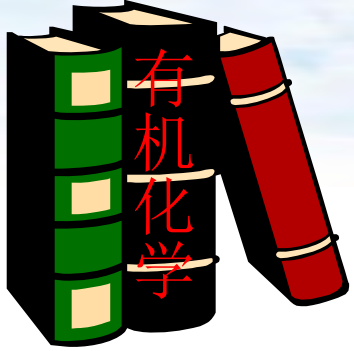
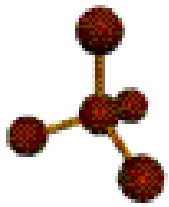


有机化学

第一章　绪论



University of Science and Technology of China

§1.有机化学的研究对象

一、有机化合物与有机化学

有机——有生命的机体中得到的物质

⇩

含有**C**和**H**——研究碳化物（或碳氢化物）

⇩ 及其衍生物的化学

有些还含氮、氧、磷、卤素—沿用“有机”

二、有机化学

何以成为一门独立的学科

地球上现在有**103**种元素

为什么将碳化物单独分开？

1.有机物数目特别多，且增加很快

1880年	**12,000种**	**CA统计（大学化学,2001,3,1-6）**
1910	**150,000**	
1940	**500,000**	65-70,年均新增26.2万个
1961	**1750,000**	1995-2000年均新增130万个
		有机物总数　2600万(2000/10)

为什么如此众多？

C-C共价连接→链、分支、环、双、叁键… 每种不同的排列就是一种化合物（异构）。

2.有机物有广泛、巨大的用途：

药物，香料，燃料，杀虫剂，杀菌剂，洗涤剂……

液晶、非线性光学材料、有机半导体、超导材料…

有机化学——生物学和医学的基础。

3.有机物与无机物性质上的差异：

	有机物	无机物
①.	易燃	不燃
②.	易挥发， 常温下多为气体，液体 或低熔点固体（m.p.<400℃ ）	大多数难熔化的固体 m.p.>600 ℃
③.	大多不溶于水， 溶于有机溶剂	较易溶于水
④.	反应较慢， 副反应多，产率较低	瞬间完成，产物单一 产率~100%

因此研究方法不同

§2.共价键

C，第二周期，第四主族元素

既难失去四个电子→C^{+4}

也难得到四个电子→ C^{-4}

与其它的原子共享四对电子，达到外层8电子的稳定结构。

共价键

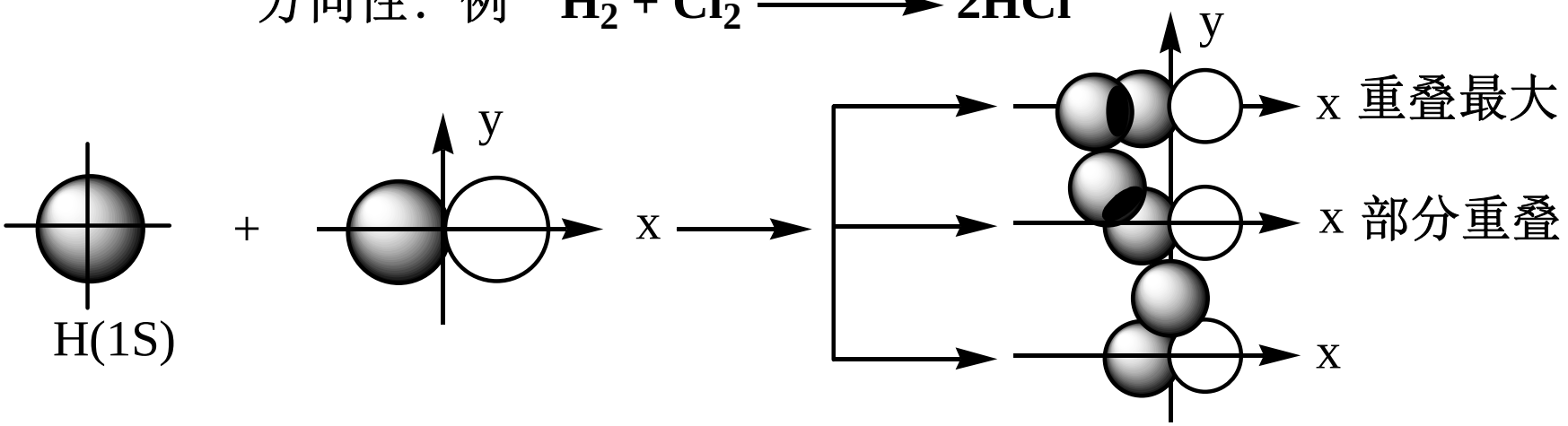
有机物与无机物的显著差别是由其组成和结构决定的

	有机物	无机物
①.由C、H组成	$\xrightarrow[(易燃)]{O_2} CO_2 + H_2O + Q$	
	共价键	离子键
②.分子间作用力~范德华力m.p.低		离子晶格—高m.p.
③.	分子间碰撞——反应， 不是所有的碰撞都能反应 活化能高碰撞的位置、方向合适 反应部位多，副反应多	极快，故产率高
④.	相似相溶 难溶于极性的水	易溶于极性的水

一、价键理论

两原子都有未成对电子且自旋相反 ⇨ 原子轨道重叠（电子匹配） ⇨ 成键（定域键）

共价键的 最大重叠原理：
饱和性：
方向性：例 $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

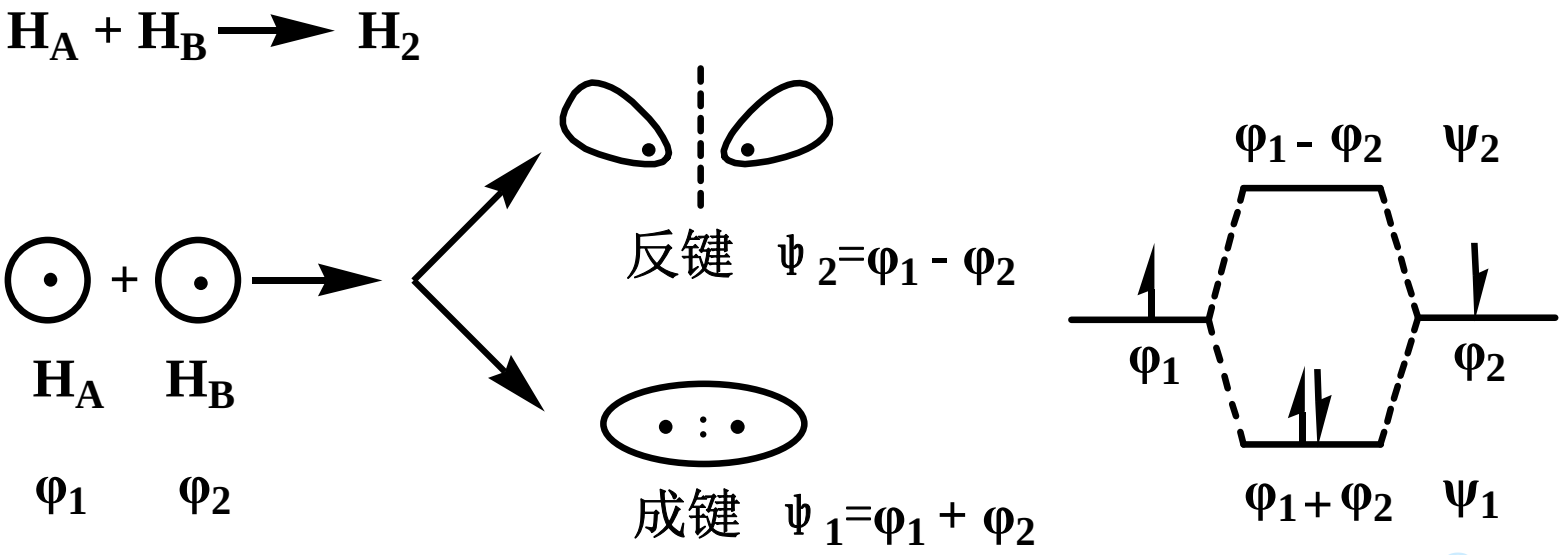


二、分子轨道原理

从分子的整体出发研究分子中每个电子的运动状态

形成化学键——电子在整个分子中的运动（离域键）

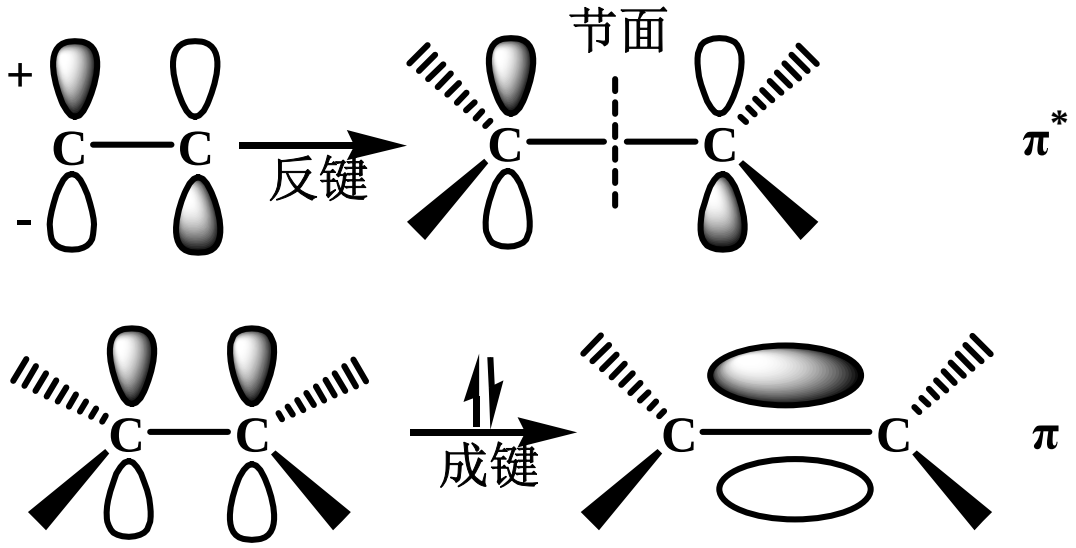
分子轨道——由能量相近的原子轨道线性组合而成。



电子在分子轨道中的填充顺序

遵循
- 能量最低原理
- 泡里不相容原理
- 洪特规则

此外还遵循成键三原则：
- 最大重叠
- 能量相近
- 对称性匹配

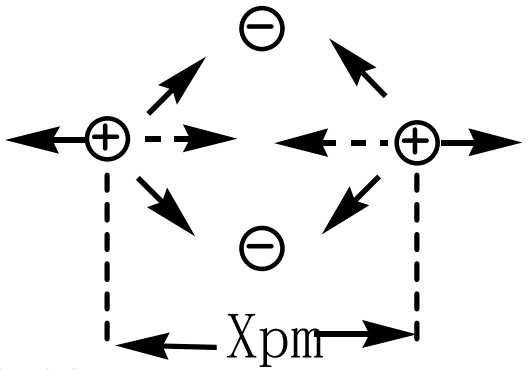


三、表征共价键的参数

1.键长

两原子核与核间电子云的吸引力 ⟷ 两原子核之间的排斥力

达到平衡时的距离



键长越短——核与核间电子云吸力越强

↓

电子云集中于两核之间→轨道重叠大

↓

键牢固、稳定

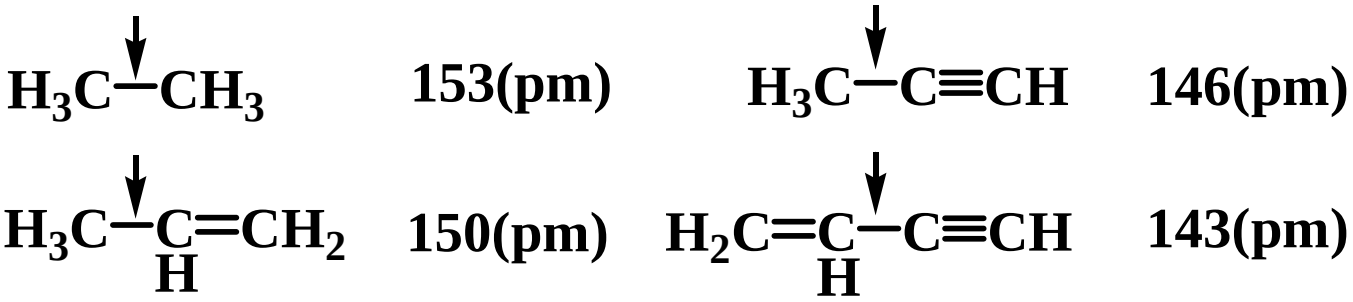
反之：则键弱，不稳定

不同的共价键，键长不同

表1.1 一些常见的共价键的键长

键	键长(pm)	键	键长(pm)	键	键长(pm)
C-H	109	C-O	143	C=C	134
N-H	103	C-F	141	C=N	130
O-H	97	C-Cl	176	C=O	122
C-C	154	C-Br	194	C三C	120
C-N	147	C-I	214	C三N	116

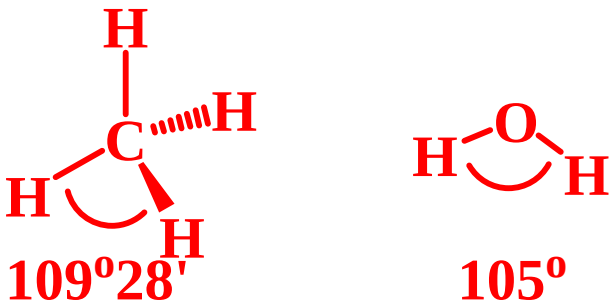
同一类型的共价键键长在不同化合物中也有差别：



2.键角——共价键之间的夹角

反应分子中原子在空间排列的形象

例



3.键能——键的牢固程度

共价 双原子分子：

$$1mol\ 分子\ (气体) \xrightarrow[25℃]{1\ 大气压} 原子（气）\ +\ D\ （离解能）$$

对共价型多原子分子 —— $\overline{D}$

例：

$CH_4 \rightarrow \cdot CH_3 + \cdot H$ D = 434.7 kJ/ mol

$\cdot CH_3 \rightarrow \cdot CH_2 + \cdot H$ D = 443.1 kJ/ mol

$\cdot CH_2 \rightarrow \cdot \dot{C}H + \cdot H$ D = 441.1 kJ/ mol

$\cdot \dot{C}H \rightarrow \cdot \dot{C} \cdot + \cdot H$ D = 338.6 kJ/ mol

$\overline{D}$ = 414.9 kJ / mol

不同化合物中同类键的第一离解能也可能不同：

CH_3—H　434.7 kJ / mol　C_2H_5—H　409.6 kJ / mol

用于预估一个化学反应在能量上的可能性：

例：

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

键断裂：**H-H + 434.7**

Cl-Cl + 242.4

键生成：**2H-Cl - (2 x 430.5)**

-183.9 kJ/mol（放热）=> 能量上可行

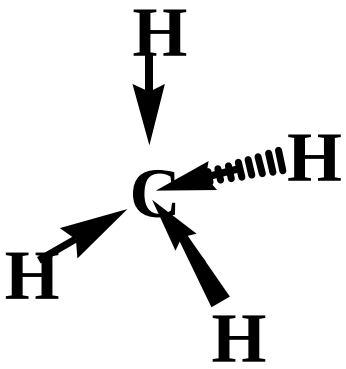
从能量上推测：上述反应有分子的内在因素；
但推断一个反应能否进行，要看E_A，而不是△H

4.键矩——衡量键的极性

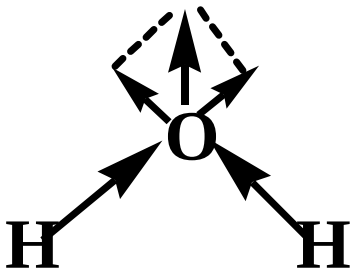
电子云对称分布于两核之间如：**H-H**，**CH_3-CH_3**，非极性，无键矩。

$\overset{\delta^+}{H}-\overset{\delta^-}{Cl}$　　$\mu = q \times d$ (Debye)　　电负性不同，有极性。

多原子分子的偶极矩——各键的偶极矩的向量和



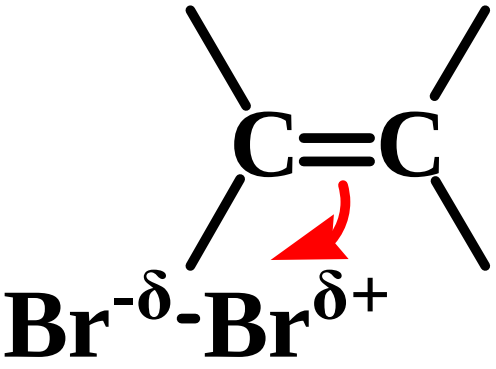
$\mu = 0$



$\mu = 1.84D$

分子极性对 { 物性：熔点、沸点、溶解度…
化性：化学反应性 } 都有影响

键的可极化性——电子云受外来电场影响而变形的特性

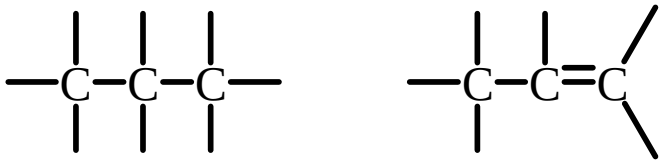


电子云的流动性
对动态反应性能影响更大

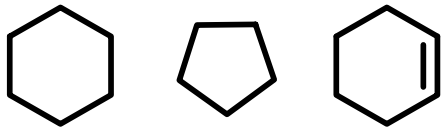
§3、有机化合物的分类

根据碳架结构

开链化合物



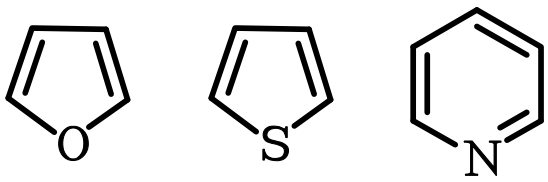
碳环



(脂环)

(芳环)

杂环——成环的原子除碳外还含有杂原子 氧、硫、氮等

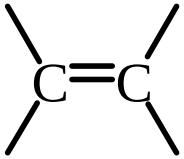


上述分类不能反映各类化合物的性质特征

反应性质主要由功能团决定→ 按功能团分类

碳架分类的基础上结合功能团分类（绝大多数教科书）

烷 C—C—C

烯 

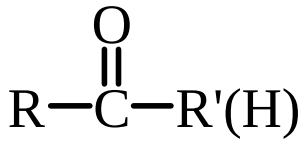
炔 —C≡C—

卤代烃 R—X

醇 R—OH

酚 Ar—OH

醚 R—O—R'

酮醛 

酸 R—COOH

胺 $R-NH_2$

腈 R—C≡N

硝基化合物 $R-NO_2$

硫醇（酚） R—SH Ar—SH

§4、学习有机化学的方法

- 理解的基础上记忆的必要性；
- 掌握结构的特点,从结构上理解化合物的反应性就容易记住；
- 掌握一般规律，也要记一些重要的特殊性质；
- 独立完成习题的重要性；
- 实验

主要参考书：

1. Introduction to Organic Chemistry.

Andrew Streiwieser Jr. Clayton H. Heathcock.

Berkeley. CA.

2. Organic Chemistry (Third Edition 1984).

T.W. Graham Solomons. Univ. of South Florida.

3. 基础有机化学（上、下册）

周政，邢其毅等，第二版.（北大）

4. 有机化学（上、下）.

胡宏纹（南大）第二版，**1991**（**2001**第**13**次印）

The End of Chapter 01

Thanks for Your Attention

第二章　烷烃

内容提要

1、烷烃的同系列和同分异构现象；

2、烷烃的命名；　　3、 烷烃的结构；

4、烷烃的物理性质；　　5、烷烃的化学性质

概述：只由C和 H 组成的有机物---碳氢化合物

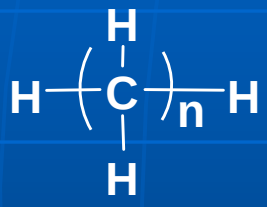
tan qing = ting（烃）

分类
- 开链
  - 饱和烃 ⟶ 烷烃
  - 不饱和烃 ⟶ 烯烃和炔烃（第三、四章）
- 环状
  - 脂环烃（第五章）
  - 芳香烃（第七章）

来源
- 石油（主要）： C_1-C_{60} 开链烃、芳烃和环烷烃
- 天然气： 主要甲烷
- 煤焦油： 主要芳烃和杂环化合物

§1、烷烃的同系列及同分异构现象

一、烷烃的同系列：



$H\text{-}CH_2\text{-}H$　　$H\text{-}(CH_2)_2\text{-}H$　　$H\text{-}(CH_2)_3\text{-}H$ ……

通式：C_nH_{2n+2}　甲烷　　乙烷　　丙烷

相邻两个化合物的组成之差 CH_2----系差

同系列是有机化合物的普遍现象

研究个别化合物 $\Longrightarrow$ 可了解其他同系物的共性

二、烷烃的异构现象：

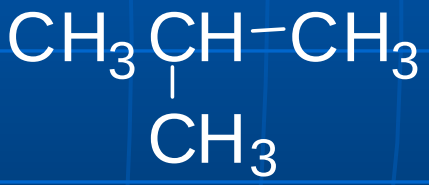
甲、乙、丙烷： C原子只有一种连接方式

——无异构体

丁烷： C原子有二种连接方式：

正丁烷(b.p -0.5°C)

碳络成直链

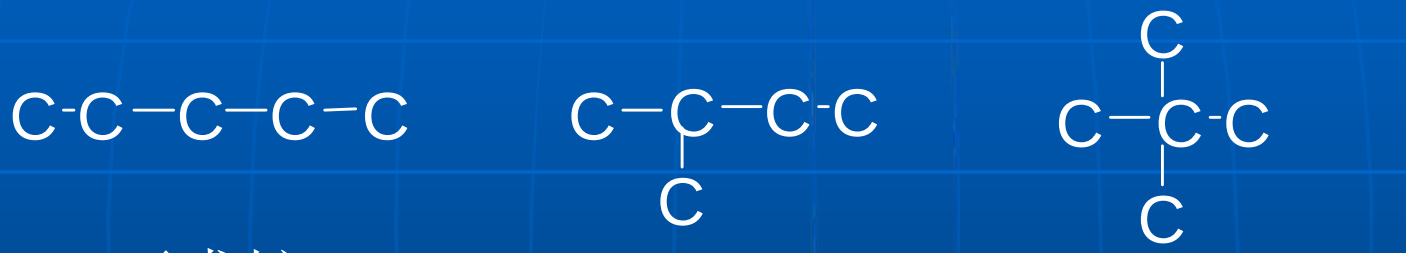


异丁烷(b.p -10.2°C)

碳络有支链

分子式相同，构造不同----构造异构体（这里是碳干异构体）

戊烷有3种异构体：



正戊烷 b.p.36.1°C

异戊烷 b.p.28°C

新戊烷 b.p.9.5°C

可由数学方法推算出：

C=10　75　种异构体

C=20　366319 种异构体

…….

简单烷烃异构体的推导方法：

- 写出该烷烃的最长直链；
- 写出少一个碳原子的直链，把这个碳原子作为取代基，取代不同碳原子上的氢；
- 写出少2个C原子的直链，（1）把少下来的2个C原子作为2个甲基取代基，依次取代同一C原子上的氢或不同C原子上的氢；（2）作为一个乙基取代基 ……

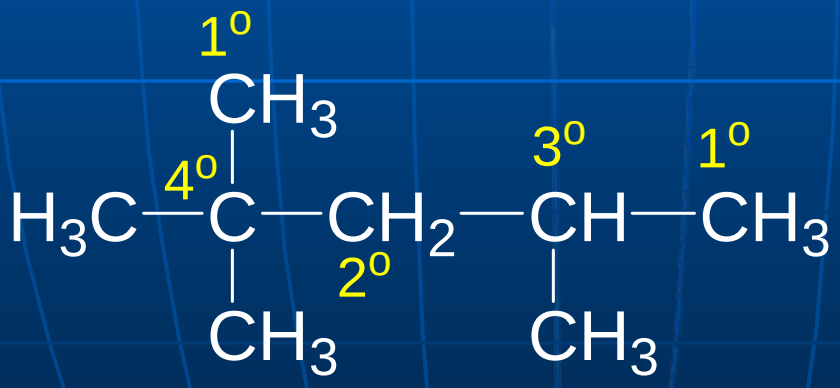
注意扣去重复的结构式---剩下的即为所有同分异构体,以己烷为例

三、碳原子和氢原子的类型

根据碳原子在分子中的连接情况不同分为：

只与一个碳相连	一级碳	1°	伯碳
与二个碳相连	二级碳	2°	仲碳
与三个碳相连	三级碳	3°	叔碳
与四个碳相连	四级碳	4°	季碳

例

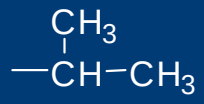
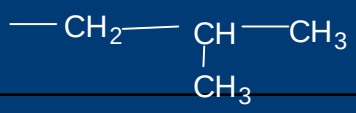
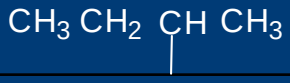
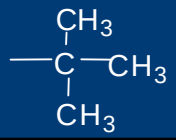
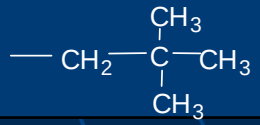


H的分类：　与一级碳相连的　一级氢　1°　伯氢

余类推（但无4°H）

烷烃分子去掉一个氢原子剩下的一价基 ⟹ 烷基(用R–表示）

表1、常见的烷基及其表示法

烷基	中文名	英文名	缩写
$-CH_3$	甲基	methyl	Me
$-CH_2CH_3$	乙基	ethyl	Et
$-CH_2CH_2CH_3$	正丙基	n-propyl	n-Pr
	异丙基	i-propyl	i-Pr
$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	正丁基	n-buthyl	n-Bu
	异丁基	i-buthyl	i-Bu
	仲丁基	s-buthyl	s-Bu
	叔丁基	t-buthyl	t-Bu
	新戊基	neopentyl	

§2、烷烃的命名

有机物数目多、结构复杂，命名重要；烷烃命名是基础。

要求：见到名称能写出其结构式，反之亦然。

一、普通命名法：

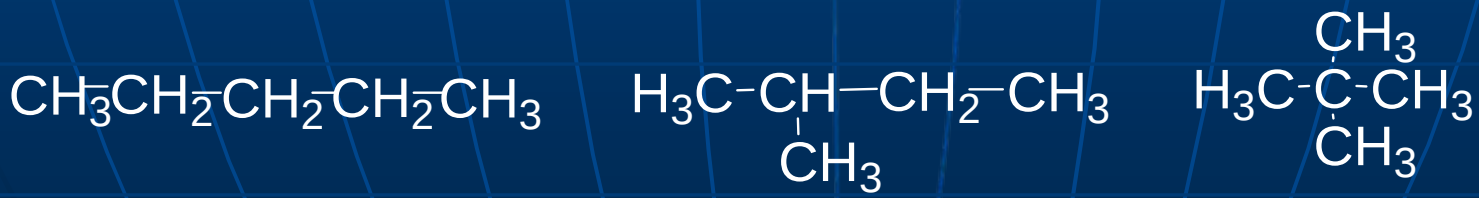
直链烷烃----正“n”烷（n = C原子数）

n = 1—10： 用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示

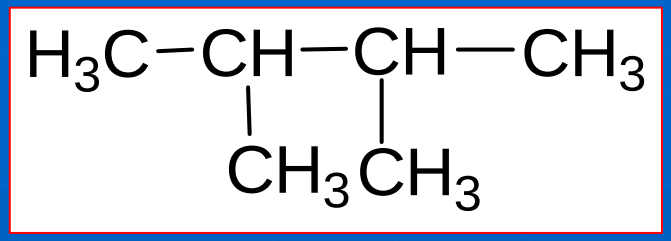
n≧11： 用中文数字表示

例如 $C_{11}H_{24}$ 十一烷

用正、异、新区别同分异构体，如：



只适用于简单化合物，右边化合物叫？



必须用系统命名法：

二、系统命名法

发展历史：

IUPAC

1892日内瓦国际会议首次拟定
1957修订
1979 最后修订

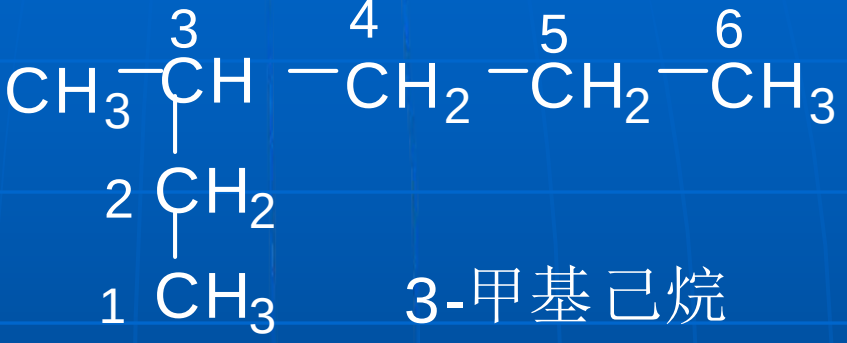
我国

1960修订
1980补充增订

要点：

1、选取最长的碳链作主链，称为某烷；支链当作取代基；

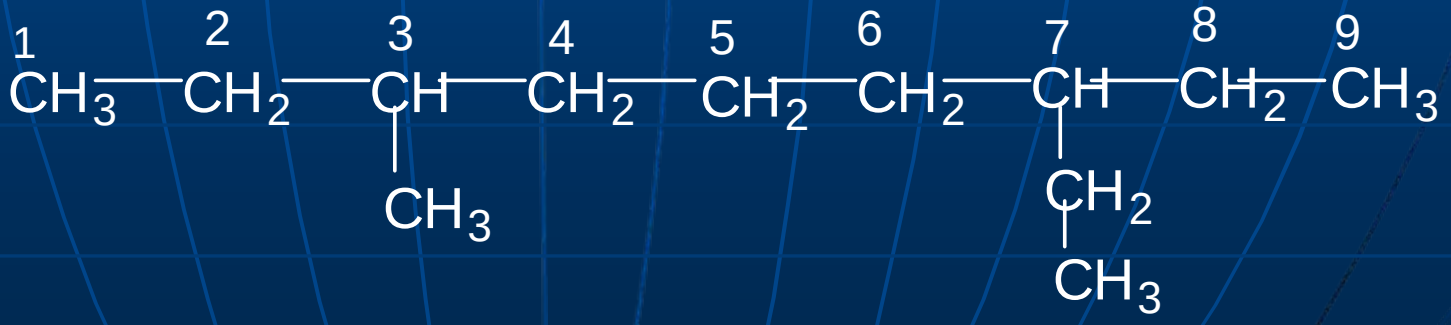
例



3-甲基己烷

2、从距离取代基近的一端开始，给主链碳原子编号，使取代基的位次最小（若与两端最近等距位置上有不同取代基，则按顺序规则，从取代基顺序较小的一端编号）

例

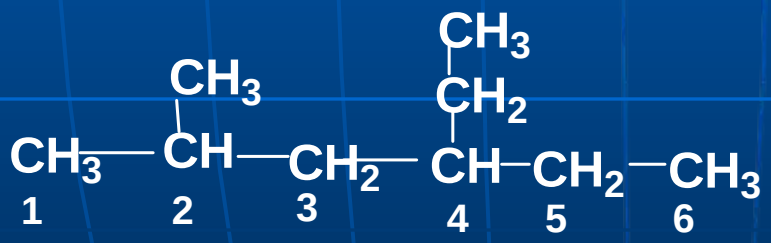


3、取代基的列出次序：

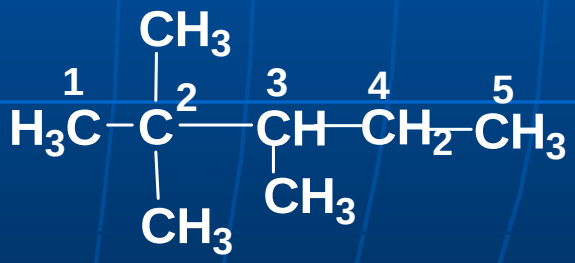
含有几个不同取代基时，按顺序规则由小到大依次列出；
(原子优先顺序：I＞Br＞Cl＞S＞P＞F＞O＞N＞C＞D＞H)

含有几个相同取代基时，合并列出，取代基数目用二、三、四.....等中文数字表示，写在取代基名称前面，其位次用阿拉伯数字逐个表明，位次之间用“，”隔开；

例



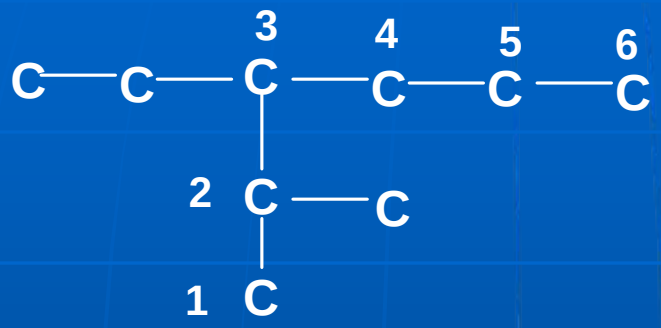
2-甲基-4-乙基已烷



2, 2, 3 -三甲基戊烷

4、碳链等长时，应选择取代基较多的链为主链：

例

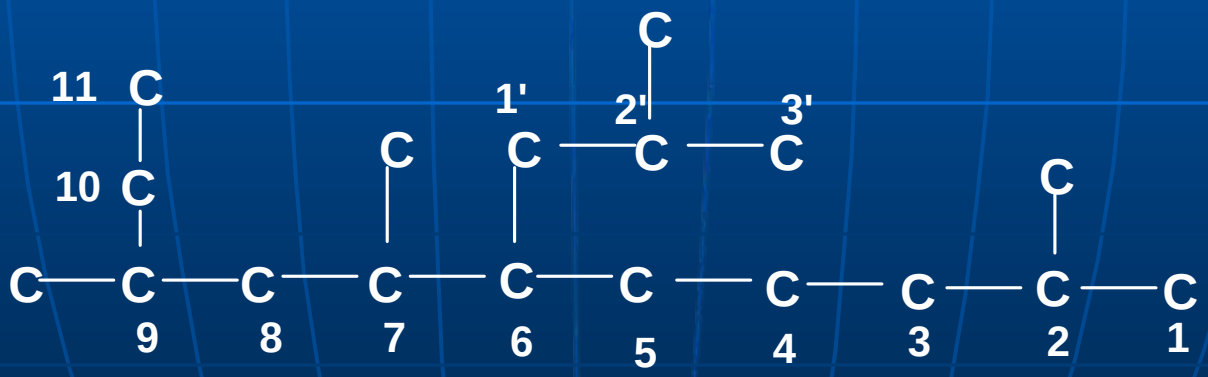


2-甲级-3-乙基己烷

而不是 3-异丙基己烷

5、复杂取代基的编号，从与主链相连的碳原子开始

例

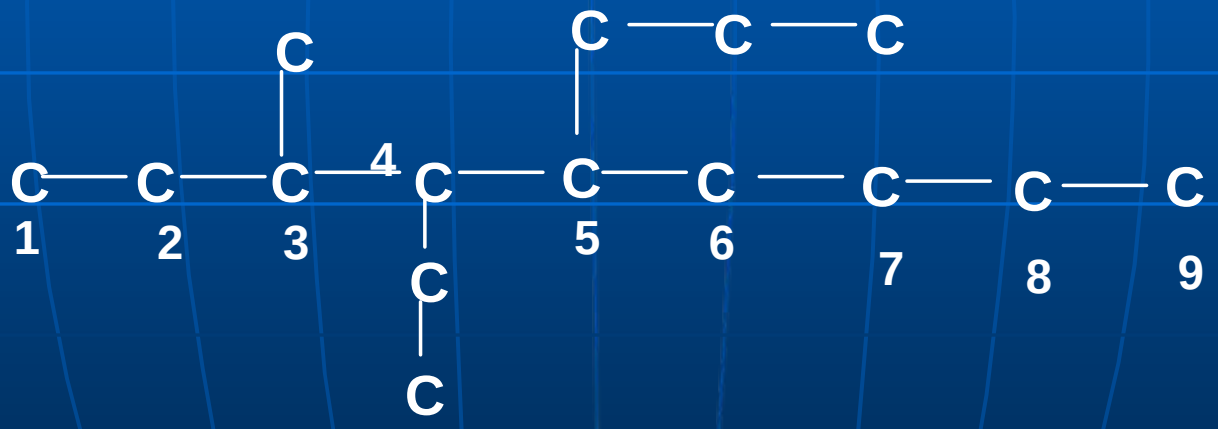


2, 7, 9 -三甲基-6-(2’-甲基)丙基十一烷

注意！

1969年 IUPAC放弃了取代基按顺序由小到大列出的规定，改为按英文名称第一个字母的次序列出取代基（mono, di, tri, tetra, penta, hexa, 及 n, sec, t 等词头不参加排序；但iso, neo参加排序）

中英文命名比较：



中文名： 3-甲基-4-乙基-5-丙基壬烷

英文名： **4-ethyl-3-methyl-5-propylnonane**

§3、烷烃的构型

一、碳原子的正四面体构型：

实验事实：

1. $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl$

只有一种产物 $\Longrightarrow$ CH_4 中的四个C-H 键是等同的

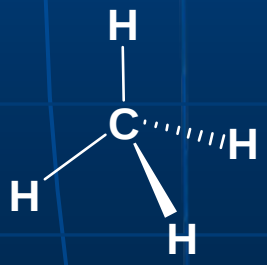
2. $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2$

也只得到一种产物 $\Longrightarrow$ CH_4 中的四个C-H 键不在同一平面

否则应有两种二氯甲烷产物：

和

1874 Vant Hoff (范霍夫)和Lebal (勒贝尔)提出碳原子四个价键的四面体结构：



碳原子在正四面体的中心

四个价键分别指向正四面体的顶点

二、碳原子的SP^3杂化：

碳原子的外层电子结构：$2S^2$ $2P^2$，

只有2个未成对的P电子，但碳原子倾向于生成四价化合物

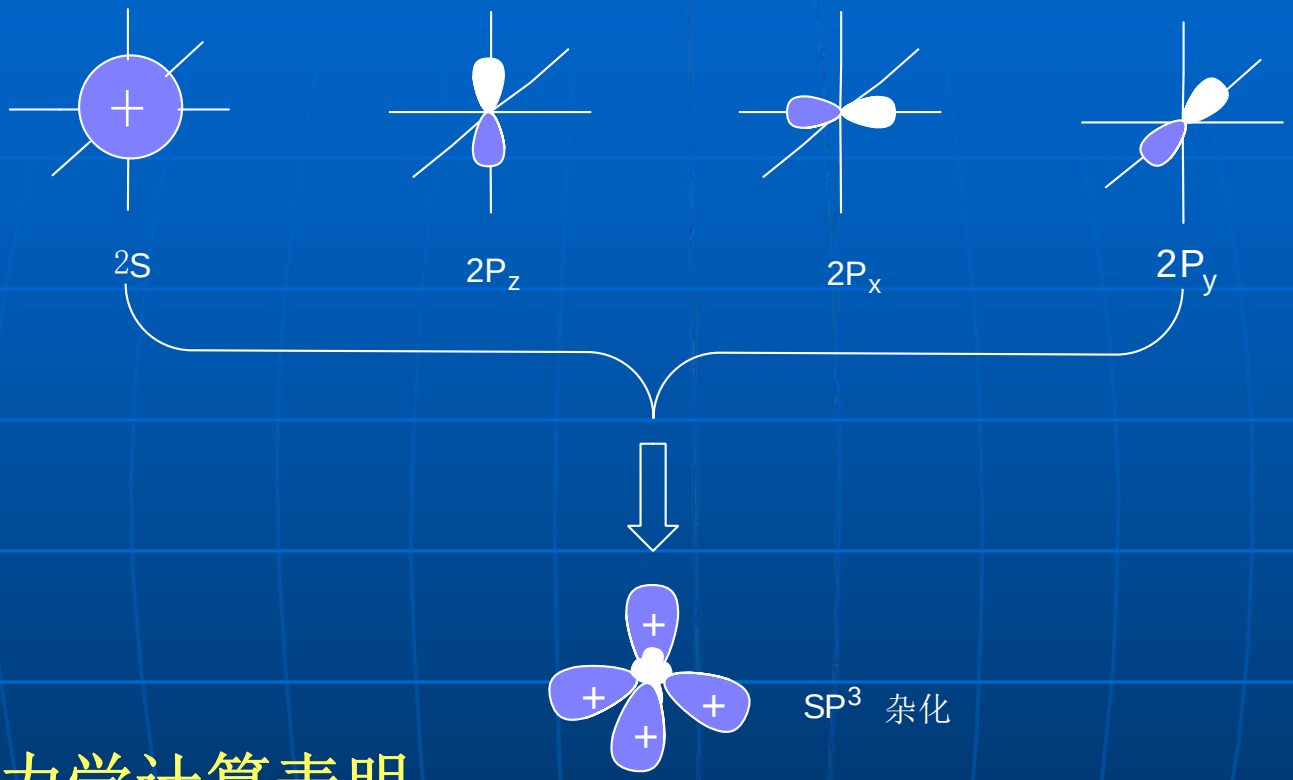
激发后，四个未成对电子都能成键：

$2S^1 \longrightarrow 2P^1$ + 401kj/mol

多生成2个C-H键	-830kJ/mol
富余	-429 kJ/mol

但S轨道与P轨道不等价，如何解释四个C-H完全等价的事实？

1931年Pauling 提出SP^3杂化：



量子力学计算表明：

SP^3杂化轨道比单纯的S或P轨道的成键能力都明显增强

轨道：	S	P	SP	SP^2	SP^3
成键能力	1	1.732	1.933	1.991	2

§4、烷烃的构象

SP等性杂化轨道之间夹角的量子力学计算公式：

$$\cos\theta = -\frac{\alpha}{1-\alpha}$$ （α 代表轨道中的S成分）

对于SP^3 $\cos\theta = -\dfrac{\frac{1}{4}}{1-\frac{1}{4}} = -\frac{1}{3}$ $\theta = 109^o28'$

烷烃中碳原子都成SP^3杂化，键角$109^o28'$,故烷烃中碳链实际上不是直链，而是呈锯齿状：

$109^o28'$

一、乙烷的构象

乙烷中的C-C键，电子云沿键轴方向交叠，这样形成的化学键称为σ键。

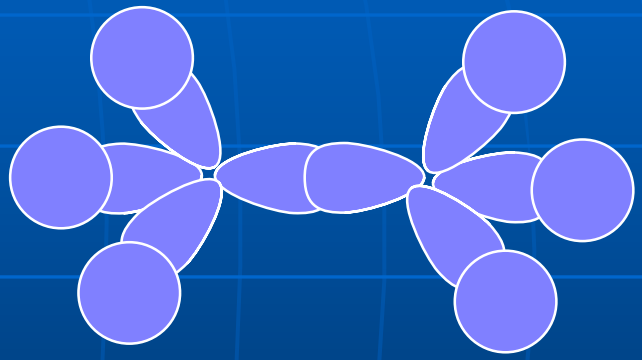
σ键具有如下特点：

1.电子云沿键轴成圆柱形对称。

2.成键原子可沿对称轴“自由”旋转。

3.电子云集中于两核之间（键稳定）

4.电子云可极化性小。



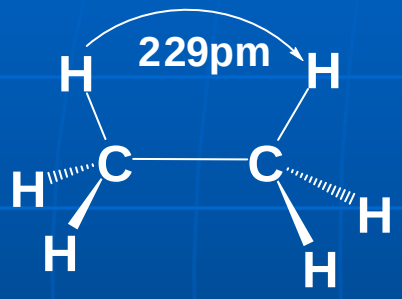
乙烷

乙烷两个碳原子可以绕他们之间的σ键自由旋转，两个碳原子上各连接的三个氢原子的相对位置不断变化，由此产生的不同空间形象，称为构象。

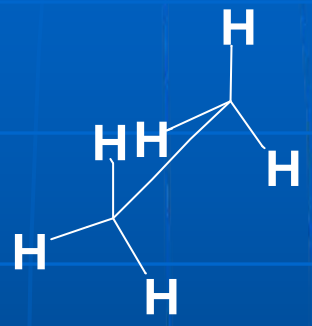
乙烷的两种代表性构象：

(1).重叠式（eclipsed）

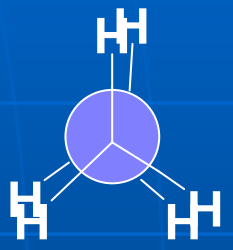
H的范德华半径为120pm
两个H原子间存在斥力



伞形式

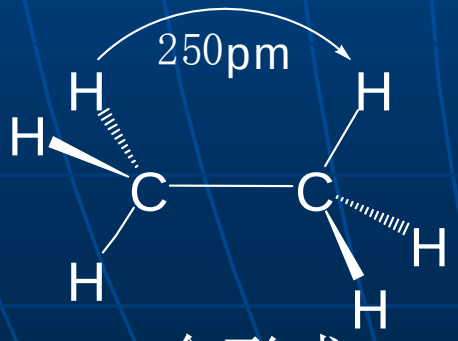


锯架式

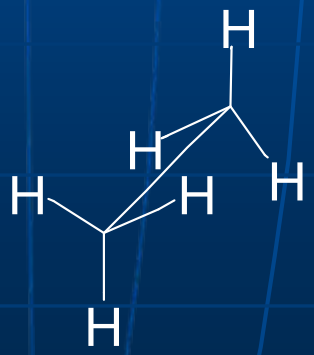


纽曼式

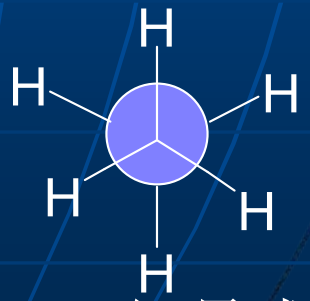
(2).交叉式（staggered）



伞形式



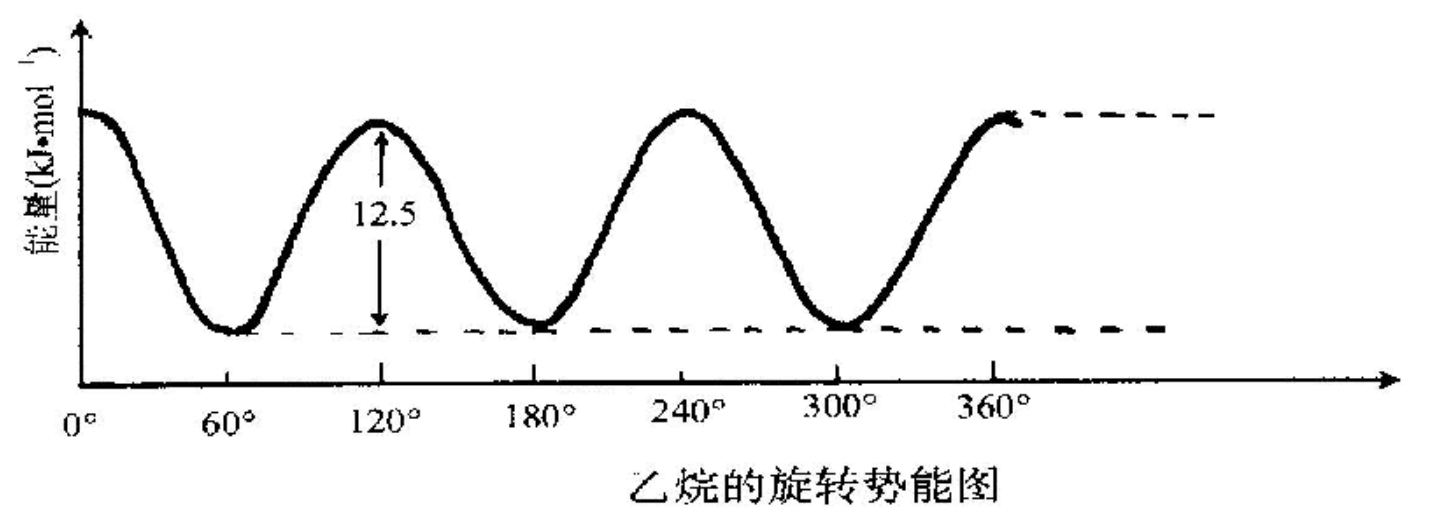
锯架式



纽曼式

重叠式和交叉式是乙烷分子构象中的两种极端，还有无数中间状态。

两个C原子沿C-C键旋转360°全过程的能量变化曲线：



乙烷的旋转势能图

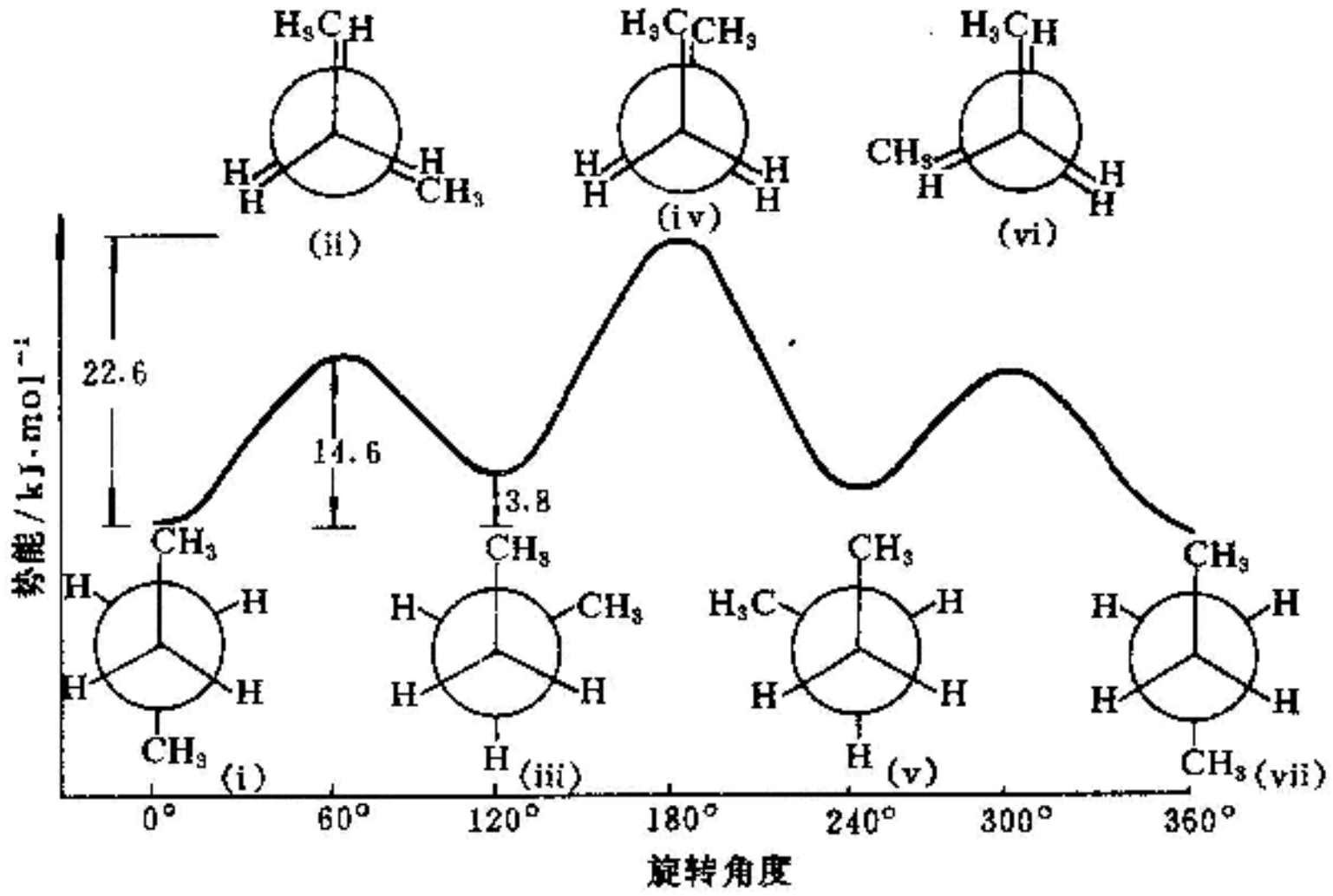
a.“自由”旋转有 12.1kJ/mol 能垒，分子常温热运动的动能≧83.6kJ/mol

b.产生能垒的原因：范德华斥力产生的扭转张力

c.不是人为想象，而是实际存在，低温NMR，X-衍射都已证实构象异构体的存在。

d.交叉式远比重叠式稳定（25°C下，160 ： 1）

二、丁烷的构象：



丁烷各种构象的势能关系图

§5、烷烃的物理性质（略）

§6、烷烃的化学性质

一、结构特点与反应性：

只含C、H

- 键很强，不易破裂
  - C—H 键能 308--435kJ/mol
  - C—C 键能 347kJ/mol
- 无极性或弱极性
  - 不受外来带电粒子的影响
  - 缺乏反应的薄弱环节

⇓

有很强的化学稳定性，不与强酸、强碱、常用的氧化剂、还原剂作用，当有足够的能量（光、热）⟶ 均裂成自由基

二、烷烃的主要化学反应

1、氧化：

(1)、完全燃烧：

$$C_nH_{2n+2} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + Q \ (50.2kJ/g)$$

（2）、控制条件，部分氧化，制备有用化工原料：

例

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[600^oC]{NO} HCHO + H_2O$$

$$CH_4 + 1/_2O_2 \longrightarrow CO + H_2 \ (合成气)$$

$$RCH_2CH_2R' + 2O_2 \xrightarrow[120\text{--}150^oC]{锰盐} RCOOH + R'COOH \ (制皂)$$

2.热裂：

$$C_{16}H_{34} \xrightarrow[\triangle]{} C_8H_{18} + C_8H_{16}$$

煤油　　汽油

重油深加工
提高汽油产率

$$C_4H_{10} \xrightarrow[\triangle]{} \begin{cases} CH_3CH{=}CH_2 + CH_4 \\ CH_3CH_3 + CH_2{=}CH_2 \\ CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2 \end{cases}$$

重要化工原料

3.卤代反应：

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2} CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4$$

控制反应条件，
可使其中之一成为主产物

例如：

$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{400\text{--}450^oC} CH_3Cl + HCl$$

10 ： 1

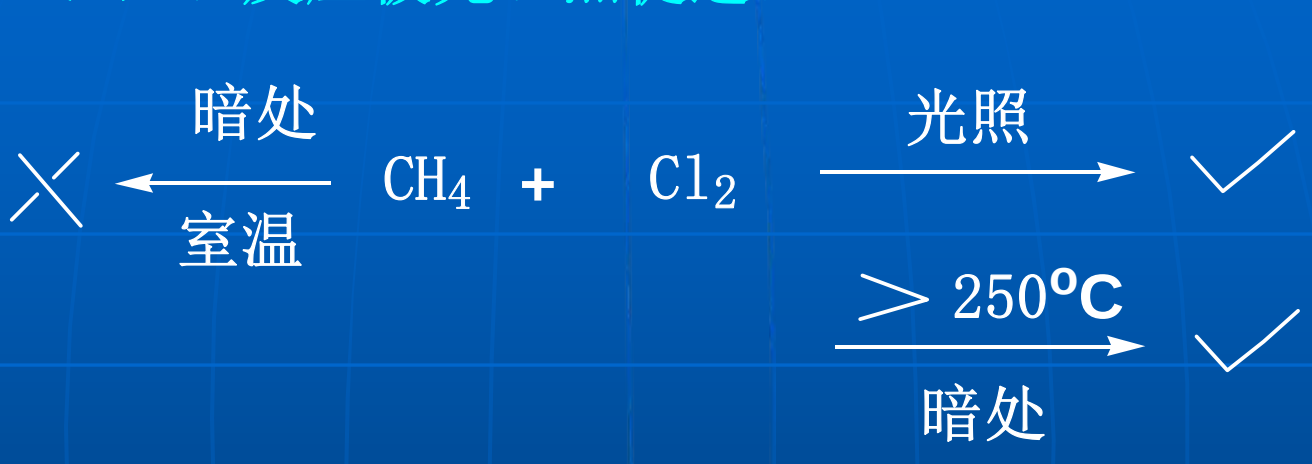
$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{400^oC} CCl_4 + HCl$$

0.263 ： 1

三、甲烷氯代反应的历程

1.实验事实：

（1）、反应被光、热促进：



（2）、反应一旦开始，就以很快速度进行

（3）、氧气对此反应有抑制作用

二、反应步骤：

(1) $Cl_2 \xrightarrow{\text{光或热}} 2Cl\bullet$ 链的引发

(2) $Cl\bullet + CH_4 \longrightarrow CH_3\bullet + HCl$

(3) $CH_3\bullet + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + Cl\bullet$

链的增长

重复（2）、（3）直至最后

(4) $Cl\bullet + Cl\bullet \longrightarrow Cl_2$

(5) $CH_3\bullet + CH_3\bullet \longrightarrow CH_3CH_3$

(6) $CH_3\bullet + Cl\bullet \longrightarrow CH_3Cl$

链的终止

四、卤代反应的相对活性：

活性顺序：$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

各步反应的键能和反应热(kj/mol)：

		X =	F	Cl	Br	I
(1)	$X_2 \longrightarrow 2X\cdot$	△H=	+155	+232	+188	+150
(2)	$X\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + HX$		-129	+4	+67	+138
(3)	$CH_3\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X\cdot$		-293	-109	-105	-84

✓ 代表速度决定步骤

(2) $X\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + HX$

X =	F	Cl	Br	I
△H =	-129	+4	+67	+138
E_A =	＜4	+17	+67	＞+138
有效碰撞		1/40	$1/10^7$	$1/10^{12}$

F代过于激烈，I代难于进行，因此卤代主要是氯代或溴代

四、卤代反应的取向

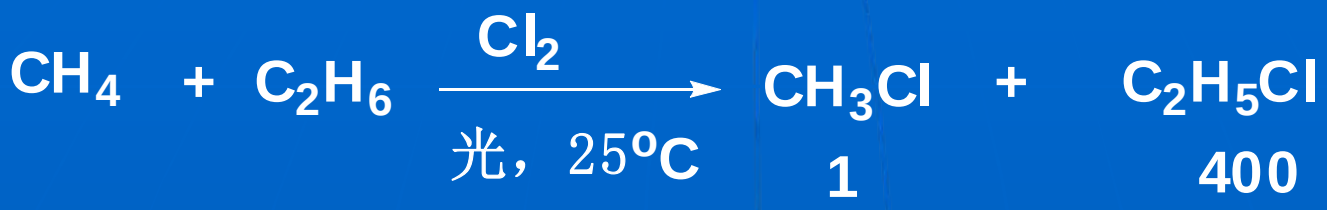
1.实验事实：

氯代：

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{光，}25^oC]{Cl_2} \underset{45\%}{CH_3CCH_2Cl} + \underset{55\%}{CH_3\overset{Cl}{\overset{|}{C}}HCH_3}$$

$$\frac{2^oH\ \text{活性}}{1^oH\ \text{活性}} = \frac{55\%}{45\%/3} = 3.8$$

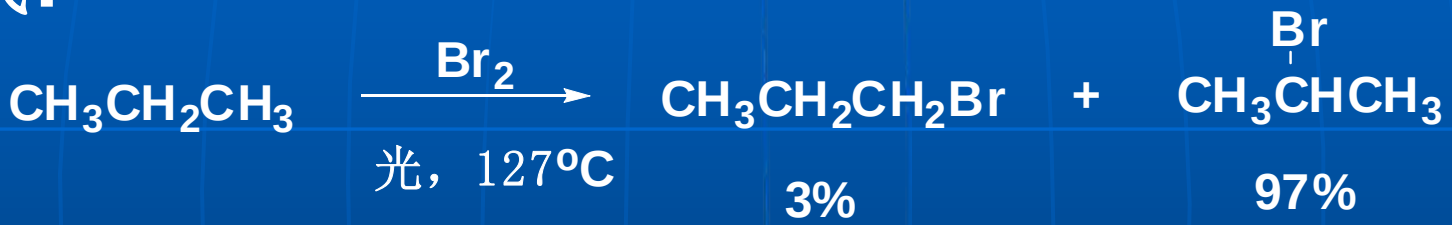
$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[\text{光，}25^oC]{Cl_2} \underset{64\%}{CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2Cl} + \underset{36\%}{CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}CH_3\ \ \ \

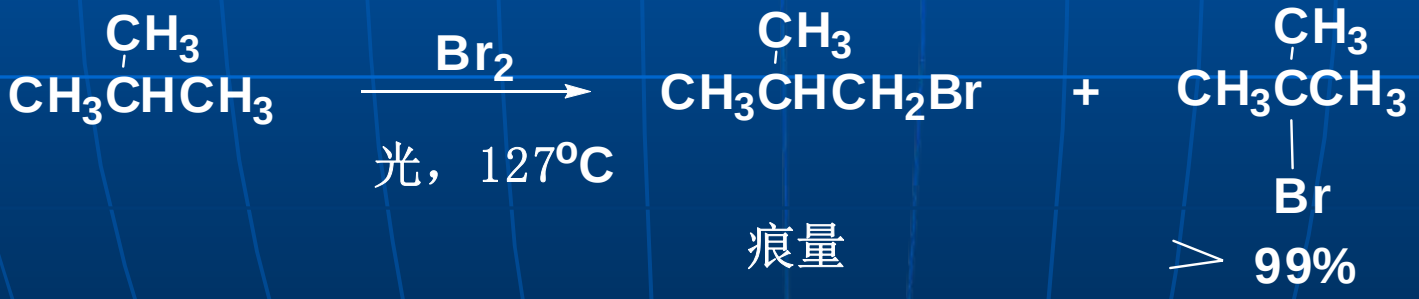


氯代反应活性次序（扣除几率因子的差别）为：

3°＞2°＞1°＞CH_4（3°：2°：1°＝5：3.8：1）

溴代：





溴代反应活性次序：

3°＞2°＞1°（3°：2°：1°=1600：82：1）

反应活性高，选择性较差，例如，溴代的选择性大于氯代。

2. 游离基的稳定性对取向的影响：

$CH_3—H \longrightarrow CH_3\bullet + H\bullet$ $\triangle H = +439.3$ kJ/mol

$CH_3CH_2—H \longrightarrow CH_3CH_2\bullet + H\bullet$ +410.0 kJ/mol

$CH_3CH_2CH_2—H \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\bullet + H\bullet$ +410.0 kJ/mol

$(CH_3)_2CH—H \longrightarrow (CH_3)_2CH\bullet + H\bullet$ +397.5 kJ/mol

$(CH_3)_3C—H \longrightarrow (CH_3)_3C\bullet + H\bullet$ +389.1 kJ/mol

相对于产生它的母体烃，游离基的稳定性次序是：

$3^o > 2^o > 1^o > .CH_3$

P2-13下图

游离基比较稳定的，生成该游离基的过渡态也较稳定（因为它具有部分该游离基的特征），位能低，EA小，反应速率较高，对取向有利。

The End

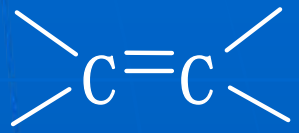
Thanks for Your Attentions

第三章 烯烃

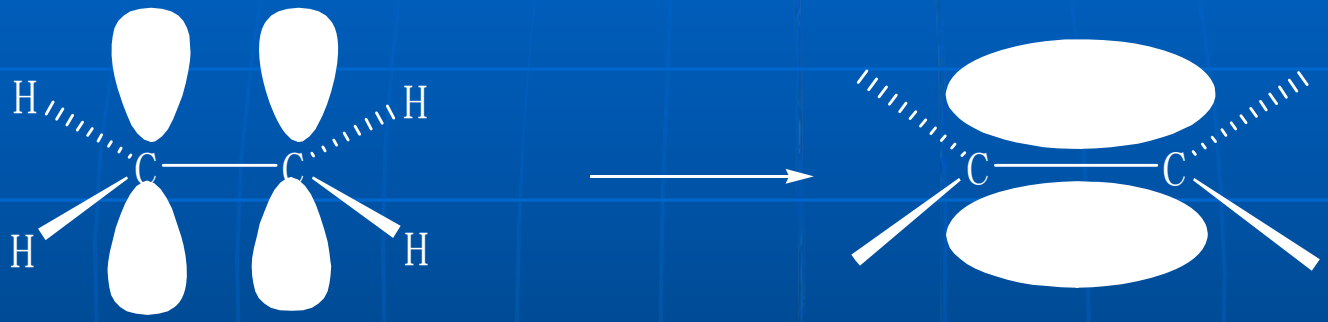
内容提要：

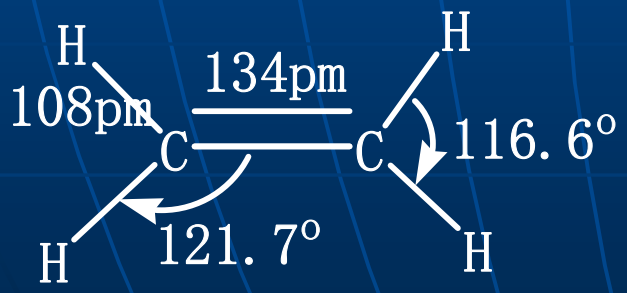
1、烯烃的结构
2、烯烃的异构现象和命名
3、烯烃的物理性质
4、烯烃的化学性质

§1、烯烃的结构

分子中含有一个碳碳双键 

RCH = CHR'，通式：C_nH_{2n}





2个C原子都是SP^2杂化
各用1个SP^2轨道重叠成C-C σ 键
另2个与H形成 σ 键

还剩1个垂直于分子平面的P轨道
2个C上的P轨道平行
侧面交叠成 π 键

π 键的特点：

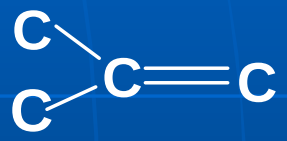
- 电子云非轴对称，不能自由旋转
- P轨道侧面相交，重叠程度比σ键小，易破裂，不如C-C σ键稳定（610.3-346.9 =263.4kJ/mol）
- 电子云分上、下两瓣，不象σ键集中于两核之间，核对π电子云的束缚力较小，电子云的流动性较大易极化而发生反应。
- C=C键长（134pm）比C-C(154pm)短

§烯烃的异构现象和命名

一、烯烃的同分异构现象：

比烷烃复杂，以丁烯为例：

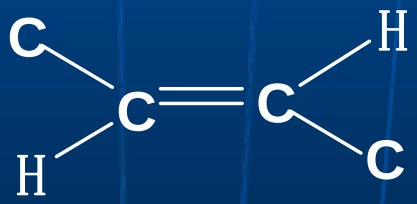
除烷烃具有的碳干异构



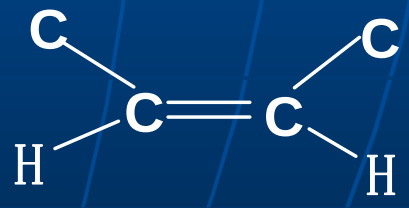
还有双键位置不同的异构

原子或基团在空间
取向不同引起的异构

称为顺反异构
亦称几何异构



反式(tans--)



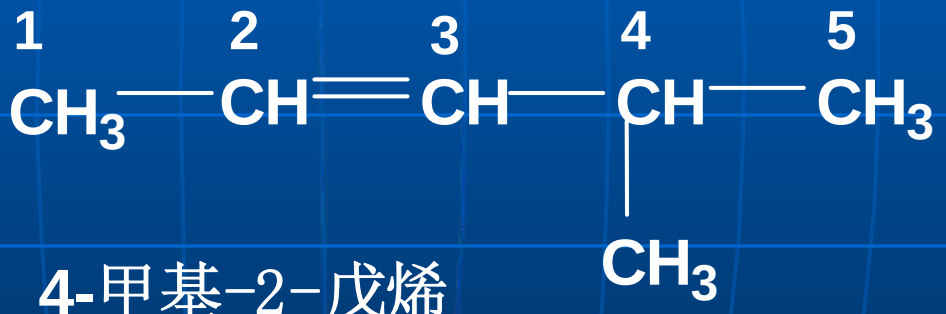
顺式(cis-)

二、烯烃的命名

与烷烃相似，要点如下：

- 选取含双键的最长碳链为主链，根据主链的碳原子数称为“某烯”；
- 从靠近双键的一端开始，将主链的碳原子编号；
- （取代基位次最小原则服从于双键位次最小原则）；

例



4-甲基-2-戊烯

- 双键的位次（取位次较小的碳原子的位次）用阿拉伯数字标明在烯烃名称前面；
- 顺、反异构体的“顺、反”字样写在全名的最前面。对于双键两端取代基不同或多取代的烯烃，用顺反异构体命名法有困难。

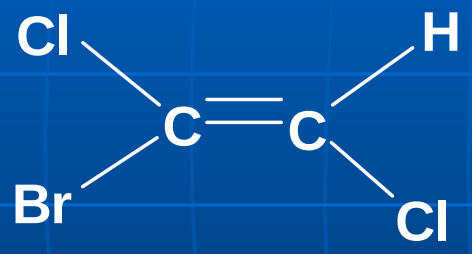
IUPAC统一用Z、E命名法：

优先基团在双键同侧-----Z（德文Zusammen）

优先基团在双键异侧-----E（德文Entgegen）

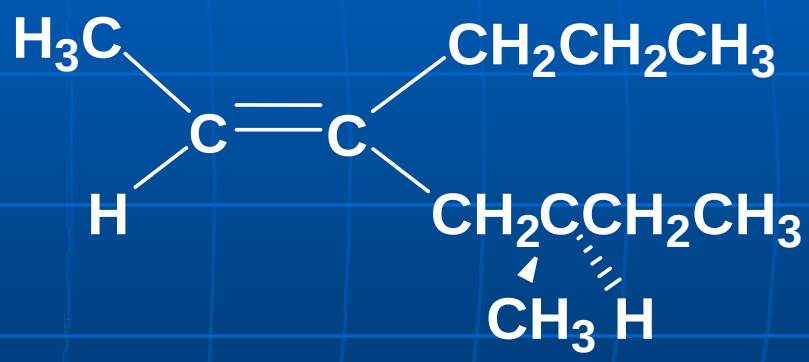
原子或基团的优先顺序与烷烃中的规定同

例



Z-1,2-二氯-1-溴乙烯

（反-1,2-二氯-1-溴乙烯）



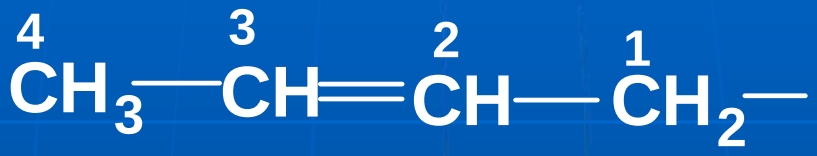
(5R, 2E) - 5-甲基-3-丙基-2-庚烯

立体构型----取代基----重键位置----母体名称

烯烃去掉一个氢原子-----烯基

烯基的命名：

从含有自由键的碳原子开始编号

例 

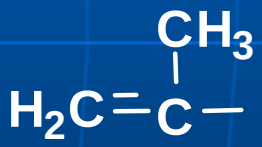
2-丁烯基

常用俗名的烯基：

乙烯基

丙烯基

烯丙基



异丙烯基

带有两个自由键的基称为亚基，如：

亚甲基

亚乙基

亚异丙基

亚乙基环己烷

§3、烯烃的物理性质

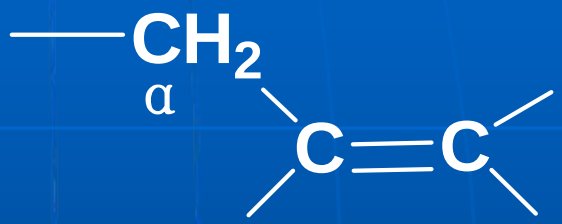
abC=Cab 型烯烃中 { 顺式 μ≠ 0，沸点高；反式 μ= 0

可通过测 μ、bp来推断顺反异构体

其余（略）

§4、烯烃的化学性质

结构特点和反应性



π 键弱，易极化破裂 → 加成 → 形成2个新的 σ 键

π 键弱，易极化破裂 → 氧化 →

α –H 受双键的影响而活化 → α –取代

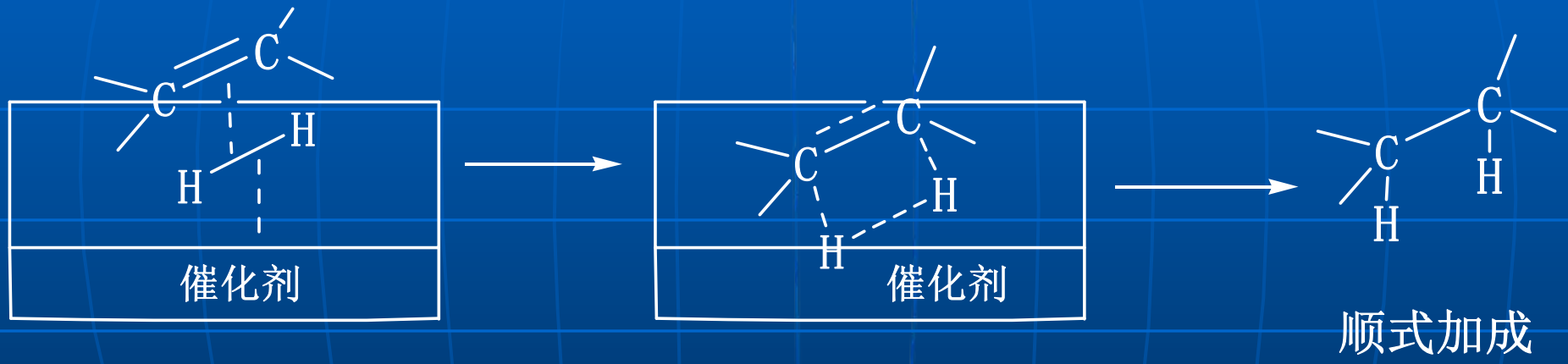
α –H 受双键的影响而活化 → α –氧化

一、烯烃的加成反应

1.催化加氢：

$$R\text{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2]{\text{催化剂}} R\text{-}CH_2CH_3$$

催化剂：**Pt，Pd，Ni（Raney）**



顺式加成

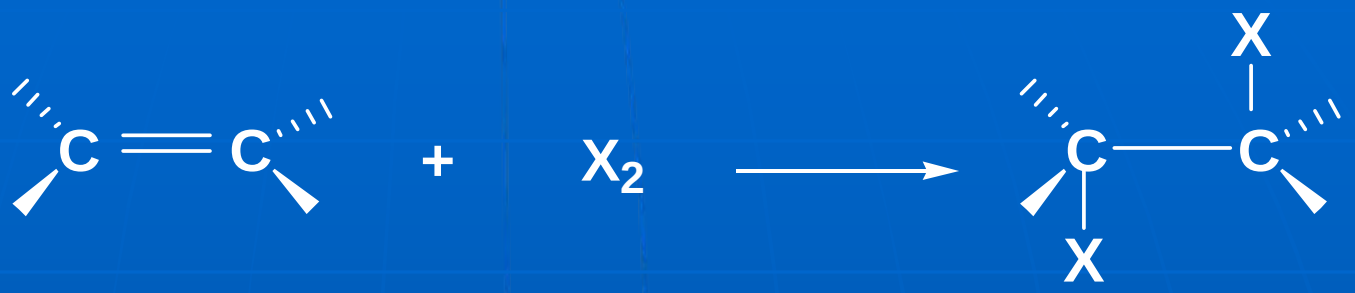
催化加氢的活性：取代基增加，活性降低，因为取代基增加将妨碍烯烃在催化剂表面上的吸附。-----用于选择性加氢

用途：**(1).**精细化工产品合成　　**(2).**石油加工，提高油品

(3).油脂-----硬脂酸（制皂）

(4).不饱和键的定量分析

2.加卤素



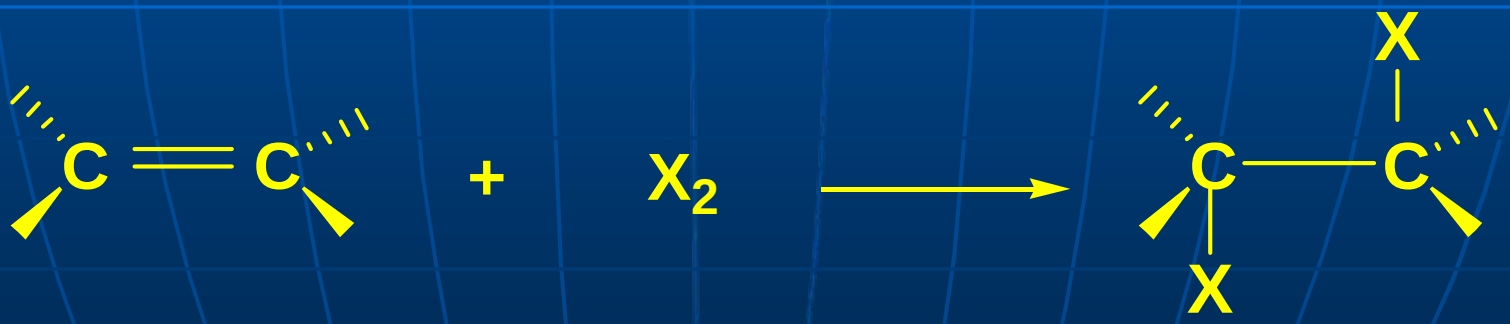
反式加成

反应历程：

事实：

(1)不需光、热和催化剂----非游离基反应

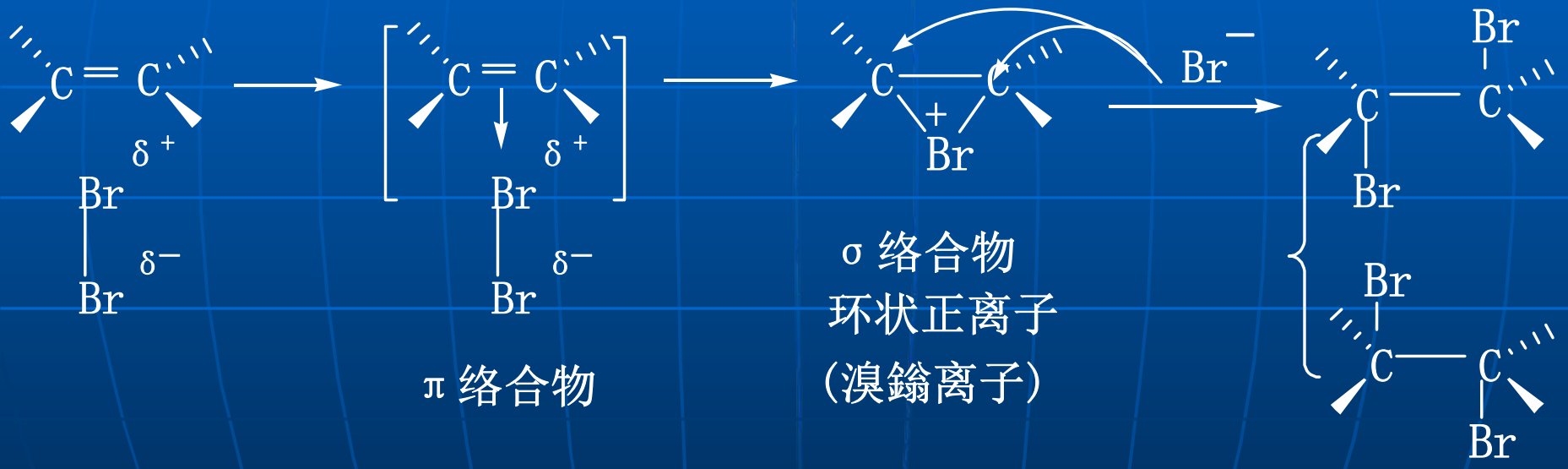
(2)



反式加成

Br^+先进攻----亲电加成

历程：



反应活性：

对卤素：$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$（主要是加Cl_2 或 Br_2）

对烯烃：双键上电子云密度越大，活性越高

⇓

双键上 {
- 给电子取代基多---活性高
- 吸电子取代基多---活性低

烯烃结构	相对反应速率	烯烃结构	相对反应速率
$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	14.00	$CH_3CH{=}CH_2$	2.01
$(CH_3)_2C{=}CH(CH_3)$	10.04	$CH_2{=}CH_2$	1
$(CH_3)_2C{=}CH_2$	5.53	$CH_2{=}CHBr$	0.04

烷基是推电子基　　卤原子是吸电子基

$CH_3 \rightarrow CH=CH_2$　　$CH_2=CH \rightarrow Br$

SP^3　　SP^2

杂化轨道中S成分越多，电子云越靠近核，电负性越大

故有：电负性　$SP > SP^2 > SP^3$

诱导效应（inductive effect）：由于原子或基团相对于C原子的电负性不同

取代基
- 有的是给电子的 ⟶ +I 效应
- 有的是吸电子的 ⟶ -I 效应

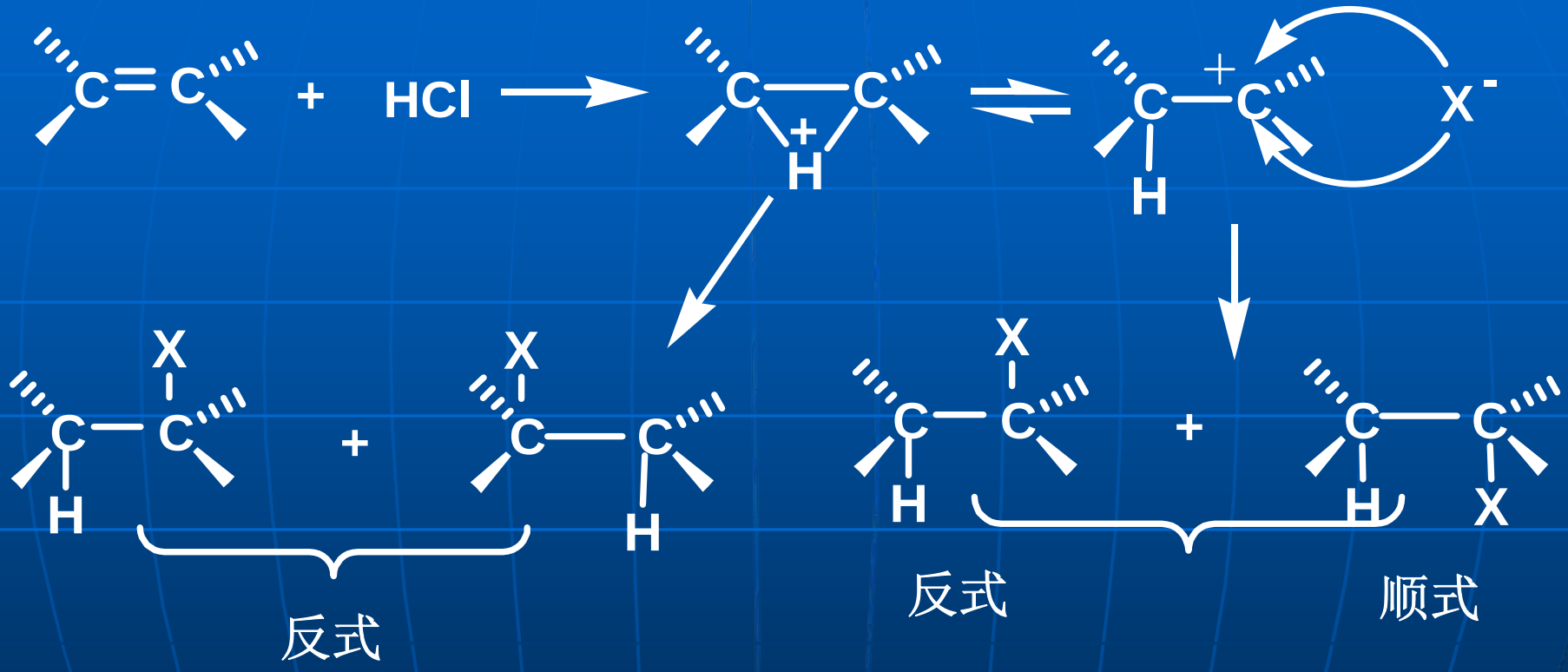
诱导效应是通过单键传递的，随间隔单键的增加而迅速减小

（经2至3个单键 ⟶ 0）

$CH_3 \rightarrow \overset{\delta^-}{C} - \overset{\delta\delta^-}{C}$　　$\overset{\delta\delta^+}{C} - \overset{\delta^+}{C} \rightarrow Br$

3.烯烃加酸（以HX为例）

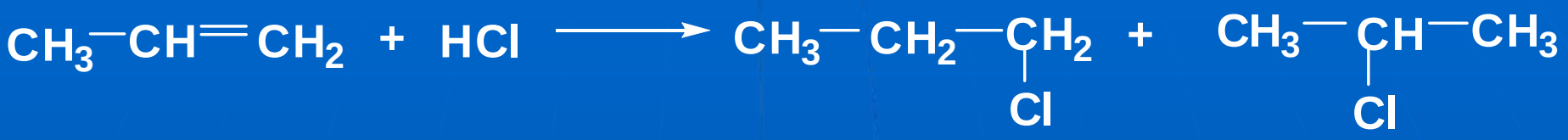
(1) 机理：



按哪种机理进行，尚无定论。

但产物以反式为主(反式＞70％)

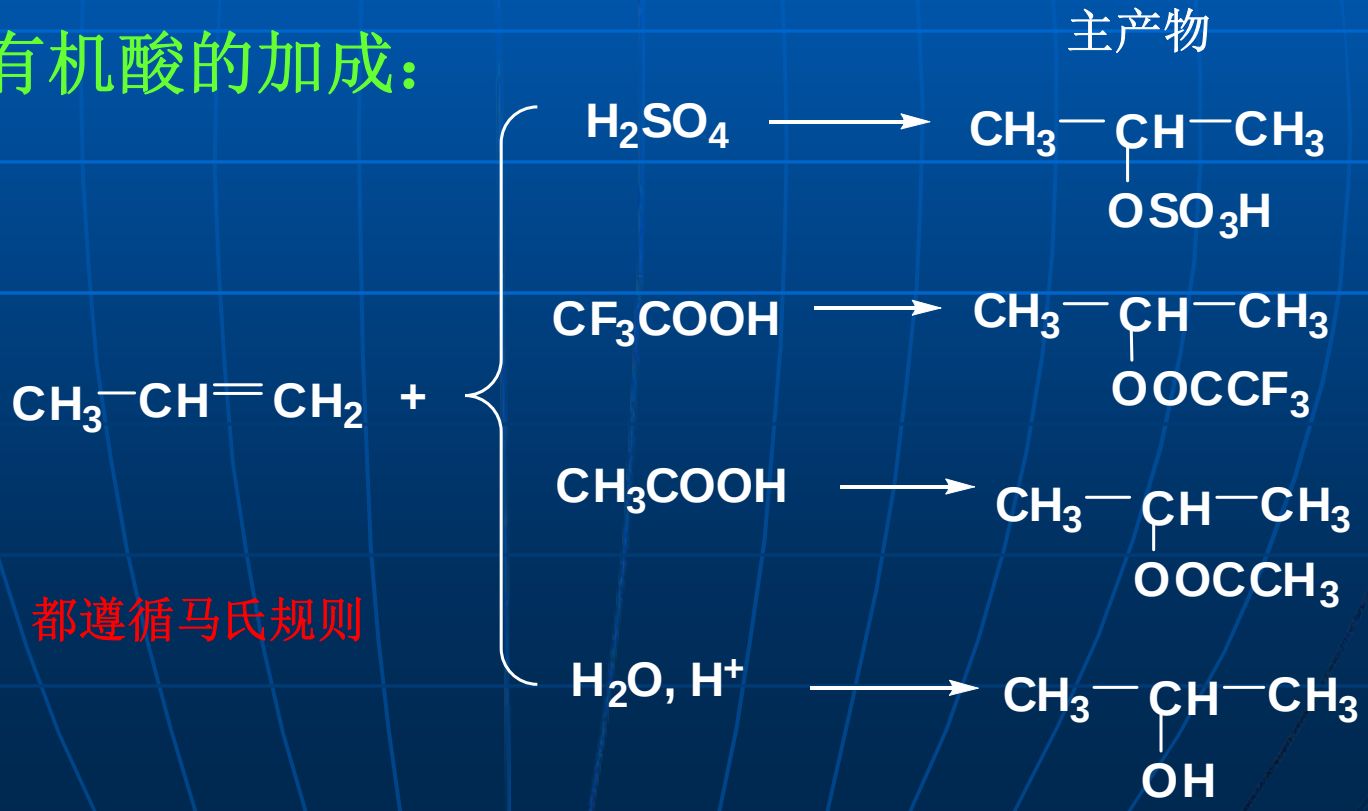
（2）不对称烯烃 + HX 的取向：



马氏规则

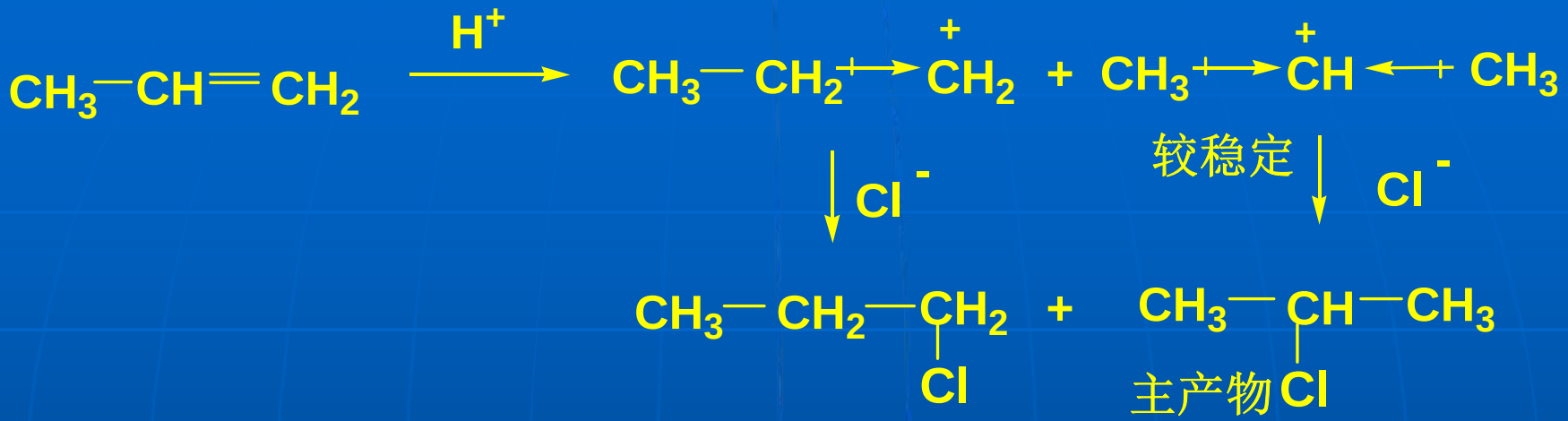
- H 加到双键含 H 较多的碳原子上
- X加到双键含 H 较少的碳原子上

其它无机、有机酸的加成：



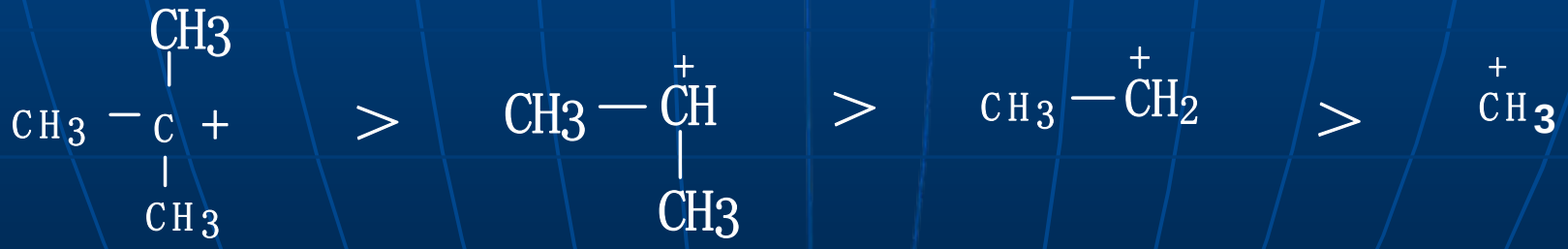
都遵循马氏规则

（3）马氏规则的理论解释：



烷基的推电子作用，使连有较多烷基的正碳离子的电荷得到分散，故该正碳离子较稳定，生成该正碳离子的过渡态也较稳定----EA低----反应快----主产物

正碳离子的稳定性顺序：



马氏规则的本质：正碳离子中间体的稳定性决定加成的取向

问题：判断下列烯烃加成反应的主产物

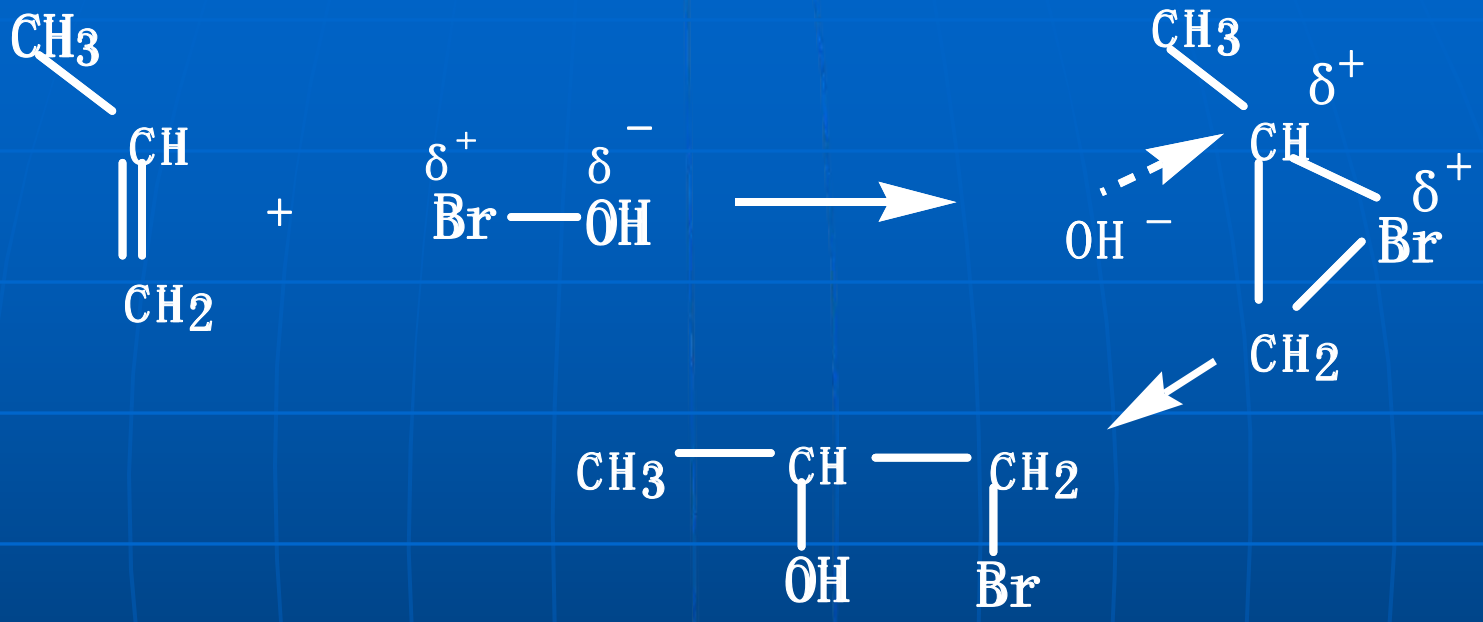
(1) $CH_2=CH-COOH + HX \longrightarrow$

(2) $CH_2=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + HX \longrightarrow$

(3) $+ HX \longrightarrow$

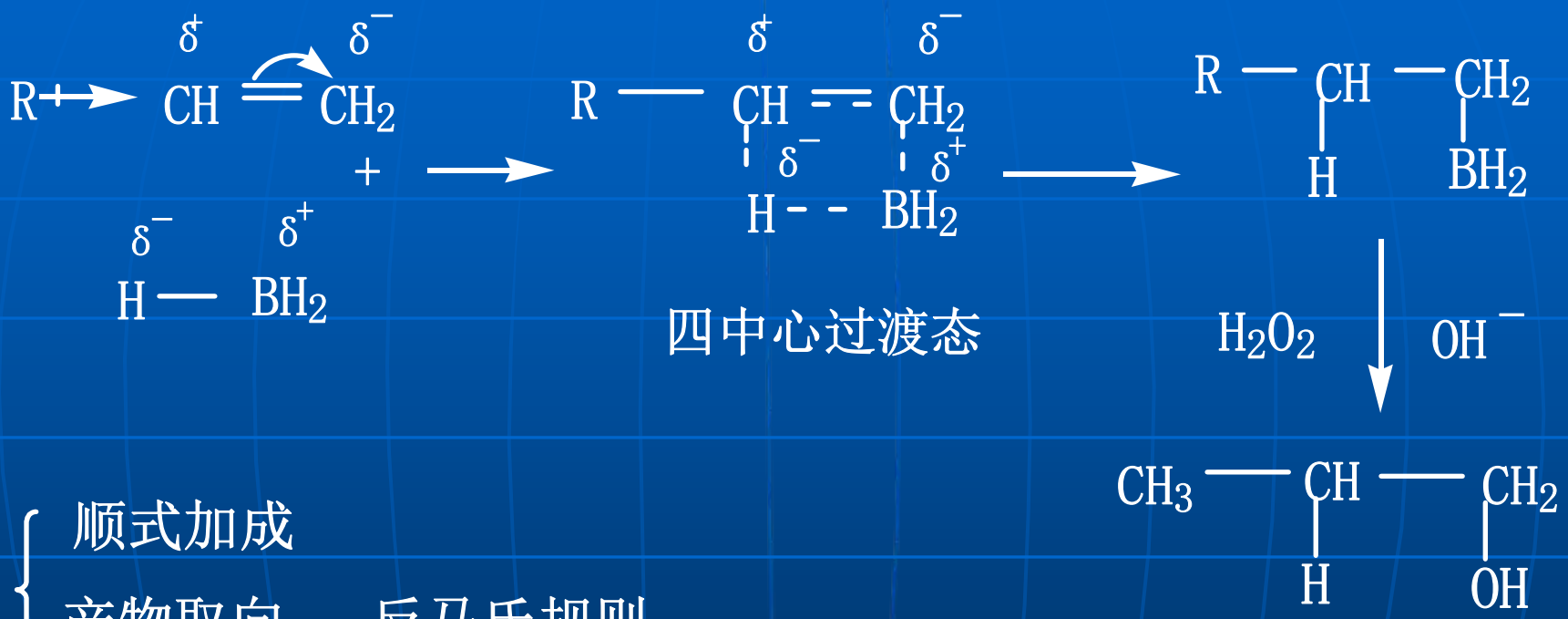
(4) $CH_2=CH-Br + HX \longrightarrow$

4、烯烃加次卤酸



- 反式加成
- 产物取向——符合马氏规则
  - Br 加到含 H 多的碳原子上
  - OH 加到含 H 少的碳原子上

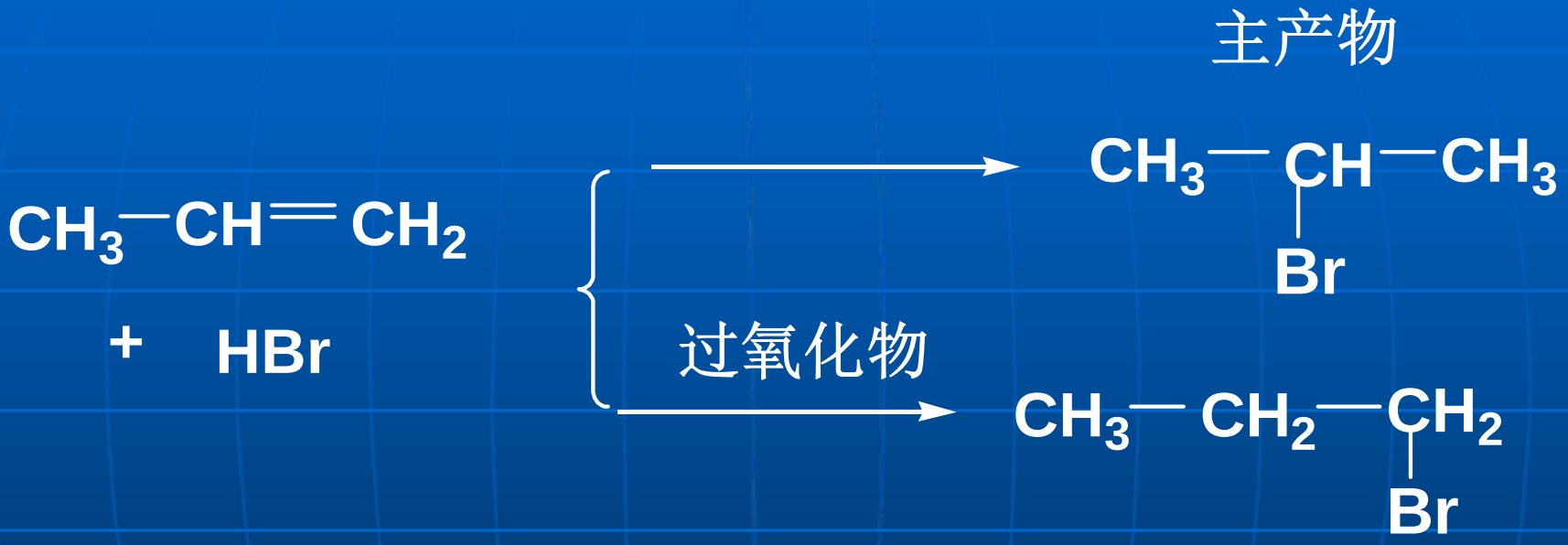
5、硼氢化----氧化反应



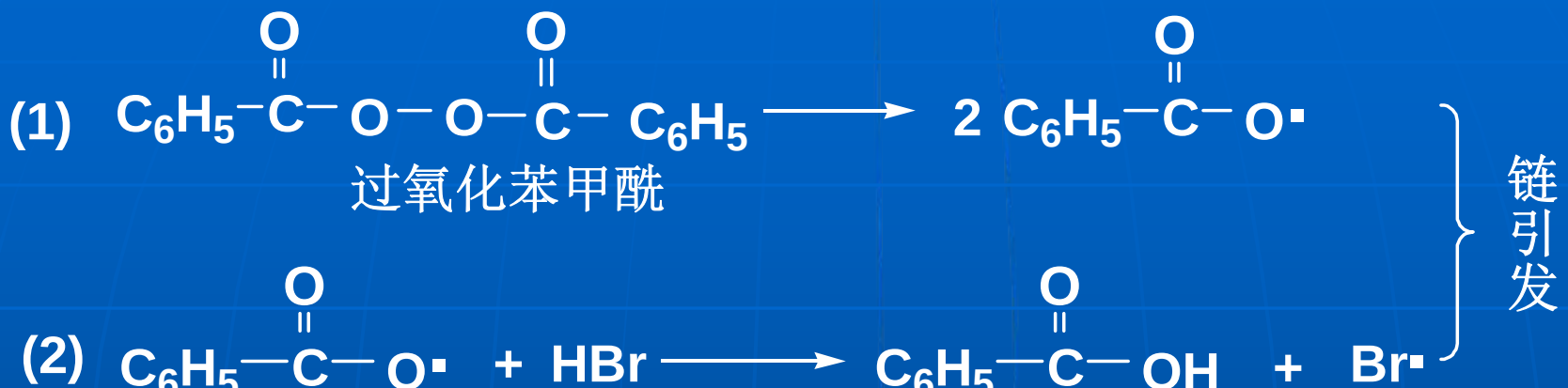
- 顺式加成
- 产物取向---反马氏规则

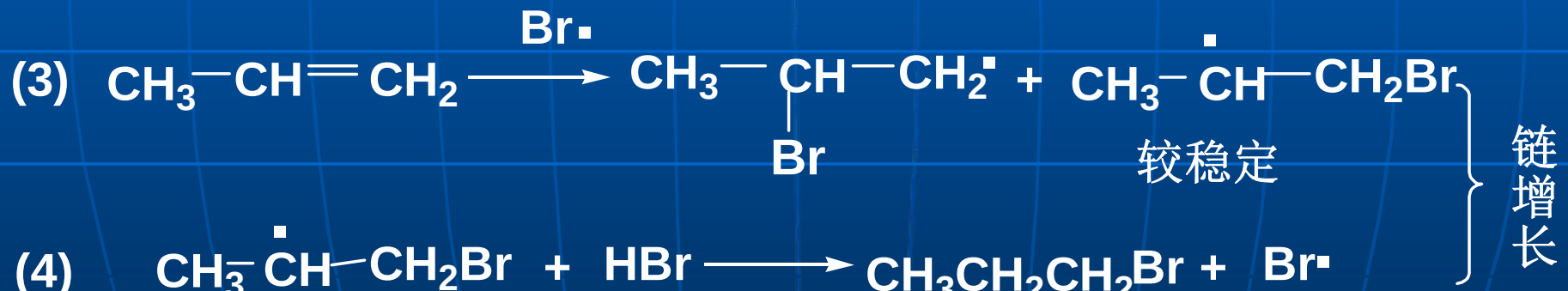
合成上非常有用： 可合成其他方法得不到的醇
简便、反应迅速、副产物少

6、烯烃的游离基加成反应



反应机理：





然后重复（3）、（4）

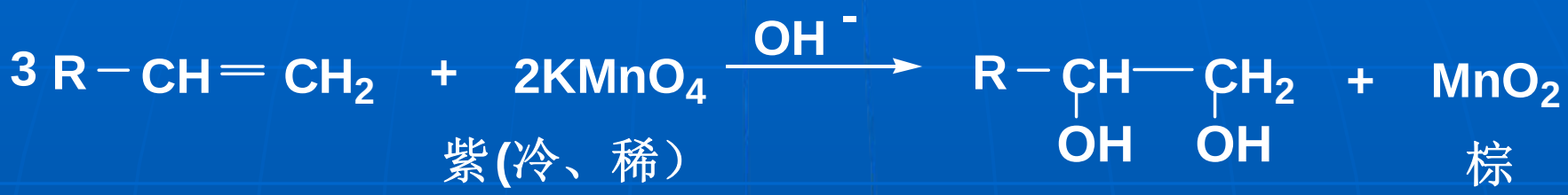
注意：只有HBr有过氧化物效应，其他HX都不能进行游离基加成

烯烃加成反应小结：

		历程	立体化学	产物取向
$R\text{-}CH=CH_2$ +	H_2	催化剂表面上的游离基反应	顺式加成	
	X_2	环状正离子中间体	反式加成	
	HX (其他酸)	正碳离子中间体	反式为主	符合马氏规则
	HBr（过氧化物）	游离基历程		反马氏规则
	HOX	环状正离子中间体	反式加成	符合马氏规则
	BH_3 (OH^-/H_2O_2)	四中心过渡态	顺式加成	反马氏规则

二、烯烃的氧化反应

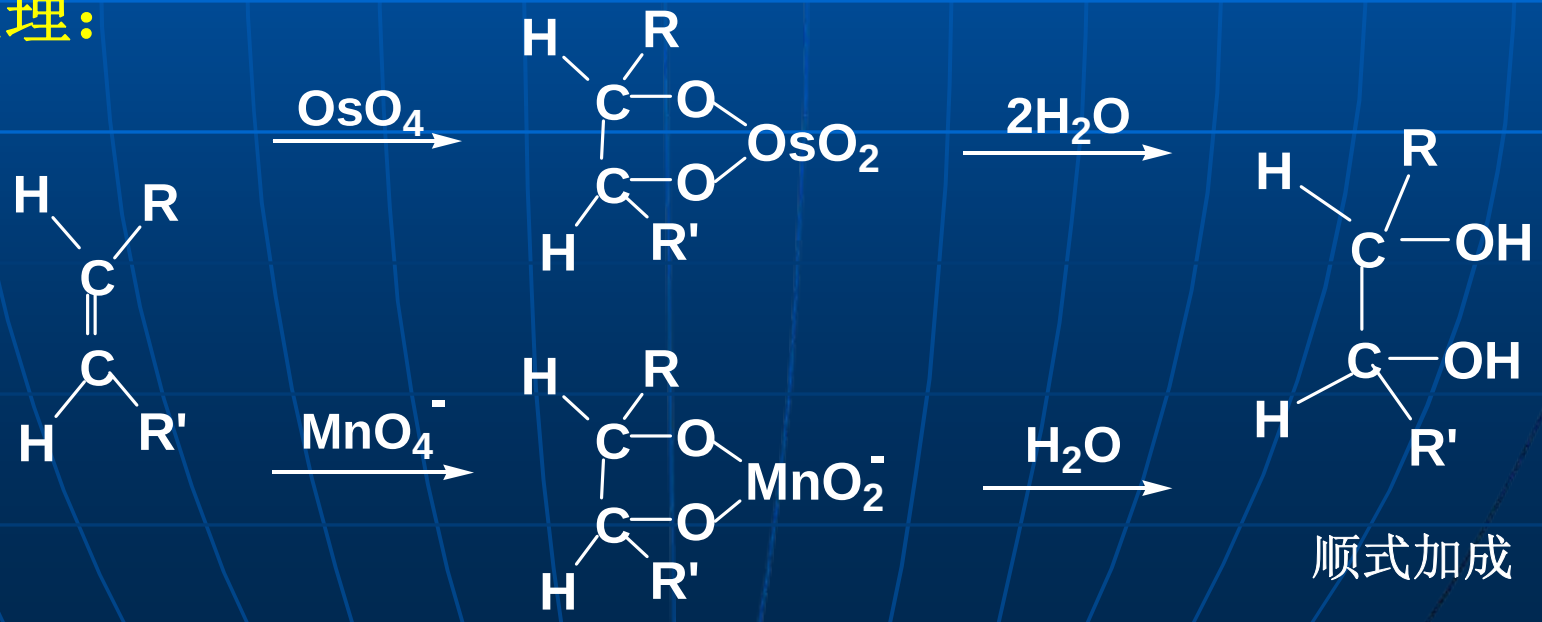
1.用高锰酸钾氧化



用于鉴定不饱和烃

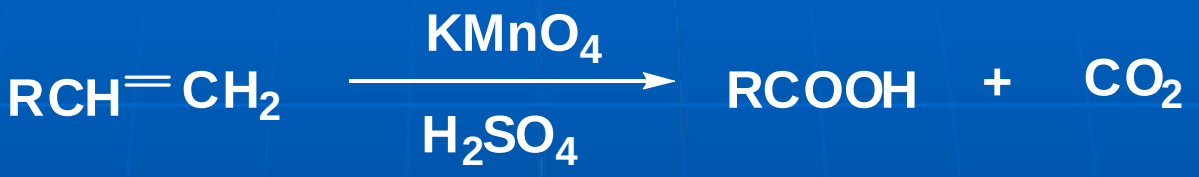
四氧化锇也有相似的反应，产率更高，但毒性大、试剂贵

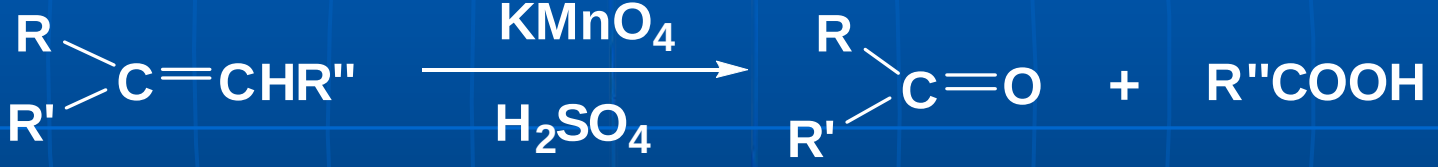
反应机理：



$KMnO_4$在酸性或加热条件下，可进一步氧化成C=C断裂的氧化产物

例 如：

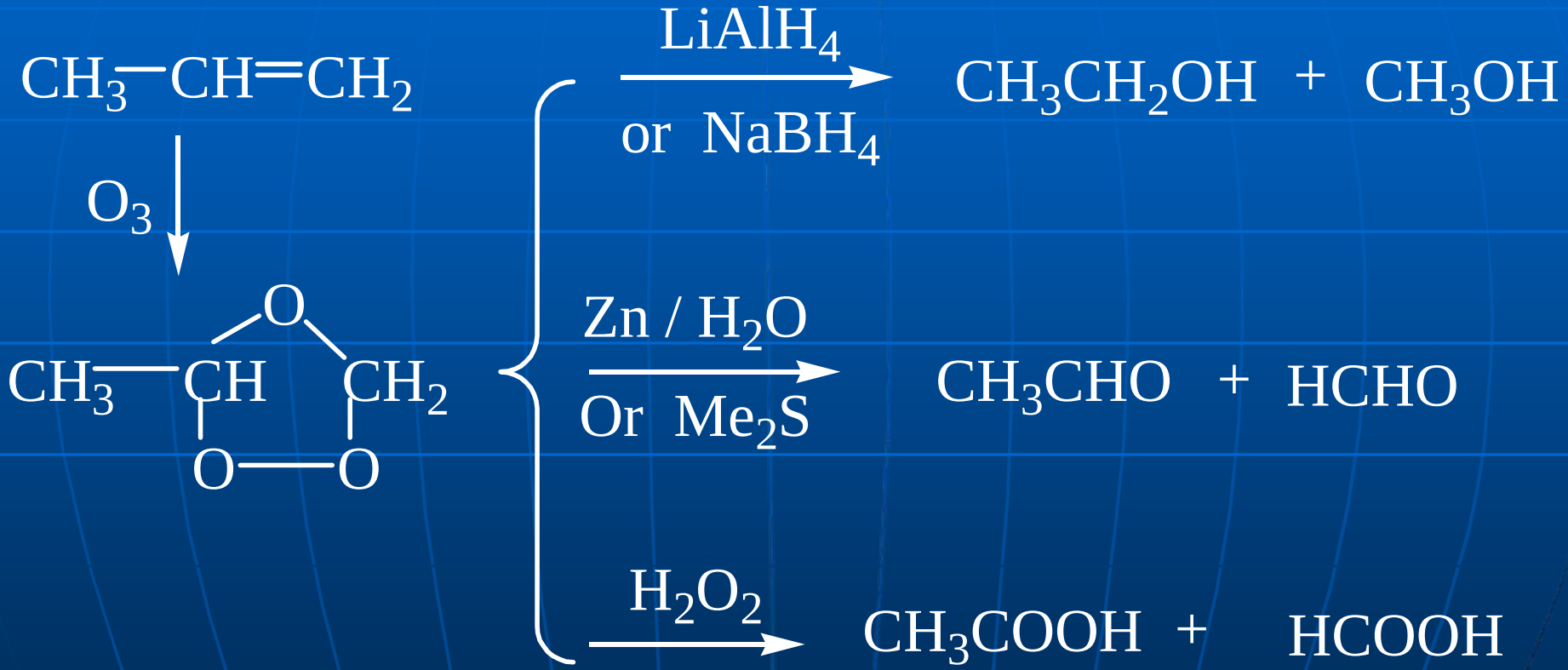




2.过氧酸氧化

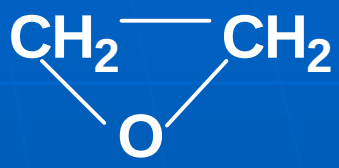
反式加成

3. 臭氧化反应


CH3—CH=CH2
O3
O
CH3—CH CH2
O—O
LiAlH4
or NaBH4
CH3CH2OH + CH3OH
Zn / H2O
Or Me2S
CH3CHO + HCHO
H2O2
CH3COOH + HCOOH

4. 控制氧化

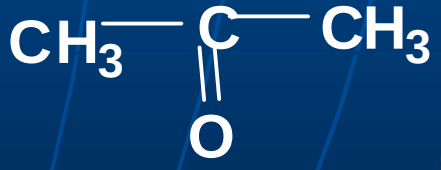
$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow[200\text{--}300^oC]{Ag}$$



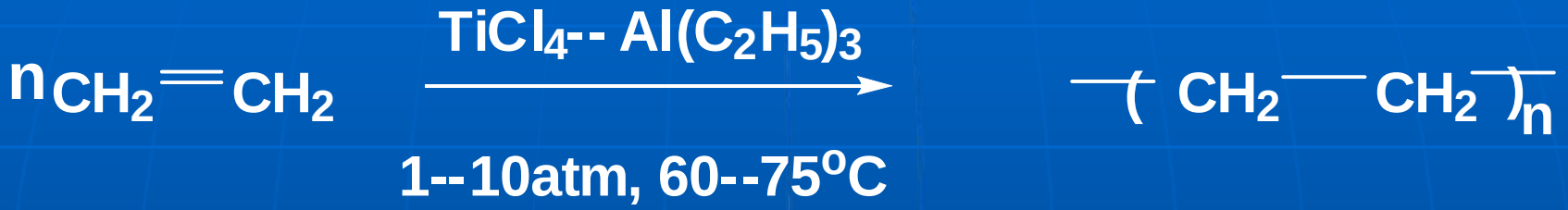
环氧乙烷

$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow[100\text{--}125^oC]{PdCl_2\text{---}CuCl_2} CH_3CHO$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow[100\text{--}125^oC]{PdCl_2\text{---}CuCl_2}$$



三、聚合反应（自身加成）



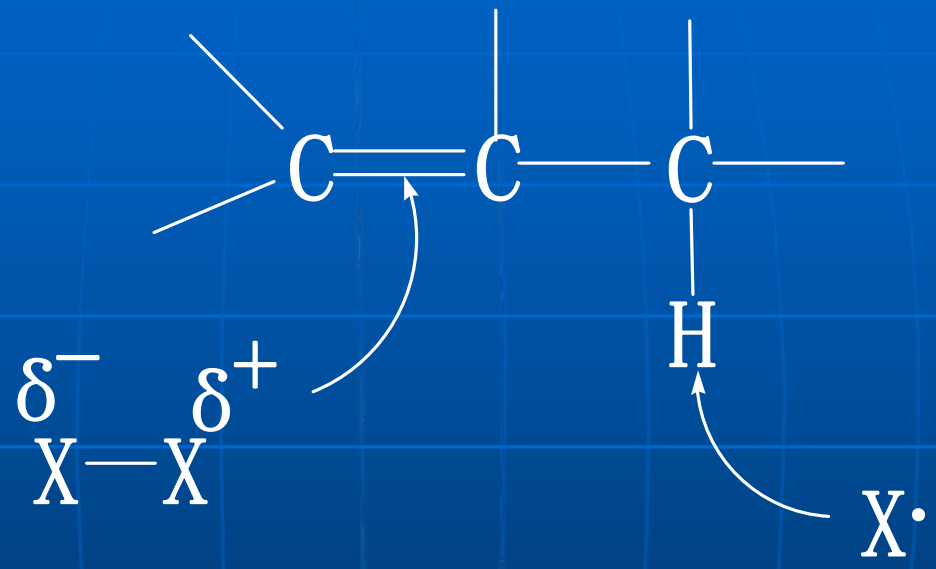
单体　　高聚物（聚乙烯）

聚丙烯

催化剂(K. Ziegler and G. Natta)

四、α-活性氢的反应：

1.卤代



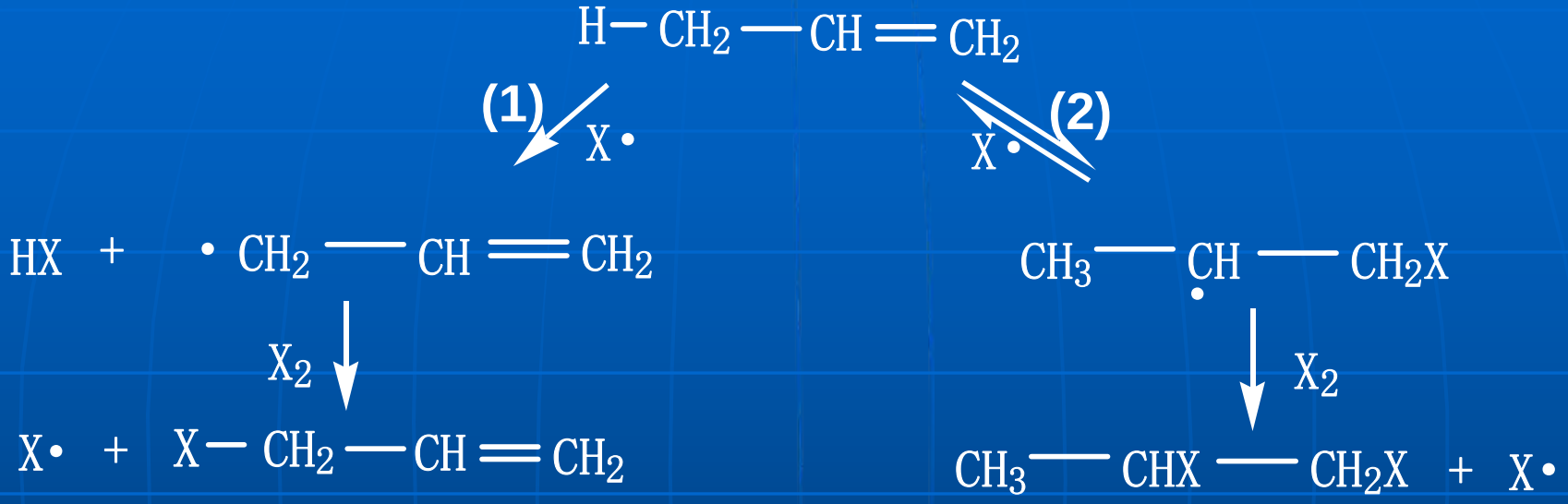
低温，离子型进攻

高温，游离基型进攻

加成反应

α -取代反应

高温下，　$X_2 \longrightarrow 2X\cdot$　可与丙烯按两种途径反应：



按途径**(1)**:生成的稀丙基游离基极稳定，一旦生成便最终生成α-卤代丙烯

按途径**(2)**:生成的**2°**游离基高温下不稳定，分解而重新回到丙烯。

游离基稳定性： 烯丙游离基 ＞ 3°

$CH_3-CH=CH_2 \longrightarrow \cdot CH_2-CH=CH_2$　　$\bar{D}$ = 368 kJ / mol

$(CH_3)_3C-H \longrightarrow (CH_3)_3C\cdot$　　$\bar{D}$ = 380 kJ / mol

故高温下主要生成α - 卤代烯烃

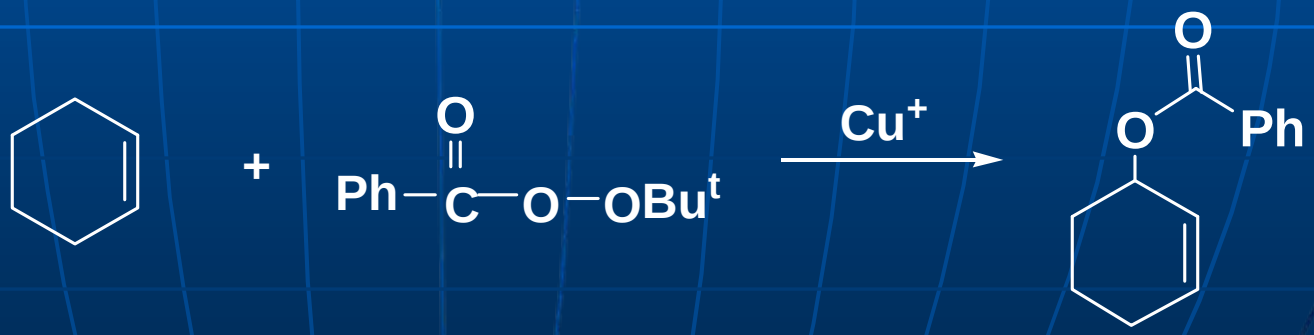
使用N-溴代丁二酰亚胺（NBS）为溴化剂，常温下也可制备α -溴代烯烃：

$$R-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{过氧化苯甲酰}]{\text{NBS}} R-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2$$

NBS与取代中生成的溴化氢反应，

提供恒定的低浓度溴：

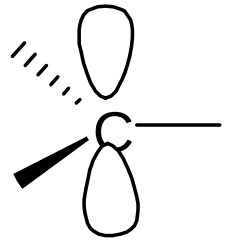
2. α -氧化



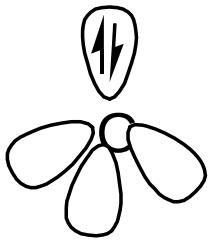
Kharasch--Sosnovosky 反应

3.共轭效应和超共轭效应

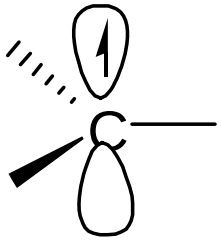
(1).游离基的电子结构



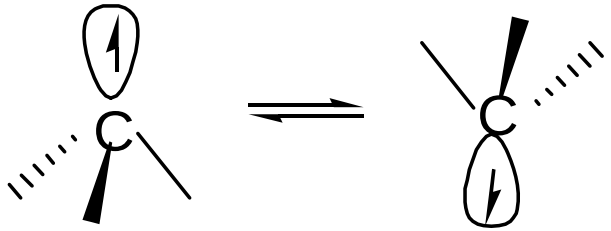
正碳离子



负碳离子



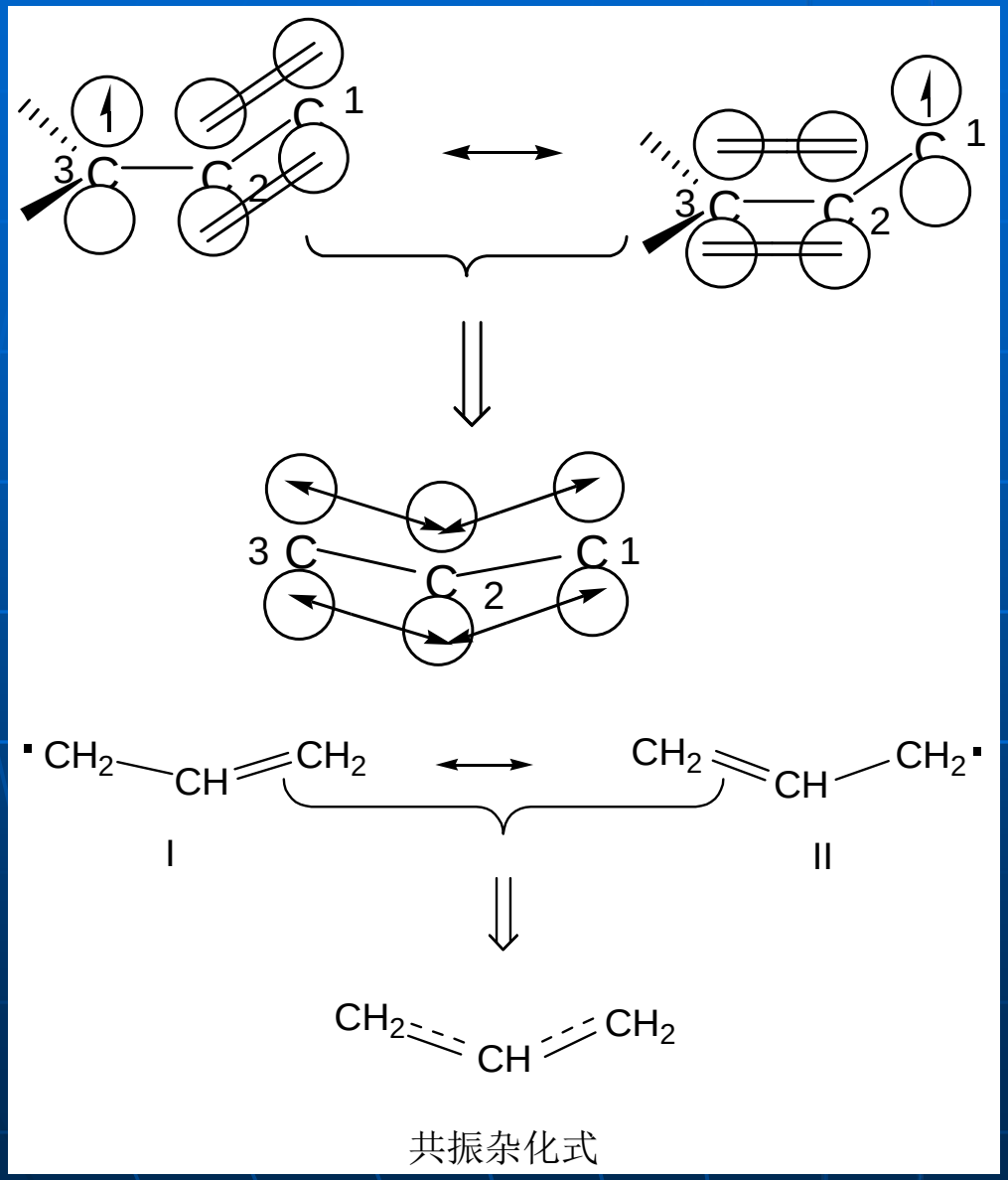
烷基、稀丙基



桥头碳（桥环化合物）

游离基

(2).烯丙游离基的特别稳定性----共轭效应（P—π共轭）

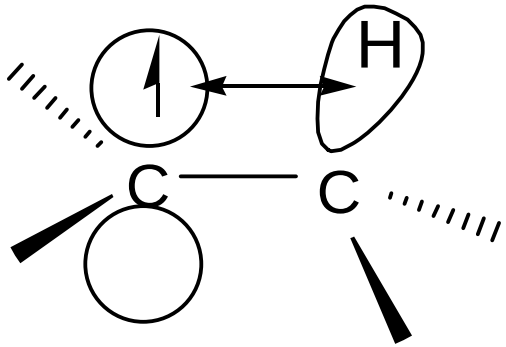


C2的P轨道等同地与C1和C3的P轨道交叠，生成两个连续的π电子云，电子可在三个核的范围内运动，由于电子的离域而使体系能量降低，故烯丙基游离基特别稳定。

这种由于电子的离域而使体系稳定化的作用称为共轭效应

(3).游离基的稳定顺序----超共轭效应

以乙基游离基为例：



乙基游离基C原子上带单电子的P轨道

与邻位碳上的C-H σ轨道部分交叠

电子可在2个C、1个H 核之间运动

这种电子的离域也能使体系稳定化

这种涉及σ 键的离域作用称为超共轭

σ -P 轨道不平行，交叠较小，

故其稳定化作用不如P- π 共轭重要

3° $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}\cdot$ 9 个 σ－p 超共轭

2° $CH_3-\overset{CH_3}{CH}\cdot$ 6 个 σ－p 超共轭

1° $CH_3-CH_2\cdot$ 3 个 σ－p 超共轭

$CH_3\cdot$ 无

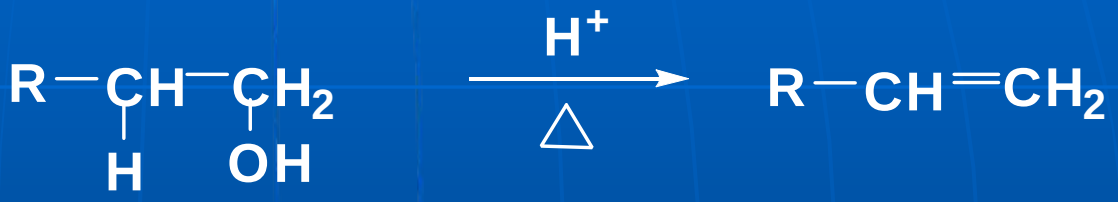
故游离基的稳定顺序是：

烯丙游离基 ＞ 3° ＞ 2° ＞ 1° ＞ CH_3·

六、烯烃的来源

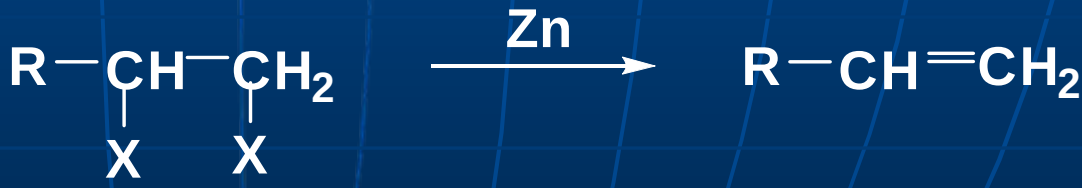
主要来自石油裂解
也可用下列方法制备：

1、 醇脱水



2、 卤代烷脱HX

3、 连二卤代烷脱X_2



The End

Thanks for Your Attentions

第四章　炔烃和二烯烃

内容提要

炔烃

1、炔烃的结构
2、炔烃的命名
3、炔烃的物理性质
4、炔烃的化学性质

二烯烃

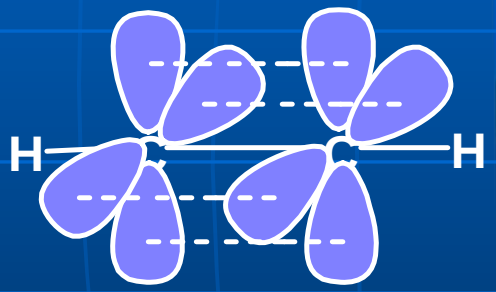
1、二烯烃的分类和命名
2、共轭二烯烃的结构特点
3、共轭效应及共轭体系的类型
4、共轭二烯的反应

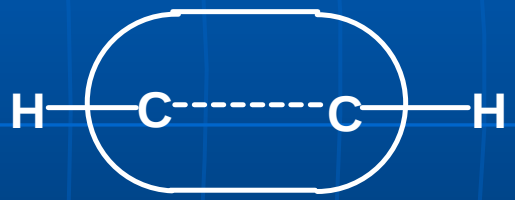
§1、炔烃

炔烃和二烯烃都是不饱和链烃，通式都是C_nH_{2n-2}但却是结构和性质都不相同的两类化合物。

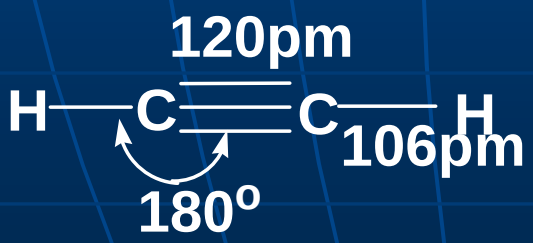
一、炔烃的结构

以乙炔为例：



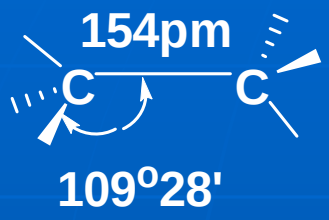


乙炔π 键的分子轨道及电子云分布

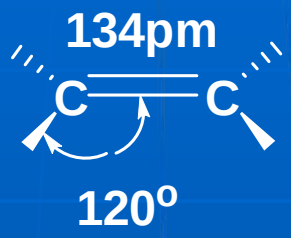


两个互相垂直的π 键电子云连成一个圆柱形电子云结合较好

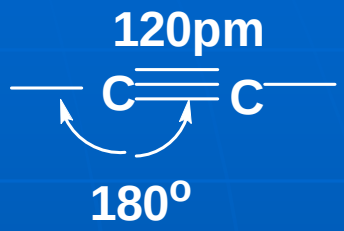
叁键键能836 kj / mol ＜ 3 x 346 kJ / mol(3个C-C σ 键)



sp^3



sp^2

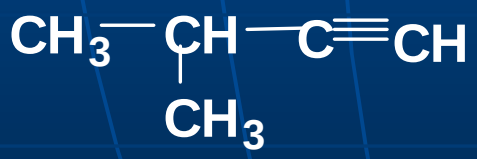


sp

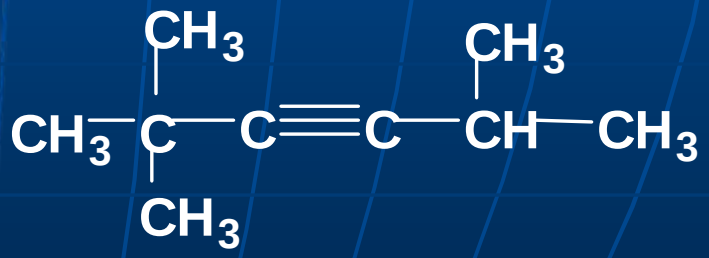
二、炔烃的命名

与烯烃的命名相似，只需将“烯”字改为“炔”字

例如



3-甲基-1-丁炔



2,2,5-三甲基-3-己炔

当分子中同时含有双键和叁键时：

选取含有双键和叁键的碳链为主链；

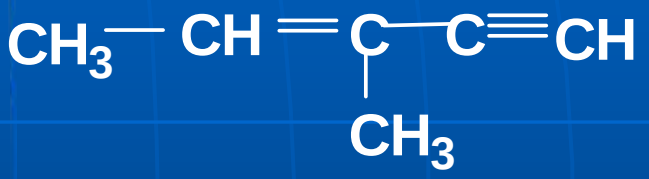
碳链编号要使烯、炔的位次之和最小；

当有选择时，优先使双键的位次最小。

书写时先列出烯，后列出炔。

例如

1-丁烯-3-炔



3-甲基-3-戊烯-1-炔

炔基的命名：

例

乙炔基

丙炔基

炔丙基

三、乙炔的制备

1.电石法（纯，但耗电）

$$CaO + 3C \xrightarrow{2200\ ^oC} CaC_2 + CO$$

$$CaC_2 + H_2O \longrightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2$$

2.甲烷法

$$2CH_4 \xrightarrow{电弧} HC\equiv CH + 3H_2$$

液炔加热或撞击易爆炸，常溶于丙酮，吸附于多孔物质，装入加压钢瓶储存。

四、炔烃的物理性质

mp、bp、d 都比同碳的烷或烯高

线性分子短小细长，互相靠得近，范德华力较强

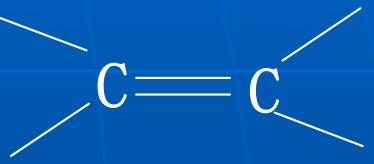
弱极性，但比烷、烯强（SP---SP^3电负性不同）

五、炔烃的化学性质

与烯既相似，又有不同：

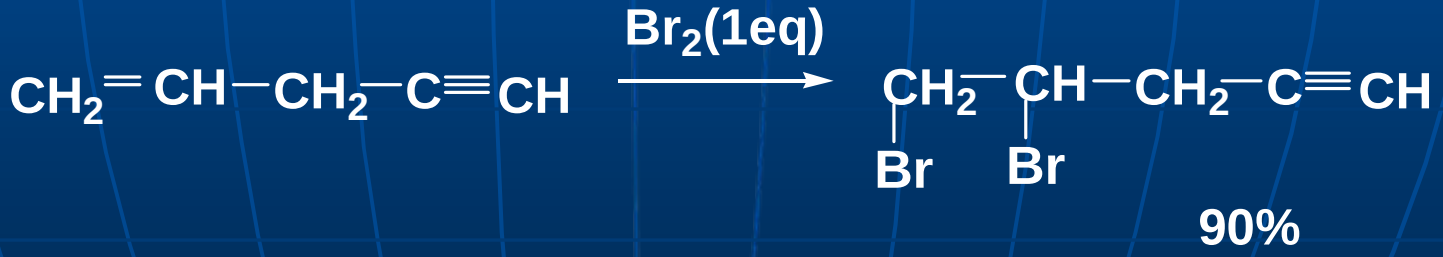
相同点： 都能打开一个π键，发生亲电加成反应

差异： 圆柱形π电子云较稳定，反应活性不如烯



打开一个π键的电离能	11.4ev	10.5ev
+ Br_2	几分钟退色	立即退色

例

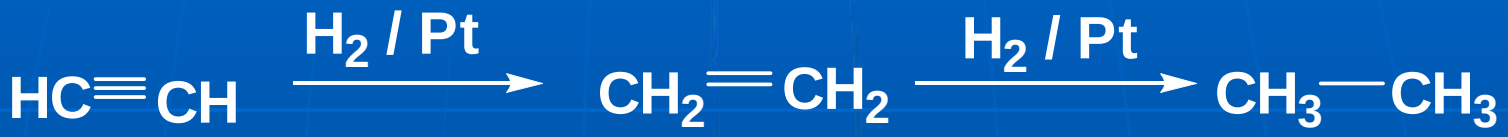


不同点： SP杂化，炔氢酸性，亲核加成　　SP^2杂化，无酸性，无亲核加成

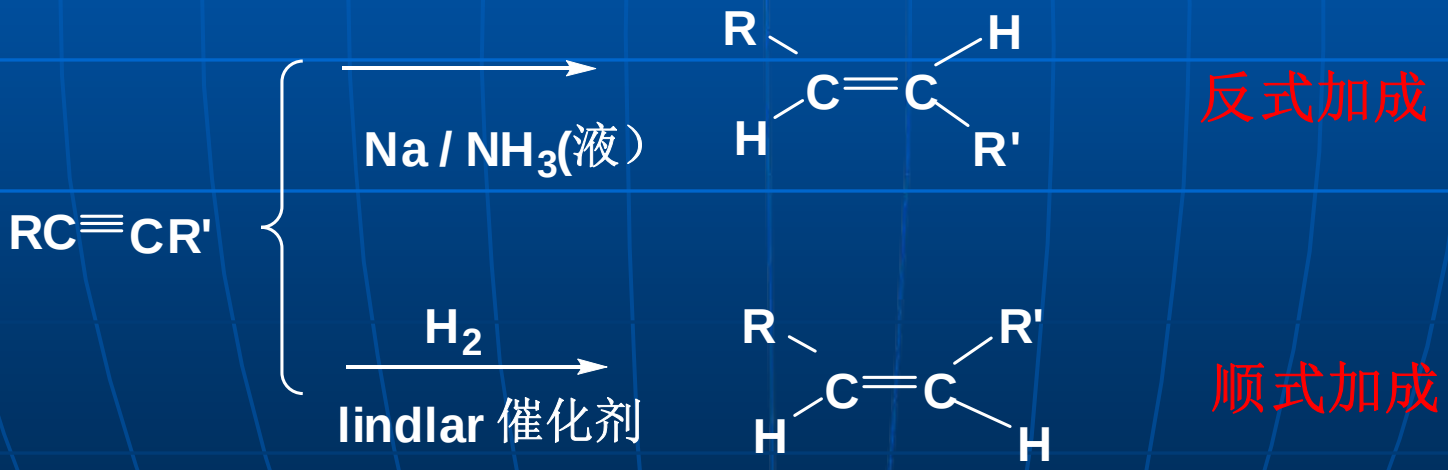
(一)、与烯相似的反应

1.加成反应

（1）.加H_2

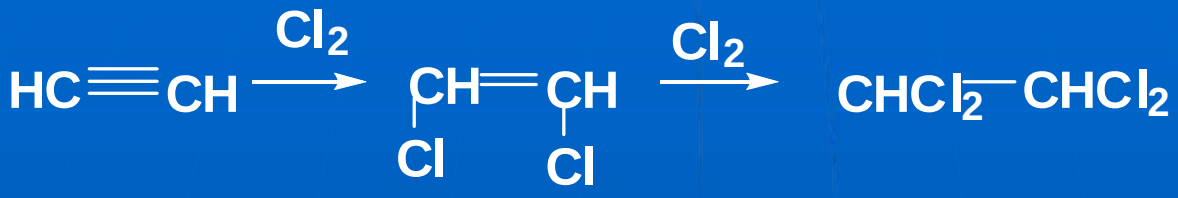


控制加氢，只加一分子H_2

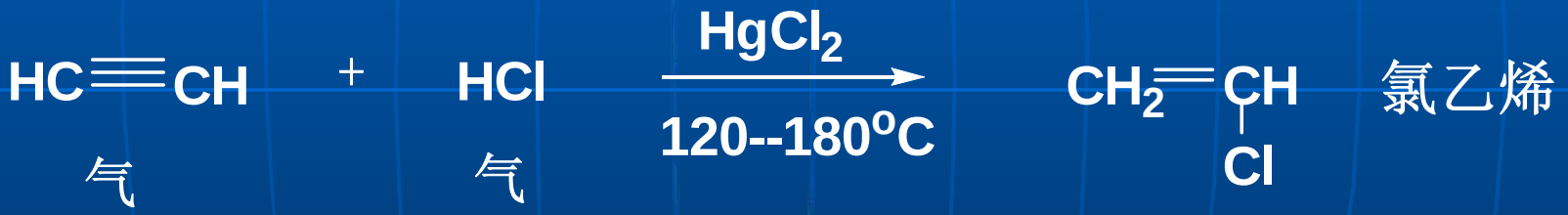


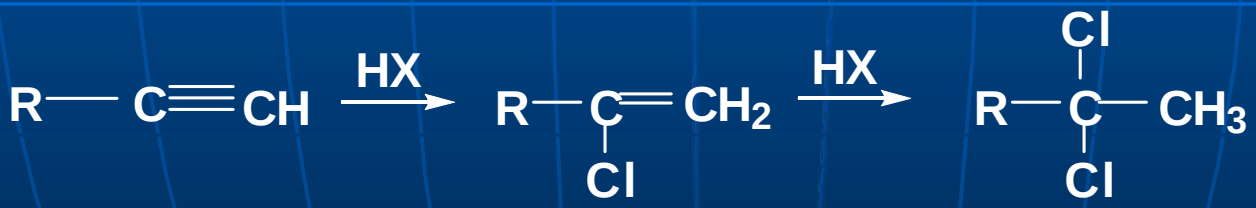
lindlar 催化剂 = $Pd/BaSO_4$ + 喹啉
或 $Pd/CaCO_3$ + PbO

（2）．加卤素



（3）．加卤化氢



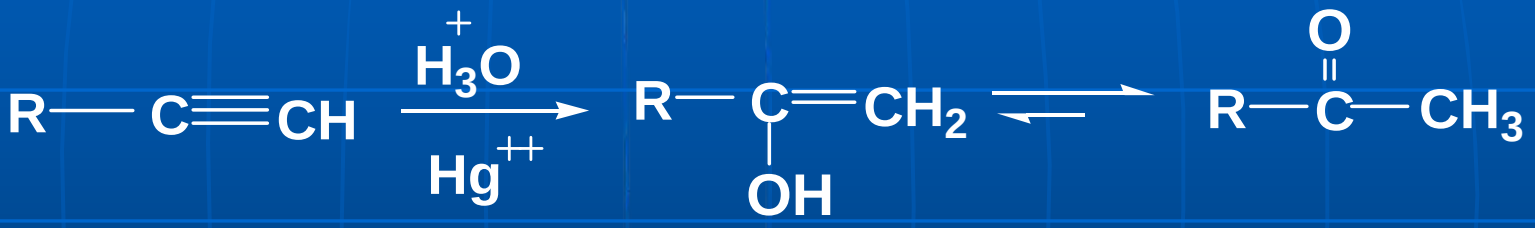


不对称炔　　马氏加成

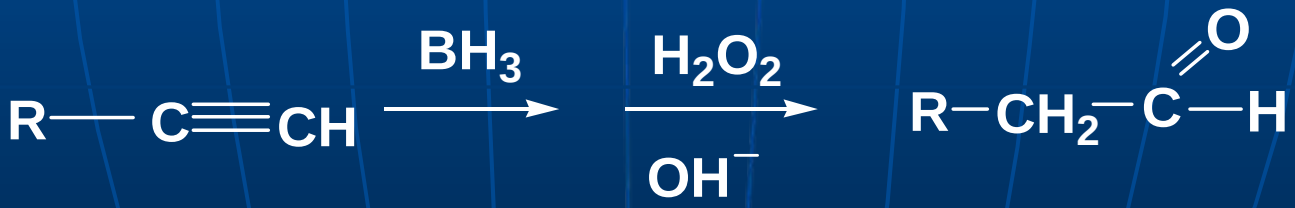
反马氏加成

（4）.加水

烯醇式　　酮式



马氏加成



反马氏加成

2. 氧化反应

$$R{-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow[CCl_4]{O_3} \xrightarrow{H_2O} RCOOH + R'COOH$$

$$R{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[100^oC]{KMnO_4\ (紫)} RCOOK + MnO_2\downarrow\ (棕) + K_2CO_3 + H_2O$$

3. 聚合反应

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow{CuCl_2} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$ （氯丁橡胶原料）

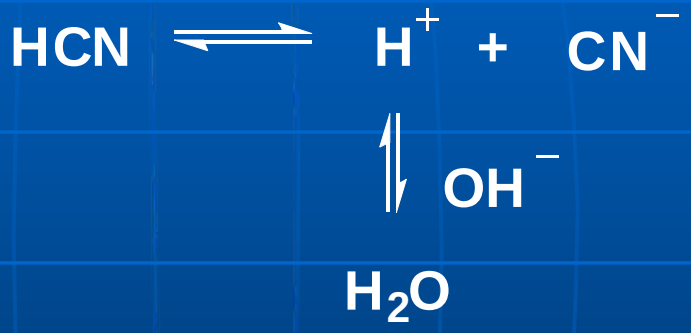
$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[Ph_3P,\ 500^oC]{Ni(CO)_2}$$

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[80\text{--}120^oC]{Ni(CN)_4,\ 15atm}$$ 环辛四烯

与烯烃不同的反应：

1.亲核加成

（1）.加HCN



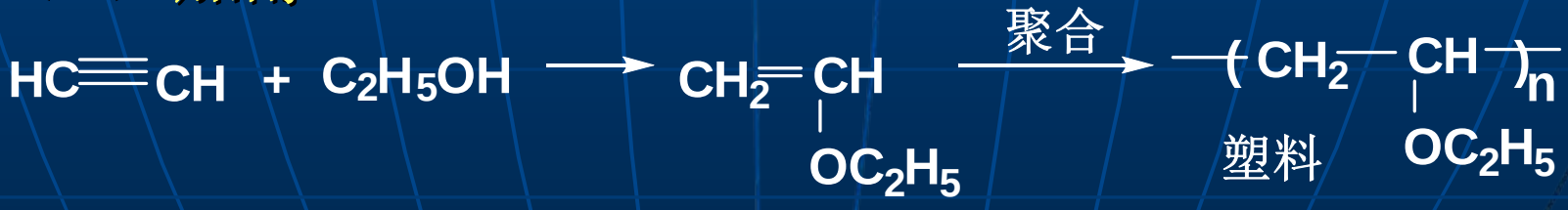
碱加快该反应

酸抑制该反应

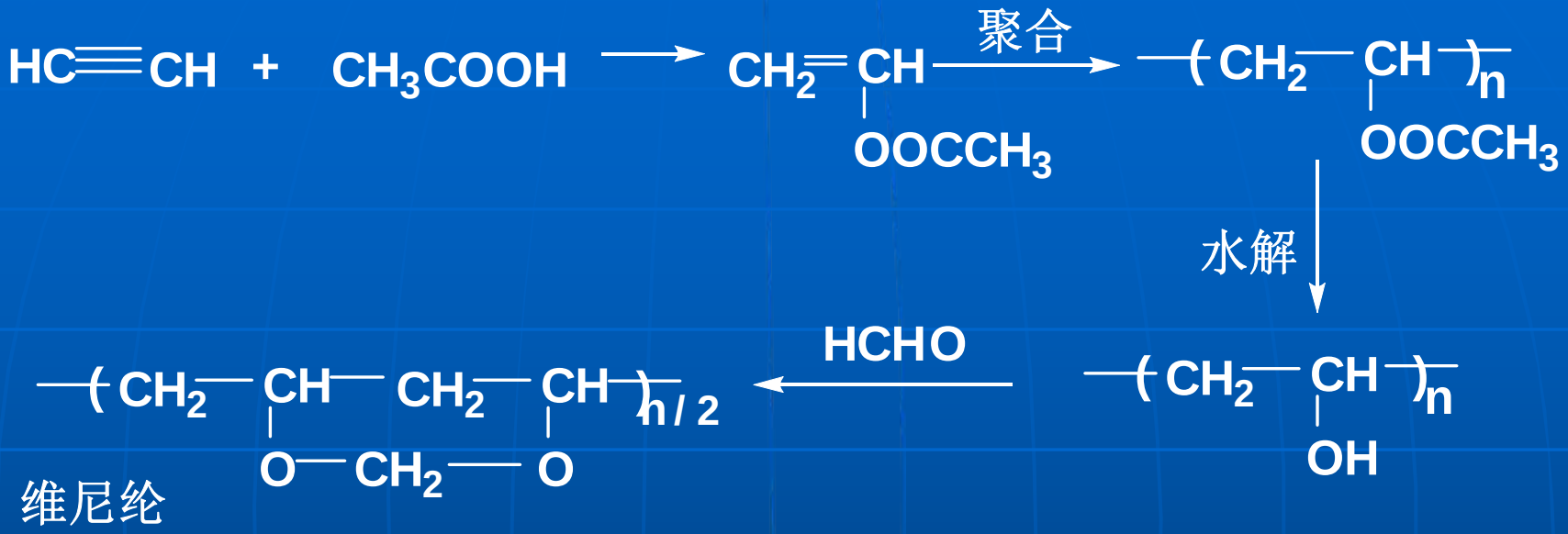
证明是亲核加成

类似的反应还有：

（2）加醇



（3）.加酸



2. 炔氢的酸性反应

一般讲酸性---相对于H_2O，炔氢的酸性---相对于烯、烷

（1）.酸碱理论

A、Lowry---Brφnsted 酸碱定义

能释放出H^+的分子或离子----酸

能结合H^+的分子或离子---- 碱

例如：

酸　　碱　　共轭酸　　共轭碱

酸　　碱　　共轭碱　　共轭酸

一些代表性化合物的PKa值：

化合物	PKa值	化合物	PKa值
H_2CO_3	6.5	NH_3	34
Ph-OH	9.6	CH_3-CH_3	42
CH_3CH_2OH	17	H_2O	15.6
CH_3COCH_3	20		

B、Lewis酸碱理论（含义更广）

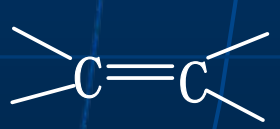
凡能接受外来电子对的（分子、离子或基团）----酸
凡能提供电子对的（分子、离子或基团）--------碱

Lewis酸

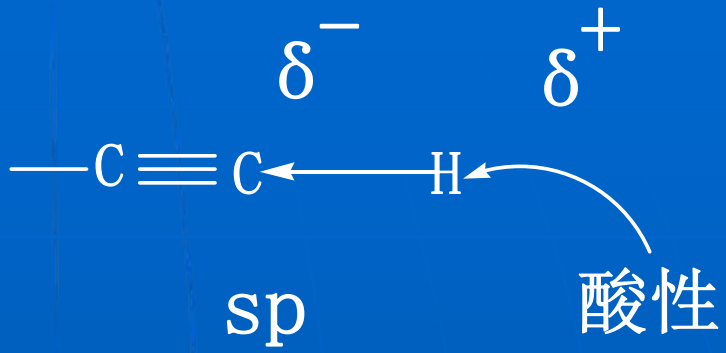
- 含质子的酸:: H_2SO_4 、HCl 、CH_3COOH等
- 阳离子: Na^+、K^+、Ca^{+2}、Fe^{+3}等
- 具有能接受电子对的空轨道: BF_3、$AlCl_3$、$SnCl_4$、$ZnCl_2$、$FeCl_3$等

Lewis 碱

- 阴离子: OH^-、 CH_3O^-、 Cl^- 等
- 含未共用电子对的中性分子: H_2O 、ROH、 R_2O、 RNH_2等
- 具有π电子的不饱和烃:



（2）.炔氢的酸性：



能被碱金属置换

$$HC{\equiv}CH + Na \longrightarrow HC{\equiv}CNa \longrightarrow NaC{\equiv}CNa + H_2$$

酸性的强弱次序

$$H_2O > CH{\equiv}CH > NH_3 > CH_2{=}CH_2 > CH_3{-}CH_3$$

PKa	15.6	25	34	36	42

$$HC{\equiv}CNa + H_2O \longrightarrow CH{\equiv}CH + NaOH$$

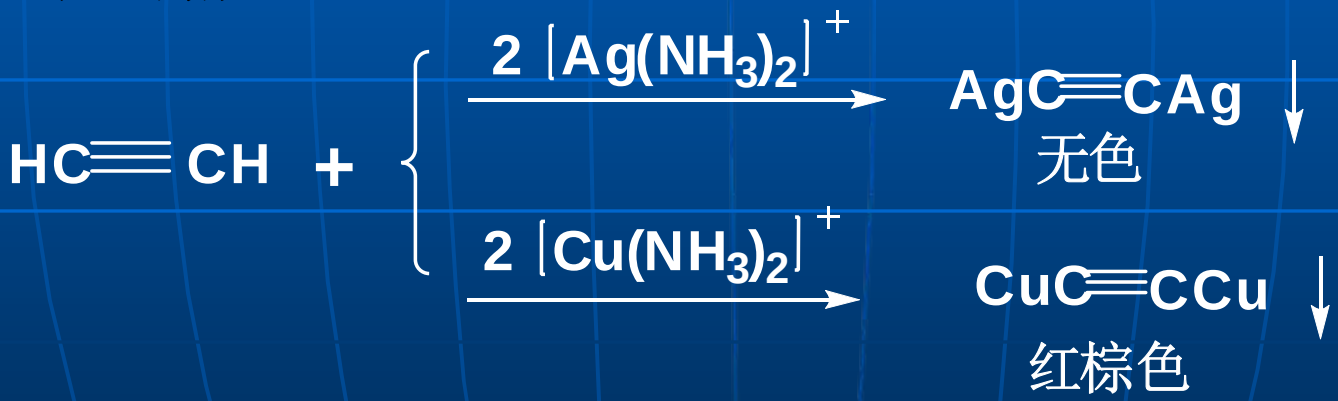
$$HC{\equiv}CH + NaNH_2 \longrightarrow HC{\equiv}CNa + NH_3$$

炔化物的用途：

A、制备长链炔烃

R 为1° 才行，2°,3°会消除

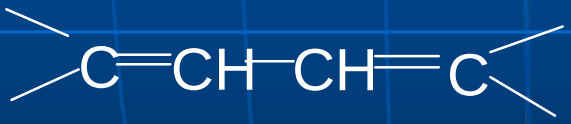
B、鉴定端炔



§2、二烯烃

一、分类和命名

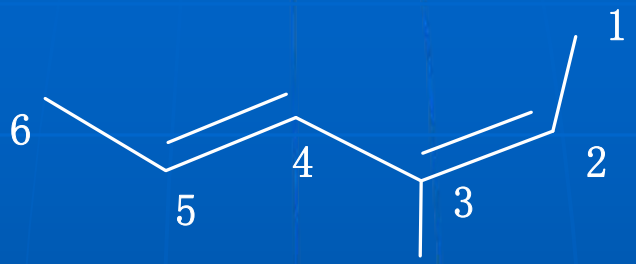
1、分类

	结构单元	实例
累积二烯		$CH_2=C=CH_2$ 数量少，用途不多
共轭二烯		$CH_2=CH-CH=CH_2$ 最重要
隔离二烯	 $n \geqq 1$	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ 性质与单烯相似

2、命名

系统命名法与烯烃相似，双键的几何异构用Z、E表示

例



(2Z,4E)-3-甲基-2,4-己二烯

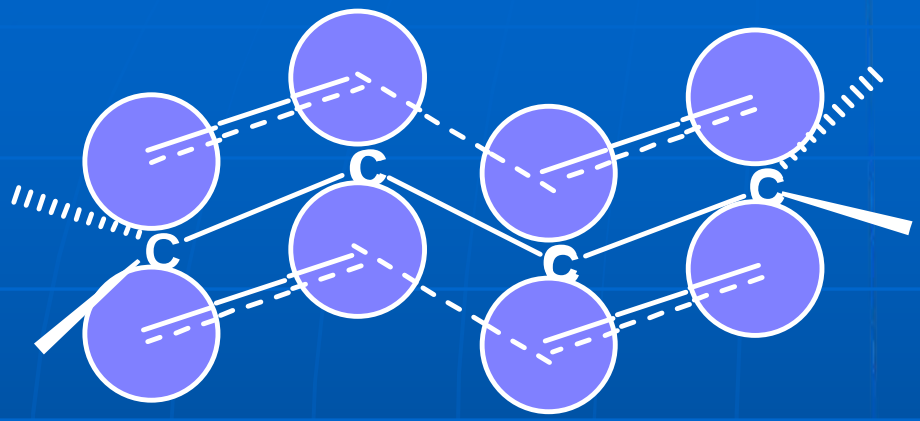
共轭二烯两个双键相对于中间单键的取向常用“S-反”或“S-顺”表示

例

S-反-1,3-丁二烯

S-顺-1,3-丁二烯

二、 共轭二烯的结构特点（以丁二烯为例）

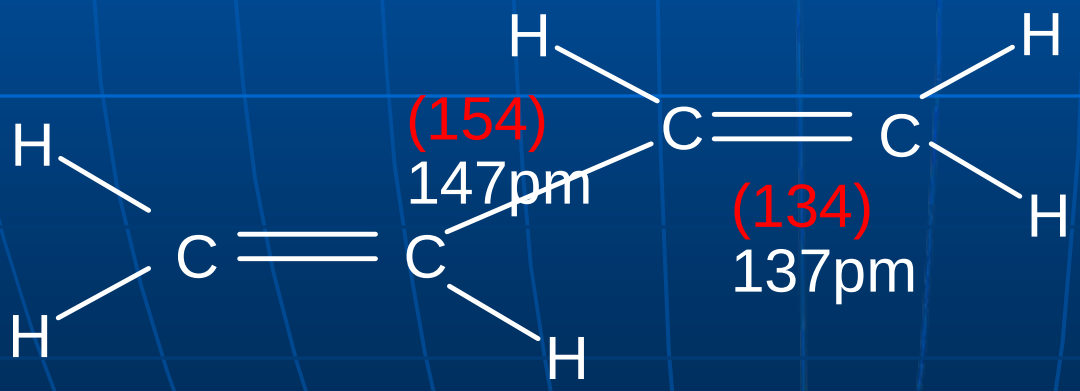


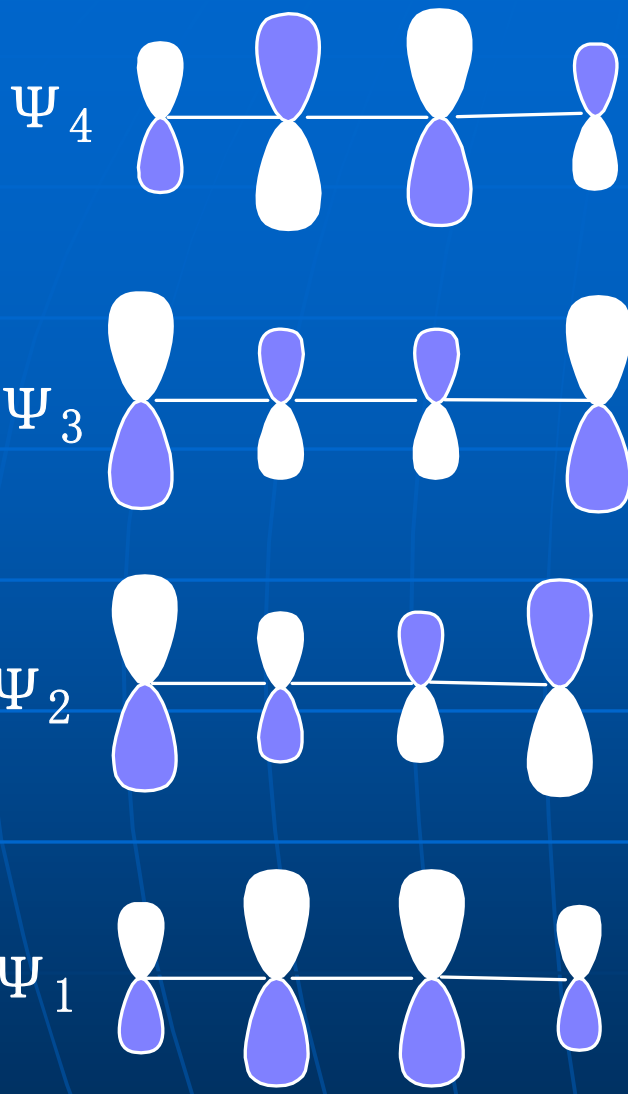
4C， 6H 共10个原子共平面

每个C原子上各剩一个P轨道

垂直于分子平面，互相平行

侧面交叠成一个大π键





1,3-丁二烯的分子轨道图和分子轨道能级

4个P电子填满Ψ_1和Ψ_2两个成键轨道，电子云的分布情况是Ψ_1和Ψ_2两个成键轨道的叠加结果，即C_1与C_2；C_3与C_4之间稍弱于标准双键，而C_2与C_3之间则有部分双键性质，键长平均化。P电子可以在4个C原子的范围内运动，电子的离域使体系能量降低。

1，3-丁二烯中4个P电子的总能量：

$= 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta)$

$= 4\alpha + 4.472\beta$

2个孤立 二烯中4个P电子的总能量$= 4\alpha + 4\beta$，

因此，共轭二烯的稳定化能为 0.472β

（β为键积分，负值）

氢化热数据证明共轭二烯比孤立二烯稳定：

	氢化热
$CH_3—CH_2—CH=CH_2$	126.8 kJ/mol
$CH_2=CH—CH=CH_2$	229.4 kJ/mol ∧ 2 x 126.8 kJ/mol

三、共轭效应

由于生成大π键，电子云密度重新分配，键长平均化，分子内能降低，稳定性增加的效应—称为共轭效应

特点：

1、共平面性

分子共平面，垂直于分子平面的P轨道才能平行而有效交叠。

2、键长平均化

共轭链越长，单双键的键长越接近；环状共轭体系（如苯），键长完全平均化（等长）。

3、折射率较高

电子云连成片，流动性大，更易极化。

例

$n^{20} = 1.3888$

$n^{20} = 1.4284$

$n^{20} = 1.4282$

$n^{20} = 1.4500$

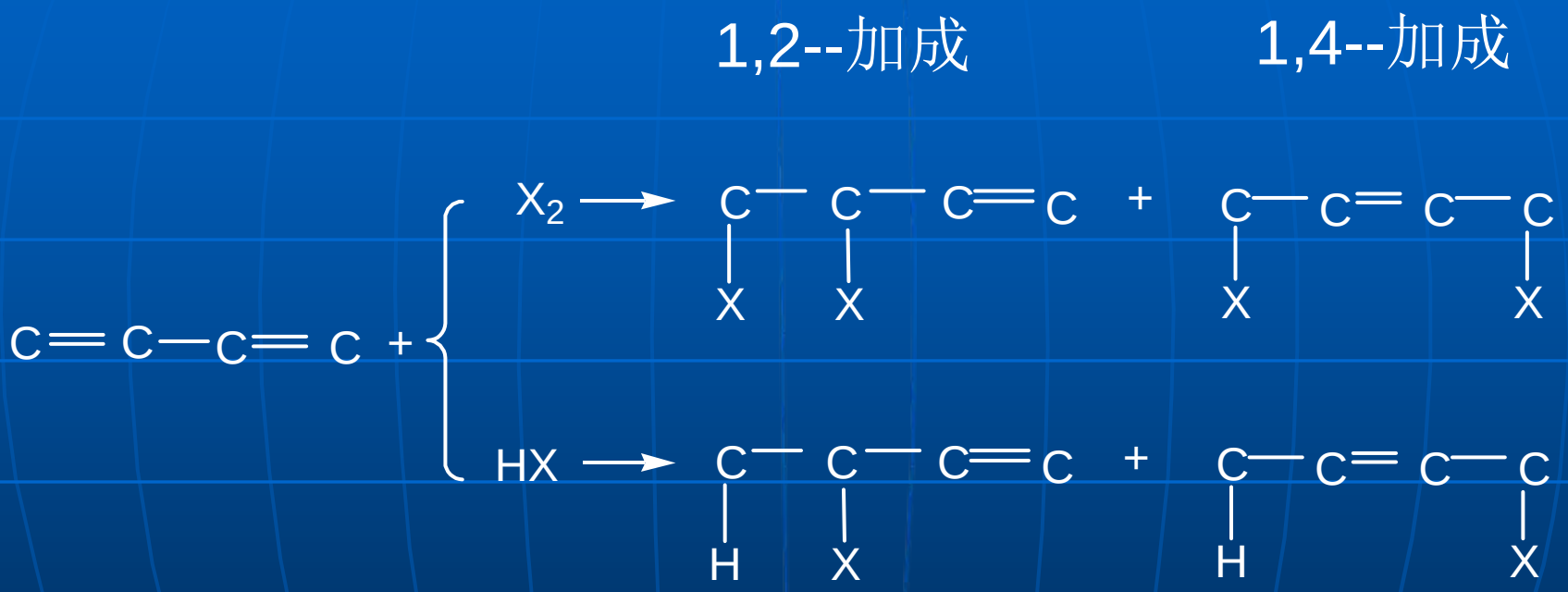
4、体系能量低（略）

四、共轭体系的类型

类型	实例	表示式
1、π--π 共轭	C═C—C═C	π_4^4
2、P--π 共轭		
(1) 缺电子型	$\overset{+}{C}$—C═C	π_3^2
(2) 等电子型	•C—C═C	π_3^3
(3) 多电子型	RO—C═C (X)	π_3^4

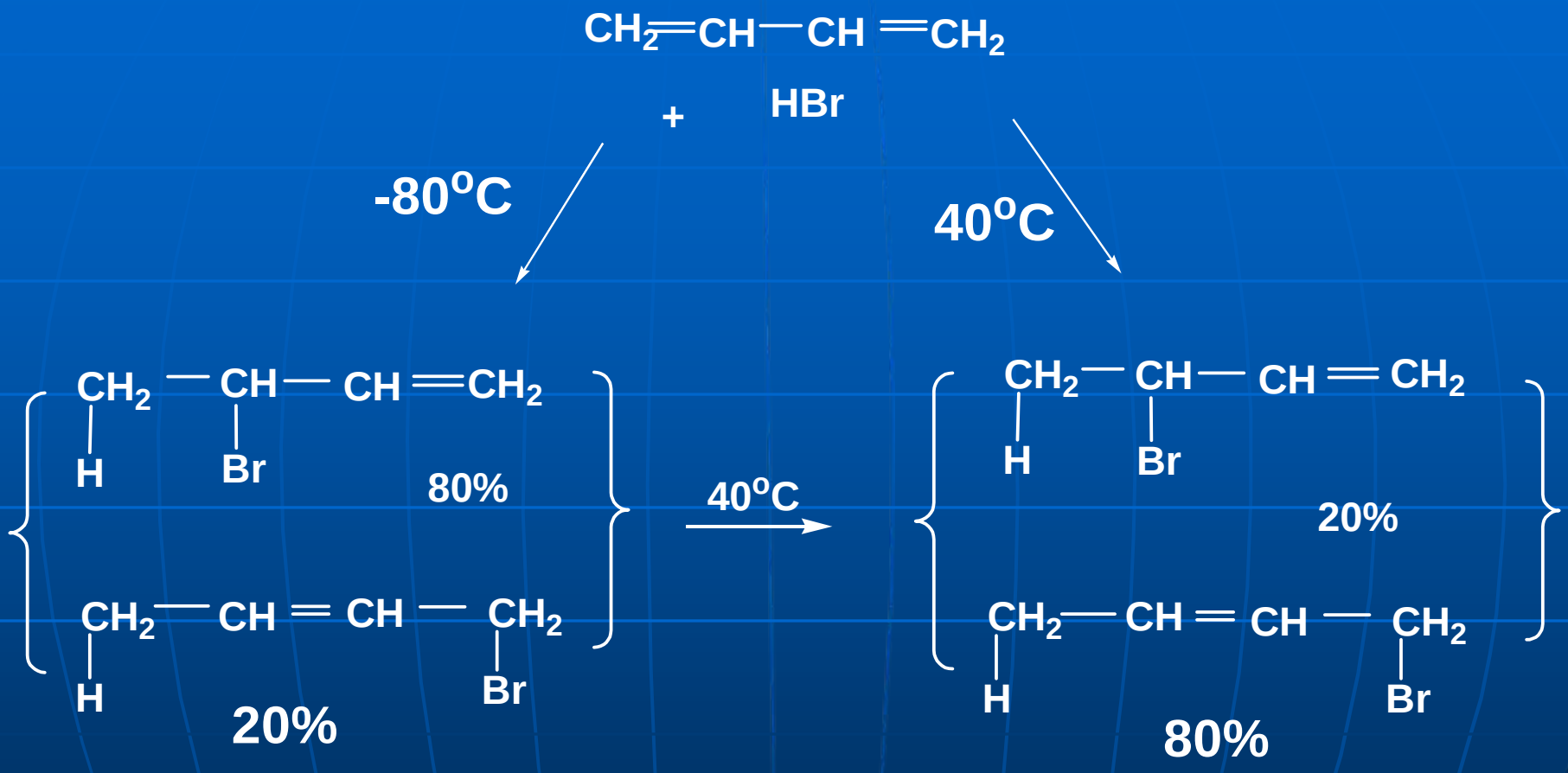
五、共轭二烯的反应

1、亲电加成反应



产物的比例取决于反应条件

（1）、温度的影响：



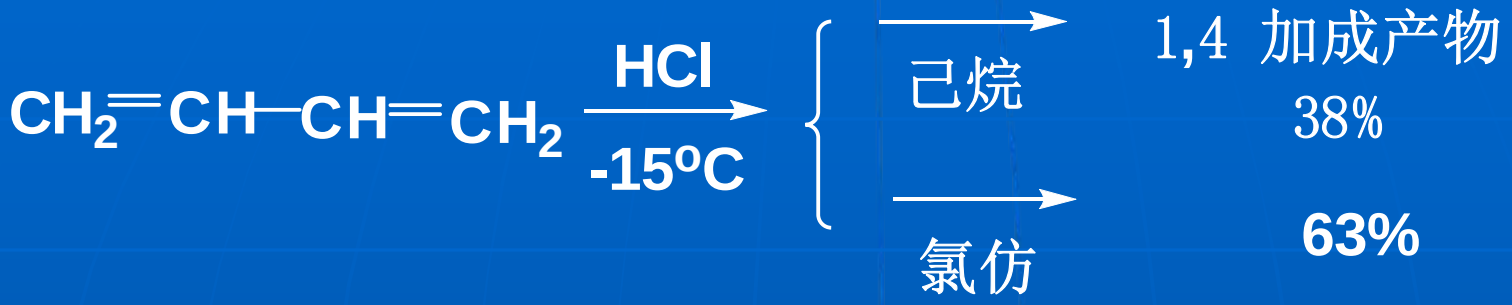
低温下1,2 加成速率较快

1,2 加成产物占优

1,4 加成产物 较稳定，故

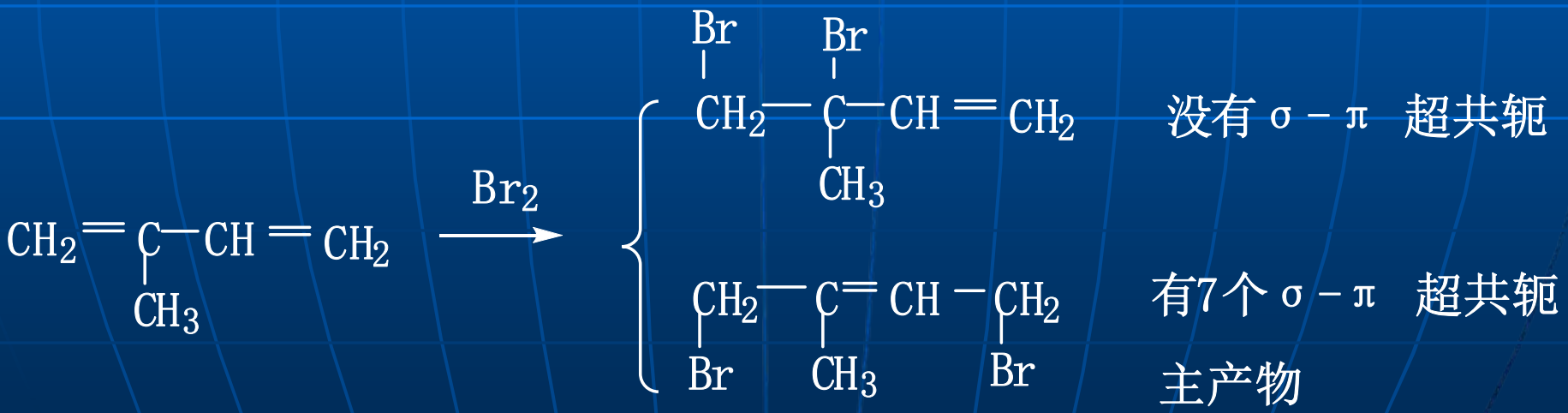
升温时1,4 加成产物占优

（2）溶剂的影响



极性强，有利于生成1,4 加成产物

（3）、底物结构的影响



2、Diels—Alder 反应

环状过渡态

协同反应

1928 发现 D-A 反应

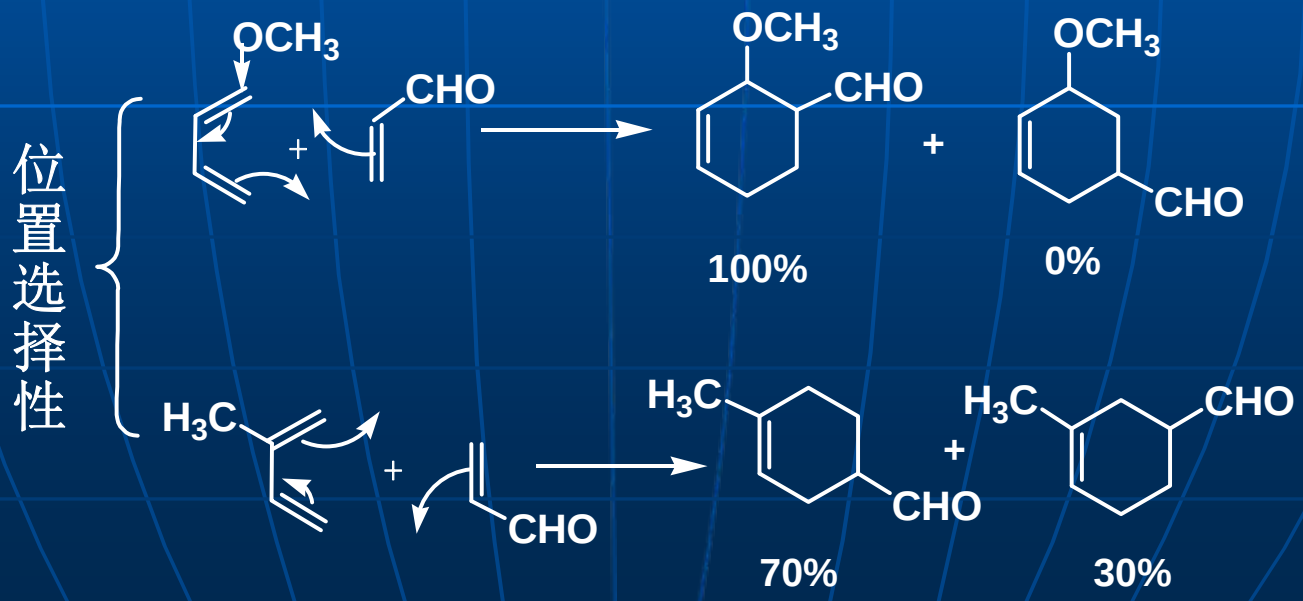
1950 获诺贝尔化学奖

1965 **Woodward-Hoffmann**

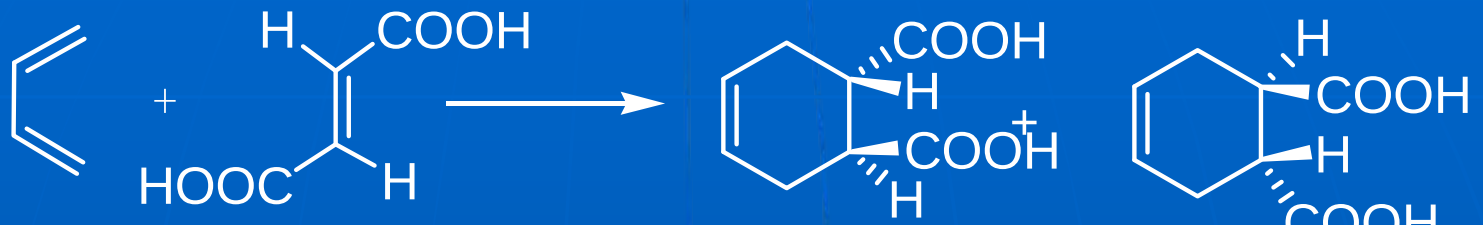
阐明机理

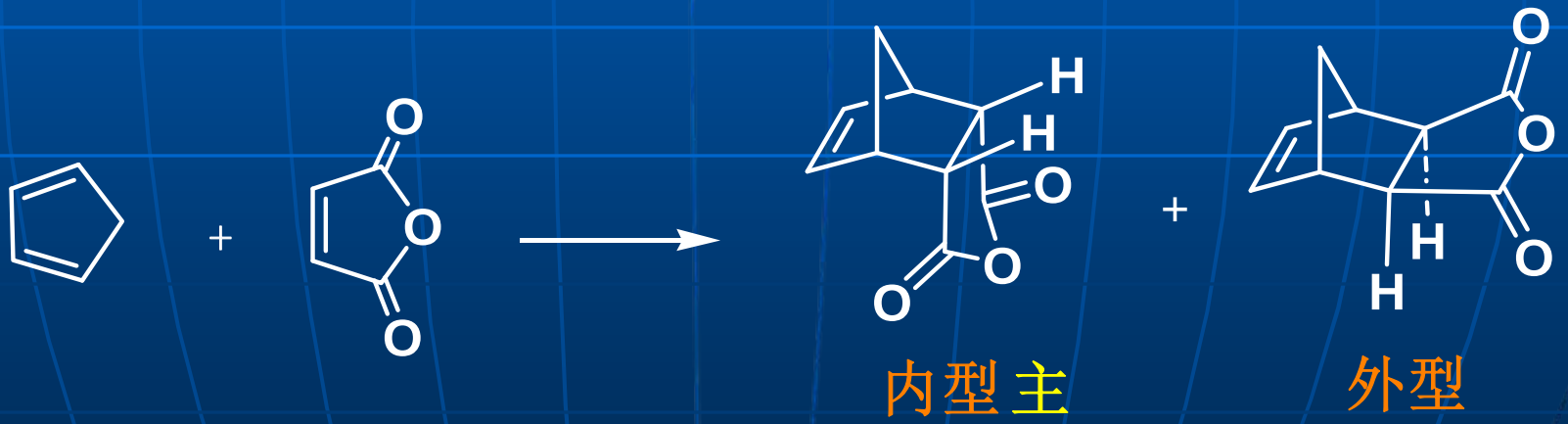
S-顺 共轭二烯才能反应

双烯双键上有给电子基、亲双烯体双键上有吸电子基---加速反应



立体选择性--顺式加成：





内型主　　外型

合成环状化合物非常有用

The End

Thanks for Your Attentions

第五章　脂环烃

内容提要

脂环烃的分类及命名
脂环烃的结构与稳定性
脂环烃的性质
脂环烃的构象
脂环烃的来源

环烷烃的通式C_nH_{2n} 与烯烃同，
但分子中没有双键而有闭合的碳环。

§1、脂环烃的分类及命名

一、分类

根据饱和性 {
- 环烯烃
- 环烷烃

根据碳环数

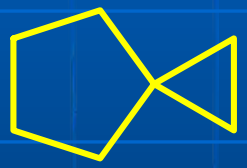
单环 $(CH_2)_n$

- n=3,4 小环
- n=5--7 普通环
- n=8--12 中环

多环

螺环(spiro)化合物, 两环共用一个碳原子

例



桥环(bicyclic或tricyclic)化合物,
两环共用两个或以上碳原子

例

二、命名

单环烃

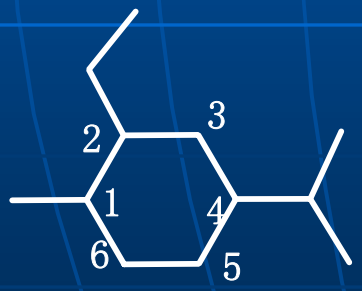
其命名与开链烃相似，只在名称前面加个“环”字

环上碳原子的编号应使双键或取代基的位次尽量小

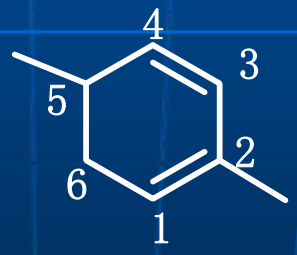
环上有两个或以上取代基时，碳环的编号原则：

（1）使取代基的位次之和最小（最低系列原则）（2）当有选择时，应让顺序规则中较小的基团位次尽可能小。

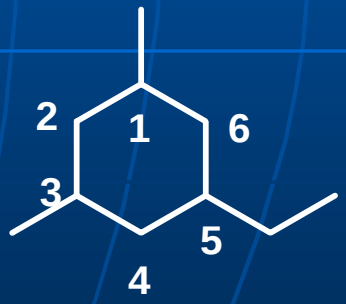
例如



1-甲基-2-乙基-4-异丙基环己烷



2,5-二甲基-1,3-环己二烯

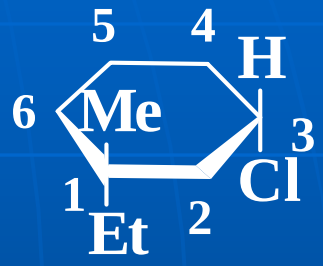


1,3-二甲基-4-乙基环己烷

当环上带有两个或以上取代基时，若分子有手性，则取代基的空间取向用**R—S**表示;若分子无手性，则取代基的空间相对取向用顺—反表示。例如：

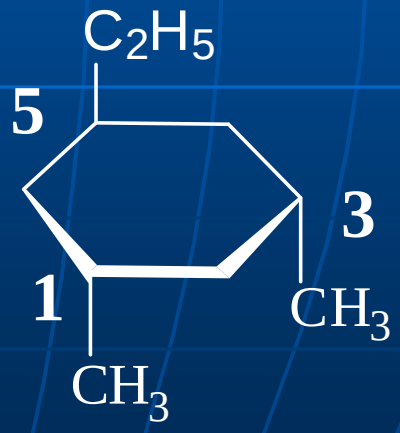
顺-1, 2-二甲基环丙烷

(1**R,2R**)-1, 2-二甲基环丙烷



(1R,3S)-1-甲基-1-乙基-3-氯环己烷

环上带有三个或更多基团是，若用顺、反表示构型，通常选**1**位上的基团为参照，表示出与其他基团的顺反关系，用**r-1**放在名称的最前面。例如：

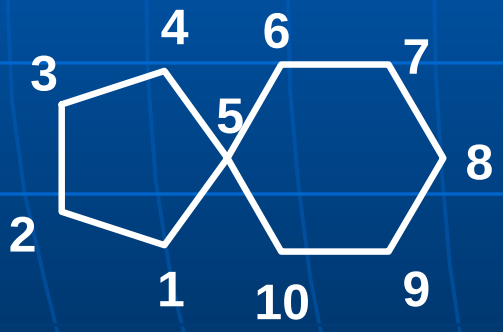


r-1, 顺-1, 3-二甲基-反-5-乙基环己烷

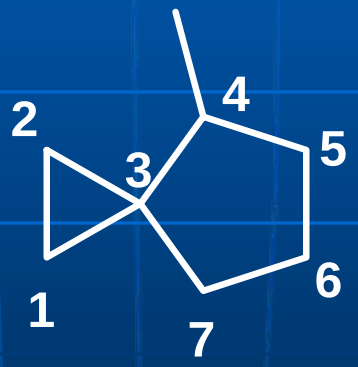
螺环化合物

以螺、二螺等为词头，后面方括号中由小至大注明除螺原子外的环碳原子数。

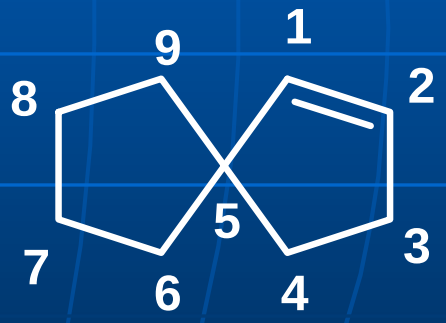
编号时从邻近螺原子的碳开始，由小环至大环，并尽量使环上的双键或取代基的位次最小：



螺[4.5]癸烷



4-甲基螺[2.4]庚烷



螺[4.4]-1-壬烯

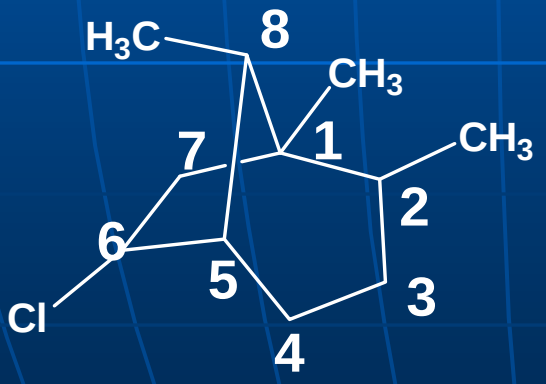
桥环化合物

根据环的数目用二环、三环等作词头，根据母体烃中碳原子的总数称为某烷

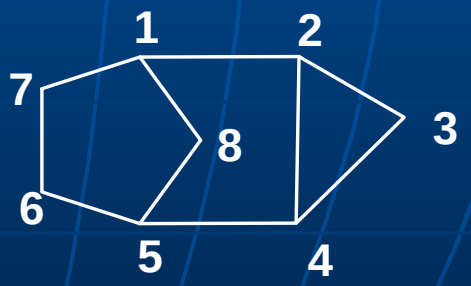
在环字后头的方括号中由长至短表明各道桥的碳原子数（不包括桥头碳）

环碳原子的编号：从桥头碳开始，先沿最长的桥到另一桥头碳，再沿次长的桥编，最短的桥上的碳原子最后编，。

如有选择，尽量使双键或取代基的位次最小



1,2,8-三甲基-6-氯二环[3.2.1]辛烷



三环[3.2.1.$0^{2.4}$]辛烷

§2、脂环烃的结构与稳定性

1、Baeyer 张力学说

根据环的稳定性与环的大小有关，1885年提出：

要点：

（1）、C 原子的四面体角约为 109.5°

（2）、环化物的几何内角偏离这个角度，便会产生角张力

（3）、脂环烃的不稳定性源于这种角张力，因此分子几何内角偏离109.5°越多，角张力越大，分子越不稳定

几何内角	60	90	108	120	128.5
偏离的角度	49.5	19.5	1.5	10.5	19
稳定性	<	<	最稳定	>	>

理论与事实的符合情况：

≦5元环　　符合

≧6元环　　当时在合成上受挫，Baeyer认为是这些化合物不稳定造成的，故也符合。

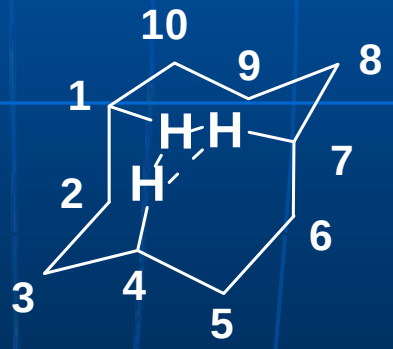
2、脂环烃的稳定性---燃烧热证据

$$(CH_2)_n + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

	n	每个CH_2的燃烧热（kJ/mol）
	3	696
	4	686
	5	663
	6	658
	7	662
中环	8	663
中环	9	664
	11	
	14	658
	15	657
	开链	658.6

燃烧热越大，

化合物越不稳定



1,4,7

2,6,9

环内氢拥挤

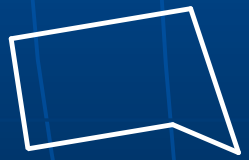
以上实验结果表明：

- 3，4，5元环与Baeyer 的预言一致；
- 6，＞14元的环化物，出乎意料的稳定
- 7-11元环也不稳定，但无线性关系，
- 都背离Baeyer 的预言

Baeyer 错在何处？几何内角的计算是基于分子的共平面性，事实上不是共平面

折曲的环

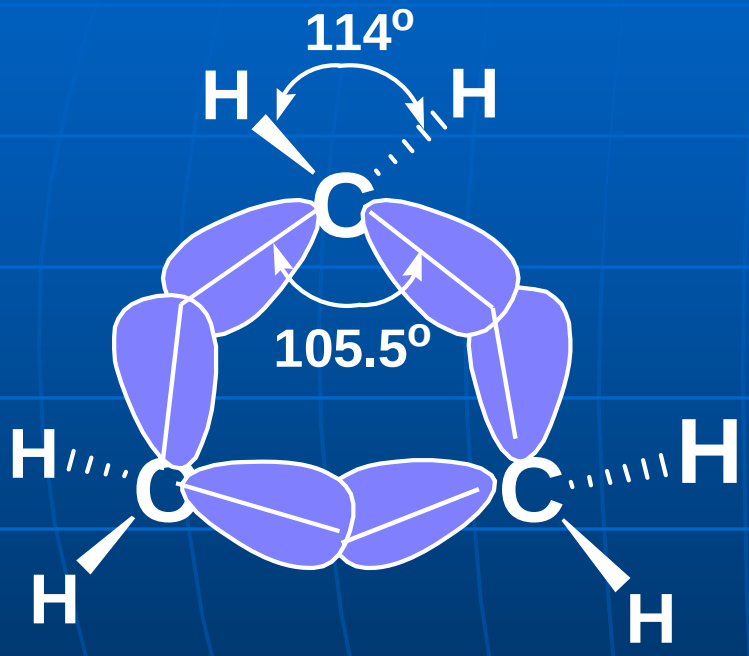
碟式



信袋式

椅式

环丙烷的结构



香蕉键，电子云交叠不好
不稳定，易反应

另一种解释：C-H 键 SP^2 杂化
C-C 键 SP^{4-5} 杂化，P成分高
易极化，破环（具有双键性）

§3、脂环烃的性质

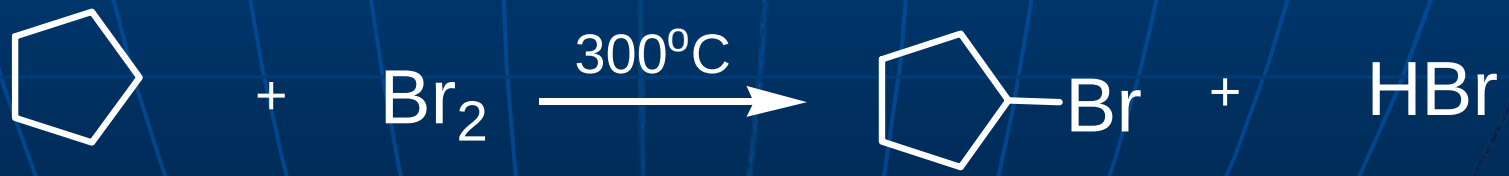
一、物理性质（略）

二、化学性质

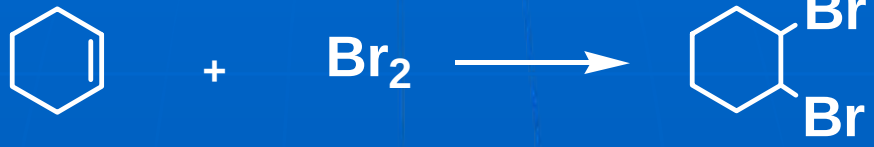
与开链烃相似的性质：

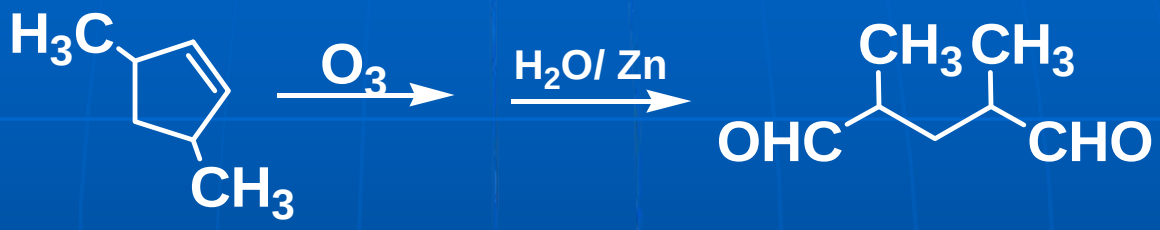
1、环烷烃的游离基取代反应

例



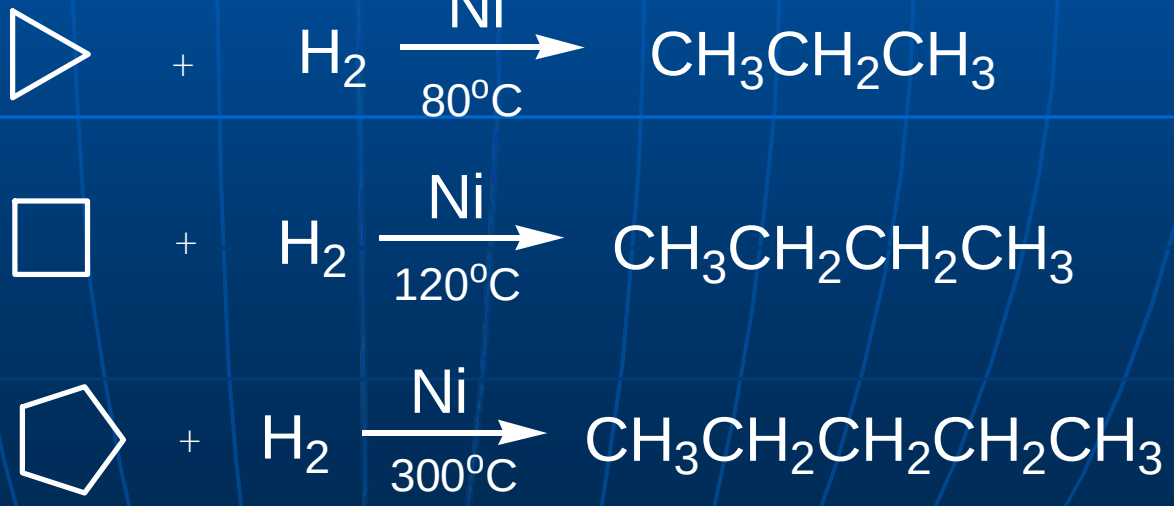
环烯烃的加成和氧化反应

例 



环烷烃的特殊反应---小环的开环加成反应：

1、加H_2



反应难度随环的增大而加大--环的稳定性：5元环＞4元环＞3元环

2、加Br_2

+ Br_2 $\xrightarrow{室温}$ $CH_2CH_2CH_2$（Br、Br）

3、加HBr

+ HBr $\xrightarrow{室温}$ $CH_3CH_2CH_2$（Br）

+ HI ⟶ $CH_3CH_2CH_2CH_2I$

环丁烷常温下与X_2和HX不发生加成反应

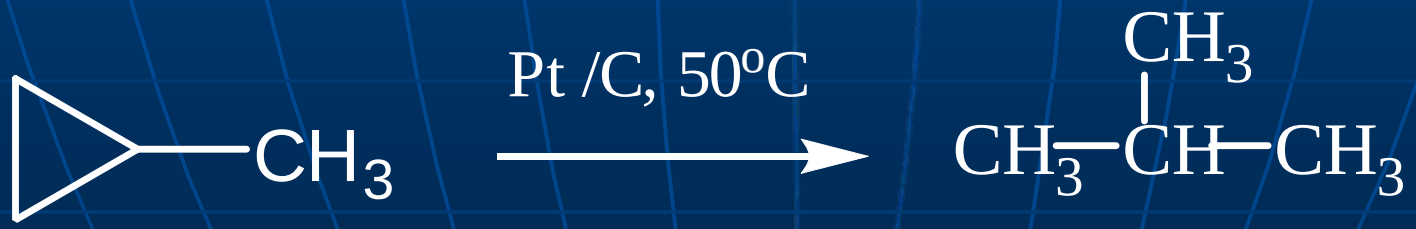
（北大上认为可反应？）

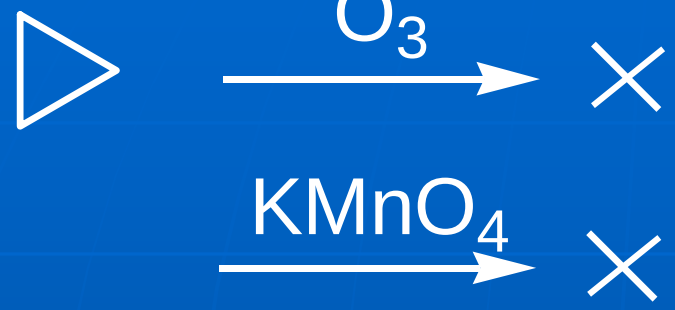
开环加成的位置选择性：

(1)+HX—在取代最多的碳与取代基最少的碳之间开环

---产物符合马氏规则

（2）+H_2---生成有支链的烷烃

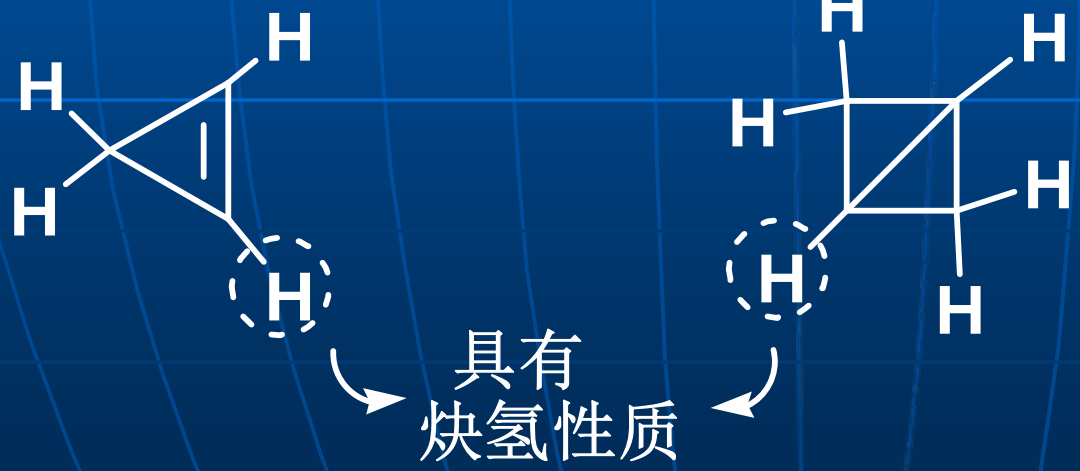




可用于区别烯烃

与环丙烷衍生物

结论： 环丙烷---是烷，又象烯



C—C键
具有双键性质

§4、脂环烃的立体异构

一、脂环烃的顺反异构

顺

反

由于环的限制

C-C 键不能自由旋转

二、脂环烃的构象

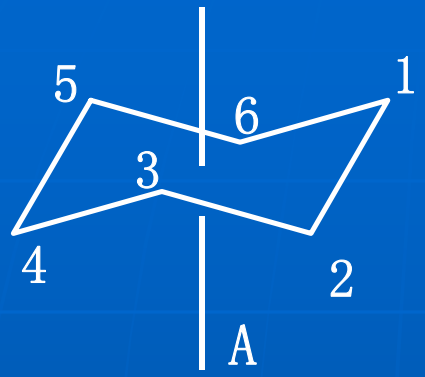
1、环己烷的构象

椅式

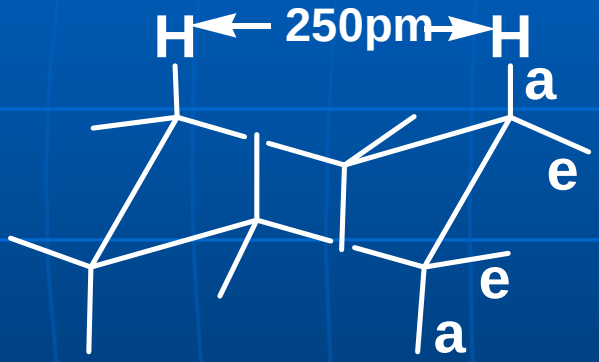
船式

六个C 都是SP^3杂化，不在一个平面时，仍然能保持键角约109°28'，主要有两种构象

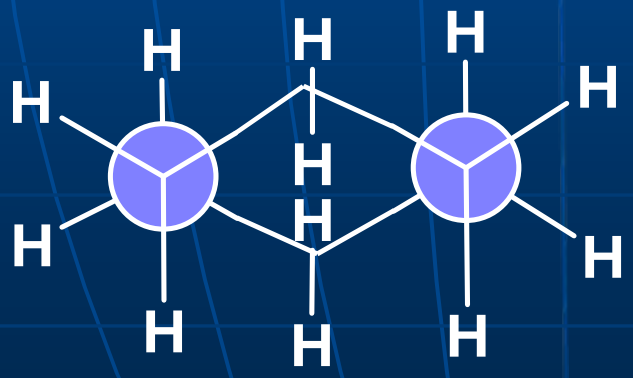
椅式构象



C 1，3，5 在一个平面内
2，4，6 在另一平面内
都垂直于分子的
对称轴A,相距50pm



所有C-H 键分两组:一组平行于对称轴，称为**a** 键(axial)
另一组与对称轴成109°角，
称为e 键 **(equatorial)**



相邻两个碳原子

都处于顺位交叉式

椅式构象

键角109°28’——无角张力

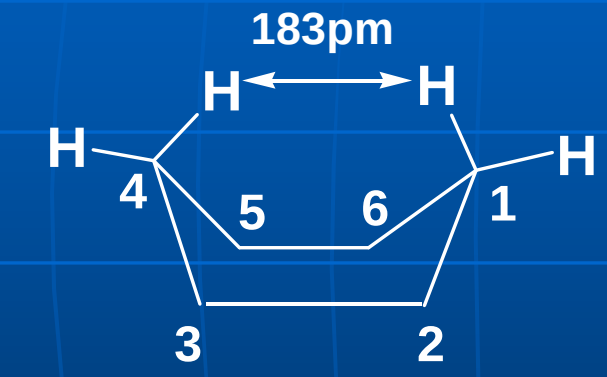
交叉式构象--无键扭转张力

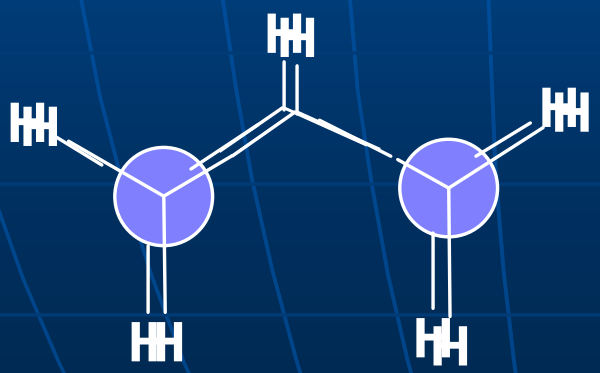
直立H最短距离250pm＞240pm

——无非键张力

最稳定构象

船式构象





C 2，3，5，6 共平面

C 1，4 在平面同侧

船头-船尾 H 斥力较大

C_1—C_2，C_3—C_4，C_4—C_5，

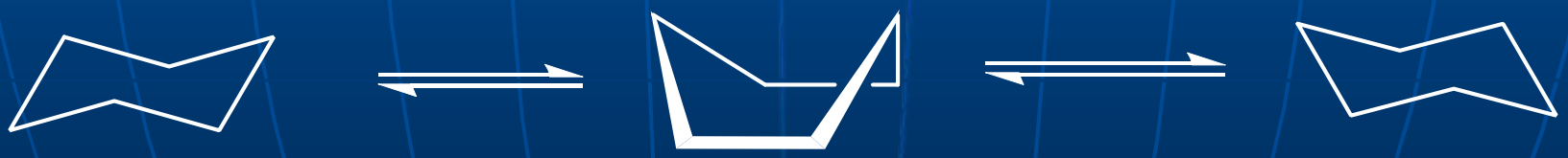
C_6—C_1 之间是邻位交叉构象

但 C_2—C_3，C_5—C_6 之间是全重叠式构象

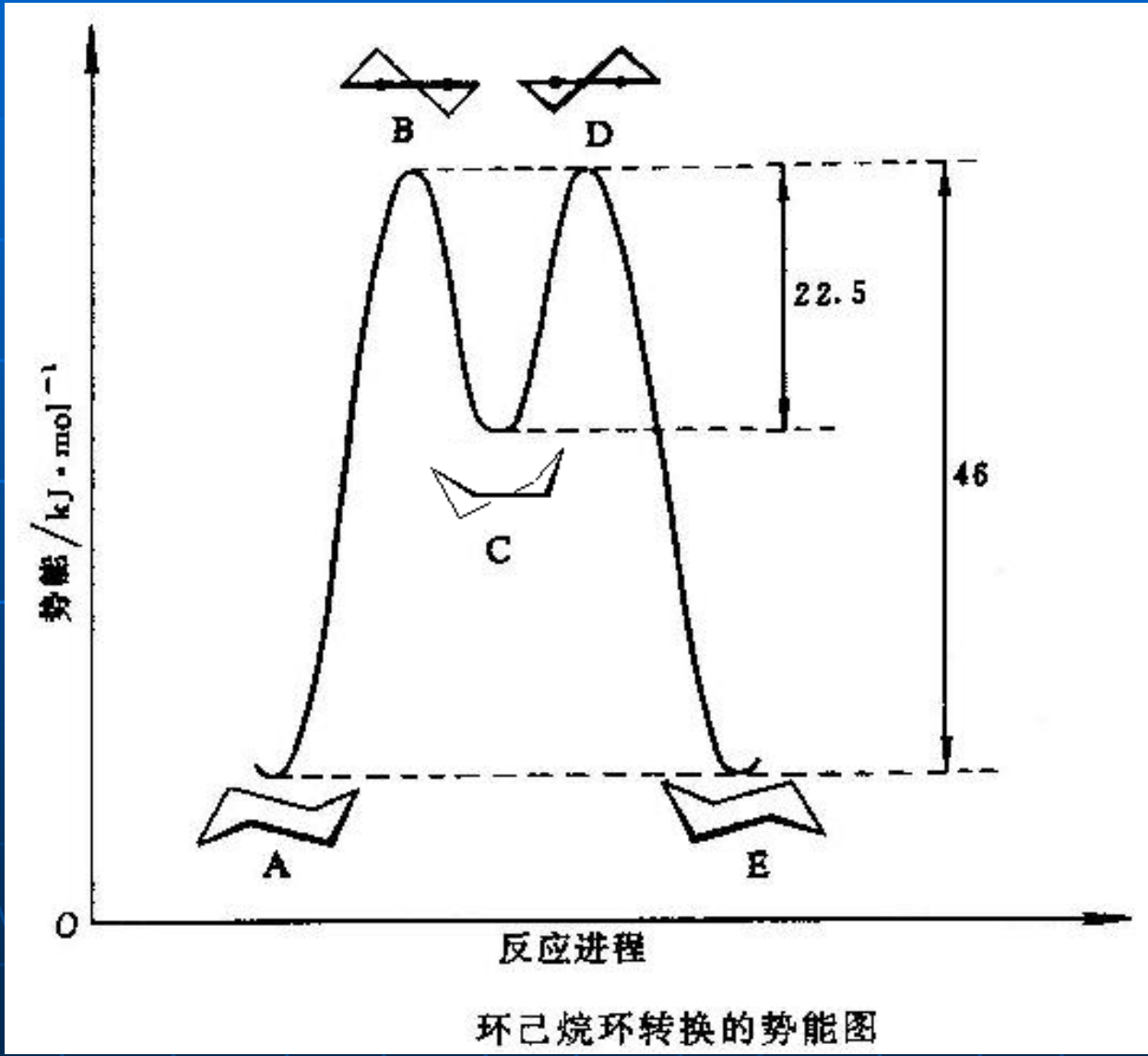
船式构象既存在（船头—船尾氢之间的）非键张力
也存在部分重叠式构象产生的键扭转张力，
不如椅式构象稳定（ΔE= 29kJ/ mol）

常温下，环已烷绝大部分处于椅式构象
船式构象仅占1/1000

通过C-C 键的旋转，椅式构象可以转变为船式构象，
然后再转变为另一种椅式构象：



分子常温热运动的动能足以这些转变之间的能垒。
整个转变经历的主要中间构象及其能量变化图如下：



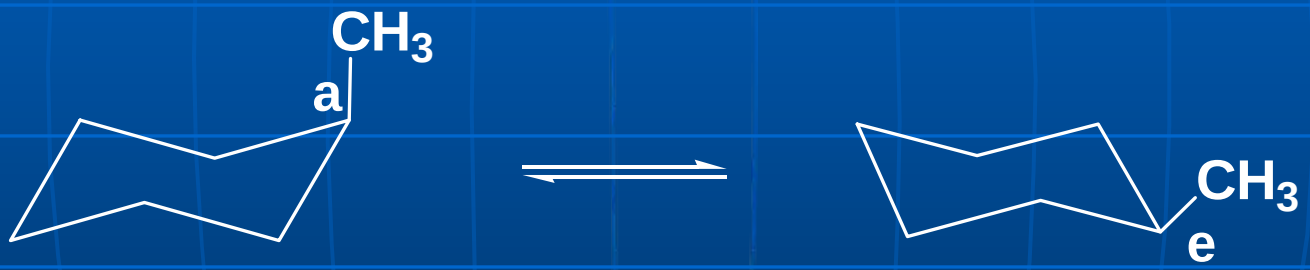
环己烷环转换的势能图

2、取代环己烷的构象

1）、一元取代

由于取代基在a键时存在较大的1，3 非键合斥力，故取代基处于e键较稳定

例



（ΔE= 7.5 kJ/ mol）

95%

体积更大的特丁基

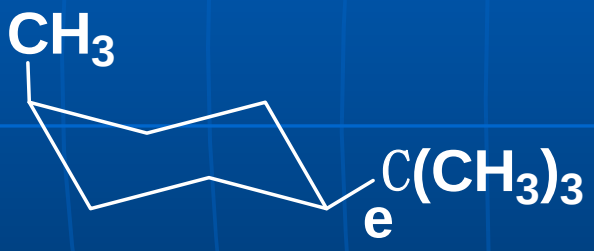
100%

2）、多取代环己烷

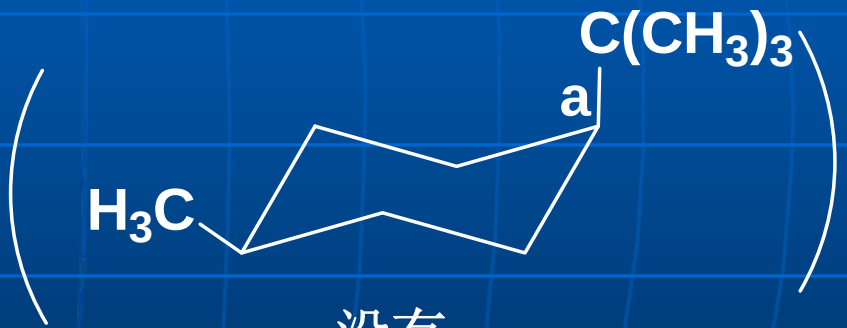
a、尽可能多的取代基处于e键的构象较稳定

b、环上有不同取代基时，大的取代基在e键的构象较稳定

例



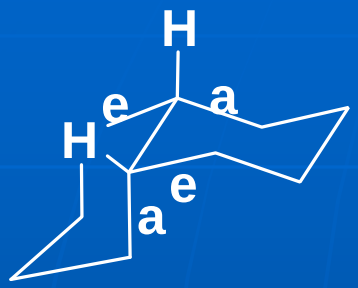
100%　　操纵基团

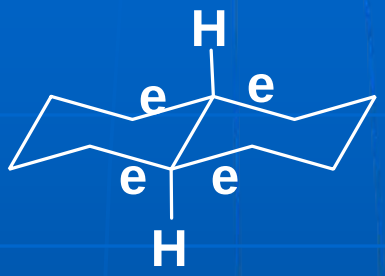


没有

3、十氢萘的构型异构

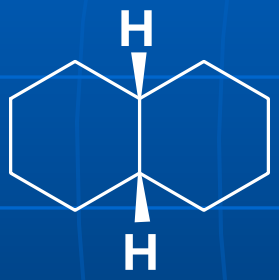
两种异构体：由两个椅式构象的环己烷经不同方式稠合而成





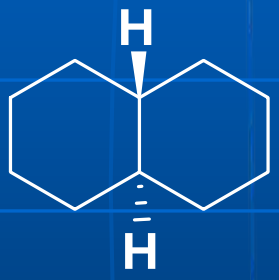
一个环可视为另一环的两个取代基：反式中，两个取代基都是e 键；而顺式中，则一个e 键，另一个是a 键-----

反式比顺式稳定



两个氢处于环的同侧

---顺式稠合

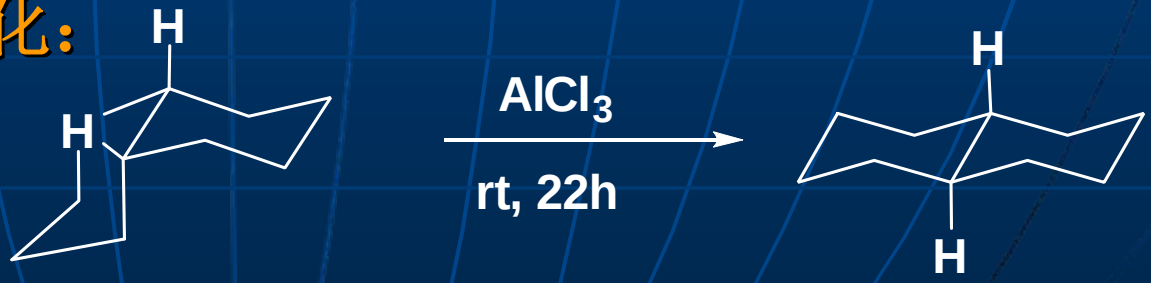


两个氢处于环的异侧

---反式稠合

两个异构体不能通过C-C键的旋转而互相转变

但可通过断键而异构化：



三、构象分析的应用

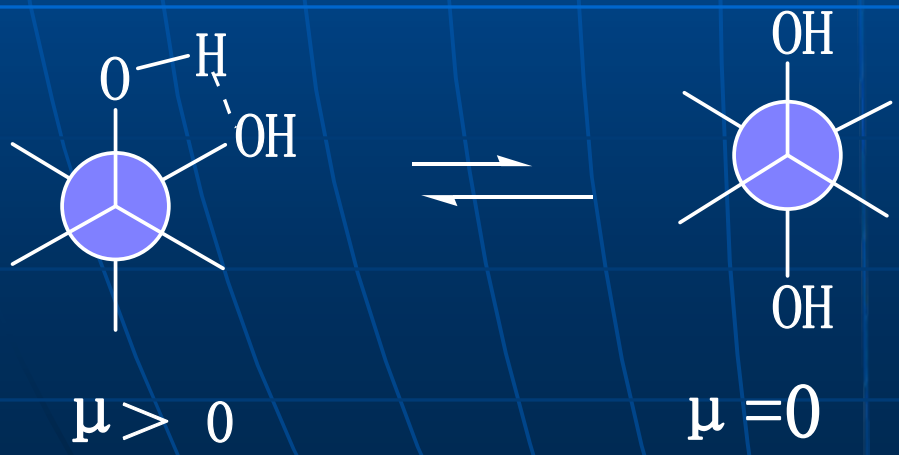
1.构象不同对偶极矩的影响

μ =0　　μ > 0

30℃　　μ = 1.13D

270℃　　μ = 1.55D

升高温度使较不稳定的邻位交叉式构象比例增大故偶极矩增大

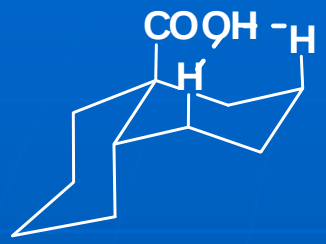


μ > 0　　μ =0

30℃　　μ = 2.30D

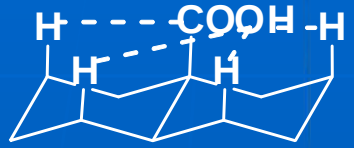
氢键缔合对构象分布的影响

2.构象不同对电离度的影响



pka = 8.17

顺式



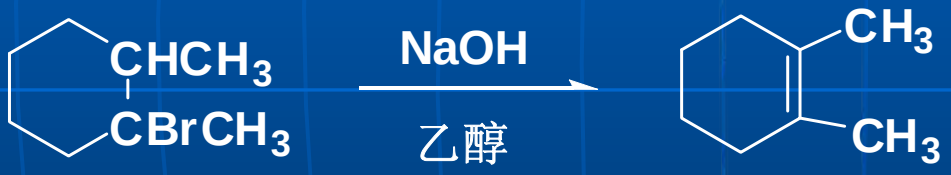
pka = 8.58

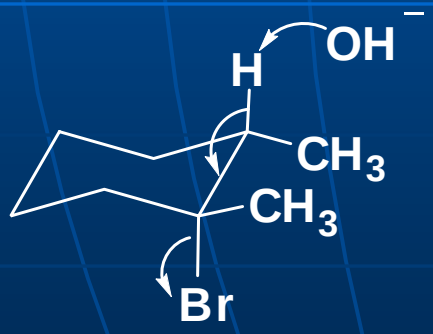
反式

反式中更多a-H

妨碍质子的电离

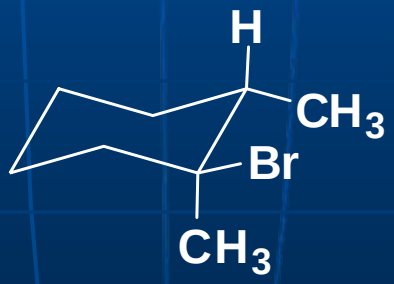
3、构象不同对反应速度的影响





反式共平面消除

快(K_1)



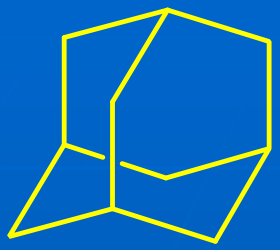
顺式消除

慢(K_2)

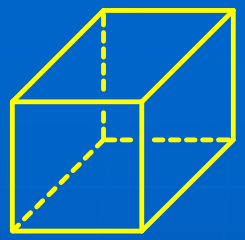
$$\frac{K_1}{K_2} = 12$$

§5、脂环烃的来源（略）

已合成的一些桥环和多环化合物简介：



金刚烷



立方烷

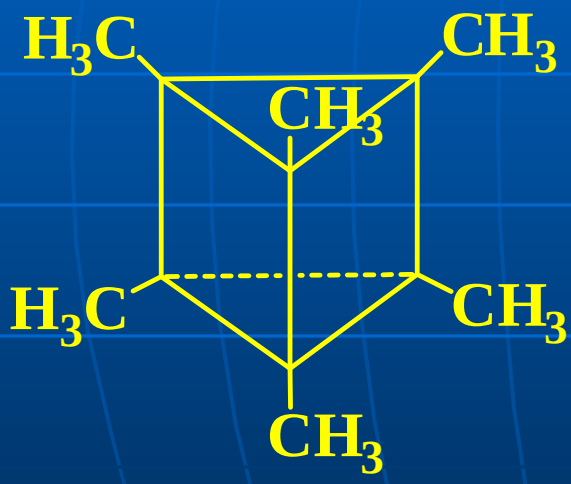
mp 130°C

扭烷 mp 164°C

Twistane

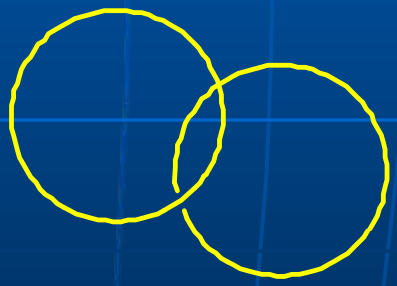
篮烷

Basketane

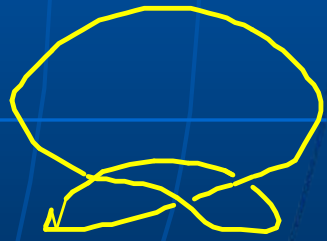


六甲基菱烷 **mp 91°C**

Hexamethyl prismane



链环烷



结烷

The End

Thanks for Your Attentions

第六章 有机化合物的波谱分析

前　言：

有机化合物的结构测定 是有机化学的重要组成部分。过去用化学方法测定有机化合物的结构, 费时、费力、需要的样品量大，有时甚至难以完成。

例

左图所示吗啡碱结构的测定，

从1805年至1952年才完 成，

历时147年。

采用现代仪器分析法，则省时、省力、快速、准确，样品消耗量少。

本章将重点介绍在有机化合物的结构表征中应用最广的四种波谱方法：

紫外光谱(ultraviolet spectroscopy 缩写为UV)、

红外光谱(infrared spectroscopy 缩写为IR)、

核磁共振谱(nuclear magnetic resonance 缩写为NMR)

质谱(mass spectroscopy 缩写为MS).

§4-1 有机化合物的结构与吸收光谱

UV、IR、NMR 都属于吸收光谱。下面是各吸收光谱所用电磁波的大致波长范围、对应的能级跃迁形式及用途：

	X-Ray	紫外-可见	4000--400cm^{-1} 红外	微波	无线电波
波长 (nm)	＜10	200-400-800	2.5x10^3-10^4	10^6-10^7	1x10^9-5x10^9
光谱	X-衍射	UV-可见	IR	ESR	NMR
跃迁形式	内层电子跃迁	价电子跃迁	振、转能级跃迁	电子自旋取向能级	核自旋取向能级
用途	单晶衍射	有机分子骨架、功能团	有机功能团	未成对电子自由基、过渡金属	有机分子中C、H 原子的种类、数目及相互关系

§4-2 红外光谱

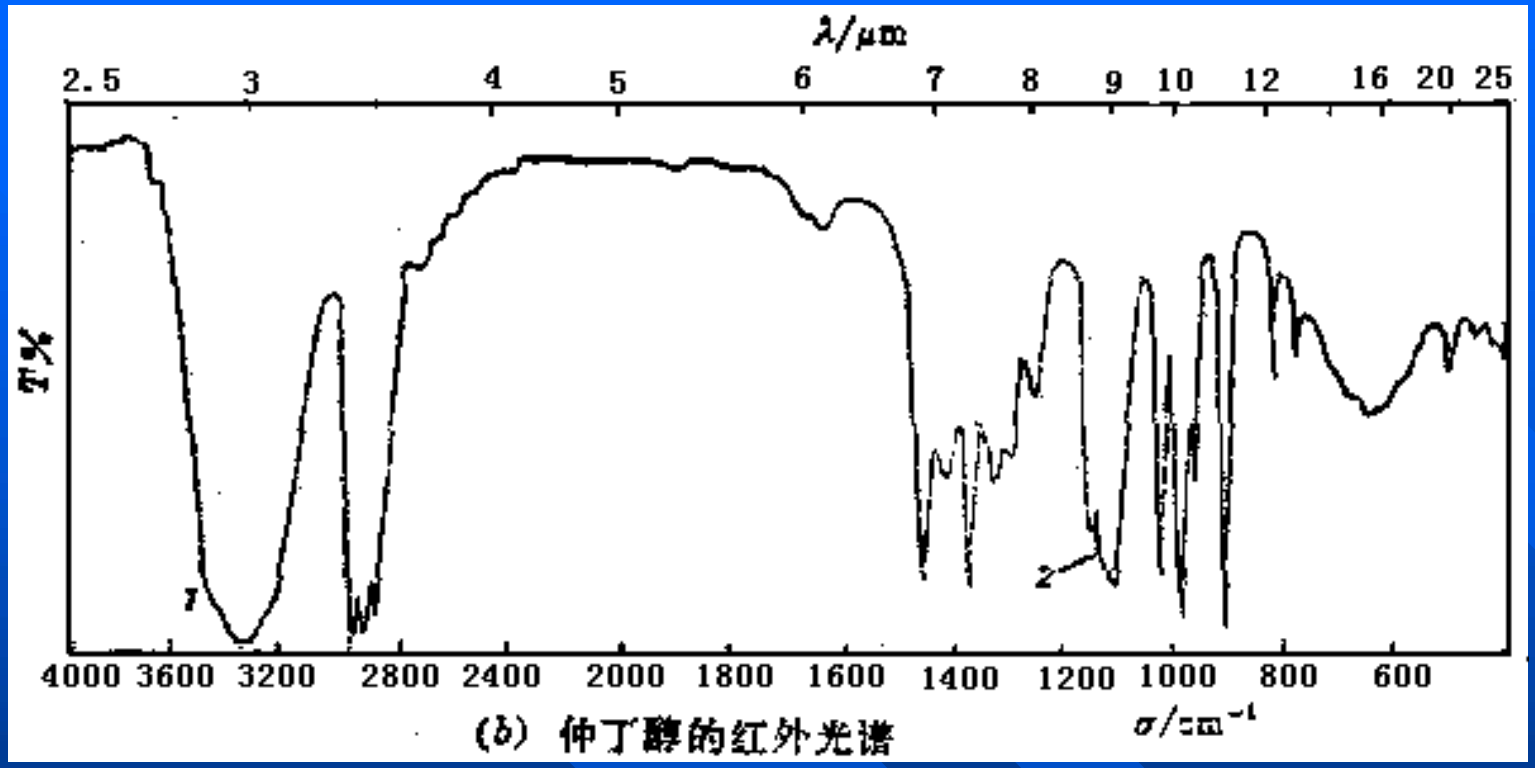
一、红外光谱的表示方法

红外光谱是研究波数在4000-400cm^{-1}范围内不同波长的红外光通过化合物后被吸收的谱图。谱图以波数为横坐标，以透光度为纵坐标来表示：

$$T\ \% = \frac{I}{I_0} \times 100\ \%$$

I：表示透过光的强度；

I_0：表示入射光的强度。



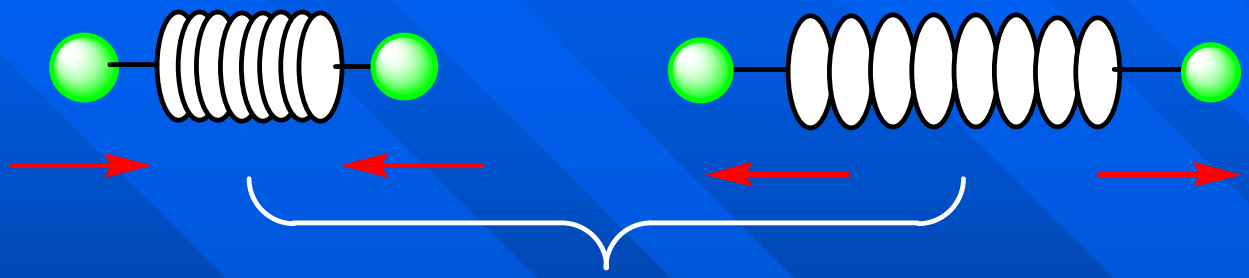
横坐标：波数($\bar{\nu}$)4000～400 cm^{-1}；表示吸收峰的位置。

纵坐标：透过率（*T* %），表示吸收强度。*T*↓，表明吸收的越好，故曲线低谷表示是一个好的吸收带。

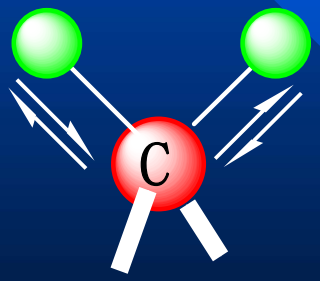
二、红外光谱 的基本原理

1. 分子的振动方式

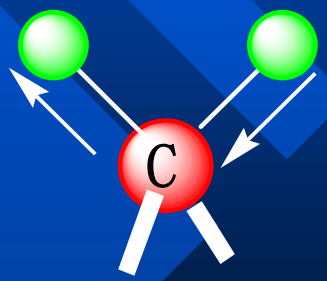
(1) 伸缩振动：



沿轴振动，只改变键长，不改变键角

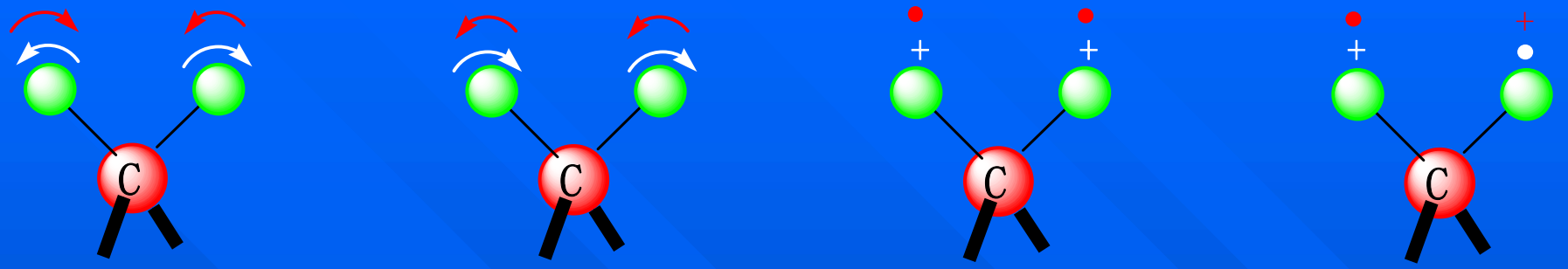


对称伸缩振动(ν_s)
($2853\ cm^{-1}$)



不对称伸缩振动(ν_{as})
($2926\ cm^{-1}$)

(2) 弯曲振动：



弯曲振动只改变键角，不改变键长

值得注意的是：不是所有的振动都能引起红外吸收，只有偶极矩（μ）发生变化的，才能有红外吸收。

H_2、O_2、N_2 电荷分布均匀，振动不能引起红外吸收。

H－C≡C－H、R－C≡C－R，其C≡C（三键）振动也不能引起红外吸收。

2. 振动方程式（Hooke定律）

$$\nu_{振} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 . m_2}{m_1 + m_2}$$

式中：k — 化学键的力常数，单位为N·cm^{-1}

μ — 折合质量，单位为 g

力常数k：与键长、键能有关：键能↑（大），键长↓（短），k↑。

化学键	键长（nm）	键能（KJ mol^{-1}）	力常数 k（N.cm^{-1}）	波数范围（cm^{-1}）
C－C	0.154	347.3	4.5	700～1200
C＝C	0.134	610.9	9.6	1620～1680
C≡C	0.116	836.8	15.6	2100～2600

一些常见化学键的力常数如下表所示：

键型	O—H	N—H	≡C—H	═C—H	—C—H	C≡N	C≡C	C═O	C═C	C—O	C—C
k/N·cm^{-1}	7.7	6.4	5.9	5.1	4.8	17.7	15.6	12.1	9.6	5.4	4.5

折合质量 μ：两振动原子只要有一个的质量↓，μ ↓，(ν) ↑，红外吸收信号将出现在高波数区。

C—H

2800-3000cm^{-1}

N—H　　O—H

3000-3600cm^{-1}

分子振动频率习惯以$\bar{\nu}$(波数)表示：

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

由此可见：$\bar{\nu}(\nu) \propto k$，$\bar{\nu}(\nu)$与μ成反相关关系。

吸收峰的峰位：化学键的力常数k越大，原子的折合质量越小，振动频率越大，吸收峰将出现在高波数区（短波长区）；反之，出现在低波数区（高波长区）

产生红外光谱的必要条件是：

1. 辐射光的频率与分子振动的频率相当。

2. 能引起分子偶极矩变化的振动才能产生红外收。

三、有机化合物的红外光谱解析

（一） 特征谱带区、指纹区和相关峰

1、4000−1400cm^{-1} 特征谱带区

H-X (X=O、N、C)

C=X (X=O、N、C)

C≡X (X=N、C)

主要是左边各化学键的伸缩振动吸收

峰少，易辨认，用于鉴定某功能团的存在

2、1400-650cm-1　指纹区

主要是V_{C-X}　　谱带密集，难以辨认

(X=C、N、O）　　单个化合物都有差别

和各种 δ　　---指纹

用于已知化合物的确认

3、相关峰

例如　$R-C\equiv C-H$　有：

$V_{C\equiv C}$　2400-2100 cm^{-1}

$V_{\equiv C-H}$　3300 cm^{-1}

互相印证

又如

芳烃有：

V_{Ar-H}　3030 cm^{-1}

$V_{C=C}$　1430-1600 cm^{-1}

ω_{Ar-H}　650-1000 cm^{-1}

（二）红外光谱的八个重要区段

	波数(cm^{-1})	键的振动类型	
*1	3750--3000	ν_{O-H}	3650--3100(醇) 3000−2500（酸）
		ν_{N-H}	3550--3100(胺） 3500−3300（酰胺）
*2	3300−3000	不饱和 ν_{C-H}	$C\equiv C-H$ 3300 $C=C-H$, Ar-H 3040-3010
3	3000-2700	饱和 ν_{C-H}	2960- 2850 ； $-C(=O)-H$ 2720
*4	2400-2100	$\nu_{C\equiv C}$ $\nu_{C\equiv N}$	
*5	1900-1650	$\nu_{C=O}$（醛、酮、羧酸及衍生物）	
6	1675−1500	$\nu_{C=C}$; $\nu_{C=N}$	
7	1475-1300	饱和 δ_{C-H}(面内)	
8	1000−650	不饱和 δ_{C-H}(面外)	

类别	$\nu_{C=O}$ (cm-1)	其他
醛	1740-1720	ν_{C-H} 2720
酮	1725-1705	
羧酸	1770-1750 （缔合1710）	ν_{O-H} 3550 3000-2500（缔合）
酰卤	1800	
酸酐	1860-1800 1800-1750	
酯	1735	
酰胺	1690-1650	ν_{N-H} 3520，3380 缔合降低100

链烯烃的 δ C-H（面外）

1000-650 cm-1

$RCH=CH_2$	990	910	S
RCH=CHR(cis)		690	M
RCH=CHR(trans)		970	M
$R_2C=CH_2$		890	M
$R_2C=CHR$	840-790		M

取代苯的 δ C-H（面外）

- 900-690 cm-1

770-730 VS

710-690 S

770-735 VS

810-750 VS

725-680 M

900-860 W

860-800 VS

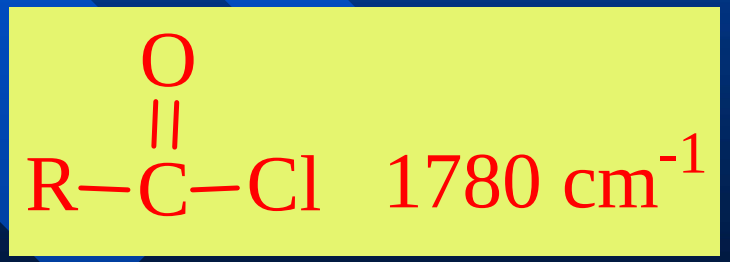
900-860 S

影响峰位置变化的因素：

1. 成键轨道类型， 例如：

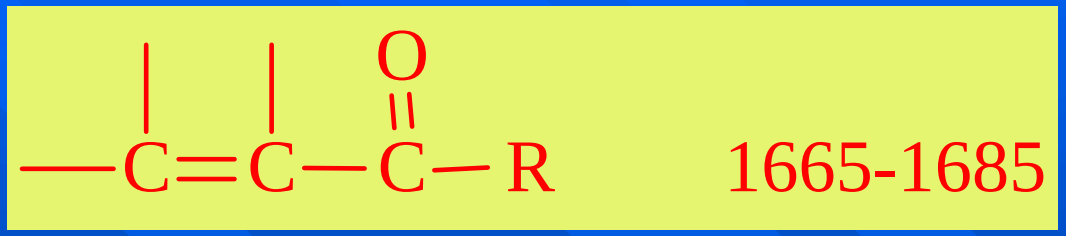
C—C—H	C=C—H	C≡C—H
2850-3000	3100-3000	~3300

2. 诱导效应： 由于邻近原子或基团的诱导效应的影响使基团中电荷分布发生变化,从而改变了键的力常数,使振动频率发生变化，例如：



3. 共轭效应

由于邻近原子或基团的共轭效应使原来基团中双键性质减弱,从而使力常数减小,使吸收频率降低， 例如:



4. 键张力的影响

主要是环状化合物环的大小不同影响键的力常数,使环内或环上基团的振动频率发生变化， 例如:

ν_{C-H} 3030 cm^{-1}

$CH_3CH_2CH_3$

$\nu_{C-H} < 3000\ cm^{-1}$

5. 氢键的影响

形成氢键后基团的伸缩频率都会下降。例如：乙醇的自由羟基的伸缩振动频率是**3640 cm^{-1}**，而其缔合物的振动频率是**3350 cm^{-1}**。形成氢键还使伸缩振动谱带变宽。

6. 振动的耦合

若分子内的两个基团位置很近，振动频率也相近，就可能发生振动耦合，使谱带分成两个，在原谱带高频和低频一侧各出现一个谱带。例如乙酸酐的两个羰基间隔一个氧原子，它们发生耦合。羰基的频率分裂为**1818**和**1750 cm^{-1}**。**(**预期如果没有耦合其羰基振动将出现在约**1760 cm^{-1})**。

谱图解析示例： 1. 烷烃：

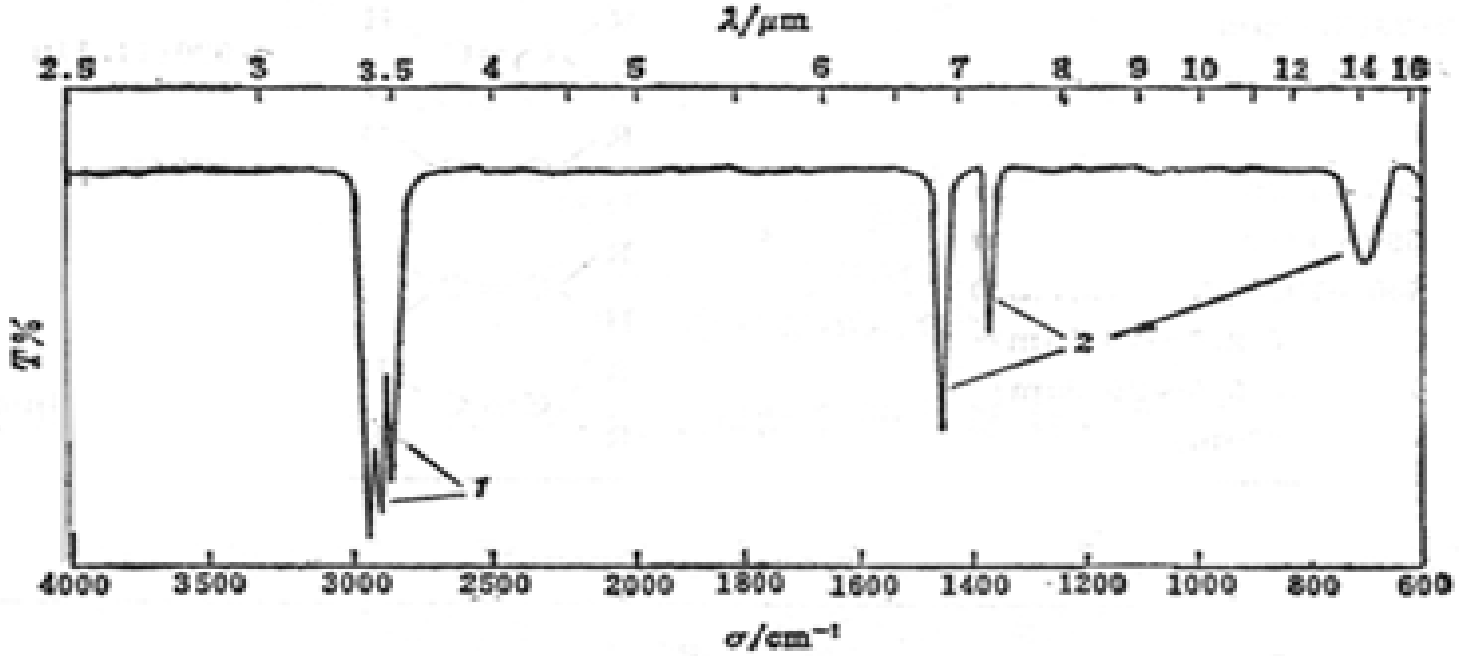


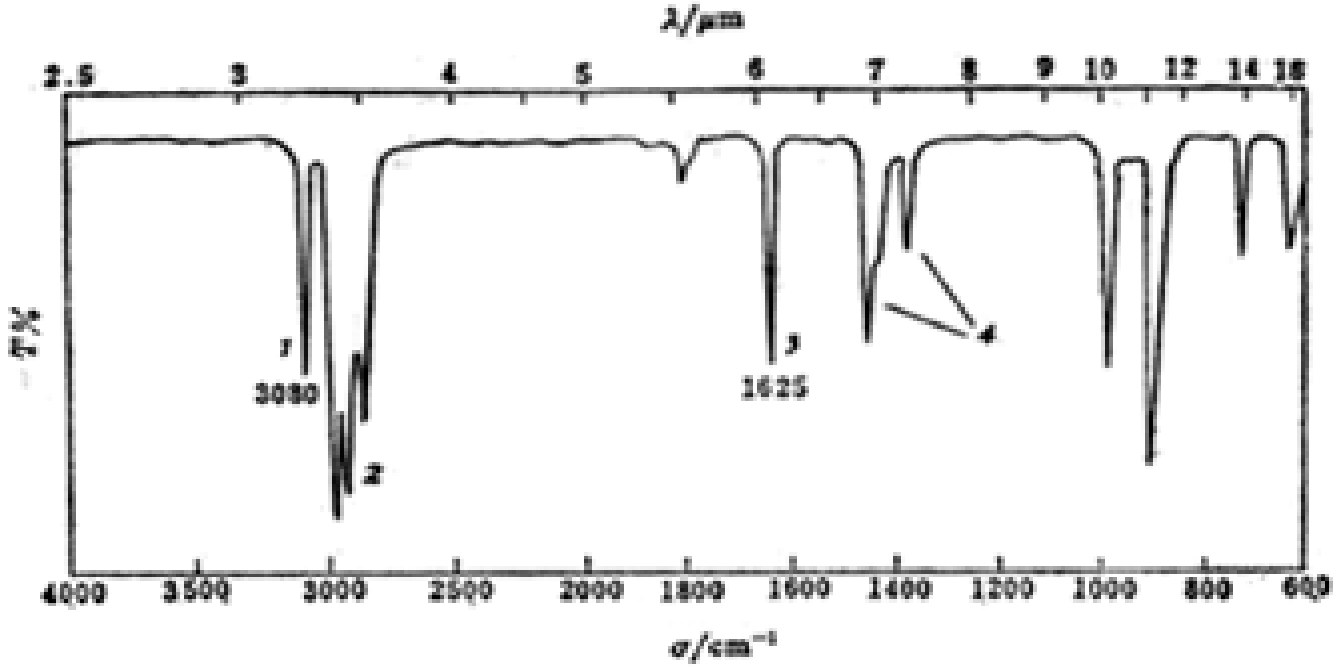
图 11-11 正己烷的红外光谱

1. C—H 伸缩振动； 2. C—H 弯曲振动

1. 2853～2962cm^{-1} $\nu_{C—H}$

2. 1460cm^{-1}、1380cm^{-1} $\delta_{C—H}$(面内)

2. 烯烃

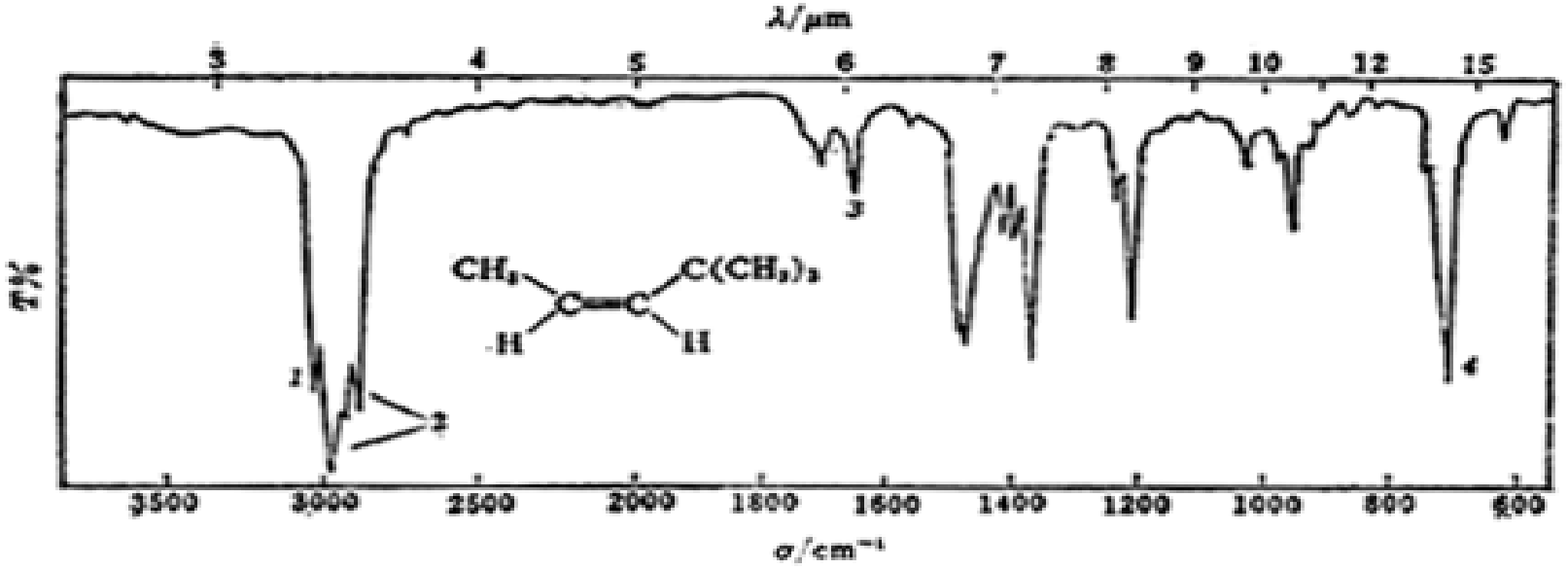


1-己烯的红外光谱

1. =C—H 伸缩振动； 2. —C(—)—H 伸缩振动； 3. C=C 伸缩振动； 4. C—H 弯曲振动

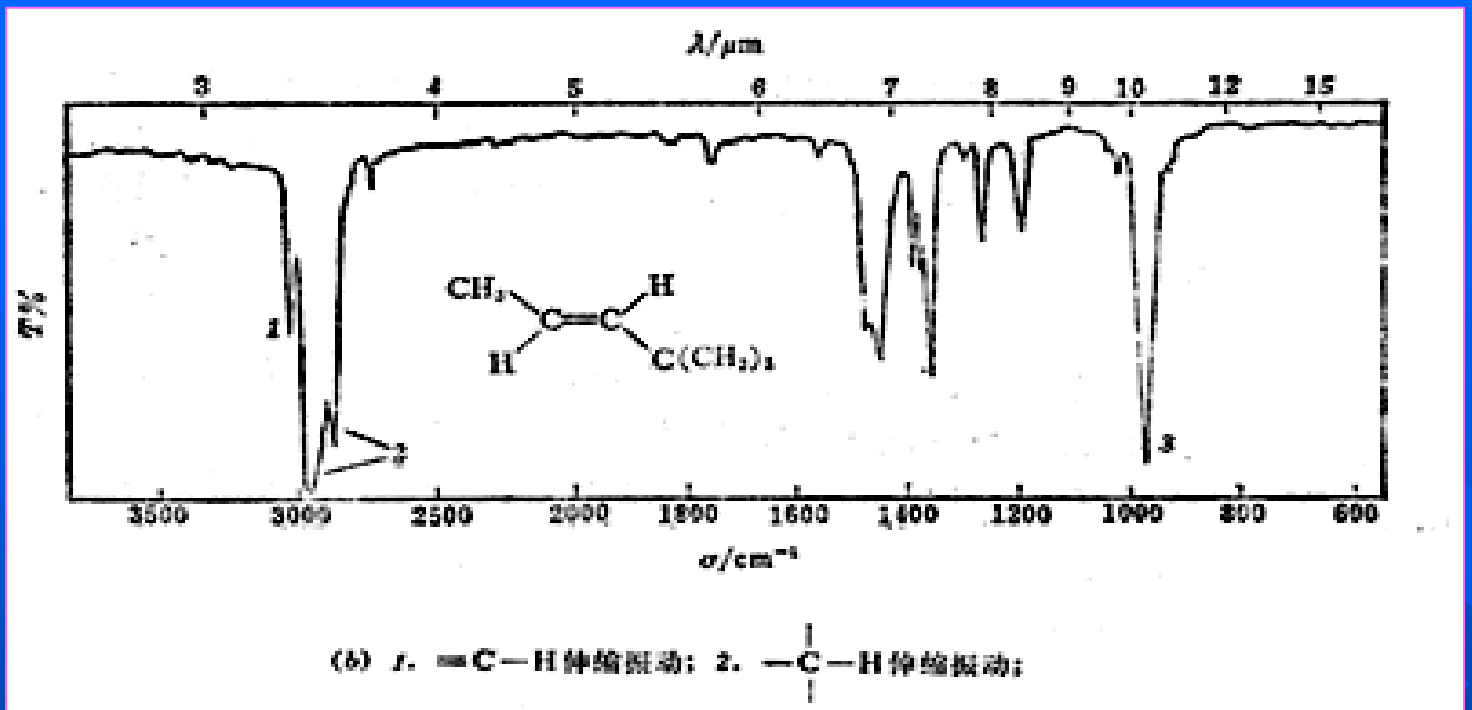
1. 3030cm^{-1} $\nu_{=C-H}$； 2. 2960-2850 cm-1 ν_{C-H}；

3. 1625cm^{-1} $\nu_{C=C}$； 4. δ_{C-H}(面内)（CH_3、CH_2）；



(a) 1. ═C—H 伸缩振动；2. —C(—)—H 伸缩振动；

3. C═C 伸缩振动；　4. ═C—H 摆动振动



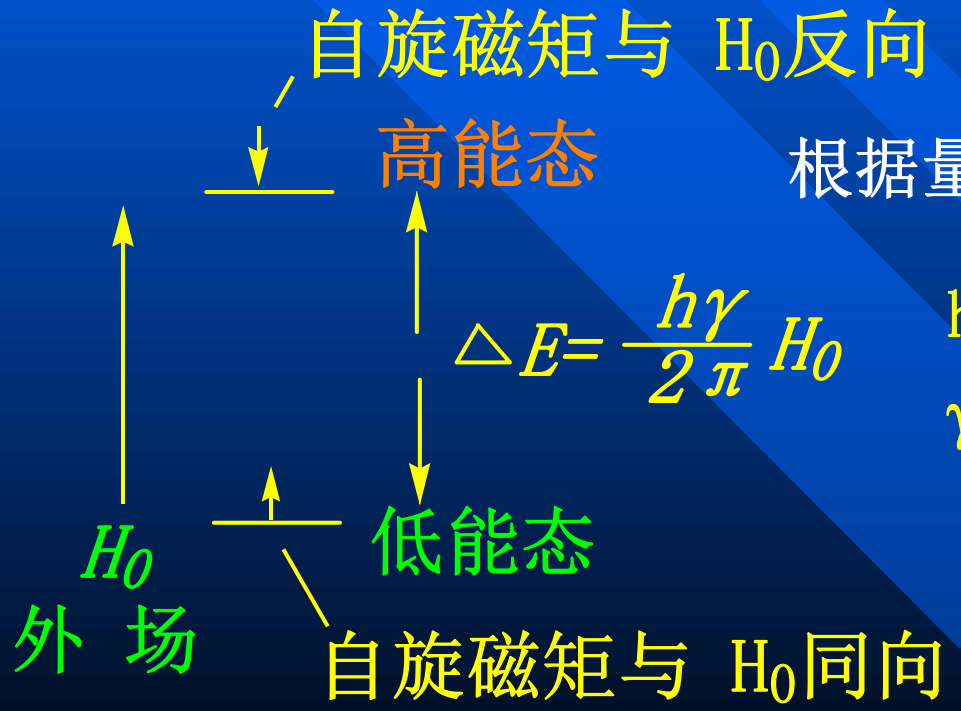
(b) 1. $=C-H$ 伸缩振动；2. $\begin{array}{c}|\\-C-\\|\end{array}H$ 伸缩振动；

§4-3 核磁共振谱

一、1H NMR 谱　　（一）、基本原理

1. 原子核的自旋

带正电荷的H核自旋—产生一个自旋磁矩，在外加磁场下可有两种取向：



根据量子力学计算：

h--普朗克常数

γ --旋磁比
（与核的性质有关）

如果给低能态取向的磁核加一个射频 **hv**

当这个射频的能量**hv=**$\triangle E$ **(**两个取向之间的能级差），低能态取向的核便发生共振吸收而跃迁到高能态取向。即实现共振吸收的条件是：

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

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

例如，当

H_0=14092高斯

V= 60 x 10^6 Hz

技术上可采取两种途径

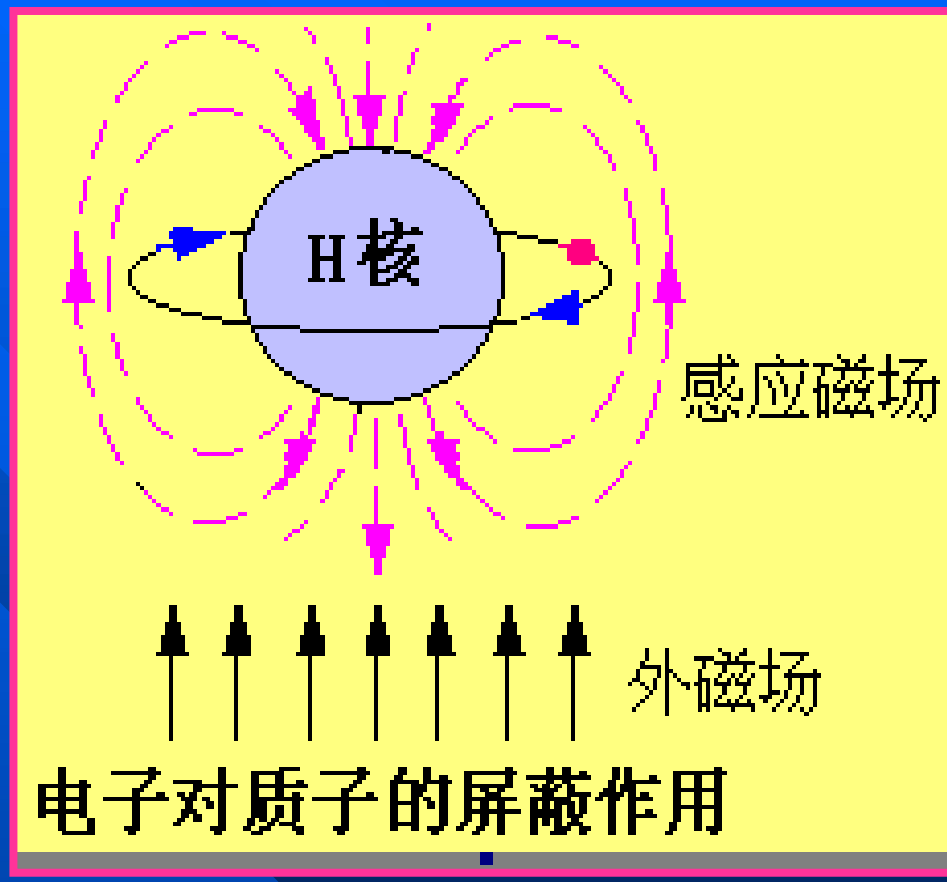
- 固定**H_0**，改变**V**--扫频
- 固定**V**，改变**H_0**--扫场（较易实现）

（二）、化学位移

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

根据共振关系式，同种核因有相同的γ，本应在相同的外场H_0处发生共振吸收（如果是这样，NMR将无法提供任何有意义的结构信息）。

实际上，不同质子周围的电子分布各不相同，在外加磁场下，核外电子环流会产生一个方向与H_0相反的感应磁场H’



- 质子实际感受到的磁场并不是H_0，而是:

$$H = H_0 + H' = H_0 + \sigma H_0 = H_0(1+ \sigma)$$

- σ 为屏蔽常数

当H’在质子处与H_0反向，质子感受到的磁场减弱—屏蔽

当H’在质子处与H_0同向，质子受到的磁场增强—去屏蔽

不同质子所处的环境不同，产生的H’不同；尽管实现共振的实际磁场 H是一样的，但共振时观察到的外加磁场H_0不同—这种由于电子屏蔽或去屏蔽引起的共振吸收位置的移动称为化学位移

显然，核外电子云密度越大，屏蔽效应越强，要发生共振吸收就势必增加外加磁场强度，共振信号将移向高场区；反之，共振信号将移向低场区。

屏蔽效应增大，

共振信号移向高场→

低场 ——————————→ H_0 高场

去屏蔽效应增大，

←共振信号移向低场

在一个分子中，化学环境相同的质子在相同磁场强度下发生吸收。

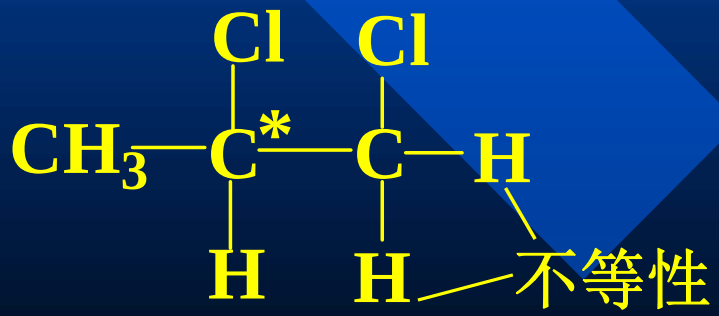
环境相同的质子---等性

连接在同一饱和碳上的H---通常等性

例

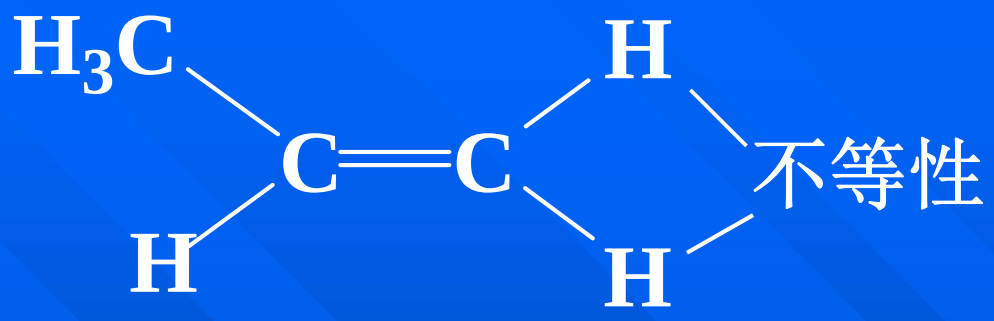
但手性中心邻位碳上的两个H---不等性

例



双键上的两个H---经常是不等性的

例



定义：

两个质子中任一个被Z取代，得到相同或对映体产物，则这两个质子是化学等性的

2. 化学位移的表示方法

化学位移采用相对值, 以四甲基硅（TMS）为标准，规定其化学位移为零。其它吸收峰与零点的距离即为该峰的化学位移值。（1、TMS共振信号在高场，δ 值规定为0，绝大多数质子吸收峰均出现在它的左边--正值；2、是一个信号很强的单峰。 3、b.p低，与样品不反应、不缔合）

化学位移用δ表示，以前也用τ表示， τ与δ的关系为：

$$\tau = 10 - \delta$$

化学位移的绝对数值随测定仪器用的射频不同而不同（$\triangle V \propto V_0$），为了使化学位移 δ 只反映质子所处的化学环境，而与测定的仪器无关。通常用：

试样的共振频率　　TMS的共振频率

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

化学位移　　仪器使用的射频

例：一个质子在60兆仪器上测定，其化学位移为100Hz

则　$\delta = \frac{100}{60 \times 10^6} \times 10^6 = 1.67(ppm)$

（三）、影响化学位移的因素

(1) 诱导效应：

电负性较大的吸电子基团，使与之相连的碳上的质子周围电子云密度降低—去屏蔽，共振信号→低场（位移增大）

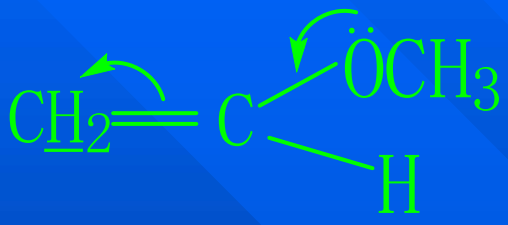
例

X=	F	Cl	Br	I	H
化学位移（H）	4-4.5	3-4	2.5-3.8	2-3.5	0.9-1.2

(2). 共轭效应

$CH_2=CH_2$

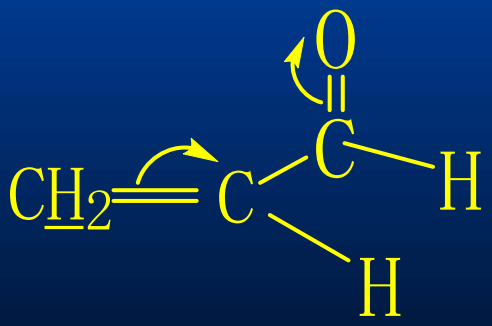
$\delta_H = 5.8$



$\delta_H = 3.7\text{-}4.2$

(trans, cis)

P-π 共轭，氧原子上孤对电子的电子云向端烯氢转移--H屏蔽增大，δ_H 高场位移



$\delta H = 6.2\text{-}6.4$

π－π 共轭，端烯氢电子云向羰基氧转移--H去屏蔽，δ_H 低场位移

(3)磁各向异性效应（Anisotropic effect)：

化学位移受电子效应（诱导和共轭）影响已如上述，但在实践中,有些问题仅用电子效应无法解释，如：

C 的电负性次序是 $SP > SP^2 > SP^3$

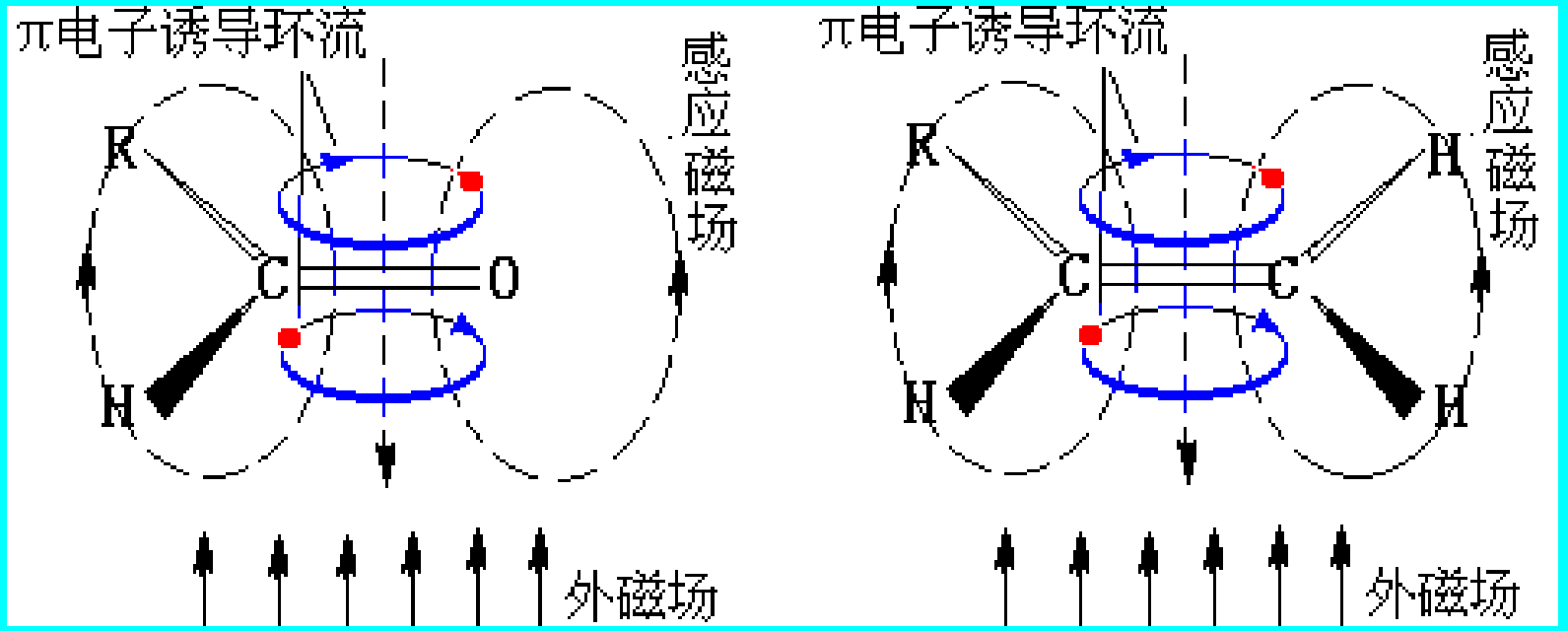
化学位移次序应是 $\delta_{\equiv C-H} > \delta_{=C-H} > \delta_{-C-H}$

但实际是 $\delta_{=C-H} > \delta_{\equiv C-H} > \delta_{-C-H}$

又如　本应　$\delta_{H苯} \approx \delta_{H乙烯}$

实际是 δ　7.27 >> 4.5-5.5

有些化学键特别是 π键，其电子云流动性较大，在外加磁场下会产生电子环流，由此产生的感应磁场在化学键周围的分布是不对称的—各向异性

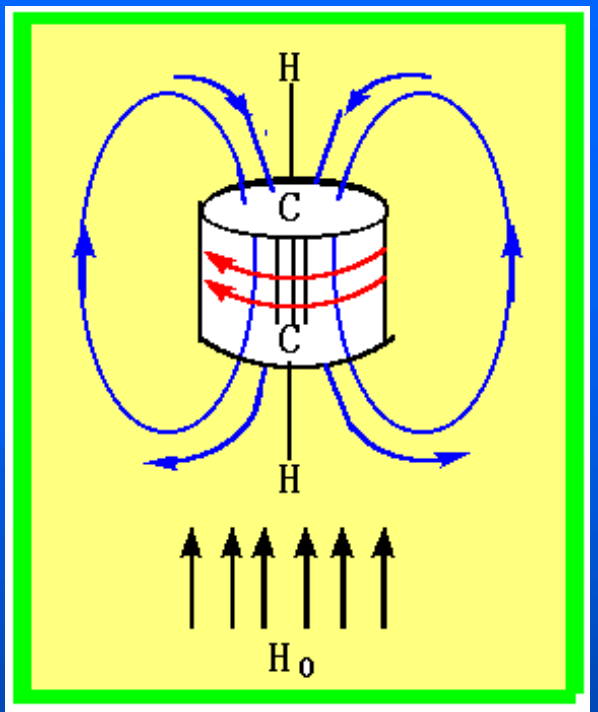


A、醛氢：　羰基碳上的质子同样处于羰基去屏蔽区。加之氧原子的吸电子诱导去屏蔽效应，使其共振信号出现在更低场（δ =9.4～10）

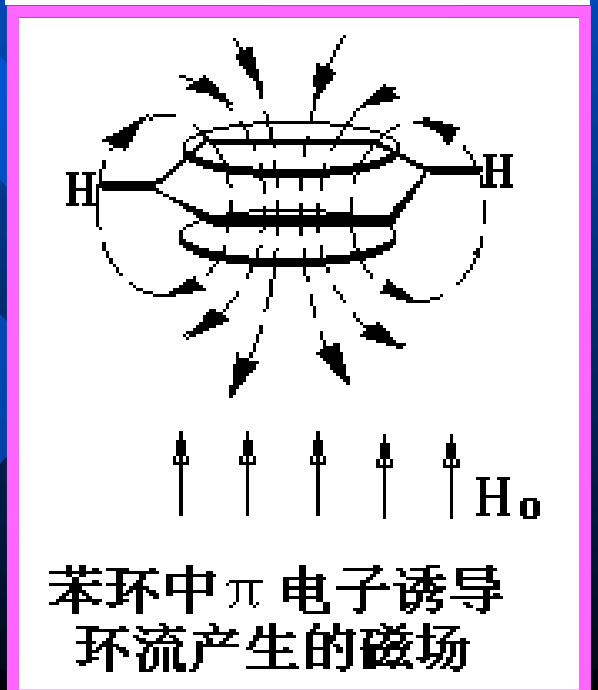
B、烯烃：烯烃双键碳上的质子位于π电子环流产生的感生磁场与外加磁场同向的区域（去屏区），其共振信号移向低场　　（δ = 4.5～5.7）

C．炔烃：

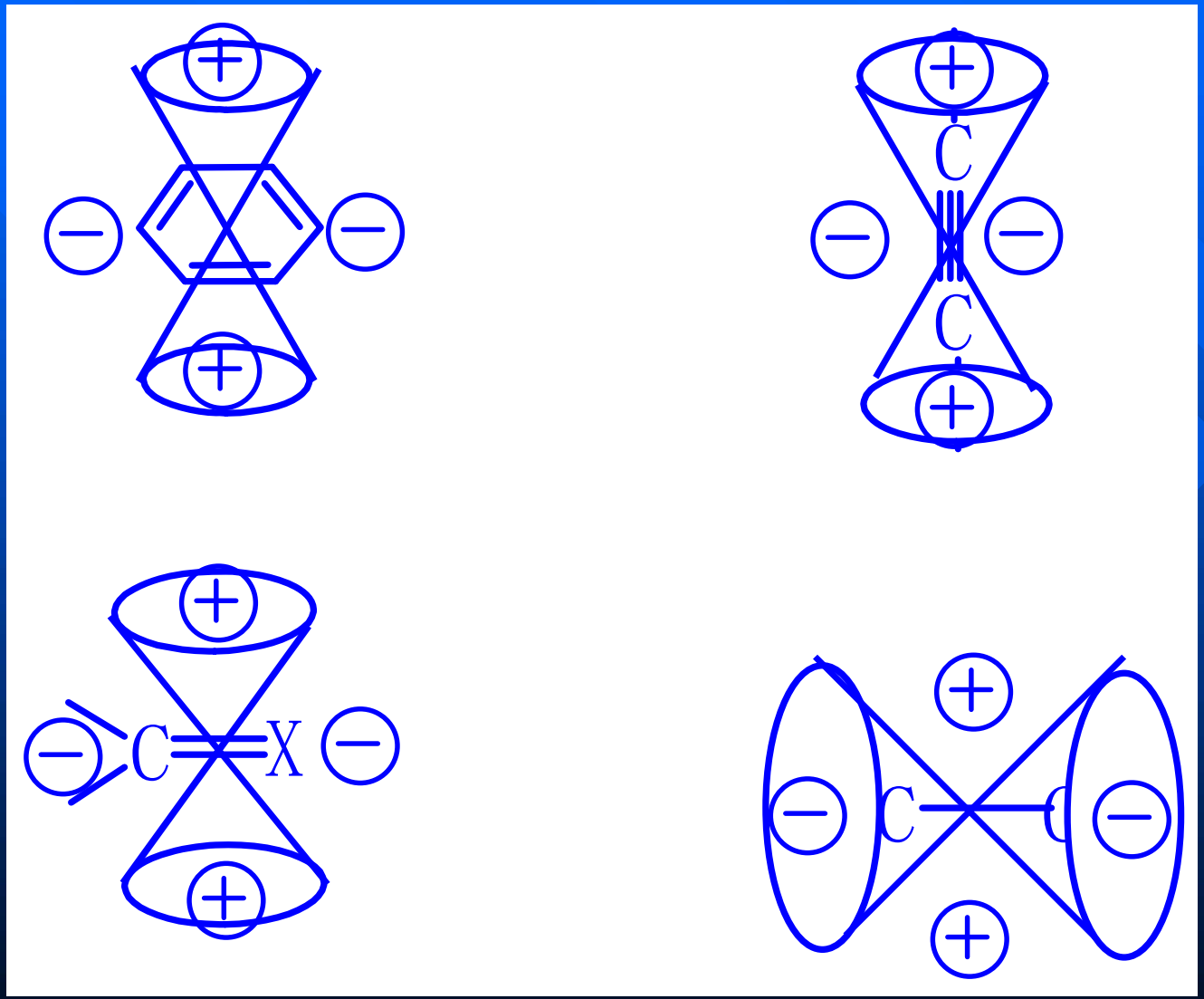
炔烃三键处电子云呈筒状分布，形成环电流所产生的感应磁场与外加磁场在炔氢处方向相反--屏蔽区，故炔H的共振信号移向高场：δ = 2～3



D、芳环：苯环的环电流产生的感应磁场H’在环外质子处与H_0同向—去屏蔽区,其共振信号移向低场。苯的环状闭合大π键产生的感应磁场远比孤立烯烃大，故苯H信号出现在比烯H更低场：δ = 7.27



各种主要化学键磁各向异性引起的正屏蔽区和负屏蔽区表示如下：

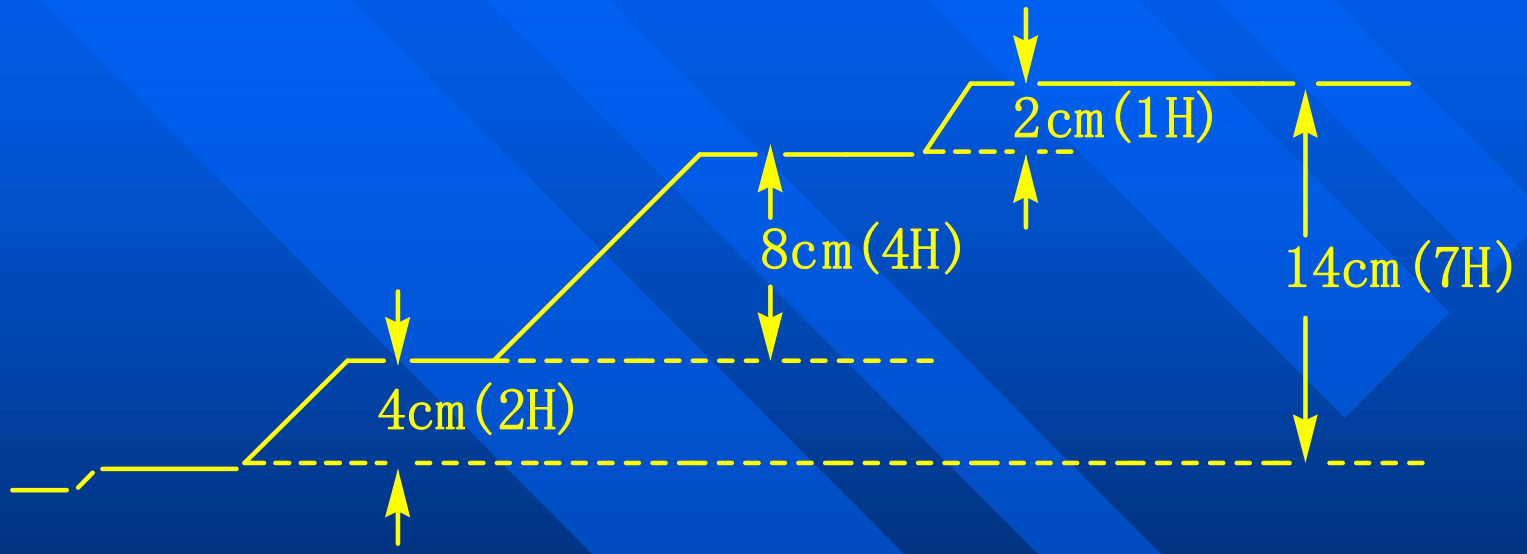


有机化合物中常见各类质子的化学位移表

质子类型	化学位移(ppm)	质子类型	化学位移(ppm)
RCH_3	0.9	RCH_2I	3.2
R_2CH_2	1.3	ROH	1-5
R_3CH	1.5	RCH_2OH	3.4-4.0
$C=CH_2$	4.5-5.9	$ROCH_3$	3.5-4.0
$C\equiv CH$	2-3	RCHO	9-10
$Ph-CH_3$	2.3	$R_2CHCOOH$	10-12
Ph-H	7.3	$RCOOCH_3$	3.7-4
RCH_2F	4	$R-CO-CH_3$	2-3
RCH_2Cl	3.7	RNH_2	1-5(馒头峰）
RCH_2Br	3.5	$R_2CHCOOH$	2-2.6

（四）、决定质子数目的方法

吸收峰的面积，可用自动积分仪进行积分，得到阶梯式的积分曲线：

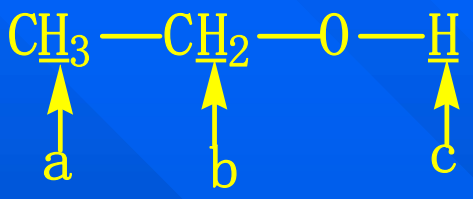


阶梯高度（即代表峰面积的大小）与质子数目成正比。

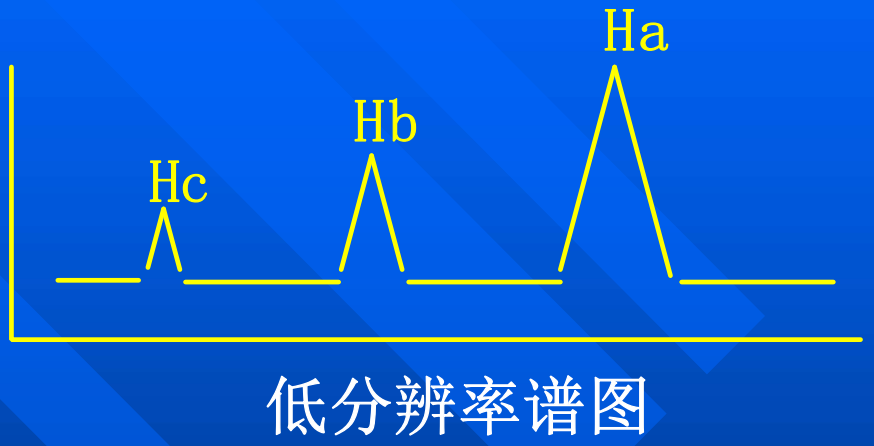
（五）、共振吸收峰（信号）的数目

一个化合物有几类不同的**H**核，就有几组吸收峰.

例如：



屏蔽效应： Ha ＞ Hb ＞ Hc

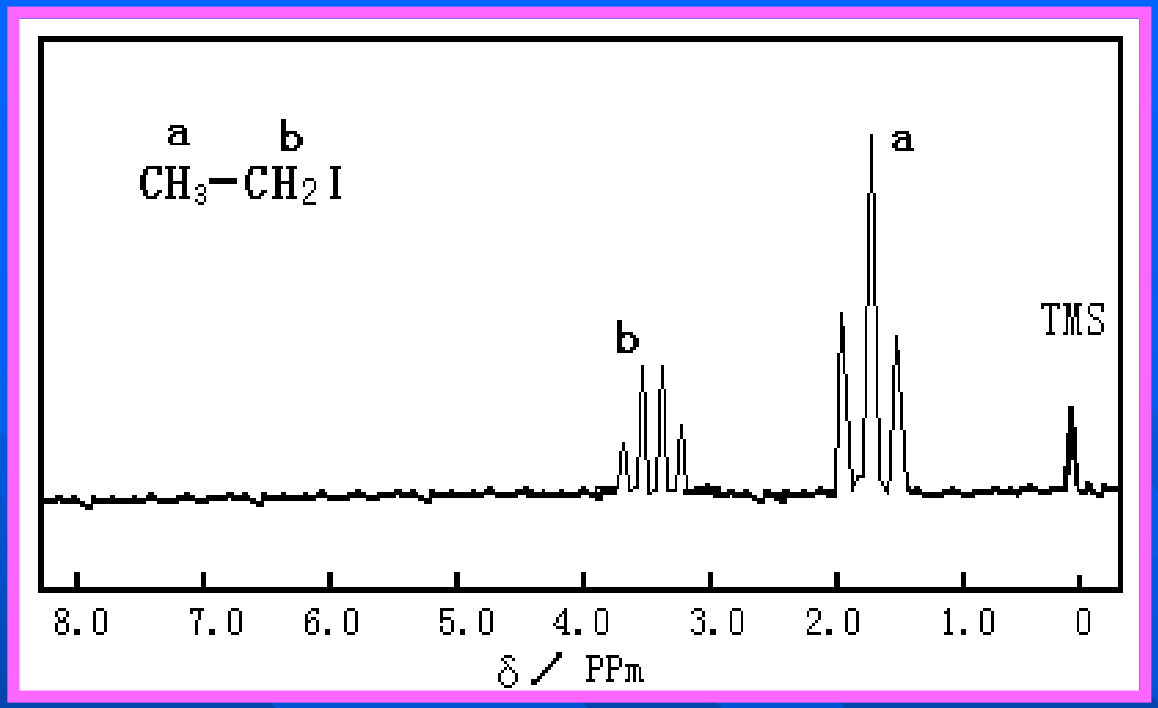


低分辨率谱图

（六）、信号的裂分--自旋偶合

一组等性质子应当有一个吸收峰，但实际观察到的谱图往往是裂分成若干个峰的一组吸收。

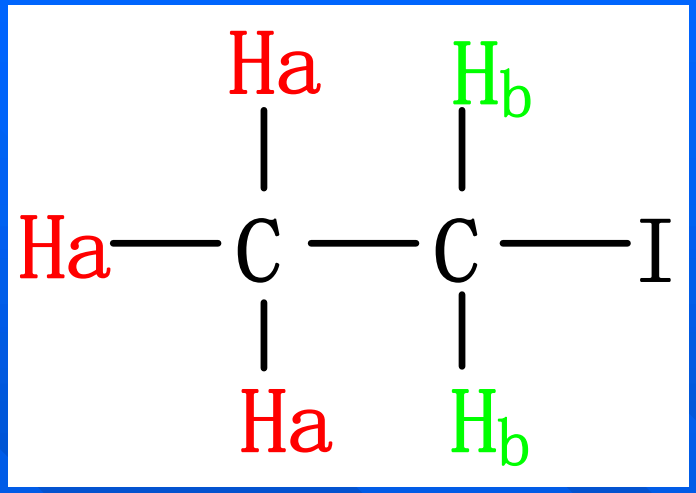
以CH_3CH_2－I的谱图为例：



CH_3和$-CH_2$的信号都是多重峰。

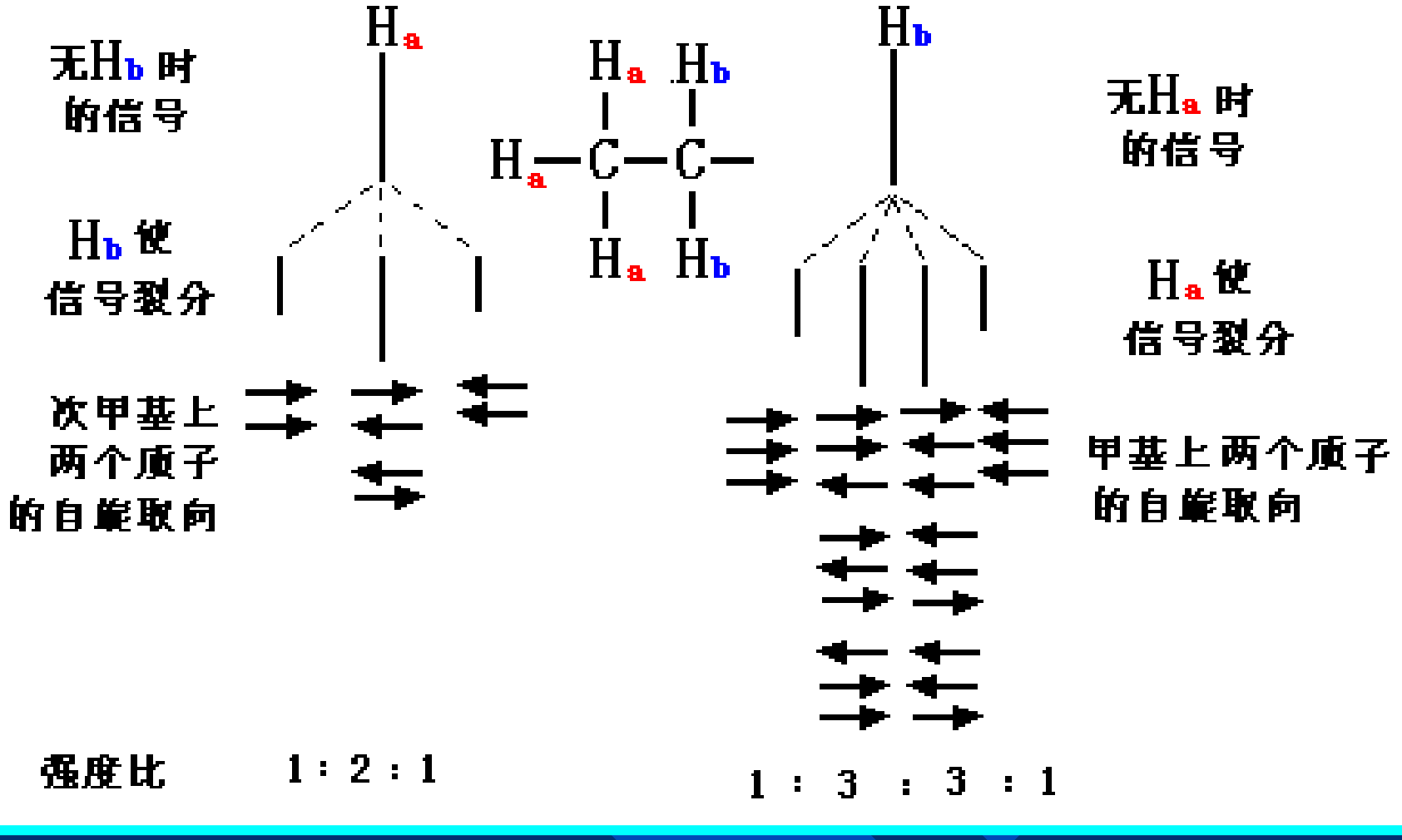
产生的原因：一组等性质子感受到的真正磁场，除外加磁场H_0和电子屏蔽H'外，还受到邻近H核自旋态H_X的影响。这种原子核之间的相互作用，叫做自旋偶合；由自旋偶合引起的谱线增多的现象，叫做自旋裂分。

考虑右图化合物：



∵每个 H核的自旋磁矩在外磁场中有两种取向，三个Ha受到两个H_b的自旋偶合，两个H_b有4种机率相等的自旋取向组合，其中两种是相同的，因此Ha的信号被裂分为三个等间距的峰，即一组三重峰，相对强度为：1：2：1。

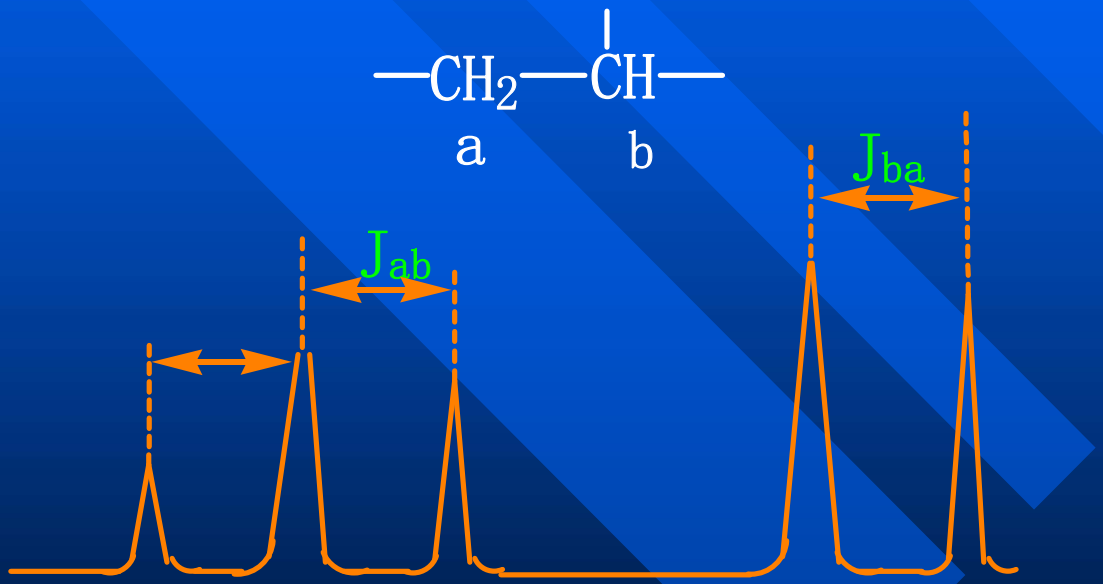
同样道理，两个等性的H_b被邻位三个等性的Ha裂分为一组等间距的四重峰，相对强度为：1：3：3：1（如下图所示）



更一般地说，邻位有n个等性的质子，则裂分为(n+1)个峰（仅当△δ＞**6J,**才成立），相对强度比为$(a+b)^n$展开式的系数比。例如 **n = 4,** 系数比为： **1：4：6：4：1**

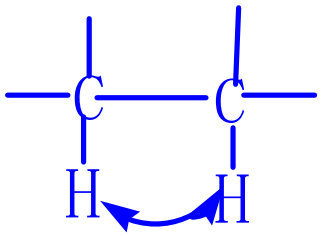
（七）、偶合常数

裂分峰之间的距离，称为偶合常数，以*J*表示。因为偶合是相互的，H_a对H_b的偶合（J_{ab}），应当等于H_b对H_a的偶合（J_{ba}），通过J相同或内侧增高现象（仅当△δ＞7J，两组峰才是对称的）可找出两组互为邻位的质子。



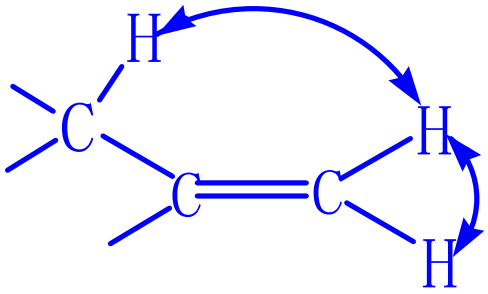
偶合常数的大小，表示偶合的有效度，与外加磁场强度及仪器使用的频率无关。

什么样的质子之间可以发生自旋偶合？

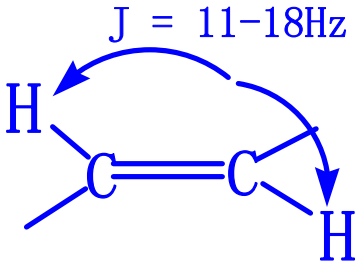


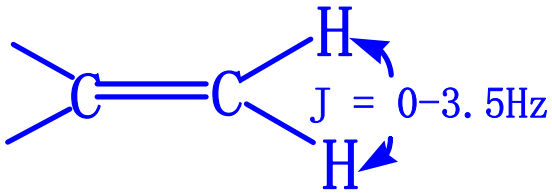
相隔三个单键

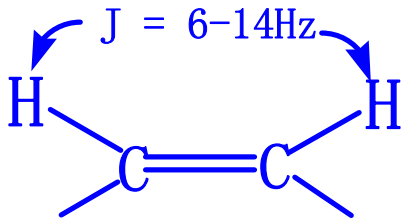
含不饱和键，相隔四个键

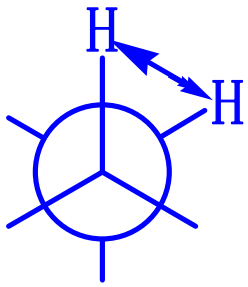


同碳不等性质子

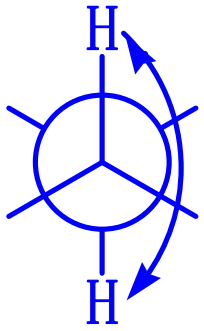








J = 2-6Hz



J=5-14Hz

J 随两面角改变而变化

90°时，J=0；0°或180°, J最大

用于构象分析、
环己烷a、e 关系

等性H核之间不发生自旋裂分。

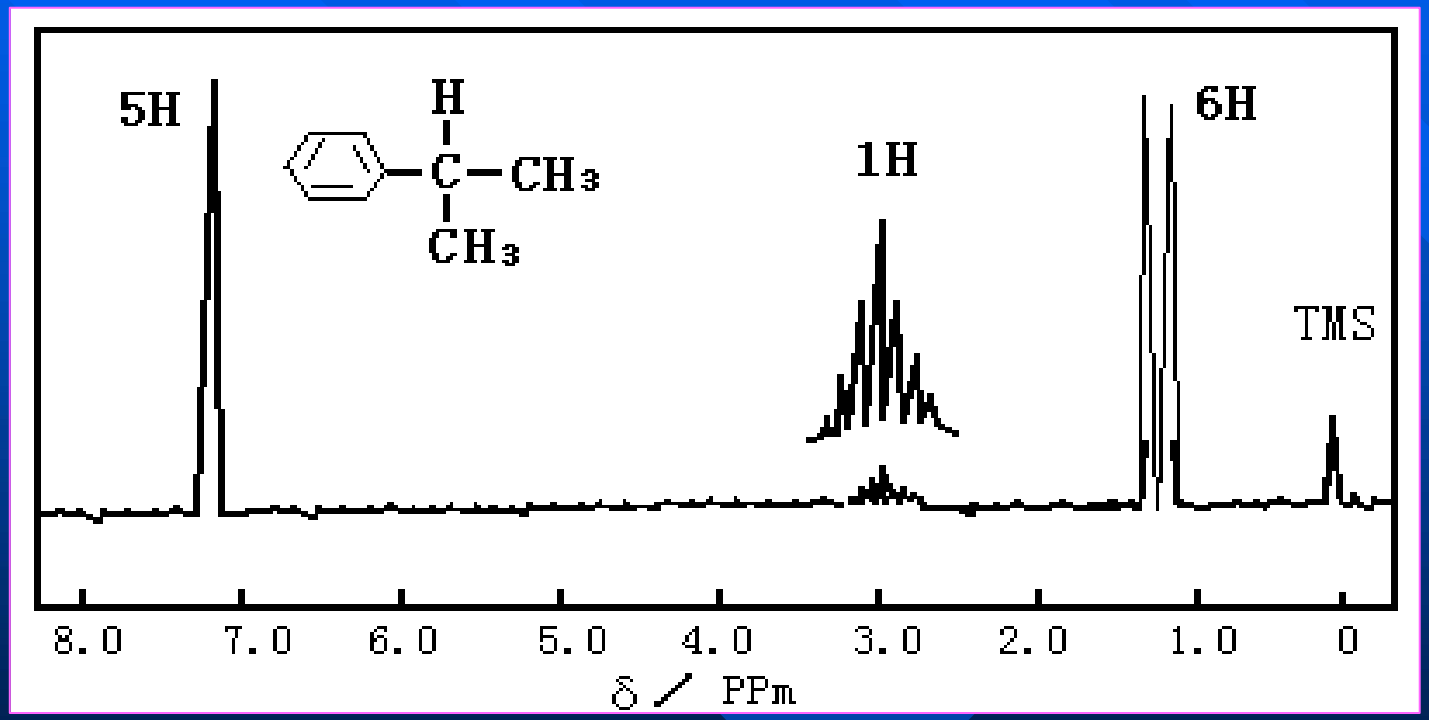
如$CH_3—CH_3$只有一个单峰。

一张谱图可以提供的结构信息：

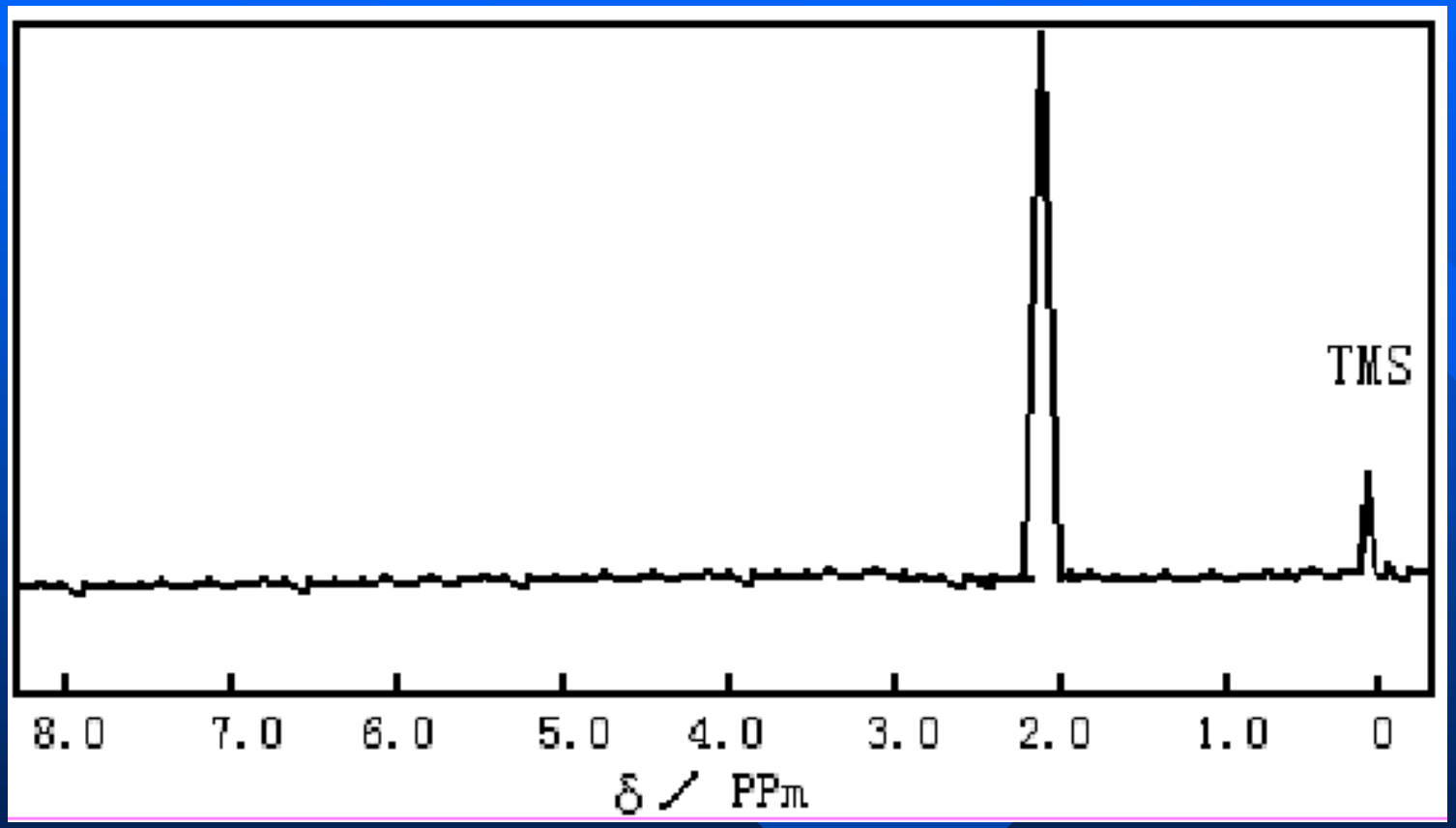
1. 吸收峰的组数---有几类不同的H核；
2. 峰的积分强度---每类H的相对数目；
3. 峰的裂分数目---邻位等性H核的数目；
4. 峰的位置（δ值）--各类型H所处的化学境；

（八）、谱图解析实例

1.

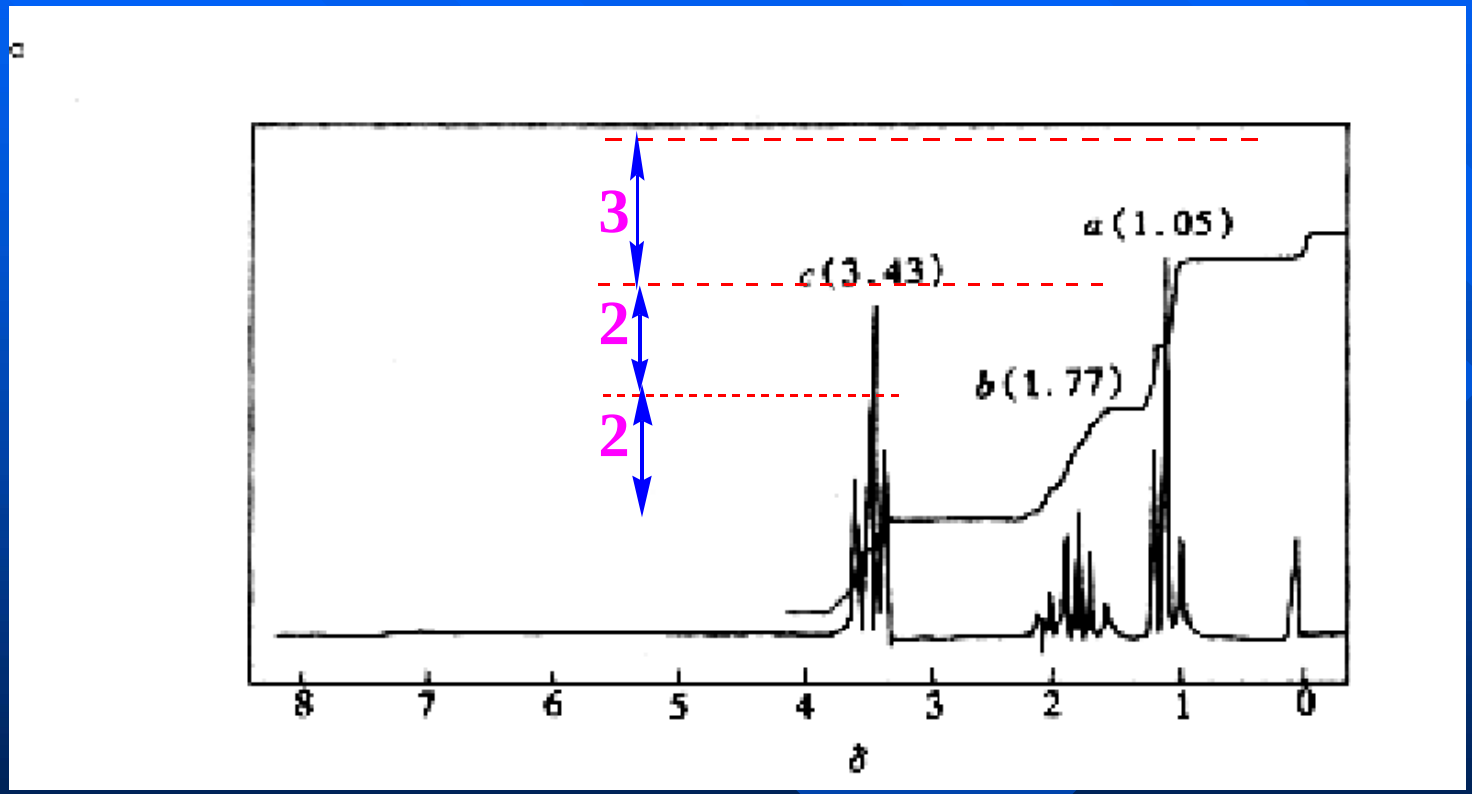


2. 分子式为C_3H_60的某化合物的核磁共振谱如下，试确定其结构。



谱图上只有一个单峰，说明分子中所有氢核的化学环境完全相同。结合分子式可断定该化合物为丙酮。

3. 某化合物的分子式为C_3H_7Cl，其NMR谱图如下图所示，试推断该化合物的结构：



解： 由分子式可知，该化合物是一个饱和化合物；

由谱图可知：

(1) 有三组吸收峰，说明有三种不同类型的 H 核；

(2) 该化合物有七个氢，有积分曲线的阶高可知a、b、c各组吸收峰的质子数分别为3、2、2；

(3) 由化学位移值可知：Ha 的共振信号在高场区，其屏蔽效应最大，该氢核离Cl原子最远；而 Hc 的屏蔽效应最小，该氢核离Cl原子最近。

结论：该化合物的结构应为：

a b c

$CH_3CH_2CH_2Cl$

4

$C_3H_6O_2$ IR 3000cm^{-1} 1700cm^{-1}

Ω=1 NMR 11.3 (单峰 1H) 2.3 (四重峰 2H)

1.2 (三重峰 3H)

CH_3CH_2COOH

5

C_7H_8O IR 3300，3010，1500，1600，730，690cm^{-1}

Ω=4 NMR 7.2 (多重峰 5H) 4.5 (单峰 2H)

3.7 (宽峰 1H)

C_6H_5-CH_2-OH

二、^{13}C NMR 谱

（一）、简介

有机物---都由碳骨架组成

^{13}C NMR---能提供有机物的碳架信息

^{13}C NMR的原理与^{1}H NMR 相同，但：

其自旋磁矩小（$\mu = 0.702$，约为^{1}H的1/4）

^{13}C的天然丰度很小（1.1%）

其信号极弱（约为^{1}H的1/5800）

故直至1970年代，有了同去偶和富里叶变换技术，通过成千次信号累加，^{13}C NMR的测定才成为可能。

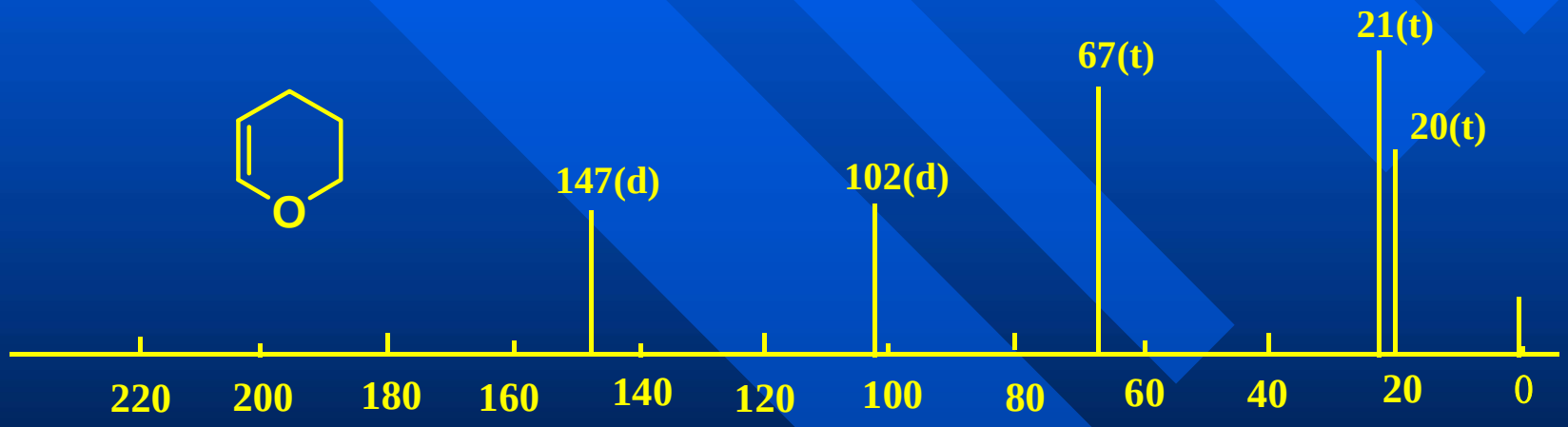
（二）、^{13}C NMR 谱的去偶方式

1、质子宽带去偶（broad band decoupling ）

C原子与直接相连的H或邻近C原子上的H都有偶合---谱线复杂

采用双照射：去偶射频H_2覆盖所有类型质子

共振频率---去除所有质子的偶合---每个C原子呈线状单峰



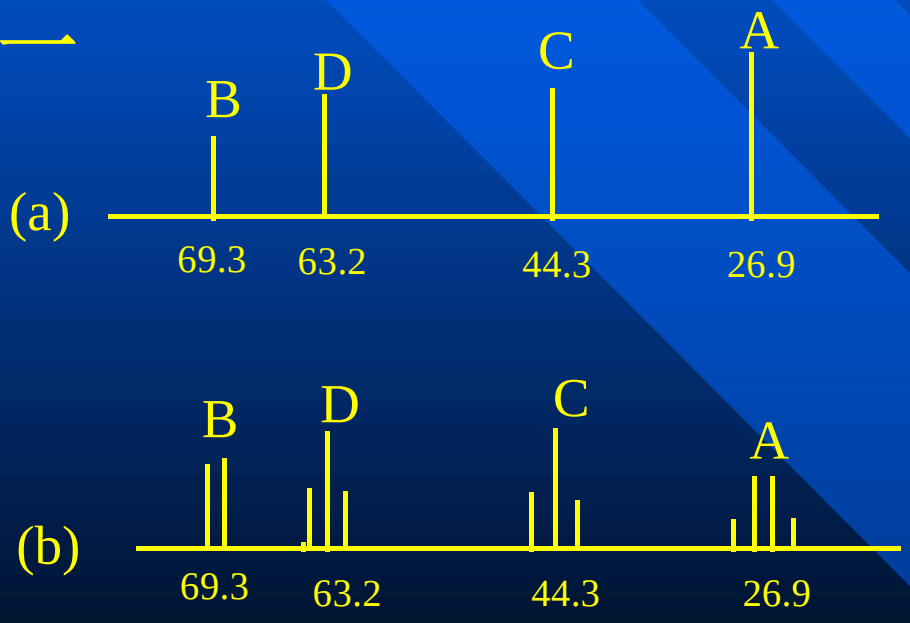
化合物 C_5H_8O 的宽带去偶 ^{13}C 核磁共振谱

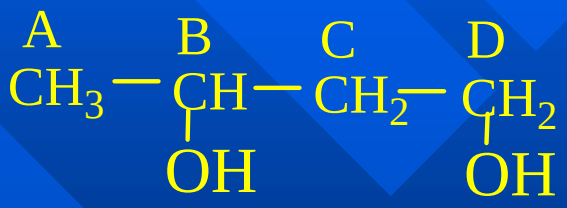
2、质子偏共振去偶（off-resonance decoupling）

将去偶射频（H_2）调在稍偏离^1H核共振吸收位置 n x 10^2--10^3Hz 处，可去除不直接相连的H核的偶合—避免谱线交叉重叠

保留(但减弱）直接相连的1H核的偶合---可区分1^o、2^o、3^o、4^o C原子---用于识别各类C原子信号。

例二





1,3 - 丁二醇的^{13}C 谱

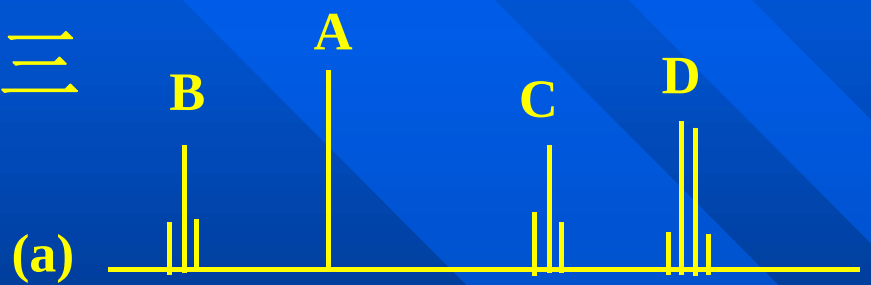
(a) 质子去偶谱

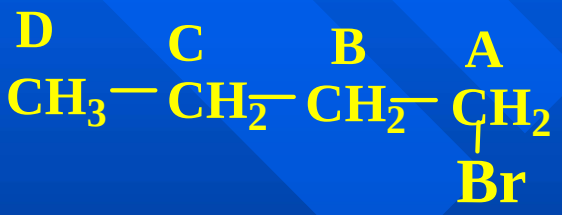
(b) 质子偏共振去偶谱

3、选择去偶

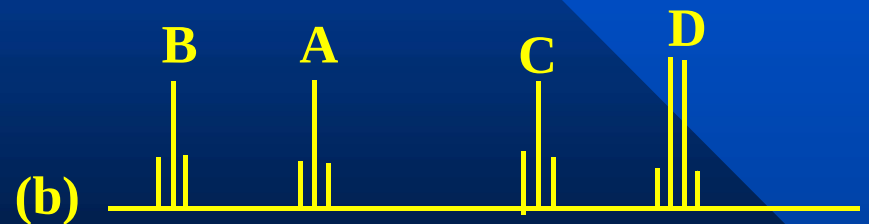
选择去偶射频（H_2）只覆盖一类质子的共振频率，使与之相连的C原子消除偶合裂分----识别出与该类质子相连的C原子的信号。

例三





正溴丁烷的^{13}C 谱



(a) 选择去偶谱

(b) 质子偏共振去偶谱

（三）、^{13}C NMR 谱的化学位移

开链烷烃：

CH_4,环丙烷	-2.5 - -3
1° C	10 - 25
2° C	25 - 40
3° C	30 - 55
4° C	35 - 60
$(CH_2)_n$ n=4-7	22 - 27
-C-X	
X=O	50 - 80
X=N-	40 - 70
X=S	25 - 60
X=Br	30 - 65
X=Cl	35 - 80

—C≡C—	65 - 90
—C≡N	90 - 120
>C=C<	100 - 150
CH_2=CH_2	123.3
Ar, 杂环碳	115 - 160
	128.5
>C=N—	130 - 150
—C(=O)—Y	150 - 180
—CHO	175 - 205
R—C(=O)—R'	200 - 220

(四)、^{13}C NMR 谱的特点

1、^{1}H NMR谱可提供： 化学位移、偶合常数、积分曲线

三种信息

^{13}C NMR谱：最有价值的信息是化学位移，偶合常数用处不大。不提供积分曲线 (由于去偶和NOE增强效应，信号强度与C原子数目不成正比)

2、化学位移宽（0—250ppm）

3、不必考虑C-C偶合：^{13}C同位素的天然丰度很(1.1%)，相邻两个C原子都为^{13}C的几率极小---可忽略。

4、驰豫时间对碳谱解析用处较大

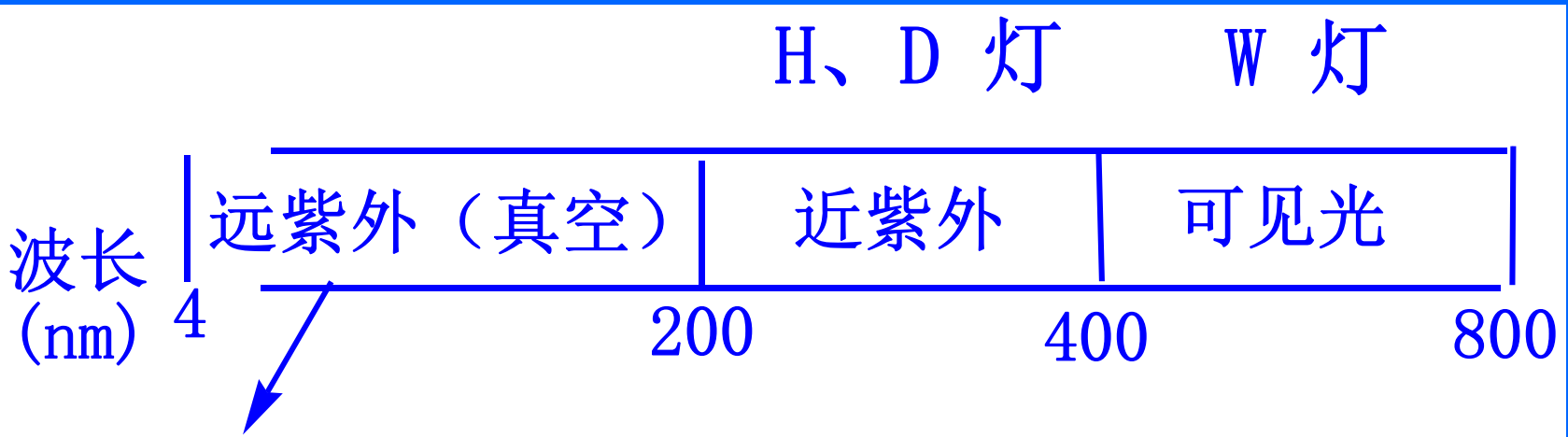
驰豫时间长---信号弱

驰豫时间短---信号强---可用于推测C原子所处的环境

§4-3紫外光谱(Ultraviolet spectra)

一、紫外光谱的基本原理

1、UV的波长范围



N_2、O_2、CO_2 吸收，须在真空下测定，

故名真空紫外。 UV一般指近紫外

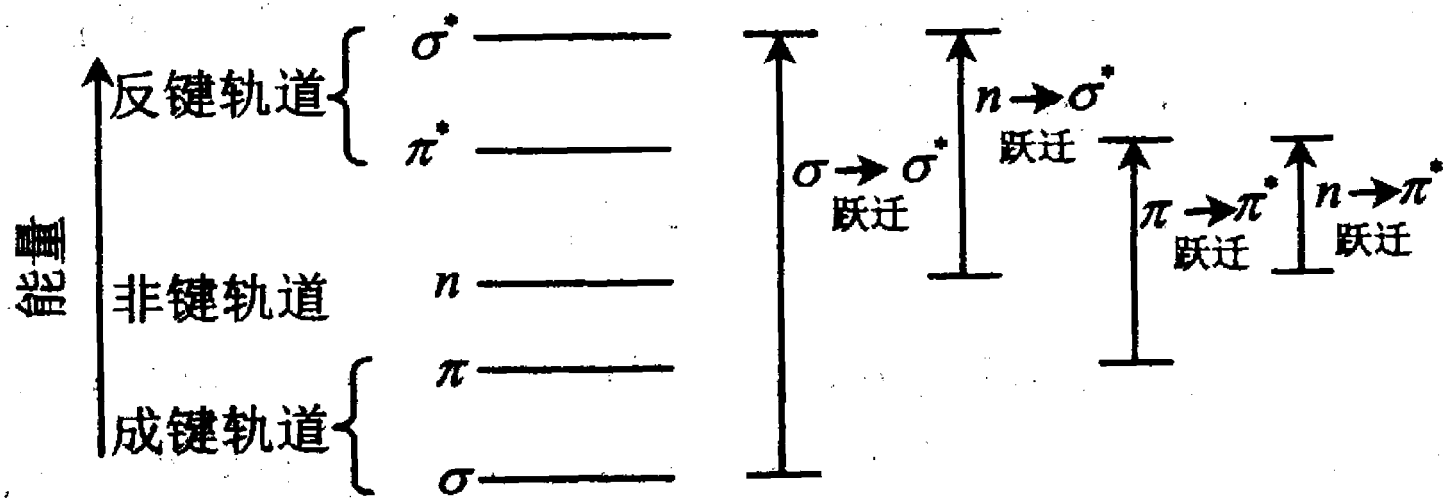
2、UV谱的产生和表示方法

紫外吸收对应的是分子中价电子的能级跃迁

电子跃迁的主要类型有：

σ→ σ*, n → σ*, π → π *,n→ π *

各类电子跃迁的能量大小见下图：



电子能级与电子跃迁

(3) π ⟶ π* 跃迁（ε ＞10^4）

分子中含有双键的化合物

孤立烯烃　　λ max 一般＜200nm，如 C=C 185nm

共轭烯烃　　λ max ＞200nm，例如：

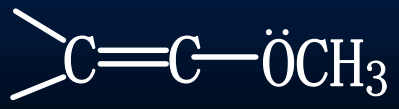
C=C−C=C　　217nm

256nm

(4) n ⟶ π* 跃迁（ε n x 10^{1-2}）

含 C=X (X = N、O、S)的化合物及

能产生 P-π 共轭的化合物，可产生 n ⟶ π* 跃迁，如：



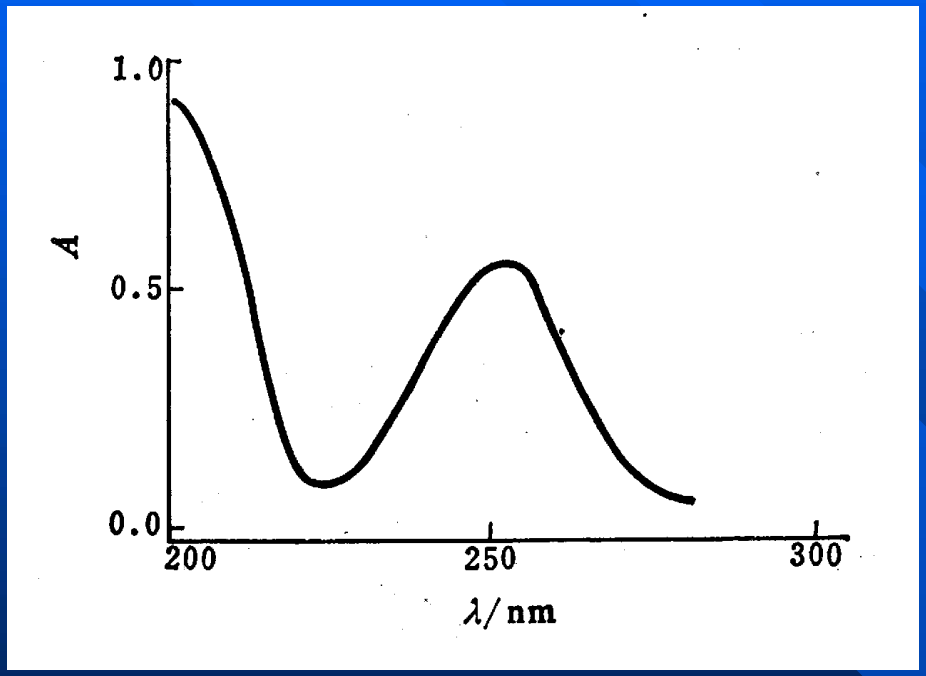
λ max ＞200nm

既然一般的紫外光谱是指近紫外区，即 **200-400nm**，那么就只能观察 $\pi \rightarrow \pi^*$和 $n \rightarrow \pi^*$跃迁。

也就是说紫外光谱只适用于分析分子中具有不饱和结构的化合物。

二、紫外光谱图的组成

由横坐标（吸收波长）、纵坐标（吸收强度）和吸收曲线组成的。



对甲苯乙酮的紫外光谱图

*A*由Lambert-Beer定律定义：

$$A = -\log\frac{I}{I_o} = \varepsilon cl$$

A:吸光度, *ε*: 消光系数,
c: 溶液的摩尔浓度,
l: 样品池长度

三、影响紫外光谱吸收位置的因素

1、溶剂的极性大

$n \longrightarrow \pi^*$　　蓝移

$\pi \longrightarrow \pi^*$　　红移

2、 带孤对电子的原子或基团连在双键或 共轭体系上时，因p- π共轭而使电子的活动范围增大—红移

几个基本概念

红移现象：由于取代基或溶剂的影响使最大吸收峰向长波方向移动的现象称为红移现象。

蓝移现象：由于取代基或溶剂的影响使最大吸收峰向短波方向移动的现象称为蓝移现象。

生色基：能在某一段光波内产生吸收的基团，称为这 一段波长的生色团或生色基。

助色基：当具有非键电子的原子或基团连在双键或共轭体系上时，会形成非键电子与π电子的共轭(p- π共轭)，从而使电子的活动范围增大，吸收向长波方向位移，颜色加深，这种效应称为助色效应。能产生助色效应的原子或原子团称为助色基。

增色效应：使ε值增加的效应称为增色效应。

减色效应：使ε值减少的效应称为减色效应。

四、紫外光谱的解析

1、四类吸收带

（1）R吸收带　$n \rightarrow \pi^*$ (ε n x 10^{1-2}), λ max ≥270nm

例：$CH_2=CH-CH=O$　　λ max　315(ε 14)

$CH_3-CH=O$　　λ max　291(ε 11)　有时会被其他烽掩盖

（2）K吸收带　$\pi \rightarrow \pi^*$　（由共轭双键引起）

例：C-C=C-C=C　　λ max　223(ε 22600)

C=C-C=C-C=C　　λ max　258(ε 35000)

(3)　B吸收带　$\pi \rightarrow \pi^*$, 芳香化合物的特征吸收带，有精细结构，　λ max　230-270nm (ε 10^3)

（4）E吸收带　$\pi \rightarrow \pi^*$, 也是 芳香化合物的特征吸收带

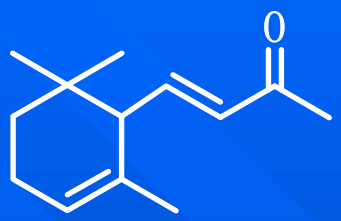
E_1 λ max　184nm(ε ＞10^4); E_2 λ max　203nm(ε ＞400)

Woodward-Fisher 经验公式

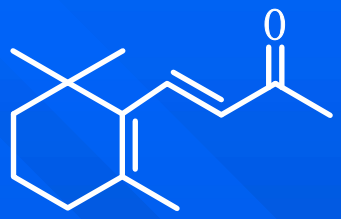
母体	217nm（己烷中）	215nm（乙醇中）
环内双键	36	39
环外双键	5	5
延伸双键	30	30
共轭烯上取代烷基	5	α 10；β 12；γ，δ 18
助色团：		
Cl	5	α 15 β 12；
Br	5	α 25；β 30；
OR	6	α 35；β 30；γ 17；δ 31
SR	30	β 85；
NR_2	60	β 95；
OOCR	0	α，β，γ，δ 6

应用实例：

紫罗兰酮异构体的确定：



A



B

A 式计算值： **λ max = 215 + 12 = 227nm（实验值228nm)**

母体 β –烷基

B式计算值： **λ max = 215 + 30 + 3 x 18 = 299nm**

母体 延伸双键 1个 γ 取代 （实验值 **296nm**

2个 δ 取代

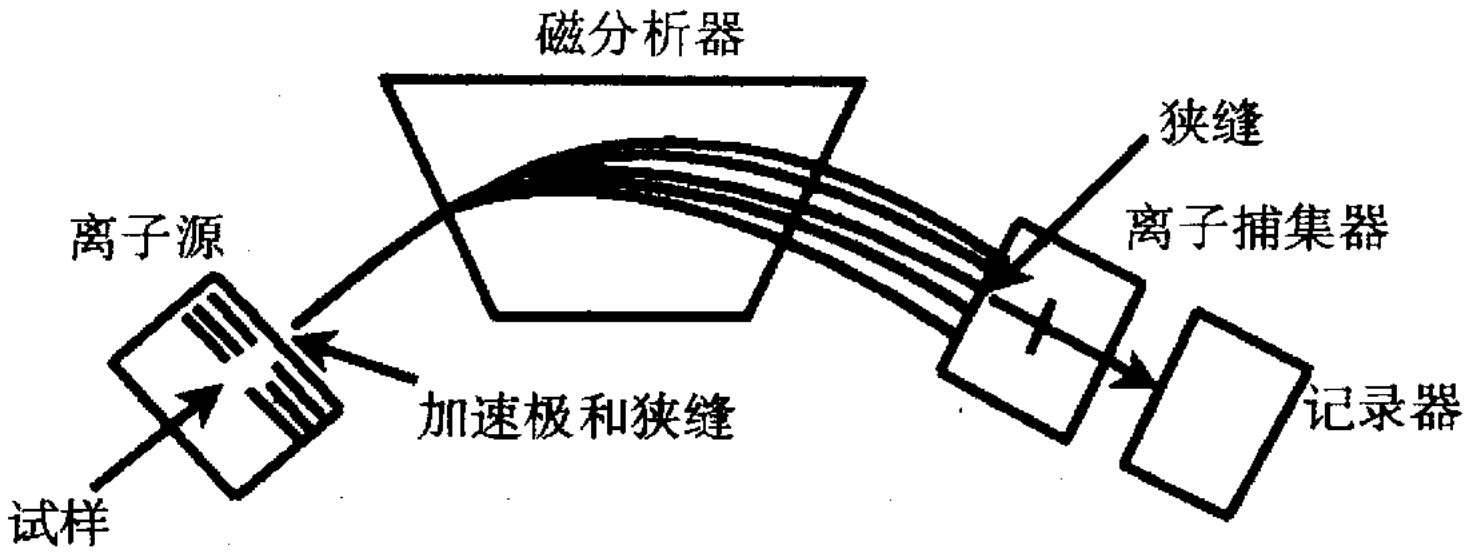
上述两个异构体可通过紫外光谱加以区别

§4-5 质谱

一、质谱的基本原理

用高能电子束（或快速原子）轰击气态分子，使之失去一个电子而成为带正电的分子离子。分子离子进一步裂解成各种碎片离子，所有的正离子经电场加速和磁场分离后按质荷比（**m/z**）大小依次排列而得到谱图。

使气态分子转化为正离子的方法：**EI源、FAB源等**



质谱仪示意图

离子生成后，在质谱仪中被电场加速。加速后其动能和位能相等

即：

$$\frac{1}{2}mv^2 = zV \qquad (1)$$

其中 ***m***: 离子质量； ***v***: 离子速度； ***z***: 离子电荷； ***V***: 加速电压

当被加速的离子进入磁分析器时，磁场的作用使每个离子按一定的弯曲轨道运动。其行进轨道的曲率半径决定于各离子的质荷比**m/z**。此时由离子动能产生的离心力(***mv²/R***)与由磁场产生的向心力(***Hzv***)相等：

$$\frac{mv^2}{R} = Hzv \qquad (2)$$

其中：**R**为曲率半径

H为磁场强度

由**(2)**式得：$v = \frac{RHz}{m}$

代入**(1)**式得：$m/z = \frac{H^2R^2}{2V}$

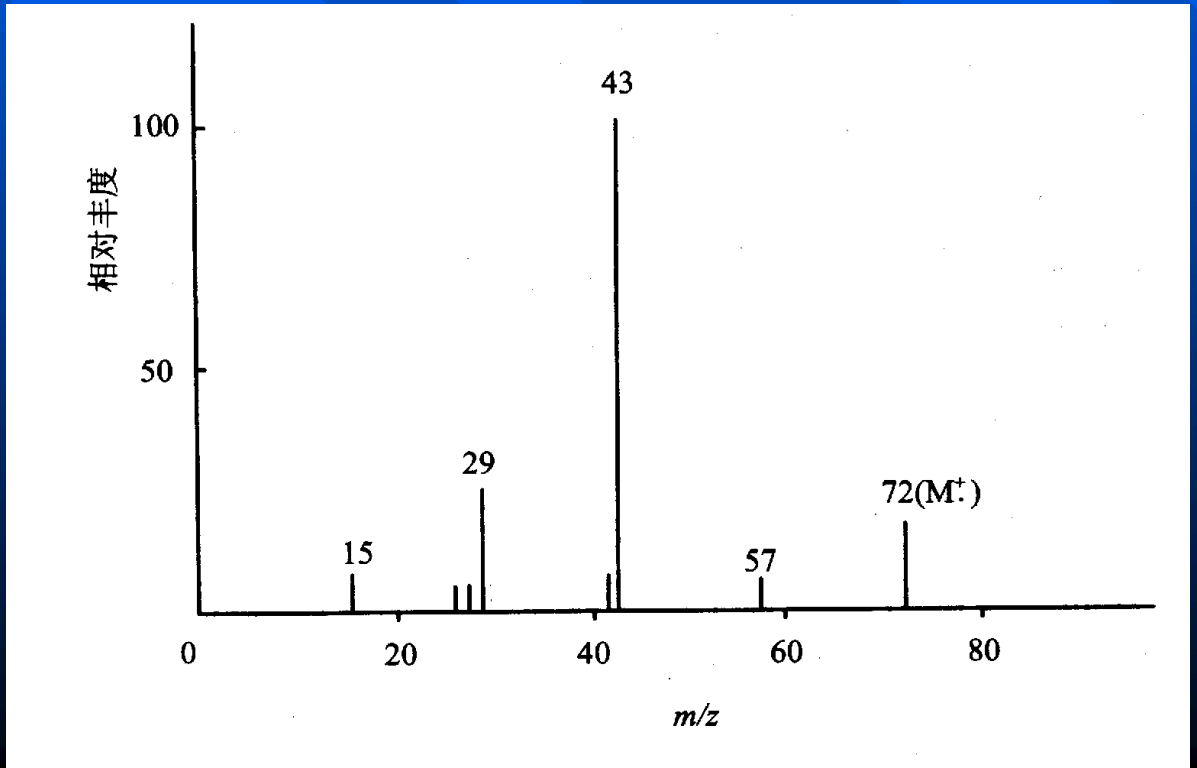
这就是质谱的基本方程

二、质谱图的组成

质谱图由横坐标、纵坐标和棒线组成。

横坐标---离子的质荷比（*m/z*）；纵坐标---峰的相对强度（用棒线表示）。图谱中最强的一个峰称为基峰，其强度定为**100**。

丁酮的质谱图



三、质谱在有机化合物结构测定中的应用

质谱中出现的离子有：

分子离子、同位素离子、碎片离子、重排离子、

多电荷离子、亚稳离子及二次离子。

分子离子：分子被电子束轰击失去一个电子形成的离子称为分子离子，用$M^{+\bullet}$表示。

分子离子峰可用于确定被测化合物的分子量。

同位素离子：含有同位素的离子称为同位素离子。

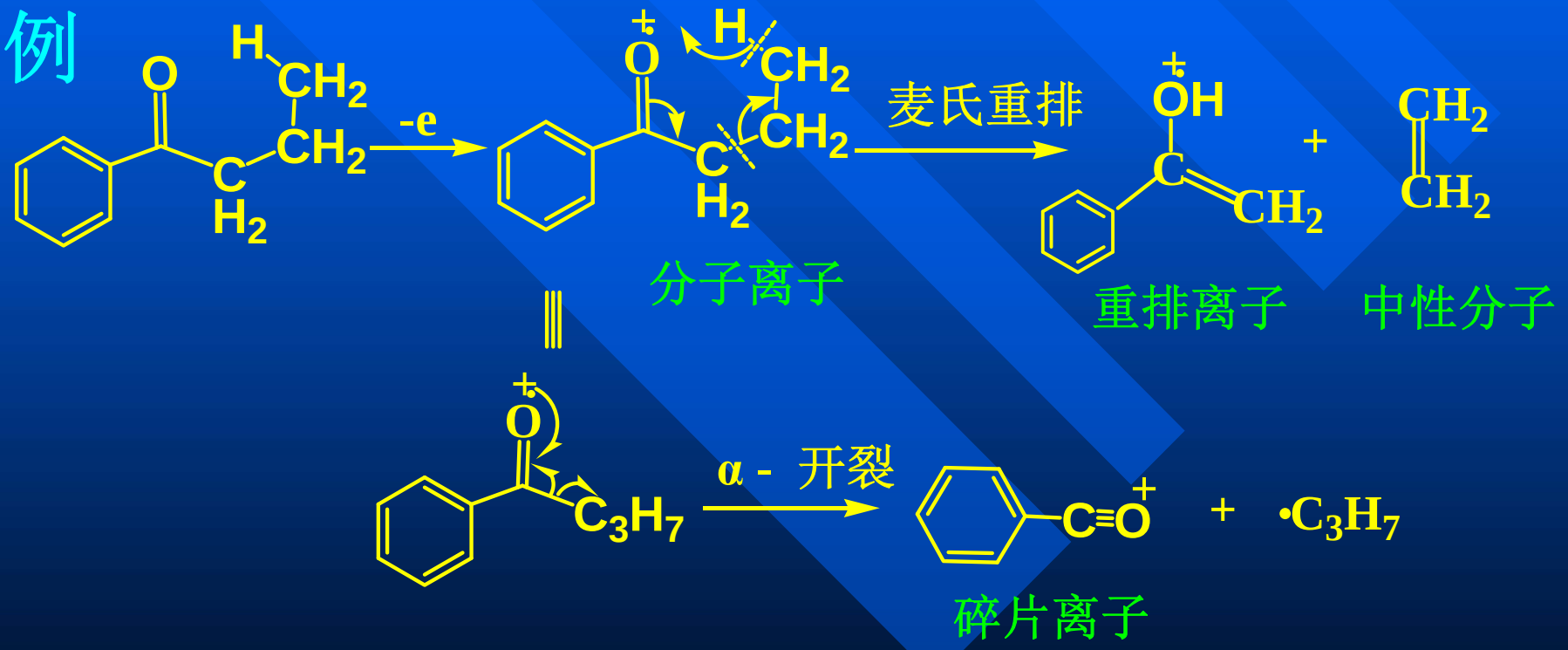
碎片离子和重排离子：

带有多余能量的分子离子可进一步裂解成碎片离子，

如裂解过程中经过重排---得到的离子即为重排离子

裂解方式可分为简单开裂和重排开裂

例



多电荷离子：有些特别稳定的化合物，如芳香或有共轭体系的化合物可连续失去两个或更多的电子→多电荷离子。

例

m/ z = 39 (z = 2)

亚稳离子：

$$m_1^+ \xrightarrow[\text{裂解}]{\text{磁分析器中}} m_2^+ + m_3$$

碎片离子　　亚稳离子　　中性分子

亚稳离子峰　$m^* = \dfrac{m_2^2}{m_1}$

二次离子：分子离子在电离室与中性分子碰撞，从中 性分子中夺得一个原子或基团，变成比分子离子的质量更大的离子---二次离子。

- 由上述各种离子的质谱峰可以推知有机物的分子量、分子式、和其他结构信息。
- 最有用的是：分子离子、同位素离子、碎片离子和重排离子的质谱峰。

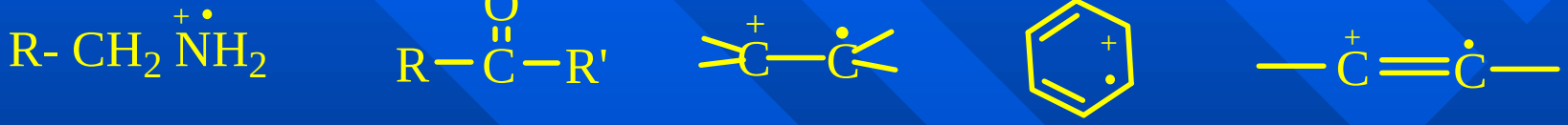
1、分子量和分子式的确定

$$M \xrightarrow{-e} M^{+\cdot}$$ ---- 分子量

那些类电子最易失去：

----杂原子上的**n**电子、不饱和键上的 π 电子

例如



分子离子越稳定，峰值越高。

各类有机物的分子离子的稳定性有如下次序：

芳香族 > 共轭烯烃 > 单烯烃 > 脂环化合物 > 羰基化合物 >直链饱和烃 > 醚 > 酯 > 胺 > 酸 > 醇 > 高度支化的烃

分子离子峰的识别：

考察质量最大的峰---分子离子峰？

有些化合物的分子离子很不稳定，刚生成立即分裂成更小的碎片，应避免将碎片峰误认为分子离子峰。

下列几点可帮助识别：

（1）N规律：不含或含偶数个 N 原子的分子 --- $M^{+\bullet}$ 为偶数

含奇数个 N 原子的分子 --- $M^{+\bullet}$ 为奇数

（2）用同位素峰助证M^+峰

大多数元素除了丰度较大的同位素，还有丰度较小的重同位素，其中有几种元素的重同位素的丰度较大

如：

Cl^{35}	75.8%	S^{32}	95%	Br^{79}	50.5%
Cl^{37}	24.2%	S^{33}	0.8%	Br^{81}	49.5%
		S^{34}	4.2%		

因此在初步判断为$M^{+\cdot}$峰的右侧，应当有相应丰度的同位素峰，例如：

$CH_3CH_2CH_2Cl$ m/z = 78 是 $M^{+\bullet}$，在 m/z = 80 处应有一个丰度约为 $M^{+\bullet}$ 峰 1/3 的同位素峰

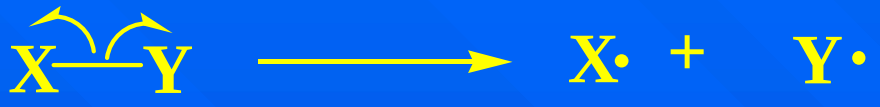
与此相似，$CH_3CH_2CH_2Br$ m/z = 122 为 $M^{+\cdot}$ 峰，同时在m/z = 124处应有一个丰度与$M^{+\cdot}$峰相当的同位素峰。

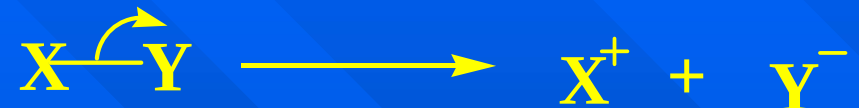
(3) 看看$M^{+\cdot}$峰与其他碎片峰的质量差是否合理

通常在$M^{+\cdot}$峰左侧，小3 - 14个质量单位处不应出现其他碎片峰。

2、分子离子峰的裂解类型、机理和规律

化学键的断裂可有异裂和均裂两种：

均裂： 

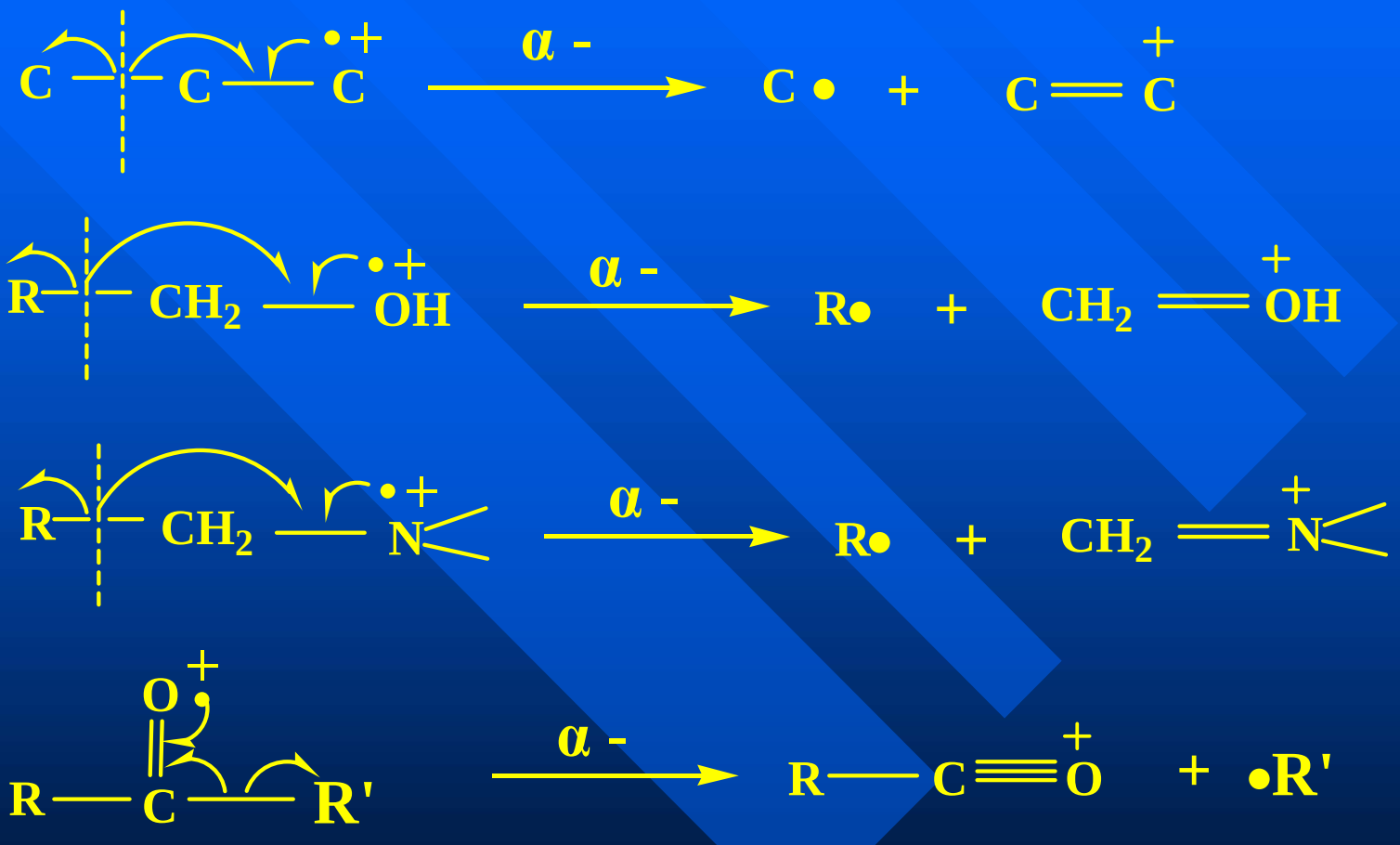
异裂： 

分子离子的裂解类型 { 简单开裂 / 重排开裂

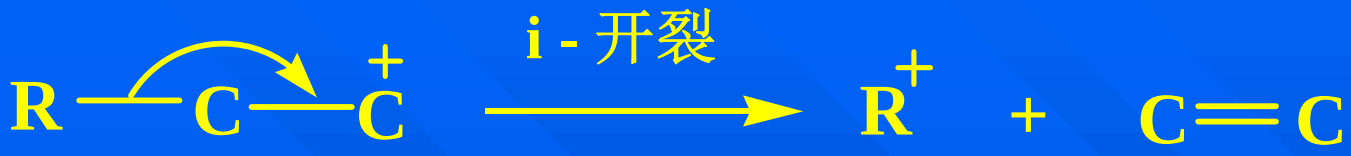
（1）简单开裂：

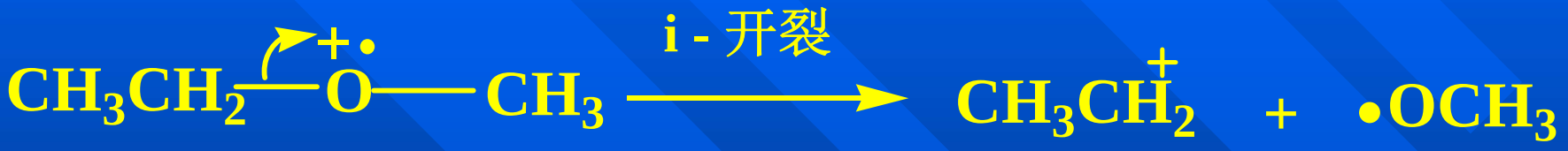
简单开裂的机制 { α－ 开裂（α-cleavage） / 正电荷诱导的开裂 (inductive cleavage)

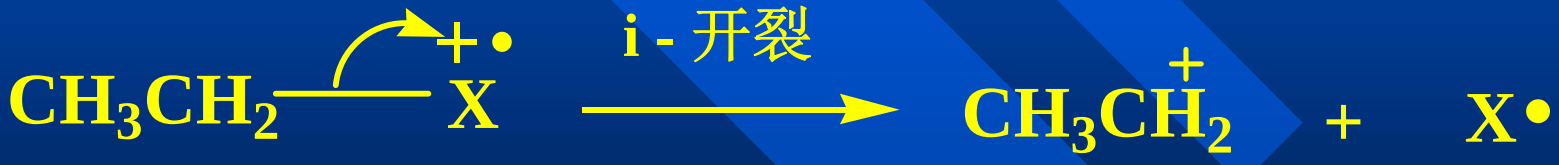
(a) α - 开裂



(b) 正电荷诱导裂解（inductive cleavage —— i-开裂）





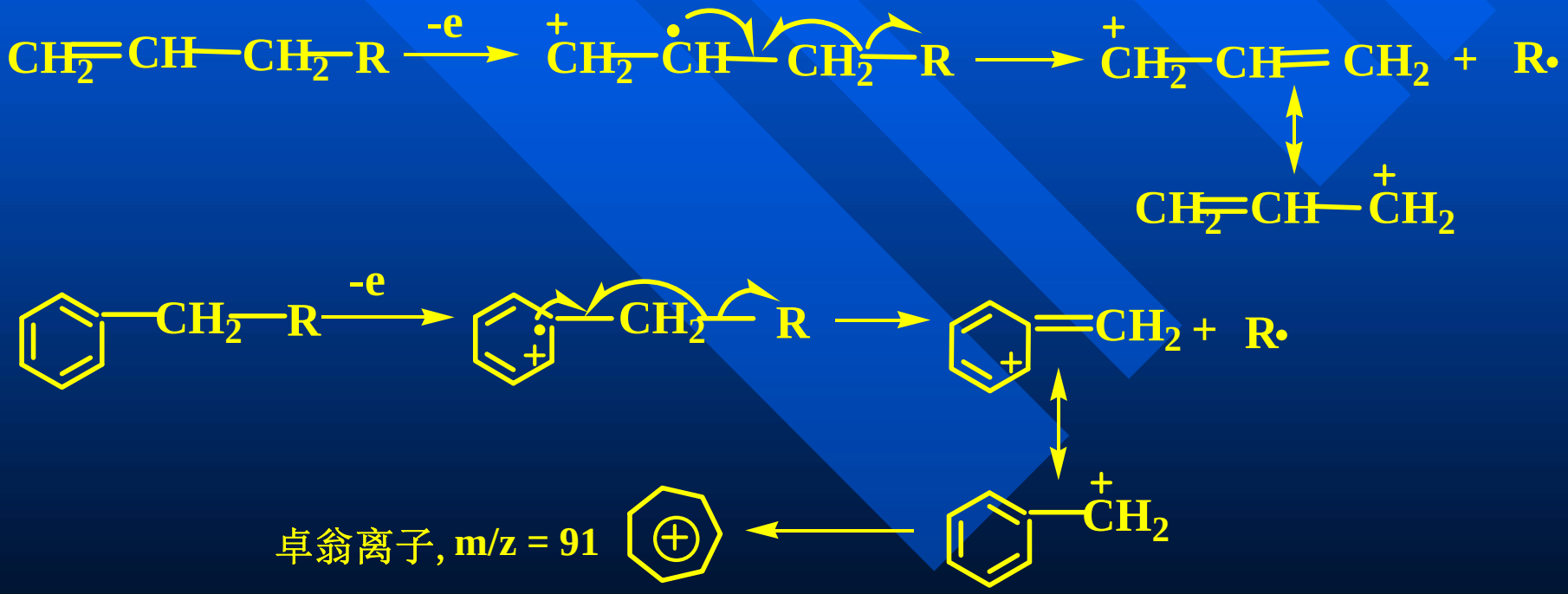


（ X = SR, OR, NR_2, 卤素 ）

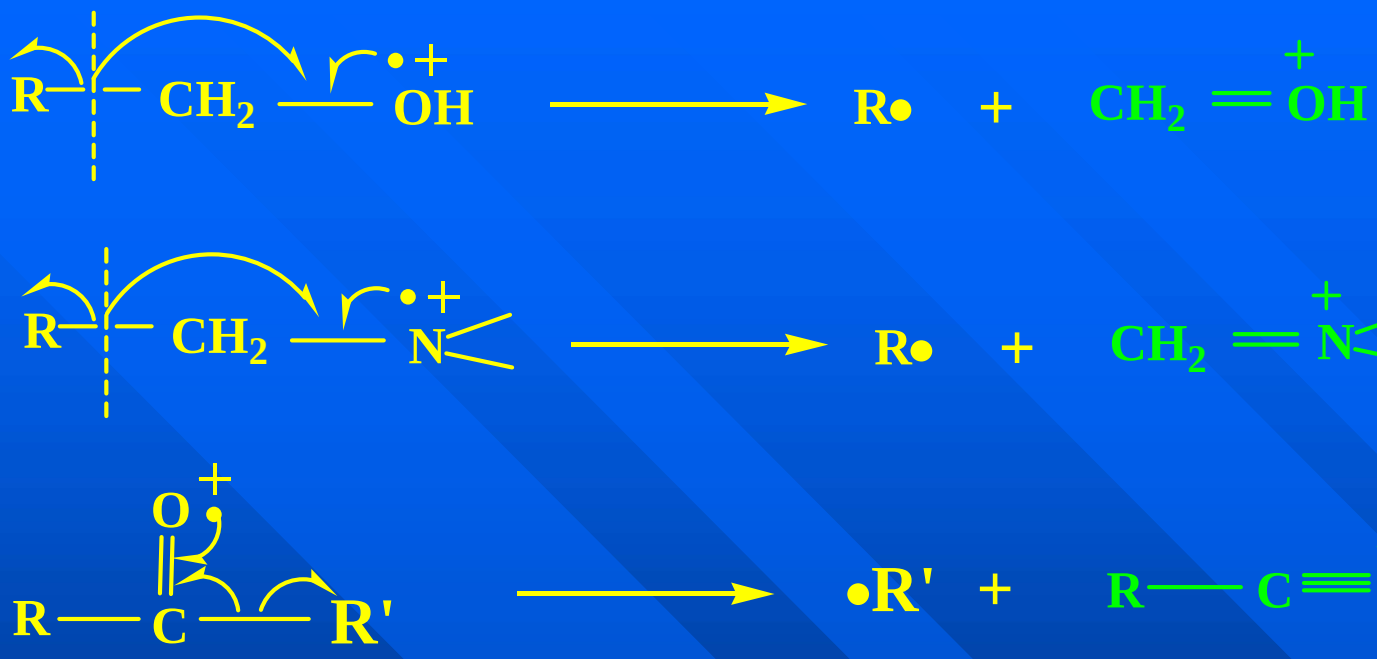
开裂遵循的规律--- 形成稳定的正离子：

A、多支链烃类分子离子易在分支处断裂→3º正碳离子

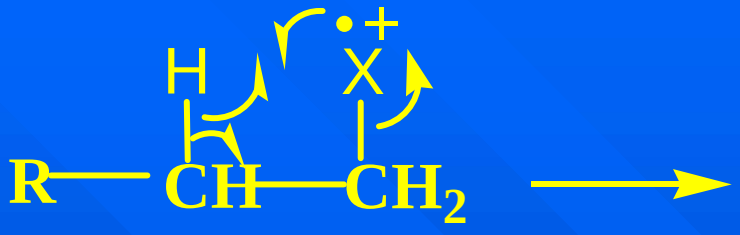
B、易形成稳定的离域正离子，例如：

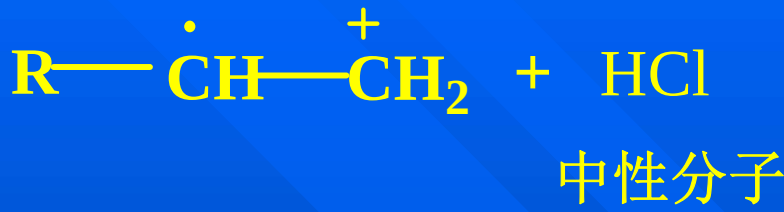


C、易形成杂原子上带正电荷的碎片，例如：



D、易进一步失去中性小分子(H_2O，CO，NH_3，ROH等)
→更小的碎片离子，例如：





中性分子

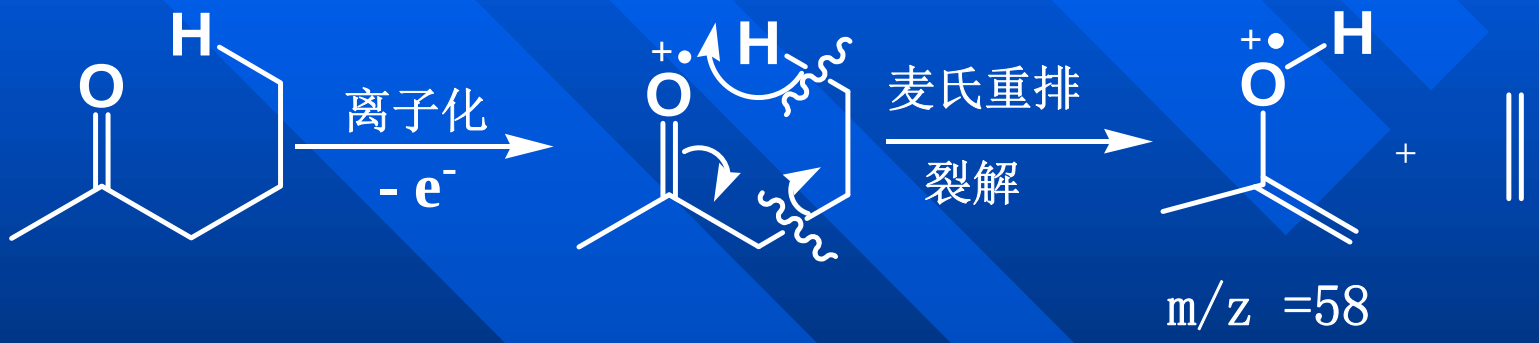
m/z = 56

中性分子

（2）. 重排开裂

常见的有麦拉夫悌(Mclafferty)重排开裂(简称麦氏重排)和逆Diels-Alder 开裂

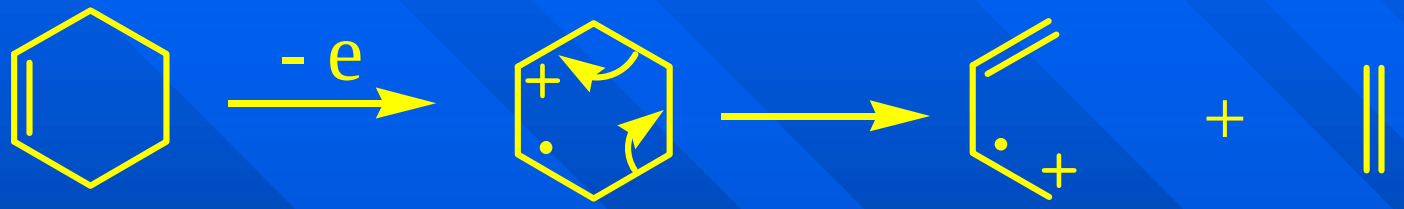
麦氏重排



具有γ-氢原子的侧链苯、烯烃、环氧化合物、醛、酮等经过六元环状过渡态使γ-H转移到带有正电荷的原子上，同时在α、β原子间发生裂解，这种重排称为麦拉夫悌重排裂解。

逆 Diels-Alder 开裂

具有环己烯结构类型的化合物可发生此类裂解，
一般形成一个共轭二烯正离子和一个烯烃中性碎片：



m/z = 54

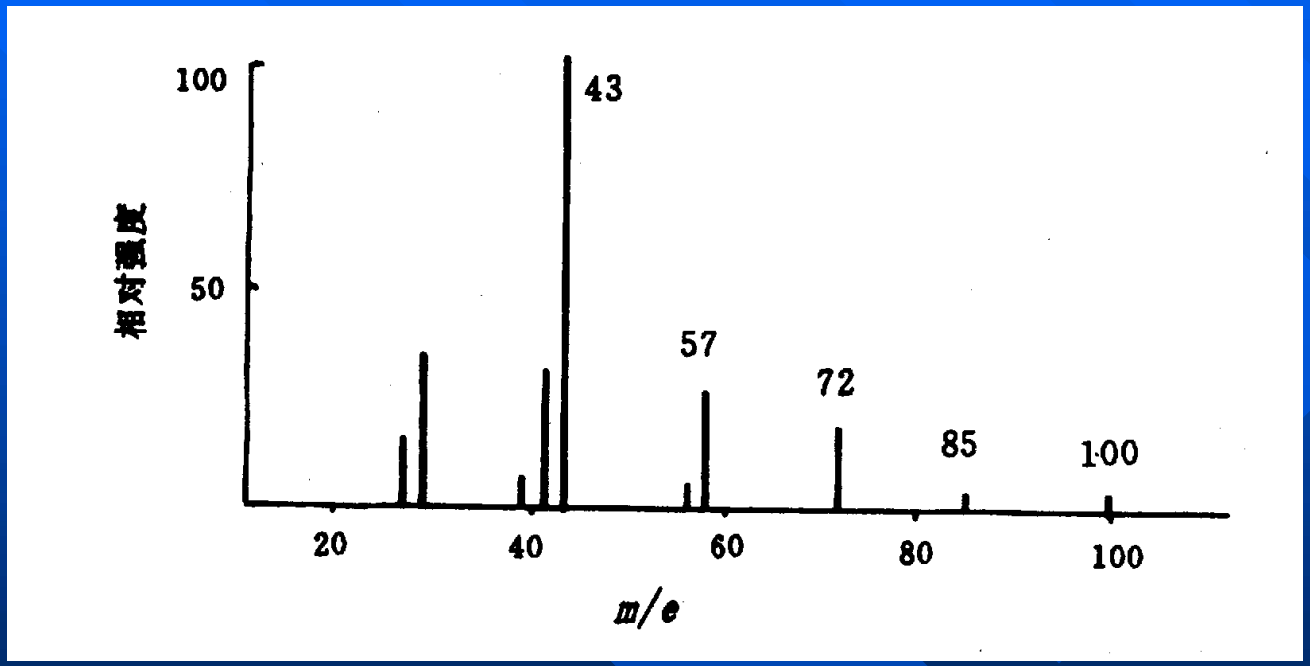
碎片离子及裂解机制的应用

（1）可以对一个具体的有机化合物的质谱进行解释

（2）可以鉴定化合物

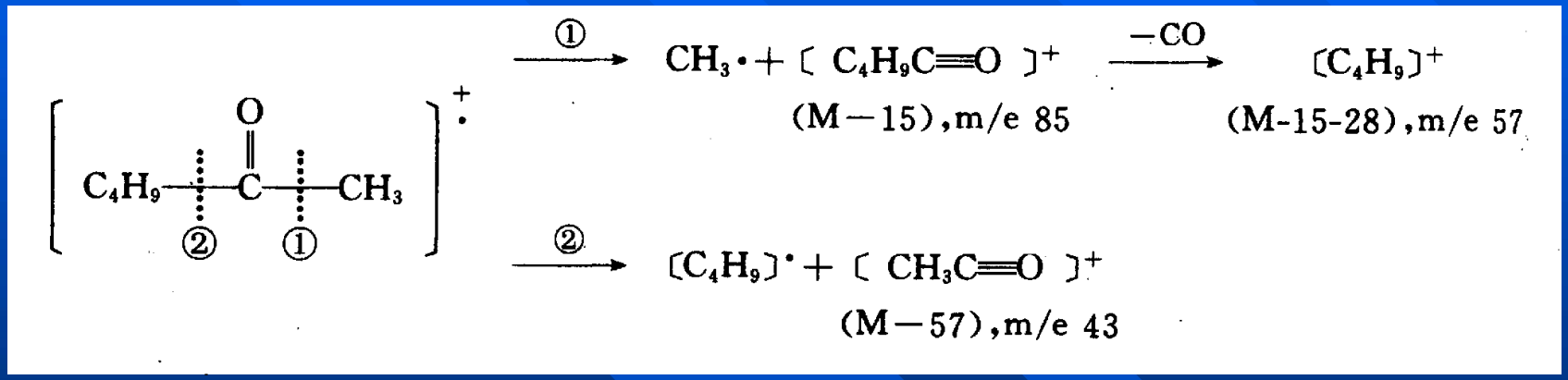
实例

一个羰基化合物，经验式为$C_6H_{12}O$，其质谱见下图，判断该化合物是何物。

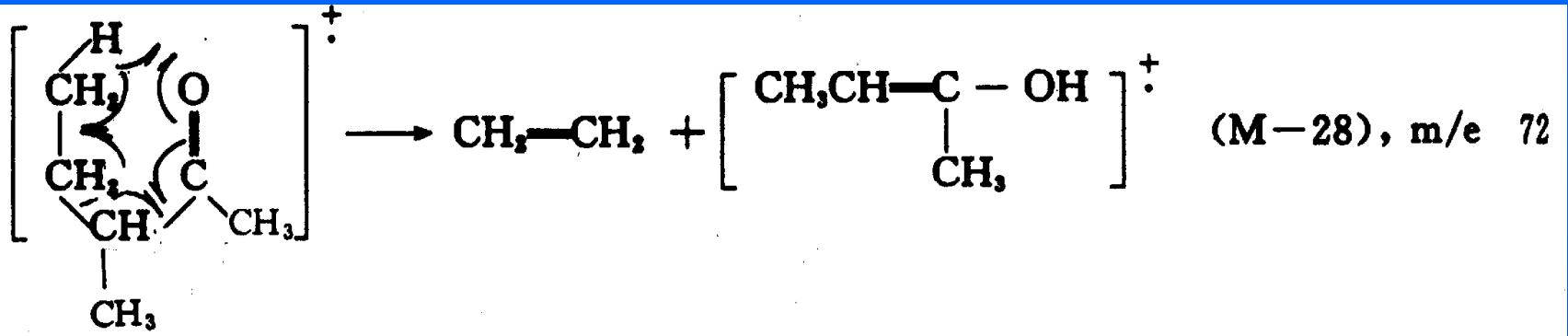


图中*m/z* = 100的峰可能为分子离子峰，那么它的分子量则为100。图中其它较强峰有：85，72，57，43等。

85的峰是分子离子脱掉质量数为15的碎片（甲基）所得。*m/z* = 43的碎片等于M-57，是分子去掉C_4H_9的碎片，即Me-CO^+ 。*m/z* = 57的碎片是$C_4H_9^+$；根据酮的裂分规律可初步判断它为甲基丁基酮，裂分方式为：

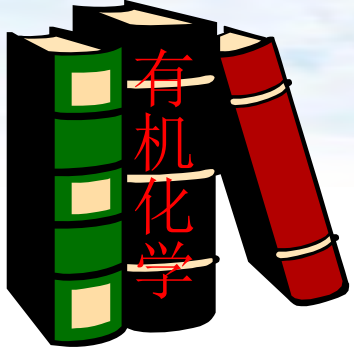


以上结构中C_4H_9可以是伯、仲、叔丁基，能否判断？图中有一*m/z* = 72的峰，它应该是M-28，即分子分裂为乙烯后生成的碎片离子。只有C_4H_9为仲丁基，这个酮经麦氏重排后才能得到*m/z* = 72的碎片。若是正丁基也能进行麦氏重排，但此时得不到*m/z* = 72的碎片。



因此该化合物为3-甲基-2-戊酮。

本章结束



第七章

芳香化合物

Aromatic compounds

University of Science and Technology of China

原指：从香精油、香树脂中获得的有香气的化合物。

特性：
- 高度不饱和：却不加成，氧化；易发生取代
- 特殊稳定性

区别于脂肪族化合物→另归一类

后来发现——都是苯及其衍生物

↓

用分子轨道研究其结构

↓

本质：平面环状结构，环上具有由**4n+2**个**p**电子组成的电子环流

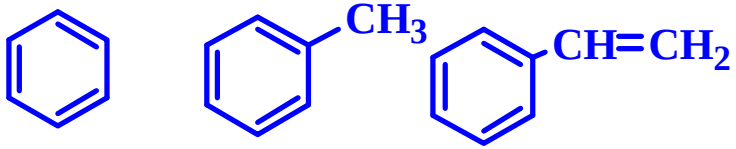
↓

不含苯环，但具有上述结构特点和性质→ 非苯芳烃

§1.芳香化合物的分类和命名

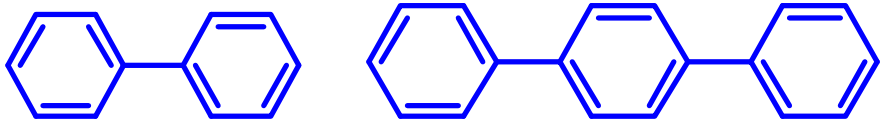
一、分类：

单环芳烃—只含有一个苯环：

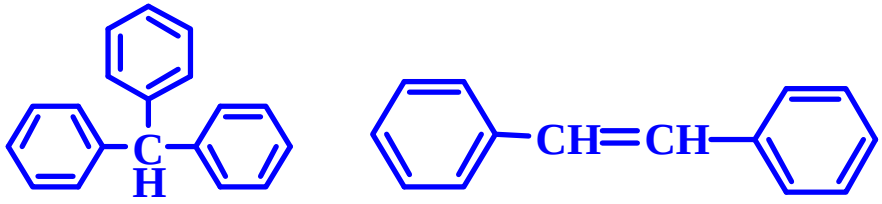


多环芳烃：

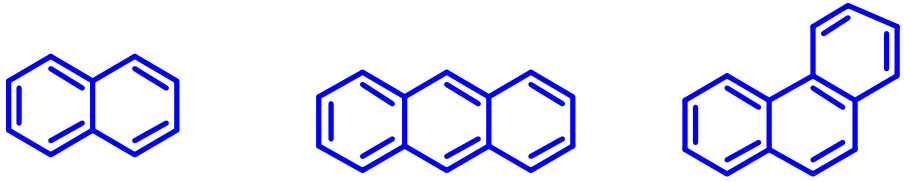
联苯类：



多苯代脂烃：

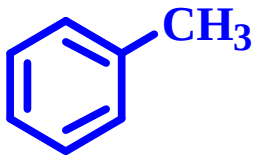


稠环芳烃：

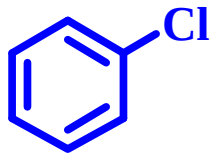


二、命名：

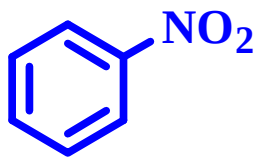
1. 一取代苯



甲苯

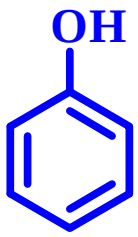


氯苯



硝基苯

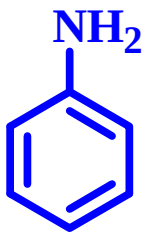
有些一取代苯另有专门名称---取代基与母体一起作为新的母体



Phenol

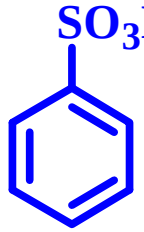
苯酚

不叫羟基苯



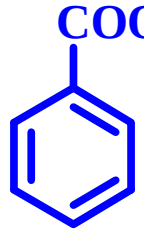
Aniline

苯胺



Benzen Solfonic Acid

苯磺酸



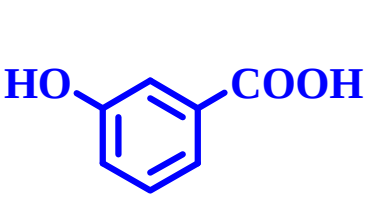
Benzoic Acid

苯甲酸

2.苯环上有两个或多个取代基

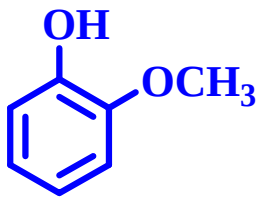
按下列顺序：COOH > SO_3H > COOR > COX >CO-O-OC >$CONH_2$ > CN > CHO > COR > OH > NH_2 > OR > R > X > NO_2 >NO

先出现的取代基与苯一起作为新的母体，其它取代基依次列出，尽量使取代基的位次之和最小：



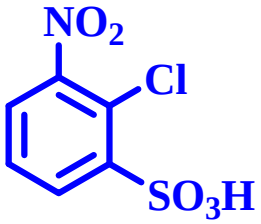
间羟基苯甲酸

m-（meta-）
3-

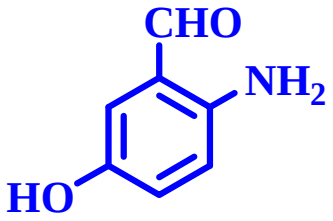


邻甲氧基苯酚

o-（ortho-）
2-



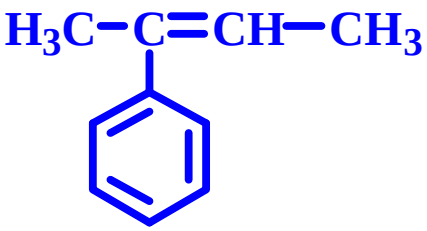
3-硝基-2-氯苯甲酸



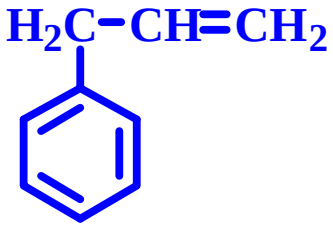
2-氨基-5-羟基-苯甲醛

当取代基结构复杂时

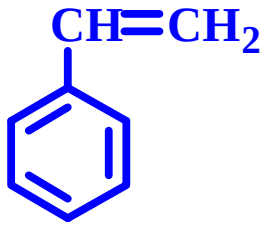
可将侧链作为母体，
苯环作为取代基来命名：



2-苯基-2-丁烯



3-苯基丙烯



苯乙烯

§2、苯的结构

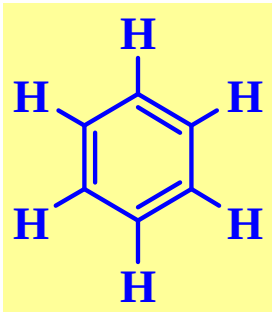
一、苯的Kèkulè结构

1834年　经元素分析、分子量测定 → C_6H_6

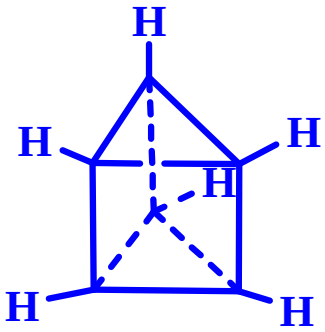
$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Br + HBr$$

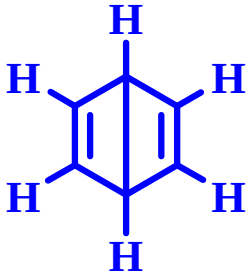
只得到一种取代苯——苯中的六个H原子完全等价

1865年 Kèkulè 提出苯的结构式应为：



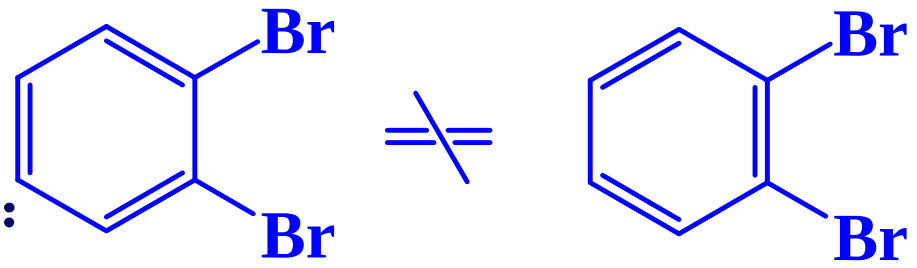
同期还有许多结构提出：





Kèkulè式被广泛被接受，但仍面临下列难题：

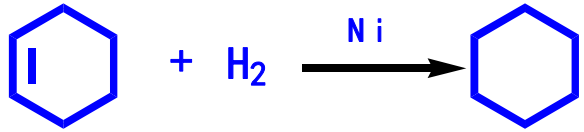
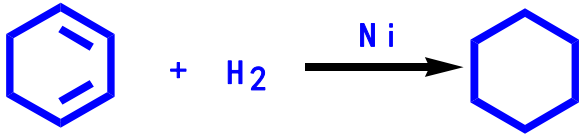
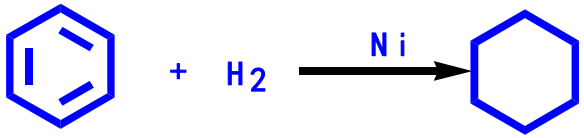
1.只有一种邻二溴代苯
（按**Kèkulè**式应该有两种）：



2.高度不饱和的分子：
- 却不发生加成
- 而发生取代

3.特殊的稳定性：
- 不与氧化剂反应；
- 在化学反应或降解中保持不变；
- 氢化热和燃烧热低

氢化热

	理论值	实测值
	119.5kJ/mol	119.5kJ/mol
	239.0 kJ/mol	231.6 kJ/mol
	358.7 kJ/mol	– 208.2 kJ/mol = 150.5kJ/mol

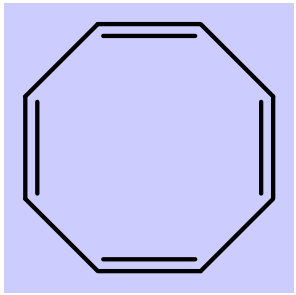
Kèkulè 用迅速互变异构解释 1.

但无法解释2和3 => 异常现象（芳香性）

⇩

归因于环状交替单双键结构

1911年 Willstatter 合成了



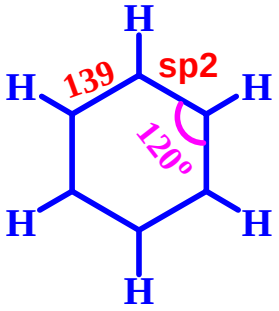
使Br_2褪色
$KMnO_4$褪色
易 + H_2

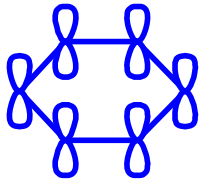
非芳香性

产生芳香性的真正原因

二、苯的结构的现代理论：

分子轨道理论：





六个p原子轨道线性组合成分子轨道：

$$\Psi_6=0.408\ (-\Phi_1+\Phi_2-\Phi_3+\Phi_4-\Phi_5+\Phi_6)$$

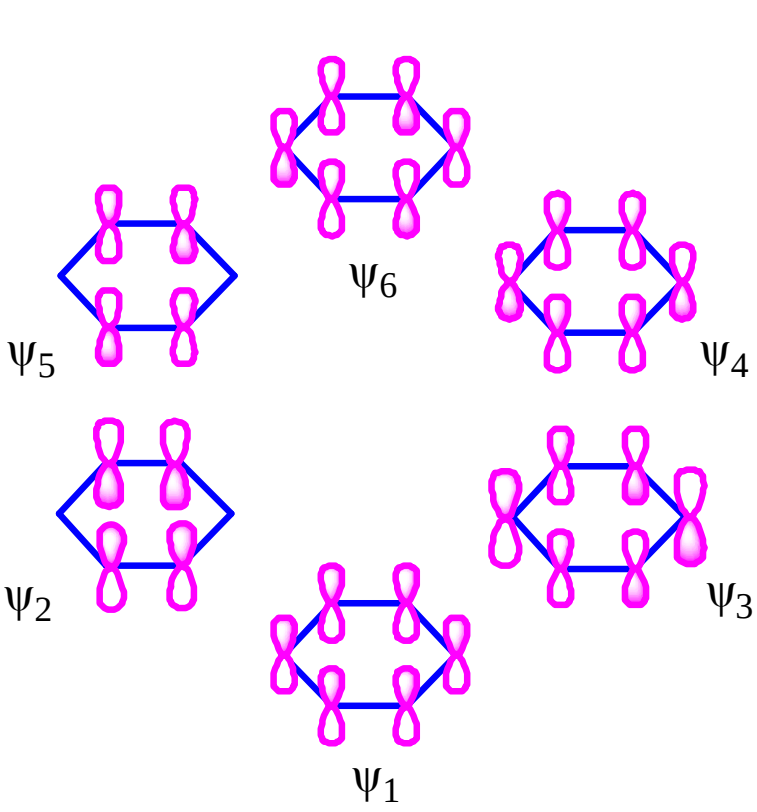
$$\Psi_5=0.500\ (\Phi_2-\Phi_3+\Phi_5-\Phi_6)$$

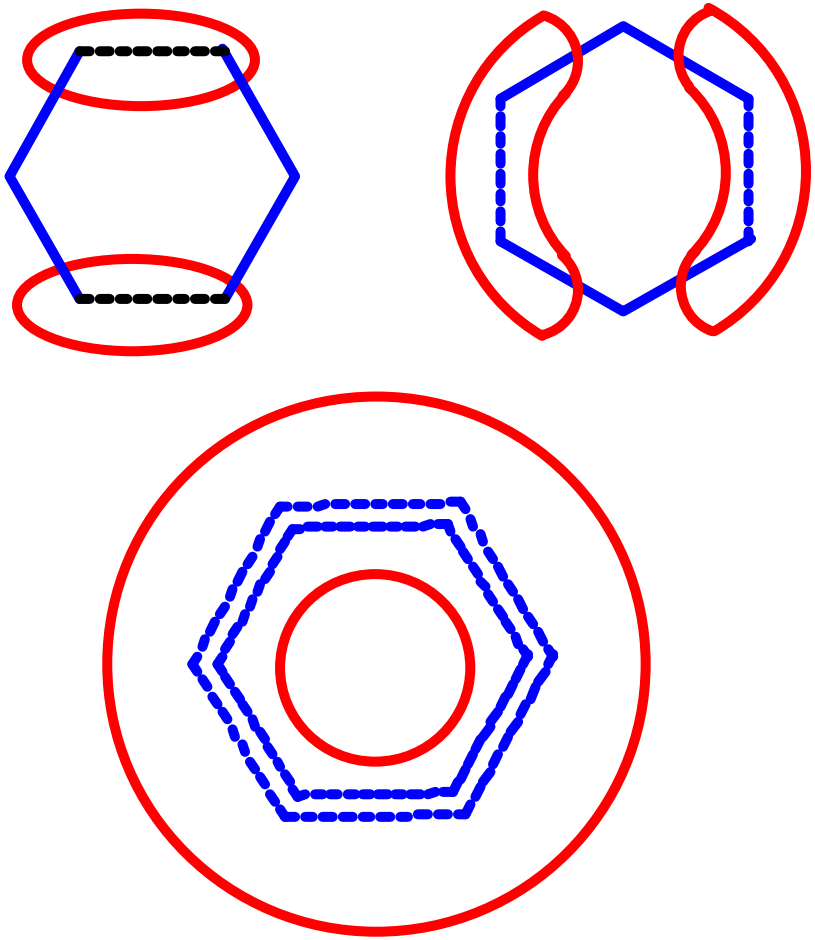
$$\Psi_4=0.289\ (-2\Phi_1+\Phi_2+\Phi_3-2\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6)$$

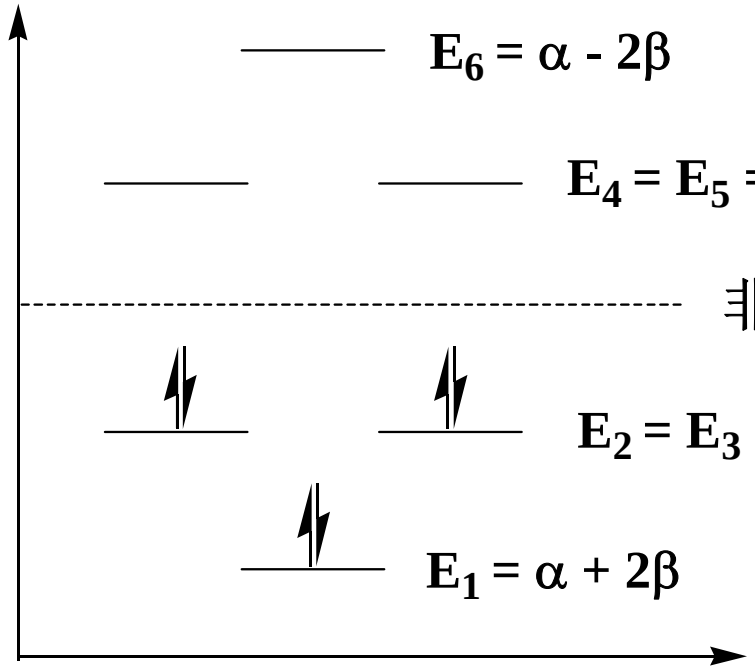
$$\Psi_3=0.289\ (2\Phi_1+\Phi_2-\Phi_3-2\Phi_4-\Phi_5+\Phi_6)$$

$$\Psi_2=0.500\ (\Phi_2+\Phi_3-\Phi_5-\Phi_6)$$

$$\Psi_1=0.408\ (\Phi_1+\Phi_2+\Phi_3+\Phi_4+\Phi_5+\Phi_6)$$


ψ6
ψ5
ψ4
ψ2
ψ3
ψ1





6个p电子总能量:
$2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha+\beta)$
$= 6\alpha+8\beta$

3个隔离的双键
6个p电子总能量 = $6(\alpha+\beta)$

稳定化能（电离能）$\triangle E = 2\beta$（180kJ）

三个成键轨道电子云叠加的总形象：

⇩

没有交替的单双键；
键完全平均化；
键长完全相等。

平放于环平面
上下方的两个轮胎

X-衍射证明： 苯是高度对称的，所有原子都在同一平面上，键角都是120°，C-C键长都相等：

139.7pm

sp^2 C-C sp^2 **148pm**

sp^2 C=C sp^2 **134pm**

电子云完全平均化
没有单双键之分

=>

只有一种溴代苯
只有一种邻二溴代苯

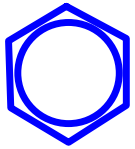
具有特殊的稳定性
电子云可以在整个
苯环上离域

⇨

不发生加成（避免破坏闭合环状大π键）
发生取代—保留稳定环
不易氧化
低氢化能

三、苯的结构表示法：

仍被采用 { 历史的原因
现实的——



越来越多被采用。

但也有缺点 { 无法准确表示环上的**p**电子数，如
无法表示电子云的实际分布

（取代苯，稠环芳烃，
电子云实际上不是完全平均的）

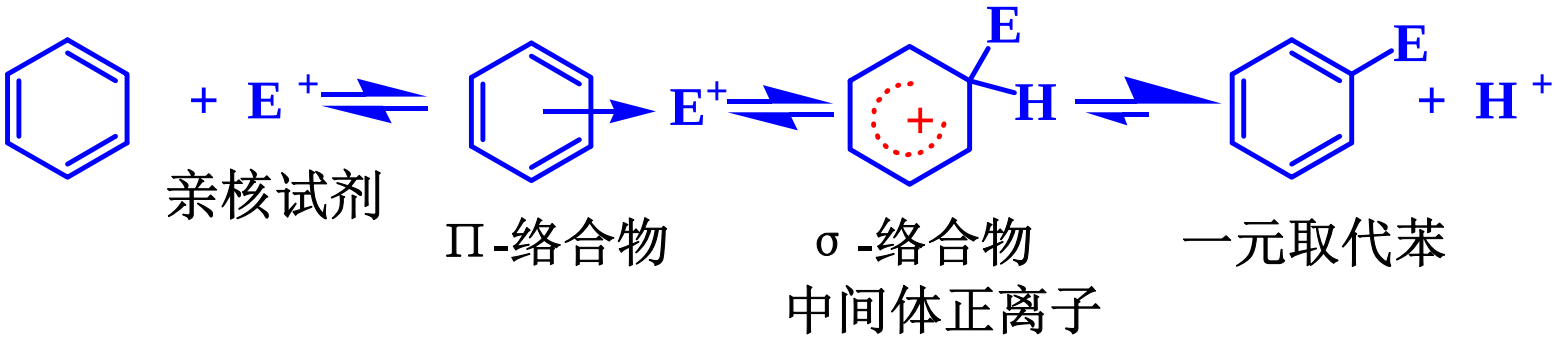
§3、苯的化学性质

结构特点——环状闭合π电子云

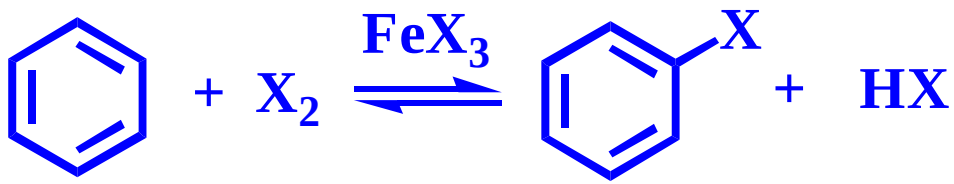
不易发生破坏稳定环的加成反应

作为电子来源亲电取代

一、苯的亲电取代：

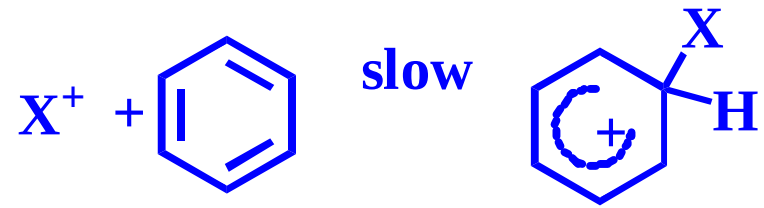


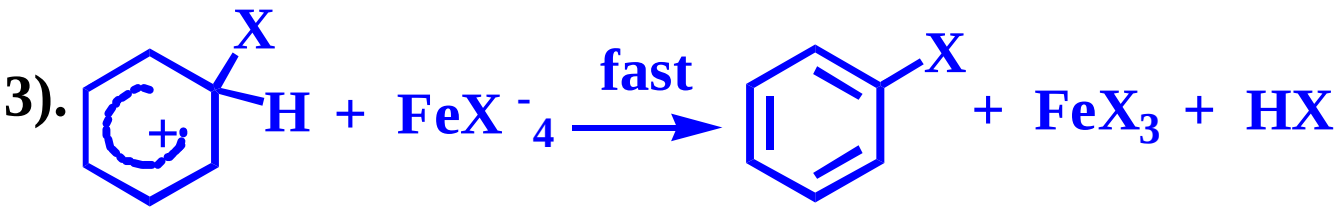
1.苯的卤代



反应历程:

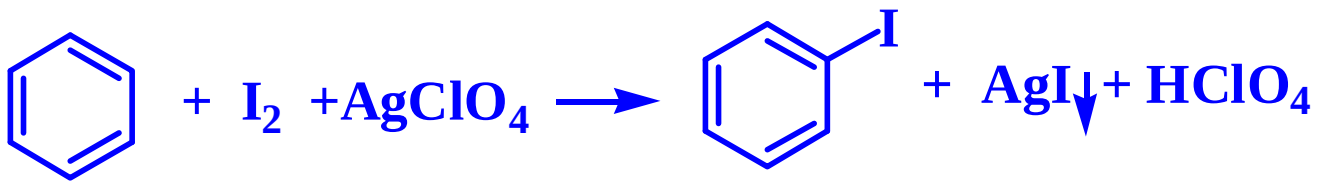
1). $X{-}X + FeX_3 \longrightarrow X^+ + FeX^-_4$

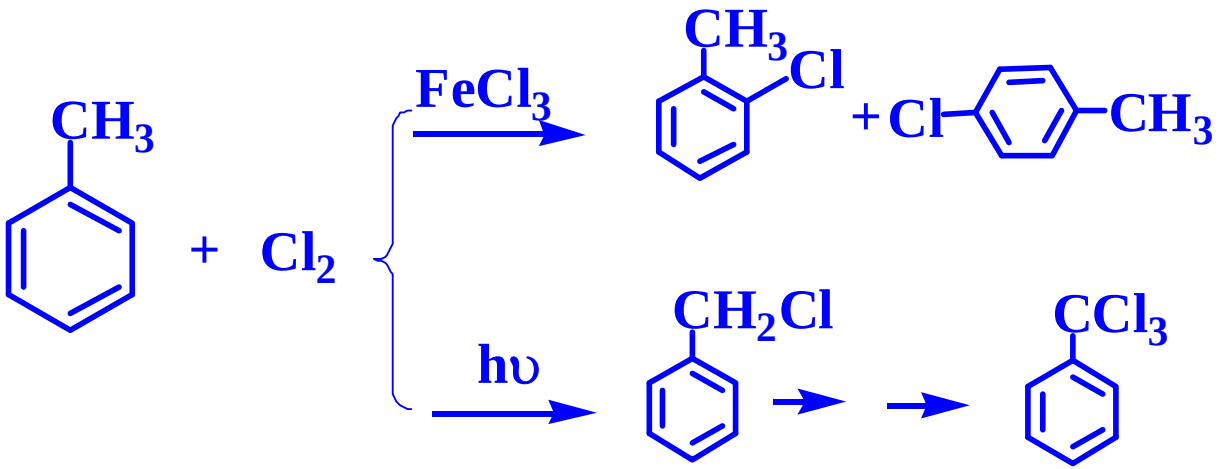




讨论：

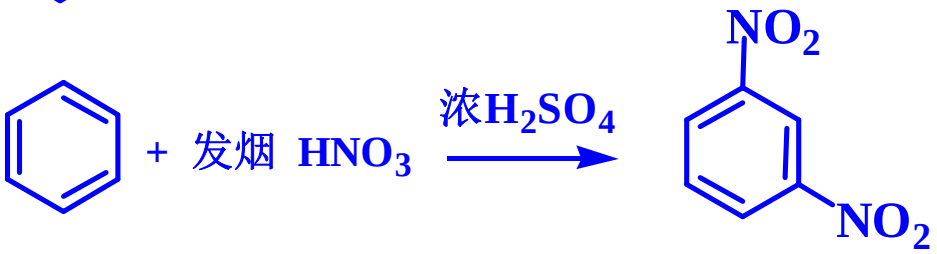
主要是Cl代和Br代；因为F代太激烈，间接制备；I代的HI有强的还原性，逆反应为主，必须加氧化剂。

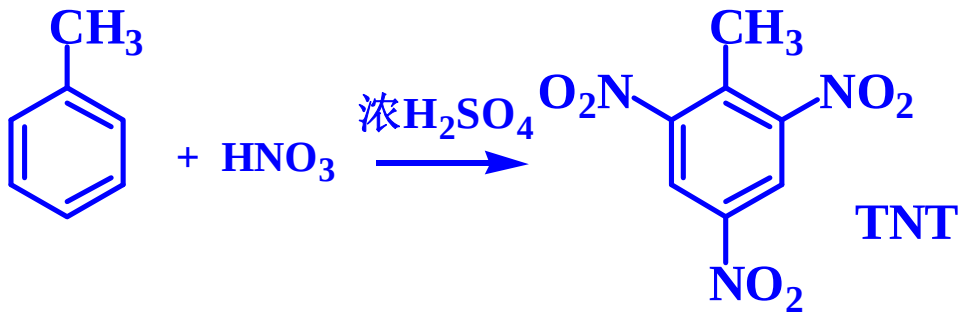




控制苯过量，不要太激烈，
避免二卤代

2.硝化



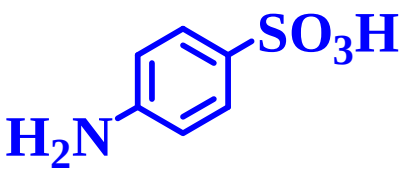


进攻质点：

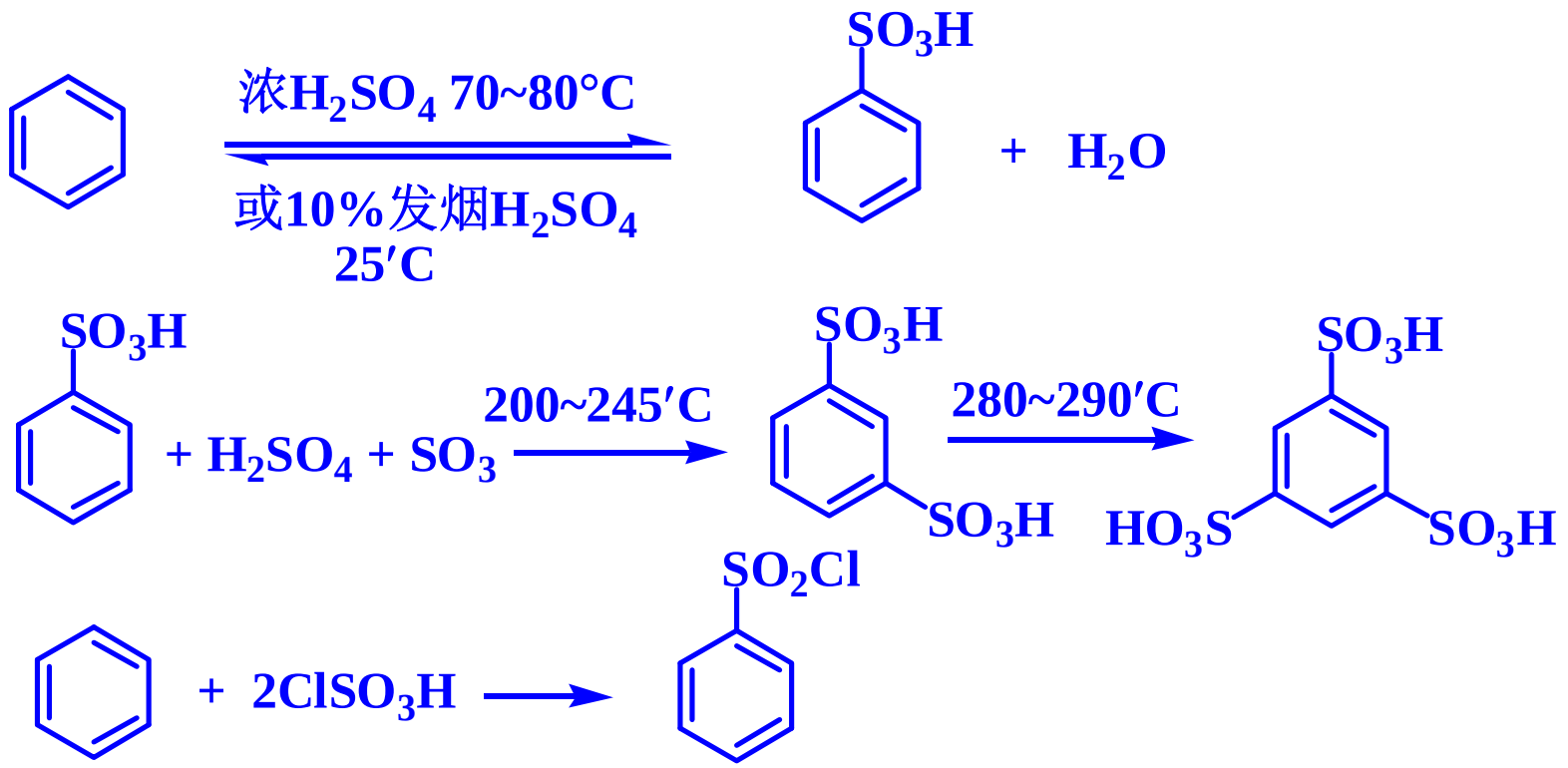
$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + 2HSO_4^- + {}^+NO_2$ 硝鎓离子

$NO_2^+BF_4^-$, $NO_2^+CLO_4^-$, $CH_3COO^-NO_2^+$ 等也可以作为硝化剂

应用： $Ar\text{-}NO_2 \longrightarrow Ar—NH_2$ 偶氮染料 磺胺药



3.磺化



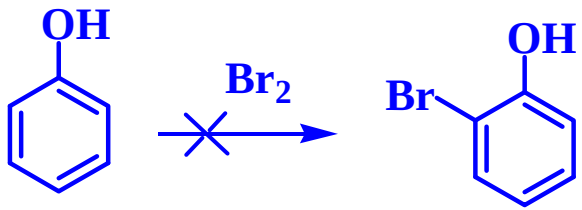
进攻质点SO_3：　$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- + SO_3$

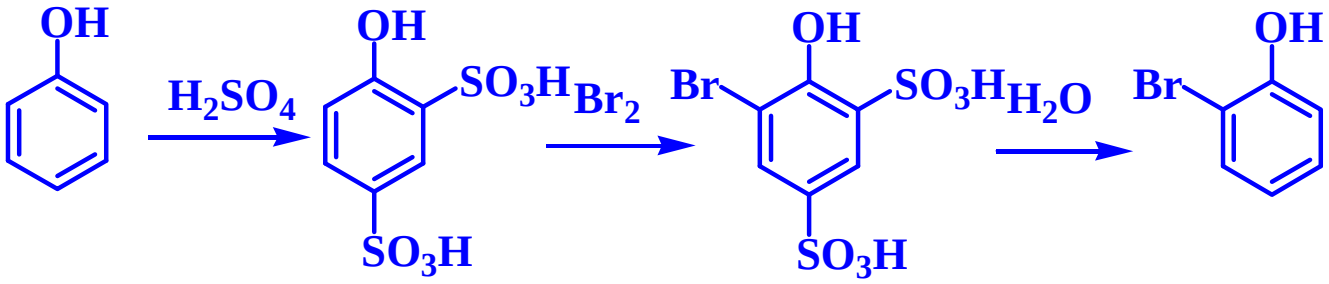
讨论：

可逆反应 { 除水促进正反应（发烟H_2SO_4）

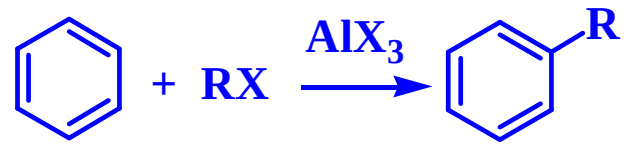
从苯环上除去SO_3H(H_2O/△)

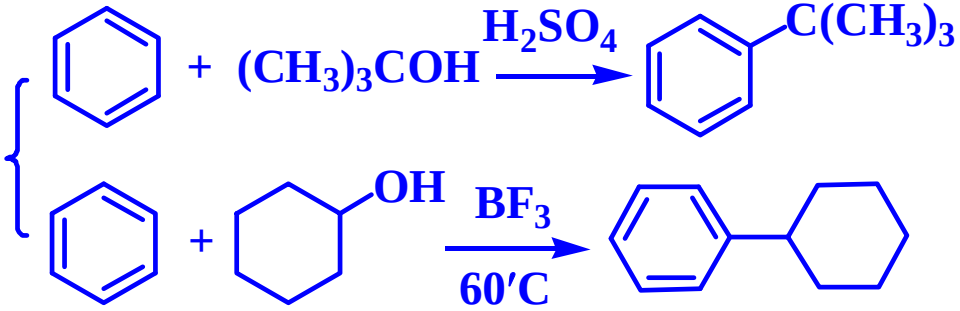
合成上的应用：

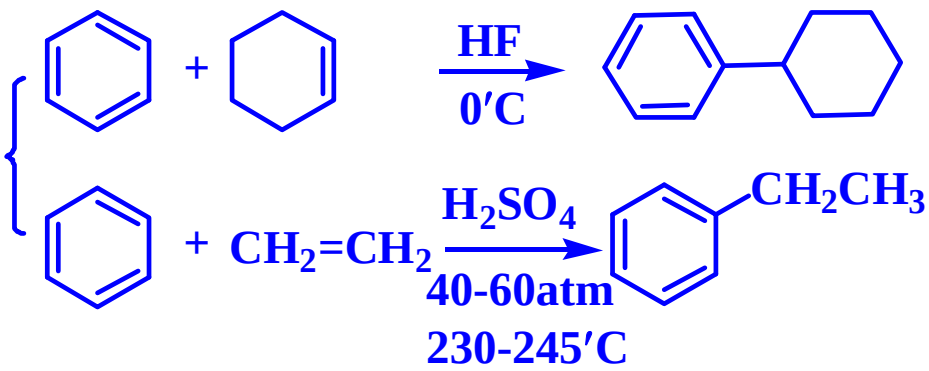




4. Friedel-Crafts反应



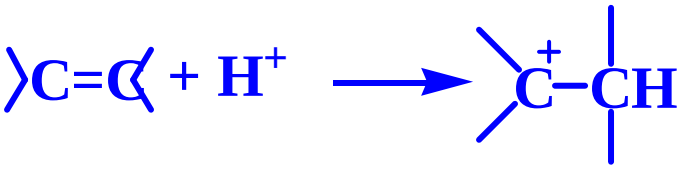




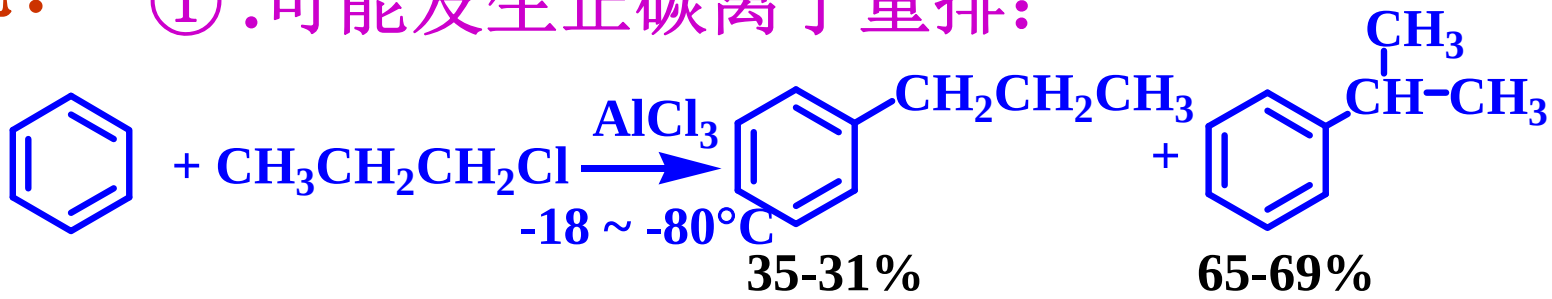
进攻质点：R^+

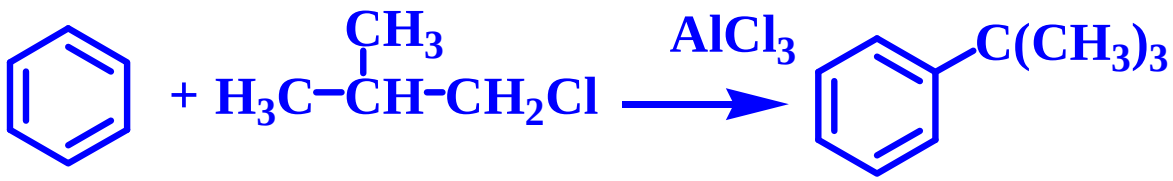
$$RX + AlX_3 \longrightarrow R^+ + AlX_4^-$$

$$ROH + H^+ \longrightarrow R^+ + H_2O$$



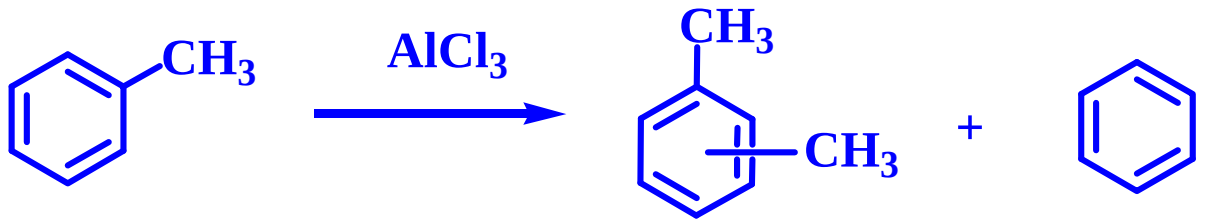
讨论：① .可能发生正碳离子重排：





② .易发生二（或多）取代，R是致活基团

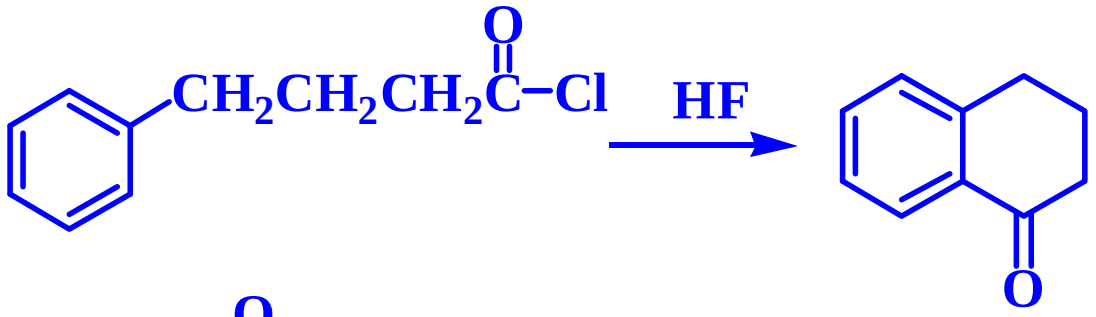
③. 岐化



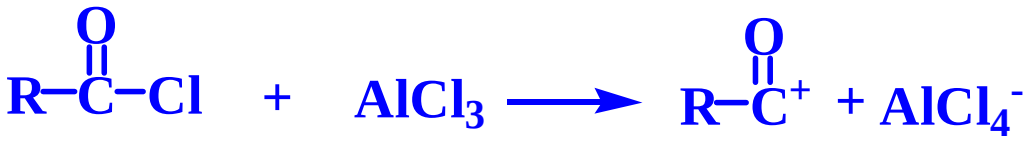
④ 限制：a. 环上有 CN、NO2、-COR、-NH2、-NHR、NR2 等不能反应；

b. PhX，>C = C-X 等不能作为烷基化剂。

2）.酰基化反应



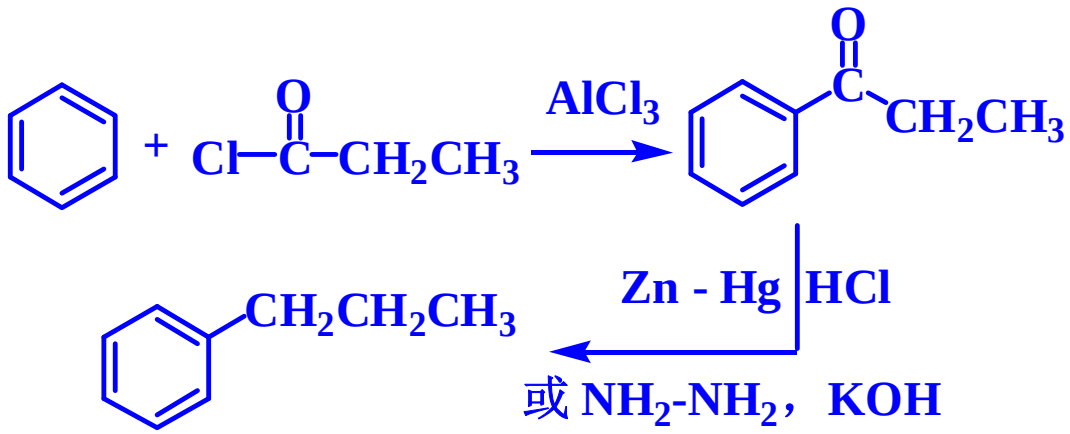
进攻质点（ $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}^{+}$ ）



讨论：

与烷基化相似：
- 有相同的催化剂；
- 相似的历程；
- 环上有强吸电子基也难反应。

优点：①.不重排，用于制长链烷基苯

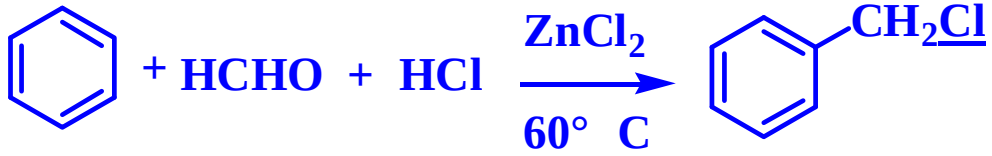


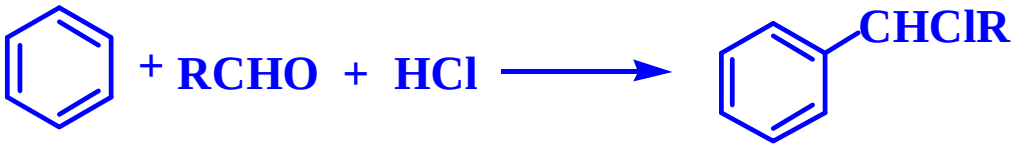
②.不发生多取代，

（致钝基团）

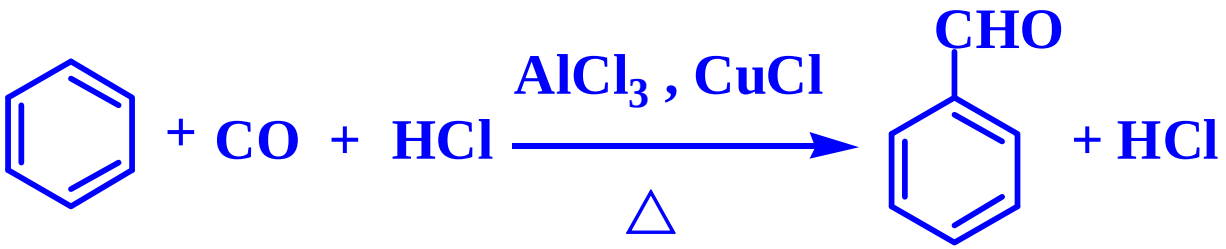
5.其它亲电取代：

1）. 氯甲基化反应：



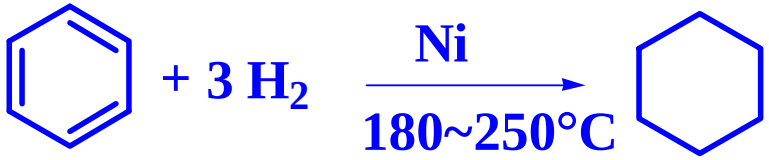


2）. 加特曼—科克反应（Gattermam-Kock）：

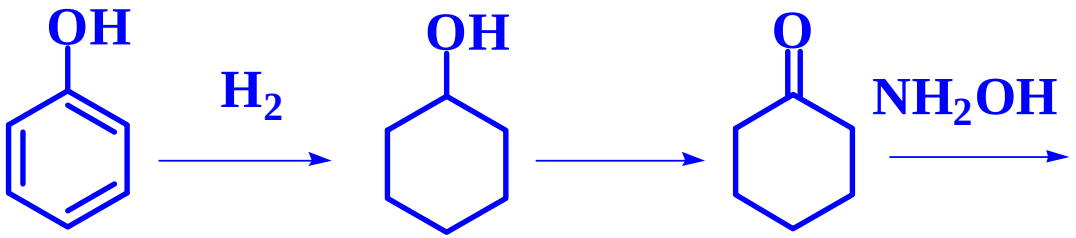


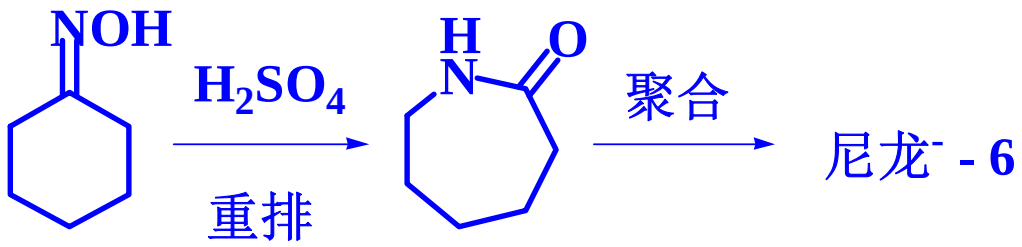
二、苯的加成反应：

1. 加H_2：



用于制备
环己烷衍生物





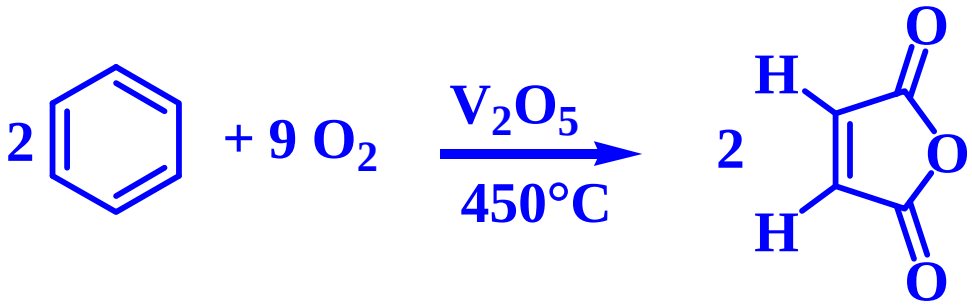
2. 加Cl_2：

三、苯的氧化、还原反应

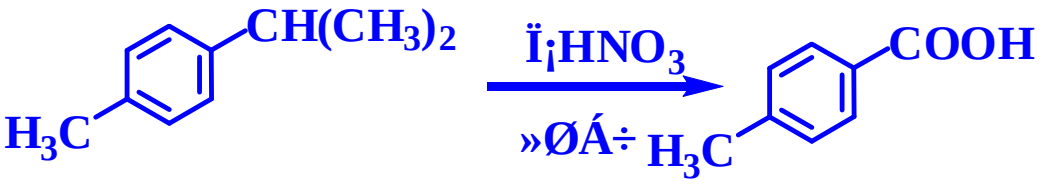
（一） 氧化：

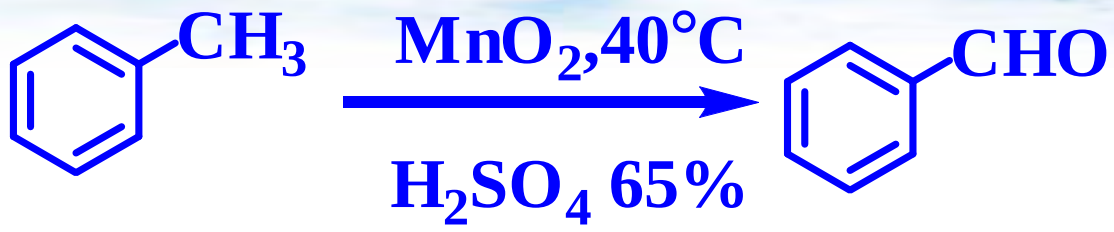
1. 侧链的氧化：

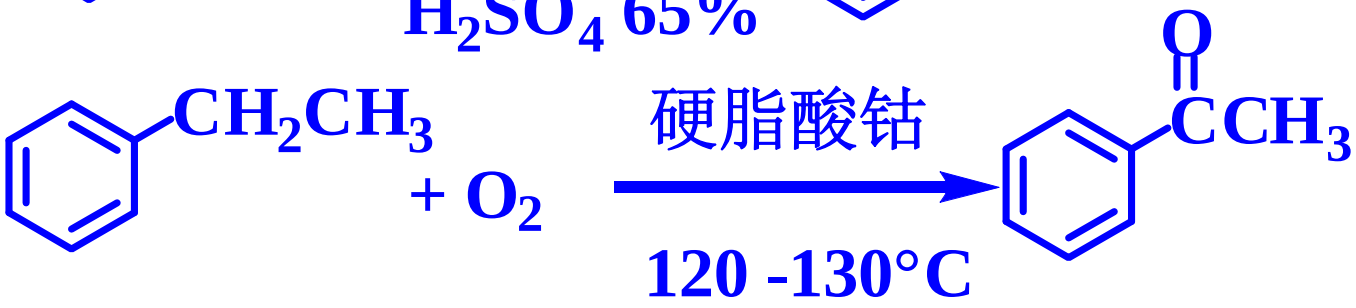
2. 环的氧化：



3. 控制氧化：

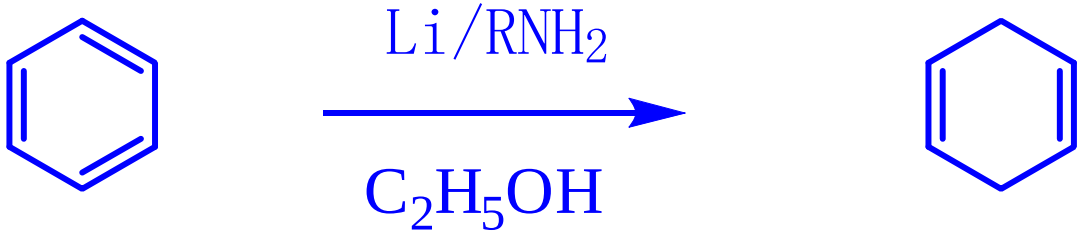




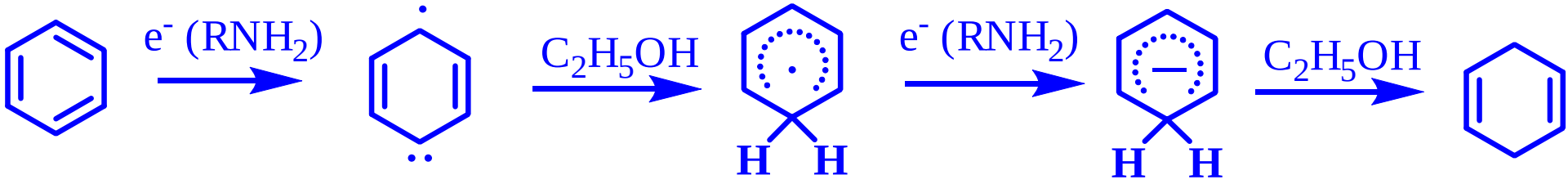


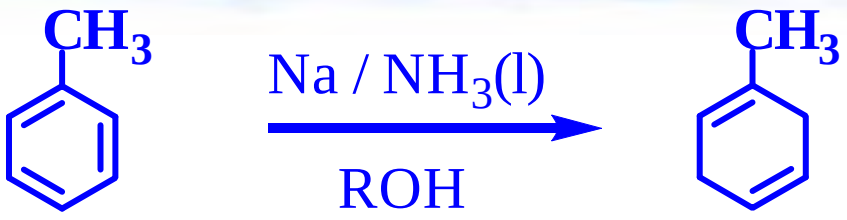
（二）还原反应：

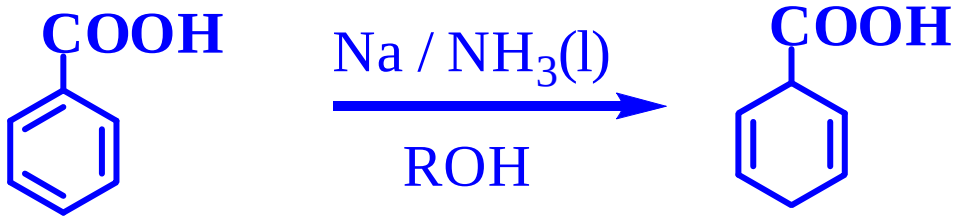
Birch 还原

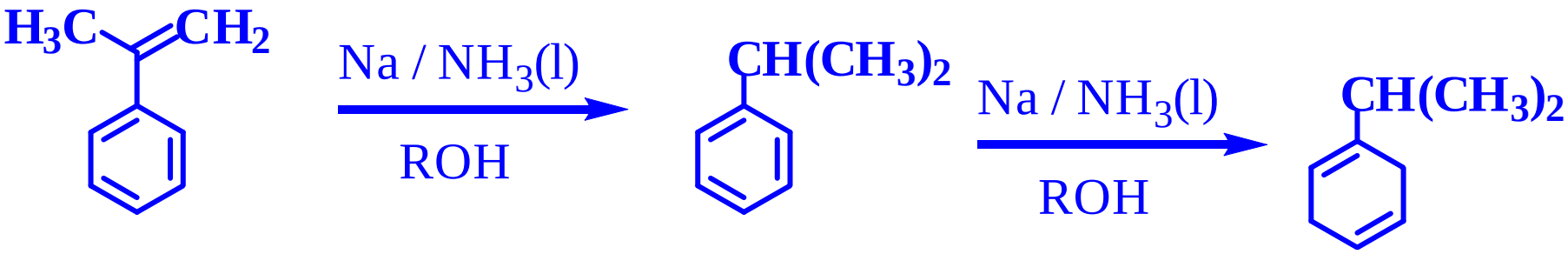


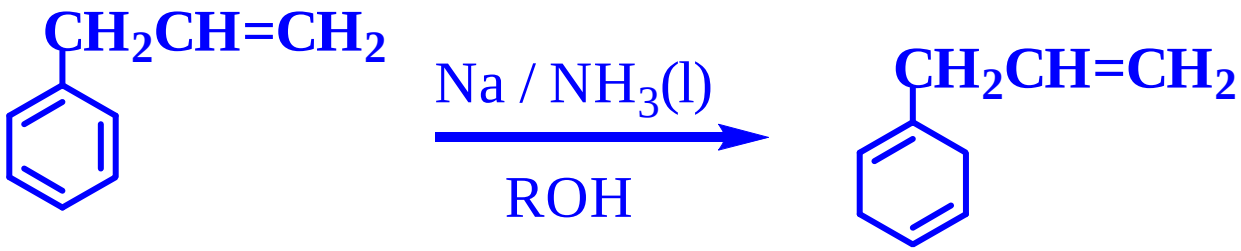
Birch 还原的机理




CH3
Na / NH3(l)
ROH
CH3

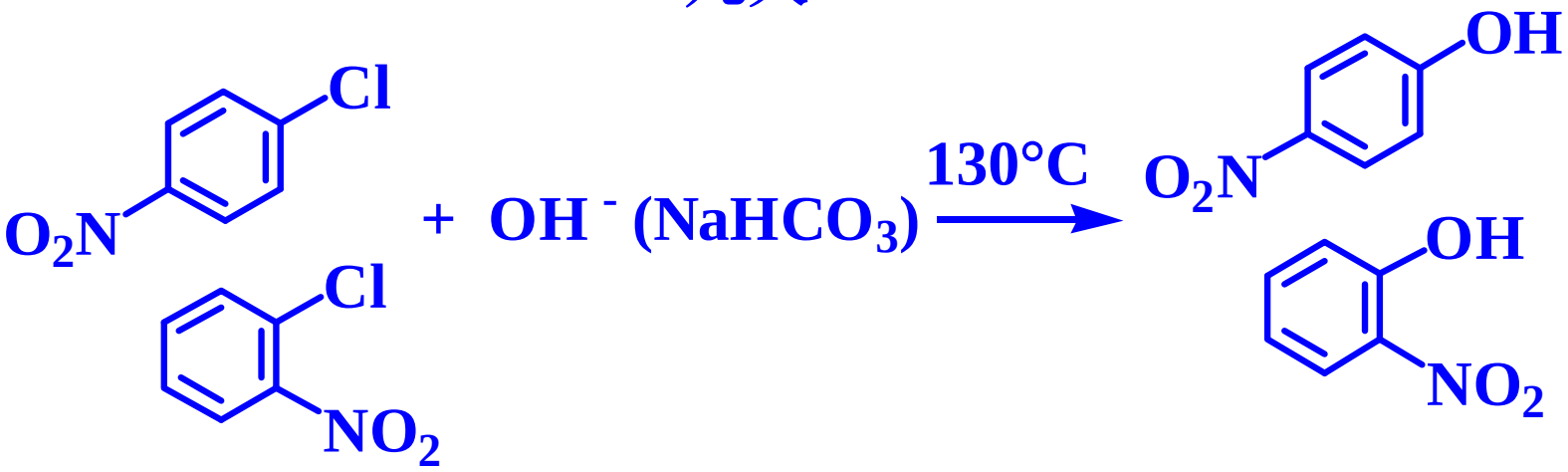

COOH
Na / NH3(l)
ROH
COOH

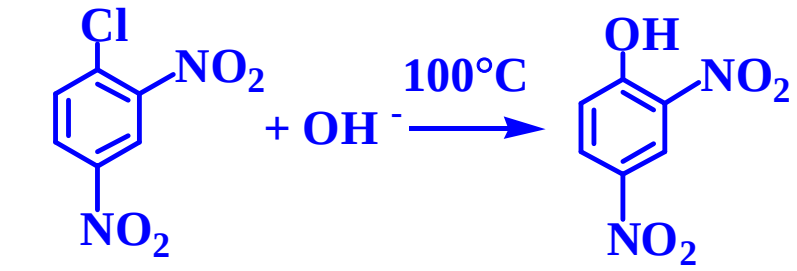

H3C
CH2
Na / NH3(l)
ROH
CH(CH3)2
Na / NH3(l)
ROH
CH(CH3)2

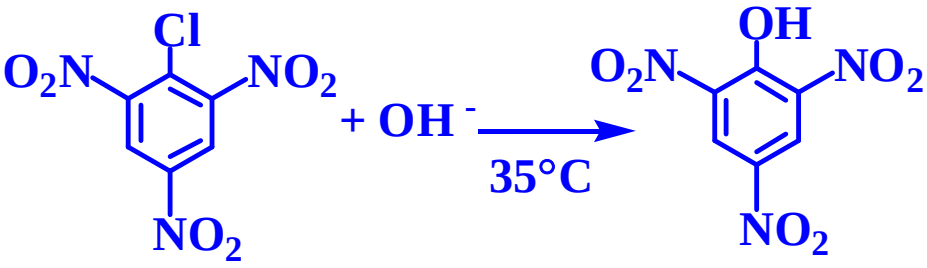

CH2CH=CH2
Na / NH3(l)
ROH
CH2CH=CH2

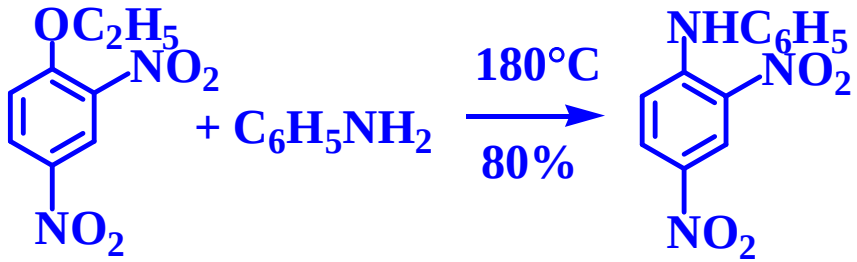
四、苯的亲核取代反应

1.硝基氯苯的取代：

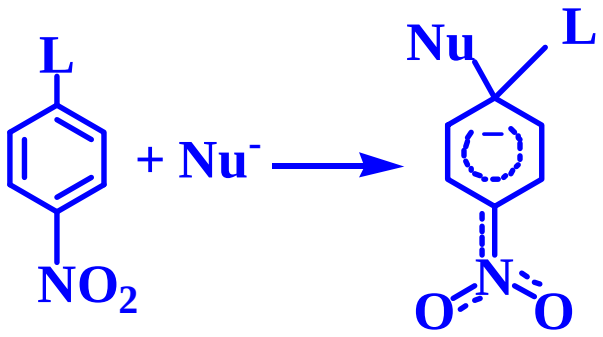


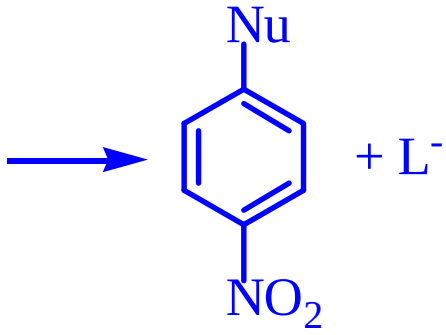






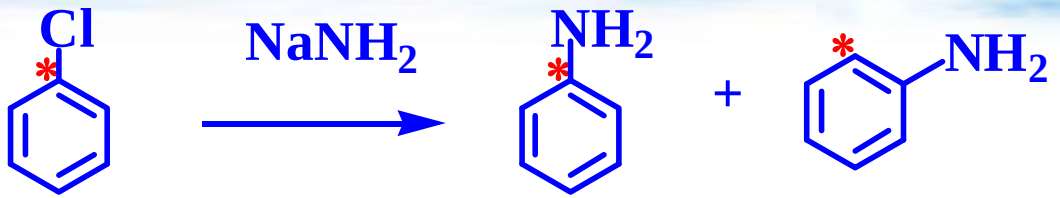
历程：加成——清除



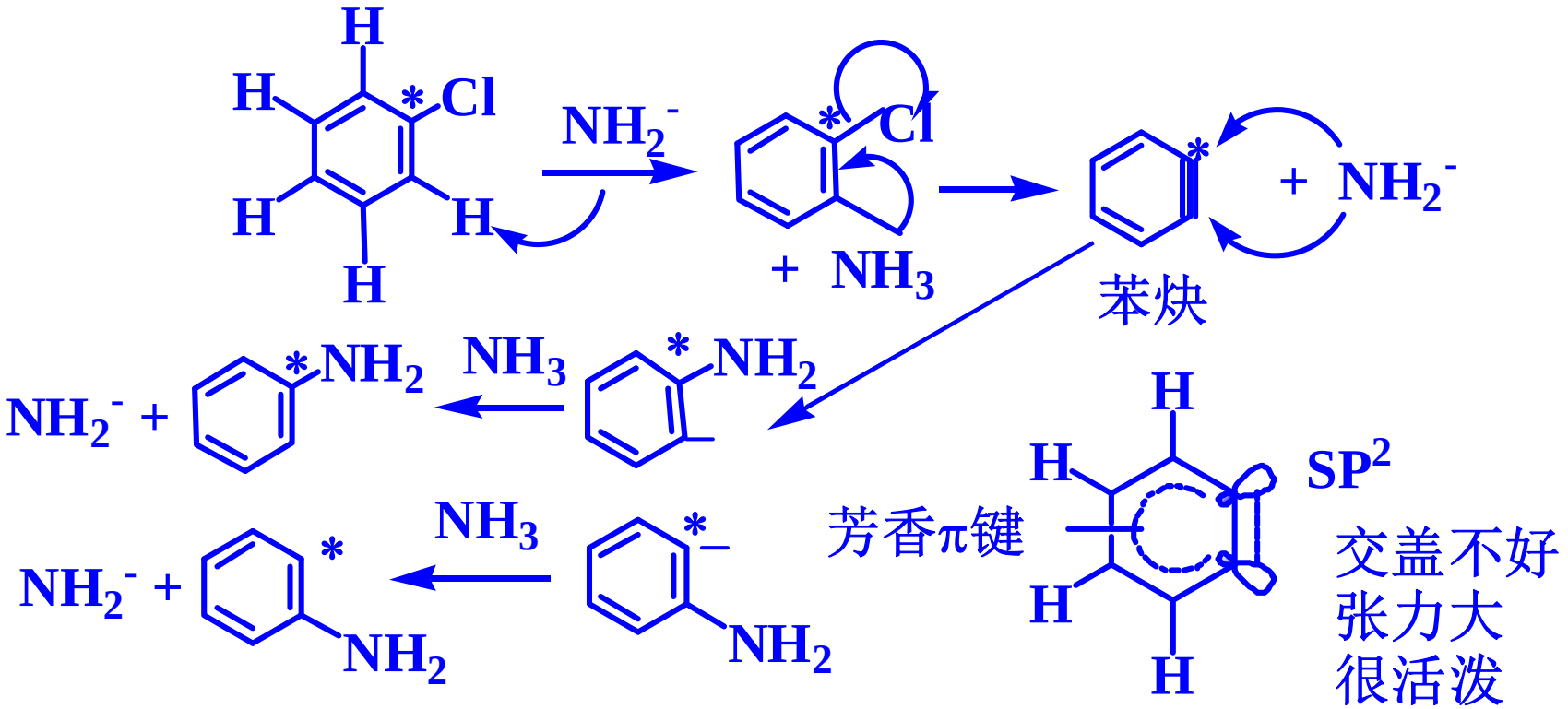


X-ray, NMR证实了一些较稳定中间体的存在

2.氯苯的取代：



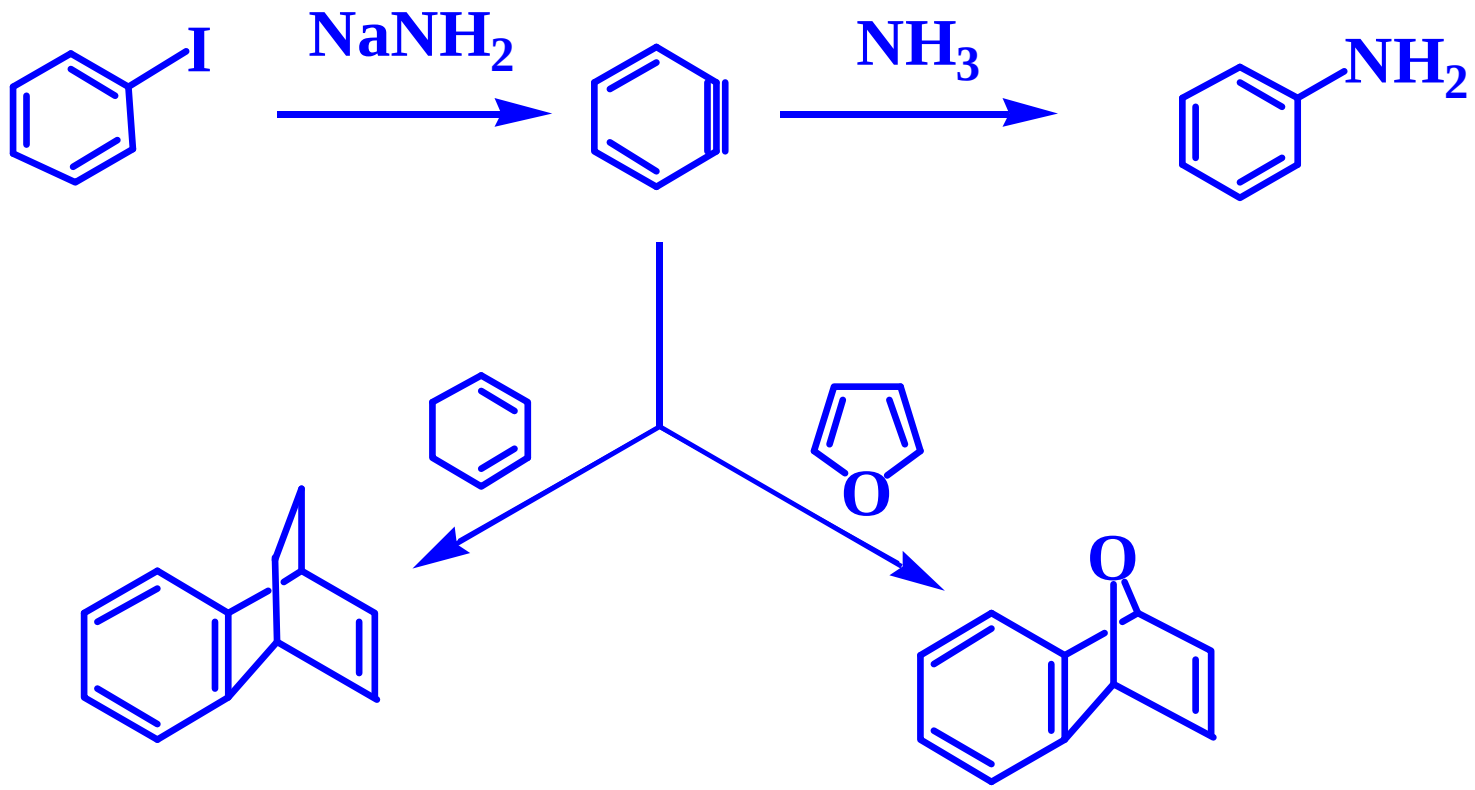
历程：消除—加成



苯炔历程的证据：

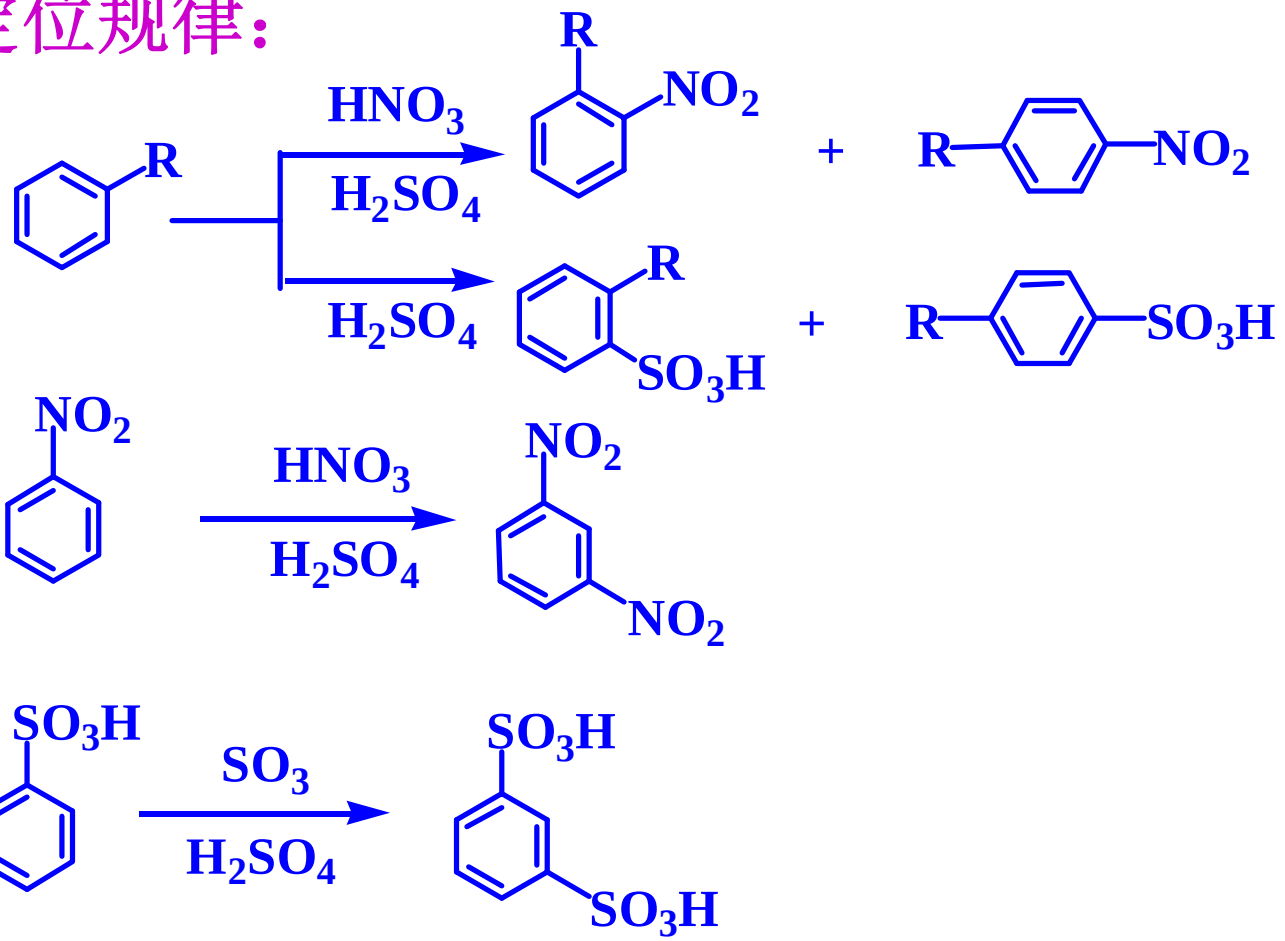
① .低温可观察到它的光谱

② .加活性试剂可截获



§4、苯环上亲电取代反应的定位规律及其应用

一、定位规律：



R基团使苯环亲电取代变易，
第二取代基主要进入邻对位；
(o + p > 60%)
NO_2，SO_3H使苯环取代变难，
第二基团主要进入间位。
（m>40%)

新导入取代基的位置
主要取决于原有取代基
的性质

常见基团

邻对位定位基—大多致活：

强：O^-, NR_2, NHR, NH_2, OH, OR

中：RCONH-, RCOO-;

弱：CH_3(R), Ar, F, Cl, Br, I

致钝

间位定位基—大多致钝：

$^+NR_3$, NO_2, CF_3, CCl_3, CN

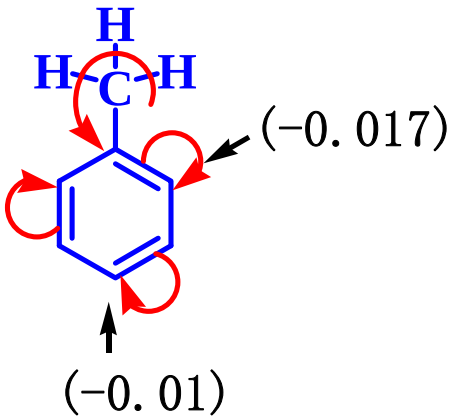
$-SO_3H$, -CHO, -COR, COOH

$-CONH_2$,

二、定位规律的理论解释：

1.致活，邻对位定位基

1). R （以CH_3为例）



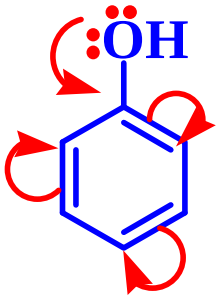
R诱导给电子（或称 σ - π 超共轭）

⇩

使苯环活化 ⇨ 致活

邻对位电子云密度增多较多 ⇨ 邻对位定位

2).OH, OR, NH_2, NHR, NR_2—强致活邻对位定位基

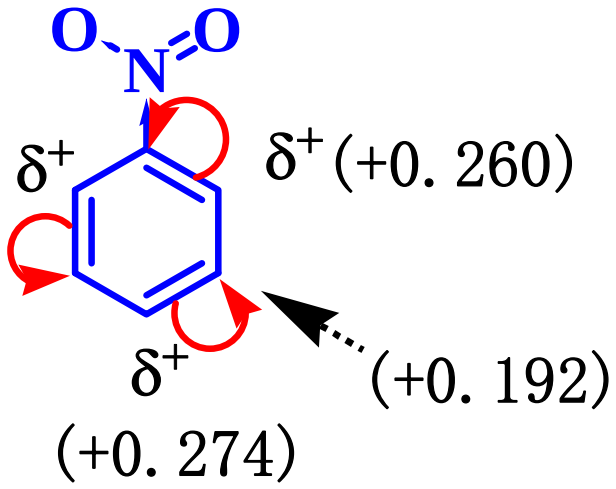


OH：共轭给电子 >> 诱导吸电子—强致活

邻、对位电子云密度大—邻对位定位

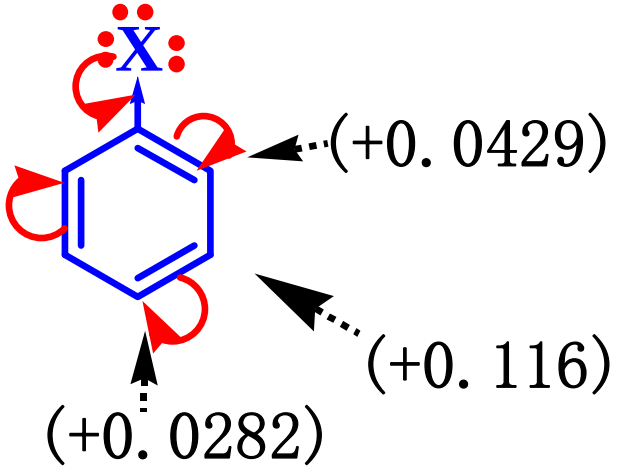
2. 致钝，间位定位基：

NO_2, CN, -COR, -COX等



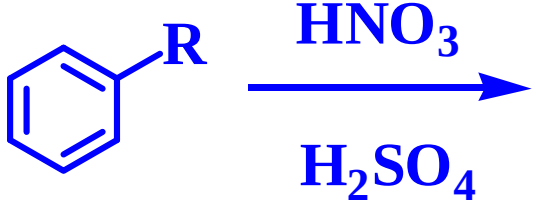
3. 致钝，但却是邻、对位定位基

如：-X



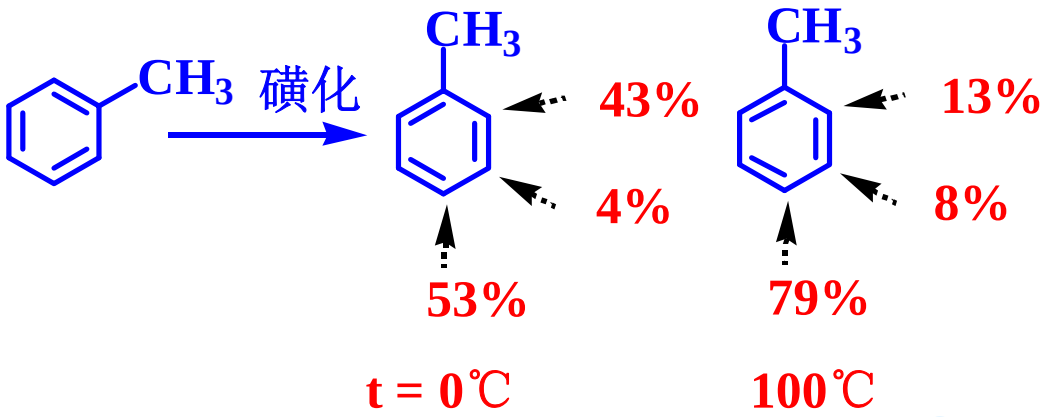
4. 定位效应的其他影响因素：

1). 空间因素（原有基团的体积）：

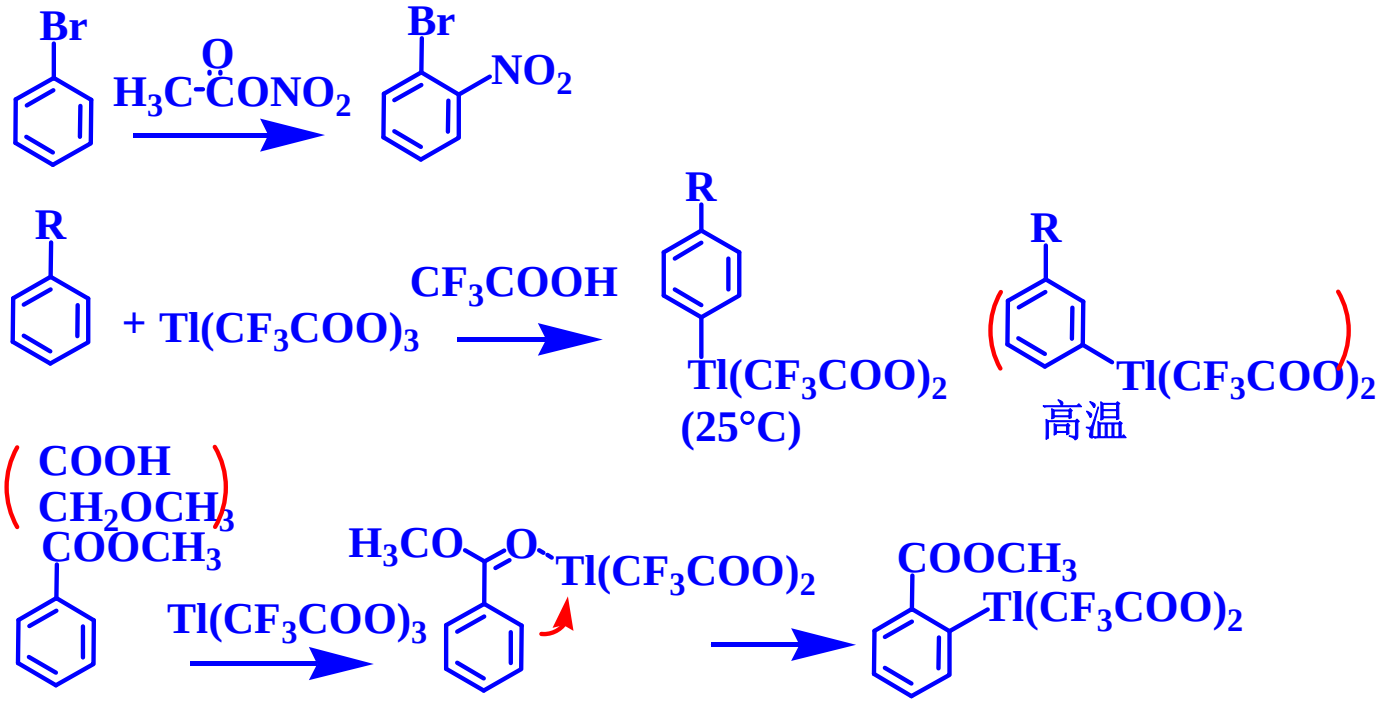


R	邻位%	对位%	间位%
CH_3	58.45	37.15	4.40
C_2H_5	45	48.5	6.5
$CH(CH_3)_2$	30	62.3	7.7
$C(CH_3)_3$	15.8	72.7	11.5

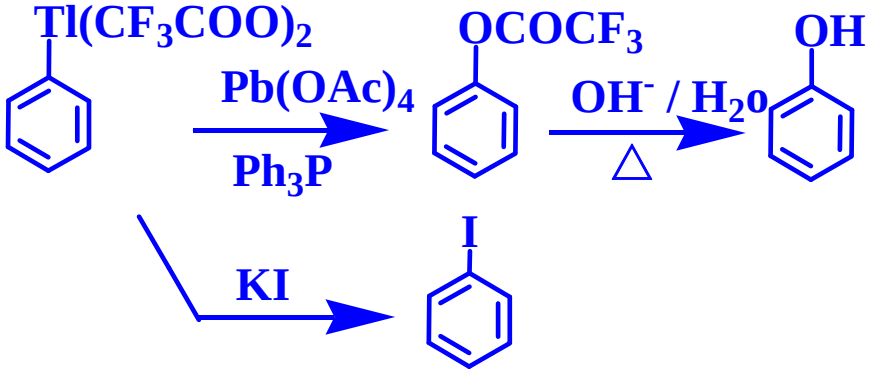
2). 温度的影响：



3). 新导入基团的影响：

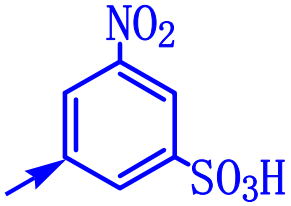


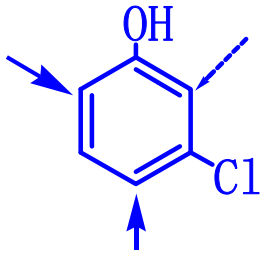
铊化物可转变成OH、I等：



5、引入第三个取代基的定位规律

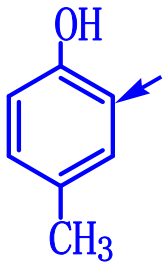
1)、原有两个取代基的定位作用一致

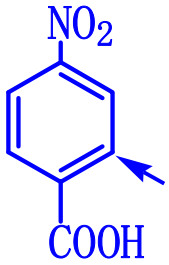


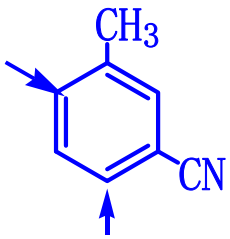


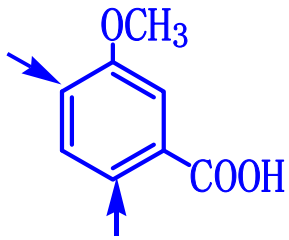
2)、原有两个取代基的定位作用不一致

a)、同一类---由较强的定位基决定





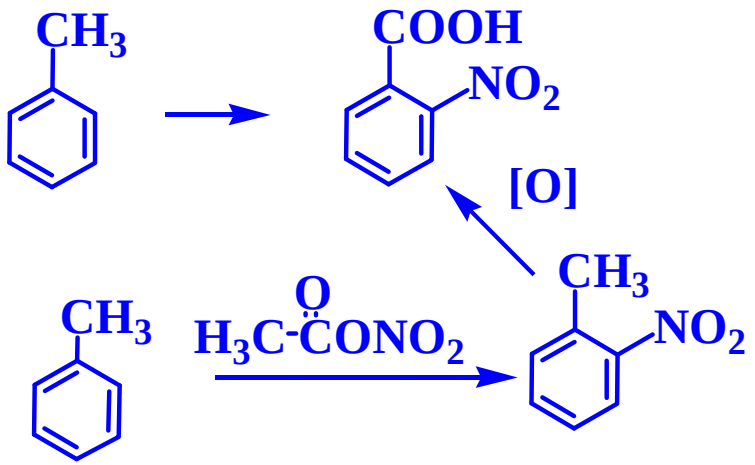




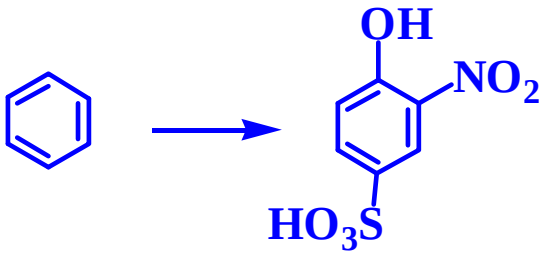
b)、不同一类---由邻对位定位基决定

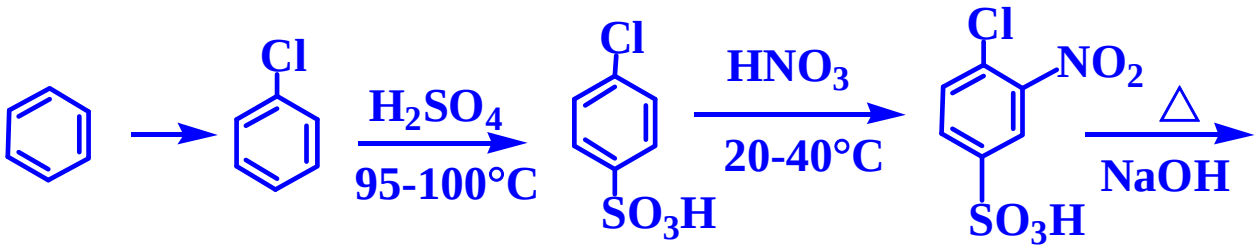
二、定位规律的应用：推测反应产物：合成多功能基芳香化合物

例1.

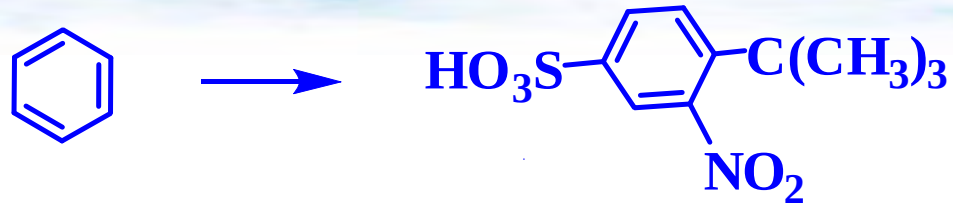


例2.



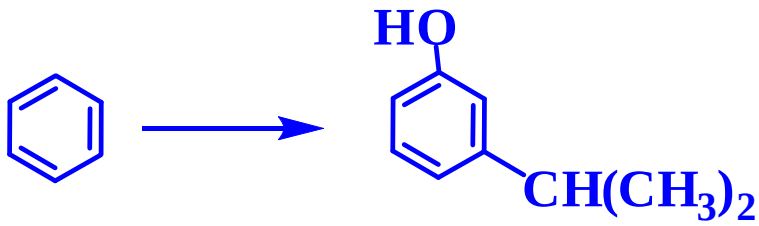


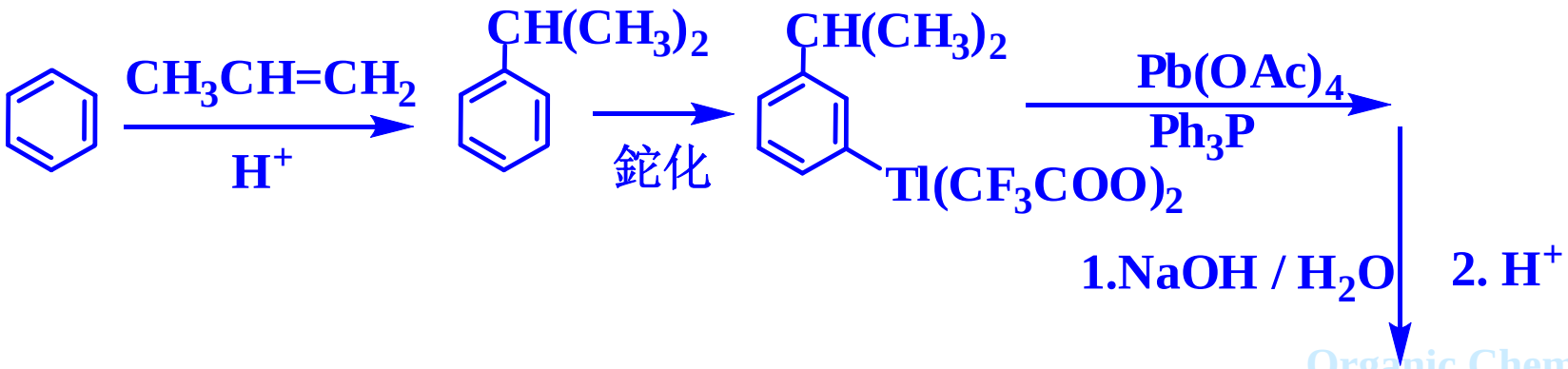
例3.


HO3S
C(CH3)3
NO2

(H3C)2C=CH2
H+
C(CH3)3
磺化
硝化

例4.


HO
CH(CH3)2

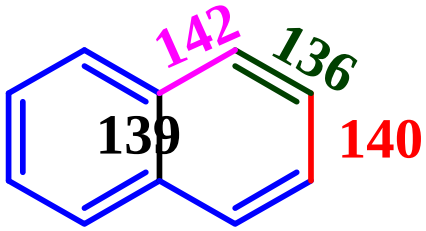

CH3CH=CH2
H+
CH(CH3)2
铊化
CH(CH3)2
Tl(CF3COO)2
Pb(OAc)4
Ph3P
1.NaOH / H2O
2. H+

§5、稠环芳烃：

两个或两个以上的苯环公用两个C原子稠合而成的化合物

一、萘

1. 结构特点：

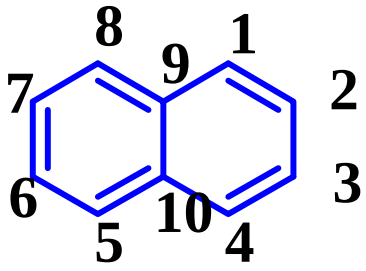


平面环状共轭体系，离域能255kJ/mol < 2x150.5kJ/mol

⇩

芳香性比苯差，破坏一个环255-150.5=104.5kJ/mol

较易加成，氧化； 亲电取代也比苯易。



1, 4, 5, 8 (α)-位电子云密度最高,亲电取代也最易

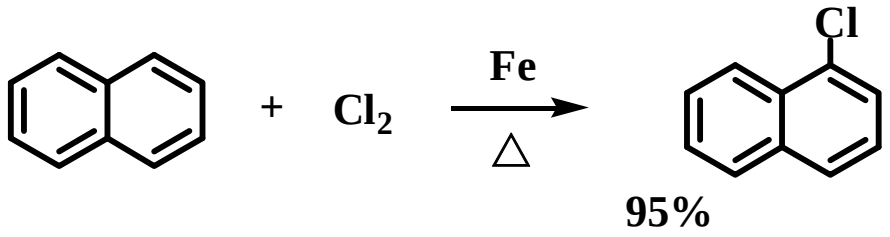
2, 3, 6, 7 (β)-位电子云密度次之,亲电取代也次之

9, 10 –位成桥的C原子，一般不反应。

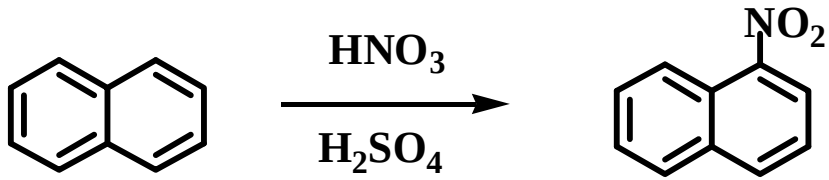
2、萘的化学性质：

1). 亲电取代：

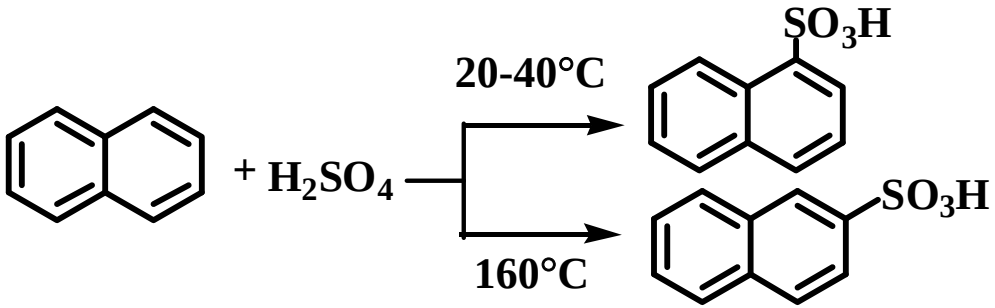
A. 卤代：



B. 硝化：



A. 磺化：



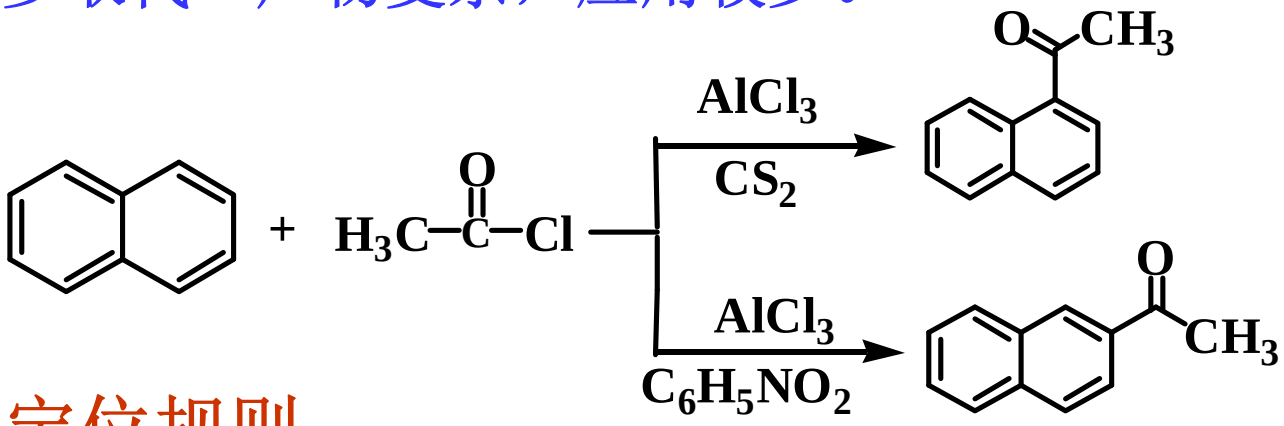
α –位：取代较快，但磺化可逆，温高则8-位H干扰大，逆反应大→脱磺酸基

β -位：取代慢，但生成的产物稳定

D. 付-克反应：

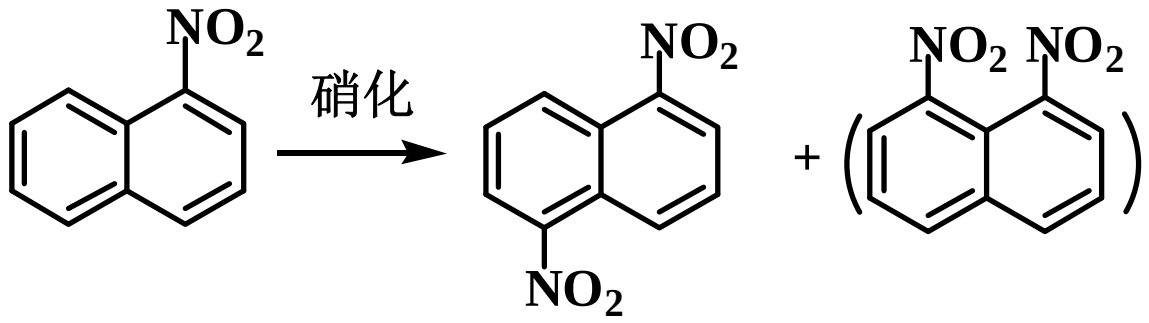
烷基化： 多取代—产物复杂，应用较少。

酰基化：

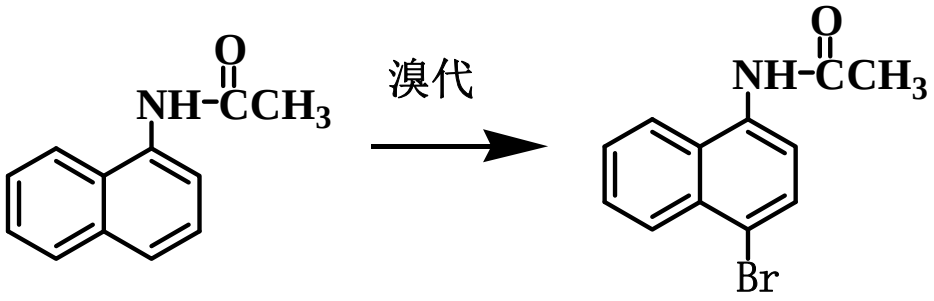


2). 二取代的定位规则：

A. 环上有致钝基，第二取代基进入另一环 α -位。



B. 1-位上有活化基，萘二取代基进入4-位：

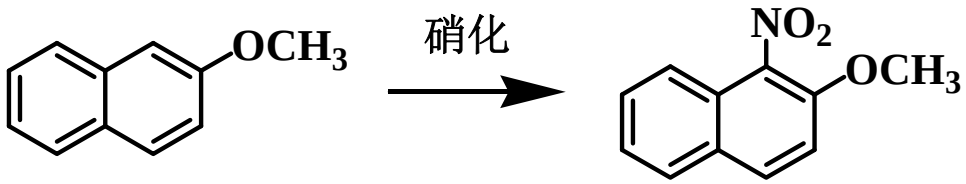


同环活化

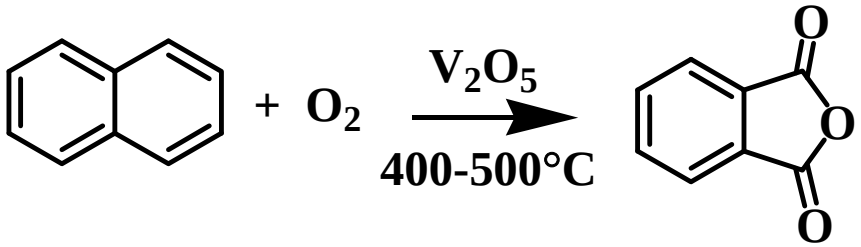
⇩

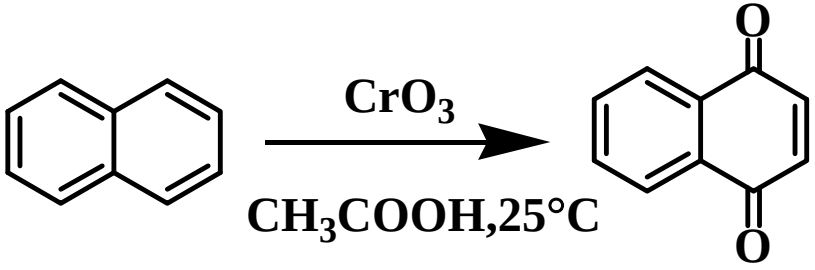
进入同环 α -位

C. 2-位有活化基，萘二取代基进入1位：

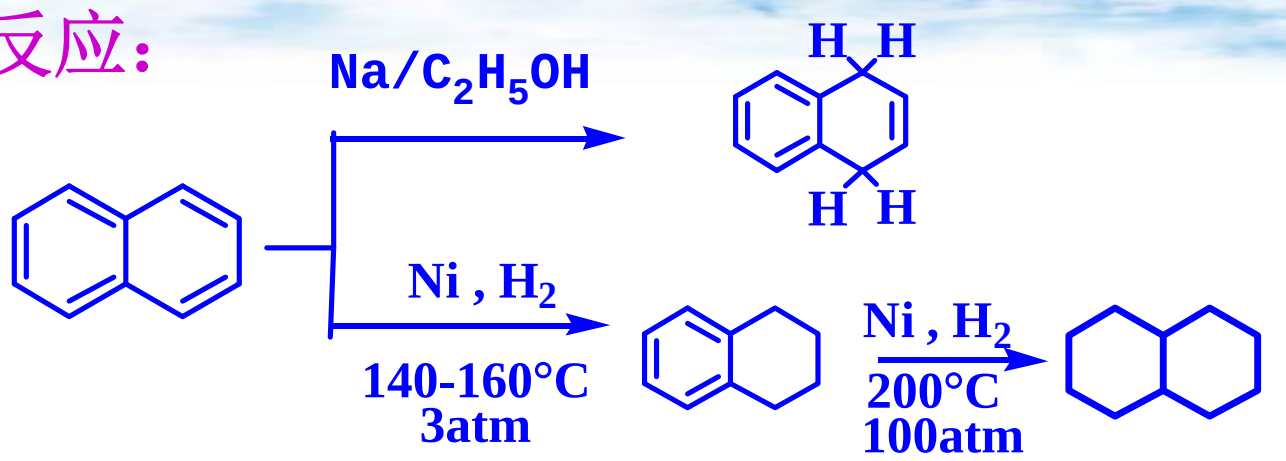


3). 萘的氧化反应：



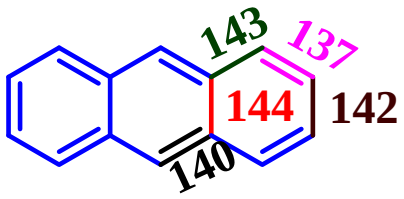


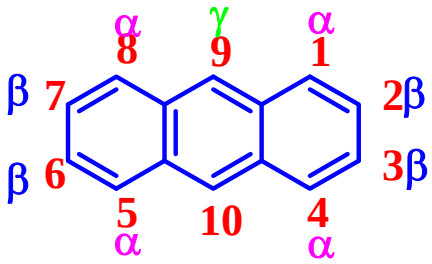
4). 加氢反应：



二、其它稠环芳烃.

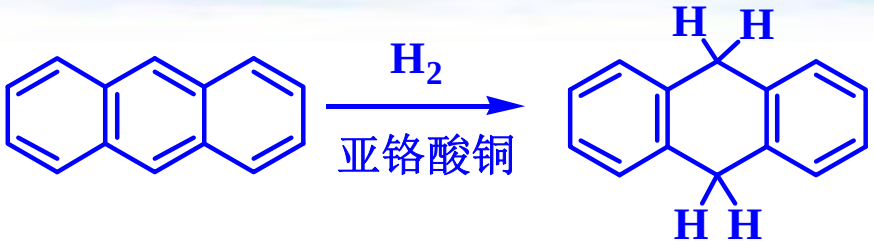
1. 蒽

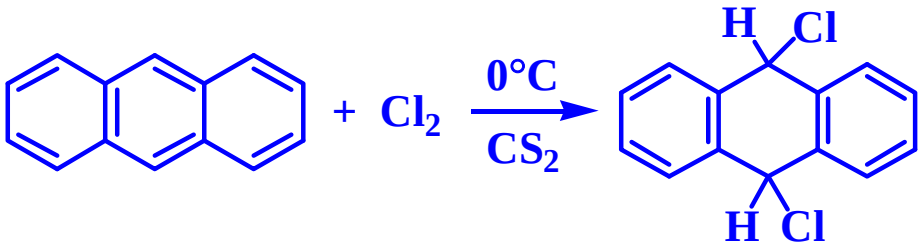




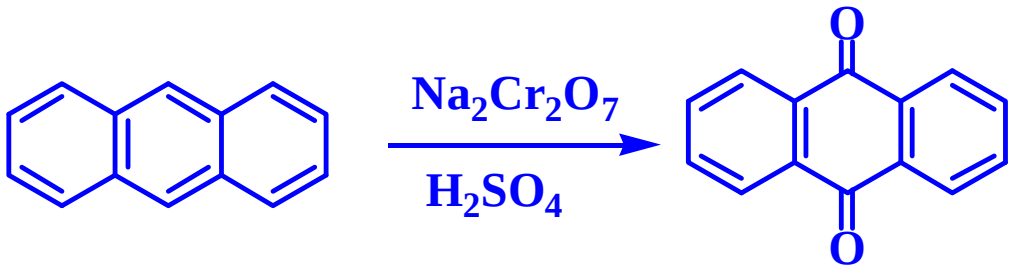
- 平面环状共轭体系,芳香性比苯、萘差；
- 离域能349.0kJ/mol < 3X150.5kJ/mol；
- 9，10-位反应活性最大；易发生加成或氧化。

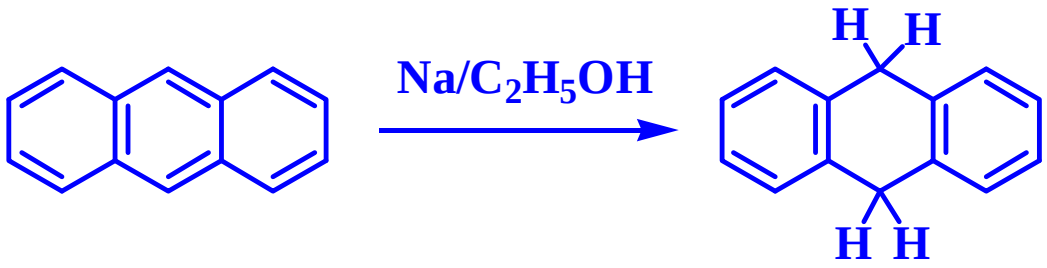
1). 加成反应：


H H
H_2
亚铬酸铜
H H

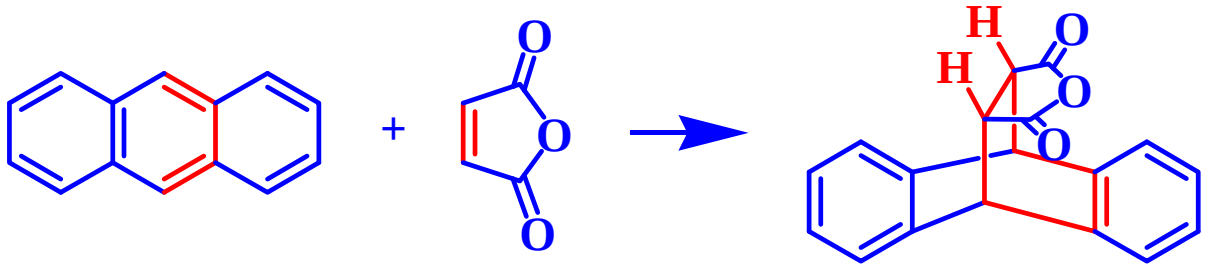

H Cl
+ Cl_2
0°C
CS_2
H Cl

2). 氧化-还原：


O
$Na_2Cr_2O_7$
H_2SO_4
O


H H
Na/C_2H_5OH
H H

3). Diels- Alder 反应：

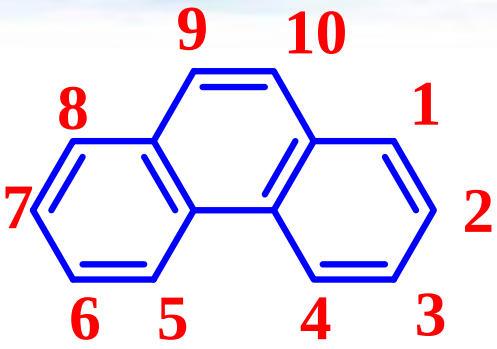


在9，10位反应，成为两个独立的苯环，离域能只损失 **349.0-301.0 = 48kJ/mol**。 而在α-或β-位反应，则成为萘环，离域能损失：**349.0-255.0 = 94kJ/mol**。

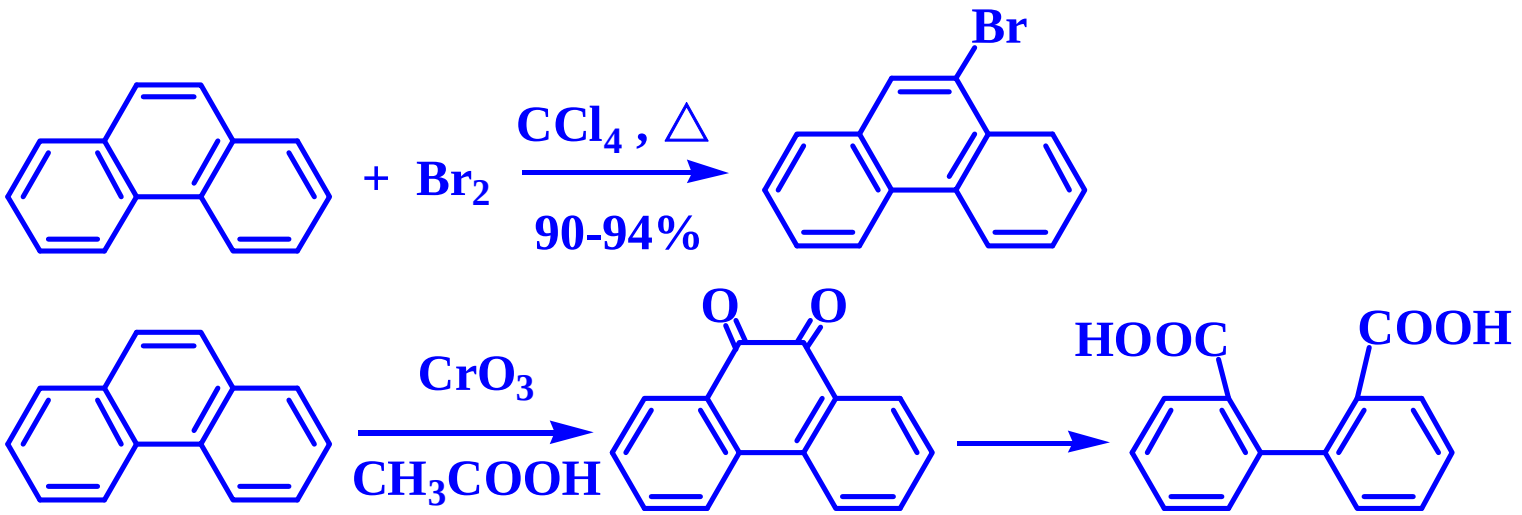
故，α，β-位反应性较差。

亲电取代的选择性差，产物复杂—应用较少。

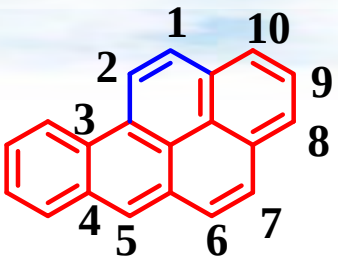
2. 菲



离域能381.6kJ/mol，芳香性比蒽好，
主要也是在9，10位发生氧化或加成。

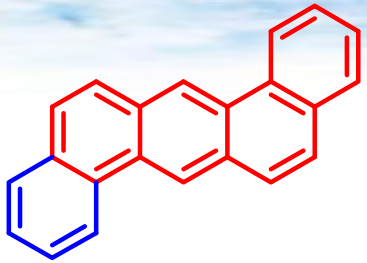


三.致癌芳烃:



3,4 - 苯并芘

1

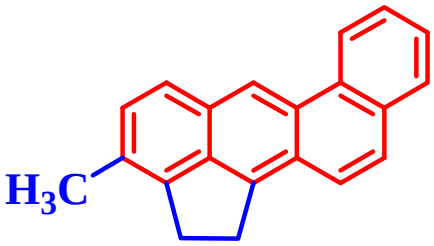


1,2,5,6-二苯并蒽

2

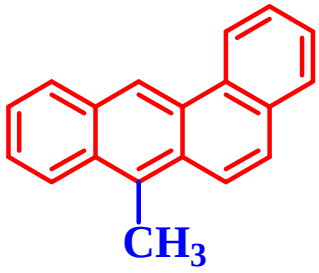
煤焦油中主要致癌物

合成物-有致癌性



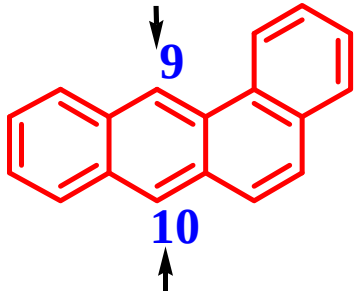
6-甲基-1，2-苯并芘

3



10-甲基-1，2-苯并蒽

4



致癌母体之一

9、10-位烷基取代可增强其致癌活性

芳烃中已知致癌力最强的化合物。

致癌力仅次于3。

四. 富勒烯（略）

§6、非苯芳烃

一、芳香性：

高度不饱和，却不易发生加成，而发生取代；
不易氧化、降解，有特殊的稳定性。

定义含糊，无明确界线

由环状闭合大π键产生的“电子环流”，
电子离域产生稳定。

“抗磁环流”可以用NMR测定

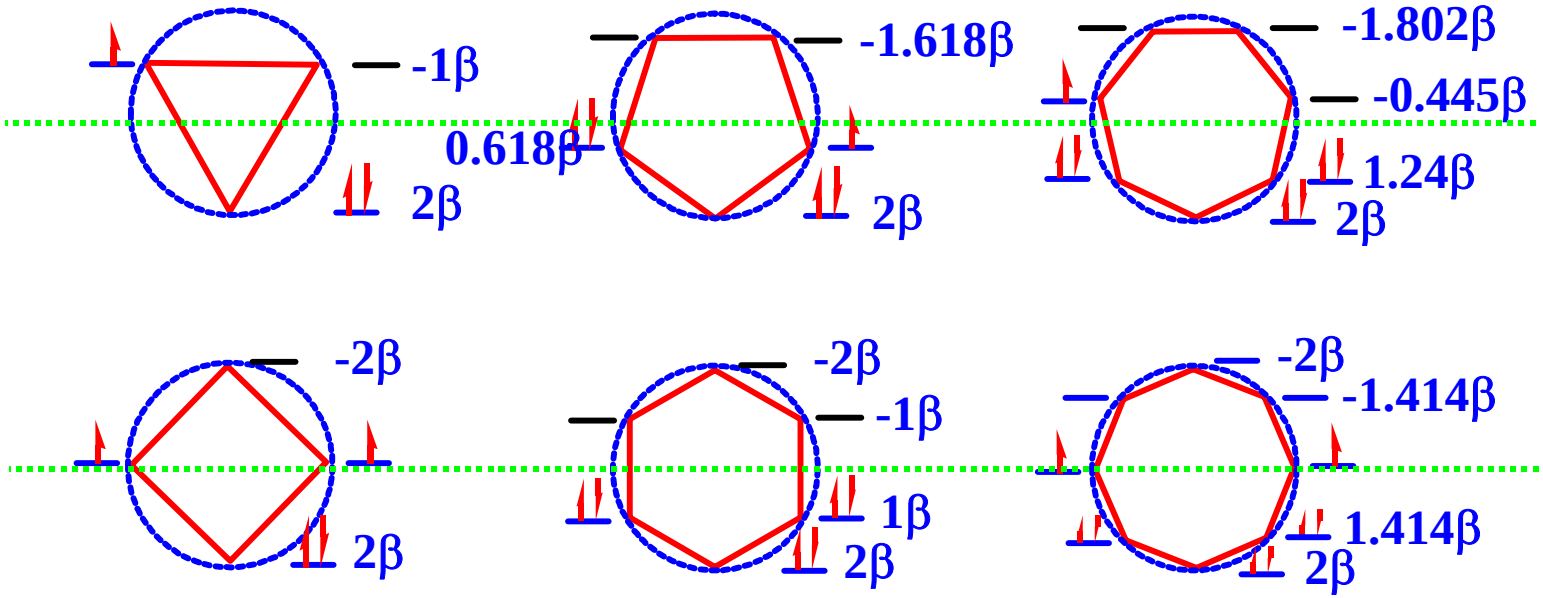
单靠电子离域不一定产生芳香性（如 ）
组成环状共轭大π键的p电子数必须为4n+2(Hückel规则)，由结构式直接可判定芳香性。

二、 Hückel 规则

通式为C_mH_m的环多烯

- 假定分子共平面，每个C原子各有一个p原子轨道
- 线性组成m个分子轨道

用简化的分子轨道法计算这些轨道的能量，可近似地用内接于半径为2β的圆，顶角朝下的正多边形顶点表示：



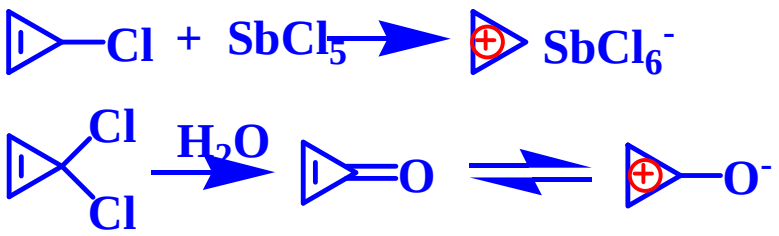
m = 3,5,7……，奇数个p电子，总有一个未成对（自由基）

m = 4,8,12……(4n),m/2-1个成键轨道，还有两个p电子在非键轨道上，各占一个轨道。自旋平行，→ 双自由基—极不稳定，电子的离域不但没有使分子稳定化，反而大大提高能量→“反芳香性”

m = 6,10…… 4n+2, 正好填满m/2个成键轨道，能量最低——”芳香性”。

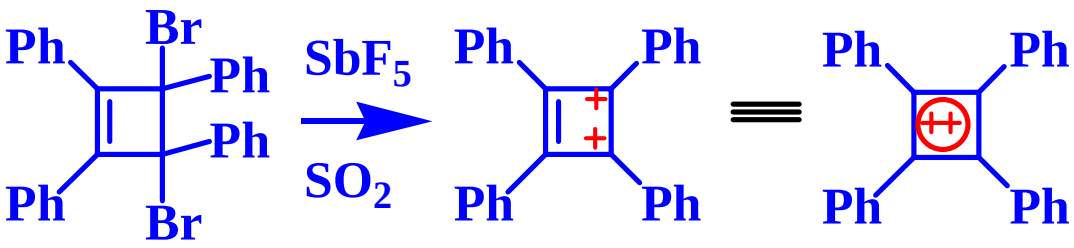
1. 小环和中环的芳香化合物

1). 三元环，2电子-芳香性



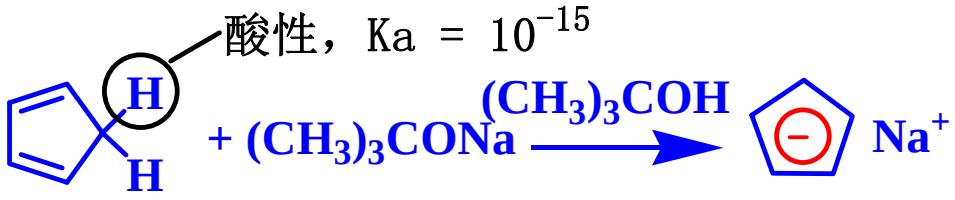
从张力看，应生成偕二醇，实际生成酮（因为可极化成环丙稀正离子—芳香性。

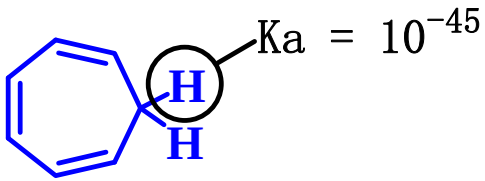
2). 四元环，二价离子—芳香性

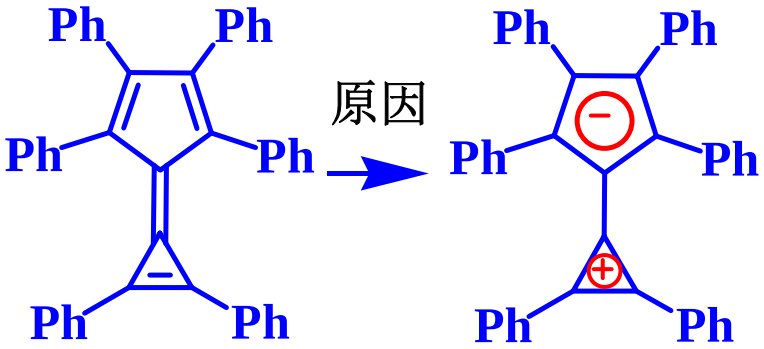


NMR证明其存在，
正电荷分散到苯环上

3). 五元环六电子—芳香性



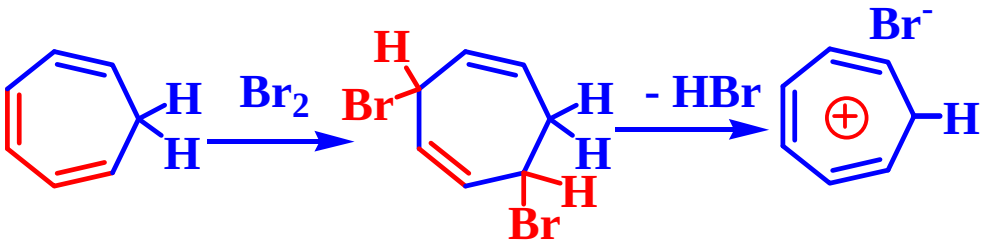




μ = 6.3D出乎意料的大
烃类极性本应很小

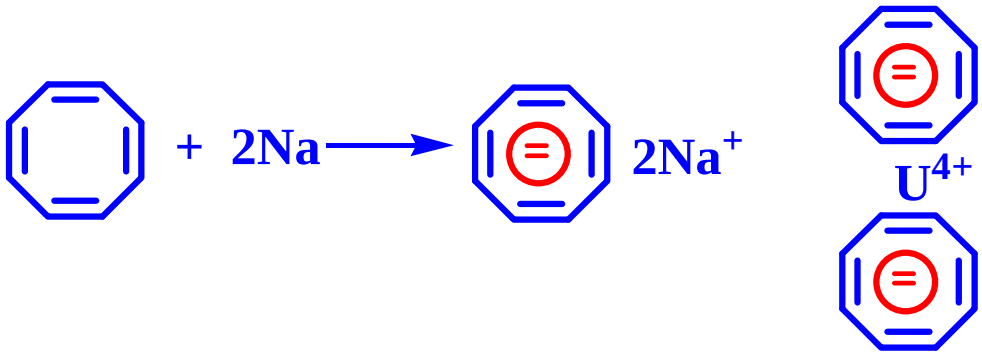
两个环都满足
芳香性要求。

4). 七元环六电子—芳香性：



产物不溶于乙醇，
而溶于水；+ Ag→AgBr↓
以正离子稳定存在

5). 八元环，十电子—芳香性

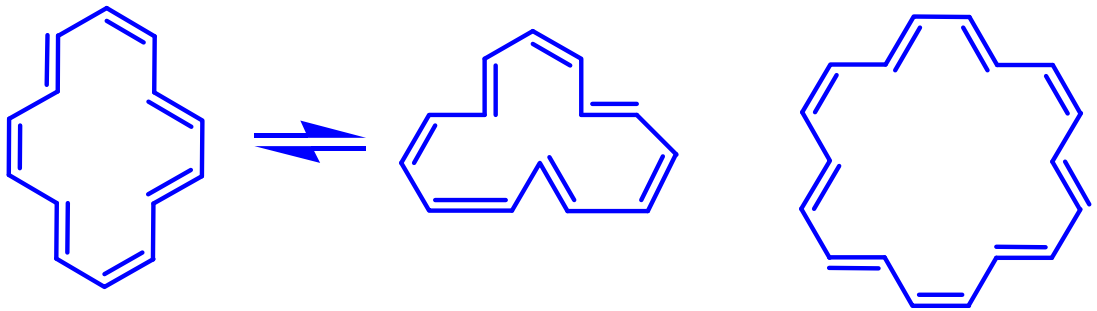


2.大环芳香化合物

轮烯　　组成碳环的原子共平面
含**4n+2**个**p**电子　　芳香性

14, 18, 22, 26……

下列轮烯已合成，键平均化
NMR证明其具有抗磁环流——芳香性

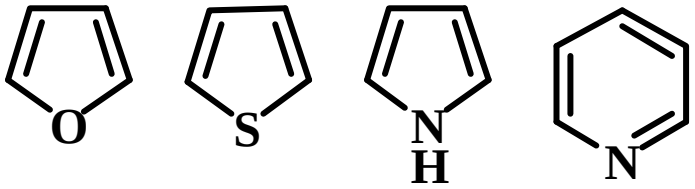


[14]- 轮烯　　**[18]-** 轮烯

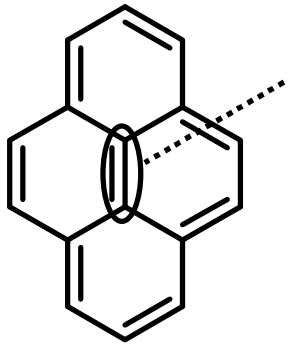
Dewar等经计算预言：轮烯芳香性将消失于**22-26**之间
因为环增大—共平面难。

实际上：有三个**26**，一个**30**轮烯已合成，具有芳香性。

Hückel 规则不仅适用于碳环，也适用于杂环。



上述杂环化
合物都有芳香性

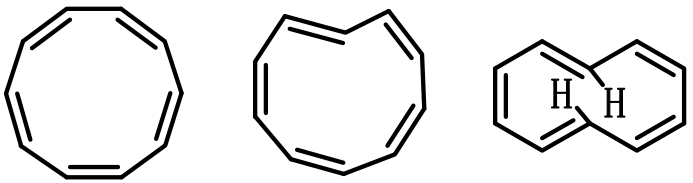


不计在内
有芳香性

单环轮烯**p**电子
数，只计周边

两点注意：

1. 不仅看**p**电子数，有时可能因键角张力太大
或基团拥挤而无法共平面→可能导致无芳香性。



A　　B　　C

A, B因角张力太大
不能共平面—无芳香性
C因环内质子拥挤，非键
斥力太大—不能存在，

2. 芳香稳定性——是相对于它们相应的定域键化合物而言，并非都如苯一样稳定，事实上，有些在常温下也是不稳定的。

The End of Chapter 07

The End of Chapter 07

Thanks for Your Attention

第八章　立体化学

内容提要：

1、有机化合物的异构现象
2、分子的手性和对称性
3、偏振光和比旋光度
4、含一个手性碳原子的化合物
5、含二个以上手性碳原子的化合物
6、不含手性碳原子的手性化合物
7、环状化合物的立体异构
8、手性化合物的制备
9、研究立体化学的重要意义

立体化学—现代有机化学的重要组成部分

化学发展到现阶段，必须在三度空间上

了解分子的结构与性能的关系。

立体化学对生命科学有极端重要的意义

研究内容：分子的构型和构象的不同对其物理性质和化学反应的影响

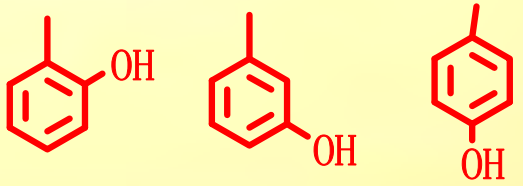
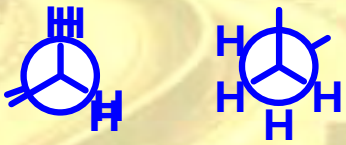
本章侧重介绍：立体异构

反应的立体化学分别在各章有关地方介绍

一、有机化合物的异构现象

异构体：具有相同的分子式的不同化合物

同分异构

- 构造异构 constitutional isomers
  - 碳链（碳架）异构
  - 官能团位置异构 
  - 官能团异构 CH_3CH_2OH CH_3-O-CH_3
- 立体异构 stereoisomers
  - 构型异构 configurational
    - 对映异构 enantiomers
    - 非对映异构 diastereomers
      - 顺反异构
      - 光学异构(非物象关系)
  - 构象异构 conformational 

异构现象：由化学键的刚性和方向性引起的

构造异构---由分子中各原子互相连接的
方式和次序不同引起的异构

立体异构---由分子中各原子或基团在
空间的排列方式不同引起的异构

构型异构---只有通过断裂化学键才能互相转变

构象异构---绕单键旋转就能互变的异构

对映异构---互为物像关系又不能重合的异构体

非对映异构---不是物象关系的立体异构

二、分子的手性和对称性

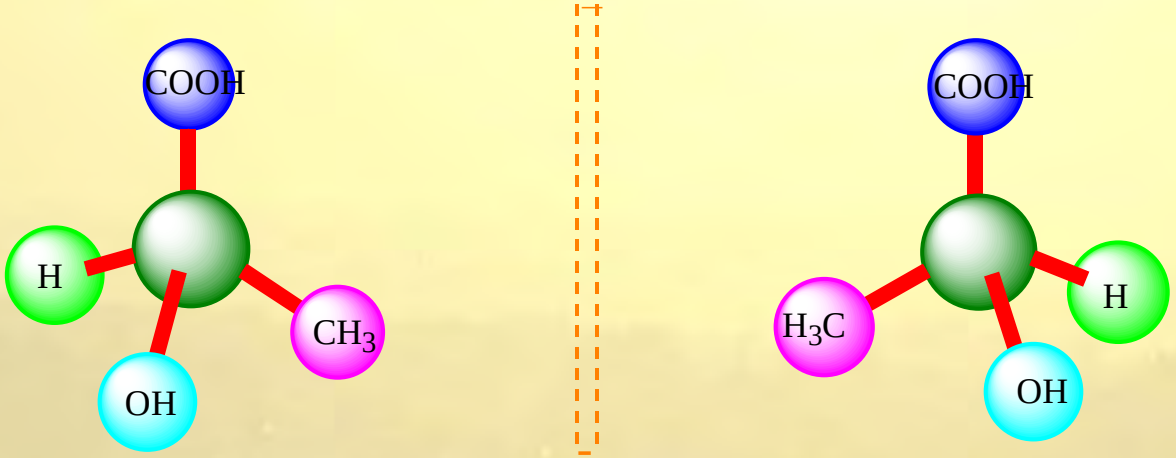
（一）、研究历史

1808年： **E. Malus , 随后 Biot 等发现有些晶体有旋光性，溶解后无旋光性---与晶体结构有关**

1848年： **Pasteur(巴黎师大) 发现酒石酸钠铵有两种晶体，分开溶解得两种旋光方向相反的溶液，其旋光性与晶体性质无关→是分子中不对称结构引起的**

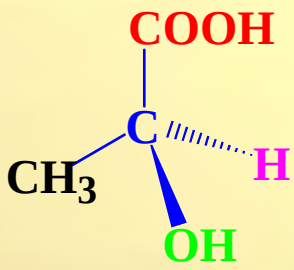
1874年： 范霍夫提出碳原子的四面体结构。他指出如果一个C原子上连有四个不同的原子或基团，它们在空间可有两种不同的排列方式，例如：

下面两个化合物：它们互为实物和镜像的关系，但又不能重合. 因此他们是一对异构体，称为对映异构体。



对映异构好比人的左手和右手的关系，因此也把物像不能重合的分子叫手性分子

对映异构体的性质

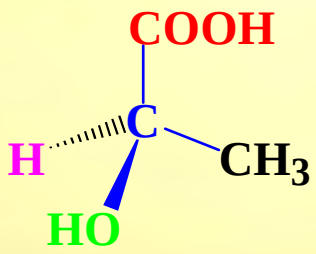


(*S*)-(+)-乳酸

mp 53°C

$[\alpha]_D^{15}$= +3.82

p*K*a=3.79(25°C)



(*R*)-(-)-乳酸

mp 53°C

$[\alpha]_D^{15}$= -3.82

p*K*a=3.83(25°C)

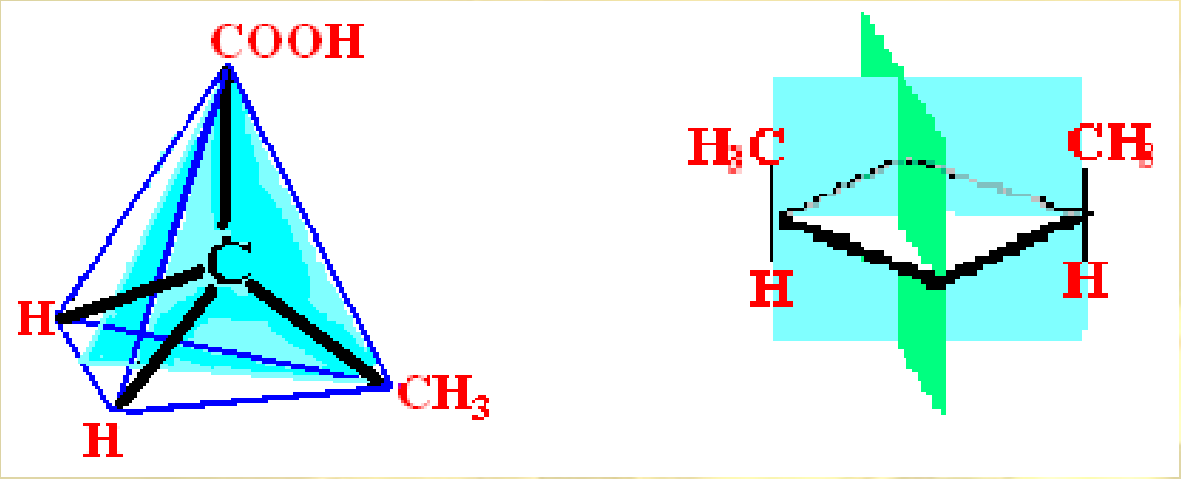
一对对映体结构差别很小，因此它们具有相同的**bp**，**mp**，溶解度等，化学性质也基本相同。很难用一般的物理或化学方法区分。但它们对平面偏振光的作用不同：

一个可使平面偏振光向右旋，称为右旋体；另一个可使平面偏振光向左旋，称为左旋体。二者旋转角度相同。因此对映异构也叫做旋光异构。

(二)、手性和对称因素

“物像不能重合”是产生对映异构的充分必要条件，是手性的判据。但实际运用不方便---可否通过考察分子的对称因素来判断?

1. 对称面(σ)：一个平面把分子分成互为物像的两部分



有对称面的分子

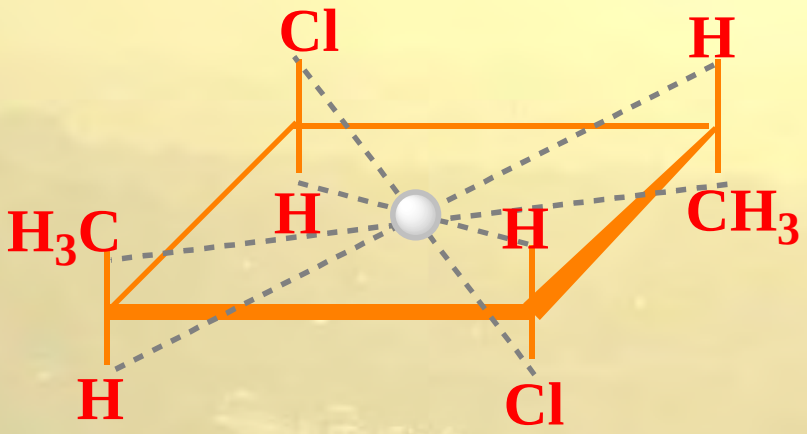
其物象一定重合

不是手性分子

无旋光异构

(2). 对称中心(i)

若分子中有一点，通过该点画任何直线，在离此点等距离的两端有相同的原子，则该点称为分子的对称中心，例如：



有对称中心的分子

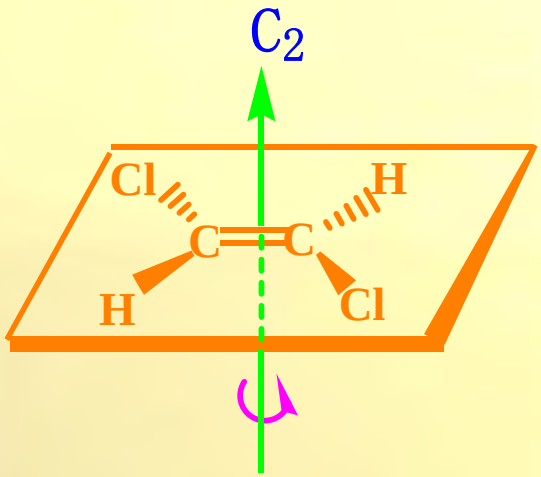
其物象一定重合

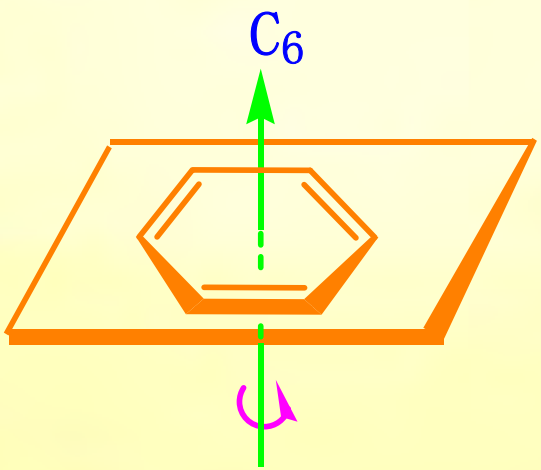
不是手性分子

无旋光异构

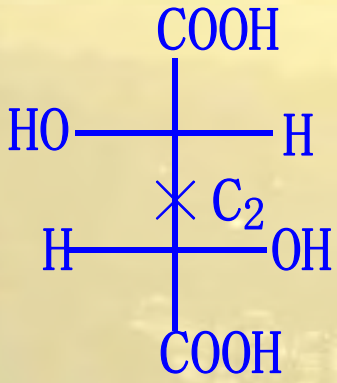
(3). 对称轴（C_n）

以设想直线为轴旋转360° / n，得到与原分子相同的分子，该直线称为n阶对称轴，例如：





左图两种分子都有真轴，但无手性



有C_2对称轴，同时也有手性和旋光性

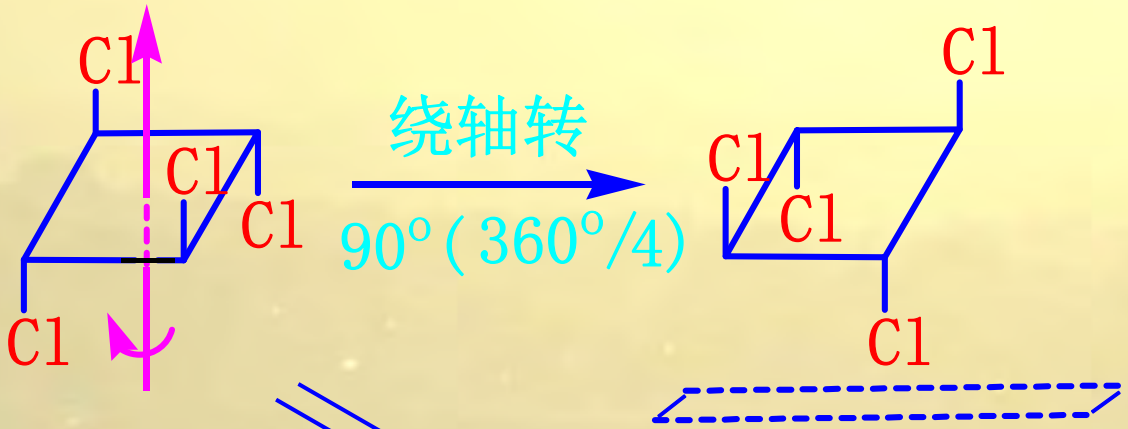
有对称轴的化合物既可能是手性的，也可能是非手性的。

⇩

真轴不能作为分子是否有手性的判据。

(4). 更替对称轴(非真轴)，用S_n表示

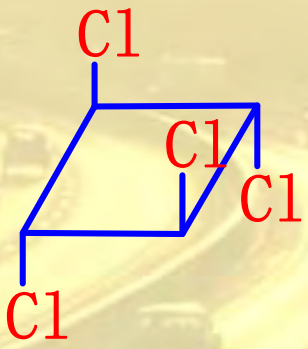
如果一个分子沿轴旋转360°/n，再用垂直于该轴的平面反射，所得的映像与原来的分子重合，此轴即为该分子的n阶更替对称轴。



有非真轴的分子一定能与其映像重合

无手性

具有4阶非真轴(S_4)



结论：

A. 有对称面、对称中心、交替对称轴

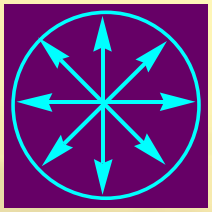
的分子无手性；反之，则有手性。

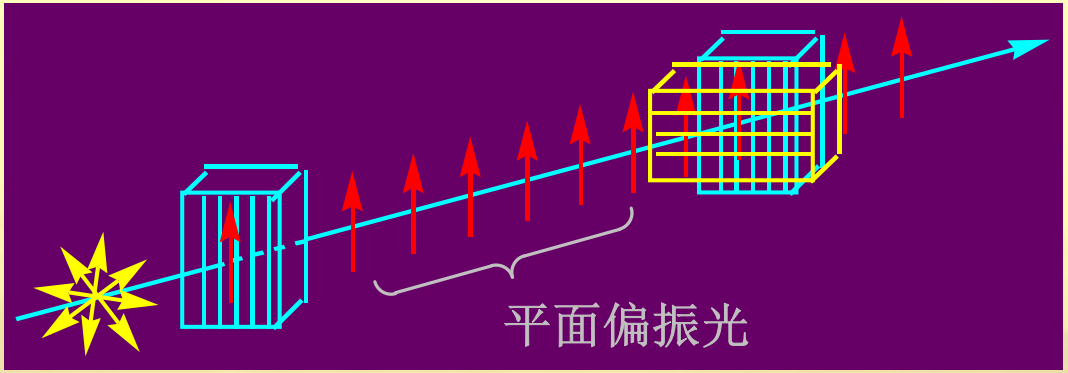
B. 交替对称轴能概括所有情况。对称面、对称中心

- 只是它的特例： $S_1=\sigma$ ； $S_2= i$
- 因S_n使用不便，故仍常用σ和 i 作为判据
- 既无对称面也没有对称中心的，
- 一般可判定为手性分子。
- C. 对称轴不能作为分子是否具有手性的判据。

二、偏振光和比旋光度

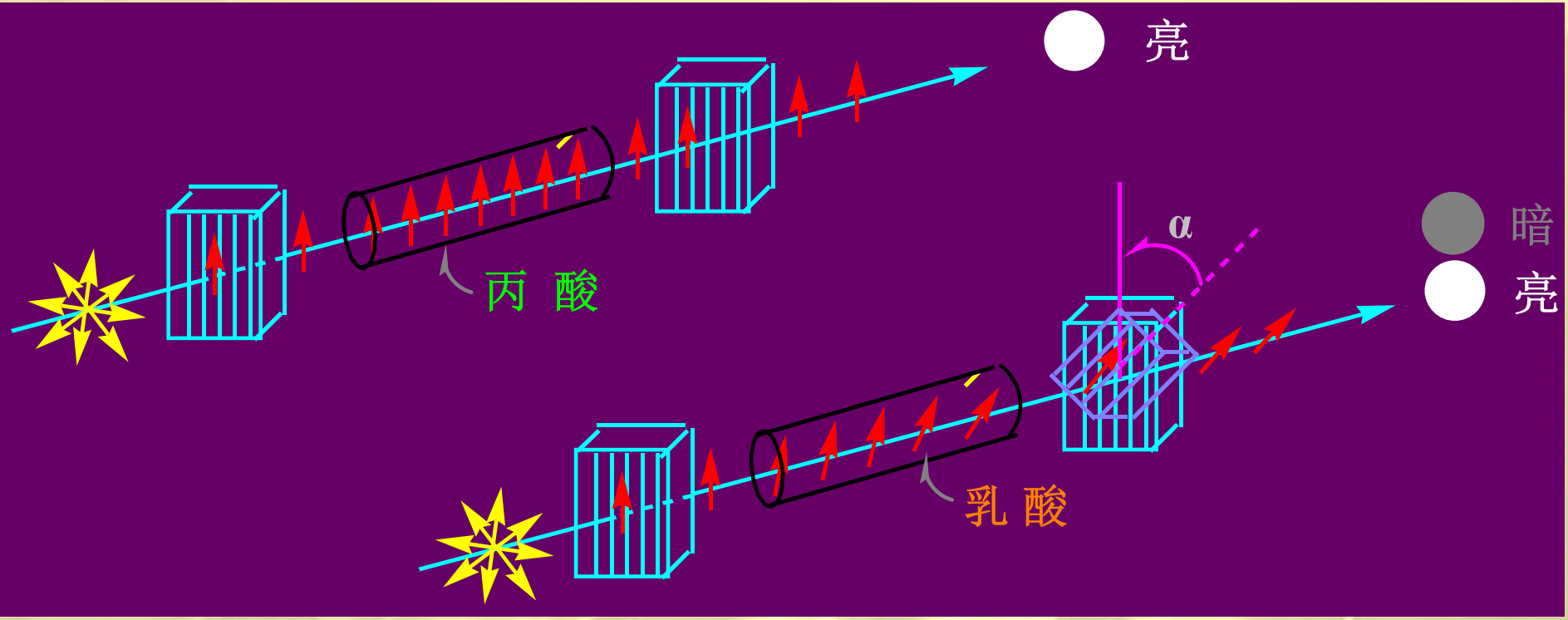
光是一种电磁波，光波的振动方向与光的前进方向垂直





如果让光通过一个象栅栏一样的 **Nicol** 棱镜 (起偏镜)就不是所有方向的光都能通过，只有与棱镜晶轴方向平行的光才能通过。这样，透过棱晶的光就只能在一个方向上振动，象这种只在一个平面上振动的光，称为平面偏振光，简称偏振光或偏光。

那么，偏振光能否透过第二个Nicol 棱镜 (检偏镜)取决于两个棱镜的晶轴是否平行，平行则可透过；否则不能通过。如果在两个棱镜之间放一个盛液管，里面装入两种不同的物质：



旋光性物质和旋光度：

能使偏振光振动面旋转的物质，叫旋光性物质。

使偏振光旋转的角度，称为旋光度，以α表示。

其旋光方向：

- 顺时针　右旋，以“d”或“+”表示。
- 逆时针　左旋，以“l”或“–”表示。

因旋光度受温度、光源、浓度、管长等因素的影响，为了便于比较，常用比旋光度[α]来表示：

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{c \times l}$$

式中：　α 为试样的旋光度；

c 为试样的浓度（g /ml）；

l 为盛液管的长度（dm）；

t 测样时的温度；

λ 为光源的波长，用钠光D表示。

对于纯液体样品，$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \dfrac{\alpha}{d \times l}$ **d**为该液体的密度

$[\alpha]_{\lambda}^{t}$ 与使用的溶剂及溶液的浓度C有关, 尽管比旋光度的计算公式中已考虑了C的影响,但由于缔合、离解、溶质---溶剂相互作用等影响，在不同的浓度下测得的比旋光度仍可能不同。因此，列出比旋光度的数值时 必须同时给出使用的溶剂及溶液的浓度。例如：

右旋乳酸在20 ℃ 下，5%乙醇中的比旋光度应表示为：$[\alpha]_{D}^{20} = +3.97$ (C = 5%, 乙醇）

产生旋光性的原因

光—高速交变电磁场，与分子中各原子周围的电子振动相互作用→光速减慢，产生折射。物质的极化度越大，折射率越高，光与物质的作用越强，被减速越多。

平面偏光—由左、右两圆偏光组成：

当偏光通过对称物质：两组圆偏光受到的阻碍相等，以相同的速度通过该物质—偏振面不变

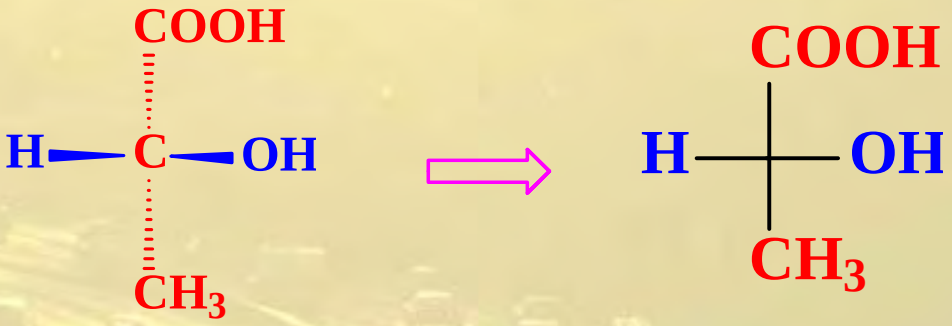
当偏光通过非对称物质：两组圆偏光受到的阻碍不同，减速的程度不同—偏振面发生旋转

四、含一个手性碳原子的化合物

含手性碳原子的化合物，手性碳连有四个不同的原子或基团，在空间有两种不同的排布，它们互为实物与镜像的关系→对映体。

1、如何表示手性分子的空间形象 — Fischer 投影式

碳链作竖线
编号最小的
碳放在上面



横线表示伸向前方的键，竖线表示伸向后方的键，交叉点代表一个C原子

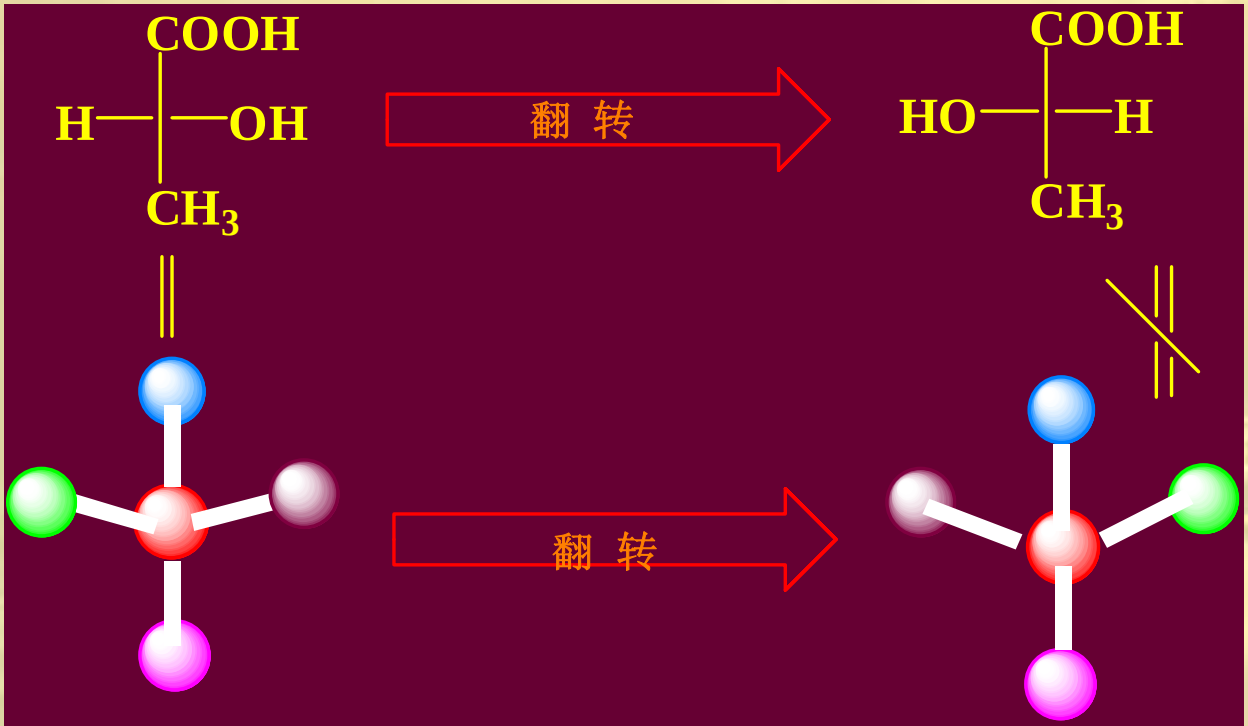
使用Fischer 投影式的注意事项：

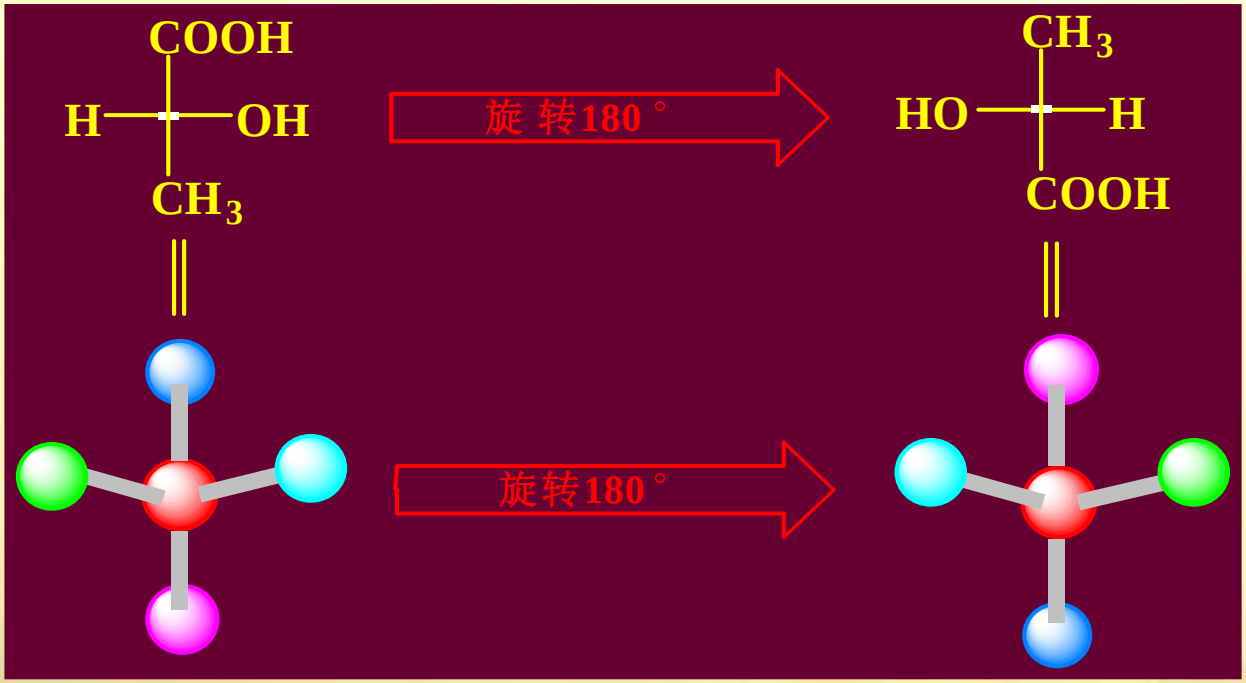
(1)比较两个化合物的构型时不能离开纸平面翻转。

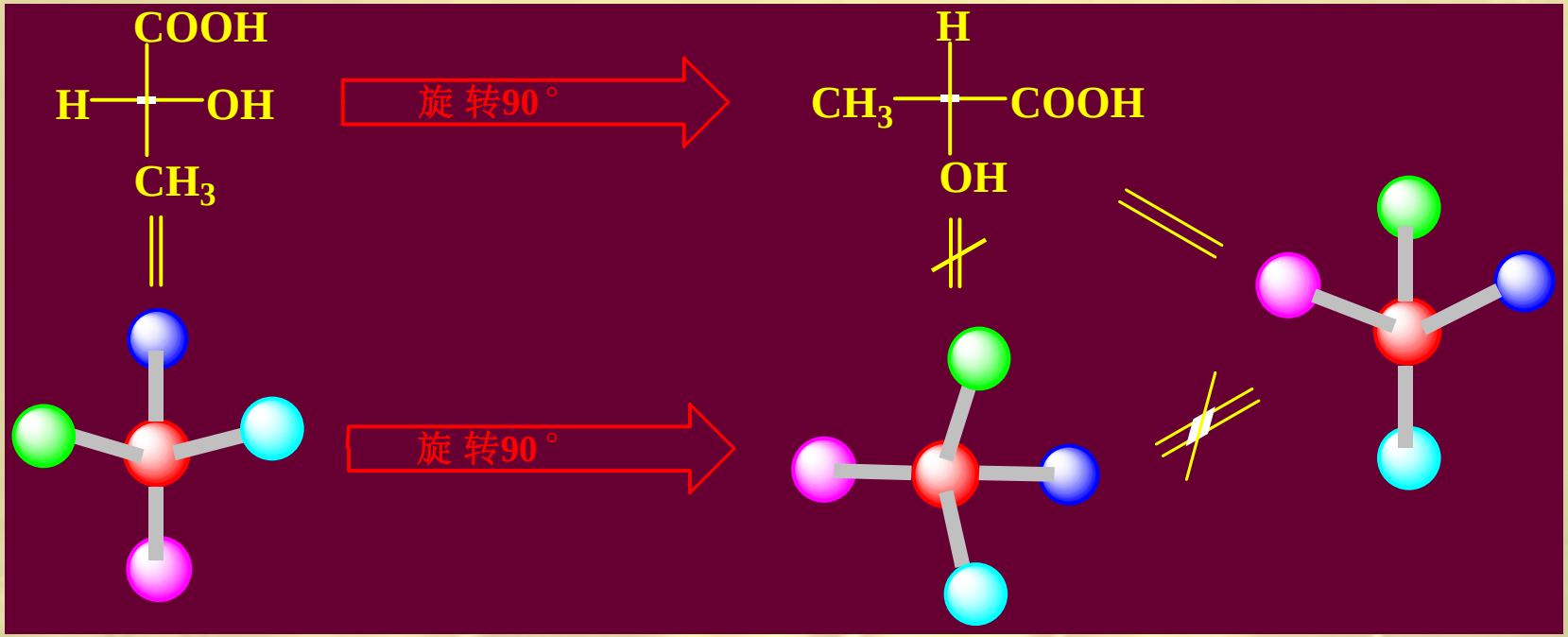
（2）在平面上旋转n x 90° { n为奇数 → 构型翻转；n为偶数 → 构型不变

(3) 任意对换两个基团的位置 → 构型翻转。

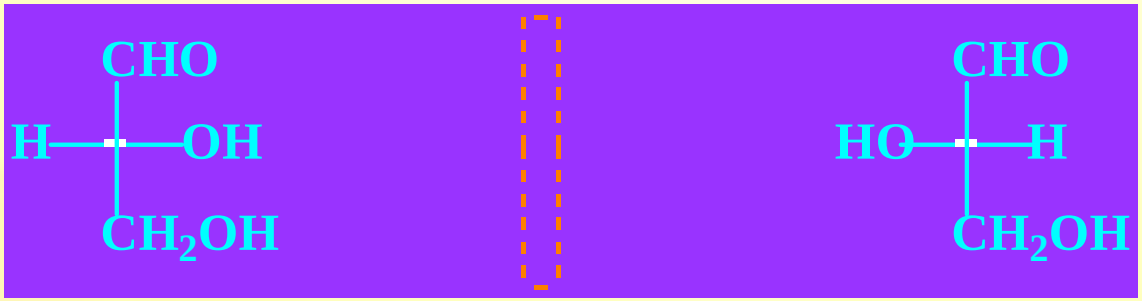
(4) 可以固定一个基团，其他基团按顺时针(或逆时针)方向转动→ 得到的化合物构型不变




COOH
H
OH
CH3
旋 转180°
CH3
HO
H
COOH
旋转180°

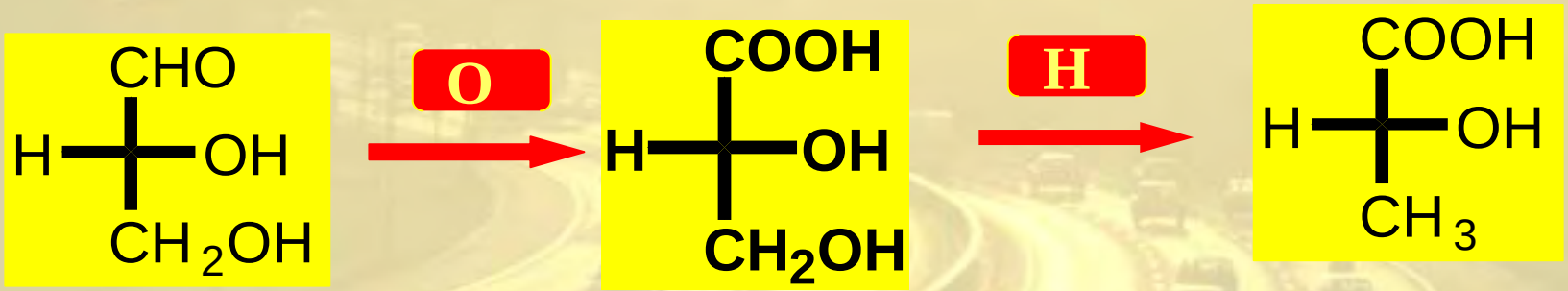

COOH
H
OH
CH3
旋 转90°
H
CH3
COOH
OH
旋 转90°

构型表示法：　1. D / L命名法



D-(+)-甘油醛　　L-(-)-甘油醛

1951年前，无法确定分子的真实构型(绝对构型)，Fischer人为指定甘油醛的构型如上，其它化合物的构型通过化学转变与标准物质联系确定---相对构型 。例如：

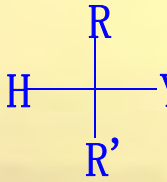


D-(+)-甘油醛　　*D*-(-)-乳酸

由上可见，构型与旋光方向没有确定的关系！

1951年Bijroet 用 X-Ray 衍射法成功测定(+)-酒石酸钠铷的绝对构型，与由Fischer人为指定的甘油醛推导出的构型碰巧一致，相对构型—变成绝对构型

D / L命名法的局限性：

(1) 只适用于 

型的化合物

（2）同一化合物通过不同的推导路线，结论有时不一致

如：（+）–酒石酸 { 氨基酸标准 → D；甘油醛标准 → L

不统一
造成混乱

（3）有许多化合物无法与甘油醛联系

D / L命名法在碳水化合物和氨基酸中仍大量使用

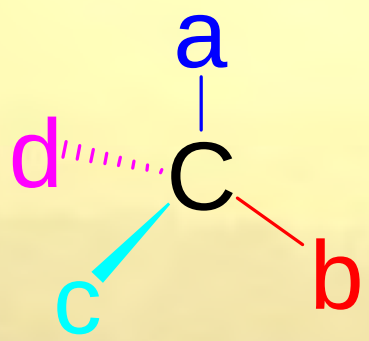
2. R / S标记法：

1970年，IUPAC建议采用R/S命名法

直接根据结构式命名，无须与其他化合物联系

根据基团优先顺序规则，

若 **a > b > c > d**



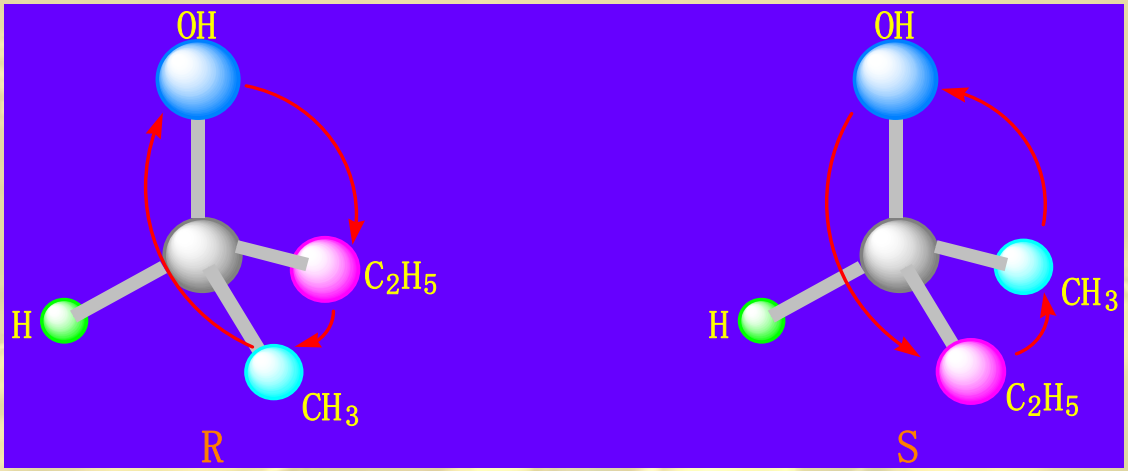
判定规则：

(1)将d 置于背面最远处

(2) 若a→b→c 顺时针→R

若a→b→c 反时针→S

例



基团的优先规则与 Z/E 命名时一样：

(1) 首先比较与手性碳原子直接相连的四个原子的原子序, 如：

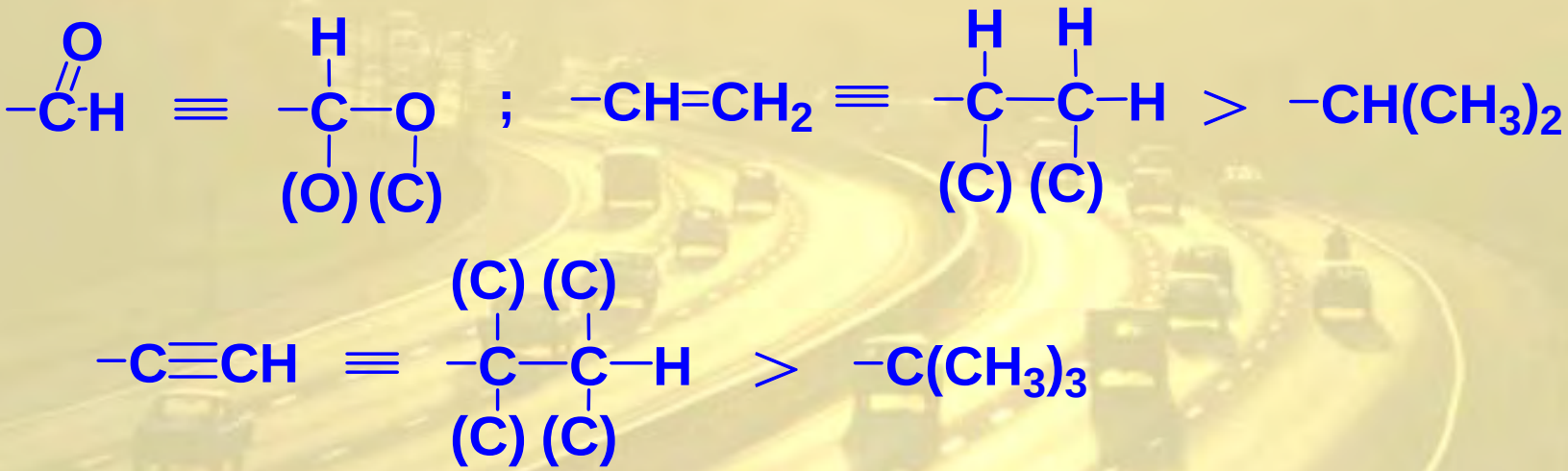
$-SO_3H > -OH > -NH_2 > -CH_3$

如果直接相连的原子相同，则比较基团中的第二个原子，如：

$-SO_3H > -SR$;　　$-OR > -OH$;　　$-CH_2Cl > -CH_3$

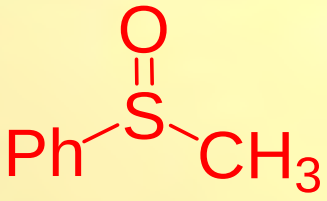
如果第二个原子又相同，则比较第三个原子..... 依次类推

(2) 基团含有双键或三键时，当作两个或三个单键看待，如：



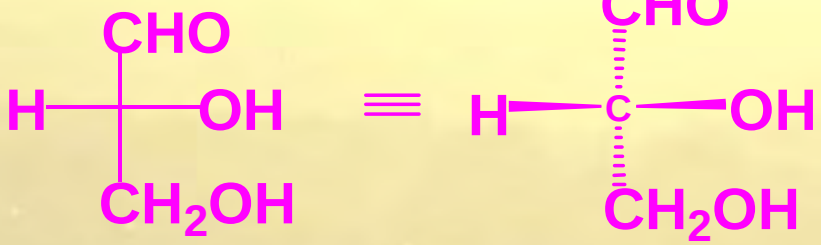
（3）遇有同位素时，则质量大的原子优先，

例如: -D ＞ -H ＞

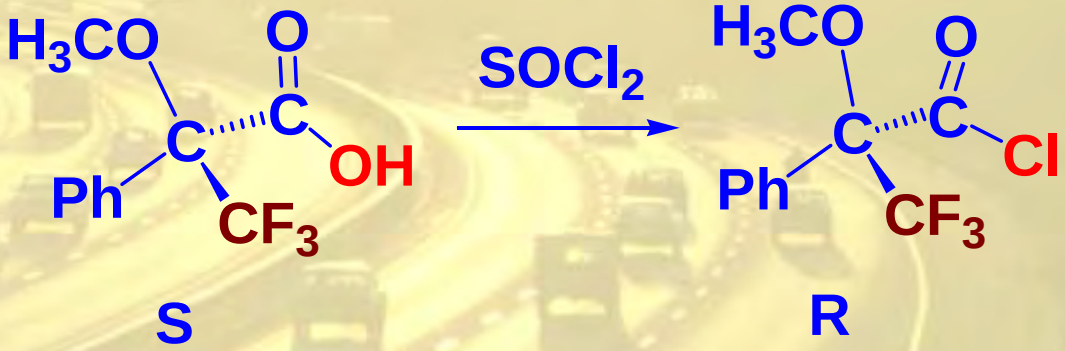


是手性分子吗？

例



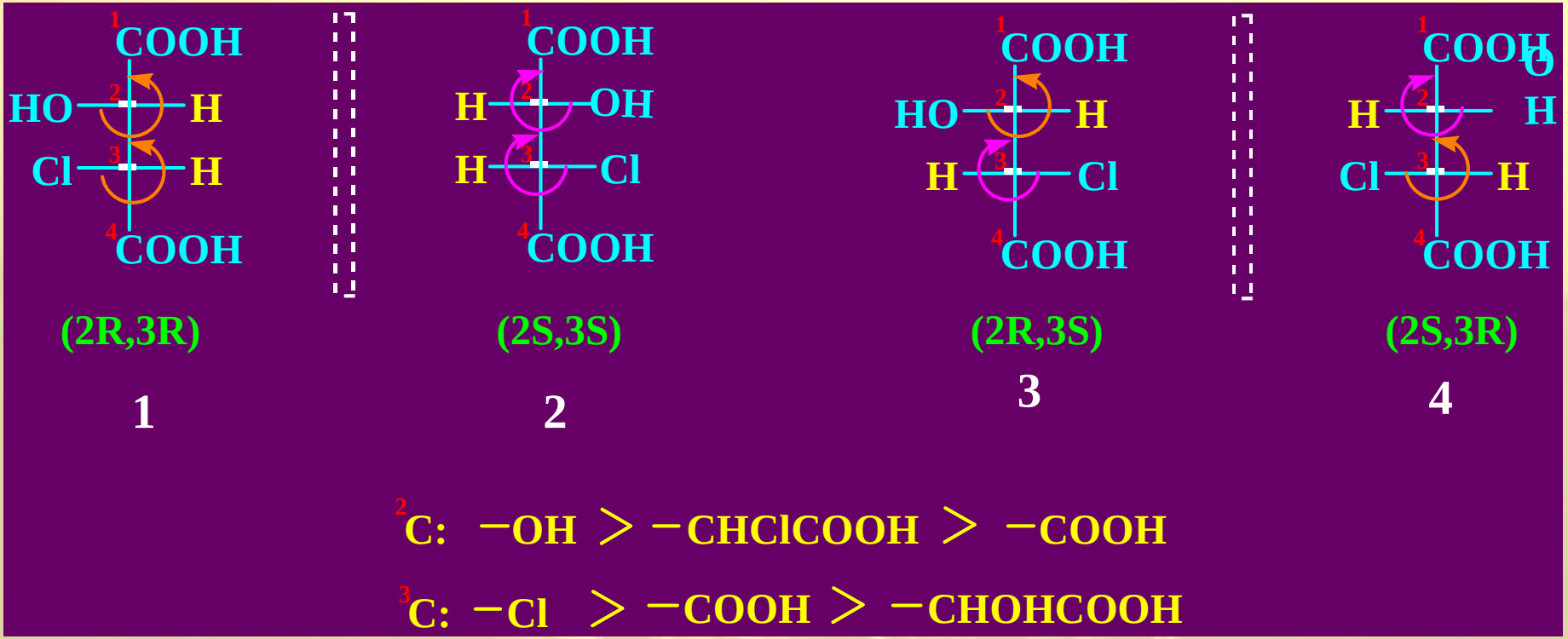
D-(+)-甘油醛　　R



S　　R

五、含两个手性碳原子化合物的对映异构

1. 含两个不同手性碳原子化合物的对映异构

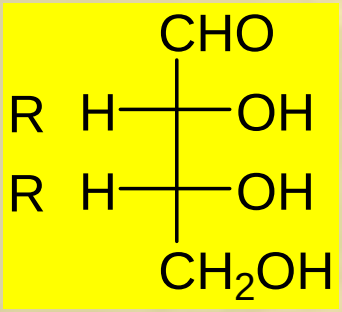


异构体数目—— $2^n = 2^2 = 4$ （n：手性碳原子数目）

1和**2**；**3**和**4**互为对映关系。**1**和**3**、**4**也不能重合，是立体异构，但不是镜像关系。这种不是镜像关系的立体异构称为非对映异构。非对映异构体具有不同的物理或化学性质。

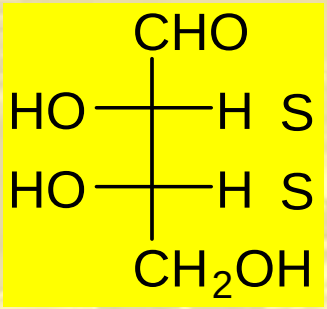
赤式和苏式：

含两个不对称碳的分子，若在**Fischer**投影式中，两个 **H**在同一侧，称为赤式，在不同侧，称为苏式。



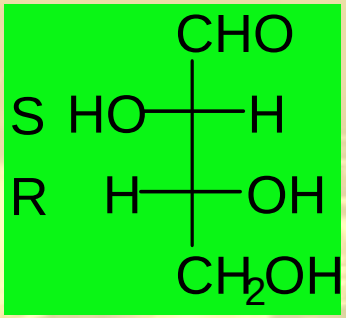
(i)

(2*R*,3*R*)-(-)-赤藓糖



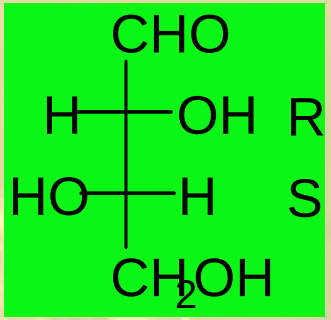
(ii)

(2*S*,3*S*)-(+)-赤藓糖



(iii)

(2*S*,3*R*)-(+)-苏阿糖

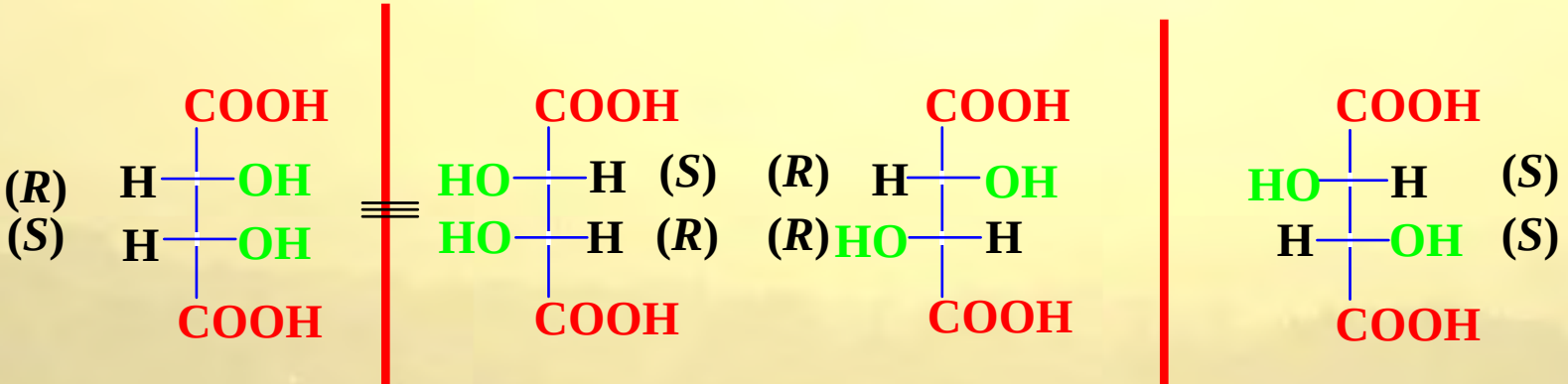


(iv)

(2*R*,3*S*)-(-)-苏阿糖

2. 含两个相同手性碳原子化合物的对映异构

以酒石酸为例



	mp	$[\alpha]_D$(水)	溶解度(g/100ml)	pKa_1	pKa
(+)-酒石酸	170°c	+12.0	139	2.98	4.23
(-)-酒石酸	170°c	-12.0	139	2.98	4.23
(±)-酒石酸 (dl)	206°c	0	20.6	2.96	4.24
meso-酒石酸	140°c	0	125	3.11	4.80

1和2，3和4互为对映关系，但仔细观察会发现1和2可以重合，是同一物质。这是因为1和2分子中有一个对称面，因此分子无手性。把分子内含有平面对称性因素的没有旋光性的立体异构体称为内消旋体(meso)。可见：分子有手性中心，分子不一定有手性。

1和3或4是非对映体。等量的3和4构成外消旋体，但外消旋体是混合物，在性质上不同于内消旋化合物。

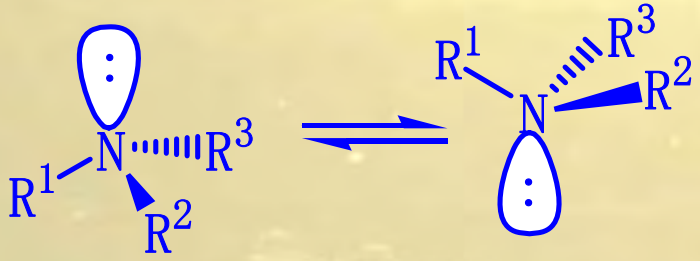
一个含有n个不对称碳原子的直链化合物，如果它有可能出现内消旋型的旋光异构体，那么它的旋光异构体的数目将少于2^n个。

六、不含手性碳原子的手性分子

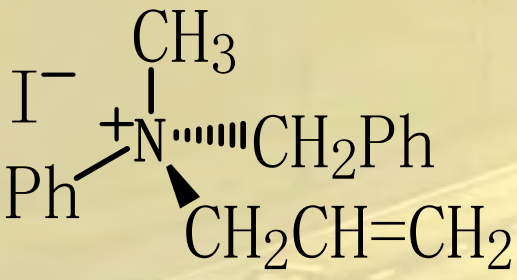
1. 含C以外手性中心的对映异构体

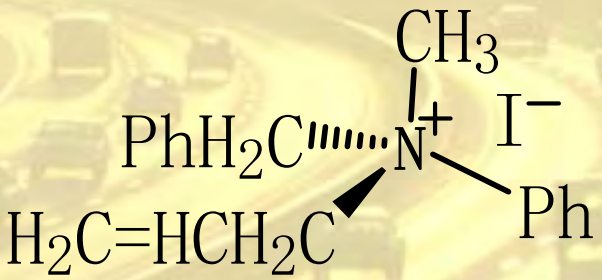
(1). 含N手性中心的对映异构体

三级胺的N原字也是四面体结构，应该有对映体



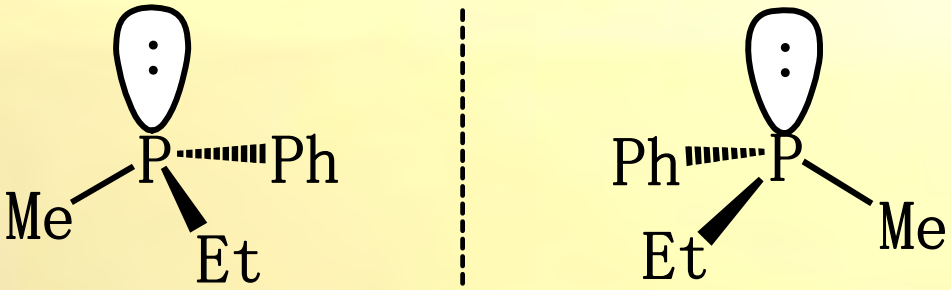
因快速翻转（10^3--10^5/秒）
实际无法拆分





四级铵盐不能翻转
可分出对映体

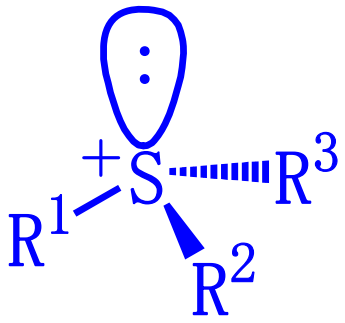
(2). 含P手性中心的对映异构体



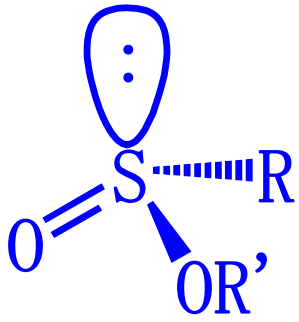
不易翻转

已拆分出对映体

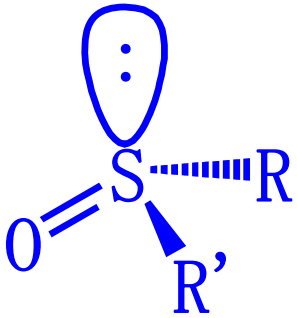
(3). 含S手性中心的对映异构体



锍盐



亚磺酸酯



亚砜

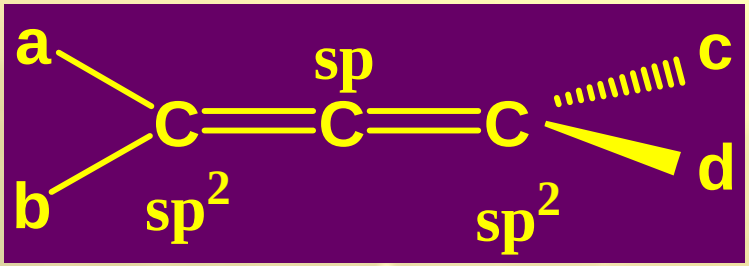
都是四面体结构

都有手性

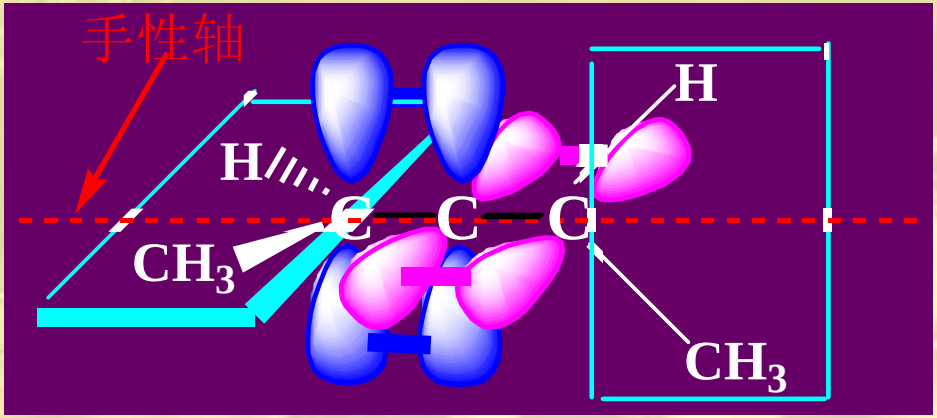
2. 有手性轴的旋光异构体

（1）丙二烯型的旋光异构体

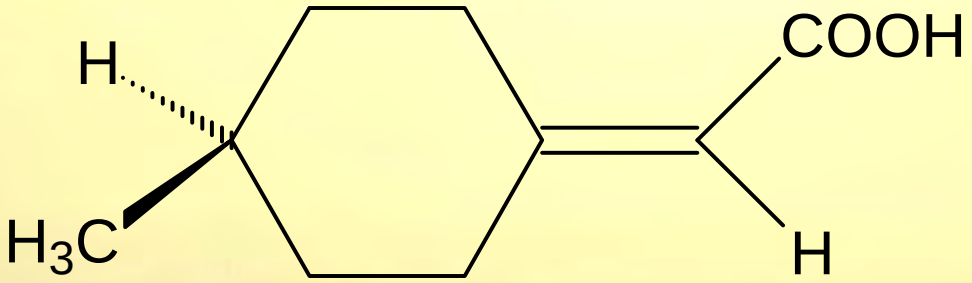
（A）两个双键相连



只要 $\begin{cases} a \neq b \\ c \neq d \end{cases}$ 就有对映体



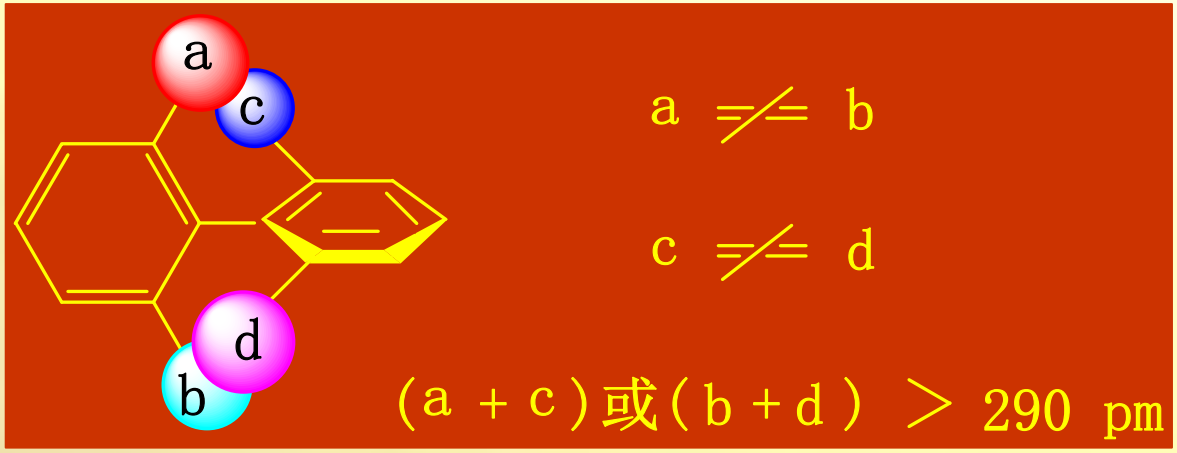
(B) 一个双键与一个环相连（1909年拆分）



$[\alpha]_D^{25} = \pm 81.4^o$（乙醇）

(C) 螺环形

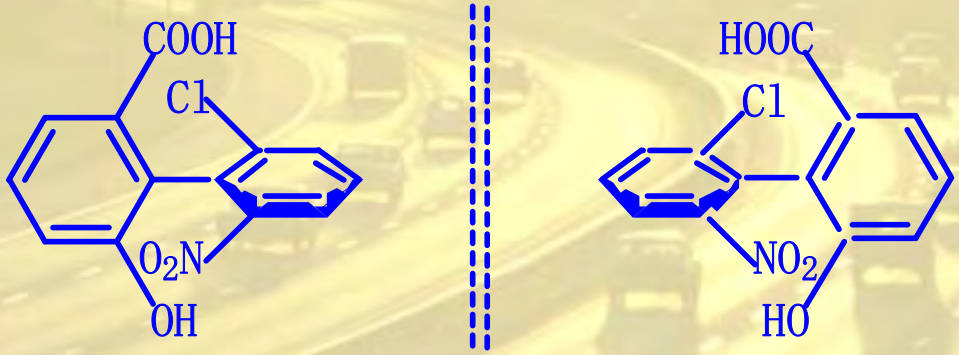
（2）联苯型的旋光异构体



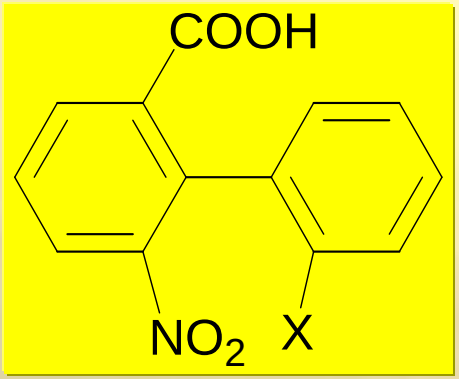
由于位阻太大引起的旋光异构体称为位阻异构体。

某些原子或基团的半径(pm)如下：

H	COOH	CH_3	F	Cl	Br	I	OH	NH_2	NO_2
94	156	205	138	189	211	220	145	156	192



旋光异构体在适当的条件下会发生消旋。例如：



温度：118°

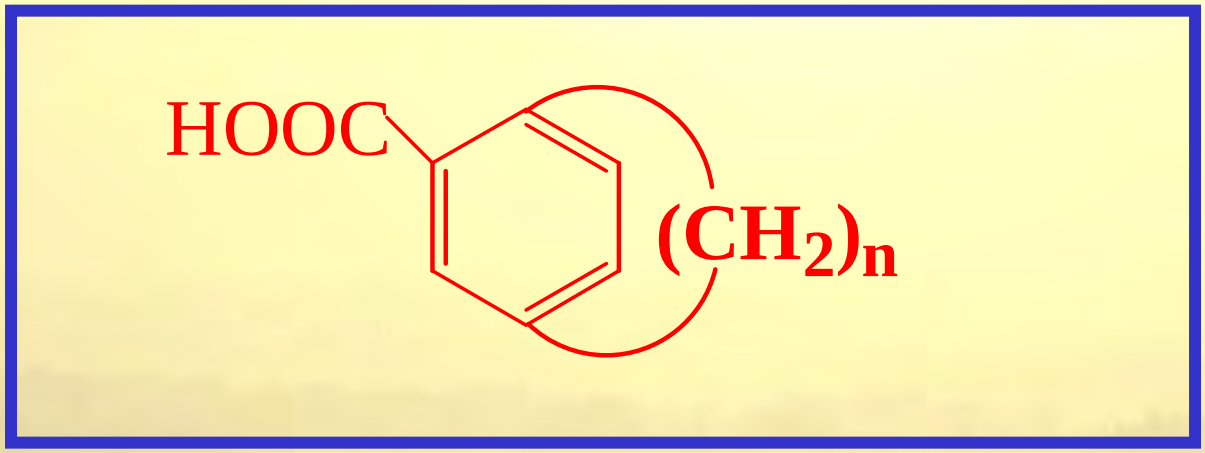
	X=CH_3	NO_2	COOH	OCH_3
基团半径pm	205	192	156	145
消旋化 $t_{1/2}$	179分	125分	91分	9.4分

半衰期越短，说明旋转的阻力越小。

$I>Br>>CH_3>Cl>NO_2>COOH>>NH_2>OCH_3>OH>F>H$

阻转阻力下降

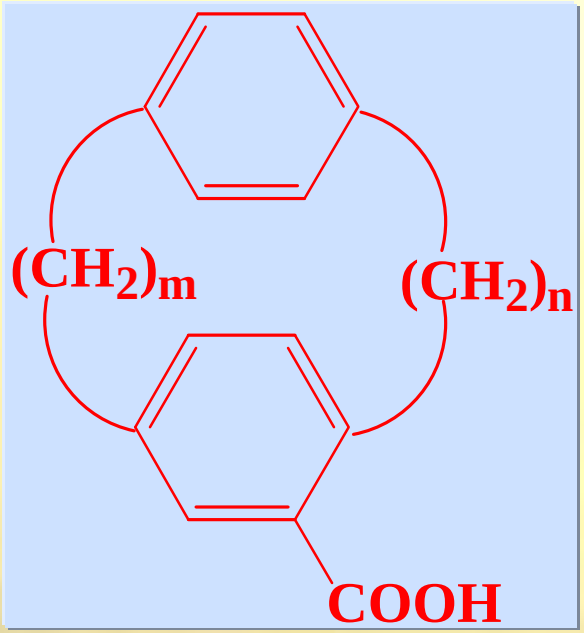
（3）把手化合物



n=8，可拆分，光活体稳定。

n=9，可拆分， 95.5°C时，半衰期为444分。

n=10，不可拆分。



n=4

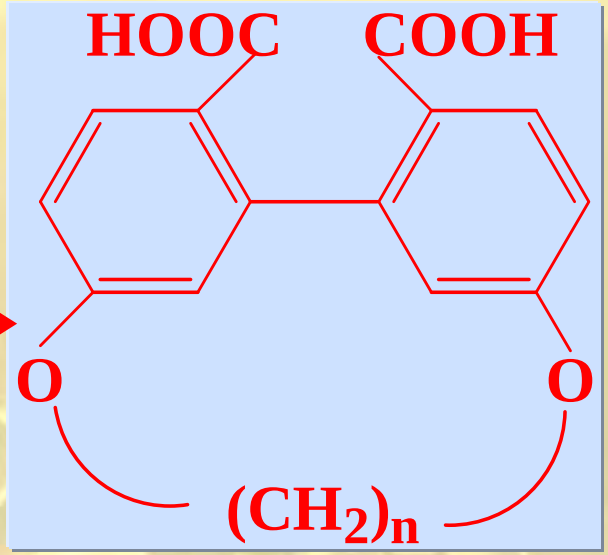
m=4

可拆分

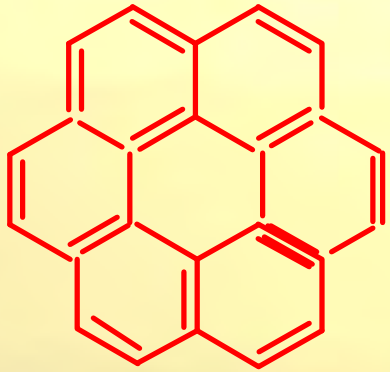
43°C

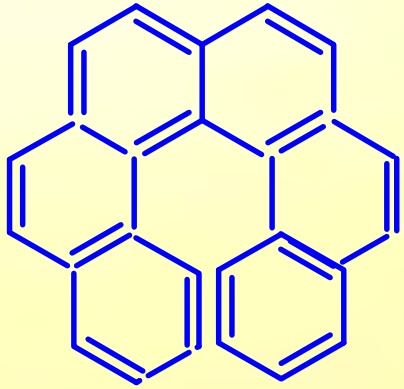
n=8

半衰期170分。



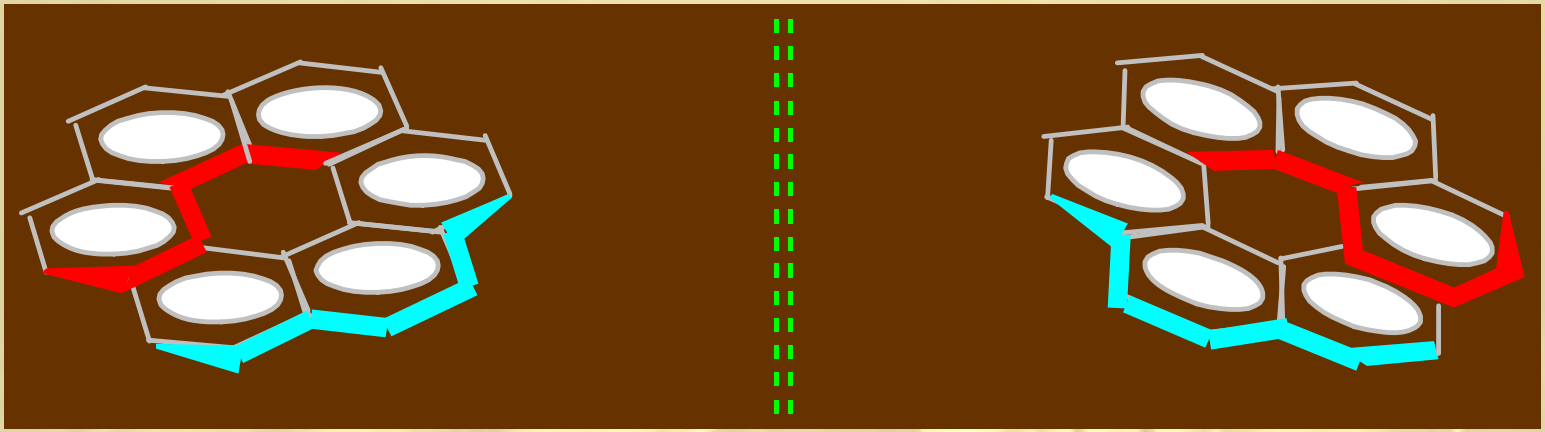
3.有手性面的旋光异构体





蒄（无手性）

六螺并苯（有手性）

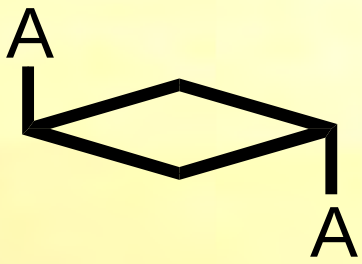


七、环状化合物的立体异构

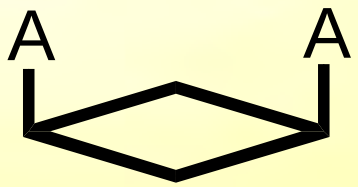
实验证明：单环化合物有否旋光性可以通过其平面式的对称性来判别，凡是有对称中心和对称平面的单环化合物无旋光性，反之则有旋光性。

无旋光（对称面）

有旋光

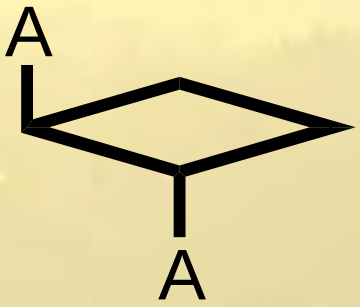


无旋光（对称中心）

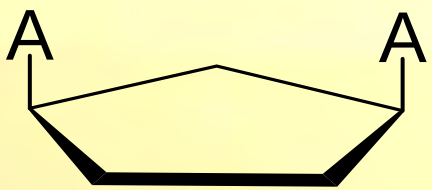


无旋光(对称面)

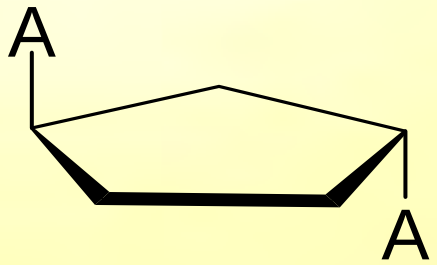
无旋光（对称面）



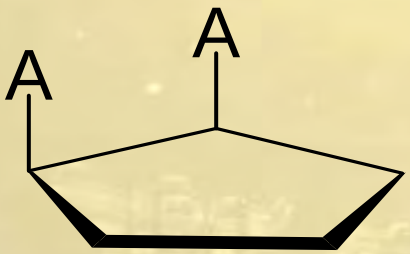
有旋光



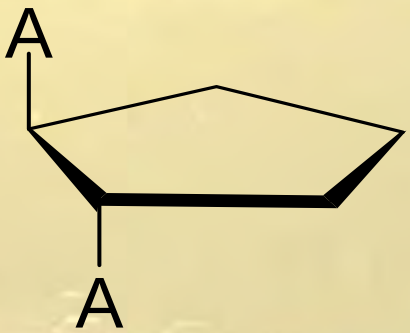
无旋光（对称面）



有旋光

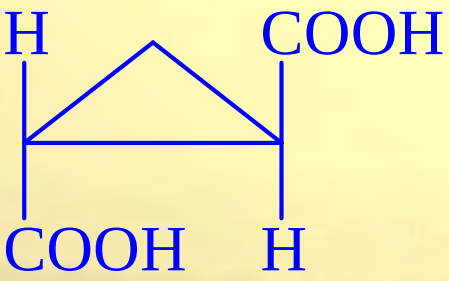


无旋光（对称面）

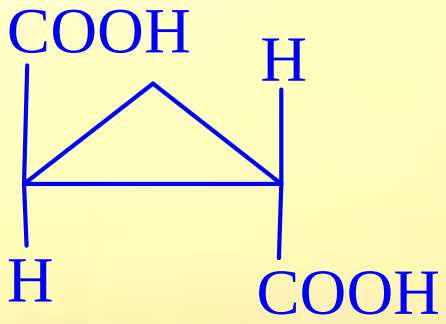


有旋光

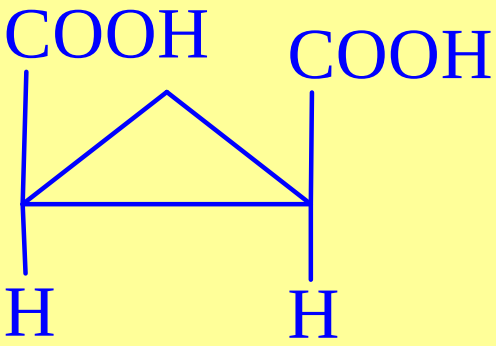
对于具有手性的环状化合物，仅用顺、反标记不能表明其构型，必须采用**R,S**标记。例如：



(1R,2R)-1,2-环丙烷二甲酸



(1S,2S)-1,2-环丙烷二甲酸



该顺式化合物与上面的两个反式异构体互为非对映异构体。

上述分析都是建立在“环是平面结构”的基础上的，实际上，除了三元环，都不是平面结构。

如果把构像也考虑进去，结论是否一样？

以1,2-二甲基环己烷为例：

顺式：　通过转环作用，对映体可以互变，故无手性

结论：用平面式分析，化合物是内消旋体-- 无手性

用构象式分析，对映体可以互变--无手性

反式：　无论是 **aa** 构象或转环后的 **ee** 构象

都有一对对映体，故有手性

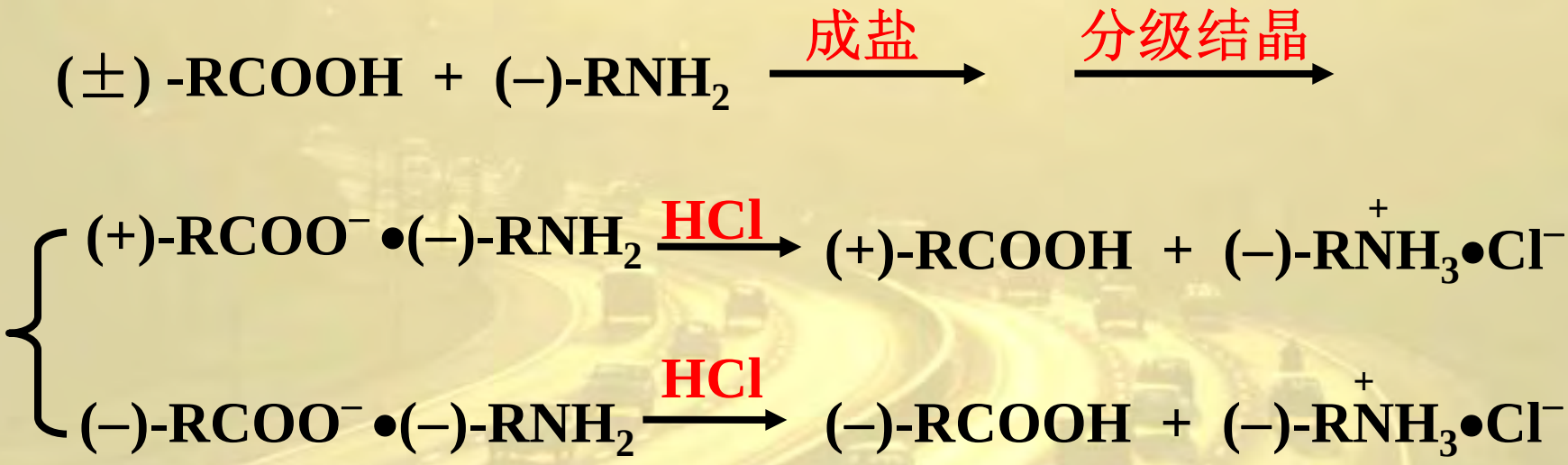
构象分析的结论与平面结构的分析相同

为方便起见，可用平面结构来分析

八、外消旋体的拆分

将外消旋体拆分成左旋体和右旋体，称为外消旋体的拆分。

1.化学拆分法—形成和分离非对映异构体的拆分法



拆分试剂的条件

（1）拆分剂与被拆分物之间易反应生成非对应体,分开后又易于还原。

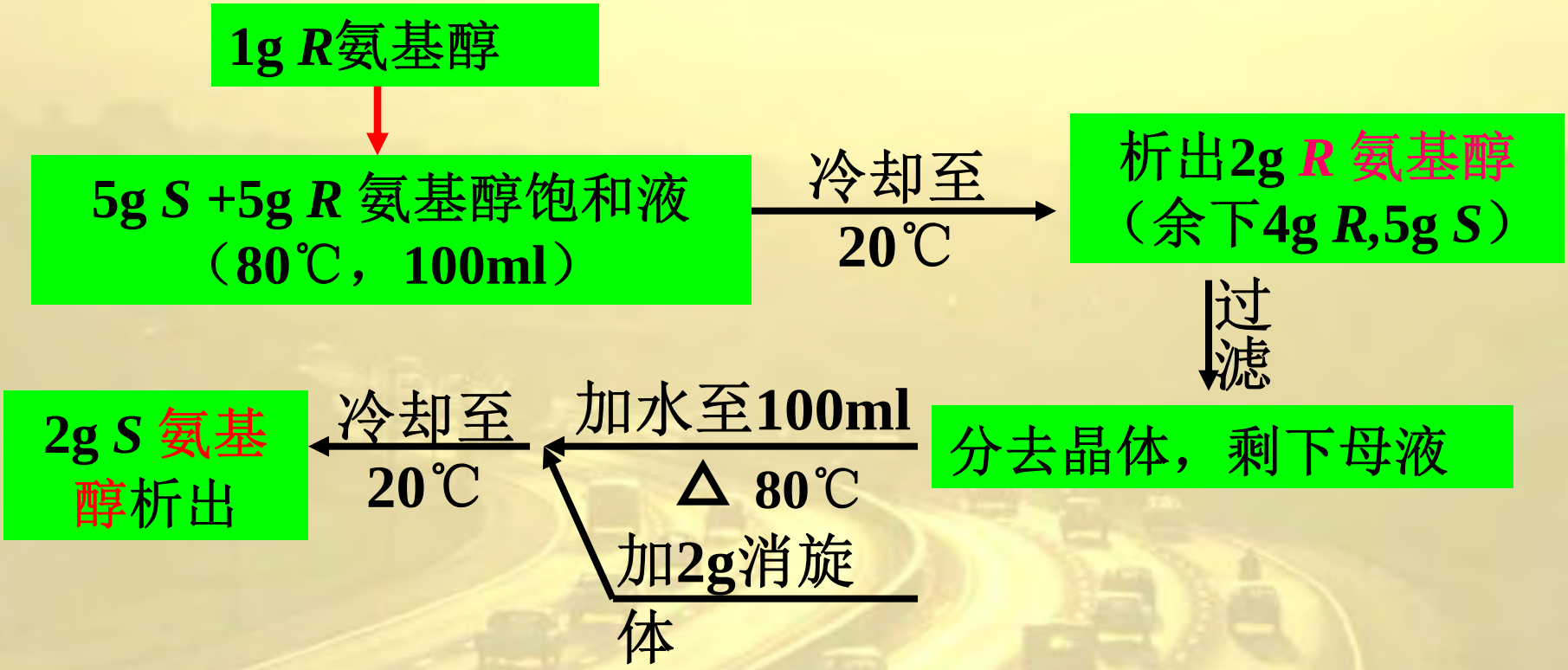
（2）两个非对映体在溶解度上有明显的差别。

（3）拆分剂 应当尽可能地达到旋光纯。

（4）拆分剂必须是廉价的，易制备的，或易于回收。

2. 接种晶种拆解法

一个例子：



3.微生物或酶作用下的析解

生物体中的酶或细菌等具有旋光性，当它们与外消旋体作用时，具有较强的选择性。例如，在外消旋酒石酸中培养青霉素，只消耗右旋酒石酸，留下左旋酒石酸。

4.色谱分离法

选择光活性物质作柱色谱的吸附剂

5. 机械分离法

九、旋光异构在研究反应历程中的应用举例

1. 确立烷烃卤代机理

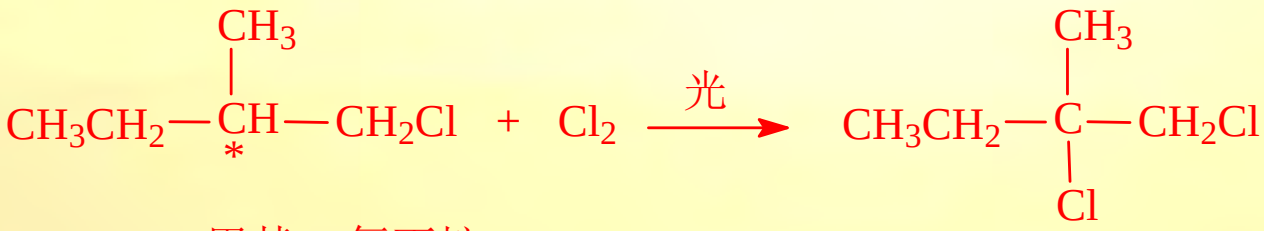
在1940年以前，认为烷烃卤代链增长步骤是：

$$X\cdot + R-H \longrightarrow RX + H\cdot$$
$$H\cdot + X_2 \longrightarrow HX + X\cdot \qquad (1)$$

实际的机理认为是：

$$X\cdot + R-H \longrightarrow HX + R\cdot$$
$$R\cdot + X_2 \longrightarrow RX + X\cdot \qquad (2)$$

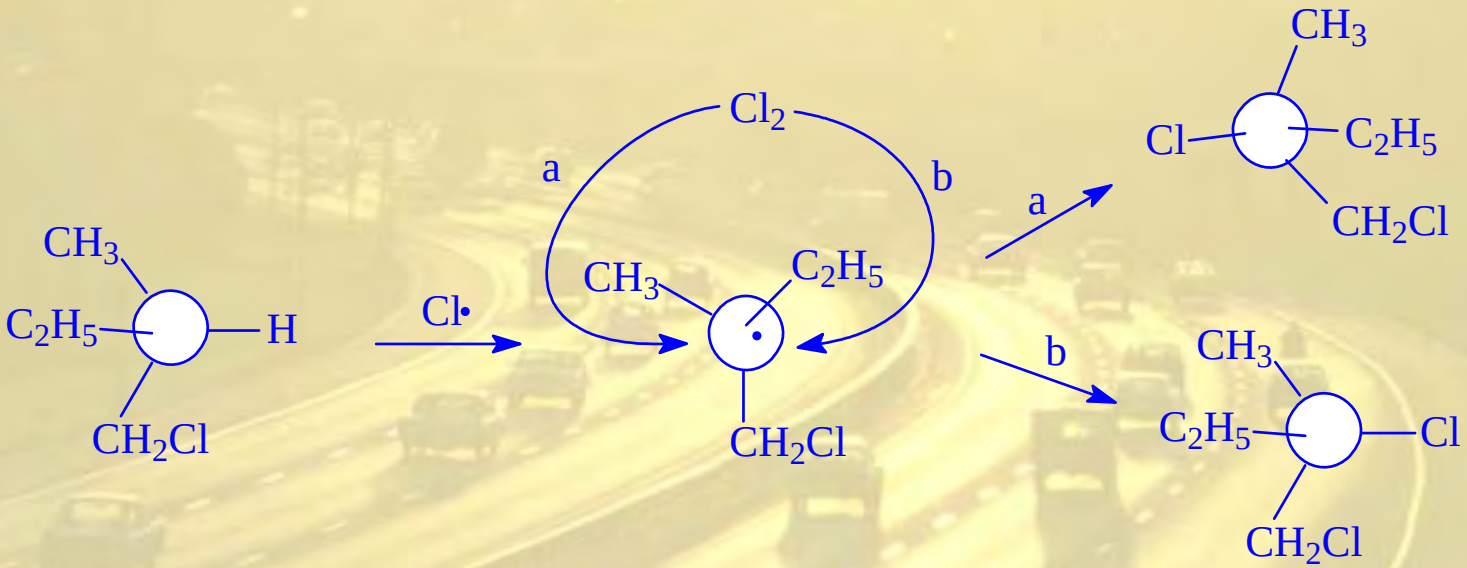
H. C. Brown的证明：



(S)-(+)-2-甲基-1-氯丁烷

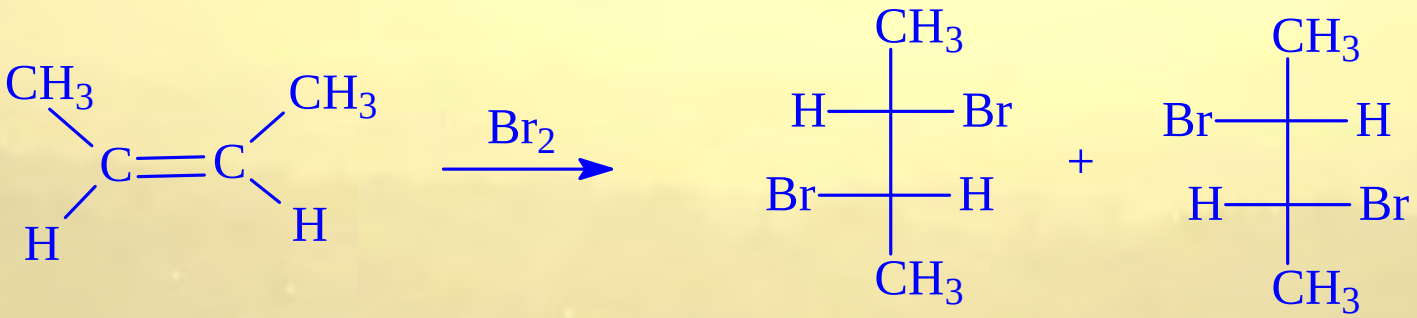
(±)-2-甲基-1,2-二氯丁烷

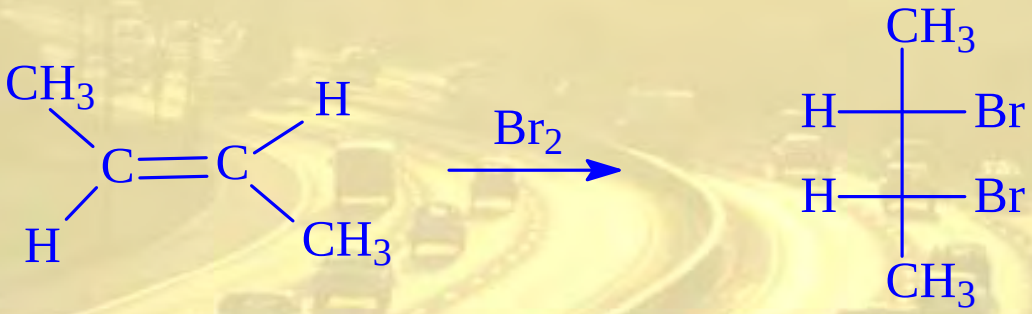
如果按(1)的方式反应，氯直接与R结合释放出H自由基，从光学活性的原料不应得到外消旋的产物。而按照(2)的方式反应，有碳自由基中间体形成，这将生成外消旋的产物。



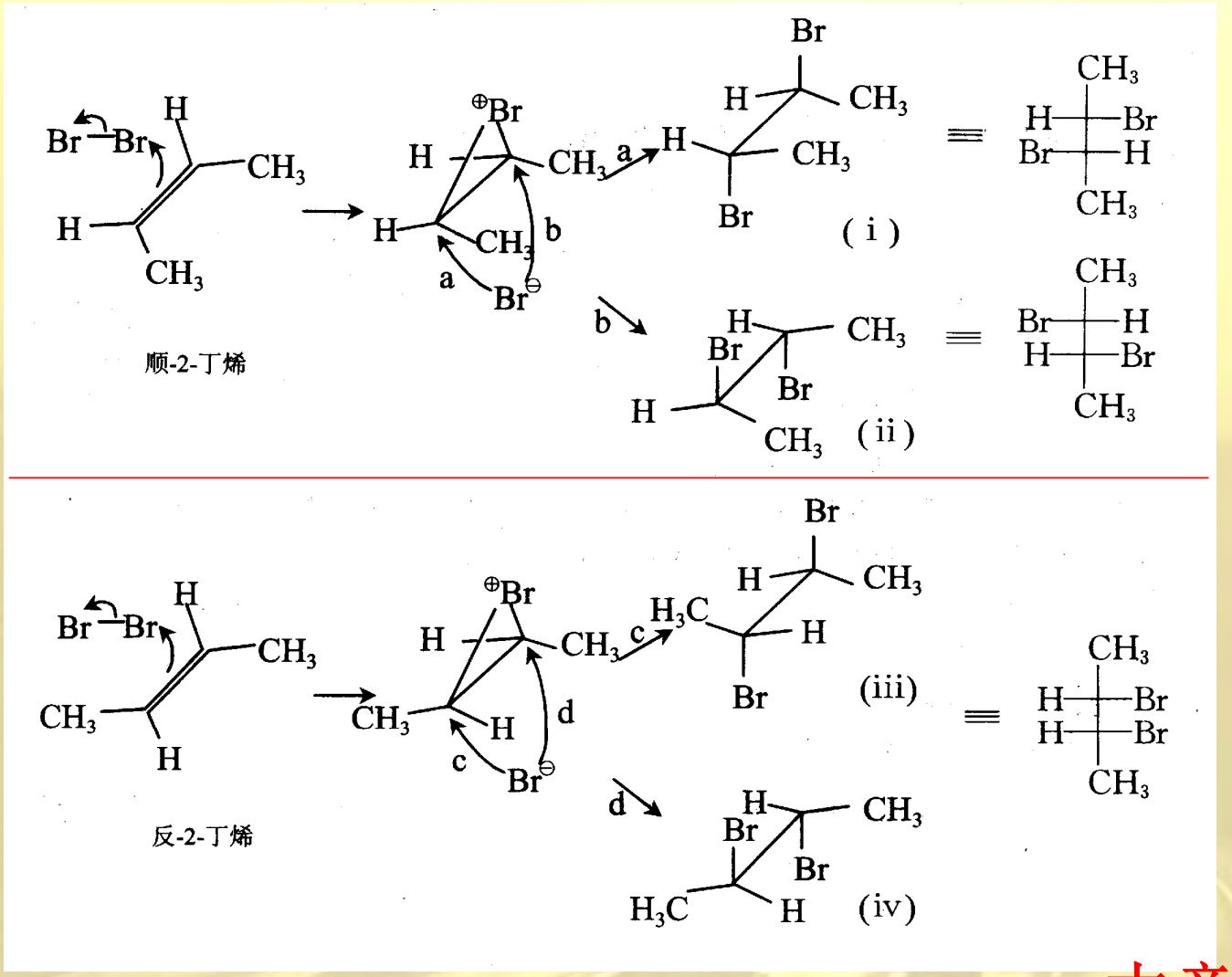
2. 卤素对烯烃的加成

实验事实：

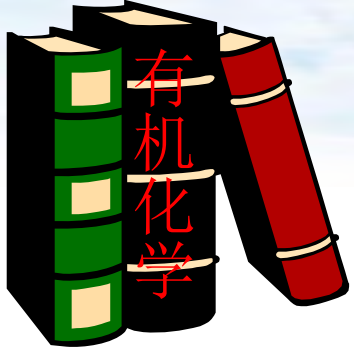




解释：



本章结束



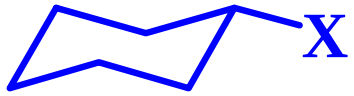
第九章、卤代烃

University of Science and Technology of China

一、分类和命名　　R-X

1.分类：按所连烃基不同分类

饱和卤代烃：$CH_3CH_2CH_2X$



不饱和：

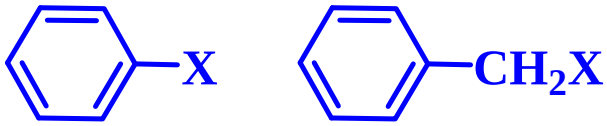
$RHC{=}CH{-}X$　乙烯式

$RHC{=}CH{-}CH_2X$　烯丙式

$RHC{=}CH{-}CH_2CH_2X$　独立式

} 活性差别很大

卤代芳烃：



按所连的C原子不同分类

一级卤代烃　$R{-}CH_2X$

二级　$R{-}\underset{\displaystyle R'}{\overset{}{C}}HX$

三级　$R{-}\underset{\displaystyle R^3}{\overset{\displaystyle R^2}{C}}X$

Organic Chem

也可按所含卤原子数目分为：

一卤代物： R-X

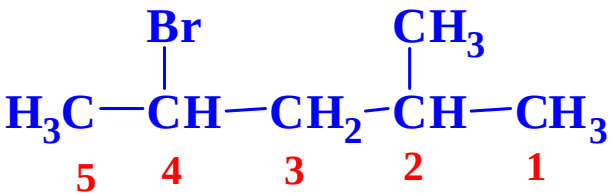
二卤代物： CH_2X_2

多卤代物： CHX_3，CX_4

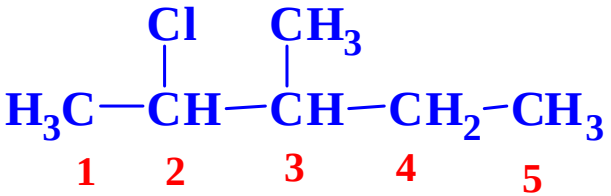
2.命名： 系统命名法

含卤原子的最长碳链为主链，X作为取代基，从靠近取代基的一端开始编号。取代基的列出次序按基团的顺序规则（后面的基团先列出）

例：



2-甲基-4-溴戊烷

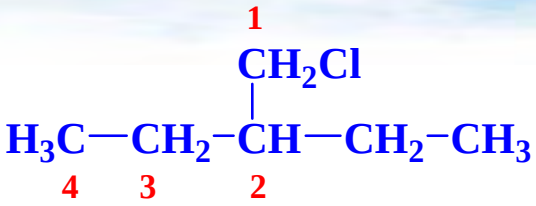


3-甲基-2-氯戊烷

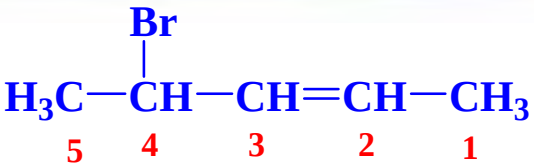
(取代基离两端等距离，

偏后的基团先列出)

Organic Chem



2-乙基-1-氯丁烷



4-溴-2-戊烯

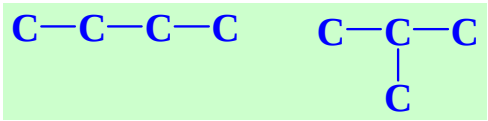
优先使双键的位次最小

（国际：基团的列出顺序按英文字母的顺序）

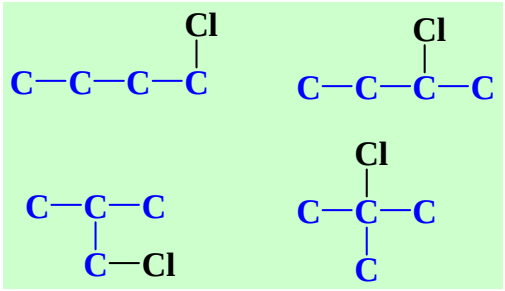
3.异构现象：

异构体数目比相应的烷烃多：
既有碳架不同，又有卤原子位置的不同。

例：丁烷：



氯代丁烷：



Organic Chem

二.卤代烃的物理性质

形态： **R-Br (1C)　R-Cl (1-2C)　R-F (1-3C)** 气体
其他一般为液体，高级卤代烃为固体

b.p.　：　RI > RBr > RCl > RF

比重： **RF、RCl < 1;　　RBr、RI、Ar-X > 1**
卤原子增加，d增大

可极化性：**RI > RBr > RCl > RF**

溶解性：不溶于水（虽有极性，但不与水形成**H-**键）
易溶于有机溶剂。

光谱性质： **IR：**

ν_{C-F} 1000-1350 cm^{-1} (S)

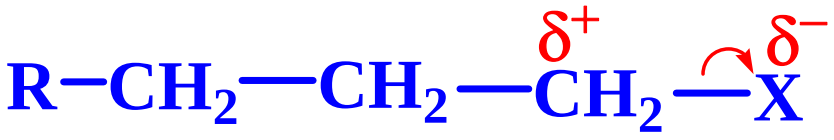
ν_{C-Cl} 700-750 cm^{-1} (m)

ν_{C-Br} 485-610 cm^{-1} (m)

ν_{C-I} 485-610 cm^{-1} (m)

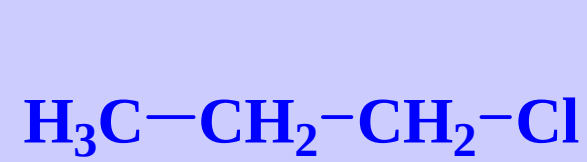
NMR:

1.24-1.55

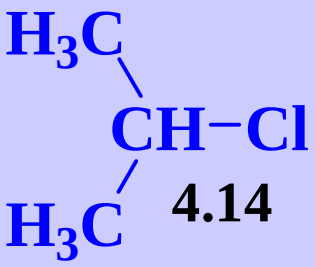


1.03-1.08 2.16-4.4

例：



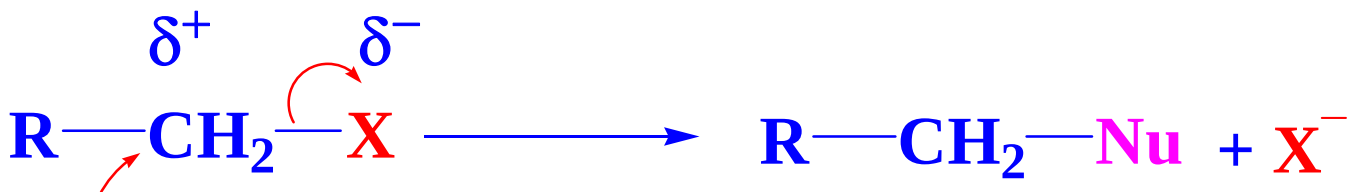
(1.06) (1.81)(3.47)



1.55

三、卤代烃的化学性质：

（一）亲核取代反应



底物

亲核试剂 Nu-

离去基团

Nucleophilies

反应是由带负电荷（或孤对电子）的试剂进攻带正电荷的C原子引起的——亲核取代（S_N）

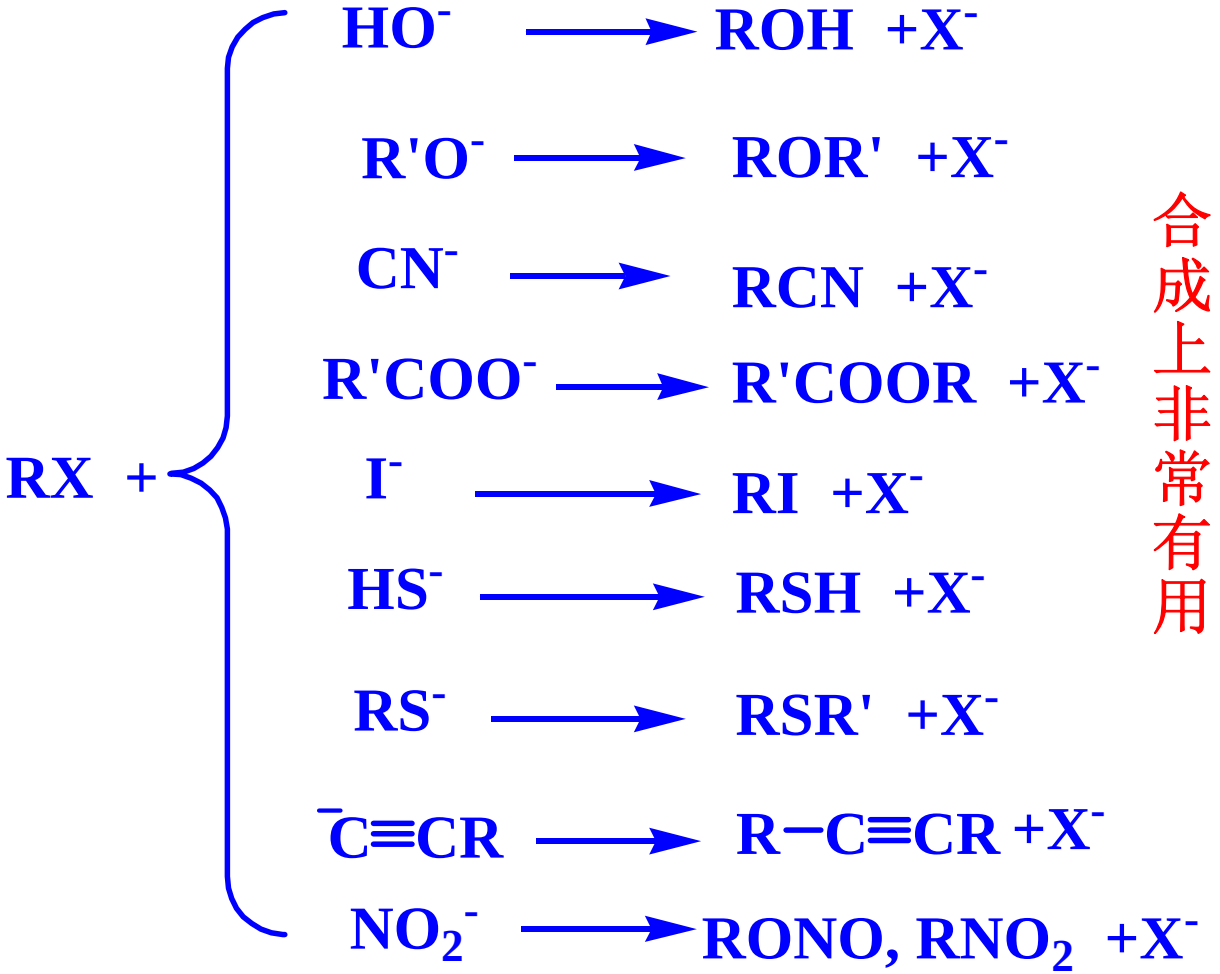
Substitution Nucleophilic

Organic Chem

常见的亲核取代反应：

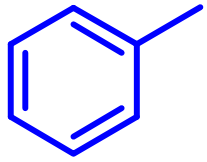
底物 + 亲核试剂

(1)中性　　负离子



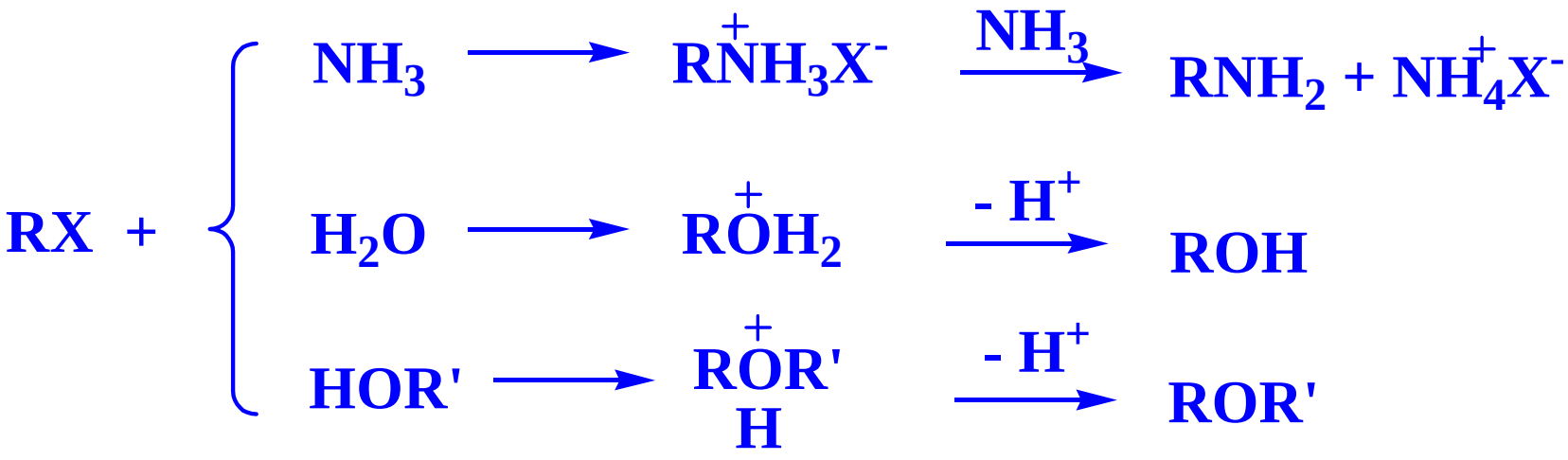
不同类RX的鉴别：

$$RX + AgNO_3 \longrightarrow RONO_2 + AgX\downarrow$$

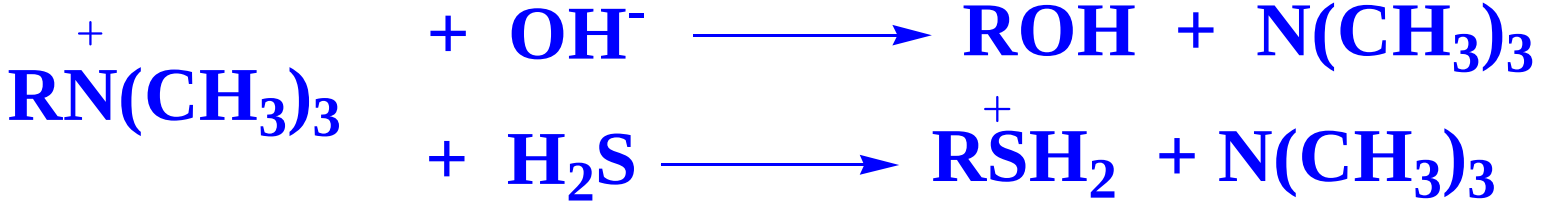
R	反应现象
$PhCH_2-$ $H_2C=CH-CH_2-$ 3°	立即产生沉淀
2°	加热，产生沉淀
1°	加热，等一段时间 才产生沉淀
	长时间加热， 也不产生沉淀

Organic Chem

(2) 中性分子　中性分子



(3). 底物为正离子：



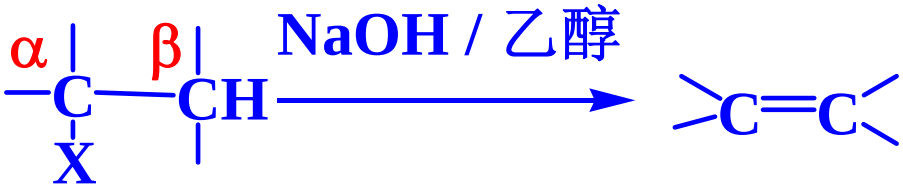
卤代烃的亲核取代生成多类重要产物，最有用的有机反应之一.

反应活性：　**RI > RBr > RCl > RF**

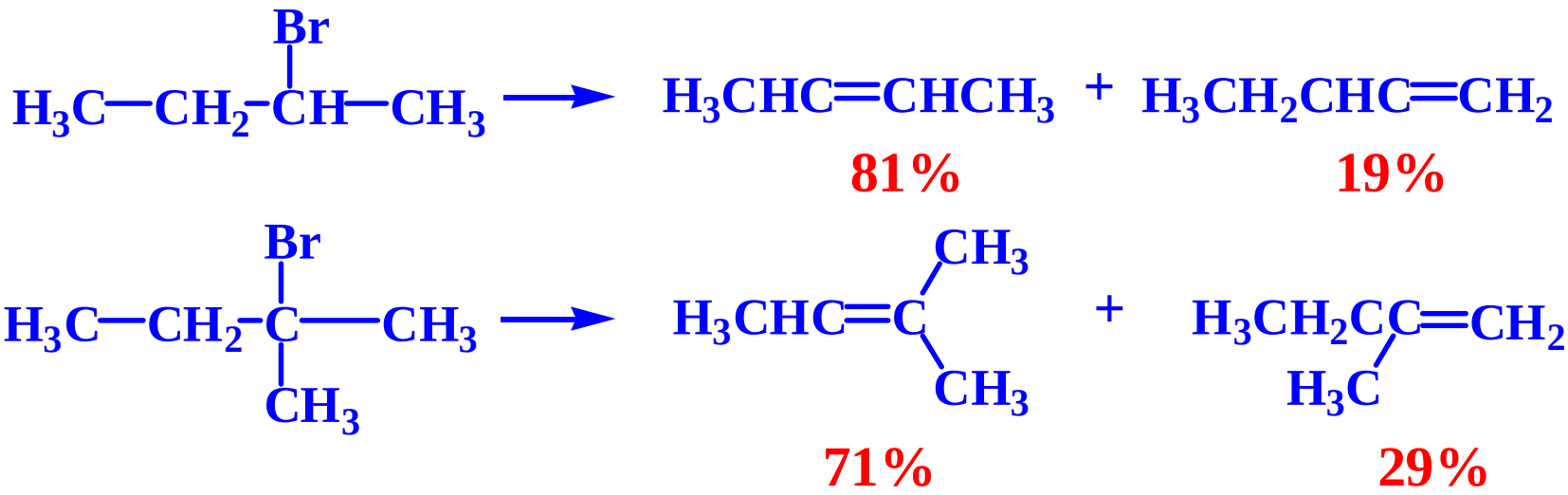
$$\left\{\begin{array}{l} H_2C{=}CHCH_2X \\ PhCH_2X \\ R_3C\text{-}X \end{array}\right. > R_2CHX > RCH_2X > \begin{array}{c} CH_2{=}CHX \\ Ph\text{-}X \end{array}$$

（二）、消除反应：

β - 消除：



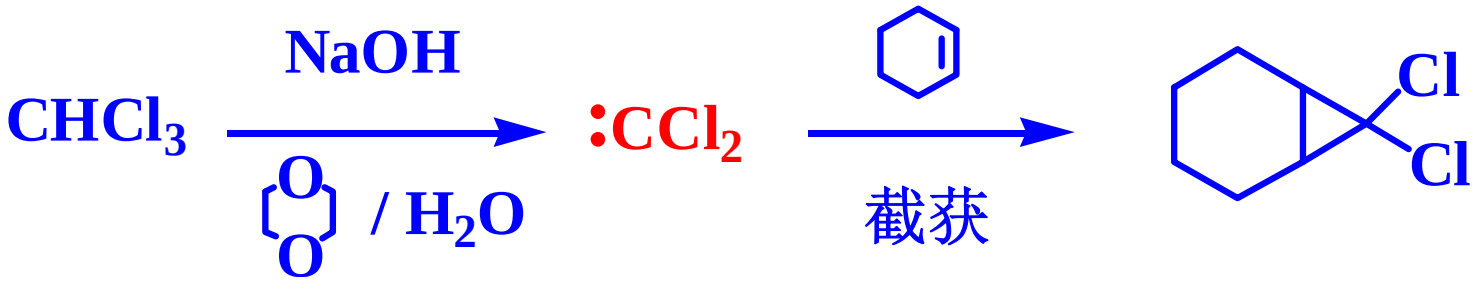
3° > 2° > 1°



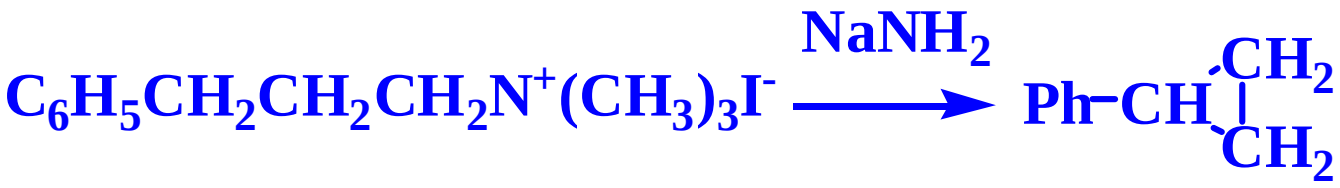
主要生成双键上烃基取代较多的烯—扎依采夫规则

Organic Chem

α - 消除：

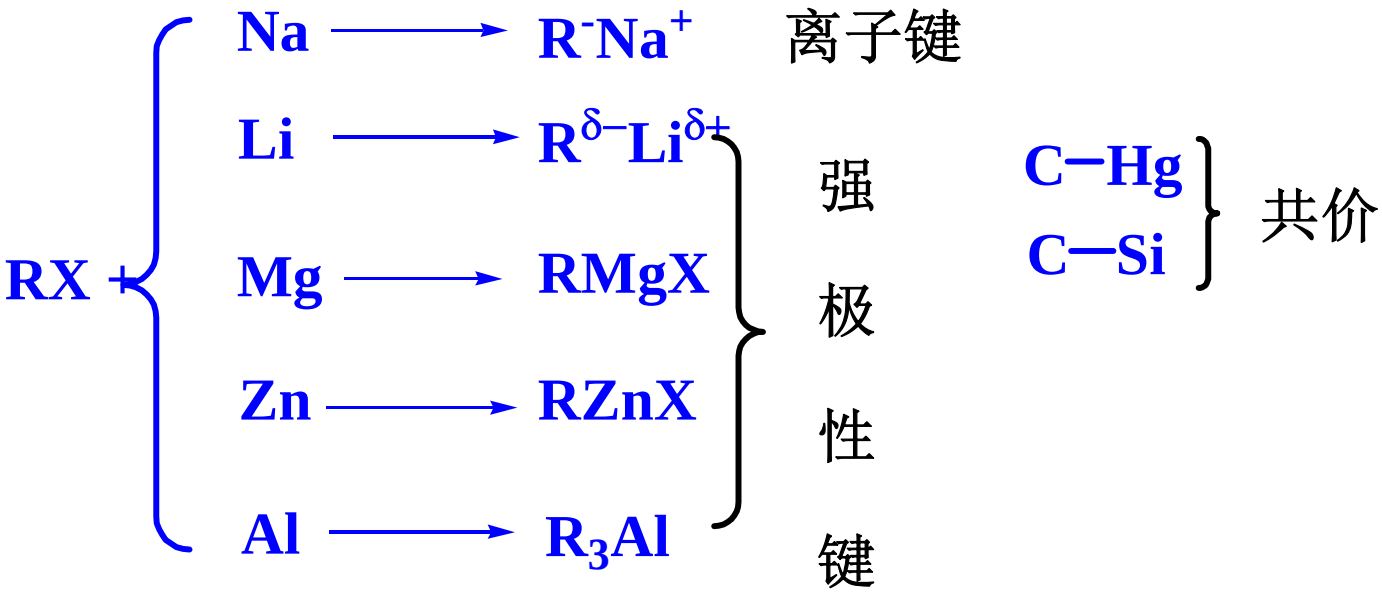


γ (δ)-消除



Organic Chem

（三）、与金属的反应：



1.与镁的反应

$$RX + Mg \xrightarrow{\text{无水乙醚}} RMgX$$

格氏试剂 (Grignard)

Organic Chem

1）反应活性: RI > RBr > RCl > RF

1ºR产率较好，2º、3º可有消除、偶联发生

$PhCH_2X$, $CH_2=CH-CH_2X$等太活泼，易发生偶联

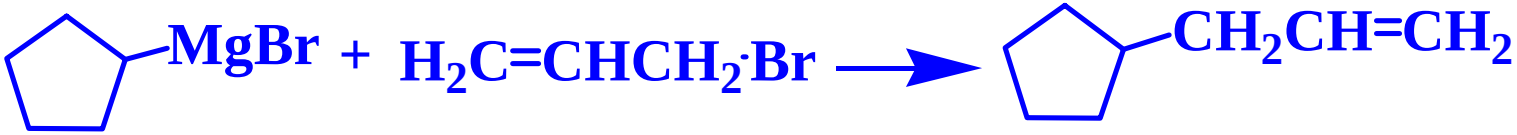
例如 $H_2C=CHCH_2Cl + Mg \longrightarrow H_2C=CHCH_2MgCl$

$H_2C=CHCH_2Cl$ ↓

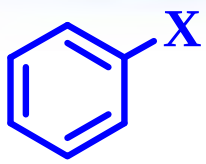
$H_2C=CHCH_2CH_2CH=CH_2$

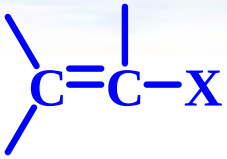
为避免偶联发生，宜在低温，稀醚液中进行

应用： 合成端稀



Organic Chem





与Mg反应活性低，　常用溴化物或碘化物

高沸点溶剂（ 　,CH_3O-$CH_2CH_2OCH_3$）

(2). 反应条件，注意事项：

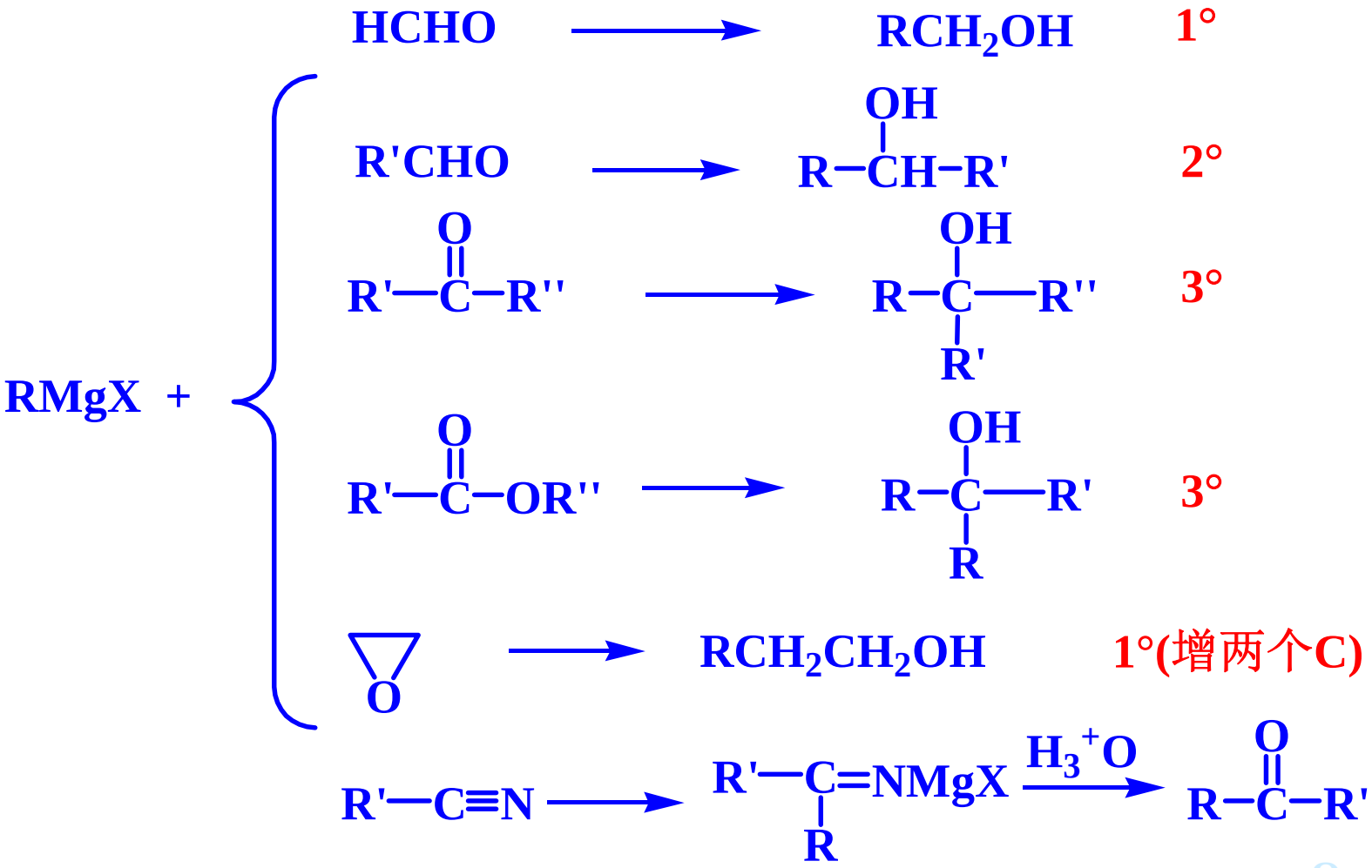
干燥、隔绝空气，无活性氢化物

$$RMgX + \begin{cases} H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X \\ HOR' \longrightarrow RH + Mg(OR')X \\ R'COOH \longrightarrow RH + Mg\begin{matrix} X \\ OOCR' \end{matrix} \end{cases}$$

$$RMgX + \begin{matrix} O_2 \longrightarrow 2ROMgX \\ CO_2 \longrightarrow RCOOMgX \end{matrix}$$

(3).格氏试剂的用途

用于制 1º、2 º、3 º醇及酮等。

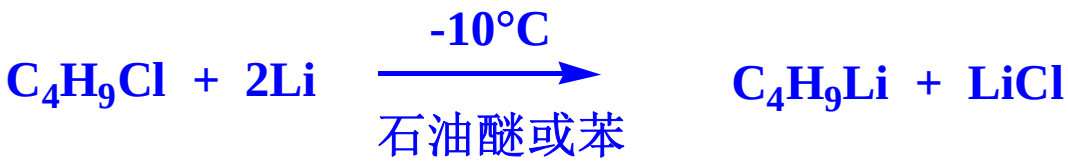


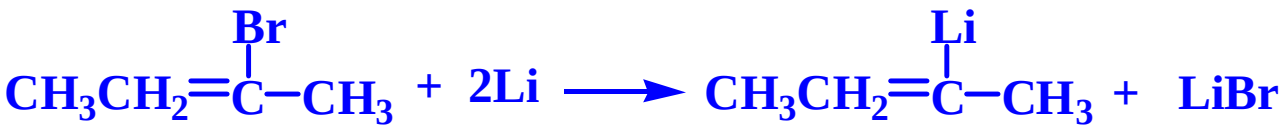
Organic Chem

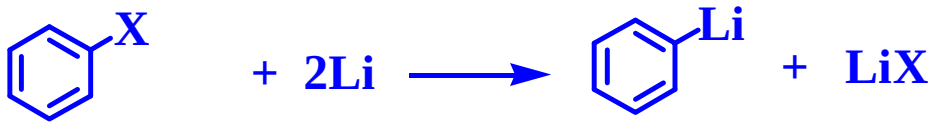
➢用于制还原电位低于Mg的金属化合物

2.卤代烃与Li的反应

(1).锂化物







一般用RCl，RBr。（RI易发生偶联）

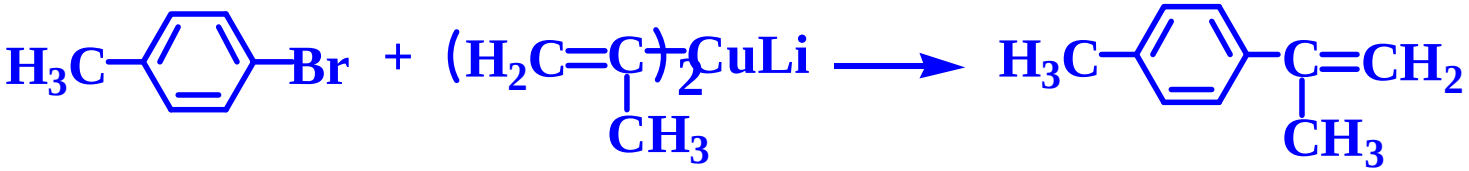
Organic Chem

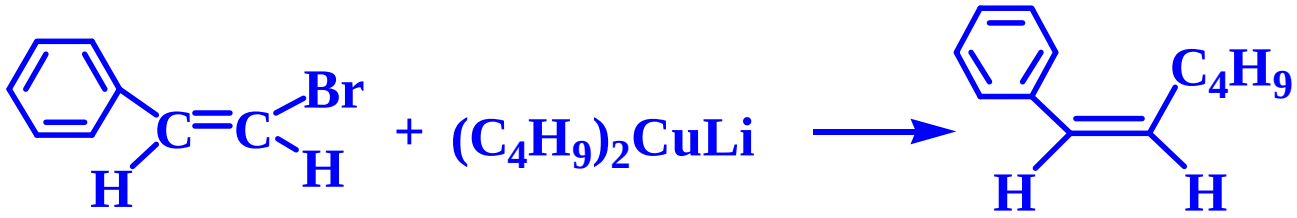
(2).二烷基铜锂的制备和应用.

$$2RLi + CuI \longrightarrow R_2CuLi + LiI$$

$$R_2CuLi + R'X \longrightarrow R{-}R' + RCu + LiX$$

例：





1. R可为烷、稀、烯丙或苄基（最好为1°）；
2. 反应物中含C=O、COOH、COOR、$CONH_2$等不受影响；
3. 连于双键上的卤代烃与烷基铜锂反应，烷基取代卤原子的位置，且保持原来的几何构型。

四、亲核取代反应的历程及影响因素

(一).两种反应历程 S_N1和S_N2

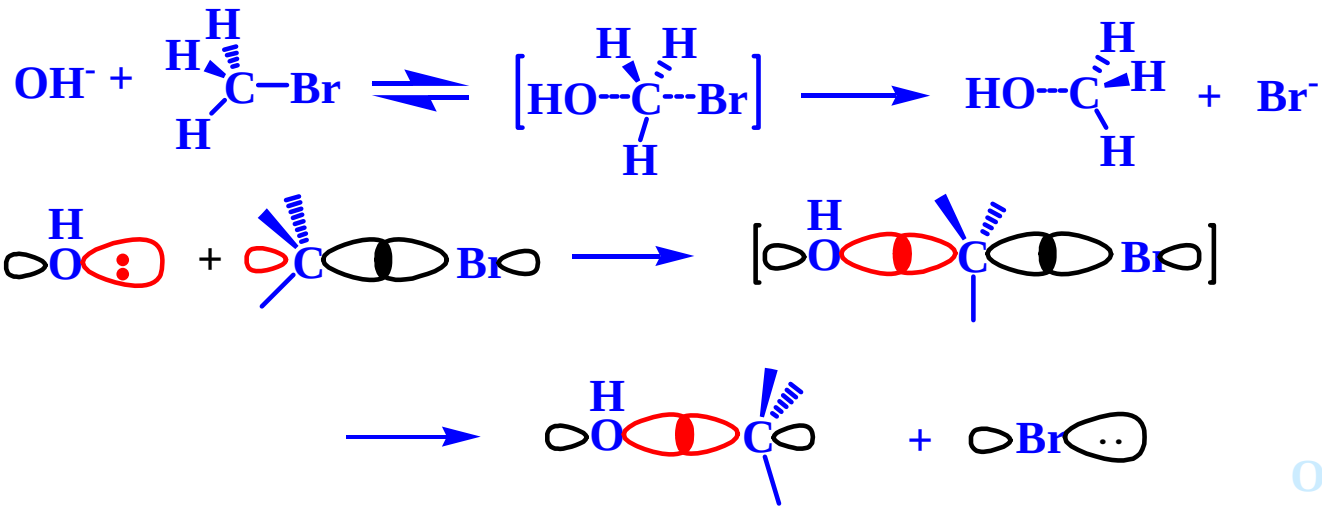
1.双分子亲核取代反应(S_N2)

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

$\upsilon = k[CH_3Br][OH^-]$, 动力学上表现为二级反应

速控步骤：双分子参与。级数与分子数不一定总相同（如溶剂解：双分子，一级反应)

历程：



Organic Chem

反应进程的能量变化曲线如下：

p_{247} 图9.2

特点：亲核试剂从离去基团的背面进攻，产物构型翻转；

一步完成，过度态：中心C为五价，拥挤，能量高。

2. 单分子亲核取代反应（S_N1）

$$(CH_3)_3CBr + OH^-/H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

$\upsilon = k[(CH_3)_3CBr]$ —动力学一级反应，与$[OH^-]$无关。

Organic Chem

分步反应历程：

a $(CH_3)_3C{-}Br \xrightarrow{slow} (CH_3)_3C^+ + Br^-$

b $(CH_3)_3C^+ + OH^- \xrightarrow{fast} (CH_3)_3C{-}OH$

a 是速控步骤，只涉及$(CH_3)_3C$-Br一种组分（S_N1）

反应进程的能量变化曲线：P_{248}图9.3

特点：分步进行，第一步断裂C-Br键生成C^+中间体

需能量较多，$E_1 > E_2$

(二).亲核取代的立体化学

1. S_N2和S_N1的立体化学

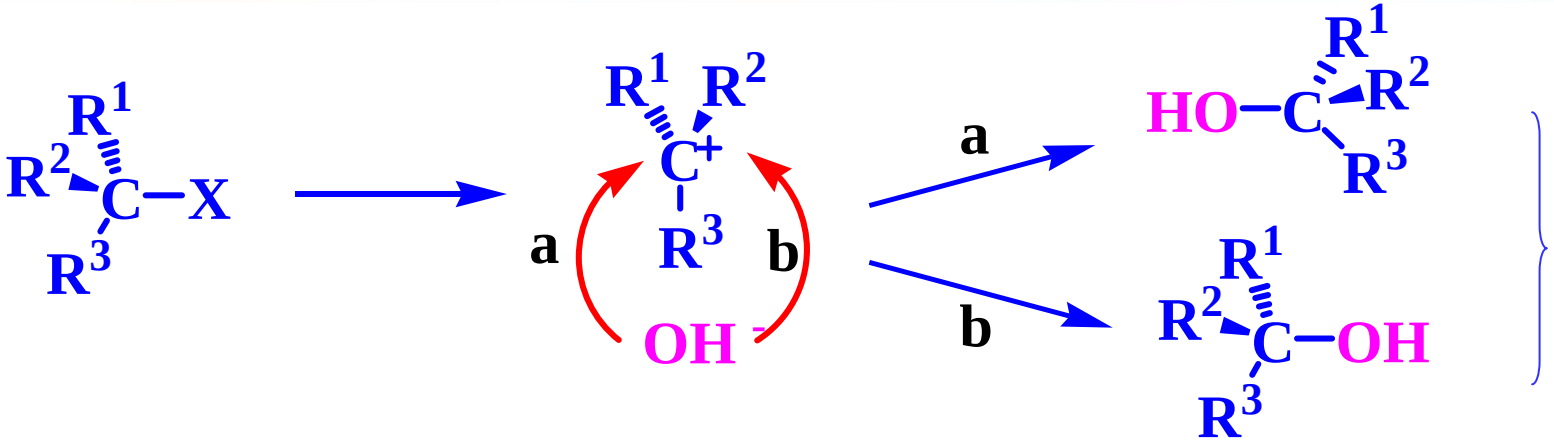
S_N2-背面进攻，构型翻转

证明：

消旋化速度是交换速度的两倍。

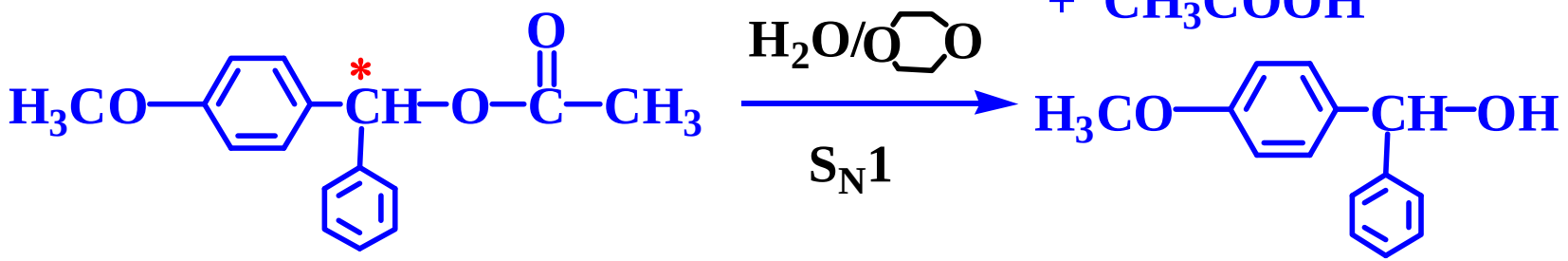
Organic Chem

S_N1：外销旋化：



第一步生成平面形碳正离子，OH^-从平面的两边进攻的机会均等。

例：



Organic Chem

大多亲核取代反应：既非完全构型转化，
也非完全外销旋化。

例：

95%消旋化
5%转化

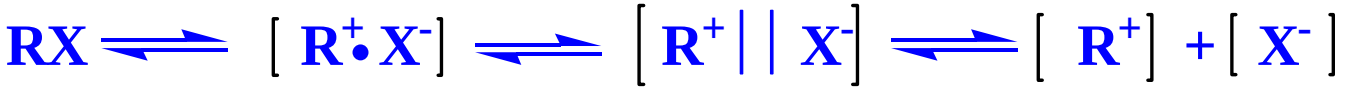
部分按S_N1
部分按S_N2

历程进行

统一用离子对历程解释

Organic Chem

2.亲核取代的离子对历程：



(i) 未电离的反应物

(ii) 紧密离子对

(iii) 溶剂分隔离子对

(iv) 完全溶剂化的自由离子

亲核试剂只能从背面进攻

构型转化

部分亲核试剂可取代溶剂正面进攻

部分转化
部分外销旋

完全
外销旋化

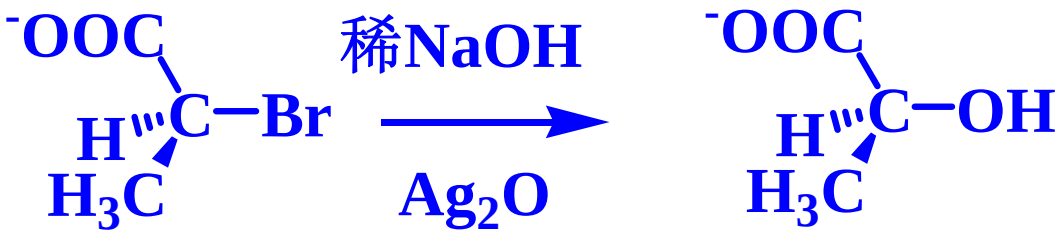
亲核试剂可在电离的任何阶段进攻反应物
取决于：反应物结构、试剂的亲核性、溶剂性质

Organic Chem

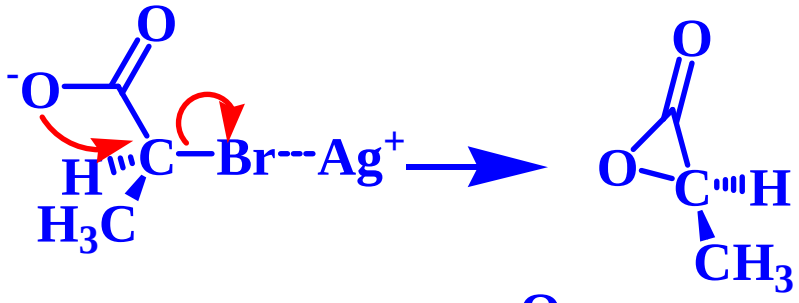
C^+不稳定：试剂亲核性强—在(i)、(ii)阶段反应

C^+稳定：溶剂离解能力强—在(iii)、(iv)阶段反应

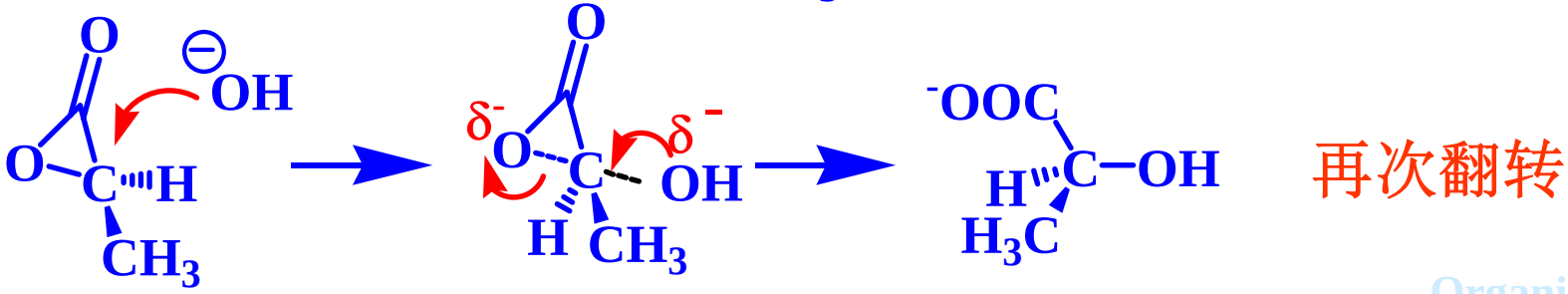
3. 邻基参与



构型保持，用上述历程无法解释 ⇨ 邻基参与



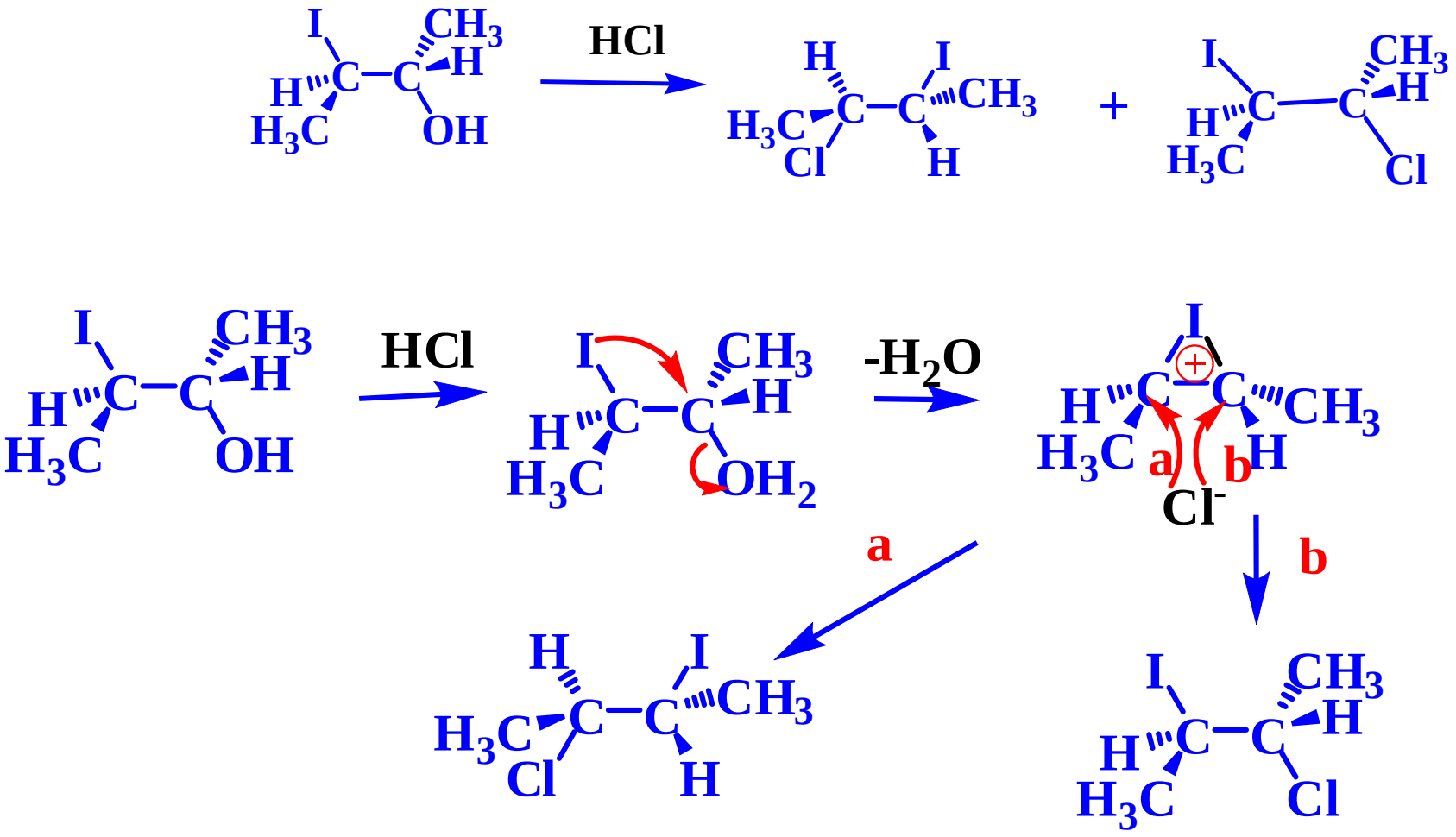
构型翻转



再次翻转

Organic Chem

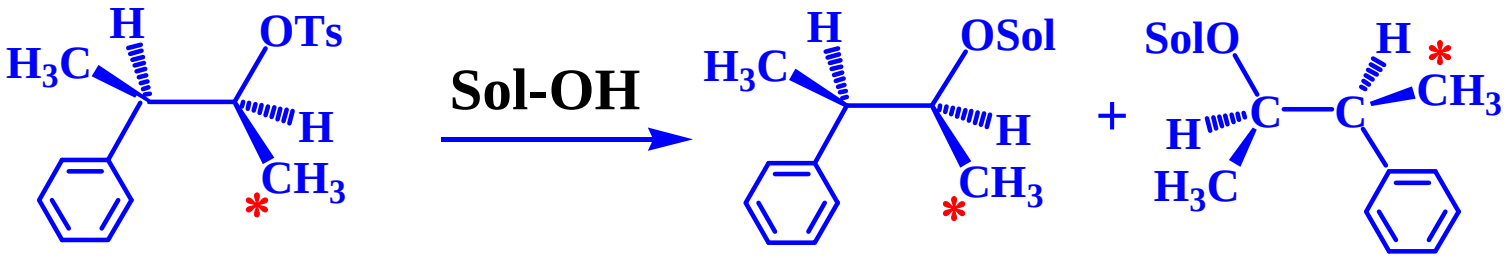
卤素参与

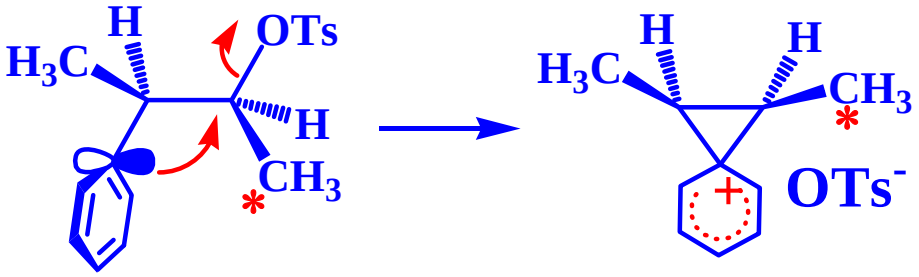


赤式3-碘-2-氯丁烷

Organic Chem

苯基参与

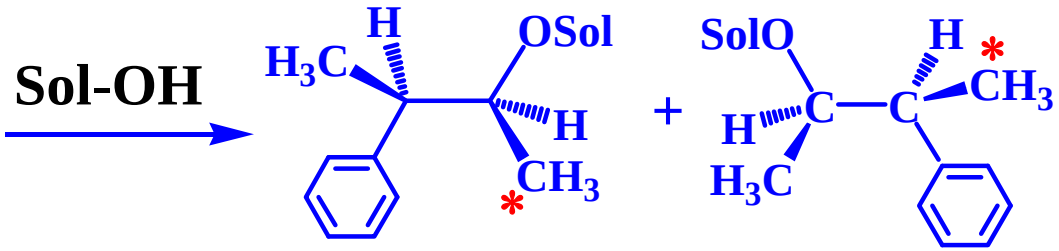




$C^{*} = C^{14}$

Sol-OH=HCOOH

CH_3COOH



(±)-苏式

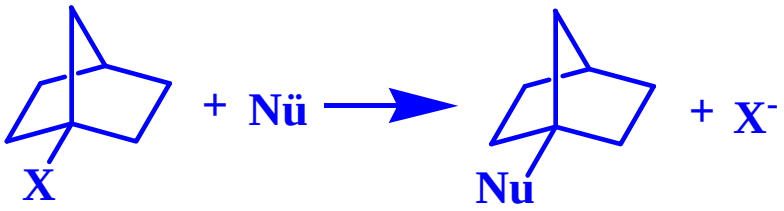
Organic Chem

可能的参与基团：

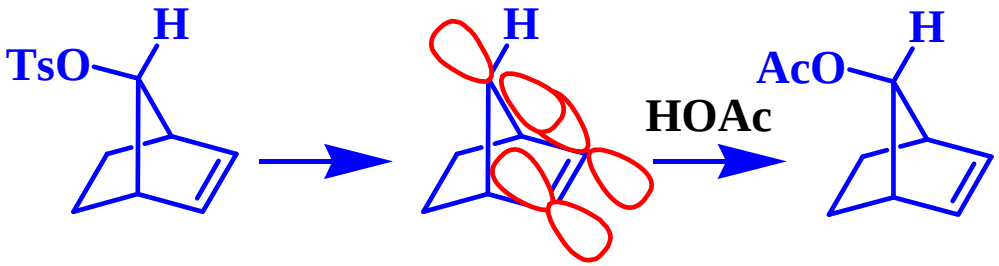
RSO_2，R'O，OH，$NH_2(NR_2)$，X，—C=C—　等

参与基团处于合适反应位置，碰撞几率大　加速反应--邻基协助

其他构型保持的取代：



(桥头碳，构型无法翻转)



也是邻基参与

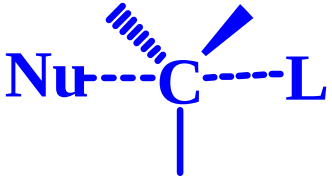
Organic Chem

(三).影响亲核取代的因素：

1.烷基结构的影响

1).对S_N2的影响

空间因素：S_N2的过渡态：



中心C原子同时连5个价键,空间拥挤突出。

取代基多，过度态位能高，△E大，反应慢

例：$R{-}Br + I^- \longrightarrow RI + KBr\downarrow$

R:	CH_3	CH_3CH_2	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
相对速度：	150	1	0.01	0.001

β-取代基也有影响：$RCH_2Br + C_2H_5O^- \xrightarrow[55°C]{\text{无水乙醇}} ROC_2H_5$

R:	CH_3	C_2H_5	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
相对速度：	100	28	3	0.00042

Organic Chem

电子因素：

α -C上烷基取代多，R推电子，分散中心

C原子的正电荷----不利于Nu的进攻

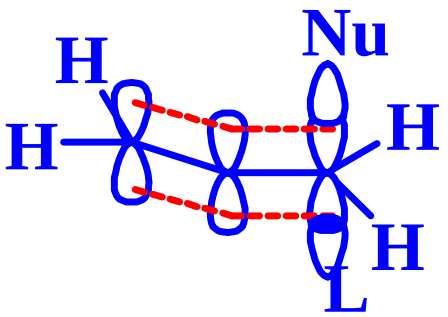
$H_2C{=}CH{-}CH_2X$

$Ph{-}CH_2{\cdot}X$

〉 S_N2反应速度最快

p-π 共轭，稳定过渡态，

$\triangle E_{活化}$低→快



对S_N2反应主要考虑空间因素

总起来：苄基 > 烯丙基 > CH_3 > 1º > 2º > 3º

Organic Chem

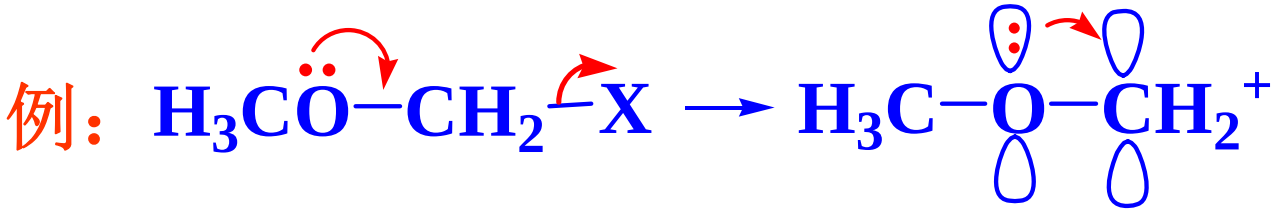
(2). 烃基对S_N1反应的影响

S_N1的速控步骤：　$RX \longrightarrow R^+ + X^-$

凡是能稳定C^+的因素，也稳定生成它的过渡态。

△E↓---反应快（ S_N1 主要考虑电子效应）

α -C上有+C效应的基团—S_N1加快

例： 

p-p共轭，稳定C^+

sp^3　　sp^2

$RX \longrightarrow R^+$

109°　　120°

拥挤减小

空间效应也有影响：

3°最拥挤，解除拥挤的要求最强—易形成C^+

CH_3相反，解除拥挤的要求最小—难形成C^+

(S_N1)总：苄基 > 烯丙基 / 3° > 2° > 1° > CH_3

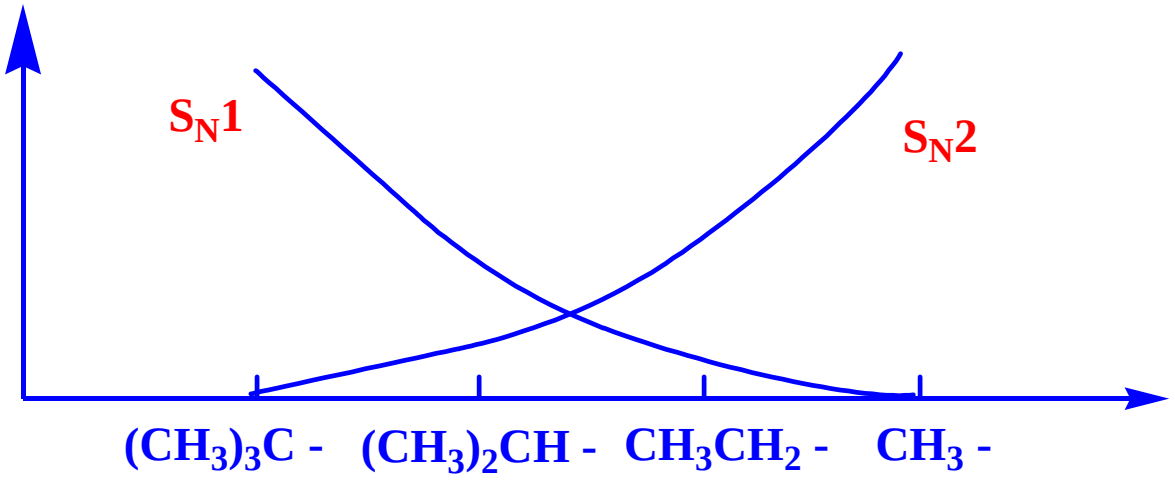
Organic Chem

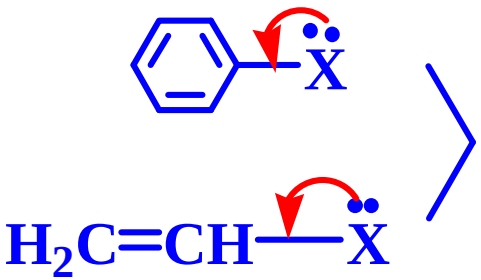
$PhCH_2X$

$CH_2=CHCH_2X$

3º　　2º　　1º　　CH_3

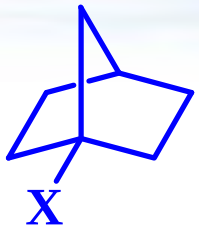
S_N1,S_N2都快　　S_N1　　S_N1、S_N2　　S_N2



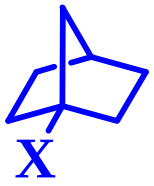


p-π 共轭，加强了C-X键，难断裂，—S_N1，S_N2都难。

Organic Chem



空间障碍，背面进攻不可能，S_N2难；
环的刚性固定作用，难于生成平面型的C^+—S_N1也难

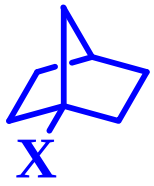


S_N1

$RCOCH_2X$
CH_3X
CH_3CH_2X
$(CH_3)_2CHX$
$(CH_3)_3CX$
$CH_2=CHCH_2X$
$PhCH_2X$
$(Ph)_2CHX$
$(Ph)_3CX$

活性增加

主要考虑电子效应
其次是空间效应



S_N2

$(CH_3)_3CX$
$(CH_3)_2CHX$
CH_3CH_2X
CH_3X
$CH_2=CHCH_2X$
$PhCH_2X$
$RCOCH_2X$

活性增加

主要考虑空间效应
其次是电子效应

Organic Chem

2.离去基团的影响

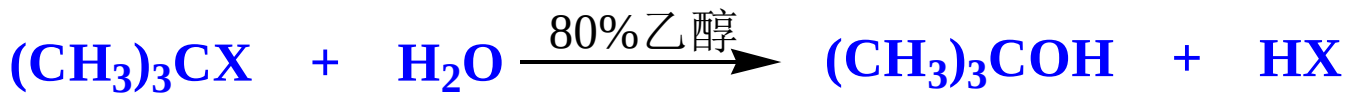
S_N1 S_N2 速控步骤都涉及到C-L键断裂，L易离去对二者都有利

对S_N1影响 > 对S_N2的影响（有Nu背面进攻的帮助）

✓HX（除X=F）都是强酸，X-弱碱—稳定，易离去。

离去难易： $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

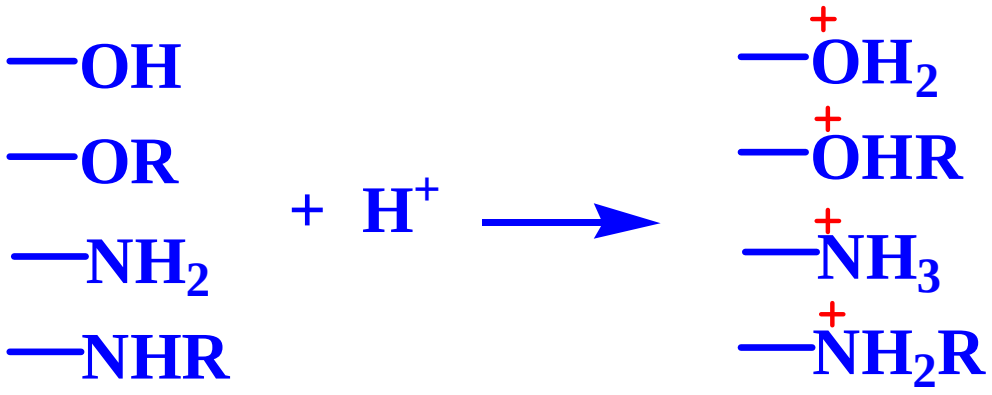
例：



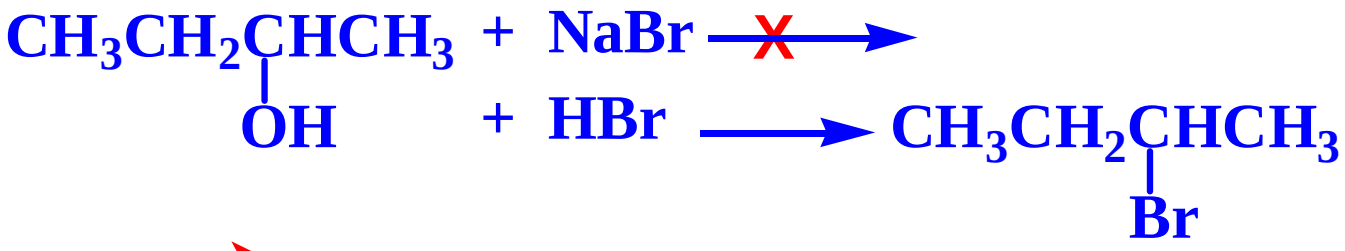
X：	F	Cl	Br	I	OTs
相对速度：	10^{-5}	1	39	99	10^5

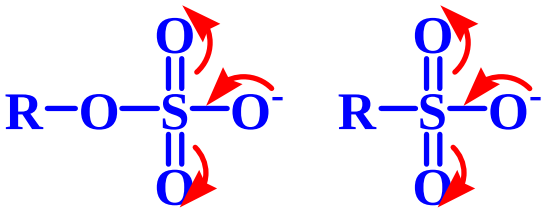
Organic Chem

✓**OH-, OR-, NH_2-, NHR-** 都是强碱，不易离去；
变成共轭酸→易离去，故在酸性条件下反应



例：





极弱的碱，稳定，很好的离去基团。

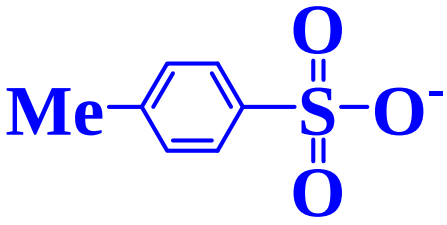
-OH→oTs→离去

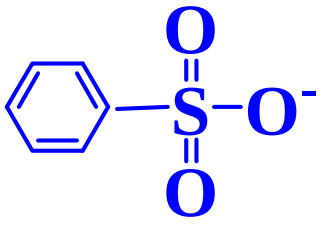
Organic Chem

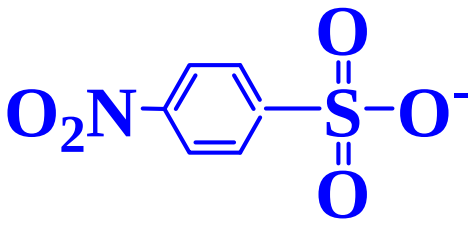
下列基团在亲核取代反应中相对离去速度：

L：	F	ONO_2	Cl	$S(CH_3)_2$	Br	$+OH_2$	I
相对速度：	10^{-2}	0.5	1	25	50	150	190

L：







相对速度：　190　　300　　2800

Organic Chem

3、溶剂的影响

$$RX + OH^- \longrightarrow ROH + X^-$$

S_N1速控：

$$RX \longrightarrow [R^{\delta+}\cdots X^{\delta-}] \longrightarrow R^+ + X^-$$

过渡态比反应物电荷集中

极性溶剂对过渡态的溶剂化稳定作用比反应物大

$\Delta E_{活化}$ ↓ → 反应加快

S_N2历程：

$$RX + OH^- \longrightarrow [HO\cdots R\cdots X^{\delta-}] \longrightarrow ROH + X^-$$

完整负电荷　　分散

过渡态电荷分散，极性溶剂对过渡态溶剂化稳定作用比反应物小 → 反应变慢。

Organic Chem

例：

$$(CH_3)_3CBr + Sol\text{-}OH \xrightarrow{S_N1} (CH_3)_3C{-}O{-}Sol + HBr$$

Sol-OH	C_2H_5OH	$80\%C_2H_5OH$ $20\%H_2O$	$50\%C_2H_5OH$ $50\%H_2O$	H_2O
相对速度：	1	10	29	1450

$$(CH_3)_3\overset{+}{C}S(CH_3)_2 + Sol\text{-}OH \xrightarrow{S_N1} (CH_3)_3CO{-}Sol + S(CH_3)_2 + H^+$$

Sol-OH	C_2H_5OH	$80\%C_2H_5OH$ $20\%H_2O$	H_2O
相对速度：	1	0.65	0.32

Organic Chem

4.亲核试剂的影响

S_N1 速控步骤不涉及Nu =〉 影响不大

S_N2 速控步骤涉及Nu =〉 影响大

亲核性——与C^+的亲合力
碱性 ——与H^+的亲合力 〉 都是提供一对电子与正离子成键的物质

多数场合一致，但有时不一致：

一致的场合：

①.试剂中的亲核原子相同：

$RO^- > HO^- > ArO^- > RCOO^- > ROH > H_2O$

碱性
亲核性 大 ——→ 小

②.同一周期的元素生成同类试剂

$CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$

$R_3C^- > R_2N^- > RO^- > F^-$

➢ 不一致的场合：

➢①.空间因素的影响

亲核性 大 ⟶ 小

CH_3O^- $CH_3CH_2O^-$ $(CH_3)_2CHO^-$ $(CH_3)_3CO^-$

碱性： 小 ⟵ 大

(S_N2过渡态空间拥挤，大体积Nu背面接近C^+难)

②.亲核原子可极化性的影响

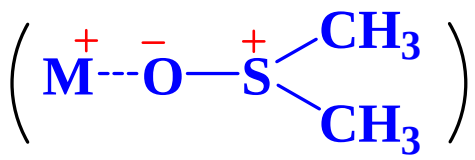
亲核性 $RS^- > RO^-$； $RSH > ROH$

$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ （质子性溶剂中）

可极化性，也可认为与溶剂化作用有关

因为，在非质子溶剂如DMF，DMSO中：

$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

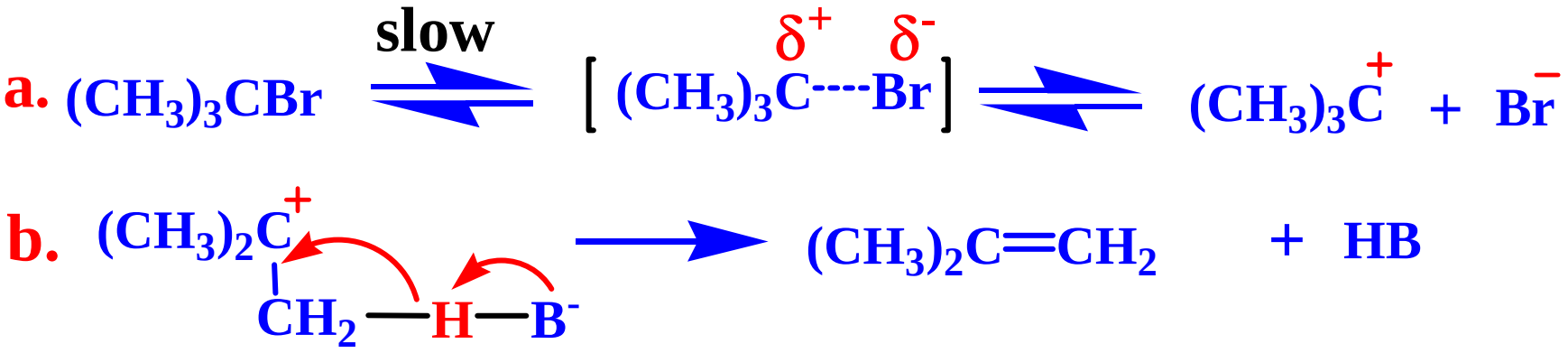


Organic Chem

五、消去反应

(一)、消去反应的历程：

1. E1历程：

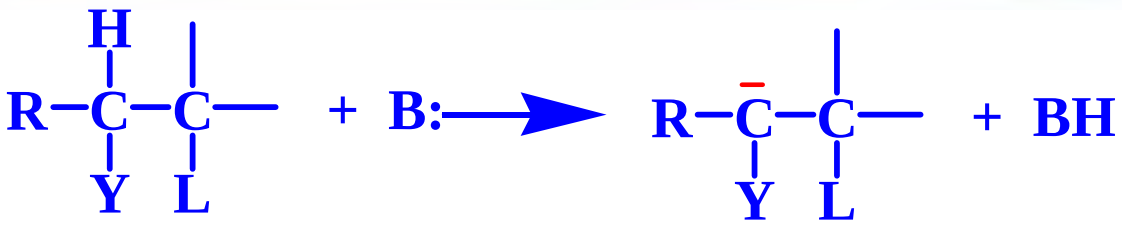


a.是速控步骤，单分子反应——El，不涉及C-H键的断裂，无同位素效应。

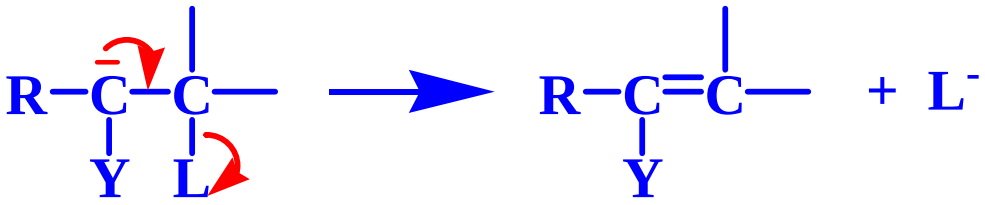
Organic Chem

2. Elcb历程：

a.



b.



也是单分子消去反应，但速控步骤是L从底物的共轭碱（congjugate base ）中带着一对电子离去的一步。故称为E1cb

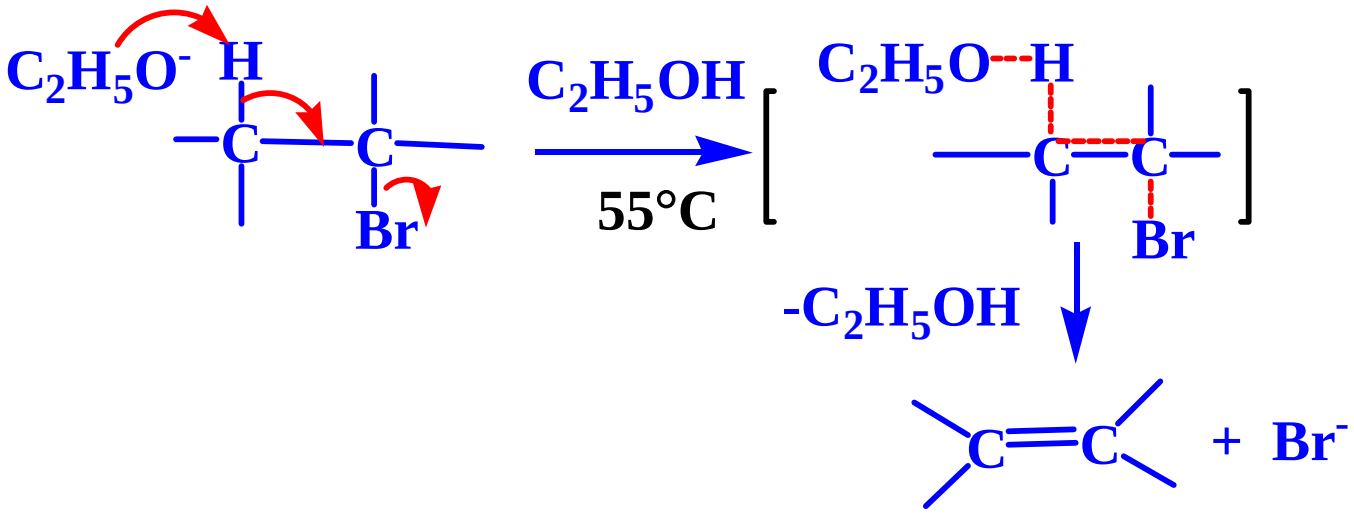
只当Y为吸电子基团,如:NO_2, CN, R'CO- 等，

且L为难离去的基团, 如$-N^+R_3$, $-S^+R_2$, -F等时

强碱作用下发生的消去反应才是E1cb历程。

Organic Chem

3. E2历程：

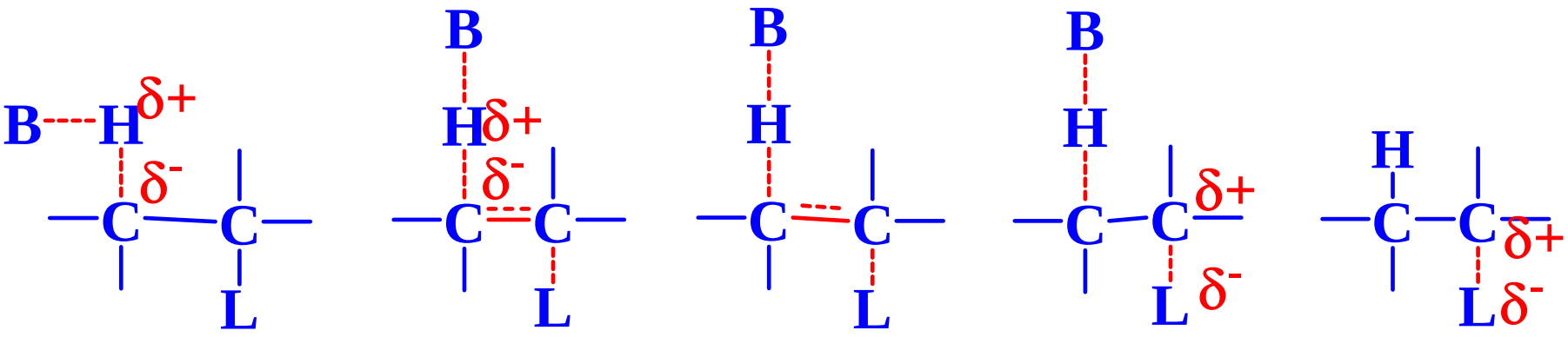


$v = k[RBr][C_2H_5O^-]$—双分子反应—E2.

C-H, C-L 键的断裂与 C=C 的生成协同进行，

过渡态涉及 C-H 断裂 $k_H / k_D = 2\sim8$

E1和E1cb 是两种极端情况，E2 实际上是一系列中间态的总称：



E1cb **似E1cb** **E2** **似E1** **E1**

β -C上有吸电子基，L难离去

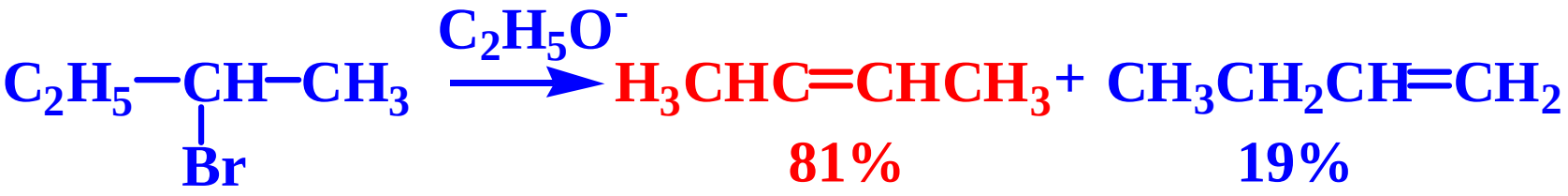
1º, 2º 卤代烃

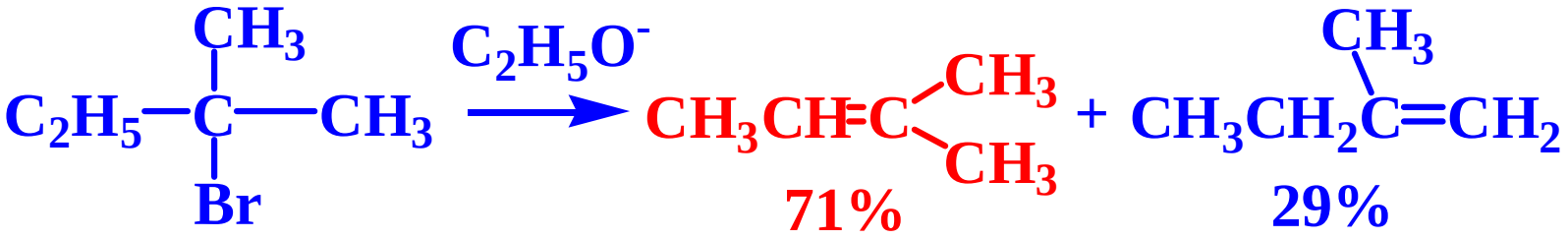
3º卤代烃, α -C有+C、+I效应取代基的2º卤代烃

Organic Chem

(二).消去反应的择向

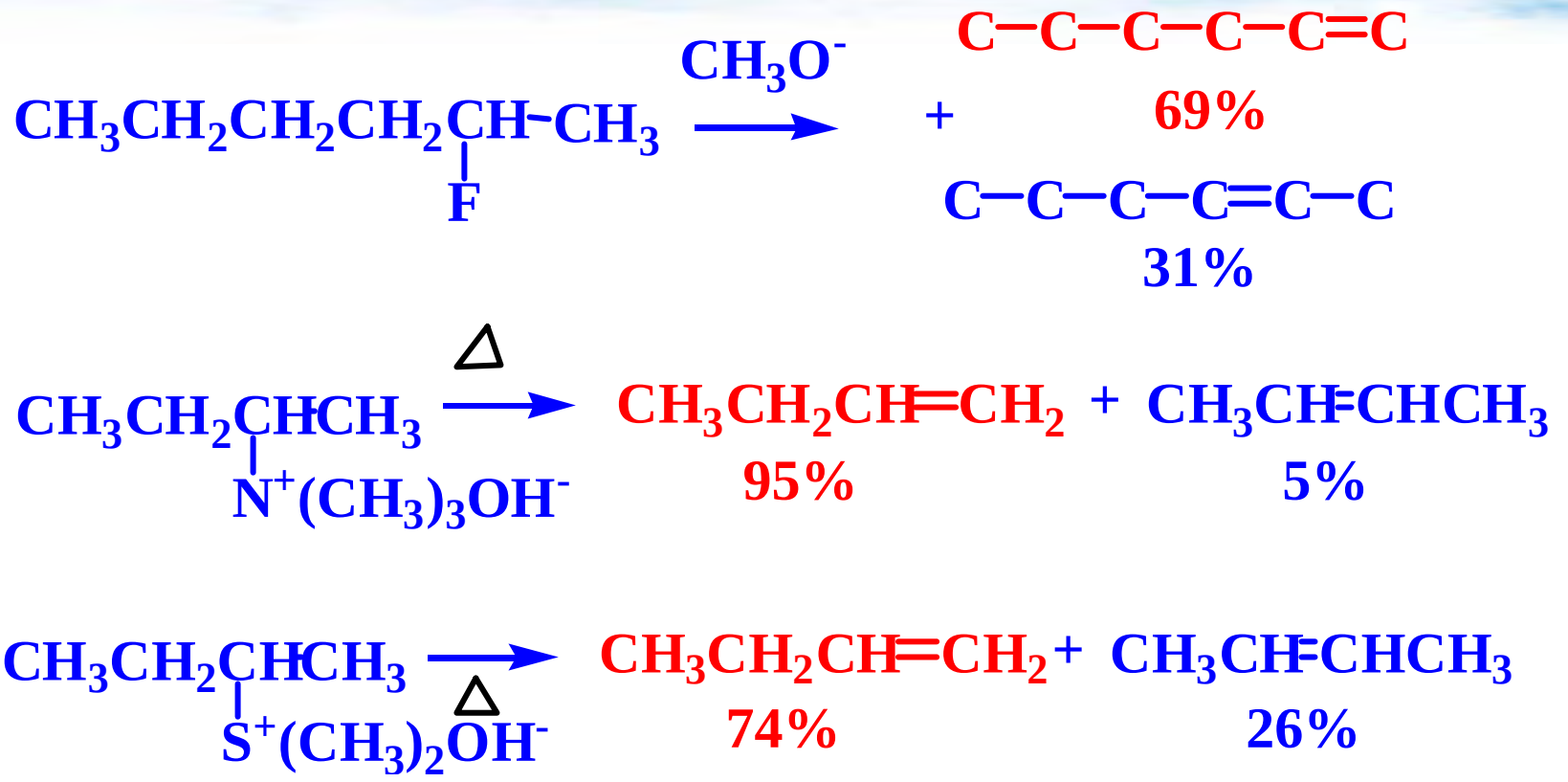
1.Saytzeff 规则和 Hoffmann 规则：





主要生成双键上烷基取代较多的烯— Saytzeff 规则

Organic Chem



主要生成双键上烷基取代少的烯—

Hoffmann规则

2. 消除反应的历程与择向的关系

E1→ S- 烯

TS_1控制速度，TS_2控制产物取向；

生成的烯烃较稳定，TS_2位能也较低，反应快→主产物

E2 → S - 烯　　理由同上

E1cb → H – 烯

E1cb历程经负碳离子中间体，

烷基取代多的 β - **C** 上的 **H** 酸性小，空阻大，

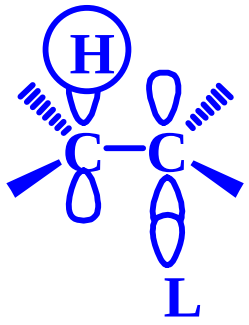
不利于碱接近，生成的**C**负离子不稳定→ **H** – 烯

(三).消除反应的立体化学：

E2消除： 要求形成中的 π 键两端C原子上的p轨道平行、共平面—最大重叠

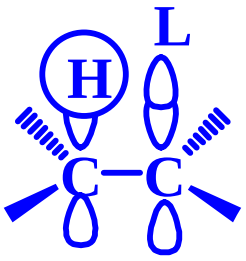
H 与 L对位交叉能量最有利

→ 反式消除：



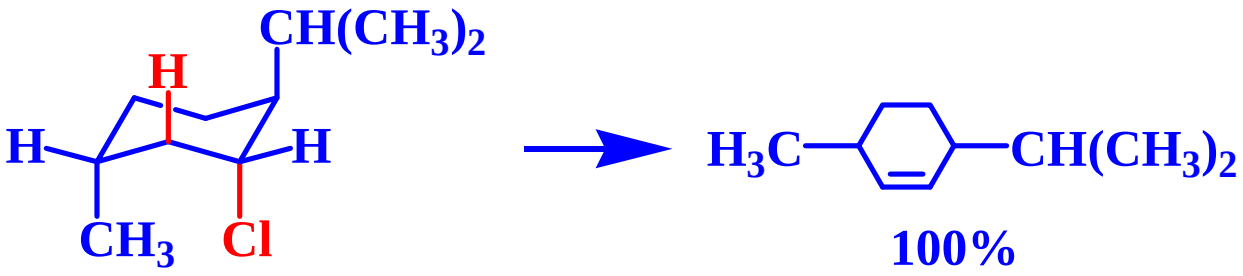
anti

or



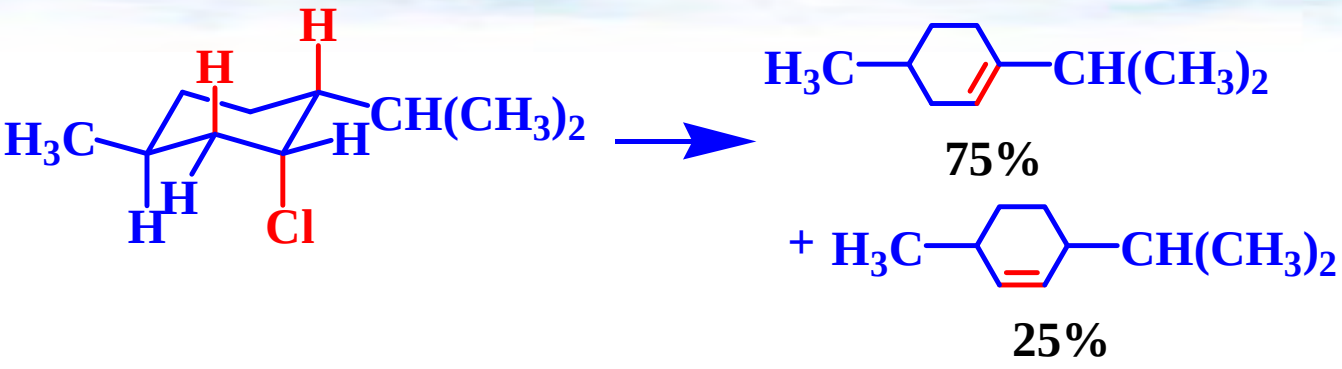
syn

例：



E2本应主要得到 S – 烯，为满足反式消除 → H - 烯。

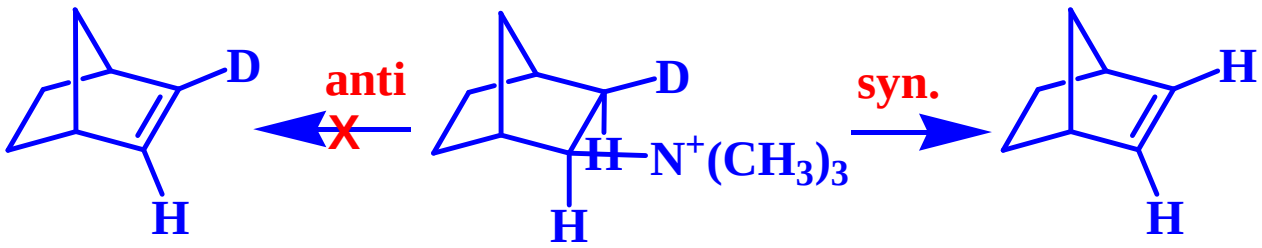
Organic Chem



两个β-H都满足反式消除，优先生成 S –烯。

在一定条件下，顺式消除也是可能的：

例：



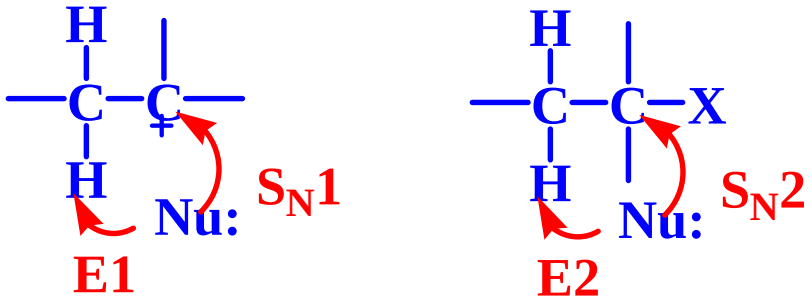
未得到　　刚性环的限制
反式无法共平面

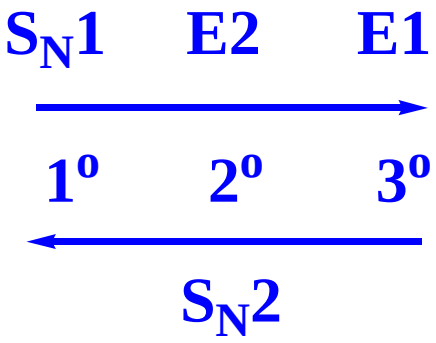
Organic Chem

(五).消除与取代的竞争

S_N1、E1常伴生；S_N2与E2也常伴生。
产物组成受下列因素的影响：

1.反应物结构的影响





1º, 2º, 主要取代
3º, 处于烯丙，苄基 〉 消除
β -位的2º

Organic Chem

2.进攻试剂的影响

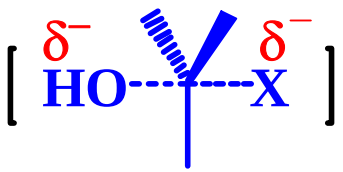
试剂亲核性强 → 取代
试剂碱性强 → 消除

碱性

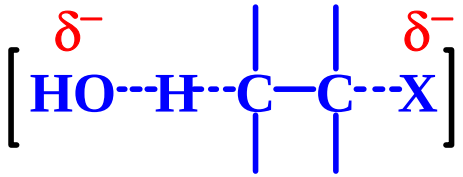
亲核性

选择大体积的强碱 $(CH_3)_3CO^-$, ——有利于消除
选择亲核性强的弱碱，I^-, CH_3COO^-——有利于取代

3.溶剂的影响

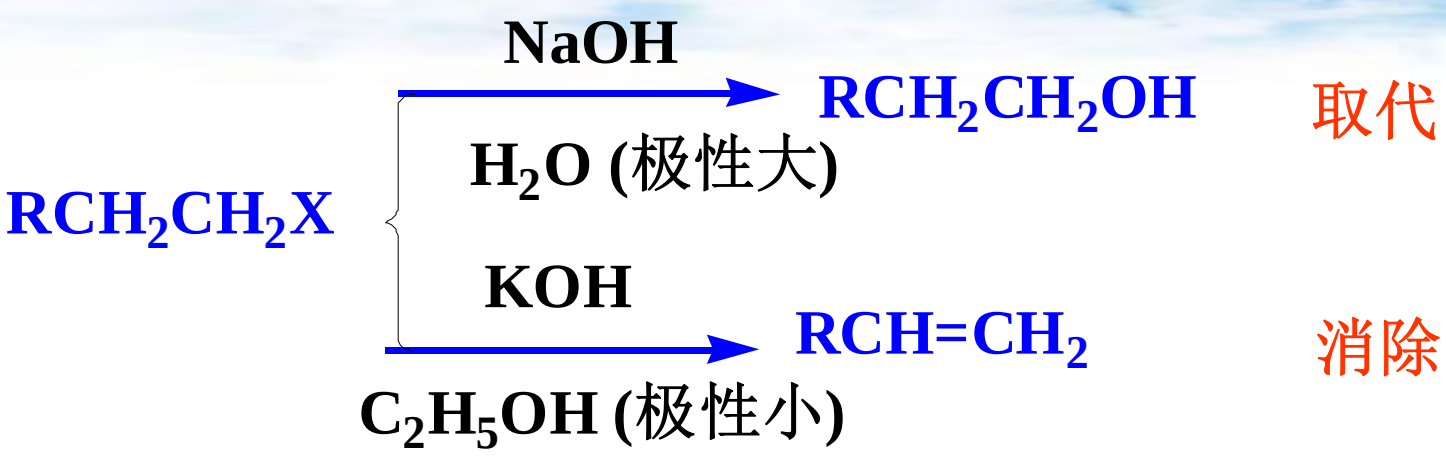


S_N2的T.S.



E2的T.S. 电荷分散

Organic Chem



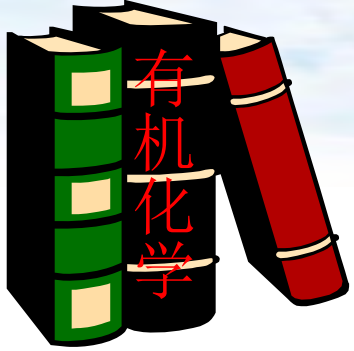
4.温度的影响：

温度高——有利于消除

（需要较大的活化能以拉长C-H）

The End of Chapter 09

Thanks for Your Attention



第十章 醇、酚、醚

Chapter 10

Alcohol, Phenol and Ether

University of Science and Technology of China

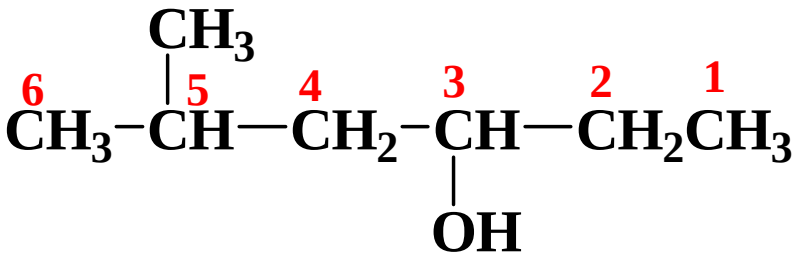
§一、醇　ROH

OH连接到饱和碳原子上

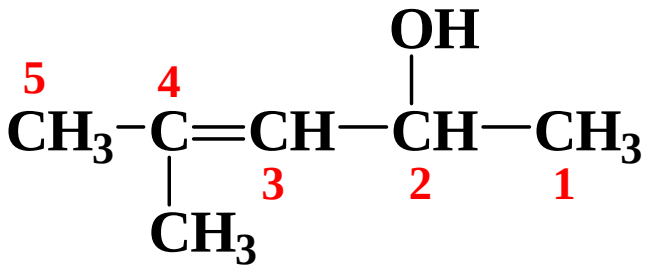
一、结构与命名

IUPAC命名法：

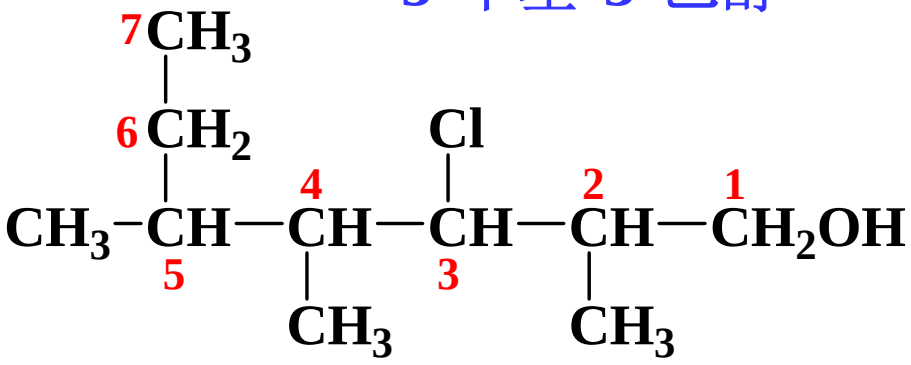
选择含OH的最长碳链为主链，从靠近OH的一端给碳原子编号（链上含不饱和键也一样）



5-甲基-3-己醇



4-甲基-3-戊烯-2-醇



2, 4, 5-三甲基-3-氯-1-庚醇

Organic Chem

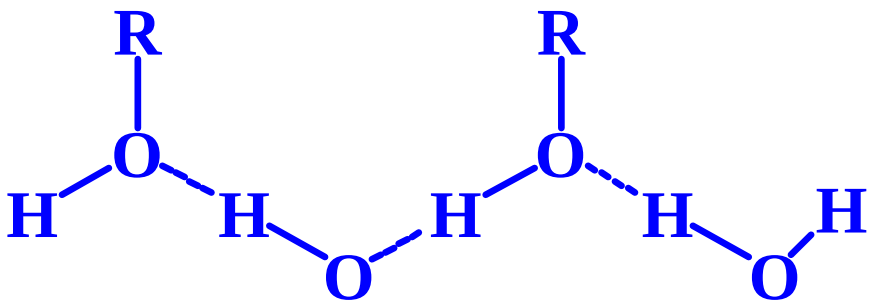
二、物理性质

b.p.比分子量相近的烷烃高得多

CH_3CH_2OH 78℃

$CH_3CH_2CH_3$ -42.2 ℃

易溶于水：**C3**以下的醇与水混溶



波谱性质：

IR: ν_{O-H} **3500~3650（游离）；3200~3400（缔合）**

ν_{C-O} **1050~1200cm^{-1}**

Organic Chem

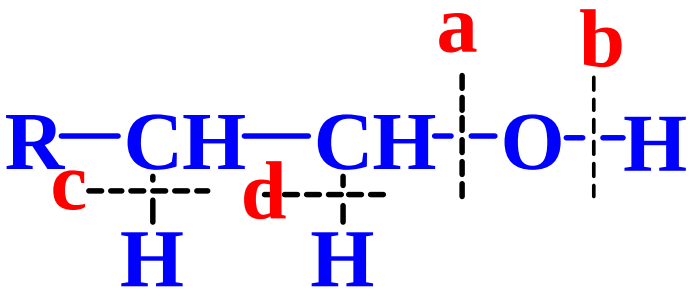
^{1}H NMR：

δ　3.4~3.85　1~5.5(与缔合度有关)

比相应的烷烃低2.3~2.5

^{13}C NMR：　δ　50~80

三、醇的化学性质



结构与反应性：

a. C-O键极性——亲核取代

b. O-H键极性——酸性H反应

c. 涉及β-H断裂——消除

d. 涉及 α-H断裂——氧化

Organic Chem

1.醇羟基的取代反应

1).与HX的反应

$$ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$$

反应活性 {
- HX：HI > HBr > HCl
- ROH：烯丙/苄基型 > 3º > 2º > 1º < CH_3

S_N1 分子内反应 >> S_N2 分子间反应

卢卡试剂（浓HCl + $ZnCl_2$）用于1º, 2º, 3º 醇的鉴别：

原理：C6以下的醇溶于卢卡试剂，RX不溶—混浊。

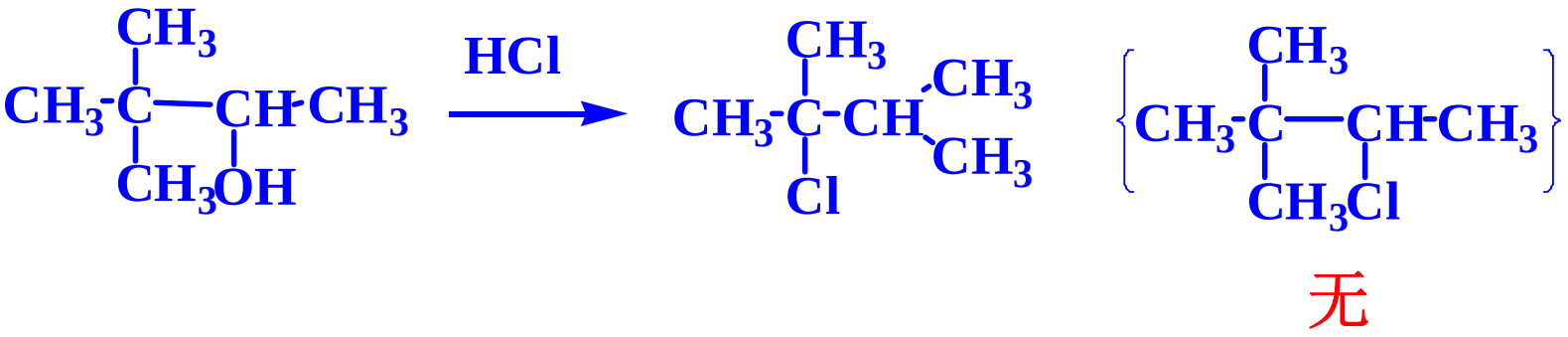
Organic Chem

3° 醇——震荡立即出现混浊分层

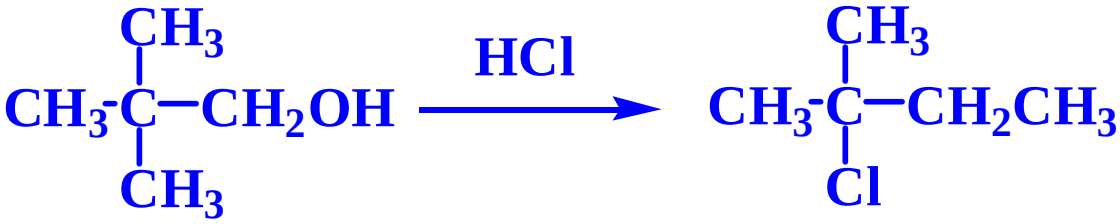
2° 醇——慢慢混浊分层

1° 醇——加热慢慢出现少许混浊

S_N1 的重排现象：



无



背面进攻困难

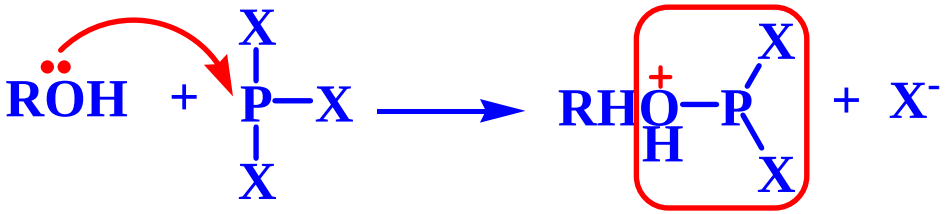
Organic Chem

2).与无机酰卤的反应

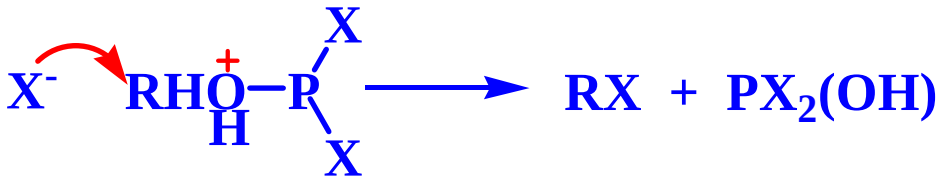
$$3\ ROH + PX_3 \longrightarrow 3\ RX + P(OH)_3$$

优点：
- 避免分子中重键与HX的加成
- 不发生重排
  - R为3°时，R+稳定，不重排
  - R为1°,2°时，按S_N2反应——不重排

例：



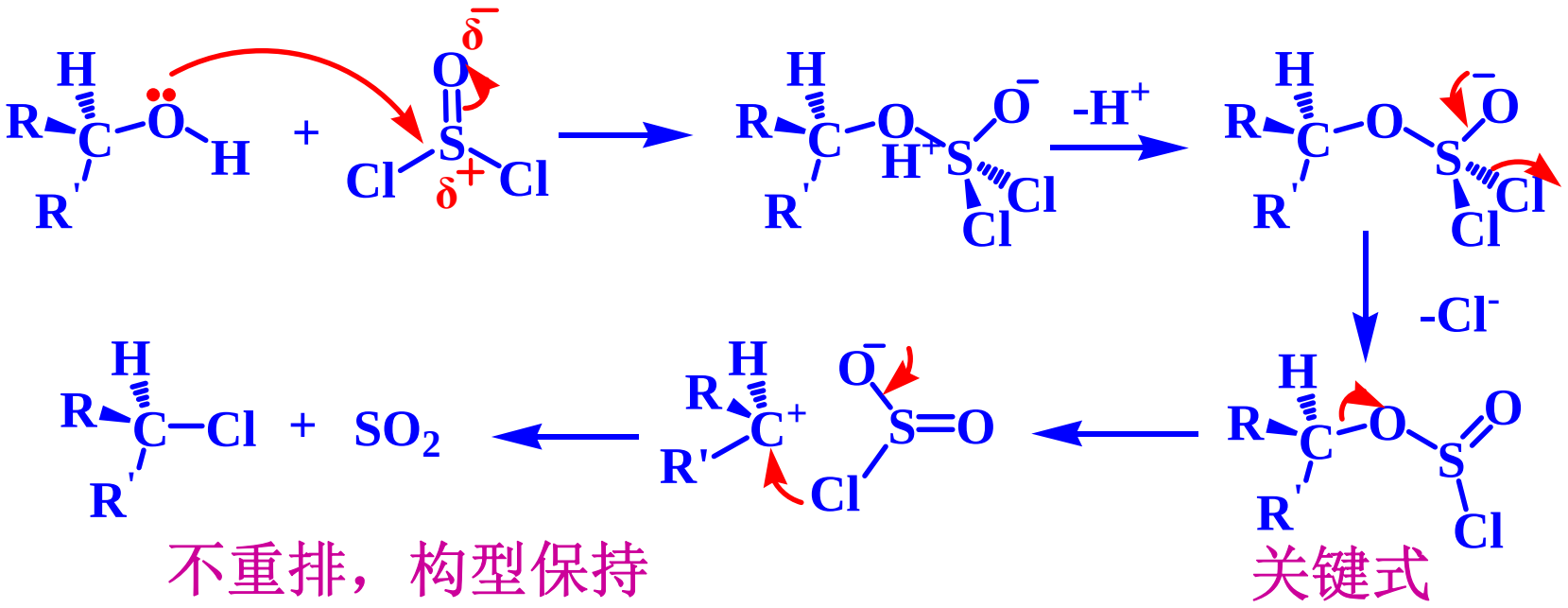
不是好的离去基



$$ROH + SOCl_2 \xrightarrow[\triangle]{\text{醚}} RCl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

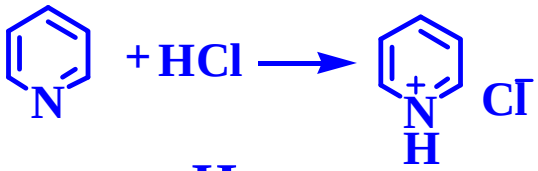
Organic Chem

反应机理：

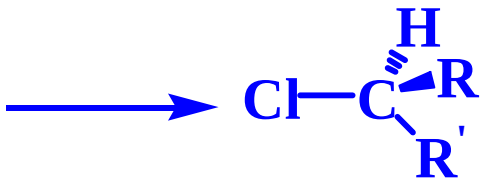


无吡啶存在时:$H^+ + Cl^- \rightarrow HCl$，卤代按内返式进行—构型保持

有吡啶存在时：



Cl^-从背面进攻关键式



构型翻转

Organic Chem

2. 断裂RO-H的反应

1).与活泼金属的反应

$$Mg \longrightarrow (RO)_2Mg$$

$$ROH + Na \longrightarrow RONa$$

$$Al \longrightarrow Al(OR)_3$$

相对酸性： $H_2O > ROH > HC{\equiv}CR > NH_3 > RH$

醇的相对酸性： $MeOH > EtOH > (CH_3)_2CHOH > (CH_3)_3C\text{-}OH$

pKa 15 19

2).酯化反应：

与无机酸的酯化：

$$ROH + \begin{cases} HNO_3 \longrightarrow RONO_2 \\ H_2SO_4 \longrightarrow ROSO_2OH \\ POCl_3 \longrightarrow (RO)_3P{=}O \\ ClSO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \longrightarrow ROSO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3 \end{cases}$$

与有机酸的酯化：

$$ROH + R'COOH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R'COOR + H_2O$$

3.脱水——消除反应

1).分子内脱水：

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[190°C]{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2$$

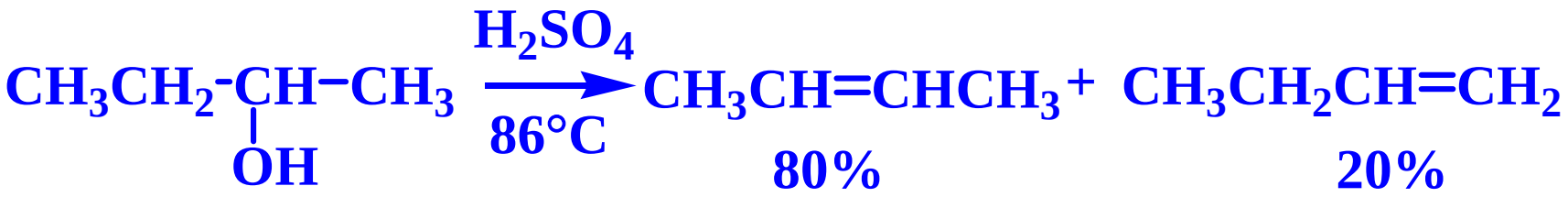
反应活性：$3^o > 2^o > 1^o$ (大多为E1历程，因为H_2O^+易离去)

2).分子间脱水：

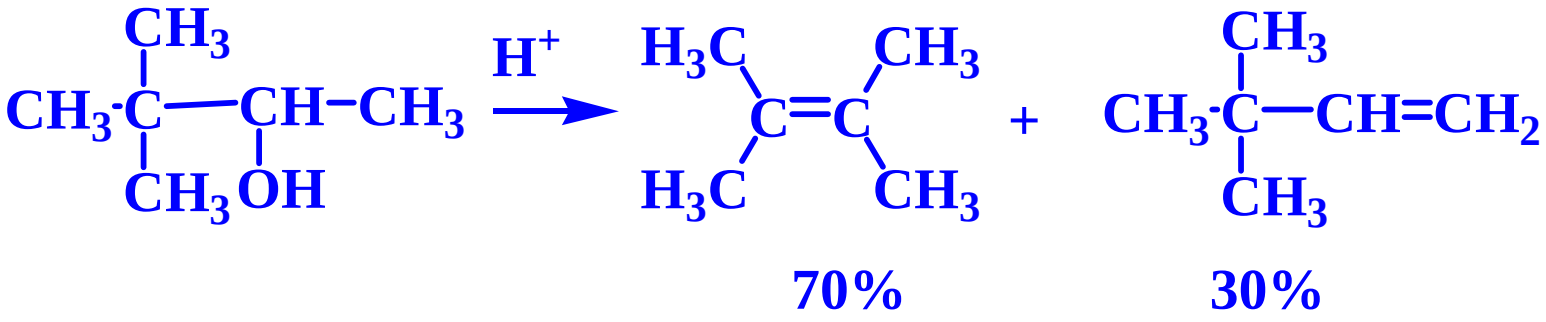
$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[140°C]{H_2SO_4} EtOEt$$

Organic Chem

消去的取向：(查依采夫规则)



也有重排（E1历程）



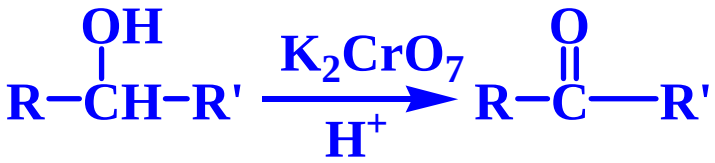
Organic Chem

4. 醇的氧化脱氢反应：

氧化：

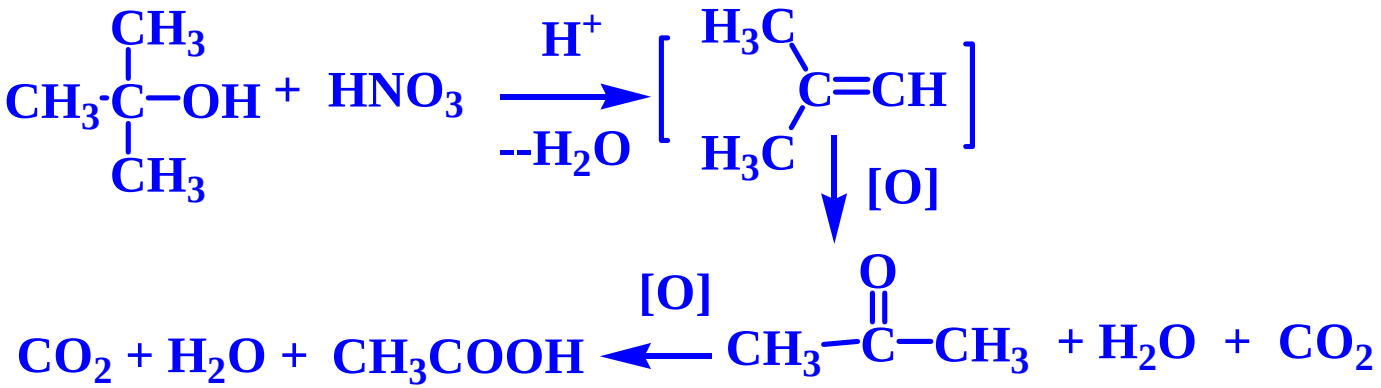
1º

2º



3º 一般不反应，

条件激烈时，氧化同时裂解：

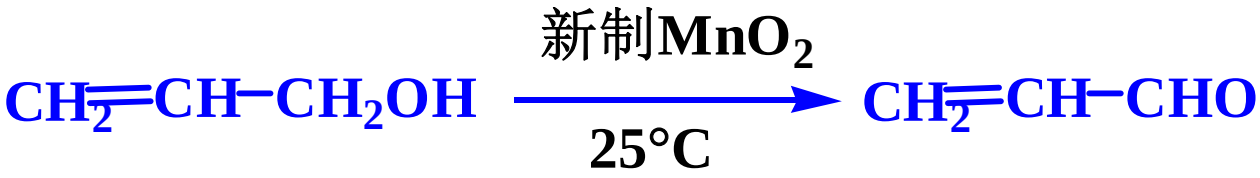


Organic Chem

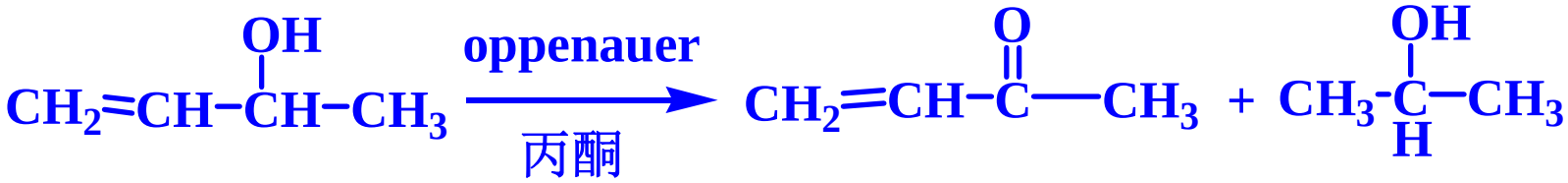
选择性氧化：

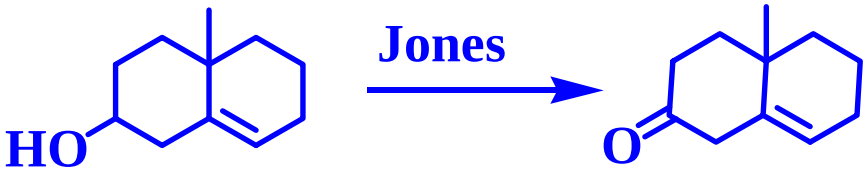
例：

①



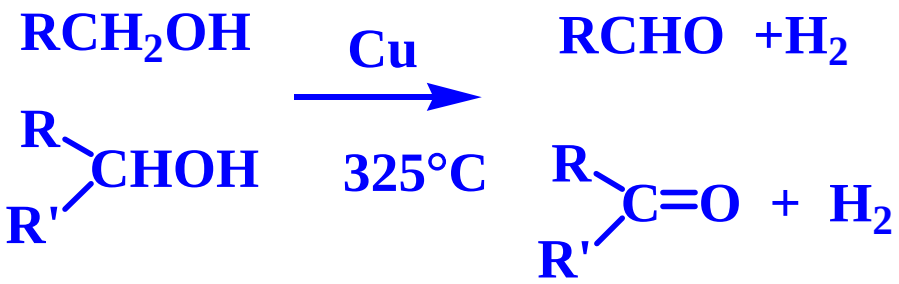
②





Jones试剂=CrO_3+烯H_2SO_4

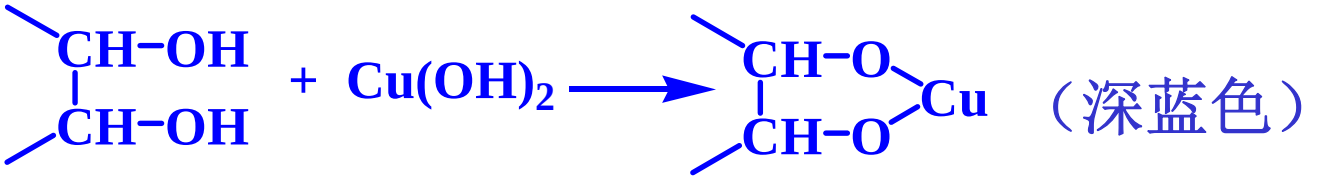
脱氢：



Organic Chem

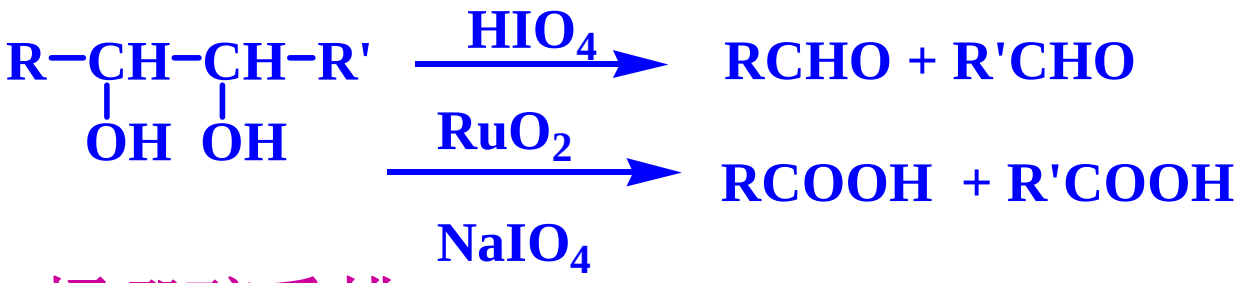
5.多元醇的反应

1). 与$Cu(OH)_2$的反应

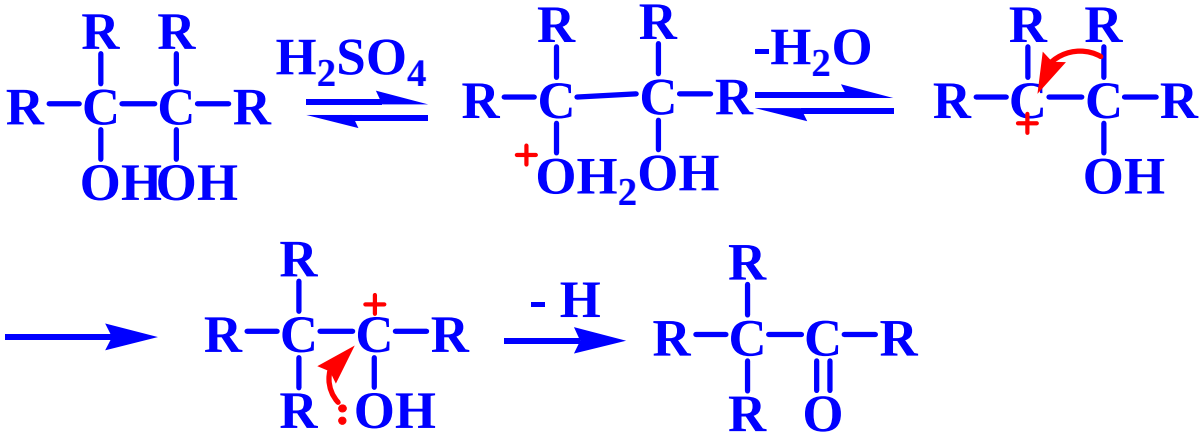


（深蓝色）

2). 高碘酸氧化

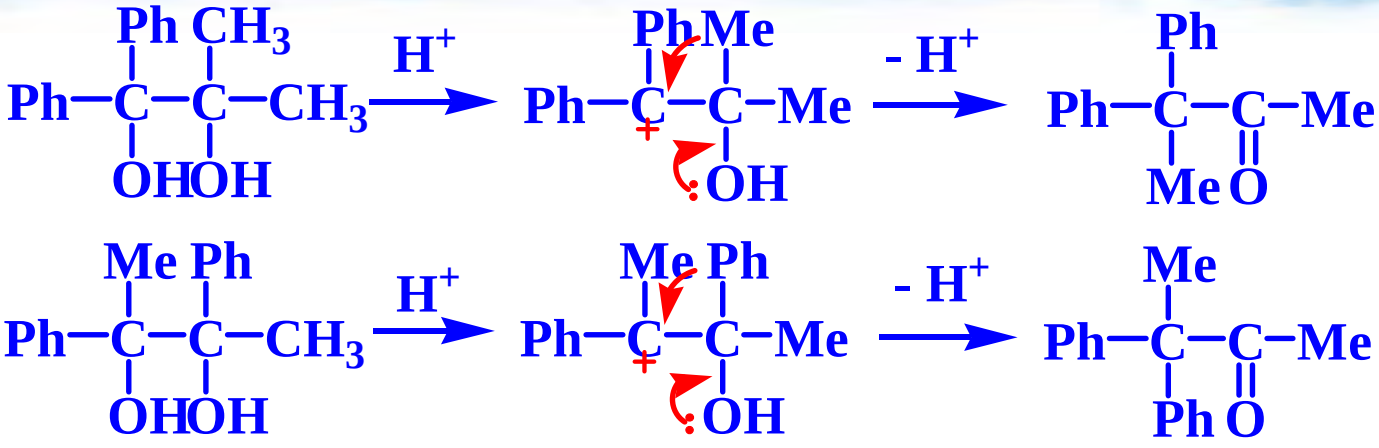


3). 邻二醇的脱水—频哪醇重排

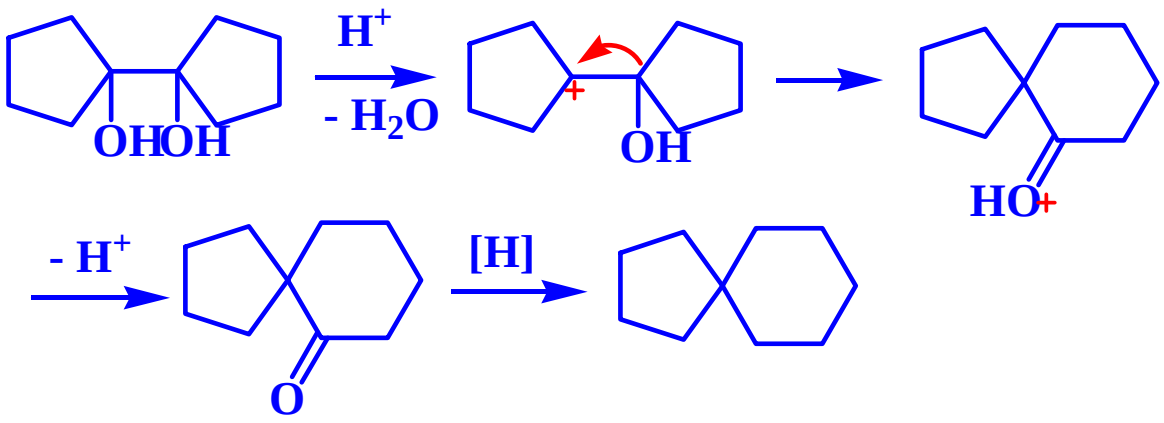


Organic Chem

不对称邻二醇的重排：

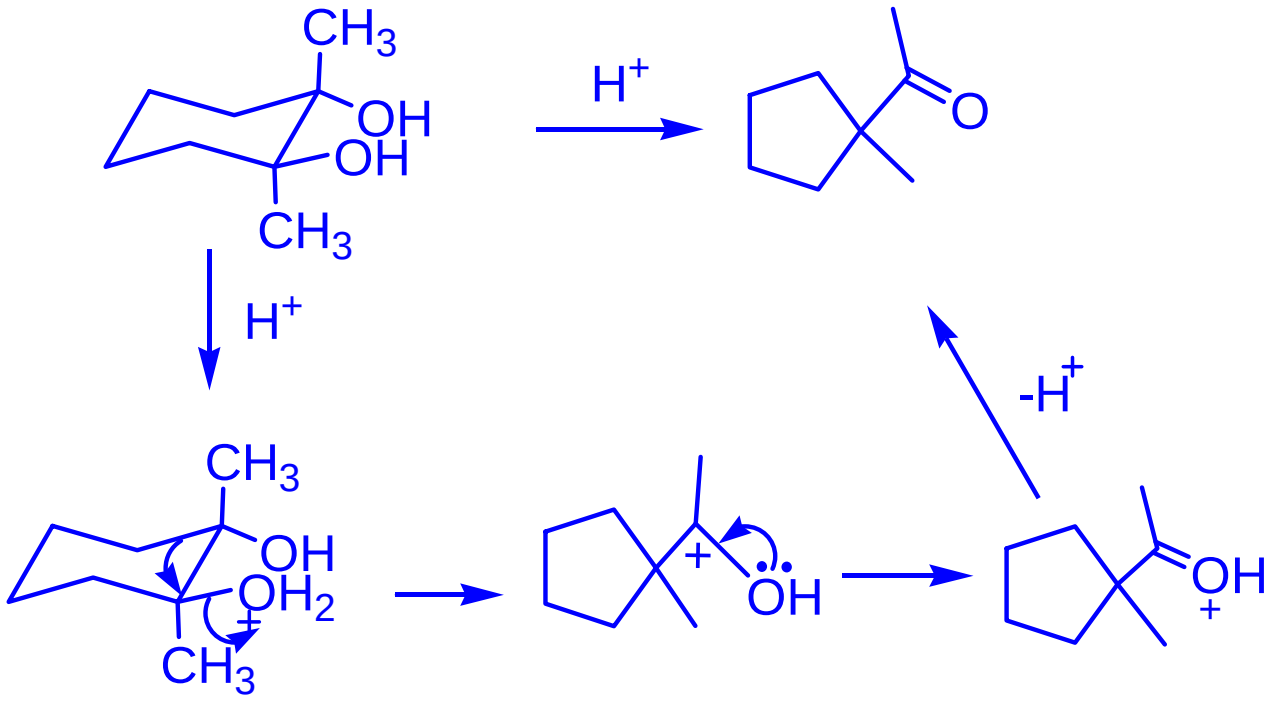


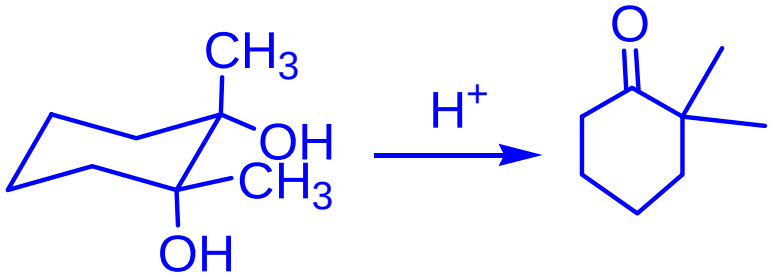
合成上的应用



Organic Chem

频哪醇重排的立体选择：





迁移基团必须
与离去基团处于
反式交叉位置

Organic Chem

6.醇的制备：

1).由格氏试剂制备

2).由醛酮还原

3).由烯烃加水

4).由RX水解

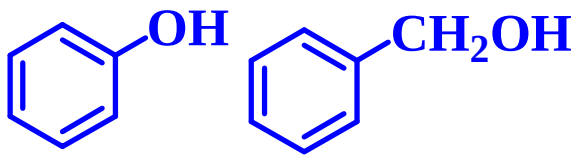
§二、酚

sp^2

Ar—OH

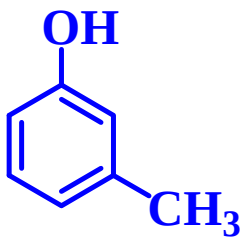
一、结构与命名：

OH直接与芳环相连

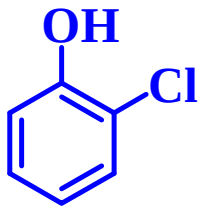


酚　　醇

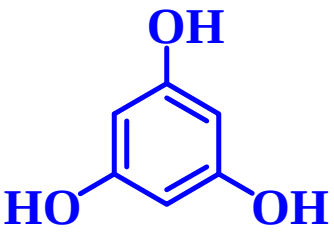
命名：在酚名字前加上芳环的名字作为母体
前面加上其它取代基的名称和位次。



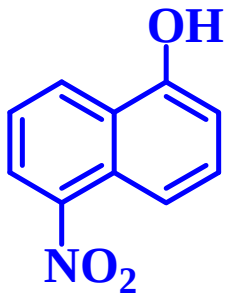
间甲苯酚



邻氯苯酚

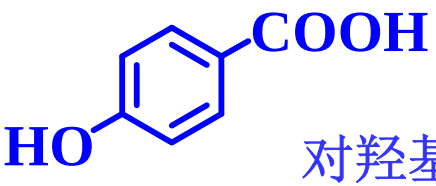


1,3,5-间苯三酚



5-硝基-α-萘酚

有时可以把OH
作为取代基来命名：



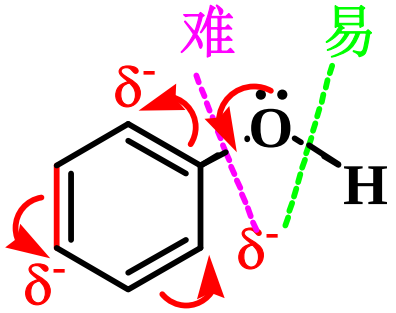
对羟基苯甲酸

Organic Chem

二、酚的物理性质（略）

三、酚的化学性质：

(一).结构与反应性



O上的未共用电子与苯环共轭（p-π）

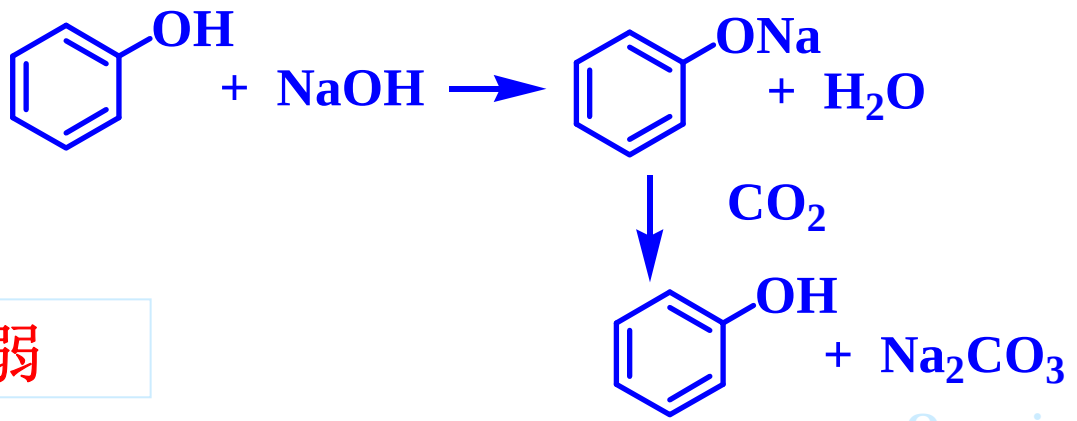
a. C-O键加强
不发生OH的取代

b. O-H削弱
酸性比醇强

c. 电子云向苯环转移
邻对位亲电取代活性增大

(二).OH上的反应

1.酚的酸性反应：



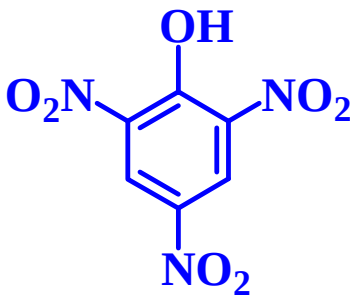
酸性比碳酸弱

Organic Chem

酸性：

H_2CO_3	>	PhOH	>	H_2O	>	ROH
pKa ： 6.38		9.6		14-15		15~19

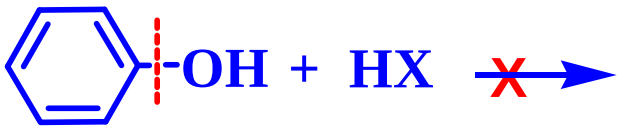
当酚的邻对位上有强吸电子基时，酸性增强



苦味酸 pKa ≤1

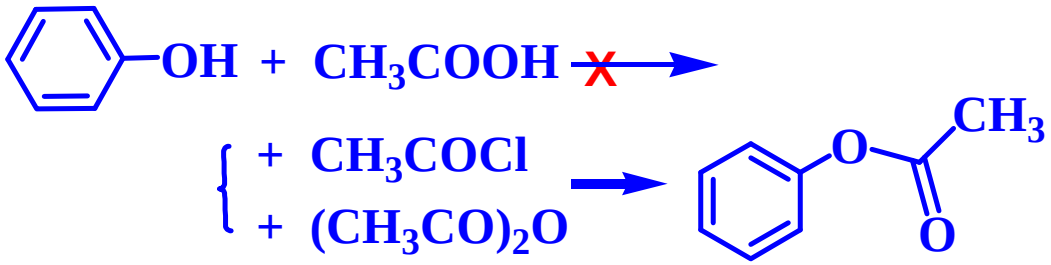
2. 酚羟基上的其他反应：

难



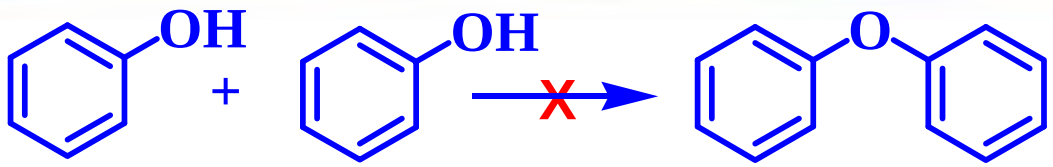
亲核性比醇弱

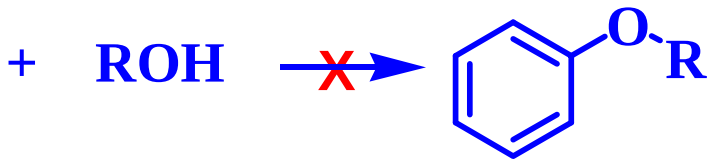
成酯：

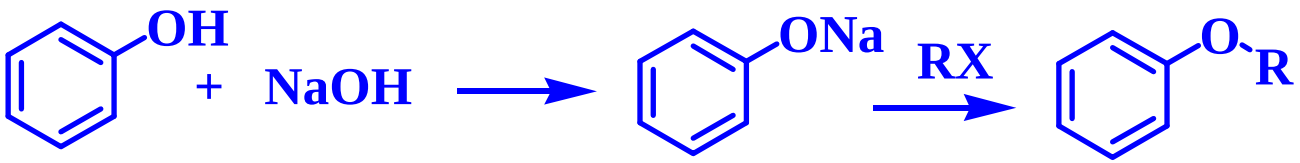


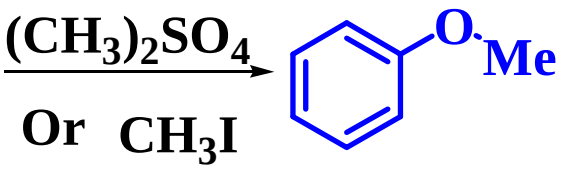
Organic Chem

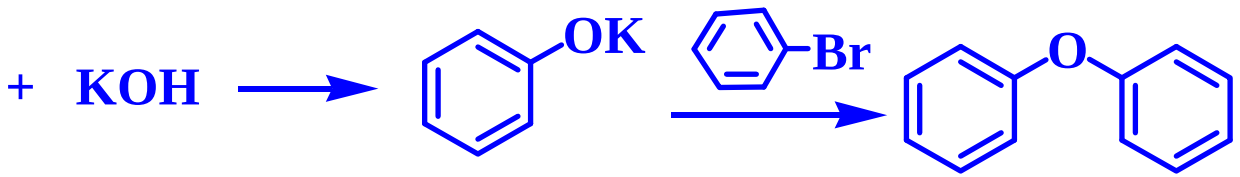
成醚：









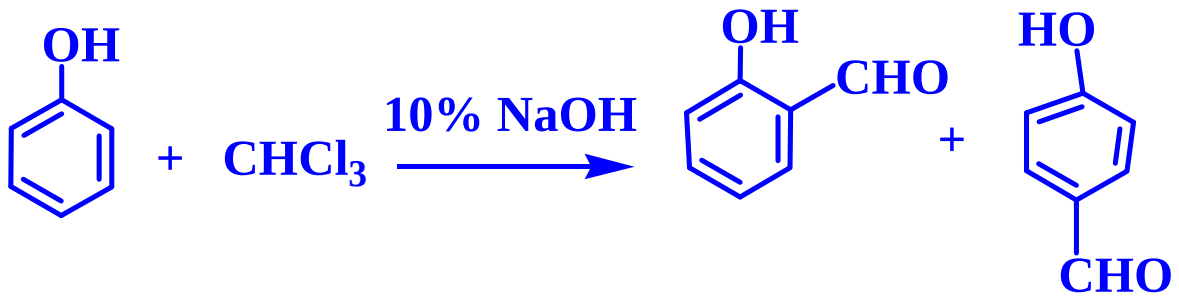


Organic Chem

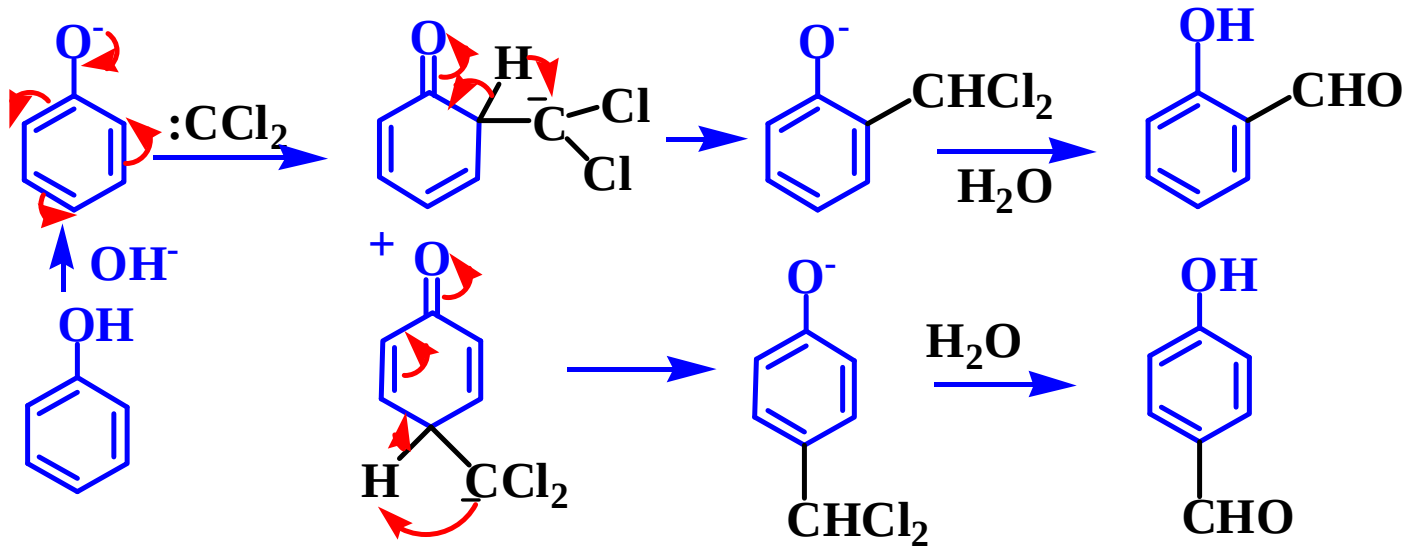
(三).芳环上的反应:

1.亲电取代（邻对位定位）（略）

1).瑞穆尔-蒂曼反应（K, Reimer-F, Tiemann）

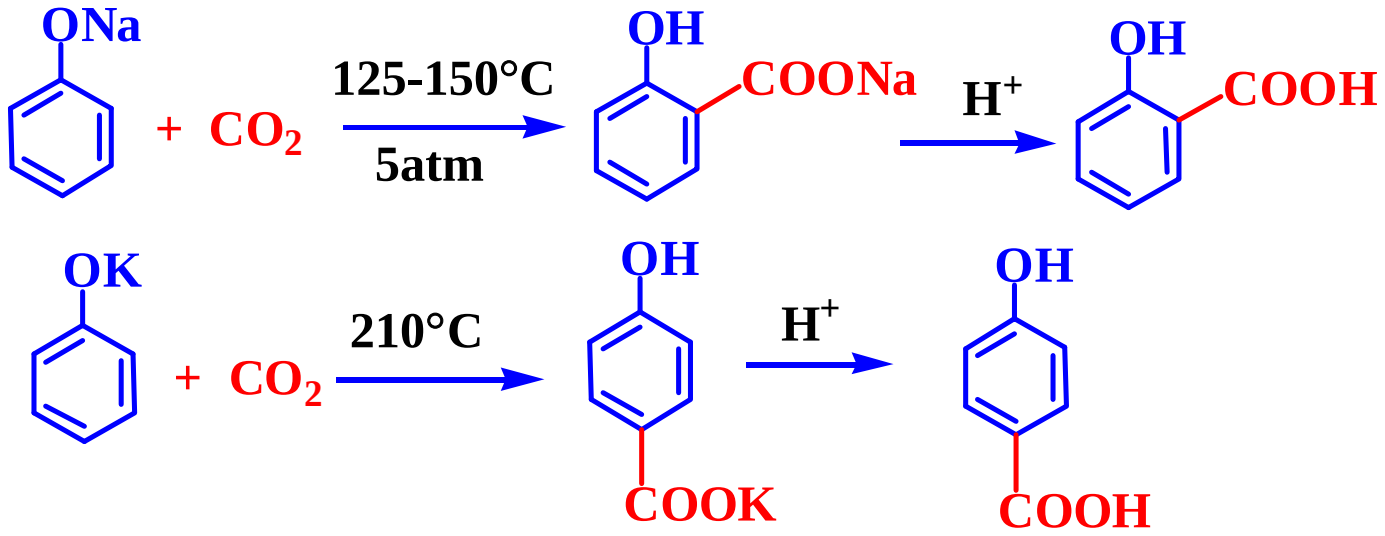


历程:



Organic Chem

2).柯尔伯-施密特反应



2.氧化-还原反应

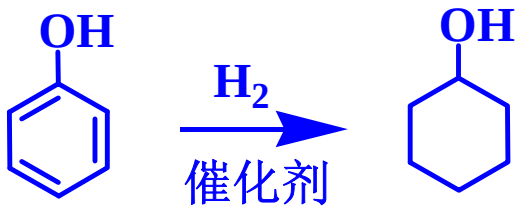
1). 氧化

（显影）

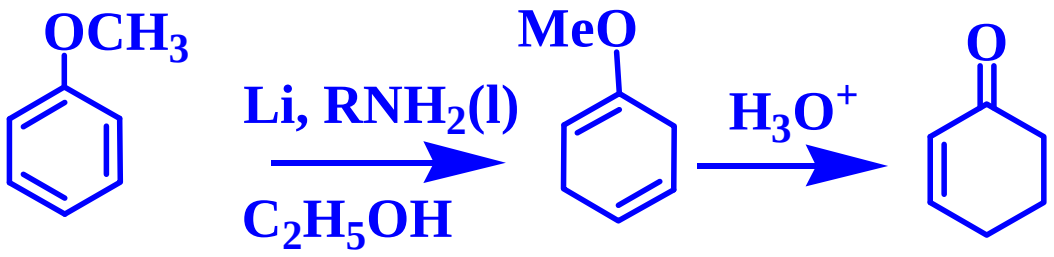
Organic Chem

2).还原：

催化加氢：



伯奇还原：
(A.J.Birch)

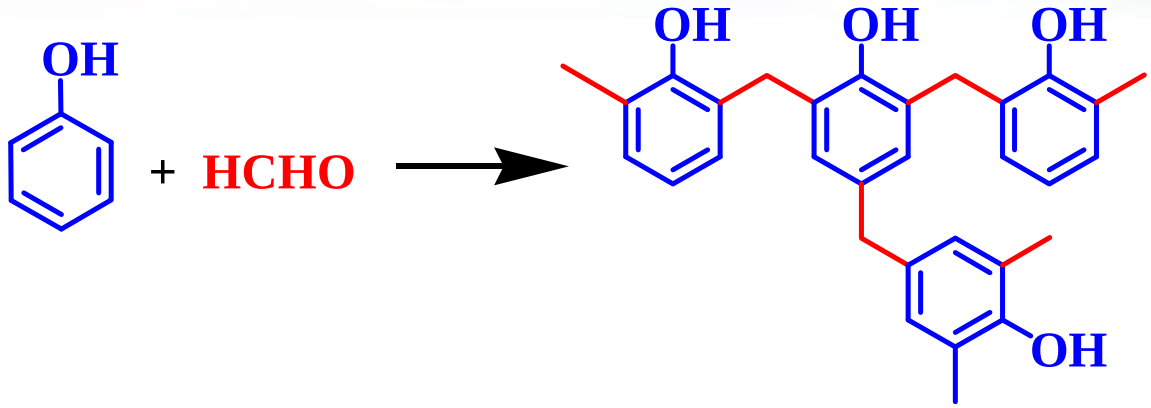


当环上有

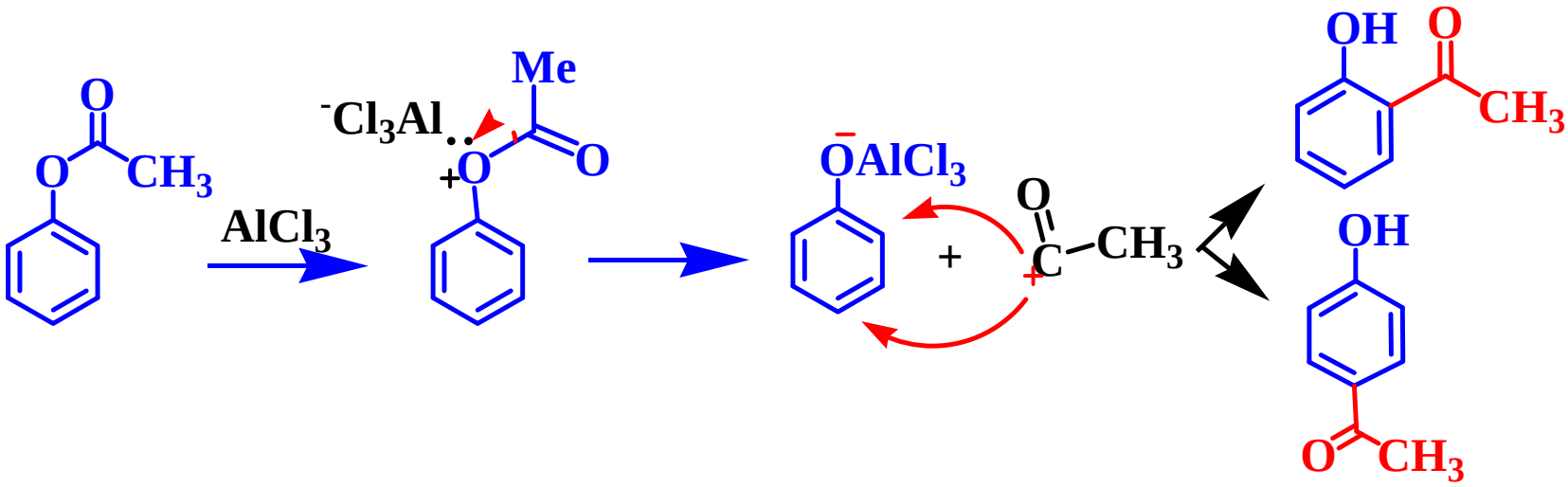
- **X, NO_2, (H)RCO----不适用**
  (这些基团也会被还原)
- **R, NH_2, NR_2**（减慢反应速度）

3.其它反应

1).酚醛缩合

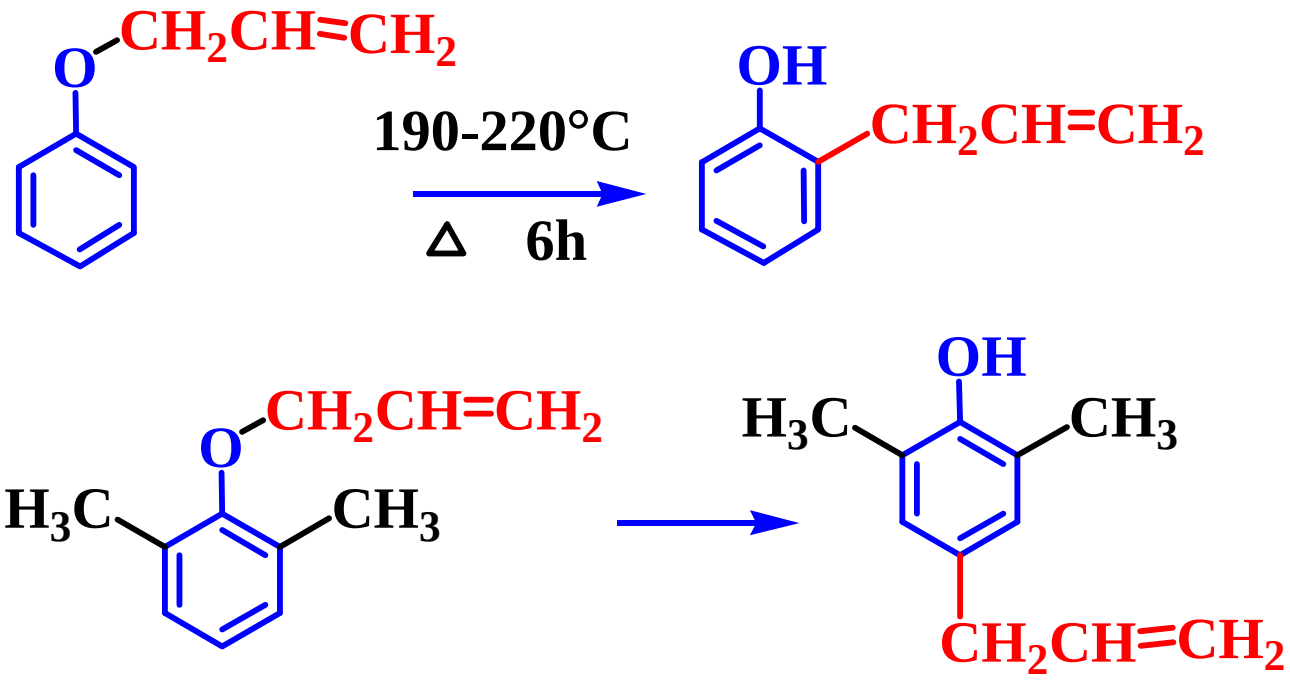


2).沸里斯重排(K. Fries)

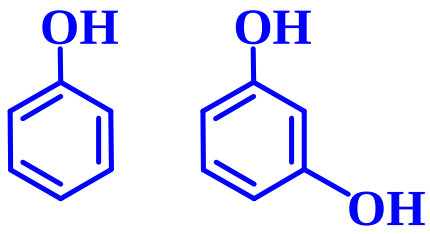


Organic Chem

3).克莱森（Claisen）重排

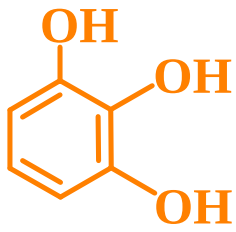


4).与$FeCl_3$的显色反应



蓝色

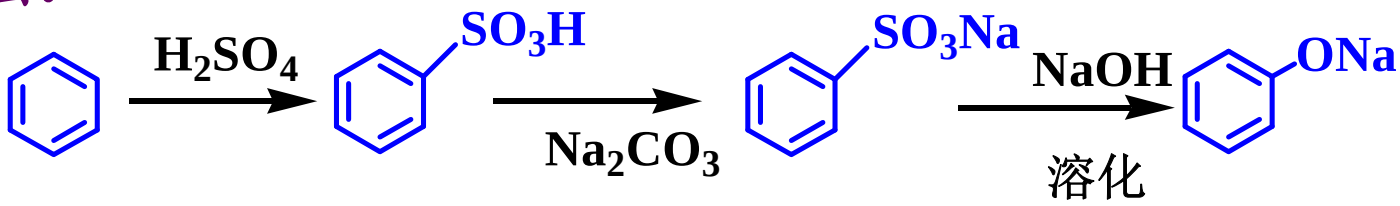
暗绿色



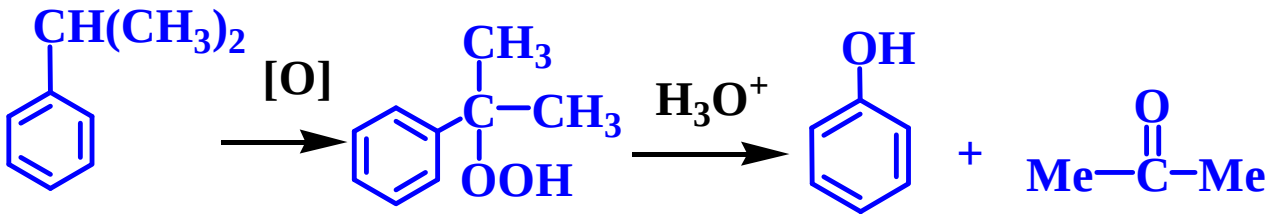
红棕色

四、苯酚的制备

1.磺化法：



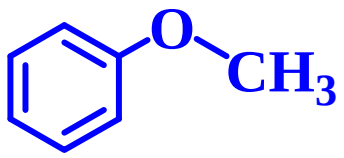
2.异丙苯氧化法



Organic Chem

§三、醚 R-O-R’

一、命名：用两个烃基来命名

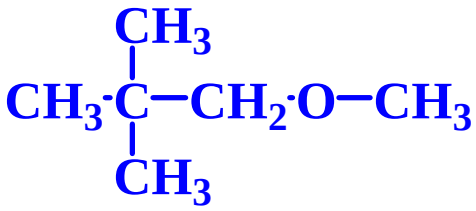


苯甲醚

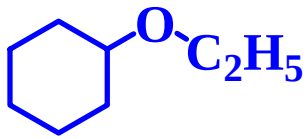
$CH_3O\text{-}CH_2CH_3$

甲乙醚

结构复杂的醚—大烃基作为母体，剩下的RO作取代基

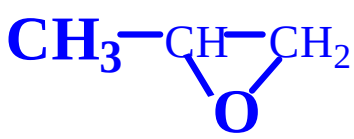


2,2-二甲基-1-甲氧基丙烷

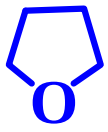


乙氧基环已烷

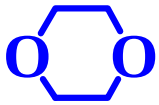
环醚：



1,2-环氧丙烷



1,4-环氧丁烷



1,4-二氧六环（二噁烷）

Organic Chem

二、醚的物理性质

不溶于水，沸点低，易挥发，良溶剂

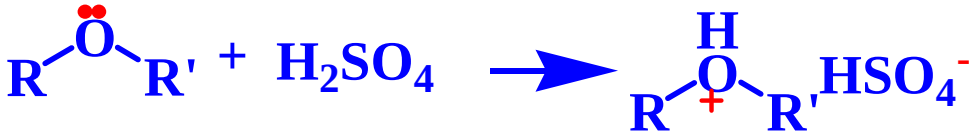
（烃基对氧的遮盖，不能形成H-键）。

环醚的O裸露，可与水形成H-键，

因此四氢呋喃，二噁烷与水混溶。

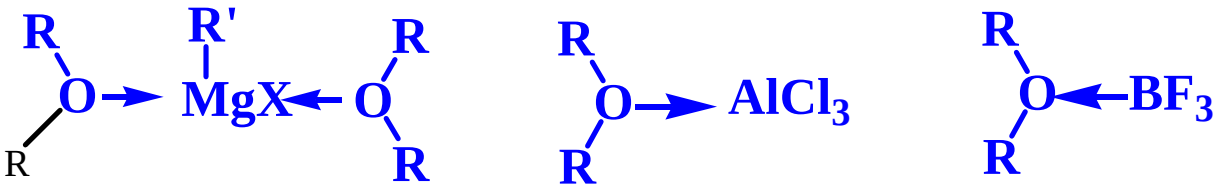
三、醚的化学性质

1.形成烊盐



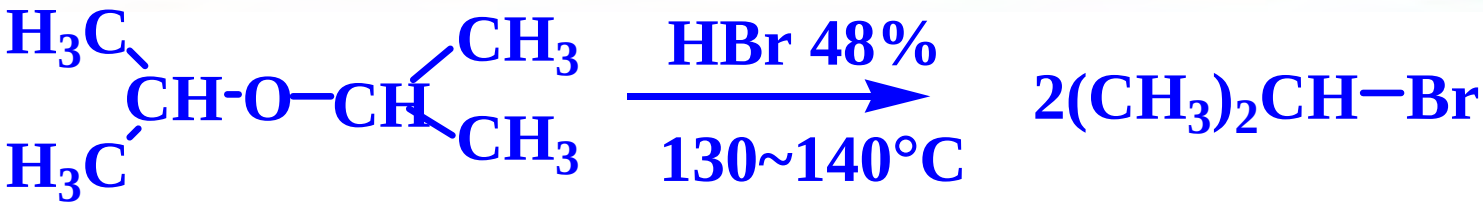
溶于冷浓硫酸中

与缺电子化合物络合

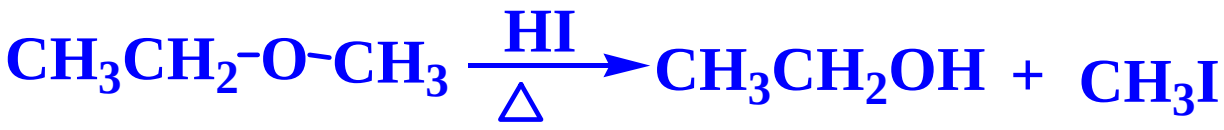


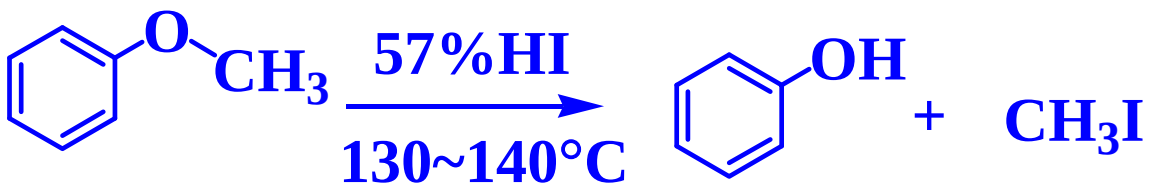
Organic Chem

2. 醚键的断裂：

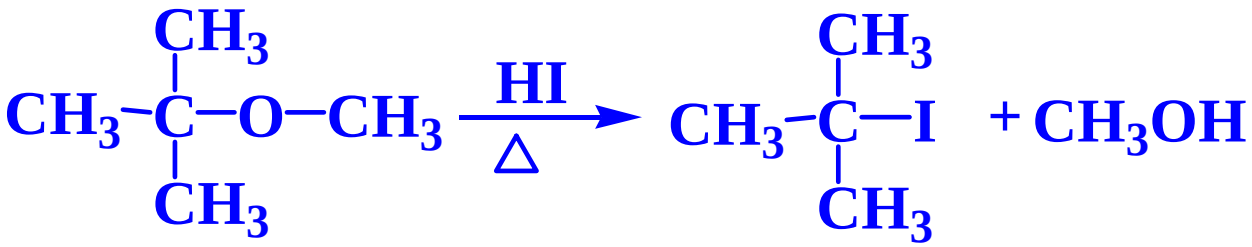


选择断裂

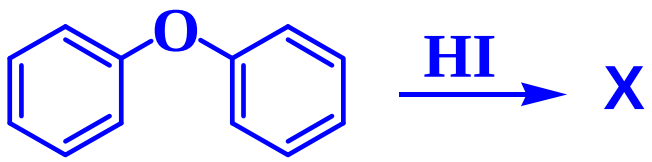




S_N2历程
小基团背面
进攻空阻小



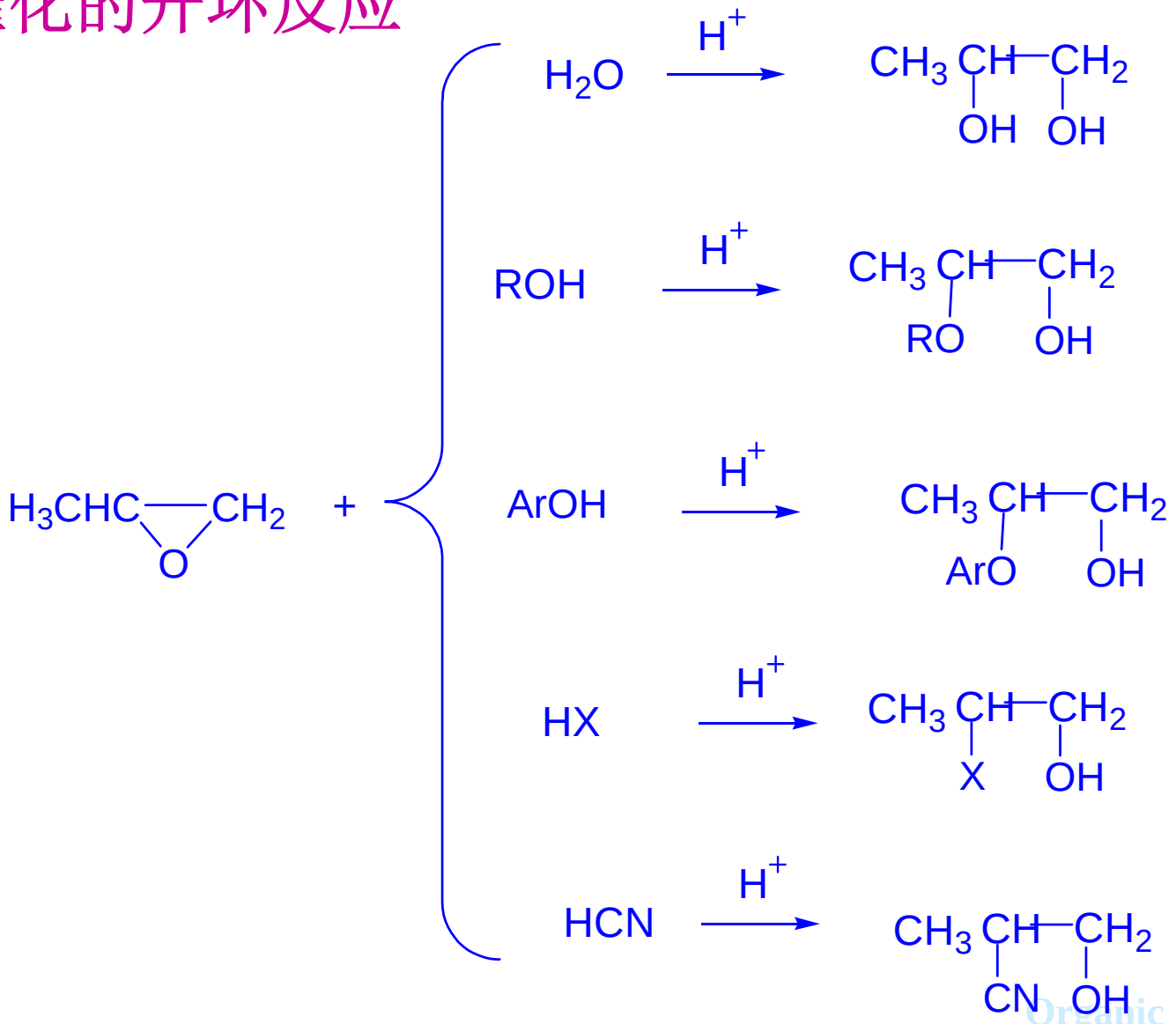
S_N1历程
3°正离子稳定



Organic Chem

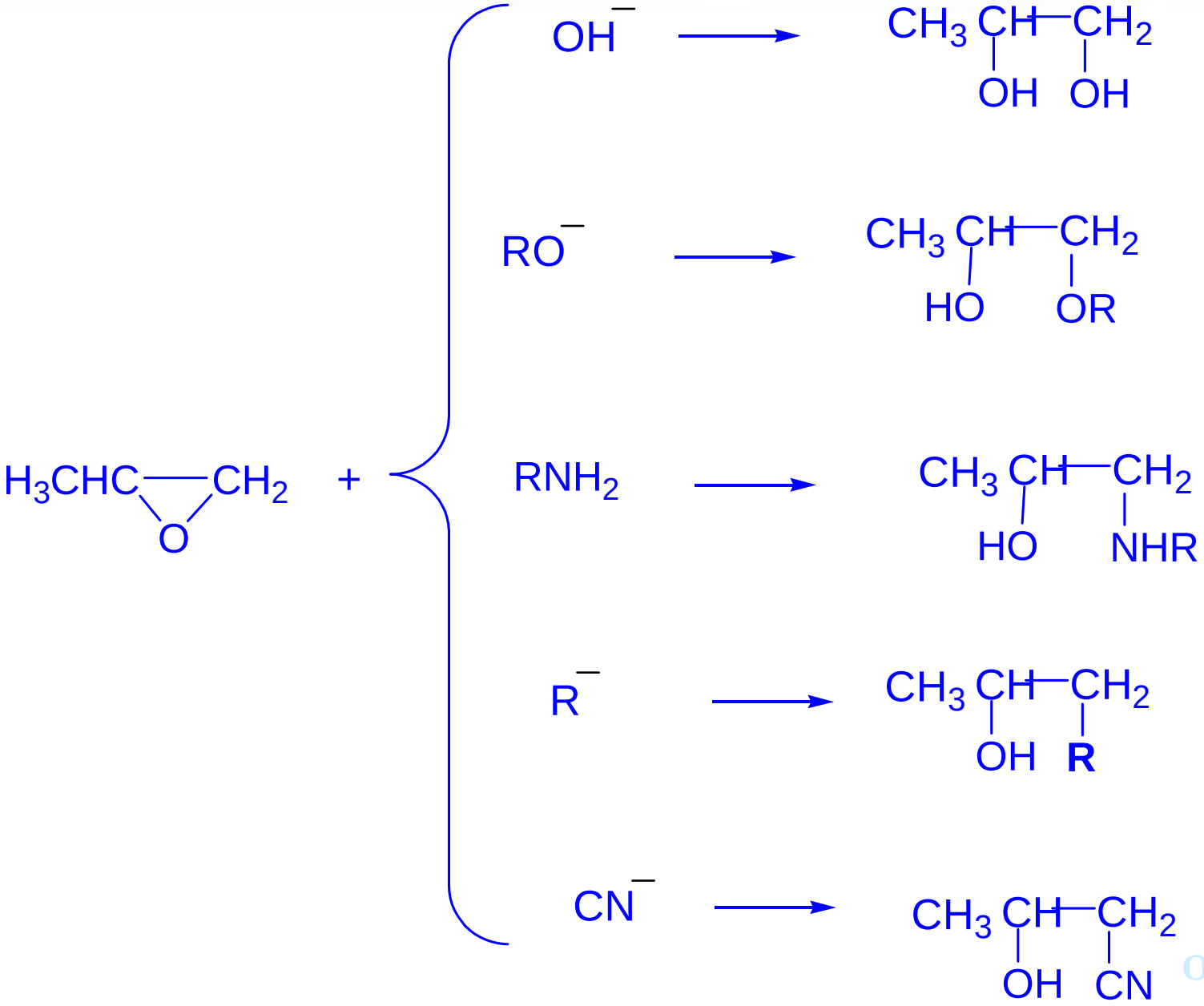
3. 1,2-环氧化合物的开环反应

（1）酸催化的开环反应



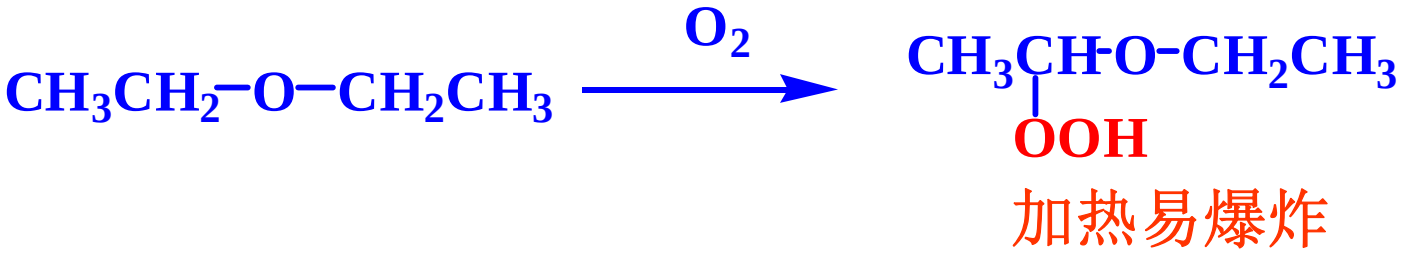
Organic Chem

（1）碱性开环反应



Organic Chem

3.过氧化物的形成



可用KI-淀粉试纸检验-变蓝—有过氧化物。
用前先与5%$FeSO_4$振摇，干燥，重蒸再用。

四、醚的制备

单纯醚 $2ROH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} R-O-R$ （R为1º）

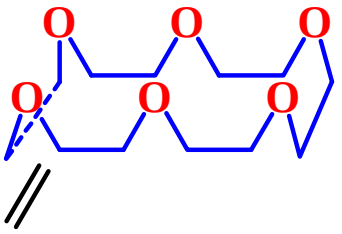
混合醚 $RONa + R'X \longrightarrow R-O-R'$

Williamson合成法（R’为1º，R为1º, 2º, 3º）

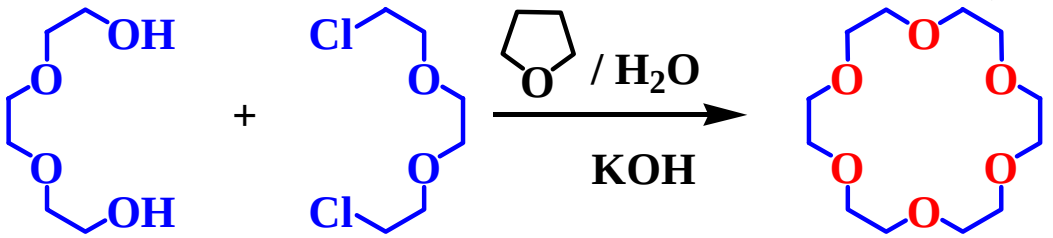
五、冠醚

1.命名：

如下面的18-冠-6，18指环上的总原子数，
6指环上的氧原子数



2.制备：



像西方的皇冠

3.用途

a. 选择性络合金属离子 { 18-冠-6—K^+ ; 12-冠-4—Li^+

分离提纯贵金属

b 作为相转移催化剂

$$R{-}Br + KCN \xrightarrow{\text{冠醚}}$$

KCN和冠醚一起进入有机相
K^+被固定，CN^-亲核性大增。

Sigma-Chem

The End of Chapter 10

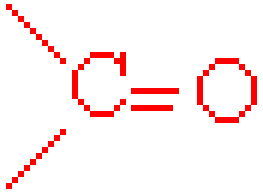
Thanks for Your Attention

第十一章

醛、酮、醌

Aldehydes、Ketones、Quinones

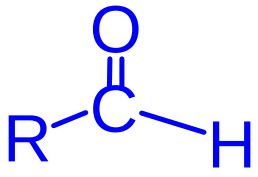
一、醛酮的结构和命名

都含有羰基 

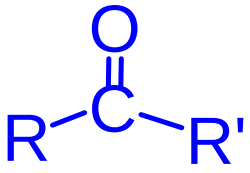
羰基至少连有一个氢原子的---醛

羰基连有两个烃基的---酮

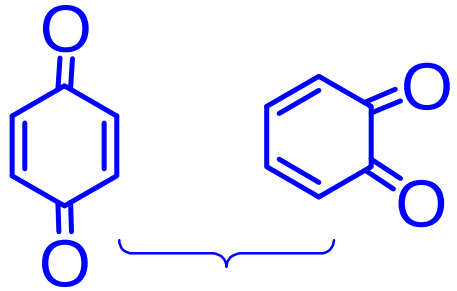
分子中含有两个共轭烯酮结构的化合物—醌



醛

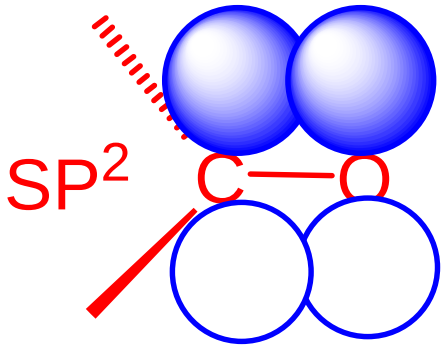


酮



醌

结构： 羰基中的碳原子sp^2杂化，形成的三个 σ 键在同一平面上，键角～**120°**，剩下一个***p***轨道垂直于分子平面，和氧的一个***p***轨道平行，侧面交盖形成 π 键。



羰基的结构

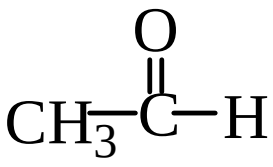
命名

1、习惯命名法：

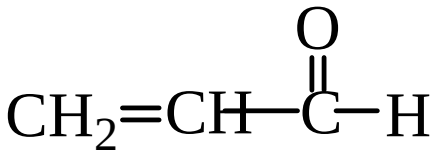
醛类按分子中碳原子数称某醛。支链的位次用希腊字母 α，β，γ……标明。例如：

Organic Chem

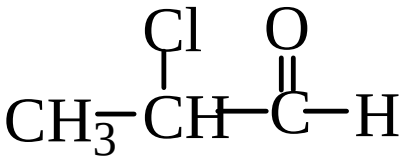
酮按羰基所连的两个烃基来命名。例如：



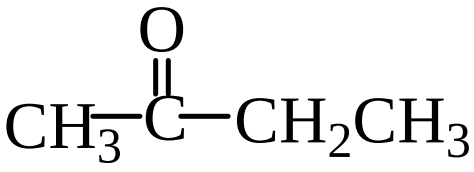
乙醛



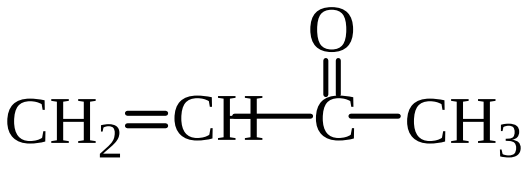
丙烯醛



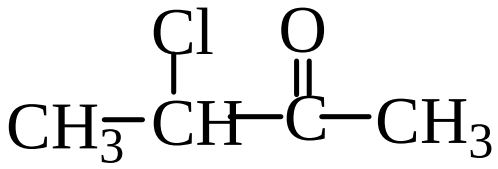
α–氯丙醛



甲基乙基酮



甲基乙烯基酮

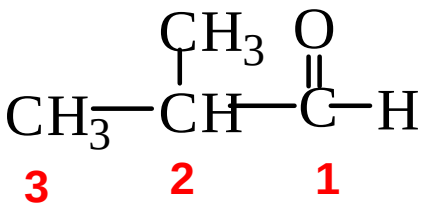


甲基– α –氯乙基酮

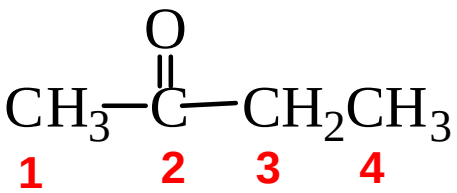
Organic Chem

2、IUPAC命名法：

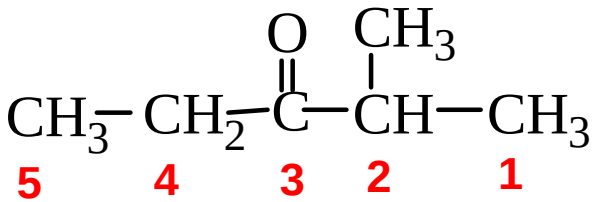
选含羰基的最长碳链为主链，从靠近羰基一端给主链编号。醛基因处在链端，因此编号总为1。酮要标出羰基的位置 。



2-甲基丙醛



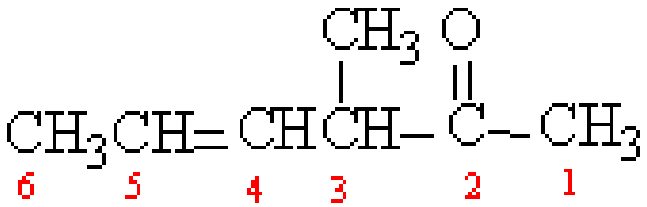
丁酮



2-甲基-3-戊酮

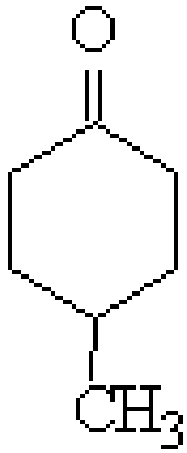
Organic Chem

不饱和醛酮的命名是从靠近羰基一端给主链编号：

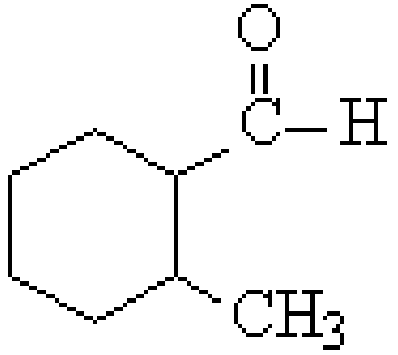


3-甲基-4-己烯-2-酮

羰基在环内的脂环酮，称为环某酮；若羰基在环外，则将环作为取代基。



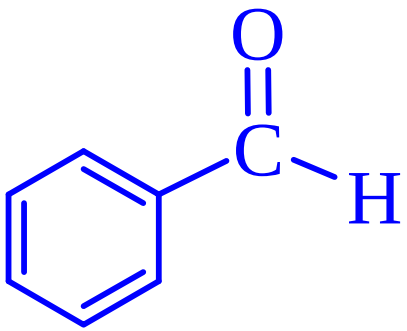
4-甲基环己酮



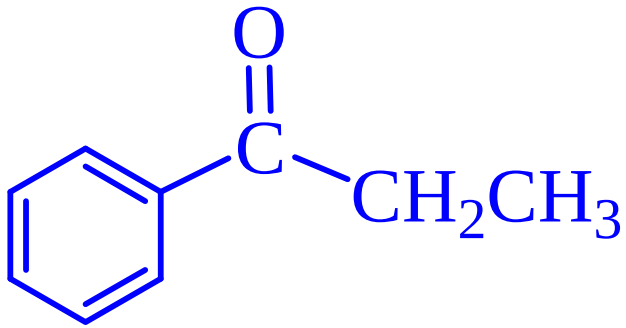
2-甲基环己基甲醛

Organic Chem

芳基醛、酮，总是把芳基看成取代基：



苯甲醛



1–苯基–1–丙酮

Organic Chem

二、 醛酮的物理性质

由于羰基的高度极化，醛酮分子间的偶极静电引力大。

沸点：(1)比相应分子量的烃类、醚类要高。

(2)但比相应分子量的醇要低。因为偶极静电引力没有氢键强。例如：

	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	CH_3CH_2CHO	CH_3COCH_3	$CH_3CH_2CH_2OH$
分子量	**58**	**58**	**58**	**60**
沸　点	**-0.5**	**48.8**	**56.1**	**97.2**

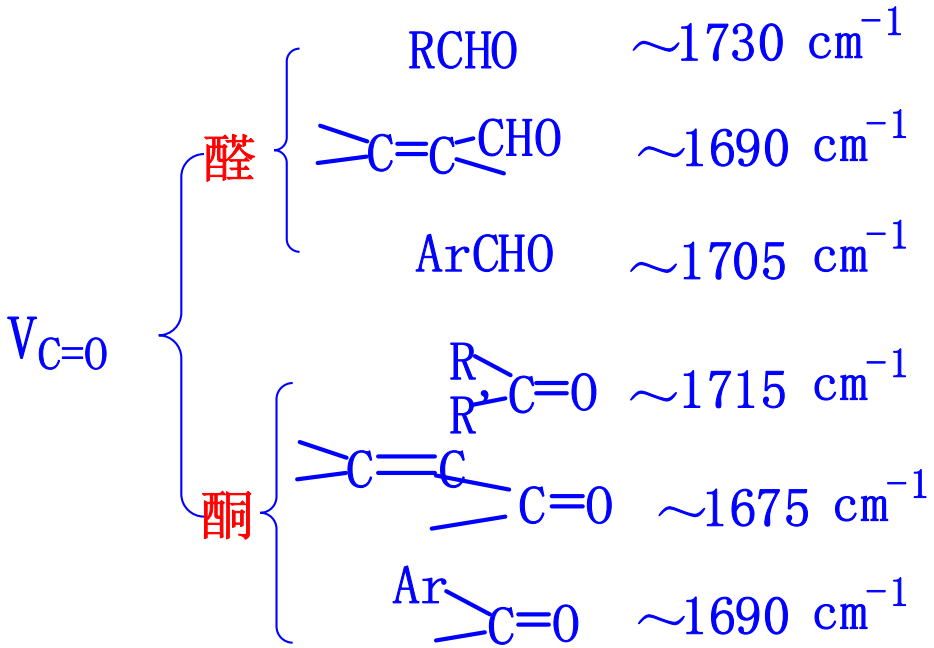
Organic Chem

溶解性：低级醛酮可溶于水。因为醛、酮的极性强，且与水分子之间能形成氢键。

随着分子中烃基部分增大，在水中溶解度迅速减小。

醛、酮都易溶于有机溶剂如苯、醚、氯仿等中。

波谱性质：IR



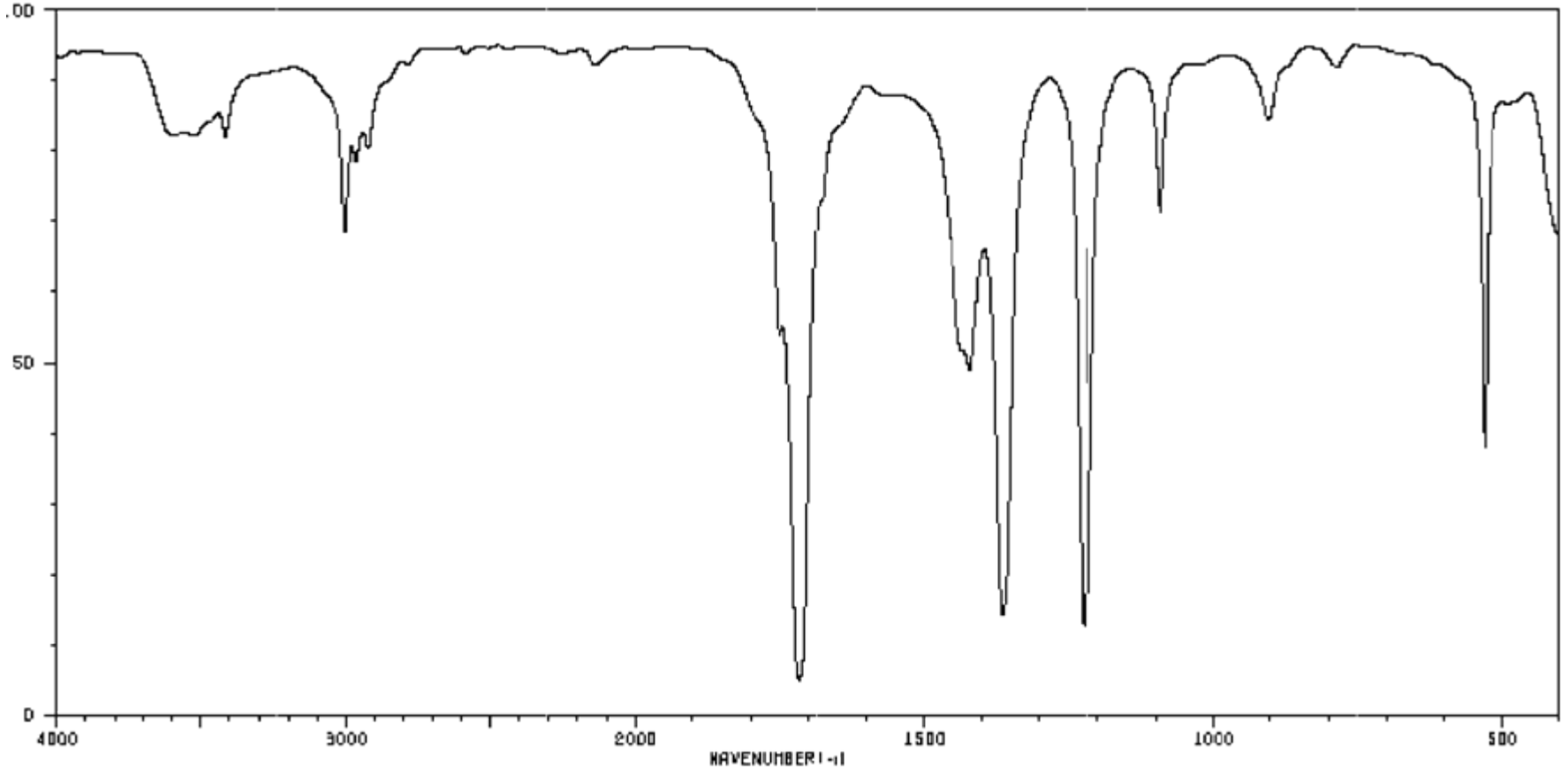
醛基的 ν_{C-H} 2720(+2820) cm^{-1} 特征吸收

Organic Chem

(1)C=O强极性键，伸缩振动引起的偶极矩变化大，吸收峰很强；(2)、1700cm-1附近无其他吸收干扰—非常明显。

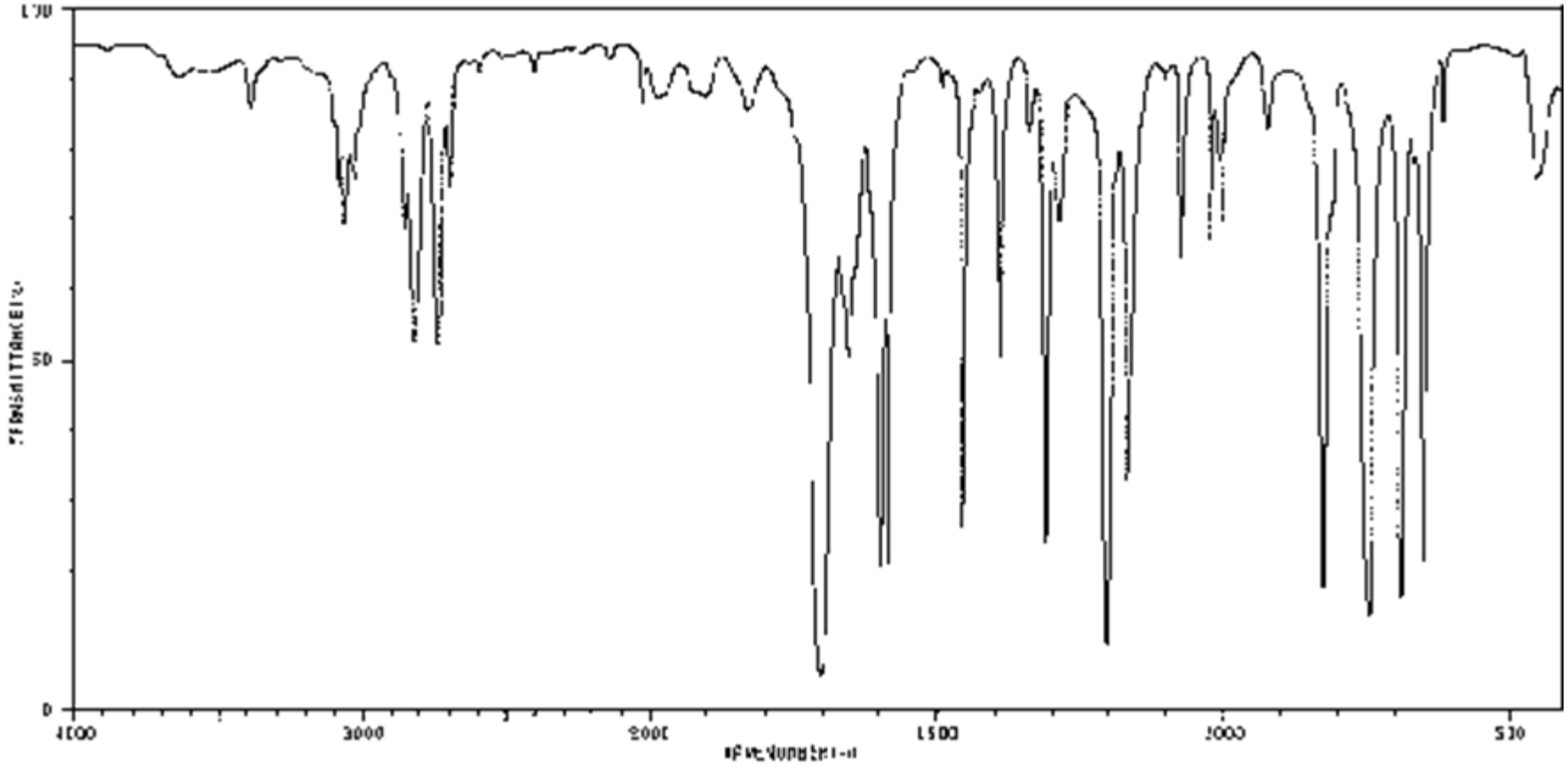
→最有用的特征吸收之一

例如：丙酮的IR谱



Organic Chem

苯甲醛的IR谱

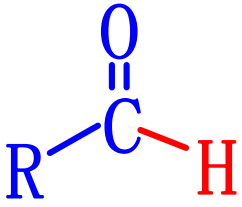


Organic Chem

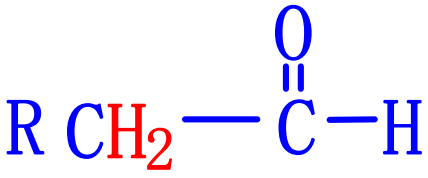
^{1}H NMR

δ_H

醛

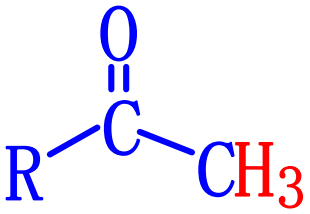


9–10

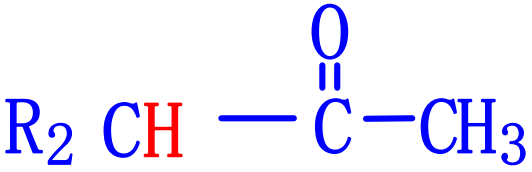


2.2–2.4

酮

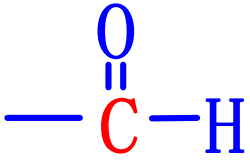


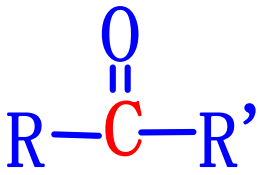
～2.2



2.4–2.6

^{13}C NMR





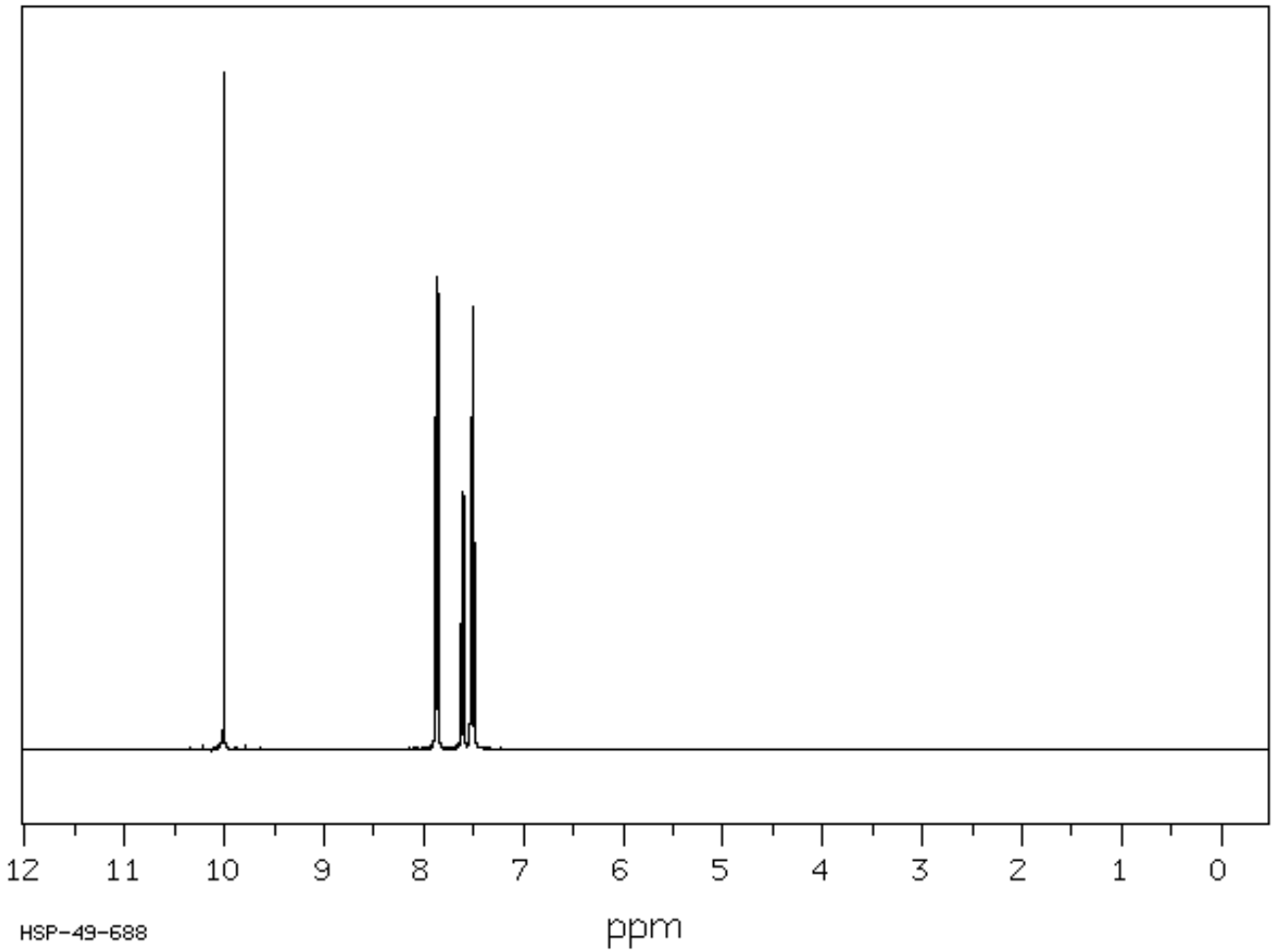
δ_C

175 - 205

200 - 220

Organic Chem

例、苯甲醛的^{1}HNMR谱

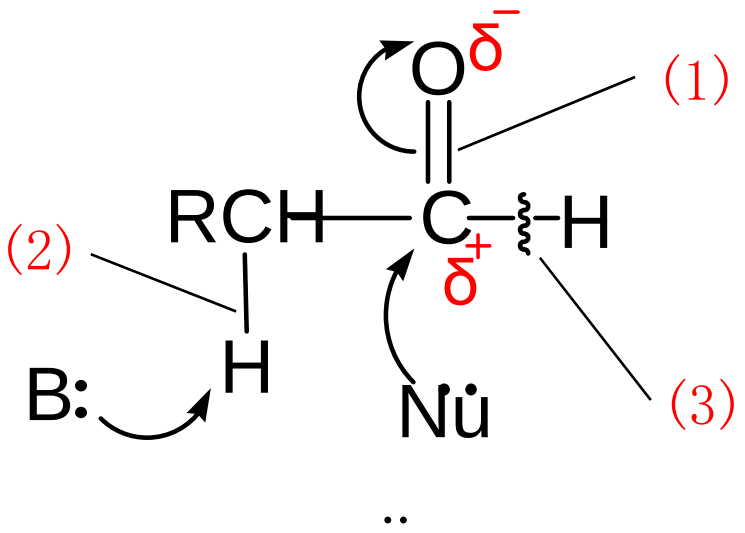


Organic Chem

三、醛、酮的化学性质

(一)、结构与反应性

(1)、羰基高度极化，碳上带部分正电荷，氧上带部分负电荷,带正电荷的碳容易被亲核试剂(Nu)进攻--亲核加成



(2)、羰基强吸电子--使α氢具有明显酸性—α活性氢反应

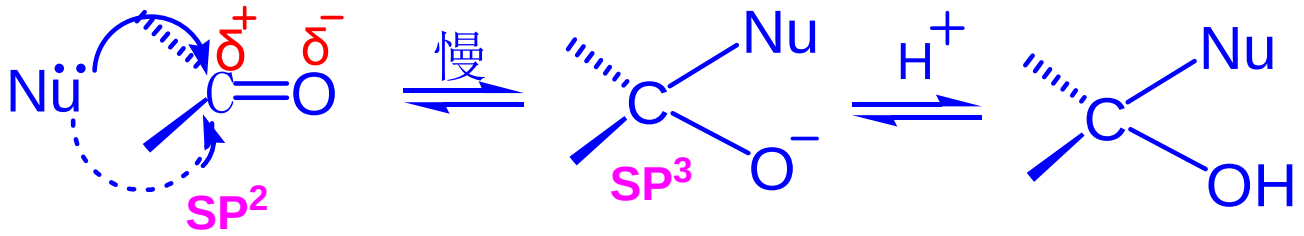
(3)、醛、酮处于氧化还原的中间价态，既可被氧化，又可被还原--氧化还原反应。

Organic Chem

(二)、羰基上的亲核加成

1、亲核加成的反应活性

反应历程：



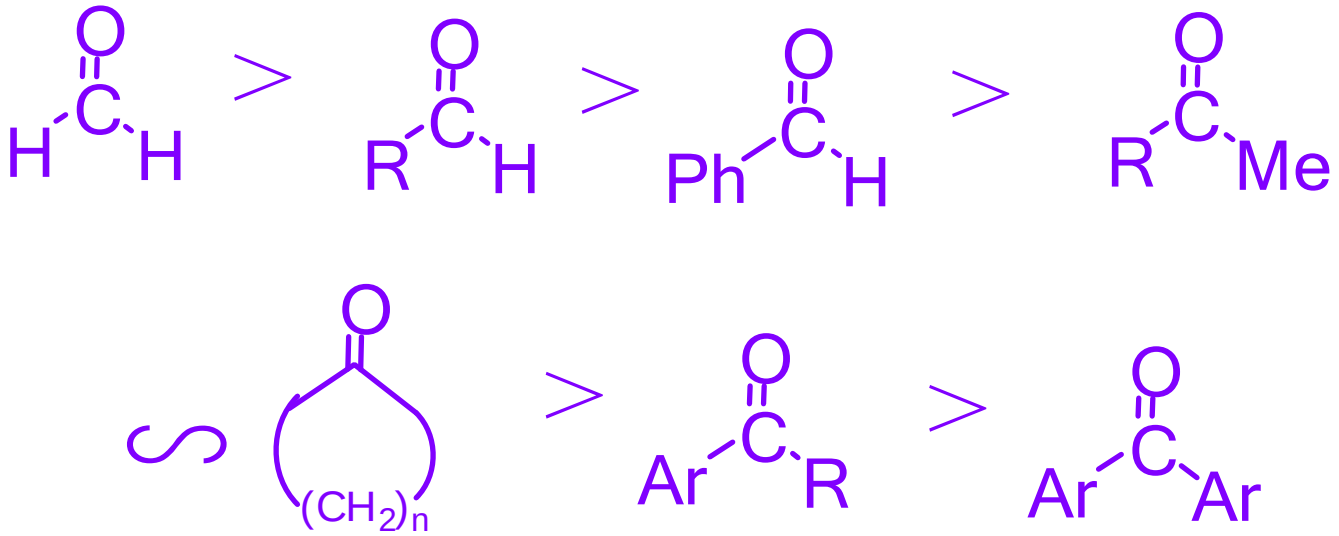
(1)、空间因素：速控步骤是**Nu**对C^+的进攻，该步反应的键角从**120°**变为**109°**，拥挤程度增加。当与羰基相连的两个基团体积大或**Nu**体积大，都不利于**Nu**对C^+的接近，活化能升高，反应活性降低。

醛羰基连有一个体积很小的**H**, 反应活性比酮大。

Organic Chem

(2)、电子因素：酮羰基连有两个推电子的烃基，C+上的正电荷被削弱较多，不利于亲核进攻；而醛羰基只连有一个推电子的烃基，C+上的正电荷被削弱较少，较有利于亲核进攻。

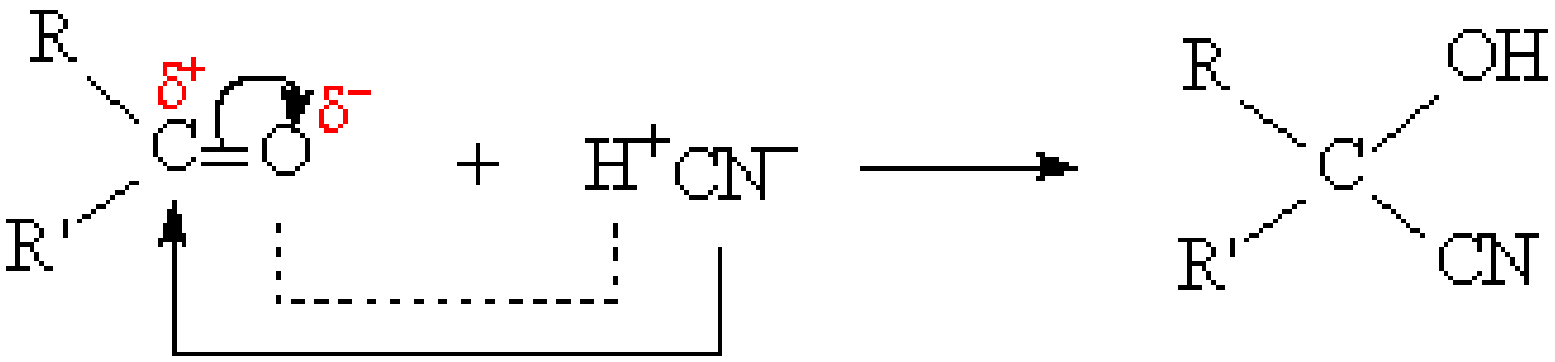
因此，羰基化合物的亲核加成活性有如下顺序：



Organic Chem

2、反应类型

(1) 加HCN

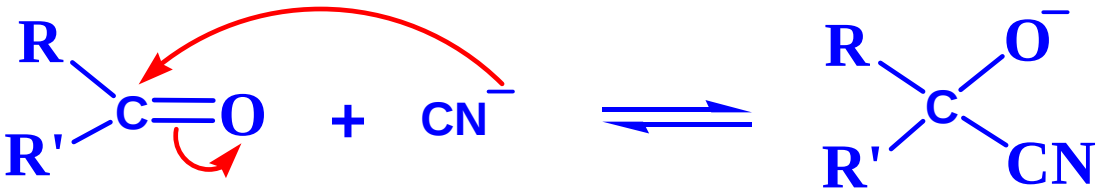


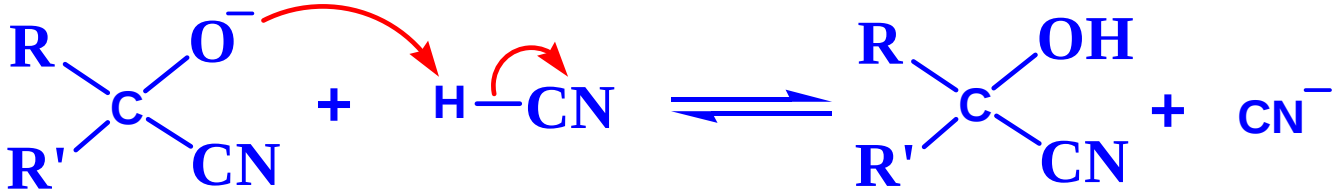
♪ 反应可逆

♪ 少量碱存在则加速反应(注意：碱的存在并不能改变平衡常数)

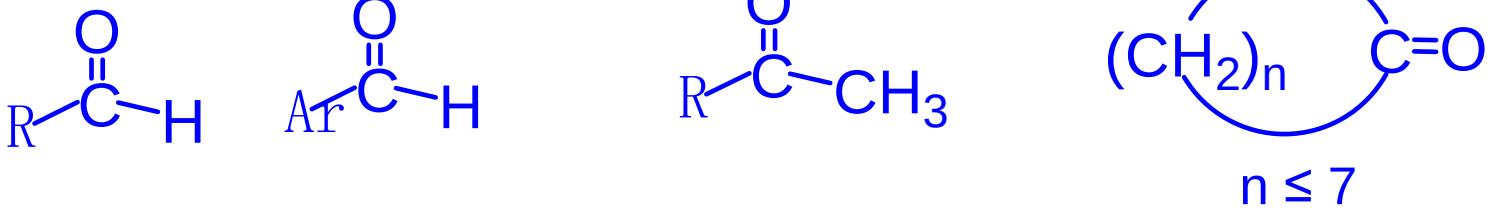
机理：

OH^- 的存在有利于 CN^- 的产生



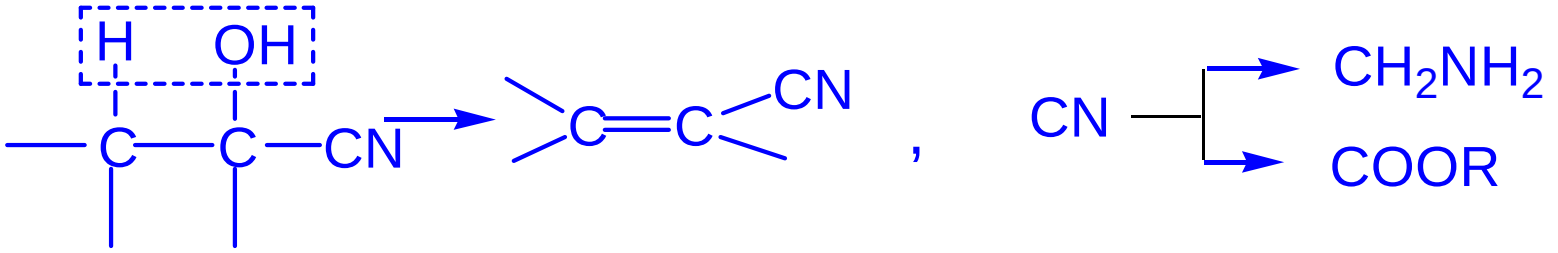


底物适用范围：

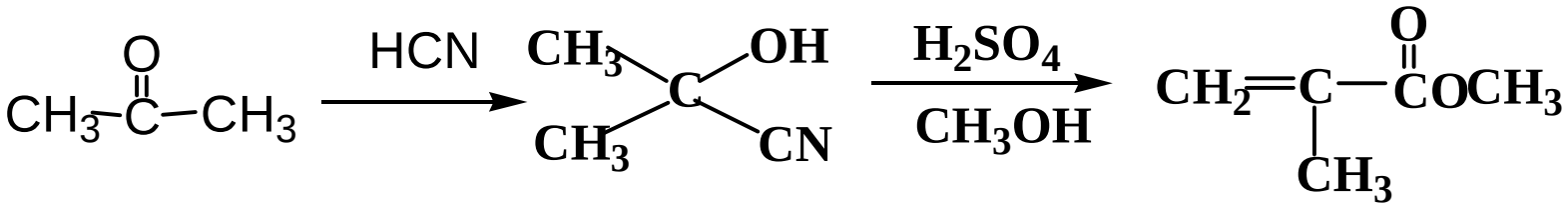


Organic Chem

合成上的应用：增长碳链，引进新的活性基团



例：



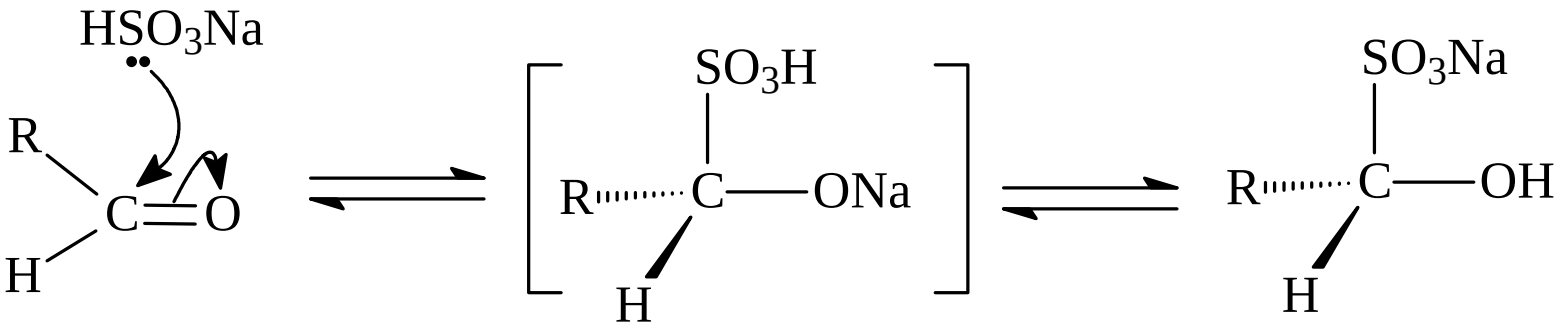
有机玻璃单体

(2) 加$NaHSO_3$饱和溶液

亚硫酸氢钠的饱和溶液和醛、酮作用，

很快生成白色沉淀(α-羟基磺酸钠)：

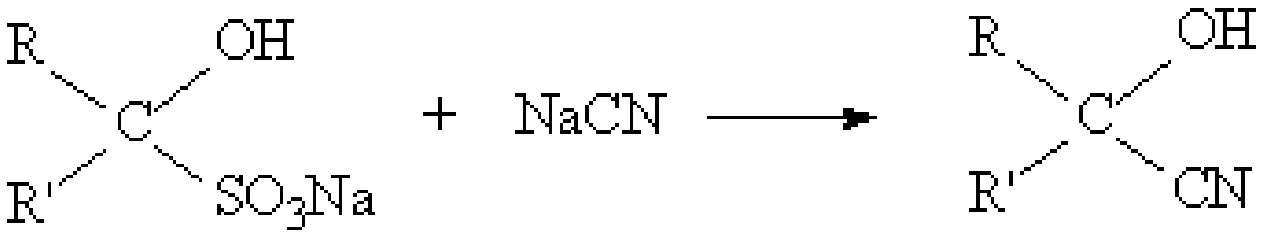
Organic Chem



加成产物在酸或碱存在下水解为原来的醛、酮，

可用来分离提纯某些醛、酮。

这个反应也用来制备氰醇，避免使用挥发性的**HCN**，比较安全。



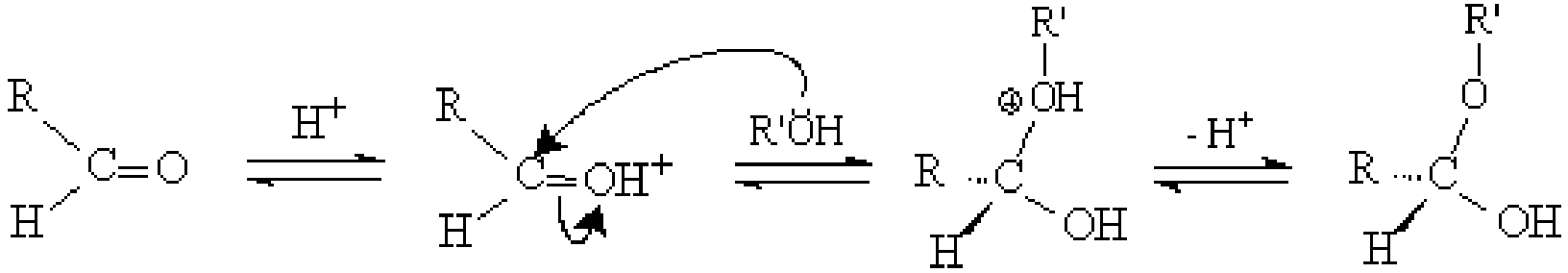
底物适用范围： 与加**HCN**相同

Organic Chem

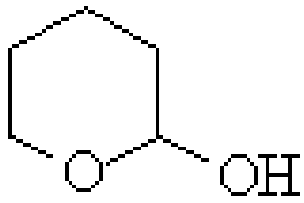
(3)与醇的加成

(a) 生成缩醛

醛在HCl气或无水强酸催化下，与等摩尔的醇反应形成一种加成产物，叫半缩醛：



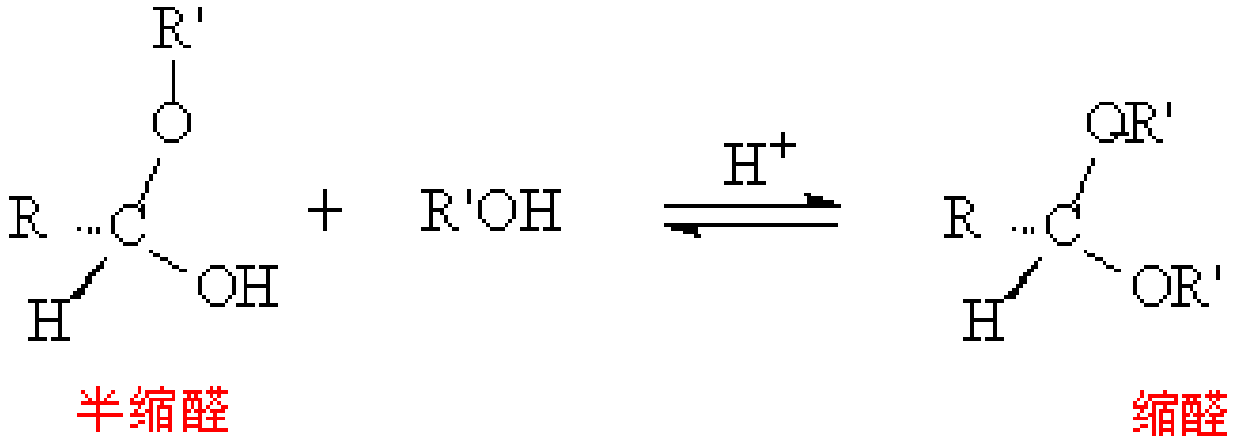
开链半缩醛不稳定，但环状半缩醛可被分离出来：



稳定

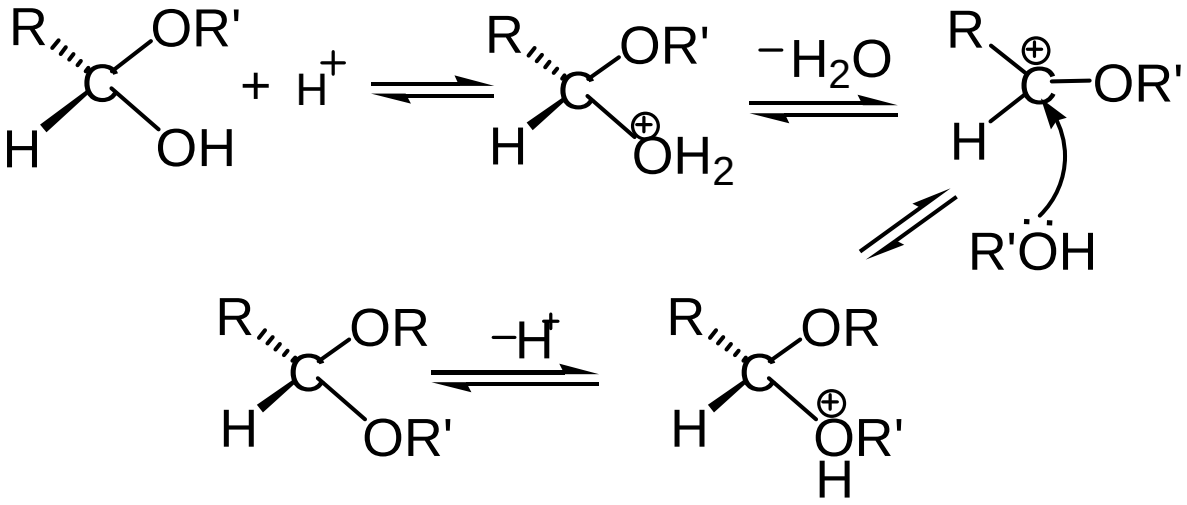
Organic Chem

半缩醛可进一步与醇脱去一分子水，生成缩醛：



半缩醛　　缩醛

反应历程-S_N1



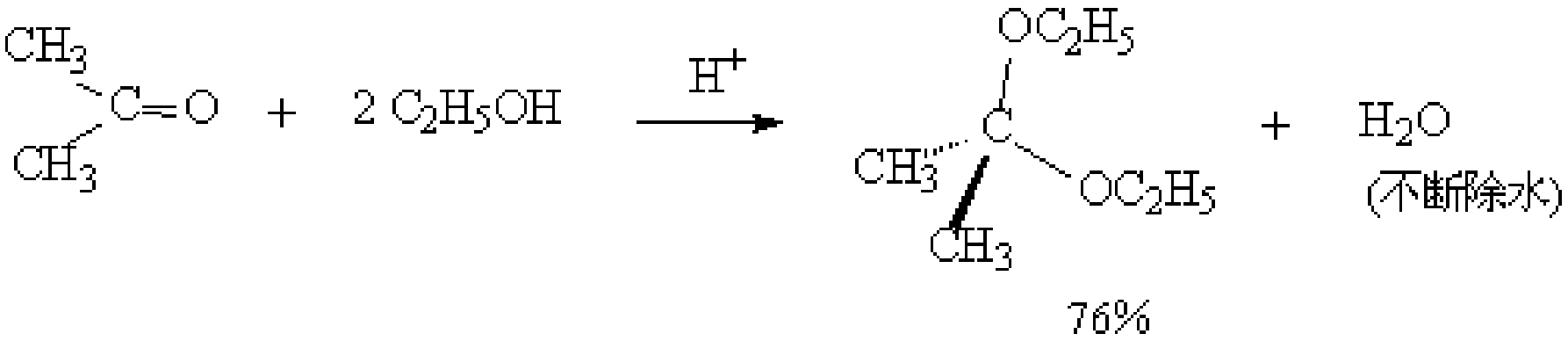
为了使平衡向生成缩醛的方向移动，必须使用过量的醇或从反应体系中把水蒸出。

Organic Chem

缩醛对碱、氧化剂、还原剂都比较稳定，但用稀酸处理，室温就水解生成原来的醛和醇。

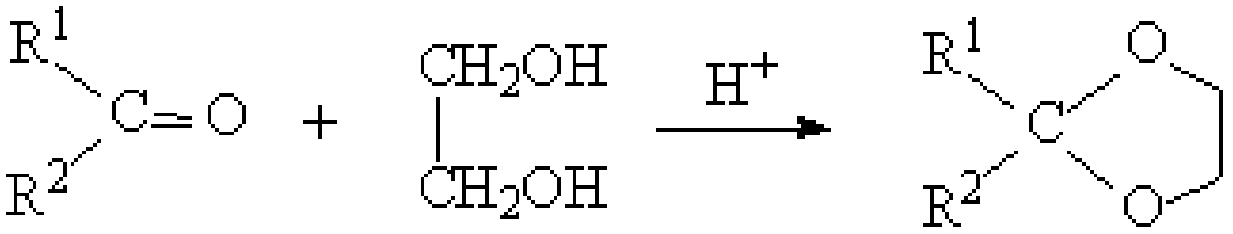
(b)缩酮的生成

酮也可以在干**HCl**气或无水强酸催化下与醇反应形成半缩酮，但反应速度要慢得多，且平衡大大偏向左方：

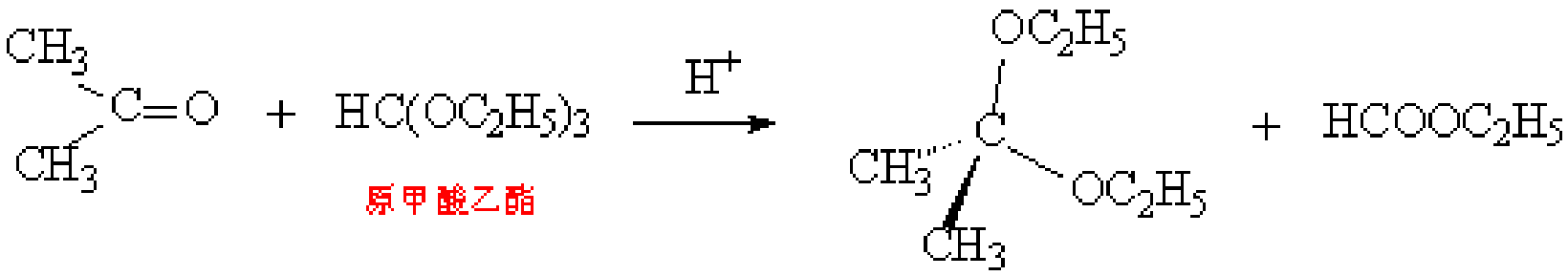


Organic Chem

酮和某些二元醇可以顺利地形成环状缩酮：

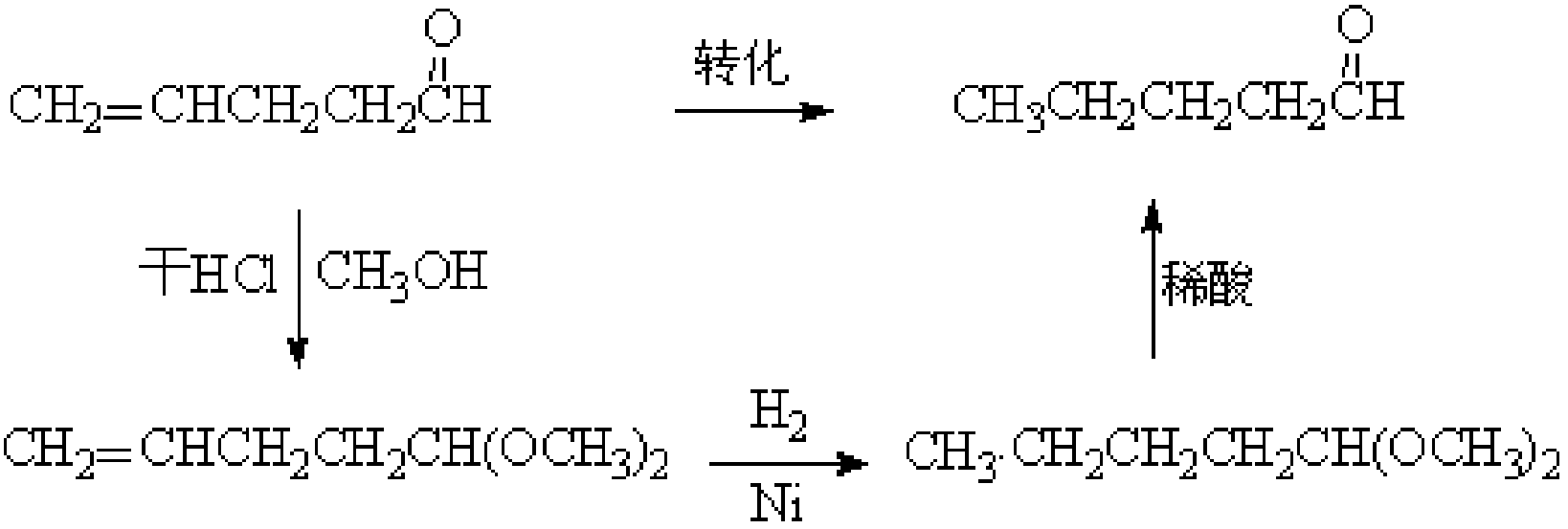


用原甲酸酯和酮作用能顺利得到缩酮：



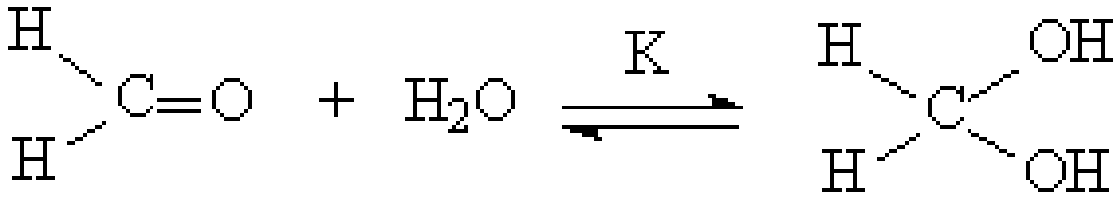
Organic Chem

由于缩醛或缩酮都对碱、氧化剂、还原剂稳定，因此常常用生成缩醛或缩酮的方法来保护羰基，保护完毕再用稀酸水解脱掉保护基。例如：



Organic Chem

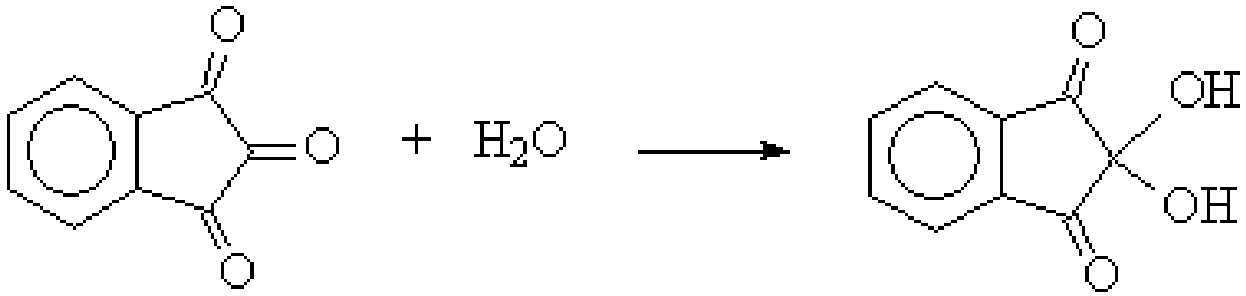
(4)与水的加成



$K = 2 \times 10^3$

多数情况下平衡偏向左边；但甲醛、乙醛和α-多卤代醛酮的胞二醇在水溶液中是稳定的。

茚三酮的水合物也是稳定的：



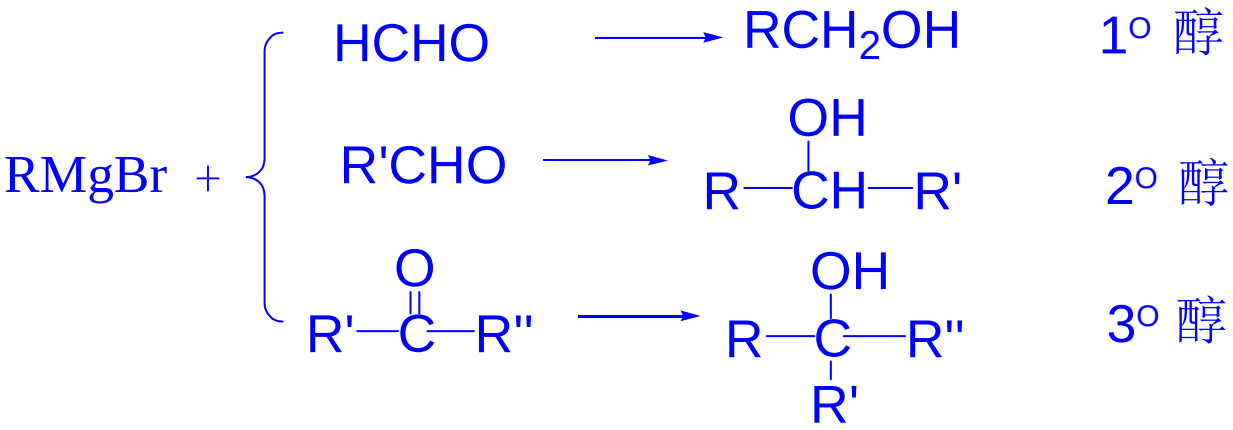
茚三酮　　水合茚三酮

Organic Chem

(5) 与金属有机化合物加成

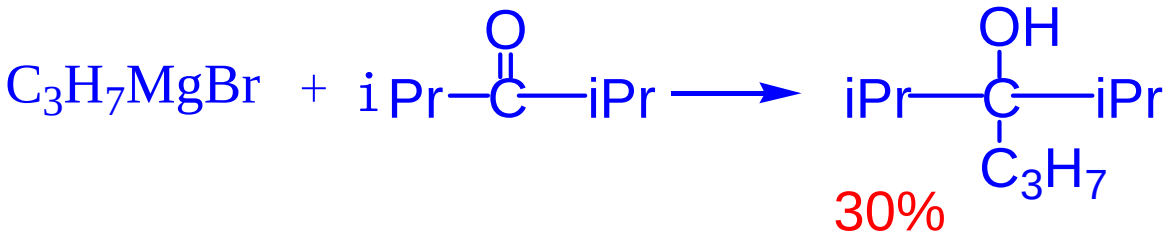
R^-是极强的亲核试剂，RMgX, RLi, RC≡CNa都可以和几乎所有的醛酮发生加成反应：

1) 与格氏试剂加成：

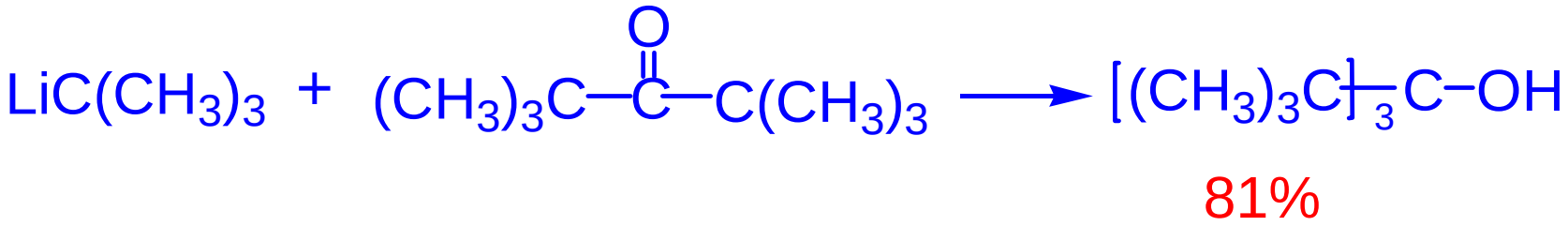


2) 与金属锂试剂加成：

Organic Chem

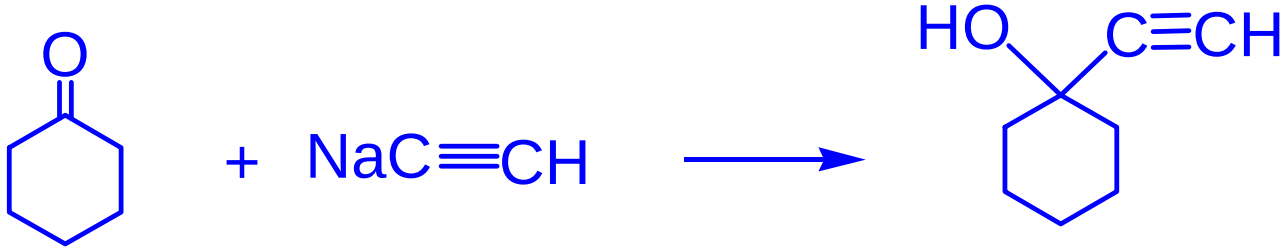


当**R, R', R''**的体积都大, 格氏试剂与酮的加成产率低. 有时甚至不反应.



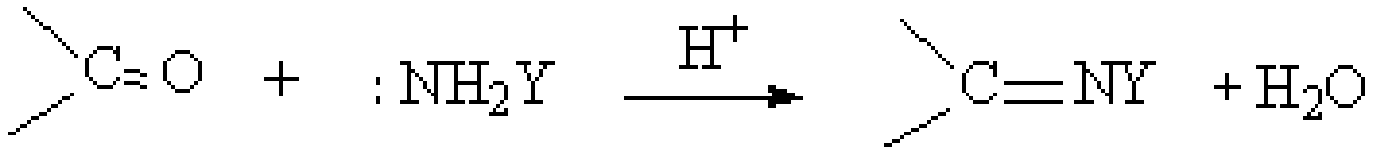
RLi是更强的亲核试剂, 与大体积的酮加成, 仍能得到满意的结果

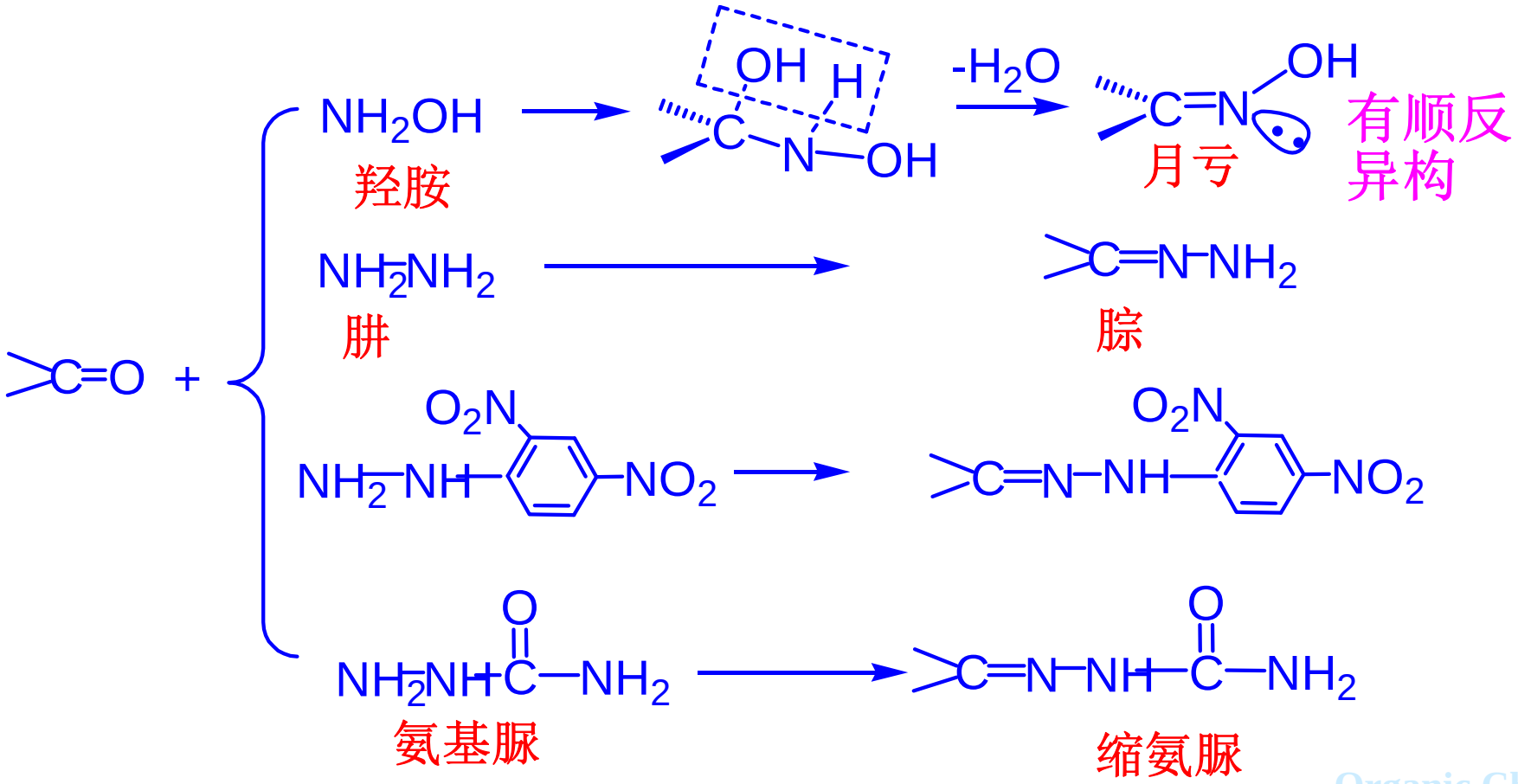
3) 与金属炔化物加成:



Organic Chem

(6) 与氨及其衍生物的加成



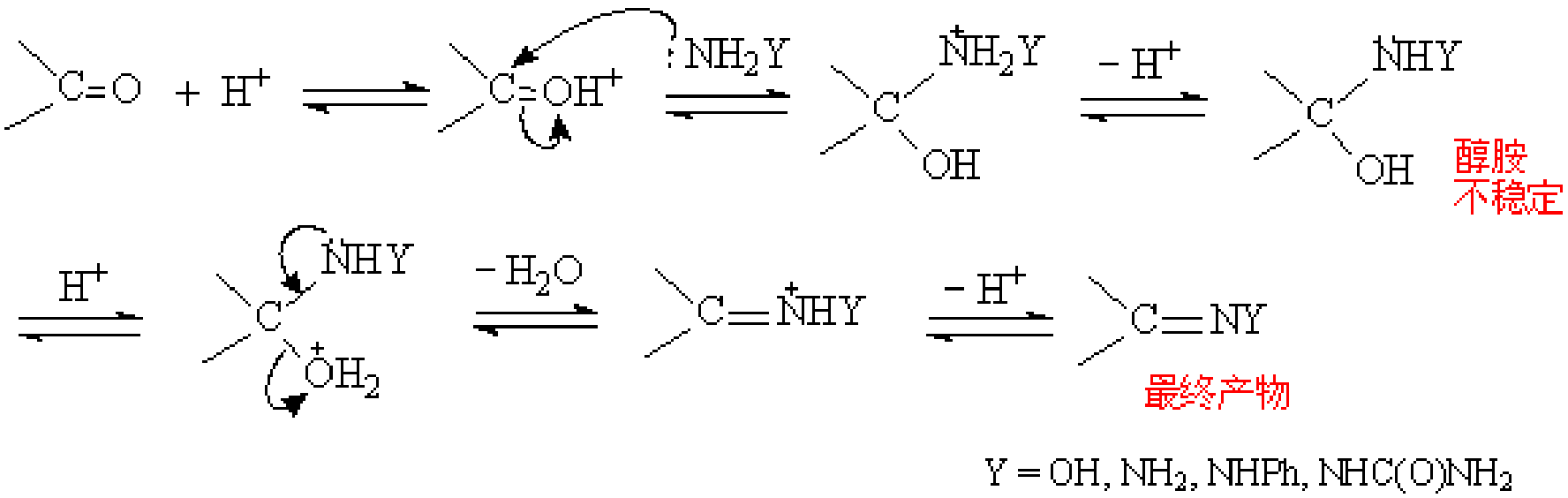


Organic Chem

反应是可逆的；弱酸(**pH = 5-6)**催化。

总结果相当于醛、酮和氨的衍生物之间脱掉一分子水。

机理：

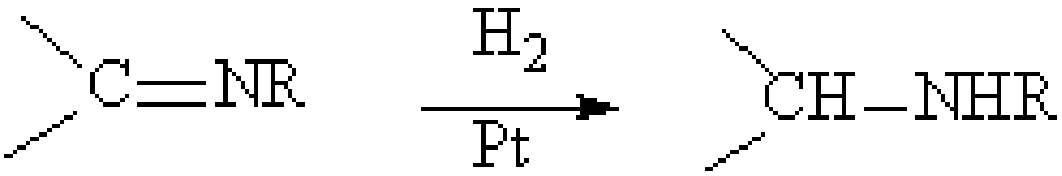


Organic Chem

醛、酮和一级胺(NH_2R)的加成物叫亚胺，又叫西佛碱

西佛碱：(1)易被稀酸水解，重新生成醛、酮及一级胺，所以 可用来保护醛基。

(2) 西佛碱还原，是制备二级胺的好方法。



亚胺(Schiff碱)　　2° 胺

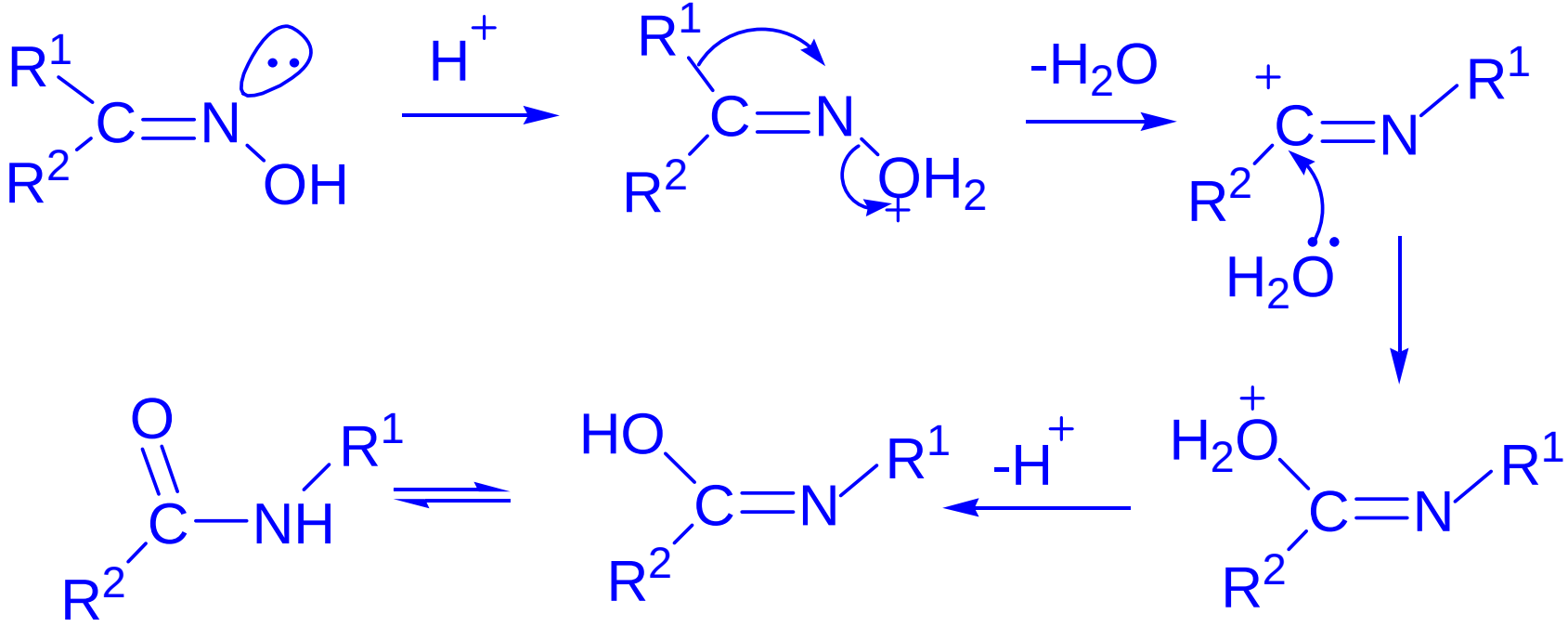
醛、酮和氨(NH_3)本身反应，很难得到稳定的产物。

Organic Chem

Backmann重排

酮与羟胺作用生成的酮肟在强酸作用下发生重排，生成取代的酰胺。这种由肟变为酰胺的重排，叫贝克曼**(Backmann)**重排。

反应历程：



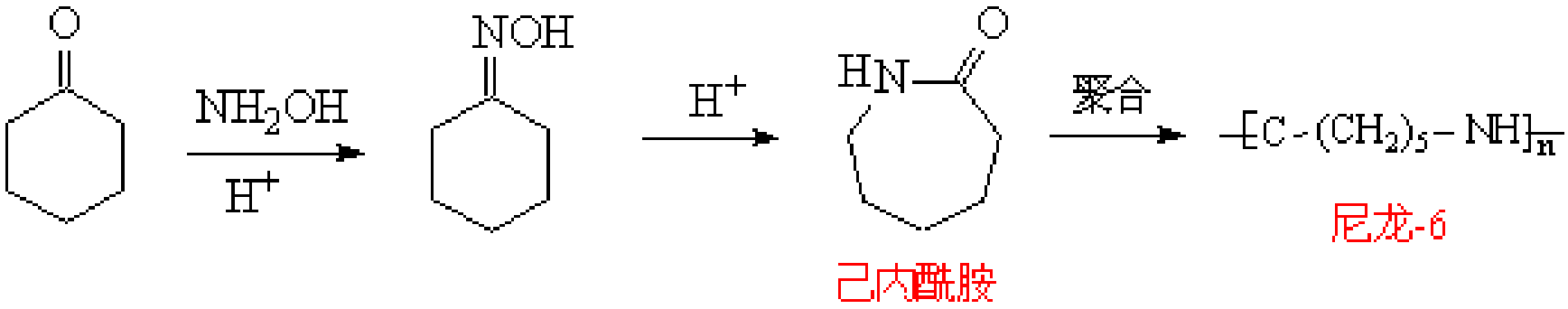
烯醇与酮式互变

Organic Chem

注意：（1）在不对称的酮肟中，处于羟基反位的基团重排到氮上；

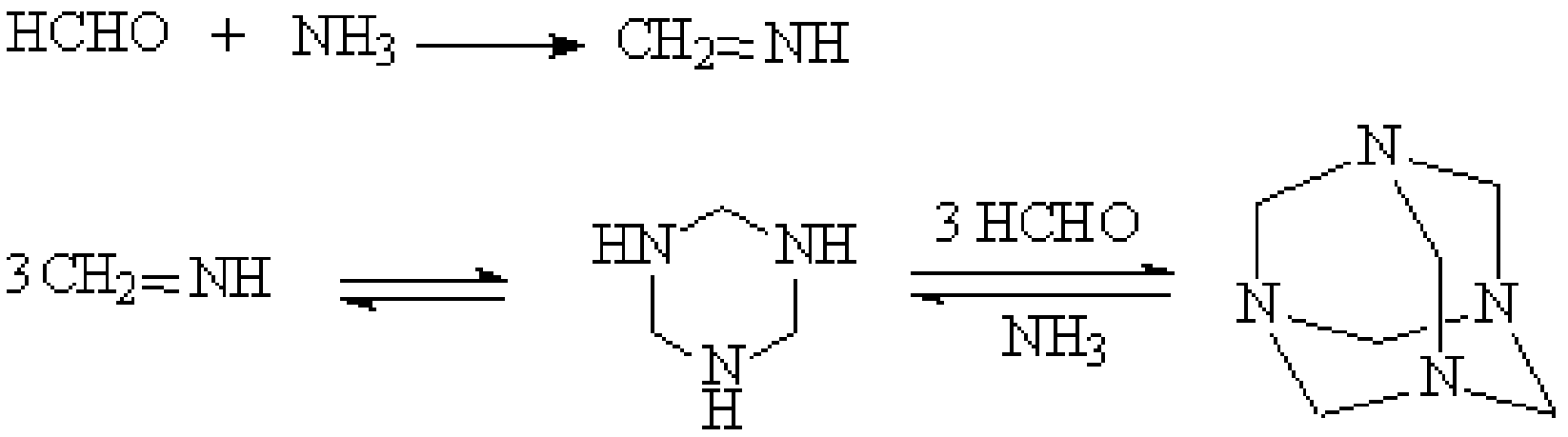
（2）当转移基团是手性碳时，转移后该碳原子的构型保持不变。

Backmann重排的应用实例：



Organic Chem

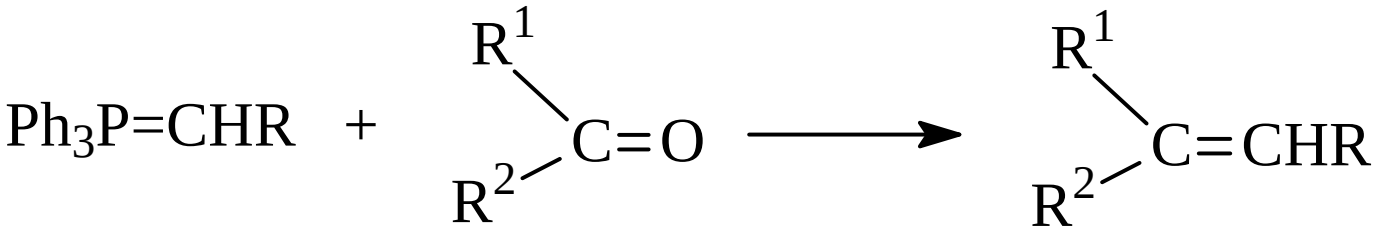
甲醛和NH_3的反应较特殊，它先生成极不稳定的甲醛亚胺, 然后失水聚合，生成六亚甲基四胺，或称乌洛托品(urotropine)。是合成树脂及炸药的中间体。



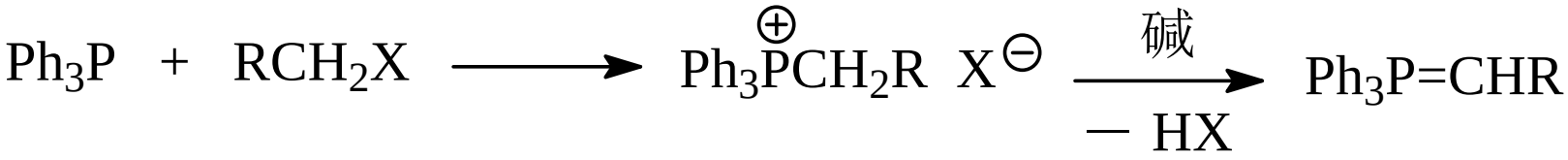
六亚甲基四胺

Organic Chem

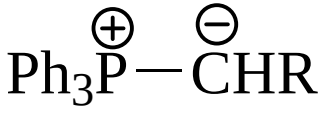
（7）与膦Ylide的加成--Wittig反应



$Ph_3P=CHR$的制备

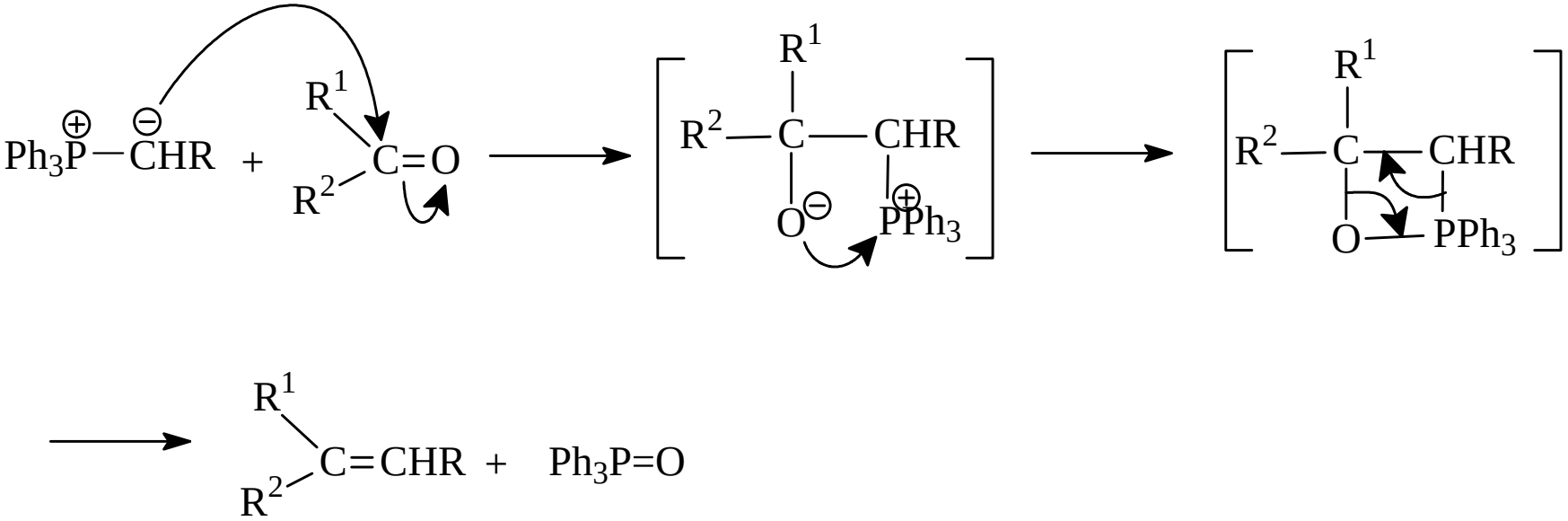


$Ph_3P=CHR$叫ylide，它也可写成：



Organic Chem

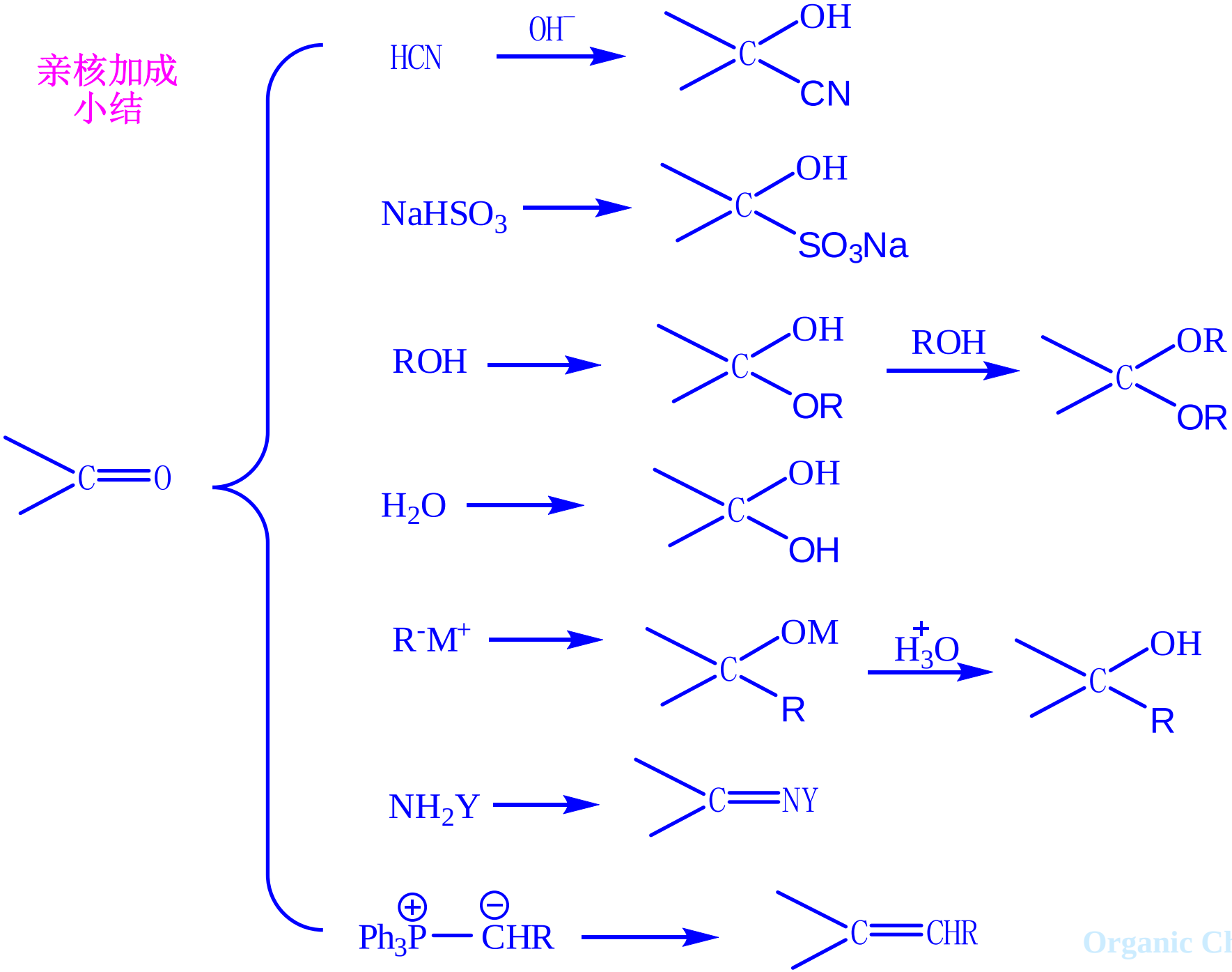
机理：



Wittig反应条件温和，产率高，生成的双键位置确定，没有重排。

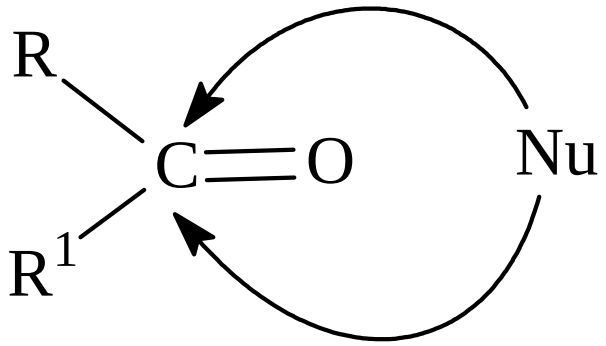
Organic Chem

亲核加成小结



Organic Chem

（三）、羰基亲核加成的立体化学（Cram规则）

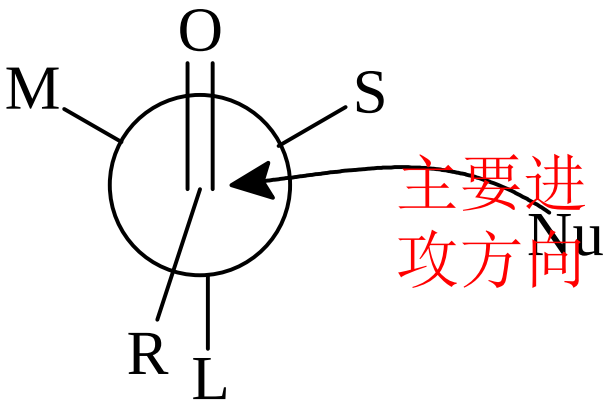


亲核试剂从上、下进攻的机会相等

虽然与Nu加成所得产物有一个手性中心，但由于Nu从分子平面的上、下方进攻C＝O的机会均等，产物是外消旋体。

如果**R**或**R**^{1}是手性基团，尤其羰基α-碳是手性碳时，**Nu**进攻羰基两面的机会便不均等。

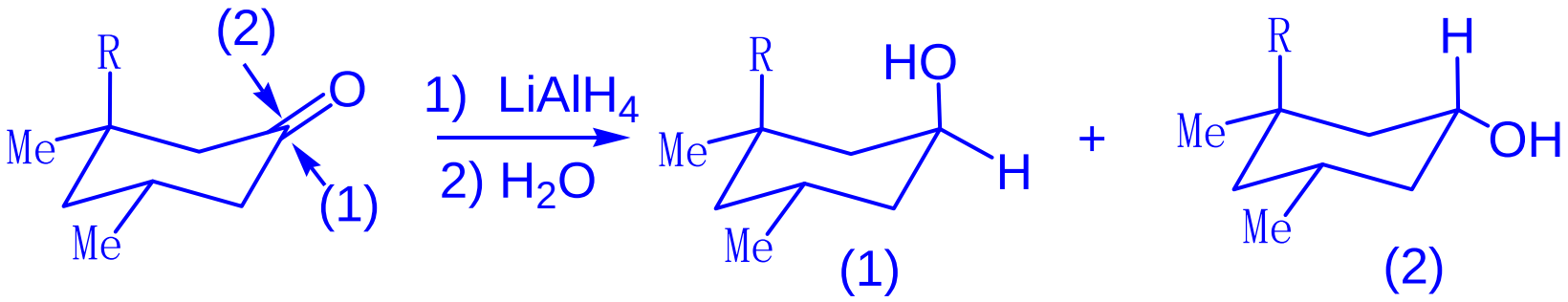
Organic Chem



将羰基与其α-碳上最大的基团摆放成反位，Nu主要从最小基团一边进攻羰基-- **Cram规则**

这个规则只适用于不可逆反应。若反应是可逆的，则优势产物是热力学更稳定的一个。

例

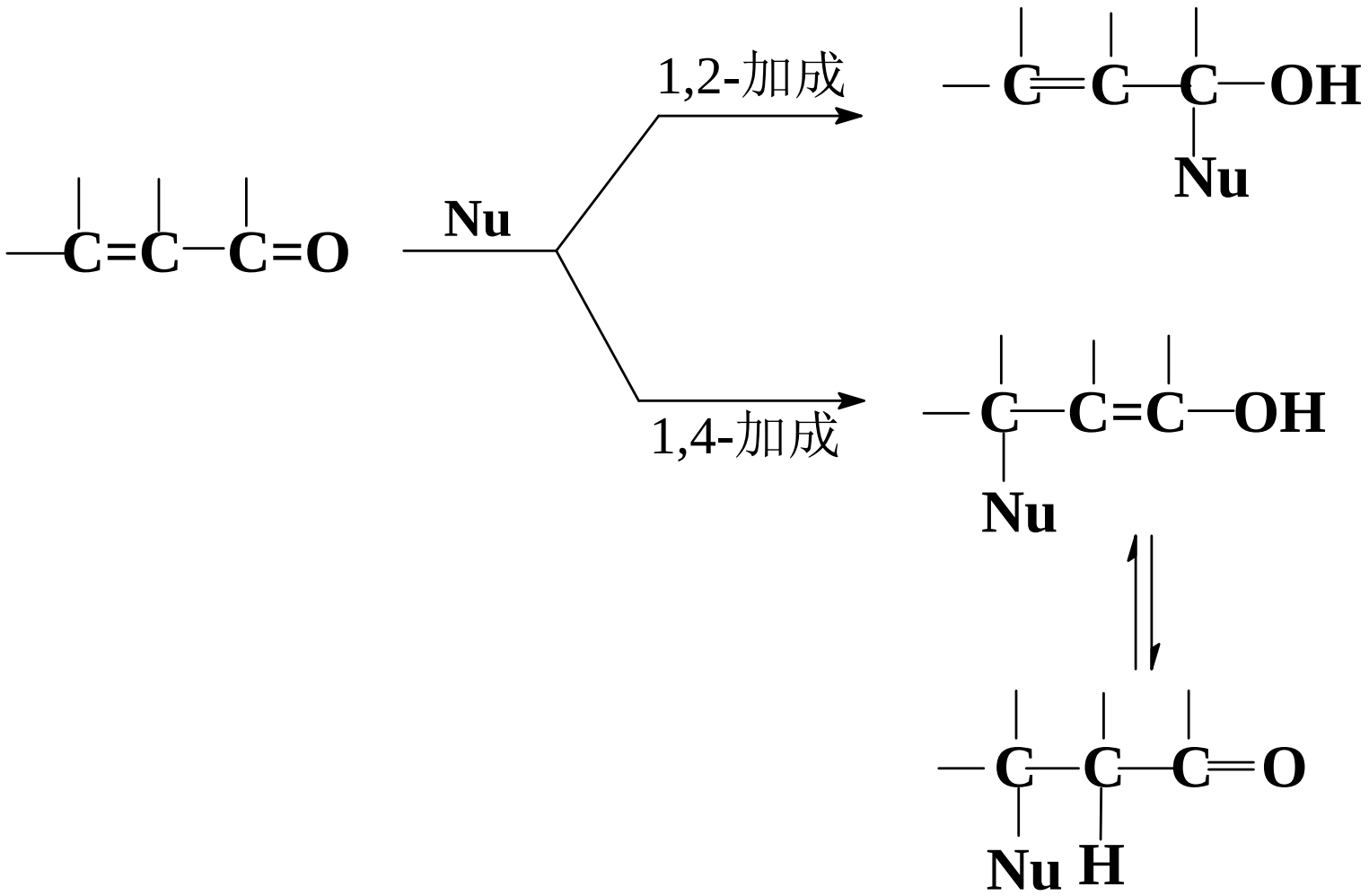


动力学控制的优势产物

热力学控制的优势产物

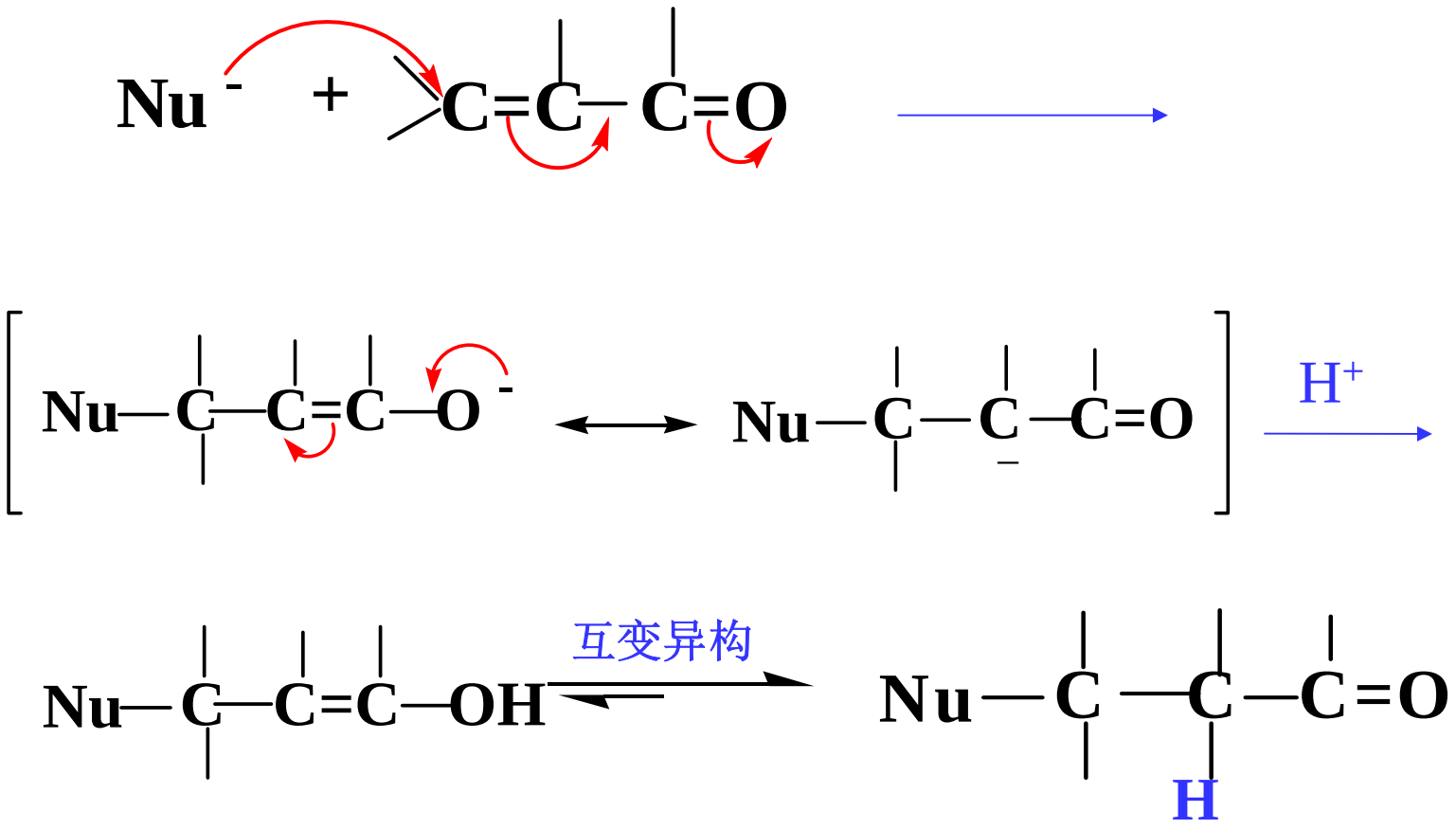
Organic Chem

共轭不饱和醛酮的加成



Organic Chem

在碱性条件下共轭1,4加成反应的机理



Organic Chem

在酸性条件下共轭1,4加成反应的机理

Organic Chem

α,β-不饱和醛酮发生加成反应时的选择规律

1 HCN、NH_3及NH_3的衍生物等与α,β-不饱和醛酮的加成也以发生1,4-共轭加成为主。

2 RLi与α,β-不饱和醛酮反应时以1,2-亲核加成为主。而R_2CuLi与α,β-不饱和醛酮反应，以1,4 加成为主

3 RMgX与α,β-不饱和醛加成时，主要得1,2-加成产物；而与α,β-不饱和酮反应, 发生1,2加成还是1,4-加成，视反应物的空间结构而定，空间位阻小的地方易发生反应。

例……

Organic Chem

2. α–活性氢的反应

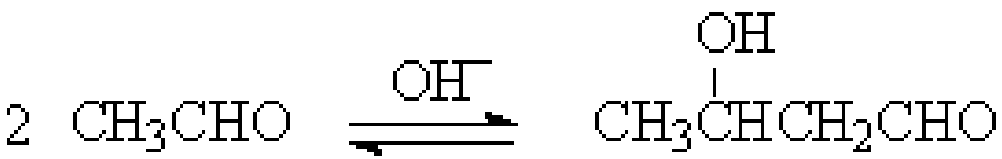
由于羰基的吸电子作用，醛、酮 α-氢具有一定酸性（α-氢被碱夺去所形成的碳负离子的负电荷可分散到羰基氧上而得到稳定）。

相对酸性见下面的**p*Ka*值：

化合物	$CH_2CH=CH_2$	乙炔	丙酮
p*Ka*	～38	25	20

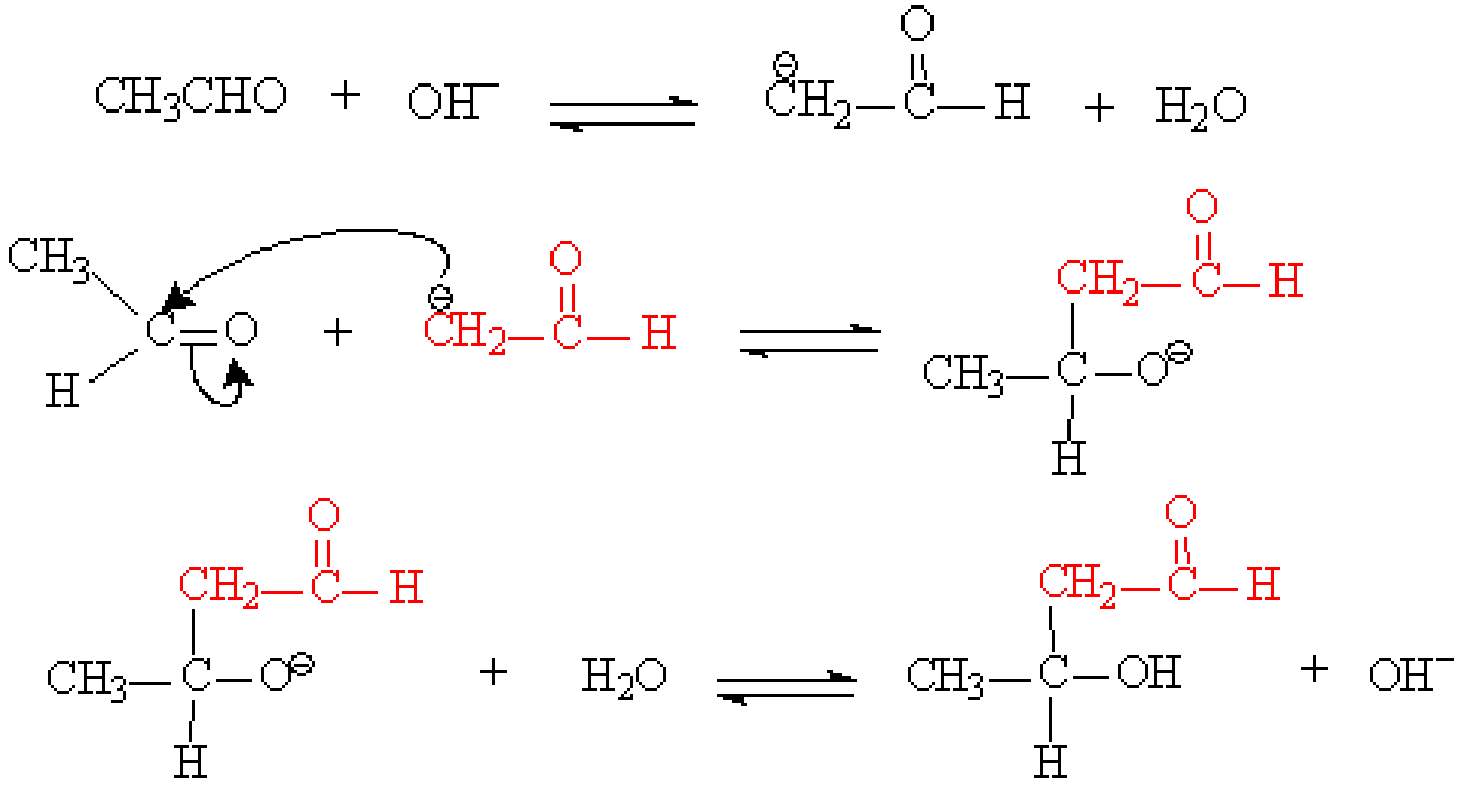
(1) 羟醛缩合反应

醛的缩合

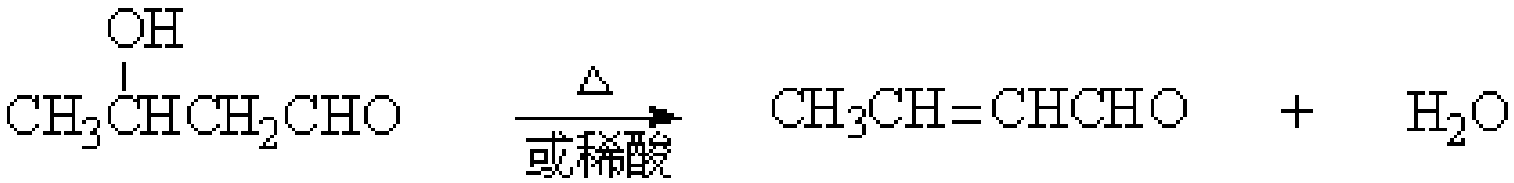


Organic Chem

反应历程：

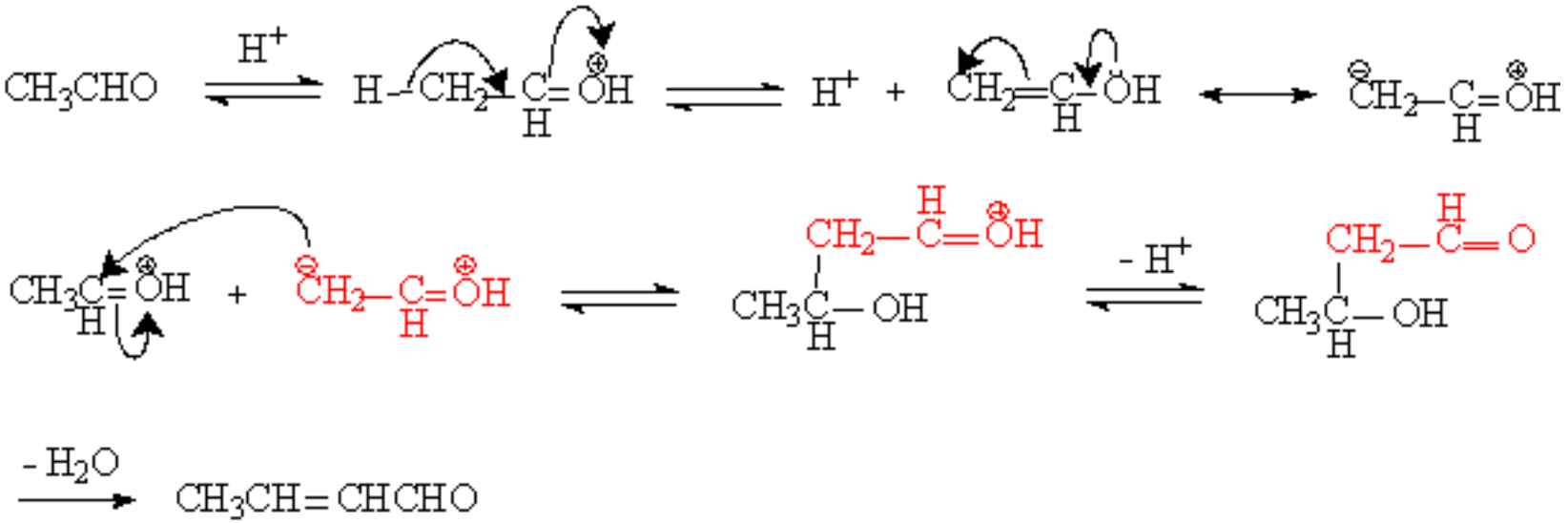


生成的 β-羟基醛（加热或用稀酸处理)容易脱水变成 α, β-不饱和醛。脱水一步是不可逆的，从而使反应进行到底。例如：



Organic Chem

醇醛缩合也可用酸催化。酸催化剂可用$AlCl_3$, HF, HCl, H_3PO_4, 磺酸等。机理：

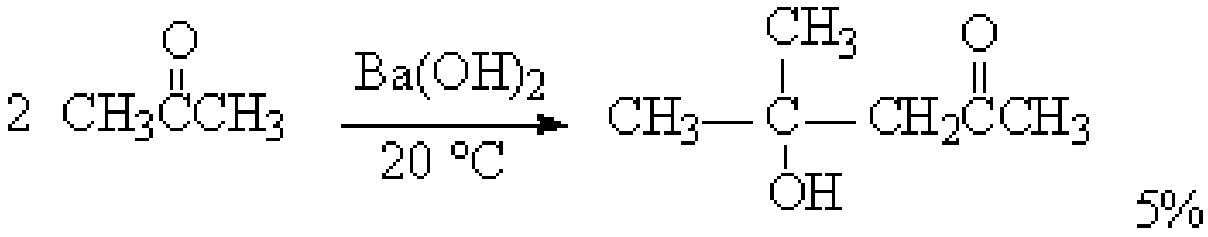


由于在酸性溶液中反应，羟醛易脱水生成 α,β-不饱和醛，从而使反应进行到底。

Organic Chem

酮的缩合反应

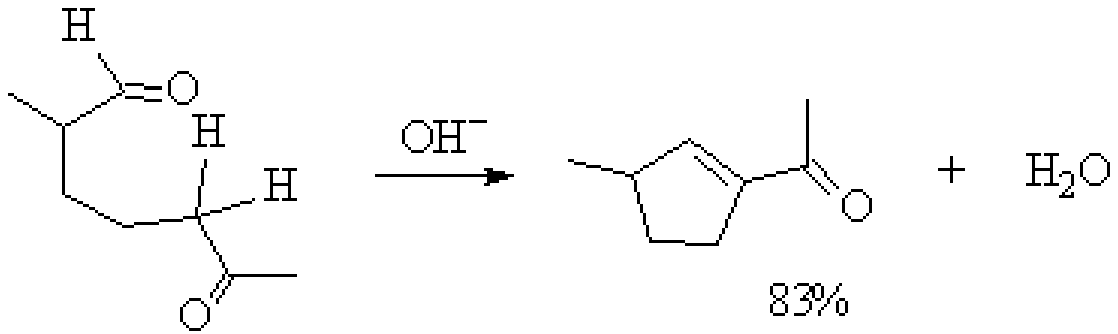
酮在同样的条件下缩合较难，例如：



从体系中移去缩合产物，或在少量碘催化下，蒸馏、脱水生成 α,β-不饱和酮，也可使平衡右移，得到较高产率的缩合产物。

分子内缩合--形成环状化合物

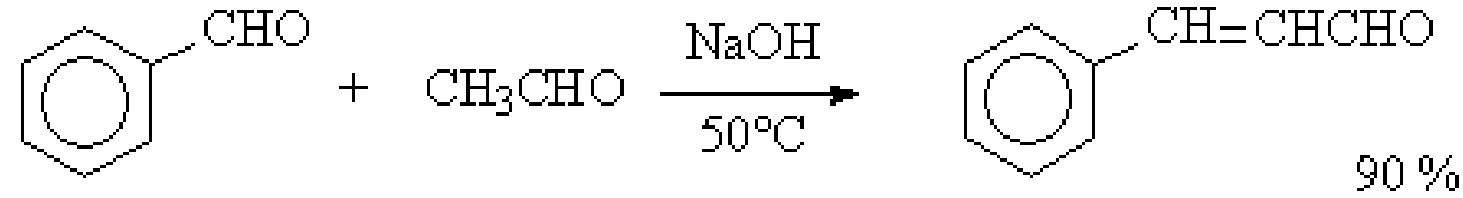
例如：

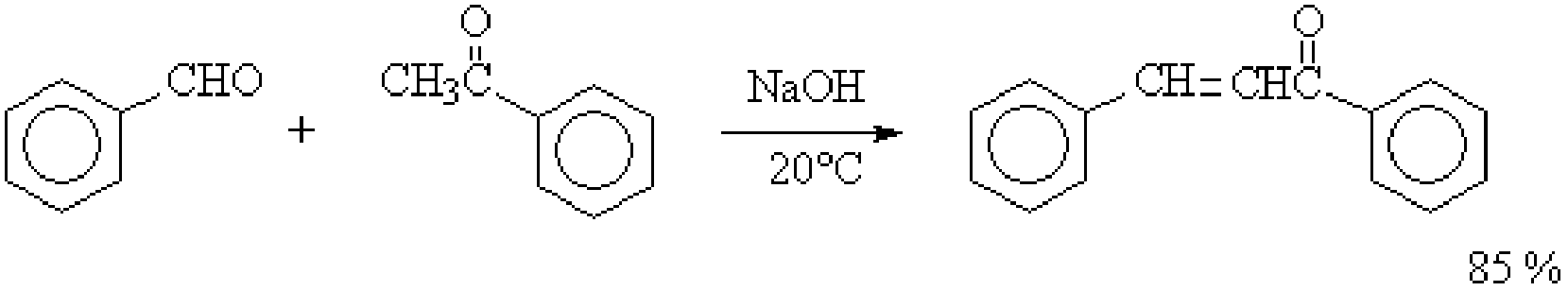


Organic Chem

交叉的醇醛缩合

不同的醛酮之间的缩合，通常可得到四种缩合产物，没有制备价值。若反应物之一含 α-氢，而另一个反应物不含 α-氢，可主要得到一种产物。例如：





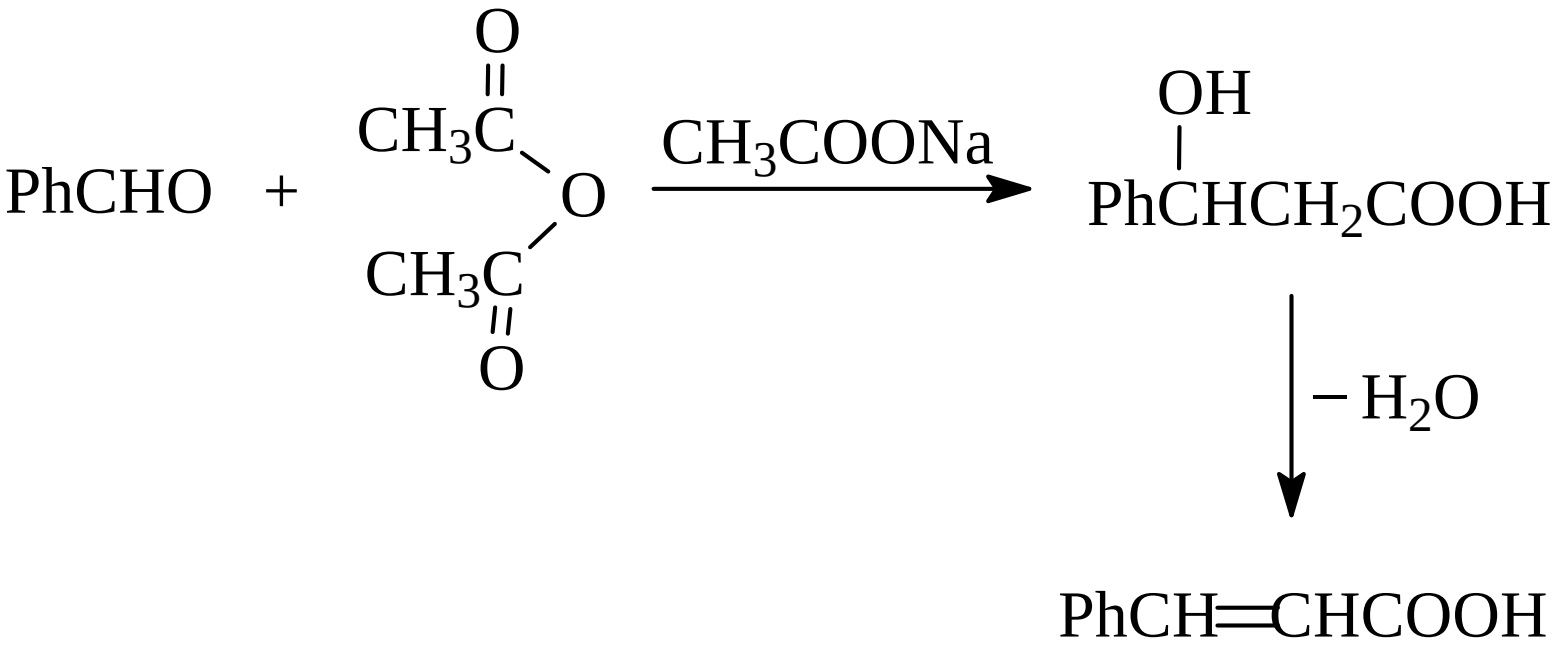
不含 α-氢的芳醛与含 α-氢的醛或酮在碱存在下的缩合又叫 **Claisen-Schmidt反应**

Organic Chem

(e) 其它缩合反应

(i) Perkin反应

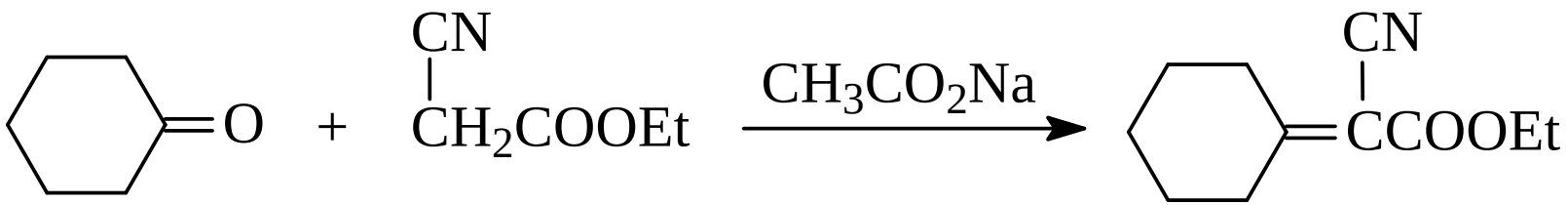
芳醛和酸酐在相应的羧酸盐存在下的反应，产物是 α,β-不饱和芳香酸：



Organic Chem

(ii) Knoevenagel反应

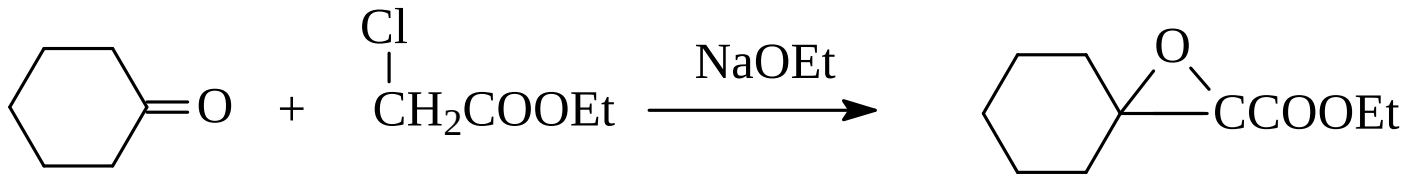
醛、酮在弱碱催化下与具有活泼**H**的化合物缩合，生成 α,β-不饱和化合物。



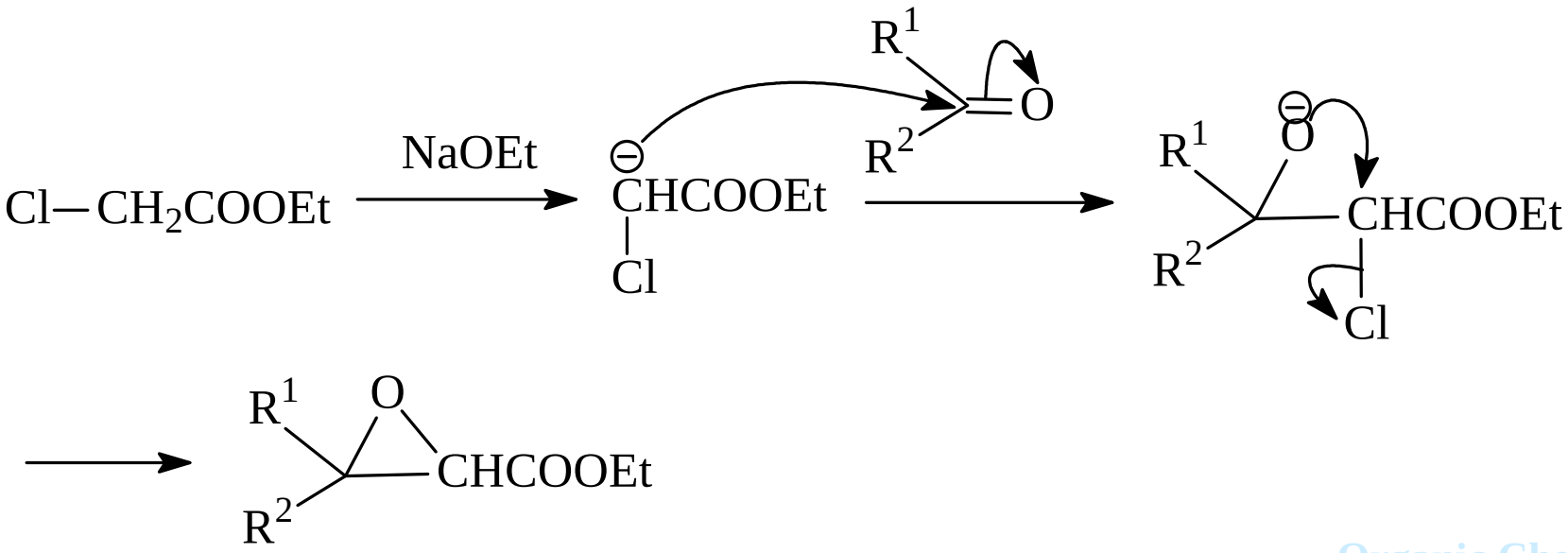
Organic Chem

(iii) Darzens反应

α-卤代酸酯在强碱存在下与醛酮缩合生成环氧化合物：



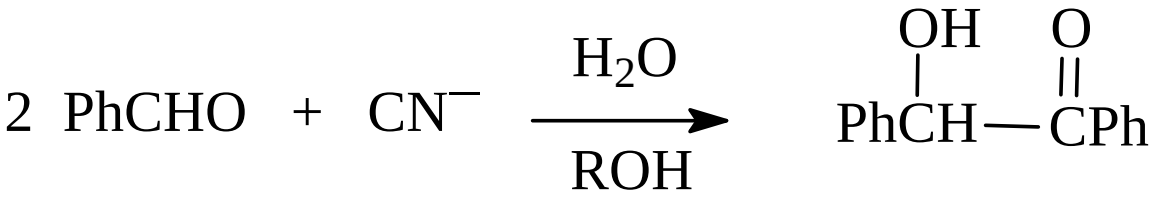
机理：

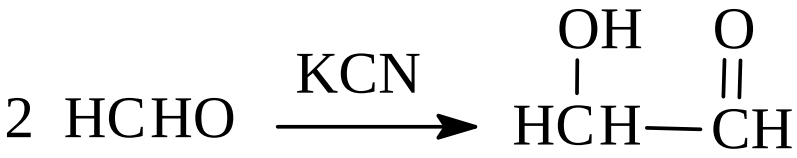


Organic Chem

(iv) 安息香缩合

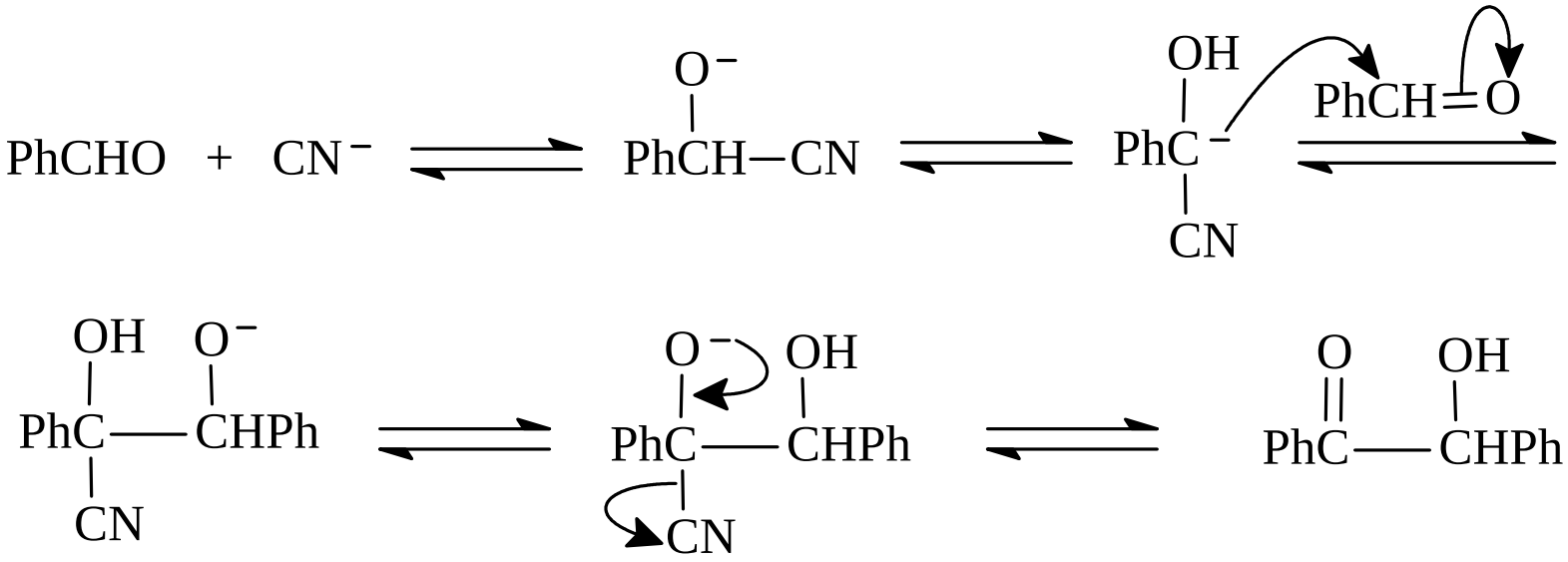
芳香醛或少数不含 α-H的脂肪醛在CN^-的催化下，发生双分子缩合，生成 α-羟基酮。





Organic Chem

机理：

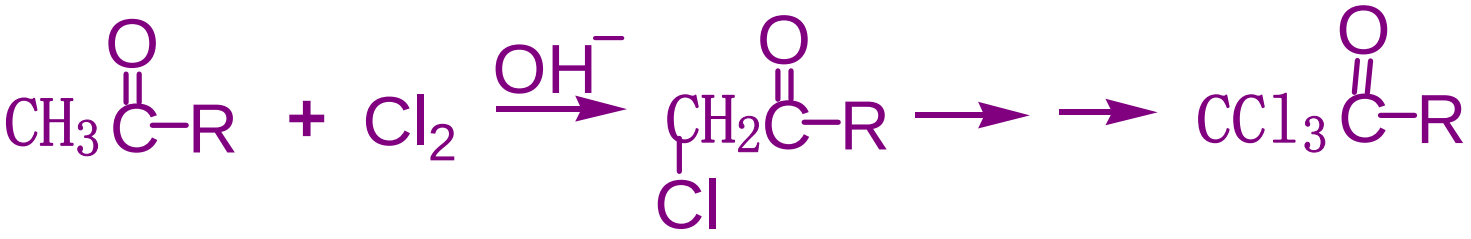


能用于催化这个反应的催化剂不多，**CN^-**是最有效的。

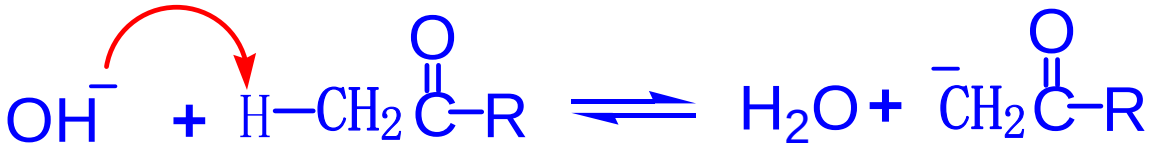
Organic Chem

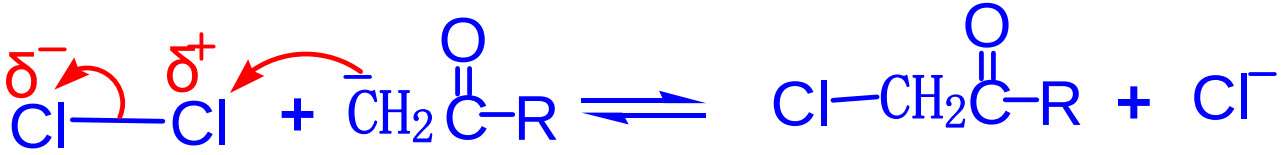
(2) α-卤代及卤仿反应

醛、酮在碱催化下，其α-碳上的氢可以被卤素取代，生成卤代醛(酮)。



反应机理：



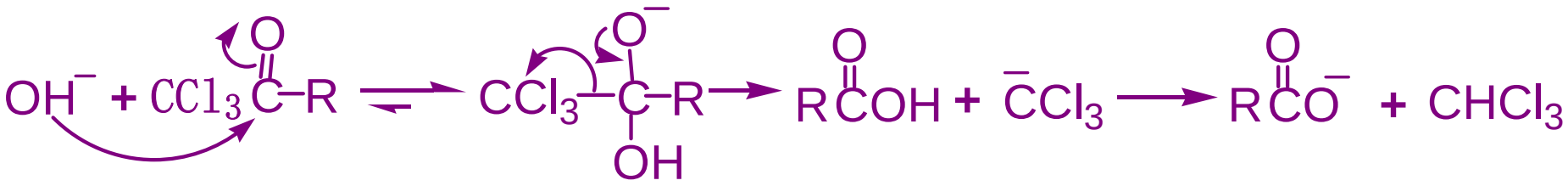


Organic Chem

由于氯原子的吸电子性，氯代醛(酮)上的α-氢比未取代的醛(酮) 更酸性，剩下的氢更易氯代，直至三个氢都被氯代。

所得的α-三氯代醛(酮) 羰基容易被OH^-进攻从而导致C－C键断裂，生成三卤甲烷(又称卤仿)和羧酸盐。

反应历程：

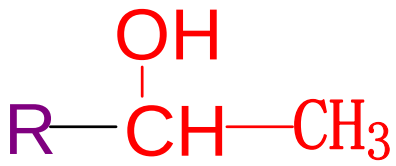


Br_2和I_2也有相似的反应。

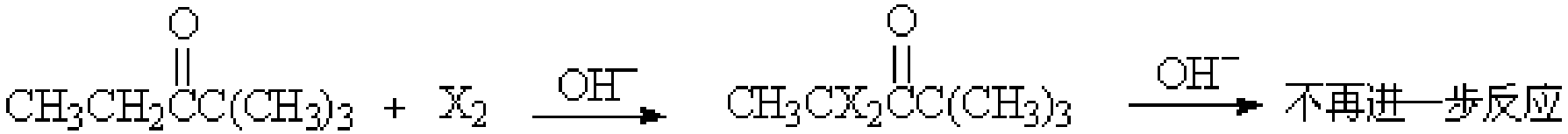
反应生成的碘仿是黄色沉淀，可用于甲基酮的结构鉴别

Organic Chem

具有下列结构的化合物也有碘仿反应 (X_2在NaOH溶液中形成NaXO，能够把该醇氧化为甲基酮）。



注意：1.只要有α-氢就能发生α-卤代，碱性条件下会把所有α-氢全部取代。但若不是甲基酮，便不会发生C-C键断裂。

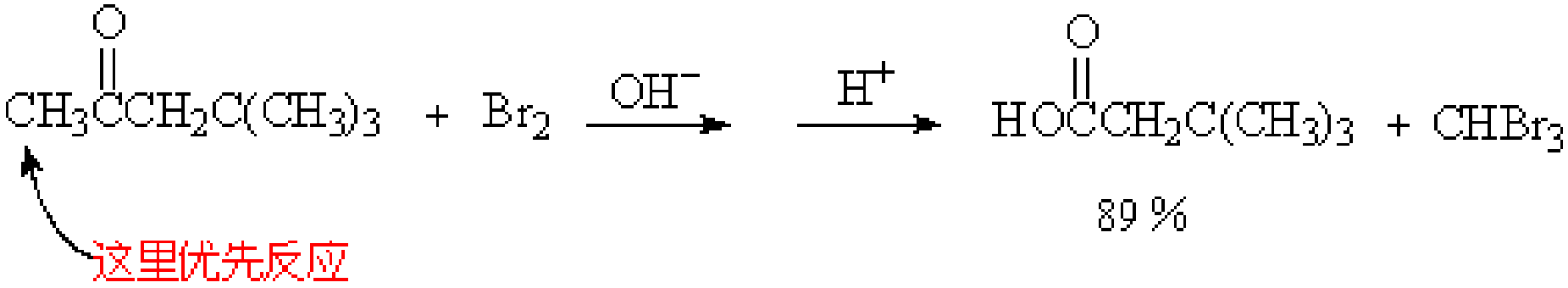


Organic Chem

2. 反应温度要低（0℃左右），否则会使NaXO分解而不能正常反应。

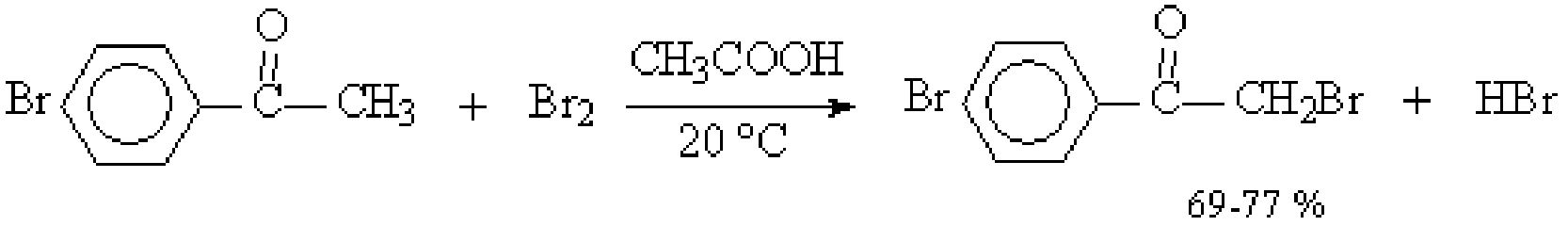
3. 卤仿反应可用来合成比甲基酮少一个碳原子的羧酸。

4. 不对称的酮中，酸性较强的 α-氢优先反应：

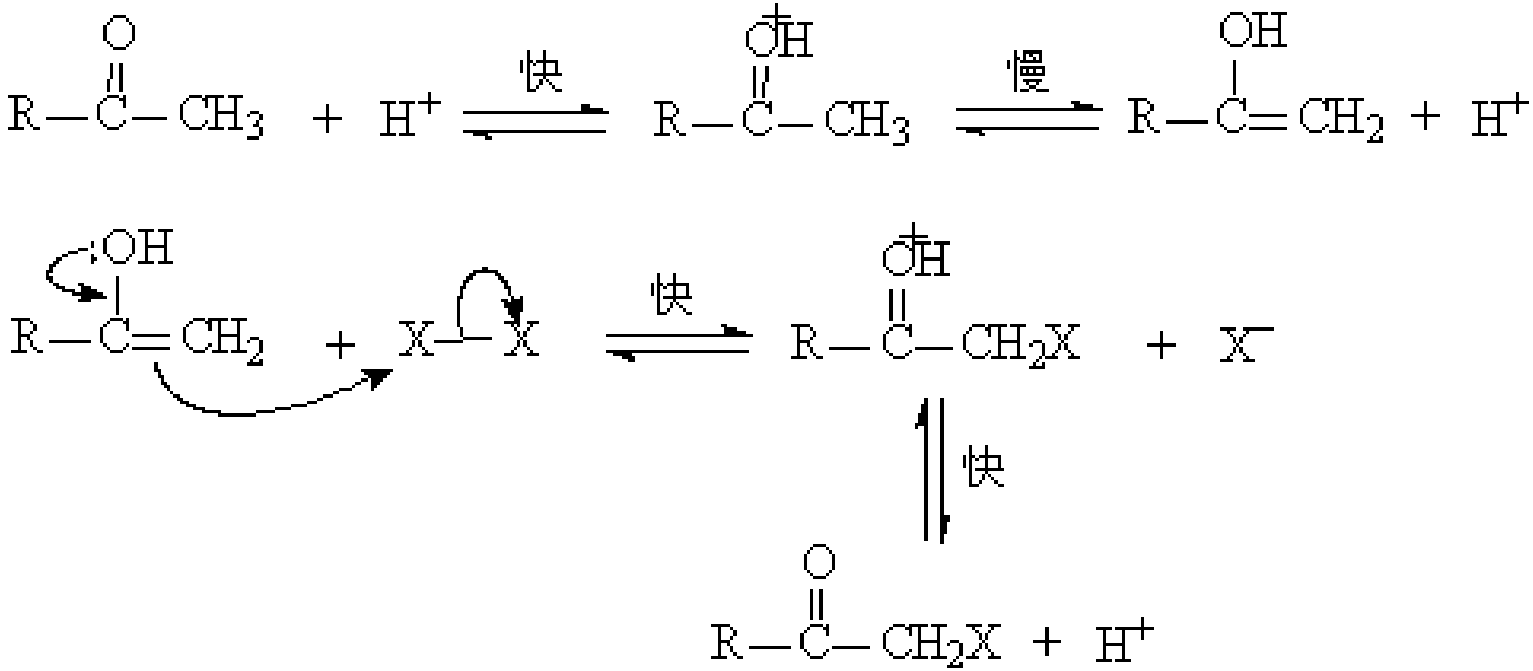


Organic Chem

醛、酮在酸催化下也可进行α-卤代反应,例如：



机理：



Organic Chem

实验证明： α-位导入一个卤原子，羰基氧接受质子的能力下降10^2～10^3倍，而羰基氧接受质子是醛酮转变为烯醇式的必要条件。因此在酸性条件下，未取代的醛酮卤代的速度要快于 α-卤代醛酮。即反应可停留在一卤化物的阶段。

Organic Chem

3、醛酮的氧化和还原

（1） 醛的氧化

(i) 醛极易被下列氧化剂氧化成酸：

$KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2CrO_4,

RCOOOH, Ag_2O, H_2O_2, Br_2(水)

(ii) 许多醛能发生自动氧化

$$RCHO \xrightarrow{O_2} RCOOOH \xrightarrow{RCHO} 2RCOOH$$

Organic Chem

(iii) 用Tollen试剂氧化发生银镜反应

(只氧化醛，不氧化酮)

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + OH^- \longrightarrow 2Ag\downarrow + RCOONH_4 + 3NH_3 + H_2O$$

(iv) 用Fehling试剂氧化生成红色氧化亚铜沉淀

（只氧化脂肪醛，不氧化芳香醛和酮）

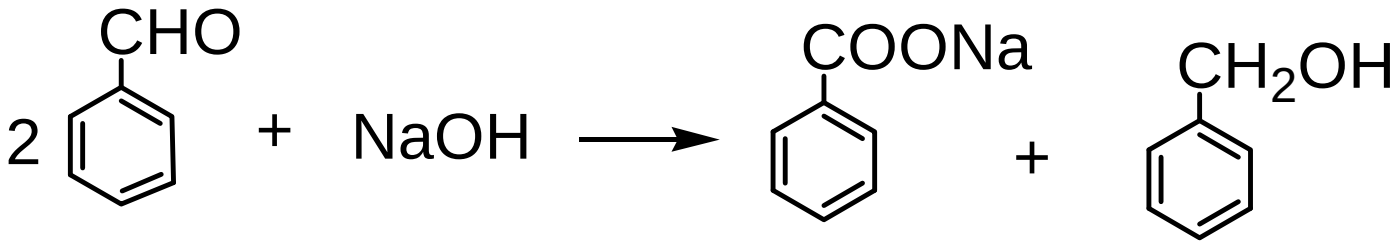
$$RCHO + [Cu(NH_3)_2]^{++} + OH^- \longrightarrow Cu_2O\downarrow + \text{砖红色}$$

Organic Chem

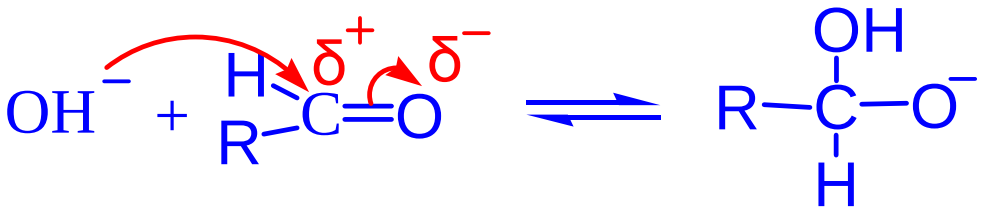
（2）自身氧化还原（Cannizzaro）反应

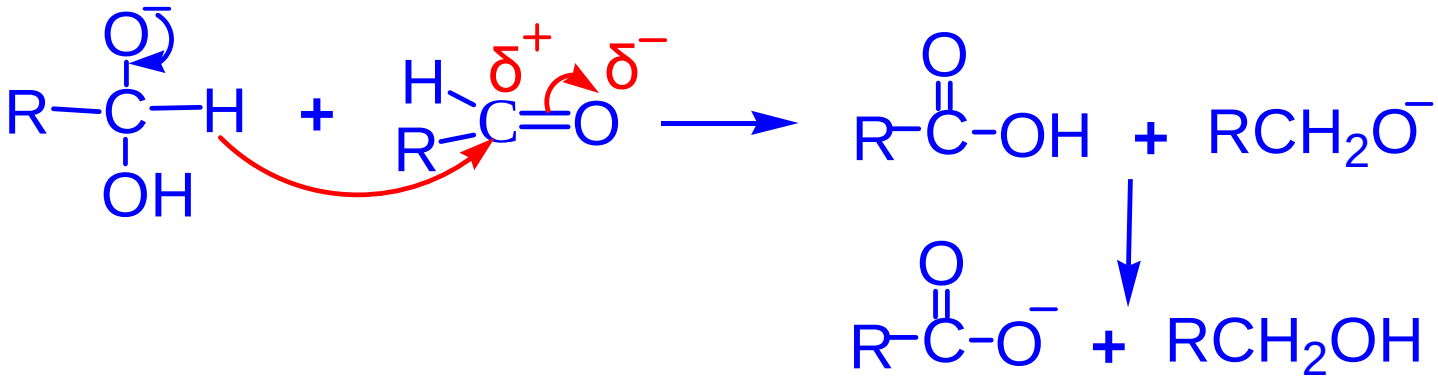
没有 α -氢的醛与强碱共热

$$2\ HCHO + NaOH \longrightarrow HCOONa + CH_3OH$$



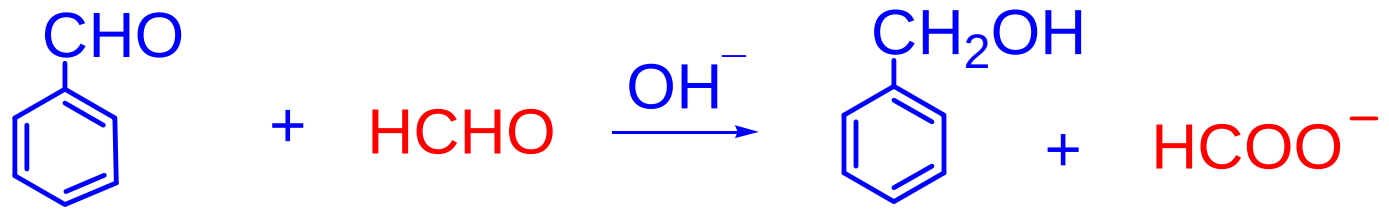
反应历程：

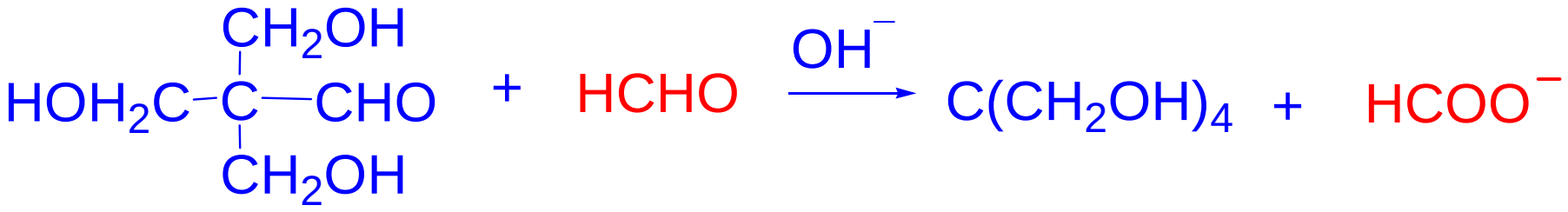




Organic Chem

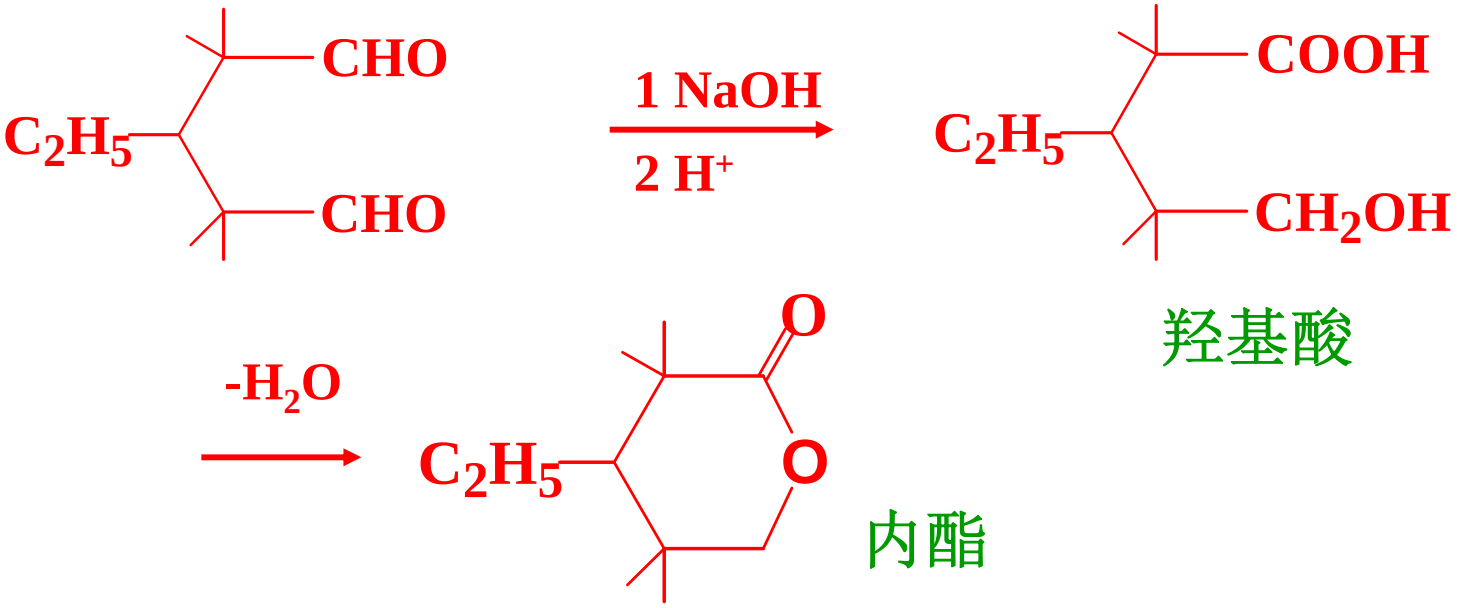
应用：利用甲醛比其他醛易被氧化来还原其他醛

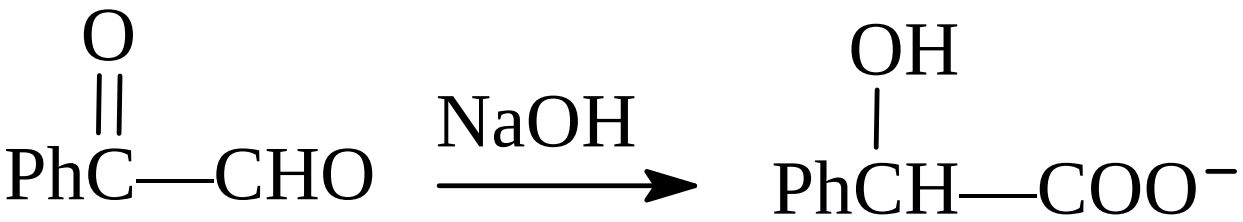




Organic Chem

分子内也能发生Cannizzaro反应

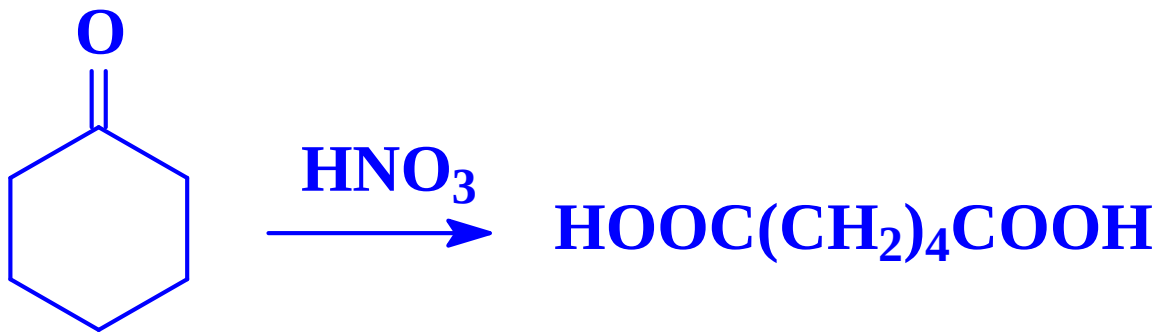




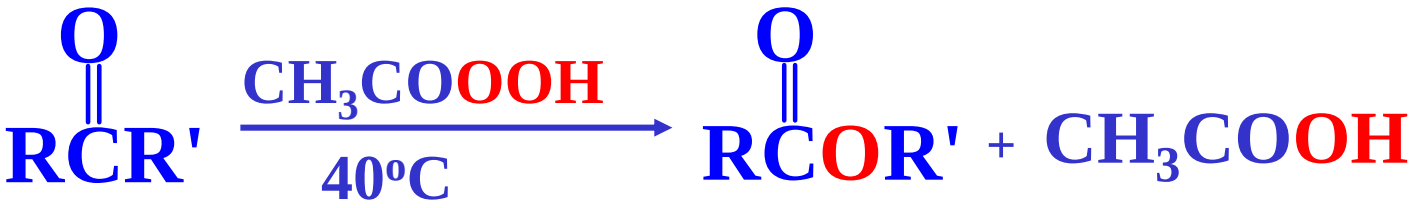
Organic Chem

（2）酮的氧化

酮不被通常的氧化剂氧化。强氧化剂使酮的C-C键断裂，得两分子羧酸，这通常没有制备价值。环酮的氧化可得单一产物：

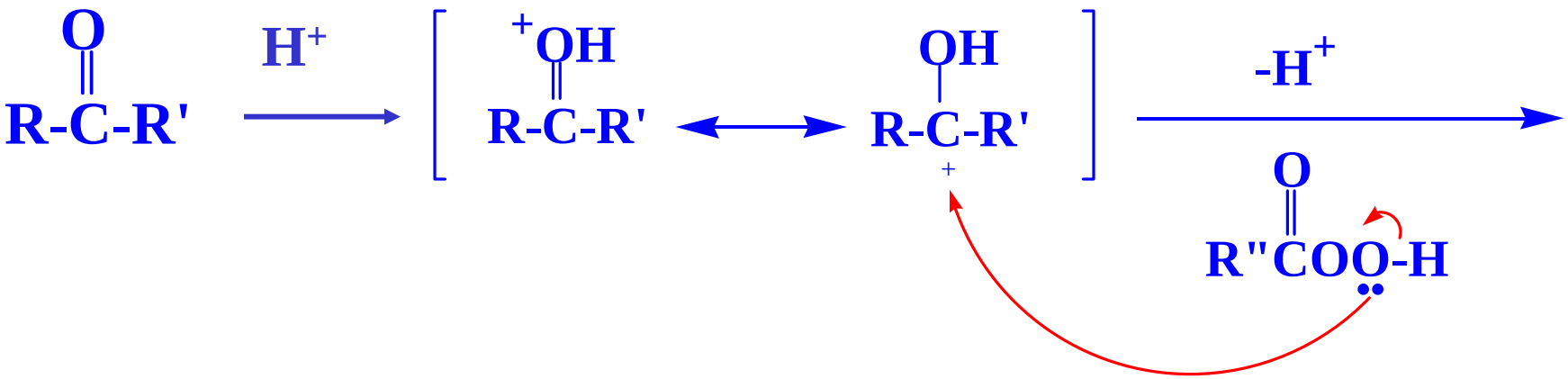


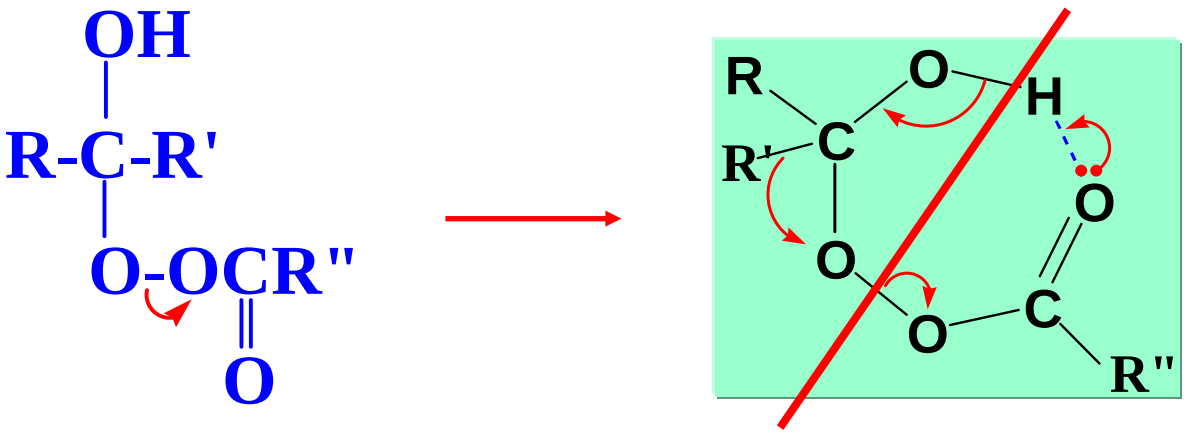
Baeyer-Villiger 反应



Organic Chem

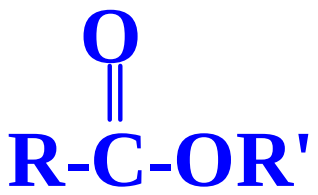
反应机理：





R’重排，O-O键断裂

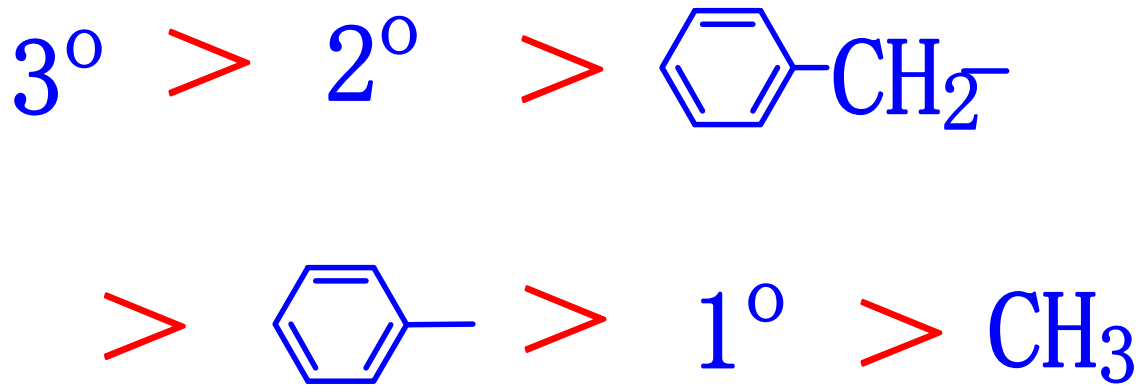
-R”COO⁻，-H⁺



Organic Chem

R’重排的优先次序：

(不同的教科书列出的次序不完全相同)



(2) 还原

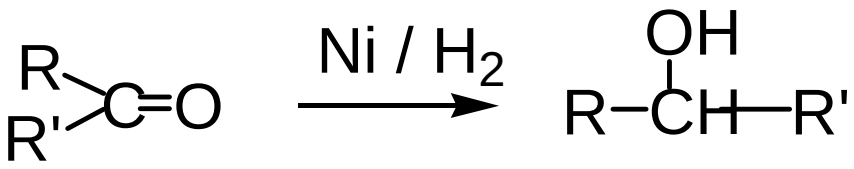
一类是将羰基还原成羟基，另一类是将羰基还原成亚甲基

(A) 羰基还原成羟基：

还原剂可以是催化氢化、$NaBH_4$, $LiAlH_4$等。

催化氢化：

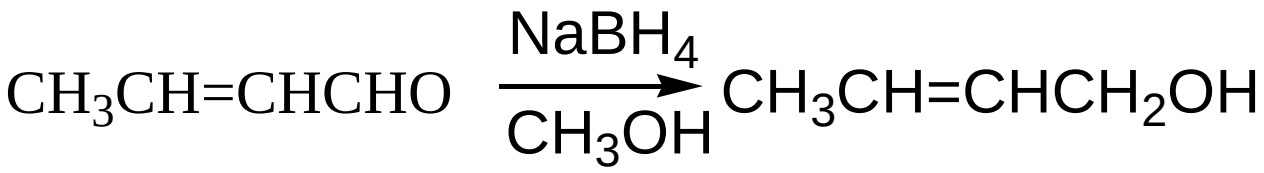
$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{Ni\ /\ H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

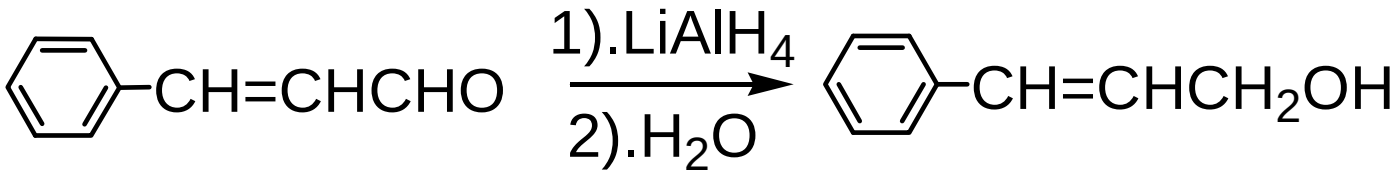


Organic Chem

化学还原

用$NaBH_4$、$LiAlH_4$可选择还原羰基
而不影响分子中的不饱和键





$NaBH_4$ 对分子中的**C=C**、 **COOH**、 **COOR**等活性功能团也无影响。通常在质子溶剂中反应。

$LiAlH_4$不能在质子性溶剂中使用。

Organic Chem

Meerwein-Poundorf还原

—— Oppenauer氧化的逆反应

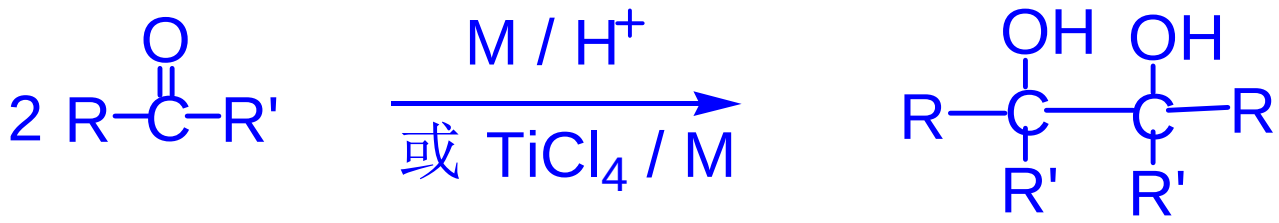
(i) 对于共轭醛酮，只与C=O发生反应，不与C=C发生反应。

(ii) 反应可逆

Organic Chem

用活泼金属还原

醛、酮的双分子还原偶联--频哪醇偶联

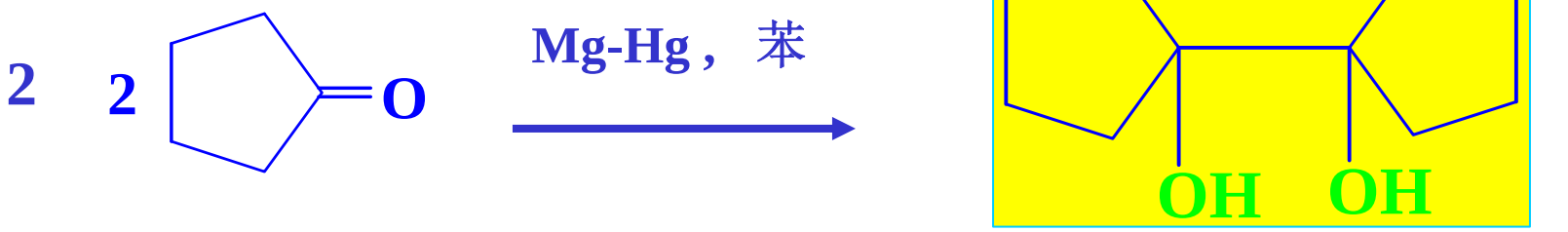


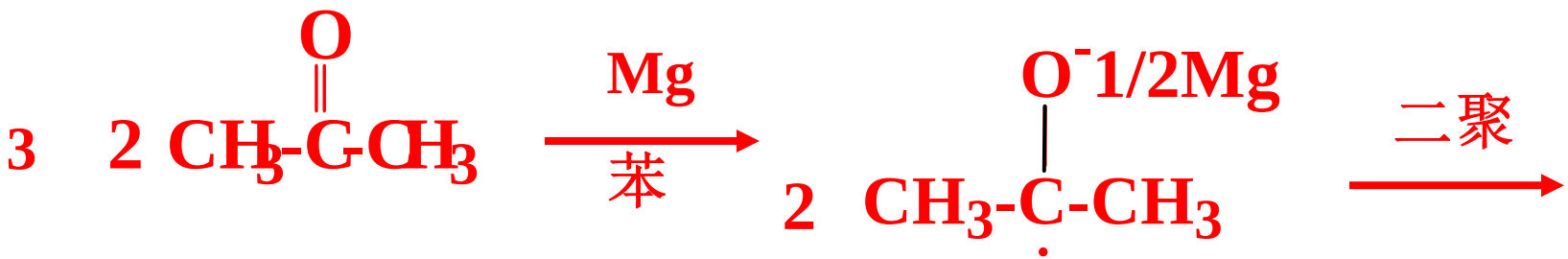
M = Mg、Al、Li、 Zn、Mn等

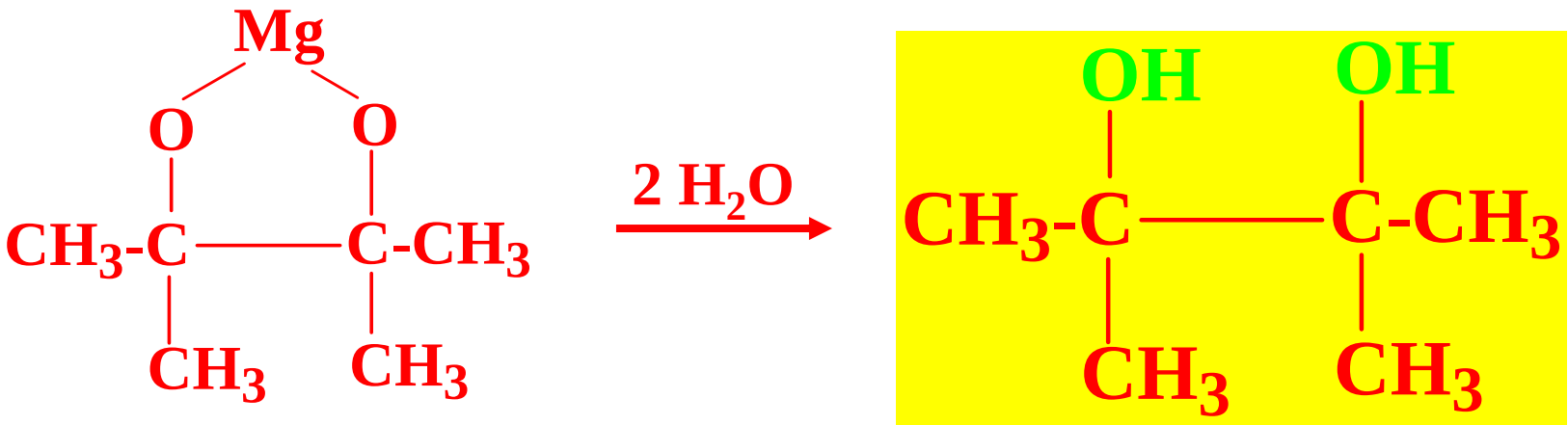
实例

1 $2C_6H_5CHO \xrightarrow[THF]{TiCl_4\text{-}Zn} \xrightarrow{H_2O} C_6H_5\text{-}\underset{OH}{CH}\text{-}\underset{OH}{CH}\text{-}C_6H_5$

Organic Chem







43-50%

Organic Chem

(B) 还原成亚甲基

(i) Clemmensen还原（适合对酸稳定的底物）

$$RCOR' \xrightarrow[\text{浓HCl}]{\text{Zn-Hg}} RCH_2R'$$

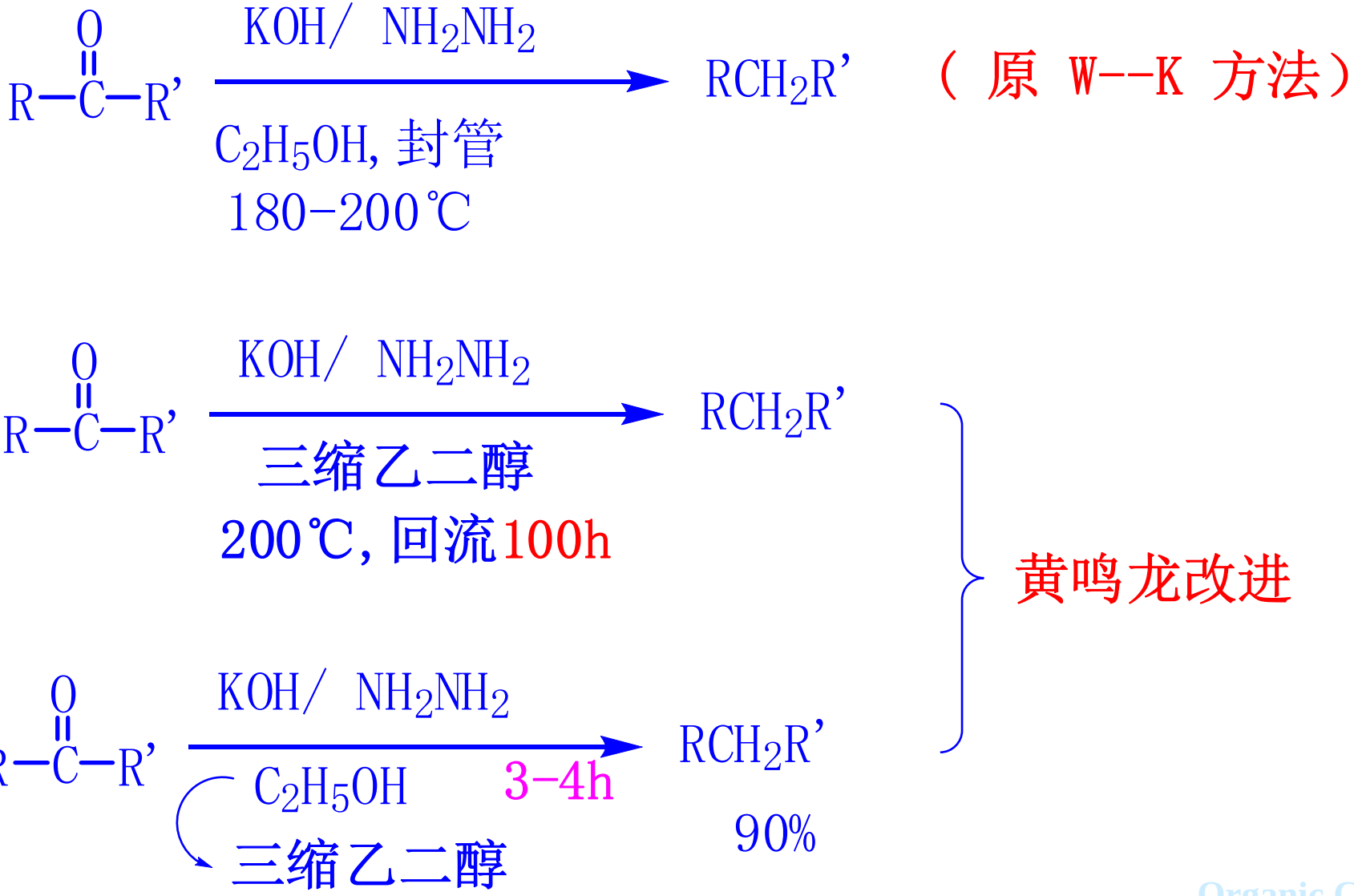
$$C_6H_5COCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{浓HCl}]{\text{Zn-Hg}} C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_3$$

77%

成本低，反应条件要求不高

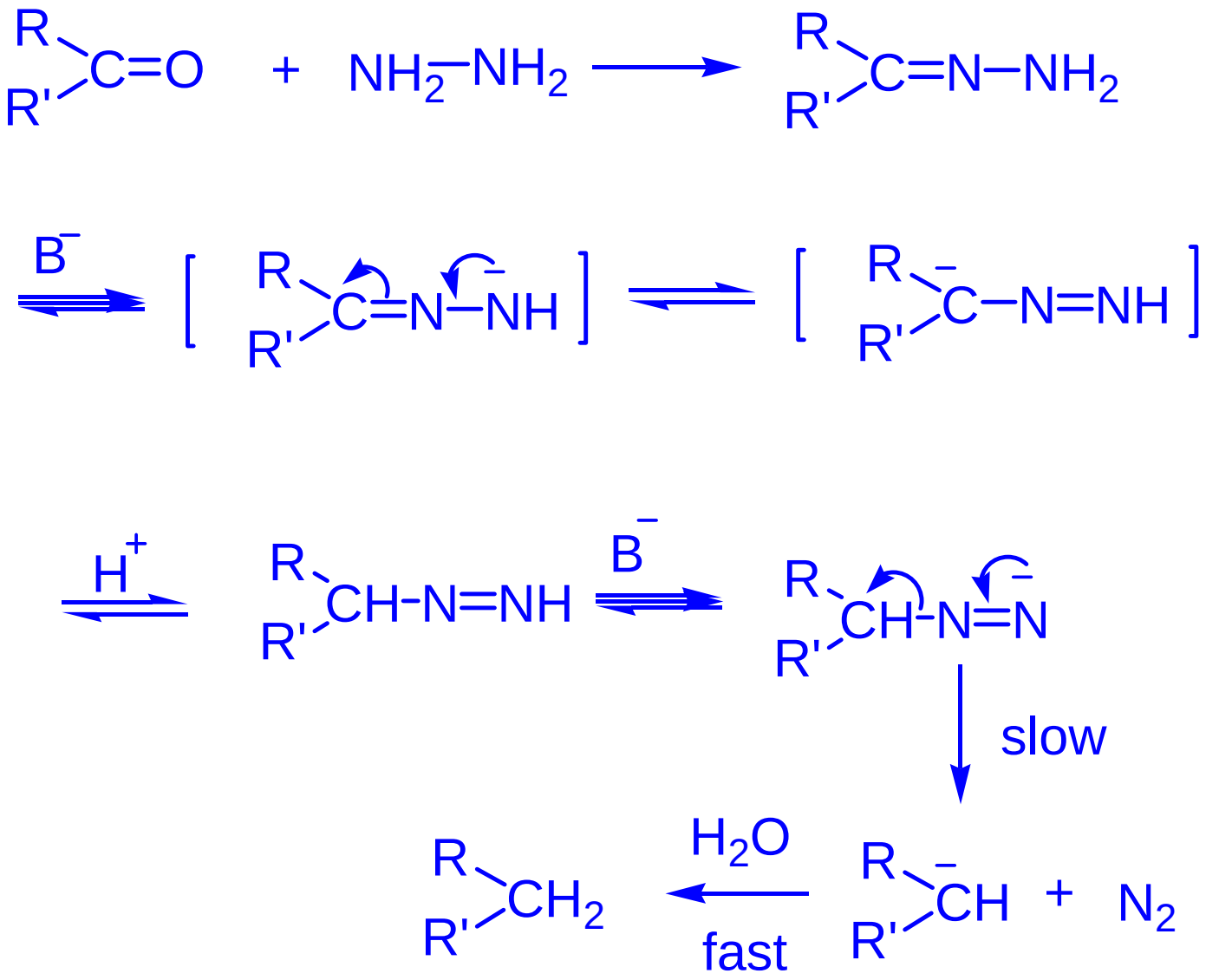
Organic Chem

(ii) Wolff-Kishner还原（适合对碱稳定的底物）



Organic Chem

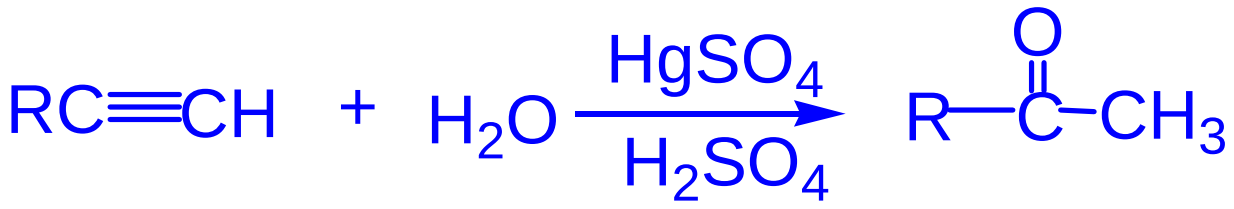
反应机理：

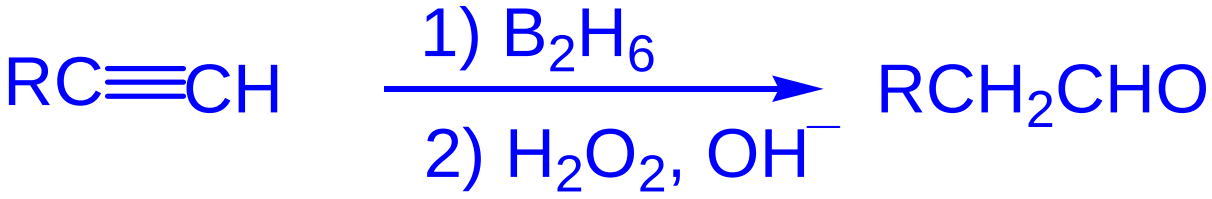


Organic Chem

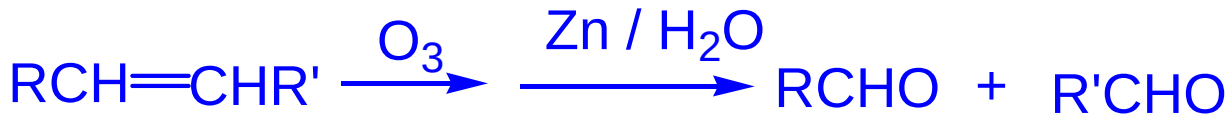
4. 醛酮的制备方法

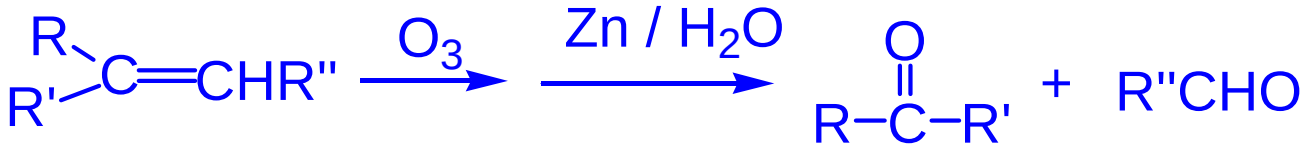
(1) 炔烃加水





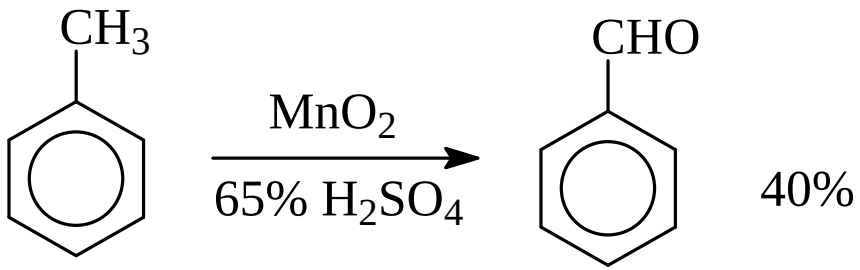
(2) 由烯烃臭氧化--还原水解



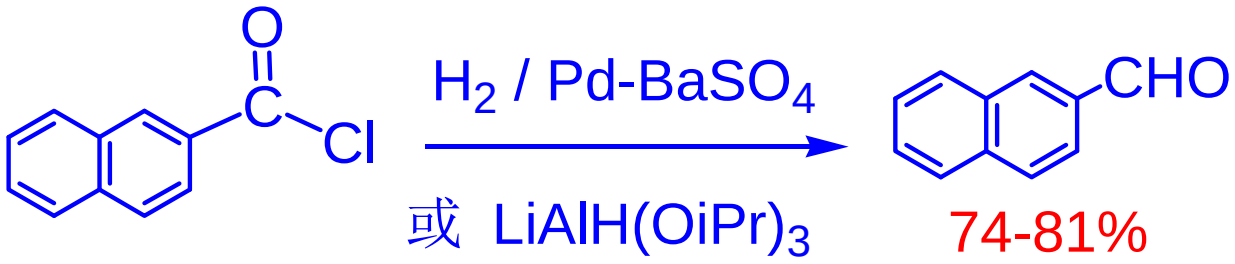


Organic Chem

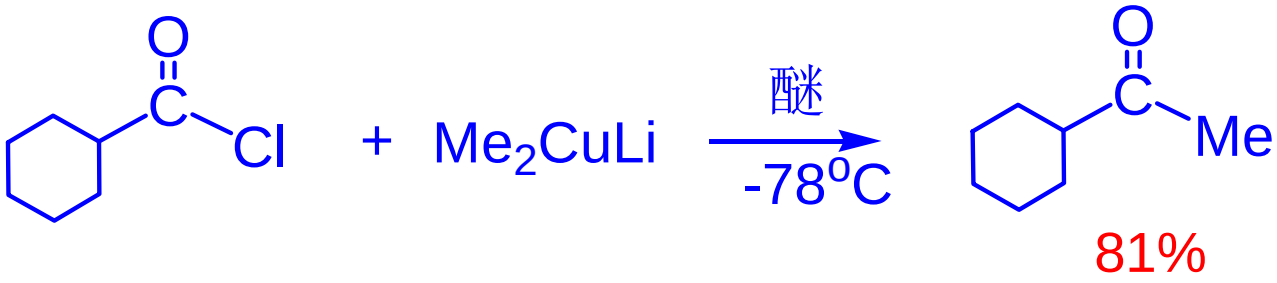
(3) 由芳烃氧化



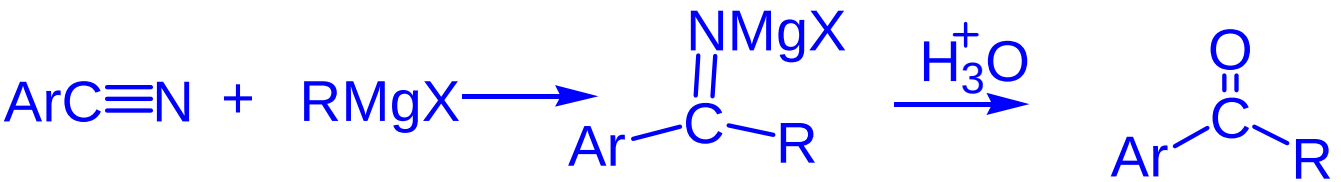
(4) 由酰氯还原

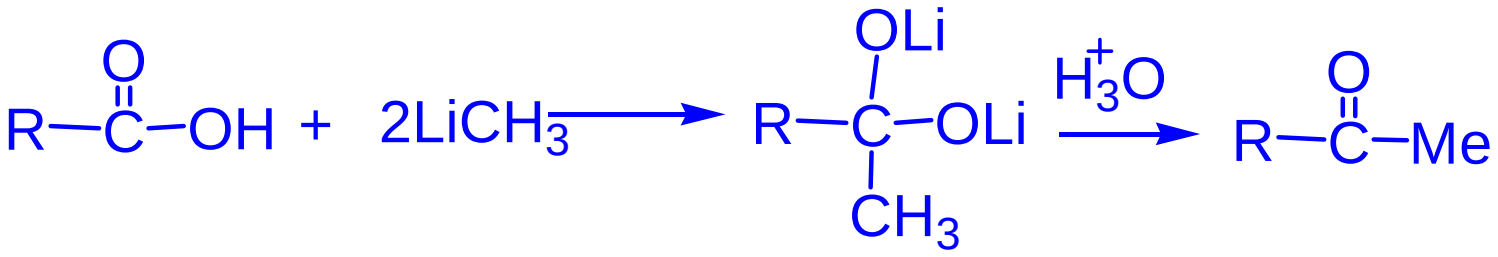


(5) 由羧酸的衍生物+ RM



Organic Chem





(6) 由醇氧化或脱氢(见醇酚醚章)

(7) Friedal-Crafts酰基化(见芳香烃章)

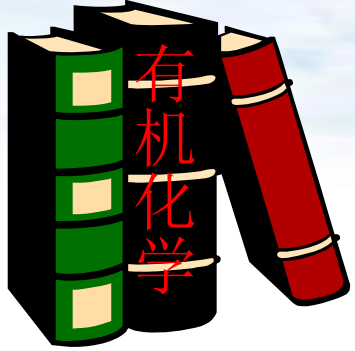
(8) Gattermann-Koch反应(见芳香烃章)

(9) Reimer-Tiemann反应(见醇酚醚章)

Organic Chem

The End of Chapter 11

Thanks for Your Attention



第十二章

羧酸及其衍生物

Carboxylic acids and derivatives

羧酸的通式：**RCOOH**

Carboxyl group

University of Science and Technology of China

一、羧酸的分类和命名

1. 分类

- 根据分子中羧基的数目

  一元酸 **mono-**
  二元酸 **di-**
  多元酸 **poly-**

- 根据**R**的性质

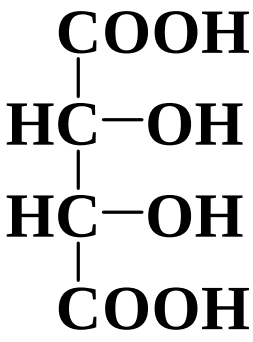
  芳香酸
  脂肪酸

  饱和酸
  不饱和酸

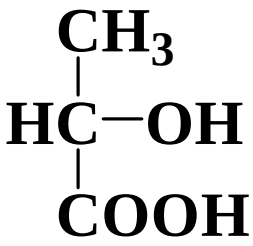
2. 命名

a) 俗名

蚁酸

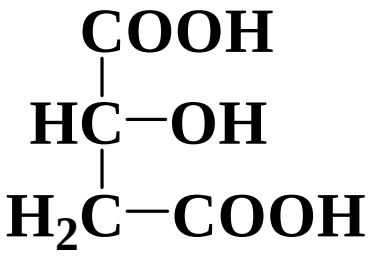


酒石酸

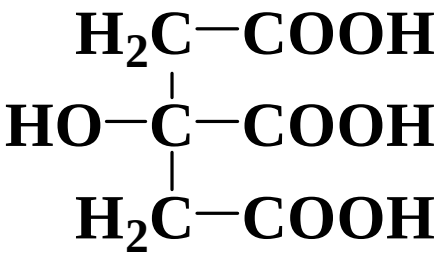


乳酸

醋酸



苹果酸

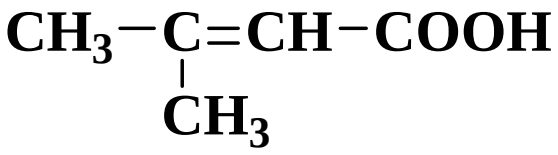


柠檬酸

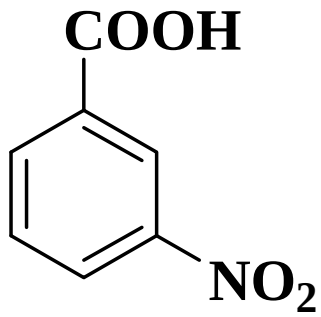
Organic Chem

b) IUPAC命名法

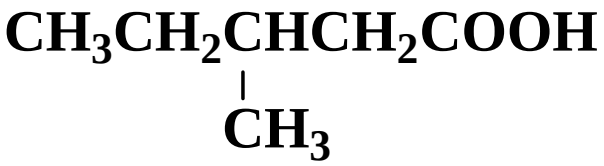
- 选取含羧基的最长碳链作为主链
- 从靠近羧基的一端开始编号
- 取代基、重键的位置用阿拉伯数字标出



3-甲基-2-丁烯酸



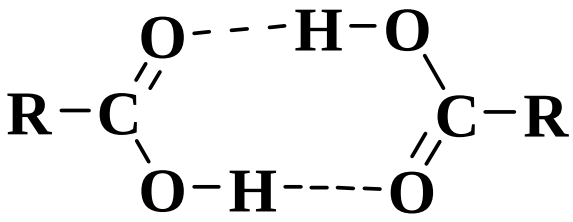
3-硝基苯甲酸（或间-）



β-甲基戊酸（3-甲基戊酸）

二、羧酸的物理性质

1. 分子中有两个部位可形成**H-**键，常以二聚体存在



1） **b.p**很高（比**M**相近的醇高）

例：　　$M_{甲酸}$ = $M_{乙醇}$

b.p　100.7℃　78.5℃

2） 与水形成**H-**键**=>**易溶于水

C1—C4 的酸与水混溶，**R**增大，水溶性↓

Organic Chem

2. 波谱性质

IR：特征吸收：

$\nu_{C=O}$：　缔合　1710～1760cm^{-1}　游离

共轭　1690～1720cm^{-1}

ν_{O-H}：缔合 2500~3000～3550cm^{-1}游离

辅助：ν_{C-O}：1210～1320cm^{-1}

NMR: —CH_2—C(=O)—O—H

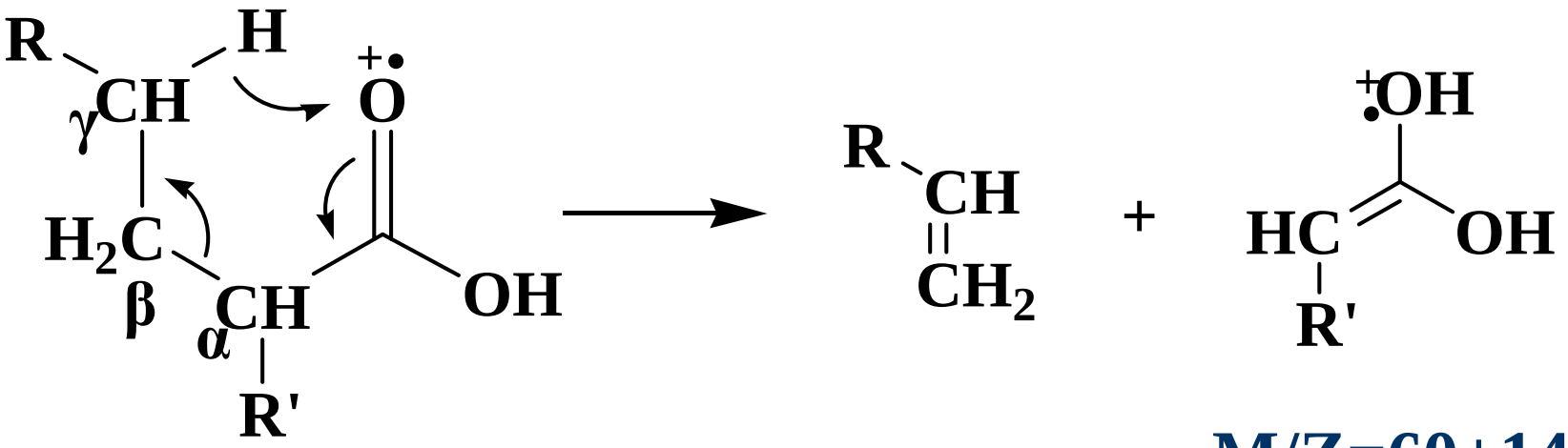
δ： 2~3　　10~13

MS：

饱和脂肪酸　　M^+小

芳香酸　　M^+ 大

最主要的裂解方式——麦氏重排



M/Z=60+14n

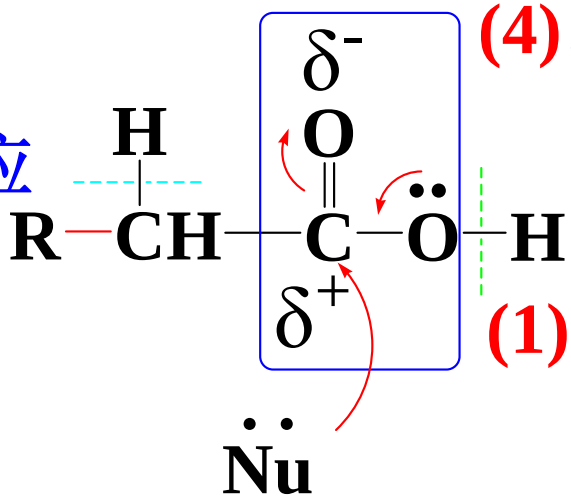
Organic Chem

三、羧酸的化学性质

结构与反应性

(4). 失羧反应

(3). α-H反应



(1). 酸性反应

(2). 亲核加成-消除 = 取代（OH）

Organic Chem

OH氧上孤对电子所在的P轨道与C=O的π键共轭

结果：O-H键极化加大，H^+易离去 ⟶ 酸性

使得羧基碳原子上的正电性削弱

⟶ 亲核加成比醛酮难

⟶ α-H的酸性比醛酮弱

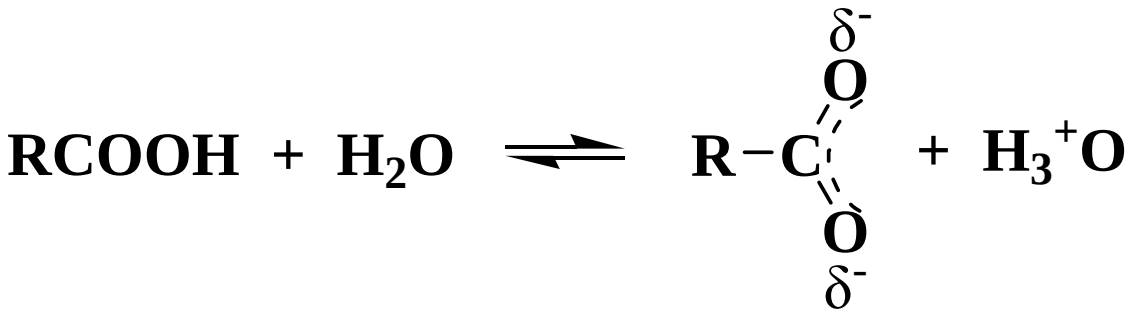
P-π共轭的证据：

C=O键增长：120 ⟶ 123 pm

C-O键缩短：143 ⟶ 136 pm

1. 酸性

酸根负电荷平均分布在两个O原子上——稳定



酸性大小：

大多无机酸> 羧酸 > H_2CO_3 > 苯酚 > ROH

pKa（甲酸3.75） 4.75-5 6.37 9.6 15-19

羧酸溶于$NaHCO_3$ 苯酚不溶

电子效应对酸性的影响

诱导效应：X-CH_2COOH

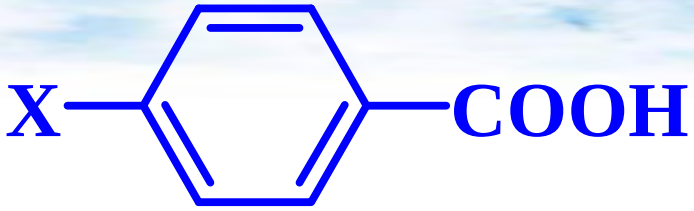
- -I使酸性增强

X=	F	Cl	Br	I	CHO	NO_2	$N^+(CH_3)_3$
pKa	2.66	2.86	2.90	3.18	3.53	1.68	1.83

- +I使酸性减弱

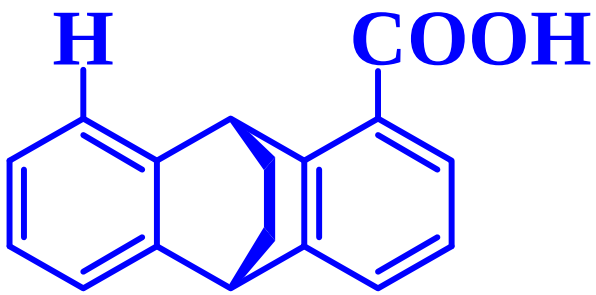
	HCOOH	CH_3COOH	$(CH_3)_2CHCOOH$
pKa	3.75	4.76	4.86

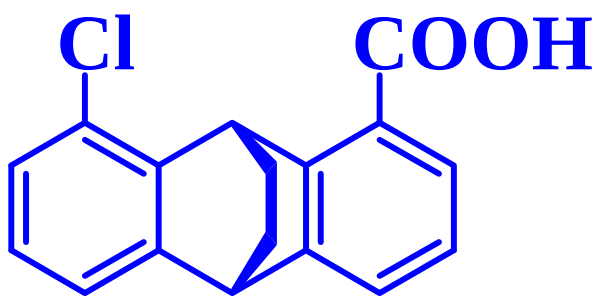
共轭效应：



X=	OH	OCH_3	CH_3	H	Cl	NO_2
pKa	4.57	4.47	4.38	4.20	3.97	3.42

场效应：

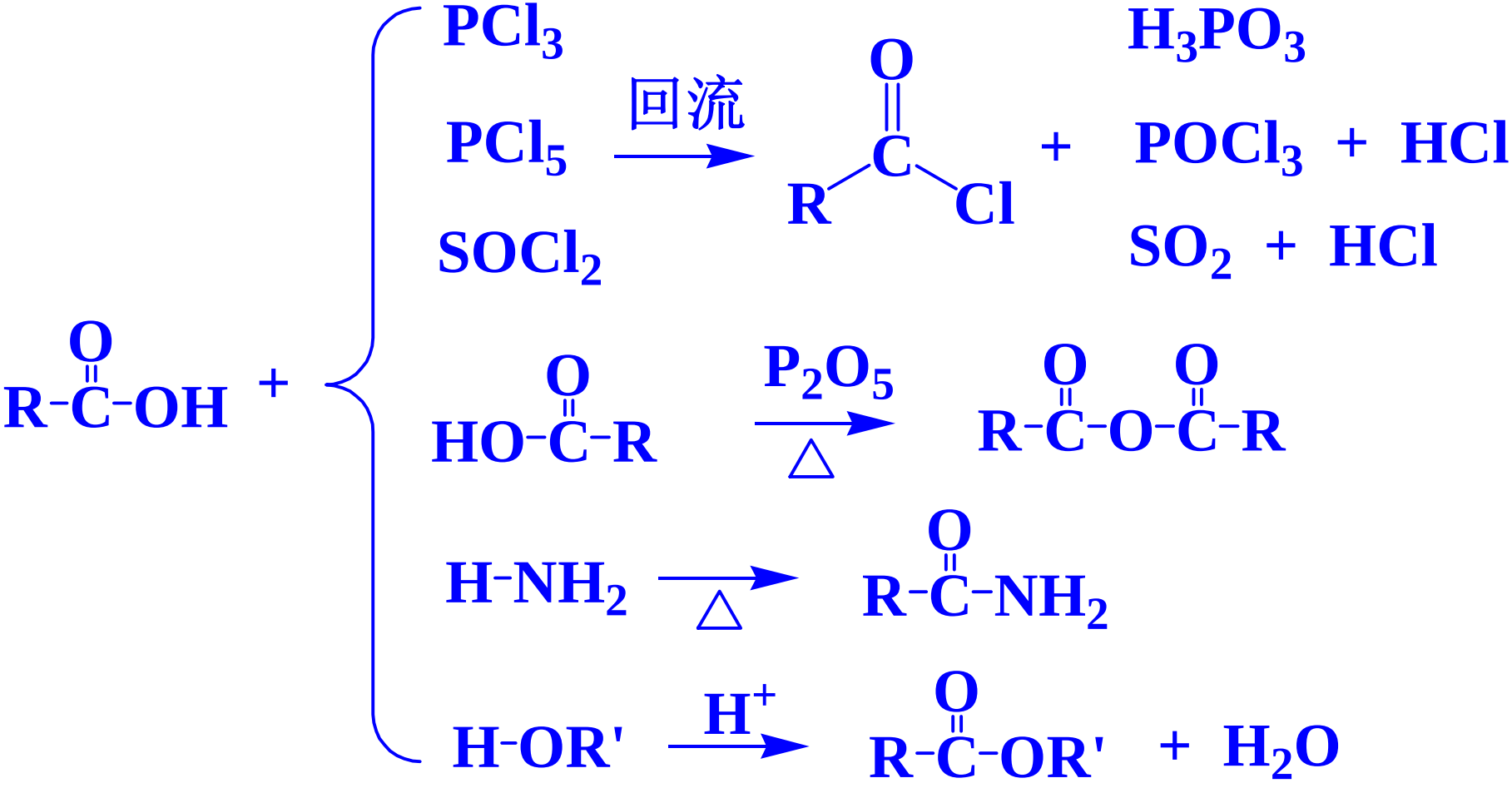




pKa： **6.04** **6.25**

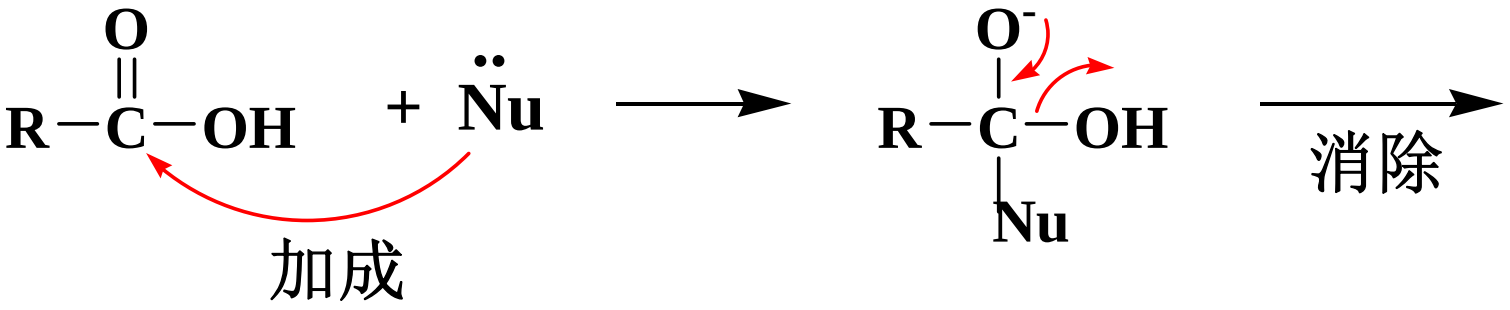
Organic Chem

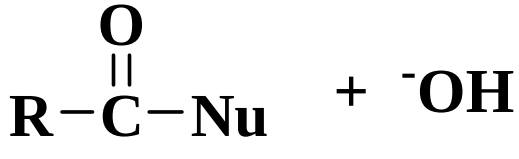
2. 羧基中羟基被取代的反应



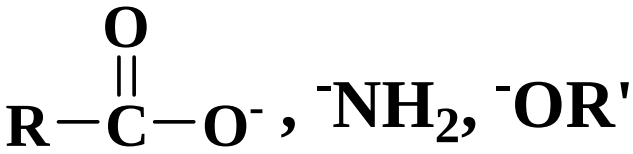
Organic Chem

共同的反应历程：



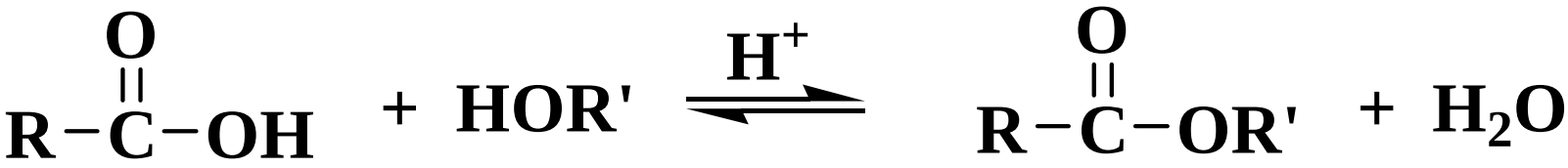


取代产物

$\ddot{N}u = X^-$, 

Organic Chem

1）酯化



反应慢，H^+催化

可逆，难进行完全
乙酸 + 乙醇　K=2/3

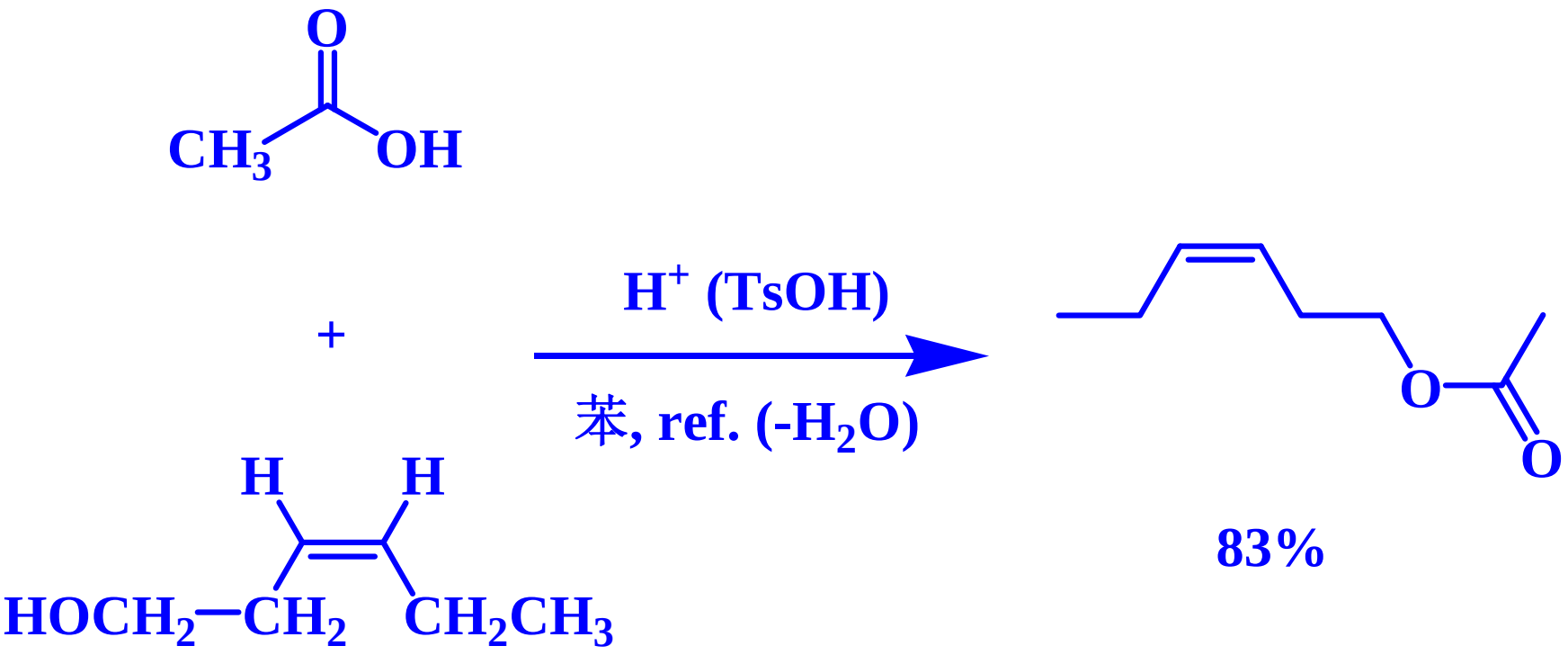
使反应进行到底：

①反应物之一过量

②除去产物之一（常是H_2O）使平衡向右移动

Organic Chem

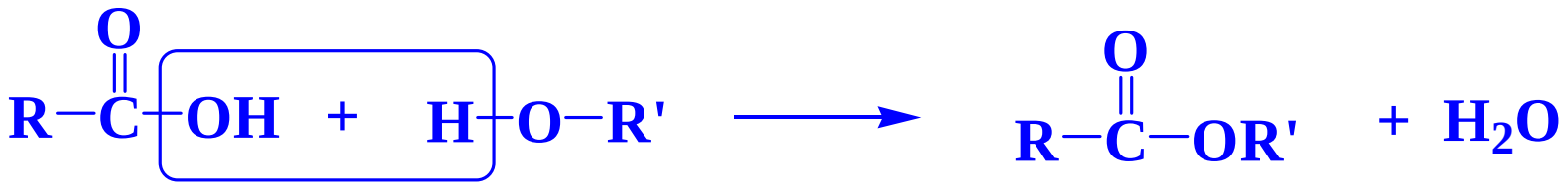
例：

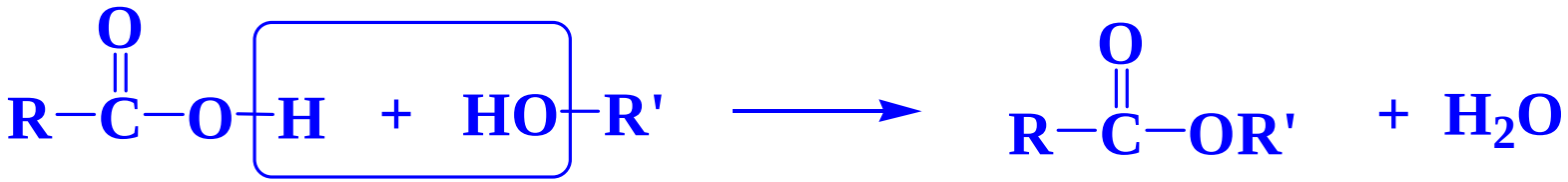


Organic Chem

反应机理：

两种可能

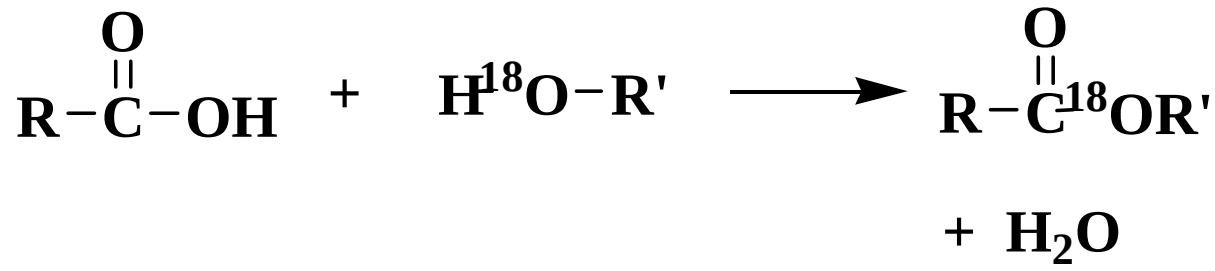
a. 

b. 

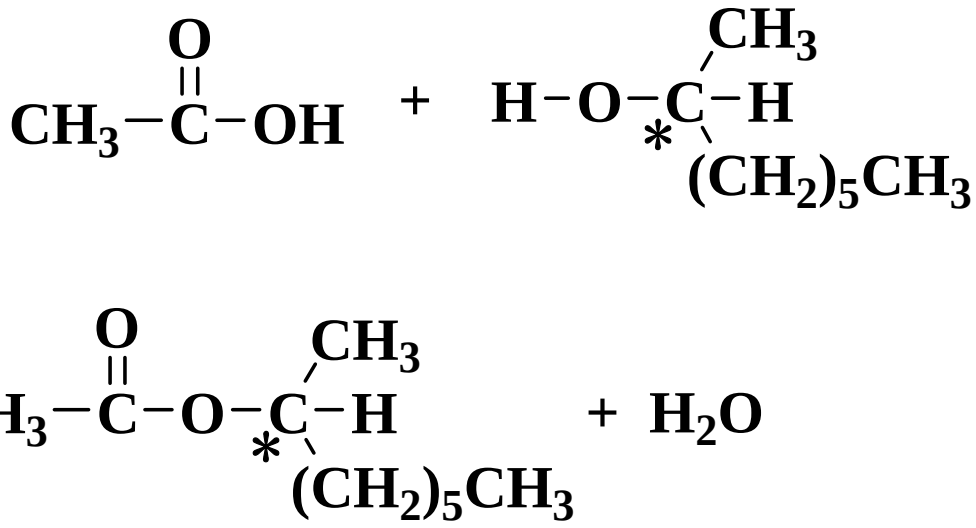
Organic Chem

实验事实：

1. 同位素标记：



2. 旋光标记：



说明反应是按**a**式进行的

Organic Chem

下列羧酸与甲醇的酯化相对速度如下：

CH_3COOH	1
CH_3CH_2COOH	0.84
$(CH_3)_2CHCOOH$	0.33
$(CH_3)_3CCOOH$	0.037
$(C_2H_5)_3CCOOH$	0.00016

羧酸的**pKa**相近

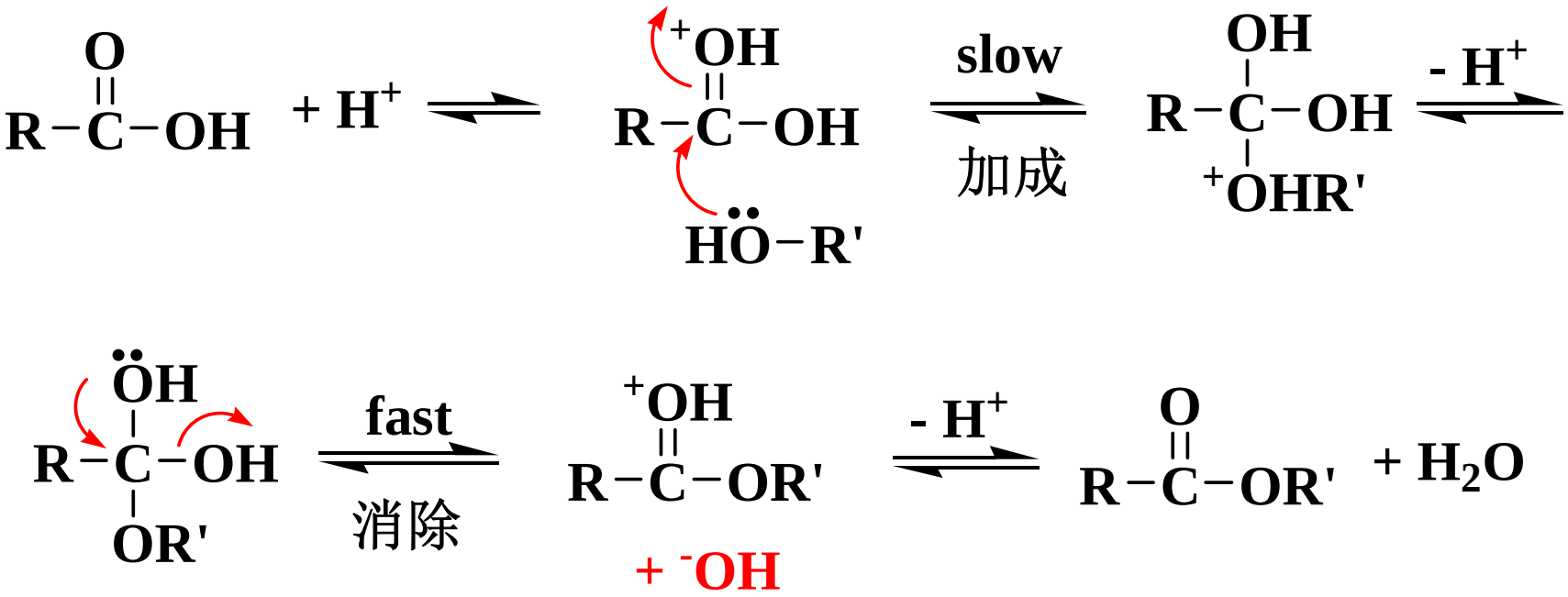
与同种醇酯化速度相差很大

进一步支持按**a**反应机理

因为速控步骤是加成一步，酰基体积大不利于醇的亲核进攻

Organic Chem

完整反应历程可以表示如下：



Organic Chem

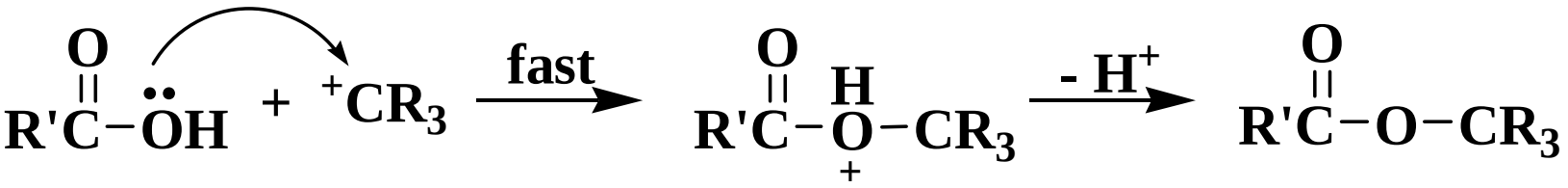
进一步研究发现：

1º、2º醇的酯化按a式进行：

亲核加成—消除，动力学上二级反应

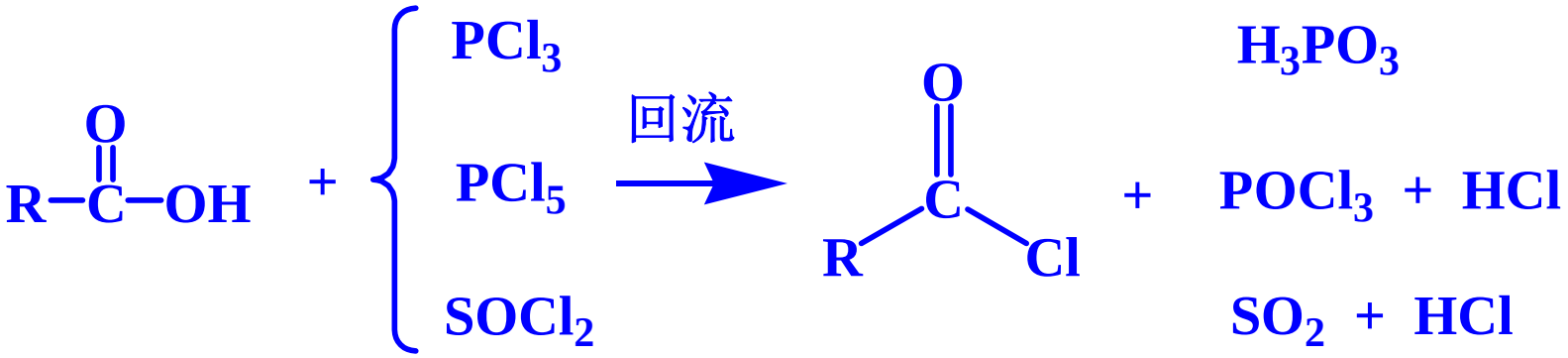
3º醇的酯化按b式进行：

消除—加成，动力学上是一级反应

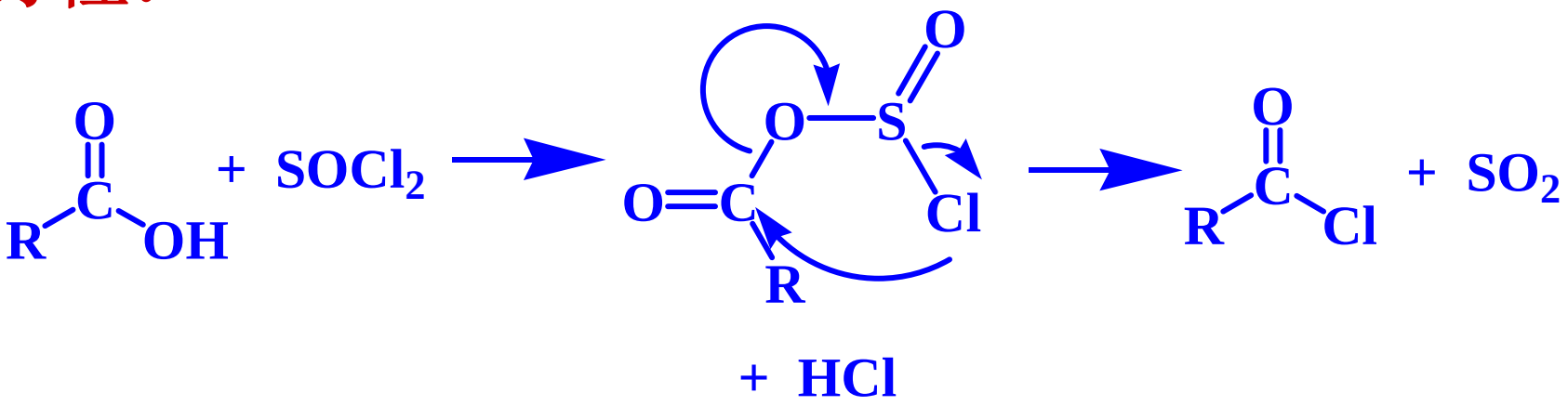


Organic Chem

2）生成酰卤的反应

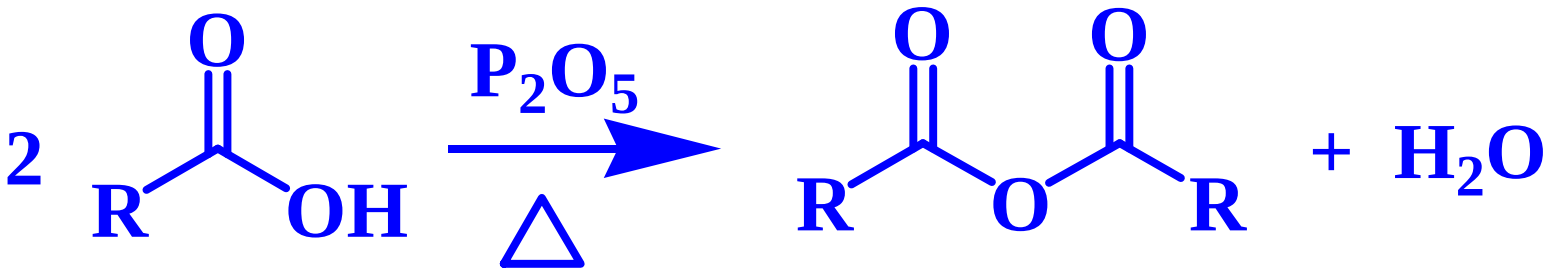


历程：

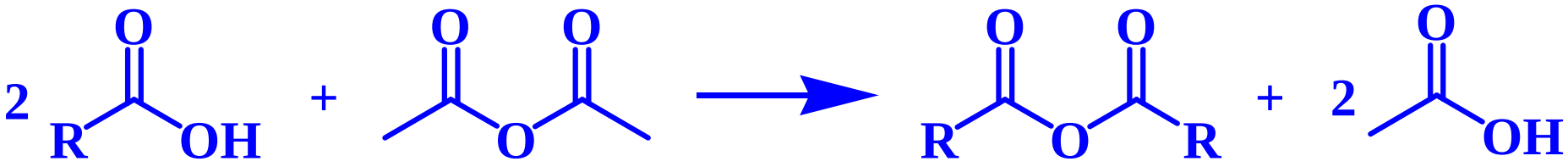


Organic Chem

3）生成酸酐的反应



常用

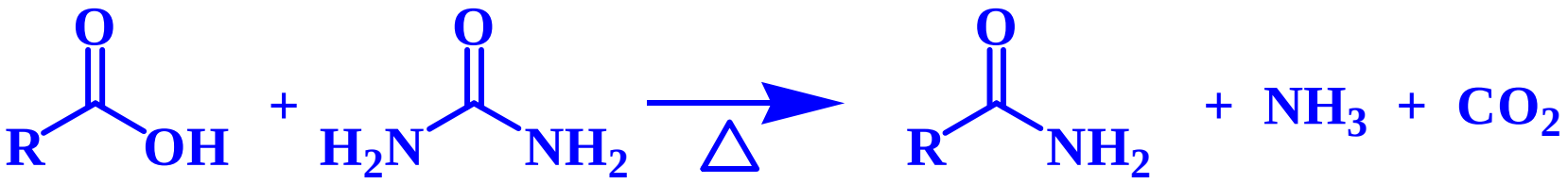


Organic Chem

4）生成酰胺的反应

$$CH_3CH_2CH_2COOH + NH_3 \xrightarrow{25^oC} CH_3CH_2CH_2COO^-\,{}^+NH_4$$

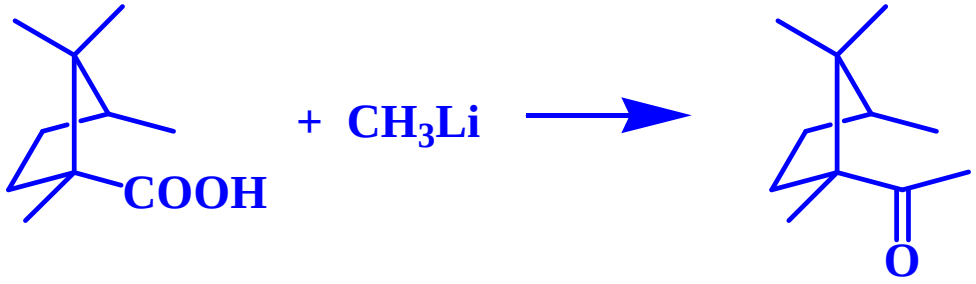
$$\xrightarrow{185^oC} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + H_2O$$

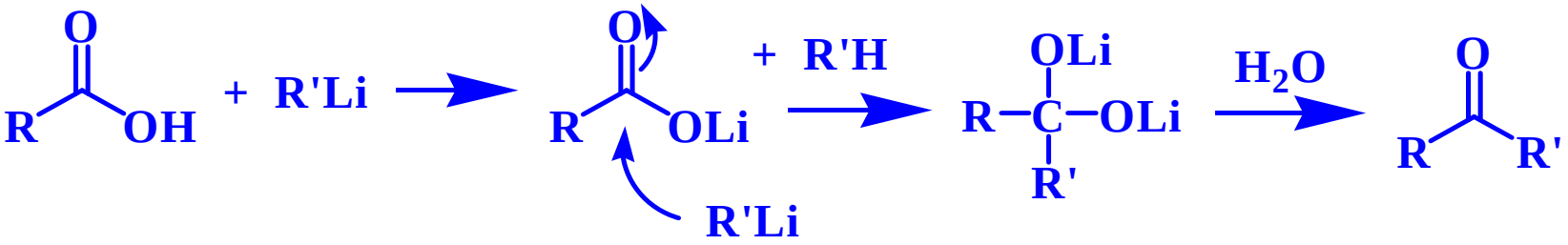


Organic Chem

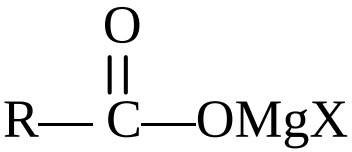
5）与有机金属化合物的反应

（也属加成—消除反应）





R'MgX不能进行上述反应

因为中间体  是不溶盐，不能继续反应！

Organic Chem

3. α-H的取代反应

羧酸的α-H不如醛酮的活泼，
需红磷（光、碘、硫等）催化：

$$CH_3COOH \xrightarrow{Br_2 + P} BrCH_2COOH \not\longrightarrow Br_3CCOOH$$

α-卤代酸在合成上很有用：

$$X \Rightarrow NH_2, CN, OH\text{等} \Rightarrow \text{多功能基化合物}$$

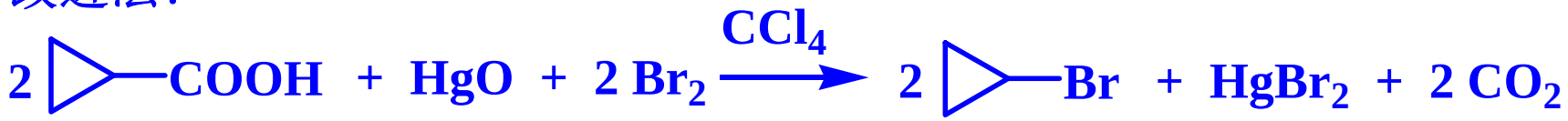
Organic Chem

4. 脱羧反应

汉斯狄克(Hunsdiecker)反应：

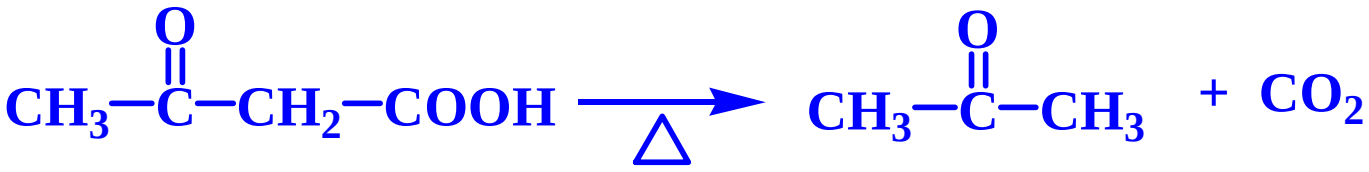
$$RCOOAg + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} RBr + CO_2 + AgBr$$

改进法：



α(β)-C上有强吸电子基的羧酸不稳定：

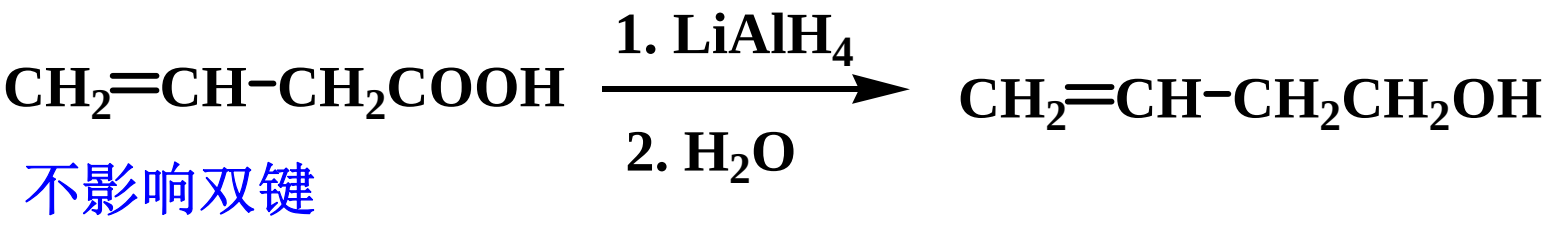
$$HOOC{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow[\Delta]{} CH_3COOH + CO_2$$



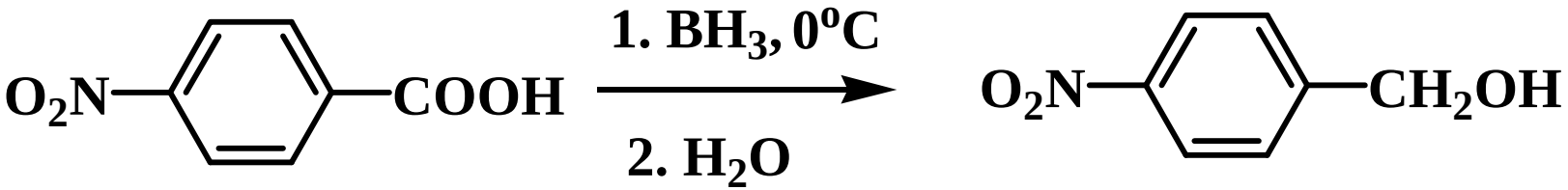
$$Cl_3C{-}COOH \xrightarrow[\Delta]{} CHCl_3 + CO_2$$

Organic Chem

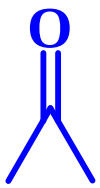
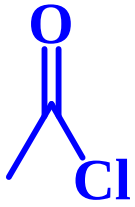
5. 羧酸的还原反应



不影响双键



79%

BH_3不还原  , —CN , $—NO_2$, —COOR , 

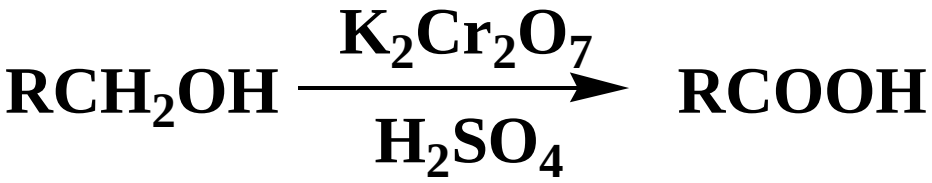
但还原双键

Organic Chem

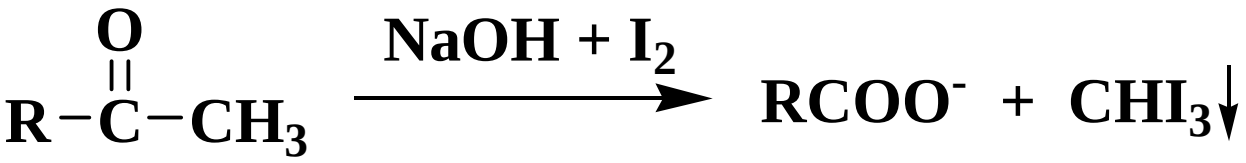
四、羧酸的制备

1. 氧化法

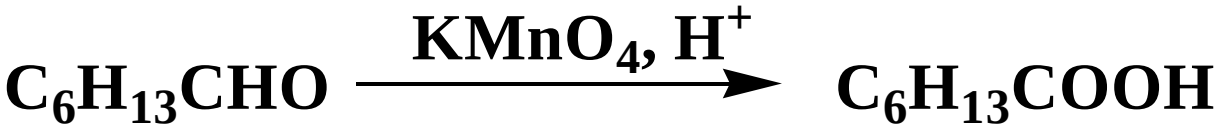
醇：



酮：

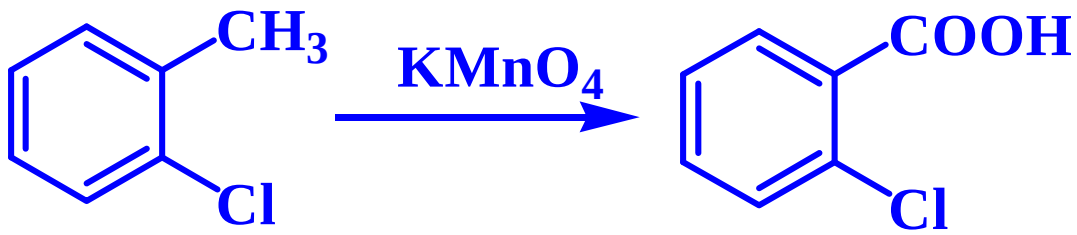


醛：



Organic Chem

烃：



$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4} RCOOH + CO_2$$

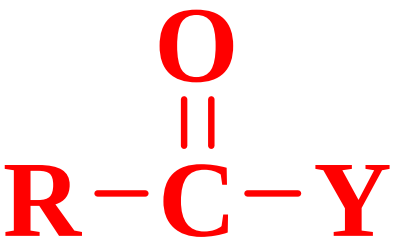
2. 由卤代烃制备

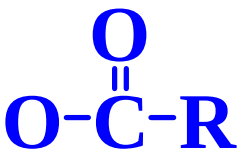
$$RX + NaCN \longrightarrow RCN \xrightarrow[\triangle]{H_3O^+} RCOOH$$

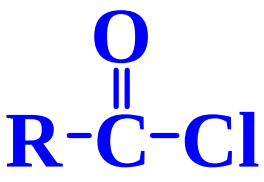
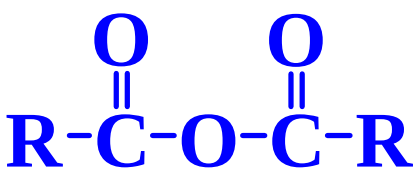
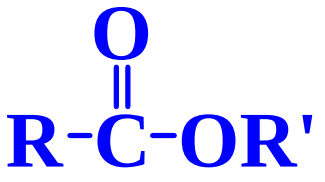
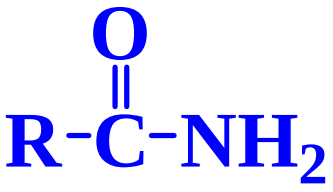
$$RX \xrightarrow{Mg} RMgX \xrightarrow{CO_2} RCOOH$$

Organic Chem

五、羧酸的衍生物



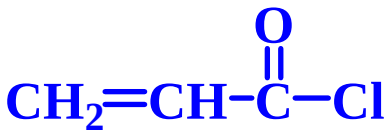
Y=　Cl　  　OR'　NH_2

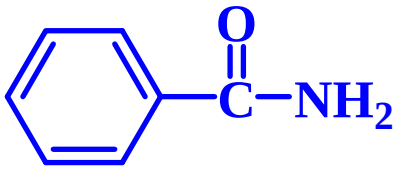
Organic Chem

(一). 羧酸衍生物的命名

a) 酰氯和酰胺——根据酰基来命名

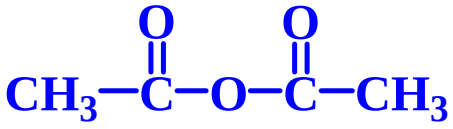


丙烯酰氯

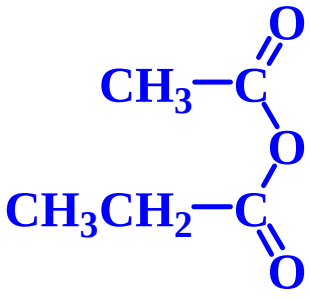


苯甲酰胺

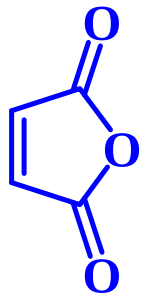
b) 酸酐和酯——根据水解后生成的酸（和醇）来命名



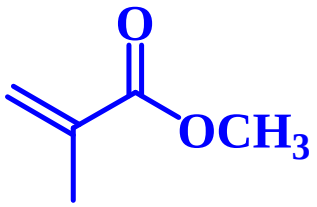
乙酐
（单酐）



乙丙酐
（混酐）



顺丁烯二酸酐
（马来酸酐）

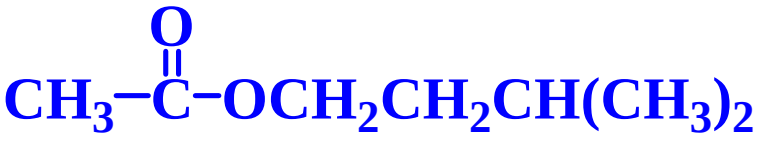


甲基丙烯酸甲酯

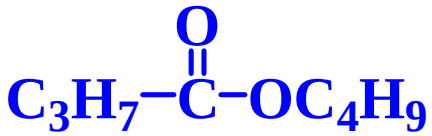
Organic Chem

（二）. 物理性质

a) 不少挥发性酯具有花果香气——可作香料



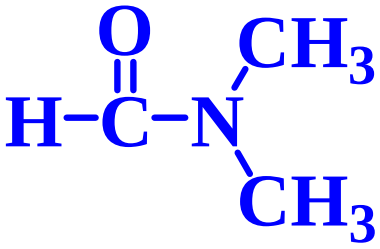
香蕉香



菠萝香

苹果香

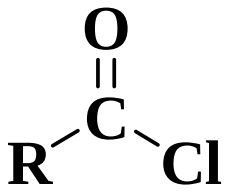
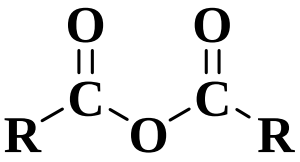
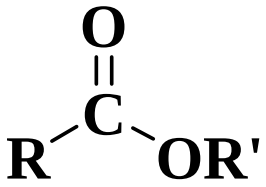
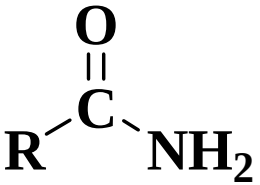
b) 酰胺分子之间形成多个氢键，**b.p.**（**m.p.**）比相应羧酸还高。甲酰胺（**b.p. 111℃/20mm**），其余均为固体



N,N-二甲基甲酰胺（**DMF**）

Organic Chem

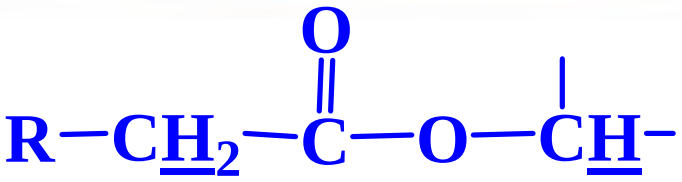
c) 波谱性质　　IR(cm^{-1})

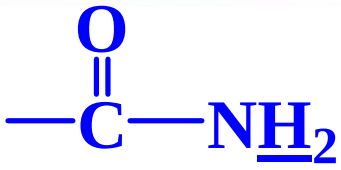
	$V_{C=O}$	$V_{C-O(C-N}$	V_{N-H}
	1800		
	1800~1860 链强 Δ60 1750~1800 环强	1045~1310	
	1735	1050~1300	
	1650~1690	1400	缔合 游离 δ_{N-H} 3180 3400 1600 NH_2 3350 3520 1640 3300 3440 1640 NHR

RC≡N （V_{CN} 2240~2260）

Organic Chem

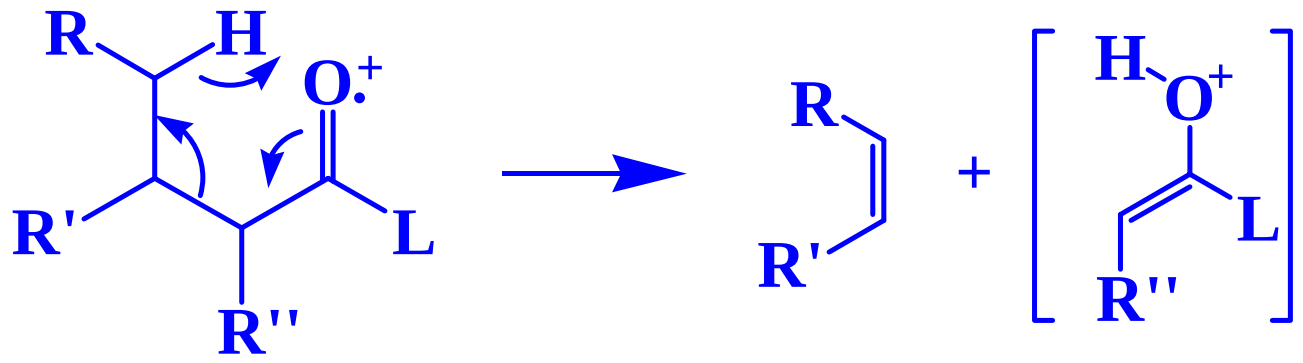
NMR：

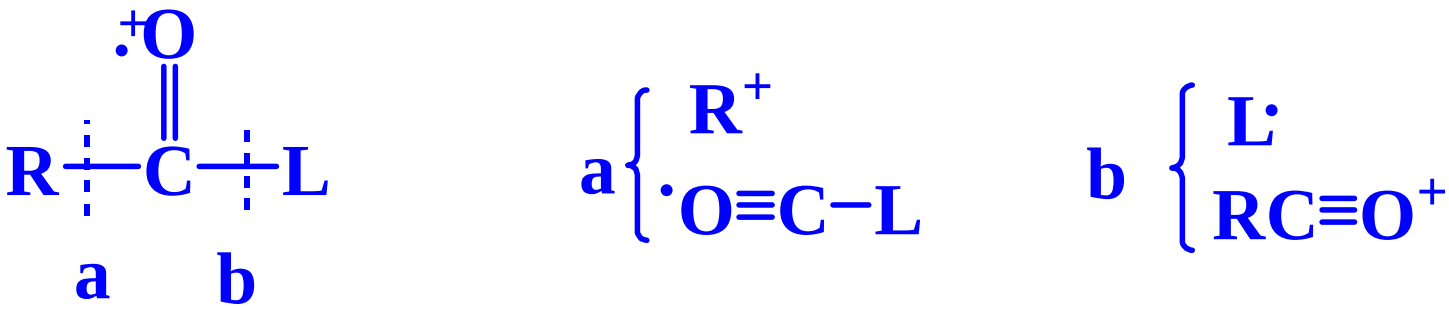




δ	2~3	3.7~4.1	5~8（宽）

MS：



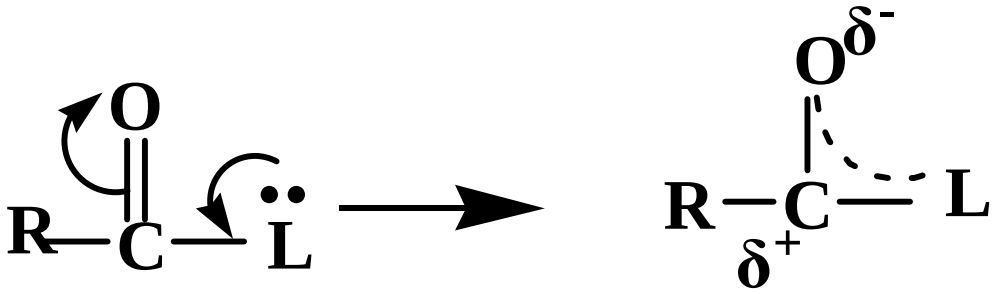


Organic Chem

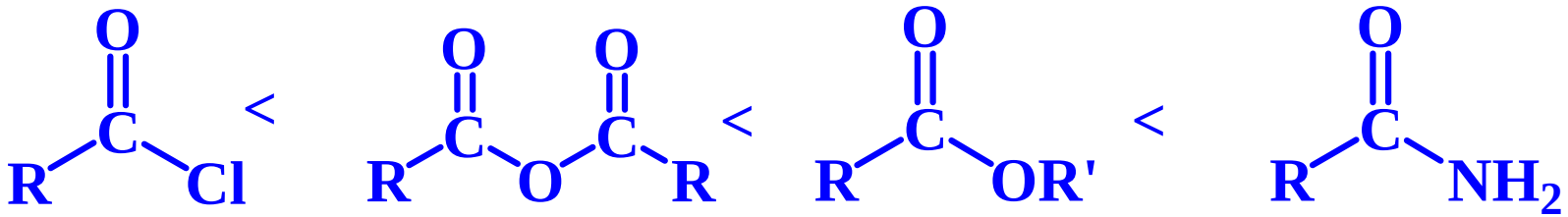
（三）.羧酸衍生物的化学性质

1、羰基的亲核加成—消除反应：

结构与反应性：

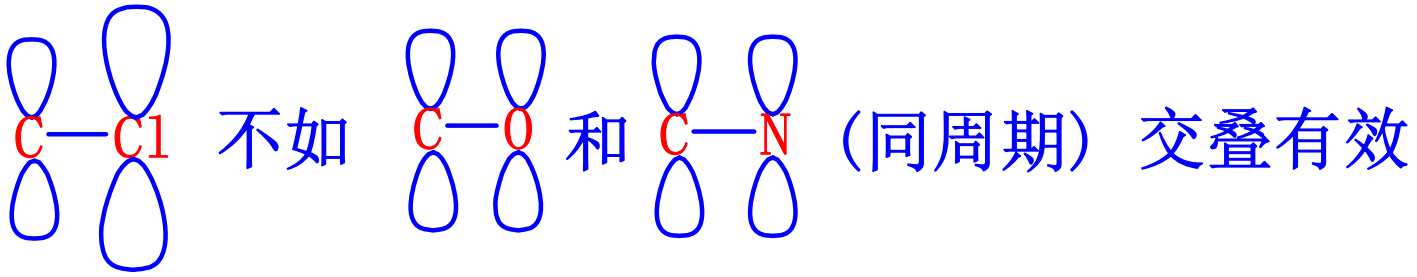


p-π 共轭程度：



Organic Chem

（1）C 与Cl分处不同周期，P轨道的大小、形状不匹配，侧面交叠差：

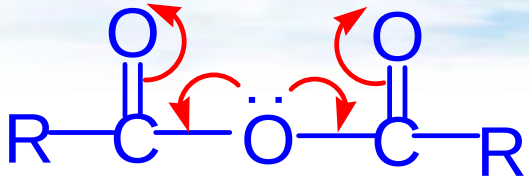


（2）O、N 与 C 轨道匹配，可有效交叠，但O电负性比N大，对外层电子控制比N强，未共用电子对向C=O共轭转移比N少.

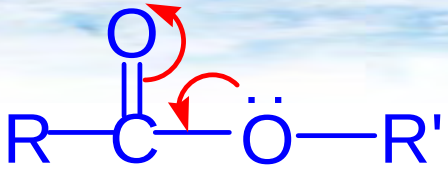
（3）酸酐分子中中间氧上孤对电子同时向两个方向共轭转移，不如酯中氧上孤对电子向单方面

共轭转移多：

Organic Chem



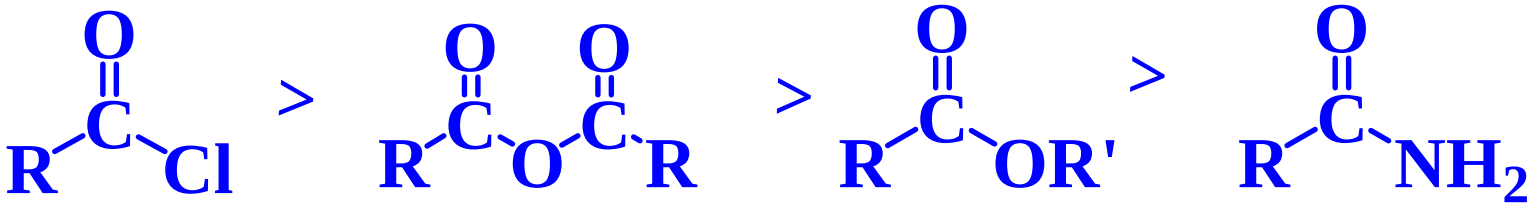
同时向两个方向转移



只向单方面转移

因此，**p-π**共轭的程度如上所述

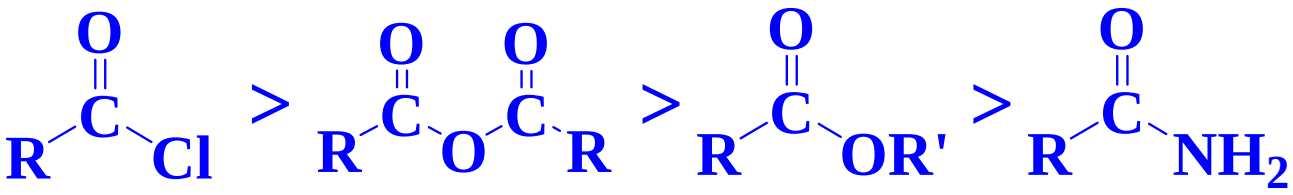
p-π共轭使**C+**削弱，羰基接受亲核进攻的倾向：



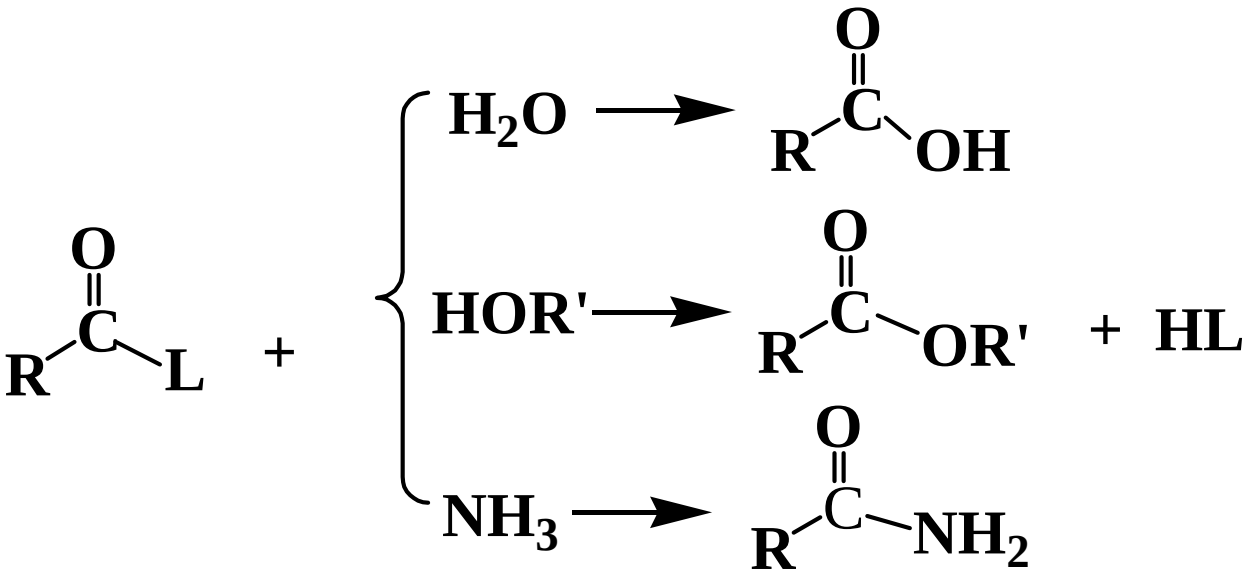
而L离去的容易顺序：$Cl^- > RCOO^- > RO^- > {}^-NH_2$

Organic Chem

总结果，羧酸衍生物的亲核取代活性顺序为：



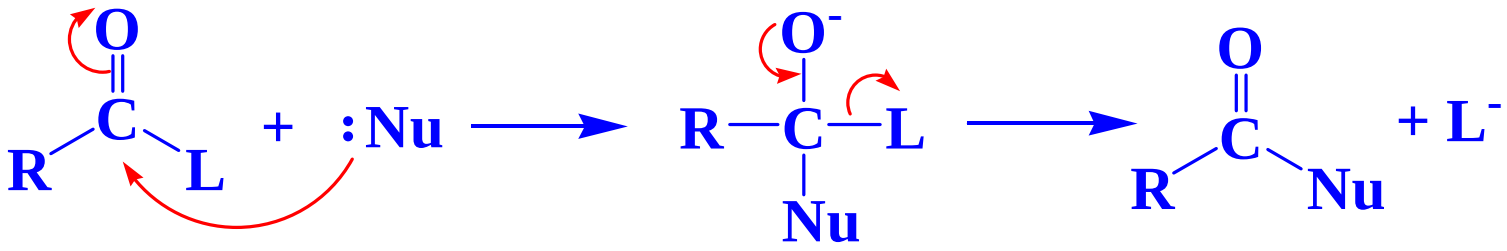
羧酸衍生物都能进行如下几类亲核加成—消除反应：



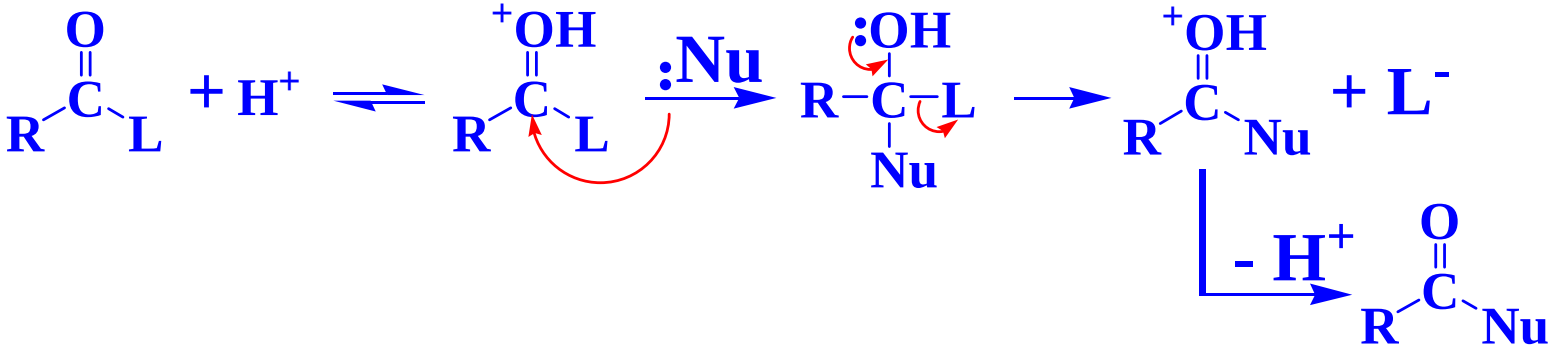
Organic Chem

这些反应的历程可用如下的通式表示：

碱催化

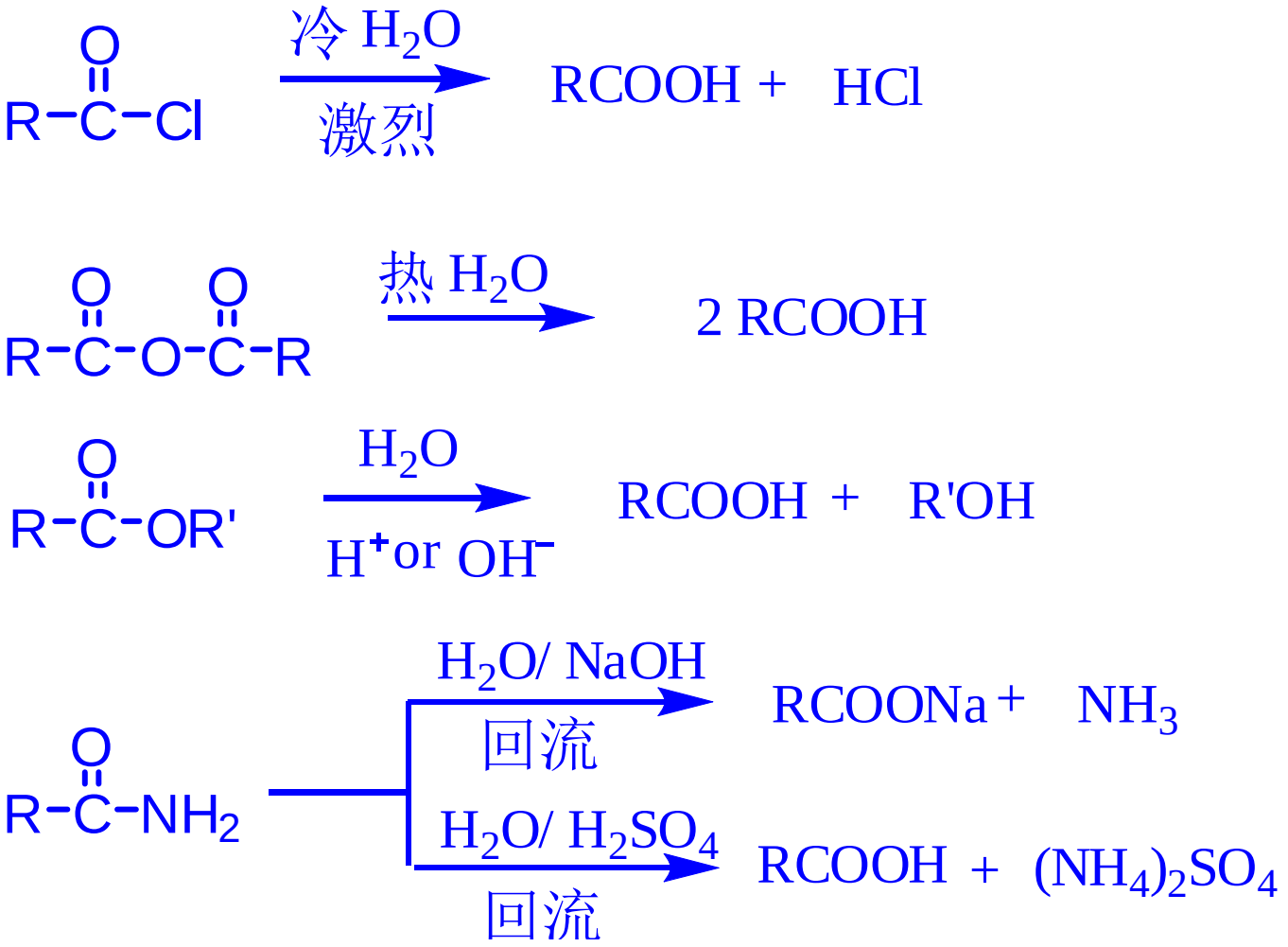


酸催化：

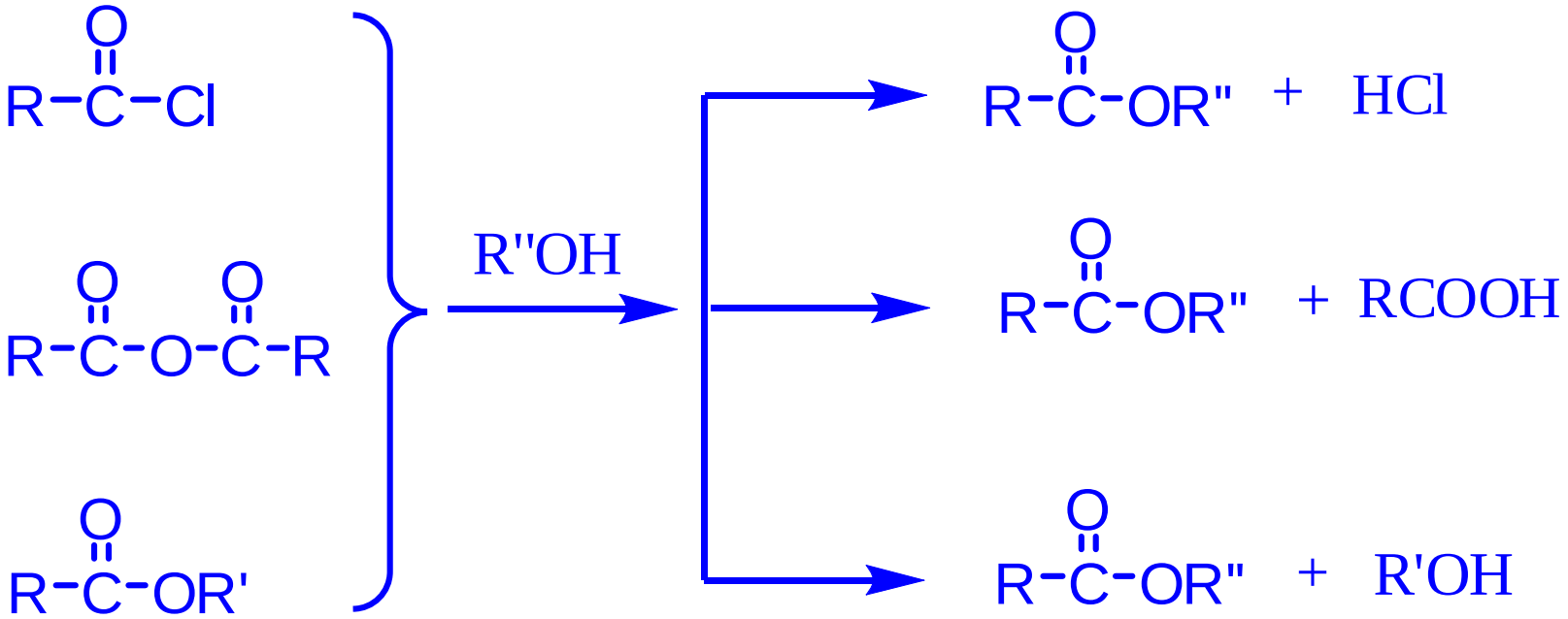


Organic Chem

（1）水解反应

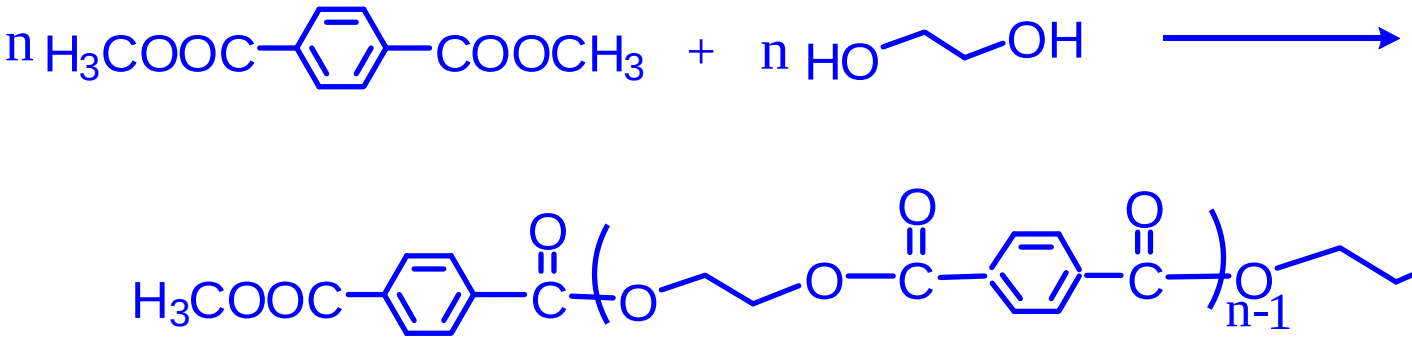

冷 H2O
激烈
RCOOH + HCl
热 H2O
2 RCOOH
H2O
H+ or OH−
RCOOH + R'OH
H2O/ NaOH
回流
RCOONa + NH3
H2O/ H2SO4
回流
RCOOH + (NH4)2SO4

（2）醇解反应

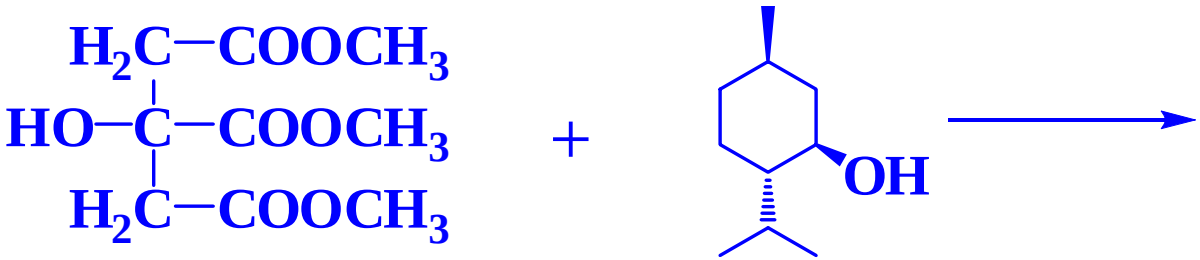


酯交换反应的应用

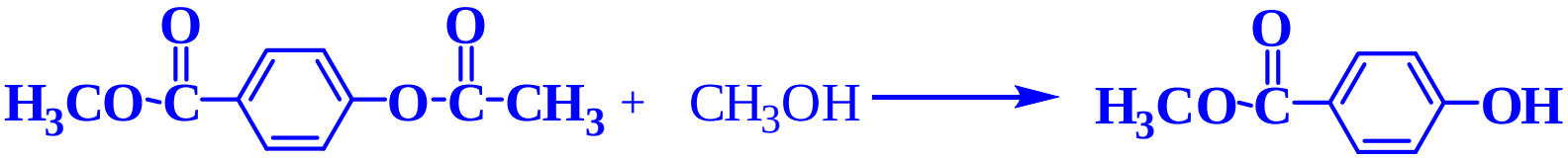
1、的确良的制备



2、柠檬酸薄荷酯的制备

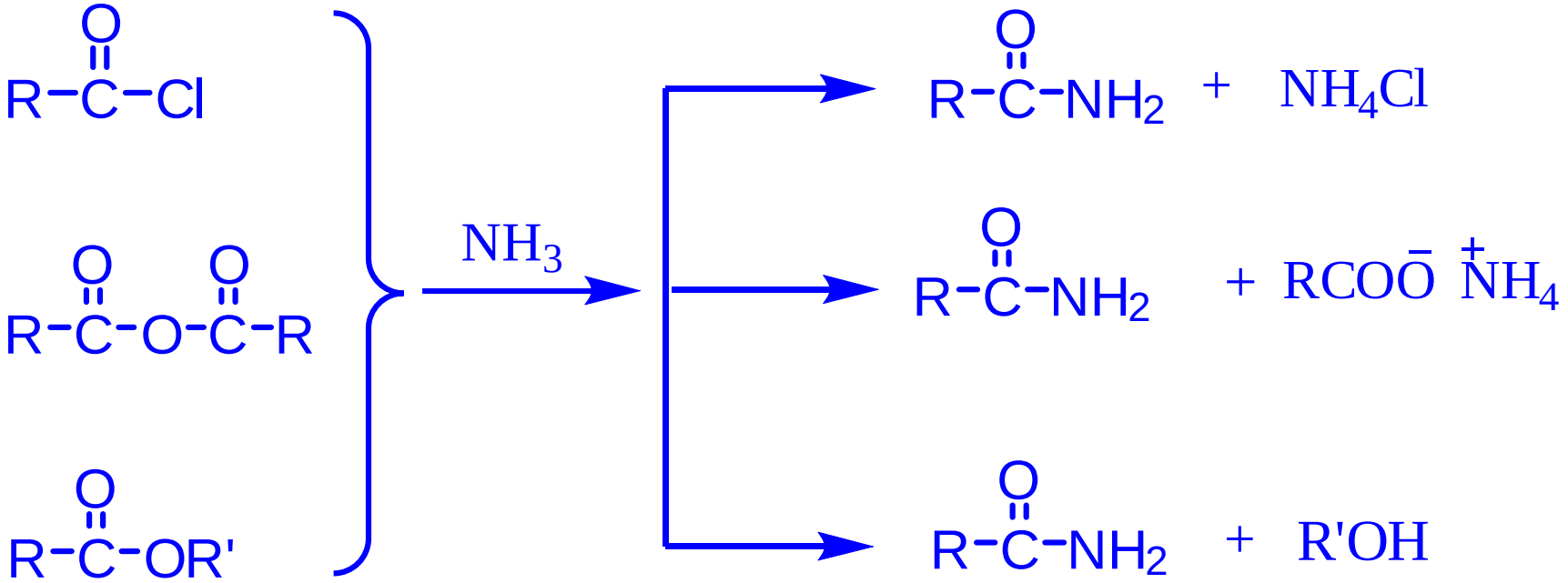


3、选择脱保护



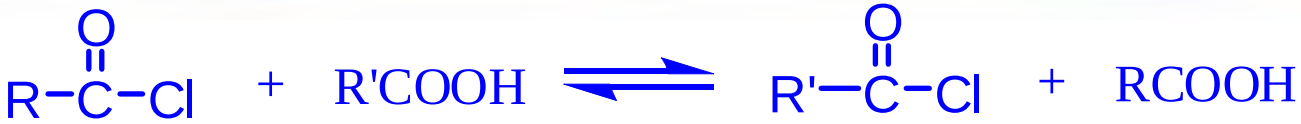
Organic Chem

（3）氨解反应

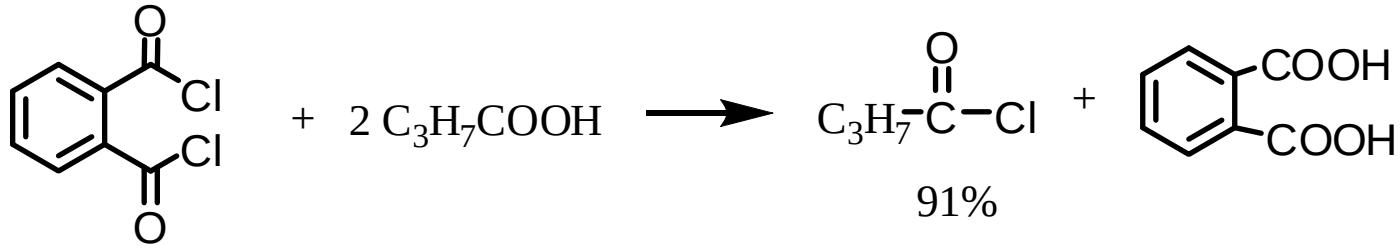


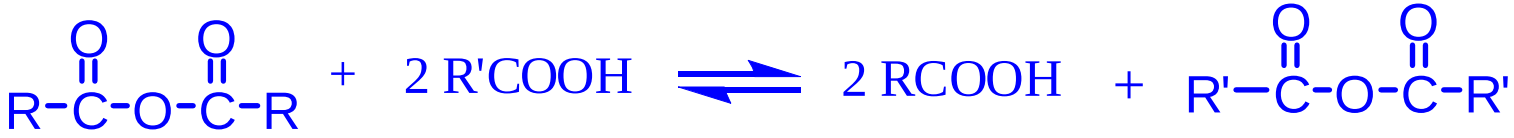
Organic Chem

（4）酸解反应（交换酰基）



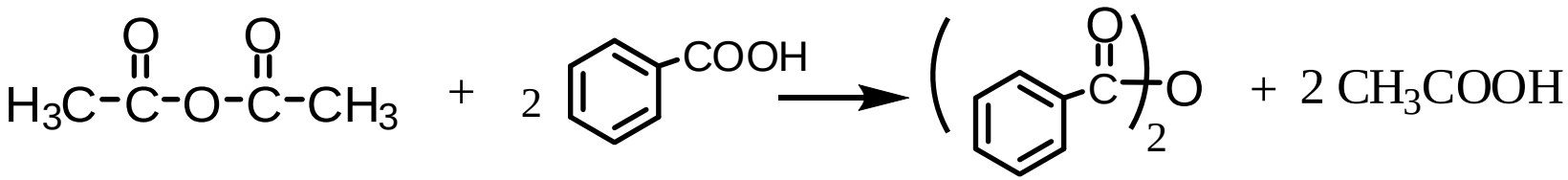
例





特定条件下有用

例



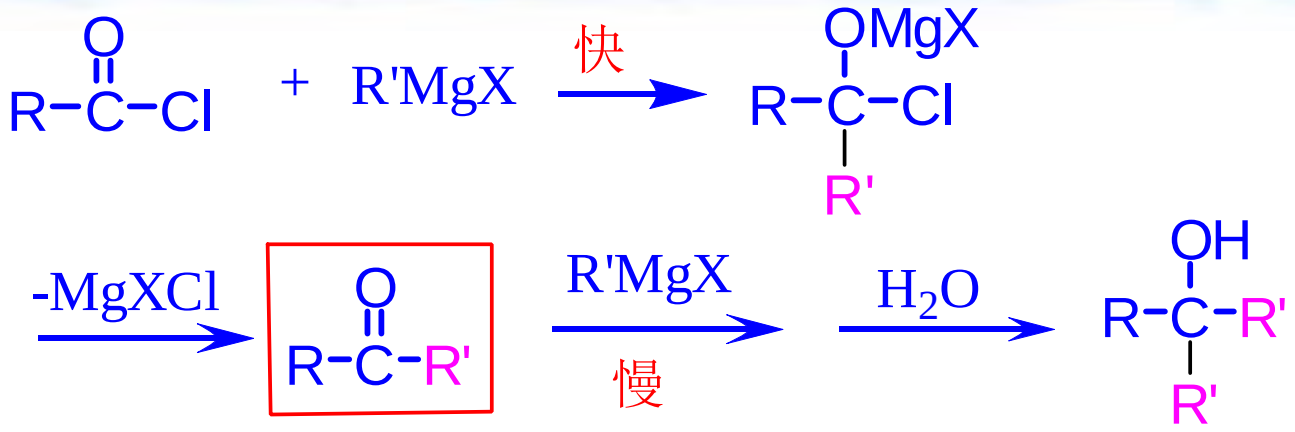
72-74%

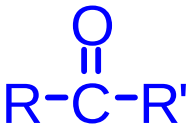
通常生成平衡混合物，无应用价值，特别是酯和酰胺。

Organic Chem

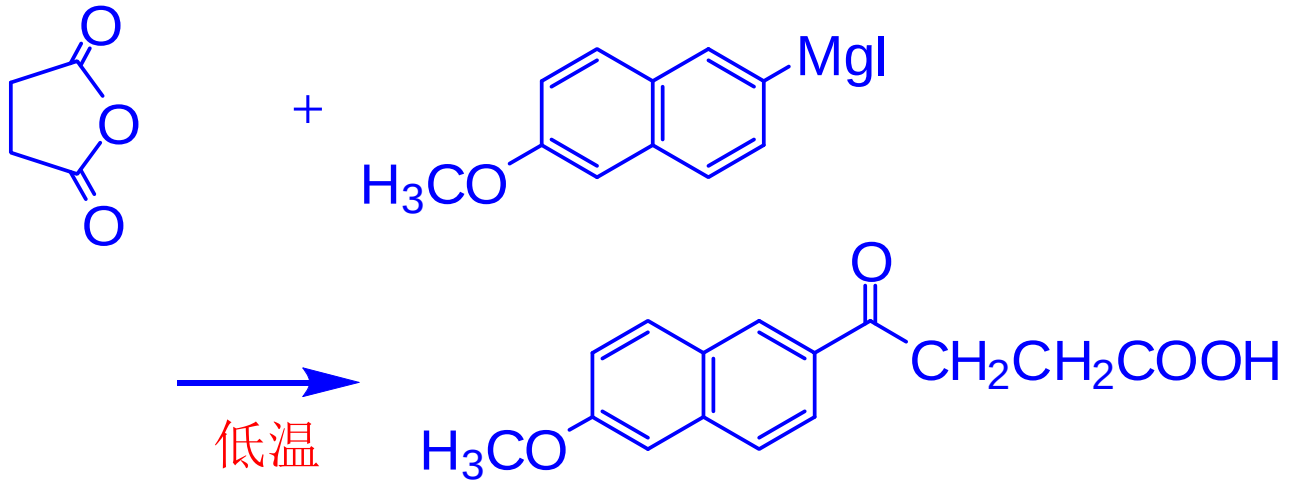
5. 与格氏试剂的反应

酰氯:



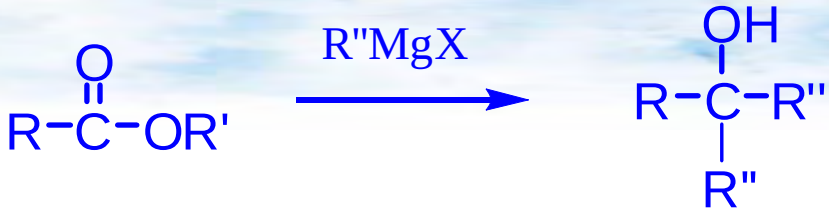
用等摩尔R'MgX逐滴加入酰氯, 可控制停留在 

酸酐:



Organic Chem

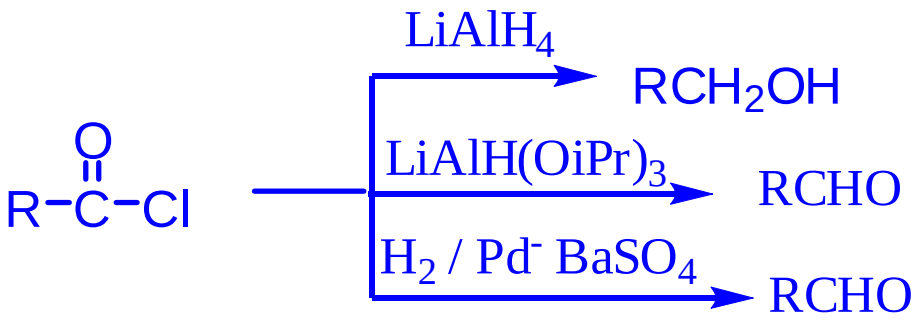
酯:



酰胺: 消耗4摩尔格氏试剂---无应用价值

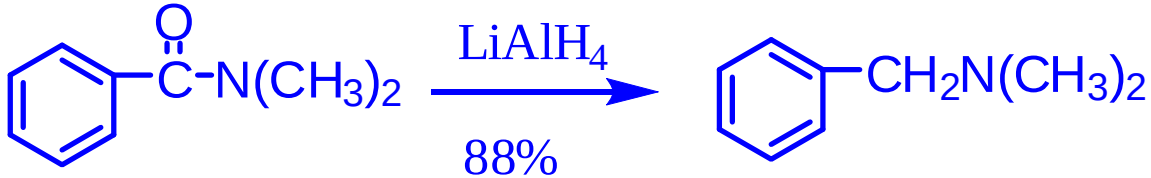
6. 还原反应

酰氯:



酯: $CH_3(CH_2)_{10}COOCH_3 \xrightarrow[\text{or } LiAlH_4]{Na\ /C_2H_5OH} CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH + CH_3OH$ 65-75%

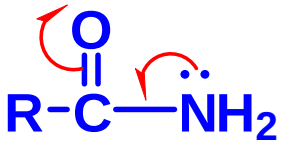
酰胺:



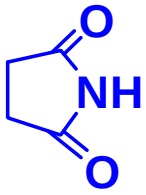
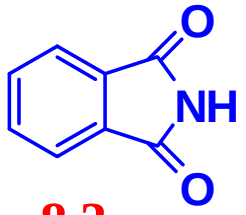
Organic Chem

7. 酰胺的特殊反应

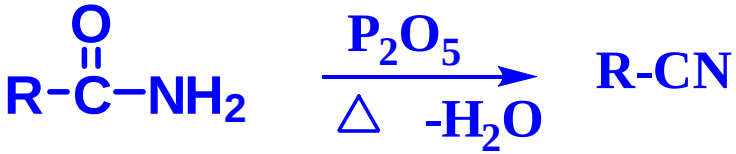
(1) 酰胺的酸碱性--碱性极弱



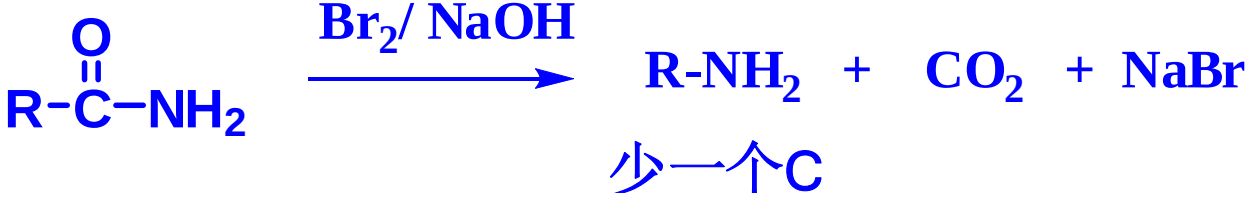
P-π共轭--N上孤对电子结合质子的能力大大降低---碱性极弱

	NH_3	$H_3C-C(=O)-NH_2$		
PKa	34	15.1	9.6	8.3

(2) 失水:

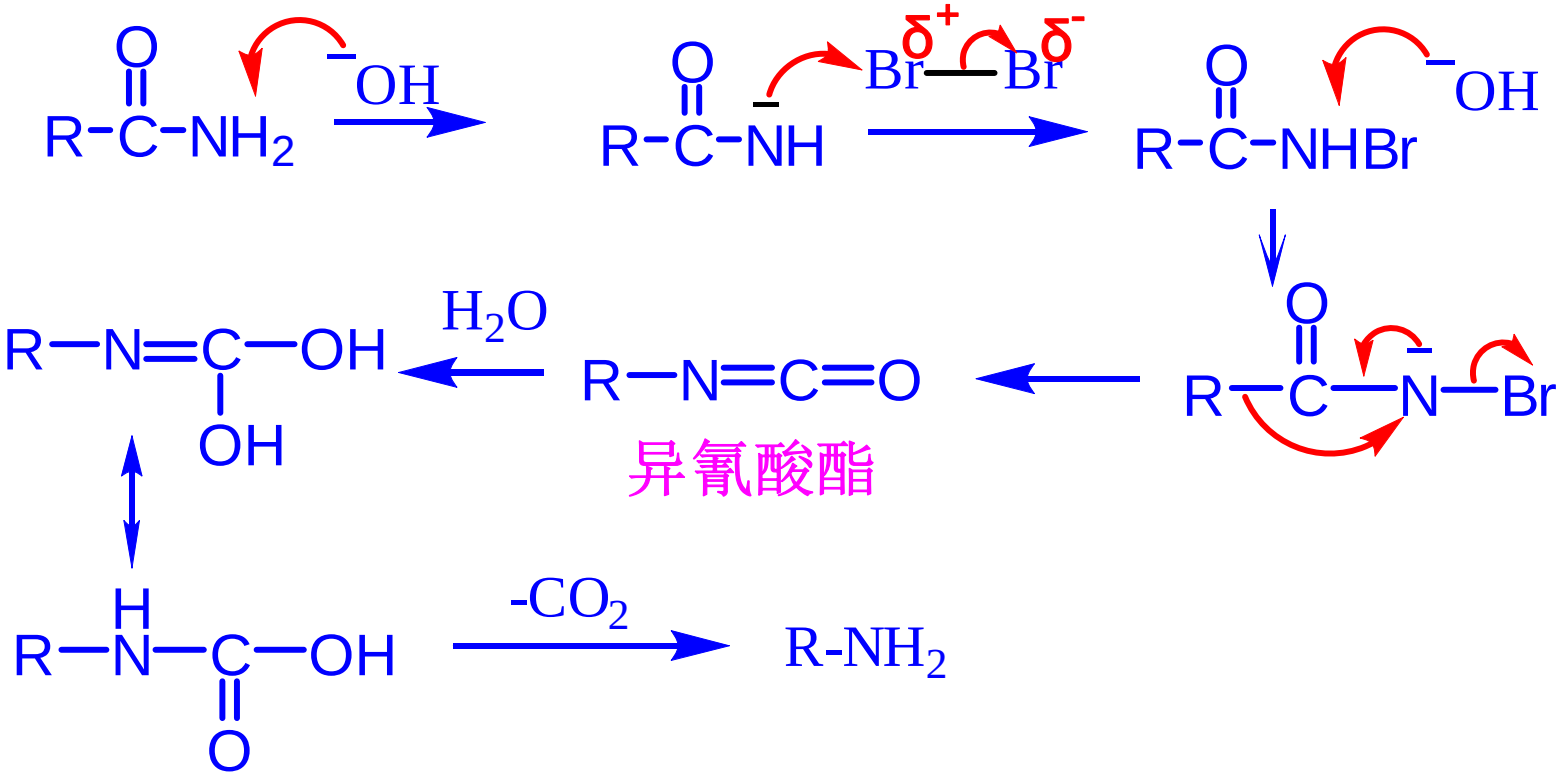


(3) Hoffmann 降解:



Organic Chem

Hoffmann降解的历程

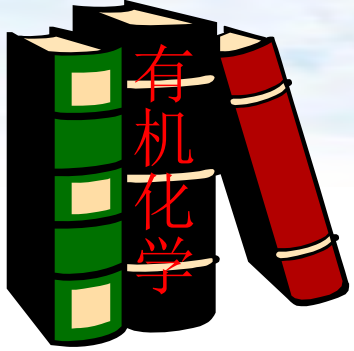


8. 酯缩合（放在下一章详细介绍）

Organic Chem

The End of Chapter 12

Thanks for Your Attention

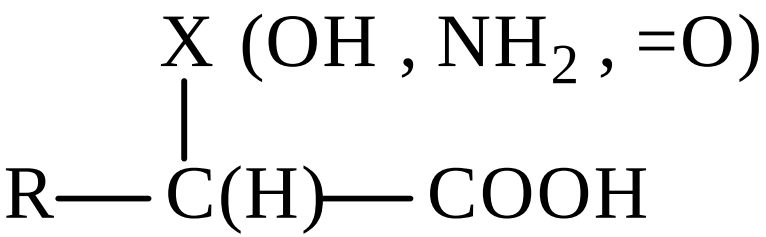


第十三章

取 代 羧 酸

University of Science and Technology of China

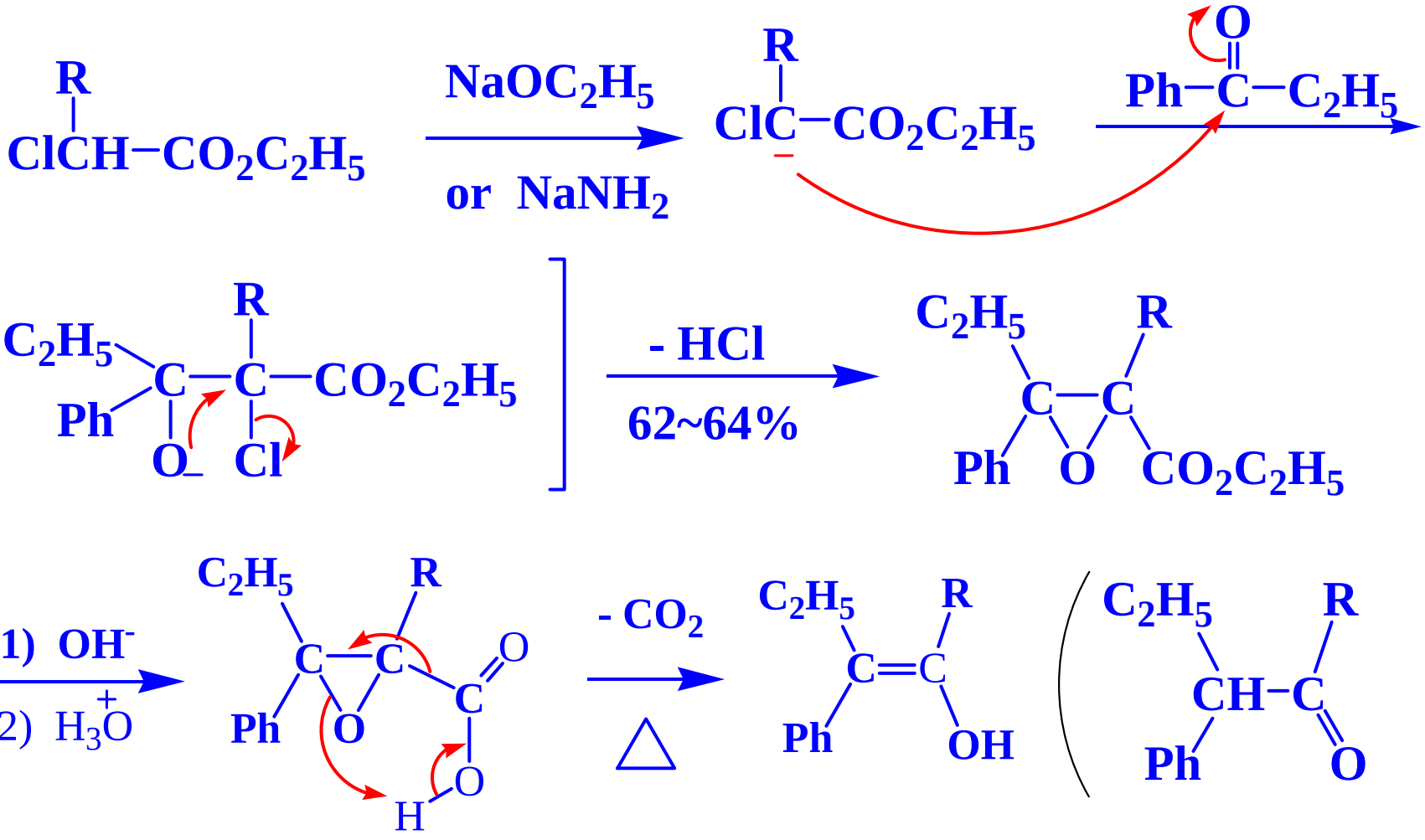
羧酸碳链或环上的氢原子被其他原子或基团取代的化合物



卤代酸，羟基酸，氨基酸，羰基酸

一、卤代酸

Dazen 反应：

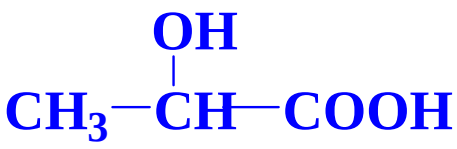


Organic Chem

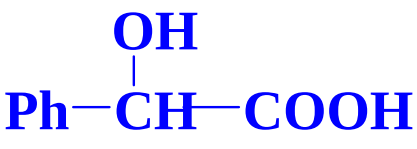
二、羟基酸

1. 命名

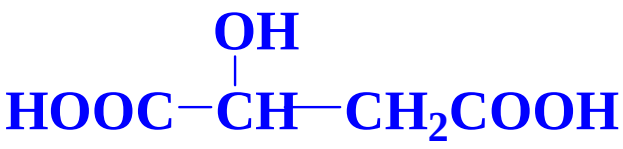
广泛存在于自然界，常按来源命名



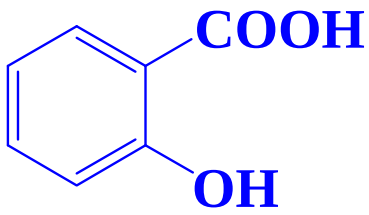
乳酸



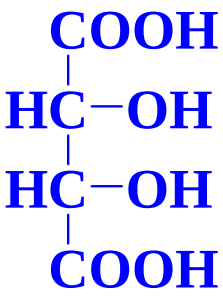
杏仁酸



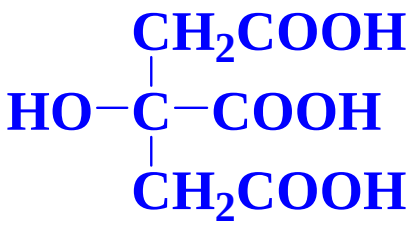
苹果酸



水杨酸



酒石酸



柠檬酸

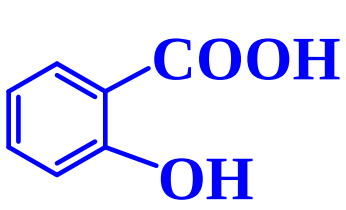
Organic Chem

2. 羟基酸的反应

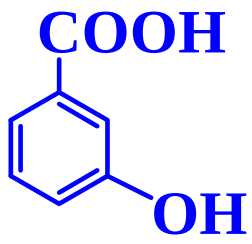
兼具醇和酸的性质，又互相影响

a. 酸性

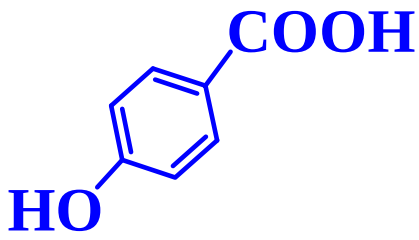
	CH_3CH_2COOH	$HOCH_2CH_2COOH$	$CH_3CH(OH)COOH$
pKa	4.88	4.51	3.86



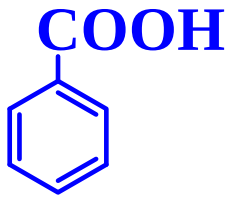
pKa 3.00



4.12



4.54

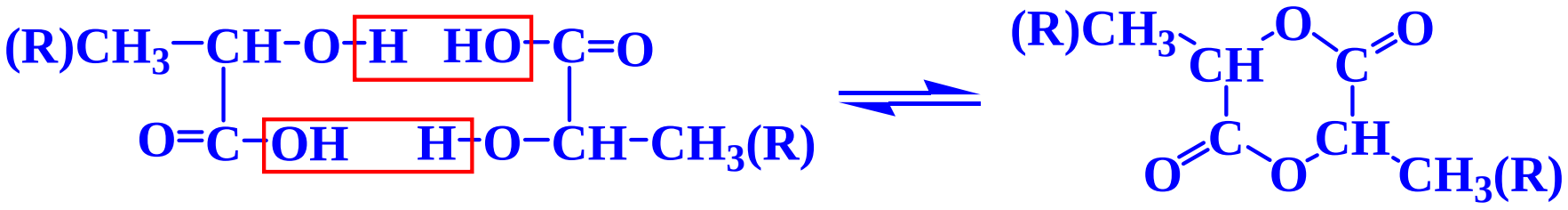


4.17

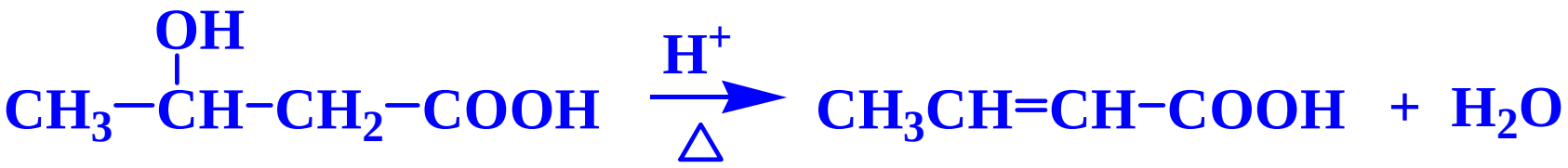
Organic Chem

b. 脱水

α-羟基酸



β-羟基酸



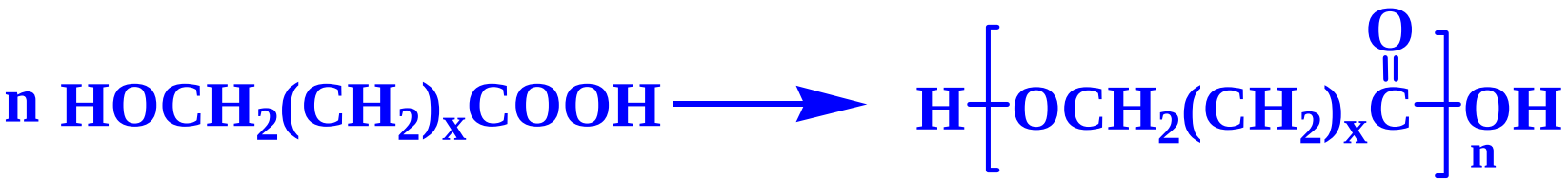
α,β-不饱和酸

Organic Chem

γ-羟基酸

δ-羟基酸： δ-内酯较难形成

ω-羟基酸：

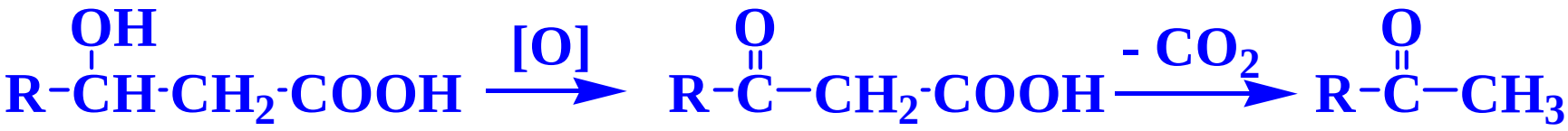


聚酯， x>4

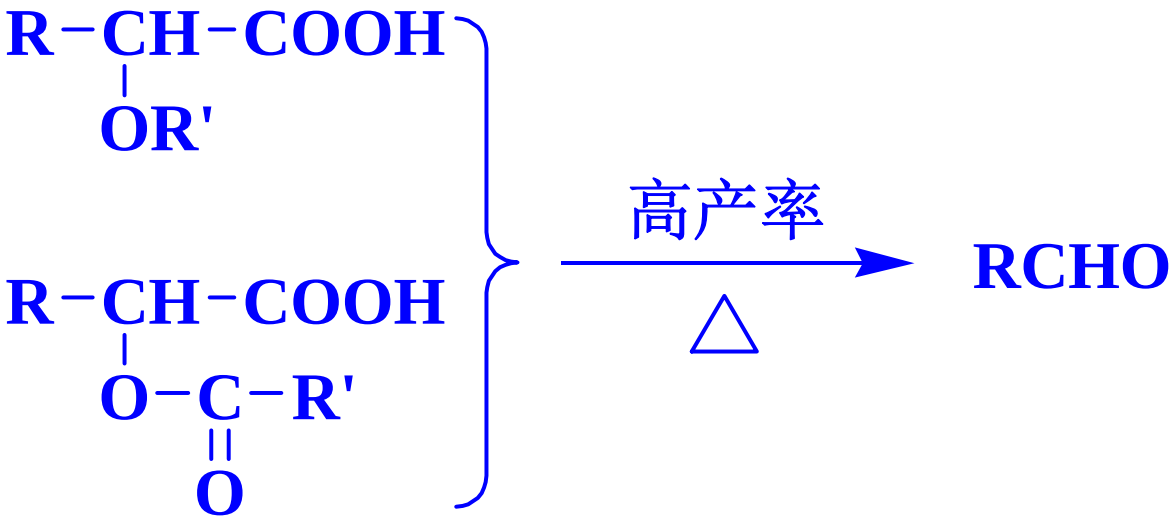
Organic Chem

c. 氧化反应

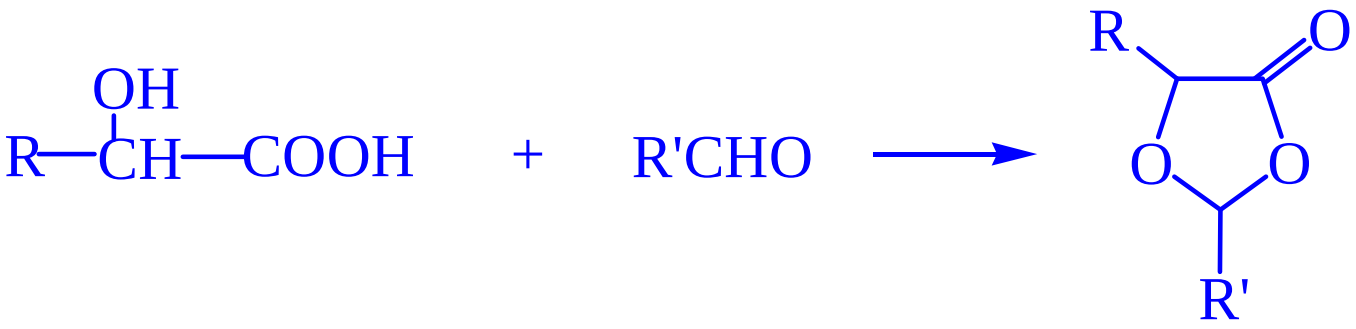
OH
R–CH–COOH
[O]
土伦试剂
O
R–C–COOH
- CO2
RCHO

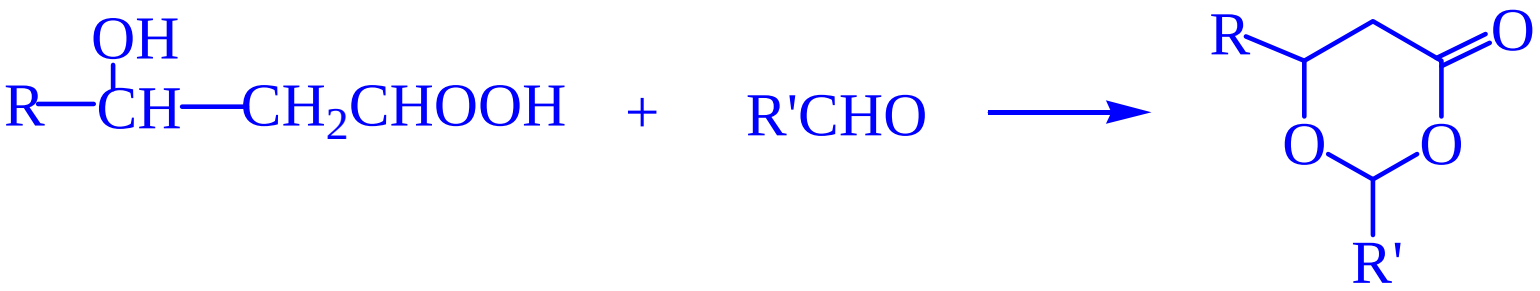

OH
R–CH–CH2–COOH
[O]
O
R–C–CH2–COOH
- CO2
O
R–C–CH3

d. 脱羧


R–CH–COOH
OR'
R–CH–COOH
O–C–R'
O
高产率
△
RCHO

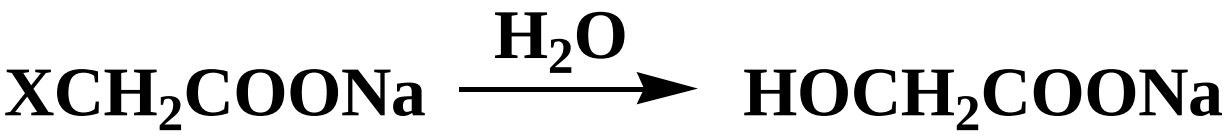
e. 与醛的反应



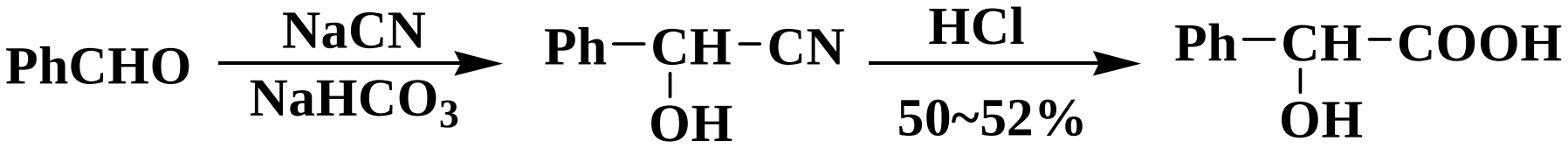


3. 羟基酸的制备

a. 卤代酸水解



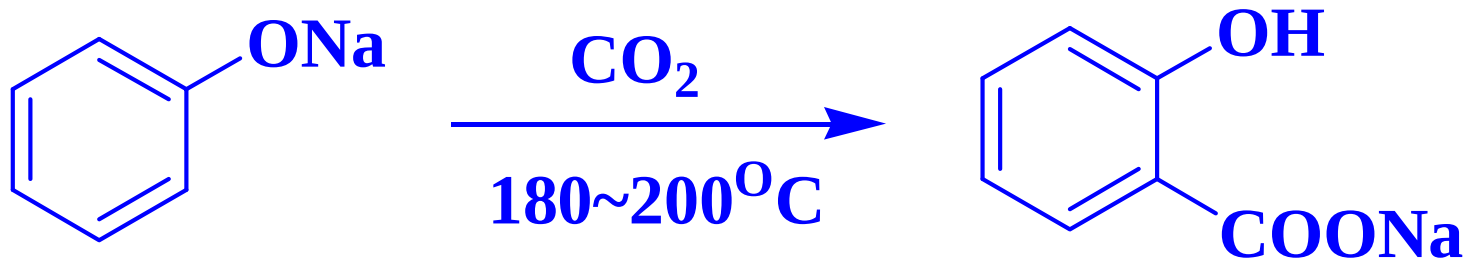
b. 腈醇水解

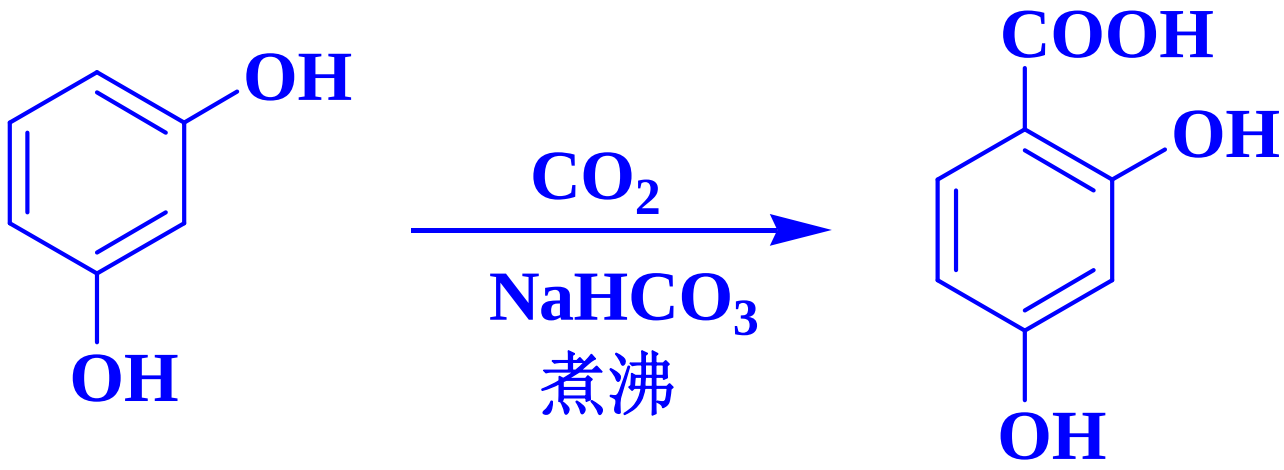


c. reformatsky反应

Organic Chem

d. 由Kolbe—Schmidt反应制酚酸

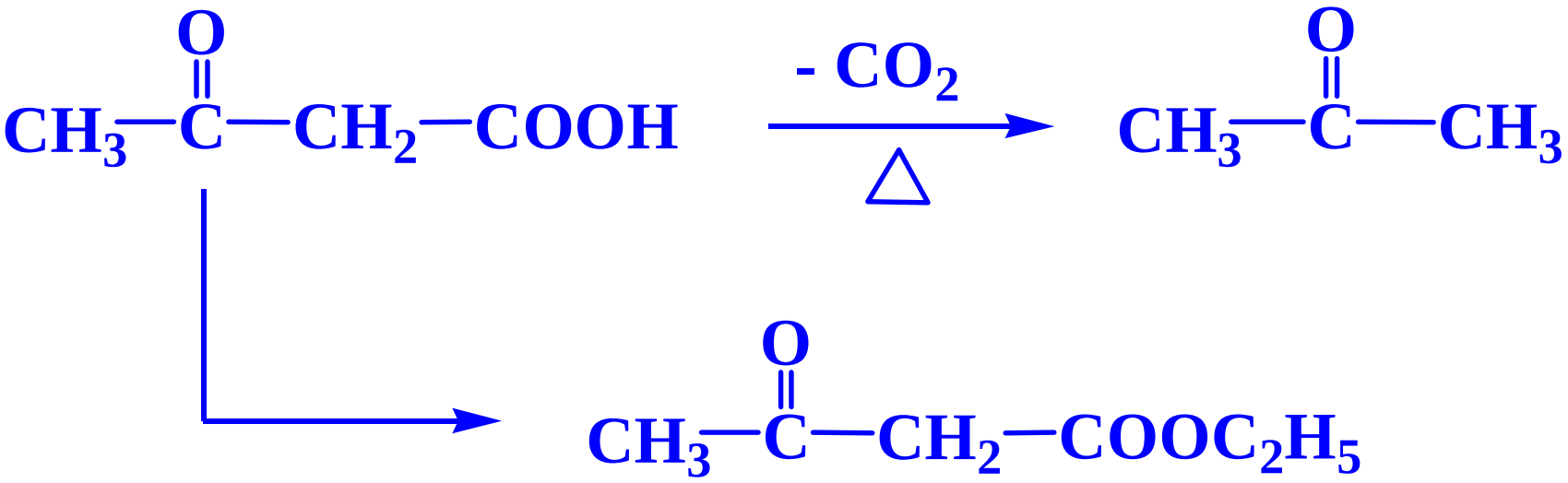




Organic Chem

三、羰基酸

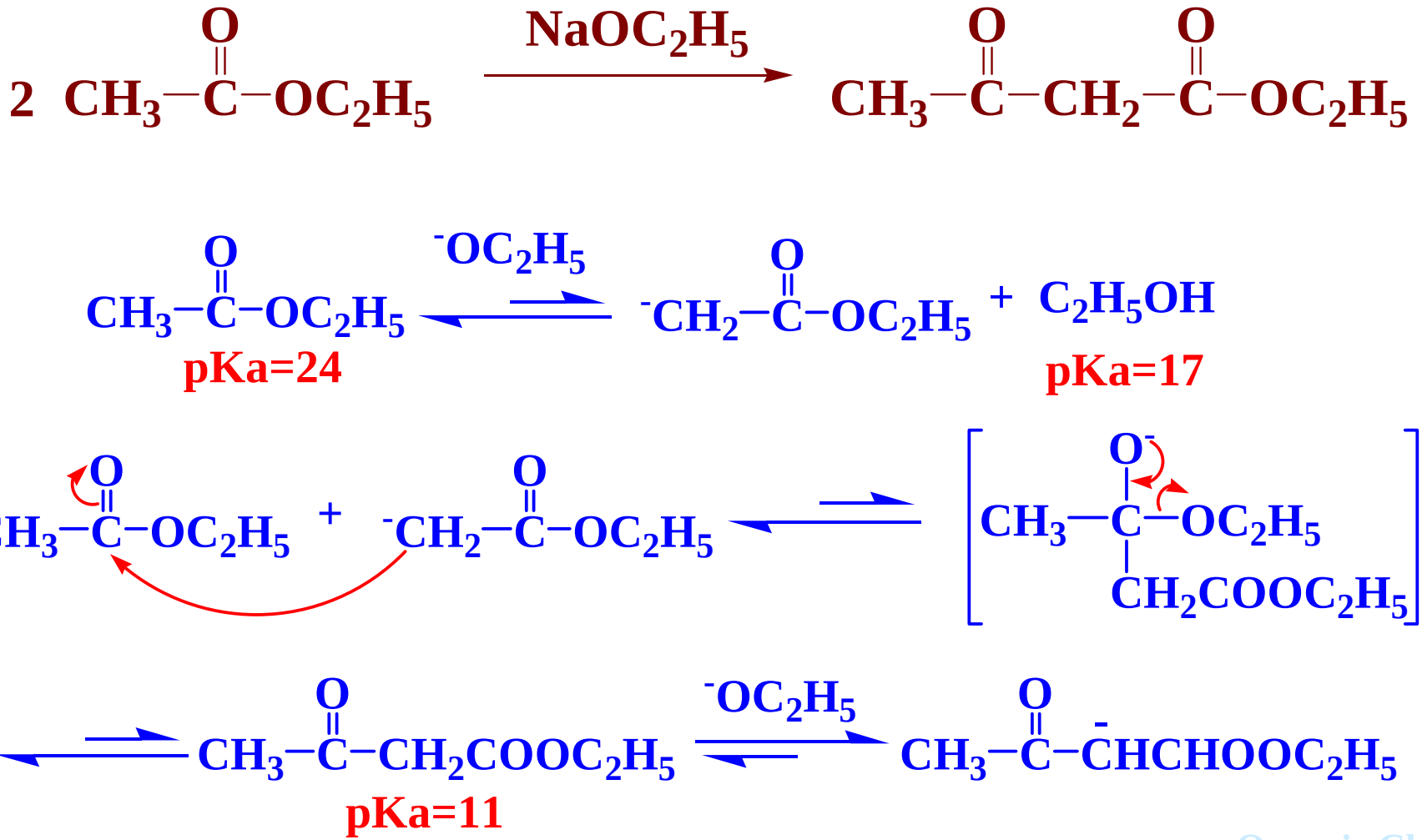
α，β－羰基酸不稳定



Organic Chem

1. 羰基酸的制备

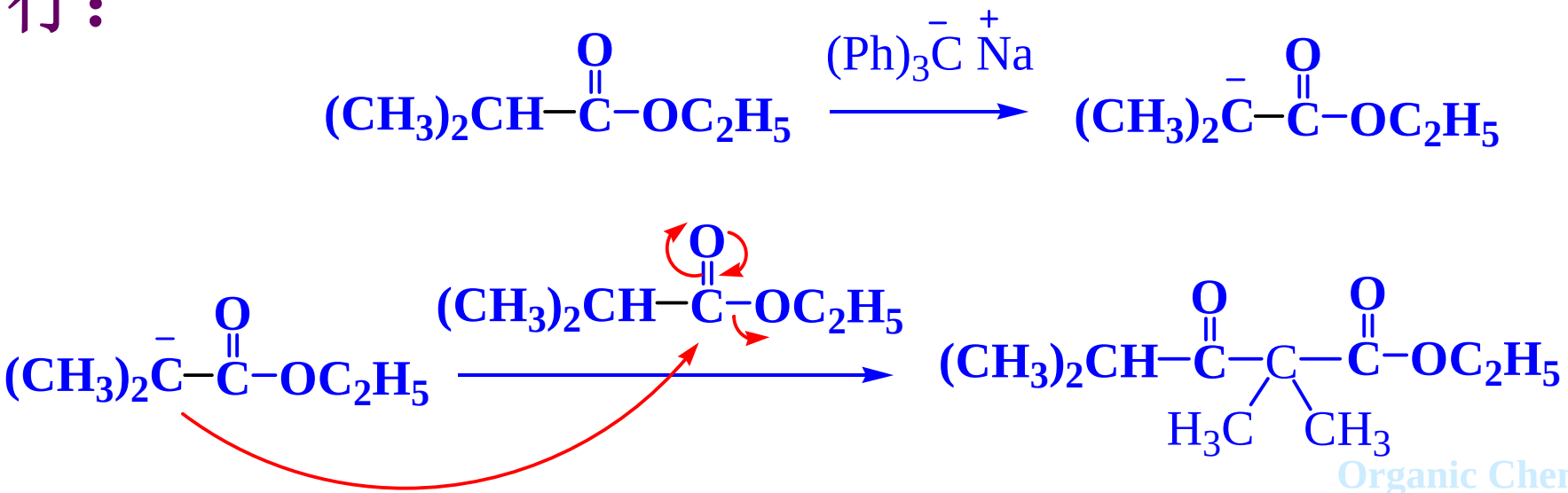
a. Claisen酯缩合（同种酯的缩合）



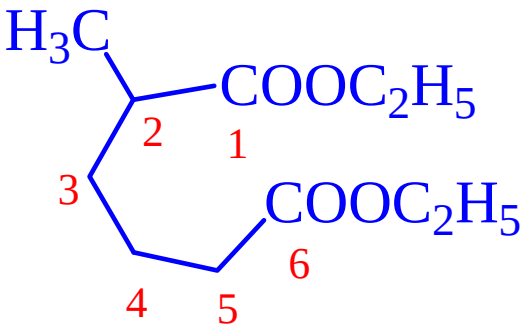
Organic Chem

前三个平衡度大大偏向左边，但最后一个平衡大大偏向右边，故反应能进行完全。

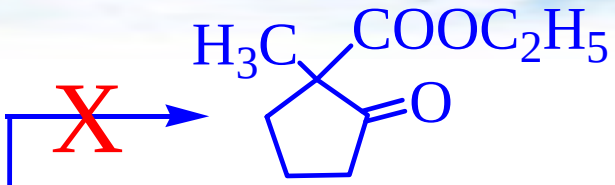
若酯的α-碳上只有一个H，则生成的β-羰基酯中两个羰基之间的C原子上已无H原子，不能与碱作用生成稳定的盐，反应便无法进行。必须用更强的碱，如三苯甲基钠为催化剂，使反应物全部生成α-负碳离子，平衡向右，反应方能进行：



Organic Chem

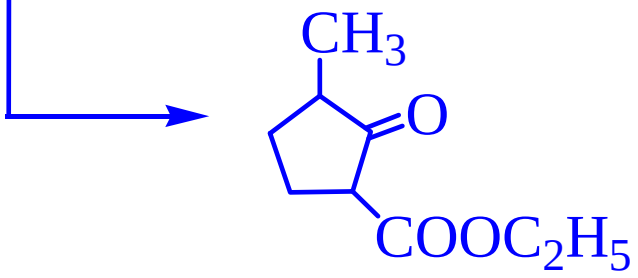


C_2H_5ONa



C_2只有一个H,用C_2H_5ONa,

不能生成C_2 与C_6缩合的产物



C_5有2个H,

可生成C_5 与C_1缩合的产物

Organic Chem

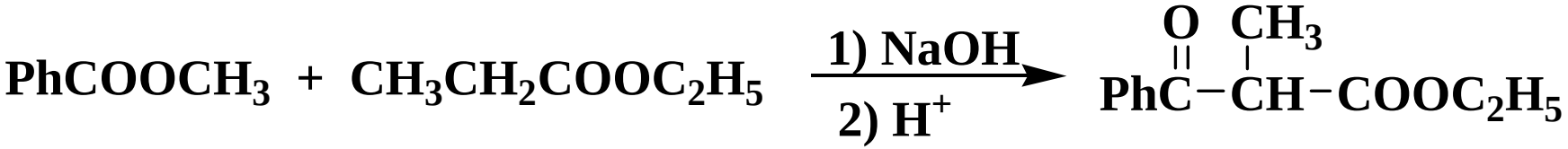
b. 两种不同酯的缩合

两种不同的酯的缩合 → 产物有四种，无制备意义

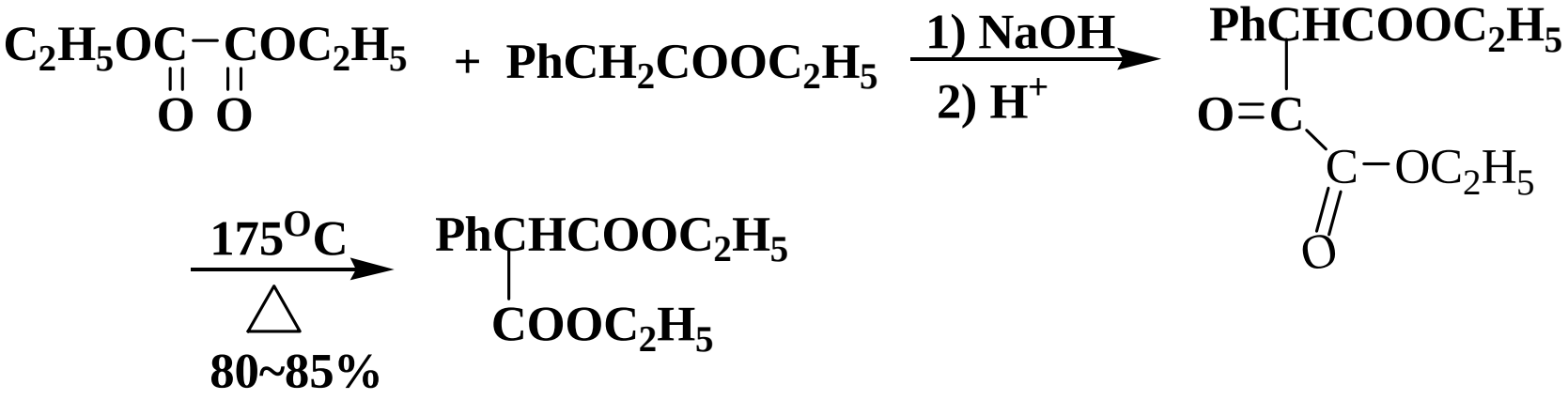
若选择一种酯不含α-H，只做亲核进攻受体 → 产物唯一

例

i.

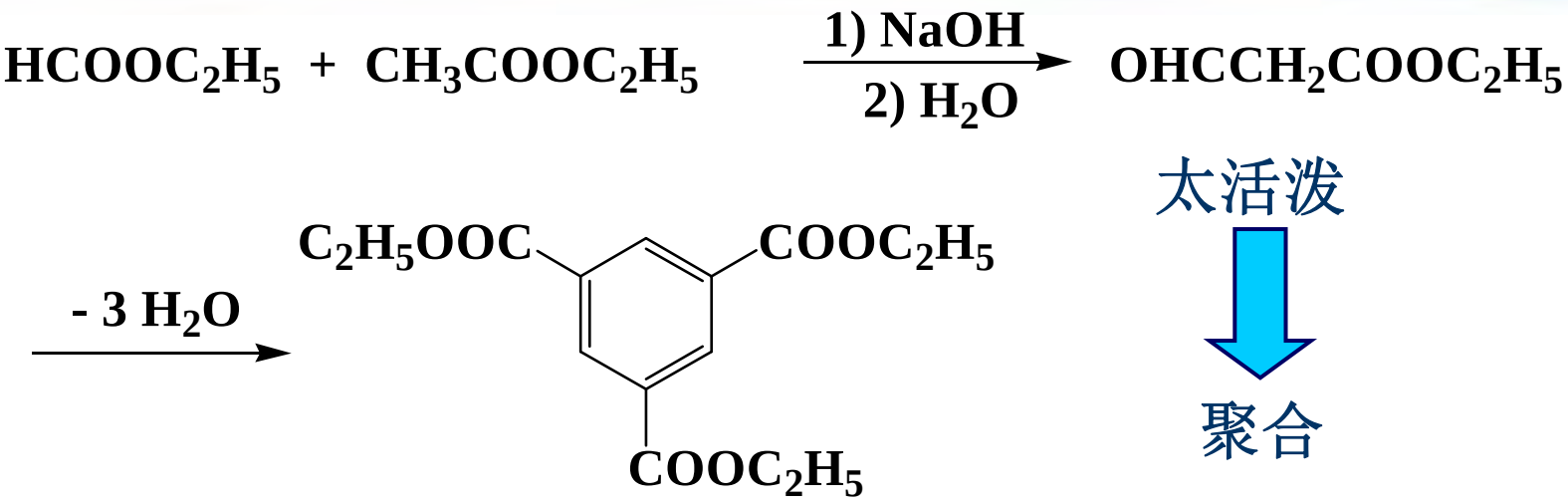


ii.

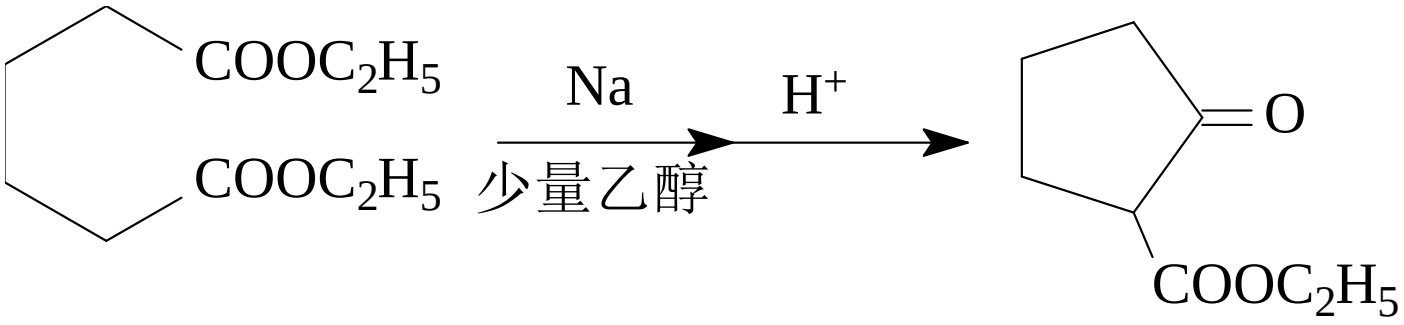


Organic Chem

iii.



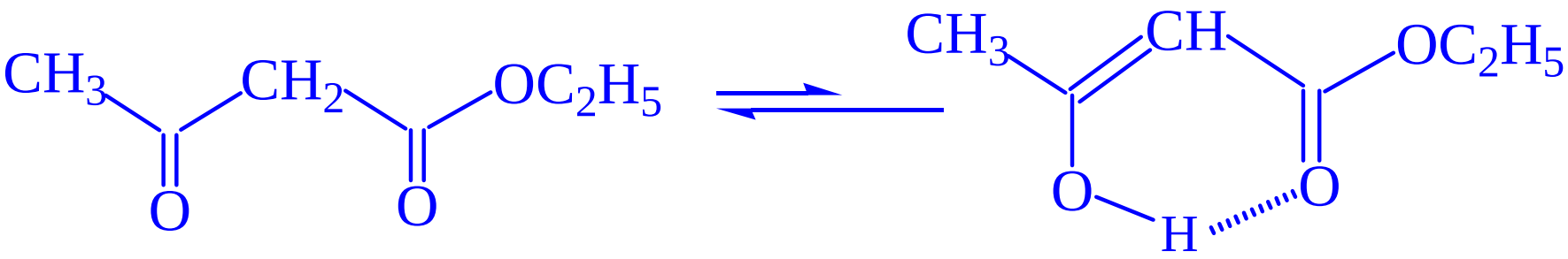
c. 分子内酯缩合（W.Dieekmann缩合）



Organic Chem

2. 乙酰乙酸乙酯

a. 互变异构



92%　　8%

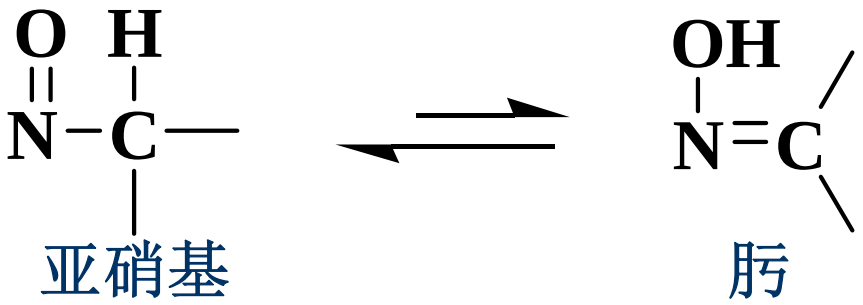
同时存在烯醇和酮的证据：

i　与NaCN加成
　　与$NaHSO_3$反应　} => 说明有 C=O

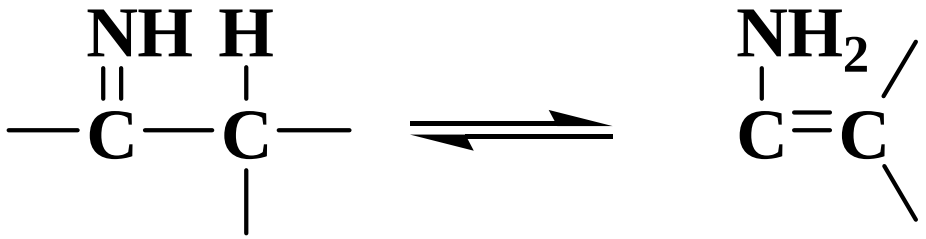
ii　与Na反应$H_2\uparrow$　=>有OH
　　Br_2褪色　=>有C=C
　　$FeCl_3$颜色反应　=>有C=C—OH

Organic Chem

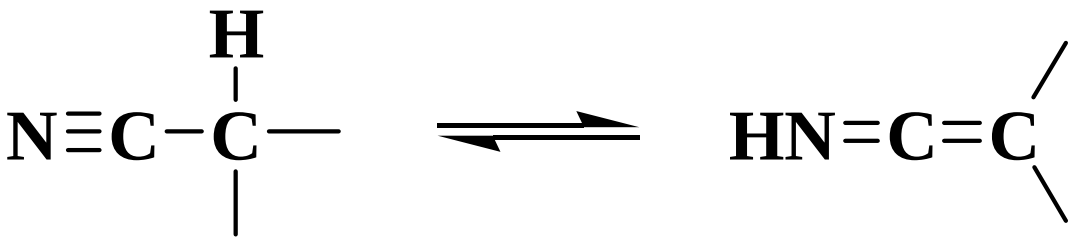
酮式 ⟺ 烯醇式互变是普遍现象



亚硝基　　肟

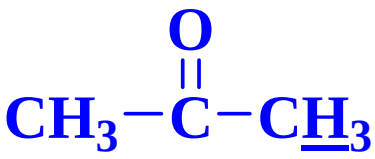


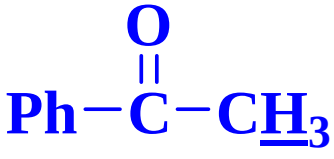
亚胺　　烯胺



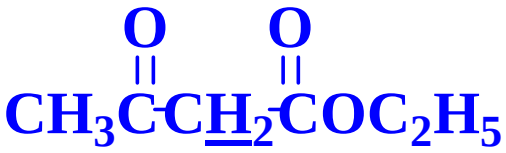
Organic Chem

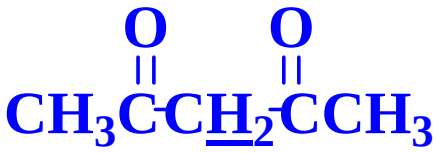
不同化合物的烯醇含量

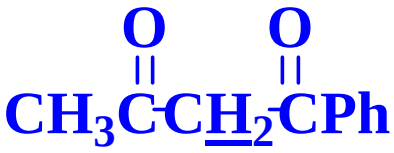




pKa	20	16	13
烯醇含量	1.5×10^{-4}	3.5×10^{-2}	0.77





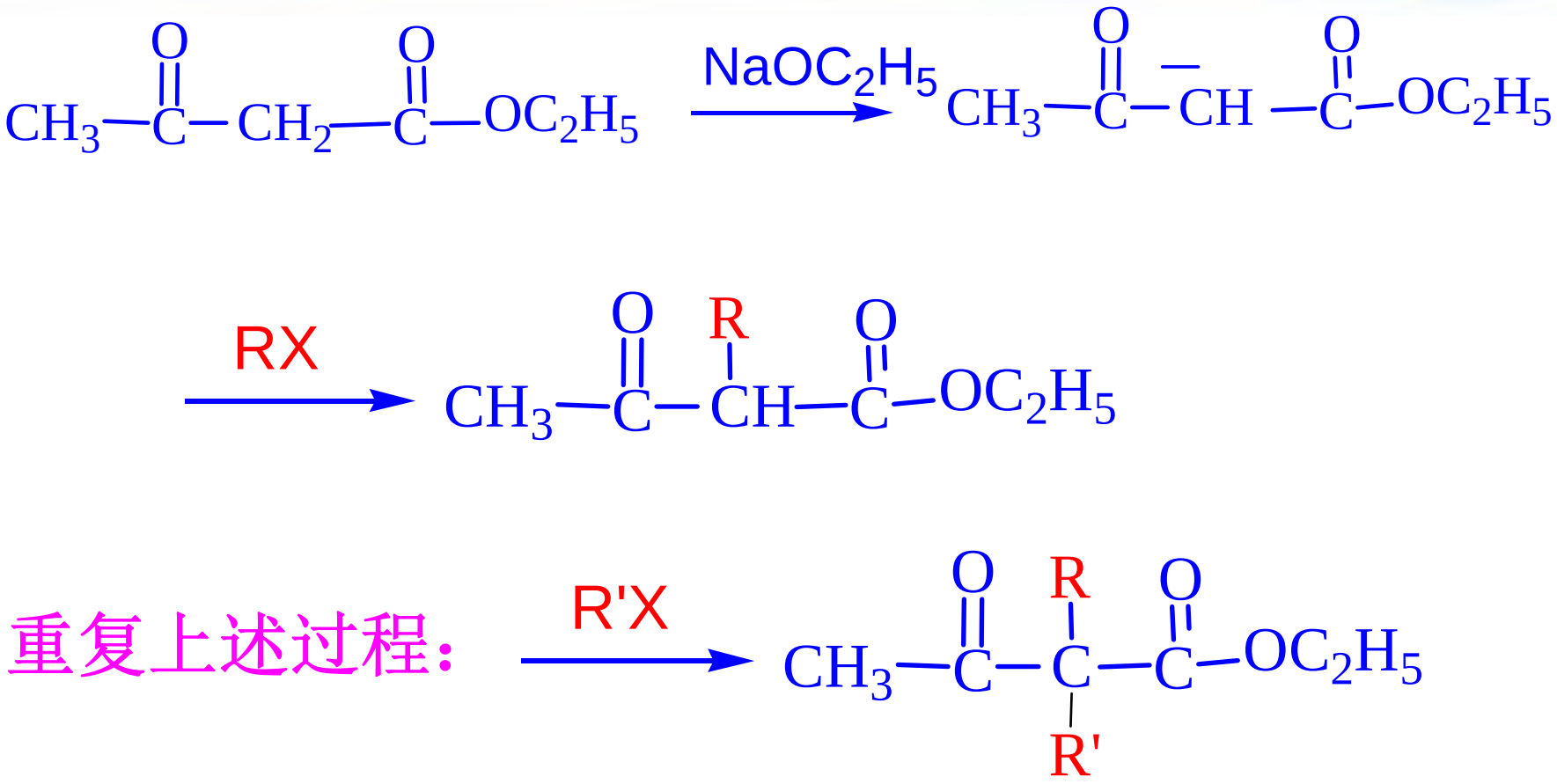


11	9	
8	76.4	89.2

与产生移位的质子的酸性、H-键、空间因素等有关

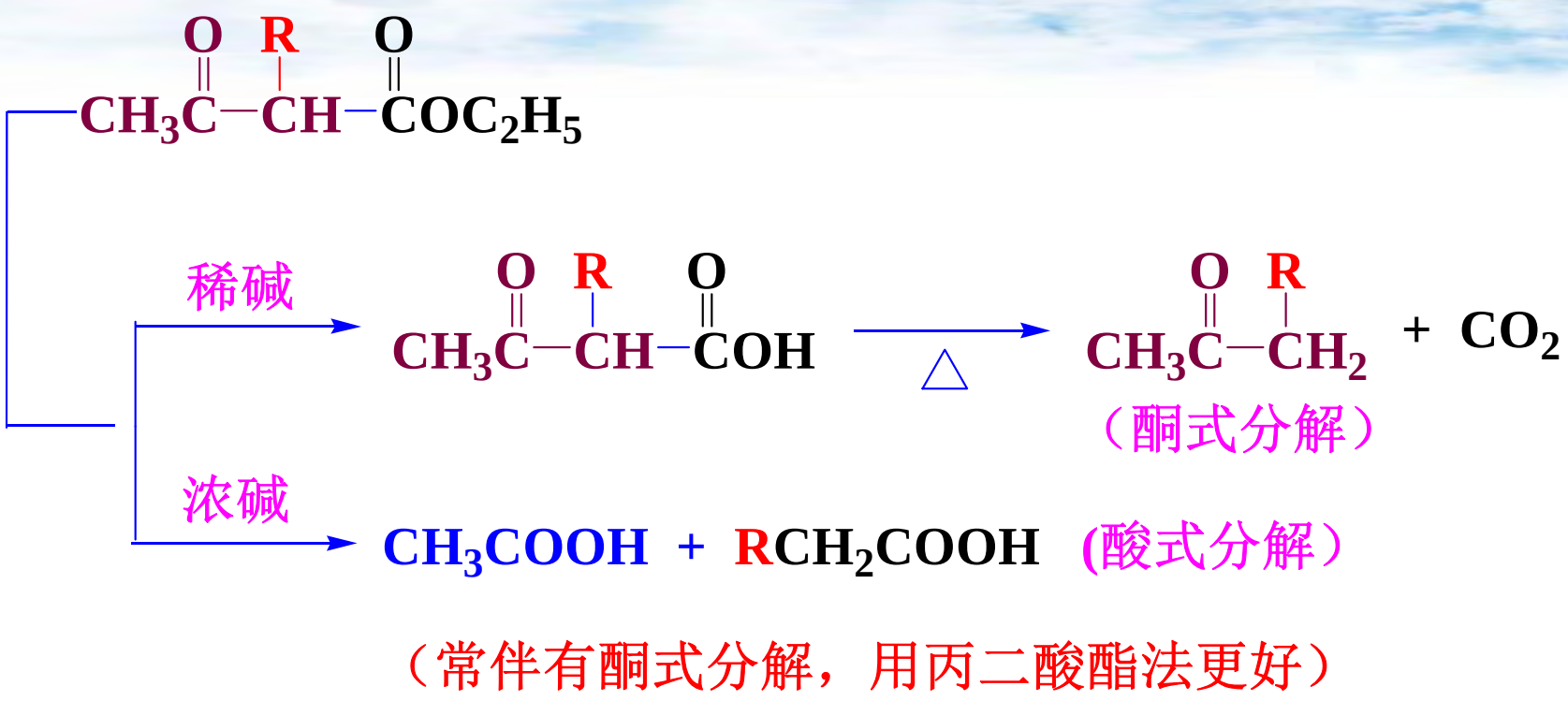
Organic Chem

b. 乙酰乙酸乙酯在合成中的应用



R,R'≠芳基、烯基（活性差）或3°（消除），最好为1°

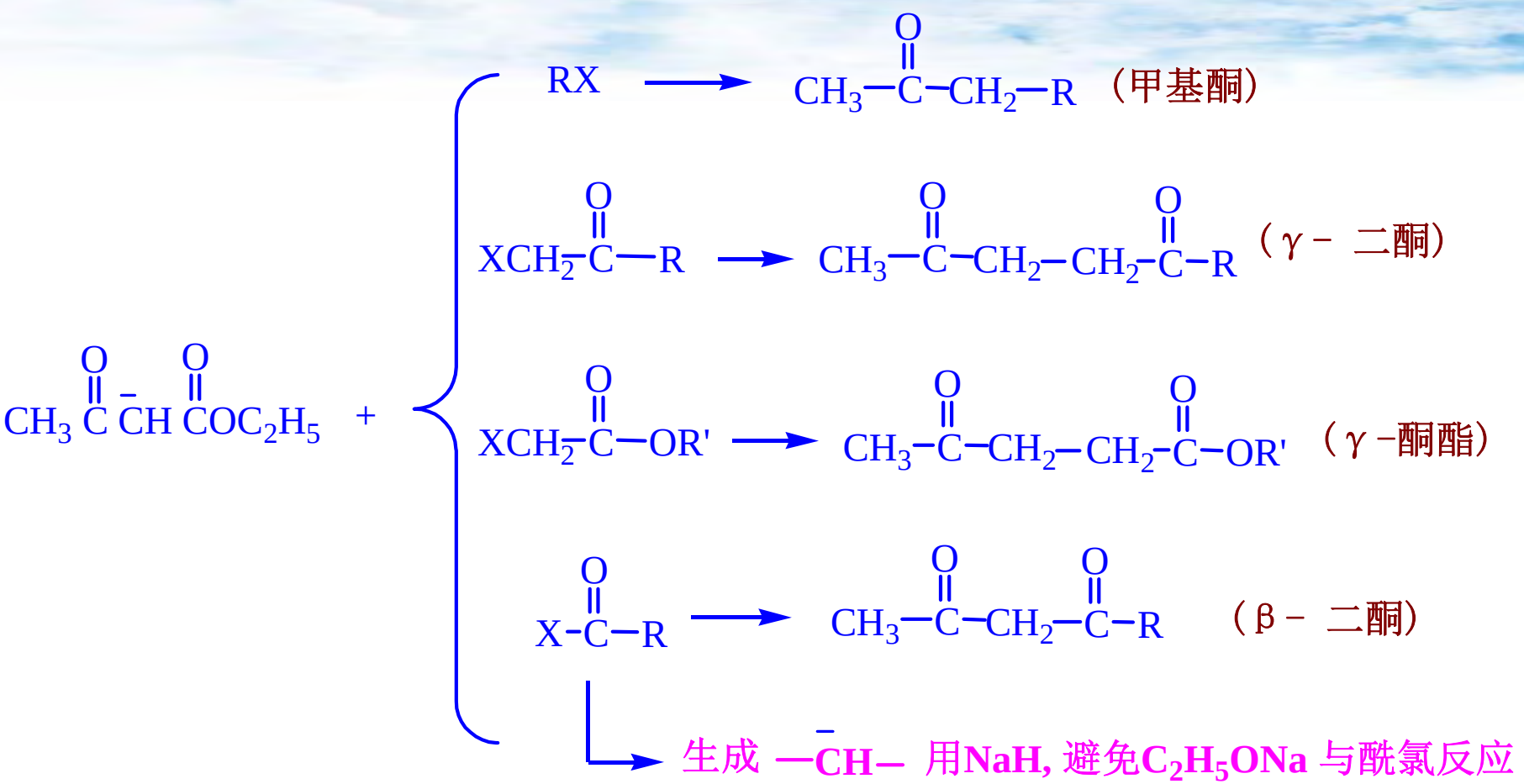
Organic Chem



（常伴有酮式分解，用丙二酸酯法更好）

酮式分解在有机合成中非常有用

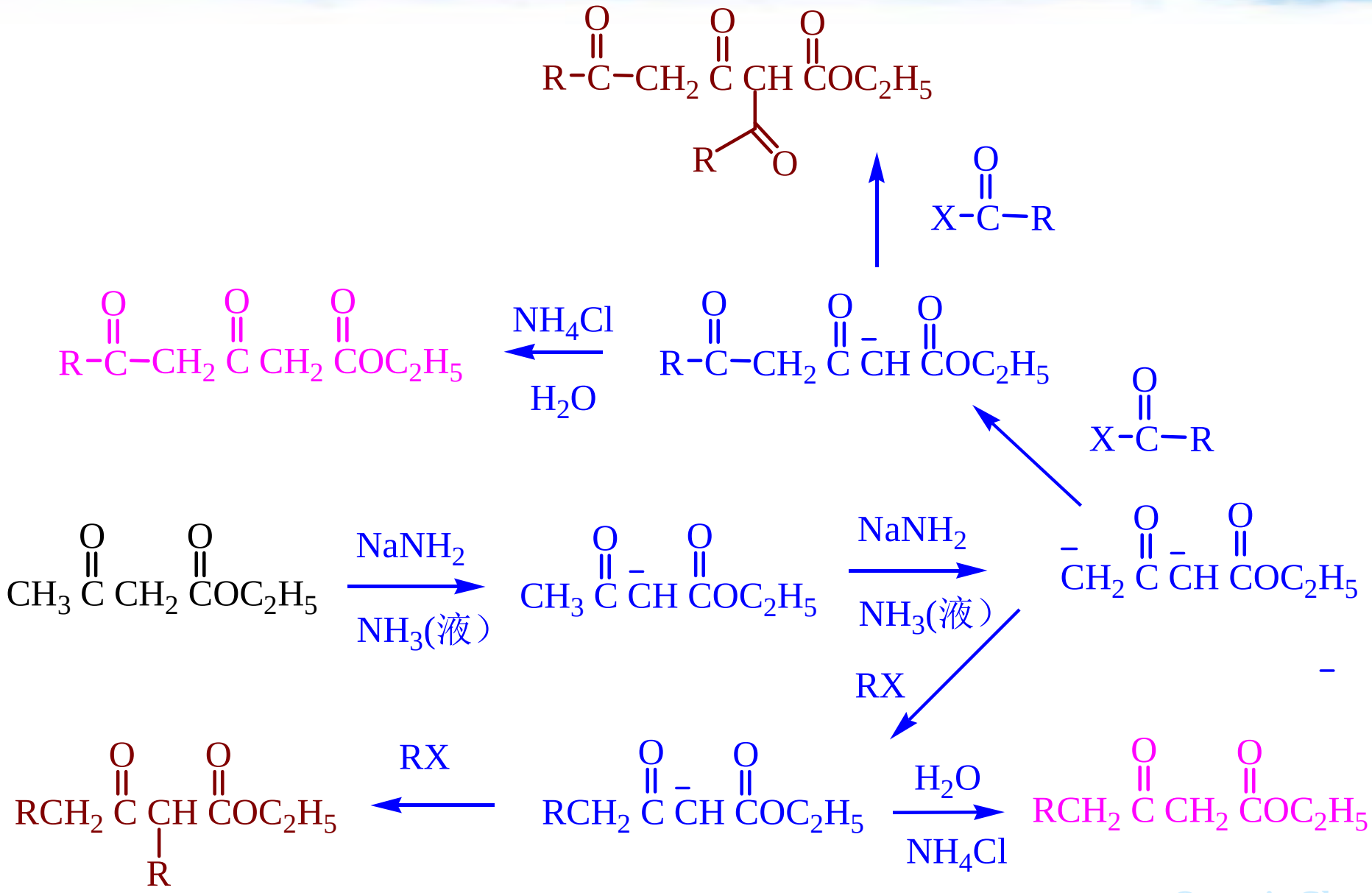
几乎与格氏反应和付-克反应齐名



二元取代……

Organic Chem

若要在γ-位烷基化或酰基化，需用2mol强碱：



Organic Chem

3. 丙二酸酯

a. 丙二酸酯的制法

$$ClCH_2COOH \xrightarrow[NaOH]{NaCN} NCCH_2COONa \xrightarrow[H_2SO_4]{C_2H_5OH} CH_2(COOC_2H_5)_2$$

b. 丙二酸酯在合成上的应用

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5} [^-CH(COOC_2H_5)_2]Na^+ \xrightarrow{RX}$$

$$RCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[H_3^+O]{NaOH} RCH(COOH)_2 \xrightarrow{-CO_2} RCH_2COOH$$

丙二酸酯可以一次导入两个相同R基

例1：

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ 2\ C_2H_5Br]{1.\ 2\ NaOC_2H_5} (C_2H_5)_2C(COOC_2H_5)_2$$

$$\xrightarrow[\text{酸化}]{\text{水解}} \xrightarrow[\triangle]{-\ CO_2} (C_2H_5)_2CHCOOH$$

86%

例2：

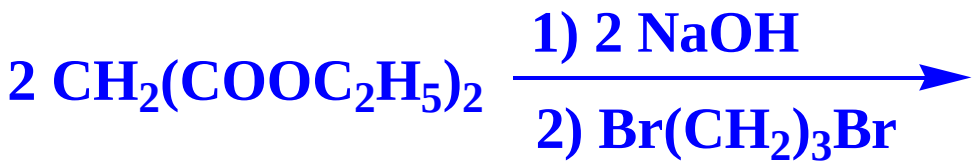
$$[PhCH_2\bar{C}(COOC_2H_5)_2]Na^+ \xrightarrow[96\%]{BrCH_2COOC_2H_5}$$

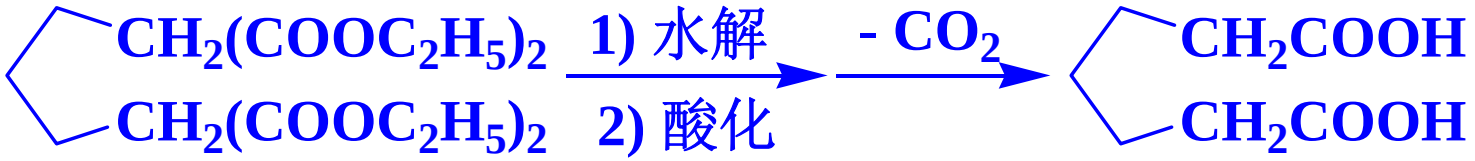
$$PhCH_2-\underset{\displaystyle CH_2COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[2.\ HCl]{1.\ NaOH}$$

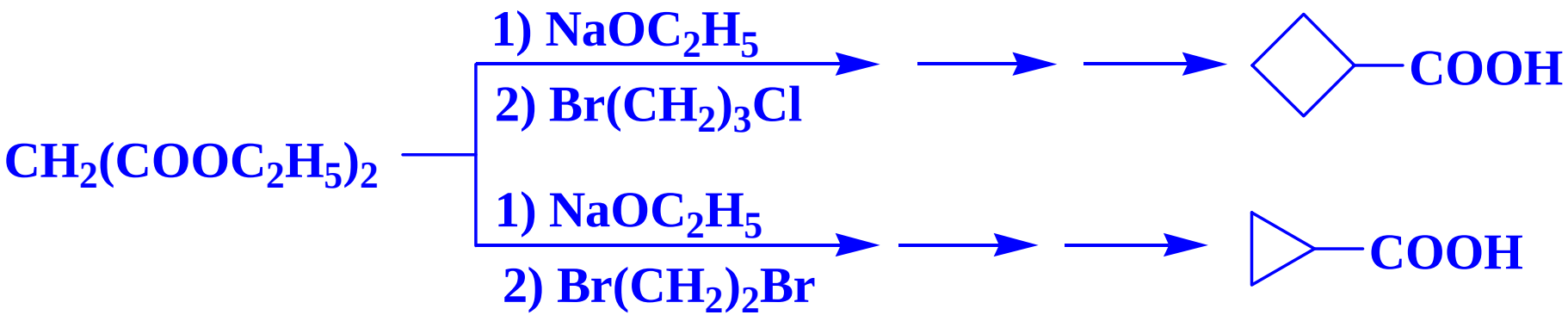
$$PhCH_2-\underset{\displaystyle CH_2COOH}{\underset{|}{C}}(COOH)_2 \xrightarrow[\triangle]{-\ CO_2} PhCH_2-\underset{\displaystyle CH_2COOH}{\underset{|}{C}}HCOOH$$

如果用二卤代烃取代，
根据条件不同，可以生成二酸或环状酸。

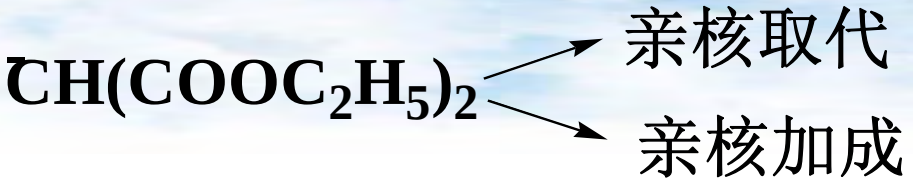
例：





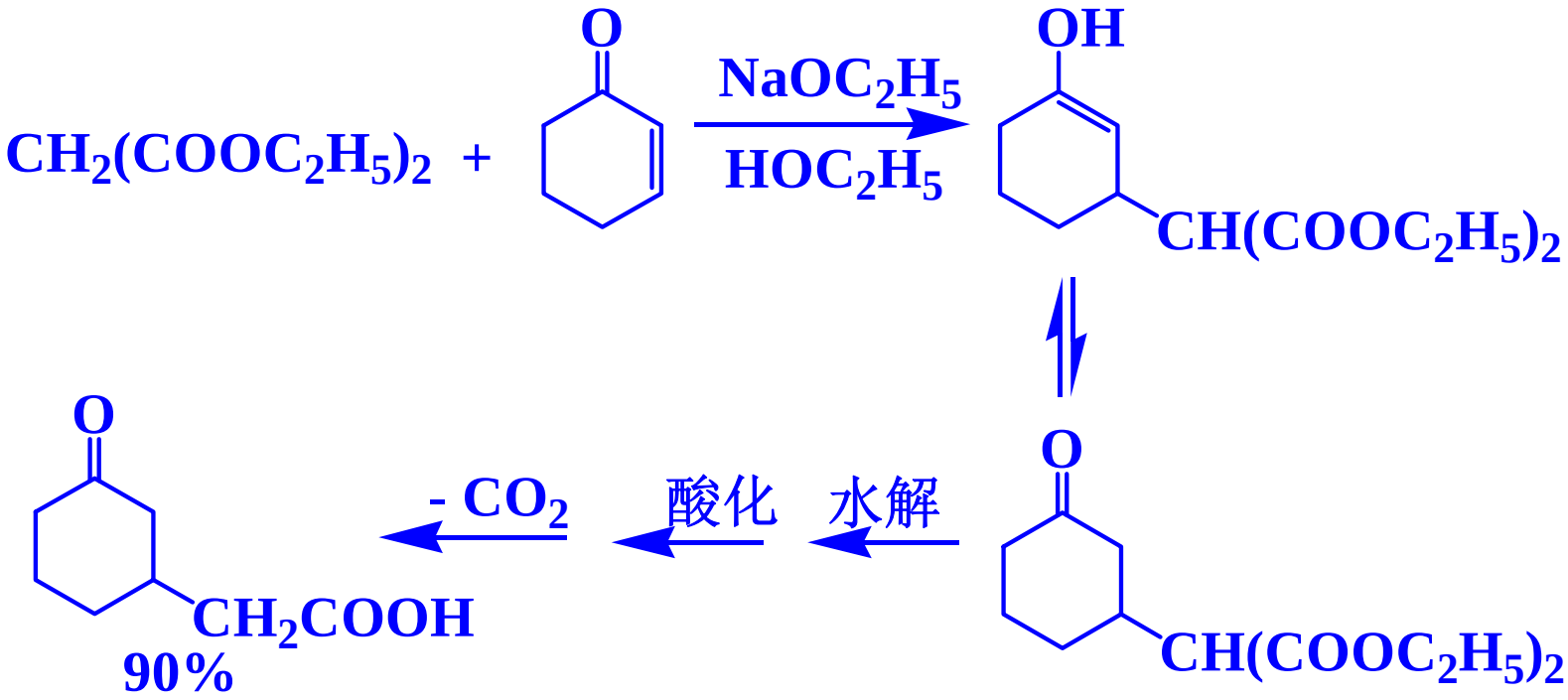


Organic Chem



（α,β-不饱和醛酮的亲核加成 ⟹ Michael加成）

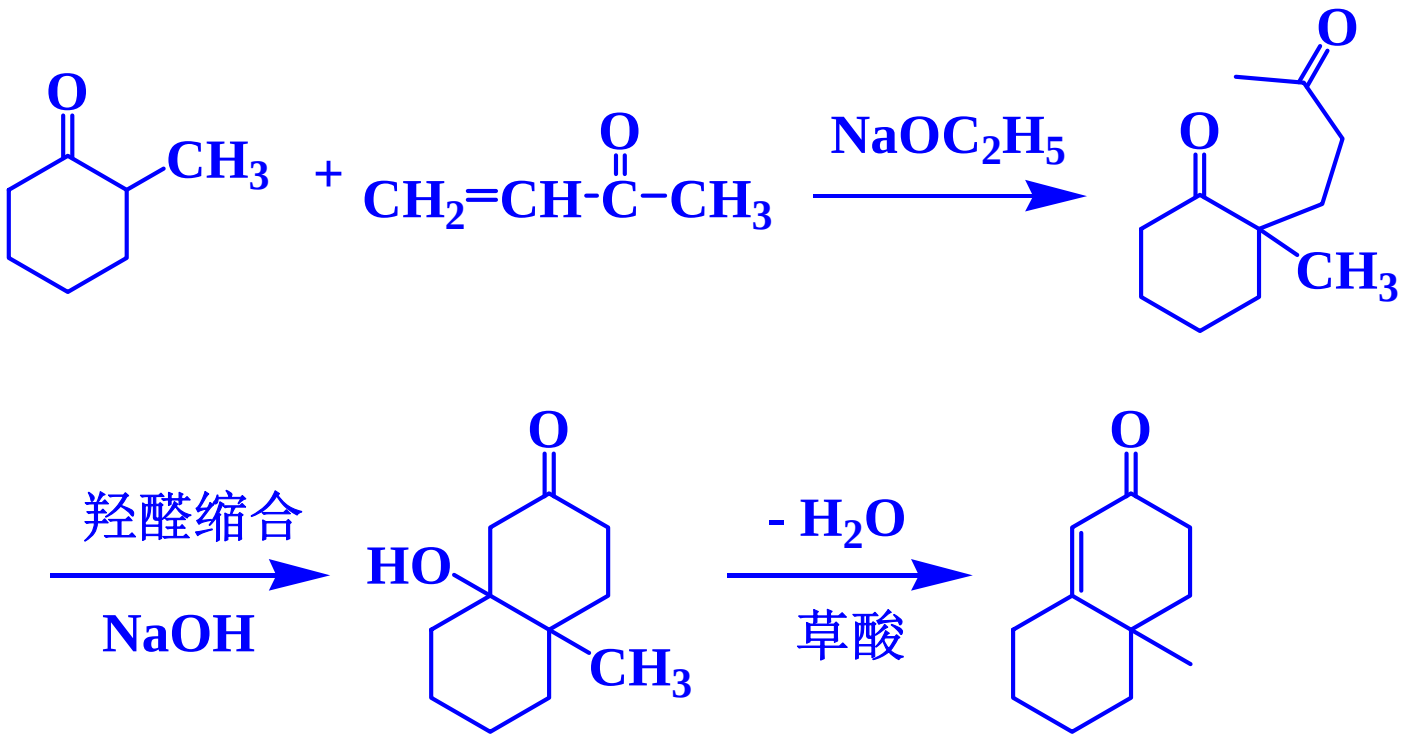
Michael加成是非常有用的合成1，5—二羰基化合物的反应



Organic Chem

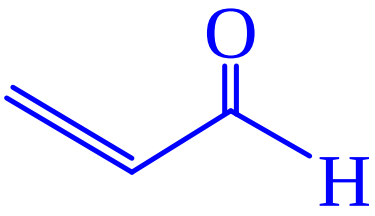
Michael反应的另一重要的应用是

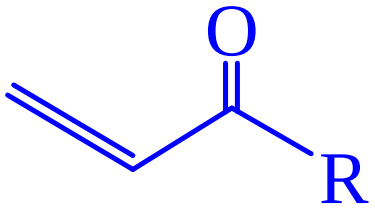
用来合成环状化合物 ⟹ Robinson关环

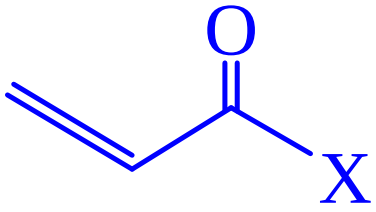


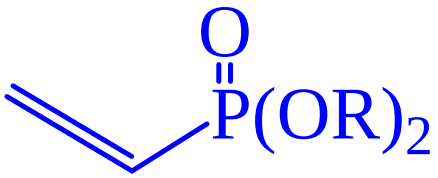
Organic Chem

其他可做Michael加成受体的化合物：









X = Cl, OR, OOCR

☆上述Michael加成总是发生在

有烷基取代的α-位。

可能的解释：

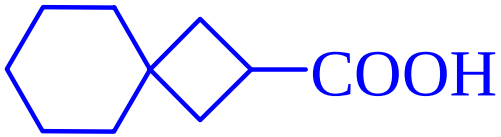
1 烷基增加了烯醇离子的活性

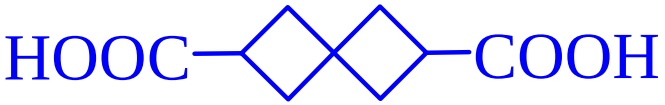
2 Michael加成可逆——取代少的

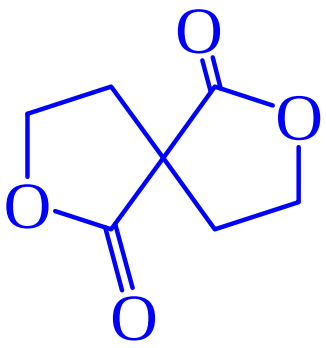
加成产物，逆向易 ⟶ 被破坏

思考题

用丙二酸酯为原料合成下列化合物：

(1) 

(2) 

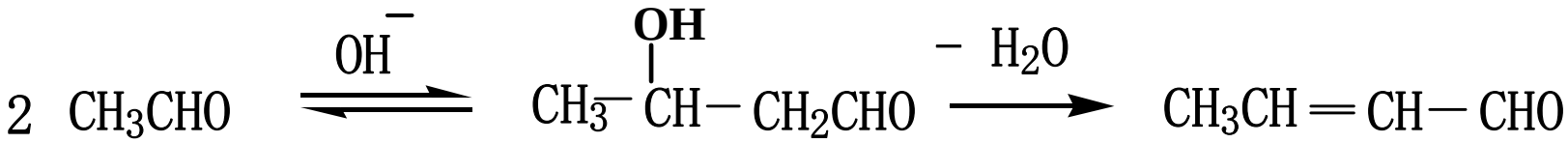
(3) 

四、缩合反应小结

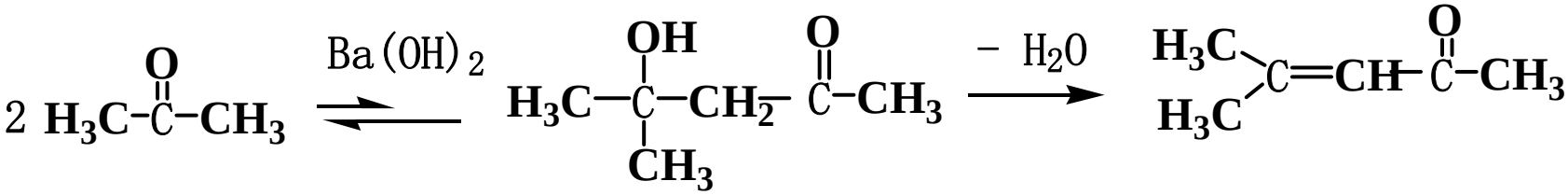
缩合反应是生成新的**C-C**键，实现碳链增长的最重要的方法。已讨论过的缩合反应包括：

1、羟醛缩合（aldol反应）

同种醛的缩合：



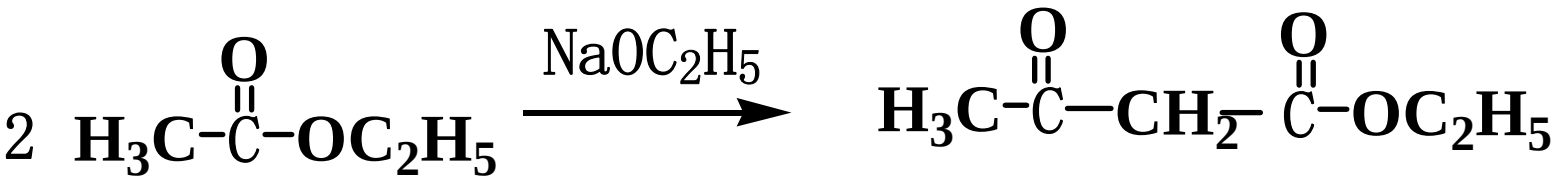
同种酮的缩合：



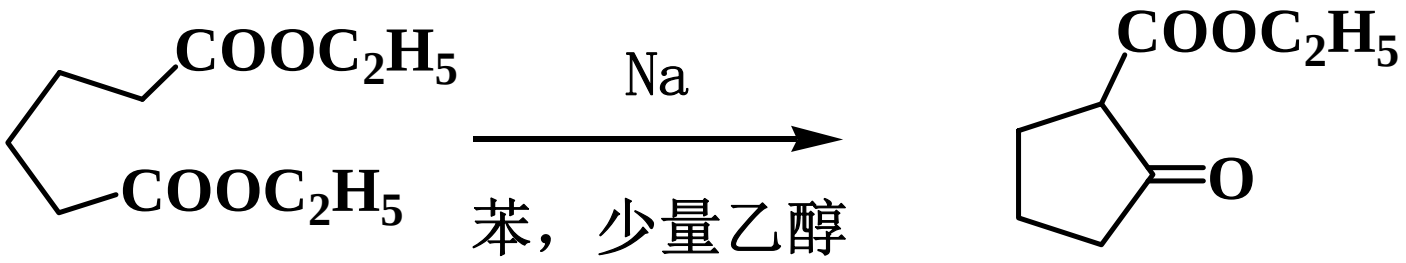
Organic Chem

2、酯缩合

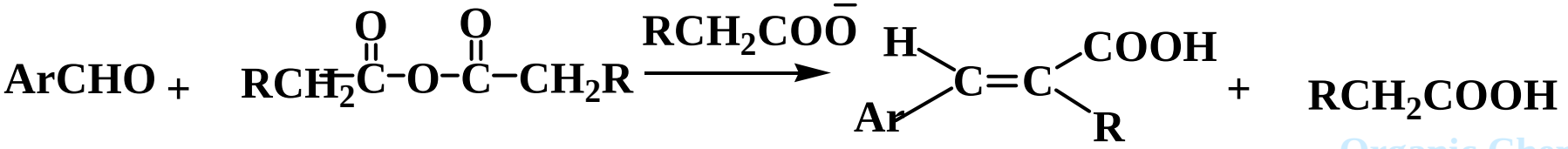
同种酯的缩合（**Claisen**缩合）：



分子内的酯缩合（ **Dieckmann**反应）：

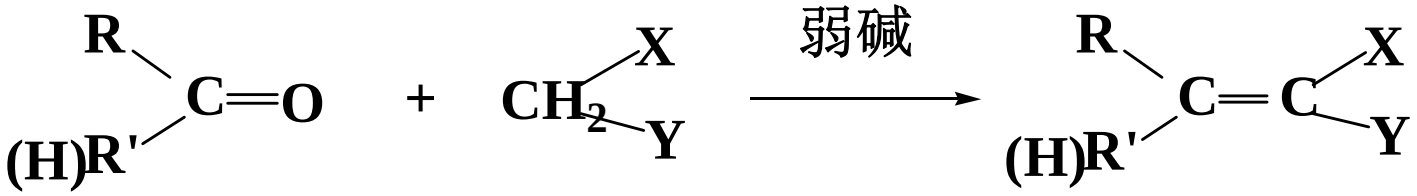


3、酸酐与芳醛的缩合(Perkin反应)：



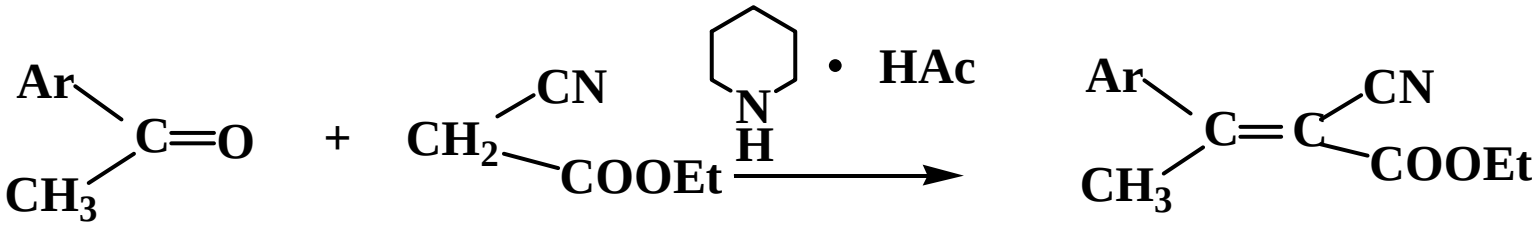
Organic Chem

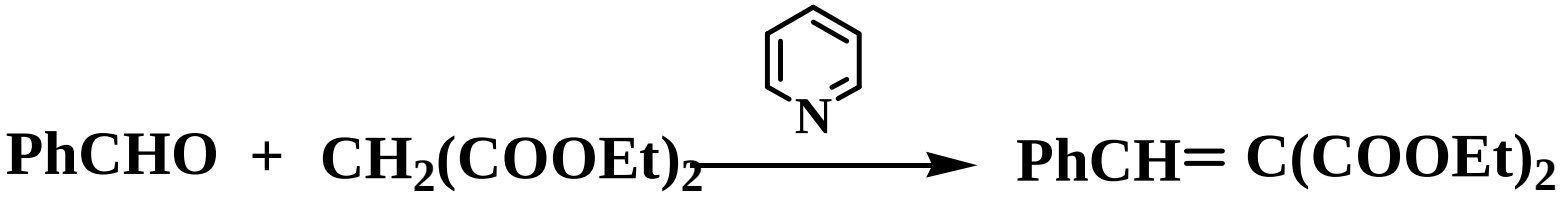
4. Knoevenagel反应



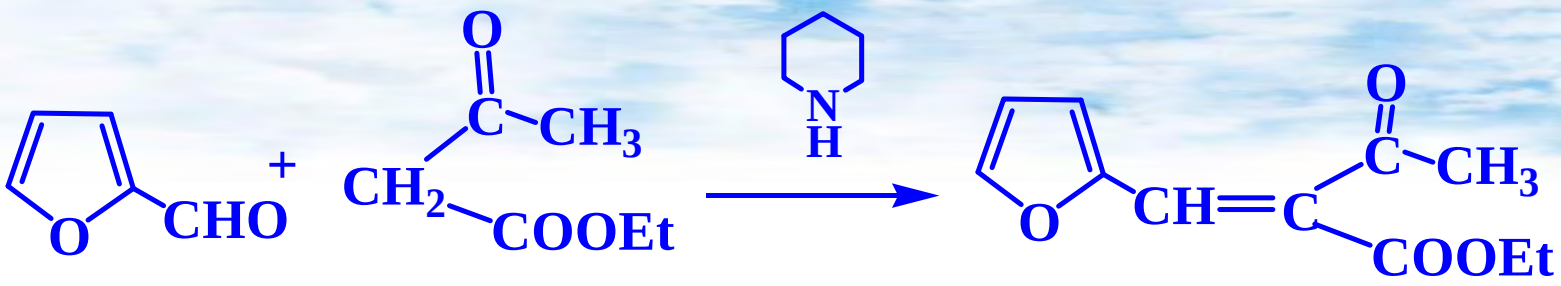
X,Y 可为 CHO, COR, COOR, COOH, CN, NO_2 等吸电子基

例

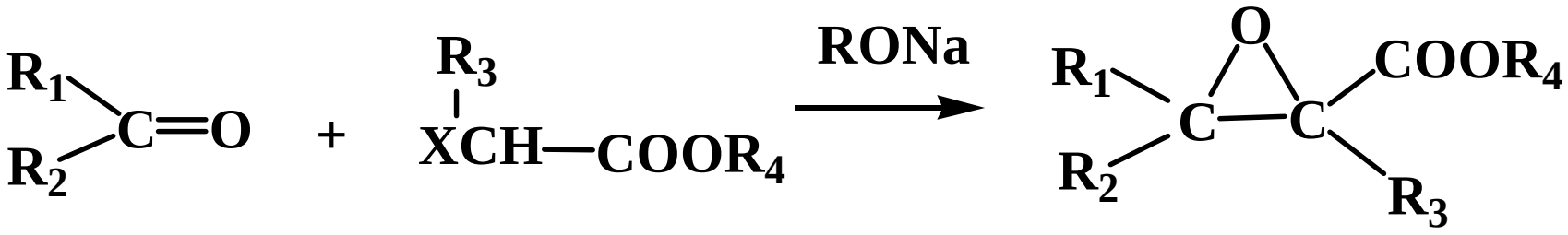




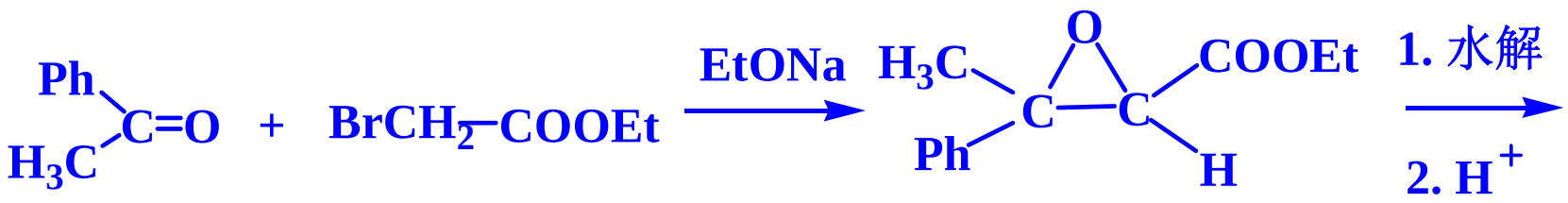
Organic Chem

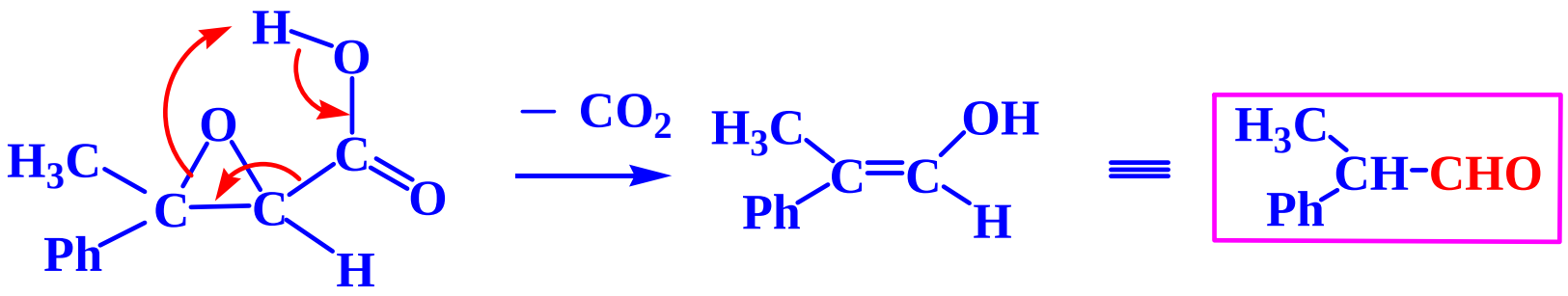


5. Darzen反应



例





Organic Chem

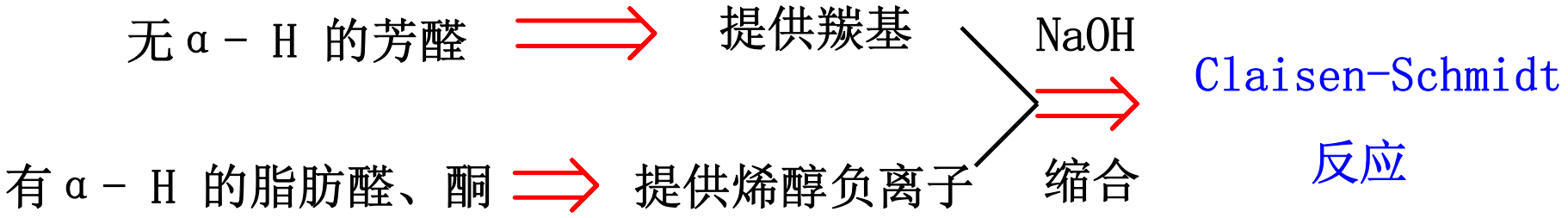
6. 安息香缩合（略）

五、缩合反应中的择向问题

不同的羰基化合物之间的缩合反应，理论上可以得到多种不同的产物。如果不加控制，得到的产物通常很复杂，合成上的应用便大受限制。

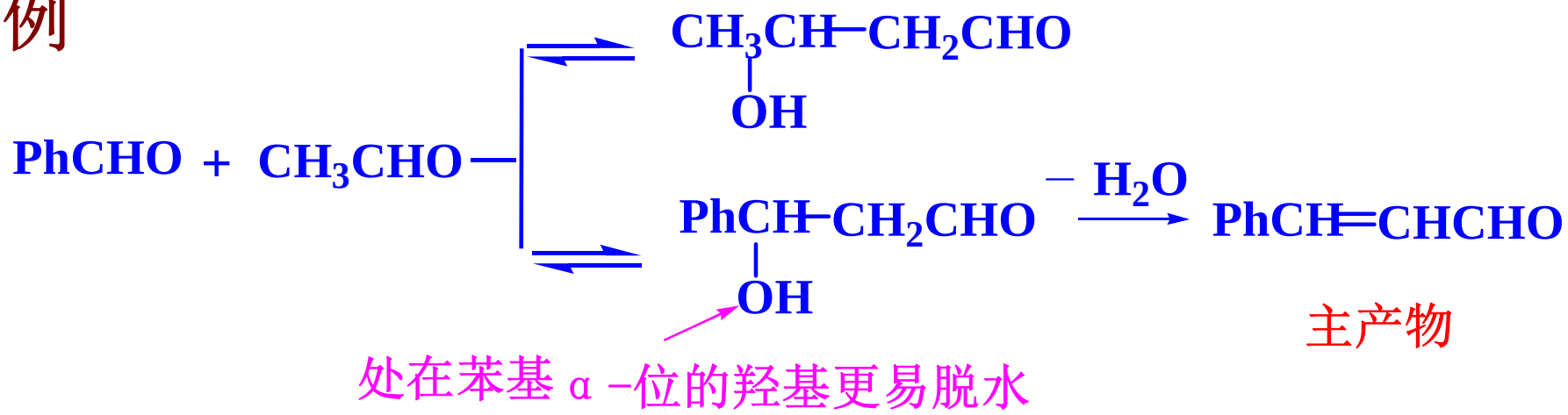
选择合适的催化剂、精细控制反应条件和操作程序，在许多情况下仍能得到一种主要产物，因此合成上有重要应用，现讨论如下：

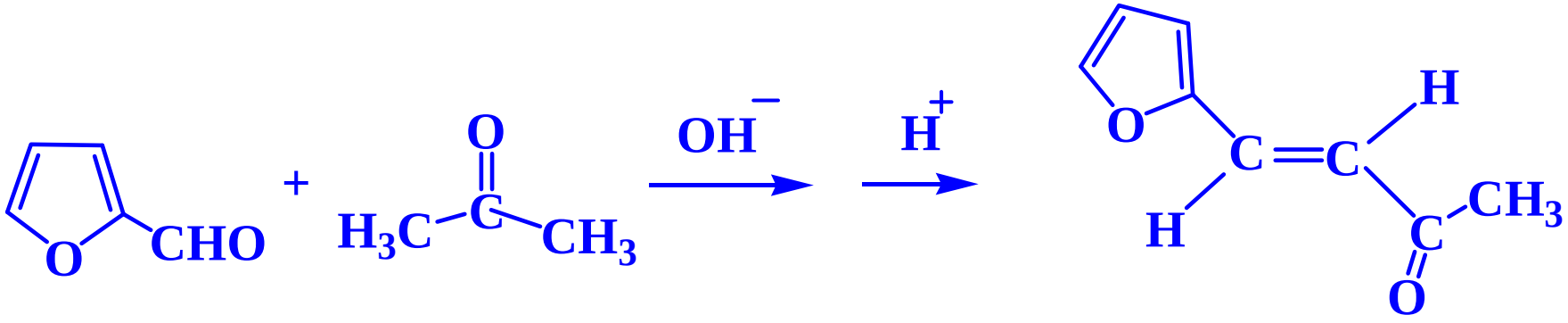
1、不同醛或酮的交叉缩合(cross aldol condensation)



Organic Chem

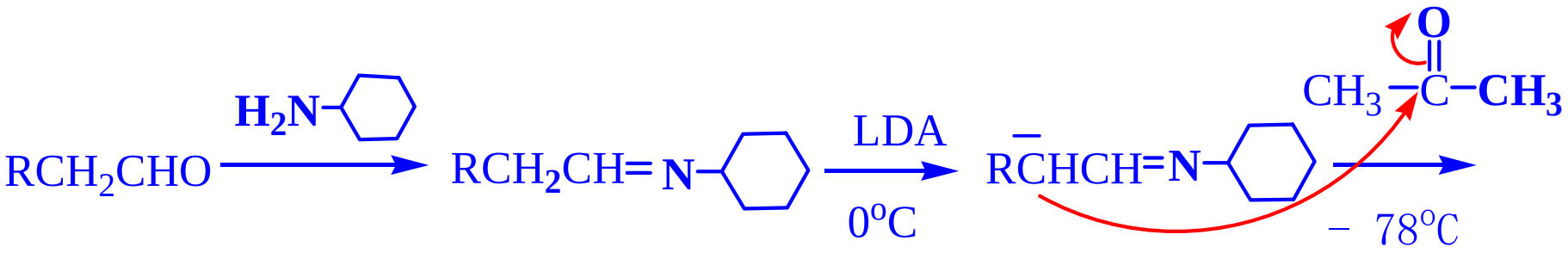
例

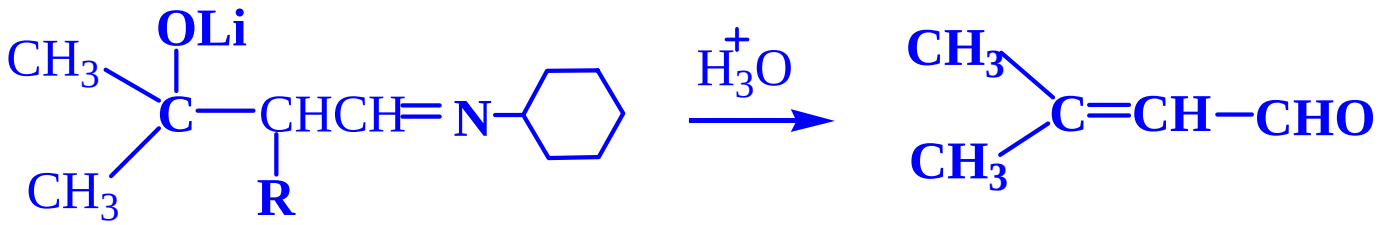




Organic Chem

要想获得由醛提供α-谈负离子，由酮提供羰基的缩合产物，须先将醛转变成亚胺，然后用 LDA 夺取亚胺的α-氢，形成的碳负离子再与酮缩合：





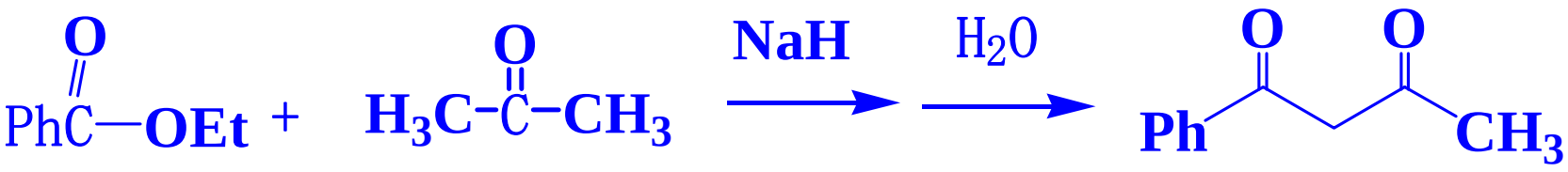
Organic Chem

3、酮与酯的交叉缩合

无α－H 的酯 ⟹ 提供羰基

有α－H 的酮 ⟹ 提供烯醇负离子

NaOR 定向 ⟹ β－二 酮

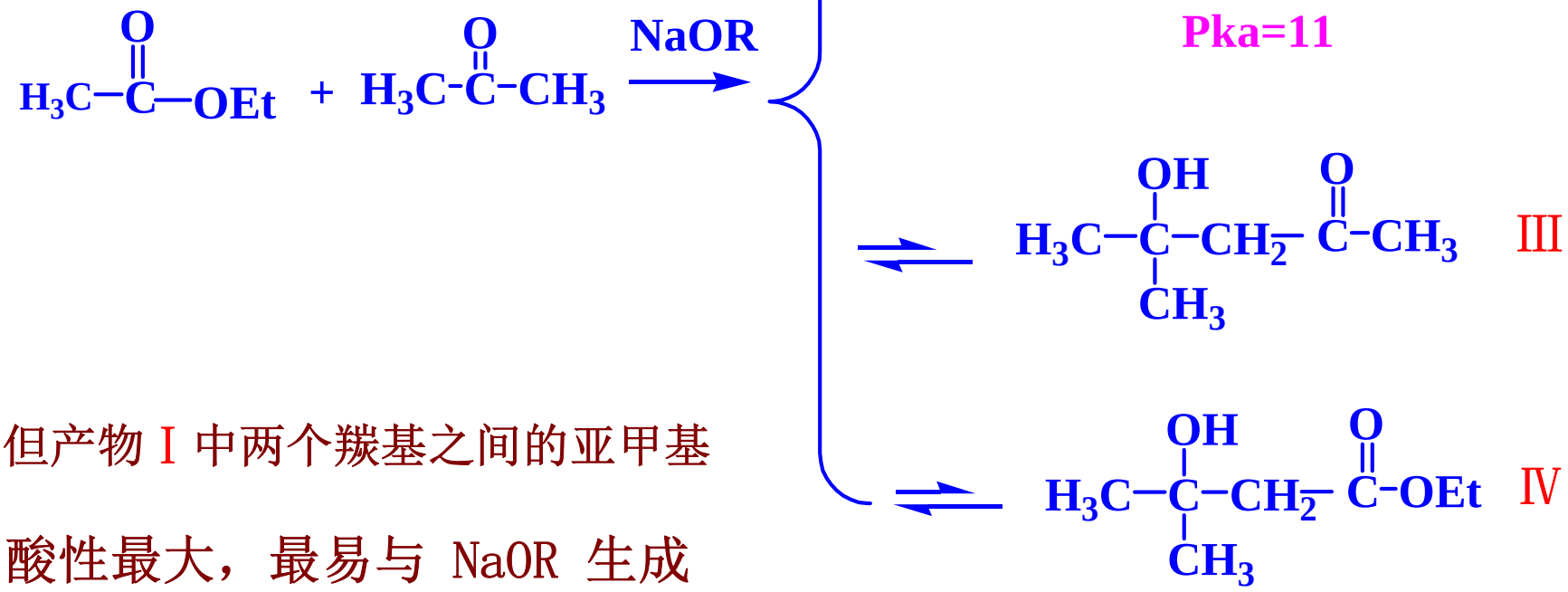


如果酮和酯都有α-H，理论上可生成四中所和产物：

Organic Chem

生成四种产物的反应都是

可逆的，且平衡偏向左方



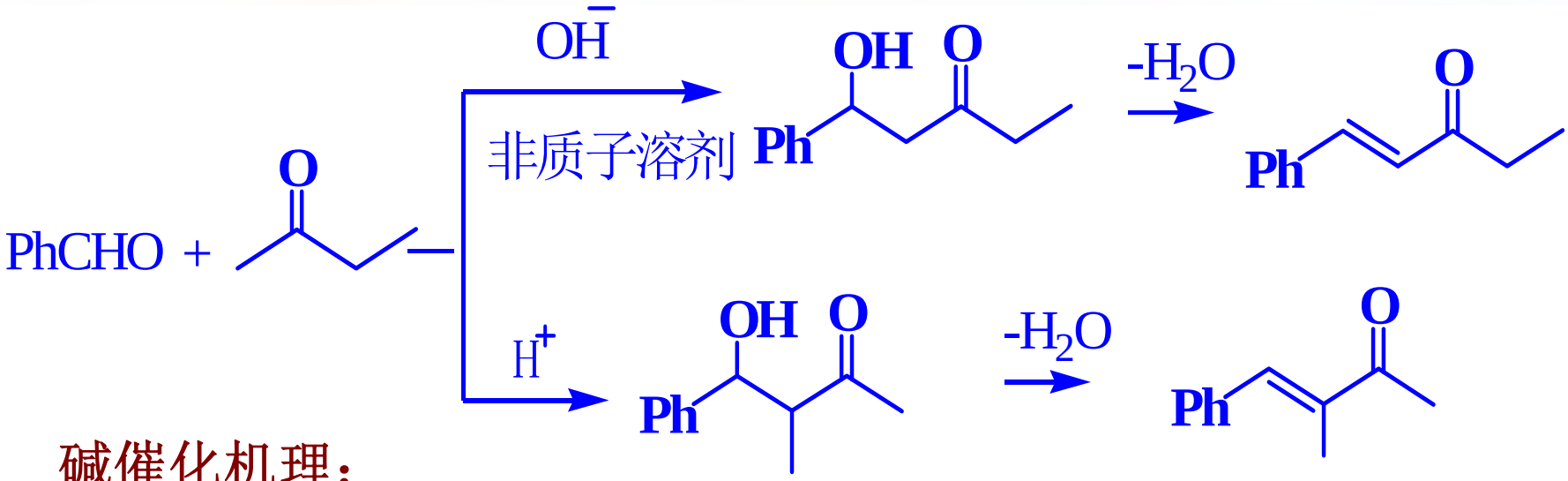
但产物 I 中两个羰基之间的亚甲基

酸性最大，最易与 NaOR 生成

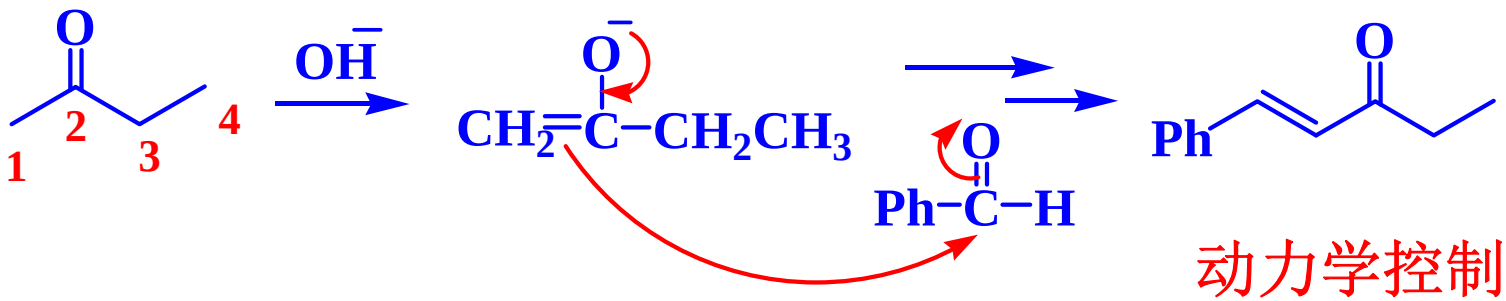
稳定的盐，使反应向右进行到底，故 I 成为主要产物

Organic Chem

3、不对称酮与醛缩合的择向



碱催化机理：

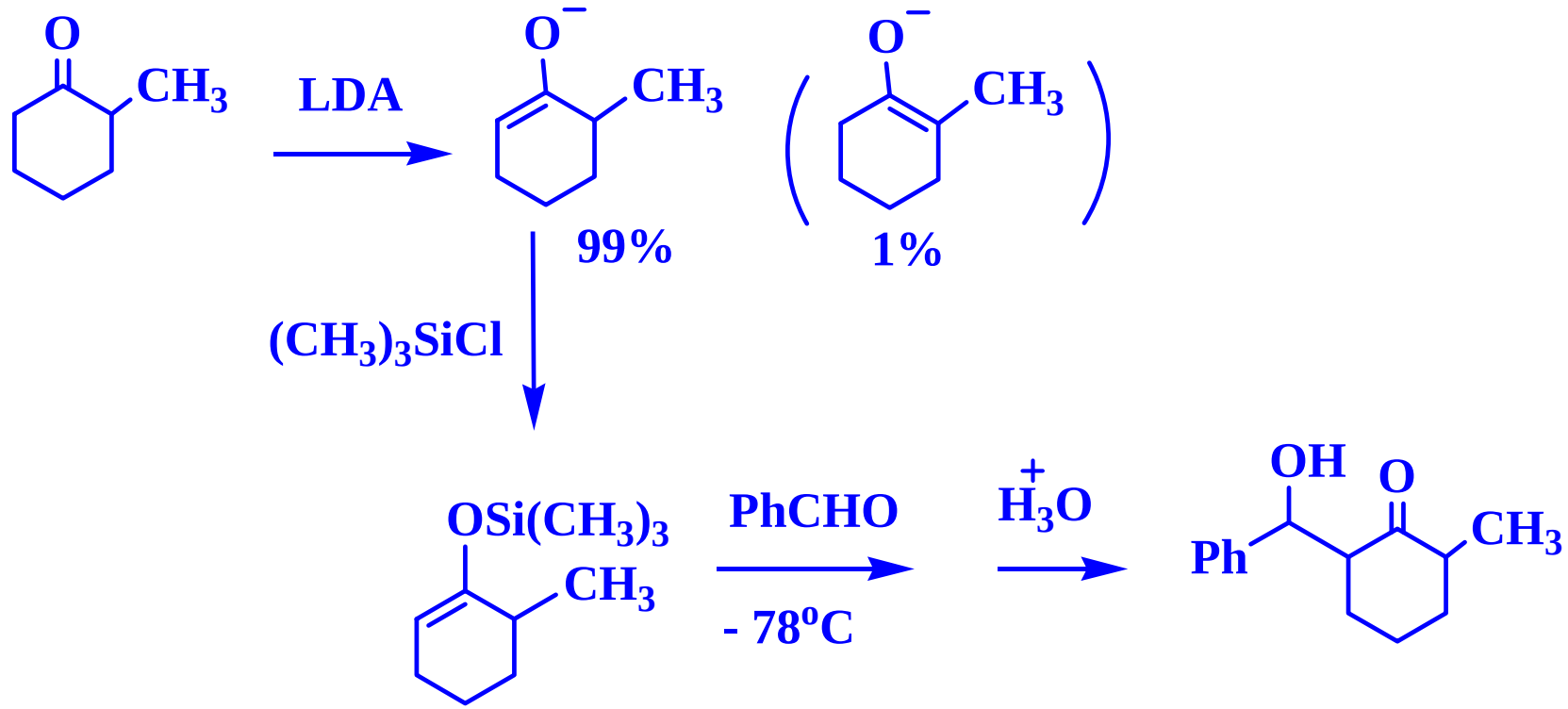


动力学控制产物

C_1上的质子比 C_3上的质子酸性大，位阻小 $\Longrightarrow$ 优先在C_1位反应

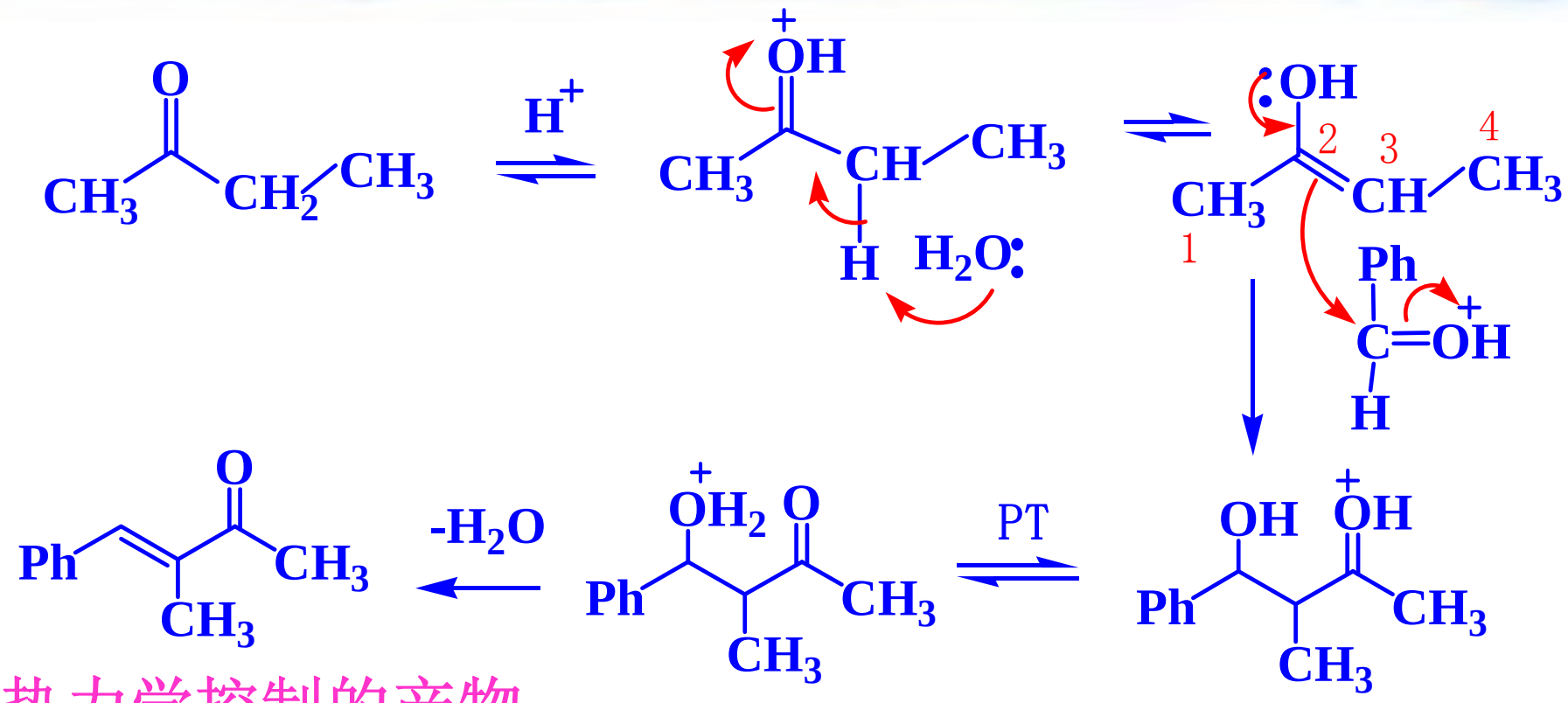
要增大动力学控制产物的比例，可用大体积的碱LDA和（$CH_3)_3SiCl$来控制反应位置

例



Organic Chem

酸催化机理：



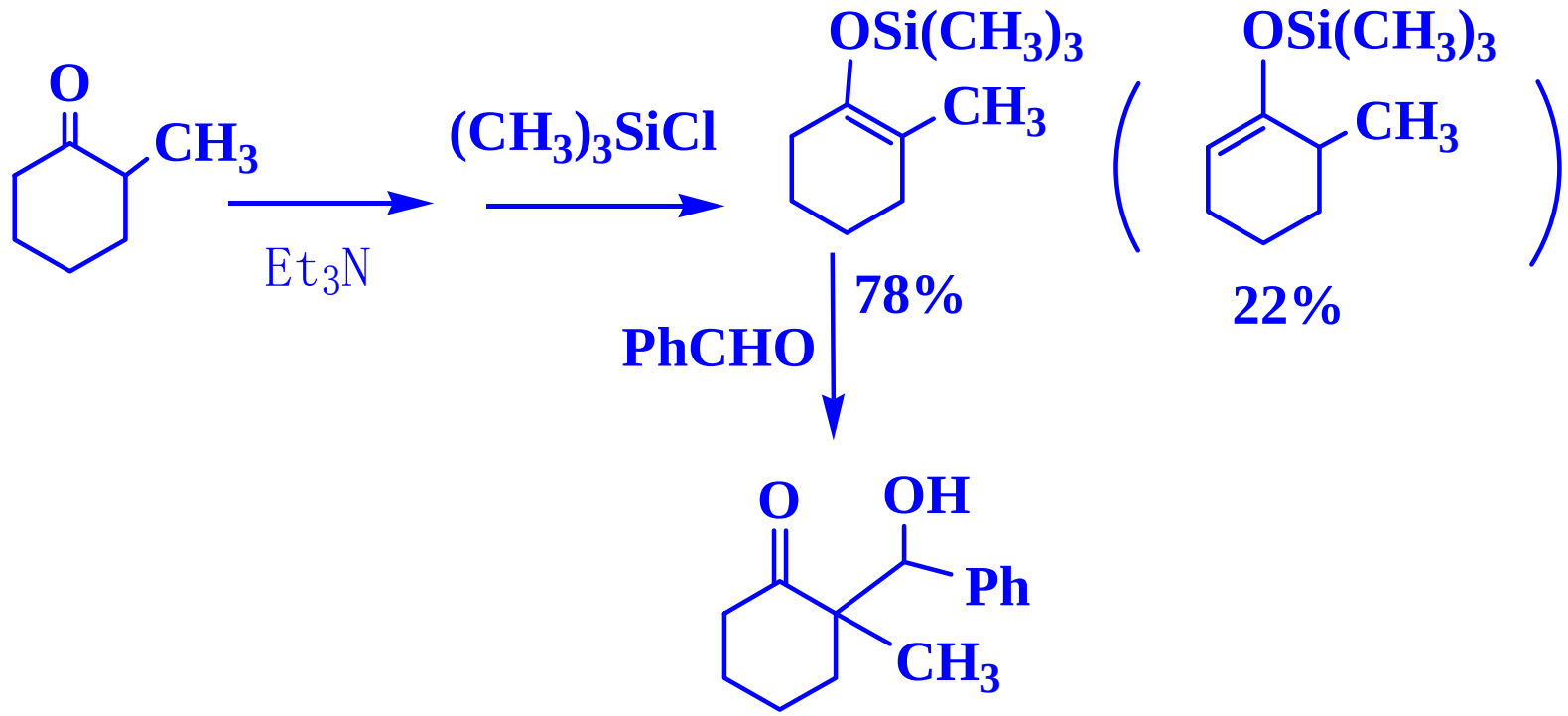
热力学控制的产物

C_2-C_3间的烯醇比C_1-C_2间的烯醇稳定

Organic Chem

要得到热力学控制的产物，也可以用$(CH_3)_3SiCl$将烯醇转变成烯醇硅谜，分出主要硅谜，再与醛缩合：

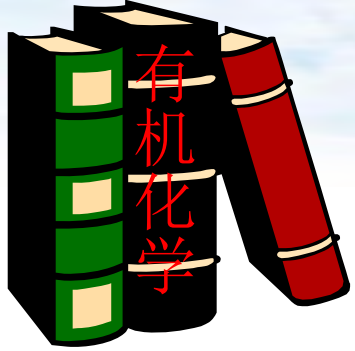
例



Organic Chem

The End of Chapter 13

Thanks for Your Attention



第十四章

含 氮 化 合 物

University of Science and Technology of China

内容提要

1、硝基化合物

2、 胺

3、重要的重氮化合物

4、叠氮化合物(Azides)和氮烯(Nitrene)

（1）、分类和命名

（2）、胺的物理性质

（3）、胺的化学性质

（4）、胺的制法

（5）、芳胺的重氮化及重氮盐的反应

含氮化合物

$R—NO_2$ 硝基化合物　　R—ONO亚硝酸酯

$R—NH_2$ 胺　　$R—ONO_2$硝酸酯

R—CN 腈

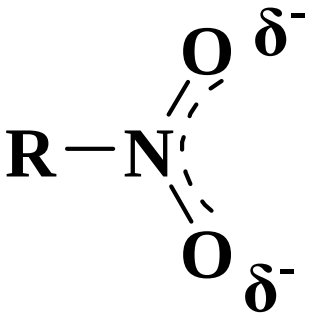
$R—^{+}N三NX^{-}$ 重氮化合物

RN=N—R' 偶氮化合物

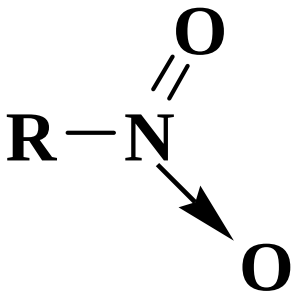
Organic Chem

一、硝基化合物 $R—NO_2$ $ArNO_2$

1. 物性



两个N—O键等长



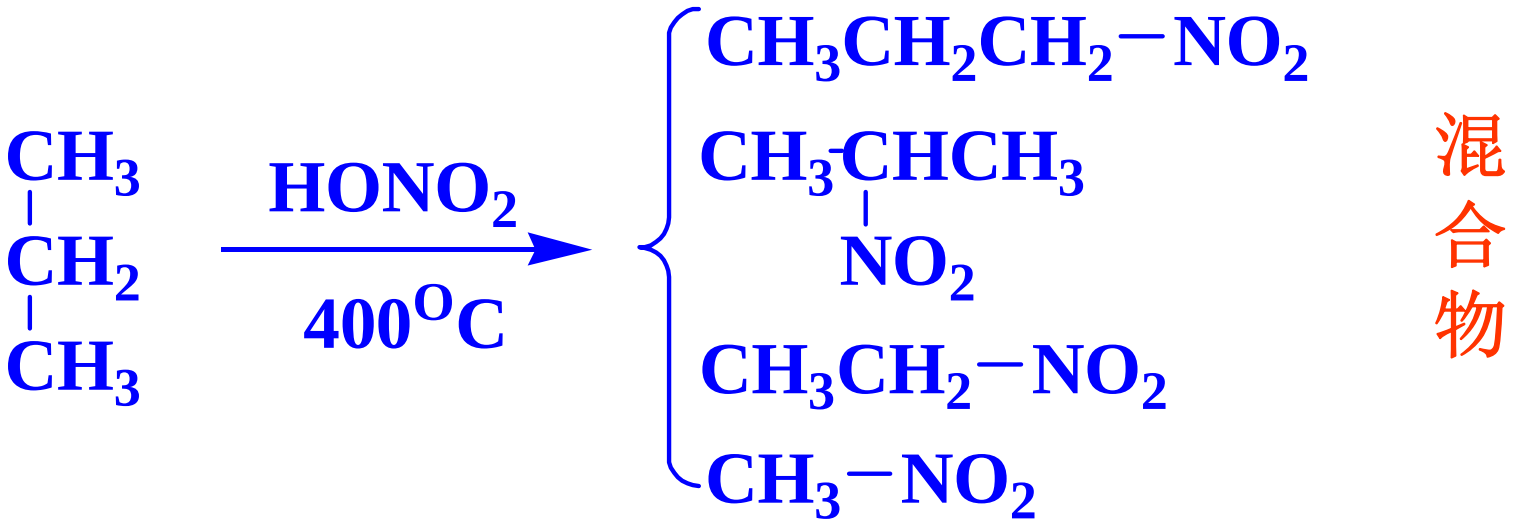
不能反应其真正的结构

高极性，（$CH_3—NO_2$) 稳定，良溶剂，有毒。

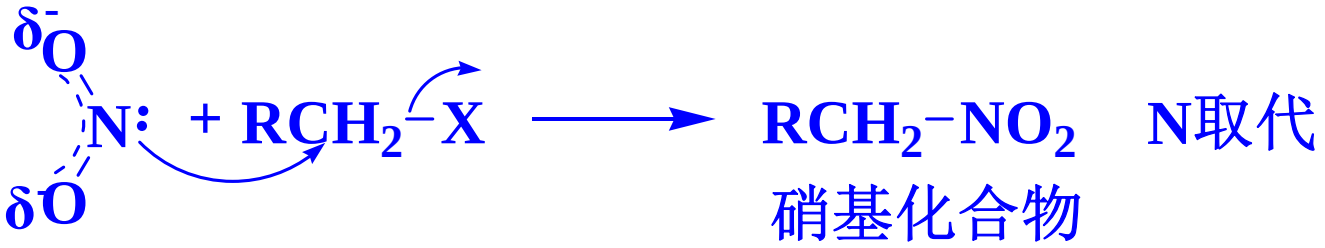
u=4.30

2. 制备方法

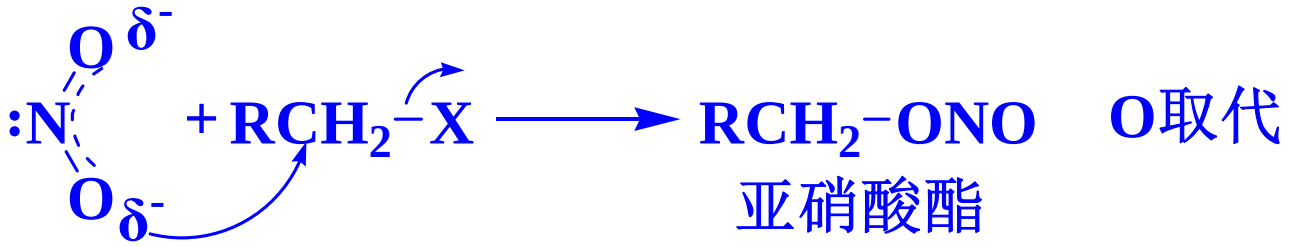
a. 烷烃的硝化：



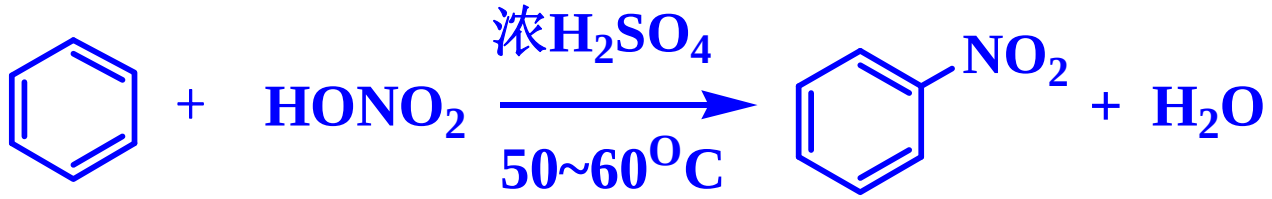
b. 硝基对卤代烃的取代反应



副反应：



c. 芳烃的硝化

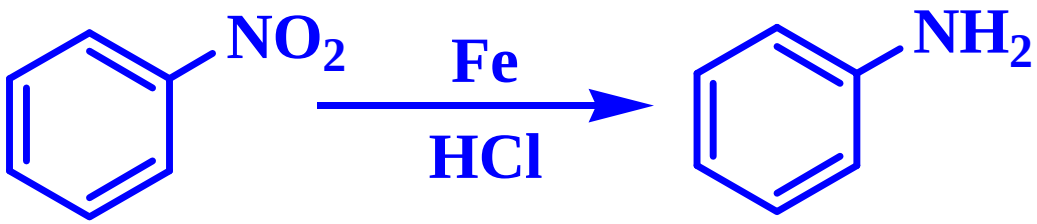


Organic Chem

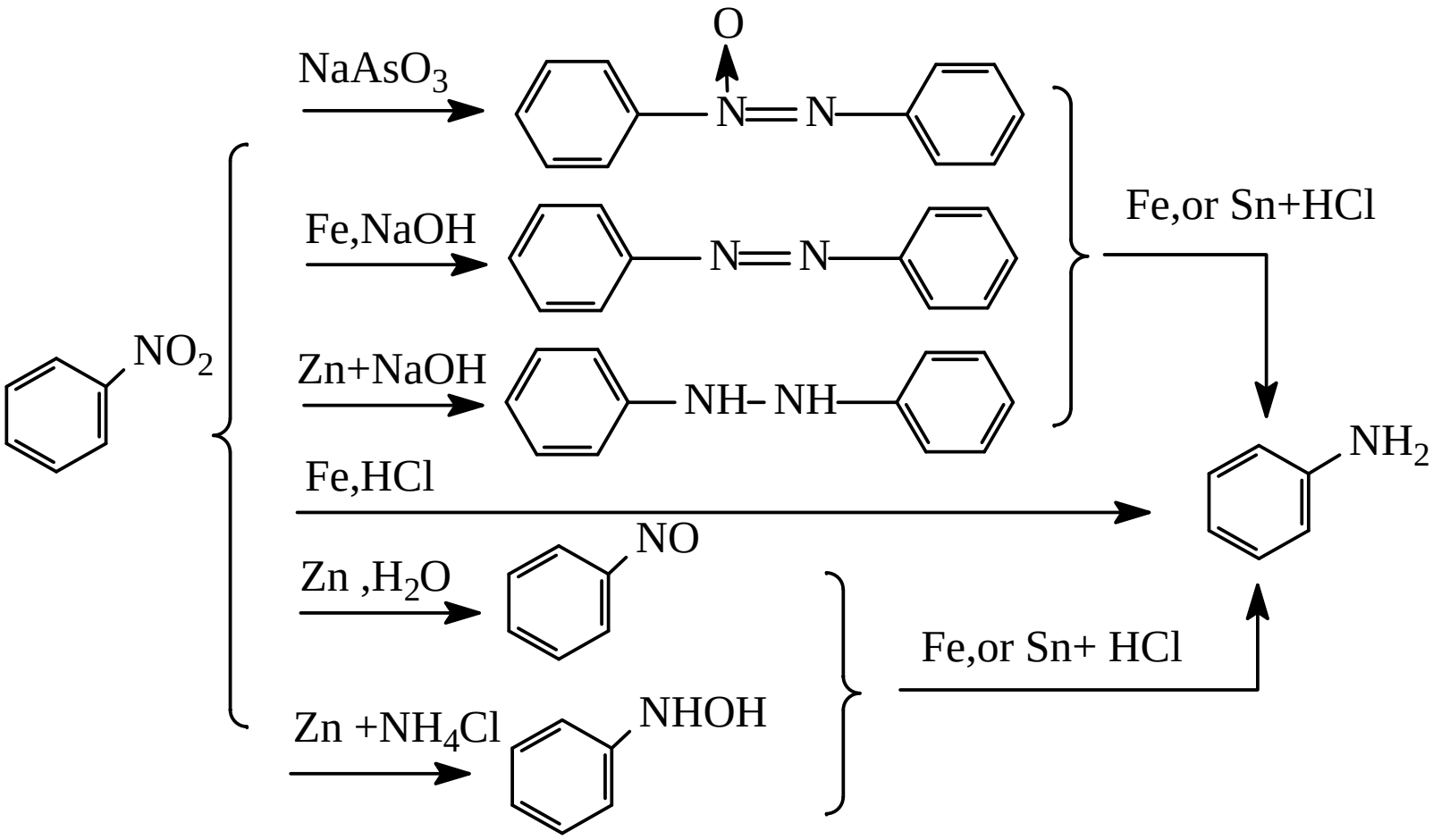
3. 化学性质

a. 还原反应

$$R-NO_2 \xrightarrow{3\,H_2/Ni} R-NH_2 + 2\,H_2O$$



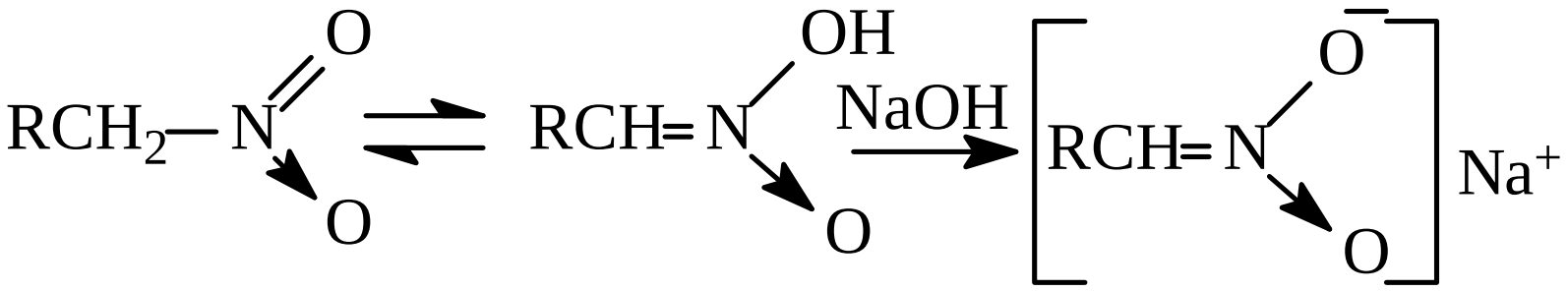
不同的还原条件可以得到一系列不同的还原产物



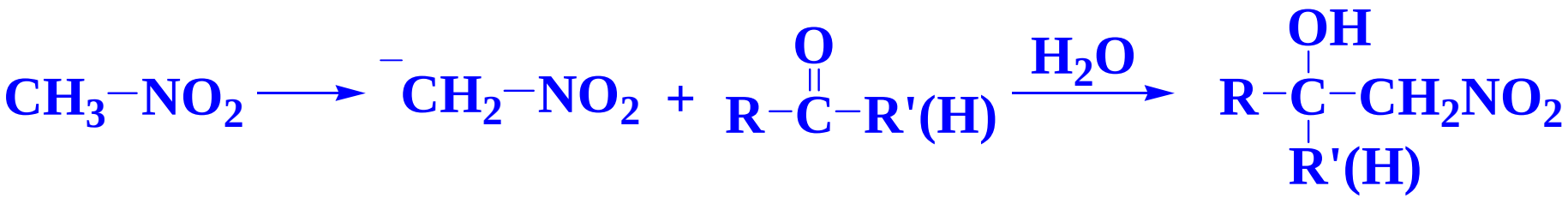
Organic Chem

b. α -活性H反应

（1）与碱作用生成盐



（2）与羰基化合物缩合



Organic Chem

二、胺

（一）. 分类和命名

$R—NH_2$　　R_2NH　　R_3N　　$R_4N^+X^-$

一级胺　　二级胺　　三级胺　季胺盐

（注意与1○、2○、3○ H,C或醇的区别）

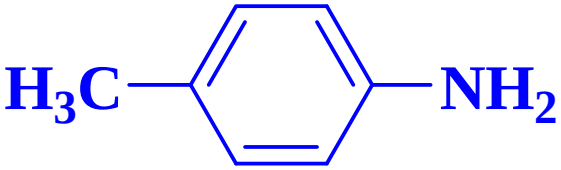
简单胺，根据所连烃基命名

$(C_2H_5)_3N$

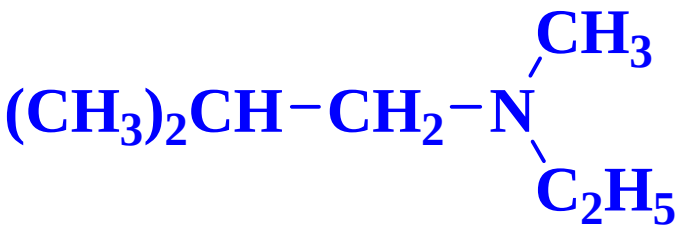
三乙胺

$H_2N(CH_2)_6NH_2$

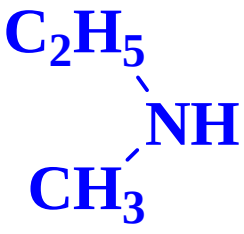
己二胺



对甲苯胺



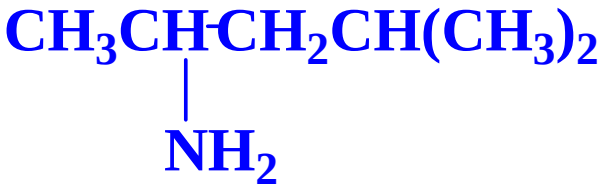
N-甲基-*N*-乙基异丁胺



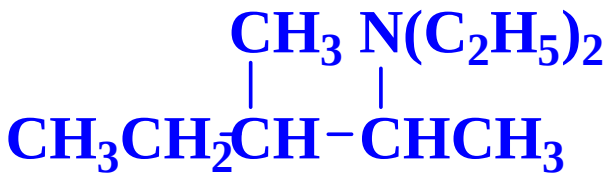
甲乙胺

Organic Chem

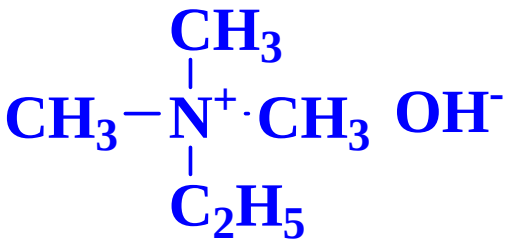
比较复杂的胺，把胺 基当作取代基，烃基作为母体来命名



2-氨基-4-甲基戊烷



2-(*N*,*N*-二乙胺基）-3-甲基戊烷



氢氧化三甲乙胺

（二）. 胺的物理性质

1. ①芳胺毒性大，（吸，食，透0.25mL，严重中毒）

β-萘胺, 联苯胺——致癌物

②N-H氢键不如O-H的氢键强，b.p.较醇低。

N上的取代基使N-H键减少，2○，3○胺b.p.↓，

水溶性↓

Organic Chem

IR：

	ν N-H	δ N-H(面内)	δ N-H(面外)	ν C-N
一级胺	3300-3500	1590-1650	652-900	1030-1230
	(两个峰，尖、中)	（强）	（宽、强）	
二级胺	3300-3500	弱	700-750	
	（单峰）		（强）	

Organic Chem

NMR：

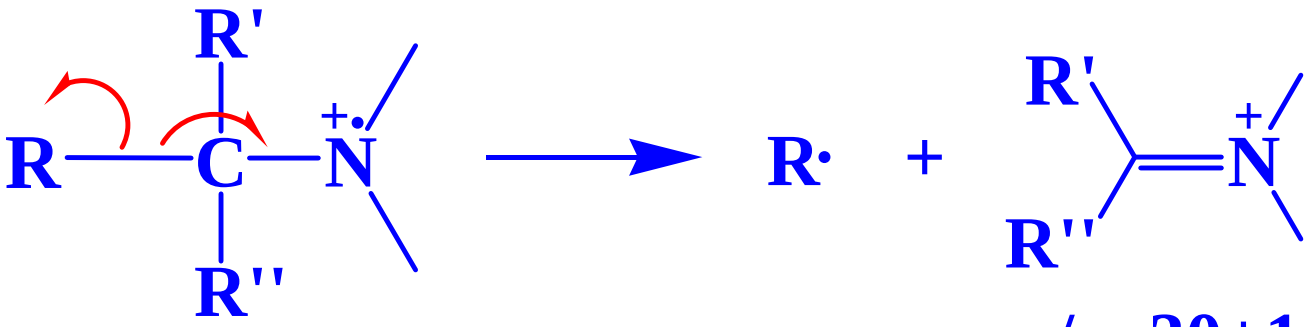
—CH_2———CH_2———NH_2

δ　　1.1-1.7　　2.2-2.8　　0.5-5ppm

(与溶剂的性质，溶液浓度，温度等影响氢键缔合的因素有关，可用D_2O交换判定）

MS:　　R-NH_2　　M^+ 小　　奇数个N，M^+ 奇数

Ar-NH_2　　M^+ 大



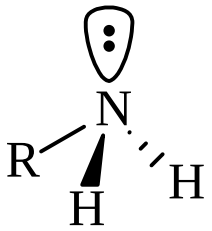
m/z=30+14n

Organic Chem

（三）.胺的化学性质

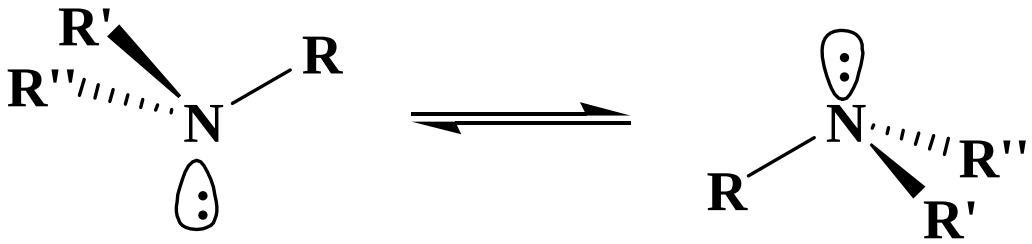
结构与反应性：

脂肪胺：



棱锥形结构，SP^3杂化，一对未共用电子占据一个SP^3轨道

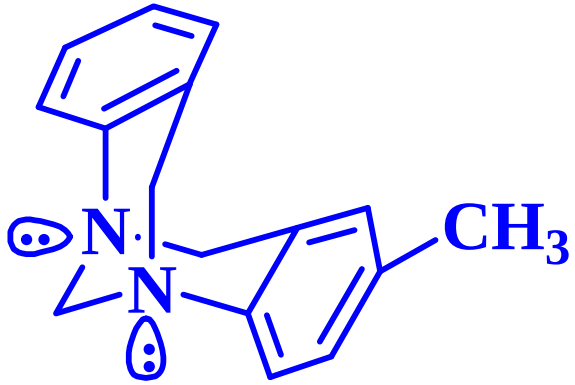
二级胺（当R≠R'）;三级胺（当R≠R'≠R"时）应当有旋光异构体，实际分离不出，因为：



$10^3 \sim 10^5$/秒

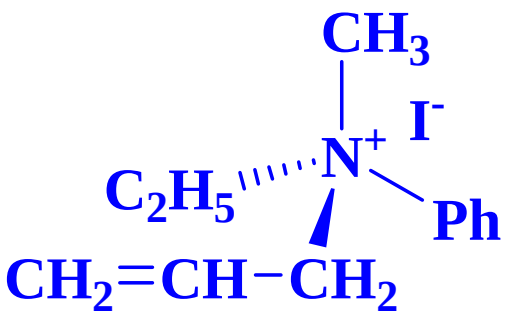
ΔE=25Kj/mol

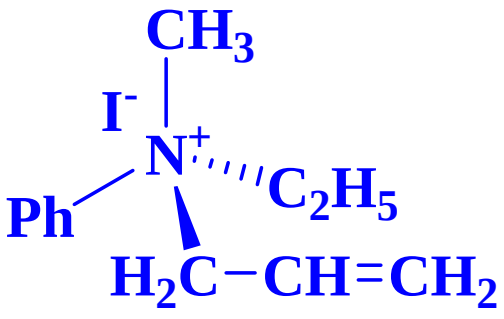
有些环状结构的三级胺，可以分离出对映异构体：



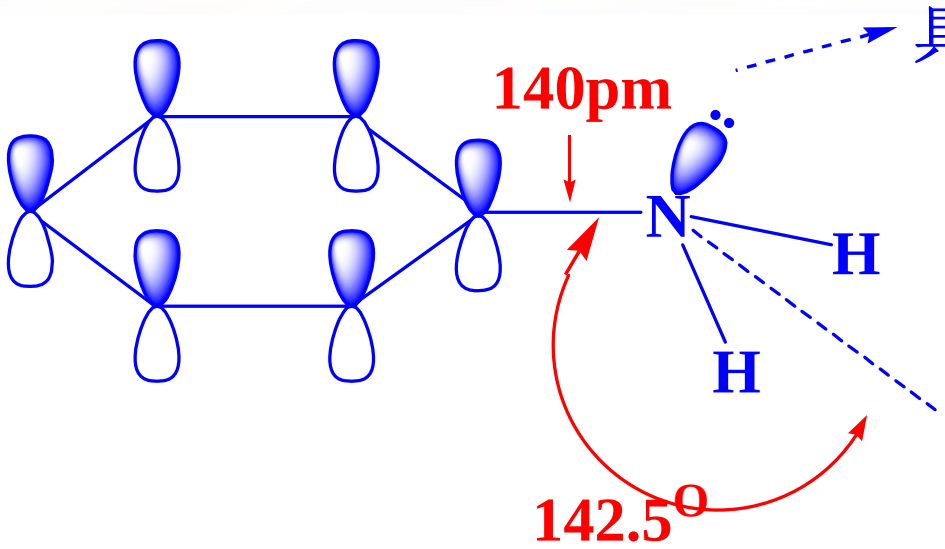
Tröger碱

四级胺盐的对映体也已经分离出



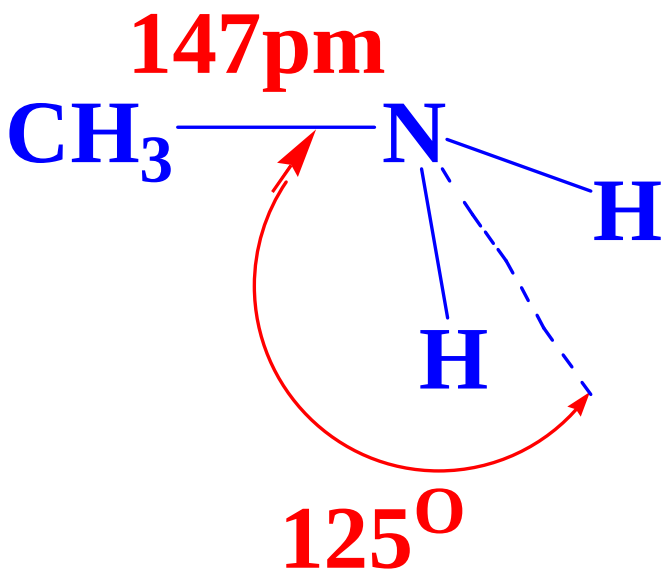


芳胺的分子结构：



N介于sp^2～sp^3杂化之间

而：



Organic Chem

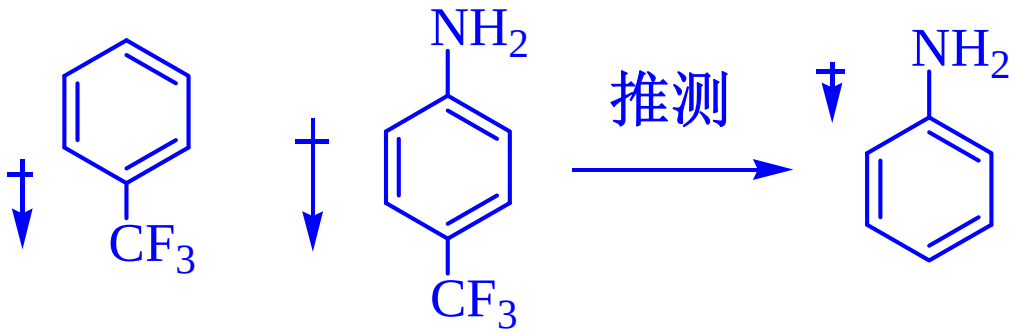
p—π 共轭的结果：

C—N键缩短（140pm比正常147pm短）

电子云向环上共轭转移：

N原子的碱性和亲核性都大大降低

芳环上的亲电取代活性增强(特别是o、p-位)



p—π 共轭的证据

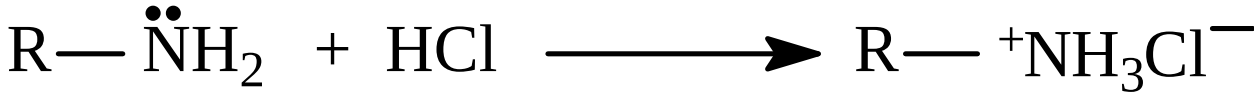
μ ＝2.9D　　μ ＝4.3D　　μ ＝1.4D

Organic Chem

1. 胺的碱性与酸性

（1）. 碱性

N上的未共用电子对能接受一个质子，
与大多数的无机酸成盐——呈碱性



碱性强弱顺序：脂肪胺 > NH_3 > 芳香胺

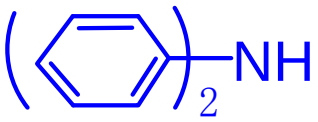
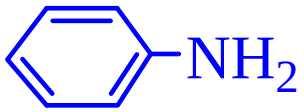
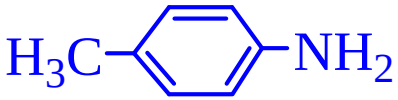
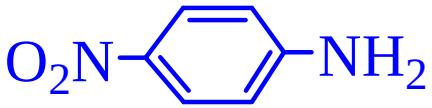
pKb	**3—4.5**	**4.75**	**9—10**

在脂肪胺中： RNH_2 < R_2NH > R_3N

一级　　二级　　三级

Organic Chem

一些常见的胺的pKb值：

化合物	pKb(25℃)	化合物	pKb(25℃)
NH_3	4.75	$C_2H_5NH_2$	3.36
CH_3NH_2	3.38	$(C_2H_5)_2NH$	3.06
$(CH_3)_2NH$	3.27	$(C_2H_5)_3N$	3.25
$(CH_3)_3N$	4.21		
	13.8		9.4
	8.0		14.3

- 从电子效应看：R基给电子，使N上的电子云更集中，孤对电子接受H^+的能力增强，碱性顺序应是：R_3N >R_2NH > RNH_2> NH_3，（在气相中测定或非质子性溶剂中（如$CHCl_3$,
- CH_3CN, Ph-Cl等）测定确按此顺序）
- 从溶剂效应和空间位阻效应看：N上取代基多，与H_2O形成氢键少，与H^+结合形成铵离子后，溶剂化稳定作用弱，碱性减弱。

- N上的取代基多了，空间障碍就不利于N接受H^+——碱性减弱。
- 具体的胺的碱性是这两种相反因素协同作用的结果，一级胺与三级胺哪个碱性强，要看是什么烃基，不同的烃基得出的次序可能不同。
- 芳胺的碱性较弱，主要是p-π共轭，N上电子云向苯环转移，N原子与质子结合能力降低。

（2） 酸性

伯、仲胺中N–H键可电离，

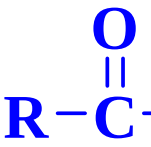
$$R_2NH \rightleftharpoons R_2N^- + H^+$$

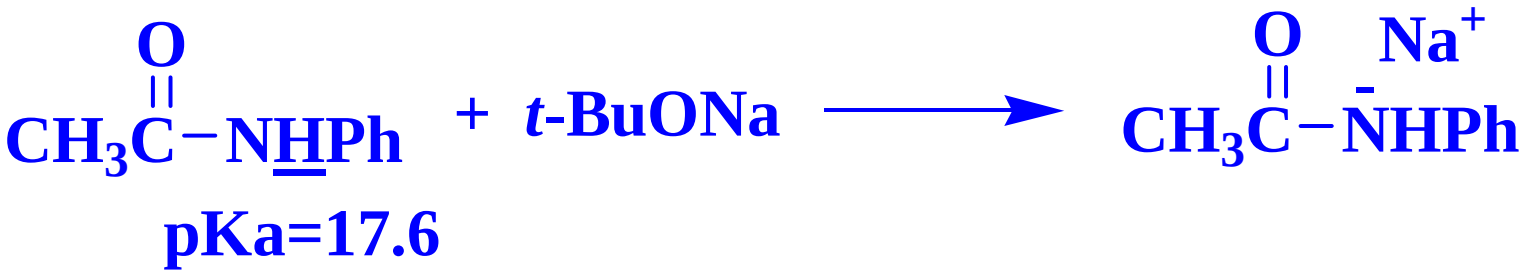
酸性很弱。例如（C_2H_5）$_2$NH，pKa=36

$$(i\text{-Pr})_2\underline{N}\underline{H} + n\text{-}C_4H_9Li \xrightarrow{THF} (i\text{-Pr})_2NLi + n\text{-}C_4\underline{H}_{10}$$

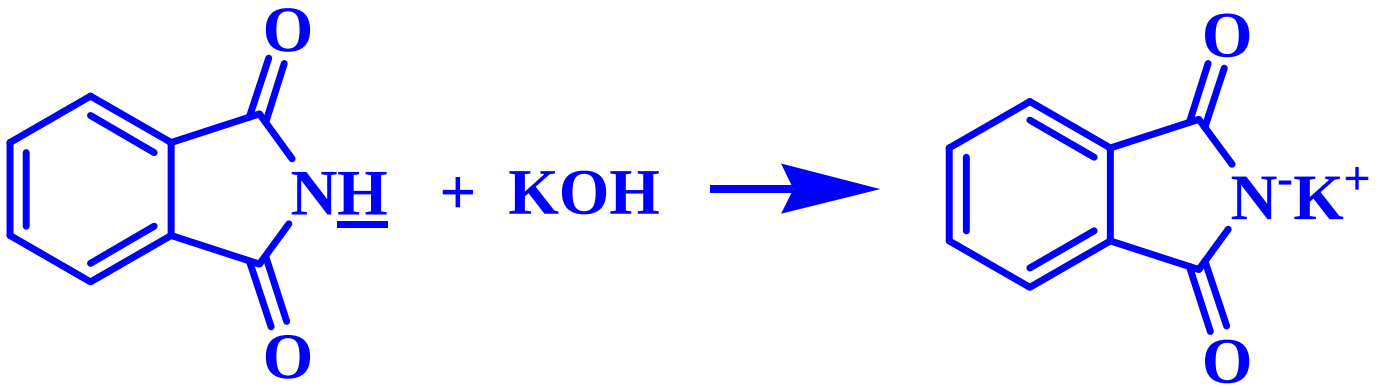
pKa ~40 LDA ~50

Organic Chem

当N上H被吸电子基团(如： )取代，酸性大增！



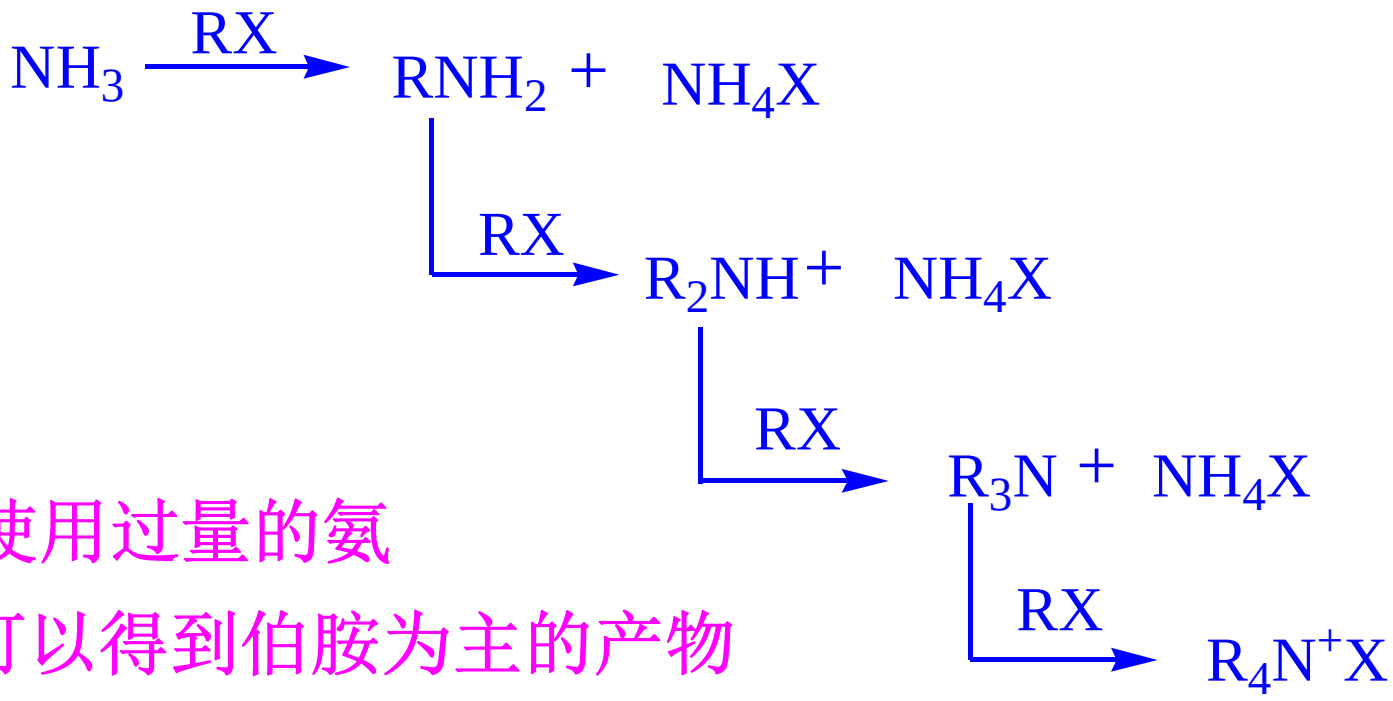
pKa=17.6



pKa=8

Organic Chem

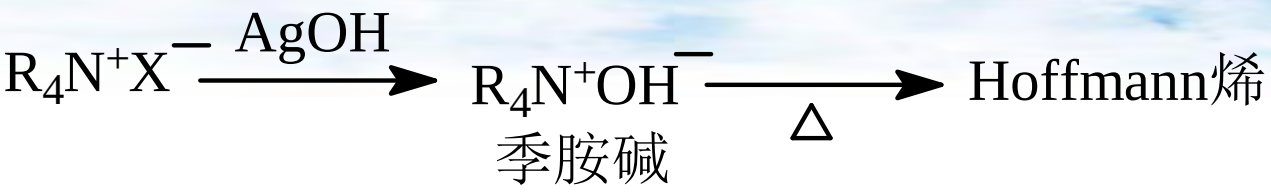
2. 胺或氨的烷基化反应

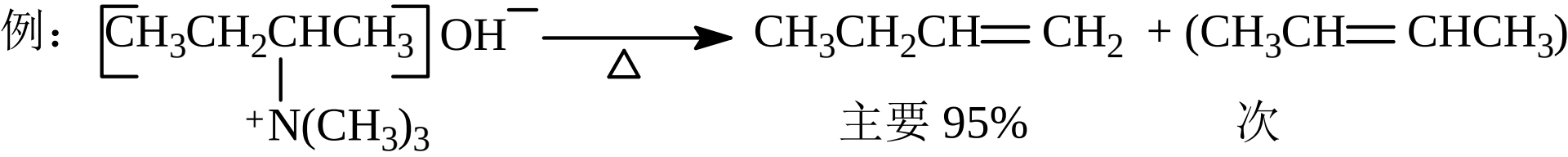


使用过量的氨

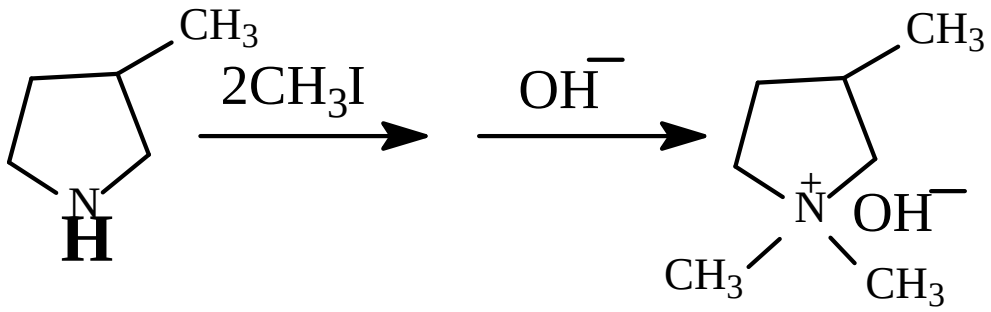
可以得到伯胺为主的产物

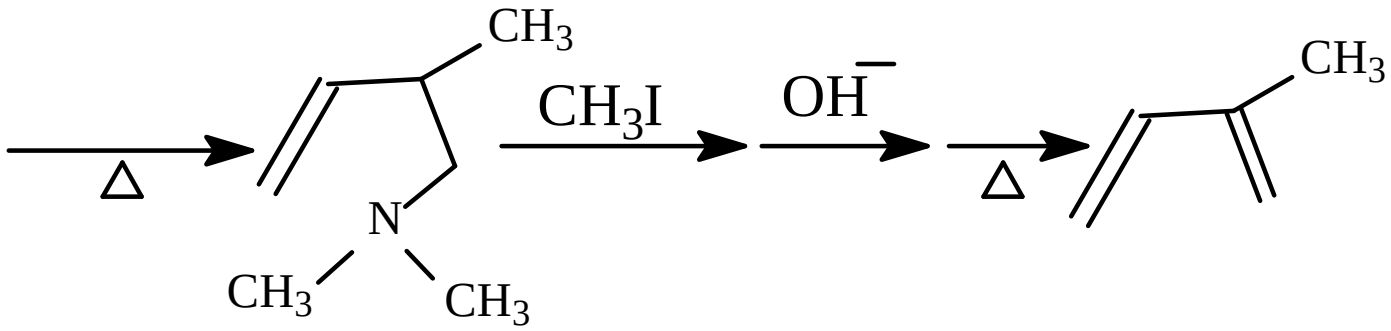
控制条件, 也可以得到某一胺为主的产物



例： 

用于胺的结构测定：





Organic Chem

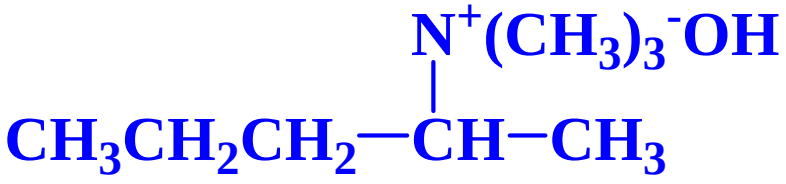
优先生成取代基较少的烯烃——Hoffmann烯

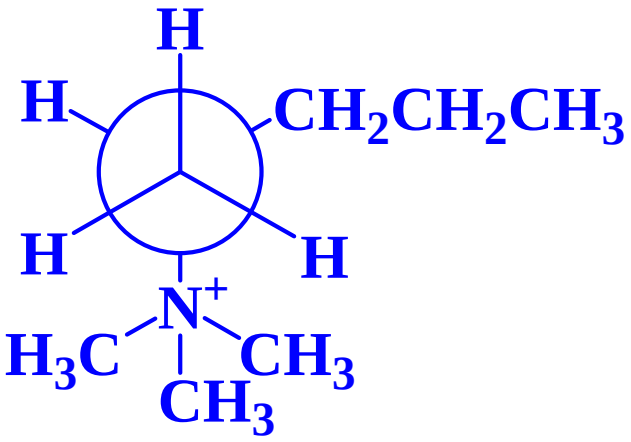
电子因素：

NR_3是难离去基团，消去历程按似E_{1cb}.即必须等B-H键几乎完全生成，H-C键几乎完全断裂，$^{+}NR_3$才开始离去.β-碳上取代基少的，有利于稳定发展中的负电荷，过渡态能量较低，故生成β-取代少的烯烃——Hoffmann烯。

空间因素：

例：

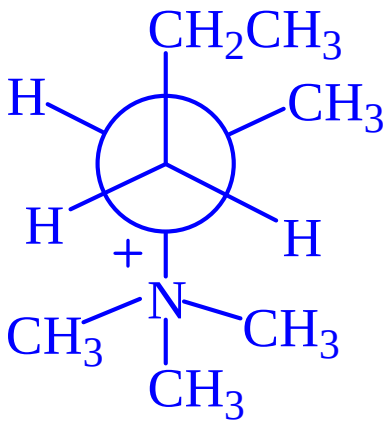




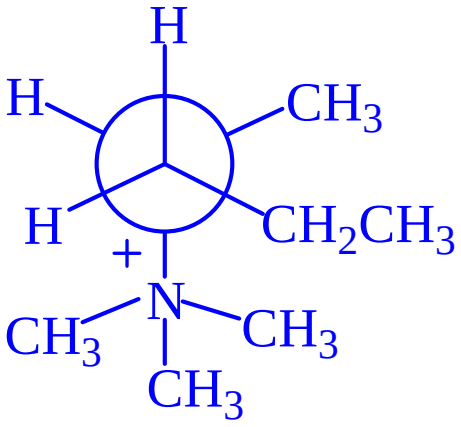
C_1上有三个H，都可以与C_2上的$N(CH_3)_3$处于对位交叉式，发生反式消除.

C_1-C_2 Newman投影式

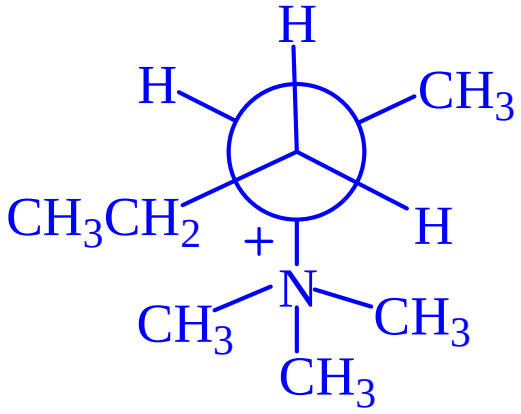
C_1—C_2 之间消除的情况：



(1)



(2)



(3)

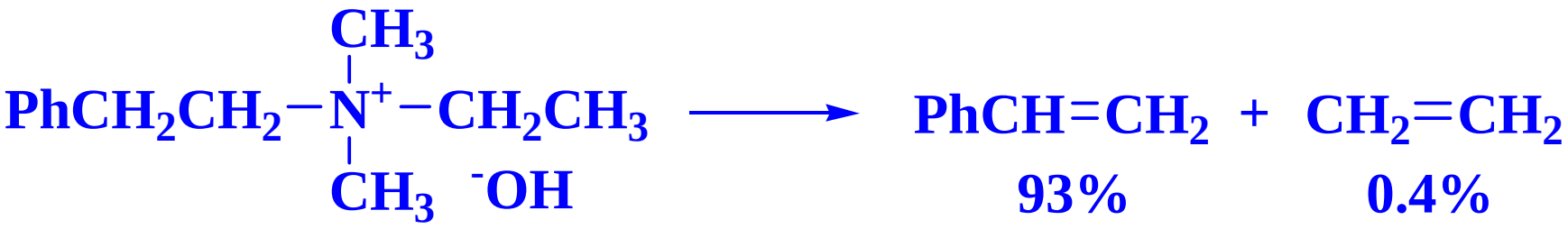
- **(1)**大基团处于对位交叉，能量最低
- 但无反式**H**可消除

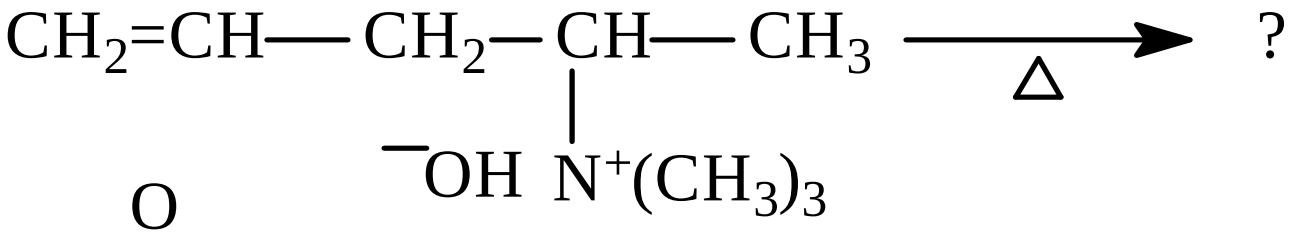
⑵⑶两最大基团均处于邻位交叉，空间拥挤，能量很高,存在几率很小

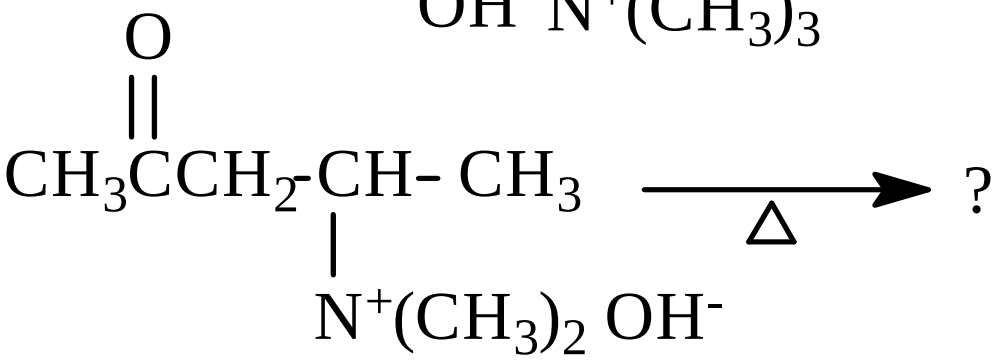
- 故消除难于在C_2-C_3之间发生，而倾向于在
- C_1-C_2之间发生 ⟹ **Hoffmann**烯

Organic Chem

下列消除产物哪种为主？是否符合Hoffmann规则？



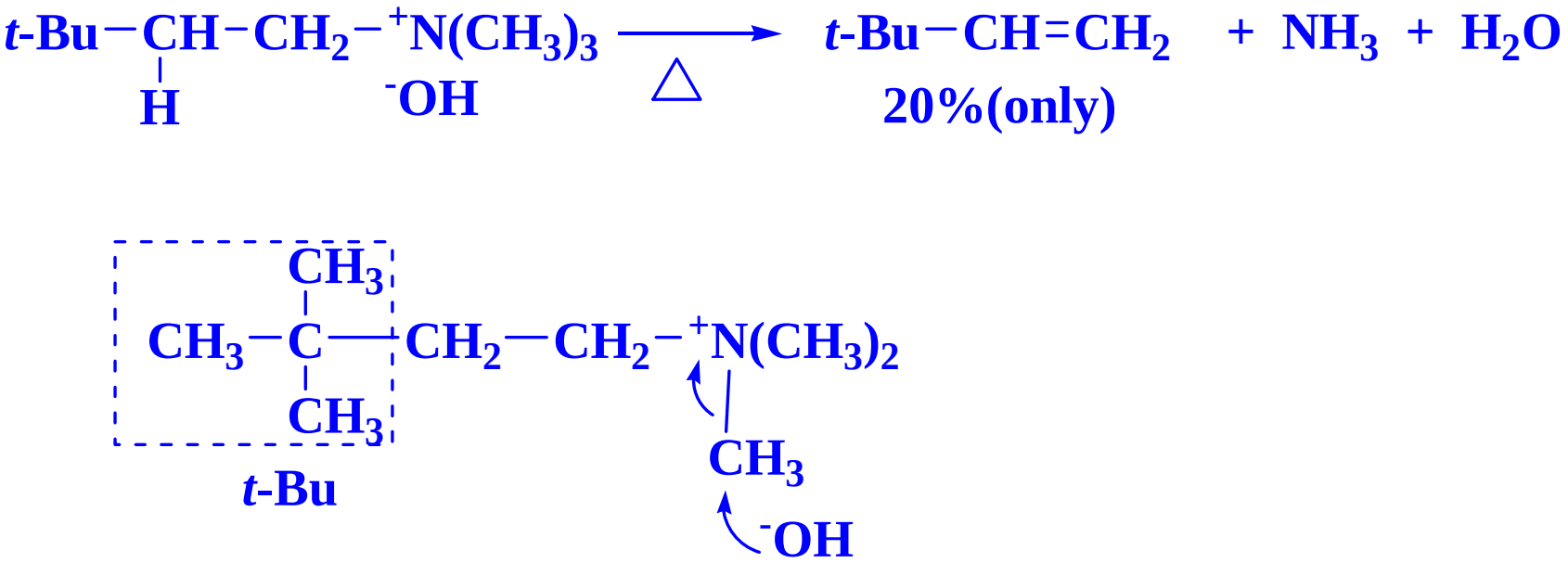




Organic Chem

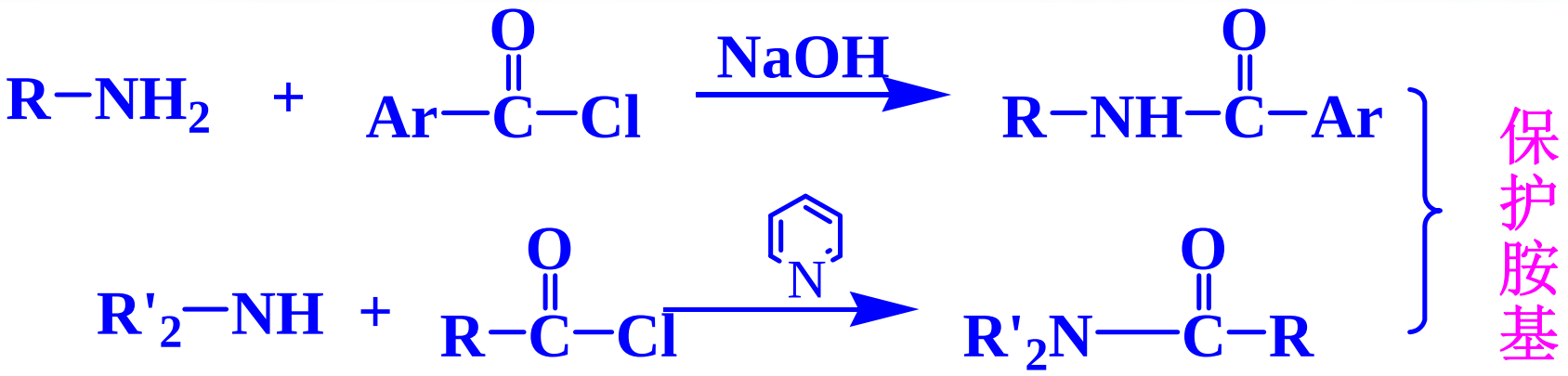
当 β-H空间位阻很大时，常发生取代而非消除

例如：

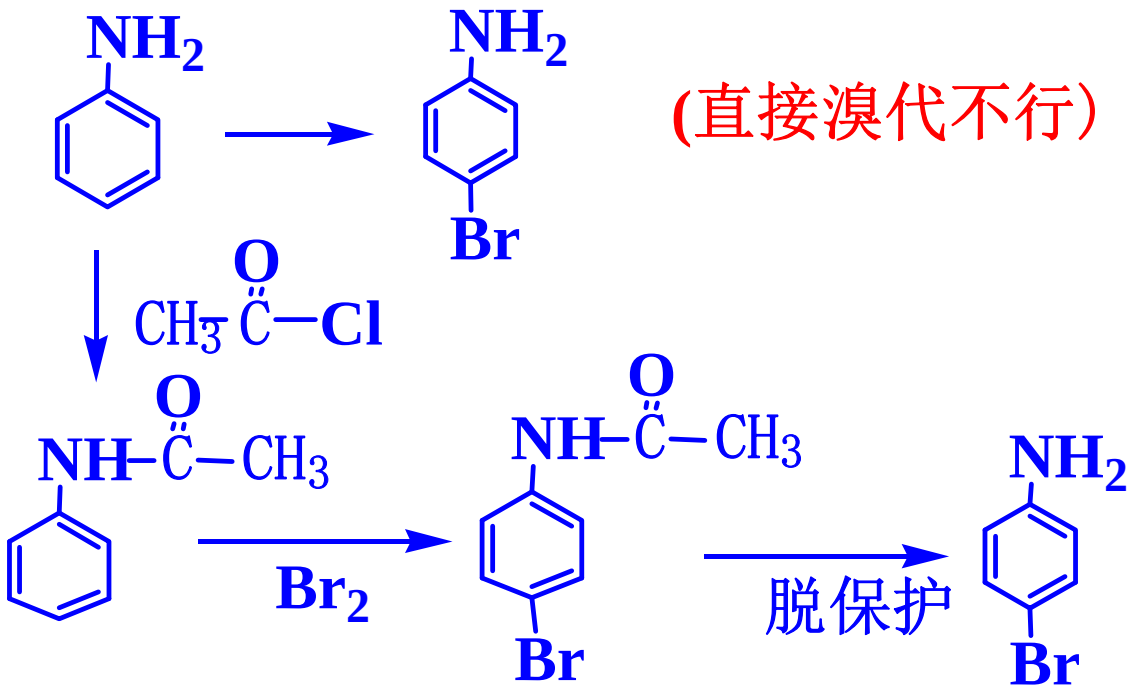


Organic Chem

（3）.胺的酰基化反应



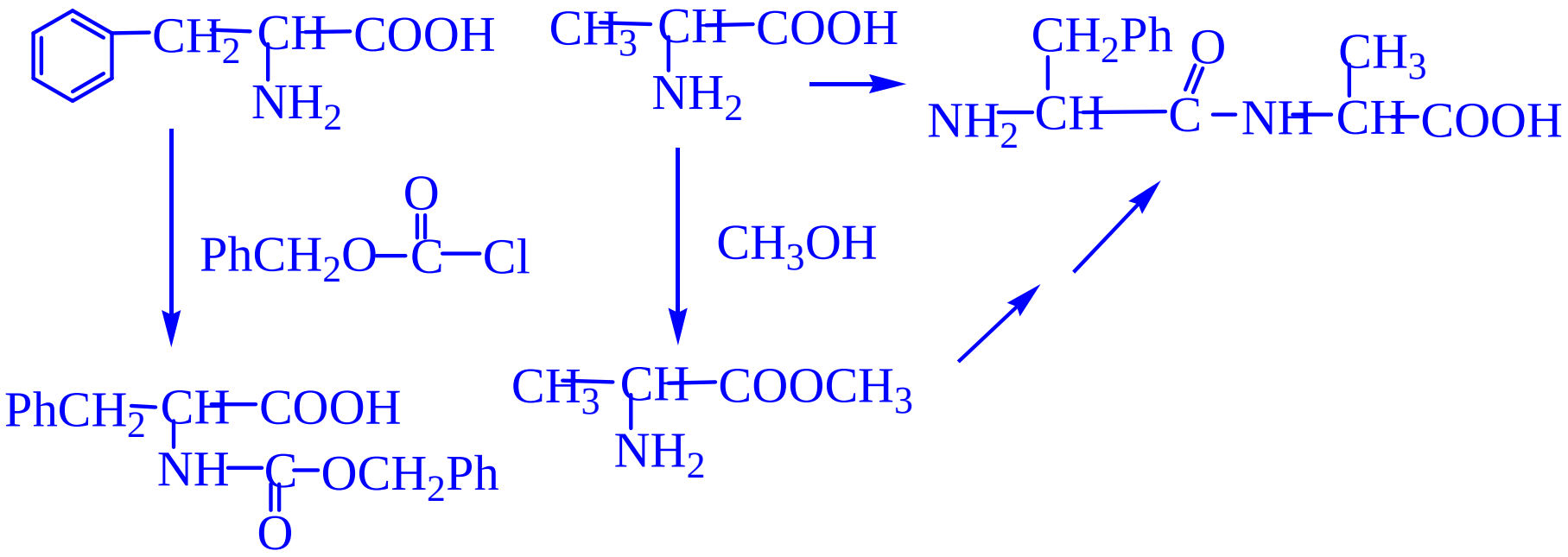
例



Organic Chem

除了RCOCl，$(RCO)_2O$、CH_3-C$_6$H$_4$-SO_2Cl也是常用的酰化试剂

是多肽合成中常用的NH_2保护基，后者可催化加氢除去



Organic Chem

兴斯堡（Hinsberg）反应

——用于鉴别1º、2º、3º胺

1º $RNH_2 + CH_3C_6H_4SO_2Cl \longrightarrow CH_3C_6H_4SO_2NHR$

不溶于水，但溶于碱

$\xrightarrow{NaOH/H_2O}$ $CH_3C_6H_4SO_2\bar{N}HR\ Na^+$

可溶

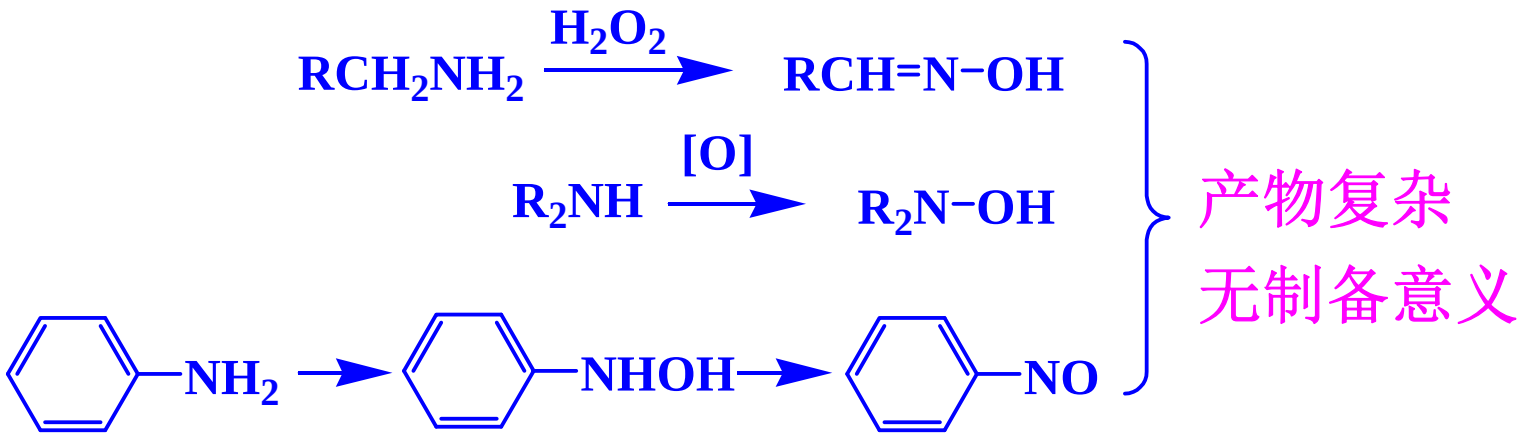
2º $R_2NH + CH_3C_6H_4SO_2Cl \longrightarrow CH_3C_6H_4SO_2NR_2$

不溶于水，也不溶于碱

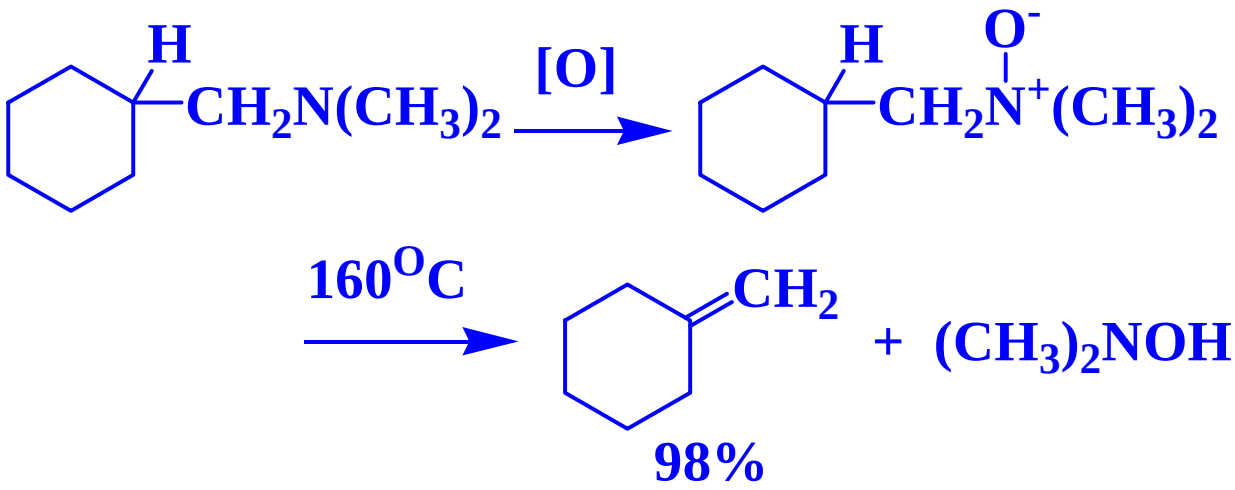
3º、$R_3N + CH_3C_6H_4SO_2Cl \longrightarrow CH_3C_6H_4SO_2NR_3^+Cl^-$

Organic Chem

（4）胺的氧化反应

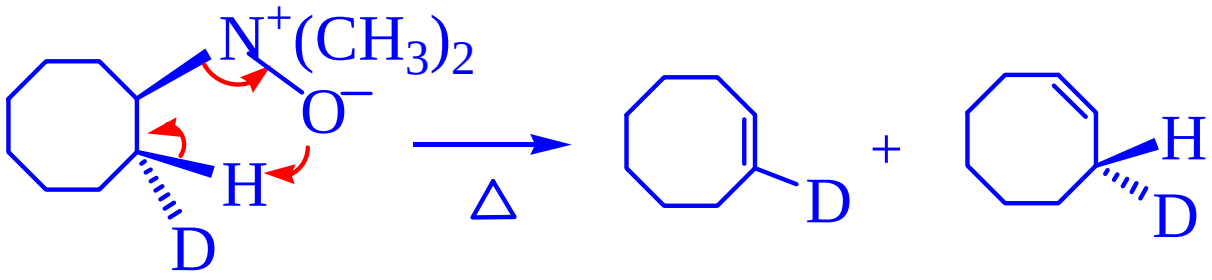


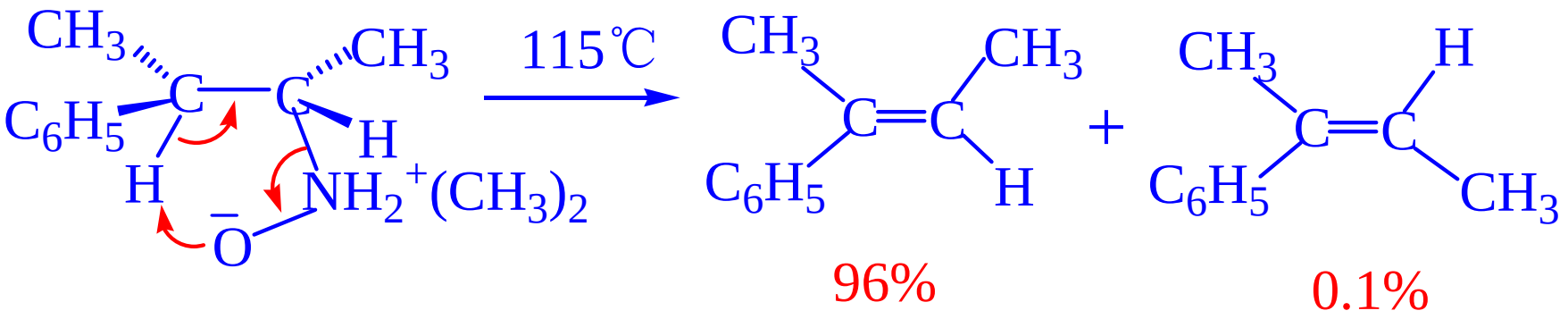
有 β-H的3°胺的氧化 ➡ 合成烯（除去N-- cope消除）



Organic Chem

Cope消去的立体化学：（顺式消去）





立体选择性很高

Organic Chem

（5）与亚硝酸的反应

i. 伯胺

$$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} CH_3CH_2CH_2CH_2N_2^+Cl^-$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2N_2^+Cl^- \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2N_2^+Cl^- \xrightarrow{Cl^-} CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$$

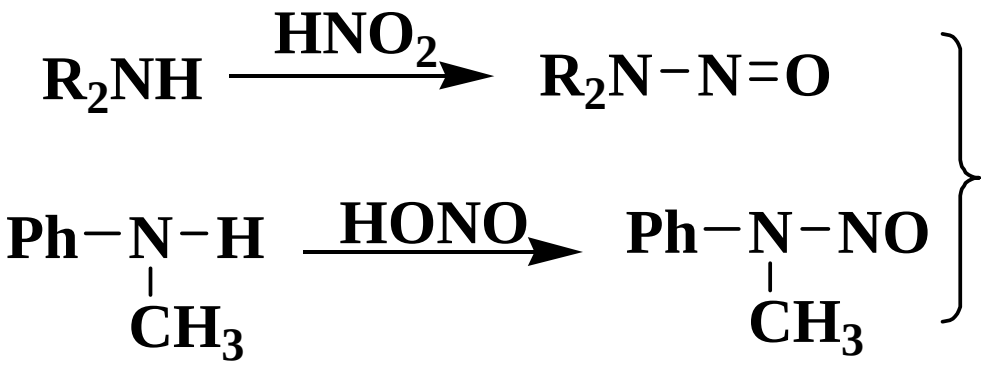
$$CH_3CH_2CH_2CH_2N_2^+Cl^- \xrightarrow{-H^+} CH_3CH_2CH{=}CH_2$$

产物复杂，无制备意义

用于伯胺的定量分析

用于制备5~9元环酮

ii. 仲胺

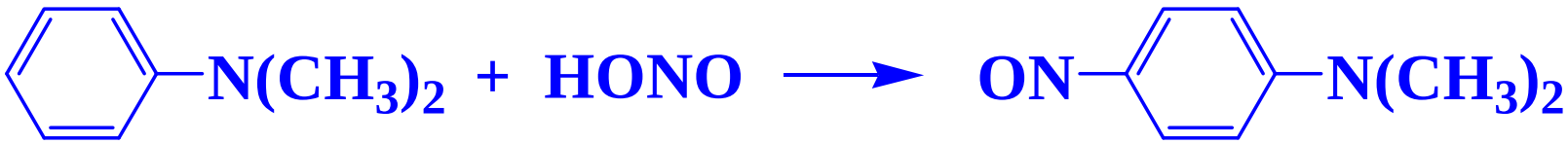


二级胺亚硝酸盐

黄色油状或固体

强致癌物!

iii. 叔胺

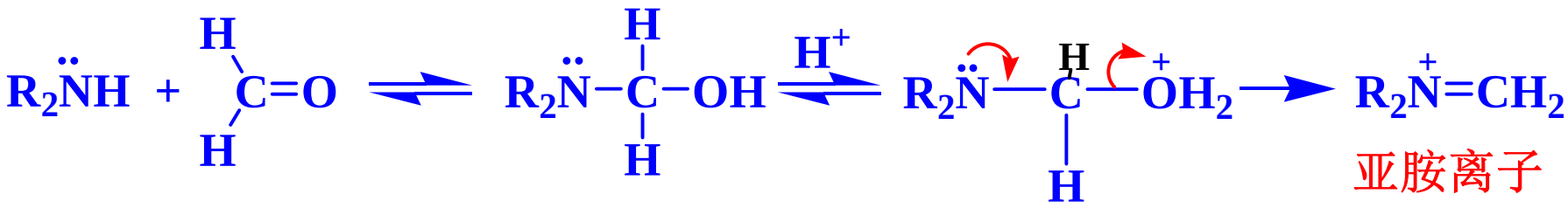


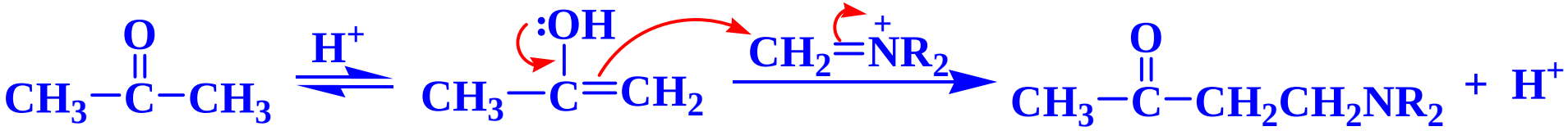
（6） 胺在缩合反应中的应用

i. Mannich（满氏）反应

潜亲核试剂　　醛　　二级胺

机理：

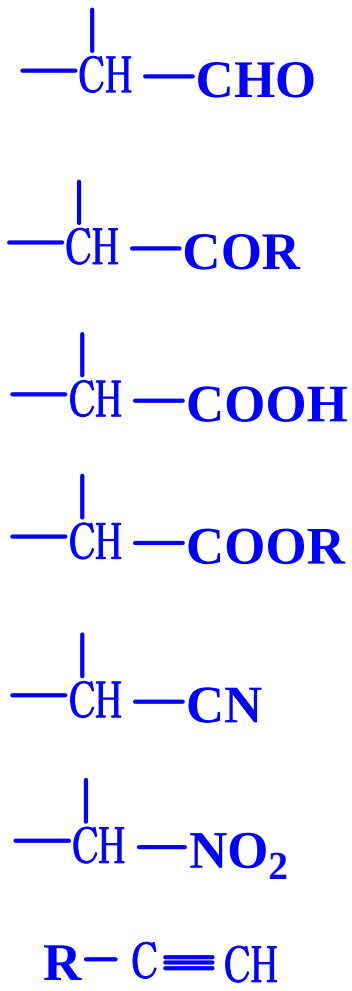




Organic Chem

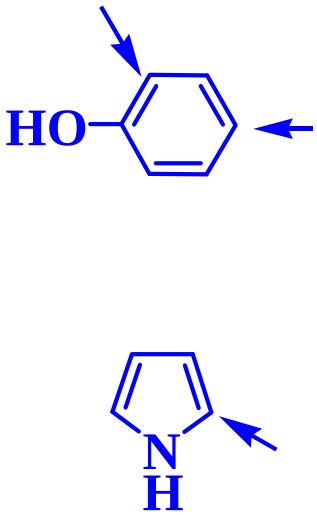
潜亲核试剂可为：

含活性氢的化合物



富电子

芳香化合物



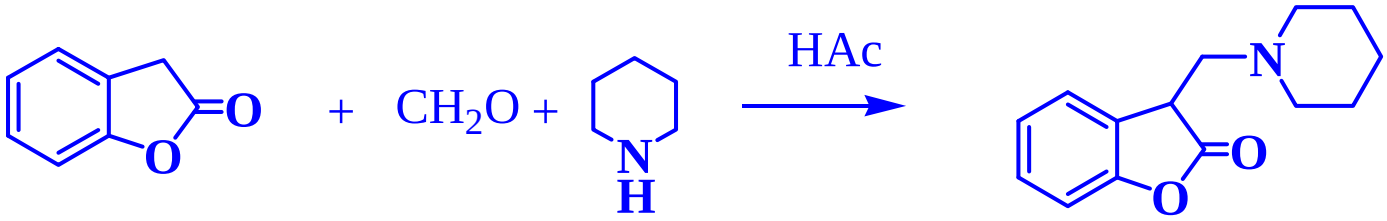
醛：

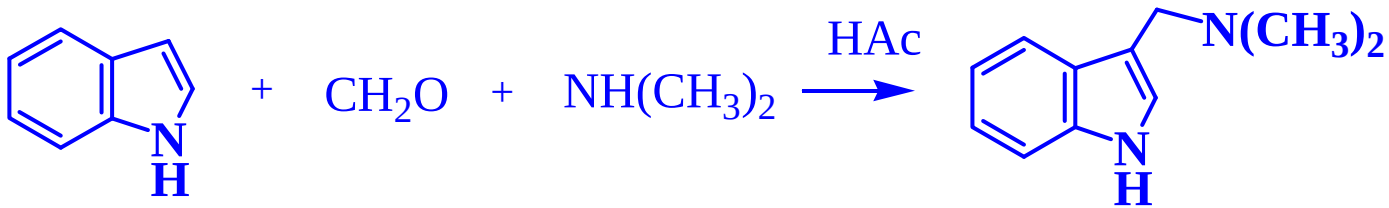
常用 CH_2O

也可为 RCHO

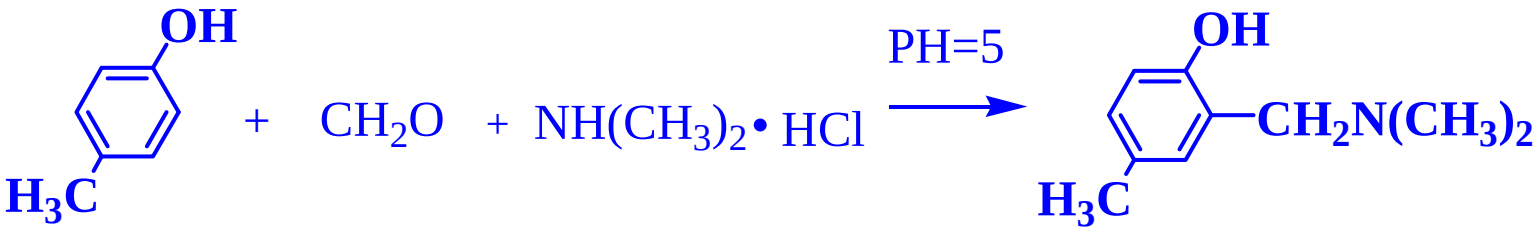
Organic Chem

Mannich反应的应用：



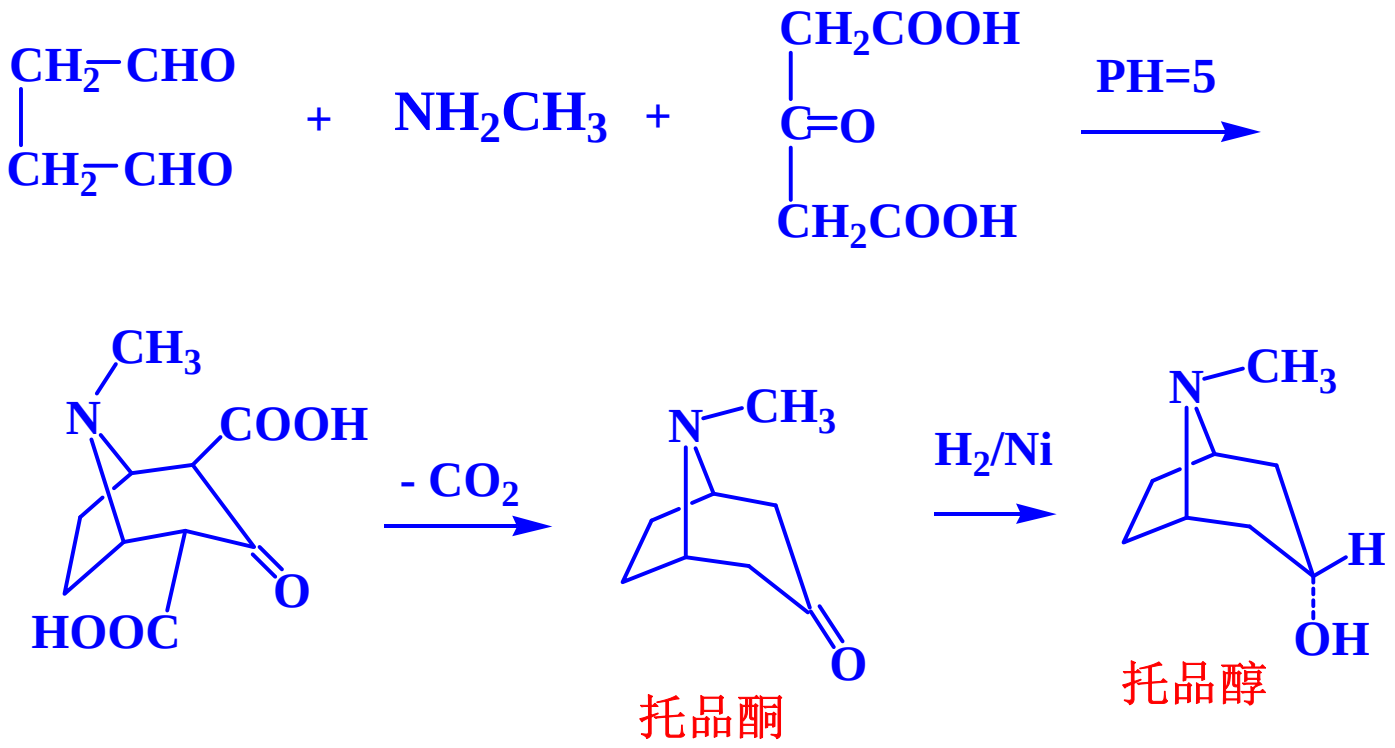


草绿碱　95%



Organic Chem

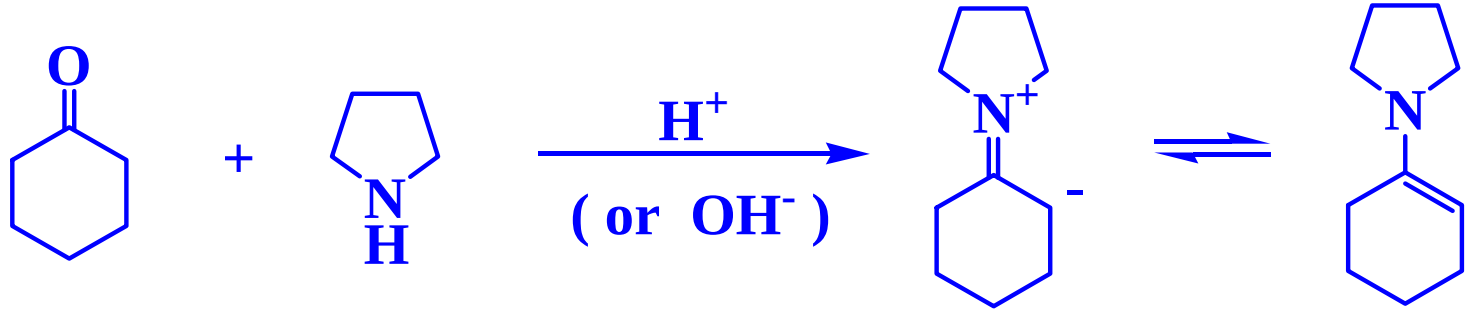
托品醇的合成：

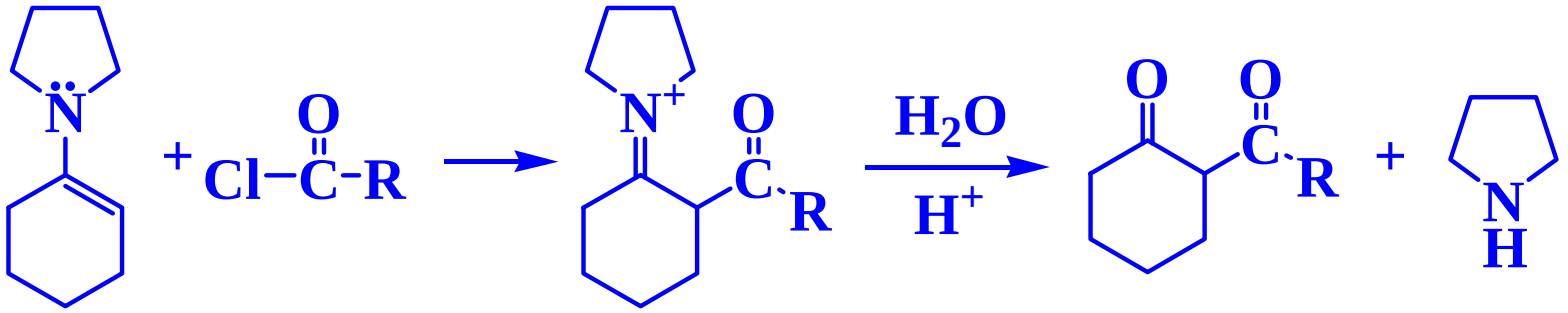


1896年Willstater用环庚酮为原料经17步反应合成托品酮，总产率仅0.75%. 1917年 Robinson 巧妙应用 Mannich 反应，仅用两步，总产率达90%(17%，南大下p748)

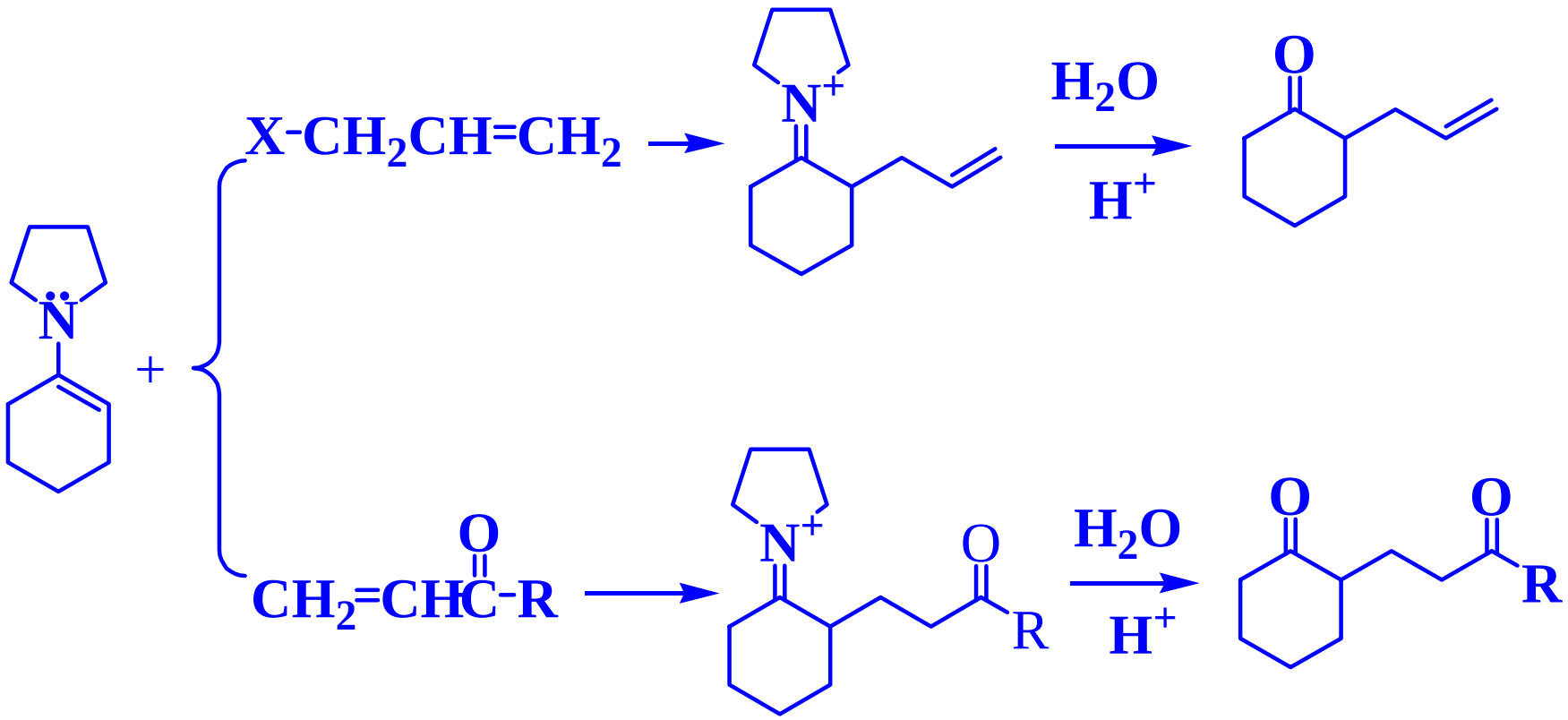
Organic Chem

ii. 烯胺的反应



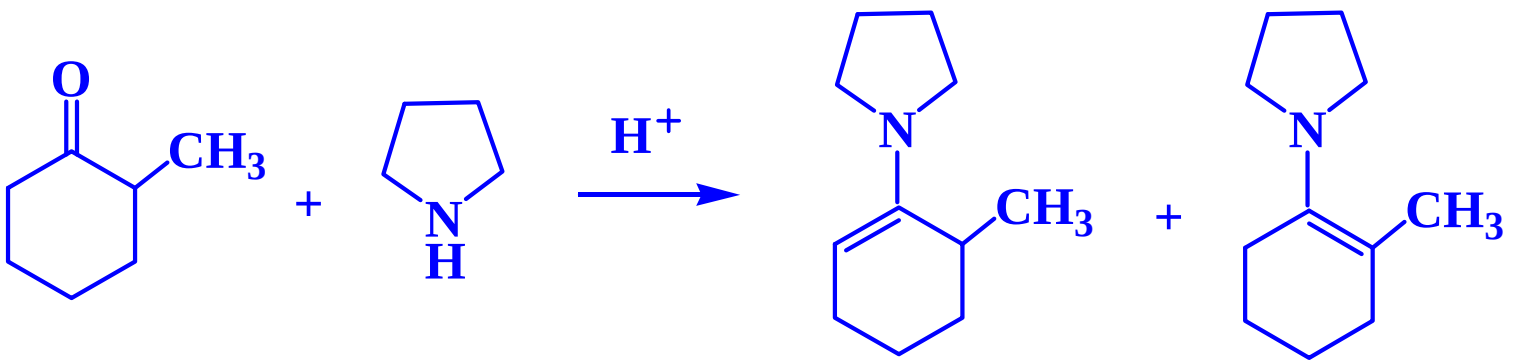


Organic Chem



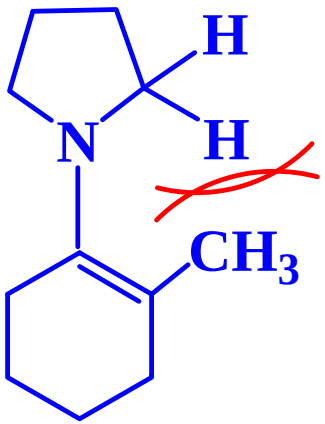
Organic Chem

不对称酮主要生成双键碳上取代较少的烯胺：



90%　　10%

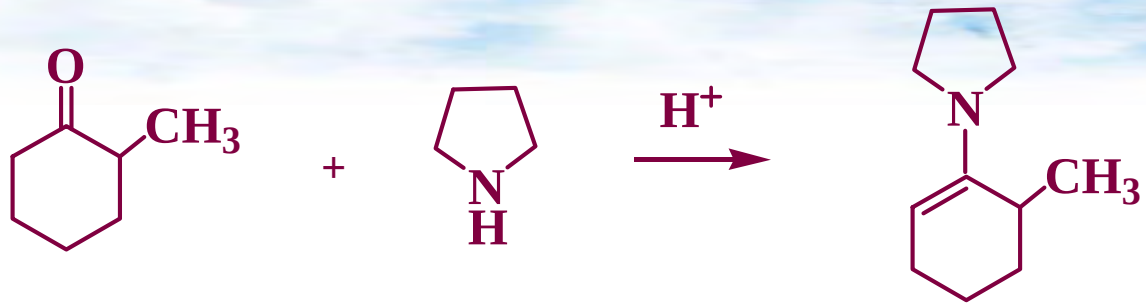
因为双键碳上取代较多的烯胺不稳定

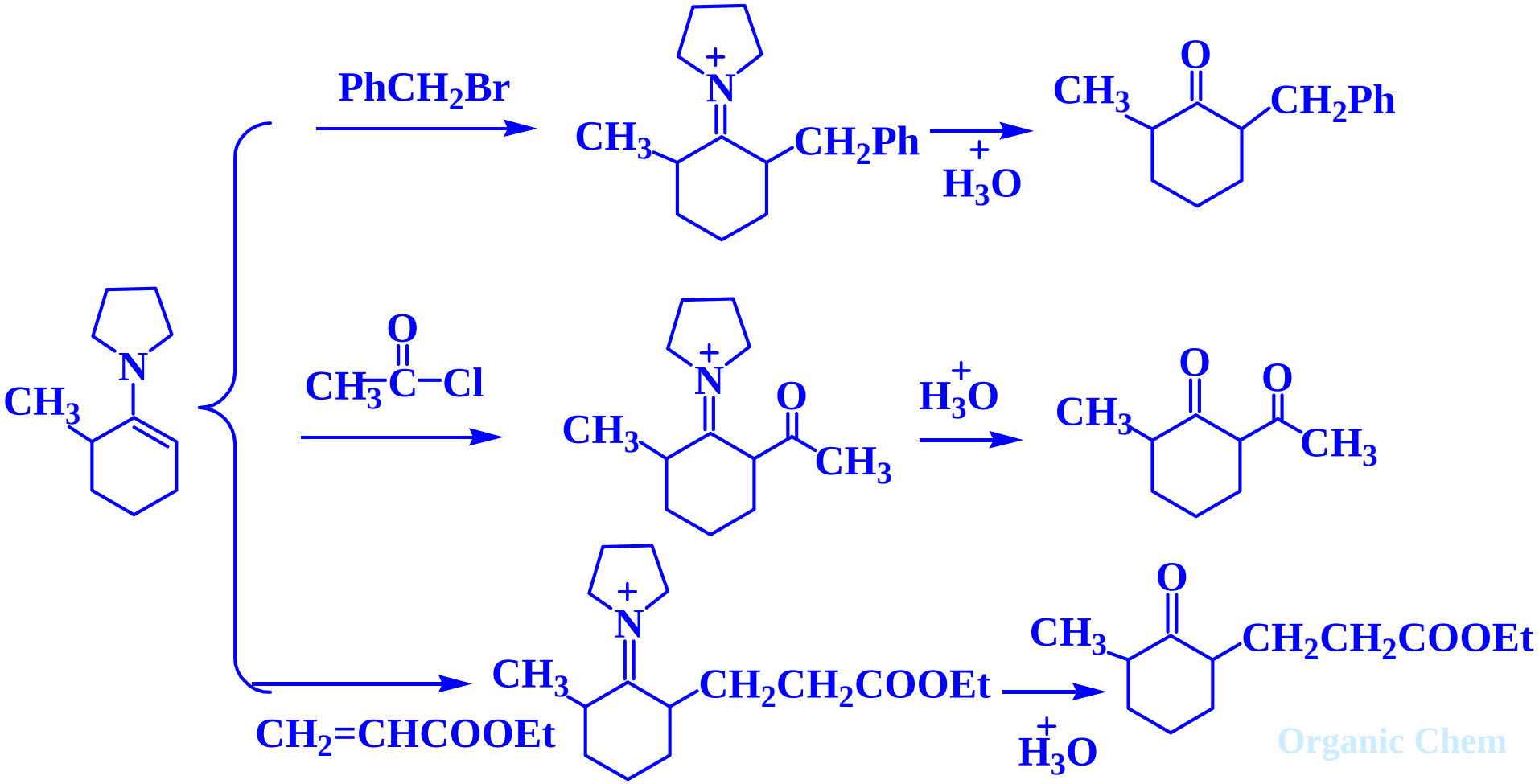


相互排斥

Organic Chem

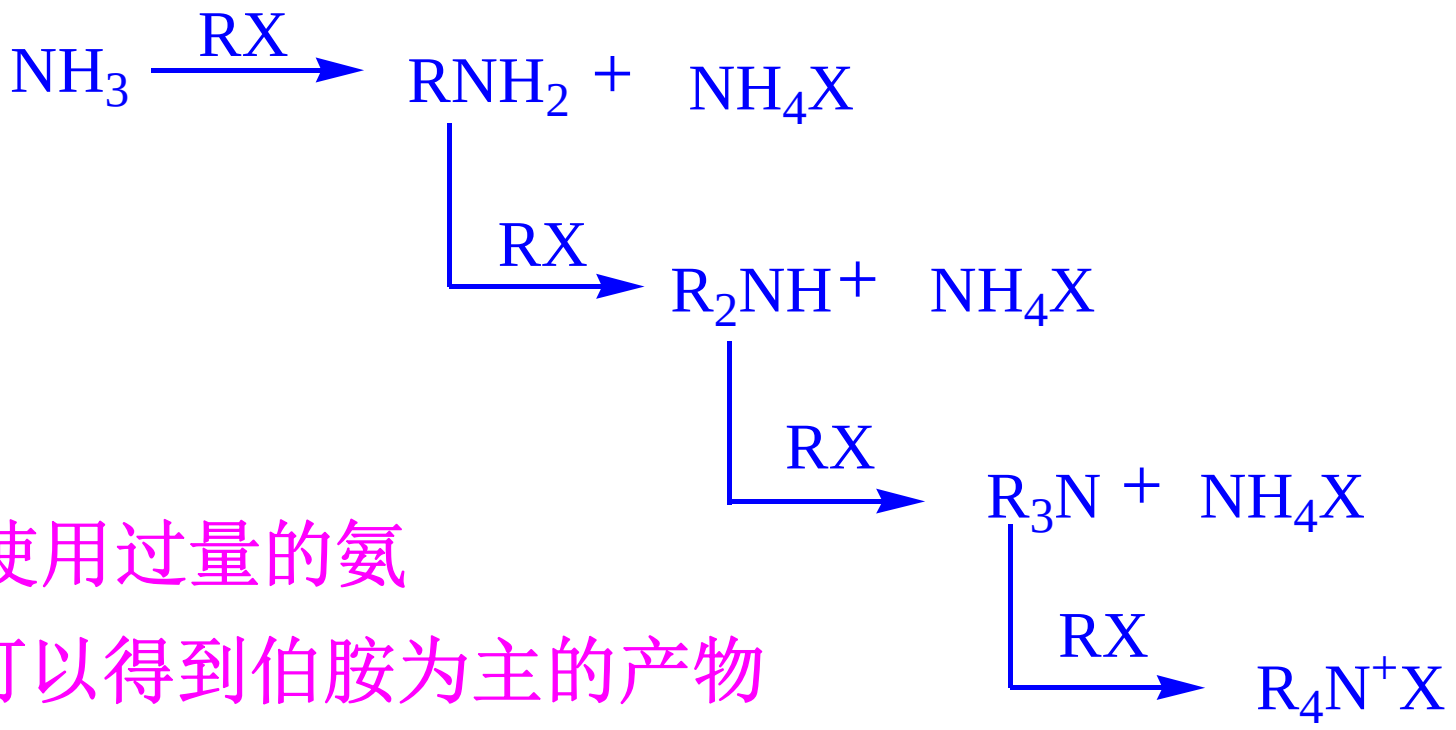
应用：




PhCH2Br
CH3
CH2Ph
+
H3O
CH3
O
CH2Ph
N
CH3
O
Cl
CH2=CHCOOEt
CH2CH2COOEt
Organic Chem

（四）胺的制法

1. 氨的烷基化



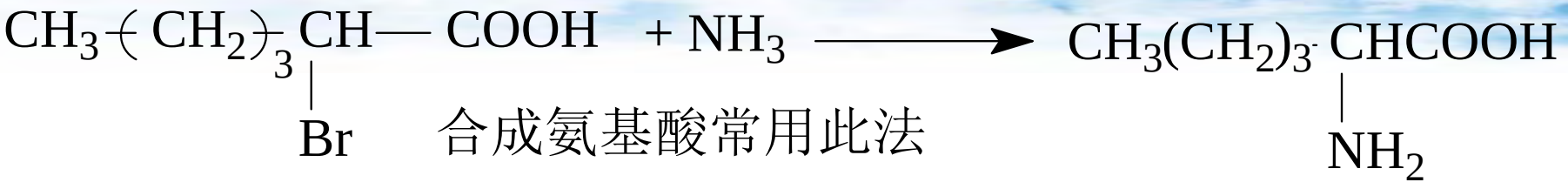
使用过量的氨

可以得到伯胺为主的产物

控制条件, 也可以得到某一胺为主的产物

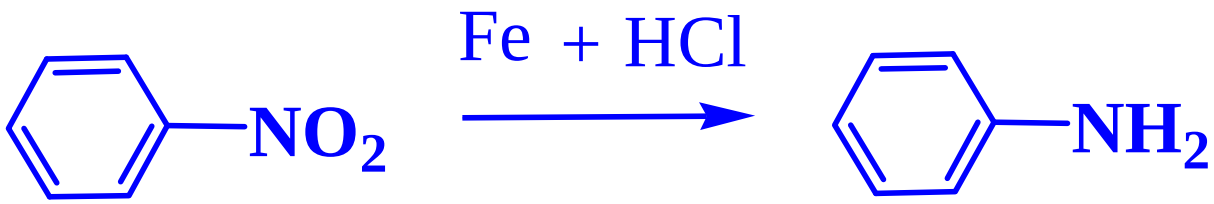
RX, R为1°,(2°,3°易消除)。活性：RI > RBr > RCl

Organic Chem

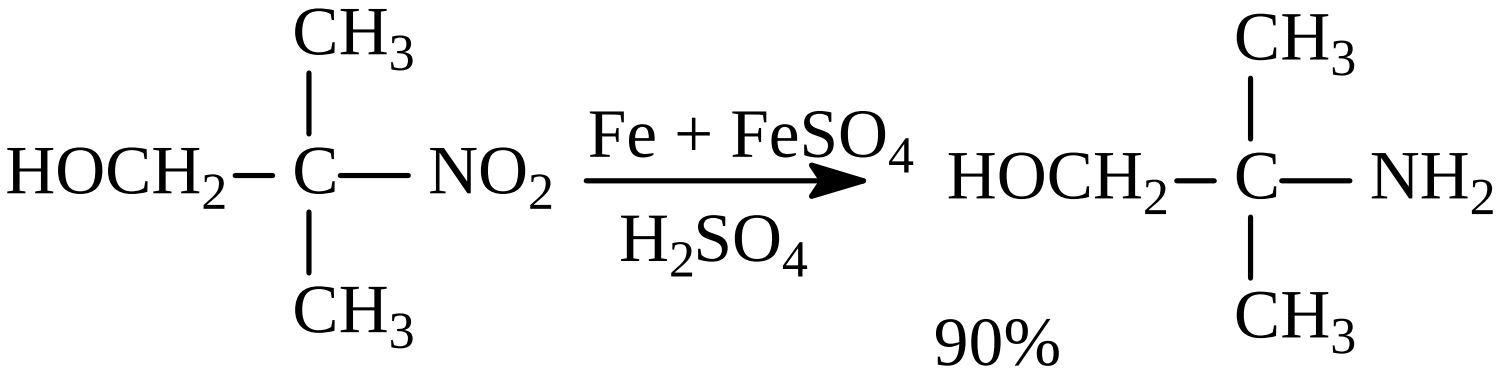


2. 含氮化合物的还原

i. 硝基化合物的还原

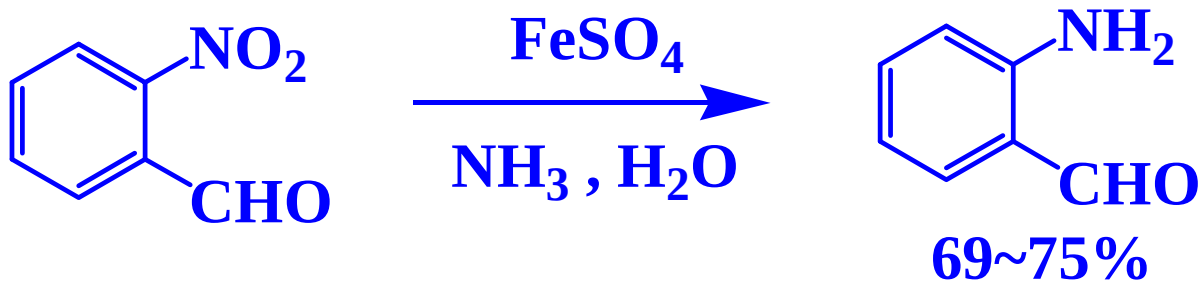


脂肪族硝基化合物亦可：

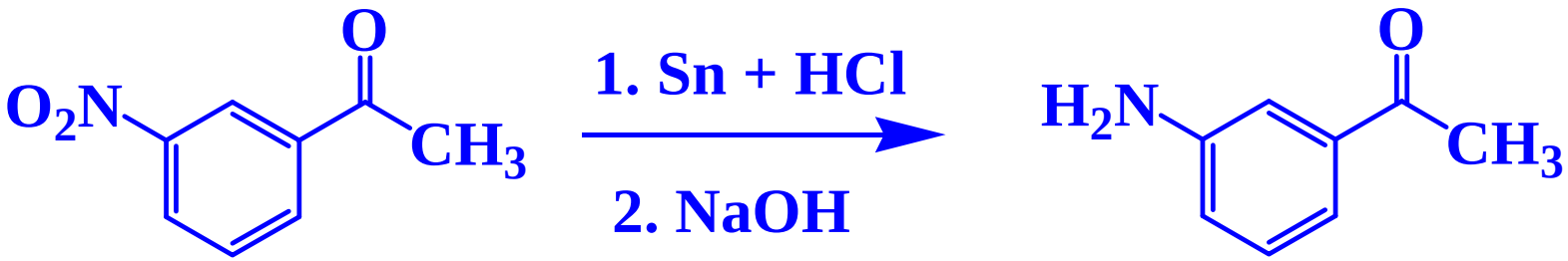


Organic Chem

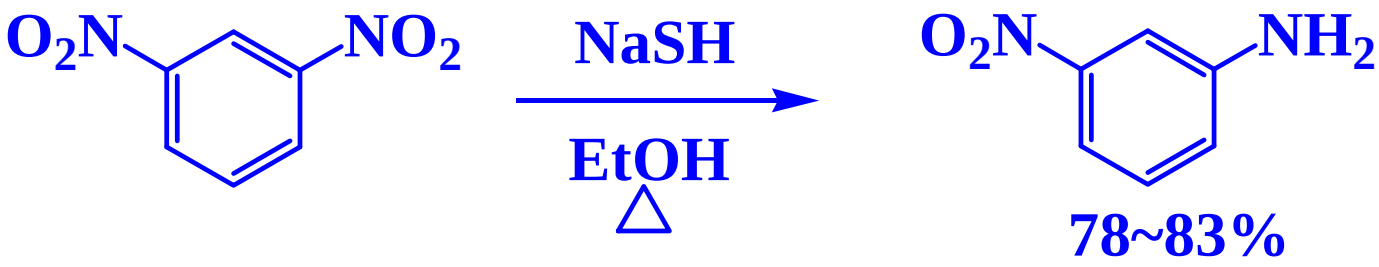
选择性还原



69~75%

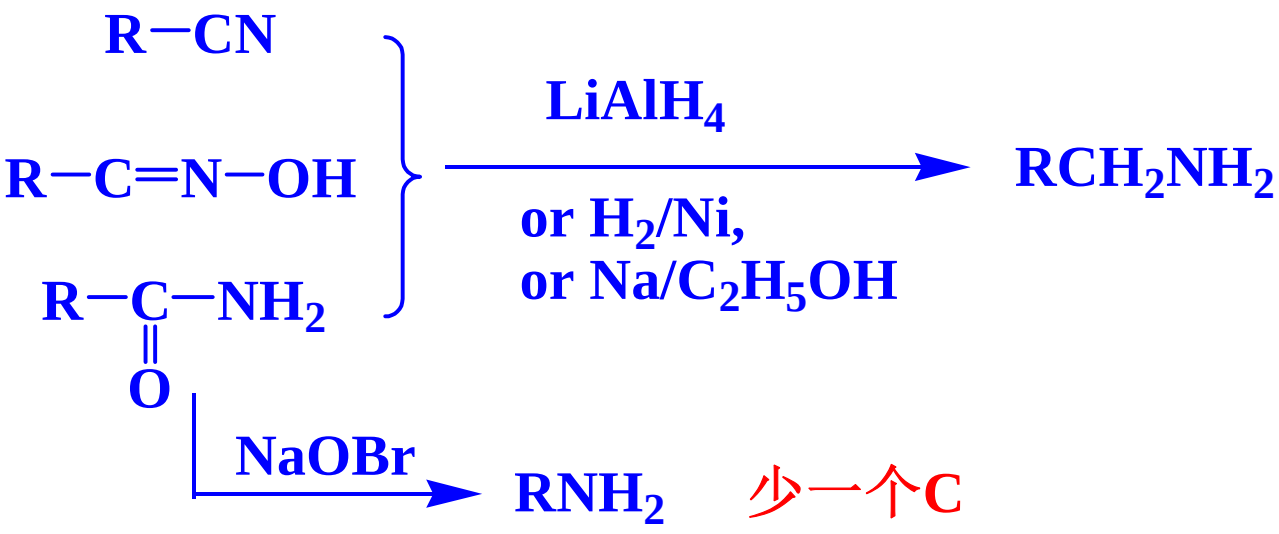


82%

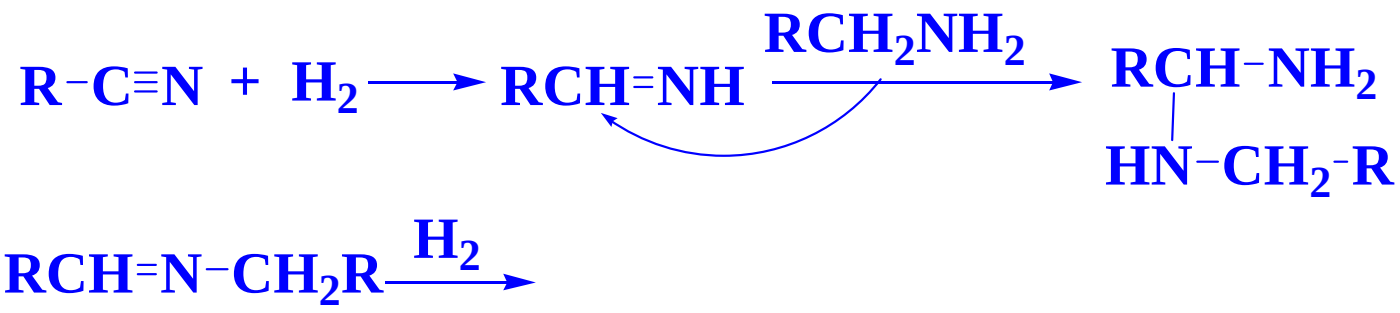


78~83%

ii. 腈、肟、酰胺的还原

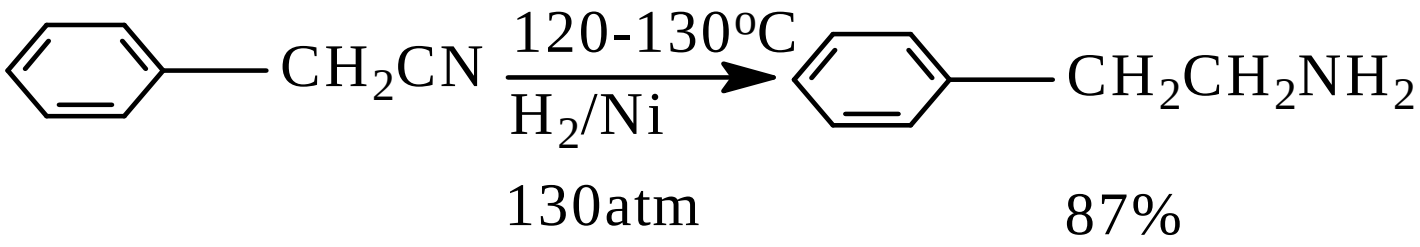


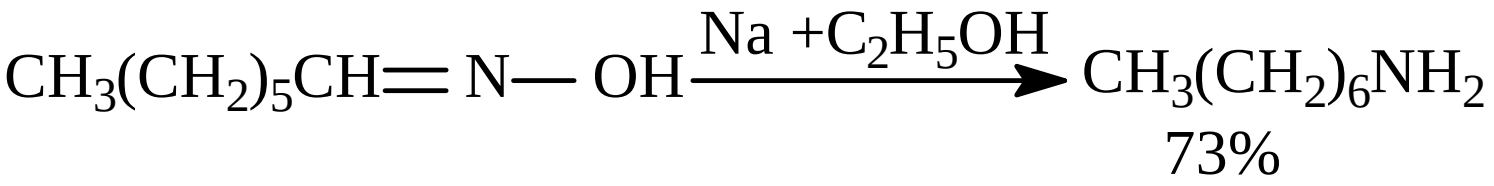
腈催化加氢，除伯胺外，常生成仲、叔胺

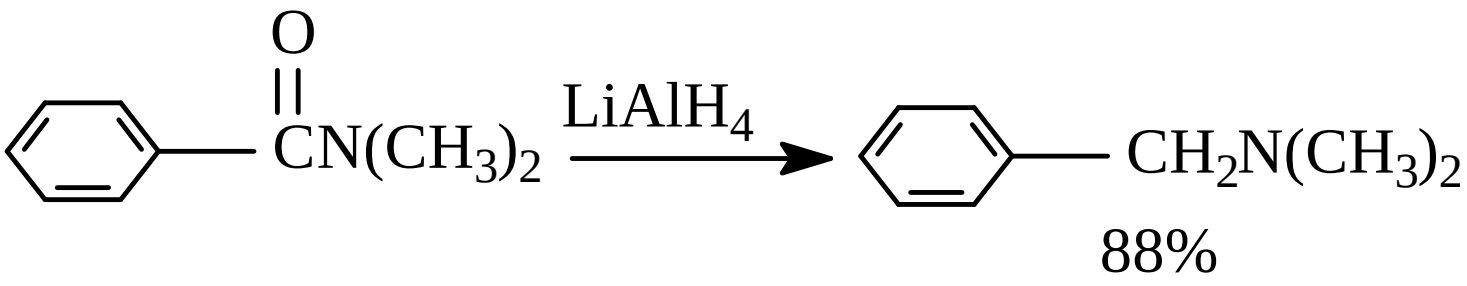


反应中加入Ac_2O，可避免生成仲、叔胺

例：



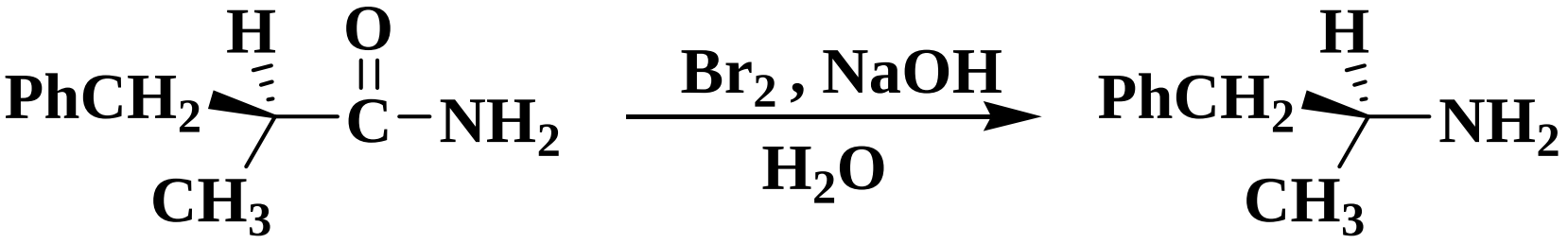




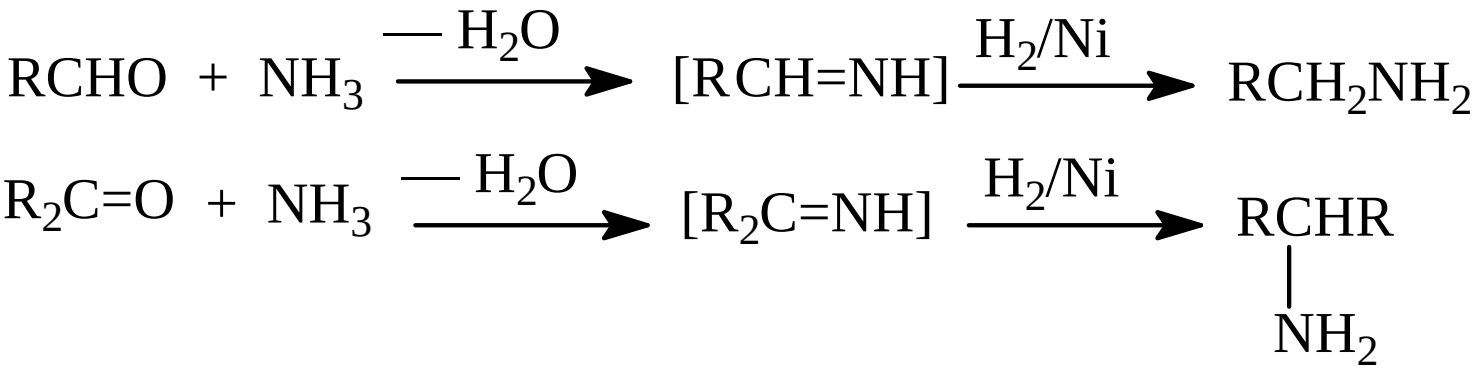
Organic Chem

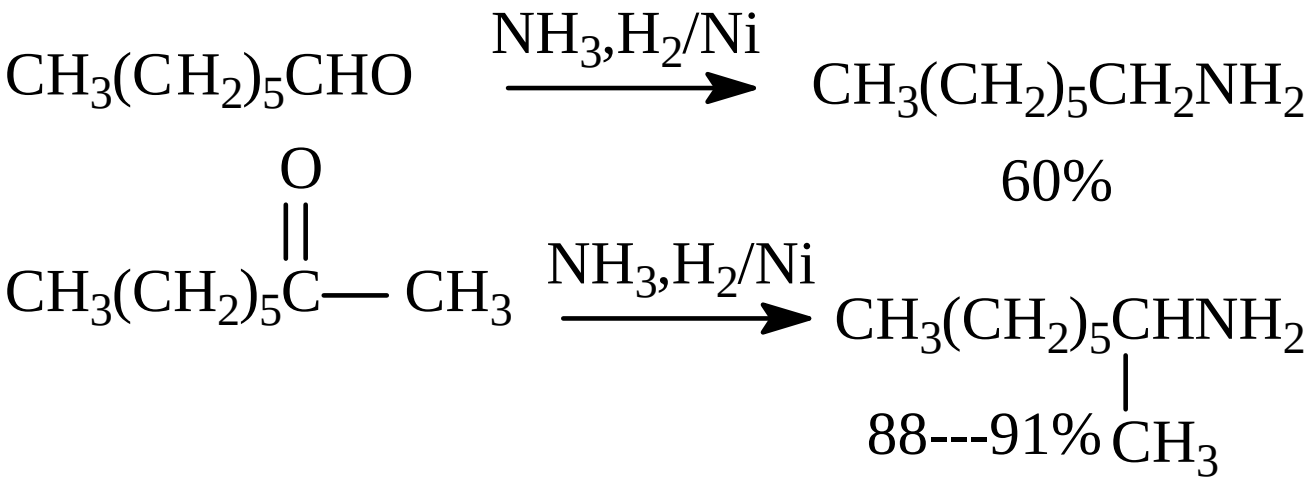
Hoffmann降解：

立体化学——构型保持



3. 醛酮的还原胺化


RCHO + NH3
— H2O
[RCH=NH]
H2/Ni
RCH2NH2
R2C=O + NH3
— H2O
[R2C=NH]
H2/Ni
RCHR
NH2


CH3(CH2)5CHO
NH3,H2/Ni
CH3(CH2)5CH2NH2
60%
O
CH3(CH2)5C— CH3
NH3,H2/Ni
CH3(CH2)5CHNH2
CH3
88---91%

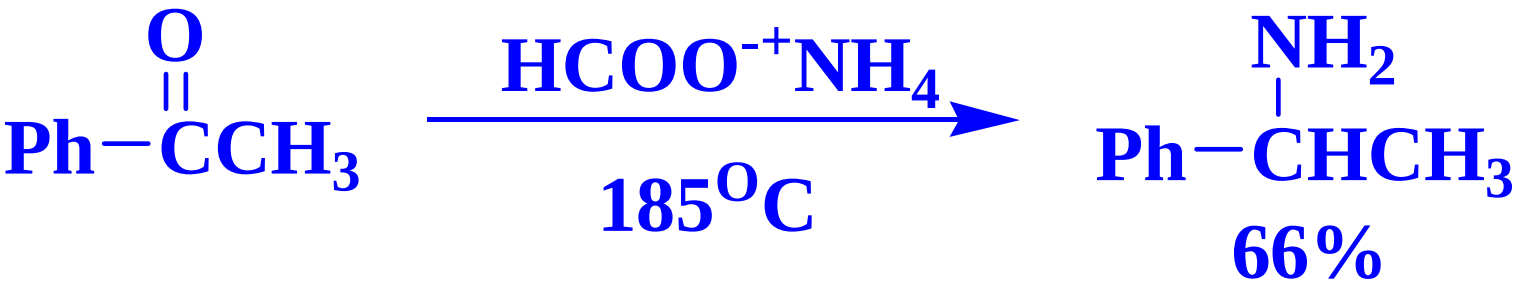
生成的伯胺有可能和醛酮再反应生成仲、叔胺

$$PhCHO + NH_3 \xrightarrow[70\sim90^{O}C]{H_2/Ni,\ 9MPa} \text{苄胺} + \text{二苄胺}$$

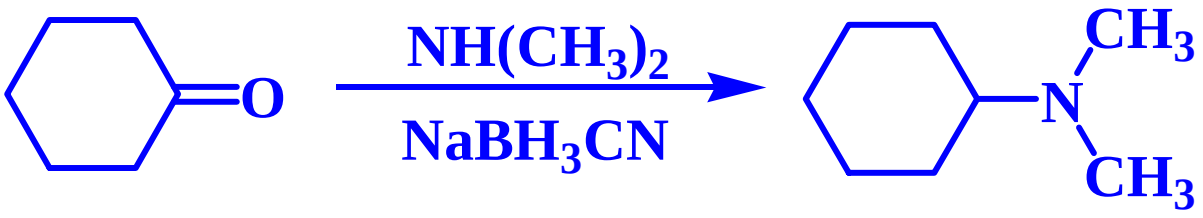
1mol 1mol 89.4%

2mol 1mol 80.8%

R.Leukart改进这个反应：

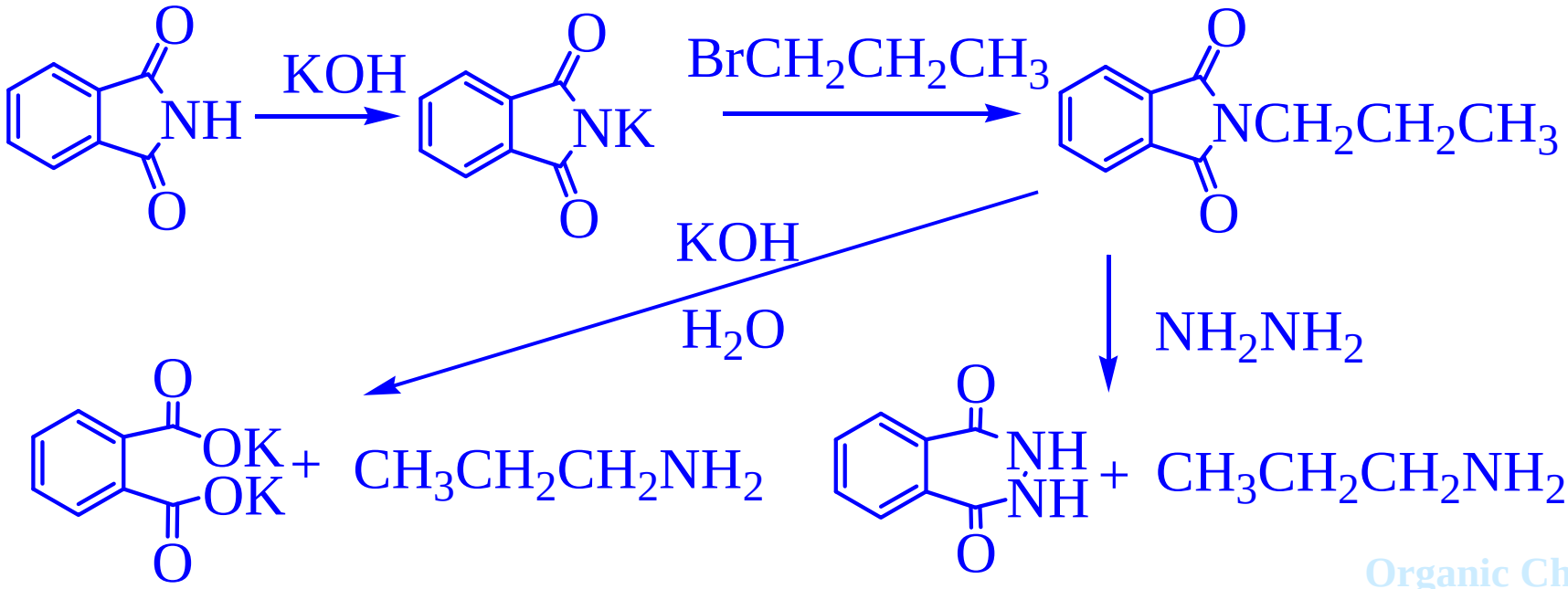


二级胺



三级胺

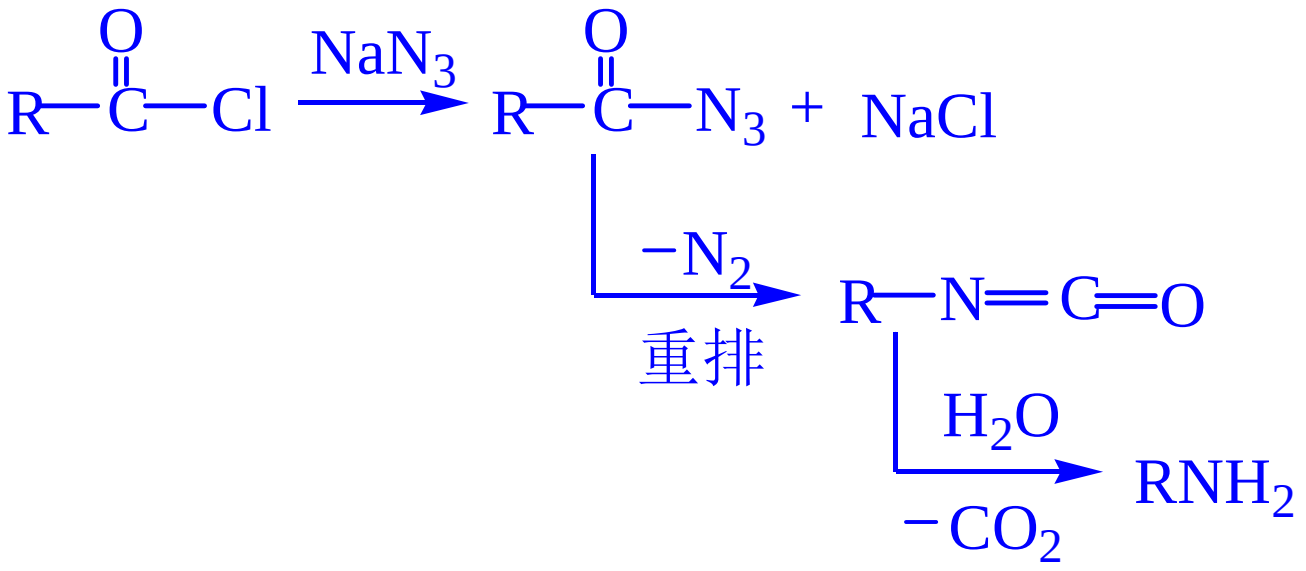
4. S.Gabriel (盖布瑞尔)合成法

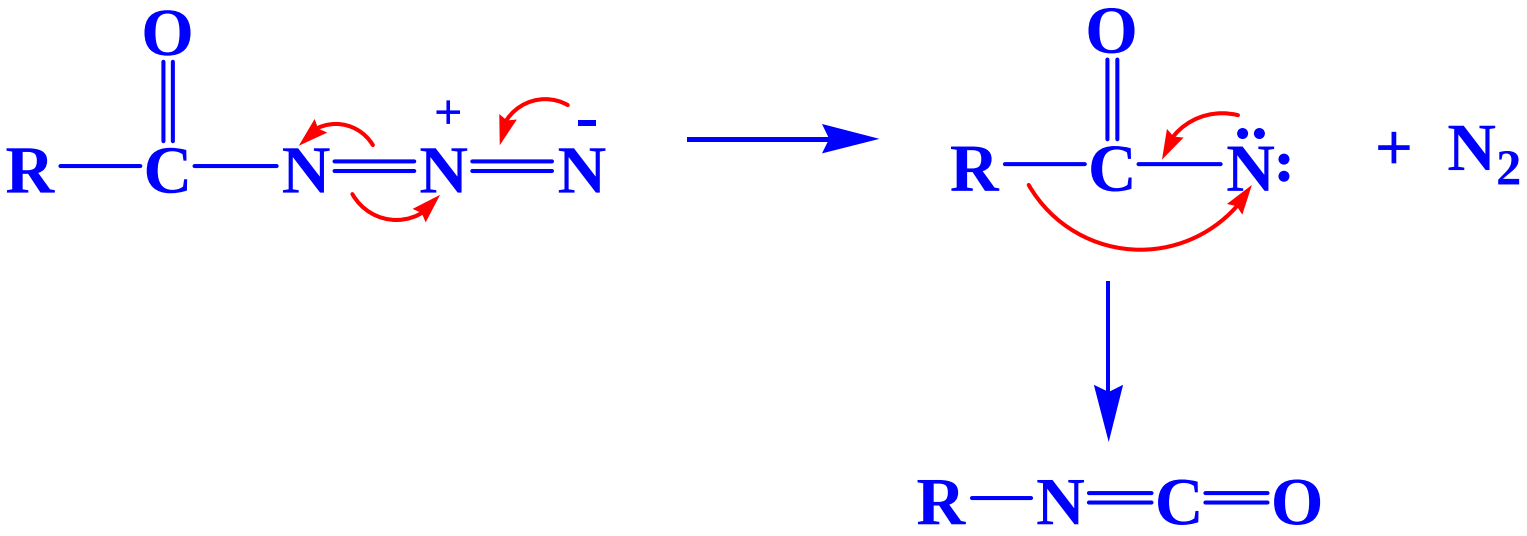


Organic Chem

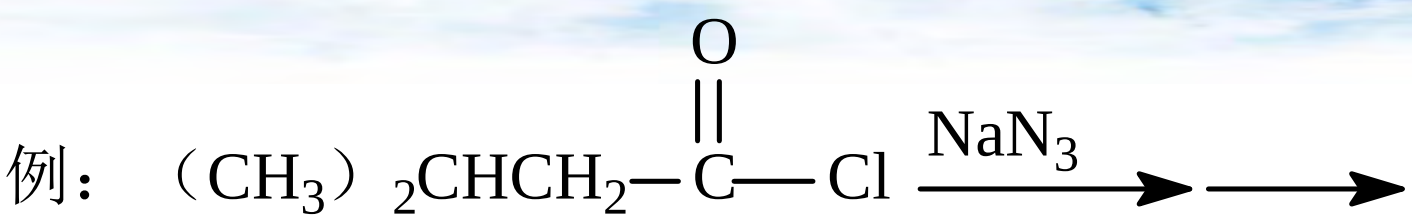
5. 从羧酸衍生物合成

T.Curtius重排：

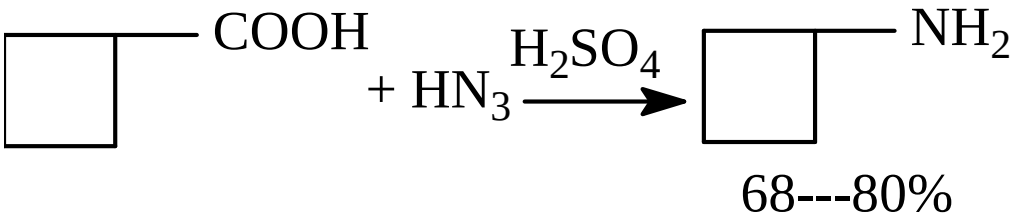




Organic Chem

例： 

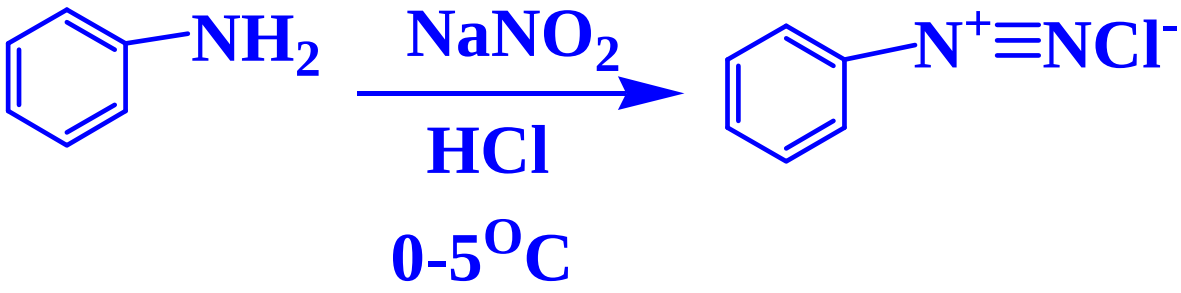
C.L.A.Schmidt.改进此法，用羧酸与等摩尔HN_3于惰性溶剂中在H_2SO_4存在下缩合：



Organic Chem

(五）芳胺的重氮化及重氮盐的反应

$$Ar{-}NH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl \xrightarrow{0\sim 5^{O}C} Ar{-}N_2^{+}Cl^{-} + NaCl + H_2O$$

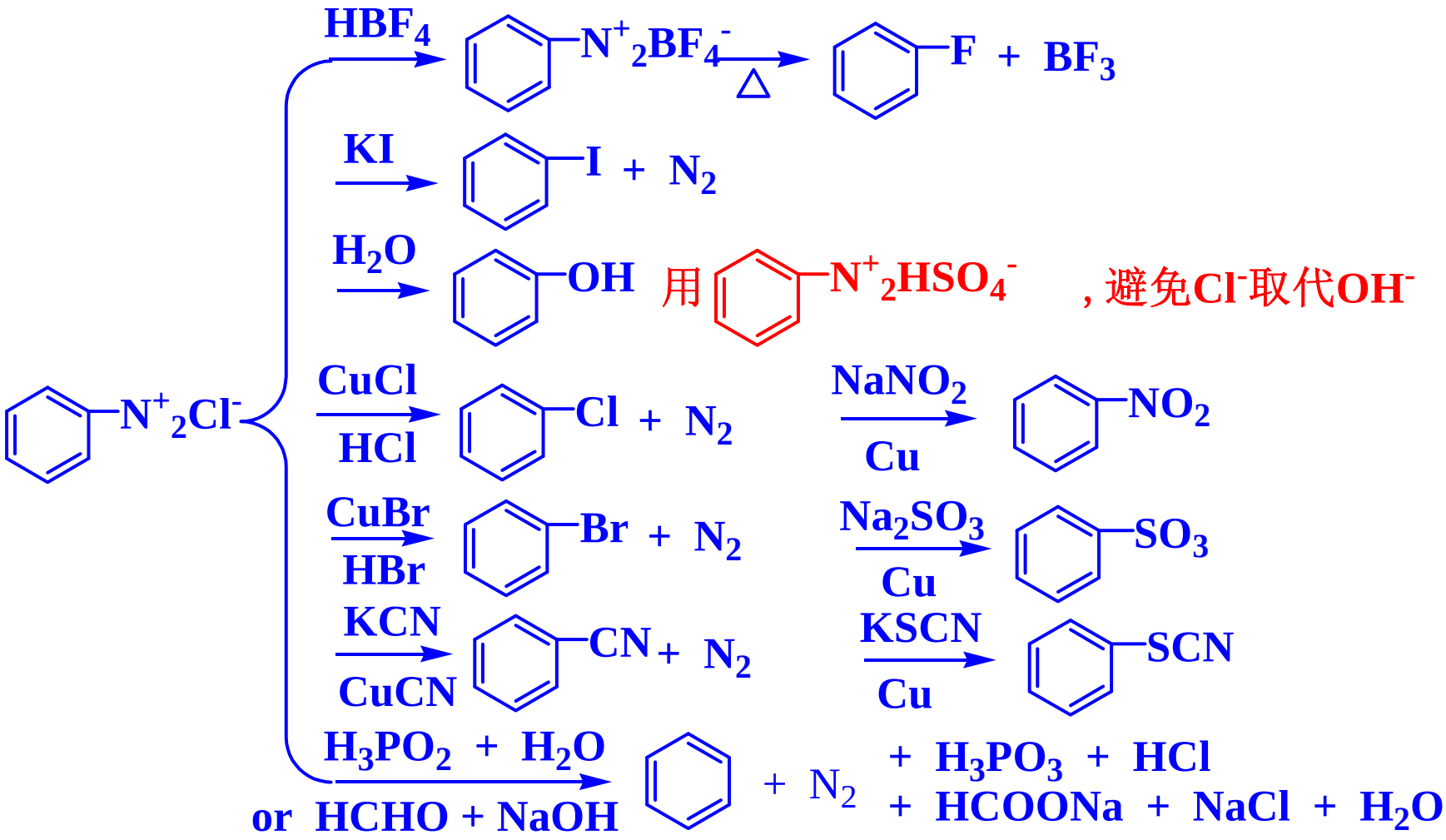


低温
酸性
} 在此条件下, 重氮盐稳定

Organic Chem

1. 重氮盐的取代反应

——制取芳香取代产物的重要反应

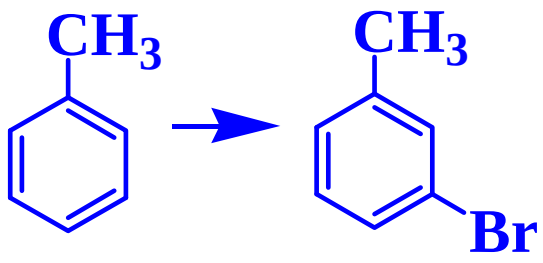


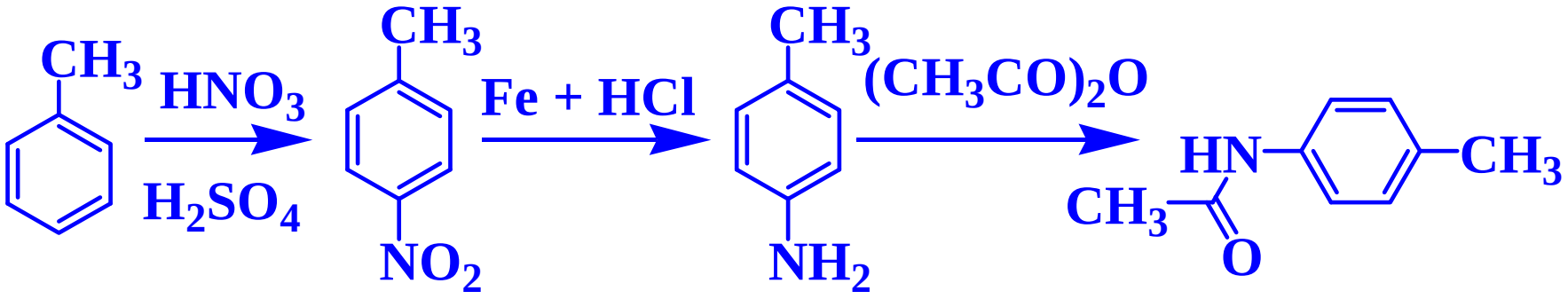
最早用C_2H_5OH，只有50~60%的产率

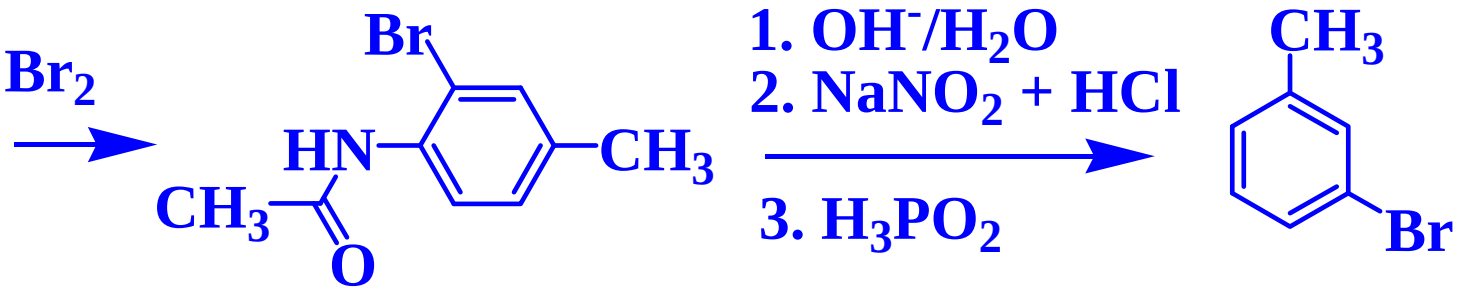
Organic Chem

制备上的应用

i.

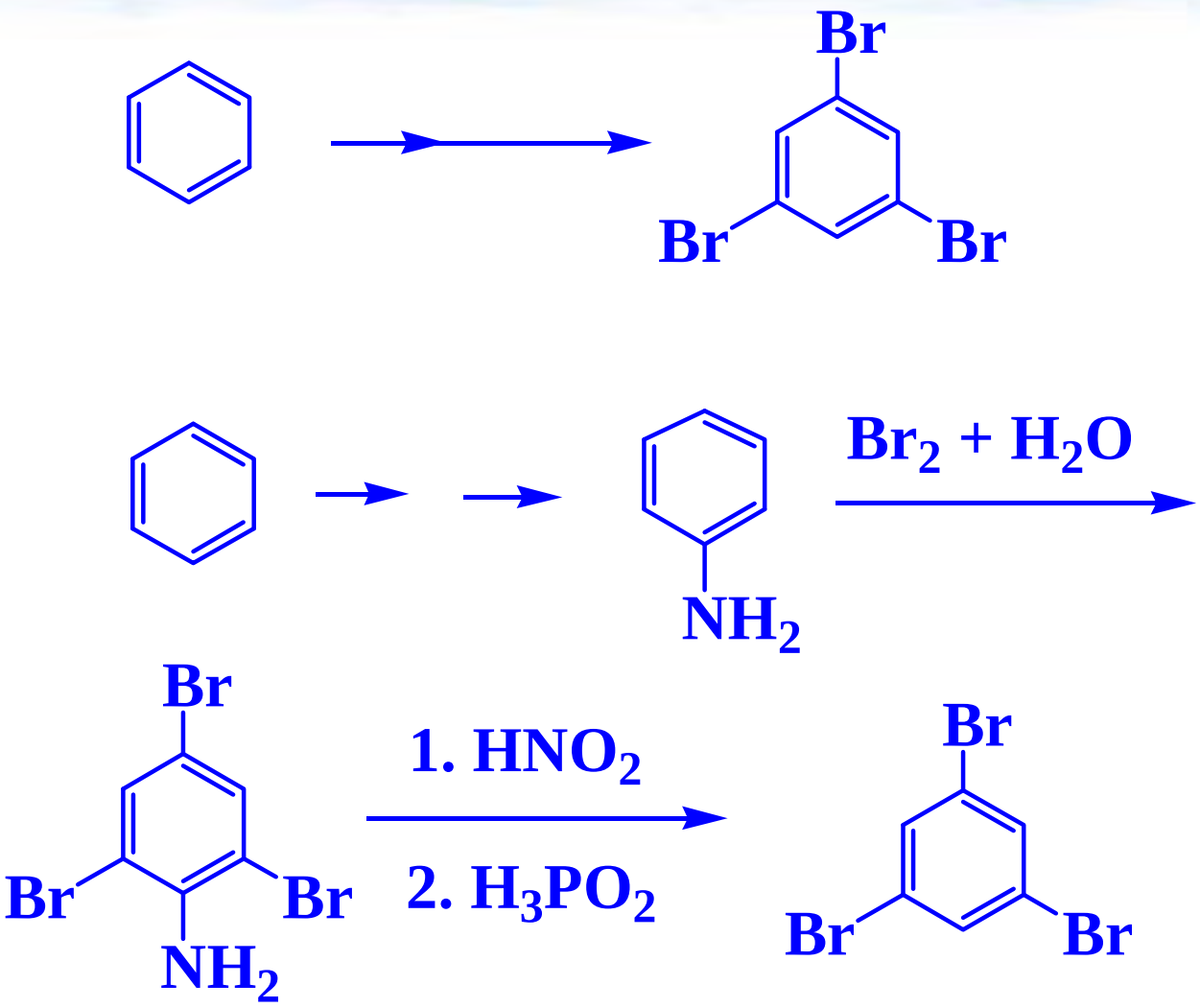




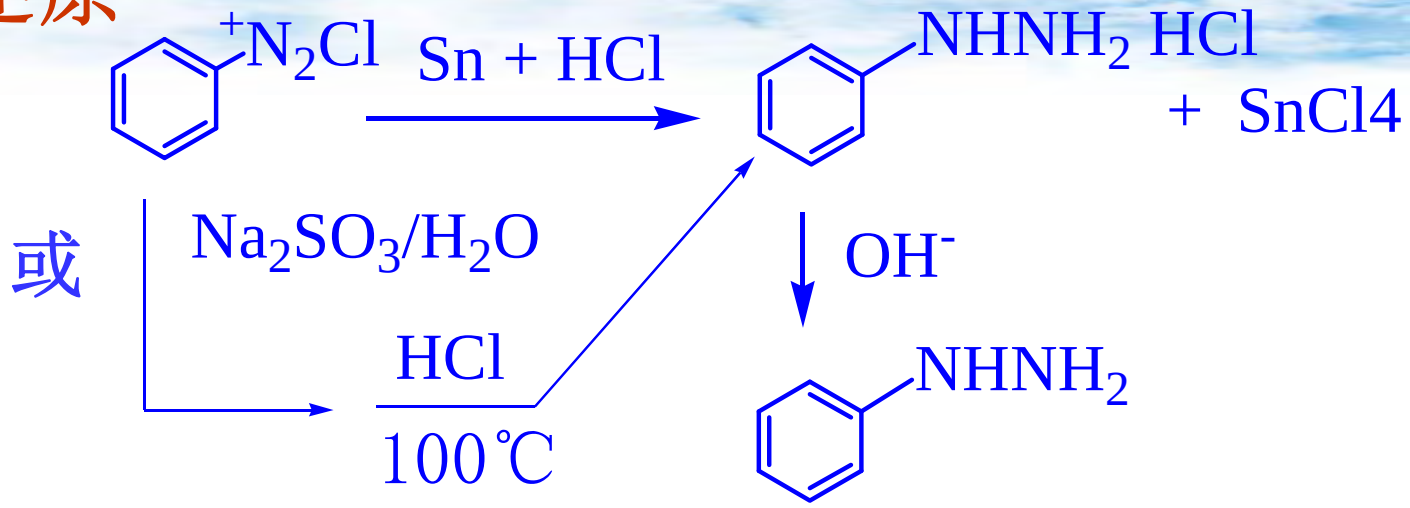


Organic Chem

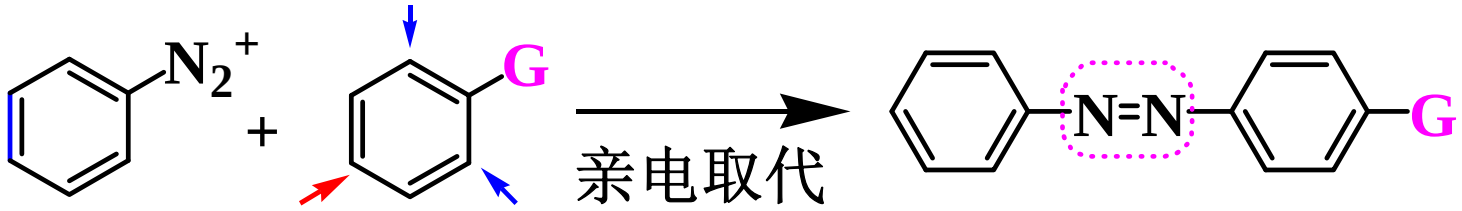
ii.



2. 重氮盐的还原



3. 偶联反应



G是强的给电子基（OH、OCH_3 、NH_2 、NHR等）

取代发生在对位

若对位已有取代基
则进入邻位

发色基团，有鲜艳的颜色
——偶氮染料

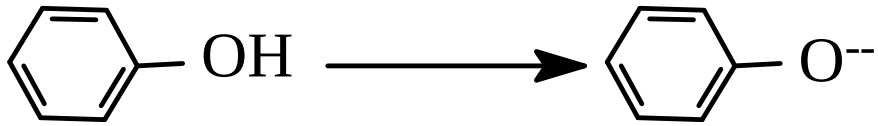
Organic Chem

对偶联组分的要求

①有强的给电子基

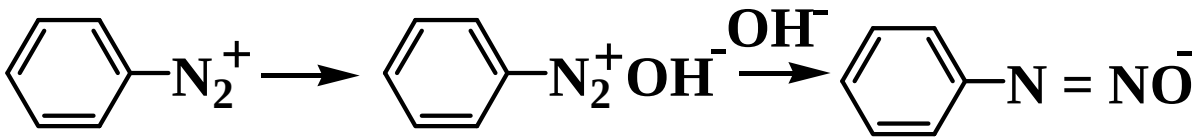
②反应的酸碱性要求严格

对苯酚 ：中性 → 弱碱性有利：



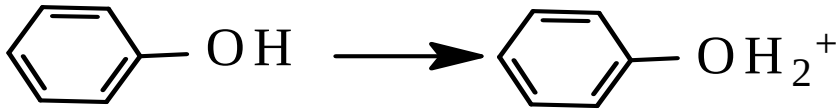
给电子能力增强

若碱性太强，则：



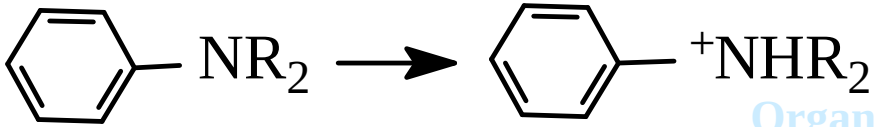
非亲电进攻试剂，不能偶联

酸性，则：



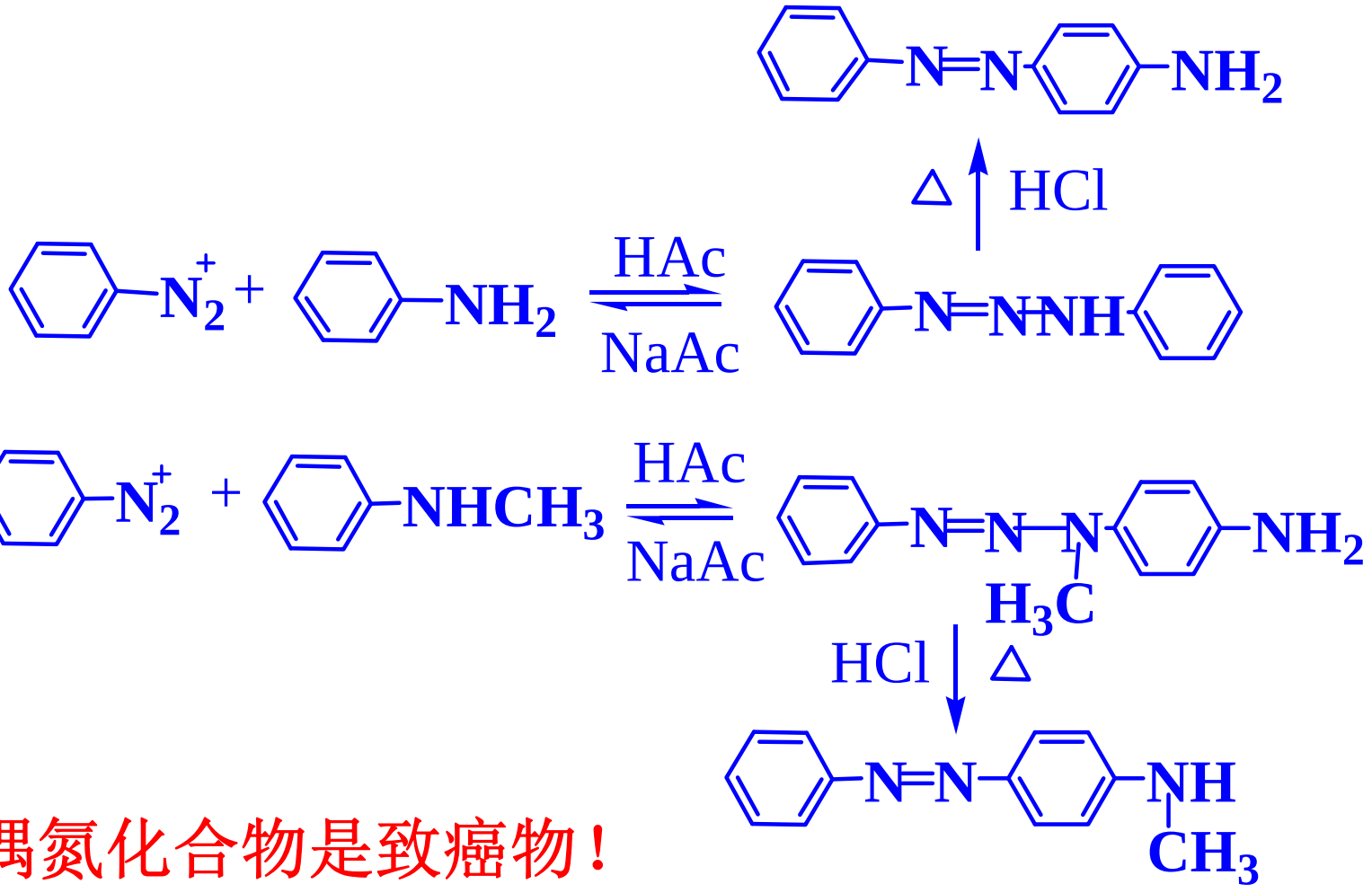
对苯胺：中性 → 弱酸性有利：　重氮盐含量高

但若太酸，则 ：



Organic Chem

对苯胺：在中性或酸性条件下，重氮盐 进攻的是氨基的氮原子，生成重氮氨基化合物，必须在强酸中加热，才能重排为偶氮化合物。



许多偶氮化合物是致癌物！

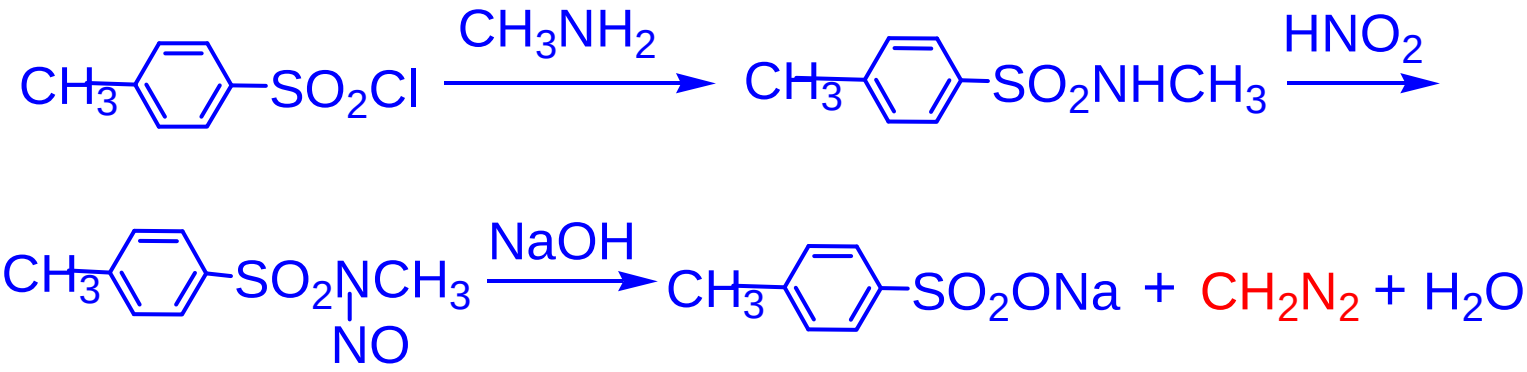
Organic Chem

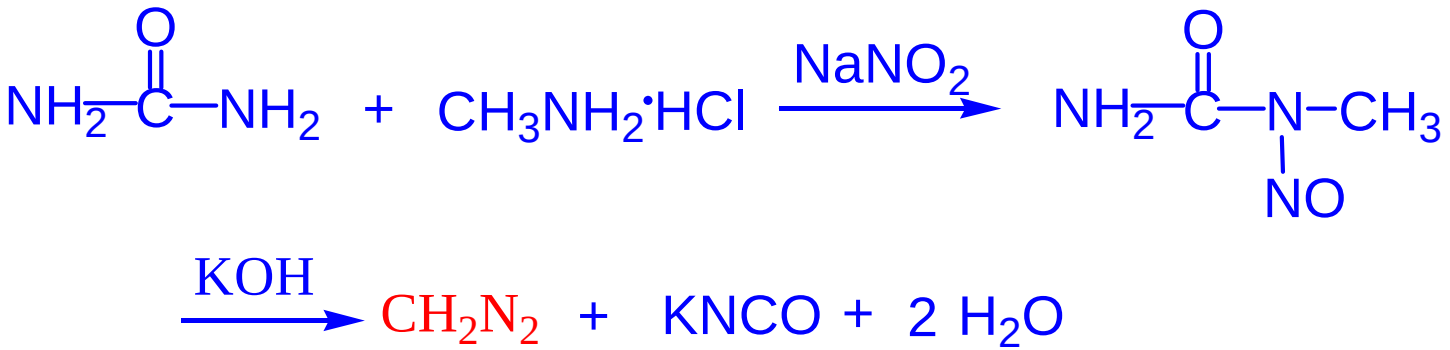
三、重要的重氮化合物

1. 重氮甲烷： CH_2N_2

黄色气体，剧毒，易燃，不便贮存，重要的有机合成试剂。

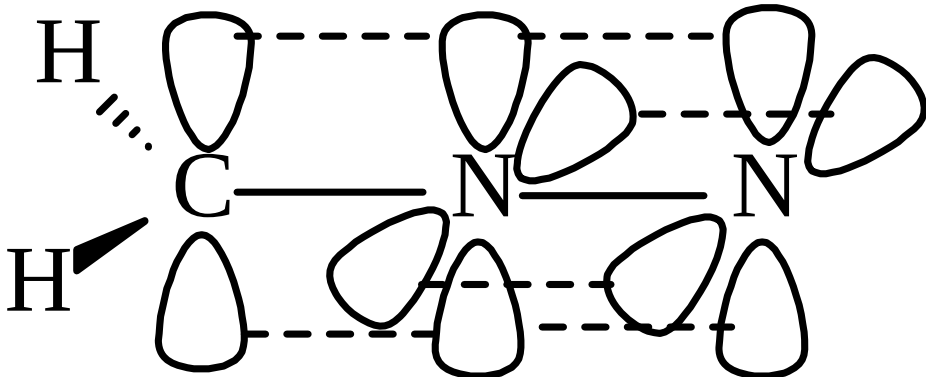
制备：

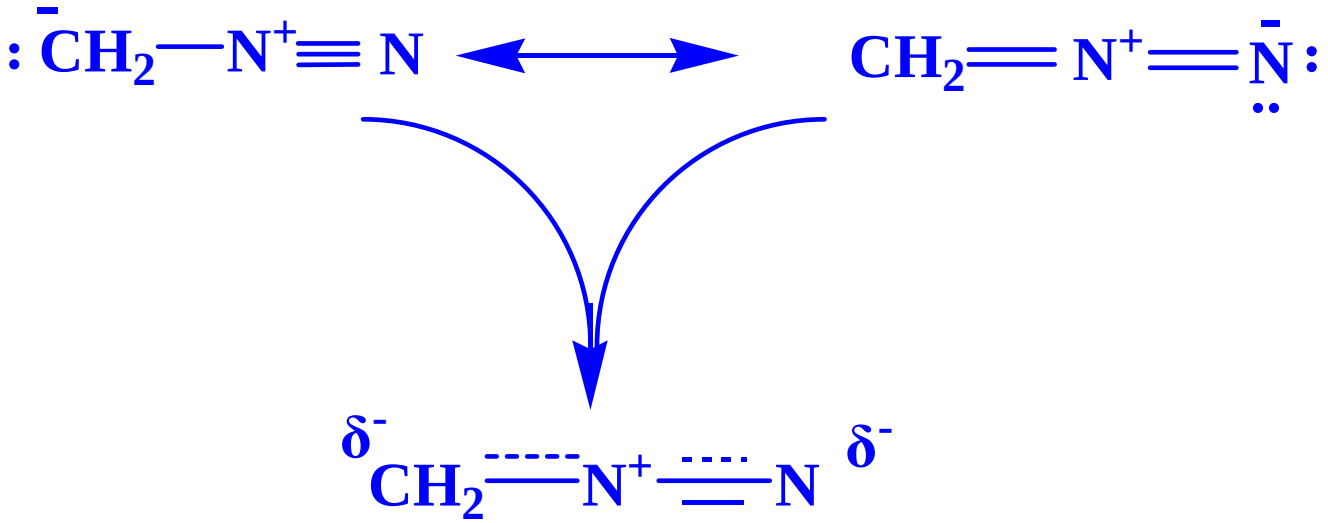




Organic Chem

结构：

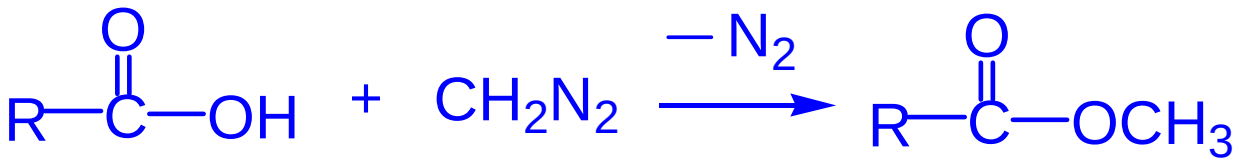


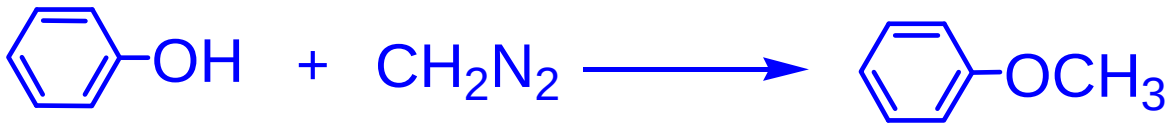


Organic Chem

重要化学反应：

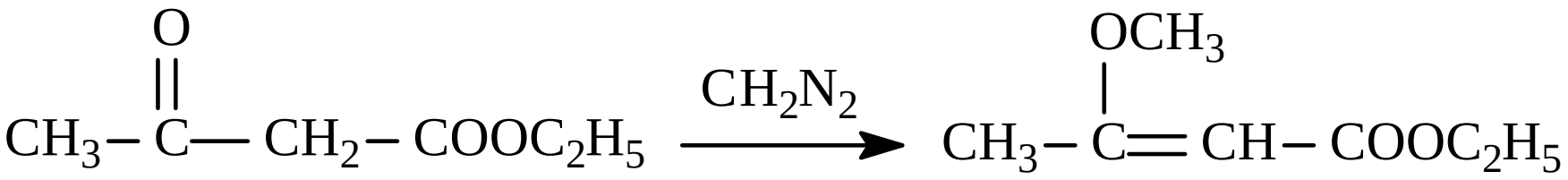
（1）与酸性化合物的反应（甲基化试剂）：





优点：

- 易溶于有机溶剂
- 反应快，产率高
- 本身就是指示剂

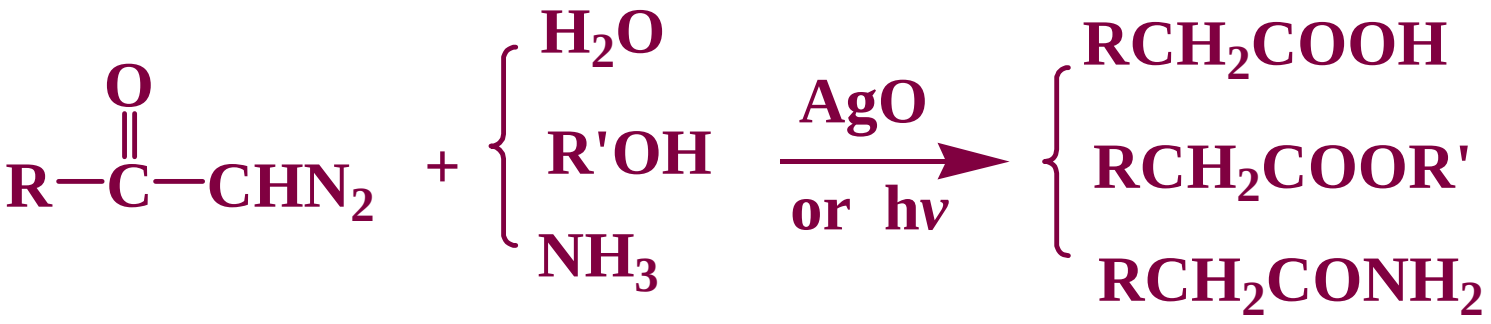


Organic Chem

（2）重氮甲烷与酰氯的反应

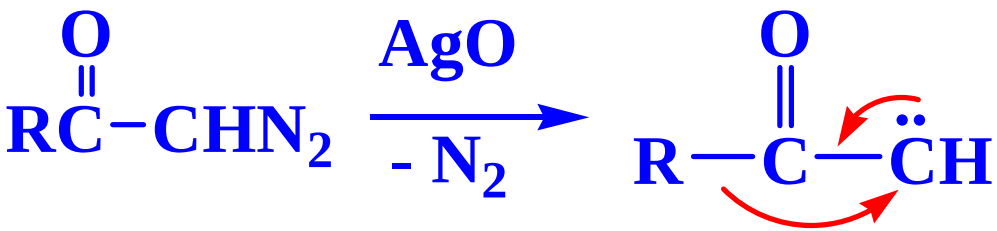
Arndf-Eister反应

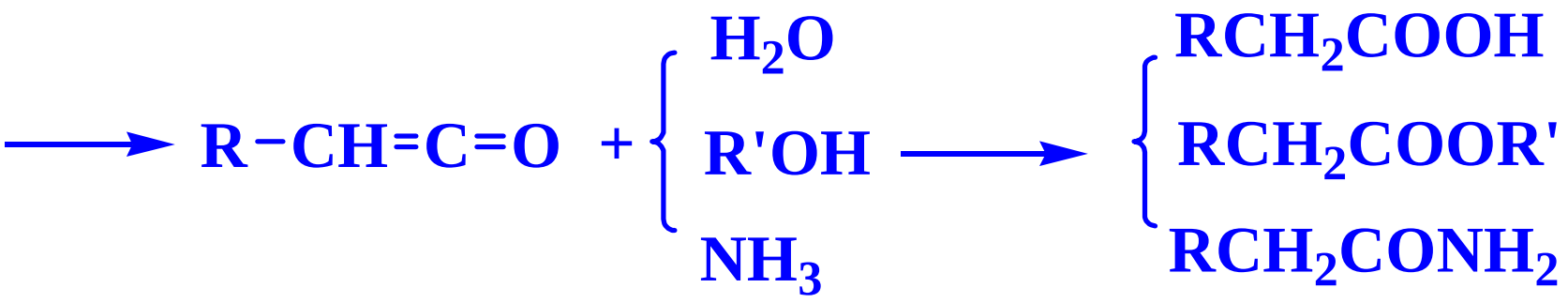
——使羧酸增加一个 C原子的重要方法



Organic Chem

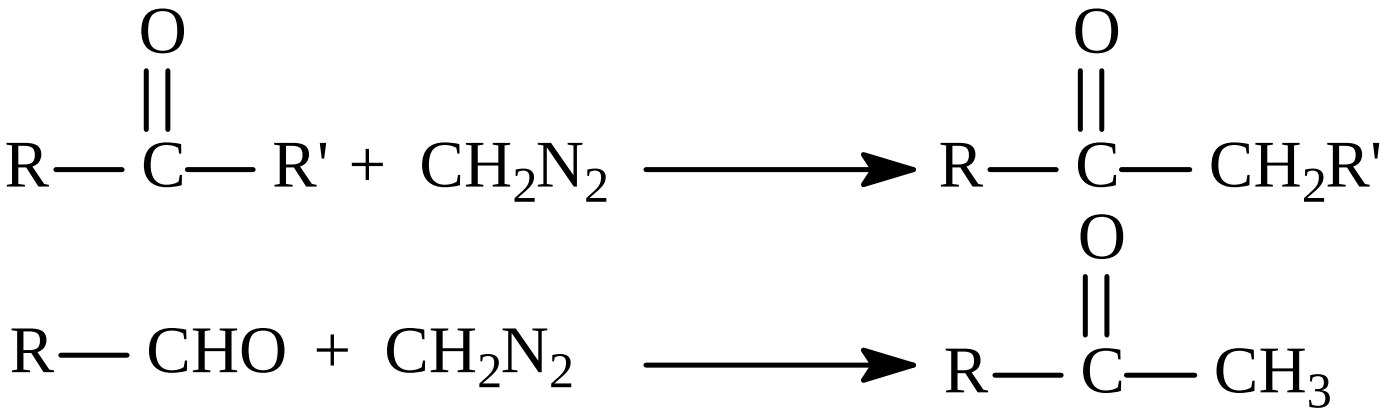
历程：

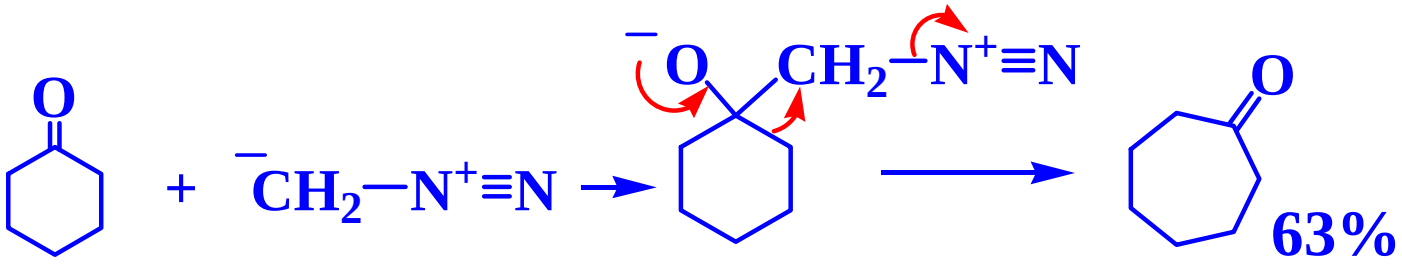


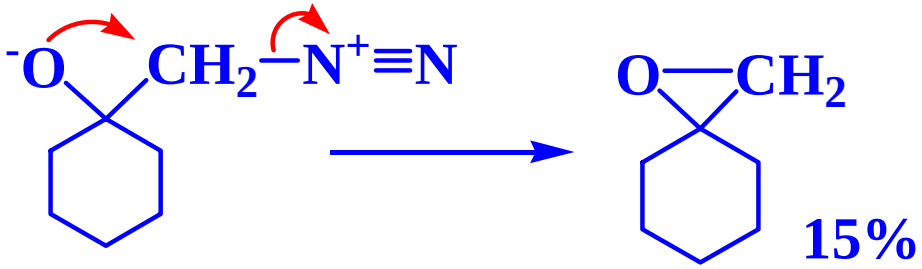


Organic Chem

（3） 与醛酮的反应

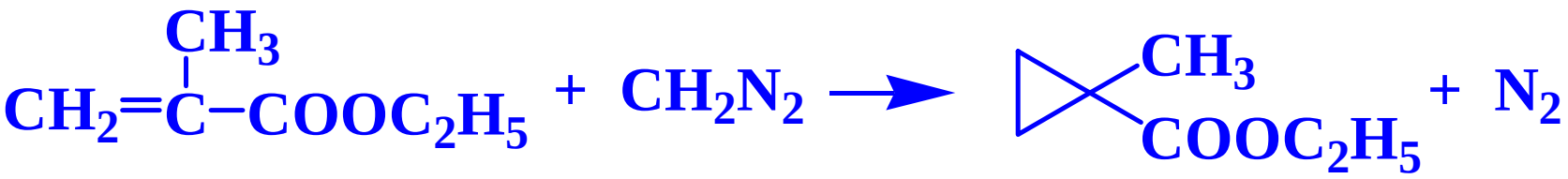




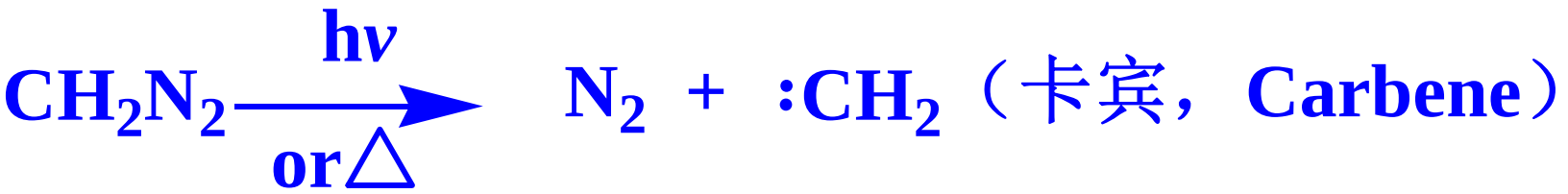


Organic Chem

（4）与不饱和化合物的反应



历程：



卡宾C原子上两个未成键电子可以：

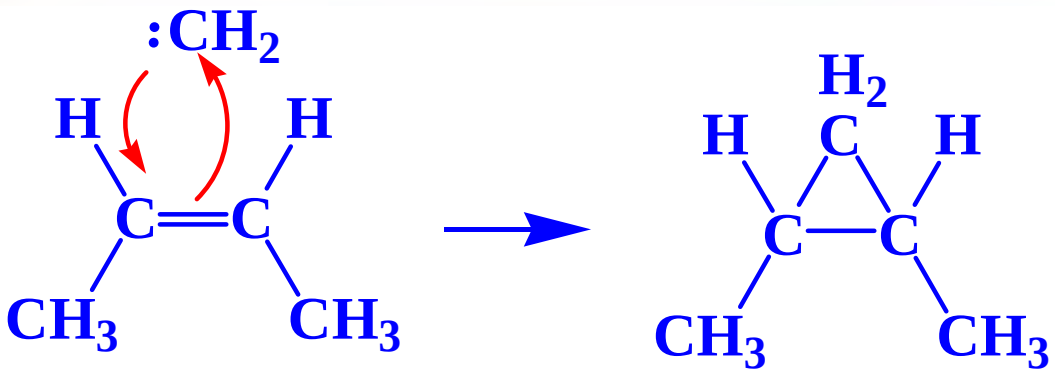
共占一个轨道，自旋相反——单线态　高能量

各占一个轨道，自旋平行——三线态　低能量

△E=11千卡/mol

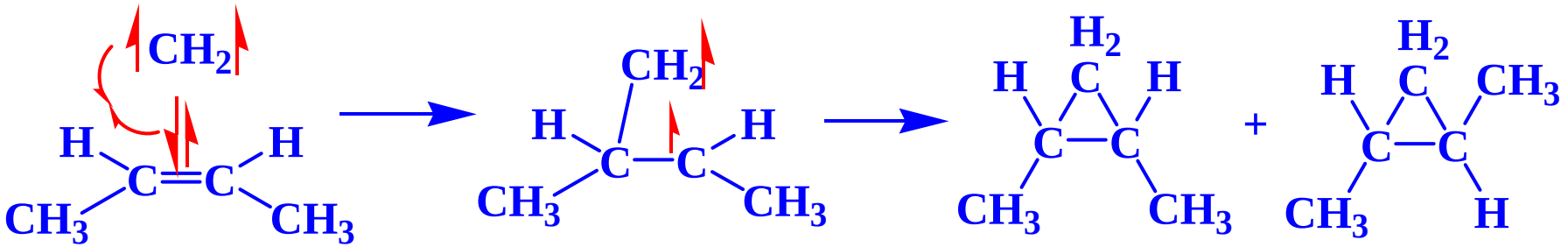
Organic Chem

若卡宾以单线态和双键加成：



顺式加成

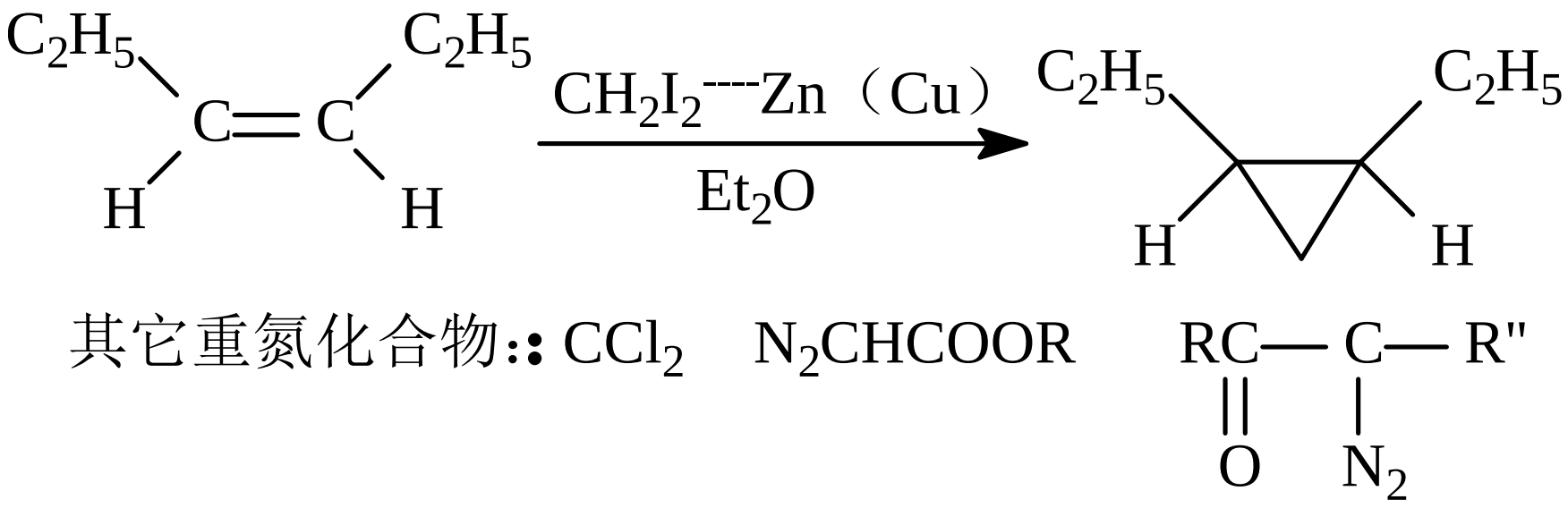
若卡宾以三线态和双键加成：



顺+反的产物

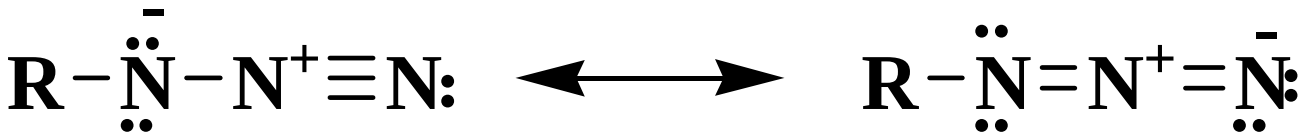
Organic Chem

Simmons-Simth反应：



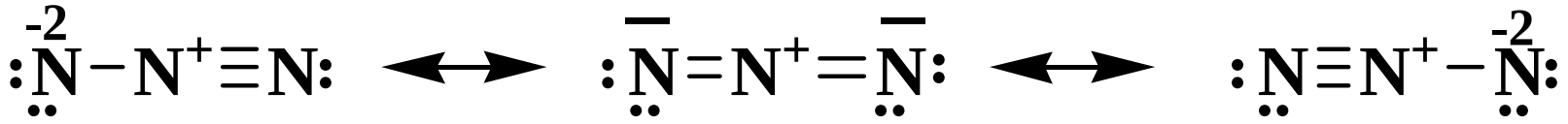
其它重氮化合物：CCl_2　$N_2CHCOOR$　RC(=O)—C(N_2)—R"

四、叠氮化合物(Azides)R-N_3和氮烯(Nitrene)



纯烷基叠氮化合物易爆

叠氮酸HN_3是弱酸，pKa=11，其负离子结构为：



两端的氮原子有很强的亲核性，容易与卤代烷，

酰卤，芳香重氮盐反应。

Organic Chem

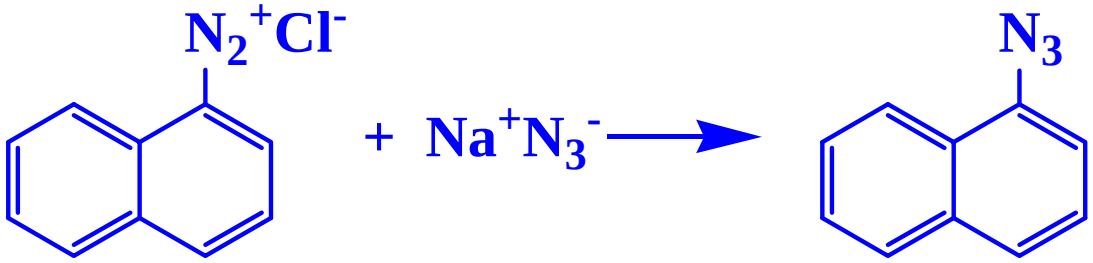
1. 叠氮化合物的制备

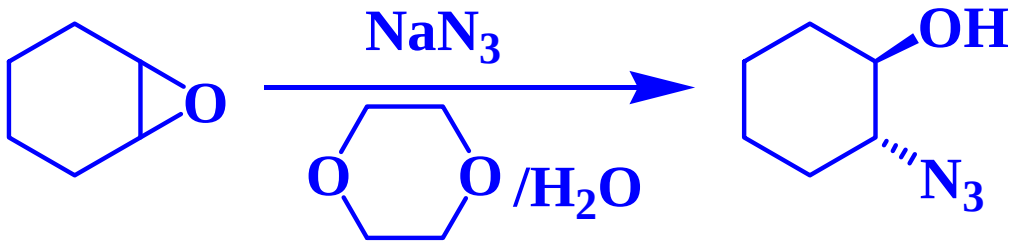
$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + Na^+N_3^- \xrightarrow[90\%]{C_2H_5OH/H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2N_3 + NaBr$$

由于是弱碱而强亲核性，特别适于与仲卤代烷反应

$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 + Na^+N_3^- \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\displaystyle N_3}{\underset{|}{C}}HCH_3 + NaBr$$

$$Ph{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}Cl + Na^+N_3^- \longrightarrow Ph{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}N_3 + NaCl$$

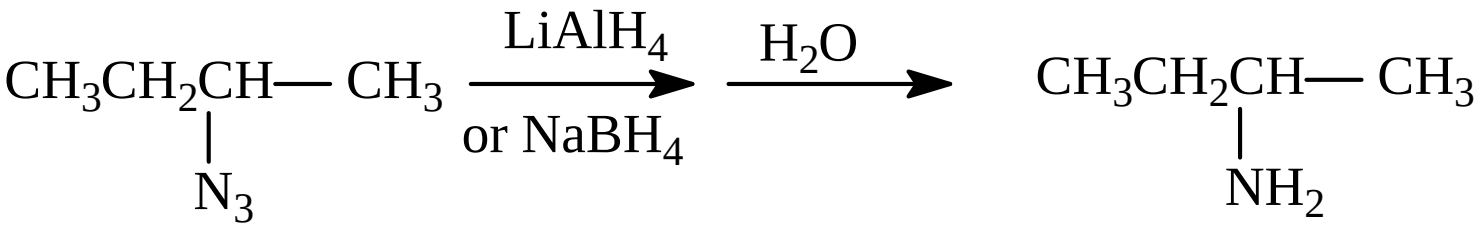


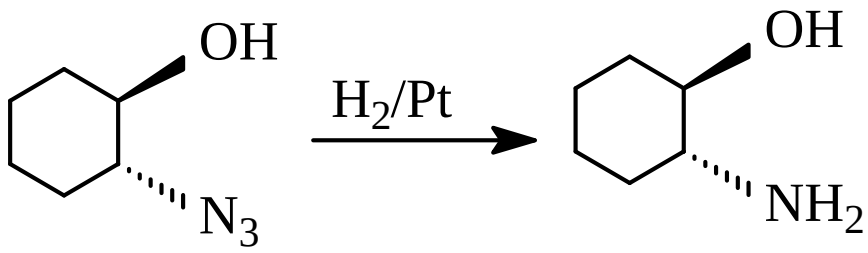


Organic Chem

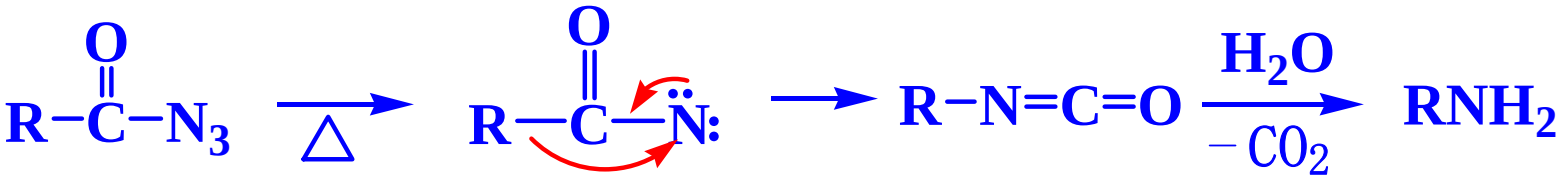
2. 叠氮化合物的反应

(1)还原反应：

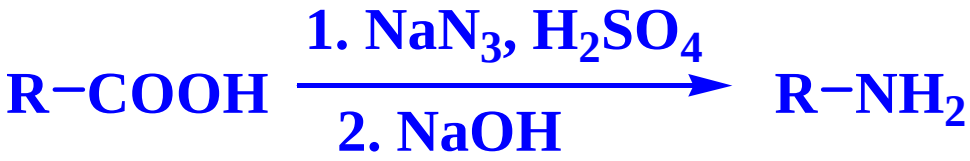




(2)酰基叠氮化物的Curtius重排：

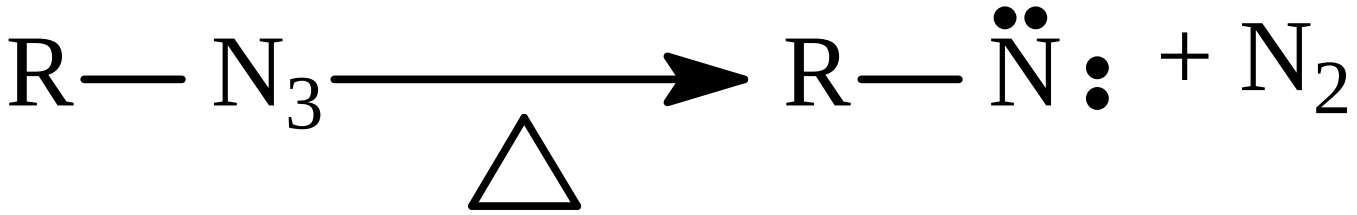


少一个C的胺



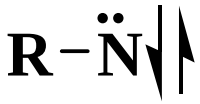
Organic Chem

3. 氮烯

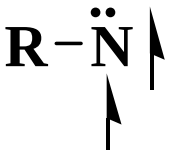


与卡宾相似，也有两种电子构型：

单线态：

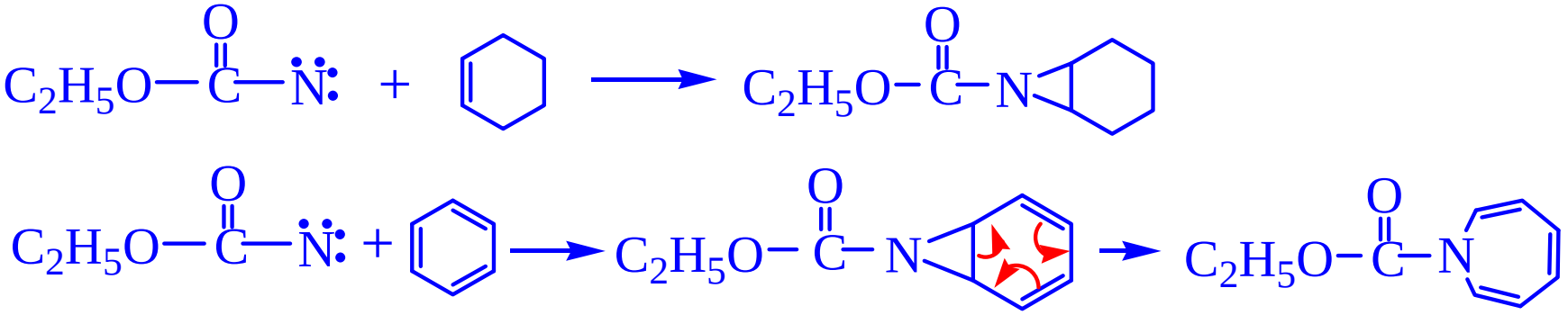


三线态：



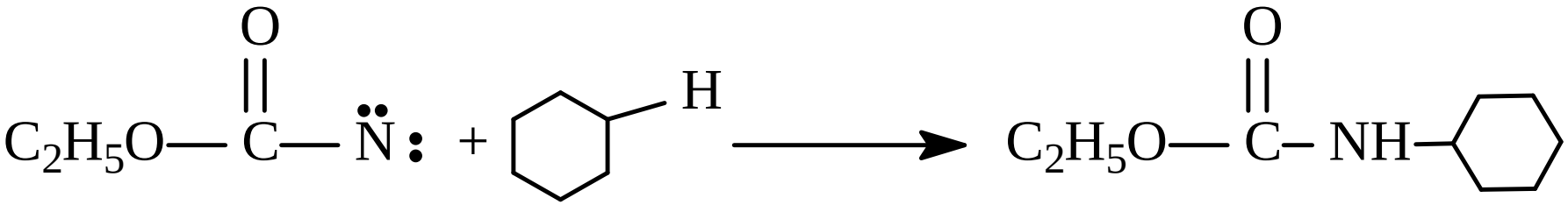
发生与卡宾相似的反应

（1）对双键的插入反应



氮杂卓

（2）与C-H键的插入反应

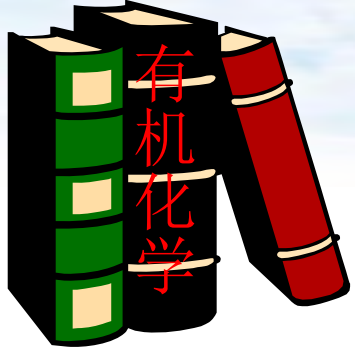


Organic Chem

The End

The End

Thanks for Your Attention



第十五章

含硫、磷和硅的有机化合物

University of Science and Technology of China

§一 电子结构和成键特征

	第四主族	第五主族	第六主族
二周期	C	N	O
三周期	Si	P	S

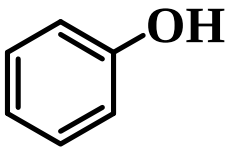
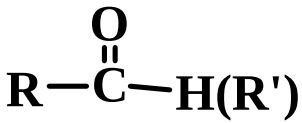
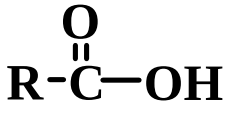
相似：

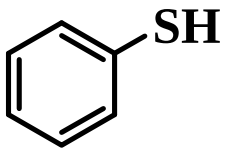
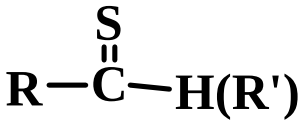
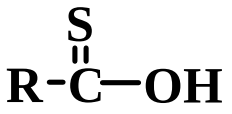
①价电子层的结构相似

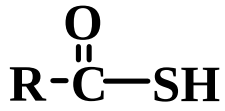
S	P	S	P	S	P
↿⇂	1 1	↿⇂	1 1 1	↿⇂	↿⇂ 1 1

②可形成结构相似的化合物

Organic Chem

ROH  R-O-R'  

RSH  R-S-R'  



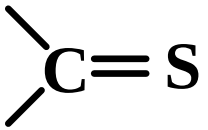
RNH_2 R_2NH R_3N $R_4\overset{+}{N}X^-$

RPH_2 R_2PH R_3P $R_4\overset{+}{P}X^-$

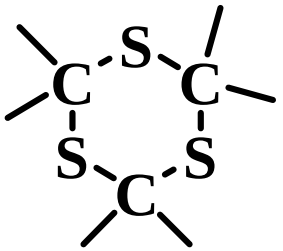
差异：

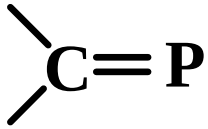
① P比N　多一层电子，原子半径大 { 电负性较小
　S比O　和对外层电子束缚力小 { 极化变形性(亲核性)大

2P　3P　轨道大小不匹配，侧面交叠小。



不稳定　　聚合





不存在

② 除3s，3p轨道上的价电子可参与成键外，
能量相近的3d空轨道也可参与成键

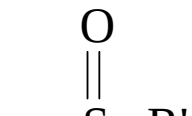
→ 高氧化态化合物

P： sp^3d杂化－5个单键（PCl_5）

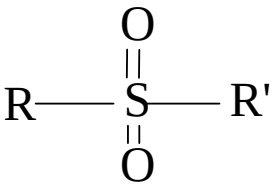
S： sp^3d^2杂化－6个单键（SF_6）

Organic Chem

高氧化态含硫化合物：

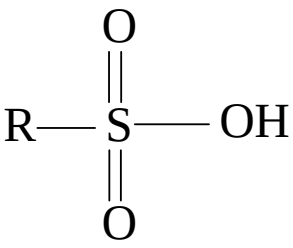


亚砜



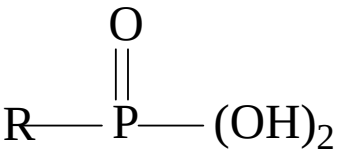
砜

亚硫酸

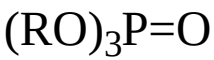


磺酸

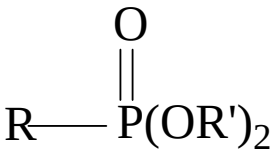
高氧化态含磷化合物：



膦酸



磷酸酯



膦酸酯

Organic Chem

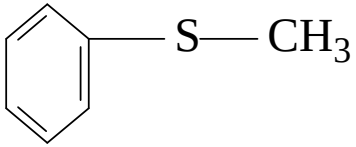
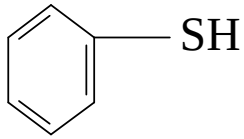
§二　含硫化合物

一．　硫醇和硫醚的制备和命名

$$RX + Na^{+}HS^{-} \longrightarrow RSH + NaX$$

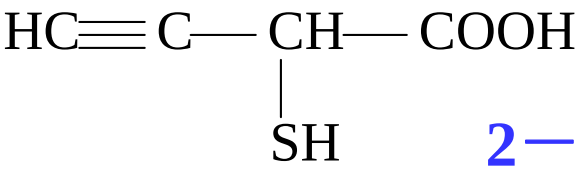
$$RSH \xrightarrow{OH^{-}} RS^{-} \xrightarrow{R'X} R{-}S{-}R'$$

命名：相应的含氧化合物前面加一个“硫”字

CH_3CH_2SH　　  　　 

乙（硫）醇　　苯甲（硫）醚　　苯（硫）酚

结构比较复杂的时候，把SH当作取代基来命名：



2－巯基－3－丁炔酸

Organic Chem

二. 硫醇的性质：

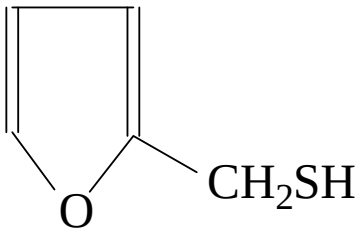
1、物性：

（1） 低分子量的硫醇有恶臭：

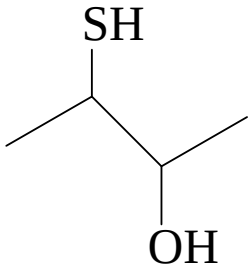
CH_3CH_2SH含10^{-11}g/L即可觉察（查煤气泄漏）

丙硫醇－大蒜味　　丁硫醇－黄鼠狼恶臭

并非所有的含硫化合物都臭(许多含硫化合物是食用香料）：

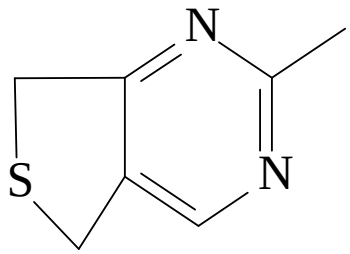


咖啡、焦糖香



肉汤香

食用香精



烧烤（爆玉米，炒杏仁）

爆玉米，炒杏仁香

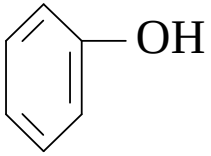
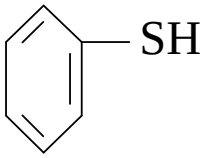
（2） 氢键比醇弱 b.p. ,水溶性比醇低。

Organic Chem

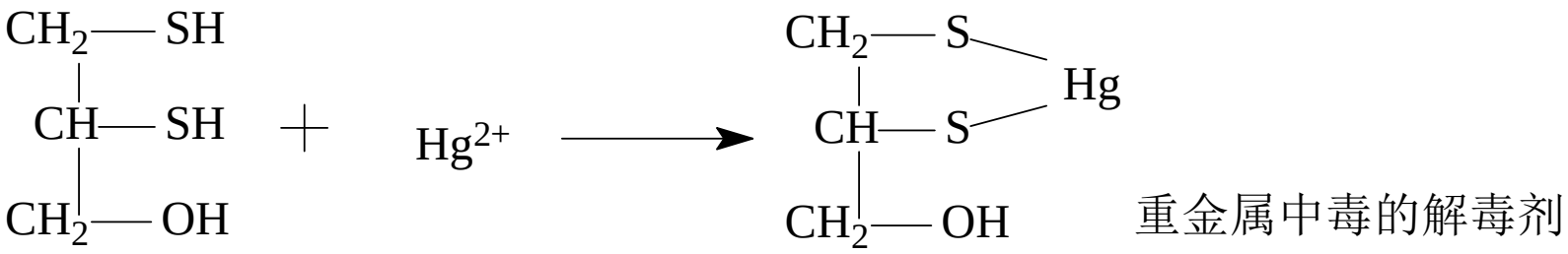
2. 化学性质

（1）、酸性：

a 比相应醇强

	pKa		pKa
C_2H_5OH	18		9.6
C_2H_5SH	10.5		7.8

b 与重金属离子（Hg^{2+}，Pb^{2+}等）结合成络盐



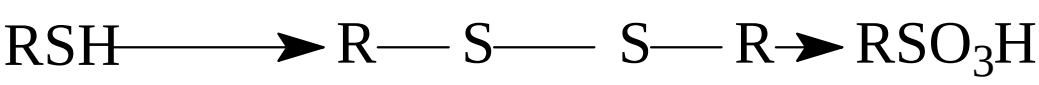
（巴尔，BAL）　　（从尿中排出）　　重金属中毒的解毒剂

Organic Chem

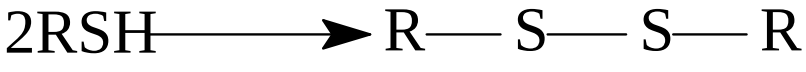
（2）、氧化：

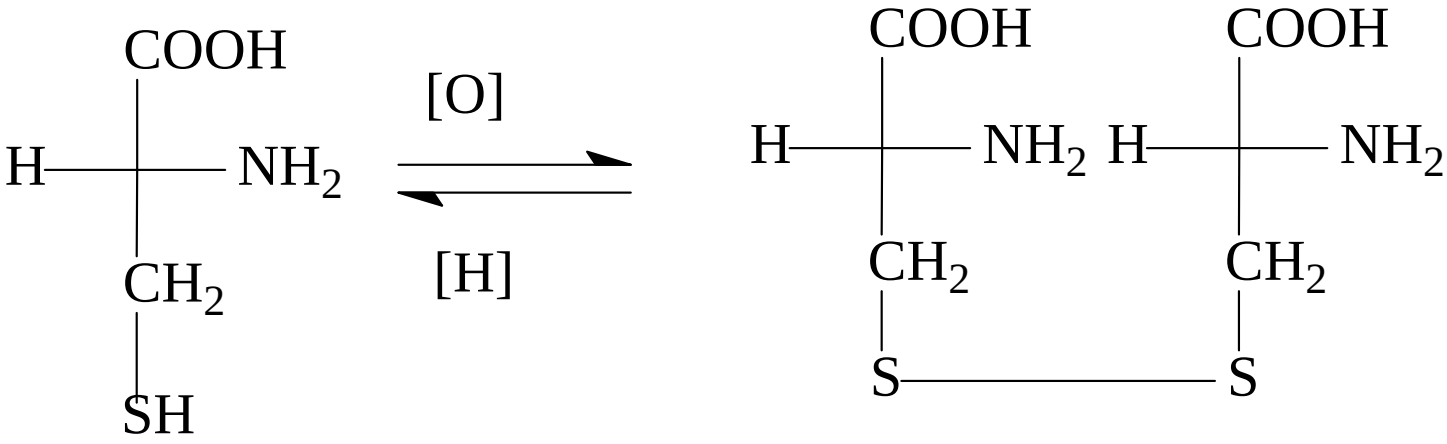
醇的氧化：发生在α－C上

硫醇的氧化：氧化发生在S上



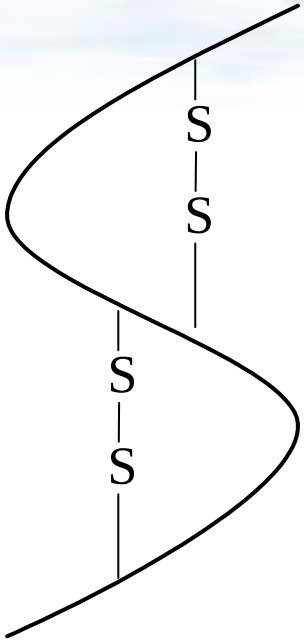
弱氧化剂：





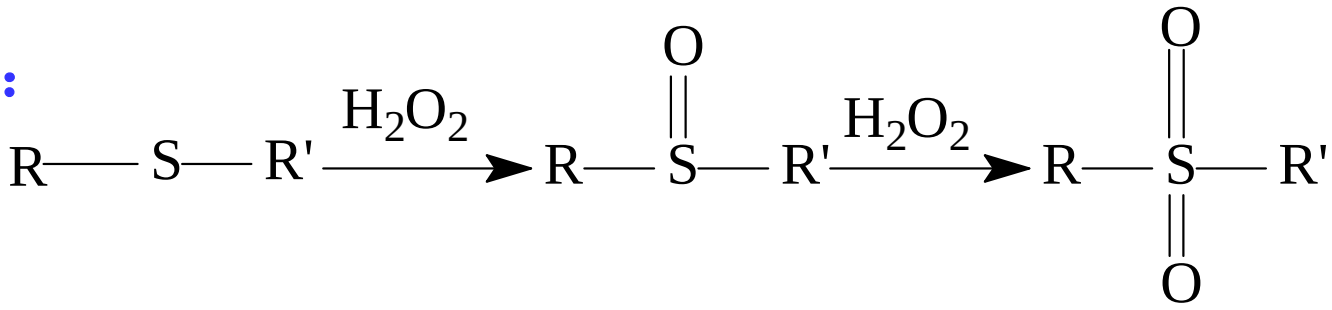
半胱氨酸　　胱氨酸

Organic Chem

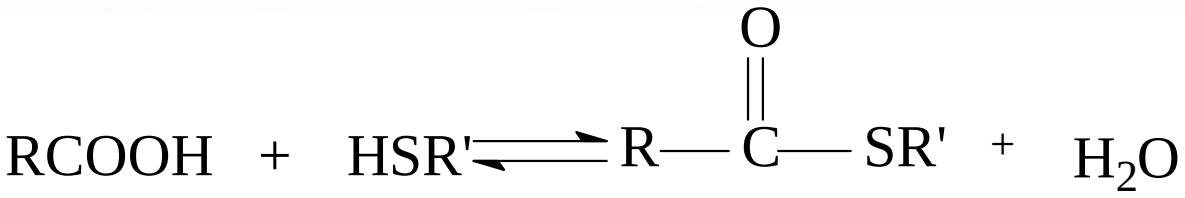


肽链的折叠使蛋白质具有特定的生理活性

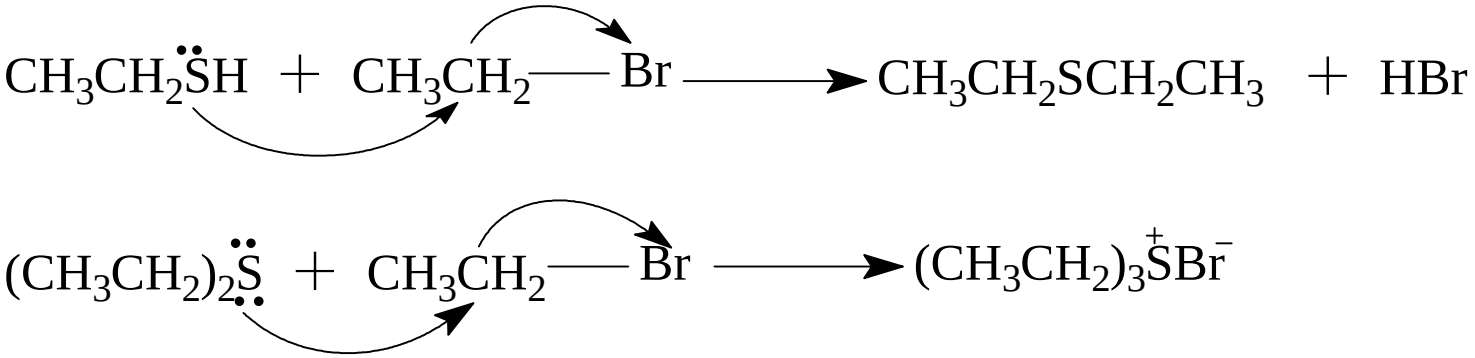
硫醚的氧化：



(3) 酯化



(4) 亲核取代

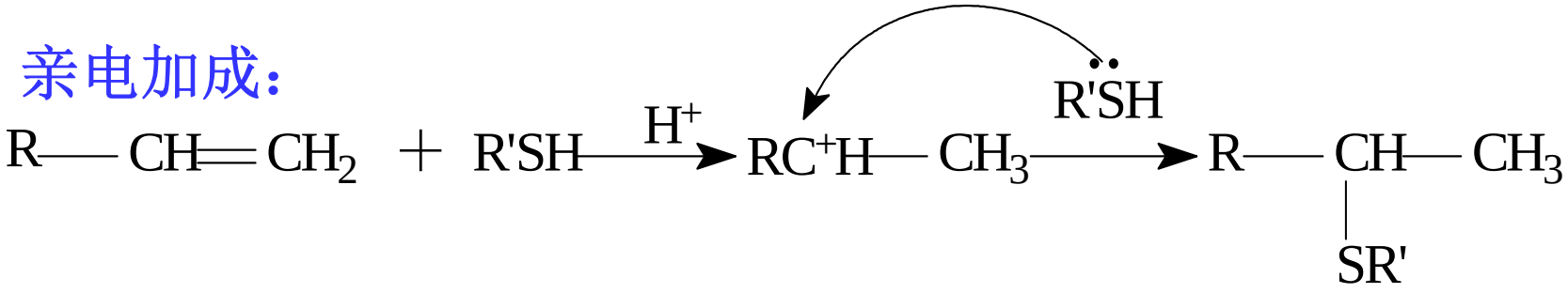


(保护羰基，H_2/Pt除去)

Organic Chem

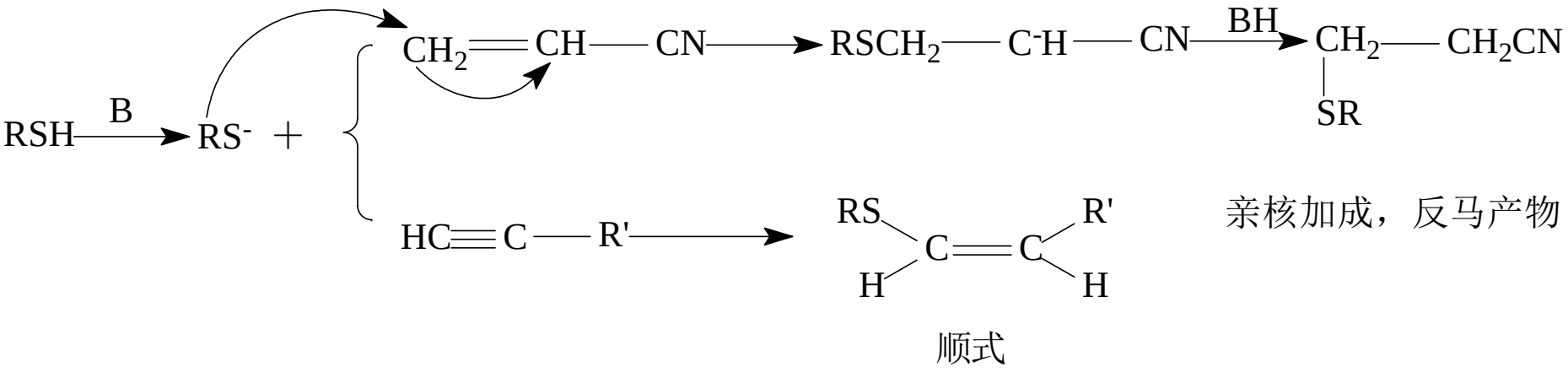
（5） 硫醇与不饱和化合物的加成反应

a、亲电加成：



马氏产物

b、亲核加成：



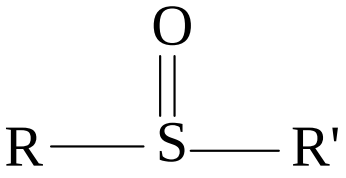
顺式

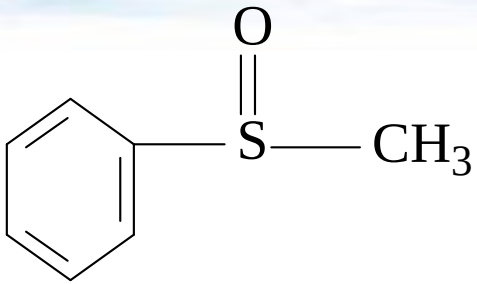
亲核加成，反马产物

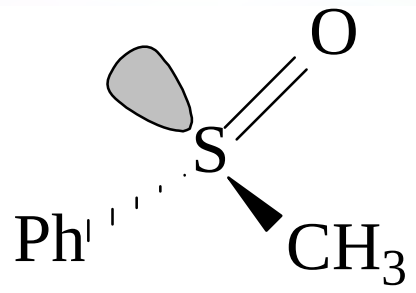
Organic Chem

四、亚砜和砜

一、结构：







sp³杂化，四面体结构

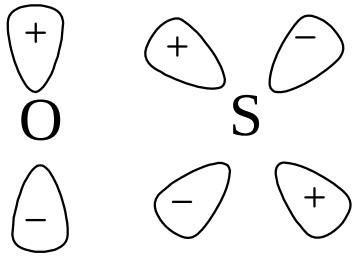
R≠R'时，有手性

S=O

- **S－提供一对未成键电子，与氧结合形成σ配键**
- **O－提供一对未成键电子进入硫的空3d轨道**

d－p Π键（反馈键）

d-p键不改变四面体的结构
（p－p Π键要求共平面）

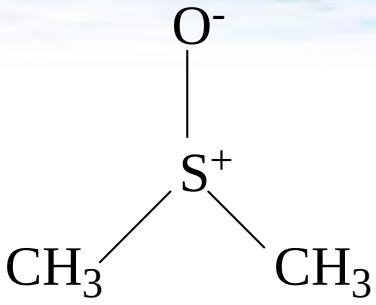


$2p_y$　　$3d_{xy}$

Organic Chem

二甲亚砜及其性质

DMSO



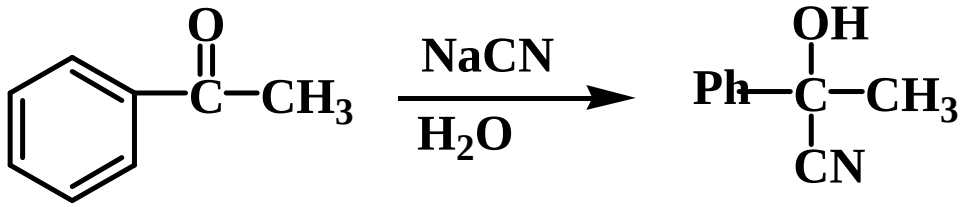
强极性 (u＝3.90), 非质子溶剂; 介电常数（ ε =45）

裸露的O^-对金属离子M^+有强的溶剂化作用，而被遮盖的

S^+对B^-负离子作用很小，故NaCN $NaNH_2$ NaOH 中的OH^-

CN^- NH_2^- 活度很大，亲核性强。

例：



V1

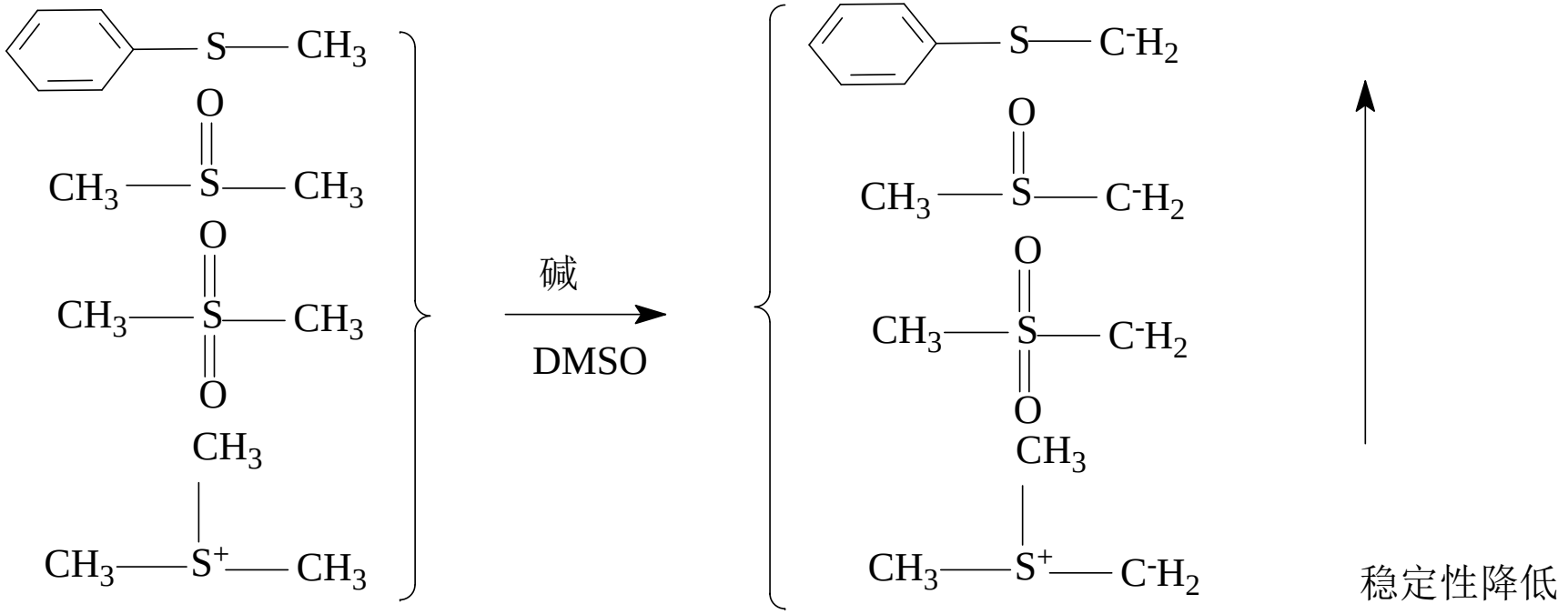
NaCN
DMSO

V2 (几个数量级)

Organic Chem

作为特殊氧化剂：

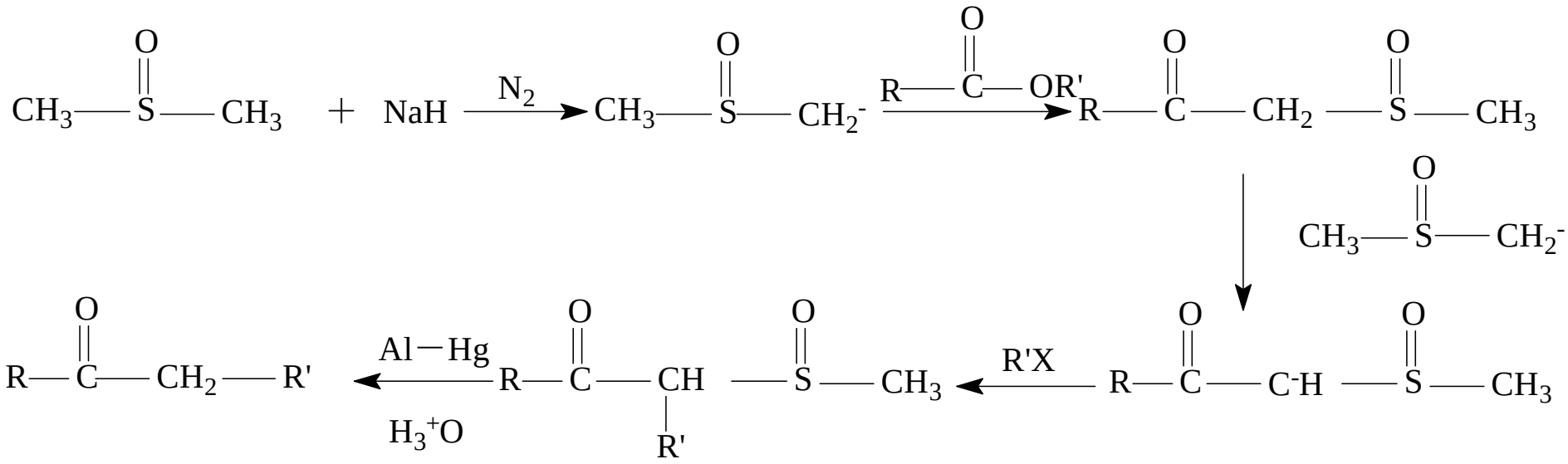
3. 硫原子使相邻的碳负离子稳定化（通过p　d Π反馈键）



Organic Chem

合成上的应用：

①

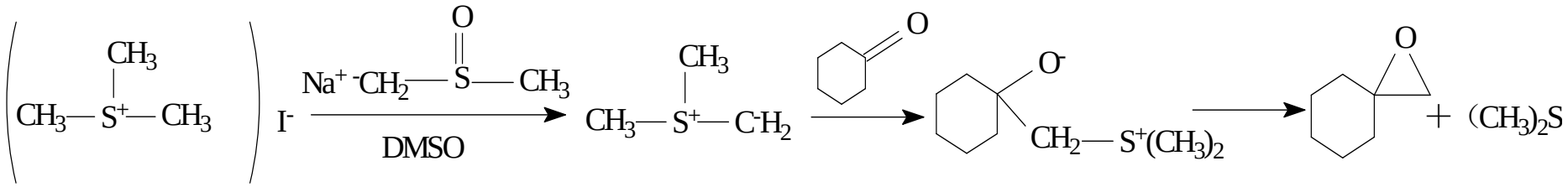


合成酮（与乙酰乙酸乙酯类似）

Organic Chem

②锍盐在强碱的作用下，脱去一个α－H

硫叶立德（Sulfur ylide）



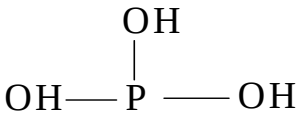
五、 硫酸（略）

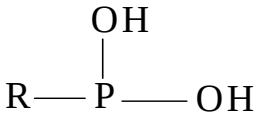
§三 含磷有机化合物

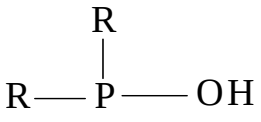
一、 分类

三价磷

PH_3	RPH_2	R_2PH	R_3P	R_4P^+X
磷化氢	1° 膦	2°	3°	季鏻盐

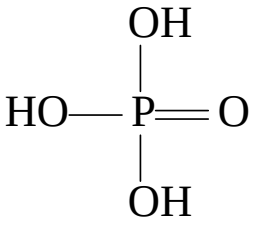


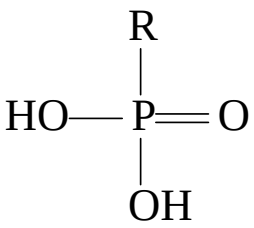


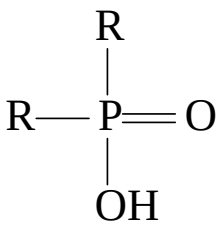


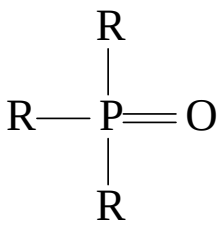
亚磷酸　　烷基亚膦酸　　二烷基亚膦酸

五价磷

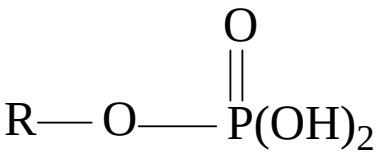


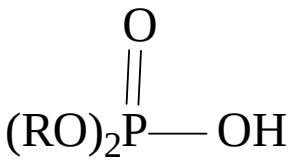


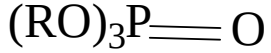




磷酸　　（烷基）膦酸　　二烷基膦酸　　三烷基氧化磷



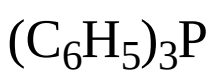




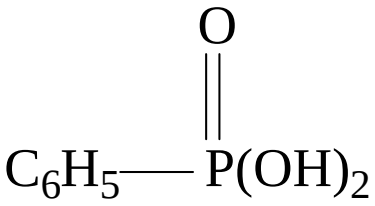
磷酸烷基酯　　磷酸二烷基酯　　磷酸三烷基酯

命名：IUPAC建议：

1、膦，亚膦酸，膦酸：在相应类名前加上烷基的名称

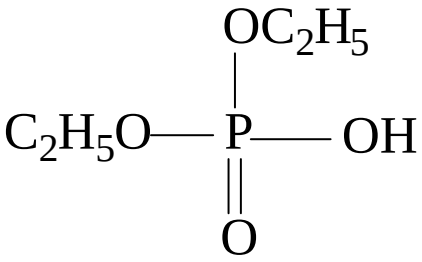


三苯基膦

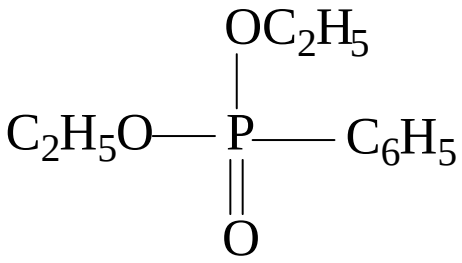


苯基膦酸

2、凡有含氧酯基，都用前缀O－烷基表示



O,O-二乙基磷酸



O,O-二乙基苯膦酸酯

Organic Chem

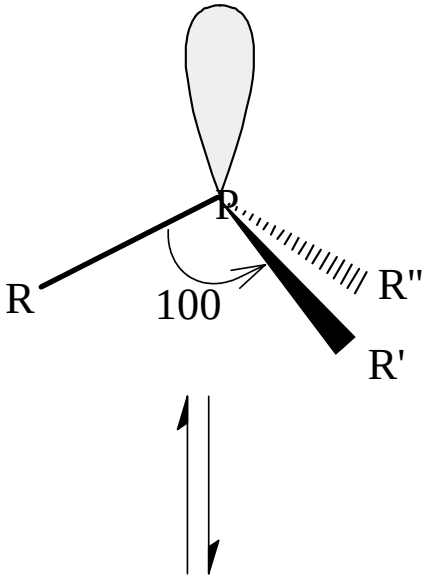
二、制法：

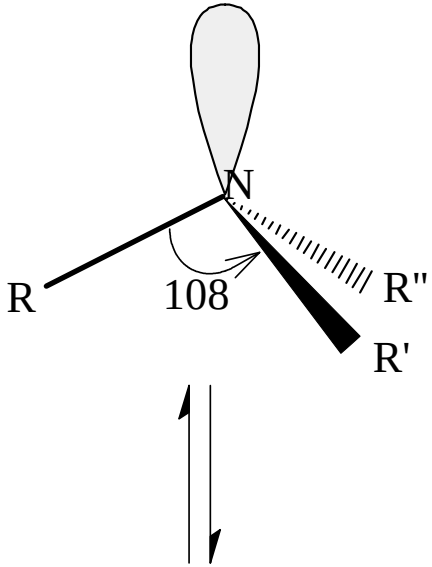
$PCl_3 + LiAlH_4 \longrightarrow PH_3 \xrightarrow{Na} PH_2^-Na^+ \xrightarrow{RX} RPH_2 + NaX$

$RPH_2 \xrightarrow{Na} \xrightarrow{RX}$

$PCl_3 + 3C_6H_5MgBr \xrightarrow[\text{乙醚}]{} (C_6H_5)_3P$

结构：



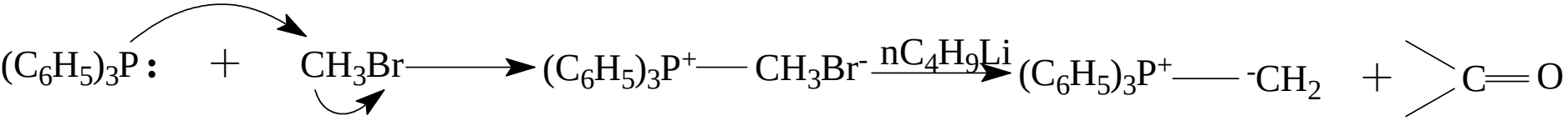


△E(30Kal/mol)　　△E(5-10KaL/mol)

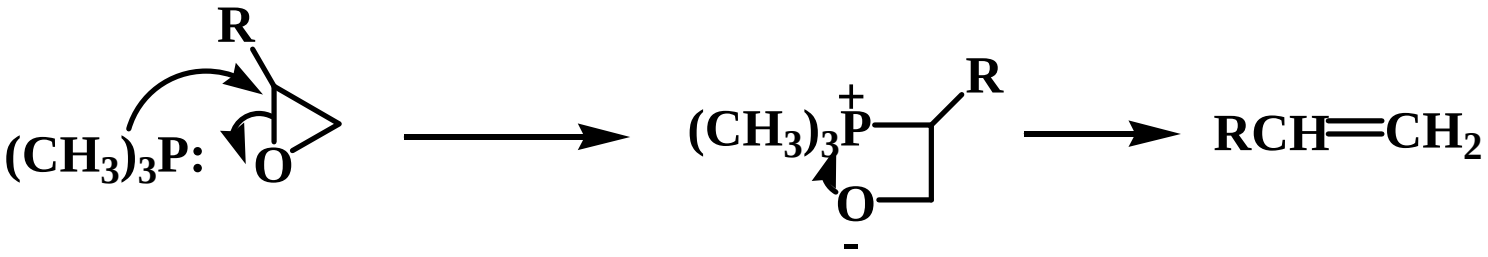
Organic Chem

四面体结构，P上未共电子对占的轨道体积大（3p扩展），压缩三个烷基。

P上孤对电子外露，给电子倾向更强。



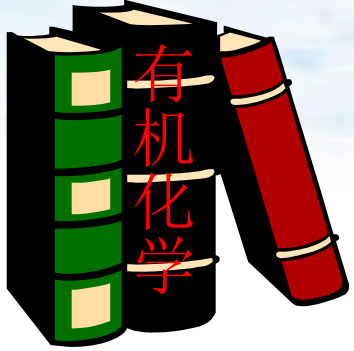
维获希反应

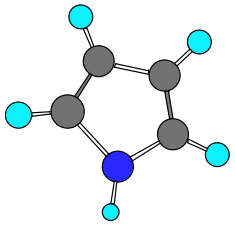


Organic Chem

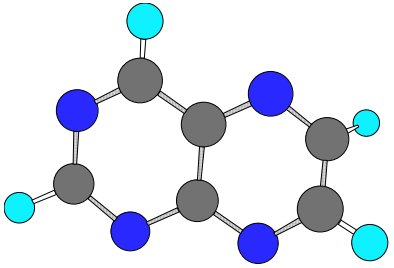
The End of Chapter 15

Thanks for Your Attention





第十六章



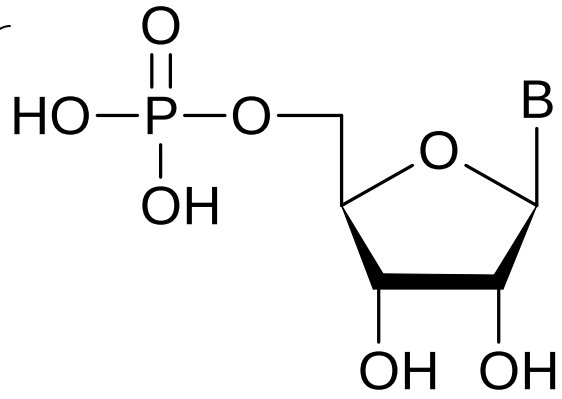
杂环化合物
Heterocyclic compounds

University of Science and Technology of China

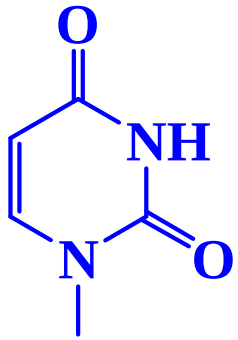
环状化合物，环上除碳，还有杂原子（N、O、S等）
环具有芳香结构和一定的稳定性（闭合共轭体系）

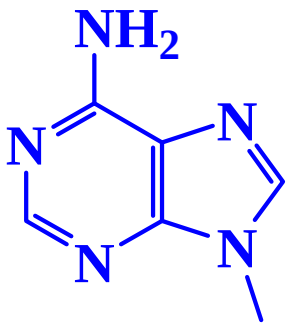
根据以上定义，酸酐、环氧、内酯、内酰胺不属杂环化合物

核酸碱基：



B=





自然界分布

血红素、叶绿素

生物碱、天然或合成药成分

维生素、植物色素、植物染料

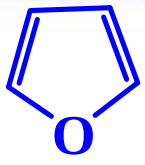
Organic Chem

一 、杂环化合物的分类和命名

单环

五元环

含一个杂原子

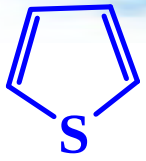


Furan

呋喃

Pyrrole

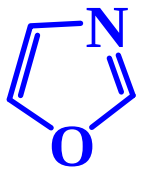
吡咯



Thiophene

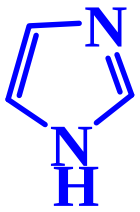
噻吩

含两个杂原子



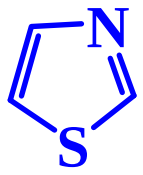
Oxazole

噁唑



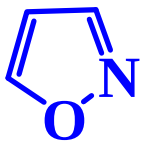
Imidazole

咪唑



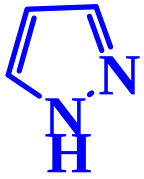
Thiazole

噻唑



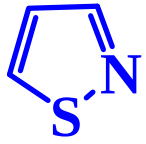
Isoxazole

异噁唑



Pyrazole

吡唑



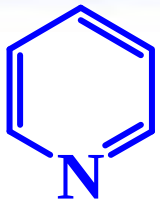
Isothiazole

异噻唑

Organic Chem

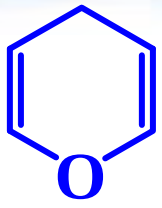
六元环

含一个杂原子：



Pyridine

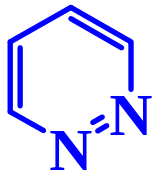
吡啶



Pyran

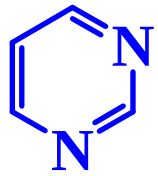
吡喃

含两个杂原子：



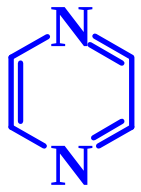
Pyridazine

哒嗪



Pyrimidine

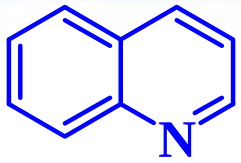
嘧啶



Pyrazine

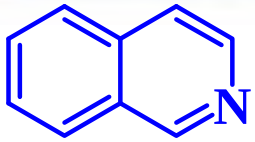
吡嗪

稠杂环



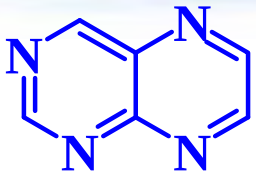
Quinoline

喹啉

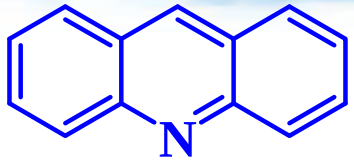


Isoquinoline

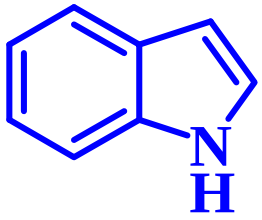
异喹啉



蝶啶

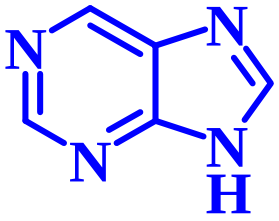


吖啶



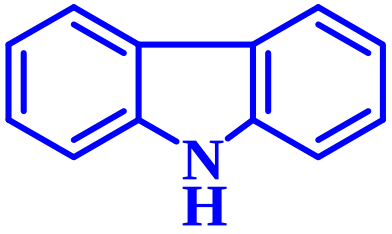
Indole

吲哚



Purine

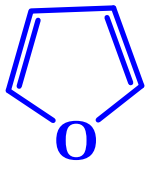
嘌呤



Carbazole

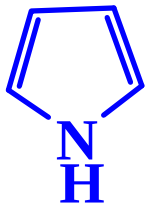
咔唑

命名：1. 音译名—根据外文译音选用同音汉字加“口”字旁表示



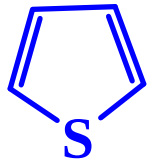
Furan

呋喃



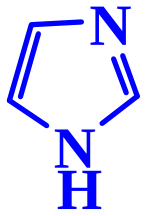
Pyrrole

吡咯



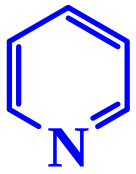
Thiophene

噻吩



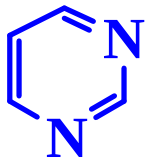
Imidazole

咪唑



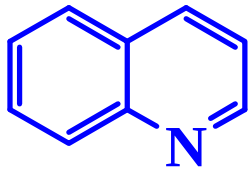
Pyridine

吡啶



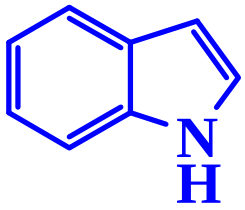
Pyrimidine

嘧啶



Quinoline

喹啉



Indole

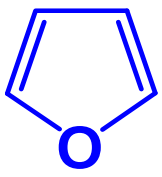
吲哚

Purine

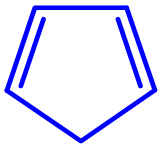
嘌呤

Organic Chem

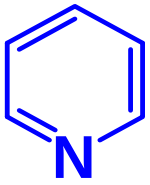
2. 当作碳环芳香化合物的衍生物, 如：



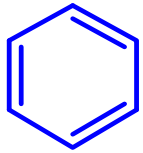
氧杂茂



茂



氮杂苯



苯

3. 环上原子的编号顺序

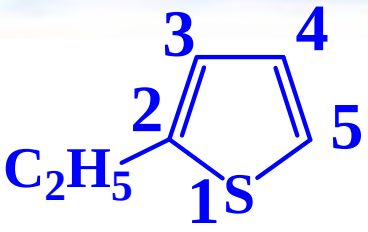
① 从杂原子开始 1，2，3，4……

② 不止一个杂原子，按O，S，N顺序编号

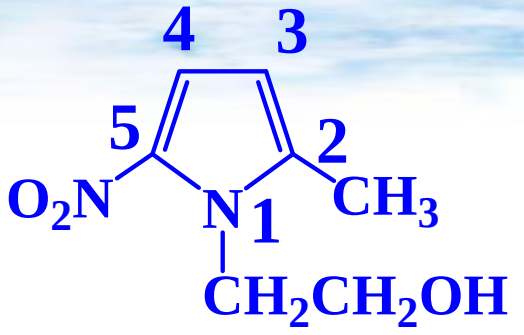
③ 杂原子位次之和最小原则

Organic Chem

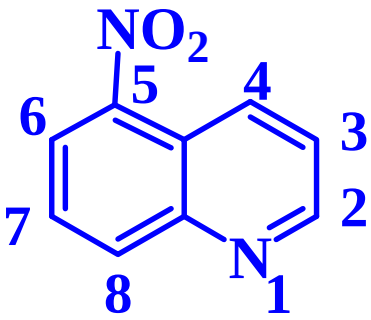
例：

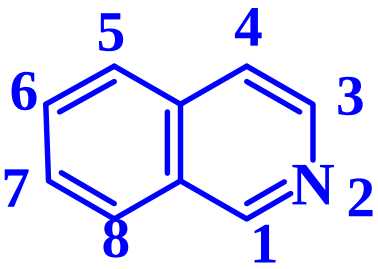


2- 乙基噻唑

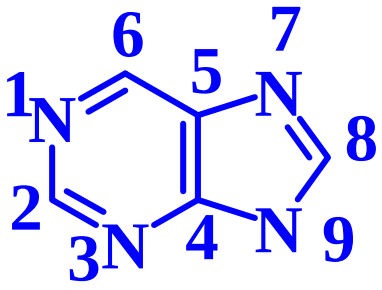


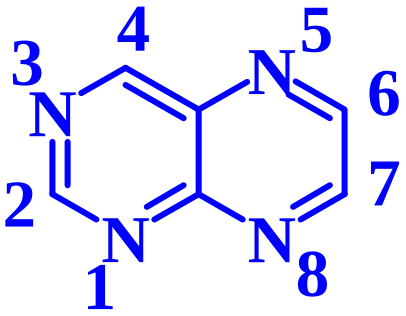
2-甲基-5-硝基-1-(2'-羟乙基)吡咯





5-硝基喹啉

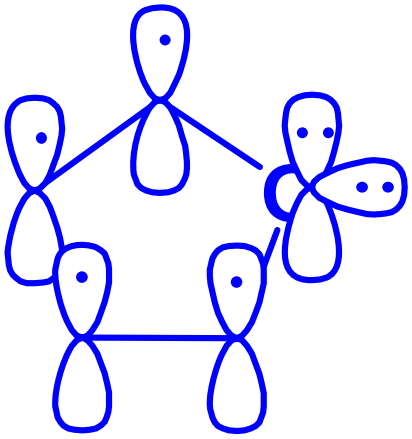




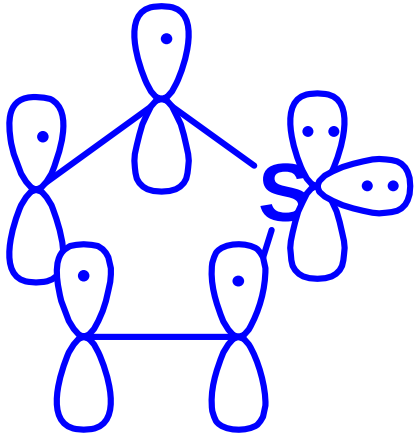
Organic Chem

二、一杂五元杂环化合物

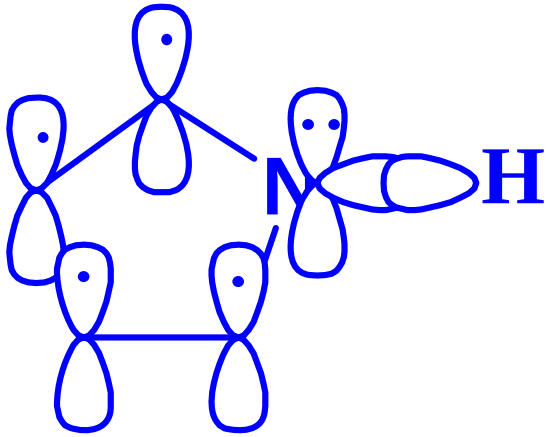
1. 结构特点



呋喃



噻吩



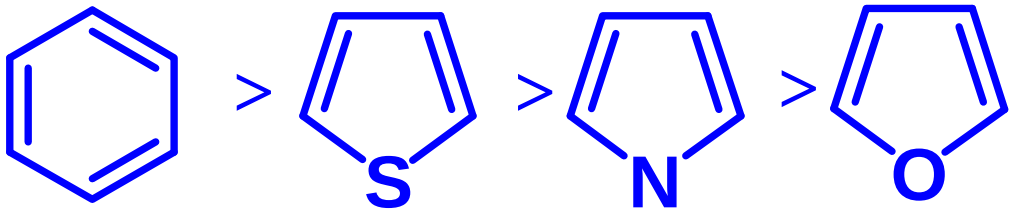
吡咯

a. 杂原子**p**轨道上一对未共用电子参与环上共轭——π_5^6

具有芳香性（闭合共轭大π 键，**p**电子数为**6**）

Organic Chem

b. 芳香性顺序：



电负性

O	N	S
3.5	3.0	2.5

杂原子电负性比C大，周围电子云密度较大。

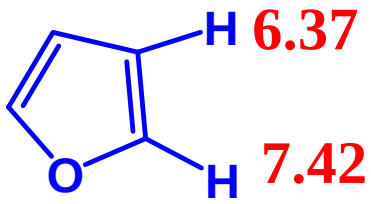
环上电子云分布不均，芳香性不如苯。

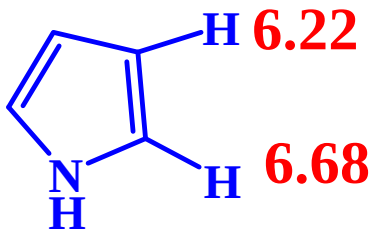
O电负性最大，呋喃芳香性最差

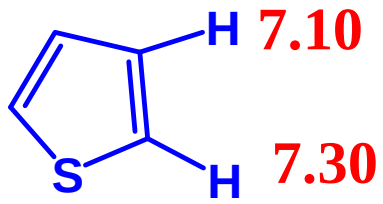
芳香性证据：

① NMR 化学位移低

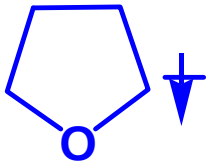
环电流的存在，各向异性去屏蔽



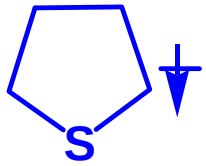




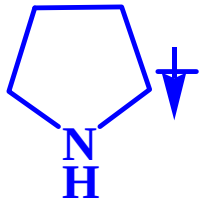
②偶极矩：



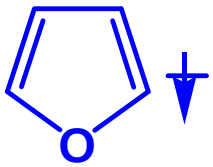
1.73 D



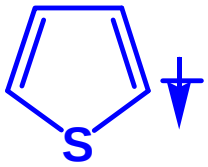
1.90 D



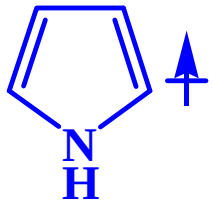
1.58 D



0.70 D



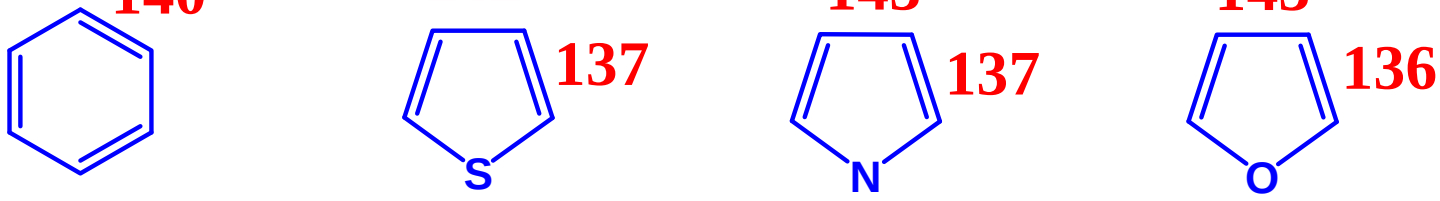
0.51 D



1.81 D

Organic Chem

芳香性不如苯：



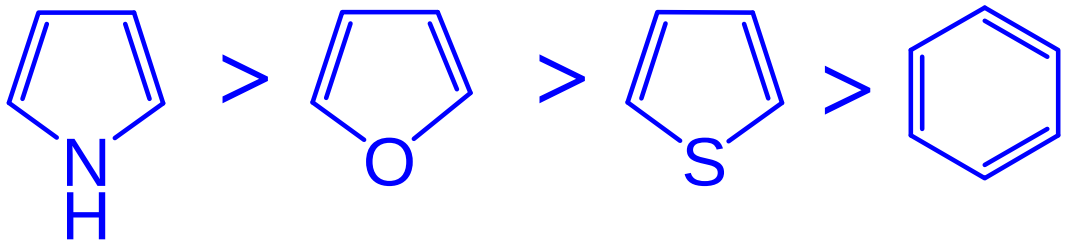
键长不完全平均化
电子云密度分布不均

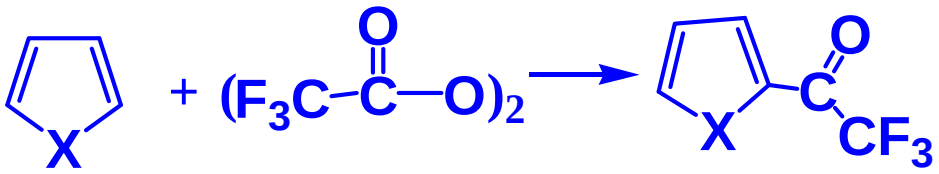
c. 环上电子云密度比苯大，

亲电取代反应的活性大于苯

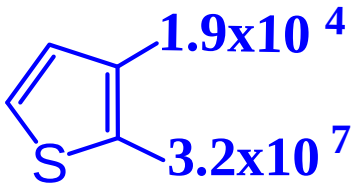
2. 呋喃、噻吩、吡咯的反应

a. 亲电取代活性：

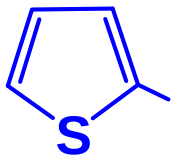




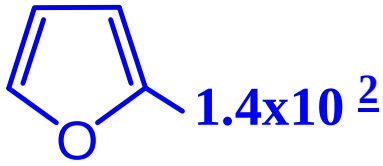
以苯的反应速度为1

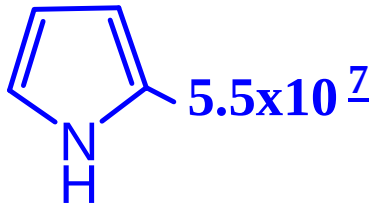


若以



为1 则



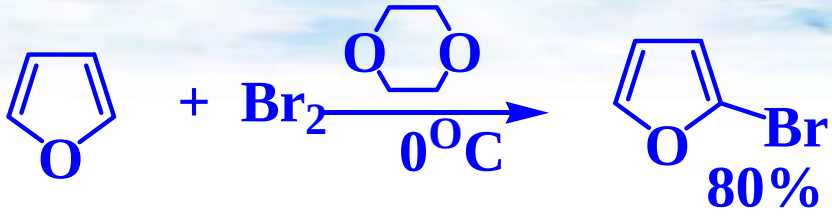


反应活性太高，环稳定性差，

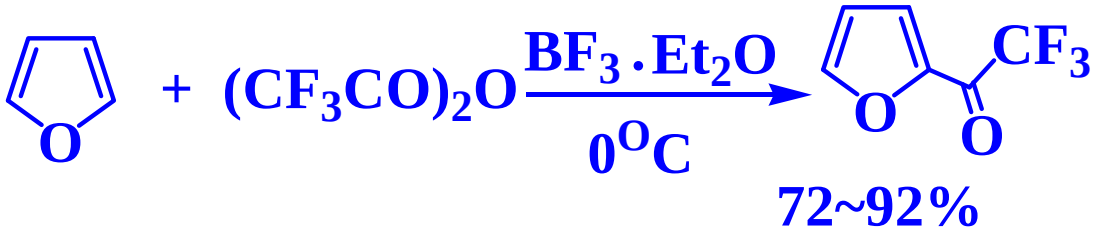
需在温和条件下进行，否则产物复杂

Organic Chem

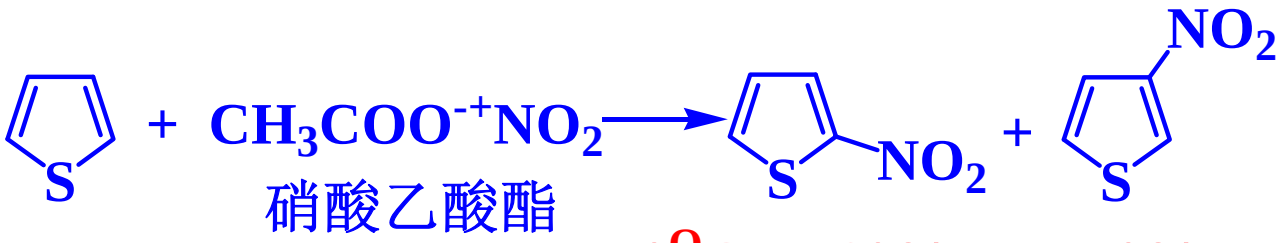
卤代



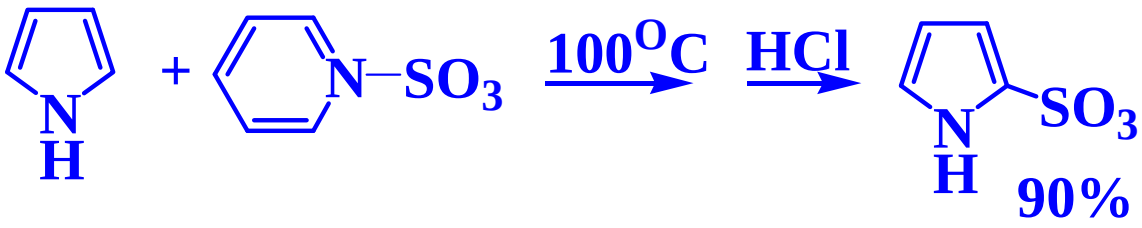
酰化



硝化



磺化



取代一般发生在 α -位

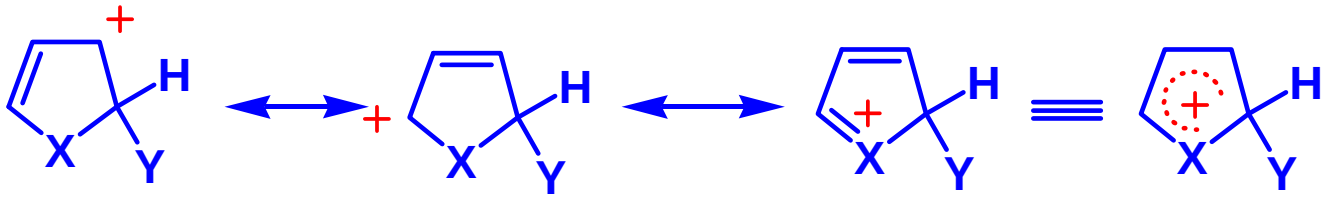
Organic Chem

b. 亲电取代的定位规则

i. 杂原子的定位效应——邻位定位效应

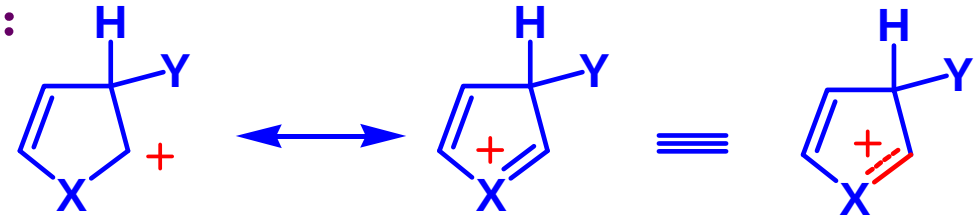
- p-π 共轭——邻位电子云密度最大
- 生成的中间体正离子稳定性大小

α -位取代：



正电荷分布在四个原子上稳定

β -位 取代：

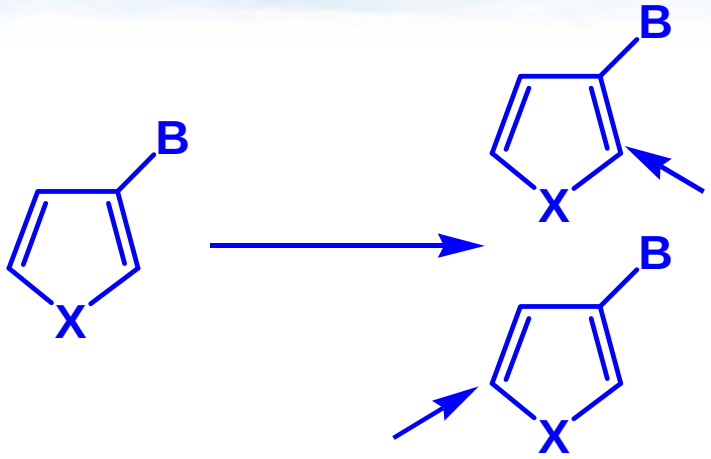


正电荷分布在俩个原子上

Organic Chem

ii. 当环上已有一个取代基

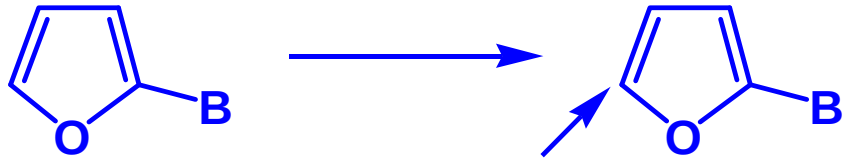
β - 取代：



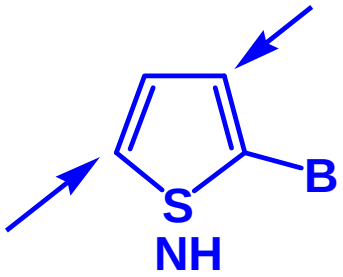
B为邻对位定位基

B为间位定位基

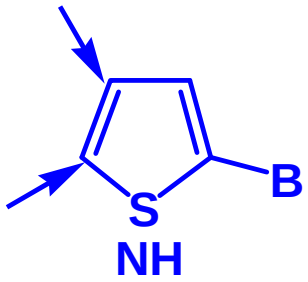
α - 取代：



无论B为哪一类定位基



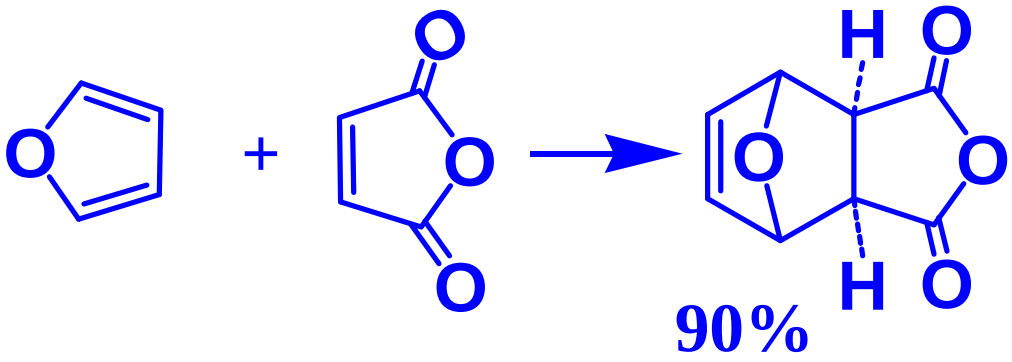
B为邻对位定位基



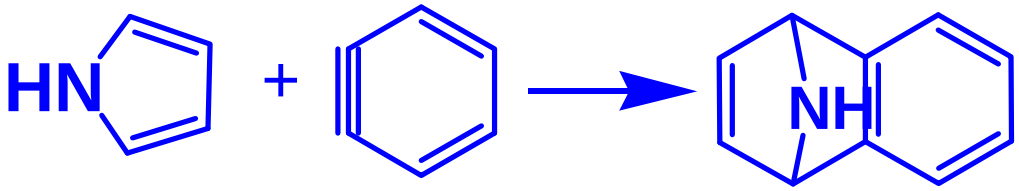
B为间位定位基

Organic Chem

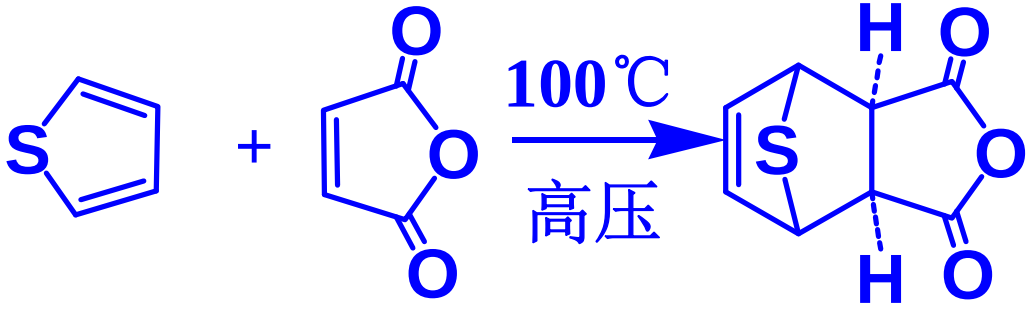
c. Diels-Alder反应



呋喃的芳香性最差，
与亲双烯体的反应最易

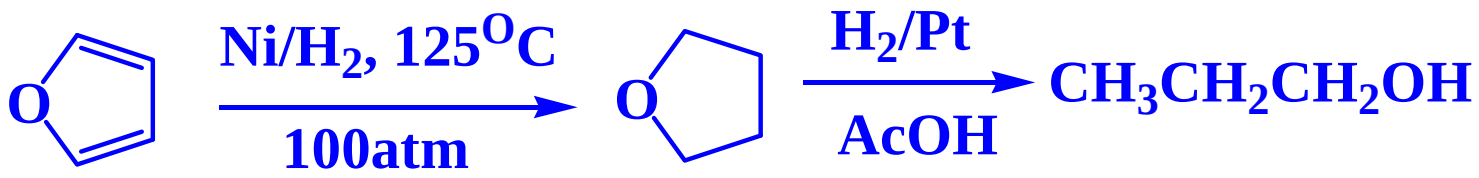


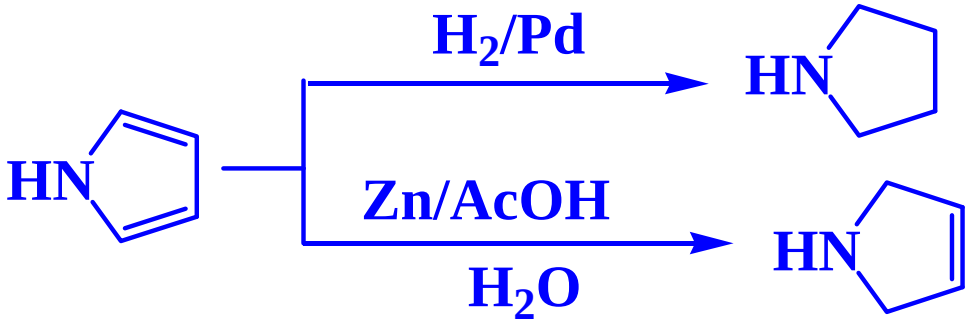
吡咯遇活泼亲
双烯体也能反应

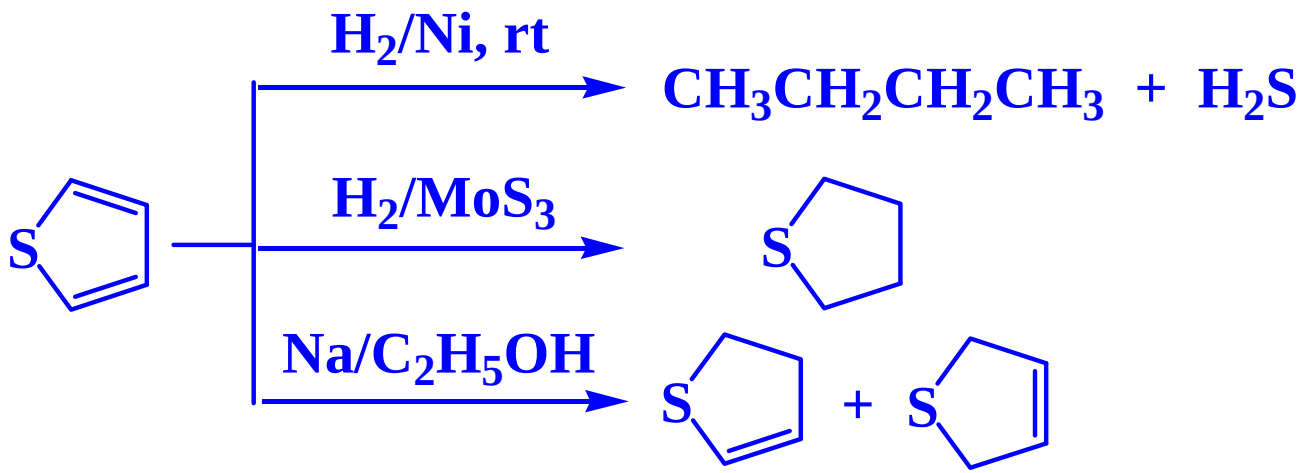


噻吩激烈条件下
才能反应

d. 加氢还原


O
Ni/H2, 125°C
100atm
O
H2/Pt
AcOH
CH3CH2CH2OH

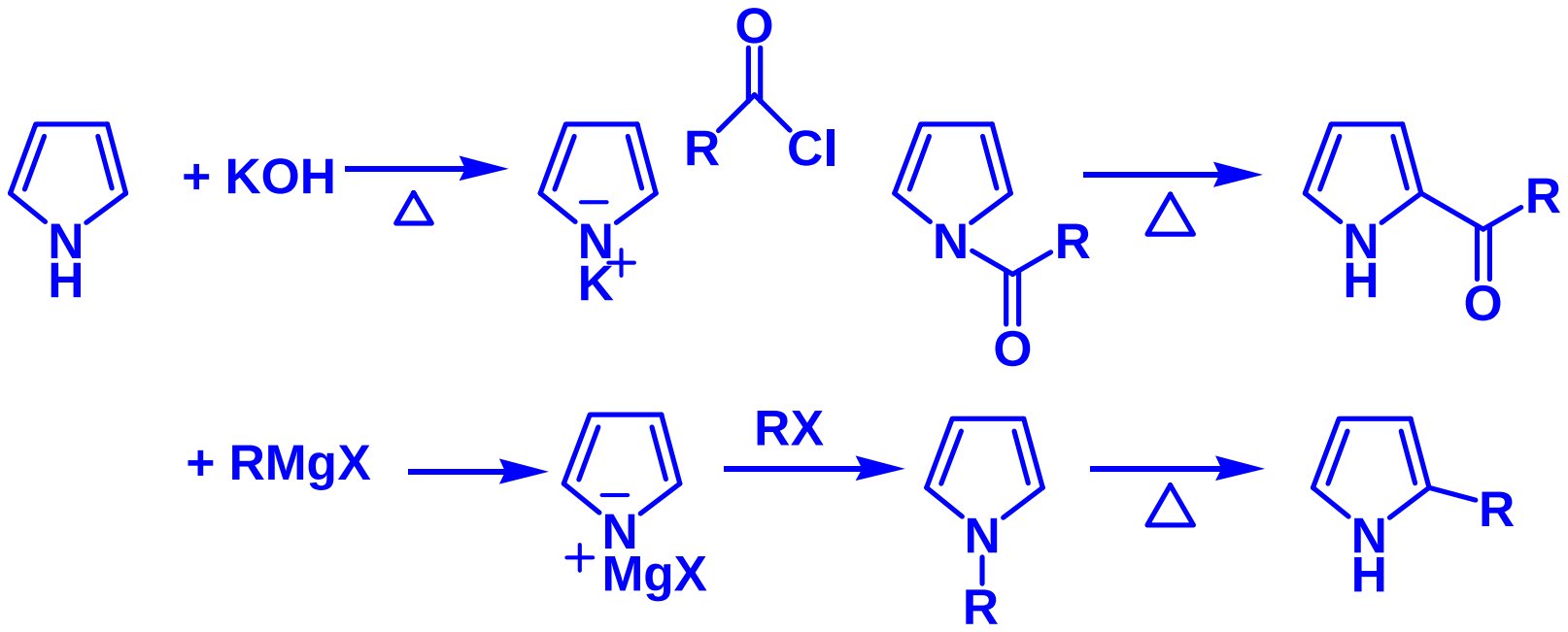

HN
H2/Pd
HN
Zn/AcOH
H2O
HN


H2/Ni, rt
CH3CH2CH2CH3 + H2S
S
H2/MoS3
S
Na/C2H5OH
S
+
S

e. 吡咯的酸碱性

p-π 共轭，碱性极弱，pKb＝13.6

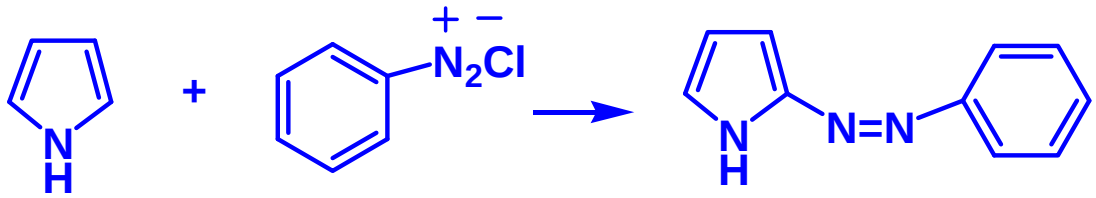
N上的H有酸性，pKa＝15



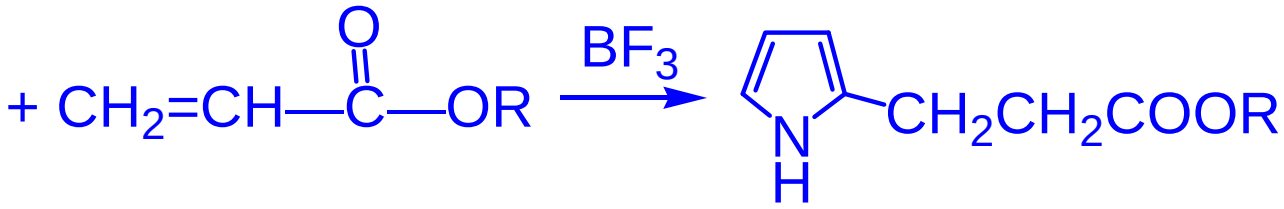
Organic Chem

吡咯特有的反应

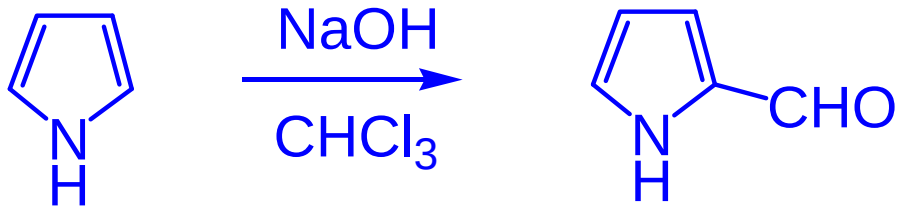
A 与重氮盐的反应



B Michael 加成



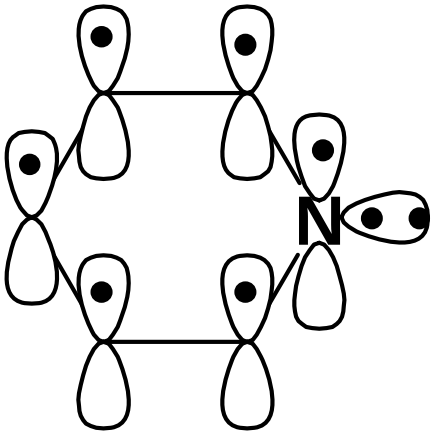
C 瑞穆尔—蒂曼反应



Organic Chem

三、含一个杂原子的六元环化合物

1. 吡啶的结构



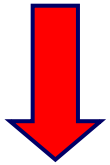
5C、1N共面，都是sp^2杂化，

6个p轨道侧面交叠形成闭合大π 键。

① N上一对未成键电子在sp^2杂化轨道上，

未参与形成环上共轭体系，可接受H^+——碱性

N的电负性>C，吸电子使环上电子云密度降低（性质与硝基苯相似）



② 可发生亲电取代，活性不如苯，主要在间位

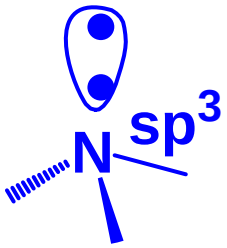
③ 邻对位可发生亲核取代

④ 邻对位的侧链α–H有酸性

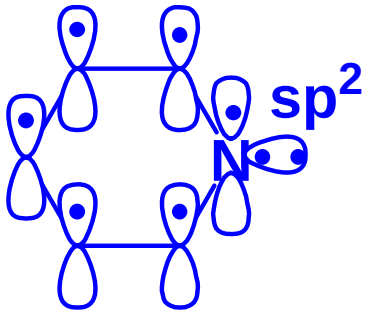
⑤ 比苯难氧化，但易还原

2. 吡啶的化学反应

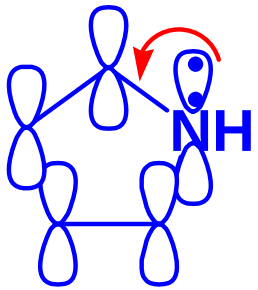
a. 碱性



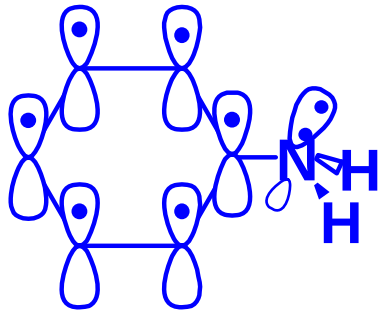
pKb 3～4.5



8.8

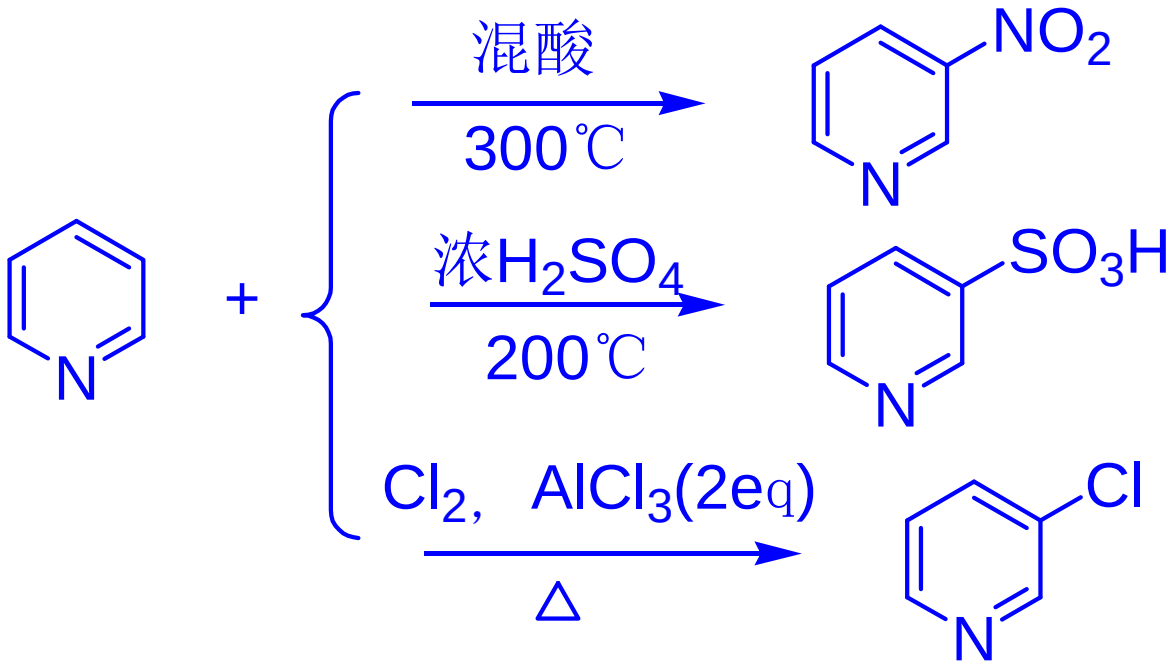


13.6



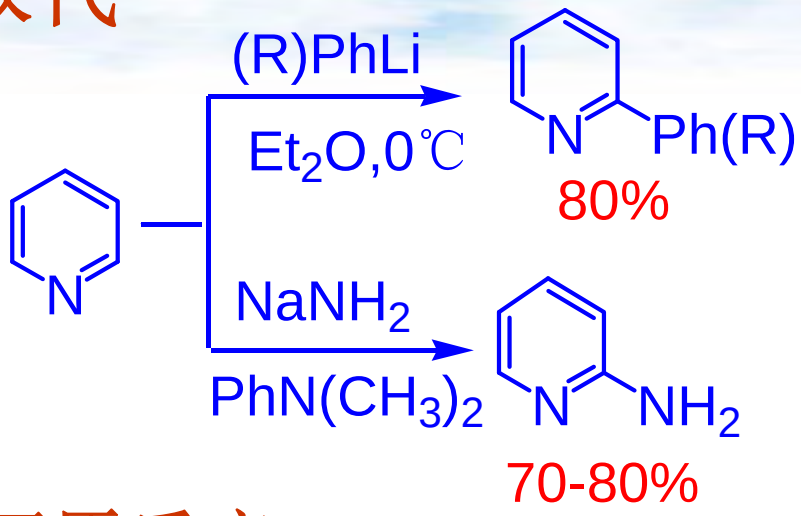
9.4

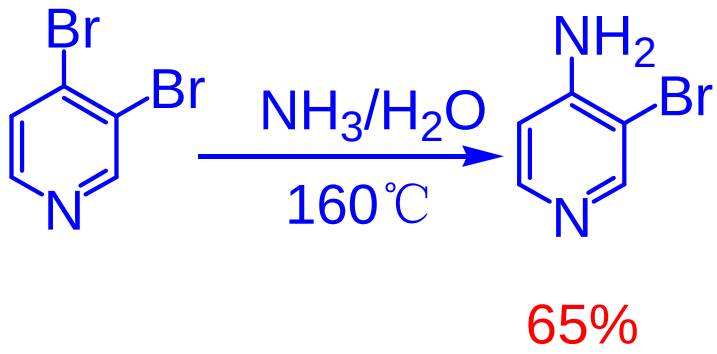
b. 亲电取代



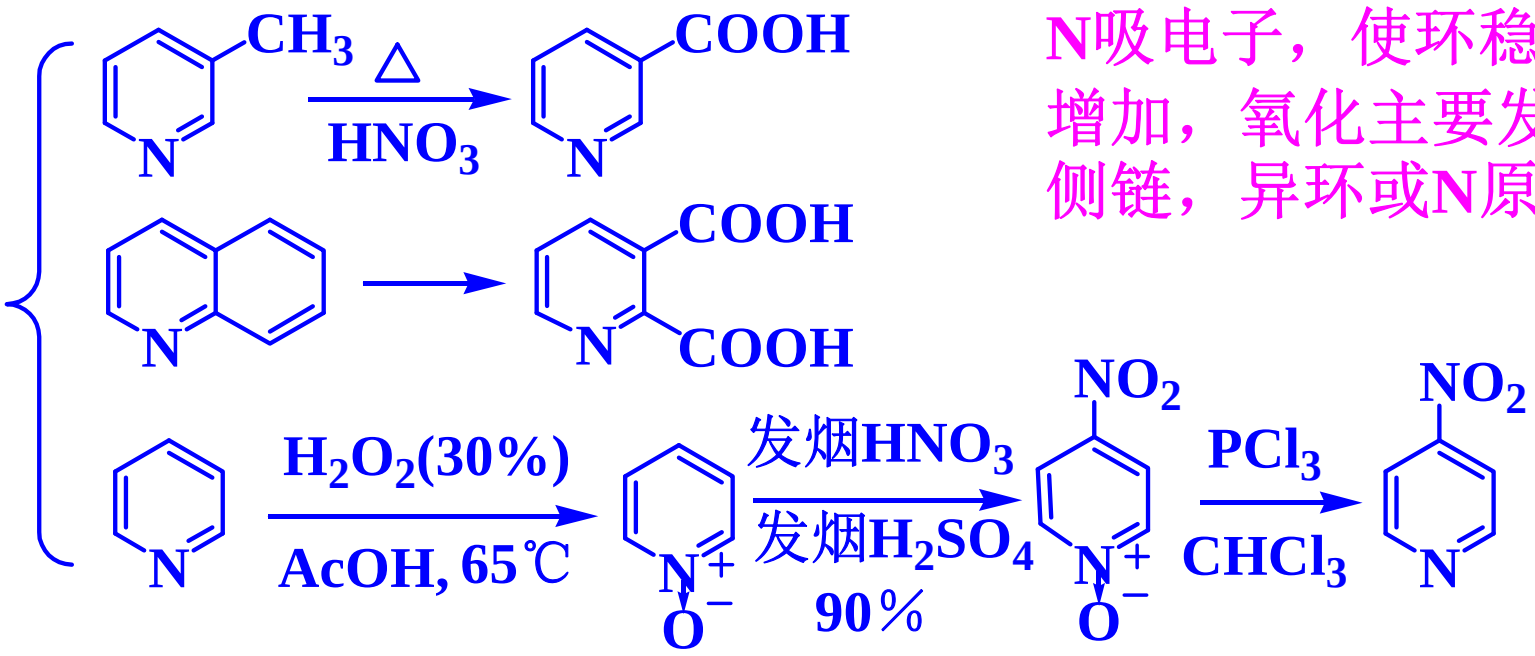
Organic Chem

c. 亲核取代





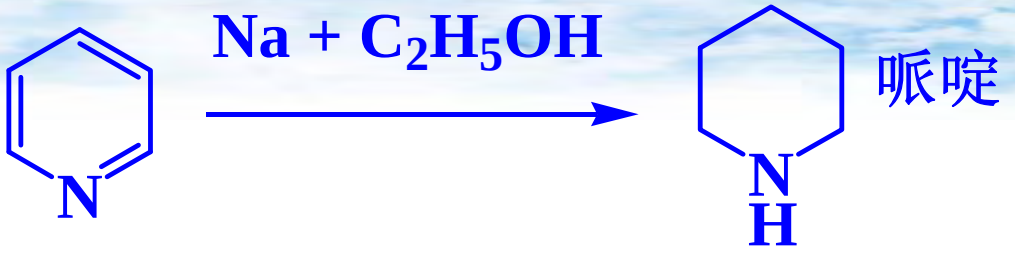
d. 氧化还原反应

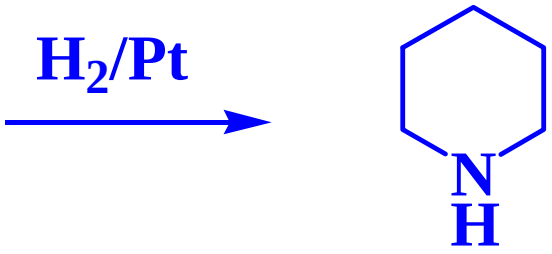


N吸电子，使环稳定性增加，氧化主要发生在侧链，异环或N原子上

Organic Chem

还原比苯易

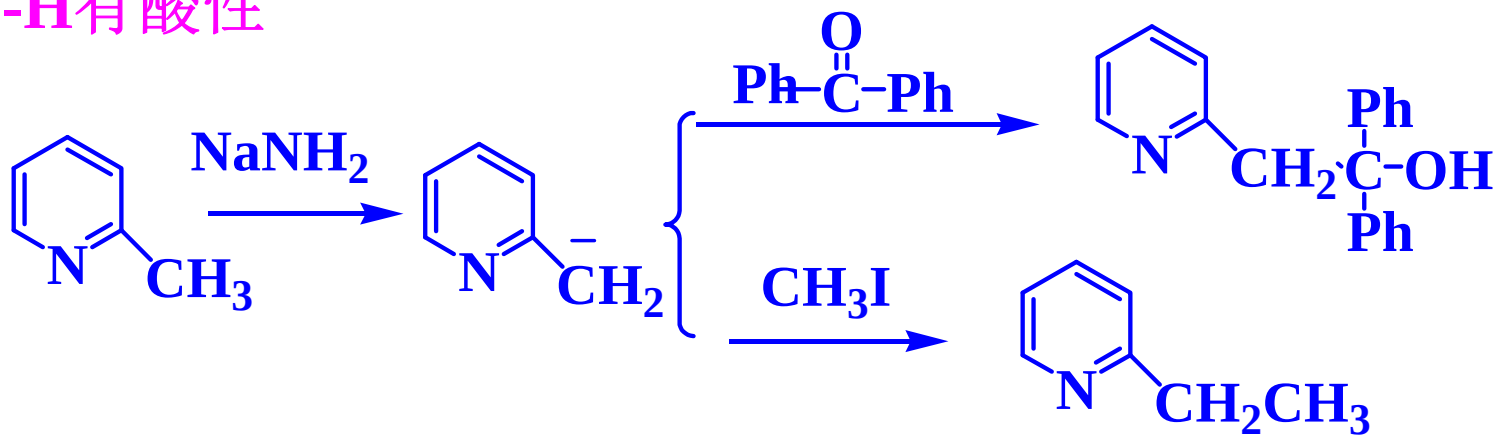




e. 侧链 α -H的反应性：

2,4,6-位有烷基取代，

其 α -H有酸性

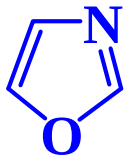


Organic Chem

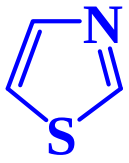
四、含两个杂原子的杂环化合物

1. 五元双杂环化合物

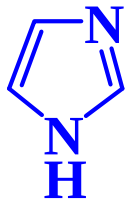
a. 物理性质



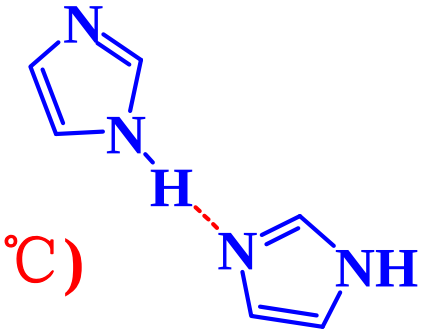
b.p. 95℃

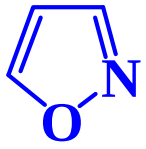


113℃

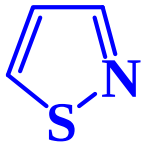


188℃(m.p.70℃)

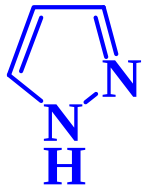




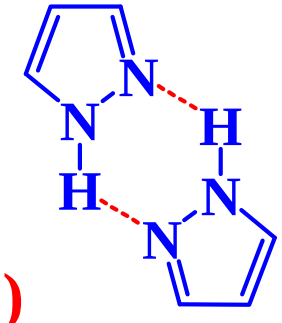
b.p. 70℃



117℃



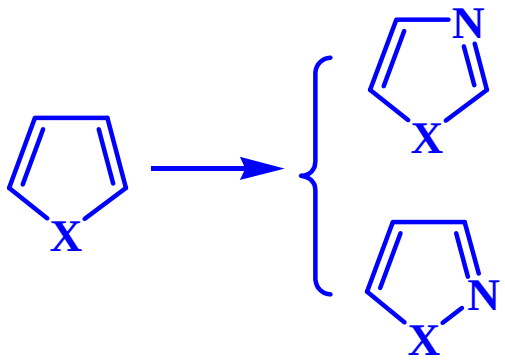
263℃(m.p.90℃)



分子间形成氢键，**b.p.(m.p.)**高

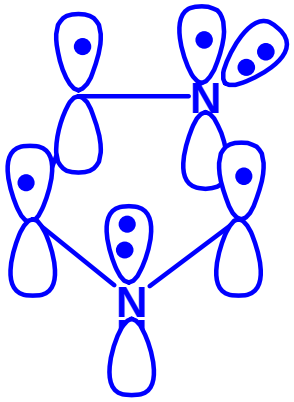
Organic Chem

b. 结构与反应性



引入一个N

以咪唑为例：



①N电负性较大，吸电子，环上电 子云密度降低，亲电取代变 难，主要发生在N的间位

② 引入的N，电子结构与吡啶中相似，未共用电子对在sp^2杂化轨道上不参与环的共轭，也有碱性

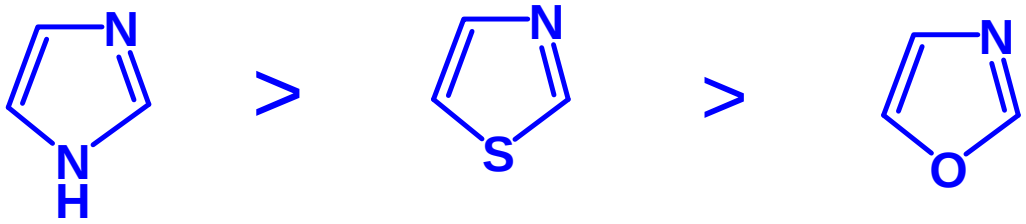
③ 环上电子云密度降低，对酸、氧化剂的稳定性增大

Organic Chem

i. 碱性

跟引入的N原子与另一杂原子的相对位置和性质有关：

1,3-唑：另一杂原子在间位，诱导吸电子弱，碱性较强



pKb 6.8 11.5

1,2-唑：另一杂原子在邻位，诱导吸电子大得多，碱性较1,3-唑弱，但比吡咯强

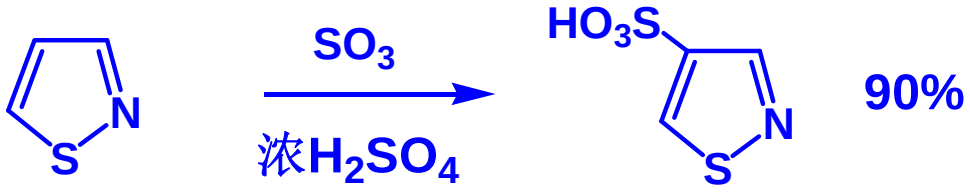
pKb 13.6 11.5

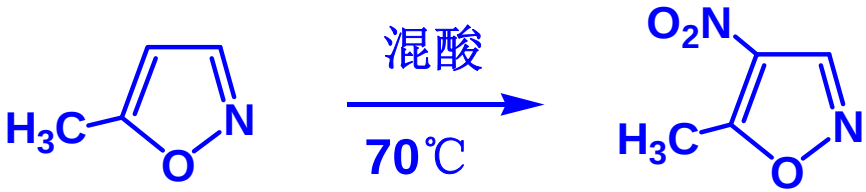
ii. 亲电取代反应

活性比相应的单杂化合物差。反应条件要求比较剧烈。

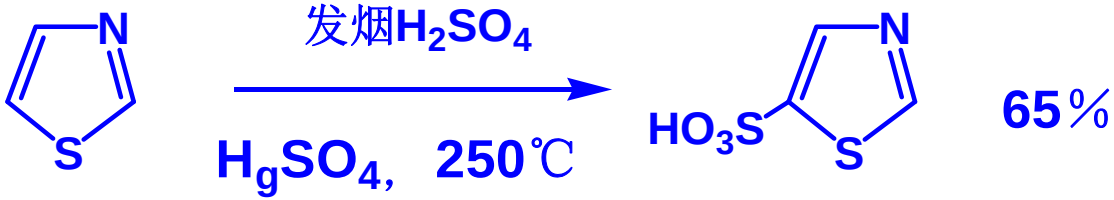
1,2唑→4位
1,3唑→5位
} 唑的间位定位效应

1,2唑：



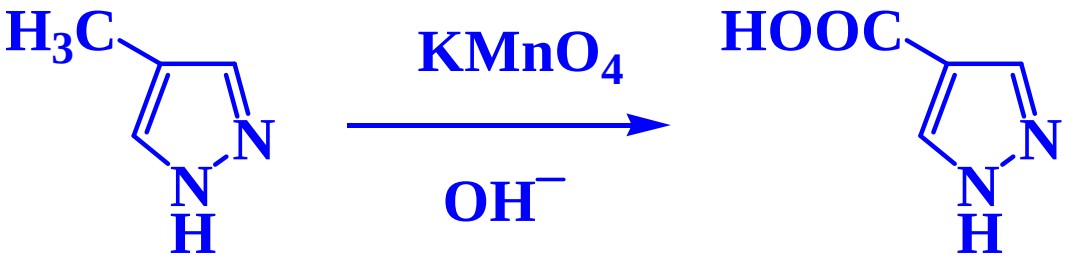


1,3唑：



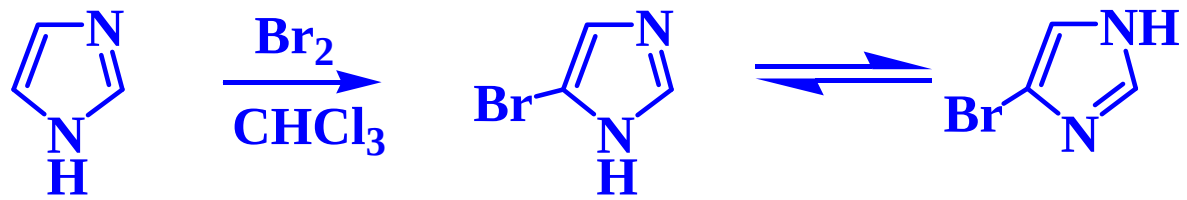
Organic Chem

iii. 侧链的氧化（环的稳定性）

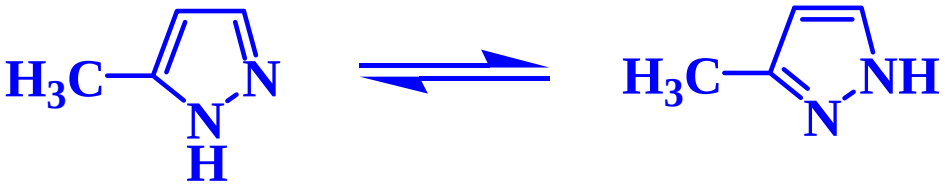


iv. 互变异构现象

含两个N原子的杂环化合物，这两个杂原子的电子结构不同，在一定的条件下可以互变：



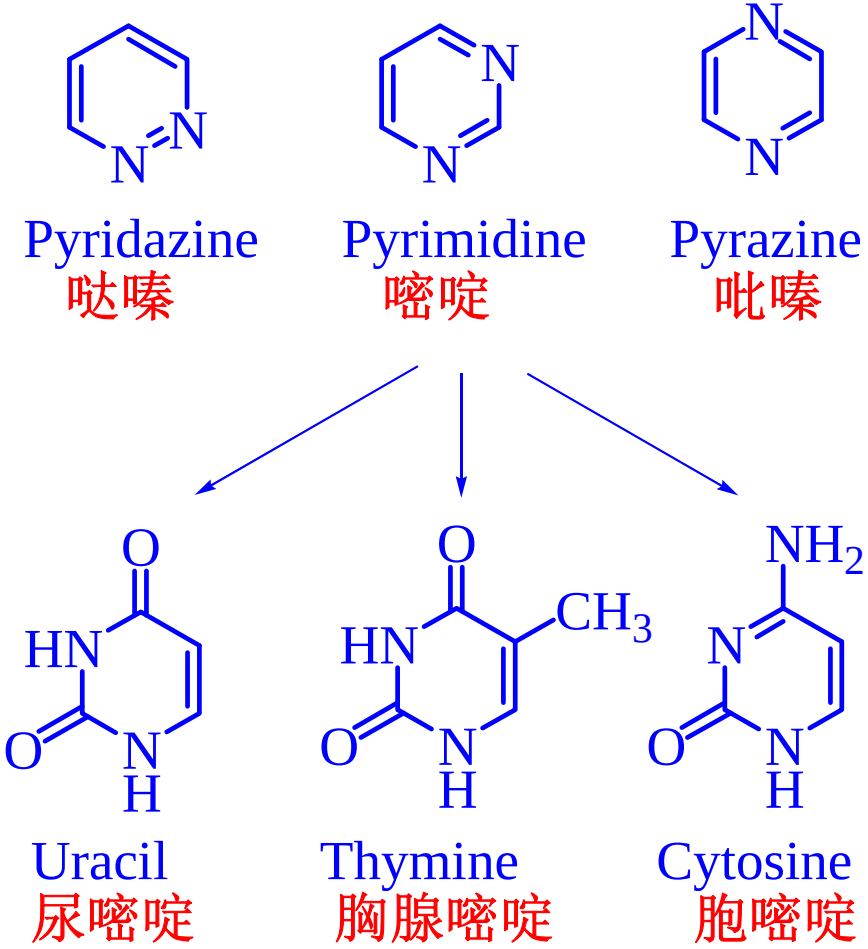
5-溴－　　4-溴－

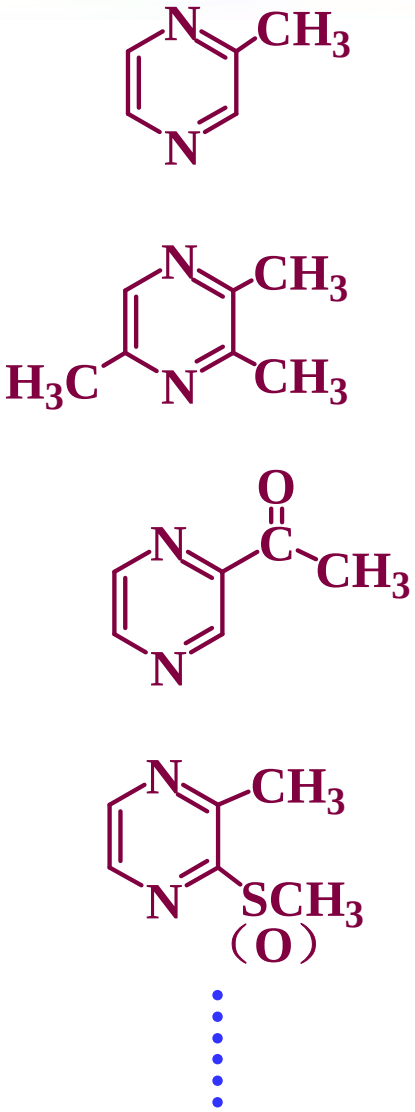


5－甲基　　3－甲基

Organic Chem

2. 双杂六元杂环化合物





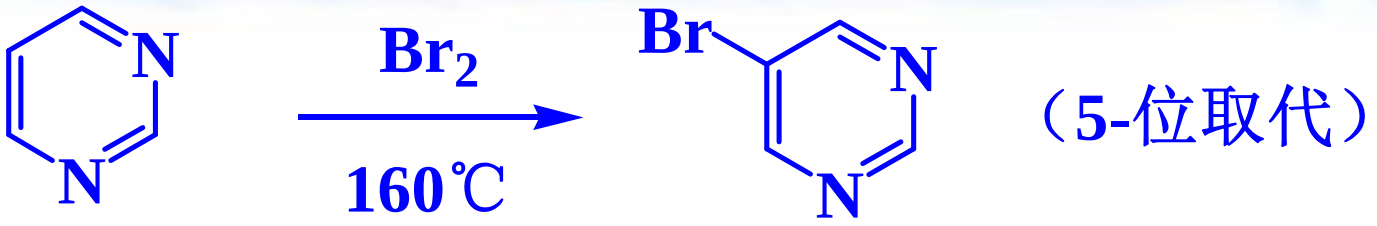
食用香精**20**多种

结构与反应性

环上引入第二个N原子，
相当于一个NO_2的吸电子效应。

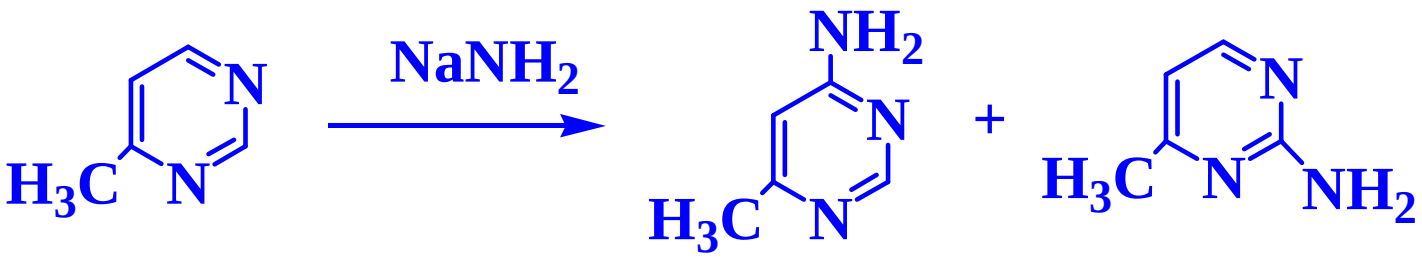
使
- 另一个N上的电子云密度降低→碱性变弱
- 环上电子云密度降低→亲电取代变难

（不能发生硝化、磺化，只发生卤代）



（5-位取代）

亲核取代变易：



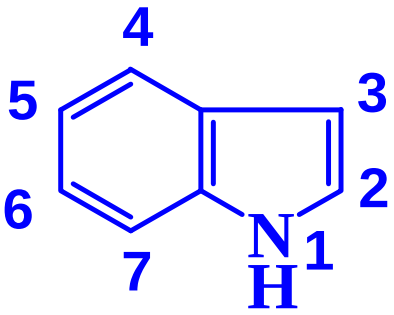
稳定性增加：

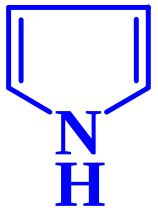
（嘧啶空气中不氧化，而吡啶则变色）

Organic Chem

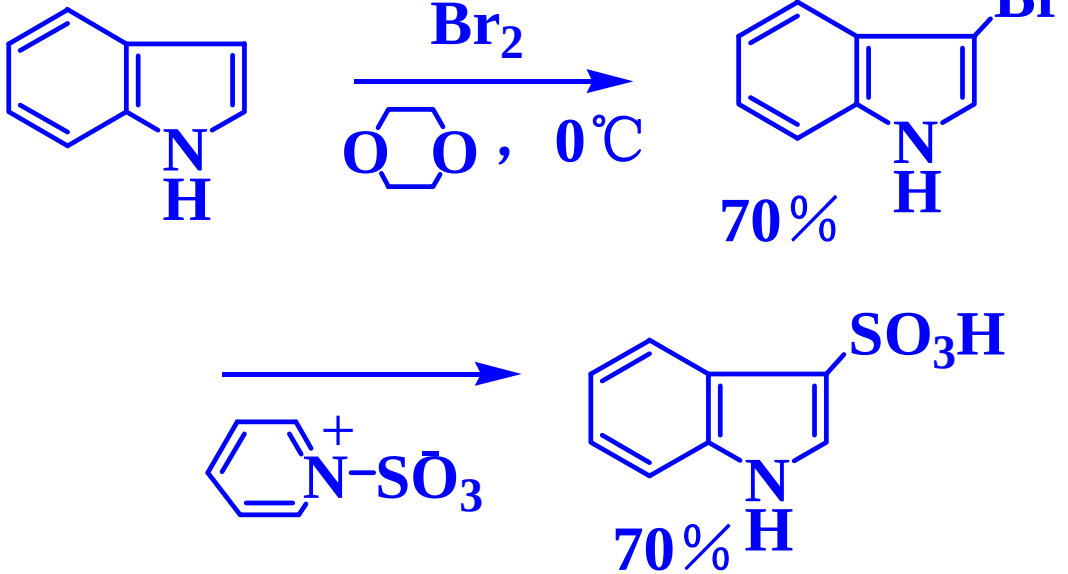
五、稠杂环化合物和生物碱

1. 吲哚



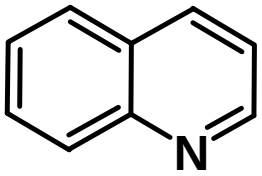
性质与  相似

亲电取代主要发生在β位

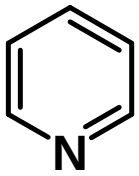


Organic Chem

2. 喹啉



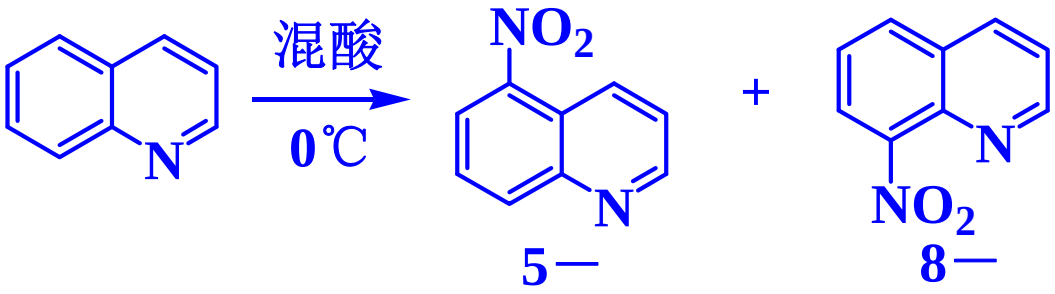
性质与

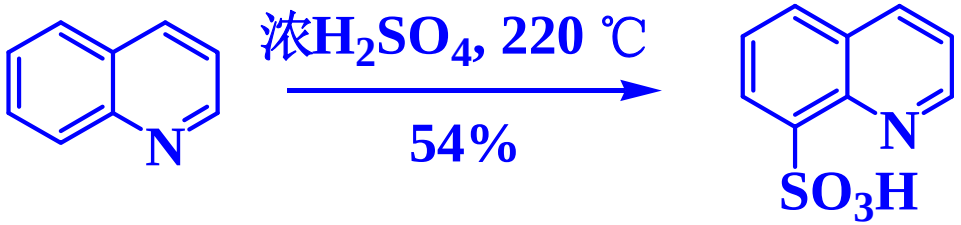


相似

pKb=9.06　　pKb=8.8

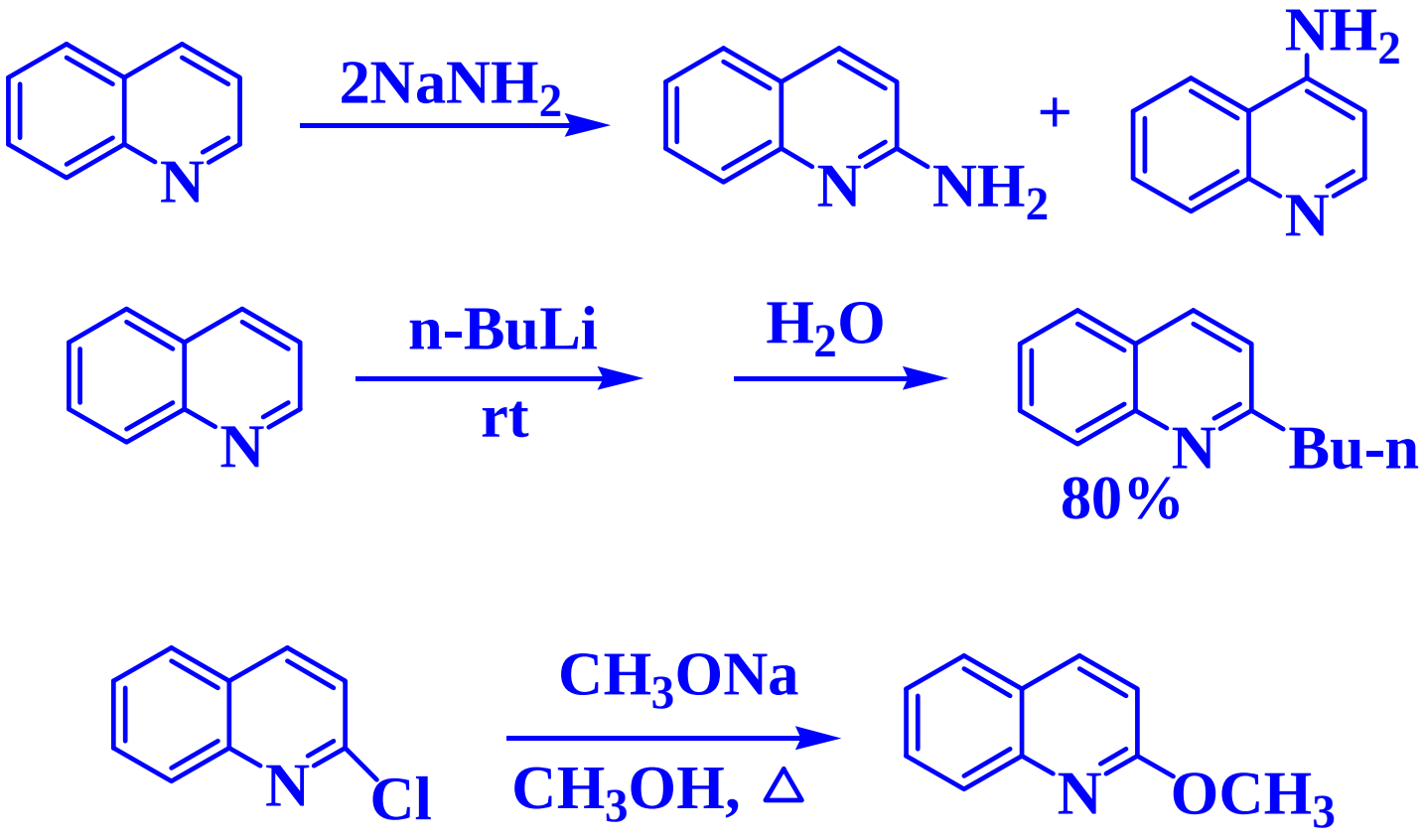
亲电取代较难：主要发生在异环 α -位



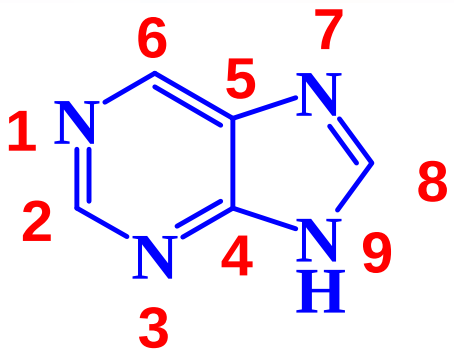


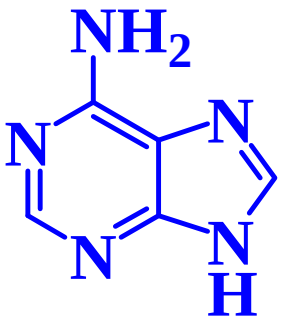
Organic Chem

也能发生邻、对位的亲核取代：

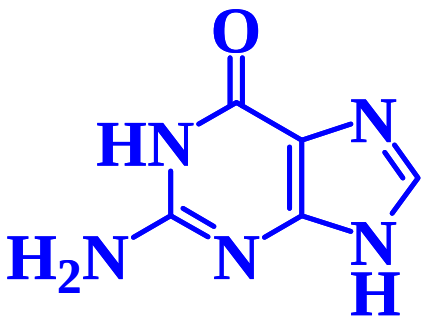


3. 嘌呤





腺嘌呤



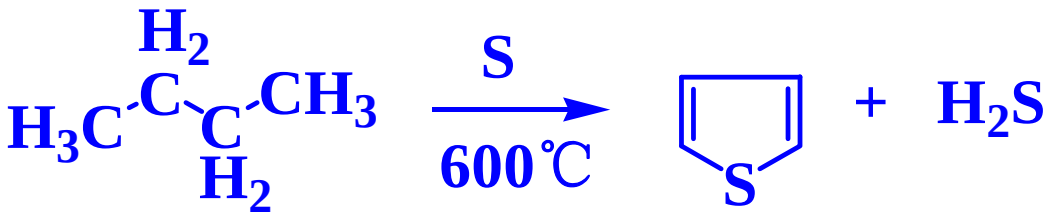
鸟嘌呤

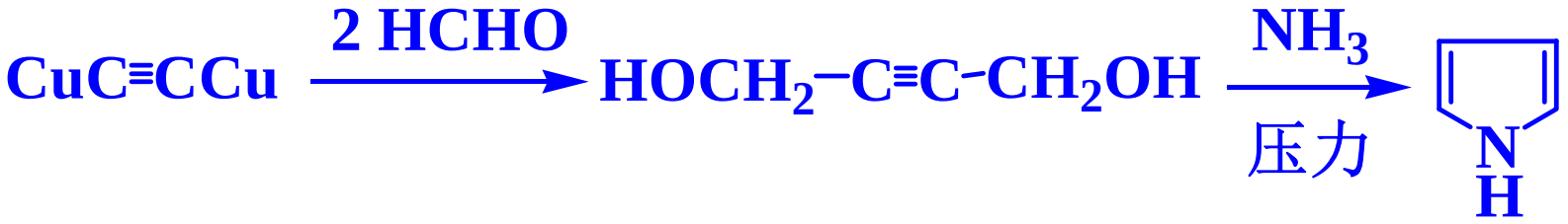
核酸DNA中的
两种碱基

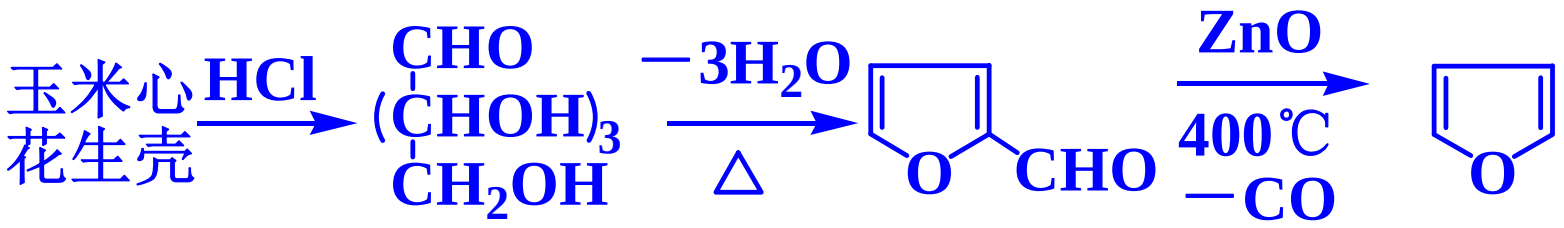
Organic Chem

六、杂环化合物的合成

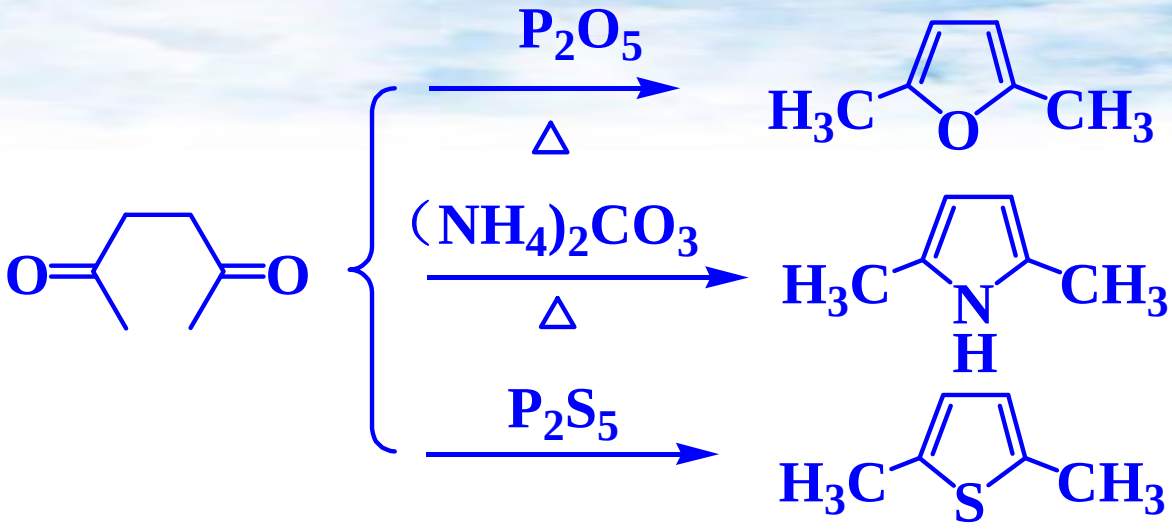
1、五元单杂环化合物的合成：



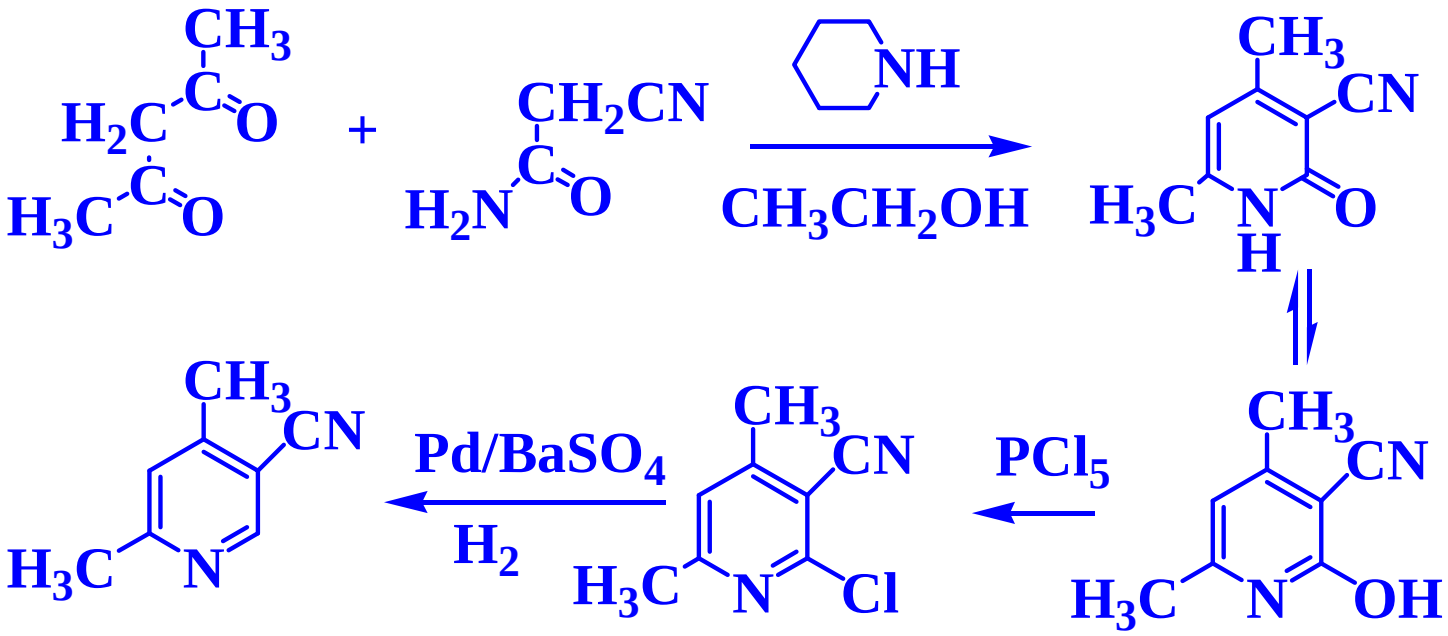




Organic Chem

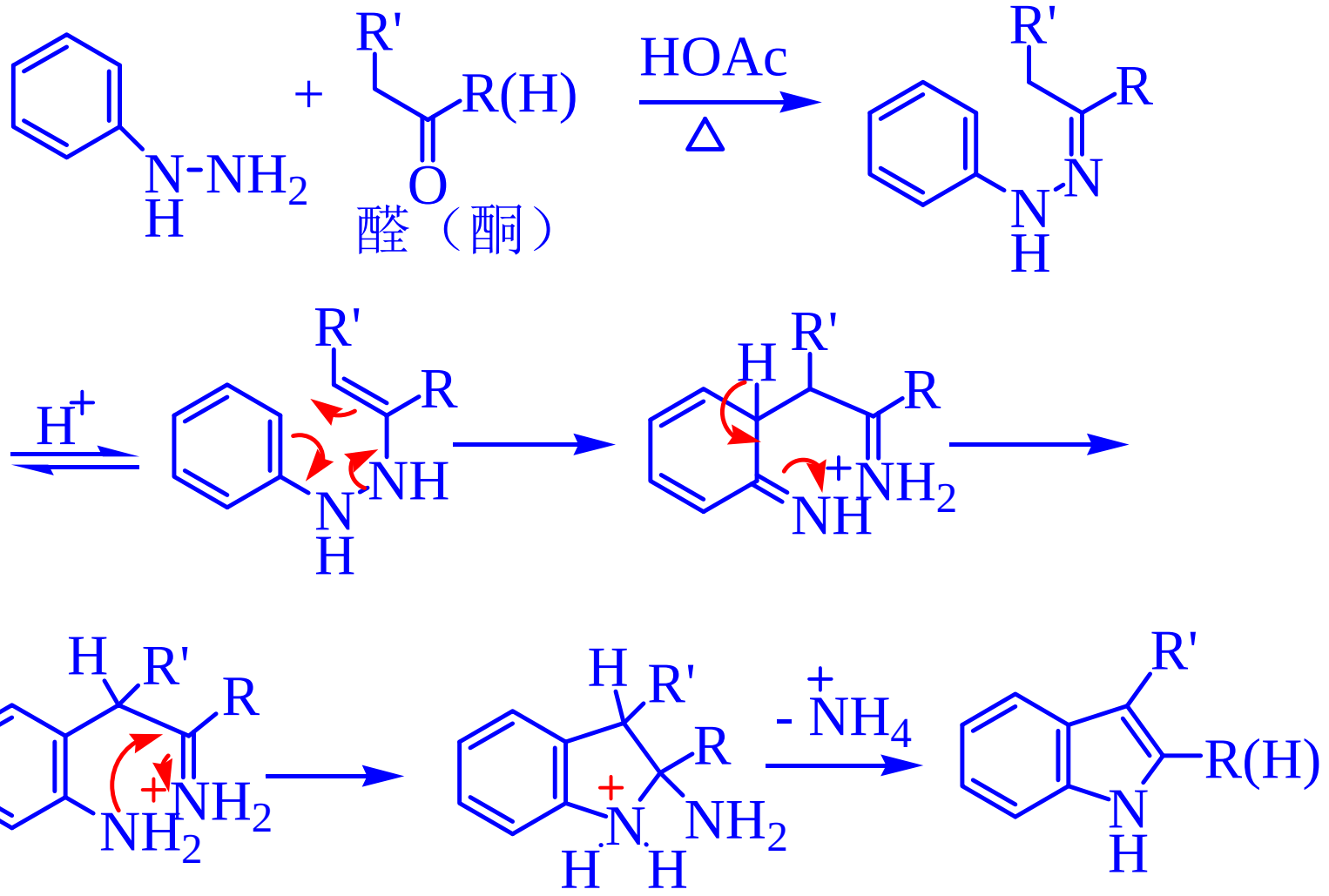


2、六元单杂环化合物（吡啶）的合成：



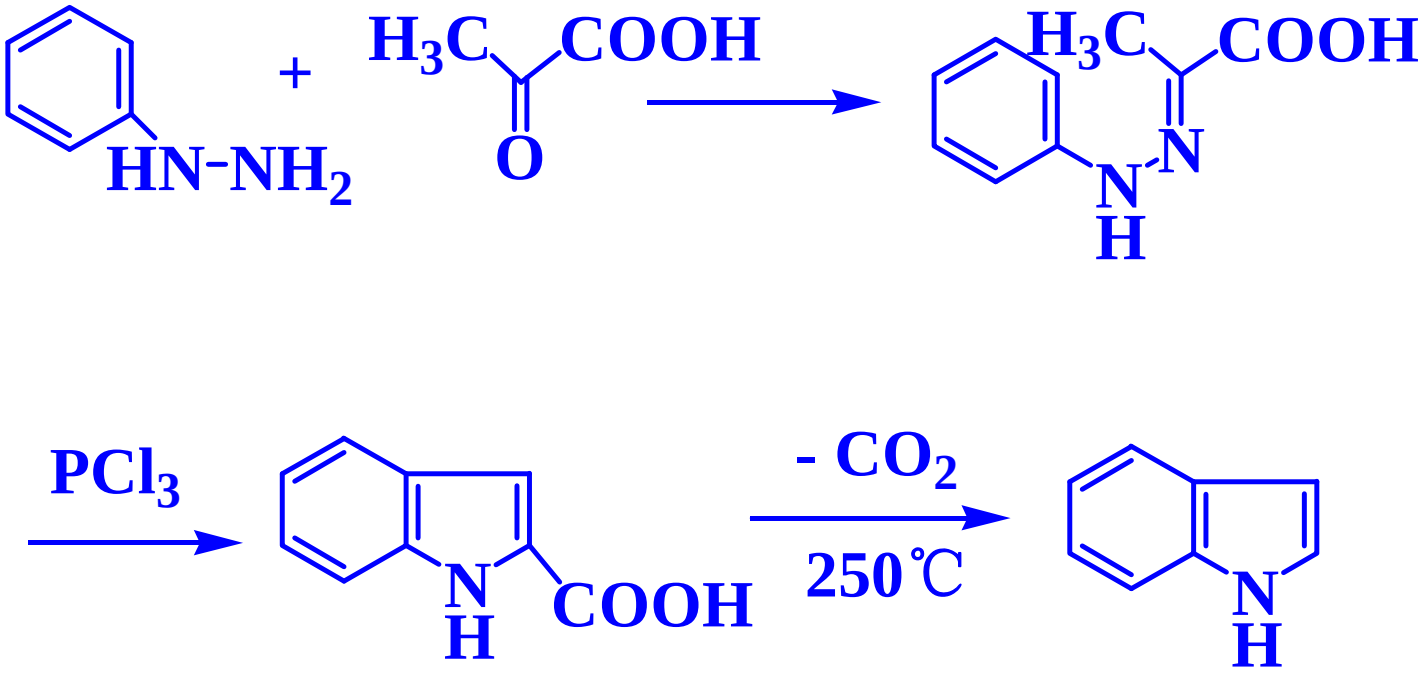
Organic Chem

3. 吲哚的制备 —Ficher合成法

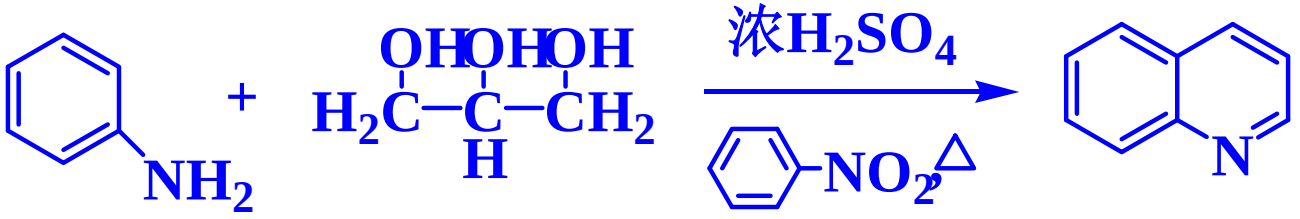


Organic Chem

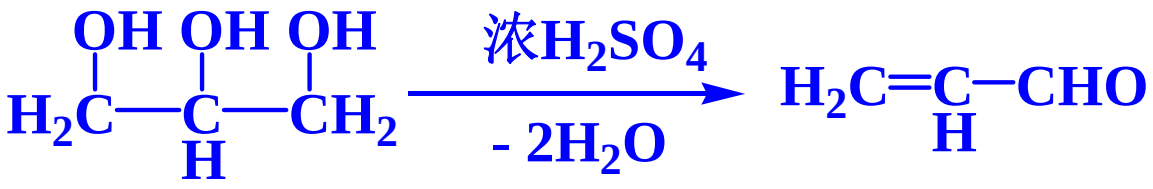
要制备吲哚本身：

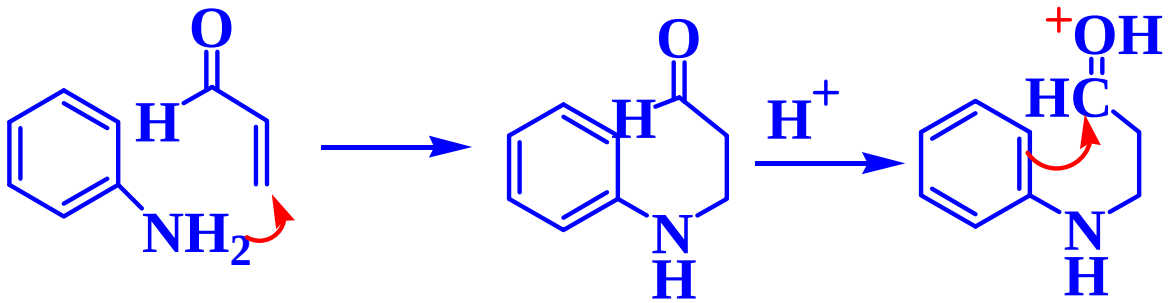


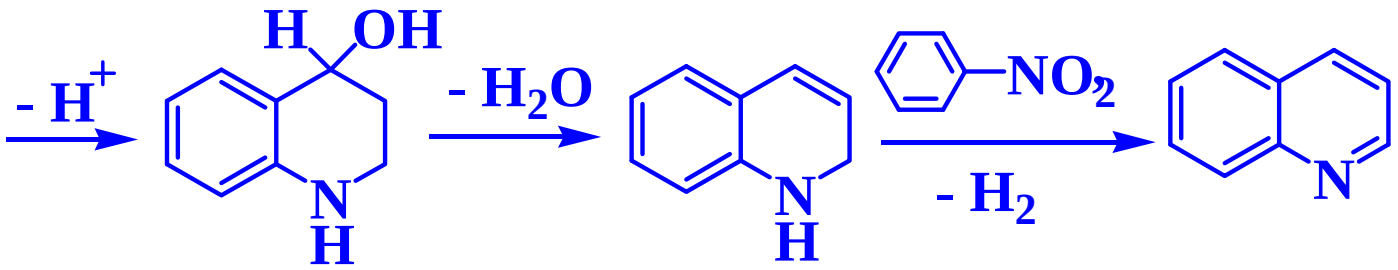
4. 喹啉的制备—Skraup 合成法



历程：

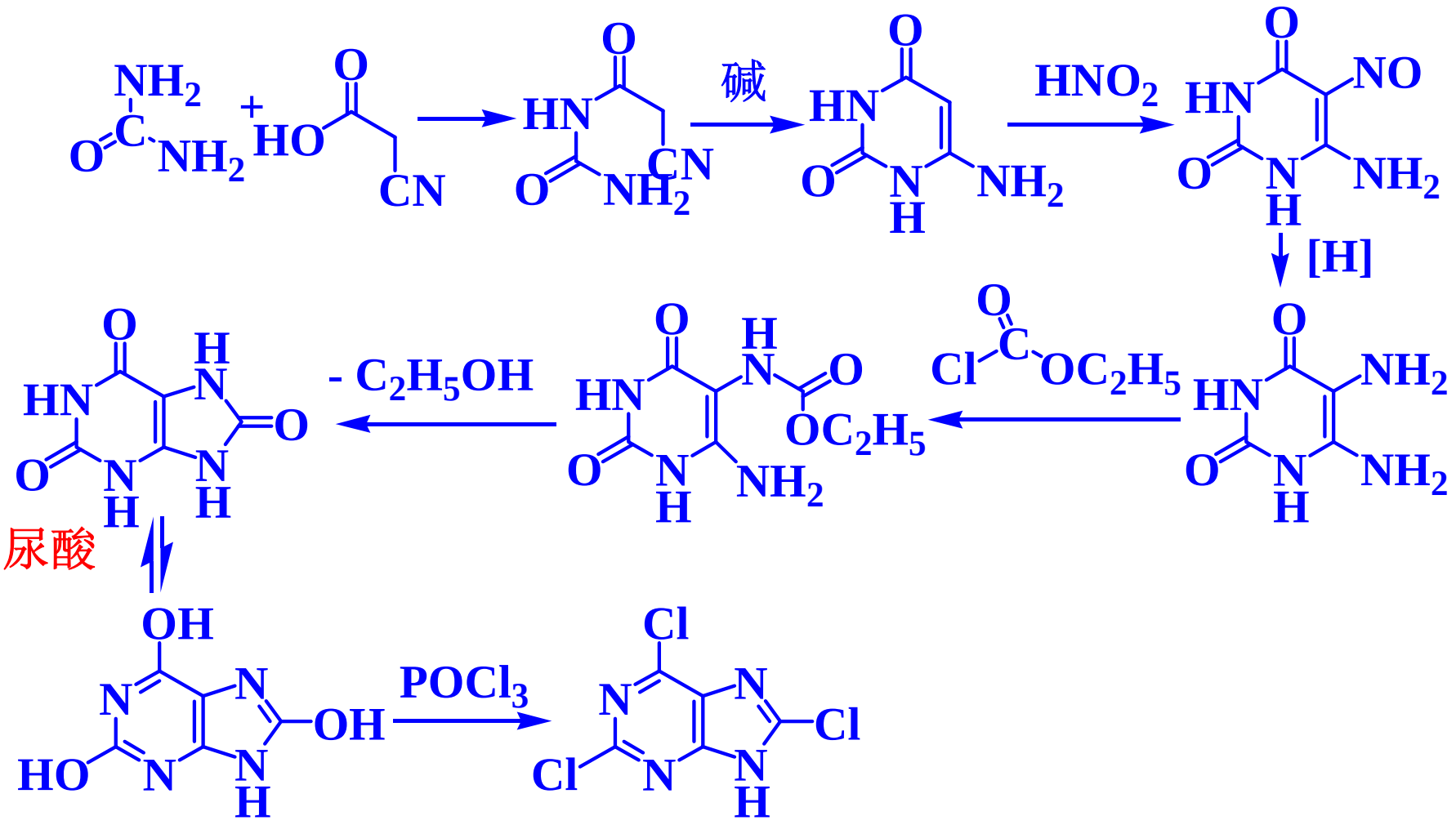




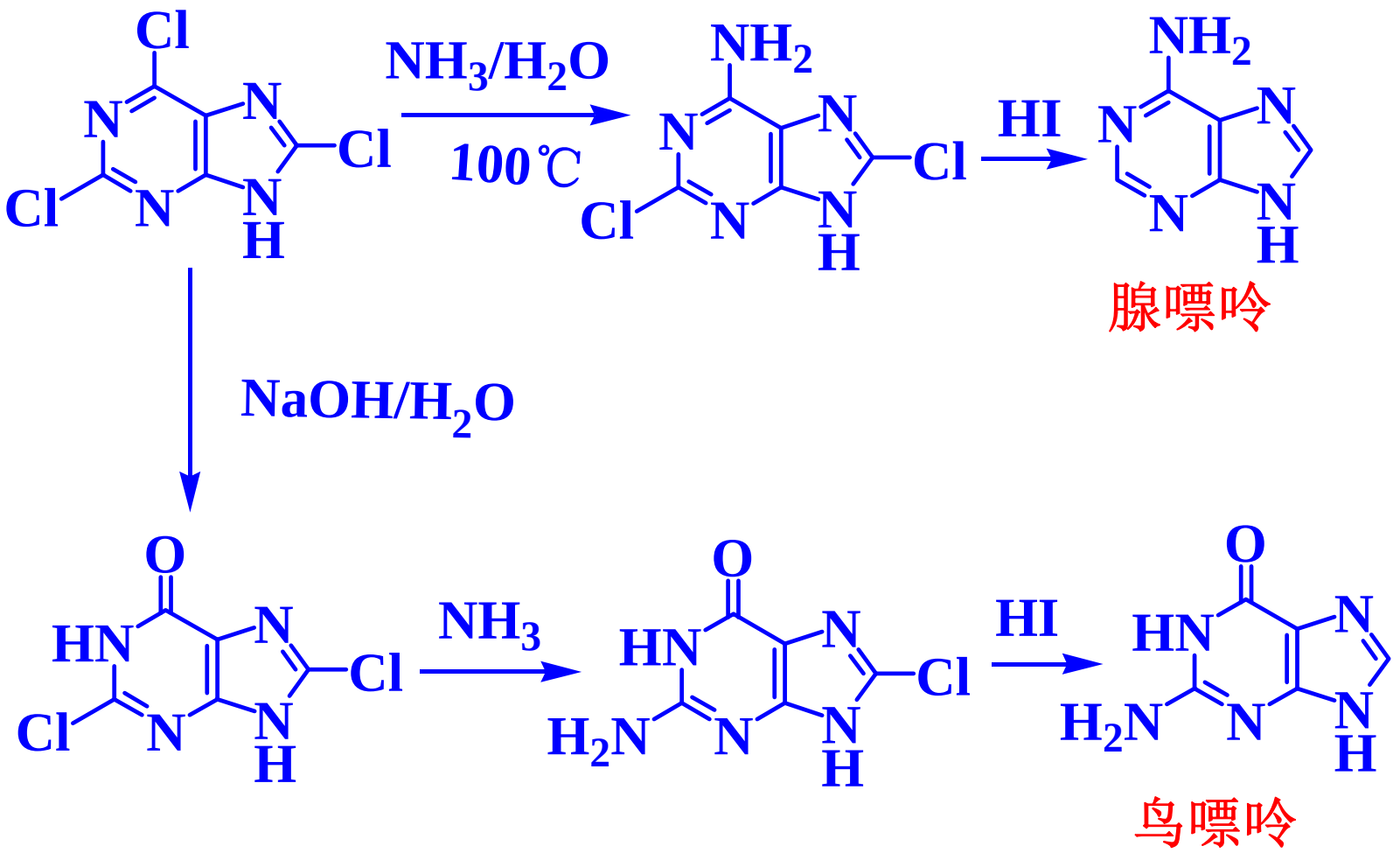


Organic Chem

5. 嘌呤的制备---陶贝（Traube）合成法



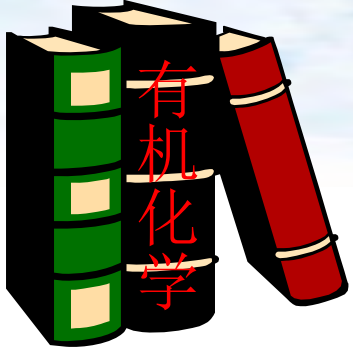
Organic Chem

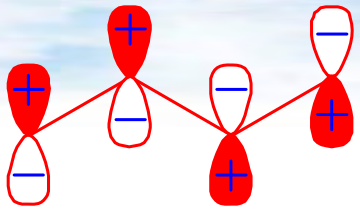


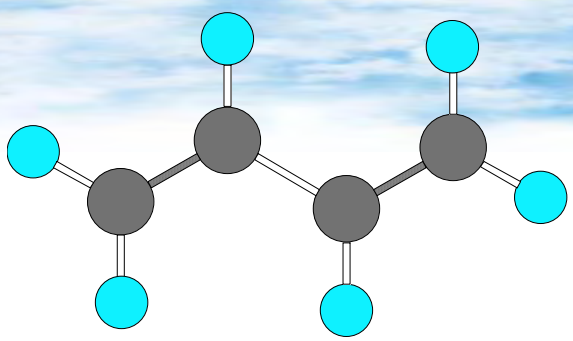
Organic Chem

The End of Chapter 16

Thanks for Your Attention







第十七章

周 环 反 应

Pericyclic reaction

University of Science and Technology of China

一、概述

反应过程中不能证明有中间体的存在：

- 对溶剂极化不敏感
- 不能被酸碱催化
- 物理方法测不到游离基的存在，不被引发剂加速不被抑制剂减速

⇩

协同反应

—键的形成与断裂

同时发生于过渡态中

有机化学的“朦胧区”（其机理多年来不清楚）
有人称之为“无机理的热光重调整反应”

从实验事实发现这类反应有以下的特点：

① 反应进行的动力是加热或者光照

② 有两个以上的键同时断裂或形成
多中心一步完成

③ 有突出的立体选择性

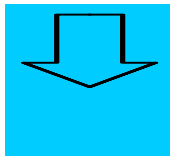
二、轨道对称性原理

1. 原理的提出

1965年R . B . Woodward 和 R . Hoffmann

研究大量协同反应的实验事实的基础上

从量子化学的分子轨道理论出发



提出了轨道对称性原理

福井谦一1951年提出前线轨道理论

- 原理的表述：协同反应的途径是由有关的分子轨道的对称性性质决定的——反应物与产物的轨道对称性相合时，反应易于发生；不合时，反应就难发生。

- 简述：在协同反应中，轨道对称性守恒。
- 或曰：分子总是倾向于保持轨道对称性不变
- 的方式进行反应。

- 能很好解释已知的协同反应发生的条件及其产物的立体选择性；且预言了许多当时尚未发现的协同反应。

- 证明这个理论的普遍意义。对指导一类重要有机合成——成环和开环，有重要意义。
- 福井和霍夫曼因此分享了**1981**年的诺贝尔化学奖

分子轨道对称守恒原理有三种理论解释：

① 前线轨道理论（本章将重点介绍）

② 能量相关理论（将简单介绍）

③ 休克尔和毛比乌斯（Hückel—Mobius）理论

2. 前线轨道理论

分子轨道中能量最高的填有电子的轨道

和能量最低的空轨道在反应中是最重要的

(福田谦一)

能量最高已占轨道
（HOMO）
Highest Occupied
Molecular Orbital

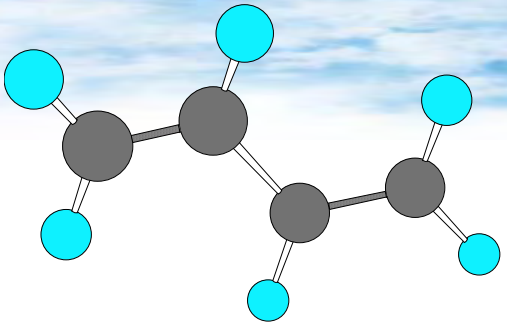
核对这些电子的
束缚最松弛

能量最低空轨道
（LUMO）
Lowest Unoccupied
Molecular Orbital

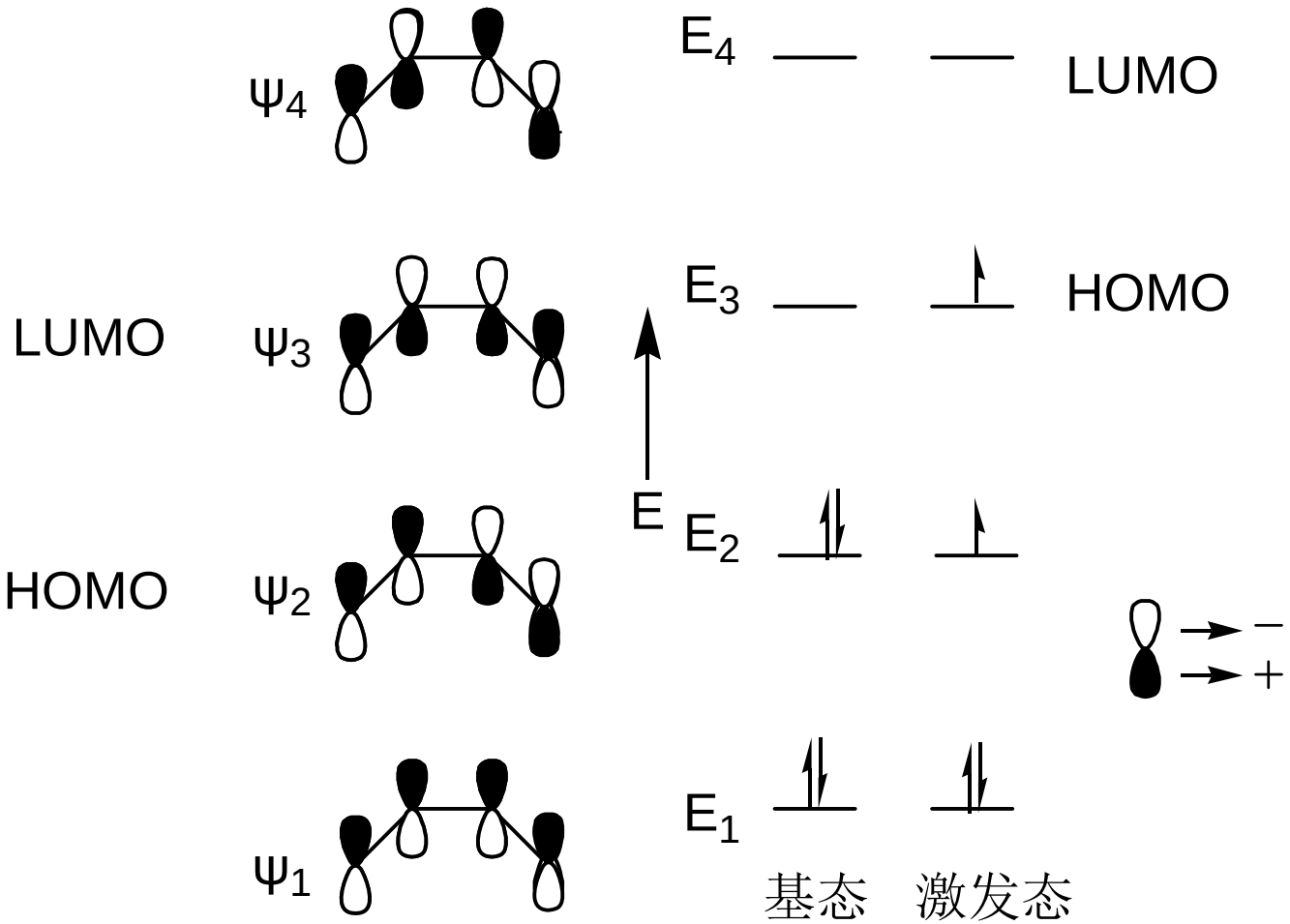
前线轨道
FMO

化学反应的过程就是电子在这些轨道之间转移的过程

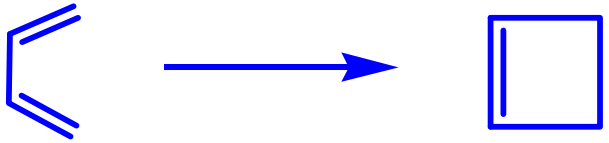
前线轨道：



例：（丁二烯）

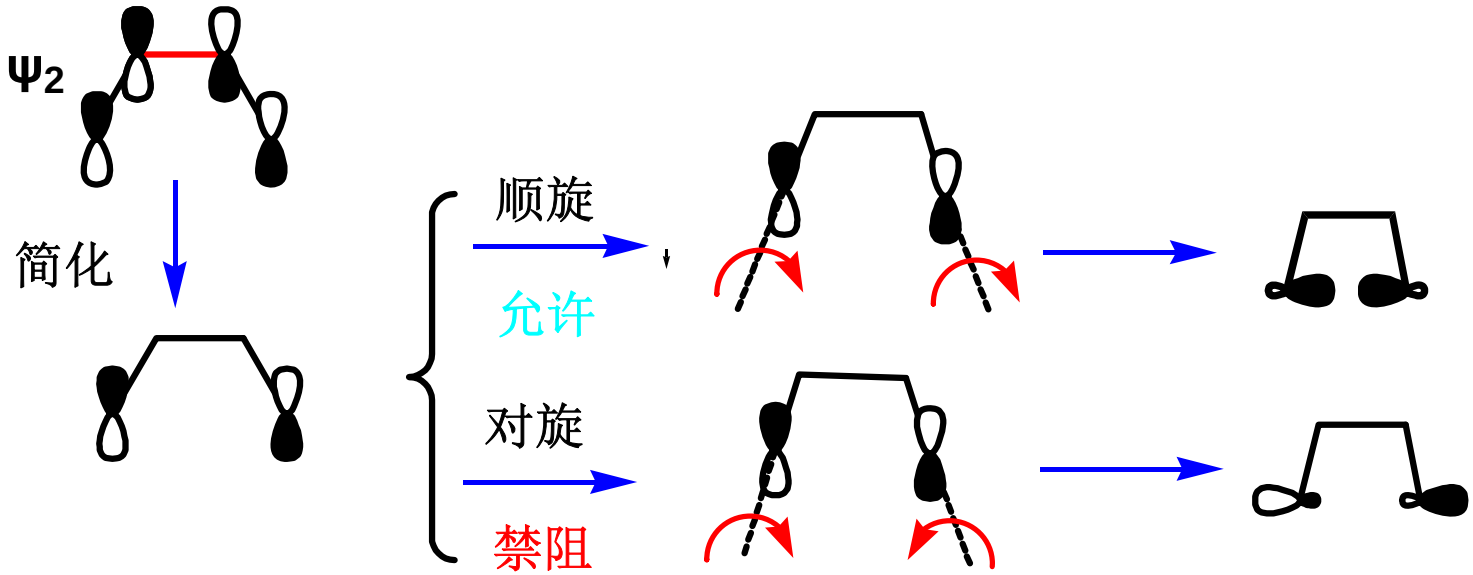


三、电环化反应



1. 丁二烯电环化成环丁烯

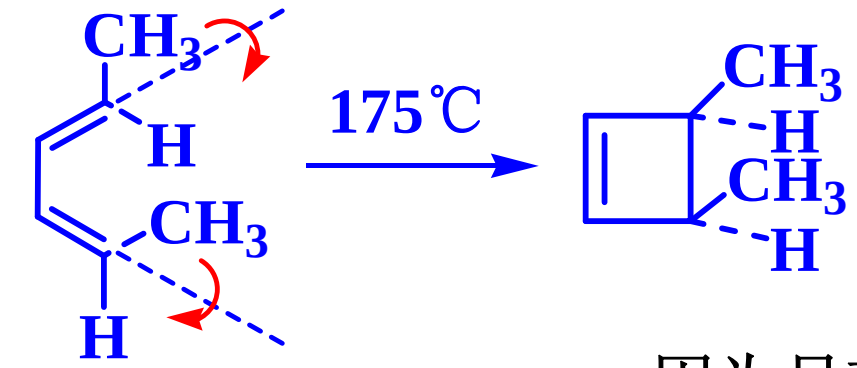
基态(加热）时的**HOMO**是



其他含4n个π电子的共轭多烯

的电环化反应与丁二烯相似。

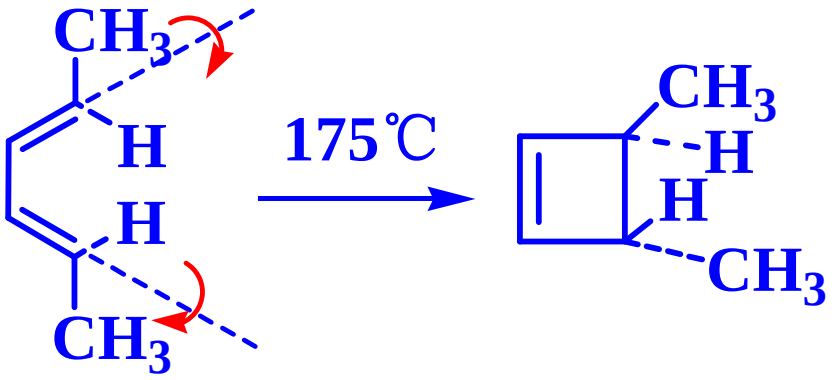
例如：



顺式异构体为主

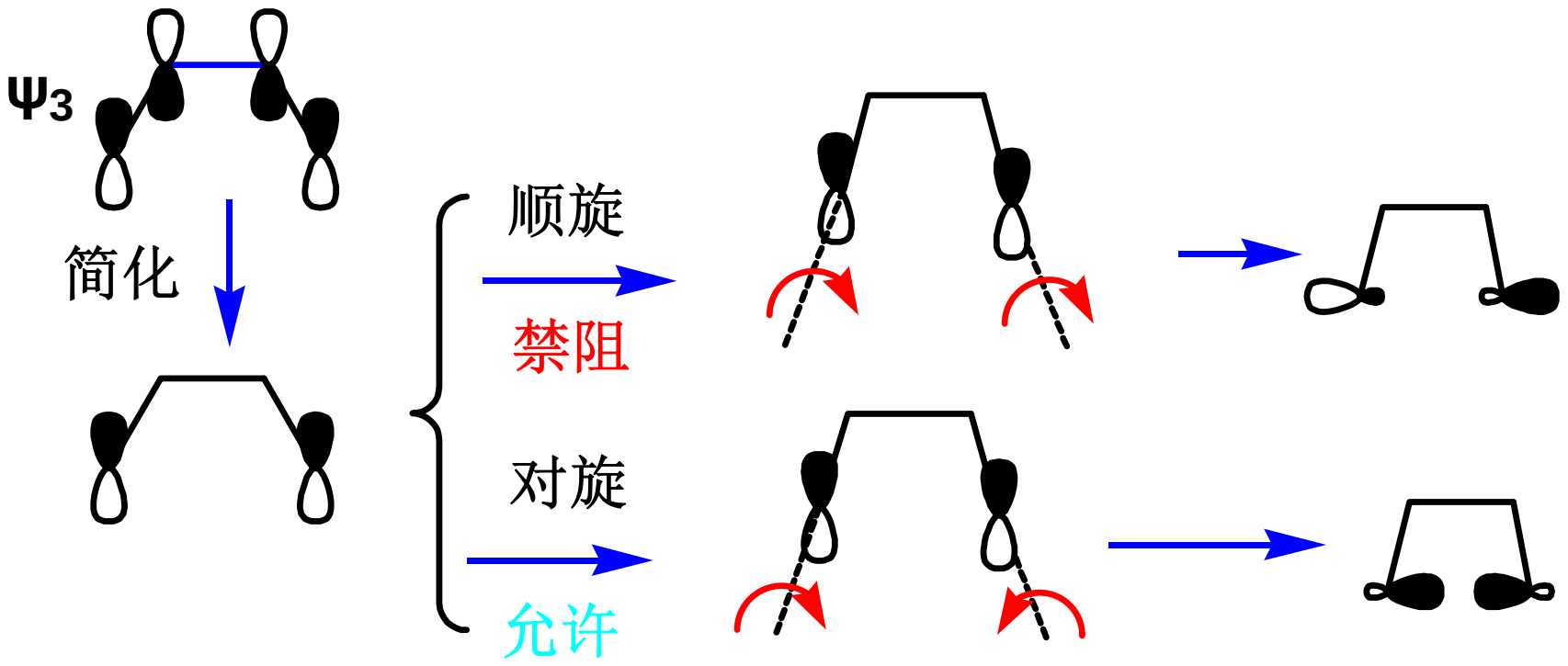
反式仅占0.005%

因为只有顺旋才是对称性允许的



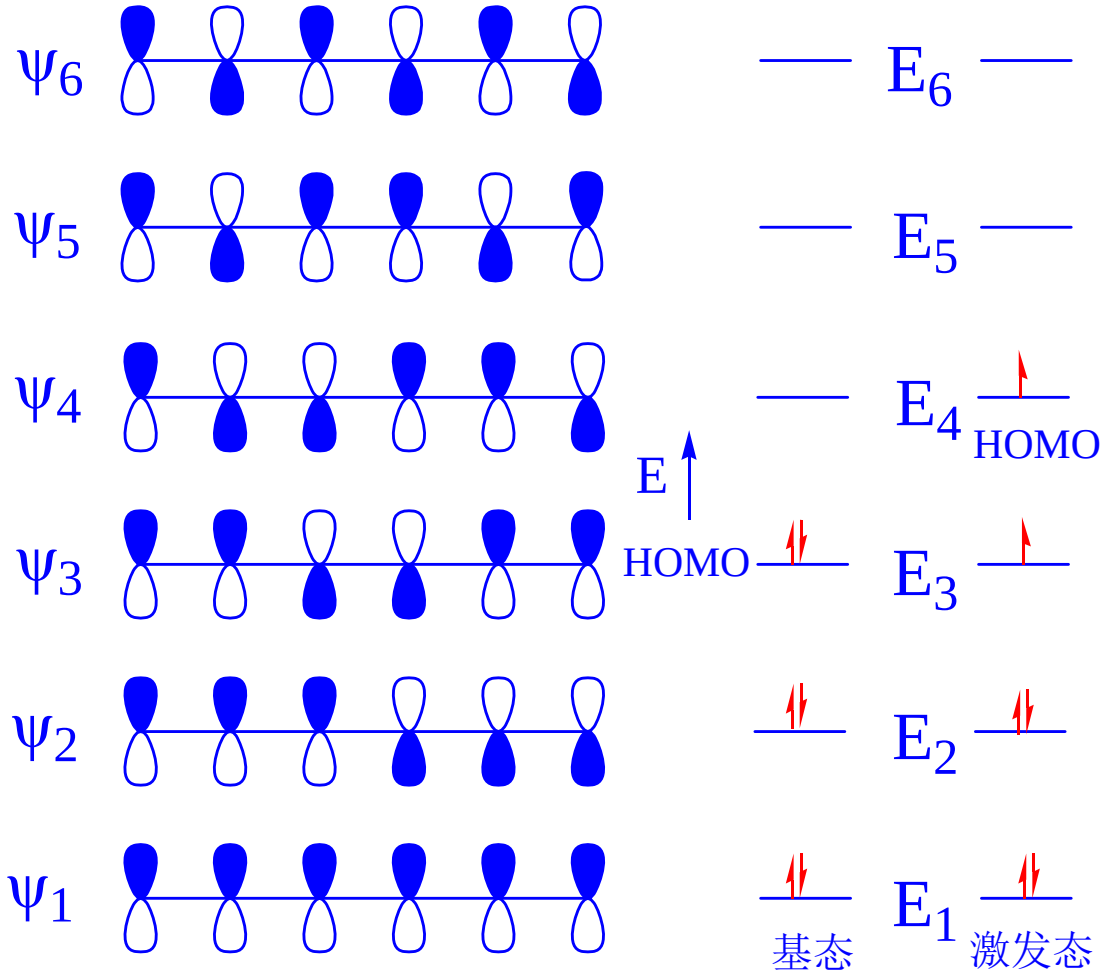
反式异构体为主

激发态（光照）的HOMO是：

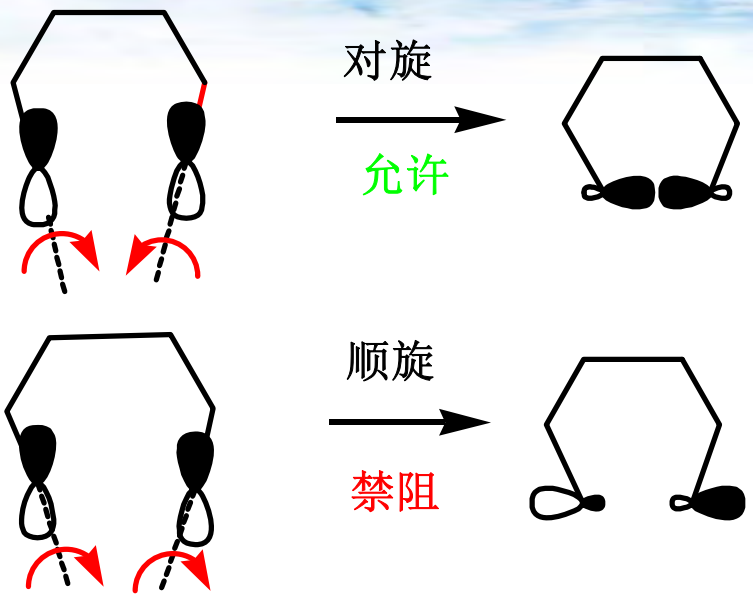


2. 己三烯的电环化→1,3-环己二烯

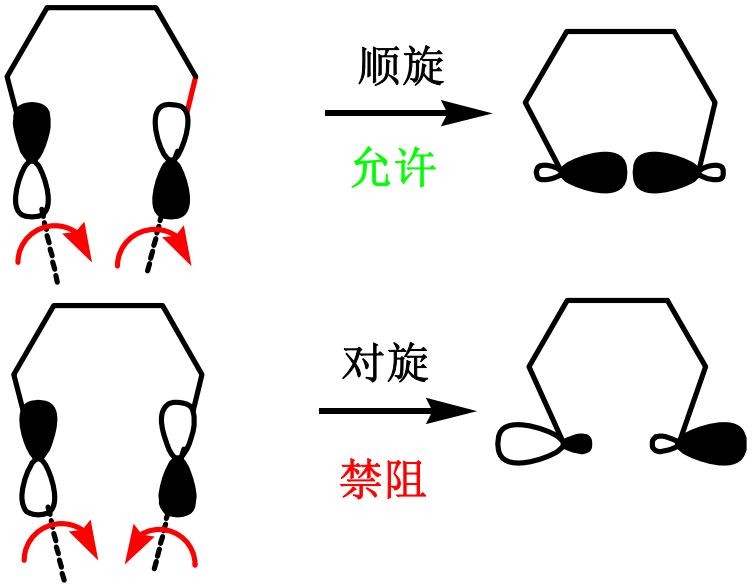
己三烯的π分子轨道：



基态(加热)HOMO是 ψ_3
简化轨道如下：



激发态(光照)HOMO是 ψ_4：



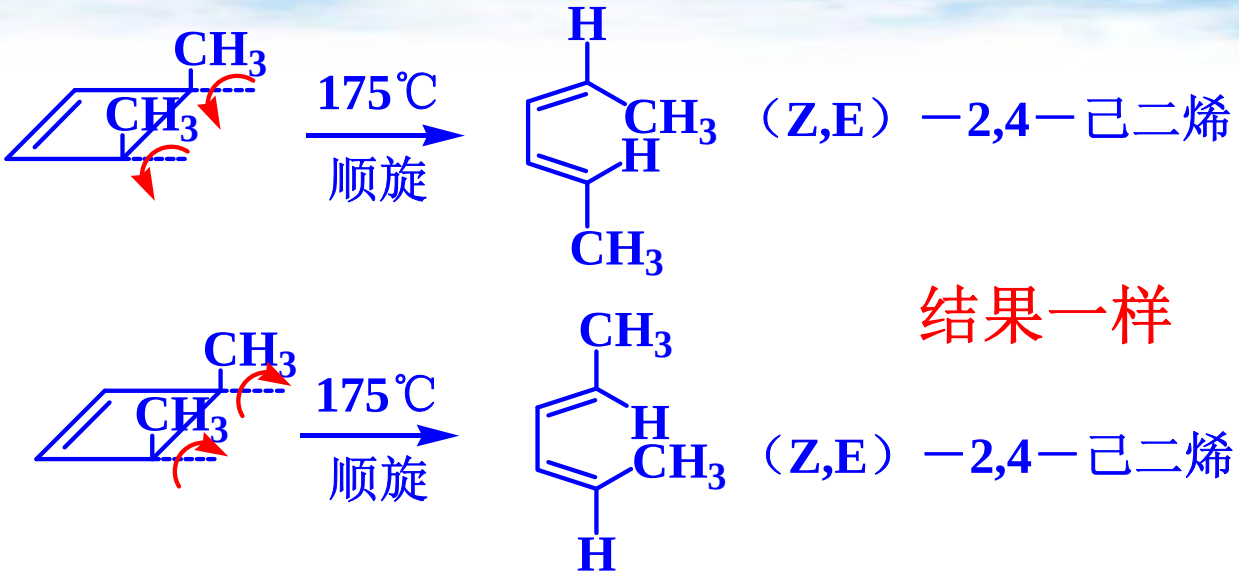
其他含**4n+2**个 π 电子的共轭多烯电环化的性质与此相似

（小结）电环化规则表（伍-霍规则）

π 电子数	反应条件	方式
4n	热 光	顺旋 对旋
4n+2	热 光	对旋 顺旋

要得到预期的产物：
- 主要因素——轨道对称性
- 次要因素——空间位阻

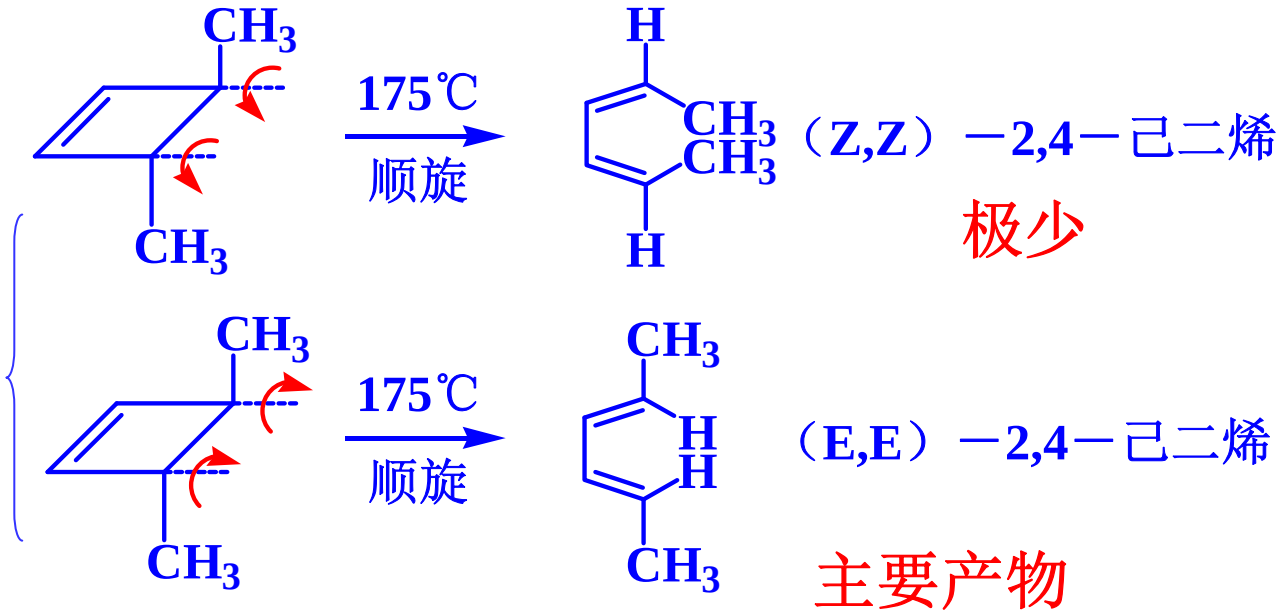
两种顺旋：



电环合与开环是逆反应

⇩

遵守同一 规则



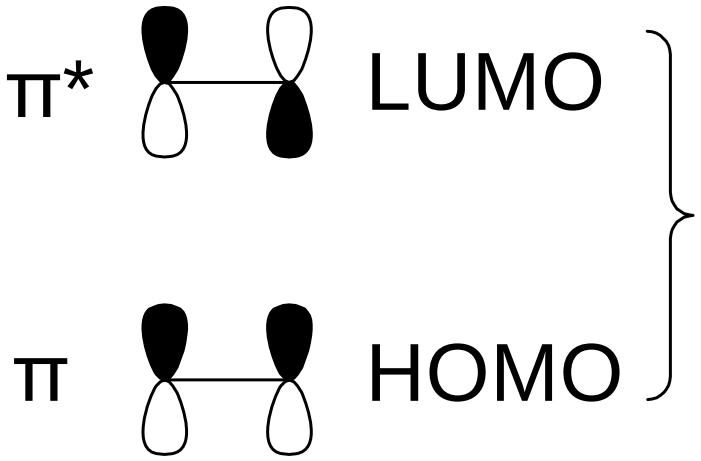
四、环加成反应

双分子反应：

一分子的**HOMO**与另一分子的**LUMO**对称性相合才能反应

2分子的乙烯
→环丁烷

2+2



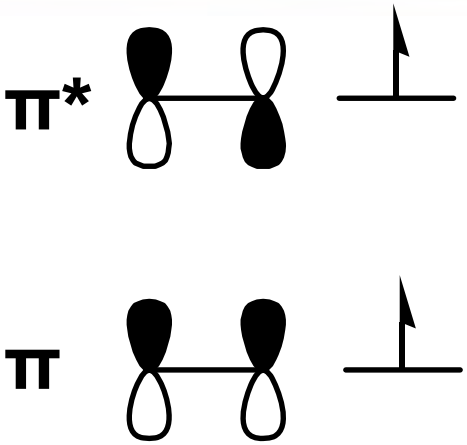
对称性不合

⇩

禁阻

基态（加热） π 轨道

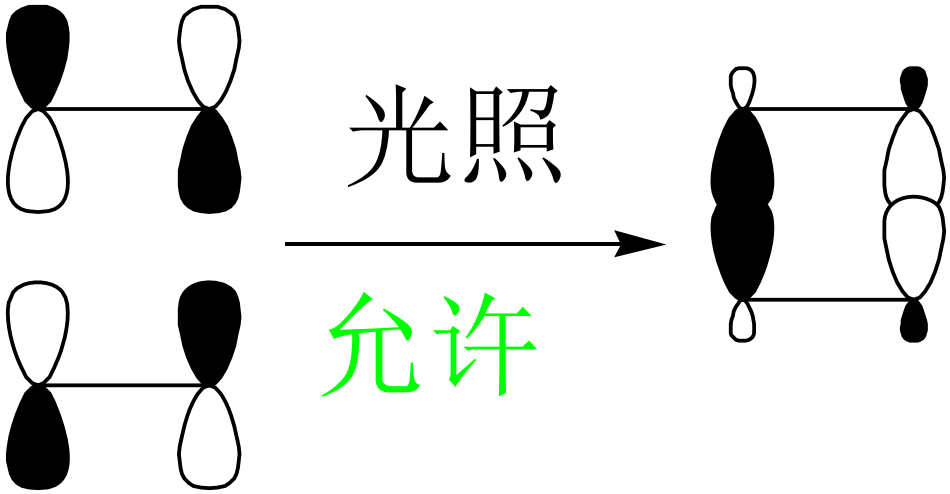
光照下，反应分子之一（B)被激活



与未被激活的分子A的LUMO对称性相合

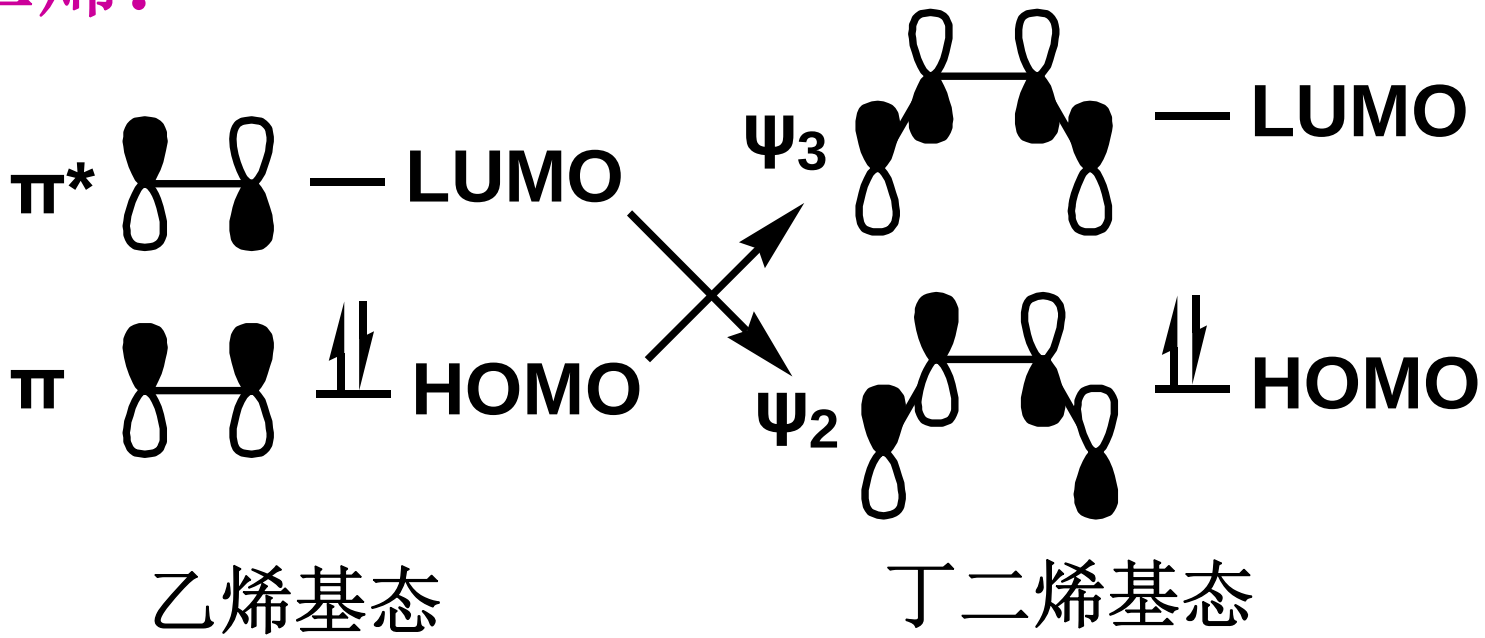
B的HOMO

A的LUMO



乙烯+丁二烯：

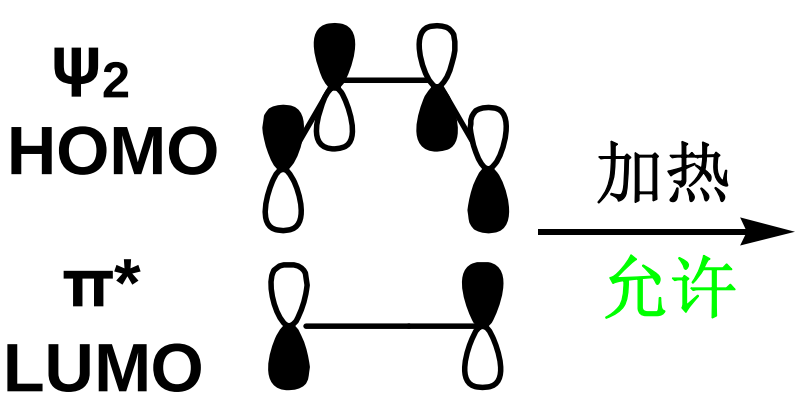
2+4

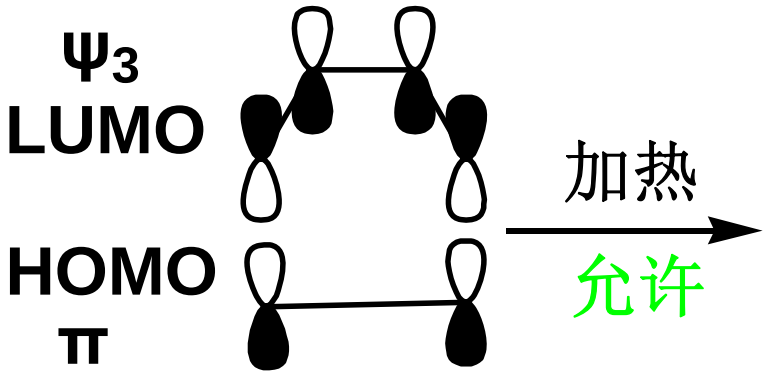


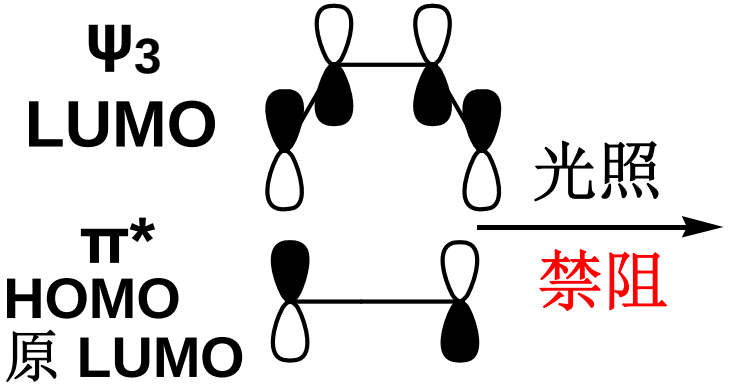
乙烯的**HOMO**与丁二烯的**LUMO**对称性相合

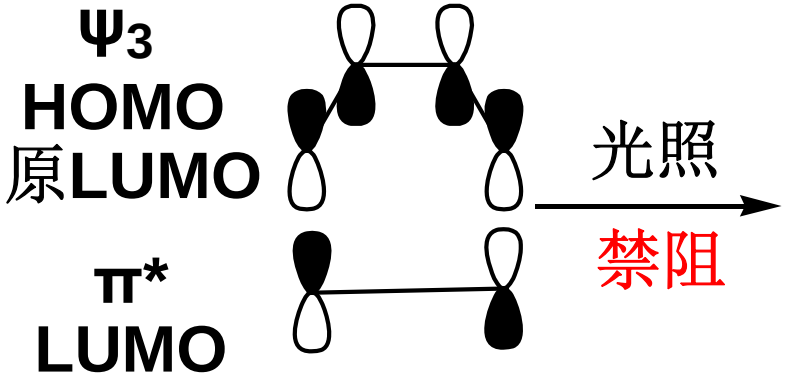
乙烯的**LUMO**与丁二烯的**HOMO**对称性相合

4 + 2


Ψ2
HOMO
π*
LUMO
加热
允许


Ψ3
LUMO
HOMO
π
加热
允许


Ψ3
LUMO
π*
HOMO
原 LUMO
光照
禁阻

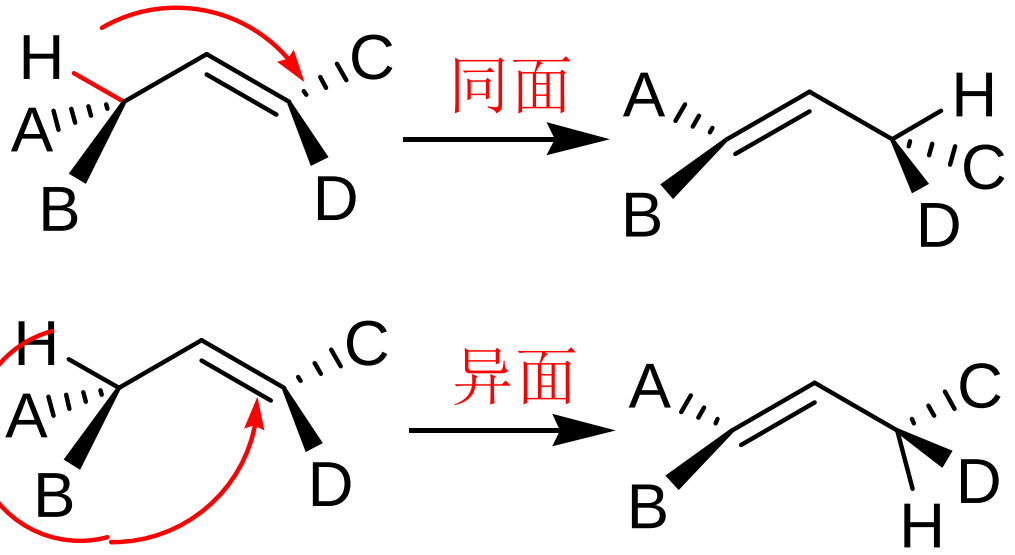

Ψ3
HOMO
原LUMO
π*
LUMO
光照
禁阻

环加成规则

K_1+K_2 π 电子数	反应条件	对称性
4n+2	热 光	允许 禁阻
4n	热 光	禁阻 允许

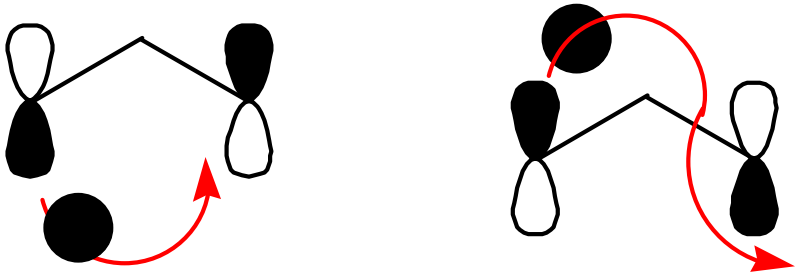
五、σ–键迁移反应

1. 氢迁移



1,3 - σ 氢迁移：

烯炳基自由基的HOMO是 ψ_2：

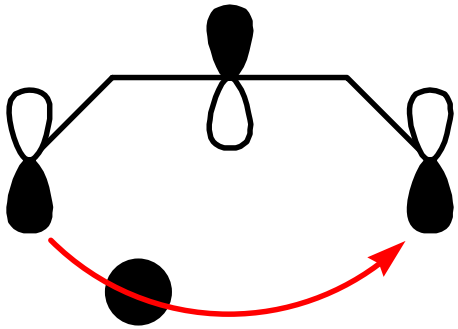


同面禁阻　　异面对称性允许

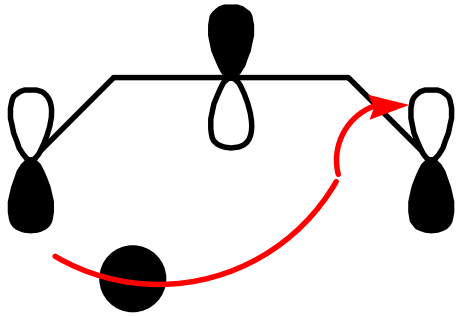
（但能量要求高，实际上不可能）

1,5-σ 氢迁移

戊二烯HOMO是 ψ_3



同面允许



异面禁阻

σ 氢迁移规则：

	同面	异面
【1,3】：	禁阻	允许
【1,5】：	允许	禁阻
【1,7】：	禁阻	允许

2. 碳(烷基)迁移

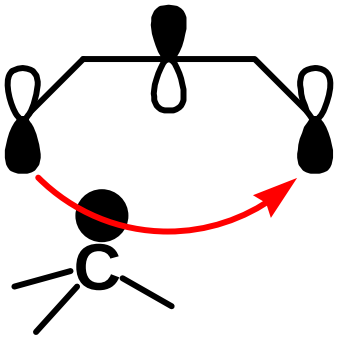
既有面的问题

还有构型问题 {

以原来的一瓣成键——构型保留

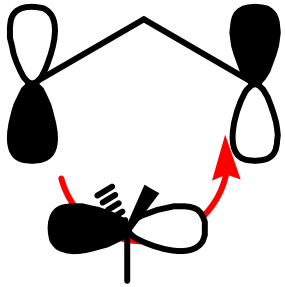
以不成键的另一瓣去

形成新键——构型反转



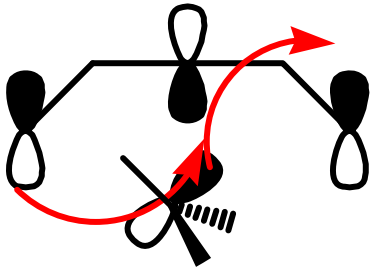
[1,5]碳迁移

同面/保留——允许



[1,3]碳迁移

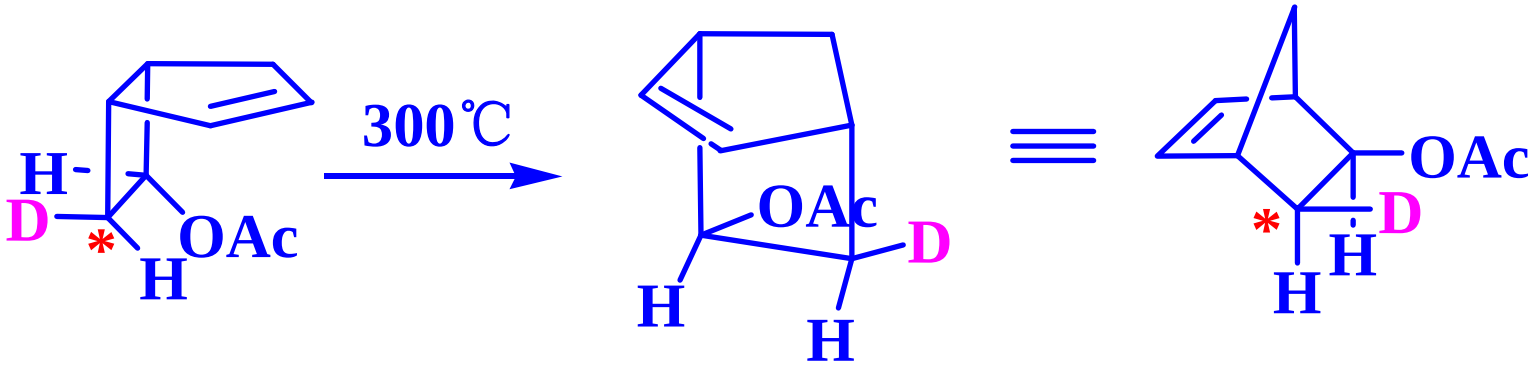
同面/反转——允许

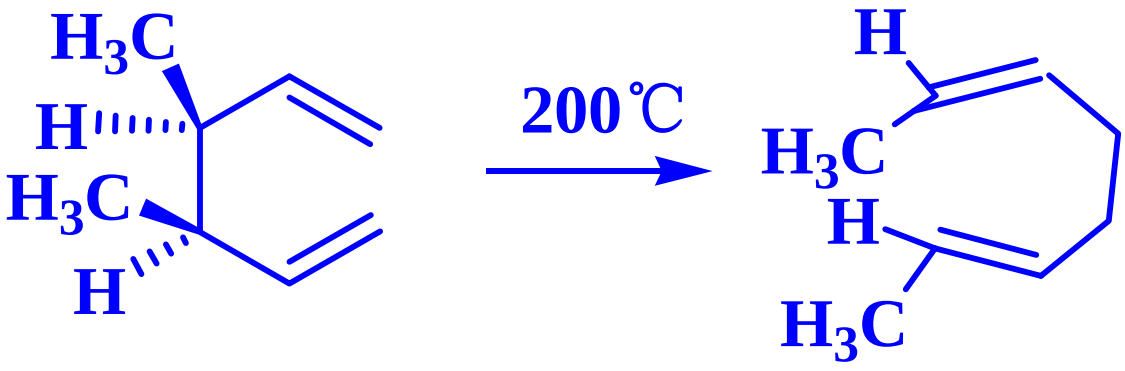


[1,5]碳迁移

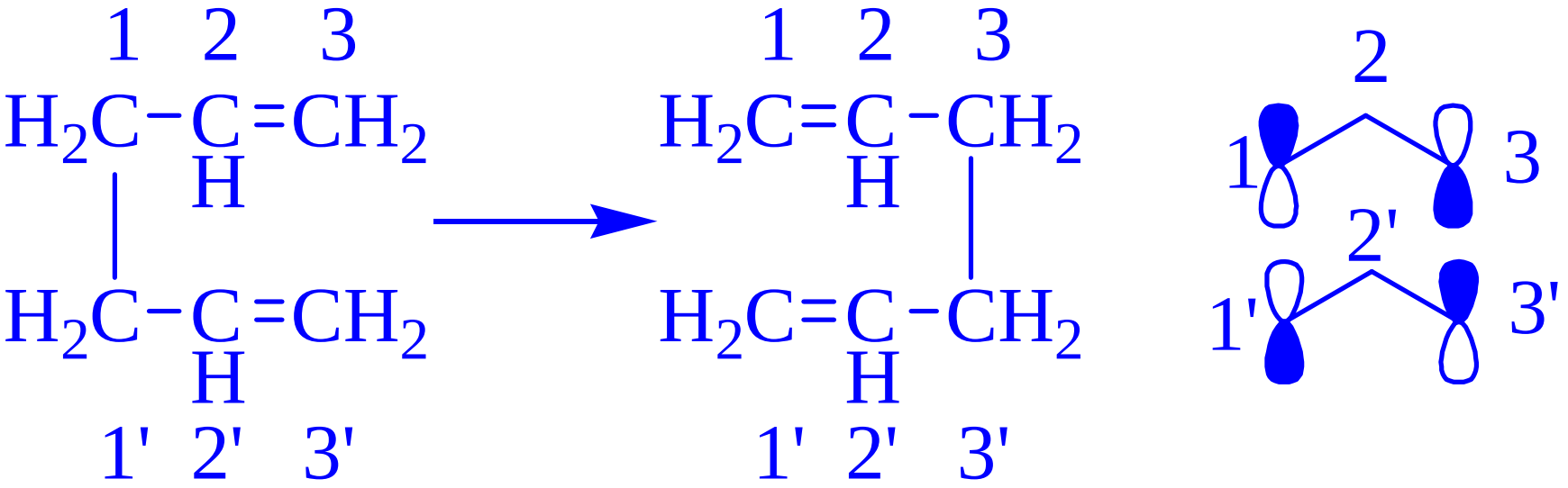
异面/反转——允许

例：

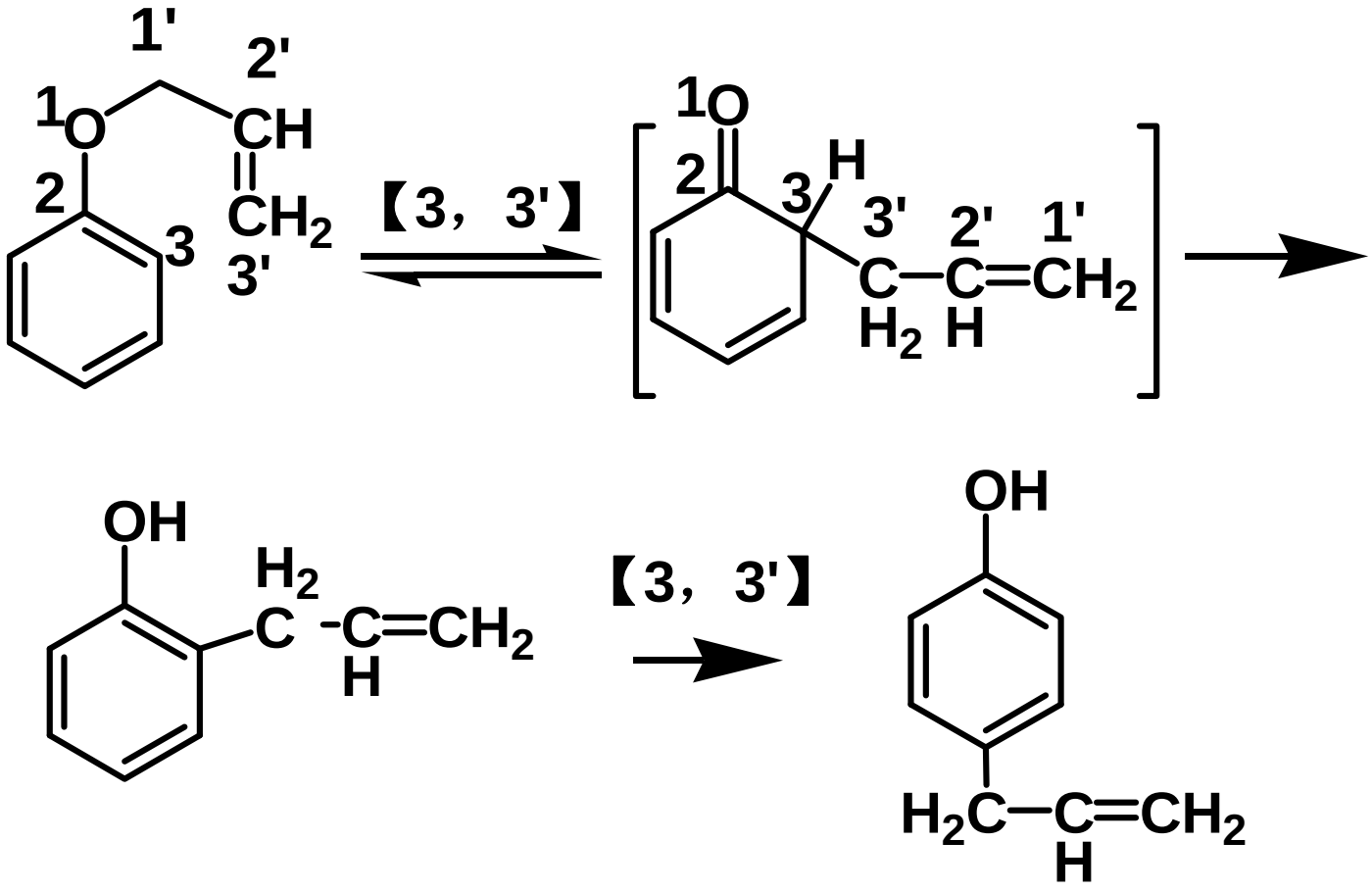




【3，3】 σ -迁移最常见（Cope重排）

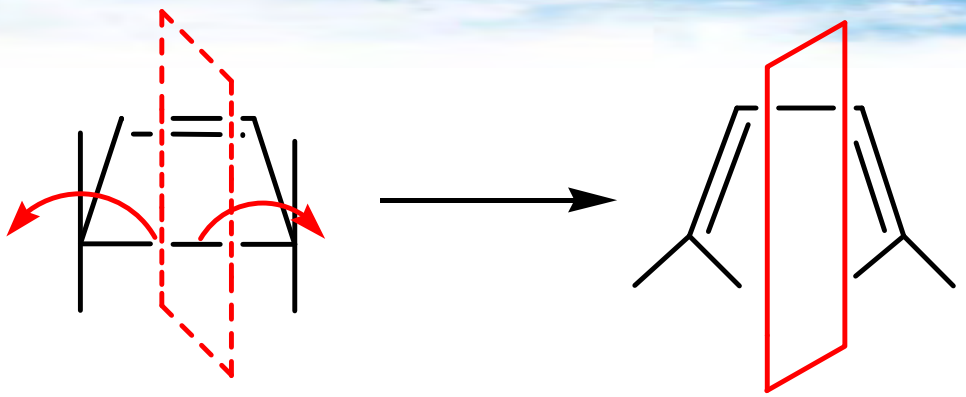


Claisen重排：


1'
2'
1
O
CH
2
CH2
3
3'
【3，3'】
1
O
2
3
H
3'
2'
1'
C
C
CH2
H2
H
OH
H2
C
C
CH2
H
【3，3'】
OH
H2C
C
CH2
H

六、能量相关原理

环丁烯对旋开环生成丁二烯，在反应的每一个阶段都保持有对称面：



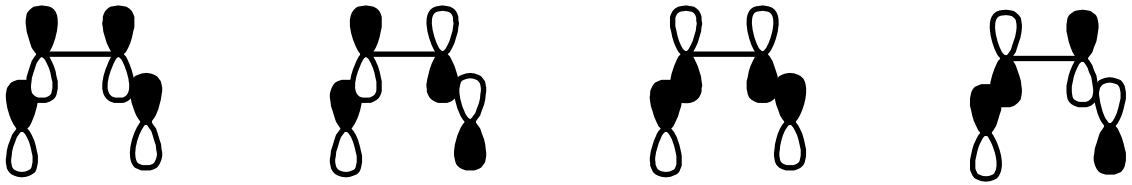
有关轨道相对于这个对称面的对称性：

环丁烯

σ　　π　　π *　　σ *

对称的（S）　对称的（S）反对称的（A）反对称的（A）

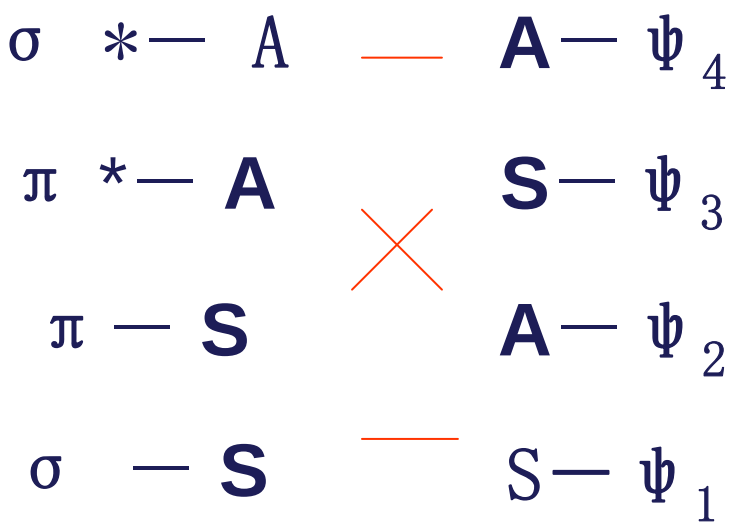
丁二烯



Ψ1　　Ψ2　　Ψ3　　Ψ4

对称的（S）反对称的（A）对称的（S）反对称的（A）

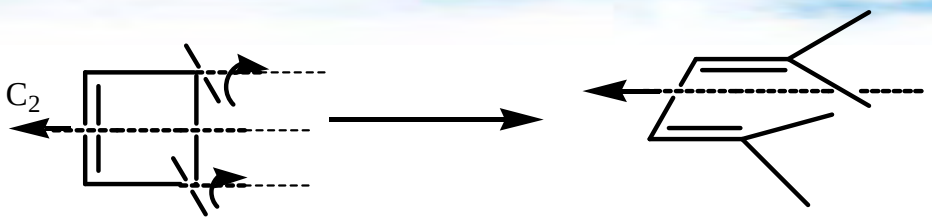
环丁烯和丁二烯的轨道相关图：



成键轨道与反键轨道相关，能量上不利

——对称性禁阻

环丁烯如果是顺旋开环生成丁二烯，则始终保持对C2轴的对称：



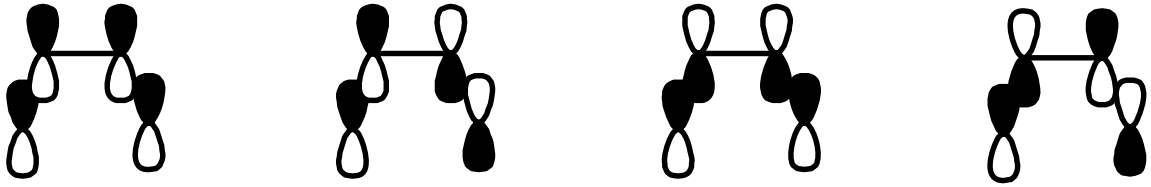
有关轨道相对于这个对称轴的对称性：

环丁烯

σ　　π　　π *　　σ *

对称的（S）　反对称的(A)　对称的(S)　反对称的（A）

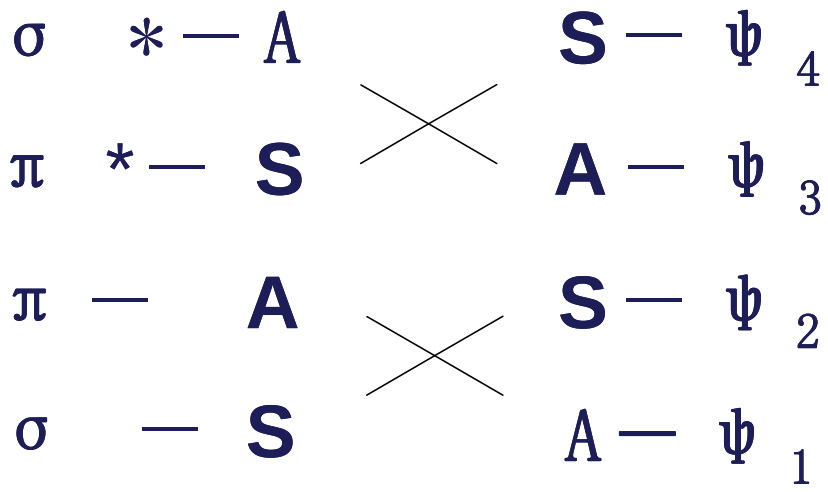
丁二烯



Ψ1　　Ψ2　　Ψ3　　Ψ4

反对称的(A)　对称的(S)　反对称的(A)　对称的(S)

环丁烯和丁二烯的轨道相关图：



成键轨道与成键轨道相关，能量上有利

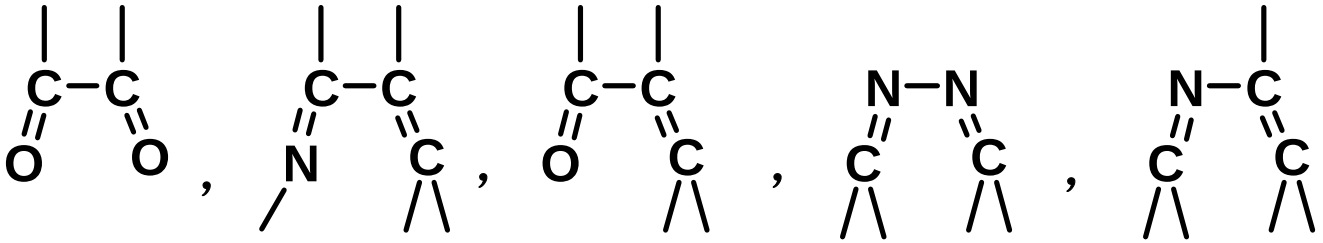
——对称性允许

七、合成上的应用

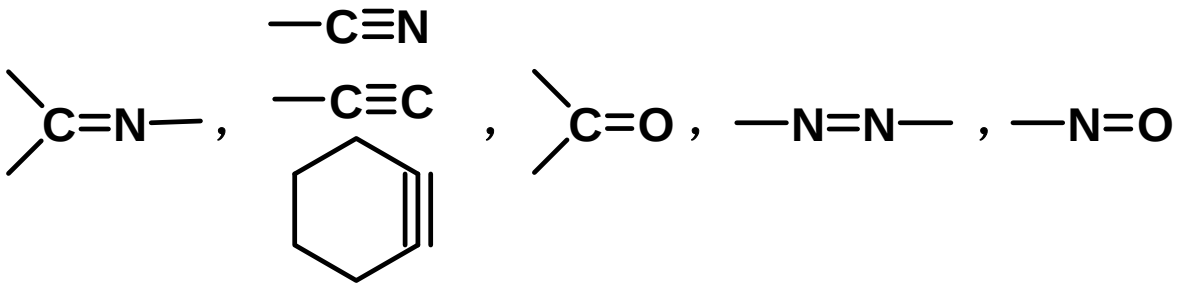
1. 含杂原子的 2 + 4 环加成反应

含杂原子的双烯

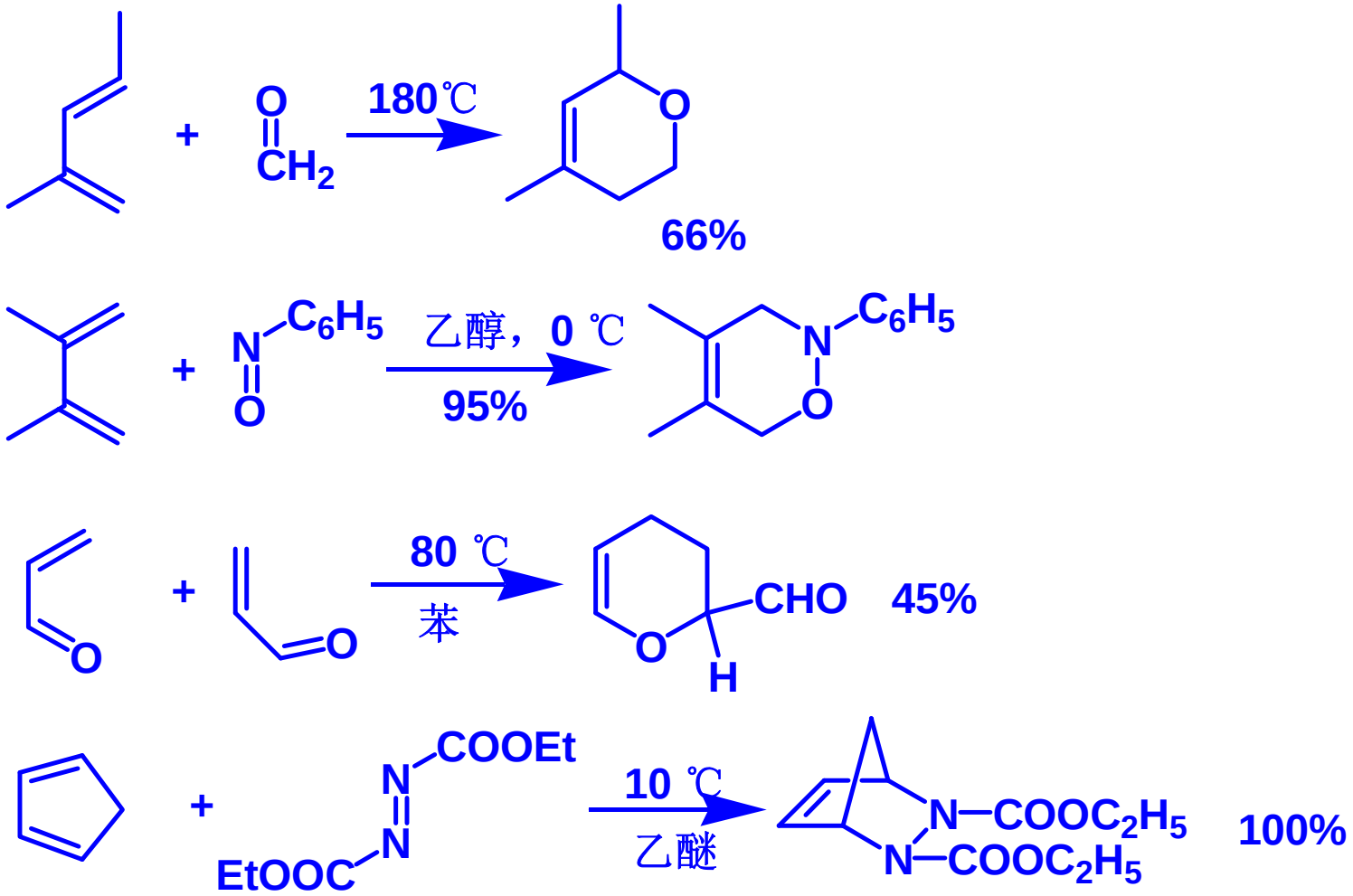
含杂原子的 2 + 4 环加成反应在合成上非常有用，可用于合成含杂原子的环状化合物



亲双烯体

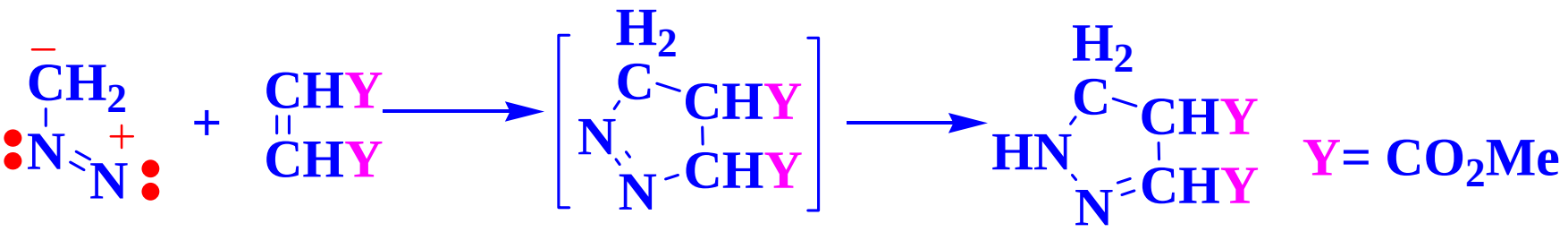


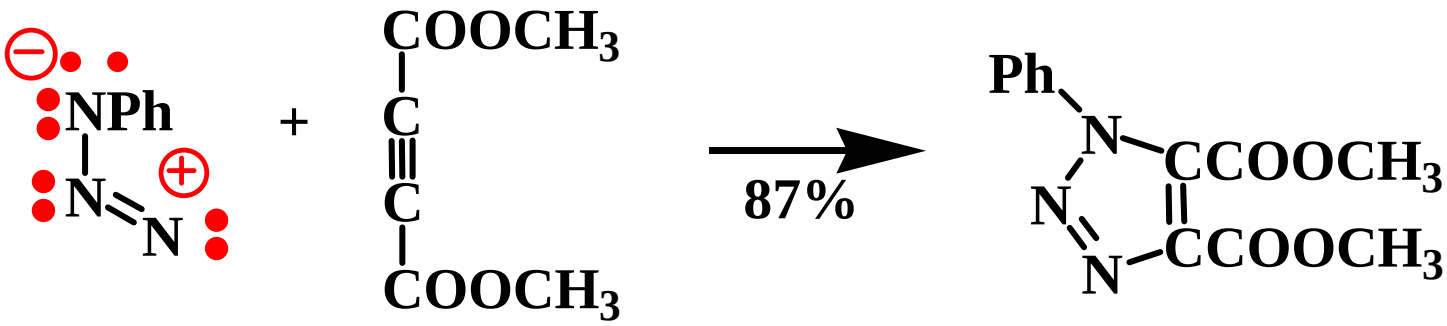
反应实例：

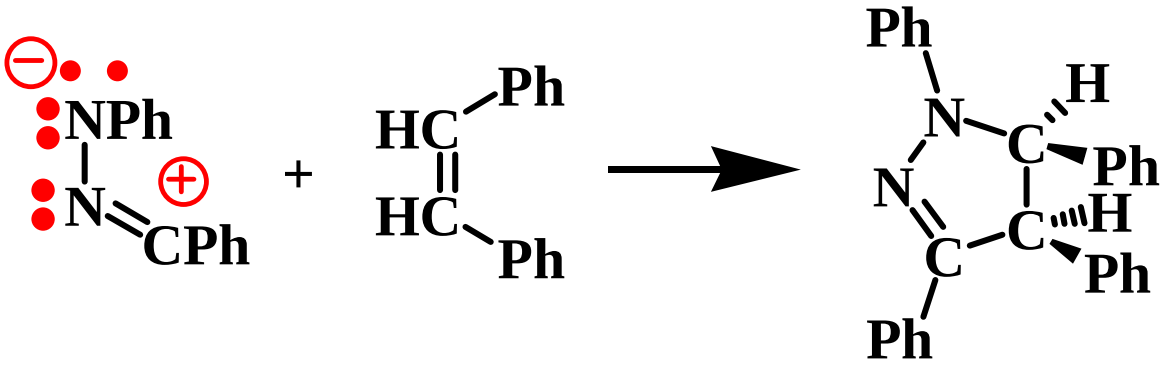

180℃
66%
C6H5
乙醇，0 ℃
95%
80 ℃
苯
CHO
45%
COOEt
EtOOC
10 ℃
乙醚
N—COOC2H5
N—COOC2H5
100%

2. 1,3-偶极环加成(4+2)

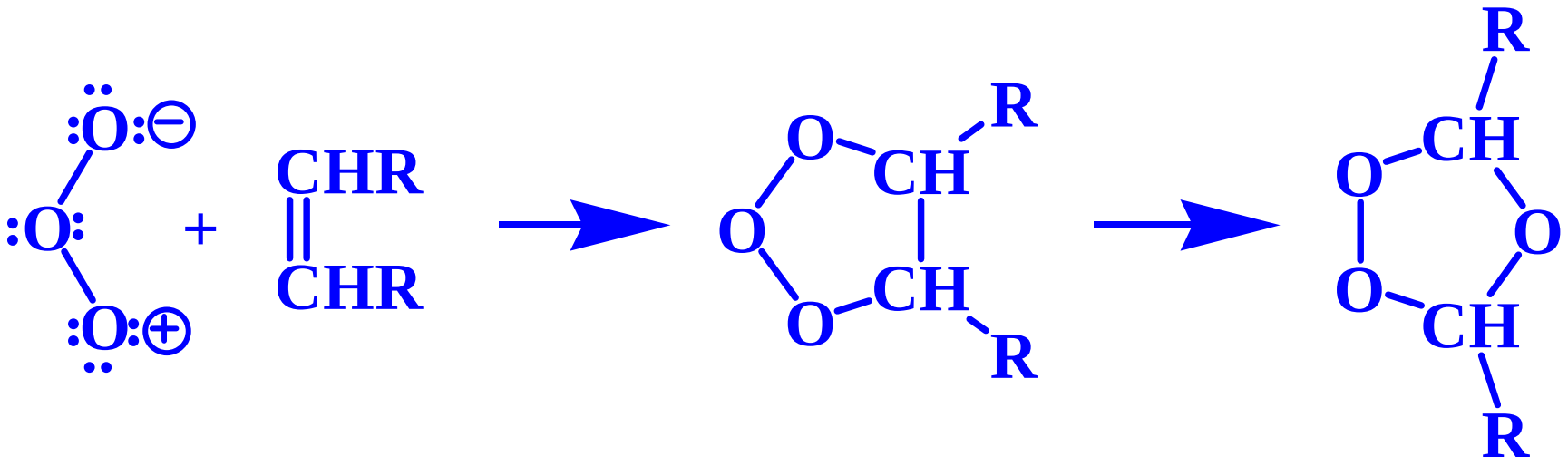
三原子4电子共轭体系，起双烯作用：







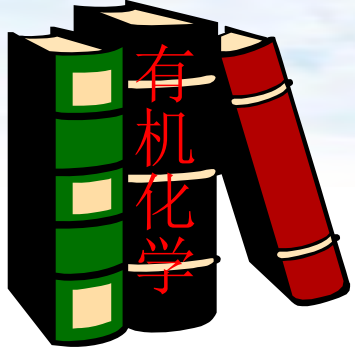
烯烃的臭氧化反应
也是1,3-偶极环加成：



The End of Chapter 17

The End of Chapter 17

Thanks for Your Attention



第十八章

碳水化合物
carbohydrates

University of Science and Technology of China

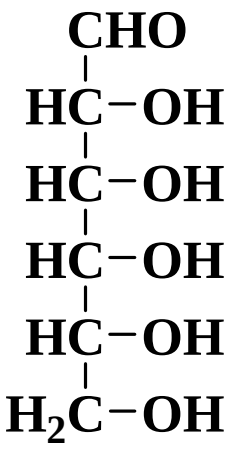
碳水化合物：包括糖、淀粉和纤维素

——自然界分布最广的有机物

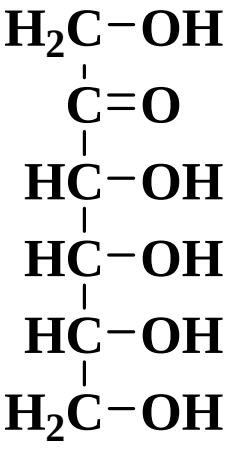
通式：$C_n(H_2O)_m$

本质结构：多羟基醛、酮

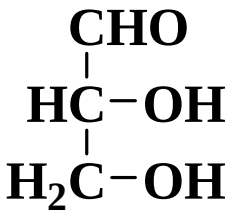
如：



己醛糖

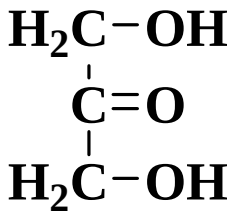


己酮糖



甘油醛

（丙醛糖）



丙酮糖

分类：

- 单糖 （monosaccharides)
- 低聚糖（Oligosaccharides ） 2－10个单糖
- 多聚糖（Polysaccharides） > 10 个单糖

单糖：

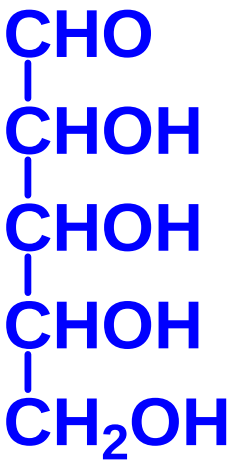
根据碳原子数不同：

- 戊糖
- 己糖

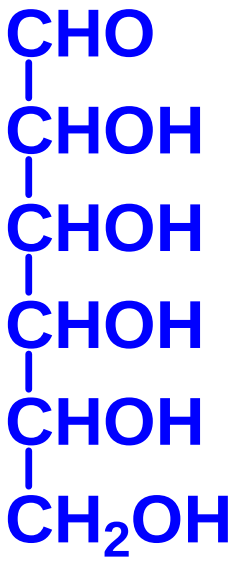
根据羰基的不同：

- 醛糖
- 酮糖

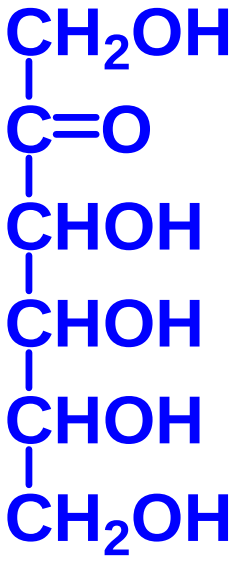
例：



戊醛糖
（阿拉伯糖）



己醛糖
（葡萄糖）



己酮糖
（果糖）

将羰基写在上端，从靠近羰基的一端开始编号

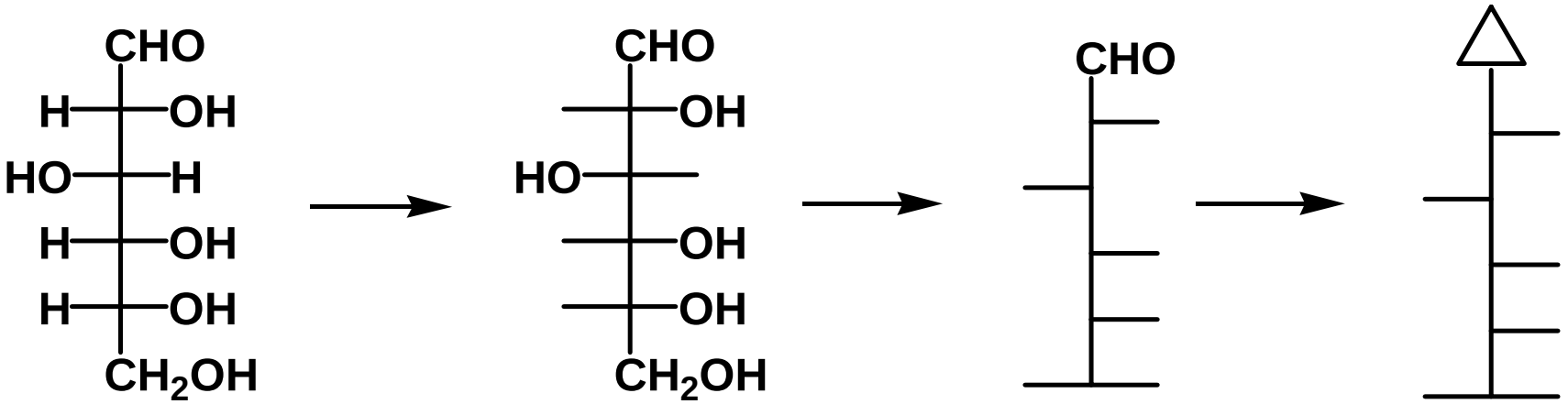
Organic Chem

一、单糖的结构、构型和构象

n 个手性碳，2^n种立体异构体。

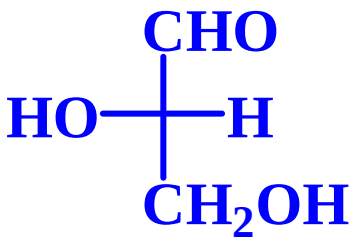
1. 构型的表示方法：Fisher投影式

葡萄糖为例：

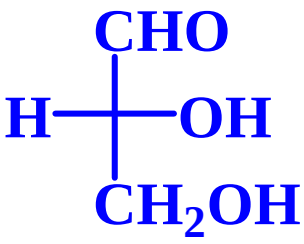


Organic Chem

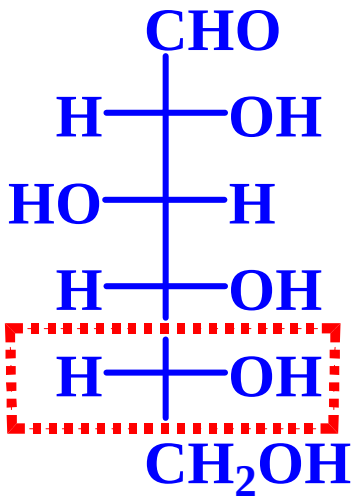
2. 相对构型：



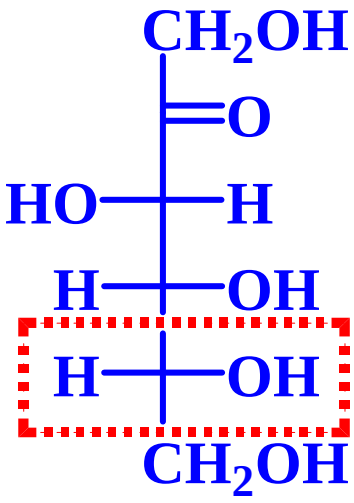
L-(-)-甘油醛



D-(+)-甘油醛



D-(+)-葡萄糖



D-(-)-果糖

编号最大的手性碳的构型与D-(+)-甘油醛相同——D构型

与L-(-)-甘油醛相同——L构型

Organic Chem

二、单糖的环状结构：

实验事实：葡萄糖（醛糖）

①＋ HCN
②银镜反应
⟹ 醛所特有的反应

①不能生成$NaHSO_3$加成物

品红试验不变色

IR无 $\nu_{C=O}$ 吸收

NMR 无 O=C—H 信号

} 无醛的反应

Organic Chem

②发生变旋现象

从<50℃的水中结晶得到的葡萄糖

m.p. 146 ℃

从>98℃的水中结晶得到的葡萄糖

m.p. 150 ℃

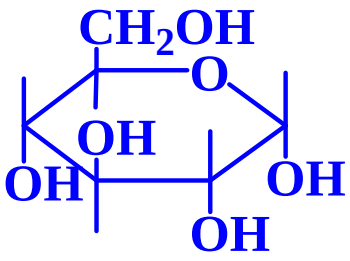
[α] +112° → +52.7° ← +18.7°

Organic Chem

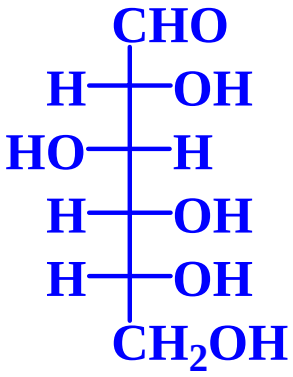
③ 只能与一分子的醇作用生成两种苷

与游离醛的性质：

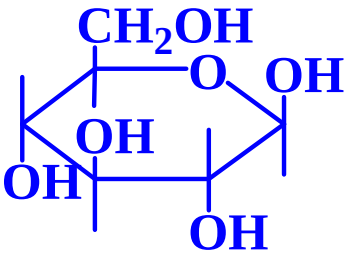
不符



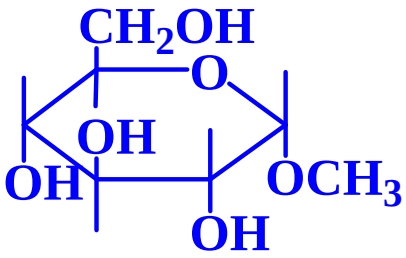
α-*D*-葡萄糖 36.4%



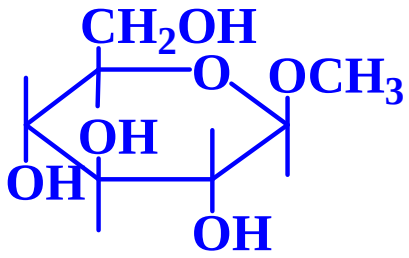
< 0.01 %



β-*D*-葡萄糖 63.6%



α-苷



β-苷

Organic Chem

生成环状的半缩醛，增加一个手性碳原子，

有两种构型

<50℃ 以下结晶的为α-构型[α]+112°

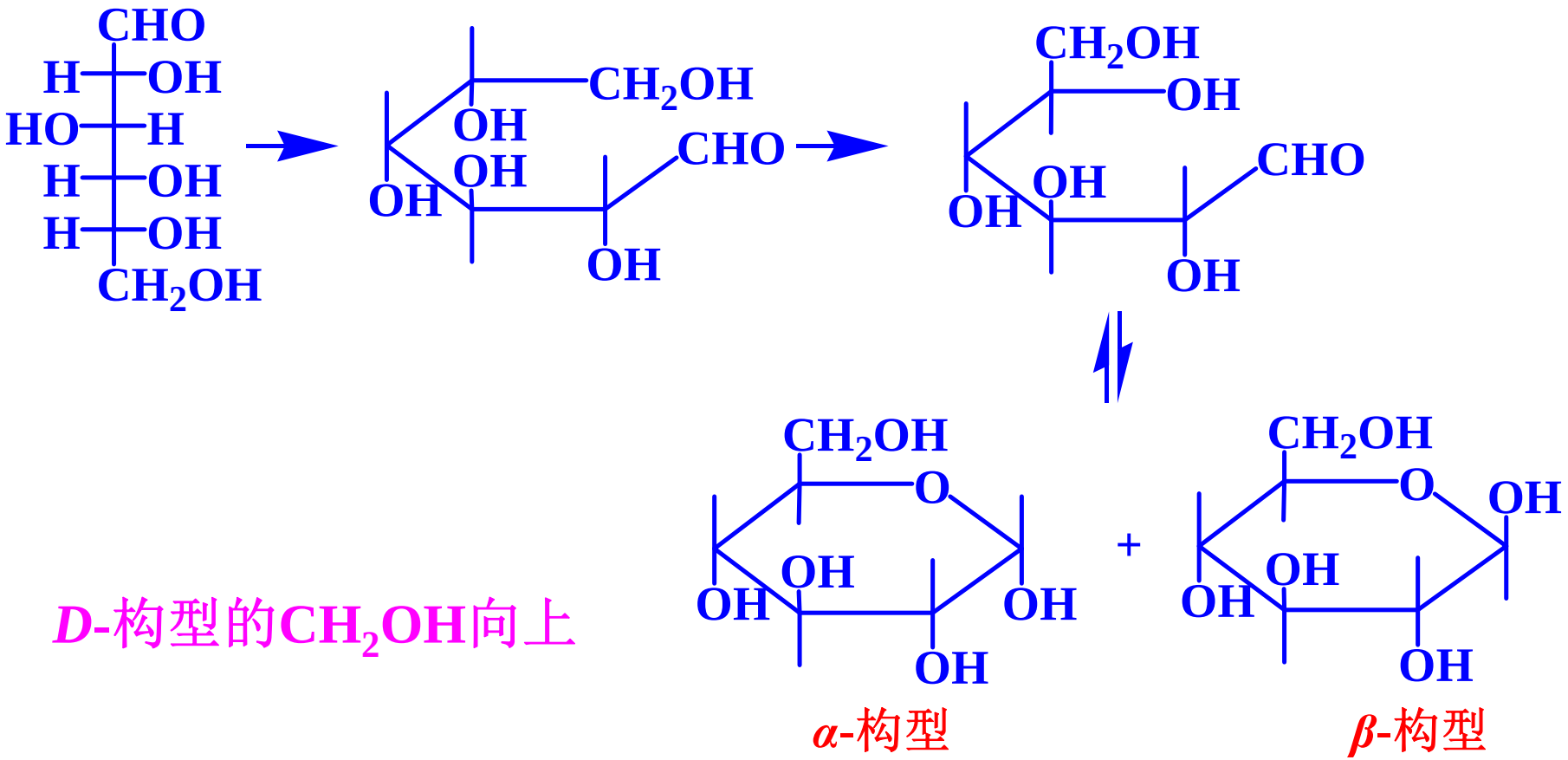
>98℃ 下结晶的为β-构型[α]+18.7°

通过开链式存在一个互变平衡，

α-构型和β-构型不一样，

但达到平衡时(**α:36.4%; β: 63.6%)→+ 52.7°**

如何将透视式变成环状结构式：



D-构型的CH_2OH向上

α-构型　　*β*-构型

Organic Chem

测定糖苷的α与β构型很重要：

①用微生物法：

α —型　　能为麦芽糖酶分解

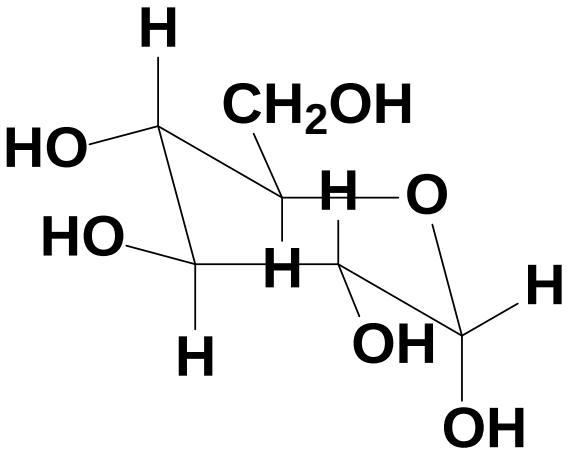
β —型　　能为苦杏仁酶分解

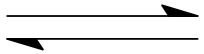
②NMR ^{13}C 测定：

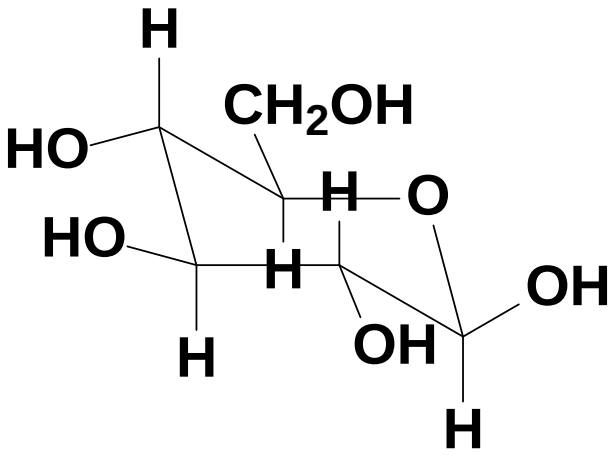
α —型的C1上的OH是直立键，对C_3、C_5位有影响，

故C_1、C_3和C_5的δ与β型不同

三、构象：（单糖）







36.4%

α－型

C_1上的OH在a键

63.6%

β－型

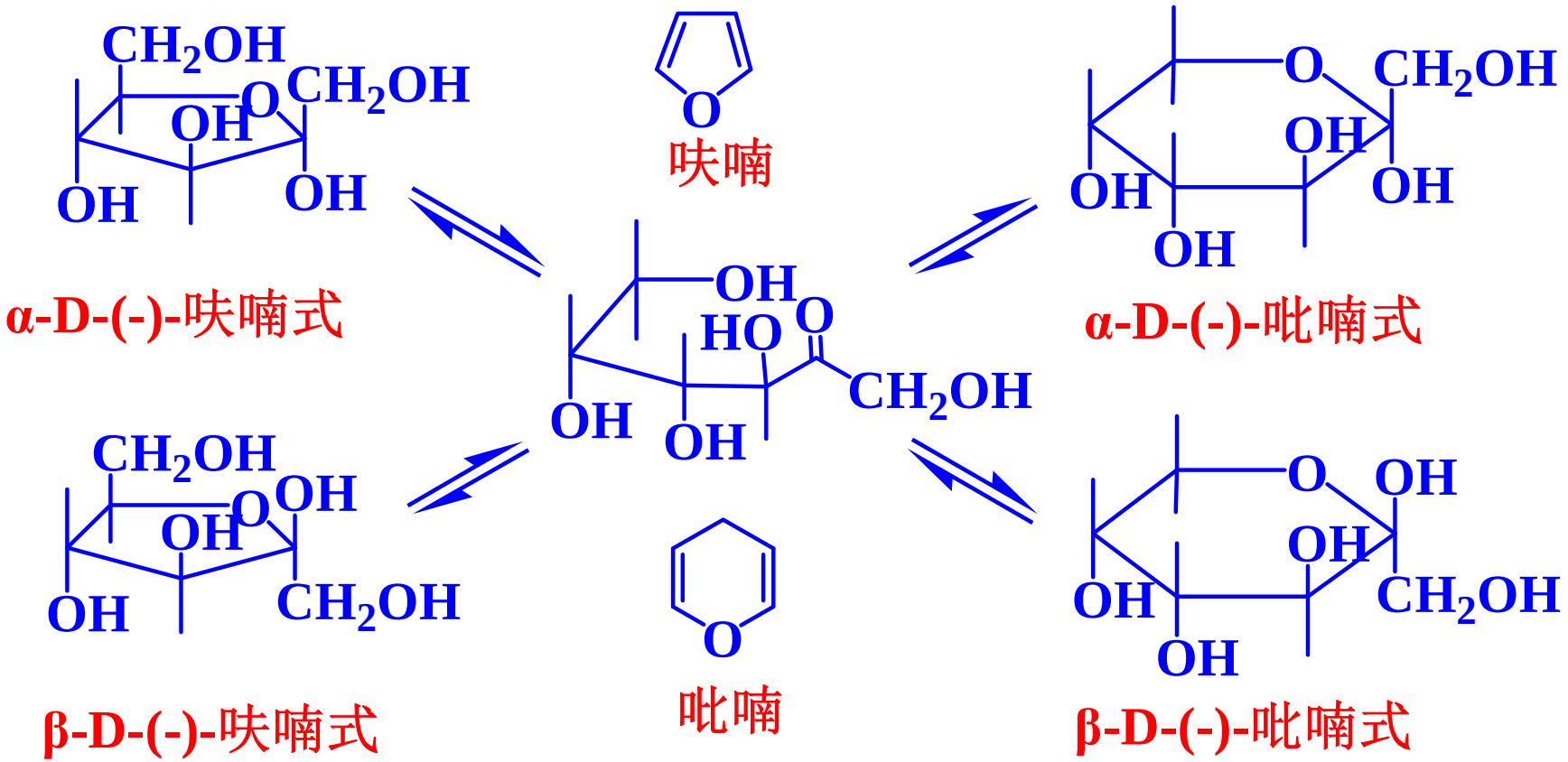
OH和CH_2OH全e构象

——最稳定

Organic Chem

*酮糖也有变旋现象,它在溶液中可有五种构型：

开链酮式, 六环 α -型, β -型; 五环 α -型, β -型：

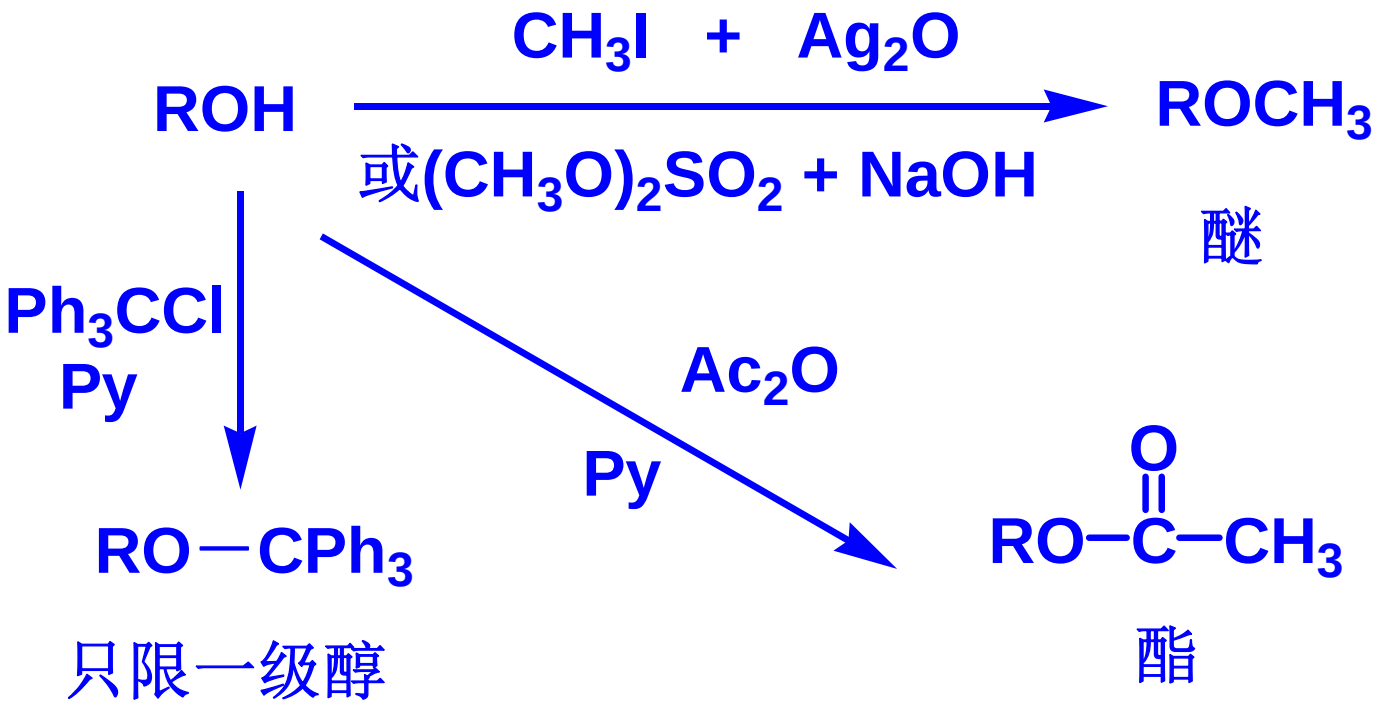


Organic Chem

§二、单糖的反应

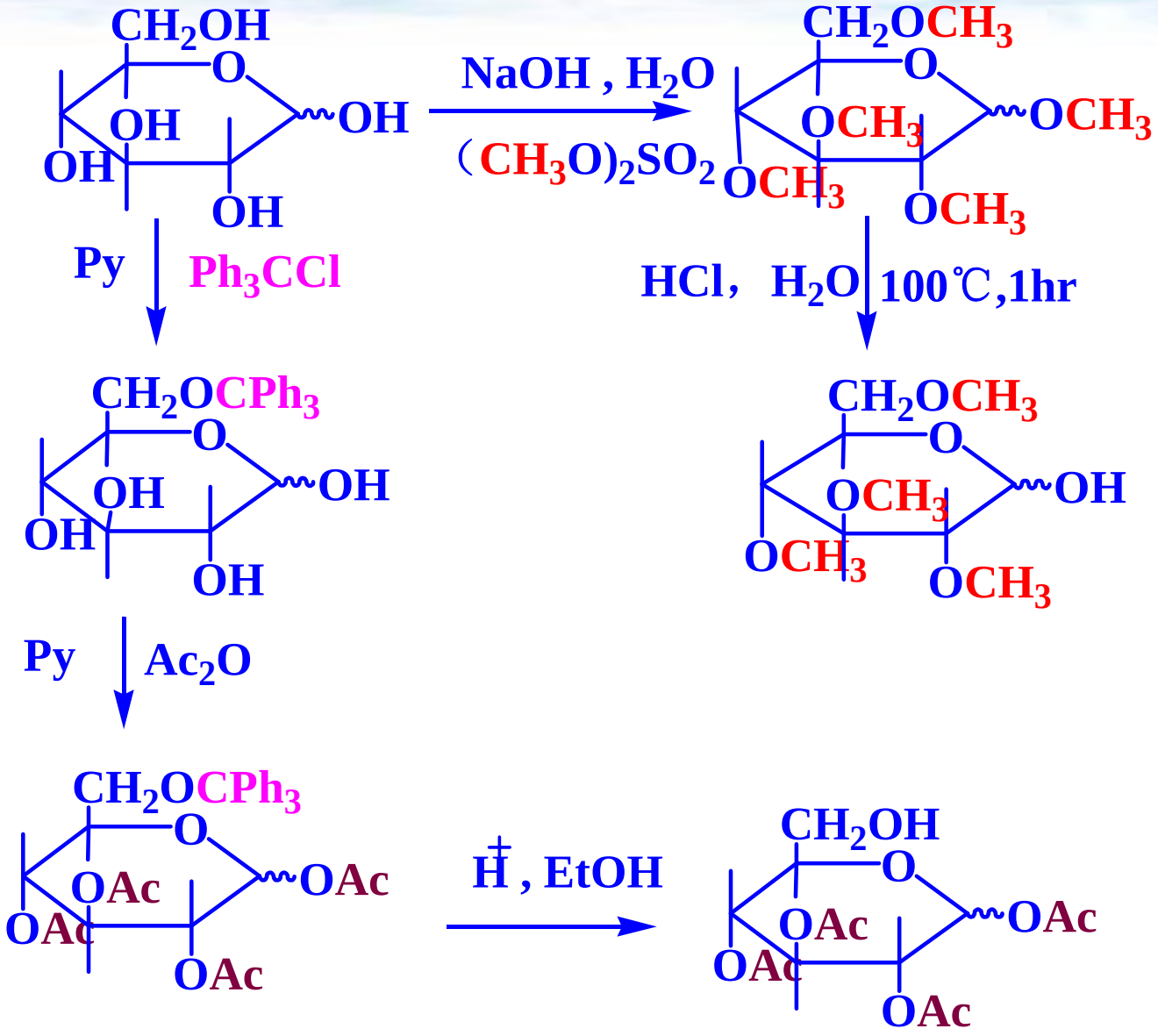
一、简单醇的反应：

1、生成醚和酯的反应：

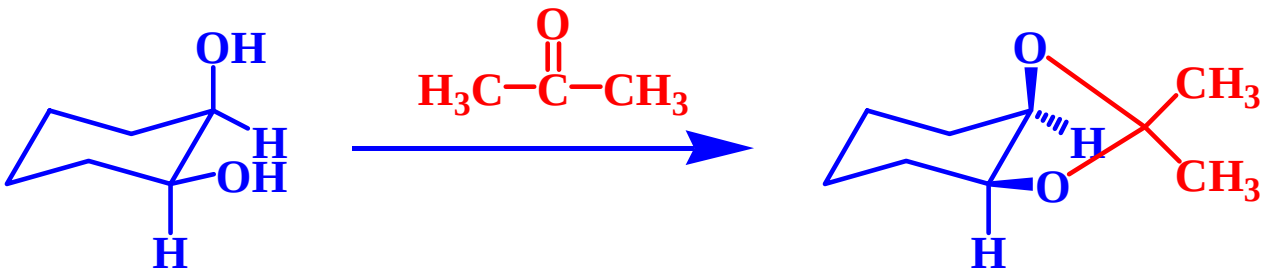


Organic Chem

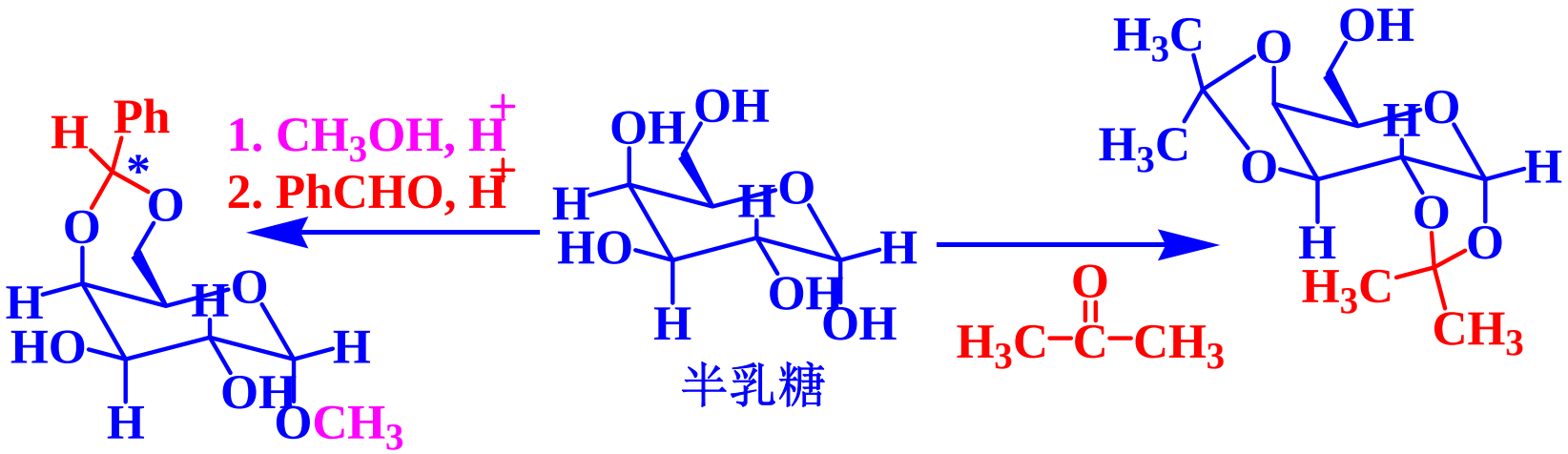
例：


CH2OH
O
OH
OH
OH
OH
NaOH , H2O
(CH3O)2SO2
CH2OCH3
O
OCH3
OCH3
OCH3
OCH3
Py
Ph3CCl
HCl，H2O
100℃,1hr
CH2OCPh3
O
OH
OH
OH
OH
CH2OCH3
O
OCH3
OH
OCH3
OCH3
Py
Ac2O
CH2OCPh3
O
OAc
OAc
OAc
OAc
H+ , EtOH
CH2OH
O
OAc
OAc
OAc
OAc

二、生成环状缩醛或缩酮：

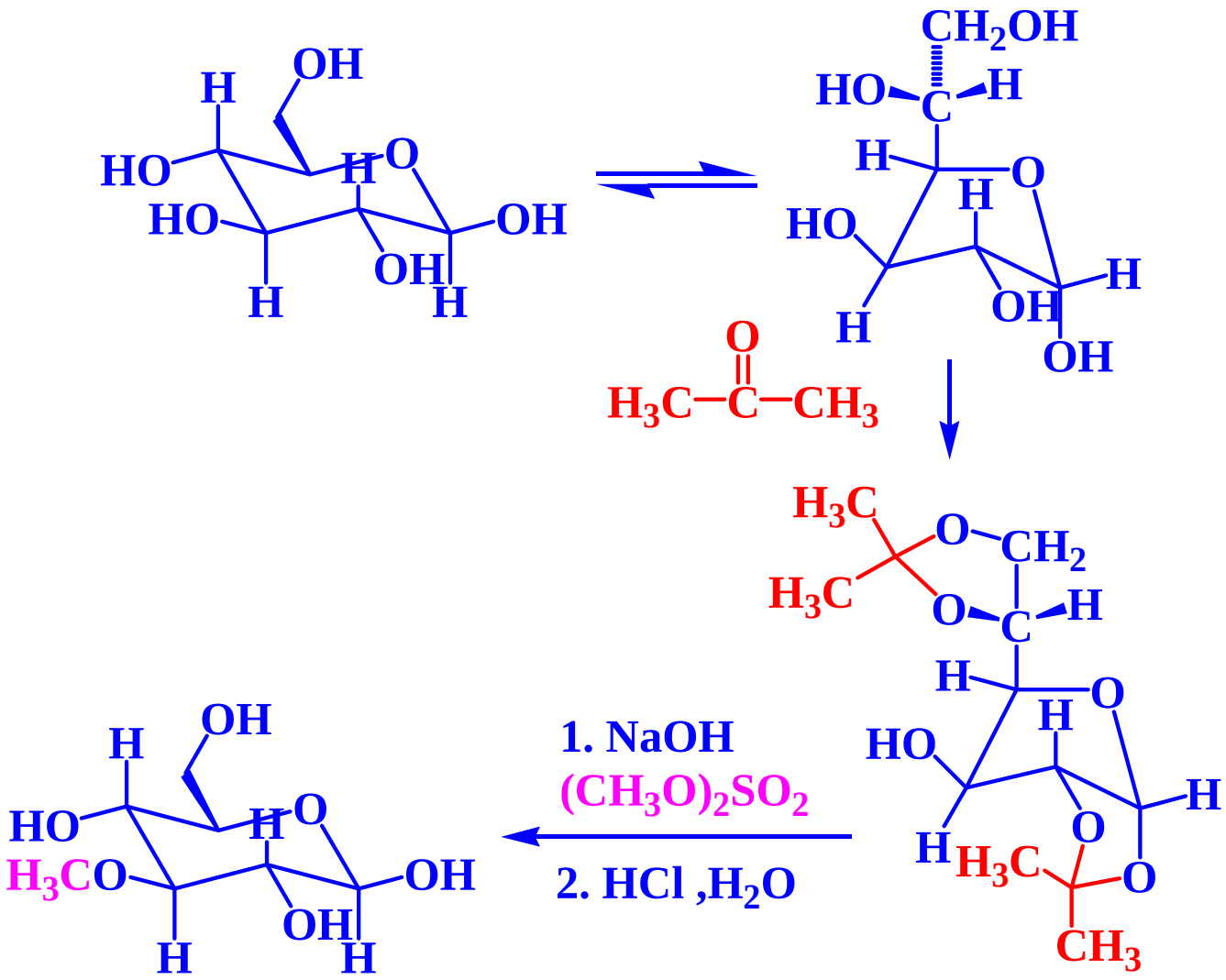


例：



Organic Chem

糖的吡喃式可以重排成呋喃式，然后保护：



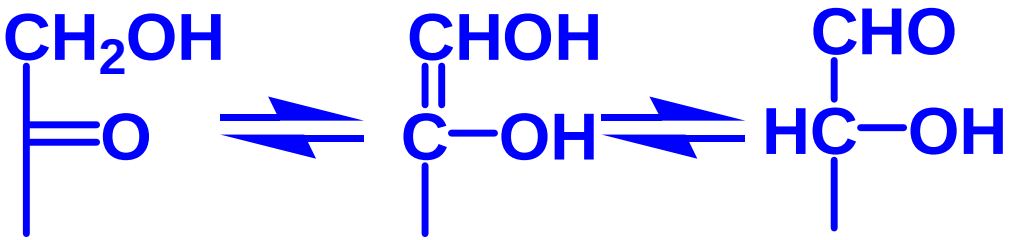
二、单糖的氧化反应：

① $\xrightarrow[[Ag(NH_3)_2]^+]{\text{Tollens}}$ Ag↓ （银镜反应）

② $\xrightarrow[CuSO_4 + \text{酒石酸钾钠} \\ NaOH]{\text{Fehling}}$ Cu_2O↓ 红色

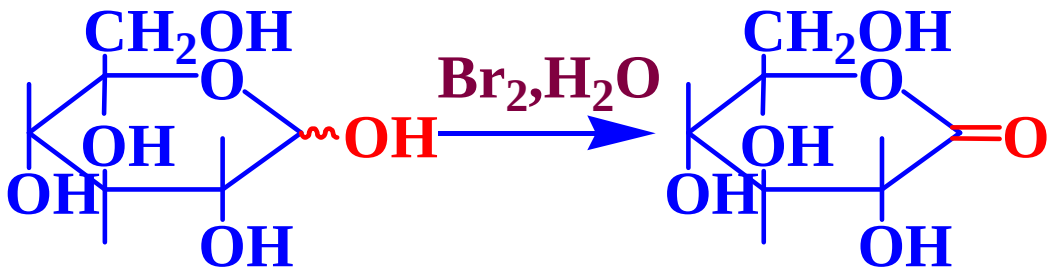
③ $\xrightarrow[CuSO_4 + \text{柠檬酸} \\ + Na_2CO_3]{\text{Benedict}}$ Cu_2O↓ 红色

上述都是醛的反应，但酮糖也可以反应，因为：

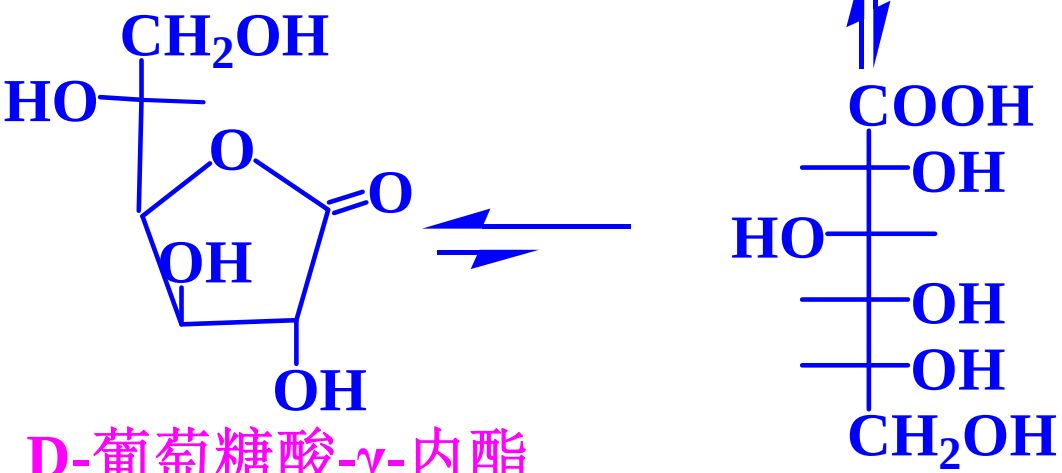


Organic Chem

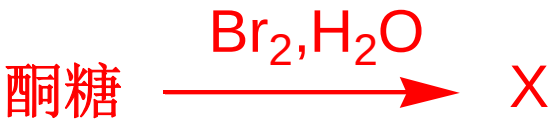
2、与溴水的反应（pH＝6）



D-葡萄糖　　D-葡萄糖酸-δ-内酯

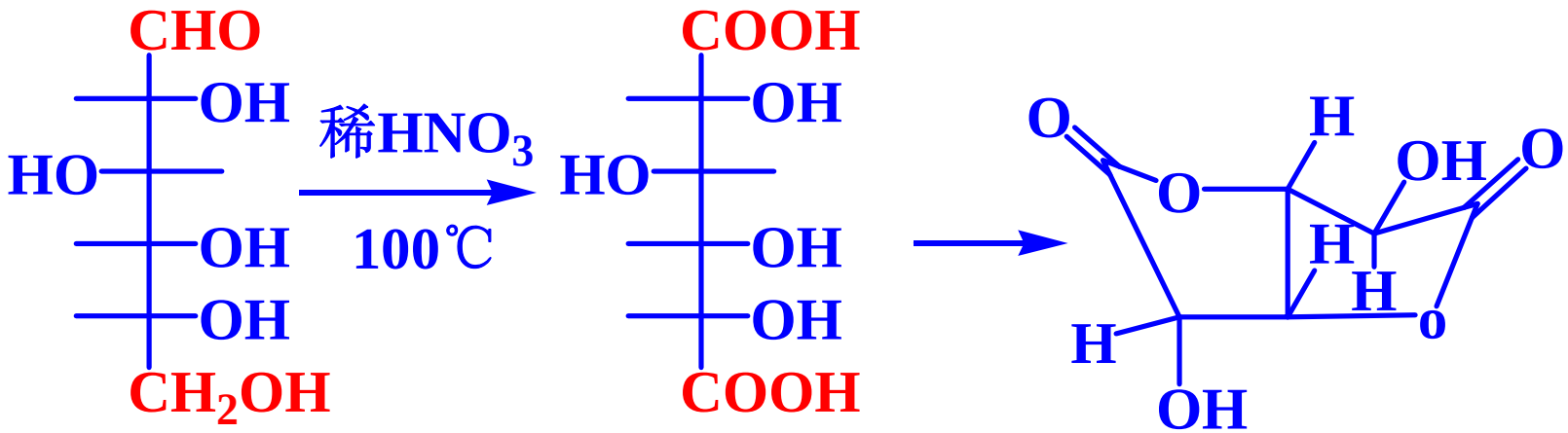


D-葡萄糖酸-γ-内酯



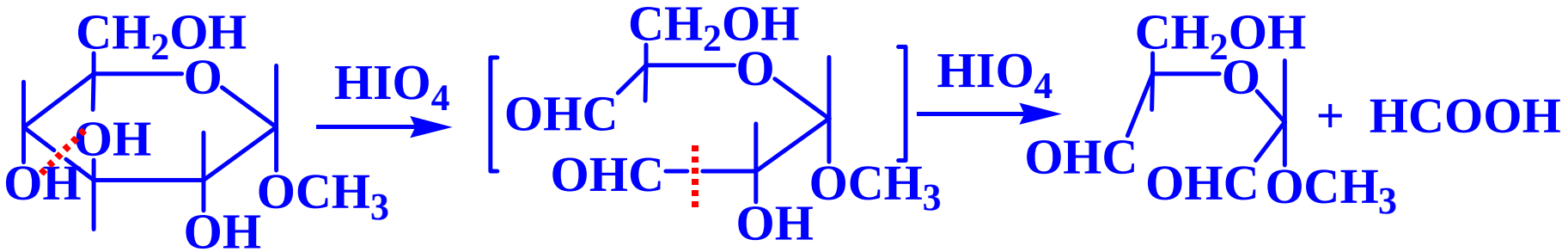
Organic Chem

3、用硝酸氧化：



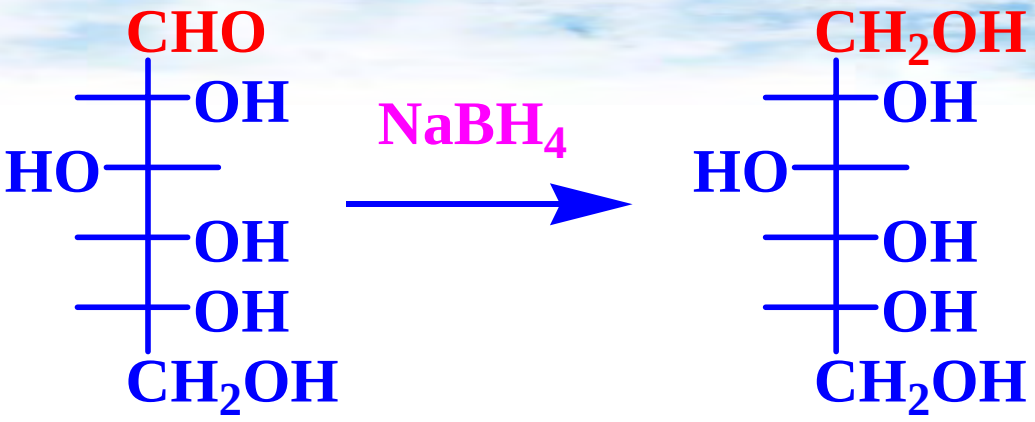
D-葡萄糖　　D-葡萄糖二酸

4、用高碘酸氧化：



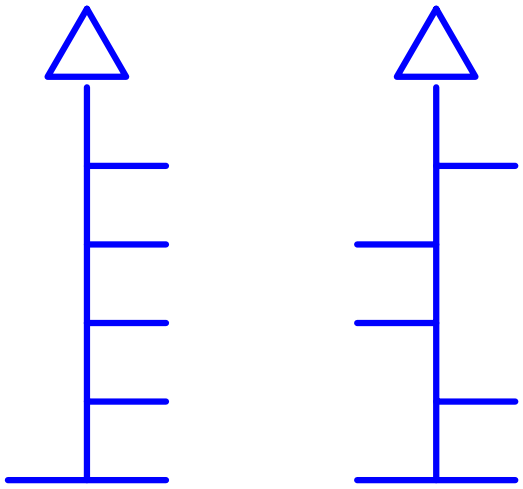
Organic Chem

三、还原反应：



结构推测上的应用：

除上下端C原子外，其余C原子的构型对称，



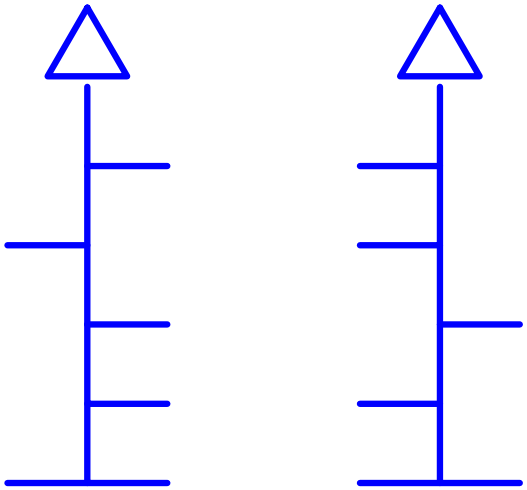
D-(+)-阿络糖　　D-(+)-半乳糖

氧化成二酸
或
还原成二醇

无旋光性

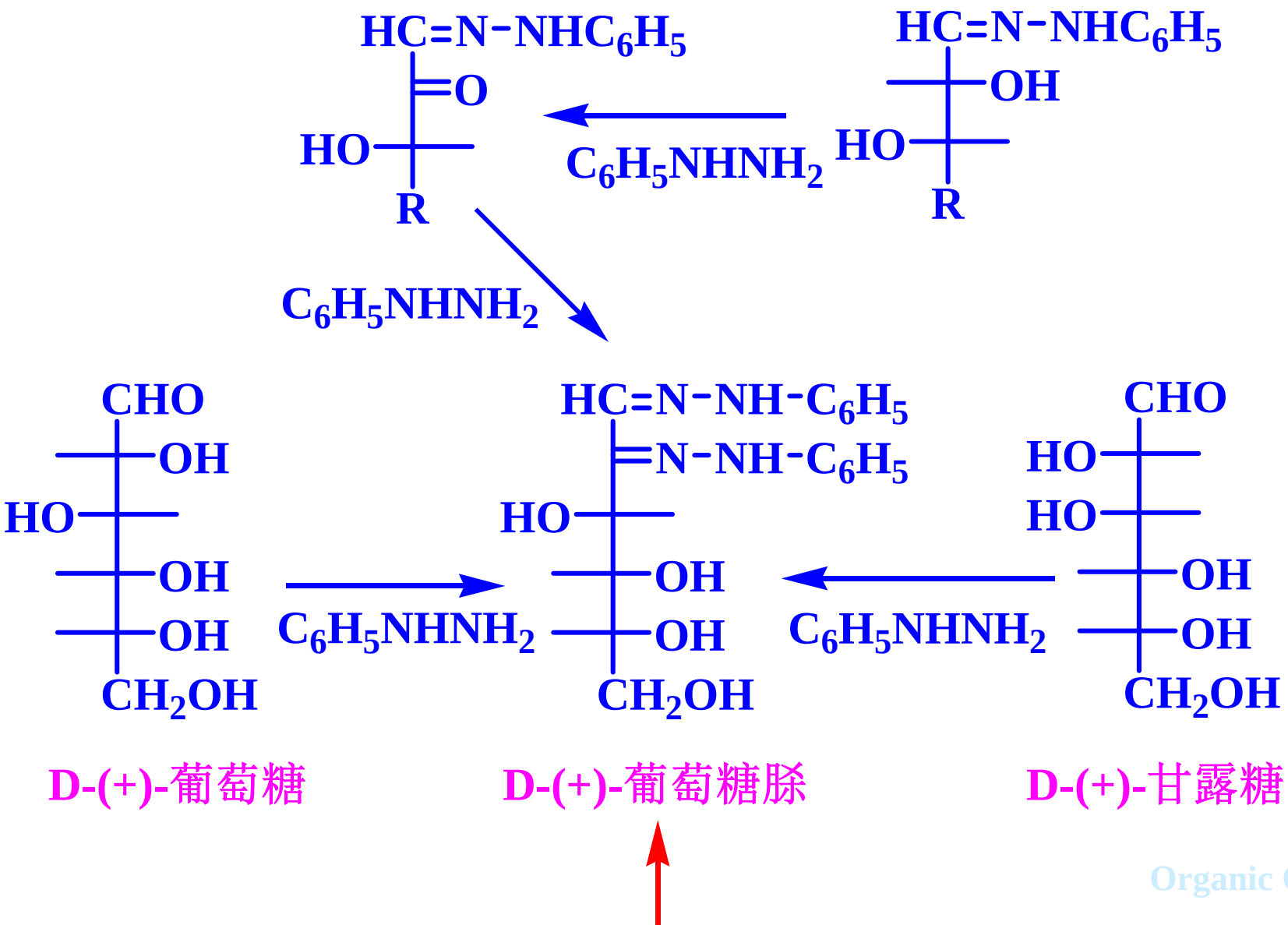
Organic Chem

旋转180°后几个手性碳的构型和原来的糖完全重合的糖，如：



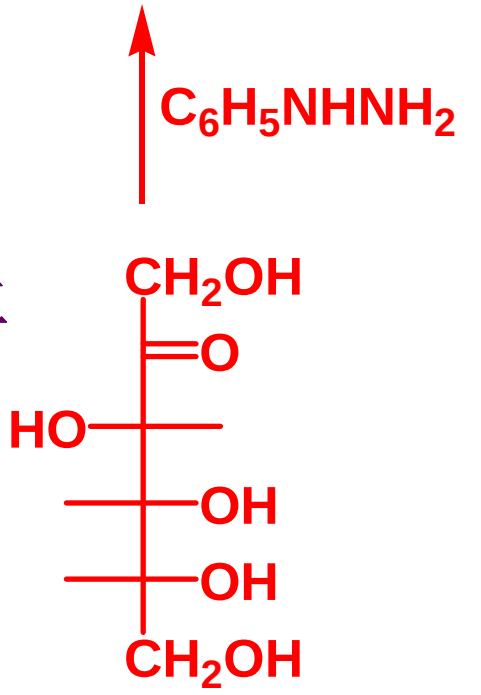
氧化成二酸或还原成二醇，构型完全相同！

四、生成糖脎的反应：



Organic Chem

①C_3、C_4、C_5构型相同的糖，将生成相同的脎



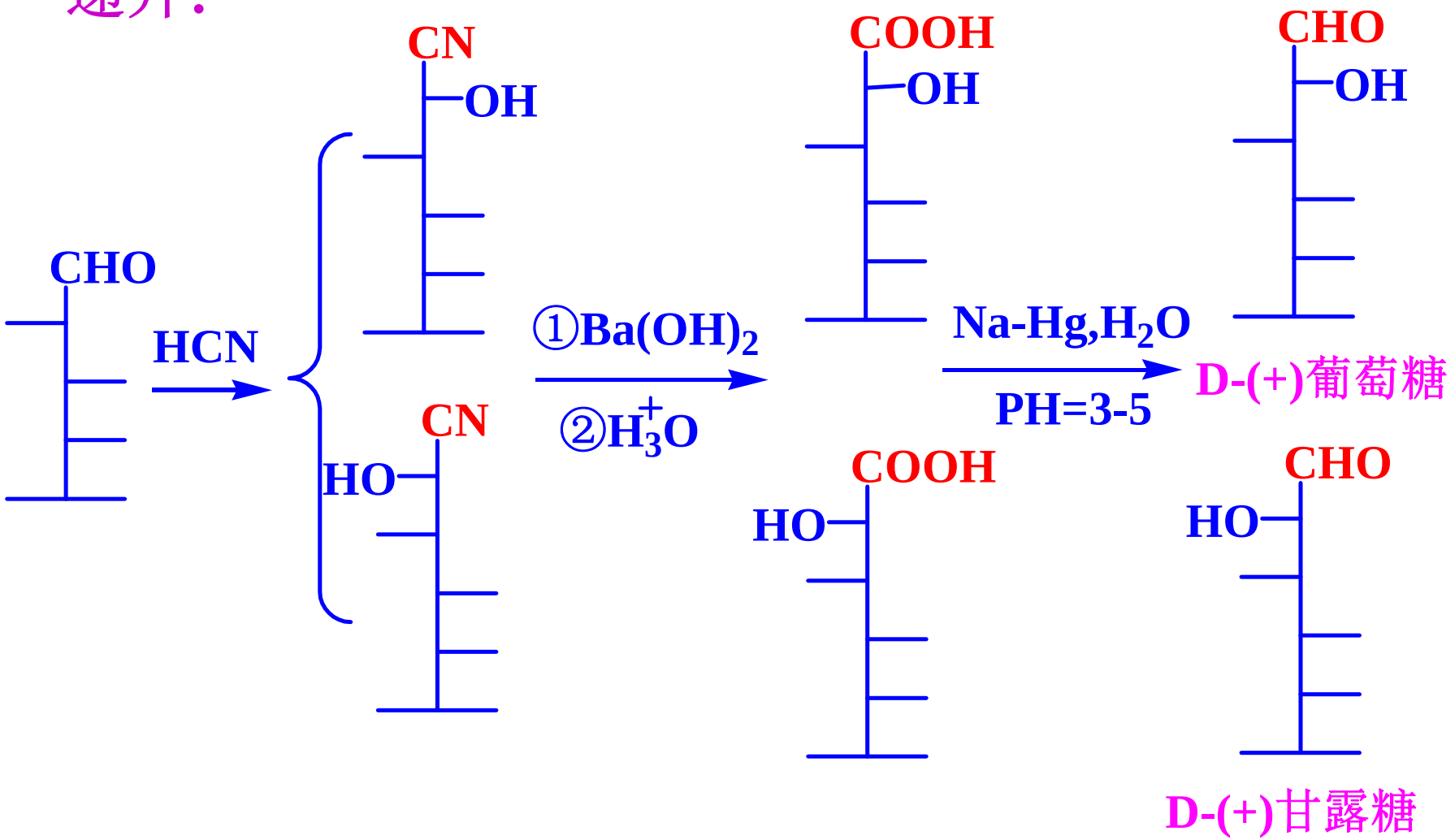
②糖脎是不溶于水的黄色结晶，不同脎的晶型、生成速度不同→鉴定糖

③酮糖也在C_1、C_2上反应故果糖生成与D-(+)葡萄糖相同的脎

Organic Chem

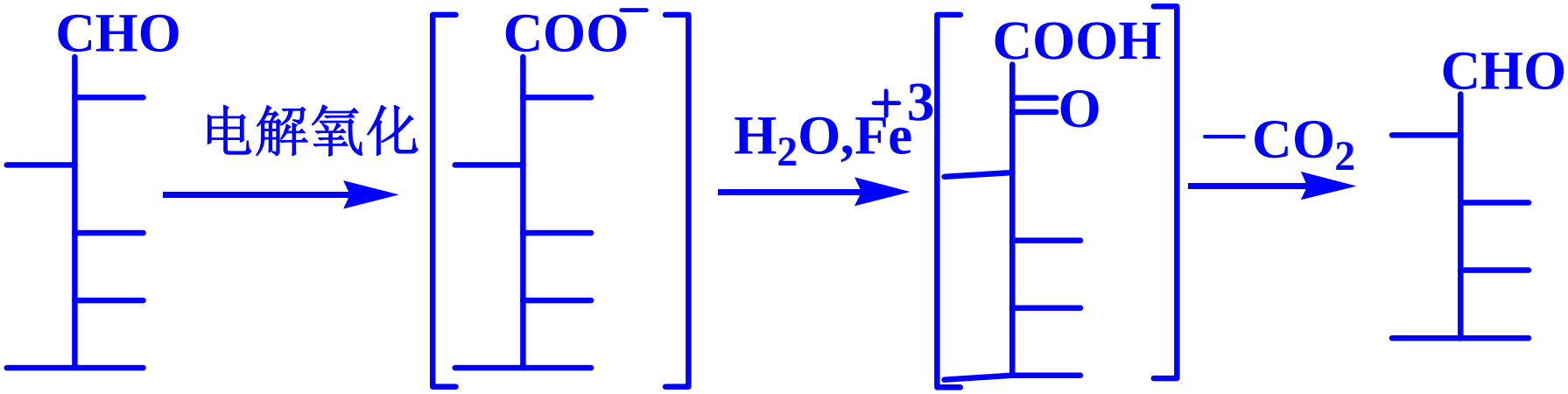
五、醛糖的递升和递降

递升：



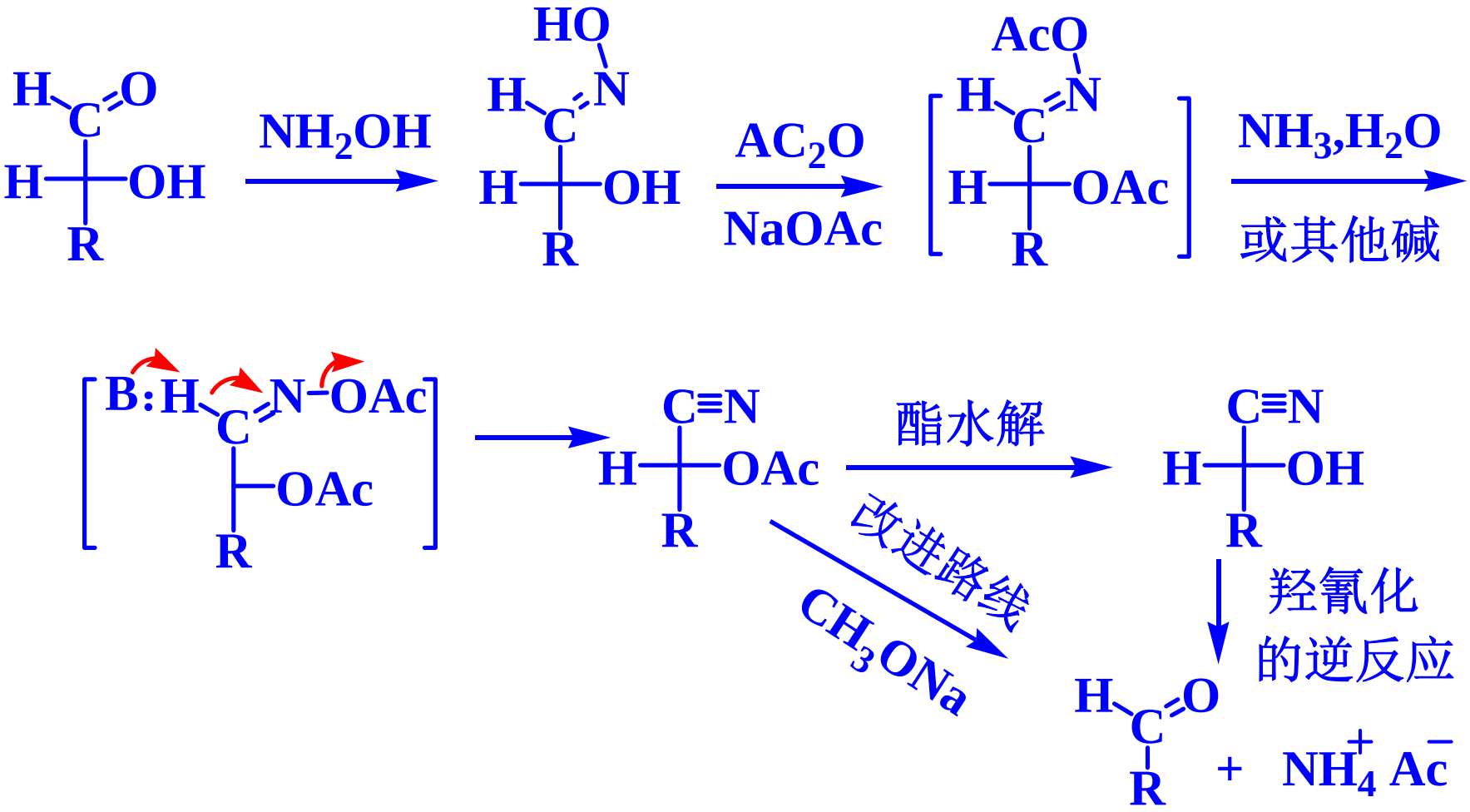
Organic Chem

递降：



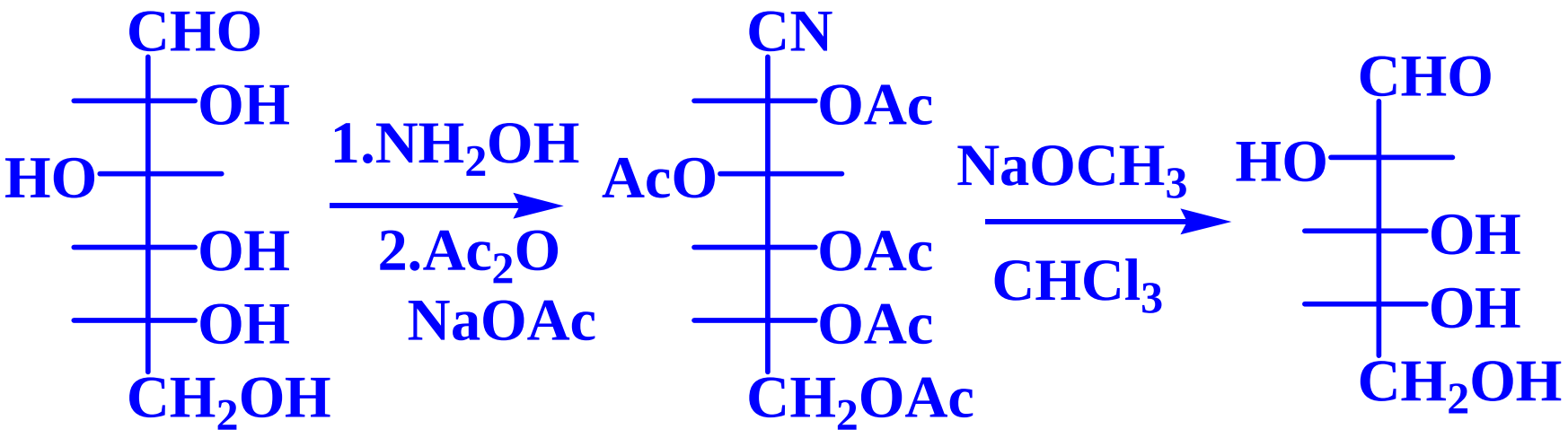
Organic Chem

Wohl法：



Organic Chem

总结如下：

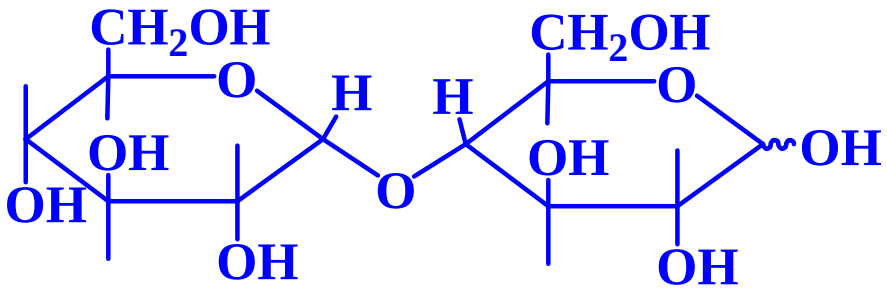


§三、葡萄糖的结构(略)

§四、二糖

名称　　结构　　性质

(+) - 麦芽糖



4-O-(α-D-吡喃葡萄糖基)-D-吡喃葡萄糖

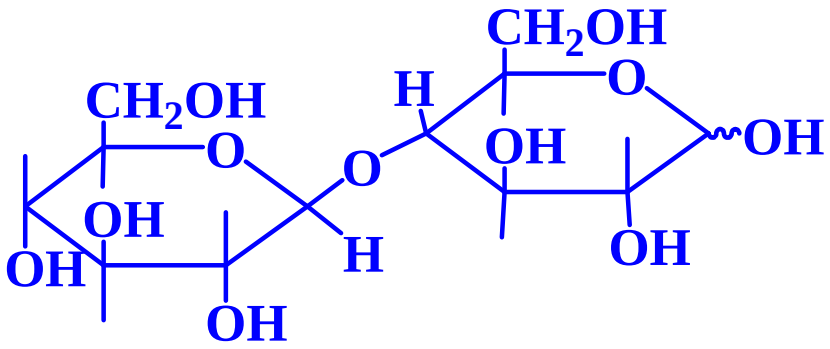
①还原糖（Tollen's / benedict）反应

②成脎，Br_2氧化

变旋

（有α—、β—构型）

(+) - 纤维二糖

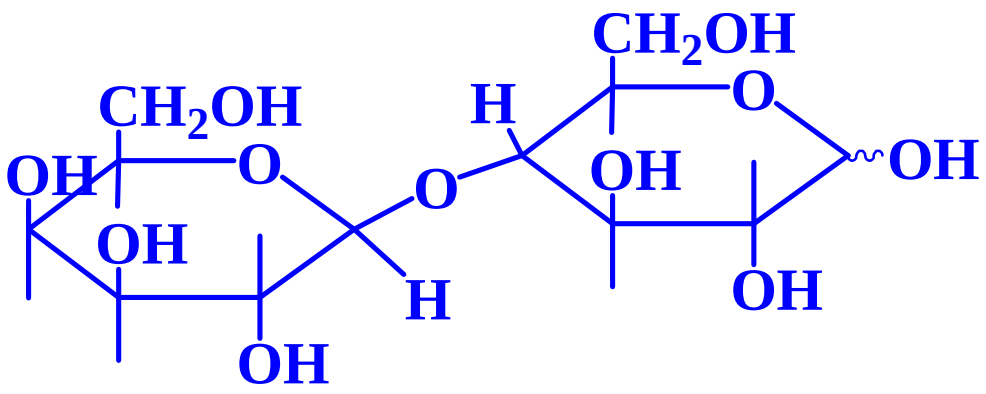


4-O-(β-D-吡喃葡萄糖基)-D-吡喃葡萄糖

同上

名称　　结构　　性质

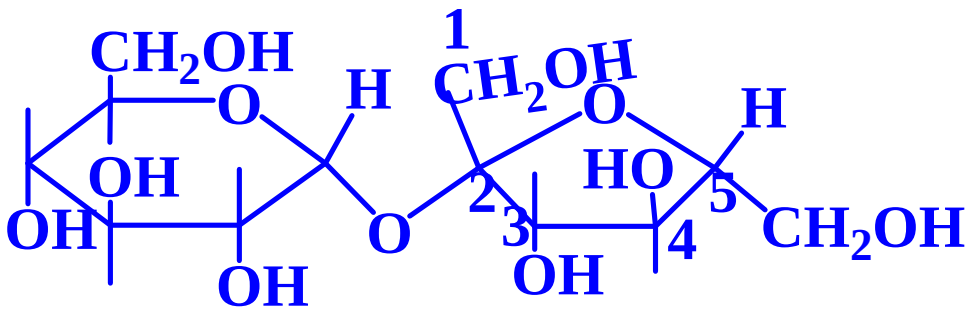
(+) - 乳糖



还原糖的性质

4-O-(β-D-吡喃半乳糖基)-D-吡喃葡萄糖

(+) - 蔗糖



- 非还原糖
- 不能成脎
- 无变旋

α-D-(+)-吡喃葡萄糖　　β-D-(-)-呋喃果糖

1、2—苷

Organic Chem

§五、多糖

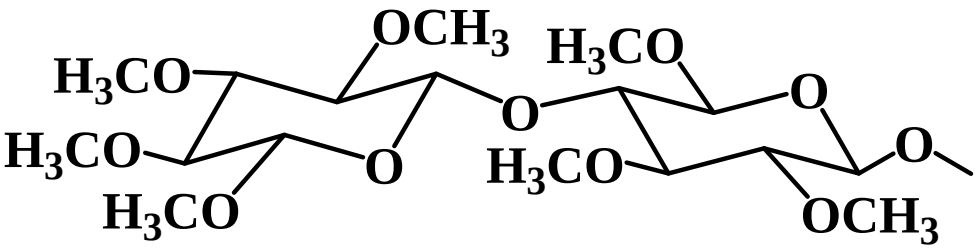
一、纤维素：

- 木材 ～50%
- 亚麻 ～80%
- 棉花 ～100%

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow[H^+]{H_2O} n\text{（D-(+)-吡喃葡萄糖）}$$

M: 2.5×10^5～10^6, n >1500

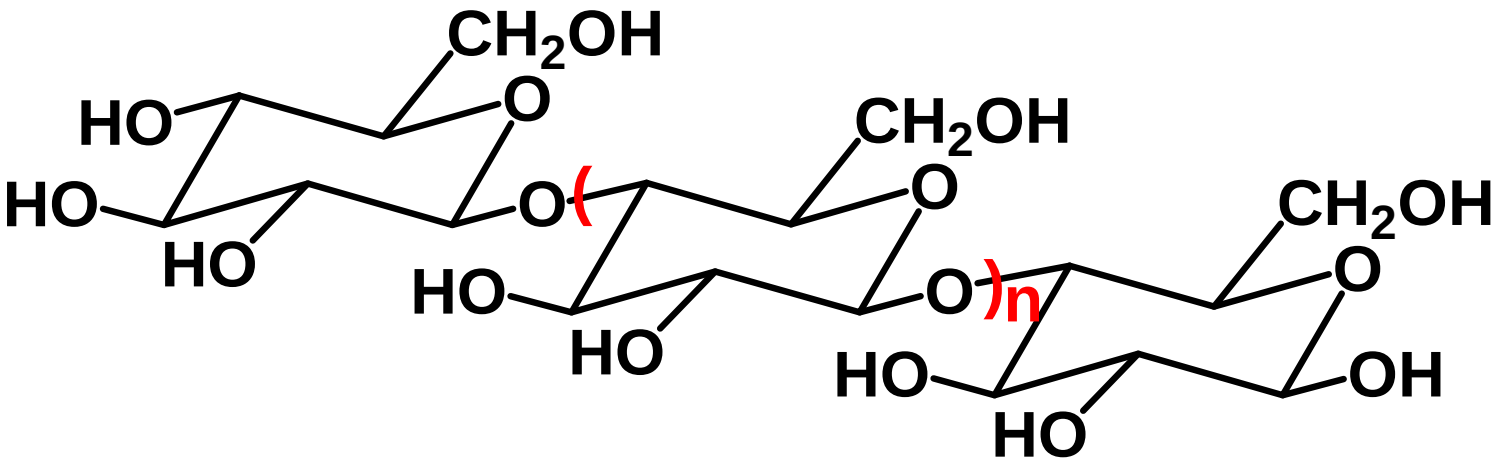
分子量测定方法：（哈武斯法）



四个甲基　　三个甲基　　三个甲基 ……四个甲基

Organic Chem

纤维素结构：



多聚 D-(+)-葡萄糖，1，4缩合， β 苷键，

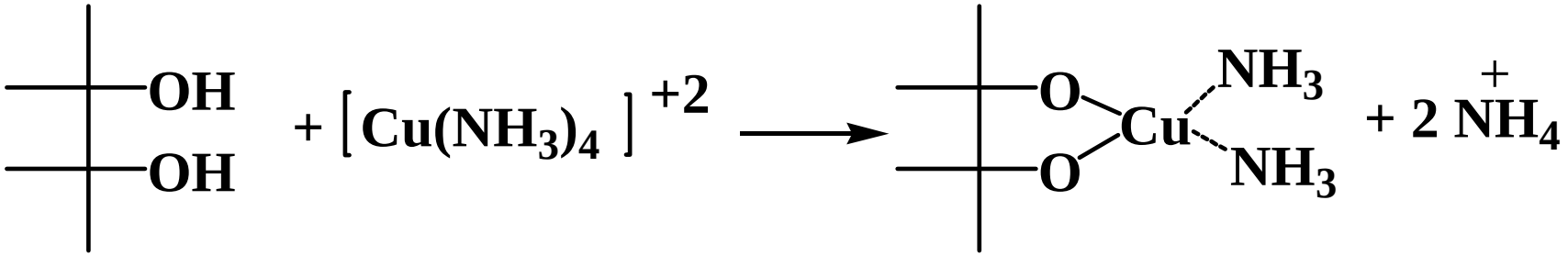
无支链直线分子，平行排列成束(分子间氢键）

几个纤维素束绞在一起成索状结构。

应用：

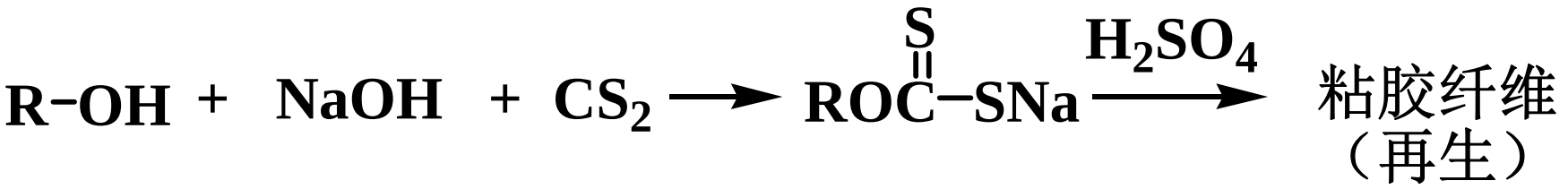
① 人造丝

纤维素溶于Schweitzer溶液（$CuSO_4$在20％氨水中）



将人造丝铜氨溶液压过细孔，进入酸液（又沉淀出纤维素)得到细丝.

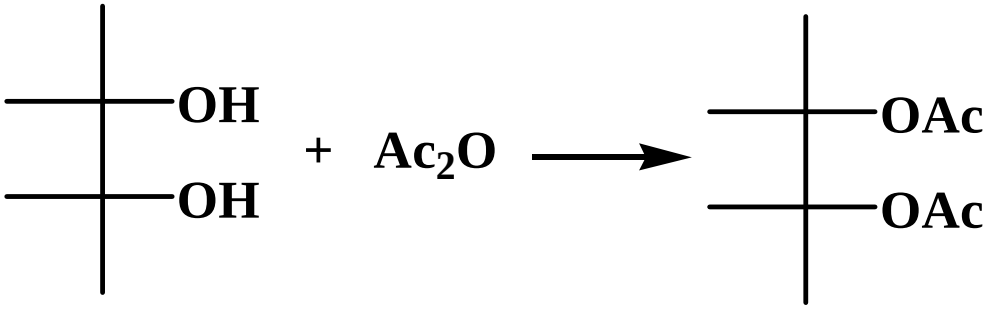
黄原酸纤维素：



Organic Chem

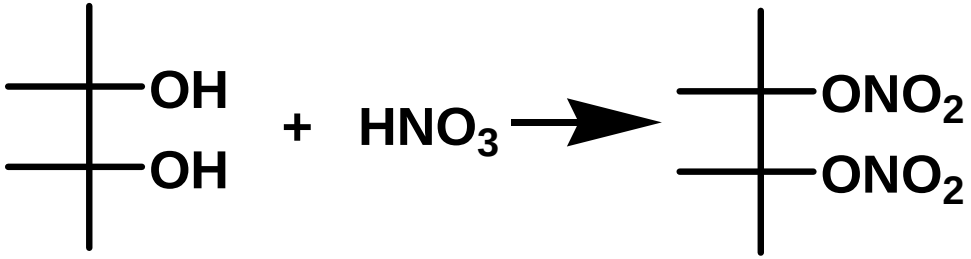
纤维素酯

② 火漆：（封瓶口，特别适于医药、食品）



明胶：电影胶片
照相底片
手性固定相

③ 火药棉（硝化纤维）



不同硝化程度 { 胶棉、喷漆
赛璐珞：
乒乓球、钮扣

④ 造纸

纤维素醚：

a 乙基纤维素

b 羧甲基纤维素（CMC） $ROCH_2COONa$

离子交换，生物大分子分离

Organic Chem

二、淀粉

大米 62～82%
小麦 57～75%
玉米 65～72%

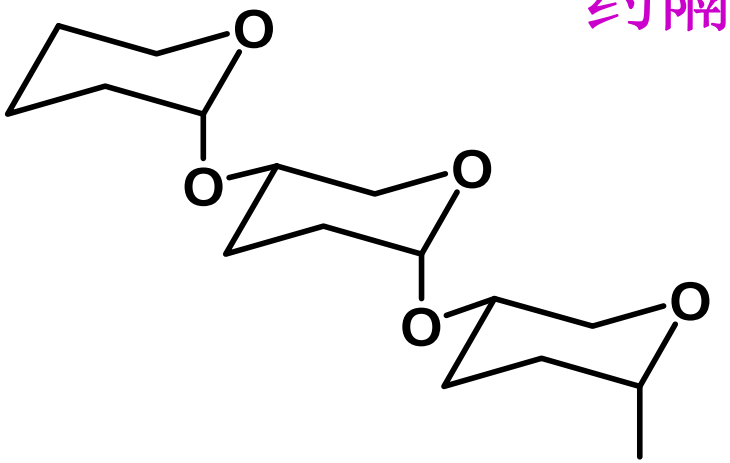
$$(C_6H_{10}O_5)_m \xrightarrow[H^+]{H_2O} m\text{（D— (+)—吡喃葡萄糖）}$$

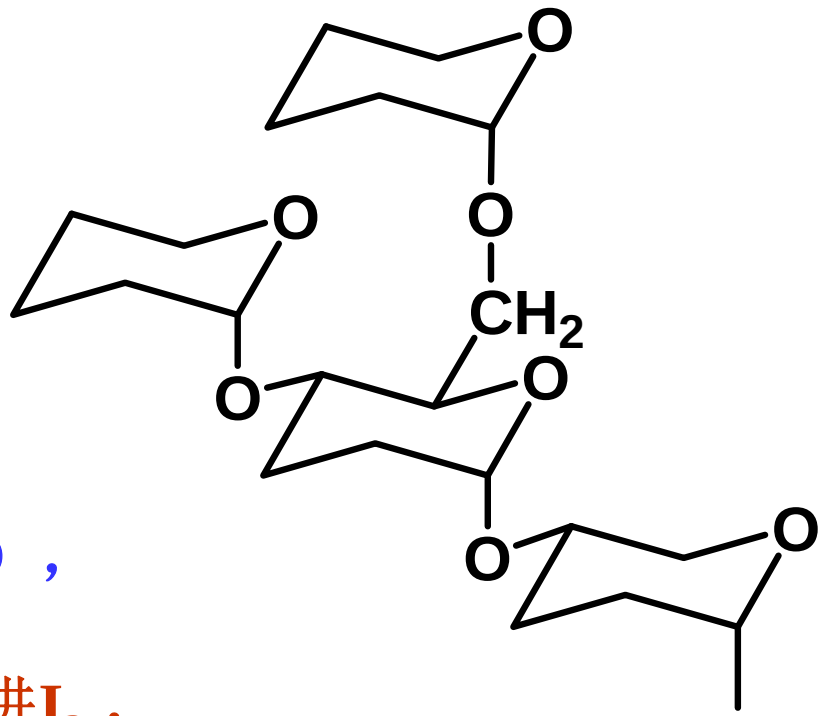
可溶：直链淀粉（约占20%） 1,4缩合， α —苷键
（非直线） m=1000～4000
卷曲成螺旋状

每一圈～6个单位

不溶：支链淀粉（约80%） m = 1500～10000
主链中：1,4缩合， α — 苷键
支链中：1,6缩合， α — 苷键

约隔20～25个葡萄糖单位一个支链





人体内的酶只能
水解α－糖苷，不能水解
β－糖苷，故只有淀粉能
转化为人类营养物质，而
纤维素不能（有些反刍动物能），

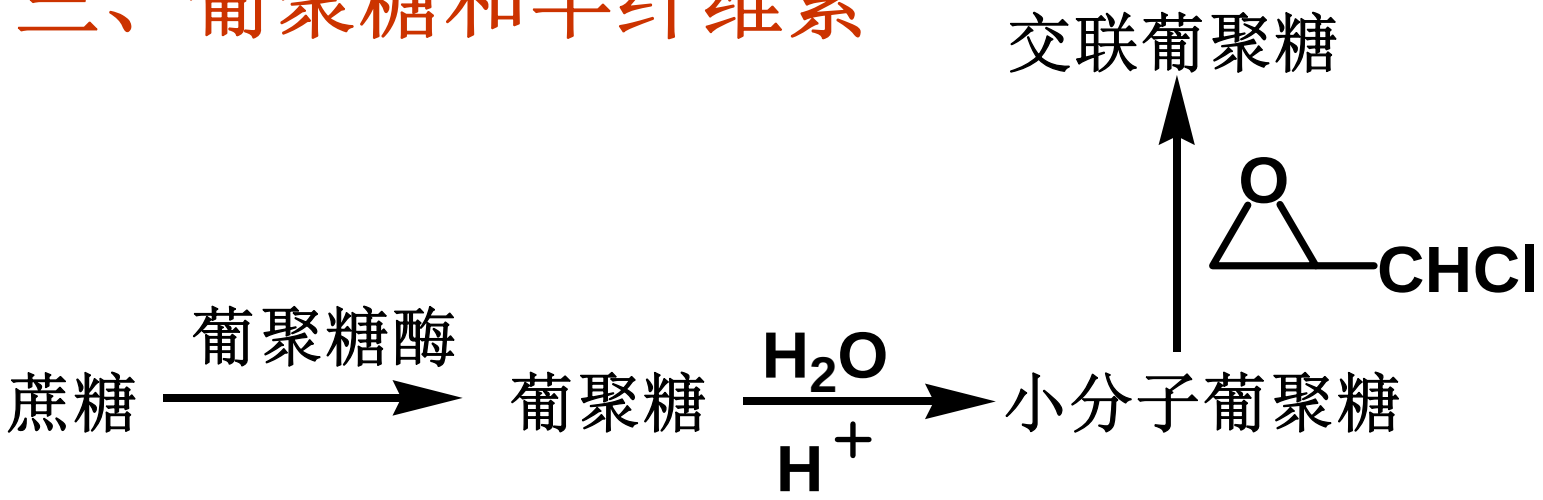
淀粉卷成螺旋分子，刚好能装进I_2，
形成蓝色络合物——用于鉴定。

Organic Chem

肝糖：结构与淀粉相似， α － 糖苷，m ： ～10^8，分支更大
8～10个糖单位一个分支，调节血中糖浓度

环糊精:

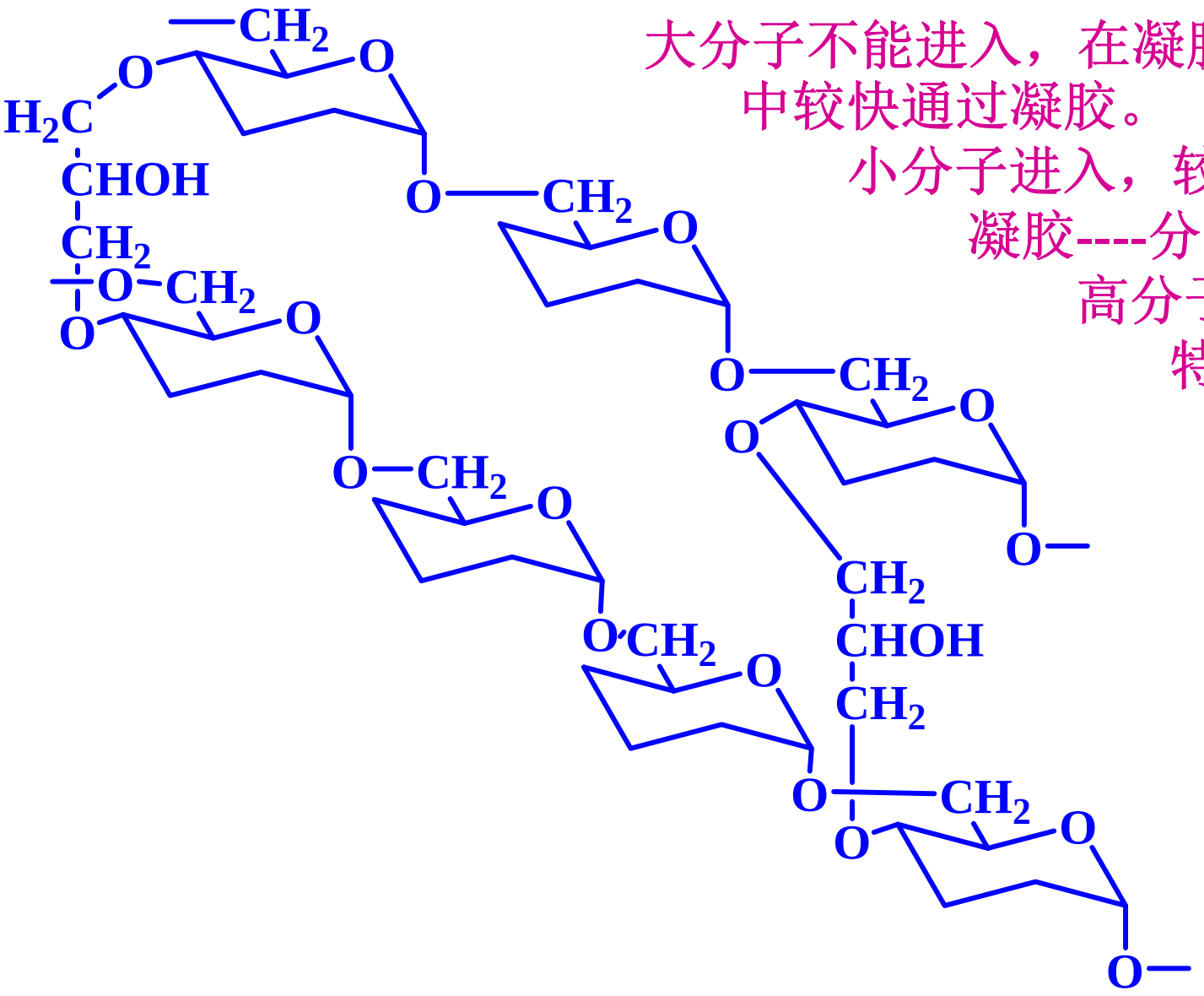
三、葡聚糖和半纤维素



高分子

M＝ $4x10^4$～$2x10^5$
1，6－ α － 糖苷

Organic Chem



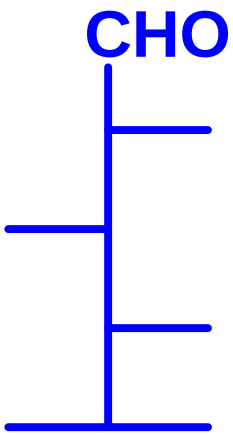
大分子不能进入，在凝胶水相中较快通过凝胶。

小分子进入，较慢通过凝胶----分离水溶性高分子化合物，特是蛋白质

Organic Chem

半纤维素 $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ 五碳糖

例：

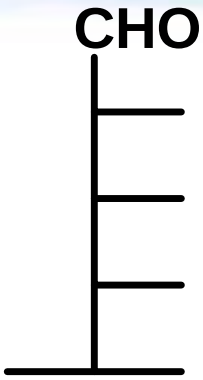


木糖 **Xylose**

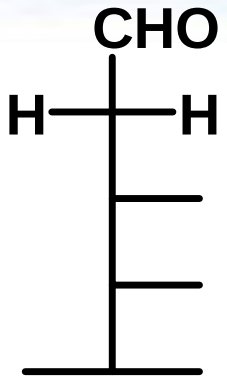
由稻草、麦秸、
玉米芯和花生壳制备
可用于生产糠醛

其他五碳糖：

RNA←

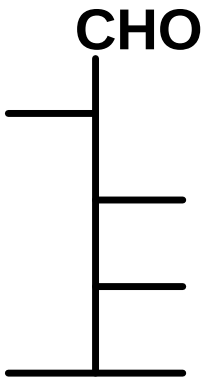


核糖
Ribose

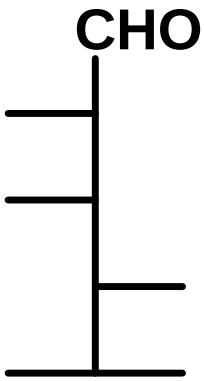


→DNA

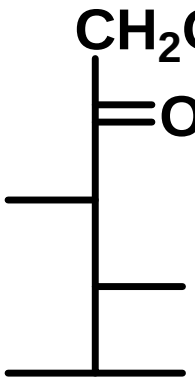
2—脱氧核糖



D—阿拉伯糖
Arabinose



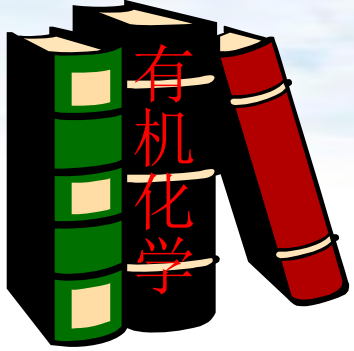
来苏糖
Lyxose



核酮糖
Ribulose

The End of Chapter 18

Thanks for Your Attention



第十九章

氨基酸、多肽、蛋白质和核酸

Amino Acids, Peptides Proteins and Nucleic acids

University of Science and Technology of China

蛋白质：

含氮的天然高聚物，生物体内一切组织的基本组成部分除水外，细胞内80％都是蛋白质，它是生命的物质基础。

在生命现象中起重要的作用：

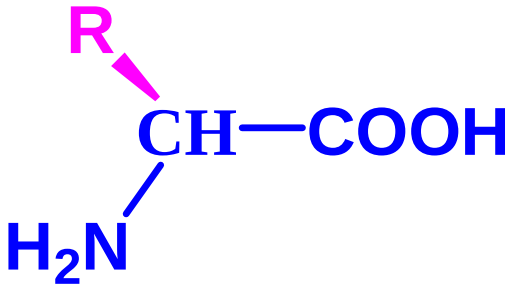
酶（球蛋白）——机体内起催化作用
激素（蛋白质及其衍生物）——调节代谢
血红蛋白——运输O_2和CO_2
抗原抗体——免疫作用

蛋白质 → 氨基酸

§一、氨基酸

一、简介：

蛋白质水解→ α - 氨基酸

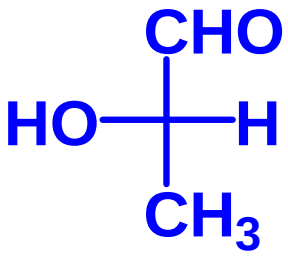


天然--有旋光性，L-构型。

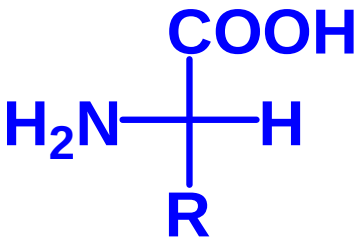
（S)-

半光氨酸例外

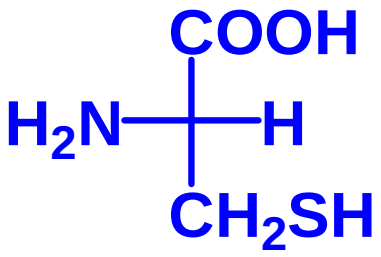
L（R）型。



L—甘油醛



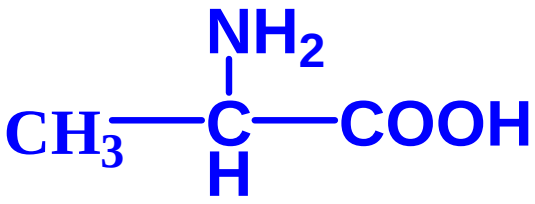
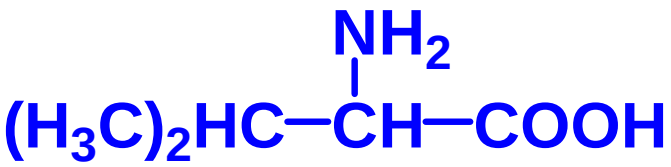
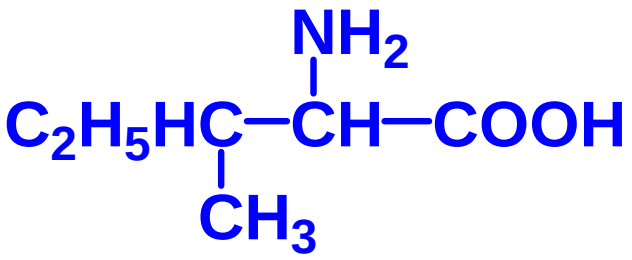
L—氨基酸



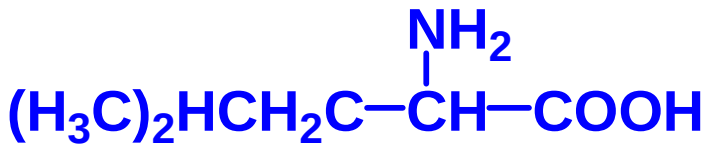
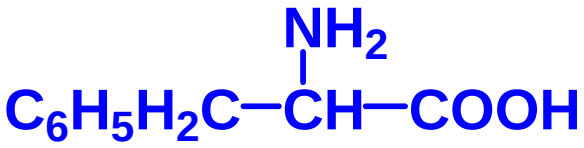
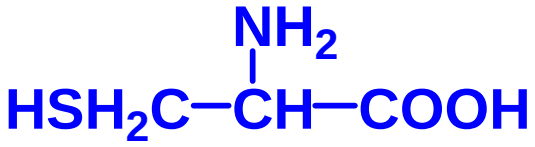
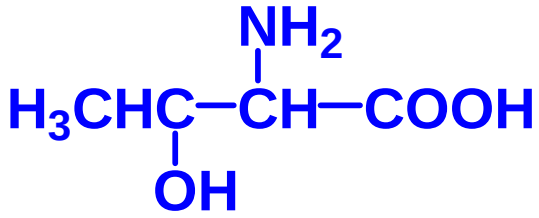
Organic Chem

20种常见氨基酸：

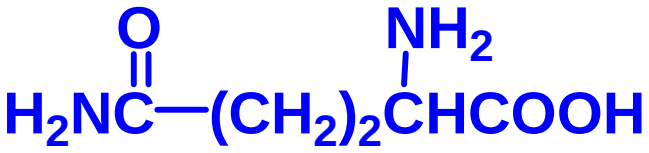
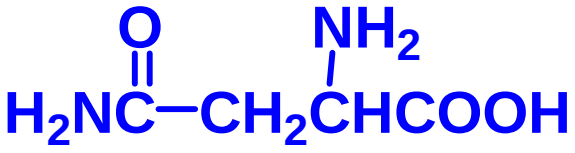
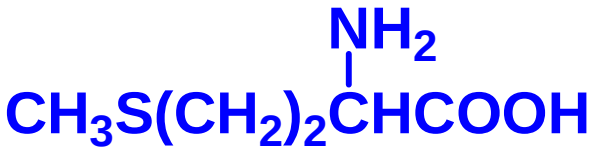
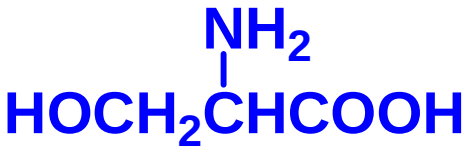
I、中性

结构	名称	缩写	等电点
NH_2CH_2COOH	甘氨酸	Gly	5.97
	丙氨酸	Ala	6.00
	*颉氨酸	Val	5.96
	*异亮氨酸	Ile	5.98

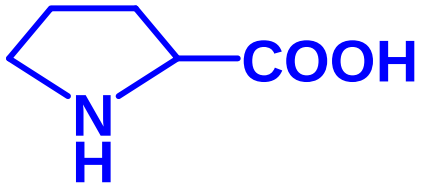
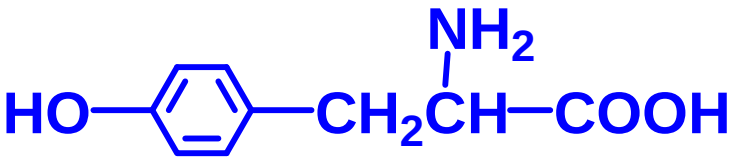
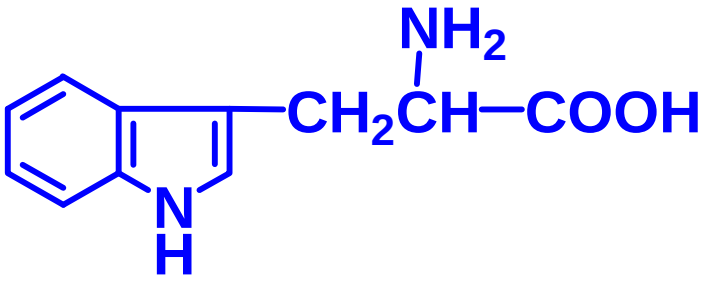
Organic Chem

结构	名称	缩写	等电点
	*亮氨酸	Leu	6.02
	*苯丙氨酸	Phe	5.48
	半光氨酸	Cys	5.07
	*苏氨酸	Thr	5.6

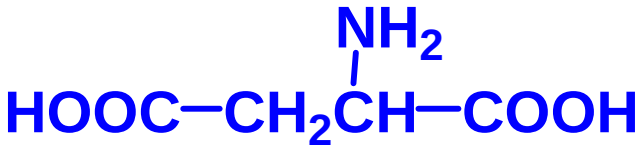
Organic Chem

结构	名称	缩写	等电点
	谷酰胺	**Gln**	**5.56**
	天冬酰胺	**Asn**	**5.07**
	*蛋氨酸	**Met**	**5.74**
	丝氨酸	**Ser**	**5.68**

Organic Chem

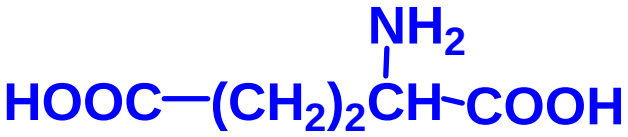
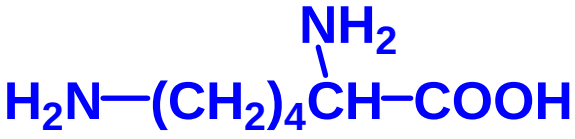
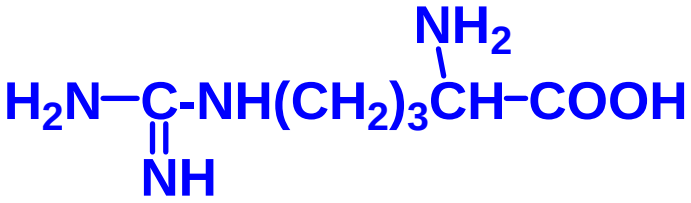
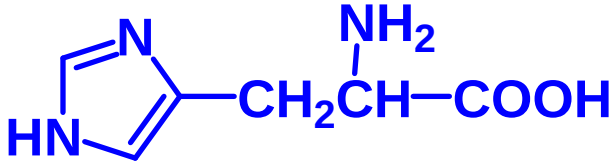
结构	名称	缩写	等电点
	脯氨酸	pro	6.30
	酪氨酸	Tyr	5.66
	*色氨酸	Trp	5.89

II 酸性

	天冬氨酸	Asp	2.77

Organic Chem

III 碱性

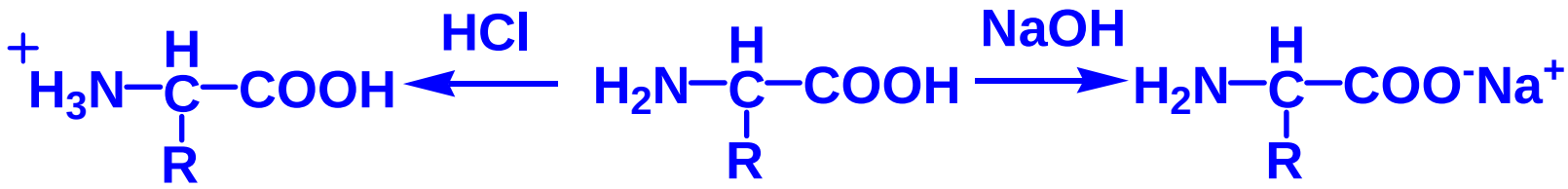
结构	名称	缩写	等电点
	谷氨酸	Glu	3.22
	*赖氨酸	Lys	9.74
	精氨酸	Arg	10.76
	组氨酸	His	7.59

(*为必需氨基酸，人体内不能合成，只能从食物中得到）

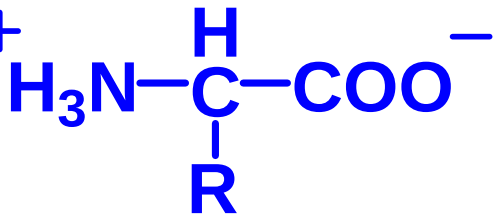
Organic Chem

二、氨基酸的性质：

1、两性



通常以内盐形式存在：



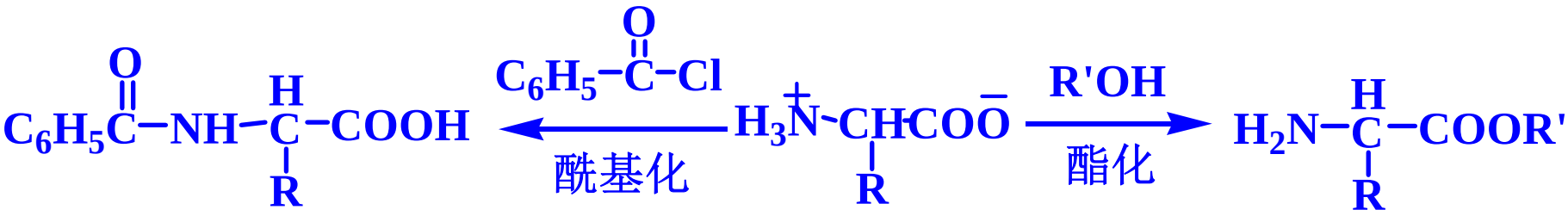
离子型化合物：

熔点高（分解）
难溶于有机溶剂

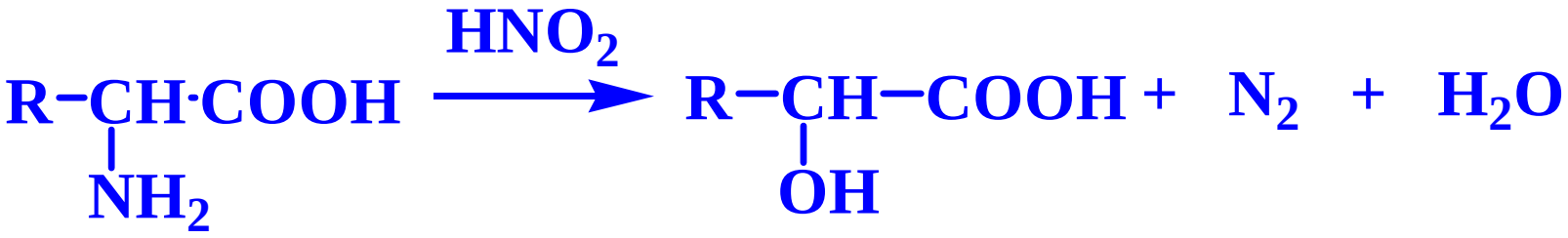
Organic Chem

	等电点	溶解度最小
中性氨基酸	5～6.3	
酸性氨基酸	2.8～3.2	控制PH值，可得不同电荷
碱性氨基酸	7.6～10.8	形式的离子—电泳分离

可以分别起氨基和酸基的反应：



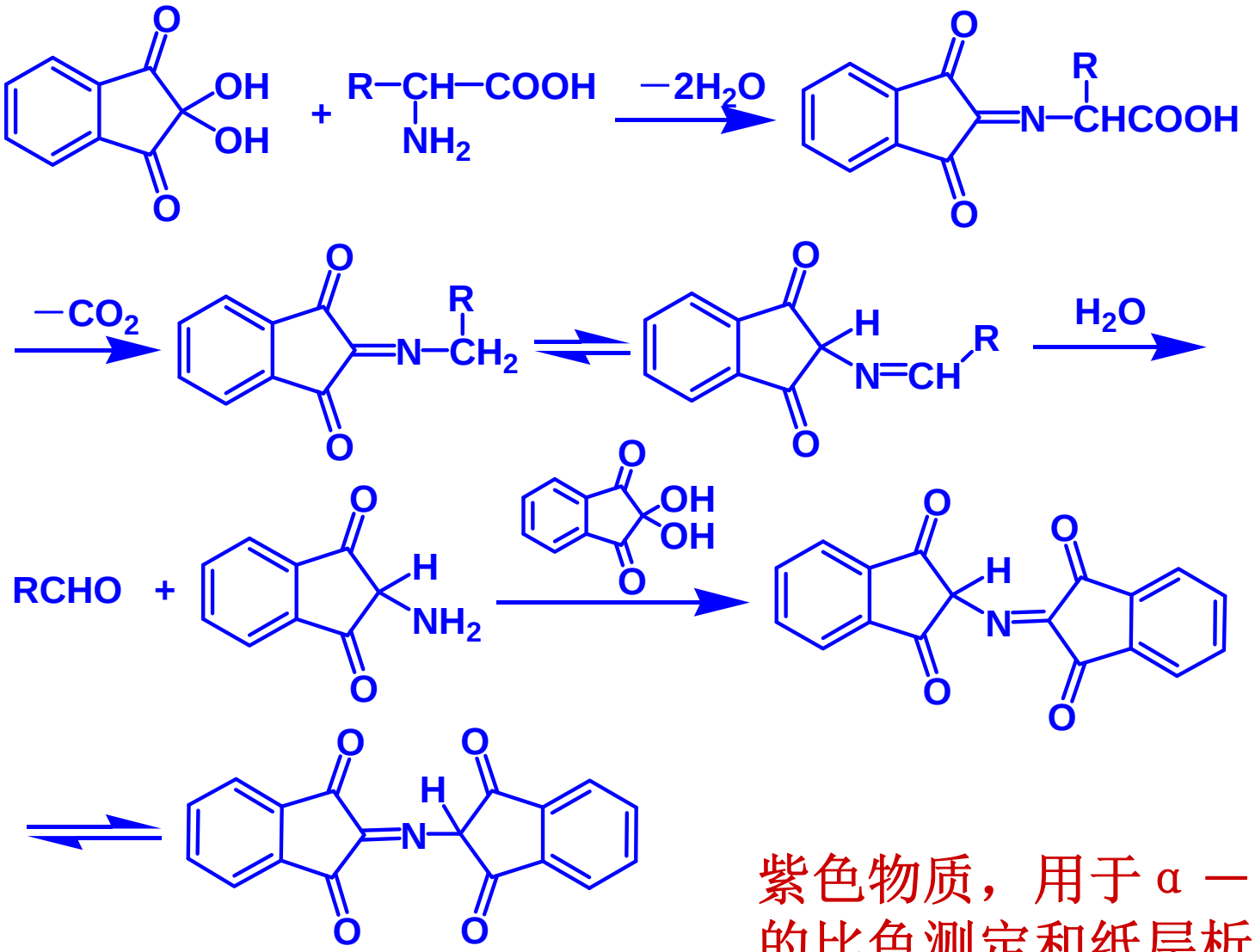
2、与亚硝酸的反应：



定量分析伯氨基

Organic Chem

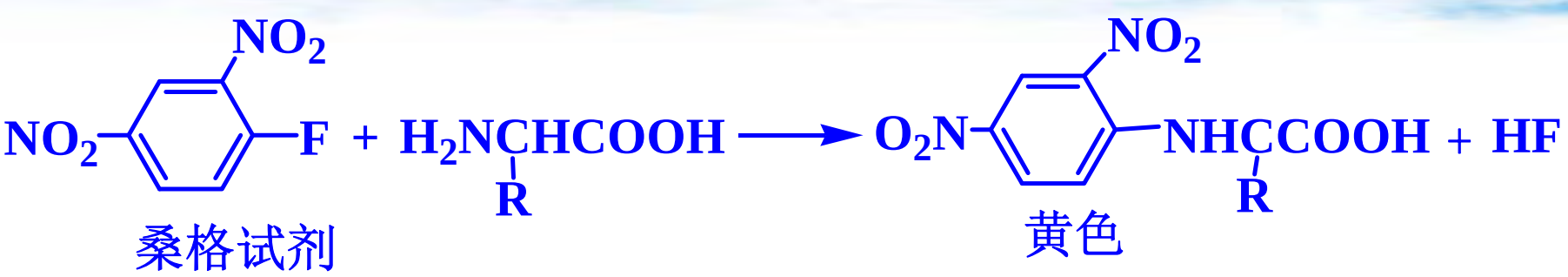
3、与水合茚三酮的反应：



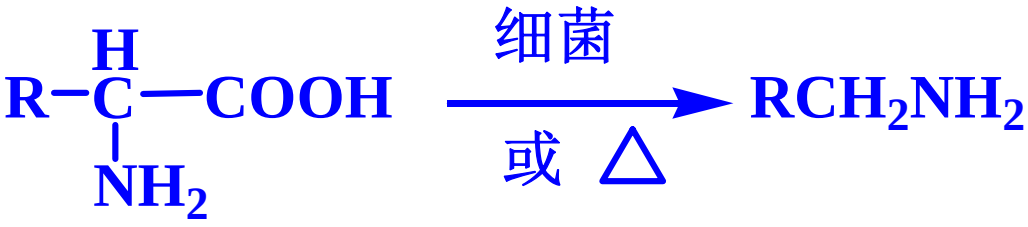
紫色物质，用于α－氨基酸的比色测定和纸层析显色

Organic Chem

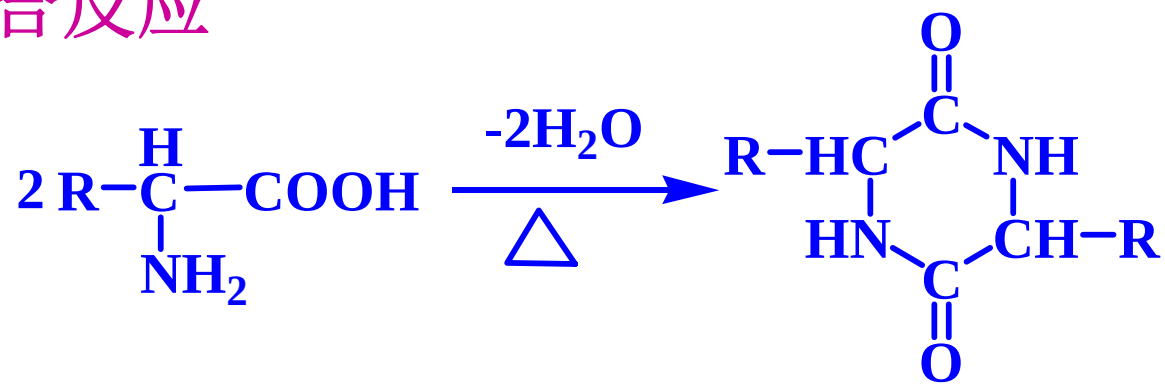
4. 与Sanger’s试剂的反应



5. 脱羧反应



6. 脱水缩合反应



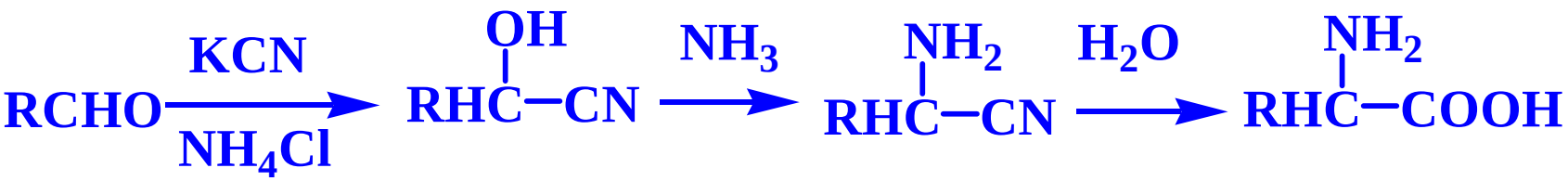
Organic Chem

三、氨基酸的制备：

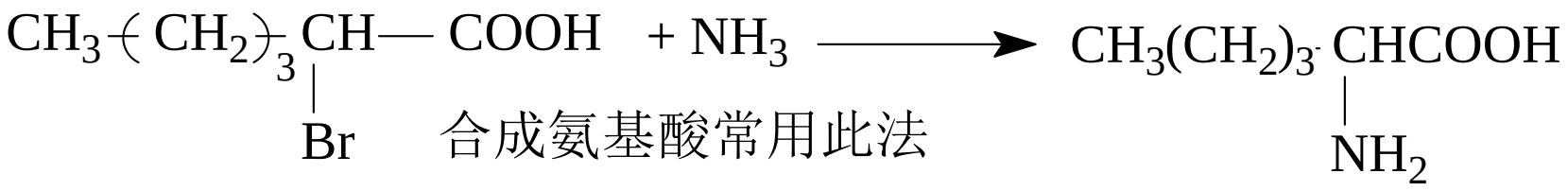
蛋白质水解---20种常见氨基酸

有机合成：

1、由醛（或酮）制备：

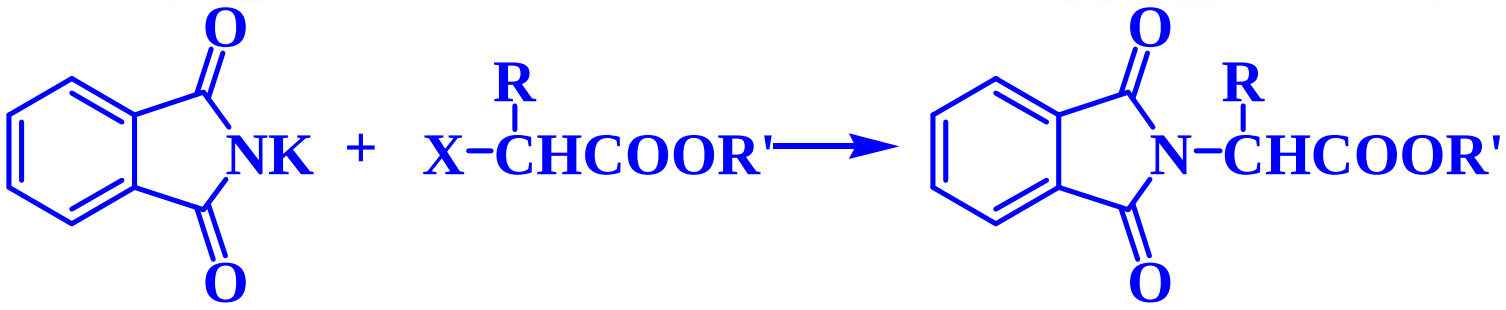


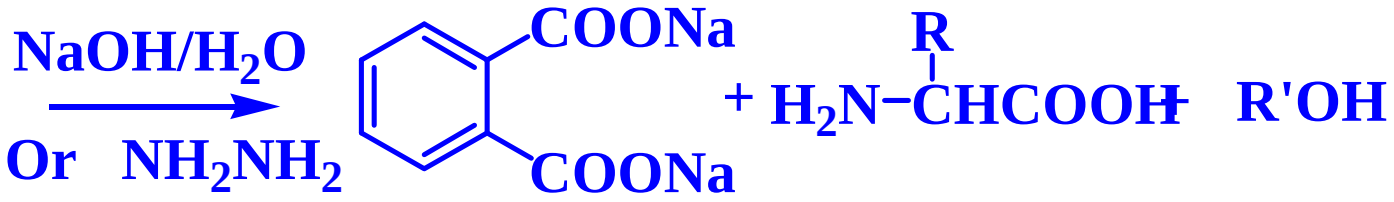
2、 α —卤代酸的氨解：



Organic Chem

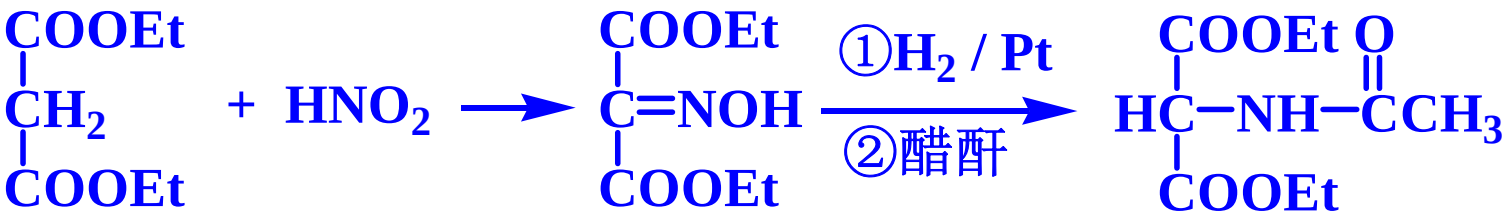
盖布瑞尔法可得比较纯产品：



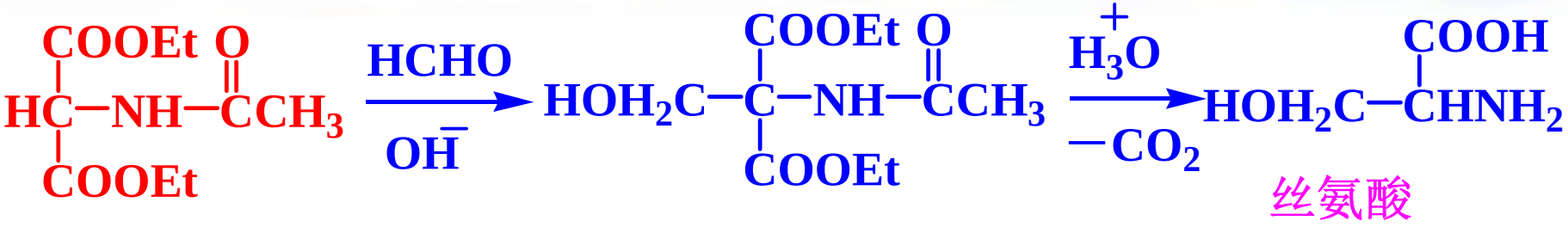


3、由丙二酸酯合成：

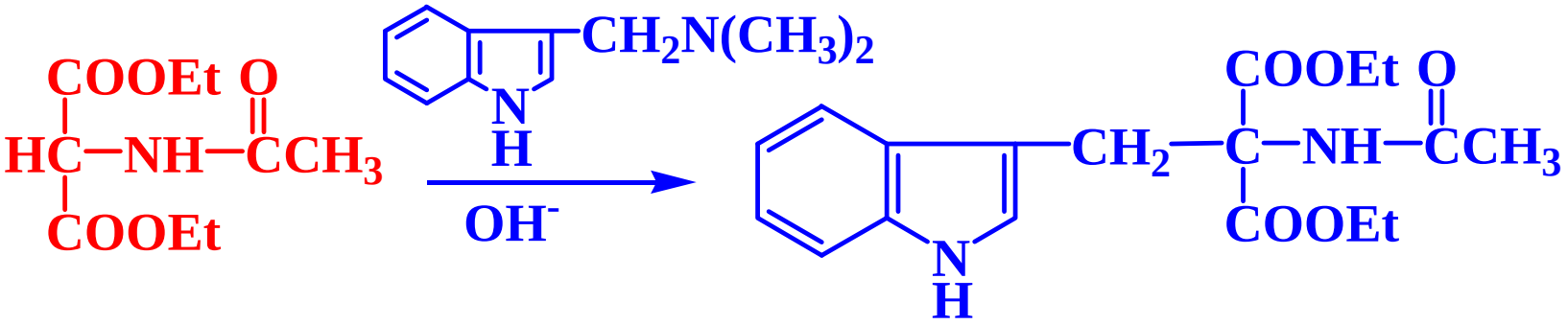
例：

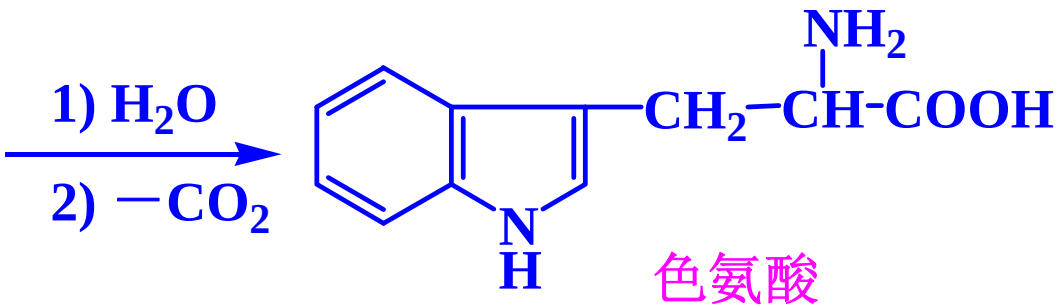


Organic Chem



丝氨酸



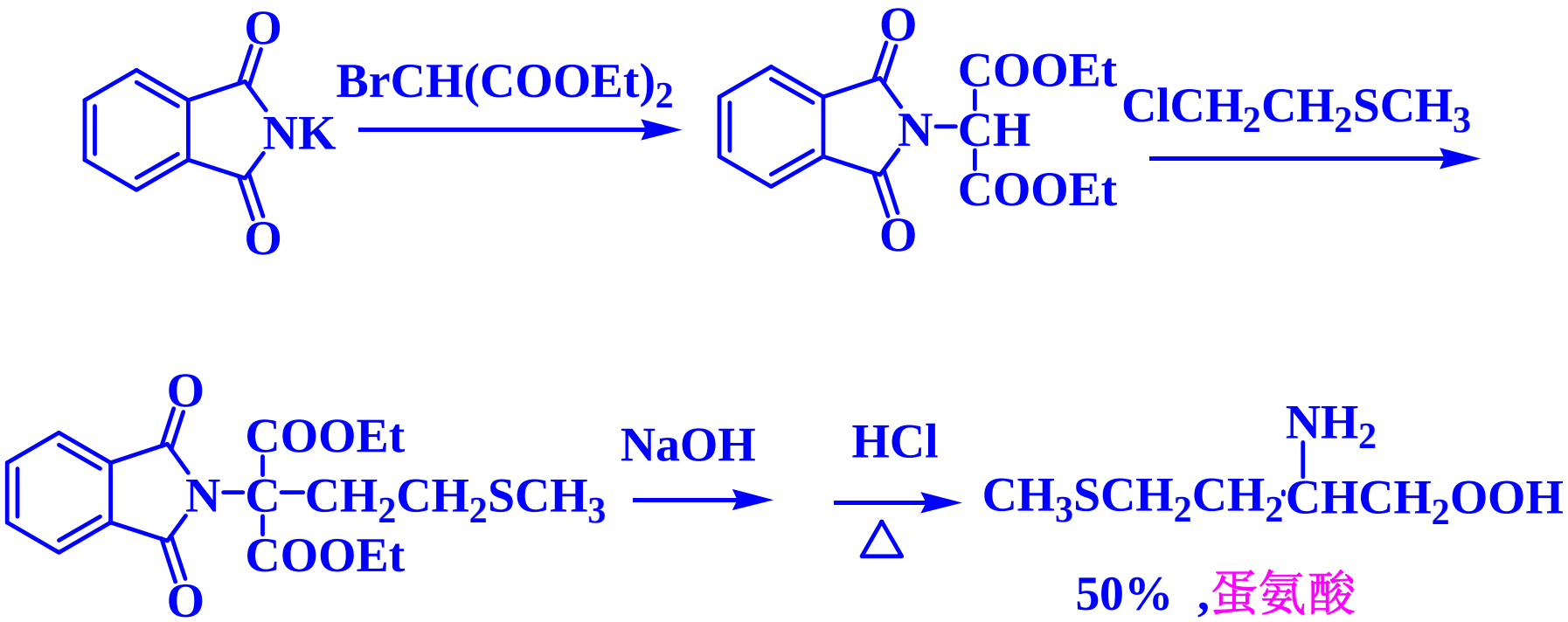


色氨酸

Organic Chem

溴代丙二酸酯结合盖布瑞尔法亦可

例：

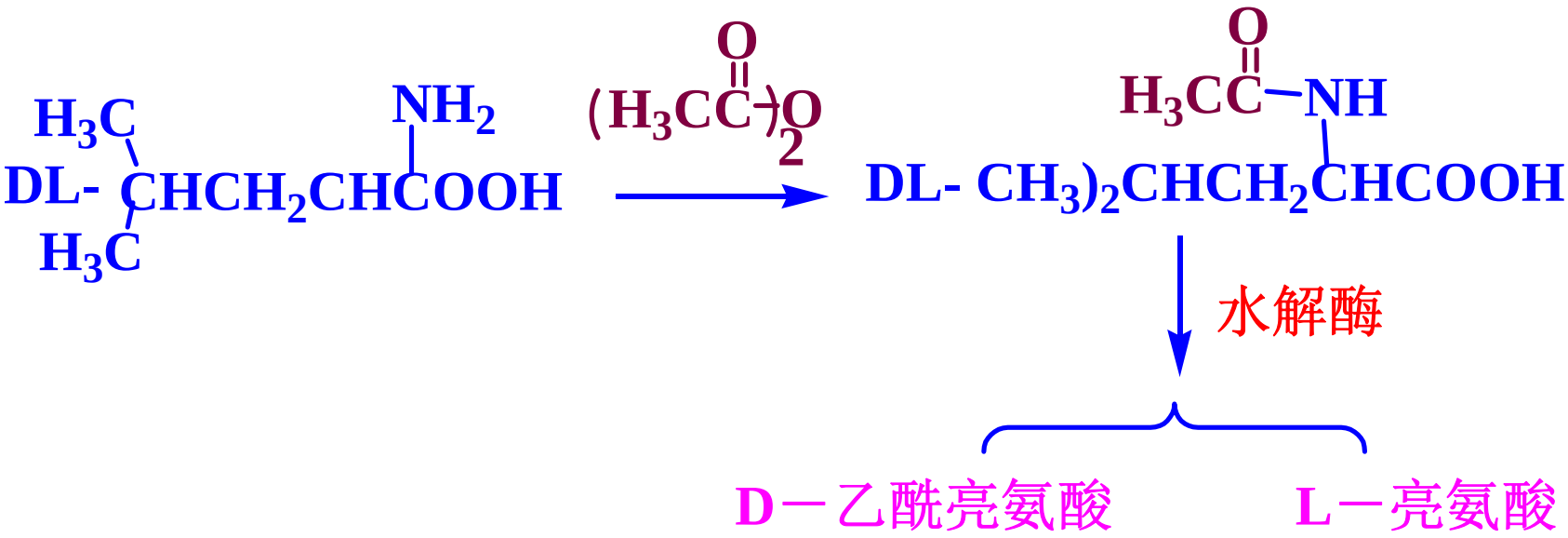


Organic Chem

4、DL-氨基酸的拆分：

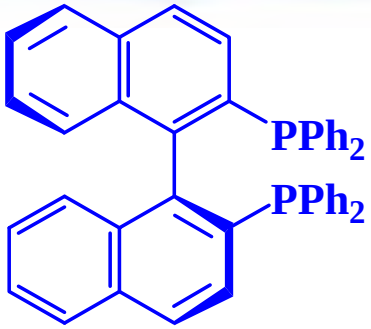
合成外消旋氨基酸，用酶拆分是重要的方法之一

例：

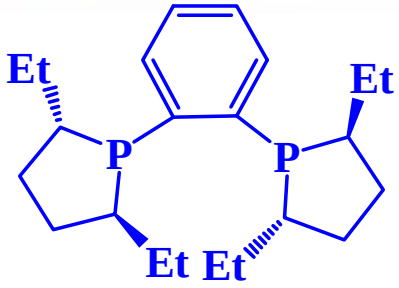


Organic Chem

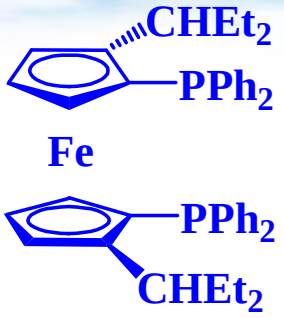
5. 氨基酸的立体选择性合成



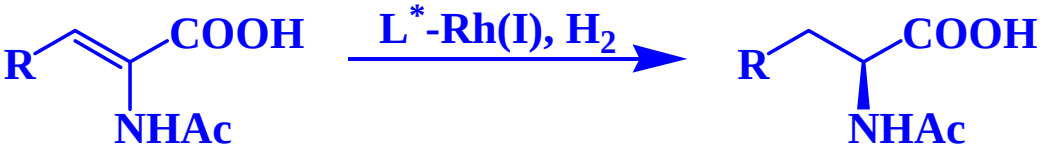
(R)-BINAP



(*S*,*S*)-Et-DuPhos



(*S*,*S*)-FerroPHOS

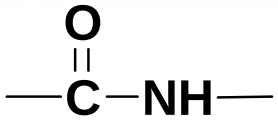


R	L *	ee %	构型
H	(S)-BINAP	98	R
H	(S,S)-Et-DuPHOS	99.4	S
Ph	(R,R)-FerroPHOS	99.9	R
Ph	(R)-BINAP	100	S

Organic Chem

§二、多肽

氨基酸A的羧基与B的氨基缩合成酰胺：



肽键

2个氨基酸形成肽——二肽
3个氨基酸形成肽——三肽
……
分子量 < 10000---多肽
>10000---蛋白质

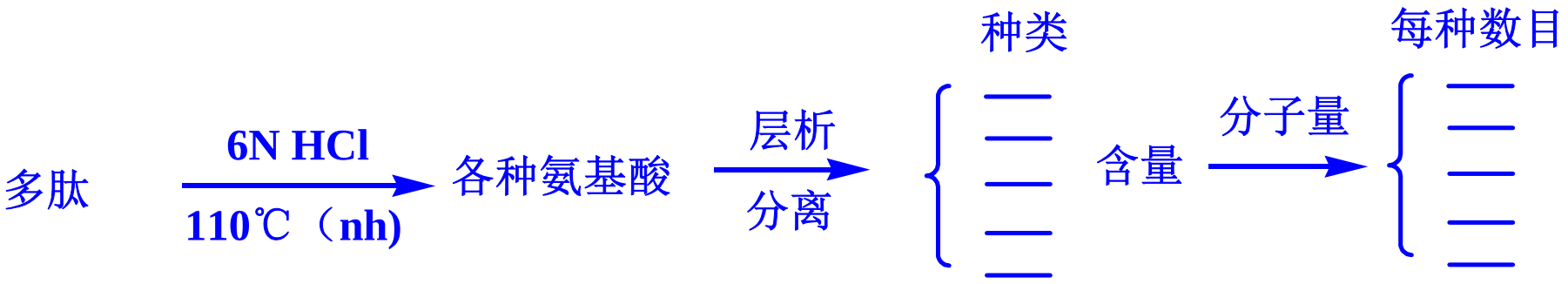
许多多肽本身有重要的生理作用

- 后叶催产素——八肽
- 胰岛素——五十一肽

一、多肽的结构测定：

基本问题
- 由哪些氨基酸组成的，每种有多少个？
- 这些氨基酸按照什么次序结合成肽键？

(1) 组成测定



(2)顺序测定：

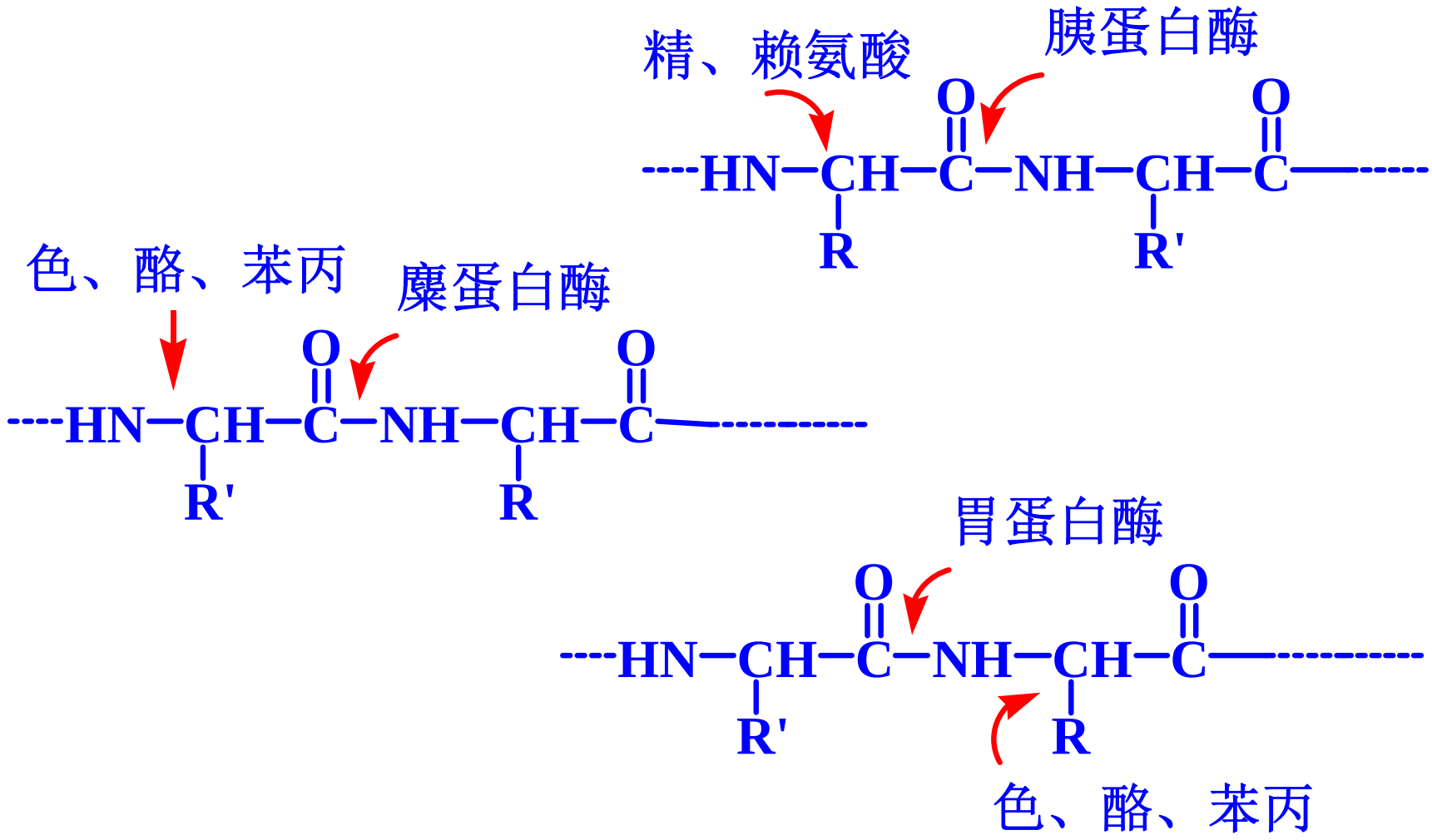
部分水解 ⟶ 小碎片 ⟶ 端基分析 ⟶ 全序并合

（a）、部分水解法：

各种蛋白水解酶能水解特定的肽键：
多肽 → 小肽，然后分析.

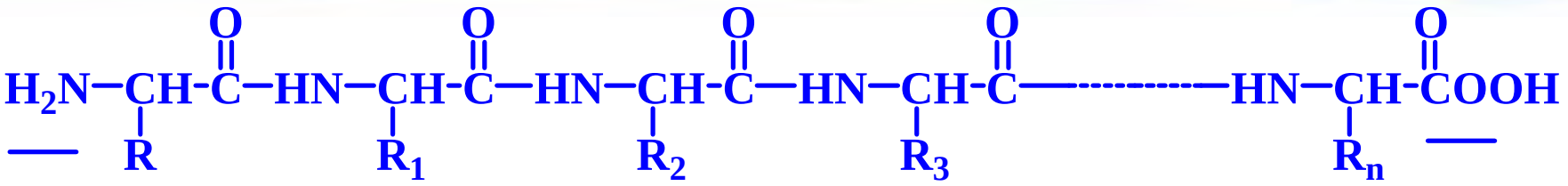
Organic Chem

如：

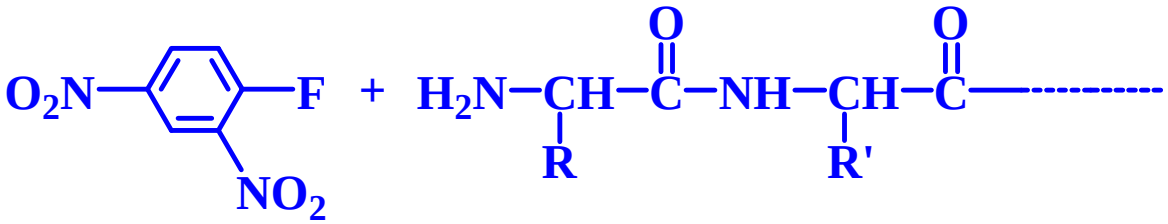


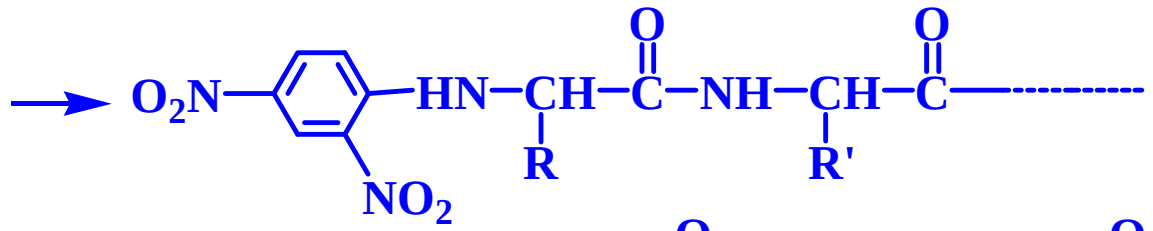
Organic Chem

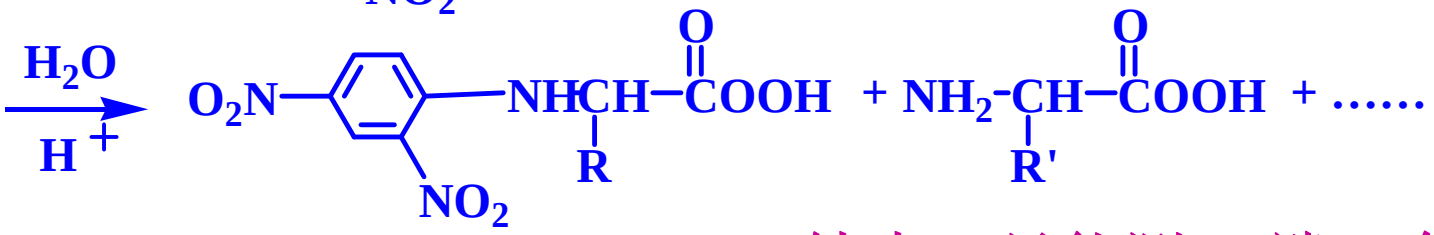
(b) 端基测定：



测 N 端：（1）桑格(Sanger's)试剂法







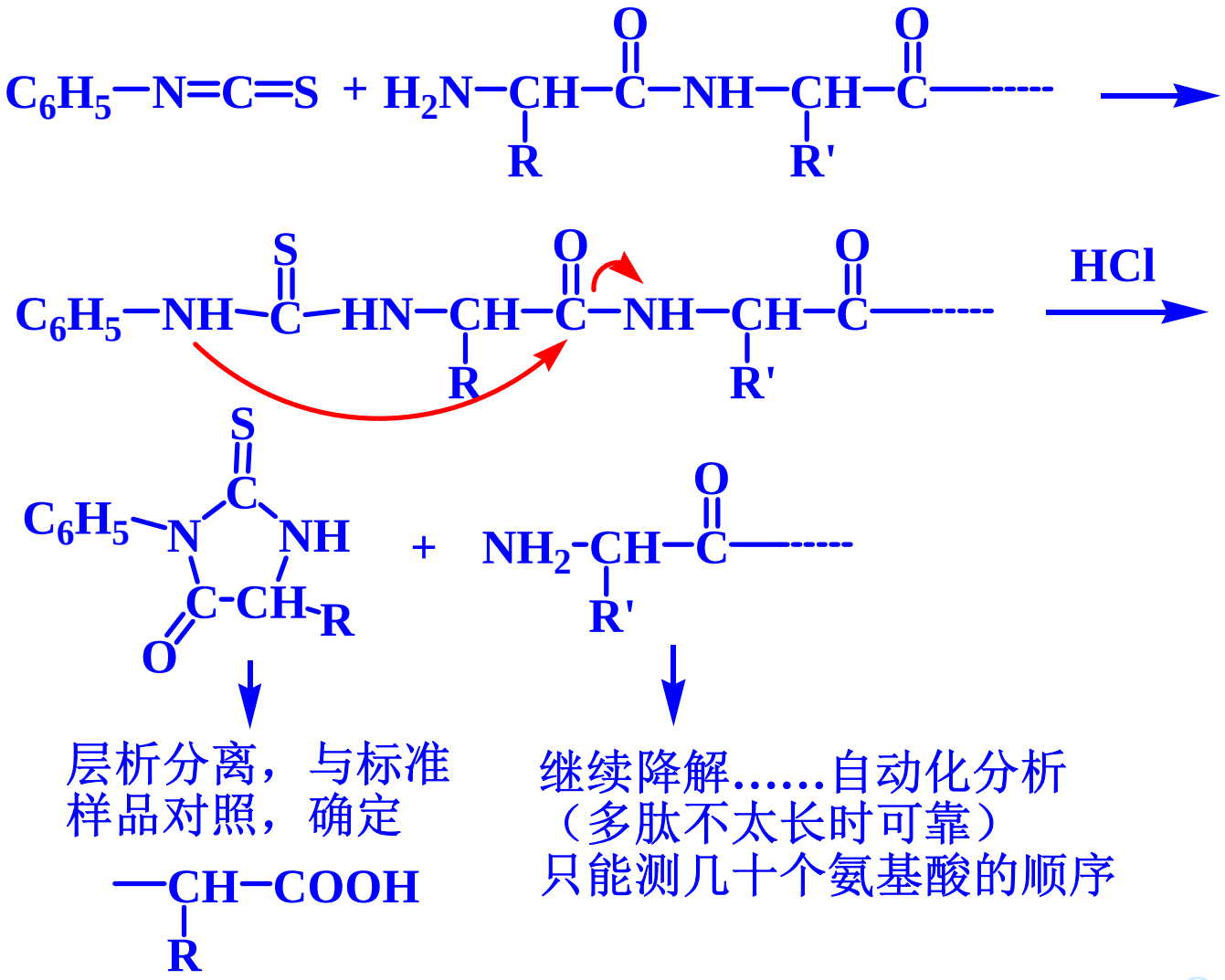
黄色，分开鉴定

缺点：只能测 N 端一个氨基酸

Organic Chem

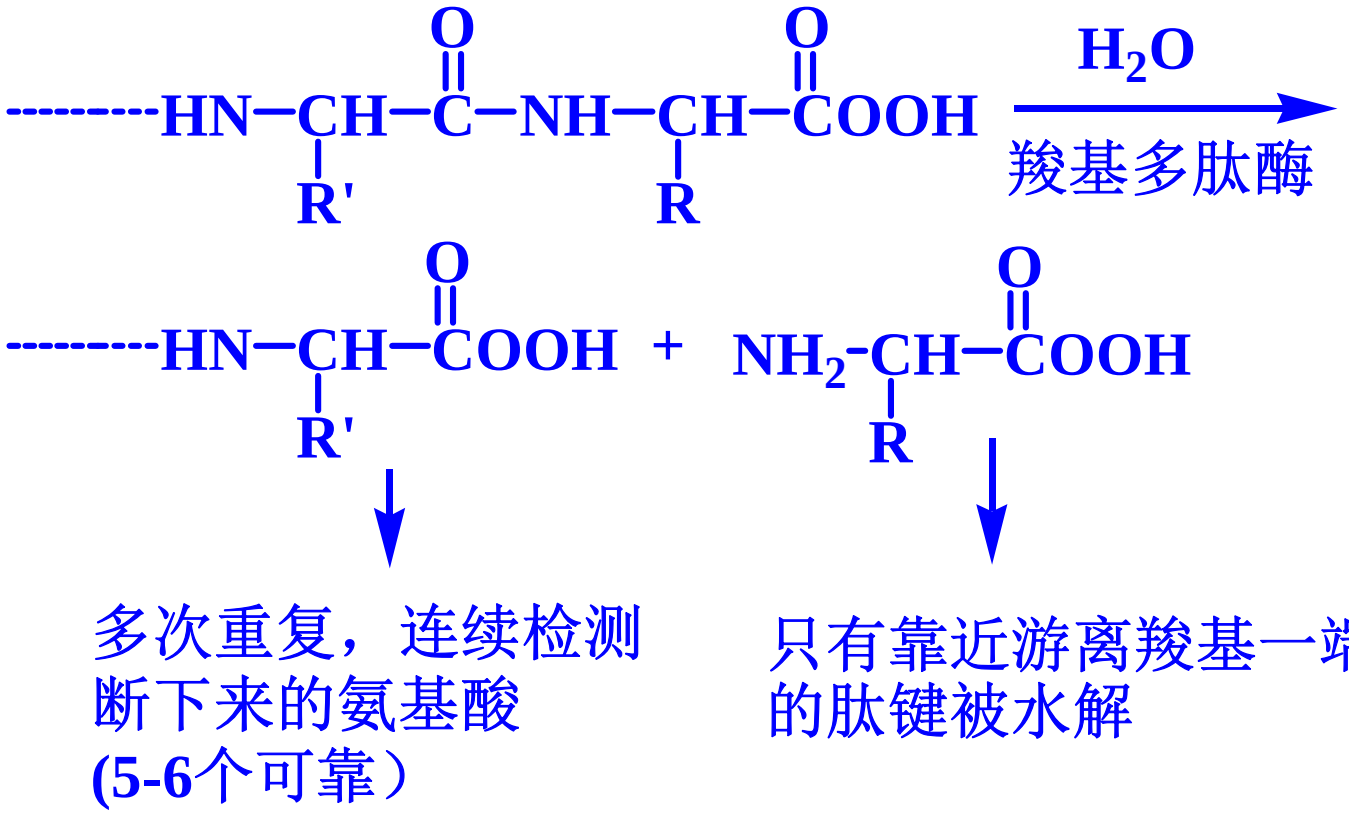
（2）、Edman 水解：

异硫睛酸苯酯（$C_6H_5-N=C=S$）



Organic Chem

测C端：（1）、羧基多肽酶法：



Organic Chem

二、多肽的合成：

要求：
- 氨基酸按一定的次序连接起来
- 达到一定分子量
- 不外消旋化

氨基酸 A 和 B ⟶ A－A，B－B，A－B 和 B－A

要得到 A－B: ⟶ 保护 A 的NH_2和 B 的COOH

1. COOH的保护

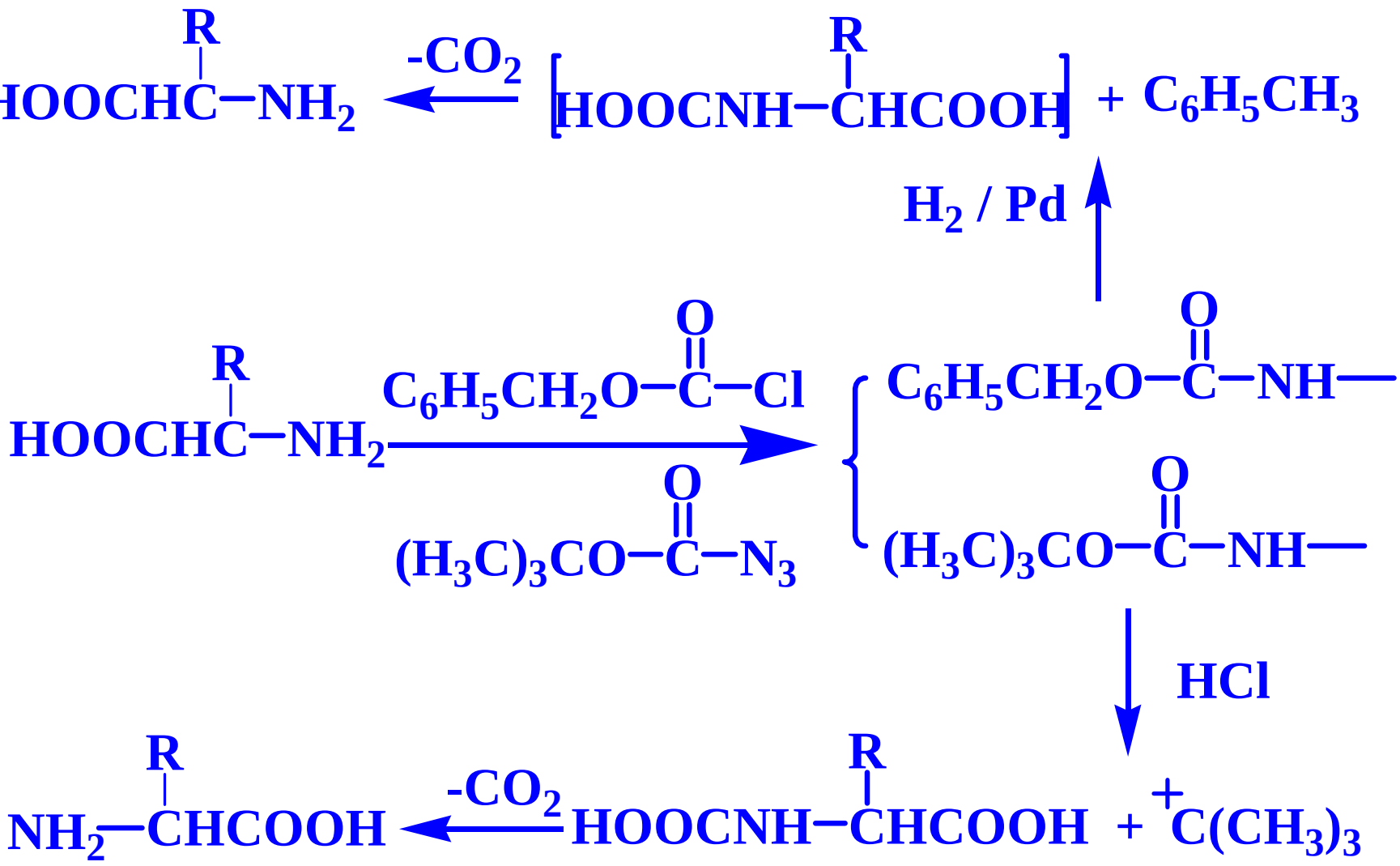
⟶
- $-COOCH_3 \xrightarrow[}^{-}OH} \xrightarrow{H^+}$ COOH
- $-COOC_2H_5 \xrightarrow[}^{-}OH} \xrightarrow{H^+}$ COOH
- $-CHOOCH_2C_6H_5 \xrightarrow[}^{-}OH} \xrightarrow{H^+}$

比酰胺易水解

（更常用 $\xrightarrow{H_2, Pd/C}$） COOH + $C_6H_5CH_3$

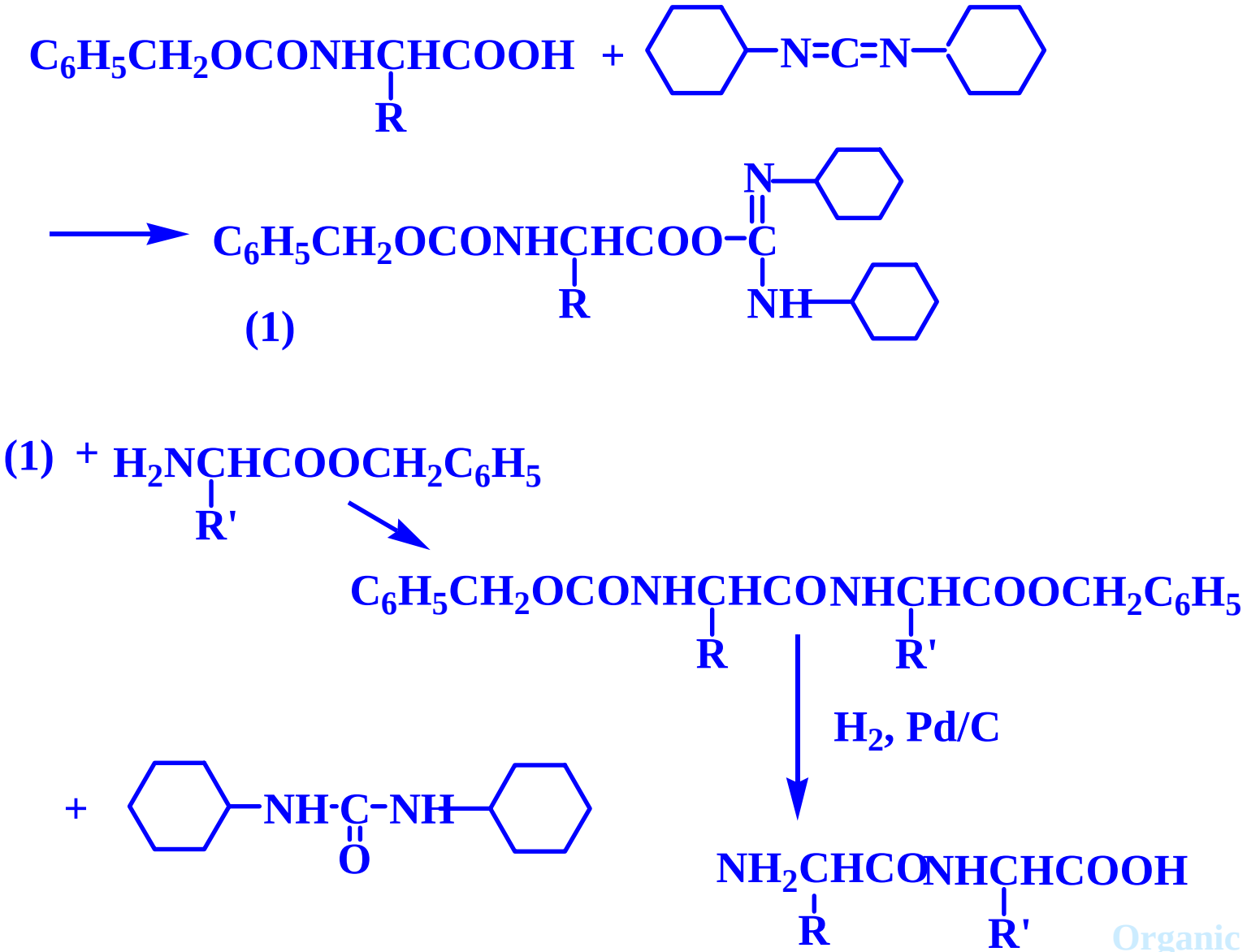
Organic Chem

2. NH_2的保护：



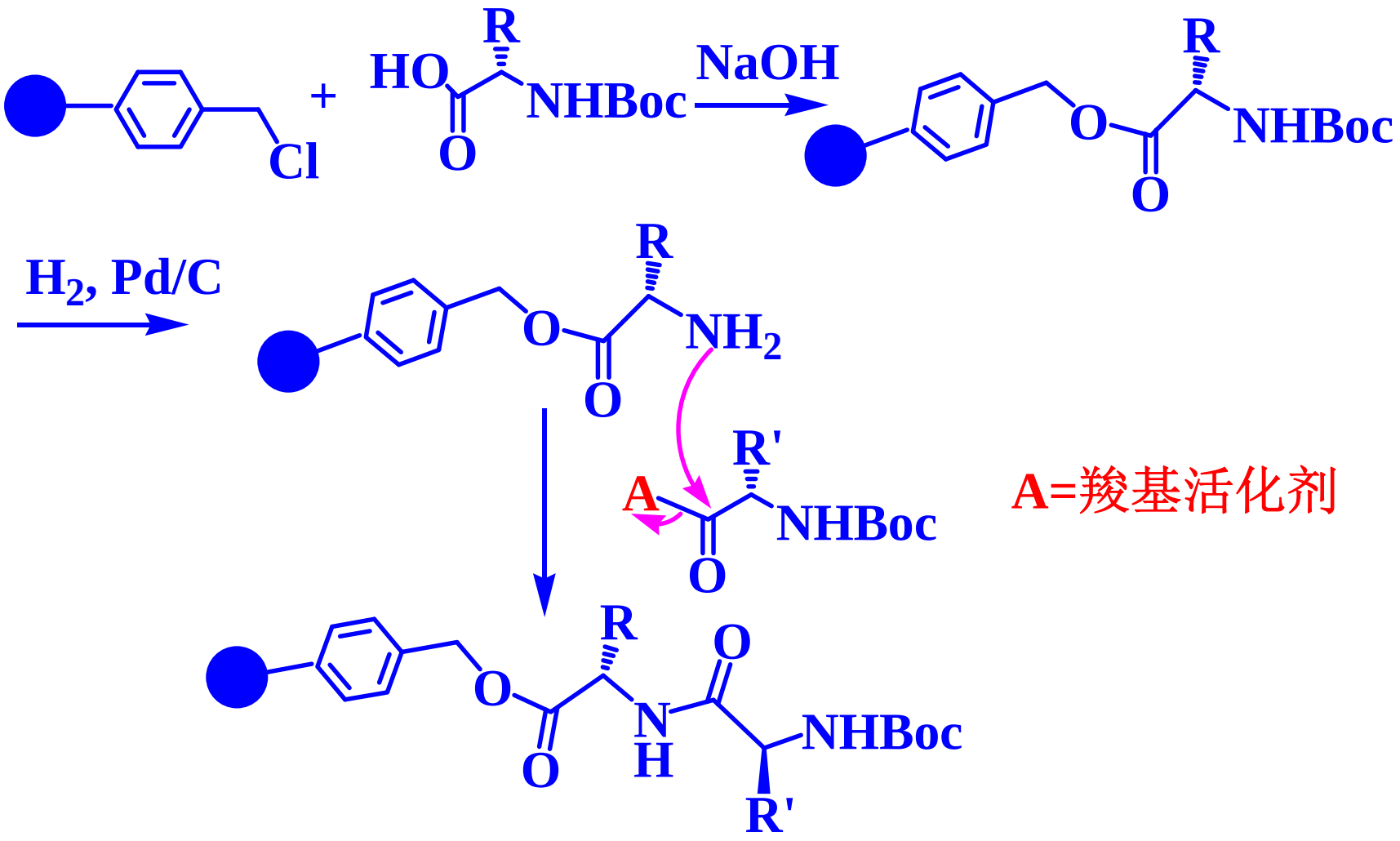
Organic Chem

3. COOH 的活化和缩合



Organic Chem

4 多肽的固相合成



Organic Chem

§三、蛋白质

分类
- 纤维蛋白：丝、毛、皮、角、爪和甲等
- 球蛋白：酶和蛋白激素（溶于水、盐水等
- 结合蛋白：与核酸、糖、脂肪及血红素等结合

一、结构：四级结构

1、氨基酸组成和顺序、

2、肽链按：①α 一螺旋方式卷曲而成的空间结构（通常）

②平行或非平行排列的折叠状

3、同一根多肽链形成螺旋状，某些部分还折叠起来，链的形状、距离与特定的生理作用有关。

4、若干分子堆叠形成
- n根纤维蛋白链扭成股，n股又扭成绳状
- n根链累在一起形成球状

二、蛋白质的性质：

1、

等电点：（分子中仍存在游离NH_2、COOH、OH、SH及其他酸性或碱性的基团）

胶体性质：分子颗粒直径在0.1－0.001um(胶粒幅度内)
表面带电,同电排斥，隔开不粘合。

2、蛋白质的变性：

- 一、二级结构、氢键的破坏——不可逆变性
- 三级结构 －S－S－ 的破坏——可逆变性

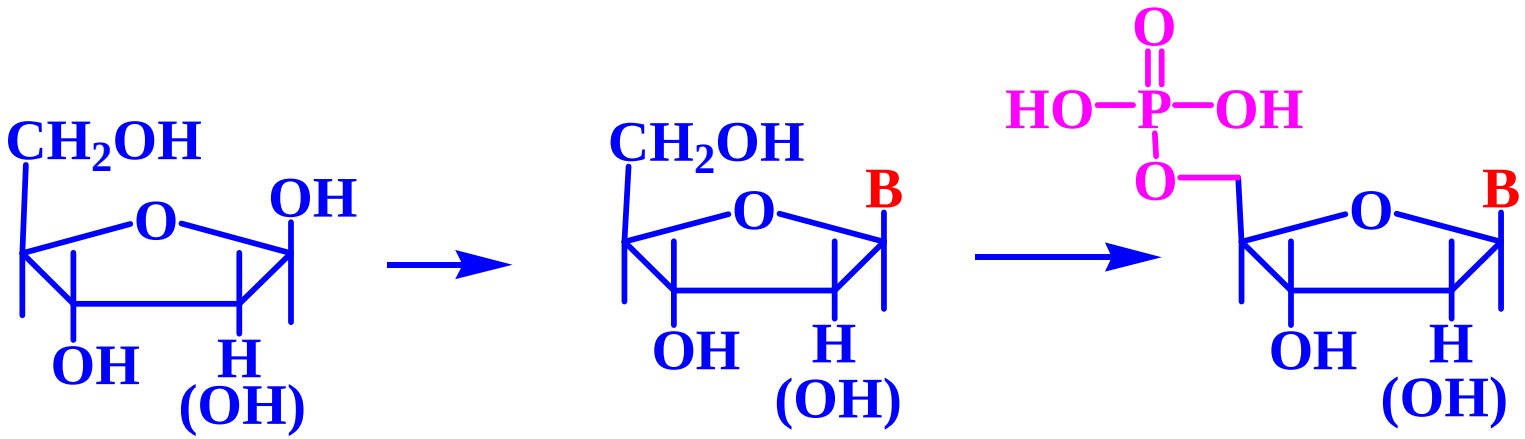
Organic Chem

§四、核酸

一、组成：

核苷酸 —缩水→ 核酸

核苷酸 = 核糖 + 杂环碱基 + 磷酸

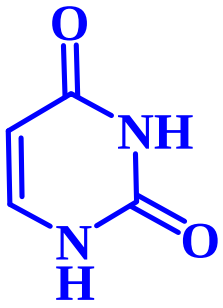


核糖　　核苷　　核苷酸

Organic Chem

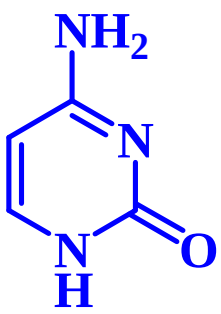
杂环碱基

嘧啶：



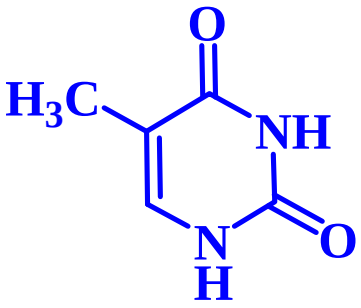
尿嘧啶

RNA



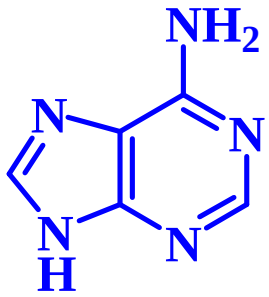
胞嘧啶

DNA

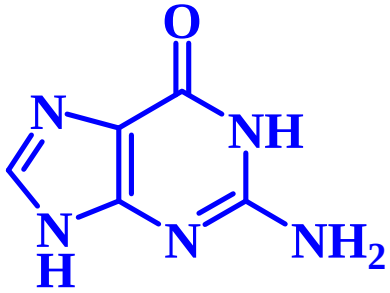


胸腺嘧啶

嘌呤

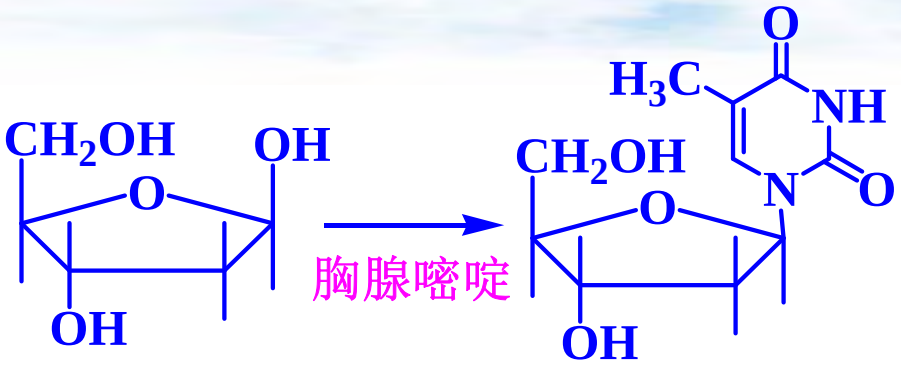


腺嘌呤

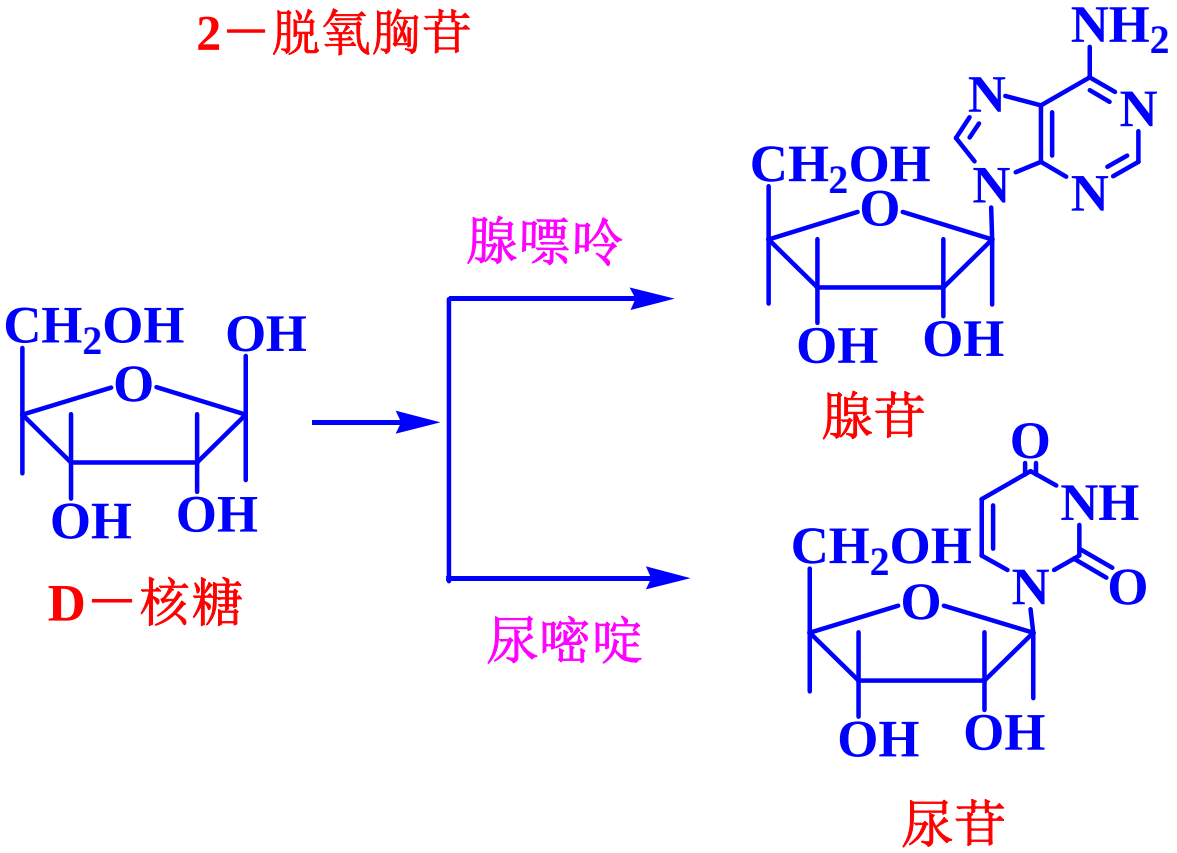


鸟嘌呤

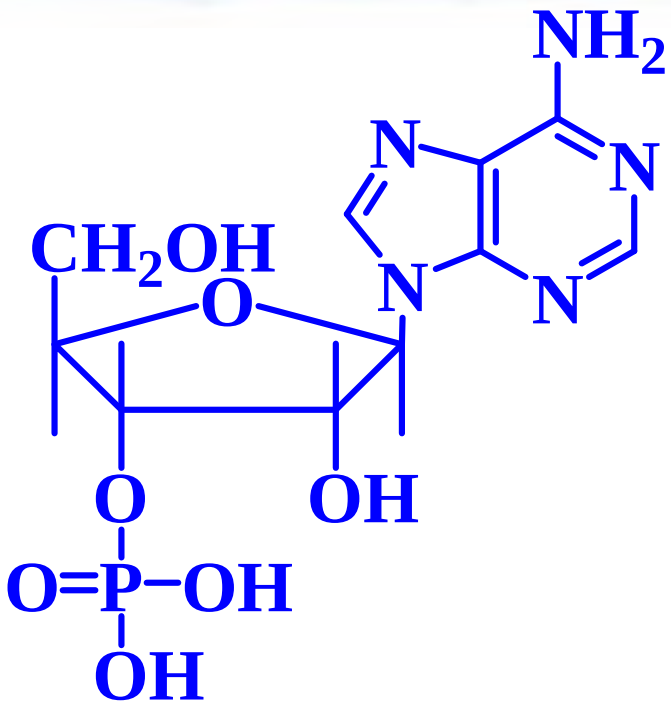
Organic Chem



2－脱 氧核糖　　2－脱氧胸苷

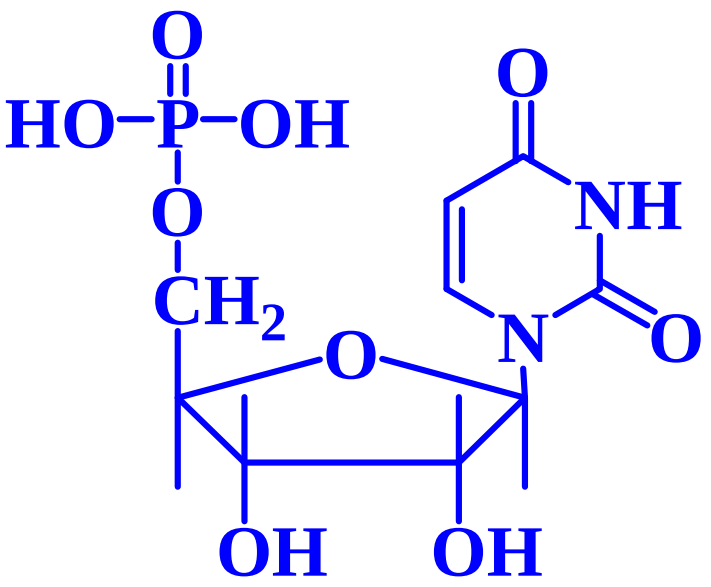


Organic Chem



3—腺嘌呤核苷酸

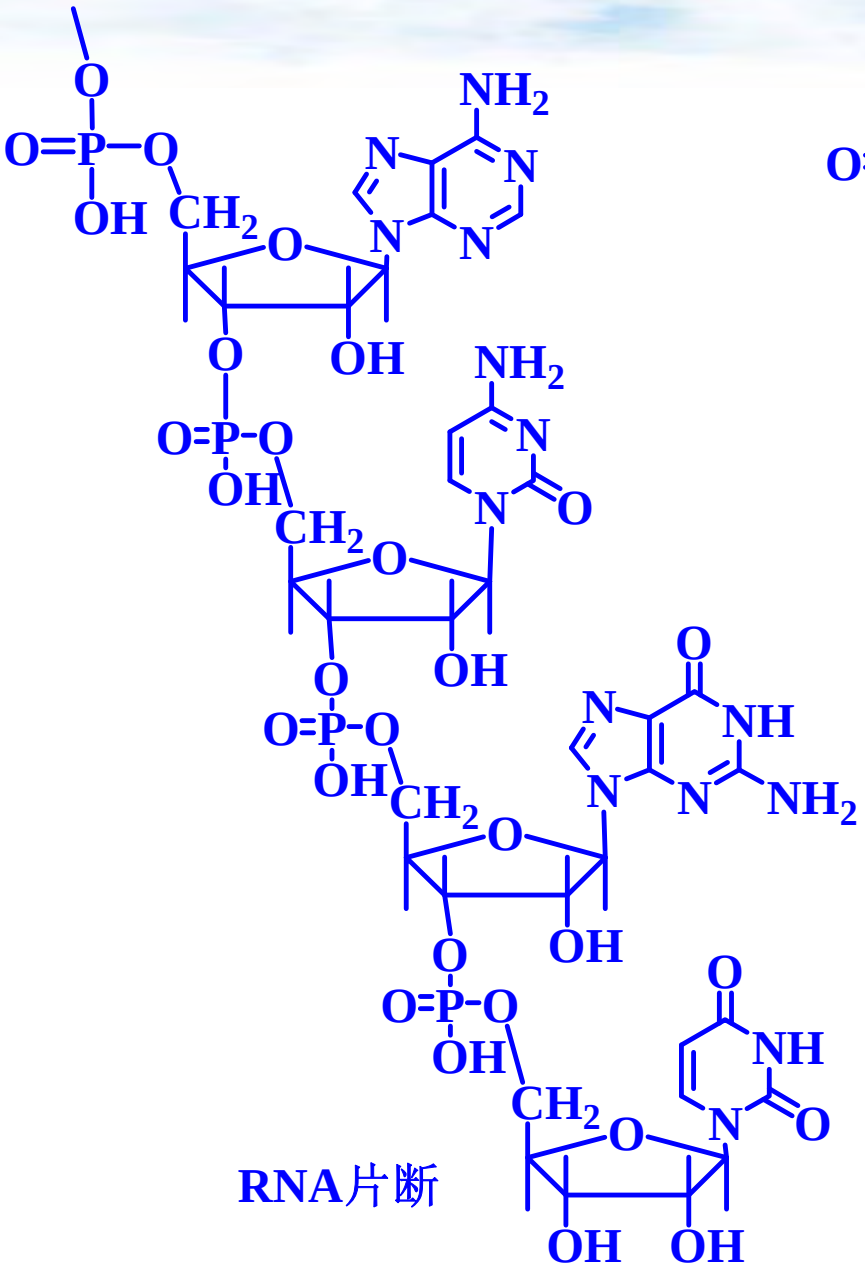
（3—腺苷酸）



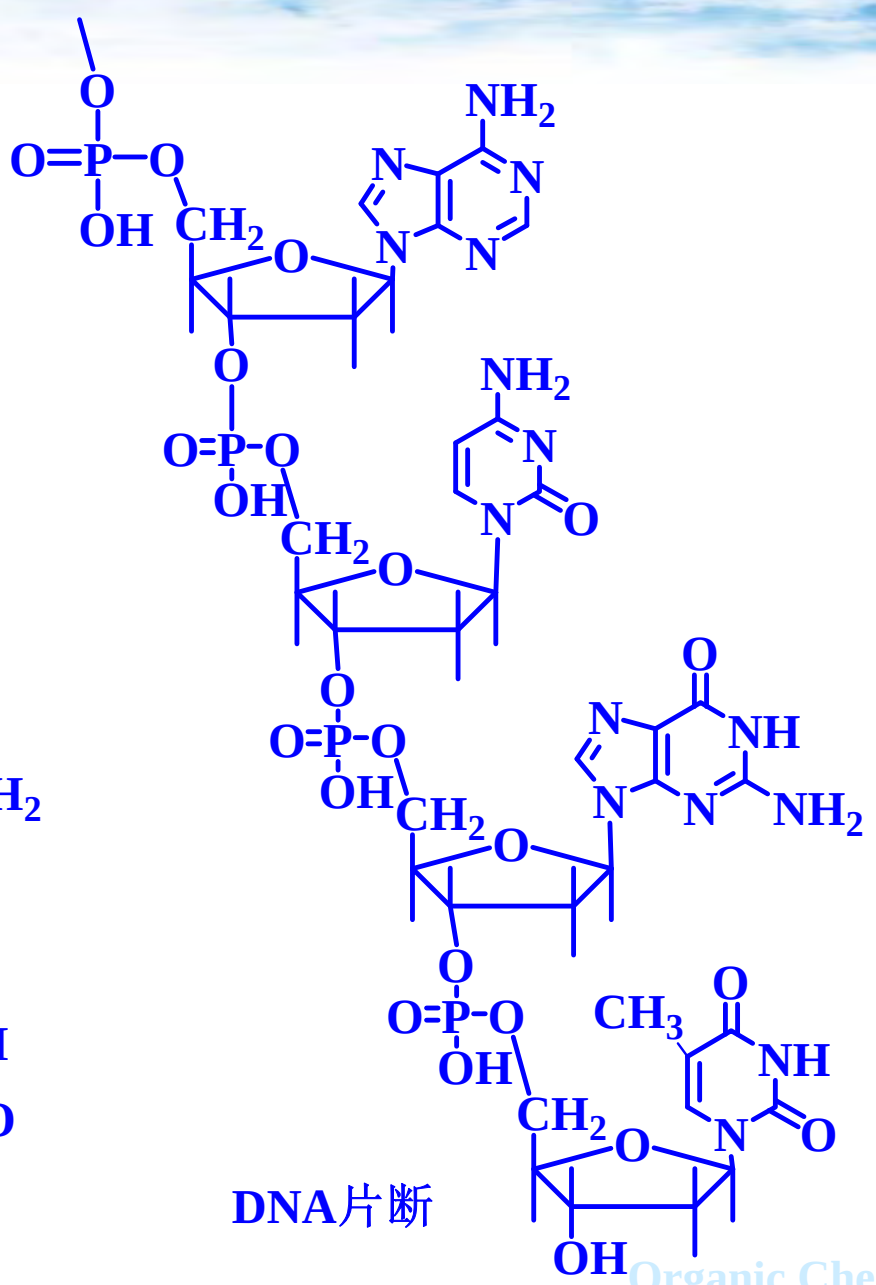
5-尿嘧啶核苷酸

（5—尿苷酸）

Organic Chem



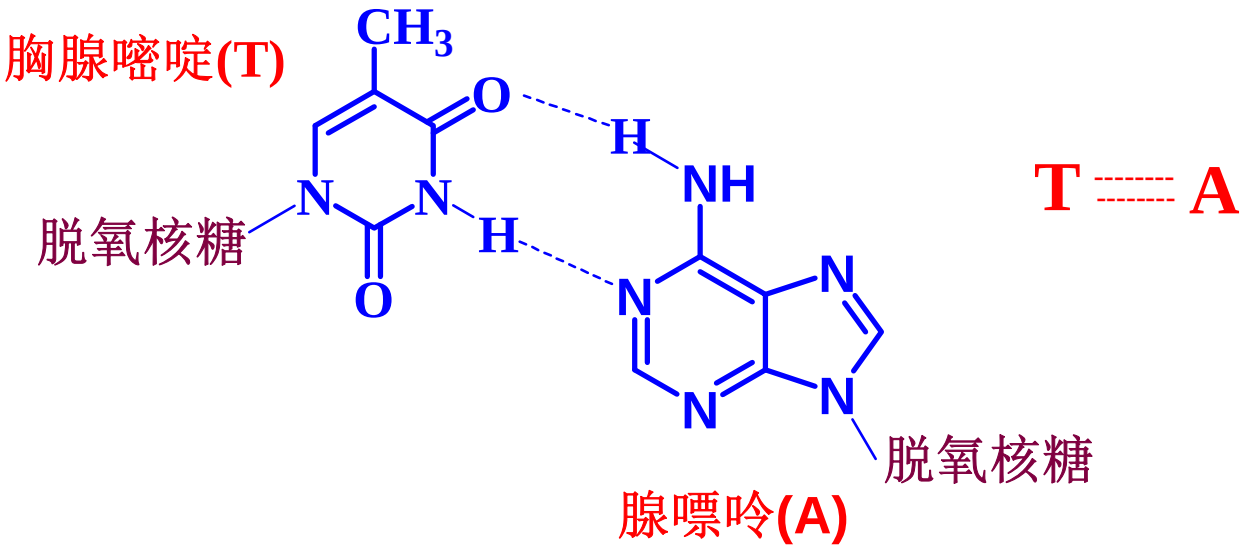
RNA片断

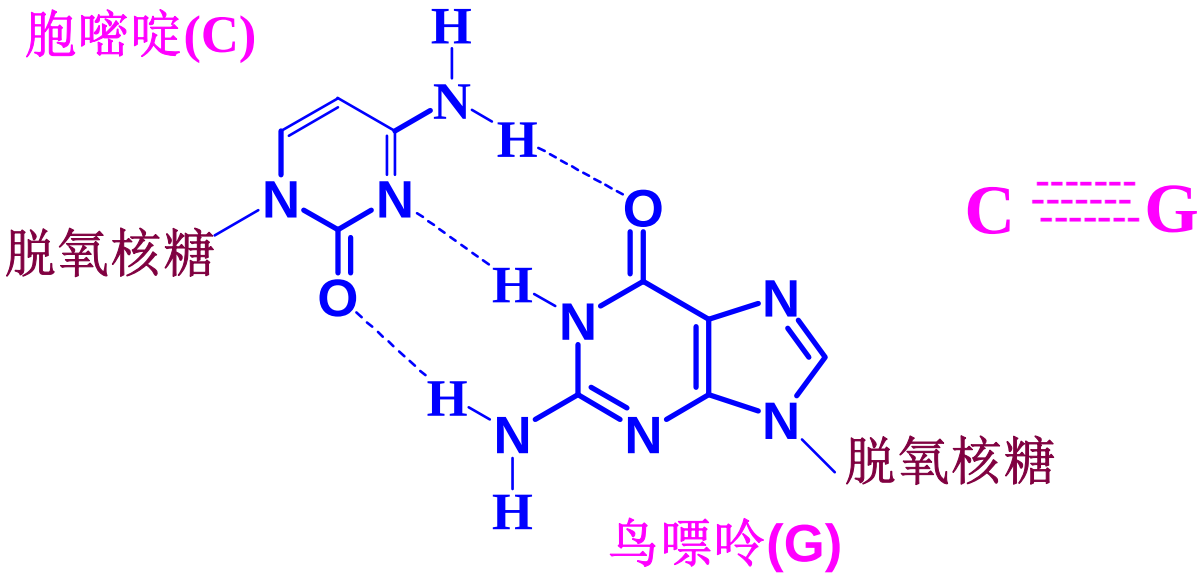


DNA片断

Organic Chem

双螺旋结构中的碱基配对

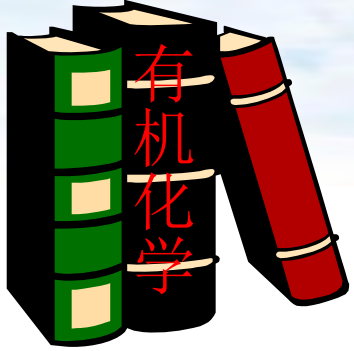




Organic Chem

The End of Chapter 19

Thanks for Your Attention



第二十 章

类脂化合物

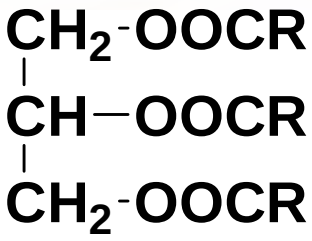
Lipids

University of Science and Technology of China

类脂化合物是油脂、蜡、磷脂、萜类以及甾族化合物等的总称

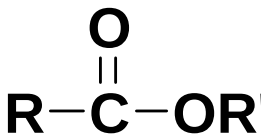
类脂

油脂



R为饱和烃——脂。C17：硬脂酸；C15：软脂酸
R为不饱和烃时——油

蜡

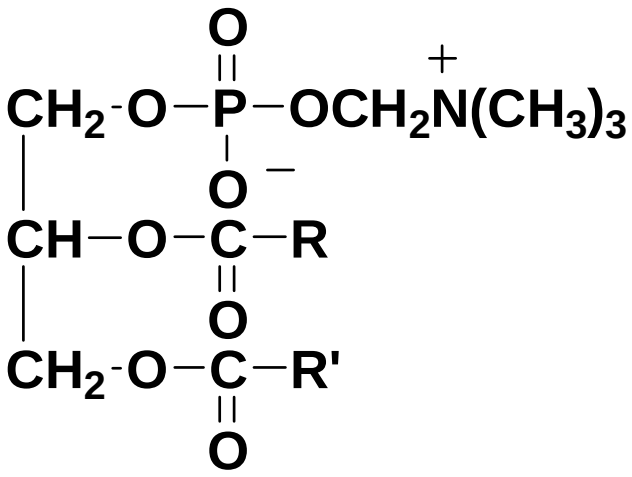


鲸　　虫　　蜂

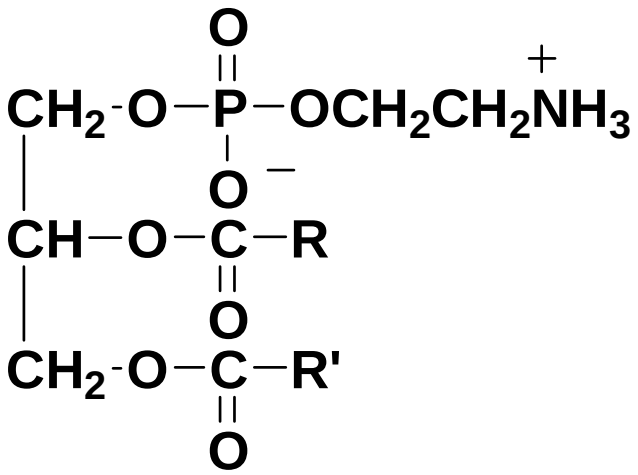
(高级脂肪酸，高级醇 。R'＝$C_{16}H_{33}$，$C_{25}H_{51}$，$C_{30}H_{61}$)

注意与石蜡区分（石蜡C26－30，长链饱和烃

磷脂



α－卵磷脂

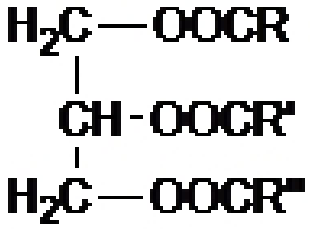


α－脑磷脂

Organic Chem

油脂

一、组成和结构：一般是偶数碳原子的高级脂肪酸甘油酯。



R、R'、R"可以相同，可以不同

二、物理性质

(1) 常温下呈液态为油，呈固态和半固态为脂。

(2) 比水轻，15℃时，比重在：0.9—0.98之间。

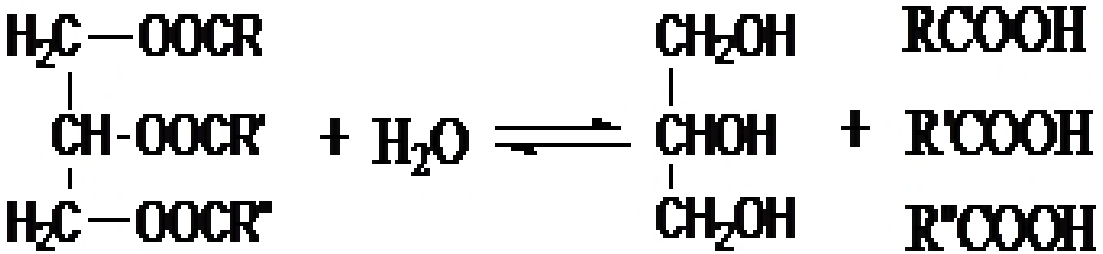
(3) 不溶于水，易溶于有机溶剂。

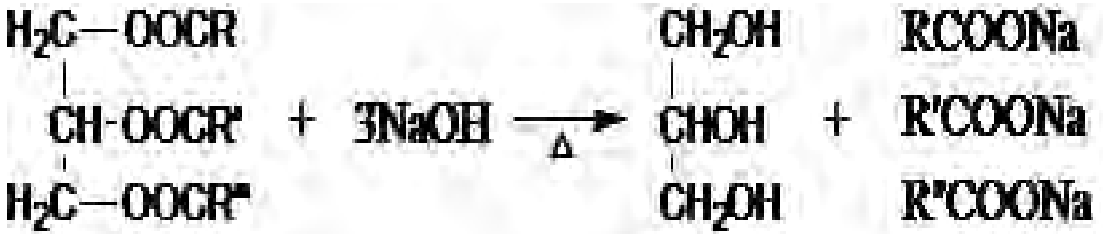
(4) 无固定的沸点和熔点。

Organic Chem

三、化学性质 具有酯的一般性质。

(1) 水解





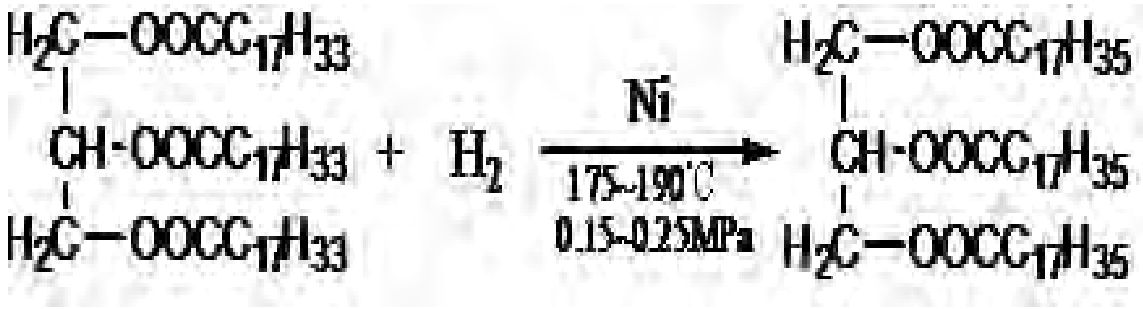
油脂的碱性水解反应称为皂化反应

皂化值：1克油脂皂化时所需的氢氧化钾的质量（单位为毫克）

——脂肪酸平均分子量的量度。X—大，m－小

Organic Chem

(2) 氢化反应（油脂的硬化）



碘值：对双键的加成**100g**油脂 / 碘 **Xg**，

——不饱和度的量度 。**X**一大，不饱和度也大

Organic Chem

(3)干性

碘值大于**130**的油涂成薄层，在空气中就逐渐变成了有韧性（弹性）的固态薄膜,油的这种性质称为油的干性。

		碘值
干 性 油：	结膜快	>130
半干性油：	结膜慢	100-130
不干性油：	不能结膜	<100

干性：

双键的个数，多——干性强

双键的位置，共轭——干性强

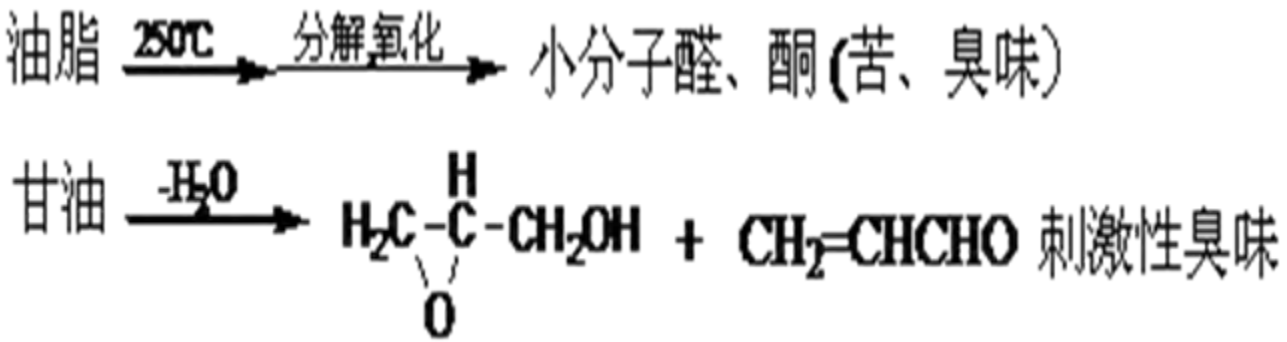
Organic Chem

(4) 酸败

油脂经长期储存，逐渐变质，产生异味，异臭，这叫做油脂的酸败。

酸值：中和1克油脂所需要的KOH的毫克数

(5) 高温下的变化

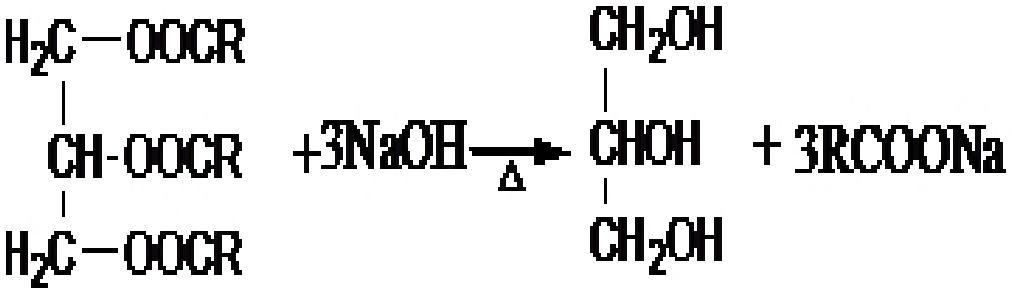


Organic Chem

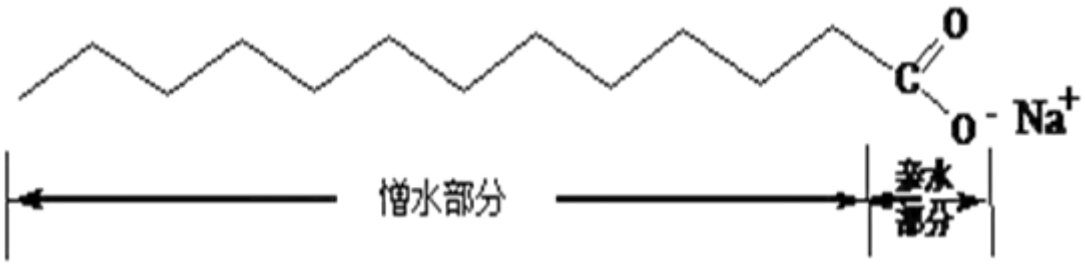
肥皂和合成洗涤剂

1．肥皂

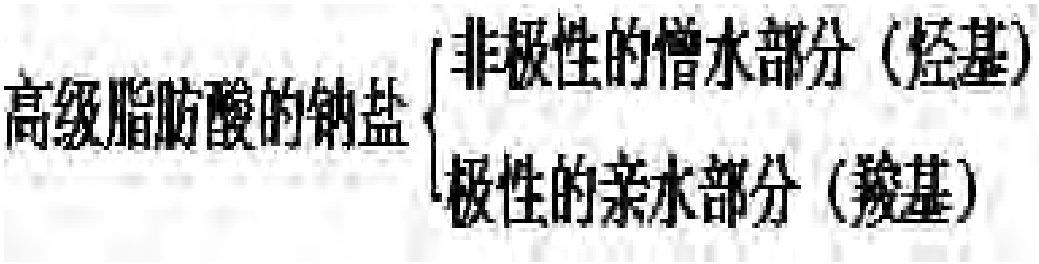
(1) 制备



(2)去污原理 —— 主要是一种胶体现象。



Organic Chem



a. 降低水表面的张力。

b.形成稳定的乳浊液。

·肥皂不宜在硬水中使用，以免形成不溶于水的脂肪酸钙和镁盐。

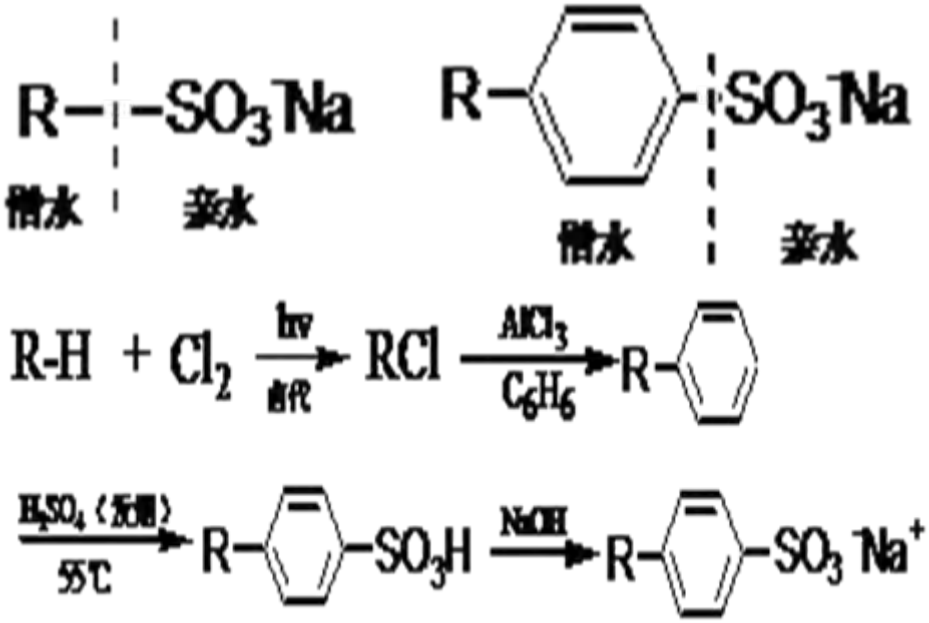
·肥皂不宜在酸性水中使用，以免生成难溶于水的脂肪酸。

·制造肥皂要耗用大量的食用油脂。

Organic Chem

2．合成洗涤剂

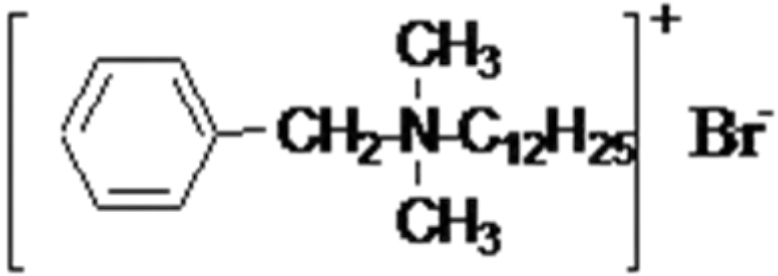
(1) 阴离子型洗涤剂



烃基一般在**C12**左右为好，过大使油溶性太强，水溶性相应减弱，太小又使油溶性减弱，水溶性增强，都直接影响洗涤剂的去污效果。

Organic Chem

(2) 阳离子型洗涤剂



溴化二甲基苄基十二烷基铵（是新洁尔灭的主要成分）。

阳离子洗涤剂去污能力较差，但是它们都具有杀灭细菌和霉菌的能力。

Organic Chem

蜡

1. 蜡是类脂的一种，存在于许多海生浮游生物中，也是某些动物羽毛、毛皮、植物的叶及果实的保护层。

2. 化学组成:它的化学成分是高级脂肪酸与高级饱和一元醇形成的酯。一般含 **24-26**个偶数碳原子的长链的脂肪酸和含有 **16-36**个偶数碳原子的长链脂肪醇组成的酯的混合物。

蜡中除高级脂肪酸的高级醇酯外，还含有少量游离脂肪酸、高级醇、酮和烃。

3.分类：根据其来源可分为动物蜡和植物蜡两类。

蜂蜡 $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$

软脂酸三十烷醇酯

软脂酸蜂花酯

鲸蜡 $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$

软脂酸鲸蜡酯

白蜡（虫蜡） $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$ ——— 四川特产

蜡酸蜡酯

Organic Chem

动物蜡有蜂蜡、虫蜡、鲸蜡、羊毛蜡。虫蜡也叫白蜡，是寄生于女贞树上的白蜡虫的分泌物。白蜡为我国特产，主要产地是四川。它的熔点高，硬度大。蜂蜡是由工蜂腹部的蜡腺分泌出来的蜡，是建造蜂窝的主要物质。鲸蜡是从巨头鲸脑部的油中冷却分离得到的。植物蜡有巴西棕榈蜡，存在于巴西棕榈叶中。

蜡比油脂硬而脆，稳定性大，不溶于水，溶于乙醚、苯等有机溶剂。在空气中不易变质，难于皂化，在体内不能被脂肪酶所水解，故无营养价值。

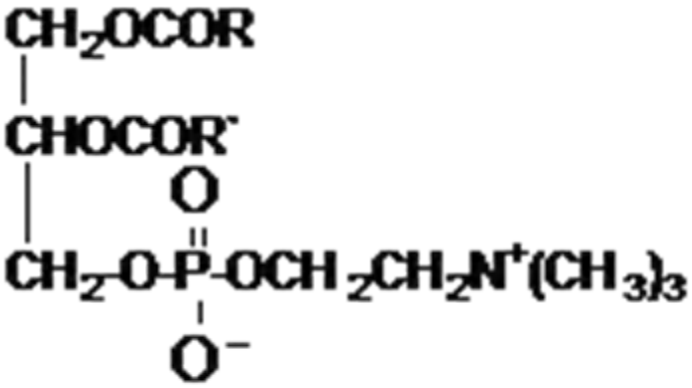
Organic Chem

植物的果实、幼枝和叶的表面常有一层蜡起保护作用，以减少水分蒸腾，也可以避免外伤和传染病。此外，蜡对鸟和动物的表面防水方面起着重要的作用。蜡还用来制造蜡纸、软膏、鞋油、上光剂、地板蜡、润滑油等。

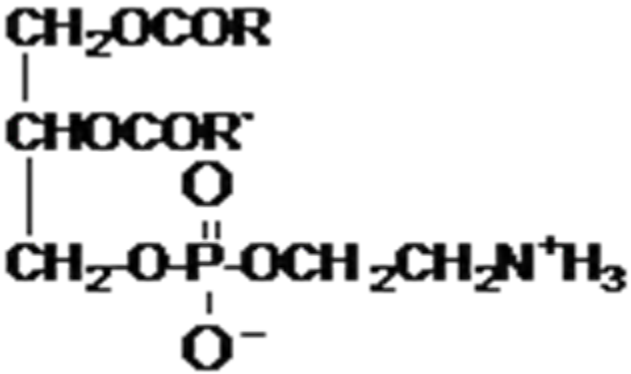
值得注意的是：蜡和石蜡不能混淆，石蜡是石油中得到的直链烷烃（含有**26~30**个碳原子）的混合物,它们的物态、物性相近，而化学性质完全不同。

磷脂

磷脂含磷酸的类脂称为磷脂其中最重要的是脑磷脂和卵磷脂。



α -卵磷脂



α -脑磷脂

Organic Chem

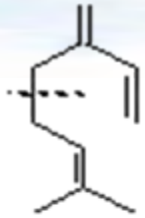
萜类化合物

一、萜的涵义分类、命名和异戊二烯规律

1.涵义:分子中含**C10**以上，且组成为**5**的倍数的烃类化合物称为萜类。 因分子中含有双键，所以，萜类化合物又称为萜烯类化合物。

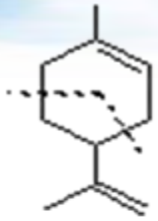
2. 异戊二烯规律**:**萜类分子在结构上的共同点是分子中的碳原子数都是**5**的整倍数**,** 碳干骨骼可以看成是由若干个异戊二烯单位以头尾相接而成的

例如**:**



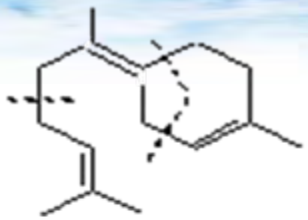
月桂烯

（存在于月桂子油等中）



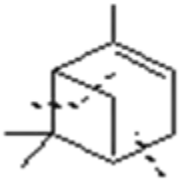
对薄荷烯

（存在于柠檬、橘子中）



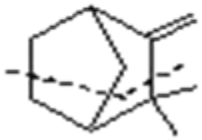
罗烯

（存在于罗油中）



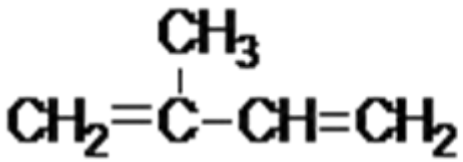
松节油（α蒎烯）

（存在于松节油等中）

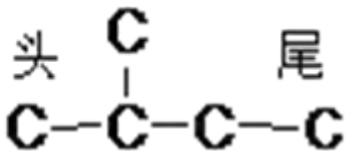


异松烯

（存在于罗油、冷杉等中）



异戊二烯



异戊二烯单位

这种结构特点叫做萜类化合物的异戊二烯规律

Organic Chem

3．分类

萜类化合物中异戊二烯单位可相连成链状化合物，也可连成环状化合物。

根据组成分子的异戊二烯单位的数目可将萜分成以下几类：

1）单萜： 含有两个异戊二烯单位。它包含开链单萜，单环萜，二环单萜三种。

2）倍半萜： 含有三个异戊二烯单位的萜。

3）双萜： 含有四个异戊二烯单位的萜。

4）三萜： 含有六个异戊二烯单位的萜。

5）四萜： 含有八个异戊二烯单位的萜。

这些萜类和单萜一样，也有开链和成环之分。

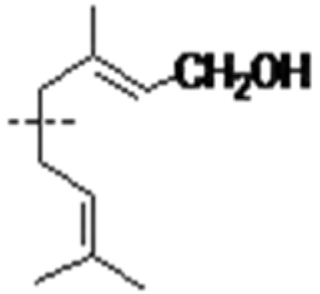
4.命名

IUPAC规定的系统命名法，较生辟，多接触才能熟练。我国一律按英文俗名意译，在接上“烷”、“烯”、‘醇“等类名而成。习惯常用用俗名如樟脑，薄荷醇等。

Organic Chem

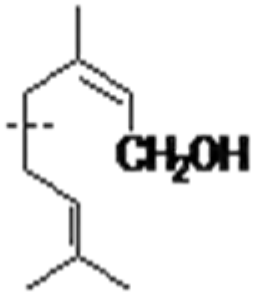
二、单萜

1、 开链单萜



牻牛儿苗醇（香叶醇）

b.p 230℃



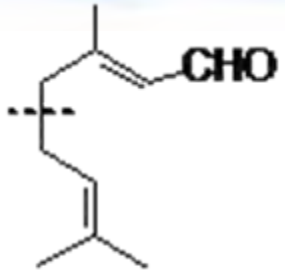
橙花油醇

b.p 226.7℃

互为几何异构体，存在于玫瑰油、橙花油、香茅油中，为无色、有玫瑰香气的液体，是作香料的重要原料。

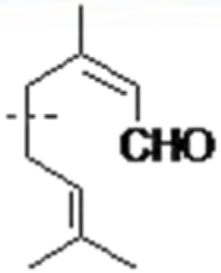
当蜜蜂发现食物时，它便分泌出香叶醇以吸引其它蜜蜂，因此，香叶醇也是一种昆虫外激素。

Organic Chem



柠檬醛 a

牻牛儿苗醛或香叶醛

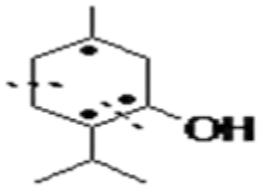


柠檬醛 b

橙花醛

存在于柠檬草油、橘子油中，有很强的柠檬香气，是用于配制柠檬香精的重要原料，也是合成维生素 的重要原料。

2、单环单萜



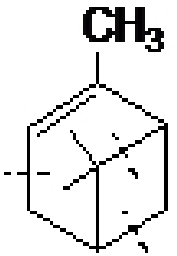
薄荷醇

m.p 43℃，b.p 213.5℃, 存在于薄荷油中，低熔点固体，具有芳香凉爽气味，有杀菌、防腐作用，并有局部止痛的效力。用于医药、化妆品及食品工业中，如清凉油、牙膏、糖果、烟酒等。

薄荷醇分子中有三个手性碳原子，故有四个外消旋体。即(±)-薄荷醇、(±)-新薄荷醇、(±)-异薄荷醇、(±)-新异薄荷醇。天然的薄荷醇是左旋的薄荷醇。

Organic Chem

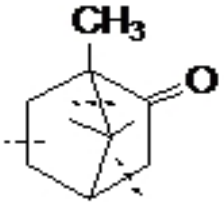
3、 双环单萜



α－蒎烯

α－蒎烯是松节油的主要成分（80%）用作油漆、蜡等的溶剂，是合成冰片、樟脑等的重要化工原料。

b.p 156 ℃



莰酮（樟脑）

m.p 179 ℃

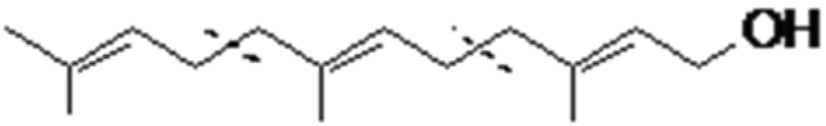
b.p 209 ℃

重要存在于樟脑树中，为无色闪光结晶，易升华，有愉快香味。樟脑气味有驱虫作用，可用于毛料衣物的纺蛀剂。在医药上用作强化剂以及配制十滴水、清凉油等。

Organic Chem

三、 倍半萜

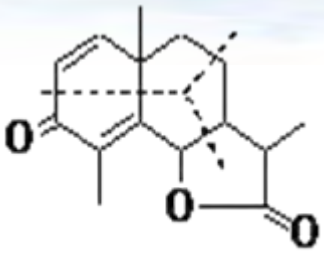
倍半萜是有三个异戊二烯单位连接而构成的，它也有链状和环状的。如金合欢醇、山道年等均属于倍半萜。



金合欢醇

无色粘稠液体，**b**.P 125℃/66.5Pa，有铃兰气味，存在于玫瑰油、茉莉油、合金欢油及橙花油中。是一种珍贵的香料，用于配制高级香精；有保幼激素活性，用于抑制昆虫的变态和性成熟，即幼虫不能成蛹，蛹不能成蛾，蛾不产卵。其十万分之一浓度的水溶液即可阻止蚊的成虫出现，对虱子也有致死作用。

Organic Chem

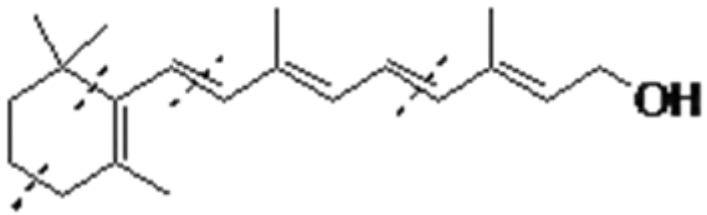


山道年

是由山道年花蕾中提取出的无色结晶 **m. p170℃**, 不溶于水，易溶于有机溶剂。过去是医药上常用的驱蛔虫药，其作用是使蛔虫麻痹而被排除体外，但对人也有危害。

四、其它萜类

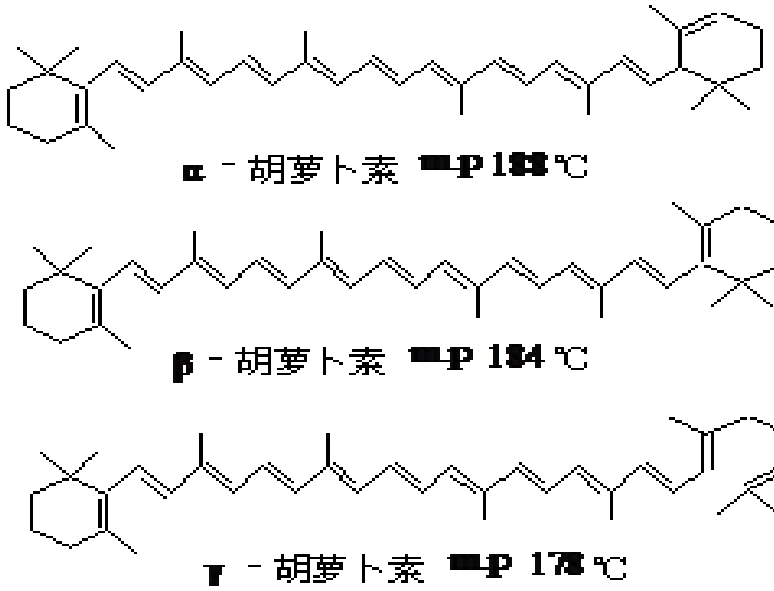
1、维生素A1



维生素 A (A_1)

Organic Chem

2、胡萝卜类色素



15%

85%

0.1%

广泛存在于植物的叶、茎、和果实及动物的乳汁和脂肪中，β-体最重要（生理活性最强）。

Organic Chem

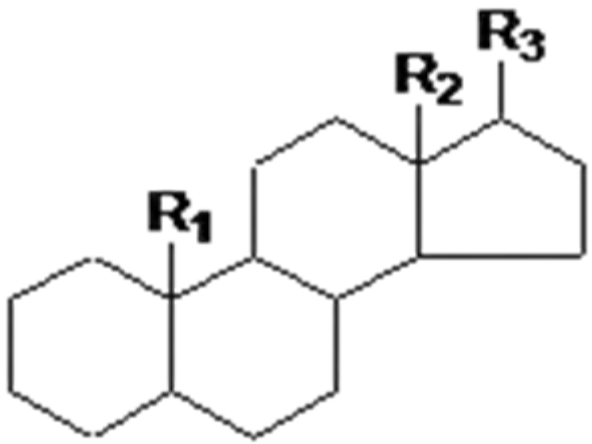
甾族化合物

甾族化合物广泛存在于动植物组织内，并在动植物生命活动中起着重要的作用。

一、甾族化合物的结构和命名

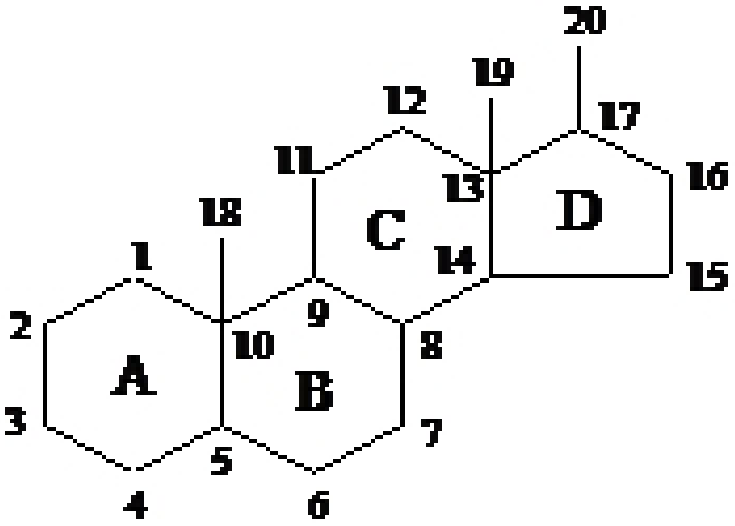
1．基本结构

甾类化合物分子中，都含有一个叫甾核的四环碳骨架，环上一般带有三个侧链其通式为



Organic Chem

四个环用A、B、C、D编号，碳原子也按固定顺序用阿拉伯数字编号。如下图：

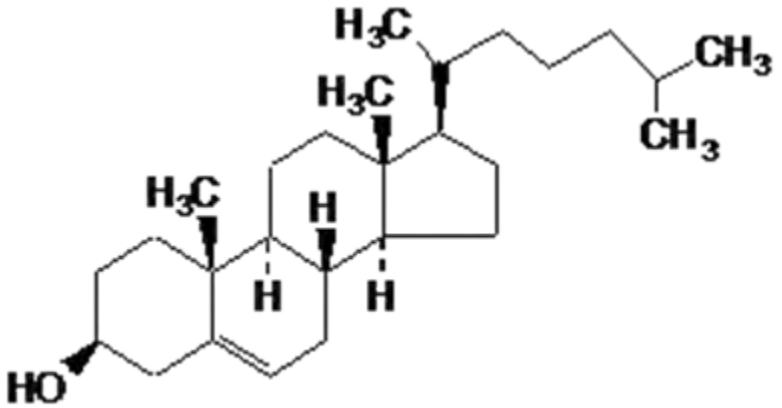


二、几种重要的甾族化合物

1．甾醇

1）胆甾醇（胆固醇）

胆甾醇是最早发现的一个甾体化合物，存在于人及动物的血液、脂肪、脑髓及神经组织中。

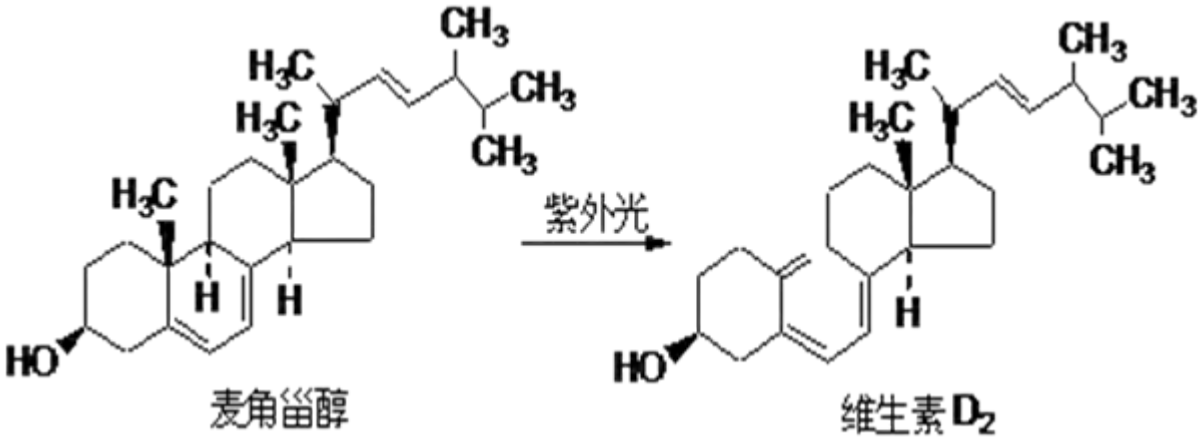


胆甾醇

Organic Chem

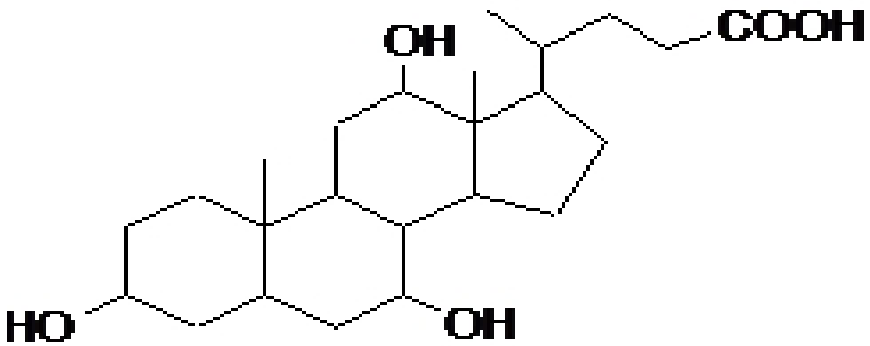
麦角甾醇

麦角甾醇是一种植物甾醇，最初是从麦角中得到的，但在酵母中更易得到。麦角甾醇经日光照射后，**B**环开环而成前钙化醇，前钙化醇加热后形成维生素$\mathbf{D_2}$（即钙化醇）。



Organic Chem

2.胆汁酸



胆甾酸

Organic Chem

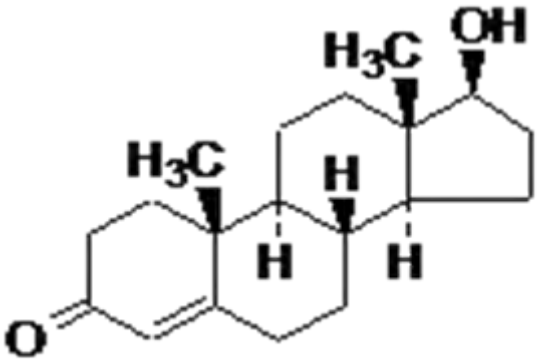
3. 甾族激素

激素是由动物体内各种内分泌腺分泌的一类具有生理活性的化合物，激素可根据化学结构分为两大类：一类为含氮激素，她包括胺、氨基酸、多肽和蛋白质；另一类即为甾族化合物。

1）性激素

性激素是高等动物性腺的分泌物，能控制性生理、促进动物发育、维持第二性征（如声音、体形等）的作用。它们的生理作用很强，很少量就能产生极大的影响。

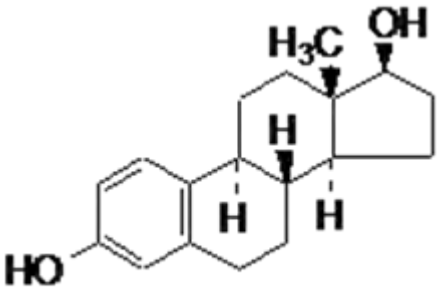
例如：



睾丸酮素

Organic Chem

睾丸酮素是睾丸分泌的一种雄性激素，有促进肌肉生长，声音变低沉等第二性征的作用，它是由胆甾醇生成的，并且是雌二醇生物合成的前体。

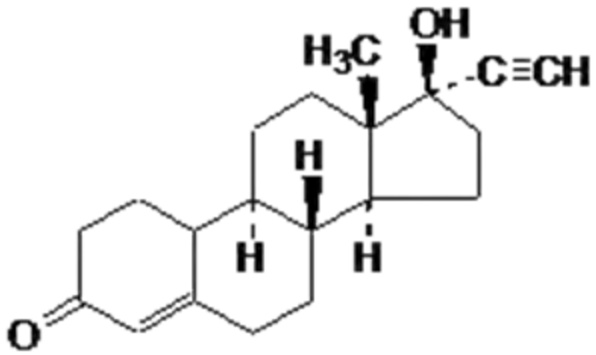


雌二醇

雌二醇为卵巢的分泌物，对雌性的第二性征的发育起主要作用。动物体内分泌的睾酮和雌二醇的量极少，为了进行科学研究，从4吨猪卵巢只提取到0.012g雌二醇。

Organic Chem

孕甾酮的生理功能是在月经期的某 一阶段及妊娠中抑制排卵。临床上用于治疗习惯性子宫功能性出血、痛经及月经失调等。



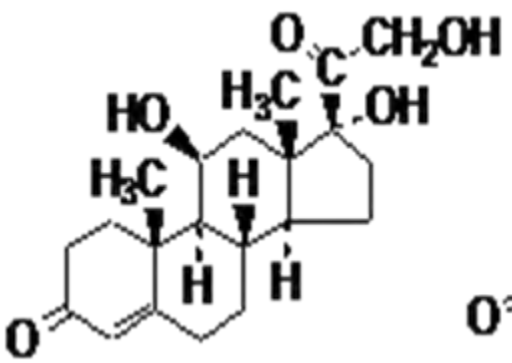
炔诺酮

炔诺酮是一种合成的女用口服避孕药，在计划生育中有重要作用。

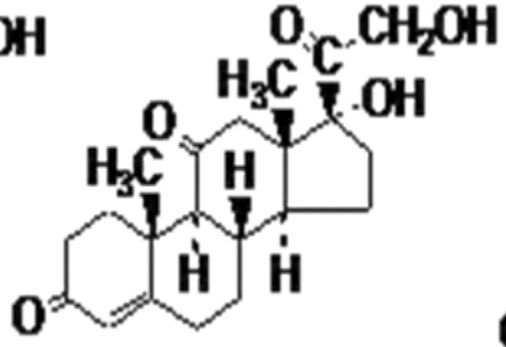
Organic Chem

2）肾上腺皮质激素

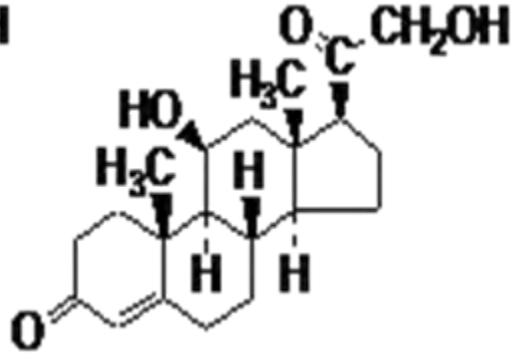
肾上腺皮质激素是哺乳动物肾上腺皮质分泌的激素，皮质激素的重要功能皮质醇、可的松、皮质甾酮等皆此类中重要的激素。



皮质醇



可的松

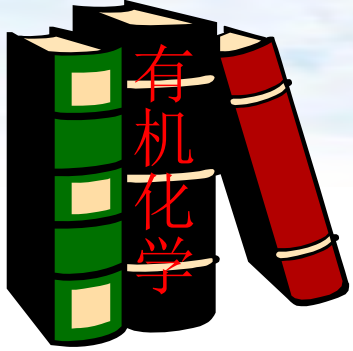


皮质甾酮

Organic Chem

The End of Chapter 20

Thanks for Your Attention



第二十一章

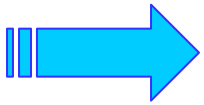
有 机 合 成

Organic synthesis

University of Science and Technology of China

§一、重要性和基本要求

有机合成是一切有机研究的基础—合成样品，才有可能进行各种研究 。



构效关系
理论有机

往往合成一类新化合物，便开辟了一个新的研究领域：

冠醚的合成→冠醚化学：穴状、笼状、套环、配位化合物，生物、药物中的受体理论

巴基球的合成→ 富勒烯化学：碳纳米管，碳纳米球……

C_{60}，C_{70}……

新药开发： 平均6000个新化合物，才能筛选出一种新药。

“化 学 创 造 自己的 研 究 对 象”

复杂天然化合物的总合成 → 代表了有机合成的最高水平

多位诺贝尔奖获得者都是复杂天然化合物总合成的大师:

如：

Woodward . R . B (1965) : Vitamin B_{12} —VB_{12} (1973)

Erythonolide (红霉素A) (1981)

Corey . E . J . (1990) : $PGF_{2\alpha}$; PGE_2……

Nicolaou . K . C : Taxol (紫杉醇)(1994). Brevetoxinl

个别、单一的反应—— 组合起来用于合成某一目标化合物.

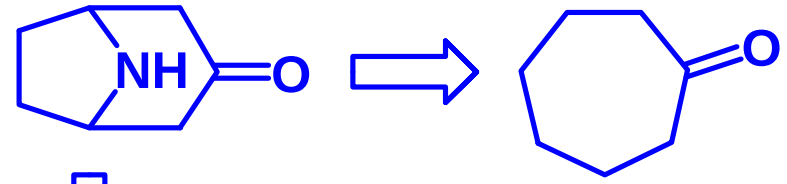
学

用

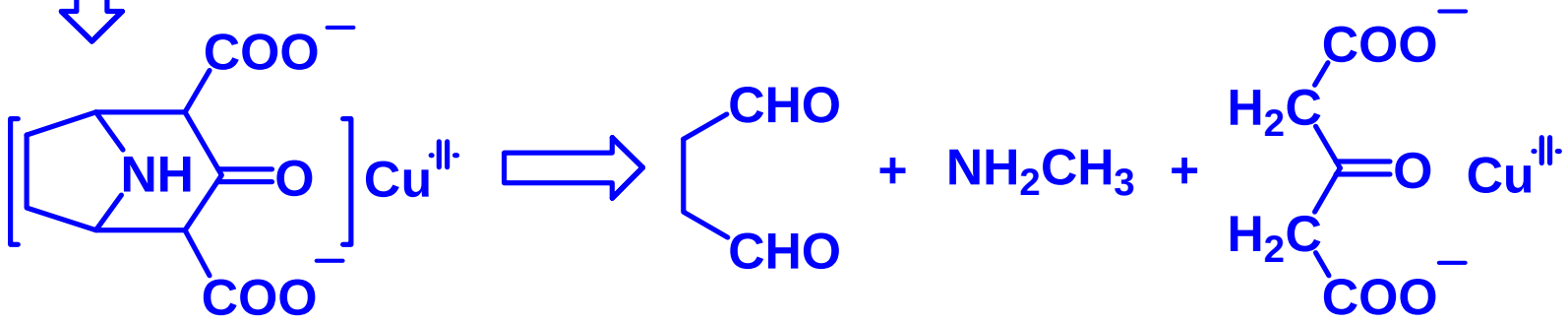
许多结构复杂的天然化合物已相继被合成，像海葵毒素(含**68**个手性中心)都能立体选择性合成。**(1994 . Y .Kishi)**，

设计合理的合成路线：

例：颠茄酮的合成.



17步，总产率为0.75% . Willstätter (1896)



总收率90%，（1917，R . Robinson）

好的合成路线的要求：

1、 步骤少（多则总产率低、时间、原材料消耗多）；

2、产率高 （副反应少，分离简便）；

3、原料便宜易得；

4、反应条件、设备易于实现；

5* 符合绿色化学要求： 原子经济性， 无毒或少毒，污染尽可能少。

§二、合成设计的基本任务

构筑特定结构 { 碳骨架 / 功能团种类和位置 / 立体构型 } 的化合物

一、合成合适的碳骨架：

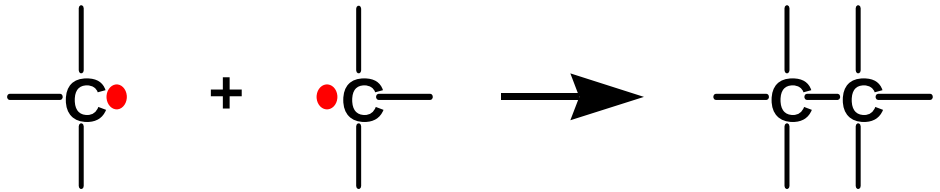
碳链增长—最主要（由小分子→ 大分子）；

碳链缩短—有时也用到（如大的化合物天然或合成易得）；

成　　环—对环状化合物是关键；
（重 排）

1、碳链的增长：(现有的反应从机理上分三类)

自由基反应：



太活泼，难于定向控制— 合成应用较少

离 子 反 应 ：

电子受体 电子给体
（亲电） （亲核）

协 同 反 应 ： 环加成的重要方法。

Organic Chem

用于形成新的C－C键的反应：

（1）、亲核取代：

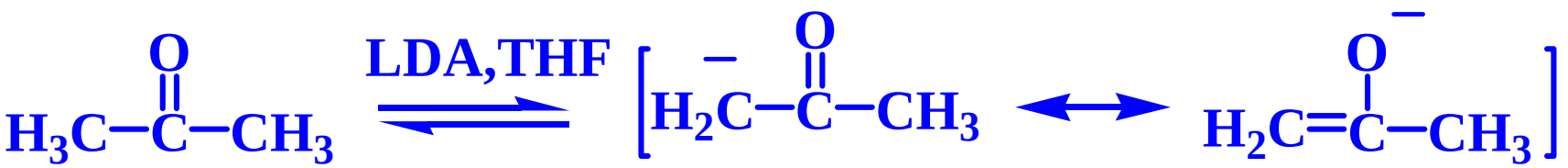
电子给体（亲核试剂）：碳负离子或潜在的碳负离子都是金属化合物（由卤代烃，端炔制备）

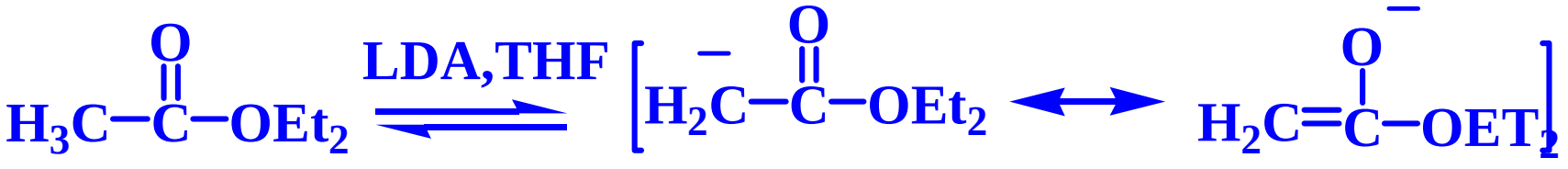
如：

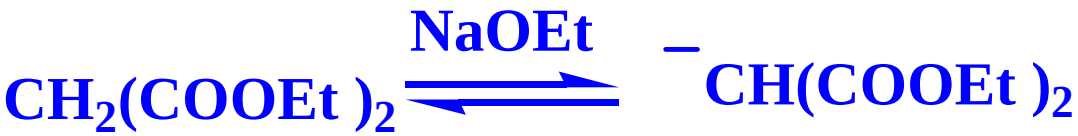
格氏试剂	RMgBr
烷基锂	RLi
烷基铜锂	R_2CuLi
金属炔化物	RC三C^- ^+MgX（^+Na）

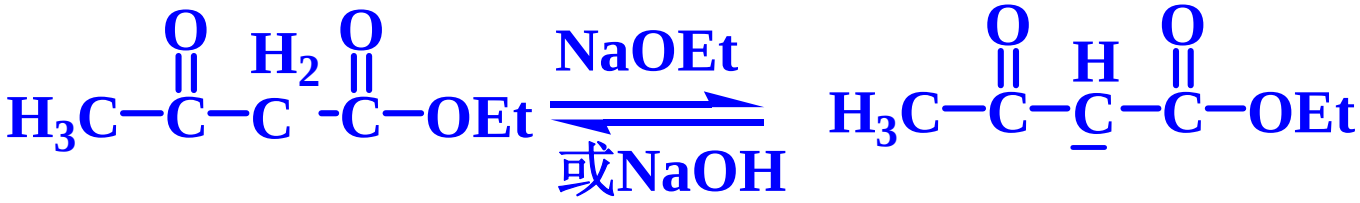
吸电子基α－位上的H在碱存在下

转变成烯醇盐电子给体：

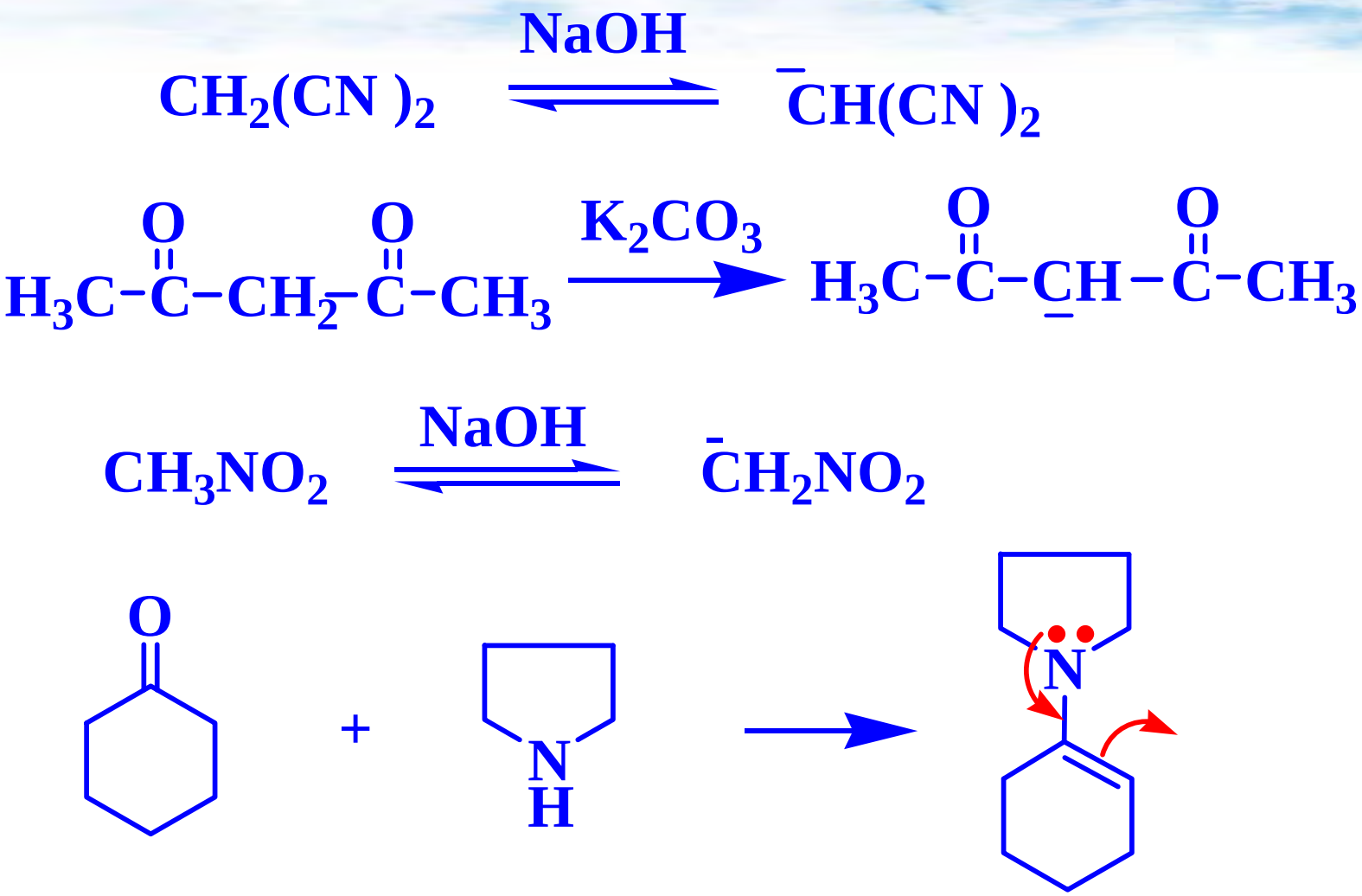








Organic Chem

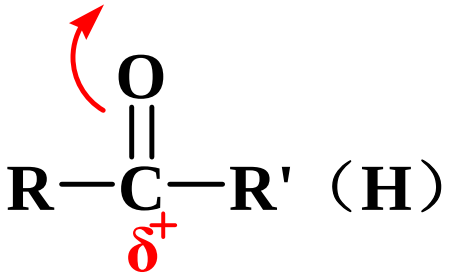


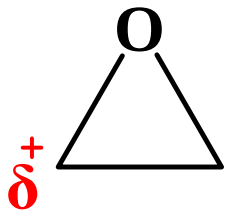
为了保证烯醇盐有足够的浓度，必须根据α－H活性大小，选择合适的碱。

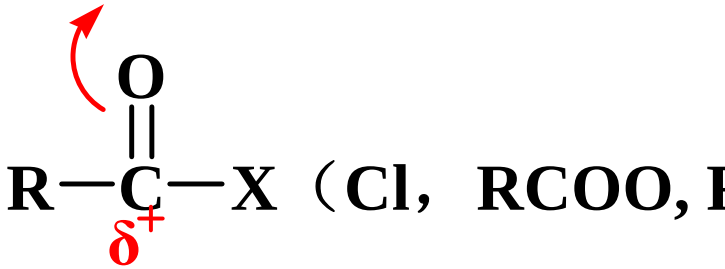
Organic Chem

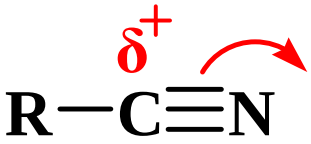
电子受体：

X＝Cl，Br， OTs等





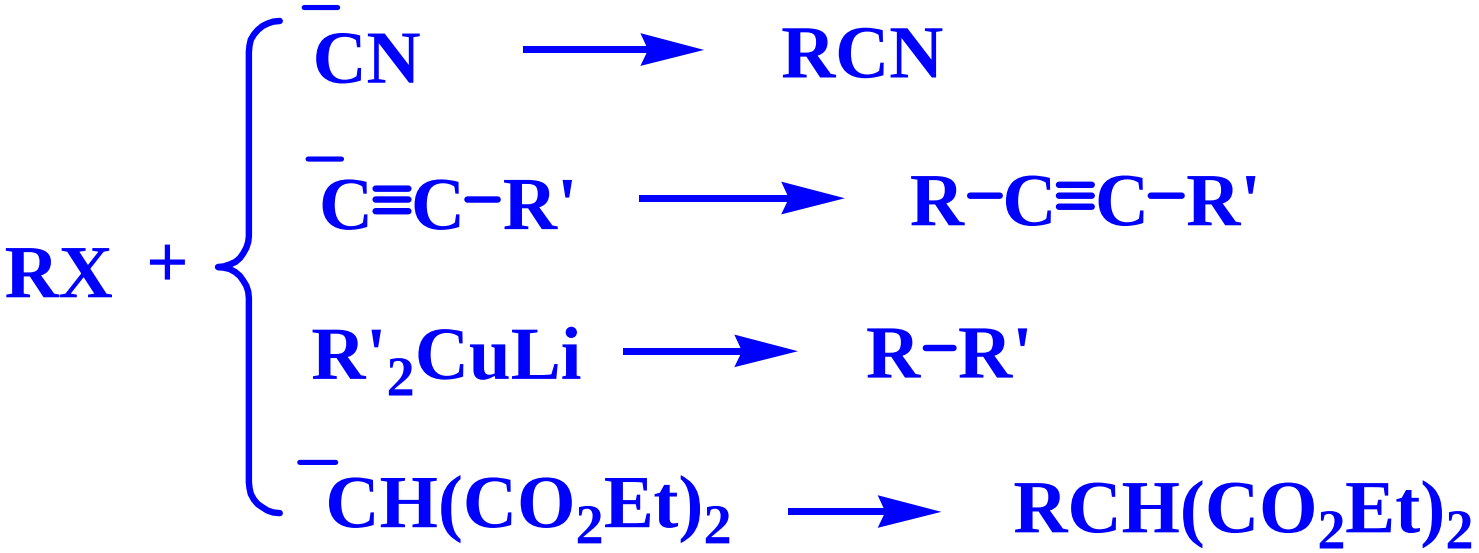




Organic Chem

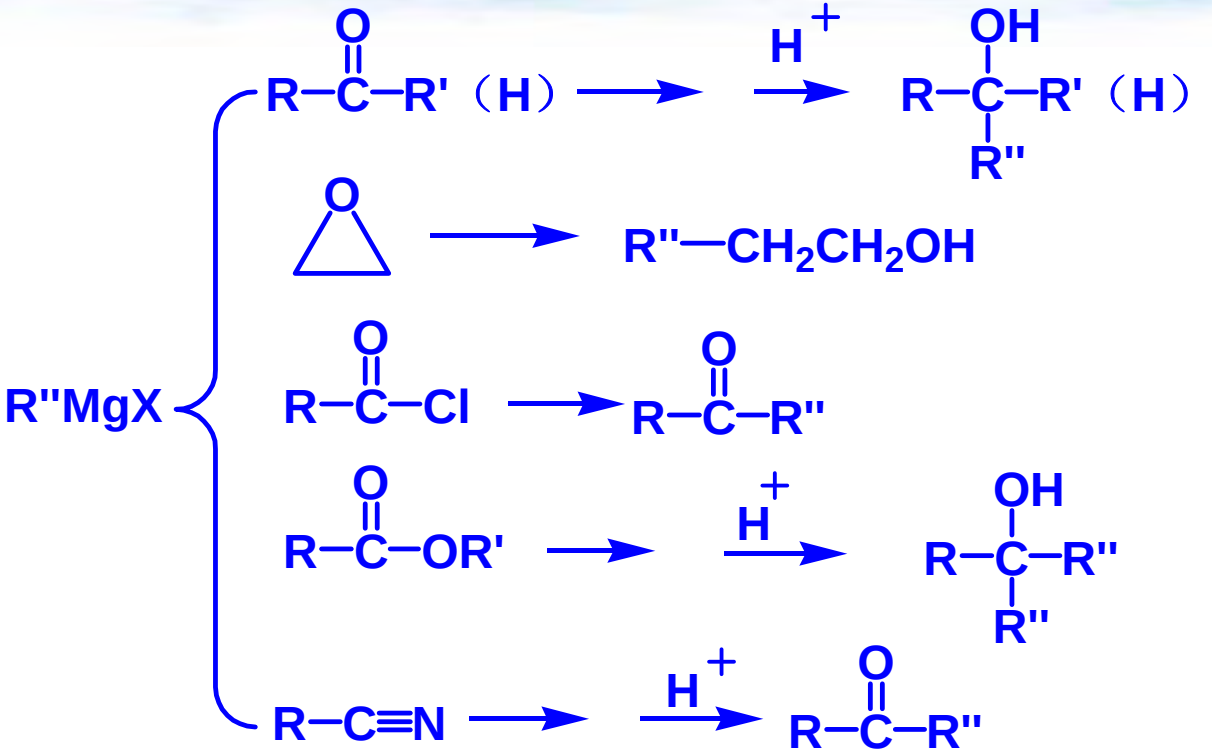
生成新的 C－C 键的反应：

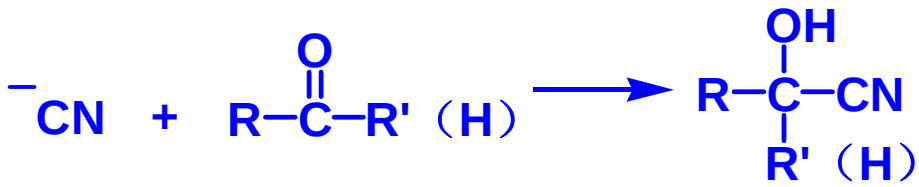
（1）、亲核取代：

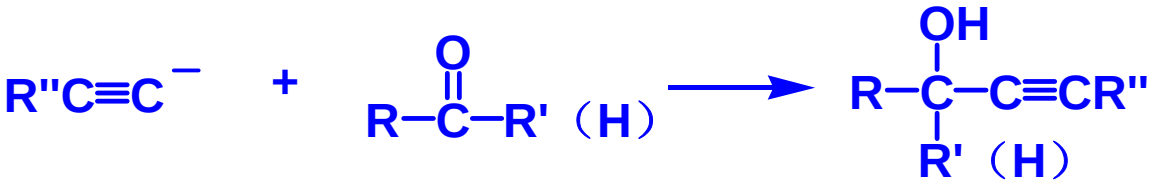


Organic Chem

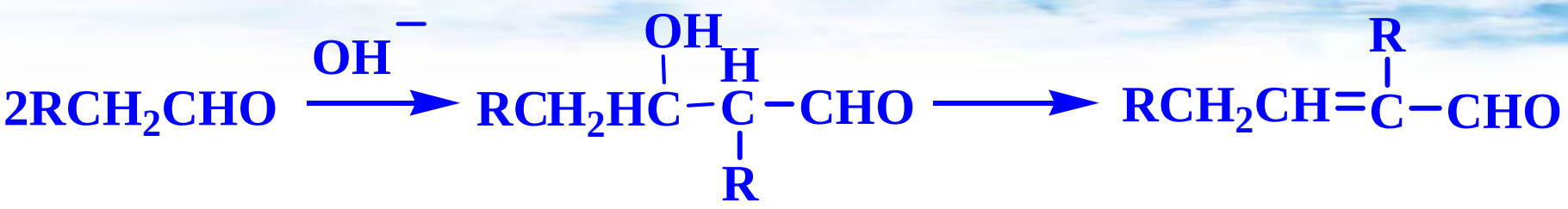
（2）、负碳离子对羰基的亲核加成

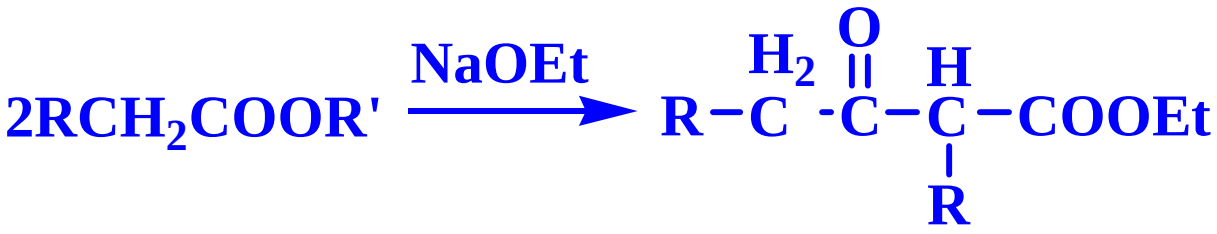


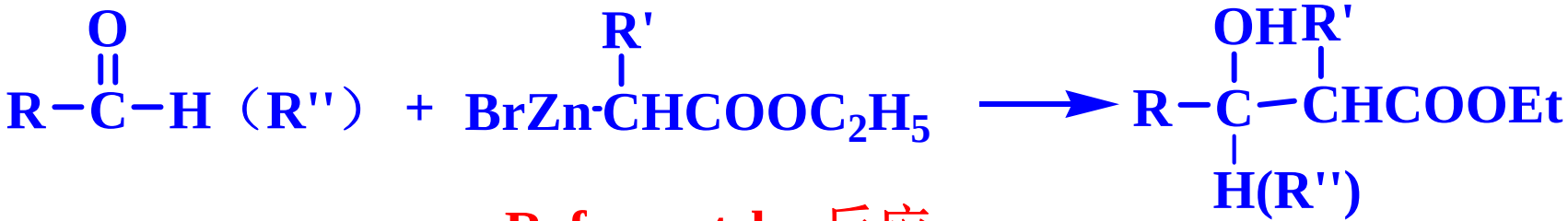




Organic Chem



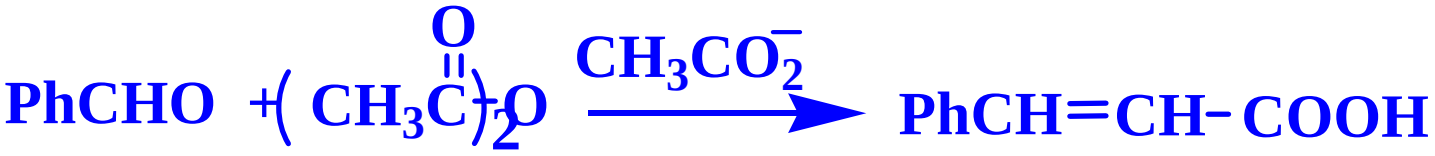




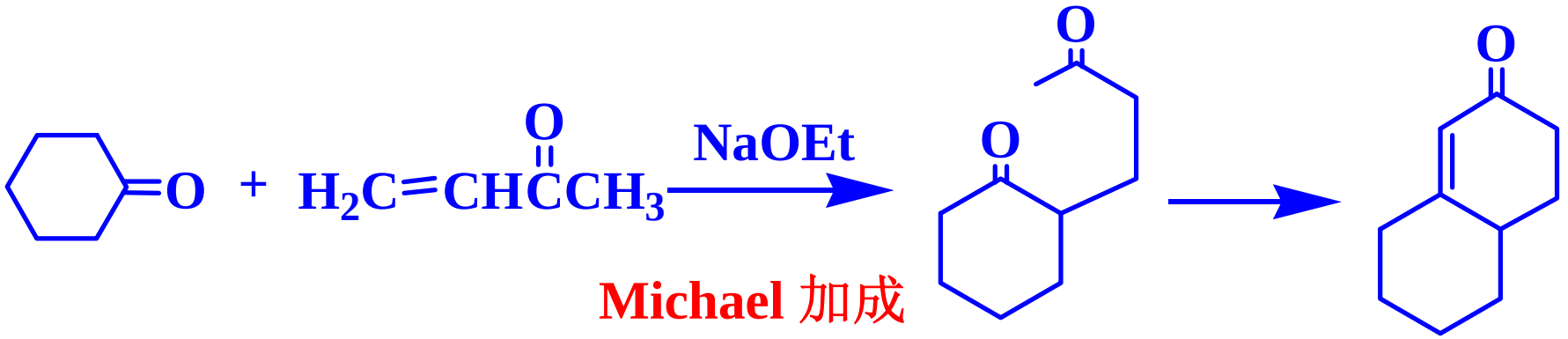
Reformatsky 反应

Knoevenagel 反应

Organic Chem



Perkin反应



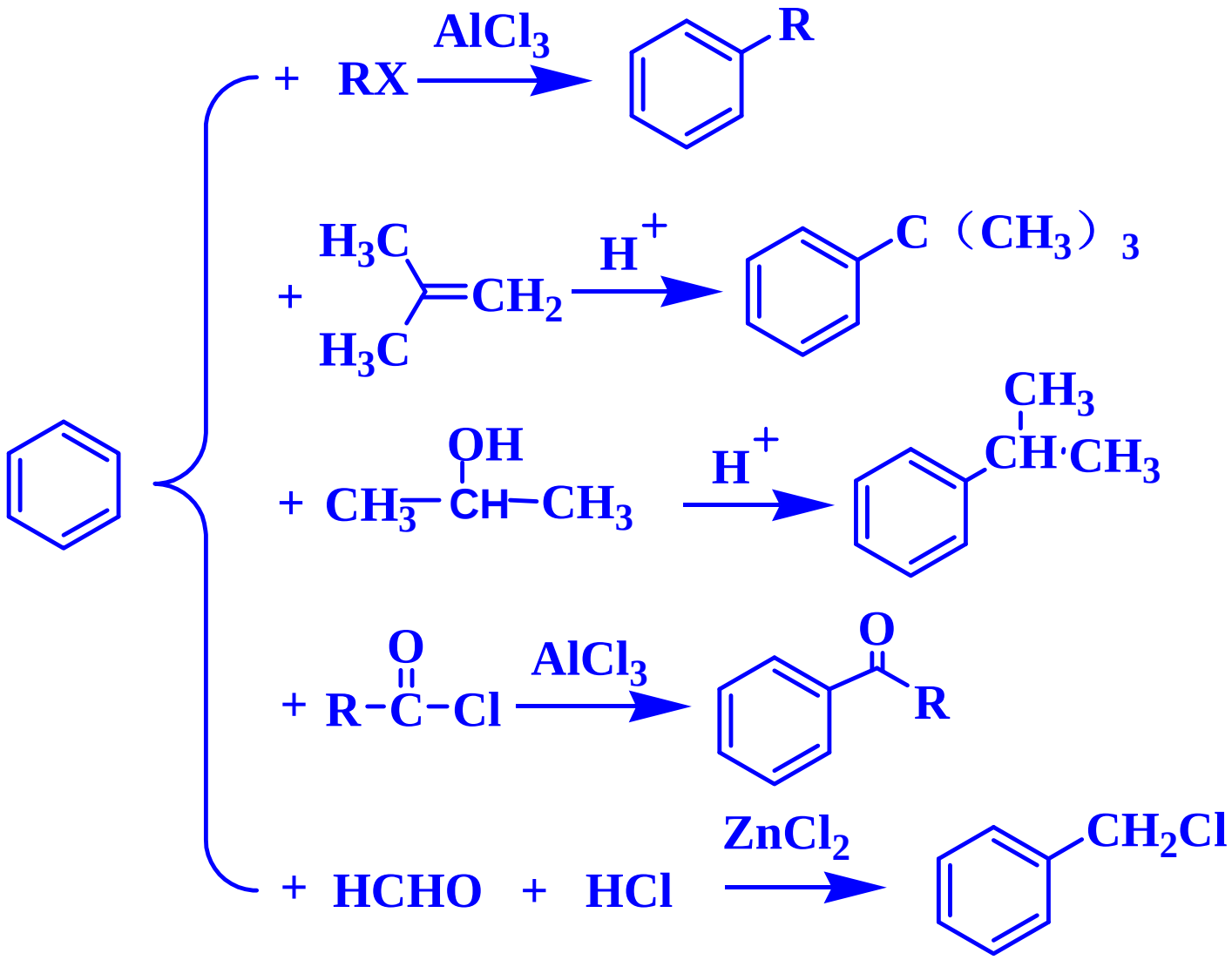
Michael 加成

Robinson关环

Wittig反应

Organic Chem

（3）芳环上的亲电取代：



Organic Chem

2、碳链的缩短

（1）、脱羧

$$CH_2(COOHC_2H_5)_2 \xrightarrow[RX]{NaOEt} RCH(COOHC_2H_5)_2 \xrightarrow[2)\ H^+,\ \triangle]{1)\ \bar{O}H/H_2O} RCH_2COOH$$

$$RCOOAg + Br_2 \longrightarrow RBr + AgBr + CO_2$$ Hunsdiecker 反应

$$RC(=O)NH_2 \xrightarrow{Br_2,\ \bar{O}H} RNH_2 + CO_2$$ Hoffmann 降解

（2）、卤仿反应：

$$R-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{NaOH,I_2} RCOO^- + CH_3I$$

（3）、烯的氧化：

$$RCH{=}CHR' \begin{cases} \xrightarrow{O_3/Zn+H_2O} RCHO + R'CHO \\ \xrightarrow[KMnO_4,H^+]{} RCOOH + R'COOH \end{cases}$$

（4）、酮的氧化：

$$R-C(=O)-R' \xrightarrow{RCOOOH} R-C(=O)-OR'$$ Baeyer-villiger

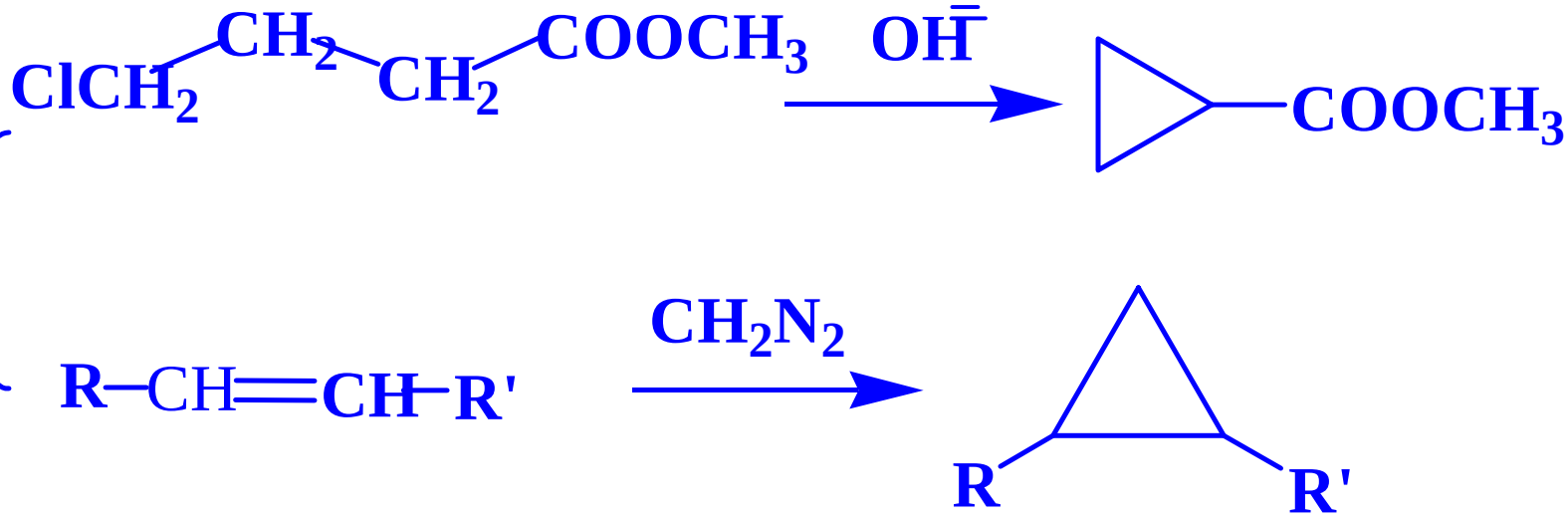
重排基团的优先顺序：$H>Ph>3^o>2^o>1^o>CH_3$

Organic Chem

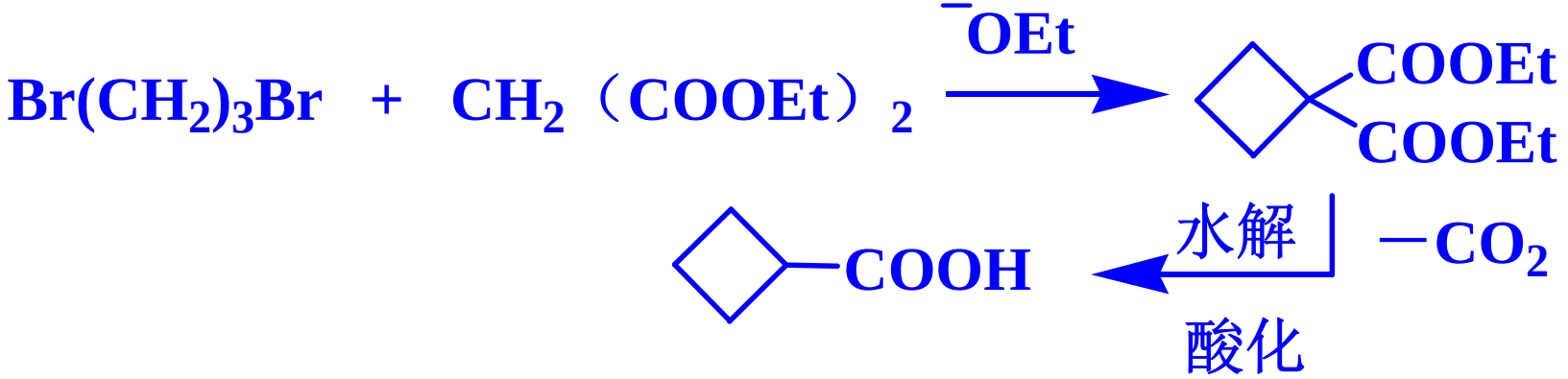
3、成环：

（1）、三（四）元环：

3员：



4员：

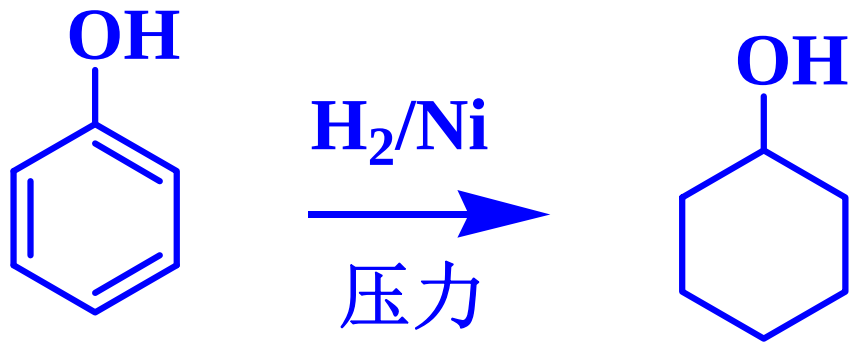


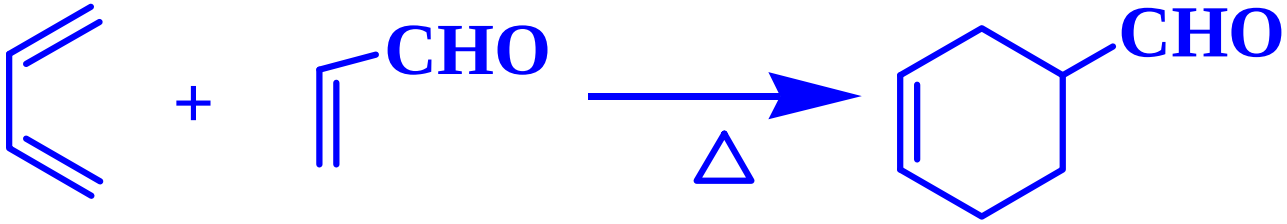
Organic Chem

五员：

Dieckmann 反应

六员：

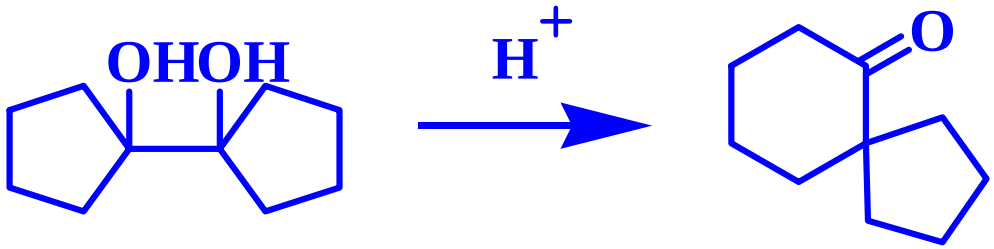




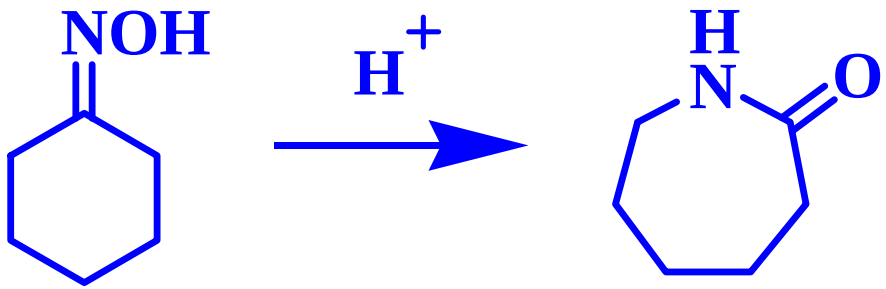
Organic Chem

4、重排反应：

（1）、Pinacol重排：



（2）、Beckmann重排：



二、在分子特定位置上引入所需的官能团

最理想的情况是骨架改变的同时在指定位置引入官能团，但仍常需要引入、消去或转变官能团。

（**Comprehensive Organic Transformations**）

1、官能团的转换：

氧化程度相同的官能团可以通过取代相互转化：

$$RX + Nu \longrightarrow RNu + \bar{X} \qquad X = Cl, Br, I, OTs$$

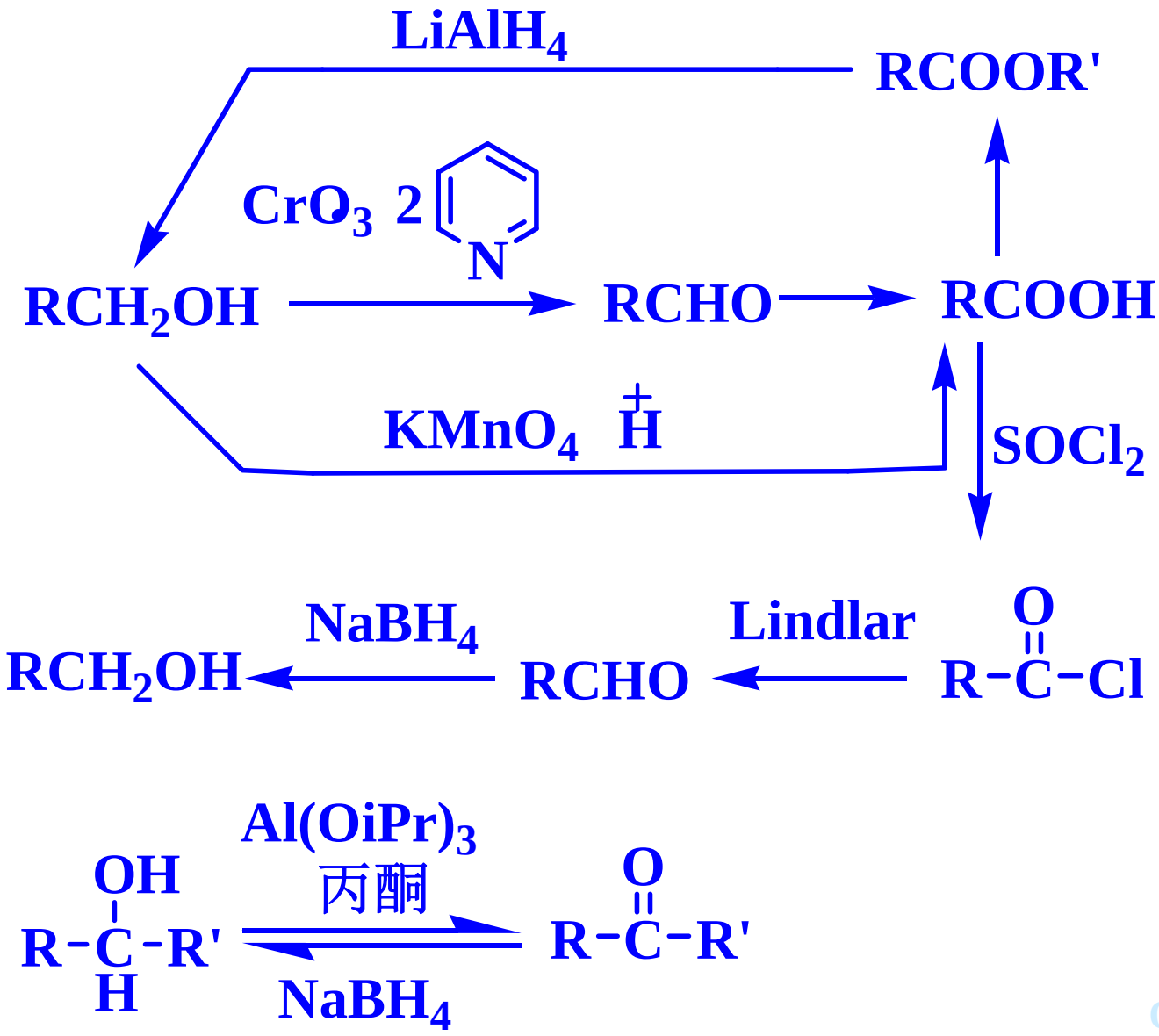
$$Nu = \bar{O}H,\ O\bar{R},\ \bar{S}R,\ N\bar{H}R,\ \bar{N}_3 \text{ 等}$$

$$RCH_2OH \xrightarrow{HX} RCH_2X + H_2O$$

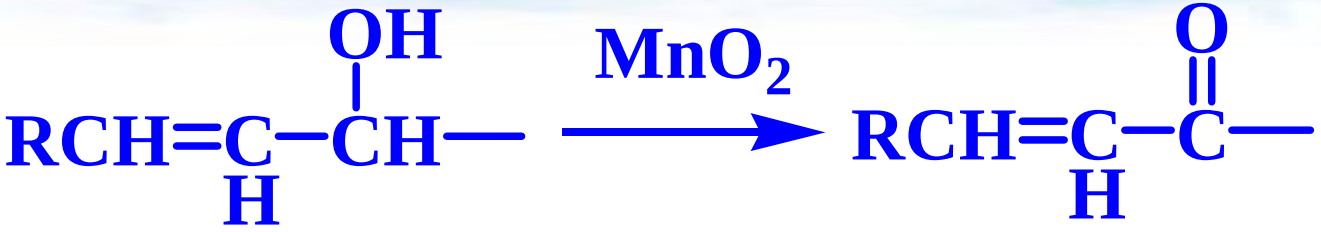
Organic Chem

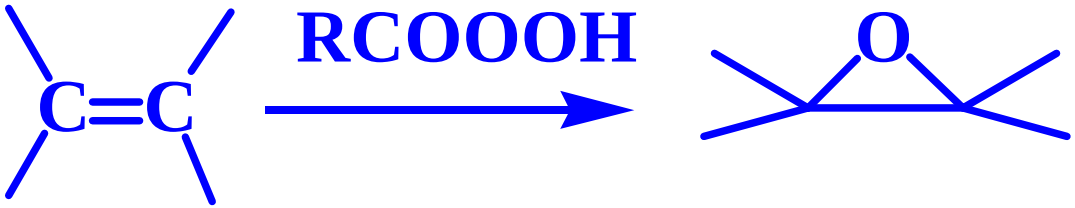
氧化程度不同的可以通过氧化－还原相互转化：

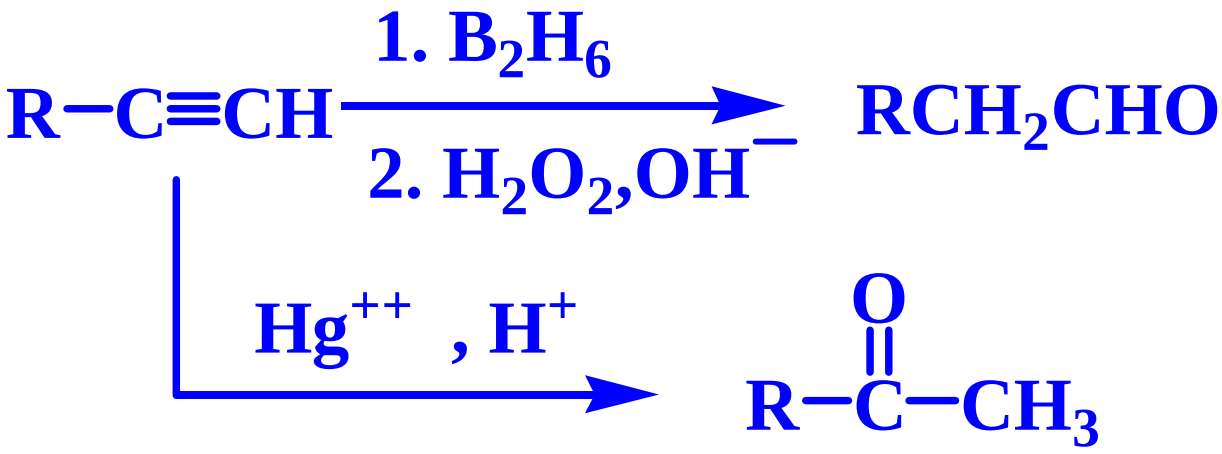
例：



Organic Chem



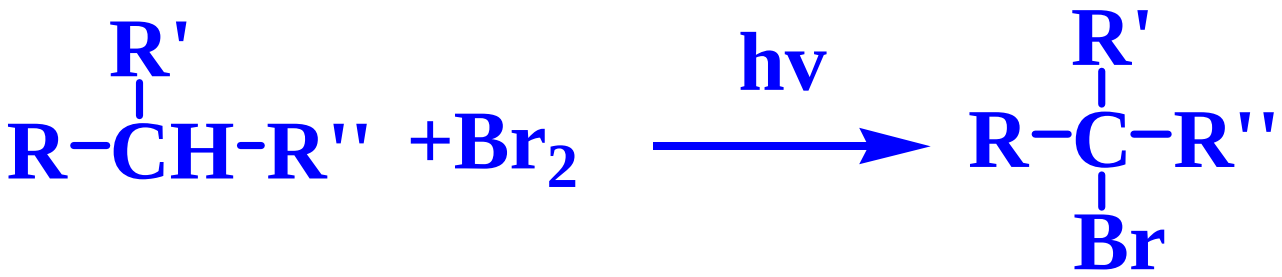


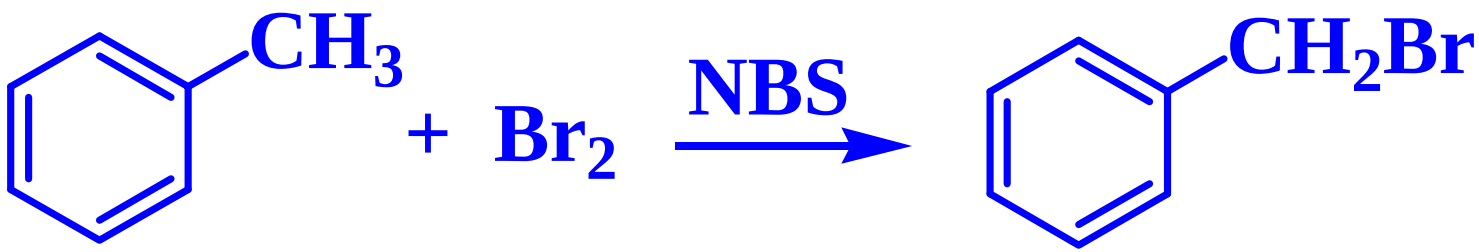


Organic Chem

2、官能团的引入与消除：

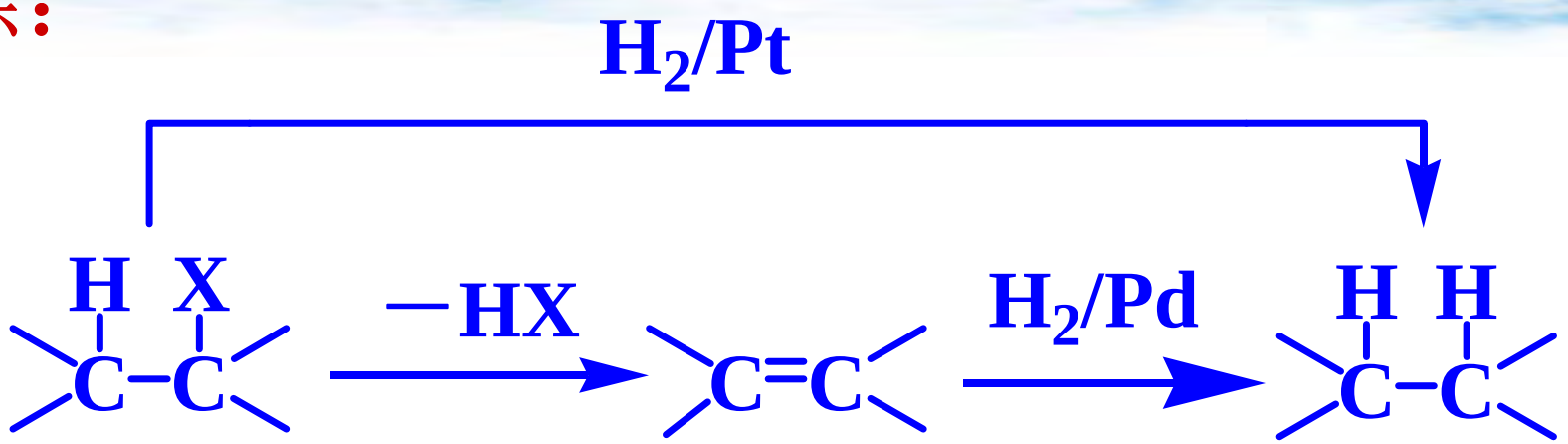
引入：





Organic Chem

消除：

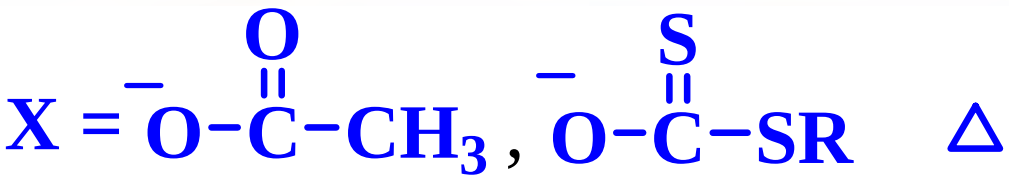


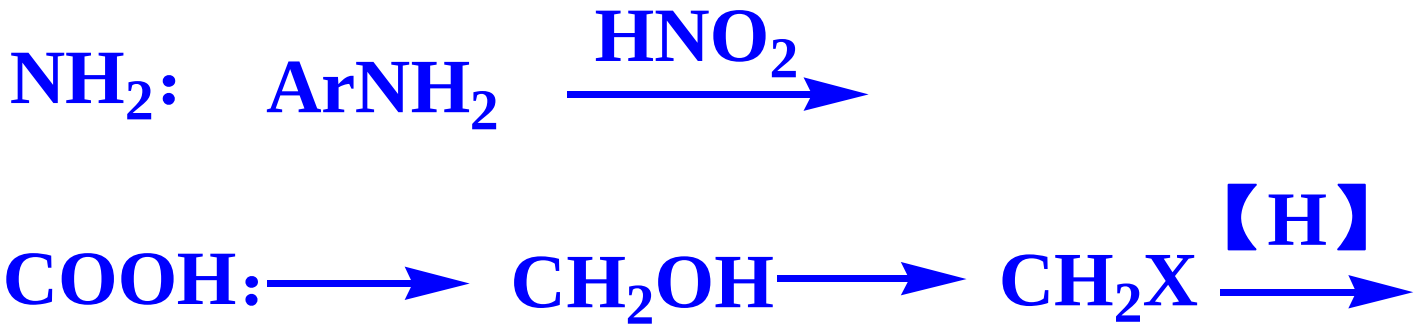
X = Cl , Br , 强碱, △

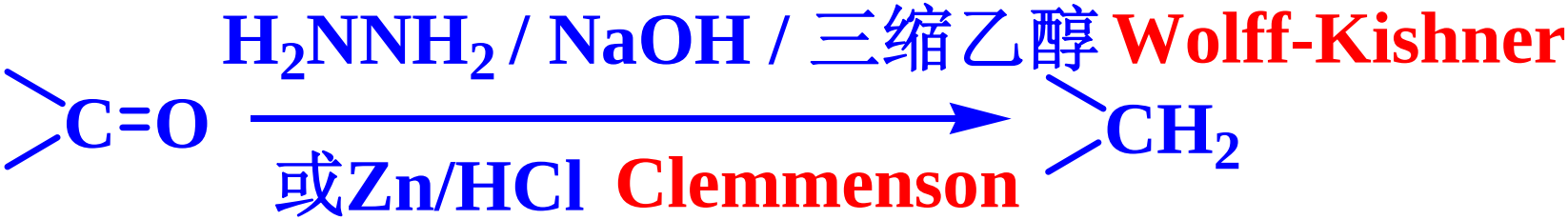
X = OH, 强酸

X = $\overset{+}{N}(CH_3)_3$, $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $\overset{-}{O}$ 强碱, △

Organic Chem





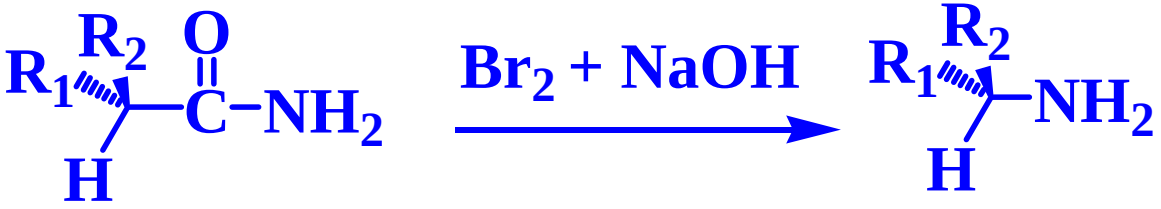


Organic Chem

三、立体化学控制：

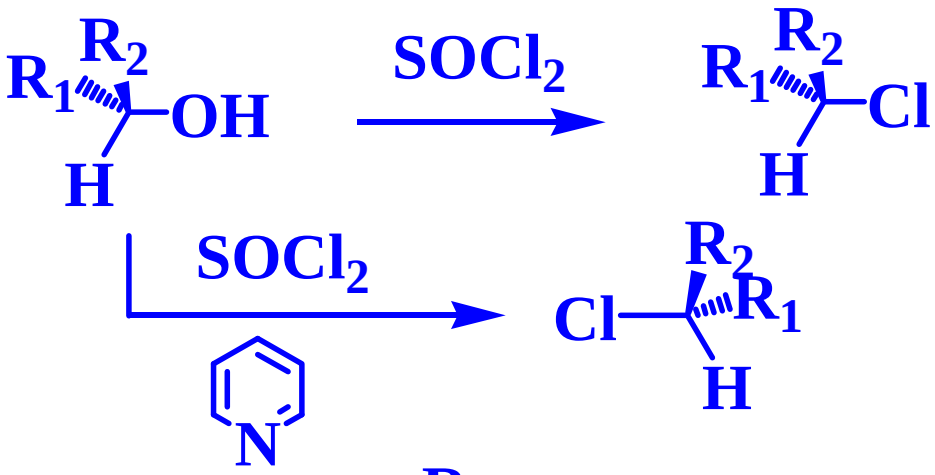
我们已学过的立体选择性反应：

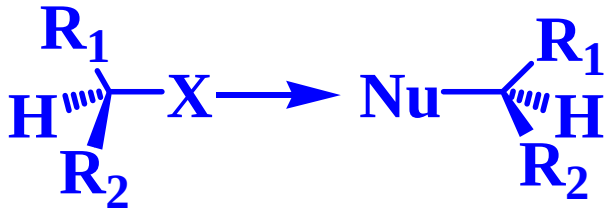
1、重排 ①



2.取代：

②

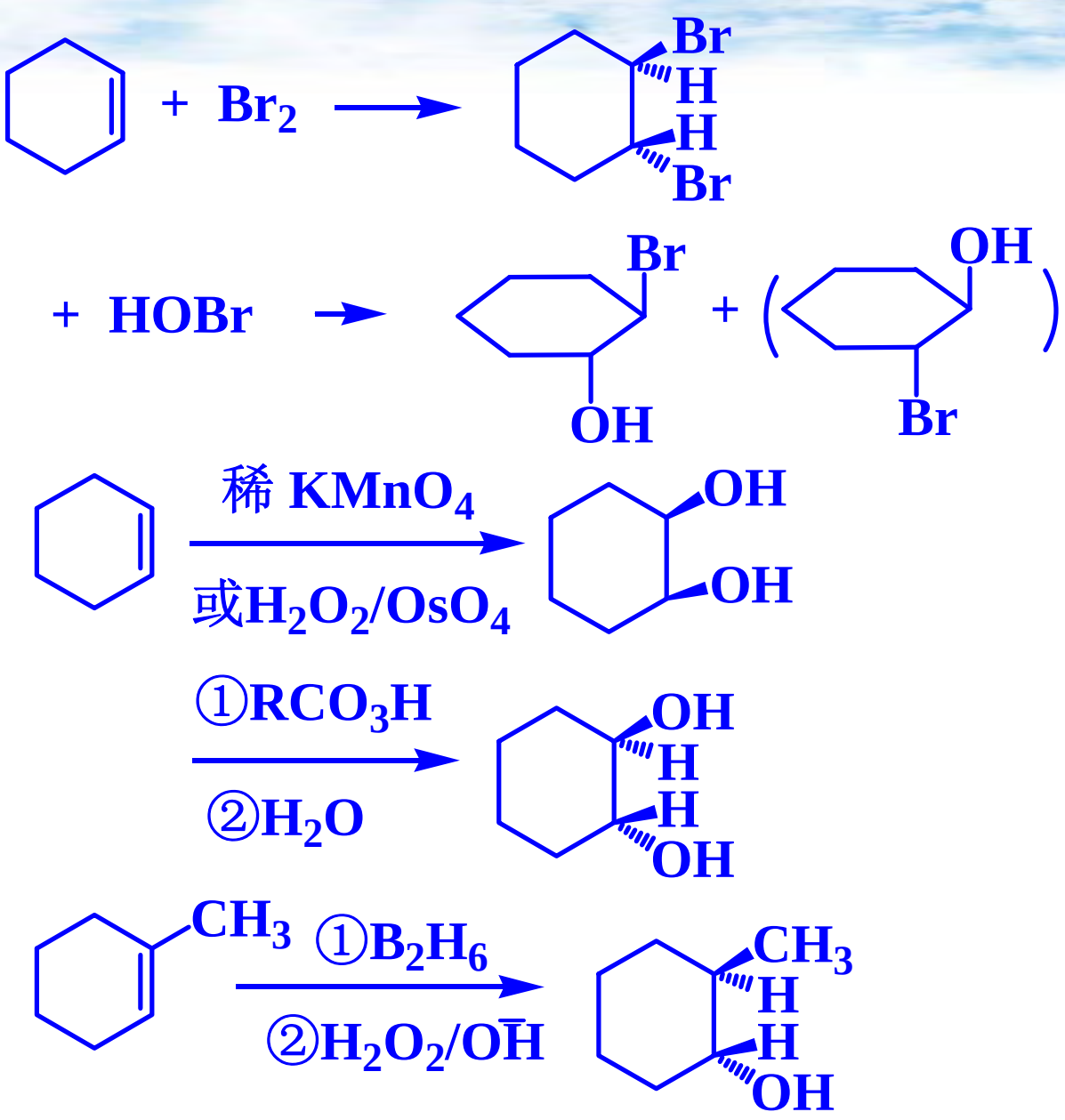


③ S_N2： Nü + 

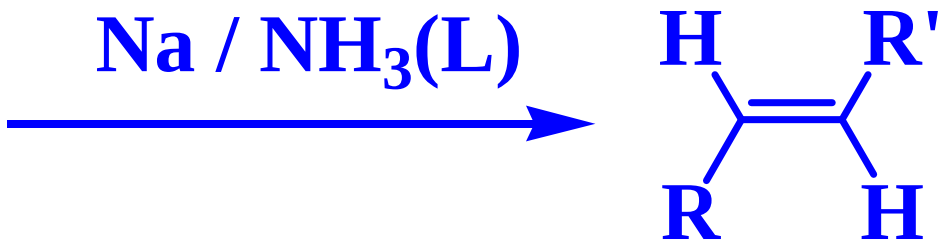
Organic Chem

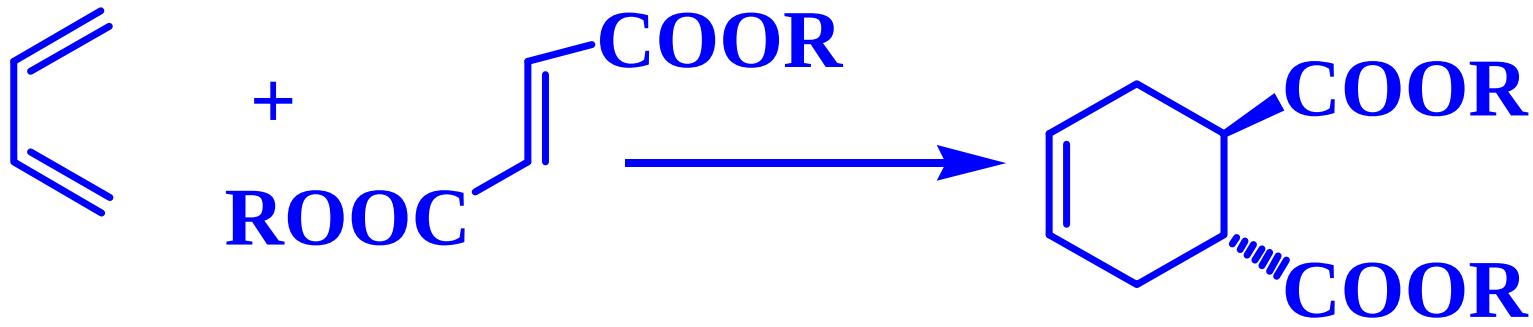
3、加成反应：

烯烃 + 卤素：



Organic Chem



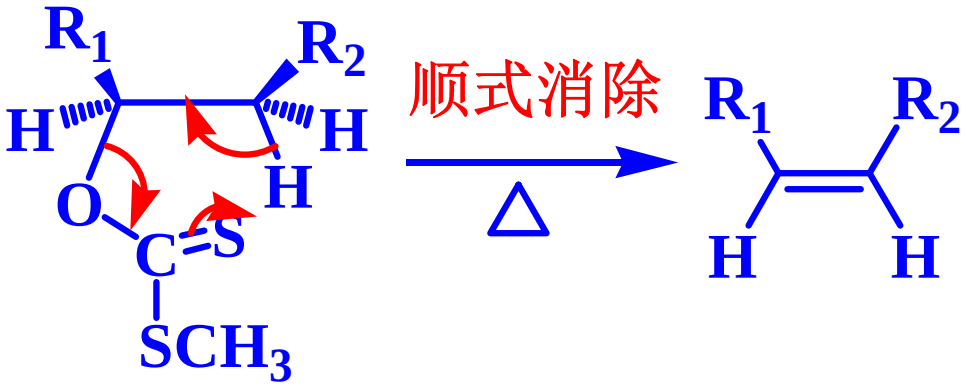


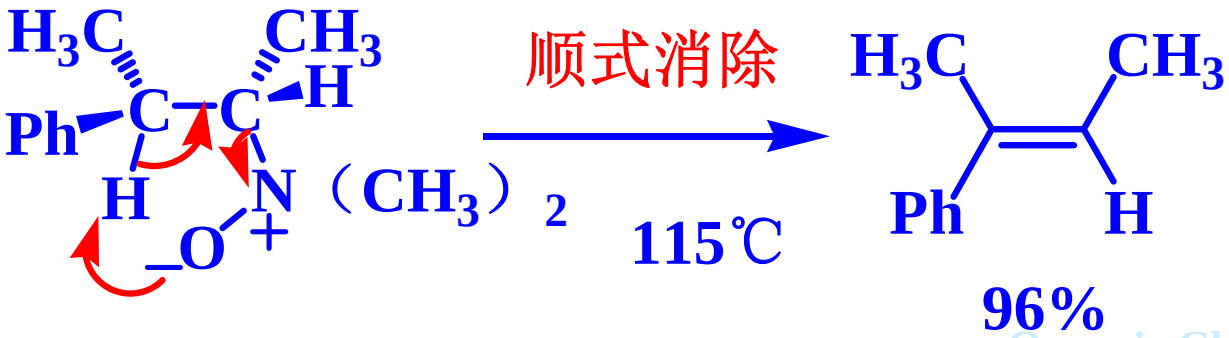
Organic Chem

4、消除反应：

卤代烃
的E2消除

乙酸酯和黄原
酸酯的热消除

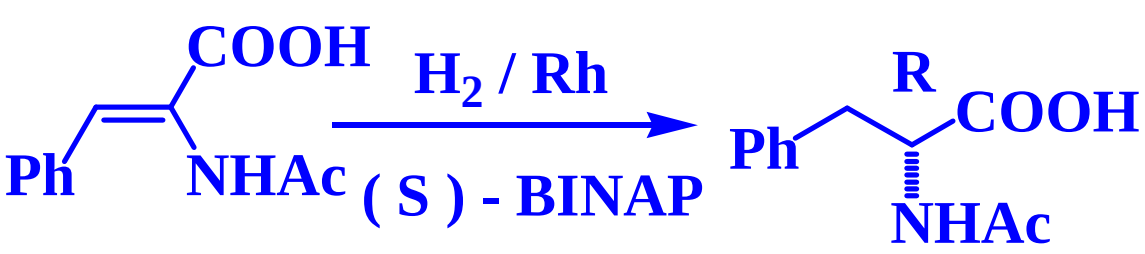




Organic Chem

4、手性合成：

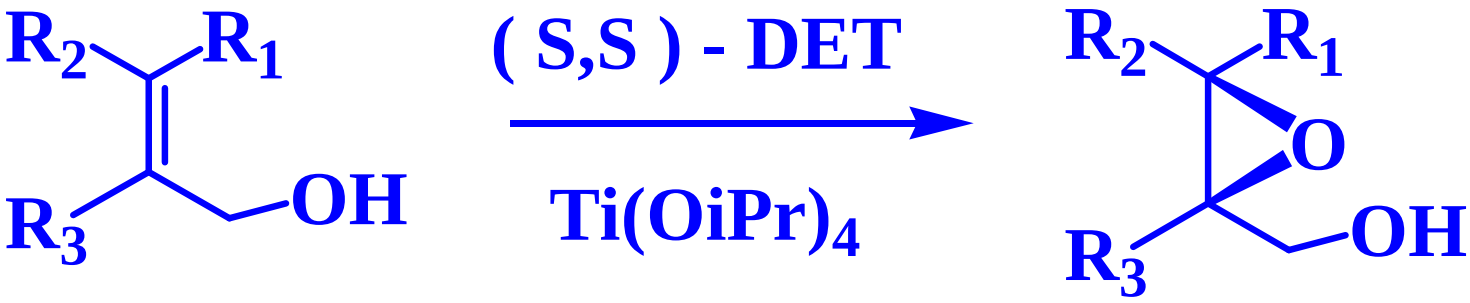
（1）、催化氢化：



e. e = 100%

(S) - BINAP

（2）、催化环氧化：



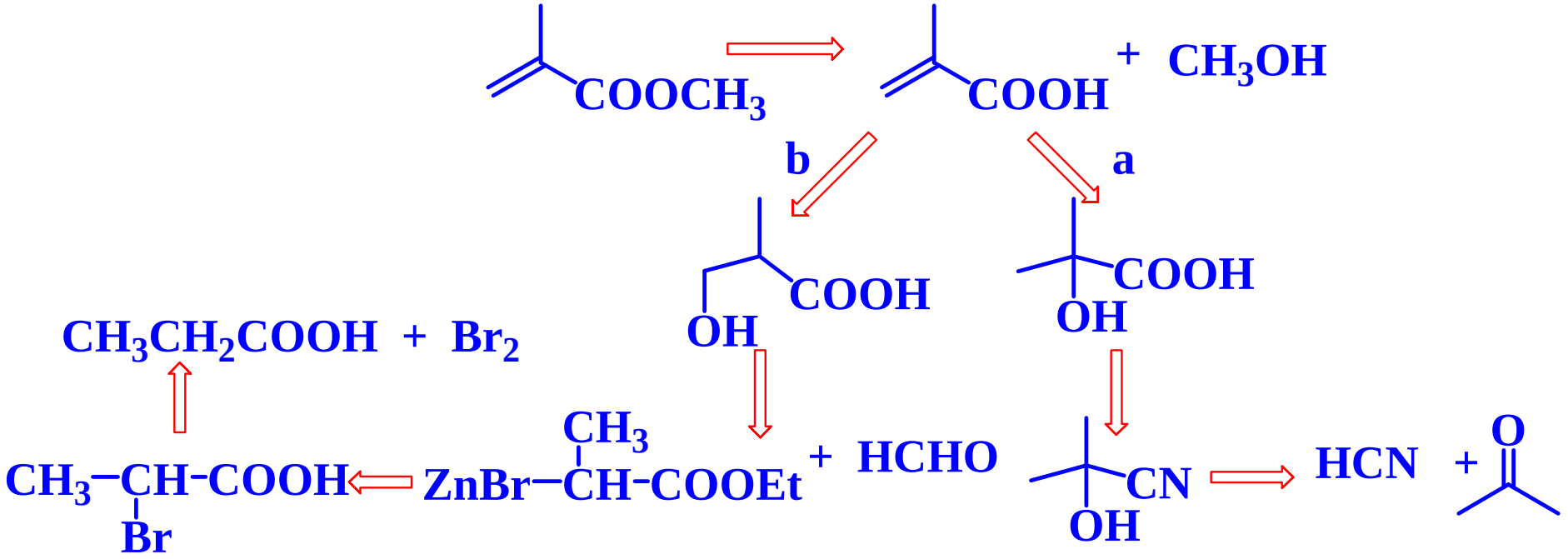
常 > 95% e.e

Organic Chem

§三、设计合成路线的方法

（原料→ → 目标化合物（简单化合物，较直观）

目标化合物→ →原料: 逆合成法（**retro synthesis**）



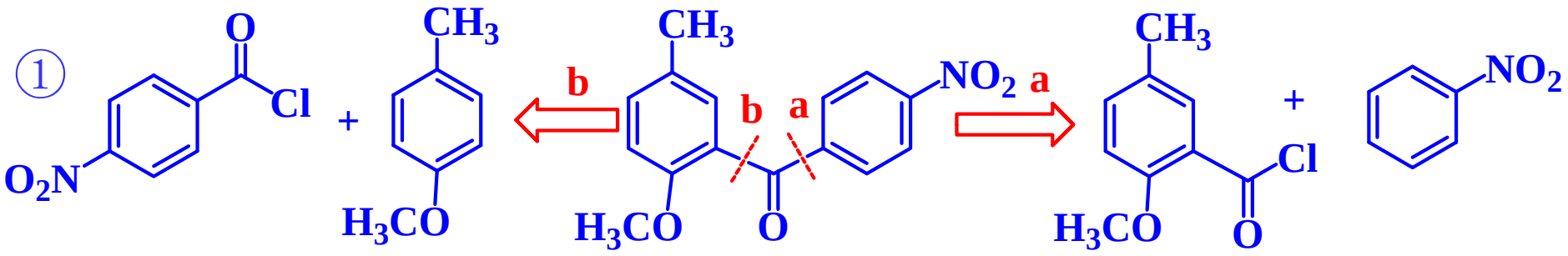
a优于b

Organic Chem

逆合成导出的合成路线不止一种，
应认真分析比较，选出最合理的路线。

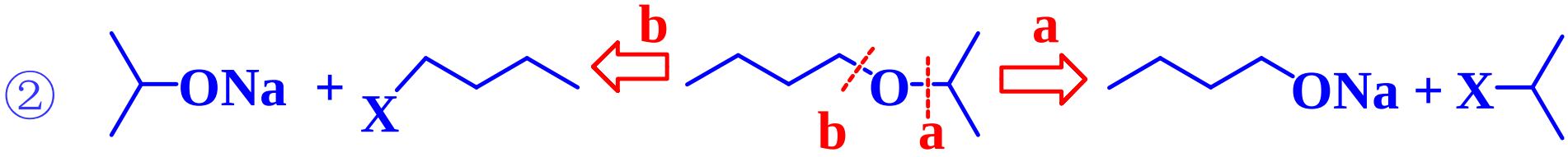
同一化合物可在不同的地方断开，有合理与不合理之分，同样合理也有优劣之差，如：

①



b合理，a不合理

②



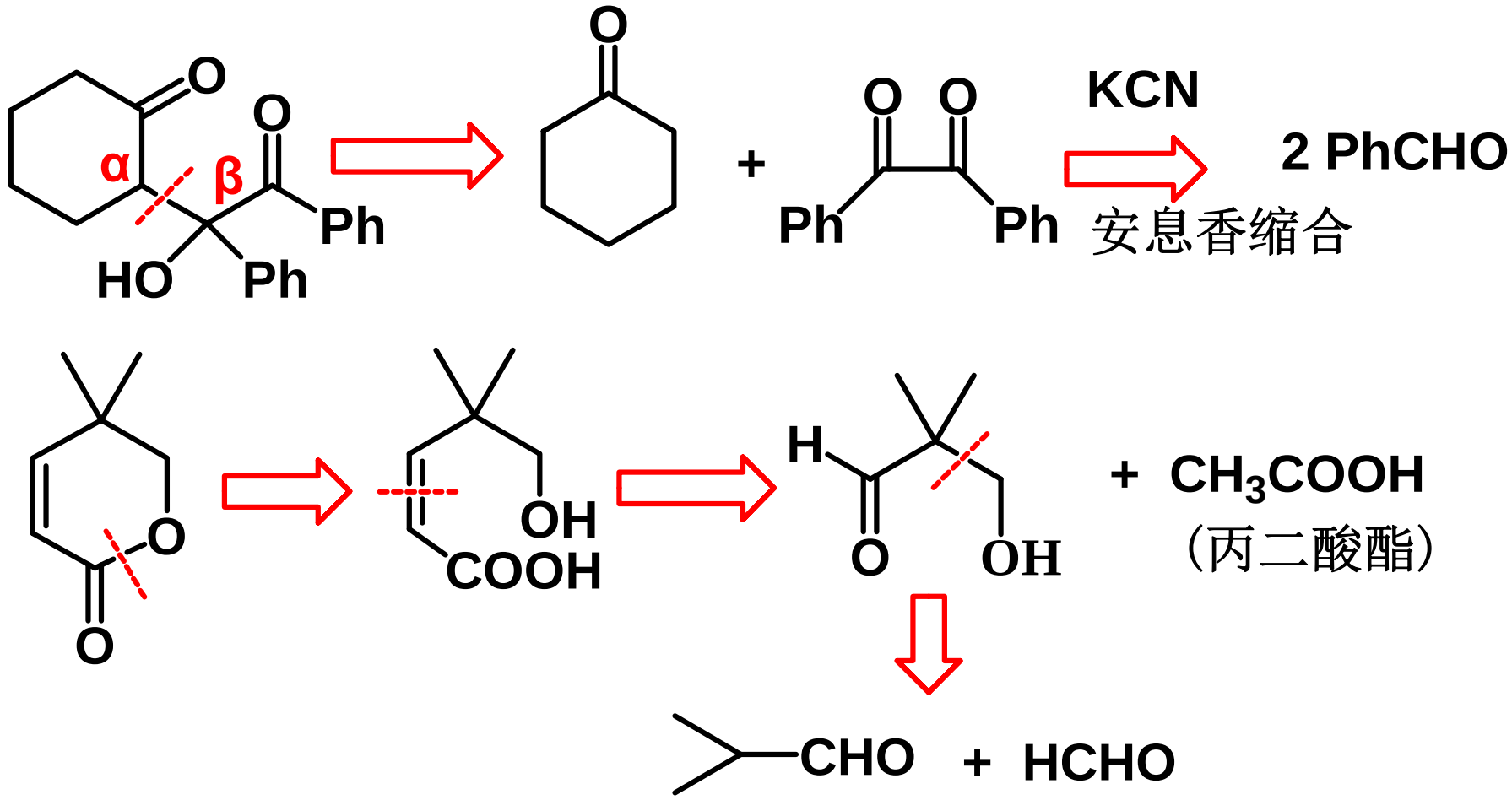
b优于a

有消除副反应

Organic Chem

几类重要化合物的拆开法：

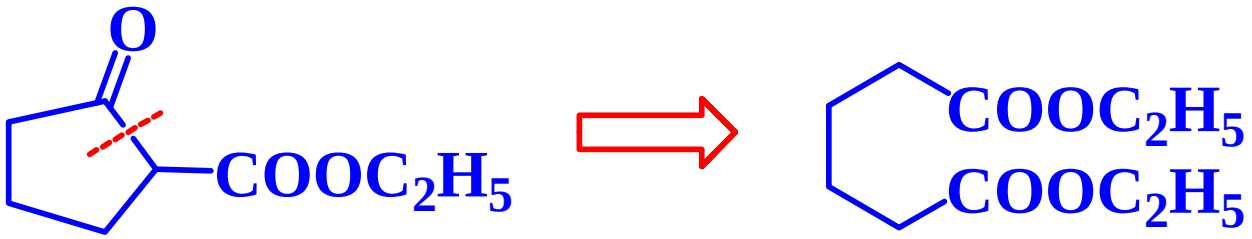
1. β－羟基（或 α 、 β 不饱和 ）羰基化合物的拆开：



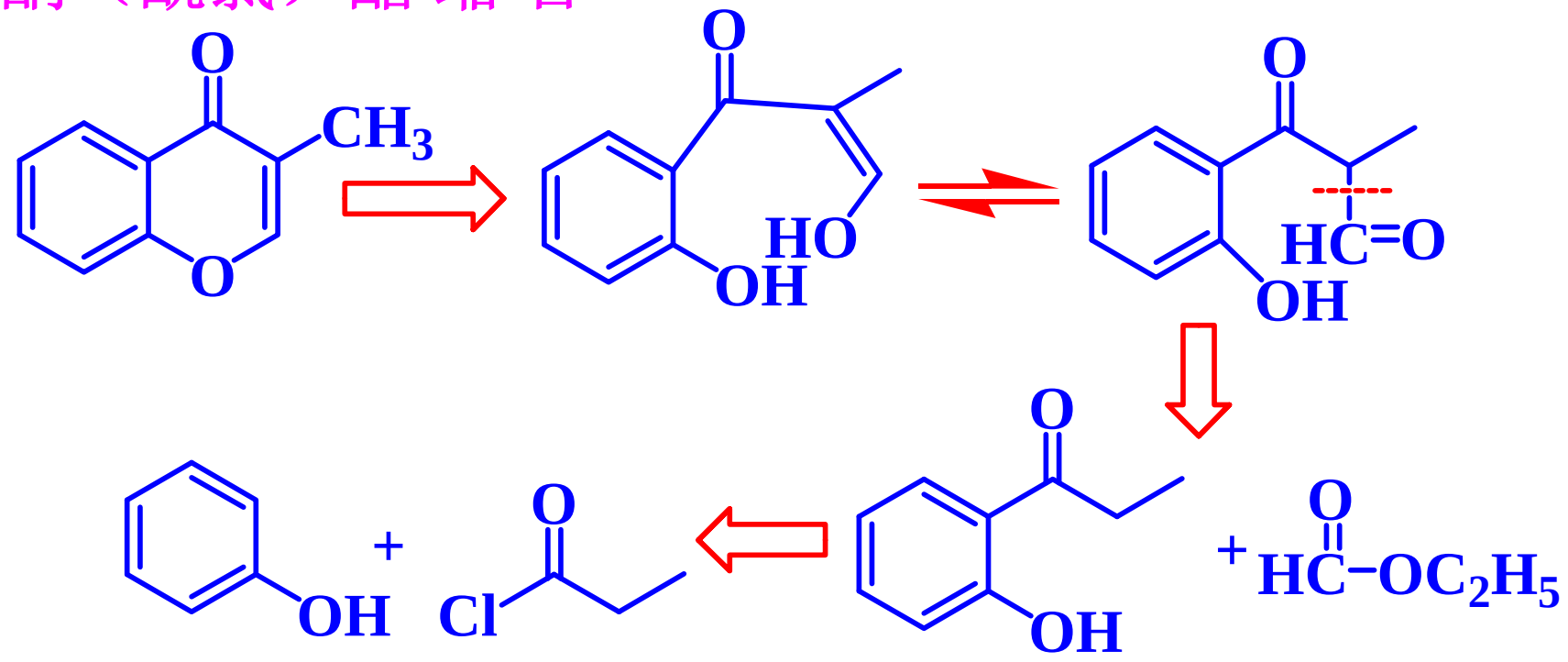
Organic Chem

2. 1,3－二羰基化合物的拆开：

酯缩合

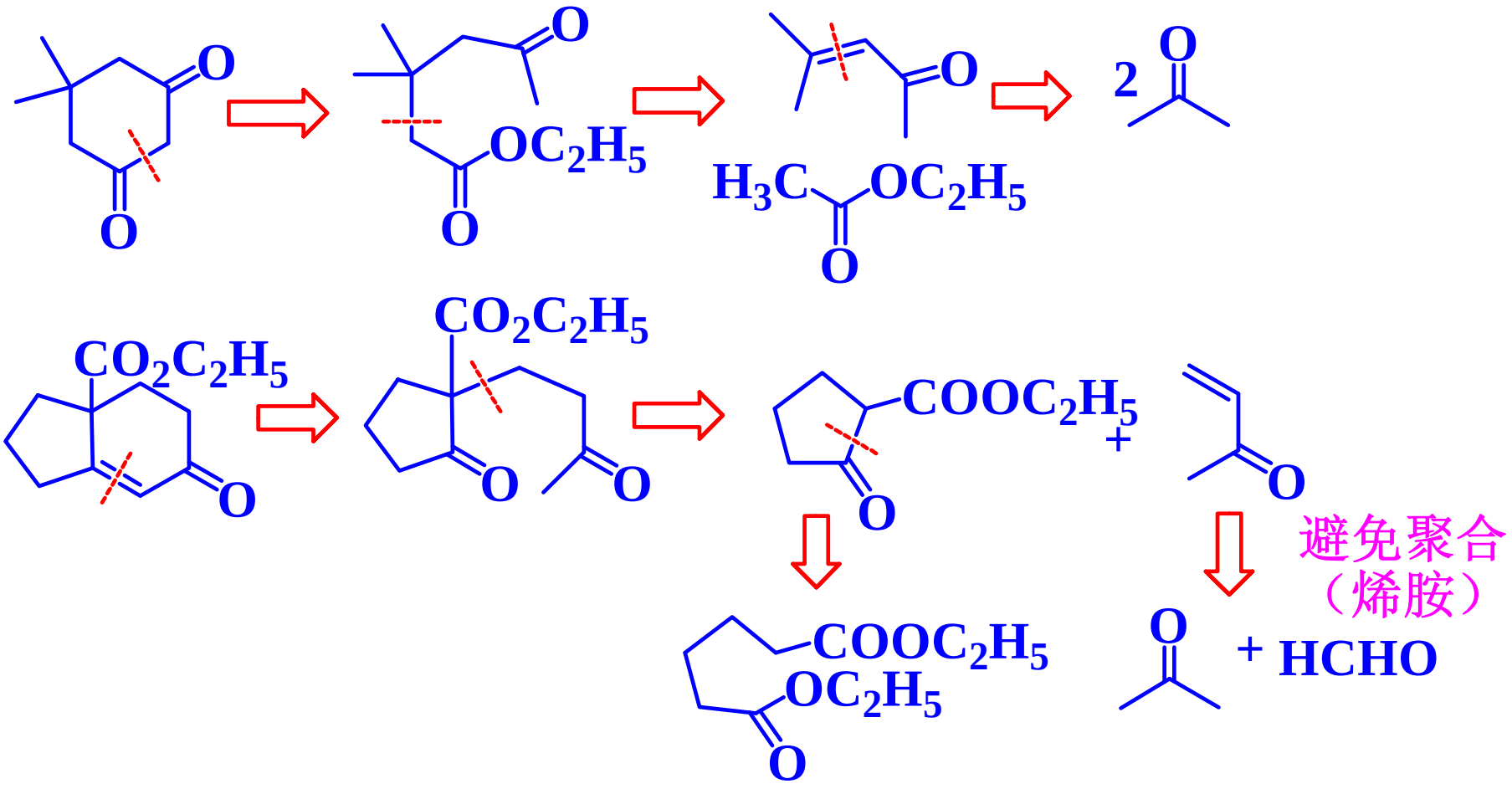


酮（酰氯）酯 缩 合

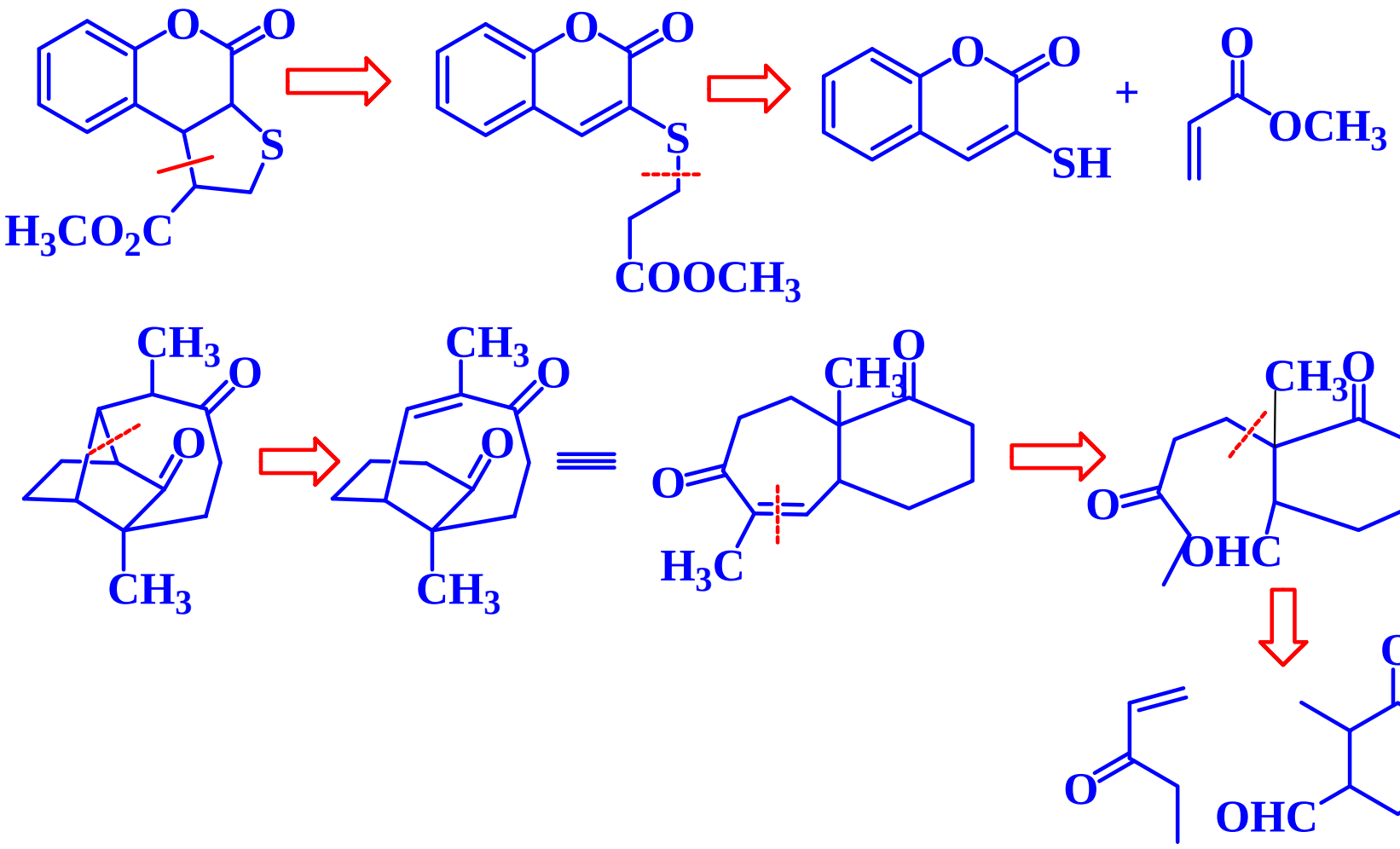


Organic Chem

3. 1,5－二羰基化合物的拆开：

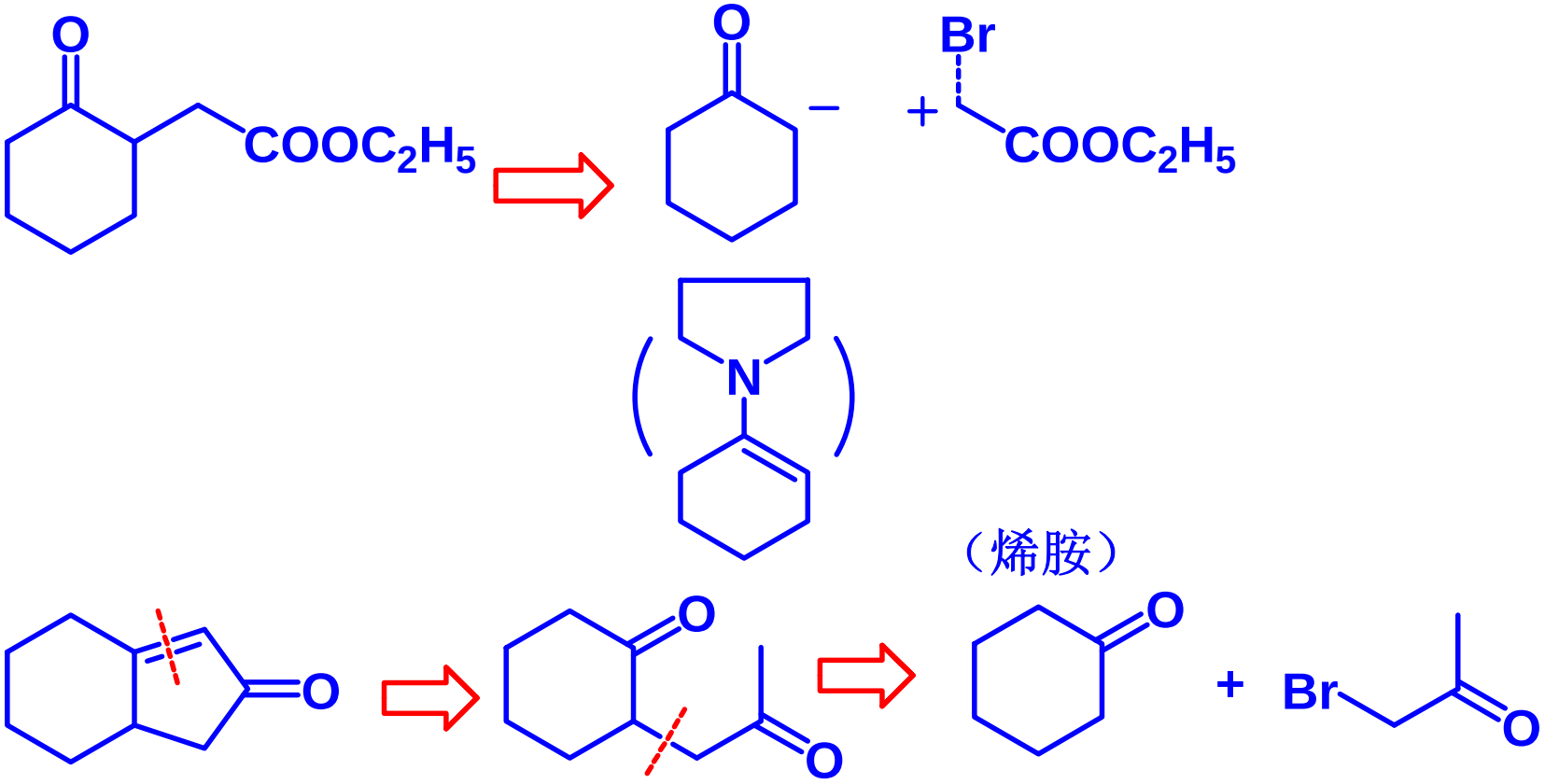


Organic Chem

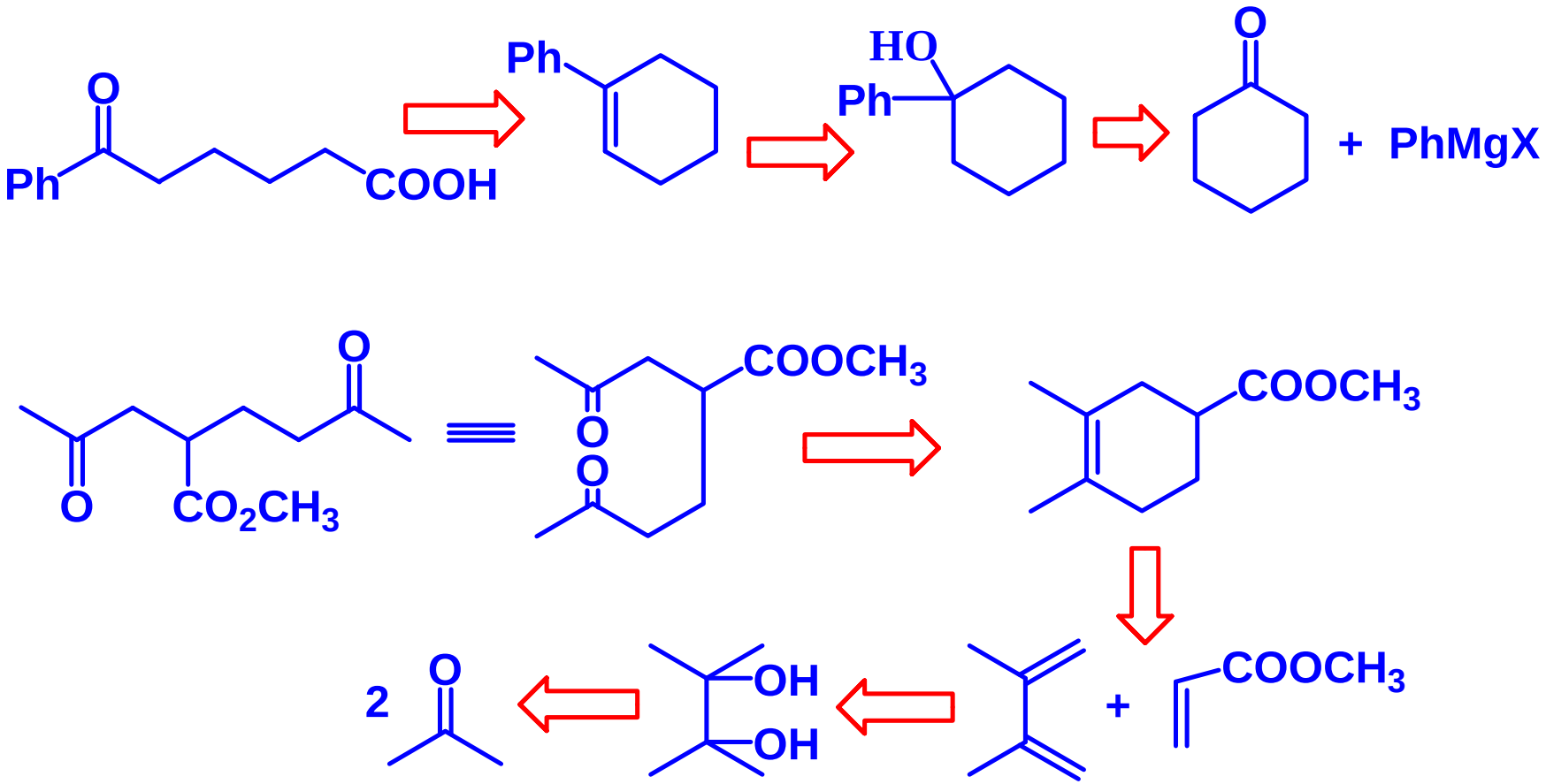


Organic Chem

4. 1,4 或 1,6－二羰基化合物的拆开：

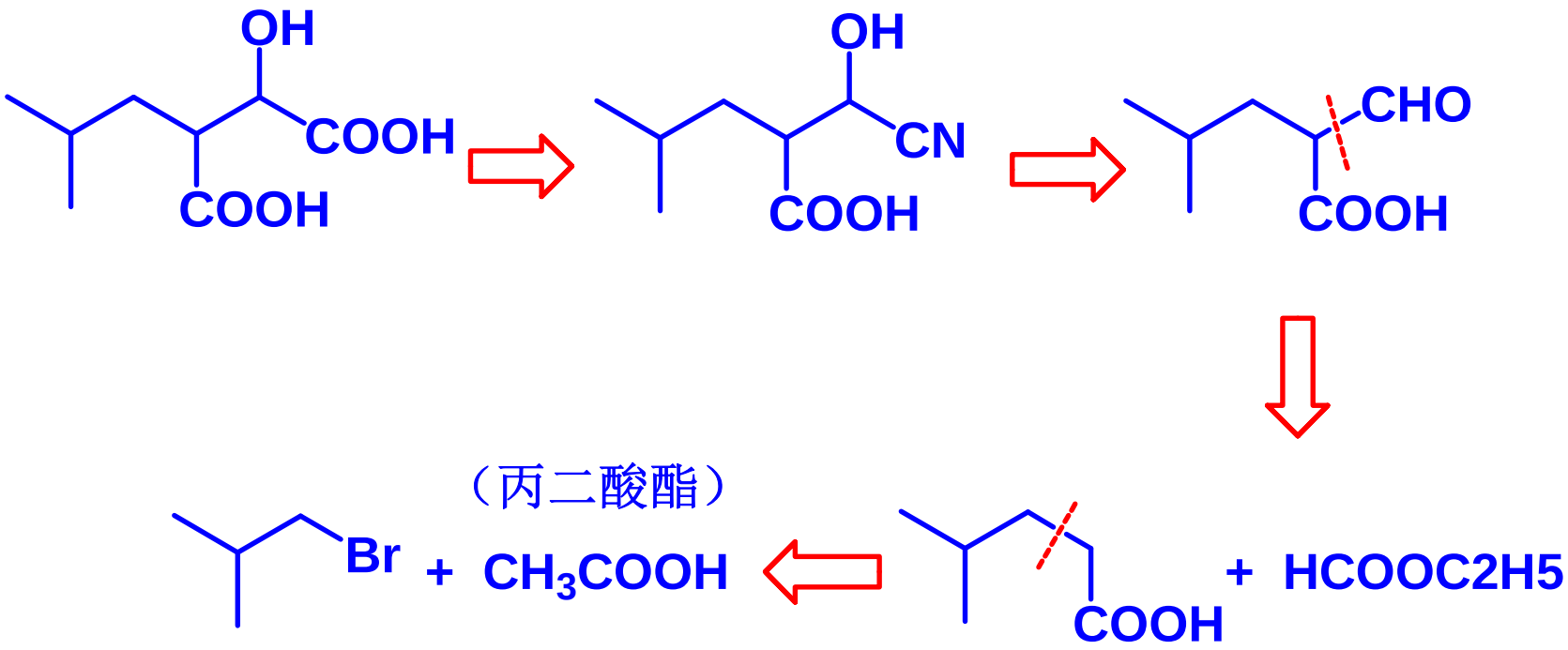


Organic Chem



Organic Chem

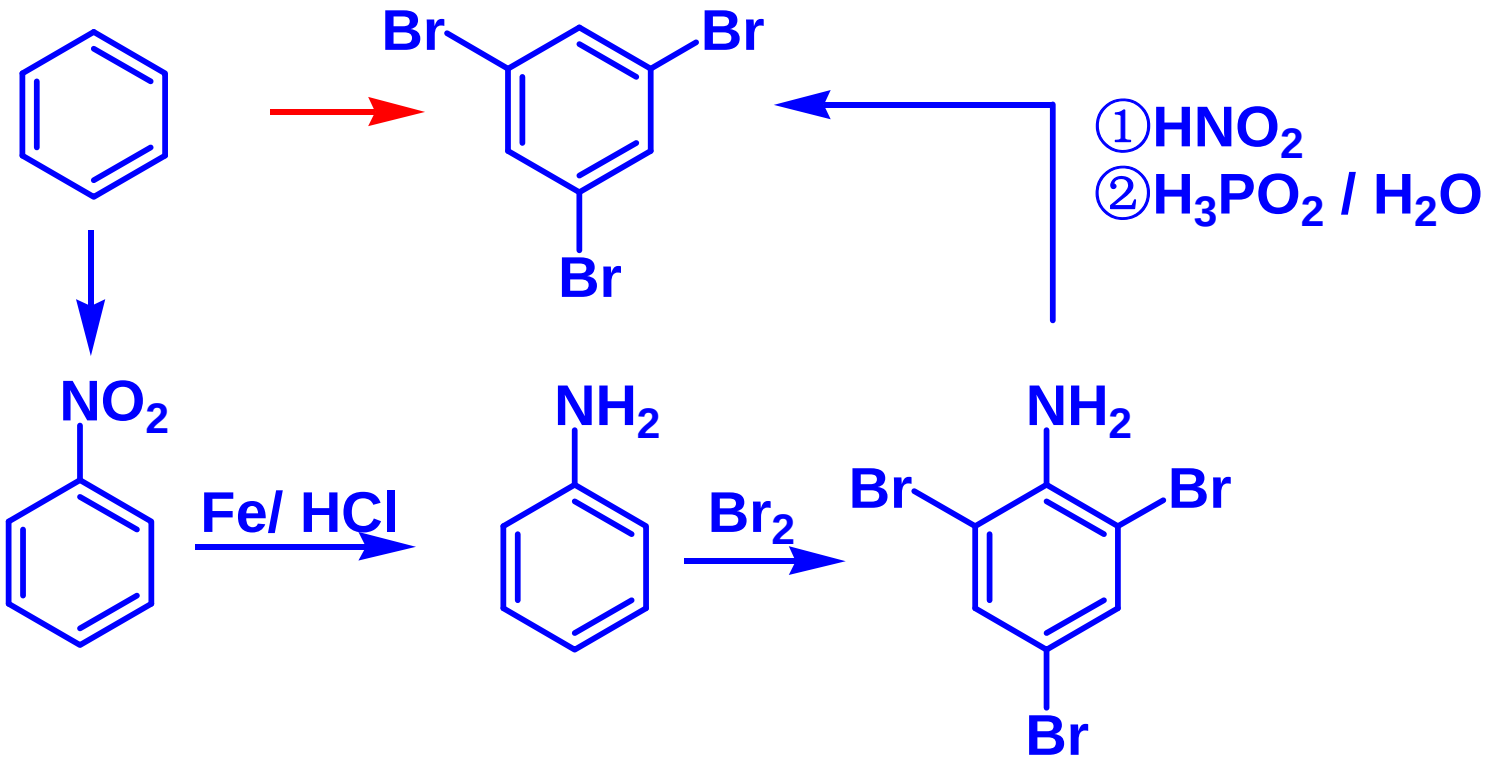
5. α—羟基羰基化合物的拆开



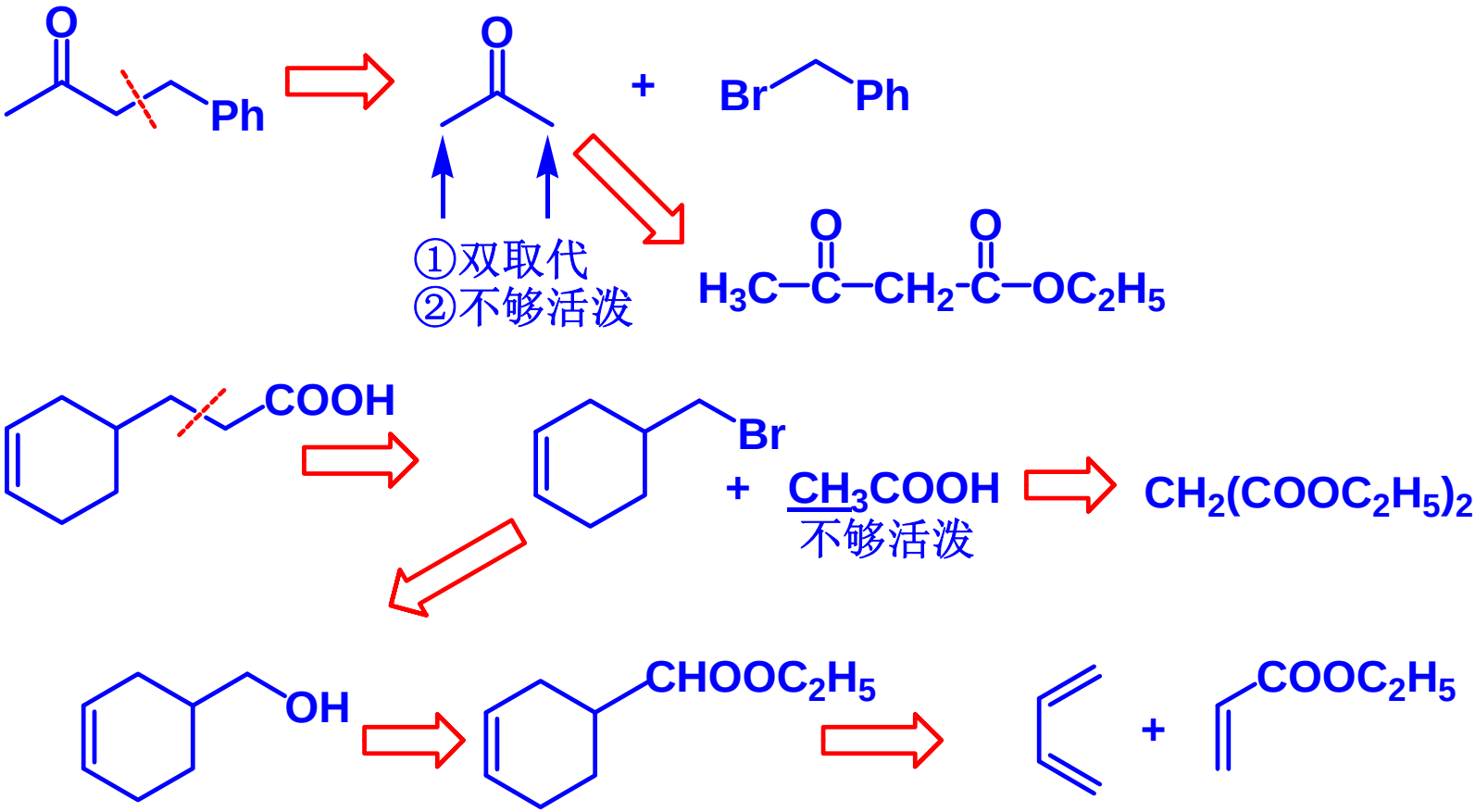
Organic Chem

§四. 导向基团和保护基团的应用

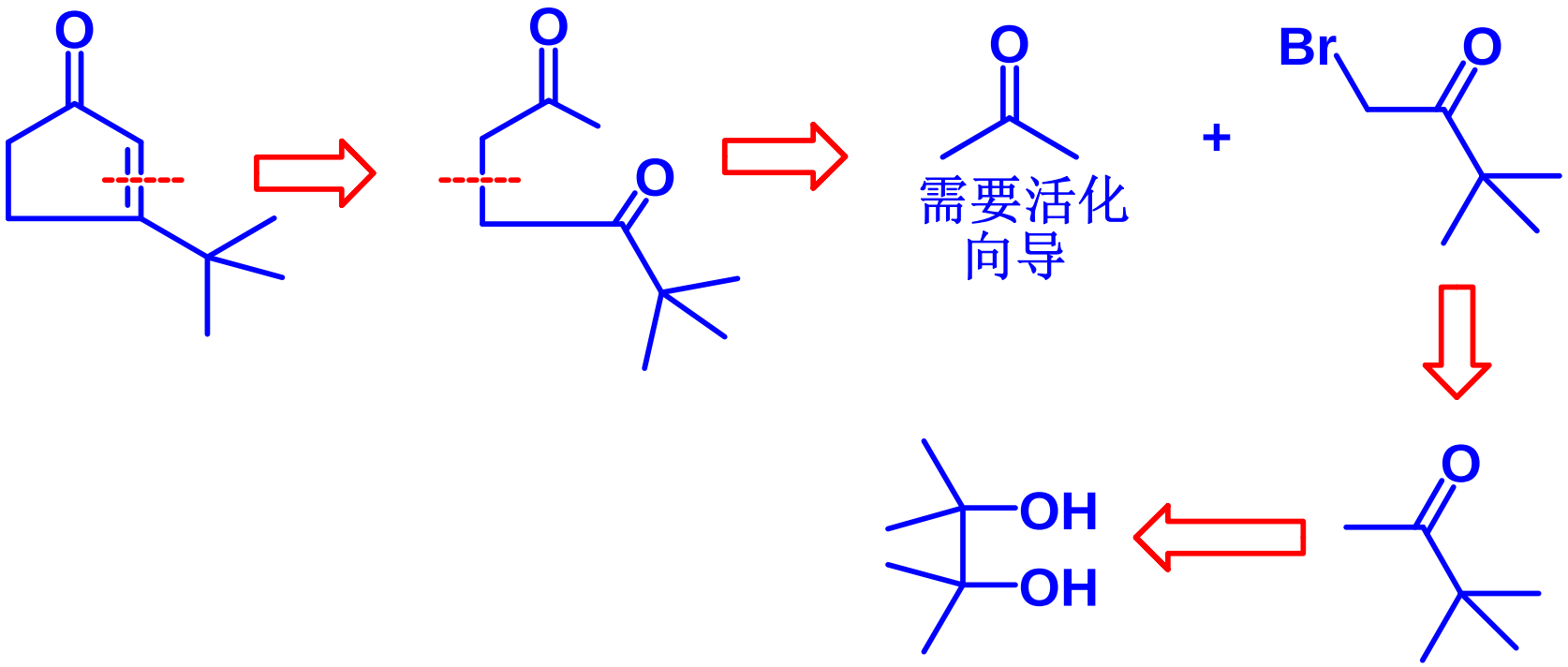
一、导向基团：



1、活化导向：

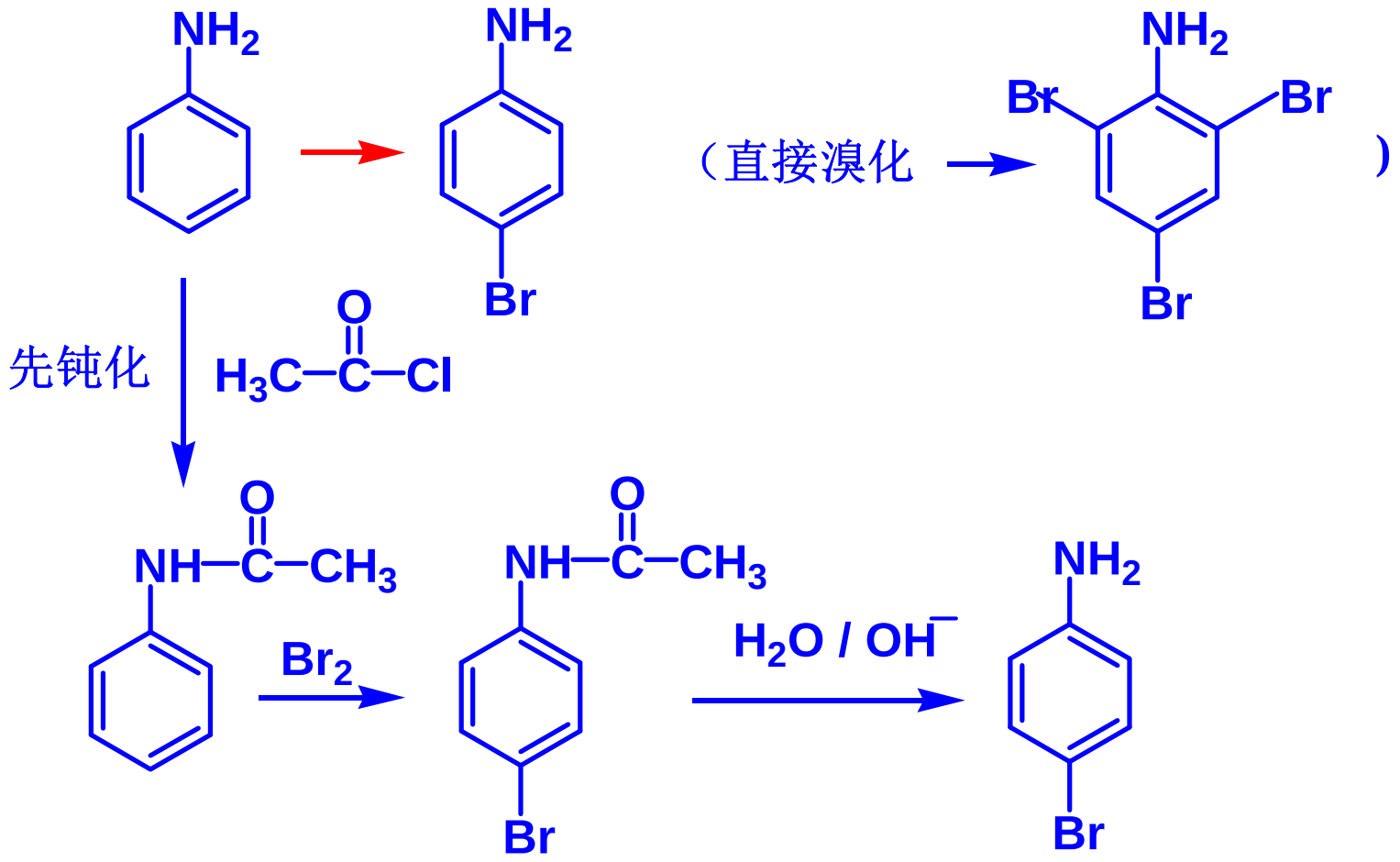


Organic Chem



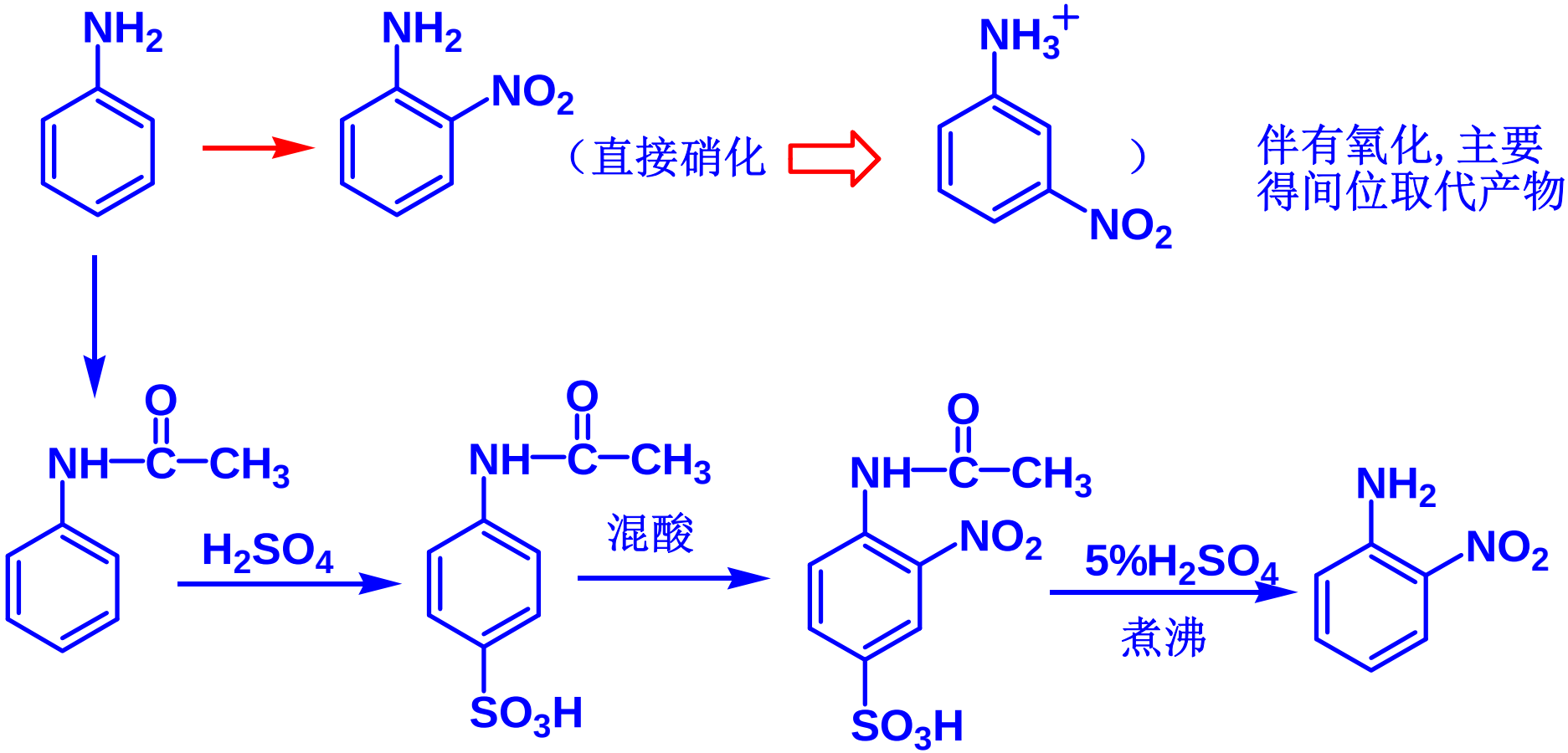
Organic Chem

2、钝化也可导向：



Organic Chem

3、封闭特定位置来导向：



Organic Chem

二、保护基团：

必须先保护酮羰基

基团保护要满足下列要求：

① 容易引入

② 与被保护基形成的结构能经受住所要发生反应的条件

③ 可以在不破坏分子其他部分的条件下除去

Organic Chem

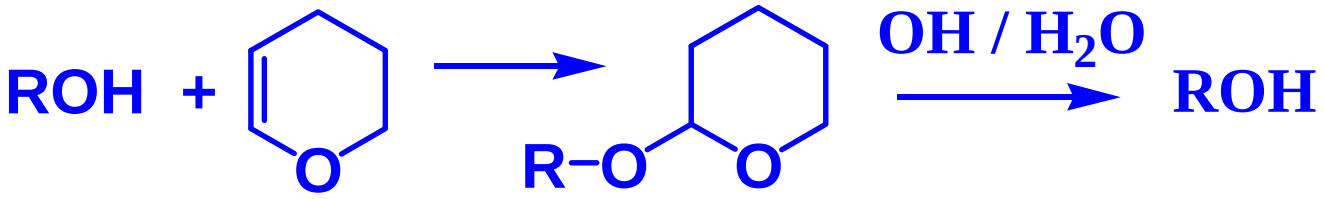
不同类化合物的保护方法：

1. 醇（酚）的保护:.

(1). 成醚：

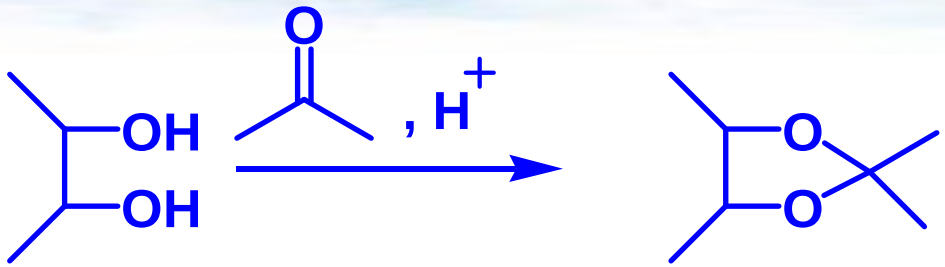
(2). 成酯：

(3).



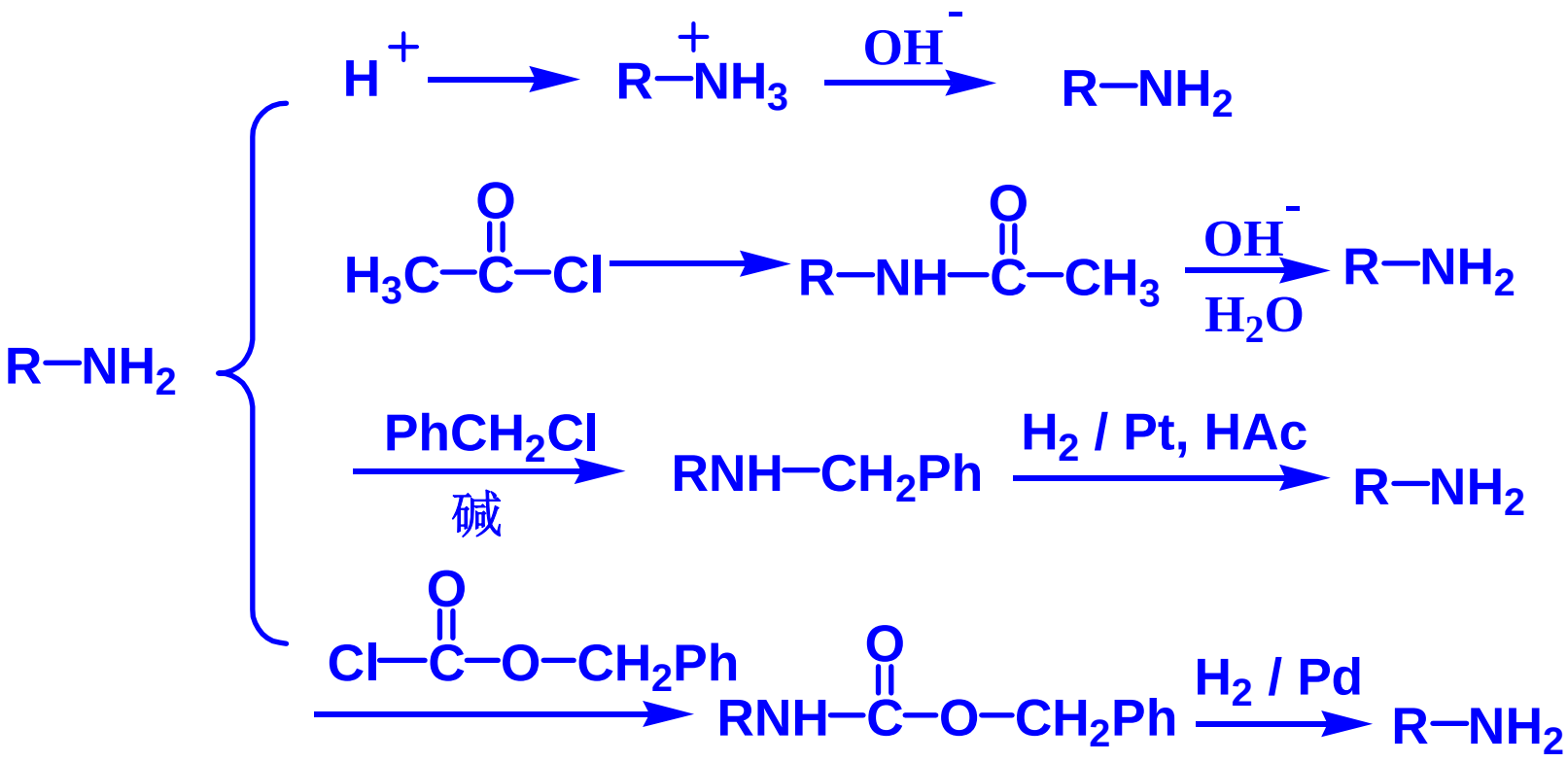
Organic Chem

(4).



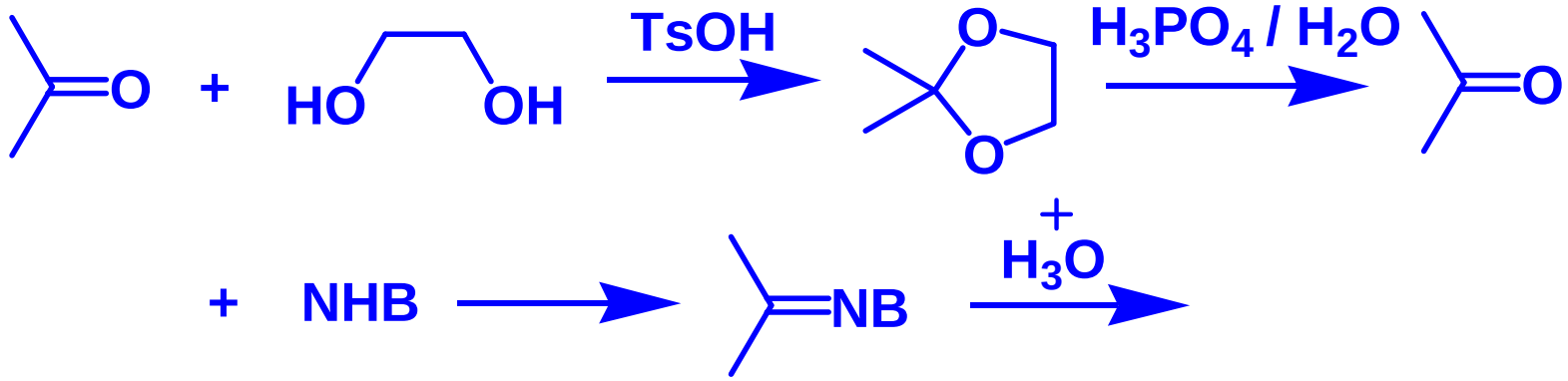
“保护基团在有机合成中的应用”

2、胺的保护：



Organic Chem

3、醛（酮）的保护：



4、酸的保护：

$$RCOOH + R'OH \longrightarrow RCOOR' \ (\ R' = CH_3\ ,\ C_2H_5\ )$$

The End of Chapter 22

Thanks for Your Attention