

<<有机化学中的螺共轭效应和异头效应>>

图书基本信息

书名：<<有机化学中的螺共轭效应和异头效应>>

13位ISBN编号：9787030231109

10位ISBN编号：7030231104

出版时间：2008-10

出版时间：科学出版社

作者：魏荣宝，何旭斌，欧其 等编著

页数：402

版权说明：本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问：<http://www.tushu007.com>

## <<有机化学中的螺共轭效应和异头效应>>

### 前言

螺共轭效应 (spiroconjugation effect) 和异头效应 (anomeric effect) 是有机化学中特殊的立体电子效应。

在非线性光学材料、有机导体、有机光致变色材料、有机发光材料、新型有机染料、医药、农药以及分子开关、分子导线等高科技领域具有重要的理论意义。

从书中读者会发现在特定的结构中, 相互垂直的双键也可以发生共轭作用, 从而找到在糖类或环己烷的构象中有时是较大基团在直立键上稳定的原因。

这些与经典理论不同的理论可以启示我们从另一个全新的角度去思考问题, 一些新的思路可能孕育其中, 这对理解有机反应的机理、预测反应产物的结构以及生理活性与结构的关系具有重要的意义, 并能达到相当高的准确性。

出于上述考虑, 特将作者多年的积累和最近几年国内外在该领域的研究进展加以总结, 以期与读者共享。

全书共分8章, 第1章叙述异头效应的基本知识, 第2章介绍常见化合物中的异头效应, 第3章介绍异头效应在有机化合物中的应用, 第4章介绍存在异头效应的螺环农药和医药, 第5章介绍存在异头效应的螺环缩酮化合物, 第6章介绍有机化合物中的螺共轭效应; 第7章介绍螺共轭效应的应用, 第8章介绍螺环化合物的命名与合成方法。

全书内容新颖、涉及有机化学众多分支领域, 是从事材料有机化学、药物有机化学、天然产物有机化学、农药有机化学等方面的研究人员、大专院校有机化学专业教师及高年级本科生和研究生很好的参考书。

同时, 本书是中国高等教育学会“十一五”教育科学研究规划课题(06A1J0030013)“在有机化学教学中加强学生创新能力培养的改革与实践”研究成果之一。

感谢国家自然科学基金委员会对我们科研工作的支持, 书中的部分研究内容是在国家自然科学基金的支持下完成的。

感谢中国工程院院士、著名有机化学家、南开大学教授李正名先生对本书的指导, 先生的鼓励和帮助, 使我们受益匪浅。

参加本书编写的还有梁娅、苏建军、陶建国、田景峰、张桂香、高怀庆、周静霞。研究生刘博、刘洋、张大为、李鸿琳、李文丽、张富、赵宝利、李倩、刘倩等参加了文献查阅和翻译工作。

在编写本书过程中, 参考了大量国内外专家、学者的文献资料和书刊, 在此深表谢意。

螺共轭效应及异头效应研究的内容庞杂, 书中难免存在遗漏和不妥之处, 敬请广大读者批评指正。

作者 2008年3月9日

## <<有机化学中的螺共轭效应和异头效应>>

### 内容概要

本书系统介绍了近年来螺共轭效应和异头效应的理论发展以及在医药、光致变色、发光材料、非线性光学材料、有机磁性材料、有机导体、螺环染料等方面的应用前景，具体描述了天然产物中的螺缩酮化合物的药用价值和研究进展。

书中引用了大量国内外文献资料，介绍了最新的研究成果，对从事医药、天然有机化合物、功能材料等领域的研究人员具有重要的参考价值，同时也可作为大专院校相关专业本科生、研究生的教学参考书。

#### 作者简介

魏荣宝，男，59岁，天津理工大学生物与化学工程学院教授，应用化学学科学术带头人，硕士生导师，天津大学合作博士生导师。

天津市十届、十一届政协委员，民盟天津市委常委，民盟天津理工大学主任委员，中国化学会天津市化学会理事，中国化学会“化学教育”编委，理工大学工会副主席。

## 书籍目录

前言第1章 异头效应的基本知识 1.1 异头效应的由来和定义 1.2 异头效应的理论研究 1.2.1 偶极矩 1.2.2 部分双键特征 1.2.3 孤对电子的性质 1.2.4 SP<sup>2</sup>中心 1.2.5 Rabbit-Ear效应 1.2.6 外异头效应和内异头效应 1.2.7 电负性相对弱的元素间的异头效应 1.2.8 自由基的异头效应 1.2.9 苄基的异头效应 1.2.10 广义异头效应 1.2.11 反异头效应 参考文献第2章 常见化合物中的异头效应 2.1 碳水化合物中的异头效应 2.2 含杂原子螺环化合物中的异头效应 2.3 杂环化合物中的异头效应 参考文献第3章 异头效应在有机化合物中的应用 3.1 关于羧酸酯的反应 3.2 关于缩醛C—H键的氧化与水解 3.2.1 被O<sub>3</sub>氧化 3.2.2 被CrO<sub>3</sub>-cH<sub>3</sub>COOH氧化 3.2.3 水解反应 3.3 关于1,4-消除反应 3.4 关于SN<sub>2</sub>'反应 3.5 异噁唑啉中N原子的构型转化 3.6 4-羟基脯氨酸的烷基化反应 3.7 环状二巯基磷酸酯配体的有机锡化合物 3.8 芬太尼类化合物的构象 3.9 糖类的乙酰化反应 3.10 (1S, 2S, 6S, 7S)-1,6-二氮杂-4,9-二氧杂-2,7-二甲氧羰基二环〔4.4.1〕十一烷的合成 3.11 1,7-二氧杂-螺〔5.5〕十一烷的合成 3.12 取代基对8-氮-3-去氮鸟嘌呤异头效应的影响 3.13 在不对称催化反应中的外异头效应 3.14 酰胺中的异头效应 3.15 六氢吡咯〔2,1-b〕-1,3-噁嗪-7,8,9-三醇的合成 3.16 碘氧化法制备二螺缩酮化合物 3.17 氧化加成法合成螺缩酮 3.18 其他反应 参考文献第4章 存在异头效应的螺环农药和医药 4.1 具有异头效应的螺环农药 4.1.1 具有杀虫功能的螺环化合物 4.1.2 兼具杀虫杀菌功能的螺环化合物 4.1.3 具有除草功能的螺环化合物 4.1.4 兼具杀虫和除草功能的螺环化合物 4.1.5 具有拒食活性的螺环化合物 4.1.6 具有植物生长调节功能的螺环化合物 4.1.7 具有螺环结构和非螺环结构的烟碱衍生物 4.2 具有异头效应的螺环医药 4.2.1 烟碱类螺环化合物 4.2.2 已合成的具有异头效应的螺环药类 参考文献第5章 存在异头效应的螺环缩酮化合物 5.1 螺环缩酮化合物的构型 5.2 影响螺环缩酮化合物构型的因素 5.3 螺环缩酮化合物的合成 5.3.1 借助硫烯醚或二硫缩酮的方法 5.3.2 乙炔负离子对五或六元环内酯加成的方法 5.3.3 内酯与有机金属试剂反应 5.3.4 利用稳定负离子的加成反应 5.3.5 通过烯基醚的烷基化反应 5.3.6 D-A反应 5.3.7 烯酮环化反应 5.3.8 共轭加成关环反应 5.3.9 氧化法 5.3.10 其他反应 5.4 三氧杂二螺化合物的合成 5.5 螺环缩酮化合物的反应 5.5.1 开环反应 5.5.2 羰基还原 5.6 具有药用价值的天然螺环缩酮化合物 5.6.1 从海生动植物源提取的具有生理活性的螺环缩酮类化合物 5.6.2 具有异头效应和生理活性的陆生动植物源螺环缩酮类化合物 5.7 展望 参考文献第6章 有机化合物中的螺共轭效应 6.1 螺共轭效应的理论研究 6.2 螺共轭效应与空间效应及其他空间电子效应的比较 6.2.1 诱导效应和场效应 6.2.2 空间效应 6.2.3 共轭效应与超共轭效应 6.2.4 超共轭体系 6.2.5 螺共轭效应与其他几种共轭及超共轭效应的比较 参考文献第7章 螺共轭效应的应用 7.1 设计光致变色材料 7.1.1 螺吡喃化合物 7.1.2 螺噁嗪化合物 7.1.3 双螺环光致变色化合物 7.1.4 其他类螺杂环光致变色化合物 7.1.5 展望 7.2 设计合成螺环发光材料 7.2.1 含苄单螺有机电致发光材料 7.2.2 聚全螺〔苄-9,9'-苄〕类化合物 7.2.3 双螺有机化合物和电致发光材料 7.2.4 典型化合物的合成 7.2.5 双螺杂环有机化合物和电致发光材料 7.2.6 含硅硼等元素的螺环化合物发光材料 7.3 设计新的磁性材料 7.4 设计合成新的螺环染料 7.5 设计新的非线性光学材料 7.6 设计新的电子转移化合物材料 7.7 设计新的有机导体 7.8 设计合成新的硅烯类化合物 7.9 作为D-A反应面选择性的探针 7.10 非螺环化合物中真的存在螺共轭吗 7.11 展望 参考文献第8章 螺环化合物的命名与合成方法 8.1 螺环化合物的命名 8.1.1 简单螺环化合物的命名 8.1.2 多螺环化合物的命名 8.1.3 含杂原子螺环化合物的命名 8.1.4 复杂螺环化合物的命名 8.2 手性螺环化合物构型的确定 8.2.1 确定构型的简单方法 8.2.2 构型与旋光方向的关系 8.3 螺环化合物的合成方法 8.3.1 季戊四醇及衍生物类 8.3.2 环外双键类 8.3.3 有取代基的环状化合物 8.3.4 1,1-取代基的环状化合物 8.3.5 对称或非对称的二羟基(氨基、巯基、羧基等)酮类 8.3.6 酮与二醇、二氮、氨基醇等反应 8.3.7 重排反应 8.3.8 其他类 8.4 应用前景 参考文献附录 一些缩写符号的说明

## 章节摘录

由于涉及糖的异头位C<sub>1</sub>位, 1958年Lemieux和Chu将这种效应称之为异头效应(anomeric effect), 随后得到了IUPAC的认同。

一般来说, 存在异头效应要符合以下条件: 相互作用的基团要处于反式共平面; 相互作用的轨道能级要接近。

如当氧的孤对电子轨道与极性C-X键处于反式共平面时, 氧的孤对电子n轨道与极性C-X键的反键σ\*轨道相互作用, n轨道电子进入了一σ\*反键轨道, 使体系能量下降。

这种效应是由于电子的静电作用引起的, 也可称为电子的超共轭效应(hyperconjugation)。

异头效应使分子稳定的原因有以下几点: 降低了分子的偶极矩; 降低了分子中C-X键的反键σ\*轨道的能量; C-X (X=O, N, S) 有了部分双键的特性。

后来发现这种效应并不只限于糖类或六元杂环类化合物。

当分子内存在R—X—A—Y结构单元时, 分子的纽曼式邻位交叉构象优于对位交叉构象, 这种现象称为广义异头效应(generalized anomeric effect)。

其中A是一般元素(C, Si, P等), X和Y是电负性强的有孤对电子的元素(O, N或卤素), R代表C或H。

版权说明

本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问:<http://www.tushu007.com>