

第一章 绪论

【教学目的】

使学生了解有机化化学的研究对象和有机化合物的特殊性质。

使学生掌握有机化合物的结构表示方法和有机化合物的分类方法。

认识一般有机官能团和能给单官能团有机化合物分类。

了解有机物结构特点与一般理化性质的关系

【教学重点】

1. 有机化合物的特点、有机物的结构表示方法及有机物分类方法。

一、有机化合物和有机化学的涵义

在自然科学的分支中，化学是在原子水平上研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的学科。

人们对有机物的认识是逐渐由浅入深的，最初有机物指由动植物有机体得到的物质。例如：糖、染料、酒和醋等。在我国古代，周朝已知用胶，汉朝发明了造纸。这是对有机物的最初人认识，它只是对其性质的一种运用，并不了解其结构与性质，并且这些均为混合物，对有机物纯物质的认识是近代的事。十八世纪，人们逐渐获得了一些纯物质，例如：从葡萄汁中获得了酒石酸，从尿中获得尿素，从酸牛奶中取得了乳酸等。由于这些物质均为从有生命的物体中获得，（同无机物，例如：矿石、金属相比）并且由于当时的条件所限制，不能用人工合成，“有机”这一词便由此而生。

著名化学家柏则里，首先引用了“有机化学”这一名字，目的是区别于其他矿物质的化学——无机化学。但他认为有机物只能由生物细胞受一种特殊力量——生活力的作用才会产生出来，人工是不能合成的，这一思想曾一度统治了有机化学界，阻碍了有机化学的发展。1828年，魏勒（Wöhler）第一次人工合成了尿素，但是这一重要发现，并没有得到柏则里等化学家的承认。随着科学的发展，更多的有机物被合成，生活力才彻底被否定，从此有机化学进入了合成的时代。

有机物均含有碳原子，所以现代有机学被定义为“碳化合物的化学”。1950年已知化合物数目有200万种，1990年达到1000万种，这些化合物大多数由人工合成。再例由H和O组成的化合物只有 H_2O ， H_2O_2 两种。而由C和H组成的化学物质已知的就有3000多种。

碳氢化合物：分子中只含碳和氢两种元素的化合物，又称为烃。碳氢化合物是有机化合物的母体。

碳氢化合物的衍生物：碳氢化合物中的氢原子被其它原子或基团替代后的化合物。

有机化合物：含碳的化合物，或者碳烃化合物及其衍生物。可含C、H、O、N、P、S等元素。

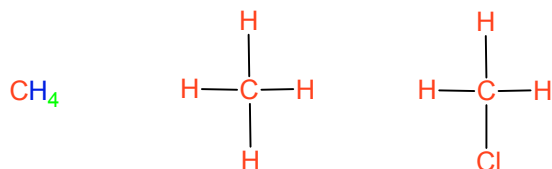
阐明有机物与无机物在结构和性质上的差异。分析有机物与无机物互相转化的关系及相对性。归纳出有机化学的研究对象为烃及其衍生物的组成、结构、制备、性质及其变化规律。

有机化学：研究有机化合物的化学，即研究有机化合物的组成、结构、性质、制备及其变化规律的科学。

二、有机化合物的特点（结构影响性质）

1. 组成和结构上的特点

① 碳原子是四价的：即可与四个原子结合成键。例如：



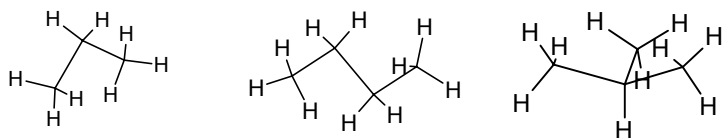
② 碳原子的自相结合成键

C 与 C 可用一价自相结合成碳碳单键，最后形成碳链。

1854 年，August Kekul e 在伦敦乘坐公共马车时得到了该问题的回答。“一个晴朗的夏夜，我正在乘坐末班公共马车时，和往常一样，我做在‘外座’，车子经过伦敦寂静的街道，他在其他时候是充从满着生气的，我沉浸在梦幻中，看！原子在我眼前跳跃……，我不断地看到两个较小的原子如何连接起来形成一对，一个较大的如何拥抱着两个较小的；另一些较大的紧拉着三个或四个较小的，同时他们全都在一个令人晕眩的舞蹈中回旋着，我看到这些大地原子如何形成一条链……，我当晚就花了一些时间记下了至少是这些梦境的梗概。”——August Kekul e，1890

例如：三个碳原子自相结合，结构如下图；

四个碳原子自相结合，有两种排列，结构如下：



三原子结构

四原子结构—1

四原子结构—2

若为烃，其于价用 H 填补。

构造式：上式中，代表着分子中原子的种类，数目和排列的次序，称为构造式。

结构：建筑结构观点：(August Kekul e) 认为分子是由各原子结合起来的一个“建筑物”，原子好象木架和砖石，不仅他们连接有一定的次序，而且建筑物有一定的式样和形象，(这是一种建筑观点的分子结构)

一些基本概念：

单键：两个原子各用一个电子共价成键，称为单键。

1. 用“结构决定性质”和“有机物结构复杂”来强调明确表示有机物结构的重要性。

2. 介绍结构式的书写方法及注意事项。

从人类生活的衣食住行必须物来分析有机物的共同性质

1. 从衣食住行必需品的种类数量分析得到有机物数量多的印象。

简单解释：碳链延长与分枝所致。

2. 从生活中的防火知识进行演绎，得出大多数有机物易燃的结论。

双键：两个原子各用两个电子共价成键，称为双键。

叁键：两个原子各用三个电子共价成键，称为叁键。

直链：象上图中三个或四个或更多个碳原子，相连成一条直线称为直链。

支链：象上图中三个碳原子相连形成一条直链，中间一个碳原子与另一个碳原子相连形成分支的链，称为支链。

其中四原子结构—1 与四原子结构—2 称为碳架异构。

2. 性质上的特点

- (1) 容易燃烧， CO_2 和 H_2O 是主要燃烧产物
- (2) 液体化合物挥发性大
- (3) 固体化合物的熔点低，很少超过 400°C
- (4) 不溶于水
- (5) 转化速度慢，副产物多，反应物转化率和产物的选择性很少达到 100%
- (6) 有机化合物分子中原子一般以共价键相连接

与无机化合物比较：无机化合物由离子键组成，硬度大，熔点高，水溶性大。

相似相溶：（是物质溶解性能的一经验规律）极性强的化合物易溶于极性强的溶剂中，极性弱或非极性化合物易溶于弱极性或非极性的溶剂中。

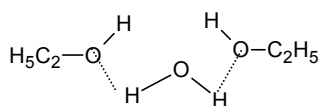
例如： NaCl 易溶于水中（有溶剂化作用）、油不溶于水中（分子间作用力小）、

汽油溶于石蜡中分子间作用力相差不大、

$\text{AAAA}+\text{BBBB}$

$\text{ABAB}+\text{BABA}$

乙醇溶于水，有氢键的作用。



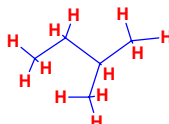
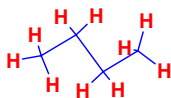
三、有机化合物的分类

1. 按碳架分类

(1)开链化合物：碳架成直链或带支链。（无环）其中包括：烷烃、烯烃、炔烃等。

例如：

由于此类化合物最初是从油脂中发现的，也称为脂肪族化合物。



简单解释：碳碳键和碳氢键大都可以转变成碳氧键和氢氧键并且放出能量。

3. 从酒精、食油、燃气等有机物存在状态导出有机物低熔点性质：

简单解释：分子化合物，弱极性键所致。

4 从石油、食油、氯仿、苯的水溶性导出大多数有机物不溶于水的结论。

简单解释：相似者相溶。

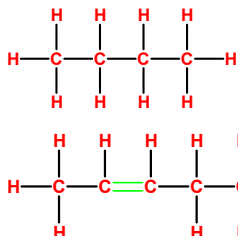
5. 缘体引出大多数有机物不导电的性质。诸如反应慢、副反应多性质也从生活事实导出。

6. 有机物的结构决定有机物性质——结构式的重要性。

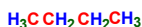
1. 复习“官能团”概念及中学所学有机物官能团名称、同类官能团所表现的化学性质。
2. 对于单官能团有机物，官能团类别决定化合物类别。
3. 介绍有机化

几种不同表示方法：

蛛网式



缩写式



键线式



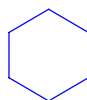
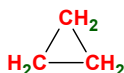
化合物的分类方法

碳路分类、官能团分类法。

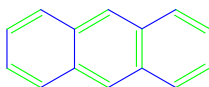
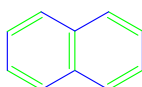
4. 列举常见有机官能团的结构及名称。

(2) 碳环化合物（环状化合物）

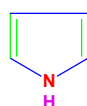
① 脂环族化合物：碳碳连接成环，环内可有双键、叁键。性质与脂肪族化合物相似。例如：



② 芳香族化合物：（分子中含有一个或多个苯环）分子中含有一个由碳原子组成的在同一平面内的闭环共轭体系，在性质上与脂肪族化合物区别较大。例如：



③ 杂环：由碳原子及其他原子共同组成。例如：



2. 按官能团分类

官能团：具有不同性质的原子或基团称为官能团。

含相同官能团的化合物或多或少具有相同的性质，故可按官能团来分类。

四、有机化学的重要性

《有机化学》学科已经形成多种分支学科，并且从实验性学科发展成理论实验并重的学科。有机化学为基础的石油化工、医药、农药、涂料、合成材料工业已成为国民经济的支柱产业。有机化学是生物化工、功能材料、能源工业的基础。有机化学与生物学结合促进生命科学的

发展。

在解决人类可持续发展遇到的重大问题，如能源、环境等问题中发挥重大作用。

1. 有机化学与农业科学密切相关。
2. 有机化学是农业院校中一门重要基础课，为后继课程和科学研究提供必要的理论基础和实验手段。
3. 有机化学是考某些专业研究生的必考课。

五、学习有机化学的方法

学好有机化学的重要方法是：勤记忆、认真做练习题（作业）、善于归纳总结、会利用关键词和练习题、动手做实验、遇到问题及时解决。

勤记忆：有机化合物的构造式、命名等，要象学外文单词那样反复强化记忆（视、读、写）。记忆材料多了，掌握内在规律后，上升为理解记忆。机械记忆和理解记忆相辅相成。

认真做练习题：做练习题是教学的重要环节。在系统学习一个或几个知识点后，独立思考做练习题或作业，不要照抄习题答案。

善于归纳总结：总结化合物结构与性质的关系以了解共性与个性，总结各类化合物之间内在联系与相互转化关系，总结各类化合物的共性，总结各类化合物的制备方法，总结影响有机化合物物理性质的因素等等。

会利用关键词和练习题：在每个知识点后的“关键词”和“练习题”是针对这个知识点而设计的，有巩固、强化学习效果的作用，要理解、记忆。

动手做实验：有机化学是理论与实践并重的学科。通过实验训练做实验的基本技能，培养理论联系实际的作风，养成严谨科学态度与良好工作习惯。网上学习是理论学习阶段，注意观察演示实验操作，观察实验现象，培养观察现象、发现问题、自觉分析问题和解决问题的能力。进入实验教学阶段，按实验的要求进行。

遇到疑难问题及时解决：有机化学教学内容前后连贯，系统性强。疑难问题积累多了，有学不下去的危险。只有掌握好前面的知识才能深刻理解后面的知识。

《有机化学》是实践性非常强的学科，除了要做“有机化学实验”外，还需要到化工厂参观、实践，了解工业上如何运用、制备有机化合物。建议学生在《有机化学》学习的不同阶段到就近的化工厂参观实践。化工厂可以是大的石油化工公司，也可以是制药厂、农药厂、油漆厂、合成材料（橡胶、塑料、纤维）厂、染料厂、粮油加工厂，甚至污水处理厂等。熟悉一两个生产过程，如何能用所学的有机化学知识，解决生产中的实际问题就更好了。

第二章 饱和烃

【教学目标】

1. 使学生熟悉简单烷烃的普通命名法和较复杂烷烃的 IUPAC 命名法。
 2. 使学生理解“构象”概念，能够认识和书写简单烃类的构象的透视式和纽曼式、能够比较简单构象式的能量差别，掌握环己烷优势构象的画法。
 3. 使学生了解饱和碳原子上的游离基取代反应、反应历程的概念和游离基稳定规律。
 4. 使学生掌握杂化轨道概念，能判别简单有机物分子中碳原子的杂化类型。
- 熟悉有机化合物分子中化学键：偶极矩、 σ 键、 π 键的特点，了解价键理论。

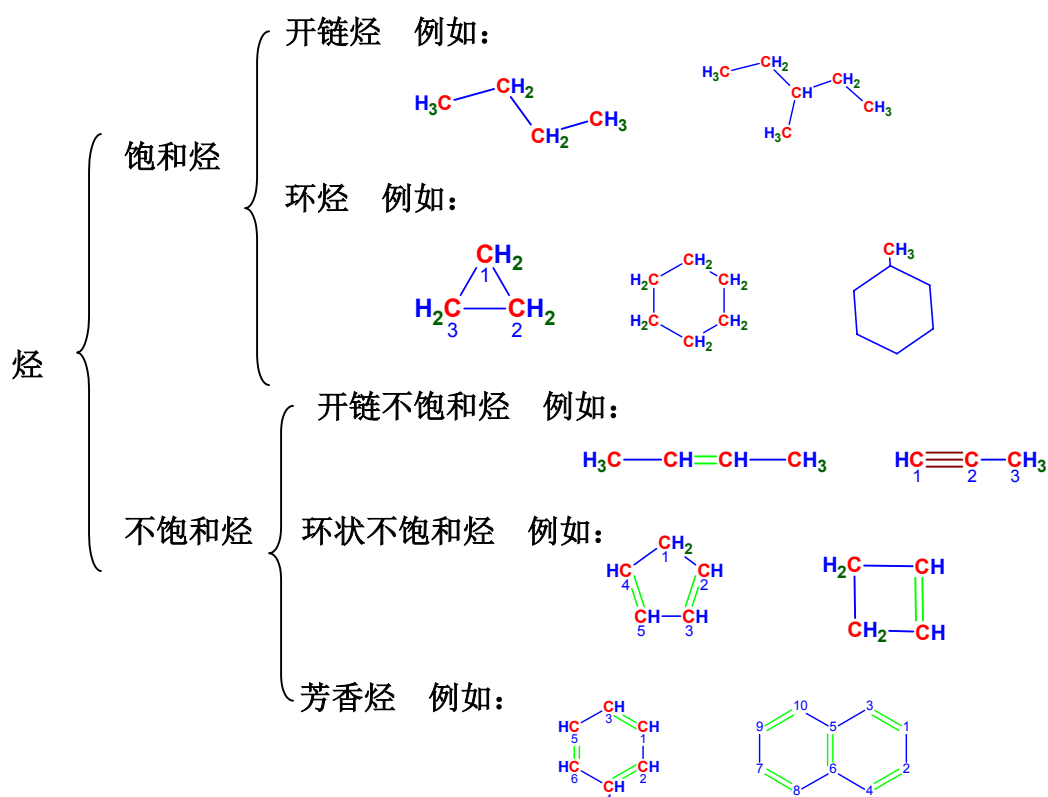
【教学重点】

1. 烷烃的 IUPAC 命名规则、环己烷优势构象。
2. 原子序数优先规则

【教学难点】

1. 烷烃的构象（透视式与纽曼式）、环己烷优势构象。
2. 饱和碳原子上的游离基取代历程。
3. 原子序数优先规则。

烃：由碳和氢两种元素形成的有机物叫烃。也叫碳氢化合物。



第一节 烷烃

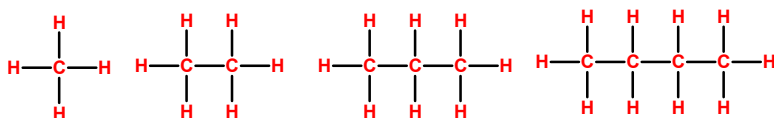
一、烷烃的同系列和同分异构现象

烷烃：开链饱和烃叫烷烃。

特征：C 与 C 以单键相连，其余原子均为氢。

通式为： C_nH_{2n+2} ，最简单的烷烃为甲烷。

以下几个化合物均为烷烃。



烷烃的通式：从上面的几个化合物来看，从甲烷开始，每增一个 C 分子要增加 2 个 H，故可用 C_nH_{2n+2} 表示烷烃的组成。

同系列：这些结构相似，而在组成上相差一个 CH_2 或其他的基团的倍数的许多化合物，组成一个系列，叫同系列。

同系物：同系列中的各化合物叫同系物。

同系物有相似的化学性质，物理性质也显示出一定的规律性。

同分异构体：象如下两式，分子式相同，而结构不同的，叫做同分异构体



伯、仲、叔、季碳原子：

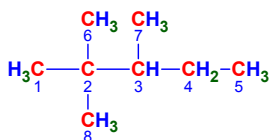
只与另外一个碳原子相连，其他三个键与氢结合的碳原子称为一级碳原子，也称伯碳原子。用 1° 表示。

只与另外二个碳原子相连，其他二个键与氢结合的碳原子称为二级碳原子，也称仲碳原子。用 2° 表示。

与另外三个碳原子相连，剩余一个键与氢结合的碳原子称为三级碳原子，也称叔碳原子。用 3° 表示。

与另外四个碳原子相连，不与氢结合的碳原子称为四级碳原子，也称季碳原子。用 4° 表示。

例如：



其中： C_1 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 均为伯碳原子；

C_4 为仲碳原子；

C_2 为叔碳原子；

C_3 为季碳原子；

基：烷烃去掉一个 H 原子后剩余部分称为基。

1. 略讲烷烃同分异构现象

2. 简介伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子

3. 引入几种常见的简单烷基：正某基、异某基、仲某基、叔某基和新戊基。

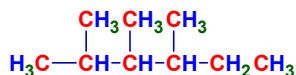
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$
 异丁基 叔丁基 (三级丁基) 正戊基 异戊基
 $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-$ $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

支链名称写在母体名称前，支链位号写在支链前，二者之间用“-”隔开。

例如上例的命名应为：4-乙基辛烷，读作四位乙基辛烷

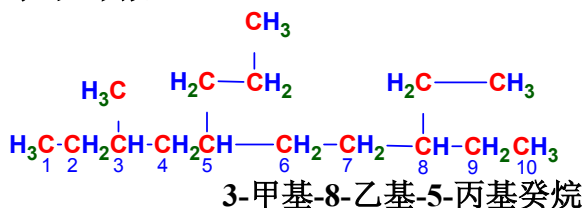
注意：两种错误 a：4—乙基辛烷 b：4-乙基-辛烷

4. 如果有几个相同支链，则在支链前加上二、三、四……等字样，表示支链的个数，位号之间用逗号隔开。



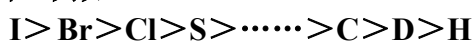
2, 3, 4-三甲基己烷

如果有几个不相同的支链，则要按照次序规则中次序较小的在前，次序较大的在后依次写出。例如：



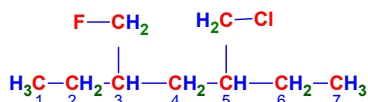
次序规则：在立体化学中，为了确定原子或基团在空间排列的次序而制定的规则。内容如下：

(1) 单原子取代基按原子序数大小排列，原子序数大（次序大）的基团为较优基团，原子序数小（次序小）的基团为较小基团，同位素中质量高的为较优基团。例如：

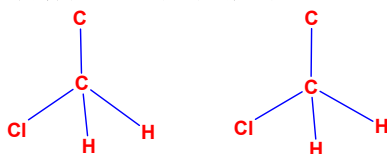


(2) 若取代基为多原子基团，则比较与碳原子相连的原子的次序大小，

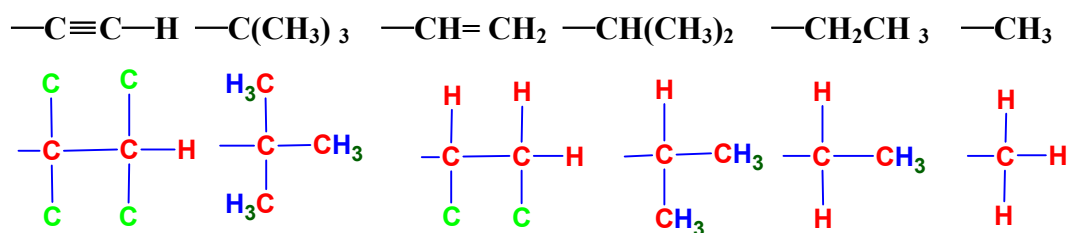
若取代基为多原子基团，且与碳直接相连的原子 B 均相同时，则比较与 B 相连的原子的次序大小，比较时，按原子序数排列，先比较原子序数大的，若相同，再向下依次比较。例如：



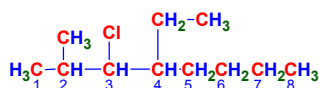
—CH₂Cl 和 —CH₂F 两个基团距离母体两端相同，此时要比较两个基团的大小，以确定如何编号，两个基团与母体相连的原子均为 C 原子，比较不出大小次序，因此要继续向下比较与此 C 相连的原子，分别为 (Cl、H、H) (F、H、H)，Cl 的原子序数要大于 F 的原子序数，不用再比较下去，就可确定两基团的大小，即 —CH₂Cl 的优先次序大于 —CH₂F。因此应从离近的一端开始编号，如例所示。



(3) 含有双键或叁键的基团。可以认为连有两个或三个相同的原子。例如：

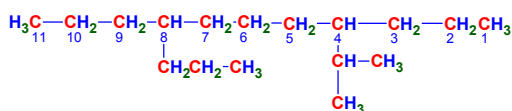
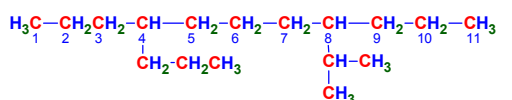


例如：



2-甲基-4-乙基-3-氯庚烷

5. 如果两个不同取代基所取代的位置按两种方法编号，位号相同，则从（按次序规则）次序较小基团开始编号。例：

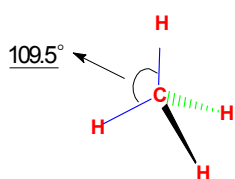


应命名为：4-丙基-8-异丙基十一烷

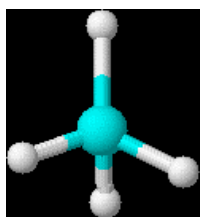
三、烷烃的分子结构

1. 甲烷的分子结构

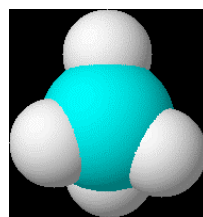
以甲烷为例（引入立体模型，出示模型）



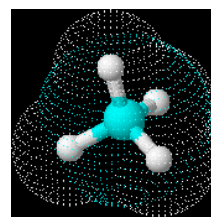
甲烷的分子模型



球棍模型



斯陶特模型



透视模型

甲烷的四个 C—H 键完全相同，键角为 109.5°，键长为 109.1pm。

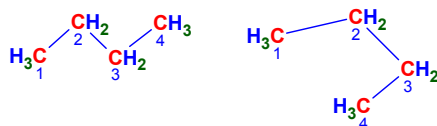
甲烷中的碳为 sp³ 杂化，四个杂化轨道完全一样，分别与氢形成 σ 键，故呈四面体。

这种 σ 键，电子云重叠是沿键轴方向，键的旋转不影响电子云的重叠，故可以自由旋转。

详细讲述杂化轨道理论要点，从价键理论过渡到杂化轨道理论，用轨道式（方框）表示碳原子的价层电子（基态、激发态和 SP³ 杂化态）的排

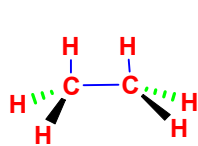
布。

在烷烃中，C 均以 sp^3 杂化轨道成键，价键分呈四面体形，且又由于 σ 键可以自由旋转，所以烷烃的结构不象我们所写的那样一层不变，而是运动的，一般以锯齿形存在。并且在平衡位置不断振动。例如丁烷的分子。

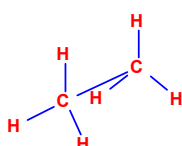


2.乙烷的构象

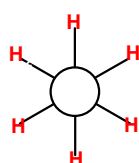
由于单键可以自由旋转。使分子中原子或基团在空间产生不同的排列，这种特点的排列形式称为构象。



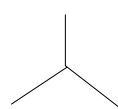
伞形式



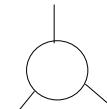
锯架式



纽曼投影式



表示前碳

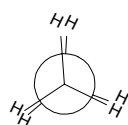


表示后碳

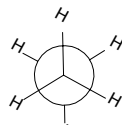
乙烷的构象：乙烷有两种典型的构象

重叠式

交叉式



A Eclipsed



B Staggered

其中重叠型分子中，由于 C 上 H 与 H 之间的距离比较近，斥力大，因此能量高，分子不稳定。

交叉型分子中，由于 C 上 H 与 H 之间的距离比较远，斥力小，能量较低，分子比较稳定，为乙烷的优势构象。

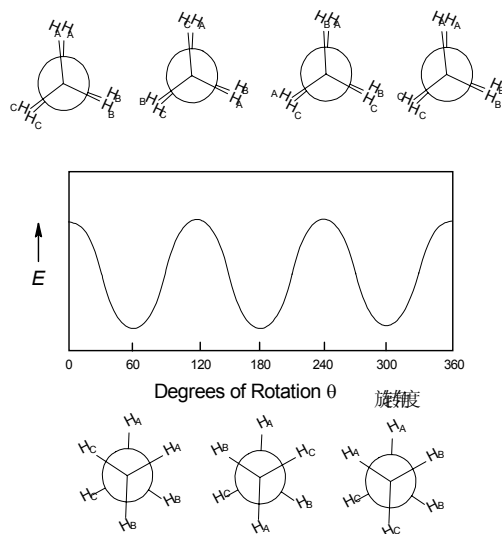
二者的能量相差约为 $12.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，低温下以交叉式存在为主，温度升高重叠式含量增加。在室温下分子之间的碰撞能量约为 $84 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，足以使分子自由旋转，因此不可把各种构象严格区分开来。

扭转能：构象之间转化所需的能量。

当外界能量大于扭转能时，则构象相互转化。

乙烷分子构象转化能量示意图如下：

讲述“构象”概念，用透视式和纽曼式表示简单烷烃的重叠式和交叉式构象。从能量因素分析比较各构象的稳定性。



3. 正丁烷的构象

其中对位交叉式为优势构象，从图中可以看出各构象的能量相对大小。从丁烷的构象可以解释为什么丁烷的分子呈锯齿形。

四、烷烃的物理性质

1. 存在状态：室温下，1~4 个 C 的烷烃为气体，5~16 个 C 的烷烃为液体，大于 16 个 C 的烷烃为固体。
2. 熔沸点：随分子量的增大而升高，原因：(1) 分子大，接触面积大，范德华力大；(2) 分子大，分子运动所需能量大。（增加一个 C，bp 升高 20~30℃）
3. 同分异构体中，支链多的沸点低，原因：支链多，接触面积小，分子间作用力小。但是支链的影响远小于碳数增加的影响。



分子接触示意图

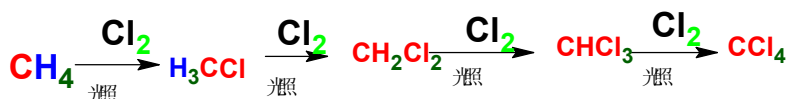
4. 比重随分子量的增加而升高。
5. 非极性或弱极性，不溶于水及强极性溶剂中，可溶于氯仿、乙醚、四氯化碳等溶剂中。（相似相溶）

五、烷烃的化学性质

烷烃非常稳定，一般不易反应，但是在高温、光照、及催化剂存在下，也可反应。

1. 氯代

取代反应：指烷烃中的氢原子被其他原子或基团所取代。



(1) 甲烷与 Cl_2 的反应历程

甲烷与 Cl_2 的反应有如下的反应事实：

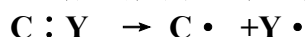
- ① 在室温、黑暗中不反应；
- ② 高于 250°C 发生反应；
- ③ 在室温下如有光存在能发生反应；
- ④ 用光引发反应，吸收一个光子就能产生几千个氯甲烷分子；

如有氧或有一些能捕捉自由基的杂质存在，反应有一个诱导期，诱导期时间长短与存在这些杂质多少有关。根据以上事实，提出以下反应机理。

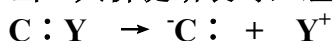
有机反应的基本类型

主要有两种类型（反应必有化学键断裂，原子重组成新键）

(1)均裂：当一共价键断裂时，组成该键的一对电子由键合的两原子各留一个。



(2)异裂：当一共价键断裂时，组成该键的一对电子留在一个原子上。



碳负离子



碳正离子

断裂的方式决定于分子结构和反应条件。

自由基：均裂产生的带单电子的原子或基团，叫自由基。

自由基反应：按均裂进行的反应为自由基反应。

离子型反应：按异裂进行的反应为离子型反应。

反应得到的是混合物。

以上为生成 CH_3Cl 的过程，生成 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 的历程也是自由基反应历程，只不过是 Cl_2 过量。

从下图看 CH_3Cl 生成过程能量的变化：

反应第一步①需要吸收 $242.7\text{kJ} \cdot \text{mol}$ ，可见此步反应需要光或高温才能进行；

反应第二步②只需要吸收 $7.5\text{kJ} \cdot \text{mol}$ ，就可进行；

反应第三步③则为放热反应，放出 $112.9\text{kJ} \cdot \text{mol}$ 。

在链终止阶段，各步反应均为放热反应，因此可知反应一旦形成 $\text{Cl}\cdot$ ，反应即可进行，从下图中可以看出，②③步反应均有一定的活化能，其中 $E_{a1}=16.7\text{kJ} \cdot \text{mol}$ ，因此在实际反应的过程中反应引发所需的能量要更高一些。（可进一步解释）

2. 氧化和燃烧

(1) 氧化

烷烃在有催化剂存在的条件下可以进行氧化反应，反应生成混合物，反应式如下所示：

(2) 燃烧

在有从充足的氧存在时，发生如下的反应：

有机氧化的概念：无机中的氧化的概念以电子的得失，氧化数的变化来判

3. 回顾甲烷的光卤代反应。

4. 分析甲烷生成四氯化碳的步骤，讲述游离基历程的概念。以甲烷为例论述游离基（自由基）历程。

断是否是氧化还原反应。

有机中的氧化的概念同无机中的氧化的概念有所不同，在有机中，加氧去氢为氧化，加氢去氧为还原。

(*实际上，更广泛的概念为：加上原子比去掉原子的电负性强则为氧化，加上原子比去掉原子的电负性弱则为氧化。)

例如：反应中，分子去掉了氢，加上了比氢电负性大的氯原子，因此反应为氧化反应。以后我们还会遇到还原反应。

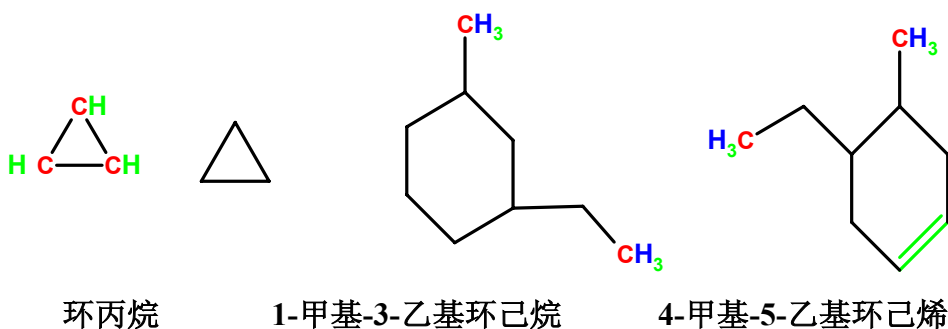
5. 举例说明游离基历程中伯、仲、叔氢原子活泼性及其原因。

1. 简单介绍烷烃的氧化反应。

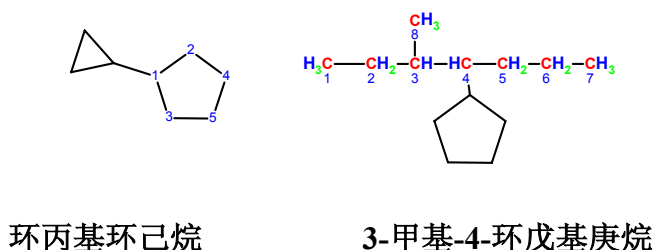
第二节 环烷烃

一、烷烃的命名和异构现象

脂环烃命名与相应脂肪烃相同，只是在名称前加“环”。



1. 当环上有取代基时，取代基小时用环作为母体。
当环与长碳链相连时，用碳链作为母体。把环作为取代基。

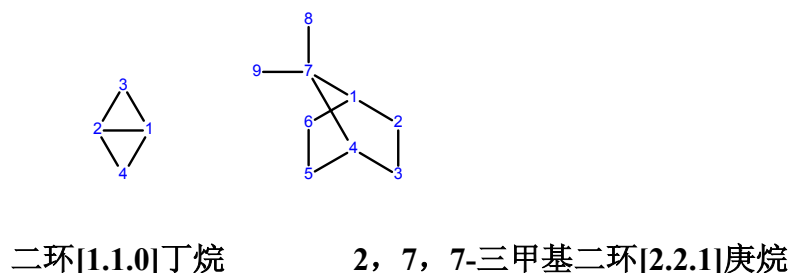


2. 桥环烃：共用两个或两个以上碳原子的多环化合物。

共用碳为桥头碳：

(1) 编号 从一桥头碳沿最长的桥编到另一桥头碳，再沿次长桥编到原桥头碳，依次编下去。

(2) 书写：取代基写在前，再写“某环”，再在[]内写桥头碳间的原子数，数字间用“.”隔开，最后写环上所有碳的烷烃的名称。



二、环烷烃的化学性质

1. 化学性质

- (1) 催化氢化 三元环、四元环容易开环加氢，五元环、六元环比较稳定难于开环。
- (2) 与 Br_2 反应：注意反应的条件，在光照条件下发生自由基取代反应。
- (3) 与卤化氢反应： 常温下环丙烷可以与氯化氢，溴化氢反应，环丁烷常温下不发生此反应。有取代基的环丙烷与卤化氢的加成遵守马式规则。环丙烷、环丁烷都可与氢碘酸反应。
- (4) 不与 KMnO_4 反应，可用于同烯烃的鉴别。

1. 多取代基中，较小取代基系数低；
2. 环为母体，取代基系数低；
3. 有顺反异构时，标出顺反异构
举例加以说明：

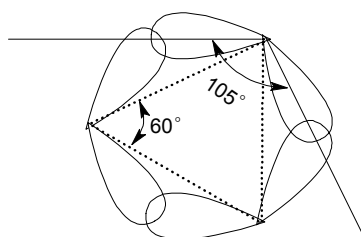
三、环烷烃的分子结构和稳定性的关系

环烷烃中的碳为 sp^3 杂化。

对环丙烷为例进行分析如下，在环丙烷中，三原子在同一平面上，夹角为 60° ，但是 C 为 sp^3 杂化正常的键角应为 109.5° ，故 C-C 键电子云重叠方向不可能是沿两原子连线方向，必然有一定的偏离，即未达到最大重叠，所成 σ 键不稳定，这种不稳定的 σ 键常称之为张力。

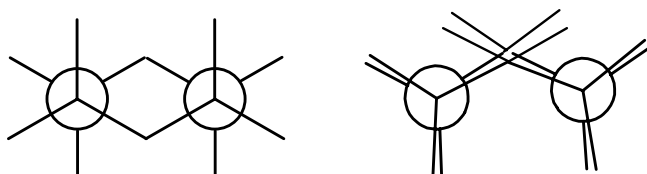
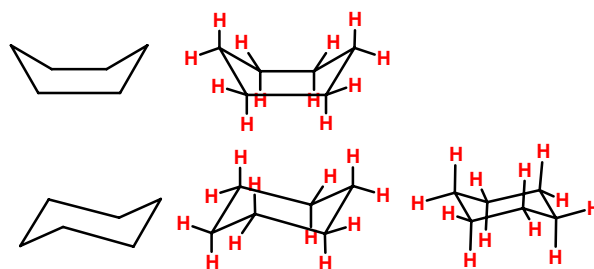
角张力：由于键角的偏移引起的张力，称为角张力。

三元以上的环也存在同一问题，但是 C 原子可以不在同一平面内，而是尽可能使张力减小，一般来说，五元、六元环最稳定。



1. 两种典型的构象：船式构象和椅式构象

- (1) **船式构象**：有两个氢原子相距比较近，斥力大；碳碳之间的空间关系为重叠式，因此船式构象能量高，不稳定。
- (2) **椅式构象**：碳碳之间均为邻位交叉式，斥力小，能量低，为环己烷的优势构象。



椅式构象的 newman 投影式 船式构象的 newman 投影式

2. 椅式构象:

在椅式构象中, C1、C3、C5 在同一平面上, C2、C4、C6 在同一平面上, 两平面互相平行。

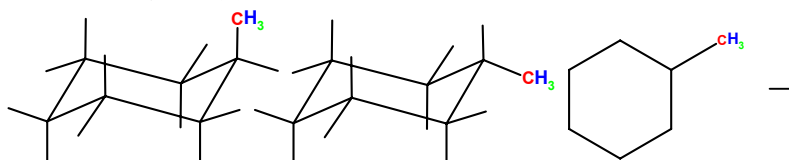
12 个 H 可以分为两类: 一类垂直于平面, 叫直立键, 用 a 表示; 另一类大体上平行与平面, 叫平伏键, 用 e 表示。如下图, 1a、2a、3a、4a、5a、6a 为直立键, 1b、2b、3b、4b、5b、6b 为平伏键。

椅式构象的翻转: 椅式构象可以翻转, 所需能量不多, 在室温下即可进行, 但在低温下不可。翻转后, 原来的 a 键变为 e 键, e 键变为 a 键。

2. 一元取代环己烷的构象

一元取代: 可以占据 a 键, 也可占据 e 键, 处于 e 键比处于 a 键稳定。

例如: 1-甲基环己烷的构象式



优势构象 (稳定构象)

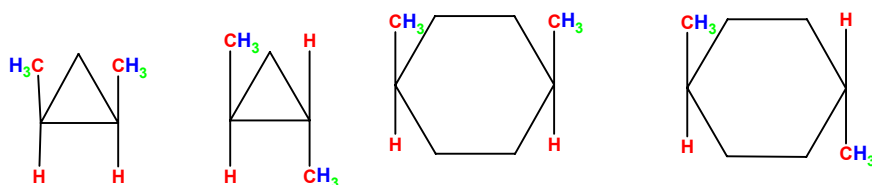
键线式

3. 多元取代: 一般最稳定的构象为取代基尽可能占据 e 键, 尤其是大取代基。

详细讲述环己烷、取代环己烷的椅式构象及其画法。

椅式构象是环己烷的优势构象。船式构象与椅式构象相比, 其能量高 29.7KJ/mol, 在椅式构象中, 几乎不存

(1) 环烷烃的顺反异构：若取代基在同侧，则称为“顺式”，在两侧则称为“反式”。例如：

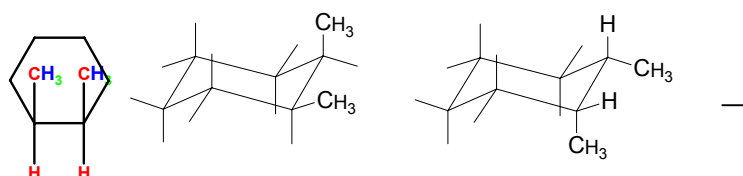


顺-1, 2-二甲基环丙烷

反-1, 2-二甲基环丙烷 顺-1, 4-二甲基环己烷 反-1, 4-二甲基环己烷

(2) 多元取代构象：

取代基占位原则：① 尽可能多的基团占 e 键；② 大基团占 e 键。
例如：

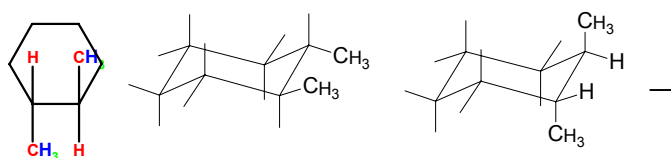


顺-1, 2-二甲基环己烷

构象

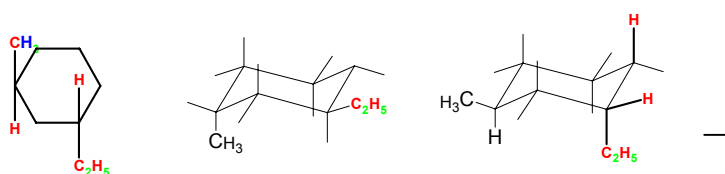
构象

上述两种构象完全相同。



反-1, 2-二甲基环己烷

优势构象



反-1-甲基-4-乙基环己烷

优势构象

由分析可以
得到结论：

1. e 型比 a 型构象稳定（优势构象）；
2. 环上有不同取代基时，大基团处于 e 键稳定

第三章 不饱和烃

【教学目的】

1. 使学生掌握烯烃的马氏加成规则和常见的马氏加成反应、烯烃的氧化反应及其应用，了解亲电加成概念、机理、碳正离子的稳定性规律。
2. 使学生掌握炔烃加成反应（水合成酮、乙炔与氢氰酸加成）及端基炔的成盐反应。
3. 使学生理解离域键与共轭效应，掌握丁二烯型化合物的 1, 4-加成和双烯合成性质。
4. 使学生了解萜类化合物的结构特点。

【教学重点】

1. 烯烃的马氏加成规则、亲电加成概念；常见的马氏加成反应。
2. 烯烃的氧化反应，及其应用。
3. 丁二烯型化合物的 1, 4-加成和双烯合成反应。

【教学难点】

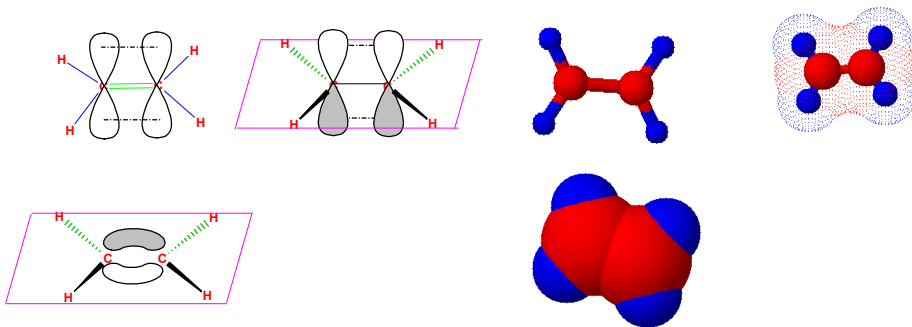
1. 烯烃的马氏加成规则。
2. 丁二烯型化合物的共轭效应与双烯合成反应产物结构式书写。

第一节 烯烃和炔烃

一、烯烃和炔烃的分子结构

1. 烯烃：分子中含碳碳双键的烃。通式为 C_nH_{2n}

双键中的碳为 sp^2 杂化，碳原子中三个 sp^2 杂化轨道分别与另外的三个原子匹配成键，形成三个 σ 键，碳中余下的一个 p 轨道与另一个碳中的 p 轨道匹配成键，形成一个 π 键，键角为 120° ，键长约为 $0.134nm$ ，比碳碳单键的键长 $0.154nm$ 要短一些，碳碳双键的键能为 $610.9kJ \cdot mol^{-1}$ ，比碳碳 σ 键键能的两倍要小一些 ($2 \times 345.6 kJ \cdot mol^{-1}$)。从键能来看，双键更易断裂。乙烯的结构示意图如下图所示：



从上图中可以看出，由于有了 π 键的存在，碳碳双键就不能象碳碳单键那样自由旋转。这样含有碳碳双键的化合物就有可能产生顺反异构，这将

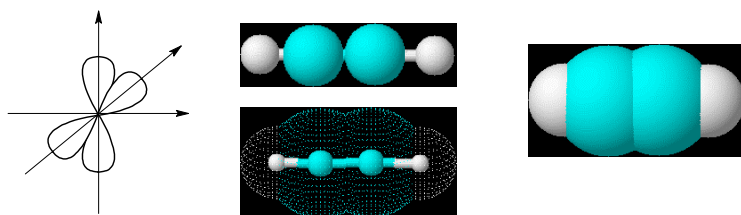
讲述杂化轨道概念及 sp^2 杂化态、 sp 杂化态。（可以以图形或模型表示 s、p 轨道和杂化轨道的电子云形状）

论述 σ 键、 π 键的形成过程、电子云形状与特点。

在下面的内容中介绍。

2. 炔烃：分子中含碳碳叁键的烃。通式为 C_nH_{2n-2}

乙炔的结构：叁键中的碳为 sp 杂化，碳原子中两个 sp 杂化轨道分别与另外的两个原子匹配成键，形成二个 σ 键，碳中余下的两个 p 轨道与另一个碳中的 p 轨道匹配成键，形成二 π 键，键角为 180° 键长约为 $0.120nm$ ，比碳碳单键的键长 $0.154nm$ 要短，比碳碳双键的键长 $0.134nm$ 也要短，碳碳叁键的键能为 $835kJ \cdot mol^{-1}$ ，比碳碳单键键能的三倍要小 ($3 \times 345.6 = 1036.8kJ \cdot mol^{-1}$)。从键能来看，叁键更易断裂。乙炔的结构示意图如下图所示：



二、命名

1. 普通命名法：基本原则同烷烃一样。只要把名称中的“烷”改为“烯”即可。

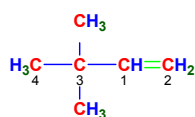
2. 系统命名法：同烷烃类似。

(1) 选主链：选含有双键的碳链作为主链；

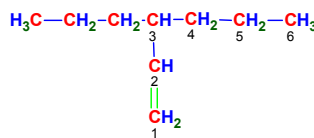
(2) 编号：从距离双键最近的一端开始编号；

(3) 书写：把双键中碳原子位号较小的编号写在名称“烯”的前面。

例如：



3, 3-二甲基-1-丁烯



3-丙基-1-己烯

3. 顺反命名

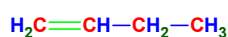
构型和构象

构象：由于单键可以自由旋转，使分子中原子或基团在空间产生不同的排列。

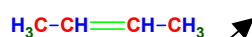
构型：分子中个原子或基团在空间的不同排列，这种排列的相互转化必须通过键的断裂和生成。

官能团位置异构：由于官能团位置不同而产生的异构。

例如：



1-丁烯



2-丁烯

立体异构：结构相同（碳架），分子中原子或基团在空间的相对位置不同

1. 分析烯烃、炔烃与烷烃差异……

多一个官能团，命名规则相应复

杂……主链应包括母体官能团，编号

时母体官能团为此最小

及存在位置异构和几何异构（炔烃无

几何异构）。举例说明复杂烯烃的命名（包括顺/反异构）。

2. 重点讲述原子序数优先规则概念。

3. 举例说明多种基团的优先顺序的

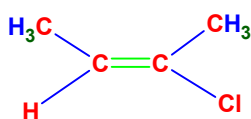
详细比较（注意：原子序数

没有加和

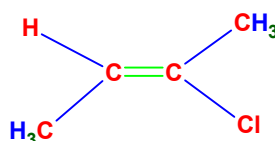
置不同。

顺反异构：立体异构的一种，由于双键不能自由旋转引起的，也称为几何异构。（以后还会讲到另一种情况，环状化合物）

例如：



顺-2-氯-2-丁烯



反-2-氯-2-丁烯

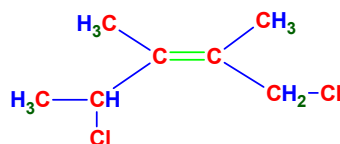
顺式异构体：两个相同原子或基团在双键同一侧的为顺式异构体。

反式异构体：两个相同原子或基团分别在双键两侧的为反式异构体。

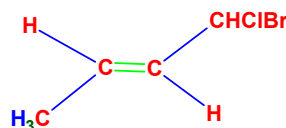
顺反异构体产生的条件：

- (1) 分子不能自由旋转（否则将变成另外一种分子）；
- (2) 双键上同一碳上不能有相同的基团；

再例如：

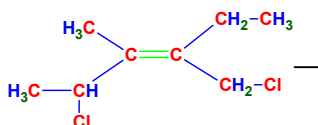


顺-2, 3-二甲基-1, 4-二氯-2-戊烯



反-1-氯-1-溴-2-丁烯

但是如果双键上四个取代基均不相同，处理起来就比较麻烦，例如：



上例中四个基团均不相同，按照顺反异构命名的原则，应该是结构相似的若在双键的同一侧，则为“顺式”，反之为“反式”，按照这个原则，上例应该是顺式，应命名为 3-甲基-4-氯甲基-2-氯-3-己烯。但有时很难判断那些结构相似，因此有规定了一个“Z、E”命名法。

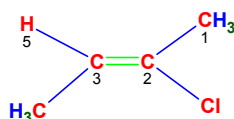
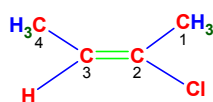
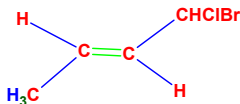
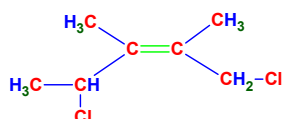
4. Z、E 命名法：

按照次序规则，两个双键碳上次序较大的原子或基团在同一侧的称为 **Z** 型；

按照次序规则，两个双键碳上次序较大的原子或基团在两侧的称为 **E** 型。

（Z：德文，Zusammen，在一起之意；E：德文，Entgegen，相反之意）

按照 Z、E 命名法，上面几个例子分别可以命名为：



Z-2, 3-二甲基-1, 4-二氯-2-戊烯 E-1-氯-1-溴-2-丁烯

性）。

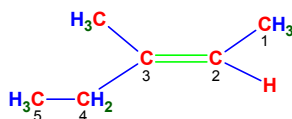
4. Z/E 法标记
烯烃几何异构体（注意与顺/反异构的区别），多烯（碳碳双键）的标记。

5. 小结：原子序数优先规则与 Z/E 标记法

Z-2-氯-2-丁烯

E-2-氯-2-丁烯

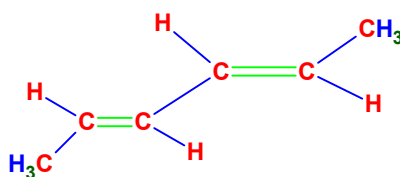
Z、E 命名法一般与顺反命名法相一致，比如上面几个例子。但也有不一致的。例如：



上例按顺反命名应该为：顺-3-甲基-2-戊烯

如果按 Z、E 命名法应该为：E-3-甲基-2-戊烯

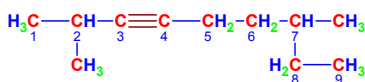
如果分子中有两个以上双键时，并且双键的每一个碳上均有不同的两个原子或基团，这种情况在命名时，每一个双键都要进行顺反或 Z、E 说明。例如：



(2E, 4E) -2, 4-己二烯

与烯烃类似，选主链时要选含碳碳叁键的碳链作为主链。

例如：



2, 7-二甲基-3-壬炔

当分子中同时含有双键和叁键时，按如下方法命名：

1. 选主链：选含有双键和叁键最多的最长碳链作为主链；

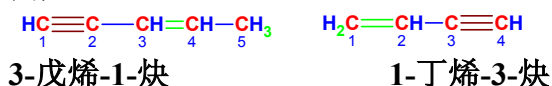
2. 编号：

(1) 从离官能团最近的一端（双键或叁键）开始编号；

(2) 如果双键和叁键处于相同位号时，编号时应使双键的位号较小。（即从双键一端开始编号）

(3) 书写：以烯炔作为词尾，命名为“×烯×炔”

例如：



3-戊烯-1-炔

1-丁烯-3-炔

三、物理性质

同烷烃相似，C1~C4 为气体，高级烯烃为固体，不易溶于水。易溶于非极性或弱极性有机溶剂中。

烯炔沸点、密度比相应的烯烃高，弱极性，不溶于水，易溶于非极性或弱极性有机溶剂中，易燃烧，可用于熔融及焊接。

四、化学性质

烯烃中的双键由一个 σ 键一个 π 键组成，其中键易断裂，给出电子，即易受亲电试剂的进攻。

1. 加成反应

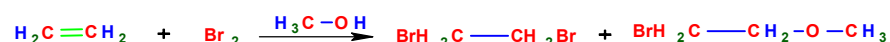
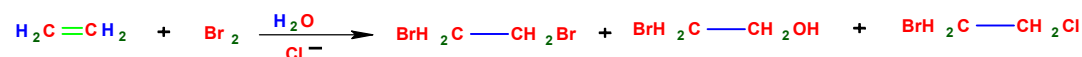
(1) 催化加氢：在催化剂 Ni、Pt、Pd 等催化剂作用下，烯烃可以与氢进行加成反应。

(2) 加卤素

主要是与氯和溴的反应。氟反应太剧烈，容易发生分解反应，碘与烯烃不进行离子型加成反应。

反应一般用 CCl_4 作为溶剂，出现的现象为溴的颜色褪去。此反应反应速度快，现象非常明显，因此常用于双键的鉴别。

对反应机理的研究：把乙烯和溴分别与水、氯化钠溶液、甲醇混合在一起发现有如下反应。



按以上的事实人们给出如下的解释：反应分两步进行，

① 形成环正离子过度态：（慢）

② 反式加成（快）

Br^- 从背面进攻，从而得到加成产物。对于上述反应的立体分析如下：

从分析可知得到同一产物。

同样 OH^- 、 Cl^- 也可从背面进攻得到相应的产物。请自己课下自己分析。

上述反应历程即为亲电加成反应。

亲电加成：亲电试剂进攻引起的加成反应为亲电加成反应。

亲电试剂：缺电子的试剂为亲电试剂。（邢其毅，P26）

(3) 加 HX：

以丙烯为例：

马式规则：当不对称烯烃与氯化氢加成时，氢主要加在含氢较多的碳原子上，这一经验规律称为马式规则。

共价键中，由于原子的电负性不同等内外因素，使得共价键中电子密度分布的情况发生改变，这种作用称为电子效应，它包括诱导效应和共轭效应。

1. 诱导效应的产生吸电子基团和斥电子基团的存在，使邻近共价键的电子云分布改变。有两种情况：(1) 吸电子诱导效应，用 $-I$ 表示；(2) 给电子诱导效应，用 $+I$ 表示。

注意：诱导效应对于单键的影响与对双键的影响的区别。

例如：

吸电子基团：① 带正电荷的基团：

① 卤原子：

② 含氧、氮原子的基团：

1. 分析烯烃与炔烃结构共同点……

不饱和。从而导出性质共同点……加成与氧化。

2. 简介烯烃、炔烃加氢（炔烃分两步：

Pd/C 顺式加；Na/NH₃ 反式加。）

3. 讲述烯烃与卤素加成，亲电加成概念，亲电加成机理（溴水为例）。

4. 重点讲述马氏加成规则。常见的马氏加成反应。亲电试剂；水、卤化氢、浓硫酸、次卤酸。

4. 引入诱导效应解释，或碳正离子稳定性解释马氏规则。

5. 简介反马规则及其实例。

6. 讲述炔烃的特性：水合反应，乙炔与氢氰酸加成及应用。

7. 简介烯烃和炔烃的聚合反应（二聚反应，多聚反

③ 芳香或不饱和烃:

给电子基团: ① 带负电荷的基团:

② 饱和烃基:

2. 诱导效应的特点

① 诱导效应的强弱: 取决于原子或基团, 斥电子或吸电子能力;

② 诱导效应是沿键传递的, 离吸电子 (斥电子) 基团越近, 诱导效应越强, 在沿单键传递中迅速下降, 三个单键后可忽略不计。

叠加性: 如果几个基团对某一键都产生诱导效应, 则此键所受的诱导效应是这几个基团诱导效应的总和

解释: 烷基是给电子基团使双键中 π 电子云偏移, 例如:

碳正离子: 含有一个只带 6 个电子的带正电荷的碳氢基团, 统称碳正离子。

根据带正电荷的碳原子的位置, 可分为一级碳正离子、二级碳正离子和三级碳正离子。

碳正离子的稳定性:

三级碳正离子	二级碳正离子	一级碳正离子	甲基碳正离子
(叔碳正离子)	仲碳正离子	伯碳正离子	伯碳正离子)

稳定性解释:

1. 烷基的斥电子作用使得碳正离子正电荷得到分散, 离子趋于稳定;
2. 烷基的斥电子作用使得原来带 6 个电子的碳原子, 趋向于 8 个电子。

碳正离子越稳定, 就越易生成, 因此上述丙烯加成反应中, $\text{CH}_3\text{CHXCH}_3$ 多。

(4) 与 H_2O 加成: 产物为醇

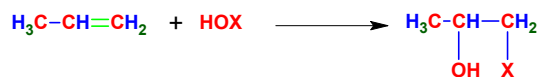
符合马式规则。

(5) 与 H_2SO_4 加成

符合马式规则。

此反应可用于除去某些化合物中的杂质烯烃。

(6) 与次卤酸加成



反应机理及解释:

2. 氧化

(1) 高锰酸钾氧化

④ 低温下生成顺式邻二醇

⑤ 酸性条件下或加热, 产物为酸或酮。

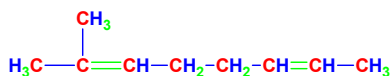
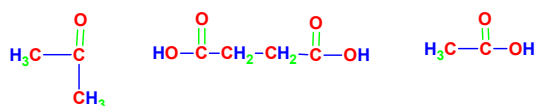
此反应可用于推断烯烃的结构。

例如: 某烯烃经 KMnO_4 氧化后得到如下产物, 试推断该烯烃的结构。

应)。端基炔烃的成盐反应。

重点介绍烯烃的几种氧化反应 (高锰酸钾在酸、碱性条件下氧化, 臭氧氧化, 银催化氧化等)。炔烃氧化只生成酸。

解：



(2) 臭氧氧化：水解得到醛或酮。

此反应也可用于推断烯烃的结构。

例如：某烯烃经臭氧氧化，水解后得到如下产物，试推断该烯烃的结构。

(3) 环氧乙烷的生成：环氧乙烷在合成中非常有用。

3、聚合：可得高分子化合物，用途十分广泛，高分子化合物是一专门的学科。

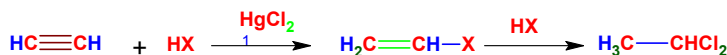
炔烃中的叁键中的碳为 sp 杂化， sp 杂化轨道含较多的 s 成分，电子离核比较近，不易给出电子，因此不象烯烃那样，易受亲电试剂的进攻。所以炔烃进行亲电加成的反应速度不如烯烃进行亲电加成的反应速度快。

杂化轨道的电负性问题：电负性大小 $sp > sp^2 > sp^3$ ， sp 杂化轨道的原子电负性大，虽然炔烃中有两个 π 键，也不易给出电子，因此炔烃的亲电加成速度比烯烃的亲电加成速度慢。

1. 加成反应

(1) 催化加氢：在催化剂 Ni 、 Pt 、 Pd 等催化剂作用下，炔烃可以与氢进行加成反应。

(2) 加 HX ：



(3). 与 H_2O 加成

反应经过烯醇式中间体，符合马式规则。

(4) 与 HCN 加成（亲核加成）

乙炔很贵，现在采用如下方法生产：

丙烯腈为合成纤维腈纶的单体。

2. 炔化物

sp 杂化的原子电负性强，有一定酸性，可被金属离子取代。

此反应可用于端基炔的鉴别。

3. 氧化

炔烃可以被高锰酸钾和臭氧氧化，氧化产物为酸。

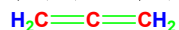
第三节 二烯烃

一、二烯烃的分类

二烯烃：分子中含两个碳碳双键的烃。通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

可分为三类：

1. 聚集二烯：两个双键连在同一 C 原子上。例如：



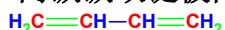
1. 介绍三种类型的二烯烃。

2. 详细讲述

“共轭”概念，离域大 π 键概念，丁二烯的离域效应。

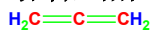
2. 共轭二烯：双键与单键间隔。例如：

3. 隔离二烯：两碳碳双键被两个以上的单键隔开。例如：

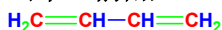


二、命名

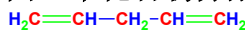
与烯烃相同，只是在“烯”前加二。例如上面三个化合物分别命名为：



丙二烯



1, 3-丁二烯



1, 4-戊二烯

三、共轭烯烃的结构

上述共轭二烯中 C1~C2、C3~C4 之间的键长相同，与单烯烃中的双键键长 134pm 相近；C2~C3 之间的键长比烷烃中碳碳单键的键长 154pm 明显要短。这种现象称为键长的平均化。键长平均化是共轭二烯烃的共性。

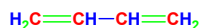
分子中：C 为 sp^2 杂化，分别与 C、H 形成 σ 键，故分子在同一平面内，四个碳原子各余下一个 p 轨道，这几个 p 轨道都垂直于此平面，互相平行，互相重叠，形成一个离域的大 π 键，四个 p 电子不仅在两原子间运动，而是在四个原子间运动。

共轭体系：在不饱和化合物中，如果与 C=C 相邻的碳原子上有 p 轨道，则 p 轨道便可与 C=C 形成一个包含两个以上的原子核的 π 键，这种体系称为共轭体系。

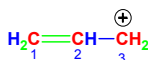
特点：1. 能量降低； 2. 键长平均化。

共轭体系有几种形式：

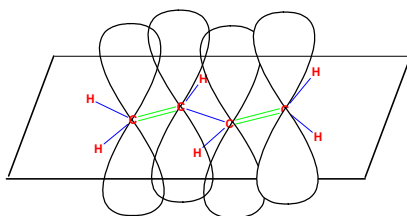
1. $\pi-\pi$ 共轭体系； 例如：



2. p- π 共轭体系。例如：



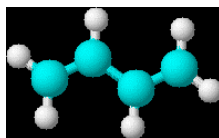
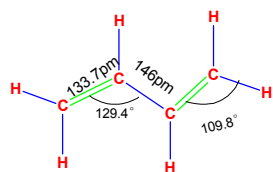
四、化学性质



应。

3. 分析丁二烯与溴的加成，扩展 1, 2—加成与 1, 4—加成反应内容。

4. 以丁二烯与乙烯为例讲述双烯合成，扩展为丁二烯型的双烯合成。



共轭烯烃中有双键，因此它能发生双键所能发生的所有反应，但又由于它的结构的特殊性，又有一些特殊的化学性质。

1. 1, 4-加成作用

1, 4-加成的解释：同烯烃的亲电加成一样，为碳正离子历程，先加一个溴形成碳正离子，如图所示，

由于共轭效应的作用，C2 上的正电荷得到分散，使得 C2、C4 均带有部分负电荷。这样下一步，Br⁻ 离子既可以进攻 C2，也可以进攻 C4。进攻 C4 所生成的产物即为 1, 4-加成产物。

共轭效应：这种特殊的电子效应（即分子的一端受到的影响能通过共轭链传递到另一端，而不论此共轭体系有多长）称为共轭效应。

2. 双烯合成反应（Diels-Alder 反应）（合成六元环的重要反应）

1, 3-丁二烯可以与其他不饱和烃进行加成反应，也称为双烯合成

其中：含有共轭双键的化合物称为双烯体。

含有不饱和键的化合物称为亲双烯体。

当亲双烯体上含有吸电子基团时：如 —CN、—COOH、—CHO 等等，对双烯合成反应有利。

双烯合成的特点：易反应，一步完成。（键的断裂和新键的形成同时进行）

第三节 萜类化合物

一、基本概念和分类

萜类化合物是指含有异戊二烯单位的化合物，广泛存在与动植物体内。

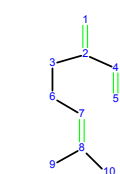
异戊二烯单位：

分类：

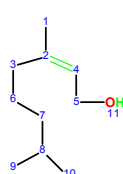
按形式	开链萜	按数目	异戊二烯单位		C 数
			单萜	2	
	单环萜		倍半萜	3	15
	双环萜		二萜	4	20
			三萜	6	30
			四萜	8	40

二、萜类化合物举例

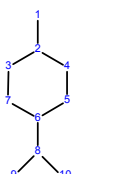
单萜



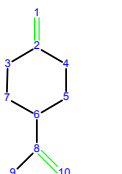
香叶萜



橙花醇



薄荷烷



柠檬烯



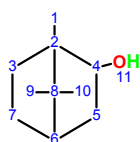
薄荷醇

1. 简介什么是异戊二烯链节。

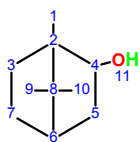
2. 介绍

“萜”的概念（单萜、倍半萜、二萜……）。

3. 简介单环萜与双环萜和常见萜类化合物。

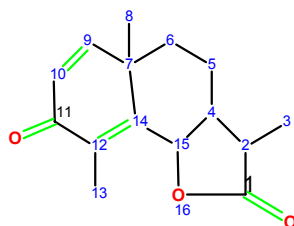
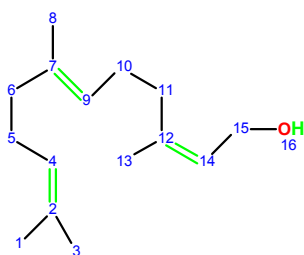


茨醇



茨

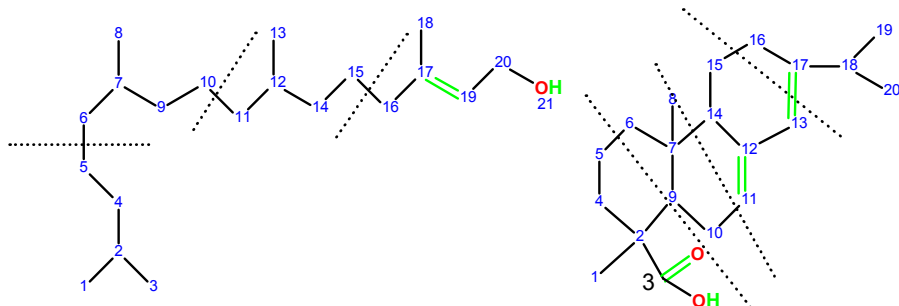
倍半萜:



金合欢醇 (法尼醇)

山道年

二萜:



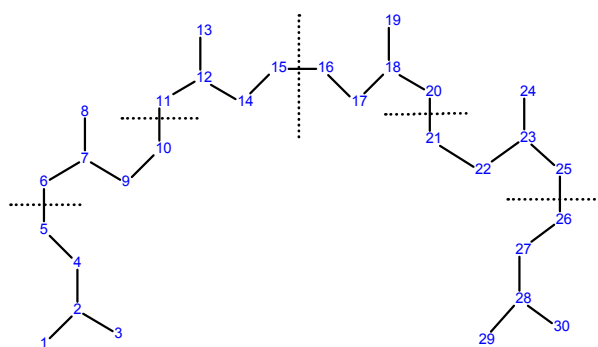
叶

绿

醇

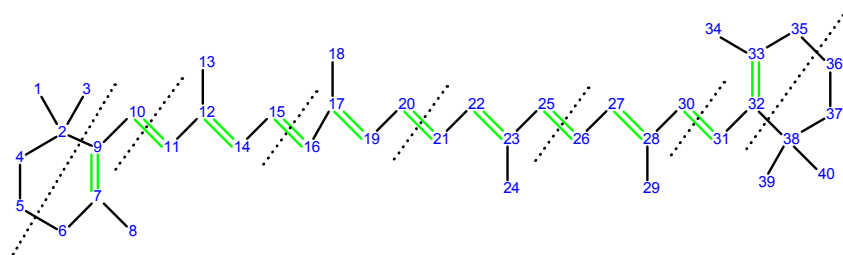
松香酸

三萜:



角鲨烯

四萜：



β-胡萝卜素

第四章芳香烃

【教学目的】了解苯的构性相关分析。掌握芳香烃的命名及化学性质，熟悉取代苯的定位基规则。

【教学重点】

1. 取代苯的定位基定位规则

【教学难点】

1. 取代苯的定位基定位规则

2. 芳香性及休克尔规则

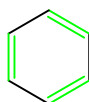
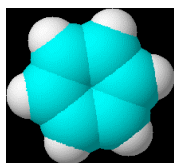
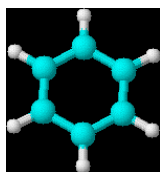
芳香烃的来源：最初指从植物胶中取得有香味的物质，后来指含苯环的化合物。

分类：按含苯环的数目分为单环和多环

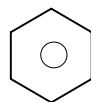
第一节单环芳烃

一、苯的结构

近代物理方法证明：苯分子中，各原子均在同一平面内，六个 C 组成一正六边形，C-C 键键长均为 140pm，所有键的键角均为 120° 。



a

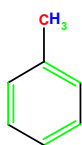


b

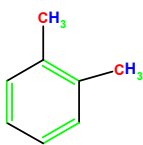
根据杂化理论，苯分子中碳原子为 sp^2 杂化，分别与 C、C、H 形成 3 个 σ 键，余下一个未参与杂化的 p 轨道，均垂直于苯分子，且相互平行，，电子云相互重叠，形成大的 p- π 共轭体系，电子运动在整个共轭体系中，因此电子云密度各处均相同，故也就没有了单双键之分，理论上应用 b 来表示苯的结构，但是习惯上用 a 来表示。

二、同分异构和命名：

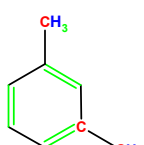
(1) 单环芳烃 有两种情况。① 以芳环作为母体。



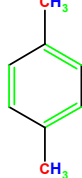
甲基苯



1, 2-二甲基苯



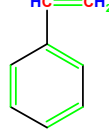
1, 3-二甲基苯



1, 4-二甲基苯



异丙基苯



乙烯基

苯衍生物的命名规则

1. 将苯环作为母体，标明取代基位置：

2. 结构复杂衍生物或支链上有官能团时，环上支链作为母体，苯环作为取代基命名

3. 苯环上有多官能团取代时，应用 IUPAC 的官能团优先

苯

IUPAC 规则规定，上述几个化合物也可作为母体来命名，作为母体时的名称分别为：

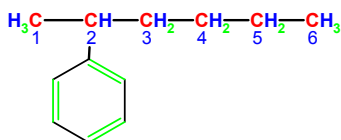
甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯、苯乙烯 先规则：

苯的二元取代物有三种异构体，它们是由于取代基团在苯环上的位置不同而引起的，命名时用“邻”表示两个取代基团处于邻位，用“间”表示两个取代基团处于中间相隔一个碳原子的两个碳上，用“对”表示两个取代基团处于对角位置。

② 以芳环作为取代基。

当芳环与较大的碳链相连时，以芳环作为取代基。

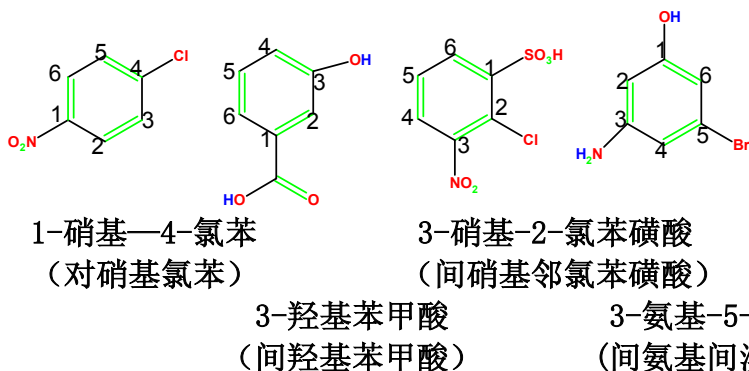
例如：



2-苯基己烷

当苯环与官能团相连时，则应根据情况选择相应的官能团作为母体，苯环作为取代基。

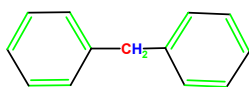
例如：



(2) 多环芳烃

① 联苯类：苯环之间以单键相连

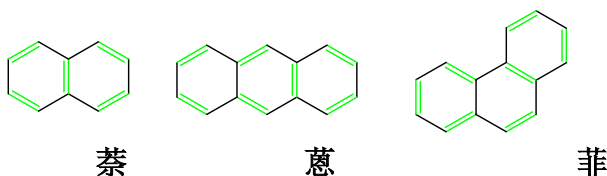
多苯代脂肪烃：苯环看作取代基



二苯甲烷

② 稠环芳烃：两个或两个以上苯环彼此共用两个相邻碳原子连接起来。

例如：



萘

蒽

菲

三、化学性质：

芳香性：芳香族化合物稳定，不易被氧化，不易进行加成，反应，易发生取代反应，这是芳香族化合物的通性，称为芳香性。

芳香性条件：闭环、共轭共平面， $4n+2$ 规则。

1. 加成反应

苯及其同系物，不易进行加成反应，特殊条件下也可进行加成反应。

2. 氧化反应

芳香化合物不易被氧化，与炔、烯区别，在催化剂五氧化二钒作用下，可以进行氧化反应。

烷基取代芳香化合物容易被氧化，一般是环保持不变，侧链氧化为羧基；如果含有两个侧链，较长的侧链先被氧化；如果芳环与烷基的叔碳原子相连，则此烷基不被氧化。例如：

3. 侧链卤代：芳香化合物在无铁盐，高温下或光照下，可以发生侧链卤代反应。

1. 取代反应

(1) 卤代

(2) 硝化

(3) 磺化

此反应为可逆反应，苯磺酸与水共热可以脱去磺酸基。此反应在有机合成中常用于占位。

(4) 傅氏反应：(Friedel—Crafts)

苯与卤代烷的反应生成烷基苯，称为傅氏烷基化。反应有重排现象。

苯与酰卤、酸酐可以进行傅氏酰基化，此反应不易生成多，元取代，不易发生异构化。当苯环上有 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{RCO}-$ 等强吸电子基团时，不能进行傅氏反应。

亲电取代反应历程

苯环上 π 电子有供电子作用，易受亲电试剂的进攻，发生亲电取代反应。其一般的历程如下：

I. 亲电试剂分解

II. 正离子进攻苯环，形成碳正离子中间体，此步需较高能量，是决定反应速率的一步。

III. 消去 H^+

1. 卤代反应历程：卤代反应中实际的催化剂为 FeX_3 ，以一溴代反应为例：

1. 硝化反应历程：

2. 磺化反应的历程：目前认为磺化反应中亲电试剂为 SO_3

3. 傅氏反应历程：亲电试剂在路易斯酸作用下产生正离子。重排反应的解释：

(一)、芳环上的亲电取代反应；

定义亲电取代反应 (electrophilic substitution reaction)：

介绍 SE_2 取代反应

机理：芳烃正离子历程

(1). 卤化、磺化和硝化

(2) 付-克烷基化反应

(3). 付-克酰基化反应

四、位规律与定位效应

1. 定位规律

一元取代物在进行二元取代时应进入何位置？根据大量的实验得出如下的结论。

所有基团可分为两类：

(1) 邻对位定位基（也称第一类定位基），含有此类定位基团的芳环在进行二元取代时，第二个基团主要进入第一个基团的邻对位。

该类基团为致活基团，即含又此类定位基团的芳环在进行二元取代时，反应的活性增高。（容易进行反应）该类基团有：

(2) 间位定位基（第二类定位基）含有此类定位基团的芳环在进行二元取代时，第二个基团主要进入第一个基团的间位。

该类基团为致钝基团，即含又此类定位基团的芳环在进行二元取代时，反应的活性降低。（不容易进行反应）该类基团有(3)

规律：若基团中与苯环直接相连的原子带有不饱和键或正电荷，则为间位定位基。

（ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CCl}_3$ 例外）

若基团中与苯环直接相连的原子含有孤对电子，并且该原子无双键与其他原子相连，则为邻对位定位基。

上述基团引入苯环后：若基团为第一类定位基团，则起供电子作用，利于亲电取代反应，有致活作用（使苯环的活性增高）。 $-\text{X}$ 例外，它为致钝作用。

若基团为第二类定位基团，则起吸电子作用，不利于亲电取代反应，有致钝作用（使苯环的活性降低）。

2. 电子效应：共价键中，由于原子的电负性不同等内外因素，使得共价键中电子密度分布的情况发生改变对物质的影响，这种作用称为电子效应，它包括诱导效应和共轭效应。

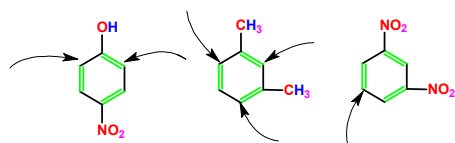
(1) 诱导效应：一个键的极性可以通过静电作用力沿着与其相邻的原子间的 σ 键继续传下去，这种作用叫诱导效应。我们在第二章中已经讲过，不再细讲。

(2) 共轭效应：取代基的 p（或 π ）轨道上的电子云与苯环碳原子的 p 轨道上的电子云互相重叠，从而使 p（或 π ）电子发生较大范围的离域而引起的。也分为两类。

给电子共轭效应：给电子的共轭效应的称为给电子共轭效应。

吸电子共轭效应：吸电子的共轭效应的称为给吸子共轭效应。

例如：



2. 两个大基团间一般不易进入新的基团。

3. 当取代作用不一致时：

（二）、苯环上的加成；

还原氢化

自由基加成

（三）、氧化反应；

有 $\alpha-\text{H}$ 时，发生氧化反应，生成苯甲酸类衍生物

没有 $\alpha-\text{H}$ 时，不发生氧化反应。

（四）、卤代反应。

$\alpha-\text{H}$ 卤代反应

一、定位规律

（Orientation）；

由苯、取代苯的硝化速度或产率来对比，引出定位的概念。

二、定位规律的理论依据；

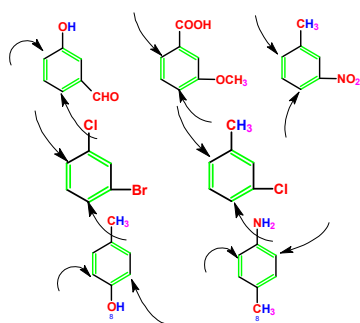
对比讲述、解释两类定位基规律。

三、定位规律的应用。

2. 多元取代问题：

1. 若已有取代基的定位作用一致，则它们的定位作用相互加强。

(1) 活化基团的作用超过钝化基团的作用。



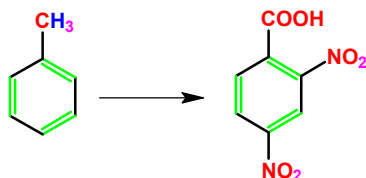
(2) 强活化基团的影响比弱活化基团的影响大。

(3) 两基团定位能力相差不大，则得到混合物。



合成应用举例：

1. 合成：



解：

合成

解：

第二节 稠环芳烃

一、结构

1. 萘

结构

萘的 1, 4, 5, 8 位电子密度高，反应活性高。（也称为 α 位）

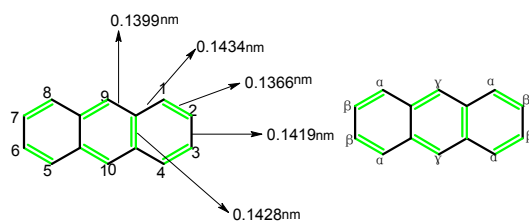
2, 3, 6, 7 位电子密度低，反应活性较低。（也称为 β 位）

萘的亲电取代反应主要发生在 α 位。

2. 蒽

蒽为白色片状晶体，具有浅兰色荧光，熔点 218，沸点 342，不溶于水，难溶于乙醇、乙醚等，可溶于苯中。

蒽的 9, 10 位的电子云密度最高，反应活性最强。



二、萘

1. 物理性质

萘是无色片状晶体，熔点为 80，沸点为 218，有特殊气味，易升华，不溶于水，易溶于乙醇等有机溶剂。

2. 化学性质：

(1) 亲电取代反应：

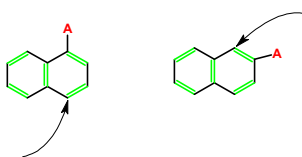
① 一元取代，取代基主要进入 α 位。

② 二元取代：

I、原取代基为第一类取代基，则二元取代主要发生在同环；

a 原取代基在 1 位，则二元取代发生在 4 位；

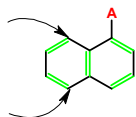
b 原取代基在 2 位，则二元取代发生在 1 位。



例如：

II 原取代基为第二类定位基，则取代反应主要发生在异环 5, 8 位 (α 位)。

例如：



1, 6-二硝基萘

1, 8-二硝基萘

萘

(2) 加氢：

(3) 氧化

三、蒽和菲

进行亲电取代的活性比萘高，易进行氧化、还原反应，且均发生在 9、10 位。

第三节 非苯芳烃

一、休克尔规则：

一个单环化合物只要它具有平面的闭合共轭体系，而且它的 π 电子数目为 $4n+2$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$) 就具有芳香性。

要点： 1. 单环

2. $C\ sp^2$

3. π 电子 = $4n+2$

芳香性判断原则：1. 环状体系；2. π 电子数 ($4n+2$ 规则)；3. 分子共平面。

一、芳香性的一般特征：

Hückel 规则 ($4n+2$ 规律)：单环多烯 π 电子数等于 $4n+2$ 时，构成 π 电子的封闭体系表现出一定的芳香性。

芳香性判断原则 1. 环状体系；2. π 电子数 ($4n+2$ 规则)；3. 分子共平面。

二、常见芳香性体系

第五章 旋光异构

【教学目的】

了解手性分子产生旋光性的原因，掌握对映体构型的表示方法，熟悉分子绝对构型的表示方法。

【教学重点】

手性的概念，FISHER 式的表示方法。

【教学难点】

确定 R、S 构型的表示方法。

第一节 物质的旋光性

一、偏振光

1. 普通光：有各不同方向振动的光波。
2. 尼可尔棱镜：只有与镜轴平行的光才可通过。
3. 偏振光：（通过尼可尔棱镜的光）仅在某一平面上振动的光叫偏振光。
4. 旋光仪：检查偏振光的仪器。

普通的旋光仪主要部分是一个两端装有电气石棱镜的长管子，一端的棱镜是固定的，这个棱镜叫起偏器，另一端是一个可以旋转的棱镜，叫检偏器。检偏器和一个刻有 180° 的圆盘相连。固定棱镜的外端放一个光源，通常是用一个钠光灯。若两个棱镜的轴是平行的，则圆盘的刻度正指零度，光可通过两个棱镜。长管中间可放入一根装满要测定具有光活性物质的玻璃管。

旋光度的大小是由旋光仪测定的。比旋光度是表示化合物旋光性的物理常数：

5. 旋光活性物质：可使偏振光旋转的物质称为旋光活性物质。
6. 旋光度：使偏振光振动平面旋转的角度为旋光度。用“ α ”表示。
7. 右旋：使偏振光振动平面向右旋转称为右旋。用“+”表示。
8. 左旋：使偏振光振动平面向左旋转称为左旋。用“-”表示。

二、光度与比旋光度

旋光度：与溶液浓度、盛液管的长度、温度、光波的波长以及溶剂的性质有关。

比旋光度：含有 1g 溶质的 1ml 溶液放在长 1dm 的盛液管中测出的旋光度。

$$[\alpha]_t^\lambda = \alpha / c \times l$$

$[\alpha]_t^\lambda$ ：比旋光度 t ：测定温度 λ ：入射波长， α ：旋光度，
 c ：溶液浓度 ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)， l ：盛液管长度 (dm)

例如： $[\alpha]_D^{20} = +3.8^\circ$ 表示在 20°C 时用钠光灯源，某物质的比旋光度为右旋 3.8°

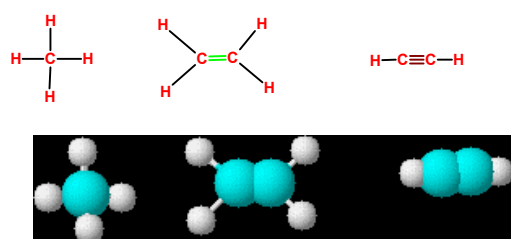
三、旋光性与分子结构的关系

分子的形象是分子结构体现的一种表现现象。少数简单的分子具有二

维形象，大多数有机分子都具有三维形象，也就是呈现立体的形象。碳原子是一个三维的正四面体结构，当它和四个相同的原子结合时，四个键的键长以及它们之间的夹角都是均等的，为 109.5° 。单当它结合的原子不同时，键角就偏离了这一正常角度。键长、键角的变化可以影响分子的其他性质。

分子的几何形象对于其化学及物理性质的影响，有时是非常惊人的。以碳原子本身来说，它可以彼此结合形成不同的同素异形体。如无定形碳、石墨、金刚石和近来发现的足球烯，它们的外观分别为黑色粉末至块状、暗灰色片状、无色透明和黄色的晶体。它们的性质也有很大的差别，现已为人们所熟悉。

以前我们所学过的甲烷、乙烯、乙炔它们分子的二维图象和三维图象如下：



可以看出这些分子是对称的。如果把分子中的氢互换位置，分子没有变化。生活中有许多对称的现象，也有不对称的现象。分别举例……。

1. 手性碳原子

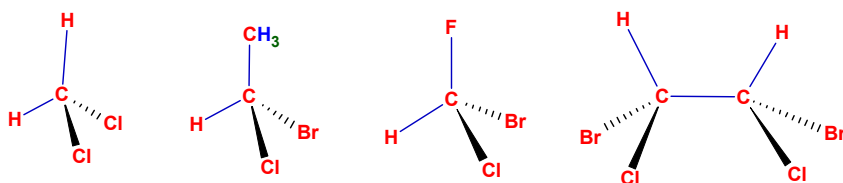
与四个不同原子或基团相连的碳原子称为手性碳原子。

2. 手性分子

手性：实物与其镜像不能重叠的现象，称为手性。

手性分子：若分子与其镜像不能重叠，则此分子为手性分子。

判断一个分子是否为手性分子，主要看它是否具有对称因素，即对称面、对称轴和对称中心。



例如：

非手性分子
无旋光活性
无手性碳

手性分子
有旋光活性
有手性碳

手性分子
有旋光活性
有手性碳

非手性分子
无旋光活性
有手性碳

如果分子中含对称面或对称中心，则分子与其镜像可以完全重合，这种分子为非手性分子 (achiral)；

分子中不含对称面也不含对称中心时，分子与镜像不能重合，为手性分子 (chiral)。

非手性分子没有旋光性。

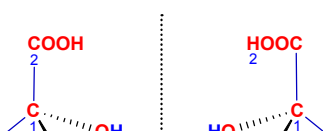
凡是有手性的分子都有旋光性。分子具有手性是引起分子旋光性的根本原因。

第二节 含手性碳原子化合物的旋光异构

一、含一个手性碳原子的化合物

1. 对映体和外消旋体

以乳酸为例：



第七章 卤代烃

【教学目的】

使学生了解卤代烃的结构与性质的相互关系，掌握卤代烃的物理化学性质，并能熟悉亲核取代反应机理，以及卤代烯烃和卤代芳烃的性质。

【教学重点】

卤代烃的化学性质；卤代烃的亲核取代反应机理

【教学难点】

亲核取代反应机理

一、分类与命名

1. 分类

卤代烃：烃分子中的氢被卤素取代的产物。

不饱和卤代烃

脂肪卤代烃

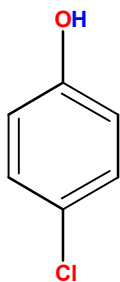
卤代烃

饱和卤代烃

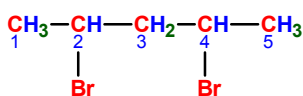
芳香卤代烃

按与卤素相连碳原子不同：
按烃基种类不同：
按卤原子数目不同：

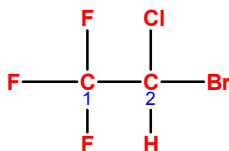
2. 命名：卤代烃在命名时，一般按 IUPAC 系统命名法进行命名，把卤原子当作取代基，其他步骤同前面几章所讲。例如：



对氯苯酚

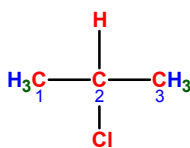


2-甲基-4-溴戊烷

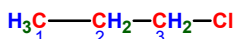


1, 1, 1-三氟-2-氯-2-溴乙烷

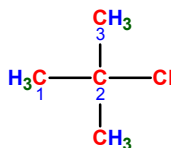
伯仲叔卤代烷：根据与卤原子相连的碳原子不同分为伯仲叔卤带烷。
例如：



伯氯代烷

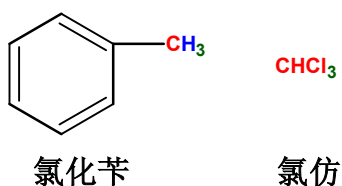


仲氯代烷



叔氯代烷

有些卤代烃常用俗名例如：



二、卤代烃的性质

(一) 物理性质

多为液体，少数为气体，不溶于水，是好的有机溶剂。

一卤代烃的密度小于 1，多卤代烃的密度大于 1，

一卤代烃的碳数越多，密度越小。

碳数相同：按氯代烃、溴代烃、碘代烃的次序密度升高，熔沸点升高。

碳数相同，卤素种类相同：按一卤代烃、二卤代烃、三卤代烃的次序，密度升高；熔沸点升高。

(二) 化学性质

1. 亲核取代反应 (nucleophilic substitution)

卤原子的电负性大于碳，卤原子的诱导吸电子作用使碳原子上带部分正电荷，易受亲核试剂的进攻，卤原子带一对电子离开，碳原子形成新键，发生取代反应。

亲核试剂：用 Nu⁻ 表示，包括带未共用电子对的分子或负离子。

底物：反应中受试剂进攻的物质。

离去基团：反应中被取代的原子或基团，以负离子形式离去，称为离去基团。

亲核取代：由于亲核试剂的进攻而发生的取代反应。

(1) 卤代烃的水解：

(2) 威廉姆逊合成 (williamson)

(3) 卤代烃的氨解：

与过量的氨作用，卤原子被氨基取代生成胺。

(4) 被氰基取代：

氰可进一步水解，生成酸，这是制备酸的一个重要方法，在合成中非常有用。

单分子历程：S_N1

1. 反应历程示例

反应分两步进行：

在反应中，反应速率决定于反应慢的一步。

上述反应历程中，反应速率决定于 C—X 键的断裂，即决定于底物，

C - X 键易断裂，
性质活泼

1. 亲核取代反应

(nucleophilic substitution);

卤代烃的水解

(hydrolysis)：

威廉姆逊反应：合成混和醚

被氨基取代的反应；

2. 消去反应

(elimination reaction);

(1) 脱 HX 的能力：

(2) 札依采夫规律：

在反应中，主要产物为双键上烷基取代基较多的烯烃；

能形成共轭体系的

产物为主要产物，

尤其与苯环共轭时

3. 与金属反应。

重点介绍有机镁化合物称为 Grignard 试剂 (G-试剂)

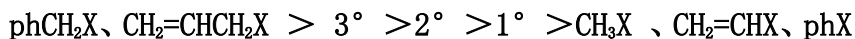
与亲核试剂无关，这种反应历程称为单分子亲核取代。

S_N1 反应特点：

- a. 旧键先断裂，新键再形成；
- b. 反应速度只与反应的底物有关。

1. 结构对 S_N1 的影响

(1) 由于反应的中间体为碳正离子，因此中间体碳正离子越稳定，进行 S_N1 反应的速率越大，各种卤代烃反应活性的次序为：



即：烯丙型卤代烃 > 叔卤代烃 > 仲卤代烃 > 伯卤代烃 > 乙烯型卤代烃

(2) 相同烷基不同卤原子的反应活性为： $\text{R—I} > \text{R—Br} > \text{R—Cl}$ ，
原因为原子半径越大，易极化，容易离去。

双分子历程 S_N2

1. 双分子历程示例

2. 特点：新键的形成与旧键的断裂同时进行，反应速率与反应底物和亲核试剂均有关。

上述反应历程中，反应速率与反应底物和亲核试剂均有关，这种双分子的反应历程称为双分子亲核取代。

结构对 S_N2 的影响

卤代烃中与卤素相连的碳上，电子密度越小，越利于亲核试剂的进攻，故反应活性为： $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

(2) 相同烷基不同卤原子的反应活性为： $\text{R—I} > \text{R—Br} > \text{R—Cl}$ ，
原因为原子半径越大，易极化，容易离去。

亲核取代反应的立体化学与重排

1. S_N1 反应：

含手性碳的化合物 S_N1 反应：

含手性碳的化合物，进行 S_N1 反应后得到的产物为外消旋体，不在具有光学活性。

重排反应：

由于三级碳正离子的稳定性大于一级碳正离子的稳定性，所以发生了重排反应。

2. S_N2 反应

含手性碳原子的化合物进行 S_N2 反应：

用带有放射性的碘的同位素离子在丙酮中进行交换反应，进行跟踪实验发现，消旋化速率是交换反应速率的二倍，从消旋这个事实说明不

一 双分子亲核取代 (S_N2)

亲核试剂 (OH^-) 从离去基团 (Cl) 的背面进攻，在离去基完全脱离之前，亲核试剂即与碳原子部分成键

二 单分子亲核取代 (S_N1)

两种机理的比较：

1. 中间状态： S_N2 - 过渡态，构型翻转； S_N1 - 碳正离子，外消旋化。

2. 卤代烃的反应活性顺序：

离去基碱性越强，越难离去： $-\text{OH}$ ， $-\text{OR}$ ， $-\text{NH}_2$ 一般不直接离去，而以共轭酸的形式离去 (H_2O ， ROH ， NH_3)。

对称碳原子的构型发生了变化，只有放射性同位素碘离子从碘原子所连碳原子的背面进攻，才能引起不对称碳原子的构型的改变。

一个反应的反应物构型与生成物的构型完全相反，这个过程，称为“构型转化”，或称瓦尔登转换。(Walden)

影响亲核取代反应的因素

1. 烷基的影响

一般说来，影响反应速率的因素有两种，一个是电子效应，一个是空间效应。一卤代烷主要进行 S_N2 反应，在卤代烷进行的 S_N2 反应中，如下所示。

当甲基上的氢逐步被甲基取代时，反应速率明显下降。显然空间效应起主要作用。因反应是双分子的反应，两个分子需要碰撞才能反应。如果离去基团所连接的碳原子背后空间位阻很大，进入基团与碳原子碰撞接触很少，或根本不能接触，那反应就进行的很慢或根本不能进行。从上图中还可看出，当一级卤代烃的 β 位上有侧链时，反应速率亦明显下降。因此影响， S_N2 反应速率的主要因素是空间效应，空间位阻愈大，反应速率愈低。

三级卤代烷主要进行 S_N1 反应，因为 S_N1 反应为碳正离子中间体过程，而三级碳正离子最稳定，最易形成，二级碳正离子次之，一级碳正离子稳定性最差，这是由于电子效应引起的。

三级卤代烷容易离解的另一个原因是空间效应，因为三级卤代烷的碳上有三个烷基，比较拥挤，彼此互相排斥，如果形成碳正离子，是一个三角形的平面结构，三个取代基成 120° ，互相距离最远，可以减少拥挤，故有助于离解。这种有助于卤代烷离解的空间效应，称为空助效应。

下图为溴代烷进行 S_N1 反应的相对速率：

RBr	$(CH_3)_3CBr$	$(CH_3)_2CHBr$	CH_3CH_2Br	CH_3Br
	相对速率	100	0.023	0.013
				0.034

因此从烷基结构看亲核取代反应的反应性：

CH_3X	RCH_2X	R_2CHX	CH_3X	$—CH=CH_2CHX$	$—CH=CHX$
S_N2	S_N2	S_N2 、 S_N1	S_N1	S_N2 、 S_N1	不进行亲核取代反应

2. 离去基团（卤原子）的影响

离去基团是指在亲核取代反应中 $C-X$ 键断裂， X 带有一对电子离开，叫做离去基团。 $C-X$ 键弱， X 容易离去， $C-X$ 键强， X 不易离去。一般来说，离去基团的碱性愈弱，形成的负离子愈稳定，就容易被进入

基团排挤而离去，这样的离去基团就是一个好的离去基团。氢碘酸、氢溴酸、盐酸都是强酸，又因为碘离子、溴离子、氯离子是强酸的共轭碱，因此它们是弱碱，很稳定，是好的离去基团。比较起来碱性顺序为： $I^- < Br^- < Cl^-$ 。因此卤代烷中卤素作为离去基团化合物的反应性为：碘代烷 > 溴代烷 > 氯代烷。

碘代烷中碘离子易于离去的原因是：碘离子的体积大，电荷比较分散，因而碱性较弱，键能低。

3. 溶剂的影响增大

溶剂的极性越大，越有利于 S_N1 反应，不利于 S_N2 。这是因为，溶剂的极性越大，溶剂化的力量也越大，提供的能量越大，离解就很快地进行。但溶剂化作用增强，亲核试剂或反应底物被溶剂包围，这样亲核试剂与反应底物之间不能发生或难于发生碰撞，就不能发生反应。

4. 亲核试剂的影响

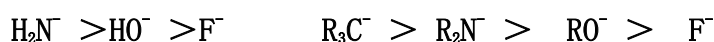
对于 S_N1 反应，反应速率只与反应的底物有关，与亲核试剂无关。但是在 S_N2 反应中亲核试剂提供一对电子与底物的碳原子成键，如果试剂给电子的能力强，成键就快，即亲核性强。一般来说，试剂的碱性强，亲核能力也强。亲核试剂的亲核能力是由两个因素决定的，一个是给电子的能力，另一个是可极化性。这两个因素有时这个主要的，有时另一个是主要的。一般来说周期表中的第三第四周期原子的亲核力强，第二周期的原子的碱性较强。

亲核试剂的亲核性：(1) 在质子溶剂中，带有不同原子或基团的氧原子的亲核性顺序为：

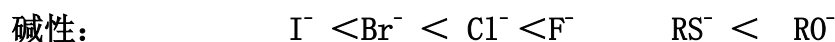
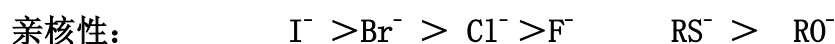


以上碱性与亲核性的顺序是一致的。带负电荷的比不带负电荷的亲核性大，碱性也强。 ArO^- 小于 HO^- 是因为芳环与氧共轭，电子平均化的结果，使电荷分散。 $RCOO^-$ 小于 ArO^- 是因为羧基的吸电子的缘故。

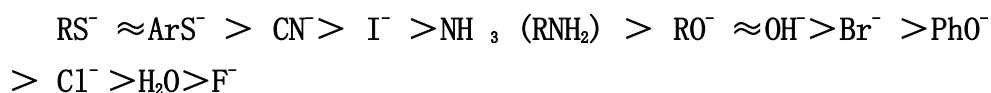
(2) 同一周期中的各种原子，其亲核性大小的顺序与碱性大小顺序也是一致的。电负性大的原子，亲核性小，碱性也小。亲核性顺序如下：



(3) 同一族元素中，周期高的原子亲核性大，碱性则降低。例如：



在质子溶剂中，一些常见的亲核试剂的亲核性的顺序大概如下：



2. 消除反应

由一分子脱去小分子，如 HX、H₂O 等等，同时产生碳碳双键的反应称为消除反应。

(1) 脱卤化氢

条件：卤代烃的 α 碳上有氢。

札依切夫规律：卤代烃脱卤素时，主要由含氢较少的 α 碳原子上脱氢。

(2) 脱卤素

3. 与金属反应

格氏试剂性质活泼，与含活泼氢的化合物反应，如：H₂O、RCOOH、RCH₂OH、NH₃、RC≡CH 等等

其中 Y = —OH、—OR、—NH₂、—C≡CR

三、卤代烃结构与化学活性的关系

与 AgNO₃ 作用 此反应可用于鉴别各种卤代烃的反应次序为：
phCH₂X、CH₂=CHCH₂X > 3° > 2° > 1° > CH₃X、CH₂=CHX、phX

即：烯丙型卤代烃 > 叔卤代烃 > 仲卤代烃 > 伯卤代烃
> 乙烯型卤代烃

室温下立即反应 振荡 加热后反应 加热长时间有反应
不反应

烃基相同时，不同卤代烃活性顺序为：RI > RBr > RCl

解释：(1) 烯丙型卤代烃：中间体碳正离子稳定性好，容易生成。
CH₂=CHCH₂⁺，p~ π 共轭体系，分散正电荷。

(2) 伯、仲、叔卤代烃：中间体碳正离子及其稳定性为：

(3) 乙烯型：

p~ π 共轭体系，C—X 键之间的电子云密度由于共轭作用而增大，因此键能增大，不易断裂，稳定性增强。

相同烷基不同卤原子的反应活性为：R—I > R—Br > R—Cl，
原因为原子半径越大，重叠程度越差，越易离去。

乙烯型卤代烃
隔离型卤代烃
烯丙型卤代烃
举例讲述各种类型的
卤代烯烃与
AgNO₃ 反应，鉴定
不同类型卤代烃

第八章 醇、酚、醚

【教学目的】

1. 弄清醇、酚、醚的结构特点及其相互关系。
2. 掌握醇的分类、命名、及物理、化学性质。
3. 了解几种常见醇的基本特性及用途。

【教学重点】

醇的化学性质

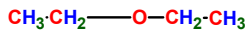
【教学难点】

醇与氢卤酸作用时发生分子重排

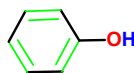
醇、酚和醚都是烃的含氧衍生物，羟基与脂肪烃基直接相连的叫醇，羟基与芳香烃基直接相连的叫酚，两烃基与氧直接相连的叫醚。



乙醇



乙醚



苯酚

第一节 醇

一、醇的分类和命名

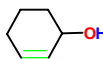
1. 分类

醇中羟基（—OH）为其官能团。饱和一元醇的通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ 。

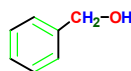
醇 (按羟基的数目)	一元醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	乙醇
	二元醇	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	乙二醇
	多元醇	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	
		$\begin{array}{ccc} & & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$	丙三醇

根据醇分子中烃基不同，烃基中碳氢比不同，分子中羟基所连碳原子不同及醇分子中羟基数目不同，可分为不同类，并分别举例说明。

醇 (羟基所连的烃基不同)	脂肪醇	饱和脂肪醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	丙醇；
		不饱和脂肪醇	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	2-丙烯醇
	脂环醇	饱和脂环醇	例如：2-甲基环己醇	
		不饱和脂环醇	例如：2-环己烯醇	



芳香醇 例如：苯甲醇



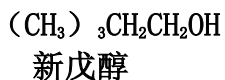
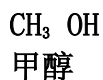
醇 (所连碳原子的种类不同)	伯醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	丁醇
	仲醇	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	异丙醇
	叔醇	$(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$	叔丁醇

2. 命名:

1. 普通命名法:

简单醇常采用普通命名法，即在相应的烷基名称后加一个“醇”字。

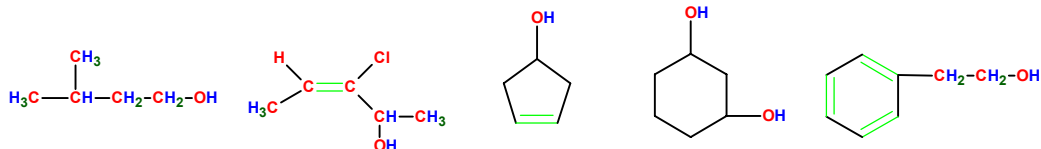
例如:



2. 系统命名法

命名原则同前几章，以醇为母体，选取含有羟基的最长链为主链，从离羟基近的一端开始编号。书写时，末尾加上“醇”字，“醇”字前写上羟基的位号，在位号与“醇”之间加上短横。

如果是不饱和醇，则选含有羟基和不饱和键的最长链为主链，从离羟基近端编号。书写时，将表示链中碳原子个数的字放在“烯”或“炔”的前面。分子中含有多个羟基时，则选含羟基数目尽可能多的最长链为主链，根据羟基的数目称为某元醇。



3-甲基-1-丁醇

3-环戊烯醇

2-苯基乙醇

E-3-氯-3-戊烯-2-醇

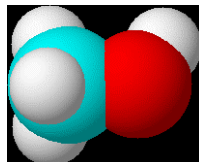
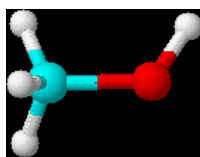
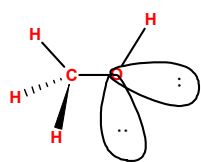
1, 3-环己二醇

芳香醇命名时，常常把芳环作为取代基。

3. 醇的结构

醇分子中，氧原子的价层电子为 sp^3 杂化，其中两个 sp^3 杂化轨道分别与碳原子和氢原子结合成 $\text{C}-\text{O}$ ， $\text{O}-\text{H}$ 两个 σ 键。余下两个 sp^3 杂化轨道被未共用电子对占据。由于氧原子中有未共用电子对，可以看作是路易斯碱，能溶于浓强酸中。醇分子中氧原子的电负性比氢原子和碳原子的电负性大， $\text{C}-\text{O}$ 键和 $\text{O}-\text{H}$ 键有非常强的极性， $\text{C}-\text{O}$ 键和 $\text{O}-\text{H}$ 键是醇醇进行化学反应的主要部位。由于氢与氧直接相连，所以醇可以形成氢键。

例如：下图为甲醇模型示意图。



二、物理性质

饱和一元醇中，十二个碳原子以下的醇为液体，高于十二个碳原子的醇为蜡状固体。四个碳原子以下的醇具有香味，四到十一个碳原子的醇有不愉快的气味。低级醇可与水形成氢键而溶于水，甲醇、乙醇和丙醇可与水混溶。随着碳原子数的增多，烃基的影响逐渐增大，醇的溶解度越来越小，高级醇不溶于水。多元醇中，羟基的数目增多，可形成更多的氢键，溶解度增大。

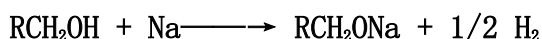
液态醇分子之间能以氢键相互缔合，醇分子从液态到气态的转变，不仅要破坏范德华力，还要破坏分子间的氢键，需要很多的能量。因此醇分子的沸点比相近分子量的烃的沸点要高的多。二元醇、多元醇分子中有两个以上的羟基，可以形成更多的氢键，沸点更高。

低级醇可以与 MgCl_2 、 CaCl_2 等发生络合，形成类似结晶水的化合物，例如： $\text{MgCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等。这种络合物叫结晶醇。因此不能用无水 CaCl_2 做为干燥剂来除去醇中的水。

三、化学性质

1. 羟基中氢的反应

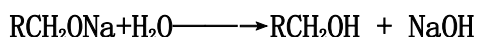
醇羟基中，由于氢与氧相连，氧的电负性大于氢，O—H 键有较大极性，氢可以解离，表现出一定的酸性。醇可以与活泼金属反应。醇与金属钠反应可以放出氢气，得到醇钠。



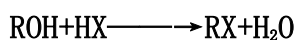
醇的酸性比水弱，反应比水慢。这是因为，醇可以看作是水分子中的一个氢被羟基取代的产物，由于烷基的推电子能力比氢大，氧氢之间电子云密度大，同水相比，O—H 键难于断裂。

与羟基相连的烷基增大时，烷基的推电子能力增强，氧氢之间电子云密度更大，氧氢键更难于断键；同时烷基的增大，空间位阻增大，使得解离后的烷氧基负离子难于溶剂化。因此各种醇的酸性次序如下：伯醇 > 仲醇 > 叔醇。

醇的酸性比水的还小，所以醇钠放入水中，立即水解得回醇。



2. 羟基的反应 醇与氢卤酸反应得到卤代烃和水。



大多数的仲醇和叔醇与氢卤酸的反应是按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应机制进行的。仲醇反应时，由于仲碳正离子不如叔碳正离子稳定，某些特殊结构的醇可能容易发生重排。

为什么醇的沸点较其它分子量相近的物质的沸点高？

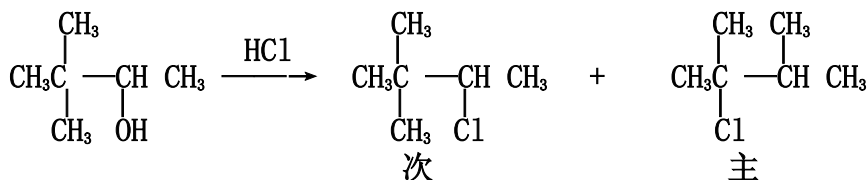
简单回顾氢键形成条件，并以氢键解释此现象，说明醇的沸点随分子结构变化的一般规律。

(一) 官能团的反应

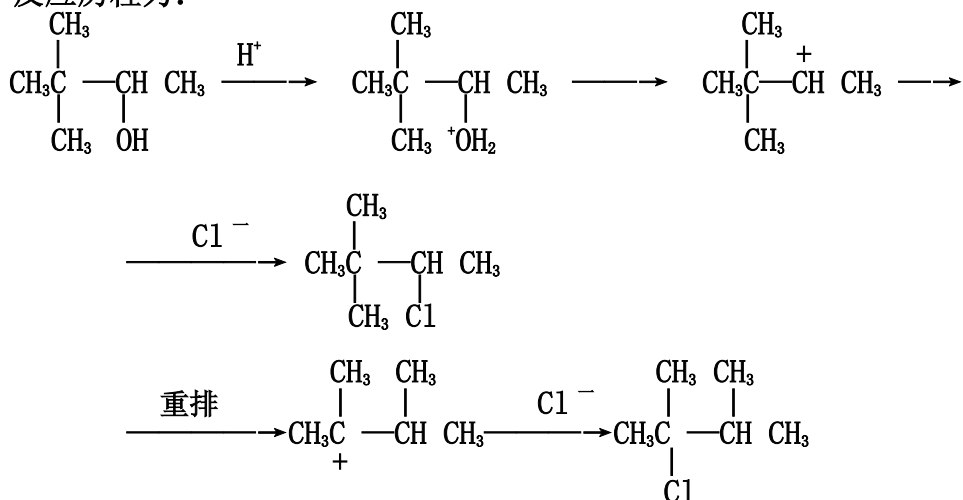
- 1、与活泼金属反应，(O—H 键)
- 2、酯化反应 (O—H 键)
- 3、与氢卤酸反应 (C—O 键断裂)、(重点讲解)

引入 lucas 试剂 (浓 HCl /无水 ZnCl_2)，利用 lucas 试剂鉴别 6C 以下的伯、仲、叔醇

HX 反应活性：
 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$
 ROH 反应活性：
 烯丙醇，苄醇
 但有时会发生重排，使其在合成上的应用受到限制。

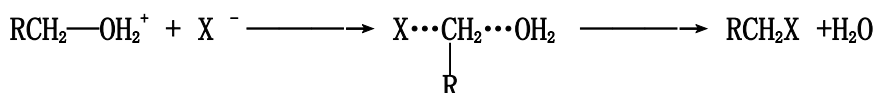
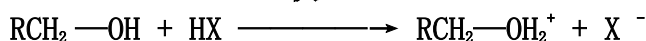


反应历程为:



伯醇主要按 S_N2 反应机制进行,

快



由于亲核能力 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, 因此氢卤酸的反应活性为: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。不同的醇在与相同的氢卤酸反应时的活性为:

烯丙型醇、叔醇 > 仲醇 > 伯醇。

无水氯化锌与氯化氢的混合试剂称为卢卡斯 (Lucas) 试剂。其中无水氯化锌是强的路易斯酸。

卢卡斯试剂可以用于鉴别六碳以下的伯、仲、叔醇。六碳以下的伯、仲、叔醇, 可以溶于卢卡斯试剂, 生成的氯代烃不溶解, 显出混浊, 不同结构的醇反应的速度不一样, 根据生成浑浊的时间不同, 可以推测反应物为那一种醇。

烯丙型醇和叔醇

室温立刻反应,
出现浑浊

仲醇

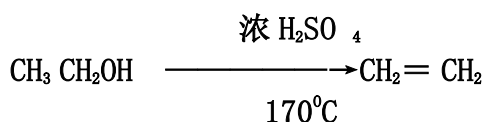
加热或振荡出现浑浊

伯醇

室温下不反应,
加热长时间可能反应

3. 脱水反应

(1) 分子内脱水 生成烯



4、与 PX₃ 和 SOCl₂ 等卤化剂反应 (C-O 键断裂)

特点: 不发生重排, 反应速度快, 产率高, 产物易分离。

(二) 烃基的反应—氧化(或脱氢)反应 (C-H 键断裂)

(三) 1、加氧常用的氧化剂:

K₂Cr₂O₇/H₂SO₄

KMnO₄/H₂SO₄, CrO₃-吡啶

可用于伯、仲、叔醇的鉴定及结构推断。

2、脱氢

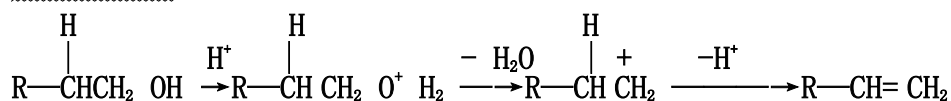
(三) 官能团和烃基共同参与的反应—脱水反应 (浓 H₂SO₄ 催化)

1、分子内脱水—制备烯烃, 脱水时遵从札依采夫规则

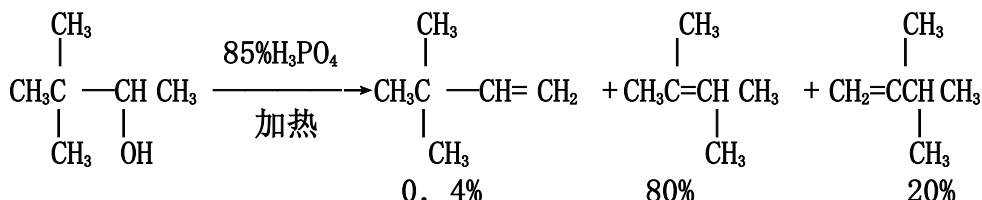
2、分子间脱水—制备对称醚。

此反应服从札依切夫 (Saytzeff) 规律。

反应是按 E1 反应机制进行, 碳正离子历程, 醇的反应活性为叔醇 > 仲醇 > 伯醇。



一些特殊结构的醇可以发生重排, 得到结构不同的烯。例:

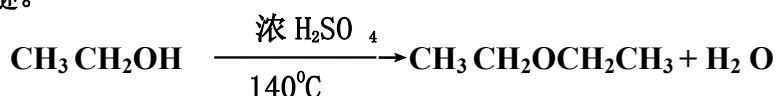


从上述反应可以看出, 重排反应产物占了很大比例, 这是因为叔碳正离子比仲碳正离子稳定。上述反应进一步证明了反应是按单分子历程进行的。

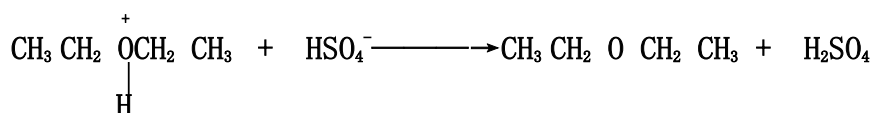
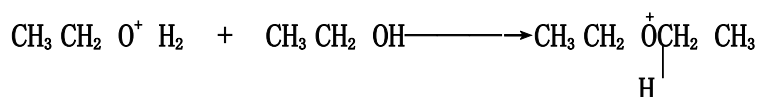
由上所述, 醇的脱水反应与烯烃的水合反应是一个可逆反应, 控制反应的条件, 可使反应向某一方向进行。

(2). 分子间脱水 生成醚

同分子内脱水相近的条件, 温度稍低一点, 可以发生分子间脱水, 产物为醚。



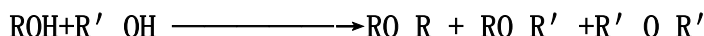
反应的机制为: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^+\text{H}_2 + \text{HSO}_4^-$



反应中一分子醇在酸作用下, 先形成质子化的醇, 另一分子的醇作为亲核试剂进攻质子化的醇, 失去一分子水, 然后在失去质子, 得到醚。

仲醇和叔醇在酸催化下加热, 主要产物为烯。

该反应是制备醚的一种方法, 一般用于制备简单醚。如果使用两种不同的醇进行反应, 产物为三种醚的混合物, 无制备意义。

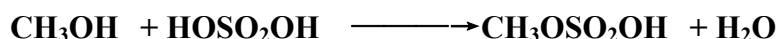


4. 酯化反应

醇与酸脱水生成酯的反应为酯化反应。

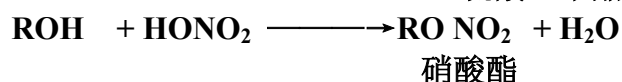
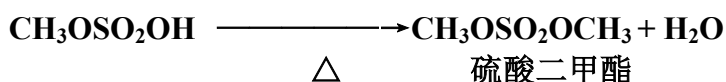
醇与有机酸和无机酸均可反应, 醇与有机酸的反应将在第九章中讨论。

醇与无机酸如硫酸、硝酸、磷酸均可反应, 得到无机酸酯。



硫酸氢甲酯

减压蒸馏



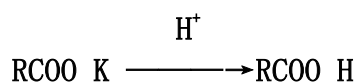
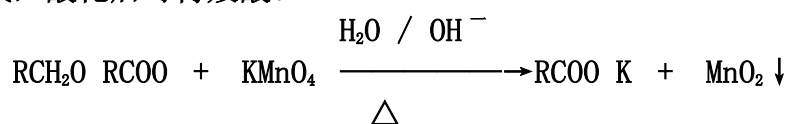
硫酸二甲酯为无色液体，是常用的甲基化试剂，剧毒，使用时注意安全。三硝酸甘油酯可以用作炸药。磷酸是生物体内代谢过程中的重要中间产物。磷酸酯也是有机磷农药的一大类，广泛应用于农业生产。

5. 氧化反应

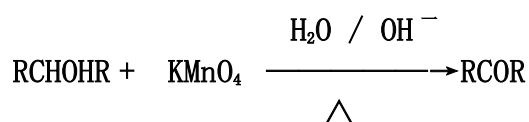
仲醇、伯醇 α 碳原子上有氢，在适当的催化剂作用下，可以被氧化成醛、酮或酸。叔醇的 α 碳原子上没有氢，难于被氧化，酸性条件下，易于脱水成烯，然后再被氧化断键，生成小分子化合物。

(1) 高锰酸钾氧化

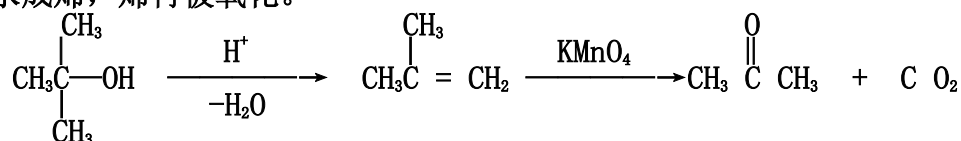
冷、稀、中性高锰酸钾的活性比较低，不能氧化醇，但在加热的条件下可以氧化伯醇和仲醇。伯醇的氧化产物为羧酸盐，并有二氧化锰沉淀生成，酸化后可得羧酸。



二级醇可氧化为酮，但易进一步氧化，断裂 C—C 键，生成小分子，所以很少用来制备酮。

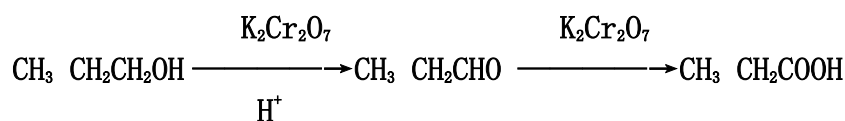


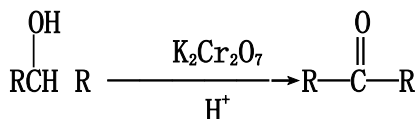
酸性条件下高锰酸钾可以氧化三级醇，其原因是，酸性条件下醇可以脱水成烯，烯再被氧化。



(2). 重铬酸钾氧化：

伯醇可以在酸性条件下被重铬酸钾氧化生成醛，醛可以进一步被氧化成为酸。由于醛的沸点比醇低，反应中可以蒸出醛，从而防止其被氧化成为酸。此反应可以用于制低沸点的醛。仲醇可以被氧化为酮，叔醇则不被氧化。

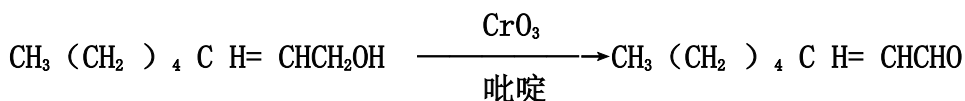
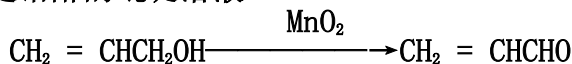




(3) 选择氧化

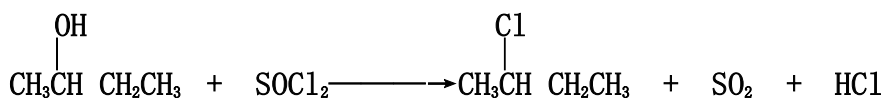
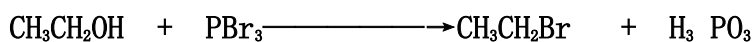
新制二氧化锰或者是沙瑞特试剂都可以把伯醇氧化为醛，把仲醇氧化为酮，而不进一步氧化成酸，并且不氧化双键或三键。利用此种方法可以制备不饱和醛、酮。

新制二氧化锰可以用高锰酸钾和硫酸锰在碱性条件下制得，沙瑞特试剂是铬酐的吡啶溶液。



6. 与无机酰氯反应

醇与三卤化磷、亚硫酸氯反应生成相应的卤代烷，收率好，副产物少，条件温和，此法是将伯醇仲醇转变为卤代烷的非常好的方法。



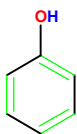
第二节 酚

羟基与芳环相连的化合物叫酚。例：

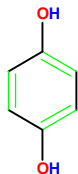
一、分类和命名

1. 分类

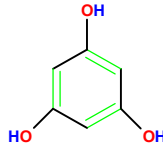
根据羟基所连的芳环不同，分为苯酚、萘酚、蒽酚等。根据酚羟基的数目不同分为一元酚、二元酚、多元酚。



苯酚



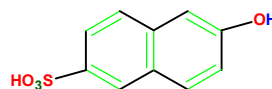
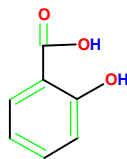
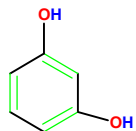
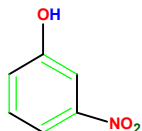
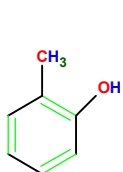
对苯二酚



间苯三酚

2. 命名

酚的命名是将羟基及与其相连的芳环作为母体称某酚。其它基团作为取代基，编号从与羟基相连的碳原子开始。如遇到芳环中含有其它优先官能团，则把酚羟基作为取代基。例：



目的要求

：掌握酚、醚的结构特点，及其主要理化性质，了解常见酚、醚的性质特点及其在工农业、医药等，特别是有有机合成中的应用。

重点：

酚、醚的化学性质

难点：

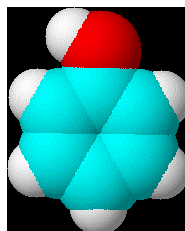
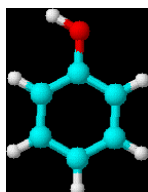
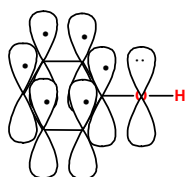
酚的结构特点：

(P-π 共轭效应，使苯环活化，且 C-O 键加强难断，而 O-H 键极性增强，易断。)

邻甲苯酚 3-硝基苯酚 间苯二酚 水杨酸 6-羟基-2-萘磺酸
2-甲基苯酚 1, 3-苯二酚 邻羟基苯甲酸

二、分子结构

酚中氧为 sp^2 杂化，两个杂化轨道分别与碳和氢形成两个 σ 键，剩余一个杂化轨道被一对未共用电子对占据，还有一个也被一对未共用电子对占据的 p 轨道，此 p 轨道垂直于苯环并与环上的 π 键发生侧面重叠，形成大的 p— π 共轭体系。p— π 共轭体系中，氧起着给电子的共轭作用，氧上的



电子云向苯环偏移，苯环上电子云密度增加，苯环的亲电活性增加，氧氢之间的电子云密度降低，增强了羟基上氢的解离能力。

三、物理性质

除少数烷基酚外，多数为固体，在空气中易被氧气氧化，产生杂质，使其带有颜色。酚能溶于乙醇、乙醚及苯等有机溶剂，在水中的溶解度不大，但随着酚中羟基的增多，水溶性增大（见表 7—2）。

酚可以发生缔合，结构不同，可发生分子间缔合或分子内缔合，例：

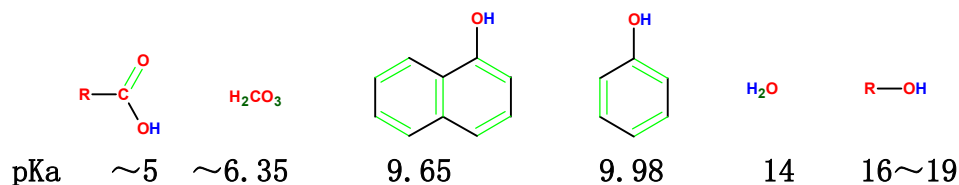
邻硝基苯酚可以发生分子内缔合，即形成分子内氢键；对硝基苯酚可以发生分子间缔合，即形成分子间氢键；邻硝基苯酚发生了分子内缔合，降低了分子间缔合的能力，其沸点比对对硝基苯酚低，因此可用蒸馏的方法把二者分开。

四、化学性质

酚中羟基与苯环形成大的 p— π 共轭体系，由于氧的给电子共轭作用，与氧相连的碳原子上电子云密度增高，所以酚不象醇那样易发生亲核取代反应；相反，由于氧的给电子共轭作用使苯环上的电子云密度增高，使得苯环上易发生亲电取代反应。

1: 酸性

酚比醇的酸性大，这是因为酚中的氧的给电子作用，使得电子向苯环转移，氧氢之间的电子云密度降低，氢氧键减弱，易于断裂，显示出酸性。由下列 pK_a 值可知，苯酚的酸性比羧酸、碳酸弱，比水、醇强。



酚可以与氢氧化钠反应生成酚钠，故酚可以溶于氢氧化钠溶液中。

由于邻硝基苯酚形成分子内氢键，不再发生分子间缔合，故其沸点较低，同理其与 H_2O 分子形成氢键能力减弱，故其水溶性较低，利用此特点可用水蒸汽蒸馏方法分离邻硝基苯酚和对硝基苯酚。

(一)官能团反应 (O—H 键断裂)

1、酸性

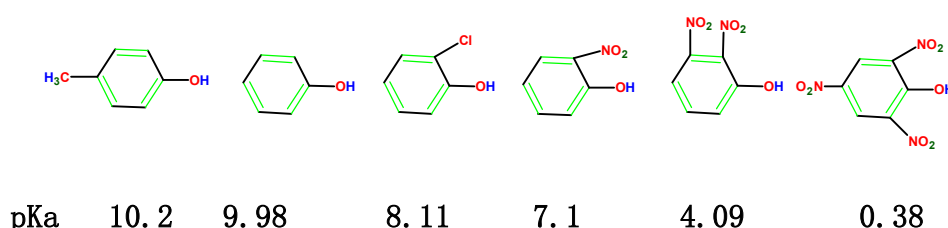
$pK_a = 9.95$

1) 酸性比较：
羧酸 $> H_2CO_3 >$
酚 $> H_2O >$ 醇
利用苯酚酸性可分离提纯酚类物质

2) 影响苯酚酸性的因素：

酚的酸性比碳酸的酸性弱，向酚钠溶液中通入二氧化碳，酚又可以游离出来。利用此反应可以把酚同其它有机物分离。

酚的酸性受到与芳环相连的其它基团的影响，当芳环上连有吸电子基团时，由于共轭效应和诱导效应的影响，使的氧氢之间的电子云向芳环上移动，氧氢之间的电子云密度减小，更易解离出氢离子，从而显示出更强的酸性。相反，当芳环上连有给电子基团时，由于共轭效应和诱导效应的影响，使的氧氢之间的电子云增大，氧氢之间的共价键增强，难解离出氢离子，表现为酸性降低。例：



2. 与 FeCl₃ 显色反应：

具有烯醇式结构的化合物大多数能与三氯化铁的水溶液反应，显出不同的颜色，称之为显色反应，酚中具有烯醇式结构，也可以与三氯化铁起显色反应。结构不同的酚所显颜色不同（见表 7—3），此反应可用于鉴别含有烯醇式结构的化合物。

3. 芳环上的反应

酚中由于羟基的给电子作用，使得芳环上电子云密度增大，芳环的活性增大，容易发生亲电取代反应，如：卤代、硝化、磺化等

(1). 卤代

苯酚与溴水反应非常快，室温下立刻反应得到三溴苯酚白色沉淀，反应非常灵敏，现象明显，10ppm 的苯酚溶液也可以检出，此反应可用于苯酚的定性鉴别和定量测定。

(2). 硝化

室温下，苯酚即可与稀硝酸发生硝化反应，得到邻硝基苯酚和对硝基苯酚的混合物。

邻硝基苯酚可形成分子内氢键，对硝基苯酚不能形成分子内氢键，因此邻硝基苯酚比对硝基苯酚沸点低，可用蒸馏的方法把二者分开。

苯酚与浓硝酸作用，可得到 2, 4, 6-三硝基苯酚，俗名苦味酸，是烈性炸药。

(3). 磺化

室温下苯酚与浓硫酸作用，发生磺化反应，得到邻位产物，升高温度主要得到对位产物。

(4). 氧化反应

酚的活性高易被氧化，空气也能使之氧化，苯酚与重铬酸钾及硫酸作用，生成苯醌。

5. 成醚反应

酚在碱性溶液中同卤代烃反应生成芳香醚。反应中是生成酚盐负离子，

芳环上连推电子基，则苯酚酸性减弱，若连强拉电子基如 -NO₂ 则

苯酚酸性增强，如

pKa=0.25

2、与 FeCl₃ 显色结构的物质，加 FeCl₃ 可显色，此法可用于酚及具有烯醇式结构化合物的鉴别。

3、成醚（略讲）

4、酯化（略讲）

（二）芳香烃基上的取代反应

（C-H 键断裂）

由于 P-π 共轭效应，使苯环上电子云密度增加，易发生亲电取代反应

1、卤代

此反应定量进行，可鉴别苯酚，亦可用于除去

2、硝化

3、磺化

（三）官能团和芳香烃共同参与的反应——氧化反应、（O-H 与 C-H 同时断裂）

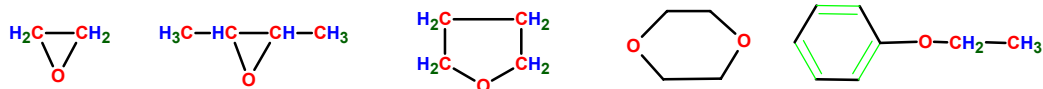
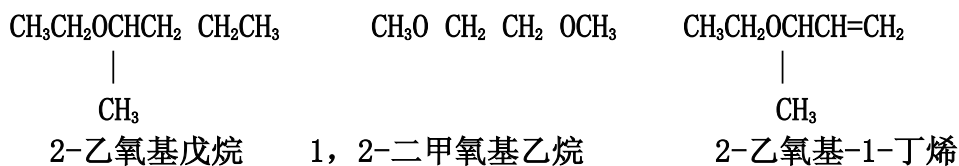
第三节 醚

两个烃基通过氧原子连接起来的化合物为醚，两个烃基相同的为简单醚，两个烃基不同的混合醚。氧原子与碳原子共同构成环状结构形成的醚为环醚。醚与醇为官能团异构。

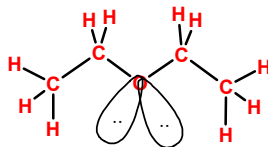
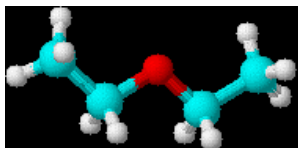
1. 普通命名法

环醚的命名，如果环比较大时，习惯按杂环规则命名，小环以“环氧”为词头，烃作为母体。

选最长碳链为主链，含氧的较小碳链作为取代基，称为烷氧基。



醚中的氧为 sp^3 杂化，其中两个杂化轨道分别与两个碳形成两个 σ 键，余下两个杂化轨道各被一对孤电子对占据，因此醚可以作为路易斯碱，接受质子形成烺盐，也可与水、醇等形成氢键。醚分子结构为 V 字型，分子中 C—O 键是极性键，故分子有极性。



大多数醚为无色、易挥发、易燃烧液体。醚分子间不能以氢键相互缔合，沸点与相应的烷烃接近，比醇、酚低的多。

10

键，因此在水中有一定的溶解度，溶解度比烷烃的大。

醚能溶解许多有机物，并且活性非常低，是良好的有机溶剂。

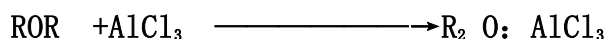
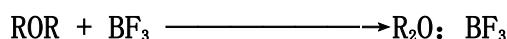
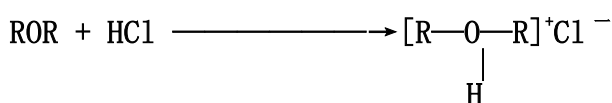
四、化学性质

醚相当稳定，不易进行一般的化学反应，对碱、氧化剂、还原剂都很稳定。由于C—O键为极性键，在一定的条件下，醚也能发生反应。

1: 生成 盐

醚中氧原子有未共用电子对，可以看作是路易斯碱，可接受质子成为盐，但接受质子的能力非常弱，需要与浓强酸才能生成 盐，从而溶于浓强酸中，可用此性质分离和鉴别醚。

醚也可与路易斯酸形成络合物，例：三氟化硼、三氯化铝、格式试剂等。

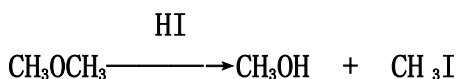


2. 醚键的断裂

醚键相当稳定，一般不发生化学反应，但与浓盐酸、浓氢溴酸、以及氢碘酸均可反应，断裂碳氧键。

盐酸、氢溴酸与醚的反应需要较高的反应温度和浓度，才能反应。氢碘酸的反应活性高。反应产物为醇和卤代烃，如果醇过量，则生成的醇继续反应生成相应的卤代烃。

碳氧键断裂的顺序为，三级烷基 > 二级烷基 > 一级烷基 > 芳香烃基

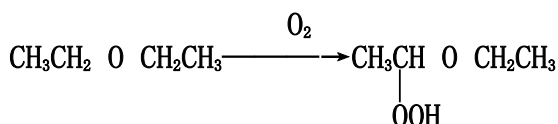


过量

苯甲醚与氢碘酸的反应是定量完成，生成的碘代烷可用硝酸银的乙醇溶液吸收，根据生成碘化银的量，可计算出原来分子中甲氧基的含量，这一方法叫蔡塞尔（Zeisel）甲氧基测定法。

3. 醚的氧化

醚中如果与氧相连的碳原子上有氢，由于氧的影响，此类氢易氧化，形成过氧化物。



过氧化醚受热或震动，会引起剧烈爆炸。因此在蒸馏醚之前，一定要检查是否含有过氧化物。检查方法是，取少量醚，加入碘化钾的醋酸溶液，如果有过氧化物，则会有碘游离出来加入淀粉溶液，则溶液变为蓝色。为了除去醚中过氧化醚，可以向醚中加入还原剂，如：硫酸亚铁、亚硫酸钠等，从而保证了安全。

个别化合物：

1. 环氧乙烷

醚键极性弱，对氧化剂、还原剂、碱稳定，对酸较稳定，与浓酸可形成盐。

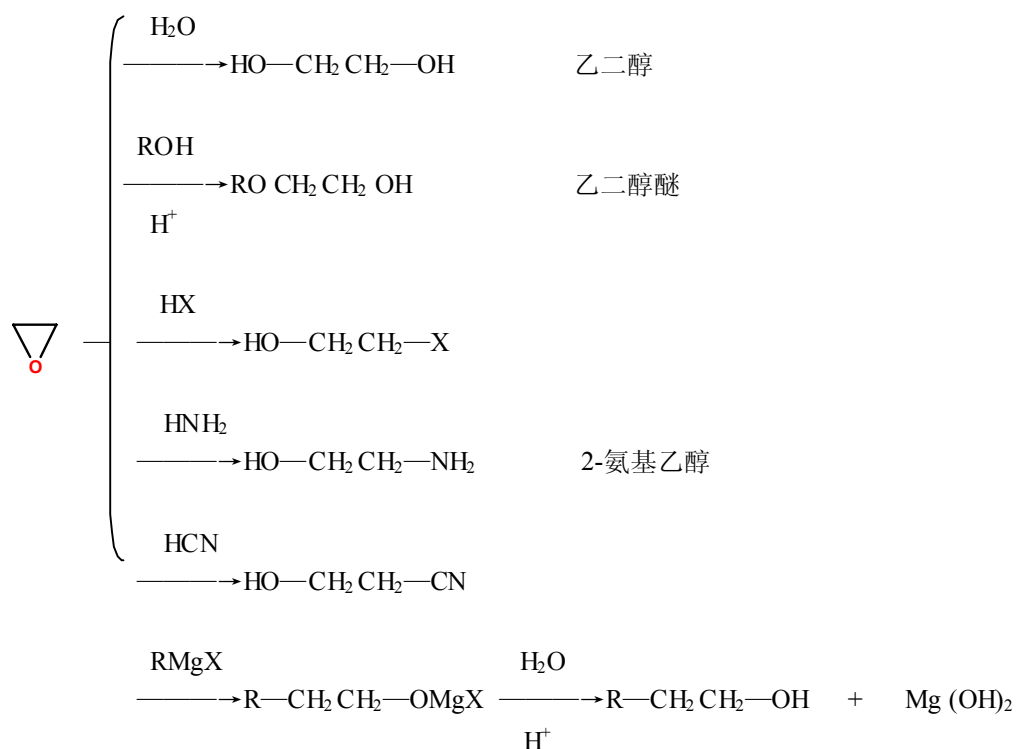
1、生成 盐
利用这一性质可分离鉴别醚与卤代烃或烷烃。

2、醚键断裂
3、生成过氧化物

环氧乙烷为无色液体，能溶于水、乙醇、乙醚中，环氧乙烷为三元环，非常活泼。在酸性碱性条件下易与含活泼氢的试剂发生反应，断裂 C—O 键，从而开环。

乙二醇和乙二醇醚类化合物可用作溶剂抗冻剂，常用的有乙二醇乙醚、乙二醇甲醚和乙二醇丁醚，多用做硝酸纤维、树脂和喷漆等的溶剂。乙二醇是制涤纶的原料，聚乙二醇可用做聚氨脂的原料。乙醇胺可用做溶剂和乳化剂。环氧乙烷与格式试剂作用可得增加两个碳得伯醇，这是有机合成中的一个重要合成方法。

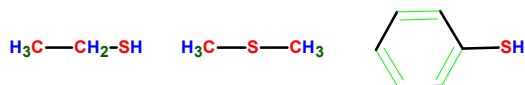
性碱性条件下易与含活泼氢的试剂发生反应，断裂 C—O 键，从而开环。



第四节 含硫化合物

一、分类和命名

硫与氧同族，有与氧相似的性质，硫也可形成与醇、酚、醚相类似的化合物，分别为硫醇，硫酚和硫醚。例：



其命名方法非常简单，按相应的含氧化合物命名，只是在名称前加一个“硫”字，如：上述化合物分别为：乙硫醇；甲硫醚；硫酚。

硫虽然与氧在同一族，但分别在不同的周期，硫在第三周期，最外层

教学目的：

1. 了解一些常见的含磷有机化合物(有机磷农药)

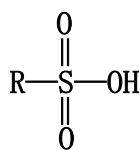
2. 熟悉硫醇、硫酚、硫醚，磷酸和磷酸酯类，磷酸酯和硫代磷酸酯类命名规则

3. 掌握硫醇、硫酚、硫醚的物理和化学性质：

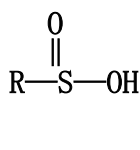
教学难点：

硫醇、硫酚、硫醚，磷酸和磷酸酯类，磷酸酯和硫代磷酸酯类

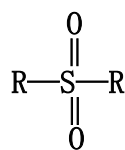
电子离核远，并且有 3d 轨道，3s、3p、3d 轨道能量相差不大，所以，与氧相比硫可形成多价化合物。如：命名规则



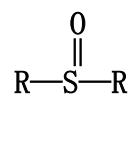
磺酸



亚磺酸



砷



亚砷

上述化合物的命名可以在相应烃基后加上相应的母体即可。

二、硫醇，硫酚，硫醚的物理性质

由于硫的电负性比氧的电负性小，硫醇，硫酚，硫醚和二硫化物不易形成氢键，分子间无缔合作用。因此硫醇、硫酚的沸点比相应的醇低与分子量相近的硫醚相差不大，例如：乙硫醇的沸点为 37°C 中，甲硫醇的沸点为 38°C，而乙醇的沸点为 78.5°C。由于硫醇，硫酚和硫醚难与水形成氢键，故它们难溶于水。

低级硫醇有毒，并有难闻的恶臭气味，空气中有微量的硫醇即可被察觉到，可以把它加入到煤气中，用于检查管道是否漏气。

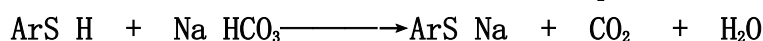
三、化学性质

1. 硫醇，硫酚的酸性。

同醇酚类似，S—H 键也可断裂，解离出质子。硫的最外层电子离核远，成键弱，S—H 键易断裂，其酸性比醇酚的酸性强。例：

	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$
pKa	7.8	9.5	10	17

硫醇和硫酚为弱酸性物质，可以溶于氢氧化钠溶液中。硫醇溶于氢氧化钠，但是通入 CO_2 又重新生成硫醇，硫酚可溶于氢氧化钠和碳酸氢钠水溶液。



硫中有孤电子对，可与金属离子络合形成配位键。含硫的化合物可与金属离子形成不溶于水的盐，重金属中毒就是这个原因，重金属进入体内，与某些酶中的巯基结合，从而使其丧失活性，失去正常的生理作用，导致中毒。

对于重金属中毒者，利用同样的道理，可以向中毒者体内注入含巯基的化合物，作为解毒剂，因为含巯基的化合物进入体内可与金属离子络合，释放出酶，恢复酶的生理活性，从而起到解毒的作用。二巯基丙醇是常用的药物，它可以与体内的金属离子形成络盐从尿中排出。

2. 氧化

- (1). 弱氧化：硫醇和硫酚易被氧化，弱氧化剂就能使其氧化，例： H_2O_2 ， I_2 ，甚至空气中的氧也能将其氧化，产物为二硫化物。二硫化物在一定的条件下也可还原回硫醇或硫酚。

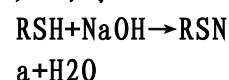
1、沸点低于相应的含氧化合物，因其极性： $S < O$

2、水溶性较小

3、有毒

4、奇臭无比，应用：煤所罐中加入 2ppt，漏气与否即可知道

1、酸性强于相应的醇、酚

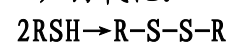


而 $\text{ROH} + \text{NaOH} \longrightarrow$ 不反应

2、氧化反应

与醇不同，硫醇的氧化发生在 S 原子上，而醇则发生在 α -H 上。

1) 弱氧化：



2) 强氧化： $\text{RSH} \longrightarrow \text{RSO}_3\text{H}$

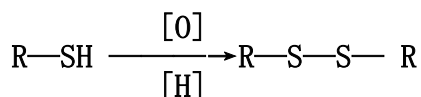
1、硫醇可与重金属离子

(Pb^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Cu^{2+}) 形成不溶性盐。

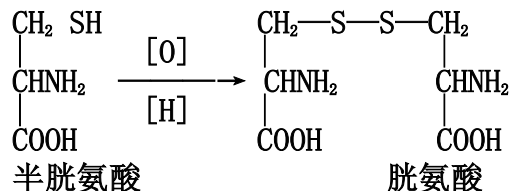
所以它是重金属盐的特效解毒剂。

四、硫醚

CH_3SCH_3 甲硫醚



这一转化在生物体中是十分重要的。例如：胱氨酸与半胱氨酸之间的转化。



醚

特点：

1) 比醚的亲核性更大

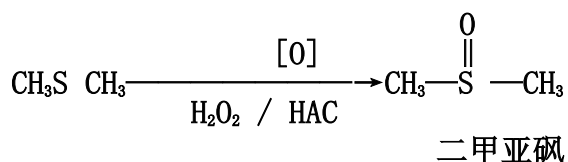
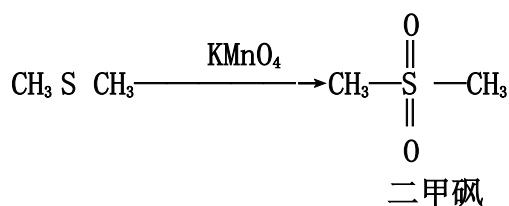
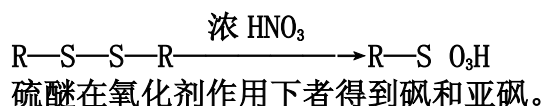
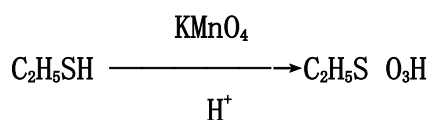


碘化三甲硫

2) 易被氧化

(2). 强氧化

强氧化剂如浓硝酸、高锰酸钾等可以把硫醇硫醚以及二硫化物氧化为磺酸。



二甲亚磺 (DMSO) 是极为有用的溶剂，它既能溶解有机物，也能溶解无机物。

第九章 醛、酮、醌

【教学目的】

能正确命名醛、酮、醌，掌握羰基亲核加成反应的机理和影响反应速度的因素，了解其在分离、鉴别、有机合成中的应用。

【教学重点】

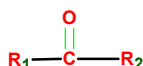
羰基亲核加成反应

【教学难点】

羰基亲核加成反应机理

第一节 醛和酮

醛酮通式 $C_nH_{2n}O$
简述醛酮分类及命名



一、分类和命名

1. 分类:

羰基化合物: 含有羰基 (>C=O) 的化合物为羰基化合物。

R_1 、 R_2 均为烷基时, 分子称为酮;

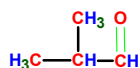
R_1 、 R_2 有一个或二个为氢分子称为醛。

醛、酮 { 芳香醛酮: 羰基与芳环直接相连的化合物。
脂肪醛酮: 羰基与脂肪烃基相连的化合物。
不饱和醛酮: 羰基与不饱和烃基相连的化合物。

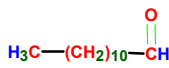
羰基 C 为 sp^2 杂化, 杂化轨道分别与其他原子形成三个 σ 键, 余下的一个 p 轨道与氧的 p 轨道形成一个 π 键。 π 键电子云偏向 O、C 上带部分正电荷利于亲核试剂的进攻。

2. 命名:

(1) 普通命名法: ① 简单醛 烷基 + “醛”

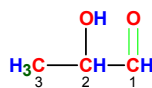
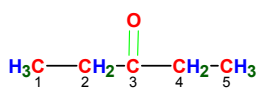
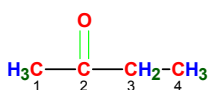


异丁醛



正十二醛 (月桂醛)

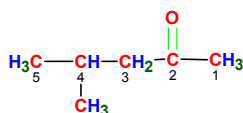
② 简单酮: 按羰基所连的两个烃基的名称来命名, 按顺序规则, 简单在前, 名称为“甲酮”。



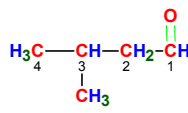
甲(基)乙(基)酮 二乙(基)酮 2-羟基丙醛(α-羟基丙醛)

(2) 系统命名法:

① 基本规则同前面讲过的其他化合物相似。注意:选主链时,要选含羰基的最长链为主链,编号时从离羰基最近的一端开始编号,名称为“醛”或“酮”。

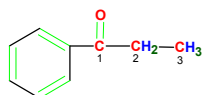


4-甲基-2-戊酮

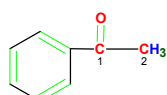


3-甲基丁醛

② 分子中含苯环的,常以苯环作为取代基。

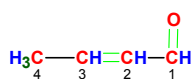


1-苯基-1-丙酮

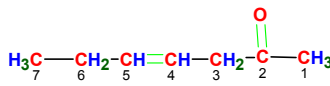


苯乙酮

③ 复杂:



2-丁烯醛



4-庚烯-2-酮

二、物理性质:

常温下,除甲醛是气体外,十二个碳原子以下的醛酮是液体,高级的醛酮和芳香酮多为固体。分子一般具有较大的极性,因此沸点比分子量相近的烃和醚要高,但比相应的醇要低。醛酮的分子可以与水形成氢键,低级的醛酮(四碳以下的脂肪醛酮)易溶于水,五碳以上的醛酮,微溶或不溶于水中,而易溶于有机溶剂中。

三、化学性质

1. 羰基的亲核加成反应及历程

由于氧的电负性大于碳,羰基碳上带有部分正电荷,易受亲核试剂的进攻。

(1) 与 HCN 加成

① 历程: a. 产生 CN^- ;

b. CN^- 进攻羰基碳

② 反应活性:

碳上电荷密度越低,越利于亲核试剂的进攻。

沸点:醛、酮一般不能形成分子间氢键,其沸点低于分子量相近的醇。

2、水溶性:由于 $\text{C}=\text{O}$ 为强极性键,能与水形成氢键,低级醛、酮与水混溶。

(一) 羰基的亲核加成(重点)

(二) 1、与 HCN 加成以丙酮与 HCN 加成为例,说明亲核加成反应历程,及影响因素,并举例说明其在有机合成中的应用。

2、与饱和 NaHSO_3 加成——醛、脂肪甲基酮,环酮。作用: 1) 鉴别醛、酮

2) 分离纯化

3、与 H_2O 加成

4、与醇的加成

缩醛(酮)特点: 1)

③ 空间影响：羰基所连的基团越小越利于反应的进行。

④ 反应条件：醛或甲基酮。

(2) 与格氏试剂的加成反应：产物为醇。

其中 R 为伯仲叔烷基； R_1 、 R_2 为 H 或烷基，即为醛或酮，也可以为 CO_2 ，当为 CO_2 时产物为酸。

(3) 与 $NaHSO_3$ 加成

说明：a. 此反应可逆；

b. 产物不溶于有机溶剂，因此可用于分离甲基酮、醛；

c. 由于空间位阻作用，只有醛与甲基酮可以反应。

(4) 与氨的衍生物的加成缩合反应。

含氮的亲核试剂有：伯胺、羟胺、肼、2, 4-二硝基苯肼以及氨基脲。

说明：a. 反应可用醋酸催化，增加羰基的活性。

b. 反应不可用强酸催化，减弱羰基试剂的活性。

(5) 与醇加成：醇中氧的亲核能力弱

反应条件：用无水 HCl 催化。

历程：

缩醛（酮），在碱溶液中稳定，在酸的水溶液中易分解回原来的醛（酮）。由于羰基比较活泼，而缩醛（酮）（胞二醚）比较稳定，故常用此法保护羰基。

(6) 与水加成：

2. 还原

(1) 催化氢化：强还原，产物为醇，可还原双键。

(2) $NaBH_4$ 、 $LiAlH_4$ 、 $Al(OCH(CH_3)_2)_3$ (异丙醇铝) 还原：选择性还原，不还原双键、叁键。

(3) 克莱门森还原 (Clemmesen) 还原：酸性条件，把羰基还原为亚甲基。

对于合成中，在苯环上引入直链烷基时，可先进行傅氏酰基化反应，然后用上述方法进行还原。

3. 氧化：醛比酮易氧化。

(1) 弱氧化：TollenS (吐伦) 试剂： $AgNO_3$ 氨溶液。

Fehling (斐林) 试剂： $CuSO_4$ 、 $NaCO_3$ 、酒石酸钠溶液。

Bnidict (本尼地) 溶液： $CuSO_4$ 、 $NaCO_3$ 、柠檬酸钠溶液。

其中起作用的为 Ag^+ 、 Cu^{2+}

反应性：三种试剂不与酮反应，可与 α -羟基酮反应，不与双键反应。

吐伦试剂：与醛反应

与芳香醛反应

与甲醛反应

斐林试剂：与醛反应

与芳香醛不反应

与甲醛反应

本尼地溶液：与醛反应

与芳香醛不反应

与甲醛不反应

(2) HNO_3 氧化

制备的意义不大。

对碱、氧化剂、还原剂稳定（与醚相似）

2) 遇酸水解生成原来的醛（酮）和醇。

作用：有机合成中保护。

5. 与格式试剂加成作用：制备醇。

(二) 加成消除反应——与氨及其衍生物的加成

1、与 NH_2OH 加成——肟

环己酮肟

注意 Z、E 构型

2、与肼、苯肼作用——腙、苯腙

3、与氨基脲作用——缩氨基脲

上述氨及其衍生物都是含氮的亲核试剂，与特羰基发生亲核加成反应，得到很好的结晶，且有一定的熔点，易于提纯，在酸性条件下又分解为原来的醛、酮，因此，利用上述反应可以分离和提纯醛、酮，同时也可以用来鉴别醛、酮，故将它们称为羰基试剂。

(三) α -H 的反应

1、羟醛缩合（稀碱催化）

含 α -H 的醛在 OH⁻ 作用下，可发生自身加成作用，生成 β -羟基醛

不含 α -H 的醛无此反应，但无 α -H 的醛可与有 α -

(3) $K_2C_2O_7$ 氧化

4. 烃基上的反应

(1) α 氢的活性

即 α -H 有一定的酸性，在强碱下可以失去质子。

负碳离子的稳定性：

(2) 卤代反应和卤仿反应

a. 卤代：无碱催化，可控制于一元反应。

b. 卤仿反应：碱催化，难控制于一元取代反应。

此反应可用于鉴别甲基酮、甲基醇，现象是出现黄色沉淀。

(3) 羟醛缩合反应：碱催化醛自身缩合。

历程：

酮进行上述反应，要用到缩式提取器。

混合醛酮的反应得到混合物，没有多大的制备意义。

上述反应在加热的条件下，产物为 α ， β -不饱和醛酮：

(4) 芳环上的反应：

芳香醛在进行硝化时，醛基容易氧化，需要进行保护醛基。

(5) 歧化反应 (Cannizzarp) (康尼扎罗反应)

无 α -H 的醛，在浓碱条件下自身的氧化还原反应。

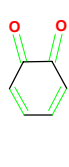
历程

H 的醛作用，称为交叉缩合

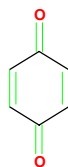
2、 α -H 的卤代
(碘仿反应)

第二节 醌

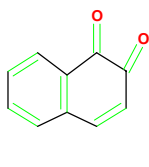
一、命名，结构



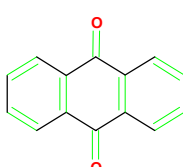
邻苯醌
红



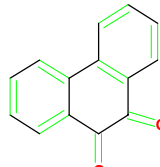
对苯醌
黄



1, 2-萘醌
橙黄



9, 10-蒽醌
淡黄



9, 10-菲醌
橙红

制法：

大 π 共轭体系，因此有颜色。

二、化学性质

1. 羰基加成：羰基的性质
双键加成：碳碳双键的性质
2. 1, 4 加成
3. 还原

第十章 羧酸及其衍生物

【教学目的】

- 1、熟悉羧酸的命名和分类，掌握羧酸的物理性质和化学性质
- 2、掌握衍生物的性质及互变构现象

【教学重点和难点】

1. 酸的化学性质
2. 羧酸衍生物的生成，羧酸衍生物的性质酯缩合反应
3. 脱羧反应
4. 羧酸的酸性

第一节 羧酸

一、分类与命名

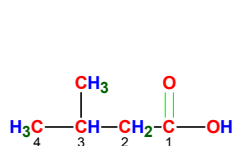
1. 分类：含官能团（—COOH）的化合物为羧酸。

(1) 由于 p— π 共轭体系的作用，羰基上电子云密度升高，因此羰基与亲核试剂的反应活性降低。不能再与 HCN 及含氮的亲核试剂进行加成反应，故羧酸与醛酮的性质不同。

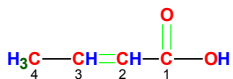
(2) 羟基 O 上电子云密度下降，O—H 键变弱，容易断裂，，电离出质子(H⁺)，故表现为有一定的酸性（酸性比醇大）

2. 命名

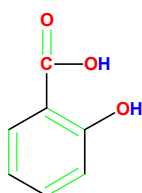
命名总的原则同前面几章所讲内容，只不过，选主链时要选含羧基的最长链为主链、母体的名称用“酸”例如：



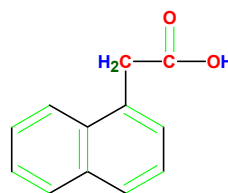
3-甲基丁酸
(β -甲基丁酸)



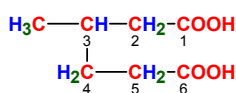
2-丁烯酸
(巴豆酸)



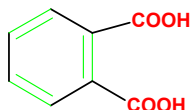
邻羟基苯甲酸



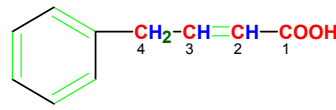
α -萘乙酸



3-甲基己二酸



邻苯二甲酸



4-苯基-2-丁烯酸

二、物理性质

10 碳以下的一元酸为液体，高级脂肪酸为蜡状物质。

脂肪二元酸与芳香羧酸均为结晶体。低级的酸易溶于水中，随着分子量的升高，溶解度下降。

沸点比相应分子量的醇醛醚要高，其中的原因为羧酸分子间存在氢键，可以发生分子间的缔合。

1、氢键：与沸点的关系

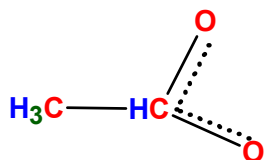
2、m. p

3、溶解性

三、化学性质

1. 酸性

上面讲过，由于 p— π 共轭体系的作用，羟基 O 上电子云密度下降，O—H 键变弱，容易断裂，电离出质子 (H^+)，故表现为有一定的酸性。



p— π 共轭体系，电子平均化，键长平均化。

酸性比碳酸强可与 Na_2CO_3 作用生成 CO_2 。可与碱金属成盐，易溶于水，可用于分离羧酸与其他化合物。

二元羧酸分两步电离。

结构对一元羧酸酸性的影响：

甲酸的酸性最强。取代羧酸的酸性根据电子效应的不同有不同的影响。

例如：对不同氯代羧酸的比较如下。

(1) 单氯代烃：距离羧基越远酸性越小。






(2) 多氯代烃：酸性小

(3) 不同氯代烃：

烷基的影响：

	HCOOH	H ₃ C—COOH	(CH ₃) ₂ CH—COOH	(CH ₃) ₃ C—COOH
pKa	3.75	4.76	4.86	5.05

取代基对芳香羧酸的影响：

					
pKa	4.92	4.39	4.19	3.97	3.42

2. 羟基的反应

由于 p— π 共轭体系的作用，羰基上电子云密度升高，因此羰基与亲核试剂的反应活性降低。不能再与 HCN 及含氮的亲核试剂进行加成反应，故羧酸与醛酮的性质不同。但可发生如下的反应。

(1) 酸酐的生成：

结论：—COOH 键长平均化

反应特点：① 离解，酸性；② —OH 被取代；③ C=O 被还原；④ 断裂而脱羧；⑤ α -H 取代；⑥ β -H 氧化。

1、酸性

① 中和反应

② 取代基对酸性的影响

2、羧酸衍生物的生成

① 被 —Cl 取代生成酰氯

② 被 —OR 取代生成酯

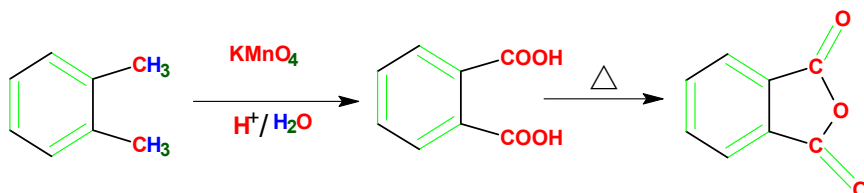
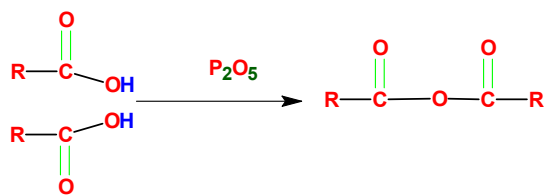
③ 被 RCOO— 取代生成酸酐

④ 被 —NH₂ 取代生成酰胺

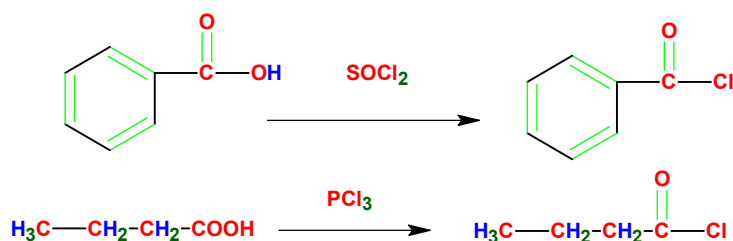
3、脱羧反应

4、 α -H 取代

5、还原反应



(2) 酰卤的生成：试剂为亚硫酰氯 (SO_2Cl_2)、 PCl_5 和 PCl_3
例如：

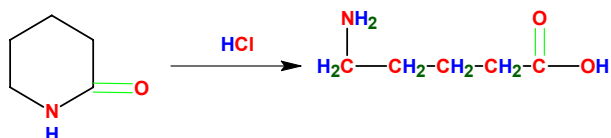


(3) 酯的生成：

上述反应为可逆反应。

提高反应速度的措施有两个 a 加入酸作为催化剂；b 升高温度。

提高反应的产率的措施有两个：a 增加反应物醇（一方面是因为副反应主要来自于醇另一方面是因为醇相对于酸来说较为便宜）；b 移去产物，



使平衡向右移动。

(4) 酰胺的生成：

二元酸也有上述反应。

3. 还原：用催化氢化法 (H_2/Pt) 难以还原， LiAlH_4 可以还原羧基为羟基。



4. 烃基上的反应： α 氢卤代反应

5. 二元酸的性质：两羧基的位置不同发生不同的作用

1, 2-二羧酸、1, 3-二羧酸受热后分解：

1, 4-二羧酸、1, 5-二羧酸受热后分子内失水形成环状的内酐。

1, 6-二羧酸，1, 7-二羧酸在氢氧化钡存在下加热。发生失水失羧的

反应形成环酮。

八碳以上的羧酸受热时，得不到环状化合物，而是分子间失水成酐。

第二节 羧酸衍生物

一、分类与命名：

1. 分类：羧酸分子中的羟基被不同基团取代的产物称为羧酸衍生物。

包括：酰氯、酰胺、酸酐、酯。

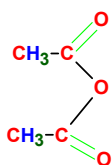
2. 命名：

(1) 酰氯、酰胺：将相应的“酸”改为酰氯、酰胺即可。

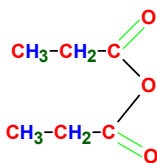
例如：

(2) 酸酐：由来源命名

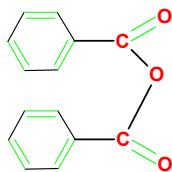
① 两分子酸相同：



乙酸酐

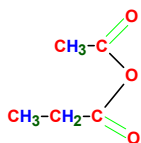


丙酸酐



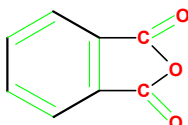
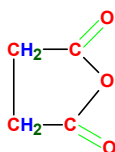
苯甲酸酐

② 两分子酸不同：



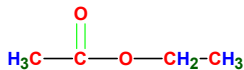
乙（酸）丙（酸）酐

③ 多元酸：

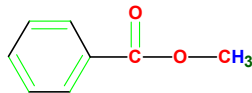


(3) 酯：由来源命名，称为某酸某酯。

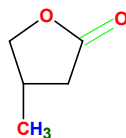
例如：



乙酸乙酯



苯甲酸甲酯



3-甲基-4-丁内酯
(β-甲基-γ-丁内酯)

二、物理性质

酰氯、酸酐、酯无氢键，沸点比相应的醇低。

酰胺分子中若有 N—H 键，则分子有氢键，沸点高，多为固体。若无 N—H 键，则无氢键，沸点低。

① 酰氯；② 酸酐；
③ 酯；④ 酰胺

1、水解成酸
2、醇解成酯
3、氨解成酰胺

三、化学性质

1. 水解：产物均为酸。
2. 醇解：产物为酯，条件为酸性条件或碱性条件。
3. 氨解：产物为酰胺。

历程：

4. 克莱森（Claisen）缩合反应：得到 β -羰基酯

例如：

5. 酰胺的酸碱性：

形成 p- π 共轭体系，N 上的电子云密度降低，碱性下降，因此酰胺的碱性一般为中性。

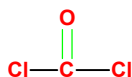
亚酰胺表现出一定的酸性，原因是羰基的吸电子作用，使得 N、H 之间的电子云密度大大降低，N—H 键强度减弱，H 容易离解，因此表现为具有一定的弱酸性。

6. 霍夫曼降级重排：试剂可用 NaOCl 或 NaBr 或 NaON/Br₂

- 4、霍夫曼降解
- 5、克莱森酯缩合

四、碳酸衍生物

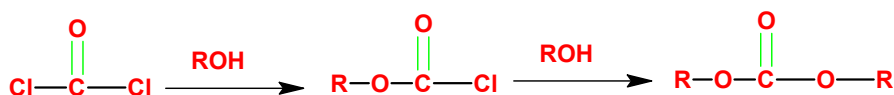
1. 光气：为酰氯，性质非常活泼，剧毒。



可以发生水解、醇解、氨解。

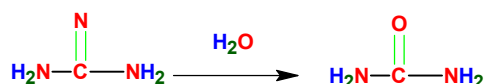
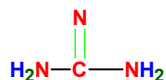
水解：

醇解：



氨解：

2. 尿素：也称脲，白色结晶，显弱碱性，不可用石蕊试纸检验。



二缩脲可与硫酸铜溶液起颜色反应（二缩脲反应），可用于鉴别。

第十一章 取代酸

【教学目的】

1. 掌握取代酸的性质

【教学重点和难点】

乙酰乙酸乙酯的互变异构

□ 羟基酸 □ 羧基
酸 □ 卤代酸 □
氨基酸

羧酸分子中烃基的氢原子被其他官能团取代后的生成物称为取代酸。根据取代基的种类不同，取代酸可分为卤代酸、羟基酸、羧基酸和氨基酸等，其中有些是有机合成的重要原料，有些则是生物代谢中的重要物质。取代酸属复官能团化合物，不仅具有羧基和另一官能团的典型反应，而且还具有两个官能团之间相互影响的特性，本章着重讨论羟基酸和羧基酸。

第一节 羟基酸

一、羟基酸的分类和命名

1. 分类：醇酸： α -醇酸、 β -醇酸和 γ -醇酸
酚酸

2. 命名：

系统命名：选择含有羧基和羟基的最长碳链为主链，编号由距离羟基最近的羧基开始。

根据 IUPAC 命名原则，一个无分支的直链直接与两个或两个以上羧基相连时，则以直接连接羧基最多的链烃的名称加后缀“某羧酸”来命名，如柠檬酸的命名。

许多由自然界取得的羟基酸多用俗名。

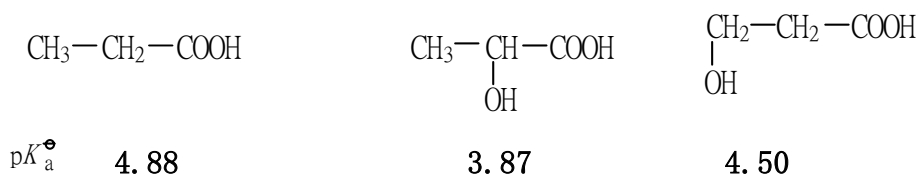
二、羟基酸的性质

羟基酸一般为白色晶体或粘稠状液体，由于羟基酸分子中的羧基和羟基均能与水形成氢键，因此其水溶性大于相应的羧酸，熔点也比相应的羧酸高。许多羟基酸还有旋光性。

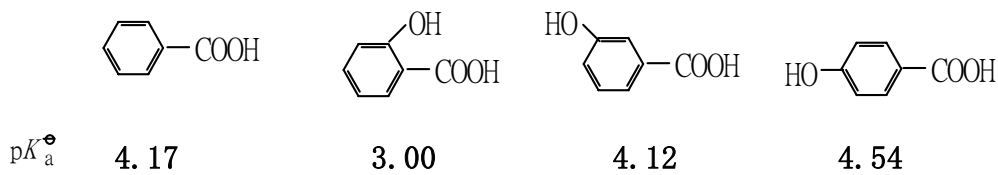
羟基酸有醇和羧酸的典型反应性能，并且由于羧基和羟基间的相互影响，还表现出一些为羟基酸所特有的性质。这些性质又常根据羧基和羟基的相对位置而有所不同。

1. 酸性

由于羟基的吸电子诱导效应，醇酸的酸性比相应的羧酸强，增强的程度视羟基在烃基上的位置而定，羟基距羧基越近，增强的程度越大。如：



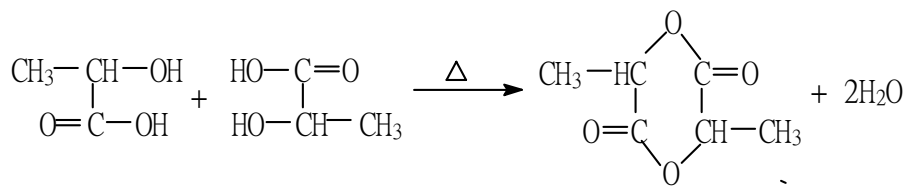
酚酸中羟基既有吸电子诱导效应，又有斥电子共轭效应，且邻位酚酸还能形成分子内氢键，故酚酸的酸性有其特殊性。如：



2. 脱水和脱羧反应

醇酸受热易发生脱水反应，其产物依羟基和羧基的相对位置而定。

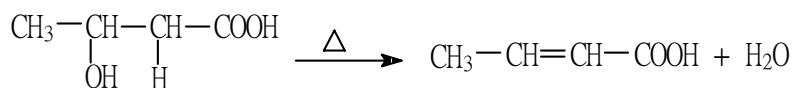
α -醇酸一般发生分子间交叉脱水生成交酯。



α -羟基丙酸

丙交酯

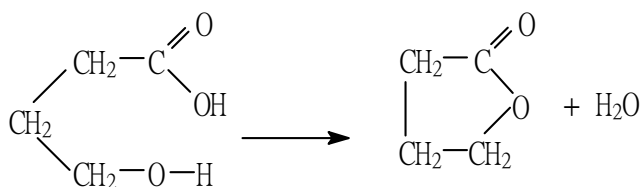
β -醇酸受热发生分子内脱水，生成 α ， β -不饱和酸。



β -羟基丁酸

2-丁烯酸（巴豆酸）

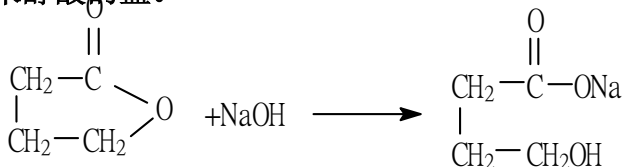
γ -和 δ -醇酸受热很快生成五元环或六元环的内酯。



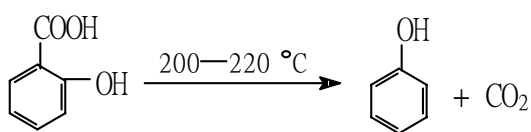
γ -羟基丁酸

γ -丁内酯

交酯、内酯具有酯的通性，在中性溶液中较稳定，在碱性溶液中易水解生成原来醇酸的盐。

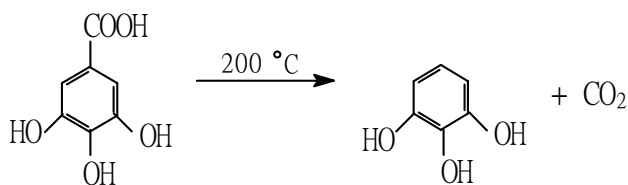


邻位和对位酚酸受热时易发生脱羧反应。



水杨酸

苯酚

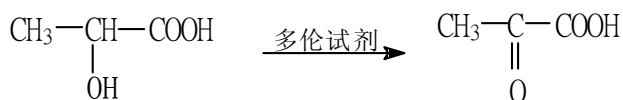


没食子酸

没食子酚（焦性没食子酸）

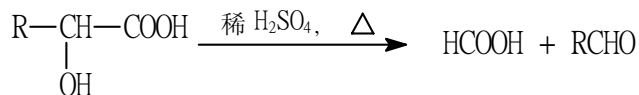
3. α -醇酸的氧化反应

α -醇酸中的羟基受羧基的影响，比醇中的羟基更容易氧化，生成相应的酮酸。

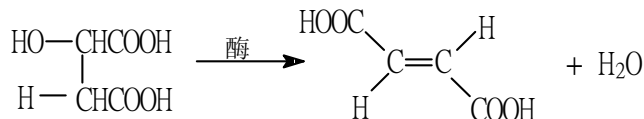


4. α -醇酸的分解反应

α -醇酸和稀硫酸一起加热时发生分解反应，生成一分子甲酸和一分子醛或酮。

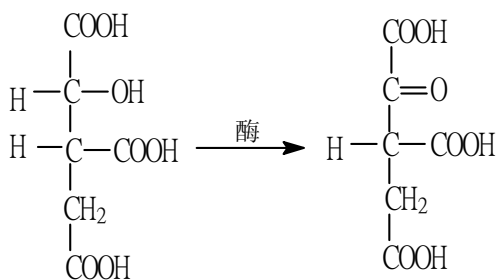


生物体内的糖类等物质在代谢过程中，常产生醇酸，这些醇酸在酶的催化作用下，也发生类似上述的氧化、脱水和分解等化学反应。例如：



苹果酸

延胡索酸（反丁烯二酸）



异柠檬酸

草酰琥珀酸

第二节 羧基酸

一、羧基酸的分类和命名

分子中含有羧基和羧基的化合物称为羧基酸。按羧基在碳链中的位

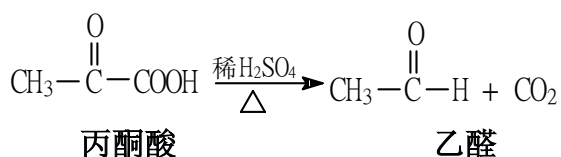
置不同，羧酸又分醛酸和酮酸。许多酮酸是生物代谢过程中的重要物质，因此酮酸比醛酸更为重要。

羧酸命名时把含羧基和羰基的最长碳链作为主链，称为某酮（或醛）酸，用阿拉伯数字或希腊字母标出羰基的位置，放在主链名称之前，也可用酰基法命名，称为“某酰某酸”。

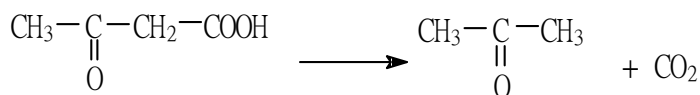
二、酮酸的化学性质

1. 脱羧反应

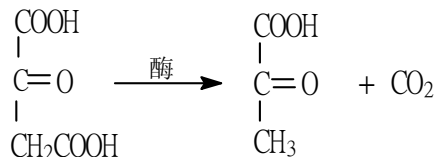
α -酮酸分子中的羰基与羧基直接相连，由于氧原子电负性较大，使得羰基与羧基碳原子间的电子云密度较低，因而碳—碳键容易断裂，在一定条件下脱羧生成醛。



β -酮酸只在低温下稳定，在室温以上易脱羧生成酮，这是 β -酮酸的共性。如乙酰乙酸在室温下就能慢慢脱羧。



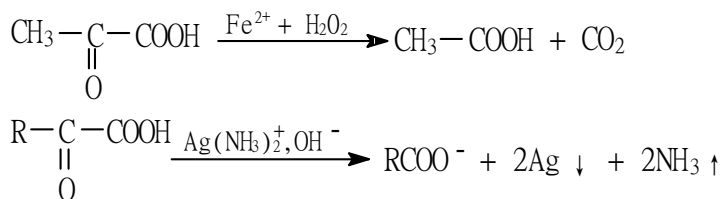
生物体内某些酮酸在酶催化下也能发生脱羧反应：



2. 氧化还原反应

羟基酸能氧化成酮酸，而酮酸又可以还原成相应的羟基酸。酮酸不易氧化，只有

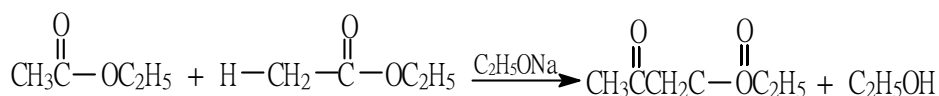
α -酮酸在脱羧的同时才能被氧化成少一个碳的羧酸。



第三节 乙酰乙酸乙酯

一、互变异构现象

乙酰乙酸乙酯是乙酸乙酯在乙醇钠等碱性试剂作用下，发生克莱森（Claisen L）酯缩合反应制得的：



- 1、互变异构的普遍性
- 2、烯醇式稳定的条件
- 3、乙酰乙酸乙酯的性质

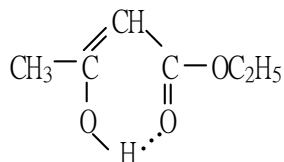
乙酰乙酸乙酯除了具有酮和酯的典型反应外，还能与金属钠作用放出氢气，与乙酰氯作用生成酯，显示出醇羟基的性质；又能使溴的四氯化碳溶液褪色，证明有碳碳重键结构；还能与三氯化铁溶液发生颜色反应，说明分子中有烯醇式结构。实验证明：乙酰乙酸乙酯实际上是由酮型和烯醇型两种异构体组成的一个平衡体系。



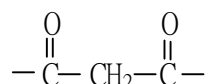
室温时 酮型 92.5% 烯醇型 7.5%

这种能够自发互变的异构体之间存在的动态平衡现象称为互变异构现象。

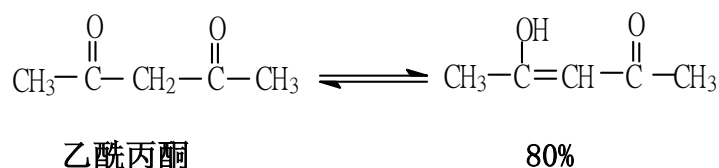
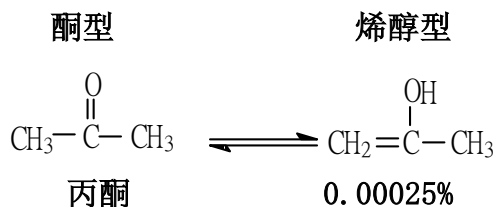
乙酰乙酸乙酯所以能形成稳定的烯醇型结构，一方面是由于亚甲基上的氢受羰基和酯基的影响变得比较活泼，另一方面是由于烯醇型可以通过分子内氢键，形成一个较稳定的六元闭合环，使体系能量降低。



事实上酮类也存在互变异构现象，只是烯醇型的含量很少，基本以酮型存在。然而含



结构的二元酮和β-酮酸酯一样，烯醇型的含量一般较高，有的很高。例如：

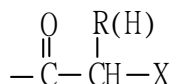




苯甲酰丙酮

99%

由此可见,影响互变异构体系中烯醇型含量多少的主要因素是化合物的结构。一般来说,分子中含有



(X 为

等吸电子原子团)

结构的化合物都能发生酮型和烯醇型互变异构现象。

此外,溶剂的性质也有影响。一般在非极性溶剂中烯醇型的含量较高,因为在此条件下,烯醇型易形成分子内氢键。而在极性溶剂中,酮型和烯醇型都能与溶剂形成氢键,使分子内氢键难于形成,因而降低了烯醇型的含量。

生物体内的一些物质,如丙酮酸、草酰乙酸、嘧啶和嘌呤的某些衍生物等都能发生互变异构现象。

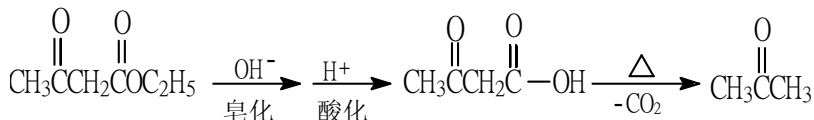
二、乙酰乙酸乙酯的性质

乙酰乙酸乙酯为无色具有香味的液体,沸点 180℃,微溶于水,易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。乙酰乙酸乙酯具有特殊的化学性质,能发生多种反应,是一种十分重要的有机合成原料。

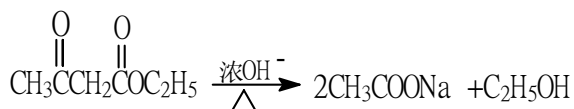
1. 分解反应

乙酰乙酸乙酯分子中的亚甲基由于受两个相邻极性基团的影响,亚甲基与相邻两个碳原子间的键容易断裂,在不同条件下可发生不同类型的分解反应。

(1)酮式分解 在稀碱或稀酸作用下,先发生水解反应,酸化后再加热,则可脱羧生成甲基酮。



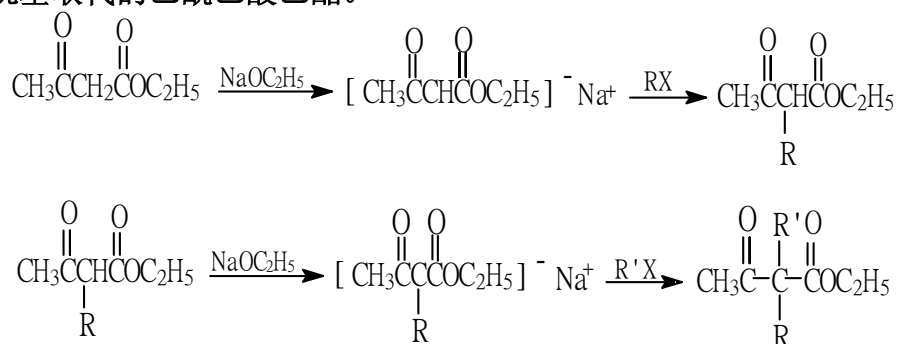
(2)酸式分解 在浓碱作用下,α-与β-碳原子间的键发生断裂,生成两分子羧酸盐。



除乙酰乙酸乙酯外,其他β-酮酸酯也都能发生上述反应,油脂代谢或酸败中产生的小分子酮和羧酸就是由此而来的。

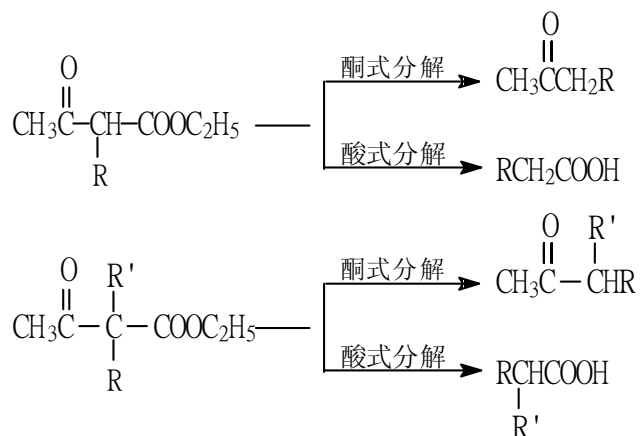
2. 取代反应

乙酰乙酸乙酯与醇钠等强碱作用，可以生成钠的衍生物，后者可与卤代烷或酰卤发生反应，生成烷基取代的乙酰乙酸乙酯，重复上述步骤，还可生成二烷基取代的乙酰乙酸乙酯。



这里的卤代烷常用伯卤代烷或仲卤代烷，因为叔卤代烷在此条件下易于脱去卤化氢生成烯烃而不能使用，卤代乙烯及芳香族卤化物也不发生作用。

烷基取代的乙酰乙酸乙酯再经过酮式分解或酸式分解，就可以得到不同结构的酸和酮，这是有机合成上制备酮和酸的最重要方法之一。



第十二章 含氮和含磷有机化合物

【教学目的】

- 1、掌握胺的分类和命名
- 2、掌握胺的性质
- 3、熟悉重氮化合物和偶氮化合物
- 4、学会含氮化合物在合成中的应用

【教学重点和难点】

胺的化学性，重氮化反应及其应用

胺的酰基化反应及兴斯堡反应的应用

重氮化反应，及在合成中的应用

第一节 胺

一、分类与命名

NH_3 上的 H 被烷基取代的衍生物为胺。

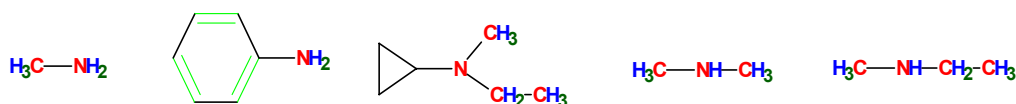
1. 分类：

2. 结构：胺分子中，氮原子是 sp^3 杂化，分别与其他原子形成 σ 三个键，余下一个杂化轨道拥有一对未共用电子。

理论上有旋光异构体，但二者相互转化所需的能量为 $25\text{KJ} \cdot \text{mol}$ ，因此在室温下可以自由相互转化。对于季铵盐，如果四烃基不同可有旋光异构体。

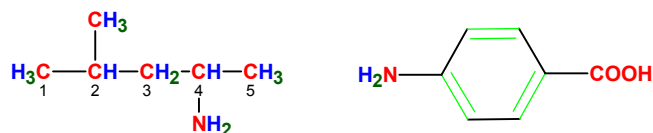
3. 命名

(1) 普通命名法：以胺为官能团，把烃基名称和数目写在前，按从简单到复杂依次写出，最后加上“胺”。例如：



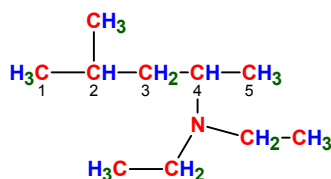
甲胺 苯胺 甲基乙基环丙胺 二甲胺 甲乙胺

(2) 系统命名法：把 $-\text{NH}_2$ 作为取代基。例如：



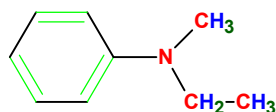
2-甲基-4-氨基戊烷

对氨基苯甲酸

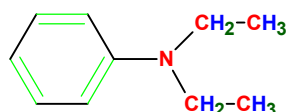


2-甲基-4- (N, N-二乙基) 戊烷

(3) 芳胺:

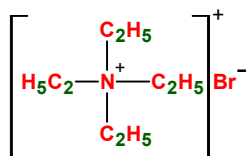


N-甲基-N-乙基苯胺

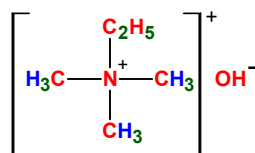


N, N-二乙基苯胺

(4) 季铵类:



溴化四乙铵



氢氧化三甲基乙基铵

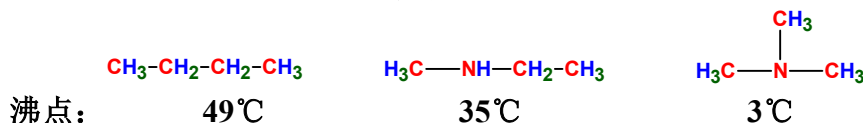
注意: 胺、铵、氨的用法。

二、 物理性质

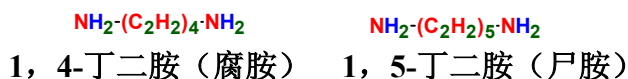
□ b. p. □ 溶解性

伯仲胺有氢键, 沸点比相应的烷烃高, 但比醇的沸点低。可与水形成氢键, 低级胺可溶于水。

叔胺无氢键, 沸点与相应的烷烃相近。例如:



胺有不愉快、难闻的臭味, 可用于鉴别。例如:



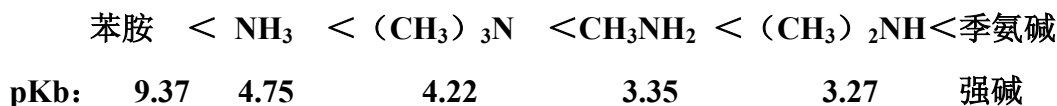
某些芳香胺有致癌的作用。

三、 化学性质

1. 碱性:

胺与氨相似。

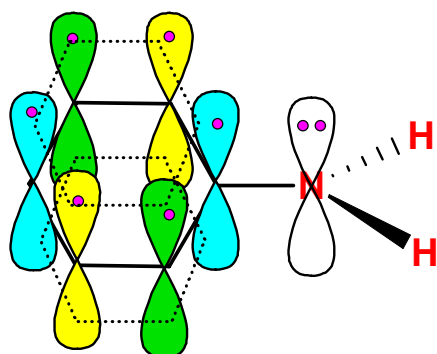
N 原子上有孤对电子, 可以接受质子, 从而显碱性。碱性强弱有如下的排列次序:



解释: (1) 胺碱性比氨弱: 烷基的推电子作用, 使 N 上电子云密度高, 接受质子的能力增强。

- 1、碱性和成盐反应 ①碱性的影响因素 ②成盐反应及应用
- 2、烷基化反应
- 3、酰化反应: ①伯胺 ②仲胺 ③叔胺 ④兴斯堡反应及应用

(2) 芳胺的碱性比氨弱：芳胺中由于 $p-\pi$ 共轭作用，N 原子上的电子云密度降低，因此碱性比氨弱。



(3) 叔胺碱性比仲胺弱：空间位阻作用，质子难于接近。

(4) 季氨碱：碱性与氢氧化钠碱性相当。

应用：胺可与强酸成盐，呈结晶体，可溶于水，乙醇，遇强碱又可游离为原来的胺，可用于分离。

季氨碱的制备：

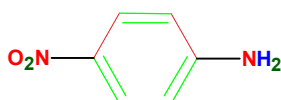
2. 烷基化：得到混合物，无制备意义。

3. 酰基化：与酰氯、酸酐的反应，产物为酰胺，叔胺不可反应。（同酰氯、酸酐的氨解）

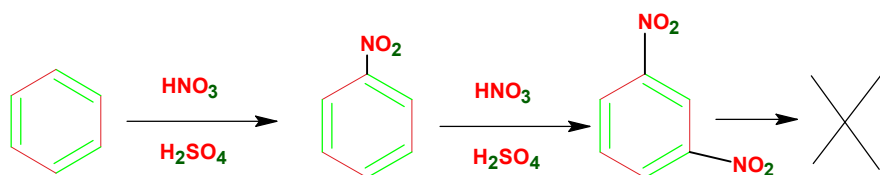
胺也可进行如上的反应：

酰胺为晶体，可以测其熔点来进行鉴别。酰胺水解可以回到原来的胺，可用于分离和提纯伯仲胺与叔胺。

酰胺不易被氧化，而氨基易氧化，故可用酰胺键保护氨基。例如：

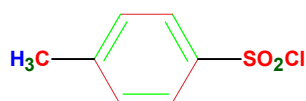


合成：



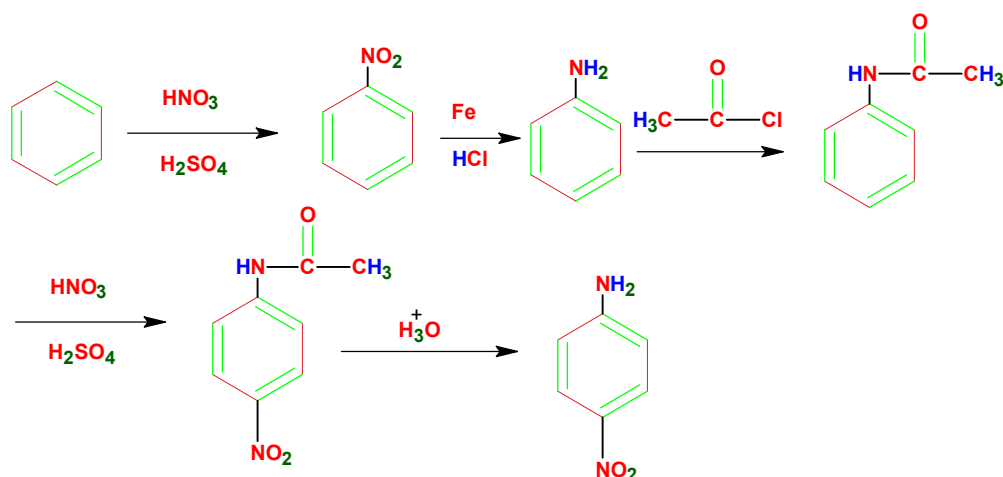
4. 磺酰化：(Hinsberg)X 兴斯堡反应

磺酰基 “ $R-SO_2-$ ”，典型试剂：对甲基苯磺酰氯：



4、与 HN_2 反应 ①伯胺反应放 N_2 ②仲胺生成黄色的物质 ③叔胺

5、季铵碱的 Hofman 消除反应 ①无 $\beta-H$ ②有一种无 $\beta-H$ ③含多种 $\beta-H$



应用：(1) 可用于鉴别：

- a 与对甲基苯磺酰氯作用，产物可溶于强碱的为伯胺；
- b 与对甲基苯磺酰氯作用，有固体析出的为仲胺；
- c 与对甲基苯磺酰氯不反应，出现分层现象的为叔胺。

(2) 可用于分离伯、仲、叔胺：在混合物中加入对甲苯磺酰氯，进行作用，然后 a 蒸出叔胺；b 过滤得到仲胺的磺酰胺 c 滤液为伯胺的磺酰胺钠盐。a b 的产物经过水解得到原来的胺。

5. 与 HNO_2 作用：

(1) 伯胺：

a 脂肪伯胺：产物为混合物，无制备意义。

此反应定量放出氮气，可用于 $-\text{NH}_2$ 的定量测定。

b 芳香伯胺：

重氮盐在低温下不分解，其在有机合成中很有用，通过重氮盐可以合成许多特殊的芳香族化合物。其主要有以下的反应。

应用：例如由苯合成 1, 3-二溴苯。

解：

(2) 仲胺：

a 脂肪族仲胺：得到 N—亚硝基胺。

b 芳香仲胺：得到 N—亚硝基胺。

(3) 叔胺：

a 脂肪族叔胺：不反应，低温下可成盐。

b 芳香叔胺：引入亚硝基。

对-亚硝基-N, N-二甲基苯胺

6. 芳香胺的取代反应：

可用于芳香胺的鉴别。如果想得到一取代的产物，应先钝化苯环。例如：进行硝化反应应先进行对氨基保护。例如：

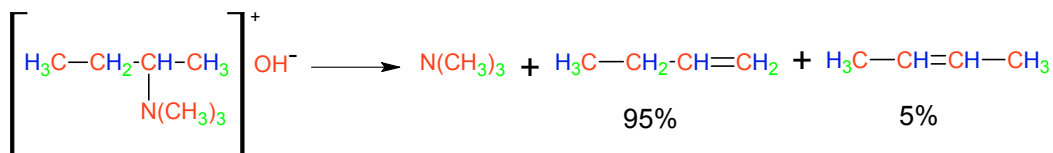
7. 季铵盐，季氨碱：

制备：

季铵盐与胺盐不同，胺盐中加入氢氧化钠，会游离出胺。季铵盐为强碱，加

入氢氧化钠中不会游离出胺，而是建立如下平衡混合物。

在上述平衡中，主要以季铵盐的形式存在，若加入银离子，会生成卤化银沉淀，从而打破平衡，使平衡向右移动，便可得到季铵碱。（季铵碱受热会发生分解，生成叔胺和烯烃。例如：）



第二节 重氮和偶氮化合物

偶联反应：重氮盐与酚，芳香叔胺的作用。

- 一、重氮盐的生成反应
- 二、重氮盐的应用 1、取代反应 2、还原反应
- 三、偶氮化合物的生成
- 四、偶联反应
- 五、含氮化合物在合成中的应用

一、重氮盐的生成反应

二、重氮盐的应用 1、取代反应 2、还原反应

三、偶氮化合物的生成

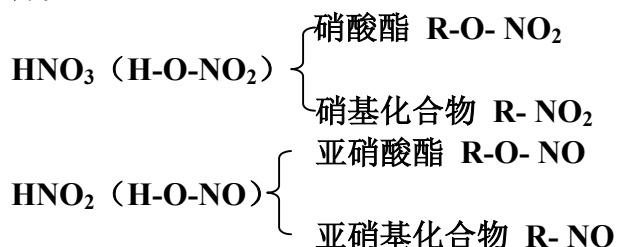
四、偶联反应

五、含氮化合物在合成中的应用

第三节 其他含氮化合物

一、硝基化合物

(一)分类：

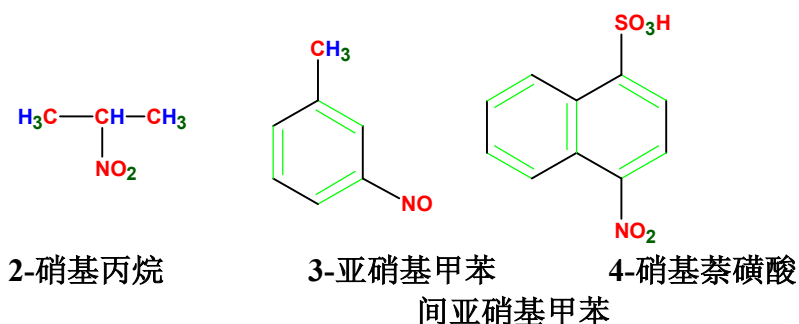


(二) 命名

a. 酯：名称为“某酸某酯”

b. 硝基、亚硝基化合物：以硝基、亚硝基作为取代基。

例如：



(三) 物理性质

不溶于水，可溶于有机溶剂，密度大于水，芳香硝基化合物可用于化妆品，有些硝基化合物有爆炸性。

(四) 化学性质

1 还原成胺：在 Fe 和 HCl 催化下可以还原成胺。

硝基苯

苯胺

1. 对芳环的影响：

(1) 间位定位基，致钝基团：

(2) 对其他基团的影响：

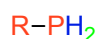
(可用电子效应解释)

(3) 对酚酸性的影响：使酚的酸性增强。

第四节 含磷有机化合物

含磷化合物的种类：

1. PH_3 中的氢被烷基取代的不同分为：



一级磷
伯磷



二级磷
仲磷

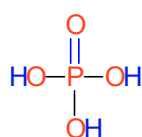


三级磷
叔磷

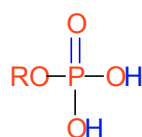


四级 化合物
季磷盐

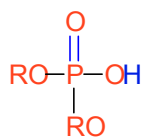
2. H_3PO_4 中的氢被取代的衍生物称为磷酸酯



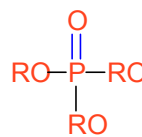
磷酸



磷酸烷基酯

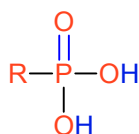


磷酸二烷基酯

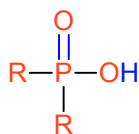


磷酸三烷基酯

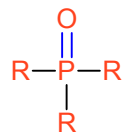
3. 中的 被烃基取代的称为膦酸。



烷基膦酸

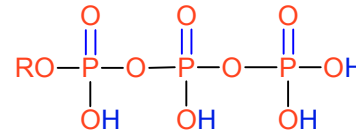
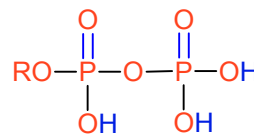
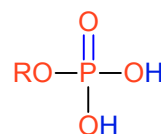
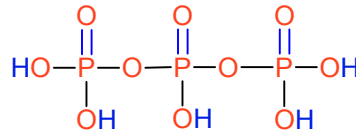
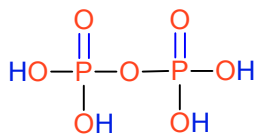
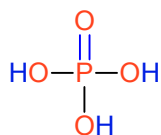


二烷基膦酸



氧化三烷基膦

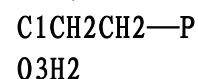
生物体中主要的存在形式：磷酸单酯，二磷酸单酯，三磷酸单酯。



一、膦酸和膦酸酯类农药

1、乙烯利

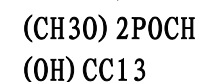
结构：



名称 2-氯乙基膦酸

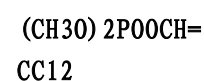
是一类植物生长调节剂，可产生乙烯，对瓜果有催熟作用。

2、敌百虫

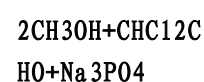


二、磷酸酯和硫代磷酸酯类农药

1、D、D、V



0,0—二甲基—O—(2,2—二氯乙烯基)磷酸酯



由此可见，这类农药，易发生水解而失效。在使用时，应注意天气，雨天会使其杀虫效果降到最低，存放时也应注意防潮。

第十三章 杂环化合物和生物碱

【教学目的】

1. 了解一些常见的重要杂环化合物如糠醛，叶绿素，血红素 β -吡啶乙酸、嘧啶和嘌呤衍生物，花青素，烟碱的物理和化学性质
2. 熟悉杂环化合物命名规则
3. 掌握吡咯和吡啶的物理和化学性质：

【教学难点】

1. 杂环化合物命名规则
2. 吡咯和吡啶的物理和化学性质

【教学重点】

吡咯和吡啶的物理和化学性质

第一节 杂环化合物

杂环化合物：在环状化合物中，组成环的原子除碳原子外还有其他元素的原子时，称为杂环化合物。

一、分类和命名

1. 分类：

环大小	五元	杂原子	含 O
	六元		含 N
	稠杂环		含 S

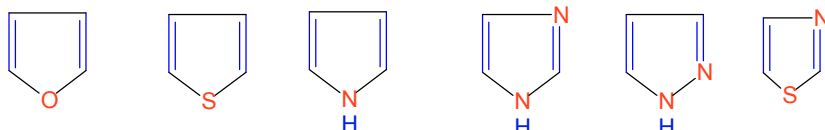
2. 命名：按外文名词译音，并以口做偏旁，表示环状化合物。例如：呋喃，读作“夫南”

杂环编号：(1) 单杂环编号时,总是以杂原子为“1”位。

(2) 环中有相同的原子则由带取代基的一个杂原子开始.(或从离取代基最近的一个杂原子开始.)

(3) 如果环中有两个或几个不同的杂原子,则按照 O---S---N 的顺序编号.

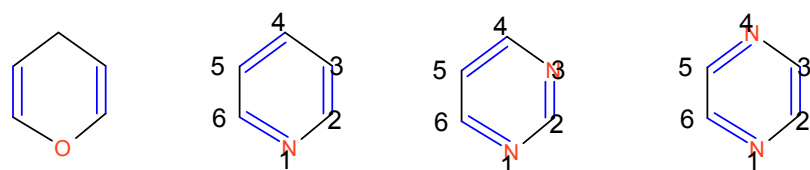
例如：I 五元环：



呋喃 噻吩 吡咯 咪唑 吡唑 噻唑

五元环中含多个杂原子的,其中有一个为氮原子的叫做唑。

II 六元环：



杂环化合物是成环原子中，除了碳原子以外，还含有氧、硫、氮等原子。这些化合物存在着共同的特点，凡电子数符合 $4n+2$ 规则，具有芳香性。而内酯、内酰胺，内酸酐和环醚等不属于杂环化合物之列，这些化合物不具备芳香性。

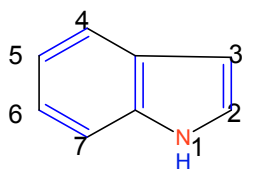
吡喃

吡啶

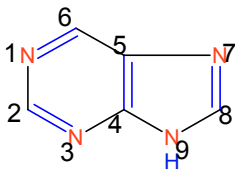
咪唑

吡嗪

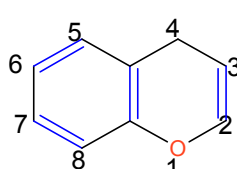
III 稠杂环



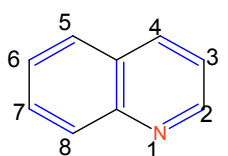
吡咯



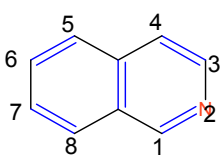
嘌呤



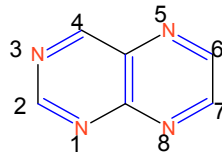
苯并吡喃



喹啉



异喹啉



喹啉

: 命名主要采用音译法

1)、单杂原子单环 吡咯 呋喃 噻吩

吡啶

2)、单杂原子稠环 吡啶 喹啉

噻吩

3)、多杂原子单环: 嘧啶 嘧啶 噻唑

噻

4)、多杂原子稠环 嘌呤 鸟嘌呤 腺嘌呤

嘌呤

鸟嘌呤

腺嘌呤

二、结构与芳香性:

1. 呋喃: 有芳香性。
2. 噻吩: 有芳香性。
3. 吡咯: 有芳香性。
4. 吡啶: 有芳香性。

1, 3-戊二烯分子中, 含有 4 个 π 电子, 且 C5 是以 sp^3 杂化, 因此, 成环的五个碳原子中有一个不共平面, 所以无芳香性。

1) 呋喃

成环原子均以 sp^2 杂化, 且共平面, 由于 O 原子上的孤对电子可与 π 电子形成 P- π 共轭体系 (五原子六个 π 电子) 符合休克尔规则, 具有芳香性, P- π 共轭的结果, 使 C=C 上的电子密度增加, 这种芳杂环又称作富电子芳杂环。

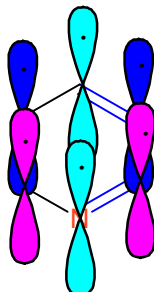
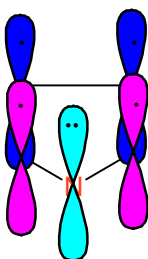
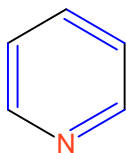
2) 吡啶

成环原子均以 sp^2 杂化, 形成闭合的 π - π 共轭体系 (C 原子和 N 原子各以一个电子侧面交盖, 形成三个 π 键), 又由于 N 原子的电负性大于 C 原子, 即 N 原子的 -I 效应, 所以 C=C 上的电子密度降低, 这种芳杂环又称作缺电子芳杂环。

由电子密度的分布可知:

1) 尽管芳杂环也是一个闭合的共轭体系, 由于杂原子的电负性较大, 其电子云分布并不均匀。

2) 这种电子分布不均匀的结果, 使得缺电子芳杂环亲电取代反应主要发生在 β -位, 而富电子芳杂环亲电取代反应主要发生在 α -位。



三、性质：（呋喃、噻吩、吡咯、吡啶）

1. 亲电取代反应：

同芳环一样：可以发生卤代、硝化、磺化及傅氏反应。呋喃、噻吩、吡咯等富电子杂环的亲电取代反应主要发生在 α 位，当两个 α 位被占时才可能进入 β 位；反应的活性比苯大。吡啶等缺电子杂环的亲电取代反应主要发生在 β 位；反应的活性比苯小。

(1) 卤代反应：

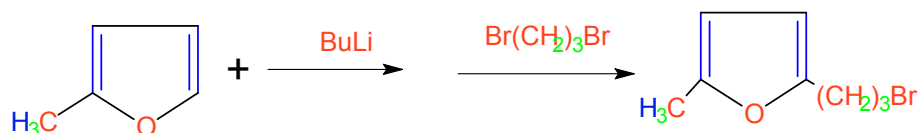
吡咯极易被卤代：

(2) 硝化反应：硝化试剂-乙酰基硝酸酯 ($\text{CH}_3\text{COONO}_2$) 低温下反应。

(3) 磺化反应：吡咯呋喃对酸很敏感，强酸能使它们开环聚合，常用温和的非质子磺化试剂：吡啶与 SO_3 的加成物。

(4) 傅氏酰基化：吡啶不发生此反应

(5) 傅氏烷基化：



2. 氧化：

(1) 呋喃、噻吩、吡咯非常活泼，容易发生氧化反应，甚至在空气中也可氧化。但产物复杂。

(2) 吡啶稳定难于氧化：

吡咯：

1) 对石蕊显中性。因为 N 上未共用电子对参与了共轭体系，从而 N 原子上的电子密度降低，接受质子 (H^+) 的能力降低， $\text{PKb}=13.6$ 。

2) N 原子上所连的 H 原子显弱酸。

体现在：吡咯 + KOH 吡咯钾 + H_2O

3) 检测吡咯的方法

吡咯+松木片/ HCl →松木片显红色

吡啶：

3. 还原:

(1) 吡咯、呋喃、噻吩容易被还原, 产物为饱和环系。

(2) 吡啶难于被还原

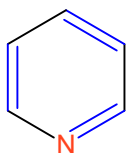
4. 吡咯与吡啶的碱性:

(1) 吡咯: 弱酸性

原因: 共轭给电子作用。

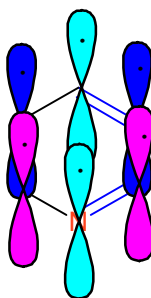
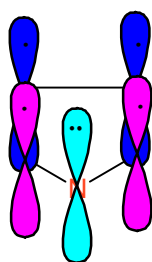
可与 NaOH, KOH 成盐, 而不与 HCl 及弱酸成盐。

(2) 吡啶: 显碱性



原因: 诱导吸电子作用。

可与酸成盐 (相当于叔胺)



四、杂环化合物及其衍生物

(1) 呋喃及 α -呋喃甲醛

呋喃是一种无色易挥发的液体, 沸点为 32°C , 不溶于水, 易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。 α -呋喃甲醛俗名叫做糠醛, 是由米糠、玉米芯、花生壳等农产品废料进行酸性水解得到。

鉴别反应: 苯胺醋酸盐与糠醛作用, 显深红色, 可以用于糠醛或戊糖的鉴别。

(2) 吡咯:

存在于煤焦油和骨焦油中, 是无色液体, 沸点为 131°C , 难溶于水, 易溶于乙醇, 乙醚、苯等有机溶剂。易被氧化, 在空气中即可被氧化, 而变为褐色。

鉴别: 少量的吡咯蒸汽遇到蘸有盐酸的松木片, 显红色, 称为松木片反应。

(3) 吡啶: 叔胺, 弱碱性, 好的溶剂, 可与水混溶, 可溶于

1) 弱碱性:

其碱性与苯胺差不多。

2) N 原子上的取代反应

2、亲电取代反应:

富电子芳杂

环比苯容易

发生亲电取

代反应, 主要

取代 α -位;

缺电子芳杂

环比苯更难

发生亲电取

代反应, 主要

取代 β -位。

3、催化加氢反应

吡咯+ H_2 四

氢吡咯

注意: 1) 加

成产物失去

芳香性

2) 含氮芳杂

环加氢后属

于环状仲胺。

4、氧化反应

富电子芳杂

环容易氧化

破坏

一、糠醛 α -

呋喃甲醛。

农副产品戊

糖糠醛

性质: 1、具

有芳香醛的

性质

1) 不被斐林

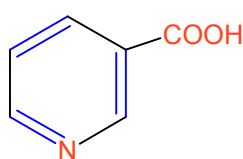
试剂所氧化

2) 能发生康

尼查罗反应

乙醇、乙醚、苯等有机溶剂中。

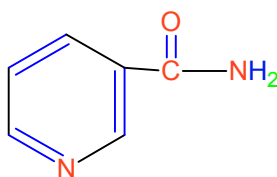
衍生物:



β -吡啶甲酸

酰胺

烟酸



β -吡啶甲

烟酰胺

(4) 吡啶:

吡啶是吡咯环与苯环稠和而成, 为白色晶体, 熔点 52.25°C , 沸点 254°C 可溶于热水、易溶于醇醚等有机溶剂。弱酸性, 有松木片反应。

β -吡啶乙酸为植物生长调节剂。

(5) 嘌呤、核酸、嘧啶

嘌呤是由嘧啶和咪唑环并联得到。为无色结晶, 易溶于水, 中性, 可分别与酸碱成盐。

核苷酸: 由一分子戊糖和一分子含氮杂环组成的氮糖苷的磷酸酯。其中, 戊糖为 D-核糖或 D-脱氧核糖, 含氮杂环为嘌呤或嘧啶的衍生物。

(即: 核苷酸是由一分子五碳糖、一分子含氮杂环、一分子磷酸组成。)

核酸: 由多个核苷酸组成的高分子化合物。每一种核酸中所含糖都是相同的, 根据核酸所含糖的不同分为核糖核酸 (RNA) 和脱氧核糖核酸 (DNA)。

核苷: 糖中半缩醛羟基与杂原子中氮原子上氢脱水形成的叫氮糖苷。

3) 检验方法

a、检验吡啶的方法: 吡啶使松木片

/HCl 显绿色。

b、检验糠醛的方法

糠醛+苯胺/乙酸 \rightarrow 显红色

三、 β -吡啶乙酸

β -吡啶乙酸是一种植物生长调节剂, 可促使植物插条生根。

四、嘧啶和嘌呤衍生物

核酸中的五种含氮碱基

五、花青素

由于花青素在不同的 PH 条件下, 结构发生变化, 而显出不同的颜色。

第二节 生物碱

一、概述

1、定义: 有生理作用的含氮碱性化合物

2、提取方法:

将植物捣碎生物碱盐酸盐 \rightarrow 除去残渣生物碱(游离)萃取 \rightarrow 蒸馏 \rightarrow 纯品

3、生物碱试剂

凡能与生物碱作用生成沉淀, 或产生颜色的试剂, 统称为生物碱试剂, 例如: 饱和苦味酸, 碘化汞钾, 鞣酸等等。

二、性质

1. 物理性质:

定义：一类存在于生物体中的结构复杂，并具有很强的生理作用的含氮碱性有机物。

生物碱大多为固体，可溶于乙醇等有机溶剂，有旋光活性。

2. 沉淀反应丹宁、苦味酸、磷钨酸、磷钼酸、碘化汞钾（ $\text{HgI}_2 + \text{KI}$ ）等，可以使生物碱由水中沉淀出来。

3. 颜色反应：

硫酸、硝酸、甲醛及氨水可与生物碱发生颜色反应，可用于生物碱的鉴定。

三、生物碱举例

1、烟碱(Nicotine)

烟碱具有旋光性，既溶于水又溶于有机溶剂，与水共热到 100°C 左右能产生一定的蒸气压，所以常常用水蒸气蒸馏的方法提取。

2、秋水仙碱

它是一个环庚三烯酮的衍生物，分子中两个稠合的七碳环，并与苯环再稠合而成，由于 N 原子在侧链上呈酰胺结构，所以，秋水仙碱呈中性，它具有抗癌作用。

3、麻黄碱

它是芳香族醇胺类化合物，具有兴奋交感神经，增高血压，扩张气管等作用。

*许多毒品均属于生物碱类的物质，我们有义务将拒绝毒品作为自觉行为。

第十五章 糖类化合物

【教学目的】

- 1.了解糖的来源和糖的分类;
- 2.熟悉糖的变旋现象
- 3.掌握单糖的物理和化学性质;

【教学难点】

1. 糖的变旋现象和命名规则

【教学重点】

- 1.糖的变旋现象和命名规则
- 2.单糖的物理和化学性质

糖类化合物是多羟基醛或者多羟基酮,或者水解后能生成多羟基醛或多羟基酮的化合物。碳水化合物主要含有 C、H、O 三种元素,由于大部分碳水化合物分子中的 H 和 O 的比例恰好为 2:1,与 H_2O 分子相同,所以其通式可以写成 $C_x(H_2O)_y$,碳水化合物也因此而得名。例:葡萄糖 $C_6(H_2O)_6$,蔗糖 $C_{12}(H_2O)_{11}$ 但有些物质也符合上述通式,却不属于糖类化合物。例如:乳酸 $CH_3CH(OH)COOH \rightarrow C_3(H_2O)_3$ 。所以把糖类称为碳水化合物并不确切。

糖的来源:由绿色植物的光合作用而产生。如自然界中分布最广泛的葡萄糖,就是植物靠太阳提供的能量,在叶绿素的催化下,利用 CO_2 和 H_2O 合成的。

糖的分类:

- 1)单糖:多羟基醛或多羟基酮,如葡萄糖、果糖;
- 2)低聚糖(也称作寡糖):经水解后可生成 2、3、4 个单糖分子。根据水解成单糖的数目,可分为双糖和三糖等,如:麦芽糖,蔗糖等。
- 3)多糖:经水解可生成许多单糖的高分子,如淀粉、纤维素等。

糖类化合物是多官能团化合物,它既具有单能团的性质,又有官能团之间相互影响的表现,且分子中含有手性碳原子,使之具有旋光性和旋光异构体。因此,研究糖的特性,是培养我们运用官能团反应及立体化学概念综合分析问题和解决问题的结合点。

第一节 单糖

一、单糖的构型

从丙醛糖和丁酮糖开始,糖分子就含有手性 C 原子,就具有旋光异构现象。以葡萄糖为例,它是含五羟基的己醛含有 4 个手性 C,因此,旋光异构体数目 $N=2^4=16$,其中 D-型 8 种, L-型 8 种, D-葡萄糖是其中的一种。

糖分子中含有多个手性 C 原子,其中,离 $C=O$ 最远的 C 原子为决定构型的 C 原子。所以:左 H, 上醛酮, D-型; 右 H, 上醛酮, L-型 在含多个手性 C 原子的化合物的旋光异构体中,其中仅仅有一个手性 C 的构型不同,其余的构型完全相同的异构体,称为差向异构体。

D-葡萄糖与 D-甘露糖互为 C2 差向异构体

D-葡萄糖与 D-半乳糖互为 C4 差向异构体

二、单糖的环状结构

1、变旋现象：

在研究 D-葡萄糖的旋光现象时发现 D-葡萄糖具有两个比旋光度 $[\alpha] = +113^\circ$ 和 $[\alpha] = +19^\circ$ ，将二者放置一段时间后，其旋光度均转化到 $+52.5^\circ$ 时，维持不变。

这种旋光度发生改变的现象，叫作变旋现象。

用链式结构代表 D-葡萄糖是不足以表达它的理化性质和结构关系的。

2、单糖的环状半缩醛结构(Fischer 式)

实验证明，自然界中存在的大多数已醛糖是以六员环半缩醛形式存在，而由上述式子我们知道：羟基碳由 sp^2 杂化转化成了 sp^3 杂化，并与决定构型的 C 上的 -OH 构成氧桥，这时，羰基碳原子转化成了手性碳原子，其中羰基氧原子变成了 -OH，这个羟基称作半缩醛羟基(-OH 半)当半缩醛-OH-5 与决定构型-OH 处于同侧时，称为 α -型，半缩醛当-OH 半与决定构型的-OH 处于异侧时，称为 β -构型。

对于 D-葡萄糖而言，实际上就存在着 α -D-葡萄糖和 β -D-葡萄糖两种形式，它们的差异仅仅是 C1 的构型不同，所以它们是 C1 差向异构体，早期称之为 Anomer。由于半缩醛形式并不稳定，在水溶液中，互为 C1 差向异构体的 α -构型和 β -构型可以通过开链式互相转化，直至达到动态平衡，从而造成了变旋现象。

3、Haworth 式(透视式)

Fischer 式的半缩醛结构中，从环的稳定性看，那种过长的氧桥是不合理的，为了更接近真实，更形象地表达糖的环氧结构，Mr.Haworth 首先提出将直立的结构式改写成平面环状结构式来表示，这对于观察糖的基团之间的立体化学关系更为方便，

a)Haworth 式的画法：

画出成环氧原子处于右后方的六员环，并将环顺时针编号。Fischer 开链式中，链右边的基团处于环下方，而左边基团处于环上方。成环时，为使 -OH(决)与 C=O 更接近，根据单键旋转不影响物质的构型的原理，将 C4-C5 键旋转 $109^\circ 28'$ (平面旋转 120°)，因此，D-型糖末端-CH₂OH 必然处于环上方。

b)含末端-CH₂OH Haworth 式 D/L 和 α/β 构型判断

判断的前提：环是顺时针编号

□当末端-CH₂OH 处于环上方时，为 D-型

当末端-CH₂OH 处于环下方时，为 L-型

□当-OH(半)与末端-CH₂OH 同侧时，为 β -型

当-OH(半)与末端-CH₂OH 异侧时，为 α -型

以 D-果糖为例

c)不含末端-CH₂OH 糖的结构判断

这时，应寻找-OH(决)

当-OH(决)处于环下方时，为 D 型，当-OH(决)处于环上方为 L-型

当-OH(半)与-OH(决)同侧时, 为 α -型, 当-OH(半)与-OH(决)异侧, 为 β -型

d)-OH(半)的识别

什么是半缩醛-OH?

与成环氧原子直接相连的碳上的羟基, 称作-OH(半), 注意-OH(半)与其它醇-OH 的区别。

例: 请画出 α -D-半乳糖的 Haworth 式

e)怎样识别不正规的 Haworth 式

□确认半缩醛-OH

□将环正确编号(醛糖-OH 半)处于 C1 上, 酮糖 OH 处于 C2 上。

□若环是顺时针编号, 则旋转归位, 基团位置无变化; 若环是逆时针编号, 则翻转归位基团位置发生变化, 总之, 要归其位而视之。

6)Haworth 式的对映体

三、单糖的性质

1、差向异构化

单糖分子中, 由于 α -H 原子受到 C=O 和-OH 的双重影响变得十分活泼, 在 碱性条件下, 单糖可转化成烯二醇式结构并达到平衡:

由于 D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-果糖在 C3、C4、C5 上的构型相同, 所以, 它们具有相同的烯二醇结构。因此, 在碱性溶液中, 实际存在着三种糖的平衡。

2、氧化反应

1)碱性条件氧化

在碱性条件下, 所有的单糖均可以被 Feiling 和 Tollens 试剂等弱氧化剂所氧化

凡是能被斐林试剂氧化的糖统称为还原糖, 所有的单糖都是还原糖。

2)酸性条件氧化

A、弱氧化剂氧化: $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$, 对象: 醛糖

醛糖+ $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ →醛糖酸

酮糖+ $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ →难以反应

B、强氧化剂氧化, HNO_3 对象: 醛糖

醛糖+ HNO_3 →糖二酸

3)酶催化氧化氧化末端- CH_2OH

3、还原反应

4、成脎反应

试剂: 苯肼

对象: 所有的还原糖, 部位: C1、C2, 现象、黄色结晶

因为 D-葡萄糖, D-甘露糖和 D-果糖的 C3、C4 和 C5 上的构型相同, 所以它们的脎相同。

作用: □鉴别还原糖的存在

□从糖脎的熔点和晶形可鉴别某些糖。

5、脱水反应和呈色反应

1)Molish 反应

糖类化合物+ α -萘酚/乙醇 观察界面出现的紫色环

作用：鉴别所有的糖类化合物

2)间苯二酚/浓 HCl 反应

酮糖+间苯二酚/浓 HCl → 红色

醛糖+间苯二酚/浓 HCl → 较难反应

作用：鉴别酮糖的存在

3)Tollen 反应

戊糖+均苯三酚/浓 HCl → 红色

其它糖+均苯三酚/浓 HCl → 黄色

四、单糖的重要衍生物

1、糖苷

糖苷是糖分子中的-OH 半与另一分子羟基化合物(如 ROH、OH 等)失水生成的缩醛结构的化合物。糖苷分子中糖的部分叫糖基；非糖部分叫配基，连接糖基和配基的键叫做苷键。

α -型-OH 半所形成的糖苷称作 α -糖苷，其苷键称作 α -苷键

β -型-OH 半所形成的糖苷称作 β -糖苷，其苷键称作 β -苷键，自然界中以 β -糖苷为主，存在于植物的根、茎、花叶和种子中。

糖苷的性质：

(1)糖苷分子中不存在半缩醛结构，所以没有变旋现象；

(2)糖苷不能被斐林试剂所氧化，为非还原糖，并且不能成脎；

(3)糖苷仍有旋光作用；

(4)糖苷在酸性条件下能发生水解反应，但在碱性条件下稳定。

2、糖酯

糖分子中所有的羟基都能与有机酸或无机酸作用生成酯，称作糖酯。

糖酯在酸性或碱性条件下均可以发生水解反应。

第二节 二糖

【教学目的】

1.了解纤维二糖、乳糖、海藻糖、壳聚糖、甲壳素、果胶质来源，结构和性质

2.熟悉纤维素的结构和性质

3.掌握麦芽糖、蔗糖、淀粉的结构和性质

【教学难点】

麦芽糖、蔗糖、淀粉的结构和性质

【教学重点】

麦芽糖、蔗糖、淀粉的结构和性质

二糖是由相同或不同的两分子单糖通过苷键连接而成的糖苷。根据它们是否能被斐林试剂所氧化，可以分成还原性二糖和非还原性二糖。

一、还原性二糖

1、结构特点

还原性二糖是由一分子糖的半缩醛羟基与另一分子糖的醇羟基缩合而成。

例如麦芽糖、乳糖等都是还原性二糖

2、性质

(1)还原性二糖分子中存在着一个半缩醛-OH，因此，还原性二糖仍具有变旋现象。

(2)氧化反应

还原性二糖+斐林试剂 $\text{Cu}_2\text{O}\downarrow$ (砖红色)

作用：可用于鉴别还原糖和非还原糖

(3)酸性条件下可发生水解反应，其苷键断裂，生成两分子单糖。

3、举例

(1)麦芽糖，由一分子 α -D 葡萄糖的半缩醛-OH 与另一分子 D 葡萄糖 C4 上的醇-OH 脱水后，通过 α -1, 4-苷键结合而成

(2)纤维二糖：由一分子 β -D-葡萄糖 C1 上的半缩醛-OH 与另一分子 D-葡萄糖 C4 上的醇-OH 的脱水生成，通过 β -1, 4 苷键连接而成。

(3)乳糖：由一分子 β -D- 半乳糖 C1 上的半缩醛-OH 与另一分子葡萄糖 C4 上的醇-OH 脱水后，通过 β -1, 4-苷键结合而成。

二、非还原性二糖

1、结构特点

非还原性二糖是由二分子糖的半缩醛-OH 脱水而成的，最常见的是蔗糖的海藻糖。

(1)蔗糖：由一分子 α -D-葡萄糖 C1 上的半缩醛-OH 与另一分子 β -D-果糖 C2 上的半缩醛-OH 脱水，通过 α , β -1, 2-苷键连接而成。

(2)海藻糖(酵母糖)

由两分子 α -D-葡萄糖的半缩醛-OH 脱水，通过 α -1, 1-苷键连接而成。

2、性质

(1)非还原二糖分子中，不存在半缩醛结构，所以无变旋现象。

(2)不被斐林试剂氧化，不能成脎；

(3)可在酸性条件下发生水解反应，生成两分子单糖；

(4)具有旋光性

这种水解反应前后旋光性由右旋变为左旋的过程，称为转化过程，转化后生成的等量葡萄糖和果糖称为转化糖。

第三节 多糖

多糖是由单糖通过苷键连接成的高分子化合物。如动、植物贮藏养分的糖元、淀粉等，组成植物骨架的纤维素都是多糖。

多糖的特点：无甜味，极少还原性，不溶于水，只有平均分子量。

仅由一种单糖组成的多糖，称作均多糖；由几种单糖组成的多糖称作杂多糖。

1、淀粉

淀粉是植物的重要贮藏物质之一，常存在于植物的种子，块茎及根中。

淀粉可分为直链淀粉和支链淀粉两类。

(1)直链淀粉

直链淀粉是由 α -D-葡萄糖通过 α -1, 4-苷键连接而成。 为 32000~165000。由于各个分子中只保留一个半缩醛-OH，在分子中所占的比例甚小，一般认为直链淀粉无还原性。根据 X-衍射的研究证明：直链淀粉的稳定构象是绕成螺旋状的管道构。

性质：

(1)无还原性

(2)不溶于水，因为许多-OH 处于螺旋体内侧，但加热时螺旋体散开，可均匀分布在水中。

(3)无粘性

(4)遇 I₂ 显深兰色

直链淀粉+ I₂→深蓝色蓝色褪去 重现蓝色

(5)水解

在酸性条件或酶催化下，直链淀粉可发生水解。淀粉酶催化 麦芽糖酶催化遇 I₂ 所显颜色

淀粉→兰糊精→红糊精→无色糊精→麦芽糖→D-葡萄糖

深兰色 兰色 红色 无色 无色 无色

人的胃液中存在着淀粉酶和麦芽糖酶，所以人类主要以淀粉为食物。

2、支链淀粉

以 α -1, 4-苷键和 α -1, 6-苷键将 α -D-葡糖连接成高分子化合物。

性质：

(1)遇 I₂ 显紫红色；

(2)无还原性；

(3)水溶性：不溶于水，但吸水膨胀；

(4)有很强的粘性(因为支链彼此纠缠所致)

糯米中支链淀粉含量很高，糯米的“糯性”由此而来

(5)水解反应：不易彻底水解，一般水解到 1, 6-苷键的分支处，水解受阻，有些胃功能较差的人吃糯食难以消化，就是这个原因。

3、纤维素

纤维素是植物的支撑物质，细胞壁的主要成份。

组成：由 β -D-葡萄糖通过 β -1, 4-苷键连接成的高分子化合物，无支链，是纤维二糖的高聚物， $M \approx 2.2 \times 10^5 \sim 1.8 \times 10^6$ ，纤维素性质稳定，有良好的机械程度和化学稳定性；

性质：

(1)不溶于水，但吸水膨胀；

(2)溶于 Cu(OH)₂/NH₃、ZnCl₂/HCl、NaOH 和 CS₂ 中，形成粘稠的溶胶，利用这些性质可制造各种人造棉和人选丝。

(3)能发生水解反应

a)酸性条件下水解，生成一系列纤维素糊精，最终生成纤维二糖和 D-葡萄糖。

b)某些细菌含有分解 β -苷键的纤维素酶，使纤维素水解。牛、羊等动物之所以能以草作为饲料，就是因为它们的胃里含有这类细菌(存在着纤维素酶)。另外，植物的枯枝败叶能分解成腐植质，提高土壤肥力，也是因为

土壤中存在这类微生物的缘故。

4、果胶质

果胶质是植物细胞壁的组成成分，它填充在植物细胞壁之间，使细胞粘合在一起。

果胶质可分为原果胶，可溶性果胶和果胶酸。

(1)原果胶：主要存在于未成熟的水果和植物的茎、叶中，未成熟水果很坚硬与原果胶的存在有关，原果胶不溶于水。

(2)可溶性果胶：主要由 α -D-半乳糖醛酸甲酯以 α -1, 4-苷键连接而成，可溶性果胶可溶于水，水果成熟以后，由硬变软，就是由于果胶质的成分由原果胶转化成了可溶性果胶。

可溶性果胶 果胶酸+甲醇(其中酯键被水解)

(3)果胶酸

由 α -D-半乳糖醛酸通过 α -1, 4-苷键连接而成的高分子化合物。

植物的落叶、落花、落果等现象均与果胶质的变化有关。

5、壳聚糖、甲壳素

1)2-氨基- β -D-葡萄糖

2)N-乙酰基-2-氨基- β -D-葡萄糖

壳聚糖：1975 年首次被日本工业引进作为天然污泥脱水剂，用于生活废水的净化处理。

应用情况：甲壳素、壳聚糖及其衍生物已被作为一种新型功能材料在各个领域中得到广泛研究：

(1)生物医学材料：隐形镜片，人造血管等；

(2)制药(具有抗凝血作用)，化妆品；

(3)纺织品、吸附及分离剂；

(4)食品、饲料添加剂(降低血液中胆固醇)

(5)农业材料