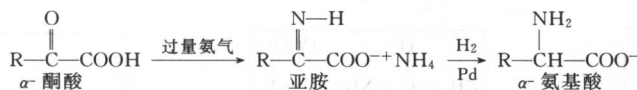


【思考题 24-14】用 Strecker 合成法合成下列各化合物。
(a) 亮氨酸 (b) 甘氨酸 (c) 缬氨酸

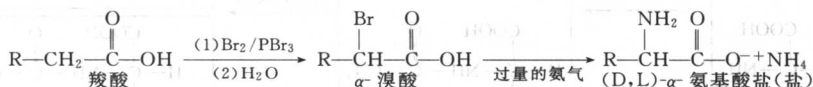
解题提示 在丙二酸酯合成法中,要用氨基酸所需要的侧链(必须是一个好的 S_N2 底物)对该酯烷基化。在 Strecker 合成法中,醛基上的碳变成氨基酸的 α 碳,原料为 [侧链]—CHO。

小结 氨基酸的合成

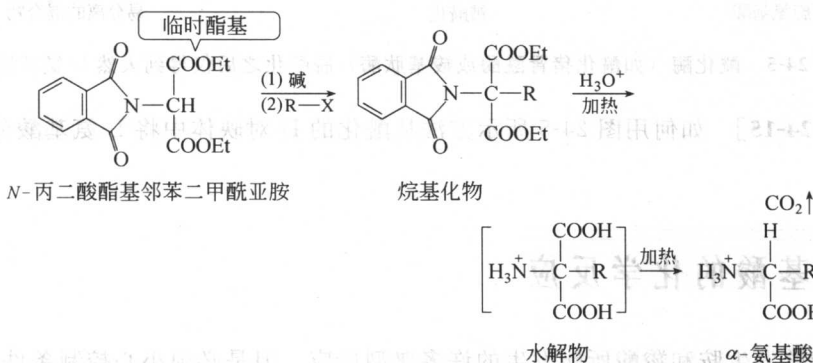
1. 还原氨化反应 (24-5A 节)



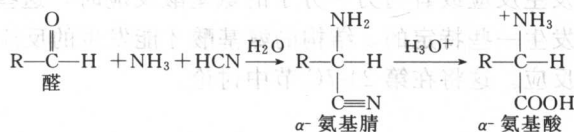
2. α -卤代酸的氨化反应 (24-5B 节)



3. Gabriel-malonic 酯合成法 (24-5C 节)



4. Strecker 合成 (24-5D 节)



24-6 氨基酸的分离

第 24-5 节讲述的所有实验室合成氨基酸的方法均生成外消旋产物。大多数情况下,只有 L 对映体才有生物活性;D 对映体甚至可能有毒性。如果需要产物有天然材料的活性,那么合成肽时就需要纯的 L 对映体。因此我们必须能够分离出外消旋产物中氨基酸的对映体。

大部分情况下,我们可以利用已讨论过的方法(5-16 节)来分离氨基酸。如果一种氨

氨基酸能转变成具有光学纯的手性酸或碱的盐，或者是两种非对映体盐的形成，那么可以通过物理方法如选择性结晶或色层分析法来分离。从分离的非对映体的盐中就可以得到纯的对映体。马钱子碱和二甲马钱子碱是天然光学活性碱，而酒石酸是一个光学活性的酸，被用来分离外消旋混合物。

酶分离作用也被用来分离氨基酸的对映体。酶是有特定催化活性的手性分子。例如：当一个酰化的氨基酸是用一种类似于酰化猪肾酰胺酶或羧基肽酶来处理，这种酶能够把具有 L 构型的分子中的酰基打开。这种酶不能识别 D-氨基酸，所以 D-氨基酸不受影响。结果被酰化的 D-氨基酸和去酰化后的 L-氨基酸可以容易从混合物中分离出来。图 24-5 给出了选择性脱酰基化是怎么完成的。

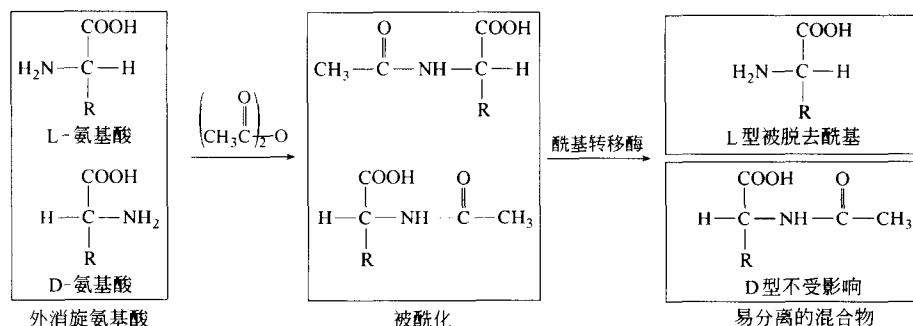


图 24-5 酰化酶（如酰化猪肾酰胺酶或羧基肽酶）脱酰化之后仅得到天然 L-氨基酸

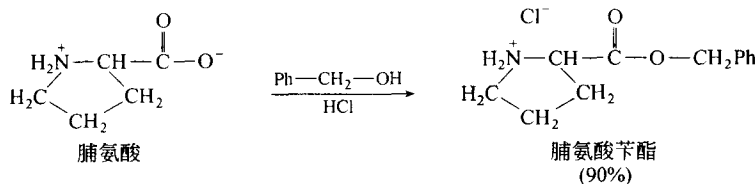
[思考题 24-15] 如何用图 24-5 所示方法从酰化的 D-对映体中将 L-氨基酸分离出来。

24-7 氨基酸的化学反应

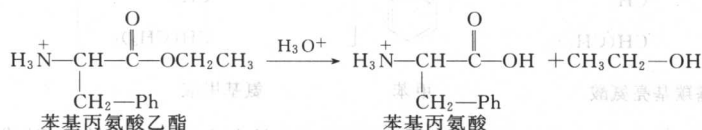
氨基酸能够发生胺和羧酸所能发生的许多典型反应。但是必须小心控制条件以免氨基和自身的羧基发生反应。我们考虑两种最有用的反应：羧基的酯化反应以及氨基的酰化反应。当其中的一个官能团要发生反应或者与另一分子的氨基酸反应时，这些反应可用来保护氨基或者羧基。氨基酸也能发生一些特定的 α 结构的氨基酸才能发生的反应。其中的一个例子就是和水合茚三酮的显色反应。这将在第 24-7C 节中讨论。

24-7A 羧基的酯化反应

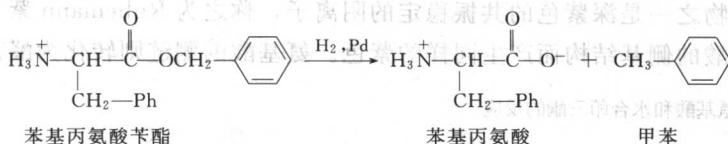
像单官能团的羧酸一样，氨基酸能与过量的醇在酸性催化剂（常常是气体 HCl）存在下发生酯化反应。在此酸性条件下氨基以铵盐（ $-\text{NH}_3^+$ ）的形式存在，所以不会对酯化反应造成阻碍作用。下面的例子描述了氨基酸的酯化作用。



氨基酸的酯化物常常被用来作为保护性衍生物来阻碍羧基发生一些不期望的反应。甲基、乙基和苄基酯是最常用的保护基。酯在酸性水溶液中水解重新生成氨基酸。



苄基酯作为保护基尤为有用, 因为能通过酸性条件下的水解或中性氢解(用过量的氢气)脱去保护基。催化氢化能断裂苄基酯, 将苄基转化成甲苯并留下保护的氨基酸。虽然这种氢解的机理还不是很清楚, 但是它明显与苄基中间体的形成有关系。

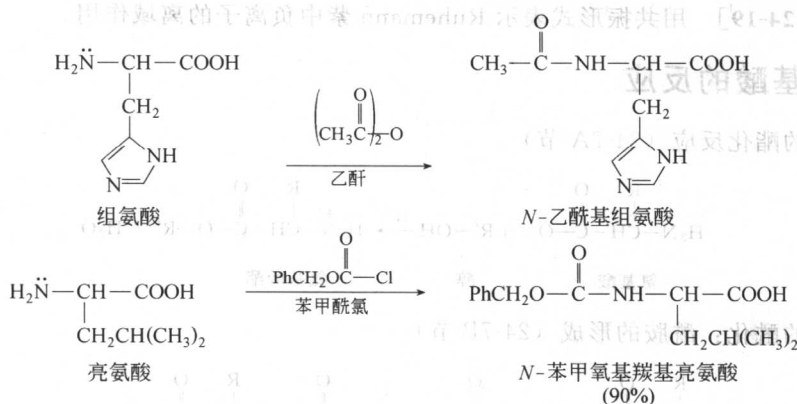


[思考题 24-16] 写出苯基丙氨酸乙酯的酸催化水解的机理。

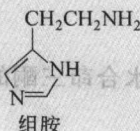
[思考题 24-17] 写出谷氨酰胺苄酯的形成及氢解的方程式。

24-7B 氨基的酰化作用: 酰胺的形成

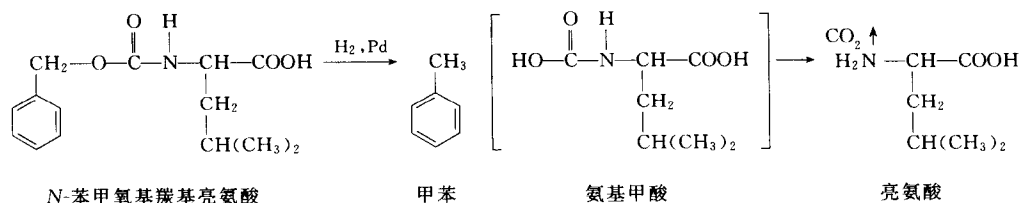
正如醇能将氨基酸的羧基酯化一样, 酰化剂也能将氨基转变为酰胺。通常用氨基的酰化作用来阻止不期望的亲核反应。各种酰氯和酐可用于酰化反应。氯甲酸苄基酯与胺发生酰化反应得到苄氧基羧酸衍生物, 它通常用作肽合成中的保护基(见第 24-10 节)。



脱羧反应是生物过程中氨基酸的一个重要的反应。组胺在人体内由组氨酸的脱羧而形成, 能引起流鼻涕和眼睛痒痛。催化此反应的酶称做组氨酸脱羧酶。



将 N-苄甲氧基羰基衍生物的氨基保护成氨基甲酸酯的酰胺(氨基甲酸酯, 21-16 节), 它比大部分其他的酰胺更容易水解。另外氨基甲酸酯是一个苄基酯, 可以发生氢解。N-苄甲氧基羰基氨基酸的催化氢解能得到不稳定的氨基甲酸, 这种氨基甲酸能迅速脱去羧基而得到去保护的氨基酸。

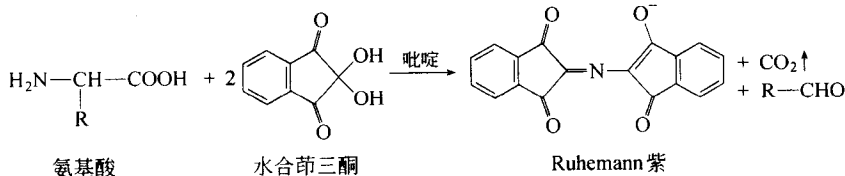


[思考题 24-18] 写出 N-苯甲氧基羰基蛋氨酸的氢解和形成的方程式。

24-7C 与水合茚三酮的反应

水合茚三酮是一种色谱或电泳技术中对氨基酸显色的普通试剂。当水合茚三酮与一种氨基酸反应时，产物之一是深紫色的共振稳定的阴离子，称之为 Ruhemann 紫。水合茚三酮也能无视原始氨基酸的侧基结构而产生同样的紫色。氨基酸的侧链则转化为醛。

氨基酸和水合茚三酮的反应

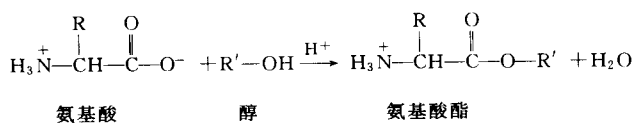


氨基酸与水合茚三酮的反应可监测许多底物中的氨基酸。例如，一个绑匪的手指接触了索取赎金的纸条，则会留下来来自于皮肤分泌物的氨基酸，用吡啶和水合茚三酮处理后这张纸的指纹部分变成紫色，即形成了紫色的指纹印。

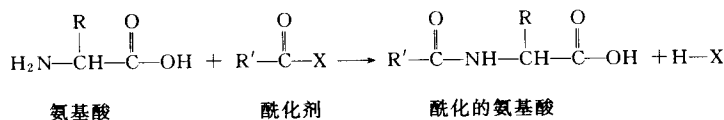
[思考题 24-19] 用共振形式表示 Ruhemann 紫中负离子的离域作用。

小结 氨基酸的反应

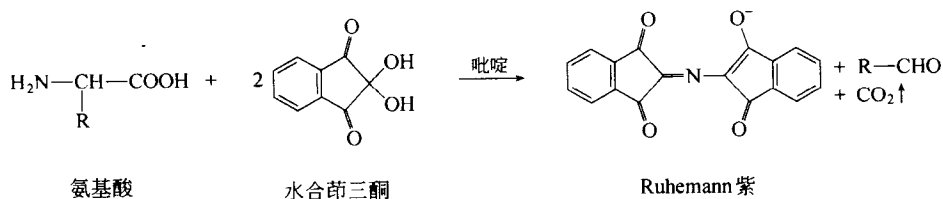
1. 羧基的酯化反应 (24-7A 节)



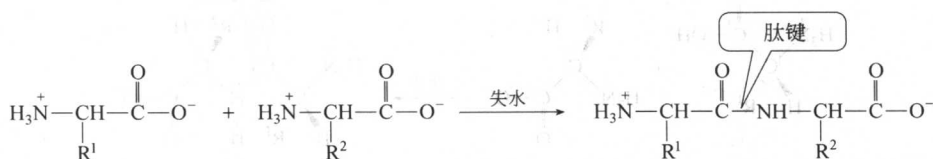
2. 氨基的酰化：酰胺的形成 (24-7B 节)



3. 水合茚三酮的反应 (24-7C 节)



4. 肽键的形成 (24-10 节和 24-11 节)

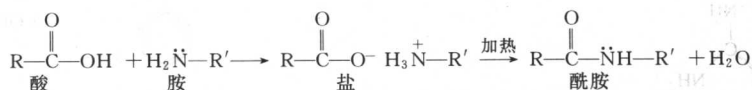


氨基酸也能发生许多胺和羧酸的其他反应。

24-8 肽与蛋白质的结构和命名

24-8A 肽的结构

氨基酸的最重要的反应是肽键的形成。胺和羧酸能发生缩合反应，失去水形成酰胺。在实验室中，我们能将酸和胺混合得到酰胺，然后加热这一混合物以除去水。



第 21-13 节中我们讲过酰胺是最稳定的羧酸衍生物。这种稳定性部分是由于氮原子的孤对电子与羰基的强烈的共轭作用而引起的。酰胺的氮原子不再是一个强碱，C—N 键由于其具有部分的双键性质而限制了其旋转。图 24-6 给出了酰胺键的共振形式，我们可用它来解释酰胺键部分双键特性及旋转受阻现象。肽结构中的这种部分双键特性使得这一平面内的六个碳原子具有相当好的刚性。

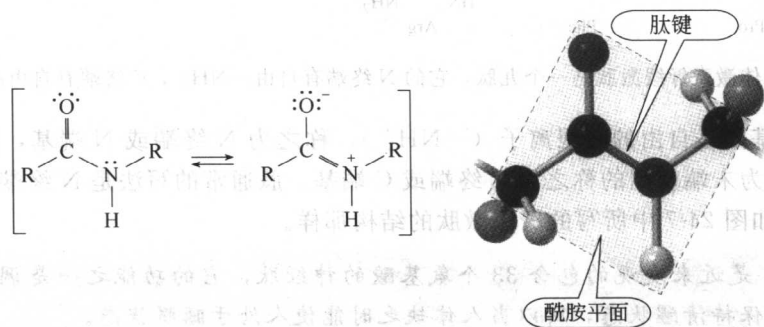
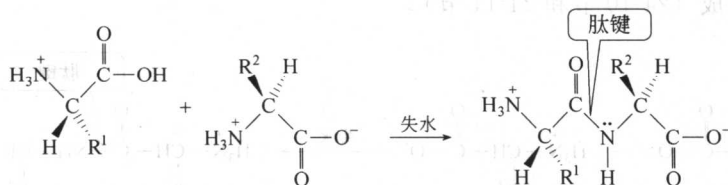


图 24-6 酰胺的共振稳定作用使得它的稳定性增加，氮原子的碱性减弱，以及 C—N 键的旋转受阻（部分双键的特性）；在一个肽中，这种酰胺键被称做肽键；这种结构在一个平面内有六个键，羰基的 C 和 O、N 和 H，还有两个相连的 α 碳原子

由于氨基酸同时具有氨基和羰基，所以它非常适合形成肽键。在适当的条件下，一分子的氨基与另一分子的羧基缩合，生成的酰胺被称做双肽，因为它由两分子氨基酸构成。在氨基酸之间的酰胺键称做肽键。虽然肽键有特定的名字，但是它和我们以前研究过的酰胺键一样。



在这种方式下,许多氨基酸可以通过键合而形成连续不断的肽链,一种肽键通过一种氨基酸分子的氨基与相邻的氨基酸分子的羧基形成酰胺键而缩合成缩聚物。在肽中的每一个氨基酸单元称做残基。聚肽是指包含许多氨基酸残基的肽,但相对分子质量通常小于 5000。蛋白质一般包含更多的氨基酸单元,其相对分子质量大约在 6000~40000000 之间。寡肽通常用来指氨基酸残基在 4~10 个的肽。图 24-7 给出了九肽——血管舒缓激肽的结构,它是一种人体的荷尔蒙,用来控制血压。

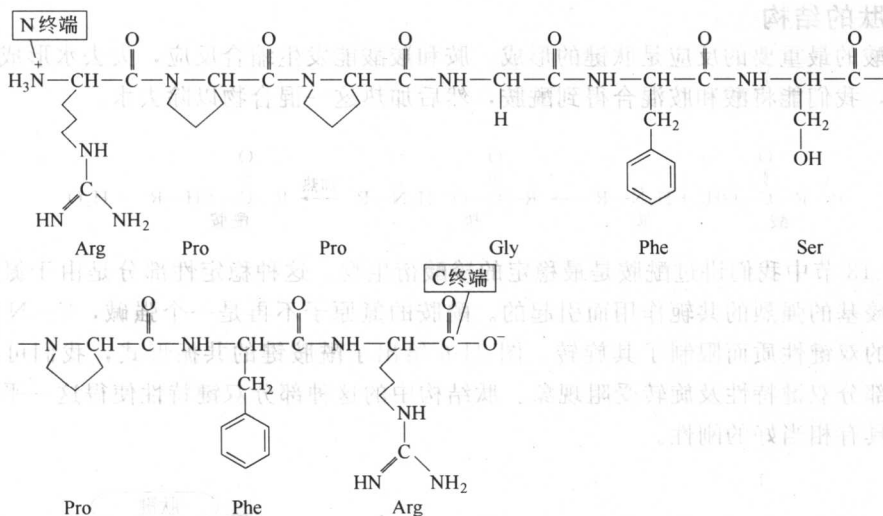


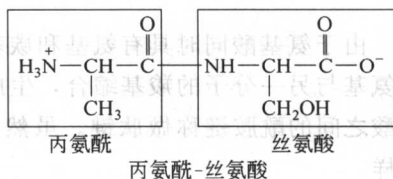
图 24-7 人体激素舒缓激肽是一个九肽,它的 N 终端有自由 —NH_3^+ , C 终端有自由的 —COO^-

肽的末端基团是自由的胺根离子 (—NH_3^+),称之为 N 终端或 N 端基,用自由的羧基 (COO^-) 来作为末端基团的称之为 C 终端或 C 端基。肽通常的写法是 N 终端在左边, C 终端在右边,正如图 24-7 中所写的舒缓激肽的结构那样。

Oxerlin-A 是近来发现的包含 33 个氨基酸的神经肽,它的功能之一是调节睡眠-清醒循环,能使人保持清醒状态,所以当人体缺乏时能使人处于睡眠状态。

24-8B 肽的命名法

肽以 N 终端开始命名,包含在酰胺链接(最后的酰氨基除外)中的氨基酸残基的名字用酰基 (acyl) 的 -yl 作后缀来表示。例如右侧的二肽被命名为丙氨酰丝氨酸,丙氨酸残基有 -yl 后缀,因为它在被酰化的丝氨酸的氮原子。



九肽舒缓激肽(图 24-7)的命名如下:

精氨酰-脯氨酰-脯氨酰-甘氨酰-苯丙氨酰-

丝氨酰-脯氨酰-苯丙氨酰-精氨酸

这是一种笨重而拙劣的命名法，用表示每一种氨基酸的字母的前三个缩写来表示是一种方便的速记法。表 24-2 给出了这些缩写，通常是它们名字的前三个字母，而且氨基酸都是按 N 端基在左边，C 端基在右边来排列的。所以九肽舒缓激肽又可以用下面的名字缩写来表示：

精-脯-脯-甘-苯丙-丝-脯-苯丙-精-舒

Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg

单字母符号（表 24-2）也可以用来作为肽的命名。用这种方法我们命名九肽舒缓激肽为：

RPPGFSPFR

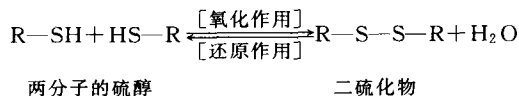
[思考题 24-20] 写出下列肽的结构。

- (a) 苏氨酰-苯丙氨酰-甲硫氨酸
- (b) 丝氨酰-精氨酰-甘氨酰-苯丙氨酸
- (c) 异亮氨酰-甲硫氨酰-谷氨酰氨酰-天冬氨酰-赖氨酸
- (d) 谷氨酰-亮氨酰-缬氨酰-异亮氨酰-丝氨酸

24-8C 联二硫键

由肽链（肽键）形成的氨基酸链的骨架，我们称之为肽或蛋白质。第二种共价键可能存在于任何的半胱氨酸残基之间。半胱氨酸残基能形成二硫桥键（也称为联二硫键），这种键能将两个链连到一起，也能将一个链连成环状。

弱氧化作用能将两分子硫醇形成二硫化物，在两分子硫醇之间形成二硫键。反应是可逆的，弱的还原作用就可以分解二硫键。



同样地，两分子的半胱氨酸氢硫基（—SH）被氧化后也能得到氨基酸的联二硫键，半胱氨酸的联二硫二聚体也被称为胱氨酸。图 24-8 给出了连接两分子氨基酸而得到胱氨酸。

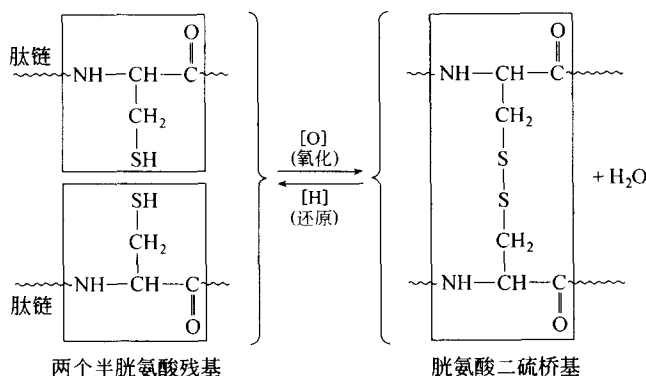


图 24-8 胱氨酸、半胱氨酸的二聚体，是由两分子的半胱氨酸残基经过氧化作用而形成的双硫桥键结构

在一个肽链中，两个半胱氨酸可能会以环的形式形成二硫桥键。图 24-9 给出了人的催产素的结构，这种催产素是一种肽荷尔蒙，能收缩子宫的平滑肌而使分娩容易。催产素是一种有两个半胱氨酸残基连接在分子内形成大环的九肽。在写出复杂肽的结构时，通常用尖头

来连接给出氮原子终端和碳原子终端的氨基酸。而且我们看到催产素的碳终端是一级酰胺形式 ($\text{Gly} \cdot \text{NH}_2$)，而非自由的羧基。

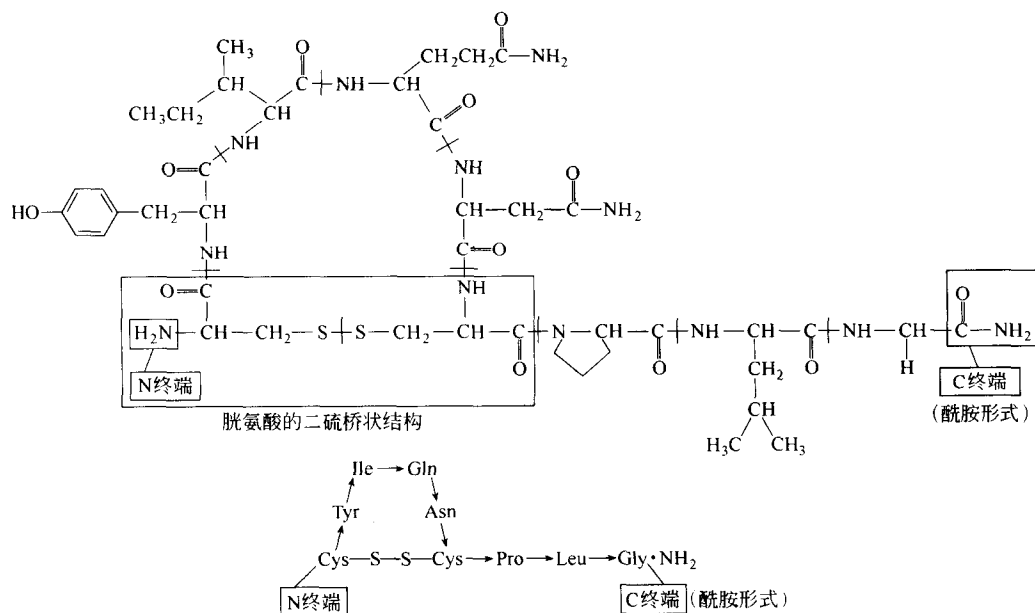


图 24-9 人的催产素的结构，这里的二硫链是分子中大环的一部分

图 24-10 给出了牛胰胰岛素抗体的结构，它是一种更为复杂的肽荷尔蒙，能够调节葡萄糖的新陈代谢。胰岛素抗体是由两个分开的肽链组成，包含 21 个氨基酸残基的 A 链和包含 30 个残基的 B 链。A 链和 B 链通过双硫桥键在两个位置被连起来，A 链另外还有一个由二硫键和 6 个氨基酸残基组成的环。两个链的 C 终端都是以一级酰胺的形式作为封端的。

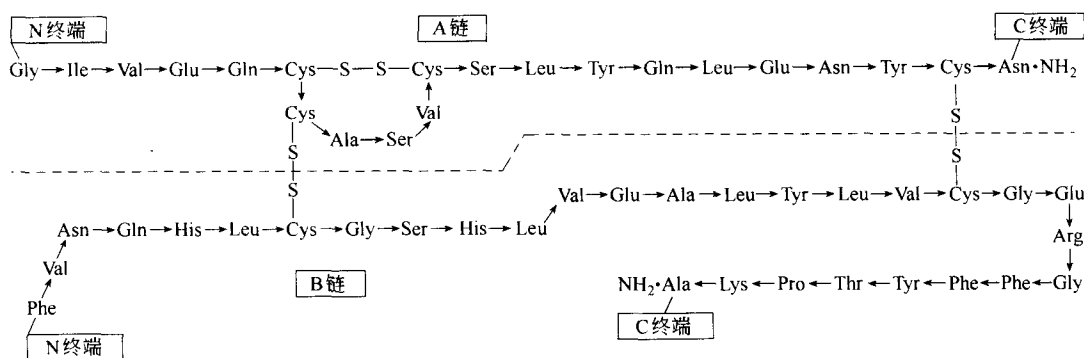


图 24-10 牛类胰胰岛素抗体的结构；二硫键在两个位置将两个链连接起来，第三个二硫键在 A 链的环内

通过改变双硫环可以改变头发的起伏，头发是由蛋白质组成，蛋白质通过二硫键的变化而使得头发具有刚性和韧性。当头发和硫醇如 2-巯基乙醇 ($\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) 发生反应时，二硫桥键被还原并被破坏。当在盘卷机上缠绕头发时，二硫桥键由于空气的氧化作用或者用中和剂能使其重新生成。由于头发在盘卷机作用下而变得弯曲，二硫键在新的位置形成。

24-9 蛋白质的结构鉴定

胰岛素抗体是一种简单的蛋白质，但是却有复杂的有机结构。由几百个氨基酸残基组成分子量数以千计的蛋白质，如何确定它的完整结构呢？化学家们已经采取了有效的途径来鉴定蛋白质内氨基酸的确切序列。在这里我们将介绍最普通的一些方法。

24-9A 二硫键的断裂

结构鉴定的第一步是断开二硫键，将每一个肽链单独分开并把二硫环也打开，将每一个肽链单独进行纯化和分析。

通过还原胱氨酸的二硫桥基为硫醇（半胱氨酸）形式，很容易将其二硫键断开。但是这些被还原的半胱氨酸有被氧化而重新变成二硫桥键的趋势。要想将其二硫桥键永久性断开，可以用过氧甲酸作为氧化剂（图 24-11），这种氧化剂将二硫桥键转变成磺基丙氨酸的形式，被氧化的半胱氨酸单元称之为磺基丙氨酸残基。

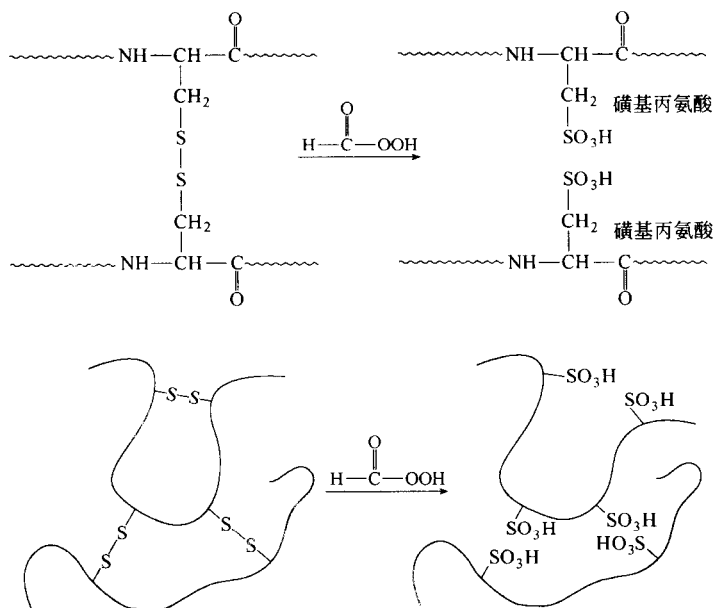


图 24-11 过氧甲酸对蛋白质的氧化作用：断开二硫桥键将胱氨酸氧化成磺基丙氨酸

24-9B 氨基酸成分的鉴定

一旦二硫桥键被破坏，并且单个的氨基酸链被分离和纯化，每一个链的结构就可以鉴定出来。第一步是鉴定每一种氨基酸的类型和含量。为了分析每一种氨基酸的成分，通过在 6mol/L 的 HCl 中加热肽链至沸腾而使其水解。然后把水解后的氨基酸混合物（水解产物）放进一个圆柱形的氨基酸分析器里面，如图 24-12 所示。

在这个氨基酸分析器中，氨基酸的各个成分溶解在水的缓冲溶液中，然后向下通过离子交换柱而将其分离。将从柱子中出来的溶液与水合茚三酮混合，水合茚三酮与氨基酸发生反应得到紫色。对光的吸收作为时间函数记录下来。

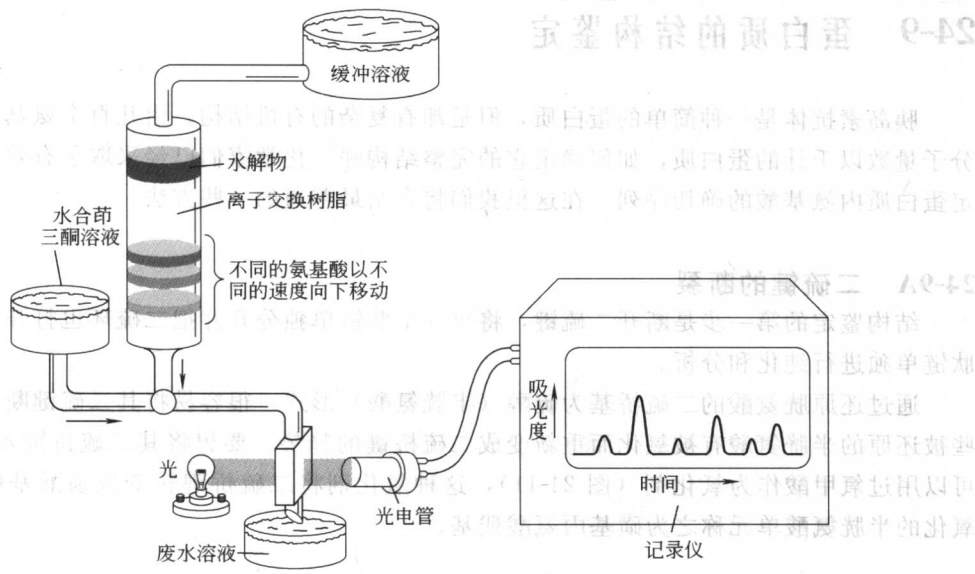


图 24-12 氨基酸分析器中，水解物通过离子交换柱；用水合茚三酮来处理从柱中出来的溶液，记录下吸收的滞留时间；根据每一种氨基酸通过柱子的滞留时间从而鉴别出氨基酸的种类

每一种氨基酸通过柱子的时间（滞留时间）取决于这种氨基酸与离子交换树脂的相互作用的强弱。每一种氨基酸的滞留时间都是以纯氨基酸为标准来考察的。通过与氨基酸的标准滞留时间比较，可鉴定出是何种氨基酸。峰面积的大小说明了所对应的氨基酸含量的多少，据此我们可以鉴别出氨基酸的相对数量。

图 24-13 给出了等摩尔的氨基酸的标准记录图，下面是人体舒缓激肽水解物的记录图。

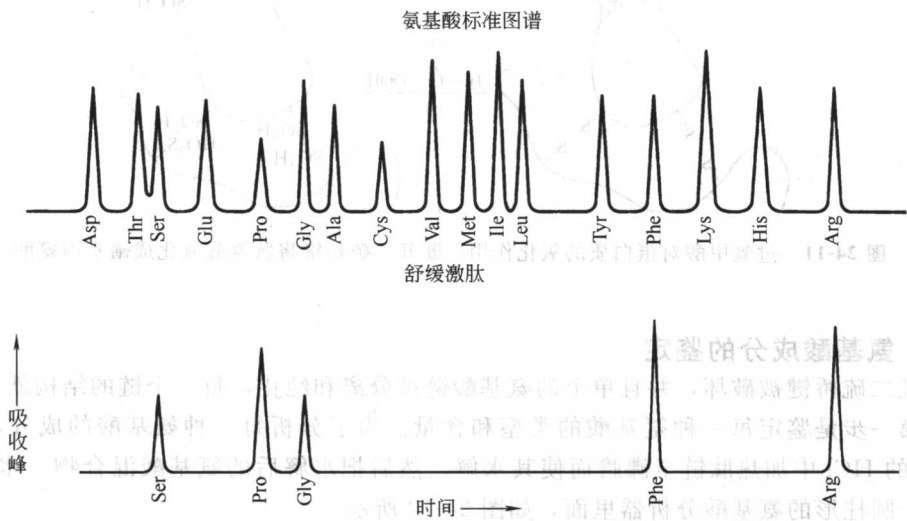


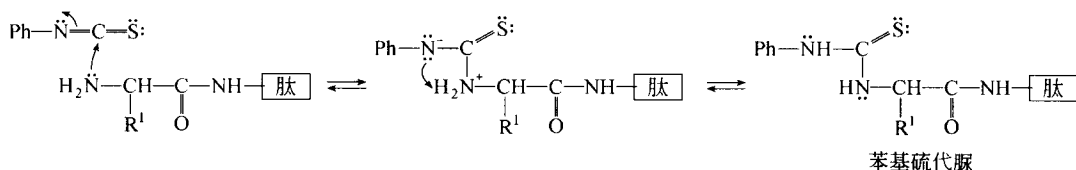
图 24-13 用氨基酸分析器来鉴定人体舒缓激肽的成分；图中舒缓激肽的脯氨酸、精氨酸和苯甲氨酸的峰比等物质的量标准混合物中的峰大，这主要是因为舒缓激肽有三个脯氨酸基、两个精氨酸基和两个苯甲氨酸基

肽序列：终端残基分析 氨基酸分析器鉴定出了肽中的氨基酸，但是它不能给出其序列：各个氨基酸前后相连的次序。氨基酸的次序在水解步骤被破坏了。为了得到氨基酸的次序，我们必须从链中除去一个氨基酸而保持其他的链不动，被分离出的氨基酸可以被鉴定，并对剩下的氨基酸重复进行此过程。氨基酸也可以从另一个端基进行断开（N 端基或者 C 端基）。我们将对每一端用一种方法，通常的鉴别氨基酸次序的方法称做端基分析法。

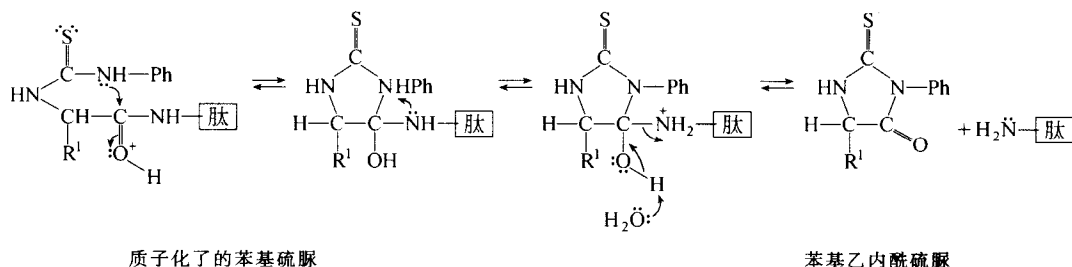
24-9C N 端基序列：安德曼 (Edman) 降解

安德曼 (Edman) 降解是一种最有效的鉴别氨基酸序列的方法。用异硫氰酸盐与肽发生反应，同时伴随温和的酸解反应，得到肽链缩短的产物和被称之为苯基乙内酰硫脲的杂环衍生物。

第一步：苯基异硫氰酸酯上的氨基进攻得到苯基硫代脲



第二步：HCl 处理得到环化产物和链缩短的肽



用色谱分离法，通过与标准氨基酸的苯基乙内酰硫脲衍生物谱图对比，可以鉴别苯基乙内酰硫脲衍生物，这也给出了最初的 N 端基氨基酸的鉴定。剩下的氨基酸部分未受干扰，再次用安德曼 (Edman) 降解来鉴别链中其他的氨基酸。这个过程很适用于自动化，已经发展了多种自动化定序程序。

图 24-14 给出了牛催产素的序列鉴定过程中的前两步。在序列鉴定之前，催产素样品已与过氧乙酸反应将二硫桥基转变成磺丙氨酸基。

理论上，安德曼 (Edman) 降解能够确定任何长度肽的序列，但是实际上，重复降解能引起肽内部的一些水解，从而使样品减少、副产品增多。在 30 个降解循环之后，就不大可能进行准确的分析了。像舒缓激肽这样的小分子肽能够用安德曼 (Edman) 降解进行鉴定。但是大一些的蛋白质必须在排序之前被分成小分子 (24-9E 节)。

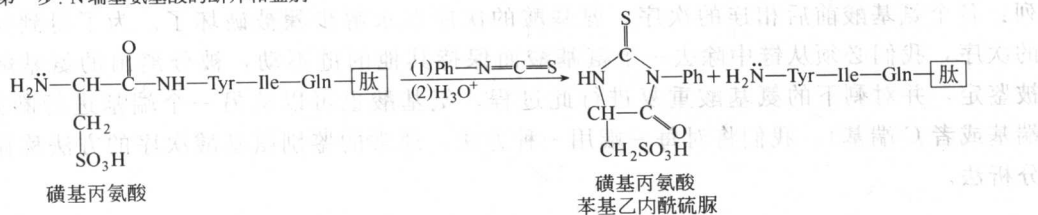
[思考题 24-21] 写出下列化合物的苯基乙内酰硫脲衍生物的结构。

(a) 氨基丙酸 (b) 缬氨酸 (c) 赖氨酸 (d) 脯氨酸

[思考题 24-22] 根据图 24-14 写出牛催产素的定序步骤的第三步和第四步。

[思考题 24-23] 对 N 端基进行分析的 Sanger 法是一种不常用的方法，但是可以用来替换安德曼 (Edman) 降解技术。在 Sanger 法中，用 Sanger 试剂——2,4-二硝基氟苯，来

第一步: N 端氨基酸的断开和鉴别



第二步: 第二个氨基酸的断开和鉴定 (新的 N 端氨基酸)

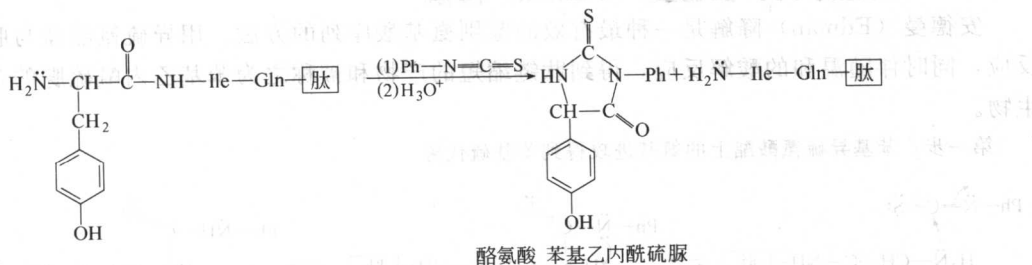
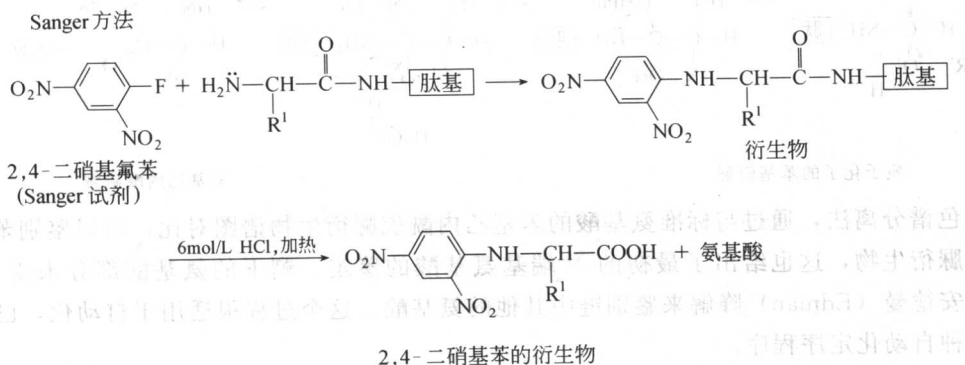


图 24-14 牛催产素序列的前两步分析; 每一步安德曼 (Edman) 降解断开 N 端氨基酸并形成它的苯基乙内酰硫脲衍生物, 下一步就得到了链缩短了肽

与肽发生反应, 然后用 6mol/L 的 HCl 在加热的条件下水解, 这样 N 端基的氨基酸就以 2,4-二硝基苯衍生物的形式被鉴别。



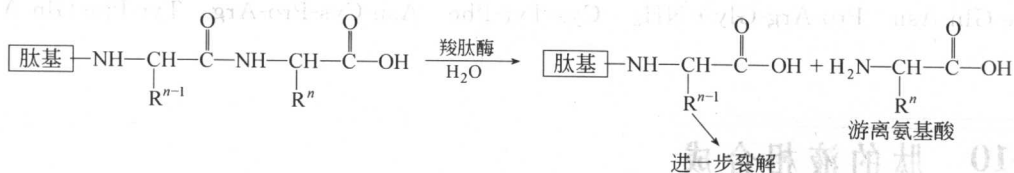
(a) 写出 2,4-二硝基氟苯与肽的 N 端基反应的机理。

(b) 解释说明为什么安德曼 (Edman) 降解技术优于 Sanger 方法。

蛋白质的选择性酶裂解对于生物过程是至关重要的。例如, 血的凝固依赖于凝血酶, 这种凝血酶在某一点处分解纤维蛋白原产生纤维, 这种纤维是一种产生凝固作用的蛋白质。

24-9D C 端残基分析法

确定蛋白质的 C 端基氨基酸的序列还没有十分有效的方法。但是, 许多情况下, C 端基的氨基酸能够用羧肽酶鉴别出来, 这种羧肽酶能分解 C 端基的肽键。得到的产物是自由 C 端基的氨基酸和缩短的肽。二次分裂新的缩短的肽键的氨基酸。最终得到水解后的单个氨基酸的单体。



肽经羧肽酶作用后，可检测到游离氨基酸的出现。理论上，浓度首先上升的氨基酸应该是 C 端基的，接下来的氨基酸应该是从末端数第二个端基的氨基酸。实际上，不同的氨基酸以不同的速率断开，因而通过 C 端基和链中的第二个端基来鉴定氨基酸是困难的。

24-9E 将肽链断成更短的链：部分水解

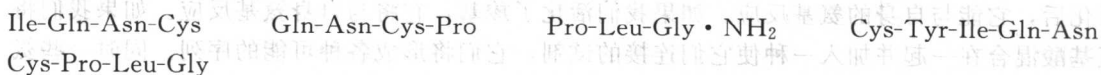
大的氨基酸必须被断成更小的链，不多于 30 个氨基酸，才能进行定序。将这些小的链进行定序，类似于拼图一样，将定序后的短链的结构拼接起来可以推出蛋白质的结构。

在胰蛋白酶和胰凝乳蛋白酶存在下，于稀酸下发生短时间的反应能够将部分氨基酸从链上断开。这种酸催化下的断裂选择性不是很强，得到的是各种位置的短链的混合物。酶的选择性更强，能够在预想的位置断开。

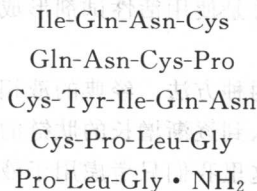
胰蛋白酶：在碱性氨基酸赖氨酸和精氨酸的酰基位置断开链。

胰凝乳蛋白酶：在芳香族氨基酸像苯丙氨酸、酪氨酸和色氨酸的酰氨基处断开。

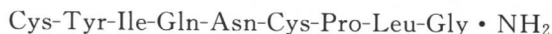
我们用催产素（24-9 节）作为一个例子来论述一下部分水解的应用，能够用 C 端基分析法和一系列的安德曼（Edman）降解对催产素进行定序，但是它仅仅提供了一个如何将结构排列起来的简单例子。酸催化的催产素部分水解（二硫桥键被破坏之后）可得到包括下列肽的混合物：



当我们将这些小分子的重叠部分标出来时，催产素的最终排序可表示为：



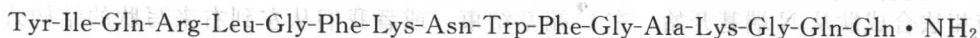
完整结构：



催产素中的两个 Cys 基中可能含有二硫桥基，或者是两个肽单元连接起来形成一个环。通过测量催产素的相对分子质量，我们能看到它仅仅包含一个肽单元；因此 Cys 单元可能将这个分子连成一个环。

蛋白质的酶水解作用有许多应用。例如用木瓜酶（来自番木瓜汁）作为肉类的整平机，在几处分裂开蛋白质，从而使肉变得有柔性。

【思考题 24-24】 写出胰蛋白酶和胰凝乳蛋白酶作用下，下列肽将从何处断裂。



【思考题 24-25】 与过氧甲酸反应后，肽荷尔蒙增血压素发生部分水解，得到下列部分，写出增血压素的结构。

Phe-Gln-Asn Pro-Arg-Gly · NH₂ Cys-Tyr-Phe Asn-Cys-Pro-Arg Tyr-Phe-Gln-Asn

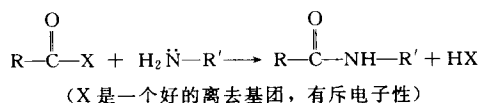
24-10 肽的液相合成

24-10A 引言

蛋白质的总合成在商业上不具有经济价值，重要的肽通常是从生物资源中提取的。例如糖尿病人的胰岛素抗体最早是从猪的胰腺中提取的。现在 DNA 重组技术正在提高肽类药物的质量和有效性。它使得提取包含特定蛋白质密码的一系列的 DNA 成为可能，将这一密码介入细菌内，而使这种细菌产生特定的蛋白质。现在已经能够使大肠杆菌产生胰岛素，这种胰岛素能够避免在那些对猪肉产品过敏的人体内发生的不良反应。

但是，实验室合成肽仍然是化学中一个重要的领域，当确定了新肽的结构之后，人们通常会尝试着来合成这一肽。合成的目的是双重的：如果合成的材料和天然材料相同，这就证明预期的结构是正确的；同时，合成为进一步的生物测试提供了更多的材料。

肽的合成需要在酰胺键的形成时以适当的序列排列氨基酸。对于简单的酸和胺来说，可以将羧基转化为它的活性衍生物（像酰氯或酐）并增加氨基来形成酰氨基。

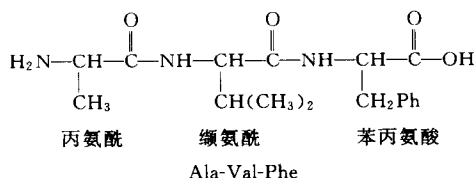


但是，氨基酸中酰胺的形成并不如此容易。每一种氨基酸有一个氨基和羧基，当羧基被活化后，它能与自身的氨基反应。如果我们活化了羧基，它将与自身氨基反应。如果我们将氨基酸混合在一起并加入一种使它们连接的试剂，它们将形成各种可能的序列。同时一些氨基酸也会形成侧链影响其肽键的形成。例如，谷氨酸有一个额外的羧基，赖氨酸有一个额外的氨基。因此，肽的合成过程中，总是使用活性试剂形成合适肽基，同时使用保护剂阻止不正确的合成。

化学家们已经发展了合成肽的两种方法。经典的液相合成法是把试剂加到逐渐增长肽链的溶液中。固相合成法是把试剂加入到逐渐增长的肽链的固体颗粒中。虽然每一种方法可以使用各种各样的试剂和过程，但在这里我们只考虑用于液相合成法的一系列试剂和用于固相合成法的一系列试剂。

24-10B 液相合成法

考虑如下一个简单的三肽：丙氨酰-缬氨酰-苯丙氨酸。

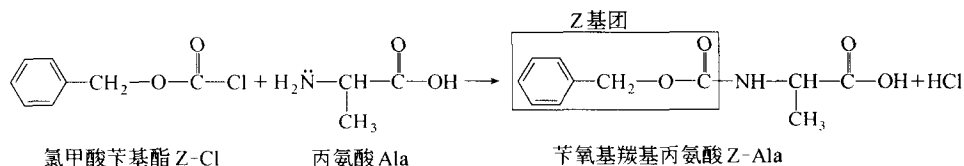


液相法合成肽从 N 端基开始，在 C 端基结束，或者我们从左到右来写肽的结构式。首先主要一步是将丙氨酸的羧基接到缬氨酸的氨基上。仅仅通过活化丙氨酸的羧基然后添加缬氨酸是不能实现的。如果我们活化了丙氨酸的羧基，它将会与另一个分子的丙氨酸发生

反应。

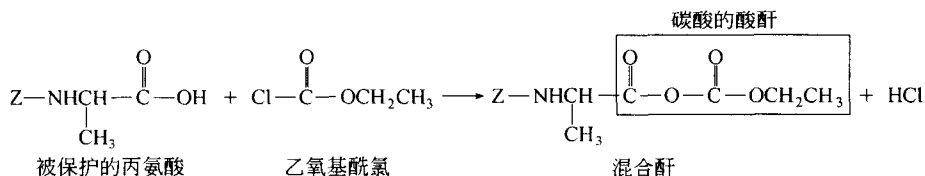
为了防止副反应的发生,必须保护丙氨酸的氨基使之不具有亲核性。氯甲酸苄基酯与自由氨基酸反应形成氨基甲酸乙酯或氨基甲酸酯,它们能在合成完之后很容易脱去。这个保护基已经用了许多年了,它也有好几个名字。如苄基氧羰基、苄基酯基或 Z 基。

初始步骤:用 Z 保护氨基



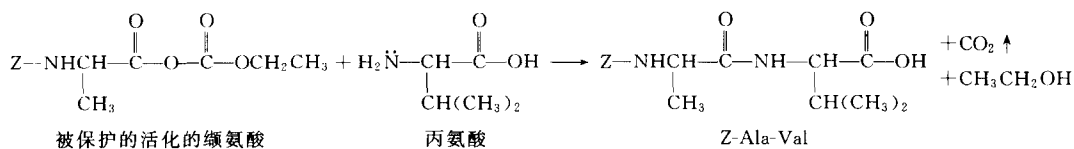
丙氨酸的氨基与氯甲酸苄基酯反应生成的酰胺是一个非亲核的物质,从而保护了 Z-Ala 中的氨基。在液相合成法中,羧基与乙氧酰氯反应而被活化。产物是氨基酸和碳酸的混合酐,因被强烈活化而有利于亲核进攻。

第一步:活化羧基



当第二个氨基酸(缬氨酸)加到被保护了的、活化了的丙氨酸中时,缬氨酸中亲核的氨基进攻丙氨酸的被活化的羧基,酸酐被取代而形成了肽键。

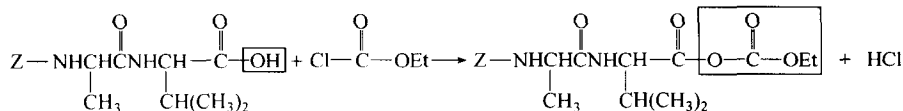
第二步:连接第二个氨基酸



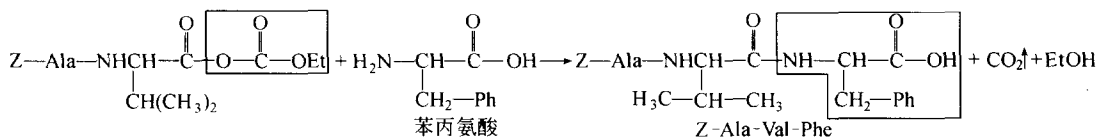
【思考题 24-26】 给出形成 Z-Ala 的全部形成机理,包括与乙氧基酰氯的活化反应及与丙氨酸的反应。

此时,我们得到了 N 端基被保护起来的 Z-Ala-Val 双肽。苯丙氨酸接到 C 端基上形成 Ala-Val-Phe 三肽。将缬氨酸的羧基活化,然后加入苯丙氨酸,得到保护的三肽。

第一步:活化羧基



第二步:连接第二个氨基酸

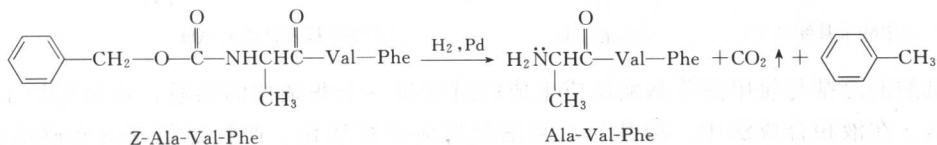


在每一个氨基酸的端基上重复以下两个步骤，将得到增长了肽链。

1. 通过与乙氧基甲酰氯反应活化欲增长肽链的碳端基。
2. 连接下一个氨基酸。

液相合成法的最后一步是去掉已反应完的肽的氮端基的保护部分。必须在不破坏产物原来肽键的基础上断开氮端基的酰胺键。庆幸的是，苄氧基羰基具有部分酰胺的性质，也具有部分酯的性质，在温和条件下，苄酯的氢解不会对肽键造成影响。使用苄氧基羰基（区别于其他的酰基）来保护 N 端基就是为了能在温和条件下进行断裂。

最后一步：去除保护基



[思考题 24-27] 用 Z-Ala-Val-Phe 合成 Ala-Val-Phe-Gly-Leu。

[思考题 24-28] 用液相合成法来合成 Ile-Gly-Asn。

解题提示 合成肽的经典方法（液相合成法）：

1. 依从 N—C 原子的顺序，先保护 N 端基（用 Z 基），最后再除去保护基；
2. 通过用活化的 C 端基（乙氧基酰氯）与每个 AA 反应而增加新的 AA。

液相合成法对于小分子肽的合成特别适合，已经采用这种方法合成了多种肽。但是，较大的蛋白质分子不适宜用这种方法来合成。即使合成小分子的肽，也需要进行大量的化学反应和提纯。虽然单个反应的产率很高，但合成大分子量的肽时，因为要完成所有的步骤需要几个月（甚至几年）的时间，总产率很低，使得这种反应没什么应用价值。纯化步骤也需要大量的时间，但是得到的产率却相当得低。所以对于更长链的肽和蛋白质，采用固相合成法更合适。

24-11 肽的固相合成法

1962 年，Rockefeller 大学的 Robert Bruce 发展了一种不必提纯中间体就能合成肽的方法。他把需要增长的肽链与固体聚苯乙烯球连接起来，每增加一个氨基酸，就用溶剂清洗聚苯乙烯球去掉过量的试剂。这种灵巧的方法使其易于自动化，Merrifield 设计制造了一台机器，当无人操作的时候仍能增加几个氨基酸单元。用这台机器，Merrifield 在仅仅六个星期之内就合成了核糖核酸酶（124 个氨基酸），得到了一个 17% 的总产率。Merrifield 在肽的固相合成法方面的贡献使其赢得了 1984 年的诺贝尔化学奖。

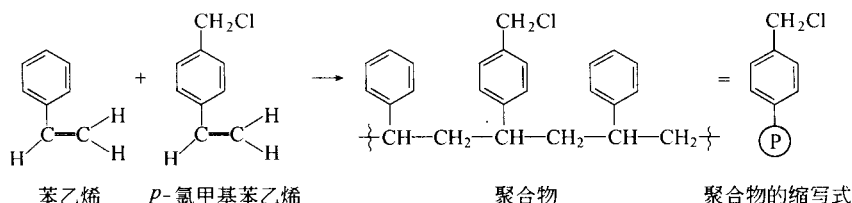
21-11A 单个反应

在我们用固相合成法合成肽之前，应该考虑到三个重要的反应。首先我们应该了解氨基酸是怎样和固体支持物连接起来的，氨基酸是怎样被保护及为什么要保护，肽键是怎样形成的。

肽和固体支持物的连接 液相和固相合成法合成肽的最大不同是固相合成沿相反的方向进行：从碳端基开始，到氮端基结束。即从右到左，就像我们写肽链一样。第一步是把最后的氨基酸（C 端基）接到固体支持物上。

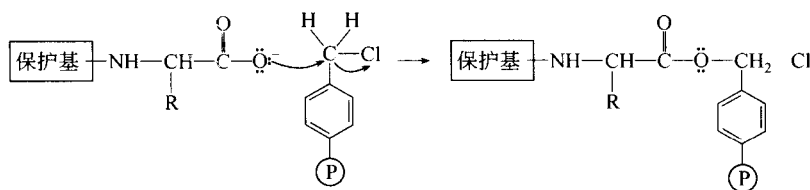
固体支持物是一种特殊的聚苯乙烯球，这种聚苯乙烯球中部分芳环上含有氯甲基基团。这种聚合物是由苯乙烯和一定百分比的 *p*-氯甲基苯乙烯共聚而得到的，被称做 Merrifield 树脂。

Merrifield 树脂的形成



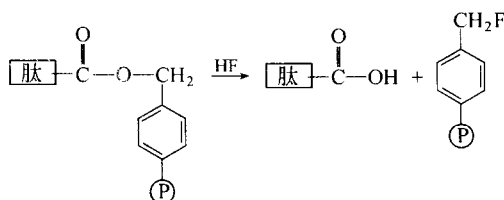
像其他的苯基卤化物一样，聚合物上的氯甲基是活泼基团，有利于 S_N2 的反应。N 原子受保护的氨基酸的羧基取代氯原子使聚合物变成一个氨基酸的酯。实际上，对于碳端基氨基酸的羧基来说，聚合物是作为生成酯基保护基的醇部分而发生反应的。

碳端基氨基酸的连接反应



一旦 C 端基的氨基酸和聚合物连接起来，即在该氨基酸上形成氨基酸链。在合成完成后，高分子上的酯键可以用无水 HF 断开。因为是酯基，所以它比肽的酰胺键更容易断开。

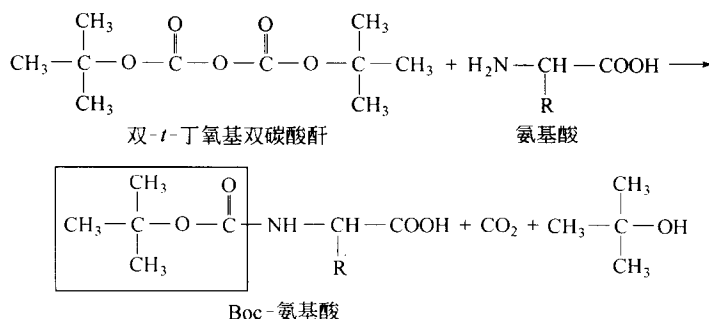
合成肽后的断裂



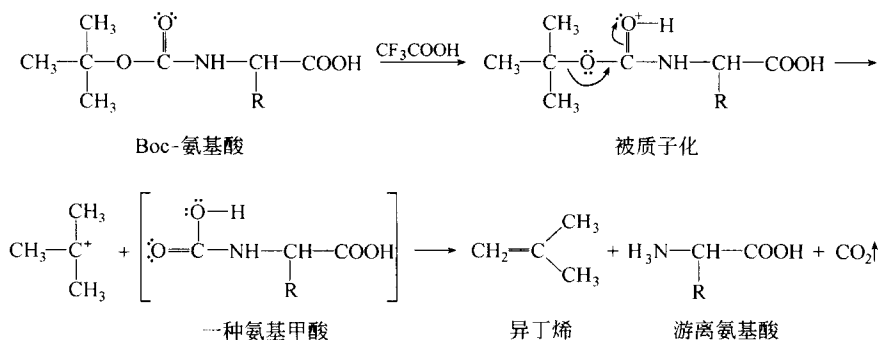
用叔丁氧羰基 (BOC) 作为保护基 苄氧羰基 (Z 基) 不能应用于固相催化过程，因为 Z 基在与固相催化剂接触时会发生氢解而被除去。连在聚合物上的肽不能与氢解所需的固体催化剂紧密接触。在 Merrifield 反应中所使用的 N 保护基是 *t*-丁氧羰基，缩写成 Boc 或 *t*-Boc。Boc 基和 Z 基是相似的，只是 Z 中的苯基被 *t*-丁基取代之外。与其他的 *t*-丁基酯一样，Boc 保护基在酸性条件下很容易离去。

Boc 中的酰氯化物很不稳定，所以我们可以用一种酐，如双 *t*-丁氧基双碳酸酐将氨基酸和此基团连接起来。

将氨基酸保护为 Boc 衍生物

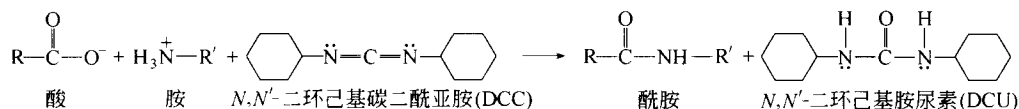


通过与三氟乙酸 (TFA, CF_3COOH) 反应, Boc 基很容易离去。从质子化酯中失去相对稳定的 t -丁基阳离子后, 生成不稳定的氨基甲酸。氨基甲酸脱羧得到氨基酸中去保护的氨基。 t -丁基阳离子除去质子后得到异丁烯。



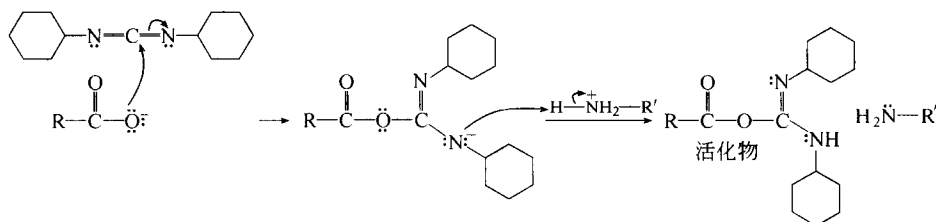
合成肽的工作者通常不会自己去合成 Boc 保护的氨基酸, 因为他们用的所有氨基酸都是保护形式的氨基酸, 他们可直接买到商用的 Boc-氨基酸。

用 DCC 作为肽交联试剂 Merrifield 反应的最后一步是发生缩合反应形成肽键。当氨基和羧基用 N,N' -二环己基碳二酰亚胺 (DCC) 处理时, 氨基和羧基反应形成酰胺。缩合反应产生的水分子将 DCC 转变成 N,N' -二环己基胺尿素 (DCU)。

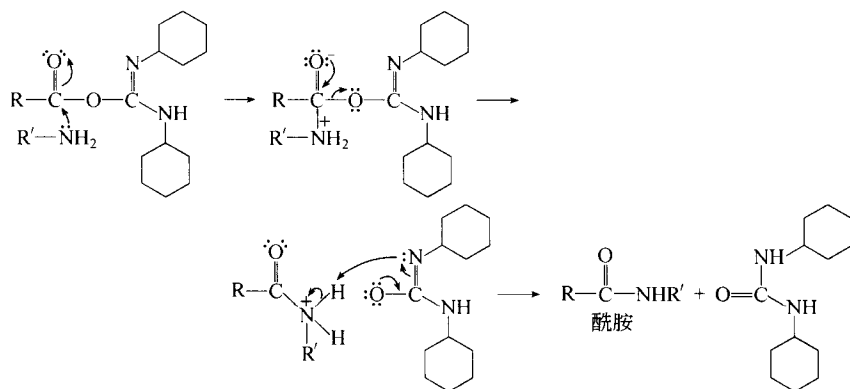


DCC 交联反应的机理并不像它看起来的那么复杂, 羧酸根离子加到强亲电性的二酰亚胺的碳原子上, 得到活性的羧酸的酰基衍生物。这个活化的酰基衍生物极易与胺发生反应, 得到酰胺。在最后一步, DCU 作为一个很好的离去基团。

活化的酰基衍生物的形成



与胺交联和 DCU 的离去



[思考题 24-29] 提出醋酸和苯胺用 DCC 作交联剂发生反应的机理。

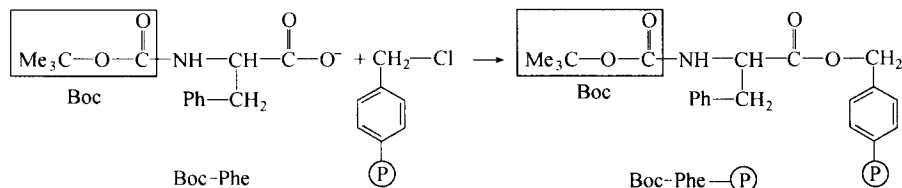
接下来我们给出一个在 Merrifield 固相反应过程中各个步骤是如何组合起来的例子。

24-11B 固相肽合成法实例

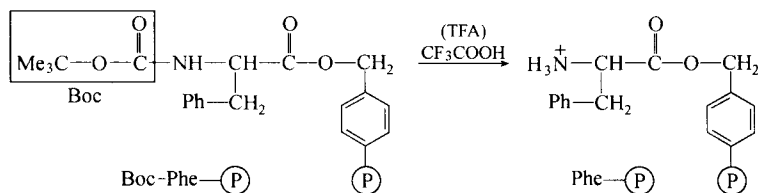
为了便于对比液相合成法和固相合成法，我们仍用在液相合成法中用过的三肽为例进行介绍。

Ala-Val-Phe

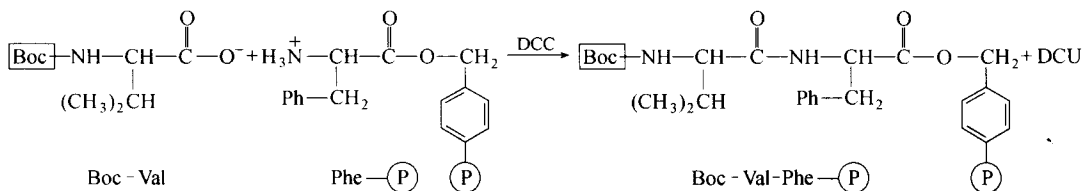
固相合成法的合成方向与液相合成法截然不同。第一步是将 N 保护下的 C 端基氨基酸 (Boc-苯丙氨酸) 和聚合物连接起来。



三氟乙酸 (TFA) 使苯丙氨酸的 Boc 保护基离去，以便其氨基能与下一个氨基酸发生交联反应。

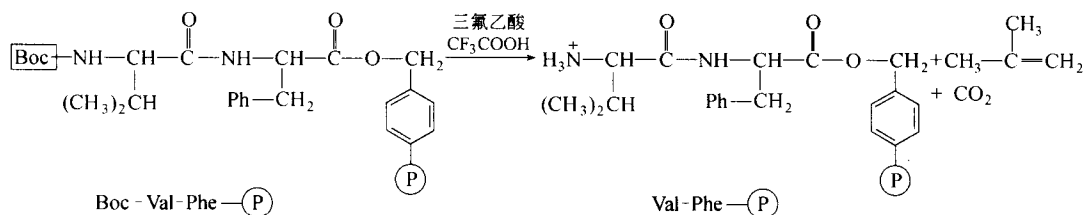


第二个氨基酸 (缬氨酸) 以自身 N 保护的 Boc 形式加入到反应体系中，以免它与自身发生交联反应。加入 DCC 使缬氨酸的羧基与苯丙氨酸的自由氨基发生交联反应。

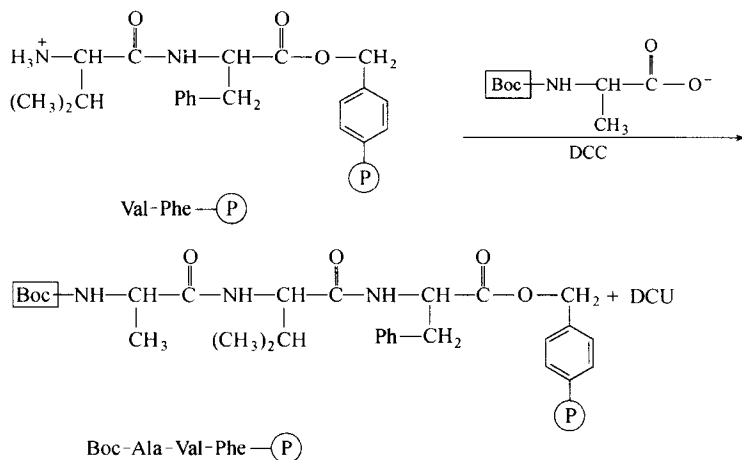


为了与最终的氨基酸(丙氨酸)交联,上一步的产物首先与三氟乙酸反应去掉保护基,然后加入 N 保护的 Boc-丙氨酸和 DCC。

第一步:脱保护基



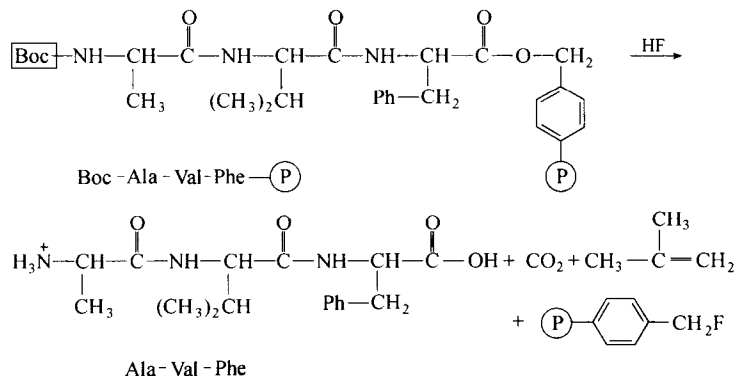
第二步:去质子化



为了得到更长的肽链,按序列每增加一种氨基酸都需要重复下面的两个过程:

1. 在需要添加氨基酸的链端,用三氟乙酸除去被保护的氨基。
2. 加入下一种 Boc-氨基酸,用 DCC 作交联剂。

一旦完成肽的合成,最后必须去掉 Boc 保护基,而肽也必须从聚合物中脱离出来。无水 HF 能将肽和聚合物连接起来的酯链断开,也能脱除 Boc 保护基。下面是该反应的一个例子。



[思考题 24-30] 用 Boc-Ala-Phe-P 合成 Leu-Gly-Ala-Val-Phe。

[思考题 24-31] 如何用固相合成法合成 Ile-Gly-Asn。

解题提示 固相合成肽的方法如下。

1. 依 C→N 的顺序合成, 先将 Boc 保护的 C 端基与珠状支持物连接起来。
2. 用 TFA 脱除已偶合的 AA 上的 Boc 基团, 然后加入下一个 Boc 保护下的 AA 和 DCC。
3. 从珠状支持物中截取 (用 HF) 已合成的肽。

24-12 蛋白质的分类

蛋白质可以按照它们的化学组成、形状和功能来进行分类。在生物课中详细地讲解了蛋白质的组成和功能。现在我们主要考察蛋白质的类型和通常的分类。

根据蛋白质的化学组成可以将其分成单纯蛋白质和结合蛋白质两类。单纯蛋白质水解后只能产生氨基酸。我们迄今为止研究过的所有蛋白质都是单纯蛋白质。例如胰岛素、核糖核酸酶、催产素、舒缓激肽等。结合蛋白质是指那些连有非蛋白质辅基质如糖类、核糖、脂肪或一些其他基团的蛋白质。表 24-3 给出了一些结合蛋白质的例子。

表 24-3 结合蛋白质的类别实例

类 别	辅 基	例 子
糖蛋白	碳水化合物	γ -球蛋白, 干扰素
核蛋白	核酸	核蛋白体, 病毒
脂肪蛋白	脂肪, 胆固醇	高密度脂肪蛋白
金属蛋白	一种复杂的金属有机物	血红蛋白, 细胞色素

也可以将蛋白质分为纤维蛋白和球状蛋白, 这取决于蛋白自身能形成长丝状的还是圈状的。纤维蛋白是丝状的、有韧性的蛋白, 通常不溶于水。其主要功能是作为有机体的结构部分。指甲中的 α -角蛋白、腱筋中的胶原等均是纤维蛋白。球状蛋白大部分能卷曲成球形。它们的功能通常是作为酶、荷尔蒙或传输蛋白质。主要的例子有胰岛素、核糖核酸酶和血红蛋白等。

24-13 蛋白质结构的级别

24-13A 一级结构

到现在为止, 我们已经讨论了蛋白质的一级结构。一级结构是蛋白质分子的共价键结构。这个定义包含了氨基酸的序列及所有的二硫键。通过这种一级结构, 氨基酸的所有性质都直接或间接地取决于一级结构。键的任何折叠、氢键、催化剂活性等都依赖于相应的一级结构。

24-13B 二级结构

肽键趋向于形成有序的氢键排列, 尤其是羰基氧原子与酰胺 (N—H) 的氢原子形成的

氢键。氢键的有序排列形成两种结构： α -螺旋结构和折叠片状结构。如果存在这种氢键排列，我们就称之为蛋白质的二级结构。

如果分子卷绕成一个螺旋状，则每一个羰基的氧原子都能和下一个螺旋的 N—H 的氢

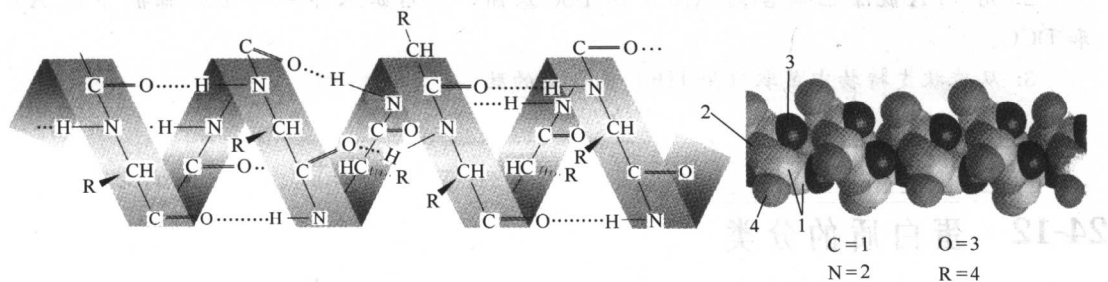
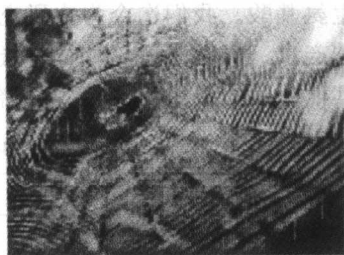


图 24-15 α -螺旋排列；每一个肽键的羰基都和下一个螺旋上 N—H 的氢原子形成氢键；在比例结构中，侧链用 4 的原子表示

原子形成氢键。许多肽键都能卷绕成 α -螺旋状（该螺旋看起来像是右旋的），其侧链在螺旋的外侧。例如，纤维状蛋白质 α -角蛋白就是以 α -螺旋状结构排列的。并且大部分球形蛋白质都包含 α -螺旋状结构片段。图 24-15 给出的即是 α -螺旋状排列。

肽的片段也能形成有序的肩并肩式的氢键排列。在这种排列中，一个链上的每一个羰基与相邻链上的 N—H 氢原子间形成氢键。许多肽分子的这种肩并肩式的有序结构形成了规整的二维片状结构。氨基酸单元之间的键角就是片状结构所折叠（折缝）的角度，氨基酸的侧链交替位于折缝处的两侧。丝心蛋白、昆虫和蛛形动物的丝中的主要纤维蛋白质就是片状二维结构。图 24-16 给出的是这种折叠片状结构。



蜘蛛网主要是由丝心蛋白构成，丝心蛋白是一种具有折叠片状的二级结构的蛋白质。

这种折叠片状排列的结构有利于分子之间形成许多氢键，具有很高的强度。

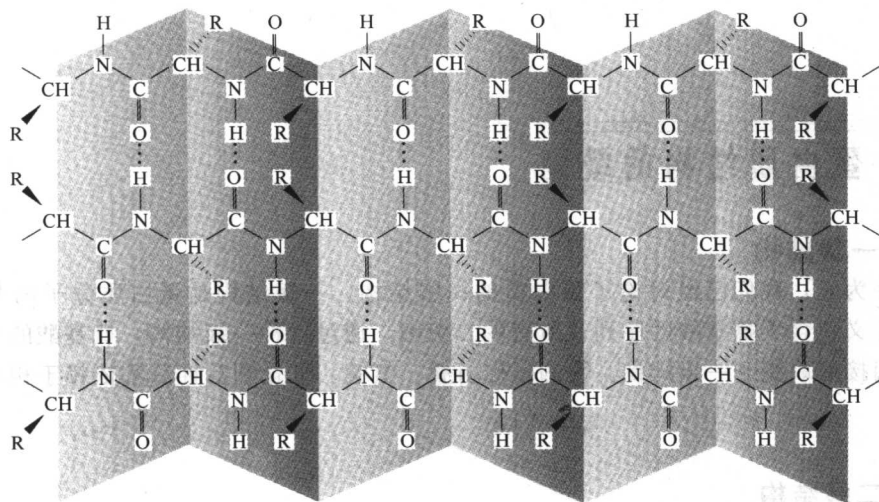


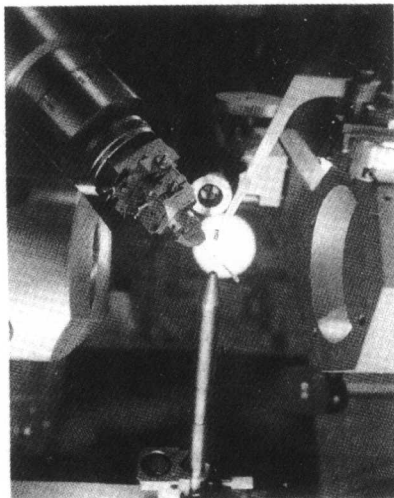
图 24-16 折叠片状排列；每一个肽的羰基氧与 N—H 的氢在相邻的肽链之间形成氢键

蛋白质的整条链上可能有，也可能没有相同的二级结构。某些部分可能绕曲成 α -螺旋结构，然而其他部分也可能排列成折叠片状结构，部分链也可能根本就没有二级结构。我们称这种无结构部分为无规卷曲。例如， α -螺旋部分和折叠片状部分被无规卷曲结构所隔离，使得分子折叠成球状结构。

24-13C 三级结构

蛋白质的三级结构就是它的完整的三维排列。我们知道二级结构是一种局部结构。蛋白质的部分结构可能是 α -螺旋结构，其他部分的结构也可能是折叠片状结构，还有一些部分也可能是无规卷曲结构。三级结构包含了所有的二级结构及其中间的弯折与折叠部分。图 24-17 给出了一种典型的球形蛋白的三级结构。

酶的卷曲结构可能产生重要的催化效应。极性的、亲水性的（吸水的）的侧链是朝向球的外侧的。非极性的、憎水的（疏水的）的基团是朝向球形内部排列的。适当结构的卷曲排列会产生酶的活化中心，这一区域可连接酶作用底物并催化反应。在酶内部的活化区域发生的反应可能基本在憎水、非极性条件下发生的，而整个系统却是溶于水的！



蛋白质的三级结构是由 X 射线晶体技术测定的。用 X 射线轰击蛋白质的单晶，一定波长的 X 射线被晶体中规则的原子间距所衍射。通过计算机计算可得到晶体中原子的位置。

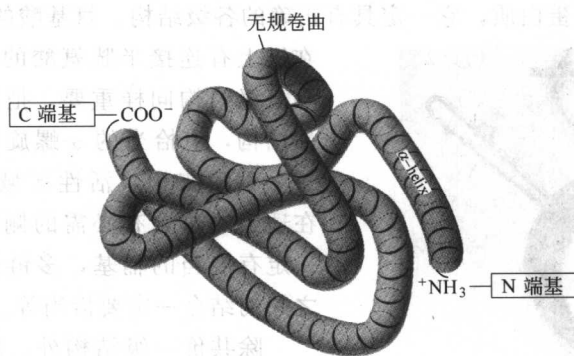


图 24-17 一个典型的球形蛋白的三级结构；这个球形蛋白包含无规卷曲部分和 α -螺旋部分，螺旋部分在无规卷曲处发生折叠

24-13D 四级结构

四级结构是指整体蛋白质中两个或更多肽链的相互连接。例如：哺乳动物的血内运输氧气的红细胞珠蛋白包含四个肽链，这四个肽链相互结合起来形成一个球形蛋白。图 24-18 概括了蛋白质的四级结构。

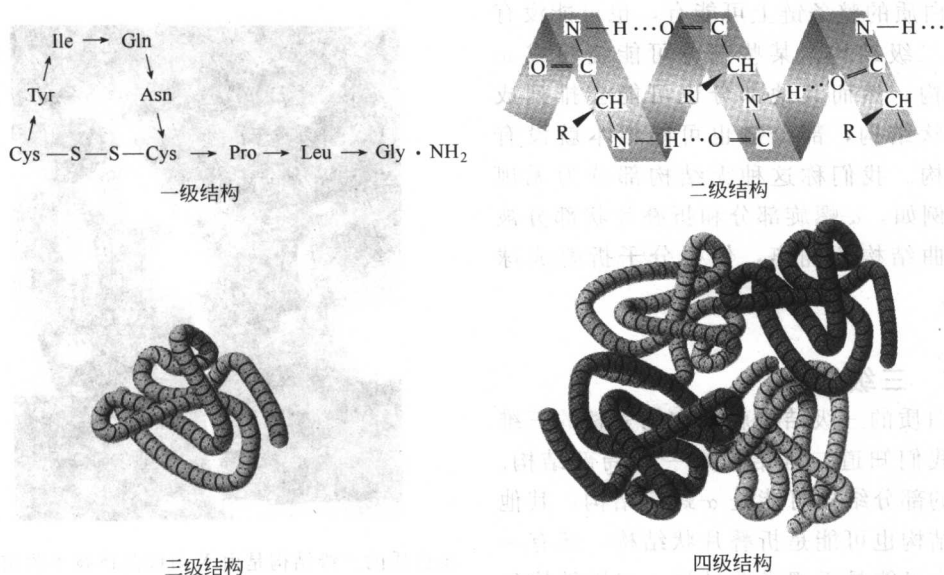
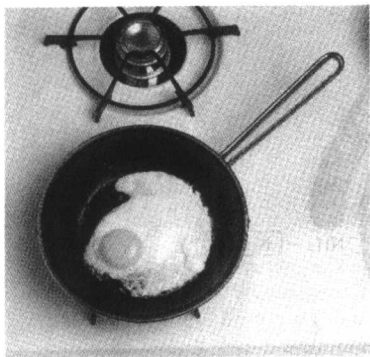


图 24-18 蛋白质各级结构的图解对比；一级结构是共价键结构，它包括氨基酸的序列和二硫键；二级结构是指 α -螺旋、片状折叠结构和无规结构；三级结构是指分子的总体构型；四级结构是指在活性蛋白质中两分子或更多的肽链的结合

24-14 蛋白质的变性

对于有生物活性的蛋白质，它一定具有正确的各级结构。氨基酸的次序必须正确，而且在链上有连接半胱氨酸的正确二硫键。二级和三级结构同样重要。把氨基酸折叠成它的天然结构，有恰当的 α -螺旋和片状折叠部分。对于一种酶来说，活性区域一定有适当的构型，在适当的位置有必需的侧链功能基。结合蛋白一定有恰当的辅基，多链蛋白质中各单个肽链之间的结合一定要恰当等。



鸡蛋的清蛋白素的不可逆变性。当被冷下来之后，鸡蛋清不能恢复到既清且软的状态

除共价一级结构外，所有级别的结构都是由弱的溶剂化作用和氢键作用所决定的。环境的轻微改变就能引起化学和结构的改变，其结果是导致蛋白质变性：正常结构的破坏和生物活性的消失。许多因素能引起蛋白质的变性，

但是最常见的因素是热和 pH 值。

24-14A 可逆和不可逆变性

烹饪鸡蛋清是蛋白质在高温条件下变性的一个例子。蛋清中含有称做清蛋白素的可溶性

球蛋白。当蛋清被加热时，清蛋白素的链被展开并且发生混凝而产生固体的胶状物。不同的蛋白质有不同的抵御热变性的能力。鸡蛋清蛋白素对热非常敏感，但是在地热热泉中的细菌已经进化出一种能在沸水中仍然保持其活性的蛋白质。

当蛋白质处于酸性 pH 值条件时，一些侧链羧基被质子化而失去离子的电荷。构型改变的结果是导致了蛋白质的变性。在碱性溶液中，氨基的去质子化同样使它们失去离子的电荷，结果引起构型的改变，最终导致蛋白质变性。

牛奶变酸是由于细菌把碳水化合物转化成乳酸的缘故。当 pH 值达到强酸性时，牛奶中的可溶性蛋白变性并发生沉淀，我们称这个过程为乳凝聚。某些蛋白质具有耐酸、耐碱的特性。例如，大部分消化酶如淀粉酶、胰蛋白酶在胃中的酸性条件下能保持活性，甚至在 pH 值约为 1 的条件下仍具有活性。

在大多数情况下，变性是不可逆的。当烹调过的鸡蛋变冷后，它不能恢复到未烹调前的状态。凝结后的牛奶即使再中和，也不会变回非凝固状态。然而，如果蛋白质是在温和的变性条件下发生变性，那么变性也可能是可逆的。例如在盐的浓度很高时，蛋白质能从溶液中盐析出来，这将使蛋白质变性并沉淀。当沉淀后的蛋白质再溶解到低浓度的盐溶液中时，它通常能保持它的活性和原来的构型。

24-14B 朊病毒疾病

大约在 20 世纪 80 年代，人们认为所有的传染性疾病都是由某种微生物引起的。他们知道由病毒、细菌、原生动物和真菌引起的一些疾病。然而也有一些奇怪的病，没有人能分离和培养出病原体。某些病如人的痉挛性假硬化病（CJD）、绵羊的疯痒病、貂的转移脑病（TME）等，都包含缓慢的逐渐的脑功能丧失，直至死亡。死者的大脑中都出现了海绵状组织所围绕的类淀粉蛋白的不寻常斑块。

研究这些疾病的工作者们认为存在着一种传染性因子（非生殖的或环境的原因），因为如果给健康的动物喂食那些患有绵羊疯痒病或 TME 病的动物的体组织碎块时，这些健康的动物就能被传染上相同的病。他们也研究了库鲁病，这是库鲁族人患的一种和 CJD 十分相像的病，该家族成员通过吃死去亲人的大脑来表示对他们的尊敬。这些疾病通常被认为是“慢性病毒”引起的，并期望分离出这些病毒。

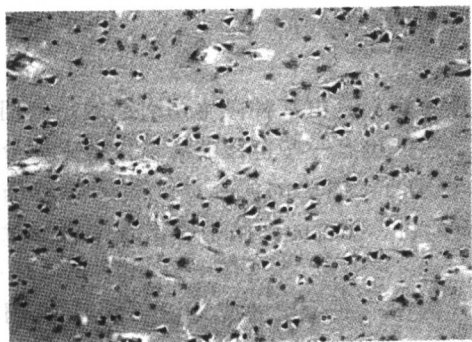
20 世纪 80 年代，位于圣弗朗西斯科的加利福尼亚大学（the University of California at San Francisco）的神经病学专家 Stanley B. Prusiner 提取了患绵羊疯痒病的羊脑匀浆，并系统地分离出所有的细胞碎片、细菌和病毒，结果发现剩下的部分仍然具有感染性。他又分离出蛋白质，结果发现蛋白质的碎片部分仍然具有感染性。他认为绵羊疯痒病（还有其他类似的疾病）是由蛋白质感染因子引起的，他将该蛋白质感染因子称为朊病毒蛋白。这一结论与当时已建立的传染理论相矛盾，因为当时认为疾病的传染需要活的病原体。许多持怀疑态度的工作者重复了 Prusiner 的工作，希望在传染性部分发现病毒污染物，但他们大部分最终得出了和 Prusiner 相同的结论。Prusiner 因为在药物方面的贡献而获得了 1998 年的诺贝尔医学奖。

自 Prusiner 的工作以来，朊病毒疾病由于对人类的危害而引起人们的高度重视。从 1996 年开始，英国的一些奶牛患上了一种“疯牛病”，并威胁到其他的动物，病牛开始是摇头，然后是倒地，最终死亡。这种疾病，被称做牛类海绵状脑病或 BSE，它能够通过给牛喂食患有绵羊疯痒病的羊身体组织而使牛患上此病。BSE 的爆发对人类的最大威胁是：如

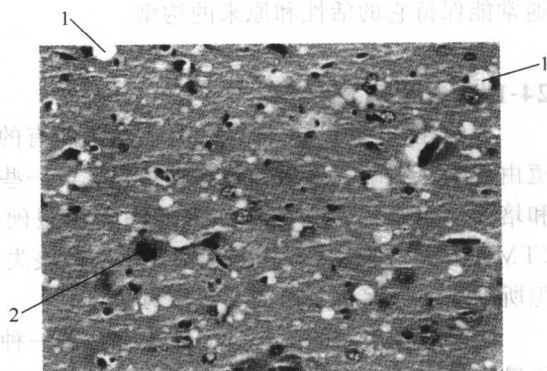
果人吃了患有疯牛病的牛肉，将感染上一种能致人死亡的疾病，叫做新变异痒挛性假硬化病 (vCJD)。从那时开始，一种类似的被称做慢性消瘦症或 CWD 的疾病已经在野生的鹿和落基山脉的驼鹿体内发现了。所有的这些（假设的）朊病毒疾病都被定义为遗传性海绵状脑病或 TSEs。

关于朊病毒疾病的最广泛理论是：在神经细胞内的正常蛋白质与传染朊病毒的蛋白质有相同的一级结构，只是它们的三级结构不一样。实际上，它是正常蛋白链的误折叠结构，是在被感染的动物脑内的正常蛋白发生聚合时形成的淀粉状蛋白斑块，只是该蛋白已经发生了变性。当动物摄入被感染过的食物时，聚合的蛋白会抑制消化。由于它仅仅是正常蛋白质的误折叠结构，所以感染性的朊病毒并不能引起宿主的免疫系统对病原体发起攻击。

当异常的朊病毒蛋白质与正常的蛋白质在神经细胞的膜片上发生相互作用时，异常的蛋白质以某种方式诱导正常的蛋白质分子改变其形状（这是我们了解较少的部分）。这些新的误折叠分子进而诱导更多的分子改变其形状。这些聚合异常的蛋白质不能用通常的蛋白酶来破坏，所以它在大脑内快速蔓延并形成与 TSEs 有关的斑块和海绵状组织。



正常人的脑组织显微照片。神经
元核显示为黑斑



vCJD 患者的脑组织。注意液泡 (1) 和
朊病毒蛋白质斑块 (2, 不规则) 的
形成 (放大 200 倍)

我们曾经认为，把具有正确一级结构的蛋白质放在恰当的生理溶液中，将自然折叠成正确的三级结构并按这种方式保持下去。但是这种观点是不正确的。现在我们知道蛋白质的折叠是一个被精确控制的过程，在这个过程中，合成蛋白质时，酶和陪护 (chaperone) 蛋白质促使蛋白链以正确的方式折叠。朊病毒疾病使我们认识到有许多因素能促使蛋白质折叠成天然的或非天然的构型，蛋白质的折叠也能在有机体内对生物活性产生重要的影响。

第 24 章 术语表

活性中心 酶上能连接底物并催化反应的部分。

氨基酸 字面意思是包含氨基 ($-\text{NH}_2$) 和羧基 ($-\text{COOH}$) 的分子。我们通常用此术语表示 α -氨基酸，氨基位于和羧基相邻的碳原子上。

仿生合成 按照生物合成模式进行的实验室合成。例如,通过还原氨基化作用来合成氨基酸,类似于谷氨酸的生物合成。

完全蛋白质 按正确的比例对人体营养提供所有必需氨基酸的蛋白质。例如包含在肉、鱼、奶和蛋中的。

不完全蛋白质 是指缺乏一种或多种氨基酸的蛋白质。大部分植物蛋白是不完全的。

结合蛋白质 包含非蛋白辅基如糖、核酸、脂肪或者金属离子等的蛋白质。

C 端基 (C 终端) 具有自由羧基或衍生羧基的肽链末端。正如写的肽一样, C 端基通常写在右端。C 端基氨基酸的氨基将其与肽剩下的部分连接起来了。

变性 蛋白质构型的一种非天然变化或蛋白质的离子状态。变性通常导致蛋白质的析出和生物活性的消失。变性可以是可逆的,如在盐中的析出。也可以是不可逆的,如被烹饪的蛋清。

偶极离子 (两性离子) 一种既有正电荷取代物也有负电荷取代物,但总电荷却为零的结构。大部分氨基酸以两极离子的形式存在。

二硫链 (二硫桥链) 通过对硫醇的弱氧化作用而在两个半胱氨酸残基之间形成的二硫键。

Edman 降解 一种从肽中移除和识别 N 端基氨基酸但是不破坏剩余肽链部分的方法。肽用苯基硫代乙内酰脲来处理,在弱酸性条件下水解将 N 端基氨基酸转变成苯基硫代乙内酰脲衍生物。Edman 降解能被重复使用,以确定以 N 端基开始的许多氨基酸残基的次序。

电泳现象 在强电场中通过电荷的迁移来分离带电分子的一种方法。迁移的方向和速率由分子的平均电荷来决定。

酶识别作用 酶可用来分离对映体,例如氨基酸的对映体能被酰化和用猪肾酰基转移酶来处理。用酶来水解天然 L-氨基酸中的酰基,但是它不能和 D-氨基酸反应。这样自由 L-氨基酸和被酰化的 D-氨基酸的混合物就可以很容易地分开。

酶 一种包含蛋白质的生物催化剂,许多酶也包含辅基,辅基也是一种对酶的催化活性必不可少的非蛋白质成分。

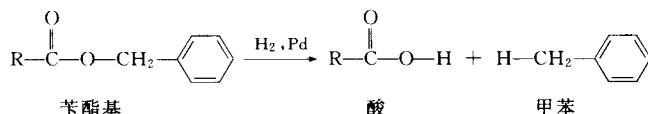
必需氨基酸 不能由人体内生物合成而必须由饮食提供的十种氨基酸。

纤维蛋白质 一种在水中不溶的、丝状的、螺线形的、有韧性的蛋白质。

球状蛋白质 形状像球的一种蛋白质。球形蛋白质通常有小的分子量,在水中比纤维蛋白质的溶解度大。

α -螺旋 一种螺旋肽的构型,在这种构型中,螺旋分子一端的羰基与 N—H 键的 H 以氢键的形式连接起来。大量的氢键使这种螺旋分子十分稳定。

氢解作用 加氢而使键断裂的反应。例如催化剂的氢解作用能使苄酯基断开。



等电点 (等电 pH) 氨基酸 (或蛋白质) 不发生电泳移动时的 pH 值。此 pH 值时,分子的总体电荷是零,大部分分子以两性离子形式存在。

L-氨基酸 具有与 L-(+)-甘油醛相似立体构型的氨基酸,大部分天然形成的氨基酸具

有 L 构型。

N 端基 (N 终端) 具有自由氨基或衍生氨基的肽链末端。正如所写的肽链那样, N 端基通常写在左边, N 端基的氨基酸上的羧基将其与肽的剩下部分连接起来。

低聚肽 包含四个到十个氨基酸残基的小的聚合肽。

肽 在每一个氨基酸分子的氨基和相邻氨基酸分子的羧基间以酰胺键连接的氨基酸聚合物。术语二肽、三肽等可用来特指肽中氨基酸的数目。

肽键 氨基酸间的酰胺键。

折叠片状 肽链以肩并肩的形式排列形成的二维折叠。每一个肽链的羰基与相邻链的 N—H 形成氢键。侧链位于两个面间的结合处。

聚肽 包含许多氨基酸残基的肽。虽然蛋白质是聚肽, 但是聚肽通常用来指具有比蛋白质分子量小的分子。

一级结构 蛋白质分子的共价键结构、氨基酸的次序以及二硫键等。

朊病毒蛋白质 被认为能引起正常蛋白质分子的误折叠, 并在正常的蛋白分子聚合时导致形成淀粉状斑块并破坏神经组织的一种蛋白质传染因子。

辅基 结合蛋白质的非蛋白部分。如蛋白中的糖、脂肪、核糖核酸和金属离子等。

蛋白质 氨基酸的生物聚合物。蛋白质是指相对分子质量大于 600 的聚肽。

四级结构 两个或更多的肽链结合组成的蛋白质。

无规卷曲 氨基酸的一种二级结构, 其链既不卷曲成 α -螺旋也不排列成折叠片状。在球形氨基酸中, 将分子折合成球形的弯折部分通常是无规卷曲的链段。

残基 肽的氨基酸单元。

Sanger 法 一种用来确定肽的 N 端基氨基酸的方法。先将肽用 2,4-二硝基氟苯 (Sanger 试剂) 处理, 然后彻底水解。氨基酸的衍生物就很容易被识别出来, 但是氨基酸的剩余部分也会在水解时受到破坏。

二级结构 蛋白质的局部氢键排列, 二级结构通常是 α -螺旋、折合片状或无规则卷曲。

序列 作为名词, 表示肽中氨基酸的连接次序。作为动词, 表示确定肽的序列。

单纯蛋白质 仅仅由氨基酸组成的蛋白质 (没有辅基)。

固相法合成肽 按 C→N 的方向来合成肽的一种方法。将 C 端基氨基酸附载在固体支持物 (聚苯乙烯) 上, 然后再接上被保护的氨基酸。当肽被合成之后, 再从固体支持物上分离下来。

液相法合成肽 (肽的经典合成法) 被保护的氨基酸在液相中以正确的次序与给定的肽进行连接的合成方法。这种方法是按 N→C 的方向来进行合成的。

标准氨基酸 自然界中存在的 20 种 α -氨基酸。

Strecker 合成 具有氨基的醛和氰离子发生反应, 然后水解中间产物 α -氨基腈得到 α -氨基酸的合成方法。

末端残基分析 通过去除和鉴定 N 端基与 C 端基的残基来确定肽排序的分析方法。

四级结构 蛋白质的整体三维构型。

氨基转移作用 氨基从一分子转移到另一分子上。这是生物合成蛋白质的常用方法, 一般用谷氨酸作为氨基的来源。

两性离子 (两极离子) 一种既有正电荷取代物也有负电荷取代物, 但总电荷却为零的结构。大部分氨基酸以两级离子的形式存在。

第 24 章基本解题技巧

1. 正确命名氨基酸和肽。并根据它们的命名写出结构式。
2. 分别写出 D-氨基酸和 L-氨基酸的透视图和 Fischer 投影式。
3. 解释何种氨基酸是酸性的, 碱性的, 还是中性的。用等电点来预测特定氨基酸在给定 pH 值下是带正电的、负电的还是不带电的。
4. 写出下列合成法中, 哪一种可以被用来合成给定的氨基酸。
还原胺化反应
HVZ 及胺化作用
Gabriel-malonic 酯合成法
Strecker 合成法
5. 预言下列氨基酸反应的产物: 酯化反应, 酰化反应, 与水合茚三酮的反应。
6. 用端基残基分析及部分水解所得信息确定未知氨基酸的结构。
7. 写出怎样用固相合成法和液相合成法来合成给定的氨基酸。用恰当的保护基来阻止不必要的交联反应。
8. 讨论并鉴别氨基酸的四级结构水平(一级、二级、三级、四级)。解释蛋白质的结构如何影响它的特性及变性是如何影响它的结构的。

思考题

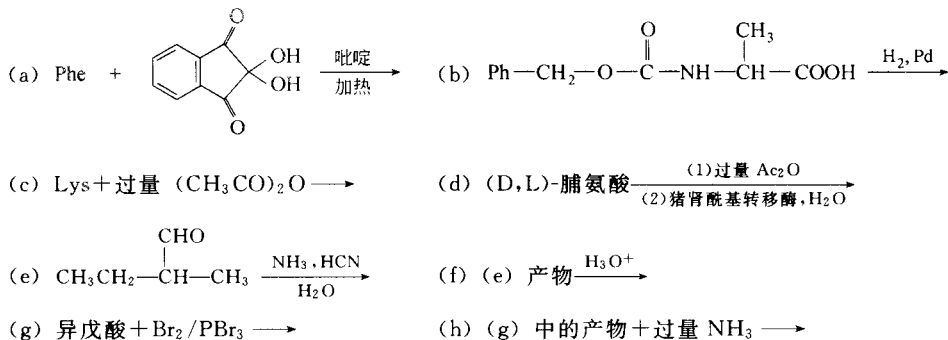
24-32 给出下列术语的定义并举例。

- | | | |
|-------------------|-----------|--------------------|
| (a) α -氨基酸 | (b) 结合蛋白质 | (c) 蛋白质变性 |
| (d) 两性离子 | (e) 二硫键 | (f) 安德曼 (Edman) 降解 |
| (g) 酶的识别作用 | (h) 必需氨基酸 | (i) 氢解 |
| (j) 等电点 | (k) L-氨基酸 | (l) 肽 |
| (m) 辅基 | (n) 一级结构 | (o) 二级结构 |
| (p) 三级结构 | (q) 四级结构 | (r) 固相法合成肽 |
| (s) Strecker 合成 | (t) 两性离子 | (u) 低聚肽 |

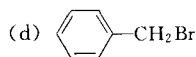
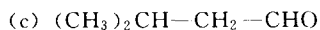
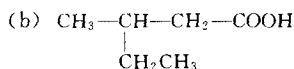
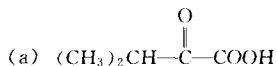
24-33 写出下列肽的完整结构式。



24-34 写出下面反应的产物。



24-35 用如下初始原料合成标准氨基酸, 试剂任选。



24-36 如何用丙氨酸合成下列衍生物。并给出每一个产物的结构。

(a) 丙氨酸基异丙基酯

(b) *N*-苯甲酰基丙氨酸

(c) *N*-苄氧基羰基丙氨酸

(d) *t*-醋酸丁氧基羰基丙氨酸

24-37 写出从可得到的 L-乳酸对映体合成非天然的 D 对映体乳酸的一种方法。



乳酸

24-38 写出怎样用 Gabriel-malonic 合成法来合成组氨酸，在合成中能得到何种立体构型？

24-39 写出怎样用 Strecker 合成法来合成色氨酸，在合成中能得到何种立体构型？

24-40 写出下列肽的完整结构式。并说出每一个肽是酸性、碱性还是中性？

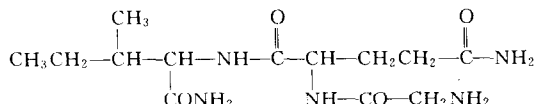
(a) 甲硫氨酰-苏氨酸

(b) 苏氨酰-甲硫丁氨酸

(c) 精氨酰-亮氨酰-赖氨酸

(d) 谷氨酰-半胱氨酰-谷酰胺

24-41 下面是用非标准形式写出的化合物结构式。



(a) 标出 N 端基和 C 端基

(b) 标出肽键

(c) 识别并标出每一个氨基酸

(d) 给出它的全名和缩写名

24-42 阿斯巴特 (Nurtrasweet) 是一种具有甜味的双肽酯。阿斯巴特彻底水解得到苯基丙氨酸、天冬氨酸和甲醇。用羧肽酶对其进行略微培育不会对阿斯巴特产生影响。阿斯巴特与苯基异硫氰酸盐在温和条件下水解得到阿斯巴特酸的苯异硫脲基乙酸。给出阿斯巴特的结构。

24-43 一未知的五肽，分子量检测和氨基酸分析表明，它包含如下残基：一个甘氨酰，两个丙氨酰，一个蛋氨酰和一个苯甲氨酰。该五肽用羧肽酶处理，首先得到的是游离的丙氨酸。用苯基异硫氰酸酯进行定序分析，然后轻微水解，得到如下衍生物：



写出该未知的五肽的结构。

24-44 写出合成异亮氨酰-亮氨酰-苯丙氨酸的合成步骤及中间产物。

(a) 用液相合成法

(b) 用固相合成法

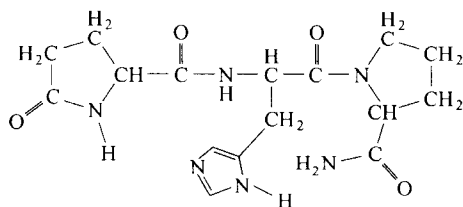
24-45 用经典的液相合成技术，你如何合成丙氨酰-缬氨酸，然后将它与异亮氨酰-亮氨酰-苯丙氨酸连接起来，得到异亮氨酰-亮氨酰-苯丙氨酰-丙氨酰-缬氨酸。

24-46 肽除了 N 末端上有氨基、C 末端上有羧基外，还有其他的功能基。

(a) 四肽在加热的情况下在 6mol/L 的 HCl 中发生水解。水解物包含丙氨酸、苯丙氨酸、缬氨酸和谷氨酸。当中和和水解物的时候，能闻到氨气的气味，解释一下氨是怎样结合在原始的肽中的。

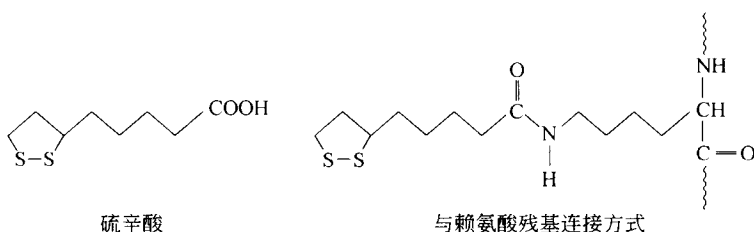
(b) 三肽促甲状腺激素释放因子 (TRF) 的全名是焦谷氨酰-组氨酰-脯氨酰胺。下面给出了它的结

构。找出 N 端基和 C 端基的功能基团。

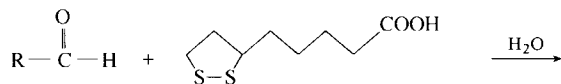


- (c) 在酸性条件下水解未知的五肽得到甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸和异亮氨酸。当酸被中和后没有氨气的气味。与苯基异硫氰酸酯反应后进行轻微水解，不能得到苯硫脲衍生物。用羧肽酶培育没有影响。解释一下这个结果。

* 24-47 在酶的活性部位经常会发现硫辛酸。它一般通过一个长的柔性酰胺链与赖氨酸残基连接起来。



- (a) 硫辛酸是弱氧化剂还是弱还原剂？写出它的被氧化形式和被还原形式。
 (b) 写出硫辛酸是怎么和两个半胱氨酸残基反应形成一个二硫键的。
 (c) 写出你在 (a) 中所预言的氧化形式或还原形式与醛反应的平衡方程式。



24-48 许多酶的活性部位都存在着组氨酸，这是一个重要的催化残基。在很多情况下，组氨酸可以消除质子或将质子从一个位置转移到另一个位置。

- (a) 写出组氨酸杂环的哪一个氮原子有碱性，哪一个没有碱性。
 (b) 用共振形式表示质子化的组氨酸是一个相当稳定的阳离子。
 (c) 写出组氨酸杂环上的碱性氮原子接受一个质子，然后在另一个杂环氮上脱去一个质子所形成的结构。解释组氨酸是怎样作为通道在酶和底物之间转移质子的。

24-49 精氨酸的新陈代谢产生尿素和稀有的鸟氨酸。鸟氨酸的等电点接近 10。给出鸟氨酸的结构。

24-50 谷胱甘肽 (GSH) 是一个具有弱还原性的三肽，它能分解过氧化物，但不影响处于还原状态的血红蛋白和其他红细胞蛋白质的半胱氨酸残基。写出由甘氨酸、谷氨酸和半胱氨酸合成谷胱甘肽的方法。用羧基肽酶处理谷胱甘肽首先得到甘氨酸，用苯基异硫氰酸酯处理谷胱甘肽得到谷氨酸的苯基硫乙内酰脲。

- (a) 根据提供的信息给出谷胱甘肽的结构。
 (b) 氧化谷胱甘肽形成谷胱甘肽二硫化物 (GSSG)，写出谷胱甘肽二硫化物的结构，并写出谷胱甘肽与过氧化氢反应的化学方程式。

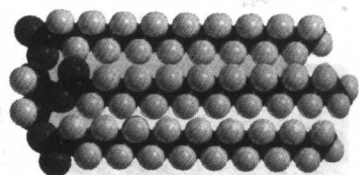
24-51 一个未知的十肽完全水解得到甘氨酸、丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、谷氨酸、精氨酸、赖氨酸和丝氨酸。末端残基分析结果显示 N 端基是丙氨酸，C 端基是异亮氨酸。这个十肽用胰凝乳蛋白酶培育得到两个三肽 A、B 和一个四肽 C。氨基酸分析结果显示肽 A 包含甘氨酸、谷氨酸、酪氨酸和 NH_3 ；肽 B 包含丙氨酸、苯丙氨酸和赖氨酸，肽 C 包含亮氨酸、异亮氨酸和精氨酸。下面给出了末端端基的分析结果。

	N 端基	C 端基
A	Glu	Tyr
B	Ala	Phe
C	Arg	Ile

十肽用胰蛋白酶培育得到一个二肽 D、一个五肽 E 和一个三肽 F。F 的端基分析结果显示其 N 端基是丝氨酸，C 端基是异亮氨酸。写出这个十肽及碎片 A~F 的结构。

第 25 章

类脂



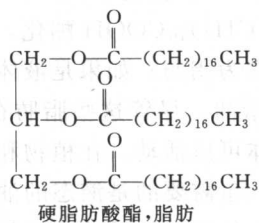
25-1 导言

下面发生的事情都有什么相同之处呢？一位运动员因为在奥林匹克运动会上违法使用合成的类固醇而丧失比赛资格；你用猪油去覆盖面包锅来避免面包受到损害；你的母亲被紧急送到外科手术室里除去胆囊中的胆固醇；你用巴西蜡擦亮你的新车；你的父亲用前列腺素来降低他的血压；一个艺术家在画完明亮的秋色后用松节油去清洗他的刷子。

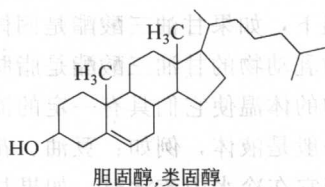
所有这些行为包括了类脂的使用、误用或者操作。类固醇、前列腺素、脂肪、油、蜡、萜烯，甚至在秋季里五彩缤纷的胡萝卜素都是类脂。在有机化学研究中，我们通常根据官能团对化合物进行分类。然而，类脂是按照溶解性分类的：类脂是从细胞和组织中被非极性有机溶剂提取出来的物质。

类脂包括许多类型的化合物，这些化合物具有多种多样的官能团。通过在搅拌器中研磨 T 形牛骨然后用氯仿或者乙醚来提取就很容易制得类脂的溶液。结果得到的类脂溶液包括大量的化合物，很多具有复杂的结构。为了方便类脂的研究，化学家把这一大家族分成两种主要类型：复脂和单脂。

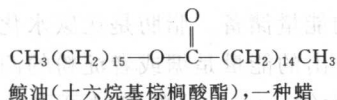
复脂的例子



单脂的例子



胆固醇，类固醇

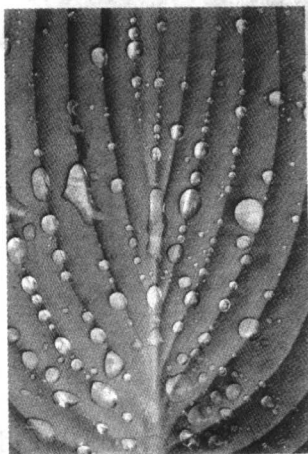


α -松萜，萜烯

复脂是那些比较容易水解成简单成分的。大部分复脂是长链羧酸的酯，叫做脂肪酸酯。两种主要的脂肪酸酯是蜡和甘油酯。蜡是长链醇的酯，甘油酯是丙三醇的酯。

单脂是那些不容易被酸或者碱水解的。这个术语似乎不太恰当，因为很多所谓的“单脂”是很复杂的分子。我们将要讨论三种重要的单脂：类固醇、前列腺素和萜烯。图 25-1 给出了一些合成脂和单脂的例子。

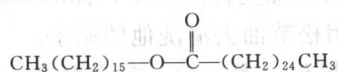
25-2 蜡



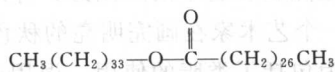
树叶的表面有一层蜡来防止水分的过多流失

蜡是长链脂肪酸和长链的醇酯。它们广泛地存在于自然界中，并且在植物和动物体中起了很大的作用。鲸蜡（图 25-1）是在抹香鲸的脑中发现的，并且可能有助于调整深潜动物的浮力；也可以为定位猎物放大高频声音；蜂蜡是一种蜡、碳氢化合物和醇的混合物，蜜蜂用蜂蜡建造蜂巢；巴西棕榈蜡是一种较高相对分子质量的混合蜡，巴西棕榈树分泌这种蜡质物质覆盖它的树叶表面来防止水分过多的蒸发。在昆虫的外甲、兽类的毛皮和鸟类羽毛的保护层上也发现了蜡。与这些蜡比较，用于密封蜜饯的“石蜡”并不是真正的蜡，确切地说，它是高相对分子质量烷烃的混合物。

天然蜡在化妆品、胶水、清漆和防水材料制造上的应用已有许多年了。现在合成物质已经替代了大多数在这些方面使用的天然蜡。



蜂蜡的组成



巴西蜡的组成

图 25-1 复脂有可以水解成酸和醇的酯官能团，单脂不能被水解

25-3 甘油三酸酯



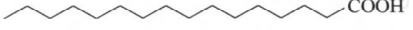







甘油酯是带有三元醇甘油的简单酯脂肪酸酯。最普通的甘油酯是甘油三酸酯（三酰甘油），其中甘油的全部三个—OH 基团被脂肪酸酯化，例如：三硬脂精（图 25-1）是牛脂肪的成分，其中甘油所有的三个—OH 基团都被硬脂酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ 酯化。

在室温下，如果甘油三酸酯是固体，我们通常称它为脂肪；如果是液体，称为油。大多数来自于哺乳动物的甘油三酸酯是脂肪，例如牛油和猪油。尽管这些脂肪在室温下是固体，但活的动物的体温使它们具有一定的流动性，以使身体可以活动。在植物和冷血动物中，甘油三酸酯一般是液体，例如：豆油、花生油或者鱼油。鱼需要的是液态的油而不是固态的脂肪，因为当它在冷水中游泳时，如果甘油三酸酯固态化的话，鱼活动起来很困难。

在动物和植物体内，脂肪和油通常被用作长期的能量储备。脂肪是比碳水化合物更为有效的长期的能量来源，因为一克脂肪新陈代谢所释放出的能量是糖或者淀粉的两倍还多。一个平均 70kg 的成年男子以糖原（0.2kg）形式储存大约 1000kcal 的随时可用的能量，以及以脂肪（15kg）的形式储存大约 140000kcal 的长期能量：这些能量足以维持他近三个月的新陈代谢的需要。

普通甘油三酸酯的脂肪酸是长、直链的有 12~20 个碳原子的羧酸。大多数的脂肪酸包含偶数个碳原子，因为它们来自于两个碳的醋酸单元。一些普通的脂肪酸具有饱和的碳链，而其他的有一个或者多个双键。表 25-1 为一些来自于脂肪和油的普通脂肪酸的结构。

表 25-1 一些脂肪酸的结构和熔点

名 称	碳原子数	结 构	熔点/℃
饱和脂肪酸			
月桂酸	12		44
肉豆蔻酸	14		59
棕榈酸	16		64
硬脂酸	18		70
花生酸	20		76
不饱和脂肪酸			
油酸	18		4
亚油酸	18		-5
亚麻酸	18		-11
油性硬脂酸	18		49
花生四烯酸	20		49

【思考题 25-1】 三肉豆蔻酸酯是一种存在于肉豆蔻果仁中的固态脂肪，1mol 三肉豆蔻酸酯可以被水解成 1mol 的甘油和 3mol 的肉豆蔻酸。请写出三肉豆蔻酸酯的结构。

表 25-1 显示了饱和脂肪酸的熔点随着分子量的升高而逐步升高。然而，顺式双键的存在降低了它的熔点。请注意 18 个碳的饱和酸（硬脂酸）的熔点是 70℃，18 个碳带有顺式双键的酸（油酸）的熔点是 4℃。熔点的降低是由于在不饱和酸双键位置的“弯曲”（图 25-2）造成的。与饱和酸的同样的锯齿形链一样，弯曲分子不能在固体中紧紧结合在一起。

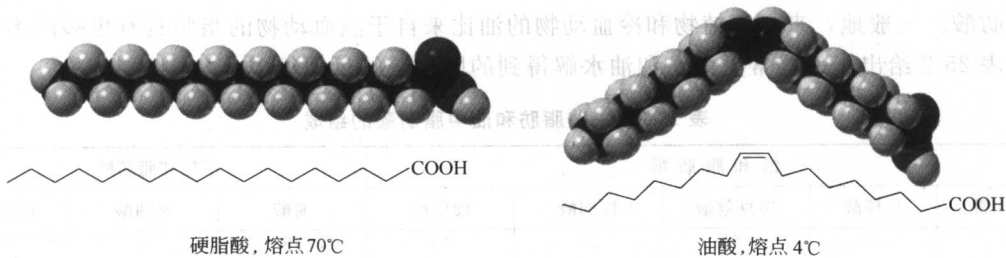


图 25-2 油酸中的顺式双键可使熔点降低 66℃

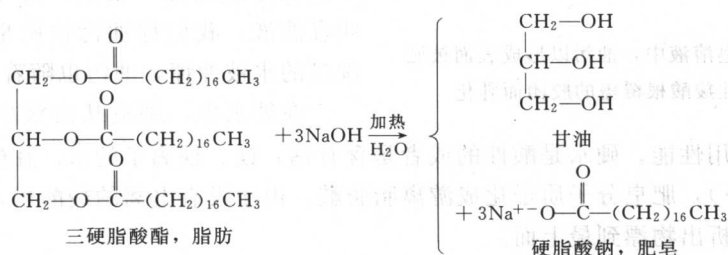
两个双键的进一步降低熔点（亚油酸，熔点 -5℃），三个双键又进一步降低（亚麻酸，熔点 -11℃）。在硬脂酸（熔点 49℃）中的反式双键比亚麻酸中的顺式双键对熔点的影响要小。反式双键的几何形状和饱和酸的锯齿形结构很相似，因此它的链的弯曲不像顺式双键那样多。

脂肪和油的熔点大小取决于它们脂肪酸中的不饱和性（特别是顺式双键）。来自于饱和脂肪酸的甘油酯具有很高的熔点，因为它比来自弯曲的不饱和酯脂肪酸的甘油酯更容易形成固体晶格。图 25-3 给出了饱和与不饱和脂肪酸甘油三酯的典型结构。三硬脂酸甘油酯（熔点 72℃）是一种在固体晶格中结合得很紧密的饱和脂肪。三亚麻酸（熔点 -4℃）和三硬脂酸甘油酯具有相同的碳原子数，但是三亚麻酸有三个顺式双键，它的弯曲构象阻止了在固体中的最优结合。

出产物的名称以及原料和产物的熔点？

25-4 脂肪和油的皂化：肥皂和洗涤剂

皂化是脂肪和油中酯键被碱促进的水解（回顾 21-7 节），其中一个产物是肥皂，皂化这个词来自于拉丁语 *saponis*，意思是“肥皂”。人们发现动物脂肪和草木灰在一起加热会生成一种凝块物质，从此发现了皂化反应（在公元前 500 年之前）。草木灰中的碱性物质促进了脂肪中酯键的水解。目前肥皂是用氢氧化钠溶液加热动物脂肪或者植物油制得的。下面所示的反应是从一种牛脂肪成分的三硬脂酸甘油酯形成肥皂。



化学上，肥皂是一种脂肪酸的钠盐或钾盐。带有负电的羧酸根是亲水性的（被水吸引），长碳氢链是憎水性的（被水排斥）和亲脂性的（被油吸引）。硬脂酸离子的静电势图如图 25-4 所示。请注意高电子密度（1 部分）围绕在分子末端带负电的羧酸根周围。羧酸根上的氧原子带有负电并且与水分子形成强的氢键。分子的剩余部分（2 部分）是不能与水形成氢键的碳氢链。

在水中，肥皂形成浑浊的胶团溶液：大约 100~200 个肥皂分子形成一簇，它们的极性“头部”（羧酸根）在簇的表面，它们的疏水性“尾部”（碳氢链）被包裹在里面。胶团（图 25-4）是能量上稳定的粒子，因为亲水基与围绕的水形成氢键，同时疏水基被隔离在胶团内部，吸引着其他的憎水基团。

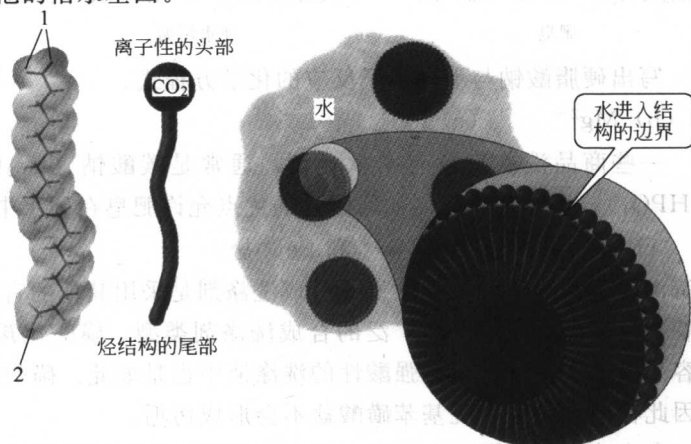


图 25-4 肥皂分子的静电势图显示了在负电荷头部的高电子密度以及在烃结构尾部的中等电子密度；在水中，肥皂形成浑浊的胶团溶液，亲水性头部与水连接，并且亲油性尾部集簇在里面； Na^+ （没有显示）溶在胶束周围的水中

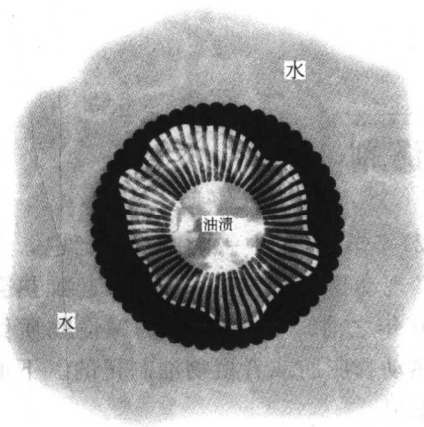
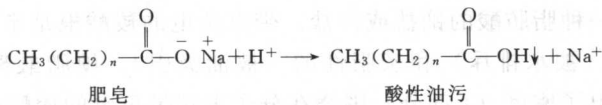


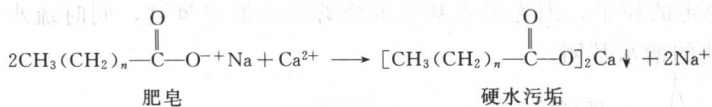
图 25-5 在肥皂溶液中，油污以形成表面被肥皂的亲水性羧酸根覆盖的胶团而乳化

肥皂是良好的洗涤剂，因为肥皂分子的两端具有不同亲和力。沾有油脂的污垢不容易用清水洗去，因为油污具有疏水性且在水中不溶解。然而肥皂有很长的碳氢链能溶解在油污中，而它的亲水基在油污微粒的表面。一旦油污微粒表面被很多肥皂分子包围，由一个小的油污微粒在它的中心的胶团就形成了。这种油污微粒很容易悬浮在水中，因为肥皂分子的亲水性的羧基将它包围（图 25-5）。互不相溶的两相（油污和水），由一相以小微粒分散到另一相中，这样得到的混合物叫乳浊液。我们称油污被肥皂溶液乳化。当洗过的水被冲掉，油污也随着带走了。

限制了肥皂的使用性能。硬水是酸性的或者是含有钙、镁、铁离子的水。在酸水中（例如在“酸雨”的环境下），肥皂分子质子化成游离脂肪酸。由于没有电离的羧酸根，脂肪酸以油污性“酸性污垢”析出物漂到最上面。



在很多地区使用含有钙、镁和铁离子的家庭用水。尽管这些富含矿物质的水饮用起来是健康的，但是金属离子与肥皂反应形成不可溶性的盐，这种盐叫做硬水垢。下面方程式显示了肥皂与钙的反应，钙在一些地区是很普通，那里的水是从接触石灰岩的地方来的。



【思考题 25-3】 写出硬脂酸钠与下列离子反应的化学方程式。

- (a) Ca^{2+} (b) Mg^{2+} (c) Fe^{3+}

【思考题 25-4】 一些商品洗衣皂含有水软化剂，通常是碳酸钠 (Na_2CO_3) 和磷酸钠 (Na_3PO_4 或者 Na_2HPO_4)。解释水软化剂如何因它的优点允许肥皂在硬水中使用。

- (a) 低 pH 值 (b) 不溶于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 盐

肥皂在硬水中沉淀是因为羧基的化学性质。合成洗涤剂是采用其他的官能团代替了羧酸盐而避免了沉淀。烷基苯磺酸钠是使用最广泛的合成洗涤剂类型，磺酸比羧酸的酸性更强，因此它们的钠盐不容易被质子化，甚至在强酸性的洗涤液中也是如此。磺酸的钙、镁和铁盐在水中是可溶的，因此在硬水中使用烷基苯磺酸盐不会形成污垢。

就像肥皂一样，合成洗涤剂在同一个分子上组合了亲水性和憎水性区域。憎水区域通常是烷基或者芳环；亲水区域可以包括阴离子、阳离子和含有一些氧原子或能形成氢键的原子的非离子基团。图 25-6 显示了一个烷基苯磺酸盐洗涤剂的静电势，其中 1 区域（电子密度

大的区域) 围绕着亲水性的磺酸基团。图 25-6 也给出了许多阴离子、阳离子和非离子洗涤剂的例子。

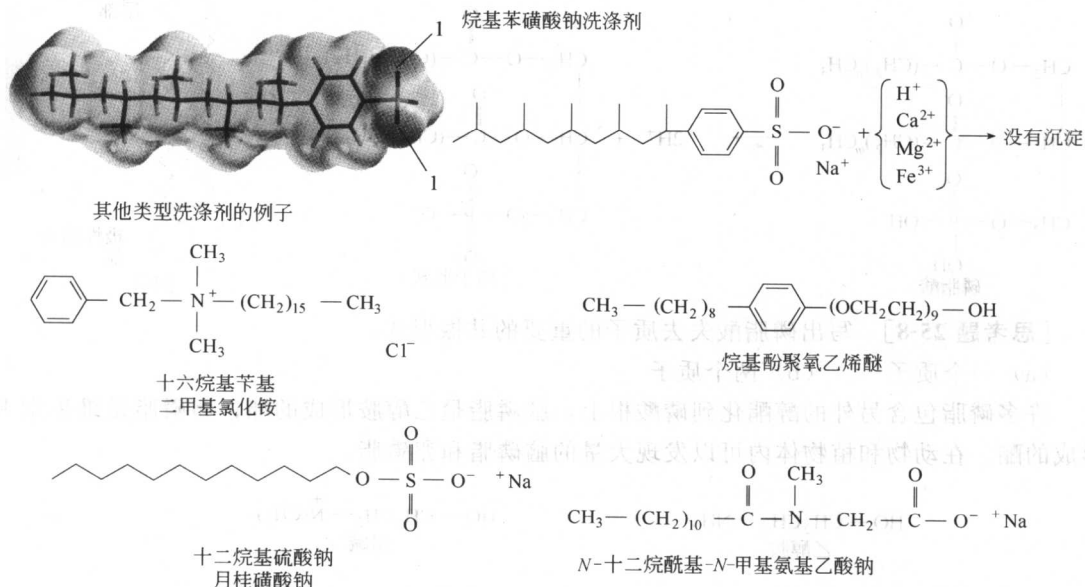
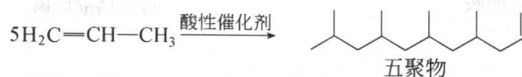


图 25-6 合成洗涤剂可以有阳离子、阴离子或非离子官能团; 在这些洗涤剂中, 只有 Gardol 是羧酸盐并且在重水中形成沉淀

〔思考题 25-5〕 画出一个类似于图 25-5 的有关图 25-6 中油的微粒被烷基苯磺酸盐洗涤剂乳化的图。

〔思考题 25-6〕 指出在苯扎氯铵、Nonoxynol® 和 Gardol® (图 25-6) 结构中的亲水性和疏水性区域。

〔思考题 25-7〕 在图 25-6 中显示的烷基苯磺酸盐洗涤剂的合成路线是以丙烯部分聚合成五聚物开始的。

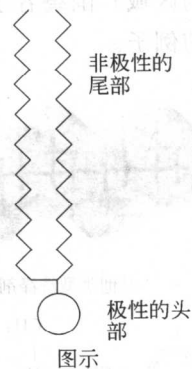
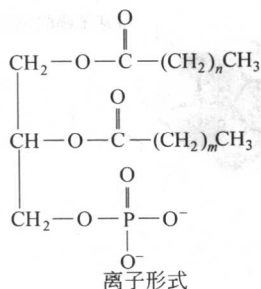
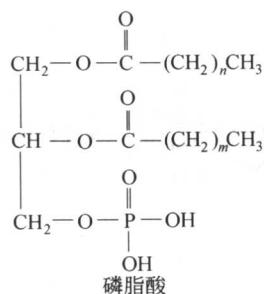


说明 Friedel-Crafts 反应如何能转变这一五聚物到最终的合成洗涤剂的。

25-5 磷脂

磷脂是一种含有来自磷酸基团的酯。最普通的磷脂是磷酸甘油酯, 它与一般的油和脂肪关系接近。磷酸甘油酯一般由一个磷酸根替代了硬脂酸三甘油酯的脂肪酸中的一个。最简单的磷酸甘油酯是磷脂酸, 它由被两个脂肪酸和一个磷酸酯化的丙三醇组成的。尽管磷脂酸经常写成它的酸形式, 但是事实上它在中性 pH 值下是脱质子的。

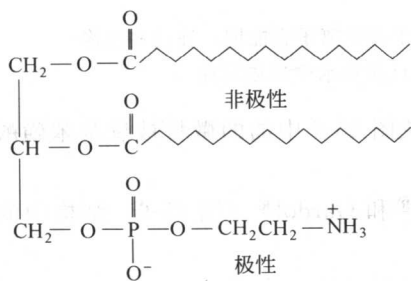
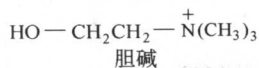
二棕榈磷酸酯是人肺黏膜的一种成分, 它覆盖在肺的内表面, 阻止它们之间粘连或者脱落。早产的婴幼儿经常生成很少的或者没有肺黏膜, 这样会导致呼吸困难。



【思考题 25-8】 写出磷脂酸失去质子的重要的共振形式。

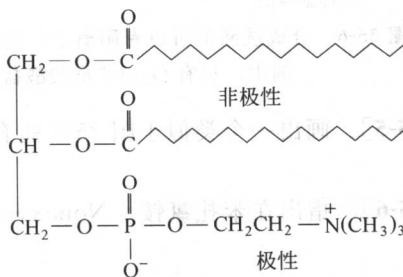
(a) 一个质子 (b) 两个质子

许多磷脂包含另外的醇酯化到磷酸根上，脑磷脂是乙醇胺形成的酯；卵磷脂是维生素 B 形成的酯。在动物和植物体内可以发现大量的脑磷脂和卵磷脂。



脑磷脂

或者磷酸乙醇胺



卵磷脂

或者磷酸胆碱

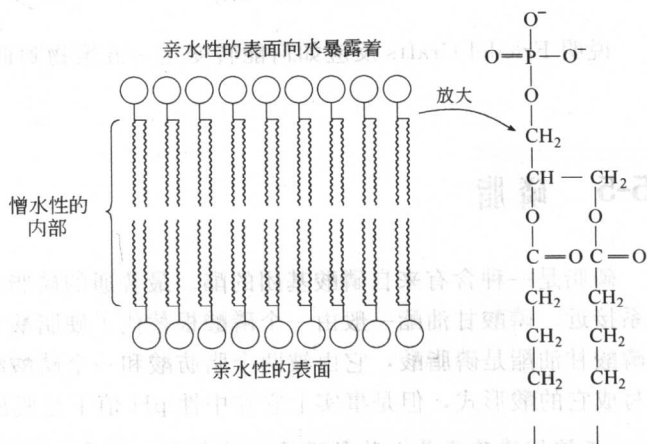
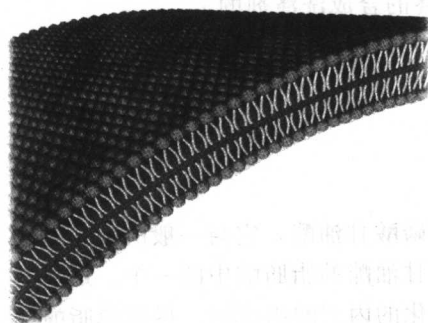


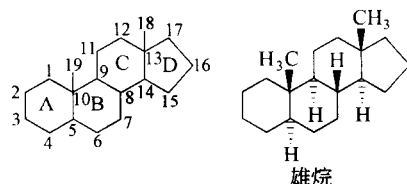
图 25-7 磷酸甘油酯可以聚集在一起形成双分子膜，它们极性的头部深入溶液中，非极性的尾部被保护在里面；这种脂膜是细胞膜的重要组成部分

像磷脂酸一样，脑磷脂和卵磷脂都有一个极性的“头部”和两个长的非极性的碳氢链的“尾部”。这种肥皂一样的结构赋予磷脂一些有趣的性质。像肥皂一样，它们形成胶团和其他的聚集，带有极性的头部在外面，非极性的尾部保护在里面。

另外的稳定的聚集形态是脂双层，头部在膜的两个表面，尾部被保护在里面。细胞膜包含以脂双层为取向的磷酸甘油酯，形成一个屏障来阻止水的流动和溶解的物质。图 25-7 显示了在双层膜中磷脂的排列。

25-6 类固醇

类固醇是在所有动物和植物中都有发现的复杂多环分子。它们被分类为单酯，是因为它们不能进行像脂肪、油和蜡那样地水解。类固醇包括种类广泛的化合物，包括有荷尔蒙、乳化剂和膜的成分。类固醇是那些结构基于右图所示的四元甾环体系的化合物。四个环用 A、B、C、D 进行标志，从左下角的环开始。碳原子从 A 环开始标号，并以两个“有角度”（直立的）的甲基结束。



我们已经看到过（3-16 节）稠环体系，例如甾烷在每个环连接处可以有反式或顺式立体化学。举个简单的例子，是在图 25-8 中显示的反和顺十氢化萘的几何异构体。如果你制作了这些异构体的模型，你会发现反式异构体是很刚性的并且是平的（除了环折叠以外）；相反，顺式异构体相对而言比较容易弯曲，并且有处于互成比较尖的角度位置的两个环。

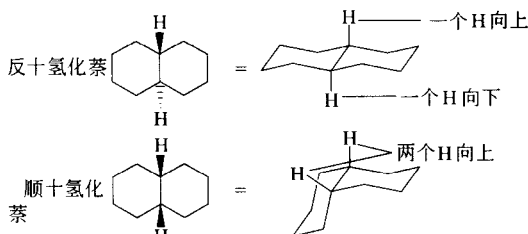


图 25-8 十氢化萘的顺反异构体；在反十氢化萘中，对两个环来说，两个键彼此呈反式，在连接处的两个 H 原子也是呈反式；在顺十氢化萘中，键对于第二个环是顺式的，连接处的两个 H 原子也是顺式的

在上面显示的甾烷的结构中，每一个环连接处都是反式的。大多数类固醇有这种全反式结构，结果导致刚性、接近平面的有两个轴向甲基垂直于平面的分子。在一些类固醇中，环 A 和 B 的连接处是顺式的，这就需要 A 环折向环剩下部分的下面。图 25-9 显示了在 A-B 环连接处是反式和顺式的两个雄烷环。在天然类固醇中，B-C 和 C-D 环的连接处几乎总是反式。

大多数类固醇在 C3 位置上有一个氧官能团（=O 或者 -OH），以及在 C17 位置上有一些侧链或者其他官能团。许多也有一个从 C5 到 C4 或者是 C6 的双键。以雄甾酮和胆固醇的结构作为例子。雄甾酮是一种以简单的雄烷环为基础的雄性荷尔蒙；胆固醇是一种普通的生

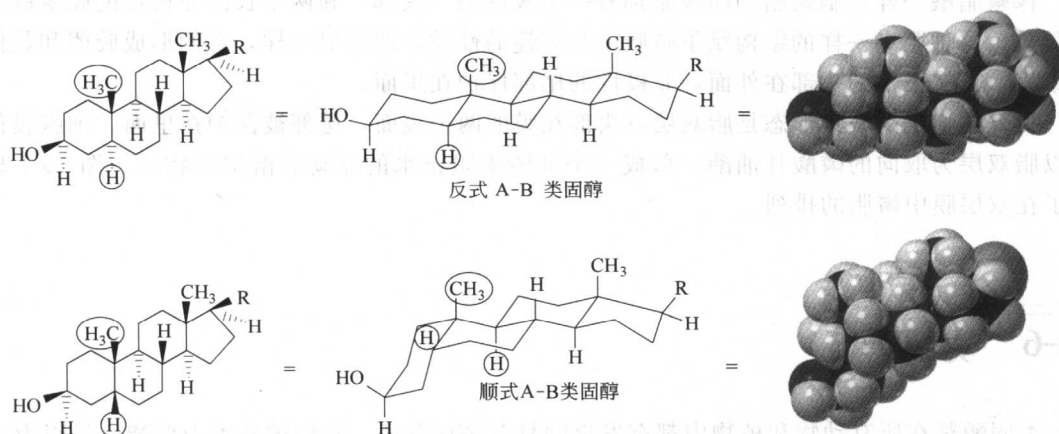
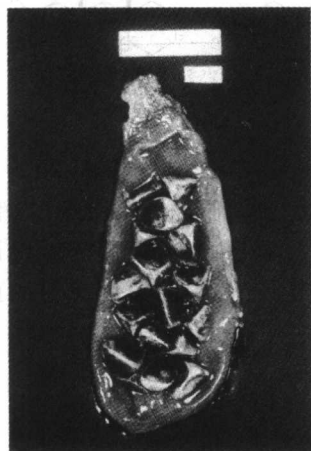
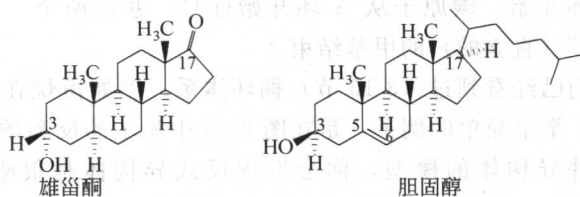


图 25-9 一般类固醇在 A-B 环连接处都呈顺式或者反式，在其他环的连接处一般呈反式

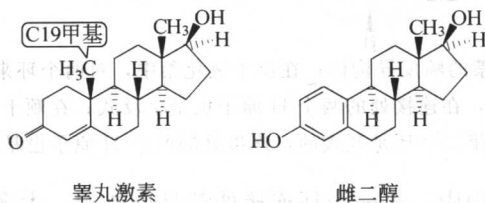


胆囊内部的胆固醇多数
是由胆固醇组成的

物学中间体，并被认为是合成其他类固醇的生物合成前体，在 C17 位置上有侧链，并且在 C5 和 C6 之间具有双键。

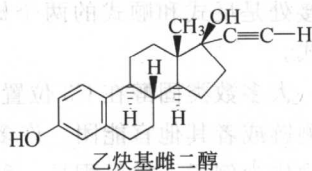


主要的性激素已经被鉴定并且被广泛研究。睾丸激素是最有效的自然雄性激素，雌二醇是最有效的自然雌性激素。请注意雄性激素和雌性激素的不同是因为它们芳香 A 环的不同。为了使 A 环成为芳环，C19 上的甲基必须去掉。在哺乳动物身上，在雌性的卵巢中，睾丸激素被转化为雌二醇，在这里酶脱掉 C19 和它两个氢原子生成芳香 A 环。



[思考题 25-9] 你如何用简单的萃取方法分离睾丸激素和雌二醇的混合物？

当甾类激素首次分离出，人们认为没有任何合成激素可以和自然激素惊人的效果相竞争。然而在过去的 20 年中，已经发展了许多合成激素。这些合成激素中有一些的效果是自然激素的百倍甚至上千倍。一个例子是乙炔基雌二醇，一种比雌二醇有效的合成雌性荷尔蒙。乙炔基雌二醇是口服避孕药的普通成分。



一些最重要的生理性类固醇是被肾上腺皮质合成的肾上腺皮质激素。大多数的这种荷尔蒙在类固醇骨架的 C11 位置上有羰基或者羟基。主要的肾上腺皮质激素是被用来治疗皮炎（牛皮癣）、关节炎（风湿性）、肺炎（哮喘性）的皮质醇。图 25-10 比较了天然皮质醇和两种合成皮质醇的结构。含氟丙酮激素是合成氟激素，在治疗皮炎上比皮质醇效果好；氯地米松是合成氯激素，在治疗哮喘性肺炎方面比皮质醇效果好。

类固醇激素的生理活性是与特殊受体相互作用的结果。例如：雌二醇可以和雌性激素受体相互作用。一些化学品，例如 DDT 和 PBC，很可能和这些受体作用使荷尔蒙在人和生物体上产生影响。

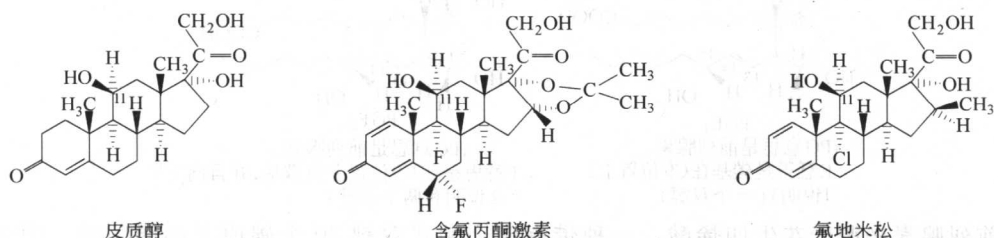
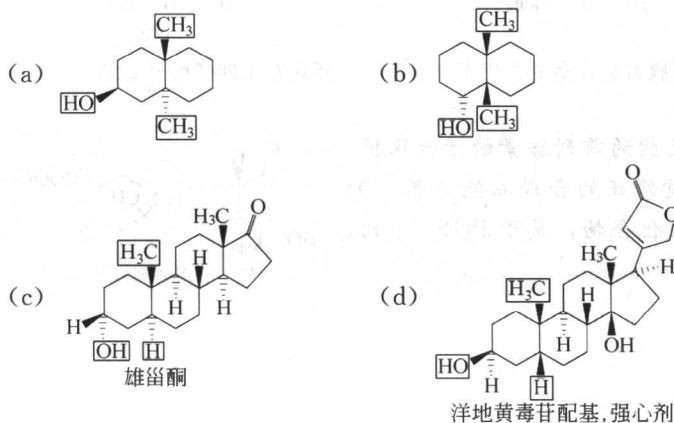


图 25-10 皮质醇是肾上腺皮质主要的自然激素，含氟丙酮激素在治疗皮炎方面比较有效，氯地米松在治疗哮喘性肺炎方面效果较好

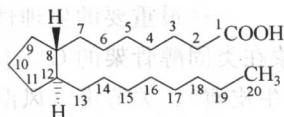
[思考题 25-10] 画出每个分子稳定的椅式构象，并且说出每个所圈基团是直立的还是平伏的。



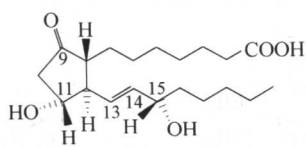
25-7 前列腺素

前列腺素是脂肪酸的衍生物，它甚至是比类固醇更强的生化调节剂。它们之所以被叫做前列腺素，是因为它们首次是从前列腺分泌物中提取出来的。后来发现在所有的身体组织和液体中通常都有微量的前列腺素。前列腺素影响许多不同的身体系统，其中包括神经系统、平滑肌、血液和再生系统。它们在调整不同的功能如血压、血的凝固、炎症过敏反应、消化系统的活动和疲劳方面起了很重要的作用。

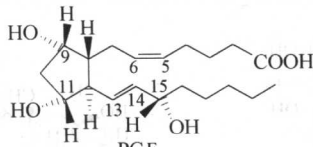
前列腺素有两个侧链，这两个侧链互成顺式构型，其中的一个侧链以羧基为链端形成环戊烷环。大多数的前列腺素含有 20 个碳原子，标号如下：



许多前列腺素在 C11 和 C15 上有羟基，在 C13 和 C14 之间有反式双键。在 C9 的位置上也有一个羰基或者一个羟基。如果在 C9 位置上是一个羰基，前列腺素是 E 系列的成员。如果在 C9 位置上是一个羟基，它是 F 系列的成员，并且符号 α 是羟基垂直向下的意思。许多前列腺素在 C5 和 C6 位置之间上有顺式双键，双键的数目也在命名中给出，像在下面显示出来的两个常见的前列腺素那样。



PGE₁
(PG 意思是前列腺素，
E 意思是羰基在 C9 位置上，
1 说明有一个双键)



PGF_{2α}
(PG 意思是前列腺素，
F 意思是在 C9 位置上有羰基，并且向下，
2 说明有两个双键)

前列腺素来源于花生四烯酸，一种带有四个顺式双键 20 个碳原子的脂肪酸。图 25-11 显示了花生四烯酸在酶的作用下环氧化成前列腺素的骨架。

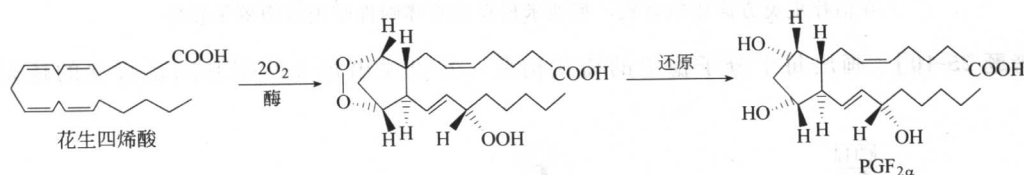
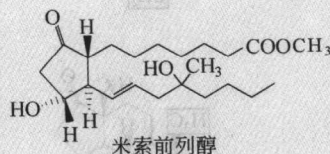


图 25-11 生物合成前列腺素是在酶的作用下，以氧化、环化花生四烯酸开始的

尽管它们的活性不同，许多天然的前列腺素的活性很低，因为它们很快就失去活性。经过修正的合成品能延长它的活性。米索前列醇是稳定的合成化合物，属于 PGE₁ 系列，在治疗溃疡方面有效。



25-8 萜烯

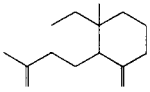
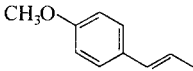
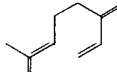

萜烯是碳骨架由五个碳原子的异戊基（异戊二烯）单元组成的各种化合物。萜烯一般是从植物的精油中提取出来的：从植物原料浓缩得到的芳香油通常是通过蒸馏得到的。按照字面意思，精油是来源于植物中“精华的油”。它们经常口感很好或者有香味，被广泛用作调味品、除臭剂和医药。表 25-3 列出了一些典型的常用的精油及其主要成分。

25-8A 萜烯的性质和命名

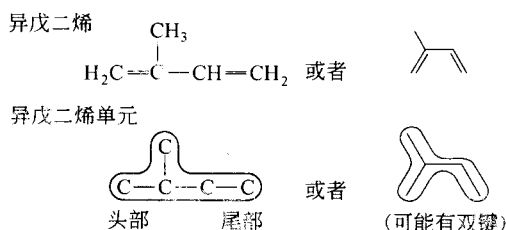
在化学有能力研究混合物之前，数以百计的精油已经被用作香水、调味品和医药方面

几个世纪了。在 1818 年,人们发现松节油的 C:H 比为 5:8,并且许多其他香精油也有类似的碳氢比。这种具有松树的味道和类似碳氢比的天然产物类型以萜烯而出名。

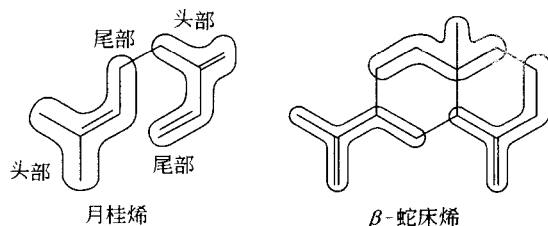
表 25-3 一些常用的香精油及其主要成分

香精油	来 源	主 要 成 分
香精	花	萜烯和萜类化合物的混合物
松油	常绿植物	萜烯和萜类化合物的混合物
芹菜油	芹菜	 β -蛇床烯 萜烯
茴芹油	茴芹种子	 茴香脑
月桂油	月桂树叶	 月桂烯 萜烯
松叶油	“白雪松”的叶子 (事实存在的一种松树)	 α -松萜,一种萜烯

在 1887 年,德国化学家 Otto Wallach 测定了一些萜烯的结构并且发现所有的萜烯是由两个甚至更多的五个碳原子的异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)单元组成的。这种异戊二烯单元决定了它在萜烯中保持的异戊烯基结构,通常改变的是它的异戊烯中的双键。

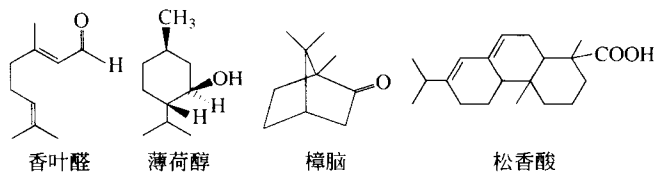


异戊二烯分子和异戊二烯单元可以说是有一个“头部”(支链的末端)和一个“尾部”(无支链的乙基)。月桂烯可被分解成两个异戊二烯单元,一个单元的头部连着另一个单元的尾部。



β -蛇床烯具有很复杂的结构,它有两个环以及总共有 15 个碳原子。不过 β -蛇床烯是由三个异戊烯单元组成的。再一次,这三个单元是头部与尾部结合形成化学键的,尽管用来形成环的另外的键使头-尾部排列看起来比较困难。

许多萜烯包含附加的官能团,特别是羰基和羟基。萜烯醛、萜烯醇、萜烯酮和萜烯酸的结构如下。



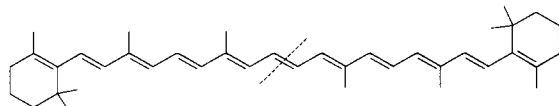
[思考题 25-11] 在香叶醛、薄荷醇、樟脑和松香酸中圈出异戊二烯单元。

25-8B 萜烯的分类

根据以十个碳原子为一个单位，可以把萜烯进行分类。有 10 个碳原子的萜烯（两个异戊二烯单元）叫做单萜，有 20 个碳原子的萜烯（四个异戊二烯单元）叫做双萜等。有 15 个碳原子的萜烯（三个异戊二烯单元）叫做倍半萜烯，意思是有 3/3 个十碳原子单元。月桂烯、香叶醛、薄荷醇和樟脑都是单萜， β -蛇床烯是倍半萜烯，松香酸是双萜，鳖烯（图 25-12）是三萜。

类型名	碳原子
单萜	10
倍半萜	15
双萜	20
三萜	30
四萜	40

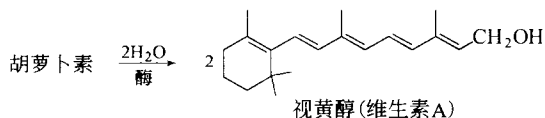
带有 40 个碳原子的胡萝卜素是四萜，它们延伸的共轭双键体系可以使强的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 紫外吸收移到可见光区域，使它们变成明亮的颜色。胡萝卜素是造成胡萝卜、西红柿和南瓜有颜色的原因，并且在秋天里，它们使树叶具有火焰般的色彩。 β -胡萝卜素是最普通的胡萝卜素异构体。它可以被分成两个头-尾双萜，这两个双萜尾-尾相连。



β -胡萝卜素: $\lambda_{\max}=454 \text{ nm}$, $\epsilon=140000$

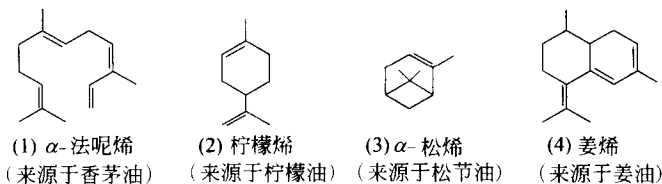
[思考题 25-12] 在 β -胡萝卜素中圈出 8 个异戊二烯单元。

胡萝卜素被认为是视黄醇的生物前体，一般为人所知的叫维生素 A。如果一个 β -胡萝卜素分子在尾-尾连接处被分为两半，每一个双萜片段都可以转化成维生素 A。



[思考题 25-13]

- (a) 在下列萜烯中圈出异戊烯单元。
 (b) 对下列萜烯进行分类如单萜、双萜等。



25-8C 萜类化合物

许多天然产物都来自于萜烯，即使它们没有由专门的 C_5 异戊二烯单元组成的碳骨架。这些类似于萜烯的化合物叫做萜类化合物。它们可能通过重排改变了，失去了碳原子或者引入了其他的碳原子。胆固醇就是已经失去类异戊二烯碳原子的萜类化合物的例子。

图 25-12 显示胆固醇是由六个异戊二烯单元形成并且失去三个碳原子的三萜化合物。这六个异戊二烯单元头-尾成键，有一个是尾-尾连接的例外。胆固醇的三萜前体被认为是鲨烯。我们可以想像一个酸催化的鲨烯环化生成一个中间体，它失去三个碳原子转变成胆固醇。可能的机理在图 14-6 和图 14-7 给出了轮廓。

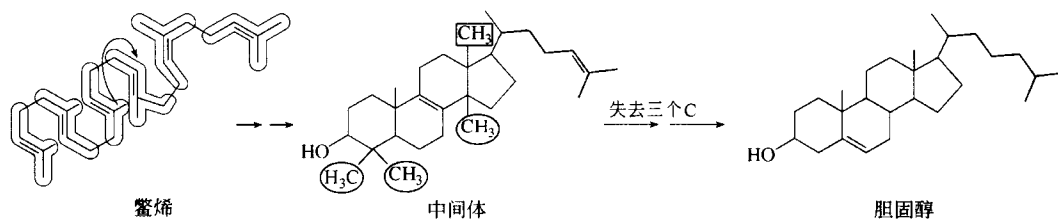


图 25-12 胆固醇是三萜类化合物，它是从鲨烯上最初的六个异戊二烯单元上失去三个碳原子（用圈圈出）得到的，另外的一个碳原子（用框圈出）是从 C、D 两环之间的直立甲基中移来

第 25 章术语表

洗涤剂（合成洗涤剂） 一种作为乳化剂的合成化合物。一些普通类型的合成洗涤剂是烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基胺盐和一些含有羟基或醚连接的非离子性洗涤剂。

乳化 促进乳液的形成。

乳油液 两个互不相溶液体的混合物，其中一相以小液滴分散进入在另一相中。

香精油 通常经过水蒸气蒸馏从植物原料中提炼出来的芳香油（精华部分）。

脂肪 甘油的三脂肪酸酯（甘油三酸酯），在室温下是固体。

脂肪酸 长碳链的羧酸，大多数天然脂肪酸包含的碳原子数在 12~20 之间。

甘油酯 丙三醇和脂肪酸形成的酯。

硬水 含有酸或者金属离子（例如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 或 Fe^{3+} ）的水，它使肥皂形成沉淀。

亲水性 被水吸引；带有极性。

憎水性 被水排斥；通常是非极性的或亲脂性的（溶于油或者非极性溶剂）。

异戊二烯 普通的名称是 2-甲基-1,3-丁二烯，它构成萜烯的基本骨架。

脂双层 一种磷酸甘油酯的聚集形式，亲水性的头部形成两个平的表面，而疏水性的尾部被保护在里面。细胞膜是一个脂双层。

类脂 可以从细胞或组织中用非极性有机溶剂提取出来的物质。

复脂 容易水解成简单组分的脂，通常通过酯的皂化。

单脂 不容易水解成简单组分的脂。

胶团 悬浮在溶剂，一般是水中的肥皂、磷脂或者其他的乳化剂的分子簇。分子的亲水

性的头部和溶剂相连，疏水性的尾部被包围在簇内。胶团可能也可能不包含油滴。

油 甘油的三脂肪酸酯（甘油三酸酯），在室温下是液体。

磷酸甘油酯 三个羟基被两个脂肪酸和一个磷酸酯化的甘油酯。

磷脂酸 各种由丙三醇被两个脂肪酸和一个游离的磷酸酯化得到的磷酸甘油酯。

脑磷脂（磷脂酰乙醇胺） 各种由乙醇胺酯化磷酸得到的磷酸甘油酯。

卵磷脂（蛋黄素） 各种由维生素 B 酯化磷酸得到的磷酸甘油酯。

磷脂 含有一个或多个源自磷酸基团的任何酯。

前列腺素 一种含 20 个 C 原子并且有环戊基的羧酸和各种其他官能团组成的生化调节剂。

皂化 酯的碱促进水解。最初是用来表示脂肪制肥皂的水解。

肥皂 脂肪酸的碱金属盐。

类固醇 一种结构以四元雄烷环为基础的化合物。

萜烯 由两个或更多含 5 个碳原子的异戊二烯单元组成碳骨架的一系列化合物。单萜有 10 个碳原子，倍半萜烯有 15 个碳原子，双萜有 20 个碳原子，三萜有 30 个碳原子。

萜类化合物 包括萜烯和原始碳骨架是萜烯，经过转化或重新排列得到的化合物种类。

甘油三酸酯（甘油脂肪酸三酯） 甘油的脂肪酸三酯。在室温下，固态的甘油三酸酯是脂肪，液态的是油。

蜡 长链的脂肪酸和长链的醇形成的酯。

第 25 章基本解题技巧

1. 对类脂进行分类：分成大类（如合成脂、单酯和磷酸酯等）以及比较专业的分类（蜡、甘油三酸酯、脑磷脂、卵磷脂、类固醇、前列腺素、萜烯等）。
2. 从脂肪和油的结构中预测它们的物理性质。
3. 在萜烯中识别异戊二烯单元，并根据碳原子数对它进行分类。
4. 预测类脂与标准有机试剂反应的产物，特别是：酯、甘油酯的双键以及脂肪酸的羧基的反应。
5. 解释肥皂和洗涤剂的工作原理，要特别关注它们的共同点和不同点。

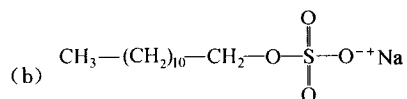
思考题

25-14 定义下列每个术语并举例。

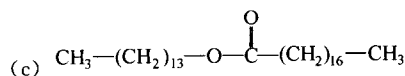
- | | | | |
|---------|----------|-----------|---------|
| (a) 脂 | (b) 脂肪 | (c) 油 | (d) 脂肪酸 |
| (e) 蜡 | (f) 肥皂 | (g) 洗涤剂 | (h) 硬水 |
| (i) 胶团 | (j) 磷酸酯 | (k) 甘油三酸酯 | (l) 单酯 |
| (m) 合成脂 | (n) 前列腺素 | (o) 类固醇 | (p) 萜烯 |

25-15 给出下列每个化合物的分类。

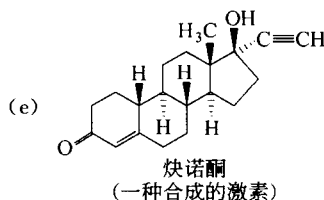
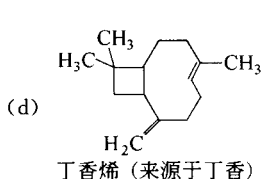
- (a) 甘油三棕榈酯



十二烷基硫酸钠（用在洗发香波中）



十四烷基十八酸酯



25-16 推测甘油三油酸酯与下列试剂反应的产物。

- (a) 氢氧化钠的水溶液 (b) 氢气和镍催化剂 (c) 溶于四氯化碳中的溴
(d) 先臭氧化, 再和甲硫醚反应 (e) 温的高锰酸钾水溶液 (f) $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Zn}(\text{Cu})$
(g) 先皂化, 然后与氯化铝锂反应

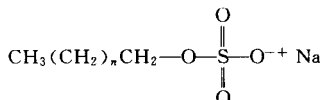
25-17 说明怎样使油酸转化成下列脂肪酸的同系物。

- (a) 1-十八烷基醇 (b) 硬脂酸 (c) 十八烷基硬脂酸酯 (d) 壬醛
(e) 壬二酸 (f) 2,9,10-三溴硬脂酸

25-18 磷脂进行皂化更像甘油三酸酯, 写出磷脂遇到下列标准物质时的结构和皂化后的产物。

- (a) 包含硬脂酸和油酸的脑磷脂 (b) 包含棕榈酸的卵磷脂

25-19 一些最早合成的洗涤剂是烷基硫酸酯钠。



说明如何用三硬脂酸作为起始有机原料制备十八烷基硫酸酯钠。

25-20 下列哪一些化学反应可以用来鉴别多不饱和植物油的和含有饱和与不饱和烃混合物的石油? 解释你的理由。

- (a) 在四氯化碳溶液加溴 (b) 加氢 (c) 皂化 (d) 臭氧化

25-21 说明怎样使用简单的化学反应来鉴别下列两种物质。

- (a) 硬脂酸钠和 *p*-十二烷基苯磺酸钠 (b) 蜂蜡和“石蜡”
(c) 三肉豆蔻烯和肉豆蔻酸 (d) 三肉豆蔻烯和三油酸

25-22 如果三硬脂酸甘油酯含有两个或更多不同脂肪酸, 它就具有光学活性。

- (a) 写出一个含有一份肉豆蔻酸和两份油酸的光学活性的三硬脂酸甘油酯的结构。
(b) 写出一个由相同的脂肪酸组成的无光学活性的三硬脂酸甘油酯的结构。

25-23 写出一个含有一份硬脂酸和两份油酸的光学活性的三硬脂酸甘油酯的结构。写出这一三硬脂酸甘油酯与下列试剂反应的预期产物。在每一个反应中, 预测产物是否具有光学活性。

- (a) 氢气和镍催化剂 (b) 在四氯化碳溶液中的溴
(c) 热的氢氧化钠水溶液 (d) 先臭氧化, 再和甲硫醚反应

25-24 柠檬烯的结构出现在思考题 25-13 中, 预测当柠檬烯和下列物质反应时产物的结构。

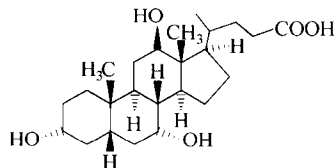
- (a) 过量的溴化氢 (b) 过量的溴化氢、过氧化氢
(c) 在四氯化碳溶液加过量的溴 (d) 先臭氧化, 再和甲硫醚反应
(e) 热的高锰酸钾浓溶液 (f) 先 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, 然后再和过氧化氢反应

25-25 在 1998 年, Olestra 是一种以脂肪为基础的脂肪替代品开始可用于点心 (例如马铃薯片) 中。早先的脂肪替代品是以糖类为基础或者是以蛋白质为基础的混合物, 没有很好的口感, 并且也不适于用来煎炸食品。对于 Olestra, 脂肪的甘油分子被蔗糖替代。在 Olestra 中, 蔗糖分子有六、七或者 (最普通的) 八个脂肪酸酯化到羟基上。脂肪酸来自于植物油的水解, 这些熟菜油如: 豆油、谷物油、棕榈油、椰子油和棉籽油。这种非天然、大体积、像脂肪一样的分子不能通过肠壁, 消化酶也不能靠近蔗糖中心去连接它到它们的活性部位。Olestra 穿过消化系统不消化, 并且不供给热量。写出典型的 Olestra 分子, 用在常见植物油中发现的任何脂肪酸。

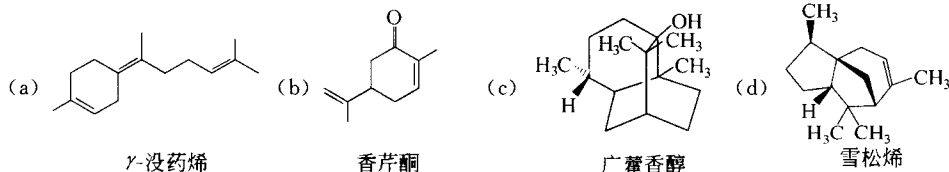
25-26 胆酸是胆汁的主要成分，结构见下图。

(a) 写出胆酸的以椅式构象显示的结构，标出每个甲基或羟基的直立的还是平伏的（制作一个模型可以帮助理解）。

(b) 胆酸是在胆囊中以酰胺键连接到糖胶的氨基上分泌的。这种胆汁的酸-氨基酸的结合体作用像乳化剂，在肠中去分散脂肪有助于消化。写出胆酸和糖胶结合体的结构，并解释为什么它是很好的乳化剂。



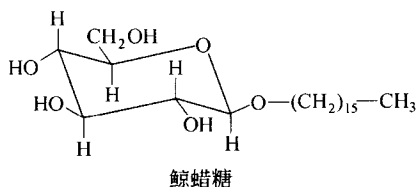
25-27 仔细圈出下列萜烯中的异戊二烯单元，并且写出每个化合物属于单萜、倍半萜烯和双萜中的哪一种。



25-28 当欧芹种子的提取液被皂化和酸化后，分离出来的一个脂肪酸是石麻酸，分子式是 $C_{18}H_{14}O_2$ ，氢化石麻酸可以得到纯硬脂酸。当石麻酸和热的酸性高锰酸钾溶液反应接着酸化后，仅有的有机产物是十二酸和己二酸。核磁共振图显示裂分的偶合常数在7Hz和10Hz的乙烯质子的吸收峰，推测它的结构，并说明你的结构如何和这些发现是一致的。

25-29 食用部分氢化植物油的长期健康的影响引起一些营养学家的担心，因为生成许多非天然脂肪酸。考虑亚麻酸被加上一等份或两等份的氢的部分氢化。说明这种部分氢化如生成至少三种不同的我们以前没有见到过的脂肪酸。

25-30 脂肪醇可以与还原糖反应生成糖苷，例如结构见下图的鲸蜡糖。预测它的溶解性以及这一鲸蜡基糖苷最显而易见的用途。



第 26 章

合成聚合物



26-1 导言

人们在生活中经常用到聚合物。古代的工具和掩体是用木头和稻草制成的，这两种建筑材料含有纤维素和葡萄糖生物高分子。古代人用兽皮和动物毛做衣服，兽皮和动物的毛都是含有蛋白质和氨基酸的生物高分子。人类学会用火后，用天然无机高分子制陶器和玻璃。

聚合物是由许多个较小的重复单元（单体）键合在一起组成的大分子。今天，当我们提及聚合物时，一般多指人工合成的有机聚合物，而不是像 DNA、纤维素和蛋白质这样的天然有机生物高分子，或是像玻璃、混凝土这样的无机聚合物。1838 年氯乙烯被偶然聚合成聚氯乙烯，成为第一个合成的有机聚合物。苯乙烯被合成和提纯后，很快在 1839 年人工合成了聚苯乙烯。聚苯乙烯的发明是必然的，因为在没有稳定剂存在下，苯乙烯的聚合是自发的。

也是在 1839 年，Charles Goodyear（轮胎和 blimp 的品牌）发明了怎样在加热条件下用硫磺将橡胶树的树液由黏性的聚合物变成有强度和弹性的材料的方法。硫化橡胶很快使靴子、轮胎和雨衣的制造业发生了革命。这是人类第一次将天然生物高分子进行人工交联，使其具有更高的强度和稳定性。

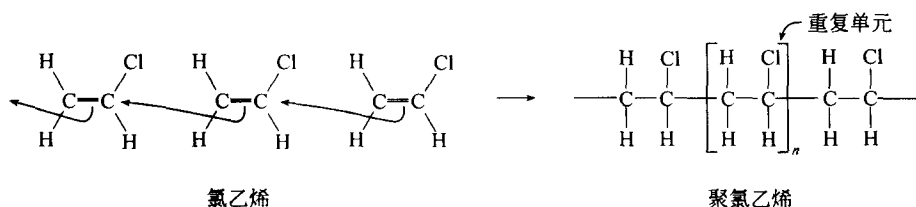
不到 150 年的时间，我们已完全被合成聚合物所包围。我们穿着尼龙和聚酯的衣服，走在聚丙烯的地毯上，驾驶着带有塑料挡泥板和合成橡胶轮胎的汽车，我们移植人工心脏和由有机硅聚合物制成的其他人体器官。我们的钢笔和计算机，我们的玩具和电视大都是塑料制成的。

那些不是由聚合物制成的商品也经常和聚合物联系在一起或是用聚合物包装。书柜是由木材制成的，但木头是用酚醛聚合物黏结在一起，用乳胶聚合物在其表面上涂漆的。全世界每年大约生产价值为 2500 亿英镑的人工合成有机聚合物，大多数用于消费品。大量的有机化学家致力于发展和制备这些聚合物。

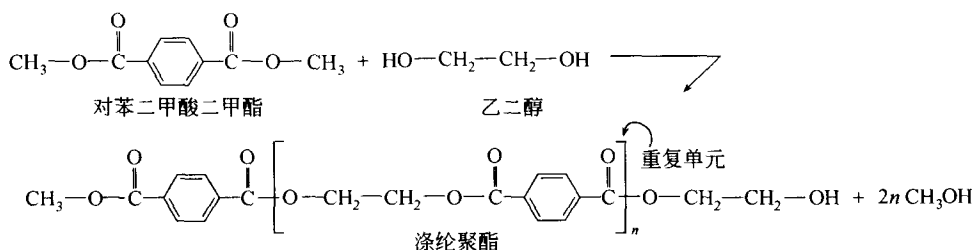
在这一章，我们讨论聚合物化学中的基本原理。首先概述种类不同的聚合物，然后详细介绍通常用于引起聚合的反应。最后，讨论聚合物的结构表征和物理性能。

合成聚合物的分类 聚合物主要有两大类：加成型聚合物和缩聚型聚合物。加成型聚合物是由一个分子快速加成，每次加成都使聚合物链增长，通常在增长链的末端带有一个反应性中间体（阳离子、自由基、阴离子）。加成型聚合物有时又被叫做链增长聚合物，因为链增长通常发生在链的末端。单体通常是烯烃。聚合反应包括连续的双键反式加成反应。聚氯乙烯

乙烯被广泛用作合成革，是一个加成型的聚合物。



缩聚型聚合物是单体间缩合（键形成的同时伴随有小分子的失去）而成。最简单的缩聚包括酰胺和酯的形成。在缩聚时，任何两个单体分子都可以缩合，不需要在链的末端。缩聚型聚合物有时被称做逐步增长聚合物，因为任何两个单体分子都会发生缩合反应，产生缩聚。涤纶（的确良，Dacron）聚酯是一种缩聚型聚合物。



26-2 加成型聚合物

许多烯烃在少量适合的引发剂作用下都可以发生链增长聚合反应。表 26-1 中列出了最典型的几种加成型聚合物，都是由烯烃聚合而成。链增长的机理包括增长链反应性链端与单体双键的加成反应。

表 26-1 一些典型的加成聚合物

聚合物	应用	单体结构式	聚合物重复单元
聚乙烯	瓶子,包,薄膜	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$
聚丙烯	塑料,石蜡光纤	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$
聚苯乙烯	塑料,泡沫绝缘材料	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$
聚异丁烯	特种橡胶	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$

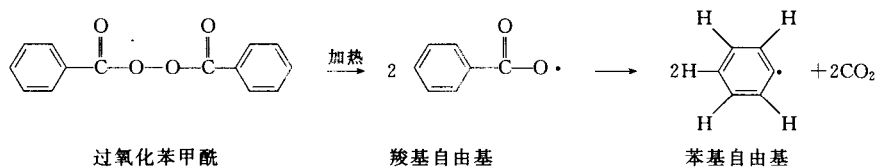
续表

聚合物	应用	单体结构式	聚合物重复单元
聚氯乙烯	乙烯塑料, 薄膜, 水管	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
聚丙烯腈	奥纶, 阿克利纶光纤	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$
聚甲基丙烯酸甲酯树脂玻璃, 透明合成树脂	丙烯酸光纤	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
聚甲基- α -氰基丙烯酸酯	超级胶水	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CN}}{\text{C}}} \right]_n$
聚四氟乙烯	特氟纶® 涂料, 聚四氟乙烯塑料	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$

根据所用的单体和引发剂的不同, 反应中间体可以是自由基、碳阳离子或碳阴离子。虽然这三类碳链增长聚合是相似的, 但我们还是要逐一地来学习它们。

26-2A 自由基聚合

当适当的烯烃和自由基引发剂一起被加热就会发生自由基聚合。例如, 在过氧化苯甲酰存在下, 当苯乙烯被加热到 100°C 时, 苯乙烯聚合成聚苯乙烯。这个链增长聚合是一个自由基链反应。过氧化苯甲酰受热断裂分解成两个羧基自由基, 这两个羧基自由基很快脱羧生成苯自由基。

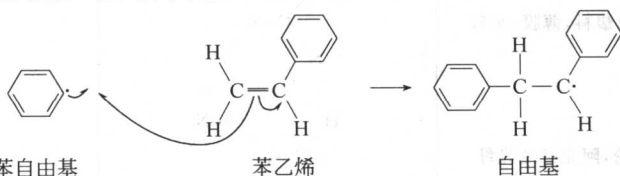


苯基自由基与苯乙烯加成会形成共振稳定的苄型自由基。这个反应引发了聚合物链的增长。每一个增长步骤都会使另一分子的苯乙烯加成到增长链上。这种加成具有定向性, 趋于生成另一个共振稳定苄基自由基。

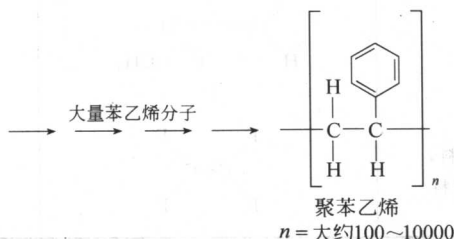
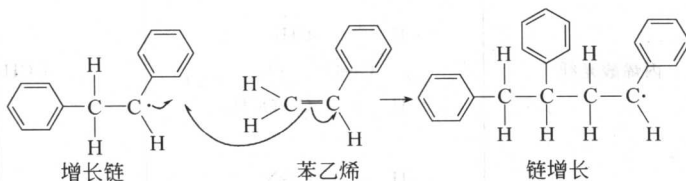
随着几百或几千个苯乙烯单元的加成, 链增长可以不断地进行。聚合物链的长度依赖于在终止反应前的单体加入量。分子量很高的庞大聚合物的生成是由有利于快速链增长和减少链终止步骤的反应条件所导致的。两个链偶合或杂质 (像氧) 及单体耗尽都可以导致链反应最终停止。

机理—自由基聚合反应

引发阶段：引发剂与单体反应形成起始链



增长阶段：另一分子单体加成到链上

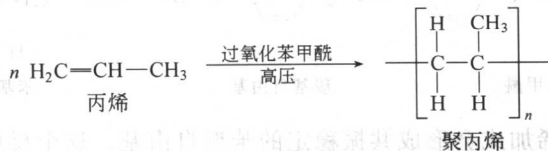


【思考题 26-1】 写出增长碳链与另一分子苯乙烯的双键进行加成生成的中间体结构。解释为什么最终的聚合物链上苯取代基处于交替碳原子上，而不是随机分布的。

乙烯和丙烯也可以发生自由基型链增长聚合。对于乙烯，自由基中间体稳定性差，所以要求比较苛刻的反应条件。乙烯一般是在压力为 3000atm (1atm=101325Pa)、200℃条件下被自由基引发剂引发聚合。这种产物被称做低密度聚乙烯，一般用于制造聚乙烯箱包或袋子。

在特殊营养物存在下，细菌能被诱发产生多羟基丁酸酯和戊酸酯，它们可以形成共聚物，被称做 Biopol™。Biopol™ 的性能与聚丙烯相似，但它可以生物降解，而且是从非石油资源获得的生物聚合物。

【思考题 26-2】 提出在过氧化苯甲酰存在下，丙烯聚合中最开始的三个丙烯单元的反应机理。



通过夺氢反应发生链支化 低密度聚乙烯软而脆，因为它高度支化，具有无定形结构（高密度聚乙烯强度比较高，在 26-4 节讨论）。链中间部分的氢原子被链端的自由基所夺取导致低密度聚乙烯的链支化。链中间自由基成为新的链增长点。图 26-1 表示从聚乙烯链上夺氢过程和在该点上支链增长的第一步。

【思考题 26-3】 以图 26-1 为指导，写出苯乙烯自由基聚合过程中链支化的机理。在聚苯乙烯链中有两种类型的脂肪氢，哪个氢更容易被夺去？

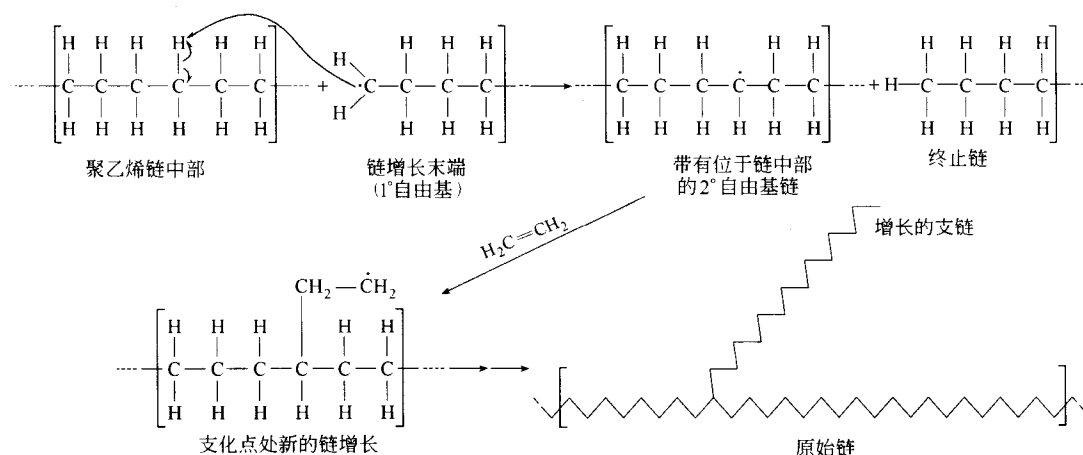
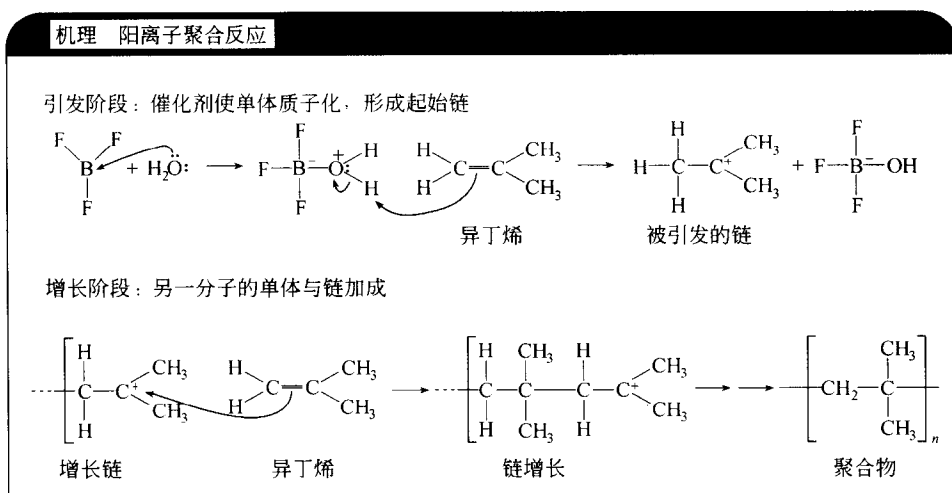


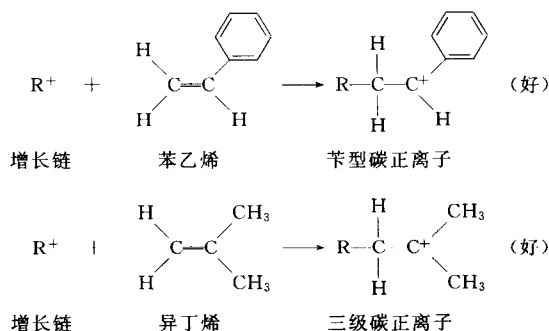
图 26-1 链的增长末端从链中间处夺氢，发生链支化，在该点处产生新的支链增长

26-2B 阳离子聚合

阳离子聚合机理与自由基聚合过程机理相似，只是其中间体是碳阳离子。强酸催化剂常被用于引发阳离子聚合。 BF_3 是特别有效的催化剂，需要微量的水或甲醇作为共催化剂。即使试剂被很好地干燥过，其中存在的水分也足以使下列机理中第一步引发反应发生。



好的阳离子聚合的单体



不好的阳离子聚合单体

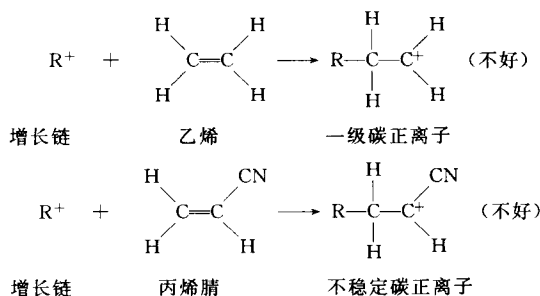


图 26-2 阳离子聚合要求形成稳定的碳正离子中间体

阳离子聚合和自由基聚合最主要的区别是阳离子聚合过程要求单体和增长链末端阳离子反应时形成相对稳定的碳正离子。某些单体比其他单体更容易形成稳定的中间体。例如，苯乙烯和异丁烯容易发生阳离子聚合，而乙烯和丙烯腈在这种条件下不能很好地聚合。图 26-2 比较了这些阳离子聚合中中间体的稳定性。

【思考题 26-4】 所写出的异丁烯的阳离子聚合机理显示出所有单体分子加成时具有相同的取向，生成的聚合物中甲基处于链的交替碳原子上。解释为什么异丁烯分子加成没有相反的取向。

【思考题 26-5】 指出下列哪些单体在 BF_3 作用下能够很好地聚合。

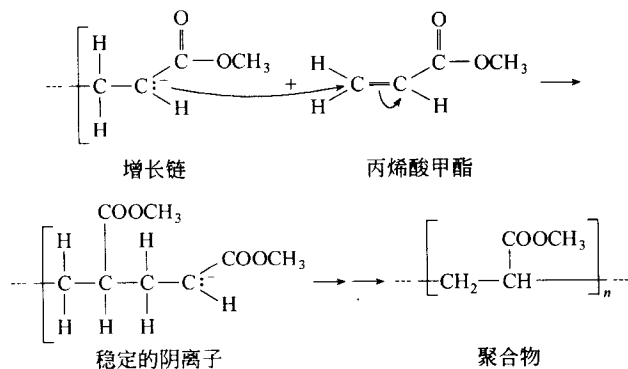
(a) 氯乙烯 (b) 丙烯 (c) 甲基- α -氰基丙烯酸酯

【思考题 26-6】 阳离子聚合也像自由基聚合一样容易发生链支化。提出苯乙烯阳离子聚合中链支化的机理。解释为什么与苯乙烯相比，异丁烯是更好的阳离子聚合单体。

26-2C 阴离子聚合

阴离子聚合是通过碳负离子中间体而发生的。有效的阴离子聚合要求单体与增长链的末端阴离子反应得到稳定的碳负离子。适于阴离子聚合的好单体至少要含有一个吸电子基团，像羰基、羧基或是氰基等。下面反应表示了甲基丙烯酸甲酯聚合时链增长过程。值得注意的是阴离子聚合的链增长步骤只是对 Michael 受体简单的共轭加成（22-18 节）。

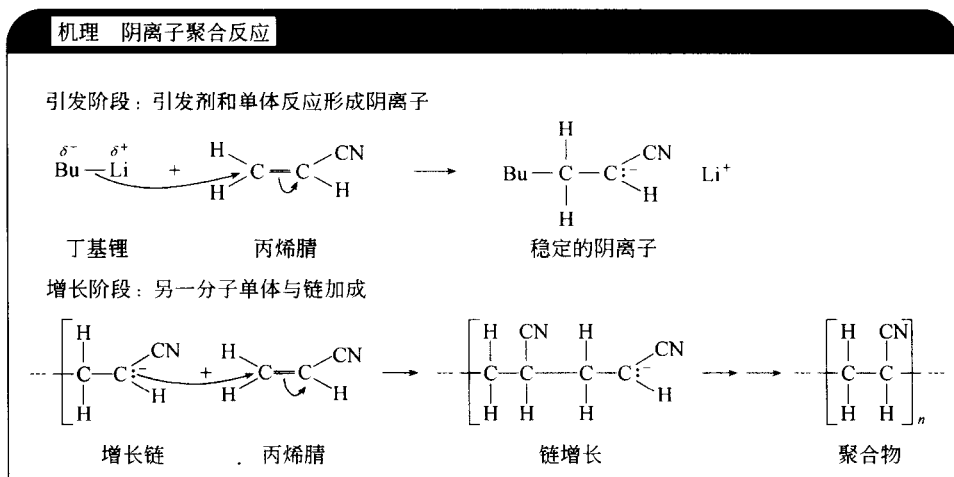
阴离子聚合链增长阶段



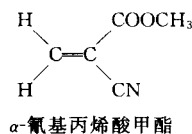
【思考题 26-7】 写出甲基丙烯酸甲酯阴离子聚合过程中形成的稳定阴离子的共振式。

阴离子聚合通常是由强的类似于碳负离子的试剂引发，例如有机锂或 Grignard 试剂。引发剂与单体分子的共轭加成引起链的增长。在聚合条件下，没有可以利用的好的质子来

源, 在碳负离子被质子化前许多单体单元发生了反应。下列机理表示了丙烯腈被有机锂引发发生阴离子聚合, 生成奥纶的过程。



〔思考题 26-8〕 α -氰基丙烯酸甲酯 (特级胶水) 是很容易聚合的, 即使被弱碱引发也能聚合。写出它的碱引发聚合机理, 并解释为什么这个聚合快而容易。



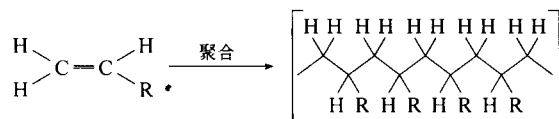
〔思考题 26-9〕 在阴离子聚合中, 链支化不如自由基聚合和阳离子聚合中那么普遍。

(a) 提出丙烯腈聚合过程中链支化机理。

(b) 与苯乙烯阳离子聚合链支化机理中 (26-6 节) 的中间体稳定性进行比较。解释为什么在阴离子聚合过程中链支化程度比较小。

26-3 聚合物的立体化学

烯烃的链增长聚合通常以头-尾交替方式键合, 取代基出现在聚合物链上的交替碳原子上。一般聚烯烃都具有这样的键合分布。虽然聚合物骨架以单键连接 (并能进行构象改变), 但最为稳定的是全反式构象。



聚合物侧链上基团 (R) 的立体化学对聚合物性能有重要影响。聚合物有多个手性中心, 它能使立体异构体的数目增长到几百万。根据聚合物的优势立体化学结构, 可以将聚合物分为三大类。如果侧基都连于聚合物骨架的同侧, 则被称为全同立构体 (isotactic, 希腊字母 iso 意思为“相同”, tactic, 意思为“有序”); 如果侧链基团从一侧到另一侧交替连接在聚合物骨架上, 则该聚合物被称做间同立构体 (syndiotactic, 希腊语, 意思为“交替次序”)。如果侧链基团无规则地连接在聚合物骨架的任何一侧, 则称这样的聚合物为无规立构

体 (atactic, 希腊语, 意思为“无序”)。在多数情况下, 全同和间同聚合物的强度、透明性、热稳定性都优于无规聚合物。图 26-3 表示三种类型的聚合物的结构。

全同立构聚合物(侧基都在骨架的同侧)



间同立构聚合物(侧基交替连接在骨架两侧)



无规立构聚合物(侧基无序连接在骨架两侧)

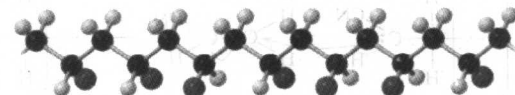


图 26-3 加成型聚合物的三种立体结构类型

[思考题 26-10] 写出聚丙烯腈的全同和间同立构体的结构。

26-4 聚合反应的立体化学控制: Ziegler-Natta 催化剂

对任何一种特殊聚合物, 三种不同的立体化学结构有着截然不同的性能。在多数情况下, 立体有规的全同立构和间同立构聚合物具有较高的强度和刚性, 这是由它们的较高结晶度导致的(有规则的堆积排列)。聚合反应条件经常用来控制聚合物的立体结构。阴离子聚合的立体专一性最好, 根据侧基的性质, 通常得到全同立构和间同立构的聚合物。阳离子聚合依赖所用的催化剂和反应条件, 通常得到的也是立体专一性聚合物。自由基聚合几乎是无规的, 得到的聚合物是无规聚合物, 这是由链的支化而导致的。

在 1953 年, Karl Ziegler 和 Giulio Natta 发现 Al-Ti 催化剂引发烯烃聚合, 具有两个突出的优点。

1. 聚合是完全立体专一性的。全同和间同两种结构聚合物都可以通过选择适当的 Ziegler-Natta 催化剂被制得。

2. 由于用该催化剂所得的中间体是稳定的, 所以很难发生夺氢反应。所得聚合物是直链型聚合物, 几乎没有支链。

Ziegler-Natta 催化剂是有机金属化合物的络合物。通常含有钛和铝。典型的 Ziegler-Natta 催化剂是通过把 TiCl_4 (四氯化钛) 溶液添加到 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al}$ (三乙基铝) 溶液中, 然后加热陈化大约 1h 而制得的。活性催化剂的精确结构还不清楚, 但钛原子似乎和增长的聚合物链及单体分子形成络合物。单体吸附在链的末端(链末端保持和催化剂络合), 剩余带有空位的钛原子用于络合下一单体分子。

用 Ziegler-Natta 催化剂催化乙烯聚合, 可以得到几乎没有支链的高密度聚乙烯(或线性聚乙烯), 它的强度比低密度聚乙烯高很多。许多其他聚合物也可以用 Ziegler-Natta 催化

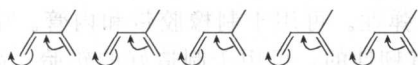
剂催化聚合, 获得性能改善的聚合物。在 1963 年, Ziegler 和 Natta 因他们杰出的工作获得了诺贝尔化学奖, 他们的研究工作使聚合物工业在仅十年间就发生了巨大的革命。

26-5 天然橡胶与合成橡胶

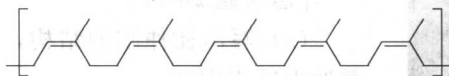
天然橡胶是从被称做橡胶的白色液体中分离出来的。南美的一种橡胶树——巴西三叶胶的树皮被割破后, 这种乳胶就会从割口处渗出来。“橡胶”这个名字是被 Joseph Priestly 第一次使用, 他发现橡胶粗材料可以擦去铅笔书写的错误。天然橡胶软并且黏。富有进取心的苏格兰人 Charles Macintosh 发现橡胶可以用于制作雨衣的防水衣料。然而天然橡胶没有强度或弹性, 所以它在防水衣料和高强度材料方面的应用受到限制。

天然橡胶的结构 像许多其他植物一样, 天然橡胶是由异戊二烯单元组成的萜烯 (25-8 节)。如果我们设想将许多个异戊二烯分子按 *s*-顺构象排列起来, 电子对可以像下面所示得那样移动, 我们将得到与天然橡胶相同的结构。这个聚合物是由每个异戊二烯进行 1,4-加成的结果, 所有双键都为顺式构型。天然橡胶的另一个名字为 1,4-聚异戊二烯。

设想的异戊二烯单元的聚合



天然橡胶

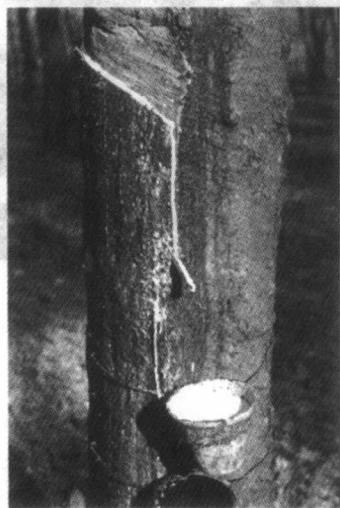


天然橡胶中的顺式双键促使它呈现卷曲的构象, 这种构象可以被拉伸, 当外力去除后, 还可以恢复到更短。遗憾的是, 当我们拉伸天然橡胶时, 链间相互滑移并使材料撕开。这就是为什么天然橡胶不适合用作要求有高强度和耐久性的材料的原因。

硫化: 橡胶的交联 在 1839 年, Charles Goodyear 偶然将天然橡胶和硫的混合物扔在热炉上, 他惊讶地发现橡胶变得有强度和弹性。这个发现导致了一个工艺, Goodyear 称之为硫化 (vulcanization), 即在罗马圣火和火山爆发之后的意思。硫化橡胶比天然橡胶有更强的韧性和弹性。它可以经受很高的温度不变软, 在低温的条件下, 它保持弹性和柔韧性。

硫化也可用于浇铸像轮胎那样的复杂形状。天然橡胶是油灰状物, 它很容易和硫磺混合, 形成环绕轮胎的帘子, 然后将其放在模子里。模子被关闭和加热, 使大量的绳子和橡胶被硫化成强度高、有弹性的轮胎骨架。

硫化是通过两个硫键 ($-S-S-$) 将顺-1,4-聚异戊二烯链在分子水平上交联, 就像半胱氨酸架桥交联成肽键 (24-8 节)。在硫化橡胶时, 聚合物链被交联在一起, 所以它们不



在马来西亚的一个橡胶种植园中, 白色的乳胶从橡胶树的凿槽中滴下

再产生相互滑移。当材料被施加应力，链伸长，而交联会防止撕裂。当应力被撤除时，链又恢复到变短的卷曲结构，就像橡胶突然地弹回。图 26-4 表示了硫化前后的橡胶结构。

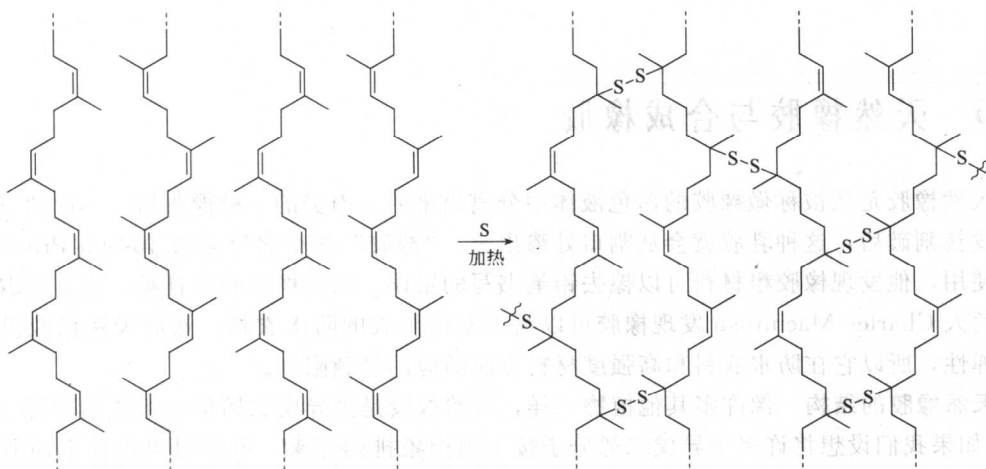


图 26-4 橡胶硫化引起聚异戊二烯间双硫交联；交联形成强度较高、有弹性的材料，当橡胶被拉伸时，不会被拉伸

在橡胶硫化时控制硫磺的用量，可以在很宽范围内调节橡胶的物理性能。硫含量在 1%~3% 的低硫化橡胶软而有弹性。可用于制橡胶带和内管。中等硫化橡胶（大约硫含量 3%~10%）有点硬，但还是有韧性的，可用于制造好的轮胎。高硫化的橡胶（20%~30% 硫）被称做硬橡胶，也曾经被用作合成硬塑料。



Wallace Carothers 是尼龙的发明者，在杜邦公司他的实验室里将合成橡胶拉成丝

[思考题 26-11]

(a) 写出杜仲胶的结构，即天然橡胶中的所有双键都处于反式构型。

(b) 解释为什么杜仲胶即使在硫化后，也没有很好的弹性。

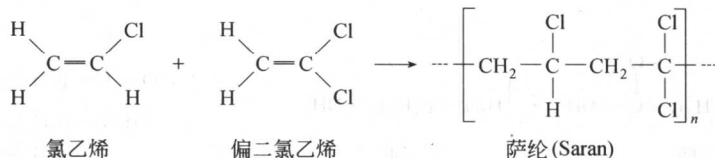
合成橡胶 合成橡胶由许多不同的结构组成，但最简单的是 1,3-丁二烯的聚合物。用特殊的 Ziegler-Natta 催化剂可以制得 1,3-丁二烯的 1,4-加成的聚合物，双键都处于顺式。这个聚合物的性能与天然橡胶的性能相似，能用同样的方法进行硫化。



26-6 两种或多种单体的共聚物

我们前面所讨论的都是均聚物，即聚合物是由同一单体单元组成的。许多聚合物材料是

共聚物，通过两个或多个不同单体共聚而成。在多数情况下，单体要有所选择，因为它们以交替的方式有选择地加成。例如，当氯乙烯和偏二氯乙烯（1,1-二氯乙烯）的混合物被诱发聚合时，增长链优先加成上的单体不是处在链末端的那个单体。这种选择性的反应得到交替共聚物萨纶（Saran），被用作食品包装。



某些聚合物由三个或更多个单体混合得到具有所希望性能的产品。例如，丙烯腈、丁二烯、苯乙烯被聚合得到 ABS 塑料，ABS 塑料强度高，坚韧，耐化学药品性好，可用于制造汽车保险杠、应急头盔和其他必须能经受很大冲击的物品。

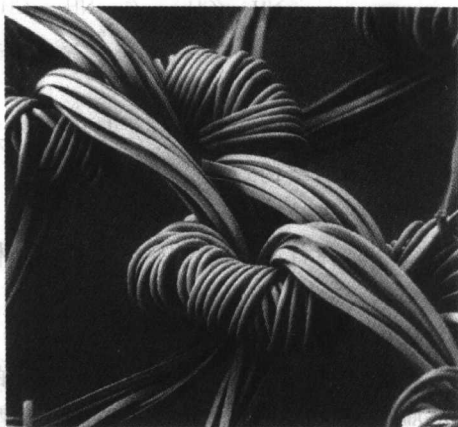
[思考题 26-12] 异丁烯和异戊二烯共聚得到“丁基橡胶”。写出丁基橡胶的重复单元结构，假定两个单体是交替排列的。

26-7 缩聚型聚合物

缩聚型聚合物是由带有不同官能团的单体键合形成酯或酰胺结构的聚合物。反应被称做逐步增长聚合。任何两个单体分子反应可以得到二聚体，二聚体再互相缩合，得到四聚体等。每步缩聚都是一个独立的聚合物增长步骤，没有连锁反应。目前已经合成了许多种缩聚型聚合物。我们讨论四种最通用的类型：聚酰胺，聚酯，聚碳酸酯和聚氨酯。

26-7A 聚酰胺：尼龙

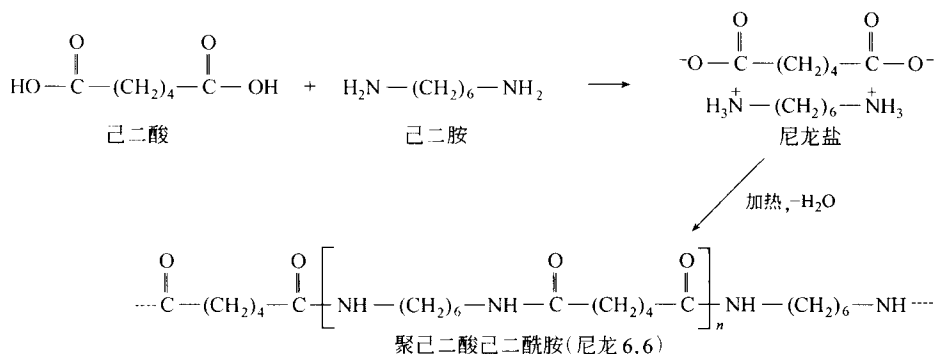
杜邦的 Wallace Carothers 在 1938 年发明了尼龙，他开启了一扇通往纤维和织物新时代的大门。在当时，人们用动物和植物的纤维纺织成线，缝制衣服。这些纤维通过刮胶或上浆被粘在一起，但它们不耐用，需经沤麻和解开。丝（是一种蛋白质）是那个时代所知道的强度最高的纤维。Carothers 详尽论述了通过酰胺键键合的聚合物可以达到丝的强度。尼龙证实是个新型的纤维，具有非凡的强度和耐用性。它能够被熔化并被挤出形成强度很高的连续纤维，这种纤维不会腐烂。用连续不断的尼龙纺成的线强度要比天然材料高得多，而且可以纺得更细。这种高强度细线可以制成强度较高的绳、透明织物和几乎无形的妇女长袜，它开始被称为“尼龙丝”。



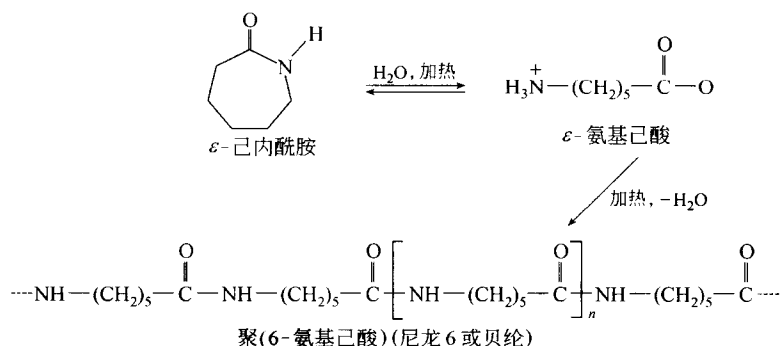
尼龙长袜材料的扫描电子显微图片。

尼龙是聚酰胺的俗名。聚酰胺一般由二元酸和二元胺反应制备。最通用的聚酰胺被称为尼龙 6,6，透明袜要求小直径纤维要长，能延伸且有极高的强度（放大 150 倍）。

因为它是由六个碳的羧酸(己二酸)和六个碳的二元胺反应制得的。六个碳的二元胺,系统命名为1,6-己二胺,它的普通命名为六亚甲基二胺。当己二酸和六亚甲基二胺混合,质子转移反应得到被称做尼龙盐白色的固体。当尼龙盐被加热到250℃,水以气体形式被除去,得到熔融的尼龙盐。熔融的尼龙盐被浇铸成固体形状或通过纺织机挤出形成纤维。



尼龙也可以用一端带有氨基而另一端带有羧基的一种单体制备。这个反应类似于α-氨基酸制蛋白质的反应。尼龙6是这种类型的聚合物,是由六个碳的氨基酸:6-氨基己酸(ε-氨基己酸)制得的。这个合成起始于ε-己内酰胺。当己内酰胺在微量的水作用下被加热,一部分己内酰胺被水解成游离的氨基酸。继续加热使其缩合,并聚合成熔融状态的尼龙6。尼龙6(又称贝纶)常被用于制强度高、柔韧性好的纤维,这种纤维可被制成绳和轮胎线。



【思考题 26-13】

(a) 诺梅克斯(Nomex)是由间苯二甲酸和间苯二胺反应合成的一种耐火的聚酰胺,写出诺梅克斯的结构式。

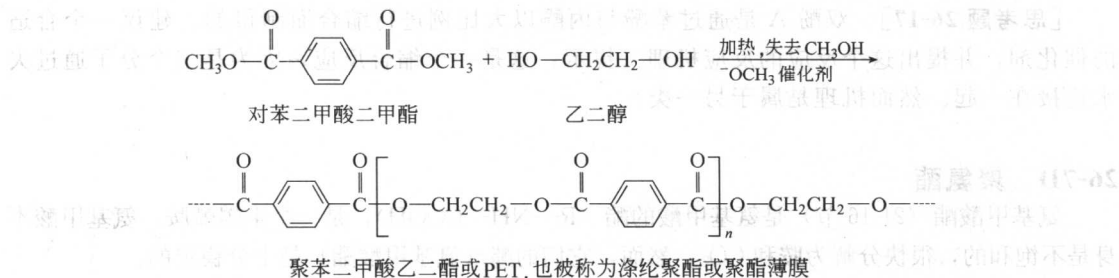
(b) 凯夫拉尔(Kevlar)(纤维B)是由对苯二甲酸和对苯二胺反应合成的,可以用来制轮胎线和防弹背心。写出凯夫拉尔的结构。

26-7B 聚酯

聚酯纤维的应用引起了我们所关心的服装领域的巨大变革。几乎现在所有永久性压烫纤维都应该把它们的无皱归功于聚酯,聚酯经常与其他纤维混用。这些聚酯混合物可以减少或消除为使衣物表面无皱,保持它的外形而要衣服进行的上浆或熨烫。

最普通的聚酯是的的确良(Dacron)。它是对苯二甲酸和乙二醇的缩聚聚合物。原则上这个聚合物可以通过将二元酸和乙二醇进行混合,然后将其混合物加热,并移除水分子而制

得。但实际上,最好的产品是通过酯交换的方法制得的(21-2节)。对苯二甲酸二甲酯和乙二醇混合加热到大约 150°C , 甲醇以气体状态被分离出来, 驱使反应进行完全。熔融产物被纺织成“的确良”纤维或是浇铸成聚酯薄膜。



涤纶纤维用于制纤维和轮胎线, 聚酯薄膜用于制磁带。聚酯薄膜强度高, 柔韧且耐紫外线。镀铝的聚酯薄膜可以作反射人造卫星, 巨大的球状物被发射到地球周围的轨道上作为巨大的反射体。对苯二甲酸乙二醇酯被吹塑成型, 制成塑料软饮料瓶, 这种塑料瓶每年要卖掉几十亿。

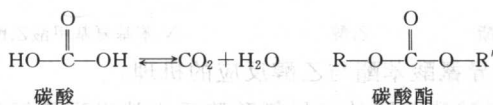
ϵ -羟基己酸内酯的聚酯被用于制生物可吸收材料, 这种材料可以用于人体。例如, 外科手术用的缝合线就可以用聚 ϵ -羟基己酸内酯制备。

[思考题 26-14] Kodel 聚酯是由对苯二甲酸二甲酯与 1,4-二羟甲基环己烷进行酯交换反应制得, 写出 Kodel 的结构式。

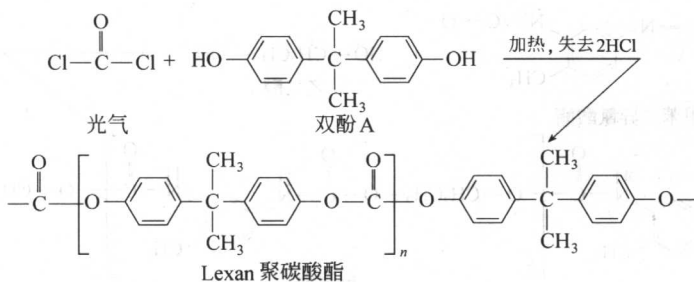
[思考题 26-15] Glyptal 树脂(甘酞树脂)可以制造用于电器零件的高强度、坚固的聚合物基体。它是由对苯二甲酸和甘油反应制得的。写出甘酞树脂的结构式, 并解释为什么具有突出的强度和刚性。

26-7C 聚碳酸酯

碳酸酯只是碳酸的酯。碳酸本身存在于二氧化碳和水的平衡体系里, 但它的酯是十分稳定的(21-16节)。



碳酸是二元酸, 它可以形成酯。例如, 当光气(碳酰氯)和二元醇反应, 产物为聚碳酸酯。下面的方程式表示了 Lexan (莱克桑) 的聚碳酸酯的合成: 强度高, 透明, 无色材料, 用于作防弹窗户和安全帽。用于合成聚碳酸酯的二元醇是被称做双酚 A 的一种苯酚, 是聚酯和聚氨酯合成中最常用的中间体。



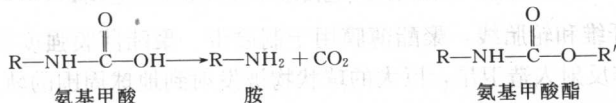
聚碳酸酯是强度高、透明的材料，可以经受反复的消毒。这些性能说明了它在医学器械方面的广泛用途，例如可作为输血器、外科手术器械和静脉注射的器械。

[思考题 26-16] 提出双酚 A 和光气反应的机理。

[思考题 26-17] 双酚 A 是通过苯酚与丙酮以大比例进行缩合而制得的。建议一个合适的催化剂，并提出这个反应的反应机理（提示：这是一个缩合反应，因为是三个分子通过失水连接在一起。然而机理是属于另一类）。

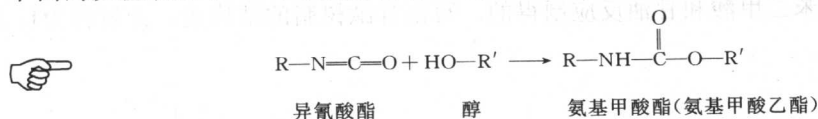
26-7D 聚氨酯

氨基甲酸酯 (21-16 节) 是氨基甲酸的酯 ($R-NH-COOH$)，是一个半碳酰胺。氨基甲酸本身是不饱和的，很快分解为胺和 CO_2 。然而，它们的酯 (氨基甲酸酯) 是十分稳定的。

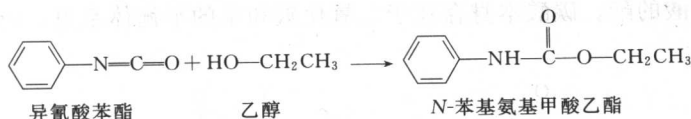


乳胶避孕套对某些人会引起一系列过敏反应，存放时间过长或和油基润滑剂或油膏接触都会使乳胶避孕套容易损坏。由聚氨酯制成的“塑料避孕套”很少引起过敏反应。这些聚氨酯材料能和油基或水基润滑油一起使用，它们在存储过程中不会损坏。

因为氨基甲酸是不饱和的，正常的酯化过程不能用于氨基甲酸酯。氨基甲酸酯最通用的制备方法是用异氰酸酯和醇或酚反应。这个反应放出大量的热，得到的氨基甲酸酯是定量的。下面的反应表示了 *N*-苯基氨基甲酸乙酯的形成。

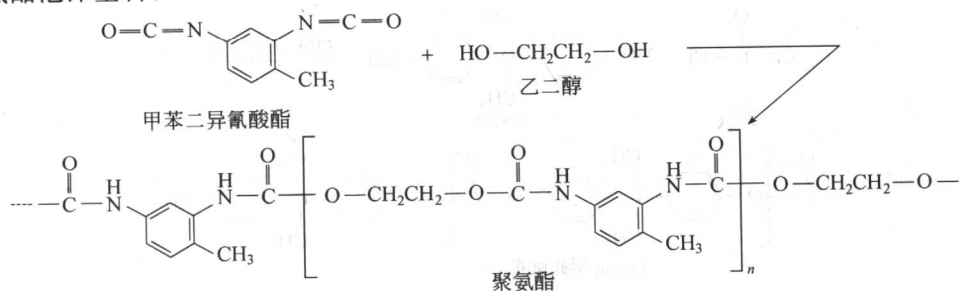


实例：



[思考题 26-18] 提出异氰酸苯酯与乙醇反应的机理。

二元醇和带有两个异氰酸酯基团的二异氰酸酯反应就得到聚氨酯。下面所示的化合物通常被称做甲苯二异氰酸酯，常用于制备聚氨酯。当乙二醇或其他二元醇被添加到甲苯二异氰酸酯中，迅速发生缩合反应得到聚氨酯。低沸点液体例如丁烷，经常被加入到反应混合物里。聚合放出的热量会使挥发性液体蒸发，产生气泡，将黏性的聚合物转化成具有很多空洞的聚氨酯泡沫塑料。



〔思考题 26-19〕 解释为什么聚合混合物中加入少量甘油，会得到硬质的泡沫塑料。

〔思考题 26-20〕 写出甲苯二异氰酸酯和双酚 A 反应形成的聚氨酯的结构。

26-8 聚合物的结构和性能

虽然聚合物是非常大的分子，我们还是可以根据所了解的比较小的分子来解释它们的化学和物理性质。例如，当你把碱洒在了你的聚酯裤子上，织物的强度就会变得很弱，因为碱能使某些酯链段发生水解。聚合物的物理性质也能用我们已经熟知的概念来解释。虽然聚合物不能像小分子那样完全结晶或熔融，但我们可以探测到聚合物中的结晶区域，测这些晶体的熔融温度。在这一节，我们考虑聚合物晶体和热行为中最重要的方面。

26-8A 聚合物结晶度

聚合物很少能形成具有像其他有机化合物那样特性的大晶体，但许多聚合物可以形成被称做微晶的微晶区域。高规整性的聚合物可以大量进入晶格中，结晶度高，这种聚合物一般结构较致密，强度较高，刚性比结晶度低的相似聚合物要高。图 26-5 显示了聚合物中结晶区域内平行链中聚合物链是怎样排布的。

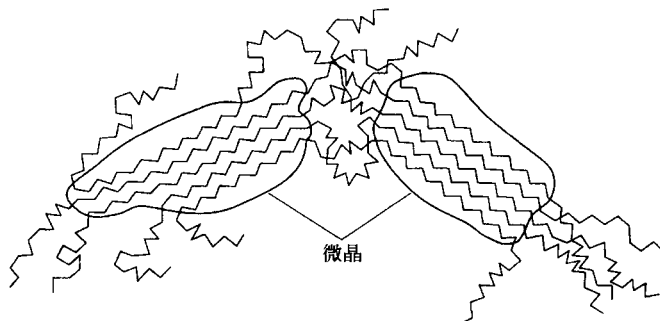


图 26-5 大分子固体聚合物中的微晶是晶体结构的区域

聚乙烯表明结晶度对聚合物物理性能的影响。自由基聚合得到的是高支化度、低密度的聚乙烯，形成非常小的微晶，因为随意的链支化破坏了微晶的规整性。用 Ziegler-Natta 催化剂，无支化的高密度聚乙烯可以被制备。高密度材料的线性结构更容易进入到晶格中去，所以它可以形成较大的、强度较高的晶体。我们说高密度聚乙烯有较高的结晶度，所以它结构致密，强度较高，其刚性较低密度聚乙烯大。聚合物的立体结构也影响聚合物的结晶性。全同和间同结构的聚合物一般比无规的聚合物的结晶性好。仔细选择催化剂，我们可以制备全同或间同结构的线性聚合物。

26-8B 热性能

在较低温度下，长链聚合物处于玻璃化状态。它们是固体，不能弯曲，很强的碰撞会引起断裂。当温度被升高，聚合物通过玻璃化转变温度，简写为 T_g 。在 T_g 以上，高结晶性聚合物变成柔韧、可塑的材料。我们说它是热塑性的聚合物，因为利用热可以将其变成可塑性的（可塑的）。当温度被升高到更高时，聚合物达到晶体熔融温度，简写为 T_m 。在这个温

度下, 晶体熔融, 个别分子相互可以进行滑动。

超过 T_m , 聚合物变成黏流态, 并且可以通过喷丝头挤出, 形成纤维, 将纤维立即放入水中进行冷却结晶, 然后沿着纤维方向进行拉伸使其定向结晶, 提高纤维强度。

当低结晶度的长链聚合物 (称为无定形聚合物) 被加热到玻璃化转变温度时, 变成橡胶态。进一步加热将导致其逐渐变黏, 直到变成没有固定熔点的黏流液体。图 26-6 比较了晶体和无定形长链聚合物的热性能。

这些相转变仅适用于长链聚合物。交联的聚合物多数停留在橡胶态。它们不可能熔化, 直到温度高至聚合物开始分解。

药物有时要被附着在水溶性聚合物上, 用以控制药的释放速度。聚合物在人体内以可预知的速度断裂, 逐步释放出药物。

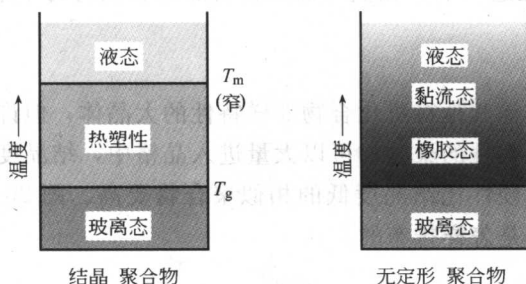
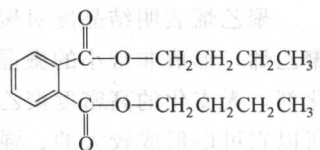


图 26-6 当被加热时, 结晶和无定形长链聚合物显示出不同的物理性质

26-8C 增塑剂

在许多情况下, 对于特殊用途, 聚合物具有所希望的性质, 但太脆, 可能是因为它的玻璃化转变温度高于室温, 或者是因为聚合物结晶度太高。在这种情况下, 添加增塑剂经常可以使聚合物更柔韧。增塑剂是非挥发性液体, 能溶解于聚合物中, 降低聚合物链间的引力, 允许聚合物链间相互滑移。增塑剂总的影响是降低聚合物的结晶度和玻璃化转变温度 (T_g)。

聚合物被增塑的最常见的例子是聚氯乙烯。一般的无规形式的聚氯乙烯的 T_g 大约在 80°C , 高于室温。不加增塑剂的“乙烯树脂”是硬而脆的。邻苯二甲酸二丁酯 (结构见页边所示) 加入到聚合物中, 使其玻璃化转变温度大约降低到 0°C 。这种增塑后的材料是柔韧、有弹性的膜, 我们可以用它制成乙



邻苯二甲酸二丁酯

烯树脂雨衣、鞋, 甚至可以用于作充气船。然而, 邻苯二甲酸二丁酯有轻微的挥发性, 它会逐渐地蒸发。柔软的、增塑后的乙烯树脂失去增塑剂后一般会变得硬而脆。

第 26 章 术语表

加成型聚合物 (链增长聚合物) 一个分子快速加成立即增长成聚合物链而形成的聚合

物，通常在链的增长末端带有反应中间体（阴离子、自由基或阳离子）。

无定形聚合物 具有较低结晶度的长链聚合物。

阴离子聚合 形成加成聚合物的过程是通过增长链末端的阴离子进行聚合物链的增长聚合。

无规聚合物 带有随意分布在聚合物骨架两侧的侧基的聚合物。

阳离子聚合 形成加成聚合物过程是通过增长链末端的阳离子进行聚合物链增长聚合。

链增长聚合物 见加成聚合物。

缩聚型聚合物（逐步增长聚合物） 聚合物是通过单体间的缩合（键的形成伴随着小分子的消除）而成的。在缩合聚合过程中，任何两个分子都能够缩合，并不一定是在增长链末端。

共聚物 聚合物是由两个或多个不同单体组成的。

晶体熔融温度 (T_m) 在该温度下，高结晶度聚合物中的微晶熔化，温度高于 T_m 时，聚合物是黏性液体。

结晶度 微晶中所含聚合物的相对量和微晶的相对尺寸。

微晶 晶体熔融温度下在固体聚合物里被发现的微晶区域。

自由基聚合 形成加成聚合物的过程是通过链末端的自由基进行聚合物链的增长聚合。

玻璃化转变温度 (T_g) 在这个温度以上，聚合物变成橡胶态或有弹性的。

均聚物 聚合物是由一种单体单元组成的。

全同立构聚合物 聚合物带有的所有侧基都在聚合物骨架的同侧。

单体 一种小分子，它们可以键合在一起形成聚合物。

尼龙 聚酰胺的俗名。

增塑剂 非挥发性液体，将其加入聚合物中使其在玻璃化转变温度下更柔软，脆性降低。增塑剂能够有效地降低聚合物的结晶度和 T_g 。

聚酰胺（尼龙） 聚合物的重复单体单元是通过酰胺键键合而成，很像蛋白质中的缩氨基酸连接。

聚碳酸酯 聚合物的重复单体单元是通过碳酸酯基键合而成的。

聚酯 聚合物的重复单体单元是通过羧酸酯基键合而成。

聚合物 由许多较小的单元（单体）键合在一起组成的大分子。

聚合 将单体分子连接成聚合物的过程。

聚氨酯 聚合物的重复单元通过氨基甲酸酯基键合而成。

橡胶 从南美橡胶树被割破后的伤口处渗出的乳胶液中分离出的天然聚合物。代替它具有类似橡胶性质的合成聚合物被称为**合成橡胶**。

逐步增长聚合物 见缩聚型聚合物。

间同立构聚合物 聚合物带有的侧基交替分布在聚合物骨架两侧。

热塑性 聚合物在高温下变成可塑性的。

硫化 加热含有硫的天然或合成橡胶形成二硫化物交联。交联提高了橡胶的耐久性和弹性。

Ziegler-Natta 催化剂 加成聚合的一种催化剂，包含有钛-铝络合物。在多数情况下，用 Ziegler-Natta 催化剂可制备立构规整性（全同或间同）聚合物。

第 26 章基本解题技巧

1. 写出聚合物结构, 确定它是加成聚合物还是缩合聚合物, 并确定单体结构。
2. 写出一个或多个单体结构, 预测它是发生加成聚合得到加成聚合物还是发生缩合聚合得到缩合聚合物, 写出聚合物链的一般结构。
3. 用机理解释在酸、碱、自由基条件下单体怎样聚合。对于加成聚合, 考虑增长链的反应性末端是否是较稳定的阳离子(酸性条件下), 阴离子的(碱性条件下), 或自由基(自由基引发剂)。对于缩聚聚合, 考虑逐步增长反应的机理。
4. 根据聚合物的结构, 预测聚合物的一般特性(强度, 弹性, 结晶性, 化学反应性), 解释当聚合物被加热到温度超过 T_g 和 T_m 时, 聚合物的物理特性怎样变化。
5. 解释链支化、交联和增塑剂怎样影响聚合物的性能。
6. 比较全同、间同和无规聚合物的立体化学。解释在聚合过程中怎样控制立体结构和它是怎样影响聚合物物理性能的。

思考题

26-21 定义下面的术语, 并写出一个例子。

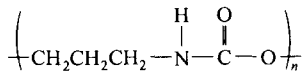
- | | | |
|-------------|-------------|-----------------------|
| (a) 加成型聚合物 | (b) 缩聚型聚合物 | (c) 共聚物 |
| (d) 无规聚合物 | (e) 全同立构聚合物 | (f) 间同立构聚合物 |
| (g) 自由基聚合 | (h) 阳离子聚合 | (i) 阴离子聚合 |
| (j) 结晶聚合物 | (k) 无定形聚合物 | (l) 单体 |
| (m) 增塑剂 | (n) 硫化 | (o) Ziegler-Natta 催化剂 |
| (p) 玻璃化转变温度 | (q) 聚酰胺 | (r) 聚酯 |
| (s) 晶体熔融温度 | (t) 聚氨酯 | (u) 聚碳酸酯 |

26-22 聚异丁烯是用于制内管的丁基橡胶的一个组分。

- 写出聚异丁烯的结构
- 它是加成型聚合物还是缩聚型聚合物?
- 什么条件(阳离子, 阴离子, 自由基)最适合异丁烯的聚合? 解释你的答案。

26-23 聚亚丙基氨基甲酸酯用于制高质量的合成革, 它的结构如右侧所示。

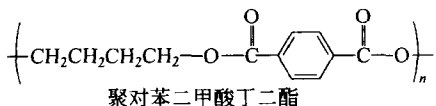
- 聚亚丙基氨基甲酸酯是什么类型的聚合物?
- 它是加成型聚合物还是缩聚型聚合物?



- 如果在酸或碱条件下, 聚合物完全水解, 写出水解产物的结构。

26-24 聚对苯二甲酸丁二酯是憎水塑料材料, 广泛用于汽车的点火系统。

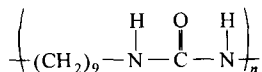
- 聚对苯二甲酸丁二酯是什么类型的聚合物?
- 它是加成型聚合物还是缩聚型聚合物?



- 建议什么单体可以用来合成这个聚合物, 聚合过程是怎样完成的?

26-25 用于制造弹性纤维的 Urylon 纤维是由下面聚合物组成的。

- Urylon 结构中含有什么官能团?
- Urylon 是加成型聚合物还是缩聚型聚合物?



- 如果在酸或碱条件下, 聚合物完全水解, 写出水解产物的结构。

26-26 聚乙二醇或 Carbowax $[\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}]$ 被广泛用于黏合剂、增稠剂、食品包装添加剂。

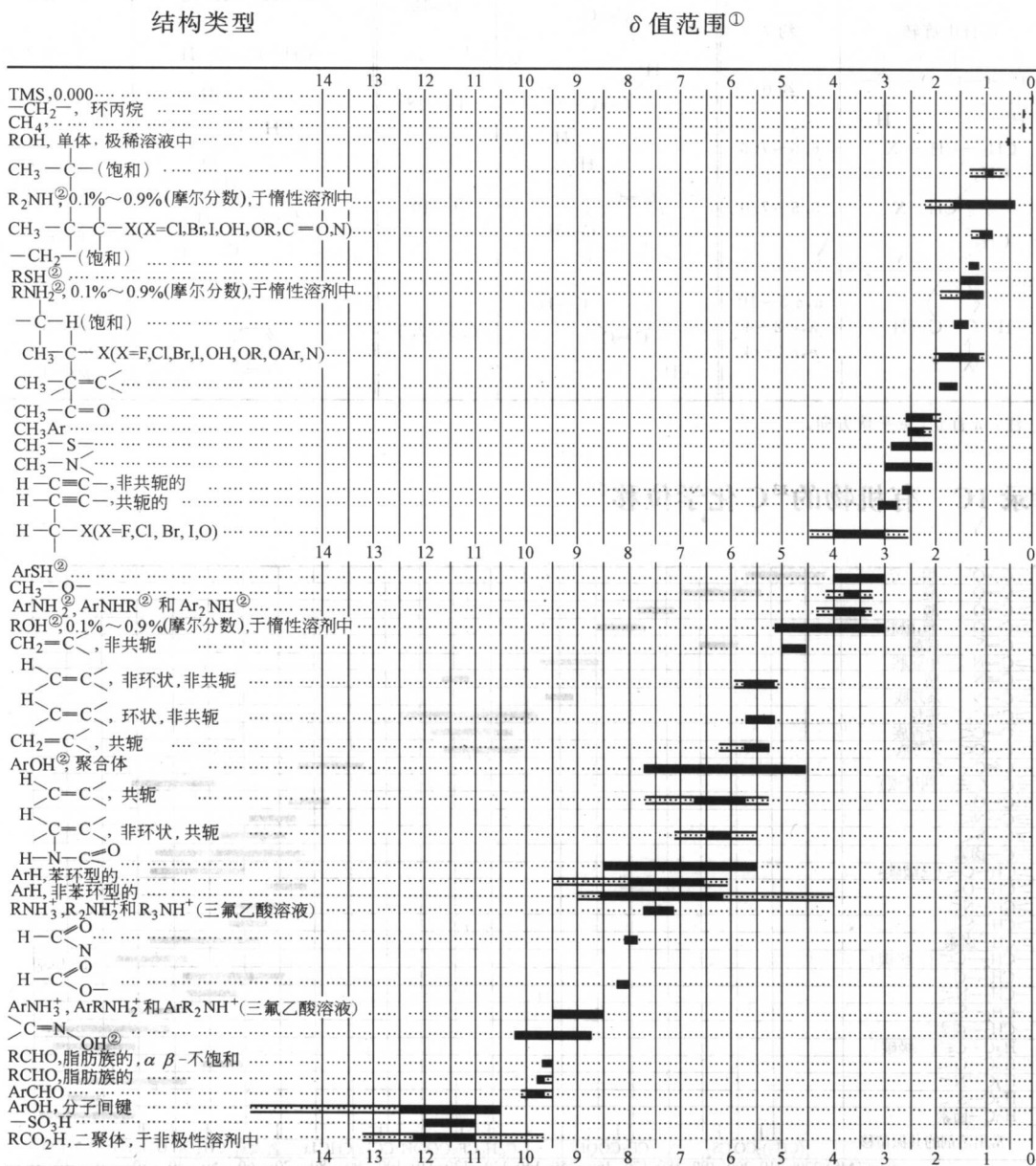
- 聚乙二醇是什么类型聚合物?(在前面我们没有见过这种类型的聚合物)

- (b) 聚乙二醇的系统命名为聚环氧乙烷, 你将用什么单体制备聚乙二醇?
- (c) 在该聚合中你将考虑用什么条件 (自由基引发剂, 酸引发剂, 碱引发剂等)?
- (d) 写出聚合成四聚体的聚合机理。
- 26-27 聚氯丁烯, 一般被称做氯丁橡胶, 广泛用作耐汽油或溶剂的橡胶成分。
- (a) 聚氯丁烯是什么类型的聚合物?
- (b) 什么单体可以用于制备这种合成橡胶?
- $$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}} = \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_2 \right)_n$$
- 聚氯丁烯(氯丁橡胶)
- 26-28 聚甲醛是韧性的、自润滑的德尔林 (Delrin) 塑料, 用于制作传动装置的齿轮。
- (a) 写出聚甲醛的结构。
- (b) 在酸催化下, 甲醛聚合成聚甲醛。用 H^+ 作催化剂, 提出甲醛聚合成三聚体的机理。
- (c) 德尔林 (Delrin) 是加成型聚合物还是缩聚型聚合物?
- 26-29 采用 Ziegler-Natta 催化剂, 乙炔能够被聚合。通过认真选择和制备催化剂, 能够控制产品的顺或反立体结构。所合成的聚乙炔是一种带有金属外貌的电子半导体。顺聚乙炔带有铜的颜色, 反聚乙炔呈现出银的颜色。
- (a) 写出顺式和反式聚乙炔的结构。
- (b) 用你的结构来说明这些聚合物为什么能导电?
- (c) 它能否制成聚乙炔膜, 该膜的导电性具有各向异性, 也就是说, 在某个方向上导电率比另一个方向上要高。怎样解释这种与众不同的行为是可能的。
- 26-30 用化学方程式说明下面意外事故怎样导致衣服被破坏的 (不涉及衣服下面的皮肤!)。
- (a) 一位工业化学家把硫酸水溶液洒在尼龙长袜上, 但未能立即洗去它。
- (b) 有机实验室的学生将 NaOH 水溶液洒在自己的聚酯短袜上。
- 26-31 聚乙烯醇, 是亲水性聚合物, 用于水性黏合剂, 由醋酸乙烯酯聚合, 然后再水解酯键而获得。
- (a) 写出聚醋酸乙烯酯和聚乙烯醇的结构。
- (b) 醋酸乙烯酯是一种酯。那么聚醋酸乙烯酯是聚酯吗? 并解释。
- (c) 我们已经知道碱性水解破坏“的确良”聚合物。聚醋酸乙烯酯通过酯基碱水解转变成聚乙烯醇。为什么水解不破坏聚乙烯醇聚合物?
- (d) 为什么聚乙烯醇通过迂回路线来制备? 为什么不能直接聚合乙烯醇?
- 26-32 在所提及的布或纤维中, 术语醋酸酯通常意味着醋酸纤维, 是一种由醋酐处理纤维素所得到的半合成聚合物。醋酸纤维素被溶解在丙酮或二氯甲烷中, 并将该溶液通过喷丝头压至热空气中, 溶剂在热空气中蒸发, 醋酸纤维素被纺织成丝。
- (a) 写出醋酸纤维的结构。
- (b) 解释纤维素不能溶解在溶剂里, 但为什么醋酸纤维素可溶解在溶剂里。
- (c) (真实的故事) 一位学有机化学的学生穿着一件袖子很长的宽松上衣来到实验室。她在用丙酮冲洗一个温热的分液漏斗时, 分液漏斗内的压力升高, 将塞子弹了起来, 结果丙酮湿透了它的右臂, 但她并没有在意, 因为丙酮的毒性不是很强。大约 10min 后, 学生的宽松上衣的右袖子破碎成一堆白色的绒毛, 残留在她身上的是粗糙的短袖子和在她手腕周围的袖子碎布。解释无毒的丙酮是怎样毁坏学生袖子的。
- (d) 预测一下, 如果学生们穿着聚氯乙烯鞋进有机实验室, 通常会发生什么事情。
- *26-33 酚醛塑料是最早的一种商业化塑料之一, 它是由苯酚和稍过量的甲醛在酸或碱条件下反应制得的。Baeyer 在 1872 年是第一个发现这个反应, 大约在 1909 年浇铸和熔融酚醛塑料的实际方法被发展。酚醛塑料和树脂 (也被称为酚醛树脂) 是高度交联的, 因为每个苯环上有三个位置 (两个邻位和一个间位) 都可以通过与甲醛缩合而交联。写出酚醛树脂的一般结构, 并提出在酸性条件下, 形成酚醛树脂的机理 (提示: 酚和甲醛缩合类似于酚和丙酮的缩合, 曾在思考题 26-17 中用其制备双酚 A)。

- *26-34 经常用廉价的防水脲甲醛树脂将胶合板和刨花板黏合在一起。少量的氨水作为催化剂，2~3mol 的甲醛和 1mol 脲混合。反应进行到混合物变成糖浆似产物时，然后将其涂于木头的表面。木头被叠放在一起，加热，加压，聚合反应继续进行并发生交联。提出甲醛和脲在碱性条件下发生缩聚得到线性聚合物的机理，然后表示出怎样发生进一步交联（提示：羰基使脲中的 N-H 中的质子具有酸性。和甲醛的第一次缩合产生亚胺，亚胺具有弱的亲电性，和另一分子的被消除质子的脲反应）。

附录

附录 1A 不同结构环境中的质子 NMR 吸收位置



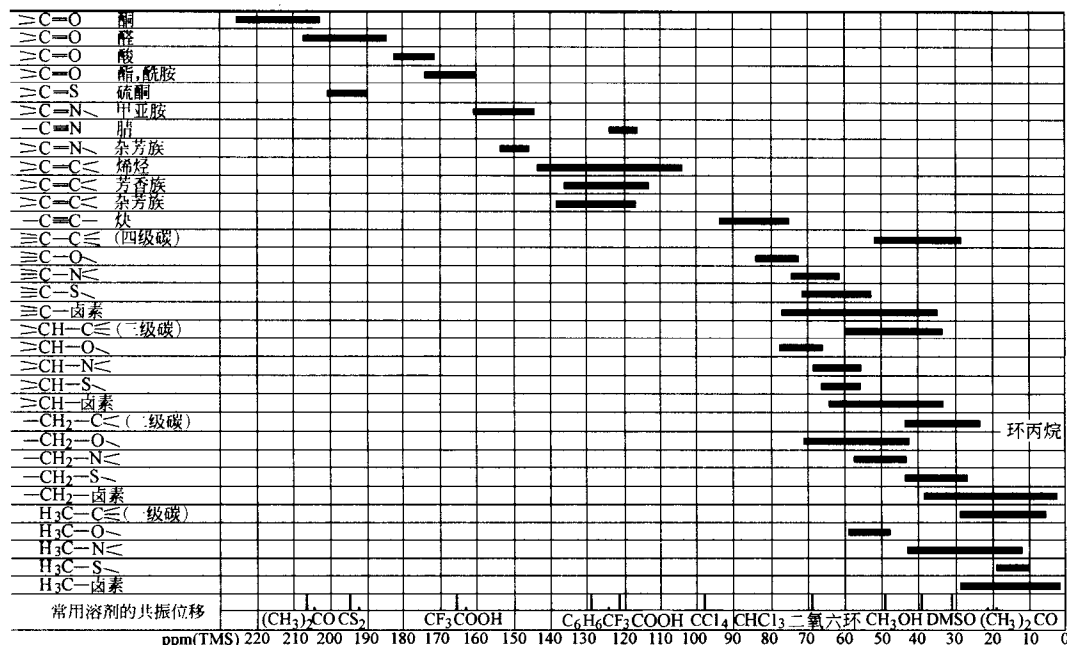
① 一般地, 官能团的吸收位置位于黑色条带所示的区域内。偶尔也会超出该范围, 出现在扩展框所示的区域内。

② 这些官能团的吸收位置具有浓度依赖性, 在极稀溶液中 δ 值将会降低。

附录 1B 自旋-自旋偶合常数

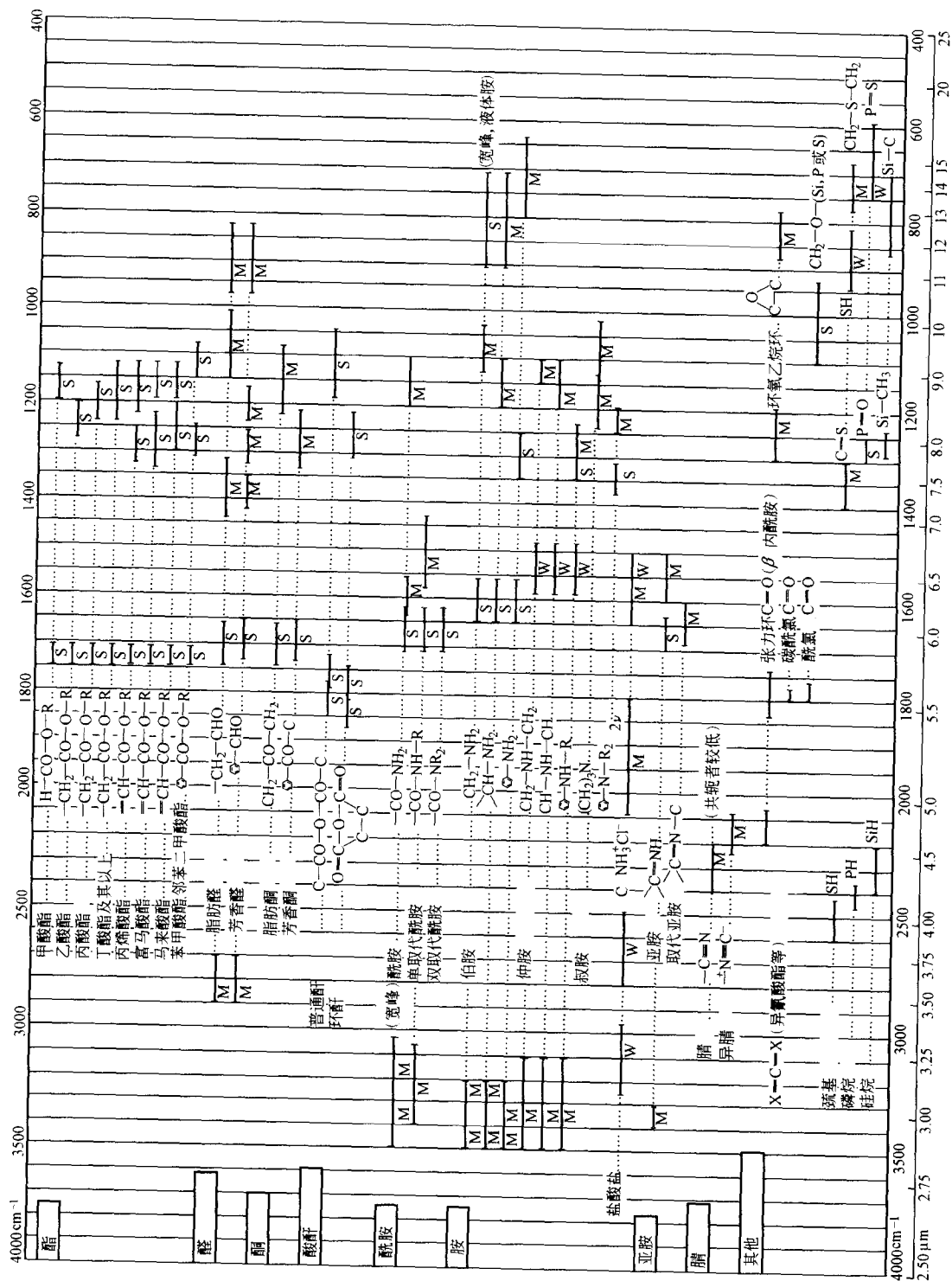
类 型	J/Hz	类 型	J/Hz	类 型	J/Hz
	12~15		0.5~3		约 0
	2~9		7~12		9~13
可自由旋转	约 7				2~3
	约 0		13~18		1~3
	6.5~7.5		4~10		6~8
	5.5~7.0		0.5~2.5		o 6~9 m 1~3 p 0~1
	a, a 5~10 a, e 2~4 e, e 2~4				

注：a 直立，e 平伏方向。

附录 1C 有机物的 ^{13}C 化学位移^①

① 相对于内标物 TMS。

注：版权 1998 归 Bruker Analytic GmbH 所有；授权使用。



附录 2B 官能团特征红外吸收

基 团	强度 ^①	范围/cm ⁻¹	基 团	强度 ^①	范围/cm ⁻¹
A. 烃类发色团			偕式双取代烯烃	m	约 1653
1. C—H 伸缩			三取代烯烃	m	约 1669
a. 烷烃	m~s	2853~2962	四取代烯烃	w	约 1669
b. 单取代烯烃	m	3010~3040	二烯烃	w	约 1650
(乙烯基)	和 m	3075~3095		和 w	约 1600
顺式双取代烯烃	m	3010~3040	b. 单取代炔烃	m	2100~2140
反式双取代烯烃	m	3010~3040	双取代炔烃	v, w	2190~2260
偕式双取代烯烃	m	3075~3095	c. 丙二烯	m	约 1960
三取代烯烃	m	3010~3040		和 m	约 1060
c. 炔烃	s	约 3300	d. 芳香化合物	v	约 1600
d. 芳香化合物	v	约 3030		v	约 1580
				m	约 1500
				和 m	约 1450
2. C—H 弯曲			B. 羰基发色团		
a. 烷烃 C—H	w	约 1340	1. 酮羰基伸缩振动		
烷烃—CH ₂ —	m	1445~1485	a. 链状饱和酮	s	1705~1725
烷烃—CH ₃	m	1430~1470	b. 环状饱和酮		
	和 s	1370~1380	六元环(及大于六元环)	s	1705~1725
偕二甲基烷烃	s	1380~1385	五元环	s	1740~1750
	和 s	1365~1370	四元环	s	约 1775
叔丁基酮	m	1385~1395	c. α, β -不饱和链状酮	s	1665~1685
	和 s	约 1365	d. α, β -不饱和环酮:		
b. 单取代(乙烯基)烯烃	s	985~995	六元环(及大于六元环)	s	1665~1685
	s	905~915	五元环	s	1708~1725
	和 s	1410~1420	e. $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -不饱和链状酮	s	1663~1670
顺式双取代烯烃	s	约 690	f. 芳基酮	s	1680~1700
反式双取代烯烃	s	960~970	g. 二芳基酮	s	1660~1670
	和 m	1295~1310	h. α -二酮	s	1710~1730
偕式双取代烯烃	s	885~895	i. β -二酮(烯醇)	s	1540~1640
三取代烯烃	和 s	1410~1420	j. 1,4-苯醌	s	1660~1690
	s	790~840	k. 烯酮	s	约 2150
c. 炔烃	s	约 630	2. 醛		
d. 芳香族, 取代类型 ^② :			a. 羰基伸缩振动		
五个相邻氢原子	v, s	约 750	饱和脂肪醛	s	1720~1740
	和 v, s	约 700	α, β -不饱和脂肪醛	s	1680~1705
四个相邻氢原子	v, s	约 750	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -不饱和, 脂肪族	s	1660~1680
三个相邻氢原子	v, m	约 780	芳香醛	s	1695~1715
二个相邻氢原子	v, m	约 830	b. C—H 伸缩振动, 双峰	w	2820~2900
一个氢原子	v, w	约 880		和 w	2700~2775
3. C—C 重键伸缩					
a. 烯烃, 非共轭	v	1620~1680			
单取代烯烃(乙烯基)	m	约 1645			
顺式双取代烯烃	m	约 1658			
反式双取代烯烃	m	约 1675			

续表

基 团	强度 ^①	范围/cm ⁻¹	基 团	强度 ^①	范围/cm ⁻¹
3. 酯羰基伸缩振动			环状 γ -内酰胺	s	约 1700
a. 饱和链状羧酸酯	s	1735~1750	稠环 γ -内酰胺	s	1700~1750
b. 饱和环酯			环状 β -内酰胺	s	1730~1760
δ -内酯(及更大环酯)	s	1735~1750	稠环 β -内酰胺, 稀溶液	s	1770~1780
γ -内酯	s	1760~1780	脲(链状)	s	约 1660
β -内酯	s	约 1820	六元环状脲	s	约 1640
c. 不饱和酯			五元环状脲	s	约 1720
乙烯基酯	s	1770~1800	氨基甲酸乙酯	s	1690~1740
α, β -不饱和酯、芳基酯	s	1717~1730	链状酰亚胺	s	约 1710
α, β -不饱和酯和 δ -内酯	s	1717~1730		和 s	约 1700
α, β -不饱和酯和 γ -内酯	s	1740~1760	六元环状酰亚胺	s	约 1710
β, γ -不饱和酯和 γ -内酯	s	约 1800		和 s	1700
d. α -酮酯	s	1740~1755	α, β -不饱和和环状酰亚胺(六元环)	s	约 1730
e. β -酮酯(烯醇)	s	约 1650		和 s	约 1670
f. 碳酸酯	s	1740~1780	五元环状酰亚胺	s	约 1770
g. 硫酸酯	s	约 1690		和 s	约 1700
4. 羧酸			α, β -不饱和和环状酰亚胺(五元环)	s	约 1790
a. 羧基伸缩振动				和 s	约 1710
饱和脂肪酸	s	1700~1725	b. N—H 伸缩振动		
α, β -不饱和脂肪酸	s	1690~1715	游离伯酰胺, 双峰	m	约 3500
芳基羧酸	s	1680~1700		和 m	约 3400
b. 羟基伸缩振动(氢键缔合), 多个峰	w	2500~2700	氢键缔合伯酰胺, 双峰	m	约 3350
c. 羧酸盐离子伸缩振动	s	1550~1610		和 m	约 3180
	和 s	1300~1400	游离仲酰胺, 单峰	m	约 3430
5. 酐伸缩振动			氢键缔合仲酰胺, 单峰	m	3140~3320
a. 饱和链状酸酐	s	1800~1850	c. N—H 弯曲振动		
	和 s	1740~1790	伯酰胺稀溶液	s	1590~1620
b. α, β -不饱和酸酐、芳基羧酸酐	s	1780~1830	仲酰胺	s	1510~1550
	和 s	1720~1770			
c. 饱和五元环酸酐	s	1820~1870	C. 其他发色团		
	和 s	1750~1800	1. 醇和酚		
d. α, β -不饱和, 五元环酸酐	s	1800~1850	a. O—H 伸缩振动		
	和 s	1780~1830	游离 O—H	v, sh	3590~3650
6. 酰卤伸缩振动			分子间氢键(随稀释而变)		
a. 酰氟	s	约 1850	单桥化合物	v, sh	3450~3550
b. 酰氯	s	约 1795	聚合物	s, b	3200~3400
c. 酰溴	s	约 1810	分子内氢键(不随稀释而变)		
d. α, β -不饱和酰卤、芳基卤	s	1750~1780	单桥化合物	v, sh	3450~3570
	和 m	1720~1750	螯合化合物	w, b	2500~3200
7. 酰胺			b. O—H 弯曲振动和 C—O 伸缩振动		
a. 羰基伸缩振动			伯醇	s	约 1050
固体伯酰胺和伯酰胺浓溶液	s	约 1650		和 s	1260~1350
伯酰胺稀溶液	s	约 1690	仲醇	s	约 1100
固体仲酰胺和仲酰胺浓溶液	s	1630~1680		和 s	1260~1350
仲酰胺稀溶液	s	1670~1700	叔醇	s	约 1150
固体叔酰胺和溶液	s	1630~1670		和 s	1310~1410
环状 δ -内酰胺	s	约 1680	酚	s	约 1200
				和 s	1310~1410

续表

基 团	强度 ^①	范围/cm ⁻¹	基 团	强度 ^①	范围/cm ⁻¹
2. 胺			e. —N ₃ 伸缩振动, 叠氮化物	s 和 w	2120~2160 1180~1340
a. N—H 伸缩振动			f. C—NO ₂ , 硝基化合物		
游离伯胺, 双峰	m 和 m	约 3500 约 3400	芳香族硝基化合物	s 和 s	1500~1570 1300~1370
游离仲胺, 单峰	m	3310~3500	脂肪族硝基化合物	s 和 s	1550~1570 1370~1380
亚胺(=N—N), 单峰	m	3300~3400	g. O—NO ₂ , 硝酸盐	s 和 s	1600~1650 1250~1300
铵盐	m	3030~3130	h. C—NO, 亚硝基化合物	s	1500~1600
b. N—H 弯曲振动			i. O—NO, 亚硝酸盐	s 和 s	1650~1680 1510~1625
伯胺	s~m	1590~1650	4. 卤素化合物, C—X 伸缩振动		
仲胺	w	1550~1650	a. C—F	s	1000~1400
铵盐	s 和 s	1575~1600 约 1500	b. C—Cl	s	600~800
c. C—N 振动			c. C—Br	s	500~600
芳香胺(伯)	s	1250~1340	d. C—I	s	约 500
芳香胺(仲)	s	1280~1350	5. 含硫化合物		
芳香胺(叔)	s	1310~1360	a. S—H 伸缩振动	w	2550~2600
脂肪胺	w 和 w	1020~1220 约 1410	b. C=S 伸缩振动	s	1050~1200
3. 不饱和含氮化合物			c. S—O 伸缩振动		
a. C≡N 伸缩振动			亚砷	s	1030~1070
烷基腈	m	2240~2260	砷	s	1140~1160
α, β -不饱和烷基腈	m	2215~2235	和 s		1300~1350
芳基腈	m	2220~2240	亚硫酸酯	s 和 s	1150~1230 1350~1430
异氰酸酯	m	2240~2275	磺酰氯	s 和 s	1165~1185 1340~1370
异腈	m	2070~2220	磺酰胺	s 和 s	1140~1180 1300~1350
b. $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}- \\ \diagdown \end{array}$ 伸缩振动(亚胺、胍)			磺酸	s 和 s	1150~1210 1030~1060
烷基化合物	v	1640~1690	和 s		约 650
α, β -不饱和化合物	v	1630~1660	硫酸酯(C—O)S	s	约 1690
c. —N=N— 伸缩振动					
偶氮化合物	v	1575~1630			
d. —N=C=N— 伸缩振动					
二酰亚胺	s	2130~2155			

① 缩写: s=强, m=中, w=弱; v=可变, b=宽峰, sh=尖峰。

② 取代苯在 1670~2000cm⁻¹ 区域也有弱吸收带。

附录3 紫外-可见光谱的预测: 伍德沃德-费希 (Woodward-Fieser) 规则

利用紫外-可见光谱确定结构, 我们需要知道何种类型的光谱对应于某一特定类型的共轭体系。最有用的结构和紫外光谱对应关系是由 R. B. Woodward 和 L. F. Fieser 于 20 世纪 40 年代初提出的。这种对应关系叫做伍德沃德-费希 (Woodward-Fieser) 规则。这里介绍的规则预测的仅是从最低能量的 HOMO 到 LUMO 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。在不同的溶剂中测得的最大吸收波长 λ_{\max} 的值可能不同, 故我们一般假定以乙醇作溶剂。

讨论这些规则时, 我们使用如下专用术语。

发色团: 任何能够产生紫外或可见吸收的官能团 (或基团的集合)。

助色团：取代基本身不是发色团，但是当它与发色团相连时，会改变吸收波长或改变摩尔吸光率。

红移：最大吸收波长 λ_{\max} 向较低频率、长波方向移动（较大的 λ_{\max} ）。

蓝移：最大吸收波长 λ_{\max} 向较高频率、短波方向移动（较小的 λ_{\max} ）。

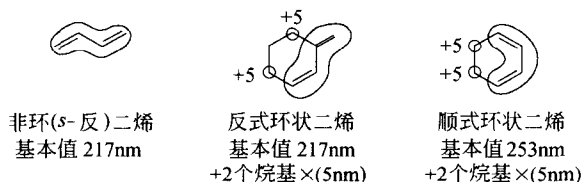
双烯和多烯的紫外光谱

烷基的红移效应 分子体系中的共轭双键（发色团）是决定其紫外光谱的主要因素，但是烷基取代基也会影响它对紫外光的吸收。与发色团相连的每一个烷基相当于一个助色团，产生大约 5nm 的轻微红移。表 A3-1 给出了在 1,3-丁二烯上增加烷基的影响。

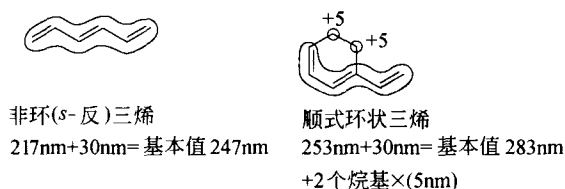
表 A3-1 某些取代的 1,3-丁二烯的 λ_{\max} 的值

烷基数	化合物	λ_{\max}/nm
0	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217
1	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	224
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	220
2	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	226
2	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	227
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	232
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	241

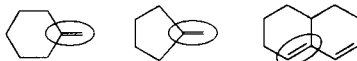
构象效应 对于主要是 *s*-反式构象（无论是自由旋转还是固定保持 *s*-反式构象）的双烯，Woodward 和 Fieser 以未取代 1,3-丁二烯的 $\lambda_{\max}=217\text{nm}$ 作为基本值。每增加一个烷基取代基使 λ_{\max} 的基本值增加 5nm。对于固定在六元环内的 *s*-顺式构象的双烯，其基本值是 253nm。同样，每增加一个烷基取代基使 λ_{\max} 的基本值增加 5nm。



增加共轭双键 对于三烯类和更大的共轭体系，每增加一个双键使其 λ_{\max} 的基本值增加 30nm。然而，要使 λ_{\max} 增加 30nm，增加的双键必须连接在共轭体系的末端，使多烯的共轭长度增加。



助色团的贡献加到多烯发色团的基本值上, 每个烷基加 5nm。如果共轭体系中的一个双键位于环外的位置, 同样加 5nm。如果双键的一端与环相连接, 则该双键叫做环外双键。



环外双键

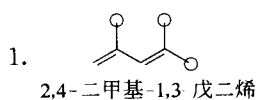
表 A3-2 是对普通助色团引起 λ_{\max} 值变化的总结。

表 A3-2 计算共轭双烯 λ_{\max} 值的伍德沃德-费希 (Woodward-Fieser) 规则: 助色团的值

基团	校正值
一个共轭双键	+30nm
烷基	+5nm
烷氧基(—OR)	0
如果发色团是一个环外双键, 则另增加 5nm:	
	+5nm(如果使共轭体系增加, 则再加 30nm)
环外双键	

注: 表中为加到二烯体系基本值上的数值。

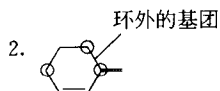
实例 学会利用伍德沃德-费希 (Woodward-Fieser) 规则预测紫外吸收的最好的方法是做一些计算。以下实例给出了几个符合伍德瓦德规律较好的化合物的结构, 也给出了一个不符合该规律的化合物。



基本值: 217nm

3 个烷基: 15

预测值 λ_{\max} : 232nm; 观察值: 232nm

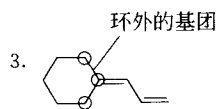


基本值: 217nm

2 个烷基: 10

环外 C=C: 5

预测值 λ_{\max} : 232nm; 观察值: 230nm

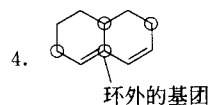


基本值: 217nm

2 个烷基: 10

环外 C=C: 5

预测值 λ_{\max} : 232nm; 观察值: 236nm

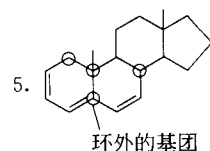


基本值: 217nm

3 个烷基: 15

环外 C=C: 5

预测值 λ_{\max} : 237nm; 观察值: 235nm



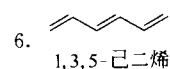
基本值: 253nm

共轭 C=C: 30

3 个烷基: 15

环外 C=C: 5

预测值 λ_{\max} : 303nm; 观察值: 304nm



基本值: 217nm

共轭 C=C: 30

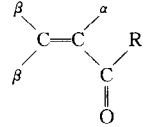
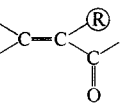
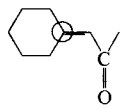
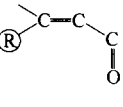
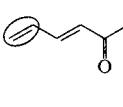
预测值 λ_{\max} : 303nm; 观察值: 304nm

共轭醛酮的紫外光谱

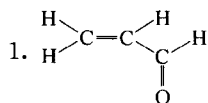
$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁 与双烯和多烯类似，醛酮的紫外光谱最强烈的吸收也来自 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。只有当羰基双键与另一个双键共轭时，才能观察到这种强烈吸收 ($\lambda_{\max} > 200\text{nm}$)。

预测共轭醛酮 λ_{\max} 的伍德沃德-费希 (Woodward-Fieser) 规则见表 A3-3。值得注意的是，烷基红移效应的大小与它的位置有关：连接在羰基 α 位上加 10nm，连接在羰基 β 位上加 12nm。增加共轭双键和环外双键对 λ_{\max} 的贡献与双烯和多烯中相同，分别为 30nm 和 5nm。

表 A3-3 共轭醛酮的伍德沃德-费希 (Woodward-Fieser) 规则

			基本值: 210nm, 当 R=H 时 (醛) 215nm, 当 R=烷基时 (酮)		
基 团	位 置	校 正 值	基 团	位 置	校 正 值
烷基, α 位		+10nm	一个环外双键		+5nm
烷基, β 位		+12nm	增加一个共轭双键		+30nm

以下实例说明如何利用伍德沃德-费希 (Woodward-Fieser) 规则预测多种共轭醛酮的 λ_{\max} 值。与在共轭双烯和多烯中观察到的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁相似，这些共轭醛酮的摩尔吸光系数 (ϵ) 也相当大 (>5000)，如同我们在共轭二烯和多烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 中所观察到的那样。

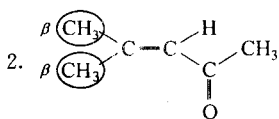


基本值: 210nm

(无校正) _____

预测 λ_{\max} 值: 210nm

实验值: $\lambda_{\max} = 210\text{nm}$, $\epsilon = 11000$

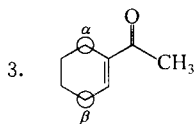


基本值: 215nm

$2 \times \beta$ 校正: 24nm

预测 λ_{\max} 值: 239nm

实验值: $\lambda_{\max} = 237\text{nm}$, $\epsilon = 12000$



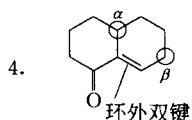
基本值: 215nm

α 取代: 10nm

β 取代: 12nm

预测 λ_{\max} 值: 237nm

实验值: $\lambda_{\max} = 233\text{nm}$, $\epsilon = 12500$



基本值: 215nm

α 取代: 10nm

β 取代: 12nm

环外双键 5nm

预测 λ_{\max} 值: 242nm

实验值: $\lambda_{\max} = 231\text{nm}$, $\epsilon = 5200$

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 如同 18-5 E 中讨论的那样, 醛酮中也存在着由于“禁阻”的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所产生的弱紫外吸收 ($\epsilon \approx 10 \sim 200$)。这是因为激发电子是从比 π 键轨道能量高的非键轨道 (n) 开始跃迁的。这种跃迁所需能量较小, 故导致较长波长 (低频) 的吸收。简单的、非共轭醛酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的最大吸收 λ_{\max} 值在 280~300nm 之间。每增加一个与羰基共轭的双键, λ_{\max} 值增加约 30nm。

附录 4A 提出反应机理的方法与建议

在本附录部分, 我们将探讨有机化学工作者如何系统地解决机理问题。尽管没有能够解决所有机理的“公式”, 但这种阶梯式的方法将给你一个富有经验和信心的起点。运用这一方法解决的机理问题见第 4-14, 7-11B, 11-10B, 18-17, 21-6, 22-9 和 22-19。

确定反应机理的类型 首先, 确定反应涉及的条件和催化剂。一般来说, 反应可分为: (a) 涉及强亲电试剂的反应 (包括酸催化反应), (b) 涉及强亲核试剂的反应 (包括碱催化反应), 或 (c) 涉及自由基的反应。这三种类型的反应机理是截然不同的, 首先要设法确定反应是属于何种类型的机理。如果不能确定, 你可以提出多种机理, 然后看哪一种更符合事实。

(a) 在强酸或可给出强亲电试剂的反应物存在情况下, 反应机理可能涉及到用强亲电试剂作中间体。酸催化反应和涉及碳正离子 (如 S_N1 , $E1$ 和大多数醇脱水反应) 的反应通常属于这一类型。

(b) 在强碱或强亲核试剂存在情况下, 反应机理可能涉及到用强亲核试剂作中间体。碱催化反应以及反应速率与碱强度有关的反应 (如 S_N2 和 $E1$) 通常属于这一类型。

(c) 自由基反应通常需要自由基引发剂如氯、溴、NBS (*N*-溴代丁二酰亚胺)、AIBN (偶氮二异丁腈) 或过氧化物等。在大多数自由基反应中, 不需强酸或强碱。

察看各种机理时应注意的几个要点 一旦确定了反应机理的类型, 就可以利用这里讨论的一般方法解决机理问题。然而, 无论反应机理属于何种类型, 在提出机理时都应遵循如下三条规则。

1. 写出在整个机理中受到影响的每个碳原子的所有化学键和取代基。在反应部位不要用最简式或线键式表示。

三键碳原子很可能是反应的中间体: 反应中的碳正离子属于强亲电试剂, 碳负离子属于强亲核试剂, 自由基则属于自由基反应。如果你写出的是最简式或线键式, 你可能会把氢原子写错地方, 也可能标错活性碳的位置。

2. 一次只表示一步反应。除非这些变化是协同的 (同时发生), 否则不要在一部反应中写出两个或三个化学键的变化位置。

例如, 在狄尔斯-阿德尔 (Diels-Alder) 反应中三对电子确实是同时转移的; 但在醇脱水反应中, 羟基的质子化和失水是分两步进行的。

3. 使用弯箭头表示电子的转移, 电子总是从亲核试剂 (电子给体) 转移到亲电试剂 (电子受体)。

例如, 质子没有可给出的电子, 因此, 弯箭头不可能从 H^+ 出发到任何原子。烯烃质子化时, 弯箭头应从双键电子指向质子。不要试图用弯箭头“指出”质子 (或其他试剂) 往哪里移动。在自由基反应中, 用半头 (鱼钩形) 的箭头表示单电子的结合形成化学键, 或成对

电子分开产生其他自由基。

确定特定反应机理的途径

涉及强亲电试剂的反应 普遍原理：当存在强酸或强亲电试剂时，一般认为强酸或强亲电试剂是中间体；其中正离子中间体较为常见。中间体也包括碳正离子、质子化的（叁键）氧原子、质子化的（四键）氮原子和其他强酸。在这类反应中，任何碱和亲核试剂通常较弱。要避免写出碳负离子、醇盐离子和其他强碱的步骤。它们不可能与强酸或强亲电试剂共存。

官能团经常通过质子化作用，或与强亲电试剂反应转变为碳正离子或其他强亲电试剂，然后这些碳正离子或其他强亲电试剂再与弱亲核试剂（如烯烃或溶剂）反应。

1. 考虑反应物和产物的碳架，确定产物的碳原子最可能来自反应物的哪一个碳原子。
2. 考虑是否存在这样的反应物，它是不需活化就能反应的足够强的亲电试剂。如果不存在，考虑如何把一种反应物通过路易斯（Lewis）碱性部位的质子化，与路易斯（Lewis）酸络合或离子化将其转变为强亲电试剂。

3. 考虑另一种反应物的亲核部位（或者，在环合反应中，同一分子的另一部位）如何进攻亲电试剂，形成产物所需的化学键。写出形成这个化学键的产物。

如果中间体是碳正离子，在产物中应考虑是否可能发生重排成键。

如果不可能亲核进攻导致反应向产物方向进行，考虑使一种反应物转变为强亲电试剂的其他途径。

4. 考虑亲核试剂进攻得到的产物如何转变为最终产物（是否具有合适的碳架），或如何活化形成产物所需的另一化学键。

5. 写出所有步骤，并用弯箭头表示电子转移。注意一次只表示一步。

涉及强亲核试剂的反应 普遍原理：当存在强碱或强亲核试剂时，一般认为强碱或强亲核试剂是中间体；其中负离子中间体较为常见。中间体也包括醇盐离子、稳定的碳负离子和其他强碱。在这类反应中，任何酸和亲电试剂通常较弱。要避免写出碳正离子、质子化羰基、质子化羟基和其他强酸。它们不可能与强碱或强亲核试剂共存。

官能团经常通过自身的去质子化作用，或通过羰基 α 位、硝基或膈的去质子化作用，以及通过其他强亲核试剂的进攻等转变为强亲核试剂。然后，生成的碳负离子或其他强亲核试剂再与弱亲电试剂如羰基、烷基卤或迈克尔（Michael）受体的双键等反应。

1. 考虑反应物和产物的碳架，确定产物的碳原子最可能来自反应物的哪一个碳原子。
2. 考虑是否存在这样的反应物，它是不需活化就能反应的足够强的亲核试剂。如果不存在，考虑如何把一种反应物通过路易斯（Lewis）酸性部位的去质子化，或进攻亲电部位将其转变为强亲核试剂。

3. 考虑另一种反应物的亲电位置（或者，在环合反应中，同一分子的另一部位）如何遭受强亲核试剂的进攻，形成产物所需的化学键。写出形成这个化学键的产物。

如果找不到合适的亲电部位，考虑使一种反应物转变为强亲核试剂的其他途径。

4. 考虑亲核试剂进攻得到的产物如何转变为最终产物（是否具有合适的碳架）或如何反应形成产物所需的另一化学键。

5. 写出所有步骤，并用弯箭头表示电子转移。注意一次只表示一步。

涉及自由基的反应 普遍原理：自由基反应一般按照链反应机理进行，利用含有易于打开的化学键的引发剂（如氯、溴或过氧化物）引发链反应。在描述反应机理时，

一般认为存在自由基中间体（尤其是高度取代的或共振稳定化的中间体）。通常不包括正离子中间体和负离子中间体。要注意最稳定的自由基，避免高能量的自由基（如氢原子）。

引发过程

1. 写出涉及引发剂中较弱化学键发生均裂，生成两个自由基的这步反应。
2. 引发剂和初始原料之一反应，生成初始原料的自由基形式。写出该步反应。

引发剂可能获取一个氢原子或加到双键上，这取决于反应中所观察到的产物。你也许应该从键离解能方面考虑哪一个反应在能量上是有利的。

增长过程

原料的自由基形式与另一原料分子反应，形成产物所需的化学键和另一新的自由基的反应。写出该步反应。完成整个链反应可能需要两个或更多的链增长过程。

终止过程

写出表示自由基复合或破坏的链终止反应。链终止反应是副反应，而不是生成产物的机理部分。任何两个自由基结合生成一个稳定分子的反应，如同自由基和容器碰撞一样都属于链终止反应。

附录 4B 设计多步合成的建议

在本附录部分，我们探讨有机化学工作者如何系统地解决多步合成问题。如同机理问题一样，尽管没有能够解决所有多步合成问题的可靠的“公式”，但是，我们仍然需要关于如何开始这方面工作的指导。

我们很难立即提出多步合成问题的解决方案。采用沿逆合成方向（逆向合成）的策略，考虑每一合成阶段可供选择的方法，可以系统化地逐步解决合成问题。严格的逆合成方法需要考虑最终步骤的每一种可能性，评估每一步反应，然后评估得到每一种前体的各种方法。

这种令人疲乏不堪的方法非常耗时，只有运用大型计算机才能达到令人满意的效果。但是多数有机化学工作者能通过直接解决关键问题来解决整个合成问题：设计构建碳架的步骤。一旦碳架组装起来（通过形成可使用的官能团），通过官能团的转化得到目标分子就变得相当容易。

以下给出解决多步合成问题的系统方法。这些步骤将有助于你像许多有机化学工作者那样组织思路 and 解决合成问题：沿一般逆合成方向，主要以形成目标分子碳架的关键步骤为重点。运用这一方法所解决的问题见 8-16C，9-10B 和 11-14。

1. 观察目标化合物的官能团和碳架，考虑何种类型的反应能够生成目标产物的官能团和碳架。

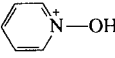
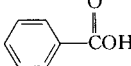

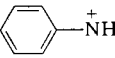
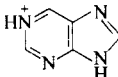
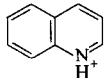


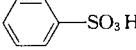
2. 观察起始原料的官能团和碳架（如果指定原料），考虑原料的碳架如何结合才能形成目标化合物的碳架。

3. 比较建立目标化合物碳架的各种方法。考察哪种方法能够产生具有正确碳架的关键中间体，并且其官能团位于能转化为目标化合物的正确位置上。

还要注意碳架形成步骤中的反应物需要何种官能团，以及从指定的原料中是否容易得到这样的官能团。

- 写出具有正确碳架结构的关键中间体的形成步骤。
- 比较关键中间体的官能团转化为目标化合物官能团的各种方法，选择最可能生成正确产物的反应。在合成中，活性高的官能团经常在合成后期引入，以免干扰合成早期的反应。
- 沿逆合成方向完成必需的合成步骤，比较形成关键中间体的各种合成方法（这一过程或许需要写出几种可能的反应路线并对它们进行评价，要牢记指定的起始原料）。
- 沿正合成方向总结整个合成路线，包括所有反应步骤和所用溶剂，并检查有无错漏。

附录 5 典型化合物的 pK_a 值

化合物	pK_a	化合物	pK_a	化合物	pK_a
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{NH}^+$	-10.1	F_3CCOOH	0.2	HCOH	3.8
HI	-10	Cl_3CCOOH	0.64	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+$	3.9
HBr	-9		0.79	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	4.0
$\text{CH}_3\text{CH}^+\text{OH}$	-8	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+$	1.0		4.2
$\text{CH}_3\text{C}^+\text{CH}_3$	-7.3		1.0	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	4.3
HCl	-7	Cl_2CHCOOH	1.3	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	4.5
$\text{CH}_3\text{S}^+\text{H}_2$	-6.8	HSO_4^-	2.0		4.6
$\text{CH}_3\text{C}^+\text{OHCH}_3$	-6.5	H_3PO_4	2.1	CH_3COH	4.8
CH_3COH	-6.1		2.5		4.9
H_2SO_4	-5	FCH_2COH	2.7	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+$	5.1
	-3.8	ClCH_2COH	2.8		5.2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+\text{CH}_2\text{CH}_3$	-3.6	BrCH_2COH	2.9	$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_3^+$	5.3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-2.4	ICH_2COH	3.2	$\text{CH}_3\text{C}^+\text{NHCH}_3$	5.5
CH_3OH	-2.5	HF	3.2		
H_3O^+	-1.7	HNO_2	3.4		
HNO_3	-1.3	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	3.4		
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	-1.2				
	-0.60				
CH_3CNH_2	0.0				

续表

化合物	pK _a	化合物	pK _a	化合物	pK _a
<chem>CH3C(=O)CH2C(=O)CH3</chem>	5.9	<chem>CH3-C6H4-OH</chem>	10.2	<chem>CH3OH</chem>	15.5
<chem>HO-NH3+</chem>	6.0	<chem>HCO3-</chem>	10.2	<chem>H2O</chem>	15.7
<chem>H2CO3</chem>	6.4	<chem>CH3NO2</chem>	10.2	<chem>CH3CH2OH</chem>	16.0
<chem>[NH+]1C=CC=C[NH+]1</chem>	6.8	<chem>H2N-C6H4-OH</chem>	10.3	<chem>CH3C(=O)NH2</chem>	16
<chem>H2S</chem>	7.0	<chem>CH3CH2SH</chem>	10.5	<chem>c1ccccc1C(=O)C</chem>	16.0
<chem>O2N-C6H4-OH</chem>	7.1	<chem>(CH3)3NH+</chem>	10.6	<chem>c1cc[nH]c1</chem>	~17
<chem>H2PO4-</chem>	7.2	<chem>CH3C(=O)CH2C(=O)OEt</chem>	10.7	<chem>CH3CH(=O)CH3</chem>	17
<chem>c1ccccc1S</chem>	7.8	<chem>CH3NH3+</chem>	10.7	<chem>(CH3)3COH</chem>	18
<chem>C1=CC=CC=C1[NH+]1</chem>	8.0	<chem>C1CCCCC1[NH3+]</chem>	10.7	<chem>CH3C(=O)CH3</chem>	20
<chem>H2N-NH3+</chem>	8.1	<chem>(CH3)2NH2+</chem>	10.7	<chem>CH3COOEt</chem>	24.5
<chem>CH3COOH</chem>	8.2	<chem>CH3CH2NH3+</chem>	10.7	<chem>HC#CH</chem>	25
<chem>CH3CH2NO2</chem>	8.6	<chem>C1CCNCC1</chem>	11.1	<chem>CH3C#N</chem>	25
<chem>CH3C(=O)CH2C(=O)CH3</chem>	8.9	<chem>C1CCNCC1</chem>	11.3	<chem>CH3CN(CH3)2</chem>	30
<chem>c1nc2c(ncn2)c3c1ncn3</chem>	8.9	<chem>HPO4^2-</chem>	12.3	<chem>NH3</chem>	36
<chem>HC#N</chem>	9.1	<chem>CF3CH2OH</chem>	12.4	<chem>c1ccncc1</chem>	36
<chem>C1CCNCC1</chem>	9.3	<chem>EtOC(=O)CH2C(=O)OEt</chem>	13.3	<chem>CH3NH2</chem>	40
<chem>Cl-C6H4-OH</chem>	9.4	<chem>HC#CCH2OH</chem>	13.5	<chem>c1ccccc1C</chem>	41
<chem>NH4+</chem>	9.4	<chem>H2NC(=O)NH2</chem>	13.7	<chem>c1ccccc1</chem>	43
<chem>HOCH2CH2NH3+</chem>	9.5	<chem>CH3N(CH3)CH2CH2OH</chem>	13.9	<chem>CH2=CHCH3</chem>	43
<chem>H3NCH2COO-</chem>	9.8	<chem>[NH+]1C=CC=C[NH+]1</chem>	14.4	<chem>CH2=CH2</chem>	44
<chem>c1ccccc1O</chem>	10.0			<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	46
				<chem>CH4</chem>	50
				<chem>CH3CH3</chem>	50

部分思考题参考答案

这里给出的简单答案有时是不完整的,但它可以帮助你提供一个正确的思路。所有思考题的完整答案见题解手册。

第 1 章

- 1-5 (a) $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{Cl}$; (b) $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{O}$; (c) $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{N}$; (d) $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{S}$; (e) $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{B}$; (f) $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{Cl}$; (g) $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{O}$;
 (h) $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{S}$; (i) $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{B}$; (j) $\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}-\text{Cl}$ 。
- 1-6 (a) O: +1; (b) N: +1, Cl: -1; (c) N: +1, Cl: -1; (d) Na: +1, O: -1; (e) C: +1; (f) C: -1; (g) Na: +1, B: -1; (h) Na: +1, B: -1; (i) O: +1, B: -1; (j) N: +1; (k) K: +1, O: -1; (l) O: +1。
- 1-12 (a) CH_2O , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$; (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, 相同; (c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, 相同; (d) $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ 。
- 1-13 (a) 0.209; (b) 13.875。
- 1-15 (a) 有利于生成产物; (b) 有利于生成反应物; (c) 有利于生成产物; (d) 有利于生成产物; (e) 有利于生成产物; (f) 有利于生成产物。
- 1-16 其他氧原子质子化时,不存在正电荷的共振稳定化作用。
- 1-17 (a) 乙酸,乙醇,甲胺; (b) 乙醇盐,甲胺,乙醇。
- 1-21 (a) 碳; (b) 氧; (c) 磷; (d) 氮。
- 1-28 以下是需要改写成 Lewis 结构式的最简式: (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 CH_3NHCH_3 ; (c) $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 和其他; (d) $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ 和 CH_3CHO 。
- 1-32 (a) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; (b) $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$; (c) $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$; (d) $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$; (e) $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$; (f) $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$; (g) $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}_3$; (h) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ 。
- 1-33 实验式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 分子式 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ 。
- 1-36 (a) 不同化合物; (b) 共振结构; (c) 共振结构; (d) 共振结构; (e) 不同化合物; (f) 共振结构; (g) 共振结构; (h) 不同化合物; (i) 共振结构; (j) 共振结构。
- 1-39 (b) $=\text{NH}$ 中的氮原子显碱性。
- 1-41 (a) 二级; (b) 一级; (c) 二级; (d) 一级; (e) 一级。
- 1-47 (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Li}^++\text{CH}_4$; (b) 甲烷, CH_3Li 是强碱。
- 1-48 (a) $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$; (b) $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 。

第 2 章

- 2-2 sp^3 , 两对孤对电子把键角压缩到 104.5° 。
- 2-4 甲基碳原子, sp^3 , 约 109.5° ; 氰基碳原子, sp , 180° ; 氰基氮原子, sp , 无键角。
- 2-6 中心碳原子为 sp 杂化, 具有两个相互垂直的未杂化的 p 轨道。每端 $=\text{CH}_2$ 基与一个 p 轨道成键。

2-8 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$ 中的 $\text{C}=\text{N}$ 双键存在顺反异构, 但 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$ 中有两个相同的取代基连在 $\text{C}=\text{N}$ 双键的碳原子上, 不存在顺反异构。

2-10 (a) 顺反异构; (b) 构造异构; (c) 构造异构; (d) 同一化合物; (e) 同一化合物; (f) 同一化合物; (g) 无异构体; (h) 构造异构; (i) 同一化合物; (j) 构造异构; (k) 构造异构。

2-13 $\text{N}-\text{F}$ 键的偶极矩与孤对电子的偶极矩方向相反。

2-15 反式异构体中, 键的偶极矩相互抵消, 其分子的偶极矩为 0。

2-18 (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$; (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$; (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; (d) CH_3OCH_3 。

2-19 (a) 烷烃; (b) 烯烃; (c) 炔烃; (d) 环炔; (e) 环烷烃; (f) 芳香烃和芳烯; (g) 环烯; (h) 炔烃, 烯烃; (i) 芳香烃和环烯。

2-20 (a) 醛; (b) 醇; (c) 酮; (d) 醚; (e) 羧酸; (f) 醚; (g) 酮; (h) 醛; (i) 醇。

2-21 (a) 酰胺; (b) 胺; (c) 酯; (d) 酰氯; (e) 醚; (f) 腈; (g) 羧酸; (h) 环酯; (i) 酮, 环醚; (j) 环胺; (k) 环酰胺; (l) 酰胺; (m) 酮, 胺; (n) 环酯; (o) 腈; (p) 酮。

2-25 无立体异构。

2-26 与无张力的烷烃的键角 109.5° 相比, 环丙烷的键角为 60° 。

2-29 因为涉及其他共振形式的 π 键, 甲酰胺中氮原子采用 sp^2 杂化。

2-34 仅 (b) 和 (e)。

2-35 (a) 构造异构; (b) 构造异构; (c) 顺反异构; (d) 构造异构; (e) 顺反异构; (f) 同一化合物; (g) 顺反异构; (h) 构造异构。

2-36 CO_2 是采用 sp 杂化的直线形分子, 键偶极矩相互抵消。 SO_2 是硫原子采用 sp^2 杂化的角型分子, 键偶极矩不能相互抵消。

2-38 二者均可与水形成氢键, 但只有乙醇能和自己形成氢键。

2-40 (a), (c), (h) 和 (l) 纯态可形成氢键; 这四种以及 (b), (d), (g), (i), (j) 和 (k) 均可与水形成氢键。

2-42 (a) 环醚; (b) 环烯, 羧酸; (c) 烯烃, 醛; (d) 芳烃, 酮; (e) 烯烃, 环酯; (f) 环酰胺; (g) 芳基腈, 醚; (h) 胺, 酯。

第 3 章

3-1 (a) $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$; (b) $\text{C}_{44}\text{H}_{90}$ 。

3-2 (a) 3-甲基戊烷; (b) 3-甲基-2-溴戊烷; (c) 2-甲基-4-丙基-5-己基庚烷; (d) 2-甲基-4-异丙基癸烷。

3-4 (a) 2-甲基丁烷; (b) 2,2-二甲基丙烷; (c) 2-甲基-3-乙基己烷; (d) 2,4-二甲基己烷; (e) 2,2,4,5-四甲基-3-己基己烷; (f) 3-甲基-4-*t*-丁基庚烷。

3-8 (a) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$; (b) $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ 。

3-9 (a) 己烷 < 辛烷 < 癸烷; (b) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{辛烷}$ 。

3-14 (a) 1,1-二甲基-3-(1-甲基丙基) 环戊烷或 1,1-二甲基-3-仲丁基环戊烷; (b) 1,1-二甲基-3-环丙基环己烷; (c) 4-环丁基壬烷。

3-16 (b), (c) 和 (d)。

3-17 (a) 顺-1-甲基-3-丙基环丁烷; (b) 反-3-乙基-1-*t*-丁基环己烷; (c) 反-1,2-二甲基环丙烷。

3-18 反式更稳定, 在顺式异构体中, 甲基几乎重叠。

3-28 (a) 顺-1,3-二甲基环己烷; (b) 顺-1,4-二甲基环己烷; (c) 反-1,2-二甲基环己烷; (d) 顺-1,3-二甲基环己烷; (e) 顺-1,3-二甲基环己烷; (f) 反-1,4-二甲基环己烷。

3-30 (a) 二环 [3.1.0] 己烷; (b) 二环 [3.3.1] 壬烷; (c) 二环 [2.2.2] 辛烷; (d) 二环 [3.1.1] 庚烷。

3-33 (a) 除第三个 (异丁烷) 外其余均为正丁烷; (b) 左上角和左下角是顺-2-丁烯, 位于中间的上下是 1-丁烯; (c) 第一个和第二个是顺-1,2-二甲基环戊烷, 第三个和第四个是反-1,2-二甲基环戊烷, 第五个是顺-1,3-二甲基环戊烷。

3-37 (a) 2,2,6-三甲基-3-乙基庚烷; (b) 2,6,7-三甲基-3-乙基辛烷; (c) 2,2,8-三甲基-3,7-二乙基癸烷; (d) 1,1-二甲基-2-乙基环丁烷; (e) 二环 [4.1.0] 庚烷; (f) 顺-1-乙基-3-丙基环戊烷; (g) (1,1-二乙基丙基) 环己烷; (h) 顺-1-乙基-4-异丙基环癸烷。

3-39 (a) 3-甲基己烷; (b) 2-甲基-3-乙基己烷; (c) 3-甲基-2-氯己烷; (d) 2,2-二甲基丁烷; (e) 仲-丁基环己烷或 (1-甲基丙基) 环己烷。

3-40 (a) 辛烷; (b) 2-甲基辛烷; (c) 壬烷。

3-45 反式异构体更稳定, 因为与第二个环己烷之间的化学键处于平伏位。

第 4 章

4-3 (a) 形成每个产物分子均需要一个光子 (量子效率为 1);

(b) 甲烷不能通过吸收可见光来引发反应, 量子效率为 1。

4-4 (a) 己烷有三个不同类型的氢原子, 而环己烷只有一种类型的氢原子;

(b) 环己烷需大大过量。

4-5 (a) $K_{eq} = 2.3$; (b) $[CH_3Br] = [H_2S] = 0.40 \text{ mol/L}$, $[CH_3SH] = [HBr] = 0.60 \text{ mol/L}$

4-8 (a) 正值; (b) 负值; (c) 难以预测。

4-10 (a) 引发步骤 +46 kcal/mol; 增长步骤 +16 kcal/mol 及 -24 kcal/mol;

(b) 总反应热为 -8 kcal/mol。

4-11 (a) 一级; (b) 零级; (c) 总级数为一级。

4-13 (a) 零, 零, 总级数为零级; (b) 速率 = K_r ; (c) 增加了铂催化剂的表面积。

4-14 (b) +3 kcal/mol; (c) -1 kcal/mol。

4-15 (c) +27 kcal/mol。

4-17 (a) 引发步骤 +36 kcal/mol; 增长步骤 +33 kcal/mol 及 -20 kcal/mol; (b) 总值为 +13 kcal/mol;

(c) 速率低而且平衡常数也较小。

4-18 1° 和 2° 的比例为 6 : 2, 产物比例为 75% 的 1° 和 25% 的 2° 。

4-22 (a) 异辛烷含有较多支链, 叔自由基比较稳定, 这些都是异辛烷在燃烧过程中不易引起爆炸的原因; (b) 叔丁基醇形成比较稳定的烷氧自由基而减弱反应的爆炸性。

4-29 稳定性: (c) $3^\circ >$ (b) $2^\circ >$ (a) 1° 。

4-30 稳定性: (c) $3^\circ >$ (b) $2^\circ >$ (a) 1° 。

4-38 速率 = $K_r [H^+] [(CH_3)_3C-OH]$; 总级数为 2。

4-41 $PhCH_2 \cdot > CH_2=CHCH_2 \cdot > (CH_3)_3C \cdot > (CH_3)_2CH \cdot > CH_3CH_2 \cdot > CH_3 \cdot$

第 5 章

5-1 有手性的是: 弹簧, 书桌, 有螺丝帽的瓶子, 步枪, 绳结。

5-2 (b), (d), (e) 和 (f) 是手性的。

5-3 (a) 非手性, 没有 C^* ; (b) 非手性, 没有 C^* ; (c) 手性, 有一个 C^* ; (d) 非手性, 没有 C^* ; (e) 非手性, 没有 C^* ; (f) 手性, 有一个 C^* ; (g) 非手性, 两个 C^* ; (h) 手性, 两个 C^* ; (i) 非手性, 没有 C^* ; (j) 手性, 有一个 C^* ; (k) 手性, 两个 C^* 。

5-5 (a) 有对称面, 非手性; (b) 有对称面, 非手性; (c) 手性, 无对称面; (d) 手性, 无对称面; (e) 手性, 无对称面; (f) 有对称面, 非手性; (g) 有对称面, 非手性; (h) 手性, 无对称面。

5-6 (a) R; (b) S; (c) R; (d) S, S; (e) R, S; (f) R, S; (g) R, S; (h) R; (i) S。

5-8 +8.7°。

5-10 将样品稀释。如果是顺时针, 顺时针的角度就会减小, 反之亦然。

5-12 e. e. = 33.3%。+13.5° = +4.5° 的比旋光度 = 33.3%。

5-15 (a), (b), (f) 和 (h) 都是手性的; 而只有 (h) 有手性碳。

5-16 (a) 对映体, 对映体, 相同; (b) 相同, 对映体, 对映体; (c) 对映体, 相同, 相同。

5-18 (a), (d) 和 (f) 是手性的。其他的有分子内对称面。

5-19 (由 5-17) (a) (R); (b) 没有; (c) 没有; (d) (2R), (3R); (e) (2S), (3R); (f) (2R), (3R); (新出现的) (g) (R); (h) (S); (i) (S)。

5-20 (a) 对映体; (b) 非对映体; (c) 非对映体; (d) 构造异构体; (e) 对映体; (f) 非对映体; (g) 对映体; (h) 相同化合物; (i) 非对映体。

5-23 (a), (b) 和 (d) 是一对非对映体, 理论上可以通过物理性质的差别将两者分离开。

5-30 (a) 相同化合物; (b) 对映体; (c) 对映体; (d) 对映体; (e) 对映体; (f) 非对映体; (g) 对映体; (h) 相同化合物。

5-32 (a) -12.5° ; (b) $+8.6^\circ$ 。

5-34 $(20\% \text{ e. e.}) \times (+12.0^\circ) = (+)2.4^\circ$ 。

5-34 (b) -15.90° ; (c) $7.95^\circ/15.90^\circ = 50\% \text{ e. e.}$ 组成为 75% (R) 和 25% (S)。

第 6 章

6-1 (a) 乙烯基卤代物; (b) 烷基卤代物; (c) 芳基卤代物; (d) 烷基卤代物; (e) 乙烯基卤代物; (f) 芳基卤代物。

6-5 C—Cl 键的分离程度 (0.23e) 比 C—I 键的分离程度 (0.16e) 大得多。

6-7 水的相对密度比己烷大, 因此水在下层。而氯仿的相对密度比水大, 氯仿在下层。

6-11 (a) 取代反应; (b) 消除反应; (c) 消除反应, 还有还原反应。

6-13 0.02 mol/s 。

6-14 (a) $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$; (b) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; (c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$; (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$; (e) 1-碘戊烷; (f) 1-氟戊烷。

6-16 (a) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$, 空间位阻较小; (b) $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, S 的可极化性较大; (c) PH_3 , P 的可极化性较大; (d) CH_3S^- , 带负电荷; (e) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, N 的电负性较小; (f) CH_3S^- , 带负电荷, 可极化性较大; (g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 空间位阻较小; (h) I^- , 可极化性较大。

6-18 碘甲烷 > 氯甲烷 > 氯乙烷 > 溴代异丙烷 > 溴代新戊烷, 碘代叔丁烷。

6-19 (a) 2-甲基-1-碘丙烷; (b) 溴代环己烷; (c) 溴代异丙烷; (d) 2-氯丁烷; (e) 碘代异丙烷。

6-24 (a) 2-碘-2-甲基丁烷; (b) 2-溴-2-甲基丁烷; (c) 3-溴环己烯; (d) 溴代环己烷。

6-27 (a) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$, 一级反应; (b) 1-甲氧基-2-甲基丙烷, 二级; (c) 1-乙氧基-1-甲基-环己烷, 一级; (d) 甲氧基环己烷, 一级; (e) 乙氧基环己烷, 二级。

6-33 (a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$; (b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$;

(c) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; (d) 1-甲基环己烯和 3-甲基环己烯。

6-35 2-丁醇的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。

6-43 (a) 2-溴-2-甲基戊烷; (b) 1-氯-1-甲基环己烷; (c) 1,1-二氯-3-氟环庚烷; (d) 4-(2-溴乙基)-3-(氟甲基)-2-甲基庚烷; (e) 4,4-二氯-5-环丙基-1-碘庚烷; (f) 顺-1,2-二氯-1-甲基环己烷。

6-44 (a) 1-氯丁烷; (b) 1-碘丁烷; (c) 4-氯-2,2-二甲基戊烷; (d) 1-溴-2,2-二甲基戊烷; (e) 氯甲基环己烷; (f) 3-甲基-1-溴丙烷。

6-45 (a) 氯代叔丁烷; (b) 2-氯己烷; (c) 溴代环己烷; (d) 碘代环己烷; (e) 2-溴-2-甲基戊烷; (f) 3-溴环己烯。

6-48 (a) 速率加倍; (b) 速率为原来的 3 倍; (c) 速率增加。

6-55 (a) (R)-2-丁醇 (转换); (b) (S)-2-碘-3-甲基戊烷 (转换); (c) 3-乙氧基-2,3-二甲基戊烷的外消旋混合物 (外消旋作用)。

6-56 (a) 二乙醚; (b) $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; (c) $c\text{-Hx-S-CH}_3$; (d) 1-碘代癸烷;

(e) N-甲基吡啶盐碘化物; (f) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; (g) 四氢呋喃;

(h) 顺-4-甲基环己醇。

6-58 (a) $\text{op} = \text{e. e.} = 15.58/15.90 = 98\%$ [99% (S) 和 1% (R)];

(b) (S) 的 e. e. 减小的速率是碘取代速率的两倍, 因此得到 (R) 对映体; 表明是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理。

6-64 NBS 提供了自由基溴化所需要的低浓度的溴。夺取 CH_2 中的一个氢得到一个共振稳定的自由

基；产物为 $\text{Ph}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ 。

第7章

7-4 (a) 1; (b) 1; (c) 3; (d) 4; (e) 5。

7-5 (a) 4-甲基-1-戊烯; (b) 2-乙基-1-己烯; (c) 1,4-戊二烯; (d) 1,2,4-戊三烯; (e) 2,5-二甲基-1,3-环戊二烯; (f) 4-乙烯基环己烯; (g) 烯丙基苯; (h) 反-3,4-二甲基环戊烯; (i) 7-亚甲基-1,3,5-环庚三烯。

7-6 (1) (a), (c) 和 (d) 显示有几何异构。

7-7 (a) 2,3-二甲基-2-戊烯; (b) 3-乙基-1,4-己二烯; (c) 1-甲基环戊烯; (d) 应给出双键位置; (e) 应指出顺式或反式; (f) 是 (E) 或 (Z), 不是顺式。

7-9 2,3-二甲基-2-丁烯比较稳定, 摩尔氢化热差为 1.4 kcal/mol。

7-11 (a) 稳定; (b) 不稳定; (c) 稳定; (d) 稳定; (e) 不稳定; (可能在低温条件下稳定); (f) 稳定; (g) 不稳定; (h) 稳定; (i) 不稳定 (可能在低温条件下稳定)。

7-12 (a) 顺-1,2-二溴乙烯; (b) 顺 (反式的偶极矩为零); (c) 1,2-二氯环己烯。

7-17 没有与溴离去基团处于反式的氢。

7-23 第一个例子中, 溴处于 a 键上; 第二个例子中, 溴处于 e 键上。

7-26 (a) $\Delta G > 0$, 不利于反应; (b) $\Delta G < 0$, 利于反应。

7-27 (a) 强碱和亲核试剂; (b) 强酸和亲电试剂; (c) 自由基链反应; (d) 强酸和亲电试剂。

7-32 (a) 2-乙基-1-戊烯; (b) 3-乙基-2-戊烯; (c) (3E, 6E)-1,3,6-乙基-1-戊烯。

7-36 (b), (c) 和 (f) 有几何异构。

7-38 (a) 环戊烯; (b) 2-甲基-2-丁烯 (主产物) 和 2-甲基-1-丁烯 (次要产物);

(c) 1-甲基环己烯 (主产物) 和亚甲基环己烷 (次要产物);

(d) 1-甲基环己烯 (次要产物) 和亚甲基环己烷 (主产物)。

7-42 (a) 1-氯丁烷; (b) 叔丁基卤代物; (c) 3-卤戊烷; (d) 卤甲基环己烷; (e) 4-卤环己烷 (主要是顺式)。

7-44 (a) 2-戊烯; (b) 1-甲基环戊烯; (c) 1-甲基环己烯; (d) 2-甲基-2-丁烯 (重排)。

7-56 E1 伴随烷基迁移的重排反应。Saytzeff 产物违反 Bredt 规则。

第8章

8-1 (a) 2-溴丙烷; (b) 2-氯-2-甲基丙烷; (c) 1-碘-1-甲基环己烷;

(d) 1-溴-3-甲基环己烷和 1-溴-4-甲基环己烷的顺、反异构体的混合物。

8-3 (a) 1-溴-2-甲基丙烷; (b) 1-溴-2-甲基环戊烷; (c) 2-溴-1-苯基丙烷。

8-6 (a) 甲基环戊醇; (b) 2-苯基-2-丙醇; (c) 1-苯基环己醇。

8-10 (b) 1-丙醇; (d) 2-甲基-3-戊醇; (c) 反-2-甲基环己醇。

8-13 (a) 反-2-甲基环己醇; (b) 主要是 4,4-二甲基-2-戊醇; (c) 环外-OH 在取代基较少的碳上。

8-16 碳正离子可能受到来自任一面的进攻。

8-22 (a) $\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{Zn}(\text{Cu})$; (b) CH_2Br_2 , NaOH , H_2O , PTC ;

(c) 无水 (H_2SO_4), 然后加 CHCl_3 , $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$, PTC 。

8-28 (a) Cl_2 , H_2O ; (b) KOH /加热, 然后加 $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$; (c) H_2SO_4 /加热, 然后加 $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 。

8-34 (a) 顺环己烷-1,2-二醇; (b) 反环己烷-1,2-二醇;

(c), (f) (R,S)-2,3-戊二醇 (+对映体);

(d), (e) (R,R)-2,3-戊二醇 (+对映体)。

8-35 (a) $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$; (b) $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{H}_3\text{O}^+$; (c) $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}/\text{H}_3\text{O}^+$; (d) $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 。

8-51 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 。

8-55 (a) 2-甲基丙烯 (3° 正离子); (b) 1-甲基环己烯 (3° 正离子); (c) 1,3-丁二烯 (共振稳定正离子)。

8-59 (a) 1-甲基环己烯, $\text{RCO}_3\text{H}/\text{H}_3\text{O}^+$; (b) 环辛烯, $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$; (c) 反环癸烯, Br_2 ; (d) 环

己烯, $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 。

8-62 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 顺反异构不能确定。

第 9 章

9-3 分解成组成它的元素 C 和 H_2 。

9-4 用 NaNH_2 处理混合物除去 1-己炔。

9-5 (a) $\text{Na}^+ - \text{C}\equiv\text{CH}$ 和 NH_3 ; (b) $\text{Li}^+ - \text{C}\equiv\text{CH}$ 和 CH_4 ; (c) 不反应; (d) 不反应; (e) 乙炔 + NaOCH_3 ; (f) 乙炔 + NaOH ; (g) 不反应; (h) 反应; (i) $\text{NH}_3 + \text{NaOCH}_3$ 。

9-7 (a) NaNH_2 ; 卤代丁烷; (b) NaNH_2 , 卤代丙烷; NaNH_2 , 卤甲烷; (c) NaNH_2 , 卤乙烷, 重复进行; (d) 仲卤代丁烷上的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应是不利的; (e) NaNH_2 , 异丁基卤 (低产率); NaNH_2 ; 卤甲烷; (f) 加入 NaNH_2 使 1,8-二溴辛烷上进行两次取代后的产物进攻卤代烃。

9-8 (a) 乙炔钠 + 环氧乙烷; (b) 乙炔钠 + 甲醛; (c) 乙炔钠 + CH_3I , 然后 NaNH_2 , 然后 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; (d) 乙炔钠 + CH_3I , 然后 NaNH_2 , 然后 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 。

9-10 大约 1 : 70。

9-13 (a) H_2 , Lindlar; (b) Na , NH_3 ; (c), (d) 加卤素, 脱两个卤化氢得到炔烃, 还原。

9-16 (a) $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$; (b) Cl 上的孤对电子帮助稳定碳正离子。

9-18 (a) Cl_2 ; (b) HBr , 过氧化物; (c) HBr , 无过氧化物; (d) 过量的 Br_2 ; (e) 还原成 1-己烯, HBr 加成; (f) 过量的 HBr 。

9-20 (a) 叁键两端是相同的; (b) 叁键两端是不同的。

9-21 (a) 2-己酮, 己醛; (b) 2-己酮和 3-己酮的混合物; (c) 两个产物都是 3-己酮; (d) 两个产物都是环癸酮。

9-24 (a) $\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 。

9-28 (a) 甲基乙基乙炔; (b) 苯基乙炔; (c) 正丙基仲丁基乙炔; (d) 仲丁基叔丁基乙炔。

9-31 形成端炔烃的重金属盐。

9-38 在 1 位上带有 $(\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-)$ 的 1,3-环己二烯 (顺式或反式)。

第 10 章

10-1 (a) 2-苯基-2-丙醇; (b) 5-溴-2-庚醇; (c) 4-甲基-3-环己烯-1-醇; (d) 反-2-甲基环己醇; (e) (E)-3-甲基-2-氯-2-戊烯-1-醇; (f) (2R, 3S)-2-溴-3-己醇。

10-4 (a) 8,8-二甲基-2,7-壬二醇; (b) 1,8-辛二醇; (c) 顺-2-环己烯-1,4-二醇; (d) 3-环戊基-2,4-庚二烯。

10-5 (a) 环己醇; 分子更紧密; (b) 4-甲基酚, 分子更紧密, 较强的氢键; (c) 3-乙基-3-己醇, 分子更接近球形; (d) 1,4-环辛二醇, 每个碳上有更多的一OH; (e) 对映体, 溶解性相同。

10-7 (a) 甲醇; 取代基较少; (b) 1-氯乙醇, 氯离 OH 较近; (c) 2,2-二氯乙醇, 两个氯稳定烷氧基。

10-9 2-硝基苯酚和 4-硝基苯酚的阴离子被硝基的共振杂化体所稳定 (但 3-硝基苯酚不能被稳定)。

10-10 (a) 氢氧化钠脱去酚 (左边的) 的质子, 它溶解; (b) 在分液漏斗中, 醇 (右边的) 将进入醚层, 酚盐进入氢氧化钠层。

10-11 (b), (f), (g), (h)。

10-15 (b) 将苯基溴化镁加入到二苯甲酮里, PhCOPh 。(c) 甲基碘化镁加入到环己酮里。(d) 将丙基溴化镁加入到二环己基甲酮中 (该题答案与思考题题号不符。——译者注)。

10-17 (a) $2\text{PhMgBr} + \text{PhCOCl}$

(b) $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$; (c) $2\text{c-HxMgBr} + \text{PhCOCl}$ 。

10-19 (a) PhMgBr + 环氧乙烷; (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ + 环氧乙烷; (c) 2-甲基环己基溴化镁 + 环氧乙烷。

10-23 (a) Grignard 试剂夺去 NH 的质子; (b) Grignard 试剂进攻酯; (c) 水将破坏 Grignard 试剂;

(d) Grignard试剂夺去 OH 的质子。

10-26 (a) 庚酸 + LiAlH_4 ; 或庚醛 + NaBH_4 ; (b) 2-庚酮 + NaBH_4 ; (c) 2-甲基-3-己酮 + NaBH_4 ; (d) 酮酯 + NaBH_4 。

10-34 (a) 1-己醇, 较大的表面积; (b) 2-己醇, 氢键; (c) 1,5-己二醇, 两个羟基; (d) 2-己醇。

10-38 (a) 环己基甲醇; (b) 2-环戊基-2-戊醇; (c) 2-甲基-1-苯基-1-丙醇; (d) 甲烷+3-羟基环己酮; (e) 5-苯基-5-壬酮; (f) 三苯基甲醇; (g) 1,1-二苯基-1-丙醇; (h) 3-(2-羟乙基)环己醇; (i) 只是酮被还原, 酯不被还原; (j) 异丁醇; (k) 三级醇; (l) 二级醇; (m) 环己烷; (n) (2S, 3S)-2,3-己二醇 (+对映体); (o) (2S, 3R)-2,3-己二醇 (+对映体); (p) 1,4-庚二烯 (该题的答案与思考题的题号不符。——译者注)。

10-39 (a) EtMgBr ; (b) Grignard 试剂和甲醛反应; (c) $c\text{-HxMgBr}$; (d) Grignard 试剂和环氧乙烷; (e) Grignard 试剂和甲醛反应; (f) $2\text{CH}_3\text{MgI}$; (g) 环戊基溴化镁。

第 11 章

11-1 (a) 氧化, 氧化; (b) 氧化, 氧化, 还原, 氧化; (c) 非氧化非还原 (C_2 是氧化, C_3 是还原); (d) 还原; (e) 非氧化非还原; (f) 氧化; (g) 非氧化非还原; (h) 非氧化非还原; (i) 氧化; (j) 氧化然后非氧化非还原; (k) 还原然后氧化。

11-6 (a) PPC; (b) 铬酸; (c) 铬酸或 Jones 试剂; (d) PCC; (e) 铬酸; (f) 脱水, 硼氢化, 氧化 (铬酸或 Jones 试剂)。

11-7 酗酒需要更多的酒精脱氢酶, 需要更多的乙醇结合大量的酶。

11-8 CH_3COCHO (丙酮醛) 和 $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ (丙酮酸)。

11-10 对甲苯磺酸酯用 (a) 溴化物; (b) 氨; (c) 环氧乙烷; (d) 氰化物处理。

11-14 (a) 铬酸或 Lucas 试剂; (b) 铬酸; (c) Lucas 试剂; (d) Lucas 试剂, 烯丙醇形成碳正离子的共振杂化体; (e) Lucas 试剂。

11-19 (a) 氯化亚砷 (构型保持); (b) 对甲苯磺酸 (构型保持), 然后氯离子 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代 (构型反转)。

11-20 共振使正电荷离开原来位置, 分散在两个碳原子上。

11-22 (a) 2-甲基-2-丁烯 (+2-甲基-1-丁烯); (b) 2-戊烯 (+1-戊烯); (c) 2-戊烯 (+1-戊烯); (d) $c\text{-Hx}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (+1-异丙基环己烯); (e) 1-甲基环己烯 (+3-甲基环己烯)。

11-25 用 $\text{R}-\text{OH}$ 和 $\text{R}'-\text{OH}$ 将形成 $\text{R}-\text{O}-\text{R}$, $\text{R}'-\text{O}-\text{R}'$ 和 $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ 。

11-31 (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ + 1-丙醇; (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ + 1-丁醇;

(c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl}$ + 对甲基苯酚; (d) 苯甲酰氯 + 环丙醇。

11-33 酸溶液 (醇质子化) 甲醇盐离子化。

11-34 (a) 环己醇的醇盐与氯乙烷或对甲苯磺酸; (b) 环己醇脱水。

11-42 (a) Na, 然后溴乙烷; (b) NaOH, 然后 PCC 加入醛中; Grignard 试剂, 然后脱水; (c) Mg 在醚中, 然后 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, 然后氧化; (d) PCC, 然后 EtMgBr 。

11-45 用 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ 。

11-46 (a) 氯化亚砷; (b) 对甲苯磺酸, 用溴取代。

11-52 化合物 A 是 2-丁醇。

11-58 X 是 3-丁烯-1-醇, Y 是四氢呋喃 (五元环醚)。

第 12 章

12-3 (a) 烯烃; (b) 烷烃; (c) 端炔。

12-4 (a) 胺; (b) 酸; (c) 醇。

12-5 (a) 共轭酮; (b) 酯; (c) 伯胺。

12-6 (a) 3070 $\text{C}-\text{H}$; 1642 $\text{C}=\text{C}$ 烯烃; (b) 2712, 2814 CHO ; 1691 羰基-醛; (c) 宽 $\text{C}-\text{H}$ 区域 COOH , 1703 羰基 (可能是共轭的); 1650 $\text{C}=\text{C}$ (可能是共轭的)-共轭酸; (d) 1742 酯 (或有张力的酮)-酯。

12-7 (a) 溴 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$); (b) 碘 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$); (c) 氯 ($\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$); (d) 氮 ($\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$)。

12-10 可能 2,6-二甲基-3-辛烯或 3,7-二甲基-3-辛烯。

12-11 126: 失去水; 111: 烯丙基断裂; 87: 断裂相邻的醇。

12-14 (a) 大约 1660 和 1710; 羰基更强; (b) 两个均在 1660 附近, 烯醇更强; (c) 两个均在 1660 附近, 亚胺更强; (d) 两个均在 1660 附近, 端烯更强。

12-16 (a) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$; (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3$; (c) PhCH_2CN ; (d) $\text{PhNHCH}_2\text{CH}_3$ 。

12-17 (a) 86.71; (b) 98.69; (c) 84, 69, 87, 45。

第 13 章

13-1 (a) $\delta 2.17$; (b) 0.0306Gs ($1\text{Gs}=10^{-4}\text{T}$); (c) $\delta 2.17$; (d) 651Hz 。

13-3 (a) 三; (b) 二; (c) 三; (d) 五。

13-6 (a) 2-甲基-3-丁炔-2-醇; (b) *p*-二甲氧基苯; (c) 1,2-二溴-2-甲基丙烷。

13-10 反 $\text{CHCl}=\text{CHCN}$ 。

13-11 (a) 1-氯丙烷; (b) 对甲基甲酸甲酯 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ 。

13-14 (a) $\text{H}^a\delta 9.7$ (双峰), $\text{H}^b\delta 6.6$ (多重峰); $\text{H}^c\delta 7.4$ (多重峰); (b) $J_{ab}=8\text{Hz}$, $J_{bc}=18\text{Hz}$ (大约)。

13-18 (a) 五; C3 上两个氢是非对映的; (b) 六; 所有 CH_2 基都有非对映的氢; (c) 六; Ph 上三个, CH_2 的氢是非对映的; (d) 三; 相对于 Cl 顺式和反式的氢是非对映的。

13-21 (a) 丁烷-1,3-二醇; (b) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

13-24 (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$; (b) $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; (c) $\text{CH}_3\text{COCOCH}_2\text{CH}_3$; (d) $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$; (e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。

13-29 (a) 烯丙基醇, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 。

13-30 (a) 4-羟基-丁酸内酯。

13-31 (a) 环己烯。

13-32 异丁基溴。

13-36 (a) 异丙醇。

13-38 (a) $\text{PhCH}_2\text{OCOCH}_3$ 。

13-42 1,1,2-三氯丙烷。

13-45 A 是 2-甲基-2-丁烯 (Saytzeff 产物), B 是 2-甲基-1-丁烯。

13-47 PhCH_2CN 。

第 14 章

14-2 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}^+ \text{AlCl}_3$ 。

14-4 (a) 甲基环丙基醚, 甲氧基环丙烷; (b) 乙基异丙基醚, 2-乙氧基丙烷; (c) 甲基 2-氯乙基醚, 2-甲氧基-1-氯乙烷; (d) 2-甲氧基-2,3-二甲基戊烷; (e) 仲丁基叔丁基醚, 2-(1,1-二甲基乙氧基) 丁烷; (f) 反-2-甲氧基环己醇 (无普通名称)。

14-6 (a) 二氢吡喃; (b) 2-氯-1,4-二氧环丁烷; (c) 3-异丙基吡喃; (d) 反-2,3-二乙基环氧乙烷或反 3,4-环氧己烷; (e) 3-溴-2-乙氧基呋喃; (f) 3-溴-2,2-二甲基氧杂环丁烷。

14-11 甲醇和乙醇混合物的分子间脱水产生乙醚、甲醚和甲乙醚的混合物。

14-13 用分子间脱水制备 (a), 用 Williamson 方法制备另两个化合物。

14-15 (a) 溴代环己烷和溴乙烷; (b) 1,5-二碘丙烷; (c) 苯酚和溴甲烷; (e) 苯酚、溴乙烷和 2-甲基-1,4-二溴丁烷。

14-22 乙烯氧化生成环氧乙烷, 催化水合生成乙醇, 环氧化合物在酸性条件下乙醇中开环生成醇纤维剂。

14-26 (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$; (b) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$; (c) $\text{Ph-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$; (d) $\text{PhNHCH}_2\text{CH}_2\text{O}^- \text{Na}^+$ 。

14-27 (a) 2-甲基-1,2-丙二醇, C2 的羟基氧为 ^{18}O ; (b) 2-甲基-1,2-丙二醇, C2 上的羟基氧为 ^{18}O ; (c) 和 (d) 为相同产物 (S,S) 和 (R,R)。

14-28 (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$; (c) 1-环戊烯基-1-丁醇。

14-34 (a) 醚放久了就自动氧化, 在蒸馏时, 过氧化物被加热和浓缩, 并被引爆; (b) 将放久的醚扔掉, 或进行处理使过氧化物还原。

14-38 (a) 环氧化合物+溴化苯基镁; (b) 环氧化物+甲醇中的甲醇钠; (c) 环氧化+甲醇, H^+ 。

14-42 钠然后碘乙烷使构型保持。甲苯磺酰化使构型保持, 然后 Williamson 使构型反转, 二级产物 (+)。

14-46 $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 。

14-47 苯基环氧乙烷。

第 15 章

15-1 (a) 2,4-己二烯 < 1,3-己二烯 < 1,4-己二烯 < 1,5-己二烯 < 1,2-己二烯 < 1,3,5-己三烯; (b) $3 < 5 < 1 < 4 < 2$ 。

15-6 1-甲基-3-乙氧基环戊烯和 3-甲基-3-乙氧基环戊烯。

15-8 (a) A 是 3,4-二溴-1-丁烯; B 是 1,4-二溴-2-丁烯; (c) 提示: A 是动力学产物, B 是热力学产物; (d) 异构化生成平衡混合物, 10% A 和 90% B。

15-9 (a) 1-(溴甲基)环戊烯和 2-溴-1-亚甲基环戊烷环己烷。

15-10 (a) 3-溴环戊烯; (b) (顺和反) 4-溴-2-戊烯; (c) PhCH_2Br 。

15-12 均产生相同的烯丙基碳负离子。

15-13 (a) 烯丙基溴+正丁基锂; (b) 异丙基锂+1-溴-2-丁烯。

15-20 (b) 一个丁烯与另一个丁烯的一个双键发生 $[4+2]$ 环加成反应。

15-21 800。

15-22 (a) 353nm; (b) 313nm; (c) 232nm; (d) 273nm; (e) 237nm。

15-24 (a) 隔离的; (b) 共轭的; (c) 累积的; (d) 共轭的和隔离的; (e) 共轭的。

15-25 (a) 烯丙基环己烷; (b) 3-氯环戊烯; (c) 3-溴-2-甲基丙烯; (d) 2-溴-1-戊烯和 1-溴-2-戊烯; (e) 4-溴-2-丁烯-1-醇和 1-溴-3-丁烯-2-醇; (f) 5, 6-二溴-1,3-己二烯, 1,6-二溴-2,4-己二烯和 3,6-二溴-1,4-己二烯 (微量); (g) 1-(甲氧基甲基)-2-甲基环戊烯和 1-甲氧基-1-甲基-2-亚甲基环戊烷; (h), (i) Diels-Alder 加合物。

15-26 (a) 烯丙基溴+异丁基格氏试剂; (b) 1-溴-3-甲基-2-丁烯 + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{MgBr}$ 。

15-28 (a) 19000; (b) 第二个结构。

15-29 3-溴-1-己烯和 (顺和反)-1-溴-2-己烯。

15-32 (a) 产物异构化, 1630 表明是共轭的; (b) 2-丙基-1,3-环己二烯。

第 16 章

16-2 (a) +7.6kcal/mol; (b) -21.2kcal/mol; (c) -26.8kcal/mol。

16-5 在两个非键轨道中, 8 个 π 电子中的两个是不成对的, 不稳定的构象。

16-7 (a) 非芳香性 (分子内的氢阻碍了平面性); (b) 非芳香性 (一个环上的原子没有 p 轨道); (c) 芳香性的, [14] 轮烯; (d) 芳香性的 (在外部体系中)。

16-8 甘菊环是芳香性的, 但是另两个是反芳香性的。

16-10 阳离子 (环丙烯阳离子) 是芳香性的; 阴离子是反芳香性的。

16-12 (a) 如果是平面的则为反芳香性的; (b) 如果是平面的则为芳香性的; (c) 如果是平面的则为芳香性的; (d) 如果是平面的则为反芳香性的; (e) 芳香性的; (f) 如果是平面的则为芳香性的。

16-14 环丙烯氟化硼。

16-18 (a) 芳香性的; (b) 芳香性的; (c) 非芳香性的; (d) 芳香性的; (e) 芳香性的; (f) 非芳香性的; (g) 芳香性的。

16-22 (a) 氟代苯; (b) 4-苯基-1-丁炔; (c) 3-甲基苯酚或间甲酚; (d) 邻硝基苯乙烯; (e) 对溴苯甲酸; (f) 异丙基苯基醚; (g) 3,4-二硝基苯酚; (h) 苄基乙基醚。

16-25 3-苯基-2-丙烯-1-醇。

16-28 (a) 邻氯苯; (b) 对硝基苯甲醚; (c) 2,3-二溴苯甲酸; (d) 2,7-二甲氧基萘; (e) 间氯苯甲酸; (f) 2,4,6-三氯苯酚; (g) 2-(1-甲基丙基) 苯甲醛; (h) 环丙烯三氟化硼。

16-30 第二步是脱质子生成芳香性的环戊二烯基阴离子。

16-31 (d) (e) 第四个结构具有两个三元环被认为是最有可能的称作 Ladenburg 苯。

16-37 (a) 三; (b) 一; (c) 间二溴苯。

16-38 α -氯苯乙酮。

16-40 (a) 没有; (b) 每个里有 6 个; 总共 12 个, 与萘里的 10 个相比较; (c) $(6 \times 26.8) - 100 = 71.6 \text{ kcal}$, 每个环 35.8 kcal , 几乎与苯的大小一样 (36 kcal), 萘仅有 60 kcal , 平均每个环 30 kcal 。

16-42 脱质子生成带有十个 π 电子的阴离子。

16-45 2-异丙基-5-甲基苯酚。

第 17 章

17-4 对二甲苯的 σ 配合物在两个 2° 碳和一个 3° 碳上带有 + 电荷, 与苯的三个 2° 碳相比较。

17-10 溴加成到烯烃上但在芳香醚上发生取代, 放出 HBr 气体。

17-11 强酸用于硝化, 而且苯胺的氨基质子化成钝化的一 NH_3^+ 基团。

17-13 1-溴-1-氯环己烷; 中间体正离子被一种溴离子共振形式所稳定。

17-14 (a) 2,4-二硝基甲苯和 2,6-二硝基甲苯; (b) 3-氯-4-硝基甲苯和 5-氯-2-硝基甲苯; (c) 3-硝基-2-溴苯甲酸和 5-硝基-2-溴苯甲酸; (d) 4-甲氧基-3-硝基苯甲酸; (e) 5-甲基-2-硝基苯酚和 3-甲基-4-硝基苯酚。

17-17 (a) 苯基环己烷; (b) 邻甲基苯甲醚、对甲基苯甲醚和过烷基化产品; (c) 1-异丙基-4-(1,1,2-三甲基丙基) 苯。

17-18 (a) 苯基环己烷; (b) 叔丁基苯; (c) 对二叔丁基苯; (d) 邻异丙基甲苯和对异丙基甲苯。

17-19 (a) 叔丁基苯; (b) 2-仲丁基甲苯和 4-仲丁基甲苯; (c) 没有反应; (d) (1,1,2-三甲基丙基) 苯。

17-20 (a) 仲丁基苯和其他; (b) 好; (c) 十二取代, 三取代; (d) 好 (一些邻位的); (e) 好。

17-22 (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCl}$, 苯, AlCl_3 ; (b) $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCl}$, 苯, AlCl_3 ; (c) PhCOCl , 苯, AlCl_3 ; (d) CO/HCl , $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}$, 苯甲醚; (e) 用 Clemmensen 还原 (b); (f) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$, 苯, AlCl_3 , 然后 Clemmensen 还原。

17-23 氟在一个快的放热步骤中离去; C-F 键在像反应物的过渡态中只是有些稍微变弱 (Hammond 假定)。

17-25 (a) 2,4-二硝基苯甲醚; (b) 2,4-二甲基苯酚和 3,5-二甲基苯酚; (c) N-甲基-4-硝基苯胺; (d) 2,4-二硝基苯肼。

17-29 (a) (三氯甲基) 六氯环己烷; (b) 1-甲基-1,4-环己二烯; (c) 顺-1,2-二甲基环己烷和反-1,2-二甲基环己烷; (d) 1,4-二甲基-1,4-环己二烯。

17-30 (a) 苯甲酸; (b) 苯甲酸; (c) 邻苯二甲酸。

17-33 $60\% \beta$, $40\% \alpha$; 反应活性比 $= 1.9 : 1$ 。

17-36 (a) 1-溴-1-苯基丙烷。

17-38 (a) HBr , 然后格氏与环氧乙烷; (b) CH_3COCl 和 AlCl_3 , 然后 Clemmensen 还原, Br_2 和光, 然后 $^-\text{OCH}_3$; (c) 硝化, 然后 Br_2 和光, 然后 NaCN 。

17-40 (a) 3-乙氧基甲苯; (b) 乙酸间甲苯酯; (c) 2,4,6-三溴-3-甲基苯酚; (d) 2,4,6-三溴-3-(三溴甲基) 苯酚; (e) 2-甲基-1,4-苯醌; (f) 2,4-二叔丁基-3-甲基苯酚。

17-50 茚满酮。

17-55 黄色的种类是三苯甲基正离子。

17-60 动力学控制在 0°C , 热力学控制在 100°C 。

17-61 溴化, 然后格氏试剂与 2-丁酮。

第 18 章

18-1 (a) 5-羟基-3-己酮; 乙基- β -羟丙基酮; (b) 3-苯基丁醛; β -苯基丁醛; (c) 反-2-甲氧基环己烷甲醛; (d) 6,6-二甲基-2,4-环己二烯。

18-2 (a) 2-苯基丙醛; (b) 乙酰苯。

18-3 没有 γ -氢。

18-5 (a) $<200, 280$; (b) $230, 310$; (c) $280, 360$; (d) $270, 350$ 。

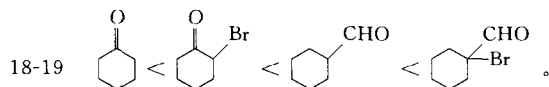
18-8 (a) 乙酰苯; (b) 乙酰环己烷; (c) 3-庚酮。

18-9 (a) 3-庚酮; (b) 苯乙腈; (c) 苄基环己基酮。

18-11 (a) 苯甲醇; (b) 苯甲醛; (c) 庚-1-烯-3-酮。

18-14 $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{R}]^+$ 可以从 CH_3 上失去一个质子。

18-17 (a) PhCH_2Br 的 Wittig 试剂 + 丙酮; (b) CH_3I 的 Wittig 试剂 + PhCOCH_3 ; (c) PhCH_2Br 的 Wittig 试剂 + $\text{PhCH}=\text{CHCHO}$; (d) CH_3I 的 Wittig 试剂 + 环戊酮; (e) EtBr 的 Wittig 试剂 + 环己酮。



18-23 顺式和反式的同分异构体。

18-24 (a) 环己酮和甲胺; (b) 2-丁酮和氨; (c) 乙醛和苯胺; (d) 6-氨基-2-己酮。

18-28 (a) 苯甲醛和氨基脲; (b) 樟脑和羟胺; (c) 四氢萘酮和苯肼; (d) 环己酮和 2,4-DNP; (e) 4-(邻氨基苯基)-2-丁酮。

18-31 (a) 四氢萘酮和乙醇; (b) 乙醛和 2-丙醇; (c) 己-2,4-二酮和乙二醇; (d) 四氢萘酮和 1,3-丙二醇; (e) 5-羟基戊醇和甲醇; (f) $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCHO}$ 。

18-35 (a) 4-羟基环己烷甲酸; (b) 4-氧代环己烷甲酸; (c) 3-氧代环己烷甲酸; (d) 顺-3,4-二羟基环己烷甲酸。

18-37 (a) 茚满; (b) 己烷; (c) 2-丙基环己酮乙二醇缩酮; (d) 丙基环己烷。

18-42 240nm 和 $300\sim 320\text{nm}$ 。

18-43 2,5-环己二酮。

18-44 1-苯基-2-丁酮 (苄基乙基酮)。

18-45 (a) 44; (b) 72; (c) 44; (d) 74。

18-47 环丁酮。

18-52 (全部 H^+ 催化) (a) 环丁酮和羟胺; (b) 苯甲醛和环戊胺; (c) 苯甲胺和环戊酮; (d) β -四氢萘酮和乙二醇; (e) 环己胺和丙酮; (f) 环戊酮和甲醇。

18-57 (a) NaBD_4 , 然后 H_2O ; (b) NaBD_4 , 然后 D_2O ; (c) NaBH_4 , 然后 D_2O 。

18-60 (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ 和 AlCl_3 , 然后 Clemmensen 还原; (b) EtMgBr , 然后 H_3O^+ ; (c) $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$, 然后对酚的 Dow 反应; NaOH , CH_3I , 然后 Gatterman 反应; (d) 氧化成酸, SOCl_2 , 然后 AlCl_3 。

18-64 (a) 3-己酮; (b) 2-己酮和 3-己酮; (c) 2-己酮; (d) 芳癸酮; (e) 2-甲基芳癸酮和 3-甲基芳癸酮。

18-66 A 是 2-庚酮。

18-72 (b) “THP 醚”是一个缩醛, 对碱稳定但是被酸水解。

18-73 A 是 2-丁酮的乙二醇缩酮; B 是 2-丁酮。

18-74 反式-2-丁烯醛 (巴豆醛)。

第 19 章

19-1 吡啶, 2-甲基吡啶, 嘧啶, 吡咯, 咪唑, 吡啶和嘌呤是芳香性的。

19-3 (a) 2-戊胺; (b) *N*-甲基-2-丁胺; (c) 间氨基酚; (d) 3-甲基吡咯; (e) 反-1,2-环戊二胺; (f) 顺-3-氨基环己烷甲醛。

19-4 (a) 可拆分的(手性碳原子); (b) 不可拆分的; (N 反转); (c) 对称的; (d) 不可拆分的; N 上的质子是可移去的; (e) 可拆分的(手性季盐)。

19-6 (a) 苯胺 < 氨 < 甲胺 < NaOH; (b) 对硝基苯胺 < 苯胺 < 对甲基苯胺; (c) 吡咯 < 苯胺 < 吡啶; (d) 3-硝基吡咯 < 吡咯 < 咪唑。

19-7 (a) 仲胺; (b) 伯胺; (c) 醇。

19-8 异丁胺。

19-9 (a) 哌啶; (b) 二乙基甲基胺; (c) 丙醛; (d) 1-丙醇。

19-16 (a) 苯甲胺 + 过量 CH_3I ; (b) 1-溴戊烷 + 过量 NH_3 ; (c) 苄基溴 + 过量 NH_3 。

19-17 (a) $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$; (b) $\text{PhCON}(\text{CH}_3)_2$; (c) *N*-己酰基哌啶。

19-23 (a) 氯化重氮环己烷; (然后环己醇和环己烯); (b) 亚硝基-*N*-乙基-2-己胺; (c) *N*-亚硝基哌啶; (d) 氯化重氮苯。

19-25 (a) 重氮化, 然后 HBF_4 , 加热; (b) 重氮化, 然后 CuCl ; (c) (CH_3COCl) 保护, 然后 $3\text{CH}_3\text{I}/\text{AlCl}_3$, H_3O^+ , 重氮化, H_3PO_2 ; (d) 重氮化, 然后 CuBr ; (e) 重氮化, 然后 KI ; (f) 重氮化, 然后 CuCN ; (g) 重氮化, 然后 H_2SO_4 , H_2O , 加热; (h) 重氮化, 然后与间苯二酚偶合。

19-26 (a) CH_3NH_2 , $\text{Na}(\text{AcO})_3\text{BH}$; (b) $\text{H}_2\text{NOH}/\text{H}^+$, 然后 LiAlH_4 ; (c) PhCHO , $\text{Na}(\text{AcO})_3\text{BH}$; (d) 苯胺/ H^+ , 然后 LiAlH_4 ; (e) $\text{H}_2\text{NOH}/\text{H}^+$, 然后 LiAlH_4 ; (f) 哌啶 + 环己酮 + NaBH_3CN 。

19-31 (a) 硝化, 还原; (b) 用溴处理, 然后硝化和还原; (c) 硝化, 然后溴化和还原; (d) 氧化甲苯, 然后硝化和还原。

19-33 霍夫曼重排进行保持构型。

19-38 只有 (b), (d), (f) 和 (h)。

19-40 (a) 2-苯乙胺; (b) 1,4-丁二胺; (c) 反-2-苯基环丙胺。

19-53 (a) 三乙胺; (b) 酸将它转换成一个固体铵盐; (c) 用稀醋(乙酸)冲洗衣服。

19-56 A 是 2-丁胺; B 是二乙胺。

19-58 2,2-二甲基-1-丙胺。

第 20 章

20-2 (a) 2-碘-3-甲基戊酸; α -碘- β -甲基戊酸; (b) (*Z*)-3,4-二甲基-3-己烯酸; (c) 2,3-二硝基苯甲酸; (d) 反-1,3-环己烷二甲酸; (e) 2-氯苯-1,4-二羧酸; 2-氯对苯二甲酸; (f) 3-甲基环己烷二甲酸; β -甲基脂肪酸。

20-3 (a) 第一, 第二, 第三; (b) 第三, 第二, 第一; (c) 第三, 第二, 第四, 第一。

20-7 宽的酸 OH 中心大约在 3000cm^{-1} ; 共轭的羰基大约在 1690cm^{-1} ; $\text{C}\equiv\text{C}$ 大约在 1650cm^{-1} 。

20-8 (a) 丙酸; (b) $-\text{CHO}$ 质子三重峰在 $\delta 9$ 和 $\delta 10$ 之间。

20-11 (a) KMnO_4 ; (b) KMnO_4 ; (c) PhMgBr + 环氧乙烷, 氧化; (d) PBr_3 , 格氏试剂, CO_2 ; (e) 浓 KMnO_4 , 加热; (f) KCN , 然后 H_3O^+ 。

20-15 (a) 甲醇和水杨酸, H^+ ; 甲醇溶剂, 脱水剂; (b) 甲醇和甲酸 H^+ , 当它形成, 蒸馏产品; (c) 乙醇和苯甲酸, H^+ , 乙醇溶剂, 脱水剂。

20-16 (a) 见 Fischer 酯化; (b) $\text{C}-^{18}\text{O}-\text{CH}_3$; (c) 质谱。

20-22 (a) 苯乙酸和 LiAlH_4 ; (b) 苯乙酸和 LiAlH_4 , 然后 PCC; (c) 环戊酮-3-羧酸; 制备乙二醇缩醛, 然后 LiAlH_4 。

20-24 (a) 苯 + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$, AlCl_3 ; 或丙酸 + 2PhLi , 然后 H_3O^+ ; (b) 加 $2\text{CH}_3\text{Li}$, 然后 H_3O^+ 。

20-36 (a) 格氏试剂 + CO_2 ; 或 KCN , 然后 H_3O^+ ; (b) 浓 KMnO_4 , 加热; (c) Ag^+ ; (d) SOCl_2 , 然后 $\text{Li}(t\text{-BuO})_3\text{AlH}$; 或 LiAlH_4 , 然后 PCC; (e) CH_3OH , H^+ ; 或 CH_2N_2 ; (f) LiAlH_4 或 B_2H_6 ; (g) SOCl_2 , 然后过量 CH_3NH_2 。

20-38 非对映异构体。

20-40 苯氧基乙酸。

20-45 (a) 储藏室；庚醛；学生；庚酸；(b) 空气氧化；(c) 在使用之前立即准备新鲜的试样。

20-46 (a) 2-苯基丙酸；(b) 2-甲基丙烯酸；(c) 反-2-己烯酸。

第 21 章

21-2 在 2700cm^{-1} 和 2800cm^{-1} 处无醛的 C—H 吸收；在 3000cm^{-1} 处无羧酸的 O—H 吸收。

21-4 (a) 1810cm^{-1} 处为酰氯的 C=O 吸收；(b) 1640cm^{-1} 处为一级酰胺的 C=O 吸收；(c) 3300cm^{-1} 附近有两个 N—H 吸收。

21-5 (a) 丙烯酰胺， $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$ ；(b) 5-己内酯。

21-8 (a) 乙醇，丙酰氯；(b) 苯酚，3-甲基己酰氯；(c) 苄醇，苯甲酰氯；(d) 环丙醇，环己基甲酰氯。

21-9 (a) 二甲胺，乙酰氯；(b) 苯胺，乙酰氯；(c) 氨，环己基甲酰氯；(d) 哌啶，苯甲酰氯。

21-10 (i) PhCH_2OH ；(ii) Et_2NH 。

21-25 (a) 1-丁胺；(b) 乙基环己基胺；(c) $(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ (七元环)；(d) 吗啉；(e) 甲基丙基环己基胺。

21-30 (a) 苯+乙酰氯；(b) 苯+苯甲酰氯；(c) 苯+丁酰氯，然后进行 Clemmensen 反应。

21-32 (a) 正辛醇，甲乙酐 (可用甲酰氯)；(b) 正辛醇，乙酐 (价廉，易用)；(c) 邻苯二甲酸酐，氨 (酸酐形成单酰胺)；(d) 丁二酸酐，甲醇 (酸酐形成单酯)。

21-34 (a) 乙酸酐；(b) 甲醇， H^+ ；(c) 重氮甲烷。

21-36 (a) SOCl_2 ， $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ， LiAlH_4 ；(b) 甲乙酐，然后 LiAlH_4 。

21-38 (a) SOCl_2 ， NH_3 ， POCl_3 ；(b) LiAlH_4 ，制备甲苯磺酸盐， NaCN ；(c) Fe/HCl ，重氮化， CuCN 。

21-45 (a) 苯甲酸乙酯；(b) 乙酸苯甲酸酐；(c) PhCONHPh ；(d) 4-甲氧基二苯甲酮；(e) Ph_3COH 。

21-48 (a) 甲乙酐；(b) SOCl_2 ， CH_3COONa ；(c) 草酰氯；(d) H^+ /加热， $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ；(e) Ag^+ ， H^+ 。

21-51 (H^+ 作用后) (a) $\text{HCOOH} + \text{PhOH}$ ；(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ；(c) 3-(邻羟基苯基)丙酸；(d) $(\text{CH}_2\text{OH})_2 + (\text{COOH})_2$ 。

21-55 (a) Ph_3COH ；(b) $3\text{EtMgBr} + \text{EtCOOEt}$ ，然后 H_3O^+ 。

21-58 (a) 碳酸二乙酯；(b) $\text{CH}_3\text{NHCONHCH}_3$ ；(c) $\text{CH}_3\text{OCONHPh}$ 。

21-62 青霉素。

21-65 乙酸酐，加水将其水解形成稀乙酸。

21-66 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CN}$ 。

21-67 δ -戊内酰胺。

21-68 巴豆酸乙酯。

第 22 章

22-8 (a) 与 (b) 环戊烷羧酸酯和氯仿/碘仿；(c) 2,2,6,6-四碘环己酮；(d) PhCOCHBrCH_3 。

22-12 (a) $\text{CH}_3\text{CHBrCOOH}$ ；(b) PhCOOH ；(c) $\text{HOOCCH}_2\text{CHBrCOOH}$ ；(d) 草酸。

22-16 (a) $\text{PhC}(\text{NCH}_3)\text{CH}_3$ ；(b) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2$ ；(c) 环己酮苯基亚胺；(d) 环己酮哌啶烯胺。

22-17 (a) 烯胺+烯丙基溴；(b) 烯胺+ PhCH_2Br ；(c) 烯胺+ PhCOCl 。

22-19 (a) 2-甲基-3-羟基戊醛；(b) 3-羟基-2,4-二苯基丁醛。

22-20 逆羟醛反应，羟醛缩合的逆反应。

22-24 (a) 2-乙基-2-己烯醛；(b) 1,3-二苯基-2-丁烯-1-酮；(c) 2-环亚己基环己酮。

22-26 $\text{PhCH}=\text{CHCOCH}=\text{CHPh}$ ，“二亚苄基丙酮”。

22-28 (a) 2-甲基-3,3-二苯基-2-丙烯醛；(b) 4,4-二甲基-1-苯基-2-戊烯-1-酮。

22-29 苯甲醛和乙醛。

22-32 (a) 丁醛和戊醛 (否); (b) 两分子的 $\text{PCOCH}_2\text{CH}_3$ (是); (c) 丙酮和 PhCHO (是); (d) 6-羰基庚醛 (是, 但是醛的烯醇化物也发生进攻); (e) 2,8-壬二酮 (是)。

22-34 (a) 发生酯交换作用生成甲基酯和乙基酯的混合物; (b) 皂化。

22-35 无第二个 α -氢时, 不能形成驱动反应完成的最终的烯醇化物。

22-36 (a) 2-甲基-3-羰基戊酸甲酯; (b) 2,4-二苯基-3-羰基丁酸乙酯。

22-37 5-苯基-2-苄基-3-羰基戊酸甲酯。

22-38 (a) 丁酸乙酯; (b) 苯乙酸甲酯; (c) 环己基丁酸甲酯; (d) 环戊基甲酸乙酯。

22-42 (a) $\text{PhCO}-\text{CH}(\text{Ph})\text{COOCH}_3$; (b) 选择性较差, 四种产物; (c) $\text{EtOCOCO}-\text{CH}_2\text{COOEt}$; (d) $\text{EtOCOCH}(\text{CH}_3)\text{COOEt}$ 。

22-43 (a) $\text{PhCOOEt}+\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOEt}$; (b) $\text{PhCH}_2\text{COOMe}+\text{MeOCOCOOMe}$; (c) $(\text{EtO})_2\text{C}=\text{O}+\text{PhCH}_2\text{COOEt}$; (d) $(\text{CH}_3)_3\text{CCOMe}+\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOMe}$ 。

22-47 丙二酸酯的烷基化: (a) PhCH_2Br ; (b) 两次 CH_3I ; (c) $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (d) 两次 $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ 。

22-49 (a) 4-苯基-2-丁酮; (b) 甲基环丁基酮; (c) 环戊酮。

22-50 乙酰乙酸酯的烷基化: (a) PhCH_2Br ; (b) 两次 $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$; (c) PhCH_2Br , 然后 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 。

22-53 用 MVK 烷基化环己酮的烯胺。

22-56 (a) 丙二酸酯负离子+肉桂酸乙酯; (b) 丙二酸酯负离子+丙烯腈, 然后 H_3O^+ ; (c) 环己酮的烯胺+丙烯腈, 然后 H_3O^+ ; (d) 2-甲基环戊酮的烯胺+ $\text{PhCOCH}=\text{CH}_2$, 然后 H_3O^+ ; (e) 先用 CH_3I 然后用 MVK 烷基化乙酰乙酸酯, 再 H_3O^+ ; (f) 将 (a) 的产物水解。

22-62 (1) $g < b < f < a < c < d < e$; (2) a, c, d, e。

22-70 用下列物质烷基化: (a) $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$ (两次); (b) EtBr , 然后 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$; (c) PhCH_2Br 。

22-71 用下列物质烷基化: (a) CH_3I , 然后用环己基溴甲烷; (b) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$; (c) MVK (水解, 脱羧, 然后羟醛缩合得到产物)。

22-75 (a) 己二酸二甲酯的 Dieckmann 反应, 烯丙基溴烷基化, 水解并脱羧; (b) 环戊酮的羟醛缩合, 然后脱水; (c) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ 的 Robinson 反应, 然后还原。

22-77 (a) $\text{EtCOPh}+\text{MVK}$; (b) 环己酮和乙基乙烯基酮; (c) 环己酮和 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCCH}_3$ 。

第 23 章

23-2 (a) 两个 C^* , 两对对映异构体; (b) 一个 C^* , 一对对映异构体; (c) 四个 C^* , 八对对映异构体; 三个 C^* , 四对对映异构体。

23-5 D 系列为 (R) 型, L 系列为 (S) 型。

23-15 28% 的 α 型, 72% 的 β 型。

23-19 半乳糖醇是对称的 (内消旋), 非手性的。

23-20 L-古洛糖和 D-古洛糖有着相同的结构, 只是二者的两个端基 CHO 和 CH_2OH 的位置互换。

23-21 (a) D-甘露糖酸; (b) D-半乳糖酸; (c) Br_2 不能氧化酮糖。

23-22 (a) D-甘露糖二酸; (b) D-半乳糖二酸。

23-23 A 是半乳糖, B 是葡萄糖。

23-24 (a) 非还原性糖; (b) 还原性糖; (c) 还原性糖; (d) 非还原性糖; (e) 还原性糖; (f) “蔗糖”属于非还原性糖, 应该以“-oside”结尾。

23-27 葡萄糖, 苯甲醛和 HCN (有毒)。

23-38 A=D-半乳糖; B=D-塔罗糖; C=D-来苏糖; D=D-蔗糖。

23-39 E=D-核糖; F=D-赤藓糖。

23-44 还原性糖, 有变旋现象。

23-45 还原性糖, 有变旋现象。

23-46 α -D-吡喃葡萄糖基- α -D-吡喃葡萄糖苷。

23-47 蜜二糖为 6-O-(α -D-吡喃半乳糖基)-D-吡喃葡萄糖。

23-58 (a) D-核糖; (b) D-阿卓糖; (c) L-赤藓糖; (d) L-半乳糖; (e) L-艾杜糖。

23-65 (a) D-阿拉伯糖和来苏糖; (b) D-苏糖; (c) X=D-半乳糖; (d) 否。光活性的己糖降解成一个光活性的戊糖, 戊糖被氧化成一个光活性的糖二酸; (e) D-苏糖给出一个光活性的糖二酸。

23-68 (a) D-塔格糖是一个己酮糖, 为 D-果糖的 C4 差向异构体; (b) C6 上的 O 与异头碳 (C2) 形成吡喃糖构象。

23-69 D-阿卓糖。

23-73 (a) 否; (b) 是; (c) 只适用于双螺旋的 DNA。

第 24 章

24-6 与吡咯类似, 吡啶 N 上的孤对电子是芳香性六隅体的一部分。组氨酸上的一个 N 与吡啶中的类似, 其孤对电子位于 sp^2 杂化轨道上。

24-9 用下列物质进行还原氨化: (a) CH_3COCOOH ; (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCOOH}$; (c) $\text{HCH}_2\text{COCOOH}$; (d) $\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{COCOOH}$ 。

24-10 从如下原料开始: (a) CH_3COOH ; (b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; (c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3\text{COOH}$; (d) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

24-11 N-丙二酸酯基邻苯二甲酰亚胺以及 (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$; (b) PhCH_2Br ; (c) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$; (d) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 。

24-15 脱酰基化的 L-对映体上的游离的氨基可在稀酸中被质子化, 从而变得可溶。

24-23 (a) 亲核性芳香取代; (b) Edman 法只能断裂 N 端基的氨基酸, 而剩余的未受干扰的链可供进一步降解。

24-25 $\text{Cys-Tyr-Phe-Gln-Asn-Cys-Pro-Arg-Gly} \cdot \text{NH}_2$ 。

24-27 加入氯甲酸乙酯, 然后和 Gly 反应, 再加氯甲酸乙酯, 然后和 Leu 反应, 用 H_2 和 Pd 脱保护。

24-30 依次与下列物质反应: TFA (CF_3COOH), Boc-Gly 和 DCC, TFA, Boc-Leu 和 DCC, HF。

24-34 (a) Ruhemann 紫; (b) 丙氨酸; (c) $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{COOH})\text{NHCOCH}_3$; (d) L-脯氨酸和 N-乙酰基-D-脯氨酸; (e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$; (f) 异亮氨酸; (g) 3-甲基-2-溴丁酸; (h) 缬氨酸。

24-35 (a) $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Pd}$; (b) Br_2/PBr_3 , H_2O , 过量 NH_3 ; (c) $\text{NH}_3/\text{HCN}/\text{H}_2\text{O}$, H_3O^+ ; (d) Gabriel Malonic 酯合成。

24-37 将醇转化成对甲苯磺酸酯, 然后用过量的氨进行取代。

24-42 天冬氨酸苯基丙氨酸甲酯。

24-43 Phe-Ala-Gly-Met-Ala。

24-46 (a) C 端基酰胺, 或谷氨酸酰胺 (谷氨酰胺); (b) C 端基的 Glu 为环状酰胺 (焦谷氨酰基), 它可以有效阻断 N 端基。C 端基 Pro 是一个酰胺; (c) 环状五肽。

24-49 鸟氨酸的结构为 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, 类似于赖氨酸, 有着相似的 IEP。

24-51 Ala-Lys-Phe-Glu-Gly-Tyr-Arg-Ser-Leu-Ile。

第 25 章

25-2 三油酸甘油酯 (熔点 -4°C) 的氢化生成三硬脂酸甘油酯 (熔点 72°C)。

25-9 雌二醇是一种酚, 溶解在氢氧化钠水溶液中。

25-13 (1) 倍半萜; (2) 单萜; (3) 单萜; (4) 倍半萜。

25-15 (a) 一种甘油三酸酯 (一种脂肪); (b) 一种烷基硫酸酯洗涤剂; (c) 一种蜡; (d) 一种倍半萜; (e) 一种甾族化合物。

25-17 (a) H_2/Ni , LiAlH_4 ; (b) H_2/Ni ; (c) 从 (b) 来的硬脂酸, 加 SOCl_2 , 然后 1-十八醇 (a); (d) O_3 , 然后 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$; (e) KMnO_4 , 然后 H^+ ; (f) Br_2/PBr_3 , 然后 H_2O 。

25-19 (LiAlH_4) 还原, 用硫酸酯化。

25-21 (a) 沉淀在稀酸中的硬脂酸钠或 Ca^{2+} ; (b) 链烷烃“蜡”不皂化; (c) 肉豆蔻酸当用碱处理时显示酸性; (d) 三油酸甘油酯使 Br_2 的 CCl_4 褪色。

25-28 伞形花子油酸是顺-6-十八碳烯酸。

25-30 像糖一样的头部是极性的和亲水性的, 而像烷烃一样的尾部是非极性的和疏水性的。这是一个好的非离子性表面活性剂 (是一种不带电荷的洗涤剂)。

第 26 章

26-1 如果它们加成是按另一种取向, 自由基中间体就不会是苄基自由基。

26-3 苄基氢更容易被夺去。

26-4 它们所有的加成都得到较高取代的碳正离子。

26-5 (a) 和 (b) 是可能的, (c) 不能很好地聚合。

26-6 链末端的阳离子夺取链中间苄基处的氢。在异丁烯中, 三级碳正离子必须从二级碳上夺氢: 不太可能。

26-15 甘油中第三个羟基增加了链 (带有对苯二甲酸与两个羟基链接) 的交联, 得到刚性的聚酯。

26-19 像在思考题 26-15 中一样, 甘油增加了交联。

26-23 (a) 聚氨酯; (b) 缩聚聚合物; (c) 对苯二甲酸二甲酯和 1,4-丁二醇, 酯交换。

26-25 (a) 聚脲; (b) 缩聚聚合物; (c) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$ 和 CO_2 。

26-26 (a) 聚醚 (加成聚合物); (b) 环氧乙烷; (c) 碱催化剂。

26-27 (a) 加成聚合物, 合成橡胶; (b) 2-氯-1,3-丁二烯 (“氯丁二烯”)。

26-28 (a) $-\text{CH}_2-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{O}]_n-$; (c) 加成聚合物。

26-31 (b) 和 (c) 两个答案都是否定的, 聚酯酸乙烯是加成型聚合物, 酯基不在主链上; (d) 乙烯醇 (烯醇易转化成乙醛) 不稳定。

图片提供者

Dr. L.G. Wade Jr.	Jim Sugar Photography/CORBIS
Enrico Ferorelli	SuperStock, Inc.
C.B. & D.W. Frith/Bruce Coleman Inc.	Stamp from the private collection of Professor
S. Solum/Getty Images, Inc.	C.M. Lang, photography by Gary J. Shulfer,
David T. Roberts/Nature's Images/Photo	University of Wisconsin, Stevens Point. "1966,
Researchers, Inc.	Belgium (Scott #624)"; Scott Standard Postage
Ed Degginger/Color-Pic, Inc.	Stamp Catalogue, Scott Pub. Co., Sidney, Ohio.
Jerry Mason/Science Photo Library/Photo	Edmond Van Hoorick/Getty Images, Inc.
Researchers, Inc.	Thomas Eisner and Daniel Aneshansley,
AP/Wide World Photos	Cornell University
Alamo Area Council of Governments	Joel Gordon Photography
Ed Degginger/Color-Pic, Inc.	SuperStock, Inc.
AP/Wide World Photos	Paul Freed/Animals Animals/Earth Scenes
David Parker/Science Photo Library/Photo	Richard Reid/Animals Animals/Earth Scenes
Researchers, Inc.	Ted Horowitz/Corbis/Stock Market
Roger Viollet/Getty Images, Inc.	Richard Hutchings/Photo Researchers, Inc.
CORBIS	Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.
Kellogg Brown & Root Inc.	Andy Sacks/Getty Images Inc.
Parr Instrument Company	Judy Davidson/Science Photo Library/
Tom Bochsler/Pearson Education/PH College	Photo Researchers, Inc.
John Blaustein/Getty Images, Inc.	Institut Pasteur/CNRI/Phototake NYC
AP/Wide World Photos	Dr. Gopal Murti/Phototake NYC
Marty Cordano/DRK Photo	Chris Thomaidis/Getty Images Inc.
AP/Wide World Photos	James King-Holmes/Oxford Centre for Mole-
Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.	cular Sciences/Science Photo Library/Photo
Richard Megna/Fundamental Photographs	Researchers, Inc.
Kratos Analytical Inc.	Silver Burdett Ginn
Varian, Inc.	Michael Abbey/Photo Researchers, Inc.
Simon Fraser/Science Photo Library/Photo	Ralph C. Eagle, Jr., M.D./Photo Researchers, Inc.
Researchers, Inc.	S. Solum/Getty Images, Inc.
Lunagraphix/Photo Researchers, Inc.	Martin Rotker/Phototake NYC
Warren Anatomical Museum, Countway	Oliver Meckes & Nicole Ottawa/Photo
Library of Medicine, Harvard Medical	Researchers, Inc.
School	David R. Frazier/Photo Researchers, Inc.
	E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc.

中文索引

氨基	768	NMR 波谱仪	501	醇和氯化亚砷的反应	428
氨基甲酸酯	906, 907	玻璃化转变温度	1095	醇和氢卤酸的反应	423
L-氨基酸	1020	伯胺	768, 930	醇钾	384
氨基酸	1020	伯醇的形成	391	醇钠	384
氨基糖	1004	α, β 不饱和醛或酮	933	醇双分子脱水	563
氨基转移作用	1028	不对称还原	309	醇脱水反应	278
氨解	880	不对称碳原子	159	醇盐的反应	441
铵盐	776	不完全蛋白质	1023	醇盐离子	420
胺	67	参比池	615	磁矩	497
胺的重氮化	796	残基	1036	磁偶合范围	515
Gabriel 胺合成法	807	差向异构体	973	Ziegler-Natta 催化剂	1088
八隅规则	6	拆分	189	Lindlar's 催化剂	356
斑蝥素	895	拆分试剂	189	Milkilson's 催化剂	309
半缩醛	745	Hofmann 产物	272	催化加氢得到顺式烯烃	356
饱和的	75	超共轭效应	222	催化加氢得到烷烃	356
保护基	749	彻底烷基化	788	催化裂解	279
倍半萜烯	1076	Robinson 成环反应	955	大环轮烯	635
苯的特殊反应	626	赤道键	102	单键	8
苯的特殊稳定性	627	赤式	972	单糖	977
苯基醚	565	稠合杂环化合物	649	单体	262, 1081
苯炔	690	稠环	110	单萜	1076
苯炔机理	690	稠环芳烃	645	单脂	1064
比旋光度	169	臭氧化反应	322	蛋白质	861
吡啶	641	臭氧氧化	364	氮反转	770
吡咯	642	臭鼬	404	氮芥	210
吡喃	558	醇	66, 374	的确良	1092
吡喃糖和呋喃糖的命名	976	醇胺	741, 930	等电点	1025
必需氨基酸	1023	醇的沸点	379	低聚糖	1001
苄基位置	695	醇的还原	423	低密度聚乙烯	1084
Fourier 变换红外光谱仪	458	醇的结构和分类	374	底物	216
变性	1054	醇的溶解性	380	碘仿反应	925
变性酒精	383	醇的生物氧化	418	电磁波谱	453
变旋现象	978	醇的脱水反应	429	电负性	9
标准吉布斯自由能变	123	醇的氧化	414	电子冲击离子化	478
2-丙醇	383	醇的质谱	487	电子构型	4
丙二醇	378	醇分类	375	电子密度	3
丙二酸酯合成法	947	醇和酚的酸性	383	电子云密度	36
波函数	36	醇和卤化磷反应	427	淀粉	1002

- 叠氮 808
 1,3-丁二烯的分子轨道 590
 1,3-丁二烯的结构和成键 589
 动力学 118
 动力学控制 596
 C 端基 1036
 N 端基 1036
 端基异构体 977
 端炔烃 342
 对称面 161
 对映异构过量 173
 对映异构体 158
 钝化基 674
 多边形规则 633
 多步合成 442
 多羟基醛 968
 多羟基酮 968
 多糖 1001
 多相催化 308

 葱 645
 儿茶酚 379
 二级醇 375
 二级醇的形成 392
 二级结构 1051
 二级酰胺 863
 二甲基亚砷 417
 二硫醇 404
 二硫化物 405
 二硼烷 304
 1,3-二噻烷 726
 二羧酸 826
 二烷 558
 二烷基铜锂 396, 729
 二元醇 377

 Sanger 法 1041
 反芳香性 634
 反交叉式 92
 反马尔科夫尼科夫加成 295
 s-反式 593
 反式共平面 272
 反式环烯烃 268
 反式加成反应 301
 反式异构体 259

 Sandmeyer 反应 799
 Simmons-Smith 反应 311
 Wittig 反应 735
 E2 反应 234
 Diels-Alder 反应 603
 HVZ 反应 927
 S_N1 反应 221
 S_N2 反应 208
 E1 反应的机理 230
 S_N1 反应的立体化学 224
 S_N1 反应机理 221
 反应机理 118
 反应-能量曲线图 132
 反应速率 129
 范德华半径 203
 芳香离子 637
 芳香烃 65
 芳香性 633
 芳香杂环化合物 641
 芳香族亲电取代 663
 芳香族亲核取代反应 688
 芳香族酸 824
 仿生合成 1027
 非成键电子 7
 非对映异构体 181
 非环 94
 IR 非活性振动 457
 非手性 158
 非氧化非还原 412
 非质子溶剂 215
 菲 645
 肥皂 1067
 沸点 269
 费歇尔-Rosanoff 规则 187
 费歇尔投影式 177
 费歇尔酯化 862
 C₆₀ 分子 648
 分子的偶极矩 55
 分子轨道对称守恒理论 610
 分子间脱水 431
 分子离子 478
 分子离子化 477
 分子式 18
 酚 375, 378
 酚的酸性 385
 酚和酚的命名规则 375
 酚基醚的合成 562
 呋喃 558, 644
 氟里昂 200
 辅基 1051
 复杂裂分 520
 复脂 1064
 富勒烯 648

 甘油三酸酯 1064
 甘油酯 1064
 高碘酸氧化断裂 436
 高锰酸盐氧化 363
 高能电子撞击 477
 隔离双键 587
 铬酸鉴别 416
 铬酸试剂 414
 π 给体 671
 汞离子-催化水合反应 360
 共轭双键 587
 共轭酸碱 21
 共价键 6
 共聚物 1091
 共振 499
 共振给体 671
 共振降低 468
 共振能 589
 共振式 626
 共振式的局限性 628
 共振稳定化 671
 构象的能力 90
 构象对映异构 175
 构象分析 90
 构象改变 525
 构象异构体 88
 构型翻转 220
 构造异构体 51, 156
 孤对电子 7
 固相合成法 1046
 1,4-关系 594
 官能团 64
 冠醚络合物 556
 光化学引发的环加成 611

光学纯度	173	环丙烯酮	640	甲基迁移	226
N+1 规则	514	环庚三烯酮	640	甲醛	55
2° 规则	184	环庚三烯阳离子	639	甲烷的氯化反应	118
Cahn-Ingold-Prelog 规则	163	环己烷的构象	100	价	8
Woodward-Fieser 规则	617	[4+2] 环加成反应	603	价电子	5
Saytzeff 规则	235	环醚	557	Hammond 假设	140, 882
Woodward-Hoffmann		环烷烃	63, 94	间同立构体	1087
规则	610	环戊二烯阴离子	637	间位定位基	674
Hund 规则	5	环烯烃	64	间位允许的	674
s 轨道	42	环辛四烯二价阴离子	639	简并轨道	4
p 轨道	38	环氧化反应	317, 570	碱	20, 208
轨道	3	环氧化合物	557, 569	碱催化环氧化合物的开环	575
过渡态	132, 209	环氧化合物与格氏试剂和有		碱度	68
过氧化物	295	机锂试剂反应	577	碱离解常数	23, 773
过氧化效应	297	环氧开环的方向	576	建设性交盖	590
过氧酸	317	环氧树脂	579	Lucas 鉴定	425
过氧酸环氧化	569	环张力	97	π 键	40, 254
焓	125	环状酰胺	864	σ 键	38, 254
Gatterman-Koch 合成	687	磺胺	790	键的解离能	126
Strecker 合成法	1030	磺化	667	键的偶极矩	54
Kiliani-Fischer 合成法	989	活化的	669	键线式	18
合成炔烃	348	活化基团	669	Ruff 降解	988
合成洗涤剂	1068	活化能	131	降解反应	989
核磁共振波谱	497	活化中心	1053	交叉羟醛缩合	934
核磁共振 (NMR) 光谱	452	IR 活性振动	457	交叉 Claisen 缩合	943
核磁共振影像	540	活性中间体	119, 144	胶团	1067
核磁共振原理	497	积分曲线	510	角张力	97
核糖核苷酸	1007	基峰	480	较大的稠环芳烃	646
红外光谱	452	极性	270	节点	4, 37
红外光谱的优势和局限性	471	极性共价键	9	节面	4
互变异构	361, 920	极性溶剂	554	Lewis 结构	6
互溶	381	几丁质	1003	Kekulé 结构式	625
化学等价	508	几何异构体	53, 96	结构式	16
化学计量学	306	季铵盐	768	结构异构体	51
化学位移	502	1,2-加成	594	解释 ¹³ CNMR 谱	537
化学位移的特征值	505	加成型聚合物	1081	金刚石	647
Wolff-Kishner 还原	752	加聚物	262	金属-液氨还原得到反式	
还原	412	甲苯二异氰酸酯	1094	烯烃	357
还原氨基化	804	p-甲苯磺酸	421	“禁阻”[2+2] 环加成	611
Birch 还原反应	693	甲苯磺酸酯	421	晶体熔融温度	1095
还原糖	983	甲醇	381	腓	68, 728, 740, 809, 864
环	94	甲醇碳原子	375	静电位能图	9
环丙烯	267	甲基	78	酒精脱氢酶	418
				锯架结构式	89

- 聚氨基甲酸乙酯 908
 聚氨酯 1094
 聚合反应 325
 聚合反应的立体化学
 控制 1088
 聚合物 262, 900, 1081
 聚合物的立体化学 1087
 聚醚 556
 聚碳酸酯 908, 1093
 聚酰胺 903, 1091
 聚酯 900, 1092
 绝对构型 186
 均聚物 1090
 均裂 126
 均相催化 308

 凯夫拉尔 1092
 抗坏血酸 899
 抗生素 861
 可极化效应 213
 可逆和不可逆变性 1054
 可烯醇化的氢 921
 克莱门森还原 687, 752
 空间位阻 93
 苦味酸 440
 快速质子转移 526
 醌 698

 拉伸频率 871
 蜡 1064
 类固醇 1071
 类脂 1063
 累积双键 588
 离去基团 209, 881
 离去基团效应 223
 离域 13
 离子键 6
 立体化学 52, 156
 立体异构体 52
 立体阻碍 214
 连二卤代物 199
 1,4'连接 997
 链反应 119
 链引发步骤 119
 链增长步骤 119
 链增长聚合物 1081
 链终止步骤 119
 粮食醇 374, 382
 两面角 89
 两性离子 1024
 裂解 86
 邻苯二酚 379
 邻、对位定位 671
 邻、对位定位基 669
 邻二卤代物 199
 邻交叉式构象 92
 邻氯醇的取代 570
 邻氯醇的制备 570
 磷酸甘油酯 1069
 磷酸酯 440
 磷脂 1069
 磷脂酸 1069
 硫醇 404
 硫醇盐负离子 404
 硫化 1089
 硫醚 566
 硫酸酯 438
 硫酸酯 904
 卤代醇 315
 卤代烃 197
 卤仿反应 924
 卤化 87
 卤镧离子 677
 卤素交换反应 211
 氯化铬酸吡啶盐 415
 卵磷脂 1070
 轮烯 628
 螺环化合物 110
 α -螺旋 1051
 σ 络合物 663
 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 络合物 555
 麻醉剂 200
 马尔科夫尼科夫规则 294
 吗啡 2
 迈克尔 (Michael) 加成
 反应 952
 毛蒿素 341
 煤油 85
 酶分离作用 1032
 咪唑 643
 醚 66
 醚的沸点 553
 醚的红外光谱 559
 醚的结构和极性 553
 醚的普通命名 557
 醚的 NMR 谱 561
 醚的质谱 559
 Williamson 醚合成 441
 醚键断裂 564
 糜烂性毒气 404
 密度 204, 269
 嘧啶 643
 E-Z 命名 259
 IUPAC 命名 77
 摩尔消光系数 616
 木醇 374

 钠 D 线 168
 萘 645
 脑磷脂 1070
 内炔烃 342
 内酰胺 864
 内消旋化合物 184
 内型规则 606
 内酯 862
 尼古丁 2
 尼龙 6 1092
 尼龙 903, 1091
 尿素 1, 906
 Raney 镍 751
 扭力能 90
 扭应变 90
 农药 201
 诺梅克斯 1092

 偶氮 800
 偶合常数 517
 偶极矩 9
 偶极离子 1024
 偶极-偶极作用 57
 偶然等价 510
 盘尼西林 861

硼氢化反应	303	球状蛋白	1051	叁键	8, 48
硼氢化钠	399	巯基	404	色谱法拆分	190
硼氢化钠的应用	400	曲线箭头形式	27	London 色散力	57
偏共振去偶	536	α -取代	919	熵	125
嘌呤	643, 649	取代反应	207	伸缩振动	455
频哪醇的重排	435	取代基	78	生命力论	1
平衡常数	123	去屏蔽作用	500	十三碳六烯-2,3-环氧的 开环	574
平面偏振光	166	全交叉式构象	90	石蜡	86
屏蔽作用	500	全同立构体	1087	石墨	647
苧婆酸	267	全重叠式	91	实验式	19
破坏性交盖	590	醛	66, 710	Lucas 试剂	425
普通命名	77	醛醇	981	Jones 试剂	416
^{13}C NMR 谱	533	醛基质子	507	Tollens 试剂	751
前列腺素	1073	醛糖	969	Grignard 试剂 ...	389, 892, 894
羟胺	794	醛糖二酸	982	Collins 试剂	416
羟汞化-脱汞作用	300	醛糖酸	982	Tollens 试验	751, 983
羟基	66, 824	醛脱氢酶	419	手性	157
羟基化反应	320	炔醇	342, 376	叔胺	768
β 羟基醛酮	938	炔氢	342, 507	双丙酮醇	932
羟醛环化反应	937	炔碳负离子	346	双酚 A	1094
羟醛缩合	931	炔烃	64, 341	双键	8, 40
羟醛缩合反应	931	炔烃的加成反应	355	双糖	997
桥环	110	炔烃的酸性	346	双萜	1076
Bredt's (桥环) 规则	268	炔烃的氧化	363	双烯体的 <i>s</i> -顺式构象	605
桥头碳	110	燃烧	86	1,3-双轴干涉	105
亲电加成反应	291	燃烧热	97	水合茚三酮	1034
亲电试剂	27, 292, 919	热力学	118	顺反异构	259
亲核加成	732	热力学控制	597	顺反异构体	53
亲核试剂	208, 292	热塑性的聚合物	1095	顺反异构现象	96
亲双烯体	603	人造丝	1001	<i>s</i> -顺式	593
亲水的	381	溶剂效应	224	顺式加成	301
亲水性	1067	乳化	1068	顺式立体化学	606
氢化还原	399	乳浊液	1068	顺式异构体	259
氢化铝锂	399, 890	朊病毒蛋白	1055	斯托克 (Stork) 反应	931
氢化铝锂的应用	400	萨纶	1091	四甲基硅烷	502
氢化热	263	噻吩	644	四氯化碳	199
氢化物试剂	399	三氟化硼乙醚盐	556	苏式	972
氢键	58	三级醇	375	速率常数	129
氢键质子	507	三级醇的形成	392	速率控制步骤	134
氢解	1033	三级酰胺	864	ABS 塑料	1091
氢转移	226	三萜	1076	酸	20
氰醇	739	三酰甘油	1064	酸催化环氧化合物的开环 反应	572
氰基	68				



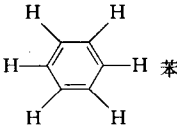
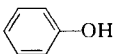
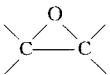

- 酸催化开环 318
 酸酐 866
 酸解常数 22
 碎片 477
 羧基 66, 824
 羧酸 66, 824
 羧酸的衍生物 393
 羧酸根离子 824
 羧酸盐 833
 羧酸质子 507
 缩氨基脒 742
 Dieckmann 缩合 943
 Claisen 缩合 940
 缩合 919
 缩合反应 741
 缩聚型聚合物
 1081, 1082, 1091
 缩醛 744
 缩酮 744
 肽 1037
 肽键 1035
 酞酸 827
 碳-氮键的红外吸收 470
 碳 NMR 的灵敏度 533
 碳负离子 147
 碳化学位移 534
 碳纳米管 648
 碳水化合物 968
 碳酸 906
 碳酸酯 906
 碳-碳键伸缩频率 459
 碳烯 148, 311
 碳正离子 145
 碳正离子稳定性 223
 碳基 66, 710, 824
 β -碳基酯 940
 糖醇 981
 糖苷 984
 糖苷连接 997
 糖苷配基 985
 糖类 967
 糖脲 988
 天然橡胶 1089
 萜类化合物 1077
 萜烯 1074, 1075
 通过夺氢反应发生链
 支化 1084
 同位素 3
 同系物 76
 酮 66, 710
 酮糖 969
 酮-烯醇互变异构 921
 头孢菌素 902
 Haworth 投影式 974
 脱磺化 668
 脱卤化氢反应 207
 脱氢作用 280
 脱氧核糖核酸 1008
 瓦尔登转化 220
 外消旋混合物 172
 外用酒精 383
 弯曲振动 455
 完全蛋白质 1023
 烷基 64, 78
 Friedel-Crafts 烷基化 681
 烷基烷基醚 556
 烷烃 63, 75
 烷烃的质谱 484
 烷氧负离子 346, 383
 烷氧汞化-脱汞化作用 302
 烷氧基汞化-脱汞反应 562
 烷氧基烷 556
 烷氧离子 441
 微晶的微晶区域 1095
 α 位碳原子 919
 脞 742
 无定形炭 647
 无规卷曲 1053
 无规立构体 1087
 无机酸的酯 438
 烯胺 929
 烯丙基卤化反应 205
 烯丙基阳离子 593
 烯丙基自由基 593
 烯丙型自由基的稳定性 598
 烯醇 360, 376, 920
 烯醇离子 920
 烯二醇重排反应 980
 烯炔 342
 烯烃 64, 253
 烯烃的催化氢化反应 308
 烯烃的氢化反应 291
 烯烃的水合反应 298
 烯烃的形成 429
 烯烃的质谱 487
 烯烃与卤素的加成反应 312
 席夫碱 741
 L 系列 970
 D 系列 970
 系统命名 77
 纤维蛋白 1051
 纤维黏液 1002
 纤维素 1001
 酰胺 67, 68, 861
 酰胺官能团 861
 酰化-还原 806
 酰基的亲核取代 843
 酰基的亲核取代反应 876
 Friedel-Crafts 酰基化 685
 酰基正离子 685
 酰基转换反应 876
 酰卤 865
 酰氯 67
 相对构型 186
 相似相溶 60
 相转移催化剂 778
 香精油 1074
 Cope 消除 795
 β 消除 312
 Hofmann 消除 791
 α 消除 312
 消除反应 207, 230
 硝化 666
 硝鎓离子 666
 硝酸甘油 439
 硝酸酯 439
 协同反应 209, 604
 斜交构象 90
 辛烷值 84
 NMR 信号数量 508

形式电荷	10	异裂	126	质荷比	478
休克尔规则	634	异氰酸盐	907	质谱	452, 477
溴鎓离子	313	异头碳	977	质谱仪	477
旋光测定法	166	异戊二烯	1075	质子化	554
旋光性	167	异辛烷	85	质子性溶剂	215
旋光仪	168	阴离子聚合	327, 1086	质子自旋去偶	536
亚氨基	930	引发阶段	1084	C 终端	1036
亚胺	740	英国反糜烂性气体	404	N 终端	1036
亚甲基	76	硬水	1068	终端残基分析	1041
N-亚硝胺	797	用 NBS 溴代反应	598	仲胺	768, 930
烟酰胺	418	油	1064	重氮偶合	800
2,4-DNP 衍生物	743	有机化学	1	重叠式构象	89
阳离子聚合	325, 1085	有机金属化合物	388	重金属炔化物	347
Swern 氧化	417	有机锂试剂	389	McLafferty 重排	720
氧化	412	右旋的	168	Hofmann 重排	810, 901
氧化胺	794	右旋糖	979	重排	226
氧化裂解	321	诱导稳定化	671	周环反应	610
氧杂环丁烷	558	Pauli 原理	5	轴向键	102
氧杂环己烷	558	原子轨道	3	逐步增长聚合	1091
氧杂环戊烷	558	原子轨道线性组合	38	逐步增长聚合物	1082
叶立德	735	杂化原子轨道	42	主要基团(优先级逐次 递减)	376
液相合成法	1044	杂原子	256	转氨酶	1028
一级醇	375	皂化	1067	准确质量	481
一级结构	1008, 1051	皂化反应	887	紫外(UV)光谱	452, 612
一级酰胺	863	增长阶段	1084	自动氧化	566
乙醇	382	增塑剂	1096	β 自旋状态	498
乙二醇	378	憎水的	381	α 自旋状态	498
乙醛	48	憎水性	1067	自旋-自旋裂分	512
乙炔	343	折叠片状	1051	自由基	146
乙炔的制备	344	正烷烃	76	自由基的稳定性	136
乙炔烃	341	脂肪	887, 1064	自由基聚合	326, 1083
乙烯	261	脂肪酸	1064	自由基卤化反应	204
乙烯基和芳香质子	506	脂肪族酸	824	自由基阳离子	478
乙烯基正离子	359	脂双层	1071	自由基抑制剂	143
乙烯缩醛	746	指纹区	456	自由能	123
乙烯缩酮	746	酯	67, 862	自由诱发衰减	533
乙烯酮	895	Fischer 酯化	437, 844	腺	742
乙酰辅酶 A	905	Fischer 酯化反应	883	最低沸点恒沸物	382
乙酰乙酸酯合成法	950	酯交换作用	884	左旋的	168
异丙醇	374, 383	Claisen 酯缩合	939	van der Waals 作用力	58
异构体	51				




英文索引

ADH	418	GC-MS	480	PETN	440
ALDH	419				
Amyl	361	Lexan	1093	Raney Ni	401
		mercaptan	404	RDX	440
BAL	404	parsalmide	341	RNA	1008
disiamylborane	361	PCC	415	TNT	440
Dynemicin A	341				

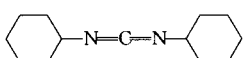
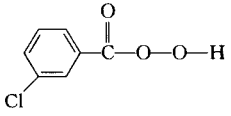
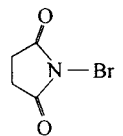


常见有机化合物及其官能团

类 别	通 式	官 能 团	举 例
烷烃	$R-H$		$CH_3CH_2CH_2CH_3$ 丁烷
卤代烷	$R-X$	$X=F, Cl, Br, I$	$CH_3CH_2CH_2Cl$ 1-氯丙烷
烯烃	$R-CH=CH-R'$	$C=C$	$CH_3CH_2-CH=CH_2$ 1-丁烯
炔烃	$R-C\equiv C-R'$	$C\equiv C$	$CH_3-C\equiv C-CH_3$ 2-丁炔
芳香族化合物		苯环, 也画作 	 苯
醇	$R-OH$	羟基	CH_3CH_2-OH 乙醇
酚	$Ar-OH$	芳环上的羟基	 苯酚
硫醇	$R-SH$	巯基	CH_3-SH 甲硫醇
醚	$R-O-R'$	两个烷基间的氧	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$ 乙醚
环氧化物		三元环醚	 1,2-环氧环己烷
酮	$R-\overset{O}{\underset{ }{C}}-R'$	羰基	$CH_3-\overset{O}{\underset{ }{C}}-CH_3$ 丙酮
醛	$R-\overset{O}{\underset{ }{C}}-H$	羰基	$CH_3CH_2-\overset{O}{\underset{ }{C}}-H$ 丙醛
羧酸	$R-\overset{O}{\underset{ }{C}}-OH$	羧基	$CH_3-\overset{O}{\underset{ }{C}}-OH$ 乙酸
酯	$R-\overset{O}{\underset{ }{C}}-O-R'$	烷氧酰基	$CH_3-\overset{O}{\underset{ }{C}}-O-CH_2CH_3$ 乙酸乙酯
酰胺	$R-\overset{O}{\underset{ }{C}}-NH_2$	酰氨基	$H-\overset{O}{\underset{ }{C}}-N(CH_3)_2$ N,N-二甲基甲酰胺
胺	$R-NH_2$	氨基	$CH_3CH_2-NH_2$ 乙胺
腈	$R-C\equiv N$	氰基	$CH_3CH_2-C\equiv N$ 丙腈
硝基烷	$R-NO_2$	硝基	$CH_3CH_2-NO_2$ 硝基乙烷

有机化学中的常见基团

有机基团缩写	含 义	结 构
Ac	乙酰基	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$
	烯丙基	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Boc	叔丁氧羰基	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
Bn	苄基	$\text{Ph}-\text{CH}_2-$
<i>n</i> -Bu	正丁基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
<i>i</i> -Bu	异丁基	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$
<i>s</i> -Bu	仲丁基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
<i>t</i> -Bu	叔丁基	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$
Bz	苯甲酰基	$\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-$
Cbz(或 Z)	苯甲氧羰基	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
Et	乙基	CH_3CH_2-
<i>c</i> -Hx	环己基	
Me	甲基	CH_3-
Ph	苯基	
Pr	丙基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
<i>i</i> -Pr	异丙基	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$
Sia	仲异戊基	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
THP	四氢吡喃基	
Ts	对甲苯磺酰基, 甲苯磺酰基	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-$
	乙烯基	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-$

常见试剂与溶剂

缩 写	结 构
Ac ₂ O	乙酸酐 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
DCC	二环己基碳二亚胺 
DIBAL 或 DIBALH	二异丁基氢化铝 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{AlH}$
DME, “glyme”	1,2-二甲氧基乙烷 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
diglyme	双(2-甲氧基乙基)醚 $(\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
DMF	二甲基甲酰胺 $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
DMSO	二甲基亚砜 $\text{CH}_3-\text{S}(=\text{O})-\text{CH}_3$
EtOH	乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
EtO ⁻	乙氧基离子 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}^-$
Et ₂ O	乙醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
HMPA, HMPT	六甲基磷酰胺 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{O}$
LAH	氢化铝锂 LiAlH_4
LDA	二异丙基氨基锂 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}^- \text{Li}^+$
MCPBA	间氯过氧苯甲酸 
MeOH	甲醇 CH_3OH
MeO ⁻	甲氧基离子 CH_3O^-
MVK	甲基乙烯基酮 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
NBS	<i>N</i> -溴代琥珀酰亚胺 
PCC	吡啶氯铬酸盐 $\text{pyr} \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{HCl}$
Pyr	吡啶 
<i>t</i> -BuOH	叔丁醇 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$
<i>t</i> -BuOK	叔丁醇钾 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^- \text{K}^+$
THF	四氢呋喃 
TMS	四甲基硅烷 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$

注：并非所有缩写均用于本书，仅供参考。

¹HNMR 化学位移特征值

质 子 类 型	近似值 δ	质 子 类 型	近似值 δ
烷烃 $\left[\begin{array}{l} (-\text{CH}_3) \\ (-\text{CH}_2-) \\ (-\text{CH}-) \\ \end{array} \right.$ 甲基 亚甲基 次甲基	0.9 1.3 1.4	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \\ \quad \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 丙烯基	1.7
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 甲基酮	2.1	Ph—H 芳基	7.2
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 乙炔基	2.5	Ph—CH ₃ 苄基	2.3
R—CH ₂ —X (X=卤素,—O—)	3~4	R—CHO 醛	9~10
$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \\ \quad \\ \quad \text{H} \end{array}$ 乙烯基	5~6	R—COOH 酸	10~12
		R—OH 醇	可变,约 2~5
		Ar—OH 酚	可变,约 4~7
		R—NH ₂ 胺	可变,约 1.5~4

注：表中所列为近似值，因为化学位移均与相邻取代基有关。这里给出的是假定烷基为惟一取代基时的数据。有关化学位移的详细数据见附录 1。

功能基命名小结

功能基	作为主官能团的命名	作为取代基的命名	功能基	作为主官能团的命名	作为取代基的命名
主官能团的优先次序依次降低			主官能团的优先次序依次降低		
羧酸	羧酸(-oic acid)	羧基(carboxy ^①)	胺	胺(amine)	氨基(amino)
酯	酯(-oate)	烷氧基羰基(alkoxycarbonyl ^①)	烯	烯(-ene)	烯基(alkenyl)
酰胺	酰胺(-amide)	酰氨基(amido ^①)	炔	炔(-yne)	炔基(alkynyl)
腈	腈(-nitrile)	氰基(cyano)	烷	烷(-ane)	烷基(alkyl)
醛	醛(-al)	甲醛基(formyl)	醚		烷氧基(alkoxy)
酮	酮(-one)	羰基(oxo)	卤代烃		卤(halo)
醇	醇(-ol)	羟基(hydroxy)			

① 不常用。

IR 伸展振动频率特征值

频率	功能团	备注
3300cm ⁻¹	$\left[\begin{array}{l} \text{醇 O—H} \\ \text{胺, 酰胺 N—H} \\ \text{炔}\equiv\text{C—H} \end{array} \right.$	总为宽峰 可能为宽峰, 尖峰, 或宽峰上有尖峰 总为尖峰, 一般为强峰
3000cm ⁻¹	$\left[\begin{array}{l} \text{烷 C—H} \\ \text{烯 C—H} \\ \text{酸 O—H} \end{array} \right.$	烷烃 $\begin{array}{c} \diagup \text{C—H} \diagdown \\ \quad \end{array}$ 略低于 3000cm ⁻¹ 烯烃 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ =\text{C} \end{array}$ 略高于 3000cm ⁻¹
2200cm ⁻¹	$\left[\begin{array}{l} \text{炔—C}\equiv\text{C—} \\ \text{腈—C}\equiv\text{N} \end{array} \right.$	极宽, 2500~3500cm ⁻¹ 炔烃 C≡C 略低于 2200cm ⁻¹ 腈 C≡N 略高于 2200cm ⁻¹
1710cm ⁻¹	$\left[\begin{array}{c} \diagup \text{C=O} \diagdown \\ \text{(极强)} \end{array} \right.$	酮, 醛, 酸 酯基较高, 约 1735cm ⁻¹ 共轭时频率较低 酰胺较低, 约 1650cm ⁻¹
1660cm ⁻¹	$\left[\begin{array}{c} \diagup \text{C=C} \diagdown \\ \text{C=N} \\ \text{酰胺 C=O} \end{array} \right.$	共轭时频率较低 芳香 C—C 约 1600cm ⁻¹ 比 C=C 强 比 C=C 强

注：共轭重键一般使伸展振动频率降低。IR 伸展振动频率的详细数据见附录 2。

6	原子序数
C	元素符号
12.01	原子量
Carbon	元素名称

[illegible]

+ 钢系元素:

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
*La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
138.9	140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0
Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
*Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
(227)	232.0	(231)	238.0	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258.10)	(259)
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium

* 括号内数字为放射性元素的最稳定或最公认的同位素的质量数。