

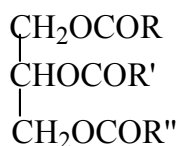
第十八章 类脂、萜类和甾族化合物

水解时能生成脂肪酸的天然产物叫类脂(lipid) } 油脂
磷脂
蜡
 类脂 }
 萜类 } 醋源化合物(都由活化醋酸合成)
 甾类 }

§ 18.1.1 油脂 } 脂肪: 猪油、牛油——固体、半固体
油: 油、麻油——液体

一、 脂肪酸

油脂的主要成分是高级脂肪酸和甘油:
常见的脂肪酸 (P540, 表 18.1)

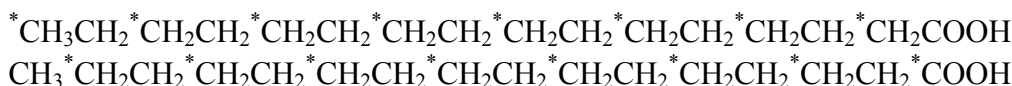


饱和: } 十二酸 (月桂酸): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
十六酸 (软脂酸): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
十八酸 (硬脂酸): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

不饱和: } (2)-9-十八碳烯酸 (油酸): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
顺,顺-9,12-十八碳二烯酸(亚油酸):
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
顺,顺,顺,-9,12,15-十八碳三烯酸(亚麻酸):
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

自然界的脂肪酸一般含偶数碳原子:

K. Bloch 和 F. Donovan 用 CH_3^*COOH 和 $^*\text{CH}_3\text{COOH}$ 分别注入生物体内, 经生物合成得:



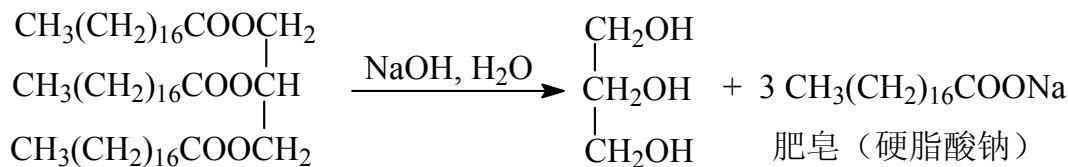
他们认为是乙酰酶 A 的作用发生了类似 Claisen 偏分式的反应, 每一次的缩合都增加了 2 个碳原子: \therefore 得偶数碳原子 得 1964 年诺贝尔化学奖

二、 油脂的结构 (同前)

三、 油脂的性质:

mp: 饱和 > 不饱和, 不溶于水, 溶于有机溶剂, $d < 1$ 。

(1). 皂化:



(2). 氢化: 不饱和酸的油脂 \longrightarrow 饱和酸的油脂
液 $\xrightarrow{\text{硬化}}$ 固 (eg: 油 \longrightarrow 人造奶油)

(3). 加碘: 100g 油脂加成碘的克数——碘值(测不饱和度)。一般用 ICl 或 Ibr , 因为加 I_2 太慢。

(4). 干化: eg: 油

(5). 酸败: 油脂在氧、水、微生物作用下水解氧化, 产生刺激性醛、酮羧酸等化合物。

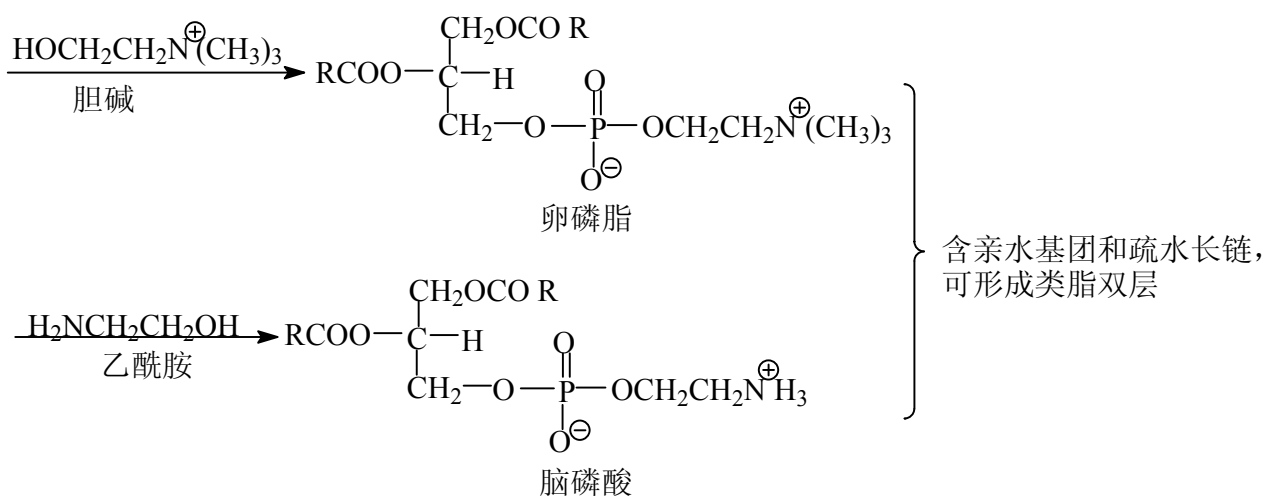
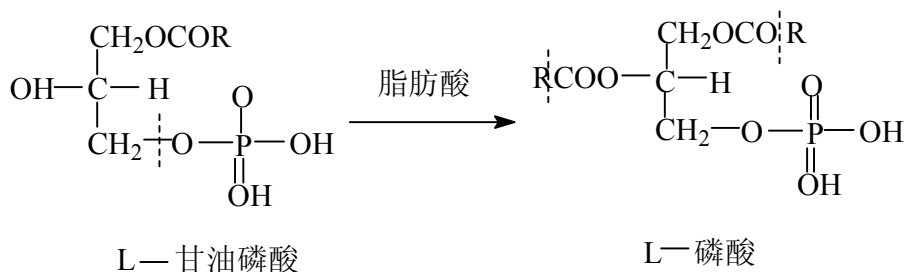
§ 18.1.2 蜡、磷脂

一、蜡：高级脂肪酸与高级一元醇所生成的酯。

蜂蜡(wax)： $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$ ，不同于石蜡(paraffin)(20个C以上的高级烷烃)。蜡较稳定。

二、磷脂：含磷的类脂化合物

磷酸脂：

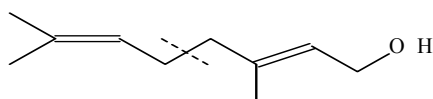


§ 18.2 萜类化合物

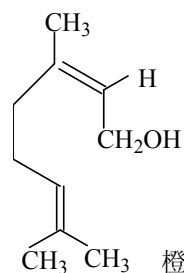
一、萜类：分子中含有二个或多个异戊二烯骨架的不饱和烃及其氢化物和含氧衍生物。其工业来源主要是松节油和香精油。

1、单萜：分子中含有两个异戊二烯骨架。

(1).开链：

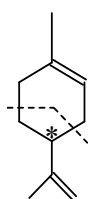


牻牛儿苗醇 (柠檬草油中)

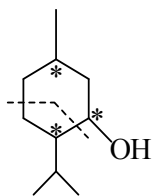


橙花醇

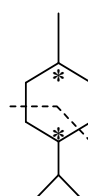
(2).环状：



桉烯

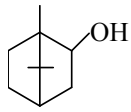


薄荷醇

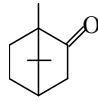


对薄荷烷

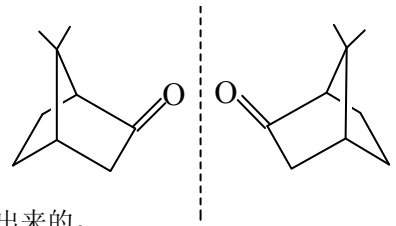
(3).双环单萜: p547 (照书讲)(自阅)



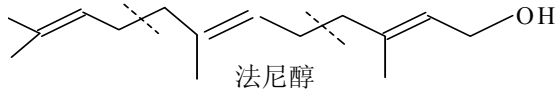
冰醇(菠醇)
又名: 冰片或龙脑



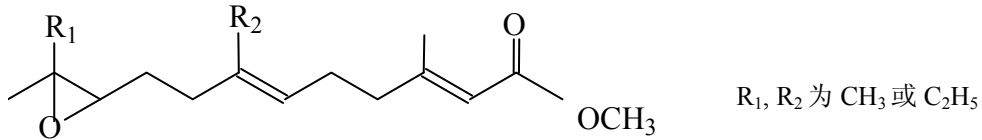
茨酮(樟脑)
然的是从樟树中用水蒸馏分离出来的。



二、倍半萜: p548 含三个异戊二烯骨架: 法尼醇, 山道年, 愈创木等。

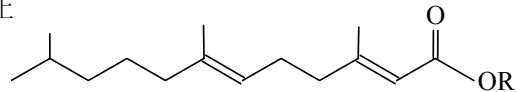


法尼醇具有保幼激素活性, 保幼激素过量就可抑制昆虫的变态和性成熟, 使幼虫不能成蛹, 蛹不能变为成虫, 成虫不产卵。保幼激素结构为: (来自蚕)



天然产保幼激素有一环氧基, 不稳定, 合成较困难。现已合成的保幼激素类似物, 活性比天然的高, 合成较容易, 如: 法尼酸的水溶液, 浓度为十万分之一时就可阻止

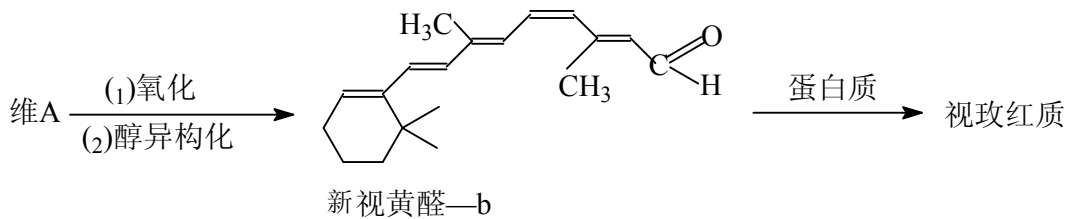
蚊的成虫出现; 对 虱子也有致死作用。



山 为驱虫药。愈创木更为治疗烫伤的药膏。

法尼酸酯

三、 萜: ——维生素 A, 叶绿醇。P549, (4 个异戊二烯单元)



——> 无视玫红质 ——> 视神经 ——> 脑

四、 三萜: ——6 个异戊二烯单元

羊毛甾醇 ——> 胆甾醇

五、 四萜: ——8 个异戊二烯单元

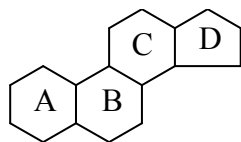
胡萝卜素 { 胡萝卜素——二分子维生素 A
番茄红素

§ 18.3 甾族化合物

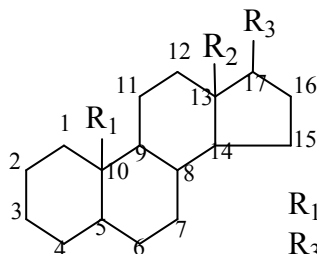
存在于动植物体内的一类天然产物。

一、结构

1. 碳骨架:



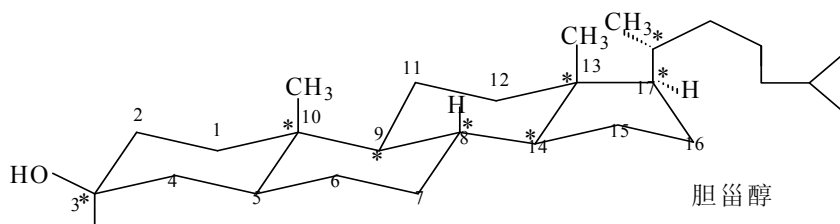
环戊烷异氢化菲



R₁, R₂一般为甲基
R₃为羟基或烃基

2. 构型: 一般 B/C 反式, C/D 反式, A/B 有顺、反两种情况。P550 (照书讲)

3. 构象:



胆固醇

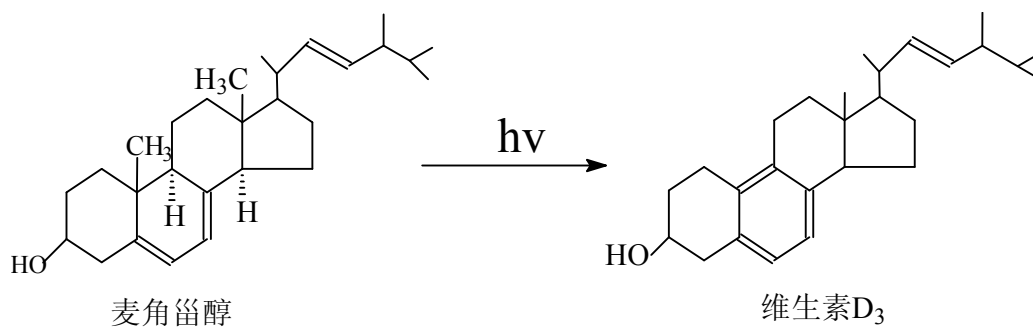
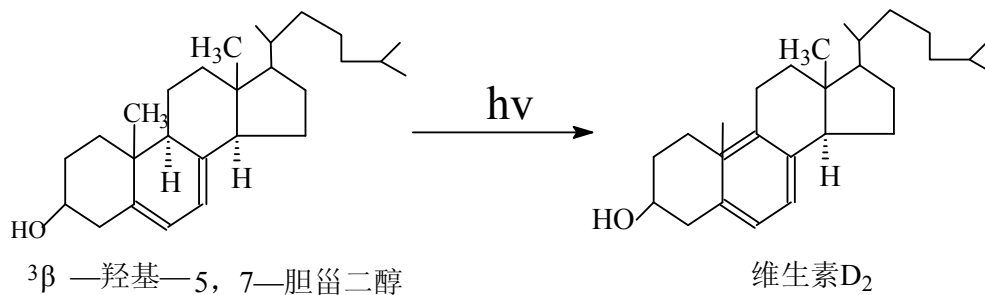
二、命名: (略, 自阅)

三、重要的甾族化合物

1. 甾醇

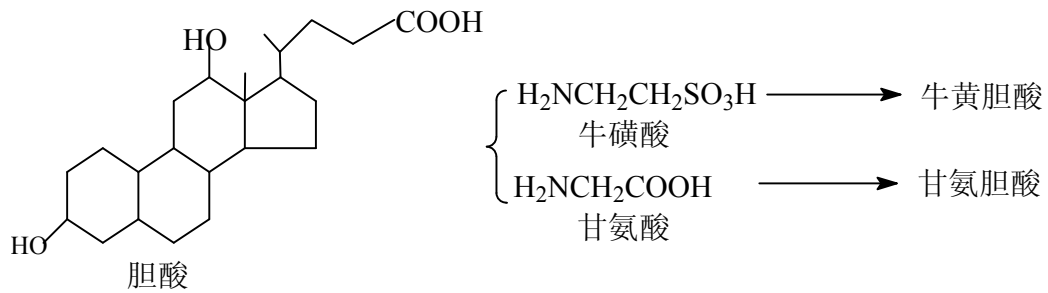
(1). 胆固醇: 无色或淡黄色固体。M.p: 148°C, 溶于有机溶剂。正常 100ml 血清中含量为 200mg。过高, 会引起胆结石、动脉硬化和心脏病。

7-脱氢胆固醇在人的皮肤中 $\xrightarrow{h\nu}$ 维生素 D₂ p554



维生素 D₂, D₃ 都有抗软骨病的功效。

2. 胆汁酸：——是胆酸的衍生物。



生理功效：类似表面活性剂。促进油脂在肠中的乳化，水解，吸收。

3. 甾族激素(hormone)

(1). 肾上腺皮质激素——可的松，氢化可的松。P552

(2). 性激素：p553 避孕药

(3). 植物类固醇：。

总复习

1. 烷
 - 取代——自由基历程。注意：命名
 - 亲电加成——马氏规则及反马氏规则
2. 烯
 - 氧化
 - O_3 ——醛、酮
 - $KMnO_4$
 - 酸——酸 + CO_2
 - 碱(稀、冷)——邻二醇
 - 环氧化
 - α 氢的卤代——自由基历程
3. 炔
 - 聚合反应
 - 命名：注意烯炔共存，烯醇共存，炔醇共存
(不饱和醇的命名)
 - 亲电加成：与烯相比，活性如何 (< 烯 =；顺反如何)
 - 加水 \longrightarrow 醛、酮
 - 硼氢化 \longrightarrow
 - 氧化： $O_3, KMnO_4 \longrightarrow$ 羧酸
 - 炔化物生成：
 - Lindar. 顺
 - $NaNH_2$ 反
4. 二烯烃：1, 4-加成；双烯合成；聚合反应。
5. 脂肪烃：命名、顺反异构；子环开环；环己烷的构象——葡萄糖。
6. 芳烃：
 - 命名
 - 亲电取代（两类定位基）。电子云重叠大有利——杂环。
 - 氧化、卤化（哪一个氢）、自由基的稳定性。
 - 休克尔规则——引申到杂环。
7. 对映异构：构型标记
 - D, L——糖类
 - R, S
 - 手性 C 原子，手性分子的判别。对称因素。
8. 卤代烃：
 - 机理： S_N1, S_N2
 - E1, E2
 - 格氏试剂：与活泼 H, CO_2 。
 - 影响因素：烃基结构，离去基团，亲核试剂，溶剂。
9. 醇：
 - 酸性 < 水，醇钠（强碱）
 - 取代 \longrightarrow 卤代烃：(HX, PX_3 , $SOCl_2$)
 - 消去 \longrightarrow 烯
 - 氧化 \longrightarrow 醛 \longrightarrow 酸（注意氧化剂的选择，eg: CrO_3 不影响双键）。
 - 酸 \longrightarrow 酯（无机，有机）
 - 邻二醇（ HIO_4 氧化 \longrightarrow 醛。Pinacol 重排）
 - 制备：
 - RX 水解
 - $C=O \longrightarrow CH(OH)$
 - Grignard 反应，.仲、叔。
10. 酚：
 - 弱酸性：< H_2CO_3 。
 - 氧化
 - 取代：活化定位作用。注意，命名时的基团顺序。
 - $FeCl_3$ 显紫色。
11. 醚：Williamson 合成。断键。（产物，合成物的选择）

环醚：环氧乙烷在合成中的利用。

12. 醛、酮
- 亲核加成
 - 加 HCN,
 - 加 Na_2SO_3 ,
 - 加 ROH (保护 C=O)
 - 加 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}$ (反应)
 - α -H 的卤化。卤仿反应 (注意产物)
 - 羟醛缩合——羟基醛、酮或 α 、 β 不饱和醛酮。
 - 氧化反应
 - Tollen
 - Feiling 氧化醛或羧酸
 - KMnO_4
 - 还原反应
 - 成醇: NaBH_4 , LiAlH_4 , Fe/HCl , Zn/HCl , H_2/Pd
 - 或亚甲基: $\text{Zn}-\text{Hg}/\text{H}^+$, $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{NaOH}$
 - 共轭醛酮的 1,4-加成, 1,2 加成
 - 醌
13. 羧酸
- 酸性强弱的比较
 - 羧酸与羧酸衍生物的相互比较
 - 还原反应 (一般是通过其衍生物还原 LiAlH_4 , $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
 - α -卤代
 - 二元羧酸的脱羧反应 (C 原子数不同所得产物不同)
 - 亲核-加成消去的反应历程。(羧酸衍生物的水解, 酸解, 胺解)
 - Hofmann 重排
 - 脱水 CONH_2-CN
 - 磺酸
14. 取代酸和 β -二羰基化合物
- 醇酸
 - 酮酸
 - 酚酸
 - β -酮酸酚
 - Claisen 缩合
 - 互变异构
 - β -二羰基化合物
 - 酮式水解
 - 酸式水解 (丙二酸酯)
 - Michael 反应:
 - C^- 对 α 、 β 不饱和羰基化合物的加成反应
15. 有机合成路线设计:
- 碳链的增长与缩短。
 - 官能团的导入与转化, 保护, 定位。
16. 含氮化合物:
- 硝基
 - α -H 的活泼性
 - 还原 $\longrightarrow \text{NH}_2$ (芳)
 - 钝化苯环
 - 胺基
 - 碱性
 - 烃基化反应 (Hoffman 彻底甲基化反应, 消除)
 - 酰化——保护胺基
 - 芳胺的亚硝化——重氮化
 - 偶联反应
 - 氨基酸
 - 等电点
 - 酯化与酰化
 - 水合茚三酮——紫色
 - 失效
 - 多肽
 - 含磷化合物

17. 杂环: {
命名
呋喃, 吡咯, 噻吩的活性, 取代位置
吡啶与吡咯的区别, 取代基位置
生物碱, 名称
18. 碳水化合物 {
单糖的构型构象。α、β。
性质 {
氧化, 还原, 成醇
差向异构化
成苷, 甲基化
低聚糖: 麦芽糖, 纤维二糖, 乳糖, 蔗糖 (性质, 结构)
多糖: 淀粉, 纤维素
19. 萜类, 甾类化合物 (简阅)
20. 波谱 {
UV: 共振结构, λ 大小比较, 几种跃迁方式
IR: 典型的一些基团吸收峰位置
NMR: 化学位移的大致数据
自旋耦合与自旋裂分
积分曲线与 H 分子数目
MS: 分子离子峰, 同位素峰。