

高等学校教材
(供生命科学及相关专业用)

有机化学

(第2版)

主编 陈洪超
主审 孙振贤



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容简介

《有机化学》(第2版)是在参编人员总结了第1版教材的经验与不足之处,并听取使用过该教材的院校的意见之后进行编写的。

本版仍以有机化合物官能团为主线,将有机化学基本概念、基础知识和基本理论分散在前10章中,并对章节进行了适当的调整,内容进行补充,错误的地方做了修改。第一章增加了有机酸碱的概念。次序规则安排在第二章,有利于系统命名和构型标记前后统一。第五章对映异构除了介绍立体化学的基础知识外,并强调了手性分子的结构与生理活性、药效的关系。后几章重点介绍生命的物质基础——糖、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸等化合物。增加了生物体内的化学反应(简介)一章,使学生了解只有将有机化学与生命科学相结合,才能在分子水平上研究生命现象。为了开发我国的自然资源,采用疗效好、毒性低的动植物药物,达到多途径治疗疾病的目的,在杂环化合物一章中,增加了天然杂环药物的内容。鉴于当前高科技迅速发展对医药学的贡献,在第十八章生命材料简介中,增加了医用材料和人工替代物的内容。

本书主要供生命科学及相关专业教师及学生教学使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/陈洪超主编. —2版. —北京:高等教育出版社,2004.11
ISBN 7-04-015623-7

. 有... . 陈... . 有机化学-高等学校-教材 . O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 104417 号

策划编辑 崔 明 责任编辑 周传红 封面设计 张申申 责任绘图 吴文信
版式设计 胡志萍 责任校对 殷 然 责任印制

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 64054588
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010 - 58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷			
开 本	787 × 1092 1/16	版 次	2001 年 12 月第 1 版
印 张	22.75		年 月第 2 版
字 数	560 000	印 次	年 月第 次印刷
插 页	2	定 价	31.30 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 :15623-00

有机化学编写人员

主 编 陈洪超
副主编 李映苓 余 瑜 颀江敏 贾云宏
主 审 孙振贤
编 者 (以编写顺序为序)
孙振贤(四川大学)
苏 宇(川北医学院)
李映苓(昆明医学院)
贾云宏(锦州医学院)
何 俊(四川大学)
余 瑜(重庆医科大学)
卿笑天(川北医学院)
罗 娟(四川大学)
陈洪超(四川大学)
王 驰(重庆医科大学)
江 波(遵义医学院)
黄 燕(昆明医学院)
谢惠定(昆明医学院)
郭蕴蘋(昆明医学院)
柳 波(昆明医学院)
徐 红(贵阳医学院)
颀江敏(遵义医学院)
罗美明(四川大学)

第二版前言

本书第二版是在参编人员总结了第一版教材的经验和不足之处,并听取使用过该教材的院校教师的意见后进行编写的。本次修订的指导思想是进一步加强“三基”,体现“五性”,精选内容,适当提高起点,拓宽知识面,强调与生命科学有关的化学知识,为培养 21 世纪富于创新、进取、高素质的生命科学相关专业人才奠定良好的基础知识。

第二版仍以有机化合物官能团为主线,有机化学基本概念、基础知识和基本理论分散在前 10 章中,但对章节进行了适当的调整,内容进行补充,错误的地方做了修改。第一章增加了有机酸碱的概念。次序规则安排在第二章,有利于系统命名和构型标记前后统一。在第五章对映异构中除了介绍立体化学的基础知识外,并强调了手性分子的结构与生理活性、药效的关系。后几章重点介绍生命的物质基础——糖、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸等化合物。增加了生物体内的化学反应(简介)一章,使学生了解只有将有机化学与生命科学相结合,才能在分子水平上研究生命现象。为了开发我国的自然资源,采用疗效好、毒性低的动植物药物,达到多途径治疗疾病的目的,在杂环化合物一章中增加了天然杂环药物的内容。鉴于当前高科技迅速发展对医药学的贡献,在生物材料简介中,丰富了医药用材料和人工替代物的内容。

参加本书编写的学校有 四川大学、昆明医学院、重庆医科大学、遵义医学院、川北医学院、贵阳医学院和锦州医学院。

本书编写过程中得到了参编单位和高等教育出版社的各级领导的支持,以及主审孙振贤教授耐心的指导;以及罗娟和王娟同志在书稿整理上所做的大量而繁琐的工作,在此一并表示衷心的感谢。

由于我们的业务水平有限,书中难免有不当之处,甚至错误,望广大师生指正,以便再版时纠正。

编 者

2004 年 5 月于成都

第一版前言

有机化学(供全国医药院校医学、卫生各专业用)是在教育部高教司、全国高等学校教学研究中心倡导下,根据教育部“新世纪高等教育改革工程”和“十五”高等学校教材建设规划精神编写的。本教材的指导思想是进一步加强“三基”,体现“五性”,精选内容,适当提高起点,拓宽知识面,注重联系生命科学中的化学问题,为培养 21 世纪(生物工程世纪)高等医学、卫生专业人才奠定良好的基础知识。

有机化学既是一门普通基础课,又是一门与生命科学紧密相关的重要基础课。它涉及面宽,应用范围广。因此,在内容方面除了强调各类有机化合物的结构特征,结构与化学性质的关系和应用理论解释化学现象外,还从分子结构与生物学功能的关系出发,提高学生对探讨生命奥妙的兴趣。并且为解决困惑人类已久的疑难疾病探索新途径。

本书以有机化合物官能团为主线,有机化学基础知识、基本理论和基本概念主要分散在前几章,后几章重点介绍与生命物质基础有关的蛋白质、核酸、糖类、脂类及萜类和甾族化合物等等。鉴于高分子材料在医学上的应用越来越广泛,促进了基础医学、临床医学的发展,本书编写了医用高分子一章。同时对含磷有机化合物的结构、有机磷农药中毒原理作适当介绍,以提高环保意识。

本教材力求突出重点,分散难点,阐述理论,适当介绍一些学科前沿知识。教材内容注重培养学生综合分析问题、解决问题的能力 and 创新精神。为了提高学生专业外语水平,使学生了解和掌握本学科的外语词汇,书中各章节都附有英语词汇。同时各章编有一定量的启发性思考题,供学生理解和分析。

参加本书编写的学校有 四川大学、重庆医科大学、广西医科大学、昆明医学院、遵义医学院和川北医学院。

本书编写过程中,始终得到高等教育出版社和参编学校各级领导的指导和支持,特别是得到孙振贤教授指导和审定,编写组秘书罗娟老师作了大量的文稿校核工作,特此致谢。

由于我们学术水平有限和缺乏编书经验,书中难免有误或不当之处,敬请使用本书的师生和读者批评指正。

编 者

2001 年 4 月

目 录

第一章 绪论	1	五、萜类化合物	57
一、有机化合物和有机化学	1	第二节 芳香烃	60
二、有机化合物分子中的化学键	2	一、芳香烃的分类和命名法	60
三、有机化学反应的基本类型	6	二、苯的结构	62
四、有机化学中的酸碱概念	7	三、芳香烃的物理性质	64
五、有机化合物的分类	8	四、苯的化学性质	64
习题	10	五、稠环芳香烃	71
第二章 烷烃	12	六、非苯型芳香烃	74
第一节 烷烃的结构和异构现象	12	习题	75
一、烷烃的结构	12	第五章 对映异构	78
二、烷烃的异构现象	13	第一节 对映异构现象	78
第二节 烷烃的命名	16	一、对映异构体和手性	78
一、普通命名法	16	二、分子的手性和对称性	79
二、系统命名法	17	三、无手性碳原子的对映异构体	81
第三节 烷烃的性质	19	第二节 对映异构体的旋光性	82
一、烷烃的物理性质	19	一、偏振光和旋光仪	82
二、烷烃的化学性质	20	二、旋光度和比旋光度	83
习题	24	第三节 对映异构体的标记	84
第三章 烯烃 炔烃 二烯烃	26	一、对映异构体的表示方法	84
第一节 烯烃和炔烃	26	二、构型的标记	86
一、烯烃和炔烃的结构	26	三、外消旋体和外消旋体的拆分	90
二、烯烃和炔烃的命名	29	第四节 化学反应中的立体化学	92
三、烯烃和炔烃的物理性质	31	第五节 对映异构体的生物学意义	93
四、烯烃和炔烃的化学性质	32	习题	94
第二节 二烯烃	41	第六章 卤代烃	97
一、二烯烃的分类和命名	41	第一节 卤代烃的分类和命名	97
二、共轭二烯烃	42	一、卤代烃的分类	97
习题	46	二、卤代烃的命名	98
第四章 环烃	48	第二节 卤代烃的性质	99
第一节 脂环烃	48	一、卤代烃的物理性质	99
一、脂环烃的分类和命名	48	二、卤代烃的化学性质	99
二、脂环烃的性质	49	第三节 不饱和卤代烃的结构和性质	108
三、环烷烃的稳定性	50	一、乙烯型卤代烃和卤代苯	108
四、环烷烃的构象	52	二、烯丙基型卤代烃和苄基卤	109

三、孤立型卤代烯烃	109	习题	168
第四节 有机氟化物	110	第十章 羧基酸和酮酸	172
习题	111	第一节 羧基酸	172
第七章 醇 酚 醚	113	一、羧基酸的结构和命名	172
第一节 醇	113	二、羧基酸的物理性质	173
一、醇的分类和命名	113	三、羧基酸的化学性质	173
二、醇的结构和物理性质	115	四、重要的羧基酸	175
三、醇的化学性质	116	第二节 酮酸	179
四、硫醇	119	一、酮酸的命名	179
第二节 酚	120	二、酮酸的化学性质	179
一、酚的结构、分类和命名	120	三、酶催化下酮酸和醇酸的相互转变	181
二、酚的物理性质	121	第三节 互变异构现象	181
三、酚的化学性质	122	一、乙酰乙酸乙酯的互变异构现象	181
第三节 醚	125	二、乙酰乙酸乙酯的重要反应	183
一、醚的结构、分类和命名	125	习题	184
二、醚的物理性质	126	第十一章 胺和含磷有机化合物	186
三、醚的化学性质	126	第一节 胺	186
四、冠醚	128	一、胺的分类和命名	186
五、硫醚	129	二、胺的物理性质	188
习题	131	三、胺的结构	189
第八章 醛 酮 醌	133	四、胺的化学性质	190
第一节 醛 酮	133	五、重氮盐的反应	194
一、醛、酮的结构、分类和命名	133	六、生源胺	197
二、醛、酮的物理性质	135	七、新洁尔灭	198
三、醛、酮的化学性质	136	第二节 酰胺	198
第二节 醌	145	一、酰胺的结构	198
一、醌的结构和命名	145	二、酰胺的物理性质	199
二、醌的化学性质	145	三、酰胺的化学性质	199
习题	147	四、碳酸衍生物	200
第九章 羧酸及其衍生物	150	第三节 有机磷化合物	202
第一节 羧酸	150	一、有机磷化物的分类和命名	202
一、羧酸的分类和命名	150	二、生物体内的含磷有机化合物	203
二、羧酸的物理性质	151	三、有机磷杀虫剂	204
三、羧酸的结构和化学性质	153	习题	205
四、脂肪酸的生物学意义	160	第十二章 杂环化合物	209
第二节 羧酸衍生物	160	第一节 杂环化合物的分类和命名	209
一、羧酸衍生物的结构	161	一、杂环化合物的分类	209
二、羧酸衍生物的命名	161	二、杂环化合物的命名	209
三、羧酸衍生物的物理性质	163	第二节 含氮六元杂环	211
四、羧酸衍生物的化学性质	164	一、吡啶	211

二、嘧啶及其衍生物	215	二、血型物质	259
第三节 含氮五元杂环	216	第三节 多糖	259
一、吡咯	216	一、淀粉	260
二、咪唑、噻唑及其衍生物	219	二、糖原	262
第四节 稠杂环	220	三、纤维素	262
一、喹啉及其衍生物	220	四、右旋糖酐	263
二、嘌呤及其衍生物	221	五、蛋白多糖	263
第五节 天然杂环药物	222	习题	264
一、黄酮类化合物	223	第十五章 氨基酸和蛋白质	266
二、头孢菌素	223	第一节 氨基酸	266
三、紫杉醇	224	一、氨基酸的结构	268
第六节 生物碱	224	二、氨基酸的分类和命名	268
一、生物碱的基本概念及分类	224	三、氨基酸的物理性质	269
二、生物碱的一般性质	225	四、氨基酸的化学性质	269
三、生物碱的提取方法	225	第二节 肽	272
四、重要的生物碱	225	一、肽的结构和命名	272
习题	227	二、肽链结构测定	272
第十三章 脂类	229	三、活性肽	274
第一节 油脂	229	第三节 蛋白质	276
一、油脂的组成、结构和命名	229	一、蛋白质的元素组成	276
二、油脂的物理性质	231	二、蛋白质的分类	276
三、油脂的化学性质	231	三、蛋白质的结构	277
第二节 磷脂和糖脂	233	四、蛋白质的化学性质	282
一、磷脂	233	习题	285
二、糖脂	236	第十六章 核酸	288
三、磷脂的生物学意义	237	一、核酸的分类和组成	288
第三节 甾族化合物	237	二、核苷	289
一、甾族化合物的基本骨架和命名	237	三、核苷酸	291
二、甾族化合物的构型和构象	238	四、核酸的结构	293
三、生物体内重要的甾族化合物	239	习题	298
习题	243	第十七章 生物体内的化学变化(简介) ...	299
第十四章 糖类	245	第一节 酶化学基础	299
第一节 单糖	245	一、酶的概念	299
一、单糖的开链结构和构型	246	二、酶催化作用的特点	299
二、单糖的环状结构和变旋光现象	247	三、酶的分子组成	300
三、单糖的物理性质	250	四、酶的结构和活性中心	301
四、单糖的化学性质	250	五、酶促反应的举例	302
五、重要的单糖及其衍生物	254	第二节 生物自由基化学	304
第二节 低聚糖	256	一、自由基与活性氧	304
一、重要的二糖	256	二、体内自由基的产生	305

三、自由基在体内引发的一些反应	306	第十九章 红外光谱和核磁共振谱	327
四、生物体内防御自由基损害的物质	308	第一节 电磁波谱的基本概念	327
习题	310	第二节 红外光谱	328
第十八章 生物材料简介	311	一、红外光谱的基本原理	328
第一节 高分子化合物概述	311	二、红外光谱的表示方法	330
一、高分子化合物的基本概念	311	三、基团的特征吸收频率与指纹区	330
二、高分子化合物的分类和命名	312	四、红外光谱解析实例	334
三、聚合反应的反应类型	314	第三节 核磁共振谱(NMR)	336
四、高分子化合物的基本特征	315	一、核磁共振谱的基本原理	336
第二节 生物医用材料的生物学评价 ...	316	二、化学位移	337
一、生物相容性的概念和原理	316	三、积分曲线与氢原子数目	340
二、生物相容性的分类	317	四、自旋耦合和自旋裂分	341
三、生物学评价与新材料研究	318	五、 ^1H NMR 谱的解析	343
第三节 高分子化合物在医药学上的		六、 ^{13}C 核磁共振谱简介	346
应用	318	七、核磁共振在医学上的应用	347
一、高分子化合物在医学上的应用	318	习题	348
二、高分子材料在药学上的应用	322	参考文献	350
三、生物医用材料的发展趋势	325	彩图	
习题	325		

第一章 绪 论

有机化学是化学的一个分支,它涉及的科学领域非常广泛。人们的衣食住行、环保、医药学、宇航员的太空服材料、微电子中新的分子技术以及生命科学等都与有机化学有着密切联系。有机化学又是理、工、农、医等专业必修的基础课,通过本章介绍有机化学的发展过程,了解学科间的交叉和相互促进,推动科学的进步。有机化合物种类繁多(已知有千万种以上),异构现象频繁,人们将有机化合物结构的内在联系进行分类研究,从而了解有机化合物的性质(理化性质和生物活性)及其反应规律,既指导了学习有机化学的方法,又带领人们进入令人兴奋的有机新天地,指引着科学工作者进一步合成更多的新化合物。

一、有机化合物和有机化学

从组成上看有机化合物(organic compound)都含有碳元素,是含碳的化合物(carbon compound)。除含碳外,多数含有氢,其次是氧、氮、卤素、磷等元素,所以更确切地说有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物(compound of hydrocarbon and its derivatives)。有机化学是研究有机化合物的来源、结构、性质、制备、应用、反应机理以及结构和性质间相互关系的科学。

有机化学的发展经历了一个独特和令人瞩目的阶段。19世纪初叶,化学还是一门新兴的学科,根据来源的不同,人们将从矿物中得到的物质称为无机物,从动、植物——有生命物体中——得到的物质称为有机物,这样既把无机物和有机物截然分开,又错误地认为有机物是具有生命的物质,只能借助于有生命的动、植物体制造,不能从实验室中制得。1828年28岁的德国化学家F. Wöhler在实验室中用氰酸铵加热得到哺乳动物的代谢产物尿素,1845年德国H. K. Lieber合成了醋酸,1854年法国M. Berthelot合成了油脂等,开辟了人工合成有机物的时代,从而突破了只能从生命有机体中得到有机物的禁区。“有机”二字也不再反映固有的涵义,但因习惯一直沿用至今。

19世纪下半叶人们致力于探索有机物的组成、性质,有机化学反应第一次被理解和预言。1858年德国A. Kekulé和英国A. S. Couper提出有机化合物分子中碳原子是四价和碳原子之间相结合的概念,成为研究有机化合物结构最原始和最基础的理论。

20世纪上半叶,量子力学原理和方法引入化学领域后,建立了量子化学。它使人们了解分子结构的成因,并能计算分子的电子结构。化学键也从一系列经验规则发展成为具有坚实基础的可靠理论,从而促进了有机化学理论(如电子效应、立体效应等)的发展。

20世纪下半叶,光谱法的建立对于有机化合物结构的测定起了十分重要的作用,因为通过红外光谱区的光谱分析可以确定分子中的特殊官能团(或功能团)。质谱是确定相对分子质量及其结构和连接顺序的强有力手段。核磁共振谱是广泛研究分子三维空间,化学反应性能及超分子集合体最有用的技术。光谱法由于取样少(有的甚至不消耗试样,测定后仍可以回收使用)、速度快、结果准确等优点,目前已成为有机结构分析中不可缺少的手段,从而构成了有机化学的一

个研究领域。

随着有机化学理论的不完善,合成方法的创新和先进技术的应用,合成了数目繁多并被广泛用于各领域的新化合物、新材料,从而提高了人们的生活质量。特别引人注目的是有机化学家从分子水平研究了重要的生命物质——蛋白质和核酸的结构和性能,奠定了分子生物学的基础,并在分子和分子集合体水平上更深层次地了解和认识了复杂的生命现象。2000年6月26日国际人类基因组协作组宣布绘制完成的人类基因组工作草图是科学的结晶,是人类科学史上的一个里程碑。第一幅人类基因组草图绘制的完成,使我们踏入基因时代的门槛,这个时代将回答生命科学更深层次的疑难问题,人们将会利用这一科研成果重新界定构成生命的复杂分子间的相互作用。2002年诺贝尔化学奖得主分别发明了大分子的质谱分析法和利用核磁共振技术测定溶液中生物大分子三维结构的方法,使人们能够通过对蛋白质的深入分析,了解蛋白质在细胞中是如何发挥作用的,进而加深对生命进程的了解,这项研究成果具有“革命性”的突破。

有机化学在其自身发展的过程中,已经将其理论和研究方法渗透到相关的科学领域,已成为各专业重要的基础课,也是当代生产活动和科学活动的重要组成部分。

二、有机化合物分子中的化学键

有机化合物分子中的化学键主要是共价键,最早的共价键理论是电子配对法,即形成共价键的原子的孤对电子通过相互配对形成具有惰性气体的八隅体电子结构,共价键数目等于配对电子对数。

现代共价键理论是利用1926年出现的量子力学理论研究共价键的本质,该理论认为成键的原子相互接近到一定距离时,自旋方向相反的原子轨道相互重叠,两原子核间电子云密度增大,相互吸引使能量降低形成稳定的化学键,这种结合力就是共价键的本质。原子形成共价键的数目取决于该原子的单电子数(饱和性),形成稳定共价键的两个原子必须按一定方向,以满足成键原子轨道最大限度地重叠,即共价键具有方向性。共价键的饱和性和方向性决定了有机化合物的分子是由一定数目的原子按一定的方式结合而成,并有特定的大小和立体形状。有机化合物的结构决定其理化性质和生物活性。

根据碳原子价电子层电子排布状况,共价键的经典理论不能解释碳原子在有机化合物中的四价,碳碳单键、双键和三键,为此美国化学家L. Pauling提出了轨道杂化理论,该理论较好地回答了这些问题。

碳元素位于周期表中第ⅣA族的首位,处于电负性极弱的锂和电负性极强的氟的中间,当碳原子与其他原子结合时,既不易获得也不易失去四个电子形成离子型化合物,常常是通过共用电子对的方式与其他原子相互结合形成稳定的八隅体外层电子结构,所以有机化合物是以共价键为主要键型的化合物。

由于碳原子与碳原子间结合方式的多样性和相互结合能力很强,形成的有机化合物种类繁多、结构复杂,其理化性质和反应性能等与无机化合物都有很大的差异。

(一) 共价键的类型

共价键分为两种类型—— σ 键和 π 键。

σ 键:两个原子沿原子轨道对称轴方向互相重叠形成的键叫 σ 键。此种轨道的重叠程度最大,其电子云集中于两核之间围绕键轴呈圆柱形对称分布,任一成键原子围绕键轴旋转时,都不

会改变两个原子轨道重叠的程度,因此 键可以“自由旋转”。有机化合物分子中的单键都是键。

键:两个原子相互平行的 p 轨道从侧面重叠形成的键称为 键。其电子云分布在键轴的参考平面(节面)的上、下方,在节面上电子云密度几乎等于零。此种轨道重叠程度最小。

由于 键没有轴对称性,当成键原子围绕单键旋转时,则 键断裂,所以 键不能自由旋转;由于 键的电子云不是集中在两个原子核之间,受核束缚力小,易受外界影响而极化,故 键反应活性比 键高。

(二) 碳原子的杂化轨道

轨道杂化理论认为:成键时碳原子吸收能量,由基态转变成激发态,能量近似的原子轨道重新组合形成新的轨道,这个过程称为杂化。形成的新轨道称为杂化轨道,杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道数目,杂化轨道的方向性更强,利于形成共价键。

碳原子的杂化方式有以下三种:

1. sp^3 杂化轨道

碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ (基态),成键时,碳原子 $2s^2$ 上的一个电子激发到 $2p_z$ 空轨道上,形成 $1s^2 2s^1 2p_x 2p_y 2p_z$ (激发态),能量近似的 $2s$ 和 $2p$ 轨道重新组合,形成四个能量相同的 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道中有 $1/4$ 的 s 轨道和 $3/4$ 的 p 轨道成分,其形状是一头大、一头小(见图 1-1a)。价电子理论认为:四个 sp^3 杂化轨道的轴在空间的取向相当于从正四面体的中心伸向四个顶点的方向,形成正四面体的空间构型,键角为 109.5° (见图 1-1b)。这样 sp^3 杂化轨道之间的相互斥力最小,能量最低,体系最稳定。

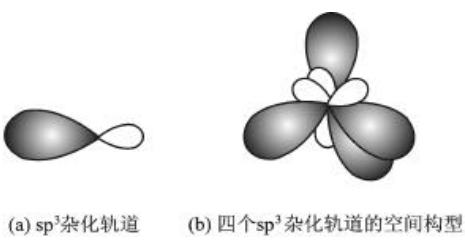


图 1-1 碳原子的 sp^3 杂化

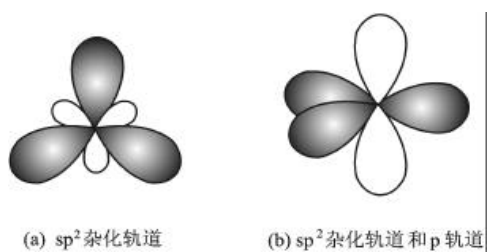


图 1-2 碳原子的 sp^2 杂化

2. sp^2 杂化轨道

碳原子激发态中的 $2s$ 与两个 $2p$ 轨道重新组合,形成三个能量相同的 sp^2 杂化轨道。这三个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面上,键角为 120° ,构成了三角形的平面构型(见图 1-2a)。碳原子上余下一个未参与杂化的 $2p$ 轨道,它的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道的平面(见图 1-2b)。

3. sp 杂化轨道

碳原子激发态中的 $2s$ 轨道与一个 $2p$ 轨道组合

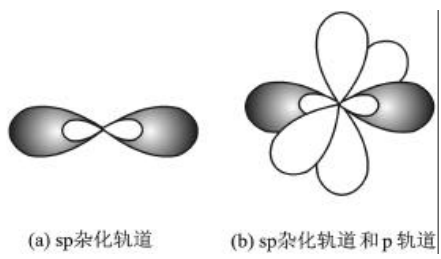


图 1-3 碳原子的 sp 杂化

形成两个能量相同的 sp 杂化轨道,该杂化轨道呈直线形构型,键角为 180° (见图 1-3a)。余下两个未参与杂化的 $2p$ 轨道与 sp 杂化轨道相互垂直(见图 1-3b)。

(三) 共价键的性质

1. 键长(bond length)

键长是指成键的两个原子核间的距离。即成键的两个原子核对电子的吸引力与两个核间的斥力达到平衡时的核间距离。键长可通过电子衍射法(气体)或 X 衍射法(固体)测定。键长的单位常用 pm 或 nm 表示。一些键的键长见表 1-1。

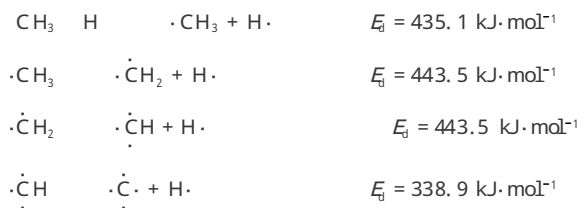
同一种键在不同化合物中,其键长的差别是很小的,如 C—C 键在丙烷中为 154 pm,在环己烷中为 153 pm,一般为 154 pm。键长愈长,愈易受外界电场影响发生极化,有时可以根据键长的长短来估计键的稳定性。

2. 键角(bond angle)

键角是指两个共价键之间的夹角。同种原子在不同分子中形成的键角不一定相同,是由于分子中各原子间相互影响的结果。例如水分子中 H—O—H 键角为 104.5° ,而甲醚分子中 C—O—C 键角为 112° 。键角对于研究有机化合物分子的立体结构和某些性质有着重要的意义。

3. 键能(bond energy)

键能是指在压力为 101.3 kPa,温度 298.15 K 下,当 A、B 两个气态原子结合成 1 mol 分子(气态)时所放出的能量,或 1 mol 气态分子 AB 拆分为 A、B 两个气态原子时所需的能量。例如将 1 mol H_2 分解成氢原子需要吸收 436 kJ 热量,这个数值就是氢分子的键能,即解离能(dissociation energy)。但是对于多原子分子来说,键能与解离能是不同的。例如甲烷分子中的四个碳氢键依次断裂时,所需吸收热量是不同的。



四个碳氢键分解所吸收的总热量为 $1661.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,人们常简单地将其平均值 $415.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 称为 C—H 键的键能。实际上各个 C—H 的解离能是不相同的,由此说明多原子分子的键能是指多原子分子中几个相同类型共价键均裂时,这些键的解离能的平均值(见表 1-1)。

键能是表示共价键牢固程度的一种物理量。键能愈大,该键的强度愈大,断裂时所需能量也愈大。

4. 键的极性(polarity of bond)

由两个相同原子形成的共价键,其电子云对称地分布在两个原子之间,正负电荷重心重合在一起,这种键是无极性的,称为非极性共价键。由两个电负性不同原子形成的共价键,其电子云在两个原子之间不对称分布,正负电荷中心不能重合,这种键具有极性,称为极性共价键。例如 H—Cl 分子,氯原子的电负性大于氢原子,电子云偏向氯原子一端,因此,氯的一端带部分负电荷,常用 $-$ 表示,氢的一端带部分正电荷,用 $+$ 表示。

表 1-1 一些常见多原子分子中的键长和键能

化合物	共价键	键长/pm	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
CH_4	C H	110	416
CH_3-CH_3	C C	154	376
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	C C	134	612
$\text{CH}_2 \equiv \text{CH}_2$	C H	109	460
C H C H	C C	120	836
C H C H	C H	106	
CH_3Cl	C Cl	178	355
CH_3OH	C OH	143	389
CH_3OH	O H	96	360
CH_3Br	C Br	194	297
CH_3I	C I	214	238
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	C O	122	750



键的极性大小,主要取决于成键原子电负性之差,一般说来,两种原子的电负性相差在 1.7 以上,通常形成离子键,电负性相差在 0.6 ~ 1.7 之间形成极性共价键。表 1-2 列出部分元素的电负性。

表 1-2 部分元素的电负性

H						
2.20						
Li	Be	B	C	N	O	F
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16
K	Ca					Br
0.82	1.00					2.96
						I
						2.66

键的极性大小除与成键原子的电负性大小有关外,也与相连接的基团的电负性大小相关,成键原子连接有较强的吸电子或供电子基团都会使该键的极性变大。例如在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ 分子中,前者碳碳键几乎无极性,后者碳碳键极性就较大。常见一些基团的电负性见表 1-3。

键的极性大小可用偶极矩(键矩) μ 来表示。偶极矩是指正负电荷中心间的距离 d 与正电荷中心或负电荷中心电荷 q 的乘积。

$$\mu = q \times d \quad \text{单位为 } \text{C} \cdot \text{m} (\text{库}[\text{仑}] \cdot \text{米})$$

表 1-3 常见几个基团的电负性值

$-\text{CH}_3$	$-\text{CF}_3$	$-\text{CCl}_3$	$-\text{CN}$	$-\text{COOH}$	$-\text{NO}_2$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
2.5	3.4	3.0	3.3	2.9	3.4	3.0

有机物分子中一些常见的共价键的偶极矩一般在 $(1.334 \sim 1.167) \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 之间,偶极矩具有方向性,用“ \mid ”表示,箭头指向负电荷一端。对于双原子分子来说,键的偶极矩就是分子的偶极矩。但是多原子分子的偶极矩不只决定于键的极性,还决定于各键在空间的矢量和(见图 1-4)。

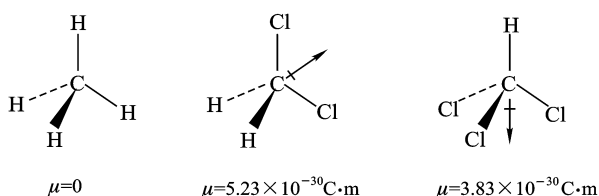


图 1-4 几种化合物的偶极方向和偶极矩

键的极化(polarization of bond)键的极化是指在外界电场作用下,共价键电子云的分布发生改变,即分子的极性状态发生变化,这种在外界电场影响下,键的极性发生改变的现象,称为键的极化。若去掉外界电场的影响,共价键以及分子的极性状态又恢复原状。不同的共价键受外界电场影响极化的难易程度是不同的,这种键的极化难易程度称为极化度。

共价键的极性和极化度是共价键的重要性质之一,与分子的物理性质和化学键的反应性能密切相关。

三、有机化学反应的基本类型

有机化合物是共价键化合物,当发生反应时,必然存在反应分子中某些化学键的断裂和新键的形成,从而形成新分子。

在有机化学反应中,根据反应条件不同,共价键的断裂主要可归纳为两种类型。

(一) 自由基(游离基)反应(free radical reaction)

共价键断裂时,组成该键的一对电子由键合的两个原子各保留一个,这种共价键断裂方式称为均裂(homolysis)。由均裂产生的带有单电子的原子或基团称为自由基(free radical),由自由基参与的反应称为自由基反应。例如:



高温气相或光照或过氧化物存在的条件下,共价键断裂一般容易产生自由基,它常常是反应的中间体,再与试剂继续进行反应。

(二) 离子型反应(ionic type reaction)

共价键断裂时,成键的一对电子保留在一个原子上,从而产生碳正离子(carbocation)或碳负

离子(carbanion) ,这种键的断裂方式称为异裂(heterolysis)。由异裂产生的正离子或负离子是反应活性中间体 ,再与试剂继续进行反应 ,这种反应称为离子型反应。例如：



必须指出 ,有机化合物离子型反应与无机物瞬时离子反应是大不相同的 ,有机离子型反应一般是极性有机分子在极性介质中 ,与试剂通过形成正或负离子中间体而发生反应。有机离子型反应又可以根据进攻试剂性质不同 ,分为亲核和亲电两种反应：

亲核反应(nucleophilic reaction)是由负离子或带有孤对电子的分子(如 NH_3 , H_2O)进攻反应物分子中电子云密度低的原子 ,形成新的化合物 ,这种反应称为亲核反应。所用试剂称为亲核试剂(nucleophilic reagent)。

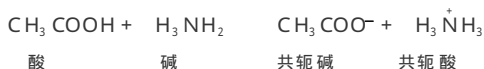
亲电反应(electrophilic reaction)是由正离子或能接受一对电子的分子(如 FeCl_3 , AlCl_3)进攻反应物分子中电子云密度高的原子 ,形成新的化合物 ,这种反应称为亲电反应。所用试剂称为亲电试剂(electrophilic reagent)。

四、有机化学中的酸碱概念

酸碱是化学中的重要概念之一 ,在有机化学反应中涉及的面也很广 ,许多有机反应可以看作是酸碱反应。酸碱理论视其对象的不同可给予不同的定义 ,其中用得普遍的是质子理论、电子理论和软硬酸碱理论。下面就质子理论和电子理论作简要介绍。

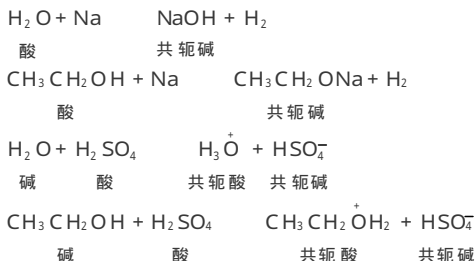
(一) 质子理论

Bronsted-Lowry(J. N. Bronsted 和 T. M. Lowry)酸碱的定义 :凡能提供质子(H^+)的化合物为酸 ,即酸就是质子的给予体。凡能接受质子的化合物为碱 ,碱就是质子的接受体。酸给出质子后的酸根就是该酸的共轭碱 ,同理碱接受质子后就是该碱的共轭酸。



酸的强度取决于给出质子的能力 ,酸越强其共轭碱就越弱 ,反之亦强 ;同理碱越强其共轭酸就越弱。例如乙酸的酸性强于乙醇 ,它们的共轭碱乙酸根的碱性比乙氧基负离子弱。

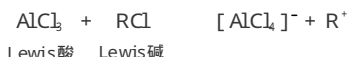
化合物的酸碱性是相对的 ,与其所处的环境有关。例如水和乙醇分别与活泼金属反应体现出酸性 ,若分别溶于硫酸就会表现出碱性。



化合物的酸性强度通常用 pK_a 表示,它是化合物解离常数 K_a 的负对数值。如果溶剂是水就遵守 $pK_a + pK_b = pK_w$,但非水溶剂就不遵守这个规则,例如甲醇、乙醇的 pK_a 分别为 15.7 和 15.9。

(二) 电子理论

Lewis 酸碱的定义:凡能提供电子对的化合物是碱,即碱是电子对的供体。能接受电子对的化合物是酸,酸是电子对的受体。因此不仅质子是酸,而且许多有机化合物也是酸。以卤代烃与 $AlCl_3$ 反应为例说明酸碱反应本质, $AlCl_3$ 中铝的外层有空的外层轨道可以接纳由 $R-Cl$ 分子中的氯提供的一对电子。



所以有机化学反应中的亲核试剂可以看作是 Lewis 碱,如 NH_2^- 、 X^- 、 SH^- 、 RNH_2 、 ROH 、 ROR 等,它们都有未成键的孤对电子。亲电试剂可以看作是 Lewis 酸,如 H^+ 、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_4$ 、 R^+ 、 R_3C^+ 等,都有可容纳一对电子的空轨道。

电子供体可分为孤对电子的 n -供体和不饱和键的 π -电子供体。 π -电子供体也称为 π -碱;三硝基苯和四氰基乙烯有缺电子的 π -键,可以接受电子对故又称为 π -酸。Lewis 酸碱理论把许多有机化合物与酸碱概念联系起来,特别是极性化合物之间的反应都可以看作是电子的供体和电子的受体之间的反应,有些化合物还可以通过供电子和接受电子形成配位键,因此大多数的有机反应可以归纳为电子理论的酸碱反应。

Lewis 酸碱定义的优点是:概括的面广,几乎离子型反应都可以包括在这类反应里,但缺点是无法定量测定 Lewis 酸的强弱,因为 Lewis 酸的强度顺序与所用的碱有关。

五、有机化合物的分类

迄今为止,已知的有机化合物有一千万种以上,它们的性质各异,如何将它们科学地分类,便于学习和研究是很重要的。

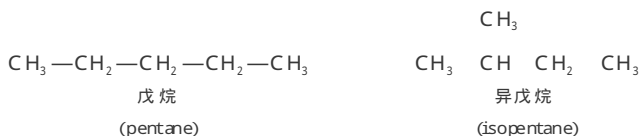
目前,国内外有机化学家对有机化合物的分类主要采用两种方法,即根据分子的基本骨架或按照分子中的官能团(功能基)来分类。

(一) 按基本骨架分类

根据碳的骨架可以将有机物分成以下三类:

1. 链状化合物

链状化合物(chain compound)分子中,碳原子相互结合成链状结构。由于长链的化合物最初是在油脂中发现的,所以链状化合物又称为脂肪族化合物(aliphatic compound)。例如:

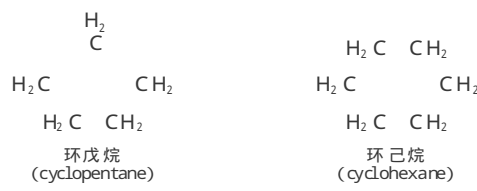


2. 碳环化合物

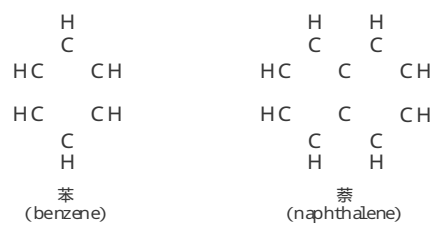
碳环化合物(carbocyclic compound)都是由碳原子互相结合而成,根据碳环的结构特点,它

们又分为以下两类：

(1) 脂环化合物 脂环化合物(alicyclic compound)从结构上看是环状化合物 ,但是性质与脂肪族化合物性质相似 ,故称为脂环族化合物。例如：

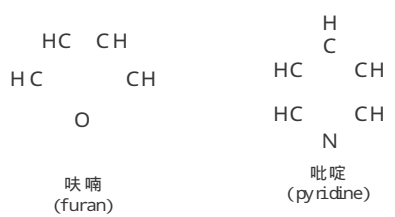


(2) 芳香族化合物 芳香族化合物(aromatic compound)的结构特点是分子中都有一个或多个苯环 ,性质上与脂肪族有较大区别。例如：



3. 杂环化合物

杂环化合物(heterocyclic compound)分子中的环是由碳原子和其他元素的原子(如 O、N、S)组成。例如：



(二) 按官能团分类

官能团(functional group)是代表化合物主要性质的原子或基团 ,一般来说 ,含有同样官能团的化合物化学性质基本相同 ,因此将含有相同官能团的化合物归为一类。现将一些主要官能团的类别列于表 1-4 中。

表 1-4 常见的一些官能团

化合物类别	官能团	官能团名称	化合物结构	化合物名称
烯烃	C C	碳碳双键	CH ₂ CH ₂	乙烯
炔烃	C C	碳碳三键	CH CH	乙炔

续表

化合物类别	官能团	官能团名称	化合物结构	化合物名称
卤代烃	$-\text{X}$	卤素	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	氯乙烷
醇和酚	$-\text{OH}$	羟基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇
			$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	苯酚
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	醚键	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	乙醚
醛和酮	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	羰基	CH_3CHO	乙醛
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	丙酮
羧酸	$-\text{COOH}$	羧基	CH_3COOH	乙酸
酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \end{array}$	酯键	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	乙酸乙酯
胺	$-\text{NH}_2$	氨基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	苯胺
硫醇	$-\text{SH}$	巯基	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	乙硫醇
硫酚			$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	苯硫酚
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	苯磺酸

本书主要采用以官能团为基础,并结合碳架结构进行讨论。

习 题

- 典型有机化合物和典型无机化合物性质有何不同？
- 指出下列各化合物分子中所含官能团的名称和化合物的类别：
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
 - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$
- 写出下列各化合物可能的结构式,并指出其所属化合物的类型：
 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
 - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
 - $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$
 - $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$
- 下列化合物分子中有无偶极矩,若有用($|$)标明极性的方向。
 - CH_3Cl
 - CCl_4
 - CH_3OCH_3
 - CH_3OH
- 比较下列各组化合物中C与X、O、N键的极性大小：
 - CH_3Cl CH_3F CH_3Br
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
- 指出下列各化合物分子中碳原子的杂化状态：
 - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
 - $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
 - $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

7. 下列各组化合物中哪一个是 Lewis 酸? 哪一个是 Lewis 碱?

(1) NH_3 H^+ (2) CH_3SCH_3 BH_3 (3) HCHO NH_3 (4) AlCl_3 RCl

8. 下列反应能否发生, 为什么?

(1) $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$

(2) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{O}^-$

(四川大学 孙振贤)

第二章 烷 炔

由碳氢两种元素组成的化合物称为烃(hydrocarbon)。烃是组成最简单的有机化合物,其他有机化合物视为烃的衍生物。在有机化合物中碳总是 4 价,它通过碳原子相互结合,形成有机化合物的基本骨架。

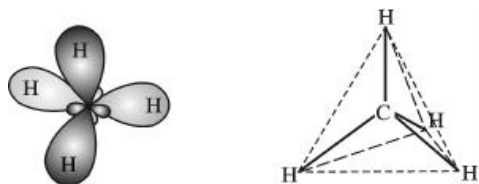
根据碳原子的连接方式和顺序不同,烃可分为链烃和环烃。

链 烃	饱和烃	烷烃	例如	CH_3CH_3
	不饱和烃	烯烃		$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
		炔烃		$\text{CH}\equiv\text{CH}$
	脂环烃	例如		
环 烃	芳香烃	例如		

第一节 烷烃的结构和异构现象

一、烷烃的结构

烷烃分子中碳原子均为 sp^3 杂化,碳—碳键($\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$)和碳—氢键($\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s$)都是 σ 键。甲烷是最简单的烷烃,电子衍射光谱证实,甲烷分子呈正四面体形,碳原子位于正四面体的中心,四个 C—H 键分别伸向正四面体的四个顶点,键角为 109.5° ,键能为 $416\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见图 2-1)。



(a) 甲烷的分子轨道示意图 (b) 甲烷的正四面体结构

图 2-1 甲烷的结构

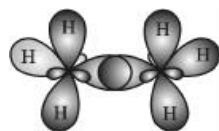


图 2-2 乙烷的分子轨道示意图

其他烷烃的碳原子也是通过 sp^3 杂化轨道沿键轴方向重叠形成 C—C 键,余下的 sp^3 杂化轨道仍与氢原子 1 s 轨道重叠形成 C—H 键(见图 2-2)。

电子衍射光谱的研究还证实,乙烷分子中 H—C—C, H—C—H 的键角均接近 109.5° , C—H 键长 110 pm, C—C 键长为 154 pm。其他烷烃的键角、键长也仅有微小差别。整条碳链呈锯齿状(见图 2-3)。

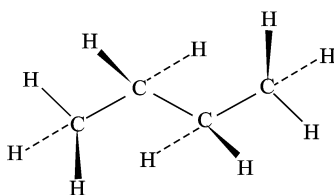


图 2-3 烷烃碳链的锯齿状

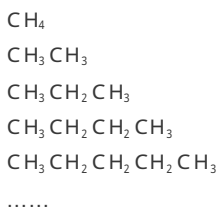
问题 2-1 化合物 C_6H_{14} 和 C_6H_{12} 结构上有何不同?

问题 2-2 丙烷分子中三个碳原子在同一条直线上吗?为什么?

二、烷烃的异构现象

(一) 烷烃的同系列

有机化合物随碳原子数的递增都可以组成一个系列,系列中的各物质组成上相差一个或多个 CH_2 ,它们互为同系物, CH_2 叫系列差。由同系物组成的系列叫同系列(homologous series)。同系物的组成可用一个通式表示,烷烃的通式为 C_nH_{2n+2} 。烷烃的同系列表示如下:



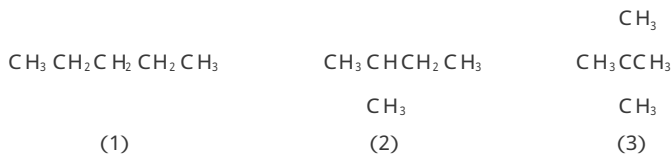
同系物的结构相似,性质相近,但随着碳原子数的递增,物理性质表现出量变到质变的规律。碳原子数相差较大的同系物化学性质也有较大差异。

(二) 烷烃的异构现象

含 4 个碳原子以上的烷烃,存在碳链异构。这是由于碳原子结合方式或顺序不同所导致的异构,属于构造异构。此外,含 2 个碳原子以上的烷烃,因碳碳单键旋转使连接在碳原子上的原子(团)产生不同的空间排布的立体异构,属于构象异构。

1. 碳链异构

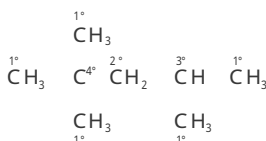
以含 5 个碳原子的烷烃为例,即分子式为 C_5H_{12} 的烷烃有 3 个异构体:



上述各异构体之间的差异在于各碳原子直接相连的碳原子数目不等。3 个异构体中的 CH_3 一都只与 1 个碳原子直接相连;(1)、(2)式中的 $-CH_2-$ 与两个碳原子直接相连;(2)式中

带取代基的碳原子 C 与 3 个碳原子直接相连 ;(3) 式的碳原子 C 与 4 个碳原子相
H



连。因此根据烷烃分子中碳原子直接结合的碳原子的数目 ,可将碳原子分为 4 种类型 :1°(伯)碳原子(primary carbon)、2°(仲)碳原子(secondary carbon)、3°(叔)碳原子(tertiary carbon)和 4°(季)碳原子(quaternary carbon)。以下列化合物为例 ,将碳原子的类型综合如下 :



2. 构象异构

当烷烃分子中的 C—C 单键绕轴旋转时 ,连在碳原子上的原子(基团)在空间呈现无数的立体形象称为构象(conformation) ,这种由于绕 C—C 键旋转而产生的立体异构现象叫做构象异构 ,所形成的异构体互称构象异构体。

(1) 乙烷的构象 乙烷没有构造异构 ,但若将乙烷的一个碳原子固定 ,另一个碳原子绕键轴旋转 ,随着旋转角度不同 ,两个碳上的氢原子可出现不同的空间排布形式而产生构象异构。其中最典型的两种构象是重叠式和交叉式。

构象异构体常用锯架式(sawhorse formula)和 Newman 投影式(Newman projection formula)表示。锯架式是从分子的侧面观察 ,实线表示位于纸平面的价键 ,楔形线表示纸平面前的价键 ,虚线表示纸平面后的价键 ,该式的优点是能直接反映出碳原子和氢原子的空间排布情况 ,如图 2-4 所示。Newman 投影式是沿碳—碳单键的方向投影 ,以“”表示纸平面前的原子和价键 ,以“”表示纸平面后的原子和价键的图形 ,如图 2-5 所示。

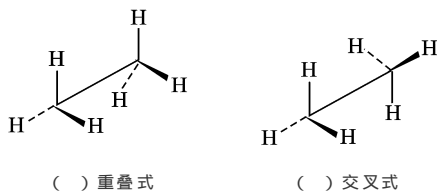


图 2-4 乙烷的锯架式

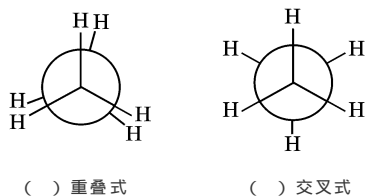


图 2-5 乙烷的纽曼投影式

将重叠式或交叉式构象绕轴旋转 60° ,则重叠式变为交叉式 ,或交叉式变为重叠式。实际上 ,随着旋转角度的不同会有无数种异构体 ,它们之间不涉及共价键的断裂。由图 2-6 可以看出重叠式处于位能曲线最高点 ,这是因为重叠式中各对氢原子空间距离很近 ,分子能量高 ,重叠式是一种最不稳定的构象。交叉式中 ,两个碳上的氢原子空间排列相互交叉呈 60° 夹角 ,各对氢原子彼此相距最远 ,相互间斥力最小 ,能量最低 ,是最稳定的构象 ,亦称优势构象 ,处于位能曲线的最低点。介于重叠式和交叉式之间的构象叫斜交叉式 ,能量在二者之间。

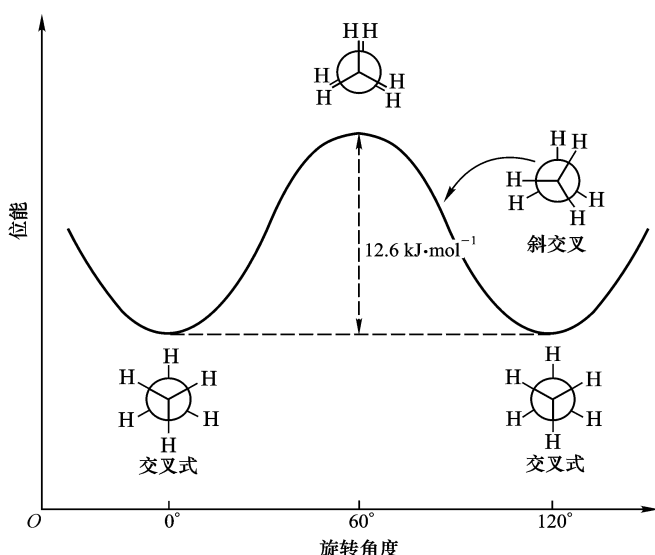


图 2-6 乙烷分子的位能曲线图

由此可见,单键的旋转不是完全自由的,需要克服一定的能垒,这个能垒称为扭转能。由重叠式转变为交叉式要释放出 $12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量,反之,由交叉式转变为重叠式要吸收 $12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量。但这并不困难,因为室温下乙烷分子的碰撞可产生 $83.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量,足以克服这个能垒。因而各构象迅速互变,以至于在室温下不能分离出某种构象异构体。

(2) 正丁烷的构象 碳原子数多于两个的烷烃,构象更为复杂,以正丁烷为例,若以两个甲基处于对位的()开始,绕 C_2-C_3 键旋转,每旋转 60° ,两个甲基的空间排列变化形成典型的构象位能曲线如图 2-7 所示。

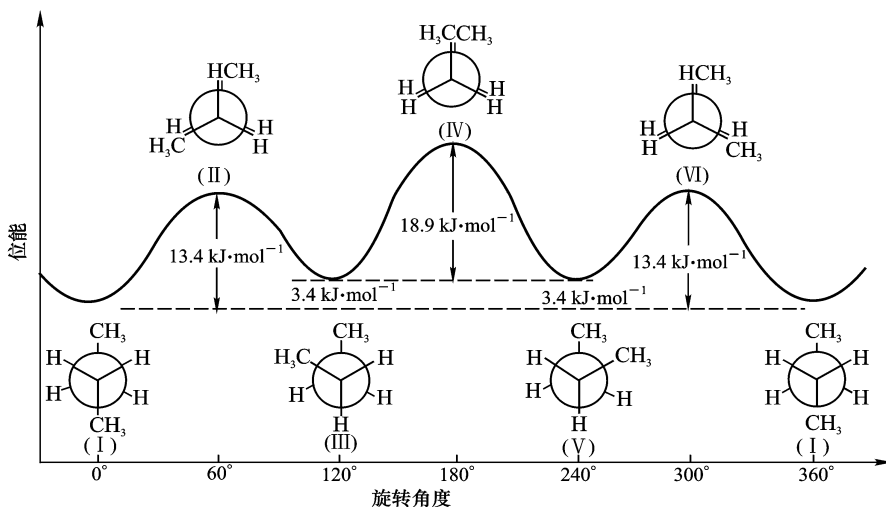


图 2-7 正丁烷 C_2-C_3 键旋转时的位能曲线图

由图可知()、()、()是交叉式,()、()、()是重叠式。在交叉式()中两个体积较大的甲基处于对位,这种构象叫做对位交叉式,也称反交叉式,因两个体积较大的基团离得最远,没有扭转张力,体系能量最低,最稳定,是优势构象。()和()能量相同,两个体积较大的基团处于邻位,这种构象叫做邻位交叉式,也称顺交叉式,由于两个甲基空间距离较近,所以能量较对位交叉式的要高些。重叠式中()的两个甲基完全重叠,这种构象叫做全重叠式,因两个甲基距离最近,扭转张力最大,所以能量最高,是最不稳定的构象。()和()的能量相同,甲基与氢重叠,两个甲基距离较全重叠式远,扭转张力较全重叠式小,能量较全重叠式低,较稳定。由上可知,丁烷有4种典型构象,即对位交叉、邻位交叉、部分重叠和全重叠。同乙烷相似,正丁烷的各种构象能量差别不大,在室温下迅速地互相转变,分离不出某种构象异构体。在室温下正丁烷是各种构象异构体的平衡混合物,混合物中主要以对位交叉构象存在,所以,直链烷烃的立体形象是呈锯齿状。

构象与分子的生物活性密切相关,例如酶激活过程,就是形成特定构象的过程,从而生成或暴露出催化作用所必需的活性中心,使酶体现出生物活性。又如药物在人体中起作用的效果与构象的关系也十分密切。例如抗震颤麻痹药多巴胺作用于受体的药效部位,是对位交叉式构象起作用。

-
- 问题 2-3 写出 C_6H_{14} 的烷烃可能的碳链异构体。
- 问题 2-4 画出 1,2-二溴乙烷优势构象的 Newman 投影式。
-

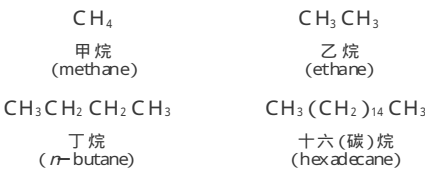
第二节 烷烃的命名

烷烃的命名可采用普通命名法和系统命名法两种方法。

一、普通命名法

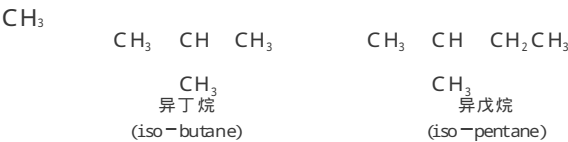
(一) 直链烷烃

含 10 个以下碳原子的烷烃,采用天干(甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸)代表碳原子数,含十一个碳原子以上的烷烃用中文数字表示碳原子数,命名时称为某烷,例如:



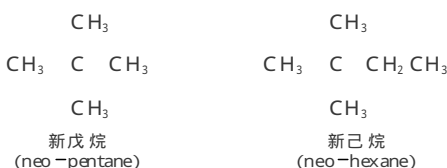
(二) 含有某种端基的烷烃

含有 CH_3-CH- 端基的烷烃,在母体名称前加一个“异”字,常用“iso-”代表,例如:





含有 CH_3 C 端基的烷烃则在母体名称前加一个“新”字 ,常用“neo-”代表 ,例如 :



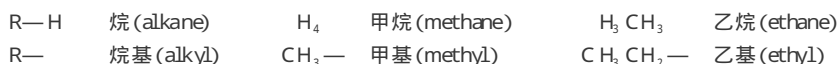
对于结构比较复杂的烷烃的命名 ,必须采用系统命名法。

二、系统命名法

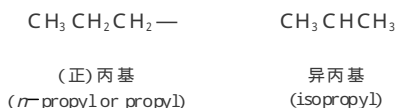
系统命名法是根据国际纯粹和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry 缩写 IUPAC) 制定的命名原则 ,结合我国的文字特点 ,由中国化学会讨论制定的 ,即《有机化合物命名原则》,也称系统命名法。

(一) 烃基的命名

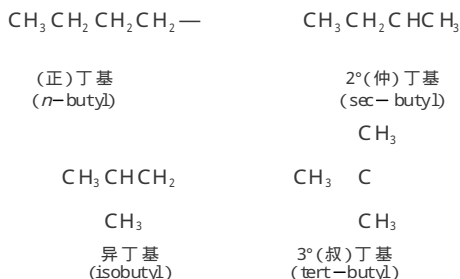
烃分子去掉氢原子剩下的基团叫烃基 ,常见烃基的命名如下 :



含有多个碳原子的烷烃 ,从不同碳原子上去掉氢原子 ,得不同的烃基。例如 ,丙烷有两种不同的烃基 :



丁烷有两种异构体 $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}_3$,每种异构体有两种不同的烃基 :



(二) 次序规则

有机化合物的命名或构型标记 ,常涉及取代原子或基团排列的先后次序 ,对此 ,采用次序规则予以确定。现将次序规则的主要内容介绍如下 :

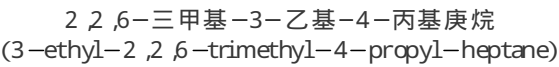
例如 I, Br, Cl, C, N, D, H, —SH, —OH, —NH₂ 等。

$$\begin{array}{ccc} & \text{H} & \text{H} \\ & | & | \\ -\text{CH}_3 & \text{C} - \text{H} & -\text{CH}_2 - \text{CH}_3 & \text{C} - \text{H} \\ & | & & | \\ & \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$$
$$-\text{C}(\text{CH}_3)_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_3$$

		C	C					C	C				
C H ₂	CH	当作	H	C	C		HC	C	当作	H	C	C	
				H	H							C	C
O				O								N	
H	C	当作	H	C			N	C	当作	N	C		
				O								N	

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ 8 & 7 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & & & & \text{CH}_3 \\
 \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH} & \text{C} & \text{CH}_3 \\
 & & & 4 & 3 & 2 & 1 \\
 & & & 5 & \text{CH}_2 & \text{C}_2\text{H}_5 & \text{CH}_3 \\
 & & & & & & \\
 & & & \text{CH}_3 & 6 & \text{CH} & \\
 & & & & & & \\
 & & & & & & 7 \\
 & & & & & & \text{CH}_3
 \end{array}$$

系统名称为：



问题 2-5 用系统命名法命名下列化合物,并标出各类碳原子的类型。

CH₃CH

CH

CH₂CH

CH₃

CH₃

CH₃

CH₃

CH₃

CH₂

CH

CH

CH₃

CH₃

CH

CH₃

CH₃

问题 2-6 写出化合物 2,3-二甲基-4-乙基己烷的构造式。

第三节 烷烃的性质

一、烷烃的物理性质

烷烃的物理性质常随碳原子数的增加呈有规律的变化。表 2-1 列出了碳原子数为 1 ~ 20 的正烷烃的一些物理常数。

表 2-1 正烷烃的物理常数

名 称	分 子 式	熔点/	沸点/	相对密度 d_4^{20}
甲 烷	CH ₄	-182.5	-164	0.466
乙 烷	C ₂ H ₆	-183.3	-88.6	0.572
丙 烷	C ₃ H ₈	-189.7	-42.1	0.5005
丁 烷	C ₄ H ₁₀	-138.4	-0.5	0.6012
戊 烷	C ₅ H ₁₂	-129.7	36.1	0.6262
己 烷	C ₆ H ₁₄	-95.0	68.9	0.6603
庚 烷	C ₇ H ₁₆	-90.6	98.4	0.6838
辛 烷	C ₈ H ₁₈	-56.8	125.7	0.7025
壬 烷	C ₉ H ₂₀	-51	150.8	0.7176
癸 烷	C ₁₀ H ₂₂	-29.7	174	0.7298
十一烷	C ₁₁ H ₂₄	-25.6	195.9	0.7402
十二烷	C ₁₂ H ₂₆	-9.6	216.3	0.7487
十三烷	C ₁₃ H ₂₈	-5.5	235.4	0.7564
十四烷	C ₁₄ H ₃₀	5.9	253.7	0.7628
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	10	270.6	0.7685
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	18.2	287	0.7733
十七烷	C ₁₇ H ₃₆	22	301.8	0.7780
十八烷	C ₁₈ H ₃₈	28.2	316.1	0.7768
十九烷	C ₁₉ H ₄₀	32.1	329.7	0.7774
二十烷	C ₂₀ H ₄₂	36.8	343	0.7886

物理状态 :在 25°C 和 101.311 kPa 下 , C_{1-4} 的正烷烃是气体 , C_{5-16} 的正烷烃是液体 , C_{17} 以上的正烷烃是固体。

沸点 :正烷烃随相对分子质量增加沸点逐渐升高 ,但并非简单的直线关系 ,每增加一个 CH_2 所引起的沸点升高数值不同 ,一般相对分子质量越大增幅越小。

熔点 : C_{4-14} 的正烷烃随相对分子质量增加熔点升高 ,但熔点曲线是一条上升的折线 ,这是由于偶数碳原子的烷烃每增加一个碳熔点升高值大于奇数碳原子升高值的缘故。 C_{15} 以上的烷烃熔点随相对分子质量增加而升高时不出现上述情况。

相对密度 :随相对分子质量的增加而增加。

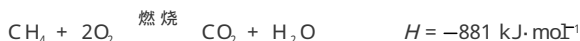
溶解度 :烷烃是非极性分子 ,不溶于水 ,能溶于某些有机溶剂 ,如苯、氯仿、四氯化碳、石油醚等。

二、烷烃的化学性质

烷烃分子中的 C—C 键和 C—H 键都较稳定 ,可极化性小 ,室温下 ,烷烃与强酸、强碱、强氧化剂及强还原剂一般都难发生反应。但在一定条件下 ,例如高温、光照或催化剂存在下 ,也能发生一些反应。

(一) 氧化反应

在常温常压下 ,烷烃不与氧反应 ,如果在空气中燃烧 ,则生成二氧化碳和水 ,并放出大量的热。



在高温及催化剂(锰盐)存在下 ,用空气小心地氧化烷烃 ,可生成含氧的化合物 ,一般得到羧酸($R-COOH$) ,这就为烷烃的应用开辟了道路。例如 :甲烷可氧化成甲醇或甲醛 ,也可氧化成一氧化碳和氢的混合物 ,该混合物叫合成气 ,在工业合成中非常有用。

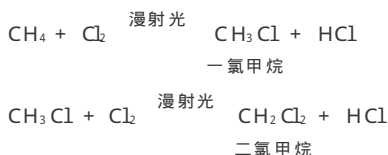


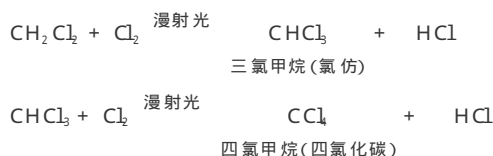
(二) 卤代反应

烷烃的氢原子被卤素取代的反应称为卤代反应(halogenation)。氟、氯、溴、碘与烷烃反应的活性顺序为氟 > 氯 > 溴 > 碘 ,氟代反应十分剧烈难以控制 ,碘代反应非常缓慢 ,没有实际意义 ,故烷烃的卤代反应常指氯代和溴代。

1. 甲烷的氯代反应

烷烃在常温和黑暗中不易发生卤代反应 ,但在漫射光或高温下却能发生反应 ,有时还很剧烈 ,反应很难停留在一元取代阶段 ,通常得到的产物是混合物。例如 :甲烷和氯气在漫射光、热或过氧化物作用下 ,发生下列反应 ,生成氯代甲烷和氯化氢。



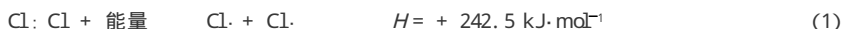


2. 甲烷的氯代反应机制

反应机制(reaction mechanism)就是反应的途径或过程,了解反应机制,对认识反应的实质、理解反应条件、控制和利用化学反应都十分有用。

(1) 自由基连锁反应(free radical chain reaction) 甲烷的氯代必须在光照或高温下进行,根据这一事实及其他反应,归纳出甲烷的氯代反应机制分三个阶段进行,具体如下:

1) 链的引发(chain initiating step):氯分子吸收能量,发生共价键均裂,生成带单电子的氯原子。



这种带单电子自由基非常活泼,有获取一个电子形成八隅体而稳定的倾向。

2) 链的增长(chain propagating step):氯自由基与甲烷分子有效碰撞,使C—H键均裂,并与氢原子结合,形成氯化氢分子,同时产生新的甲基自由基。甲基自由基与氯分子碰撞,形成一氯甲烷和新的氯自由基。新的氯自由基又可重复进行(2)、(3)反应,这样周而复始反复进行着自由基的消失和生成的反应,取代产物不断生成。



3) 链的终止(chain terminating step):随着甲烷量的减少,氯自由基与甲烷碰撞的机会减少,而氯自由基相互碰撞的机会增多,两个氯自由基相遇则形成氯分子。同样,甲基自由基与氯自由基结合生成氯甲烷,甲基自由基相遇生成乙烷。因此,反应的第三个阶段为两个自由基结合生成稳定的分子。



由于自由基消失,反应(2)、(3)不能进行下去,反应到此终止。

甲烷氯代反应的过程像一条锁链,一经自由基($\text{Cl}\cdot$)引发,就一环扣一环地进行下去,所以称为自由基连锁反应。反应的第一阶段是产生自由基、启动反应的一步,是链的引发阶段。第二阶段为链的增长,即(2)和(3)反应反复进行,不断地有新自由基和氯甲烷生成。这是关键的一步,也是决定整个反应速率的一步。第三阶段是链的终止,自由基相互碰撞而消失,反应链被打断,反应也告终止。

(2) 过渡态与活化能(transition state and activation energy) 过渡态理论认为:从反应物到生成物的过程中,必须经过一个过渡态,才能形成产物,过渡态的结构介于反应物与生成物之间。例如:



从反应物到过渡态,体系能量不断升高,到达过渡态时能量达到最高值,以后体系能量很快降低。反应物与过渡态之间的能量差叫活化能,用 E_a 表示,图 2-8 表示反应过程中的能量变化。反应进行时反应物必须越过这个能垒 E_a ,反应才能发生。 E_a 越小,过渡态越易形成,反应速率就越大。

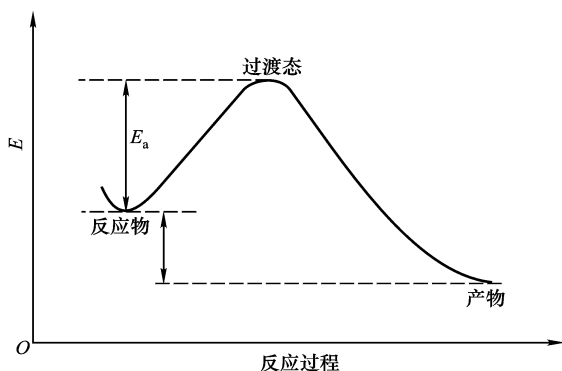
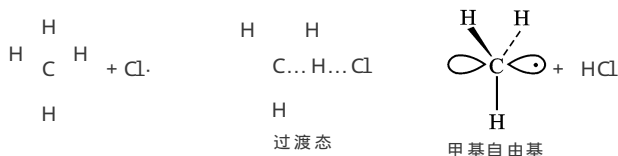


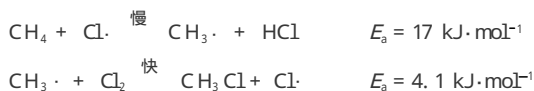
图 2-8 反应过程中能量变化

甲烷与氯自由基反应形成的甲基自由基,经测定证实了自由基反应机制的真实性的。反应开始,氯原子沿 C—H 键的键轴靠近氢原子,到一定距离时, C—H 键逐渐松弛,氯原子和氢原子间的新键开始形成。



反应体系能量逐渐升高,当形成过渡态时,能量达到最高点。随着甲基自由基的形成,体系能量迅速降低,图 2-9 第一个波峰表示这一步反应的能量变化。由于甲基自由基有强烈与电子配对的倾向,很快与氯分子反应,又形成过渡态,进而转变成产物,这一步只需要较小的活化能 ($4.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。图 2-9 中第二个波峰表示生成氯甲烷的能量变化。

上述两步中,第一步的产物是甲基自由基,它又是第二步的反应物,是反应的活性中间体,处于两峰间的波谷。从能量变化说明,第一步比第二步所需活化能大,因此,生成甲基自由基是慢的一步,也是决定反应速率的一步。



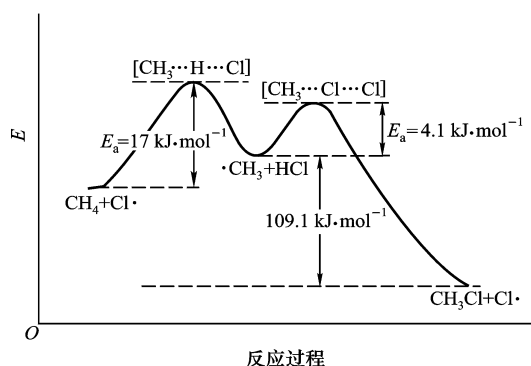
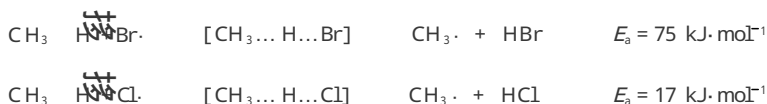


图 2-9 甲烷氯代反应链增长阶段能量变化图

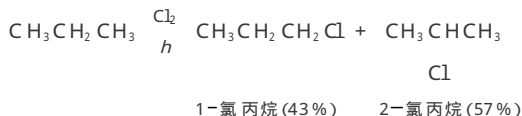
同类型的反应,过渡态能量越高,反应活性就越小,过渡态不容易形成,反应速率也就越慢。甲烷溴代与氯代反应的反应机制相同,但由于溴原子活性比氯原子低,形成过渡态所需活化能大,因此溴代反应速率比氯代反应慢。



问题 2-7 试用氯代反应机制解释甲烷与氯(光照下)反应除生成一氯甲烷外,还有二氯等多氯代产物。若要得到高产率的一氯甲烷,应采取什么措施?

3. 其他烷烃的卤代反应

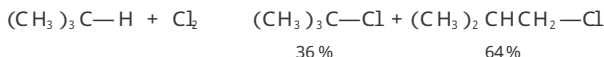
其他烷烃的氯代反应机制同甲烷相似,但产物更复杂。例如,丙烷的一氯代可以得到两种产物。



若从丙烷分子中 1°H (6 个)、2°H (2 个) 被取代的平均概率考虑,1-氯丙烷的产率应为 75%, 2-氯丙烷的产率应为 25%, 而实验得到的两种产物分别为 43% 和 57%, 即 2°H 被取代的概率比 1°H 大, 说明 2°H 的活性比 1°H 大。两种类型氢相对活性比为

$$2^\circ\text{H} : 1^\circ\text{H} = 57/2 : 43/6 \quad 4 : 1$$

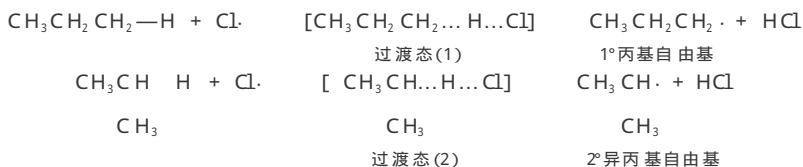
异丁烷的一氯代可得到 36% 的 2-甲基-2-氯丙烷和 64% 的 2-甲基-1-氯丙烷:



氢的相对活性比为 $3^\circ\text{H} : 1^\circ\text{H} = 36/1 : 64/9 \quad 5 : 1$

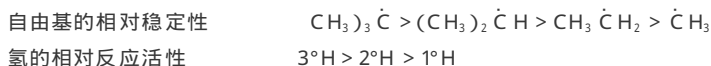
根据上述结果,可以排出三种氢的反应活性次序: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$

丙烷氯代反应机制与甲烷相似,只是反应过程中形成两种不同的过渡态。

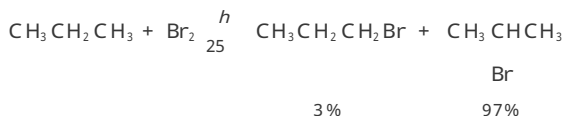


过渡态(1)的结构介于丙烷和 1° 丙基自由基之间,而过渡态(2)的结构介于丙烷和 2° 异丙基自由基之间。实验测得过渡态(2)的内能比(1)小 $4.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因此 2° 异丙基自由基的生成速率比 1° 丙基自由基快,其结果是 2°H 比 1°H 氯代反应快。

大量实验证明,在一组同类反应中,自由基相对稳定性与相应的过渡态稳定性是一致的,因此可以直接从自由基的稳定性来判断氢的活性,即自由基越稳定,氢的活性越大。



卤代反应的产率除与烷烃结构有关外,还与卤素活性有关。例如:



烷烃的溴代反应,氢的相对反应活性比为: $3^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} : 1^\circ\text{H} = 1600 : 82 : 1$

这是由于溴对三类氢的选择性比氯大,活性小的试剂有较强的选择性在有机化学反应中是常见的现象。

问题 2-8 预测 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ 一氯代的异构体。

习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物:

- (1) $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & | & & & | & & \\ & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \end{array}$
- (2) $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{C} & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & | & | & & & | & & \\ & \text{CH}_3 & \text{CH}_2\text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & & \text{CH}_3 \end{array}$
- (3) $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{C} & \text{CH}_3 \\ & | & & & | & \\ & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & \end{array}$



2. 写出下列化合物的构造式：

(1) 2-甲基丁烷

(2) 2,3-二甲基戊烷

(3) 2,4-二甲基-4-乙基辛烷

3. 写出分子式为 C_7H_{16} ,并符合下列要求的构造式：

(1) 含一个季碳原子和一个叔碳原子

(2) 含两个仲碳原子和一个季碳原子

4. 化合物相对分子质量为 114 ,元素分析得知含碳 84.2% ,含氢 15.8% ,试写出符合此条件的含有伯、仲、叔、季碳原子的化合物构造式 ,并用系统命名法命名。

5. C_5H_{12} 的哪种构造式能满足下列要求：

(1) 1 个单溴代物

(2) 3 个单溴代物

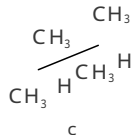
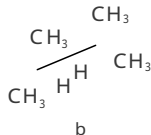
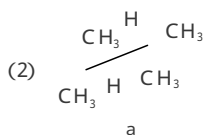
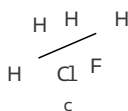
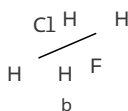
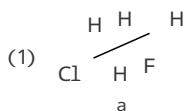
(3) 4 个单溴代物

6. 排列下列烷基自由基稳定性顺序：



7. 分子式为 C_5H_{12} 、无亚甲基的烷烃 ,分子中 1° 、 2° 、 3° 氢原子各有多少个？

8. 下列各组的三个透视式是否为同一构象？若不是 ,何者能量较低？



9. $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光或热}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ 的反应机制与甲烷氯代相似 ,试写出链的引发、增长、终止的逐步反应。

10. 为什么在常温和黑暗中烷烃的氯代难以进行？

(川北医学院 苏 宇)

第三章 烯烃 炔烃 二烯烃

烯烃、炔烃和二烯烃均属于不饱和烃。根据碳架结构不同,不饱和烃又分为不饱和链烃(亦称不饱和脂肪烃)和不饱和环烃。本章重点讨论不饱和脂肪烃。

第一节 烯烃和炔烃

烯烃是含 C=C 双键的烃,分子中含一个 C=C 双键为单烯烃(通常称烯烃),分子中含两个 C=C 双键的称二烯烃,分子中含更多 C=C 双键的称多烯烃。炔烃是含 C≡C 三键的烃,与烯烃类似,炔烃也有单炔烃(常称炔烃)、二炔烃和多炔烃。本节主要讨论单烯烃和单炔烃,它们的通式分别为 C_nH_{2n} 和 C_nH_{2n-2} 。

一、烯烃和炔烃的结构

(一) 烯烃的结构

乙烯是最简单的烯烃,分子中含 C=C 双键。经电子衍射和光谱分析等物理方法测定,乙烯分子中的原子在同一平面上,键角为 120° , C=C 双键键长为 134 pm, C—H 键长为 109 pm(见图 3-1)。轨道杂化理论认为,双键碳原子均为 sp^2 杂化, C=C 双键由一个 σ 键和一个 π 键构成。分子中的碳原子各以一个 sp^2 杂化轨道沿键轴方向重叠,形成 $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ σ 键,其余的 sp^2 杂化轨道分别与 4 个氢原子的 1s 轨道重叠,形成 4 个 $C_{sp^2}-H_s$ σ 键,5 个 σ 键同在一平面上。每个碳原子上未杂化的 2p 轨道垂直于 3 个 sp^2 杂化轨道所在的平面,彼此相互平行,侧面重叠形成 π 键,从而构成了 C=C 双键(见图 3-2)。

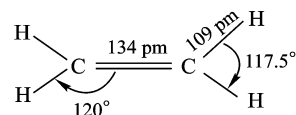


图 3-1 乙烯分子中键长和键角

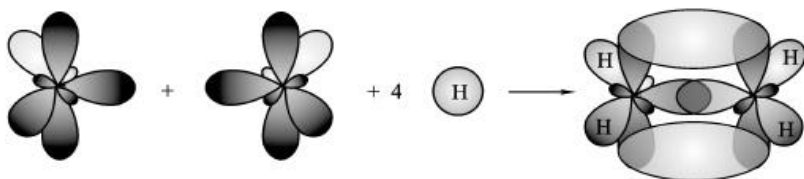


图 3-2 乙烯分子的形成

σ 键是相互平行的 p 轨道侧面重叠形成的化学键,其电子云重叠程度较小,不能自由旋转,键能也比较小。由于 π 键是电子云侧面重叠而成,因此 π 键电子云呈上下两层对称分布在分子平面的上方和下方,离核较远,受核束缚力小,极化度较大,反应活性高,因此 C=C 双键比 C—C

单键更易发生反应。

键与 键性质不同、特点各异 ,二者比较如表 3-1 所示：

表 3-1 键和 键的主要特点及性质

	键	键
存在	可以单独存在	不能单独存在 ,只能与 键共存于双键或三键中
形成	成键轨道沿键轴“头碰头”重叠 重叠程度较大	成键轨道从侧面“肩并肩”重叠 重叠程度较小
电子云分布	电子云呈柱状 ,沿键轴呈圆柱形对称 ,密集于两原子核间	电子云呈块状 ,垂直对称分布在键轴平面的上下方 较为扩散
键能	较大 ,键较稳定	较小 ,键较不稳定
键的极化度	较小	较大
键的旋转	成键原子可沿键轴“自由”旋转	成键原子不能沿键轴旋转

(二) 炔烃的结构

炔烃分子中含 C—C 三键 ,用物理方法测定 ,乙炔是直线形分子 ,键角为 180° ,C—C 三键键长为 120 pm ,C—H 键长 108 pm(见图 3-3)。轨道杂化理论认为 ,三键碳原子为 sp 杂化 ,C—C 三键是由一个 键和两个 键构成。分子中的两个 C 原子各以一个 sp 杂化轨道沿键轴方向重叠形成 C_{sp}—C_{sp} 键 ,其余的 sp 杂化轨道分别与两个氢原子的 1s 轨道重叠形成两个 C_{sp}—H_{1s} 键 ,这三个 键均在一条直线上。每个 C 原子上未杂化的两个 p 轨道相互垂直并同时垂直于分子 键所在的直线 ,两两相互对应平行 ,侧面重叠形成两个 键 ,构成了 C—C 三键。电子云对称地分布在分子 键的上下和前后 ,呈圆筒状(见图 3-4)。

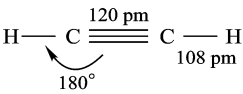


图 3-3 乙炔分子中键角和键长

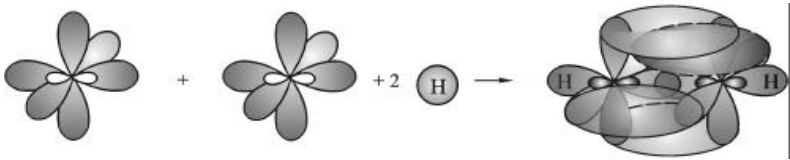


图 3-4 乙炔分子的形成

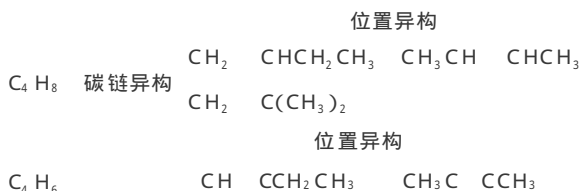
由于 C—C 三键中的 C 原子为 sp 杂化 ,此种杂化轨道的 s 成分较 sp²、sp³ 杂化轨道多 ,电子云形状粗而短 ,发生重叠时 ,两原子靠得更近 ,因而 C—C 三键的键长(120 pm)较 C—C 双键(134 pm)及 C—C 单键(154 pm)都短。

(三) 烯烃和炔烃的异构

烯烃和炔烃的异构较烷烃复杂 ,除了具有构造异构外 ,有的烯烃还有顺反异构。

1. 烯烃和炔烃的构造异构

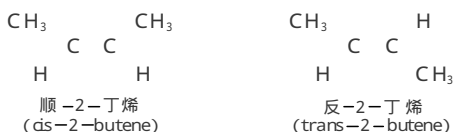
烯烃和炔烃的构造异构除碳链异构外,由于 C=C 双键和 C≡C 三键的位置不同还具有位置异构,但因 C≡C 三键的限制,碳数相同的炔烃比烯烃的异构体数目少。例如:



2. 烯烃的顺反异构

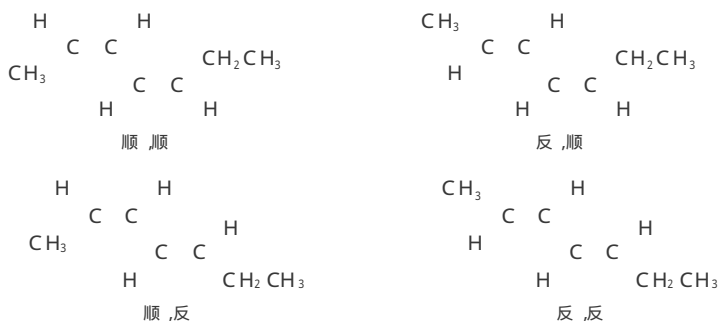
有机化合物分子中的原子或基团在空间的排列方式称构型。分子的构造相同而构型不同的现象称为构型异构现象。构型异构有顺反异构和对映异构两种。

烯烃分子中 C=C 双键因 键不能旋转,使 C=C 双键碳上的原子或基团的空间排列方式有两种:一种是相同原子或基团处于双键同侧,称顺式异构体;另一种是相同原子或基团处于双键异侧,称反式异构体。例如 2-丁烯的两种构型异构体:



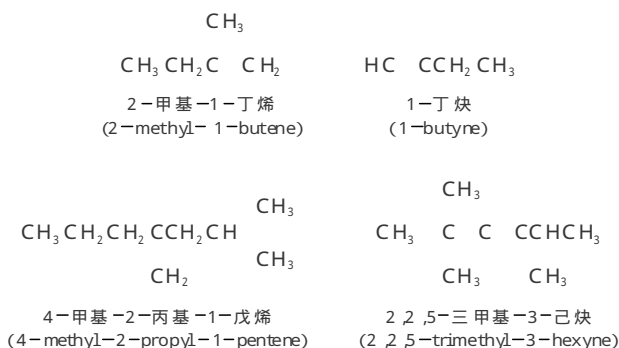
这种由于分子中存在限制旋转的因素(双键、脂环)而使分子具有不同构型的现象称顺反异构现象,不同构型的分子称顺反异构体。分子中具有限制原子自由旋转的因素是顺反异构产生的重要条件,但不是唯一条件。例如丙烯($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)和 2-甲基-2-丁烯($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$),分子中都有限制旋转的因素(双键)存在,但是 C=C 双键中的一个碳原子上连接两个相同的原子或基团,因此都只有一种构型而不存在顺反异构现象。因此产生顺反异构必须具备以下两个条件: 分子中有限制旋转的因素(如双键、脂环)存在; 不能旋转的原子上必须连有两个不相同的原子或基团。

在多烯烃分子中,随着 C=C 双键数目的增加,顺反异构体的数目也随之增加。例如,2,4-庚二烯($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$)有 4 个顺反异构体。

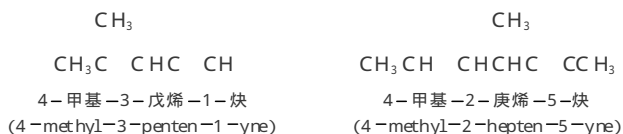


(一) 烯烃和炔烃的系统命名法

烯烃和炔烃的系统命名法基本与烷烃相似,选择含 C=C 双键或 C≡C 三键的最长碳链为主链,根据主链碳原子数称为“某烯”或“某炔”。从靠近双键或三键的一端给主链碳编号,并用 C=C 双键或 C≡C 三键中编号较小的阿拉伯数字将双键或三键位置标示在烯烃或炔烃名称前面。若双键或三键在分子主链中央,则从靠近侧链一端编号,例如:



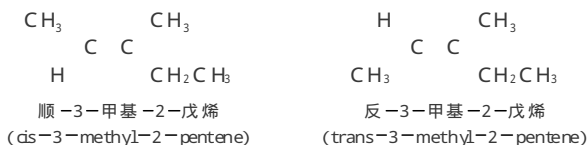
此外,当分子中同时含有 C=C 双键和 C≡C 三键时,则选择含双键和三键的最长碳链为主链,母体称为“烯炔”。对主链碳原子编号应从靠近 C=C 双键或 C≡C 三键的一端开始,当双键与三键处于同等位置时,应从靠近 C=C 双键的一端开始。例如:



(二) 烯烃的顺反异构体构型标记

1. 顺/反标记法

将相同原子或基团处于双键同侧的异构体,用“顺”字或“cis”标记。相同原子或基团处于双键异侧的异构体,用“反”字或“trans”标记。例如:

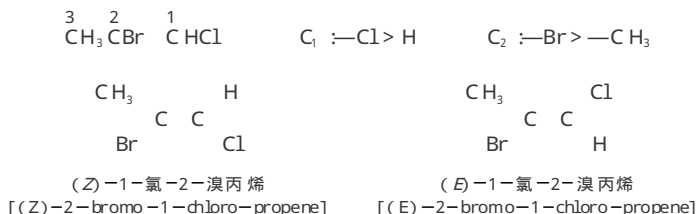


顺/反标记法比较直观,一目了然,适用于标记 abC=Cab 或 abC=Cad 型的化合物。

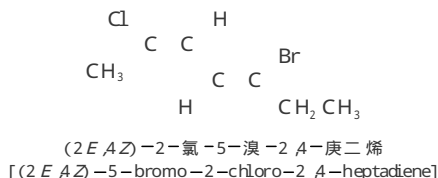
2. Z/E 标记法

Z/E 标记法是以“次序规则”为基础来确定双键碳上所连接的不同原子或基团在空间的相对位置。其步骤为:首先分别将双键碳原子上连有的两个原子或基团按“次序规则”确定出优先次序,然后把优先原子或基团处于双键同侧的异构体标记为 Z-构型,优先原子或基团处于双键

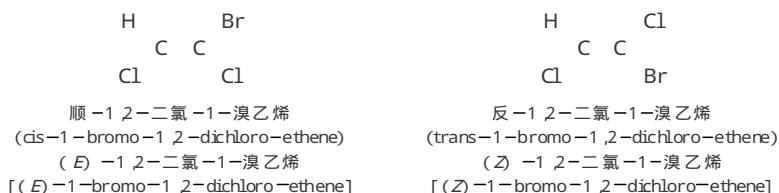
异侧的异构体标记为 *E*-构型。*Z*、*E* 分别取自于德语“Zusammen”(在一起)、“Entgegen”(相反)。例如：



若多烯烃分子中含有两个或两个以上能产生顺反异构的 C=C 双键时,则每个 C=C 双键的构型均须标出,并将双键的位次标于 *Z/E* 词头之前,低位次在前,高位次在后,例如：



Z/E 标记法适用于所有顺反异构体,它与顺/反标记法没有内在的必然联系。*Z*-构型不一定是顺式异构体,*E*-构型也不一定是反式异构体,命名时应注意,不能互相套用。例如：



问题 3-3 写出分子组成为 C_5H_{10} 的烯烃的所有同分异构体,并用系统命名法命名构造异构体,用顺/反标记法或 *Z/E* 标记法命名顺反异构体。

三、烯烃和炔烃的物理性质

(一) 烯烃的物理性质

烯烃的物理性质如熔点、沸点、密度及溶解度等与对应的烷烃相似,熔点、沸点随相对分子质量增加而升高,沸点比相应烷烃略低。常温下 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的烯烃为气体, $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ 的烯烃为液体, C_{18} 以上的烯烃为固体。密度均小于 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,但比相应烷烃略高。烯烃难溶于水而易溶于有机溶剂,且可溶于浓硫酸中。表 3-2 中列出一些烯烃的物理常数。

表 3-2 常见烯烃的物理常数

名 称	结 构 式	熔点/	沸点/	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 20
乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169.2	-103.7	0.5790
丙 烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-185.3	-47.4	0.51
1-丁烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-185.4	-6.3	0.5951
1-戊烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-165.2	30.0	0.6405
1-己烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-139.8	63.4	0.6731
1-庚烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	-119	93.6	0.6970
1-辛烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$	-101.7	121.3	0.7419
1-壬烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$	—	146	0.7300
1-癸烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	-66.3	172.6	0.7400

(二) 炔烃的物理性质

与烷烃、烯烃相似,炔烃的熔点和沸点都随相对分子质量的增加而升高,常温下 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的炔烃为气体, $\text{C}_5 \sim \text{C}_{15}$ 的炔烃为液体, C_{15} 以上的炔烃为固体。同碳数的炔烃, $\text{C} \equiv \text{C}$ 三键在中间的比 $\text{C} \equiv \text{C}$ 三键在末端的沸点、熔点都高。炔烃的密度都小于 $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,但比对应的烯烃大。炔烃是弱极性化合物,在水中的溶解度很小,但易溶于有机溶剂。表 3-3 中列出一些炔烃的物理常数。

表 3-3 常见炔烃的物理常数

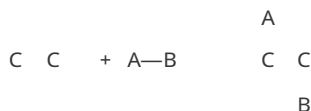
名 称	结 构 式	熔点/	沸点/	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
乙 炔	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	-82	-75	—
丙 炔	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_3$	-101.5	-23	—
1-丁炔	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	-122	9	—
2-丁炔	$\text{H}_3\text{CC} \equiv \text{CCH}_3$	-24	27	0.694
1-戊炔	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-98	40	0.695
1-己炔	$\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-124	72	0.791
3-己炔	$\text{H}_3\text{CCH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	-51	81	0.725
1-庚炔	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-80	100	0.733
1-辛炔	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-70	126	0.747
1-壬炔	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-65	151	0.763
1-癸炔	$\text{HC} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-36	182	0.770

四、烯烃和炔烃的化学性质

烯烃、炔烃的化学性质由其官能团 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C} \equiv \text{C}$ 三键决定。 $\text{C}=\text{C}$ 双键及 $\text{C} \equiv \text{C}$ 三键均由稳定的 σ 键和不稳定的 π 键组成。由于 π 键的电子云重叠程度小,受核的束缚力较小, π 键能较小,易极化变形断裂,因而烯烃、炔烃的化学性质都较烷烃活泼,易发生加成、氧化、聚合等反应。

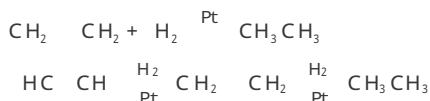
(一) 加成反应

加成反应 (addition reaction) 是指反应时, 分子中的 $\text{C}=\text{C}$ 键断裂, 试剂中的两个一价原子或原子团分别加到不饱和键的两个碳原子上, 生成饱和度增加的新化合物的反应。



1. 催化加氢

烯、炔烃在催化剂, 如 Pt、Pd、Ni 的存在下, 与氢加成生成相应的烷烃的反应称催化加氢。例如:



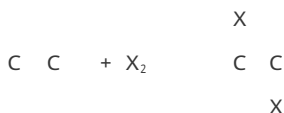
由于催化加氢反应是定量进行的, 所以可根据反应所吸收氢气的体积测定分子中所含碳碳不饱和键的数目。

催化加氢反应的机制比较复杂, 一般认为催化加氢是通过催化剂首先将氢及不饱和烃吸附在金属表面, 使 $\text{C}=\text{C}$ 键中的 π 键和 $\text{H}-\text{H}$ 键松弛, 然后两个氢原子与不饱和键在催化剂表面同侧完成加成过程。催化剂在反应中的作用是有效地降低活化能, 使反应能在较温和的条件下进行。

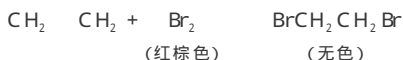
2. 亲电加成反应

烯、炔烃能与卤素或卤化氢等试剂发生加成反应, 生成卤代烃。炔烃与卤素或卤化氢反应比烯烃难。

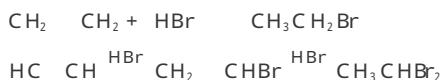
(1) 加卤素 烯、炔烃与卤素在常温下能发生反应, 生成相应的多卤代烃。



不同卤素的反应活性不一, 氟太活泼, 反应难以控制, 碘则难以反应。因而烯、炔烃通常与氯、溴发生加成反应。烯、炔烃与溴的四氯化碳溶液反应时, 溴的红棕色迅速消失, 所以常利用此方法鉴别有机化合物中碳-碳不饱和键的存在。例如:



(2) 加卤化氢 烯烃与卤化氢加成生成卤代烷, 炔烃与卤化氢加成先形成卤代烯烃, 进而生成偕二卤代烷。不同的卤化氢反应活性顺序为 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ 。例如:



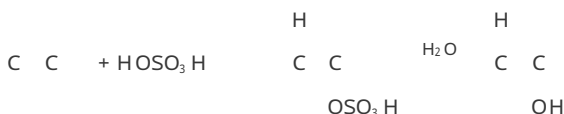
(3) 加水 烯烃与水在酸催化下可发生加成反应生成醇,亦称烯烃的水合反应。例如:



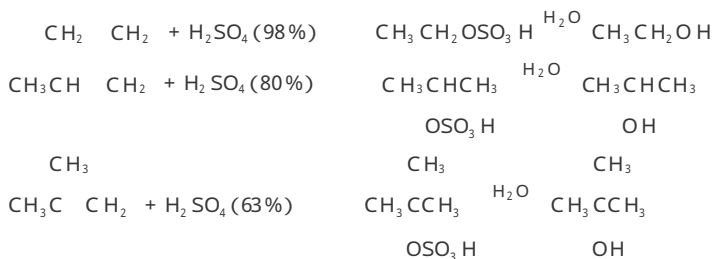
炔烃与水加成需在稀硫酸和硫酸汞存在下进行反应,经烯醇型中间体的重排生成醛或酮,其中只有乙炔水合生成乙醛,其余炔烃水合产物为酮。例如:



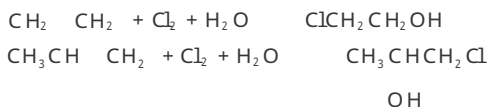
(4) 加含氧无机酸(H_2SO_4 、 HOX) 烯烃与 H_2SO_4 加成生成硫酸氢酯,经水解生成醇。该反应亦称烯烃的间接水合。



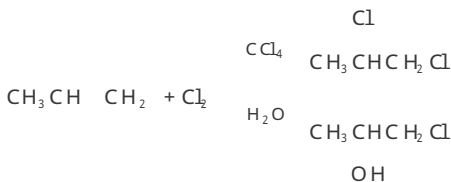
不同结构的烯烃,反应难易不同,生成的醇的种类也不同。例如:



烯烃与次卤酸(HOX)加成,生成一卤代醇,反应通常是通过烯烃与溴或氯的水溶液来实现。例如:



必须指出,烯烃与卤素如氯、溴的加成,可因反应介质不同得到不同的主要产物,因此控制反应条件可得到预期的产物。例如:

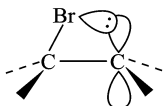
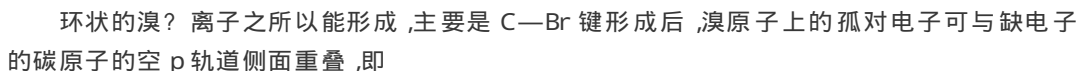


3. 亲电加成反应机制

实验证明,烯烃加成反应分两步进行:第一步是试剂中带正电荷部分进攻双键,经过渡态

	$\text{C} \quad \text{C} \quad + \quad \text{H}-\text{X}$	$\text{X}^- \quad \text{H}^+$	H	
第一步		$\text{C} \cdots \text{C}^+$	$\text{C} \quad \text{C}^+$	(慢)
		过渡态	碳正离子	
	H	H	H	
第二步	$\text{C} \quad \text{C}^+ \quad + \quad \text{X}^-$	$\text{C} \quad \text{C}^+$	$\text{C} \quad \text{C}$	(快)
		X^-	X	
		过渡态		

乙烯与溴的加成反应也是分两步完成的,首先是溴分子受乙烯 π 键的影响发生极化($\text{Br}^+ - \text{Br}^-$)。极化的溴分子正端与 π 电子结合,通过 π -配合物的形成使 $\text{Br}-\text{Br}$ 键异裂,生成含溴的带正电荷的三元环中间体溴鎓离子(bromonium ion)。

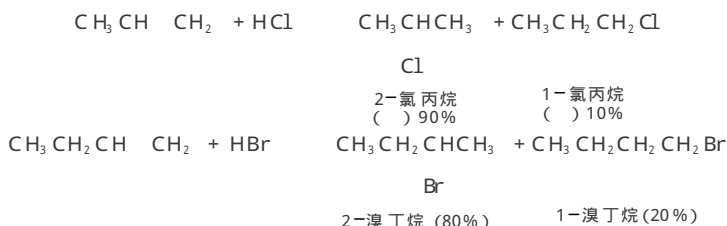

$$\text{Br}^- + \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \text{Br}^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{Br} \\ | \\ \text{Br} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
$$\text{C} \quad \text{C} \quad + \text{Cl}_2 \quad \quad \text{C}^+ \quad \text{C} \quad + \text{Cl}^- \quad \quad \text{C} \quad \text{C}$$

$$\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{Cl} \quad \quad \quad \quad \quad \text{Cl} \quad \text{Cl}$$

炔烃的加成反应历程类似烯烃,也是亲电加成反应,反应的难易取决于中间体碳正离子的稳定性。

4. 亲电加成反应的取向和反应活性

(1) 亲电加成反应取向 不对称烯烃与对称试剂(如 X_2)加成时,产物只有一种,不对称烯烃与不对称试剂(如 $H-X$ 型酸性试剂)加成时,产物有两种。例如:

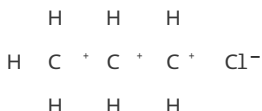


1866年俄国化学家 V. M. Markovnikov 根据大量实验事实总结出一个经验规律:不对称烯烃与不对称试剂加成时,试剂中带正电荷部分总是加在含氢较多的不饱和键的碳原子上,带负电荷部分则加在含氢较少的不饱和键的碳原子上。该经验规则简称马氏规则。不对称炔烃与不对称试剂加成时也遵循马氏规则。例如:



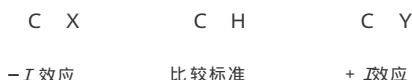
(2) 诱导效应及马氏规则的解释 分子中原子间的相互影响是有机化合物中极为重要和普遍存在的现象,分子中原子间的相互影响的实质可用电子效应(分子中电子云密度分布对分子性质的影响)和立体效应(分子的立体结构对分子性质的影响)描述。电子效应(electric effect)分为诱导效应(inductive effect)和共轭效应(conjugative effect)两种类型。

1) 诱导效应:在多原子分子中,一个键的极性将影响到分子的其他部分,使分子中的电子云密度分布发生一定程度的改变,从而影响到分子的性质。例如在氯丙烷分子中,由于 C、Cl 原子的电负性不同而使 $\text{C}-\text{Cl}$ 键具有极性, $\text{C}-\text{Cl}$ 键极性的影响通过电子的转移传递到 C_2 和 C_3 上,致使整个分子中的电子云密度分布发生了改变,每个碳原子上都带上不同量的正电荷。

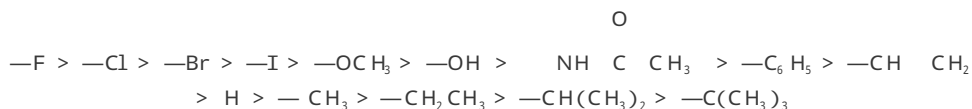


这种由成键原子电负性不同使成键电子对偏向一方引起键的极性改变,并通过静电引力沿分子链由近及远依次传递,致使分子的电子云密度分布发生改变的现象称诱导效应,也称 I 效应。

诱导效应的方向是以 $\text{C}-\text{H}$ 键中的氢作为比较标准,其他原子或基团 X 或 Y 取代 $\text{C}-\text{H}$ 键中的氢原子后,该键的电子云密度分布将发生一定程度的改变。若取代原子或基团 X 电负性大于氢原子, $\text{C}-\text{X}$ 键电子云偏向于 X,与氢原子相比, X 具有吸电子性,称吸电子基。由吸电子基引起的诱导效应称吸电子诱导效应,常以 $-I$ 表示。反之,若取代原子或基团 Y 电负性小于氢原子, $\text{C}-\text{Y}$ 键的电子云偏向碳原子,与氢原子相比, Y 具有斥电子性,称斥电子基。由斥电子基引起的诱导效应称为斥电子诱导效应,常以 $+I$ 表示。



根据实验结果,常见基团的电负性大小顺序如下:



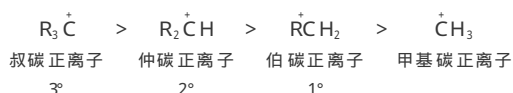
在 H 前面的原子或基团为吸电子基,在 H 后的原子或基团为斥电子基。

诱导效应可沿分子链通过 电子偏移由近及远依次传递,但随碳链的增长,这种效应会迅速减弱乃至消失,一般认为经过 3 个碳原子以后,可忽略不计,因此诱导效应是一种“短程效应”。

2) 马氏规则的解释:丙烯与 HCl 加成时,可能形成两种碳正离子中间体:



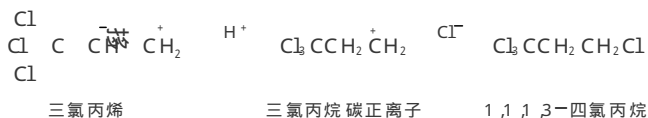
由于 $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3$ 中的两个甲基的斥电子诱导效应较 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ 中一个乙基的斥电子诱导效应强,使正电荷得以分散,内能低,稳定性大,易于形成。许多研究证明:带正电荷的碳原子连有的烷基越多,+I 效应越强,使正电荷越分散,体系能量越低,碳正离子越稳定。不同类型的烷基碳正离子的稳定性顺序为



此外,马氏规则还可用诱导效应解释。在丙烯分子中,由于 $-\text{CH}_3$ 的斥电子性,使 C=C 双键中的 电子云分布不均匀,出现正电荷中心和负电荷中心,也利于试剂中带正电荷的 H^+ 首先进攻分子的负电中心,形成较稳定的异丙基碳正离子 $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3$,继而很快完成反应生成产物。



同理,在三氯丙烯分子中,由于三个氯原子的强吸电子性,使 C=C 双键中的 电子云分布不均匀,出现正、负电荷中心。试剂中带正电荷的 H^+ 进攻分子中的负电中心含氢较少的双键碳原子,通过形成较稳定的三氯丙基碳正离子 $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$,继而很快完成反应,生成的产物为 1,1,1,3-四氯丙烷,而不是氢加在含氢较多的双键碳原子上的 1,1,1,2-四氯丙烷。



综上所述,Markovnikov 规则的实质就是不饱和烃的亲电加成总是以形成较稳定的碳正离子中间体来决定反应的主要产物。

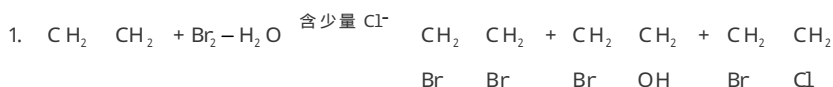
(3) 亲电加成反应活性 碳-碳双键上所连的原子或原子团不仅影响亲电加成的取向,还影响双键的反应活性。由于亲电加成反应中,碳正离子中间体的形成是决定反应速率的关键一步,因此越易形成稳定中间体碳正离子的烯烃,亲电反应活性越大。例如异丁烯、丁烯、乙烯和氯乙烯与氢卤酸亲电加成的反应活性次序如下:



问题 3-4 写出下列化合物与 HBr 加成的主要产物,并简述理由。

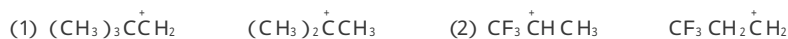


问题 3-5 解释下列事实:



2. 异丁烯、丁烯分别与 HBr 加成,前者的反应速率较后者快。

问题 3-6 比较下列各组碳正离子的稳定性:

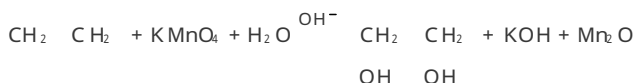


(二) 氧化反应

烯、炔烃较烷烃易氧化,在较温和条件下仅 键断裂,条件强烈时 键也随之断裂,得到的氧化产物随氧化剂、反应条件及分子结构不同而不同。

1. 与高锰酸钾作用

烯、炔烃与碱性 KMnO_4 稀冷溶液作用时,不饱和键中的 键断裂,烯烃生成邻二醇,非端基炔烃生成邻二酮。例如:



烯、炔烃与酸性高锰酸钾溶液作用时,不饱和键中的 键、键相继断裂,根据不饱和键碳原子上连接的基团不同,可得到各种不同产物。例如:



由于反应前后 KMnO_4 的紫红色发生改变 ,因此可利用此反应检验不饱和键。

2. 与臭氧反应

臭氧(含 6% ~8% O_3 的氧气)在低温下即能与烯烃迅速地发生定量反应 ,生成臭氧化物。这个反应称为臭氧化反应。

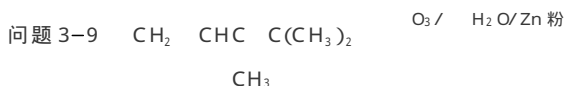
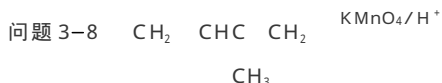


臭氧化物中的过氧键($-\text{O}-\text{O}-$)很不稳定 ,容易爆炸。因此一般不将其分离 ,而是直接在溶液中进行水解 ,得到醛或酮或二者混合物。锌粉的作用是防止醛进一步被过氧化氢氧化成酸。

烯烃的臭氧化物在锌粉存在下水解 ,断裂部位是原烯烃的 $\text{C}=\text{C}$ 键处 ,所以可根据反应产物的结构推测原烯烃的结构。

炔烃也能被臭氧氧化 ,水解后得羧酸。根据所得羧酸的结构 ,也可以确定炔烃中三键的位置。

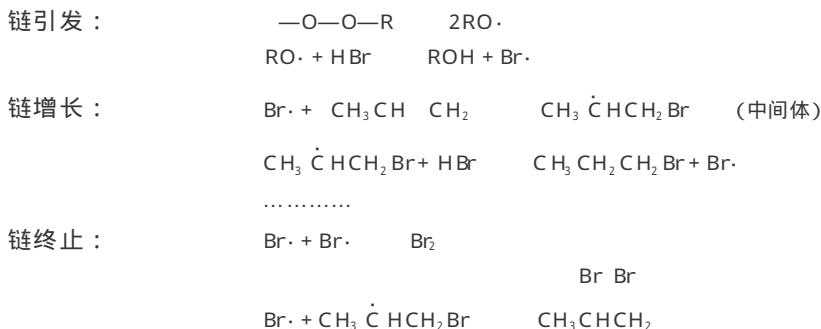
问题 3-7 分子式为 C_5H_{10} 的化合物 A、B。A 经臭氧化后 ,再用锌粉水解处理得到等摩尔丙酮和乙醛 ;B 经相同条件反应得到等摩尔的 2-甲基丙醛和甲醛。试分别写出 A、B 的结构式。



(三) 烯烃的自由基反应

1. 加成反应

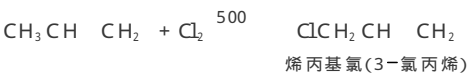
在过氧化物存在下 ,烯烃与溴化氢发生加成反应 ,得到反 Markovnikov 规则的产物 1-溴代烷。这种因过氧化物的存在而引起不对称烯烃与溴化氢反应不遵循 Markovnikov 规则的加成反应称过氧化物效应(peroxide effect)。由于过氧化物分子中 $\text{O}-\text{O}$ 键解离能小 ,易均裂成自由基 ,使加成反应按自由基加成机制进行。例如 :



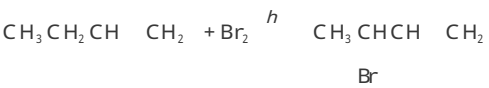
过氧化物效应只存在于不对称烯烃与溴化氢的加成反应中,氟化氢、氯化氢、碘化氢等试剂都无过氧化物效应。

2. -H 的卤代反应

烯烃分子中与双键碳直接相连的碳原子称为 一碳原子,该碳上的氢原子称为 一氢原子,由于受双键的影响 一氢原子变得比较活泼,在高温或光照下易与卤素发生自由基取代,生成相应的卤代烯烃。例如:



问题 3-10 用自由基取代反应机理解释下列反应:



(四) 末端炔的反应

三键碳上连有氢原子的炔烃称末端炔。由于三键碳原子是 sp 杂化,其电负性较 sp² 和 sp³ 杂化的碳原子大,使得末端炔的炔氢具有微酸性,能与一些金属离子发生反应,生成不溶性的炔化物。例如将末端炔烃与硝酸银的氨溶液或氯化亚铜的氨溶液混合,则分别有白色的炔化银或砖红色的炔化亚铜沉淀生成。



上述反应极为灵敏,且现象明显,常用来鉴别具有 $\text{C}\equiv\text{CH}$ 结构特征的炔烃,并可从混合物中将这种末端炔分离出来。

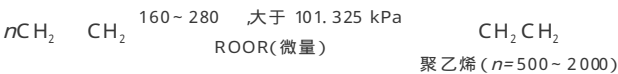
银和铜的炔化物在水中都比较稳定,干燥时因受振动或升温易发生爆炸。因此实验完毕后应立即用硝酸或浓盐酸将其分解,以免发生危险。

(五) 聚合反应

烯烃能在一定条件下以自由基或离子型历程发生多个相同(或相似)分子间自身加成,形成相对分子质量很大的聚合物,称为聚合反应。



例如乙烯在 160 ~ 280 、101.325 kPa 以上的压力下,加入微量过氧化物作为引发剂,能发生分子间的自由基加成反应,得到相对分子质量达 4 万左右的聚乙烯。



炔烃一般不聚合成高分子化合物。

第二节 二 烯 烃

二烯烃是指分子中含两个碳碳双键的烯烃,比同碳数的单烯烃少两个氢原子。因此通式与炔烃相同,为 C_nH_{2n-2} 。

一、二烯烃的分类和命名

(一) 二烯烃的分类

根据二烯烃分子中两个碳碳双键的相对位置,二烯烃可分为以下三类:

1. 聚集二烯烃(cumulated diene)

两个碳碳双键同时连在一个碳原子上,即含“ $C=C=C$ ”结构体系的二烯烃,称为聚集二烯烃。例如, $CH_2=C=CH_2$ (1,2-丙二烯)。此类化合物不多,也难制备。

2. 隔离二烯烃(isolated diene)

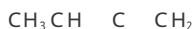
两个碳碳双键间相隔两个或两个以上单键,即具有“ $C=C-C-C=C$ ”(n-1)结构体系的二烯烃,称为隔离二烯烃。例如, $CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$ (1,5-己二烯)。此类二烯烃两个双键相隔较远,相互间基本无影响,化学性质类似单烯烃。

3. 共轭二烯烃(conjugated diene)

两个碳碳双键间隔一个单键,即单、双键交替排列,含“ $C=C-C=C$ ”结构体系的二烯烃,称为共轭二烯烃。例如, $CH_2=CH-CH=CH_2$ (1,3-丁二烯)。此类二烯烃结构、性质都比较特殊,因此在理论和实际应用上都较重要,是本节介绍的重点。

(二) 二烯烃的命名

二烯烃的系统命名原则与烯烃相似,只是选主链时应包括两个双键,母体名称为“某二烯”,并将双键碳位标示在母体名称前面。例如:



1,2-丁二烯
(1,2-butadiene)



4-甲基-1,3-戊二烯
(4-methyl-1,3-pentadiene)

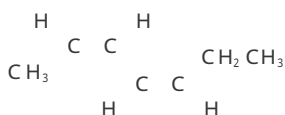


1,3-丁二烯
(1,3-butadiene)

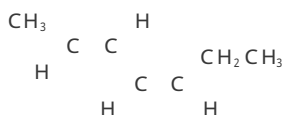


3-甲基-2-乙基-1,4-戊二烯
(2-ethyl-3-methyl-1,4-pentadiene)

对于有顺反异构的二烯烃,则须用顺/反或 Z/E 构型标记法标出每个碳碳双键的构型。
例如:



顺,顺-2,4-庚二烯
(cis, cis-2,4-heptadiene)
或(2Z,4Z)-2,4-庚二烯
[(2Z,4Z)-2,4-heptadiene]



反,顺-2,4-庚二烯
(trans, cis-2,4-heptadiene)
(2E,4Z)-2,4-庚二烯
[(2E,4Z)-2,4-heptadiene]

二、共轭二烯烃

(一) 共轭二烯烃的结构和特征

1. 共轭二烯烃的结构

用 1,3-丁二烯为代表讨论共轭二烯的结构特征。1,3-丁二烯分子呈平面型,4 个碳原子都为 sp^2 杂化,各碳原子之间形成 3 个 $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ 键,构成分子碳架;其余 sp^2 杂化轨道分别与氢原子的 1s 轨道发生重叠,形成 6 个 $C_{sp^2}-H_s$ 键,分子中所有的键都处于同一平面。每个碳原子上未杂化的 p 轨道都垂直于该平面,相互平行,所以不仅 C_1 与 C_2 及 C_3 和 C_4 之间能侧面重叠形成 π 键, C_2 和 C_3 的 p 轨道也有一定程度的侧面重叠,这样使两个 π 键不是孤立存在,而是形成了以 4 个碳原子为中心,包含 4 个 p 轨道的大 π 键,又称为共轭键(conjugated bond)(见图 3-5)。由图 3-5 可以看出,电子不再局限于 C_1-C_2 和 C_3-C_4 之间,而是在整个分子中运动,即电子发生离域化。电子离域使分子中电子云密度分布趋于平均化,表现在键长平均化上。电子离域使整个体系电荷分散,导致内能降低,分子稳定性增加。一般把含有共轭键的体系称共轭体系(conjugation system)。1,3-丁二烯分子是最简单、研究最多的共轭体系。共轭体系中参加共轭键形成的部分称作共轭链。

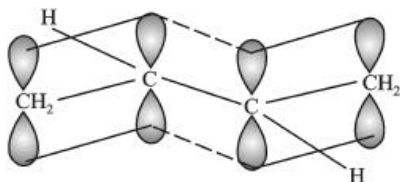


图 3-5 1,3-丁二烯分子中的共轭键

2. 共轭二烯烃的特征

共轭二烯烃的特征是由其结构决定的,因而具有与单烯烃和非共轭二烯烃不同的特性。

(1) 键长平均化 1,3-丁二烯分子中的 C_1-C_2 , C_3-C_4 间的键长为 135 pm,较乙烯中的 $C=C$ 键长(134 pm)略长, C_2-C_3 间的键长为 147 pm,较乙烷中的 $C-C$ 键长(154 pm)明显缩短(见图 3-6)。说明 1,3-丁二烯分子中不存在典型的单键和双键,而 C_2-C_3 键具有部分双键的性质。

(2) 分子的稳定性 烯烃氢化时,断开一个 π 键,形成两个 σ 键所放出的能量称烯烃的氢化热。氢化热大,表明分子内能大,分子稳定性小,反之,分子稳定性大。因此可利用烯烃的氢化热比较同分异构体的稳定性。实验测定部分烯烃的氢化热如下:

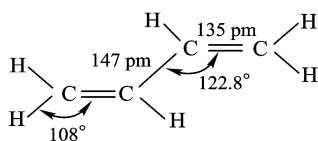


图 3-6 1,3-丁二烯分子中键长和键角

氢化热	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	126.9 kJ·mol ⁻¹	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	238.9 kJ·mol ⁻¹
氢化热	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	125.9 kJ·mol ⁻¹	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	226 kJ·mol ⁻¹

数据表明,共轭二烯烃氢化热比相应二烯烃的氢化热小,也比相应的单烯烃的两倍氢化热小。说明共轭烯烃的内能低,比较稳定。

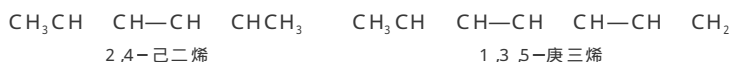
问题 3-11 2-甲基-1,3-戊二烯的结构体系是否为共轭体系?若是,请指出共轭链。

(二) 共轭体系和共轭效应

1. 共轭体系

共轭体系是指含有共轭键的体系,可以是分子的一部分或是整个分子。根据形成共轭键的轨道类型不同,共轭体系有以下几种类型:

(1) π -共轭 由形成两个以上键的 p 轨道相互重叠而成的体系。凡含有双键、单键交替连接的结构都属此类型。例如:



(2) p-共轭 由 p 轨道和键重叠而成的体系。根据 p 轨道上容纳电子数的不同, p-共轭可分为以下三种情况:

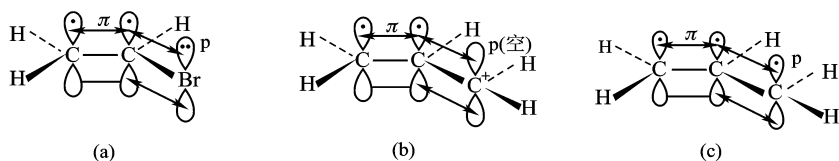


图 3-7 p-共轭体系示意图

1) 多电子 p-共轭:例如,溴乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHBr}$,分子中溴原子以键直接和双键碳原子相连,由于溴原子具有孤对 p 电子,能与键侧面重叠,形成以 C, C, Br 三原子为中心,包含 4 个 p 电子的共轭键。由于成键的轨道数少于成键的电子数,因此这种 p-共轭称多电子或富电子 p-共轭,如图 3-7(a)所示。

2) 缺电子 p-共轭:例如,烯丙基碳正离子 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$,该体系中的 3 个碳原子均为 sp^2 杂化,带正电荷的碳原子的 p 轨道无电子。该 p 轨道与键发生侧面重叠,形成以 3 个碳原子为中心,包含两个 p 电子的共轭键。由于成键轨道数多于成键电子数,因此这种 p-共轭称缺电子的 p-共轭,如图 3-7(b)所示。

3) 等电子 p-共轭:烯丙基自由基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^\cdot$ 类似烯丙基碳正离子,只是与双键相连的碳原子的 p 轨道上有一个单电子,该 p 轨道可与键侧面重叠,形成以 3 个碳原子为中心,包含 3 个 p 电子的共轭键。由于成键轨道数等于成键电子数,因此这种 p-共轭又称等电子的

p- 共轭 ,如图 3-7(c) 所示。

(3) 超共轭 由 C—H 键与 键或 p 轨道部分重叠而成的体系。常见的有以下两种：

1) - 超共轭 :丙烯 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 分子中与双键碳原子相连的甲基碳原子上有 3 个 C—H 键 ,由于氢原子体积较小 ,像是嵌在 C—H 电子云中 ,因此 C—H 键类似有孤对电子 ,当 C—C 单键自由旋转时可使 C—H 键有机会与 键发生一定程度的侧面重叠 ,形成 - 超共轭 ,如图 3-8(a) 所示。

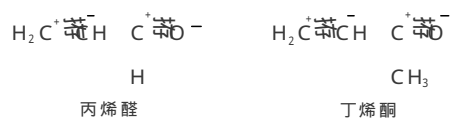
2) -p 超共轭 :乙基碳正离子 CH_3CH_2^+ 的带正电荷的 C 原子为 sp^2 杂化 ,并有一空 p 轨道 ,C—C 单键的自由旋转 ,使甲基上的 C—H 键有机会与该空 p 轨道发生一定程度重叠 ,形成 -p 超共轭 ,如图 3-8(b) 所示。除甲基碳正离子外 ,烷基碳正离子一般都有此类共轭。

综上所述 ,共轭体系的形成一般都具备以下特点： 形成共轭 键的原子必须共平面； 有一定数量(不少于 3)的供成键用的 p 电子和平行的 p 轨道。

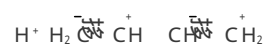
2. 共轭效应(conjugative effect)

共轭效应是存在于共轭体系中的电子效应 ,即 电子离域对分子的影响。共轭效应分为静态共轭效应和动态共轭效应两种。

静态共轭效应是指共轭体系中由于 电子离域使体系(分子、离子、自由基)内能降低 ,键长平均化和静态极化作用 ,是分子内固有的效应。例如 ,在丙烯醛、丁烯酮分子中 ,由于氧的吸电子性 ,使整个分子电荷密度出现交替极化。箭头表示电子转移的方向。



动态共轭效应是指共轭体系受外界(电场、试剂等)作用时的极化现象。例如 1,3-丁二烯分子无静态极化作用 ,是非极性分子 ,但当受到亲电试剂(如 H^+)进攻时 ,分子发生极化 ,分子中电荷密度也出现交替极化。



共轭效应是一类重要的电子效应 ,它和诱导效应在产生的原因、作用的方式及导致的结果上都不相同 ,二者比较见表 3-4。

表 3-4 诱导效应和共轭效应的主要特点

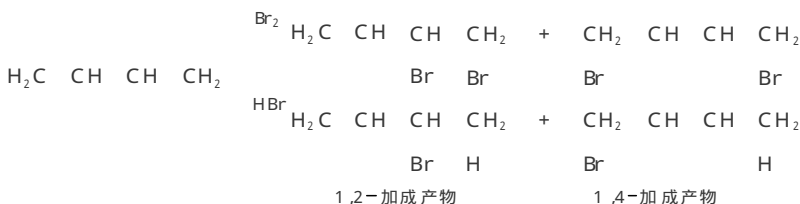
	诱导效应	共轭效应
产生原因	成键原子电负性不同	共轭 键形成 , 电子离域
作用方式	通过 电子沿分子链传递 ,随碳链增长效应迅速减弱	通过 电子离域沿共轭链传递 ,效应强弱不受共轭链长短影响
导致结果	分子发生极化 ,受外界影响时极化性可增大	电子云的离域化 ,键长趋于平均化 ,体系稳定。受外界影响出现交替极化

必须指出,诱导效应建立在定域基础上,是一种短程效应。共轭效应则是建立在离域基础上,是一种远程效应。一个分子中可同时存在两种效应,通常共轭效应的影响大于诱导效应。例如,溴乙烯($\text{CH}_2=\text{CHBr}$)分子中同时存在诱导效应和共轭效应,与 HBr 加成时,主要得到 1,1-二溴乙烷即是共轭效应作用的结果。



(三) 共轭二烯烃亲电加成反应

共轭二烯烃的化学性质与单烯烃有相似之处,如能与亲电试剂发生亲电加成,也可被氧化剂氧化等。但由于共轭二烯烃分子中有共轭键,因此与亲电试剂发生加成反应时,可随反应条件不同得到 1,2-或 1,4-两种取向不同的加成产物。例如:



1,2-加成是亲电试剂的两部分分别加在 C_1 和 C_2 上。1,4-加成是亲电试剂的两部分分别加在共轭体系两端的 C_1 和 C_4 上,原来的两个键断裂,而在 C_2 和 C_3 间形成新的键,这种加成通常称为共轭加成。

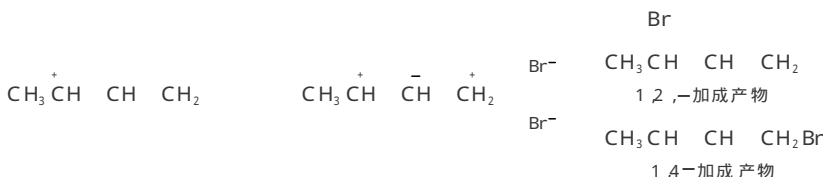
共轭二烯烃的亲电加成机制与单烯烃相同,反应也是分两步进行。以 1,3-丁二烯与 HBr 反应为例:

第一步,试剂中的 H^+ 进攻电荷密度呈交替极化分布的 1,3-丁二烯分子的负电中心,可能形成两种中间体碳正离子:



碳正离子()为烯丙基型碳正离子,带正电荷的碳原子的空 p 轨道既可与键形成缺电子 p-共轭体系,又可与甲基上 3 个 $\text{C}-\text{H}$ 键形成 $-\text{p}$ 超共轭,从而使体系的正电荷得以分散,较稳定。而碳正离子()是一个无 p-共轭的稳定性差的伯碳正离子,因此反应第一步主要形成更稳定的碳正离子()。

第二步,试剂中的溴负离子(Br^-)与活性碳正离子中间体反应,由于活性碳正离子中间体为共轭体系,电子离域使其正电荷分布也呈交替极化, Br^- 可进攻的正电中心为 C_2 和 C_4 ,因而分别得到 1,2-加成和 1,4-加成产物。

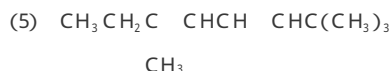
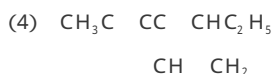
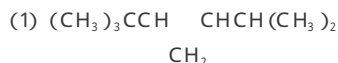


共轭二烯烃都可发生 1,2-和 1,4-亲电加成反应,但反应中生成 1,2-加成和 1,4-加成产物的相对数量与共轭二烯烃的结构、反应温度和试剂等因素有关。例如,1,3-丁二烯与 HBr 的加成,在 -80°C 、非极性溶剂中反应,1,2-加成产物产率为 80%,而在 40°C 、极性溶剂中反应,1,4-加成产物产率为 80%。说明了低温有利于 1,2-加成反应,即产物的比例是由反应速率决定,称动力学控制产物。在较高温度下以 1,4-加成为主,产物比例是由产物的稳定性决定,称热力学控制产物。因此在高温条件下有利于 1,4-加成反应是共轭二烯烃的特征反应。

共轭二烯烃的 1,2-加成或 1,4-加成不是单指发生在分子 1,2-或 1,4-碳位上的加成,而是泛指发生在共轭多烯烃共轭链上的两种加成取向。

习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物:



2. 写出下列化合物的结构式:

(1) 顺-3,4-二甲基-2-戊烯

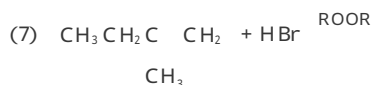
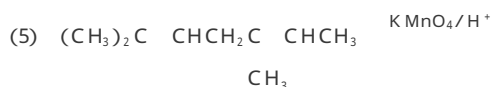
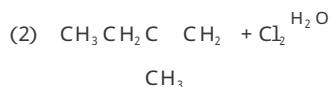
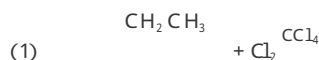
(2) 4,5-二甲基-2-庚炔

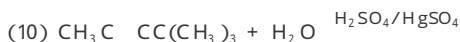
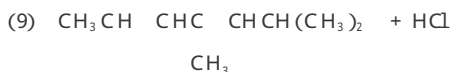
(3) (1Z,3E)-1-氯-1,3-戊二烯

(4) (5E)-2-异丙基-1,5-庚二烯-3-炔

3. 何谓诱导效应和共轭效应,试比较它们的特点。

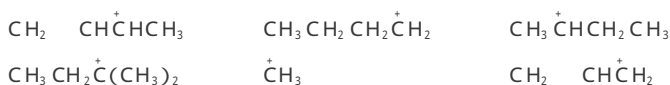
4. 完成下列化学反应式:





5. 将下列化合物按指定性由大到小排列成序。

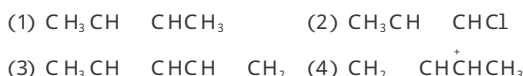
(1) 碳正离子稳定性：



(2) 与 H_2SO_4 反应的活性：



6. 指出下列各共轭体系中的共轭类型：



7. 根据下列反应产物,写出原烯烃的结构。



(1) 经酸性高锰酸钾氧化后得 CH_3COOH 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CCH}_3$

(2) 经酸性高锰酸钾氧化后得两分子乙酸和一分子乙二酸($\text{HOOC}-\text{COOH}$)



(3) 经酸性高锰酸钾氧化后得 CH_3COOH 、 $\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COOH}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCCH}_3$



(4) 经臭氧还原水解后得 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ 和 CH_3CCH_3

8. 用简单化学方法鉴别下列各组化合物：

(1) 丁烷、2-丁烯和1-丁炔

(2) $\text{CH}_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

9. 化合物 A(C_5H_{10})及 B(C_5H_8)都能使溴水褪色,与高锰酸钾酸性溶液作用都有 CO_2 气体放出;A 经臭氧氧化水解后得醛类化合物 HCHO 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$,B 在硫酸汞存在下与稀硫酸作用则得一含氧化合物 C。试写出化合物 A、B、C 的可能结构。

10. 四种化合物 A、B、C、D 都具有分子式 C_6H_{10} 。它们都能使溴的四氯化碳溶液褪色。A 能与 AgNO_3 的氨溶液作用生成沉淀,B、C、D 则不能。当用热的酸性高锰酸钾氧化时,A 得 CO_2 和戊酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$);B 得乙酸和 2-甲基丙[($\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$];C 只得丙酸;D 得 2-甲基丙二酸(HOOCCHCOOH)和 CO_2 。试写出 A、B、C、D 的结构式。



(昆明医学院 李映苓)

第四章 环 烃

环烃(cyclic hydrocarbons)是由碳和氢两种元素组成的具有环状结构的化合物,又称闭链烃。根据它们的结构和性质,可分为脂环烃和芳香烃两类。

第一节 脂 环 烃

脂环烃具有环状结构,性质上与链烃类似,故名脂环烃(alicyclic hydrocarbons)。脂环烃及其衍生物广泛分布于自然界中。如石油中含有的环戊烷、环己烷的衍生物,植物挥发油和色素中含有的萜类化合物,动物体内的甾体激素等。

一、脂环烃的分类和命名

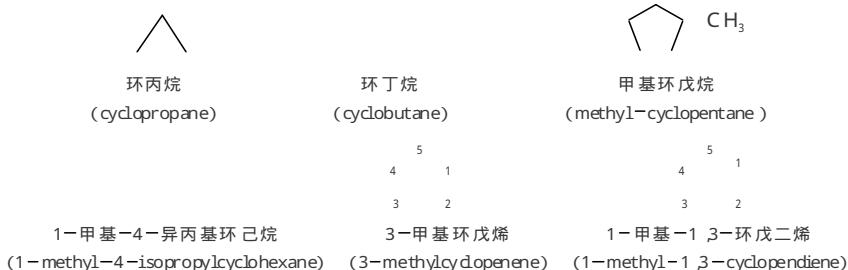
(一) 分类

脂环烃分为饱和与不饱和脂环烃,饱和脂环烃又称为环烷烃;不饱和脂环烃又分为环烯烃和环炔烃(小环炔烃比较少见)。也可根据碳环数目分为单环、双环和多环脂烃。在双环或多环脂烃中,两环共用一个碳原子(螺原子)称为螺环烃,两环共用两个或更多个碳原子称为桥环烃。

(二) 命名

1. 单环脂烃

脂环烃中含一个碳环结构的烃称为单环脂烃,其通式为 C_nH_{2n} 。单环脂烃的系统命名与开链烃相似,只需在相应的链烃名称前加“环”字,英文命名则在相应链烃名称前加词头 cyclo。若环上有取代基,编号应使取代基位置最小。例如:

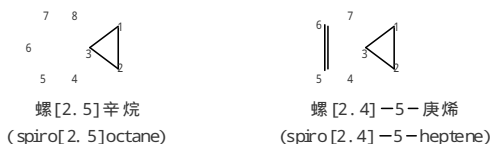


2. 多环脂烃

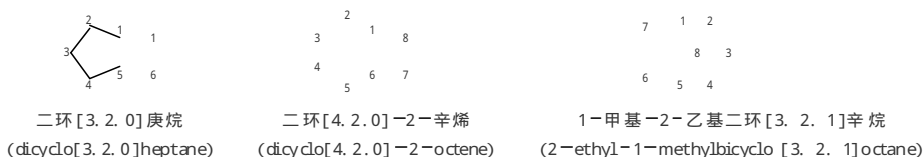
含有两个或两个以上碳环的烃称为多环脂烃。按环的结构不同,多环脂烃可分为螺环和桥环两种类型化合物。

(1) 螺环烃(helical hydrocarbon) 两个碳环共用一个碳原子的烃称为螺环烃。命名螺环烃时根据成环碳原子的总数称螺某烃,编号的次序由小环开始,经螺原子最后至大环,再将连接

在螺原子两个环的碳原子数目按由小到大的次序以方括号标在“螺”字与某烷或某烯之间,数字之间用圆点隔开。例如:



(2) 桥环烃(bridged hydrocarbon) 两个或两个以上的碳环,共用两个或两个以上碳原子的化合物称为桥环烃。命名桥环烃时,按分子中的环数称为二环或三环等,然后在方括号内按各桥路所含碳原子的数目由多到少的次序列出,数字之间用下角原点隔开。方括号后则列出全部碳原子的名称,如“某烷”,“某烯”等。编号顺序是从一个桥头碳(共用碳)开始,沿最长桥路到第二个桥头,再从次长桥路回到起始桥头,最后编最短桥路,编号时应注意使C C或取代基位次最小。例如:



问题 4-1 写出分子式为 C_7H_{12} , 并有两个 3° 碳原子的二环烃可能的结构式。

问题 4-2 命名下列化合物:



二、脂环烃的性质

(一) 物理性质

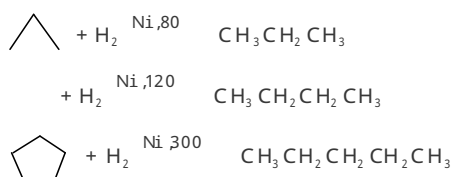
脂环烃的物理性质与链烃相似,在常温下,小环(含 3~4 个碳原子)为气体,普通环为液体,中环和大环为固体。环烷烃的沸点、熔点和相对密度都比相应的开链烃高,这是因为脂环烃中,分子具有一定的对称性和刚性的原因。

(二) 化学性质

不饱和脂环烃的化学性质与烯、炔烃相似,易发生加成、氧化等反应。环烷烃的化学性质和烷烃相似,能发生自由基取代反应。由于环烷烃环的大小不同,其化学性质表现出一定的差异。例如小环烷烃不稳定,具有开环加成的性质。

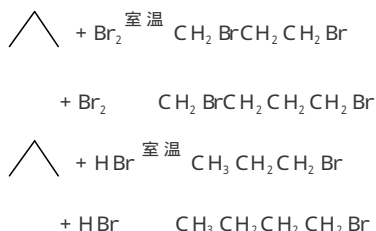
1. 加氢反应

环烷烃可发生催化加氢反应,生成开链烷烃。由于环烷烃的大小不同,反应的难易也不同。例如:

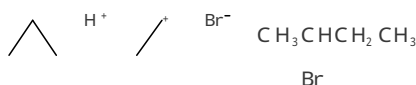


2. 加卤素、卤化氢的反应

环丙烷及其衍生物在室温下可以与 X_2 , HX 发生开环加成反应, 而环丁烷则需在加热条件下才能发生加成反应。例如:



取代环丙烷与氢卤酸的加成反应, 形成的中间体——碳正离子的稳定性决定主产物的取向, 这与烯烃的加成反应相同, 遵循 Markovnikov 规则。



环丙烷易开环发生加成反应生成丙烷, 反映了小环结构的不稳定性, 这种性质类似烯烃的不饱和性。但环丙烷对氧化剂比较稳定, 在室温下不能与高锰酸钾发生氧化反应。

3. 取代反应

五元和六元环烷烃比较稳定, 难起加成反应, 但能发生自由基取代反应。例如:



三、环烷烃的稳定性

1885 年 A. Von Baeyer 提出了张力学说来解释脂环烃的稳定性。Baeyer 认为成环碳原子在一平面上构成正多边形, 正多边形的内角与正四面体碳的自然键角 109.5° 间的偏差, 反映了脂环烃分子中存在着角张力。环丙烷和环丁烷分子中 C—C 键间的夹角, 须由自然键角的 109.5° 分别压缩到 60° 或 90° , 即每个键分别偏移了 24.7° 和 9.7° 以适应正三角形和正方形的几何形状。由于分子中存在角度偏移, 因此有恢复到自然键角的趋势, 产生角张力。压缩角度越大, 张力越大, 环的稳定性越差。因此环丙烷和环丁烷的环称为“张力环”, 而环戊烷和环己烷的

键角都接近 $108^{\circ}28'$,为“无张力环”。因此 ,“张力环”的环烷烃不稳定 ;而“无张力环”的环烷烃则稳定。

Baeyer 张力学说初步揭示了环烷烃环的大小与其稳定性之间的关系 ,但不能从化学键本质解释环烷烃的稳定性。

现代共价键理论认为 ,两个原子形成共价键时 ,两个原子轨道(电子云)必须相互重叠 ,重叠程度越大 ,键越牢固。环烷烃分子中的碳原子都是按 sp^3 杂化 , sp^3 杂化轨道的键角都应接近于 109.5° ,因此 ,环烷烃中的键角应是 109.5° ,而不是 60° ,若偏离 109.5° ,就产生角张力。根据 X 射线衍射及量子力学计算 ,环丙烷分子中的键角为 105.5° ,即成键时两原子的杂化轨道并不是在一条直线上 ,而是以弯曲方式部分重叠 ,形如“香蕉”为弯曲键。弯曲键的电子云分布在成键原子键轴的外侧 ,具有部分双键的性质 ,表现出开环加成的不稳定性 ,如图 4-1 所示。

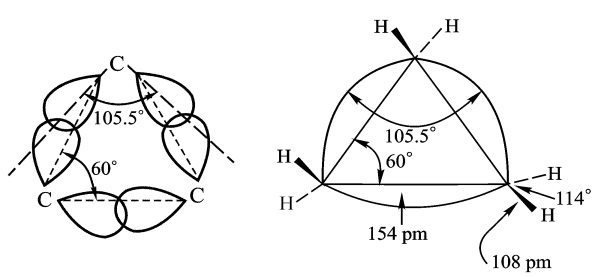


图 4-1 环丙烷的分子轨道示意图

环烷烃分子能量的高低和稳定性的大小还可通过燃烧热推测 ,燃烧热是指 1 mol 有机物完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O 时所释放出的热量。将各种烷烃的燃烧热分别除以环碳数 ,则得每个 CH_2 的燃烧热 ,用 H/n 表示。因此比较每个 CH_2 单元的平均燃烧热 H 可以衡量环的相对稳定性(一般以 CH_2 燃烧热 $658.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为标准)。

表 4-1 环烷烃的燃烧热(H)
 $(CH_2)_n + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$

名 称	分 子 式	$H_c / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_c \cdot n^{-1} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
环丙烷	C_3H_6	2091.3	697.0
环丁烷	C_4H_8	2744.1	686.2
环戊烷	C_5H_{10}	3320.1	664.0
环己烷	C_6H_{12}	3951.7	658.6
环庚烷	C_7H_{14}	4636.7	662.3
环辛烷	C_8H_{16}	5313.9	664.2
环十二烷	$C_{12}H_{24}$	7905.6	658.8
环十五烷	$C_{15}H_{30}$	-9884.9	-659.0
链状烷烃	C_xH_{2x+2}	—	-658.6

表 4-1 的数据表明 ,从环丙烷到环己烷 ,环丙烷中 CH_2 燃烧热值最大 ,分子内能最高 ,稳定性最差。六元环以上环烷烃中 CH_2 的燃烧热值都较低 ,都具有较高的稳定性。

综上所述 ,环的稳定性与环的张力和几何形状(构象)有关。通常所说的张力(strain)源于三种情况 :

角张力 :原子在成键时都倾向于使其键角与成键轨道的角度相近 , sp^3 杂化碳原子的键角是 109.5° ,任何与正常键角的偏差就产生角张力。

扭转张力 :两个相连的碳原子 ,都力图使它们的键处于最稳定的交叉式构象 ,任何与交叉式构象的偏差都会产生扭转张力。

空间张力(跨环张力) :非键合原子或基团之间的空间距离大于它们的范德华 (Van der Waals)半径之和时 ,就相互吸引 ,小于范德华半径之和时 ,就彼此排斥 ,从而产生范德华张力 ,即空间张力或跨环张力。表 4-2 列出一些原子和基团的范德华半径。

表 4-2 原子的范德华半径

原子(团)	<i>r</i> /pm	原子(团)	<i>r</i> /pm	原子(团)	<i>r</i> /pm	原子(团)	<i>r</i> /pm
H	120	N	150	O	140	F	135
CH_2	200	P	190	S	185	Cl	180
CH_3	200					Br	195
						I	215

四、环烷烃的构象

(一) 环戊烷的构象

环戊烷的优势构象是信封型(envelope form) ,分子中 4 个碳原子在一个平面上 ,另一个碳原子伸出平面外 ,与平面距离约为 50 pm ,通过 $\text{C}-\text{C}$ 键的转动 ,时而在上 ,时而在下 ,呈动态平衡。平面环戊烷的键角也很接近自然键角 ,几乎无角张力 ,但相连的每对碳原子均呈全重叠式 ,具有较高的扭转张力。为了避免较高的扭转张力 ,环戊烷通过 $\text{C}-\text{C}$ 键的旋转 ,转换成交叉式构象 ,使 $\text{C}-\text{H}$ 键的扭转张力降低 ,因此环戊烷信封型能量比平面型能量低 ,较稳定 ,是环戊烷的优势构象(见图 4-2)。

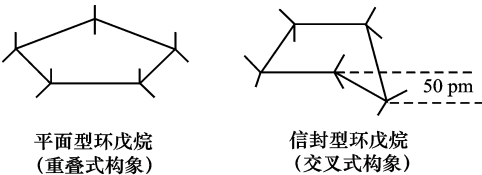


图 4-2 环戊烷构象

(二) 环己烷的构象

1. 环己烷的椅型和船型构象

环己烷通过成环 $\text{C}-\text{C}$ 键的扭转 ,可以形成两种曲折碳环——椅型构象(chair conformation)和船型构象(boat conformation) ,如图 4-3。环己烷的椅型构象和船型构象是各种构象中的极限构象 ,它们之间经过键的旋转 ,可以相互转变。

在椅型构象中 ,任何相邻的两个碳原子间形成了类似于正丁烷的邻位交叉式构象 ,扭转张力很低(见图 4-4 的 Newman 投影式)。处于竖直方向上的相间氢原子(图 4-3 椅型中 , C_1 、 C_3 、 C_5

构成竖直向上的3条C—H键, C₂、C₄、C₆ 构成竖直向下的3条C—H键)距离约为230 pm,与氢原子的 Van der Waals 半径之和 240 pm 相近,无 Van der Waals 斥力,即没有空间张力。概言之,椅型环己烷是一个既无角张力,又几乎无扭转张力和空间张力的环,是一种广泛存在于自然界的稳定性极高的优势构象。

环己烷的船型构象,虽然也无角张力,但处于“船底”的4个碳原子(见图4-3 船型中C₂与C₃或C₅与C₆),每相邻1对碳原子为重叠式构象(见图4-4的Newman投影式),具有较大的扭转张力。另外,处于船头、船尾碳原子(见图4-3 船型中的C₁与C₄)上的氢,相距183 pm,小于它们的 Van der Waals 半径之和 240 pm,表现出空间张力。

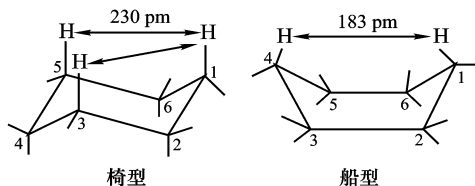


图4-3 环己烷构象

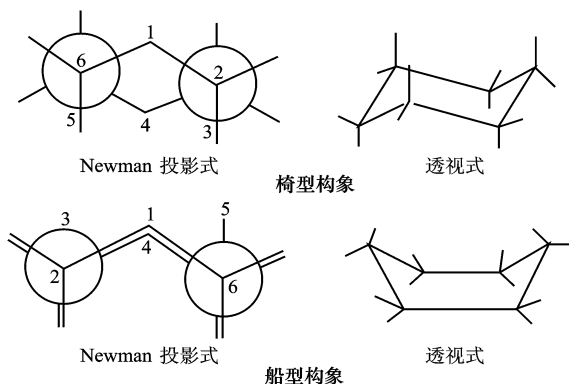


图4-4 环己烷的椅型和船型构象

通过两种环己烷构象的综合分析,说明椅型构象比船型构象稳定。后者的能量较前者高出 29.7 kJ·mol⁻¹,即使在常温下由于分子的热运动,也很容易克服这个能量差值,使船型和椅型构象互相转变,因此不能拆分出这两种构象的纯净物。经研究证实在室温下 99.9% 的环己烷是以椅型构象存在,若升高温度,船型构象将会增加。

2. 椅型构象中的直立键和平伏键

在椅型环己烷中, C₁、C₃、C₅ 共平面, C₂、C₄、C₆ 处在另一个平面上,两个平面相互平行,距离为 50 pm。因此可将椅型构象看成一个厚度为 50 pm 的平面。通过分子平面中心点的垂线即分子的对称轴,将 12 个 C—H 键分为两类,与对称轴平行的 6 个 C—H 键称为直立键或 a 键(axial bond) 其中三个直立键相间分布于分子平面上,另三个直立键相间分布于分子平面下。其余 6 个 C—H 键与对称轴成 109.5° 的夹角(与分子平面大致平行),伸向环外,称为平伏键或 e 键(equatorial bond) 如图 4-5 所示。环中每一个碳原子都同时连有 1 个 a 键和 1 个 e 键,其空间取向对分子平面而言为“一上一下”的关系。

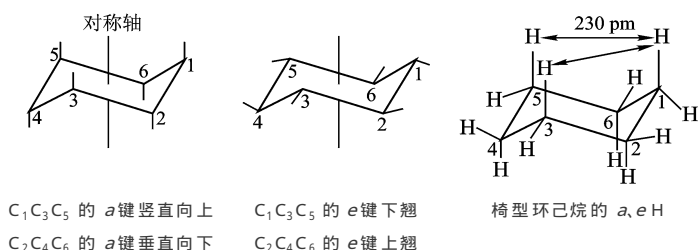


图 4-5 椅型环己烷的 a 键和 e 键

环己烷的椅型构象和船型构象是可以通过分子中 C—C 键的扭转互相转化。同时也可使一种椅型构象(a)通过 C—C 键的转动变成另一种椅型构象(b) 称构象的翻环作用。经过翻环后, 原来的 a 键变成 e 键, 而原来的 e 键则变成 a 键, 但其空间取向不变(见图 4-6)。

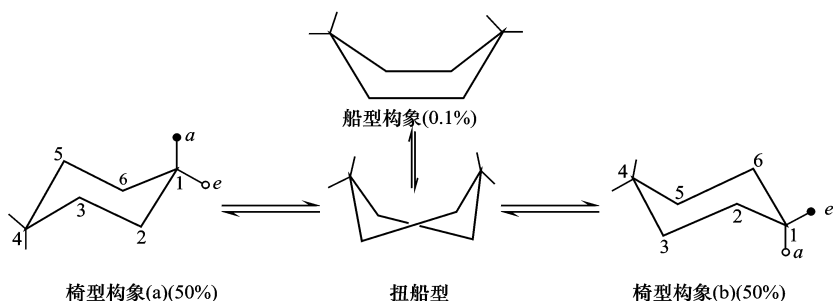


图 4-6 环己烷构象的翻环作用

椅型构象发生翻环时需要跨越 $46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 能垒, 稍高于船型, 但都能在室温下自动而迅速地进行, 形成一个动态平衡体系。

(三) 取代环己烷的构象

1. 一取代环己烷

甲基环己烷有 a -取代和 e -取代甲基环己烷两种构象异构体, 彼此通过翻环作用互变, 建立起动态平衡。平衡式中的 a -甲基环己烷, 因为氢原子和甲基相处拥挤, 承受两个直立氢(3、5位)对直立甲基的 van der Waals 斥力(空间张力)而不稳定。与其相伴的另一种构象异构体 e -甲基环己烷, 因甲基在水平方向伸向环外, 与相邻氢、相间氢距离较远, 避开了 3、5-直立键的相斥作用, 成为平衡体系中相对稳定的优势构象, 含量在 95% 左右(见图 4-7)。

若从另一种角度来考查两种甲基环己烷的稳定性, 也得到与上述相同的结果。透过 Newman 投影式观察甲基环己烷中 C_1-C_2 键, 不难看出, a -甲基环己烷中 $-CH_3$ 与环 C_3 的位置是邻位交叉式, e -甲基环己烷中 $-CH_3$ 与环 C_3 的位置是对位交叉式构象。类似丁烷的邻位交叉式构象与对位交叉式构象的能量差, 也是一种扭转张力, 促使具有一定扭转张力的 a -甲基环己烷不断转化为无扭转张力的 e -甲基环己烷(见图 4-8)。

综上所述, e -甲基环己烷既无空间张力, 又无扭转张力, 是优势构象。

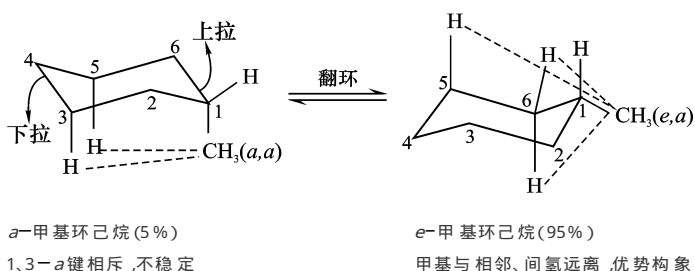


图 4-7 甲基环己烷的相互转化

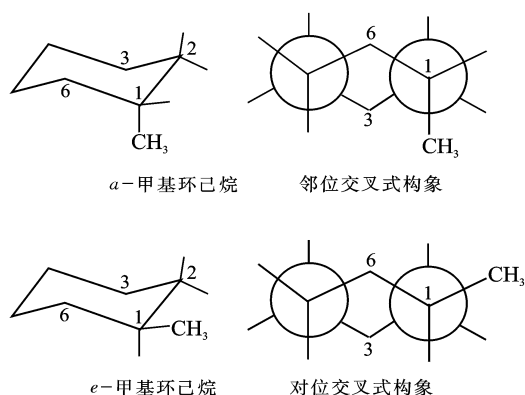


图 4-8 甲基环己烷 Newman 投影式

2. 二取代环己烷

环己烷被两个基团取代后产生 4 种异构体, 即 1,1 位、1,2 位、1,3 位和 1,4 位, 其中 1,1-二取代环己烷没有异构体, 余下的 3 种不仅有构象异构, 还有构型异构。下面以 1,2-二甲基环己烷为例进行讨论。

1,2-二甲基环己烷有顺反两种异构体 (见图 4-9)。若从构象分析, 顺式中均有一个甲基处于 a 键, 另一个处于 e 键, 构成 ae 或 ea 取代位置的两种椅型构象。它们的能量相等, 在平衡混合物中各占 50% (见图 4-10 和图 4-11)。

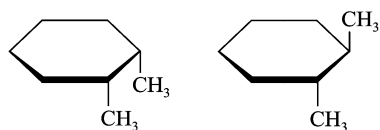


图 4-9 1,2-二甲基环己烷

反式构象中, 两个甲基可以是 aa 取代或 ee 取代, 两者之间通过翻环作用达到动态平衡 (见图 4-12 和图 4-13)。 ee 取代构象能量最低, 是优势构象。

由构象分析可知 1,2-二甲基环己烷的顺反异构体或构象异构体中, 都是反式比顺式稳定。值得注意的是顺反异构属构型异构。构型异构体的转变, 一定要通过共价键的断裂, 而构象异构体的转变通过键的转动, 就可以由一种构象转变为另一种构象异构体, 共价键不发生断裂。构象和构型的概念, 一定不能混淆。

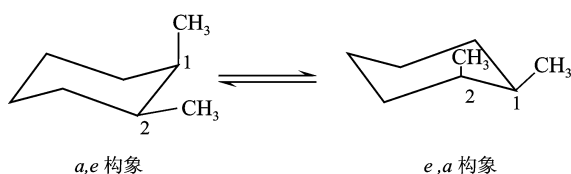


图 4-10 顺式 1,2-二甲基环己烷的构象

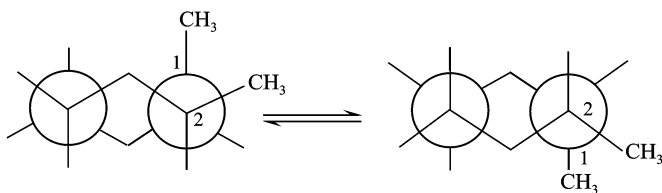


图 4-11 顺式 1,2-二甲基环己烷的 Newman 投影式

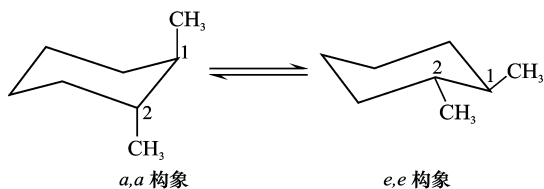


图 4-12 反式 1,2-二甲基环己烷构象

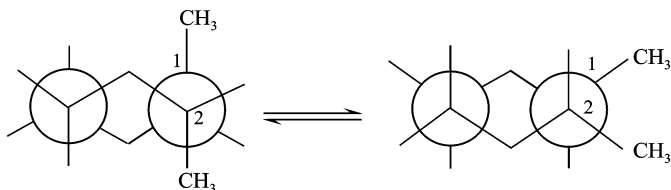


图 4-13 反式 1,2-二甲基环己烷 Newman 投影式

问题 4-3 写出反式 1-甲基-3-乙基环己烷的构象式 (Newman 投影式)。

问题 4-4 写出 1,1-二甲基-3-乙基环己烷的构象异构体,并指出其中稳定的和不稳定的构象。

通过环己烷构象的讨论,可总结出以下规律:

环己烷的椅型构象为最稳定的优势构象;环己烷多取代物的优势构象是 *e*-取代最多的构象,大基团处于 *e*-取代位置为优势构象。

(四) 十氢化萘的构象

十氢化萘(decahydronaphthalene)可看成由两个环己烷共用一条边耦合而成的桥环化合物,

称双环[4.4.0]癸烷。两个环稠合时可以顺式或反式两种方式相连接,形成两个异构体。共用碳原子上的两个氢原子位于萘环平面同侧的称顺十氢化萘,用实线连接;共用碳原子上的氢原子位于萘环平面异侧的称反十氢化萘,用实线及虚线连接。由于椅型构象为环己烷的优势构象,因此两环稠合时均采用椅型构象连接,十氢化萘的两种异构体广泛存在于天然脂环化合物中(见图4-14a和b)。反式构象的稳定性高于顺式,原因有以下两点:

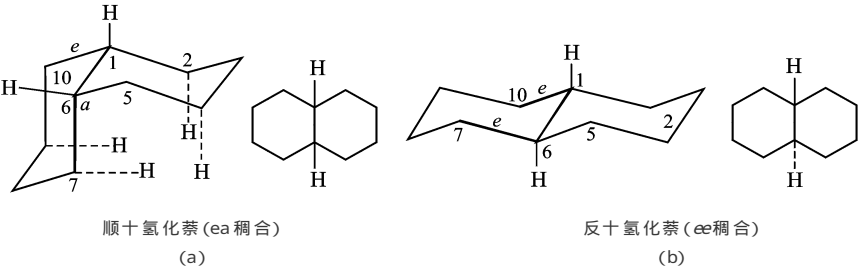


图 4-14 十氢化萘的构象式和平面结构式

1. 稠合方式不同,反式构象是 ee 耦合,即以一个环己烷为母体环,另一个环己烷中的两个 C—C 键为取代基,通过类似于 ee 取代的方式把两个环己烷连接起来(图 4-14b)右边的椅式环为母体,左边椅式环中的两根粗线为取代基,形成反十氢化萘构象,顺十氢化萘通过 ea 取代的方式相连,所以反式较顺式的稳定性更高。

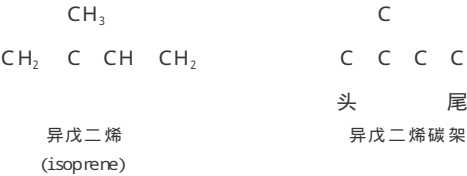
2. 排列不同,反式分子的排列开阔而平展,无空间张力(见图 4-14b);顺式分子呈盆状(图4-14a)顺式形似盆口向下的倒置盆,排列拥挤,可能因 a-H 的靠近而显示出空间斥力作用。

五、萜类化合物

许多萜类化合物具有脂环烃的结构,它们广泛存在于自然界的植物中,是许多植物挥发油的主要成分。例如将有香味的一些花或果实进行水蒸气蒸馏,可得到精油(或挥发油)。

(一) 定义及分类

萜类化合物(terpenoid)的分子结构可看作是异戊二烯分子结构的头尾相连接而成的聚合体,例如:



根据组成异戊二烯单位的数目,萜类化合物可分单萜、倍半萜、二萜、三萜、四萜和多萜。它们可用通式(C₅H₈)_n表示,式中 n=2,3,4...或更多个异戊二烯单位组成,一般称它为异戊二烯规律。

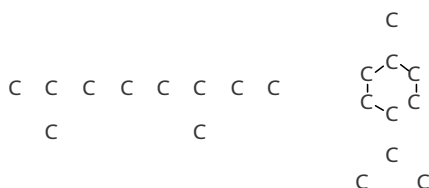
单萜或倍半萜类化合物是某些植物挥发油的主要成分,二萜、三萜、四萜或多萜类化合物多为植物中所含树脂或皂甙或色素的主要成分。

(二) 单萜类化合物

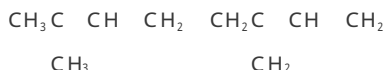
根据分子中两个异戊二烯单位相互连接方式的不同,单萜类化合物可分为链状单萜类、单环单萜类与双环单萜类。

1. 链状单萜类化合物

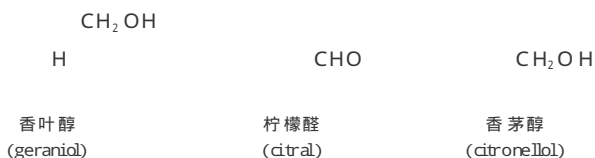
链状单萜分子具有如下的基本骨架：



例如月桂油中含的月桂烯是链状三烯烃,其结构式如下：

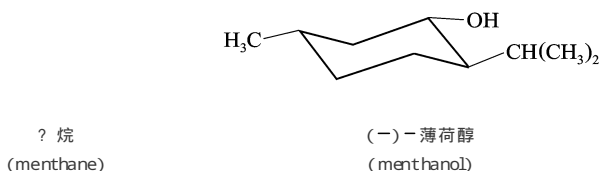


某些含氧的链状单萜是精油的主要成分,例如玫瑰油中的香叶醇,柠檬油中的柠檬醛,玫瑰油、香茅油、香叶油中的香茅醇等。



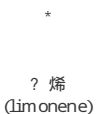
2. 单环单萜类化合物

大多数单环萜是 1-甲基-4-异丙基环己烷(俗名? 烷或薄荷烷)的衍生物。? 烷 C_8 上的氢被羟基取代的化合物称 3-? 醇,其分子中有 3 个手性碳原子(C_1 , C_3 , C_4),故有 4 对对映异构体,其中(-)-薄荷醇是薄荷油的主要成分,医疗上用作祛风剂,清凉油和人丹药中都含有此成分。? 烷的结构式和(-)-薄荷醇的结构式如下：



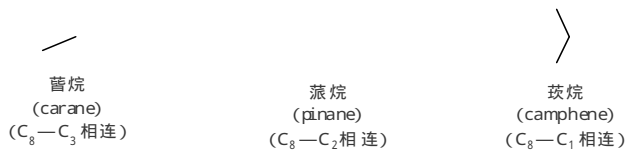
? 烯也是一种单环单萜类化合物,又称柠檬烯,化学名称为 1,8-萜二烯,分子中有一个手性

碳原子是手性分子。天然植物精油中 ,含有右旋柠檬烯、左旋柠檬烯和外消旋柠檬烯 3 种光学异构体 ,但不同植物中含量不同。



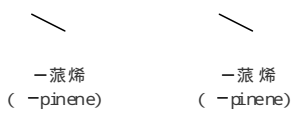
3. 双环单萜类化合物

双环单萜可以看成是萜烷分子中 C₈ 分别与 C₁、C₂、C₃ 相连而成的桥环化合物 ,例如 薷烷、蒎烷、莰烷。



这三种双环单萜烷在自然界中并不存在 ,但它们的某些不饱和衍生物、含氧衍生物是广布于植物体内的萜类化合物 ,尤以蒎烷与莰烷的衍生物与药物关系密切。

蒎烯根据双键位置的不同分为 α -蒎烯和 β -蒎烯两种异构体。

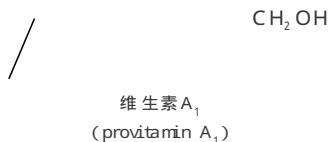


二者均存在于多种天然精油中 ,例如松节油中含有 58% ~ 65% 的 α -蒎烯、30% 的 β -蒎烯。 α -蒎烯的右旋体存在于带蜡松节油和我国海南岛产的松节油中。而左旋体则存在于西班牙、奥地利产的松节油中。

有的环烯烃属于植物色素 ,其中比较重要的有 β -胡萝卜素。它属于四萜化合物 ,分子两端具有环己烯结构 ,两环之间连有具共轭双键的长链。例如：



β -胡萝卜素存在于黄色或红色的蔬菜中 ,尤以胡萝卜含量最高 ,因而得名。人体内在酶的催化作用下 ,它可在 C₁₅ 的双键处断裂 ,转化为两分子维生素 A₁。



因此将 β -胡萝卜素称为维生素 A₁ 原,它能防治维生素 A 缺乏症。

第二节 芳香烃

芳香烃(简称芳烃)是芳香族化合物(aromatic compound)的母体。芳香族化合物最初是从树脂和香精油等天然产物中提取出来的一些具有香味的化合物,因此得名。事实上某些芳香族化合物不但无芳香气味,而且具有难闻气味,因此,单以气味来分类是缺少科学依据的。后来通过大量研究证明,此类化合物在结构和性质上都与链烃和脂环烃不同,有其特殊性,这种特殊性称为“芳香性”。具有“芳香性”的化合物,大多数的分子中都含有苯环结构,常将这些化合物称为苯型芳香烃,另一部分不具有苯环结构而具“芳香性”的化合物称为非苯型芳香烃,本节中主要介绍苯型芳香烃,简单讨论一下非苯型芳香烃。

一、芳香烃的分类和命名法

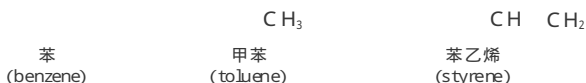
(一) 芳香烃的分类

芳香烃(aromatic hydrocarbon)根据是否含有苯环可分为苯型芳香烃(benzenoid hydrocarbon)和非苯型芳香烃(nonbenzenoid hydrocarbon)两类。

1. 苯型芳香烃

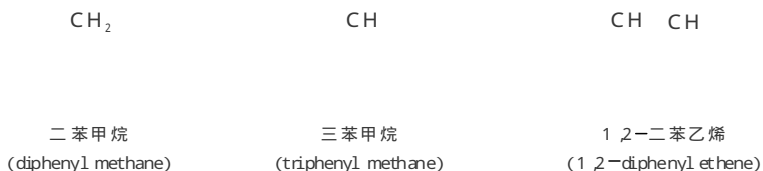
根据分子结构中所含苯环的数目和连接方式的不同,可分为单环芳香烃和多环芳香烃。

(1) 单环芳香烃 分子中只含一个苯环结构的化合物称为单环芳香烃。

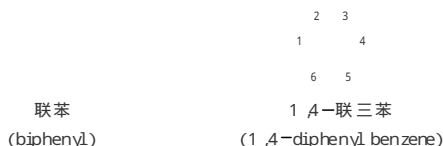


(2) 多环芳香烃 分子中含有两个或两个以上苯环的芳香烃。根据苯环的连接方式不同可分为以下几类。

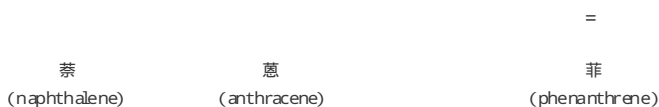
1) 多苯代脂肪烃 脂肪烃分子中两个或两个以上的氢原子被苯基取代的化合物,称为多苯代脂肪烃。



2) 联苯及联多苯 :由两个或两个以上的苯环直接相连的芳香烃 ,称为联苯或联多苯。

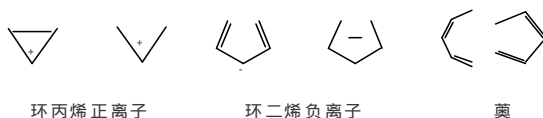


3) 稠环芳香烃 分子中两个苯环共用两个相邻碳原子的芳香烃称为稠环芳香烃。



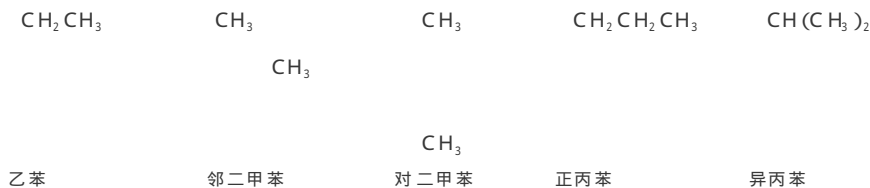
2. 非苯型芳香烃

分子中不含苯环 ,但具有芳香性的离子或化合物 ,称为非苯型芳香烃。它们的结构与苯环结构非常类似 ,因此 ,也具有芳香性。



(二) 单环芳烃的同分异构

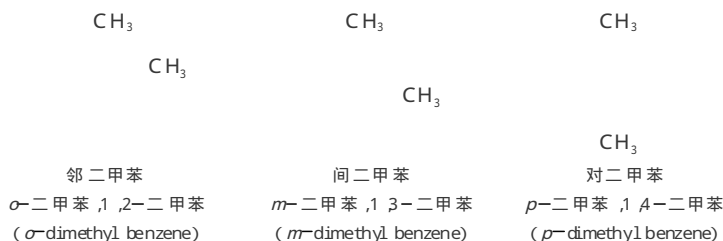
苯分子中的氢原子被烷基取代 ,形成一元、二元或多元取代的衍生物 ,称苯的同系物。当取代基(也称侧链)含 3 个或 3 个以上碳原子时 ,出现构造异构 ,如正丙苯、异丙苯。苯环上有二元或多元取代基时 ,因取代基的相对位置差异 ,也产生位置异构 ,如邻二甲苯、对二甲苯。



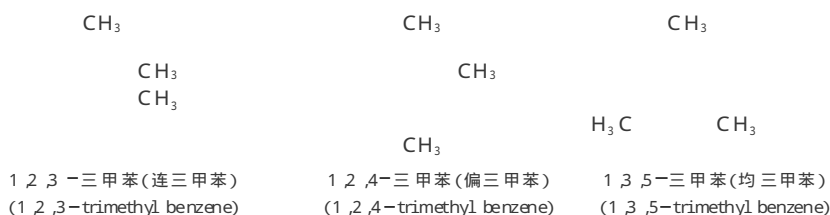
(三) 单环芳烃的命名

苯及其衍生物的系统命名是以苯作母体 ,烷基作取代基来命名的 ,称某烷基苯(“基”可省略) ,如甲苯、乙苯、正丙苯等。

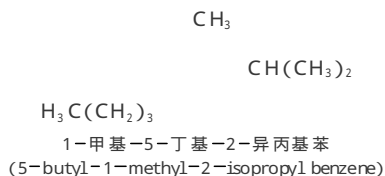
苯的二烷基取代物有 3 种异构体。命名时为了表示取代基的不同位置 ,应在名称前用邻、间、对位或 θ (ortho)、 m (meta)、 p (para)等词头表示 ,或用 1,2-、1,3-、1,4-表示。例如 :



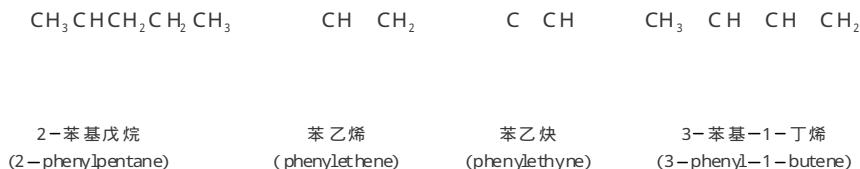
苯的三烷基取代物也有 3 种异构体。命名时可用阿拉伯数字或连、偏、均等词头来表示其不同的位置。例如：



苯环上连接不同的烷基时,烷基名称的排列顺序应按“次序规则”,优先基团后列出,其他基团按顺序排列,苯环的编号以最简单烷基为 1 位,并以位置数总和最小原则进行命名。例如：



苯环上连接有复杂烃基或不饱和烃基时,以苯环为取代基,侧链为母体进行命名。例如：



芳香烃分子中去掉一个氢原子后剩下的基团称为芳香烃基(aryl),用“Ar-”表示。常见的有苯基($-\text{C}_6\text{H}_5$, phenyl),可用 Ph-表示。如果从甲苯分子中的甲基上去掉一个氢原子后剩下的基团 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ 称苯甲基,又称苄基(benzyl)。

问题 4-5 试写出异丁基苯和间甲基苯乙炔的结构式。

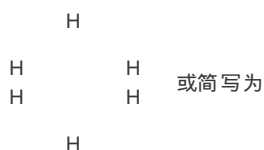
二、苯的结构

(一) 苯的 Kekulé 结构式

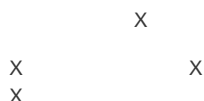
根据元素分析及相对分子质量的测定,确定了苯的分子式是 C_6H_6 。苯分子中碳与氢原子的

比值与乙炔相同 均为 1:1 ,应显示高度不饱和性。事实上 ,苯的结构非常稳定 ,与卤素和氢不易发生加成反应 ;不被高锰酸钾氧化 ;容易发生取代反应。由此说明 ,苯的化学性质有别于一般不饱和烃的性质 ,苯的结构有其特殊性。

苯通过氢化反应可生成环己烷 ,说明苯具有六元碳环的结构 ;苯的一取代物只有一种 ,说明苯环上六个碳原子和六个氢原子的化学环境相等。1865 年德国化学家 A. Kekulè 提出了苯的环状结构 ,认为苯的结构是一个对称的六元碳环 ,碳与碳之间以单双键相间方式结合 ,每个碳原子上都连有一个氢原子 ,这个结构式称苯的 Kekulè 式。



苯的 Kekulè 结构式说明了苯分子的结构组成及原子间的连接次序 ,但无法解释以下事实 : 苯的结构中含有 3 个 C=C 在一般情况下不起加成反应 ;苯的邻二取代物只有一种 ;苯环结构



很稳定。用 Kekulè 表示苯的结构 ,可视为环己三烯 ,理论上环己三烯的氢化热应为 $3 \times 120 = 360 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



实际测得苯的氢化热仅为 $208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,比预计的环己三烯的氢化热值低 $152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明苯比环己三烯稳定。上述事实表明了 Kekulè 式不能完全正确地反映苯的真实结构。

(二) 苯分子结构的现代解释

经 X 射线分析、光谱分析等证明 ,苯分子 6 个碳原子和 6 个氢原子都在一个平面上 ,6 个碳原子组成一个正六边形 ,所有键角都是 120° ,各碳—碳键键长均为 139 pm ,如图 5-12(a) 所示。

轨道杂化理论认为 ,苯分子的 6 个碳原子都按 sp^2 杂化 ,每个碳原子以 sp^2 杂化轨道互相重叠形成 C—C 键 ,又以 sp^2 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成 6 个 C—H 键 ,这样 6 个碳原子正好形成一个正六边形 ,所有的碳原子和氢原子都在一个平面上。每个碳原子剩下 1 个未参与杂化的 p 轨道 ,垂直于分子平面且相互平行。这些 p 轨道侧面相互重叠 ,形成一个包含 6 个碳原子的闭合 π 共轭体系 ,电子云分布在环平面的上方和下方。由于 π 电子离域在闭合环体系中 ,环上没有单键和双键的区别 ,键长均为 139 pm 。如图 4-15 所示。苯环的闭合共轭体系的形成就是苯具有“芳香性”的根本原因。

关于苯结构的书写方法 ,除仍沿用 Kekulè 结构式外 ,还采用正六边形中心加一个圆圈表示苯的结构 , 所 图示中圆圈代表苯分子中的大 π 键。

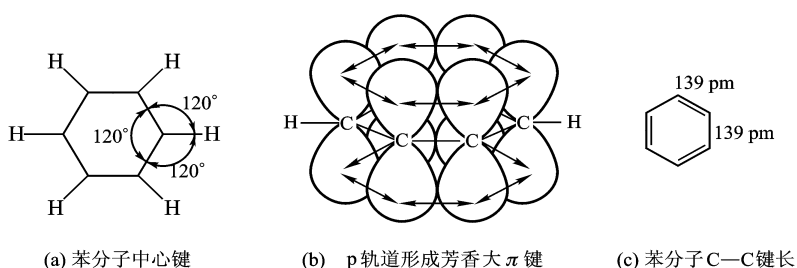


图 4-15 苯分子的轨道结构图

三、芳香烃的物理性质

苯及其同系物一般为液体,具有香味,易燃烧,火焰带黑烟,它们的蒸气有毒,苯的蒸气可以通过呼吸道对人体产生损害,高浓度的苯蒸气主要作用于中枢神经,引起急性中毒,长期接触低浓度的苯蒸气会损害造血器官。苯及其同系物的部分物理常数列于表 4-3。

表 4-3 苯及其同系物的物理常数

化 合 物	熔点/	沸点/	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
苯	5.5	80.1	0.8765
甲苯	-9.5	110.6	0.8669
邻二甲苯	-25.2	144.4	0.8802
间二甲苯	-47.9	139.1	0.8642
对二甲苯	-13.2	138.4	0.8610
1,2,3-三甲苯	-15	176.1	0.8942
1,2,4-三甲苯	-57.4	169.4	0.8758
1,3,5-三甲苯	-52.7	164.7	0.8651
乙苯	-94.9	136.2	0.8667
正丙苯	-101.6	159.2	0.8620
异丙苯	-96.9	152.4	0.8617

苯的同系物的沸点随着相对分子质量的增加而升高,一般每增加 1 个 CH_2 ,沸点升高 20 ~ 30,含相同碳原子数目的各种异构体,其沸点相差不大,而结构对称的异构体,具有较高的熔点。苯及其同系物的密度比链烃、环烷烃、环烯烃高。苯及其同系物都不溶于水,它们是许多有机化合物的良好溶剂。

四、苯的化学性质

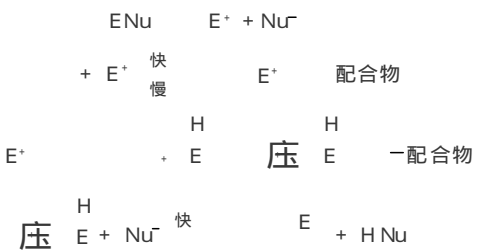
(一) 苯的亲电取代反应和反应机制

苯环是一个相当稳定的体系,不易被氧化,不易加成,而易发生亲电取代反应,即具有特殊的“芳香性”,“芳香性”是芳香族化合物的共同特性。

在苯环的亲电取代反应中,苯环上的 H 原子可以被亲电试剂中的—X、—NO₂、—SO₃H、—R等原子或基团所取代。

1. 亲电取代反应机制

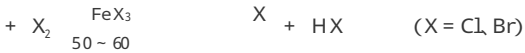
苯及其同系物的取代反应是亲电取代(electrophilic substitution)反应,进攻试剂是亲电试剂(electrophile)。反应中由苯环上的 电子提供电子给亲电试剂,反应包括以下几步：



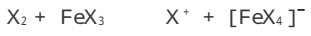
反应的第一步是在适当的催化剂作用下,亲电试剂解离出 E⁺。E⁺很快和苯环中的 电子形成 配合物,仍然保持苯环的结构。然后 配合物中 E⁺借助苯环上的一对 电子与苯环的一个碳原子结合,形成碳正离子中间体—— 配合物,苯环的共轭体系得到部分破坏。反应的第二步是 配合物随即迅速失去一个 H⁺,重新恢复苯环的 6 电子共轭体系,生成取代产物。在这一步反应中 Nu⁻起着碱的作用,帮助质子离去。一般来说,生成 配合物的反应较慢,是决定整个反应速率的一步。为了简化起见,常将反应中 配合物这步省略不写。

2. 亲电取代反应

(1) 卤代反应(halogenation) 在卤化铁或铁粉等催化剂存在下,苯与卤素(Cl₂、Br₂)作用,生成氯苯或溴苯,同时生成 HCl 或 HBr。

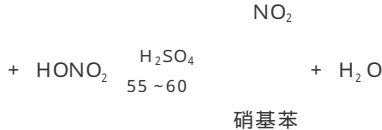


X₂ 在三卤化铁的作用下极化而解离,产生的卤素正离子(X⁺)进攻苯环得到卤苯。



问题 4-6 试比较苯的氯代反应和烯烃与 HCl 的加成反应有何异同？

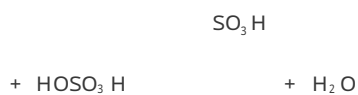
(2) 硝化反应(nitration) 苯与混酸(浓 HNO₃ 和浓 H₂SO₄ 的混合物)作用生成硝基苯。



第一步产生的硝酰正离子 N⁺O₂ 是一个强的亲电试剂,它进攻苯环生成 配合物,此中间体不稳定,迅速失去一个质子生成硝基苯。

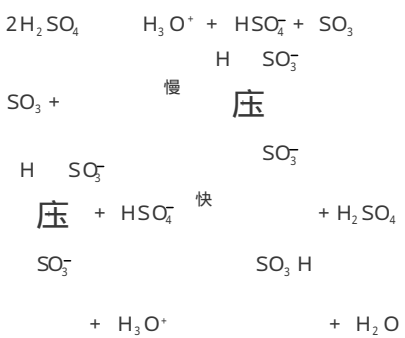


(3) 磺化反应(sulfonation) 苯与浓硫酸一起加热或与发烟硫酸作用时,苯环的氢原子被磺酸基(—SO₃H)取代生成苯磺酸。磺化反应是一个可逆反应,苯磺酸与稀酸一起加热,可发生水解反应,脱去磺酸基又生成苯和硫酸。反应式为:

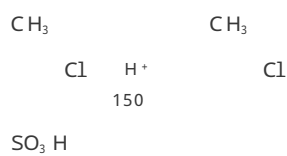


苯磺酸易溶于水,某些芳香族类药物的水溶性差,常利用磺化反应引入磺酸基增加其水溶性。

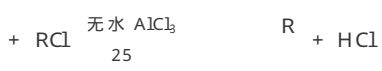
磺化反应机制:



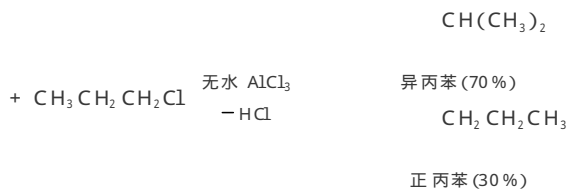
磺化反应是可逆反应,利用此特点,合成上常用于占据某一位置,待反应完成后,通过与稀酸共热除去—SO₃H。例如:



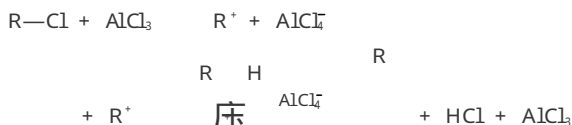
(4) Friedel-Crafts 烷基化反应(F-C alkylation)在无水三氯化铝催化下,苯与卤代烷作用,生成烷基苯,同时生成卤化氢。



在烷基化的反应中,若卤代烷中烷基大于乙基时,常得到异构化产物。由于 AlCl₃ 的作用是使卤代烷转变成碳正离子,若反应中形成不稳定的碳正离子,常通过重排形成更稳定的 2°或 3°碳正离子,因而生成多支链的芳香烃。例如:



F-C 烷基化反应机制：



(5) Friedel-Crafts 酰基化反应 (F-C acylation) 苯与酰卤在三氯化铝催化下, 相互作用, 在芳环引入一个酰基, 生成酰基苯(芳酮)。



F-C 酰基化反应与烷基化反应类似, 也是亲电试剂与催化剂作用生成酰基正离子(RCO⁺), 再进攻苯环产生历程相同的酰基化反应。

当苯环上已有一NO₂、—SO₃H、—COR(酰基)等吸电子基时, 苯环的反应活性降低, F-C 烷基化和酰基化反应均不能进行。

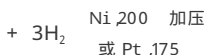
问题 4-7 写出 Friedel-Crafts 酰基化反应机制。

(二) 加成反应

苯及其同系物, 不易发生加成反应, 但在特殊的条件下也能与氢或卤素发生加成反应。

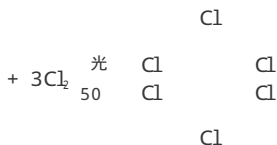
1. 加氢

在催化剂存在下, 加压、较高温度下苯可加氢生成环己烷。



2. 加氯

在紫外光照射下, 苯与 Cl₂ 作用生成六氯化苯(C₆H₆Cl₆)。

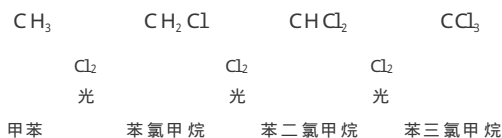


六氯化苯商品名称“六六六”, 曾经为一种有效的杀虫剂, 但由于本身稳定性高、残留毒性大, 现已停止使用。

(三) 苯环侧链的反应

1. 自由基取代反应

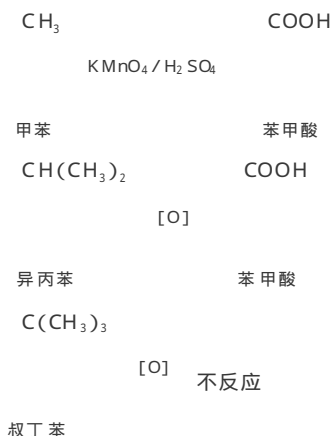
在较高温度或光照射下, 烷基苯与卤素发生侧链上一氢原子被卤素取代的反应。甲苯在加热或光照下与氯气反应, 甲基侧链上氢原子可逐个被氯原子取代。



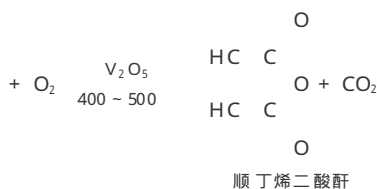
芳烃侧链上的卤代反应机制与烷烃卤代反应一样,属于自由基反应机制。

2. 氧化反应

苯环的结构相当稳定,常用的氧化剂(如高锰酸钾、重铬酸钾、浓硫酸、硝酸等)都不能氧化苯。但连有—氢侧链的烃基苯可被这些氧化剂氧化。氧化反应的特点是,反应发生在烃基侧链上,无论侧链长短,只要具有活泼—氢的碳原子,最终氧化成苯甲酸。例如:



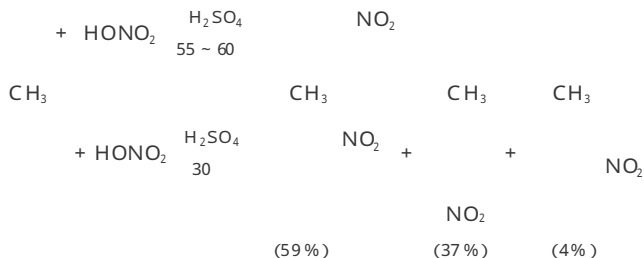
在特殊的氧化条件下,如高温,光照或酶催化等,苯环也可被氧化开环,生成顺丁烯二酸酐。

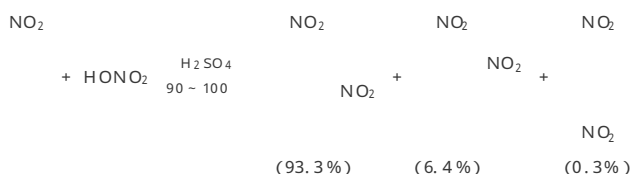


(四) 苯环上亲电取代反应定位效应及解释

1. 定位效应

当苯环上已有取代基,再进行亲电取代时,苯环上原有取代基将会对反应的难易程度及新取代基进入苯环上的位置产生影响,例如苯、甲苯、硝基苯的硝化反应:





以上硝化反应的例子说明:甲苯的硝化反应条件较苯的硝化条件温和,反应较易,主要得到邻位和对位的取代产物,而硝基苯的硝化反应,则较苯难,主要以间位取代产物为主。

由此可见,苯环上原有的取代基既有影响苯环亲电取代反应难易的作用,也可以支配新取代基进入苯环的位置。苯环上原有的取代基称为定位基(orienting group),定位基的这种作用称为定位效应(orienting effect)。

根据定位效应的不同,将定位基分为两类:第一类定位基使新引入的基团主要进入其邻位和对位,称为邻对位定位基。这类定位基同时具有使苯环较易发生亲电取代反应的作用,又称为活化基。第二类定位基使新引入的取代基主要进入其间位,称为间位定位基。此类定位基具有使苯环较难发生亲电取代反应的作用,故又称为钝化基。

邻对位(ortho para direction)定位基(除卤素外)一般使苯环活化。其结构特征是与苯环直接相连的原子不含双键或三键,多数含有孤电子对。属于这类定位基的有:—NR₂, —NHR, —NH₂, —OH, —OR, —NHCOR, —OCOR, —R, —Ar, —X(Cl, Br, I)。

间位(meta direction)定位基使苯环钝化。其结构特征是:与苯环直接相连的原子一般含有双键或三键或带有正电荷。属于这类定位基的有:—NR₃⁺, —NO₂, —CN, —SO₃H, —CHO, —COR, —COOH。

上述两类定位基的定位效应各不相同,其反应速率和产物收率不仅与定位基的结构、电子效应、空间效应有关,而且与进攻的亲电试剂的种类、结构、性质以及反应条件等都有关系。总之,能够供给苯环电子的基团使苯环活化,能减少苯环电子的基团则使苯环钝化。

苯的多元取代基的定位规律可归纳如下:

- (1) 活化基团的作用大于钝化基团;
- (2) 取代基的作用具有加和性;
- (3) 第三取代基一般不进入1,3-取代苯的2位。

应用定位规律可以合理选择反应路线,得到预期产率较好的产物。

2. 定位效应的解释

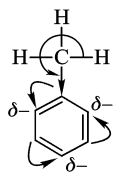
苯环是一个封闭的共轭体系,环中电子云分布均匀,当苯环上有一个取代基时,取代基使苯环上的电子云分布发生改变,分子产生极化。分子的极化使苯环上邻、对位和间位的电子云密度发生改变。

邻对位定位基(卤素除外)都是供电子基团,供电子效应使苯环上电子云密度增加,尤其使定位基的邻位和对位电子云密度增加程度更大,故此类取代基对苯环的亲电取代反应有活化作用,亲电试剂易进攻邻、对位碳原子,主要得邻位和对位取代产物。

间位定位基对苯环则产生吸电子效应,使苯环上的电子云密度降低,钝化苯环,从而亲电取代反应较难进行。电子云密度在定位基的间位相对降低少些,因此,主要得间位取代产物。

甲苯中甲基对苯环有斥电子诱导效应(+I),同时,甲基的C—H轨道与苯环的大π键存

在 — 超共轭效应 ,这两种效应的方向一致 ,都使 C—H 键的 电子云向苯环转移 ,特别是甲基的邻位和对位的电子云密度相对增加得有些。

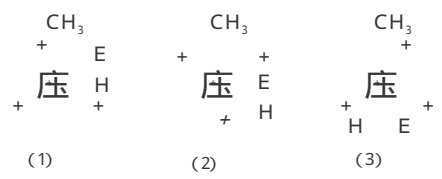


量子化学计算的结果证明了甲苯分子中甲基邻对位碳原子的电荷密度都比苯高。

O		CH ₃	
0	0		- 0. 017
0	0		+ 0. 001
0			-0. 011

因此 ,甲苯比苯易发生亲电取代反应 ,取代主要发生在邻、对位。

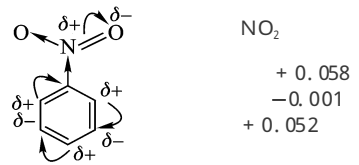
取代基的定位效应 ,还可以通过反应过程中形成的碳正离子中间体 (络合物) 的稳定性来解释。甲苯发生亲电取代反应生成的碳正离子中间体的结构如下 (E⁺ 为亲电试剂) :



在碳正离子中间体(1)和(3)中具有供电子效应的甲基直接与共轭体系中带部分正电荷的碳原子相联 ,使正电荷得到较有效的分散 ,碳正离子中间体更稳定。而(2)的结构中不具备这种稳定作用 ,故稳定性不及前两者 ,在亲电取代反应中以邻、对位产物为主。

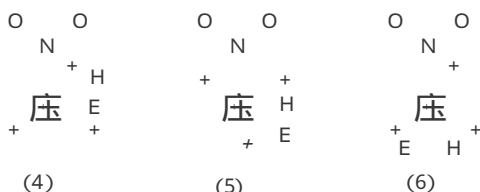
硝基苯分子中的硝基为吸电子基 ,具有吸电子诱导效应 (— I) ,同时硝基又具有 — C 效应 ,诱导和共轭的方向一致 ,均使苯环上电子云密度下降 ,特别使邻位和对位下降显著 ,间位相对降低少些 ,即电子云密度相对稍高一些。

量子化学计算的结果表明硝基苯的分子中 ,邻位、对位和间位的电荷密度分布如下所示 :



从电荷分布情况可看出 ,硝基的邻位和对位上的电子云密度都比间位小 ,亲电取代反应易发生在间位 ,主要得到间位取代产物。

硝基苯在发生亲电取代反应中可能形成下列三种碳正离子中间体 :



这三个碳正离子中间体中,(4)和(6)中硝基和带部分正电荷的碳原子直接相连,由于硝基的吸电子作用,使正电荷更集中,稳定性差。而在碳正离子中间体(5)中,硝基未与带部分正电荷的碳原子直接相连,正电荷不及(4)和(6)集中,碳正离子(5)的稳定性比(4)和(6)稍高。因此产物以间位取代产物为主。

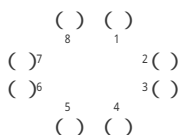
问题 4-8 氯苯在发生亲电取代反应时,氯原子是钝化基团,为什么能得到邻、对位产物?

五、稠环芳香烃

(一) 萘

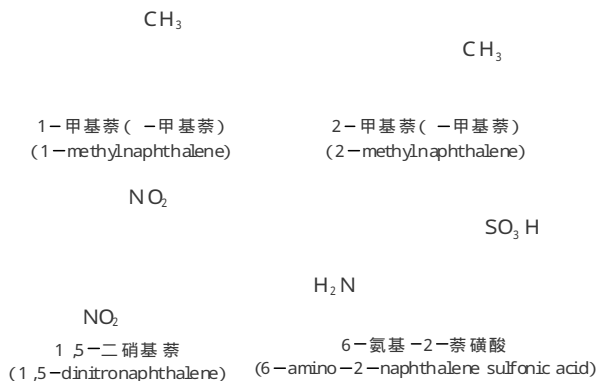
1. 萘(naphthalene)的结构和同系物的命名

萘的分子式为 C_{10}H_8 ,是煤焦油的一种主要成分,含量可达 5% 左右。萘的结构式和萘分子中碳原子的编号如下:



其中 C_1 、 C_4 、 C_5 和 C_8 化学环境相同称为 α -碳原子; C_2 、 C_3 、 C_6 和 C_7 称为 β -碳原子。

萘的一元取代物有两种异构体,分别用前缀 1-、2- 或 α -、 β -加以区别;多元取代物,取代基位置用阿拉伯数字标明。例如:



萘是平面型分子,具有与苯相似的结构。萘环中也有一个闭合共轭体系,但此共轭体系与苯的共轭体系不完全一样。苯分子中各碳原子的 p 轨道互相重叠都是均等的,而在萘分子中,9 位

和 10 位两个碳原子的 p 轨道除了互相重叠外 还分别与 1、8 及 4、5 位碳原子的 p 轨道相重叠 , 致使电子云分布不均匀。体现在环中 C—C 键的键长上 ,如图 4-16(a)和(b)所示。

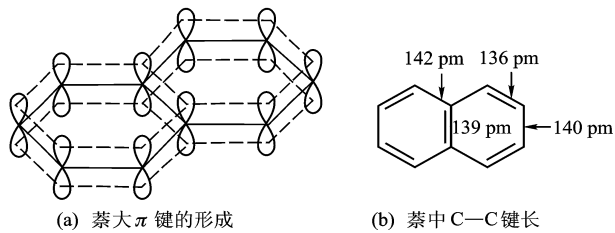


图 4-16 萘分子轨道的结构和键长

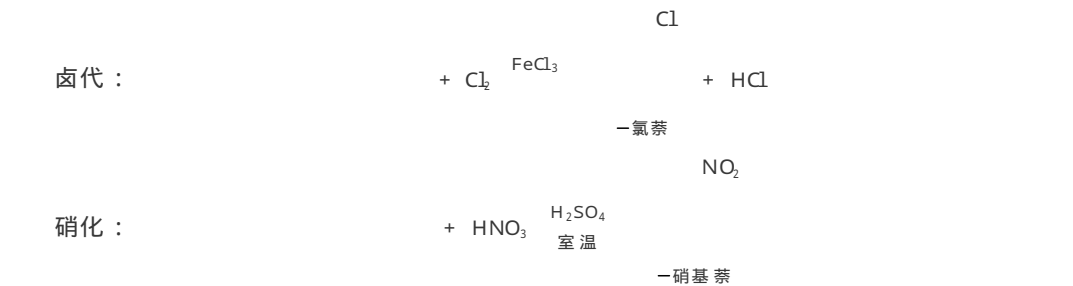
从碳碳键长可看出 ,萘分子中的键长的平均化程度不如苯 ,它的稳定性也比苯差。

问题 4-9 一硝基萘和二硝基萘各有几种异构体？

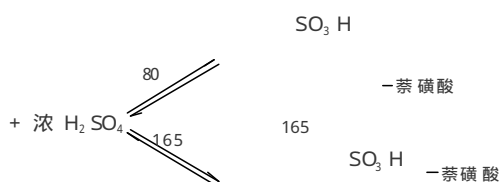
2. 萘的化学性质

由于萘分子中的电子云分布不均匀 ,使萘环上不同位置的碳原子具有不同的反应活性 ,一般位比 位碳原子易起反应。

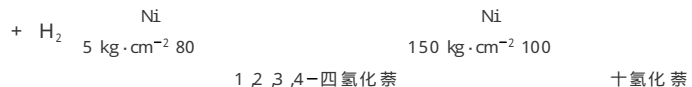
(1) 亲电取代 萘与苯相似能发生亲电取代反应 ,例如 :卤代、硝化、磺化和 Friedel-Crafts 等反应。由于萘分子 位的反应性能优于 位 ,在进行一元取代反应时 ,主要生成 位取代产物。



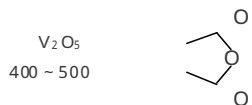
磺化 :萘与浓硫酸反应 ,温度不同 ,可生成不同的取代反应产物。在温和条件下磺化 ,得—萘磺酸。在较高温下反应 ,则得到 —萘磺酸。萘的磺化反应是可逆反应。



(2) 加成反应 萘比苯容易进行加氢反应 ,用 Ni 或 Pt 等催化剂 ,控制反应条件可得到不同程度的还原产物。



(3) 氧化反应 萘容易被氧化 ,在强烈的氧化条件下 ,以 V₂O₅ 为催化剂 ,则一个环破裂 ,生成重要的化工原料——邻苯二甲酸酐：



(二) 蒽和菲

蒽(anthracene)和菲(phenanthrene)都存在于煤焦油中。蒽为无色片状晶体 ,熔点为216℃ ,沸点为 240℃ 。菲为具有光泽的无色晶体 ,熔点为 101℃ ,沸点为 340℃ 。蒽和菲的分子式皆为 C₁₄H₁₀ ,两者互为同分异构体 ,在结构上都有闭合的共轭体系 ,但是环中电子云密度的分布是不均匀的 ,因此碳原子的反应能力也随之有所不同 ,其中 9 位和 10 位碳原子特别活泼。它们的结构式及碳原子位次的编号如下：



1、4、5、8 位置相同 ,称为 1 位 ;2、3、6、7 位置相同 ,称为 2 位 ;9 和 10 位置相同 ,称为 9 位 ,蒽、蒽及菲的碳骨架编号是固定不变的。

蒽和菲都具有一定的不饱和性 ,与氢气、卤素发生加成反应 ,在一定条件下可以被氧化成醌。

稠环芳烃的氢化产物广泛存在于动植物体内 ,如具有重要生物活性的甾族类化合物(如甾醇、胆甾酸、甾体激素等)的分子中都有环戊烷并氢化菲的骨架。

环戊烷并氢化菲

(三) 致癌芳香烃

致癌芳香烃(carcinogenic aromatic hydrocarbon)主要是稠环芳香烃及其衍生物。蒽和菲均不致癌 ,但其分子中某些碳原子上连有甲基时就有致癌性。四环或五环的稠环芳烃及它们的部

分甲基衍生物有致癌性 ,六环的稠环芳烃部分能致癌。至于苯环更多的稠环芳烃则很少有致癌性。下面列举几种重要的致癌稠环芳烃 其中以苯并[*b*]芘的致癌作用最强。

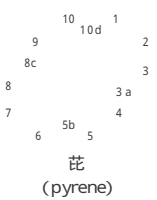


苯并[*b*]芘
(benzo[*b*]pyrene)

1,2,5,6-二苯并蒽
(1,2,5,6-dibenzoanthracene)

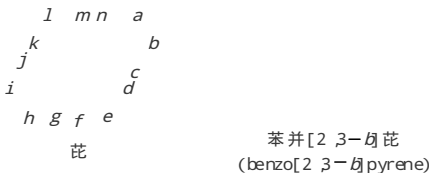
3-甲基醋蒽
(3-methyl-aceanthrene)

芘的编号从分子右上角第一个环最右方的一个自由角开始 ,按顺时针方向进行。两个苯环稠合边共用的碳原子的编号 ,是以紧接前面一个非稠合碳原子的位号 ,并在它后面加上正体的字母 a、b、c 等来表示。例如：



母体与附加组分稠合的位置 ,可以用母体各边编号后进行标明 ,母体的 1、2 边 2、3 边……等以斜写字母 *a b c* 等来表示。

按系统命名法 ,苯并[*b*]芘应为苯并[2,3-*b*]芘。通常习惯用它在纸平面上转 180°的结构式。



苯并[*b*]芘为特强致癌物 ,是煤焦油的主要致癌成分。糖类、脂肪和蛋白质等加热“燃烧”时均会产生此致癌物质。在食物烟熏过程中也能遭到此致癌物的污染 ,1 kg 烟熏羊肉中苯并[*b*]芘的含量相当于 250 支卷烟中的含量。

六、非苯型芳香烃

不具有苯环结构 ,但具有类似苯的芳香性的烃类化合物 ,称为非苯型芳香烃(nonbenzenoid hydrocarbon)。

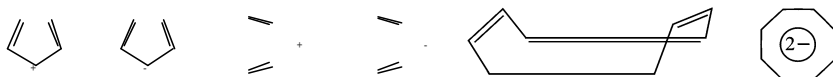
(一) Hückel 规则

1930 年 ,德国化学家 Hückel 用简化的分子轨道(HMO)法计算许多单环多烯的 电子能级 ,提出了判断芳香性的规律 :在单环多烯化合物中 ,成环原子共平面 ,环上碳原子都按 sp² 杂化 ,形成闭合 电子体系 ;其 电子数等于 4*n*+2(*n*= 0,1,2,3,...)的化合物就具有芳香性。此规则称为 Hückel 规则 ,又称为 4*n*+2 规则。苯是一个平面分子 ,有 6 个 电子 ,满足 4*n*+2 规则

($n=1$), 因此苯具有芳香性。同理 萘、蒽、菲等也满足 Hückel 规则 ,都具有芳香性。

(二) 环多烯正(负)离子

在下列化合物中 ,只有环戊二烯负离子、环庚三烯正离子和环辛四烯二价负离子具有芳香性。



环戊二烯负离子和环庚三烯正离子都具有平面的闭合离域体系 ,两者的 电子数均为 6 ,符合 $4n+2$ ($n=1$) 规则 ,故具有芳香性 ,属 6 电子体系。

环辛四烯不符合 $4n+2$ 规则 ,没有芳香性。当环辛四烯变成二价负离子后 , 电子数为 10 ,符合 $4n+2$ ($n=2$) 规则 ,由原来的船型结构转变成平面正八边形的大 π 键离域体系 ,目前此阴离子已经制得 ,并证明具有芳香性。

此外 ,环丁二烯、环戊二烯正离子和环庚三烯负离子均不符合 Hückel 规则 ,都无芳香性。

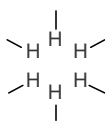
(三) 轮烯(annulene)

轮烯属大环芳香体系 ,它是单、双键相互交替的单环多烯烃。[10]轮烯 电子数为 10 ,虽符合 Hückel 规则 ,但因环较小 ,且环内的氢原子又比较集中 ,产生较强的斥力 ,而使环上碳原子不能在同一平面上 ,不能形成闭合共轭体系 ,无芳香性。



[10]轮烯

[18]轮烯大环内的氢原子之间仅有微弱的斥力 ,碳原子在同一平面上 , 电子符合 Hückel 规则 ,具有芳香性。



[18]轮烯

总之 ,判断一个化合物是否具有芳香性 ,必须符合 Hückel 规则。

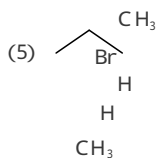
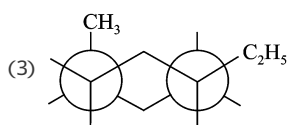
习 题

1. 某环烷烃的分子式为 C_7H_{14} ,只含 1 个 1° 碳原子 ,写出可能的结构式并命名。
2. 命名下列化合物或写出分子结构式 :

(1)

2)

|



(9) 1,4-二甲基螺[2.4]庚烷

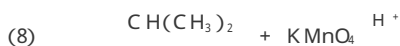
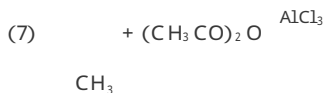
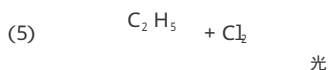
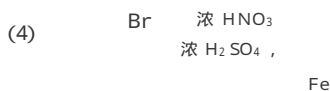
(11) 二环[2.2.1]-2,5-庚二烯

(13) 顺-1,3-二甲基环己烷(Newmen 投影式)

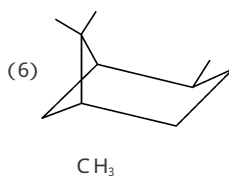
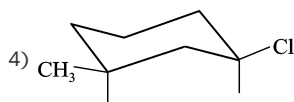
(14) 反-1,4-二甲基环己烷(优势构象)

(16) 间二硝基苯

3. 完成下列反应式：



4. 写出下列化合物一硝化时的主产物：



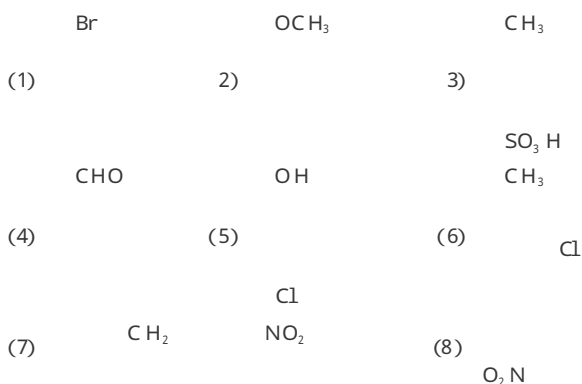
(8)



(10) 1-甲基环己烯

(12) 1-氯二环[3.2.1]辛烷

(15) 2,6-二硝基萘



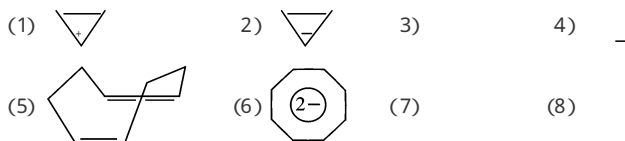
5. 用化学方法鉴别下列化合物：

- (1) 环丙烷与丙烯 (2) 环丙烷与环戊烷 (3) 苯与甲苯
(4) 苯与环己烯 (5) 环戊烯与 1-戊炔

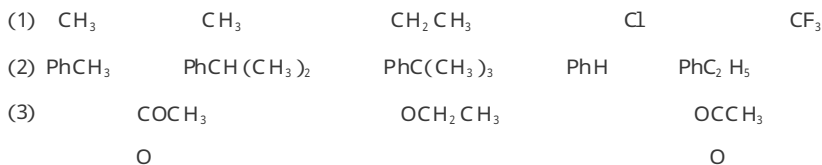
6. 以苯为原料合成下列化合物(其他试剂任选)：

- (1) 苯甲酸 (2) 间硝基苯甲酸
(3) 对硝基苯甲酸 (4) 间溴苯甲酸

7. 根据 Hückel 规则判断下列化合物是否具有芳香性：



8. 排出下列化合物的亲电取代反应活性的顺序：



9. 某烃 A 分子式为 C₁₀H₁₂, A 能使溴水褪色, 与高锰酸钾酸性溶液作用得 B 和 C, B 分子式为 C₇H₆O₂, 具有酸性, 不能使溴水褪色, C 为酮, 分子式为 C₃H₆O, 试推断 A、B、C 的结构式。

(锦州医学院 贾云宏)

第五章 对映异构

有机化合物数目繁多、结构复杂,究其原因在于有机化合物普遍存在同分异构现象(简称异构现象)。异构现象分两大类:构造异构和立体异构。构造异构是指分子式相同,分子中原子或基团相互连接的方式和顺序不同。立体异构是指分子空间结构的立体形象,即分子的构造式相同,分子中原子或基团在空间的取向不同。第二章讨论的构象异构、第三章讨论的顺反异构以及本章将讨论的对映异构均属于立体异构范畴。研究分子立体结构的化学称为立体化学,通过研究分子立体结构,可深入地从根本上认识有机化合物分子构型和构象对有机化合物的物理性质、化学性质、生物活性、反应速率以及反应机制等所产生的影响。现将有机化学中的同分异构体的相互关系归纳如下:



第一节 对映异构现象

对映异构是从三维空间探讨具有相同构造分子存在的构型。这类异构体在结构上差异较小,但生物活性和药理作用明显不同。一般来说,对映异构体的熔点、沸点、溶解度等物理性质相同,它们的旋光能力相同,但旋光方向相反。所以对映异构又称旋光异构。

一、对映异构体和手性

任何物体都有它的物与镜像的关系。例如,人照镜子,在镜子里会出现相应的镜像。同样,有机化合物也有相应的物与镜像的关系。如图 5-1 和图 5-2 所示:

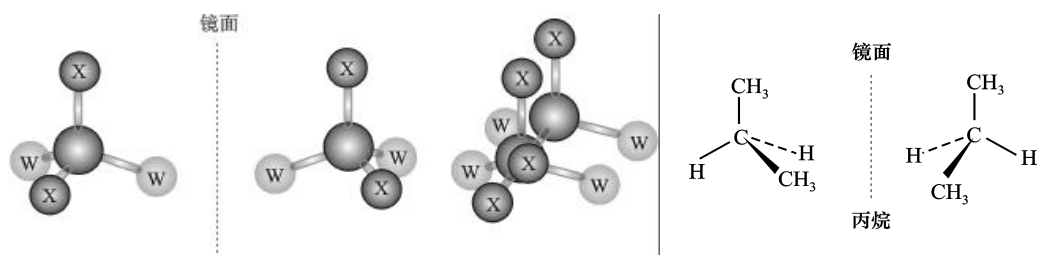


图 5-1 模型一

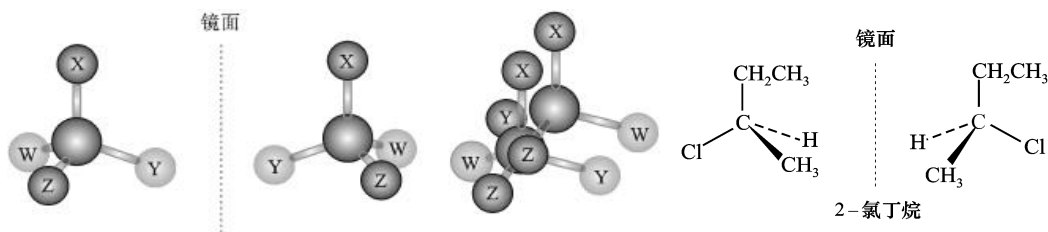


图 5-2 模型二

模型一、二的共同点是：存在实物与镜像的关系，不同点是模型一中的实物与镜像完全重合，说明这两种分子模型代表的是同一物质。模型二也是实物与镜像的关系，但不能完全重合，两个 2-氯丁烷分子中的原子或原子团的连接方式相同，只是在空间的排列顺序不同，是立体结构不同的两个分子。这种互为物像关系又不能重合的异构现象称为对映异构现象(enantiomerism)。互为对映关系的分子称为对映异构体，简称对映体(enantiomer)。对映异构在日常生活中也常见，例如人的手、手套、鞋等。



左手和右手互为物像关系，但不能重合，这种性质称为手性(chirality)。具有手性的分子叫手性分子。手性分子是产生对映异构体的根本原因。

二、分子的手性和对称性

乳酸分子($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$)是一个手性分子，有两种构型，它们互为物像对映关系，但不能重合。如图 5-3 所示。

从乳酸分子看出，其 C_2 与四个不同的原子或基团相连。这种连有四个不同原子或基团的碳原子称为手性碳原子(chiral carbon atom)或手性中心(chiral center)，用“*”标

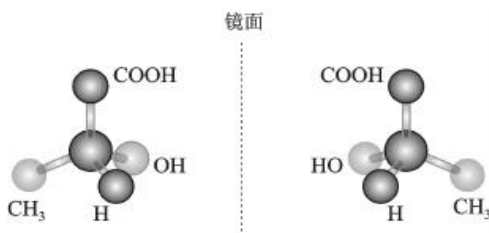
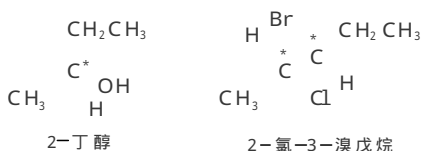


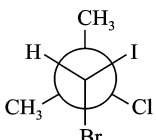
图 5-3 互为对映异构体的乳酸分子

示。2-丁醇和 2-氯-3-溴戊烷的分子中都含有手性碳原子：



手性碳原子是手性原子中的一种,此外还有手性氮、磷和硫原子。分子中存在有手性氮、磷和硫原子的分子也有异构体。

问题 5-1 下列化合物有无手性碳原子?请用“*”标出。

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, CHDCH_3
 Cl OH
- CH_2COOH CH_3
 CHOH 5. $\text{CH}_3\text{CHOHCHClCHO}$ 6. OH
 CH_2COOH
-  7. 8. CH_3
 OH

判断一个化合物是否为手性分子,主要是看分子中是否存在对称因素,如对称面和对称中心。

(一) 对称面

假如一个分子能通过一个假想的平面把分子切分成为互相对映的两半,而且两半的结构完全相同,此平面就称为该分子的对称面(symmetrical plane)。如图 5-1 模型中的丙烷 C_2 上连有 4 个原子,其中 H、H 相同, CH_3 、 CH_3 相同。若通过 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 或 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ 作一平面,就可平分 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ 或 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$,从而将分子分成两个完全相同,互为实物和镜像的两个部分,这个平面称为此分子的对称面,凡存在有对称面的分子,其实物和镜像完全重合,没有对映异构体。

在 1,1-二氯-1-溴甲烷的分子中,有一个沿 Br、H 并通过中心碳原子、平分 $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ 的对称面(见图 5-4),所以 1,1-二氯-1-溴甲烷也是非手性分子。由此可知,饱和碳原子上连有两个或两个以上相同的原子或基团时,就有对称面。

(二) 对称中心

通过分子中一个假想点连一直线,若在假想点相反方向、等距离处具有相同的原子(或基团),则此假想点就称为该分子的对称中心(symmetrical center)。如图 5-5 和图 5-6 所示。

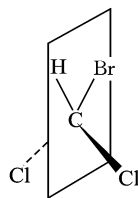


图 5-4 1,1-二氯-1-溴甲烷
(1-bromo-1,1-dichloromethane)

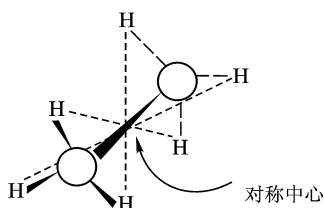


图 5-5 乙烷
(ethane)

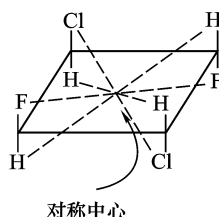


图 5-6 1,3-二氟-2,4-二氯环丁烷
(2,4-dichloro-1,3-difluorocyclobutane)

所以,乙烷和 1,3-二氟-2,4-二氯环丁烷都是非手性分子。

综上所述,凡具有对称面或对称中心,或二者都有的化合物,没有手性,为非手性分子,无旋光性;反之,为手性分子,有旋光性。

三、无手性碳原子的对映异构体

某些有机化合物分子中没有手性碳原子,却是手性分子。这说明分子中手性碳原子的有无,不是产生对映异构的绝对条件。而根本原因在于分子中有无对称因素存在。如丙二烯型化合物和联苯型化合物,就是一类无手性碳原子的手性化合物。

(一) 丙二烯型化合物

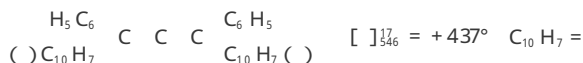
丙二烯分子两端的碳原子是 sp^2 杂化状态,碳链中间的碳原子即 C_2 采取的是 sp 杂化,它分别与 C_1 和 C_3 形成两个 π 键,且相互垂直。当 C_1 和 C_3 上连有相同的原子或基团时(如式),分子内存在对称面,为非手性分子,无旋光性。它的立体构型可表示为



而当 C_1 和 C_3 上分别连有两个不同的取代基时(如式),分子内则无对称因素,因此为手性分子,有一对对映体。

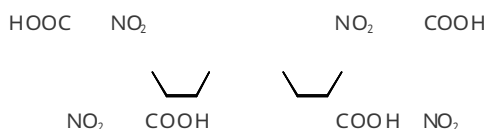


又如化合物:



(二) 联苯型化合物

联苯为一平面结构,分子内存在对称面 and 对称中心,为非手性分子。当联苯的 2,2',6,6' 位连有较大的不对称基团时,由于较大的空间位阻,使两个苯环不能处于同一平面,分子中具有手性的几何因素,是手性分子,因此有对映异构体存在。



第二节 对映异构体的旋光性

一、偏振光和旋光仪

光是一种电磁波,光波的振动方向与其传播方向垂直(物理学称为横波)。普通光是由不同波长的光波组成,在空间不同平面上振动,并向四周传播。当普通光通过一块 Nicol 棱镜,这时透过棱镜的光就只在一个平面上振动。只在一个平面上振动的光,称做平面偏振光,简称偏振光,如图 5-7 所示。由振动方向和传播方向构成的平面称为偏振光的振动平面,与偏振光振动平面垂直的平面称为偏振面。

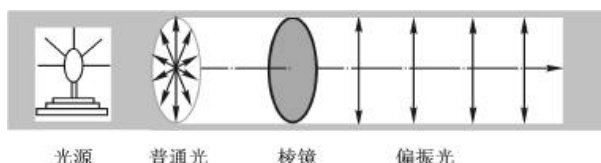


图 5-7 偏振光的形成

当偏振光通过一些物质,如水、乙醇、丙酮等时,偏振光振动平面不发生改变,在这些物质后面放入第二个 Nicol 棱镜时,仍可见到最大强度的光,如图 5-8 所示。

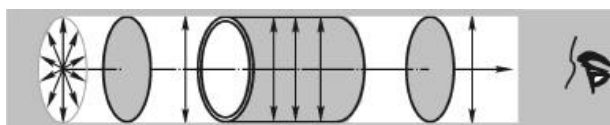


图 5-8 偏振光的观察

若偏振光通过另一些物质如乳酸、丙氨酸、葡萄糖等时,由于偏振光的振动平面发生改变,光透过率低,因此,偏振光在第二个 Nicol 棱镜后光强度减弱。只有将第二个 Nicol 棱镜旋转一定角度才能观察到最大强度的光。如图 5-9 所示。

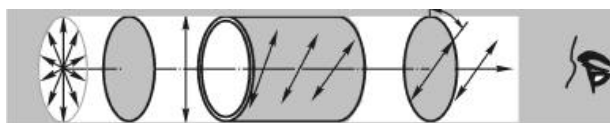


图 5-9 偏振光的观察

凡能使偏振光的振动平面发生旋转的性质,称为旋光性。具有旋光性的物质称为旋光性物质或光学活性物质,如前面提到的乳酸等。而乙醇等物质没有旋光性,叫做非旋光性物质或非光学活性物质。

测定物质的旋光性常用旋光仪,其结构见图 5-10。

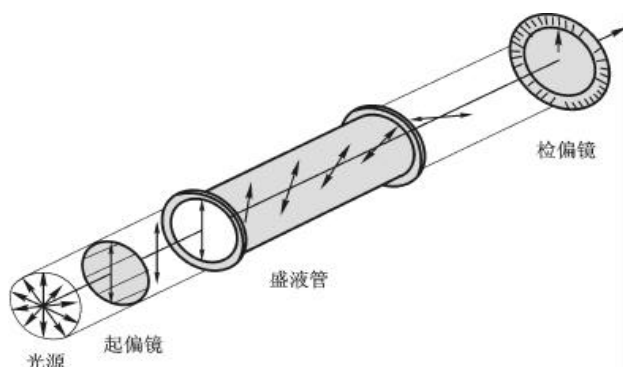


图 5-10 旋光仪示意图

二、旋光度和比旋光度

在旋光仪中,第一个 Nicol 棱镜固定不动,称为起偏镜,其功能是把光源射入的光变成偏振光。偏振光经过盛有被测物溶液的盛液管,再进入可以旋转的第二个 Nicol 棱镜,该棱镜称为检偏镜,它是用来测定旋光性物质使偏振面旋转的角度(旋光度)和方向。若按顺时针方向旋转的为右旋,用“+”或“d”表示;按逆时针方向旋转的为左旋,用“-”或“l”表示。

测定时,先将光量调节到最大,在旋光仪的盛液管内盛放被测物质,若偏振光经过被测物质后,在检偏镜里仍可见到最大强度的光,说明此物质不具有旋光性;然后在盛液管内盛放旋光性物质再测定,如果由起偏镜产生的偏振光的振动平面发生改变,则光的透射量减少,这种减少的程度就是该物质旋光大小的程度。若要了解旋光度的大小,可旋转检偏镜,使其晶轴与偏振光的振动平面一致,读出旋转的角度,就是被测物质的旋光度数,简称旋光度,用“ α ”表示。

旋光物质旋光度的大小与盛液管长度、溶液浓度、溶剂、温度及光源波长有关。一般规定:在一定温度下,1 mL 含 1 g 旋光物质的溶液,在 1 dm 的盛液管中,光源(钠光)波长(λ)为 589 nm 时,测得的旋光度称为该物质的比旋光度(specific relation),用“ $[\alpha]_D^t$ ”表示。但是在实际测定时,若盛液管长度不为 1 dm,溶液浓度不是 1 g·mL⁻¹,测得的旋光度可通过下式计算出比旋光度或浓度。

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

式中: α ——旋光仪上测得的旋光度;
 l ——盛液管长度(dm);
 c ——测定时浓度(g/mL);

c ——溶液的浓度 ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) ;

D ——光源波长,通常是钠光 D 线,波长为 589 nm 。

例如从化学手册上查得蔗糖的比旋光度为 $+66^\circ$ 。用 2 dm 长的旋光管,测得某蔗糖溶液的旋光度为 $+10.75^\circ$,则该蔗糖溶液的浓度为

$$c = \frac{[\alpha] \cdot l}{[\alpha] \cdot l} = \frac{10.75}{66 \times 2} = 0.0814 (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$$

由两种不同来源得到的乳酸,经测得其比旋光度为

从肌肉中提取的乳酸的比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +3.8^\circ$

从葡萄糖发酵提取的乳酸的比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = -3.8^\circ$

说明它们是一对对映体,对映体的比旋光度相同,但旋光方向相反。

比旋光度是旋光性物质的一个特征常数,根据测得的旋光度可判断旋光物质的纯度和含量。

第三节 对映异构体的标记

一、对映异构体的表示方法

旋光性化合物中最简单的是含一个手性碳原子的化合物。现以乳酸为例,用球棒模型或楔形式表示,如图 5-11 所示。

用球棒模型或楔形式表示构型虽较直观,但书写较麻烦,特别是对结构复杂的分子就更难表达。现在常用的是 Fischer 投影式。

Fischer 投影式是将立体结构投影成为平面结构的一种方法。该法是将手性碳原子上连接的四个不同的原子或原子团,两个处于横向(水平方向),指向纸平面的前方,朝向观察者;另外两个原子或原子团处于竖向(垂直方向),指向纸平面的后方,远离观察者,即横前竖后的原则,然后朝纸平面投影(见图 5-12)。这样得到

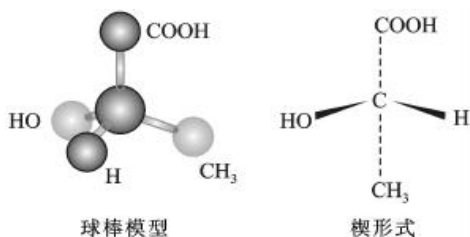


图 5-11 乳酸的分子模型

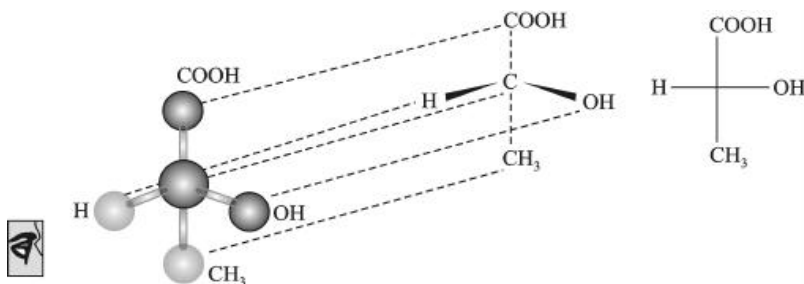


图 5-12 乳酸的投影式

的平面结构式,手性碳原子处于两条直线交叉点,手性碳原子一般不写出。

在书写手性化合物的 Fischer 投影式时,常将碳链竖置,编号小的碳原子写于上方,再按碳原子顺序一一列出(见图 5-13)。

由于手性碳原子上的四个原子或原子团的取向可以任意选择,因此一个手性分子可以有几个 Fischer 投影式。如何判断它们是同一物或其对映异构体,可遵循下列规则:

(1) Fischer 投影式沿纸面旋转 180° 或其倍数,构型不变(原分子构型) 若沿纸面旋转 90° 或其奇倍数,则构型改变成为原分子的对映异构体。

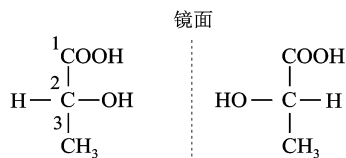
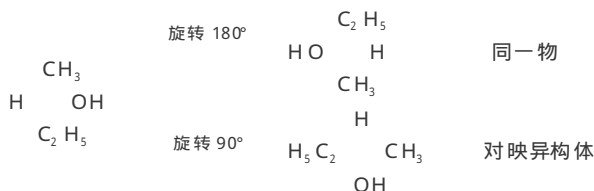
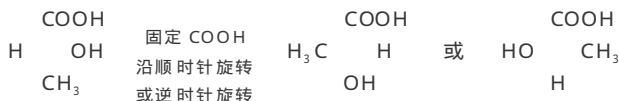


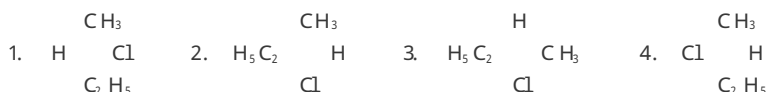
图 5-13 乳酸 Fischer 投影式



(2) 将手性碳原子的一个原子或原子团固定,其他三个原子或原子团按顺时针或逆时针方向旋转,构型不变。



问题 5-2 指出下列化合物是同一化合物还是对映异构体?



在书中常见到的分子模型、楔形式和 Fischer 投影式,三者表示方法综合于下(见图 5-14)。

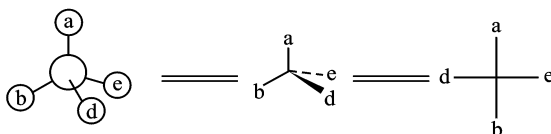
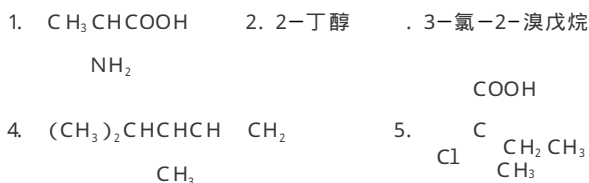


图 5-14 球棒模型、透视式和 Fischer 投影式

问题 5-3 写出下列手性分子的 Fischer 投影式。



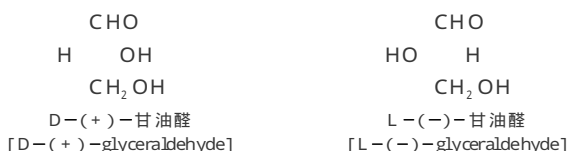
二、构型的标记

标记对映异构体的构型有两种方法 即 D/L 相对构型标记法和 *R/S* 绝对构型标记法。

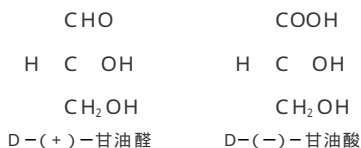
(一) 含一个手性碳原子的化合物

1. D/L 标记法

旋光性物质的旋光方向、旋光角度可通过旋光仪测定。但是手性碳原子上所连接的原子或基团在空间的取向,在 1951 年前还无法确定。为了避免对映体命名上的混淆, Fischer 提出以甘油醛的构型作为标准,人为规定:在 Fischer 投影式中羟基在右边者定为 D-型甘油醛,羟基在左边者定为 L-型甘油醛。

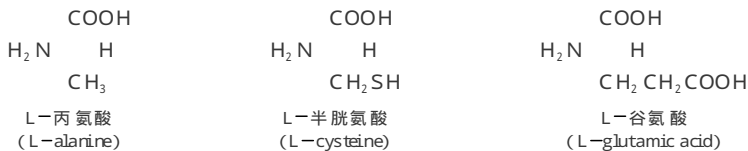


其他含一个手性碳原子化合物的构型可用化学方法将其与甘油醛构型联系而确定。例如 D-甘油醛经溴水氧化,得到 D-甘油酸,该反应是醛基被氧化成羧基,手性碳原子上的化学键未断裂,构型不变。由此可知得到的是 D-甘油酸。



这种由人为规定的标准物,并不是实际测出的,因此称为相对构型标记法。

D/L 标记法实用于标记分子中含一个手性碳原子化合物的构型,对于结构复杂或含多个手性碳原子的化合物该法就有一定的局限性,甚至出现相互矛盾的结果。但由于习惯,这种标记法在少数的化合物如糖和氨基酸中应用至今。例如:



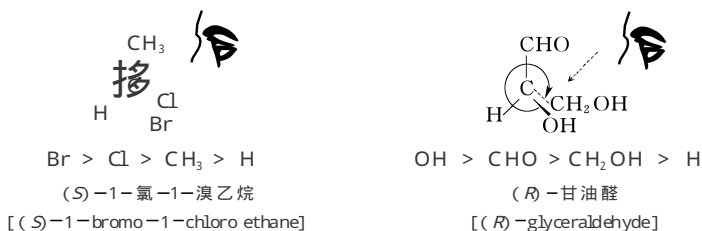
2. *R/S* 标记法

1951 年 J. M. Bijvoet 用 X 射线衍射法测定了 (+)-酒石酸铷钠真实的三维结构,即确定了酒石酸的绝对构型。后经 X 射线衍射又确定了 D-(+)-甘油醛的绝对构型与人为规定的 D-构型是一致的。因此人为规定的相对构型成为了绝对构型。目前广泛采用的构型标记法是由 Cahn-Ingold 和 Prelog 提出的 *R/S* 标记法(绝对构型法)。

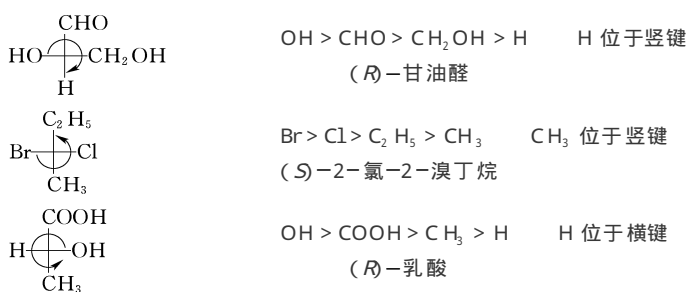
R/S 标记法规则如下:

(1) 将连于手性碳原子上的 4 个原子或基团按“次序规则”由高到低排列成序。

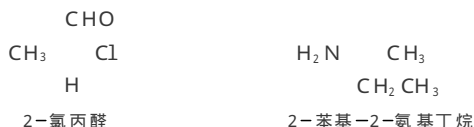
(2) 将最低序次的原子或基团远离观察者,然后观察其余3个原子或基团,由高到低的次序,按顺时针方向旋转的定为 *R*-型,反时针方向旋转的定为 *S*-型。如



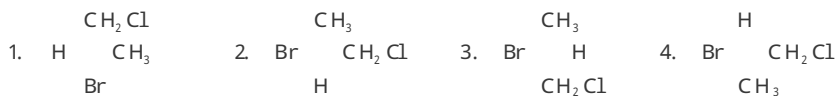
若用 *R/S* 标记 Fischer 投影式也有一定规律性。在 Fischer 投影式中,若最低次序的原子或基团位于竖键(即远离观察者),其余3个原子或基团由高到低的次序以顺时针排列的为 *R*-型,逆时针排列的为 *S*-型;若最低次序的原子或基团位于横键(即面对观察者),其余原子或基团由高到低的次序以顺时针排列为 *S*-型,逆时针排列的为 *R*-型。



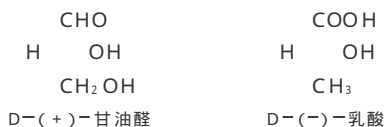
问题 5-4 标示下列各化合物的构型:



问题 5-5 下列化合物中哪些是同一物质?哪些是对映体?并命名。



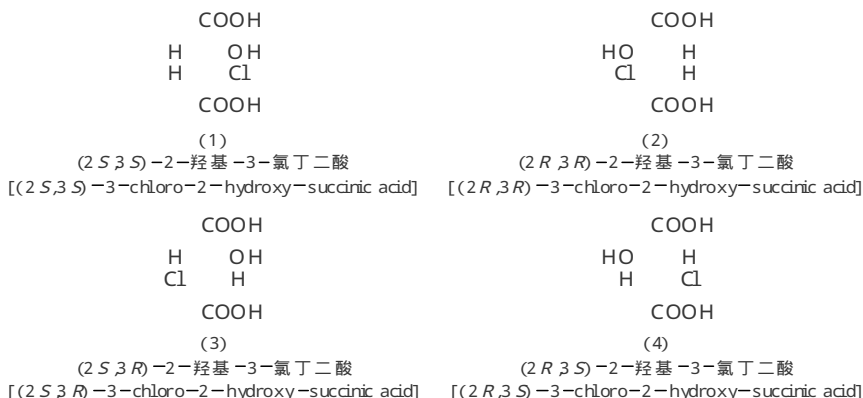
D/L、*R/S* 标记的是分子的构型,与手性分子的旋光方向之间没有联系,*D* 型化合物可以是右旋体也可以是左旋体。例如:



(二) 含两个手性碳原子的化合物

1. 含两个不同手性碳原子的化合物

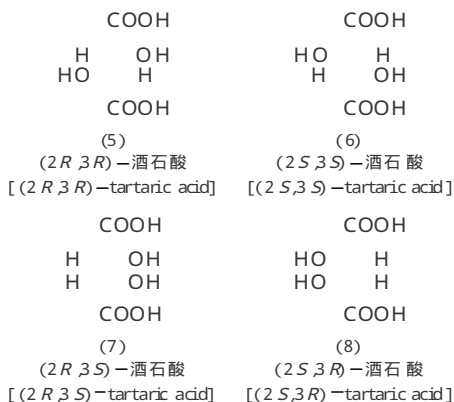
随着手性碳原子数目的增加,分子中立体异构现象更为复杂。如 2-羟基-3-氯丁二酸结构式为 $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHCl}-\text{COOH}$, 分子中含有两个不同的手性碳原子, 由于每一个手性碳原子有 2 种构型(即不同空间排布), 因此该化合物有 4 种立体异构体, 其 Fischer 投影式及构型标记如下:



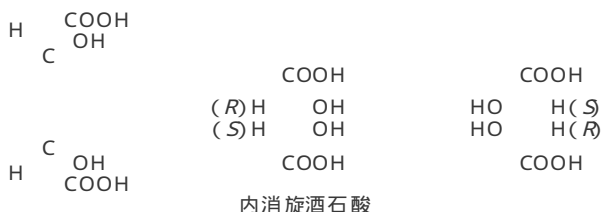
(1)和(2), (3)和(4)不能重叠, 互为实物和镜像关系, 分别为一对对映体; (1)和(3)、(4)或(2)和(3)、(4)也不重叠, 但不存在实物和镜像关系, 这种不存在实物和镜像关系的立体异构体称为非对映异构体(diastereoisomer)。非对映异构体的旋光性不同, 其他的物理性质和化学性质也有差异。所以 2-羟基-3-氯丁二酸有 4 个立体异构体。若用 n 代表分子中手性碳原子数目, 那么立体异构体的数目应是 2^n 个。

2. 含两个相同手性碳原子的化合物

2,3-二羟基丁二酸(酒石酸)的结构式为 $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$, 分子中含有两个相同的手性碳原子, 按照 2^n 规则, 应有 4 个立体异构体, 其 Fischer 投影式及构型标记如下:



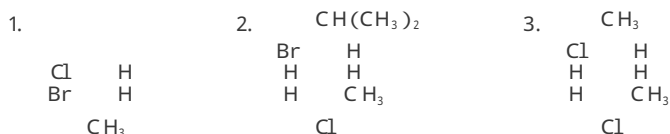
(5)和(6)不能重叠,互为实物和镜像关系,为一对对映体;(7)和(8)也互为实物和镜像关系,但将(7)或(8)沿着纸面旋转 180° ,则(7)与(8)完全重叠,即(7)、(8)代表的是同一化合物。若仔细观察(7)和(8)就会发现其分子内部存在对称面,可将分子分成互为物像的两半,且完全重叠。表明(7)和(8)是非手性分子,无旋光性。



因此把分子中含有多个相同手性碳原子,具有对称因素,而无光学活性的化合物称为内消旋体(mesomer),通常以“meso”表示。 $2R,3S$ (或 $2S,3R$)酒石酸为内消旋酒石酸。由于内消旋体分子内的相同手性碳原子的构型相反,它们的旋光方向相反,而旋转角度相等,使分子内部的旋光性相互抵消,成为非光学活性的化合物。所以含两个相同手性碳原子的分子只有一对对映体和一个内消旋体,即只有3个立体异构体。左、右旋酒石酸与内消旋体酒石酸为非对映体。

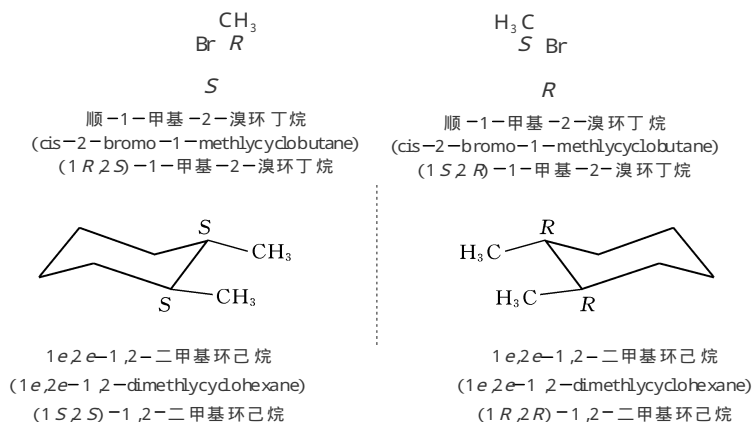
内消旋体的产生,说明了除含一个手性碳原子的化合物外,分子中手性碳的存在不是分子具有手性的充分条件。

问题 5-6 命名下列化合物,哪些具有旋光性?



(三) 含两个手性碳原子的环烷烃

二取代环烷烃的对映异构的判断标准与链烃类似。例如顺-1-甲基-2-溴环丁烷分子中无对称因素,有一对对映异构体。



三、外消旋体和外消旋体的拆分

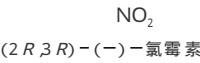
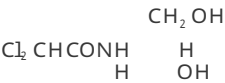
将一对对映异构体等量混合 就得到没有旋光性的混合物。像这种含有等量右旋和左旋异构体的混合物 称为外消旋体 (racemate) ,用“ *d*l'或“ ± ”表示。由于右旋体和左旋体的旋光度相等 ,而方向相反 ,等量混合后正好使偏振光的影响完全抵消 ,所以外消旋体无旋光性。一对对映体除旋光方向相反外 ,其他的物理性质和化学性质 (在非手性条件下)都相同 ,而外消旋体的物理性质与两个对映体则不同 ,见表 5-1。

表 5-1 乳酸的部分理化性质

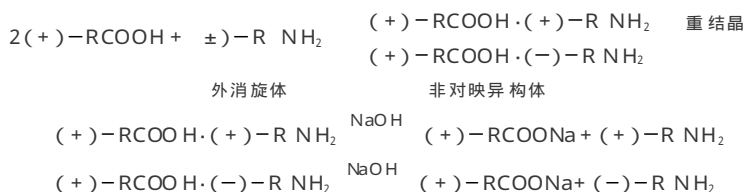
化 合 物	来 源	熔点/	[α] _D	p <i>K</i> _a
(+)-乳酸	肌肉	26	+ 3. 8	3. 87
(-)-乳酸	糖发酵	26	-3. 8	3. 87
(±)-乳酸	牛奶变酸	18	0	3. 87

值得注意的是 ,内消旋体是非手性分子的化合物 ,而外消旋体是具有手性的一对对映体的等量混合物。两者都无旋光性 ,但本质不同。

在合成手性药物时 ,往往得到的产物是外消旋体。但是在很多情况下 ,只需要其中一种异构体 ,这是由于对映异构体的生物活性或药理作用常有差异 ,因此需要进行分离 ,获得所需要的目标物。例如氯霉素有 4 个立体异构体 : (2*R* 3*S*)、(2*S* 3*R*)、(2*R* 3*R*)、(2*S* 3*S*) ,其中只有 (2*R* , 3*R*)左旋氯霉素具有抗菌作用 ,其他异构体都无效。



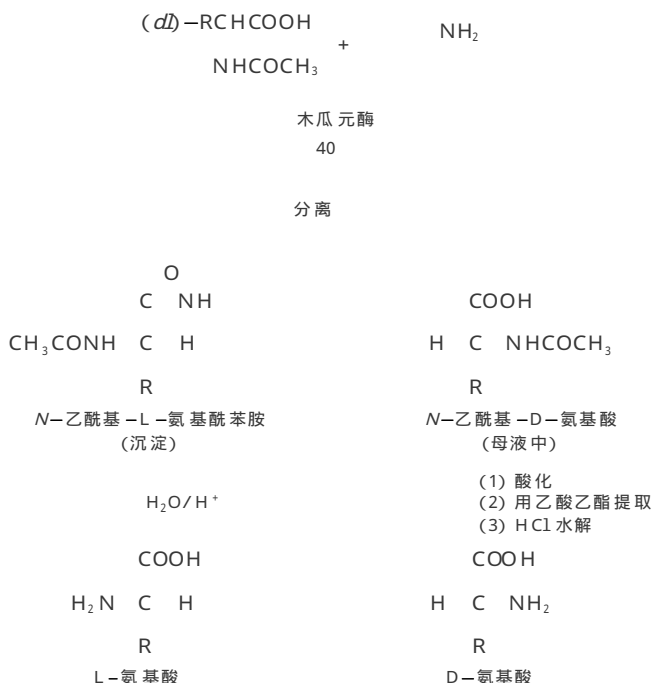
将外消旋体进行分离 ,得到一个纯净左旋体和一个右旋体的过程称为外消旋体的拆分 (析解)。外消旋体的拆分方法很多 ,如物理拆分法、化学拆分法、酶拆分法等。例如物理拆分法的吸附拆分是用一种旋光性物质作为吸附剂 ,它能选择性的吸附外消旋体中的一种异构体 ,这样就可达到拆分的目的。诱导结晶拆分法 :在外消旋混合物的过饱和溶液中 ,加入一定量的旋光性的纯晶体作为晶种 ,在晶种的诱导下使其中一种异构体优先结晶析出。将晶体过滤后 ,在滤液中再加入外消旋体制成的过饱和溶液 ,于是另一种旋光体结晶析出。如此反复进行结晶 ,就可以把一对对映体完全分开。化学拆分法应用较广。其中最常见的方法是将外消旋体先转化成物理性质不同的非对映异构体 ,然后 ,用合适的溶剂经重结晶进行分离。例如 ,外消旋胺的拆分可用通式表示如下 :



拆分碱时,常用的旋光性酸是酒石酸,樟脑-磺酸等。拆分酸时,常用的旋光性碱主要是生物碱,如(-)-奎宁,(-)-马钱子碱等。

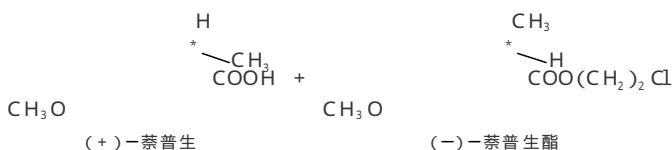
20世纪80年代色谱法成为对映体分离的一种主要工具,例如气相色谱、液相色谱、超临界色谱、毛细管电泳和分子烙印法等。其中,超临界色谱、毛细管电泳和分子烙印法有着广阔的应用前景。它们都是基于手性物质的填充(即基于化学拆分的原理)。

近年来在酶作用下的生物拆分法越来越成为析解外消旋体的有用方法。该方法是利用酶对对映体中的一种异构体有高度的选择性,将其中一种异构体拆分出来。例如,(*dL*)-乙酰氨基酸混合物,用木瓜元酶的拆分表示如下:



非甾体抗炎药物萘普生[naproxen, 化学名: [(*S*)-(+)-2-(6-甲氧基-2-萘基)丙酸]为右旋性的化合物。可用 *Candida cylindracea* 脂肪酶选择性催化水解 *dL*-萘普生酯得到(+)-萘普生。



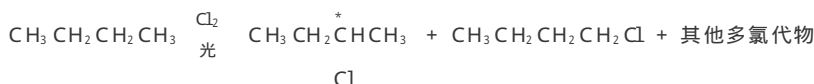


手性化合物的拆分还受到很多条件的限制,如温度、阳光等,这与对映体的稳定性有关。因此,分离时要特别注意。

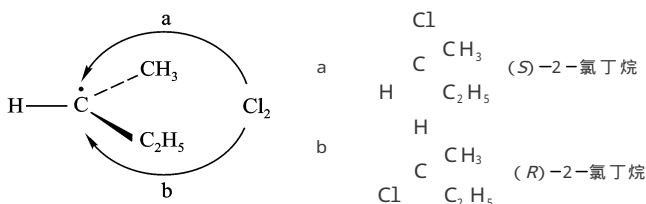
第四节 化学反应中的立体化学

研究立体异构体的结构和性质之间关系的内容称为立体化学。现将立体化学知识用于反应机制的部分研究介绍如下:

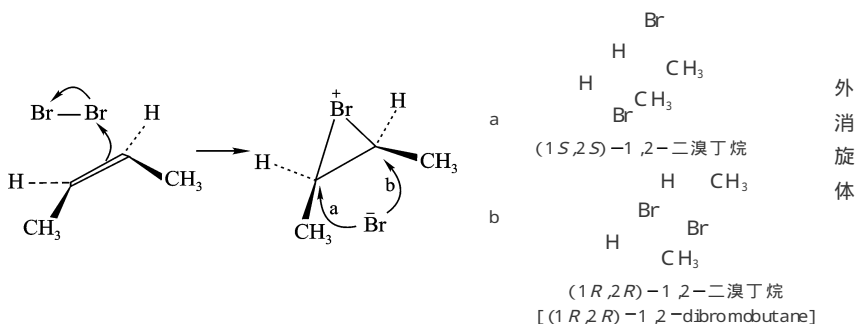
正丁烷的氯代反应可得到两种一氯丁烷。其中2-氯丁烷产物分子中有一个手性碳,为手性分子,应有旋光性。但实际测定却发现无旋光性,说明得到的是外消旋体。



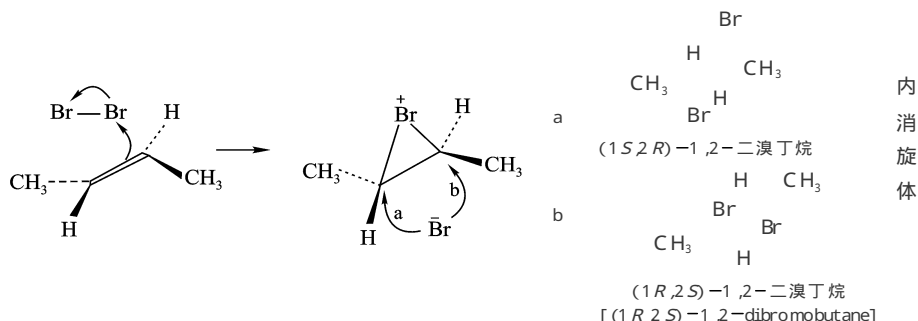
根据烷烃氯代反应机理可知,该反应过程中产生的 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ 是活性自由基,具有平面结构,当与氯反应时, Cl_2 从平面上方下方进攻该自由基,生成具有手性的2-氯丁烷的等量左旋体和右旋体,即外消旋体,产物无旋光性。从而支持了烷烃的卤代反应是通过生成活性自由基(烃基),反应是按连锁反应机制进行的。



又如顺-2-丁烯与 Br_2 的亲电加成反应,得到反式加成产物为一外消旋混合物:



反-2-丁烯与 Br₂ 的亲电加成反应 ,得到的反式加成产物为一相同的内消旋体 :

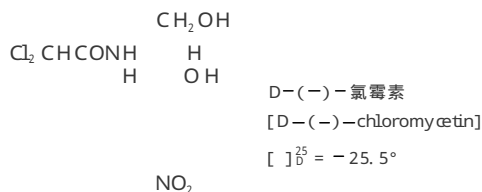


上述两个反应都说明了烯烃双键上的亲电加成反应是分两步进行的 ,第一步是形成碳正离子 ,第二步 Br⁻从背面进攻碳正离子 ,以避开空间位阻较大的溴⁺离子中的溴原子 ,从而完成溴与烯烃的加成反应。因此顺 /反-2-丁烯亲电加成反应才会得到不同的产物。

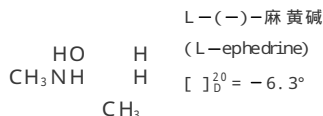
第五节 对映异构体的生物学意义

自然界存在的糖为 D-构型 ,氨基酸为 L-构型 ,蛋白质和 DNA 的螺旋构象大都为右旋体 ,说明构型与生物活性的密切关系。手性药物 ,由于其构型的不同 ,表现出来的药效也不同 ,甚至截然相反。典型的例子是 20 世纪 50 年代末期发生在欧洲的“反应停”事件 ,孕妇因服用酞胺哌啶酮(俗称“反应停”)而导致胎儿畸形(为海豹形)的药害惨剧。后经研究发现 ,“反应停”为外消旋体 ,R-型异构体起镇静的作用 ,而 S-型异构体则有致畸作用。

手性药物氯霉素的有效成分为 D-(-)-氯霉素 ,其抗菌作用是对映体 L-(+)-氯霉素的 100 倍。



中药麻黄中约含 1.5 %的植物碱 ,其主要成分为 D-(-)-麻黄碱(占总碱量的 80%~90%) ,其收缩血管作用是对映体 L-(-)-麻黄碱的 4 倍。



临床上用于治疗心律失常、心绞痛、急性心肌梗塞等的药物,盐酸心得安的 *R*-构型的疗效为 *S*-构型的 60 ~ 100 倍。



OH

盐酸心得安
(propranolol)

抗组织胺药物扑尔敏的右旋体与左旋体的作用强度比值为 500 : 1。

生物体内的分子,大多数也是手性分子,各有其生理作用。这是因为体内的化学反应(或生化反应)选择性极高,只能与一定构型的分子发生反应。酶就是一个具有高活性的手性分子,它对外消旋体底物的对映体之间有高度识别能力。

酶这一高效、专一的生物催化剂,与底物的相互作用可用图 5-15 表示:

酶高度识别底物构型的特异性,通常认为至少有 3 个结合位点,否则不能产生生理作用。

综上所述,立体化学的学习与研究,可为生物学、医学专业类工作者进一步了解分子结构与生物化学反应、生理活性及病理学的关系,揭示生命现象的本质等打下一定的基础。

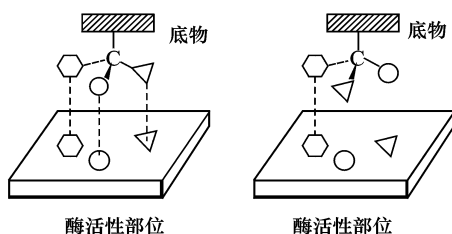
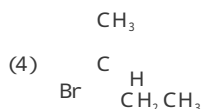
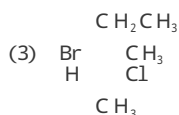
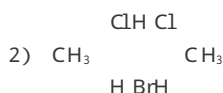
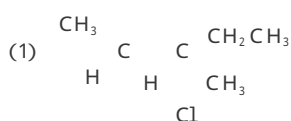


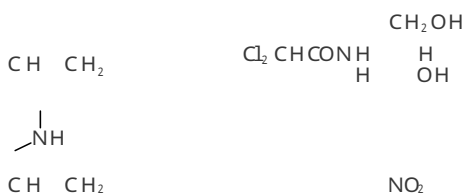
图 5-15 酶-底物的形成

习 题

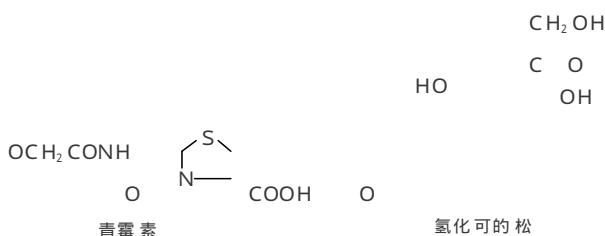
1. 用 *Z/E*、*R/S* 法命名下列化合物:



2. 用 * 号标出下列药物中的手性碳原子:

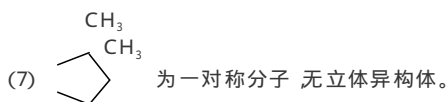


氯霉素

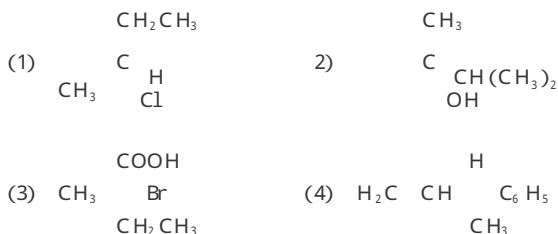


3. 下列叙述中哪些是正确的？哪些是错误的？

- (1) 所有立体异构体都具有实物与镜像的关系,且不能重合。
- (2) 构型异构与构象异构一样,可通过键的旋转变为其对映体。
- (3) 构象异构与构型异构都属于立体异构,都具有旋光性。
- (4) 含有两个手性碳原子的化合物,根据 2^n 原则,有两对对映异构体。
- (5) 含两个手性碳的分子都有非对映体。
- (6) 内消旋体因其分子内部具有对称面,而无旋光性。所以无对称面的分子,一定具有旋光性。



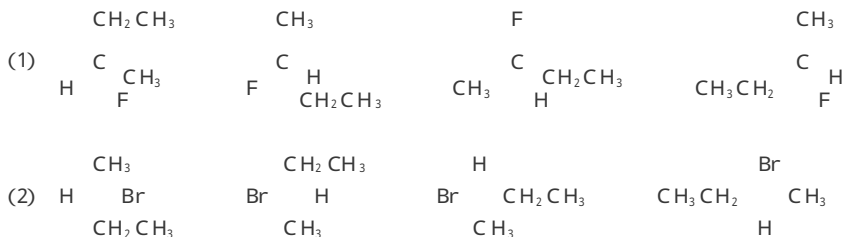
4. 将下列化合物的透视式或 Fischer 投影式转化成 Fischer 投影式或透视式：

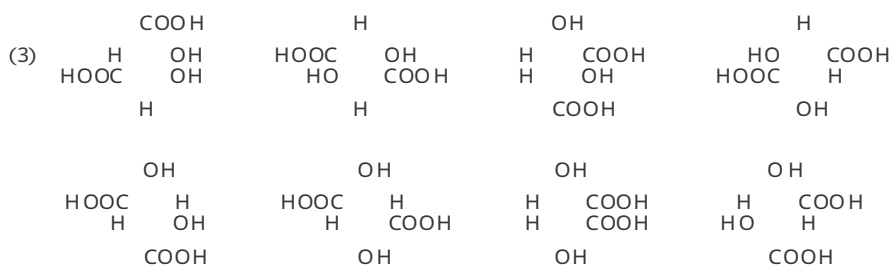


5. 写出下列化合物的 Fischer 投影式：

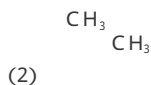
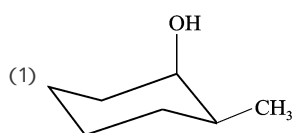
- (1) D-2-溴丁酸
- (2) (S)-3-甲基-4-苯丁烯
- (3) (3R,4S)-3-氯-4-溴己烷
- (4) (2Z,4S,5S)-4,5-二甲基-3-碘-2-庚烯

6. 下列各组化合物中,哪些代表同一化合物,哪些互为对映体？哪些是内消旋体？





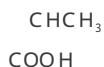
7. 下列化合物中哪些具有旋光性？



(3) 等量的 (2*S*3*R*)2,3-二甲基-1,4-二氯丁烷和(2*R*3*S*)2,3-二甲基-1,4-二氯丁烷混合物。

(4) (2*S*3*R*)2,3-二甲基-1,4-二氯丁烷

8. 下列物质存在哪些立体异构体？请写出各异构体。



(四川大学 何 俊)

第六章 卤代烃

卤素原子与烃基通过 键相连接形成的化合物,称为卤代烃(halohydro-carbon 或 alkyl halides),可用通式 $RX(X = F, Cl, Br, I)$ 表示。

卤代烃是一类重要的有机化合物,可用作杀虫剂、制冷剂、溶剂等;也可用作化学和药物合成的重要中间体、塑料的原料等。含卤素的有机物绝大多数由化学合成而得。

本章对卤代烃的亲核取代反应和消除反应进行讨论,这是有机化学中两类重要的反应。

第一节 卤代烃的分类和命名

一、卤代烃的分类

根据卤原子的不同,卤代烃可分为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃。

RF	RCl	RBr	RI
氟代烃	氯代烃	溴代烃	碘代烃

按烃基的不同,卤代烃可分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃、卤代芳烃和芳香卤代烃。

RCH_2X	$RCH=CH(CH_2)_nX$	X	$Ar(CH_2)_nX$
饱和卤代烃	不饱和卤代烃	卤代芳烃	芳香卤代烃

不饱和卤代烃中,当 $n=0$ 时,卤素与双键碳原子直接相连的化合物称为乙烯型卤代烃;当 $n=1$ 时的化合物称为烯丙基型卤代烃。

$RCH=CHX$	$RCH=CHCH_2X$
乙烯型卤代烃	烯丙基型卤代烃

按卤素连接的饱和碳原子类型,可分为伯、仲和叔卤代烃,常用 1° 、 2° 、 3° 表示。

$R-CH_2-X$	R_2CH-X	R_3C-X
伯卤代烃	仲卤代烃	叔卤代烃

根据分子中所含卤原子的数目不同,卤代烃可分为一卤代烃和多卤代烃。

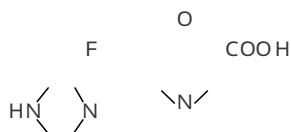
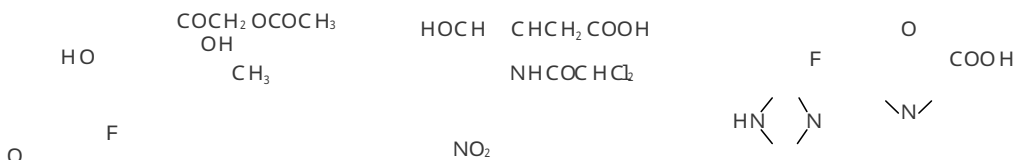
RCH_2X	$RCHX_2$	RCX_3	$XCH_2CH_2CH_2X$
一卤代烃		多卤代烃	

问题 6-1 指出下列药物中所含卤代烷属于哪种类型？

(1) 醋酸地塞米松(抗炎药)

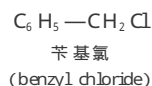
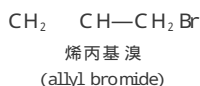
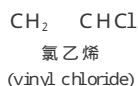
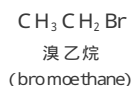
(2) 氯霉素(抗菌药)

(3) 环丙沙星(抗菌药)

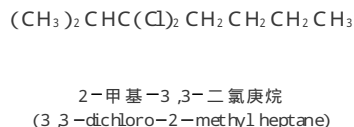
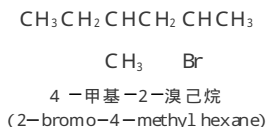
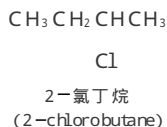


二、卤代烃的命名

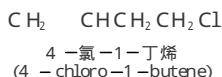
对于简单卤代烃的命名,可在相应的烃前面加卤素名称,称为卤某烃或烃基卤。例如：



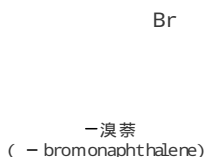
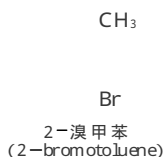
复杂的卤代烃一般采用系统命名法。命名饱和卤代烃时,卤原子作为取代基,选择最长碳链为主链,其他原则与烷烃相同。例如：



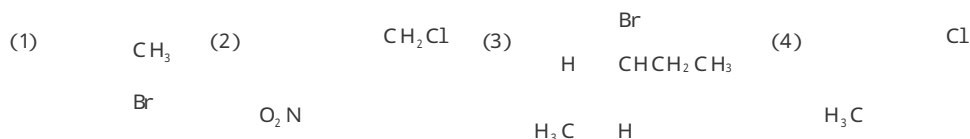
命名不饱和卤代烃时,以卤原子作为取代基,对主链不饱和键上的碳原子编号应最小。例如：



卤代芳烃通常以芳烃为母体,根据卤原子在环上的位置而命名。例如：



问题 6-2 命名下列化合物：



第二节 卤代烃的性质

一、卤代烃的物理性质

在室温下,除少数低级卤代烃为气体外,一般卤代烃为液体,高级卤代烃(C_{15} 以上)则为固体。

卤代烃都难溶于水,而溶于烃、醇、醚等有机溶剂,卤代烃本身也是常用的有机溶剂,例如,二氯甲烷、氯仿等。

除氟代烷和多数一氯化物外,其他卤代烃的密度都比水大。

在烃基相同的情况下,卤代烃的沸点,随碳原子数目的增多和卤素原子序数的增加而升高;同分异构体中,支链分子的沸点较直链为低,支链越多,沸点越低。部分卤代烃物理常数列于表 6-1。

表 6-1 部分卤代烃物理常数

名 称	结 构 式	沸 点/	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
氟甲烷 (fluoromethane)	CH_3F	-78.4	—
氟丙烷 (fluoropropane)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	2.5	0.7956
氟丁烷 (fluorobutane)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	32.5	0.779
氯甲烷 (chloromethane)	CH_3Cl	-24.2	—
二氯甲烷 (dichloromethane)	CH_2Cl_2	40.1	1.336
三氯甲烷 (chloroform)	CHCl_3	61.3	1.498
四氯甲烷 (tetrachloromethane)	CCl_4	76.8	1.595
氯乙烷 (chloroethane)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	12.27	—
正氯丙烷 (n-chloropropane)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	46.6	0.891
溴甲烷 (bromomethane)	CH_3Br	3.6	1.6755
溴乙烷 (bromoethane)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	38.4	1.460
1-溴丙烷 (1-bromopropane)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	71.0	1.354
碘甲烷 (iodomethane)	CH_3I	42.4	2.279
碘乙烷 (iodoethane)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	72.3	1.936
氯乙烯 (vinyl chloride)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-14.	0.9106
溴乙烯 (vinyl bromide)	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	15.8	1.517
3-氯-1-丙烯 (3-chloro-1-propene)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	45.7	0.938
氯苯 (chlorobenzene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	132.0	1.1066
溴苯 (bromobenzene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	155.5	1.495
碘苯 (iodobenzene)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	188.5	1.832

二、卤代烃的化学性质

卤代烃分子中,由于卤素的电负性与可极化性较大,使 $\text{C}-\text{X}$ 键成为极性键,在外界条件影响下,极易产生异裂,使其反应主要表现为亲核取代反应和消去反应,并可与金属反应生成有

机金属化合物。

(一) 卤代烷的亲核取代反应和反应机制

1. 亲核取代反应

试剂中带负电荷基团如 OH^- 、 CN^- 、 OR^- 、 ONO_2^- 或含有孤对电子的中性分子如 NH_3 等亲核试剂进攻卤代烷中 $\text{C}^+ - \text{X}^-$ 键带部分正电荷的碳原子,而卤素原子被取代的反应 称为亲核取代反应(nucleophilic substitution)。常用 S_N 表示,其中“S”代表取代(substitution)，“N”代表亲核(nucleophilic)。反应通式如下：



式中的 :Nu^- 称为亲核试剂(nucleophilic reagent),受亲核试剂 :Nu^- 进攻的卤代烷称为反应底物,卤代烷中与卤原子相连的碳原子称为反应中心,被取代而带着一对电子离去的基团 X^- 称为离去基团。 X^- 离去的难易与其碱性有关,碱性越弱,越易离去。

卤代烷(haloalkane)能与许多亲核试剂作用,得到不同的产物。

(1) 被羟基取代 卤代烷与氢氧化钠(钾)的水溶液共热生成醇。

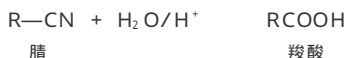


此反应又称卤代烷的水解,可用于制备醇类。

(2) 被氰基取代 卤代烷与氰化钠(钾)在醇溶液中反应生成腈。



通过此反应,在产物中增加了 1 个碳原子。因此,在有机合成上常作为增长碳链的方法之一。腈在酸性条件下水解,可得羧酸。



(3) 被氨基取代 卤代烷与氨作用生成胺。



胺可与同时生成的氢卤酸成盐,即 $\text{RNH}_2 \cdot \text{HX}$ 。

(4) 被 $-\text{ONO}_2$ 取代 卤代烷与硝酸银的乙醇溶液共热生成硝酸酯,此反应可用于鉴别卤代烷。



(5) 碘代烷的形成 碘代烷不能从烷烃的直接碘代获得,常用氯代烷或溴代烷与碘化钠(钾)在丙酮溶液中反应,生成相应的碘代烷,利用此反应可合成不易制得的碘代烷。例如：



此反应为可逆反应,由于溴化钾或氯化钾在丙酮中的溶解度比碘化钾小得多,因此容易从丙酮中沉淀析出,从而促进反应向右进行,最后得到碘代烷。

(3) $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{AgNO}_3$

在研究卤代烷的碱性水解速率与反应物浓度的关系时发现:一些卤代烷(如叔丁基溴)的水解反应速率仅与卤代烷的浓度有关,而另一些卤代烷(如溴甲烷)的水解反应速率不仅与卤代烷的浓度有关,还与碱的浓度有关,说明了卤代烷的水解是按两种不同机制进行的。一种是单分子亲核取代反应机制,常用 S_N1 表示;另一种是双分子亲核取代反应机制,常用 S_N2 表示。

$$\begin{aligned} (\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HO}^- &\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C—OH} + \text{Br}^- \\ &= k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}] \end{aligned}$$

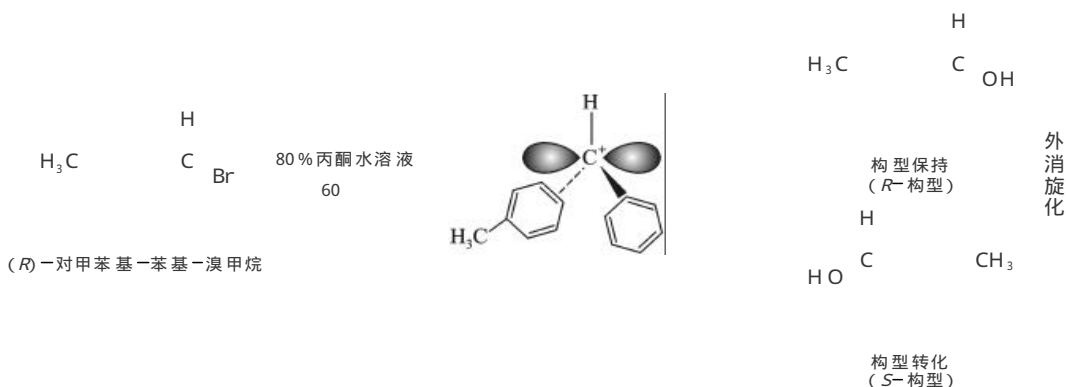
第一步： $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br} \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ \cdots \text{Br}^-] \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Br}^-$
 过渡态() 叔丁基碳正离子

第二步： $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{HO}^- \rightarrow [(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ \cdots \text{OH}]^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$
过渡态()

Figure 10-10 is an energy profile diagram for the reaction (I) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{Br}^-$. The vertical axis represents energy, and the horizontal axis represents the reaction progress. The diagram shows two transition states, labeled 过渡态(I) and 过渡态(II). The energy difference between the two transition states is labeled $E_{\text{a}2}$. The energy difference between the reactants (I) and the products (II) is labeled $\Delta_r H_{\text{m}}^{\ominus}$. The activation energy for the first step is labeled $E_{\text{a}1}$.

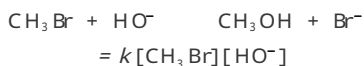
• 101 •

反应的立体化学结果常常是研究反应机制的有力证据。亲核取代反应发生在具有光学活性的手性碳原子上时,当反应第一步生成活性中间体碳正离子时,碳原子由 sp^3 杂化的四面体构型转变为 sp^2 杂化的平面结构,与此平面垂直的未参与杂化的空的 p 轨道可用于成键。当第二步反应进行时,亲核试剂带着一对电子可以从平面的两边,与碳正离子 p 空轨道成键。若从背面与之结合,即亲核试剂占据离去基团相反的位置,产物的构型与底物相反,则构型转化;如从正面与之结合,即亲核试剂占据离去基团原来的位置,产物与底物构型相同,则构型保持。如果生成的构型保持与构型转化的产物数量相等时,结果得到外消旋体。例如,60% 时 *R*-对甲苯基-苯基-溴甲烷在 80% 丙酮水溶液中进行反应,得到外消旋化的产物。

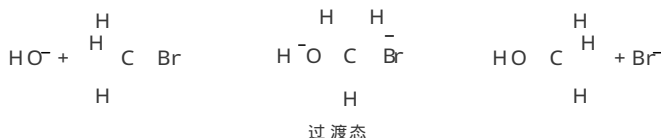


综上所述, S_N1 反应机制的特点为:单分子反应;反应速率仅与卤代烷的浓度有关;反应是分两步进行的,有活泼中间体碳正离子生成,若原卤代烃为手性分子将产生外消旋体。

(2) S_N2 机制 溴甲烷在碱性溶液中的水解反应速率不仅与卤代烷的浓度成正比,也与碱的浓度成正比,动力学上属于二级反应。



溴甲烷在碱性条件下的水解反应,其机制可表示为:



反应过程中,亲核试剂 HO^- 从远离溴的背面接近带部分正电荷的中心碳原子(sp^3 杂化),并与之逐渐结合成键,同时 $\text{C}-\text{Br}$ 键则逐渐伸长,形成过渡态,此时碳原子为 sp^2 杂化,三个氢原子处于同一平面,氧、碳和溴 3 个原子相连接并处在同一直线上,此时体系能量达到最大值。随着 HO^- 继续接近碳原子,溴不断远离碳原子,体系能量又逐渐降低,最后生成甲醇。 E_a 是反应的活化能, $\Delta_r H_m^\ominus$ 是反应热。此反应过程中能量变化见图 6-2。

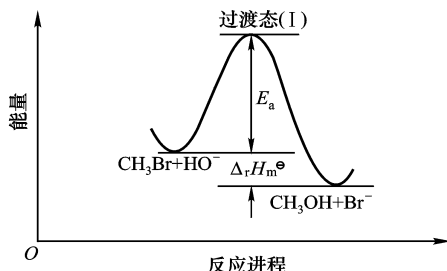


图 6-2 溴甲烷水解反应的能量曲线

在上述反应过程中,产物甲醇分子中甲基上的3个氢原子完全翻转到原溴原子一边,羟基则在相反的一边,即构型发生转化。如果原卤代烃为手性分子,则醇的构型与卤代烃相反。例如,(R)-(-)-2-溴辛烷在碱性溶液中水解,生成构型完全翻转的产物——(S)-(+)-2-辛醇,在S_N2反应过程中,构型完全翻转的现象就像雨伞被大风吹翻过去一样,常将这种现象称为瓦尔登(Walden)转化。



S_N2反应机制的特点为:双分子反应,反应速率与卤代烷及亲核试剂浓度均有关;反应一步完成,旧键的断裂和新键的形成同时进行;反应过程伴有构型转化,即反应中心上4个键构成的构型翻转,反应物与产物的R/S构型标记改变。

3. 影响亲核取代反应机制的因素

卤代烷的亲核取代反应是按S_N1还是S_N2机制进行,受卤代烷的烷基、溶剂性质、亲核试剂和离去基团性质等多种因素的影响。

(1) 烷基的影响 卤代烷的烷基对反应历程的影响是:伯卤代烷倾向于发生S_N2反应;叔卤代烷倾向于发生S_N1反应;仲卤代烷往往随着反应条件的改变,以不同比例的两种历程同时反应。例如,在甲酸溶液中,叔丁基溴、异丙基溴、溴乙烷和溴甲烷发生水解反应时,测得其按S_N1机制反应的相对速率是:

$\text{R}-\text{Br} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ROH} + \text{HBr}$

R—Br	(CH ₃) ₃ CBr	(CH ₃) ₂ CHBr	CH ₃ CH ₂ Br	CH ₃ Br
相对速率	10 ⁸	45	1.7	1.0

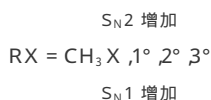
在S_N1反应机制中,决定其反应速率的是生成碳正离子这一步反应,碳正离子越稳定反应速率就越快。另外,从空间效应看,叔卤代烷的叔碳原子上有3个体积大的基团,相当拥挤,并彼此排斥,有利于C—X键解离而生成平面结构的碳正离子,以降低拥挤程度。因此,不同卤代烷按S_N1反应的相对速率为:



在S_N2反应机制中,亲核试剂是从离去基团卤原子的背面进攻中心碳原子,如果中心碳原子连接的基团多且体积大,试剂接近中心碳原子时受到的阻碍就大,因而反应速率就变慢。所以S_N2反应的相对速率次序为:



综上所述,不同卤代烷对S_N1和S_N2两种机制的活性次序恰好相反:



(2) 溶剂的影响 溶剂对亲核取代反应的影响比较重要,而又复杂。一般来说,极性溶剂易使卤代烷的 C—X 键异裂而离子化,有利于按 S_N1 反应机制进行。反之,非极性溶剂有利于按 S_N2 反应机制进行。例如苄氯的水解,以水为溶剂时,反应按 S_N1 机制进行,若以丙酮为溶剂时,则按 S_N2 机制进行。再如 2-甲基 2-氯丙烷在不同溶剂中发生溶剂化作用的相对速率如下所示:

溶 剂	乙醇	乙酸	醇:水(2:3)	醇:水(1:4)	水
相对速率	1	2	100	14000	10^5

另外,极性非质子性溶剂,对 S_N1 反应的影响不大。这是由于非质子性溶剂不能溶剂化卤负离子而起稳定作用之故。

(3) 亲核试剂的影响 试剂的亲核性强弱和浓度,对 S_N1 反应速率影响不大,因为该反应速率取决于生成碳正离子的第一步,此步与亲核试剂无关。而在 S_N2 反应中,亲核试剂的浓度和亲核能力越强,越有利于 S_N2 反应,亲核试剂的体积也影响 S_N2 反应,因为试剂的空间位阻大,则难以从背面进攻反应的中心原子,使 S_N2 反应速率降低。常见的一些试剂的亲核性顺序如下:



(4) 离去基团的影响 在卤代烷的亲核反应中,卤素负离子是离去基团,无论在 S_N1 或 S_N2 反应中, X^- 越易离去,亲核取代反应就越易进行。尤其对 S_N1 反应,受离去基团的影响更大。在烷基相同的卤代烷分子中,卤素离去由易到难的顺序为:



卤素负离子离去能力的大小,与它们共轭酸的酸性强弱有关,能形成强酸的卤素容易离去,所以 I 最易离去, $R-I$ 亲核取代的速率最大。一般有强离去基团的卤代烷趋向于按 S_N1 机制进行;反之,有弱离去基团的卤代烷趋向于按 S_N2 机制进行反应。例如,各种叔卤代烷在 80% 乙醇水溶液中 S_N1 反应的相对速率如下:



X	Cl	Br	I
相对速率	1.0	39	99

(二) 消除反应及其机制

在碱性的水溶液条件下,卤代烷发生亲核取代反应生成醇,而在碱性的乙醇溶液条件下,卤代烷则发生消除反应,生成烯烃。

1. 消除反应(Elimination)

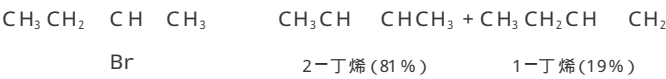
消除反应是指卤代烷在碱性条件下加热消除卤化氢生成不饱和键的反应。此反应除脱去

X⁻外,还从一碳原子上脱去 H 原子,故称为一消除反应,可用 E 表示。

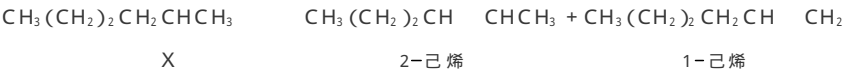
伯卤代烷与氢氧化钠醇溶液共热时,则脱去 1 分子卤化氢生成烯烃。例如：



仲卤代烷和叔卤代烷分别有 2 个或 3 个一碳原子,消除反应可沿着 2 个或 3 个方向进行,产生双键在不同位置的烯烃混合物。例如：



实验证明,消除反应的取向是生成双键碳原子上连烃基最多的烯烃,当烃基数目相同时,烯烃的对称性要最大,这一经验规律称为 Saytzeff 规则(或取向)。此规则适用于碘、溴、氯的卤代烷,而氟卤代烷则反此规则。例如,2-卤己烷在甲醇钠(CH₃ONa)存在下引起的消除反应为：

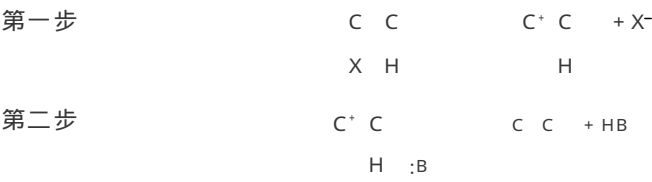


X	2-己烯	1-己烯
I	81 %	19 %
Br	72 %	28 %
Cl	67 %	33 %
F	30 %	70 %

2. 消除反应机制

卤代烷的消除反应也表现出两种不同的动力学过程,反应速率只与卤代烷的浓度有关的,为单分子消除反应,用 E1 表示;而反应速率不仅与卤代烷浓度有关,还与碱的浓度有关的,为双分子消除反应,用 E2 表示。

(1) E1 机制 单分子消除反应也是分两步进行：

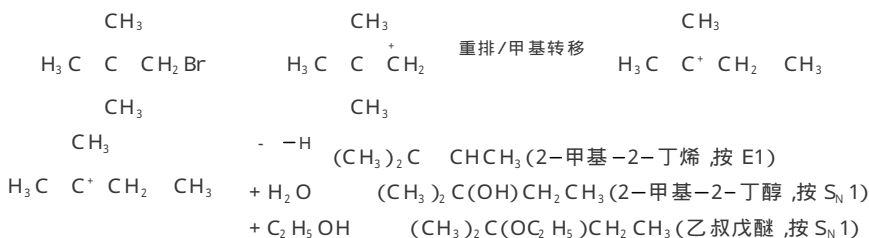


消除反应的第一步与 S_N1 反应相同,也是生成 sp² 杂化的碳正离子,但第二步是试剂:B 夺取一碳原子上的氢原子,使氢原子以质子形式离去而生成烯烃。生成碳正离子的第一步是决定反应速率的一步,在这一步中只有卤代烷一种分子发生共价键的异裂,所以是单分子的 E1 消除反应。

E1 和 S_N1 历程的第一步均生成碳正离子,所不同的是第二步。因此,这两类反应往往同时发生。至于何者占优势,主要看碳正离子在第二步反应中消除质子或与试剂结合的相对趋势

而定。

另外,在 E1 或 S_N1 反应中生成的碳正离子还可以发生“重排”变为更稳定的碳正离子,例如,新戊基溴在含水乙醇中进行反应,首先 C—X 键异裂,生成不稳定的碳正离子,继而发生重排反应,邻近的甲基迁移到带正电荷的碳原子上,碳的骨架发生改变而生成更稳定的碳正离子,随后发生消除反应(E1)或与亲核试剂结合(S_N1)。因此反应经过生成碳正离子中间体,再重排成为更稳定的碳正离子,从而得到重排产物这一事实,也是单分子反应机制的证据之一。



(2) E2 机制 E2 和 S_N2 的相似之处在于都是一步反应;但不同的是:在 S_N2 反应中,亲核试剂进攻的是卤烃的 —碳原子;而 E2 反应中,亲核试剂进攻的是 —氢原子,使 —氢原子以质子形式与亲核试剂结合而脱去,同时卤原子带着一对电子形成卤负离子而离去,其 —和 —碳原子结合生成烯烃。



反应中,C—H 和 C—X 键的断裂与双键的形成是同时进行的。E2 的过渡态和 S_N2 的过渡态很相似,并且,E2 和 S_N2 反应也往往是相伴发生的。

卤代烷的消除反应,不论是按 E1 还是按 E2 反应。它们的活性次序是相同的,即:叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷 > 卤代甲烷。

对 E1 反应来说,这是由于生成的叔碳正离子最为稳定,其次为仲碳正离子,伯碳正离子最不稳定。对 E2 反应来说,遵循 Saytzeff 规则(或取向),这是由于叔卤代烷 —H 多,且生成的烯烃稳定性大;仲卤代烷 —H 较多,且生成的烯烃较稳定;伯卤代烷 —H 少,且生成的烯烃稳定性差。

问题 6-4 写出下列卤代烃与氢氧化钠醇溶液共热反应所得主要产物的构造式:

(1) 2-甲基-3-溴己烷

(2) 2-苯基-3-溴戊烷

(三) 取代反应与消除反应的关系

亲核取代反应与消除反应往往是同时发生的两类相互竞争的反应,两类反应生成产物的比例随卤代烷结构、试剂、溶剂、温度等不同,有很大的差别。

1. 卤代烷结构的影响

在强碱条件下,无支链的伯卤代烷容易起 S_N2 和 E2 反应。而且以 S_N2 为主,这是因为取代反应的活化能低于消除反应所致。仲卤代烷和叔卤代烷,因空间阻碍增加,亲核试剂难以从背面

接近 β -碳原子,而易于进攻 β -氢原子,故有利于 E2 反应,而不利 S_N2。例如:

底 物	S _N 2 产物 (%)	E2 产物 (%)
CH ₃ CH ₂ Br	99	1
(CH ₃) ₂ CHBr	20	80
(CH ₃) ₃ C—Br	3	97

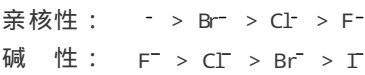
无强碱存在下,叔卤代烷主要为 S_N1 和 E1 反应,并以 S_N1 反应为主。而 β -碳原子上有支链的仲卤代烷则更易发生消除反应。一般说来,卤代烷消除反应产物的比例为 3° > 2° > 1°。

2. 试剂的影响

亲核试剂都具有孤对电子,表现为碱性。碱性是指试剂与质子结合的能力;而亲核性则是指试剂与碳原子结合的能力。试剂的碱性和亲核性在大多数情况下是一致的,即碱性越强,亲核性也越强。常见的亲核性和碱性一致的试剂如下:

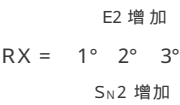


亲核性和碱性不一致的试剂有以下几种:



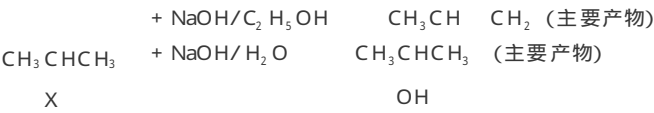
亲核性强的试剂对 S_N2 反应有利,亲核性弱而碱性强的试剂对消除反应有利,而碱性弱的试剂有利于取代反应。

综上所述,伯卤代烷与强亲核试剂主要进行 S_N2 反应;叔卤代烷与强碱性试剂主要发生 E2 反应,仲卤代烷介于两者之间,但在强碱存在时,主要进行 E2 反应。消除反应产物的比例按伯、仲、叔卤代烷的次序增加,而取代反应则相反。



3. 溶剂的影响

溶剂极性对取代反应和消除反应都有影响。极性溶剂对 S_N1 和 E1 反应均有利,对 S_N2 和 E2 反应都不利。极性较小的溶剂有利于 E2 反应。因此,常在碱的稀溶液中进行水解反应;而在碱的醇溶液中进行消除反应。例如:



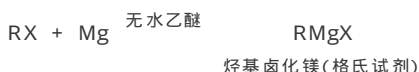
4. 温度的影响

一般说来,提高反应温度,就会增加消除反应产物的比例,这是由于消除反应所需的活化能比取代反应高,因为在消除反应中,形成过渡态还需拉长 C—H 键,因此提高温度更有利于 E2 反应。

(四) 与金属反应

卤代烃可与 Li、Na、K、Mg、Al、Cd 等活泼金属反应,生成有机金属化合物。其中 Mg 和 Li 的有机金属化合物既有较强的活泼性,又可起多种化学反应,在有机合成中有着重要的用途。

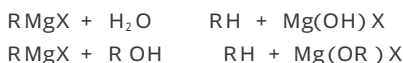
卤代烃与镁在无水乙醚中反应,生成的有机金属化合物——烷基卤化镁,又称 Grignard 试剂,常简称为格氏试剂,此反应也称为格氏反应。



在 Grignard 试剂中的 C—Mg 键具有较强的极性,所以此试剂性质活泼,具有很强的亲核性,这是有机合成中最重要的试剂之一,可用于合成醇、醛、酮、羧酸等有机物。



Grignard 试剂若遇含活泼氢的化合物如水、醇等,则立即分解生成烷烃。



问题 6-5

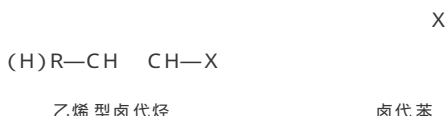
- (1) 卤代烷的结构特点是什么?有哪些主要化学性质?
 - (2) 比较卤代烷亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机制和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机制的特点。
 - (3) 卤代烷的消除反应与亲核取代反应有何联系?又有何不同?
-

第三节 不饱和卤代烃的结构和性质

从广义上而言,不饱和卤代烃也包括卤代烯烃和卤代芳烃,其分子中都有 $\text{C}=\text{C}$ 键,卤原子的活泼性取决于卤原子与 $\text{C}=\text{C}$ 键的相对位置。因此根据卤原子与 $\text{C}=\text{C}$ 键的距离不同,又可分为乙烯型卤代烃、烯丙基型卤代烃和孤立型卤代烯烃 3 种类型。

一、乙烯型卤代烃和卤代苯

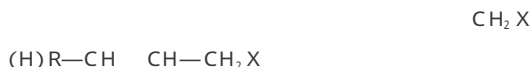
卤素与 $\text{C}=\text{C}$ 双键碳原子直接相连,其通式为:



乙烯型卤代烃和卤代芳烃分子中的卤原子极不活泼,不易发生取代反应。例如,与硝酸银的乙醇溶液共热,也无卤化银沉淀产生。这是由于卤原子 p 轨道的孤对电子与烯烃的 $\text{C}=\text{C}$ 键或苯环的大 π 键形成 p- π 共轭体系,使 $\text{C}-\text{X}$ 键电子云密度增加,键长缩短,键极性降低,卤原子与碳原子结合得更加牢固,因此难于发生一般的取代反应。例如,氯苯只有在高温高压下,才能在碱性条件下发生水解反应生成苯酚。

二、烯丙基型卤代烃和苄基卤

烯丙基型卤代烃和苄基卤中, 卤原子与 C—C 双键(或苯环)两者之间相隔一个饱和碳原子, 其通式为:



烯丙基型卤代烃

苄基卤(卤化苄)

烯丙基型卤代烃和苄基卤分子中的卤原子很活泼, 比一般卤代烷易发生取代反应。例如, 与硝酸银的乙醇溶液迅速反应产生卤化银沉淀和硝酸酯。



由于卤原子的电负性较大, 容易获得电子, 离去后生成的碳正离子, 此碳正离子的 p 轨道与 C—C 双键的 π 键或苯环的大 π 键, 可形成 p-π 共轭体系(见图 6-3), 使其结构稳定。因此这类化合物易发生 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应。

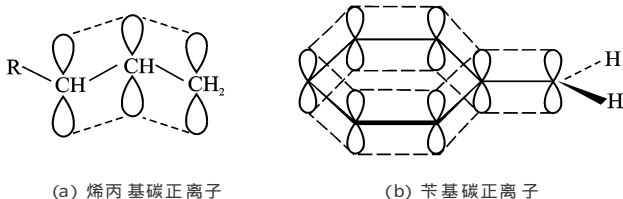


图 6-3 碳正离子电子离域示意图

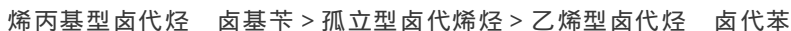
三、孤立型卤代烯烃

卤原子与 C—C 双键(或苯环)相隔两个以上饱和碳原子, 其通式为:



此类卤代烃分子中, 卤原子与双键(或苯环)间隔较远, 相互影响很小。因此, 孤立型卤代烯烃中的卤素, 其活泼性与卤代烷相似。

综上所述, 上述三类卤代烯烃进行取代反应的活性次序为:



问题 6-6 将下列卤代烃按与硝酸银醇溶液的反应活性排序:

(1) 2-甲基-1-溴丙烷

(2) 2-溴-2-丁烯

(3) 2-苯基-2-溴丙烷

第四节 有机氟化物

由于氟对其他元素有极强的亲和力,因此它可与几乎所有的元素直接反应生成氟化物。一般而言,含氟有机化合物比较稳定。例如,全氟代烷($\text{F}_3\text{C}-\text{CF}_3$)在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 也不变化,并且对强酸、强氧化剂都十分稳定。

四氟乙烯:为无色气体,沸点 -76.3°C 。它可聚合制备聚四氟乙烯,其反应为:

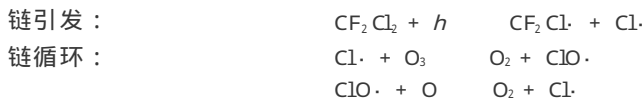


聚四氟乙烯的商品名为 Teflon,是有用的塑料原材料。化学稳定性好,能耐酸、耐碱、耐高温、不溶于任何有机溶剂,并且具有较好的耐热性与耐寒性的特点,可在 $-100 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内使用,再加之机械强度高,由它制成的塑料有“塑料王”之美称。由于这些特点使其有特殊用途,例如在医学上作人造器官材料(参见生物材料简介一章),实验室中作电磁搅拌磁心的外壳,以及炊事用具不粘底锅的“内衬”等。

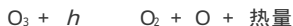
氟烷的分子式为 CF_3CHClBr ,化学名为 1,1,1-三氟-2-氯-2-溴乙烷,是无色透明液体,沸点 $49 \sim 51^\circ\text{C}$,不燃烧。在临床上可作为吸入性麻醉药,具有作用强毒性低,停药后短时间即可苏醒等优点。

氟里昂(Freon)是以氟为主的卤素原子取代甲烷、乙烷等低级烃的一部分或全部氢原子的化合物,常见的有四种,如, Freon11(CFCl_3)、Freon12(CF_2Cl_2)、Freon13(CF_3Cl)和 Freon 14(CF_4)。其中最常见的是 Freon12,化学名为二氟二氯甲烷,无色气体,沸点 -29.8°C ,易压缩成液体,解除压力后立即汽化,吸收大量热能,是一种良好的冷冻剂。此类化合物的特点是无臭、无毒、无腐蚀性,化学性质稳定,不燃烧,可作制冷剂、清洁剂和喷雾剂的推进剂等。

近年来很多国家禁用氟里昂,这是由于它们扩散到空气中,并进入距离地球 25 km 高空的平流层,紫外线可使其发生自由基反应,产生的氯自由基将发生连锁反应,破坏臭氧层,引起空洞。

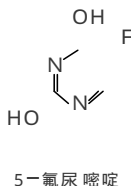
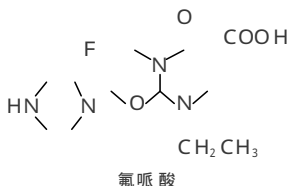


臭氧层的存在能把高能量的紫外线转变成热,即:



这样就可减少紫外线对地球表面生物的破坏,保护生命能在地球表面上的生存。如果臭氧层被破坏地球表面的高能量紫外线辐射增加,就有可能引起皮肤癌患者增多。

此外,含氟有机化合物还具有特殊的生物活性。例如,抗菌药中的氟哌酸,抗癌药中的 5-氟尿嘧啶等。



习 题

1. 命名下列化合物：

- (1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$
 (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{I}$
 (3) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
 (4) $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$
 (5) CBr_2I_2
 (6) CH_3MgBr

2. 写出下列各化合物的结构式：

- (1) 2-甲基-5-溴-4-碘辛烷 (2) 4-碘环己烯
(3) 对硝基苄氯 (4) 烯丙基溴
(5) 环己甲基溴 (6) 2,4-二氯甲苯

3. 写出下列反应的主要产物：

- (1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{CH}_3\text{ONa} / \text{CH}_3\text{OH}$
Br
- (2) $\text{CH}_3 + \text{KOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- (3) $\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + \text{HBr}$ NaCN $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$
- (4) $\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
- (5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaI} / \text{丙酮}$
- (6) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
- (7) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- (8) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_2\text{O}$

4. 1-溴戊烷分别与下列试剂作用,写出各反应主要产物的结构式:

- (1) NaCN(醇) 2) CH_3ONa (甲醇) 3) NaI(丙酮)
(4) AgNO_3 (乙醇) (5) NaOH(水) (6) KOH(乙醇),
(7) NH_3 (8) Mg(无水乙醚)

5. 按 S_N1 反应排列下列每组化合物的活性次序：

- (1) 2-甲基-1-溴戊烷 2-甲基-2-溴戊烷 2-甲基-3-溴戊烷
(2) 3-甲基-3-溴戊烷 3-甲基-1-溴戊烷 3-甲基-2-溴戊烷

6. 按 S_N2 反应排列下列每组化合物的活性次序：

- (1) 2-甲基-1-溴丁烷 2-甲基-2-溴丁烷 2-甲基-3-溴丁烷
(2) 环己基溴 环己基氯 环己基碘

7. 按 E1 消除反应排出下列每组化合物的活性次序：

- (1) 3-甲基-3-溴戊烷 3-甲基-1-溴戊烷 3-甲基-2-溴戊烷
(2) 2-甲基-1-溴戊烷 2-甲基-2-溴戊烷 2-甲基-3-溴戊烷

8. 卤代烷与 NaOH 在水-乙醇溶液中反应, 下列现象哪些属于 S_N1 机制? 哪些属于 S_N2 机制?

- (1) 叔卤代烷反应速率大于仲卤代烷反应速率；
- (2) 产物的绝对构型完全转变；
- (3) 有重排产物；

第七章 醇 酚 醚

醇(alcohol)、酚(phenol)、醚(ether)均是含氧有机化合物。醇和酚的分子中都含有羟基(hydroxyl group),是烃的羟基衍生物。

羟基与脂肪烃基碳原子直接相连的化合物称为醇,其通式为 $R-OH$,醇中的羟基称为醇羟基。

羟基与芳环碳原子直接相连的化合物称为酚,其通式为 $Ar-OH$,酚中的羟基称为酚羟基。

两个烃基通过氧原子相连接的化合物称为醚,醚可视为醇或酚分子中羟基的氢原子被烃基取代的产物,其通式为 $R-O-R$ 。

醇、酚、醚是三类重要的有机化合物,有的在医药上用作消毒剂、麻醉剂、溶剂,有的是有机合成的常用原料。

第一节 醇

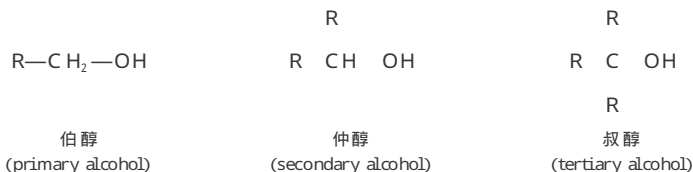
一、醇的分类和命名

(一) 分类

醇的分类方法较多,常见的有三种:

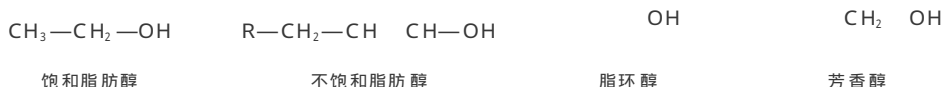
1. 根据醇羟基连接的碳原子的类型不同分类

羟基与伯碳原子相连的醇叫伯醇(1° 醇),羟基与仲碳原子相连的醇叫仲醇(2° 醇),羟基与叔碳原子相连的醇叫叔醇(3° 醇)。例如:



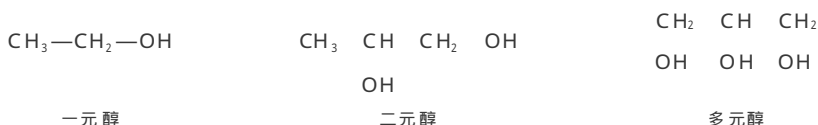
2. 根据醇羟基连接的烃基的种类不同分类

羟基与脂肪烃基相连的醇叫脂肪醇,脂肪醇又有饱和醇和不饱和醇之分;羟基与脂环烃基相连的醇叫脂环醇,羟基与芳香烃基相连的醇叫芳香醇。例如:



3. 根据醇分子中羟基数目不同分类

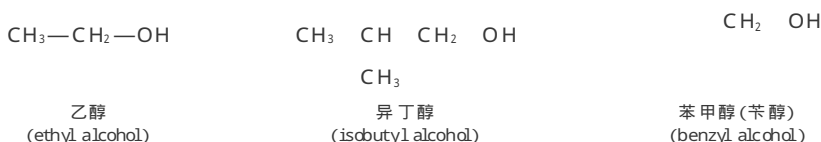
根据醇分子中羟基的数目分为一元醇、二元醇和多元醇。例如：



(二) 命名

1. 普通命名法

对于结构较简单的醇,可使用普通命名法。通常是在“醇”前加上烃基名称,“基”字常省略。例如：

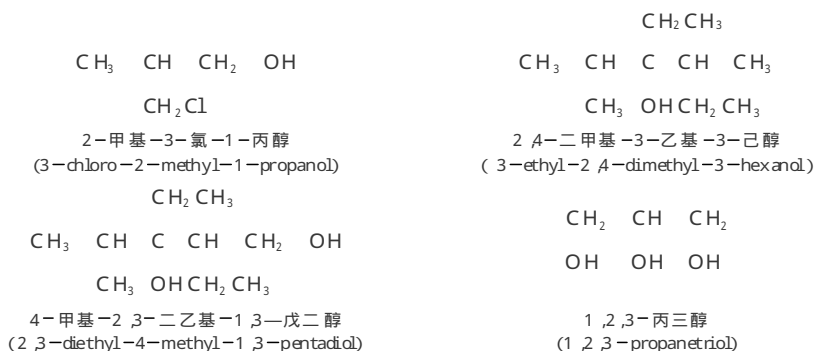


2. 系统命名法

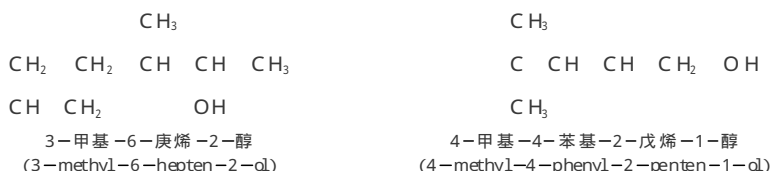
醇的系统命名原则是：

(1) 选择含羟基最多的最长碳链作为主链,称为“某醇”或“某几醇”,从离羟基最近的一端,依次给主链碳原子编号,将羟基位次写在“某醇”之前,即得母体醇的名称。

(2) 按“次序规则”,将主链上取代基的位次、数目、名称依次写在母体醇的名称之前。例如：

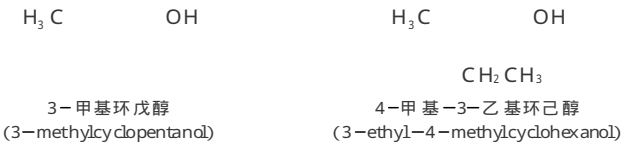


(3) 命名不饱和一元醇,应选择既含羟基又含不饱和键的最长碳链作主链,编号时应使羟基位次最小,根据主链碳原子数称为“某烯(炔)醇”,并在“烯(炔)”、“醇”前面标明不饱和键和羟基的位次。命名芳香醇时,将芳环作为取代基,以侧链脂肪醇为母体。例如：



(4) 脂环醇是根据脂环烃基的名称,称为“环某醇”,从羟基所连接的碳原子开始,按“取代基

位次之和最小”的原则给环碳原子编号 ,将取代基的位次、数目、名称依次写在“环某醇”的名称之前。例如：



3-甲基环戊醇

4-甲基-3-乙基环己醇

(3-methylcyclopentanol)

(3-ethyl-4-methylcyclohexanol)

问题 7-1 将下列化合物分类并命名：

1. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	2. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

二、醇的结构和物理性质

(一) 结构

现以甲醇为例讨论醇的结构。在甲醇分子中 ,C—O 键的键长为 143 pm ,键的解离能为 360 kJ·mol⁻¹ ,C—O—H 的键角为 108.9° ,接近于 109°28' ,因此一般认为醇分子中的氧原子为不等性 sp³ 杂化 ,其中两个未成键的 sp³ 杂化轨道含孤对电子 ,一个 sp³ 杂化轨道与 碳原子的一个 sp³ 杂化轨道形成 C—O 键 ,另一个 sp³ 杂化轨道与 H 原子的 s 轨道形成 O—H 键。

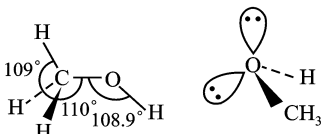


图 7-1 甲醇结构示意图

(二) 物理性质

低级饱和一元醇是易挥发的液体 ,较高级的醇为黏稠状液体 ,11 个碳原子以上的醇为蜡状固体。由于醇羟基的存在 ,醇可形成分子间氢键 ,故低级醇的沸点通常比相对分子质量相近的烷烃高得多 ,但随着相对分子质量的增大 ,这种差距变小(见表 7-1)。多元醇随着羟基的增多 ,形成氢键的数目亦增多 ,所以沸点更高。

表 7-1 常见醇类的部分物理常数

名 称	结 构 式	熔点/	沸点/	密度/g·cm ⁻³	溶解度/g·L ⁻¹ 20
甲 醇	CH ₃ OH	-97.	64.7	0.792	
乙 醇	CH ₃ CH ₂ OH	-115.	78.4	0.789	
正丙醇	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	-126.	97.2	0.804	
正丁醇	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	-90.	117.8	0.810	79
正戊醇	CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	-79.	138.0	0.817	
异丙醇	(CH ₃) ₂ CHOH	-88.5	82.3	0.786	
异丁醇	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	-108.	107.9	0.802	

续表

名 称	结 构 式	熔点/	沸点/	密度/g·cm ⁻³	溶解度/g·L ⁻¹ 20
环己醇	OH	24	161.5	0.962	36
苯甲醇	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	-15	205.	1.046	40
乙二醇	CH ₂ OHCH ₂ OH	-16	197.	1.113	
丙三醇	CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH	18	290.	1.261	

醇羟基可以与水形成氢键,但随着醇中烷基的增大,醇羟基与水形成氢键的能力逐渐减弱,因此低级醇易溶于水,中级醇部分溶于水,高级醇则不溶于水。相同碳原子数目的多元醇,随着羟基的增多,水溶性也不断增大。

问题 7-2

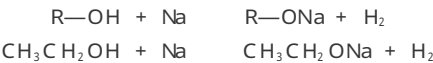
1. 为什么甲醇、乙醇、丙醇与水可以任意比例互溶?
2. 为什么甲醇的沸点(64.7)比相对分子质量相近的乙烷(-88.6)高得多?

三、醇的化学性质

醇的分子中,由于氧原子的电负性较大,故与氧原子相连的键 O—H 键和 C—O 键都是极性键,在反应中碳氧键和氧氢键易断裂;C—O 键和 C—H 键可同时断裂,发生脱水反应;C—H 键上可发生脱氢氧化反应。

(一) 醇与活泼金属的反应(氢氧键的反应)

醇与活泼金属(如 Na、K、Mg、Al 等)反应,生成相应的醇盐,并放出氢气。



醇与活泼金属的反应没有水那样剧烈,这是因为烷基是斥电子基,它使羟基中氧原子上的电子云密度增加,降低了氧原子吸引 O—H 键间电子云的能力,使氢原子的活性相对减弱。烷基的斥电子能力越强,醇羟基中氢原子的活性越低。因此,醇与活泼金属的反应速率顺序为:



醇与活泼金属的反应现象表明,醇的酸性(pK_a 16~18)比水(pK_a 15.7)还弱,故其共轭碱 RO⁻比 OH⁻强。醇盐可看作强碱弱酸盐,遇水立即水解。



问题 7-3 试比较下列各组醇与金属钠反应的活性。

1. 乙醇和丙醇 2. 1-甲基环己醇和环己基甲醇

(二) 碳氧键的断裂反应

醇分子中 C—O 键在亲核试剂的作用下易断裂,发生亲核取代反应和消除反应。

1. 亲核取代反应

醇可以与氢卤酸、卤化磷及氯化亚砷等发生亲核取代反应,生成卤代烷。

(1) 与氢卤酸反应 醇与氢卤酸的反应需要在酸催化下进行,这是由于羟基不是一个良好的离去基团,当羟基质子化后,形成一个比羟基更好的离去基团,使反应得以顺利进行。



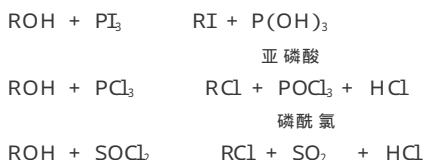
醇与氢卤酸的反应速率取决于醇的结构和氢卤酸的种类。其活性顺序为：

氢卤酸相同时：苄醇 > 3°醇 > 2°醇 > 1°醇

醇相同时：HI > HBr > HCl

3°醇与浓盐酸在室温下立即反应,但 2°醇和 1°醇与浓盐酸的反应必须在无水氯化锌(一种强 Lewis 酸,可起质子一样的作用)的存在下进行。因此,在实验室常使用由浓盐酸和无水氯化锌配制而成的 Lucas 试剂来鉴别 1°、2°、3°醇。3°醇立即反应,发热并生成氯代烃的油状物而分层; 2°醇在 5 min 内反应,溶液变浑浊; 1°醇在数小时后亦不反应。

(2) 与卤化磷或氯化亚砷反应 常使用的卤化剂是卤化磷(如 PI_3 、 PBr_3 、 PCl_3)或氯化亚砷(SOCl_2)。反应式如下：



用氯化亚砷时,副产物 SO_2 和 HCl 均为气体,极易与氯代烃分离,因此所得氯代烃的产率和纯度都较高。

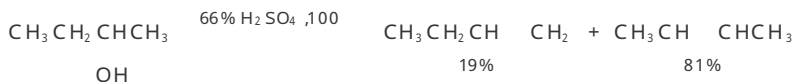
问题 7-4 用化学方法鉴别正丙醇和异丙醇。

2. 脱水反应

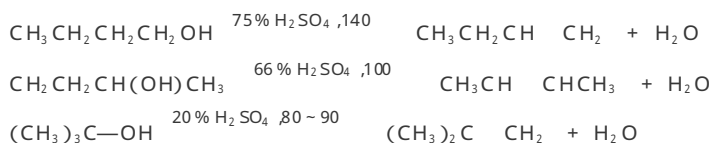
醇用酸或氧化铝作催化剂加热可发生脱水反应,脱水产物随温度及醇的类型不同而异。在较高温度下,主要是发生分子内脱水成烯,而在较低温度下,则主要是发生分子间脱水成醚。例如：



当醇分子中含有不只一种 β -氢原子时,脱水成烯反应遵循 Saytzeff 规则。例如：



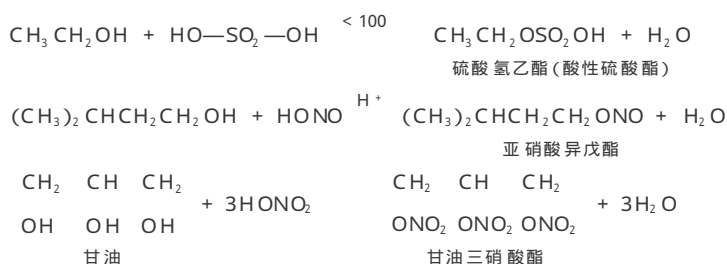
在酸催化下,醇的脱水反应也是先经过醇羟基的质子化,脱水形成碳正离子,再消去 β -质子生成双键。因此该反应速率,主要取决于碳正离子中间体的生成速率,越稳定的碳正离子越易生成,而碳正离子的稳定性顺序为 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$,因此 3 种类型的醇脱水反应的活性顺序为 $3^\circ\text{醇} > 2^\circ\text{醇} > 1^\circ\text{醇}$ 。



问题 7-5 以 2-甲基环己醇为起始原料,合成 1-甲基-1-溴环己烷。

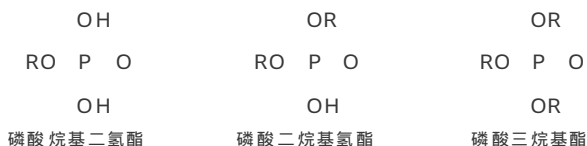
(三) 成酯反应

醇与无机含氧酸(如硝酸、亚硝酸、硫酸和磷酸等)反应,可失去一分子水而生成相应的无机酸酯。例如:



亚硝酸异戊酯和甘油三硝酸酯(又称硝化甘油)是临床上用作缓解心绞痛的药物。甘油三硝酸酯也是一种炸药,遇到震动会发生猛烈爆炸。通常将它与一些惰性材料混合以提高其使用安全性,这就是 Nobel 发明的硝化甘油炸药。

醇与磷酸可形成三种磷酸酯:

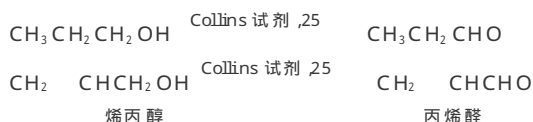


磷酸酯是一类重要的化合物,在生命化学中占有重要地位。磷酸酯键为高能化学键,生物体内具有生命能源库的腺苷三磷酸(ATP)以及遗传物质基础的 DNA 中,均含有磷酸酯结构。

(四) 氧化脱氢反应

伯醇或仲醇可被重铬酸钾、高锰酸钾或铬酸等氧化剂氧化,分别生成羧酸或酮,叔醇在一般情况下不会被氧化。

如以 CH_2Cl_2 作溶剂,用 CrO_3 与吡啶的配合物 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CrO}_3$ (即 Collins 试剂)作氧化剂,能使伯醇的氧化停留在生成醛的一步,若与不饱和伯醇反应,则分子中的不饱和键亦不被破坏。例如:



如用 KMnO_4 氧化时,伯醇生成相应的羧酸,仲醇生成酮,若烃基中含有不饱和键时,则不饱和键断裂。

醇氧化的实质是去氢,即分子中脱去两个氢原子,其中1个是醇羟基中的氢原子,另1个是一氢原子。因为叔醇分子中没有一氢原子,所以一般条件下不被氧化,但在强氧化剂(如浓 HNO_3)作用下,可使碳碳键断裂,生成含碳原子数较少的氧化产物。

在实验室里常用铬酸试剂(H_2CrO_4)鉴别醇。伯、仲醇能在几秒钟内反应,溶液颜色很快由橙色变为浑浊的蓝绿色,叔醇不反应。但须注意的是,醛与铬酸试剂亦产生类似现象。

生物体内,在酶的催化下,羟基化合物的氧化反应是重要的生化反应之一。

问题 7-6 完成下列转变:

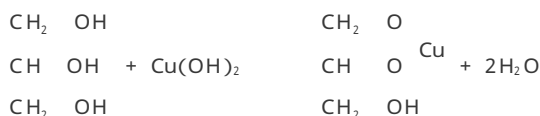
O

(五) 邻二醇的特殊反应

邻二醇分子中的两个羟基连在相邻的两个碳原子上,除了具有一元醇的一般化学性质外,由于两个羟基的相互作用,还具有一些特殊性质。

1. 与氢氧化铜的反应

邻二醇与氢氧化铜反应,生成一种深蓝色的配合物溶液。例如:



此反应迅速,现象明显,实验室中常用于鉴别具有两个相邻羟基的多元醇。

2. 与高碘酸的反应

邻二醇可被高碘酸氧化,反应时连有两个羟基的碳碳单键断裂,两个碳原子均被氧化成羰基,生成两分子的羰基化合物。例如:



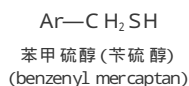
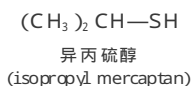
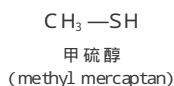
四、硫醇

巯基($-\text{SH}$)与烃基直接相连的化合物称为硫醇(mercaptan or thiol),其通式为 $\text{R}-\text{SH}$ 。氧和硫为同一主族元素,且醇与硫醇在结构和性质上有许多相似之处,所以在此予以简单介绍。

(一) 结构和命名

硫醇在结构上可以视为醇分子中羟基氧原子被硫原子取代而成,也可视为硫化氢的烃基衍生物。

硫醇的官能团是巯基,硫醇的命名只需将相应的醇名称中的“醇”字改为“硫醇”即可。例如:

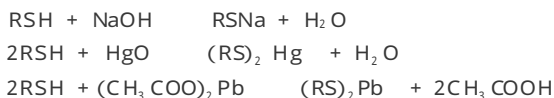


(二) 硫醇的化学性质

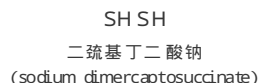
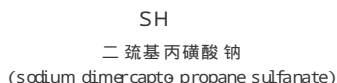
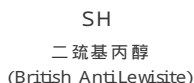
硫醇可与酸反应成酯,与醛或酮反应生成缩硫醛或缩硫酮等,除了这些与醇相似的性质外,还有其特殊的性质,主要表现在它的弱酸性和氧化反应两方面。

1. 弱酸性

硫醇的酸性比相应的醇强(乙硫醇的 $pK_s = 10.6$; 乙醇的 $pK_s = 18$),能与氢氧化钠或氢氧化钾的乙醇溶液、金属氧化物等作用,生成相应的硫醇盐:



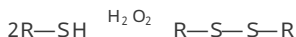
许多重金属盐能导致人、畜中毒,其原因是这些重金属能与机体内某些酶的巯基结合,使酶失去活性。根据硫醇能与重金属形成稳定的硫醇盐这一性质,人们利用二巯基丙醇(商品名 BAL)、二巯基丙磺酸钠、二巯基丁二酸钠等化合物作为重金属盐中毒的解毒剂。



重金属离子与这些化合物结合后,不再与酶的巯基作用,而且这些化合物还能夺取与酶结合的重金属离子,使酶复活,生成的盐可由尿排出体外。由于二巯基丙醇毒性较大,已被淘汰,现在使用的二巯基丁二酸钠是我国科技工作者研制成功的一种毒性较低、疗效较好的药物。

2. 氧化反应

硫醇比醇更易被氧化,氧化方式也与醇不同。硫醇的氧化发生在硫原子上,生成二硫化物(disulfide)。反应用的氧化剂为过氧化氢或次碘酸钠。



二硫化物在亚硫酸钠、锌和硫酸的作用下,经还原又可得到原来的硫醇。

硫醇与二硫化物间的这种相互转化是生物体内非常重要的生理过程,对于维系蛋白质分子的构型有重要的作用。

第二节 酚

一、酚的结构、分类和命名

(一) 结构

酚羟基中的氧原子为 sp^2 杂化,其中 1 个未参与杂化的 p 轨道含有孤对电子,可参与苯环的大 π 键,形成 p- π 共轭体系,氧原子上的电子云向苯环转移。

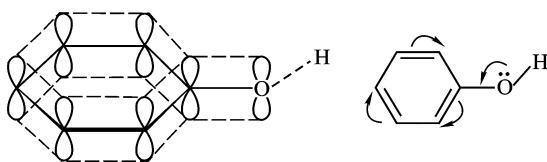


图 7-2 苯酚的结构示意图

p- 共轭其结果是：

1. 环上的电子云密度相对增大,环上的亲电取代反应容易进行；
2. C—O 键的极性减少,不易断裂,—OH 不易被取代；
3. 氧原子上的电子云密度相对降低,O—H 键间的电子云向氧原子转移,O—H 键极性增强,H 较活泼,表现出一定的酸性。

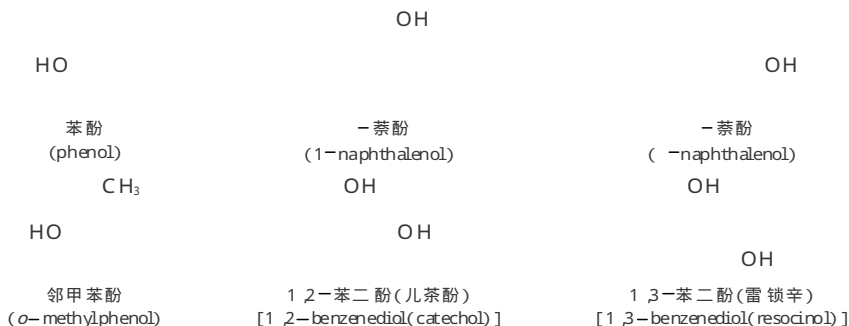
(二) 分类

根据芳烃基种类不同,酚可分为苯酚、萘酚等。萘酚因羟基位置不同又分为 一萘酚和 一萘酚。

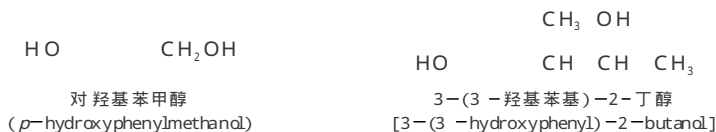
根据酚羟基数目的多少,酚可分为一元酚、二元酚、三元酚等。含有两个以上酚羟基的酚统称为多元酚。

(三) 命名

酚的命名通常是以酚为母体,在“酚”之前加上芳环名称,再标明取代基的位次、数目和名称。例如：



对于含有烃基的多元酚或结构复杂的一元酚,亦可将酚羟基作为取代基来命名。例如：



二、酚的物理性质

酚类化合物大多数为低熔点、高沸点的固体。苯酚在水中有一定溶解度,随着分子中酚羟基数目的增多,酚在水中的溶解度也相应增大。这是因为苯酚分子与水分子间能形成微弱氢键。

所致。

酚类化合物一般可溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂。

甲基苯酚的 3 个异构体在水中的溶解度很相近。而硝基苯酚的 3 个异构体中 ,邻硝基苯酚的沸点及其在水中的溶解度比间位和对位异构体都低 ,这是因为对硝基苯酚和间硝基苯酚不仅能形成分子间氢键 ,导致分子缔合 ,而使沸点升高 ,同时也可与水分子形成氢键 ,使其在水中的溶解度相应增大。邻硝基苯酚可形成六元螯合的分子内氢键 ,大大降低了分子间的缔合及其与水分子形成氢键的概率 ,故沸点和水溶性都较低 ,因而用水蒸气蒸馏法可将其与对硝基苯酚和间硝基苯酚分开。

一些常见酚类化合物的理化常数见表 7-2。

表 7-2 常见酚类化合物的理化常数

名 称	结 构	熔点/	沸点/	溶解度/g·L ⁻¹ 20	p <i>K</i> _a
苯酚	OH	41	182	93	9.96
邻甲苯酚	CH ₃ OH	31	191	25	10.20
间甲苯酚	HO CH ₃	11	201	26	10.17
对甲苯酚	HO CH ₃	35.5	201	23	10.01
邻硝基苯酚	OH NO ₂	45	214	2	7.21
间硝基苯酚	O ₂ N OH	96	—	14	8.40
对硝基苯酚	HO NO ₂	114	279(分解)	16	7.15
2,4,6-三硝基苯酚	O ₂ N NO ₂ OH NO ₂	122	300(爆炸)	14	0.71
邻苯二酚	OH OH	105	245	451	9.48
间苯二酚	HO OH	110	281	123	9.44
对苯二酚	HO OH	170	286	80	9.96

三、酚的化学性质

由于酚的结构特点 ,使 C—O 键不易断裂 ,而 O—H 键易断裂 ,表现出酚与醇在化学性质上

具有较大的差异。例如,酚的酸性比醇强;酚比醇易被氧化,且产物复杂;酚羟基不与卤化剂反应生成卤代芳烃;酚不能与酸直接反应生成酯;酚不能发生分子内脱水反应;酚羟基使苯环活化,易发生亲电取代反应。

(一) 弱酸性

苯酚可与氢氧化钠反应,说明其具有酸性。



苯酚的酸性($pK_a = 10$)比水($pK_a = 15.7$)、醇($pK_a = 16 \sim 18$)强,但比碳酸($pK_{a_1} = 6.35$; $pK_{a_2} = 10.33$)弱,因而在苯酚钠溶液中通入 CO_2 ,苯酚又会游离析出。



利用酚的这一性质可将其与醇和羧酸分离。酚的酸性比醇强的原因在于酚羟基解离出 H^+ 后生成苯氧负离子,其负电荷分散到整个苯环上而稳定。

取代酚的酸性强弱与取代基的性质、数目及其相对位置等因素有关。一般来说,吸电子基团使酸性增强,而给电子基团使酸性减弱(见表 7-2)。

-
- 问题 7-7 为什么苯酚的酸性比醇的酸性强?
- 问题 7-8 为什么硝基苯酚的酸性强于甲基苯酚?
-

(二) 与 FeCl_3 的反应

大多数酚能与 FeCl_3 的水溶液发生显色反应,不同的酚与 FeCl_3 反应呈现的颜色不同。例如,苯酚、间苯二酚、1,3,5-苯三酚均显紫色;甲苯酚显蓝色;邻苯二酚、对苯二酚显绿色;1,2,3-苯三酚显红色;—萘酚生成紫色沉淀;—萘酚则生成绿色沉淀。这种特殊的显色反应常用来鉴别酚类化合物的存在。一般认为酚与 FeCl_3 反应可能是生成了配合物:



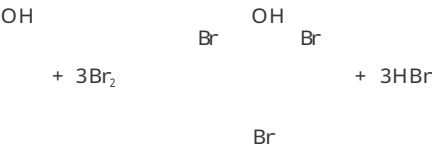
必须指出的是,个别取代酚,如硝基苯酚、间羟基苯甲酸、对羟基苯甲酸分子中虽含有酚羟基,但不与 FeCl_3 发生显色反应。

(三) 芳环上的亲电取代反应

酚羟基是一个强的邻对位定位基,能使芳环明显活化,环上的亲电取代反应比苯更易进行。

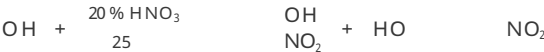
1. 卤代反应

苯的卤代反应一般较难进行,需要催化剂,但苯酚的卤代反应就非常容易。例如,苯酚与溴水在室温下立即生成 2,4,6-三溴苯酚白色沉淀,该反应十分灵敏,且能定量完成,可用于苯酚的定性和定量分析。



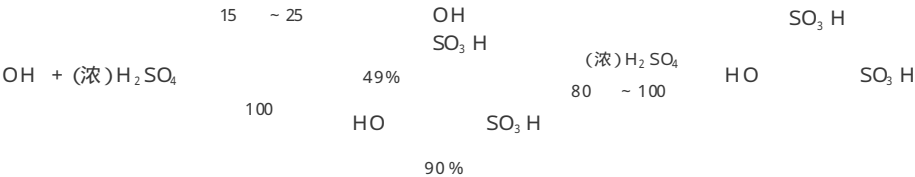
2. 硝化反应

在室温下,苯酚与稀硝酸作用即生成邻硝基苯酚和对硝基苯酚。邻、对位异构体可用水蒸气蒸馏法分离。



3. 磺化反应

苯酚与浓硫酸作用,所得的磺化产物与反应温度密切相关。在较低温度下,主要得到邻位产物,较高温度下,主要得到对位产物。邻、对位异构体进一步磺化,均得到 4-羟基-1,3-苯二磺酸。

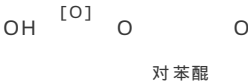


问题 7-9 使用三氯化铁检查酚类化合物时,哪些酚容易漏检?

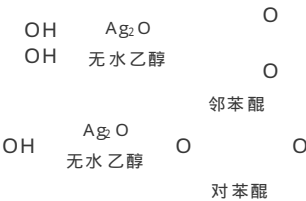
问题 7-10 为什么苯酚发生亲电取代反应比苯容易得多?

(四) 氧化反应

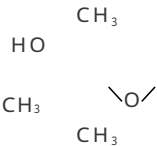
酚类化合物很容易被氧化,不仅易被重铬酸钾等氧化剂氧化,而且可被空气中的氧所氧化。这就是苯酚即使保存在棕色瓶中,时间过长其颜色也会逐渐加深直至变成暗红色的原因。



多元酚更易被氧化,乃至弱氧化剂也能将邻、对位二元酚氧化成醌。



与动物的生育功能有关的酚,俗称生育酚(tocopherol),又名维生素 E,有清除体内自由基的作用。维生素 E 有、和四种,一生育酚活性最强,其结构式为



维生素 E 的酚羟基和氧桥极易与羟自由基反应 ,生成对醌。醌型生育酚还可与体内的维生素 C 作用 ,恢复为酚型结构 ,又具捕捉自由基的能力。因此将维生素 E、C 配合使用 ,可明显提高其疗效。

第三节 醚

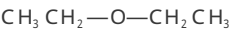
一、醚的结构、分类和命名

(一) 结构

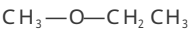
醚可视为水分子的两个氢原子被烃基取代的产物 ,也相当于醇或酚分子中羟基的氢原子被烃基取代的结果。醚分子中 C—O—C 称为醚键 ,是醚的功能基。醚键中的氧原子为不等性的 sp^3 杂化。未成键的两个 sp^3 杂化轨道含孤对电子 ;另外两个 sp^3 杂化轨道分别与两个碳原子的 sp^3 杂化轨道形成 键。C—O—C 的键角接近 120° 。

(二) 分类

醚的通式为 R—O—R ,其中烃基可以是脂肪烃基 ,也可以是芳香烃基。醚可分为单醚、混醚和环醚。与氧相连的两个烃基相同的醚称为单醚 ;与氧相连的两个烃基不相同的醚称为混醚 ;若氧原子与烃基连成环则称为环醚。例如 :



单醚



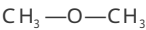
混醚



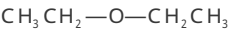
环醚

(三) 命名

醚的命名比较简单 ,一般是将与氧原子连接的烃基名称写出后 ,再加上“醚”即可。若两个烃基不同(即混醚) 则按先小后大的顺序将烷基名称写出 ;若含芳基一般将芳基名称写在烷基名称前。例如 :



甲醚
(methyl ether)

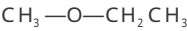


乙醚
(ethyl ether)

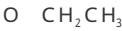


二苯(基)醚
(phenyl ether)

结构比较复杂的混醚可用系统命名法命名 ,以烃为母体 ,烃氧基作为取代基。例如 :



甲乙醚
(ethyl methyl ether)



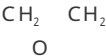
苯乙醚
(ethyl phenyl ether)



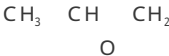
4-甲氧基甲苯
(4-methoxytoluene)



环醚命名时可看作是环氧化合物 ,根据母体烃称为“环氧某烷” ,某些环醚还可当作杂环化合物的衍生物来命名。



环氧乙烷
(ethylene oxide)



1,2-环氧丙烷
(propylene oxide)



四氢呋喃
(tetrahydrofuran)



1,4-二氧六环
[dioxane(diethylene oxide)]

二、醚的物理性质

常温下 ,甲醚和甲乙醚是气体 ,其余多数醚为无色液体 ,有特殊气味。低级醚易挥发 ,所形成的蒸气易燃 ,使用时要特别注意安全。由于醚分子中氧原子与两个烃基相连 ,醚分子间不能形成氢键 因此醚的沸点比相对分子质量相近的醇低得多。乙醇的沸点为 78.4 ,甲醚的沸点为 -24.9 ,乙醚的沸点为 34.8 ,而正丁醇的沸点则达到 117.8 。

多数醚不溶于水 ,但小分子的醚能与水分子形成分子间氢键 ,在水中有一定的溶解度。例如 ,乙醚在水中的溶解度为 80 g/L ,四氢呋喃和 1,4-二氧六环能与水完全互溶 ,原因是环上的氧原子向外突出 ,有利于和水形成氢键。醚的极性很低 ,故能溶解许多有机物 ,化学性质比较稳定 ,是常用的有机溶剂。一些常见醚的物理常数见表 7-3。

表 7-3 一些常见醚的物理常数

化 合 物	熔点/	沸点/	化 合 物	熔点/	沸点/
甲醚	-140	-24.9	茴香醚	-37	154
乙醚	-116	74.6	苯乙醚	-33	172
丙醚	-122	91	二苯醚	27	259
异丙醚	-60	69	1,4-二氧六环	11	101
正丁醚	-95	142	四氢呋喃	-108	66

问题 7-11 为什么乙醚的沸点低于正丁醇的沸点？

三、醚的化学性质

醚的化学性质与醇和酚有着很大的不同。除少数小环醚(如环氧乙烷)外 ,醚是比较稳定的化合物 ,其稳定性仅次于烷烃。在一般情况下 ,醚既不与氧化剂、还原剂作用 ,也不与稀酸、强碱反应。由于醚分子中氧原子上有孤电子对 ,故也能发生一些化学反应。

(一) ？ 盐的形成

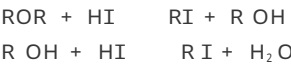
醚键上的氧原子具有未共用电子对 ,作为路易斯碱能接受强酸的质子 ,形成？ 盐。因此 ,醚能溶于浓盐酸和浓硫酸等强酸中。



醚的？ 盐在低温和浓的强酸中稳定 ,遇水则立即分解 ,恢复成原来的醚。利用这一特性 ,可区别醚与烷烃或卤代烃。例如 ,乙醚与正戊烷的沸点几乎相同 ,但醚能溶于冷的浓硫酸成为均相溶液 ,而正戊烷不溶于冷的浓硫酸 ,有明显的分层。

(二) 醚键的断裂反应

醚与浓强酸(如氢卤酸)共热时 ,醚的 C—O 键断裂生成卤代烃和醇 ,如有过量的氢卤酸存在 ,则生成的醇还能进一步转变成卤代烃。例如：

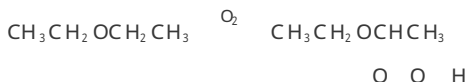


混醚反应时,一般是小的烃基先断裂生成卤代烃,大基团或芳香烃基形成醇或酚。如:



(三) 醚的过氧化物及检查

醚对氧化剂较稳定,但含有 $-\text{H}$ 的醚若与空气长期接触或经光照,则可被缓慢氧化形成不易挥发的过氧化物(peroxide)。例如:



过氧化物受热容易分解而发生爆炸,因此,在使用存放时间较长的乙醚前必须进行检查。检查的方法是:

1. 少量醚与酸性 KI -淀粉试纸一起振摇,若有过氧化物存在,则试纸变蓝。
2. 在碘化钾的醋酸溶液中加入少量醚,若有过氧化物存在,则可析出棕色的碘。
3. 取少量醚与硫酸亚铁和硫氰化钾的水溶液一起振摇,若有过氧化物存在,则可生成血红色的 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3+}$ 配离子。

除去过氧化物的方法是用适量 FeSO_4 水溶液洗涤,以破坏其中的过氧化物。

贮存乙醚时,应放在棕色瓶中,以延缓过氧化物的生成。

问题 7-12 如何从甲基异丙基醚出发制备异丙基醚?

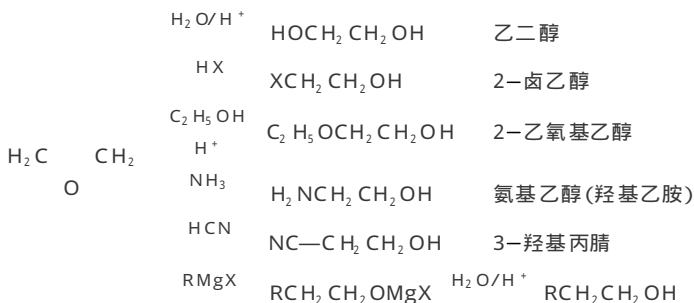
问题 7-13 怎样检查醚中过氧化物的存在?

(四) 环氧化合物的开环反应

一个氧原子与相邻的两个碳原子相连所构成的三元环醚(环氧乙烷)及其取代产物,在有机化学中称为环氧化物(epoxides)。与一般的醚不同,环氧化物是一类非常活泼的化合物。因其三元环结构中的 $\text{C}-\text{O}$ 原子轨道重叠较差,分子具有较大的环张力,易发生加成开环反应,打开 $\text{C}-\text{O}$ 键,使张力得以缓解。

1. 环氧乙烷的开环反应

环氧乙烷极易与多种含活泼氢的化合物以及某些亲核试剂反应,生成多种类型的化合物。



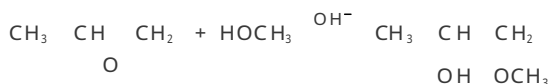
上述开环反应生成的产物多数是含两个官能团的化合物;与格氏试剂反应后得到的醇增加

了两个碳原子,因此环氧乙烷在有机合成中是一个很有用的中间体。

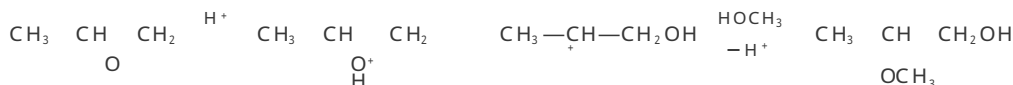
2. 不对称环氧乙烷的开环反应

不对称环氧乙烷的开环反应,随介质酸碱性不同,反应的取向也不同,因而产物亦不相同。因此可根据需要,设计合成路线,得到目标产物。

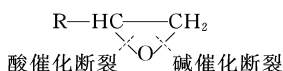
(1) 在碱性条件下的开环反应取向 在碱性条件下,亲核试剂进攻环氧化合物中含取代基较少(空间位阻小)的碳原子,经 S_N2 机制完成开环反应。例如:



(2) 在酸性条件下的开环反应取向 在酸性条件下,质子进攻氧原子,形成不稳定的质子化的环氧化合物,然后亲核试剂再进攻环氧化合物中含取代基最多的碳原子,因为烷基起着稳定碳正离子的作用,形成过渡态所需的活化能较小。

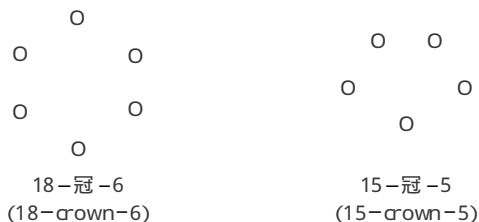


不对称环氧乙烷开环取向可示意如下:



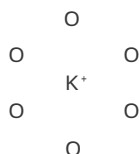
四、冠醚

冠醚(crown ethers)是一类分子中具有 OCH_2CH_2 重复单元的大环多醚,相当于乙二醇的大环聚合物,因其状似王冠,故称冠醚。例如:



冠醚通常采用习惯命名法命名,即在“冠”前标注成环原子总数,在“冠”后写出环中氧原子数。例如,15-冠-5是由15个原子组成的环醚,其中氧原子有5个。

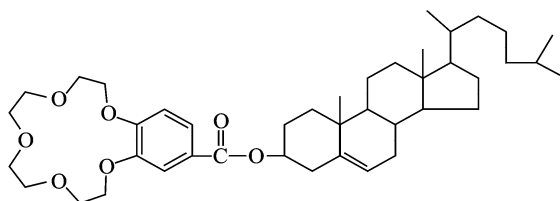
冠醚环内有一定的空穴,金属离子可以钻入空穴中与醚键配位,这是醚氧原子与金属离子之间形成偶极-离子吸引的结果。冠醚具有孔径-直径效应,即不同结构的冠醚,分子中空穴大小不同,可以容纳的金属离子种类也不同,所以冠醚的配位具有较高的选择性,这是它所特有的性质。例如,18-冠-6的空穴直径为260~320 pm,和钾离子的直径(266 pm)相近,所以它能与 K^+ 离子形成稳定的配合物,而 Li^+ 、 Na^+ 则不易与18-冠-6形成配合物。利用冠醚的这一性质,可以分离金属离子。



冠醚除人工合成外在生物界也存在。某些天然抗菌素如无活菌素(nonactin)、真菌霉素(mycotoxins)、短杆菌肽(gramicidin)等,也能与某些金属离子形成类似的配合物。例如无活菌素与 K^+ 离子配合后,可渗入细胞膜内,破坏膜内外 K^+ 离子的正常平衡,干扰细胞的呼吸,起到抗菌作用。

冠醚更重要的用途在有机合成领域。冠醚分子内氧原子可与水分子形成氢键,有亲水性;冠醚的外圈都是 $-CH_2-$ 结构,具有亲脂性,因此它可将仅溶于水的盐类包在内圈而转溶于有机相中,从而加速该试剂和有机化合物之间的反应,这种加速非均相有机反应的作用,称为相转移催化,冠醚是相转移催化剂(phase transfer catalyst)。例如,卤代烃与氰化钾水溶液混合,因其互不相溶,故难以发生反应。加入 18-冠-6 后,冠醚先在水相中与 K^+ 离子配合,并将 CN^- 离子也一并“拉”出来,随即将其带入有机相,大大加快了反应的进行。

此外,从冠醚出发人工合成的某些化合物具有一些特殊性质,这些化合物有潜在的应用和开发前景。例如 4-胆甾烯氧羰基苯并-15-冠-5(简称 $CH-B-15-C-5$),是一种结构复杂的胆甾型液晶冠醚化合物,分子中既含有极性键又含有非极性键,既含有孔径-直径效应的冠醚环又含有易被极化的芳环,因而能与多种有机化合物相互作用。这种新型胆甾液晶冠醚由 182 冷却至 165 时形成胆甾相液晶,继续降温至 125 时仍为各相异性的胆甾相液晶态;温度低于 125 则为各相异性的固态晶体。该化合物还含有多个手性碳原子,是手性分子,可用作外消旋体的拆分剂,由它做成的气相色谱固定相,能有效地分离诸如左旋乳酸和右旋乳酸等光学异构体,这是其他许多试剂都无法比拟的。



4-胆甾烯氧羰基苯并-15-冠-5
(4-cholestenoxycarbonyl-15-crown-5)

由于冠醚有其特殊的性质和用途,从 20 世纪 60 年代末开始引起人们的极大重视,近 30 年来,冠醚化学有了很大发展,相继合成了各种结构的冠醚化合物。在冠醚的合成及性质研究方面做出了重大贡献的法国化学家 J. M. Lehn 和美国化学家 C. J. Cram、C. J. Pedersen 在 1987 年共同获得诺贝尔化学奖。

五、硫醚

硫醚(thioether)的通式为 $R-S-R$,相当于醚分子中的氧原子被硫原子置换后的化合物。

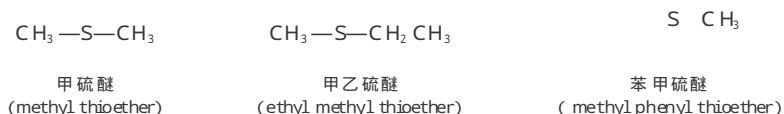
硫醚不溶于水,有极难闻的气味。硫醚的沸点比相应的醚高,如甲醚的沸点为 -24.3 ,而

甲硫醚的沸点为 37.6 。

(一) 硫醚的结构和命名

硫醚分子中 C—S—C 称为硫醚键 ,是硫醚的功能基。硫醚是非线性分子 ,硫醚键中的硫原子为不等性的 sp^3 杂化。两个未成键的 sp^3 杂化轨道含有孤对电子 ;另外两个 sp^3 杂化轨道分别与两个碳原子的 sp^3 杂化轨道形成 键。

命名硫醚时 ,只需在相应的醚名称的“醚”字前加上“硫”字即可。例如 :



(二) 硫醚的化学性质

硫醚的化学性质与硫醚分子中硫原子上的孤电子对有关。

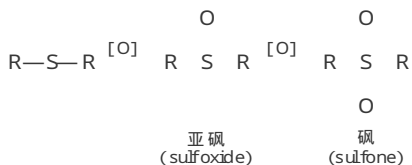
1. 铊盐的形成

与醚相似 ,硫醚键中硫原子上有孤电子对 ,可作为一种路易斯碱 ,能接受强酸中的质子而生成铊盐。铊盐不稳定 ,用水稀释后又分解为硫醚。例如 :

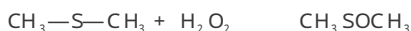


2. 氧化反应

硫醚易被氧化 ,其产物随氧化剂的种类和氧化条件的不同而异。例如 ,在高温下 ,发烟硝酸或高锰酸钾等氧化剂 ,可将硫醚直接氧化成砜。过氧化氢、三氧化铬和硝酸等在室温下可将硫醚氧化成亚砜 ,亚砜可进一步氧化成砜。

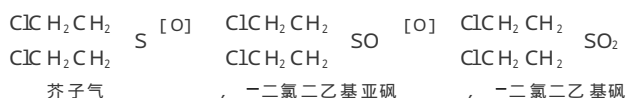


甲硫醚在室温下与过氧化氢作用 ,生成二甲亚砜 :



二甲亚砜(dimethylsulfoxide DMSO)具有很强的极性 ,且有两个甲基 因此既能溶解有机物又能溶解无机物 ,是一种良好的促溶剂 ,可将一些不溶于水的物质配制成水溶液。它的穿透能力很强可促使溶解于其中的药物渗入皮肤 故可用作渗皮吸收药物的促渗剂。

硫醚易氧化这一性质 ,具有一定的实用价值。例如。 , -二氯二乙硫醚 ,俗称芥子气(mustard gas) ,是一种持久的糜烂性毒剂 对皮肤有强烈腐蚀作用 ,沾在皮肤上可引起难以治愈的溃疡 ,其蒸气能透过衣服 ,伤害人的黏膜组织及呼吸器官 ,空气中达 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 5 分钟可致人死亡 , $0.001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 2 小时可使人失去战斗力。漂白粉(bleaching powder)可作为芥子气的解毒剂 ,其解毒原理就是漂白粉将芥子气氧化成为毒性较小的砜。



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物：

- | | |
|---|--|
| (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$
OH
$\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
CH_3
OH | 2) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
CH_2CH_3 OH |
| (3) CH_3
OH | (4) CH_2 $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| (5) CH_3 | (6) OH
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
CH_3 |
| (7) C_2H_5 OH
OH | (8) OH
CH_3 |
| (9) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ | (10) CH_3CH_2 O $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| (11) CH_3 CHCH_2CH_2
SH SH | (12) CH_3
CH_2SH |

2. 写出下列化合物的结构式：

- | | |
|-------------|-----------------------|
| (1) 3-戊醇 | (2) 2,3-二甲基-2,3-戊二醇 |
| (3) 2,3-丁二醇 | (4) 2,3-二甲基-3-乙基-1-戊醇 |
| (5) 环己基甲醇 | (6) 2-甲基-3-苯基-1-丙醇 |
| (7) 一萘酚 | (8) 2-甲基-6-乙基苯酚 |
| (9) 甲基异丙基硫醚 | (10) 2-乙氧基甲苯 |

3. 完成下列反应式或转变路径：

- (1) $\text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \underline{\hspace{2cm}} \xrightarrow{\text{无水 ZnCl}_2} \underline{\hspace{2cm}} \xrightarrow{-\text{HCl}} \underline{\hspace{2cm}}$
 OH
- (2) $\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \underline{\hspace{2cm}}$
 O
- (3) $\text{CH}_3 \quad \text{HC} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CHCH}_2\text{OH}$
 $\text{O} \quad \quad \quad \text{COOH}$

4. 怎样从含杂质的苯酚溶液中分离出苯酚？

5. 利用 Williamson 法制取苄基异丙基醚时,应选用什么原料？说明理由 并写出反应方程式。

6. 用化学方法鉴别下列各组化合物：

(1) 正丁醇、2-丁醇、2-丁烯-1-醇

(2) 苯甲醇、苯甲醚、对甲基苯酚

(3) 正丙醇、2-甲基-2-丁醇、甘油

7. 某化合物 A($C_5H_{12}O$)脱水可得 B(C_5H_{10}) ,B 可与溴水加成得到 C($C_5H_{10}Br_2$) ,C 与氢氧化钠的水溶液共热转变为 D($C_5H_{12}O_2$) ,D 在高碘酸的作用下最终生成乙醛和丙酮。试推测 A 的结构 ,并写出有关化学反应式。

(川北医学院 卿笑天)

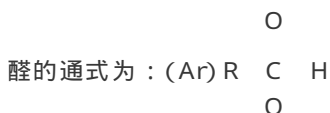
第八章 醛 酮 醌

醛、酮和醌类化合物中都含有羰基($\text{C}=\text{O}$,carbonyl group) ,它们统称为羰基化合物。羰基很活泼 ,易发生许多化学反应 ,因此是一类非常重要的化合物 ,在有机合成中常用作溶剂、香料、药物及制药的原材料 ,有些是生物代谢过程的中间体 ,具有显著的生理活性。

第一节 醛 酮

一、醛、酮的结构、分类和命名

羰基是醛(aldehyde)、酮(ketone)的官能团。



酮的通式为: (Ar) R - C - R (Ar)

—CHO 称为醛基 ,酮中的羰基称为酮基。

(一) 羰基的结构

在羰基中 ,碳和氧都采用 sp^2 杂化 ,碳的三个 sp^2 杂化轨道分别与氧及其他两个原子形成三个 σ 键 ,这三个 σ 键处于同一平面上 ,键角近似 120° 。碳原子上未杂化的 p 轨道与氧原子未杂化的 p 轨道平行重叠形成 π 键 ,并与三个 σ 键所在的平面垂直。在碳氧双键中 ,由于氧的电负性较大 ,成键电子云偏向氧 ,使氧带部分负电荷(δ^-) ,而碳带部分正电荷(δ^+) ,所以 ,羰基是一个极性的不饱和基团。如图 8-1 所示。

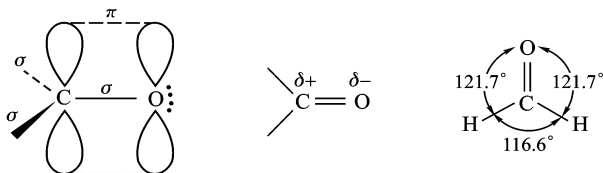
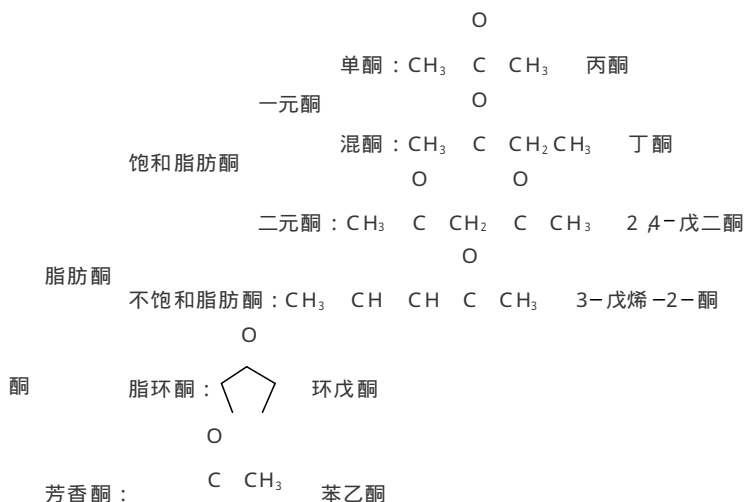
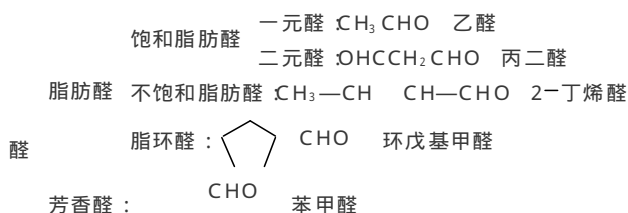


图 8-1 羰基的结构示意图

(二) 醛、酮的分类

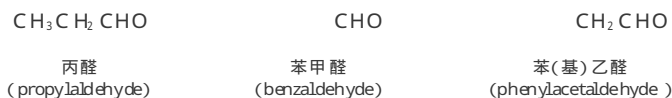
根据烃基结构的不同 ,可将醛、酮进行如下分类 :



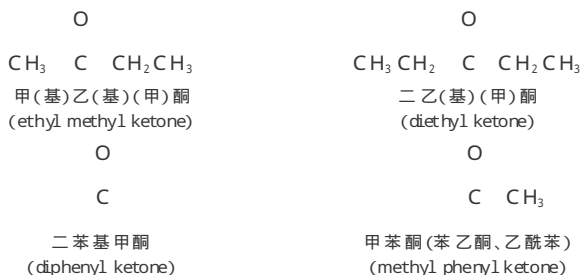
(三) 命名

1. 普通命名法

简单的醛、酮常采用普通命名法。脂肪醛按分子中含有的碳原子数称为“某醛”。芳香醛将芳基作为取代基 脂肪醛为母体命名。例如：

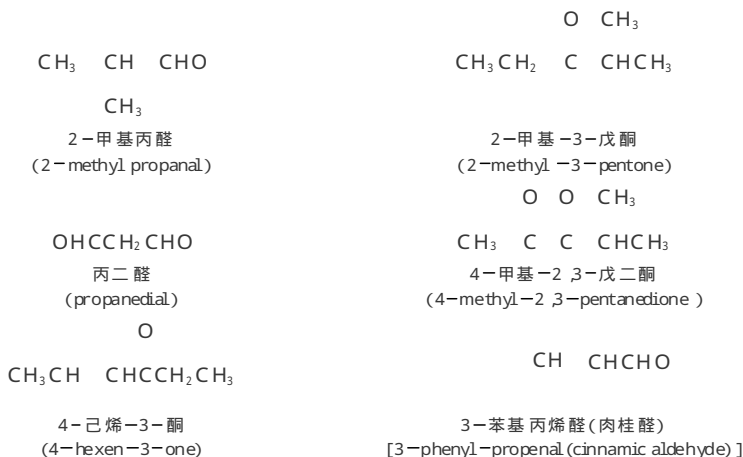


酮则按羰基所连接的两个烃基的名称来命名,通常将简单烃基放前,复杂烃基在后再加“甲酮”来命名,“基”和“甲”常省去。对于芳香酮,可称为某酰(基)苯。例如：

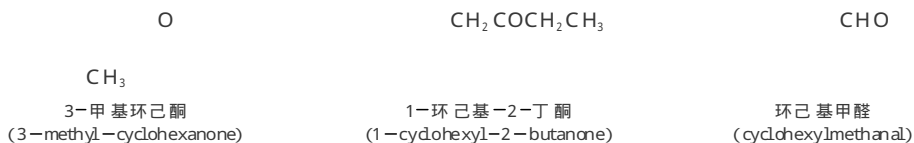


2. 系统命名法

对比较复杂的醛、酮应采用系统命名法。系统命名法是选择含有羰基的最长碳链作主链,醛类从醛基碳开始编号,醛基位置可不必标出;酮类从靠近羰基的一端给主链编号,表示酮基位置的数字写在母体名称之前,并在母体醛、酮名称前写出与主链相连的取代基位置及名称。不饱和醛、酮,应选择连有羰基和不饱和键在内的最长碳链作主链,并使羰基编号最小。芳香醛、酮是以脂肪醛、酮为母体,芳香烃基作取代基来命名。例如:



对于脂环酮,若羰基碳参与成环,则根据成环碳原子数称为环某酮;若羰基在环外,则将环当作取代基。例如:



问题 8-1 用系统命名法命名下列化合物:



二、醛、酮的物理性质

在常温下,除甲醛为气体外,低级脂肪醛、酮是液体,高级脂肪醛、酮和芳香酮是固体。低级醛带有刺鼻的气味,中级醛($\text{C}_6 \sim \text{C}_{13}$)则有果香味,常用于香料工业。

羰基是极性基,它使醛、酮成为极性分子。极性分子之间存在着偶极-偶极之间的相互作用,从而使醛、酮的沸点高于相对分子质量相近的烷烃和醚。但由于醛、酮分子中的氢均与碳相连,

不能与羰基氧形成氢键,因此它们的沸点又低于相对分子质量相近的醇和羧酸。低级醛、酮分子中羰基氧原子可与水分子中的氢原子形成氢键,可溶于水,市售的福尔马林(formalin)就是40%的甲醛水溶液。但随着相对分子质量增加,醛、酮在水中的溶解度逐渐降低,高级醛、酮微溶或不溶于水,而溶于一般有机溶剂中(见表8-1)。

表 8-1 一些醛、酮的物理性质

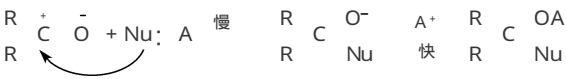
醛、酮名称	熔点/	沸点/	密度/g·cm ⁻³ 20	溶解度/g·L ⁻¹ 20
甲醛	-92	-21	0.815	550
乙醛	-121	20	0.781	溶
丙醛	-81	49	0.807	200
正丁醛	-99	76	0.817	40
丙烯醛	-88	52.5	0.841	溶
苯甲醛	-26	178	1.046	3.3
丙酮	-94	56	0.792	溶
丁酮	-86	80	0.805	353
2-戊酮	-78	102	0.812	几乎不溶
3-戊酮	-42	101	0.814	47
苯乙酮	20	202	1.026	微溶
二苯酮	48	306	1.098	不溶
环己酮	-16	156	0.942	微溶

三、醛、酮的化学性质

(一) 亲核加成反应机制

醛、酮分子中的碳氧双键与烯烃分子中的碳碳双键有相似之处,因此醛、酮也能够发生一系列加成反应。但是碳氧双键是极性基团,电子云偏向于氧,并且在羰基中碳原子与氧原子的活性不同,使得醛、酮的加成与烯烃的加成又有本质区别。

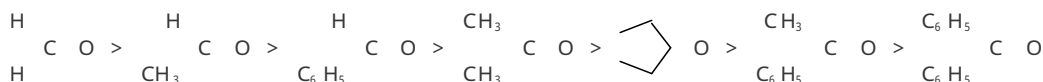
碳是 A 元素,碳负离子、碳正离子都比较难以生成,即使在反应过程中形成了,也较活泼而很快与别的试剂作用。然而氧原子有较大容纳负电荷的能力,可以形成比较稳定的具有八隅体结构的氧负离子。所以羰基的加成一般是亲核试剂中负离子或偶极负端首先进攻羰基带部分正电荷的碳原子,生成氧负离子中间体,然后再与试剂中带正电荷的部分结合,最终生成加成产物。这种由亲核试剂进攻所引起的加成反应称为亲核加成反应(nucleophilic addition reaction),反应通式如下:



醛、酮羰基的亲核加成反应是可逆反应。羰基亲核加成反应的活性大小,除了与亲核试剂的性质有关外,主要取决于羰基碳原子上连接的原子或原子团的电子效应和空间效应。当羰基碳原子上连有供电子的烷基时,羰基碳原子的正电性降低,不利于亲核试剂的进攻,加成反应速率减慢。立体因素对羰基活性的影响也很大,在加成反应过程中,羰基碳原子由原来 sp² 杂化的三

角形结构变成了 sp^3 杂化的四面体结构,因此当羰基碳原子所连原子或原子团的体积较大时,加成后基团之间就比较拥挤,使加成产生立体障碍,反应不易进行。

概括起来说,羰基碳原子上的正电性越大,亲核反应越易进行;羰基所连的烃基越多或体积越大,空间位阻也越大,反应越不易进行。因此亲核加成反应,醛一般比酮活泼。不同结构的醛、酮进行亲核加成时,反应活性次序为:

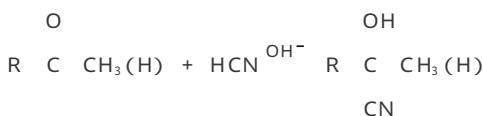


(二) 亲核加成反应

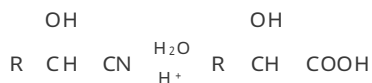
1. 与氢氰酸的加成

醛、脂肪族甲基酮和小于 8 个碳原子的环酮都能与氢氰酸加成,生成 α -羟基腈(又称为 α -氰醇, cyanohydrin),芳香酮则难发生反应,其原因是电子效应和空间位阻都不利于 CN^- 进攻羰基碳原子。

碱可催化该反应,加碱反应速率加快,而加酸反应速率明显减慢。这是因为氢氰酸是弱酸,加酸使 CN^- 离子浓度降低,而加碱可增加 CN^- 离子浓度。由此说明, CN^- 先参加反应,反应的速率取决于 CN^- 离子浓度的大小,这一步反应较慢,是决定整个反应速率的关键步骤。该反应如下:



生成的 α -羟基腈可进一步水解生成 α -羟基酸。

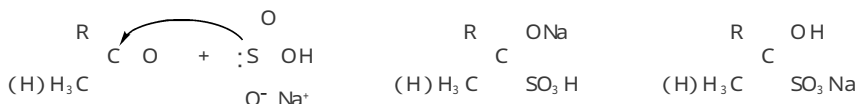


由于氢氰酸毒性大,易挥发,在实验室中,常用氰化钠或氰化钾加酸来代替氢氰酸。生成的 α -羟基腈比反应物醛、酮增多了—个碳原子,是有机合成中增长碳链的方法之一。

2. 与亚硫酸氢钠加成

醛、脂肪族甲基酮以及 8 个碳以下的环酮与饱和亚硫酸氢钠溶液(40%)作用,生成亚硫酸氢钠的加成物—— α -羟基磺酸钠。该加成产物溶于水,但不溶于饱和亚硫酸氢钠水溶液,故以白色晶体析出。芳香酮难与亚硫酸氢钠反应。

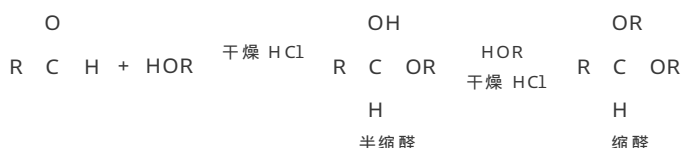
在加成时,由于亚硫酸氢根中的硫原子上有未成键电子对,可作为亲核试剂进攻羰基碳原子,生成磺酸盐。其反应机制表示如下:



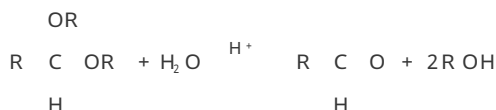
该反应可逆 加酸或碱(与稀盐酸或碳酸钠溶液共热时)可分解亚硫酸氢钠,使反应逆向进行,一羟基磺酸钠分解出原来的醛、酮。因此,常用此方法来分离或精制醛或酮。

3. 与醇加成

在干燥氯化氢的催化下 醛能和一分子醇发生亲核加成,生成半缩醛(hemiacetal)。半缩醛为一种羟基醚化合物,不稳定,可继续与一分子醇作用,脱去一分子水而生成缩醛(acetal)。



缩醛可看作是同碳二元醇的双醚(同碳二醚),性质与醚相似,它对碱性试剂及氧化剂稳定,但在稀酸溶液中,可水解生成原来的醛和醇。

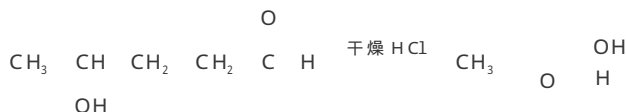


在有机合成中常利用这个性质来保护醛基,即先将醛转变成缩醛,然后再进行分子中其他基团的转化反应,最后再使缩醛水解而重新获得原来的醛基。

相同条件下 酮和醇生成半缩酮、缩酮的反应比较难发生,平衡偏向于反应物这一边。但采用特殊装置除去反应中生成的水,可使平衡向生成缩酮的方向移动。例如 酮与乙二醇在对甲基苯磺酸催化下,用苯或甲苯作除水剂,可得环状缩酮。在有机合成中,常利用生成环状缩酮来保护分子中的邻二醇羟基使其不被破坏,待反应结束后,再使邻二醇羟基结构复原。

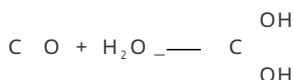


直链的半缩醛(酮)很不稳定,但对于 和 一羟基醛(酮)类化合物,其分子内的羟基与羰基加成所形成的五、六元环状半缩醛(酮)则比较稳定。糖类分子中就含有这种稳定的环状半缩醛(酮)和环状缩醛(酮)的结构,它们在糖化学中很重要。例如:

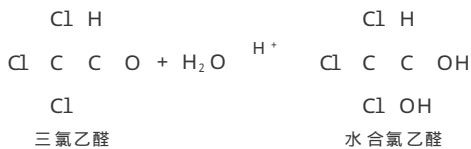


4. 与水加成

醛、酮可与水加成形成水合物,这是一个快速的可逆平衡。生成的水合物是一种偕二醇(同碳二元醇)化合物,一般极不稳定,很易失水,因此下列反应平衡主要偏向反应物一方。



如果羰基上连有可使羰基碳原子正电性增大的吸电子基团,则可以与水加成形成较稳定的水合物。例如,三氯乙醛分子中,由于三个氯原子极强的-*I*效应,使得羰基碳原子接受亲核试剂进攻能力增强,可以形成稳定的三氯乙醛水合物。三氯乙醛水合物又称水合氯乙醛(chloral hydrate)具有催眠镇静作用,是最早用于催眠的有机合成物,由于它比较安全,至今仍被许多国家定为法定药物。



5. 与氨的衍生物加成

氨分子中的一个氢被其他基团取代后的衍生物如:羟胺、肼、苯肼、2,4-二硝基苯肼、氨基脲等(可用 H₂N—Y 表示),可作为亲核试剂与羰基加成,加成产物极不稳定,立即失去一分子水,生成相当稳定的含有碳氮双键的化合物。此反应过程可简单表示如下:



从最终产物看,相当于酮、醛的羰基氧与氨衍生物氮上的氢之间脱掉一分子水,形成碳氮双键,所以该反应也称缩合反应(condensation reaction)。

反应所生成的肟、腙、苯腙、缩氨基脲等,大部分是固体,且具有一定熔点,此反应可用来鉴别醛、酮,所以氨的衍生物又常称为羰基试剂。尤其是2,4-二硝基苯肼,与醛、酮反应生成的2,4-二硝基苯腙为黄色结晶产物,用于鉴别醛、酮比较灵敏。醛、酮与氨的衍生物的加成产物在稀酸条件下可水解成原来的醛、酮,因此这些试剂又可用于分离、提纯醛和酮。醛、酮与氨的衍生物加成缩合产物的名称和结构式如表8-2所示。

表 8-2 氨的衍生物与醛、酮反应的产物

氨的衍生物名称和结构		加成缩合产物的结构和名称	
伯胺	H ₂ N—R	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{R} \\ \\ (\text{R})\text{H} \end{array}$	Schiff 碱 (Schiff alkali)
羟胺	H ₂ N—OH	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ (\text{R})\text{H} \end{array}$	肟 (oxime)
肼	H ₂ NNH ₂	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \\ \\ (\text{R})\text{H} \end{array}$	腙 (hydrazone)
苯肼	H ₂ NNH	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH} \\ \\ (\text{R})\text{H} \end{array}$	苯腙 (phenylhydrazone)

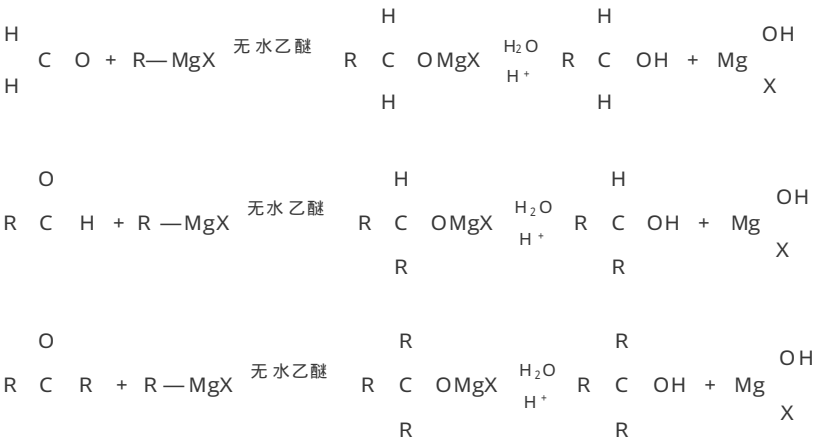
续表

氨的衍生物名称和结构	加成缩合产物的结构和名称
<div>2,4-二硝基苯肼</div> <div>$\text{H}_2\text{NNH}-\text{C}(\text{NO}_2)_2$</div>	<div>2,4-二硝基苯腙</div> <div>$(\text{R})\text{H}-\text{C}(\text{NO}_2)_2-\text{NHNH}-\text{C}(\text{NO}_2)_2$</div> <div>(2,4-dinitrophenylhydrazone)</div>
<div>氨基脲</div> <div>$\text{NH}_2\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$</div>	<div>缩氨基脲 (semicarbazone)</div> <div>$(\text{R})\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{NHNH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$</div>

羰基化合物与伯胺的加成缩合产物 *N*-取代亚胺 ($\text{C}=\text{N}-\text{R}$), 又称为 Schiff 碱。生物体内不少生化反应都与 Schiff 碱的形成与分解有关, 例如人眼所以能有视力的作用, 就是因为视觉细胞内存在的 11-顺-视黄醛 (11-*cis* retinal) 与视蛋白 (opsin) 中的氨基加成缩合反应, 形成具有亚胺结构的 Schiff 碱即视紫质 (rhodopsin)。当视紫质吸收光子后, 可导致 C_{11} 的顺式双键变成反式, 触发神经冲动, 由脑检出形成图像。

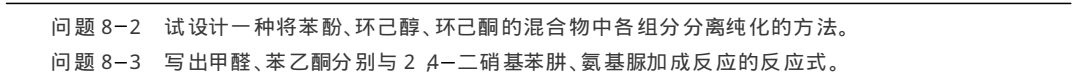
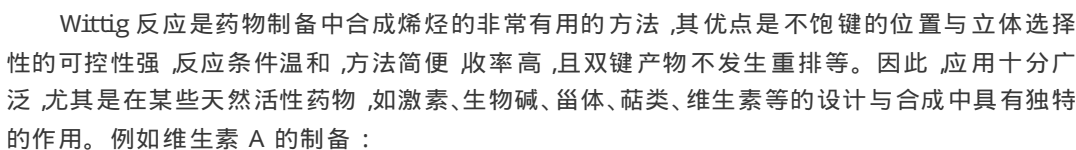
6. 加 Grignard 试剂

Grignard 试剂中, 碳镁键高度极化, 碳原子带部分负电荷, 是一种很强的亲核试剂, 能与不同类型的醛、酮进行亲核加成, 所得产物不需分离, 直接经酸水解得醇, 甲醛生成伯醇, 其他醛生成仲醇, 酮生成叔醇。此反应是实验室制备醇类最重要的方法之一。反应通式如下:



7. 加 Wittig 试剂

Wittig 试剂又称为磷叶立德 (phosphorus ylide), 是一种黄色结晶的中性内膦盐, 具有极强的亲核性, 能与醛、酮迅速发生加成反应。反应首先由 Wittig 试剂中的碳负离子进攻羰基碳原子, 发生亲核加成, 形成一个环状化合物。后者不稳定, 受热分解成氧化三苯基膦和烯烃, 是直接合成烯烃的常用方法。

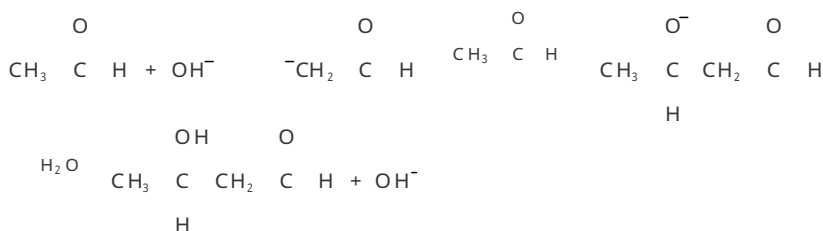


与醛、酮羰基相连的 α -碳原子上的氢,因受到羰基- I 效应和 π -超共轭效应的影响, $C-H$ 键极性增大,使得 α -氢原子具有一定的活泼性,在碱催化下,易解离成质子而离去, α -氢原子的解离显示出酸的性质, pK_a 约为 19~20,比乙炔($pK_a = 25$)的酸性强。

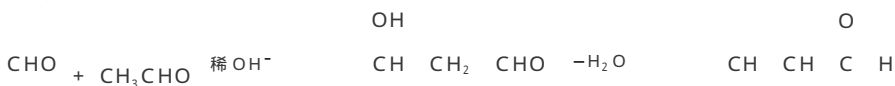
在稀碱作用下,含有 α -氢原子的醛可发生羟醛缩合反应,生成既含有醛基,又含有醇羟基的化合物—— β -羟基醛。因此该反应称为羟醛缩合反应或醇醛缩合反应(aldol condensation reaction)。羟醛缩合反应也是一种增长碳链的反应,反应的总结果是使主碳链增长两个碳原子。例如:



羟醛缩合反应的机制如下：



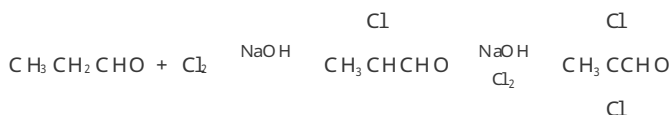
含有 α -氢原子的两种不同的醛发生羟醛缩合反应,可生成四种缩合产物的混合物,由于分离困难,实用意义不大。若用一种含 α -氢原子的醛作为亲核试剂,另一种不含 α -氢原子的醛作为羰基提供者,则可得到较单一的产物。



含有 α -氢原子的酮在碱催化下也能发生羟酮缩合反应,但酮的羟酮缩合反应比醛难。

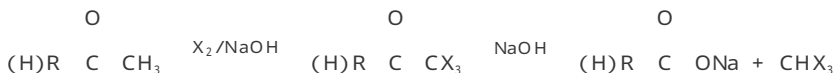
2. 卤代反应和卤仿反应

在碱催化下,醛、酮的 α -氢原子可被卤素(Cl_2 、 Br_2 、 I_2)取代,生成 α -多卤代醛、酮,例如：



此反应的特点是:即使所用的卤素量不足,也几乎不会生成部分 α -氢原子被取代的产物。这是因为醛、酮的一个 α -氢原子被卤代后,由于受卤原子 $-I$ 效应的影响, α -氢原子的酸性增强,在碱作用下更易离去,有利于进行第二次卤代。若有第三个 α -氢原子存在,则会生成 α -三卤代物。

三卤代醛、酮,由于受到三个卤原子极强的吸电子诱导($-I$)效应的影响,使得羰基碳原子的正电性增强。在碱溶液中羰基易被 OH^- 进攻,进而使碳碳键发生断裂,生成卤仿和少一个碳原子的羧酸盐。



上述反应过程可归纳为：



由于反应过程中有卤仿生成,所以常把乙醛或甲基酮这类具有三个 α -氢原子结构的化合物与次卤酸钠的碱性溶液作用生成三卤甲烷的反应称为卤仿反应(haloform reaction)。如用 I_2 的 NaOH 溶液作为反应试剂,生成的碘仿是一种有特殊气味的黄色结晶,该反应称为碘仿反应(iodoform reaction)。

碘仿反应可用来鉴别乙醛和甲基酮化合物,此外具有 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{R})\text{OH}$ 结构的醇也能发生卤

仿反应

仿反应,也可用碘仿反应作为定性鉴别。

问题 8-4 分别写出丙醛在碱催化下羟醛缩合的产物, 甲醛与等物质的量苯乙酮在碱催化下羟醛缩合的产物。

问题 8-5 下列化合物中, 哪些可以发生碘仿反应:

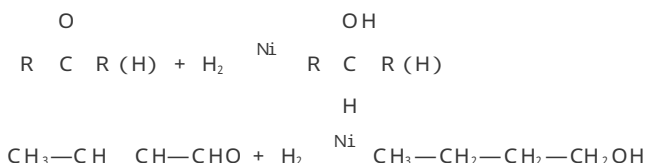
- (1) 乙醇 2) 1-丙醇 3) 异丙醇 4) 2-丁醇
(5) 丙醛 (6) 苯乙酮 (7) 3-戊酮 (8) 甲基环己基甲酮

(四) 还原反应

醛、酮分子中的羰基可以被还原, 但所用的还原剂不同, 生成的产物也不同。

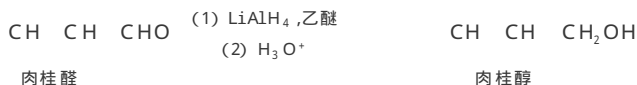
1. 催化加氢

在金属铂、镍和钯催化下, 醛、酮与氢气作用, 可以把羰基还原成醇羟基。醛加氢还原为伯醇, 酮加氢还原成仲醇。若分子中有其他不饱和基团, 将同时被还原。



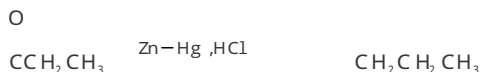
2. 用金属氢化物还原

醛或酮也可被金属氢化物还原成相应的醇。常用的金属氢化物有氢化铝锂(LiAlH_4), 氢硼化钠(NaBH_4)等。这些金属氢化物是一类有选择性的化学还原剂, 只将羰基还原成羟基, 而不影响分子中的碳碳双键和三键。氢化铝锂极易水解, 反应要在绝对无水条件下进行。氢硼化钠不与水和醇作用, 可在水和醇溶液中使用。



3. Clemmensen 还原法

采用锌汞齐和浓盐酸与醛或酮一起回流, 可将羰基还原成亚甲基, 此反应叫做 Clemmensen 还原。此法只适合对酸稳定的化合物。例如:



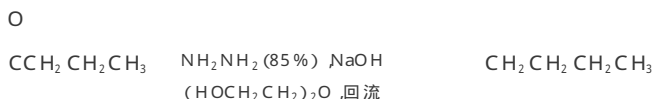
4. Wolff-Kishner 还原法

对酸不稳定但对碱稳定的醛或酮的还原采用 Wolff-Kishner 还原法: 醛或酮与肼反应生成腙, 腙在碱性条件下受热分解, 放出氮气, 生成烃。



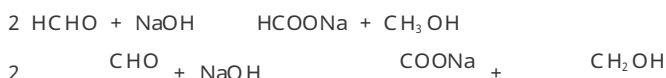
1945 年, 我国化学家黄鸣龙对上述方法进行了创造性改进: 将醛、酮、 NaOH 、85% 水合肼一同放在一种高沸点水溶性溶剂中(如: 二缩乙二醇, $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, 沸点为 245°C)加热回流,

反应可在常压下进行,此法被称为 Wolff-Kishner-黄鸣龙还原法。



(五) Cannizzaro 反应

在浓碱作用下,不含 α -氢原子的醛可发生分子之间的氧化还原反应,一分子醛被氧化成羧酸盐,另一分子醛被还原成醇。这种在同种分子间,同时进行着两种性质完全相反的反应称为 Cannizzaro 反应。例如:



问题 8-6 下列化合物中,哪些能发生 Cannizzaro 反应?

- (1) 戊基甲醛 (2) 2-甲基-2-苯基丙醛 (3) 3-甲基丁醛
(4) 苯乙醛 (5) 2,2-二甲基丁醛

(六) 醛、酮的鉴别反应

1. 与弱氧化剂反应

醛、酮的化学性质在以上许多反应中基本相同,但在氧化反应中却有较大差别。醛基上的氢对氧化剂比较敏感,极易被氧化。一些弱氧化剂如 Tollens 试剂、Fehling 试剂能将醛氧化成羧酸,而酮不被氧化。酮只有在剧烈条件下才被氧化,发生碳链断裂,生成含碳原子数目较少的羧酸混合物。因此可用弱氧化剂来鉴别醛、酮。

Tollens 试剂由氢氧化银和氨水配成,是一种无色银氨配合物溶液。其中 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 起氧化剂作用被还原成金属银,附着在管壁上形成光亮的银镜(否则生成灰黑色沉淀),故此反应又称银镜反应。



Fehling 试剂是由硫酸铜和酒石酸钠的碱溶液混合而成, Cu^{2+} 作为弱氧化剂,可把脂肪醛氧化成羧酸,而 Cu^{2+} 被还原生成砖红色的氧化亚铜沉淀。苯甲醛不能与 Fehling 试剂发生反应,因此可用 Fehling 试剂鉴别脂肪醛和苯甲醛。



2. 与 Schiff 试剂反应

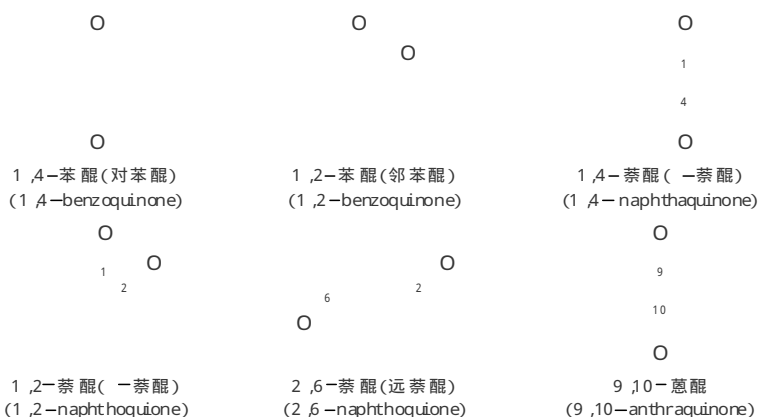
在粉红色的品红溶液中通入二氧化硫,直至溶液的红色刚好消失为止,所得的无色溶液称为品红亚硫酸试剂,又称 Schiff 试剂。醛与 Schiff 试剂作用显紫红色,酮则不显色,可用于鉴别醛、酮。醛与 Schiff 试剂作用后的紫红色溶液里加入浓硫酸,甲醛不褪色,而其他醛紫红色要褪去,这可用作甲醛与其他醛的鉴别。

第二节 醌

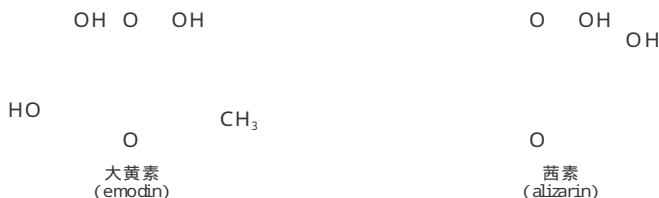
一、醌的结构和命名

醌(quinone)是具有共轭体系的环己二烯二酮类化合物,常见的醌类化合物有:苯醌、萘醌和蒽醌及其衍生物。苯醌有对位和邻位两种异构体,无间位苯醌。

醌类化合物的命名是以苯醌、萘醌为母体,两个羰基的位置用阿拉伯数字标明,也可用邻、对、远、等标明。例如:



所有醌型结构的化合物通常都具有颜色。对位醌多为黄色,邻位醌多为红色或橙色。自然界中许多花色素、天然染料和生物体内的部分辅酶都具有醌型结构。如中药大黄中的有效成分大黄素,从茜草中分离出来的红色染料茜素,脂溶性的辅酶 Q、维生素 K 都含有醌型结构。



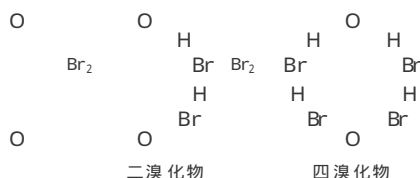
二、醌的化学性质

从结构来看,醌类化合物具有 α, β -不饱和二酮结构,没有芳香性。苯醌分子中具有两个羰基,两个碳碳双键,它既可发生羰基反应,又可发生碳碳双键反应。由于具有共轭双键,因此也可发生 1,4-加成,并且二元酚与醌可通过氧化还原反应互相转化。

(一) 加成反应

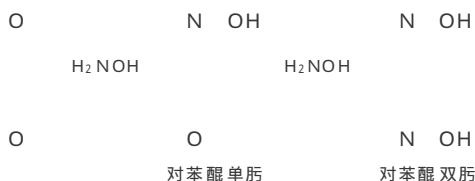
1. 烯键的加成反应

醌中的碳碳双键可以与卤素(Cl_2 、 Br_2)等亲电试剂发生加成,例如:



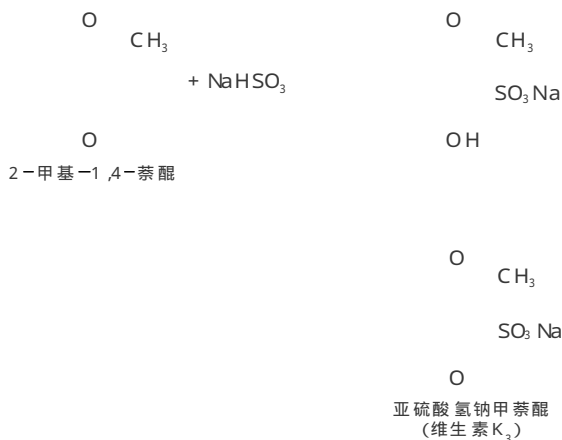
2. 羰基的加成反应

对苯醌的羰基可与一些亲核试剂发生加成反应,例如与羟胺反应,可生成单肟和双肟。



3. 1,4-加成反应

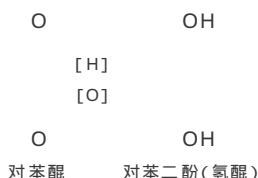
对苯醌可与亲核试剂发生共轭 1,4-加成反应,例如 2-甲基-1,4-萘醌可与亚硫酸氢钠发生加成,产生烯醇结构,然后互变成酮式结构。加成的总结果相当于对 2-甲基-1,4-萘醌的 2,3 位双键进行加成,生成亚硫酸氢钠甲萘醌。



维生素 K 是一类具有凝血作用的维生素的总称,其基本结构为 1,4-萘醌。在研究维生素 K₁、K₂ 及其衍生物的化学结构与凝血作用关系时,发现 2-甲基-1,4-萘醌具有更强的凝血能力,但由于 2-甲基-1,4-萘醌难溶于水,因此在医药上把它制成易溶于水的亚硫酸氢钠甲萘醌(即维生素 K₃)使用。

(二) 氧化还原反应

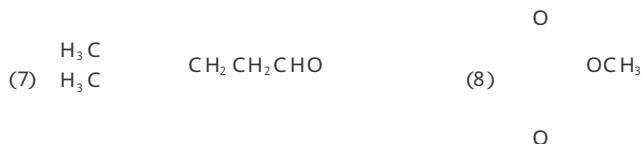
对苯醌与对苯二酚可以通过还原与氧化反应互相转变。在亚硫酸水溶液中,对苯醌对位的两个氧原子上可各加一个氢,即经 1,6-加氢作用,对苯醌被还原成对苯二酚(又称氢醌),这是对苯二酚氧化反应的逆反应。



在电化学上 利用醌-氢醌之间的氧化还原性质 ,制成醌氢醌电极 ,可用于测定溶液的 pH。

习 题

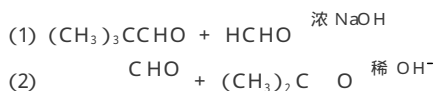
1. 用 IUPAC 法命名下列化合物。

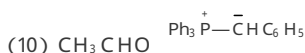
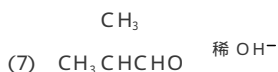
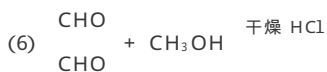
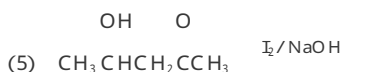


2. 写出下列化合物的结构式：

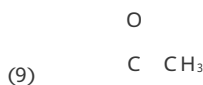
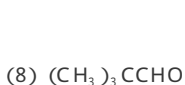
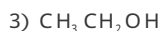
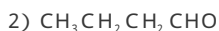
- (1) 间羟基苯乙酮 2) 苯基苄基甲酮 3) 丁酰苯
 (4) -氯代丁醛 (5) 甲醛苯腙 (6) 2-乙基-1,4-萘醌
 (7) 3-苯丙烯醛 (8) 3-(间羟基苯基)丙醛

3. 写出下列反应的主要产物：

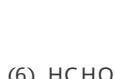
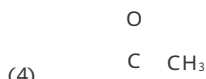




4. 下列化合物中,哪些化合物可与饱和 NaHSO_3 加成?哪些化合物能起碘仿反应?哪些化合物两种反应均能发生?



5. 按亲核加成反应活性次序排列下列化合物:



6. 用化学反应方程式表示下列反应:

(1) 环己酮与羟胺的缩合反应

(2) 异丙醇与碘的氢氧化钠溶液反应

(3) 2-丁烯醛用铂催化加氢

(4) 丁醛在稀碱溶液中,然后加热

(5) 丙醛与乙二醇,干燥 HCl 催化

7. 用化学方法鉴别下列各组化合物:

(1) 乙醇、正丙醇、丙酮

(2) 甲醛、乙醛、丙醛、苯乙酮

(3) 苯甲醛、苯乙醛、丙酮

(4) 2-戊酮、3-戊酮、环己酮

8. 由指定原料(其他试剂任选)合成目标化合物:

(1) 乙醇 乳酸

(2) 丙醇 2-甲基-2-戊烯-1-醇

(3) 甲醛,乙醛 季戊四醇

9. 有甲、乙、丙三种化合物。甲和乙均与苯肼有反应,而丙无反应;甲能与 Fehling 试剂反应,而乙和丙则不

能 ;只有丙能与碘的碱溶液作用产生碘仿。试推测甲、乙、丙各为哪一类化合物 ?

10. 某化合物 A 分子式为 $C_5H_{10}O$ 能与羟胺反应 ,也能发生碘仿反应。 A 催化氢化后得化合物 B($C_5H_{12}O$)。 B 与浓硫酸共热得主要产物 C(C_5H_{10}) ,化合物 C 没有顺反异构现象。试推测 A 的结构式。

11. 分子式为 $C_8H_{14}O$ 的化合物 A ,它既可以使溴水褪色 ,也可与苯肼反应生成苯腙。 A 经氧化生成一分子丙酮和另一化合物 B ,B 具有酸性且能与碘的 NaOH 溶液反应生成一分子碘仿和一分子丁二酸二钠。推测化合物 A 和 B 的结构。

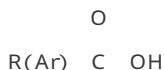
(四川大学 罗 娟)

第九章 羧酸及其衍生物

分子中含有官能团——羧基($-\text{COOH}$)的有机化合物称为羧酸。羧基中的羟基被其他原子或原子团取代后形成的化合物,称为羧酸衍生物。在自然界中,羧酸常以游离态、盐或其衍生物广泛存在于动植物中。许多羧酸及其衍生物是动植物代谢的中间产物;有些参与动植物的生命过程,有些具有强烈的生物活性,能防病治病,有些是工农业和医药工业的重要原料。

第一节 羧 酸

羧酸(carboxylic acid)的官能团是羧基(carboxyl group),除甲酸外,都可以看作是烃分子中的氢原子被羧基取代的衍生物,其结构通式可表示为:

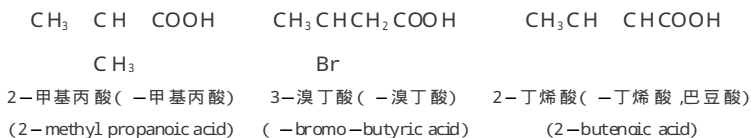


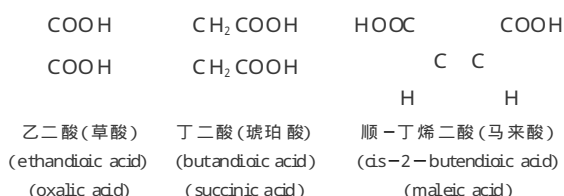
一、羧酸的分类和命名

根据羧基相连的烃基种类不同,羧酸可分为脂肪酸、脂环酸和芳香酸;依据羧酸分子中羧基数目不同,分为一元酸、二元酸和多元酸;按照烃基饱和程度不同,分为饱和酸和不饱和酸;不饱和酸又可分为烯酸和炔酸。

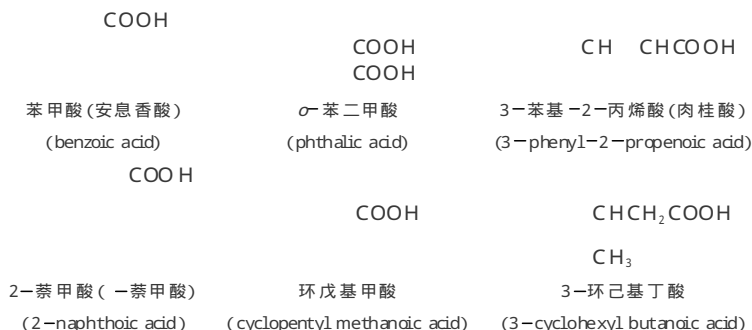
羧酸的名称常用“俗名”,一些俗名往往是由其来源而得,如甲酸可从蚂蚁分泌物中得到故称蚁酸,从酿制醋得到的乙酸称醋酸。许多羧酸的俗名用得很普遍,如软脂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、富马酸(延胡索酸)、肉桂酸、巴豆酸和琥珀酸等。

羧酸的系统命名法与醛相同。选择含有羧基的最长碳链作主链,按主链所含碳原子数目称为某酸,从羧基碳原子开始用阿拉伯数字标明取代基和不饱和键的位置,取代基的位次和不饱和键的位次写在某酸之前。简单的羧酸,也常用希腊字母标明取代基、 $\text{C}=\text{C}$ 键或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的位置,即从羧基相邻碳原子开始编号为1,依次为2、3、...等,将编号字母写在母体名称前面。脂肪族二元酸的命名是选择含有两个羧基的最长碳链做主链,称为某二酸。例如:

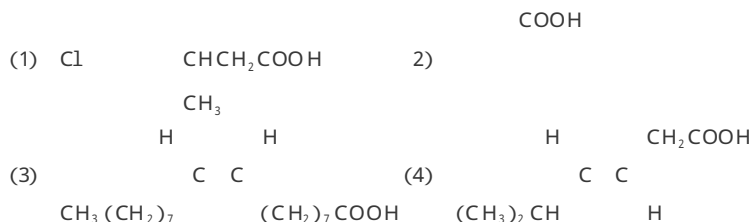




命名含脂环和芳环的羧酸时,以脂环和芳环作取代基,脂肪酸作母体。例如:



问题 9-1 命名下列化合物:



问题 9-2 写出下列化合物的构造式:

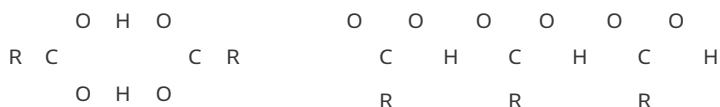
- (1) 琥珀酸 (2) 巴豆酸 (3) 肉桂酸 (4) 硬脂酸

二、羧酸的物理性质

含 1~9 个碳原子的直链饱和一元羧酸,常温下为液体,具有强烈的刺鼻气味或恶臭。高级饱和脂肪酸常温下为蜡状无味固体。脂肪二元酸和芳香酸常温下为晶体。

一元脂肪酸随碳原子数增加,水溶性降低。低级羧酸可与水混溶,5~10 个碳原子的一元脂肪酸和芳香酸微溶于水,高级一元酸不溶于水,但能溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂。多元酸的水溶性大于相同碳原子的一元酸。

羧酸的沸点随着相对分子质量的增加而升高。羧酸的沸点比相对分子质量相近的醇的沸点高得多。例如,甲酸的沸点(100.5)比相对分子质量相同的乙醇的沸点(78.3)高;乙酸的沸点(118)比丙醇的沸点(97.2)高。这是因为羧酸分子通过氢键缔合成二聚体或多聚体(甲酸、乙酸在气态时都保持双分子聚合状态),而且氢键又比醇中氢键牢固。



饱和一元羧酸的熔点随碳原子数的增加而呈锯齿形上升。熔点曲线的锯齿状表现出偶数碳原子羧酸的熔点比它前后相邻两个奇数碳原子同系物羧酸的熔点高。这可能是偶数碳原子羧酸分子比奇数碳原子羧酸分子有较好的对称性,在晶体中排列得更紧密,所以熔点就高。某些羧酸的理化常数如表 9-1 所示。

表 9-1 某些羧酸的理化常数

名 称		结构式	沸点 /	熔点 /	溶解度 /g·L ⁻¹	p K _a
甲酸(蚁酸)	methanoic acid	HCOOH	100. 5	8. 4		3. 77
乙酸(醋酸)	acetic acid	CH ₃ COOH	118	16. 6		4. 76
丙酸(初油酸)	propanoic acid	CH ₃ CH ₂ COOH	141	-22		4. 88
丁酸(酪酸)	butanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	162. 5	-4. 7		4. 82
异丁酸	isobutyric acid	(CH ₃) ₂ CHCOOH	154. 4	-47	218	4. 85
己酸(羊油酸)	hexanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	205	-1. 5	9. 68	4. 85
庚酸(毒水芹酸)	heptanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH	223. 5	-11		4. 89
辛酸(羊脂酸)	octanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	237	16	0. 7	4. 85
十六酸(软脂酸)	hexadecic acid	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH		62. 9	不溶	
十八酸(硬脂酸)	octadecic acid	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH		70	不溶	6. 37
丙烯酸	propenoic acid	CH ₂ =CHCOOH	141	13		4. 26
3-丁烯酸	3-butenic acid	CH ₂ =CHCH ₂ COOH	163	-39		4. 35
3-苯基丙烯酸 (肉桂酸)	cinnamic acid	C ₆ H ₅ CH =CHCOOH		133	不溶	4. 44
乙二酸(草酸)	oxalic acid	HOOC—COOH	> 100(升华)	189	86	1. 46 4. 40*
丙二酸	propane diacid	HOOCCH ₂ COOH		135	735	2. 80 5. 85*
丁二酸(琥珀酸)	butane diacid	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	235(失水)	185	58	4. 17 5. 64*
己二酸	hexane diacid	HOOC(CH ₂) ₄ COOH		151	15	4. 33 5. 52*
苯甲酸(安息香酸)	benzoic acid	C ₆ H ₅ COOH	249	121. 7	3. 4	4. 17
苯乙酸	phenyl acetic acid	C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	265	78	16. 6	4. 31
邻甲基苯甲酸	o-methyl benzoic acid	o-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	259	106	1. 2	3. 89
间甲基苯甲酸	m-methyl benzoic acid	m-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	263	112	1. 0	4. 28
对甲基苯甲酸	p-methyl benzoic acid	p-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	275	180	0. 3	4. 35

* 所给为 p K_{a2}

问题 9-3 按沸点由低到高排出下列化合物的顺序：

(1) 甲酸 (2) 乙醚 (3) 乙醇 (4) 乙酸

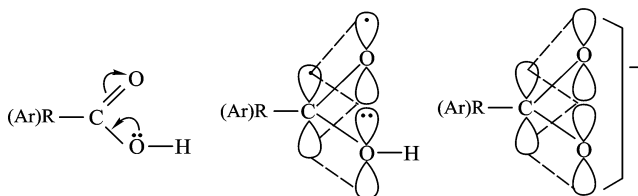
问题 9-4 按熔点由低到高排出下列化合物的顺序：

(1) 乙酸 (2) 丙二酸 (3) 丁二酸 (4) 丙酸

三、羧酸的结构和化学性质

(一) 羧酸的结构

羧酸分子中的羧基碳原子为 sp^2 杂化, 3 个杂化轨道分别与两个氧原子和烃基碳原子(甲酸除外)形成的 3 个 σ 键, 在同一平面上, 键角约为 120° 。羧基碳原子未杂化的 p 轨道与两个氧原子的 p 轨道平行重叠形成 p- 共轭体系, 可用下式表示:



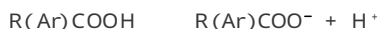
由于 p- 共轭使羧基碳原子上 3 个 σ 键键长平均化。X 射线衍射证明, 在甲酸分子中 C=O 双键键长为 123 pm, 较醛、酮分子中的羰基键长(122 pm)有所增长, 而 C—O 键长(136 pm)较醇中碳氧键(143 pm)短。当甲酸羧基中的氢原子解离后, 羧基负离子中的 p- 共轭作用更强, 负电荷平均分配在两个氧原子上, 因而 C—O 键长完全平均化, 都是 127 pm, 没有双键与单键的差别。

(二) 羧酸的化学性质

由于羧基中 p- 共轭效应的影响, 降低了羧基碳原子的电正性, 从而使羧基中碳氧双键活性较低而不发生类似醛、酮的亲核加成反应; 羧基中的羟基氢活性较醇羟基氢活性大; 又由于羧基的吸电子作用, 使羧酸中的 $-H$ 具有一定活性。

1. 酸性

羧酸具有酸性, 在水中解离成稳定的氢离子和羧酸根负离子。

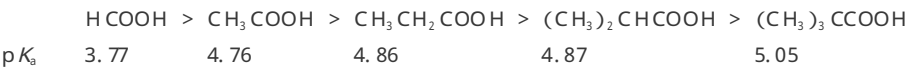


羧基上的氢解离后, 负电荷通过 p- 共轭平均分布在羧酸根上, 使羧酸根能量降低而稳定, 所以羧酸的水溶液显酸性。常见一元羧酸 pK_a 为 3~5, 比碳酸($pK_a = 6.5$)酸性强, 但仍为弱酸。

羧酸的酸性强弱取决于电离后生成的酸根负离子的稳定性, 凡能使羧基电子云密度降低的基团(-I 效应), 即有利于负电荷分散的取代基, 如碳碳双键、三键, 卤素, 羟基, 羰基, 硝基等, 将使羧基负离子更稳定, 则酸性增强, 反之, 酸性则减弱。取代基对酸性强弱的影响与取代基的性质、数目以及和羧基的相对位置有关。以卤素为例, 说明如下:

	FCH ₂ COOH > ClCH ₂ COOH > BrCH ₂ COOH > ICH ₂ COOH			
pK_a	2.67	2.87	2.90	3.16
	CH ₃ COOH < ClCH ₂ COOH < Cl ₂ CHCOOH < Cl ₃ CCOOH			
pK_a	4.76	2.87	1.36	0.63
	CH ₃ CH ₂ CHCOOH > CH ₃ CHCH ₂ COOH > CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH			
	Cl	Cl	Cl	
pK_a	2.86	4.06	4.52	

甲酸分子中的氢原子被烷基取代后,由于烷基的 + I 效应和超共轭效应的作用,使酸根负离子稳定性降低,酸性减弱,所以脂肪族一元羧酸中,甲酸的酸性最强。例如:



苯甲酸分子中的苯基既是吸电子基团(− I 效应),又是供电子基团(+ C 效应),这两种效应的作用方向相反,但由于 + C 效应大于 − I 效应,成键电子云稍向羧基偏移,因此苯甲酸的酸性比甲酸弱,但比其他脂肪族饱和一元羧酸强。

取代苯甲酸的酸性强弱除与电子效应相关外,还与立体效应相关。邻位取代苯甲酸不论取代基是吸电子基团还是供电子基团,它的酸性都强于对位取代和间位取代的苯甲酸。这是由于邻位基团的存在造成空间拥挤而使羧基与苯环的共平面性被削弱,从而使苯环的供电共轭效应减弱,因此酸性较强。取代苯甲酸的 $\text{p}K_\text{a}$ 见表 9-2。

表 9-2 取代苯甲酸的 $\text{p}K_\text{a}$

取代基	<i>o</i> 位	<i>m</i> 位	<i>p</i> 位
H	4.20	4.20	4.20
OCH ₃	4.09	4.09	4.47
CH ₃	3.91	4.27	4.38
F	3.27	3.86	4.14
OH	2.98	4.08	4.57
Cl	2.92	3.83	3.97
I	2.86	3.85	4.02
Br	2.85	3.81	3.97
NO ₂	2.21	3.49	3.42

从表 9-2 还可以看出:由邻、对位定位基取代的苯甲酸,其间位取代物(间甲基苯甲酸)的酸性比对位取代物(对甲基苯甲酸)的酸性强。而间位定位基取代的苯甲酸,其间位取代物(间硝基苯甲酸)的酸性比对位取代物(对硝基苯甲酸)的酸性弱。这是由于硝基在对位时,− I 和 − C 效应都使酸根负离子稳定,而在间位时只有 − I 效应使酸根负离子稳定。

问题 9-5 试解释间甲基苯甲酸的酸性比对甲基苯甲酸强。

二元羧酸的酸性与两个羧基的相对距离和在空间的相对位置有关。二元羧酸解离是分两步进行的,第一步电离受另一个羧基 − I 效应的影响,两个羧基相距越近影响越大,因此二元羧酸的酸性大于相应一元羧酸;电离后的酸根负离子对第二个羧基有 + I 效应,因此第二个羧基氢比较难解离,所以低级二元酸的 $\text{p}K_\text{a}_2 > \text{p}K_\text{a}_1$ (见表 9-1)。

羧酸能与 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 和 NaOH 等反应生成盐。与 NaHCO_3 反应放出 CO_2 ,利用该反应可以鉴别、分离苯酚和羧酸。



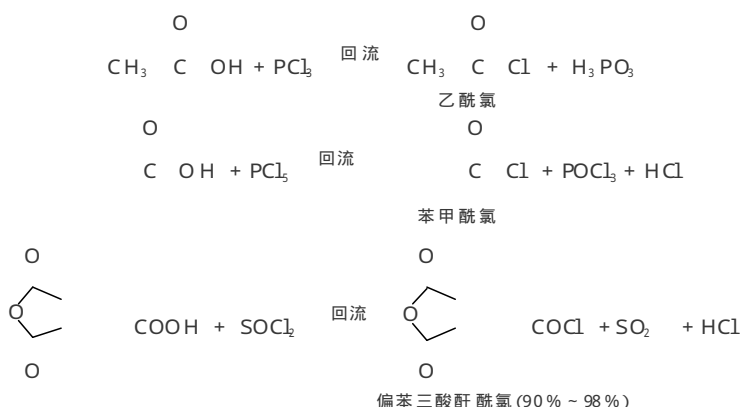
医药工业上常将水溶性差的含羧基的药物转变成易溶于水的碱金属的羧酸盐,以增加其水溶性。如含有羧基的青霉素和氨苄青霉素水溶性极差,转变成钾盐或钠盐后水溶性增大,便于临床使用。许多羧酸盐在工业、农业、医药卫生领域里被广泛应用,如表面活性剂(硬脂酸钠、硬脂酸钾等)、杀菌剂和防霉剂(琥珀酸铜、苯甲酸钠等)等。

问题 9-6 解释丁烯二酸第一羧基解离常数是顺式大于反式,第二羧基解离常数是反式大于顺式。

2. 羧酸衍生物的生成

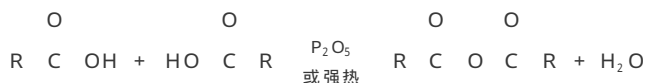
羧酸分子中羧基上的羟基被其他原子或原子团取代生成的化合物,称为羧酸衍生物(derivatives of carboxylic acid),它们是酰卤、酸酐、酯和酰胺。

(1) 酰卤的生成 羧酸可与 PX_3 、 PX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)、 SOCl_2 反应生成酰卤(acyl halide or acid halide)。

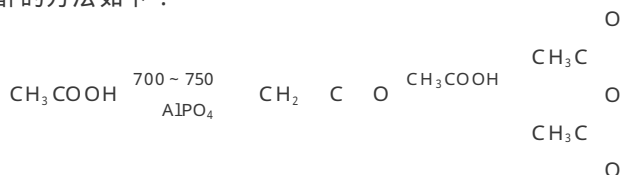


SOCl_2 是制备酰氯常用的试剂,因为该反应中除产物酰氯外,副产物都是气体,很易从反应体系中逸出,过量低沸点的 SOCl_2 可通过蒸馏除去,得到的酰氯纯度高。卤化剂选用 PX_3 或是 PX_5 ,取决于产物与反应物、副产物是否便于分离。如制备苯甲酰氯时不能用 PCl_3 ,因为苯甲酰氯的沸点与亚磷酸的沸点相近,因此 PCl_5 适用于制备沸点低的酰氯。

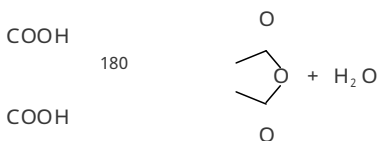
(2) 酸酐的生成 羧酸在加热或脱水剂如 P_2O_5 、 CH_3COCl 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和二环己基碳二亚胺等作用下,羧基间失水生成酸酐(acid anhydride)。



工业上制备醋酐的方法如下:

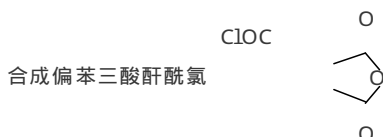


四碳和五碳二元酸加热分子内失水生成环状酸酐。如邻苯二甲酸酐可由邻苯二甲酸加热得到。

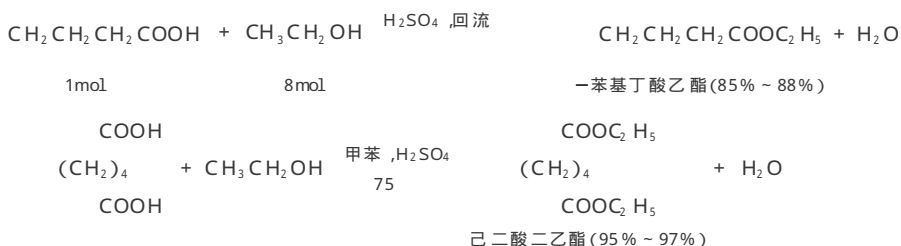


酸酐的结构特征是分子中含有 $\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{O} \quad \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ (酐键)。

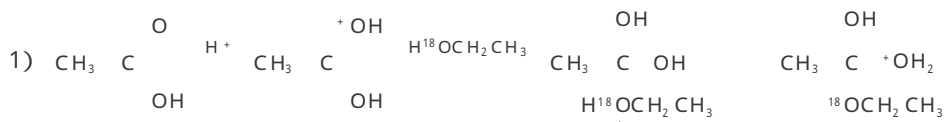
问题 9-7 偏苯三酸酐是合成牙科材料——偶联剂 4-META 的原料之一。试以苯为原料,其他试剂任选,

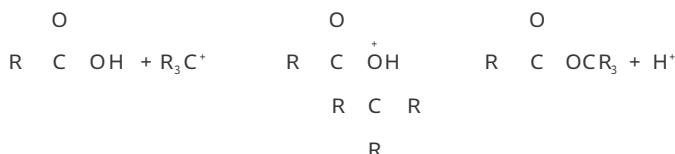
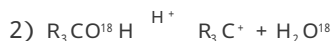


(3) 酯的生成 羧酸与醇在无机酸催化下加热失水生成的化合物称为酯(ester)。由有机酸和醇直接生成酯的反应称为酯化反应(esterification)。这个反应是可逆的,反应速率非常慢,需要在强酸(如浓硫酸)催化(脱水或提高羰基活性)下加热进行。实验室制备酯时,为了提高收率,通常是加入过量价廉的酸或醇,也可以将低沸点的酯从反应器中蒸出。工业上为了提高酯的收率,常采用恒沸法或加脱水剂以除去反应中产生的水,使化学平衡向有利于酯生成的方向移动,因而收率特别高。



酯化反应中 醇提供氢还是提供羟基生成水?同位素标记法证实:不同类型的醇生成酯的机制不同,因此酯化反应生成的水中氢的来源也不同。羧酸与伯醇和绝大多数仲醇反应生成酯是醇脱氢,羧酸脱羟基;与叔醇反应时则是醇脱羟基,羧酸脱氢。





按照上述反应机制,两种类型反应的中间体和都是四面体结构,比反应物的空间位阻大,因此不论醇或羧酸,在反应中心附近有较大的烃基存在时,都会使酯化反应速率变慢,甚至不反应。其活性顺序如下:

醇 $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ\text{醇} > 2^\circ\text{醇} > 3^\circ\text{醇}$

酸 $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$

O

从结构上看,酯是由酰基和烃氧基所构成, $\text{C} = \text{O}$ 是酯的官能团。

(4) 酰胺的生成 羧酸与氨或胺反应生成羧酸的铵盐,然后将铵盐加热失水得到酰胺(amide)。

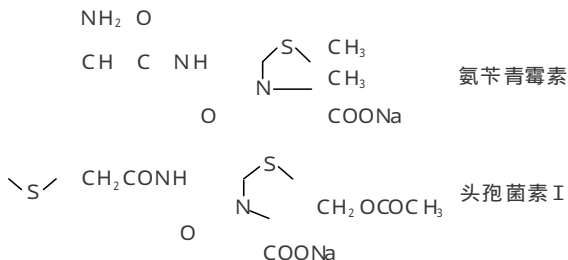


酰卤、酸酐和酯进行氨解,也可以得到酰胺。酰胺是一种很重要的化合物,很多药物和化工产品的分子中都含有酰胺键($\text{C} = \text{N}$)。



问题 9-8 羧酸与醇生成酯的反应中,浓 H_2SO_4 起什么作用?

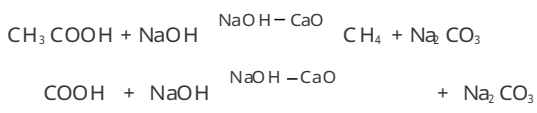
问题 9-9 氨苄青霉素和头孢菌素的结构式如下,试标出分子中的酰胺键、酯键、羧基和手性碳。



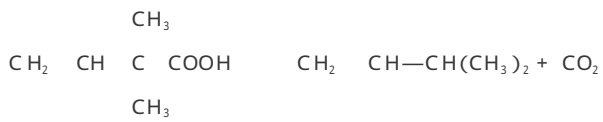
3. 羧酸的脱羧反应

羧酸失去羧基放出 CO_2 的反应称为脱羧反应(decarboxylation)。饱和一元酸对热稳定,通

常不发生脱羧反应。但在特殊条件下,如成钠盐后与碱石灰(NaOH-CaO)混合加强热也能失去羧基放出CO₂,生成少1个碳原子的烃。



若脂肪酸的 位上有吸电子基团(如硝基、卤素、酰基、氰基和 C—C 键等),脱羧反应较易发生。



生物体内的脱羧反应是在脱羧酶的催化下进行的。

问题 9-10 按由易到难的顺序排出下列化合物的脱羧顺序：

$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 (1)

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{COOH}$
 (2)

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 (3)

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 (4)

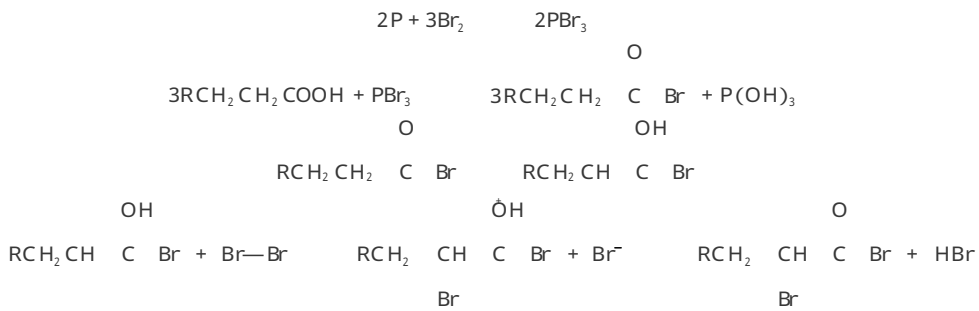
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{COOH}$
 (5)

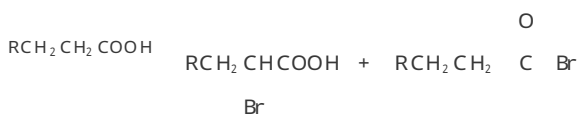
4. 脂肪酸 α-氢的卤代反应

羧酸 α-氢原子受羧基-*I*效应的影响,具有一定的活性,但较醛、酮弱些,需在红磷催化下才能进行。这是由于羧酸的羰基与羟基相连,羟基氧原子的孤电子对可以弥补缺电子的羰基碳原子的电子,从而减少了从 α-碳原子上获得电子,所以 α-氢原子活性低。



在红磷存在下, α-氢的卤代反应称为 Hell Volhard Zelinsky 反应。反应时,可用少量红磷与卤素反应生成卤化磷作催化剂,卤化磷将少量酸变成酰卤,再通过酰卤 α-氢互变异构,生成少量的烯醇,使 α-碳原子更易受溴的进攻,生成 α-溴代酰溴,Br⁻再与 H⁺ 结合。



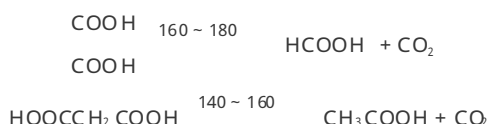


上述反应关键的一步是溴与酰溴的烯醇式反应，羧酸本身在这个反应中不起一溴代作用。目前，羧酸一氢卤代反应已不用红磷作催化剂，而是直接加入 10% ~ 30% 乙酰氯或乙酐，也可取得同样的效果。

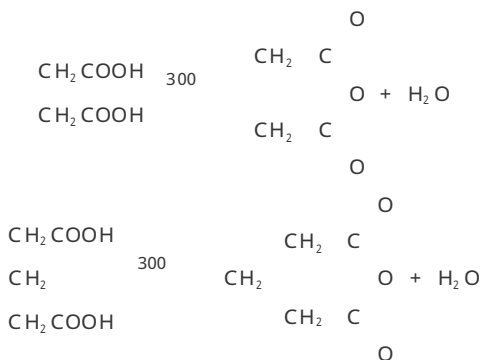
5. 二元羧酸的热分解反应

脂肪族二元羧酸除能发生一元羧酸的化学反应外，由于分子中两个羧基的相对距离不同，相互影响也不一样，因此，加热时将发生以下四种类型的特殊反应。

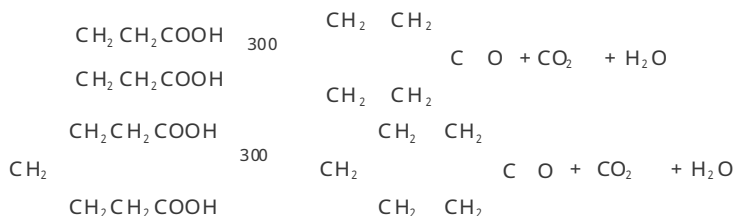
乙二酸和丙二酸加热时，脱羧后生成少 1 个碳原子的一元羧酸：



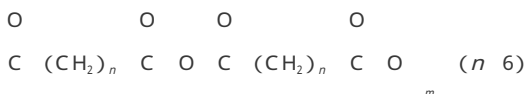
丁二酸和戊二酸加热时，分子内失水生成相同碳原子的环酐：



己二酸和庚二酸加热时，分子内失水又脱羧，生成少 1 个碳原子的环酮：



大于 7 个碳原子的直链二元羧酸加热时产生高分子的聚酯：



四、脂肪酸的生物学意义

人体内的脂肪酸以游离态和结合态两种形式存在。绝大多数结合态脂肪酸是以甘油三酯、脂蛋白、胆固醇酯、磷脂、鞘磷脂和糖脂等形式存在于人体各器官及体液中。这些脂肪酸来源有两种,一种是人体需要但自身不能合成、而来源于食品的脂肪酸,称必需脂肪酸,另一种是在特殊酶(如乙酰硫激酶、辛酰硫激酶和十二碳酰硫激酶等)作用下,由体内代谢产生的乙酸合成含偶数碳原子脂肪酸。

人体内的脂肪酸在酶催化下进行氧化释放出大量能量供肌体利用,维持人体正常的生命过程。

某些脂肪酸具有杀菌、防霉、保鲜和调味作用,如乙酸、丁酸(酯)、苯甲酸(钠)、山梨酸、癸酸、2-乙基己酸、¹⁰-十一碳烯酸、富马酸二甲酯等。有些脂肪酸具有镇静作用,如当归酸;阿拉普酸[9-(2-环戊烯基)-壬酸]能治疗麻风病。

有些脂肪酸是合成人体必需化合物的原料。如乙酸在体内与辅酶A作用转变成 CH_3COSCoA ,在多种酶催化下和其他物质反应可以合成柠檬酸和高级脂肪酸,花生四烯酸在多种特殊酶催化下经多步反应可合成前列腺素、甾体化合物和甾体激素等。

许多不饱和的必需脂肪酸具有显著的生理作用,是生命代谢过程中不可缺少的物质。—亚麻酸(6,9,12-十八碳三烯酸)在体内的一系列转化物具有多种有益的生理功能,如能抑制血小板聚集、扩张血管、激活人体内环磷腺苷酸(cAMP)的形成、改善血管的柔韧性和降低血压的作用,用于心脑血管疾病的预防有很好的效果。—亚麻酸还能抑制某些炎症发生;有延缓人体衰老的功能,对老年性痴呆等有重要保健作用。亚油酸(9,12-十八碳二烯酸)又称特别必需脂肪酸,具有促进胆固醇和胆汁酸的排出,降低血中胆固醇和血脂的含量,是治疗动脉粥样硬化药物的主要原料。深海鱼油中的EPA(二十碳五烯酸)和DHA(二十二碳六烯酸)具有降低血脂、抑制血小板聚积、延缓血栓的形成等作用。

必需脂肪酸缺乏或过多地被氧化,可导致细胞膜和线粒体结构的异常变化,甚至癌变,或导致皮肤上皮功能不健全,出现皮炎,对疾病抵抗力降低及生长停滞。随着科学技术的进步和科研工作不断深入,脂肪酸生物学意义的奥秘将会不断被揭示出来。

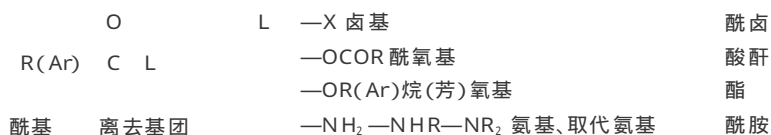
第二节 羧酸衍生物

羧酸分子中羧基上的羟基被—X、—OCOR、—OR、—NH₂、—NHR和—NR₂取代后所产生的化合物统称为羧酸衍生物(derivatives of carboxylic acid)。

酰卤和酸酐性质活泼,自然界中几乎不存在,都是由人工合成。酯和酰胺化学性质稳定,广泛存在于动植物体中,某些香料和药用植物的有效成分中就含有酯或酰胺或二者都有,如乙酸异戊酯、戊酸异戊酯和丁酸丁酯具有香蕉、苹果和菠萝的香味;氨基甲酸酯类是很好的杀虫剂;油酰胺有催眠作用;具有—内酰胺结构的青霉素和头孢菌素是几乎无副作用杀菌谱广的抗生素,至今尚无替代物。

一、羧酸衍生物的结构

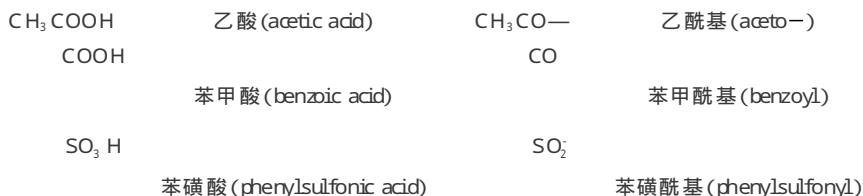
羧酸分子中去掉羧基中的羟基剩下的原子团称为酰基(acyl group)。酰卤、酸酐、酯和酰胺均含有酰基,故它们统称为酰化物。其结构通式为:



羧酸衍生物分子中与酰基直接相连的氧或氮原子都有孤对电子,能与碳氧双键形成 p- 共轭体系,使酯和酰胺的 C—O、C—N 键长比醇和胺中的 C—O、C—N 键长略短。而酰氯分子中的 C—Cl 键由于氯原子的电负性大, + C 效应不明显,比较酰氯中的 C—Cl 键长(178.9 pm)和卤代烷中 C—Cl 键长(178.4 pm)就能说明。羧酸衍生物由于结构上的差异,导致它们的化学活性明显的不同。

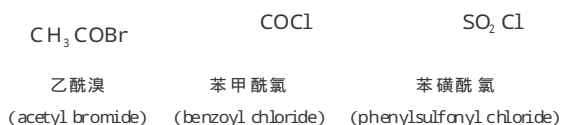
二、羧酸衍生物的命名

酰基的名称是将酸名称的“酸”变成“酰”加“基”字即可。例如:



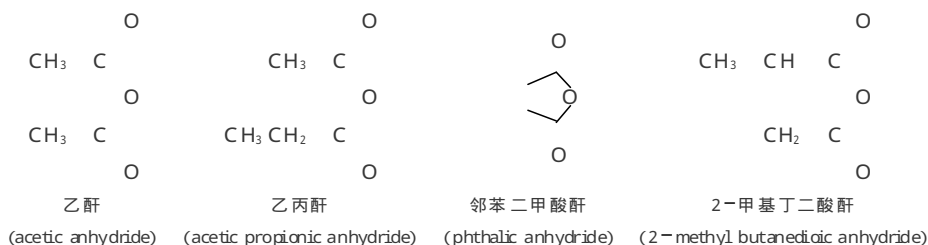
(一) 酰卤的命名

命名酰卤就是在某酰基后面加上卤素的名称即可。例如:



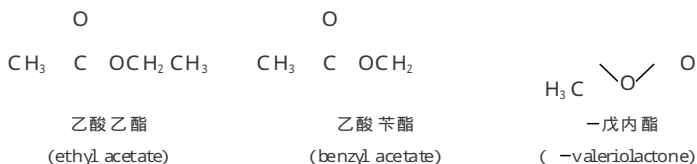
(二) 酸酐的命名

以酐为母体,前面加上酸的名称。相同羧酸形成的酸酐,“二”字可省略;不同羧酸形成的酸酐,简单的羧酸写在前面,复杂的羧酸写在后面。例如:



(三) 酯的命名

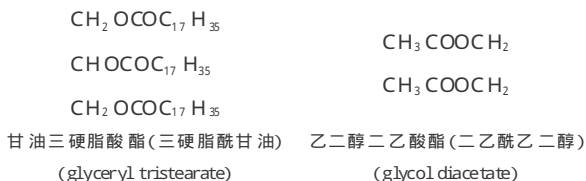
一元羧酸和一元醇形成的酯是以酯为母体,前面加上相应的羧酸和醇的名称,称为某酸某醇酯,通常“醇”被省略。例如:



二元羧酸与一元醇形成的酯,可以是酸性酯,也可以是中性的酯。例如:

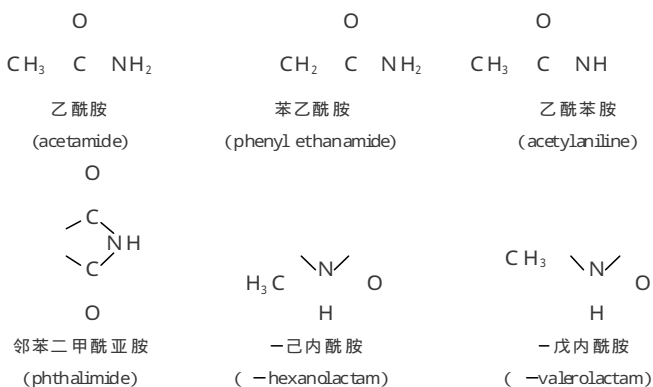


一元羧酸与多元醇生成的酯,命名时是先醇后酸或称为某几酰醇。例如:

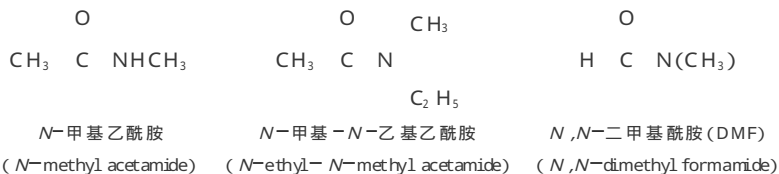


(四) 酰胺的命名

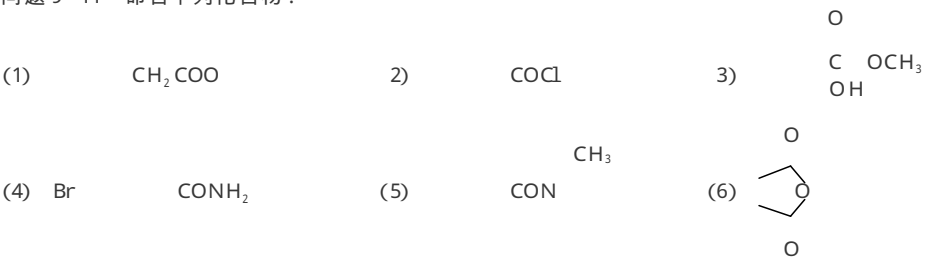
简单的酰胺是在某酰基名称后加上胺或某胺,内酰胺则用希腊字母标明氨基位置,在酰前加内字即可。例如:



若酰胺氮原子上连有取代基,需在取代基名前加字母 N,表示取代基连在氮原子上。例如:



问题 9-11 命名下列化合物：



三、羧酸衍生物的物理性质

低级酰卤和酸酐有刺激气味。挥发性酯具有令人愉快的气味 ,可用于制造香料。酰卤、酸酐和酯类化合物的分子间不能通过氢键缔合 ,酰胺分子间能形成氢键。因此 ,酰卤和酯的沸点比相应的羧酸低 ,酸酐的沸点较相对分子质量相近的羧酸低 ,比相应的同碳羧酸高。酰胺的熔点、沸点均比相应的羧酸高。

所有羧酸衍生物均溶于有机溶剂 ,如乙醚、氯仿、丙酮和苯等。低级酰胺如 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)能与水混溶 ,是很好的非质子性溶剂。

几种羧酸衍生物的物理常数如下：

表 9-3 几种羧酸衍生物的物理常数

名 称	沸点/	熔点/	密度/g·cm ⁻³
乙酰氯 (acetyl chloride)	51	-112	1. 104
苯甲酰氯 (benzoyl chloride)	197	-1	1. 212
乙酸酐 (acetic anhydride)	140	-73	1. 082
邻苯二甲酸酐 (phthalic anhydride)	284	131	1. 527
甲酸甲酯 (methyl formate)	32	-99. 8	0. 974
乙酸甲酯 (methyl acetate)	57. 5	-98	0. 924
乙酸乙酯 (ethyl acetate)	77	-84	0. 901
苯甲酸苄酯 (benzyl benzoate)	324	21	1. 114(18)
苯甲酸乙酯 (ethyl benzoate)	213	-35	1. 051(15)
乙酰胺 (acetamide)	221	82	1. 159
丙酰胺 (propanamide)	213	79	1. 042
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 (<i>N,N</i> -dimethylformamide)	152. 8	-61	0. 9445

四、羧酸衍生物的化学性质

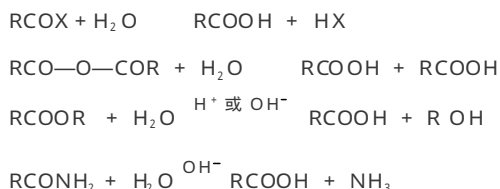
羧酸衍生物分子中都含有酰基,酰基碳原子上带部分正电荷,可受亲核试剂(H_2O 、 ROH 、 NH_3 或 RNH_2)进攻发生酰基上的亲核加成-消除反应。

(一) 酰基的亲核取代反应和反应机制

羧酸衍生物的重要化学性质是水解、醇解和氨(胺)解,反应的最终结果可以看作是亲核取代反应,即酰基取代水、醇(酚)和氨(胺)分子中的氢原子形成羧酸、酯和酰胺。

1. 水解反应

所有羧酸衍生物都能发生水解反应(hydrolysis)生成酸。低碳酰卤与空气中的水蒸气反应十分激烈,酸酐活泼性比酰卤弱,在热水中比在冷水中反应快,酯较稳定,在无机酸或碱存在下并加热才能进行反应,酰胺比酯更稳定,需浓度较大的强碱催化并较长时间加强热才能反应。反应通式如下:



以酸或碱催化酯水解反应的机制为例,说明羧酸衍生物水解的本质。

(1) 酯在碱溶液中的水解

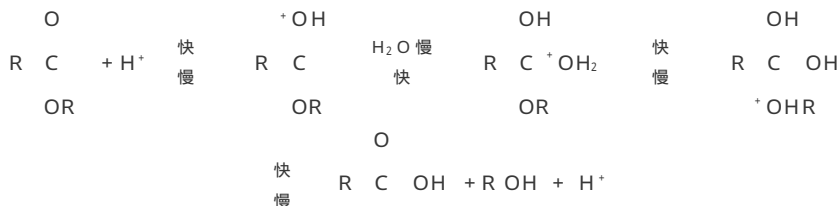
大多数羧酸酯在碱溶液中的水解反应是按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机制进行的。其过程如下:



决定反应速率的一步为酯中羰基与 OH^- 加成。由于负电荷的引入,有利于酰基与烷氧基断裂,生成酸和醇。若 R 和 OR 基团体积大,空间阻碍使水解速率降低;R 和 OR 基团吸电子能力愈强,有利于负电荷分散使水解速率加快。

(2) 酯的酸催化水解

羧酸酯的酸催化水解是通过共轭酸进行的,也属于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应机制,其过程如下:

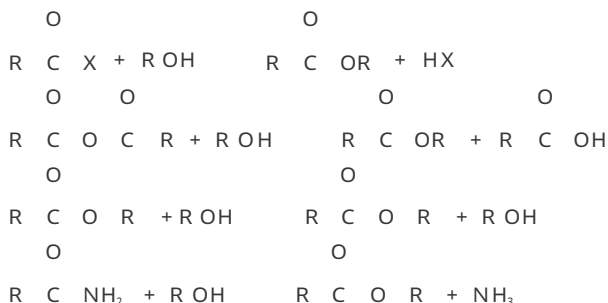


该反应速率取决于 步,即羰基正离子与 H_2O 加成,形成四面体结构中间体。同碱催化水

解反应一样 ,R 和 OR 基团体积大 ,反应速率降低 ,和碱催化不同的是中间体带正电荷 ,所以 R 和 OR 基团的供电子能力强 ,可以加快水解反应的进行。

2. 醇解反应

羧酸衍生物与醇反应生成酯 称为羧酸衍生物的醇解(alcoholysis)。其反应通式如下：

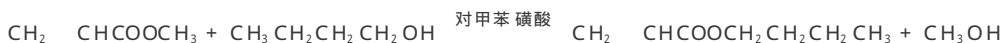


酰卤与醇很快反应生成酯 ,利用这个反应来制备羧酸不能与某些醇或酚 直接生成的酯。例如：



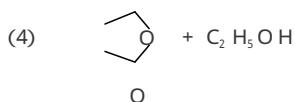
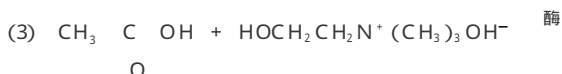
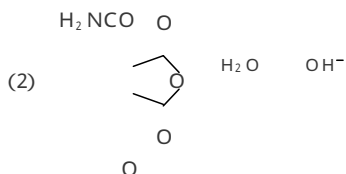
酸酐可以与所有的醇或酚反应生成酯和羧酸。

酯在酸或碱存在下发生醇解反应 ,生成新的酯和醇 ,所以酯的醇解又称为酯交换反应。有机合成中 ,常利用酯交换反应制备新的醇或新的酯。



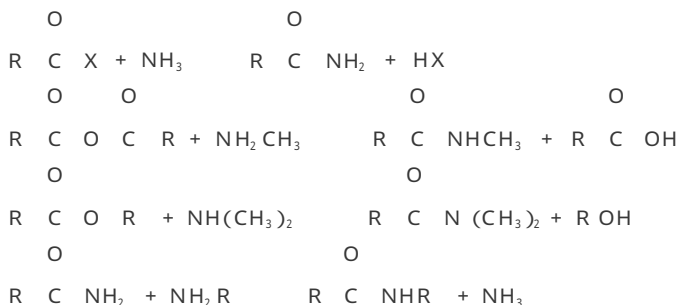
酰胺的醇解反应是可逆反应 故反应时需碱催化 and 过量醇存在。

问题 9-12 完成下列反应式：



3. 氨解反应

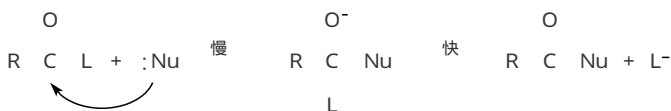
酰卤、酸酐、酯和酰胺与氨或胺生成酰胺的反应称为氨解(ammonolysis)反应。由于氨(或胺)的亲核性比水强,因此氨解比水解反应容易进行,其反应通式如下:



酰卤、酸酐在较低温度下慢慢与氨(胺)反应,可生成酰胺,酯的氨解比水解反应容易进行,只需加热而不需酸或碱存在就能生成酰胺,酰胺的氨解很难,必须用大量且亲核性更强的胺,才能缓慢发生反应。

羧酸衍生物的水解、醇解和氨解反应都是分两步进行的,首先是亲核加成,然后消除 HL,生成另一种羧酸衍生物,酰基相应的从一种化合物转移到另一种化合物,所以又称酰基转移反应(acyl-transfer reaction)。

酰基亲核取代反应的机制是 $\text{S}_{\text{N}}2$, 反应第一步是亲核试剂进攻羰基碳原子发生亲核加成,形成四面体型的氧负离子中间体,第二步是从中间体消除 HL,恢复碳氧双键形成取代产物。其过程如下:



式中, :Nu 代表亲核试剂,如 H_2O 、 ROH 、 NH_3 等;L 代表离去基团,如 $-\text{X}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 等。

羰基碳原子相对的亲电能力受其分子中的电子效应、空间效应和离去基团的影响,决定着羧酸衍生物相对的反应活性。因为反应的第一步是亲核加成,当羰基碳上连有体积较小、且电负性较大的原子(团)时,则有利于亲核加成,形成的中间体稳定,反应速率就快,这一步是决定反应速率的一步。反之,则不利于加成,反应速率就慢。基团吸电子效应的顺序是 $-\text{X} > -\text{OCOR} > -\text{OR} > -\text{NH}_2$ ($-\text{NHR}$)。第二步是消除反应,其反应速率取决于离去基团的碱性,碱性越弱,越利于离去,反应越易进行。它们的碱性次序是 $-\text{NH}_2 > -\text{OR} > -\text{OOCR} > -\text{X}$, 这些基团的离去顺序为 $-\text{X} > -\text{OOCR} > -\text{OR} > -\text{NH}_2$ 。

综上所述,羧酸衍生物发生羰基的亲核取代反应的活性次序是:



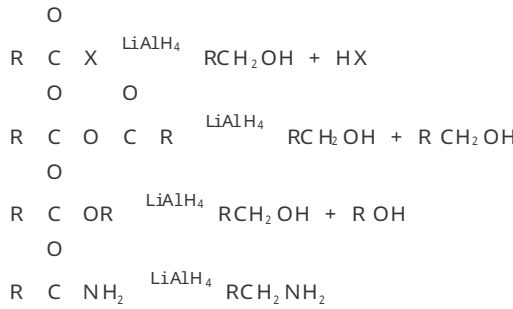
羧酸衍生物都含有酰基,凡能提供酰基的化合物称为酰化剂(acylating reagent),酰卤和酸酐是常用的高活性酰化剂。由酰化剂与含活泼氢的化合物(如醇、酚、氨、胺,含 $-\text{H}$ 的酯及醛酮

等)的反应称为酰化反应(acylating reaction)。酰化反应广泛应用于有机合成以保护酚、芳胺不受氧化,降低反应活性,可以制备酚、芳胺的单卤代化合物,酰化反应的产物毒性比其前体低,且水溶性降低,脂溶性增加,从而有利于药物的疗效提高。

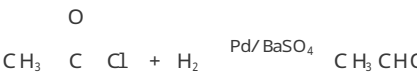
问题 9-13 以苯胺为原料,其他试剂任选,合成对溴苯胺。

(二) 还原反应

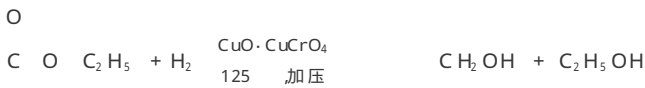
酰卤、酸酐、酯和酰胺一般都比羧酸较易被还原。实验室常用 LiAlH_4 作还原剂,反应通式如下:



酰卤也可以用钯催化加氢还原成醛。例如:

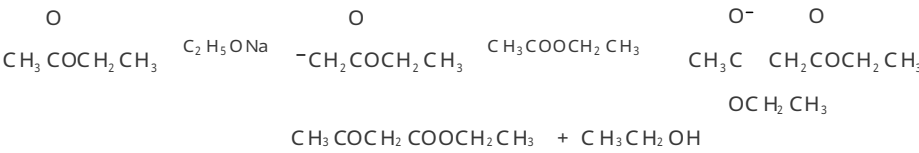


酯在催化剂 $\text{CuO} \cdot \text{CuCrO}_4$ 存在下通入氢气,可还原成醇。该试剂可使重键氢化,但苯环不受影响。例如:

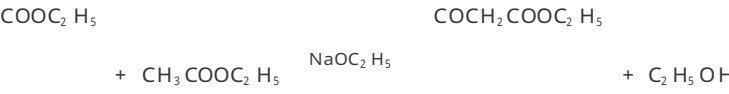


(三) 酯的缩合反应

具有 α -H 的酯,在醇钠作用下与另一分子酯发生类似羟醛缩合反应,即一分子酯的 α -H 被另一分子酯的酰基取代生成酮酸酯,称为酯缩合反应或 Claisen 缩合反应。其反应机制如下:

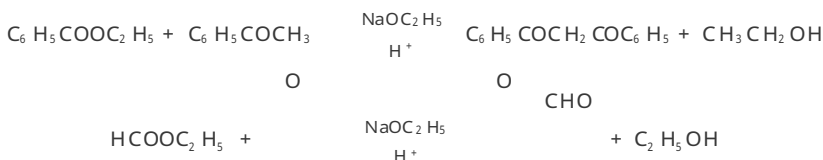


不含 α -H 的酯(如苯甲酸酯、甲酸酯、草酸酯和碳酸酯等)可以提供羧基,与具有 α -H 的酯起缩合反应,称为交叉 Claisen 酯缩合反应。例如:



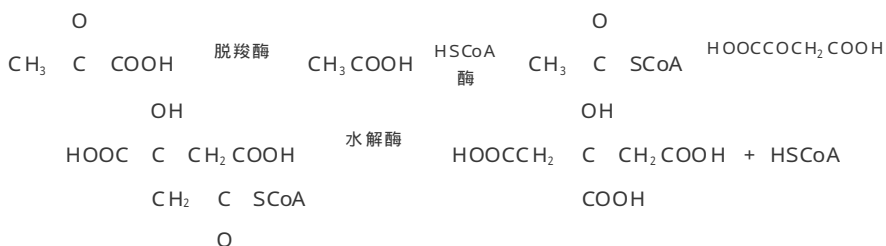


酯可以与酯发生缩合反应,酯也可与含有 $-\text{H}$ 的羰基化合物发生交叉缩合反应,形成二羰基化合物。例如:



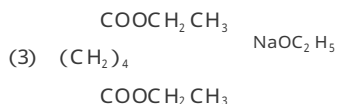
在醇钠催化下,酮先形成碳负离子后,再与酯中羰基发生亲核加成反应,然后消除乙醇生成二羰基化合物。

生物体内也存在酯缩合反应。例如,丙酮酸经脱羧生成乙醛,经氧化酶氧化成乙酸,再与辅酶 A 作用生成乙酰辅酶 A。它与草酰乙酸经酶催化缩合成柠檬酸。其反应过程如下:



酯的缩合反应在有机和药物合成方面具有重要的应用价值。

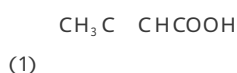
问题 9-14 完成下列反应式:

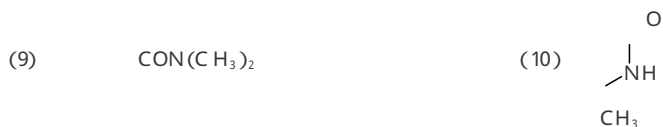
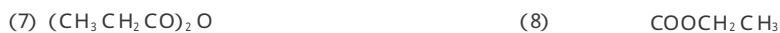
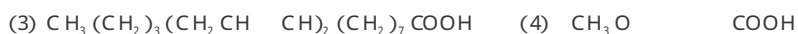


习 题

1. 为什么, α -不饱和酸的酸性比相应碳原子数的饱和酸的酸性强?

2. 命名下列化合物:

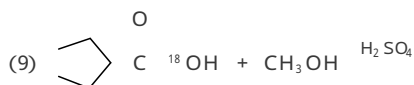
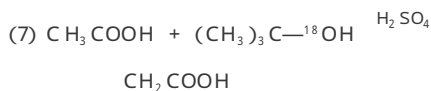
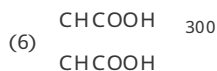
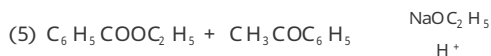
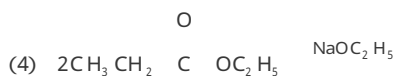
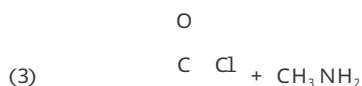
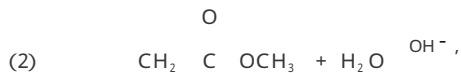
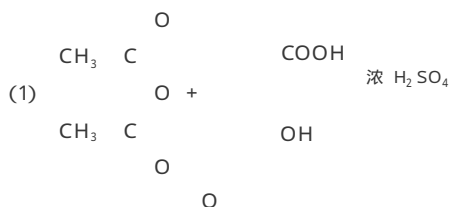




3. 写出下列化合物的结构式：

- (1) 草酸 (2) 马来酸 (3) 乙丙酐
 (4) 软脂酸 (5) 甲基丙烯酸甲酯 (6) 琥珀酸
 (7) S-氨基丙酰胺 (8) 对-萘乙酰氯
 (9) N-甲基-1,2-环己烷二甲酰亚胺

4. 完成下列反应式：





OH

5. 用化学方法鉴别下列各组化合物：

- (1) 甲酸 乙酸 丙醛
- (2) 苯甲酸 苄醇 苯酚
- (3) 乙酐 乙酰氯 乙酸乙酯 乙酰胺
- (4) 丁二酸 丁二酸二甲酯 草酸

6. 按要求排序：

(1) 排出下列化合物与乙醇反应的速率顺序：



(2) 排出下列化合物接受亲核试剂的能力顺序：



(3) 排出下列化合物氨解反应的速率次序：



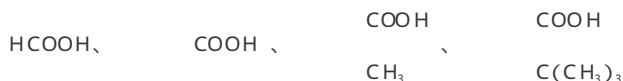
(4) 按酸性由强到弱排出下列化合物的顺序：

乙酸、甲酸、苯甲酸、丙酸、戊酸

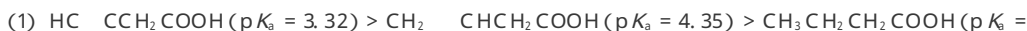
苯甲酸、*o*-硝基苯甲酸、*p*-硝基苯甲酸、*m*-硝基苯甲酸

草酸、己二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸

(5) 按酯化反应由易到难排出下列化合物的顺序：

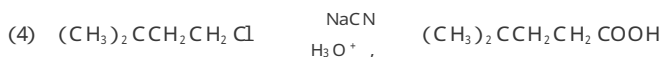
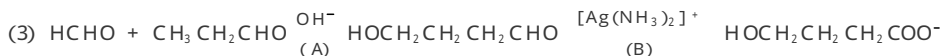
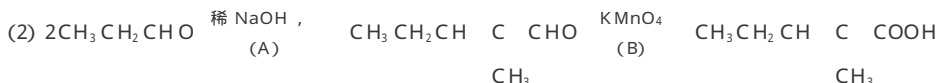
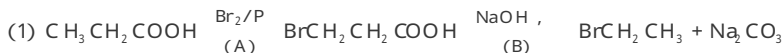


7. 试解释下列化合物的酸性顺序：



8. 如何分离 *p*-甲基苯甲酸与 *p*-甲基苯酚混合物？

9. 试指出下列反应有无错误 ,如有 ,请说明理由。



OH

OH

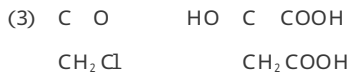
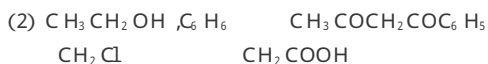
10. 化合物 A 在酸性水溶液中加热 ,生成化合物 B($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$) ,B 与 NaHCO_3 作用放出气体 ,与 CrO_3 /乙醇作用生成 C($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$)。B 在室温条件下不稳定 ,失水后又生成 A。试推测 A、B 和 C 的结构式。

11. 含一个手性碳原子的化合物 A 和 B,分子式都为 $C_5H_8O_4$ 。A、B 加热失水生成分子式为 $C_5H_6O_3$ 的一对对映体 C 和 D, C 和 D 与过量甲醇回流得到分子式为 $C_6H_{10}O_4$ 的二对对映体 E 和 F, F 的质量多于 E。试写出 A、B、C、D、E 和 F 的结构式。

12. 化合物 A 的分子式为 $C_8H_8O_2$ 能与 $NaHCO_3$ 反应。A 在光照下与 Br_2 反应得到分子式为 $C_8H_7BrO_2$ 的一对对映体 B 和 C, B、C 与 $NaCN$ 反应, 得到分子式为 $C_9H_7NO_2$ 新的一对对映体 D 和 E, D 和 E 在酸性水溶液中加热得到无光学活性的 F (2-苯基丙二酸)。试写出 A、B、C、D、E 和 F 的结构式。

13. 以苯为原料 其他试剂任选, 合成间溴苯甲酸、对溴苯甲酸和对氨基苯甲酸。

14. 完成下列各组物质的转变：



(四川大学 陈洪超)

第十章 羟基酸和酮酸

羟基酸和酮酸同属于取代羧酸(substituted acid)。取代羧酸为羧酸分子中烃基上的氢原子被其他官能团取代的化合物。主要有羟基酸(hydroxy acids)、酮酸(keto acids)、卤代酸(halogeno acids)和氨基酸(amino acids)等几大类,它们在有机合成和生命代谢中都是十分重要的化合物。氨基酸将在第十五章介绍,本章主要讨论羟基酸和酮酸。

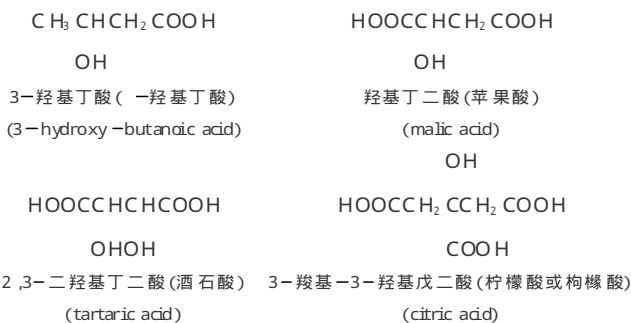
取代羧酸为多官能团化合物,其分子中既含有羧基,又有其他官能团,在化学性质上除具有每一种官能团的典型反应外,还具有分子中不同官能团之间相互影响的一些特殊性质。

第一节 羟 基 酸

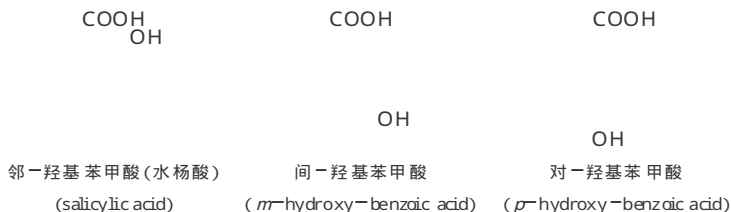
羟基酸是一类分子中含羧基和羟基两种官能团的化合物。按羟基连接的烃基不同可分为醇酸和酚酸。羟基酸广泛存在于动植物体内,有些是生物体生命活动的产物,有些是合成药物的原料和食品的调味剂。

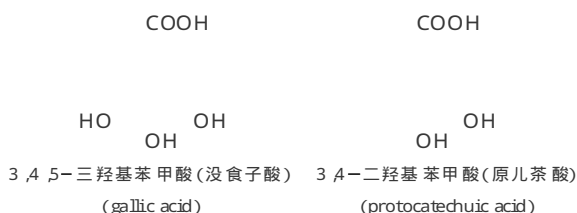
一、羟基酸的结构和命名

羟基酸包括醇酸和酚酸。醇酸(alcoholic acid)是指脂肪酸烃基上的氢原子被羟基取代后的衍生物。醇酸的命名是以羧酸为母体,羟基为取代基,并用阿拉伯数字或希腊字母表示羟基的位置。由于醇酸广泛存在于自然界,故也常采用俗名。例如:



酚酸(phenolic acid)也是以羧基为主要官能团,根据羟基在苯环上的位置来命名。例如:





问题 10-1 写出 3-羧基-2-羟基戊二酸(异柠檬酸)的结构式, 标出手性碳原子, 确定立体异构体的数目。

二、羟基酸的物理性质

醇酸多为晶体或黏稠液体, 由于分子中含有羧基和羟基两个极性基团, 它们都能与水分子形成氢键, 因此在水中的溶解度较相应的醇、酸都大, 在乙醚中溶解度则较小。许多醇酸因含手性碳原子而具有旋光性。

酚酸都为晶体, 多以盐、酯或糖苷的形式存在于植物中。

三、羟基酸的化学性质

醇酸具有醇和羧酸的典型反应, 例如, 羟基可以氧化成羰基, 酯化或酰化成酯。羧基可以成盐、成酯。由于羟基和羧基的相互影响, 醇酸还具有一些特殊的性质。酚酸具有酚的特性, 如与三氯化铁溶液显紫色。另外, 因两个官能团之间的相互影响, 酚酸也有一些特殊的性质。

(一) 羟基酸的酸性

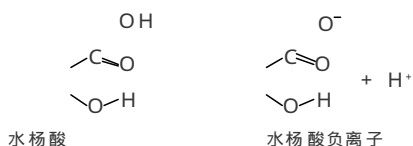
由于醇羟基的 $-I$ 效应, 多数情况下会增强羧基的酸性, 因此一般醇酸的酸性比羧酸的酸性强, 但诱导效应随羟基与羧基的距离的增长而迅速减弱, α 位上的羟基对酸性的影响较小。例如:

	CH_3COOH	CH_2COOH	
		OH	
$\text{p}K_{\text{a}}$	4.76	3.83	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	CH_3CHCOOH	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH}$
		OH	OH
$\text{p}K_{\text{a}}$	4.88	3.87	4.51

在酚酸中, 羟基通过 $-I$ 效应起吸电子作用, 通过共轭效应起供电子作用, 两种作用方向相反。羟基的诱导效应随碳链的增长而迅速减弱, 但共轭效应则在整个共轭体系中起作用。因此, 酚酸的酸性随羟基与羧基的相对位置不同而异。例如:

	COOH	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{array}$	COOH	COOH
			OH	OH
$\text{p}K_{\text{a}}$	4.17	3.00	4.12	4.54

这3种异构体中,邻-羟基苯甲酸(水杨酸)的酸性比其他两个异构体以及苯甲酸都强,主要是邻位羟基中的氢可与羧基中的氧形成分子内氢键,从而降低了羧基中羟基氧原子上的电子云密度而利于其氢原子解离成质子,并且形成的酸根负离子的负电荷也被分散而稳定,酸性增强;另外,邻-羟基苯甲酸分子中的羟基处于羧基的邻位,因存在空间位阻而使羧基不能与苯环共平面,减少了苯环的电子云向羧基偏移而利于其氢原子解离,形成稳定的羧酸根负离子,酸性增强。



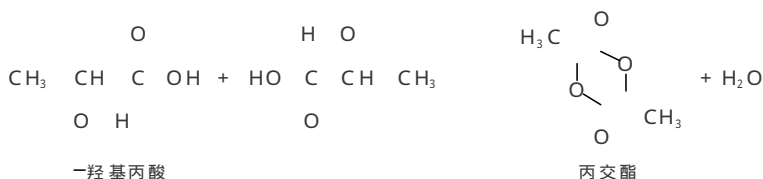
对羟基苯甲酸的酸性比苯甲酸还弱,原因是羟基斥电子共轭效应大于吸电子的诱导效应,使羧基解离度减小。

间羟基苯甲酸中主要是羟基的吸电子诱导效应起作用,但因间隔3个碳原子,诱导效应作用较弱,结果间-羟基苯甲酸的酸性比苯甲酸略强。

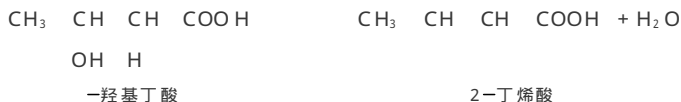
(二) 醇酸受热反应

醇酸对热较不稳定,加热时易发生脱水反应,脱水产物因羟基和羧基的相对位置不同而不同。一般生成稳定的五元环、六元环或共轭体系。

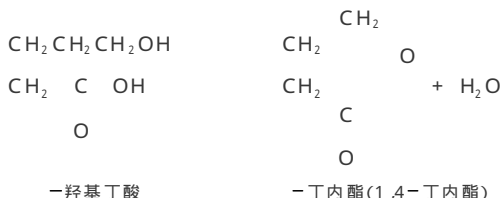
—醇酸受热时,两个分子间的羧基和羟基交叉脱水,形成六元环的交酯(Lactide)。



—醇酸分子受热时,—碳上的羟基与—碳上的氢脱去一分子水,生成—、—不饱和酸。



—醇酸极易脱水,在室温下,分子内脱去一分子水而生成内酯(lactone)。因此,很难得到游离的—醇酸,只有加碱开环成盐后,—醇酸才成为稳定的化合物。



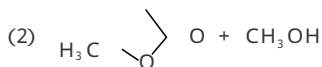
—羟基丁酸钠在临床上用作呼吸功能不全患者手术时的麻醉剂。



(三) 醇酸的氧化

$$\begin{array}{ccccccc} \text{R} & \text{CH} & \text{COOH} & + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ & + 3\text{OH}^- & & \\ & | & & & & & \\ & \text{OH} & & & & & \end{array} \quad \begin{array}{ccccccc} \text{R} & \text{C} & \text{COO}^- & + 2\text{Ag} & + 2\text{NH}_3 & + 3\text{H}_2\text{O} & \\ & | & & & & & \\ & \text{O} & & & & & \end{array}$$

(四) 酚酸的脱羧反应

$$\begin{array}{ccccccc}
 & \text{OH} & 200 \sim 220 & & \text{OH} & + \text{CO}_2 & \\
 & \text{COOH} & & & & & \\
 & \text{OH} & & & \text{OH} & & \\
 \text{HO} & & \text{OH} & 200 & \text{HO} & & \text{OH} + \text{CO}_2 \\
 & \text{COOH} & & & & &
 \end{array}$$
$$(1) \quad \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-}$$


(一) 乳酸 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$

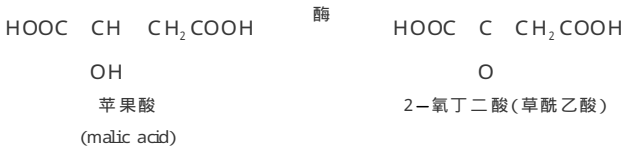
乳酸是人体中糖原的代谢产物,人在剧烈活动时,糖原经糖酵解生成乳酸,同时放出供给肌

肉所需的能量。此时肌肉中乳酸含量增多,肌肉“酸胀”。休息后,一部分乳酸经血液循环输送至肝脏再转变成糖原,另一部分经肾脏由尿中排出,酸胀消失。

乳酸聚合物具有良好的生物相容性(biocompatibility)和生物降解性(biodegradation),因此可用于临床和环保,如手术缝线、药物微囊化的囊材等;乳酸聚合物能被土壤细菌降解,人们正研究将其用于制成可降解的塑料袋,保护耕地面积,保护环境。

(二) 苹果酸 $\text{HOOCCH(OH)CH}_2\text{COOH}$

苹果酸(malic acid)的化学名为羟基丁二酸,最初是从苹果中分离得到,因而称为苹果酸。在未成熟的苹果和山楂中含量较多,其他果实如杨梅、葡萄和番茄等中也含有。自然界存在的苹果酸是左旋体,为无色针状结晶,熔点 100,易溶于水和乙醇,微溶于乙醚。用于制药和食品工业,苹果酸钠可作为食盐代用品,供低食盐病人用。苹果酸是糖代谢的中间产物,在酶的催化下脱氢生成 2-氧丁二酸。



(三) 酒石酸 $\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COOH}$

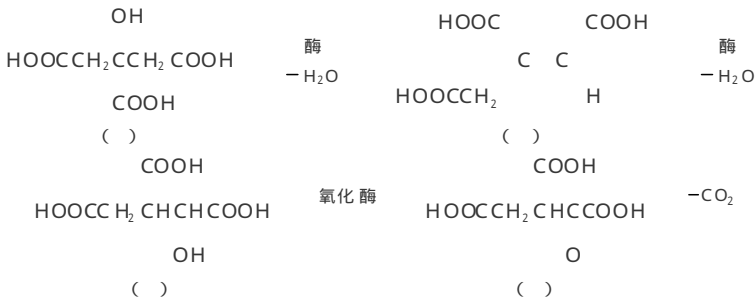
酒石酸(tartaric acid)的化学名为 2,3-二羟基丁二酸,它存在于各种果汁中,以葡萄中含量最高。它主要是以溶解度较小的酸式钾盐存在于葡萄中。在用葡萄酿酒过程中,该酸式盐随乙醇含量增加而逐渐析出结晶,称为酒石,酒石酸也由此而得名。

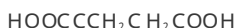
自然界存在的酒石酸是右旋体,为透明结晶,熔点 170,易溶于水。酒石酸钾钠用于配制 Fehling 试剂。酒石酸锑钾($\text{KOOCH(OH)CH(OH)COOSbO}$)即吐酒石,曾用作催吐剂和治疗血吸虫病。

(四) 柠檬酸

柠檬酸(citric acid)的化学名为 3-羧基-3-羟基戊二酸,主要存在于柠檬中。为透明结晶,易溶于水、乙醇和乙醚。不含结晶水的柠檬酸熔点 153,酸味较强。柠檬酸在食品工业中用作糖果和清凉饮料的矫味剂。医药上,柠檬酸铁铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ 是常用的补血药;柠檬酸钠有防止血液凝固的作用,故用作抗凝血剂。

柠檬酸是体内糖、脂肪和蛋白质代谢过程的中间产物。在酶催化下,柠檬酸()经顺乌头酸()转变为异柠檬酸(),再经氧化成草酰琥珀酸()、脱羧变成 2-酮戊二酸()。





O

()

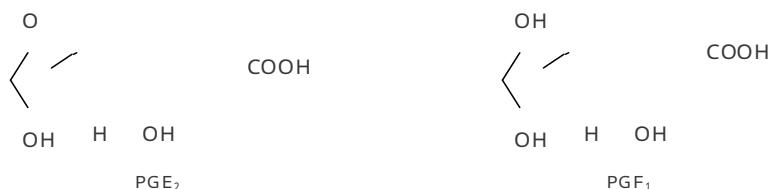
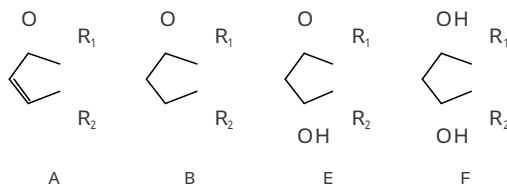
(五) 前列腺素

前列腺素(prostaglandin, PG)是一类具有 20 个碳原子的不饱和脂肪酸的衍生物。由 1982 年获诺贝尔医学奖的 Bergström 等人经 20 年的努力工作,终于在 20 世纪 60 年代初从羊精囊中分离鉴定出了 PG。近年的研究已证明 PG 是由二十碳不饱和脂肪酸在体内经氧化作用得到的物质,它们广泛存在于哺乳动物的几乎所有组织和体液中,其存在量极小,但生理活性极强。通过它们传递的信息可引起平滑肌的收缩或舒张,血小板的聚集或解聚,血压的升高或降低等等,涉及到生育、血液循环、炎症、哮喘、腹泻等一系列生理或病理过程。到目前为止,应用现代分离、测定技术已证实有 20 多种不同结构、不同性能的 PG 存在。但不论哪一种 PG,它们的分子结构都是以前列腺烷酸(prostanoic, PA)为基本骨架,即含有一个 5 元环和两条支链的二十碳不饱和脂肪酸。随着分子中所含的酮基、羟基、双键数目和位置的不同,形成了各种性能不同的 PG。



前列腺烷酸
(prostanoic, PA)

前列腺素的命名法根据五元环所连取代基、双键的数目和位置不同,可把 PG 分为不同的类型,常用 A、B、E、F、G 等字母区别五元环结构的九种不同类型;每一类化合物还用 1、2、3 等数字标明侧链上双键数目,并且反映出脂肪酸前体;用 \diagup 、 \diagdown 表示 C₉ 上取代基的构型,型用虚线表示,型用实线表示。天然前列腺素均为型,不存在型。支链上手性碳原子的立体构型用 R 或 S 表示(S 用虚线, R 用实线);链上 C=C 的构型用 Z 或 E 表示。例如:



[11(), 15(S)-二羟基-9-酮基-5(Z), 13(E)前列二烯酸] [9(), 11(), 15(S)-三羟基-13(E)前列烯酸]

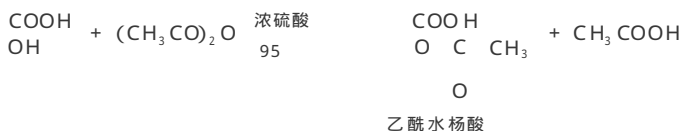


[15(S)-羟基-9-酮基-5(Z),8(E),13(E)前列三烯酸] [15(S)-羟基-9-酮基-5(Z),10(Z),13(E)前列三烯酸]

(六) 水杨酸

水杨酸(salicylic acid)又名柳酸,存在于柳树或水杨树皮中。化学名称邻-羟基苯甲酸或2-羟基苯甲酸。它是无色针状结晶,熔点 159^o 在 79^o 时升华。微溶于水,易溶于乙醇、乙醚、氯仿和沸水中。水杨酸与三氯化铁水溶液显紫红色。水杨酸因具有杀菌作用,可作消毒防腐药用。其酒精溶液常用于治疗因霉菌感染而引起的皮肤病,水杨酸具有解热镇痛作用,能抑制体内某些前列腺素的合成。由于水杨酸对胃刺激性强,不宜内服,故多用其衍生物。其主要衍生物有乙酰水杨酸、水杨酸甲酯和对氨基水杨酸等。

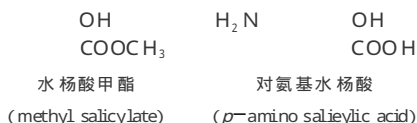
乙酰水杨酸的商品名称为阿司匹林(aspirin)。水杨酸在浓硫酸中与乙酸酐共热即生成乙酰水杨酸。反应式如下:



乙酰水杨酸为白色针状结晶,熔点 143^o,微溶于水,常用作解热镇痛药。阿司匹林、非那西丁(phenacetin)与咖啡因(caffeine)三者配伍的制剂称为复方阿司匹林,常用“APC”表示。由于其分子中无游离的酚羟基,故与三氯化铁水溶液不显色,但若吸水后即发生水解反应,而产生水杨酸,与三氯化铁水溶液则显紫色。

阿司匹林对胃也有一定的刺激性,故目前常使用肠溶性阿司匹林。近年报道,成人每日服用低剂量的肠溶性阿司匹林,可降低因急性心肌梗塞、冠状动脉血栓病人的死亡率。还有报道,成人每日服一定量的阿司匹林可降低患结肠癌病人约 50% 的死亡率。

水杨酸甲酯(methyl salicylate)俗称冬青油。它是由冬青树叶中提取而得。它为无色液体,沸点 190^o,具有特殊香味。可用作扭伤的外用药,也可用于配制牙膏、糖果等的香精。



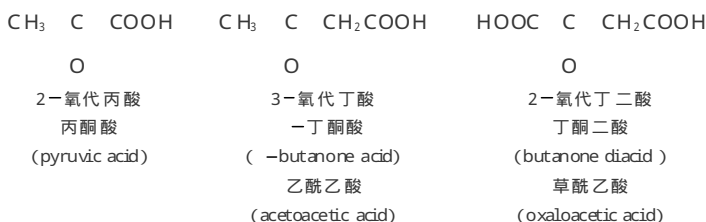
对氨基水杨酸(*p*-amino salicylic acid),简称为“PAS”,化学名称为4-氨基-2-羟基苯甲酸。PAS显酸性(p_{K_a} 3.25),与NaHCO₃作用生成钠盐(PAS-Na),其水溶性比PAS大,刺激性减小,故PAS-Na作为针剂使用。PAS用作治疗肺结核,常与链霉素或异烟肼合用,以增强疗效。因PAS-Na的水溶液稳定性较差,易变色而影响其疗效,注射用的PAS-Na在使用时临时配制。

第二节 酮 酸

酮酸(keto acid)是指脂肪酸烃基中含有酮基的化合物。

一、酮酸的命名

酮酸的系统命名法也是以羧酸为母体 酮基作为取代基 ,用“氧代”表示之 酮基的位置则用阿拉伯数字或希腊字母表示。普通命名法也常用“某酮酸”表示母体 或用俗名。例如：

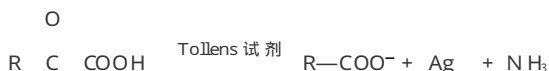


二、酮酸的化学性质

酮酸分子中含有酮基和羧基 因此 ,具有酮和羧酸的性质 ,如酮基可被还原成羟基 ,与羰基试剂反应生成相应的产物 ,羧基可反应生成盐和酯。因酮基的-*I*效应 ,酮酸的酸性较相应的醇酸强。又由于酮基与羧基相互影响及二者相对位置不同 ,酮酸还有一些特殊性质。

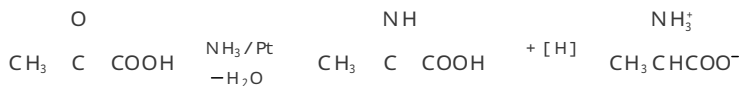
(一) α-酮酸的氧化反应

α-酮酸分子中的酮基与羧基直接相连 因氧原子有较强的电负性而使酮基与羧基碳原子间的电子云密度降低 ,致使碳-碳键容易断裂。α-酮酸被弱氧化剂(Tollens 试剂)氧化 ,发生银镜反应。

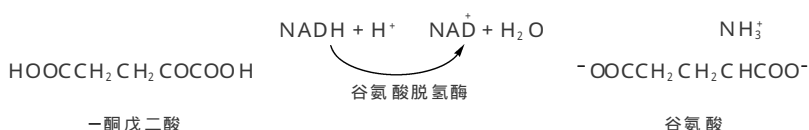


(二) α-酮酸的氨基化反应

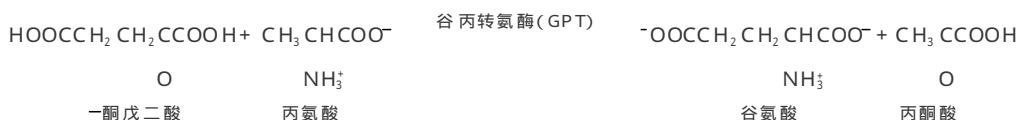
α-酮酸与氨在催化剂(生物体内的酶)作用下可生成 α-氨基酸 ,即 α-酮酸的氨基化反应。例如：



氨是体内代谢的产物 ,大部分氨在肝脏内转变成尿素由肾排出 ,另有一部分氨在谷氨酸脱氢酶的作用下 ,在组织细胞内与 α-酮戊二酸反应生成谷氨酸。其中尼克烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(nicotinamide adenine dinucleotide ,NAD⁺ ,又称辅酶Ⅰ)起递氢体作用。



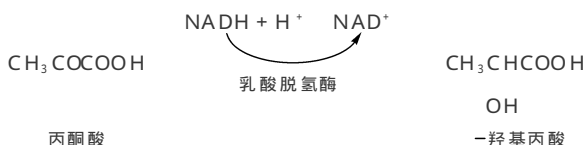
生物体内 —酮酸与 —氨基酸在转氨酶的作用下可以发生相互转换,产生新的 —酮酸与 —氨基酸,这种反应叫氨基转移反应。例如:



在正常情况下,GPT 存在于人体细胞内。急性肝炎病人因肝组织坏死,肝细胞破裂后大量 GPT 逸入血清,使血清中 GPT 活性明显上升,临床上测定血清中 GPT 的活性,就是利用上述反应生成的丙酮酸,在碱性条件下与 2,4-二硝基苯肼作用显红棕色(丙酮酸 2,4-二硝基苯腙),再用比色法测定后,即可推算出血清中谷丙转氨酶的活性。

(三) 酮酸的还原和脱羧反应

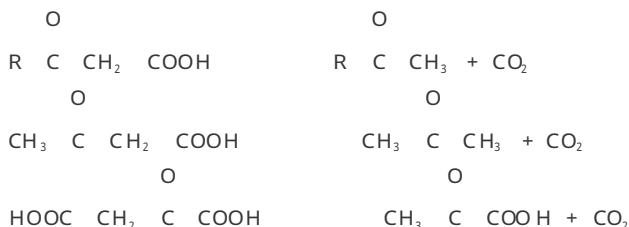
1. 丙酮酸还原反应



人在激烈运动时,血液中的氧气供应不足,肌肉细胞所需的能量只有依赖于糖酵解分解放出的能量,同时有大量的乳酸积累,当肌肉中乳酸积累到一定浓度,会引起肌肉疲劳并产生酸胀的感觉,经过充分休息后,体内氧气充足,乳酸被氧化成丙酮酸,肌肉的酸胀感消失。

2. —酮酸的脱羧反应

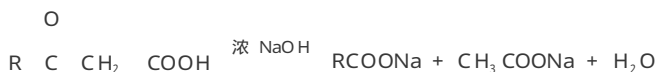
—酮酸只在低温下稳定,在室温以上易脱羧生成酮,这是 —酮酸的共性。



—酮酸受热时比 —酮酸更易脱羧,其原因是 —酮酸分子中酮基氧的吸电子诱导效应,以及酮基氧原子与羧基中的氢原子形成分子内氢键,当分子受热时即发生脱羧,形成烯醇型中间体,然后重排得酮。

3. —酮酸的分解反应

—酮酸在浓 NaOH 存在下加热发生酸式分解。



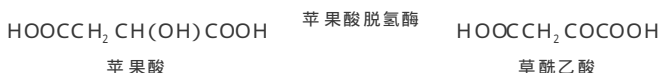
问题 10-3 试写出体内草酰琥珀酸的脱羧反应



三、酶催化下酮酸和醇酸的相互转变

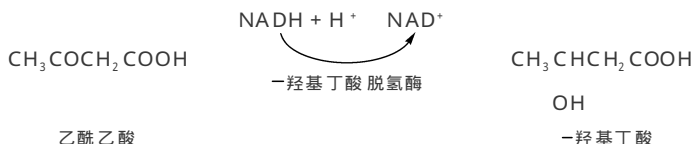
体内的醇酸和酮酸均为糖、脂肪和蛋白质代谢的中间产物,这些中间产物在体内各种特殊酶的催化下,在一系列化学反应(如氧化、脱羧及脱水等)过程中,伴随着氧气的吸收、二氧化碳的放出以及能量的产生,这一切都为生命活动提供了物质基础。

草酰乙酸为晶体,能溶于水。它既是 α -酮酸,又是 β -酮酸,因此,只在低温下稳定,室温下很容易脱羧生成丙酮酸。草酰乙酸可由苹果酸在脱氢酶作用下得到。

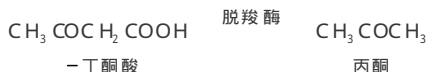


在人体内,草酰乙酸与丙酮酸在一些特殊酶的作用下,经缩合、脱羧和氧化等反应可得柠檬酸(见第九章)。

脂肪代谢过程中所产生的中间产物——乙酰乙酸(β -丁酮酸)在酶的作用下被还原成 β -羟基丁酸:



乙酰乙酸可在酶催化下脱羧生成丙酮:



在上述过程中所生成的 3 种产物—— β -羟基丁酸、 β -丁酮酸和丙酮,在医学上称为酮体。正常人的血液中酮体的含量低于 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而糖尿病患者因糖代谢不正常,靠消耗脂肪供给能量,其血液中酮体的含量在 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上。由于 β -羟基酸和 β -丁酮酸均具有较强的酸性,所以酮体含量过高时晚期糖尿病患者易发生酮症酸中毒。

第三节 互变异构现象

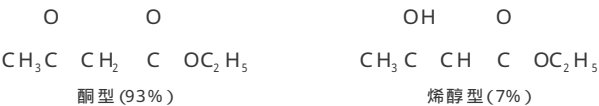
一、乙酰乙酸乙酯的互变异构现象

研究乙酰乙酸乙酯的化学性质时发现乙酰乙酸乙酯具有双重反应性能。乙酰乙酸乙酯分子

中具有羰基,可与羰基试剂(苯肼、羟氨等)反应,与亚硫酸氢钠和氢氰酸加成。但是还有一些反应是不能用分子中含有羰基来说明的,如:

- (1) 乙酰乙酸乙酯可与金属钠反应放出氢气,生成钠盐,说明分子中含有活性氢。
- (2) 乙酰乙酸乙酯可使溴的四氯化碳溶液褪色,说明分子中含有碳碳不饱和键。
- (3) 乙酰乙酸乙酯与三氯化铁呈紫色,说明分子中有烯醇型结构。

经物理或化学方法证明乙酰乙酸乙酯是一个酮式和烯醇式的混合物所形成的平衡体系。



这种由于同分异构体之间的相互转变,并以一定比例呈动态平衡存在的现象,叫做互变异构现象(tautomerism)。互变的同分异构体之间称为互变异构体。

室温下,乙酰乙酸乙酯的酮式为 93%,烯醇式为 7%,呈动态平衡存在,两者之间互变速度很快,不可能将其分离。但在特殊条件下,可以分离出两种异构体。例如将溶解于石油醚中的乙酰乙酸乙酯平衡混合物冷却至-78℃,得到一种熔点为-39℃结晶。它不与溴发生加成反应,也不与三氯化铁显色,但能和羰基试剂、亚硫酸氢钠及氢氰酸等反应,说明该结晶是酮式结构的异构体。若将乙酰乙酸乙酯与金属钠作用后,再将其冷至-78℃,用足量的盐酸分解,则得到一种油状液体,它不与羰基试剂反应,却能与三氯化铁显色,能使溴水褪色,表明它是烯醇式结构的异构体。

一般来说,生成的烯醇式异构体很不稳定,平衡体系偏向酮式异构体。而乙酰乙酸乙酯的烯醇式能在平衡体系中以一定比例存在,主要原因是:(1) 分子中亚甲基受羰基和酯基的双重影响,使亚甲基上的氢活化(即酸性增加),能以质子形式转移到羰基氧上形成烯醇式异构体;(2) 烯醇式异构体中含有共轭体系,由于电子云离域,体系能量降低,烯醇式的稳定性增加;(3) 烯醇式异构体中羟基上的氢与酯基中羰基氧原子形成的分子内氢键构成螯环,更增加了分子的稳定性。

综上所述,凡具有下列结构特点的化合物,即能观察到酮式-烯醇式互变异构体的存在:

- (1) 分子中的亚甲基受两个相邻极性基团的影响,使氢原子酸性增加,易于质子化。
- (2) 形成烯醇式异构体的分子中,其共轭体系有所延伸,体系内能下降,更趋于稳定。
- (3) 烯醇式可以形成分子内氢键,也增加了烯醇式的相对稳定性。

酮式—烯醇式互变异构现象是有机化学中的一种较普遍现象,不仅是在含氧化合物中存在,含氮化合物中也经常发生。现将一些化合物在液态及常温下烯醇式含量列于表 10-1 中。

表 10-1 几种化合物的烯醇式含量

化 合 物	互变异构平衡体		烯醇型含量/%
丙酮	O	OH	0.00025
	CH_3CCH_2	CH_2CCH_3	
	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	$\text{HOCOCH}_2\text{CH}_3$	
丙二酸二酯	CH_2	CH	0.0007
	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	$\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	

			续表
化合物	互变异构平衡体		烯醇型含量/%
环己酮	O	OH	0.02
2-甲基-3-丁酮酸乙酯	$\text{CH}_3\text{COCHCOOC}_2\text{H}_5$ CH_3	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$ CH_3	4.0
乙酰乙酸乙酯	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	7.5
乙酰丙酮	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CHCOCH}_3$	76.5
苯甲酰丙酮	$\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$\text{C}(\text{OH})\text{CHCOCH}_3$	90.0
苯甲酰乙酰苯	COCH_2CO	$\text{C}(\text{OH})\text{CHCO}$	96.0

酮型和烯醇型互变异构体所占比例除分子结构影响外,也与溶剂、温度和浓度有关。一般来说,非极性溶剂和高温有利于烯醇型的存在。如表 10-2 所示：

表 10-2 不同条件下乙酰乙酸乙酯烯醇型含量

条 件	烯醇型含量/%
常温	7
180	49
水中	0.4
乙醇中	12
乙醚中	27
正己烷中	46

二、乙酰乙酸乙酯的重要反应

乙酰乙酸乙酯分子中的亚甲基受两个相邻极性基团的影响而有很活泼的化学性质,即易被其他基团取代,并且在不同的反应条件下可以分解成酸和酮。因此它是有机合成的重要试剂。

(一) 酮式分解和酸式分解

乙酰乙酸乙酯受稀碱作用,水解脱羧生成丙酮,又称为酮式分解(ketonic cleavage)。

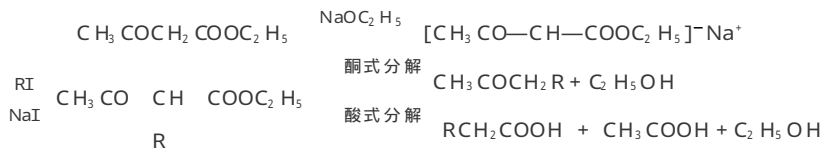


在浓碱(40%NaOH)条件下加热,乙酰乙酸乙酯分解的主要产物是两分子羧酸钠盐,所以称为酸式分解(acidic cleavage)。



(二) 亚甲基的取代

乙酰乙酸乙酯可以和金属钠或乙醇钠发生反应,亚甲基上的一个氢被钠取代生成钠盐。这个盐可以和卤代烷或酰卤发生作用,烷基或酰基引到乙酰乙酸乙酯的分子中,再经过酮式分解或酸式分解就可以得到不同结构的酮或酸。



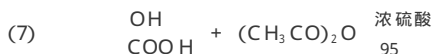
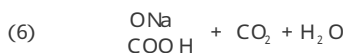
习 题

1. 命名或写出下列各化合物结构式：

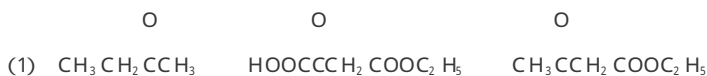
- | | |
|--|---|
| <p>(1) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$</p> <p>(3) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{COOH}$</p> <p>(5) 乙酰乙酸乙酯</p> <p>(7) 酒石酸</p> <p>(9) 柠檬酸</p> | <p>(2) $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$</p> <p>(4) $\text{HOOC}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$</p> <p>(6) 草酰琥珀酸</p> <p>(8) 乙酰水杨酸</p> <p>(10) PGF₁</p> |
|--|---|

2. 写出下列各反应的主要产物：

- (1) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{PCl}_3$
- (2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCOOH}$
- (3) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{HBr}}$
- (4) $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{COOH} + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{酶}} [\text{H}]$



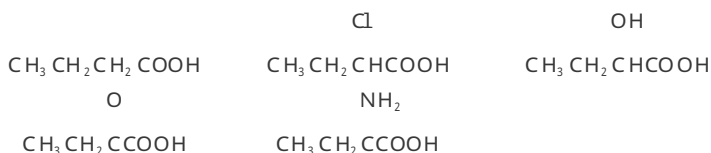
3. 用化学方法鉴别下列各组化合物：



(2) 乙酰水杨酸 水杨酸甲酯 水杨酸

4. 按要求排出下列各组化合物的次序：

(1) 按酸性由强到弱



(2) 脱羧反应由易到难

—丁酮酸 —丁酮酸 丁酸

5. 指出下列哪些化合物具有酮式—烯醇式互变异构，并写出其平衡式。



6. 旋光性物质 A ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$) 与 NaHCO_3 作用放出 CO_2 ，A 经加热后脱水生成 B。B 存在两种构型，但无光学活性。将 B 用 KMnO_4 处理可得乙酸和 C。C 能与 Tollens 试剂作用产生银镜反应，C 还能发生碘仿反应。试推出 A、B、C 的结构式。

7. 分别写出下列各种羟基酸 (A、B、C) 的结构式：



(重庆医科大学 王 驰)