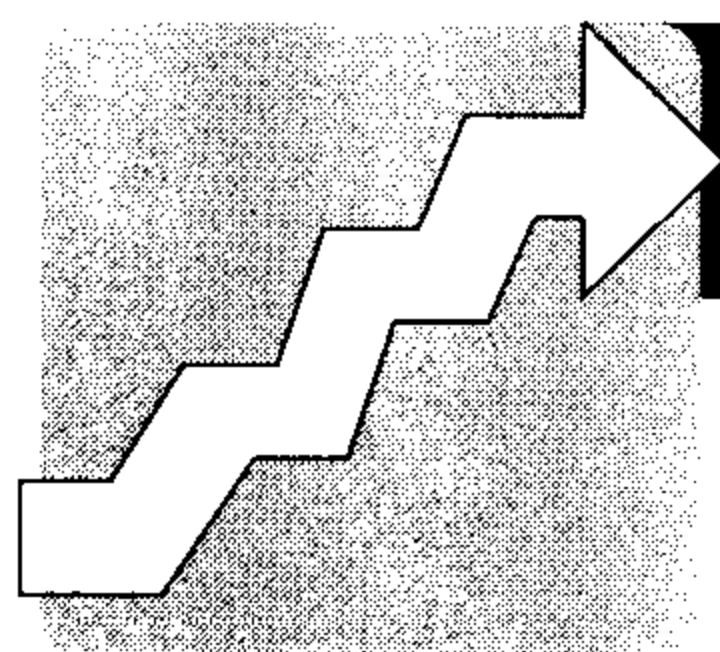


(1) 该分子有无手性碳原子? 若有, 请标出。

(2) 该分子有无旋光异构体? 如有, 试推测旋光异构体的数目。

(3) 写出该化合物在碱性条件下的水解产物。

11. 写出胞嘧啶、尿嘧啶、胸腺嘧啶、腺嘌呤和鸟嘌呤的互变异构。



第十三章

油脂和类脂化合物

油脂和类脂化合物存在于一切动植物体中,在生物体内有很重要的生理功能,既是动植物体的组成物质和贮藏物质,又是动植物体维持生命活动不可缺少的物质。油脂和类脂总称为脂质。油脂是指动植物油和脂肪,类脂是指磷脂、蜡和甾体化合物等。油脂和类脂从结构上看差别是很大的,但某些物理性质类似,比如说它们都不溶于水,而易溶解在乙醚、苯、四氯化碳等有机溶剂中。

第一节 油 脂

一、油脂的存在和用途

油脂是油与脂肪的总称。油与脂肪并没有严格的分界线。习惯上,在常温下呈液态的油脂称为油,如豆油、花生油等;在常温下呈固态或半固态的油脂称为脂肪,如猪油、牛油、奶油等。但生活中,牛油、猪油却不因它们在常温下为固态而把它们叫“牛脂”、“猪脂”,这里还有个习惯的问题。

动物体的内脏、皮下组织、骨髓等处及植物体的果实和种子中含有较多的油脂。油脂提供的能源是生物体维持生命活动所需能量的主要来源。1 g 油脂完全氧化放出约 38.9 kJ 的热量,这比同样条件下糖(17.6 kJ)和蛋白质(16.7 kJ)氧化所放出的热量的总和还要多。食用油脂还可以补充人体新陈代谢所消耗的部分油脂。

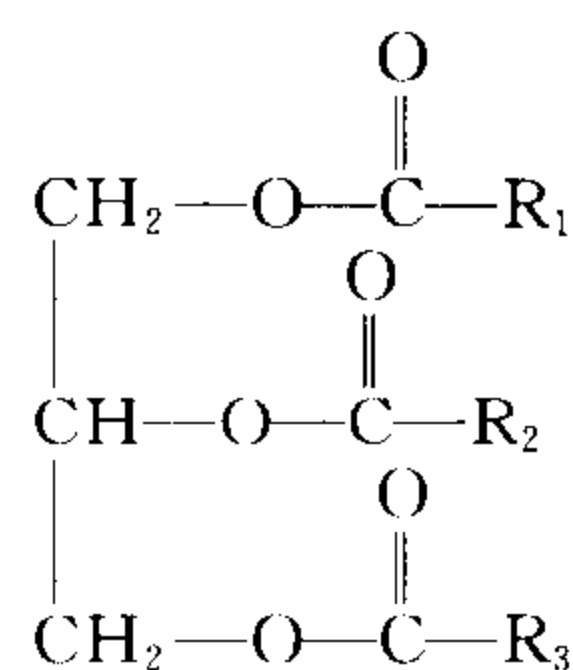
油脂在人体内起着许多重要的生理功能。油脂能供给人体不能合成却又不可缺少的必需脂肪酸,如亚油酸、油酸和花生四烯酸等。油脂有助于脂溶性维生素的吸收和运输,还可以防止体温的散失和内脏器官遭受震动和撞击而导致的损伤。植物种子中贮存的油脂是供发芽需要的养料。

油脂也是重要的化工原料,如非食用油大量地用来制造肥皂、油漆和润滑油等,其他少量用于医药和制造化妆品。

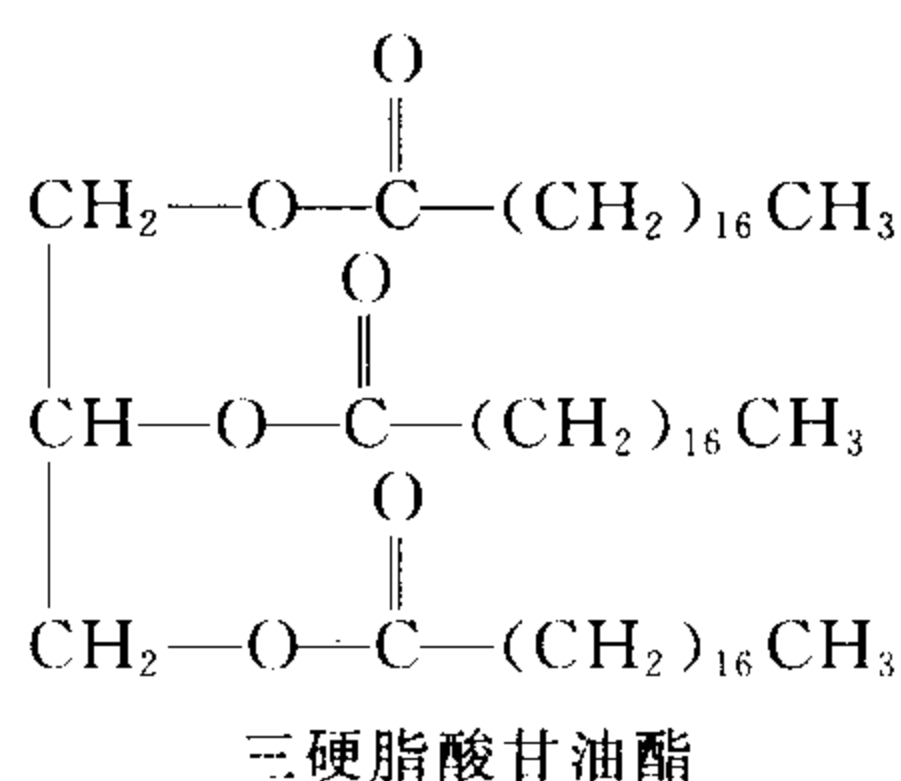
二、油脂的组成与结构

油脂是多种物质的混合物,其主要成分是三分子高级脂肪酸与甘油形成的酯。1854 年法国

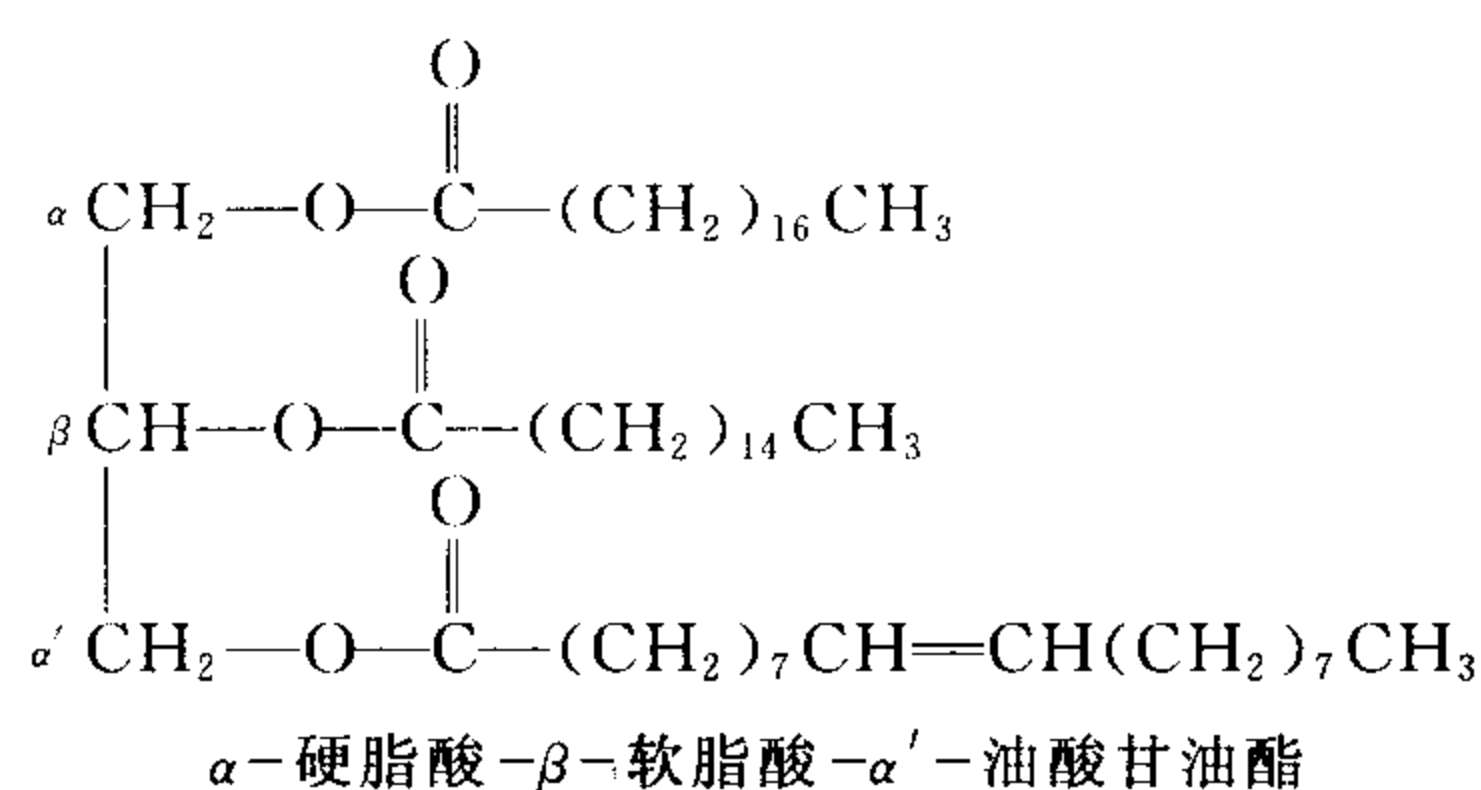
化学家贝特洛(Berthelot)证明了油脂的结构可以用如下通式来表示:



如 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 相同,则称为单纯甘油酯或简单甘油酯,例如:



如 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 不相同,则称为混合甘油酯,例如:

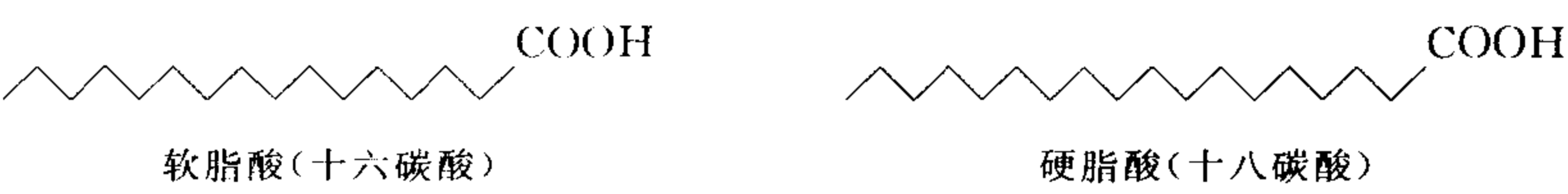


天然油脂绝大多数是多种混合甘油酯的混合物。油脂是由甘油和高级脂肪酸组成的,其中甘油是固定组成成分,而高级脂肪酸种类繁多。现在已经知道组成油脂的高级脂肪酸约有 50 多种,其中有饱和的,也有不饱和的;有直链的,也有支链、环链和链上带有羟基的;碳原子数目有为偶数的,也有为奇数的。但绝大多数是含偶数碳原子的高级脂肪酸,其中 C_{16} 和 C_{18} 脂肪酸最多。高级脂肪酸常用俗名,常见的饱和高级脂肪酸见表 13-1:

表 13-1 油脂中常见的饱和脂肪酸

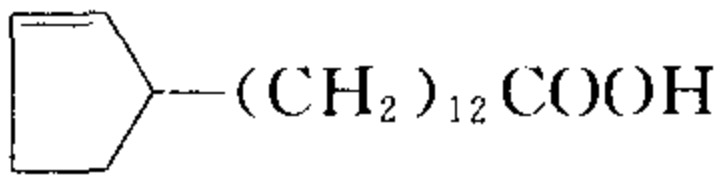
俗名	系统命名	构造式	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	分布
羊蜡酸	癸酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	31.4	椰子油、奶油
月桂酸	十二碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44	鲸蜡、椰子油
肉豆蔻酸	十四碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	58.5	肉豆蔻脂
软脂酸	十六碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63~64	动、植物油脂
硬脂酸	十八碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69~70	动、植物油脂
花生酸	二十碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	75.5	花生油
山箭酸	二十二碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	80~82	山箭油
掬焦酸	二十四碳酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	87.5	花生油

饱和脂肪酸中软脂酸和硬脂酸最为普遍,而软脂酸的分布最广,它几乎存在于所有的油脂中。它们的结构可用一条锯齿形的碳链表示。例如:

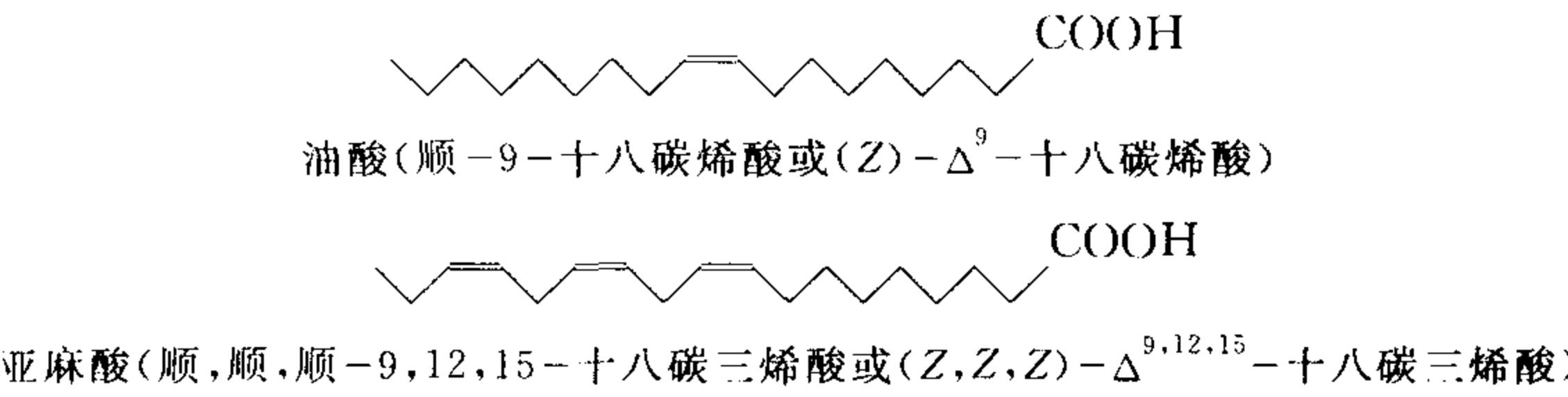


油脂中常见的不饱和脂肪酸见表 13-2。

表 13-2 油脂中常见的不饱和脂肪酸

俗名	系统命名	构造式	熔点/℃	分布
鰵酸	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	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-5	植物油
亚麻酸	9,12,15-十八碳三烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-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
蓖麻油酸	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
蓖模酸	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	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-49.5	卵磷脂
芥酸	13-二十二碳烯酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	33.8	菜油

不饱和脂肪酸中以油酸、亚油酸和亚麻酸最为普遍。不饱和脂肪酸含有一个或多个双键,它的构型多数为顺式。命名中常用大写希腊字母“Δ”来表示不饱和脂肪酸分子中的碳碳双键,将双键位置号码写在“Δ”的右上角。例如:



三、油脂的性质

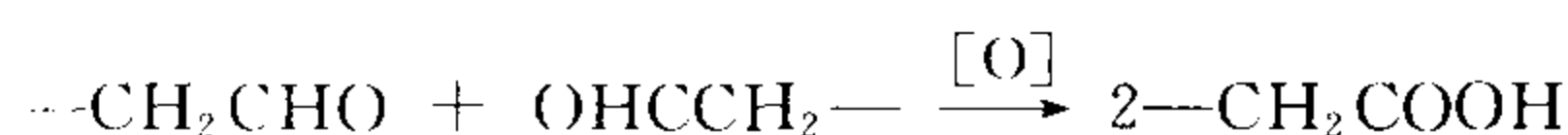
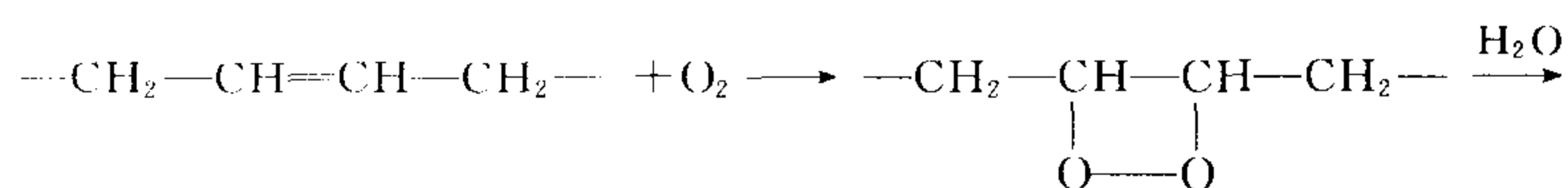
1. 物理性质

纯净的油脂是无色、无味和无臭的液体或固体。天然油脂往往带有杂质和色素,因此具有不同的颜色和气味。由于天然油脂是混合物,所以没有固定的沸点和熔点,但各种油脂都有一定的熔点范围。例如,花生油为 28~32℃,牛油为 42~49℃,猪油为 36~46℃。油脂的熔点与组成油脂的高级脂肪酸的饱和度有关。组成油脂的高级脂肪酸中,所含的饱和脂肪酸比例大的熔点高,反之,若所含不饱和脂肪酸比例大,则该油脂熔点相应低些。

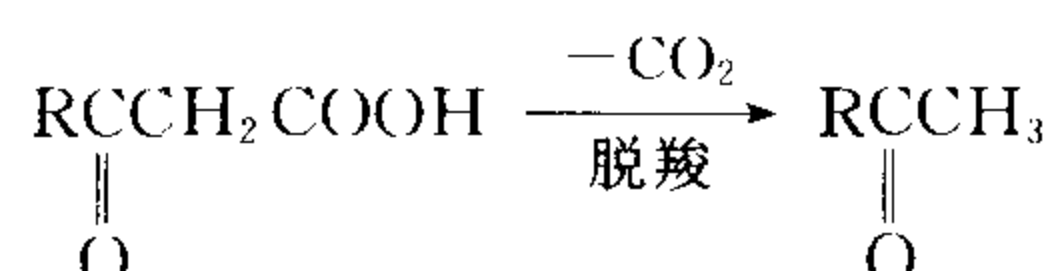
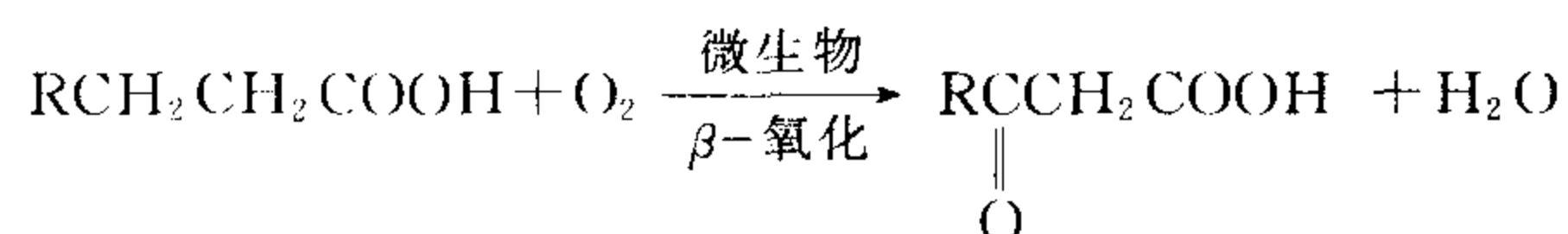
室温下呈液态的“油”含不饱和脂肪酸较多,室温下呈固态的“脂肪”含饱和脂肪酸较多。

油脂的相对密度都小于水,一般在 0.9~0.95,不溶于水而易溶于乙醚、氯仿、苯、汽油和四氯化碳等有机溶剂。

① 空气氧化分解:



② 微生物氧化分解:



光、热、气温高、湿度大、通风不良等条件会促进油脂的微生物酸败过程。所以油脂必须保存在密闭的容器中,放在干、冷、避光的地方,或者适当地加抗氧化剂。油脂中游离脂肪酸含量,一般用酸值表示。中和 1 g 油脂中所含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好坏的重要参数。酸值大于 6 的油脂不宜食用。种子中酸值过高也会降低发芽生长的能力。

(4) 干化作用 某些油脂(如桐油、亚麻油)放置在空气中,能逐渐生成一层干燥而具有韧性、弹性、不透水的薄膜,这种现象叫做干化作用。具有这种性质的油叫做干性油。干化作用的化学过程很复杂,其本质还不十分清楚。但实验证明,油脂分子中双键数目多,并具有共轭结构则干性好。在干性油中加入颜料等物质,就可制成油漆等涂料。例如,桐油中含有 79% 的具有共轭三烯结构的桐油酸,所以干性很好。桐油是很好的涂料,常用作油漆原料、保护涂料等,我国的桐油产量居世界第一位。

油脂的干化性能与不饱和度有关,所以根据衡量油脂不饱和度的碘值可大致衡量油脂的干化性能。根据碘值大小可以把常见的油脂分为如下三种:

干性油 碘值在 130 以上,例如,桐油。

半干性油 碘值在 100~130,例如,棉籽油。

非干性油 碘值在 100 以下,例如,花生油。

第二节 类脂化合物

油脂以外的脂质都可称为类脂化合物,其中主要的有磷脂、蜡和甾体化合物等。

一、磷脂

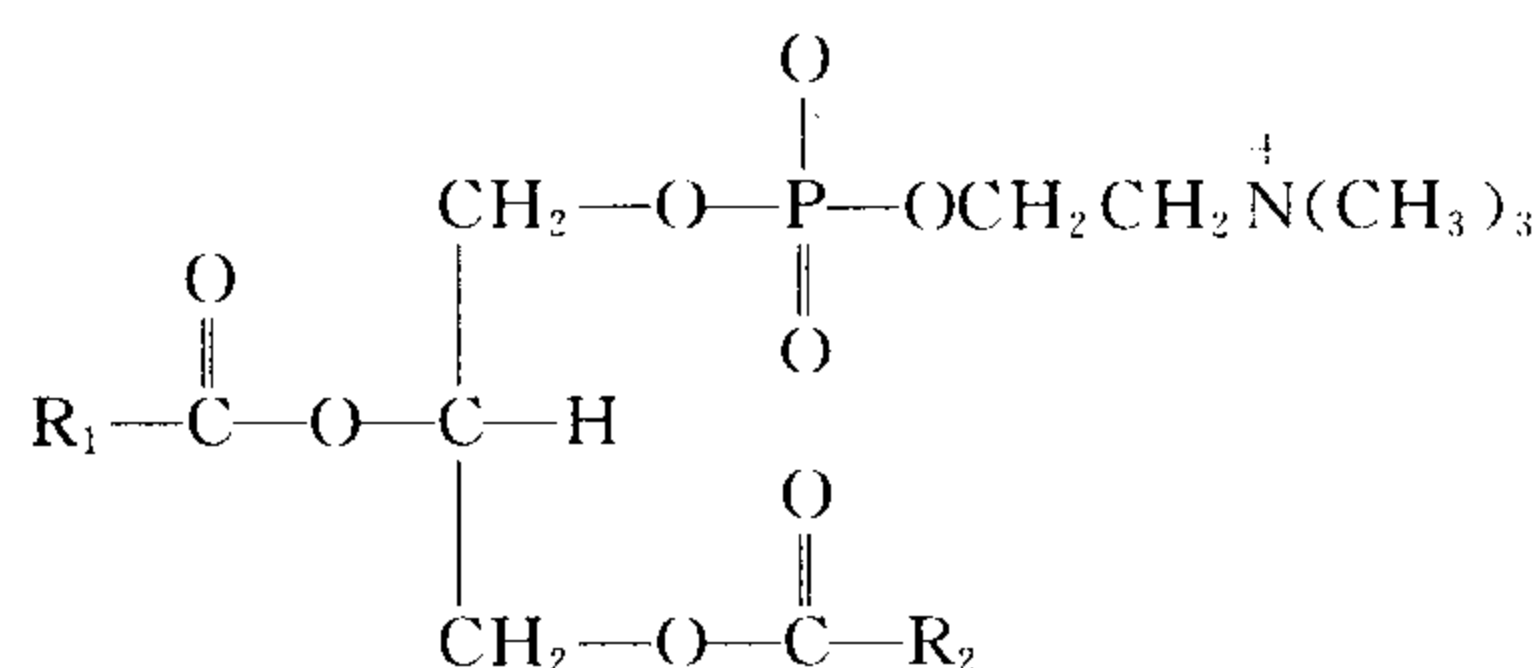
磷脂是含磷的类脂化合物,广泛存在于生物体内,是构成生物细胞膜的主要成分,跟细胞膜的生理功能有密切的关系。主要存在于植物的种子,动物的脑、卵、肝、蛋黄以及微生物中。

磷脂的种类很多,其中最常见、最重要的是卵磷脂、脑磷脂和神经鞘磷脂。

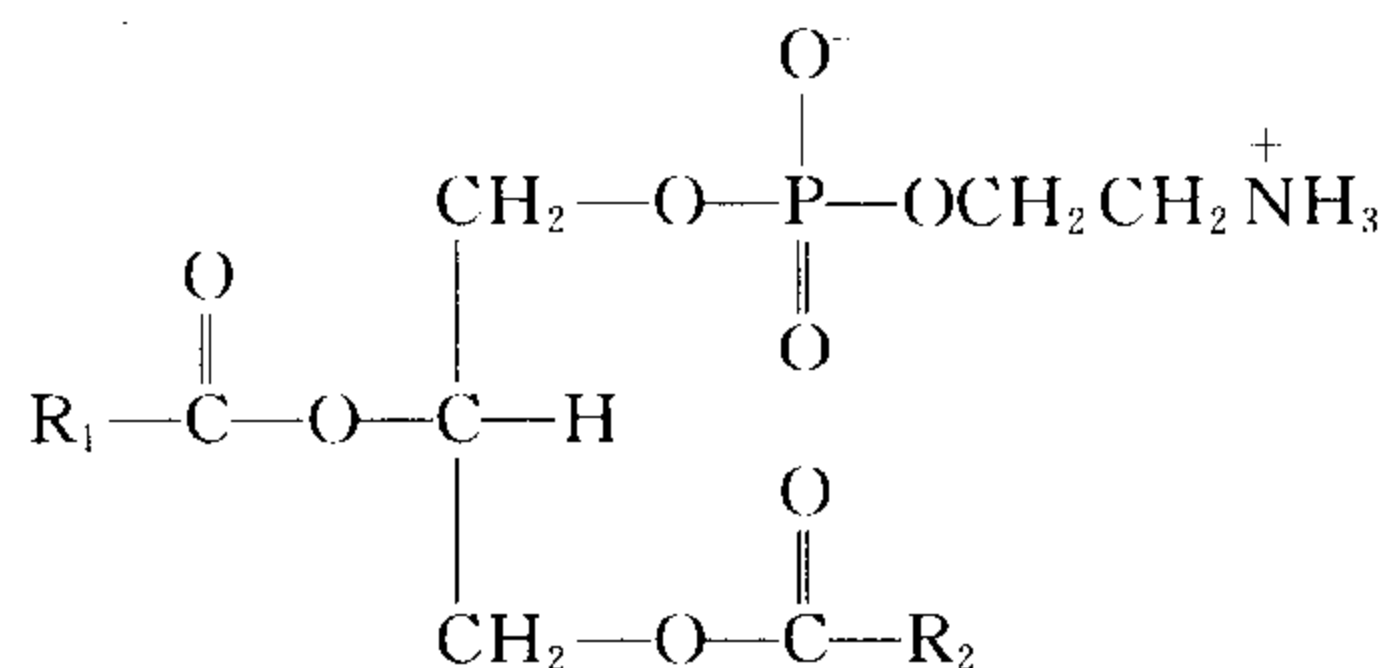
1. 卵磷脂和脑磷脂

卵磷脂是磷脂酰胆碱的俗名,而脑磷脂是磷脂酰胆胺的俗名。这是由于蛋黄中卵磷脂含量特别多,而脑组织中脑磷脂含量最多而得名。

卵磷脂和脑磷脂的结构如下:



L- α -卵磷脂



L- α -脑磷脂

卵磷脂水解后得到甘油、脂肪酸、磷酸和胆碱。脑磷脂水解后得到甘油、脂肪酸、磷酸和胆胺。它们结构上的区别仅在于跟磷酸结合的含氮化合物不同。存在于生物体内的卵磷脂和脑磷脂的母体结构都是 α -磷脂酸。磷脂酸是甘油分子中两个羟基跟脂肪酸结合,第三个羟基跟磷酸结合而得到的甘油酯。当甘油分子中的1位或3位羟基与磷酸结合时,称为 α -磷脂酸,如2位羟基与磷酸结合时,称为 β -磷脂酸。在磷脂酸分子中,甘油部分的第2位碳原子是手性碳原子,因此磷脂酸存在两种光学异构体,天然磷脂多为L- α 型。

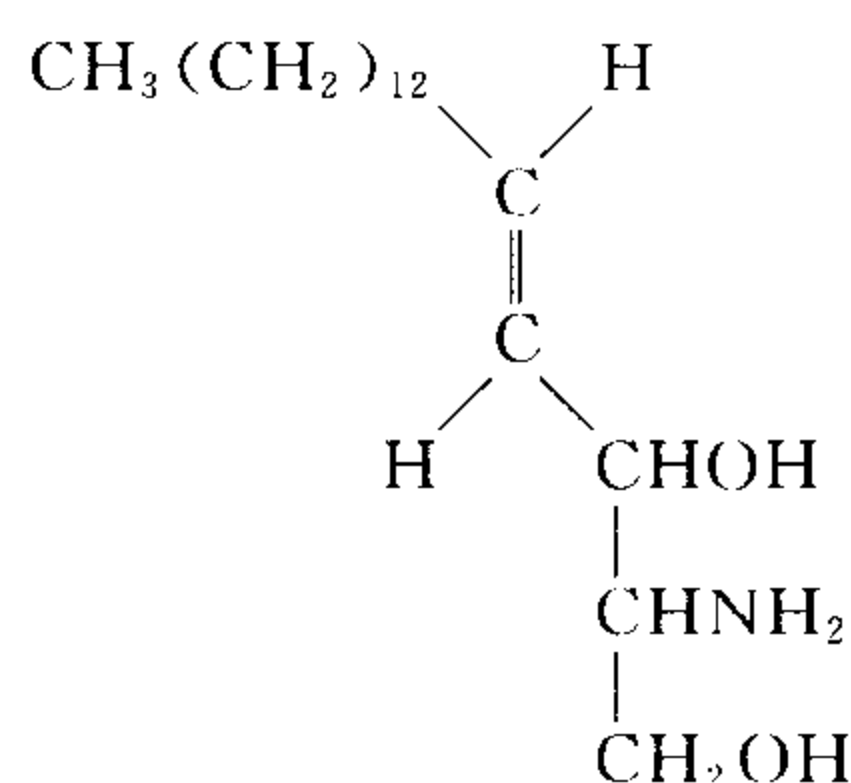
脑磷脂和卵磷脂都以内盐形式存在。磷脂分子中同时存在疏水基(脂肪烃基部分)和亲水基(内盐部分),因此磷脂是天然乳化剂,在生物体内具有乳化作用,有助于油脂的消化和吸收。

磷脂分子中的官能团同样具有原有的化学性质。如酯键能发生水解,双键能发生加成反应和氧化反应等。

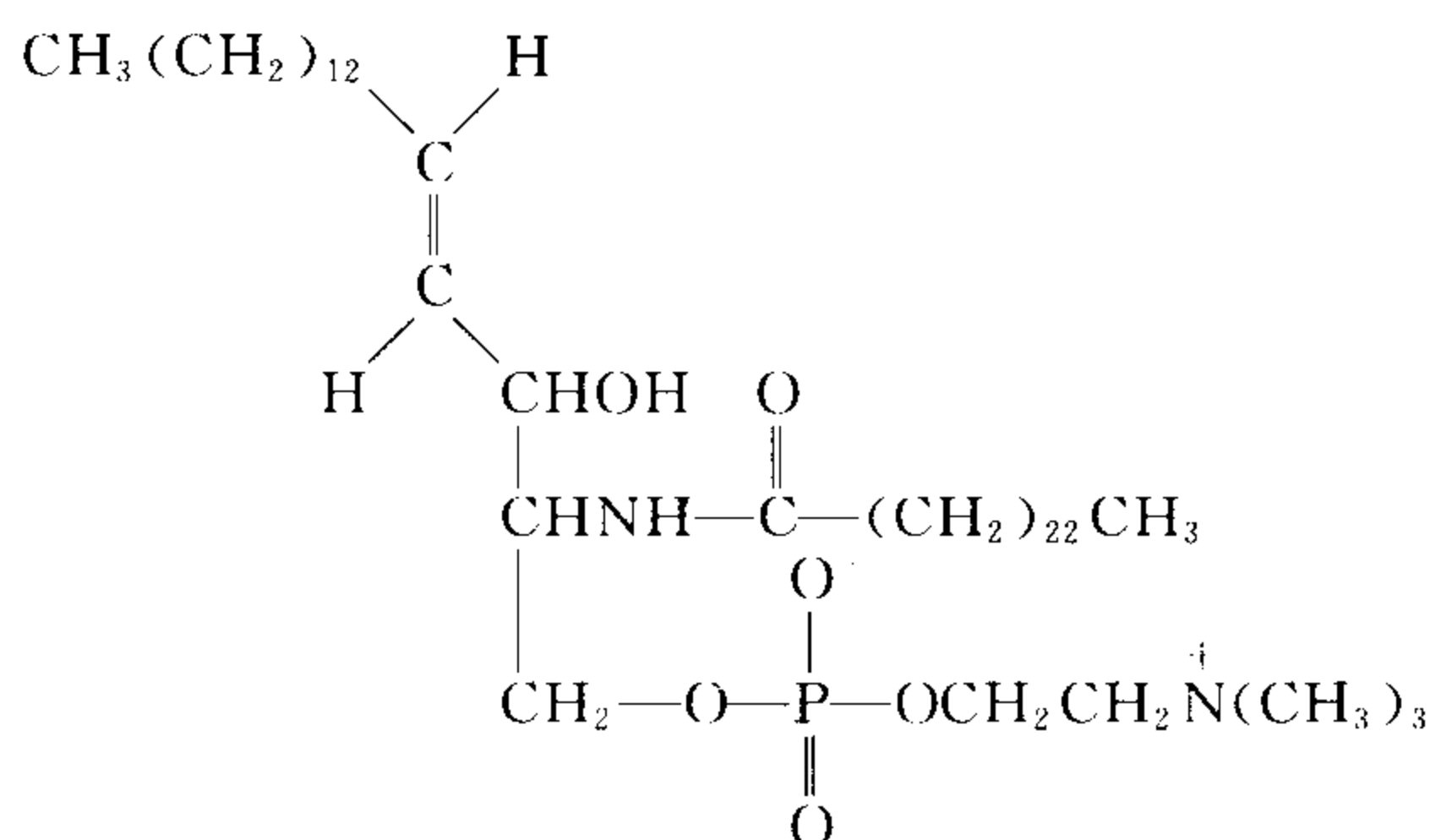
纯净的卵磷脂和脑磷脂都是白色固体,但在空气中很容易被氧化而呈棕褐色。

2. 神经鞘磷脂

神经鞘磷脂,简称鞘磷脂。主要存在于动物脑、神经组织和细胞膜中。它的结构如下:



鞘氨醇



神经鞘磷脂

鞘磷脂完全水解后得到磷酸、胆碱、脂肪酸和鞘氨醇。神经鞘磷脂和卵磷脂结构上的区别在于神经鞘磷脂分子中跟磷酸和脂肪酸结合成酯的醇不是甘油而是鞘氨醇。

磷脂都不溶于丙酮,利用这一性质可以把磷脂和其他脂质分离。卵磷脂、脑磷脂和神经鞘磷脂在一些有机溶剂中的溶解性各不相同(表13-3),因而可以把它们分离。

表 13-3 磷脂的溶解性质

	乙醚	乙醇	丙酮
卵磷脂	溶	溶	不溶
脑磷脂	溶	不溶	不溶
神经鞘磷脂	不溶	溶于热乙醇	不溶

二、蜡

蜡在化学结构上,也是一种酯的混合物。但与油脂不同。它是高级脂肪酸与高级一元醇生成的酯。高级脂肪酸主要是含 24~26 个偶数碳原子的长链脂肪酸,最常见的是软脂酸、二十六酸;高级醇主要是含 16~36 个偶数碳原子的醇,最常见的是十六醇、二十六醇、三十六醇等(见表 13-4)。

表 13-4 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

根据来源,蜡可分为植物蜡和动物蜡。植物蜡常以薄层存在于植物的茎、叶、树干、果实及种子的表面。如棕榈蜡覆盖在棕榈科植物叶面,它的主要作用是保护植物,防止水渗入,微生物的侵害和减少植物体内水分蒸发、散失。

动物蜡存在于动物的分泌腺和体表。如蜂蜡是工蜂的分泌物;虫蜡(白蜡)是寄生在女贞树上的白蜡虫的分泌物。虫蜡是我国的特产,盛产于四川。介壳虫蜡存在于昆虫体表,对昆虫起保护作用。因此施用农药时,必须加入脂溶性药剂才能破坏昆虫的保护层,达到理想的杀虫效果。

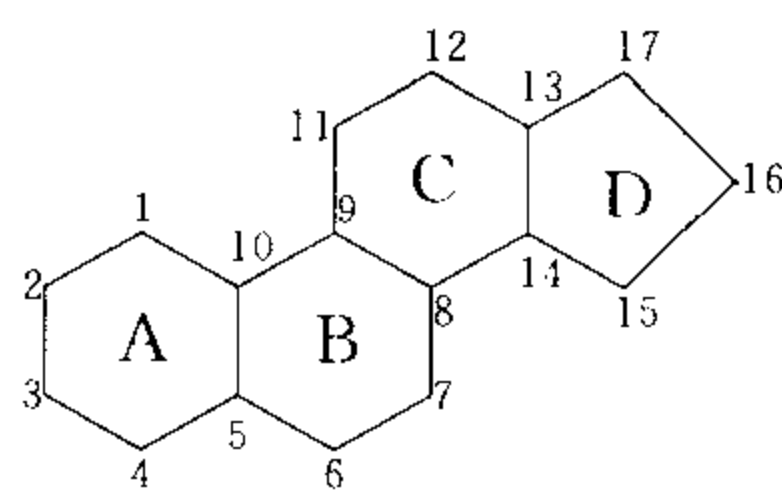
蜡在常温下为固体,不溶于水,而易溶于乙醚、苯等非极性有机溶剂。蜡的化学性质稳定,不易变质,难以皂化,不酸败,不干化,不能被消化。蜡在工业上用作纺织品的上光剂,还可作制造蜡纸、药丸壳的原料。

三、甾体化合物

甾体化合物是一种重要的类脂,广泛存在于动植物体内,具有很强的生理活性,多应用于医药方面。

1. 甾体化合物的结构

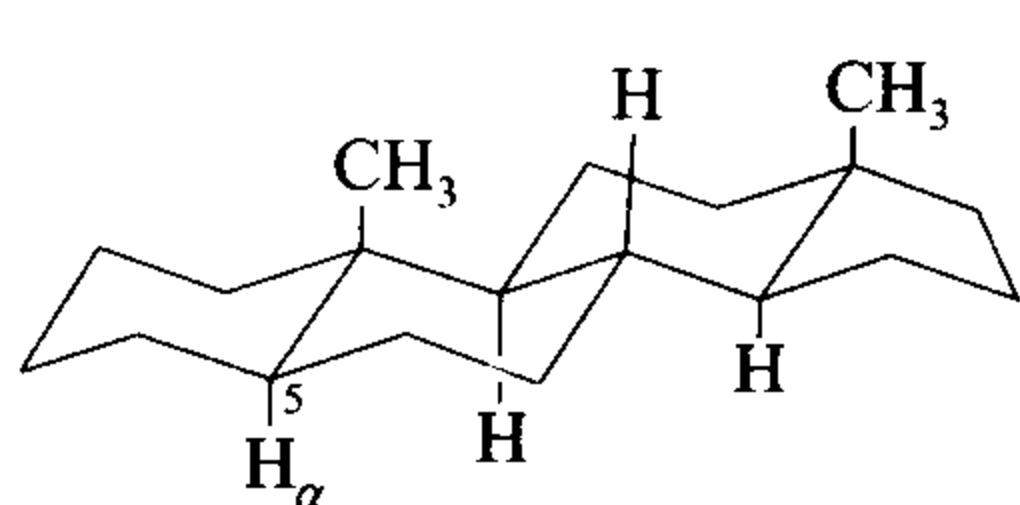
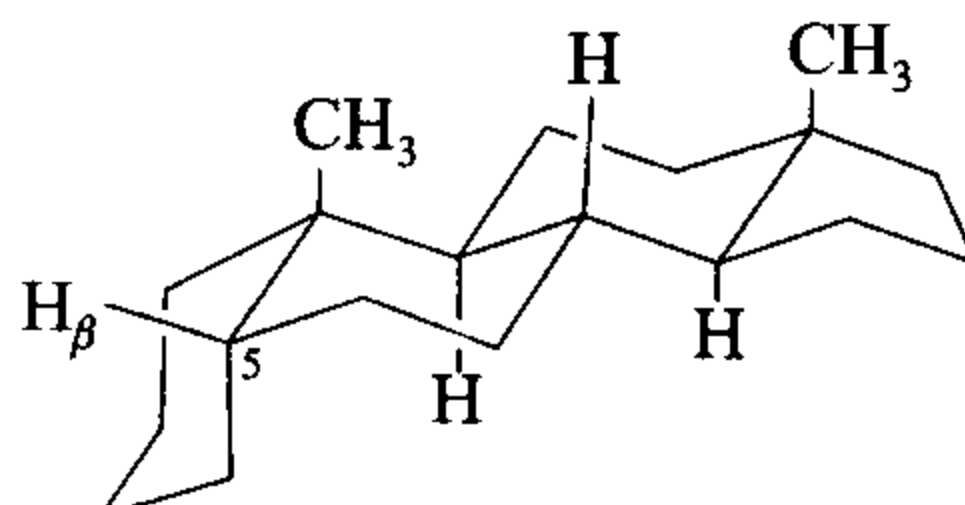
甾体化合物也叫类固醇化合物,是广泛存在于动植物界的一类很重要的天然产物。这一类化合物的结构特点是:都有一个环戊烷并氢化菲的母环。



环戊烷并氢化菲

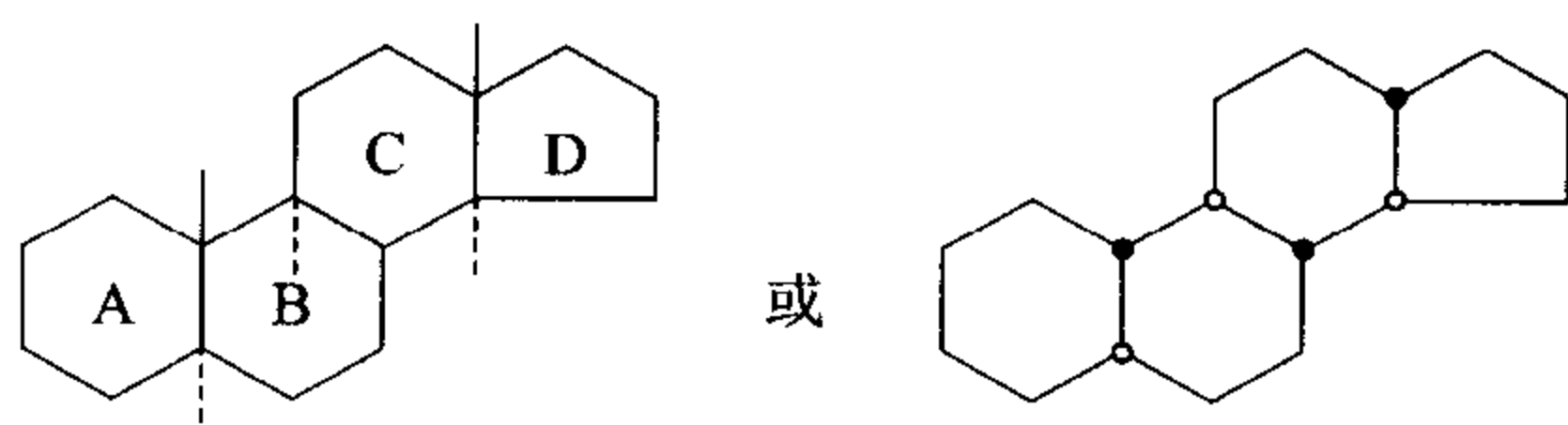
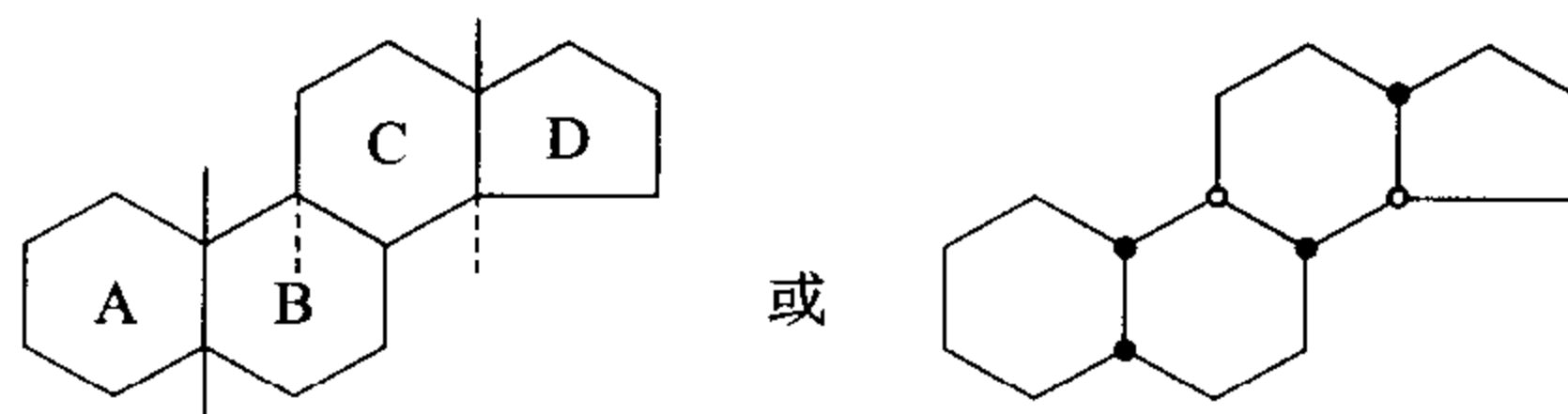
甾体化合物母环中共有四个环,这些环通常分别用 A,B,C,D 英文大写字母来表示。其中 A,B,C 三个环是多氢菲,D 环是环戊烷。环上的碳原子都有固定编号。甾体化合物一般带有三个侧链,连在 C_{10} , C_{13} , C_{17} 上。连在 C_{10} 和 C_{13} 上的甲基称为角甲基。不同的甾体化合物在 C_{17} 上连有不同的取代基。甾字中的“田”表示四个环,“《》”表示三个取代基。

甾体化合物母环中含有 6 个手性碳原子,分别是 C_5 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{13} , C_{14} ,所以理论上应有 64 种光学异构体,但自然界存在的只有 2 种异构体。这是由于这些手性碳原子都是桥头碳原子,限制了它们在空间的构型,因而异构体数目大大减少。天然甾体化合物中,四个环间耦合方式只有 2 种。B,C 及 C,D 之间都是以反式耦合,只有 A 和 B 之间有顺、反两种耦合方式。如果把每两个耦合的环比作十氢化萘,可以组成像十氢化萘的顺反两种构型。其中顺式构型称为正系,反式构型称为异系。

(I) A,B 反式(5α 系或异系)(II) A,B 顺式(5β 系或正系)

现已证明两个角甲基位于环平面上,所以常把这两个角甲基用作取代基构象的参考标准。取代基位于环上面的是 β 型,取代基位于环下面的是 α 型。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, C_5 上的氢原子与角甲基处于环的同侧,用 β 表示。

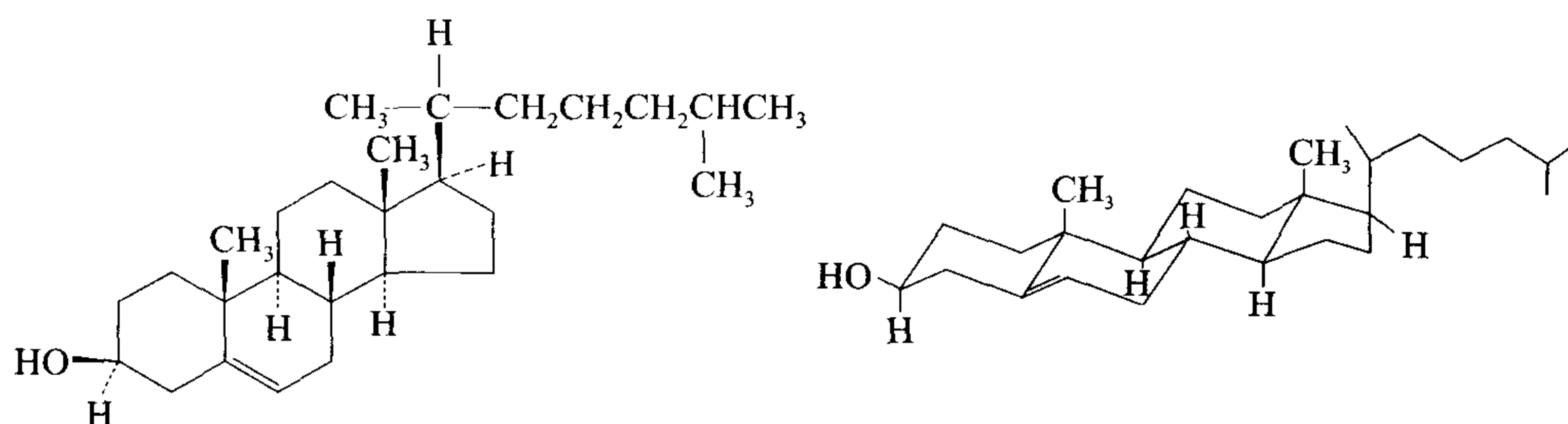
正系和异系区别在于 A 和 B 耦合方式不同,其他都相同。如果对 A,B 两个环来讲,将一个环看成是另一个环上的取代基时,异系中两个取代基都处于 e 键;而在正系中一个处于 e 键,另一个处于 a 键。因此 (I) 是优势构象。书写甾体化合物结构时,可用下列平面式。用粗实线或黑点表示氢原子或取代基在环平面上方;用虚线或圆圈表示氢原子或其他取代基在环平面下方,构型不清楚的则以波线(~~~~)表示。

A,B 反式(5α 系)A,B 顺式(5β 系)

2. 重要甾体化合物

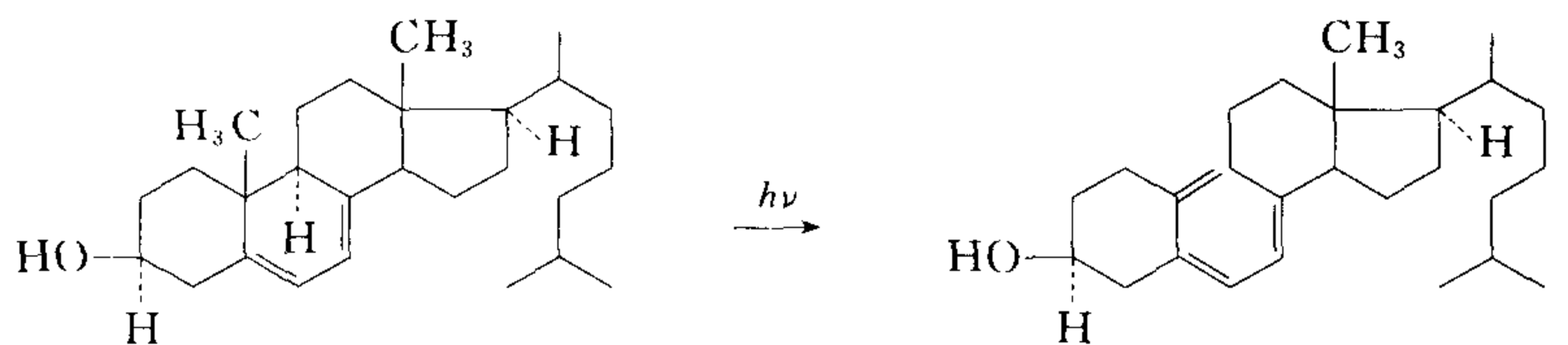
(1) 胆固醇 胆固醇是胆甾醇的俗名,属于甾醇类。甾醇类是甾体母环 C_3 上连有羟基的甾体化合物。甾醇类按其来源分为动物甾醇和植物甾醇。胆固醇是最重要的动物甾醇。广泛存在于动物的血液、细胞、脑及神经组织中,胆结石几乎全部是胆固醇构成,胆固醇由此而得名。

胆固醇的结构特点是甾醇的母环中 C_5 和 C_6 之间以双键相连, C_{17} 上连有一个含八个碳原子的烃基,其结构如下:

5-胆甾烯-3 β -醇(胆甾醇)

纯净的胆固醇是无色或微黄色固体,熔点 148.5°C ,在高真空下可以升华,微溶于水,易溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂中。

如果胆固醇的 C_7 和 C_8 各脱掉一个氢原子, C_7 和 C_8 之间就形成双键,得到 7-脱氢胆固醇。7-脱氢胆固醇存在于人的皮肤中,当受到紫外线照射时,B 环打开,转变为维生素 D_3 。

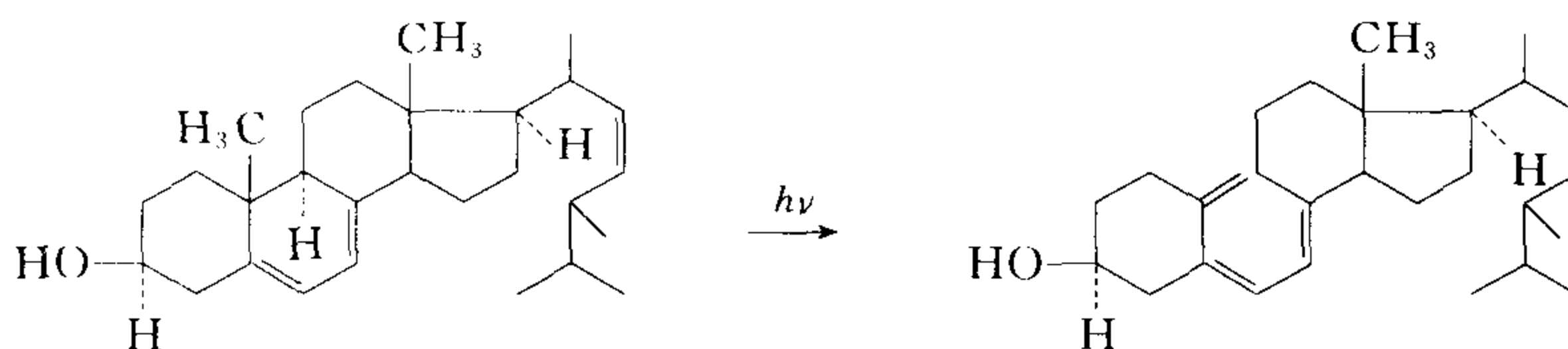


7-脱氢胆甾醇

维生素 D_3 (熔点 $82\sim 83^{\circ}\text{C}$)

(2) 麦角甾醇 麦角甾醇是最重要的植物甾醇。麦角甾醇最初由麦角中得到,存在于酵母、麦角和真菌中。1933 年我国化学家庄长恭确定了麦角甾醇的结构,麦角甾醇与 7-脱氢胆甾醇结构区别是 C_{17} 的侧链上的 C_{22} 和 C_{23} 之间多一个双键,在 C_{24} 上多一个甲基。在紫外光的照射下,麦角甾醇的 C_9 和 C_{10} 处开环转变成维生素 D_2 。

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。当人体缺少维生素 D 时,儿童易患佝偻病,成人易患软骨症。因此,维生素 D 又叫做抗佝偻病维生素。维生素 D 包括结构相似、功能相同的几种化合物,其中维生素 D_2 和 D_3 是生理作用最强的两种。维生素 D 是人体吸收 Ca^{2+} 的关键物质,缺乏维生素 D 则使体内 Ca^{2+} 浓度不足而影响骨骼的生长,导致软骨病。

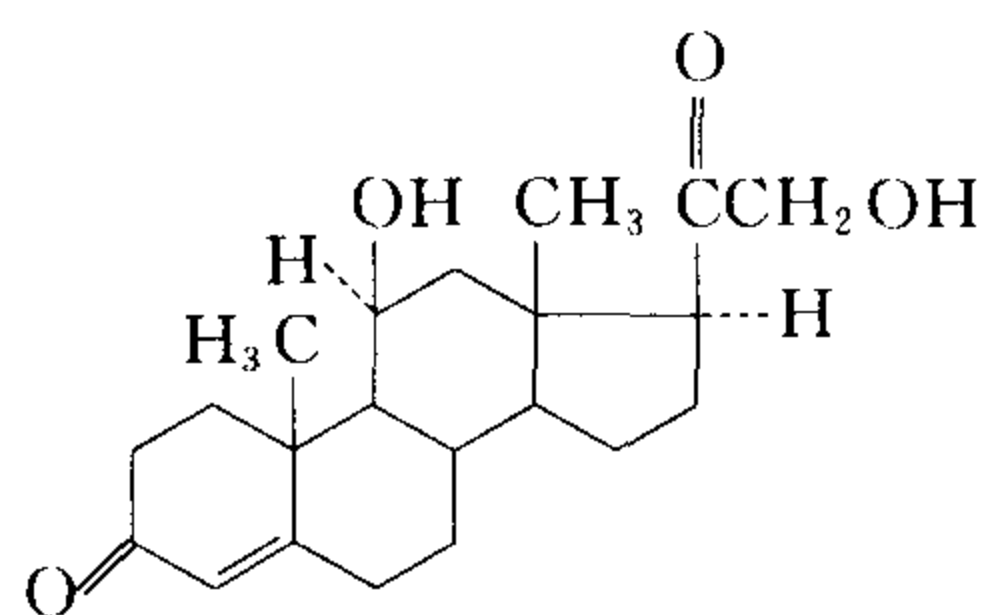


麦角甾醇

维生素 D_2 (熔点 $115\sim 117^{\circ}\text{C}$)

(3) 甾体激素 激素是动物体内分泌腺的分泌物,它直接进入血液或淋巴液中,调节机体的生理功能。许多重要激素,从结构上看都属于甾体化合物,这类激素叫做甾体激素。甾体激素种类很多,其中最重要的有肾上腺皮质激素、性激素和昆虫脱皮激素。

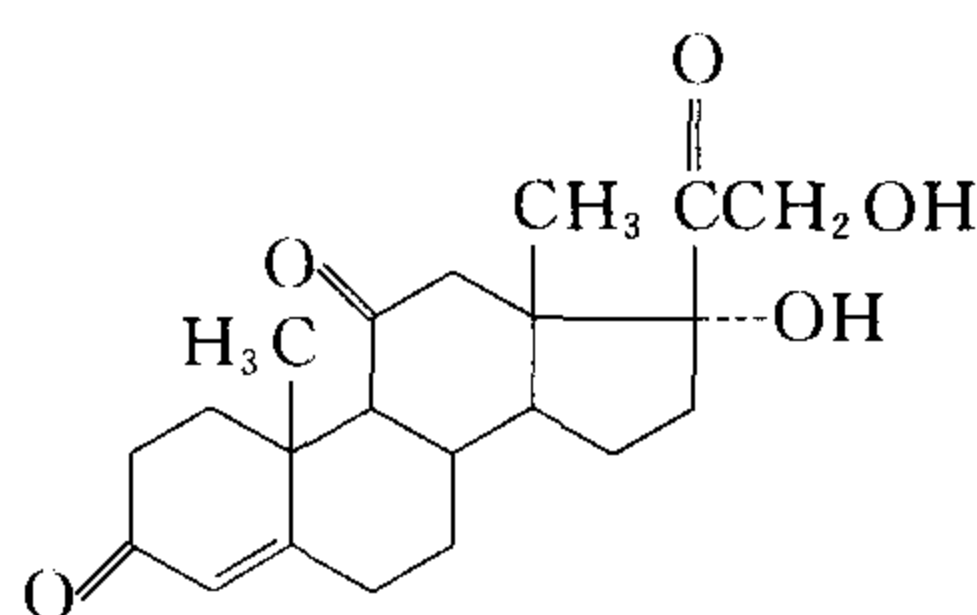
① 肾上腺皮质激素:它是由肾上腺皮质产生的一类激素。现已从中提取出 30 多种甾体激素。如皮质醇、可的松、皮质酮等。它们的结构非常相似,结构特点是 C_3 为羰基, C_4 和 C_5 之间为双键, C_{17} 上连有 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH}$ 基团。例如:



皮质酮

11 β ,21-二羟基-4-孕

甾烯-3,20-二酮



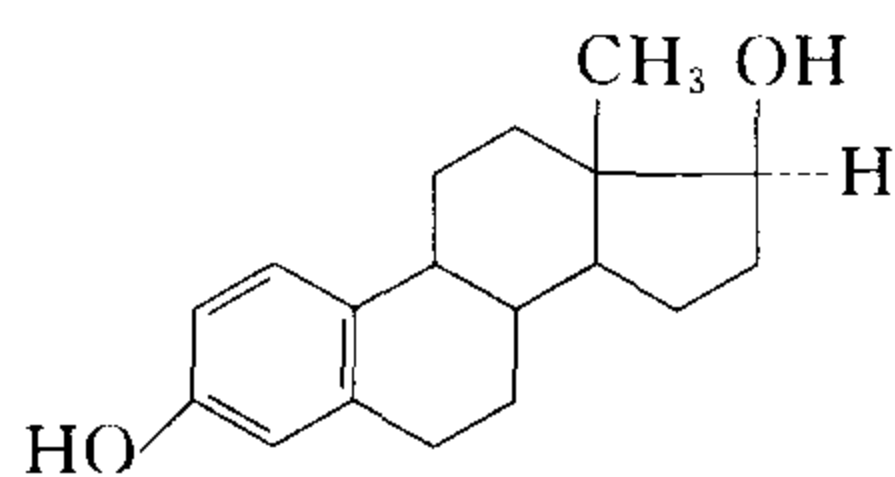
可的松

17 α ,21-二羟基-4-孕

甾烯-3,11,20-三酮

它们的主要生理功能是调节糖、蛋白质、脂肪、水和无机盐代谢,其中可的松用于治疗类风湿关节炎、气喘、风湿性心脏病及皮肤病等。

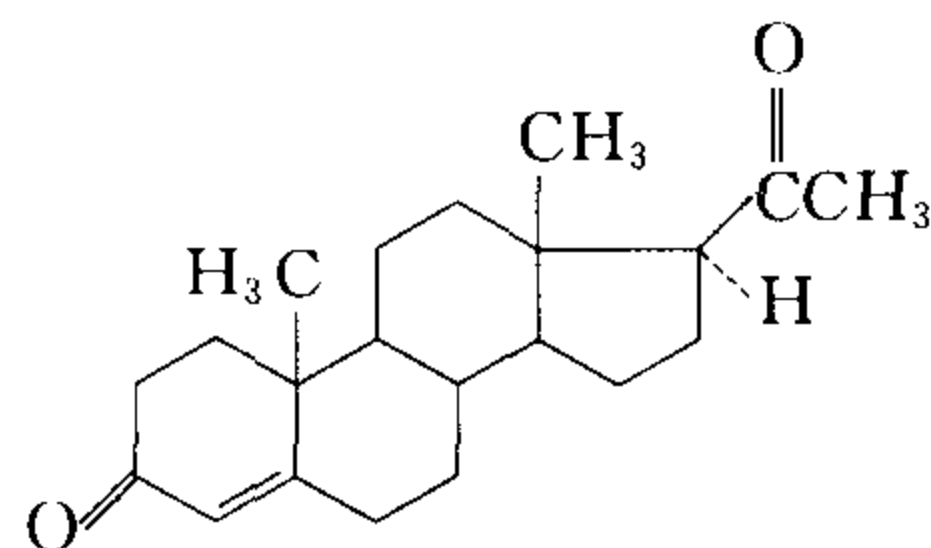
② 性激素:性激素分为雌性激素和雄性激素两类,分别由睾丸和卵巢分泌,量虽不多,但对于生育和第二性征的发育起着决定性作用。重要的有孕甾酮、雌二醇和睾丸酮。它们的结构如下:



雌二醇

3,17 β -二羟基-1,3,5(10)-雌甾三烯

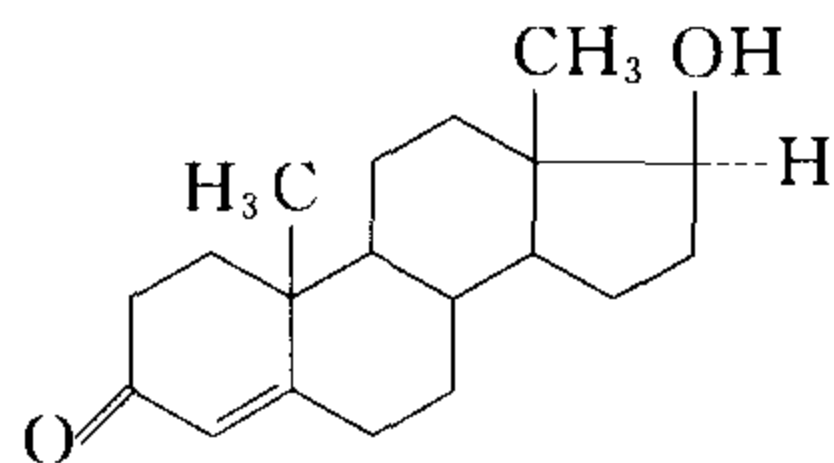
(白色结晶,熔点 173~179 °C)



孕甾酮

4-孕甾烯-3,20-二酮

(无色或淡黄色结晶,熔点 127~131 °C)



睾丸酮

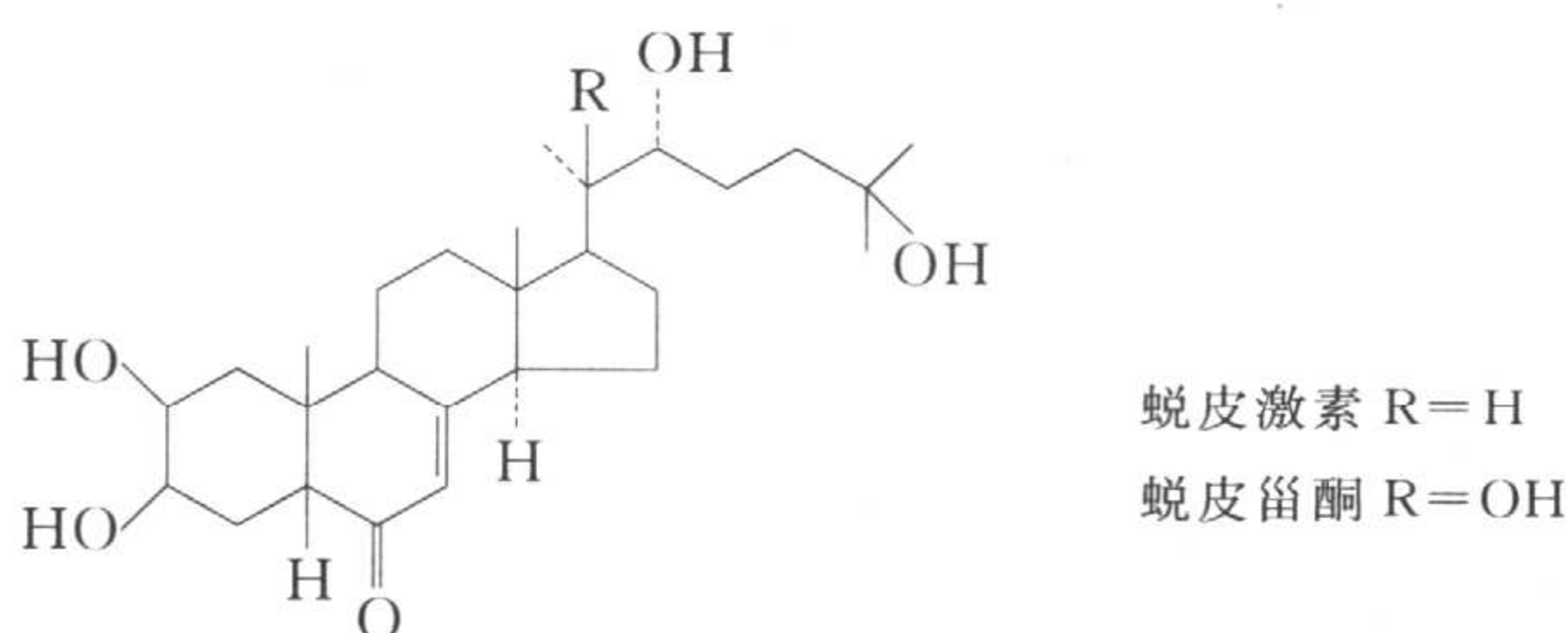
17 β -羟基-4-雄甾烯-3-酮

(无色结晶,熔点 151~156 °C)

睾丸酮是雄性激素,由睾丸产生,它可以促进雄性动物的发育和维持第二性征。雌二醇和孕甾酮是雌性激素。雌二醇由卵泡产生,它诱发性周期;孕甾酮俗名黄体酮,是卵泡排卵后形成的

黄体的分泌物,它抑制排卵,并能使受精卵在子宫中发育,促进乳腺发育。我国工业上已生产黄体酮,临床上可用于治疗习惯性流产、子宫出血、月经失调等。

③ 昆虫蜕皮激素:昆虫蜕皮激素是昆虫胸部中前胸腺分泌的一种激素。1954年,布特南特(Butenandt)等,首次从蚕蛹中得到蜕皮激素,并分离出蜕皮甾酮。



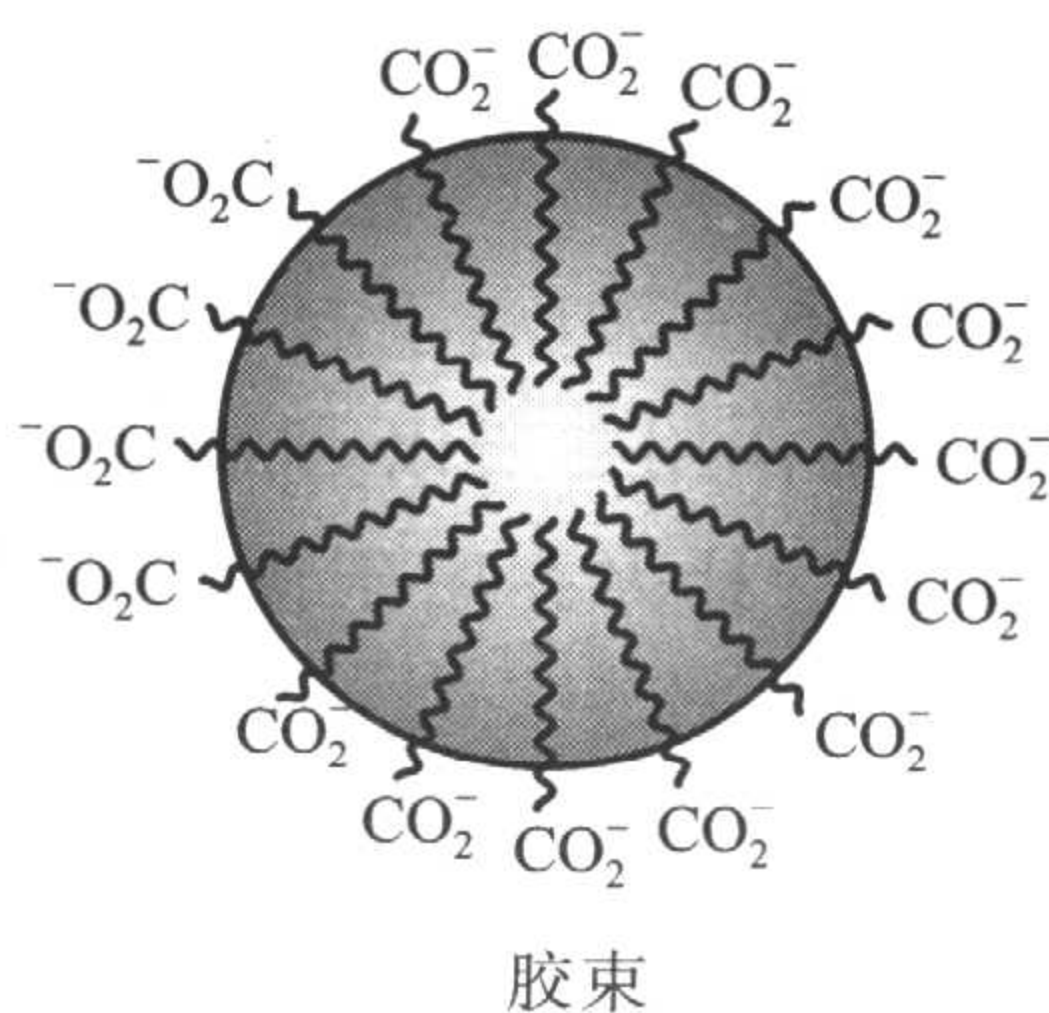
昆虫的幼虫经过多次蜕皮后变态成蛹,进而成蛾(昆虫),例如,家蚕在幼虫期反复经四次蜕皮。而蜕皮和变态行为正是受昆虫蜕皮激素的支配。施用蜕皮激素可以使昆虫体内激素失去平衡而导致昆虫不能正常发育或死亡,能达到防治害虫而保护植物目的。另一方面,使用适量的蜕皮激素可以促进家蚕增产。

第三节 肥皂及表面活性剂

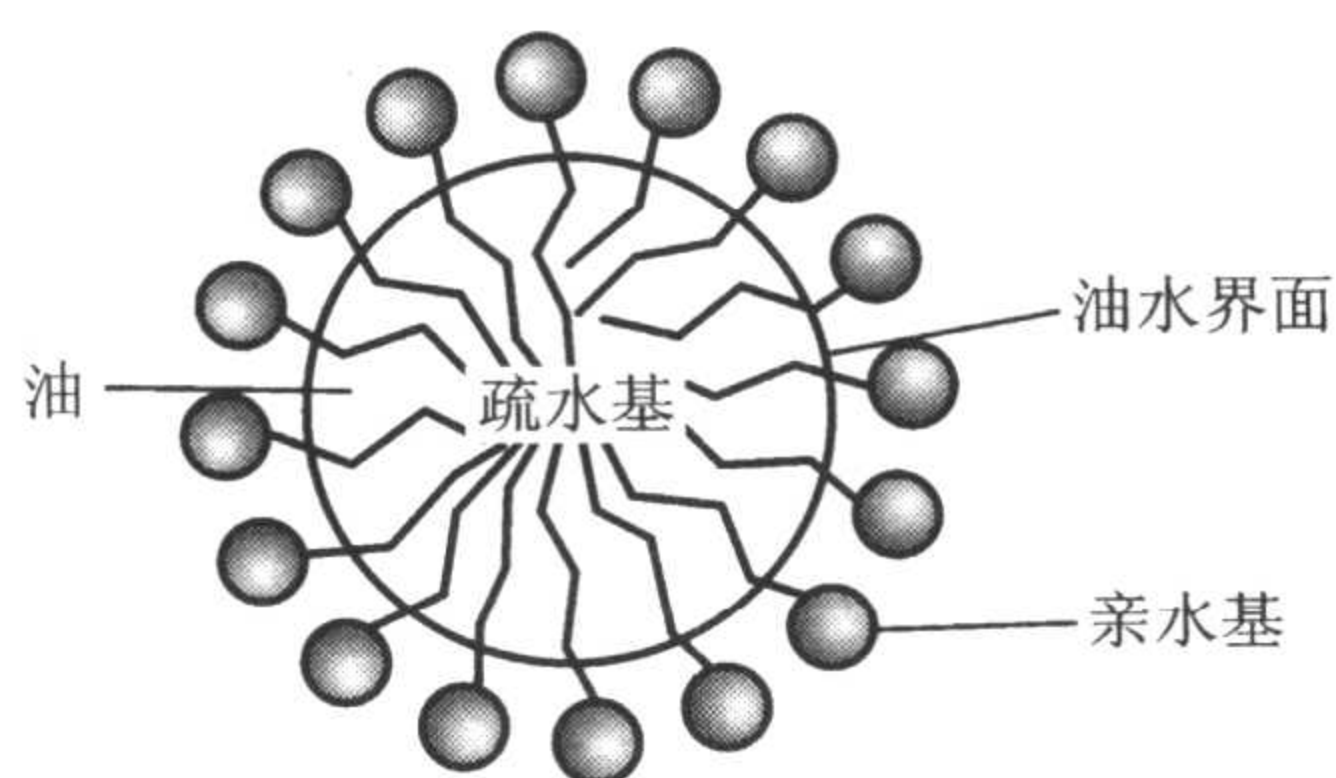
肥皂是高级脂肪酸钠盐的俗称。日常使用的肥皂中约含 70% 高级脂肪酸钠盐和 30% 的水及少量松香酸钠。

肥皂的结构可以分为两部分。一部分是疏水的烃基,另一部分是亲水的羧基。同时含有非极性部分疏水基和极性部分亲水基的肥皂的结构决定了肥皂的去垢功能。

肥皂与水接触时它的疏水基烃基部分受水分子的排斥,烃基之间依靠范德华力紧紧地交溶在一起,而它的外面被亲水基羧酸根负离子包围。因亲水的羧酸根露在表面,所以团粒带负电荷。形成类似球状的团粒,称为胶束。



胶束外面都具有相同电荷,互相排斥,所以它们保持一定的稳定性。如果肥皂水溶液遇到油滴,烃基就会伸进油滴里,亲水羧基则留在外面,其情形如下:

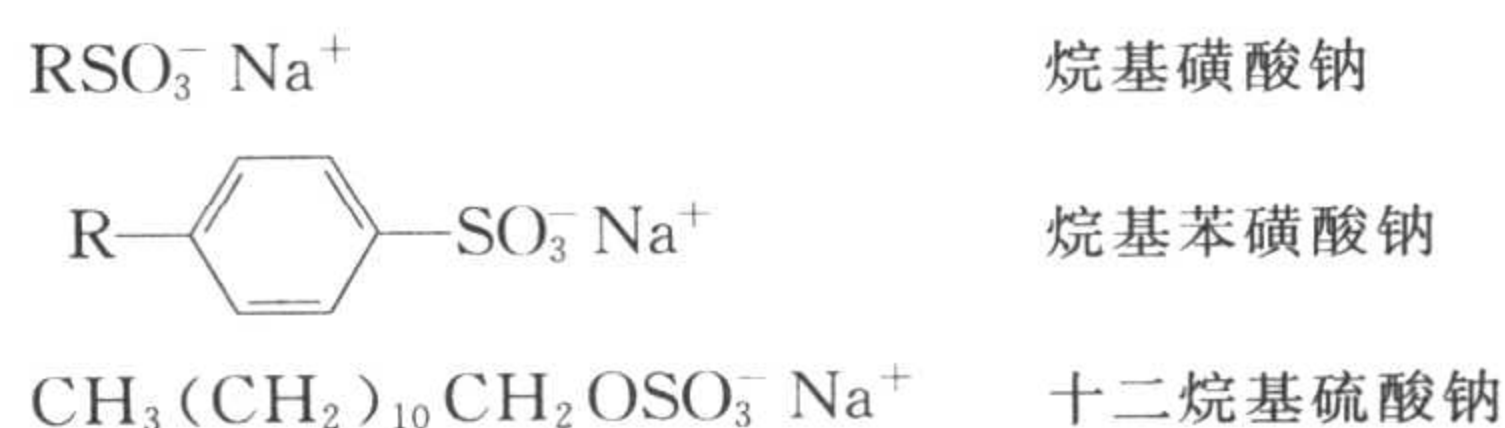


油滴被许多肥皂分子包围着悬浮于水中,形成一种乳液,这种现象叫做乳化。具有乳化作用的物质叫做乳化剂。乳化降低了油滴的表面张力,肥皂也使水表面张力降低,这样油滴就容易被水浸润,经搅动和揉搓油滴逐渐在附着物上移动,以至脱离,这就是肥皂去污的道理。肥皂有很好的去污作用,但是在强酸或硬水中不能使用。这是由于肥皂是一种弱酸盐,遇强酸便会游离出高级脂肪酸,而在硬水中高级脂肪酸与 Ca^{2+} , Mg^{2+} 作用生成难溶性沉淀,从而使肥皂失去乳化功能。由于制造肥皂要消耗许多天然油脂,为了克服上述缺点,近来已经广泛采用合成表面活性剂弥补缺点。

能使表面张力显著下降的物质叫表面活性剂。表面活性剂也跟肥皂一样,分子内同时含有亲水性极性基团和疏水性非极性基团,而且它们的钙镁盐是可溶的。所以合成表面活性剂具有肥皂的类似作用,且不怕硬水。表面活性剂按用途可分为乳化剂、润湿剂、起泡剂、洗涤剂 and 分散剂等。按水中电离性以及电离以后生成的种类可分为如下三种类型。

1. 阴离子表面活性剂

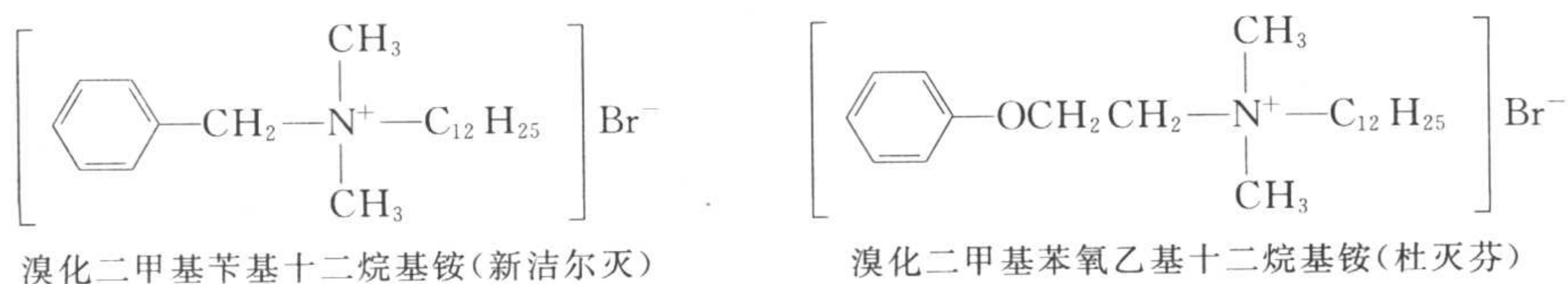
阴离子表面活性剂在水中电离生成带疏水基的阴离子,阴离子起表面活性作用。阴离子表面活性剂价格便宜、应用广,主要包括羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐等。例如:



它们一般都具有较好的发泡、润湿和洗涤作用,所以可用作发泡剂、润湿剂和洗涤剂,也可用作牙膏、化妆品和洗衣粉的原料。

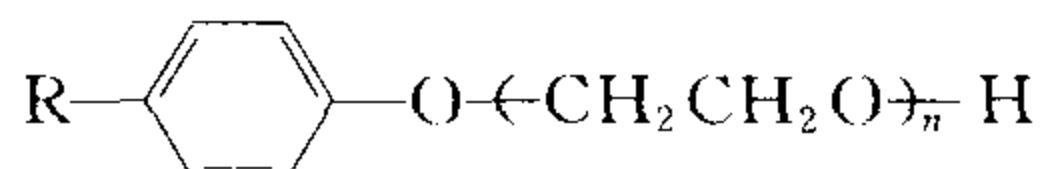
2. 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂在水中电离成阳离子,阳离子起表面活性作用。阳离子表面活性剂洗涤能力很差,但具有较好的乳化作用和杀菌作用。所以,常用作消毒乳化剂、杀菌剂等。例如,新洁尔灭用于外科手术时皮肤和器械的消毒。杜灭芬用于预防和治疗口腔炎、咽炎等。阳离子表面活性剂主要是季铵盐,例如:



3. 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂在水中不电离,是以分子形式存在的,其亲水部分主要是羟基和醚键。例如:



聚氧乙烯烷基酚醚(R 为 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基, $n=6 \sim 12$)



十二烷基聚乙二醇醚($n=6 \sim 12$)

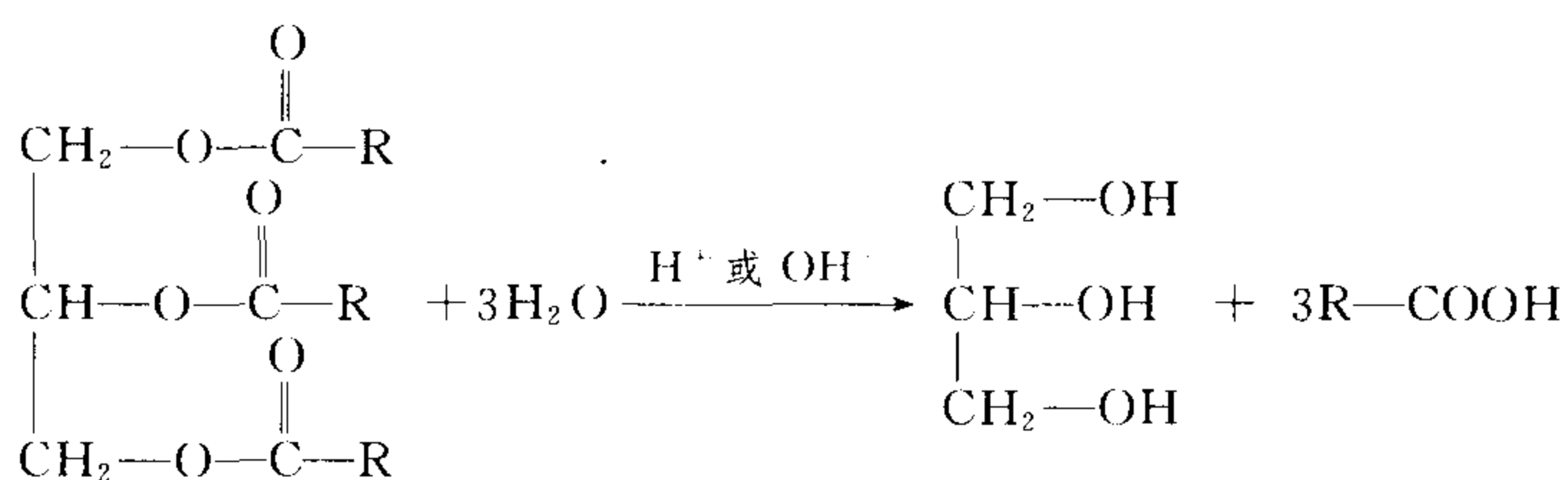


—硬脂酸季戊四醇酯

非离子表面活性剂极易混溶,乳化性强,可用作洗涤剂、乳化剂和染色剂等。在水中不电离,也可以在硬水中使用,不会和硬水中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 形成不溶性盐而失去乳化能力。

油脂的主要反应

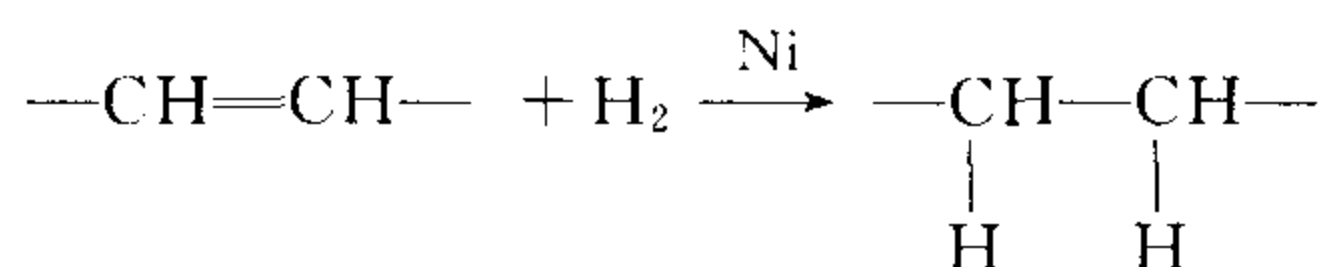
一、官能团的反应——水解(酰氧键断裂)



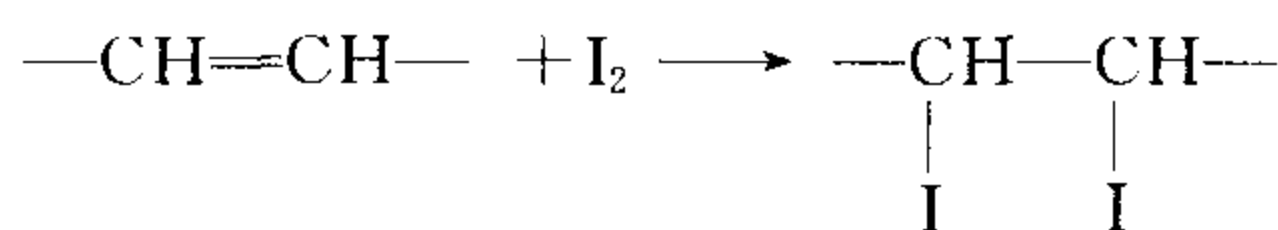
二、烃基的反应(π 键断裂或 $\text{C}=\text{C}$ 双键断裂等)

1. 加成反应

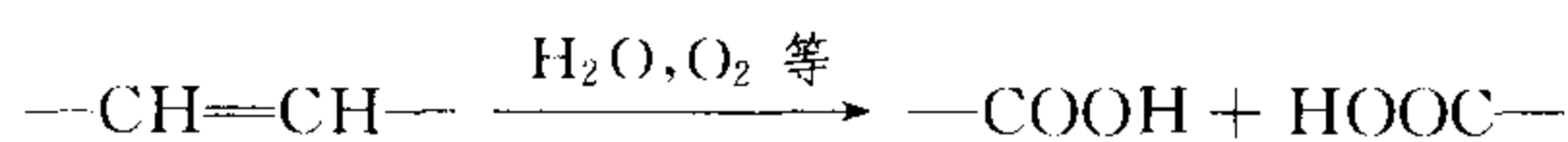
(1) 加氢



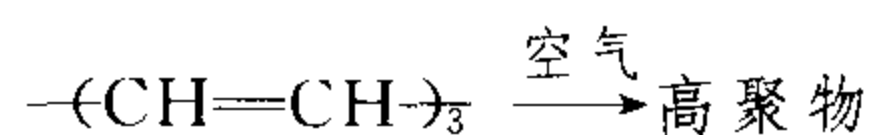
(2) 加碘



2. 酸败作用

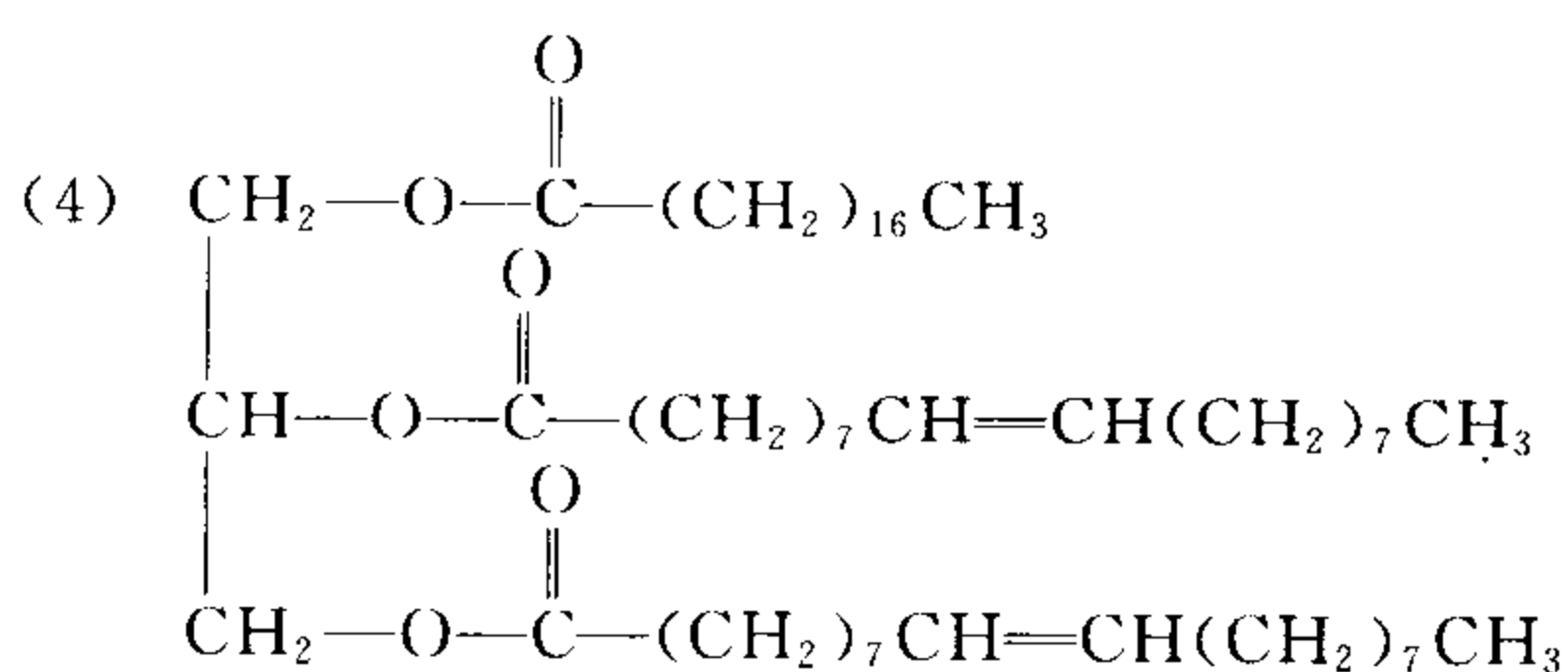
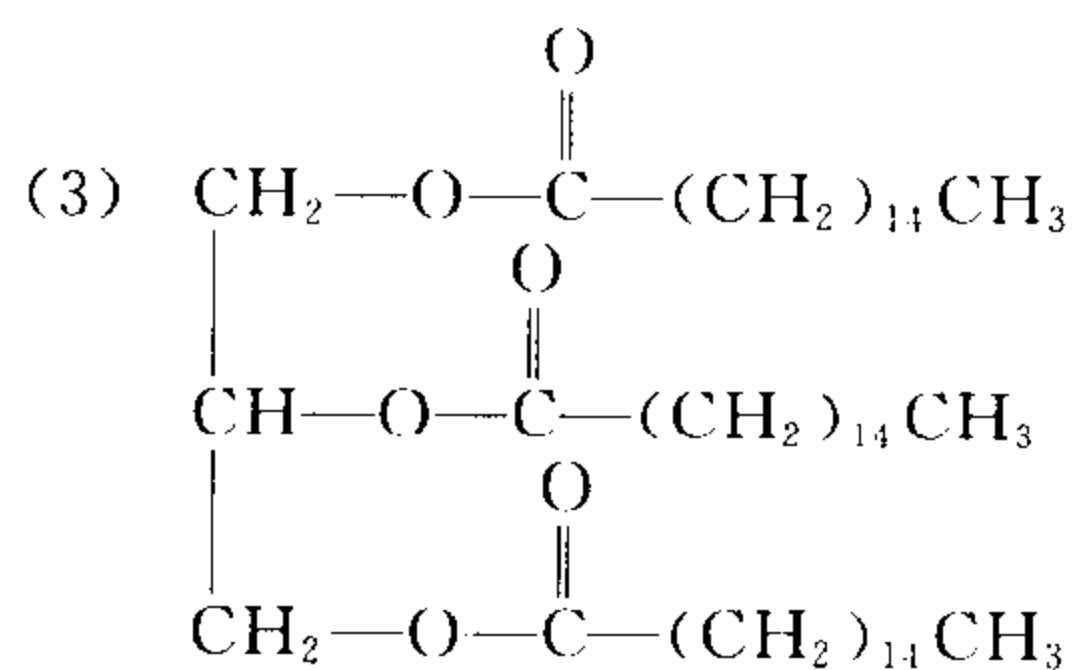
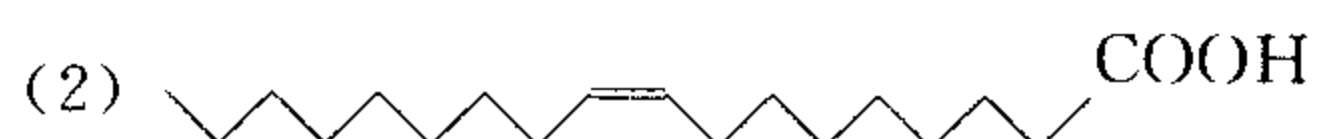


3. 干性作用



习 题

1. 命名下列化合物。



2. 写出下列化合物的构造式。

(1) 软脂酸

(2) 亚油酸

(3) α -硬脂酸- β -软脂酸- α' -油酸甘油酯

(4) 蓖麻油酸

3. 说明下列各组两个名词含义有何不同。

(1) 酯与油脂

(2) 蜡与石蜡

(3) 脂质与类脂

(4) 菜油和煤油

(5) 磷脂酸和磷酸酯

4. 写出卵磷脂的完全水解产物。

5. 解释下列名词。

(1) 皂化值

(2) 碘值

(3) 酸值

(4) 非干性油

(5) 乳化

(6) 非离子表面活性剂

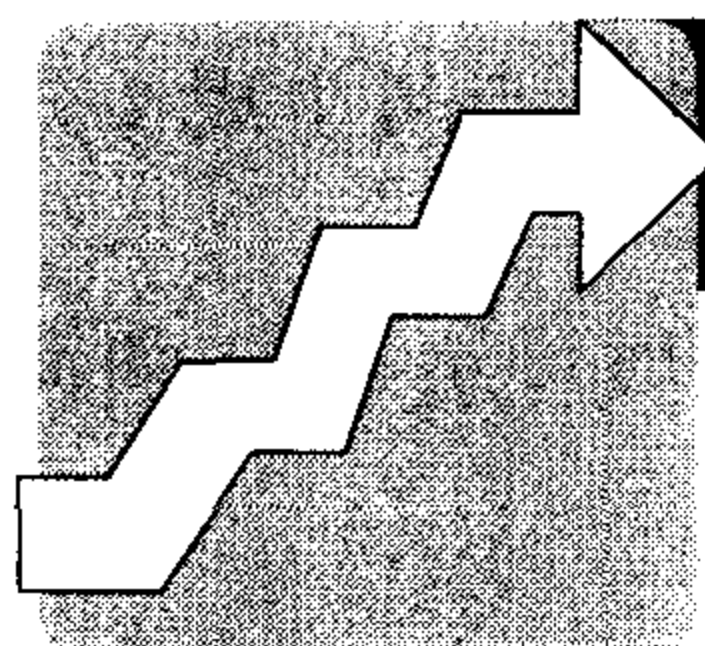
6. 用化学方法鉴别三硬脂酸甘油酯和三油酸甘油酯。

7. 水解 10 kg 皂化值为 193 的油脂, 需要多少千克的氢氧化钾?

8. 某一合成磷脂, 水解产物为甘油、磷酸、胆碱及硬脂酸, 且无旋光性, 请写出它的构造式。

9. 油脂酸败的原因是什么? 如何防止油脂的酸败?

10. 鲸蜡中的一种主要成分是十六酸十六醇酯, 它可被用作肥皂及化妆品中的润滑剂。试以三软脂酸甘油酯为唯一的有机原料合成它。

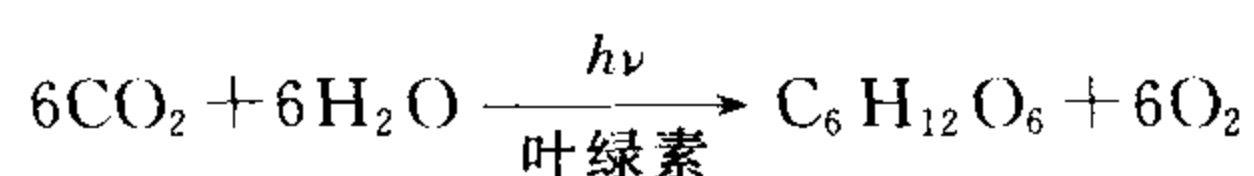


第十四章 糖 类

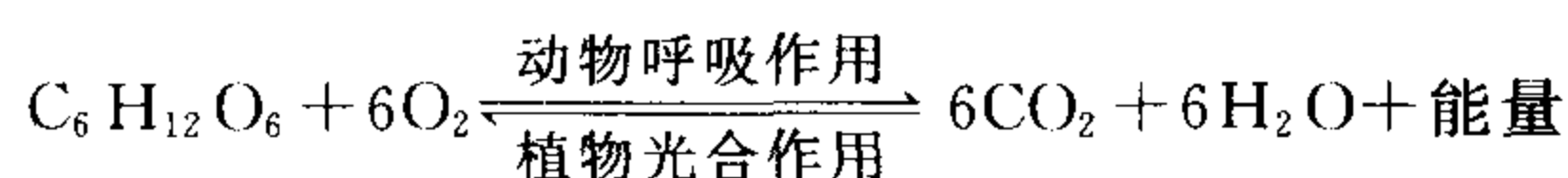
第一节 概 述

糖类(saccharide)是自然界中存在量最多的一类化合物,分布极广,可存在于各种植物(如棉花、木材、甘蔗和甜菜等)的种子、茎、秆、叶片及块根中。它是绿色植物光合作用的主要产物,在植物中含量可达干重的 80%。动物体中肝糖、血糖也属于糖类,占动物干重的 2%左右。

自然界中,植物在叶绿素的催化下,使空气中的二氧化碳与土壤中的水分在光照条件下结合形成糖类化合物,这个过程称为光合作用:



这是自然界最基本、最重要的合成反应。植物通过光合作用将太阳能转化为化学能贮存起来,供给一切生物体维持生命活动所需能量。动物本身不能由二氧化碳来合成糖类化合物,只能从食物中摄取。动物以糖类化合物为食物,并从空气中吸收氧将糖类化合物氧化成二氧化碳和水,并放出能量。



糖类化合物是储存太阳能的物质,是人类和动植物生命活动中不可缺少的一类化合物。

糖类化合物过去曾被称为碳水化合物(carbohydrate)。碳水化合物一词的原义是碳的水合物,因为最初研究发现这类物质都是由 C, H, O 三种元素组成,且氢氧比为 2:1,恰好与水中氢氧比相同,故可用通式 $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ 表示。随着科学的不断发展,人们发现,有些化合物从结构上看符合此通式,但性质不属于碳水化合物,例如乙酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)等,而有些化合物虽不符合碳水化合物的通式,如脱氧核糖($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$)、鼠李糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$),但性质却与碳水化合物相似。由此可见,碳水化合物这一名称并不确切,且已失去原有含义,只是习惯上仍然沿用。

从糖类化合物的结构上看,它的确切定义为:多羟基醛或多羟基酮以及水解后可生成多羟基醛或多羟基酮的有机化合物。

糖类化合物种类繁多,结构复杂,根据它能否水解和水解后生成的物质,将其划分成如下三类:

(1) 单糖 不能再水解的多羟基醛或多羟基酮,是最简单的糖类。如葡萄糖、核糖、果糖等。

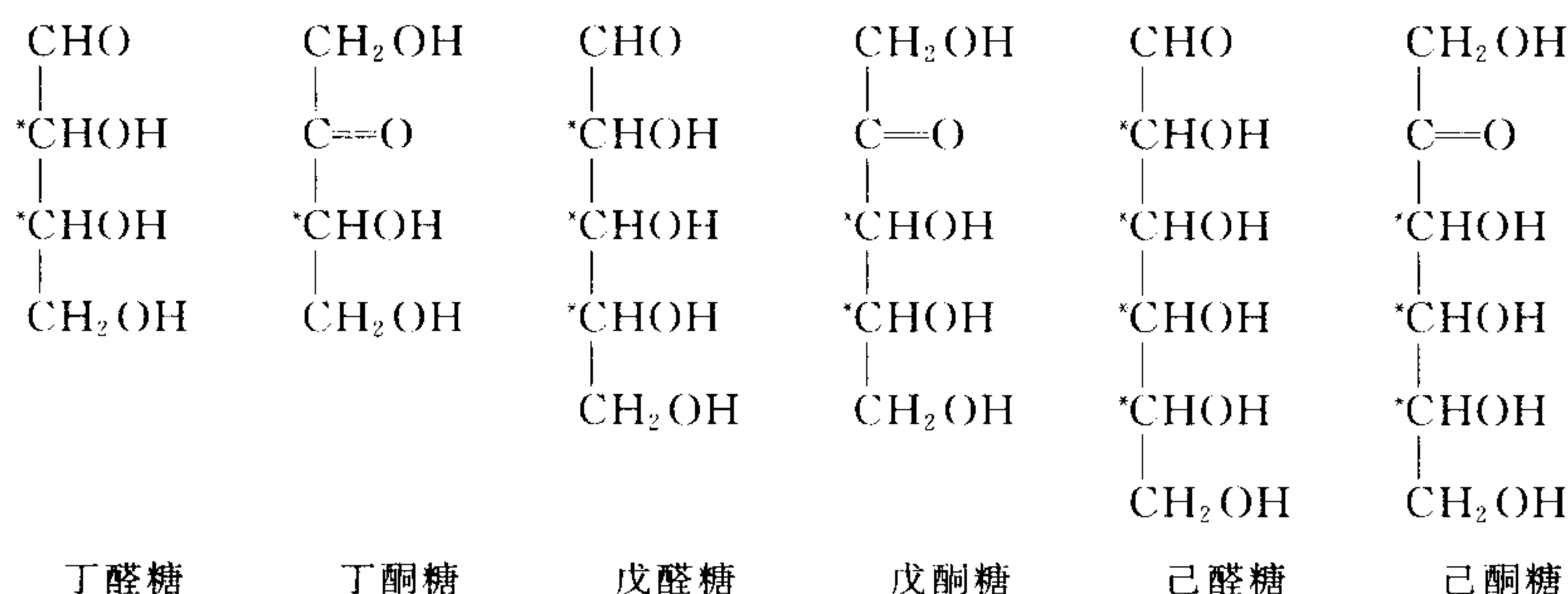
(2) 低聚糖 水解后能生成 2~10 分子单糖的糖类化合物,也叫寡糖。水解后可生成 2 分子单糖的糖,称为双糖或二糖,如蔗糖、麦芽糖等。

(3) 高聚糖 又称多糖,一分子多糖可水解生成许多分子单糖。数目多时可达上千,如淀粉、纤维素等。

第二节 单 糖

一、单糖的分类

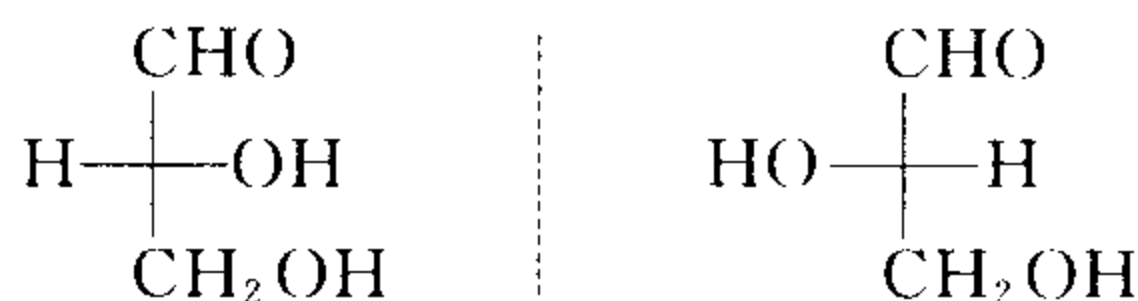
单糖在自然界中以各种形式广泛存在。单糖按结构进行划分,可分为醛糖和酮糖;按所含碳原子数的多少可分为丙糖、丁糖、戊糖和己糖等。在实际研究中,通常是两种分类结合使用。例如:



相应的醛糖和酮糖是同分异构体。*C 表示手性碳原子。

二、单糖的立体异构

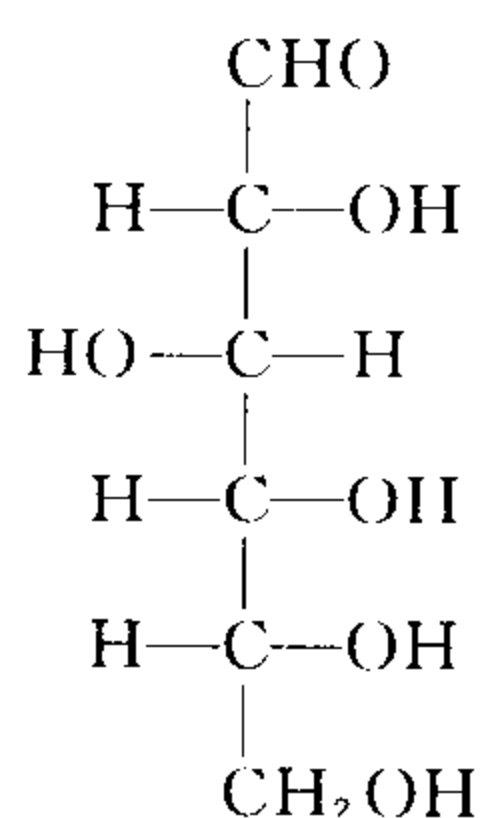
单糖中,丙醛糖(甘油醛)和丙酮糖(二羟基丙酮)分子最简单,丙酮糖分子中无手性碳原子,无旋光异构。其余单糖皆含手性碳原子,都有旋光异构体。若分子中含 n 个手性碳原子,则旋光异构体的数目为 2^n 种。己醛糖有 4 个手性碳原子,则应有 $2^4 = 16$ 种旋光异构体。己酮糖有 3 个手性碳原子,故有 $2^3 = 8$ 种旋光异构体。甘油醛分子中有 1 个手性碳原子,所以有 2 种旋光异构体。



糖和氨基酸的构型常采用 D, L 构型标记法。则上面左式为 D-甘油醛,右式为 L-甘油醛。

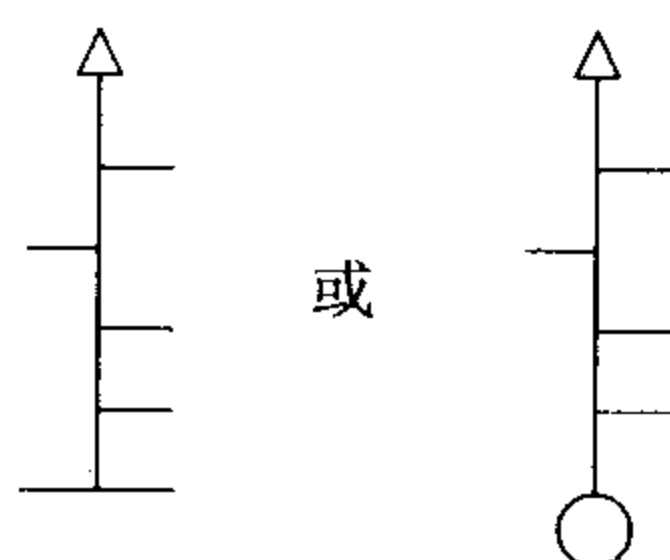
此种表示的构型是相对构型,是从甘油醛出发导出的。决定构型的羟基是离醛基或酮羰基最远的手性碳原子上的羟基。该羟基在费歇尔投影式中的右侧时,即为 D 构型;在费歇尔投影式中的左侧时,则为 L 构型。实际上,从 D-(+)-甘油醛出发,经过一定的方法,可以衍生出一系列的 D 型异构体,简称为 D 系列, D 系列的各各种异构体都各有一种 L 构型的对映体,它们可以

由 L-(+)-甘油醛衍生出来,称为 L 系列。自然界中广泛存在的单糖均为 D 型糖。例如:



D-葡萄糖

由于多碳原子单糖结构较复杂,为了简便,平面投影式中的氢原子常忽略不写,醛基可用“△”表示,“○”或长“—”代表羟甲基,短“—”代表手性碳原子上的羟基,长竖线代表碳链,故 D-葡萄糖可简化为



D 系列醛糖可见图 14-1; L 系列醛糖见图 14-2。

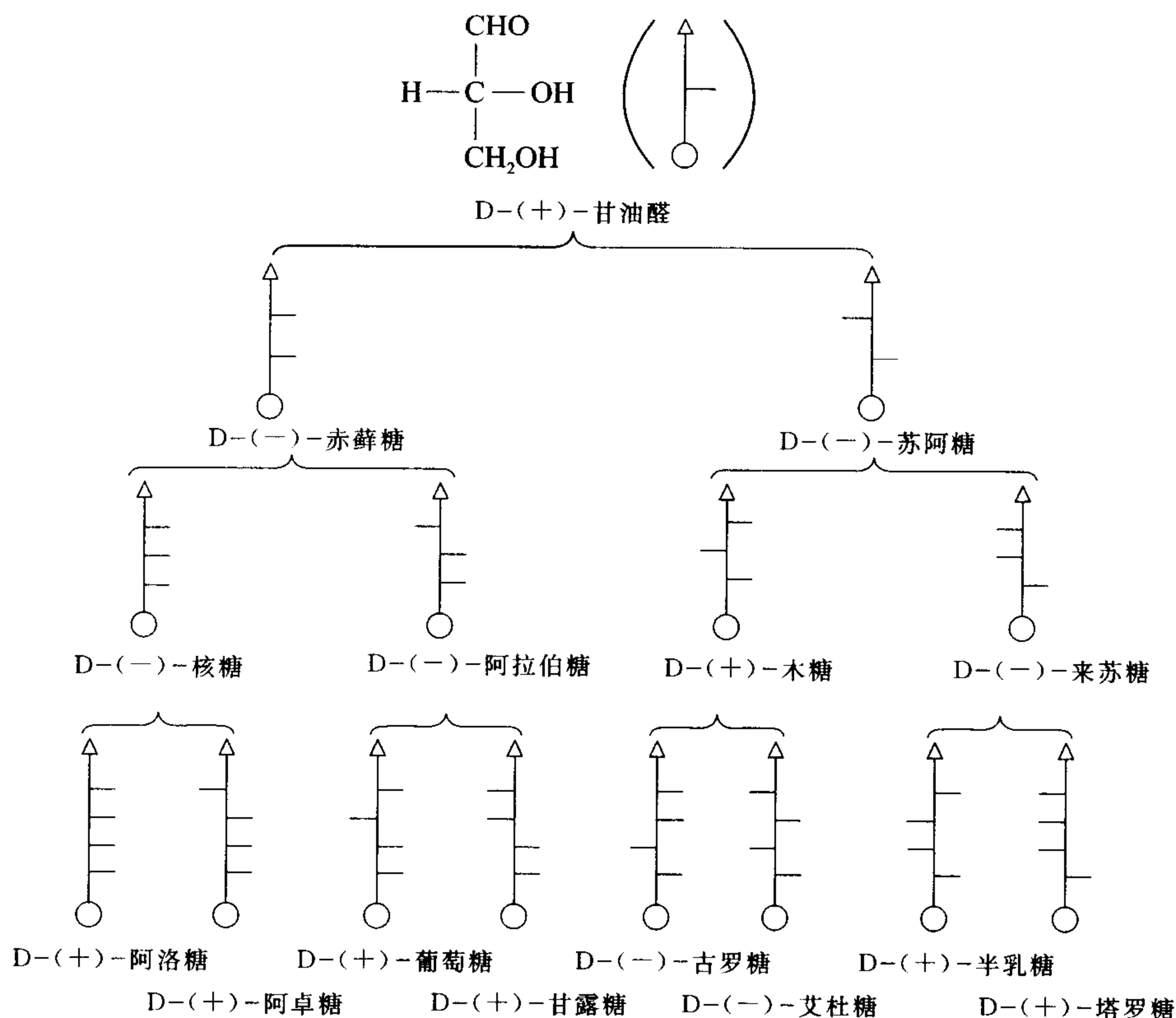


图 14-1 D 系列醛糖

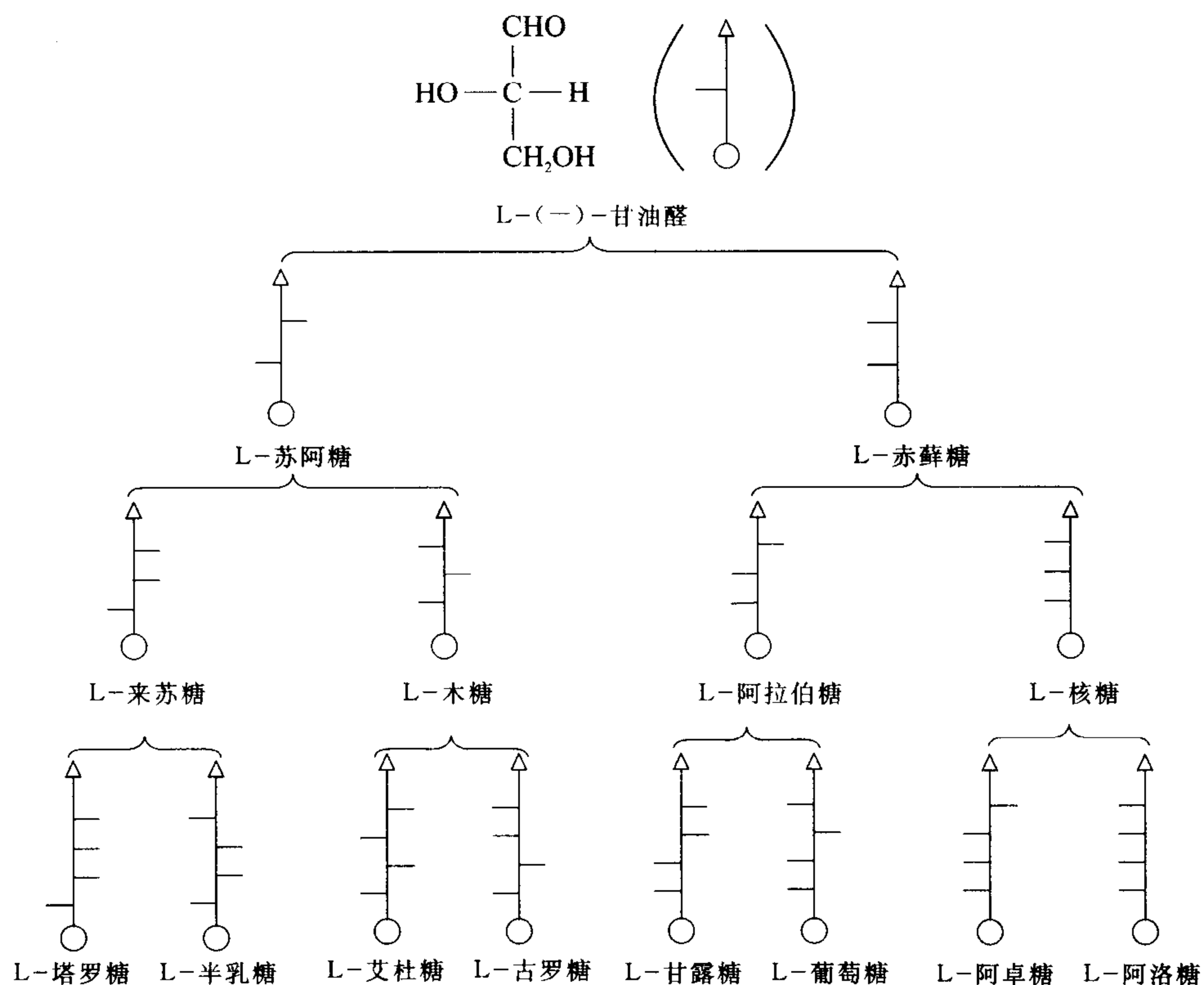


图 14-2 L 系列醛糖

另外,还有一些酮糖,可见图 14-3。

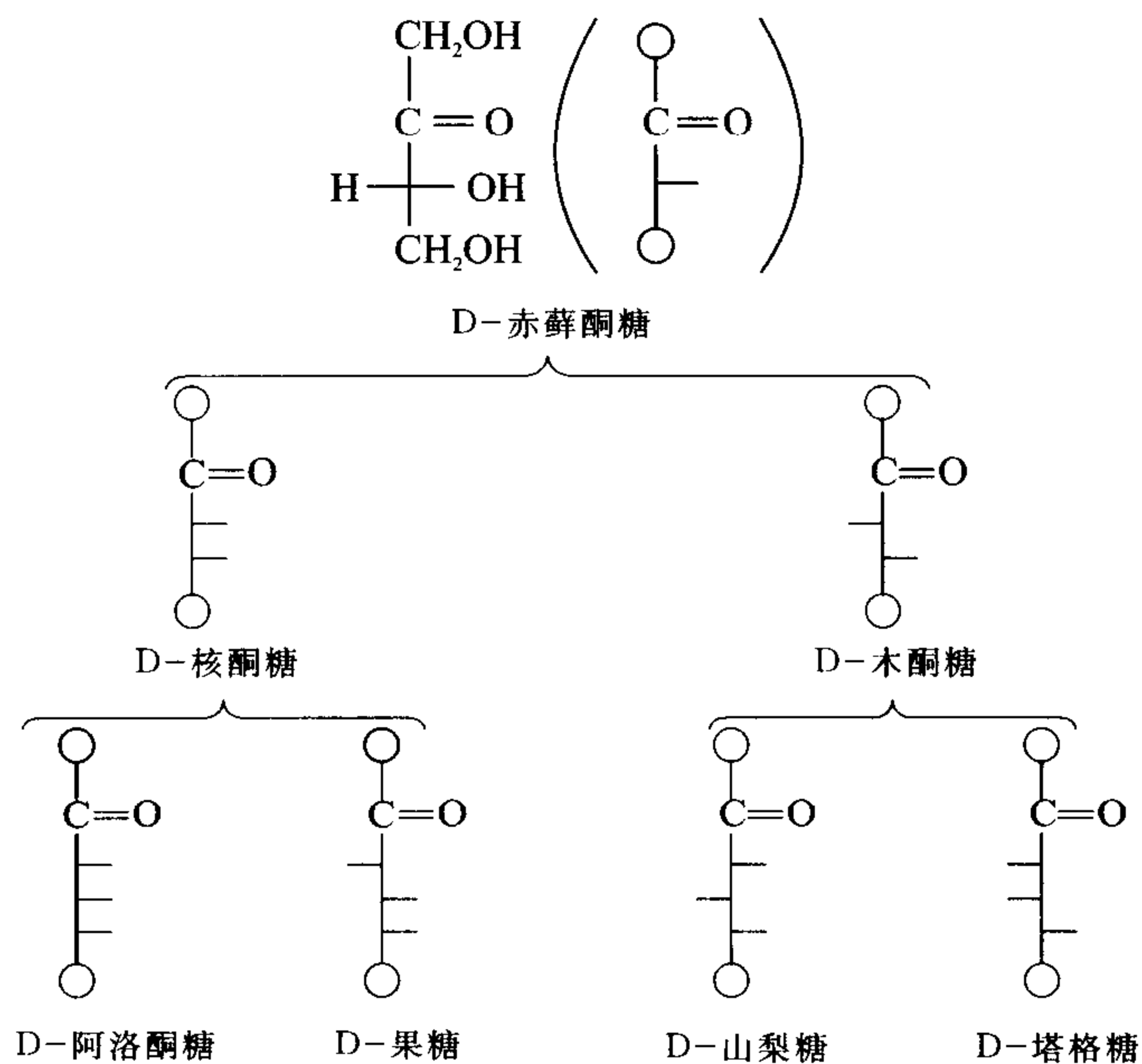
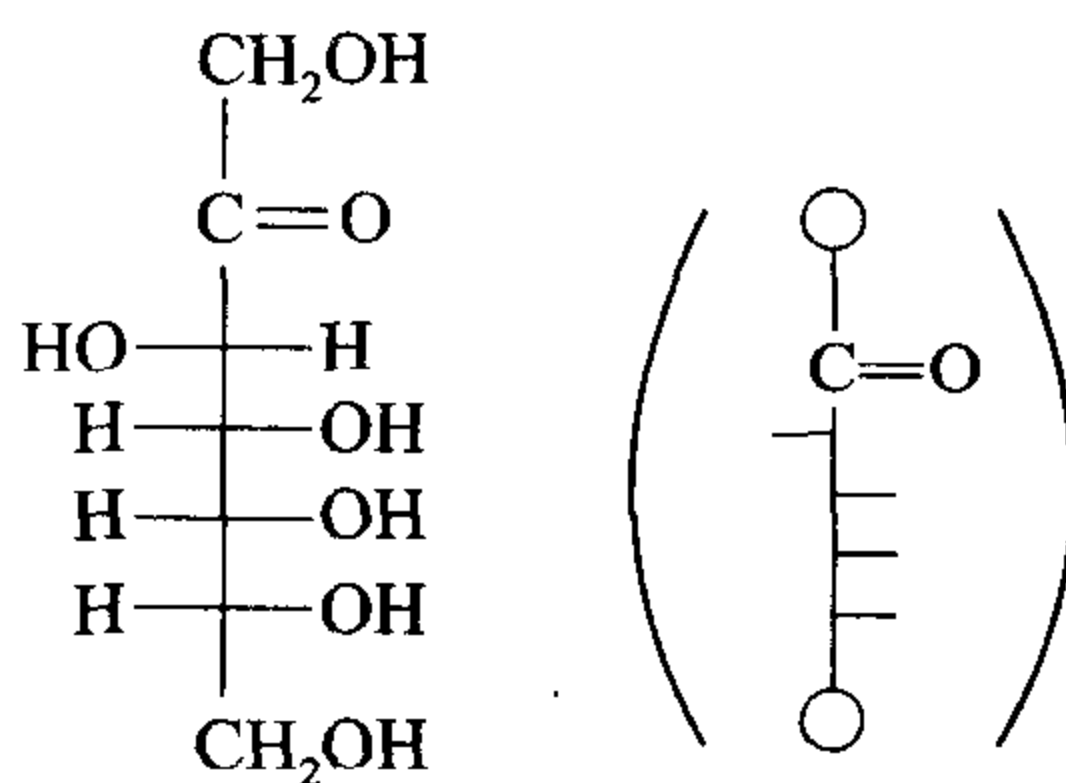


图 14-3 酮糖的 D 型异构体

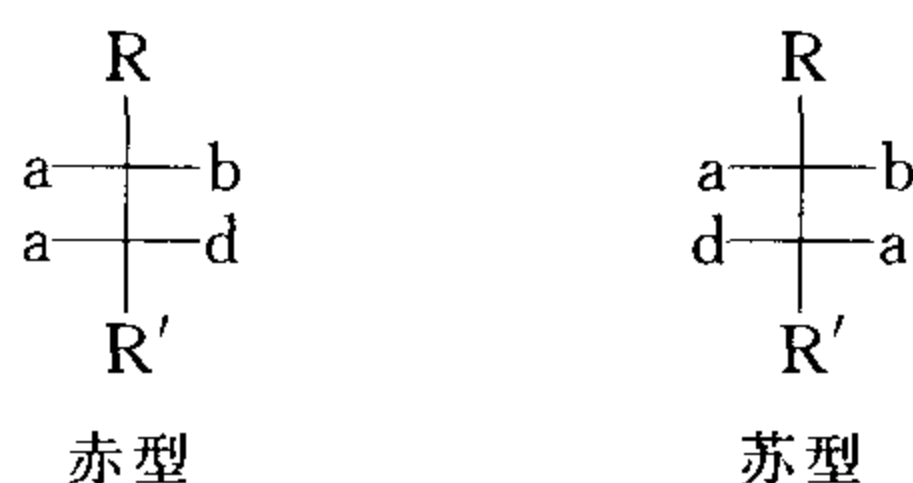
含七个碳原子的酮糖有 D-景天庚酮糖：



D-景天庚酮糖

自然界常见的单糖有：D-核糖、D-2-脱氧核糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、D-甘露糖、D-果糖和 D-景天庚糖。

D 型醛糖分子中，四个碳原子的醛糖是仅次于 D-甘油醛之外的最简单的单糖，含有两个不相同手性碳原子，常以 $R-\dot{C}_{ab}-\dot{C}_{cd}-R'$ 型化合物的构型与赤藓糖的异构体进行比较。若两个相同基团位于费歇尔投影式中碳链的同侧（类似赤藓糖的构型），称“赤型”；若两个相同基团位于费歇尔投影式中碳链的异侧（类似苏阿糖的构型），称为“苏型”。



赤型

苏型

三、单糖的环状结构

D-葡萄糖为糖类化合物的典型代表物。D-葡萄糖有两种不同的结晶，其物理性质不完全相同。从冷的乙醇中结晶的 D-葡萄糖熔点为 146°C ，溶于水后测得比旋光度为 $+112^{\circ}$ ；从热的吡啶中结晶的 D-葡萄糖熔点为 150°C ，溶于水后测得比旋光度为 $+18.7^{\circ}$ 。此时若把两种不同的结晶分别溶于水后，放在旋光仪中，则发现两种 D-葡萄糖溶液的比旋光度都在逐渐改变，比旋光度为 $+112^{\circ}$ 的 D-葡萄糖溶液的比旋光度逐渐减小，降到 $+52.7^{\circ}$ 后不再改变；比旋光度为 $+18.7^{\circ}$ 的 D-葡萄糖溶液的比旋光度则逐渐增大，升至 $+52.7^{\circ}$ 后不再改变，这种现象称为变旋现象。

人们研究 D-葡萄糖的性质发现：

(1) D-葡萄糖不与饱和亚硫酸氢钠溶液起反应，也不与品红试剂发生颜色反应。但具有其他醛基的其他典型性质。

(2) 两种 D-葡萄糖水溶液比旋光度随时间延长而慢慢改变，最终固定在 $+52.7^{\circ}$ 。

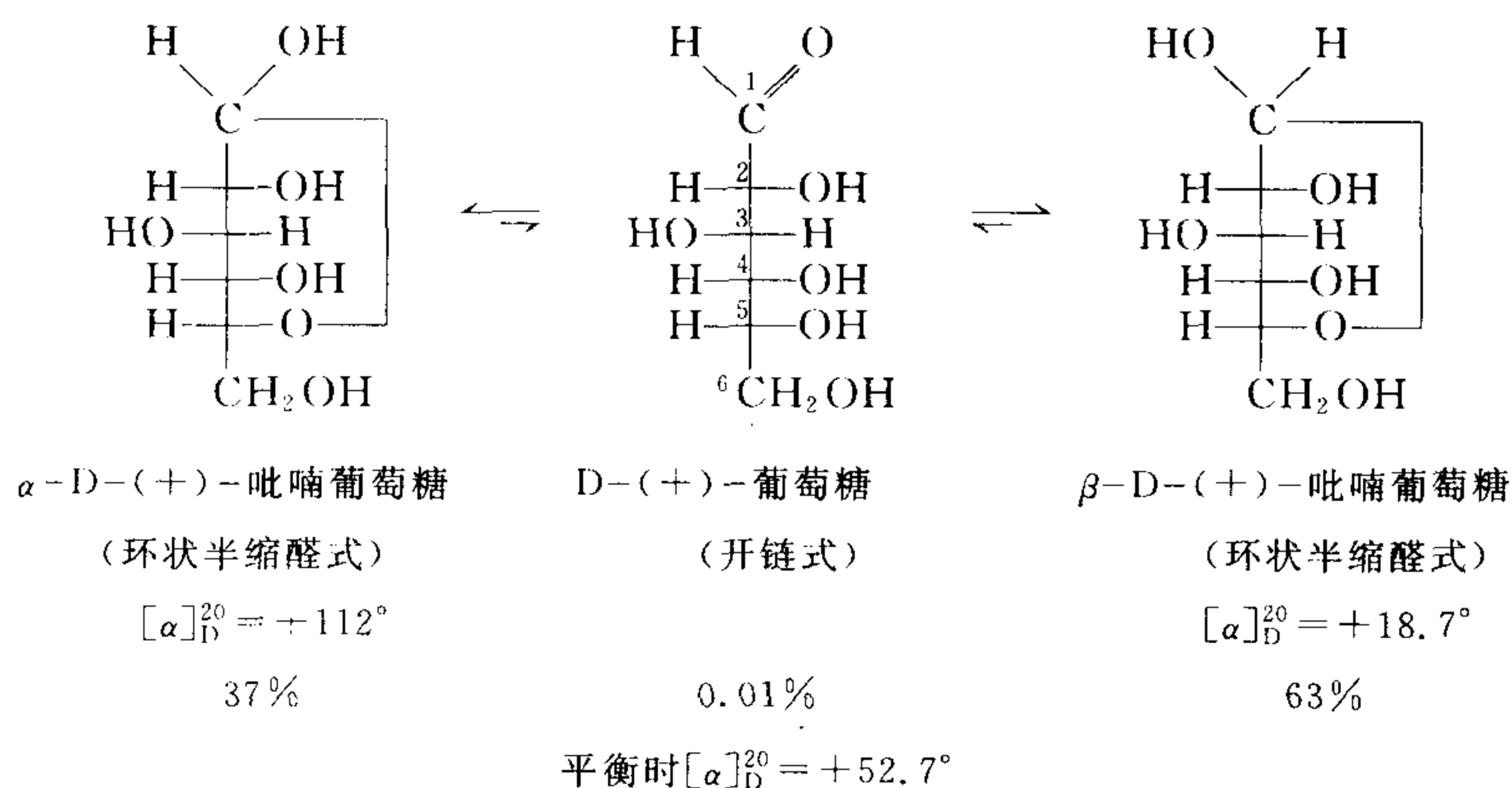
(3) 两种不同结晶，各有其自己的熔点及比旋光度。

(4) 在碱性溶液中，D-葡萄糖与硫酸二甲酯反应后，失去原来醛基的性质。证明碱性溶液中，分子构型不存在醛基。若在稀酸水溶液中，则又可恢复醛基的性质。

由此推断：D-葡萄糖不是单一的链状结构，还包含环状半缩醛结构，并且链状结构和环状半缩醛结构可以相互转化，即具有变旋现象。

单糖化合物的分子为多羟基醛或多羟基酮，当 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$ （羰基）与 —OH （羟基）距离适当时，可形成稳定的五元或六元环状半缩醛。

例如，D-葡萄糖就可以形成两种环状半缩醛。D-葡萄糖由醛式转变为半缩醛式时， C_1 由 sp^2 杂化状态转化为 sp^3 杂化状态，必然形成一个新的手性碳原子。因此对于 C_1 来说，就可以有两种构型，一种为 α -D-葡萄糖，一种为 β -D-葡萄糖，二者为非对映异构体。新生成的手性碳原子上的羟基与 C_5 上的羟基在碳链同侧的叫 α 型，新生成的羟基与 C_5 上的羟基在碳链反侧的叫 β 型， α 型与 β 型可以通过链状结构相互转化，三者之间的转化是动态平衡体系。 α -D-葡萄糖的比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 为 $+112^\circ$ ， β -D-葡萄糖的比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 为 $+18.7^\circ$ ，平衡体系的比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ 为 $+52.7^\circ$ 。

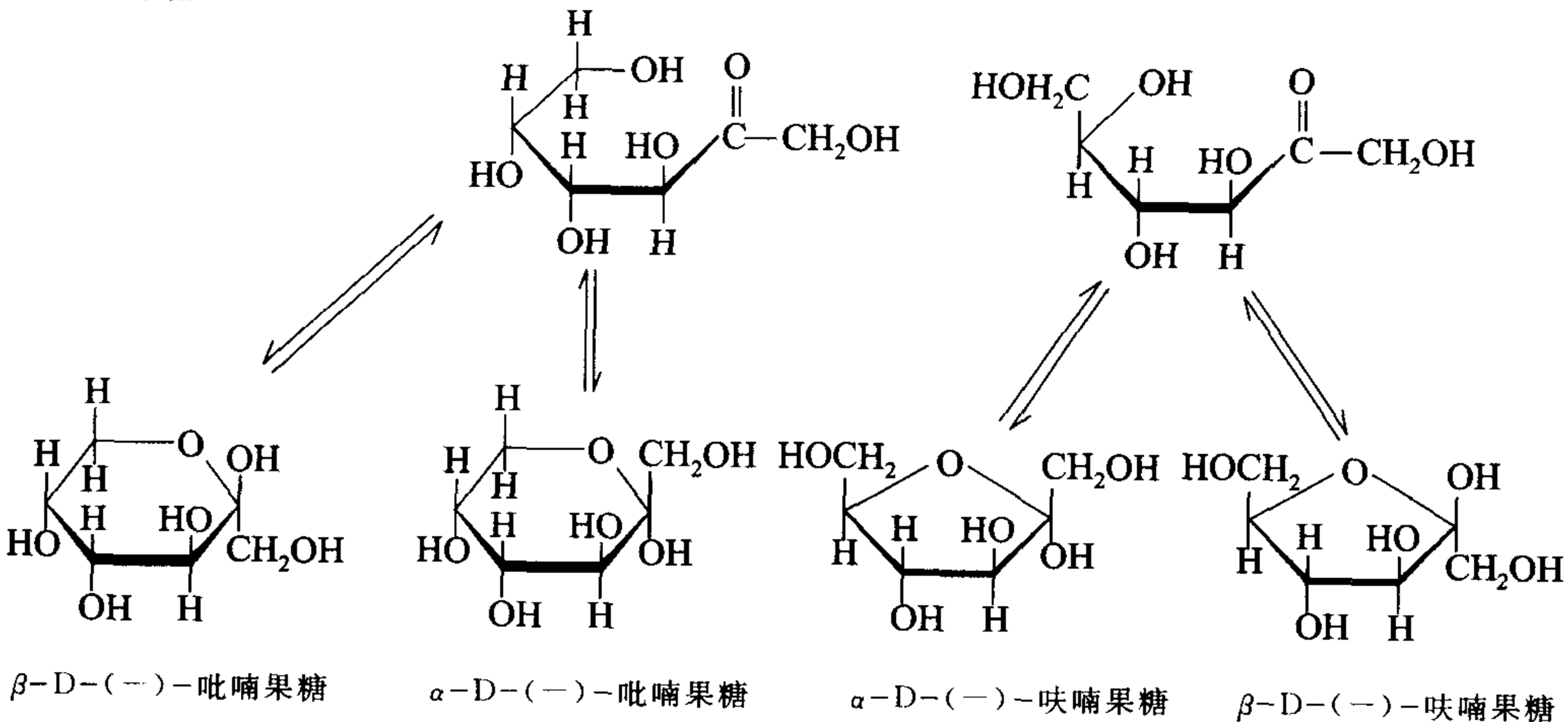


α 型与 β 型环状半缩醛式在平衡体系中的含量不同， α 型约占 37%， β 型约占 63%，开链式仅占约 0.01%。

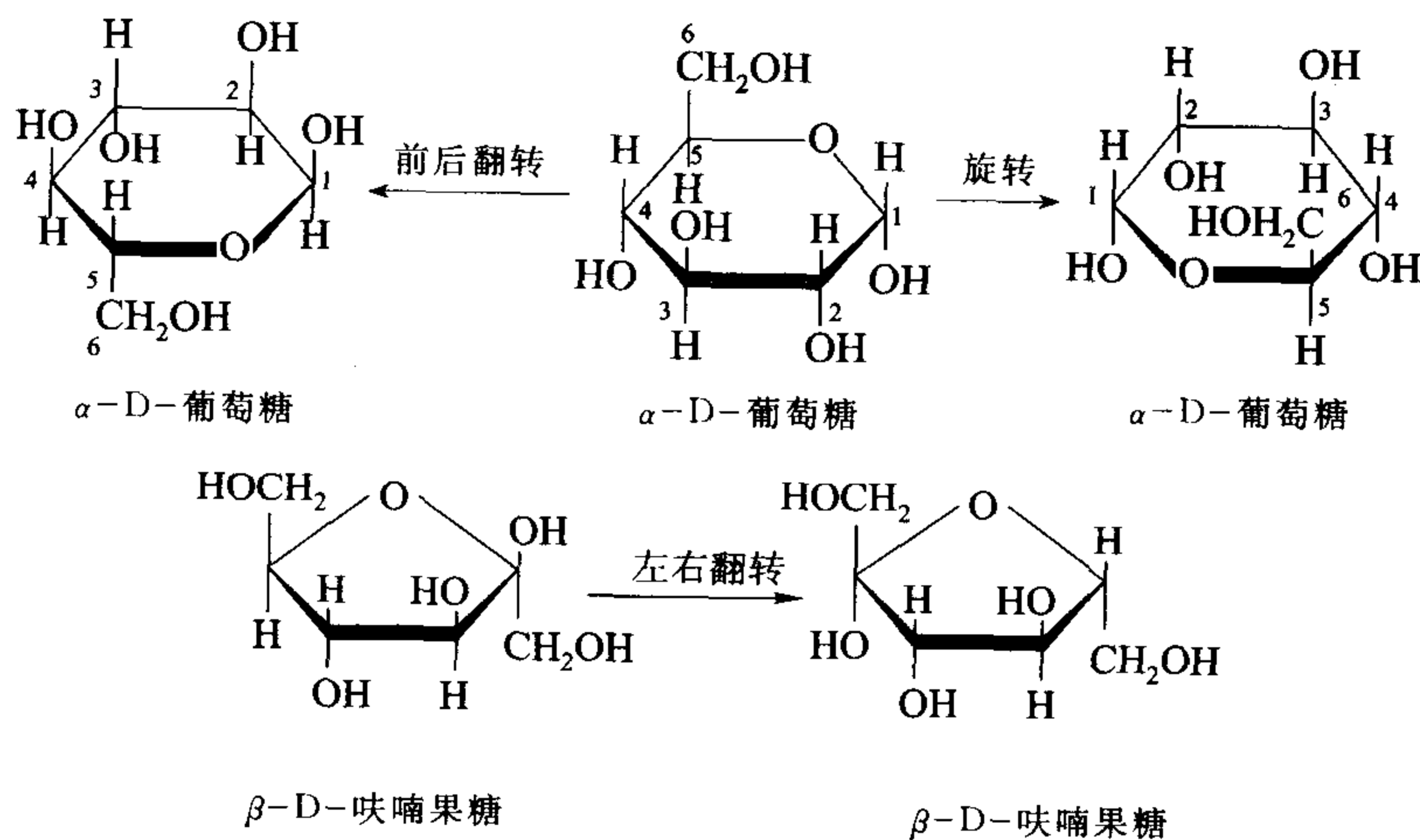
平衡体系中开链式含量极少，但它却很重要，因为两种环状半缩醛式的转变只有通过开链式才能完成。平衡体系中三者之间的相互转化即为产生变旋现象的原因。所有单糖均有变旋现象。

由于环状半缩醛式不能很好地反映化合物的空间构型，20 世纪 20 年代，英国化学家哈沃斯 (Haworth) 根据成环原子数，利用平面构型来表示出 D-(+)-葡萄糖的空间构型，这种用环平面表示空间构型的结构式，称为哈沃斯透视式。

以 D-葡萄糖为例，说明透视式的书写方法。先将开链式向右放倒成水平位置（此时必须保持决定构型的 C_5 羟基在碳链下方）得到构型体 (I)，然后将碳链在水平位置上向后弯成类似六边形的形状 (II)，因六元环为最稳定的环，故形成环状半缩醛时，醛糖的羰基应与 C_5 上羟基加成，方可得到六元环，因此要将 C_5 按 (II) 式结构中箭头所示，绕 $\text{C}_4\text{—C}_5$ 键键轴旋转 120° ，得 (III) 式所示结构。若 C_5 上羟基的氧原子从羰基平面的上（或下）方与羰基连接成环，则 C_1 上新形成的半缩醛羟基可处于环平面下（或上）方。两种连接方式便形成了 α 型和 β 型两种异构体。

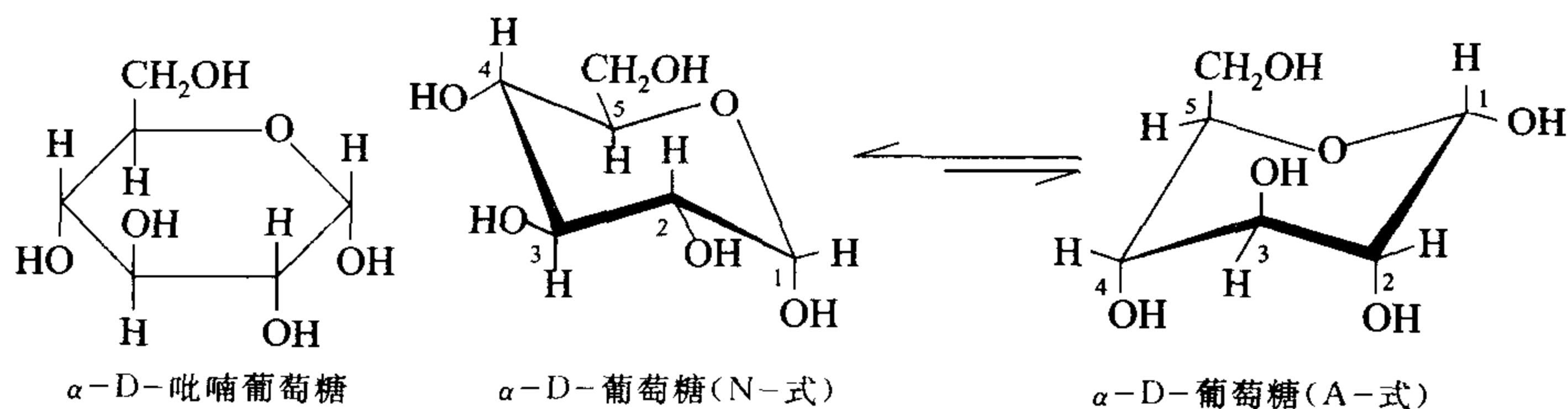


有时为了需要,也可将环旋转或翻转书写。若将环翻转,得到的透视式中,环上碳原子从1~5的方向上会由顺时针方向排列转变成逆时针方向的排列,基团的上下位置也将改变。



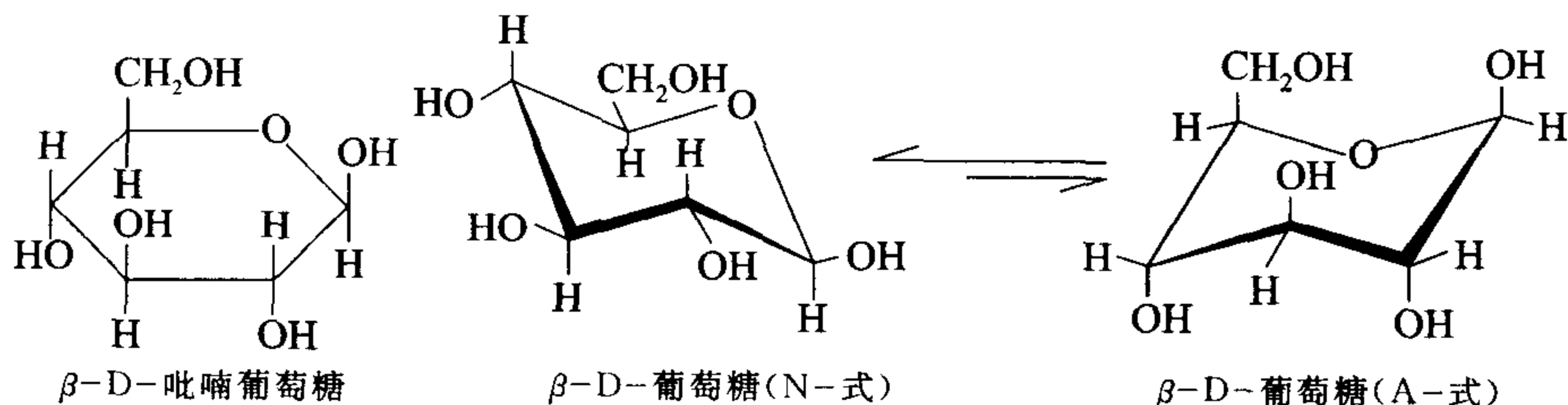
哈沃斯透视式虽然能较清晰地表示糖的环状形式,但吡喃型的六元环结构的构象式即六元环本身并不是以平面形式存在。X 射线分析已经证明, α -D-葡萄糖及 β -D-葡萄糖均以椅型构象稳定存在,因为椅型构象热力学能较低。

例如, α -D-吡喃葡萄糖有两种椅型构象:



它们之间可相互转化,但 N-式比 A-式稳定得多,因为大的基团取代在 e 键越多越稳定。

同样, β -D-吡喃葡萄糖也有两种椅型构象:



β -D-吡喃葡萄糖的 N-式也比 A-式稳定,是 D-葡萄糖构象式中最稳定的一种,因它的结构中所有大的基团都在 e 键上。

自然界中存在的单糖均为 D 型的,在八种 D 型己醛糖中, β -D-葡萄糖的四个羟基和一个羟甲基全在 e 键上,为最稳定构象。因此,单糖中的葡萄糖在自然界中存在最多,分布最广。

四、单糖的性质

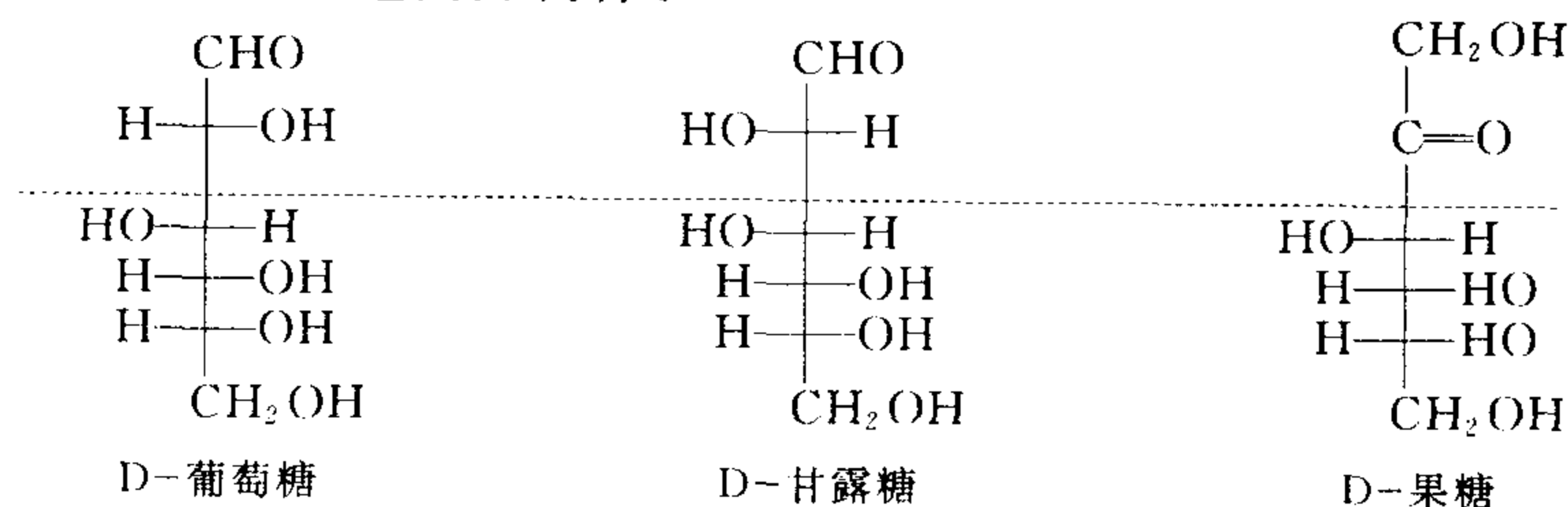
单糖多为无色结晶,由于含多个羟基,故有吸湿性,极易溶于水,能形成过饱和溶液的糖浆。单糖能溶于乙醇,也能溶于吡啶,但难溶于乙醚、丙酮和苯等有机溶剂。单糖都具有甜味,不同的单糖甜味不同,果糖为最甜的单糖。

单糖分子中,除丙酮糖以外,其余所有的单糖的溶液都具有旋光性,有变旋现象 (mutarotation)。

单糖的水溶液可形成链式及环状结构的平衡体系,故发生的化学反应可体现在开链式的结构上,如醇羟基、醛基和酮羰基的典型性质——氧化、还原及加成等。由于分子内的各基团都具有一定的活性,彼此间相互影响也产生一些新的性质。

1. 差向异构化(与稀碱溶液的反应)

含有多个手性碳原子的旋光异构体中,如果只有一个手性碳原子的构型相反,其他手性碳原子的构型完全相同,此异构体称为差向异构体。例如 D-葡萄糖与 D-甘露糖,它们的第二个碳原子的构型相反,故又称为 C_2 差向异构体。



但二者与 D-果糖,则不属于差向异构体。又如 α -D-吡喃葡萄糖与 β -D-吡喃葡萄糖,它们只有 C_1 上的半缩醛羟基构型相反,在端基形成了相反构型,这种异构体通常称为端基差向异构体,又称异头物。



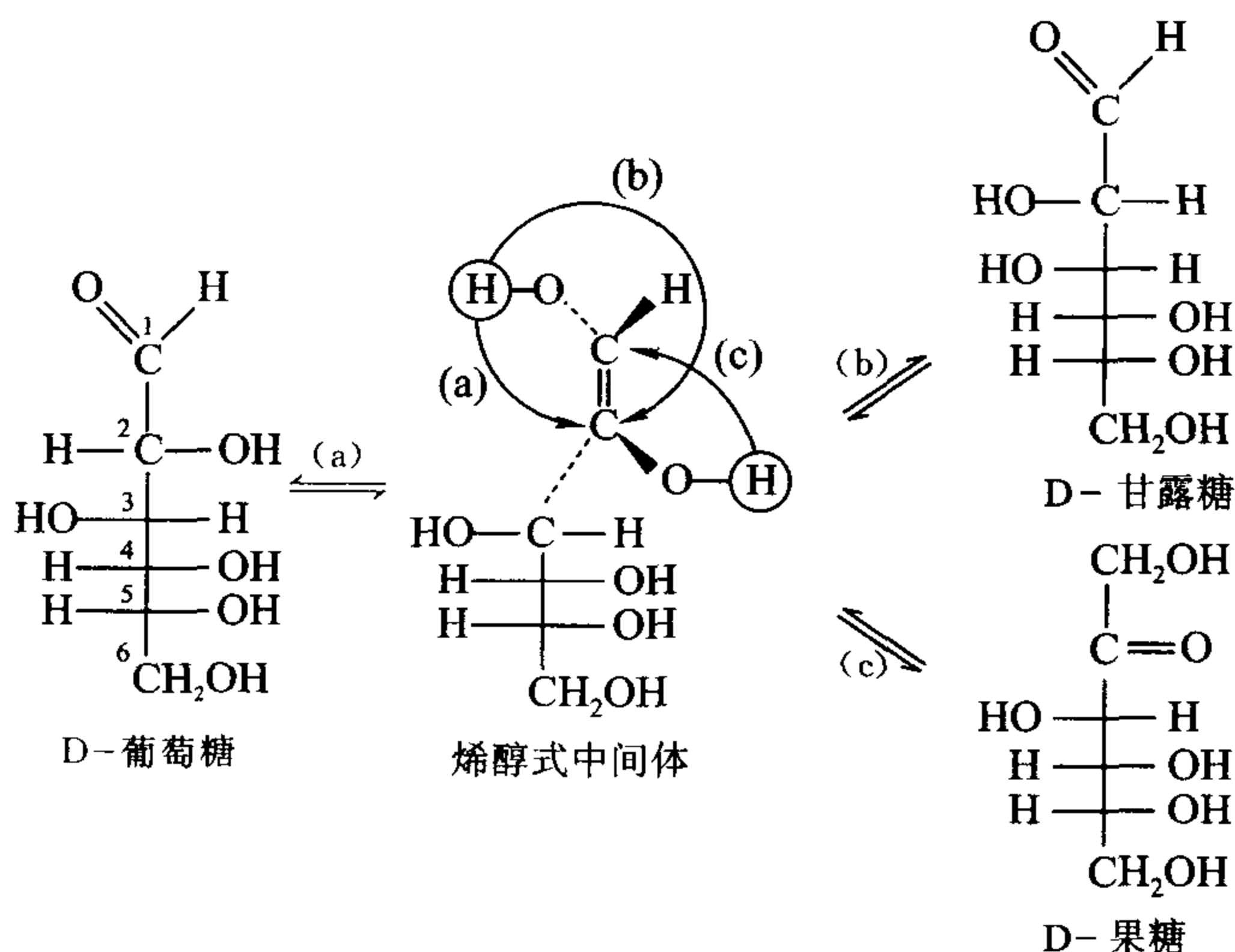
端基差向异构体

α -D-呋喃果糖与 β -D-呋喃果糖,由于半缩醛羟基在 C_2 上,故称为 C_2 差向异构体。

单糖在稀碱溶液中,由于羰基的吸电子作用,使得相邻的 α -C 上的 α -H 活化, α -H 可以质子形式解离并转移,转变为烯醇式异构体。由于烯二醇化合物是很不稳定的中间体,烯醇式结构中的双键碳原子上羟基很活泼,可以不同形式再转移为单糖的链式结构,且伴随着差向异构化反应。

D-葡萄糖在稀碱溶液中,可以互变异构转变为烯醇式结构。烯醇式结构不稳定, C_1 上的羟基氢原子可回到 C_2 上[沿(a),(b)路线], C_1 上的羟基氢原子回到 C_2 上时,可以从双键平面的上方或下方回到 C_2 上。(a)路线可以得回 D-葡萄糖,(b)路线可得 D-甘露糖,二者为差向异构体。这种在一个含多个手性中心的分子中,只使一个手性中心的构型发生转化形成差向异构体的作用叫差向异构化(epimerization)。

C_2 上的羟基也可以从双键平面上方、下方转移到 C_1 上,两种路线所得化合物为同一化合物,即 D-果糖。



上面的转化是可逆的,用稀碱溶液处理 D-甘露糖或 D-果糖,同样可得到上述平衡混合物。生物体代谢过程中,在生物体内的异构化酶的催化下,其他单糖也能发生差向异构化反应。

工业上用此转化反应来制备果糖。葡萄糖在自然界中广泛存在,价格便宜,故可用作反应原

料。工业上还大量采用谷物淀粉,经酶水解生成葡萄糖浆,再经葡萄糖异构化酶的催化,使葡萄糖转化为果糖,制得高含量的果糖糖浆。

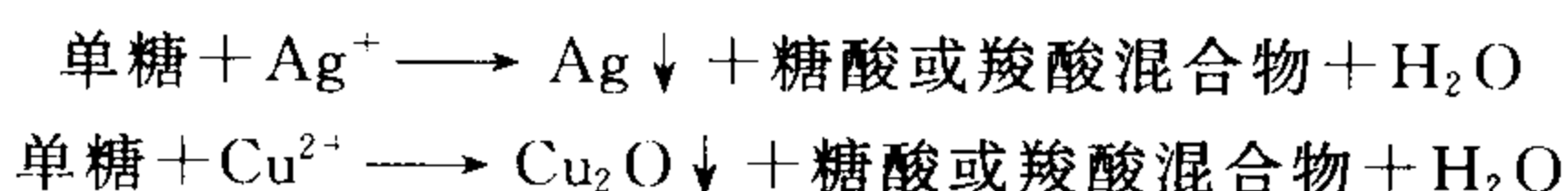
2. 氧化反应

单糖在许多条件下,都可发生氧化反应,氧化反应比较复杂。反应条件不同,产物也不同。

(1) 碱性溶液中的氧化 单糖在碱性溶液中的反应是复杂的,反应产物随着碱的强弱、浓度的大小及温度的高低而改变。

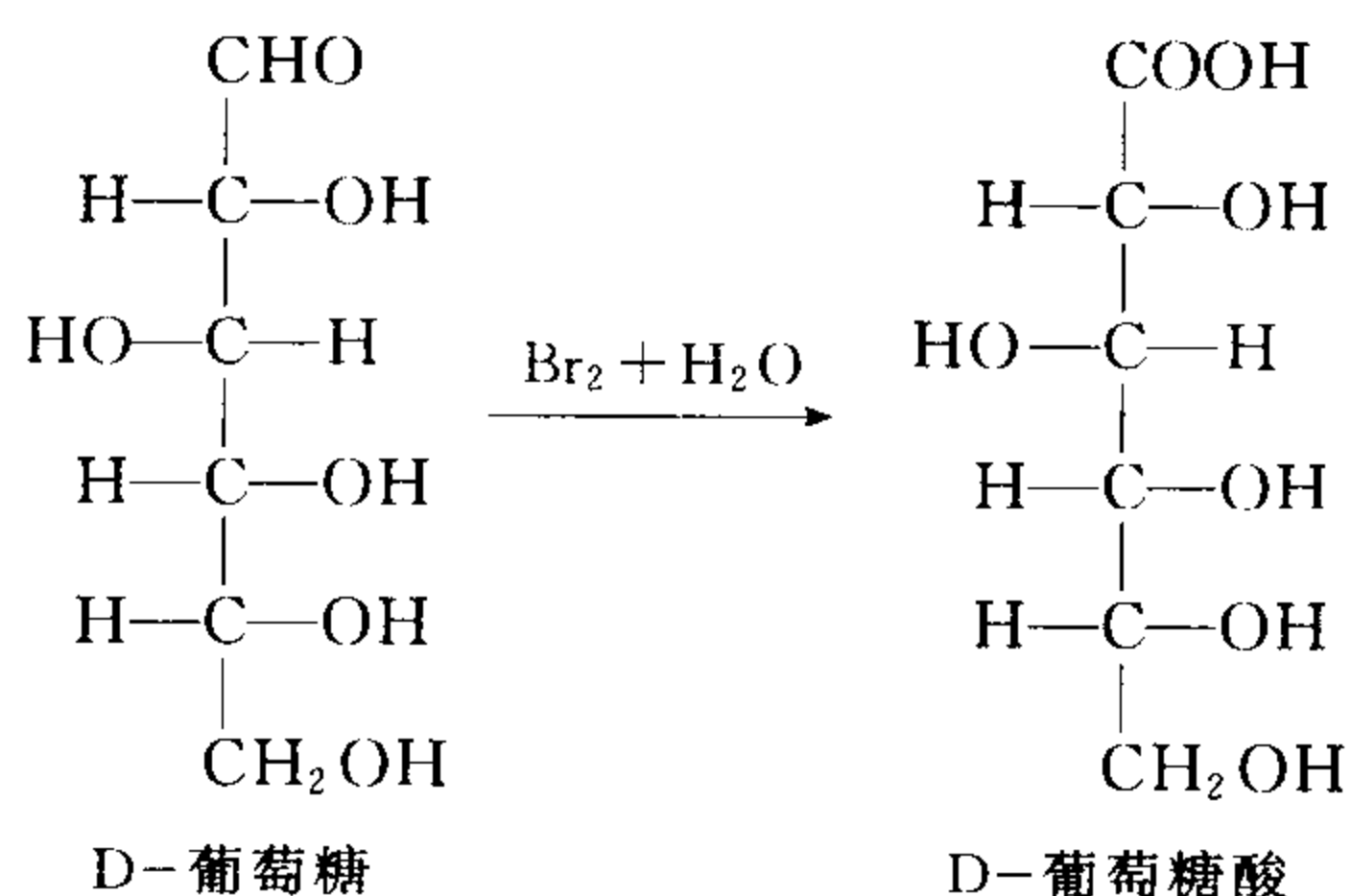
单糖在强碱作用下,加热则生成黄色物质,逐渐转变成为金黄色,最后变为黑棕色。这是由于发生了氧化反应,糖分解成醛,醛经过聚合,变成树脂状物质。

由于单糖具有较强的还原性,因此可被一些碱性弱氧化剂氧化。单糖在碱性溶液中与弱氧化剂发生氧化作用,称为糖的还原性。具有还原性的糖叫还原性糖,单糖都是还原性糖。还原性糖与斐林试剂的反应可定性地检验还原性糖的存在,同时也可进行糖的定量分析。单糖很容易将弱氧化剂托伦试剂、斐林试剂和本尼迪溶液中的 Ag^+ 或 Cu^{2+} 还原成 Ag 沉淀及砖红色的 Cu_2O 沉淀,而糖本身被氧化成小分子羧酸的混合物。



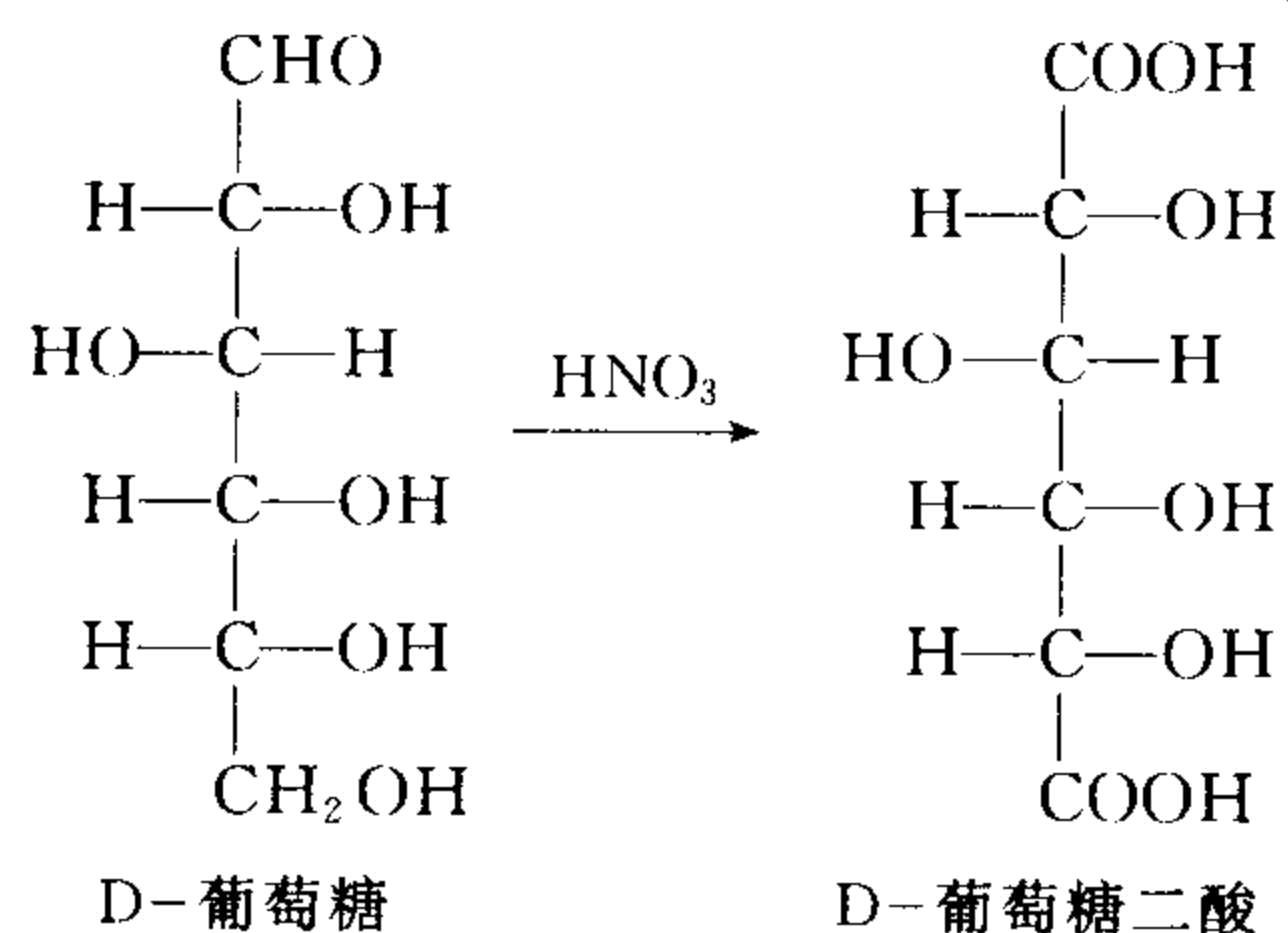
这些性质常用于单糖的定性鉴别。其中与本尼迪溶液的反应常被用来测定果蔬、血液和尿中葡萄糖或其他还原糖的含量。

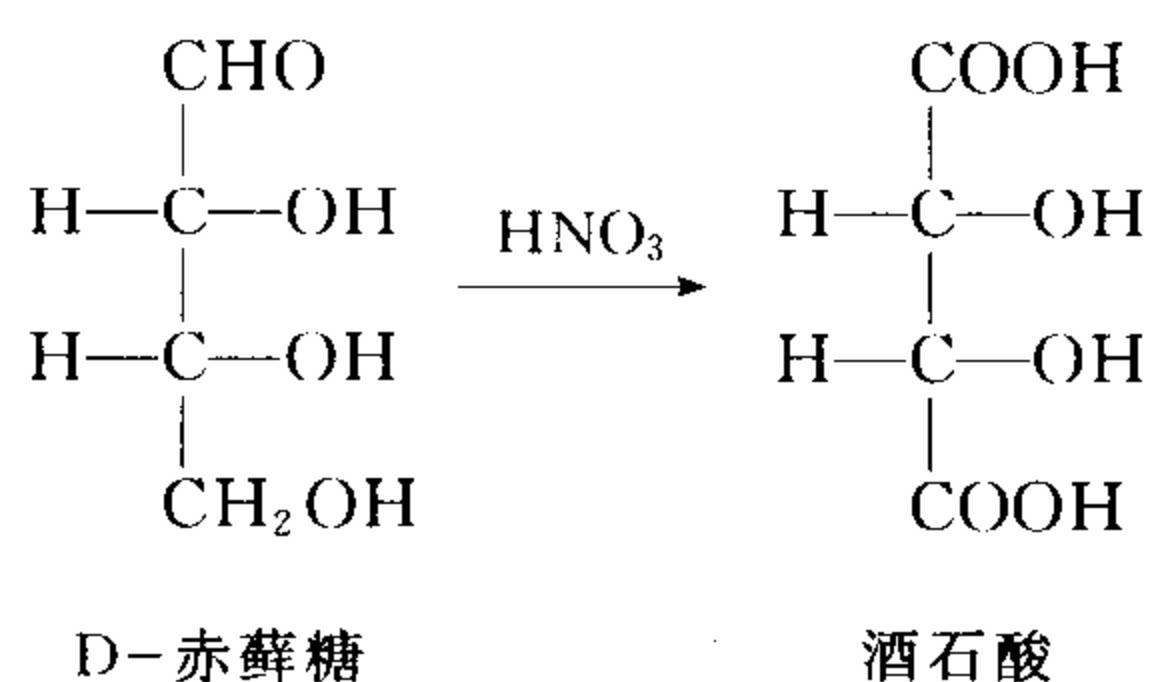
(2) 在酸性溶液中的氧化 酸性弱氧化剂溴水能选择性地氧化醛糖分子中的醛基成羧基,形成糖酸。以葡萄糖为例:



酮糖不被溴水氧化。所以可用溴水区别醛糖和酮糖。

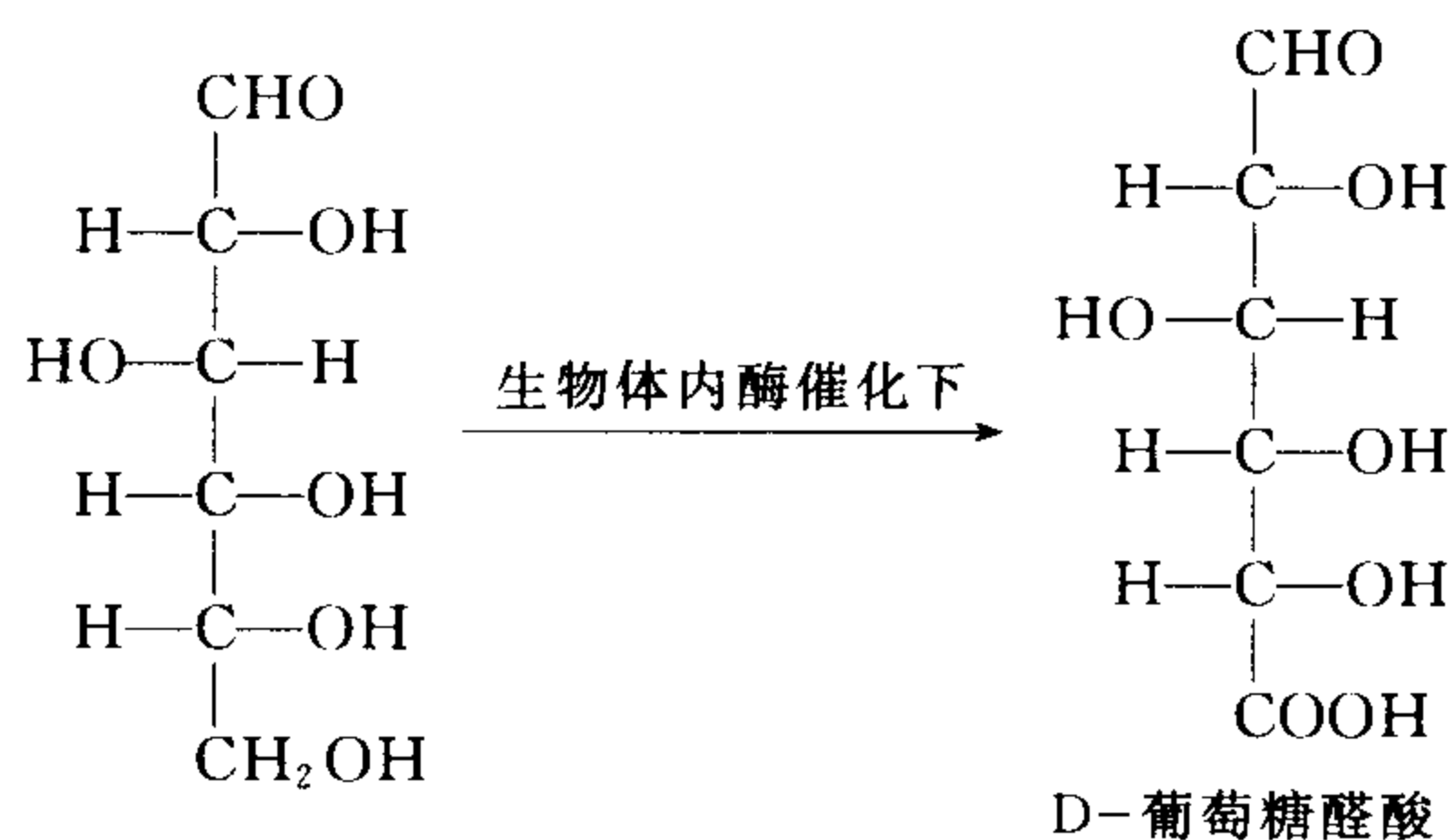
(3) 酸性强氧化剂的氧化 硝酸不仅能氧化醛基,而且还能氧化羟甲基,生成多羟基二元羧酸,称为糖二酸。例如:



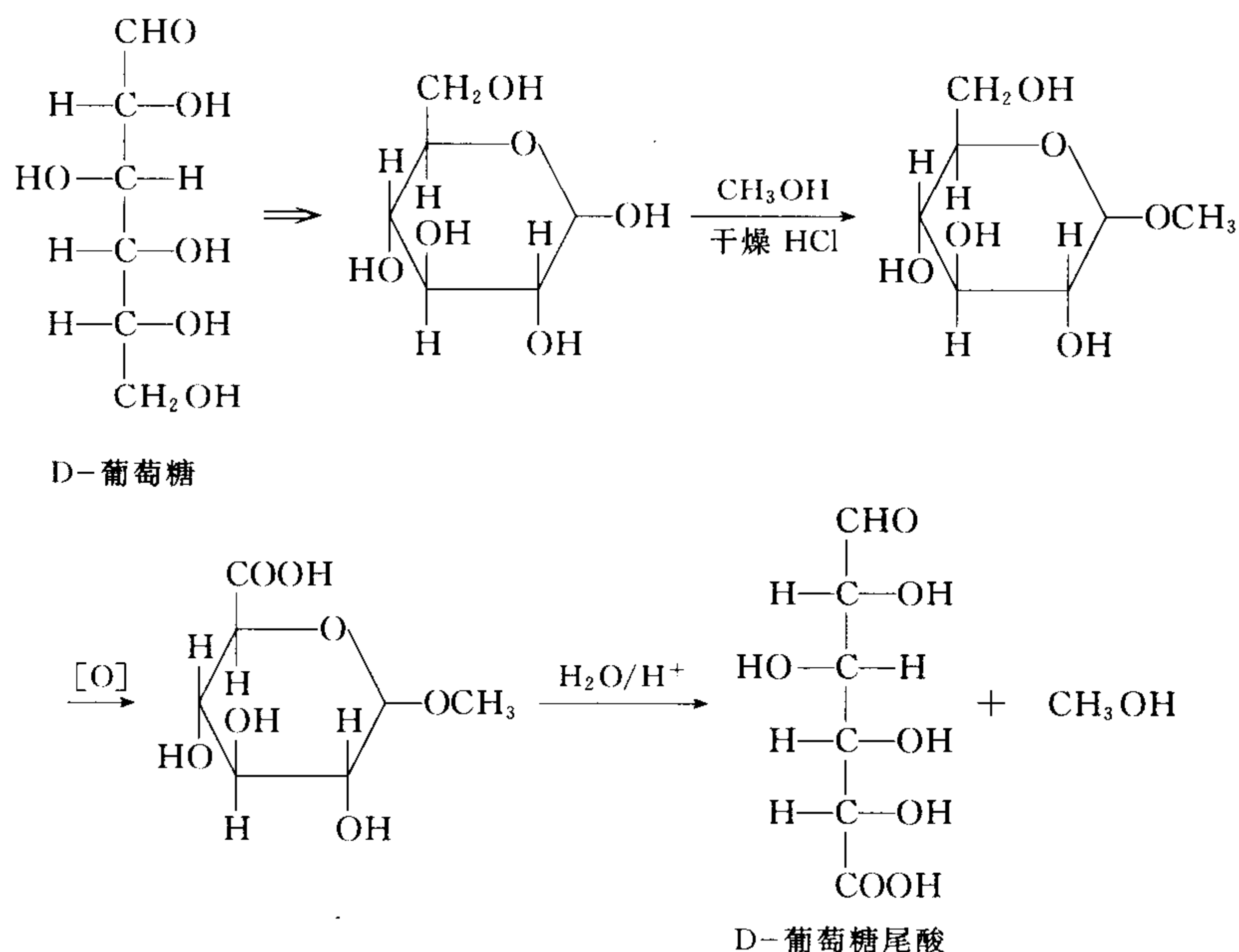


D-葡萄糖二酸有旋光性。D-赤藓糖也有旋光性,但其氧化后的产物酒石酸为内消旋体,无旋光性。因此醛糖氧化后的糖二酸是否具有旋光性,是测定糖二酸的依据。果糖在此反应条件下,碳链打断生成羧酸混合物。

(4) 生物体内的氧化 生物体内糖代谢过程中,在特殊酶的作用下,只氧化羟甲基,而不氧化醛基(醛基保留),生成的产物叫糖醛酸。以葡萄糖为例:



糖醛酸又称为糖尾酸。糖尾酸的生成也可用葡萄糖通过化学转化得到:



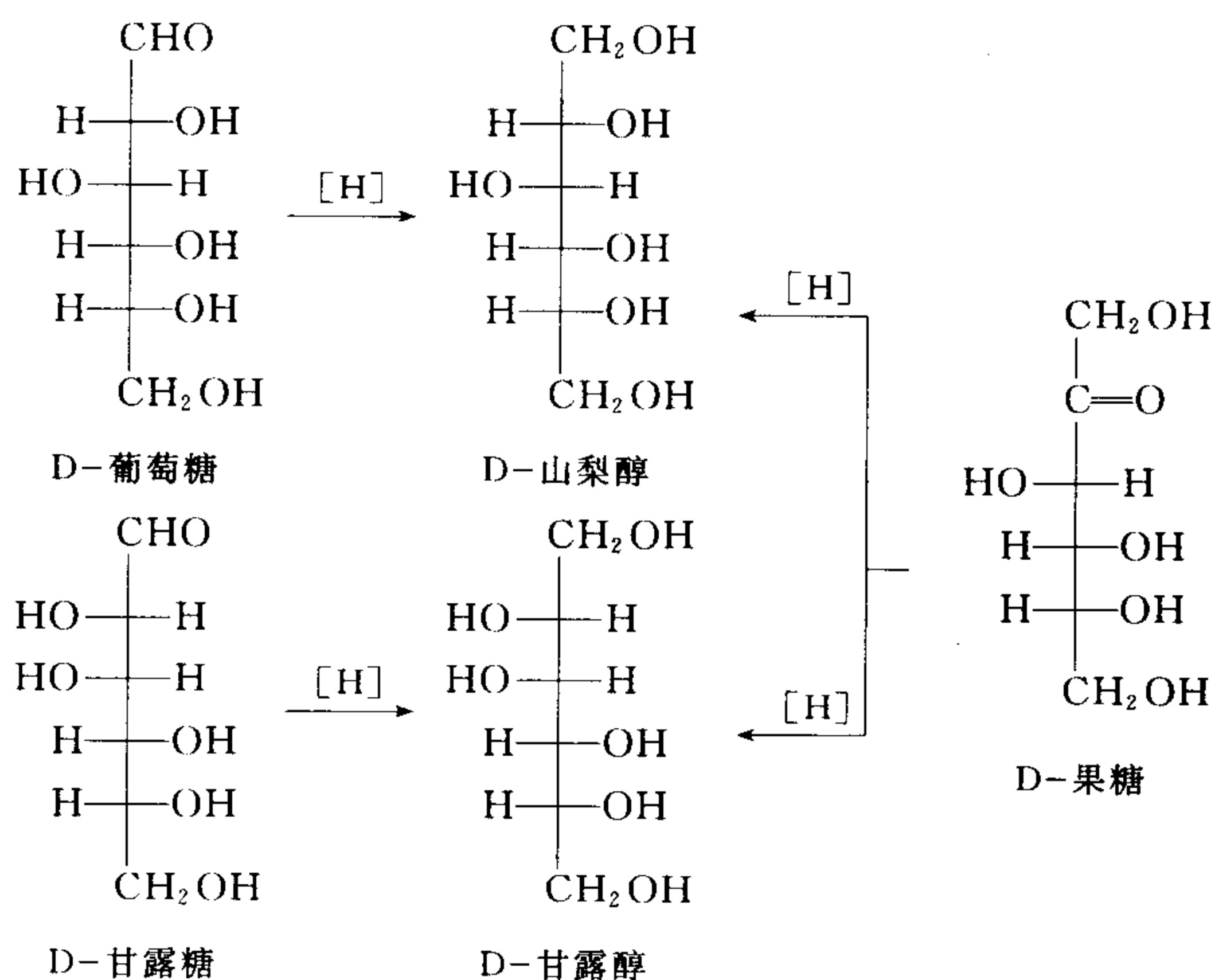
各种糖尾酸是组成果胶质、半纤维素和黏多糖的重要成分,在土壤微生物作用下,生成的多糖尾酸类物质是天然的土壤结构改良剂。葡萄糖尾酸存在于人尿中,它通过与含羟基化合物(如

苯酚、甾醇等)结合生成配糖物,从而使这些羟基化合物溶解度增大,易溶于水,然后随尿液排出。

3. 还原反应

单糖在催化加氢或酶的作用下,羰基还原成羟基,生成相应的糖醇。

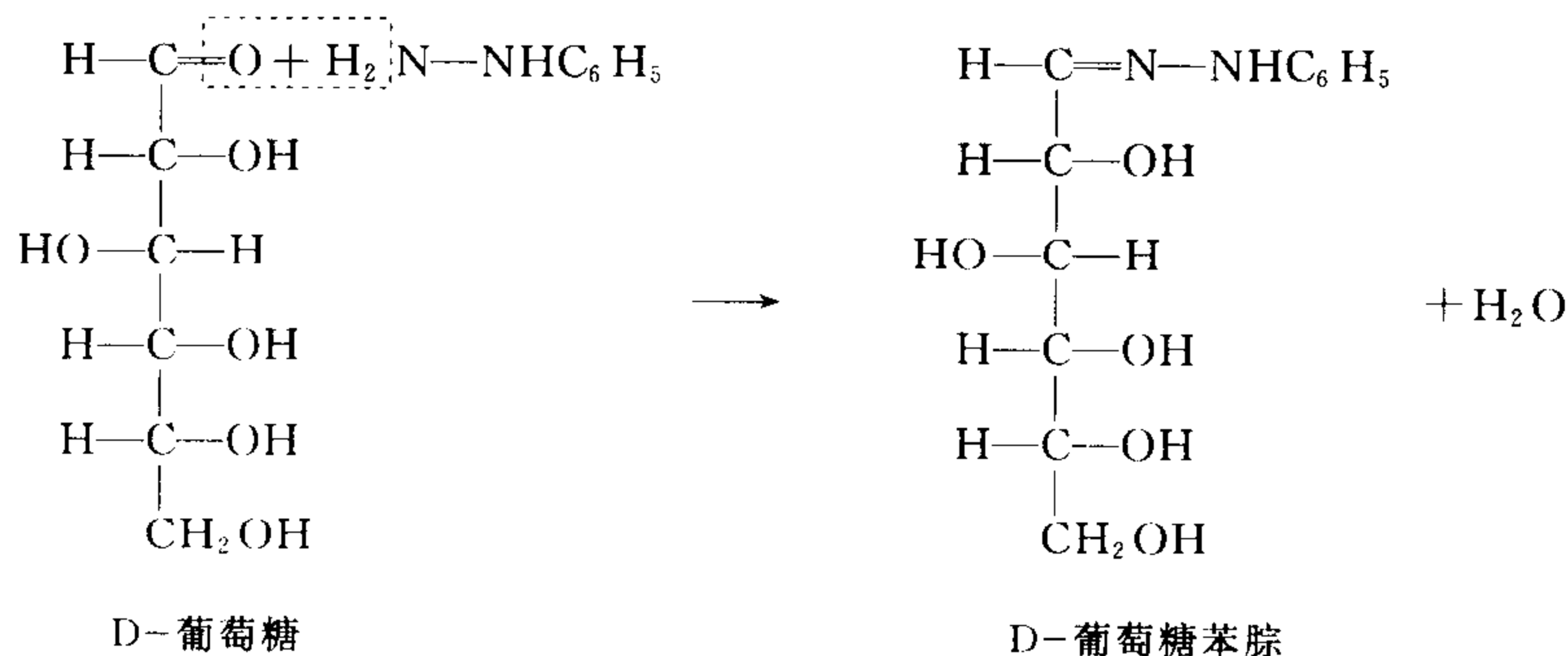
D-葡萄糖可经催化氢化或生物酶作用,还原成一种糖醇——山梨醇,山梨醇是广泛存在于植物体内的多元醇。桃、李、苹果和梨等果实中大量存在,它还常用作细菌的培养基,也是合成维生素 C 的原料。它还可由 D-果糖还原而成,因果糖 C_2 为平面形的,还原时羟基可在碳链的任意一侧,形成两种构型体,其一即为山梨醇,另一构型体为山梨醇的差向异构体甘露醇。甘露醇也可由 D-甘露糖还原得到。它主要存在于甘露蜜、柿霜和胡萝卜等中。

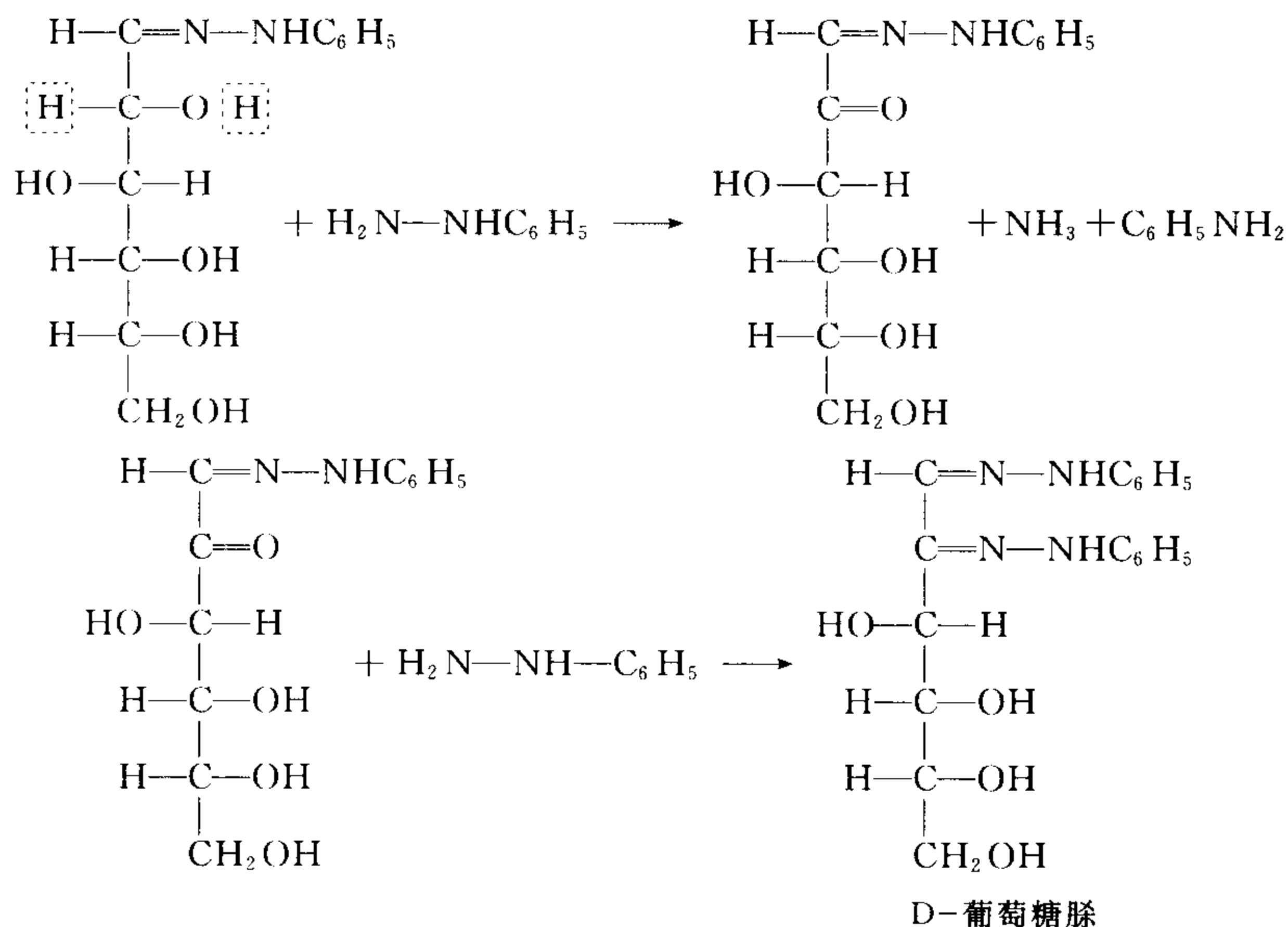


单糖都可被还原成相应的糖醇,D-木糖经加氢还原,转变成木糖醇,木糖醇是一种很好的甜味剂,也可用作糖尿病患者的食用糖。任何单糖还原成的糖醇在日常生活中,都有用途。

4. 成脎反应

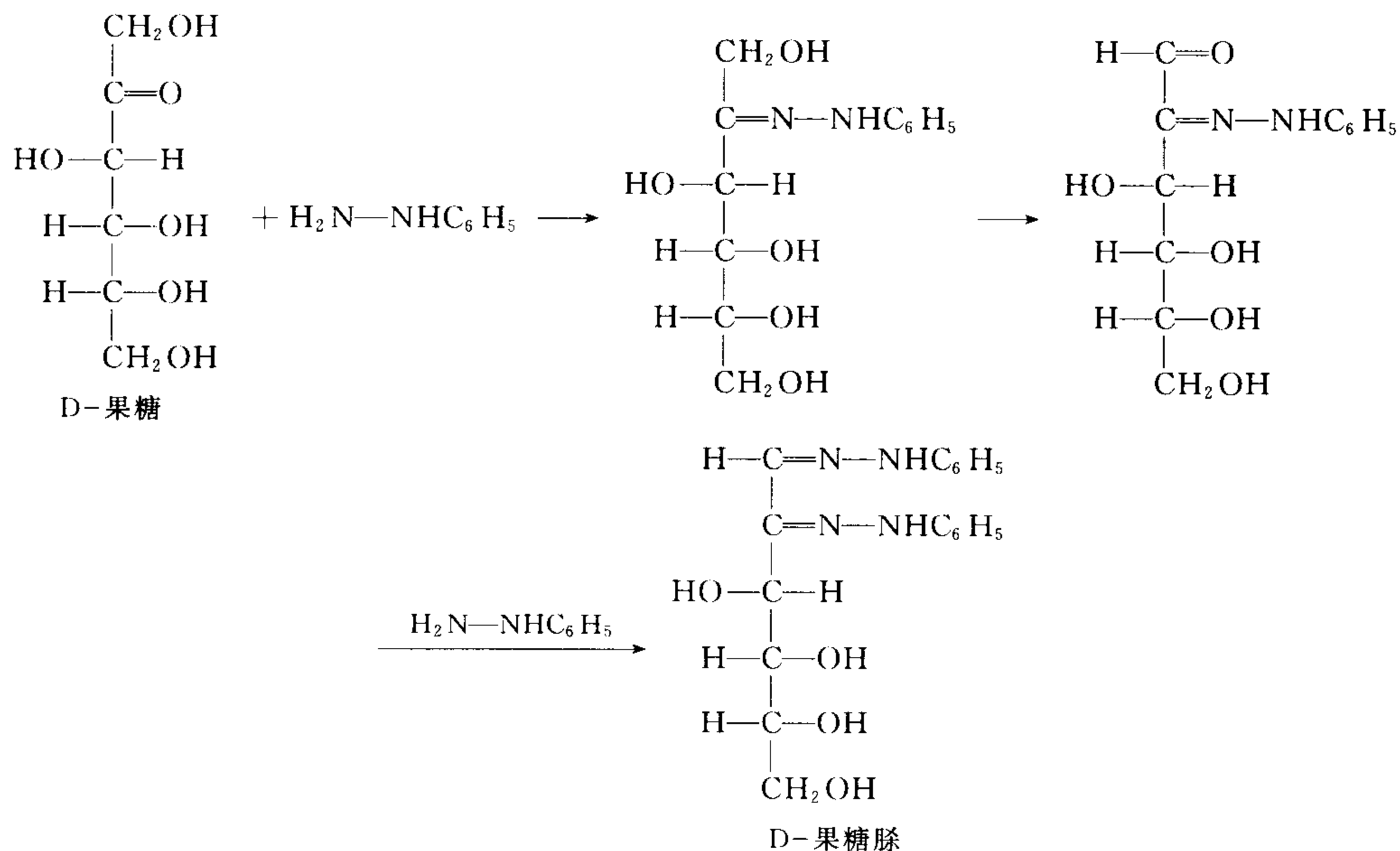
醛、酮等羰基化合物可与一分子苯肼作用,生成苯腙。单糖分子中含有羰基,故可和羰基试剂——苯肼作用。与过量苯肼及乙酸钠作用,在水溶液中加热,生成物称为糖脎(osazone),糖脎是黄色结晶。不同的单糖分子形成糖脎结晶所需的时间不同,晶形也不同,且熔点各异。故成脎反应又常用作糖的鉴别。以 D-葡萄糖为例:





成脒反应过程较复杂,是分三步反应完成的。第一步,单糖中的羰基首先与苯肼作用,脱去一分子水,同时生成苯腙类化合物;第二步则是苯腙在苯肼溶液中,由于多羟基的共同参与作用,使得原羰基碳原子的邻位被氧化,放出 NH_3 ,并生成一分子苯胺;第三步,新生成的羰基再次与苯肼作用,最终生成糖脒。

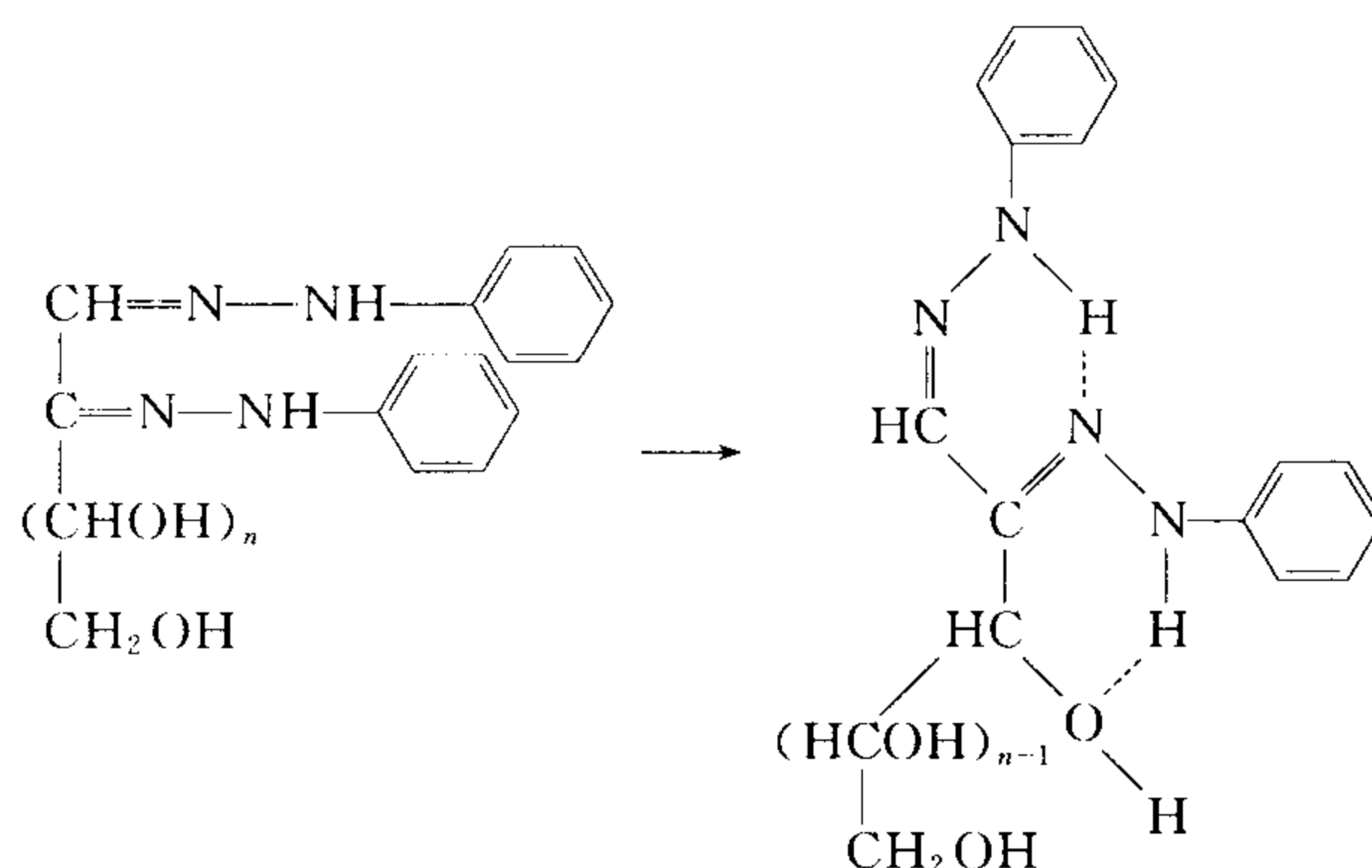
酮糖的反应机理与醛糖相同,也可生成糖脒,只要单糖的分子只有 C_1, C_2 两个碳原子构型不同,其余各碳原子构型均相同,就能生成相同的糖脒。



所以,D-葡萄糖、D-果糖、D-甘露糖能形成相同的糖脒。

生成的糖脒分子可通过氢键形成较稳定的六元螯环化合物。从而使得 C_3 上的羟基变得较

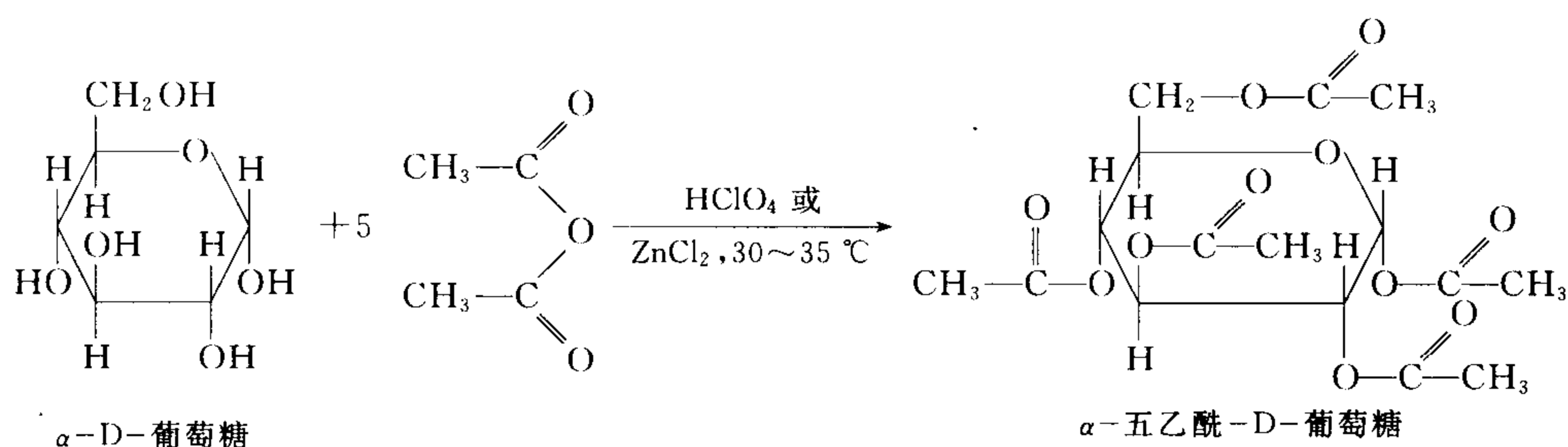
稳定,而不能被继续氧化,例如:



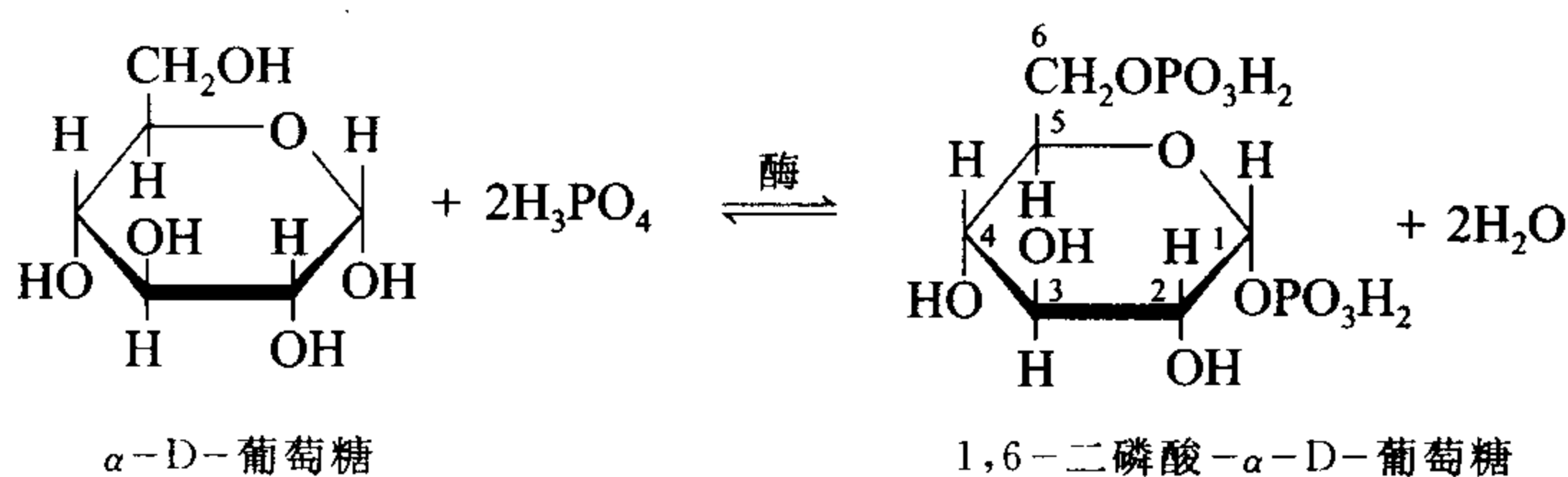
5. 成酯反应

单糖分子中存在着多个羟基:半缩醛羟基和醇羟基,故能与酸发生反应生成酯。

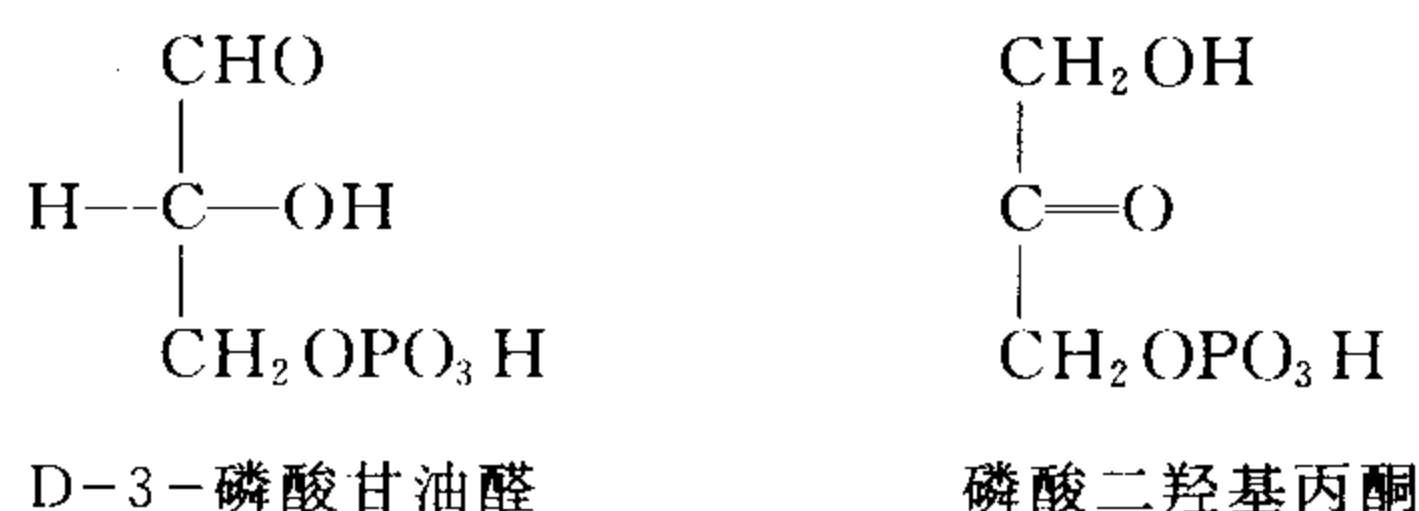
D-葡萄糖可与有机酸(如乙酸或乙酸酐)等作用,发生酯化反应。不同的试剂条件下,所得立体结构不同。酸(如 HClO_4)催化可生成 α 型酯,碱(如 CH_3COONa)催化可得 β 型酯。



另外,生理代谢过程中,糖能在酶的催化作用下,生成单酯或二酯。这类酯多为有生理活性的磷酸酯。

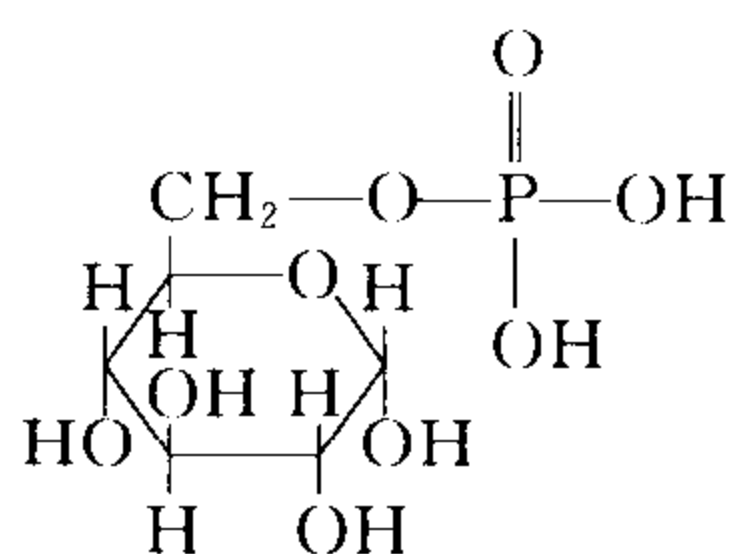


糖与磷酸生成磷酸酯。生物体内广泛存在的有己糖磷酸酯和丙糖磷酸酯。丙糖磷酸酯结构如下:

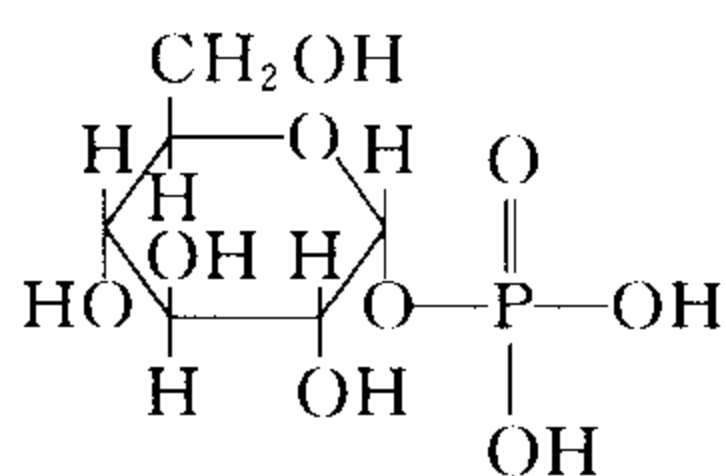


单磷酸酯的活性明显高于原化合物,生物体内磷酸酯的形成是分子的活化过程。生成的单磷酸酯又是植物光合作用与生物呼吸作用的重要中间体,生物体内糖的合成与分解,几乎都要形

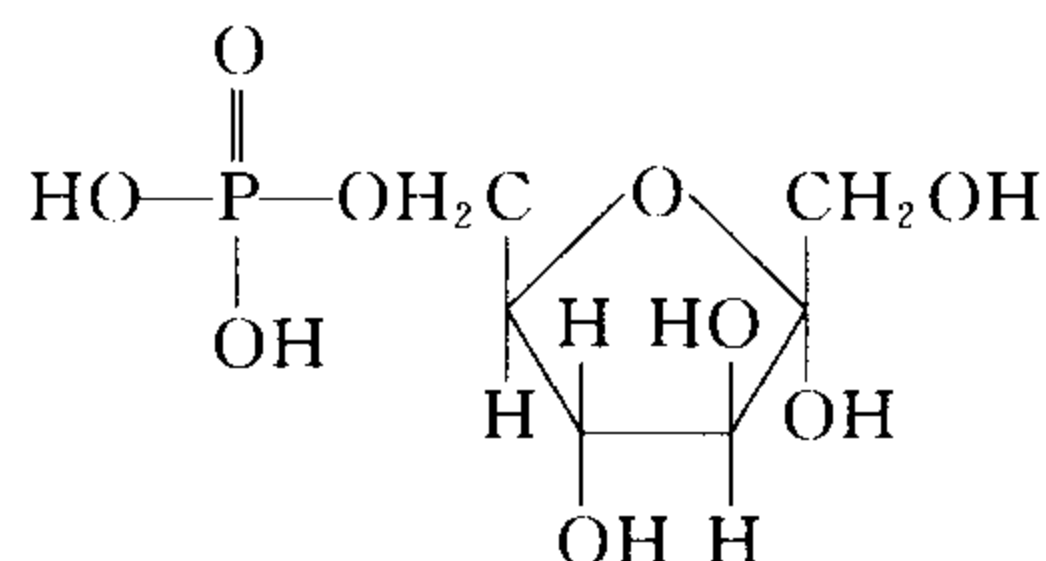
成磷酸酯后才能进行,故磷是生物体不可缺少的元素。



6-磷酸葡萄糖



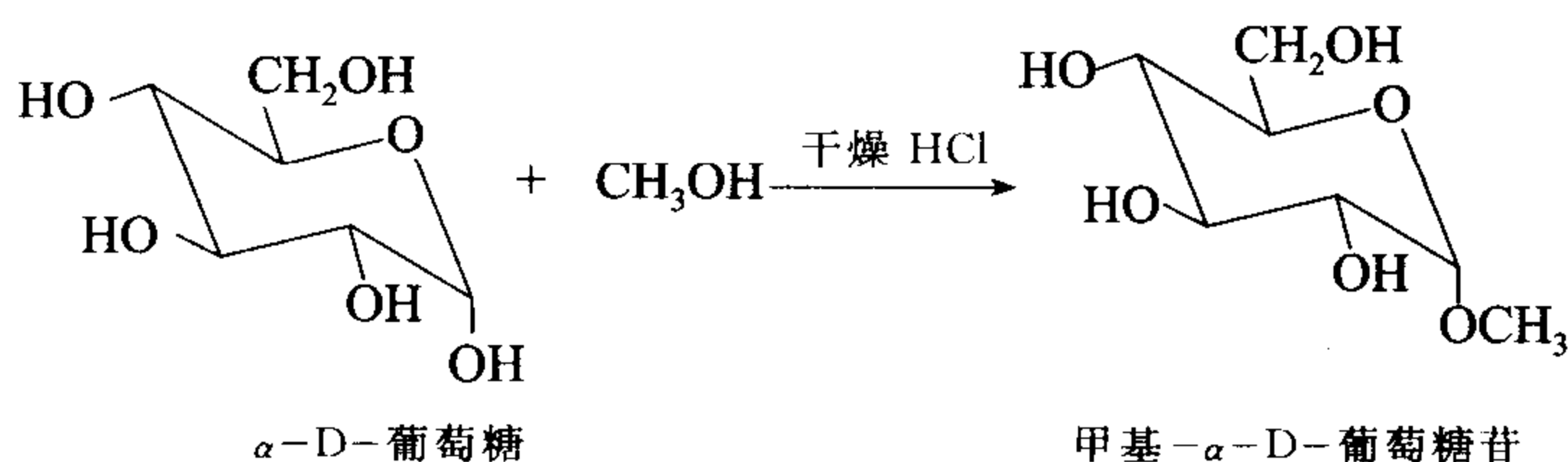
1-磷酸葡萄糖



6-磷酸果糖

6. 成苷与甲基化反应

单糖环状半缩醛结构中,存在着较其他羟基活泼的半缩醛羟基,仍可与醇或酚等含羟基化合物脱水形成缩醛型化合物,称为糖苷(glycoside),在多糖化合物中又称为配糖物,其中糖的部分叫做糖基,非糖的部分叫做配基。糖基与配基之间的缩醛型醚键即为糖苷键。例如, α -D-葡萄糖与无水甲醇在干燥 HCl 催化作用下,可生成甲基- α -D-葡萄糖苷。

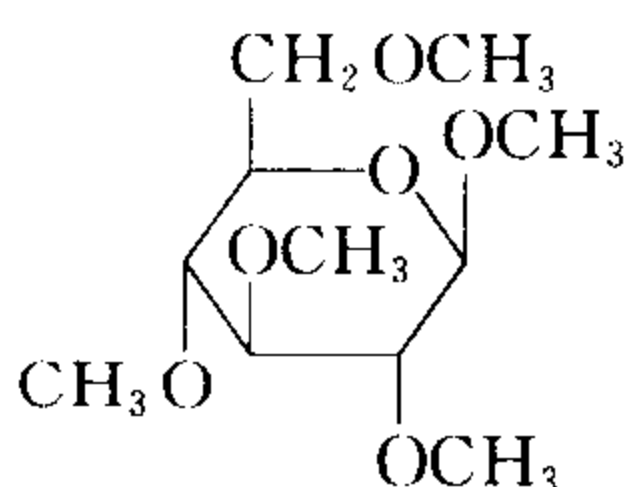
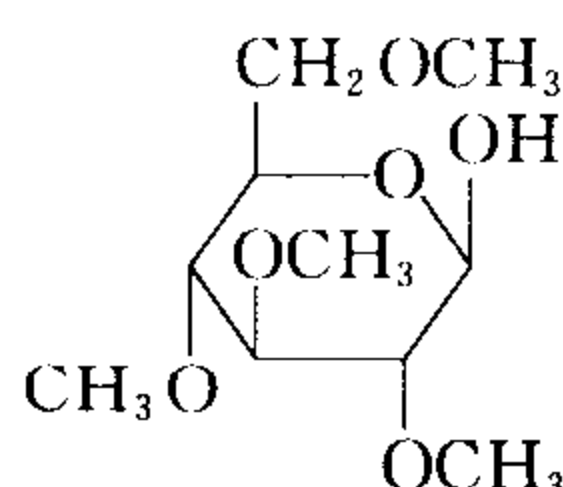
 α -D-葡萄糖甲基- α -D-葡萄糖苷

由 α 型单糖形成的糖苷为 α -糖苷,由 β 型单糖形成的糖苷为 β -糖苷。苷键决定于半缩醛羟基的构型,有 α -苷键、 β -苷键等。生物体内存在着多种酶,酶的催化有专一性。有的酶只能水解 α -糖苷,有的酶则只能水解 β -糖苷。如麦芽糖酶可分解 α -糖苷,使甲基- α -D-葡萄糖苷水解成为 α -D-葡萄糖和甲醇,而不能水解甲基- β -D-葡萄糖苷。又如苦杏仁酶可水解甲基- β -D-葡萄糖苷,而不能水解甲基- α -D-葡萄糖苷。

糖苷是无色、无臭的晶体,味苦,能溶于酒精,难溶于乙醚,有旋光性。天然糖苷一般是左旋的。糖苷的化学性质与单糖不同,单糖是环状半缩醛结构,有半缩醛羟基,性质活泼,可开环成链状结构,有变旋现象,有还原性,能生成糖脎等。但糖苷具有缩醛结构,分子中不存在活泼的半缩醛羟基,因此,它不能转化为链状结构,性质较稳定,不易被氧化,也不和苯肼作用。所以,无还原性,不能成脎,不具有变旋现象。

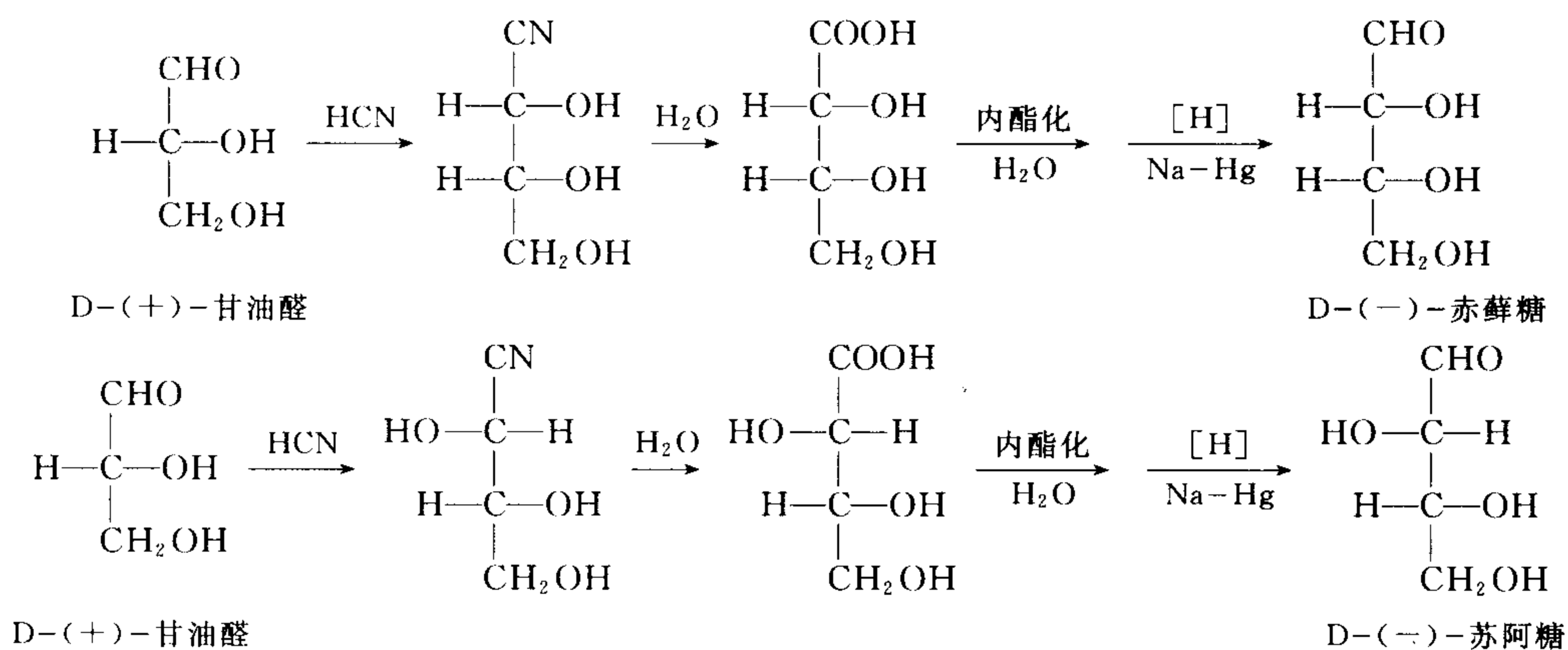
糖苷在自然界中分布很广泛,主要存在于植物的根、茎、叶、花和种子里,糖苷还是很多中草药的有效成分,故具有较强的生理作用。

另外,甲基-D-葡萄糖苷与硫酸二甲酯在碱存在下(或与碘甲烷和氧化银)进行甲基化反应,得到五甲基-D-葡萄糖。反应产物中除 C_5 外,每个碳原子上都有一个甲氧基,但这些甲氧基的性质是不同的,以稀酸水解,只能除去 C_1 上的甲氧基。

甲基-2,3,4,6-四-O-甲基- β -D-葡萄糖苷2,3,4,6-四-O-甲基- β -D-葡萄糖

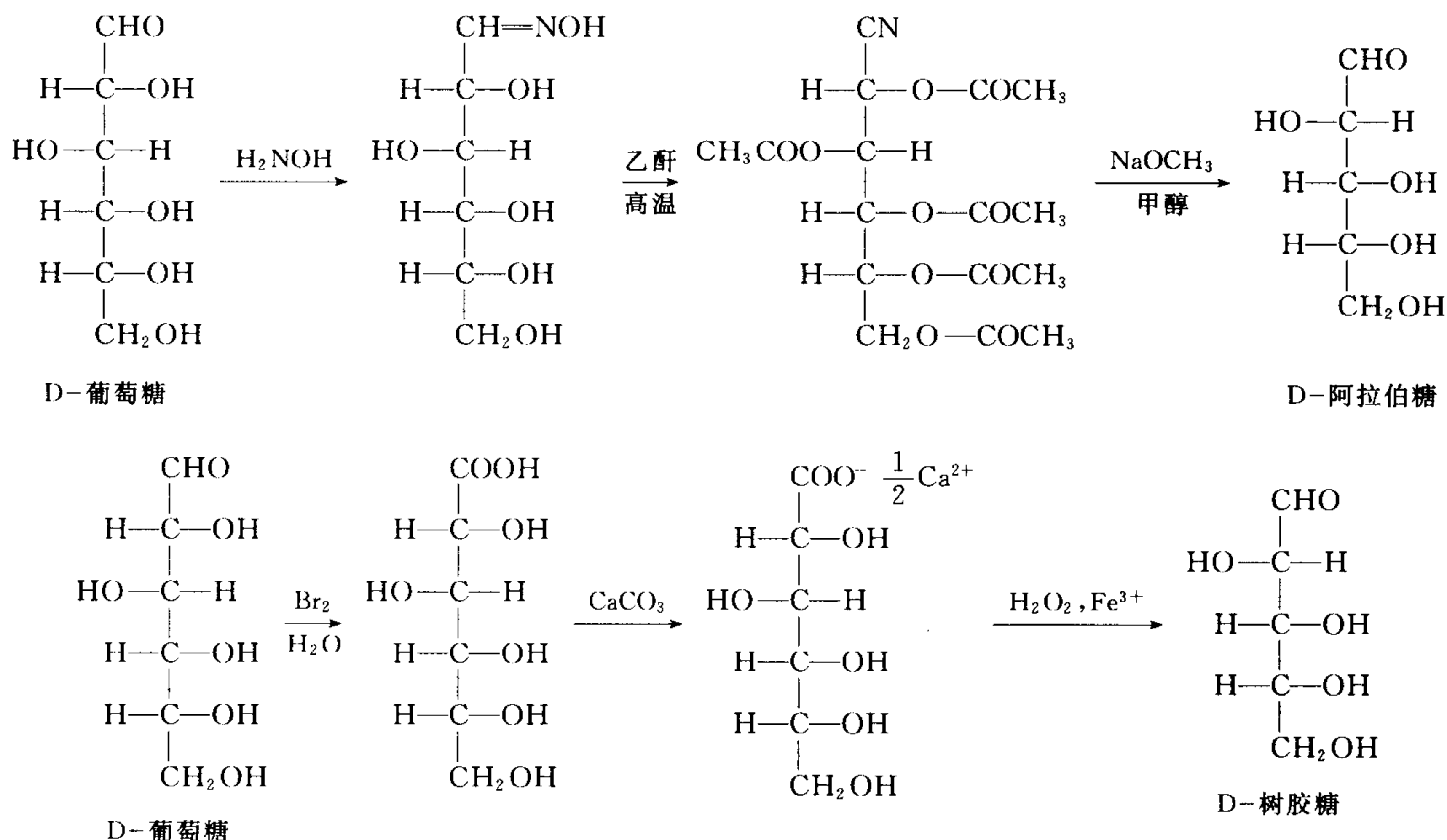
7. 糖的递升与递降反应

单糖化合物具有羰基的性质,由 D-(+)-甘油醛出发可经一系列化学反应增长碳链,且得到两种构型的四碳醛糖。以此类推可用相对构型判断糖的构型。如下反应式:



此加成反应可增长碳链,制得多一个不对称碳原子的不同构型的糖,又称为不对称合成反应。经分离得纯化合物。

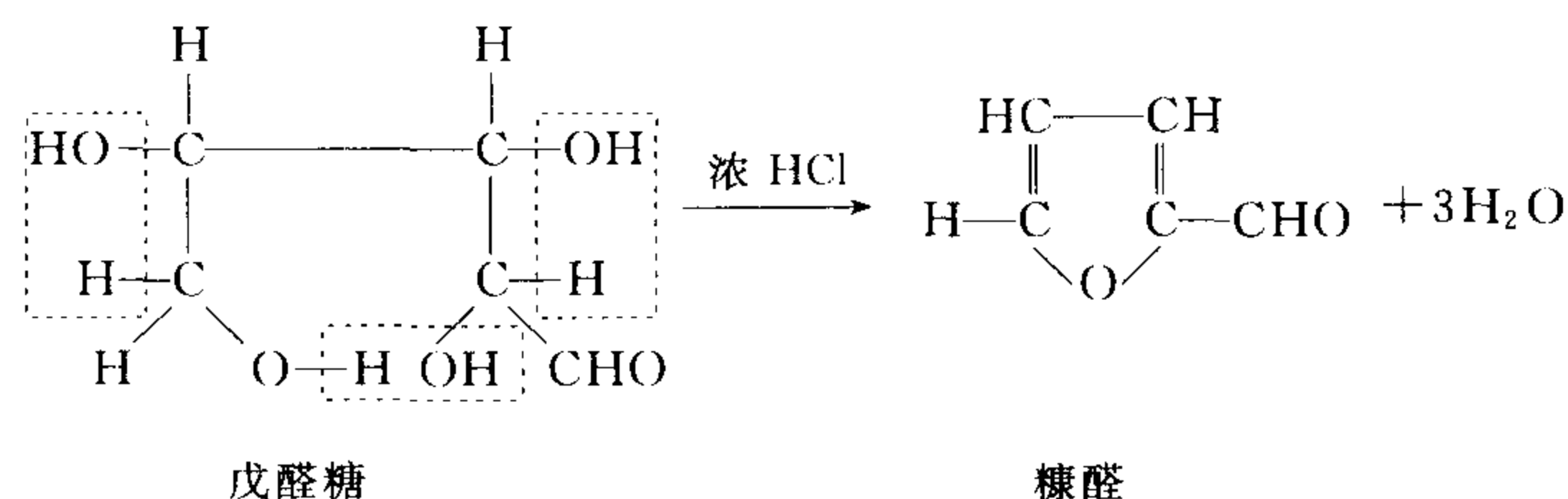
另外,糖可用降解法制得少一个碳原子的糖。



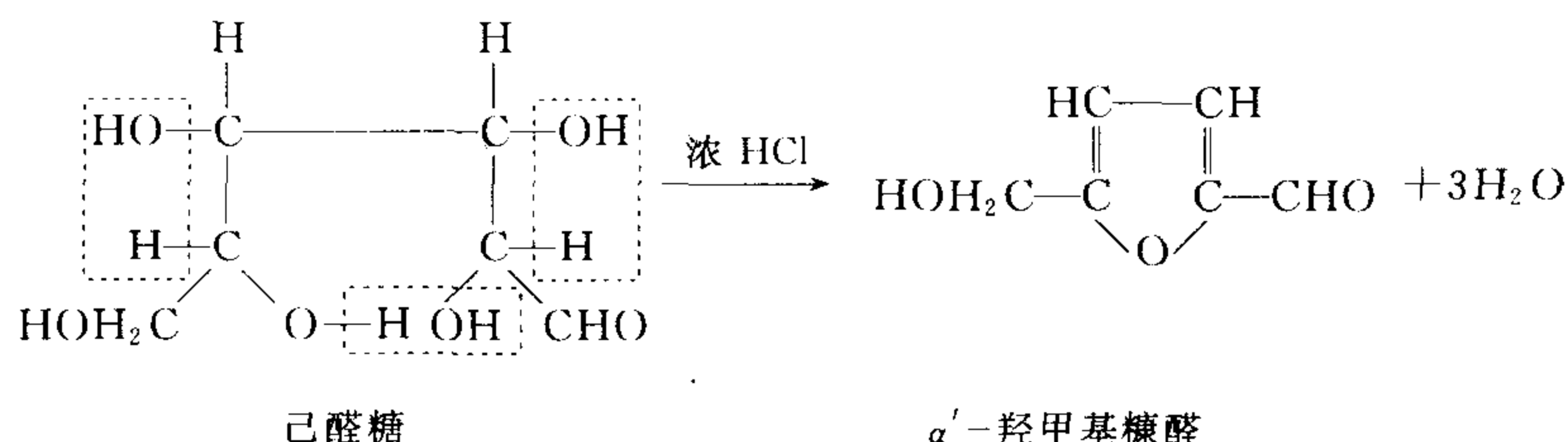
这些化学反应,通常用于判断结构和测定空间构型。

8. 显色反应

单糖在浓酸(如浓盐酸)作用下,可发生分子内脱水反应,形成糠醛或糠醛的衍生物,例如戊醛糖在浓盐酸作用下脱水得糠醛。



己醛糖在浓盐酸作用下脱水得到糠醛的衍生物 α' -羟甲基糠醛:

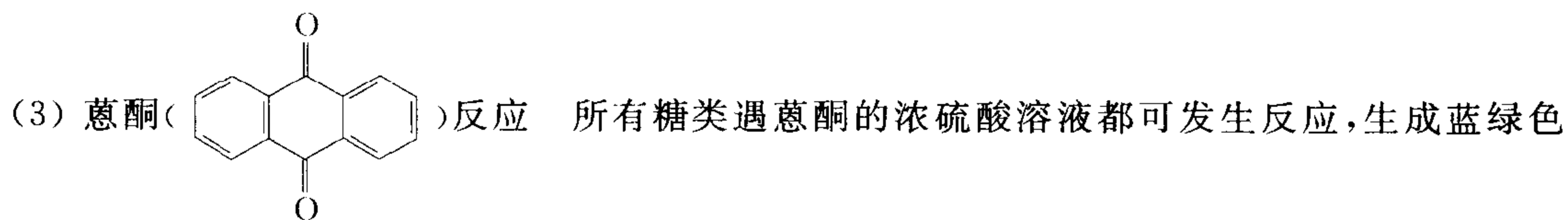


如果使用浓硫酸,糖会被炭化。

糖在强酸作用下,脱水形成的糠醛或其衍生物,可以和多种酚类、蒽酮等物质作用,生成有色物质,反应灵敏,显色清晰,故常用于定性鉴别碳水化合物。

(1) 莫力许(Molisch)反应——与 α -萘酚的反应 所有糖的水溶液,与 α -萘酚的酒精溶液混合,然后沿容器(试管)壁小心注入浓硫酸(不可振动试管),在两层液面之间就形成一个明显的紫色环。这种颜色反应是鉴别糖类物质常用的方法。这个反应叫莫力许反应。

(2) 西里瓦诺夫(Seliwanoff)反应——与间苯二酚的反应 不同类型的糖与间苯二酚的浓盐酸共热,所产生的颜色及显色时间不同。酮糖与间苯二酚在浓盐酸作用下加热,2min 内,可生成鲜红色的物质。醛糖与间苯二酚的浓盐酸共热 2min 内不显色,延长长时间后可生成玫瑰红色的物质。这是因为酮糖与浓盐酸共热时,生成糠醛衍生物的速率较醛糖快。故利用此反应,可以鉴别醛糖和酮糖。这一反应叫西里瓦诺夫反应。

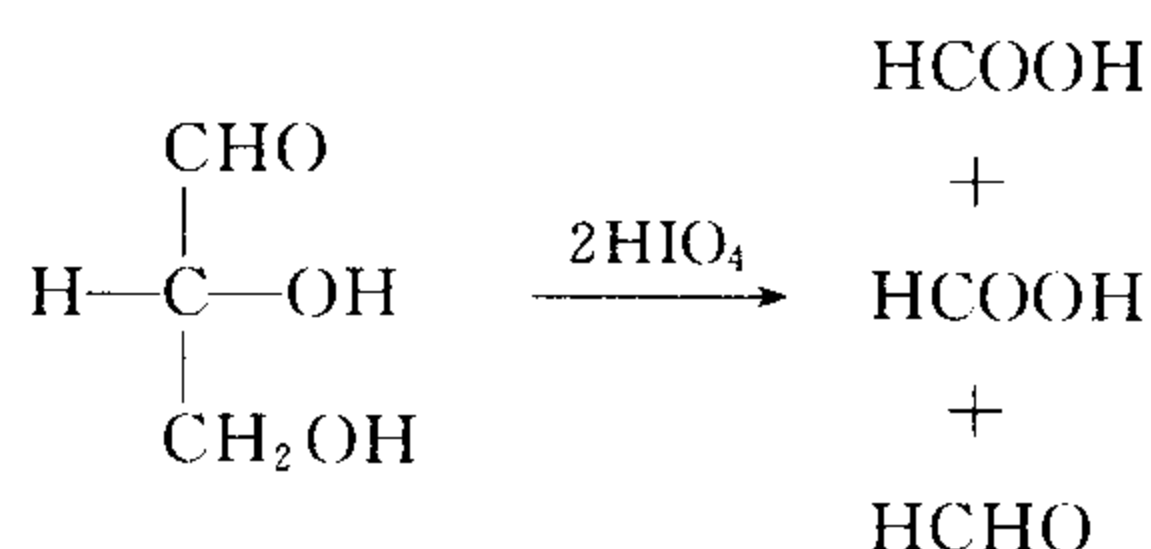


物质,此反应可用于糖类的定量分析。

(4) 戊糖的显色反应 戊糖在浓盐酸作用下,可脱水生成糠醛。糠醛与间苯三酚缩合可生成深红色物质,长时间可转变成墨绿色。而其他糖类化合物在相同情况下,却产生黄色、橙色或棕色反应。故这一反应通常作为戊糖的一种鉴定方法。

9. 高碘酸的氧化反应

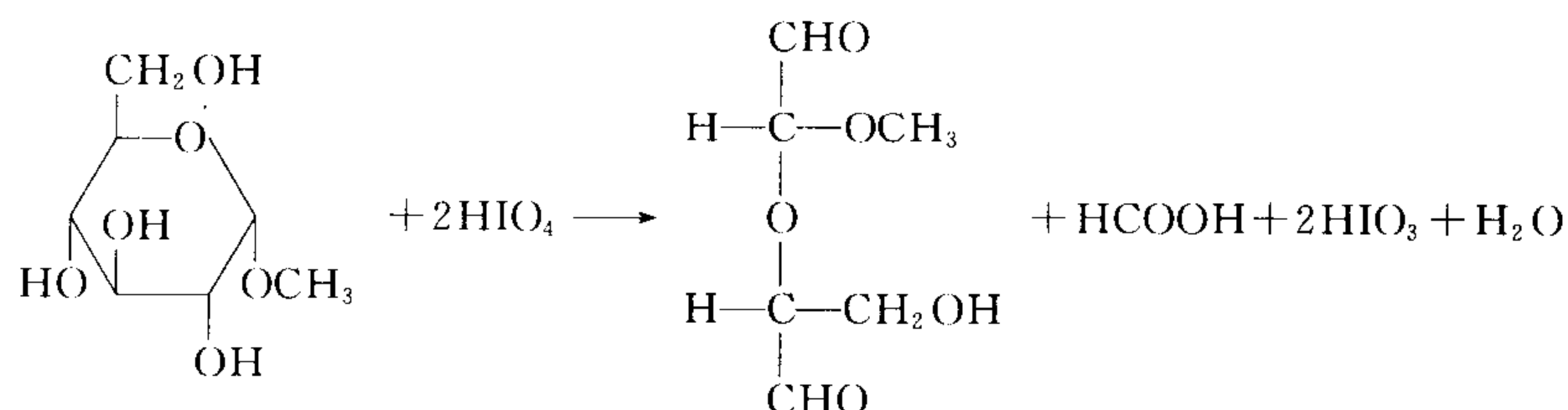
具有邻二醇(或邻羟基醛和酮)结构的化合物,能与高碘酸(HIO_4)发生氧化断链的反应,断链位置可发生在连有羟基的两个邻位碳原子之间,或是连有羟基与羰基的碳原子之间。例如:



D-(+)-甘油醛

应用此类反应可以推断糖的结构。

另外,具有此性质的化合物除了单糖分子外,糖苷中也含有邻二醇的结构,所以同样可以发生类似的氧化反应。

甲基- α -D-葡萄糖苷

二醛

甲酸

五、重要的单糖及其衍生物

单糖在自然界中广泛存在。戊糖主要有 D-阿拉伯糖、D-木糖、D-核糖和 D-2-脱氧核糖。己糖主要有 D-葡萄糖、D-果糖、D-甘露糖和 D-半乳糖,它们广泛存在于动植物体内。除阿拉伯糖的 D-和 L-糖都存在于自然界中,其他的单糖都以 D 型糖存在,各种单糖的存在及物理性质如表 14-1 所示。

1. 几种重要的单糖

(1) D-核糖和 D-2-脱氧核糖 D-核糖和 D-2-脱氧核糖是极为重要的戊醛糖,常与磷酸及碱基化合物结合存在于核蛋白中。它的链状结构式和哈沃斯式如下:

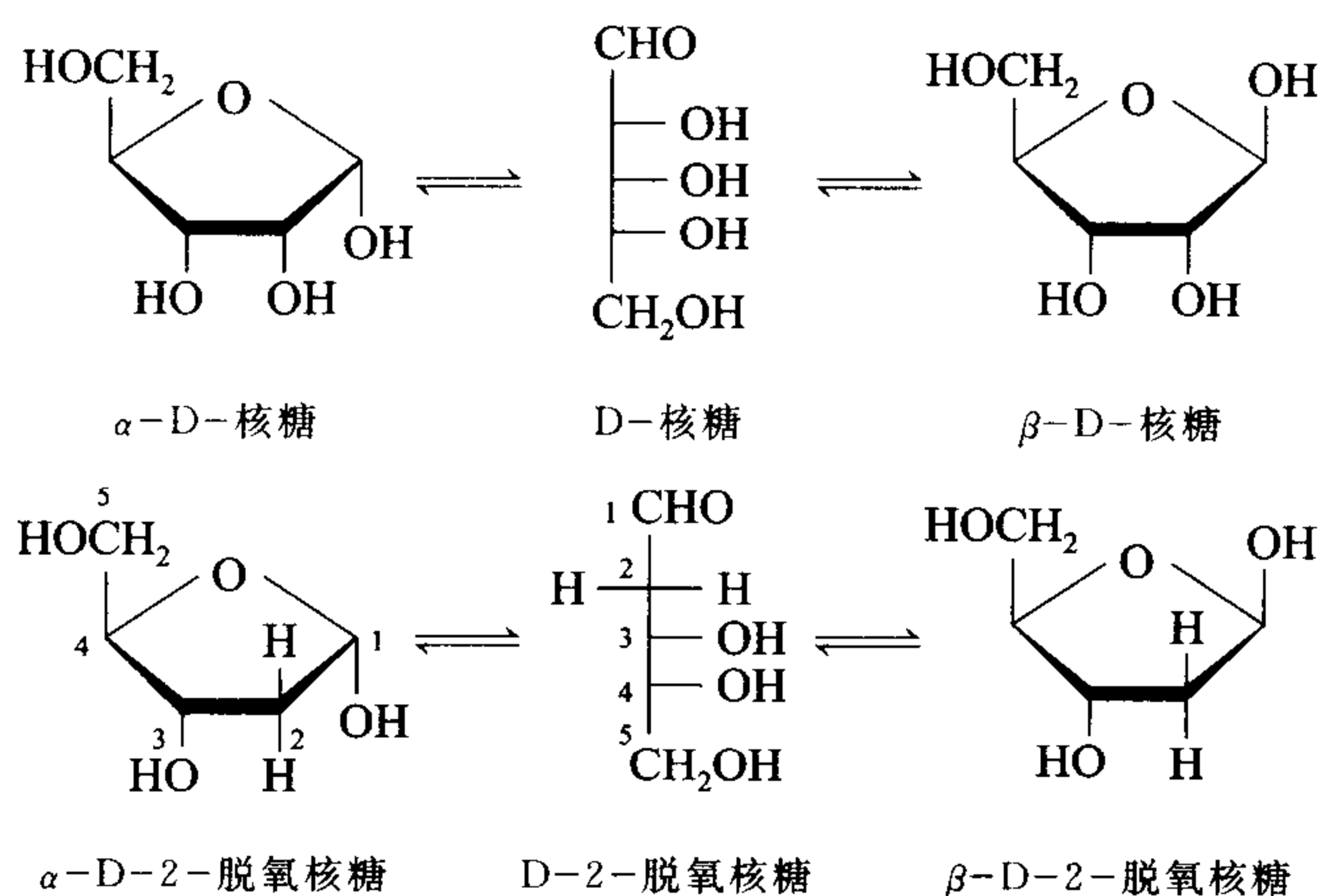
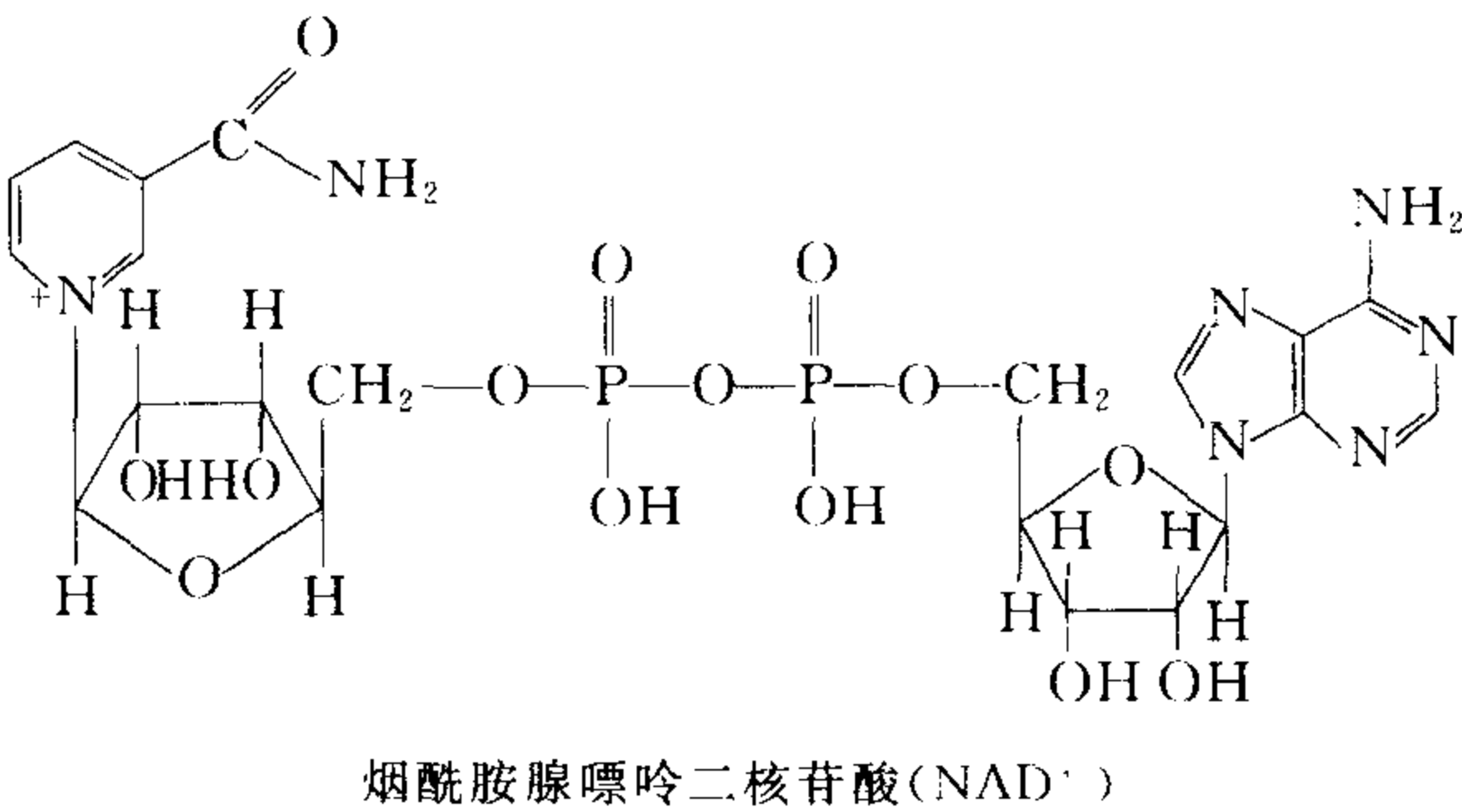
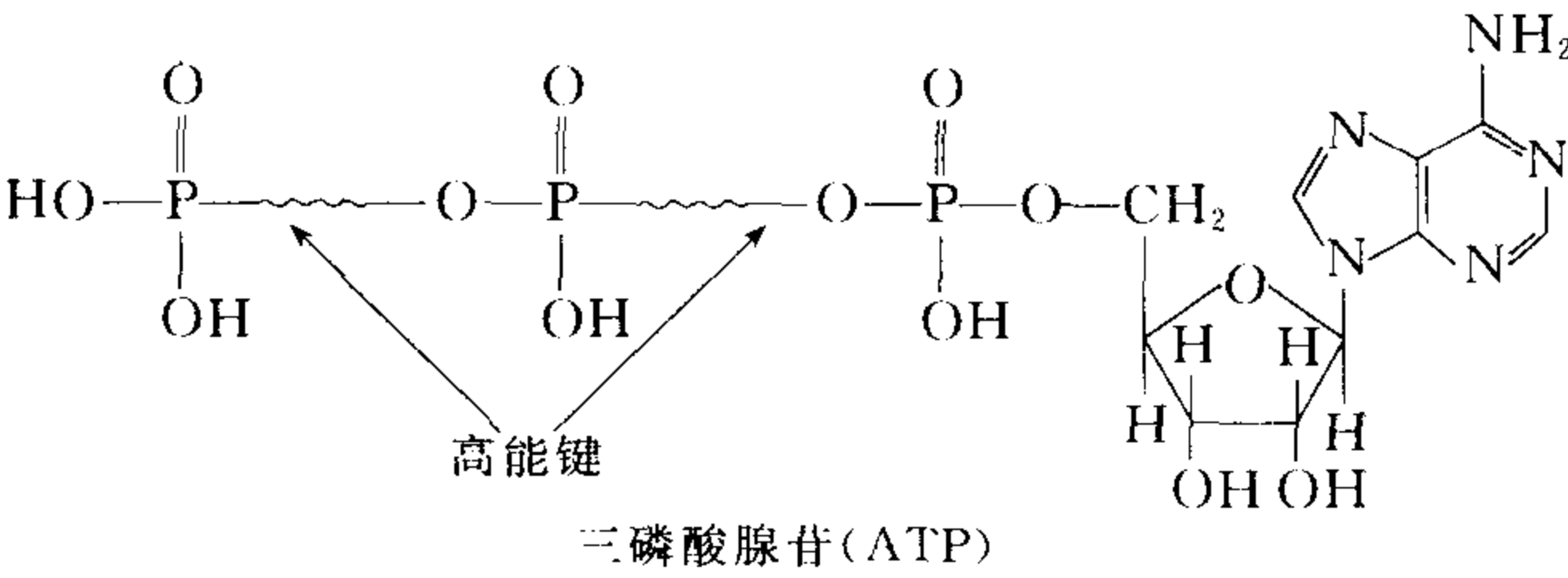


表 14-1 几种重要单糖的存在和物理性质

名称	存在	熔点 / °C	比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$
阿拉伯糖	是构成黏质树果胶质和半纤维素的成分	160	+104.5°
木糖	同上	140	+18.8°
核糖	是构成细胞核与细胞质内核酸的成分	87	-23.7°
脱氧核糖	同上	—	—
葡萄糖	存在于有甜味的果实、蜂蜜及动物血中。为构成二糖、多糖和糖苷的主要成分。工业上多由水解木屑制得，它是合成维生素 C 的原料	146	+52.5°
果糖	存在于果实、蜂蜜、蔗糖和菊粉中，多由水解菊粉制得	100	-92°
甘露糖	存在于黏质、半纤维素和糖苷中	132	+14.6°
半乳糖	是构成乳糖琼脂、半纤维素及黏质的成分	167	+80.5°
景天庚酮糖	是植物光合作用的中间产物，7-磷酸庚酮糖是动物体内戊糖代谢的中间产物	—	—

生物体内能量的主要来源为三磷酸腺苷(ATP)和烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NAD⁺)，它们的结构分别为

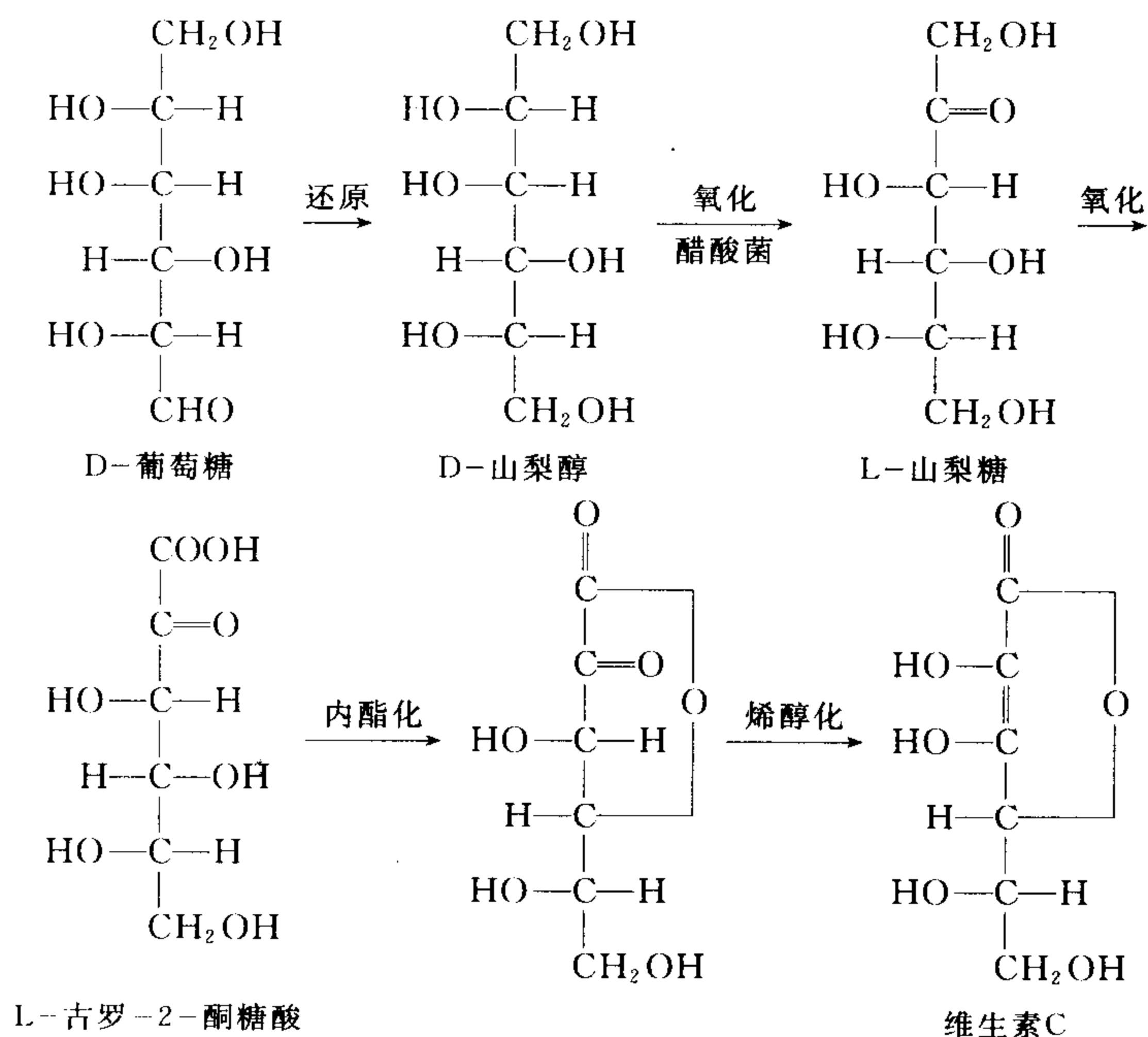


(2) D-葡萄糖 D-葡萄糖是自然界分布最广的己醛糖。广泛存在于葡萄等水果，动物的血液、淋巴液及脊髓液等中，为无色结晶，熔点 146 °C，易溶于水，微溶于乙醇和丙酮，不溶于乙醚和烃类。有甜味，甜度为蔗糖的 70%。它常以二糖、多糖或糖苷等结合形式存在于植物体的种子、根叶或花中。植物体内如水果、蔬菜中有游离的 D-葡萄糖存在。它是植物光合作用的产物之一，医药用或工业用葡萄糖可以从纤维素或淀粉等物质水解得到。由于天然的 D-葡萄糖是

右旋的,故在商品上又称为“右旋糖”。

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糖浆等。在印染及制革工业上用作还原剂。

葡萄糖也是工业上合成维生素 C 的原料。合成过程如下:



(3) D-果糖 D-果糖以游离状态存在于水果果实和蜂蜜中,是蔗糖的组成成分之一,自然界中存在的糖以果糖为最甜。熔点为 102°C (分解),无色结晶,易溶于水,可溶于乙醇和乙醚中。由于自然界存在的果糖是左旋的,故又称为左旋糖。工业上用酸或酶水解菊粉来制取。另外它能与氢氧化钙形成难溶于水的络合物,分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

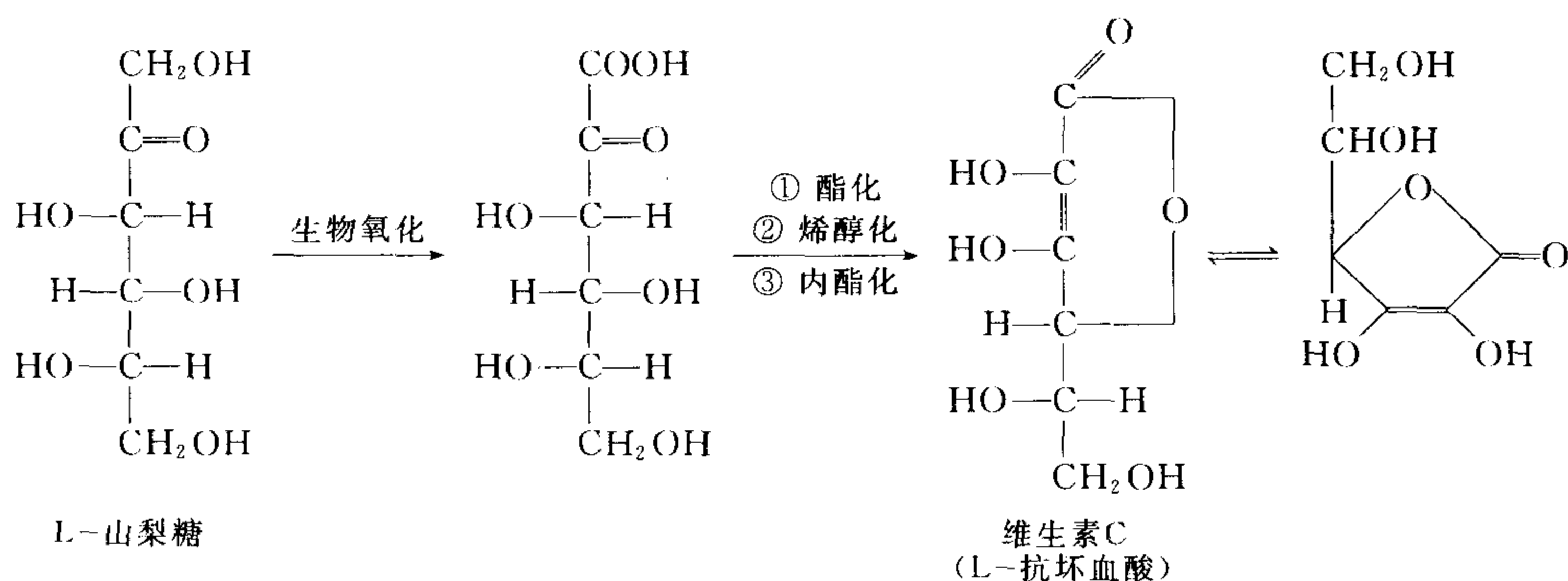
(4) D-甘露糖 D-甘露糖在自然界主要以多聚物形式存在于核桃壳和椰子壳等果壳中,将这些物质用稀硫酸水解即可制得。D-甘露糖为无色结晶或粉末,熔点 132°C (分解),味甜,略带苦味,易溶于水,微溶于乙醇,难溶于乙醚。呈右旋。

(5) D-半乳糖 D-半乳糖是许多低聚糖如乳糖和棉子糖的组成成分,以多糖形式存在于许多植物的种子或树胶中,也是组成脑髓的重要物质之一。它的衍生物广泛分布于植物界,例如半乳糖醛酸是植物黏液的主要组成成分,由藻类植物浸出的黏液——石花菜胶(即琼脂)主要就是半乳糖醛酸的高聚物。

D-半乳糖为无色结晶,能溶于水和乙醇,呈右旋。常用于有机合成及医药上。

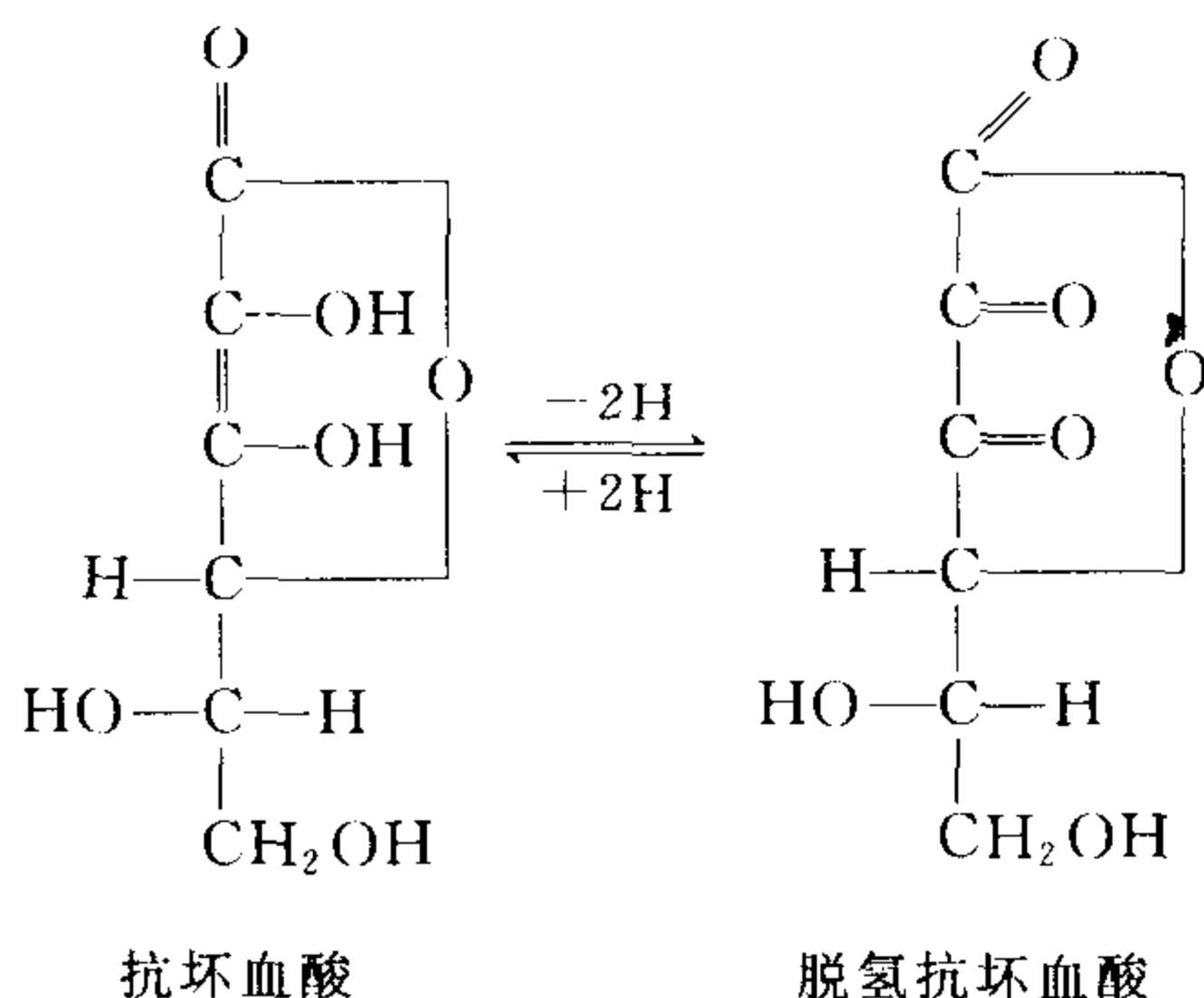
2. 重要的单糖衍生物

(1) 维生素 C 维生素 C 广泛存在于新鲜瓜果和蔬菜中,以柠檬、柑橘和番茄中含量尤为丰富。人体自身不能合成,必须从食物中获得。人体若缺乏维生素 C,会导致坏血病,故维生素 C 又称抗坏血酸,为 L 型化合物。维生素 C 不属于糖类化合物,但它可由糖来制得,由 D-葡萄糖通过一系列化学反应制得(见 D-葡萄糖介绍),也可由 L-山梨糖来制备。



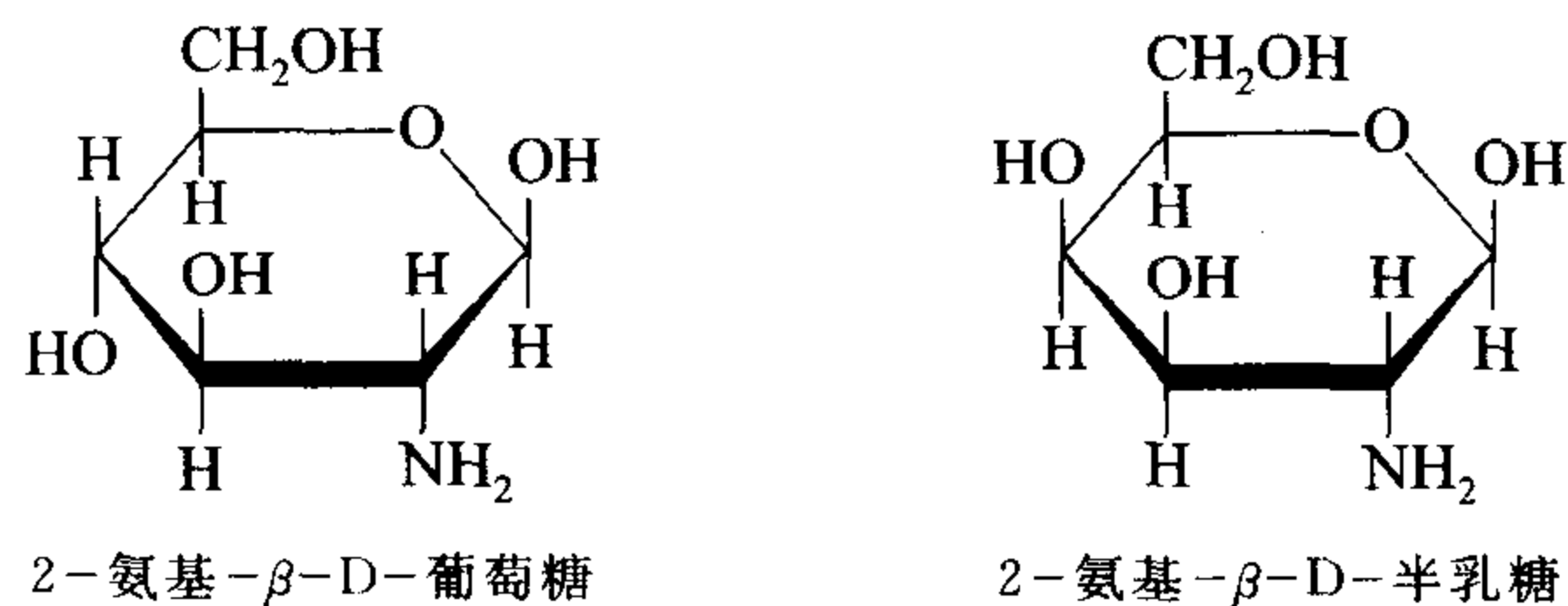
从结构上看,维生素C是一种不饱和的糖酸内酯,故可作为单糖的衍生物。

维生素C分子结构中的烯醇式羟基上的氢原子显酸性,易解离。维生素C容易氧化形成脱氢抗坏血酸,而脱氢抗坏血酸还原时,又重新变成抗坏血酸。它在动、植物体内生物氧化过程中具有传递质子和电子的作用。由于它是一种较强的还原剂,故可作为食品抗氧化剂。

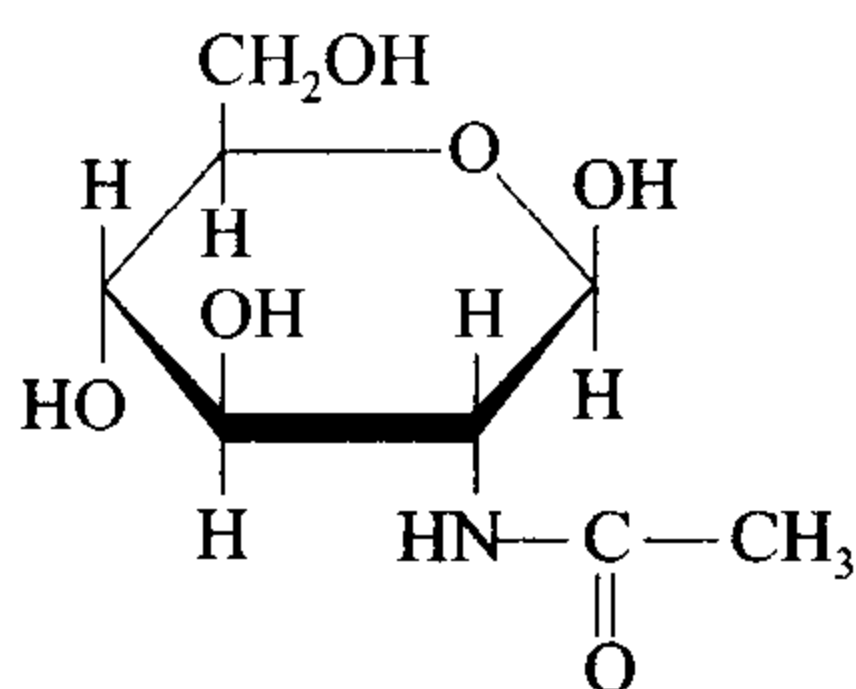
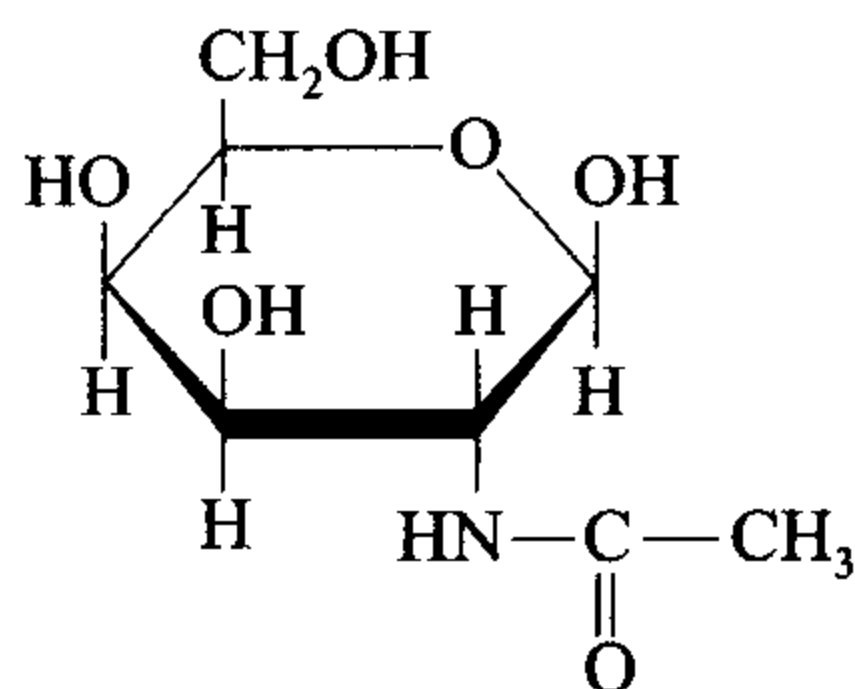


维生素C为白色结晶,易溶于水, $[\alpha]_D^{20} = +21^\circ$, 是L系列糖的衍生物,有四种旋光异构体。但只有L-(+)-抗坏血酸有生理活性。

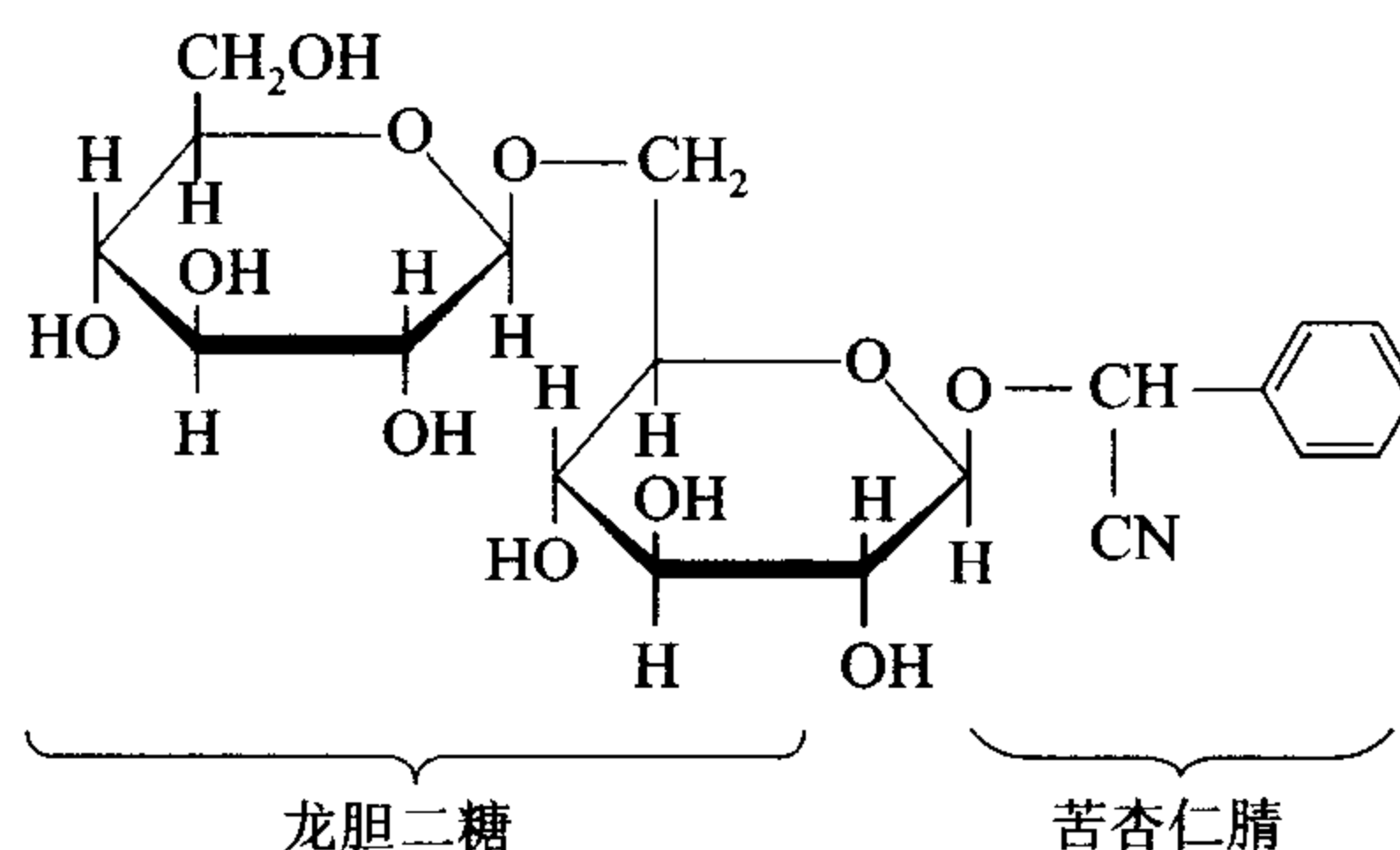
(2) 氨基糖 自然界中存在的氨基糖为氨基己糖,有两种:2-氨基-D-葡萄糖和2-氨基-D-半乳糖。



它们常以结合状态存在于杂多糖中。氨基糖具有碱性,与酸能形成盐,且氨基可被乙酰化。人体和动物中所含的氨基葡萄糖和氨基半乳糖,皆为2位的氨基醛。动植物或微生物体内所含的氨基己糖,主要是以乙酰基衍生物形式存在的。氨基葡萄糖是构成昆虫和甲壳类动物外壳的甲壳素(又称为几丁质)水解生成的产物,甲壳素为2-乙酰氨基-D-葡萄糖组成的多糖,氨基半乳糖则是软骨素中所含多糖的一种组成单位。其结构如下:

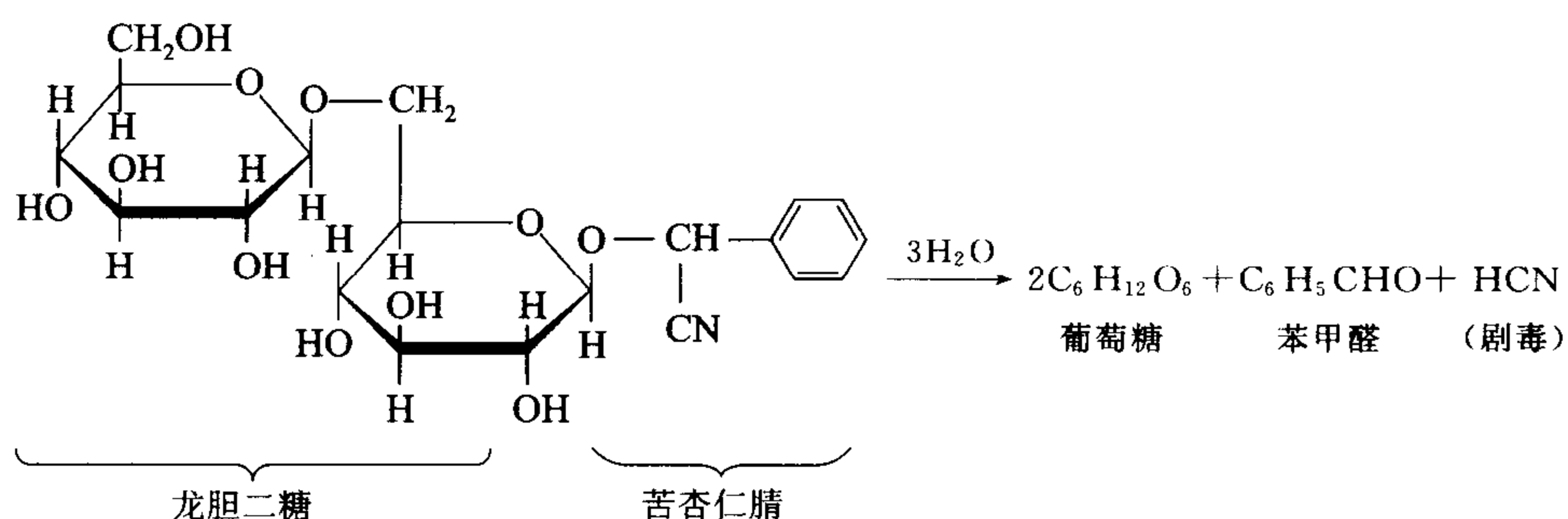
2-乙酰氨基- β -D-葡萄糖2-乙酰氨基- β -D-半乳糖

(3) 糖苷 糖苷广泛存在于自然界中,主要存在于植物的种子、叶子和表皮中。天然糖苷有的极具毒性,微量可作药物,有能引起溶血的皂角苷、有强心作用的毛地黄苷以及能引起葡萄糖随尿排出的根皮苷。常见的苦杏仁苷毒性极强,它存在于许多蔷薇科植物,如杏、苹果及李子等的果核及叶子内,尤以苦杏仁含量最多。它是由龙胆二糖和苦杏仁腈组成的 β 型糖苷。其结构如下:

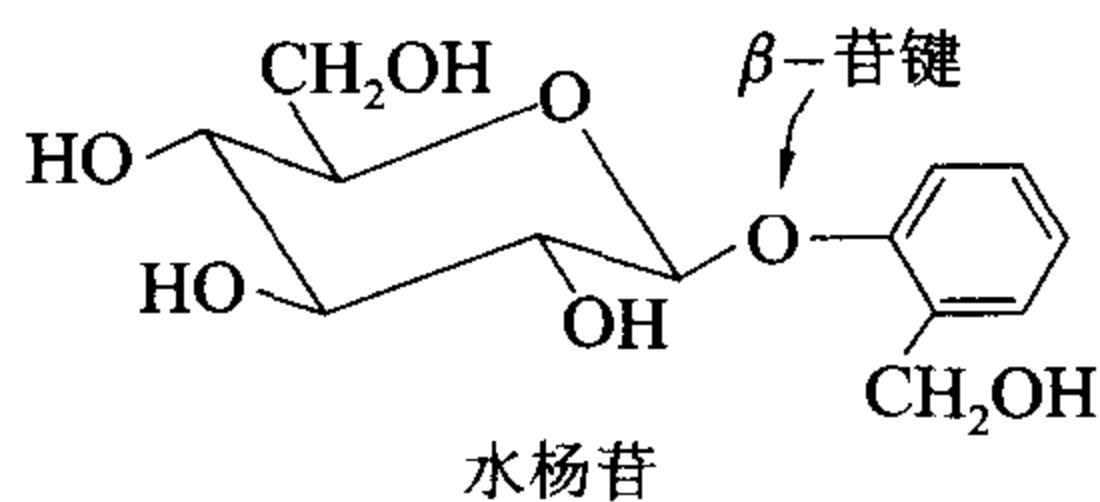


苦杏仁之所以有毒是因为在消化道中可被水解而放出氢氰酸。另外在木薯及其他一些植物中也含有这种能产生氢氰酸的糖苷,误食这种糖苷化合物可引起中毒。蜈蚣等多足虫类的反应腺中也含有此类苷,当它们受到袭击时,就分泌一种酶来水解此类苷,从而放出氢氰酸,放出的量足以杀死一只老鼠。

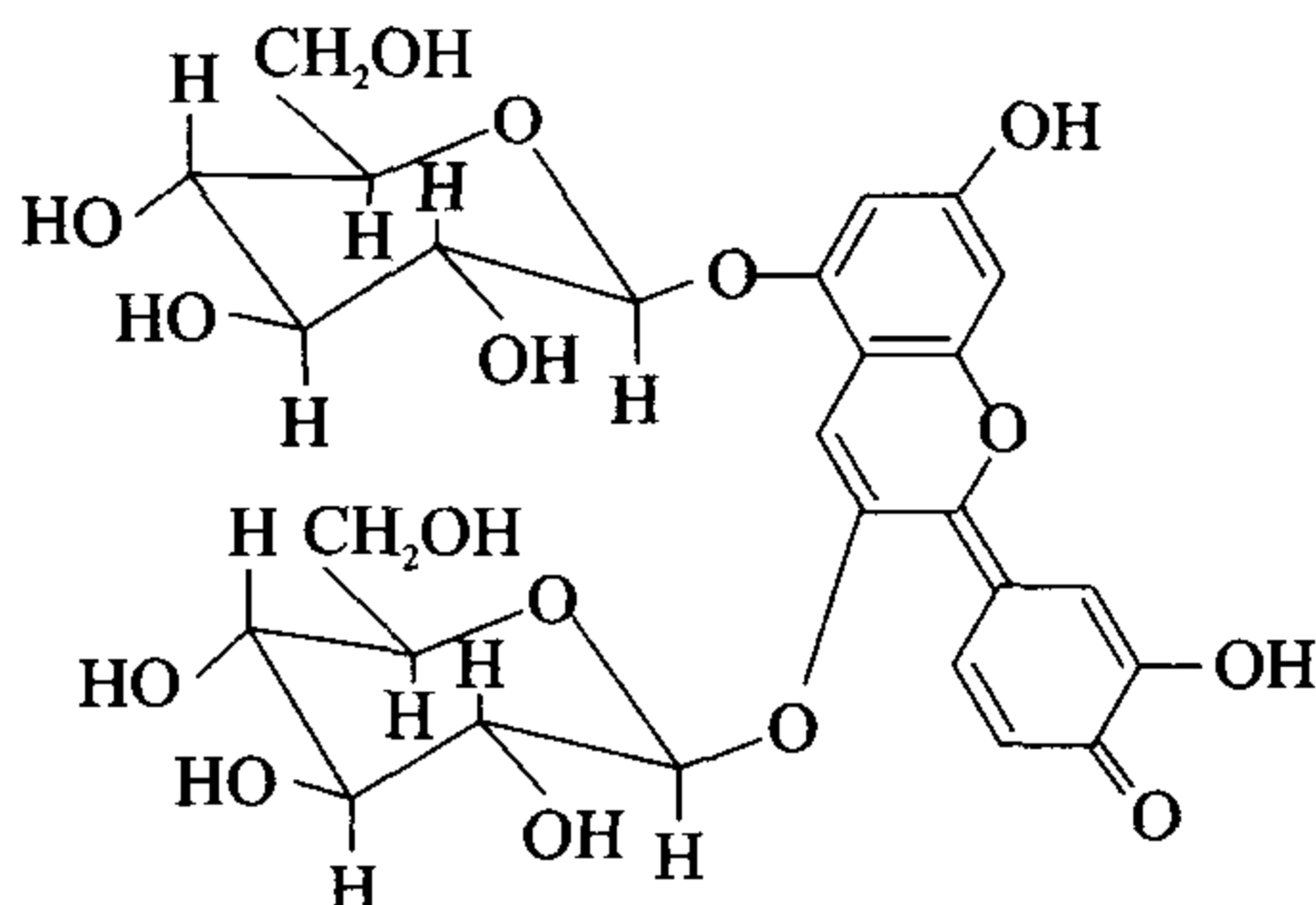
苦杏仁苷的水解反应:



松树的松针内也含有一种苷——水杨苷,它是由 β -D-葡萄糖和水杨醇组成的。

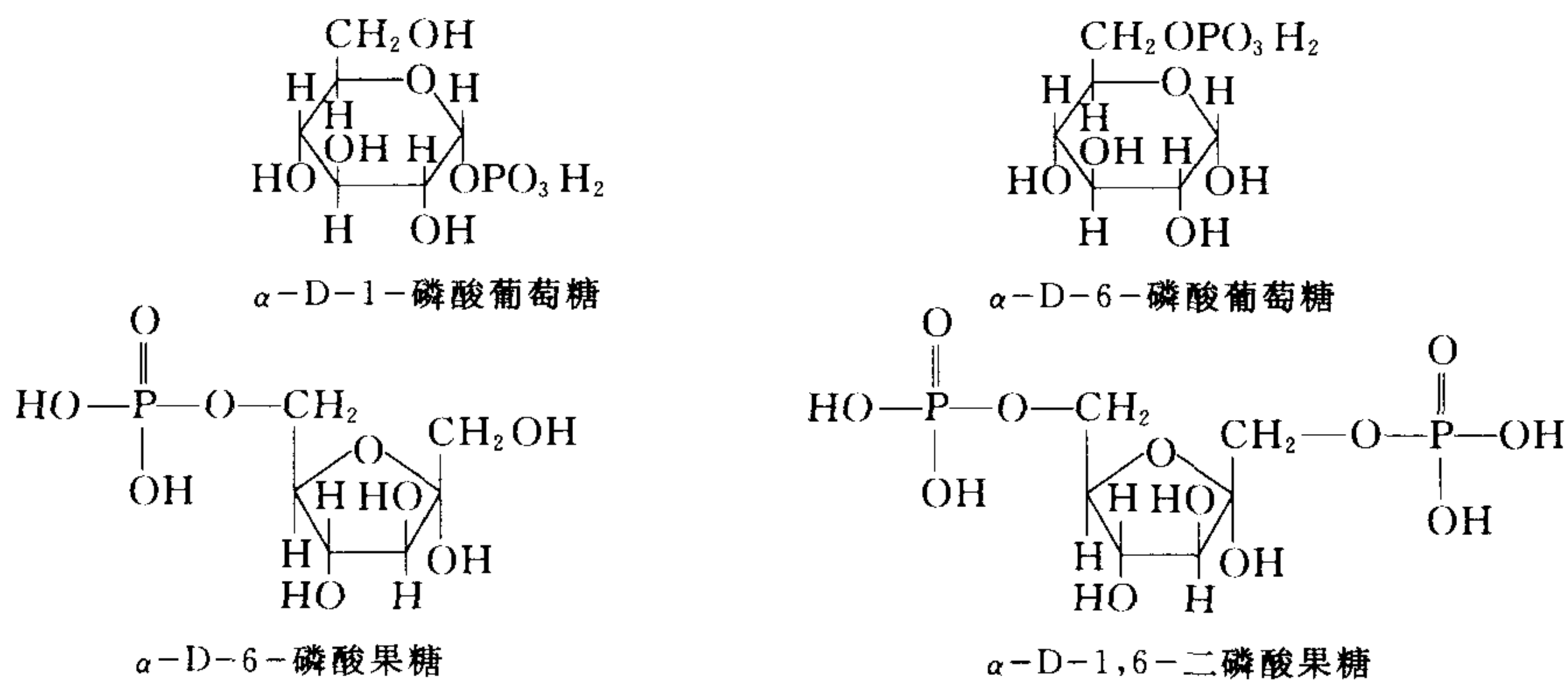


另外,植物中的某些花色素也属于糖苷类化合物,天然植物色素如靛蓝、茜素等都是以糖苷形式存在。各种花色素也是以糖苷形式存在于自然界中,如玫瑰花的红色就是花色素 3,5-二葡萄糖苷。其结构如下:

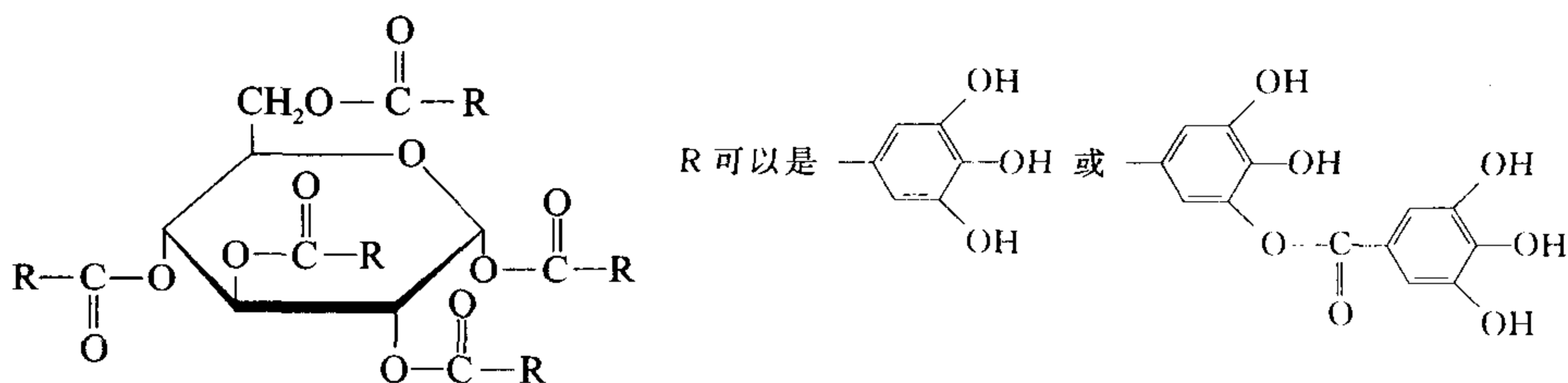


自然界存在的糖苷多数为无色、无味的晶体,呈左旋,无还原性,可被酶或稀酸水解生成糖。由于生成的糖有还原性,且多为右旋,故糖苷水解后,可由左旋变为右旋,由无还原性转变为有还原性,此方法可用来识别糖苷。

(4) 糖酯 生物体内广泛存在单糖的磷酸酯。生物体内重要的单糖磷酸酯有



糖酯中,除了广泛存在的磷酸酯外,自然界中还存在着一些重要的有机酸糖酯。如单宁又称为鞣酸,广泛存在于植物界,在茶叶及未成熟的水果中含量较多,它是一类天然的糖酯。我国研究较多的是中国单宁,它是由葡萄糖和不同数目的没食子酸或双没食子酸形成的糖酯混合物。其结构如下:



不同来源的单宁,虽结构不同,但都是没食子酸的衍生物,因此具有一些类似的特性,如都是无定形粉末,有涩味,能和铁盐生成黑色或绿色沉淀。单宁还具有杀菌、防腐和凝固蛋白质的作用,也能和多种生物碱及重金属盐生成不溶性沉淀,故在医药上,常用作止血及收敛剂,也用作生物碱和重金属的解毒剂。

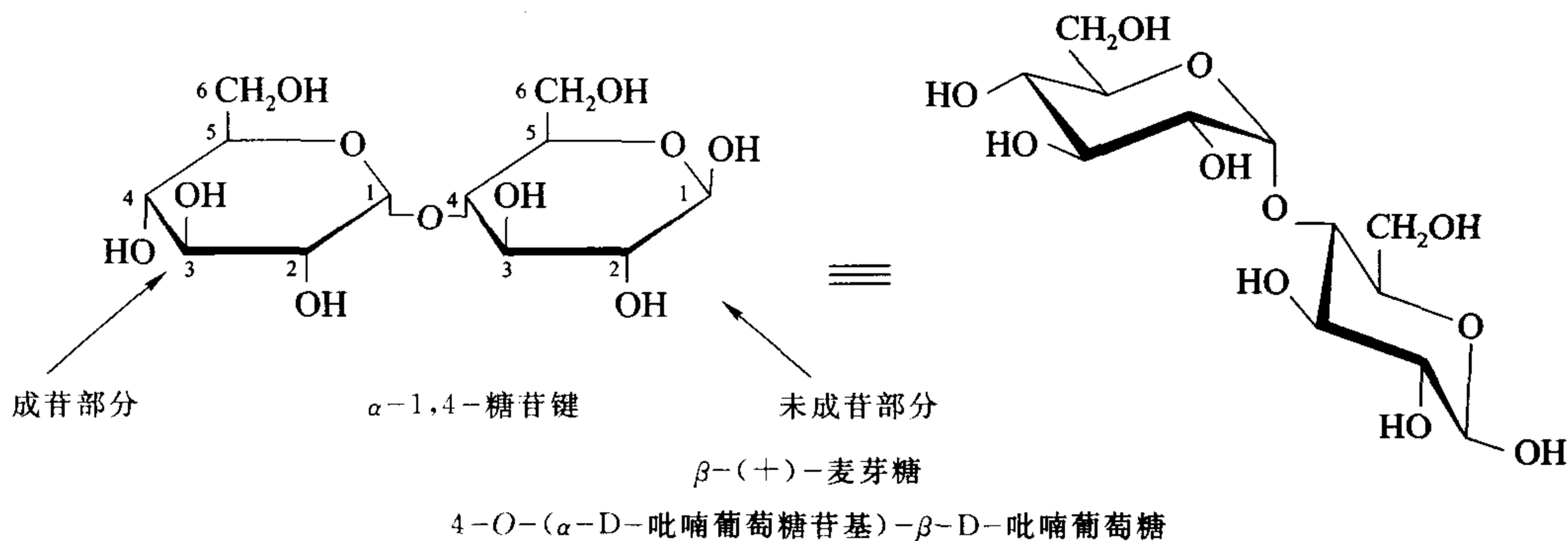
第三节 二 糖

二糖(disaccharide)是低聚糖中最重要的一类,二糖能被稀酸溶液或酶水解成两分子的单糖,可看成是由两个单糖脱水缩合形成的产物。但若两分子单糖脱水缩合,可有两种脱水方式:一种是一分子单糖用半缩醛羟基与另一分子单糖中的醇羟基(非半缩醛羟基)脱水,生成二糖,分子结构中保留了一个半缩醛羟基,依然能够转换成开链式,有还原性,故称为还原性二糖,例如麦芽糖、乳糖等。另一种是由两分子单糖均以半缩醛羟基进行脱水缩合形成二糖,此类二糖由于分子中无半缩醛羟基,故不能再转变成开链式,不能被弱氧化剂氧化,即不再具有还原性,故称为非还原性二糖,例如蔗糖、海藻糖等。

一、还原性二糖

1. 麦芽糖

麦芽糖在麦芽糖酶作用下,可水解产生两分子的 D-葡萄糖,但不能被苦杏仁酶水解。这一事实证明了麦芽糖分子结构中存在 α -糖苷键,它是由一分子的 α -D-葡萄糖的半缩醛羟基与另一分子的 D-葡萄糖 C₄ 上的醇羟基脱水,并通过 α -1,4-糖苷键结合而成。结构如下:



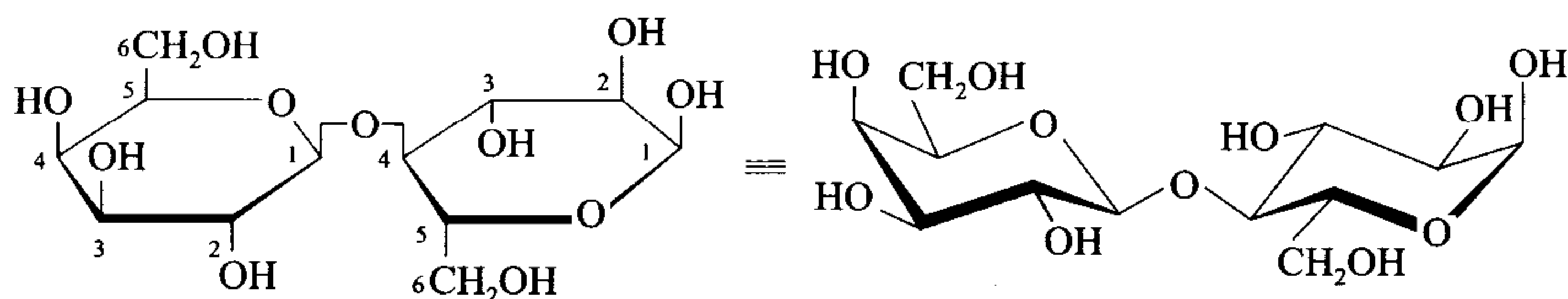
此二糖中提供 C₄ 羟基成苷键的单糖可以是 α 型,也可能是 β 型,形成的二糖可存在两种异构体,即 α -麦芽糖和 β -麦芽糖,它们依然可通过链状结构式来转变。

麦芽糖是无色结晶,熔点 102 °C,易溶于水。 α -麦芽糖的 $[\alpha]_D^{20}$ 为 +168°, β -麦芽糖的 $[\alpha]_D^{20}$ 为 +112°。变旋达平衡时的 $[\alpha]_D^{20}$ 为 +136°。麦芽糖具有还原性,能还原斐林试剂,能与苯肼反应生成糖脎。

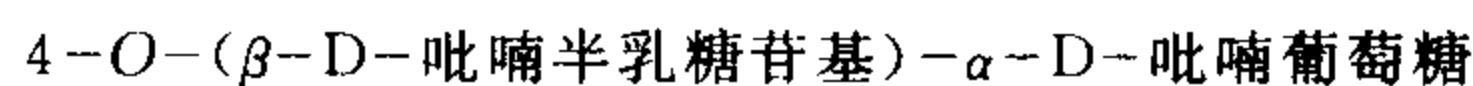
麦芽糖存在于发芽的谷类种子中,是淀粉的组成成分,在自然界中并不以游离状态存在。在淀粉酶(即麦芽糖酶)或唾液酶作用下,淀粉水解得麦芽糖。所以麦芽糖是生物体内淀粉水解过程的中间产物。麦芽糖是饴糖的主要成分,甜度为蔗糖的 40%,常用作营养剂和培养基等。

2. 乳糖

乳糖是由一分子 β -D-半乳糖的半缩醛羟基与另一分子 D-葡萄糖 C₄ 上的醇羟基脱水,通过 β -1,4-糖苷键缩合生成。成苷部分是半乳糖,而葡萄糖分子中仍保留着一个半缩醛羟基:



α -(+)-乳糖



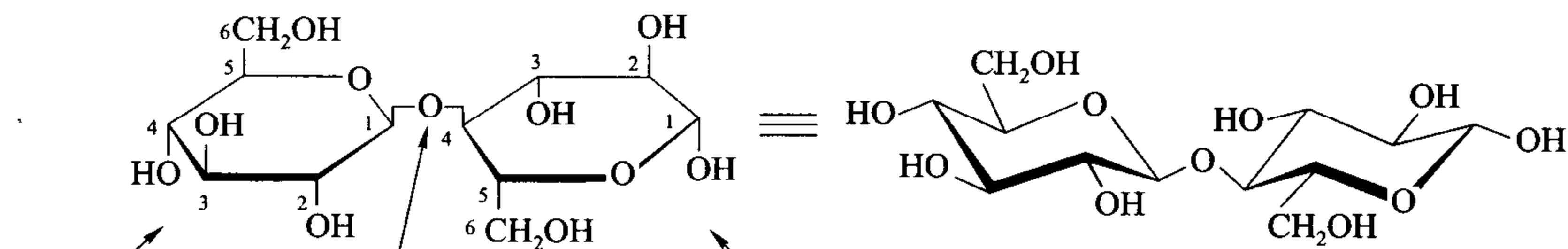
由于它是以 β -糖苷键结合,故能被酸、苦杏仁酶和乳糖酶所水解。

乳糖分子结构中仍有半缩醛羟基,有变旋现象,能还原斐林试剂,能生成糖脎,属还原性二糖。

乳糖存在于哺乳动物的乳汁中,在人乳中含量约为 5%~8%,在牛乳中约含 4%~5%,由牛乳制干酪时可以得到乳糖这一副产品,甜度约为蔗糖的 70%,乳糖为白色粉末,熔点 201.5℃,它是二糖中水溶性较小的,且没有吸湿性,变旋达到平衡时 $[\alpha]_D^{20} = +55.4^\circ$ 。常用于食品工业和医药工业。

3. 纤维二糖

纤维二糖也是由两分子的 D-葡萄糖脱水缩合的产物,只是纤维二糖所存在的苷键为 β -1,4-糖苷键,即它是由一分子 β -D-葡萄糖通过半缩醛羟基与另一分子葡萄糖 C₄ 上醇羟基脱水缩合而得。分子中依然保留了一个半缩醛羟基,故有还原性,能变旋,能成脎,属还原性二糖。

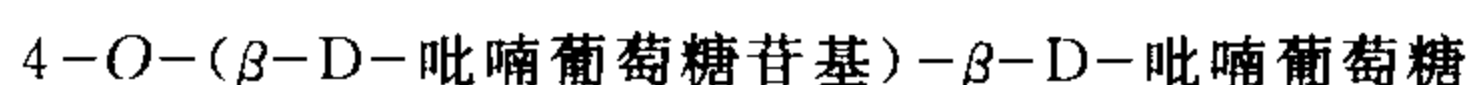


成苷部分

β -1,4-糖苷键

未成苷部分

β -(+)-纤维二糖



纤维二糖是纤维素的基本组成单位,与麦芽糖的区别在于,它是以 β -1,4-糖苷键结合,所以可被酸和苦杏仁酶水解。

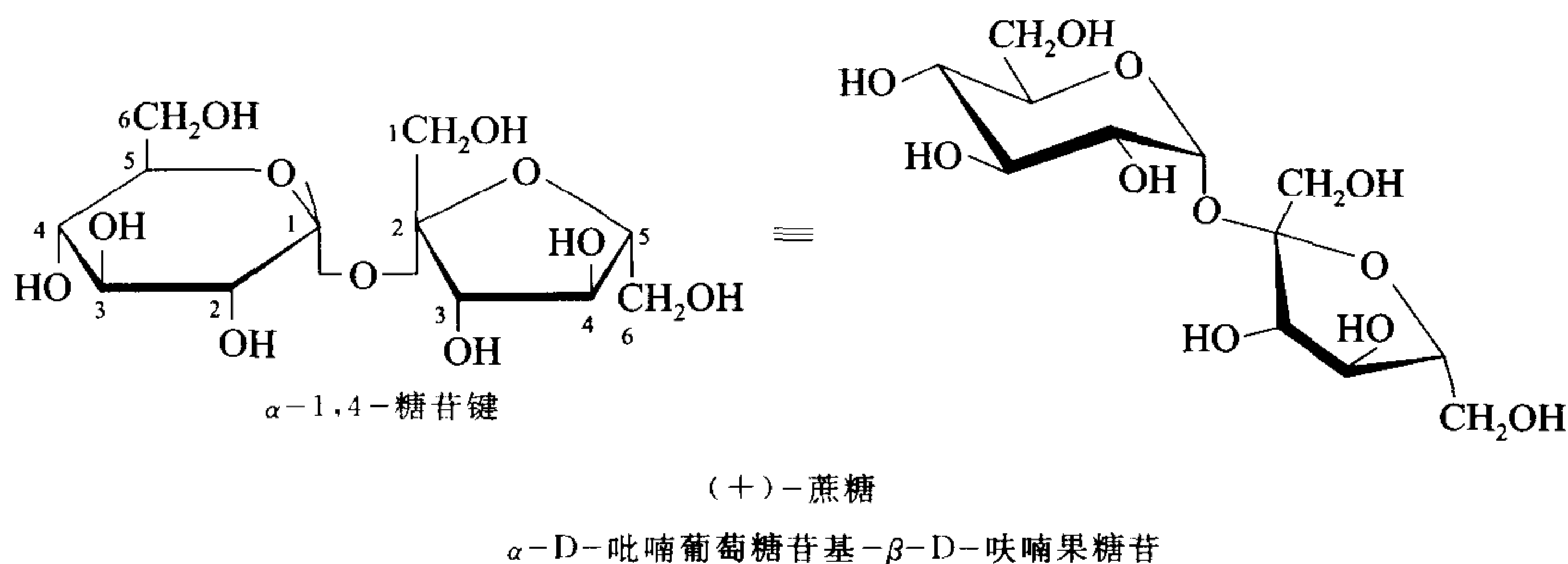
纤维二糖为无色结晶,熔点 225℃,水溶液中变旋达平衡时 $[\alpha]_D^{20} = +34.6^\circ$ 。纤维二糖在自然界中是以结合状态存在的,是纤维素水解的中间产物。

二、非还原性二糖

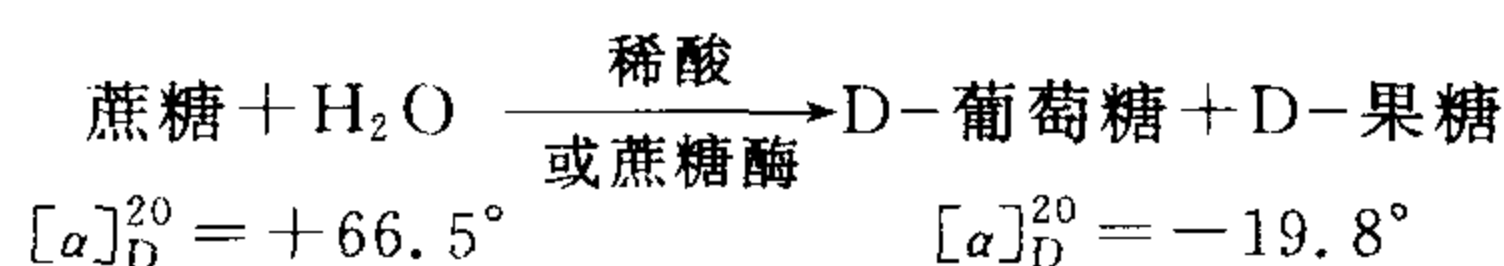
非还原性二糖由于分子结构中不存在半缩醛羟基,故无还原性,无变旋现象,不能被斐林试剂氧化,也不能与苯肼成糖脎。

1. 蔗糖

蔗糖是由一分子 α -D-葡萄糖 C_1 上的半缩醛羟基和另一分子的 β -D-果糖 C_2 上的半缩醛羟基脱水,并以 α, β -1,2-糖苷键结合而成。



蔗糖在自然界中分布最广,是最重要的非还原性二糖。蔗糖是无色结晶,易溶于水,难溶于酒精,甜度仅次于果糖,比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 为 $+66.5^\circ$ 。蔗糖在稀酸或蔗糖酶的作用下,水解为葡萄糖和果糖的等量混合物,此混合物的比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 为 -19.8° 。水解过程中,溶液的旋光度由右旋变为左旋,所以蔗糖的水解反应又称为转化反应,转化后生成的混合物称为转化糖。蜜蜂体内有蔗糖酶,转化糖是蜂蜜的主要成分,由于其中含有果糖所以甜度比蔗糖大。

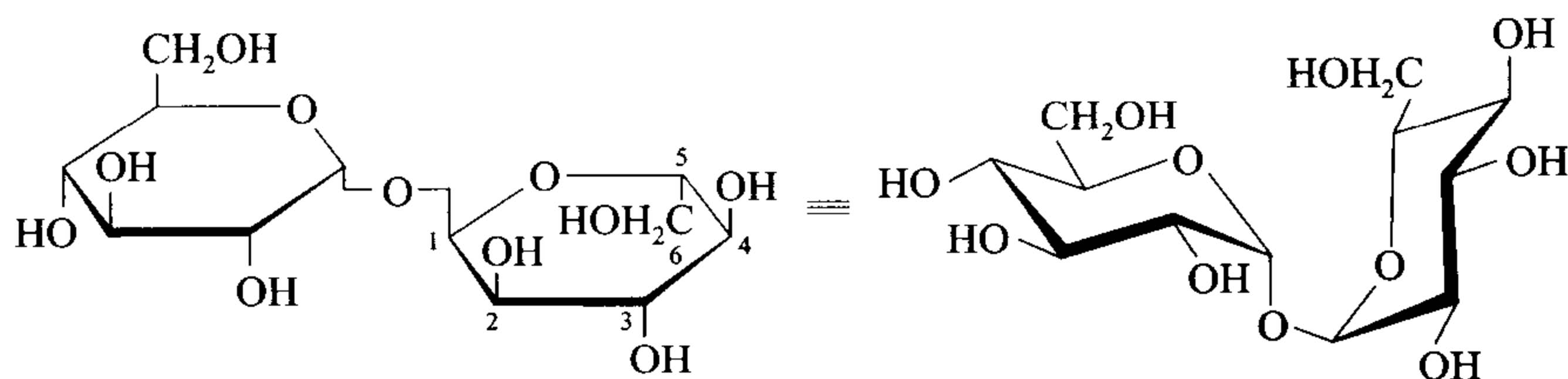


蔗糖广泛存在于植物体中,甘蔗中蔗糖含量为 $18\% \sim 20\%$,甜菜中蔗糖含量约为 $12\% \sim 19\%$,甜玉米秆和甜高粱秆中蔗糖含量约为 $5\% \sim 14\%$,水果和蔬菜中所含的糖也以蔗糖为主。日常生活中常见的食糖,如砂糖、冰糖等,皆为晶体大小不等的蔗糖,绵白糖是蔗糖水解产物的混合物,故甜度较高。

蔗糖是植物体内碳水化合物运输的主要形式,同时也是碳水化合物的一种贮藏形式,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,到达各部位后,又迅速地转变成葡萄糖供植物利用,或变为淀粉贮藏起来。

2. 海藻糖

海藻糖又称为酵母糖或蕈糖,它是由两分子 α -D-葡萄糖 C_1 上的半缩醛羟基脱水,并通过 α -1,1-糖苷键结合而成的二糖,分子结构中不存在半缩醛羟基,为非还原性二糖。



(+) - 海藻糖

 α -D-吡喃葡萄糖苷基- α -D-吡喃葡萄糖苷

海藻糖存在于海藻、酵母、昆虫和真菌体内,是各种昆虫血液中的主要血糖。昆虫食入碳水化合物,在消化分解成葡萄糖之后即有相当一部分变成海藻糖被吸收进入血液。同时血液中的一部分海藻糖转变为糖原,贮藏起来。

海藻糖为白色晶体,味甜,能溶于水和热醇,熔点 $96.5 \sim 97.5^{\circ}\text{C}$,比旋光度 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +178^{\circ}$ 。无还原性。

第四节 多 糖

多糖是由许多相同或不相同的单糖分子脱水以苷键相结合的天然高分子化合物,它的结构极为复杂。按其水解情况可将多糖分为两大类,分解产物是一种单糖者,称为均多糖;水解产物有多种单糖者,称为杂多糖。

自然界中存在的多糖组成成分较简单,如植物中贮藏养分的淀粉、动物贮藏养分的糖原和植物的骨架结构——纤维素等,都是由葡萄糖以不同的苷键结合而成的;杂多糖由不同种单糖如半乳糖、木糖、阿拉伯糖及其衍生物如醛糖酸、氨基糖等组成。这种杂多糖通常有果胶质、黏多糖等。一个多糖分子可以由几百个甚至是几千个单糖分子结合而成,故多糖的相对分子质量不是单一的。

多糖广泛地分布在自然界中,按其生物功能大致可分为两类:一类是作为贮藏物质,如植物中的淀粉和动物中的糖原;另一类是构成植物的结构物质,如纤维素、半纤维素和果胶质等。多糖的性质与单糖、二糖不同,一般不溶于水,有的即使能溶于水,也只能生成胶体溶液。多糖没有甜味。多糖均无还原性,无变旋现象。

一、均多糖

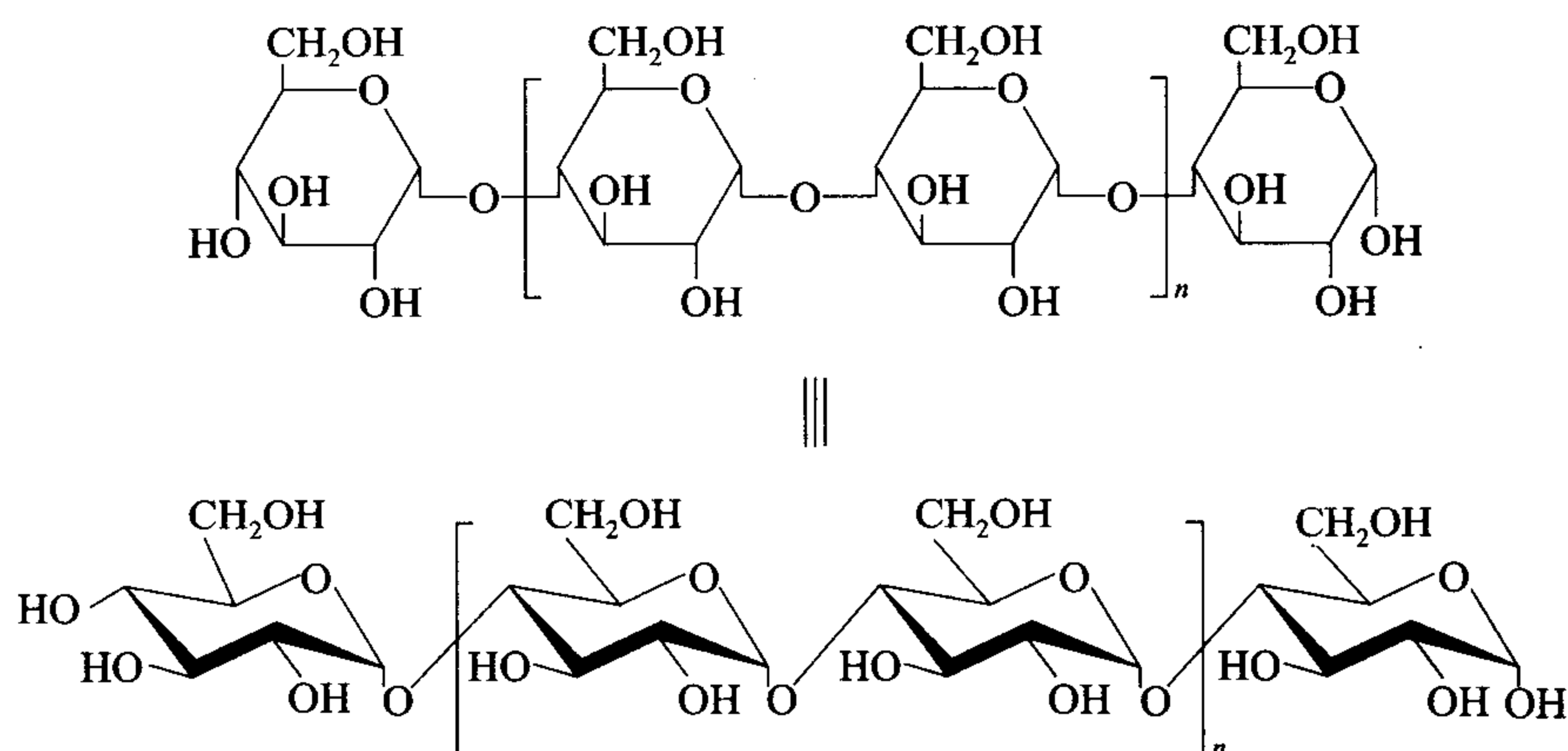
1. 淀粉

淀粉是植物的碳水化合物储藏体,存在于植物的块根和种子中,是米、麦和玉米等谷物的主要成分,例如稻米中含 $62\% \sim 82\%$,小麦中含 $57\% \sim 75\%$,玉米中含 $65\% \sim 72\%$,甘薯中含 $25\% \sim 35\%$,马铃薯中含 $12\% \sim 20\%$ 。它也是人类所需要的碳水化合物的主要来源。

淀粉是白色、无臭、无味的无定形粉末,其颗粒的大小和形状,根据来源的不同而各不相同。

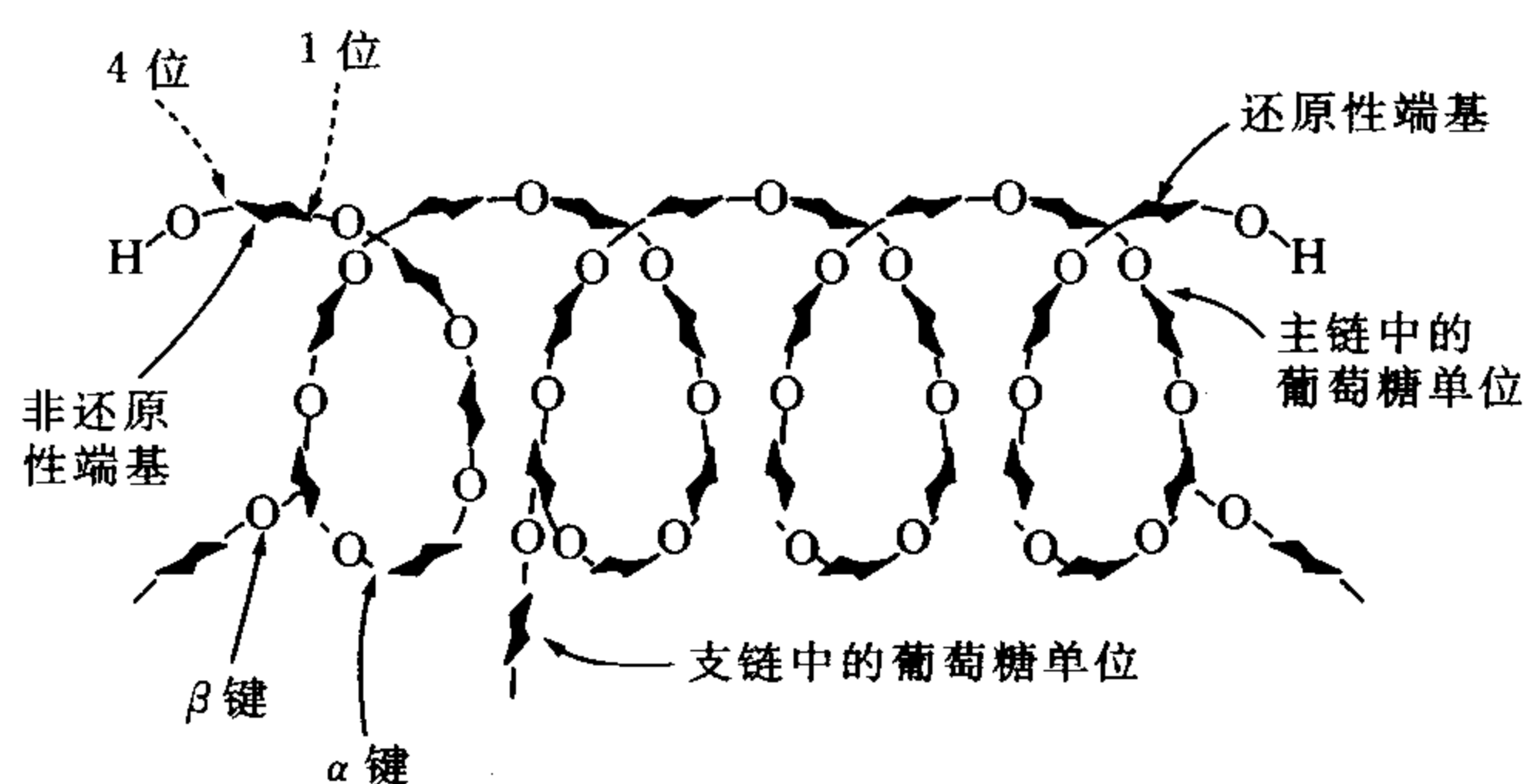
它由直链淀粉和支链淀粉两部分组成。普通淀粉中,直链淀粉约占 10%~30%。支链淀粉约占 70%~90%。淀粉完全水解得到 D-葡萄糖,部分水解可生成麦芽糖。

直链淀粉分子约由 1 000 个以上的 α -D-吡喃葡萄糖通过 α -1,4-糖苷键结合而成,其结构如下:

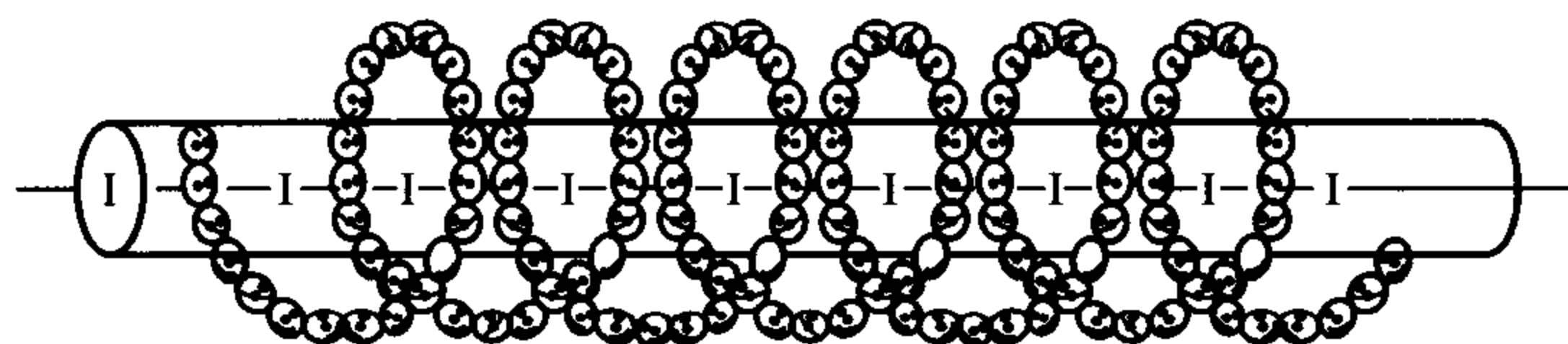


直链淀粉的结构

直链淀粉的平均相对分子质量约为 $(3\sim60)\times10^4$ 。它的实际结构并不是直线形分子,而是借分子内氢键作用呈螺旋状。每圈螺旋约由 6 个葡萄糖单位组成。直链淀粉遇碘显蓝色,且反应灵敏,故常用于检验淀粉存在。淀粉与碘之间的作用是碘分子进入淀粉的螺旋结构中,与淀粉形成蓝色的包合物。结构如下:



直链淀粉的螺旋现象

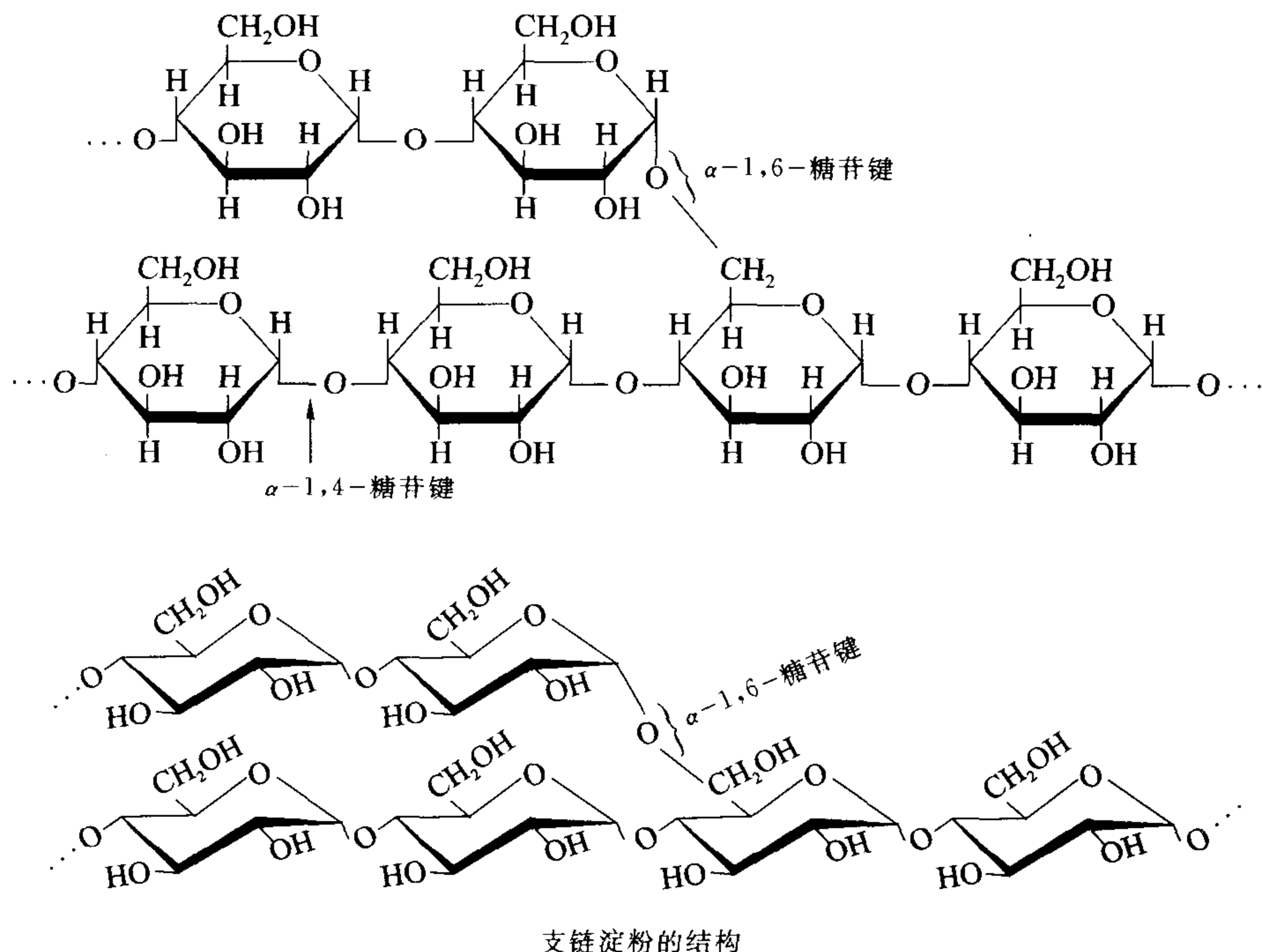


淀粉与碘的包合物

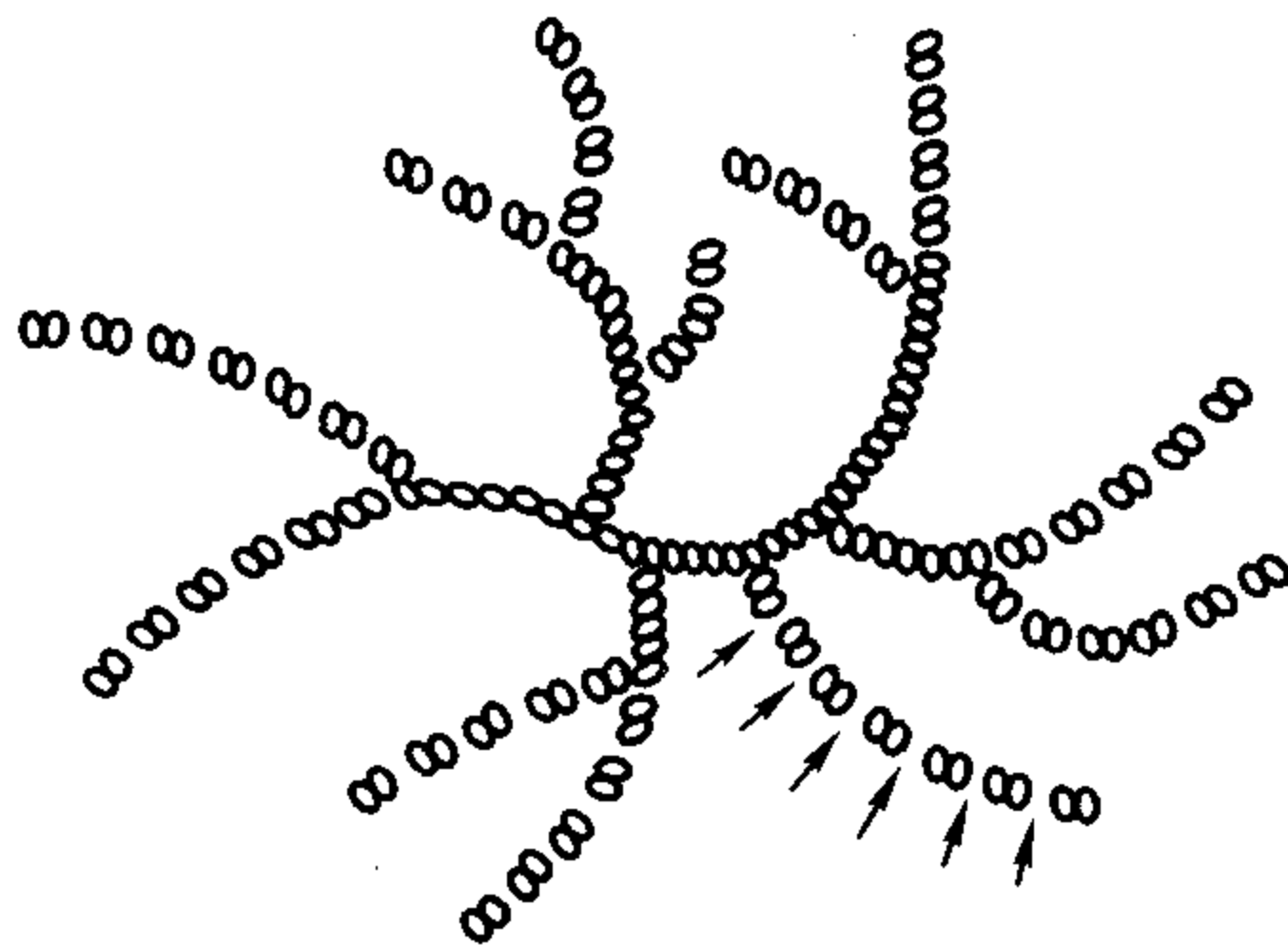
直链淀粉能溶于热水,当加热时,氢键断裂,包合物解体,蓝色消失,冷却后又形成包合物,蓝色重新出现。

支链淀粉相对分子质量比直链淀粉还大,分子中可多达百万个 α -D-葡萄糖单位,支链淀粉

除了通过 α -1,4-糖苷键将 α -D-葡萄糖连成部分直链, 还通过 α -1,6-糖苷键使部分直链相互连接形成支链, 结构如下:



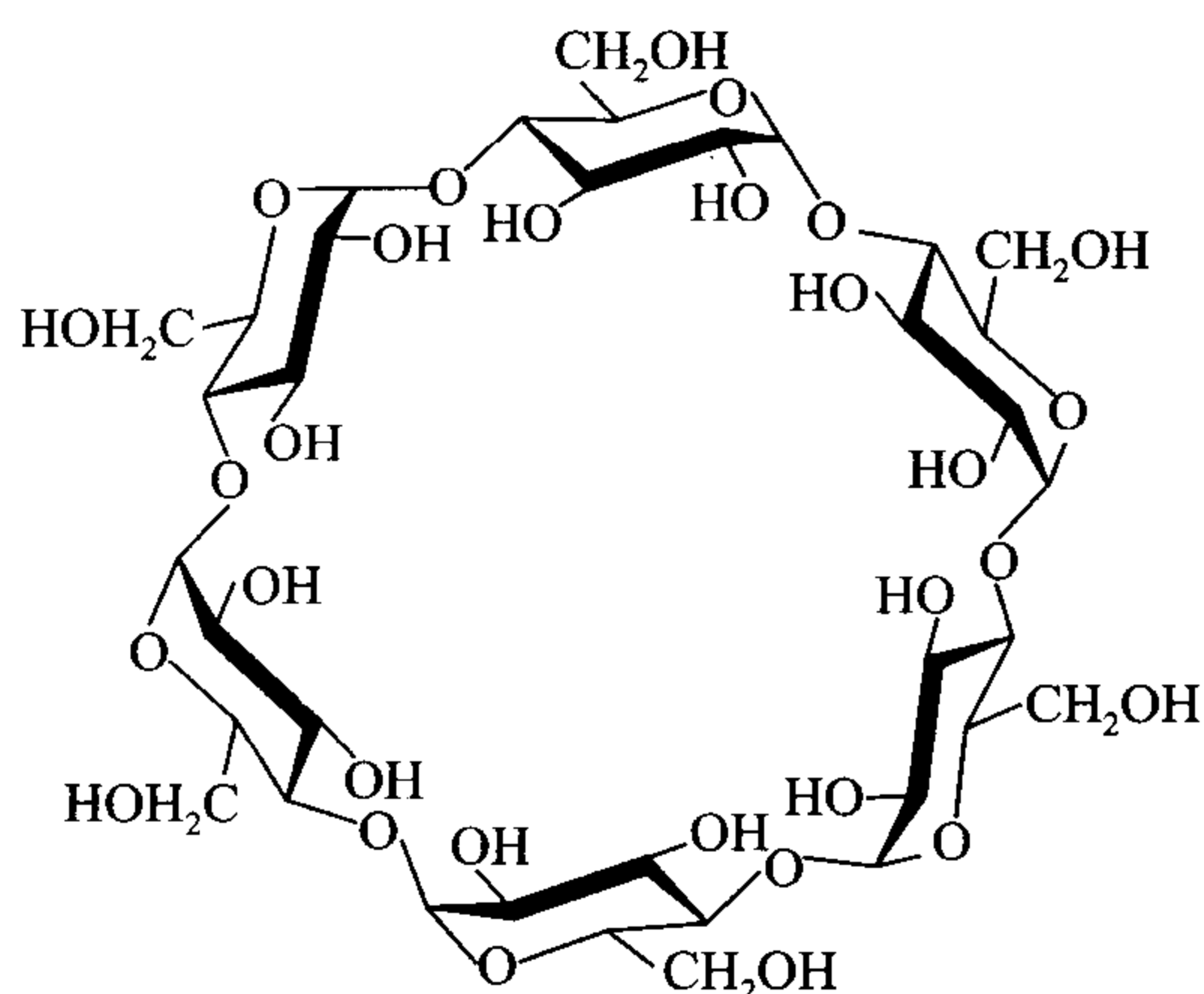
每个支链约含 20~25 个 α -D-葡萄糖单位, 纵横连接。其整体结构示意图如下:



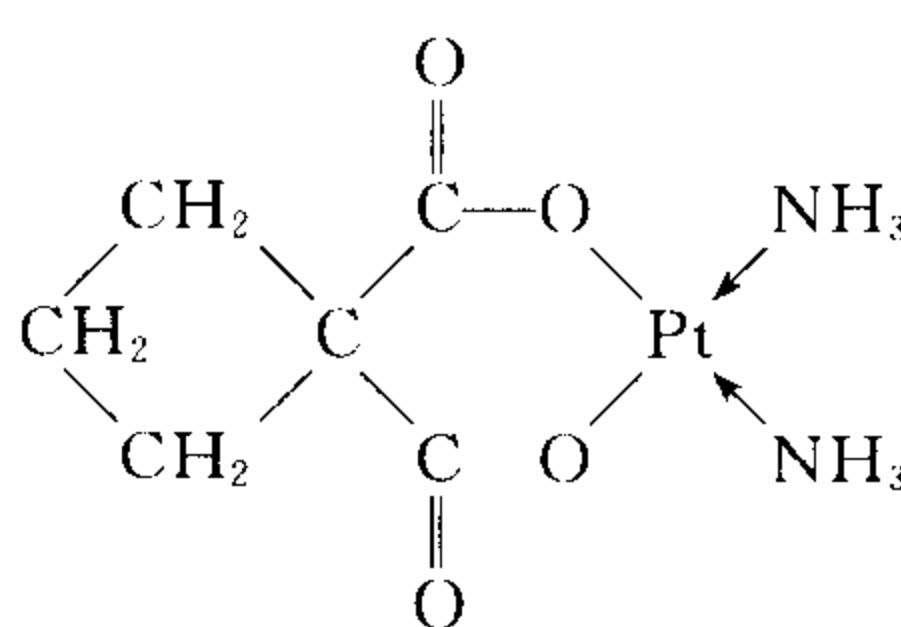
支链淀粉结构示意图(每一个圆圈代表一个葡萄糖单位,
 ∞ 代表麦芽糖单位,箭头所指处为可被 β -淀粉酶水解的部位)

支链淀粉为白色、无定形粉末。支链淀粉不溶于水, 在热水中吸水糊化, 生成极黏稠的溶液, 遇碘产生紫红色, 在淀粉酶的作用下只有约 60% 被水解成麦芽糖。

淀粉经热处理或酸的作用部分水解, 由一个大分子逐渐断裂形成小分子, 产物叫糊精。不同方法处理得不同的糊精, 它们的分子比淀粉小, 仍属多糖。淀粉经某种特殊酶的作用可形成环糊精, 结构如下:


 α -环糊精

由于环糊精形成了一个圆筒形结构,外围为亲水的,内部是亲油的,故它能容纳一定大小的非极性分子或某些分子的非极性部分。这样可使原不溶于水或其他极性溶剂的分子钻入环糊精的空穴中,从而被环糊精带入水中,增大了溶解性。例如目前较新的一种抗癌药——碳铂,即是如此被带入人体血液中而发挥作用的。



碳铂

另外,环糊精还常应用在有机合成中,带来立体选择性或区域选择性等。

通常的淀粉可在酸或酶的作用下水解,水解后所形成的糊精,随分子的大小不同而遇碘显不同颜色,颜色逐渐由深变浅至形成无色。无色糊精继续水解生成麦芽糖,再水解最终生成 D-葡萄糖。淀粉的水解过程如下:

	淀粉酶催化				麦芽糖酶催化	
水解产物	淀粉	→ 蓝糊精	→ 红糊精	→ 无色糊精	→ 麦芽糖	→ D-葡萄糖
与碘显色	深蓝色	蓝色	红色	无色	无色	无色

糊精可溶于冷水,其水溶液有黏性,可作黏合剂及纸张、布匹等的上胶剂。无色糊精具有还原性。

淀粉一般都含有直链淀粉和支链淀粉,支链淀粉的含量约占 70%~90%。支链淀粉含量越高,蒸煮之后黏性越大。表 14-2 中给出了几种粮食作物中直链淀粉和支链淀粉的含量。

淀粉的黏性是由水溶性决定的。因热量促使直链淀粉螺旋结构伸展,从而使得分子易与水形成氢键溶于热水;而支链淀粉在热水中吸水膨胀,结果结构也有所伸展,但由于结构组成为纵横交错,产生糊化,从而体现了较大的黏性。

表 14-2 粮食作物中的淀粉的含量

粮食名称	直链淀粉含量/%	支链淀粉含量/%
玉米	23	77
小麦	24	76
稻米	17	83
糯米	0	100
糯玉米	0	100

无论是直链淀粉还是支链淀粉,虽分子中末端都保留了半缩醛羟基,但因其在整个分子中比例太小,故无还原性。同理,其他多糖也无还原性。

分析化学中,可溶性淀粉常用作碘量法分析的指示剂。淀粉还可食用,在工业上也有广泛的用途,如通过发酵酿酒和水解制糖等。

2. 糖原

糖原又叫肝糖,存在于动物体内,主要存在于动物的肝脏和肌肉中,故又分别称为肝糖原和肌糖原。最初是从肝中提取得到的,故有此俗名。

糖原是动物体内储藏的碳水化合物,故又称为动物淀粉。糖原也是由 α -D-葡萄糖组成的,结构与支链淀粉相似,区别在于其支链较支链淀粉的多,且分支点间距离较支链淀粉的小,约间隔 10~18 个葡萄糖即产生支链,所以糖原的分子结构比较紧密。

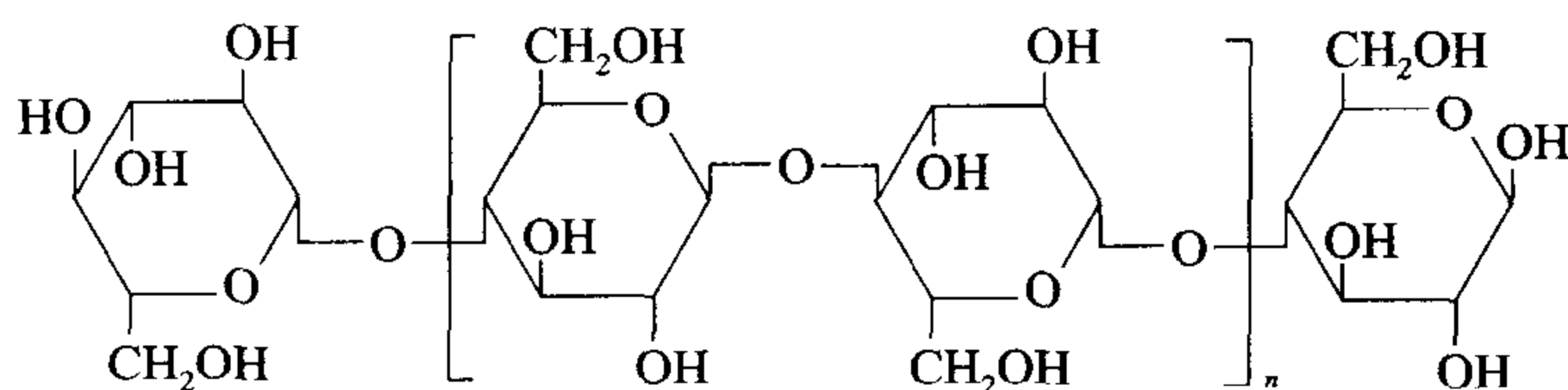
糖原是白色粉末,溶于水呈乳色,还能溶于三氯乙酸,但不溶于乙醇及其他有机溶剂。可用三氯乙酸从肝脏中提取糖原,然后加入乙醇,糖原即沉淀。糖原遇碘呈紫红色,无还原性。糖原也可被淀粉酶水解成糊精和麦芽糖;被酸水解,最后得到 α -D-葡萄糖。

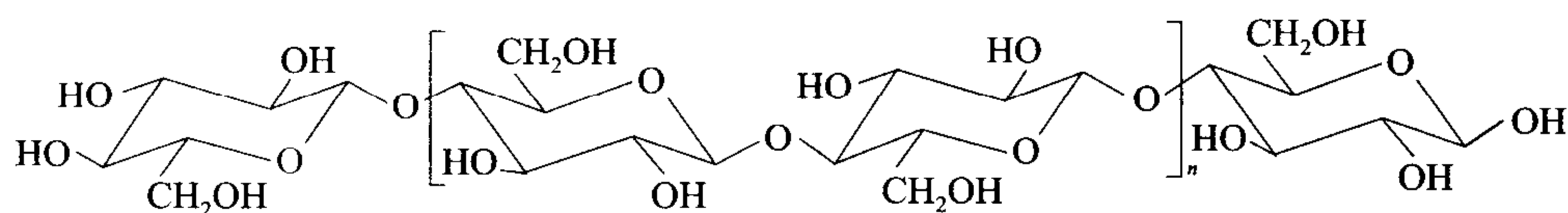
糖原是动物体能量的主要来源,葡萄糖在动物血液中的含量较高时,可结合成糖原储存在肝脏中;当葡萄糖在血液中的含量较低时,糖原则分解为葡萄糖,以维持血液中血糖的正常含量。故糖原在动物体内具有调节血液中葡萄糖含量的功能。

3. 纤维素

纤维素是构成植物细胞壁的主要成分,在植物体内起着支柱的作用。它是自然界分布最广的多糖,在棉花和亚麻中含量最高,约为 65%~98%,木材、稻草、麦秆及其他植物的茎中也大量含有纤维素,约为 30%~50%。

纤维素是由 1 000~15 000 个 β -D-葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接而成的没有分支的线型分子,用纤维素酶或酸水解最终可得到 β -D-葡萄糖,纤维素分子的结构如下:

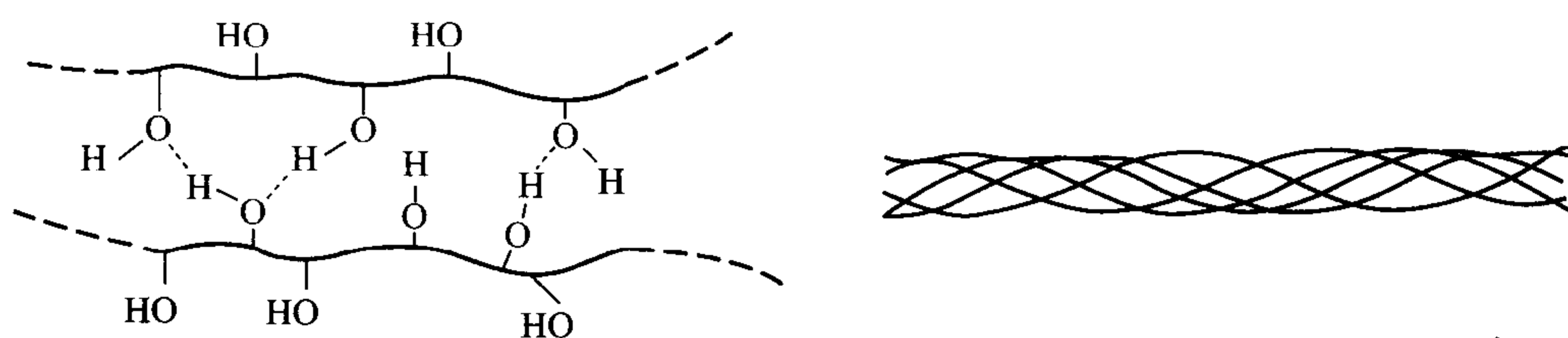




纤维素的结构

纤维素在浓硫酸中的水解过程为：纤维素→纤维素糊精→纤维素四糖→纤维素三糖→纤维素二糖→ β -D-葡萄糖。

纤维素与直链淀粉不同，纤维素分子不是盘绕成螺旋形，而是呈略带弯曲的线型分子。这是由于纤维素分子中存在着众多的羟基，羟基间存在氢键相互作用，链和链之间借助氢键像麻绳一样拧在一起，所以纤维素非常坚韧(图 14-4)。



(a) 两个纤维素分子间形成氢键情况

(b) 纤维素胶束示意图

图14-4 纤维素胶束

X 射线分析，每一个纤维素微晶束约由 60 个纤维素分子组成。在植物中，几个微晶束定向排列形成网状结构，从而使得纤维素具有良好的机械强度及化学稳定性。

纯纤维素是白色纤维状固体，它不溶于水和有机溶剂，但能吸水膨胀。这是因为纤维素胶束遇水后，水分子进入到纤维素的线性分子间，通过氢键维系着纤维素胶束，使其不分散。所以纤维素仅能吸水膨胀而不溶解(图 14-5)。结构示意图如下：

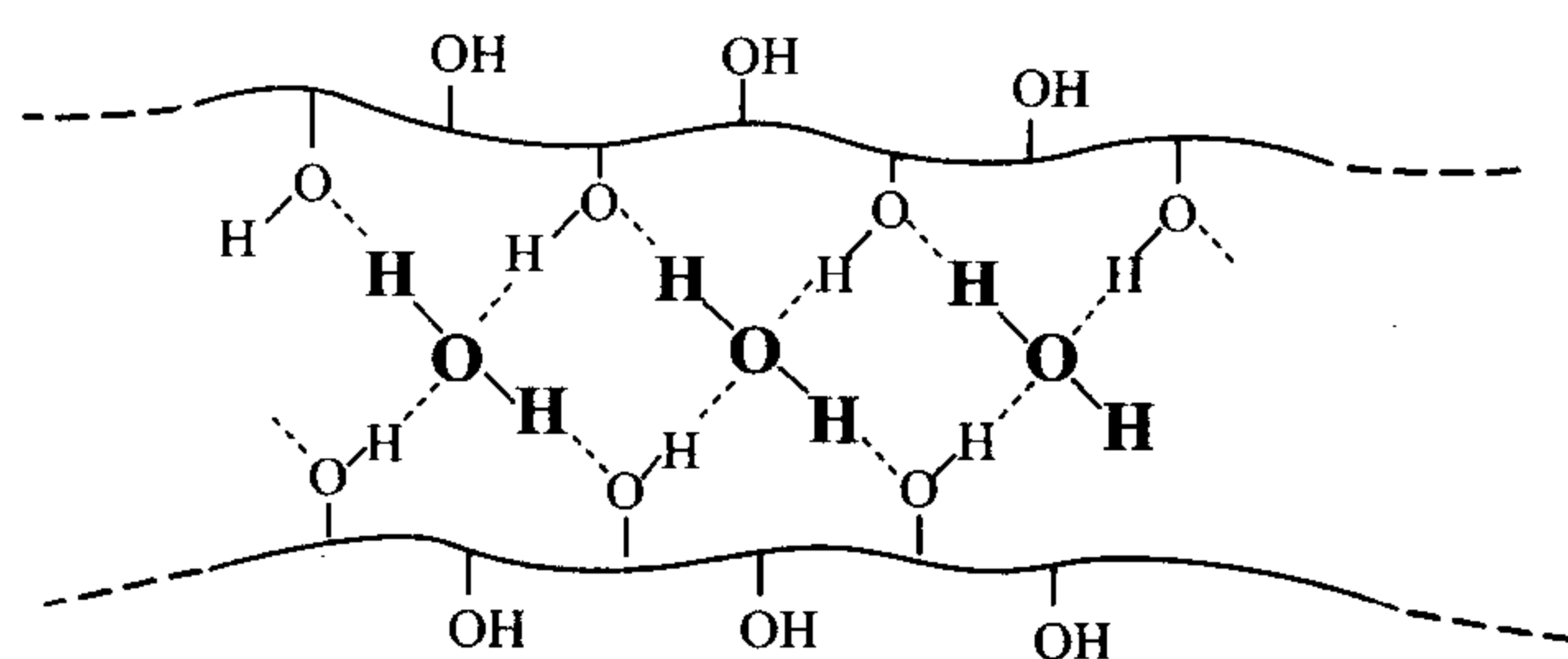


图14-5 纤维素吸水示意图

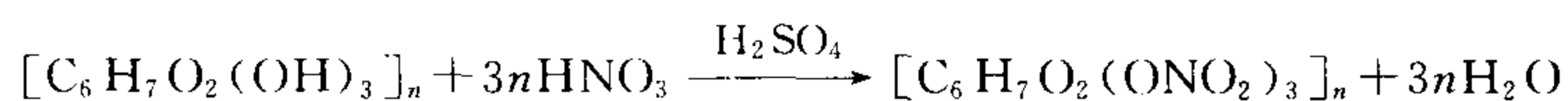
纤维素不溶于稀酸和稀碱，纤维素不能被淀粉酶水解，仅在浓硫酸和浓盐酸作用下水解，虽然其水解产物为葡萄糖，但对于人类，纤维素不是营养物质；对于食草类动物如马、牛及羊等，因其消化道内存在着一些特殊的微生物，这些微生物能分泌出可以水解 β -1,4-糖苷键的酶，所以纤维素是这些动物的营养物质。

纤维素的理化性质比较稳定，它一般只溶于铜氨溶液、氯化锌的盐酸溶液、氢氧化钠和二硫化碳中，形成黏稠溶液。

纤维素的水解也很困难,只有在浓盐酸和浓硫酸中方可水解。这是因为纤维素分子中的羟基位于 e 键上,分子热力学能低,结构稳定,故不易水解。

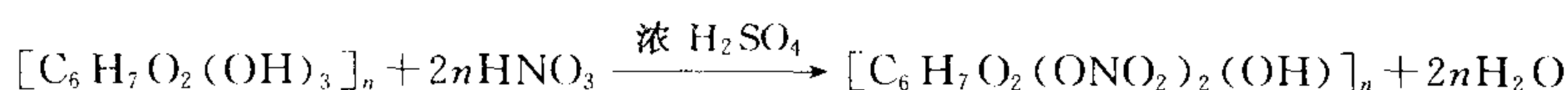
纤维素分子由于有很多羟基,故在化学性质上,可体现醇羟基的性质。

把棉绒浸泡在混合酸中(H_2SO_4 71%, HNO_3 21.5%, H_2O 7.5%)发生酯化作用,则形成纤维素的高硝酸酯,即纤维素分子中的羟基与硝酸生成的酯,也叫硝酸纤维素,俗称硝化纤维,又称火棉,含氮量较高,约为 12.2%~13.8%。



火棉容易燃烧和爆炸,是无烟火药的主要原料。

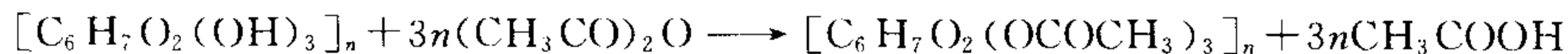
若把纤维素浸在一种含硝酸较少、含水较多的混合酸中,则产生低硝酸纤维酯,含氮量 10.5%~12.0%。



低硝酸纤维酯也易燃烧,其乙醇-乙醚溶液即为一般封瓶口的火棉胶,又称为珂罗玢,它是制喷漆、赛璐珞和假象牙等的原料。

火棉胶与樟脑共热,即得到赛璐珞,为一种坚韧的塑料,有热塑性。可制成玩具、乒乓球和钢笔杆等各种用品。

纤维素与乙酸酐作用生成纤维乙酸酯,俗称醋酸纤维。是制造人造丝和电影胶片等的材料,其本身不易燃。



纤维素分子中引入某些酸性或碱性官能团后,可得到纤维离子交换剂,多用于分离天然产物,效果很好。

纤维素的用途很广泛,它还常用于制造各种纺织品和纸张等。

二、杂多糖

1. 半纤维素

半纤维素通常与纤维素及木质素同时存在于植物细胞壁中。半纤维是介于淀粉与纤维素之间的中间型多糖。大量存在于植物木质化部分,秸秆、种子、木质部、花生壳、糠绳及玉米芯含量较多。半纤维素在植物体内起着骨干物质与储藏物质的作用,半纤维素在适当条件下,如种子发芽时,可水解成能直接起营养作用的单糖。

半纤维素的成分比较复杂,它包括很多种类的多糖,如多缩戊糖、多缩己糖与多缩糖尾酸及其甲酯的缩合物。不同来源的半纤维素,其成分也各不相同。由于它是一种混合物,故到目前为止,结构尚不十分清楚。

半纤维素不溶于水,但可溶于稀酸或稀碱,如用稀酸水解,则产生戊糖和己糖。

多缩戊糖中主要是多缩木糖和多缩阿拉伯糖,多缩木糖的基本单位是 D-木糖通过 β -1,4-糖苷键连接成的直链。多缩阿拉伯糖是 β -L 型的阿拉伯糖脱水缩合而成的。它们的分子具有类似纤维素的直链结构,但链较短。

多缩己糖主要是多缩甘露糖、多缩半乳糖及多缩半乳糖醛酸,也是较纤维素短的直链结构。它们的结构组成也是由各种单糖通过 β -1,4-糖苷键连接而成。例如酵母及针叶树木质部中的半纤维素为多缩 β -D-甘露糖,广泛存在于植物木质部中的半纤维素含较多的多缩 β -D-半乳糖。

工业上常用含多缩戊糖的玉米芯、花生壳、谷糠等与酸混合,高压下水解,脱水制得重要的工业原料糠醛,糠醛又可作为制造尼龙-66及塑料的重要原料。

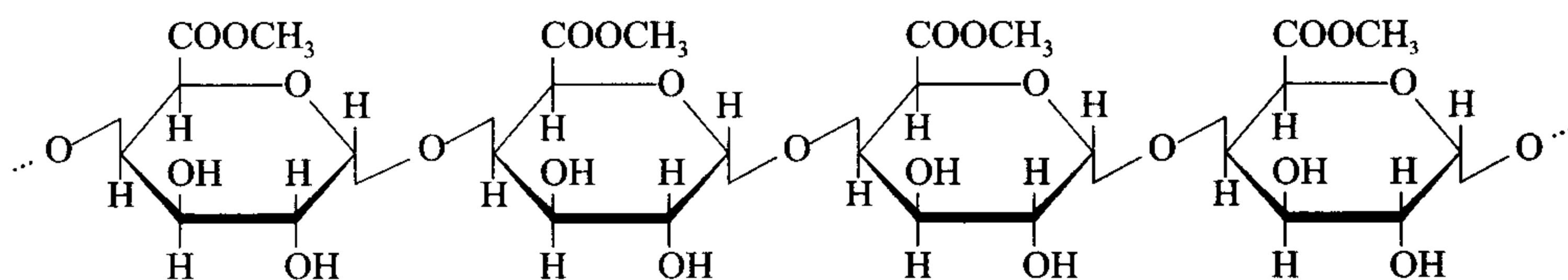
2. 果胶质

果胶质是植物细胞壁的组成成分,它大量存在于浆果、果实及块茎植物的细胞壁间的胶层中,使细胞相互黏合在一起,在水果和蔬菜中含量最多。

果胶质是一类成分比较复杂的多糖,其化学组成因来源不同而异,分子结构复杂,尚不完全清楚,但可根据分子中结合状况和理化性质将果胶质分为原果胶、可溶性果胶和果胶酸。

原果胶主要存在于未成熟的水果和植物的茎、叶中,它是可溶性果胶与纤维素缩合而成的高分子化合物,坚硬而不溶于水,在稀酸或果胶酶的作用下可转变为可溶性果胶。

可溶性果胶的主要成分是 α -D-半乳糖尾酸甲酯以及少量的半乳糖尾酸通过 α -1,4-糖苷键连接而成的长链高分子化合物,水解后产生 α -D-半乳糖尾酸。可溶性果胶的结构如下:

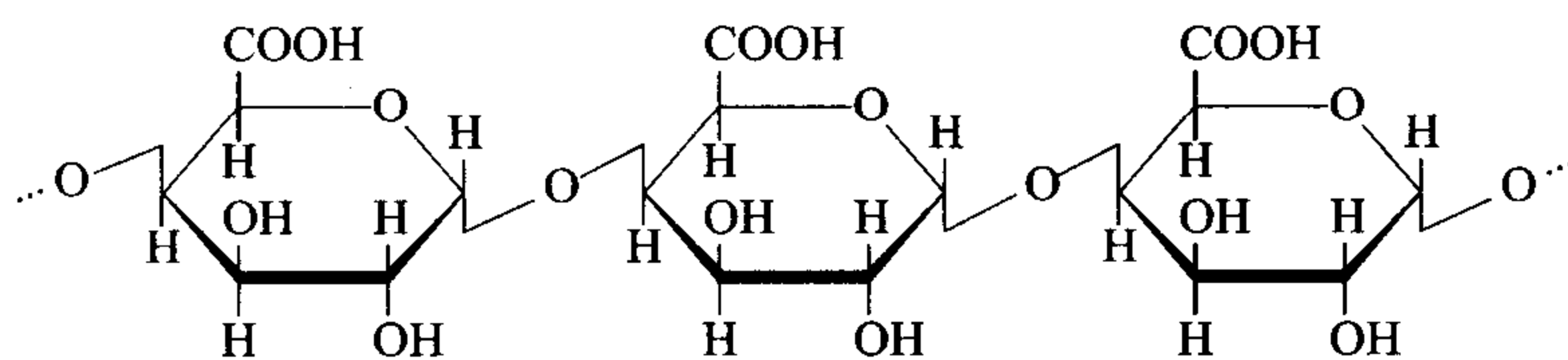


可溶性果胶的结构

水果成熟后由硬变软,原因之一即是原果胶变成了可溶性果胶。可溶性果胶在稀酸或果胶酶作用下,水解生成果胶酸和甲醇。

可溶性果胶在稀酸或果胶酶作用下水解生成的多缩半乳糖尾酸即是果胶酸。

果胶酸有游离羧基,能与 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 生成不溶性的果胶酸钙或果胶酸镁沉淀。此反应常用来测定果胶质的含量。果胶酸的结构如下:



果胶酸的结构

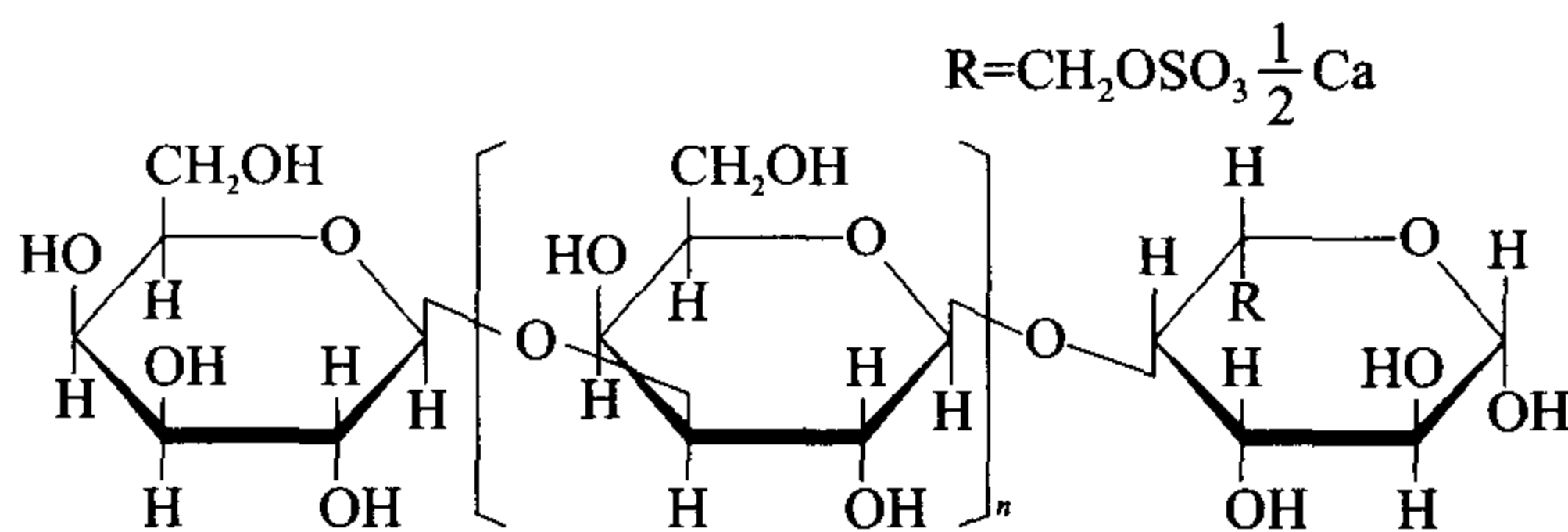
植物成熟、衰老或受伤时,能产生使果胶质逐步水解的酶,致使中胶层细胞之间的原果胶转变成可溶性果胶,并进一步变成小分子的糖,以至细胞之间分离,产生离层,即产生落叶、落花、落果或落铃。另外,某些病原微生物的菌丝分泌果胶酶,使植物中原果胶发生分解,导致植物组织被破坏。

果胶质与适量的糖和有机酸混合能形成凝胶,这一原理为果冻的加工依据。

3. 琼脂

琼脂又称琼胶,俗称石花菜或洋菜,是某些海藻类植物中的一类多糖,主要成分是多聚半乳

糖,它是以九个 β -D-半乳糖的单体通过 β -1,3-糖苷键结合,末端通过 β -1,4-糖苷键与 β -L-半乳糖相连, β -L-半乳糖 6 位上的羟基与硫酸成酯。琼脂的结构如下:



琼脂的结构

琼脂是用热水从藻类植物中提取出来的,琼脂溶液冷却后形成胶冻。胶冻低温冷冻后重新解冻得到沉淀,干燥此沉淀至仅含 35% 水分时,即得半透明的琼脂。

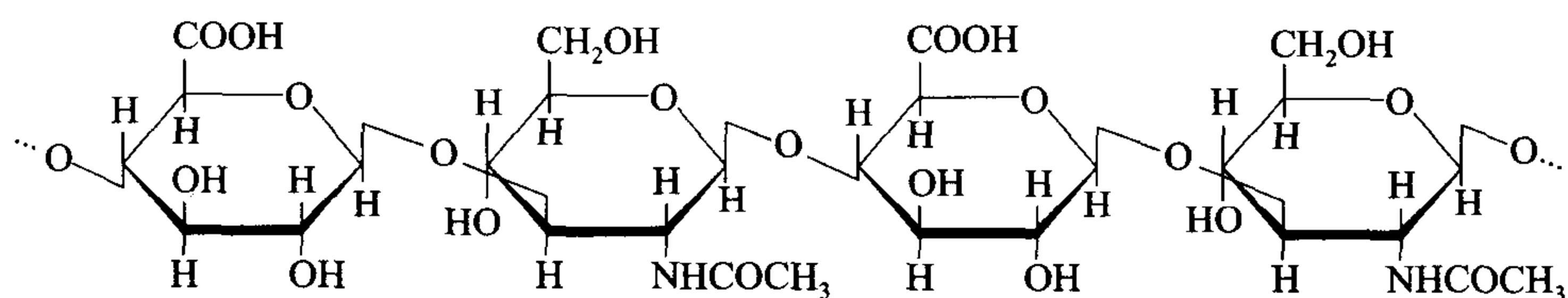
琼脂无色、无味,能吸水膨胀,不溶于冷水,而溶于热水,冷却后变成凝胶。琼脂不能被微生物利用,故常用作微生物的培养基凝固剂。

4. 黏多糖

黏多糖是一类含氮的杂多糖,是由动物结缔组织分离得到的一类黏液质的多糖,大多数是氨基己糖、己糖酸等缩合而成的高分子化合物。它常与蛋白质结合成黏蛋白而存在于动物的结缔组织中,如软骨、肌腱等,也是细胞间质和腺体分泌的黏液的组成成分。黏多糖能保护器官免受重伤,有助于物质顺利通过机体内的各个通道,以及组织再生和动物受精。

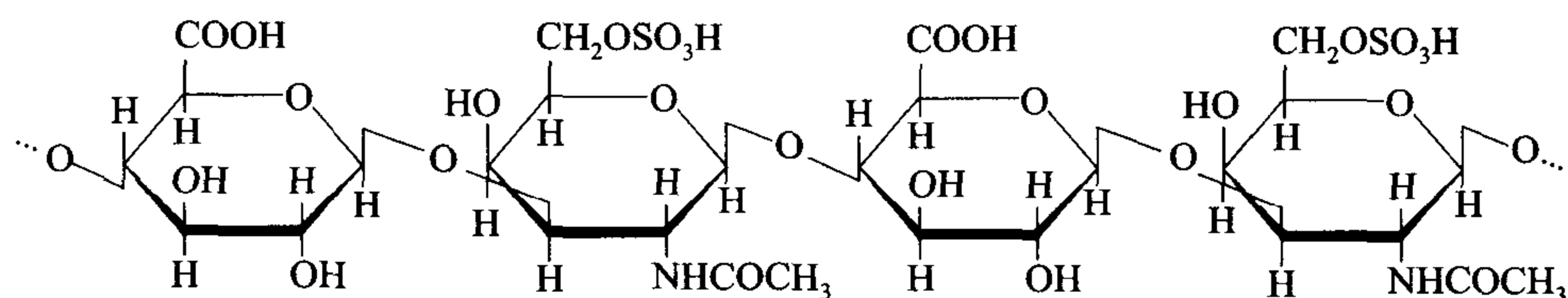
黏多糖种类很多,常见的几个代表物为:透明质酸、硫酸软骨素和肝素等。它们是由葡萄糖尾酸、氨基葡萄糖、乙酰氨基葡萄糖和乙酰氨基半乳糖等基本单位组成。

透明质酸是由 β -D-葡萄糖尾酸和 α -乙酰氨基- β -D-葡萄糖通过 β -1,3-糖苷键连接成二糖单位,然后二糖间通过 β -1,4-糖苷键连接成链状。这样相互交替地连接成了复杂的高分子化合物。透明质酸的结构如下:



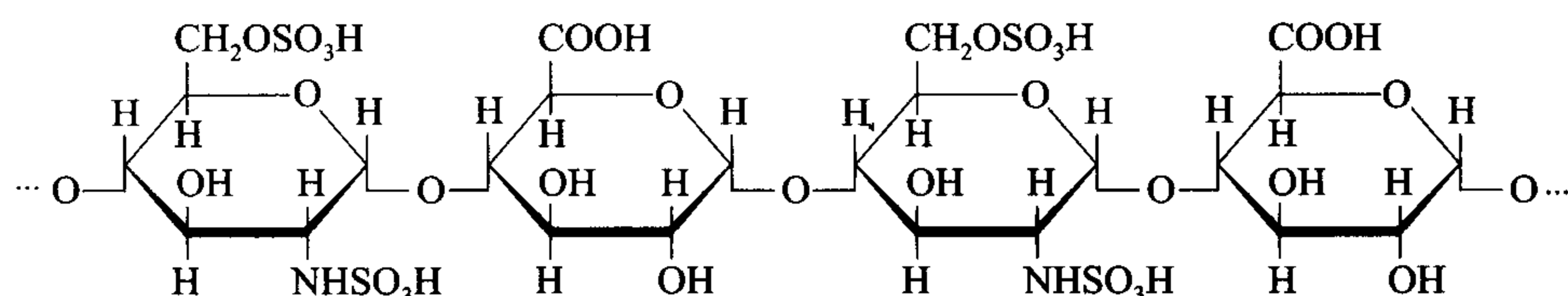
透明质酸是细胞间的天然黏合剂,此外还具有润滑作用,也可保护机体组织。

硫酸软骨素有三种结构,主要是由 β -D-葡萄糖尾酸与 α -乙酰氨基- β -D-半乳糖-6-硫酸酯通过 β -1,3-糖苷键连接形成二糖单位,二糖在通过 β -1,4-糖苷键与其他二糖连接成链,从而形成一种复杂的高分子化合物。硫酸软骨素的结构如下:



硫酸软骨素常与蛋白质结合形成糖蛋白。

肝素是一种比较简单的黏多糖,它的基本结构单位是 α -D-葡萄糖, α -D-葡萄糖尾酸以及它们的硫酸酯,各结构单位间通过 α -1,4-糖苷键相连,氨基葡萄糖也可以磺酰胺的形式存在。肝素的结构如下:



肝素是一种天然的抗凝血物质。临床上广泛用作输血时的血液抗凝剂。还可防治血栓形成。此外,它还具有降血脂的作用。

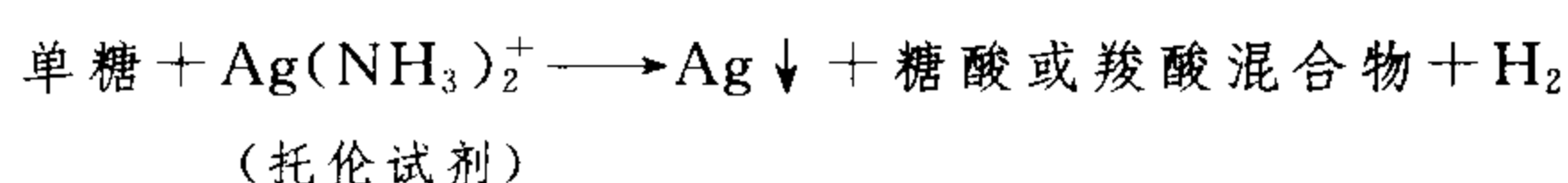
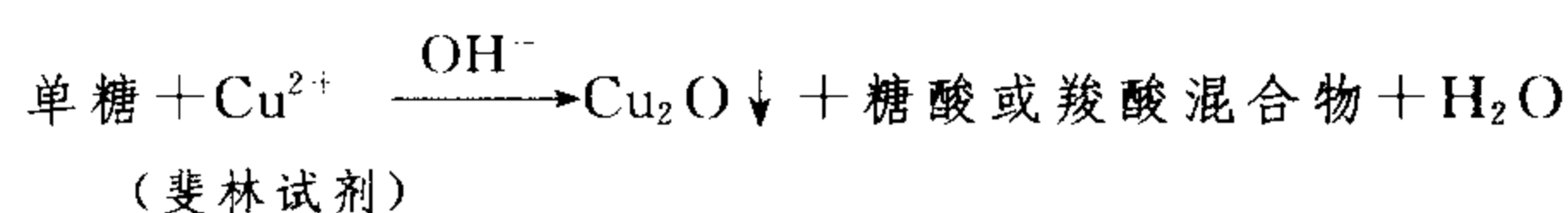
单糖的主要反应

I. 官能团的反应

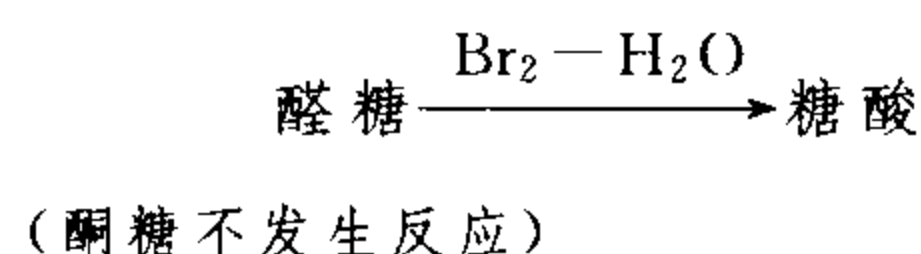
一、羰基的反应

(一) 氧化反应[$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}(\text{H})$ 上 C—H 键或 C—C 键断裂]

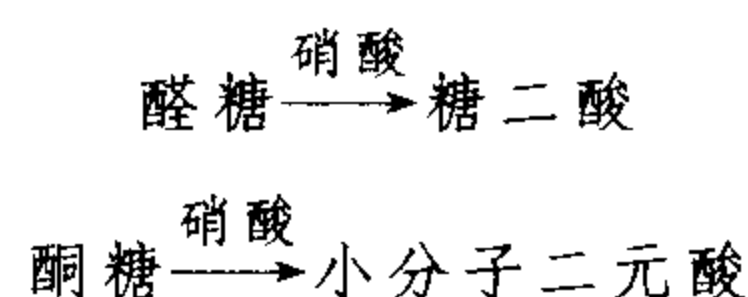
1. 弱氧化剂(斐林试剂、本尼迪溶液、托伦试剂等)氧化反应



2. 溴水氧化反应

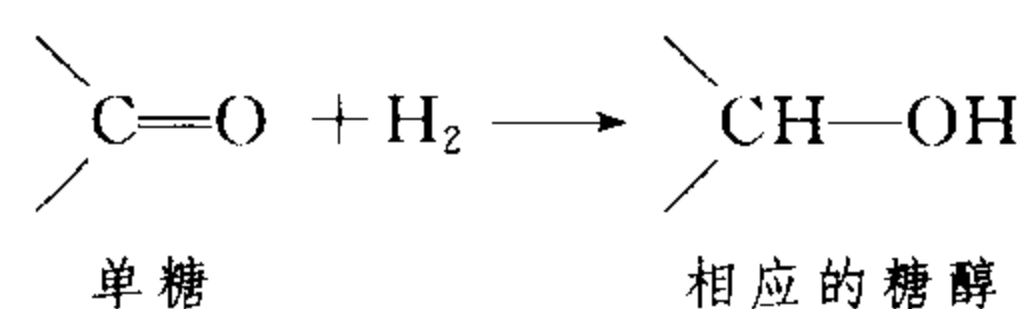


3. 强氧化剂(硝酸等)氧化反应

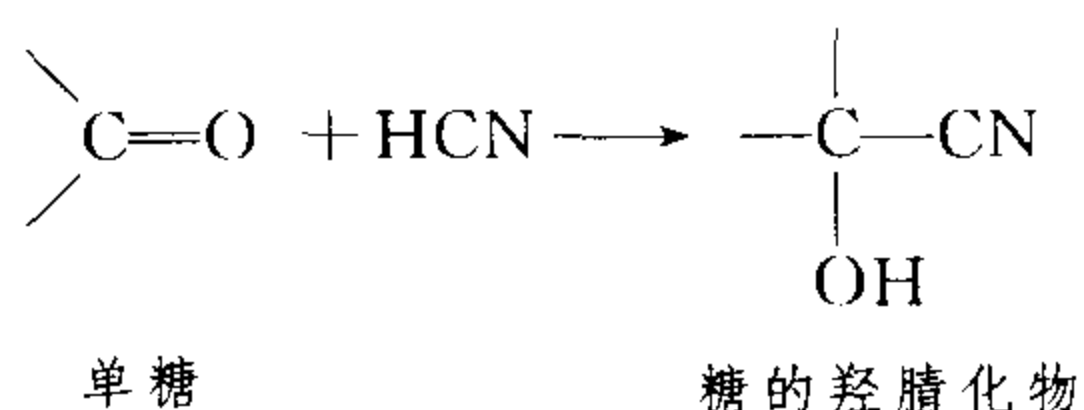


(二) 加成反应(>C=O 中 π 键断裂)

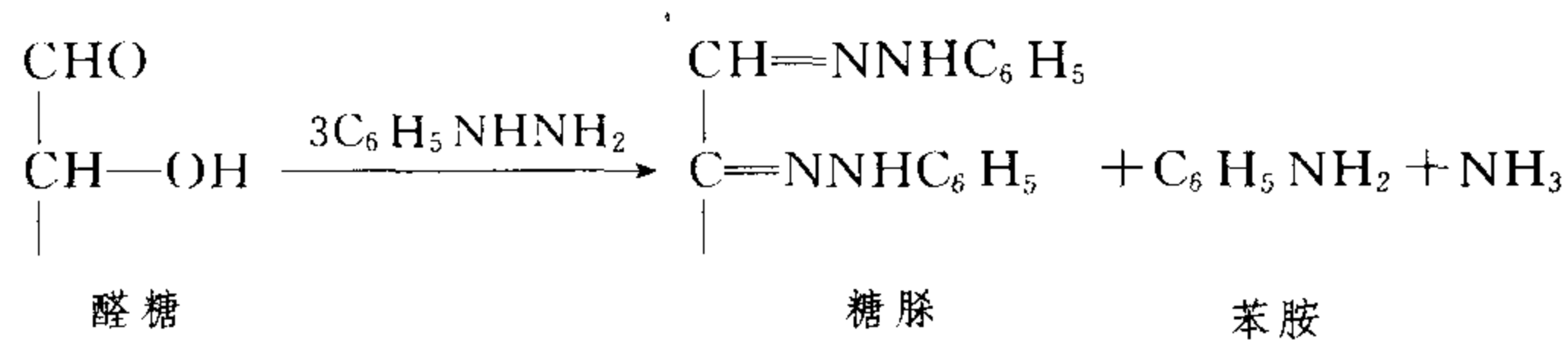
1. 还原反应



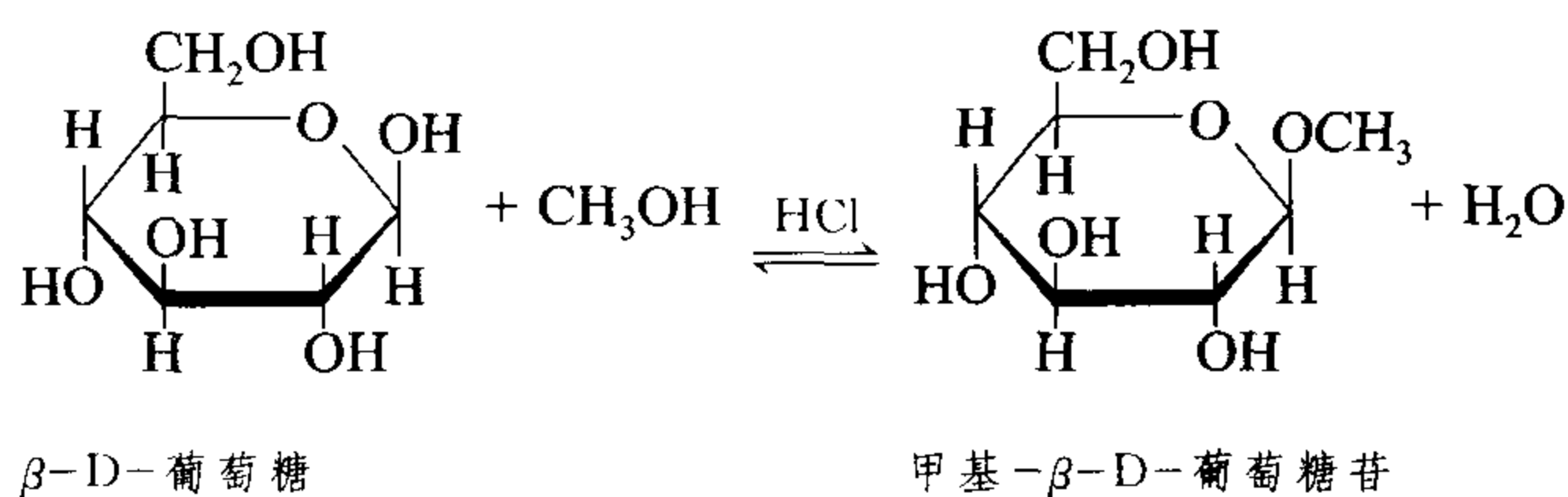
2. 与 HCN 的加成反应



3. 与苯肼及其衍生物的成脎反应

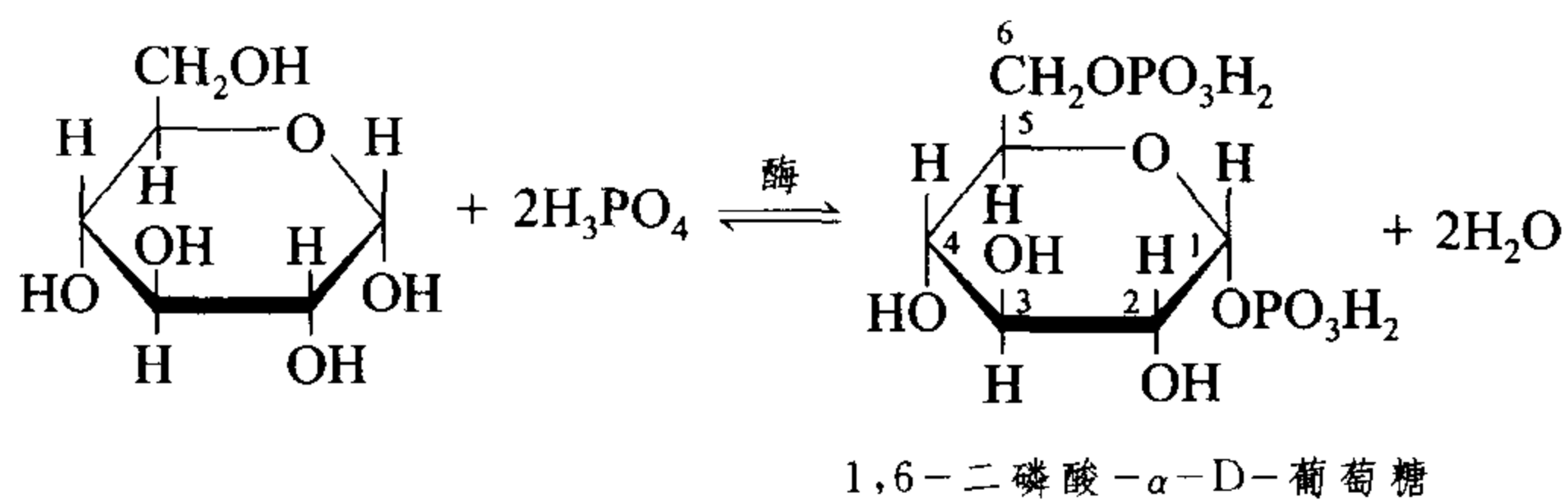
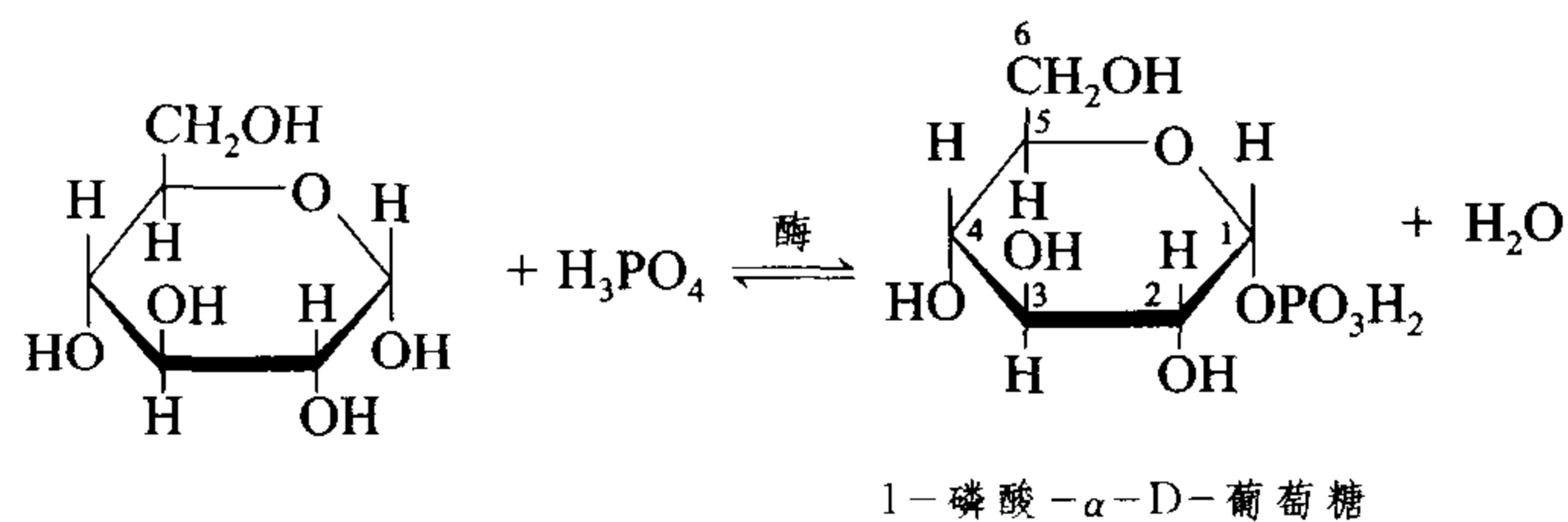


(三) 缩醛反应(成苷反应)

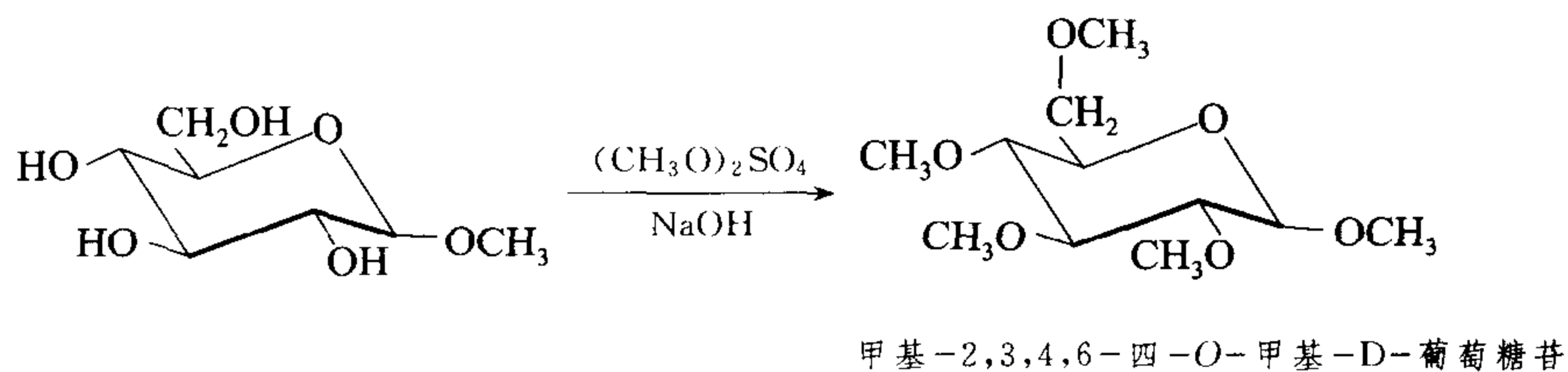


二、羟基的反应(O—H 键断裂)

(一) 酯化反应



(二) 甲基化反应(成醚反应)



$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} & \xrightarrow{\text{生物体内酶催化下}} & \begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \\
 & & \text{D-葡萄糖醛酸}
 \end{array}$$

The diagram illustrates the mutarose formation mechanism of D-glucose. It shows the equilibrium between the open-chain form of D-glucose and its cyclic hemiacetal form. The open-chain form is shown on the left, with carbons numbered 1 to 6. The cyclic form is shown on the right, with the anomeric carbon (C1) at the top and the CH₂OH group at the bottom. The mechanism involves the nucleophilic attack of the hydroxyl group on C5 on the carbonyl carbon (C1), forming a five-membered ring intermediate. This intermediate then cyclizes to form the final cyclic hemiacetal form of D-fructose.

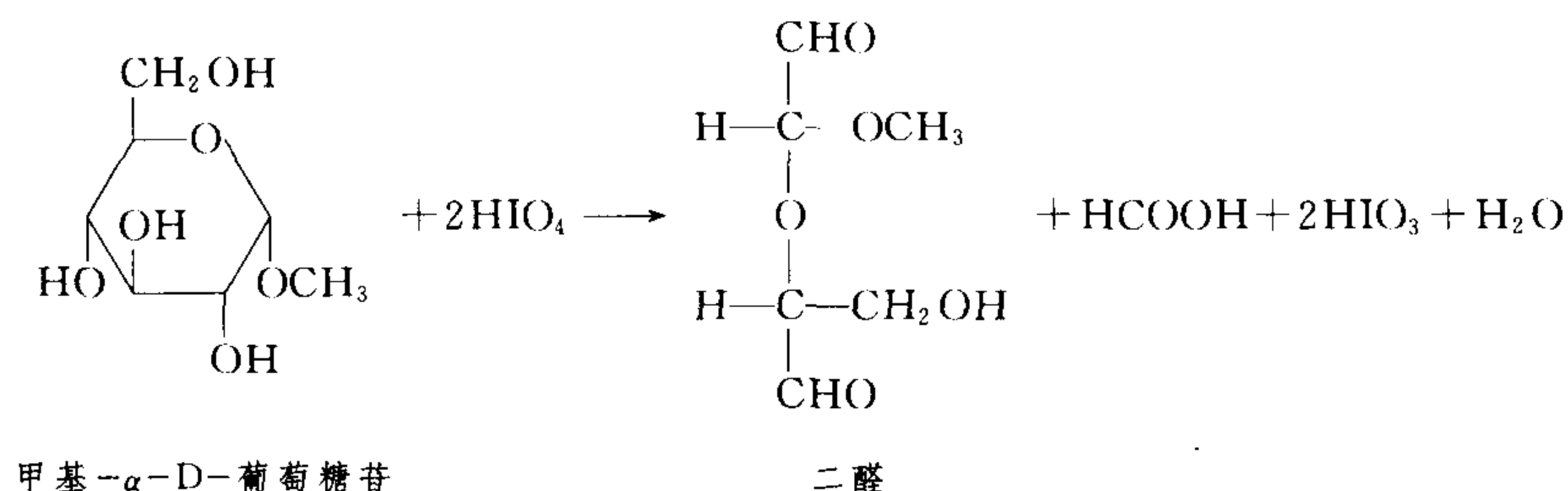
D-葡萄糖

烯醇式中间体

D-甘露糖

D-果糖

三、高碘酸的氧化反应(C—H 键和 C—C 键断裂)



习 题

1. 写出下列糖的吡喃环式及链状异构体的互变平衡体系。

- | | |
|--------------|-----------|
| (1) D-葡萄糖 | (2) D-果糖 |
| (3) D-2-脱氧核糖 | (4) D-半乳糖 |

2. 写出下列化合物的哈沃斯式。

- | | |
|------------------------|---------------------------|
| (1) α -D-吡喃葡萄糖 | (2) α -D-呋喃果糖 |
| (3) α -D-半乳糖酸尾酯 | (4) β -D-吡喃葡萄糖-1-磷酸 |

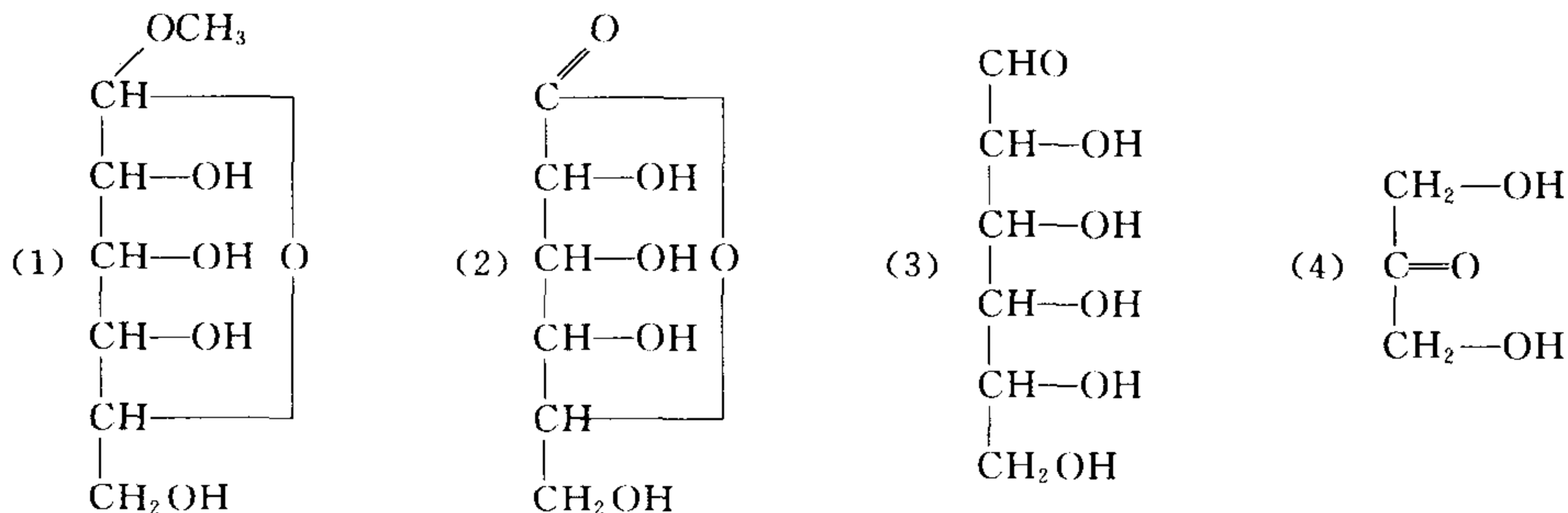
3. 用化学方法鉴别下列各组化合物。

- | | | |
|--|------------|------------|
| (1) 葡萄糖和果糖 | (2) 甘露糖和蔗糖 | (3) 麦芽糖和淀粉 |
| (4) 甲基- β -D-吡喃甘露糖苷和 2-O-甲基- α -D-吡喃甘露糖 | | |

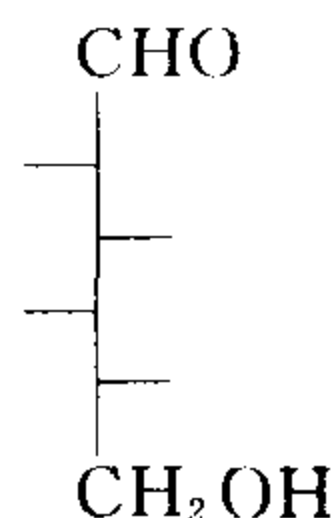
4. 两种具有旋光性的化合物 A 和 B, 与苯肼作用生成相同的糖脎。用硝酸氧化后, A 和 B 都生成含有四个碳原子的二元酸, 但 A 氧化后得到的二元酸有旋光性, B 氧化后得到的二元酸没有旋光性, 写出 A, B 可能的结构式。

5. 已知 A, B, C 三种 D-戊醛糖, 当它们分别用硝酸氧化时, A 和 B 生成无旋光性的戊糖二酸, C 则生成有旋光性的戊糖二酸。当它们与过量的苯肼作用时, B 和 C 生成相同的糖脎, 写出 A, B, C 的费歇尔投影式。

6. 下列化合物中, 哪些可还原斐林试剂?



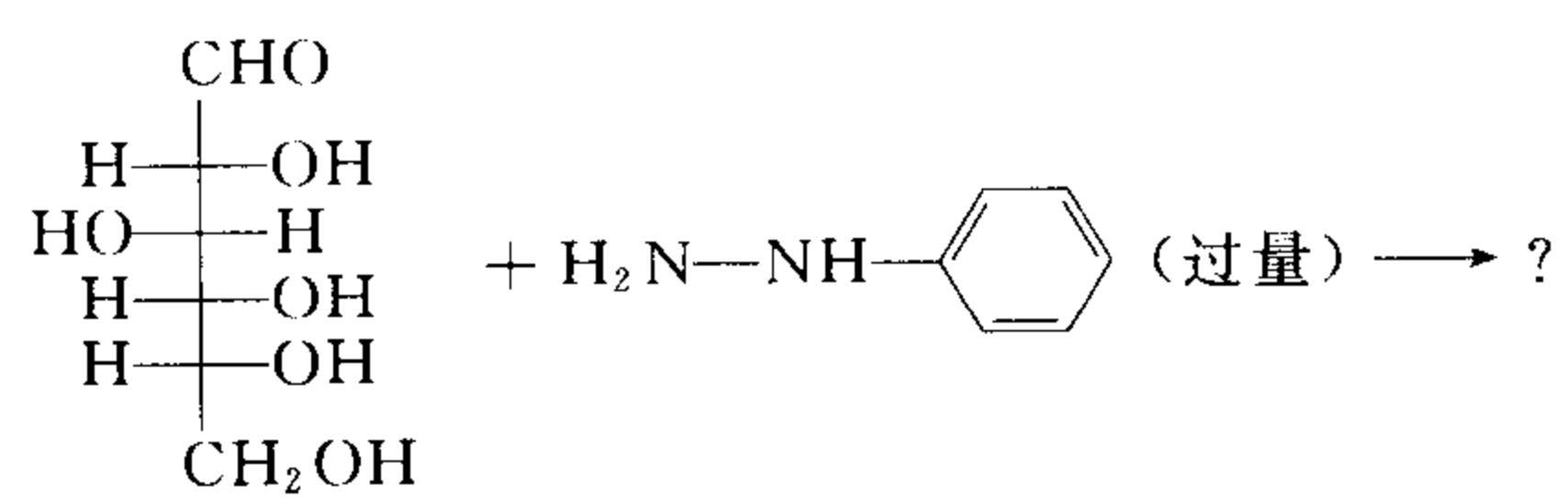
7. 三种单糖与过量的苯肼作用得到相同的糖脎, 其中一种单糖的投影式为

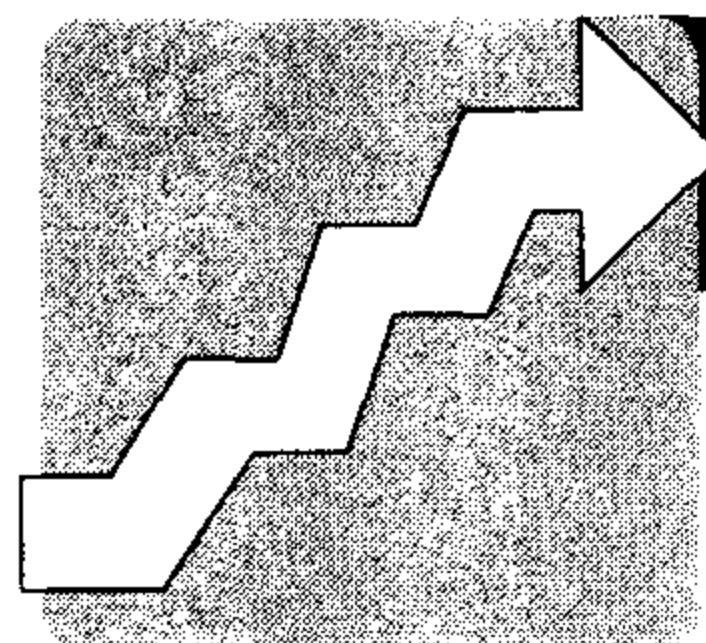


, 写出其他两种异构

体的投影式。

8. 写出下列反应的主要产物。





第十五章

氨基酸、蛋白质与核酸

蛋白质和核酸是构成原生质的主要成分,是生命活动的主要物质基础。它存在于生物机体的组织、血液、内分泌腺及骨骼中,是动物的肌肉、皮肤、毛发、指甲、角、蹄以及蚕丝等主要组成物质。酶、过滤性病毒及激素也属于蛋白质。

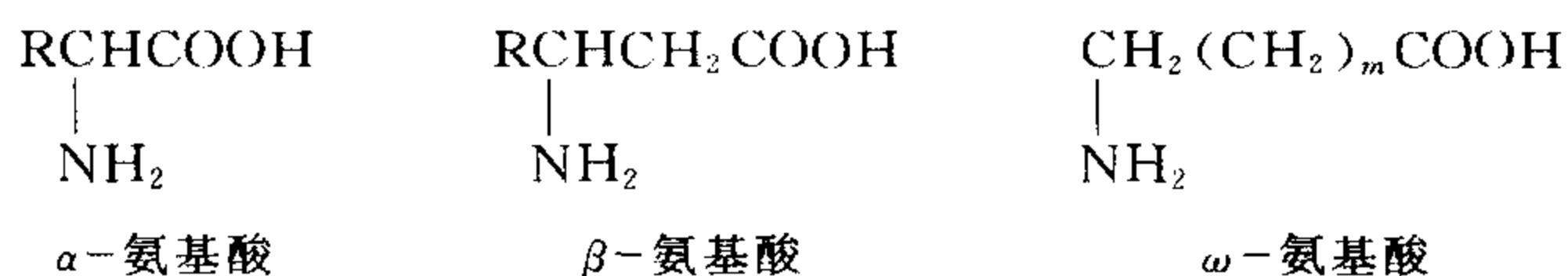
蛋白质的生物功能是多种多样的,如有的负责输送氧气(色蛋白),有的在新陈代谢中起调节或催化作用(激素或酶),有的能预防疾病的发生(抗体),有的与生物的遗传有关(核蛋白)等,由此看来,生命现象和蛋白质有密切关系,没有蛋白质就没有生命。1965年9月我国科学工作者在世界上第一次用人工方法合成了具有生命活力的蛋白质——结晶牛胰岛素,标志着人类在研究生命起源的伟大历程中迈进了一大步。

通过长期的生产实践、医学实践和科学实验,人们逐渐认识了构成生物体的最重要的物质——蛋白质。蛋白质在酸、碱、酶的作用下水解最终产物都是 α -氨基酸,也就是说 α -氨基酸是组成蛋白质的基本单位。为此,在讨论蛋白质之前,有必要先掌握有关氨基酸的基本知识。

第一节 α -氨基酸

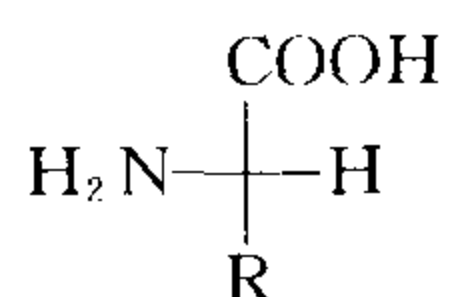
一、 α -氨基酸的分类和命名

烃基上的氢原子被氨基取代后的羧酸,叫做氨基酸(amino acid)。迄今为止发现的天然氨基酸有200余种,如 α -氨基酸、 β -氨基酸、 γ -氨基酸等。



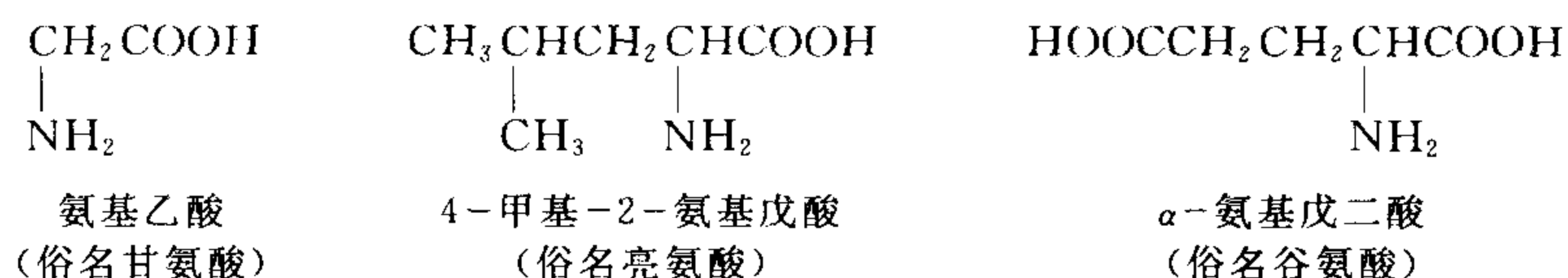
其中最重要的为 α -氨基酸,已发现的有30多种,有20种是组成蛋白质的基本单位,它们与核酸中的密码子有对应关系,故称为蛋白氨基酸或编码氨基酸。

α -氨基酸的化学结构具有共同特点,在羧基的 α 位上都连有一个氨基($-\text{NH}_2$),其通式可表示为: $\text{R}-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ 。除甘氨酸外,所有蛋白氨基酸的 α -碳原子都是手性碳原子,都有旋光性,其构型习惯用D/L表示,蛋白氨基酸均为L型,例如:



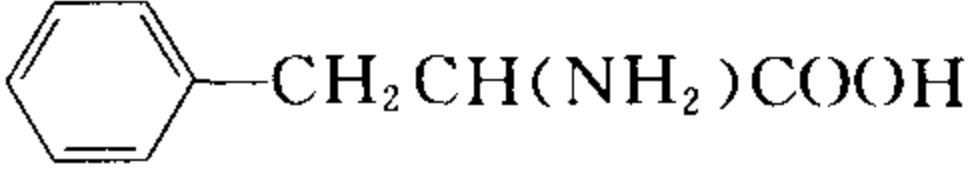
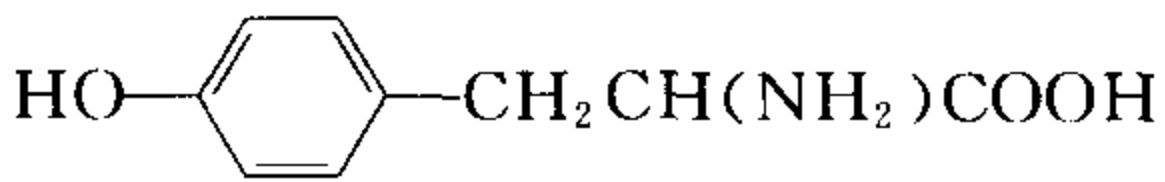
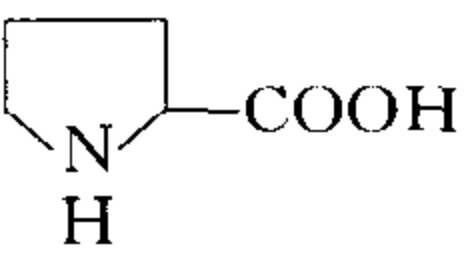
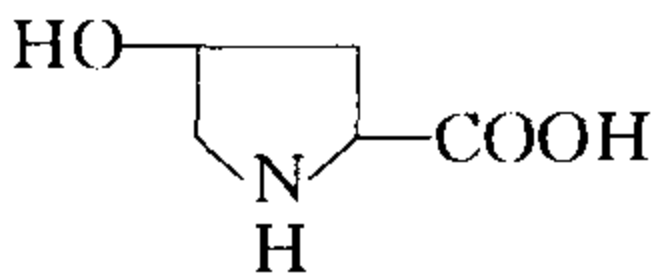
在 α -氨基酸分子中,氨基和羧基的数目有时不仅一个,氨基和羧基的数目也不一定相等。分子中氨基和羧基数目相等的为中性氨基酸;氨基的数目多于羧基的为碱性氨基酸;氨基的数目少于羧基的为酸性氨基酸。

氨基酸的系统命名法,是将氨基作为取代基、羧酸作为母体来命名。例如:

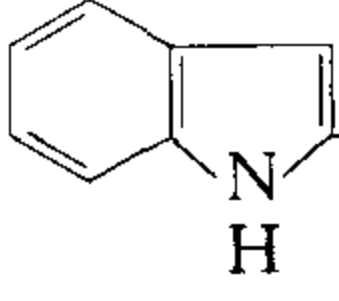
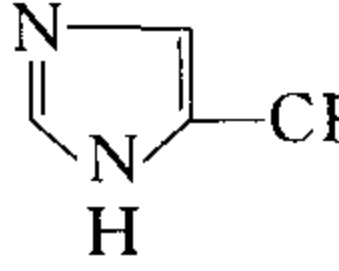


由于 α -氨基酸是组成蛋白质的基本单位,而且通常是由蛋白质水解而来,所以一般多采用俗名,并已广泛使用。氨基酸的名称有时还使用三字母的缩写符号表示。即由各种 α -氨基酸英文名字的前三个字母组成,如 Gly, Ala 分别表示甘氨酸、丙氨酸等,使用这种符号对表示蛋白质或多肽中 α -氨基酸的排列顺序颇为方便。蛋白质水解得到的主要氨基酸列于表 15-1。

表 15-1 常见的氨基酸

分类	俗名	缩写符号	中文缩写	系统命名	构造式
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	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \\ \\ \text{S}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \end{array}$
	苏氨酸*	Thr	苏	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	3-甲基-2-氨基丁酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	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	4-甲基-2-氨基戊酸	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	异亮氨酸*	Ile	异亮	3-甲基-2-氨基戊酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	苯丙氨酸*	Phe	苯丙	3-苯基-2-氨基丙酸	
	酪氨酸	Tyr	酪	2-氨基-3-对羟基苯基丙酸	
	脯氨酸	Pro	脯	吡咯烷-2-甲酸	
	羟脯氨酸	Hyp	羟脯	4-羟基吡咯烷-2-甲酸	

续表

分类	俗名	缩写符号	中文缩写	系统命名	构造式
中性氨基酸	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	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})=\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
	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	

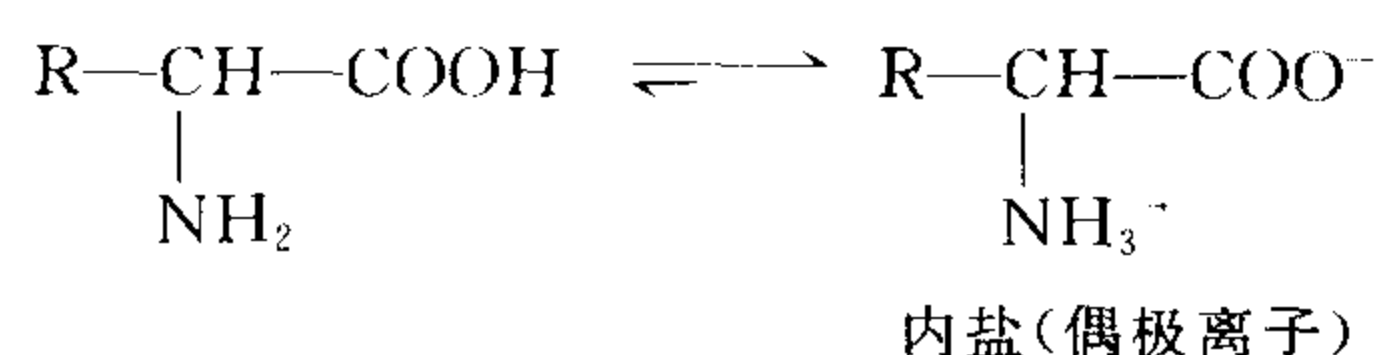
* 为人体必需氨基酸。

表中带*号的八种氨基酸为人体必需氨基酸,人体内不能合成它们,必须从外源物(主要是食物)中得到,如果缺乏这些氨基酸,人体就会发生某些疾病。

二、氨基酸的化学性质

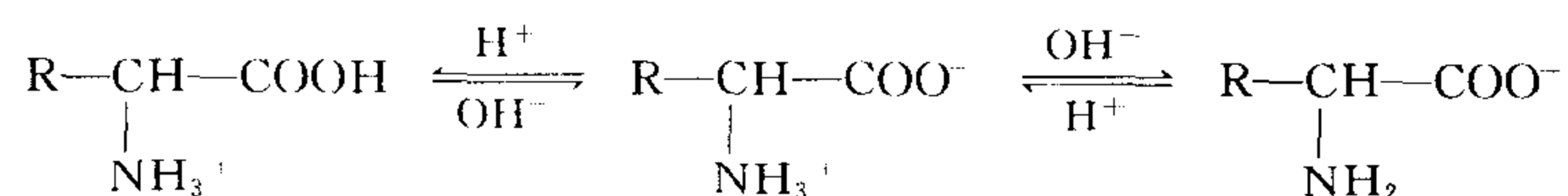
1. 两性(zwitter)及等电点

氨基酸分子中既有酸性的羧基,又有碱性的氨基,所以它们两性化合物。在氨基酸分子中氨基与羧基相互作用形成盐,称为内盐[偶极离子(dipolar ion)]。



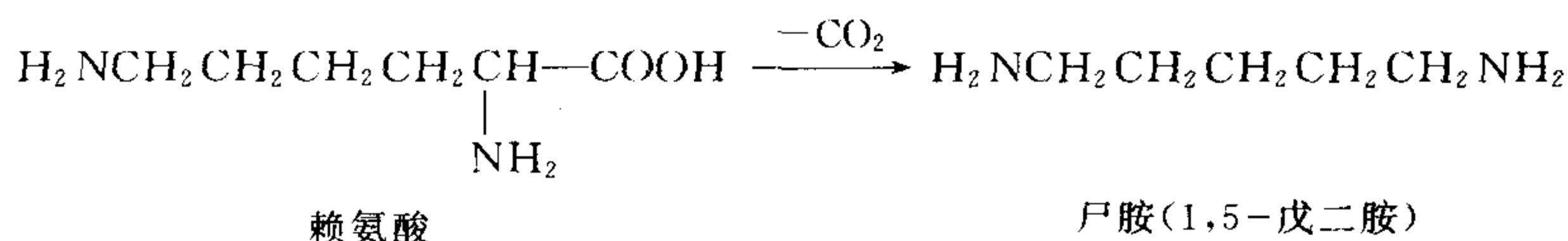
氨基酸的晶体是内盐,分子间作用力为静电引力,因此一般氨基酸的熔点高于 200 °C,也难溶于非极性有机溶剂。

氨基酸(偶极离子)可以接受质子,也可以给出质子。因此,氨基酸在水溶液中有下列平衡存在:



由此可见,溶液的 pH 决定氨基酸的存在形式,溶液的 $\text{pH} < \text{pI}$ 时氨基酸主要以阳离子形式存在,在电解时向阴极移动; $\text{pH} > \text{pI}$ 时氨基酸主要以阴离子形式存在,电解时向阳极移动; $\text{pH} = \text{pI}$ 时主要以偶极离子形式存在,在电场中不移动,此时溶液的 pH 称为氨基酸的等电点。

但氨基和羧基的解离程度是不相同的,中性氨基酸水溶液的 pH 不等于 7(一般略小于 7),

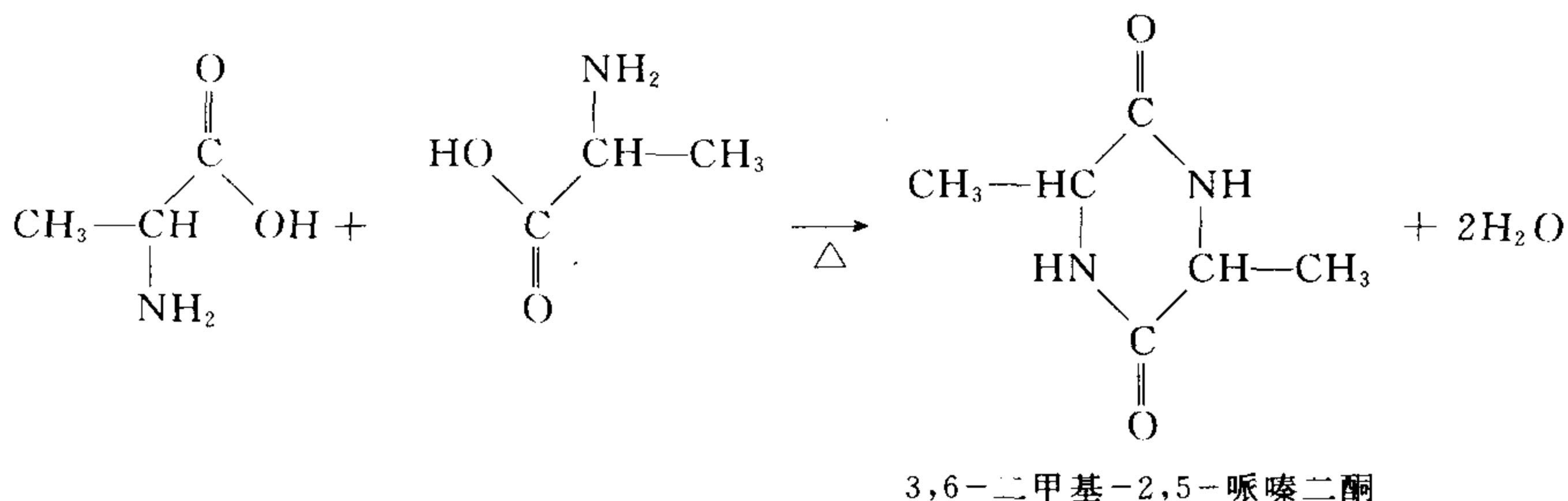


动物尸体或鱼、肉等含蛋白质食物在细菌作用下腐败后就产生尸胺和腐胺而发生恶臭。

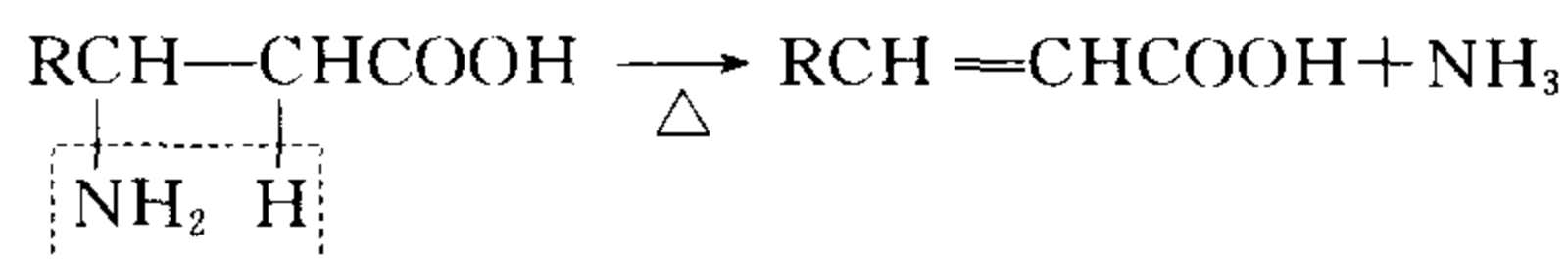
4. 氨基酸受热分解反应

不同的氨基酸,如 α -和 β -氨基酸等受热后所发生的反应是不同的。

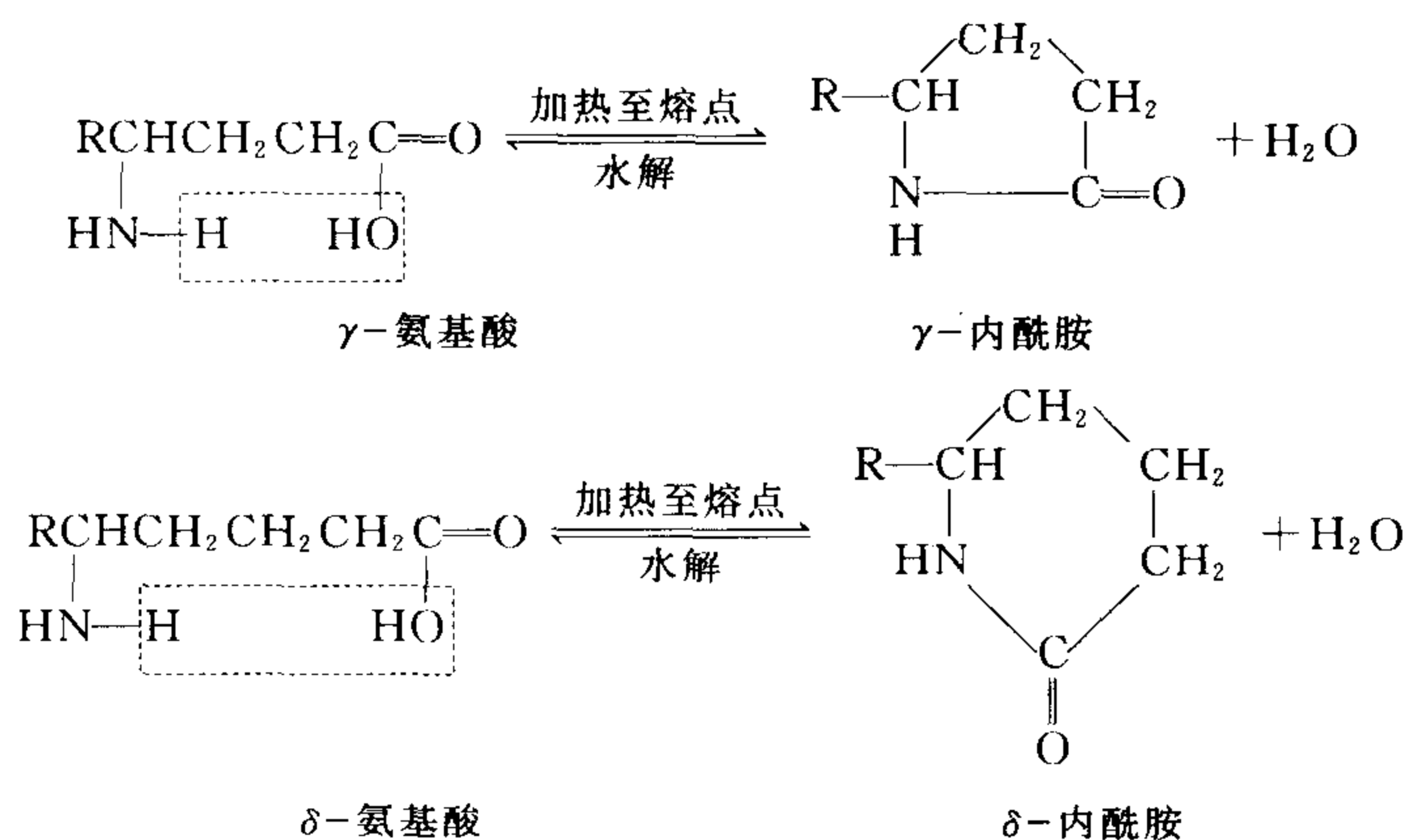
α -氨基酸受热时发生两分子间的氨基和羧基的脱水反应,生成六元环的哌嗪二酮的衍生物。



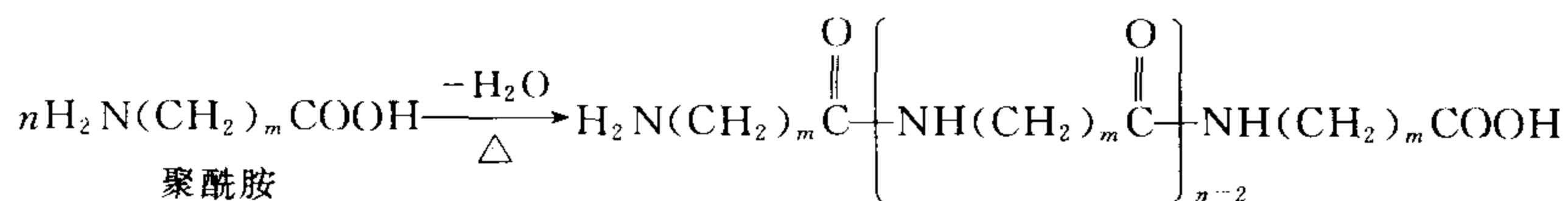
β -氨基酸受热后分子内失去一分子氨,生成 α,β -不饱和酸:



γ -或 δ -氨基酸加热至熔化时,则分子内氨基与羧基脱水生成五元环或六元环的内酰胺:



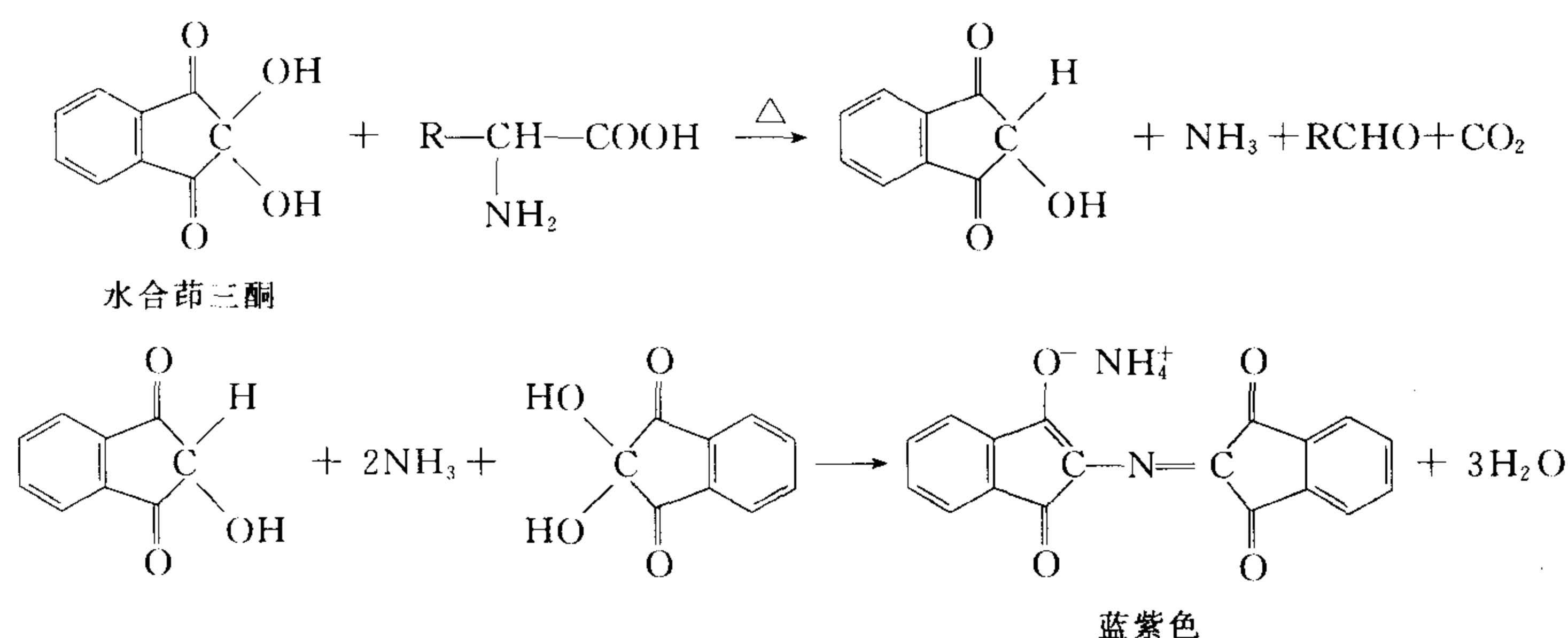
内酰胺用酸或碱水解可得到相应的氨基酸。当氨基与羧基相距更远时,受热后在多个分子间脱水,生成链状的聚酰胺:



该反应属于缩聚反应,生成的聚酰胺常用化合成纤维或工程塑料。如 ω -氨基己酸脱水形成的聚酰胺纤维称为尼龙-6。

5. 与水合茚三酮反应

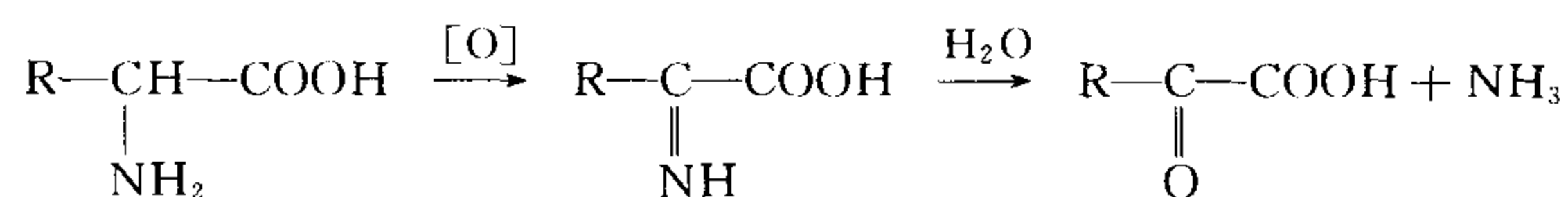
α -氨基酸与水合茚三酮在碱性溶液中加热,发生氧化、脱氨、脱羧作用,最终生成蓝紫色物质:



该颜色反应可用来鉴别 α -氨基酸(N -取代的 α -氨基酸及 β -或 γ -氨基酸都不发生该颜色反应),也常用作 α -氨基酸的比色测定和纸上层析显色。脯氨酸、羟基脯氨酸与茚三酮不生成蓝紫色物质而是生成黄色产物。

6. 氧化脱氨反应

α -氨基酸可被氧化,生成酮酸。首先是氨基被氧化成亚氨基,后者水解即成羰基。



这种氧化脱氨反应在生物体内是受酶催化进行的。生成的酮酸是蛋白质代谢的产物。

第二节 蛋白质的组成和结构

一、蛋白质的组成和分类

蛋白质是生物大分子,化学结构极其复杂,种类繁多,据估计人体内就有几十万种蛋白质。同时蛋白质的相对分子质量很大,通常在一万以上,有的达几万、几十万,个别的甚至上千万。如烟草斑纹病毒的核蛋白相对分子质量已超过两千万,腺病毒的核蛋白的相对分子质量更大。

各种蛋白质的主要元素组成为 C, H, O, N 及少量 S, 有的还含有微量的 P, Fe, Zn, Mo 等。尽管蛋白质种类繁多,各种生物组织的蛋白质元素组成的变动范围却不大,一般干燥蛋白质的元素含量为

C	O	H	N	S
50%~55%	20%~23%	6.0%~7.0%	15%~17%	0.3%~2.5%

各种蛋白质中氮元素的含量一般可取其平均值 16%，由于各种生物样品中的氮元素绝大部分存在于蛋白质中，因此，生物样品含有 1 g N，就相当于含有 6.25 g 蛋白质(粗蛋白)。6.25 称为蛋白质系数，可用于粗测生物样品中蛋白质的含量。

蛋白质的种类繁多，目前无法从结构上对其进行分类，一般根据蛋白质的化学组成、形状、溶解度、功能和理化性质进行分类。

按化学组成可分为单纯蛋白质和结合蛋白质。

单纯蛋白质完全由氨基酸组成，按其理化性质可分为球蛋白、白蛋白、谷蛋白、精蛋白、硬蛋白、组蛋白等。

结合蛋白质由单纯蛋白质和非蛋白质部分(辅基)结合而成，根据辅基不同又分为糖蛋白、脂蛋白、核蛋白、金属蛋白、色蛋白、磷蛋白。

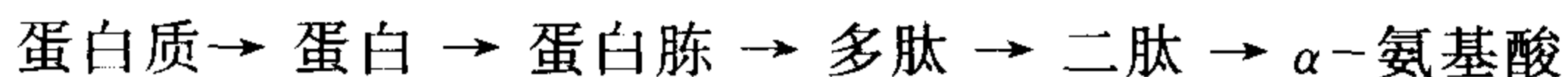
按照蛋白质的外形可分为球状蛋白质和纤维状蛋白质。

球状蛋白质外形接近球形或椭圆形，溶解性较好，能形成结晶，大多数蛋白质属于这一类。

纤维状蛋白质分子类似纤维或细棒。它又可分为可溶性纤维状蛋白质和不溶性纤维状蛋白质。

二、多肽

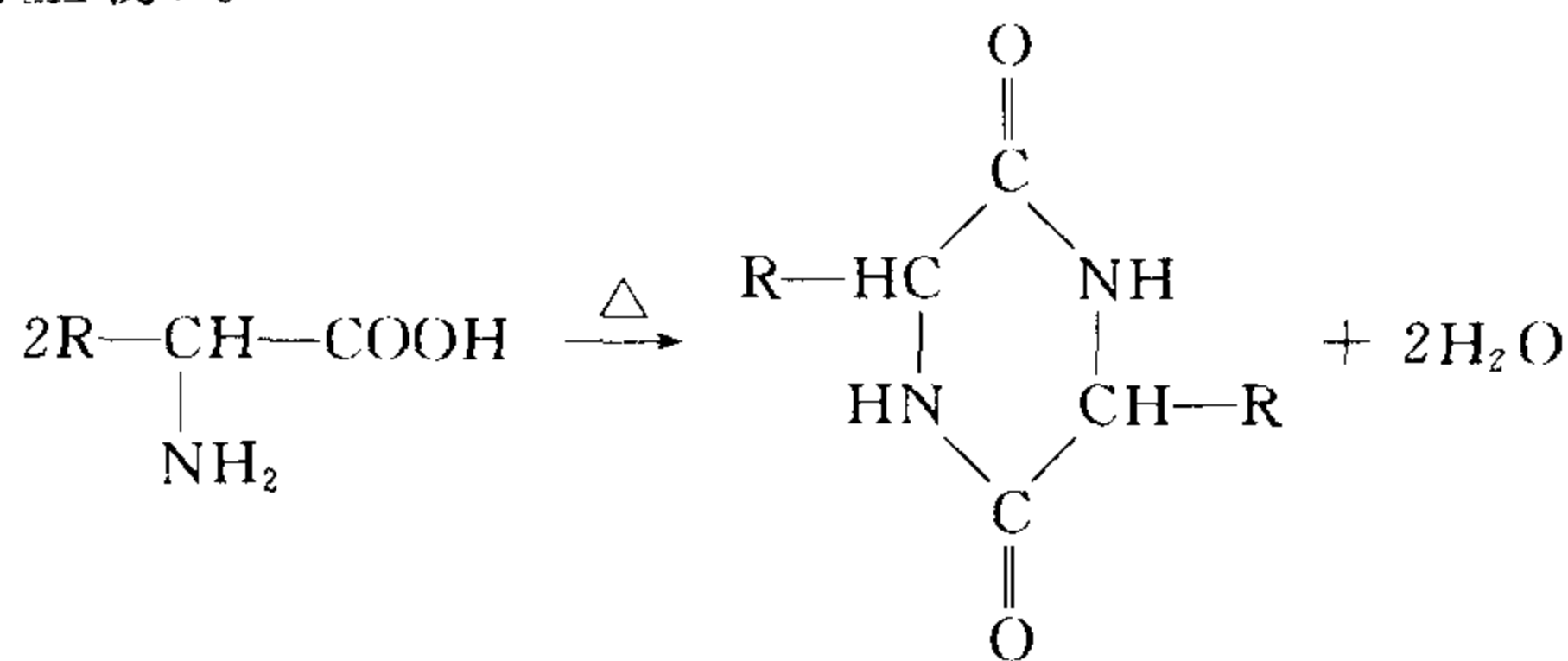
在酶的作用下逐步水解蛋白质，可得到一系列中间产物，通常得到多肽(polypeptide)片段，最终得到各种 α -氨基酸的混合物：



因此，蛋白质分子是由各种 α -氨基酸通过肽键连接而成的多肽，其中的胨等也是相对分子质量比蛋白质小的多肽。

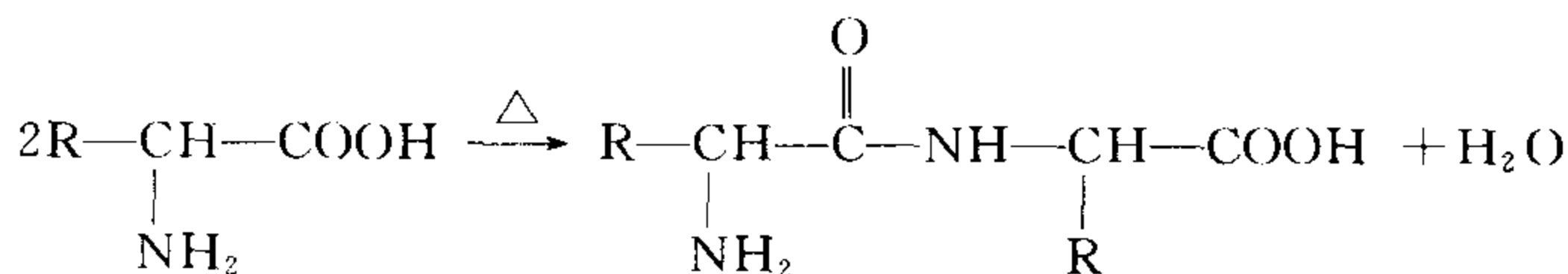
蛋白质的水解反应对于研究蛋白质结构以及蛋白质在生物体中的代谢机制，都具有十分重要的意义。

与羟基酸相似，两个 α -氨基酸在直接加热时，发生分子间失水，生成环状的交酰胺(亦即 2,5-哌嗪-1,4-二酮的衍生物)。



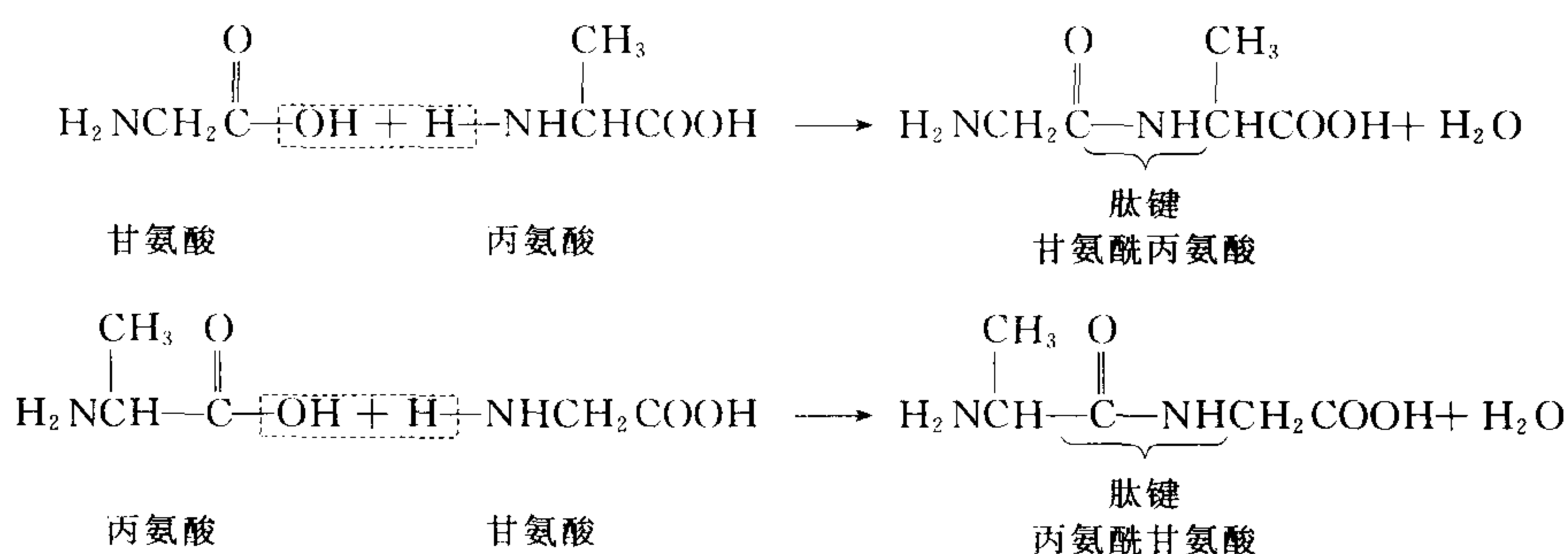
3,6-二羟基-2,5-哌嗪二酮

α -氨基酸加热时，也可以只脱去一分子水：

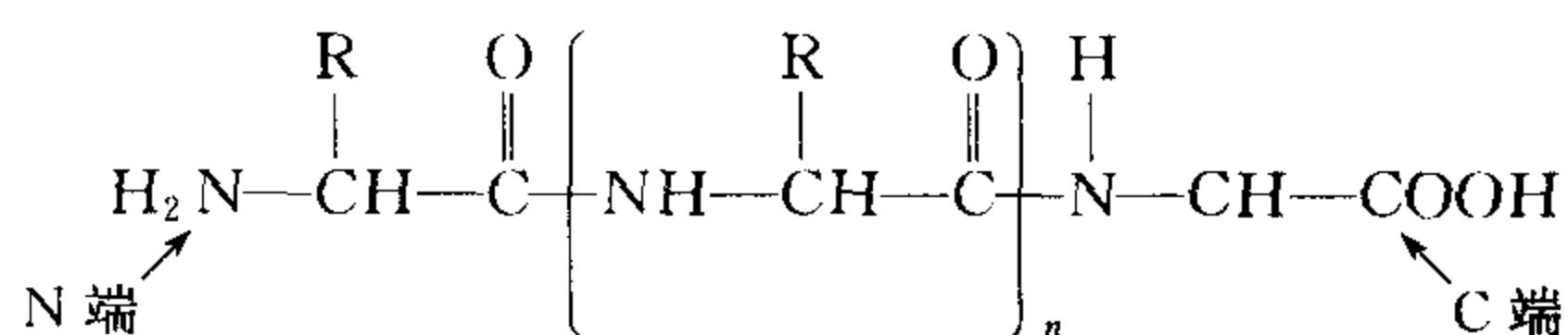


由 α -氨基酸通过分子间的氨基与羧基失水,以酰胺键($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$)相互连接而形成的化合物叫做肽(peptide),在蛋白质化学中,酰胺键又称为肽键。肽分为二肽、三肽和多肽。

最简单的肽就是由两分子氨基酸形成的二肽。例如,由甘氨酸与丙氨酸形成的二肽有如下两种不同的结构:



由多个氨基酸形成的肽称为多肽。多肽的结构可表示如下:



在多肽链中,左端有一个氨基,右端有一个羧基,前者称为 N 端,后者称为 C 端。链中间的 R(侧链)结构可以不相同。

多肽的命名是以 C 端的氨基酸为母体,把肽链中其他氨基酸作为酰基,按在链中顺序写在母体名称之前。例如:



两种不同的氨基酸形成二肽时,就有两种不同的结构(或连接方式),因而随着形成肽的氨基酸数目增多,在理论上的连接方式也随之增多。三肽可能有 6 种,四肽可有 24 种,六肽可有 720 种。这些式子写起来很费时间,为了方便和清楚起见,现在常用氨基酸的缩写符号代替化学名称,例如,谷氨酰半胱氨酰甘氨酸的化学名称可表示为:谷-半胱-甘或 Glu-Gys-Gly。

多肽是作为蛋白质的组成部分,但在生物体中也存在许多具有活性的多肽,称为生物活性肽。常见的生物活性肽中大多数属于多肽激素和神经肽类。在神经系统内就发现了 60 余种具有神经调节作用的神经肽。

催产素(oxytocin)和加压素(vasopressin)是最早从脑下垂体分离、鉴定的垂体后叶激素,均是九肽。催产素能使子宫收缩以及刺激哺乳动物的乳汁分泌,加压素同时具有抗利尿和升高血压的作用。

胰脏中分泌的胰岛素是 51 肽,是碳水化合物正常代谢必需的激素。

以生物活性肽为模拟物合成新药已成为现今合成药物的重要途径。

三、蛋白质的结构

蛋白质不仅相对分子质量很大,而且结构非常复杂。它不仅存在着多肽链内氨基酸的种类和排列问题,还存在着一条多肽链本身或几条多肽链之间的构型和构象。通常将蛋白质的结构层次分为四级。

1. 一级结构

氨基酸在蛋白质肽链中排列的顺序称为蛋白质的一级结构。肽键是一级结构中的主要化学键。各种蛋白质的生物活性,首先是由其一级结构决定的。

2. 二级结构

蛋白质分子中的肽链并非直线形的,而是排列成盘曲或折叠状,这种空间构象称为蛋白质的二级结构。二级结构有两种形式,一种是 α -螺旋,另一种是 β -折叠。 α -螺旋结构的特征是,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,长度约为2.7 nm。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0.54 nm。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上的氢原子都以氢键相结合,氢键的方向平行于螺旋中心轴(图15-1)。 β -折叠的结构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。而每条肽链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。在二级结构中有氢键参加,以维持 α -螺旋和 β -折

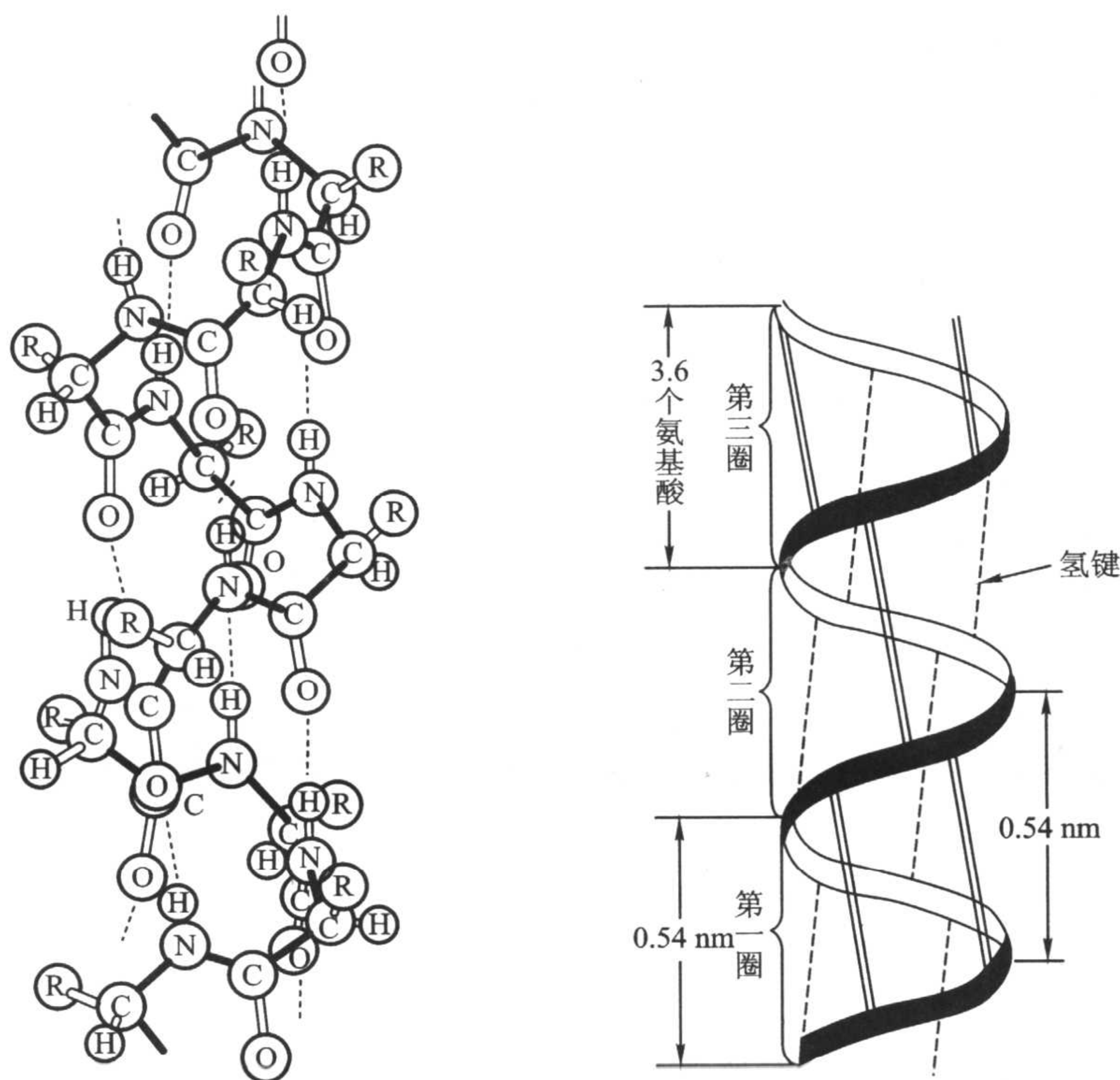


图 15-1 蛋白质 α -螺旋结构示意图

叠稳定性(图 15-2)。

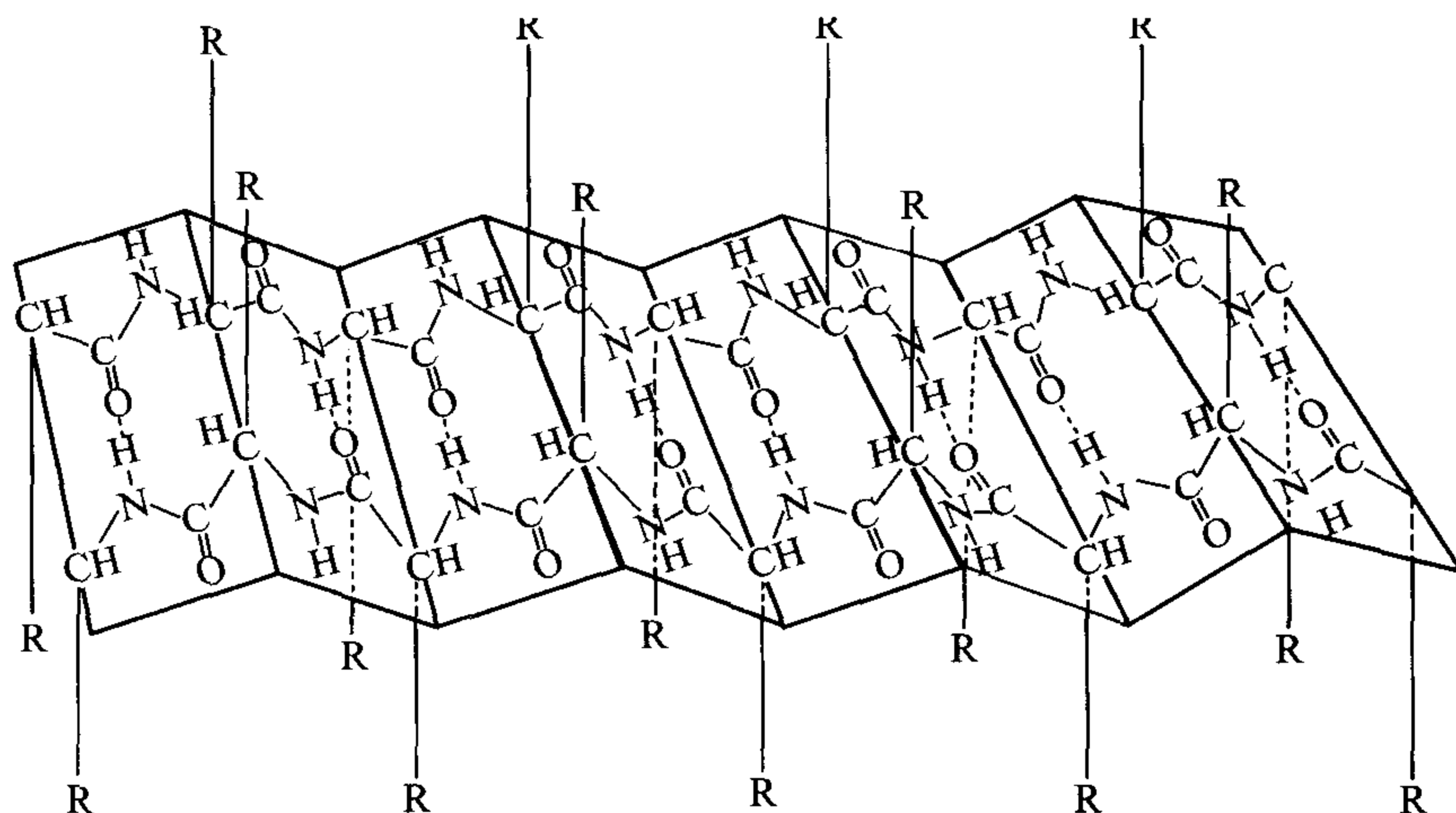


图 15-2 蛋白质反平行 β -折叠

3. 三级结构

蛋白质的三级结构是肽链进一步扭曲折叠形成的复杂空间结构。如核糖核酸酶由 124 个氨基酸组成。肽键中 26, 40, 58, 65, 72, 84, 95 及 110 号氨基酸都是半胱氨酸, 它们通过二硫键 ($-S-S-$) 相连而相互扭在一起(图 15-3)。

4. 四级结构

许多球形蛋白质是由一条或多条肽链构成的, 每条肽链都有各自的一、二、三级结构。这些肽链称为蛋白质的亚基或原体。各个亚基聚集成大分子的方式称为蛋白质的四级结构。如胰岛素的四级结构是由相对分子质量为 6 000 和 12 000 的多个亚基聚集而成。又如血红蛋白是由二

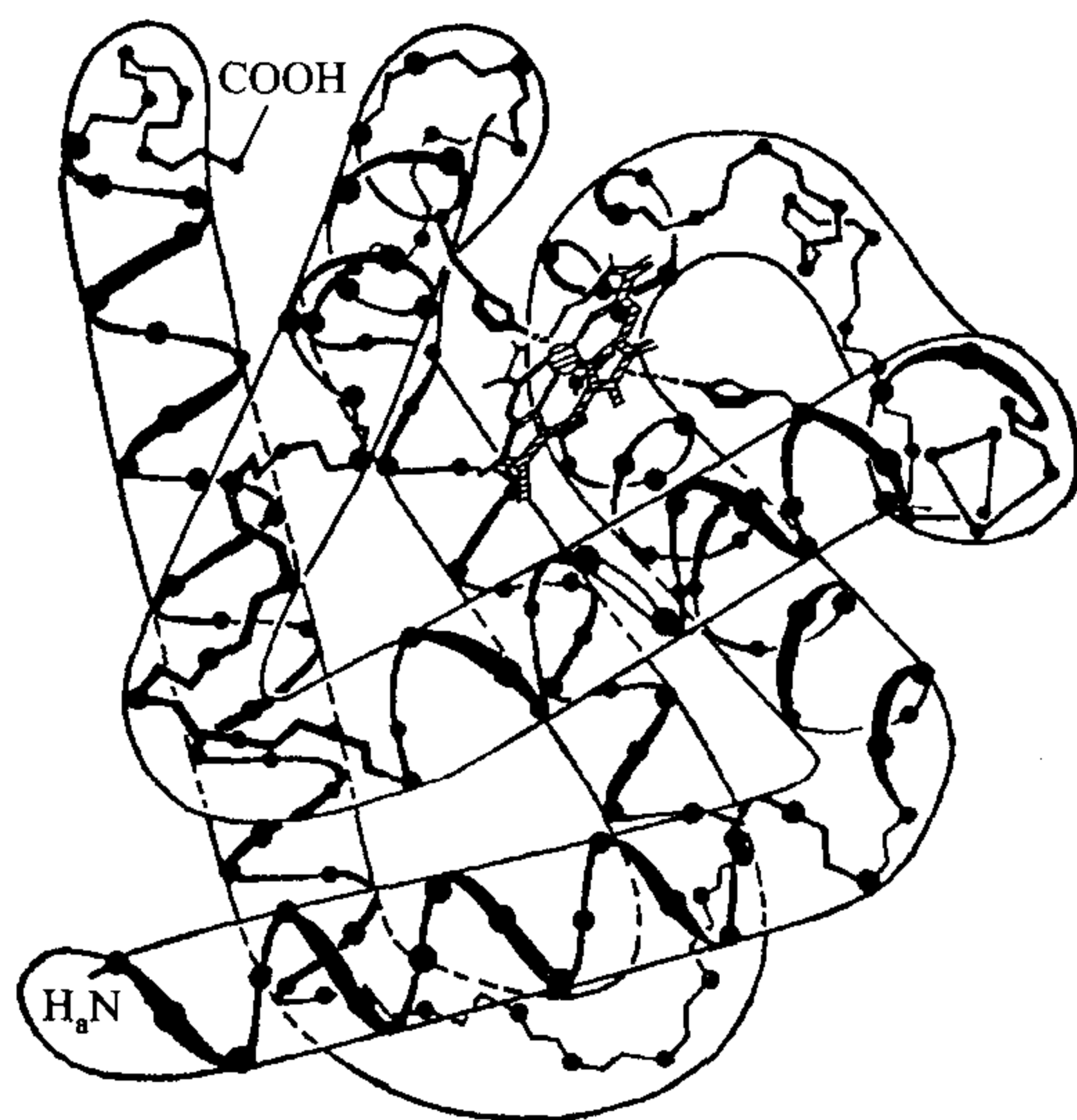


图 15-3 蛋白质的三级结构示意图

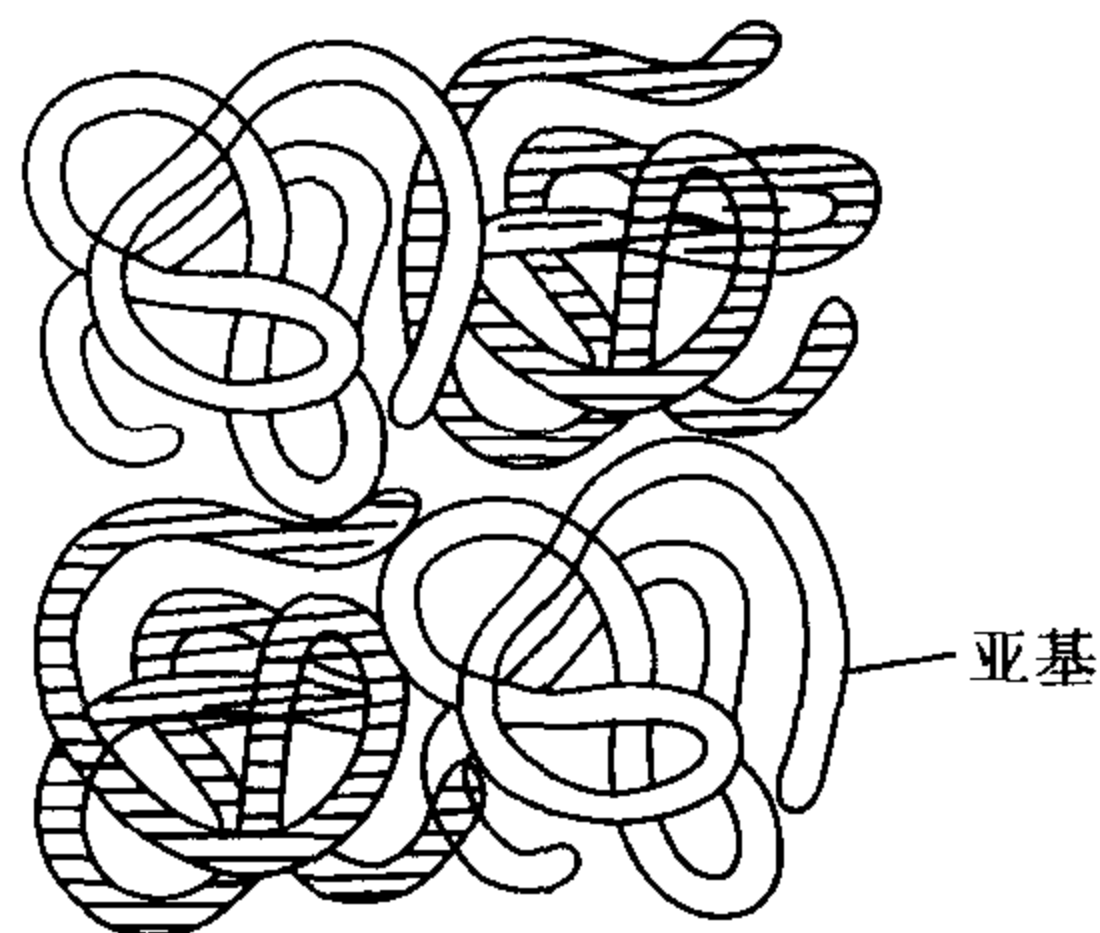


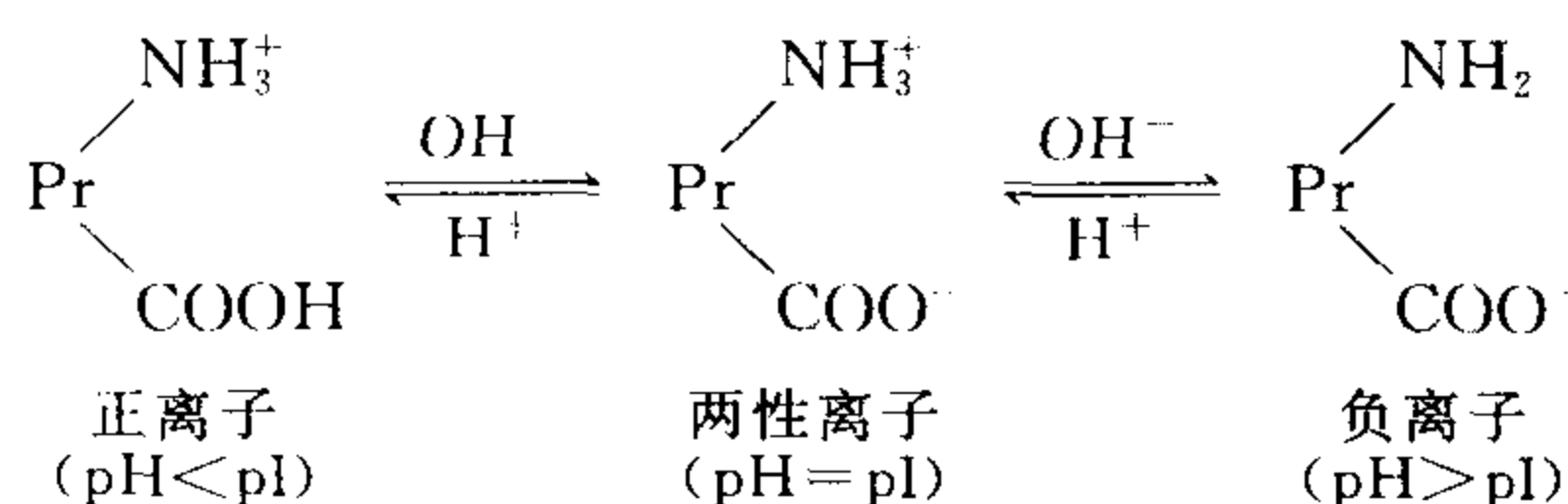
图 15-4 蛋白质的四级结构示意图

条 α -链和两条 β -链构成的四聚体。有的蛋白质分子中的亚基数更多,经聚集形成结构更复杂的多聚体(图 15-4)。

四、蛋白质的理化性质

1. 蛋白质的两性和等电点

蛋白质多肽长链的 C 端有羧基, N 端有氨基。肽链的侧链 R 上也经常有碱性基团和酸性基团,因此,蛋白质和氨基酸一样也具有两性性质,它在水中的解离情况可用下式表示:



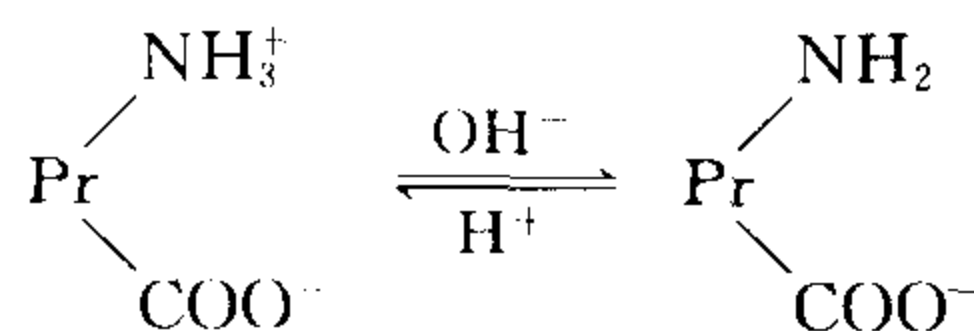
如果调节溶液中的 pH,使某蛋白质分子主要成为两性离子,此时溶液的 pH 就称为该蛋白质的等电点。不同的蛋白质有不同的等电点(见表 15-2)。

表 15-2 某些蛋白质的等电点

蛋白质	pI	蛋白质	pI	蛋白质	pI
胃蛋白酶	2.5	麻仁球蛋白	5.5	马肌红蛋白	7.0
乳酪蛋白	4.6	玉米醇溶蛋白	6.2	麦胶蛋白	7.1
鸡卵清蛋白	4.9	麦胶蛋白	6.5	核糖核酸酶	9.4
胰岛素	5.3	血红蛋白	6.7	细胞色素 c	10.8

在等电点时,蛋白质的溶解度最小,导电性、黏度和渗透压也最低。利用这些性质可分离、净化蛋白质。

蛋白质分子上带有电荷,能在电场中移动,移动的速度和方向决定于蛋白质分子上所带电荷的性质、数量以及颗粒的大小和形状等。由于各种蛋白质颗粒大小不同,等电点也各异,在同一 pH 条件下各具有不同的带电状态,因此在电场中移动的方向和速度也不相同,利用这一性质可以把混合蛋白质分离开来,此法称为蛋白电泳。生产实践和研究工作中经常应用。由表 15-2 可见,多数蛋白质的等电点小于 7,在动植物组织液($\text{pH} = 7 \sim 7.4$)中,它们多以负离子存在,并与两性离子呈下列平衡:



两性离子与负离子形成一组缓冲对。两性离子能抵抗外来的少量碱,负离子能抵抗外来的少量酸,故在生物体内,能对代谢所产生的酸、碱起缓冲作用,使动植物组织液维持适合生理活动的 pH 范围。这在生理上具有重大的意义。

2. 蛋白质的胶体性质

一个活细胞主要是由水分和蛋白质粒子所形成的胶体体系,它和细胞的生命活动关系非常密切。在一般情况下,若这种体系遭受破坏则严重影响新陈代谢的正常进行,甚至导致生命的死亡。研究细胞原生质的特性如黏度、扩散、膜平衡、吸附和渗透压等都与蛋白质所具有的胶体性质有密切关系。

蛋白质溶于水中时,是以单分子状态分散的,但由于蛋白质是高分子化合物,粒子比较大,直径一般在 $1\sim 100\text{ nm}$,属于胶体质点范围之内。蛋白质溶液是一种高分子溶液。蛋白质溶液的稳定性是由于具备了下列两个条件:

① 粒子外围有水膜:蛋白质分子表面有许多亲水基团,如 $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, >NH , $-\text{OH}$ 和 >C=O 等,这就使蛋白质粒子高度水化,并形成了一层水膜。在粒子外围形成的水膜,对蛋白质粒子起保护作用,因此,碰撞时就不易聚集沉淀,见图 15-5。

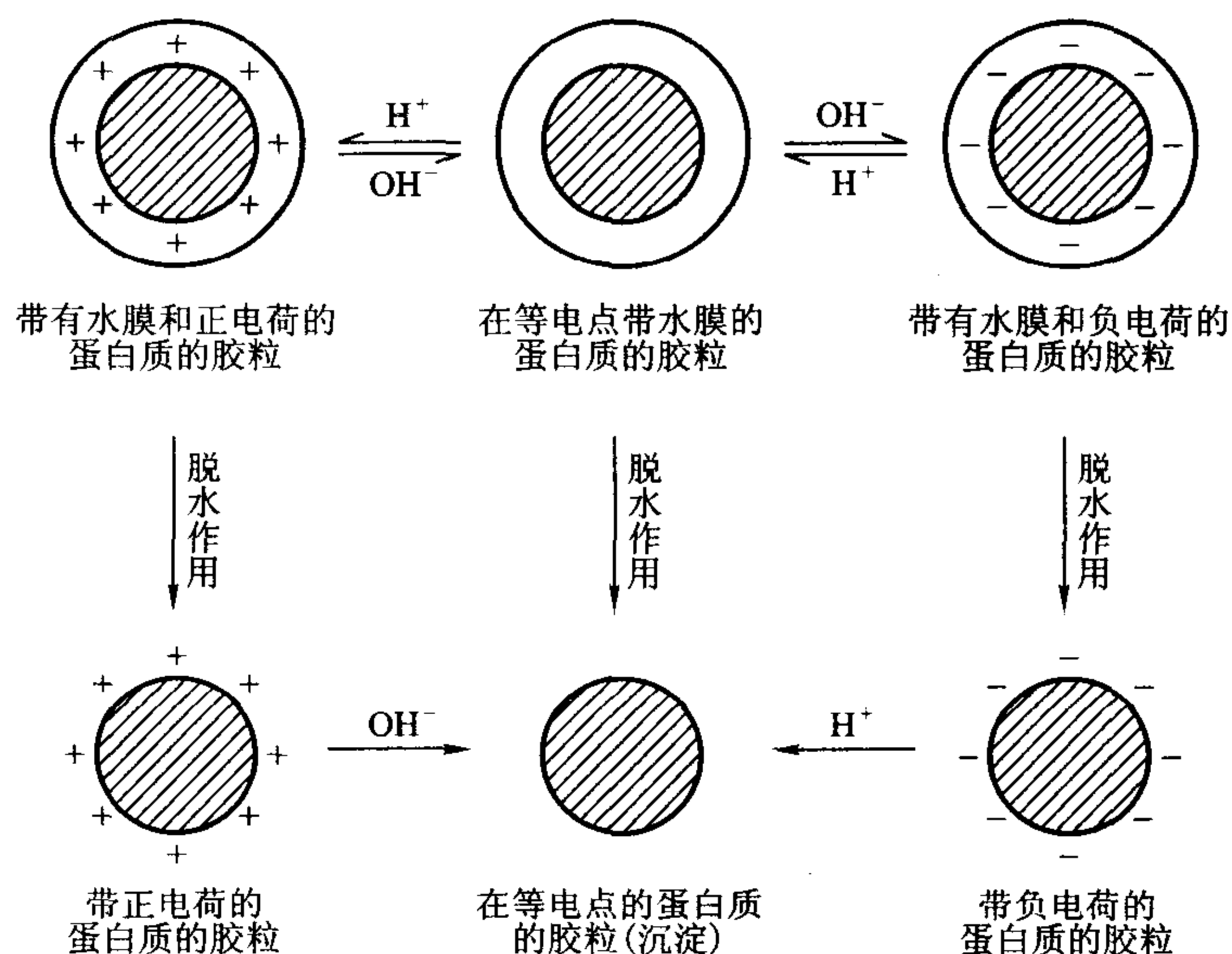


图 15-5 蛋白质胶体溶液和可逆沉淀示意图

② 粒子带电荷:蛋白质分子表面上存在许多可电离的基团,故在碱性溶液中(pH 在蛋白质等电点碱侧)蛋白质成为阴离子;在酸性溶液中(pH 在蛋白质等电点酸侧),蛋白质成为阳离子。因此,在具有一定 pH 溶液中,蛋白质分子表面一般都带有同性电荷(只有在等电点时蛋白质分子呈中性)。由于同性电荷的相互排斥,蛋白质粒子不易聚沉。

由于水膜及表面电荷这两种因素的存在,蛋白质溶液具有一定程度的稳定性。

蛋白质溶液的胶体性质也表现在它的渗透压不大、不透过半透膜、很小的扩散性、很高的黏度、很大的吸附能力及很大的膨润性上。

3. 蛋白质的沉淀

蛋白质胶体,若除去其水膜和电荷,则蛋白质粒子即凝聚析出,这就是蛋白质的沉淀作用。

蛋白质的沉淀可分为可逆沉淀与不可逆沉淀。

(1) 可逆沉淀 是指沉淀出来的蛋白质分子内部结构基本上没有起变化,仍然保持原来的生物活性,只要消除沉淀的因素,沉淀就会重新溶解。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,由于蛋白质胶粒失去了同性电荷的保护,就不太稳定了;若再加脱水剂,脱去胶粒外围的水膜,那么,蛋白质胶粒就会聚集沉淀(图 15-5)。

(2) 不可逆沉淀 是指沉淀后蛋白质分子内部结构已发生了变化,即使沉淀因素消除以后,亦不重新溶解。此时,蛋白质已失去了原来的生物活性。

4. 蛋白质沉淀的方法

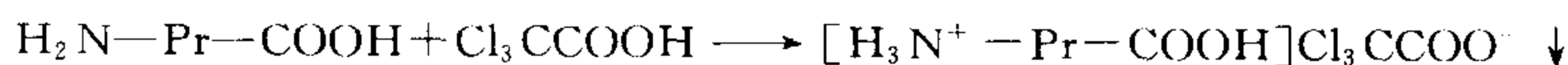
(1) 可逆沉淀的方法

① 盐析法:加入碱金属或碱土金属的中性盐类或硫酸铵等试剂于蛋白质溶液中,由于这些电解质离子的水化能力比蛋白质强,可以夺去蛋白质粒子外围的水膜,蛋白质粒子外围的双电层受到了压缩,也就是其所带的电荷被削弱,蛋白质胶体粒子由于失去这两种使自己稳定的因素而沉淀。这种沉淀过程称为盐析,是可逆的。用盐析法沉淀蛋白质常用的中性盐有硫酸铵、氯化钠、硫酸钠等。使用这些药剂时常需比较大的浓度与较多的用量。不同蛋白质盐析时所需盐类的浓度是不相同的,盐析所需各种盐类的浓度称为盐析浓度。因此可用不同浓度的盐类溶液使溶液中的不同蛋白质分段析出,这一操作称为分段盐析。例如在半饱和的硫酸铵溶液中球蛋白将沉淀下来,过滤后再加入硫酸铵至饱和,即可将清蛋白沉淀。此过程不会改变蛋白质的结构和性质,故分段盐析法常用于分离提纯蛋白质。

② 用水溶性有机溶剂沉淀蛋白质:加入水溶性有机溶剂如乙醇、丙酮等,由于它们与水的亲和力大于蛋白质。因此亦能破坏蛋白质粒子的水膜。在接近等电点时加入这些有机溶剂,更易将蛋白质沉淀析出。这种沉淀如在低温进行,经历的时间更短。在初期这种沉淀过程还是可逆的,但经过较长时间,就变成不可逆了。

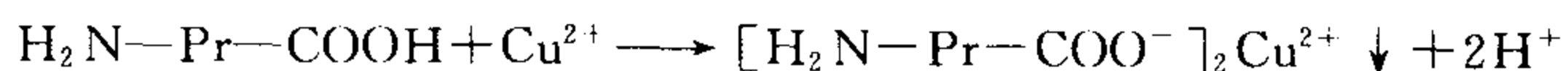
(2) 不可逆沉淀的方法

① 生物碱沉淀剂:如三氯乙酸、苦味酸、磷钨酸、鞣酸(单宁)、碘及碘化钾的盐酸溶液以及磷钼酸钠的硝酸溶液等都能与蛋白质阳离子结合成不溶性的盐而沉淀析出。例如:



这种沉淀作用是不可逆的。在酸性溶液中(溶液的 pH 在蛋白质等电点的酸侧),蛋白质成为阳离子,可与上述试剂作用,生成不溶性盐,故此种沉淀作用在酸性溶液中进行有利。

② 某些重金属离子:如 Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ 等,能与蛋白质阴离子结合成不溶性的盐类而沉淀析出。重金属盐类浓度很稀、用量较少便可使蛋白质沉淀,这种沉淀作用是不可逆的。例如:



在碱性溶液中(溶液的 pH 在蛋白质等电点的碱侧)蛋白质成为阴离子,可与上述离子的盐作用,生成不溶性沉淀,故此种沉淀作用在碱性溶液中进行有利。

③ 使用酸性染料或碱性染料也能使蛋白质沉淀。因酸性染料的阴离子或碱性染料的阳离子都能与蛋白质结合成不溶性盐类而沉淀。这些方法常应用于细胞和组织的染色。

④ 加入苯酚或甲醛也能使蛋白质生成难溶于水的物质而沉淀。这种沉淀作用也是不可逆

的。植物体内由酪氨酸分解产生酚类化合物,具有抗病作用,就是这些酚类能使病菌体中的蛋白质沉淀。甲醛溶液常用于浸制生物标本,也是由于它能使蛋白质凝固而保存下来。

5. 蛋白质的变性

(1) 蛋白质变性的因素 蛋白质受到某些物理因素(如加热、高压、强烈振荡、紫外线或X射线照射、超声波等)或化学因素(如强酸、强碱、重金属盐、乙醇和丙酮等有机溶剂)的作用时,蛋白质的一些理化和生物化学性质发生改变,这种现象称为蛋白质的变性。蛋白质变性后、溶解度大为降低,甚至凝固或析出沉淀。如 Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+} 等重金属盐能使蛋白质凝固,也是这些重金属盐能使人中毒的缘故。解毒的方法,在临床上常给误服重金属盐中毒患者服用大量蛋白质,如牛奶、生鸡蛋,然后用催吐剂将凝固的重金属盐吐出以解毒。在日常生活中常用高温和酒精消毒灭菌也都是利用蛋白质的凝固或沉淀使其变性,失去原有的生理功能及生物活性。

(2) 蛋白质变性的原因

- ① 分子中的次级键受到破坏,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,使疏水基暴露在分子的表面。
- ③ 活泼基团,例如 $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 等与其他化学试剂发生了反应。

6. 变性蛋白质与天然蛋白质在性质上的差异

(1) 生理活性丧失 例如,酶变性后,失去了催化功能;激素变性后,失去了生理调节功能;病毒蛋白变性后就失去了致病活性等,这是变性蛋白的主要特征。

(2) 物理性质的改变 由于变性后,多肽链松散伸展,使黏度增大,侧链疏水基外露,溶解度大大降低而易于沉淀,渗透压和扩散速度降低,不易结晶等。

(3) 化学性质的改变 变性后的蛋白质一般都较易受蛋白酶催化水解。变性作用可使天然蛋白质的严整结构解体,不少在天然状态下隐蔽的化学基团就显露出来。例如,半胱氨酸的 $-\text{SH}$ 基、胱氨酸的 $-\text{S}-\text{S}-$ 基、酪氨酸的酚基等变性后都易于检出。

变性作用具有广泛的实用意义,例如,加热、紫外线、酒精和杀菌剂等起杀菌消毒作用,就是菌体蛋白质变性的结果。菌种、生物制剂的失效、种子失去发芽能力等也是由于蛋白质变性的缘故。

7. 蛋白质的颜色反应

蛋白质可以与某些化合物产生颜色反应。这些颜色反应,可用来鉴定蛋白质的存在。常用的颜色反应如下:

(1) 缩二脲反应 蛋白质在碱性溶液中加入硫酸铜稀溶液,会显示从浅红到紫蓝等不同颜色,该反应称为缩二脲反应。缩二脲反应显示蛋白质分子中肽键 ($-\text{C}-\text{N}-$) 的存在。从三肽到



一切蛋白质都有此反应。显色是由于生成铜的配合物。

(2) 茚三酮反应 蛋白质在 $\text{pH}=5\sim7$ 与水合茚三酮溶液共热即呈现蓝紫色,此反应可用于蛋白质的定性和定量分析。具有自由氨基的伯胺、氨基酸与茚三酮有同样的反应。

(3) 黄蛋白反应 蛋白质与浓硝酸共热呈黄色,再加强碱,颜色转深而呈橙色、这叫黄蛋白反应。颜色的产生与蛋白质分子中含有的芳香侧链有关。一般蛋白质多含有酪氨酸和苯丙氨酸,故普遍有黄蛋白反应。

(4) 米隆(Millon)反应 米隆试剂是硝酸、亚硝酸、硝酸汞和亚硝酸汞的混合溶液。蛋白质分子中,如含有酚结构的氨基酸(酪氨酸),则与米隆试剂作用时,生成白色沉淀,加热后则沉淀变

红色。该反应并非含酪氨酸的蛋白质所特有,凡酚类化合物都有此反应。因为蛋白质中含酚结构的氨基酸只有酪氨酸,因此,该反应可以检查某些蛋白质是否在分子结构中含有酪氨酸。

(5) 含硫蛋白质的反应 如果蛋白质分子中含有半胱氨酸或蛋氨酸等含硫氨基酸,当与醋酸铅共热时,则分解而生成硫离子,遇铅盐即产生黑色硫化铅沉淀。

第三节 核 酸

一、核酸的化学组成

核酸是生物细胞核中的一类酸性物质。核酸虽因存在于细胞核中而得名,但在细胞质中也存在核酸。核酸与蛋白质的生物合成有密切的关系,它是一类具有重要生物学意义的含磷高分子酸性物质,在保存生物遗传信息、复制和传达遗传信息以及控制酶的合成方面起着关键作用。在研究核酸化学的基础上所建立起来的分子遗传学和生物遗传工程对于农作物和一切植物及家畜、家禽的品种改良,人类和动物的抵抗病菌和疾病,研究生命现象等重要科学领域都将发挥不可估量的作用。

核酸通常与蛋白质相结合,组成核蛋白存在于一切生物体的细胞中。核酸分为两类:核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)。前者主要存在于细胞质中,对蛋白质的合成起重要作用;后者主要集中在细胞核和线粒体中,与代谢、繁殖和遗传有密切关系。

1. 核酸的元素组成

核酸的化学组成包括 C,H,O,N,P 五种元素,其中 P 的含量约为 9%~10%,因此测定样品中 P 的含量,即可估算出核酸的量。

核酸含量 = 含磷量 × 100 / 9.5

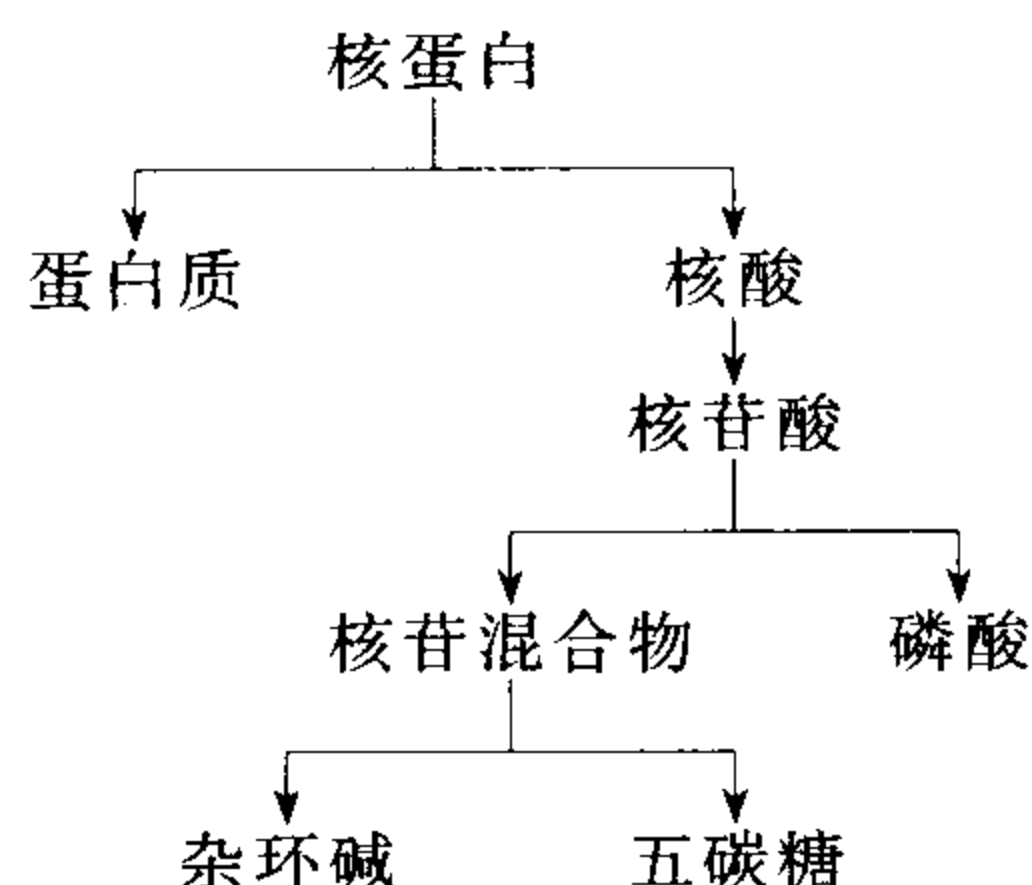
2. RNA 和 DNA 的组成成分(见表 15-3)

表 15-3 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、尿嘧啶	胞嘧啶、胸腺嘧啶
	嘌呤碱	腺嘌呤、鸟嘌呤	腺嘌呤、鸟嘌呤
磷酸		磷酸	磷酸

核酸在酸的作用下进行彻底水解后,生成的产物中包括三类化合物:五碳糖、含氮杂环碱和磷酸。在核酸部分水解产物中,可以分离出核苷酸和核苷,后者是五碳糖与杂环碱形成的配糖

物,前者是核苷与磷酸组成的酯。核蛋白连续水解和降解过程可表示如下:



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。

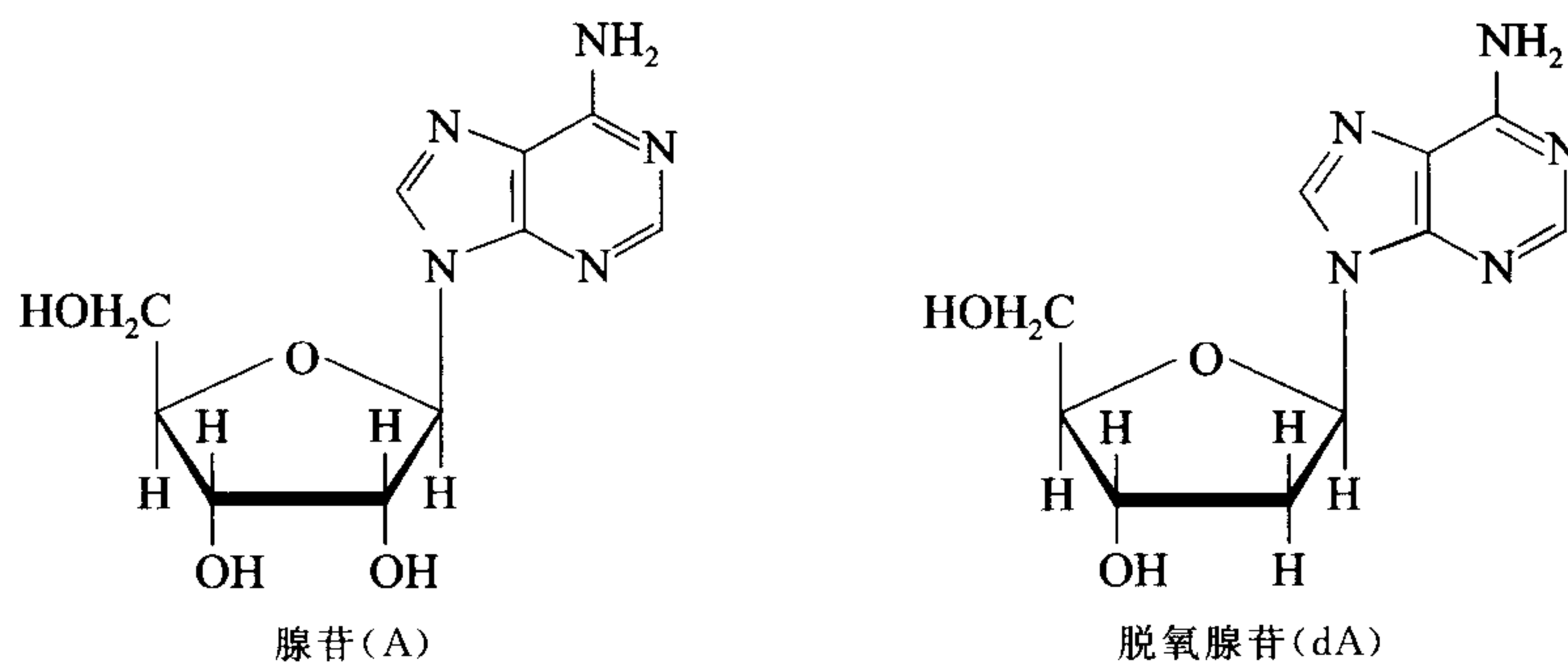
二、多核苷酸

核酸的结构是很复杂的,它属多核苷酸。多核苷酸是由许多不同的单核苷酸连接而成的高聚体。

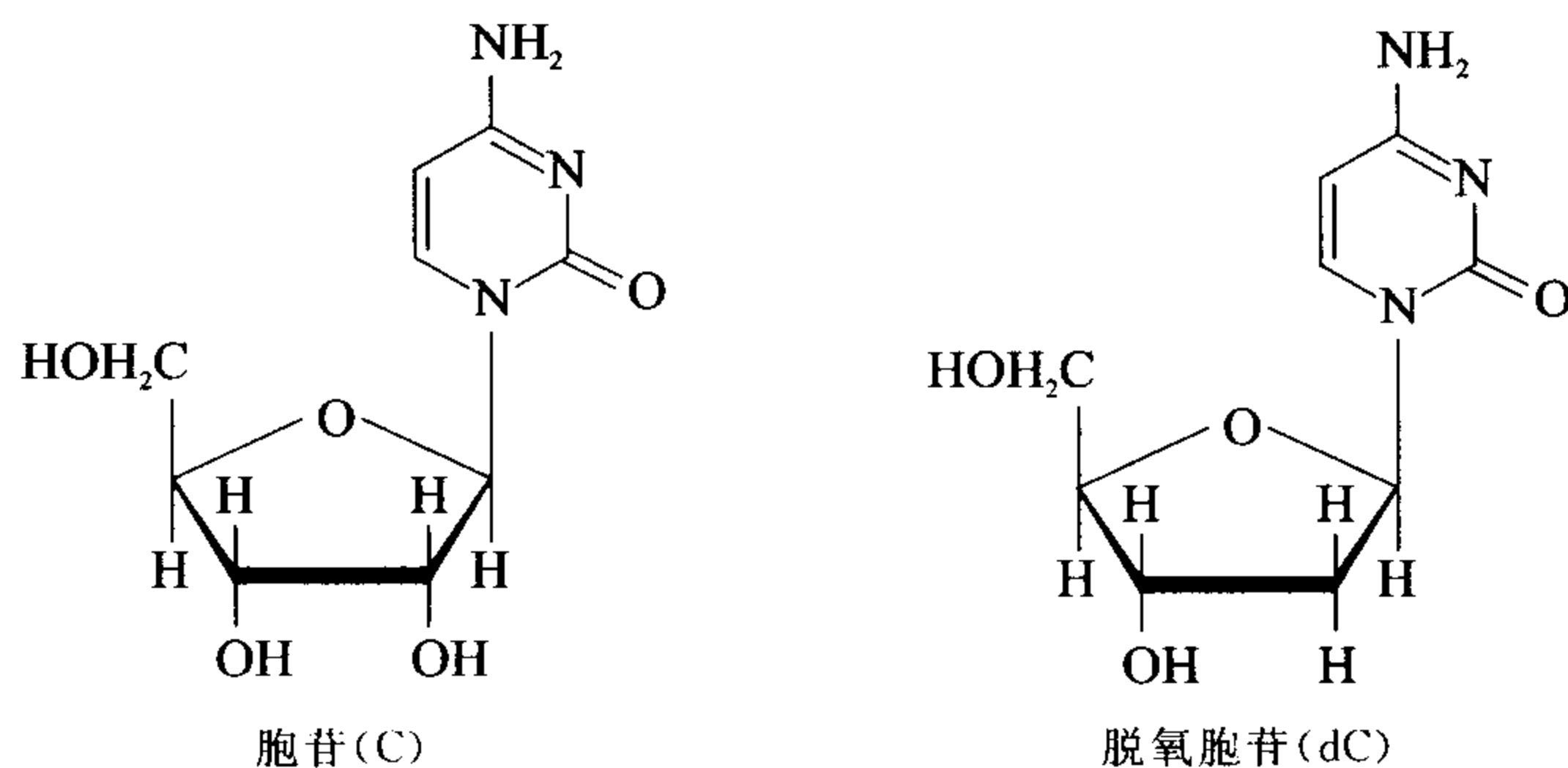
1. 核苷

核苷是糖苷的一种,和前面讨论的糖苷稍有不同,它是由核糖 1 位上的羟基与含氮碱氮原子上的氢原子结合成水分子而脱去,核糖环中的碳原子直接与氮原子相连而成的,这样的核苷称为含氮糖苷。糖环上的碳原子用 1',2',3',4',5' 等编号。

核苷的结构中,嘌呤碱在 9 位上氮原子与 β -D-核糖或 β -D-2-脱氧核糖环的 1' 位上的碳原子相连。糖苷键是 β 构型。例如:



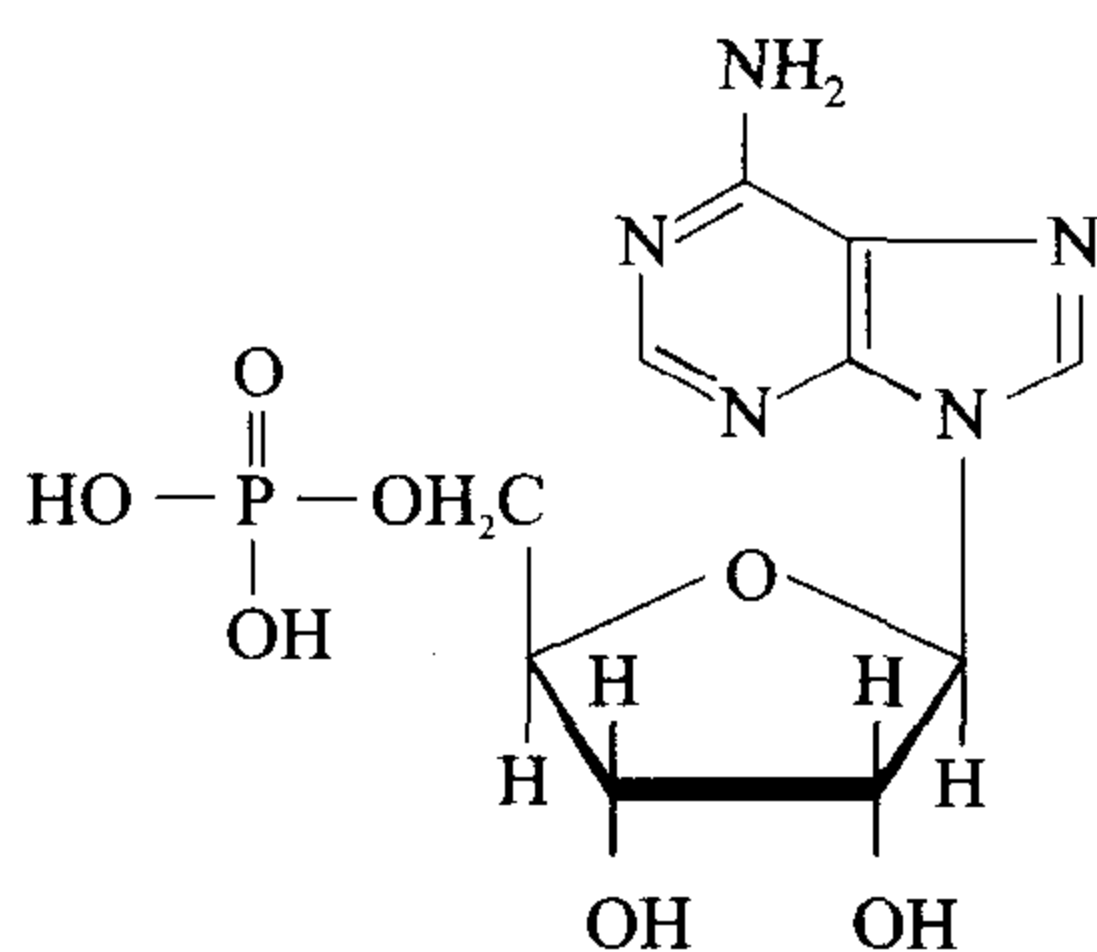
嘧啶碱则在 1 位上氮原子与 β -D-核糖或 β -D-2-脱氧核糖环的 1' 位上的碳原子相连。糖苷键也是 β 构型。例如:



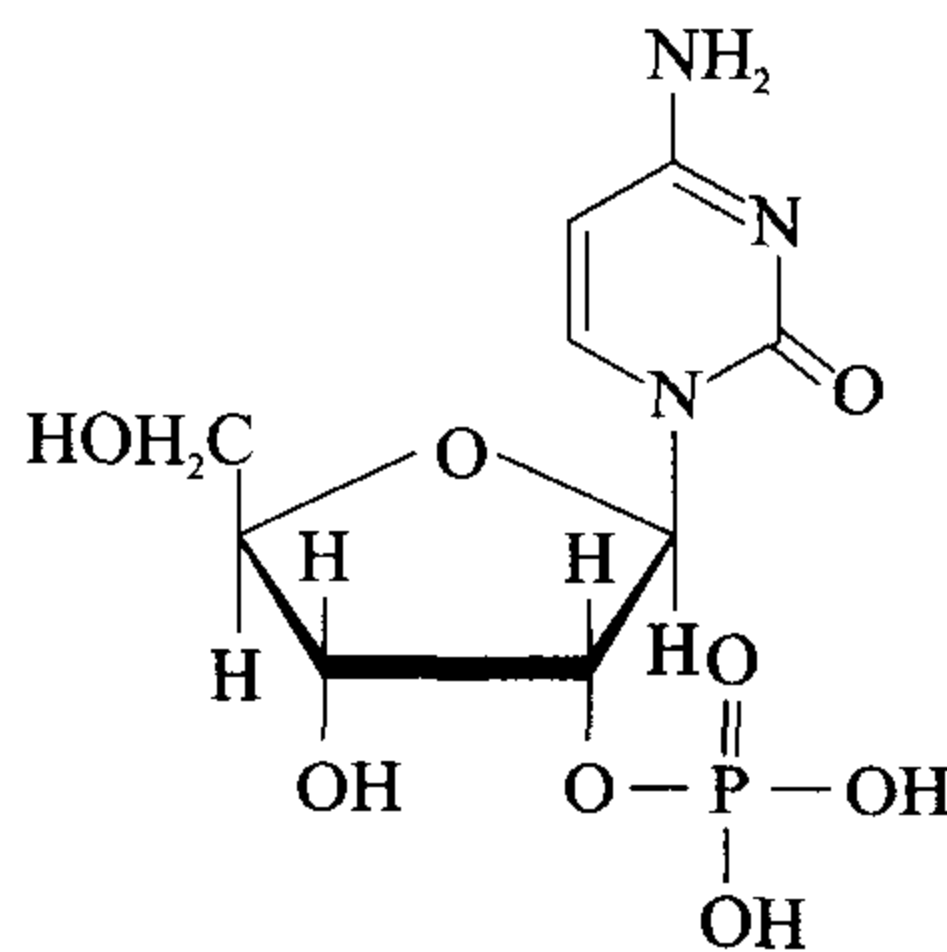
核苷根据所含的碱基来命名。核糖核酸主要含有四种碱基,它们所形成的核苷就分别称为腺苷(A),鸟苷(G)、胞苷(C)和尿苷(U)。对脱氧核苷来说,它们分别是脱氧腺苷(dA)、脱氧鸟苷(dG)、脱氧胞苷(dC)和脱氧胸腺苷(dT)。

2. 单核苷酸

单核苷酸是核苷的磷酸酯,是核苷中糖的羟基与磷酸形成的酯。含有脱氧核糖的核苷酸中,只有糖的 C_3' 和 C_5' 上有游离羟基可以被磷酸酯化。所以 DNA 在适当条件下水解时,产物包括两种磷酸衍生物。在 RNA 中,糖中 C_2' , C_3' , C_5' 上也含有游离羟基,可被磷酸酯化,其核苷酸可以因磷酸位置不同有三种异构体。例如 5'-腺核苷酸和 2'-胞核苷酸的结构如下:

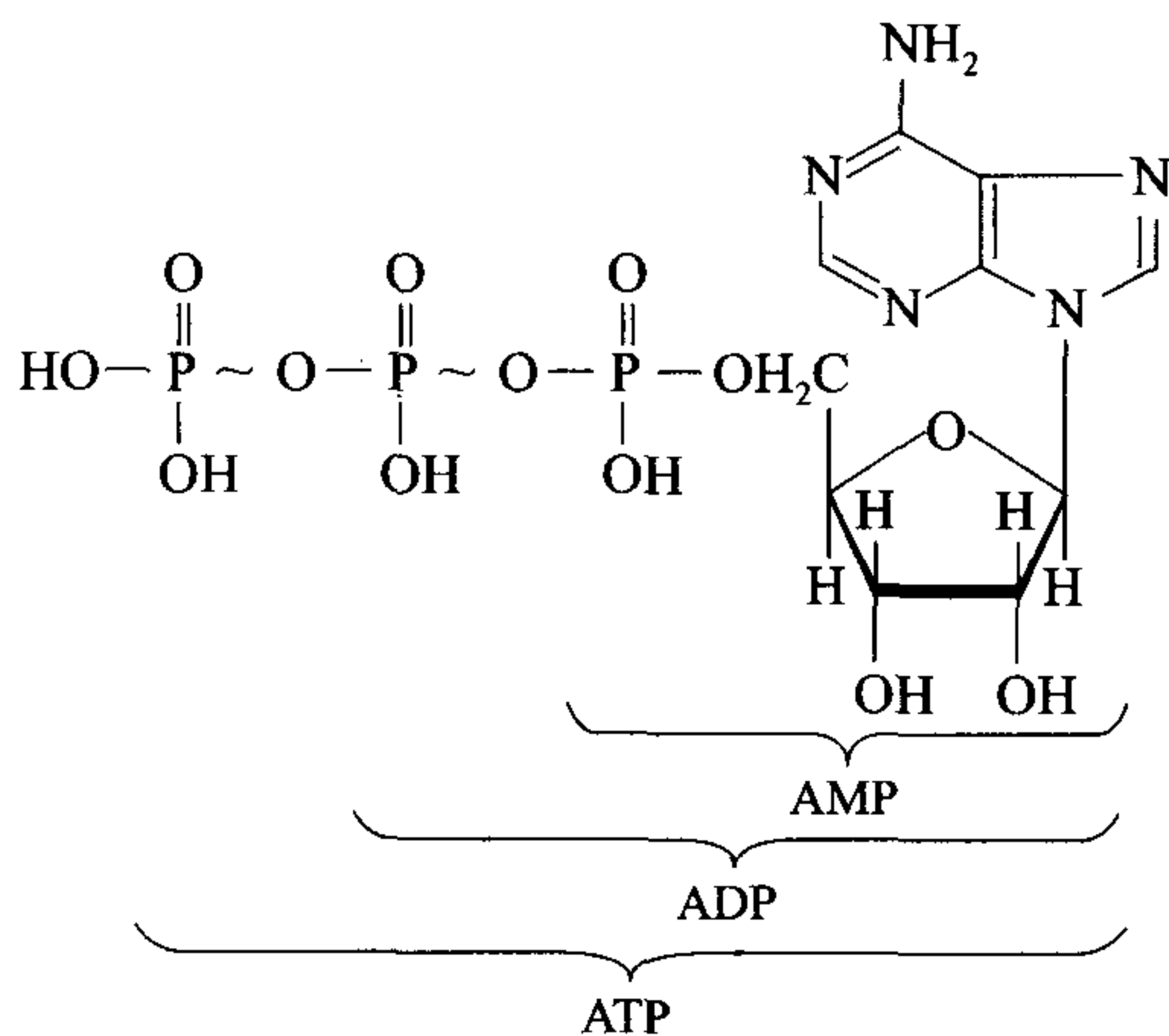


5'-腺核苷酸(AMP)



2'-胞核苷酸

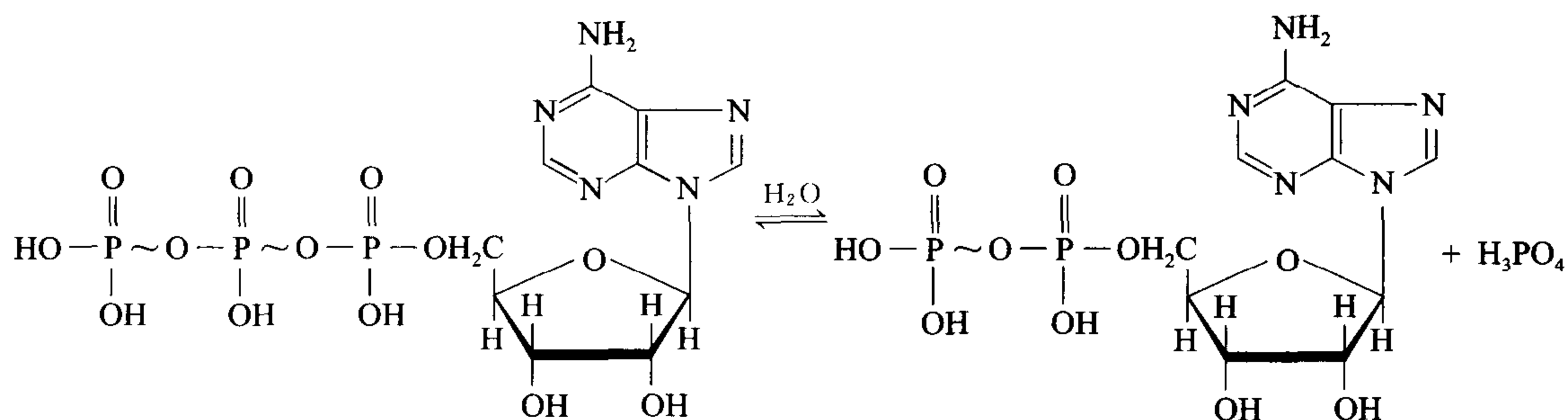
在生物细胞中,除存在着一些游离的单核苷酸外,还存在不少游离的多磷酸核苷酸,它们对体内能量代谢起着重要作用。AMP 是腺苷一磷酸,ADP 是腺苷二磷酸,ATP 是腺苷三磷酸。ADP 和 ATP 分别含有一个和两个高能磷酸酯键(以“~”表示),每个高能磷酸酯键水解放出的能量约为 $30.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,而普通磷酸酯键水解时放出能量为 $8.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,当 ATP 水解成 ADP 或进一步水解成 AMP 时,释放出能量供给生物氧化需要;反之,当生物代谢过程中释放出能量时,又可以通过 AMP 转变为 ADP 或 ADP 转变为 ATP 而将能量储存起来。



3. 多核苷酸

多核苷酸是由许多个不同的单核苷酸结合成的。DNA 与 RNA 都是高分子化合物,在化学结构上属多核苷酸。无论是 DNA 或 RNA,它们都是由磷酸在两个相邻糖环的 C_3' 位与 C_5' 位通过磷酸二酯键连接起来(在 RNA 的多核苷酸大分子中,尚未发现有磷酸连接在核糖环的 C_2' 位)。多核苷酸链的结构即为核酸的一级结构。

DNA 分子比较大,相对分子质量介于 $10^5 \sim 10^9$,主要由 dAMP, dGMP, dCMP, dTMP 四种单核苷酸结合而成,它是由上千个这些单核苷酸构成的高聚体。



RNA 的分子则比 DNA 小, 相对分子质量一般在 10^6 左右, 亦有小于几万的。主要由许多个 AMP, GMP, CMP, UMP 四种单核苷酸结合而成。RNA 和 DNA 的一级结构片段见图 15-6。

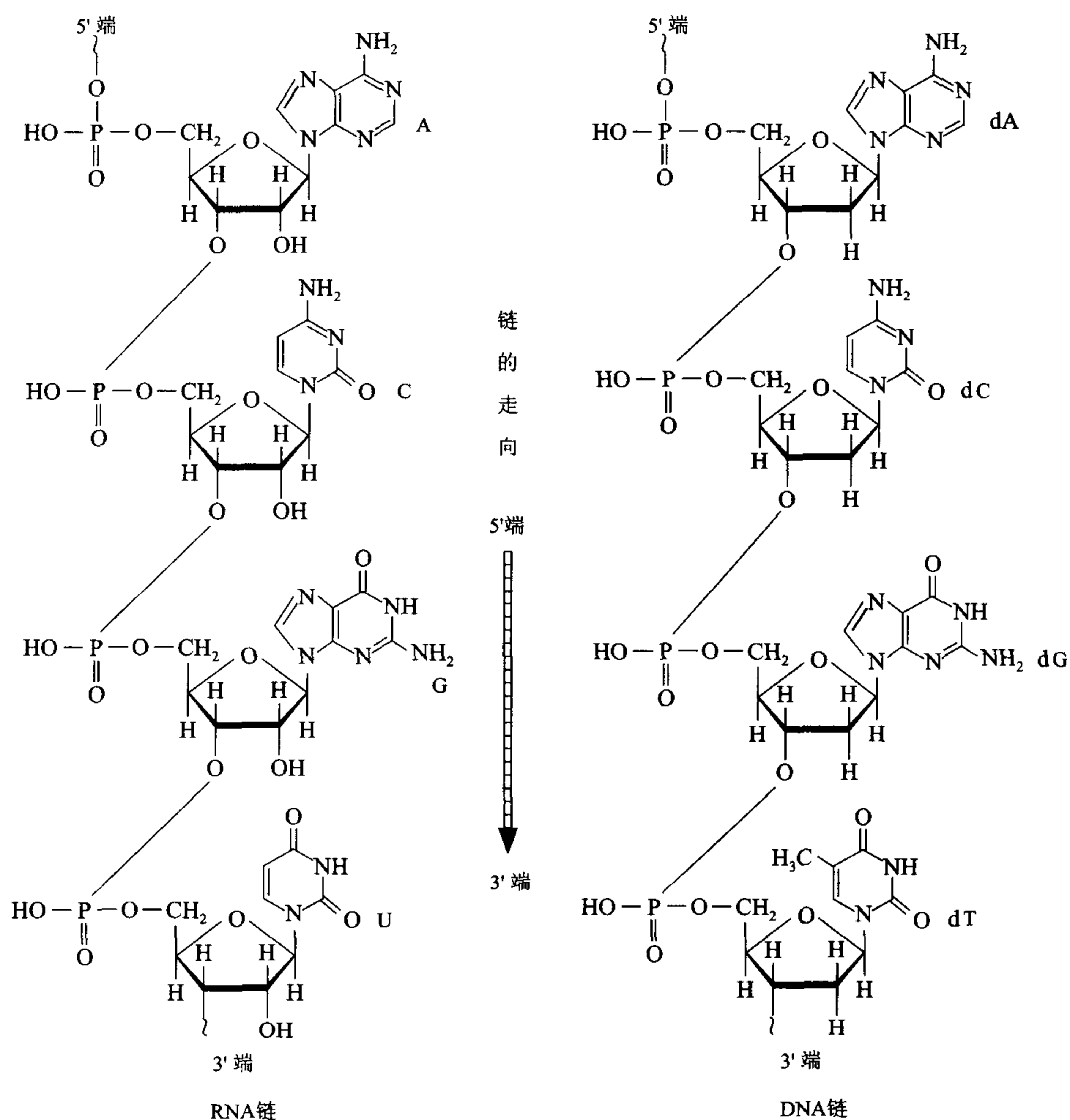


图 15-6 RNA 和 DNA 的一级结构

图 15-6 中用化学式表示多核苷酸链的方法比较繁琐的, 现在广泛使用简化的表示法。图

15-7 中,利用垂直线表示糖的碳链,它在 C₁' 处连接着碱基。从垂直线中部画出的斜线表示 C₃' 上的磷酸酯键,而从垂直线不连接碱基的那一端画出的斜线则表示 C₅' 上的磷酸酯键。这种表示法对 RNA 和 DNA 均适用。

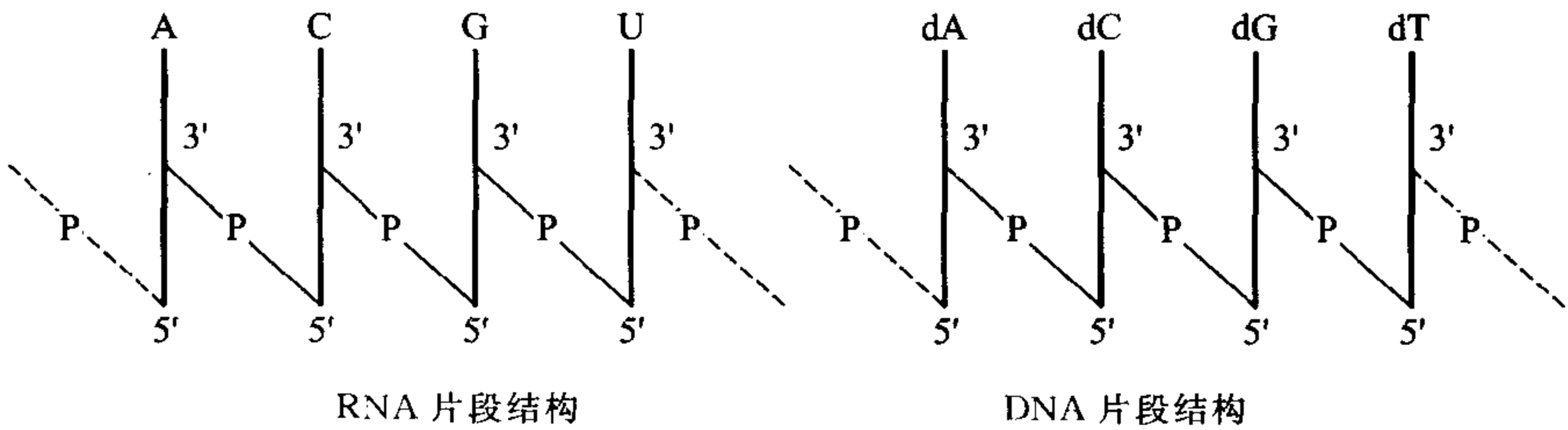


图 15-7 RNA 和 DNA 片段结构示意图

4. DNA 的双螺旋结构

沃森(Watson)和克里克(Crick)对 DNA 分子提出了如图 15-8 所表示的模型。其中两条螺旋带子表示磷酸和糖构成的链;其中的横线表示两条多核苷酸链上的碱基,它们相互间以氢键相连。

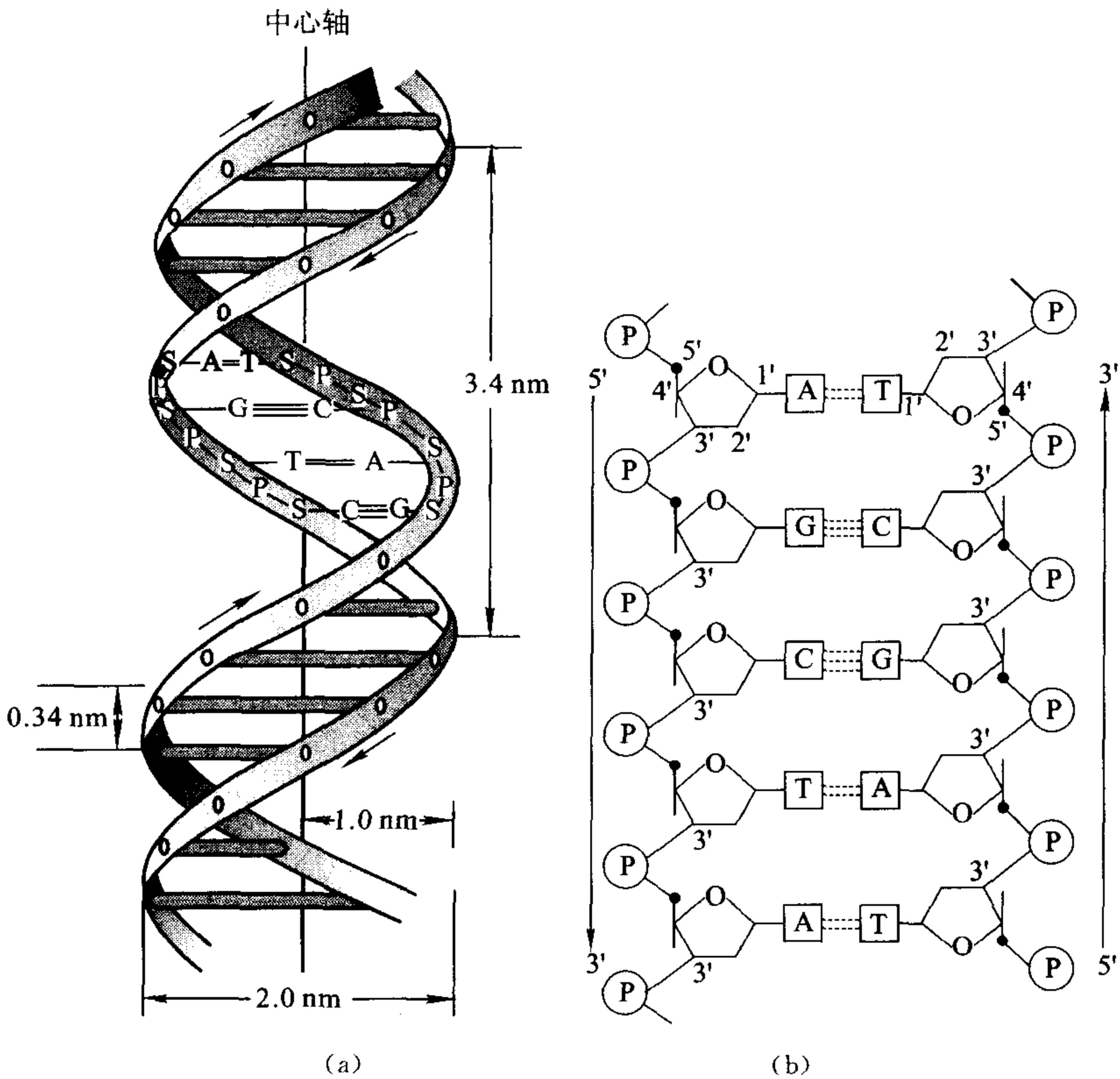


图 15-8 DNA 双螺旋体模型示意图

DNA 的双螺旋结构的要点如下:

(1) 组成 DNA 的两条方向相反的核苷酸链围绕一个中心轴呈螺旋形旋转。其中一条由 $3' \rightarrow 5'$ (即由 $3'$ 位上游离羟基的糖环一端到 $5'$ 位上有游离羟基的糖环末端), 另一条则由 $5' \rightarrow 3'$ 。这种反方向关系如图 15-8 所示。

(2) 两条多核苷酸链都以脱氧核糖和磷酸为骨架, 螺旋直径为 2.0 nm , 碱基则在螺旋内侧。脱氧核糖环平面与碱基环的平面接近垂直。碱基平面又与中心轴垂直。

(3) 磷原子与轴距离约为 1.0 nm , 在轴上每隔 0.34 nm 有一个核苷酸, 每隔 10 个核苷酸螺旋重复一次。每一转高度为 3.4 nm 。

(4) 两条核苷酸链的碱基通过氢键而联系在一起。来自两条链的碱基在同一平面上。各层间的碱基则一个面堆在另一个面上, 其堆积距离为 0.34 nm 。

当细胞分裂时, DNA 的两条链可以拆开, 分别在两个细胞中复制出一条与母链相同的新链。这样, 就将遗传信息传给下一代。

5. 碱基的互补

根据分析数字, DNA 的组成规律一般有如下特点:

(1) 嘌呤脱氧核苷酸的总和等于嘧啶脱氧核苷酸的总和。

(2) 腺嘌呤与胸腺嘧啶的比例为 $1:1$; 鸟嘌呤与胞嘧啶的比例为 $1:1$ 。

因为碱基的靠近和堆积, 必须与磷酸-糖链相适应。若两者皆为嘌呤碱环, 则所占空间太大; 若两者均为嘧啶碱环, 则相距太远, 不能形成氢键。故碱基配对必须由一个嘌呤与一个嘧啶碱来组成。

上述情况说明, 只有腺嘌呤与胸腺嘧啶之间, 鸟嘌呤与胞嘧啶之间, 才能生成氢键而相互配对。碱基间这样的关系称为互补, 即腺嘌呤与胸腺嘧啶、鸟嘌呤与胞嘧啶之间有互补关系 (图 15-9)。

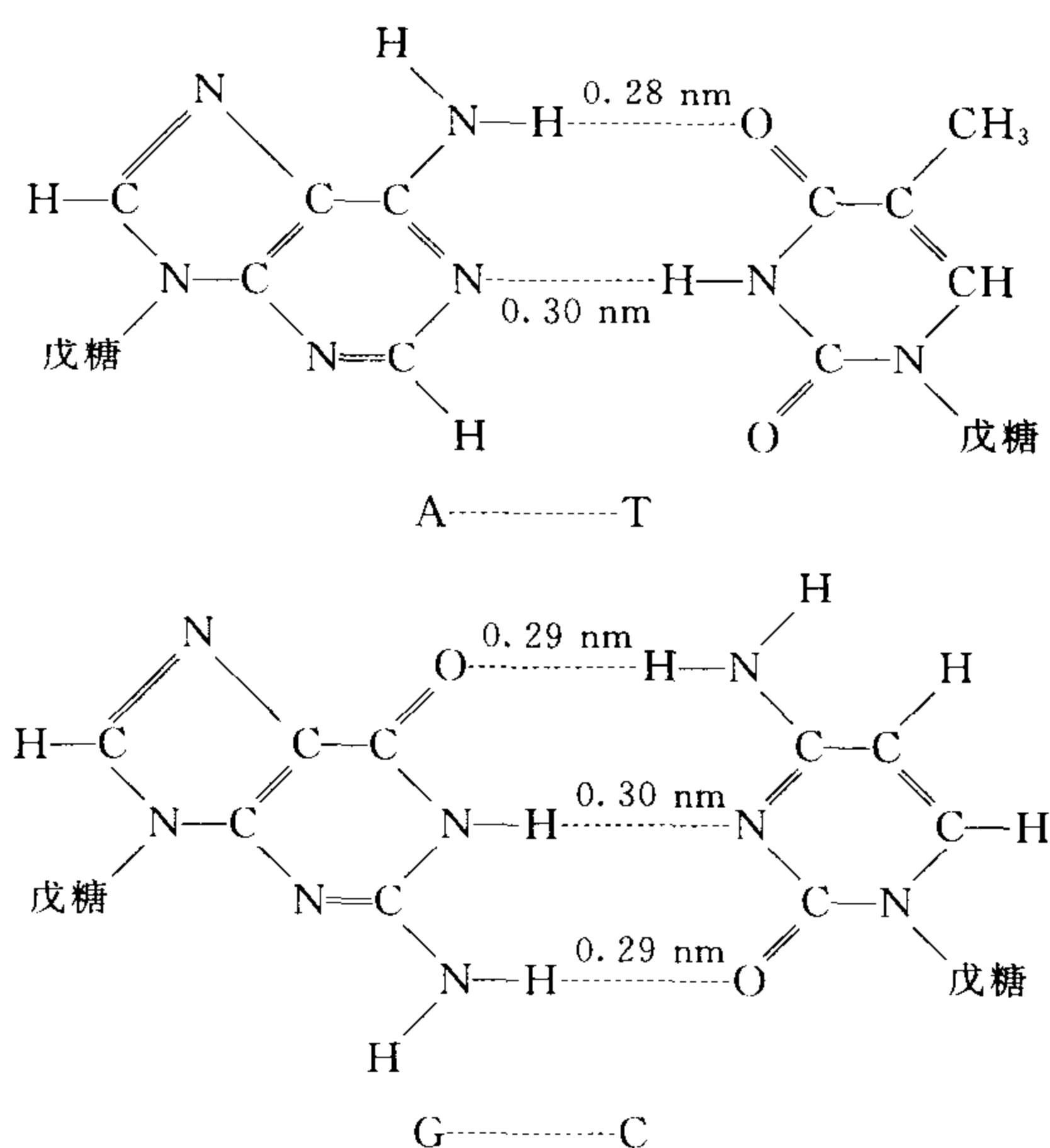
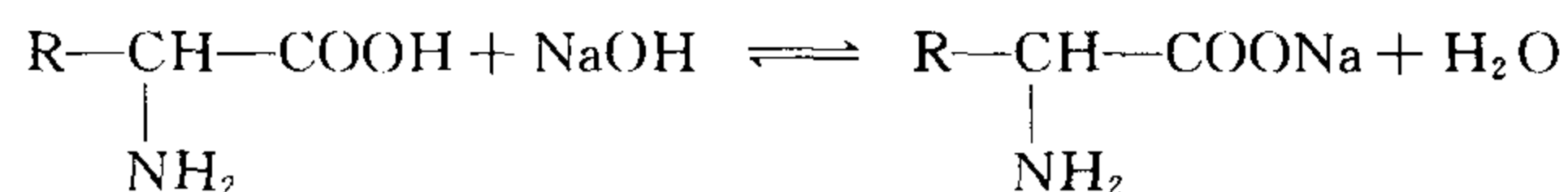


图 15-9 碱基配对规则示意图

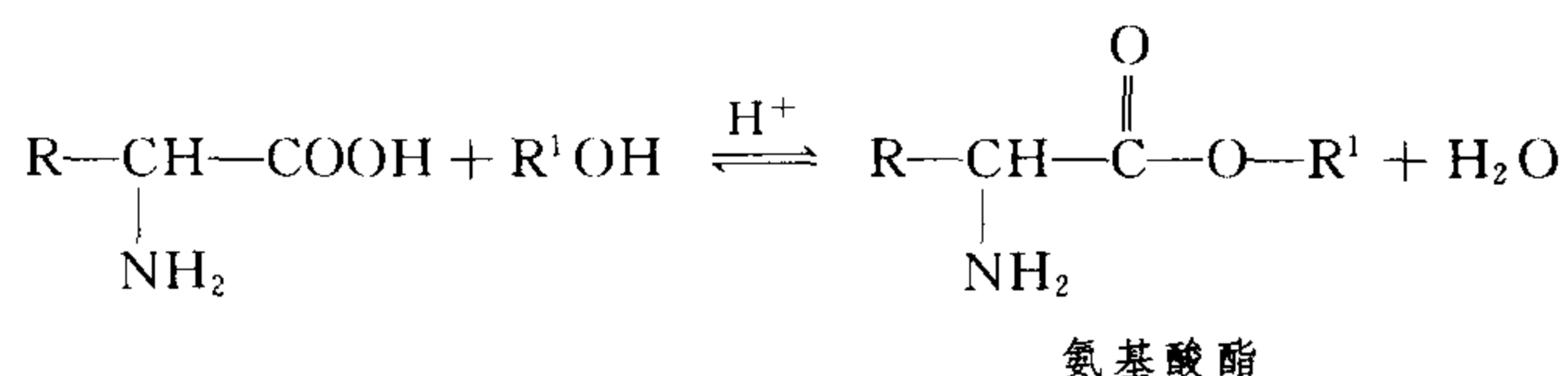
α -氨基酸的主要反应

一、官能团羧基的反应

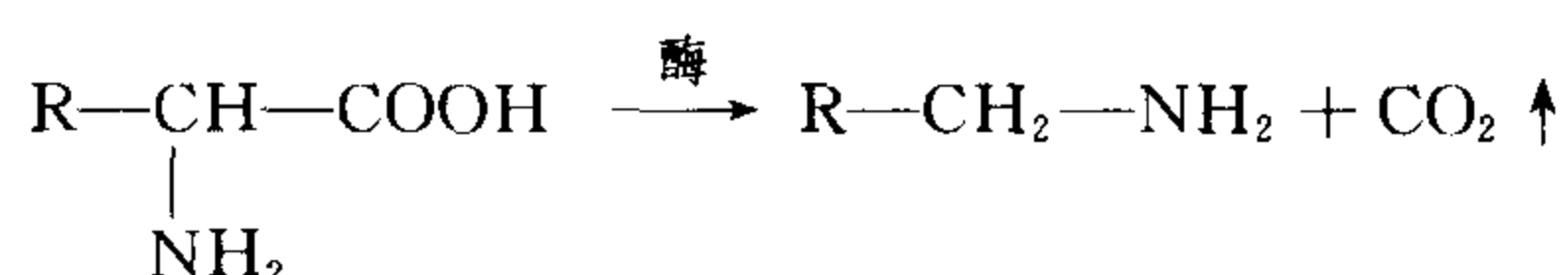
(一) 酸性(O—H 键断裂)



(二) 酯化反应(C—O 键断裂)

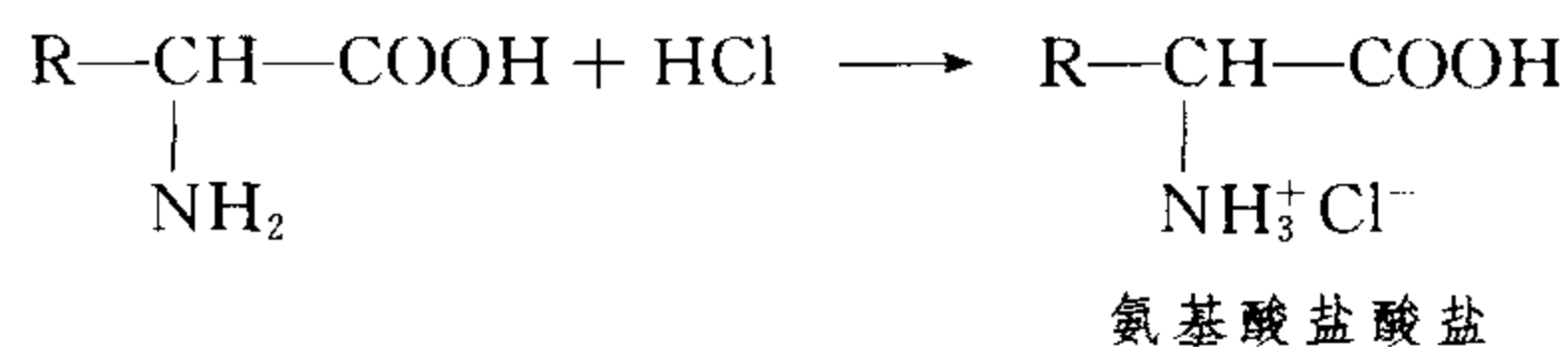


(三) 脱羧反应(O—H 键和 C—O 键同时断裂)

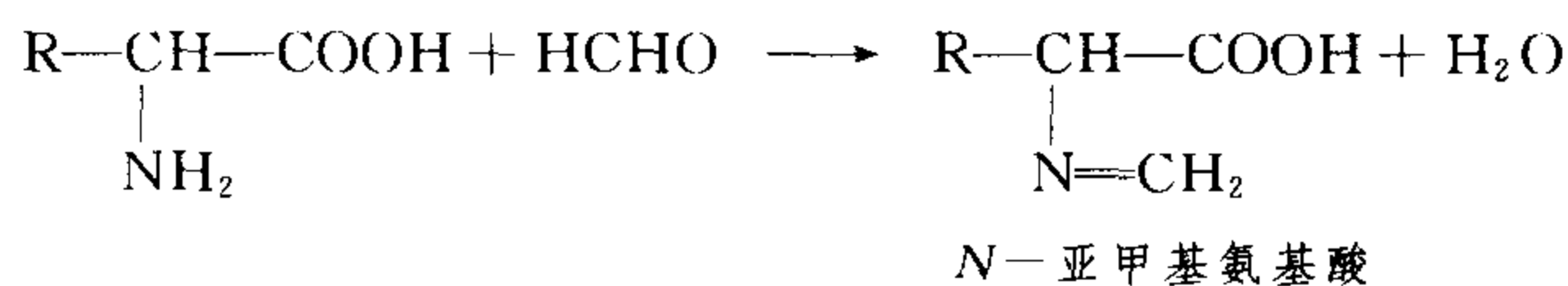


二、官能团氨基的反应

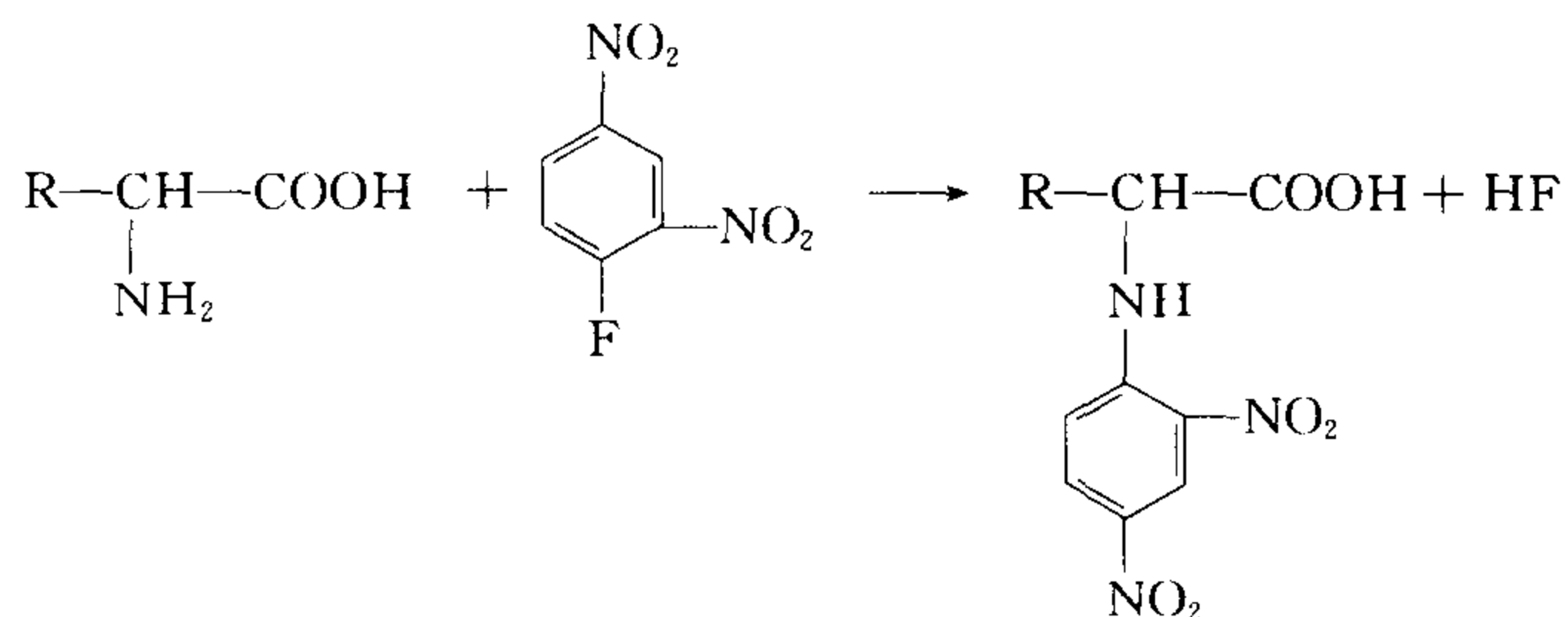
(一) 碱性(氮原子上未共用电子对的反应)



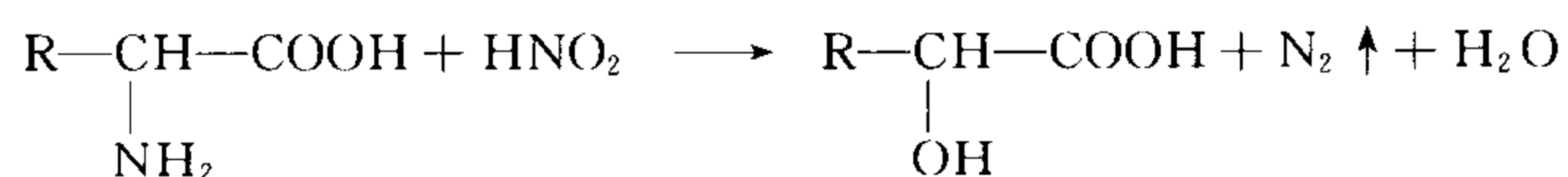
(二) 与甲醛反应(N—H 键断裂)



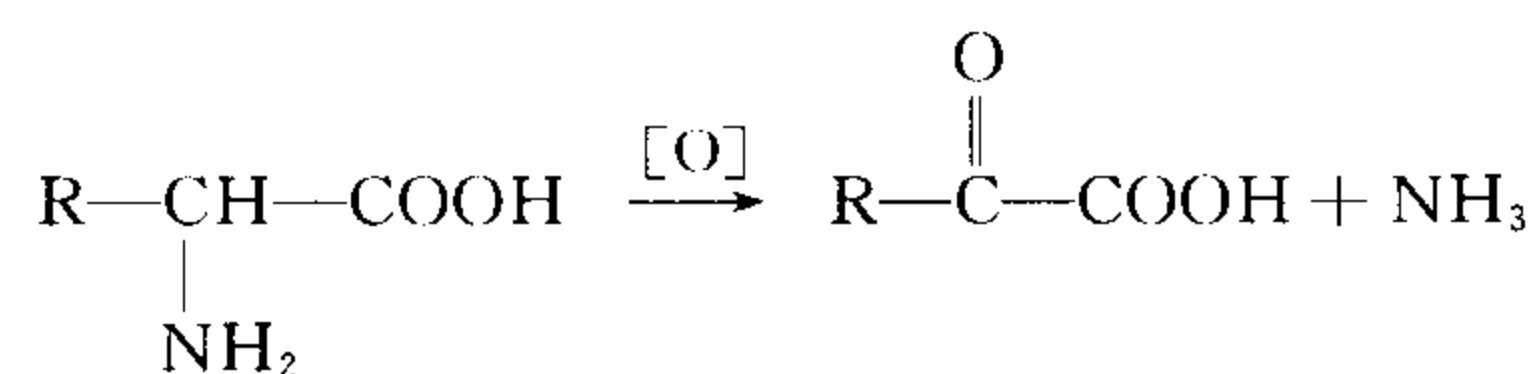
(三) 与 2,4-二硝基氟苯反应(N—H 键断裂)



(四) 与亚硝酸反应(N—H 键和 C—N 键同时断裂)

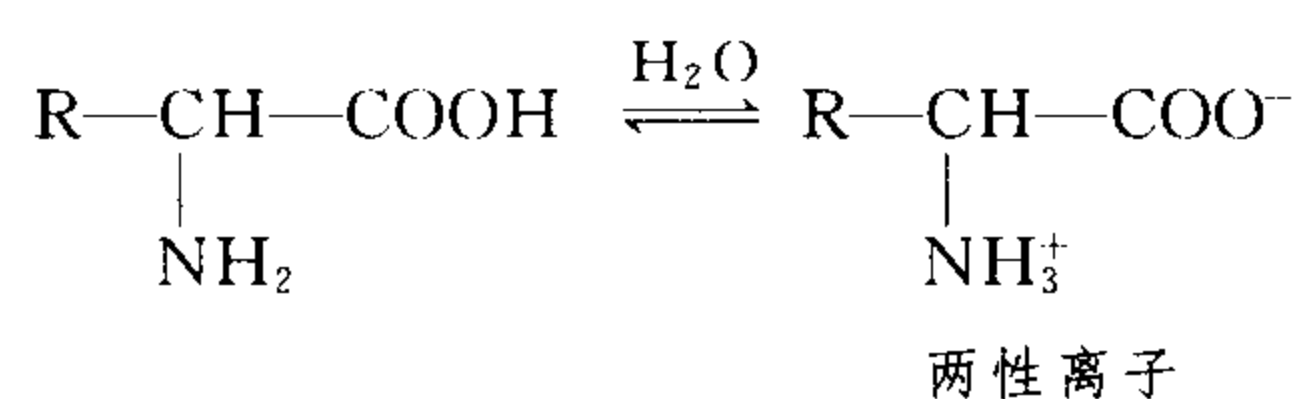


(五) 氧化脱氨反应(C—H键和C—N键同时断裂)

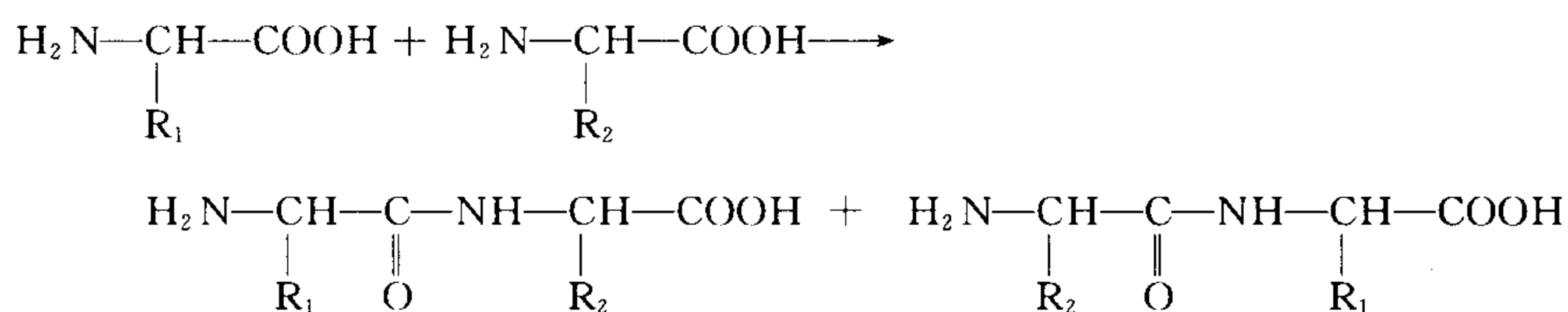
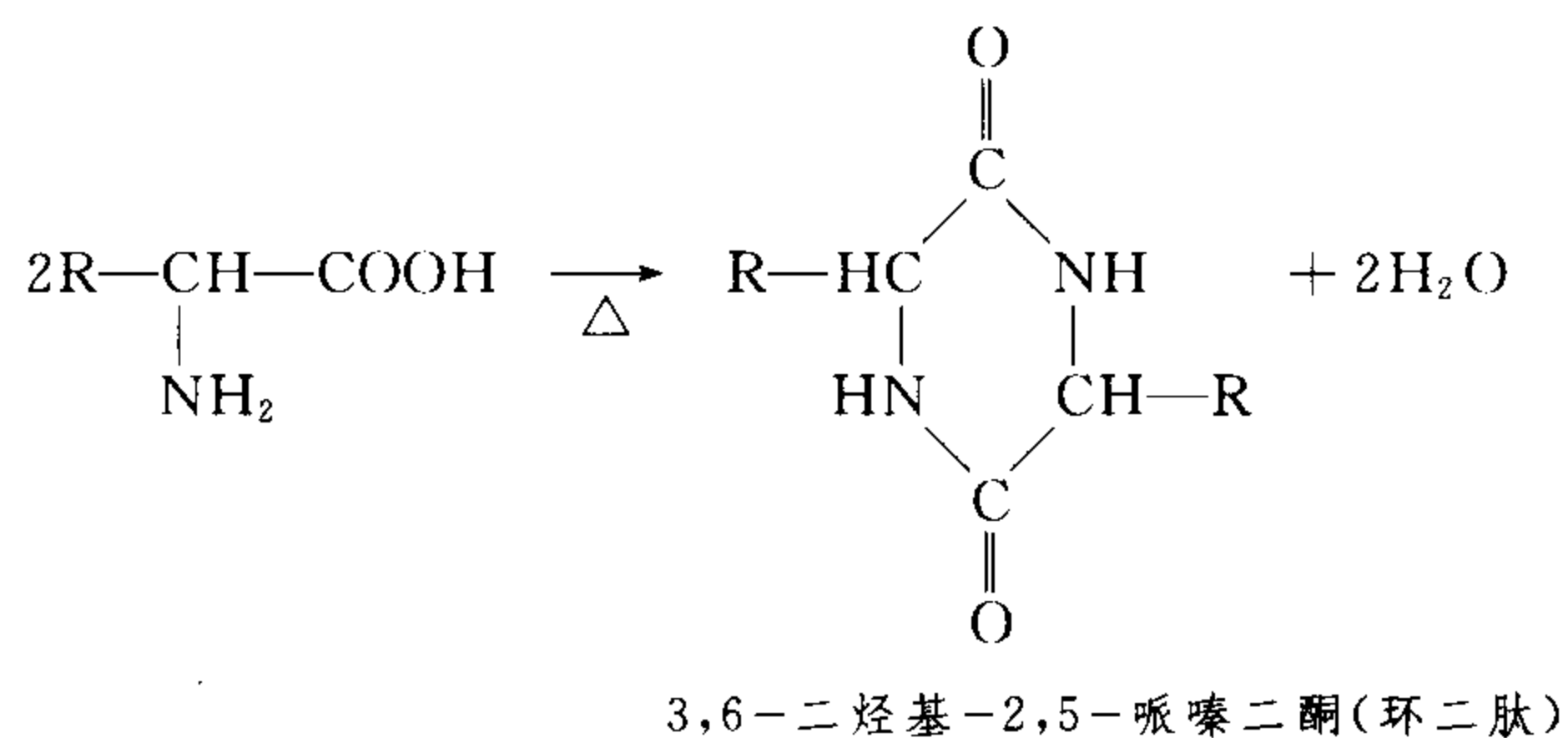


三、羧基和氨基共同参与的反应

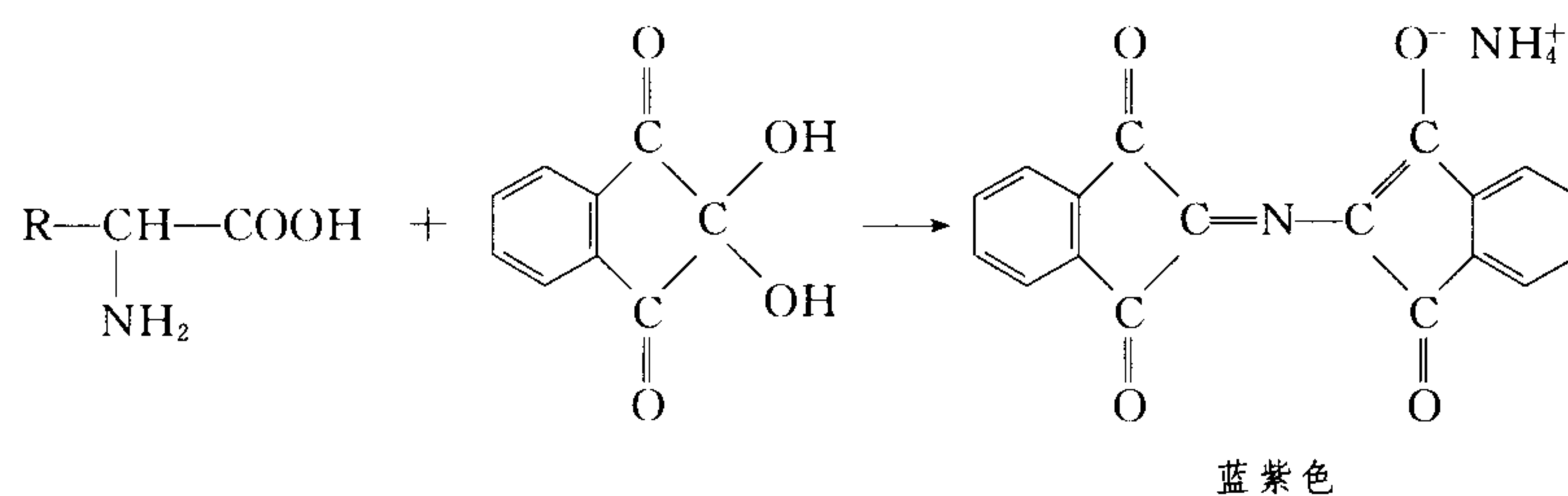
(一) 两性反应(O—H键断裂和N上未共用电子对的反应)



(二) 成肽反应(O—H键断裂和N上未共用电子对的反应)

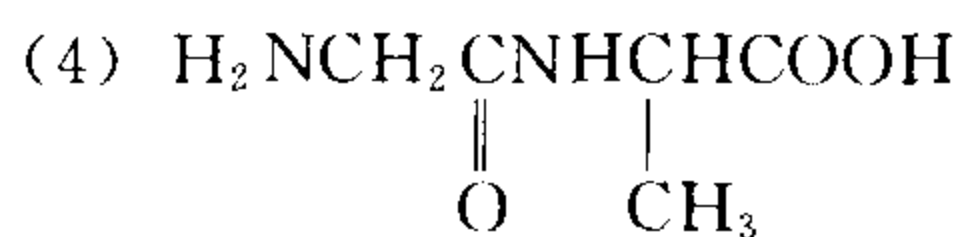
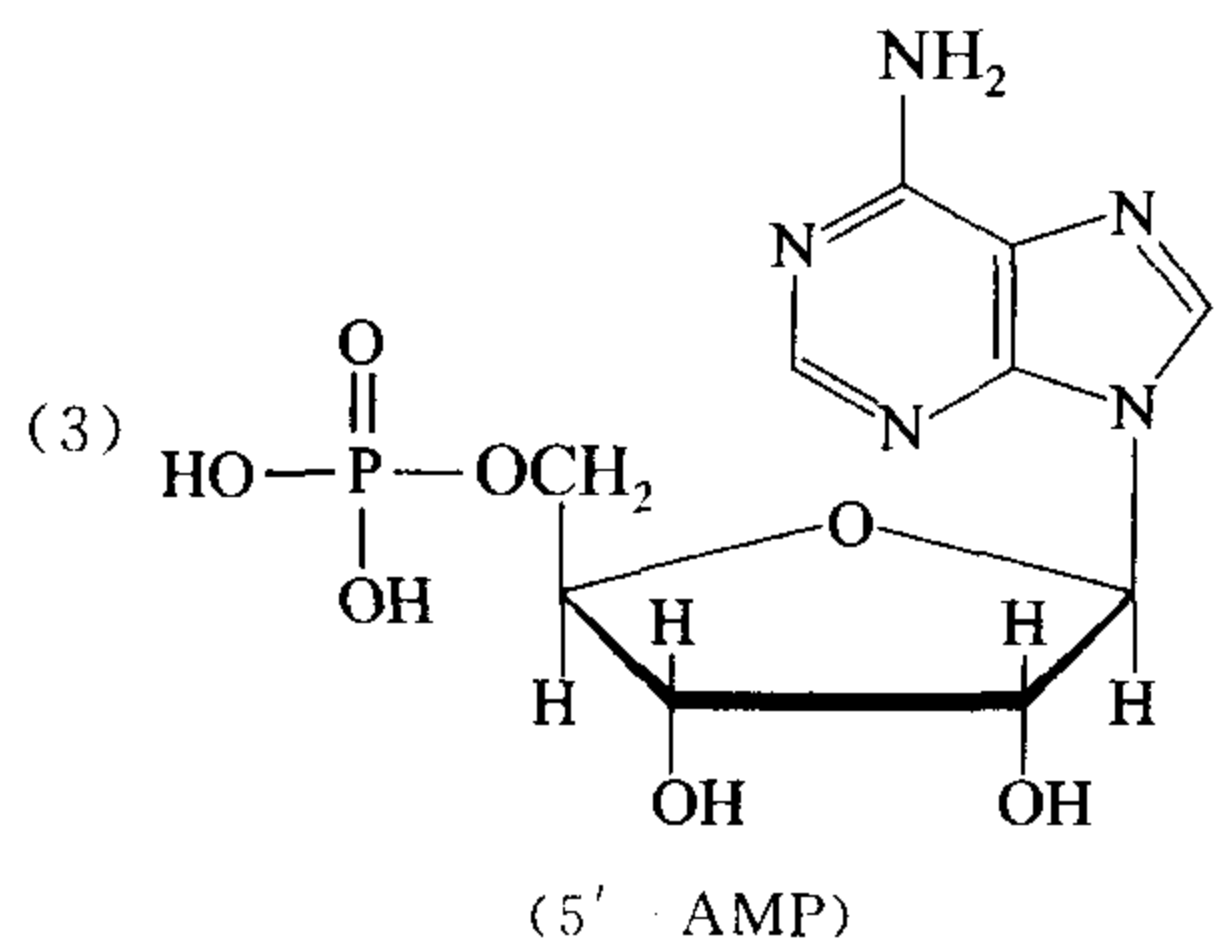
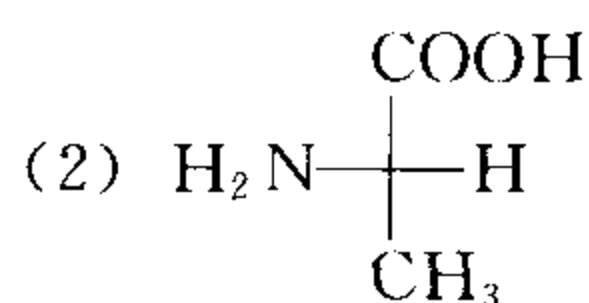


(三) 与茚三酮反应(N—H键、C—N键和C—C键断裂)



习 题

1. 命名或写出下列化合物的结构。



(5) 谷-半胱-甘肽

(6) 脱氧胞苷

(7) L-半胱氨酸

(8) N-乙酰苯丙氨酸

2. 在下列化合物的溶液中,各氨基酸主要带何种电荷? 如何调节溶液的 pH 使它们达到等电点?

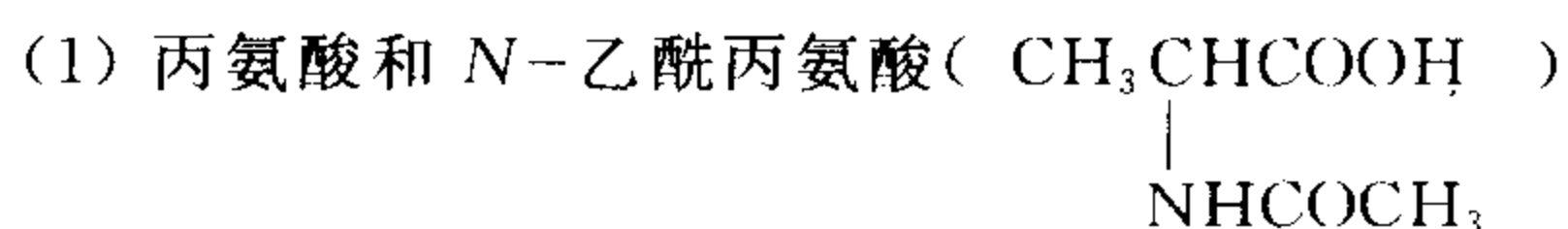
(1) 甘氨酸在 pH 为 3.0 的溶液中

(2) 赖氨酸在 pH 为 10.0 的溶液中

(3) 丝氨酸在 pH 为 8.0 的溶液中

(4) 天门冬氨酸在 pH 为 7.0 的溶液中

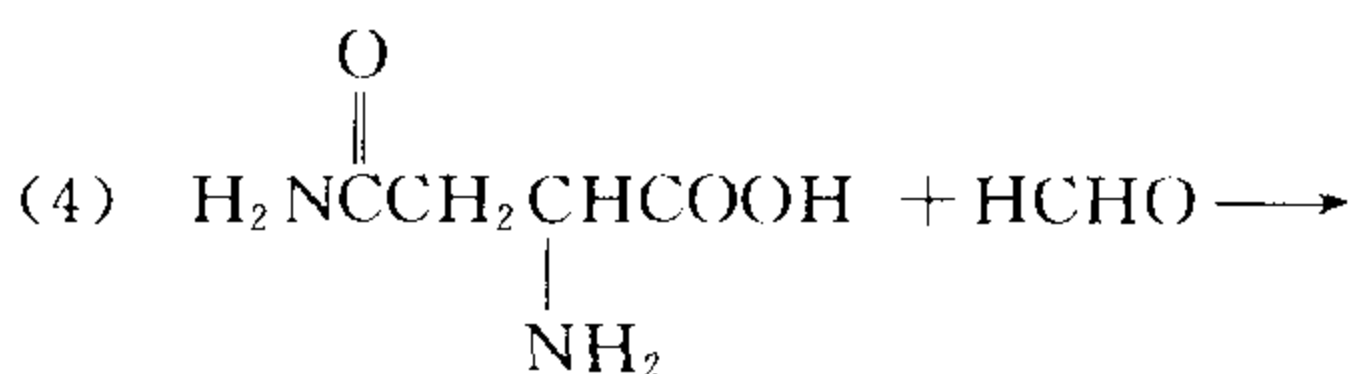
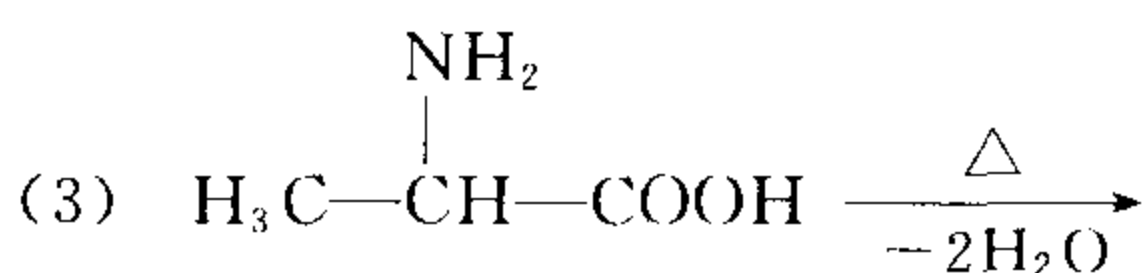
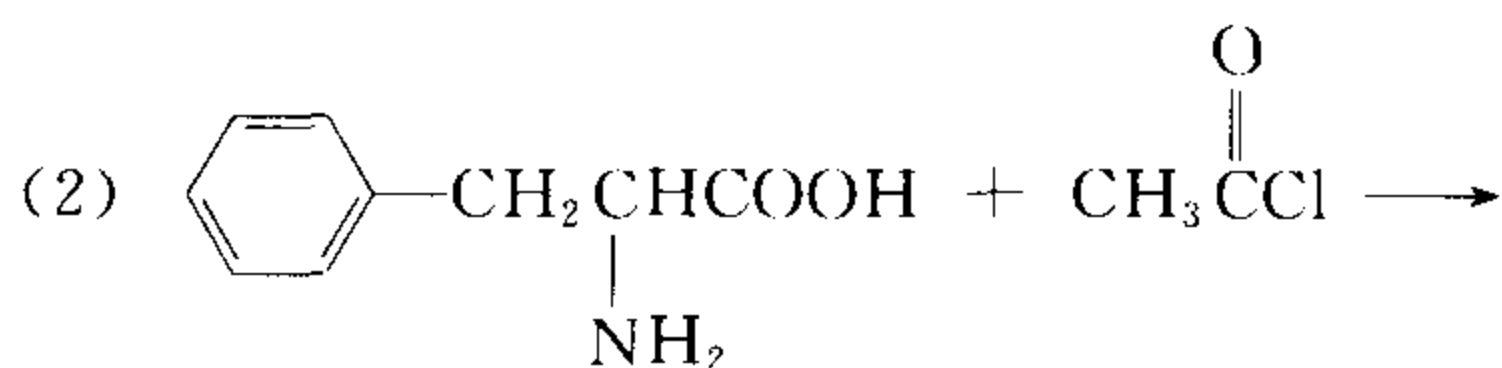
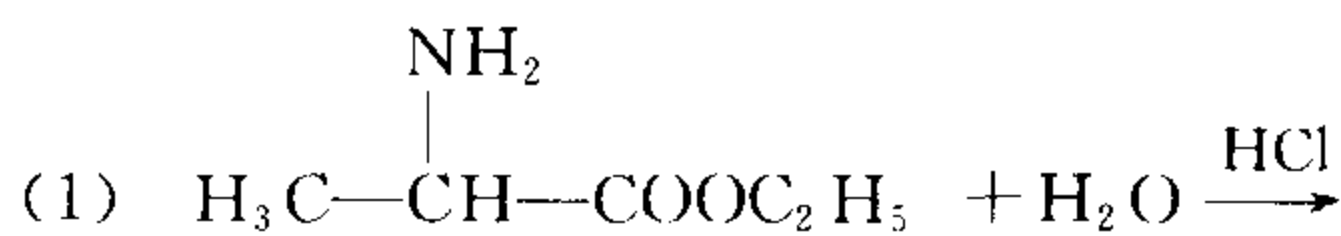
3. 用简单的化学方法区别下列各组化合物。

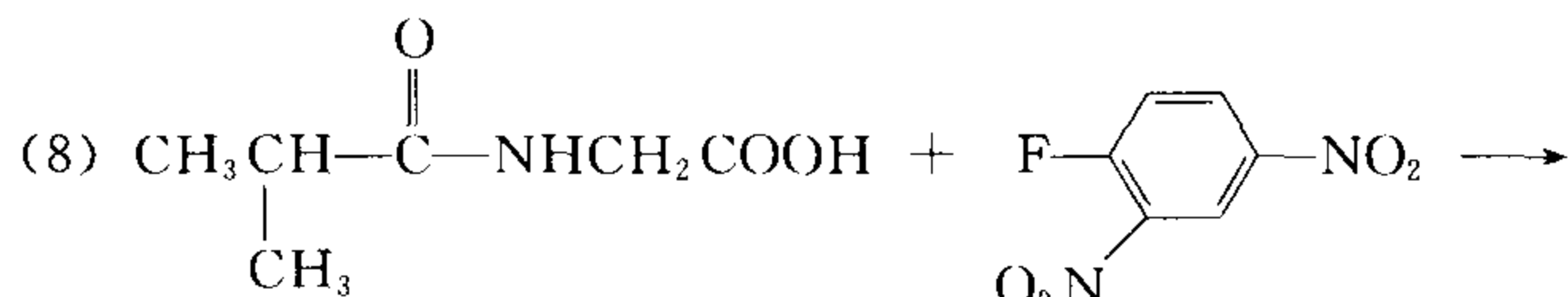


(2) 苯胺、甘氨酸和 3-氨基丙酸

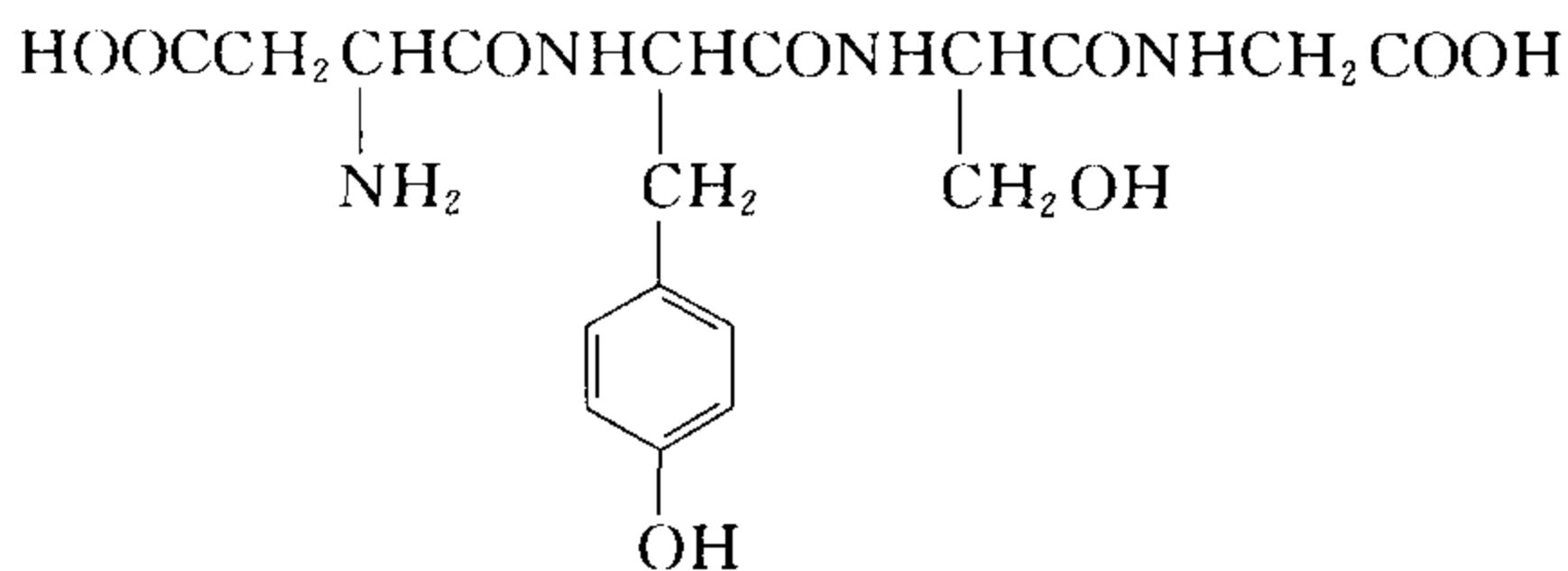
(3) 酪蛋白、丙氨酸和 γ -氨基丁酸

4. 写出下列反应的主要产物。

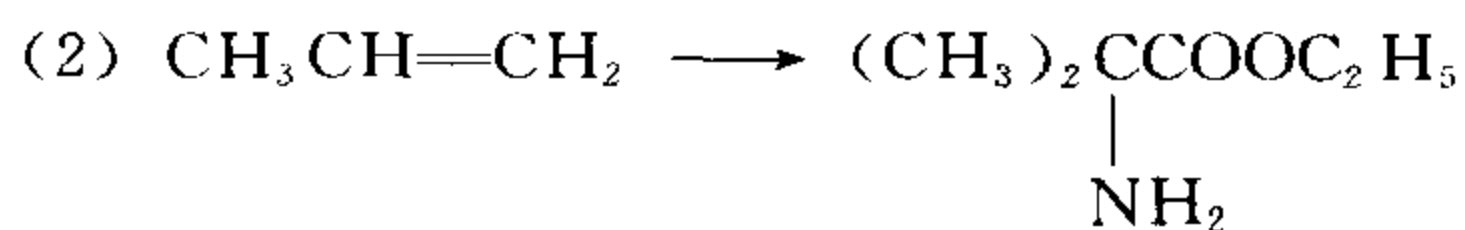




7. 某化合物的构造式如下:



10. 完成下列转化。



主要参考书

- [1] 赵建庄,田孟魁. 有机化学. 北京:高等教育出版社,2003.
- [2] 汪小兰. 有机化学. 4 版,北京:高等教育出版社,2005.
- [3] 傅建熙. 有机化学. 2 版. 北京:高等教育出版社,2005.
- [4] 王积涛. 有机化学. 天津:南开大学出版社,1993.
- [5] 杨东初. 有机化学. 沈阳:辽宁科学技术出版社,1990.
- [6] 陈韶,丁辰元. 有机化学简明教程. 北京:北京师范大学出版社,1990.
- [7] 莫里森 R T. 有机化学. 复旦大学化学系译. 北京:科学出版社,1980.
- [8] 曾昭琼,李景宁. 有机化学. 4 版. 北京:高等教育出版社,2004.
- [9] 蒋硕健. 有机化学. 北京:北京大学出版社,1989.
- [10] 邢其毅,裴伟伟,等. 基础有机化学. 3 版. 北京:高等教育出版社,2005.
- [11] 谷亨杰. 有机化学. 北京:高等教育出版社,1990.
- [12] 浙江农业大学. 有机化学. 北京:农业出版社,1990.
- [13] 容天雨. 有机化学. 北京:中国农业科技出版社,1993.
- [14] 沈阳药学院. 有机化学. 北京:人民卫生出版社,1982.
- [15] 洪盈. 有机化学. 2 版. 北京:人民卫生出版社,1988.
- [16] 徐寿昌. 有机化学. 2 版. 北京:高等教育出版社,1994.
- [17] 南京大学化学系有机化学教研室. 有机化学. 北京:高等教育出版社,1987.
- [18] 恽魁宏. 有机化学. 2 版. 北京:高等教育出版社,1993.
- [19] 姚新生. 有机化合物波谱解析. 北京:中国医药科技出版社,1996.
- [20] 孟令芝,何永炳. 有机波谱分析. 武汉:武汉大学出版社,1997.
- [21] 倪沛洲. 有机化学. 5 版. 北京:人民卫生出版社,2003.
- [22] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用. 北京:科学出版社,1987.
- [23] 张金桐. 有机化学. 北京:高等教育出版社,2004.
- [24] March J. 高等有机化学:反应,机理和结构,上册. 陶慎熹译. 北京:人民教育出版社,1982.
- [25] 巴特勒 G B. 有机化学基础:理论和应用. 张丽苹译. 北京:人民教育出版社,1980.
- [26] 中国大百科全书总编辑委员会〈化学〉编辑委员会. 中国大百科(化学Ⅲ). 北京,上海:中国大百科全书出版社,1989.
- [27] 天津大学有机化学教研室. 有机化学. 北京:人民教育出版社,1978.
- [28] 北京林业大学. 有机化学. 北京:中国林业出版社,1985.
- [29] 高鸿宾. 有机化学. 4 版. 北京:高等教育出版社,2005.
- [30] 王惠忠. 有机化学与试剂. 北京:中国建筑工程出版社,1987.
- [31] 花文廷. 杂环化学. 北京:北京大学出版社,1990.

- [32] 汪巩. 有机化合物的命名. 北京: 高等教育出版社, 1983.
- [33] 刘凤楼. 有机化学. 北京: 农业出版社, 1993.
- [34] Taylor G H. Organic Chemistry. for students of biology and medicine, 3rd. New York: John Wiley and Sons, Inc, 1989.
- [35] Kemp D S, Vellaccio F. Organic Chemistry. New York, Worth Publishers, Inc, 1980.
- [36] Wingrove A S, Caret R L, Organic Chemistry. New York: Harper Row Publishers, 1981.
- [37] Allinger N L, et al. Organic Chemistry. 2nd ed. New York: Worth Publishers, Inc, 1976.
- [38] Ternay A L, Contemporary Jr, Organic Chemistry. 2nd ed. Philadelphia: W B Saunders Company, 1979.
- [39] Fessenden R J, Fessenden J S. Organic Chemistry. 3rd ed. Monterey: Brooks/Cole Publishing Company, 1986.
- [40] Streitwieser A, Heathcock Jr C H. Introduction to Organic Chemistry. New York: Macmillan Publishing Co, Inc, 1976.
- [41] Graham Solomons T W. Organic Chemistry. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1976.
- [42] Morrison R T, Boyd R N. Organic Chemistry. 5th ed. Boston: Allyn and Bacon, Inc, 1989.
- [43] Loudon G M. Organic Chemistry. 2nd ed. Menlopark, California: The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc, 1988.

索引

a

阿拉伯糖 arabinose 315
阿洛糖 allose 316
阿洛酮糖 psicose 316
阿卓糖 altrose 316
阿司匹林 Aspirin 234

ai

艾杜糖 idose 316

an

胺 amine 240
氨 ammonia 242
氨基 amino group 242
氨解 ammonolysis 225
氨基己糖 aminohexose 334
氨基脲 semicarbazide 192
氨基糖 aminosugar 334
氨基酸 amino acid 354

ba

巴尔 BAL 176
巴豆醇 crotonyl alcohol 196
巴豆醛 crotonaldehyde 196
巴豆酸 crotonic acid 208

ban

半胱氨酸 cysteine 355
半乳糖 galactose 315
半缩醛 semiacetal(hemiacetal) 190
半纤维素 hemicellulose 346

bao

胞嘧啶 cytosine 289

饱和烃 saturated hydrocarbon 15

bei

倍半萜 sesquiterpene 52

ben

苯 benzene 65
苯胺 aniline 241
苯丙氨酸 phenylalanine 355
苯并吡喃 benzo[*e*]pyran 290
苯磺酸 benzene sulfonic acid 69
苯并芘 benzo[*a*]pyrene 79
苯酚 phenol 164
苯甲醇(苄醇) benzyl alcohol 156
苯甲醚 anisole 171
苯甲醛 benzaldehyde 187
苯甲酰氯 benzoyl chloride 220
苯肼 phenylhydrazine 192
苯腙 phenylhydrazone 192
苯乙酮 acetophenone 187
苯乙烯 styrene 67

bi

比旋光度 specific rotation 110
芘 pyrene 79
吡啶 pyridine 280
吡哆胺 pyridoxamine 288
吡哆醇 pyridoxine 288
吡哆醛 pyridoxal 288
吡咯 pyrrole 280
蓖麻油酸 ricinoleic acid 301

bian

变性 denaturation 367

变旋现象 mutarotation 317

biao

丙氨酸 alanine 355
丙醇 propanol(propyl alcohol) 156
丙二酸酯 malonic ester 227
丙二烯 allene(propadiene) 121
丙基 propyl group 17
丙炔 propyne 43
丙酸 propionic acid(propanoic acid) 211
丙酮 acetone(propanone) 184
丙酮酸 pyruvic acid 231
丙烷 propane 23
丙烯 propene(propylene) 34

bo

伯 primary 87
伯胺 primary amine 241
薄荷醇 menthol 52
波函数 wave function 4
波数 wavenumber 130
波长 wavelength 128

bu

不对称碳原子 asymmetric carbon atom 111
不对称伸缩振动 asymmetric stretching 131
不饱和烃 unsaturated hydrocarbon 31

cha

差向异构化 epimerization 321
差向异构体 epimer 321

cheng

橙花醇 nerol 51

chi

赤型 erythro 317
赤藓糖 erythrose 315
赤藓酮糖(赤如糖) erythrulose 316

chong

重氮化 diazotization 250
重氮盐 diazonium salt 253
重叠式构象 eclipsed conformation 21
重排 rearrangement 69
虫蜡 insect wax 305

chou

臭氧 ozone 37

chuan

船型 boat form 63

chun

醇 alcohol 155
醇酸 alcoholic acid(hydroxy acid) 228
醇钠(镁) sodium(magnesium)alkoxide 158
醇解 alcoholysis 224

ci

磁场 magnetic field 140
次序规则 19
次卤酸 hypohalous acid 36

cu

醋酸纤维 cellulose acetate 346

cui

催化 catalyze 174

da

大黄素 emodin 202

dan

蛋氨酸 methionine 355
蛋白质 protein 359
胆碱 cholic 252
胆固醇 cholesterol 307

- 单糖 monosaccharide 314
单萜 monoterpene 51
- deng**
- 等电点 isoelectric point 356
- di**
- 低场 downfield 146
低聚糖 oligosaccharide 314
敌百虫 Dipterex 272
敌敌畏 dichlorovos(dichlorvos) 273
- dian**
- 淀粉 starch 340
碘值 iodine value(iodine number) 302
碘仿 iodoform 194
颠茄碱 atropine 294
- ding**
- 丁二烯 butadiene 47
丁二酸 succinic acid(butanedioic acid) 209
丁基 butyl group 17
丁醛糖 aldotetrose 314
丁酮糖 ketotetrose 314
定位效应 orientation effect 73
- dui**
- 对苯二酚 hydroquinone 165
对硫磷 parathion 273
对称因素(对称要素) symmetry element 112
对称面 plane of symmetry 112
对称伸缩振动 symmetric stretching 131
- duo**
- 多肽 polypeptide 360
多糖 polysaccharide(polyose) 340
多元醇 polyatomic alcohol(polyols) 155
多聚甲醛 paraformaldehyde 198
多羟基醛 polyhydroxy aldehyde 313
- 多羟基酮 polyhydroxy ketone 313
- en**
- 蒽 anthracene 76
- er**
- 二苯醚 diphenyl ether 171
二甲苯 xylene 67
二甲基甲酰胺 dimethyl formamide 261
二甲胺 dimethylamine 242
二级结构 secondary structure 262
二烷基膦酸 dialkyl phosphonic acid 271
二硫化物 disulfide 176
二缩脲 biuret 268
二氧六环 dioxane 172
二元羧酸 dicarboxylic acid 208
二氟二氯甲烷 dichlorodifluoro methane 103
二萜 diterpene 53
- fa**
- 法尼醇 farnesol 52
发酵 fermentation 163
- fan**
- 反丁烯二酸 fumaric acid 209
反应历程 reaction mechanism 123
反式加成 antiaddition 39
范德华力 van der Waals force 3
- fang**
- 芳香烃 aromatic hydrocarbon 65
芳香性 aromaticity 65
- fei**
- 菲 phenanthrene 77
沸点 boiling point 24
- fen**
- 酚 phenol 164

- 酚酸 phenolic acid 234
酚酞 phenolphthalein 259
分子轨道 molecular orbital 4
- feng**
- 砒 sulfone 175
蜂蜡 beeswax 305
- fu**
- 氟里昂 freon 103
呋喃 furan 280
呋喃甲醛 furfural 285
腐胺(丁二胺) putrescine 243
- gan**
- 甘氨酸 glycine 355
甘露糖 mannose 315
甘油醛 glyceraldehyde 115
干性油 drying oil 303
- gang**
- 刚果红 congo red 258
- gao**
- 高场 upfield 146
高碘酸 periodic acid 162
睾酮 testosterone 308
- ge**
- 格氏试剂 Grignard reagent 92
- gei**
- 斥电子基团 electron donating group 40
- gong**
- 共轭体系 conjugated system 47
共轭效应 conjugative effect 47
共价键 covalent bond 4
- gou**
- 构象 conformation 20
构型 configuration 32
构型的转化 inversion of configuration 94
- gu**
- 谷氨酸 glutamic acid 356
谷胱甘肽 glutathione 361
古罗糖 gulose 315
- guan**
- 官能团 functional group 13
冠醚 crown ether 174
- guang**
- 胱氨酸 cystine 355
光合作用 photosynthesis 313
光谱学 spectroscopy 128
光气 phosgene 102
- guo**
- 果糖 fructose 316
过氧化物 peroxide 36
过渡态 transition state 94
- hai**
- 海藻糖 trehalose 340
- he**
- 核苷 nucleoside 369
核苷酸 nucleotide 369
核酸 nucleic acid 369
核糖 ribose 331
核糖核酸 RNA 368
核磁共振 nuclear magnetic resonance spectroscopy 139
- hong**
- 红外光谱法 infrared spectroscopy 129

红外谱图 IR spectrum 134

红汞 merbromin 260

hu

互变异构(现象) tautomerism 231

胡萝卜素 carotene 53

糊精 dextrin 342

hua

花色苷 anthocyanin 291

花色素 cyanidin 290

花生四烯酸 arachidonic acid 301

化学位移 chemical shift 142

huan

环丙烷 cyclopropane 58

环丁烷 cyclobutane 60

环戊烷 cyclopentane 60

环己烷 cyclohexane 60

环烷烃 cycloalkane 60

环氧乙烷 ethylene oxide(epoxy
ethane) 173

还原 reduction 196

环醚 cyclic ether 173

环糊精 cyclodextrin 342

huang

磺胺类药物 sulfa drug 178

磺酸 sulfonic acid 177

磺酸基 sulfonic group 178

磺化 sulfonation 69

huo

火棉 guncotton 346

ji

己二酸 adipic acid 196

己烷 hexane 23

己醛糖 aldohexose 314

己酸 caproic acid(hexanoic acid) 211

己酮糖 ketohexose 314

几何异构体 geometrical isomer 32

极性 polarity 8

jia

加成 addition 35

加成反应 addition reaction 35

甲胺 methyl amine 241

甲苯酚 cresol 170

甲醇 methyl alcohol(methanol) 156

甲基 methyl group 17

甲基橙 methyl orange 258

甲壳素 chitin 334

甲醛 formaldehyde 198

甲酸 formic acid 211

甲烷 methane 19

甲基丙烯酸甲酯 methyl methacrylate 189

jian

间苯二酚 resorcinol 165

键长 bond length 6

键角 bond angle 7

jiao

角张力 angle strain 62

较优基团 the group has the higher
priority 34

jie

缬氨酸 valine 355

结构 structure(constitution) 19

节面 nodal plane 48

jin

金属炔化物 alkynide 46

jing

胼 hydrazine 192

鲸蜡 spermaceti wax 305
景天庚酮糖 sedoheptose(sedoheptulose)
317
腈 nitrile 90

jiu

酒石酸 tartaric acid 234
久效磷 monocrotophos 274

ju

聚合 polymerization 36
聚乙烯 polyethylene 37
聚氯乙烯 polyvinyl chloride 102
聚酰胺 polyamide 251

jun

均裂 homolytic cleavage, homolysis 8
均苯三酚 phloroglucinol 166

ka

咖啡碱 caffeine 294

kan

莰醇 camphane 52

kang

抗坏血酸 ascorbic acid 333

ke

可见光 visible light 128
可的松 cortisone 308

kong

孔雀绿 malachite green 260

ku

苦杏仁苷 amygdalin 335

la

蜡 wax 305

lai

赖氨酸 lysine 356
来苏糖 lyxose 315

lao

酪氨酸 tyrosine 355

le

乐果 rogor 273

lei

雷米封 rimifon 287
类脂化合物 lipid 299

li

离子交换树脂 ion exchange resin 293
立体化学 stereochemistry 123

lian

联苯 biphenyl 121

liang

量子力学 quantum mechanics 3

lie

裂分 split 145

lin

邻苯二甲酸酐 phthalic anhydride 214
邻苯二甲酸 phthalic acid 211
邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate 219
邻苯二甲酰亚胺 phthalimide 221
磷 phosphine 271
磷酸酯 phosphonate ester 271
磷酸酯 phosphate 271
磷脂 phosphatide(phospholipid) 303

liu

硫酸二甲酯 dimethyl sulfate 160

- 硫酸酯 sulfate 160
- long**
- 龙胆二糖 gentiobiose 335
龙胆紫 gentian violet 259
- lu**
- 卤代酸 halo acid 227
卤代烃 halo hydrocarbon 87
卢卡斯试剂 Lucas reagent 159
- lǜ**
- 氯苯 chlorobenzene 99
氯仿 chloroform 88
氯化苄 benzyl chloride 88
氯甲烷 methyl chloride 89
氯乙烯 vinyl chloride 100
- luan**
- 卵磷脂 lecithin 304
- ma**
- 麻黄碱 ephedrine 293
马拉硫磷 malathion 274
马氏规则 Markovnikov's rule 35
- mai**
- 麦角甾醇 ergosterol 307
麦芽糖 maltose 337
- mei**
- 酶 enzyme 267
煤焦油 coal tar(coal tar oil) 285
- mi**
- 醚 ether 171
嘧啶 pyrimidine 288
- mu**
- 木糖 xylose 315
- 木酮糖 xylulose 316
- nai**
- 萘 naphthalene 76
萘酚 naphthol 165
萘乙酸 naphthylacetic acid 209
- nao**
- 脑磷脂 cephalin 305
- nei**
- 内酰胺 lactam 261
内消旋体 mesomer 118
内酯 lactone 230
内盐 inner salt 356
- ni**
- 尼龙 nylon 358
- niao**
- 尿素 urea(carbamide) 267
尿(嘧啶核)苷 uridine 370
鸟嘌呤 guanine 290
- ning**
- 柠檬醛 citral 51
柠檬酸 citric acid 228
- ou**
- 偶氮化合物 azocompound 253
偶联反应 coupling reaction 255
偶极离子 dipolar ion 356
偶极矩 dipole moment 8
- pi**
- 皮质醇(氢化可的松) cortisol 308
- pian**
- 偏振光 polarized light 108

piao

嘌呤 purine 289

pin

频率 frequency 131

ping

屏蔽 shielding 142

平伏键 equatorial bond 63

苹果酸 malic acid 233

pu

脯氨酸 proline 355

卟吩 porphin(e) 286

卟啉 porphyrin 286

葡萄糖 glucose 315

葡萄糖二酸 glucaric acid 323

葡萄糖醛酸 glucuronic acid 324

葡萄糖酸 gluconic acid 323

qian

茜红 alizarin 202

qiang

羟胺 hydroxylamine 192

羟基 hydroxyl group 90

羟基酸 hydroxy acid 228

羟醛缩合 aldol condensation 194

qin

亲电加成 electrophilic addition 38

亲电取代 electrophilic substitution 68

亲电试剂 electrophile 38

亲核加成 nucleophilic addition 188

亲核试剂 nucleophile 38

亲水基 hydrophilic group 309

qing

氢化 hydrogenation 302

氢键 hydrogen bond 156

qiu

巯基 mercapto(sulfhydryl group) 175

qu

取代反应 substitution reaction 25

去屏蔽 deshielding 142

quan

醛 aldehyde 184

醛糖 aldose 314

que

炔烃 alkyne 58

ran

染料 dyestuff 256

ren

壬烷 nonane 23

rong

熔点 melting point 3

溶剂 solvent 3

rou

肉桂醛 cinnamaldehyde 194

肉桂酸 cinnamic acid 209

肉豆蔻酸(十四酸) myristic acid 300

ru

乳酸 lactic acid 111

乳糖 lactose 338

乳化 emulsify 310

乳化剂 emulsifying agent(emulgent) 310

sai

噻吩 thiophen(e) 280

赛璐珞 celluloid 346

san

三苯甲烷 triphenyl methane 65

三甲胺 trimethyl amine 242

三磷酸单酯 triphosphoric acid monoester 300

三硬脂酸甘油酯 glyceryl tristearate 300

三氯甲烷 trichloromethane 25

三氟氯溴乙烷 halothan 102

se

色氨酸 tryptophan(e) 356

sha

脒 osazone 325

杀虫剂 insecticide 268

shan

山道年 santonin 52

山梨糖 sorbose 316

山梨醇 sorbitol 325

shen

(神经)鞘磷脂 sphingomyelin 305

肾上腺素 adrenalin(epinephrine) 170

伸缩振动 stretching vibration 131

sheng

生物碱 alkaloid 292

生色团 chromophore 257

shi

十二烷 dodecane 23

十八烷 octadecane 23

十氢化萘 decalin 78

石油 petroleum 27

尸胺(戊二胺) cadaverine 243

shou

手性 chirality 111

手性分子 chiral molecule 111

手性碳原子 chiral carbon 111

shu

叔胺 tertiary amine 241

叔醇 tertiary alcohol 155

叔丁基 tertiary butyl 17

疏水基 hydrophobic group 309

曙红 eosin 260

鼠李糖 rhamnose 313

shuang

双键 double bond 31

双糖 disaccharide 314

双烯合成 diene synthesis 50

双分子反应历程 bimolecular mechanism 94

shui

水解 hydrolysis 90

水合氯醛 chloral hydrate 199

水杨苷 saligenin(salicoside) 336

水杨醛 salicylic aldehyde 187

水杨酸 salicylic acid 234

shun

顺丁烯二酸 maleic acid 218

顺丁烯二酸酐 maleic anhydride 219

顺反异构 *cis-trans* isomerism 32

si

丝氨酸 serine 355

四氯化碳 carbon tetrachloride 8

四面体 tetrahedron 5

四萜 tetraterpene 53

四甲基硅 tetramethylsilane 143

song

松节油 turpentine 12

su

- 苏型 threo- 317
 苏阿糖 threose 315
 苏氨酸 threonine 355

suan

- 酸败 rancidity 303
 酸酐 anhydride 220

suo

- 缩氨脒 semicarbazone 192
 缩醛 acetal 190
 羧基 carboxyl group 208
 羧酸 carboxylic acid 208
 羧酸衍生物 carboxylic acid derivatives 220

ta

- 塔格糖 tagatose 316
 塔罗糖 talose 315

tai

- 肽 peptide 360

tan

- 碳正离子 carbocation 38
 碳水化合物 carbohydrate 313

tang

- 糖醇 alditol 325
 糖苷 glycoside 328
 配基(非糖体) aglycon(e) 328
 糖醛酸 glycuronic acid(uronic acid) 324
 糖脎(或脎) osazone 325
 糖原 glycogen 344

tian

- 天门冬氨酸 aspartic acid 356

tie

- 萜类化合物 terpenoid 50
 萜 terpene 50

ting

- 烃 hydrocarbon 15

tong

- 同分异构现象 isomerism 16
 同系列 homologous series 16
 同系物 homolog(homologue) 16
 酮 ketone 184
 酮糖 ketose 314
 桐油酸 elaeostearic acid 301

tou

- 投影式 projection formula 114

tuo

- 脱氨(失氨) deamination 359
 脱氢胆固醇 dehydrocholesterol 307
 脱水 dehydration 159
 脱羧(失羧) decarboxylation 215
 脱氧核糖 deoxyribose 331
 脱氧核糖核酸 368
 脱氧鸟(嘌呤核)苷 deoxyguanosine 369

wa

- 瓦尔登转化 Walden inversion 94

wai

- 外消旋体 racemic 113

wan

- 烷基 alkyl group 17
 烷基化 alkylation 69
 烷基膦酸 alkyl phosphonic acid 271
 烷烃 alkane(paraffin) 15

- 烷氧基 alkoxy group 171
 弯曲振动 bending vibration 131
- wo**
- 肟 oxime 192
- wu**
- 五倍子酸 gallic acid 235
 戊醇 amyl alcohol 156
 戊二酸 glutaric acid 211
 戊醛糖 aldopentose 314
 戊酸 valeric acid 211
 戊酮糖 ketopentose 314
 戊烷 pentane 18
 戊烯 pentene(amylenes) 33
- xi**
- 烯烃 alkene (olefin) 31
 洗涤剂 detergent 311
 烯丙型卤代烃 allylic halide 99
 希夫碱 Schiff base 192
 吸电子基团 electron withdrawing group 40
- xian**
- 酰胺 amide 260
 腺苷 adenosine 332
 酰基 acyl group 220
 酰基化 acylation 69
 酰卤 acyl halide 221
 腺嘌呤 adenine 290
 纤维素 cellulose 344
 纤维二糖 cellobiose 338
- xiang**
- 香叶醇 geraniol 51
- xiao**
- 消除反应 elimination reaction 91
 硝基 nitro group 68
- 硝化 nitration 68
 硝基苯 nitrobenzene 68
 硝酸纤维素 cellulose nitrate 346
- xin**
- 新 neo- 17
 新戊烷 neopentane 17
 辛烷 octane 23
- xing**
- 性激素 sex hormone 308
- xiong**
- 胸腺嘧啶 thymine 289
- xiu**
- 休克尔规则 Hückel's rule 80
 溴苯 bromobenzene 68
 溴甲烷 methyl bromide 101
- xuan**
- 旋光异构现象 optical isomerism 107
 旋光性 optical activity 108
 旋光仪 polarimeter 109
- xue**
- 血红素 haem 287
- ya**
- 亚砷 sulfoxide 175
 亚甲基蓝 methylene blue 260
 亚麻酸 linolenic acid 301
 亚硝基化合物 nitroso-compound 240
 亚油酸 linoleic acid 301
- yan**
- 烟碱(尼古丁) nicotine 288
- yang**
- 氧化 oxidation 27

氧化剂 oxidant 37

ye

叶绿素 chlorophyll 286

yi

一级碳原子(伯碳原子) primary carbon atom 17

乙醇 ethyl alcohol 156

乙苯 ethyl benzene 66

乙二醇 ethylene glycol 163

乙二酸 oxalic acid 209

乙基 ethyl group 17

乙醛酸 glyoxalic acid 231

乙炔 acetylene 42

乙酸 acetic acid 211

乙酸丁酯 butyl acetate 221

乙酸乙酯 ethyl acetate 221

乙酸苄酯 benzyl acetate 221

乙烯 ethylene 31

乙酰胺 acetamide 221

乙酰胆碱 acetylcholine 252

乙酰氯 acetyl chloride 221

乙酰乙酸 aceto acetic acid 231

乙酰乙酸乙酯 ethyl acetoacetate 233

乙烷 ethane 23

异戊二烯 isoprene 50

异戊烷 isopentane 17

异丙醇 isopropylalcohol 156

异丙基 isopropyl group 17

异丙苯 cumene 69

异构体 isomer 33

异构化 isomerization 46

异亮氨酸 isoleucine 355

异头物 anomer 322

椅型 chair form 63

yin

吲哚 indole 279

茚三酮 ninhydrin 359

you

游离基 free radical 8

诱导效应 inductive effect 39

有机化学 organic chemistry 1

有机化合物 organic compound 1

右旋 dextrorotatory 108

油酸 oleic acid 301

油脂 fats and oils 299

yuan

原子轨道 atomic orbital 3

yun

孕甾酮 progesterone 308

za

杂化 hybridization 5

杂化轨道 hybrid orbital 5

杂环化合物 heterocyclic compound 279

zai

甾体化合物 steroid 305

zao

皂化 saponification 302

皂化值 saponification value(number) 302

zhang

张力 strain 62

zhi

支链淀粉 amylopectin 342

直立键 axial bond 63

直链淀粉 amylose 341

指示剂 indicator 258

脂肪酸 fatty acid 208

脂环族化合物 alicyclic compound 12

脂环烃 alicyclic hydrocarbon 58
脂肪族化合物 aliphatic compound 12
酯化 esterification 160
酯缩合 ester condensation 226
致活 activate 75
致癌烃 carcinogenic hydrocarbon 79
指纹区 finger print region 131
质谱法 mass spectroscopy 147

zhong

仲胺 secondary amine 241
仲醇 secondary alcohol 155
仲丁基 secondary butyl group 17

zhu

助色团 auxochrome 258

zi

紫外线 ultraviolet light 136
紫外谱图 UV spectrum 137
自旋 spin 140

zong

肼 hydrazone 192

zuo

左旋 levorotatory 108