

前 言

本书是根据高等专科学校和高等职业技术学院化工类、轻工类专业有机化学教学大纲的基本要求编写的。可作为高职高专院校化工、轻工专业类有机化学课程教材，也可作为其他专业人员的学习或参考书。

有机化学既是一门基础理论课，又是一门应用技术性很强的学科。随着社会的发展和科学技术的不断进步，有机化学方面的知识在各行业的应用也越来越广。本书在编写过程中，尽量做到系统性、理论性和实用性融为一体，从培养技术应用型人才的目的出发，注意把握以“必需”和“够用”为原则，加强实际应用，力求使学生掌握必需的基础理论知识和基本技能技术基础。表述深入浅出，简明扼要，突出重点。

本书按官能团体系分类，采用脂肪族和芳香族混合编写。全书共分为十四章，每章都编有“本章小结”和“习题”，以便于学生和教师把握知识点，从而提高教学效果。

本书由陈剑波老师主编，并编写第十、十一、十三章。其余第一、二、三、四章由薛萍老师编写，第五、六、七章由邓秀霞老师编写，第八、九、十二章由黎或老师编写，第十四章及附录由简伟豪老师编写。

全书由陈剑波老师统稿，由袁高清副教授主审。

由于编者水平有限，书中难免有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者
2003.11

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 有机化合物与有机化学	(1)
一、有机化合物与有机化学的含义	(1)
二、有机化学的发展	(1)
第二节 有机化合物的特点	(2)
第三节 有机化合物的结构	(3)
一、共价键的本质	(3)
二、共价键的键参数	(5)
第四节 有机化学反应的基本类型	(6)
第五节 有机化合物的分类	(7)
一、按碳骨架分类	(7)
二、按官能团分类	(8)
第六节 有机化合物的命名	(9)
一、选主要官能团	(9)
二、定主链位次	(9)
三、确定取代基列出顺序	(9)
四、写出全名称	(10)
第二章 烷烃	(12)
第一节 烷烃的结构和同分异构	(12)
第二节 烷烃的命名法	(13)
一、伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子	(13)
二、烷基与烷基的命名	(14)
三、烷烃的命名法	(14)
第三节 烷烃的物理性质	(16)
第四节 烷烃的化学性质	(18)
一、卤代反应	(18)
二、氧化反应	(20)
三、裂化反应	(20)
第五节 烷烃的来源及重要的烷烃	(21)
一、烷烃的来源	(21)
二、重要的烷烃——甲烷	(21)

第三章 烯烃、二烯烃和炔烃	(25)
第一节 烯烃	(25)
一、烯烃的结构	(25)
二、烯烃的同分异构现象	(26)
三、烯烃的命名	(27)
四、烯烃的物理性质	(28)
五、烯烃的化学性质	(29)
第二节 二烯烃	(34)
一、二烯烃的分类和命名	(34)
二、1, 3-丁二烯的结构和共轭效应	(35)
三、共轭二烯烃的化学性质	(36)
四、1, 3-丁二烯的制备	(38)
第三节 炔烃	(39)
一、炔烃的结构	(39)
二、炔烃的结构异构与命名	(40)
三、炔烃的物理性质	(41)
四、炔烃的化学性质	(42)
第四章 脂环烃	(51)
第一节 脂环烃的分类和命名	(51)
一、脂环烃的分类	(51)
二、脂环烃的命名	(52)
第二节 环烷烃的同分异构现象	(53)
第三节 环己烷的构象	(53)
一、椅式与船式	(53)
二、直立键与平伏键	(54)
第四节 环烷烃的物理性质	(56)
第五节 环烷烃的化学性质	(57)
一、加成反应	(57)
二、取代反应	(57)
三、氧化反应	(58)
第五章 芳香烃	(61)
第一节 苯的结构	(61)
第二节 单环芳烃的异构与命名	(62)
第三节 单环芳烃的物理性质	(63)
第四节 单环芳烃的化学性质	(64)
一、取代反应	(64)

二、加成反应	(67)
三、氧化反应	(67)
第五节 苯环上亲电取代反应的定位规律	(68)
一、一取代苯的定位效应	(68)
二、二取代苯的定位效应	(69)
三、定位规律的应用	(69)
第六节 稠环芳烃	(70)
一、萘	(70)
二、致癌烃	(72)
第七节 芳烃的工业来源	(72)
一、从煤焦油中分离	(72)
二、石油的芳构化	(73)
第六章 卤代烃	(77)
第一节 卤代烃的分类和命名	(77)
一、卤代烃的分类	(77)
二、同分异构和命名	(77)
第二节 卤代烃的物理性质	(78)
第三节 卤代烃的化学性质	(79)
一、亲核取代反应	(79)
二、消除反应	(81)
三、与金属镁反应	(81)
第四节 卤原子的化学活泼性与不饱和卤代烃结构的关系	(82)
第七章 醇、酚和醚	(86)
第一节 醇的分类与命名	(86)
一、醇的分类	(86)
二、醇的命名	(86)
第二节 醇的物理性质	(87)
第三节 醇的化学性质	(88)
一、与活泼金属反应	(88)
二、与氢卤酸反应	(89)
三、酯化反应	(89)
四、脱水反应	(90)
五、氧化或脱氢反应	(90)
第四节 酚的分类与命名	(91)
第五节 酚的物理性质	(92)
第六节 酚的化学性质	(92)
一、酚羟基上的反应	(92)

二、苯环上的取代反应	(94)
三、氧化反应	(94)
第七节 醚的分类和命名	(95)
一、普通命名	(95)
二、系统命名	(96)
第八节 醚的物理性质	(96)
第九节 醚的化学性质	(96)
第十节 冠醚	(97)
第八章 醛、酮、醌	(102)
第一节 醛和酮的结构、分类和命名	(102)
一、醛和酮的结构	(102)
二、醛和酮的分类	(102)
三、醛酮的命名	(103)
第二节 醛、酮的物理性质	(103)
第三节 醛、酮的化学性质	(105)
一、亲核加成反应	(105)
二、 α -H 的反应	(110)
第四节 醛、酮的制备	(114)
一、醇氧化法	(114)
二、炔烃水合	(114)
三、烯烃氧化	(115)
四、羰基合成	(115)
五、傅-克酰基化反应	(115)
六、芳烃侧链氧化法	(115)
七、偕二卤代物水解法	(116)
第五节 重要的醛、酮	(116)
一、甲醛	(116)
二、丙酮	(116)
三、苯甲醛	(117)
第六节 醌	(117)
一、醌的结构和命名	(117)
二、醌的化学性质	(118)
三、醌的制备	(119)
四、重要的醌类化合物	(119)
第九章 羧酸及其衍生物	(124)
第一节 羧酸的结构、分类和命名	(124)
一、羧酸的结构	(124)

二、羧酸的分类	(124)
三、羧酸的命名	(124)
第二节 羧酸的物理性质	(125)
第三节 羧酸的化学性质	(127)
一、羧酸的酸性	(127)
二、羧基被取代的反应	(129)
三、脱羧反应	(131)
四、羧酸羟基上的反应	(132)
五、还原反应	(133)
第四节 羧酸的制备	(133)
一、氧化法	(133)
二、水解法	(134)
三、羧化法	(134)
第五节 重要的羧酸	(135)
一、甲酸	(135)
二、乙酸	(135)
三、乙二酸	(135)
四、苯甲酸	(136)
第六节 羧酸衍生物的结构与命名	(136)
一、结构	(136)
二、命名	(137)
第七节 羧酸衍生物的物理性质	(138)
第八节 羧酸衍生物的化学性质	(139)
一、亲核取代反应	(139)
二、羧酸衍生物与格氏试剂的反应	(141)
三、羧酸衍生物的还原	(141)
四、酯缩合反应	(142)
五、酰胺的特性	(143)
第九节 重要的羧酸衍生物	(144)
一、乙酸酐	(144)
二、 α -甲基丙烯酸甲酯	(145)
三、N, N-二甲基甲酰胺	(145)
第十章 含氮有机化合物	(151)
第一节 硝基化合物	(151)
一、硝基的结构和命名	(151)
二、硝基化合物的制法	(152)
三、硝基化合物的物理性质	(152)
四、硝基化合物的化学性质	(153)

五、重要的硝基化合物	(157)
第二节 胺的分类、结构和命名	(158)
一、胺的分类	(158)
二、胺的结构	(159)
三、胺的命名	(159)
第三节 胺的制备	(161)
一、氮的烃基化	(161)
二、含氮化合物的还原	(161)
第四节 胺的性质	(162)
一、胺的物理性质	(162)
二、胺的化学性质	(163)
第五节 重要的胺	(169)
一、二甲胺	(169)
二、乙二胺	(169)
三、己二胺	(170)
四、苯胺	(170)
五、萘胺	(170)
第六节 季铵盐和季铵碱	(171)
一、季铵盐	(171)
二、季铵碱	(171)
第七节 芳香族重氮化合物和偶氮化合物	(172)
一、重氮化合物和偶氮化合物	(172)
二、芳香族伯胺的重氮化反应	(172)
三、重氮盐反应及其在有机合成中的应用	(173)
第八节 腈和异腈	(177)
一、腈	(177)
二、异腈	(178)
第九节 表面活性剂	(179)
一、表面活性剂的结构特征	(179)
二、表面活性剂的分类及用途	(179)
第十一章 杂环化合物	(187)
第一节 杂环化合物的分类和命名	(187)
一、杂环化合物的分类	(187)
二、杂环化合物的命名	(187)
第二节 五元杂环化合物	(189)
一、呋喃、噻吩、吡咯的结构	(189)
二、五元杂环化合物及其衍生物的性质	(190)
第三节 六元杂环化合物及稠杂环化合物	(195)

一、吡啶	(195)
二、喹啉	(198)
第十二章 对映异构和碳水化合物	(203)
第一节 对映异构	(203)
一、物质的旋光性	(204)
二、手性和对映异构	(205)
三、含有一个手性碳原子的开链化合物的对映异构	(207)
第二节 碳水化合物	(210)
一、碳水化合物的定义和分类	(210)
二、单糖	(210)
三、二糖	(217)
四、多糖	(219)
第十三章 氨基酸和蛋白质	(225)
第一节 氨基酸	(225)
一、氨基酸的分类、命名和结构	(225)
二、氨基酸的性质	(228)
第二节 蛋白质	(232)
一、蛋白质的组成和分类	(232)
二、蛋白质的结构	(233)
三、蛋白质的性质	(234)
* 第三节 核酸	(237)
一、核酸的组成	(237)
二、核酸的分类	(238)
三、核酸的生物功能	(239)
第十四章 实验部分	(242)
实验1 熔点及沸点(微量法)测定	(242)
实验2 醛、酮、羧酸及其衍生物的性质	(246)
实验3 乙醇-水混合物分馏	(249)
实验4 乙酸乙酯的合成	(251)
实验5 从茶叶中提取咖啡因	(254)
实验6 乙酰水杨酸(阿司匹林)的制备	(256)
实验7 十二烷基硫酸钠的合成	(258)
实验8 胺的性质	(259)
实验9 呋喃甲醇与呋喃甲酸的制备	(262)
附录	(264)

第一章 绪 论

第一节 有机化合物与有机化学

一、有机化合物与有机化学的含义

有机化学是化学的一个重要分支，是研究有机化合物的命名、来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论与方法的一门科学。有机化合物简称有机物，它大量存在于自然界，和人类生活有着极为密切的关系。人们对有机化合物的认识是随着生产实践和科学研究的不断发展而逐渐由浅入深的。最初，有机化合物是指从动植物体内取得的物质，它的性质与来源与矿物的无机物质不同，由于动植物体内的物质和生命有着密切的关系，所以有机化合物的含义是“有生机之物”。

什么叫有机化合物呢？有机化合物除含有碳外，绝大多数还含有氢，而且许多有机化合物中还常含氧、氮、硫、磷、卤素等其它元素。葛梅林(Gmelin L)把含碳的化合物称为有机化合物，把有机化学定义为研究碳化合物的化学。但有些碳化合物如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、金属氰化物(如 NaCN)及氰酸盐(如 NH_4OCN)等，具有典型的无机化合物的性质，仍属于无机化合物的研究范围。后来，随着化学结构理论的建立，肖莱马(Schorlemmer C)从化学结构角度提出：有机化合物是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物。所谓衍生物是指碳氢化合物中的一个或几个氢原子被其它原子或原子团取代而得的化合物。

二、有机化学的发展

人们对于物质世界的认识总是随着生产力的发展而发展的，对有机化合物的认识同样也经历了极其漫长的历史发展过程。回顾有机化学的发展史，劳动人民早已在生产斗争中逐渐认识了大量自然界存在的天然有机化合物和它们的某些反应。

人类利用有机物质虽有很长的历史，但对纯物质的认识和取得却是近几百年的事情。自18世纪以来，人们先后从动植物中分离出一系列较纯的有机化合物，如甘油、草酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸、生物碱吗啡和尿素等。19世纪以前，人们虽然已取得了不少纯的有机物质，但关于它们的合成、内部组成和结构分析等问题却长期未获解决。由于当时对这些有机物的来源只限于动、植物有机体，对有机物到底如何形成的问题尚不能得到解释。当时有些学者提出了“生命力”学说，认为有机物只能从生物体中、在神秘的“生命力”的影响下产生，人们只能从动植物体中得到它们，而不能用人工的方法从无机物制取。这种唯心主义的思想一度牢固地统治着有机化学界，使有机物和无机物之间形成了一条鸿沟，严重地阻碍了有机化学的发展。至于有机化学这个名称，也是由瑞典著名的化学家柏

齐列斯(J. Berzelids)于 1806 年首先提出来的。

1828 年, 德国化学家武勒(F. Wohler)完成了一个具有划时代意义的实验。在实验室内, 他成功地用无机物氰酸铵(NH_4OCN)合成了有机物尿素。这一事实无疑给“生命力”学说一个有力的回击。他虽然已制造出尿素, 不求助于肾或动物——无论是人或犬, 但武勒仍然没有跳出“生命力”的束缚, 他认为氰酸铵要用氰酸和氨合成, 而后两者不能由无机物制得, 所以它还不是一个完全的人工合成。这个实验还不能迫使“生命力”学说退出历史舞台。直到 19 世纪中叶, 柯尔柏(H. Kolbe)合成了醋酸, 贝特罗(H. Berthelot)合成了脂肪等有机化合物, 这些事实彻底推翻了“生命力”学说。随后化学结构理论的研究也取得了很大的成就, 确定了化学结构学说, 推动了有机化学的发展。

随着大量有机化合物在实验室的合成, 有机物的分析方法也日趋完善, 人们对有机物的本质认识也更加深刻, 使有机化学的发展达到了新的高度。人们愈来愈清楚地认识到, 有机化合物和无机化合物之间并没有一个不可逾越的界限, 它们遵循共同的变化规律, 只是在组成和性质上有很大区别。实验也早已证明, 有机化合物是可以从无机化合物合成得到的。

第二节 有机化合物的特点

由于有机化合物分子中都存在着碳元素, 碳元素位于周期表的第 2 周期第Ⅳ族, 介于电负性很强的卤素和电负性很弱的碱金属之间, 这就决定了有机化合物在结构和性能方面均有与典型的无机化合物很不相同的特性。一般地讲, 有机化合物具有下列一些特点:

1. 组成有机化合物的元素种类少, 但化合物数目繁多

有机化合物数目繁多, 目前已知的有机化合物有 2400 多万种, 并且这个数目还在以每年大约 15 万种的速度与日俱增。由碳以外的其它 100 多种元素组成的无机化合物的总数, 还不到有机化合物的 $1/10$ 。

有机化合物之所以数目众多, 主要有两个原因: ①碳原子彼此之间能够以共价键用多种方式结合, 生成稳定的、长短不同的直链, 侧链或环状化合物; ②碳元素具有 4 个价电子, 不仅能与电负性较小的氢原子结合, 也能与电负性较大的氧、硫、卤素等原子形成化学键。

虽然有机化合物的数目繁多, 但组成有机化合物的元素种类并不多。绝大多数有机化合物只是由碳、氢、氧、氮四种元素组成。

2. 熔点、沸点较低, 热稳定性差

有机化合物的熔点通常比无机化合物要低。有机物在常温下常为气体、液体或低熔点的固体, 其熔点多在 400°C 以下, 而无机物很多是固体, 其熔点高得多, 例如氯化钠的熔点为 808°C 。同样, 液体有机化合物的沸点也比较低。与典型的无机化合物相比, 有机化合物一般对热不稳定, 有的甚至在常温下就能分解; 有的虽在常温下稳定, 但一放在坩锅中加热, 即炭化变黑; 由于有机物的熔点、沸点都较低, 而且又比较容易测定, 故常用来鉴定有机化合物。

3. 易于燃烧

绝大多数有机物都能燃烧, 如汽油、酒精等, 燃烧时放出大量的热, 最后产物是二氧

化碳和水。若含有其他元素，则还有这些元素的氧化物。大多数无机化合物则不易燃烧，也不能燃尽。我们常利用这个性质来区别有机化合物和无机化合物。例如，把样品放在一小块白瓷片上，在火焰上慢慢加热，假若是有机物，立刻着火或炭化变黑，最终完全烧掉，白瓷片上不遗留残余物。大多数无机物，如氯化钠、硫酸钙等则不能燃烧，也不能燃尽。当然这一性质也有例外，有的有机物不易燃烧，甚至可以作灭火剂，如灭火剂 CF_2ClBr 、 CF_3Br 、 CCl_4 等。

4. 难溶于水，易溶于有机溶剂

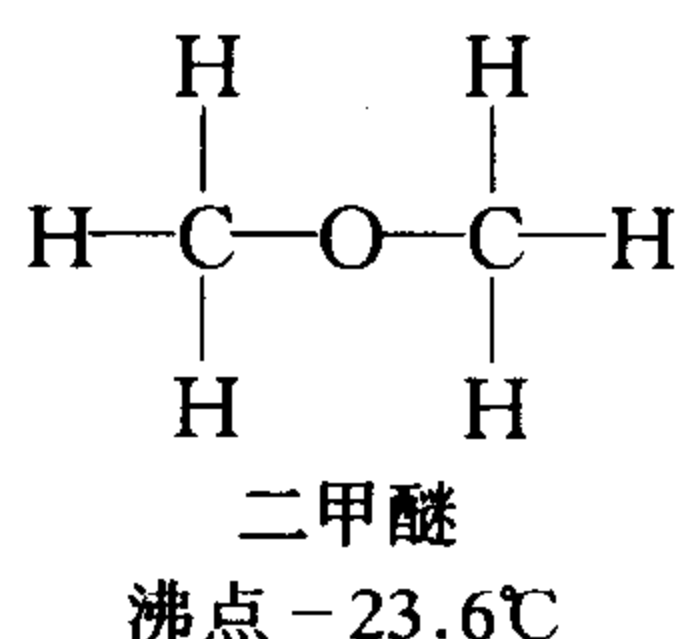
有机化合物分子中的化学键多为共价键，极性小或没有极性，因此一般难溶于极性强的水中，多数的有机化合物在有机溶剂中容易溶解。但是，当有机化合物分子中含有能够和水形成氢键的羟基、羧基、氨基、磺酸基时，该有机化合物也可能溶于水。这就是所谓的“相似相溶”经验规则。

5. 反应速率一般较小，往往有副反应发生

有机化合物的反应速率较小，需要较长时间，如几十分钟、几小时或更多的时间才能完成，而无机物之间起反应很快，往往瞬时完成。这是由于无机反应为离子反应，反应速度快，而有机化合物的反应一般为分子之间的反应，反应速度决定于分子之间有效的碰撞，所以比较慢。为了增加有机反应的速率，往往需要采取加热、加压、振摇或搅拌，以及使用催化剂等方法。有机反应的产率较低，反应结果也比较复杂，在主要反应的同时，还常伴随着副反应。一个有机反应，若能达到 60% ~ 70% 的理论产量，就算是比较满意的，这在无机反应中是不常见的。

6. 异构现象普遍存在

有机化合物中普遍存在着多种同分异构现象(isomerism)。具有同一分子式而化学结构不同的化合物称为同分异构体，这种现象就称为同分异构现象，例如分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的物质就有乙醇和二甲醚两个性质不同的化合物：



它们互为同分异构体或简称异构体。同分异构现象可分为结构异构、顺反异构、对映异构(又称旋光异构)等，这是有机化合物的重要特点，也是造成有机化合物数目极多的主要原因之一。无机化合物很少有这种现象。

以上这些特点都是相对的，例如有的有机化合物并不燃烧，也有的极易溶于水，或反应速度极快。然而它们合在一起，就能在一定程度上反映出大多数有机化合物的特点。

第三节 有机化合物的结构

一、共价键的本质

讨论化合物结构就是讨论原子如何结合成分子、原子的连接顺序，分子的大小，立体

形状以及电子在分子中的分布等。有机化合物分子中的各原子是按一定的排列次序相互结合的，那么它们是怎样结合的呢？

有机化合物分子中各原子间一般是以共价键连接起来的，也就是说，共价键是有机化合物中典型的化学键，所以以共价键相结合是有机化合物基本的、共同的结构特征。共价键是由电子对的共用而形成的，两个成键原子各提供一个电子而形成两个原子共有的电子对，把这样两个原子结合起来而形成的化学键称为共价键。

根据价键理论，共价键的形成是由于成键原子的原子轨道(电子云)相互重叠的结果。电子云重叠使成键两原子之间电子出现的几率增加，电子云密度增大，从而增加了对成键两原子原子核的吸引力，减少了两核之间的排斥力，降低了体系的能量而结合成键。电子云重叠程度越大，则成键两原子之间的电子云密度也越大，所形成的共价键也越牢固。因为成键原子的原子轨道并不都是球形对称的，所以共价键具有明显的方向性。现以 H 和 Cl 形成共价键为例，如图 1-1 所示：① H 沿 x 轴向 Cl 接近，重叠最大，结合稳定；② H 沿另一方向接近 Cl，重叠较少，结合不稳定；③ H 沿 y 轴向 Cl 接近，不能重叠，因而不能结合。

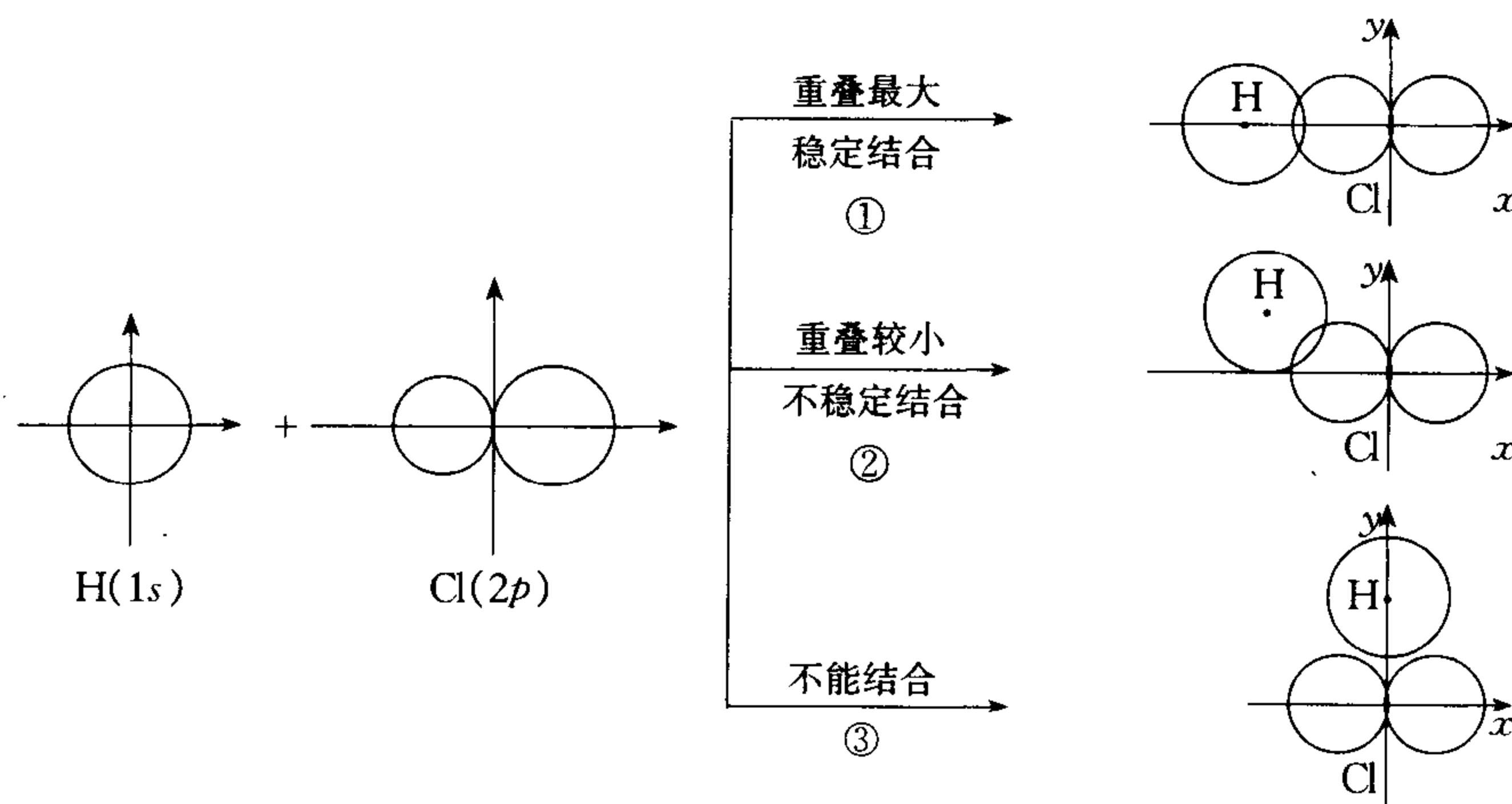


图 1-1 s 和 p 电子原子轨道的 3 种重叠情况

另外，成键原子的电子云重叠成键时，成键电子必须是自旋相反的未成对电子，这样才能相互接近而结合成键，因此，价键理论也叫电子配对法。一般，一个未成键电子若与某原子的另一个电子配对，就不再与第三个电子配对，所以原子核外未成对电子数，也就是该原子可能形成的共价键的数目。例如，氢原子外层只有一个未成对电子，所以它只能与另一个氢原子或其它一价原子结合，氧原子只能与两个一价原子结合，等等，这就是共价键的饱和性。

共价键的饱和性和方向性决定了每一个有机分子都是由一定数目的几个元素的原子按特定的方式结合形成的，每一个有机分子都有特定的大小及立体形状。分子的立体形状与分子的物理、化学以至生理活性都有很密切的关系，所以，有机化合物中的立体化学是近代有机化学的重要研究课题之一。

二、共价键的键参数

键长、键角、键能、键解离能、键的极性等键参数是反映共价键性质的重要物理量。

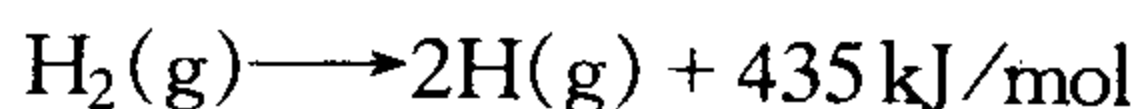
(1) 键长。键长即成键的两原子核间最远与最近距离的平均值。因为成键的两原子核对成键的一对电子有吸引力，但同时两原子核间又有排斥力，因此也可以把吸引力与排斥力达到平衡时，两原子核间距离称为键长(其单位为 nm)。若两原子间键型不变，键长受与其相连的其他元素影响较小，因此可以根据键长判断两原子间的键型。键型不仅是指单键、双键和叁键，还与 sp^3 、 sp^2 、 sp 不同杂化轨道形成的键有关(见表 1-1)。

表 1-1 不同键型与键长

键 型	键长/nm	键 型	键长/nm
C—H(sp^3-s)	0.110	C—I (碘代烷)	0.214
C—H(sp^2-s)	0.108	C=C (烯烃)	0.134
C—H($sp-s$)	0.106	C=O (酮)	0.122
C—C(烷烃)	0.154	C=N (腈)	0.129
C—O(醇)	0.143	C=C (苯)	0.139
C—N(胺)	0.147	C≡C (炔)	0.120
C—Cl(氯代烷)	0.176	C≡N (腈)	0.116
C—Br(溴代烷)	0.194		

(2) 键角。由于共价键有方向性，所以出现了键角。键与键之间的夹角称键角。显然，双原子分子没有键角，只有在大于或等于 3 个原子的分子中才有键角。在分子内，键角可受其它原子(基团)和未共享电子对所占轨道等影响而有变化，如果改变过大就会影响键的稳定性。在有机化合物分子中，碳原子与其它原子所形成的键角大致有以下几种：C 原子以 4 个单键分别与 4 个原子相连接时，键角均为 109.5° ；C 原子以一个双键和两个单键分别与 3 个原子相连接时，键角接近 120° ；C 原子以一个叁键和一个单键或两个双键分别与两个原子相连接时，键角是 180° 。

(3) 键能。双原子分子的键能是 1mol 双原子分子(气态)解离成两个原子(气态)时所吸收的能量。例如， 25°C 时实验测得 1mol H_2 分子解离为 H 原子时吸收的能量是 435 kJ，H—H 键的键能就是 435 kJ/mol(25°C)。如：



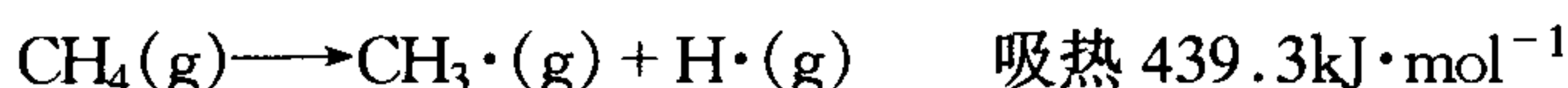
1mol 多原子分子(气态)完全解离为原子(气态)时吸收的能量等于多原子分子中所有共价键键能的总和。如甲烷有 4 个碳氢键，1mol 甲烷分解成碳与氢原子需 1656.8kJ 的能量。甲烷分子中只有 4 个 C—H 键，若按 4 个 C—H 键平均，其键能为 414.2kJ/mol。但实际上，甲烷分解时每步的键离解能是不一样的，而 C—H 的键能是取键离解能的平均值，所以要注意区别键能与键离解能。

从键能的定义可看出，多原子分子的键能是一个平均值，也叫做平均键能。表 1-2 给出部分共价键的键能。

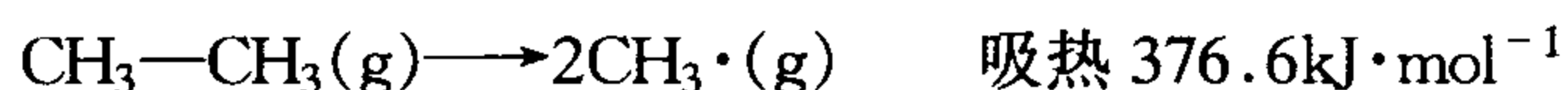
表 1-2 部分共价键的键能(25℃)

键型	键能/(kJ·mol ⁻¹)	键型	键能/(kJ·mol ⁻¹)
C—H	414.2	C=C	606.7
C—N	284.5	C≡C	835.0
C—O	334.7	C=O	694.5
C—F	447.7	C≡N	748.9

(4) 键解离能。键解离能即指分子中某一个给定的共价键断裂生成原子或自由基时所吸收的能量。例如, 25℃时实验测得 1 mol CH₄(气态)解离生成 CH₃·自由基(气态)和 H·原子(气态)时吸收 439.3 kJ 的能量, 即



H₃C—H 键的解离能就是 439.3 kJ·mol⁻¹(25℃)。又如:



CH₃—CH₃ 键的解离能就是 376.6 kJ·mol⁻¹(25℃)。显然, 双原子分子的键解离能就是键能, 而多原子分子的键解离能则与键能不同。

键解离能的大小对于自由基链反应具有非常重要的影响。

(5) 键的极性。由于成键两原子电负性(原子吸引电子的能力)不同, 使两原子间形成共价键的电子云不是平均分配在两个原子核之间, 而是偏向于电负性较大的原子, 这种键具有极性, 称为极性共价键。常用 δ⁻ 表示电子云大的一端, 而 δ⁺ 表示电子云小的一端。如氯化氢、氯甲烷:



共价键极性的大小是用键的偶极矩来量度的。键的极性大, 偶极矩就大; 键的极性小, 偶极矩就小。偶极矩(μ)等于电荷(q)与正、负电荷中心之间的距离(d)的乘积, 即 μ = q·d, 单位是 C·m(库仑·米)。偶极矩是向量, 是有方向性的, 一般是用箭头从正电荷指向负电荷的方向。

在双原子分子中, 分子的偶极矩就是键的偶极矩。而多原子分子的偶极矩是各个键的偶极矩的向量和, 例如 C—Cl 键的偶极矩为 7.67 × 10⁻³⁰ C·m, 而四氯化碳(CCl₄)的偶极矩则为零, 故四氯化碳是非极性分子。

第四节 有机化学反应的基本类型

有机化学反应的实质主要是原有的共价键断裂, 新的共价键生成。根据共价键断裂的方式不同, 可以把有机化学反应分为自由基(或游离基)反应和离子反应。

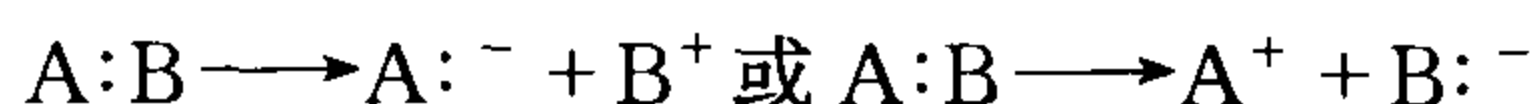
共价键的断裂方式决定了反应类型。一种方式是键断裂时, 成键的一对电子平均分配给两个成键原子或基团, 这种断裂方式叫做均裂。



均裂后生成的带有单电子的原子或基团叫做自由基(或游离基),一般以 $R\cdot$ 表示烃自由基,小黑点表示孤立单电子。有机物均裂所产生的有机自由基如 $CH_3\cdot$ 、 $(CH_3)_3C\cdot$ 等是一种很活泼的活性中间体,除极少数外,一般不能稳定存在而迅速发生反应。这种经均裂产生自由基而发生的化学反应称为自由基反应。

一般来说,非极性共价键倾向于发生均裂,容易发生自由基反应。通常自由基反应所需条件通常是光、热或本身容易均裂出自由基的化合物作为反应的引发剂。在气态或非极性溶剂中,有利于自由基的产生和自由基反应的进行。自由基反应一经开始就可以自动进行下去,是一种连锁反应。

共价键断裂的另一种方式为异裂。成键的一对共用电子被某一原子或基团占有,生成正、负离子,叫做异裂。如:



通过共价键异裂生成离子而发生的化学反应称为离子反应。极性共价键倾向于发生异裂。在极性溶剂中有利于共价键的异裂和离子反应的进行。离子反应一般需在酸、碱或极性物质(包括极性溶剂)的催化作用下进行。

在离子反应中,根据试剂本身是亲核的还是亲电的,离子试剂可分为亲核试剂和亲电试剂两类。离子反应也可以根据反应试剂的不同,分为亲电反应和亲核反应。亲核试剂是指反应时把它的孤对电子作用于有机化合物分子中与它发生反应的那个原子,而与之共有。例如: $:OH^-$ 、 $:NH_2^-$ 、 $:CN^-$ 、 $:Cl^-$ 、 $:NH_3$ 等都是亲核试剂。亲电试剂是指反应时试剂从有机化合物分子中与它发生反应的那个原子接受电子对,而与之共有。例如 H^+ 、 Cl^+ (反应时瞬时产生的)、 BF_3 等都是亲电试剂。

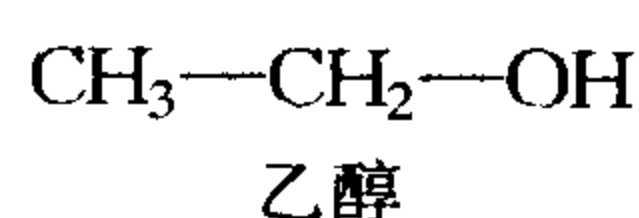
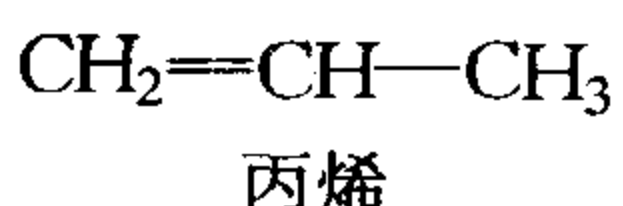
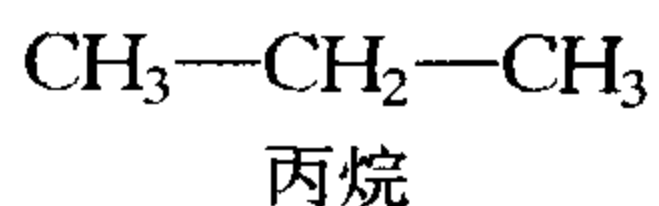
第五节 有机化合物的分类

有机化合物种类繁多,为了系统地进行学习和研究,对有机化合物进行分类是非常必要的。根据其分子结构分类的方法也很多,但一般采用其中两种,一种是按碳原子连接方式(碳骨架)分类,另一种是按决定分子的主要化学性质的原子或基团(官能团)来分类。

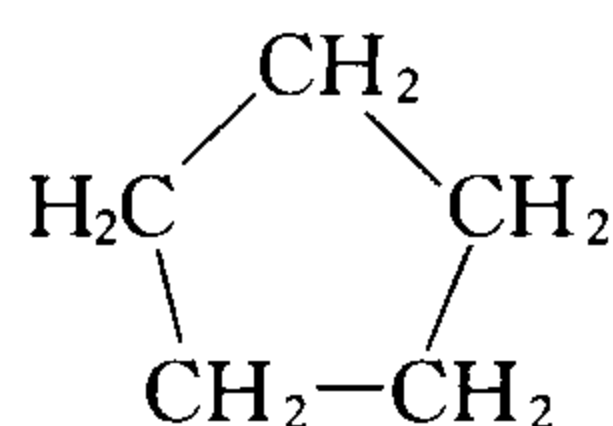
一、按碳骨架分类

根据有机化合物分子碳链的形式以及组成碳链骨架原子等情况,有机化合物可分为四类。

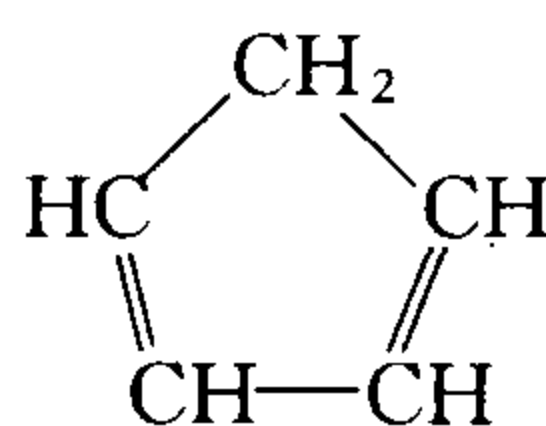
(1) 开链化合物(脂肪族化合物)。这类化合物的共同特点是分子中的碳原子相互连接成链状。开链化合物最早是从动植物油脂中获得的,所以又称为脂肪族化合物。如:



(2) 脂环化合物。这类化合物的共同特点是,在它们的分子中具有由碳原子连接而成的环状构造(苯环结构除外)。这类环状化合物的性质与脂肪族化合物相似,所以叫做脂环化合物。环戊烷、环戊烯、环己醇等是脂环化合物。如:

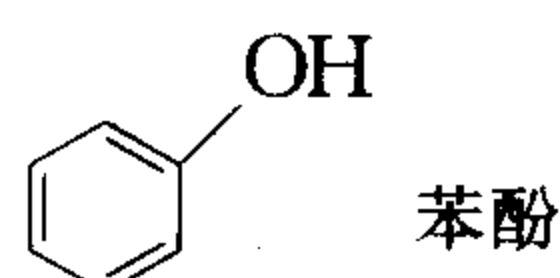
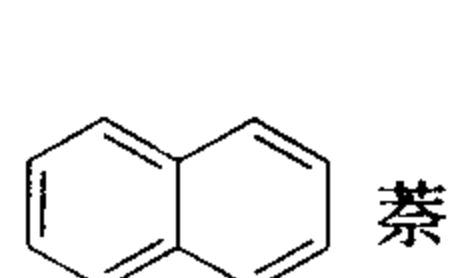
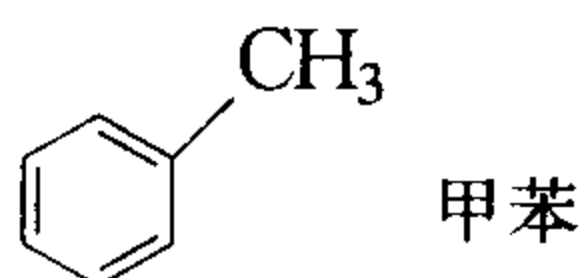
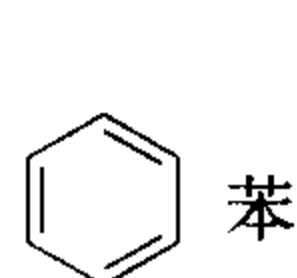


环戊烷

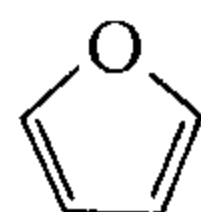


1,3-环戊二烯

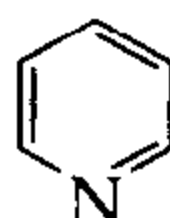
(3) 芳香族化合物。这类化合物的共同特点是，在它们的分子中一般含有苯环结构并具有与脂肪族和脂环族化合物不同的性质。由于这类化合物最初是从具有芳香味的有机物和香树脂中发现的，所以叫做芳香族化合物。苯、萘、苯酚等都是芳香族化合物。如：



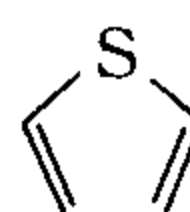
(4) 杂环化合物。这类化合物的共同特点是，在它们的分子中也具有环状构造，但在环中除碳原子外，还有其它原子(如氧、硫、氮等)存在。呋喃、吡啶、噻吩等是杂环化合物。如：



呋喃



吡啶



噻吩

二、按官能团分类

官能团是指有机化合物分子中那些特别容易发生反应的原子或基团，这些原子或基团决定这类有机化合物的主要性质。一般来说，含有相同官能团的化合物，具有相似的性质，把它们归为一类进行研究，不仅较为方便，而且还能反映各类有机化合物之间的相互联系。一些重要的官能团如表 1-3 所示。

表 1-3 一些常见、重要的官能团

官能团	名称	官能团	名称
$\begin{array}{c} & \\ -C & =C- \end{array}$	双键	$\begin{array}{c} O \\ \\ C-C-C \end{array}$	酮基
$-C \equiv C-$	叁键	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$	羧基
$-OH$	羟基	$-CN$	氰基
$-X(F, Cl, Br, I)$	卤原子	$-NO_2$	硝基
$(C)-O-(C)$	醚键	$-NH_2(-NHR, -NR_2)$	氨基
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$	醛基	$-SO_3H$	磺酸基

第六节 有机化合物的命名

有机化合物的命名法有习惯命名法、衍生命名法和系统命名法三种。由于习惯命名法和衍生命名法一般仅适用于较简单的化合物，将在以后的章节中详述。系统命名法是一种普遍适用的命名法。有机化合物系统命名的基本方法分四步：即选主要官能团，定主链位次，确定取代基列出顺序，写出全名称。

一、选主要官能团

通常，按官能团优先排列顺序选择化合物中的主要官能团。习惯上把排在前面的官能团选做主要官能团，命名时称为某某化合物，排在后面的官能团看成取代基。例如： $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 和 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ，主要官能团分别是一 COOH 、一 COOCH_3 和一 OH ，分别叫做酸、酯和醇。

二、定主链位次

选择含有主要官能团、取代基多的最长碳链为主链，从靠近官能团的一端开始给主链编号，给定主链上取代基的位置。编号要遵守“最低系列原则”。最低系列原则是指碳链以不同方向编号，得到两种或两种以上的不同编号系列，比较各系列不同位次，最先遇到的位次最小者，定为“最低系列”（详见第二章第二节）。

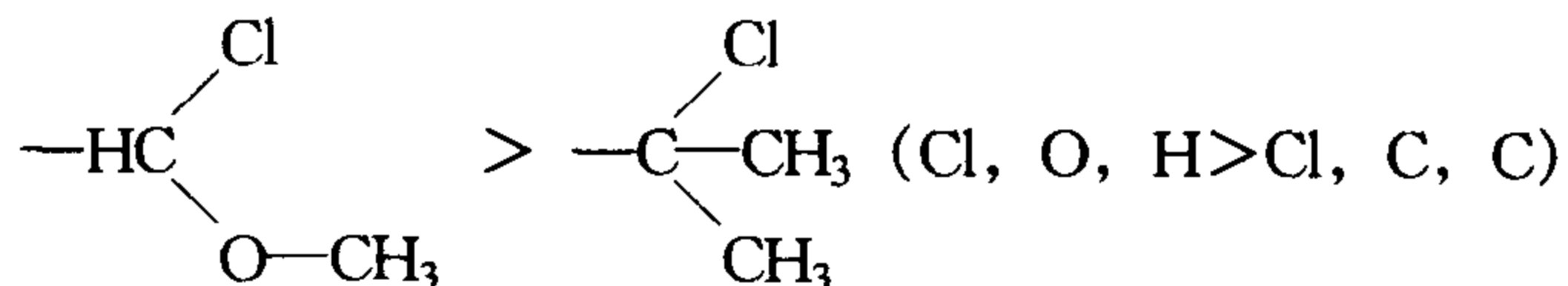
三、确定取代基列出顺序

主链上有多个取代基或官能团命名时，这些取代基或官能团列出顺序遵守“顺序规则”。顺序规则内容（用“ $>$ ”表示优于）如下：

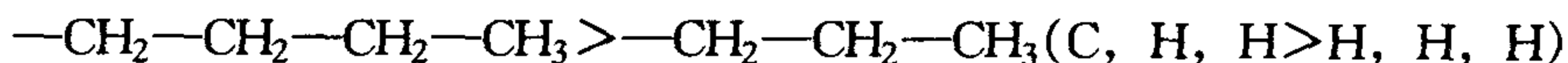
(1) 各种取代基或官能团按其第一个原子的原子序数大小排列，原子序数大者为“较优”基团。若为同位素，则质量高的定为“较优”基团。如：



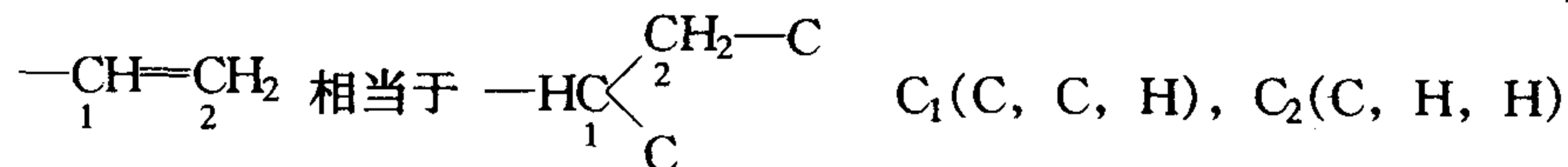
(2) 如果两个基团的第一个原子相同，则比较与之相连的第二个原子，以此类推。比较时，按原子序数排列，先比较各组中原子序数最大者，若仍相同，再依次比较第二、第三个。例如：

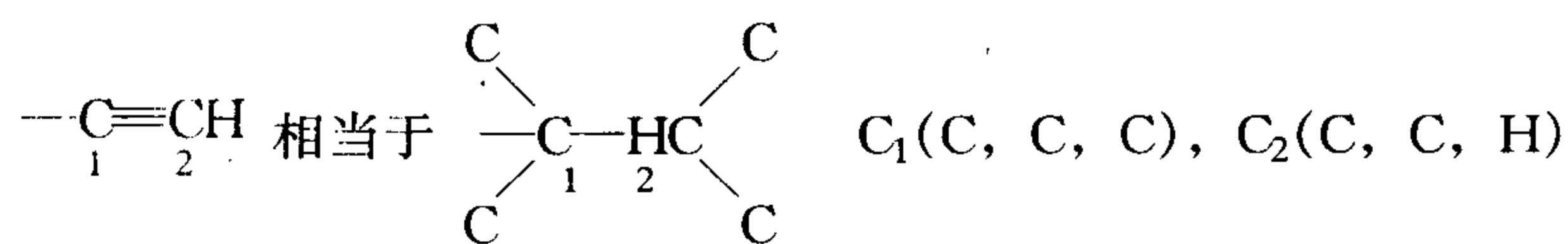


若仍相同，则沿取代基链逐次比较。如：

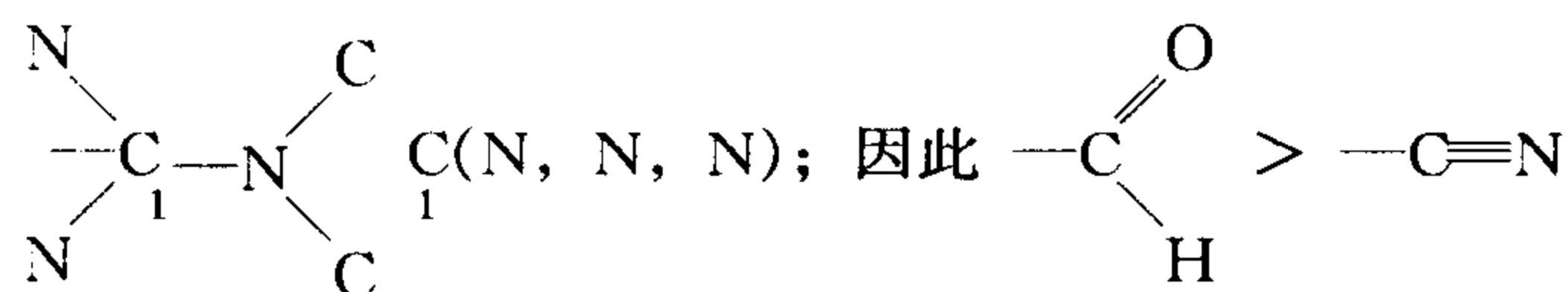
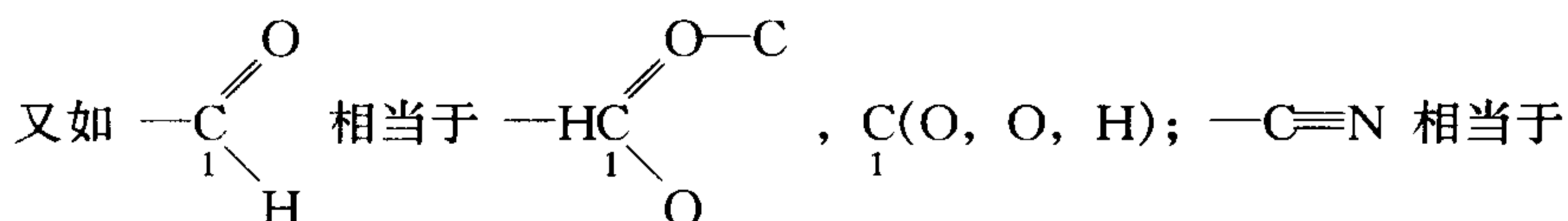


(3) 含有双键或叁键基团，可以分解为连有两个或三个相同原子。例如：





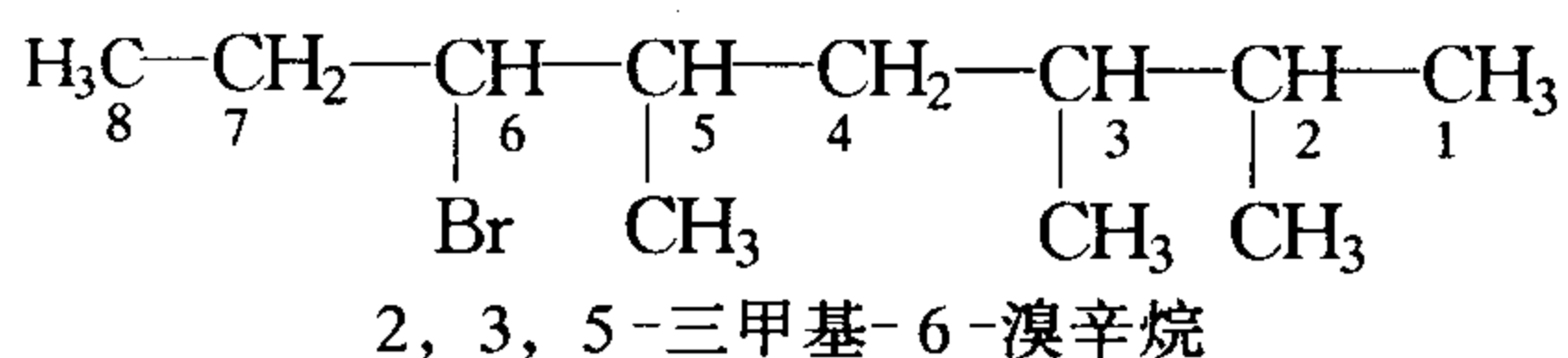
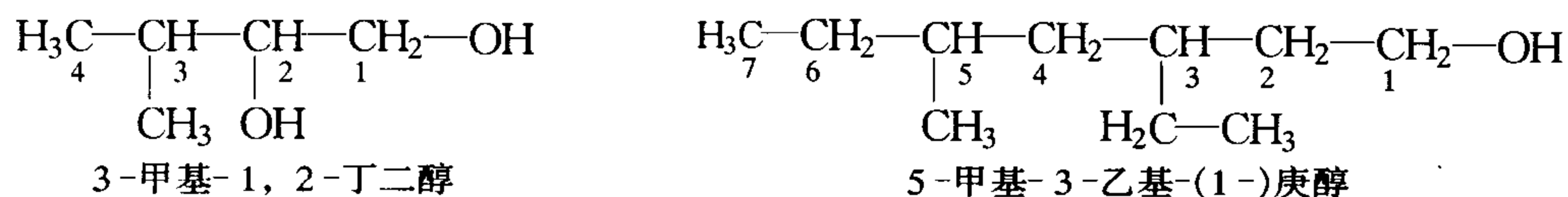
因此 $\text{—C}\equiv\text{CH} > \text{—CH=CH}_2$



(4) 若原子的键不到4个(氢除外),可以补加原子序数为零的假想原子(其顺序排在最后),使之达到4个。如 —NH_2 的孤对电子即为假想原子。

四、写出全名称

写化合物全名称时,取代基的位次号写在取代基名称前面,用半字线“-”与取代基分开;相同取代基或官能团合并写,用“二、三”等表示相同取代基或官能团数目,位次号数字间用逗号“,”分开;前一取代基名称与后一取代基位次号间也用半字线“-”分开。在不会混淆时,可以省去位次号,多数情况下“1”可以省去。如:



为了区分标明位次的1,2,3,⋯和标明数目的二、三……读名称时,在1,2,3,⋯后加上“位”字。上述三个化合物分别读作五位甲基三位乙基庚醇,二、三、五位三甲基六位溴辛烷和三位甲基一、二位丁二醇。

本章小结

学习绪论是对有机化学这门课程及有机化合物有一概括的了解,也是学习以后各章的基础。

1. 有机化学的含义:研究碳氢化合物以及其衍生物的化学。
2. 有机化合物的特性:①组成元素种类少,但化合物数目繁多;②熔、沸点较低,热稳定性差;③易于燃烧;④难溶于水,易溶于有机溶剂;⑤反应速率较小,往往有副反应发生;⑥异构现象普遍存在。
3. 共价键的本质及其基本属性。
4. 有机反应的基本类型:自由基反应和离子反应。

5. 有机化合物的分类及官能团的概念。
6. 有机化合物的系统命名法基本原则。

习 题

1. 解释下列概念：

有机化合物；极性键；键能；共价键；键长；官能团；键角；偶极矩；均裂；自由基；异裂。

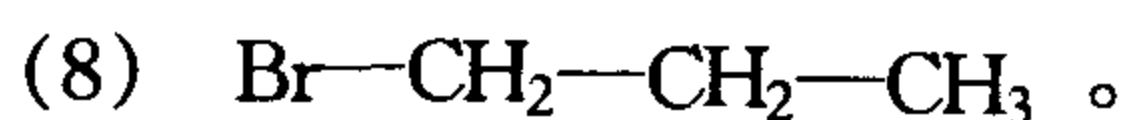
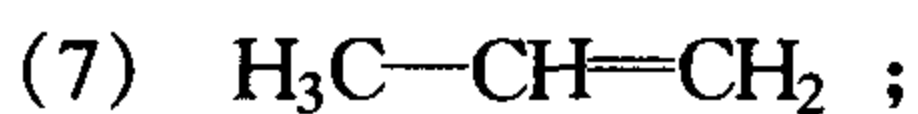
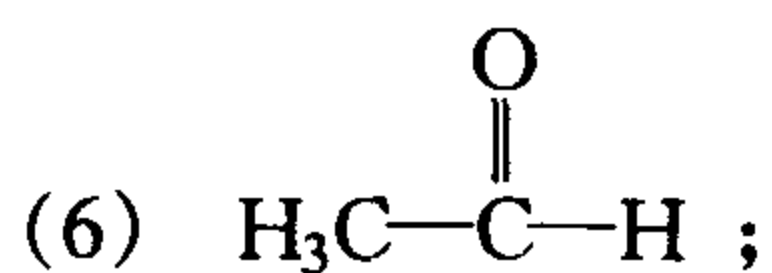
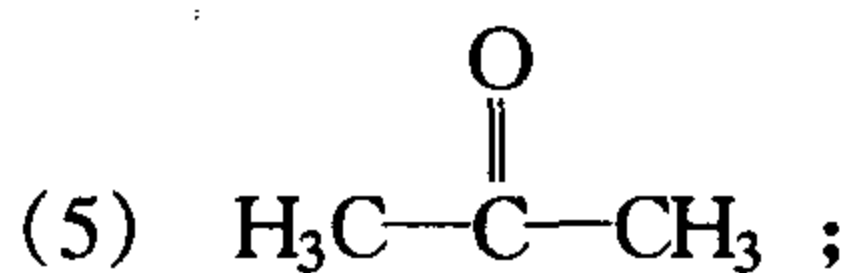
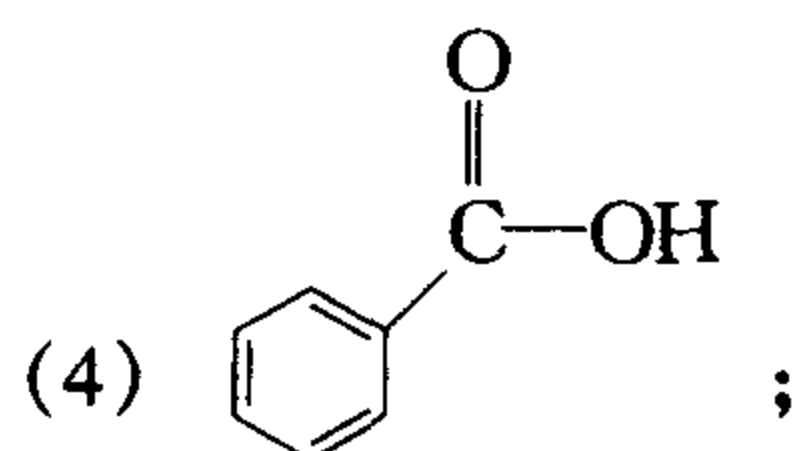
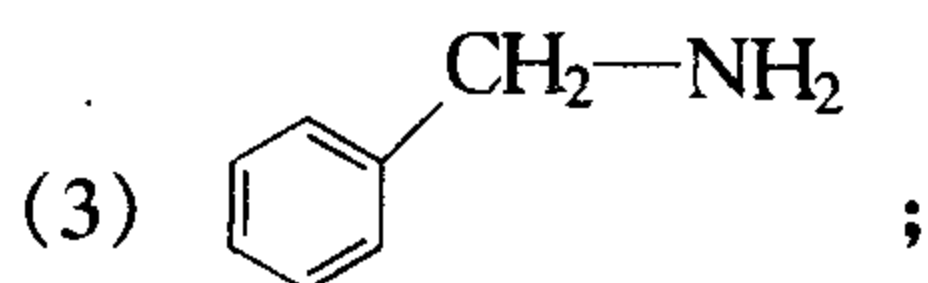
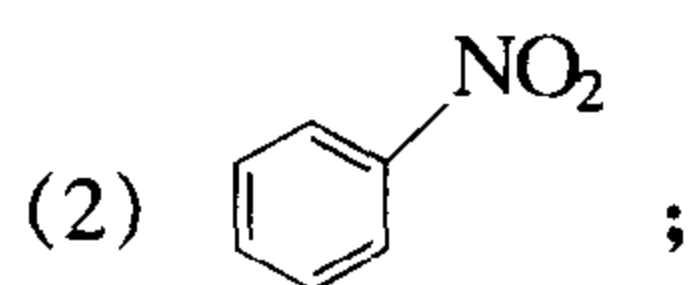
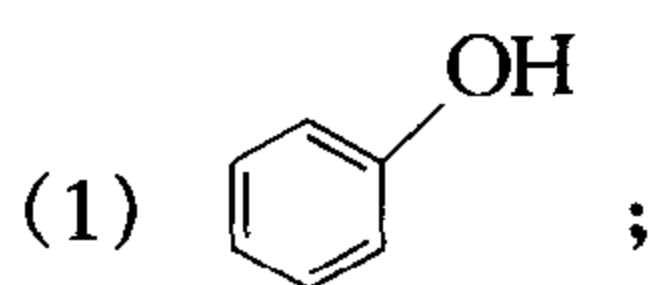
2. 简述有机化合物的特性。

3. 将下列共价键按极性大小排序(用箭头表示电子偏移的方向)。

(1) C—H, N—H, B—H, F—H, O—H;

(2) C—Cl, C—Br, C—F, C—I。

4. 指出下列化合物所含官能团的名称，属于哪一类化合物？



第二章 烷 烃

只由碳和氢两种元素组成的化合物叫做碳氢化合物，简称烃。我们首先讨论烃类，不仅因为烃是最简单的有机化合物，更主要的是烃还是各种有机物的母体。烃的种类很多，烃分子中的氢原子可被其它原子或基团取代而生成一系列的各种衍生物。开链的碳氢化合物叫做脂肪烃。在脂肪烃分子中，只含有 C—C 单键和 C—H 键的，叫做烷烃，也叫做石蜡烃。烷烃分子中既不含有 C=C 双键，也不含 C≡C 叁键，所以烷烃是饱和脂肪烃。

第一节 烷烃的结构和同分异构

最简单的烷烃是甲烷，分子式是 CH₄。含两个碳原子的烷烃叫乙烷，分子式是 C₂H₆。下面依次是丙烷(C₃H₈)、丁烷(C₄H₁₀)、戊烷(C₅H₁₂)……从这几个烷烃的分子式可以看出，在任何一个烷烃分子中，如果 C 原子数是 n ，H 原子数则是 $2n + 2$ 。所以，我们可以用一个通式 C _{n} H _{$2n+2$} (n 为碳原子数)来表示烷烃分子的组成。

从上面列举的几种烷烃可以看出，任何两个烷烃的分子式之间都相差一个或整数个 CH₂。这些具有同一通式、结构和性质相似、相互间相差一个或整数个 CH₂ 的一系列化合物称为同系列。同系列中的各个化合物称为同系物。相邻同系物之间的差叫做同系差。同系列关系是有机化学中普遍存在的一种现象，它在有机化学的发展上极为重要。因为同系列中各同系物(特别是高级同系物)具有相似的结构和性质，所以在每一同系列里只要研究几个代表物就可以推知其它同系物的性质。但是应该指出，由于同系物之间具有量的差异，有时某些同系物还由于异构的关系，使得同系物之间的性质可能出现很大的差别。所以，同系物规律只能作为研究有机化合物时的一种参考。推测的结果是否正确，还必须通过实践来验证。

分子中原子间相互连接的顺序和方式叫做分子结构。表示分子构造的化学式叫做构造式。分子构造用结构式表示最为简单明了。在有机化学中，分子结构是一个最重要、最基本的概念。下面给出 C₁~C₄ 烷烃的分子式、构造简式和名称。

名称	分子式	结构简式
甲烷	CH ₄	CH ₄
乙烷	C ₂ H ₆	CH ₃ —CH ₃
丙烷	C ₃ H ₈	CH ₃ —CH ₂ —CH ₃
丁烷	C ₄ H ₁₀	H ₃ C—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ 或 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

从构造的观点看，烷烃同系列中任一化合物都可看做前一同系物分子中某个氢原子被 CH₃ 基团取代后的产物。CH₃ 取代丙烷分子中两端碳原子上的任何一个氢原子，得到的都

是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。当 CH_3 取代中间碳原子上的氢原子时，则得到 $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 。
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 虽然都是 4 个碳原子的烷烃，却是性质不同的两种

化合物。它们互为同分异构体(isomers)。这种分子式相同、而结构不同的现象称为同分异构现象(isomerism)。

同分异构现象包括构造异构和立体异构。构造异构指的是分子的组成相同而构造不同所引起的异构现象；而立体异构指的是分子的组成和构造均相同，只是分子中原子的相对空间位置不同而引起的异构现象。在这里我们主要谈谈构造异构现象。甲烷、乙烷、丙烷没有构造异构体。丁烷有两个构造异构体：正丁烷和异丁烷。戊烷有 3 个构造异构体：正戊烷、异戊烷和新戊烷。随着分子中碳原子数的增大，烷烃构造异构现象变得越来越复杂，构造异构体的数目也越来越大。表 2-1 给出了 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 烷烃的构造异构体的数目。

表 2-1 烷烃构造异构体的数目

烷烃	构造异构体数	烷烃	构造异构体数
己烷	5	壬烷	35
庚烷	9	癸烷	75
辛烷	18		

第二节 烷烃的命名法

一、伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子

为了研究上的方便，通常将烷烃分子中的碳原子和氢原子进行分类。在烷烃分子中的碳原子，按照它们所连接的其它碳原子数目不同，可分为四类：

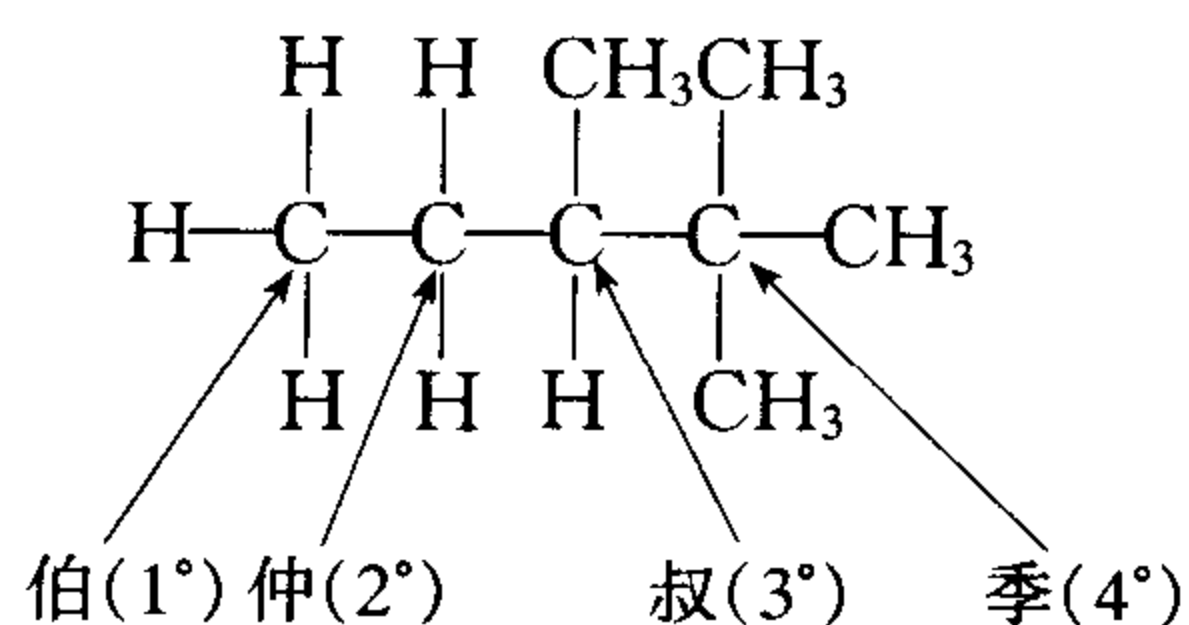
(1) 伯碳原子。只与一个碳原子直接相连的碳原子，称为伯碳原子或一级碳原子，常用 1° 表示。伯碳原子所连接的氢原子叫做伯氢原子。

(2) 仲碳原子。与两个碳原子直接相连的碳原子，称为仲碳原子或二级碳原子，常用 2° 表示。仲碳原子所连接的氢原子叫做仲氢原子。

(3) 叔碳原子。与 3 个碳原子直接相连的碳原子，称为叔碳原子或三级碳原子，常用 3° 表示。叔碳原子所连接的氢原子叫做叔氢原子。

(4) 季碳原子。与 4 个碳原子直接相连的碳原子，称为季碳原子或四级碳原子，常用 4° 表示。季碳原子的价键已饱和，不再和氢原子结合。

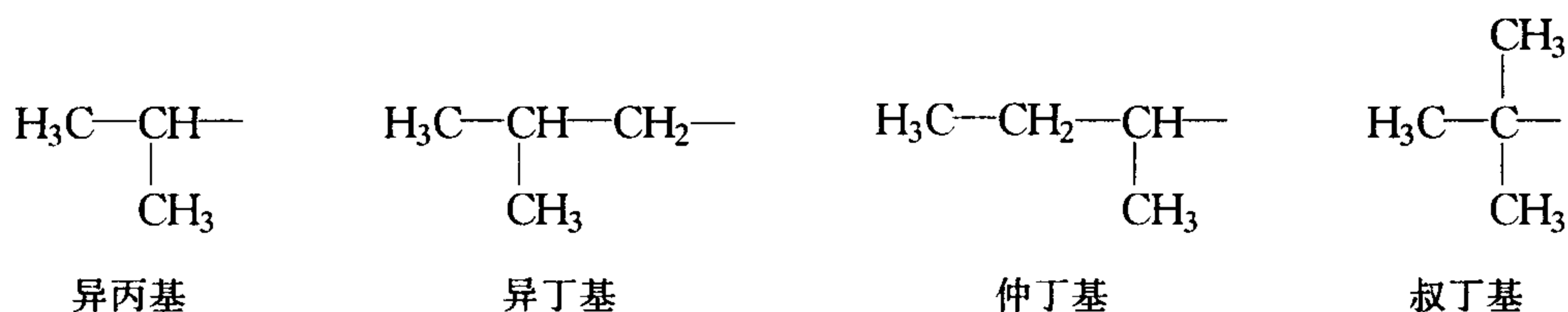
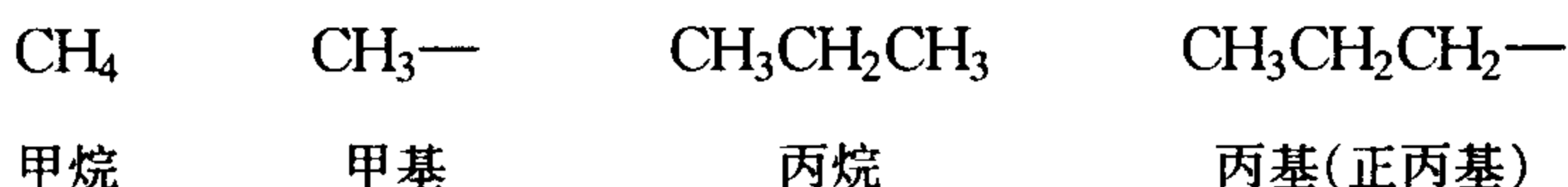
如：



四种碳原子和三种氢原子所处环境不同，反应活性也不相同。

二、烷基与烷基的命名

从烃分子中去掉一个氢原子后剩下的基团叫做烃基。烷烃分子中去掉一个氢原子后剩下的基团叫做烷基。通常用 R 来表示烷基(有时 R 可代表烃基)。烷基的名称是从相应的烷烃的名称衍生得来的。从直链(即不带支链的连续链)烷烃分子的末端碳原子上去掉一个氢原子后剩下的基团(即不带支链的烷基)叫做某基(系统命名法)或正某基(习惯命名法)。例如：



从烷烃分子中去掉两个氢原子后剩下的基团叫做亚某基。如：



从烷烃分子中去掉三个氢原子后剩下的基团叫做次某基。如：

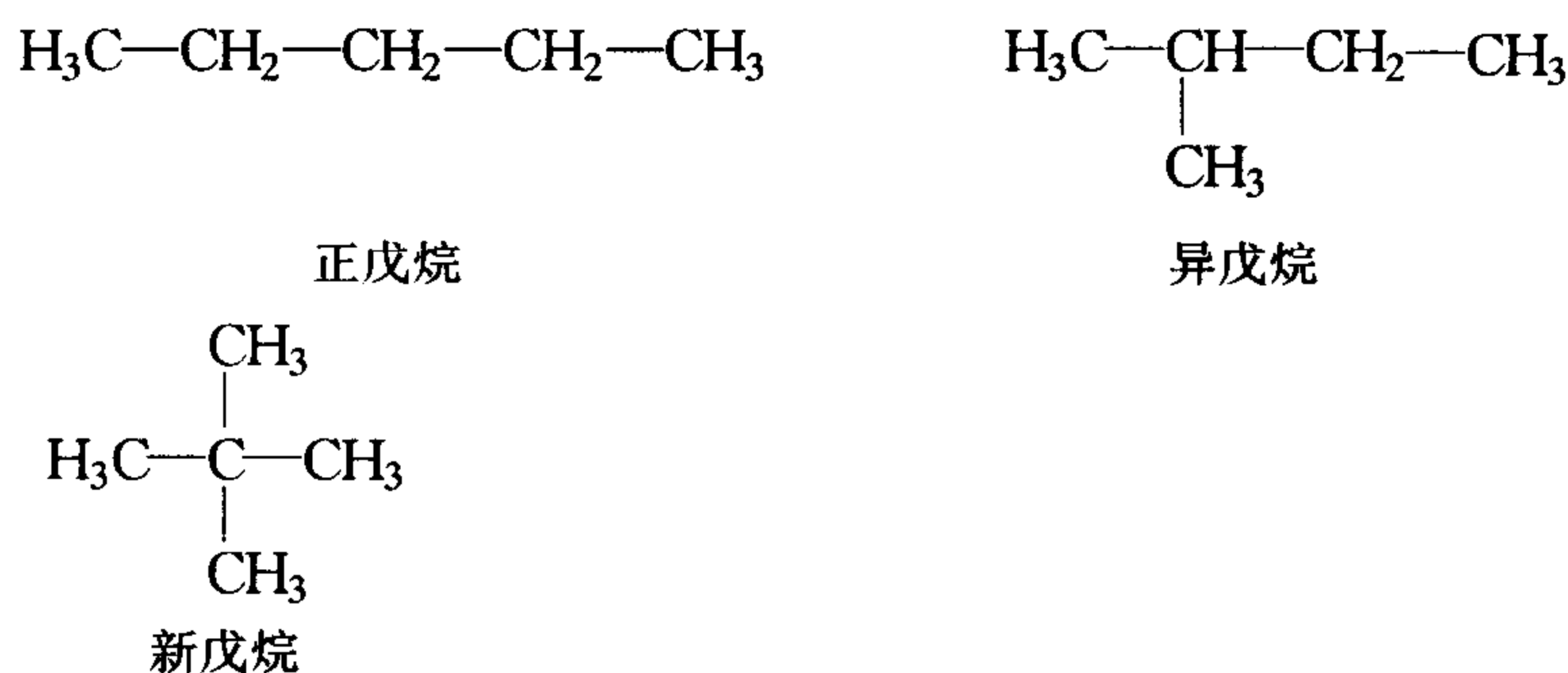


三、烷烃的命名法

常用的烷烃命名法有习惯命名法、衍生命命名法和系统命名法，下面分别进行介绍。

1. 习惯命名法

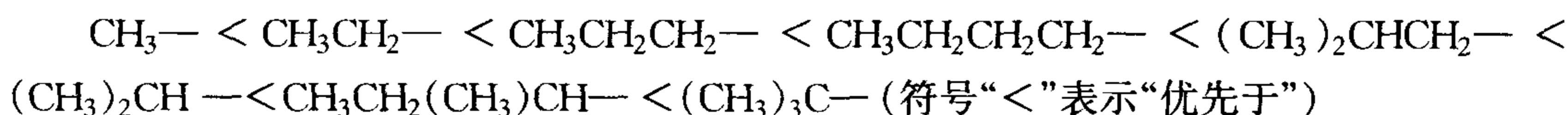
习惯命名法通常把烷烃称为“某烷”，“某”是指烷烃分子中碳原子的总数。①碳原子数在 10 及 10 个以下用天干“甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸”10 个字分别命名，10 个碳以上用中文数字命名；②支链用“正”、“异”、“新”等字来表示。“正”表示无任何支链存在的直链烷烃，“异”表示碳链链端第二位碳原子上连有 1 个甲基，“新”表示碳链链端第二位碳原子上连有 2 个甲基。如：



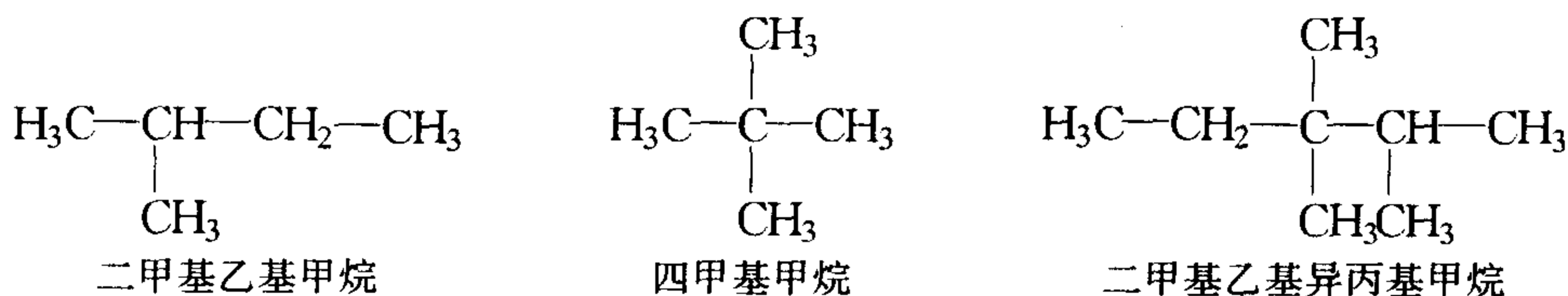
习惯命名法简单方便,但只能使用于构造比较简单的烷烃。

2. 衍生命名法

衍生命名法是以甲烷为母体,把其它的烷烃看作是甲烷的烷基衍生物。命名时应选择连接烷基最多的碳原子作为母体碳原子,其余基团作为取代基。各取代基按由小到大排列,以简单的在前、复杂的在后的原则置于母体名称前面。优先序列如下:



把优先的基团(处于前面的基团)排在前面。如:



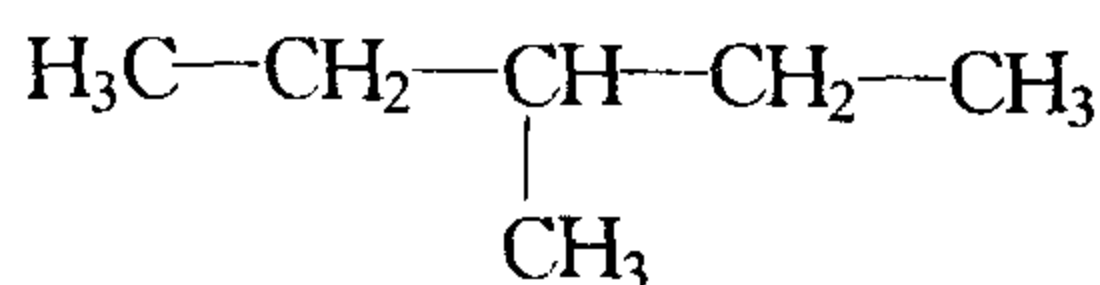
衍生命名法能够清楚地表示出分子构造,但对于复杂的烷烃,由于涉及的烷基比较复杂,常常是难以采用这种方法命名的。

3. 系统命名法

系统命名法是根据国际纯化学与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, 简称 IUPAC)制定的命名原则,然后结合我国文字特点而制定的命名方法。

根据系统命名法,烷烃的命名应遵循下列原则:

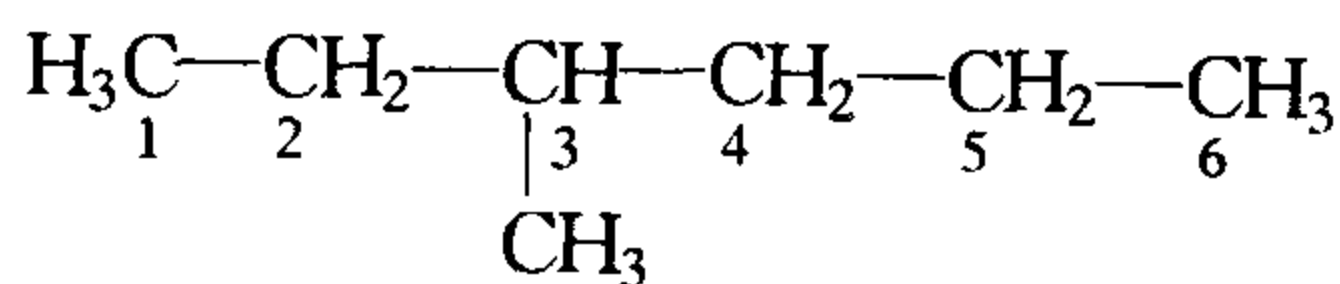
(1) 选取主链(母体)。选择烷烃分子结构中最长的碳链为主链,将主链作为母体,根据主链所含碳原子数目称为“某烷”。



上式中含 5 个碳原子,故叫戊烷。甲基为取代基。

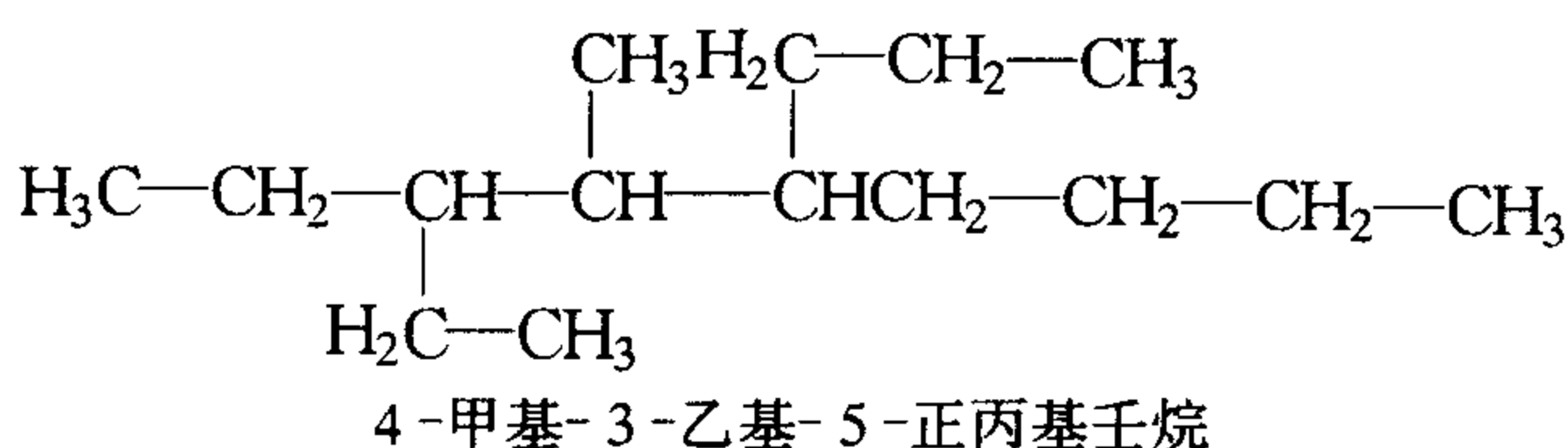
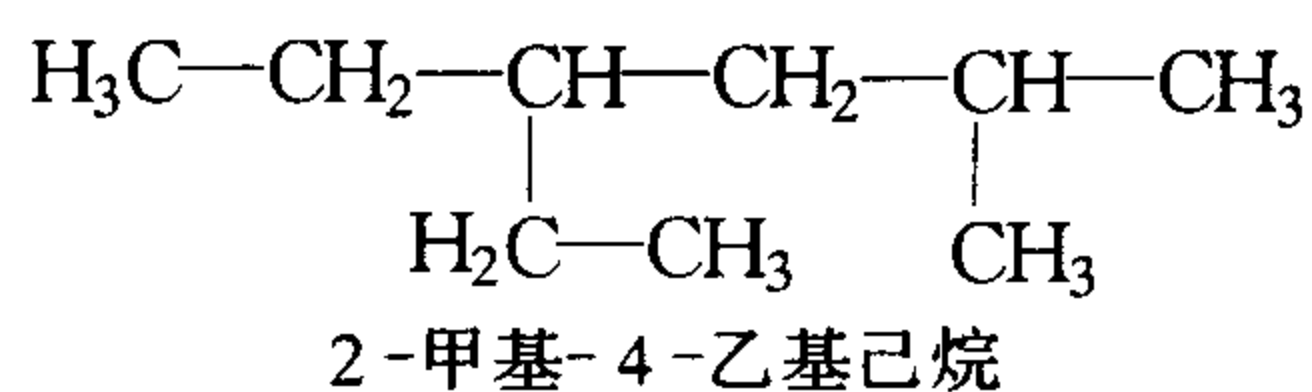
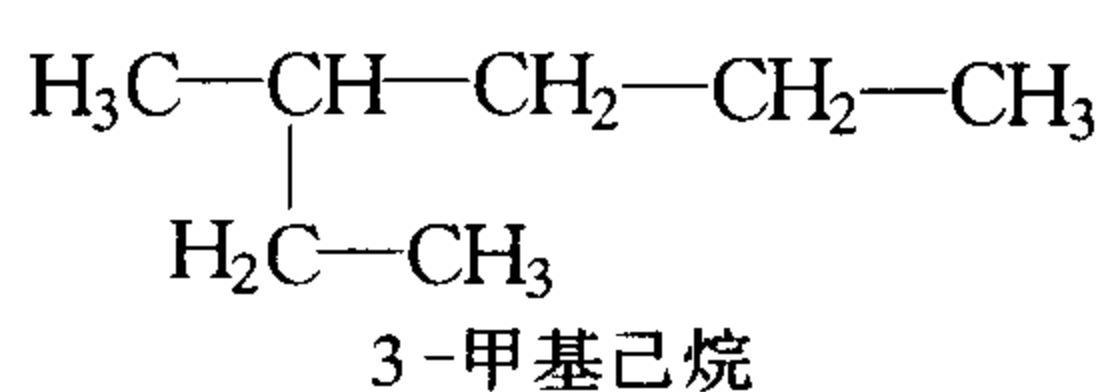
(2) 确定主链碳原子的编号。确定主链碳原子的位次也就是确定取代基的位次。主链碳原子的位次是从距离支链最近的一端开始,依次用 1, 2, 3, … 编号。

(3) 命名。将烷基的名称连同它的位次号码写在母体名称的前面。取代基的位次由它所在主链(母体)碳原子的编号表示,位次的号码和取代基名称之间用“—”短线连接。如:

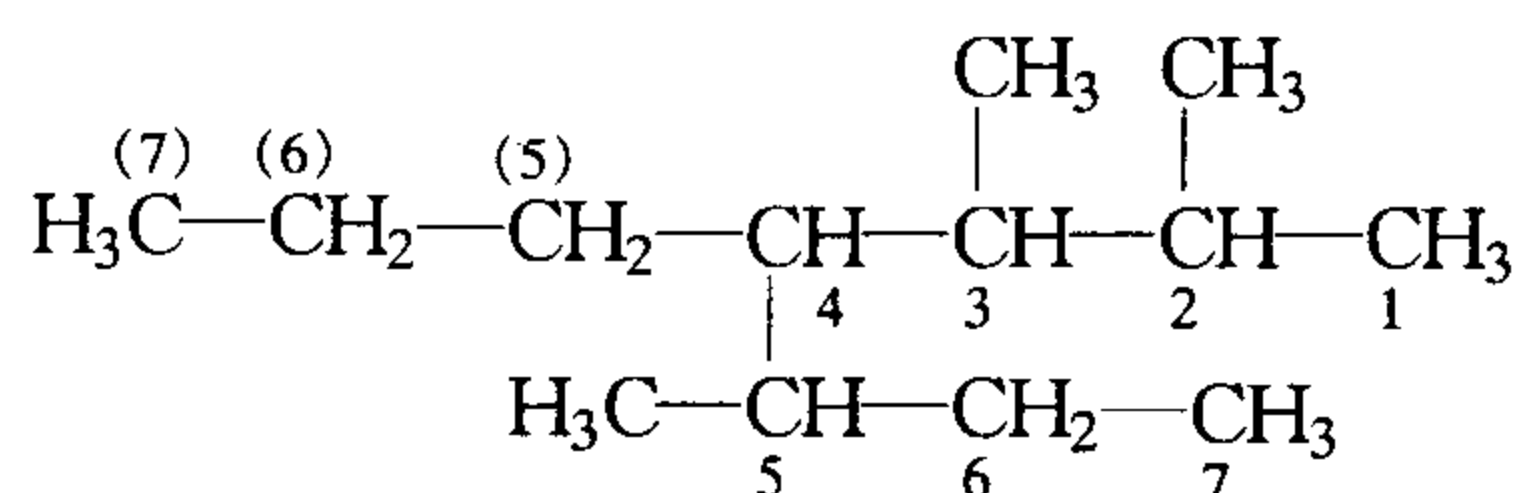


上式中从左到右则取代基的位次为 3,而从右到左侧为 4,故这个主链编号应从左到右,叫“3-甲基己烷”。

(4) 如果含有几个不同的取代基时,把小的取代基名称写在前面,大的写在后面,即按优先序列规则;如果含有几个相同的取代基时,把它们合并起来,取代基的数目用二、三、四……等表示,写在取代基的前面,其位次必须逐个注明,位次的数字之间用逗号“,”隔开。命名时,逗号和短线要特别注意。如:



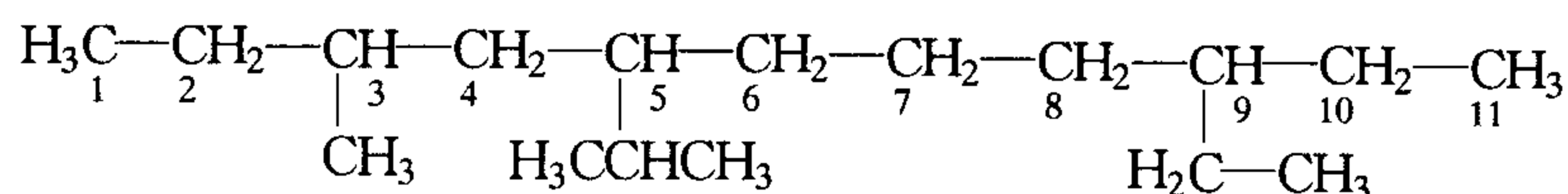
(5) 如果有等长碳链均可作主链时, 应选择取代基较多的为主链。如:



2, 3, 5-三甲基-4-正丙基庚烷

(不是 2, 3-二甲基-4-仲丁基庚烷)

(6) 如果碳链从不同方向编号得到两种(或两种以上)不同编号系列时, 则采用最低系列原则, 即顺次逐项比较各系列的不同位次, 最先遇到的位次最小者为最低系列。例如:



从左端开始编号, 命名为: 3-甲基-9-乙基-5-异丙基十一烷(I)

从右端开始编号, 命名为: 9-甲基-3-乙基-7-异丙基十一烷(II)

对两个系列逐项比较, 名称(I)中第一个取代基的位次为 3, 名称(II)中第一个取代基的位次也是 3, 两者相同, 故需比较第二个取代基的位次。名称(I)中第二个取代基的位次为 5, 名称(II)中第二个取代基的位次为 7, 故名称(I)是正确的命名。如果第二个取代基的位次也相同, 则比较第三个取代基的位次, 依此类推。

第三节 烷烃的物理性质

有机化合物的物理性质, 一般包括化合物的存在状态、颜色、熔点、沸点、相对密度、溶解度、折射率和偶极矩等。除存在状态和颜色外, 它们在一定条件下都有固定的数值, 因此, 常把这些数值称做物理常数。各种化合物的物理常数, 可以从化学和物理手册中查出。通过测定得到的物理常数与查到的标准数据比较, 可以鉴定有机化合物的种类及其纯度。

一般说来, 同系列化合物的物理常数是随相对分子质量的递增而有规律的变化。从表 2-2 列出的一些直链烷烃的物理常数中, 可以看出其物理性质随相对分子质量的递增, 呈现出一定的递变规律。

表 2-2 一些直链烷烃的物理常数

名称	分子式	熔点/℃	沸点/℃	相对密度
甲烷	CH ₄	-182.6	-161.7	0.4240
乙烷	C ₂ H ₆	-172.0	-88.6	0.5462
丙烷	C ₃ H ₈	-187.1	-42.2	0.5824
丁烷	C ₄ H ₁₀	-135.0	-0.5	0.5788
戊烷	C ₅ H ₁₂	-129.7	36.1	0.6264
己烷	C ₆ H ₁₄	-94.0	68.7	0.6594
庚烷	C ₇ H ₁₆	-90.5	98.4	0.6837
辛烷	C ₈ H ₁₈	-56.8	125.6	0.7028
壬烷	C ₉ H ₂₀	-53.7	150.7	0.7179
癸烷	C ₁₀ H ₂₂	-29.7	174.0	0.7298
十一烷	C ₁₁ H ₂₄	-25.6	195.8	0.7493
十二烷	C ₁₂ H ₂₆	-9.6	216.3	0.7493
十三烷	C ₁₃ H ₂₈	-6	(230)	0.7568
十四烷	C ₁₄ H ₃₀	-5.5	251	0.7636
十五烷	C ₁₅ H ₃₂	10	268	0.7688
十六烷	C ₁₆ H ₃₄	18.1	280	0.7749
十七烷	C ₁₇ H ₃₆	22.0	303	0.7767
十八烷	C ₁₈ H ₃₈	28.0	308	0.7767
十九烷	C ₁₉ H ₄₀	32.0	330	0.7776
二十烷	C ₂₀ H ₄₂	36.4		0.7777

常温常压下, C₁~C₄ 的直链烷烃为气体, C₅~C₁₆为液体, C₁₇以上为固体。

直链烷烃中沸点随相对分子质量增加而增高, 且同碳数的直链烷烃的沸点高于支链。

沸点的高低决定于分子间的范德华引力。烷烃为非极性分子, 分子间力主要为色散力, 即由原子核和电子在不断运动过程中产生的瞬间偶极力, 此种力与分子中原子数目的多少及分子体积的大小成正比, 所以沸点随相对分子质量增加而增加。又因色散力只在近距离内才有作用, 它随分子间距离增大而迅速减弱, 所以, 带支链的烷烃分子不能像直链烷烃那样紧密靠近在一起, 分子间距离增大了, 色散力就越小了, 同碳数的直链烷烃的沸点高于其含支链的异构体。例如三种戊烷异构体的沸点见表 2-3。

表 2-3 戊烷异构体的物理常数对照表

名称	结构式	熔点/℃	沸点/℃	相对密度
正戊烷	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	-129.7	36.1	0.6261
异戊烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$	-159.6	27.9	0.6201
新戊烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-16.6	9.5	0.6135

直链烷烃的熔点随相对分子质量增加而升高。但偶数碳原子的烷烃熔点增高的幅度比奇数碳原子的烷烃熔点增高的幅度要大一些，以致含奇数和含偶数的碳原子的烷烃各构成一条熔点曲线，偶数在上，奇数在下。因为偶数碳原子的烷烃呈锯齿状排列时，末端两个甲基处于相反位置，具有较大的对称性，因而使分子间可以靠得更近，色散力较大，含偶数的烷烃的熔点比奇数的升高就多一些(见图 2-1 所示)。

烷烃的相对密度随相对分子质量增加而增大，且小于 1，是所有有机化合物中相对密度最小的一类化合物。其原因是因为烷烃分子间作用力较弱，所以排列疏松，单位体积中容纳的分子数少，因此，相对密度较低。

烷烃为非极性分子，又不具备形成氢键的结构，所以它不溶于水，但溶于低极性或非极性的有机溶剂中，如苯、氯仿等。

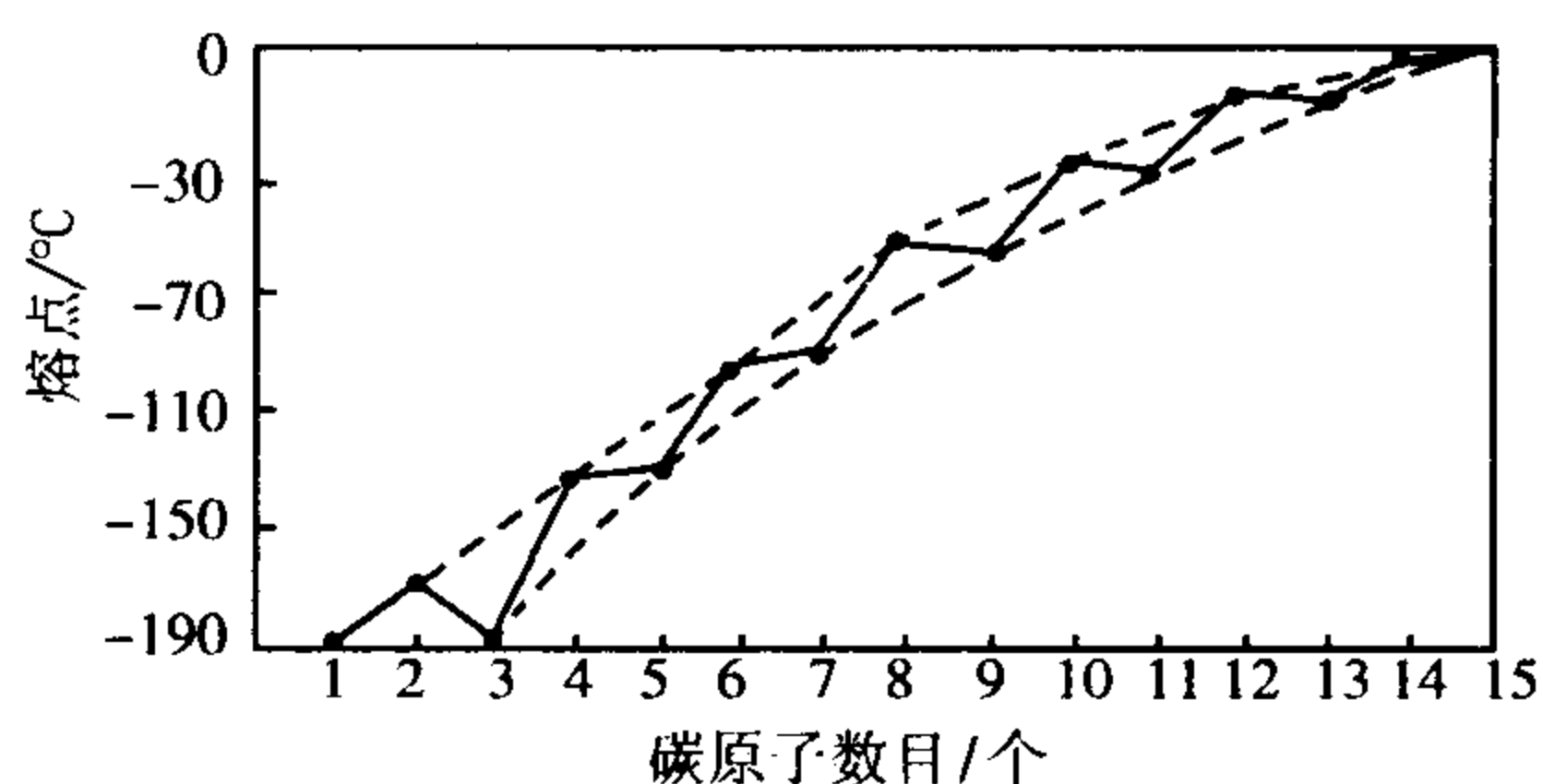


图 2-1 正烷烃的熔点与分子中碳原子数的关系

第四节 烷烃的化学性质

烷烃分子中只含有 C—C 和 C—H 键，这两种键都是结合得比较牢固的共价键。烷烃分子无极性，也无特征官能团，与其它各类有机化合物相比，烷烃(特别是直链烷烃)的化学性质最不活泼，即最不容易发生化学反应。在常温下，烷烃与强酸(浓盐酸、浓硫酸、浓硝酸)、强碱(氢氧化钠)、强氧化剂(高锰酸钾)和强还原剂(活泼金属)等都不发生反应，通常用做溶剂。但烷烃的化学稳定性只是相对的、有条件的。在一定条件下，烷烃也可以发生某些化学反应。

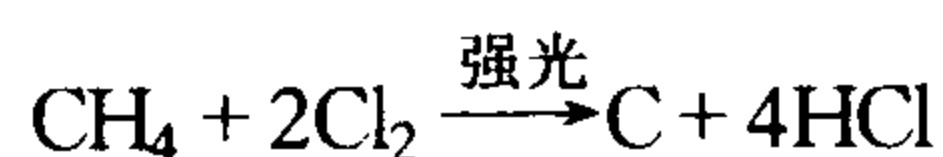
烷烃的化学反应主要有两种类型。一类是 C—H 键断裂的反应，即氢原子被其它原子或基团所取代，如卤代反应。另一类是 C—C 键断裂的反应，如氧化反应、裂化反应等。

一、卤代反应

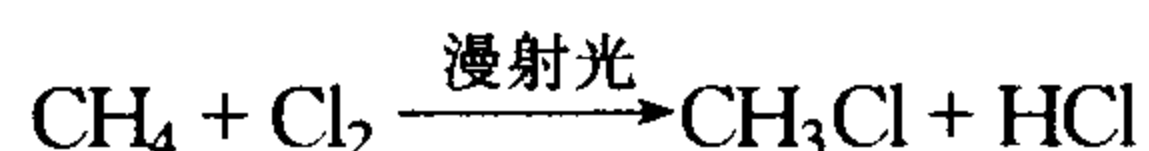
有机化合物分子中的氢原子或其它原子与基团被别的原子或基团取代的反应，总称为取代反应。被卤素原子取代的反应称为卤化或卤代反应。

1. 甲烷的卤代反应

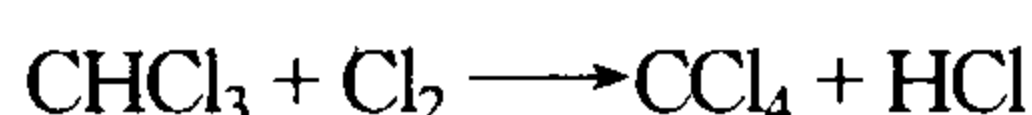
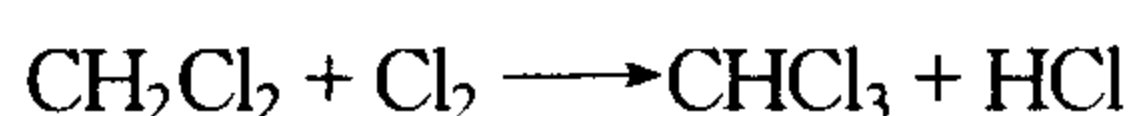
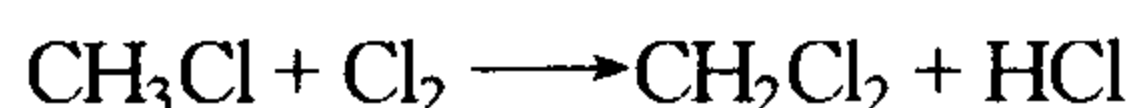
在室温和暗处，烷烃与卤素不反应；在日光或紫外光照射下或加热时则剧烈反应，甚至发生爆炸。如甲烷与氯气在强光照射下剧烈反应生成氯化氢和游离碳。



在漫射光或适当加热的条件下，烷烃分子中的氢原子能逐步被卤素取代，得到不同的卤代烷的混合物和卤化氢。如：



反应较难停留在一氯甲烷阶段，因为生成的一氯甲烷还会继续被氯代，即：



反应产物是一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷与四氯化碳的混合物，而且分离较为困难。工业上常把这种混合物用做溶剂。但通过控制一定的反应条件和原料的用量比，也可使其中一种氯代烷成为主要的产物。例如，若将温度控制在 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ ，甲烷与氯的投料比为 $10:1$ (质量比)，则主要产物为 CH_3Cl ；若使甲烷与氯之比为 $0.263:1$ (质量比)，则主要产物为 CCl_4 。

卤素不同，烷烃的卤代反应活性也不同。不同卤素的相对活性是： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。

卤代反应历程：化学反应式一般只表示反应物和生成物之间的数量关系，它没有说明反应物是怎样变成生成物的，即反应所经历的过程。化学反应所经历的途径或过程，称为反应机理，又称为反应历程。

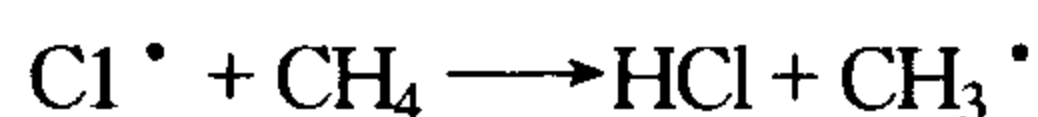
实验证明，甲烷的氯代反应机理为自由基链反应，这种反应的特点为反应过程中共价键发生均裂，形成自由基中间体，而反应则分阶段进行。自由基链反应一般分为链引发、链传递和链终止三个阶段。我们以甲烷为例讨论如下：

(1) 链引发。此阶段的主要特点是产生自由基。



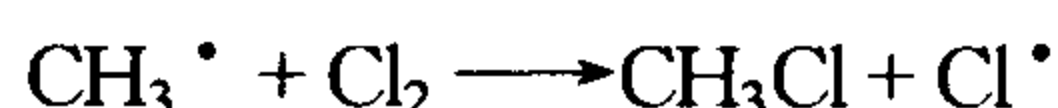
在光照或加热至 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 时，氯分子吸收光能而发生共价键的均裂，产生两个氯自由基，使反应引发，共价键断裂所吸收的能量即为 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 共价键的键能。

(2) 链传递。此阶段的主要特点是自由基与分子之间相互反应。

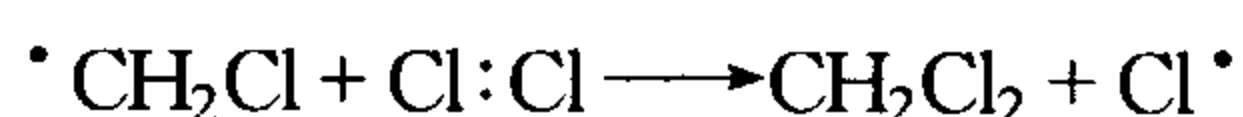


$\text{Cl}\cdot$ 能量较高，反应性能活泼，当它与体系中浓度很高的甲烷分子发生碰撞时，从甲烷分子中夺得一个氢原子，结果生成氯化氢分子和一个新的自由基——甲基自由基。

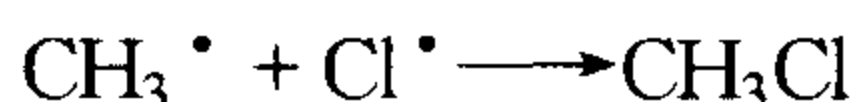
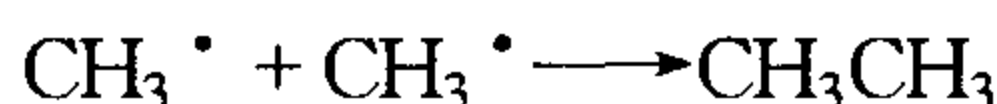
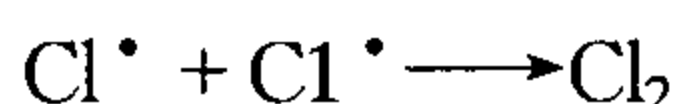
甲基自由基与体系中的氯分子碰撞，生成一氯甲烷和氯自由基。



新的氯自由基又可重复进行上述反应，生成多氯甲烷，这一阶段称为链增长或链传递。在这阶段，根据反应物的质量比，可以逐步生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。反应是一步又一步地传递下去，所以称为链锁反应。如：



(3) 链终止。此阶段的主要特点是自由基之间相互结合成分子。

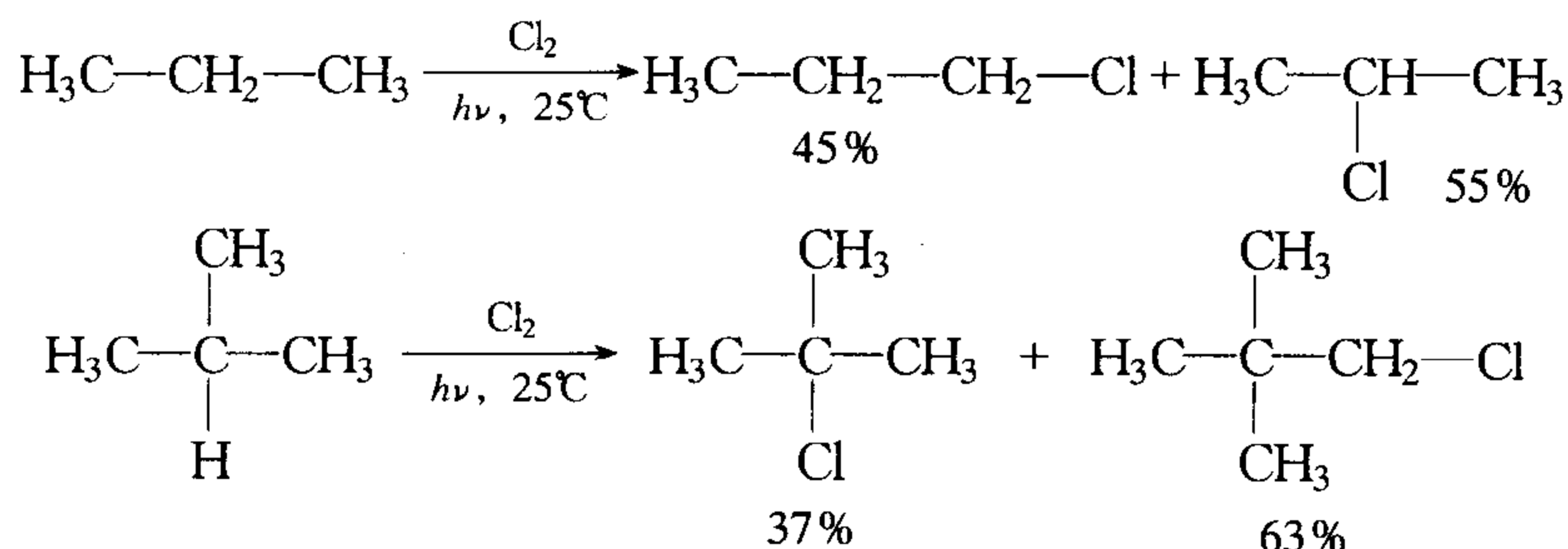


随着反应的进行, 甲烷迅速消耗, 自由基的含量不断增加, 自由基与自由基之间发生碰撞, 结合成分子的机会也就会增加。

随着体系中自由基的减少直至消失, 反应逐渐停止。

2. 其它烷烃的卤代反应

丙烷和丙烷以上的烷烃发生一元卤代反应时, 生成的卤代烷一般是两种或两种以上的构造异构体。如:



不同氢原子的反应活性为: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$ 。

二、氧化反应

常温下, 烷烃一般是不与氧化剂反应, 也不与空气中的氧反应。但是, 烷烃在空气中易燃烧, 空气中完全燃烧时, 生成二氧化碳和水, 同时放出大量的热。石油产品如汽油、煤油、柴油等作为燃料就是利用它们燃烧时放出的热能。烷烃燃烧不完全时会产生游离碳, 如汽油、煤油等燃烧时带有黑烟(游离碳)就是因为空气不足燃烧不完全的缘故。

在控制的条件下, 用空气氧化烷烃可以生成醇、醛、酮、酸等含氧有机化合物。因原料(烷烃和空气)便宜, 这类氧化反应在有机化学工业上具有重要性。例如, 工业上生产乙酸的一个新方法就是以乙酸钴或乙酸锰为催化剂, 在 $150 \sim 225^\circ\text{C}$ 、约 5MPa 的压力下, 于乙酸溶液中用空气氧化正丁烷(液相氧化)。



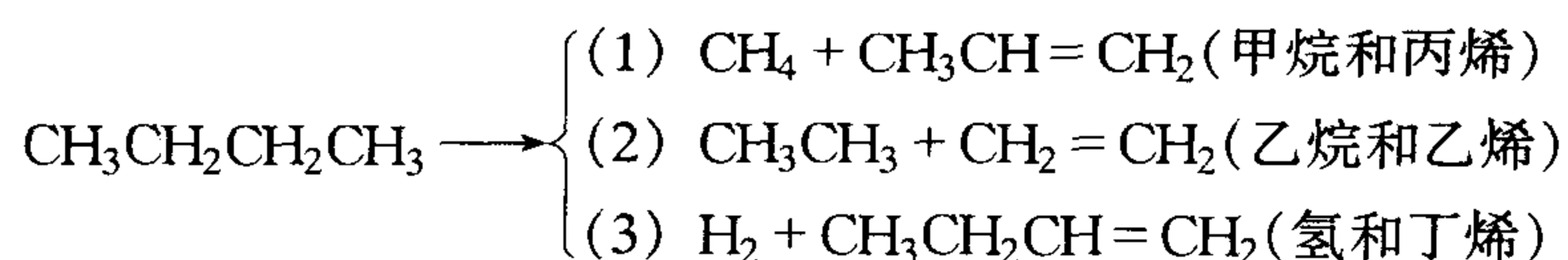
烷烃的氧化反应非常复杂, 上述反应中还有许多副产物生成。

应该注意, 烷烃是易燃易爆物质。烷烃(气体或蒸气)与空气混合达到一定程度时(爆炸范围以内)遇到火花就发生爆炸。在生产上和实验室中处理烷烃时必须小心。

三、裂化反应

烷烃在隔绝空气下加热和加压(一般在 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 、 $2.0 \sim 2.5\text{MPa}$)就发生碳链或碳氢键断裂, 生成各种较低级的碳氢化合物。这种在加热、加压下使烷烃分子发生裂解的过程叫做热裂解。热裂解反应在炼油工业中称为裂化。在催化剂存在下的裂化叫做催化裂化。

烷烃中以甲烷的热稳定性最大，其它烷烃对热的稳定性随相对分子质量的增加而逐渐降低。相同碳数的烷烃异构体中，带支链的烷烃较直链烷烃易于发生裂化。裂化反应非常复杂，并伴有脱氢反应和碳化反应，除生成低级烷烃外，还有烯烃和氢产生。而且由于压力和温度不同，所得到的产物也不同。如丁烷裂化所产生的低级烷烃和烯烃等混合物如下式所示：



裂化反应在石油工业中很重要，可将高级复杂的碳氢化合物变为含碳数较少的简单的碳氢化合物，以制取和提高汽油的产量和质量。例如，从原油分馏只能得到20%汽油，而且质量较差；如果采用催化裂化方法(如硅酸铝存在下进行裂化)，就可以提高汽油的产量，并因其中含有不饱和烃，可使汽油的抗震性提高。

第五节 烷烃的来源及重要的烷烃

一、烷烃的来源

烷烃主要来自石油、天然气和油田气。

(1) 石油。石油是油状的粘稠液体。开采后未经加工的石油，习惯上叫原油。石油的化学成分比较复杂，它主要是由多种烃类组成的复杂混合物，同时还含有少量的氧、硫、氮的有机化合物等。原油的组成和质量因开采地区而有显著的差异。我国有些地区的原油含有大量的烷烃，甚至几乎全部是烷烃。有些地区的原油含有环烷烃；有些地区的原油含有芳烃。

石油经炼制可产生汽油、煤油、柴油等轻质燃料，以及润滑油、石油沥青、石油焦等产品。此外，还可得到烯烃和芳香烃等基础有机化工原料。

(2) 天然气和油田气。天然气是蕴藏在地下的可燃性气体，根据甲烷含量的不同，天然气可分为两种：一种为干天然气，含甲烷86%~99%(体积分数)；另一种为湿天然气，除含甲烷60%~70%(体积分数)外，还含有一定量的乙烷、丙烷、丁烷等气体，有时也含有氮气、二氧化碳和硫化氢等。天然气除用做燃料外，也是制造炭黑、合成氨、甲醇和尿素等化工产品的重要原料。

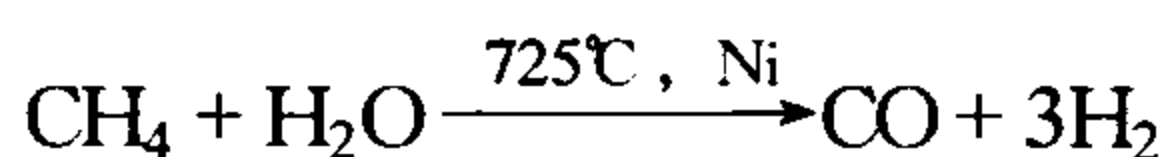
油田气也叫油田伴生气。在石油开采过程中除得到液体原油外，还同时得到大量的石油气，常称为油田气。油田气的主要成分也是甲烷，另外还有乙烷、丙烷、丁烷等低级烷烃，以及少量的其它气体。油田气也是很好的化工原料，可制取液化石油气用做燃料。

二、重要的烷烃——甲烷

甲烷是最简单的烷烃，是无色、无味、无毒、比空气轻的可燃气体，难溶于水。甲烷与空气能形成爆炸性混合物，这是一些矿井发生爆炸事故的原因之一。甲烷的化学性质很稳定，一般条件下不与其它物质反应。但点火能燃烧，并放出大量的热，因此甲烷可以作为气体燃料。甲烷在1500℃下可控制氧化成乙炔，这是生产乙炔的一种方法。



甲烷在 725°C 和有镍催化剂时, 可与水反应生成氢气和一氧化碳。氢气和一氧化碳称为合成气, 可用来合成氨、尿素、甲醇等。



甲烷不完全燃烧时, 可制得炭黑, 在适当条件下可部分氧化生成甲醇、甲醛等。在紫外光照射下或加热到 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 时, 可与氯或溴剧烈反应, 生成氯甲烷或溴甲烷。

甲烷广泛存在于自然界, 是油田气、天然气的主要成分。

本章小结

1. 烷烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 由于碳链的不同而又称同分异构体(构造异构体)。不同异构体的物理性质不同。

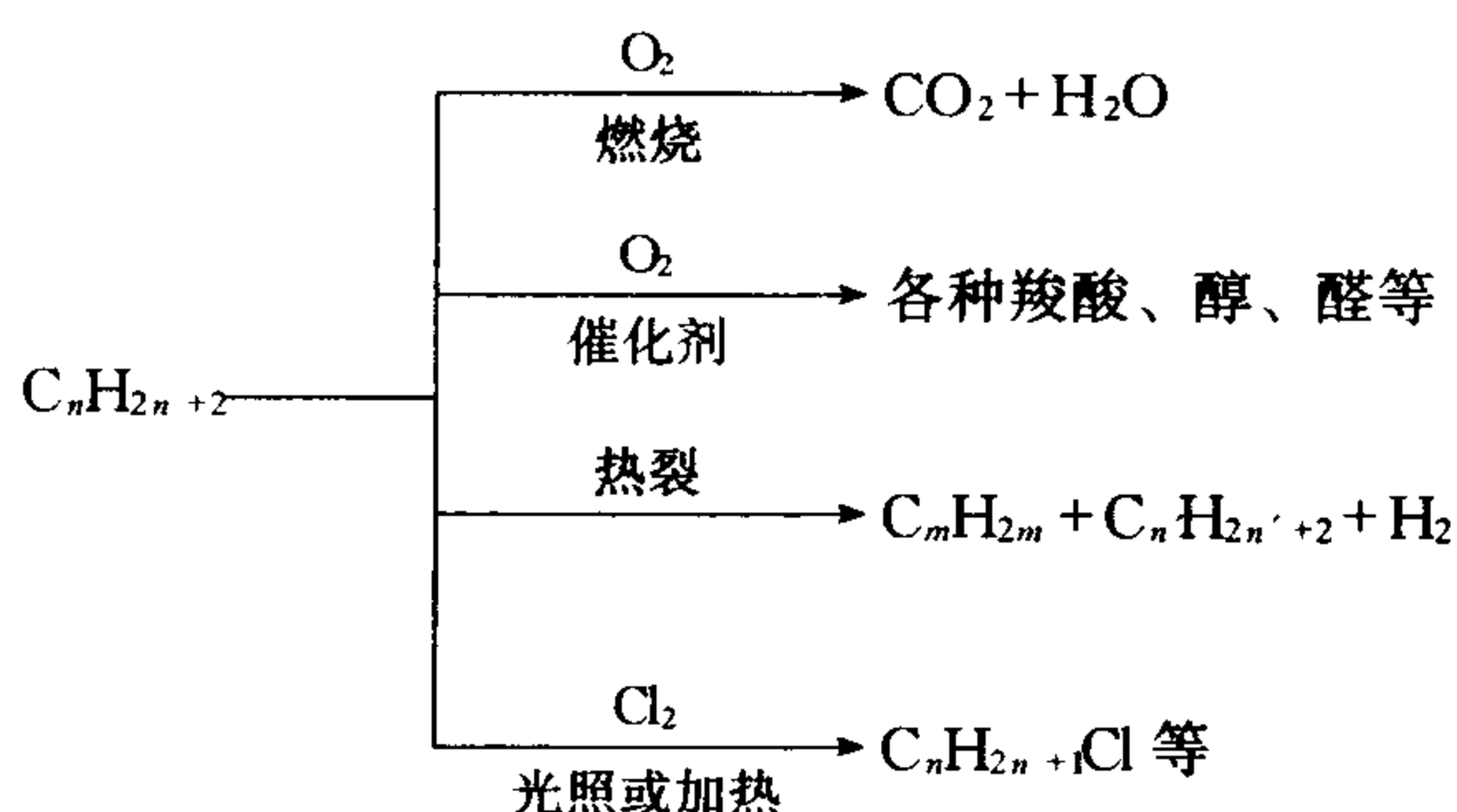
2. 烷烃的系统命名法遵循下列三条原则:

(1) 选择含支链最多且最长的碳链作为主链, 命名为“某烷”;

(2) 主链编号时应遵循“最低系列”原则;

(3) 把取代基的位次、相同取代基的数目、取代基的名称依次写在母体烷烃前面。不同的取代基按先小后大次序写明。

4. 烷烃的化学性质



卤代反应活性: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ (I_2 很难反应)

$3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$

烷烃的大多数反应属自由基反应历程。

习题

1. 指出下列分子式中, 哪些是烷烃?

(1) C_4H_8 ;

(2) C_6H_{14} ;

(3) $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$;

(4) $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$;

(5) C_8H_{16} ;

(6) $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ 。

2. 写出 C_6H_{14} 的同分异构体, 并用系统命名法命名。

3. 写出下列各烷基的构造式:

(1) 正丁基;

(2) 正己基;

(3) 异丙基;

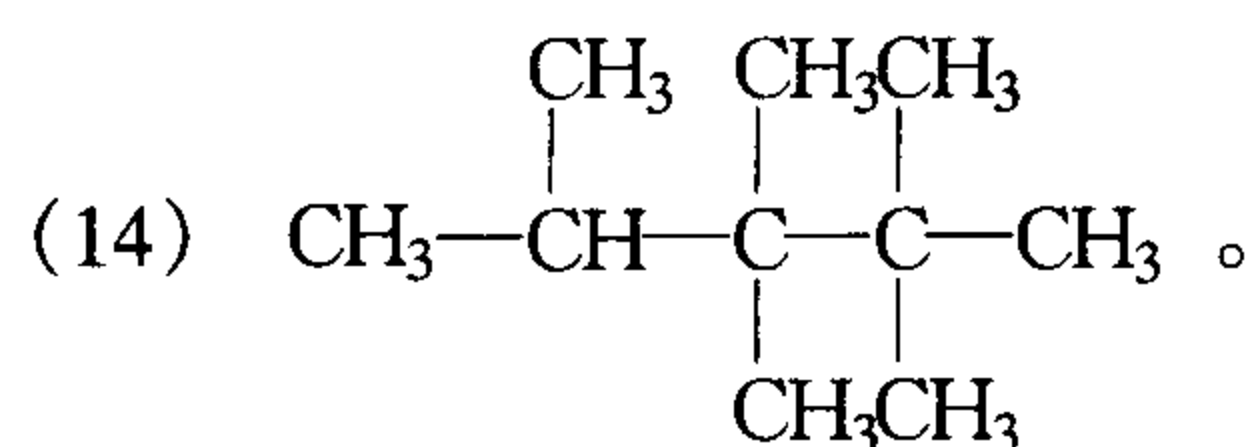
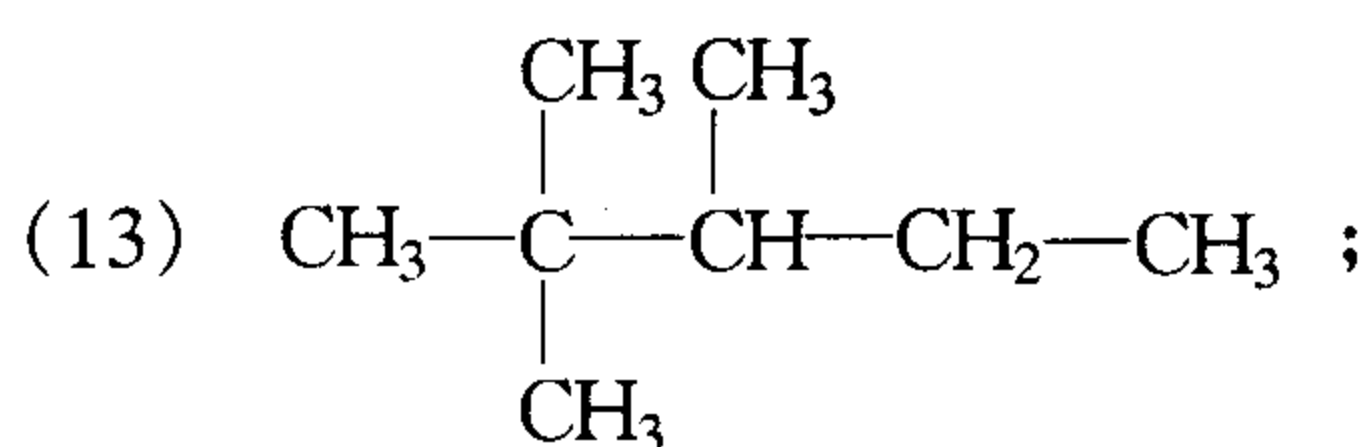
- (4) 异丁基; (5) 异戊基; (6) 异己基;
 (7) 仲丁基; (8) 叔丁基; (9) 叔戊基。

4. 下列哪组是构造异构体? 哪组是同一化合物?

- (1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$;
- (2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$;
- (3) $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

5. 下列各结构式中, 哪些代表相同的化合物, 并用系统命名法命名。

- (1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$; (2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$;
- (3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$; (4) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$;
- (5) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \quad \text{H} \end{array}$; (6) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$;
- (7) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$; (8) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$;
- (9) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$; (10) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$;
- (11) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$; (12) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$;



6. 写出下列各烷烃的结构式, 并指出(3)中每个碳原子所属的类别(伯、仲、叔或季碳原子)。

- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| (1) 2, 2-二甲基丁烷; | (2) 2, 4-二甲基-3-乙基戊烷; |
| (3) 2, 2-二甲基-3, 4-二乙基己烷; | (4) 2-甲基-3-乙基-4-丙基辛烷; |
| (5) 3, 3-二甲基己烷; | (6) 3, 3, 4-三甲基己烷; |
| (7) 2-甲基-3-乙基庚烷; | (8) 2, 4, 8-三甲基癸烷; |
| (9) 2, 3-二甲基-4-正丙基庚烷; | (10) 2, 2, 6, 6-四甲基-4-叔丁基庚烷。 |

7. 根据下列名称写出烷烃的结构式, 然后判断所给名称是否有误, 如有, 则予以改正, 并写出正确的名称。

- | | |
|----------------------|----------------------|
| (1) 1, 3-二甲基丁烷; | (2) 2-乙基-3-甲基丁烷; |
| (3) 2, 2-二乙基己烷; | (4) 2-仲丁基辛烷; |
| (5) 1, 2-二甲基丁烷; | (6) 2, 3-二乙基丁烷; |
| (7) 3, 4-二甲基戊烷; | (8) 2, 4-二甲基-3-乙基己烷; |
| (9) 2, 5-二甲基-4-乙基己烷; | (10) 4-叔丁基庚烷。 |

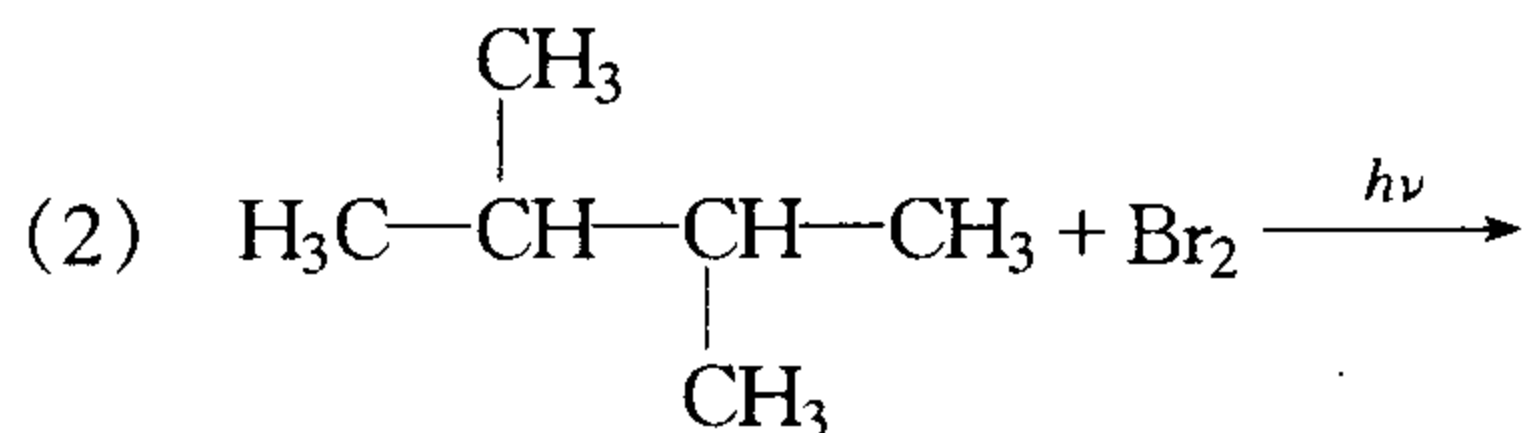
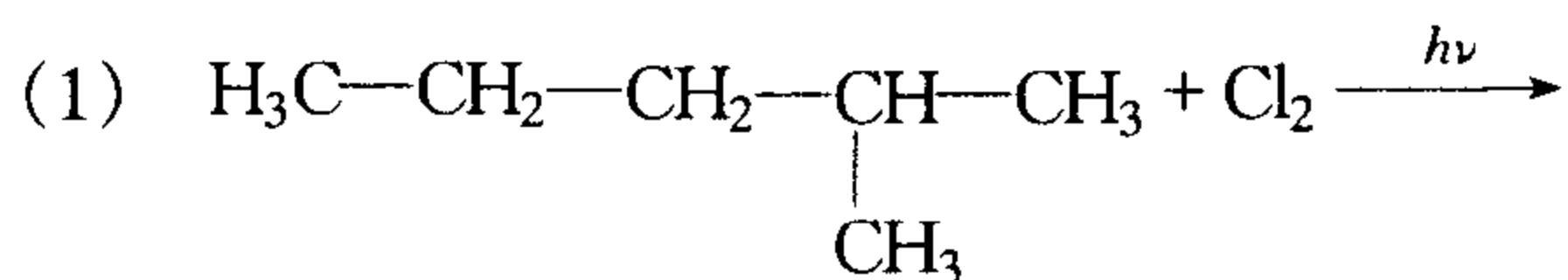
8. 写出符合下列条件的烷烃的结构式:

- | | |
|--------------------|------------------|
| (1) 只含有伯氢原子的戊烷; | (2) 含有一个叔氢原子的戊烷; |
| (3) 只含有伯氢和仲氢原子的己烷; | (4) 含有一个叔氢原子的己烷; |
| (5) 含有一个季碳原子的己烷。 | |

9. 根据下述条件, 推测戊烷 C_5H_{12} 的结构:

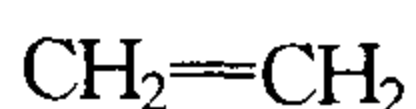
- | | |
|-----------------|----------------|
| (1) 一元氯代产物只有一种; | (2) 一元氯代产物有三种; |
| (3) 一元氯代产物有四种。 | |

10. 完成下列反应, 写出可能生成的各种一卤代烷。



第三章 烯烃、二烯烃和炔烃

分子中含有碳碳双键(—C=CH—)或叁键($\text{—C}\equiv\text{C—}$)的碳氢化合物, 由于含有氢原子的数目比相应的烷烃少, 因此是不饱和的, 称为不饱和烃。它们的种类甚多, 包含有开链和环状各类不饱和烃。本章主要讨论开链不饱和烃中的烯烃、二烯烃和炔烃。如:



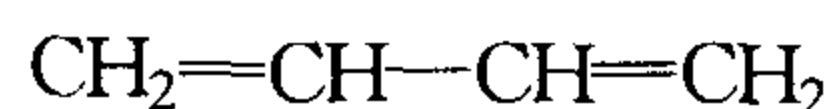
乙烯



丙烯



乙炔

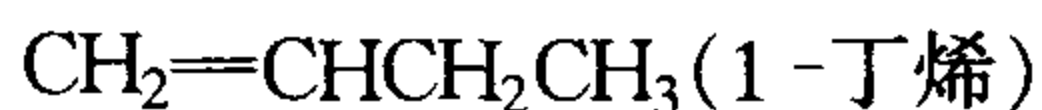


1, 3-丁二烯

第一节 烯 烃

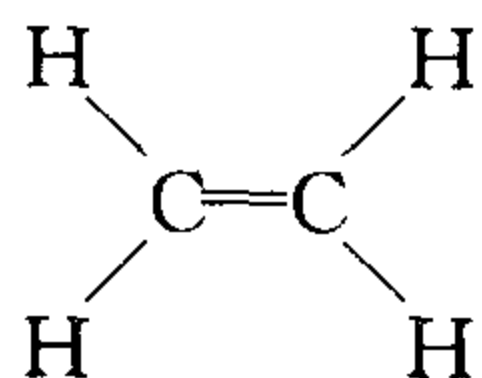
分子中含有一个碳碳双键的开链烃称为单烯烃, 习惯上也叫烯烃。烯烃比同碳数的烷烃少两个氢原子, 其通式为 C_nH_{2n} , 碳碳双键又称烯键, 是烯烃的特征官能团。

$\text{C}=\text{C}$ 双键于末端的烯烃通常叫做末端烯烃或 α -烯烃。如:



一、烯烃的结构

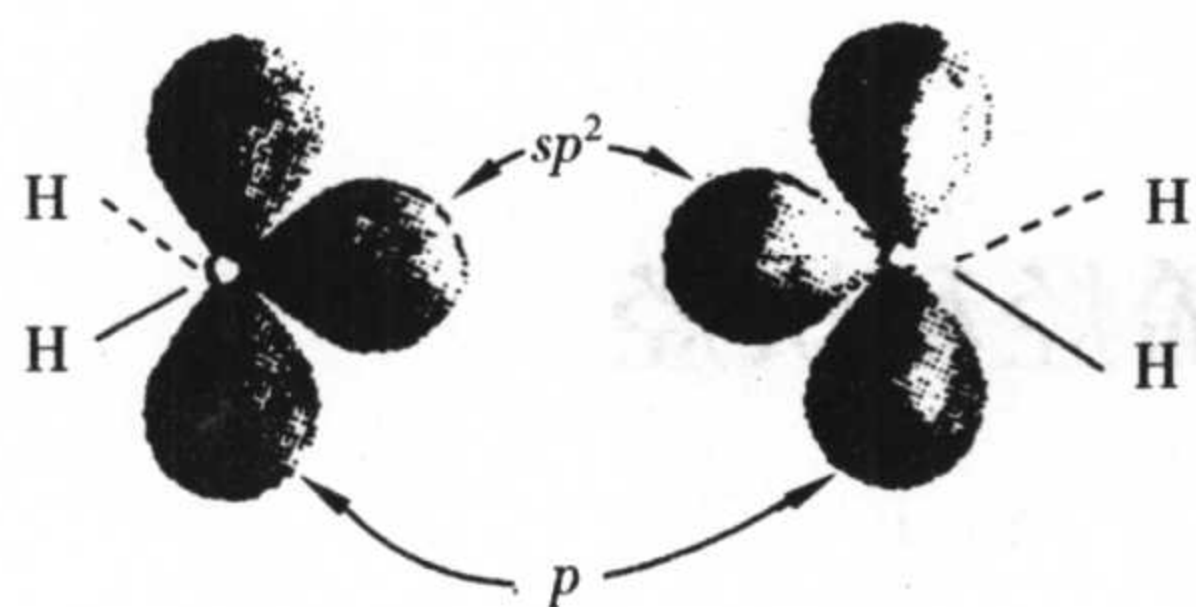
乙烯是最简单的烯烃。下面以乙烯为例讨论烯烃的结构。乙烯的结构式为



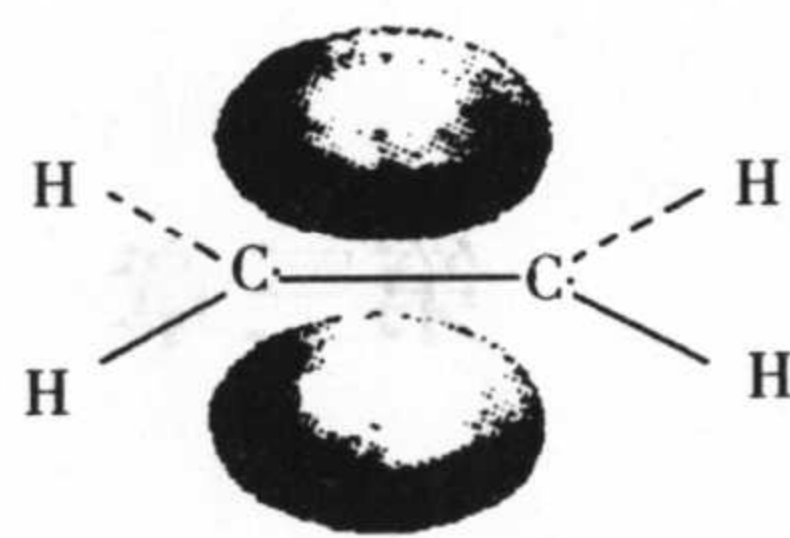
。乙烯分子中碳原子以双键和其它原子结合时, 其价电子采取 sp^2 杂化方

式, 即由一个 s 轨道与两个 p 轨道进行杂化, 组成 3 个完全等同的 sp^2 杂化轨道, 余下一个 p 轨道不参加杂化。3 个 sp^2 杂化轨道的轴在一个平面上, 键角都是 120° 。只有这样, 3 个杂化轨道才能彼此相距最远, 从而使互斥作用最小。余下的一个 p 轨道保持原来的形状, 其轴垂直于 3 个 sp^2 杂化轨道形成的平面。

两个碳原子结合成乙烯时, 彼此各用一个 sp^2 杂化轨道互相结合形成 C—C σ 键, 每个碳上所余的两个 sp^2 杂化轨道分别与氢结合。碳-碳之间的第二个键是由未参加杂化的 p 轨道重叠形成的(图 3-1a)。两个 p 轨道只有在相互平行时才能达到最大程度的重叠, 两个 p 轨道平行重叠形成的键叫 π 键。乙烯分子中, 所有的原子都在同一平面上(图 3-2), π 键的电子云分布在分子平面的上、下两侧(图 3-1b), 通常说键垂直于由 σ 键所形成的平面。



(a)两个 sp^2 杂化碳原子



(b) π 键以两瓣分布于分子平面的上、下两侧

图 3-1 乙烯分子的形成及 π 键示意图

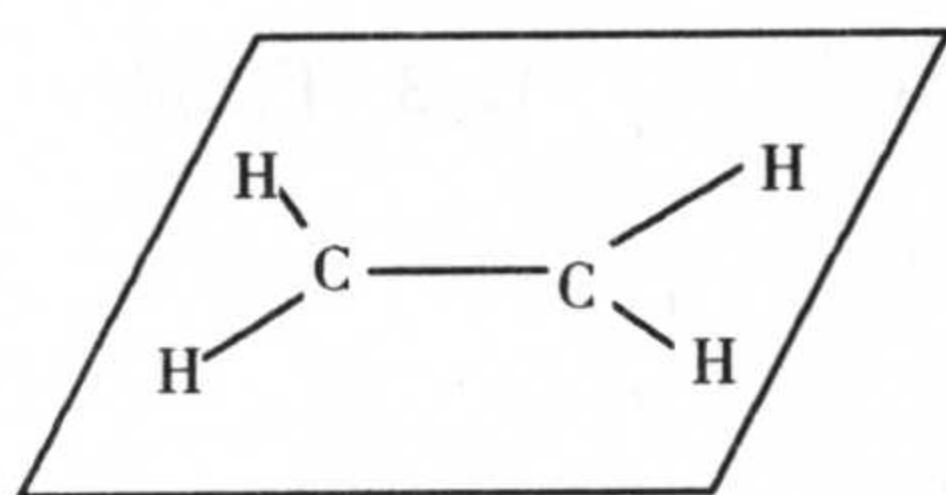
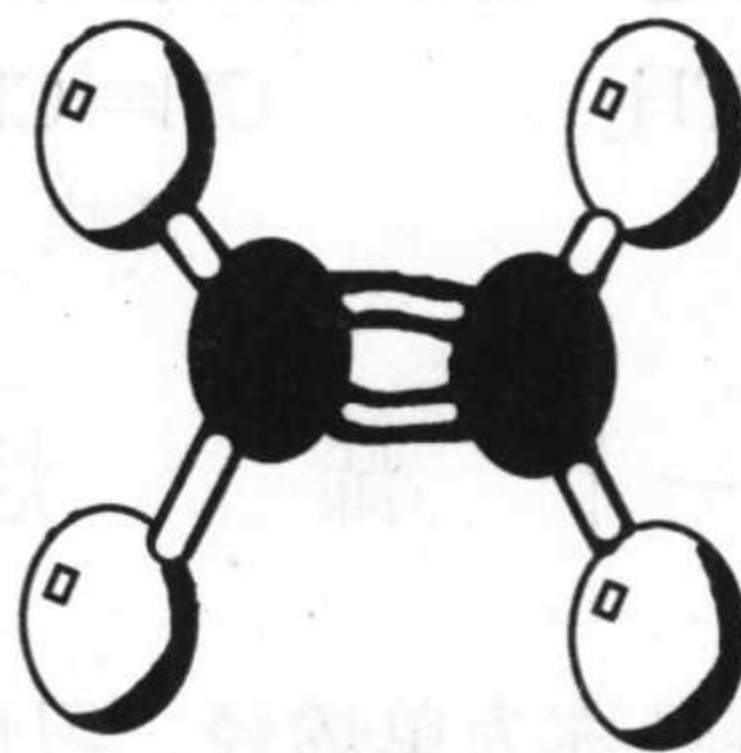
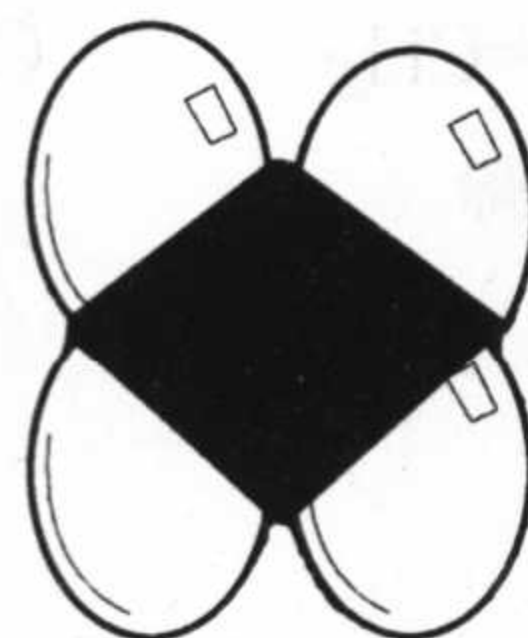


图 3-2 乙烯分子中各原子
在空间的分布



(a)球棍模型



(b)斯陶特模型

图 3-3 乙烯的模型

由电子衍射及光谱实验也证明乙烯分子确实为平面型，分子中的键角接近于 120° 。碳碳间的距离即碳碳双键 ($C=C$) 的键长为 0.134nm ，比 $C-C$ 单键短，这是由于碳碳之间共用电子对的数目增多所致。碳碳双键 ($C=C$) 的键能为 $610\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，即比两倍碳碳单键 ($C-C$) 的键能 $691.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 要小，这也说明碳碳双键并不等于两个单纯的碳碳单键，它由一个 σ 键和一个 π 键所组成(如图 3-3a)，这也是为什么 $C=C$ 双键比 $C-C$ 单键活泼得多的原因。

如果组成碳碳双键 ($C=C$) 的碳原子绕 σ 键轴作相对的旋转，则必然使两个 p 轨道离开平行状态，从而使重叠程度降低，限制了以双键相连的碳原子的自由旋转。

π 键具有以下特点：

- (1) π 键是由两个 $2p$ 轨道侧面交盖形成的，交盖程度不够大，键能较小，易断裂。
- (2) π 键与 σ 键不同，不能自由旋转，否则 π 键被破坏。
- (3) 形成的电子云分散在分子平面的上下两侧，离成键的原子核较远，不像 σ 键电子云那样集中在成键的两个原子核之间，所以 π 电子受原子核的束缚力小。与其它试剂作用时，易被极化，并容易给出电子而发生反应。

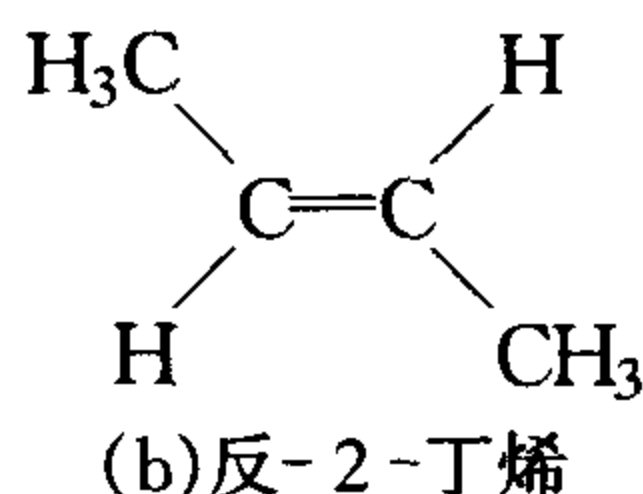
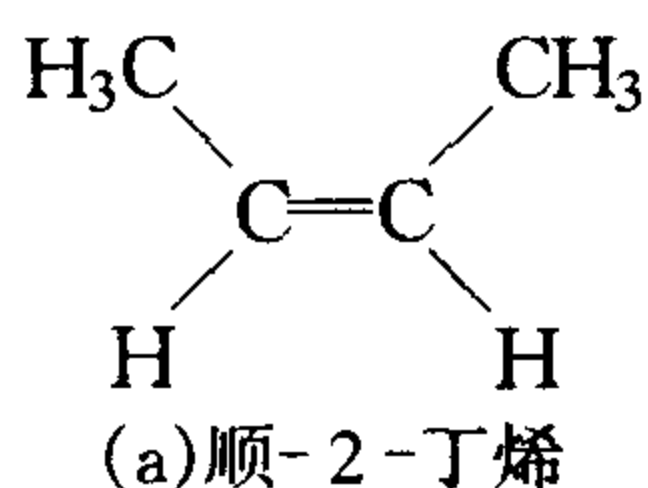
其它烯烃可以看做是乙烯分子中的氢原子被烃基取代后的产物。由于烯烃都含有碳碳双键，所以基本结构都是相似的。

二、烯烃的同分异构现象

由于烯烃分子中含有双键，使烯烃的同分异构现象较为复杂。除了像烷烃中的碳架异构外，还有由于双键位置不同而引起的位置异构，以及由于双键不能自由旋转，引起分子中连接在双键碳原子上的原子或基团在空间的排列就有两种不同的情况，即有两种不同的

构型。分子中原子在空间的排列叫做构型。所以，烯烃的异构体数目比同碳数的烷烃要多。例如，丁烯有 4 个同分异构体：

- (1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1-丁烯
 (2) $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 异丁烯
 (3) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 2-丁烯
 (4) 2-丁烯(又有顺、反异构体之分)：



相同的两个原子或基团在双键的同一侧叫顺式(如图 a)：相同的两个原子或基团在双键的两侧叫做反式(如图 b)。它们是两个异构体，这类异构体叫做顺反异构体，其异构现象叫做顺反异构。

如果烯烃双键中的任何一个碳原子与两个相同的原子或基团连接时就不可能有顺反异构现象。例如， $\text{aaC}=\text{Cab}$ 和 $\text{aaC}=\text{Cbc}$ 都没有顺反异构体。因此，化合物产生顺反异构现象，必须在结构上具备两个条件。

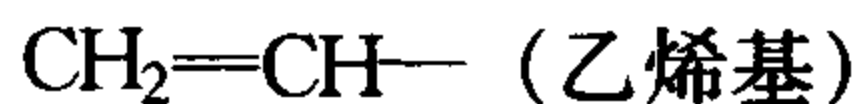
(1) 原子之间有限制自由旋转的因素(如 $\text{C}=\text{C}$ 双键或环的存在)。

(2) 每个双键(环上)原子必须和两个不相同的原子或基团相连。如 $\text{abC}=\text{Cab}$ 、 $\text{abC}=\text{Cac}$ 和 $\text{abC}=\text{Ccd}$ 等。

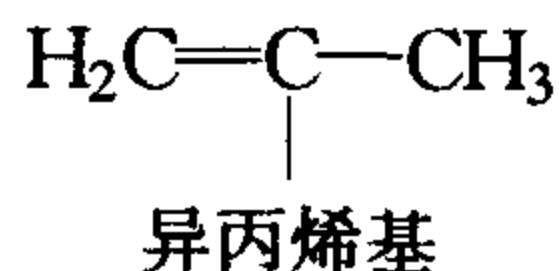
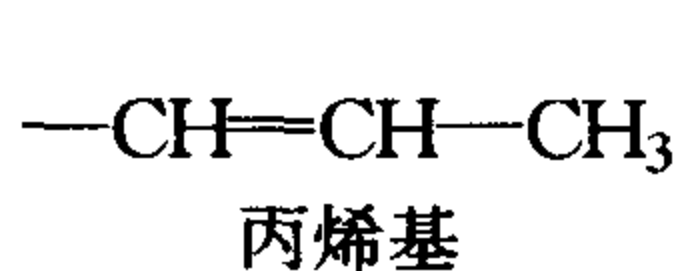
顺反异构现象很普遍，在任何一类含 $\text{C}=\text{C}$ 双键(或其它类型双键)的化合物中都有可能碰到。顺反异构体含有相同的官能团，故化学性质相似，但它们结构又不全同，所以彼此的化学性质也不完全相同，往往一个较活泼，另一个较稳定。它们能和同样的试剂作用，但速度不同。顺反异构体的物理性质不同，据此可以将两者区分开来或分离开。

三、烯烃的命名

从烯烃分子中去掉一个氢原子后剩下的基团叫做烯基。乙烯只能生成一个烯基：



丙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$)则可生成三个烯基：



其中最常遇到的是烯丙基。

烯烃的命名和烷烃相似，也有习惯命名法、衍生命名法和系统命名法。

1. 习惯命名法

某些低级烯烃，习惯上采用“正、异、对称、不对称、 α -、 β -”等词头加在烯烃“天干”名称之前来称呼。如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 称为正丁烯(α -丁烯)， $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 称为 β -丁烯等。

2. 衍生命名法

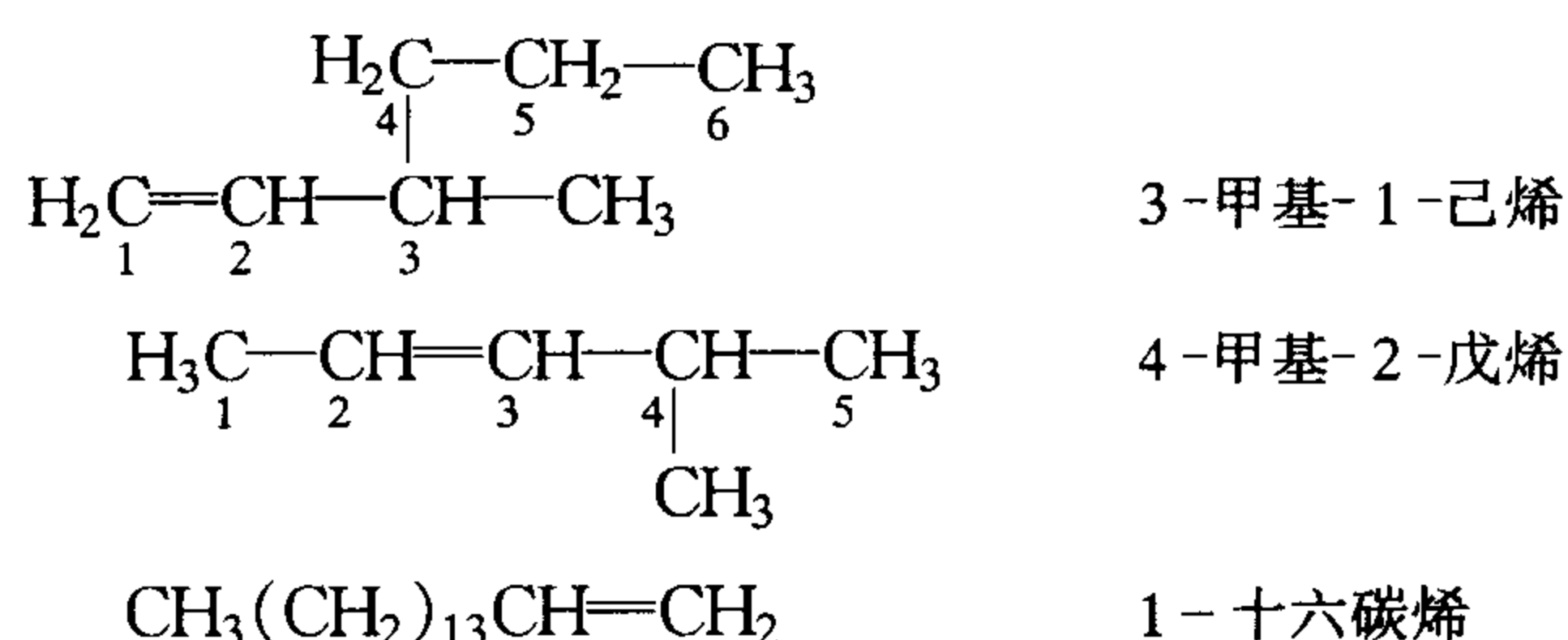
烯烃的衍生命名法是以乙烯为母体, 把其他烯烃看作是乙烯的烷基衍生物来命名。这种命名法只使用于简单的烯烃。如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 称为乙基乙烯, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 称为 1, 2-二甲基乙烯等。

3. 系统命名法

由于烯烃中有双键, 命名时与烷烃也有区别。其原则是:

(1) 选择含双键的最长碳链为主链, 把支链当作取代基来命名。烯烃的名称依主链所含碳原子数而定。碳原子数少于 10 个时称为某烯, 碳原子数多于 10 个时, 在“烯”之前加“碳”字。

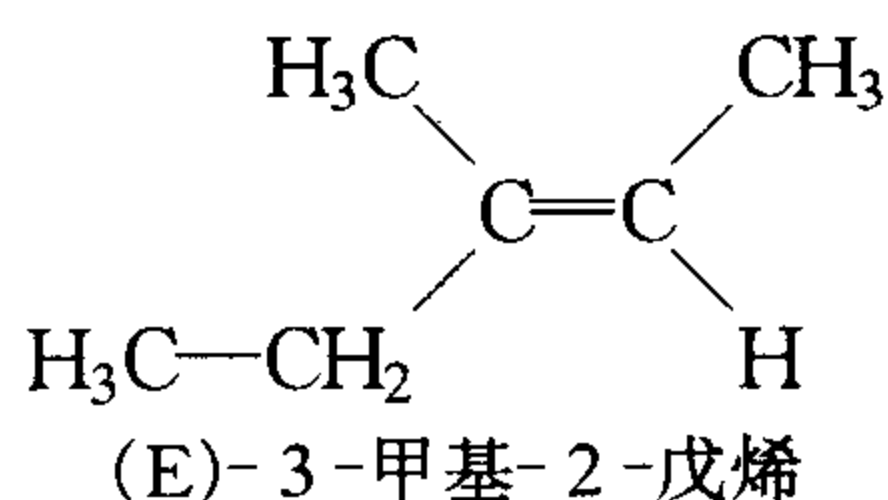
(2) 从靠近双键一端开始将主链编号, 以使双键的编号较小, 把双键的较小数字以及取代基的位次、数目和名称均写在某烯(某碳烯)之前。如:



(3) 顺、反异构体的顺、反字样写在全名的最前面。如:



对于较复杂的顺反异构体, 国际上用 Z、E 来命名。两个双键碳原子上的两个原子序数大的原子或基团同在双键一边的, 叫做 Z 型(Z 是德语 Zusammen 的词头, 指“在一边”的意思), 当在双键两边的, 叫做 E 型(E 是德语 Entgegen 的词头, 指“相反”的意思)。如:



四、烯烃的物理性质

在常温常压下, $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的烯烃是气体, $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ 的烯烃是液体, C_{19} 以上的烯烃是固体。烯烃的物理性质与烷烃很相似, 沸点随相对分子质量增加而增高。表 3-1 给出一些烯烃的物理常数。从表 3-1 可以看出, 对于直链烯烃每增加一个 CH_2 , 提高沸点 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 。在同分异构体中, 支链烯烃比直链烯烃沸点低。相同相对分子质量的烯烃顺式异构体比反式构体沸点略高, 而熔点则相反。不溶于水, 易溶于非极性溶剂。密度小于水。

烯烃可以有弱的极性, 特别是不对称烯烃, 这是因为烯烃的 π 电子易被极化之故。如

丙烯的偶极矩为 0.35D，顺-2-丁烯的偶极矩为 0.33D，而反-2-丁烯偶极矩则为零。

表 3-1 烯烃的物理常数

名 称	分子式	熔点/℃	沸点/℃	密度/(g·cm ⁻³)
乙烯	CH ₂ =CH ₂	-169	-102	
丙烯	CH ₂ =CHCH ₃	-185	-48	
1-丁烯	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃	-184	-6.5	
1-戊烯	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ CH ₃	-138	30	0.643
1-己烯	CH ₂ =CH(CH ₂) ₃ CH ₃	-138	63.5	0.675
1-庚烯	CH ₂ =CH(CH ₂) ₄ CH ₃	-119	93	0.698
1-辛烯	CH ₂ =CH(CH ₂) ₅ CH ₃	-104	122.5	0.716
(Z)-2-丁烯	顺-CH ₃ CH=CHCH ₃	-139	4	
(E)-2-丁烯	反-CH ₃ CH=CHCH ₃	-106	1	
异丁烯	CH ₂ =C(CH ₃) ₂	-141	-7	
(Z)-2-戊烯	顺-CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₃	-151	37	0.655
(E)-2-戊烯	反-CH ₃ CH=CHCH ₂ CH ₃	-135	36	0.647
3-甲基-1-丁烯	CH ₂ =CHCH(CH ₃) ₂	-135	25	0.648
2-甲基-2-丁烯	CH ₃ CH=C(CH ₃) ₂	-123	39	0.660
2,3-二甲基-2-丁烯	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	-74	73	0.705

五、烯烃的化学性质

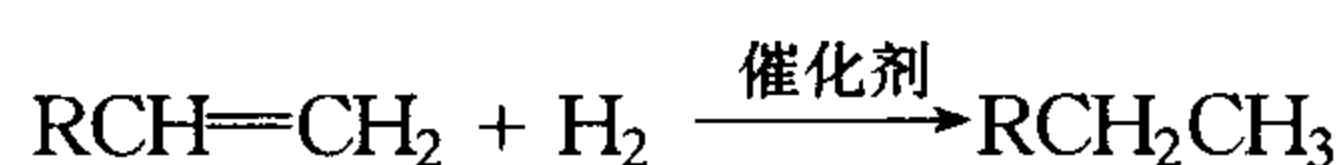
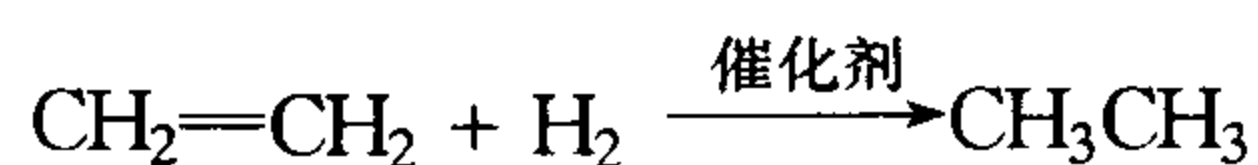
烯烃的化学性质比烷烃活泼，碳碳双键是烯烃的官能团。烯烃的化学性质主要表现在官能团 C=C 的加成与氧化反应，以及受碳碳双键影响较大的 α-碳原子上的氢原子(α-H)的取代与氧化反应。这是因为分子中的双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成，π 键较弱，易于被极化断裂而发生反应。烯烃的主要反应有加成、氧化、聚合和 α-H 的反应。

(一) 加成反应

C=C 双键中 π 键较易断裂，在双键的两个碳原子上各加一个原子或基团，生成饱和化合物，这种反应称为加成反应。这是 C=C 双键最普遍、最典型的反应。

1. 催化加氢

在常温常压下，烯烃与氢气通常不反应，但在催化剂存在下，烯烃能与氢气反应生成烷烃，故称为催化加氢。例如：



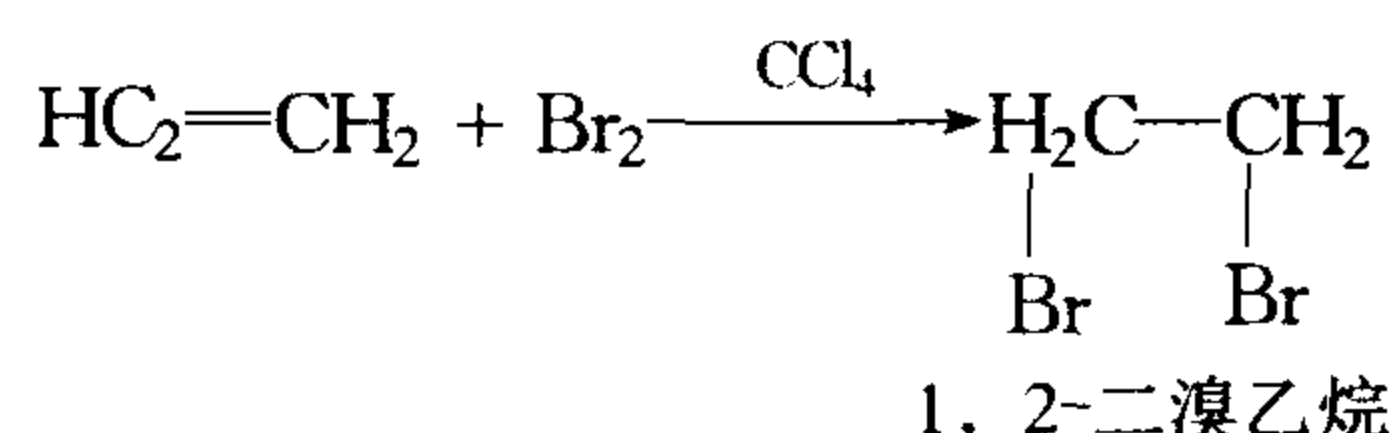
工业上常用的催化剂有 Pt、Pd、Ni 等，实验室常用活性较高的雷尼镍作催化剂。近年来，用硼氢化钠还原醋酸镍所得的催化剂性能较雷尼镍更好。

应用催化加氢反应，可把汽油中的不饱和烃转变为烷烃，可生产高质量的汽油；也可

使油脂中的不饱和脂肪酸转变为饱和脂肪酸，用于生产肥皂。催化加氢反应还可用于烯烃的化学分析，根据吸收氢气的体积可以计算出混合物中不饱和化合物的含量或双键的数目(不饱和度)。

2. 加卤素

烯烃能与卤素发生加成反应，双键相邻的两个碳原子上各加上一个卤原子，生成二卤生物(两个卤原子连在两个相邻的碳原子上)。不同的卤素反应活性不同。氟与烯烃的反应非常激烈，常使烯烃完全分解；氯与烯烃反应较氟缓和，但也要加溶剂稀释；溴与烯烃可正常反应，将乙烯通入溴的四氯化碳溶液中，溴的红棕色迅速褪去，生成1,2-二溴乙烷，实验室中常用此法鉴别碳碳双键的存在。

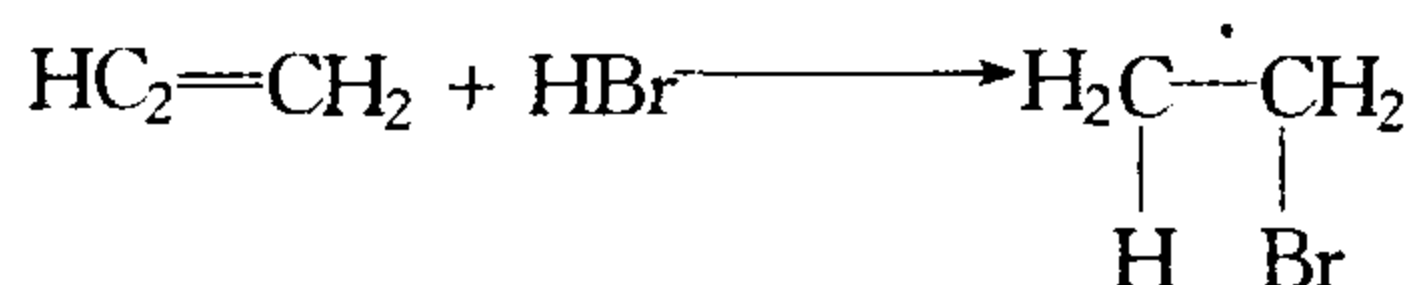


卤素的活泼顺序为： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ，碘与烯烃难以发生加成反应，所以一般烯烃加卤素是指加氯或加溴。 $\text{C}=\text{C}$ 双键与氯或溴加成时，烯烃的活性顺序是：



3. 加卤化氢

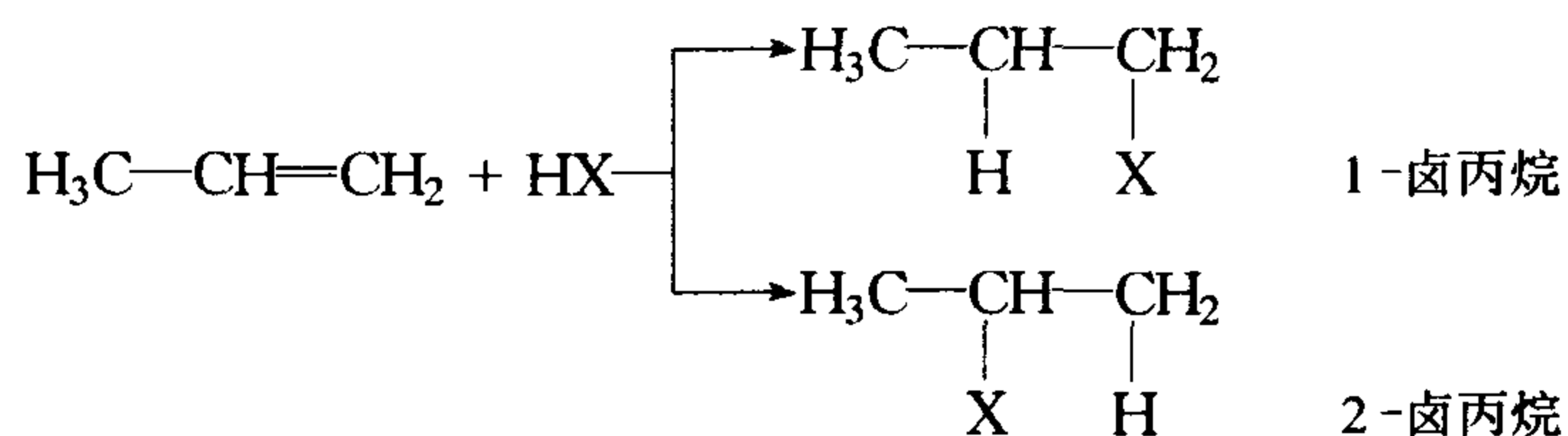
烯烃与卤化氢(氯化氢、溴化氢、碘化氢)气体或浓的氢卤酸在加热下发生加成反应，生成一卤代烷。例如：



反应一般在二硫化碳、石油醚或冰醋酸等溶液中进行。卤化氢的活性顺序是：

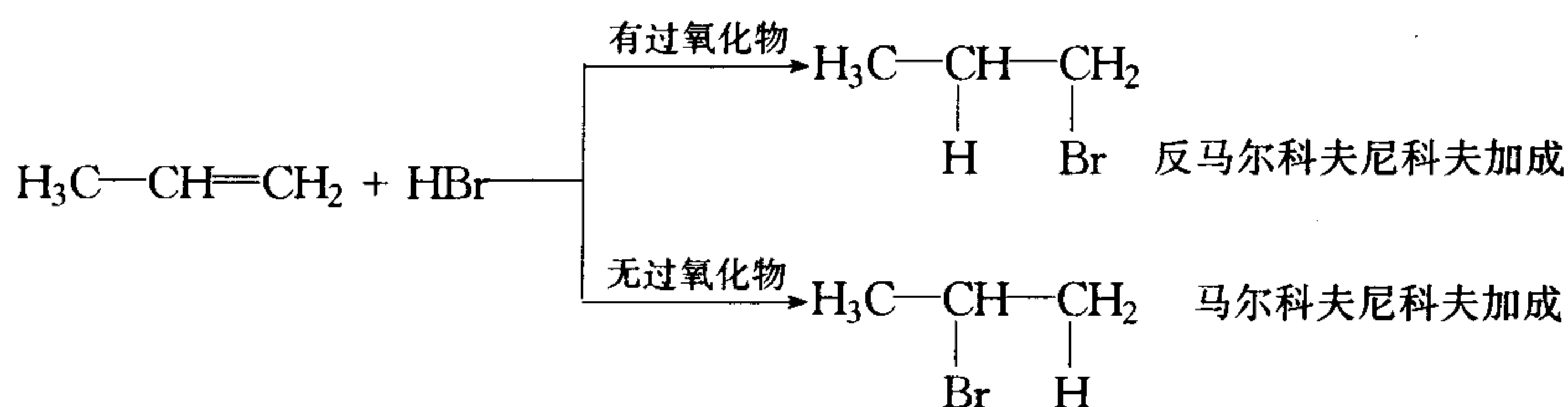


乙烯是对称分子，不论卤原子和氢原子加在哪一个碳原子上，都得到同样的一卤代乙烷。但对于结构不对称的烯烃(如丙烯)，与卤化氢反应时可以得到两种加成产物。如：



究竟是1-卤丙烷还是2-卤丙烷呢？实验证明，上述反应的主要产物是2-卤丙烷。马尔科夫尼科夫(Markovnikov)根据大量的实验事实，总结出—条经验规律：不对称烯烃与HX加成时，氢原子主要加到含氢较多的双键碳原子上，而卤原子加到含氢较少的双键碳原子上。此规律叫做马尔科夫尼科夫规则，简称马氏规则。

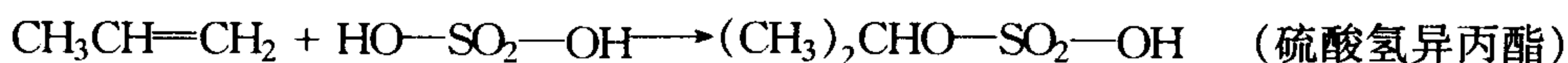
反马尔科夫尼科夫加成——过氧化物效应：烯烃与溴化氢加成，如果是在过氧化物存在下进行时，得到的产物就与马尔科夫尼科夫规则不一致，是反马尔科夫尼科夫加成。如：



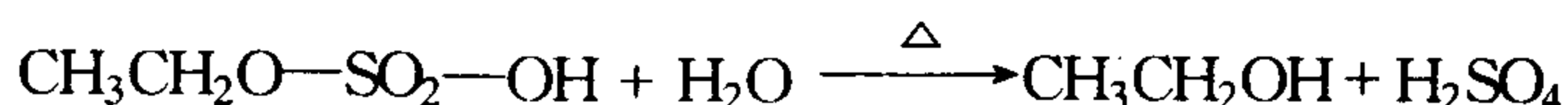
由于存在过氧化物而引起的加成定位的改变，叫做过氧化物效应。烯烃与卤化氢的加成，只有溴化氢有过氧化物效应，过氧化物的存在对氯化氢和碘化氢的加成反应方向没有影响。

4. 加硫酸

烯烃能与硫酸加成生成硫酸氢酯。例如：



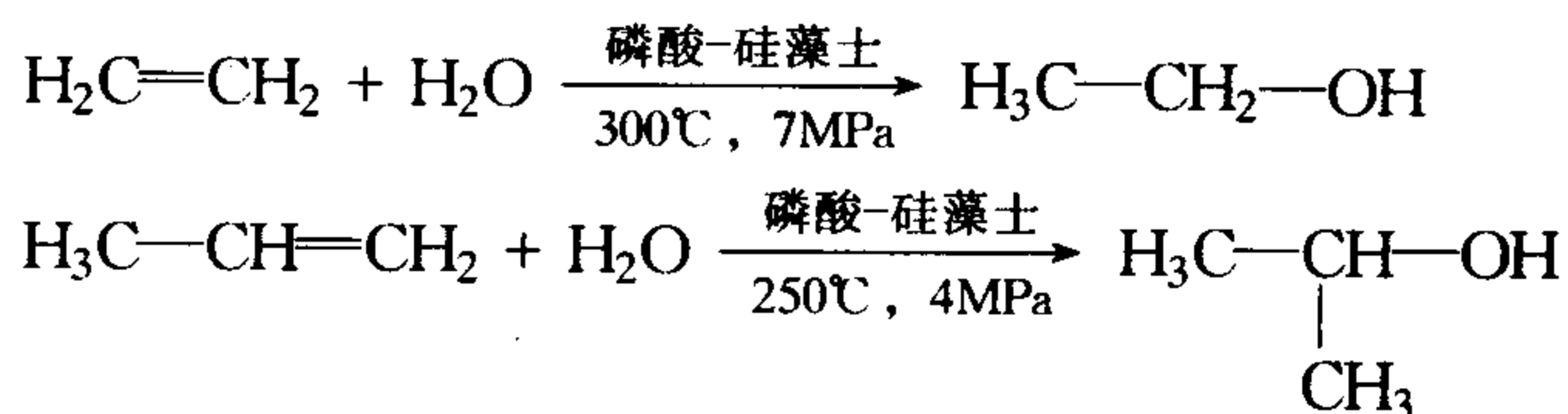
从丙烯与硫酸的加成产物可以看出，不对称烯烃与硫酸加成是马尔科夫尼科夫加成。烯烃与硫酸的加成产物硫酸氢酯易溶于水，与水共热时则水解生成醇，并重新给出硫酸。如：



由上述知，烯烃经过硫酸可以与水生成醇——乙烯生成乙醇，丙烯生成异丙醇等。这是工业上生产乙醇、异丙醇等低级醇的一个方法，叫做烯烃间接水合法。

5. 加水

烯烃与水不易直接作用，但在适当的催化剂和加压下，也可与水直接加成生成相应的醇。如：

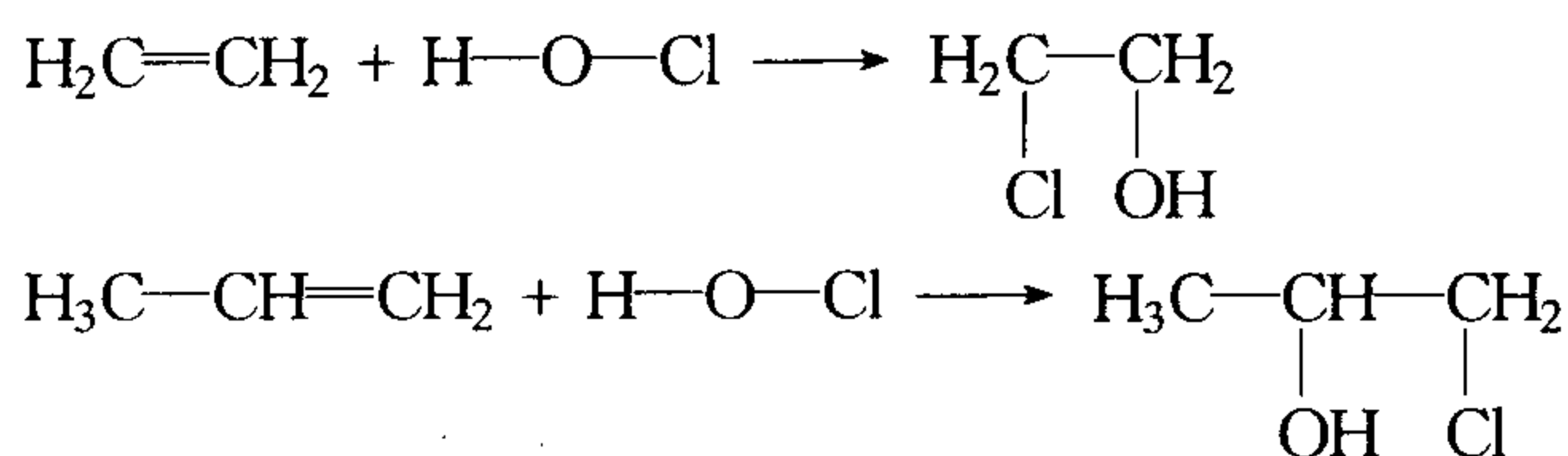


这是工业上生产乙醇、异丙醇最重要的一个方法，叫做烯烃直接水合法。

从丙烯与水的加成产物可以得出，在催化剂存在的条件下，不对称烯烃与水加成遵从马尔科夫尼科夫规则，因此除乙烯外，都得不到伯醇。对于这个反应，烯烃的活性顺序也与加卤素等相同。

6. 加次卤酸

烯烃与次卤酸(常用次氯酸或次溴酸)加成，生成卤代醇。当不对称烯烃与次卤酸加成时，带部分正电荷的卤原子首先加到含氢较多的双键碳原子上，带部分负电荷的羟基加到含氢较少的双键碳原子上，也符合马尔科夫尼科夫规则。如：



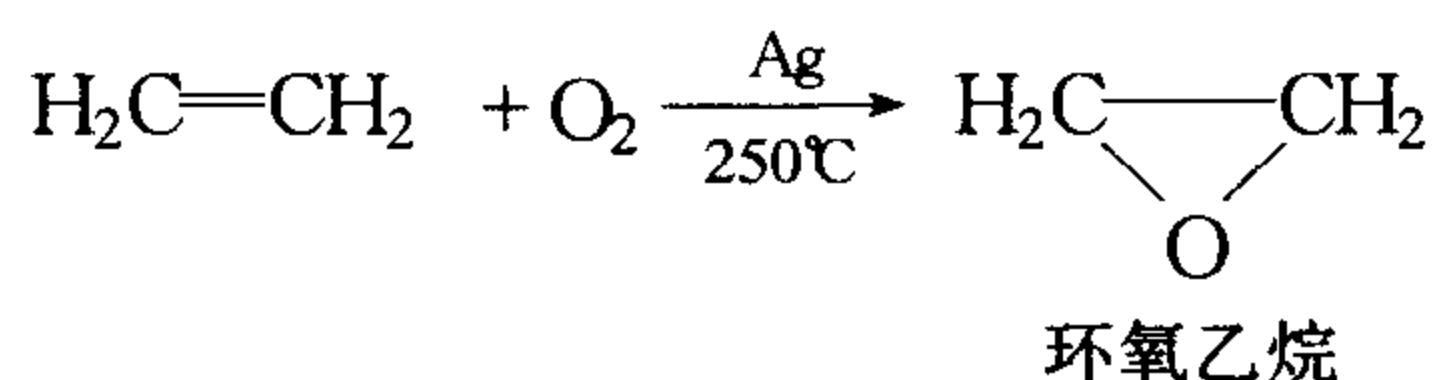
乙烯与次卤酸的加成，是合成氯乙醇的一种方法。氯乙醇分子中，含有一OH 和一Cl 两个活泼基团，可用来合成其它一些有机化合物，是重要的有机合成原料。丙烯与次氯酸加成，是合成甘油的一个步骤。

(二) 氧化反应

烯烃的活泼性还表现为双键容易被氧化。在氧化剂作用下，首先是双键中的 π 键发生断裂，若在强烈的氧化条件下，双键中的 σ 键也遭破坏。因此，选用不同的氧化剂和反应条件可得到不同的氧化产物。

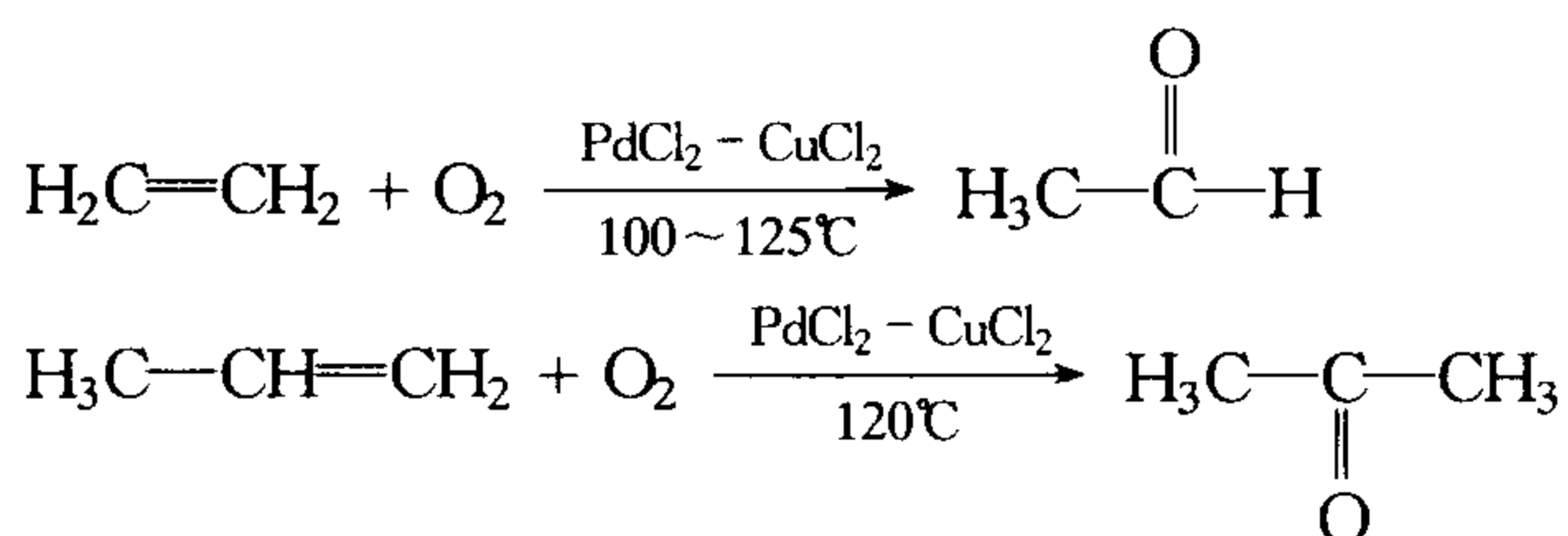
1. 催化氧化

乙烯在活性银催化剂作用下，被空气中的氧直接氧化，断开 π 键，生成环氧乙烷。



这是工业上生成环氧乙烷的方法之一。该反应必须严格控制反应温度，反应温度低于 220°C ，则反应太慢；超过 300°C ，便部分地氧化生成二氧化碳和水，致使产率下降。

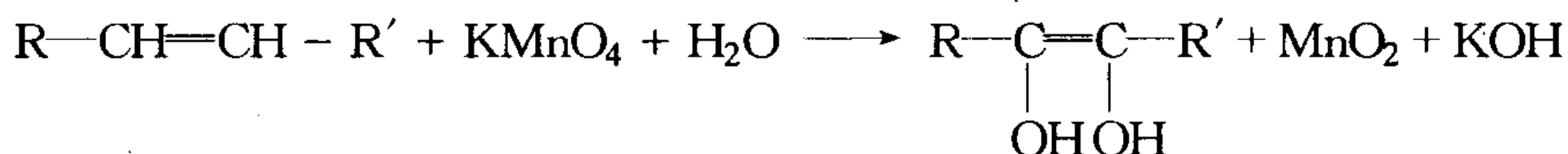
当乙烯或丙烯在氯化钯等催化剂存在下，也能被氧化，产物为乙醛或丙酮。它们都是重要的化工原料。



2. 氧化剂氧化

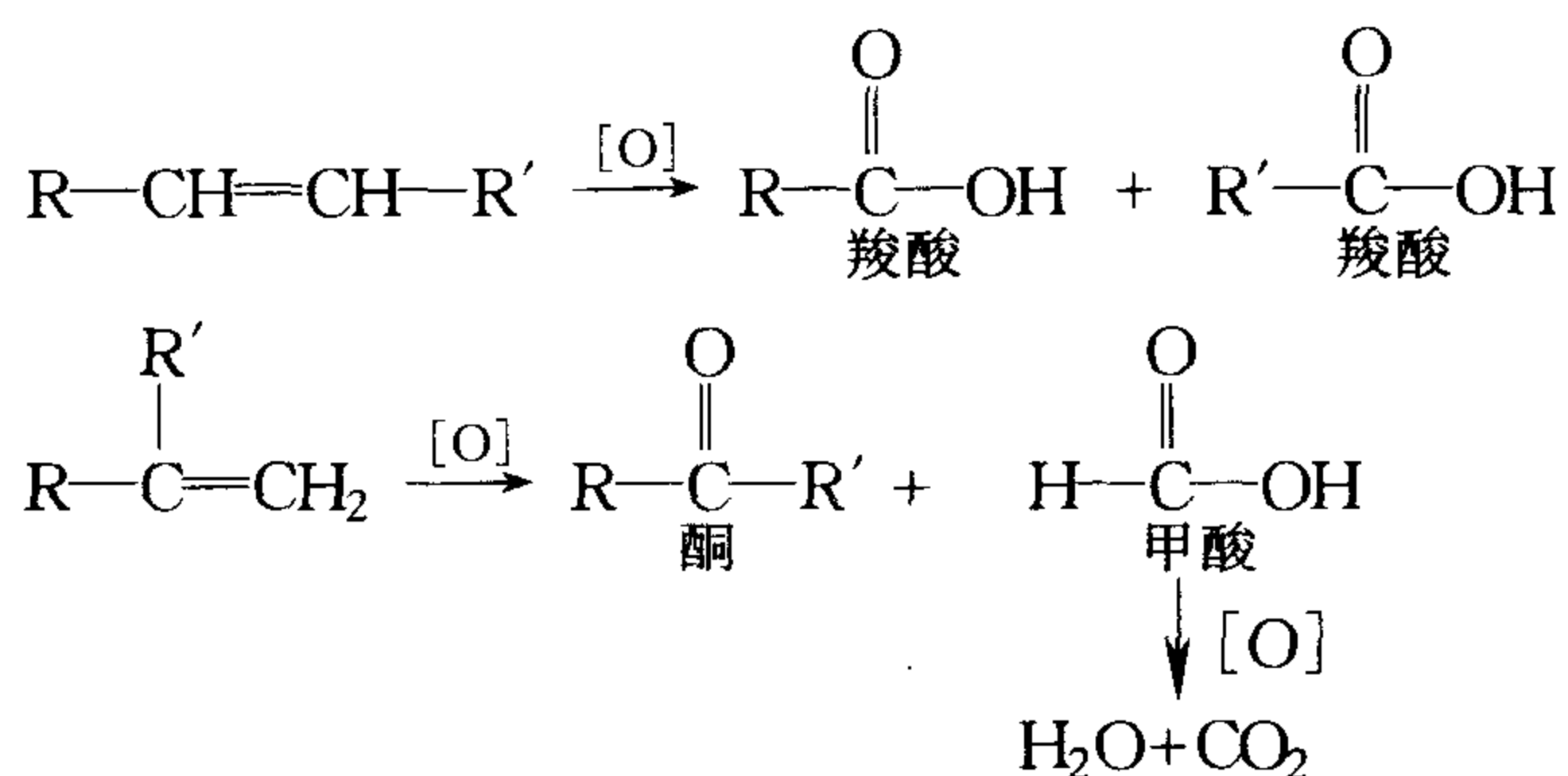
常用的氧化剂有高锰酸钾、重铬酸钾-硫酸和有机过氧化物等。

用适量碱性冷高锰酸钾稀溶液作氧化剂，则烯烃双键中的 π 键断裂氧化成连二醇，而高锰酸钾被还原为棕色的二氧化锰从溶液中析出。



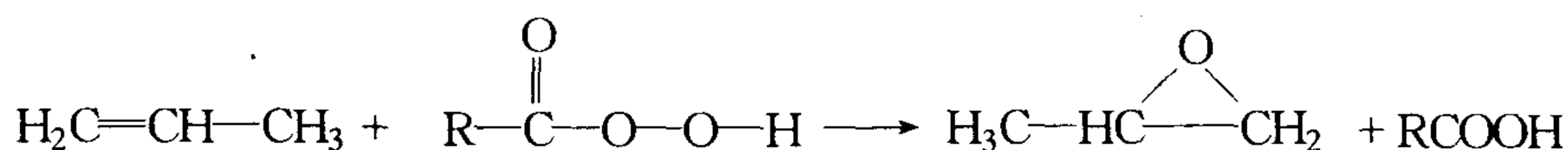
这一反应由于产率过低又易进一步氧化，故不作为制备反应，只是借助反应中高锰酸钾溶液的颜色变化而用来鉴定不饱和烃的存在与否。

如果用酸性热高锰酸钾浓溶液氧化烯烃，氧化的结果是在原来 $\text{C}=\text{C}$ 双键的位置上发生碳链断裂，不同的烯烃得到不同的氧化产物。所以，根据反应得到的氧化裂解产物，可以推测原来的烯烃的结构。如：



当有重铬酸钾-硫酸作为氧化剂时，也会发生上述氧化裂解反应。

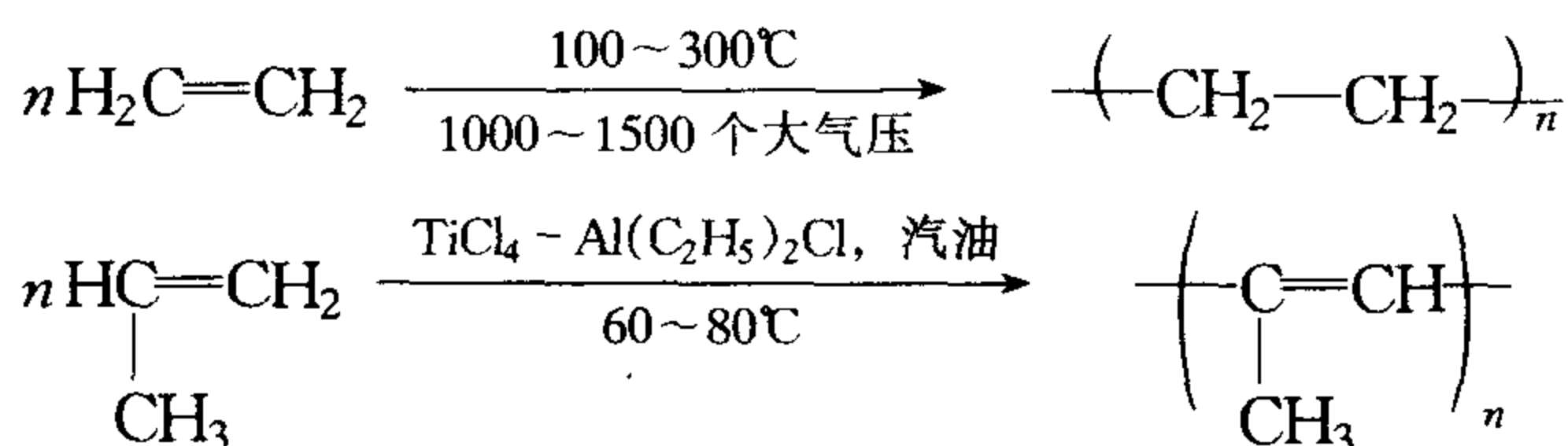
采用有机过氧化物做氧化剂，常用的有机过氧酸有过氧苯甲酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$)、过氧乙酸(CH_3COOOH)和过氧三氯乙酸(CCl_3COOOH)等。如丙烯与过氧乙酸反应生成环氧丙烷：



用过氧化物氧化烯烃的反应条件温和，产率高，在有机合成中有广泛的应用。

(三) 聚合反应

烯烃不仅能与其它化合物发生加成反应，而且有些烯烃在催化剂或引发剂的存在下，双键中的 π 键断裂，发生自身加成，生成分子质量较大的化合物。这种由低分子质量的化合物转变为高分子质量的化合物的反应称为聚合反应。聚合后所得的产物称为聚合物或高聚物，能发生聚合反应的低分子质量化合物(如乙烯)称为单体。如乙烯、丙烯等在一定条件下，发生聚合反应而生成聚乙烯、聚丙烯。

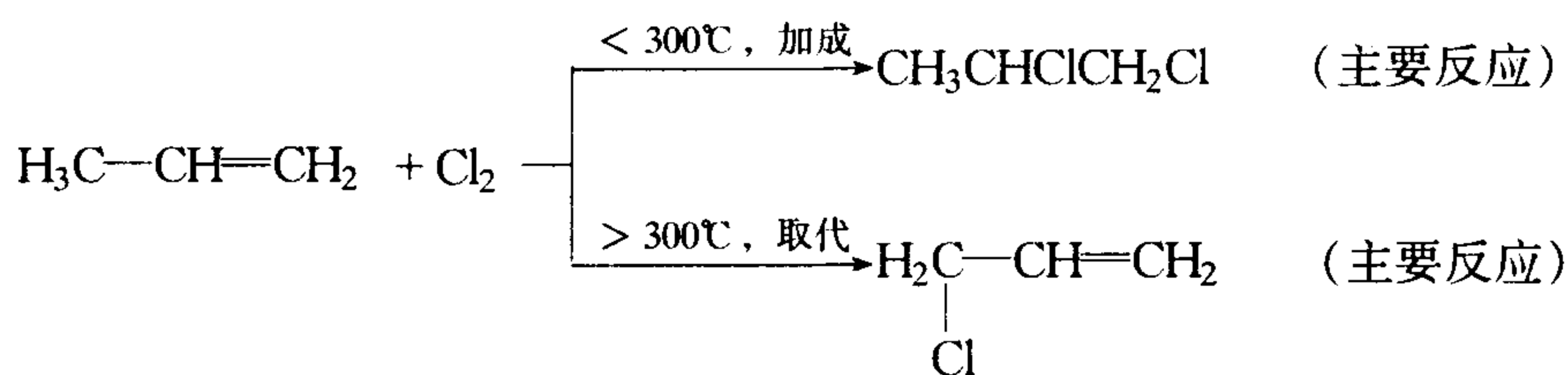


式中， $\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$ 表示高聚物的重复结构单元，称为链节； n 则表示链节数，称为聚合度。聚合反应在合成橡胶、塑料、纤维等三大高分子材料工业上具有十分重要的意义。

(四) α -氢原子的反应

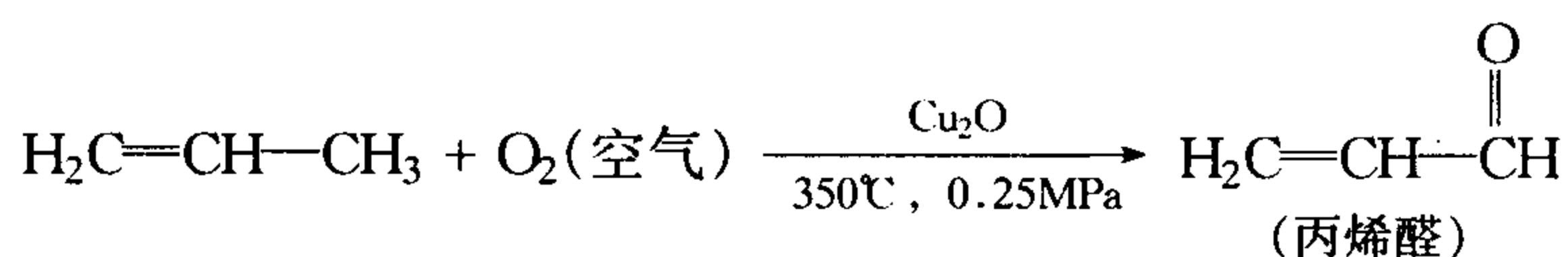
烯烃分子中的 α -氢原子因受双键的影响，表现出特殊的活泼性，容易发生取代反应和氧化反应。

丙烯($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)分子中含有乙烯基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)和甲基(CH_3-)，在一定条件下， $\text{C}=\text{C}$ 双键可以与氯加成， α -H可以被氯原子取代。因此，当丙烯与氯反应时，就会发生两个互相竞争的反应——加成与取代反应，生成两种不同的产物：



实验发现，温度越高，就越有利于取代反应。300℃以下，主要反应是加成反应；300℃以上，主要反应就变成了取代反应。当温度升高到500℃时，丙烯与氯的加成大大被抑制，可以得到较高产率的取代产物。工业上就是采用这个方法，使干燥的丙烯在500~530℃与氯反应来生产3-氯丙烯。

α-氢原子不仅易被卤素取代，也易被氧化。在不同的催化条件下，用空气或氧气做氧化剂，其氧化产物不同。如丙烯在下列条件下，可氧化生成丙烯醛：



这是工业上生产丙烯醛的主要方法。

在钼酸铈或磷钼酸铈的催化下，丙烯高温气相氧化生成丙烯酸。



这是工业上生产丙烯酸的一个方法。

第二节 二 烯 烃

分子中含有两个碳碳双键的不饱和烃，叫做二烯烃，也叫做双烯烃。由于它比烯烃多一个碳碳双键，故通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。又因分子中含有两个碳碳双键，因此最简单的二烯烃至少具有三个碳原子。当分子中含有多个碳碳双键时，叫做多烯烃，但以二烯烃最重要。

一、二烯烃的分类和命名

在二烯烃分子中，由于两个碳碳双键的相对位置不同，致使其性质也有差异。因此，通常根据二烯烃分子中两个碳碳双键相对位置的不同，将二烯烃分为三种类型。

(1) 累积双键二烯烃：分子中两个双键连接在同一个碳原子上的二烯烃，叫做累积双键二烯烃，如 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ （丙二烯）。

由于累积双键不稳定，容易发生异构化——双键位置改变，因此一般它很活泼，但也不容易制备。在石油裂解制备乙烯和丙烯等低级烯烃时，发现其中含有极少量的累积双键二烯烃，如丙二烯。

(2) 共轭双键二烯烃：分子中两个双键被一个单键隔开（也就是双键和单键相互交替）的二烯烃，叫做共轭双键二烯烃。如：



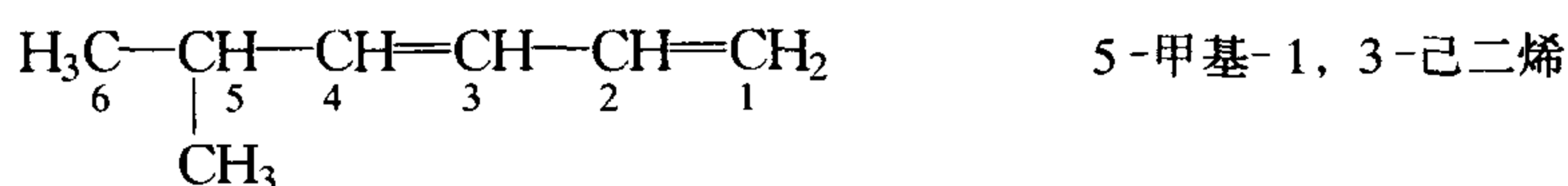
共轭二烯烃是二烯烃中最重要的一类，它在理论和应用方面都具有重要意义。本章只

讨论这一类化合物。

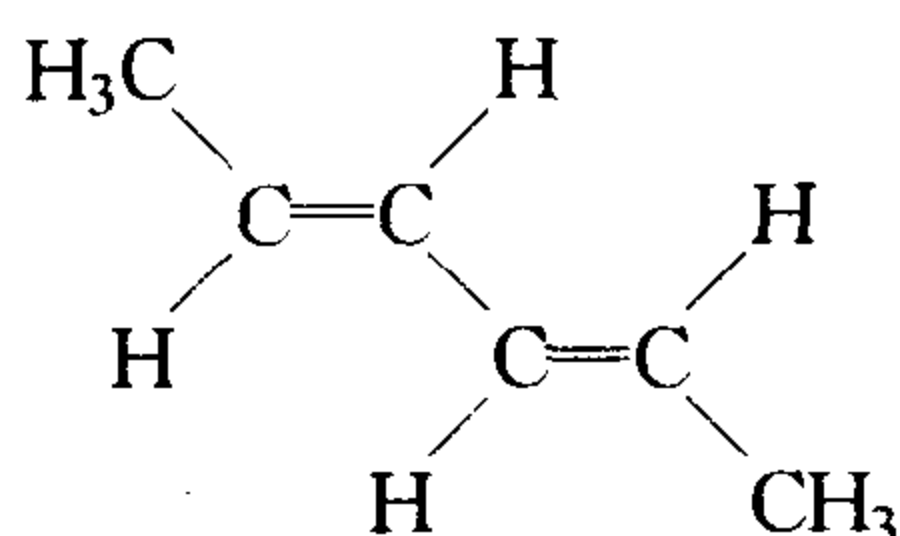
(3) 隔离双键二烯烃：分子中两个双键被两个或两个以上单键隔开的二烯烃，叫做隔离双键二烯烃，或孤立双键二烯烃。它具有 $\text{C}=\text{C}-(\text{C}-\text{C})_n-\text{C}=\text{C}$ ($n > 1$) 碳骨架，如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1, 5-己二烯)。

隔离双键二烯烃的性质与单烯烃相似，遇到这类化合物时，按单烯烃处理即可。

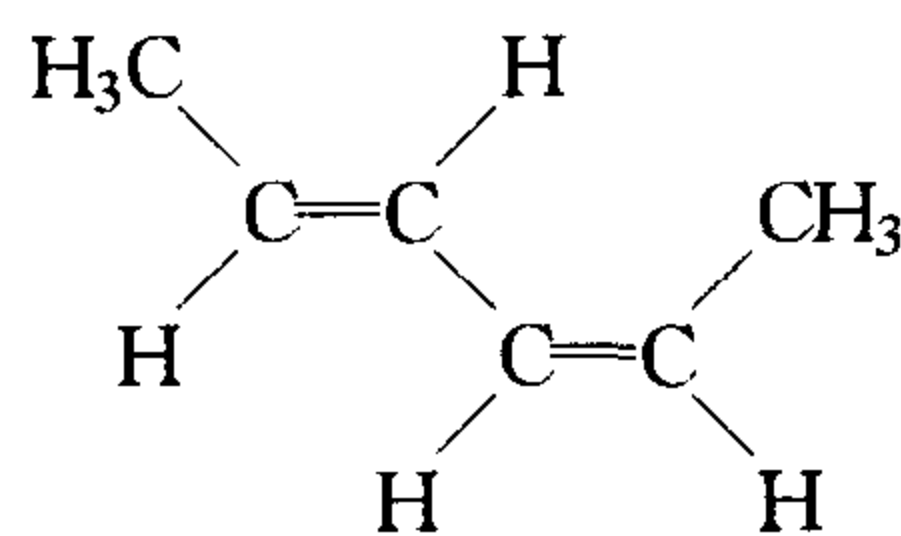
二烯烃的烯烃命名原则与烯烃的相似。不同之处是：①因分子中含有两个双键，故叫二烯，且两个双键都必须包括在主链内；②两个双键的位次都必须标明。例如：



若有顺反异构体，还需标明其构型。如：



反, 反-2, 4-己二烯
或(E, E)-2, 4-己二烯



顺, 反-2, 4-己二烯
或(Z, E)-2, 4-己二烯

二、1, 3-丁二烯的结构和共轭效应

最简单、最重要的共轭二烯烃是1, 3-丁二烯。

1. 1, 3-丁二烯的结构

根据近代物理方法测得，1, 3-丁二烯分子中 $\text{C}=\text{C}$ 双键键长为 0.137nm，比乙烯分子中 $\text{C}=\text{C}$ 双键键长 0.134nm 长；而 $\text{C}-\text{C}$ 单键键长是 0.148nm，比乙烷中单键键长 0.154nm 短。这一结构特点表明 1, 3-丁二烯分子中键趋向于平均化，与一般的单键和双键有所不同。

按照杂化轨道理论，在 1, 3-丁二烯分子中，所有碳原子都是 sp^2 杂化，它们彼此各以 sp^2 杂化轨道相互重叠，形成 $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$ 的 σ 键，其余的 C_{sp^2} 杂化轨道则分别与氢原子的 $1s$ 轨道相互重叠，形成 $\text{C}_{sp^2}-\text{H}_{1s}$ 的 σ 键。由于 sp^2 杂化轨道是平面公布的，所以 3 个 $\text{C}-\text{C}\sigma$ 键和 6 个 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键都处在同一平面内，键角都接近 120° 。每个碳原子余下的一个 p 轨道则相互平行的在侧面相互交盖，形成了一个离域的 π 键，并垂直于 σ 键所在的平面，如图 3-5 所示。

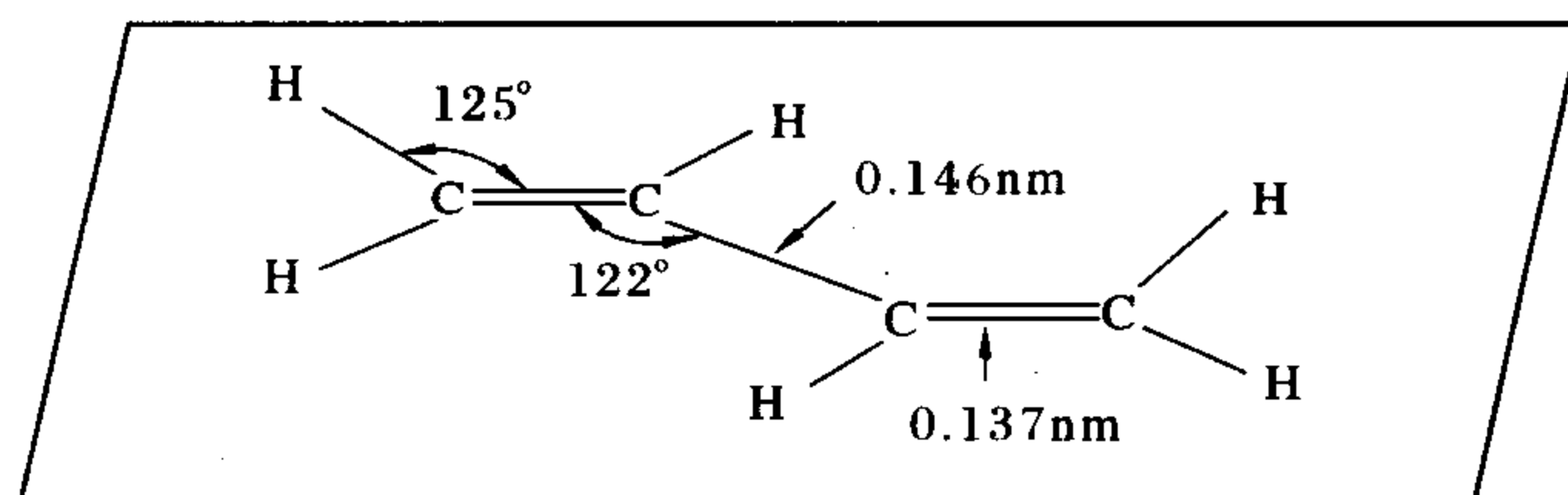


图 3-4 1, 3-丁二烯分子中的键长和键角



图 3-5 1, 3-丁二烯分子中 π 键的构成

2. 共轭效应

1, 3-丁二烯分子中的 π 电子的运动与乙烯分子中 π 电子的运动不同, 乙烯分子中的 π 电子的运动局限于两个碳原子之间, 通常把这种 π 电子在局部区域运动称为 π 电子定域, 而 1, 3-丁二烯分子中的 π 电子不是局限于某两个碳原子, 而是扩展到更大范围里运动, 称为 π 电子离域, 所以 1, 3-丁二烯分子中的大 π 键又叫离域键, 这是共轭二烯烃在结构上具有的特点, 由于共轭二烯烃分子中 π 电子离域的结果, 使体系能量降低。这就说明了 1, 3-丁二烯键长趋向平均化, 加氢反应时放出的能量少。

1, 3-丁二烯分子具有共轭双键结构的共轭体系, 也称为 π, π -共轭体系。在 π, π -共轭体系中, 由于 π 电子的离域, 引起电子云密度平均化, 如键长平均化、体系能量的降低等, 这种现象称为共轭效应, 又称离域效应, 这里也可称 π, π -共轭效应。

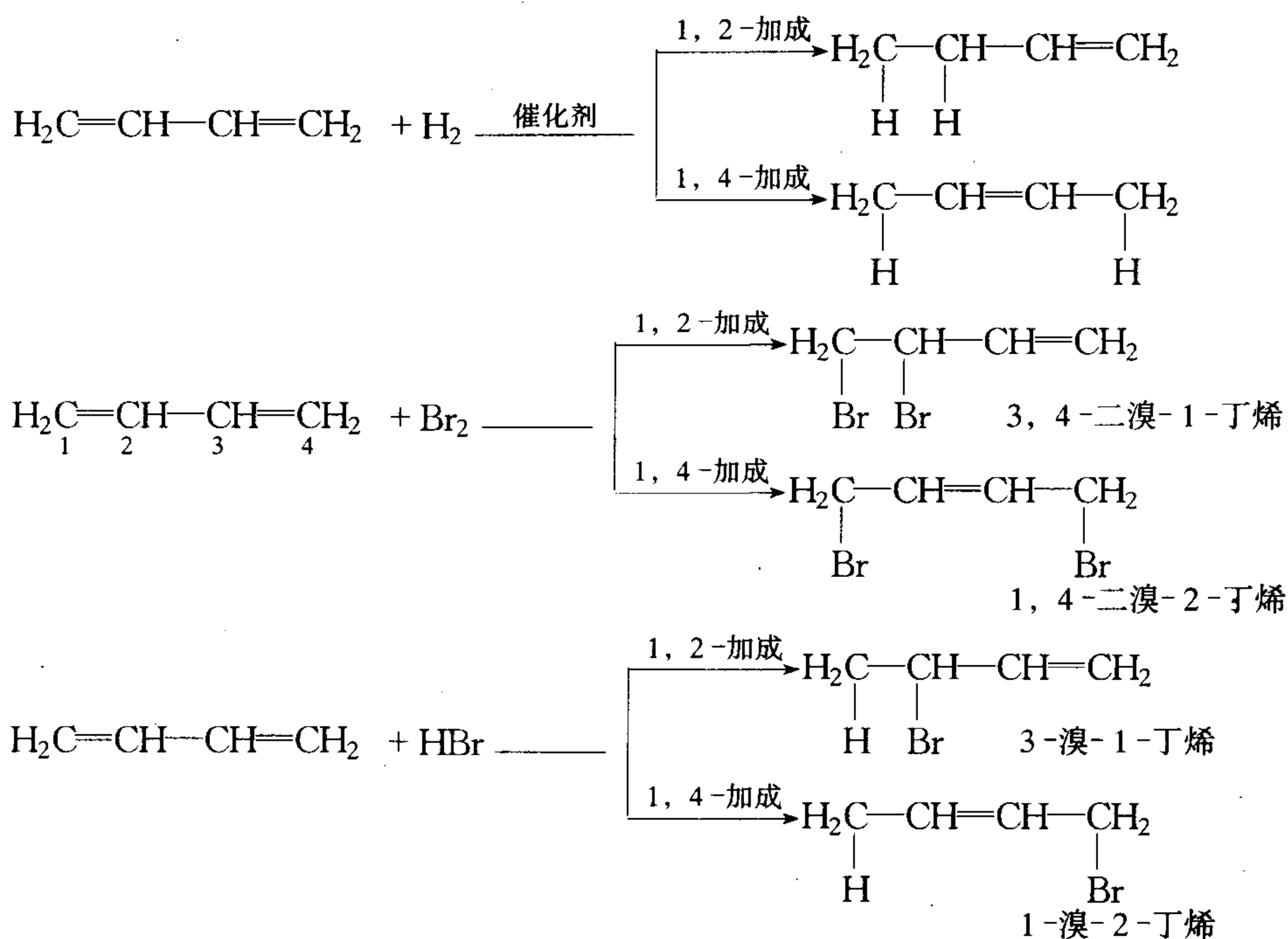
应当指出, π 电子的离域或共轭效应产生的先决条件是: 组成共轭体系的 sp^2 杂化碳原子均在同一平面内, 只有这样, p 轨道的对称轴才能相互平行, 从而在侧面发生重叠, 形成 π 电子的离域。

三、共轭二烯烃的化学性质

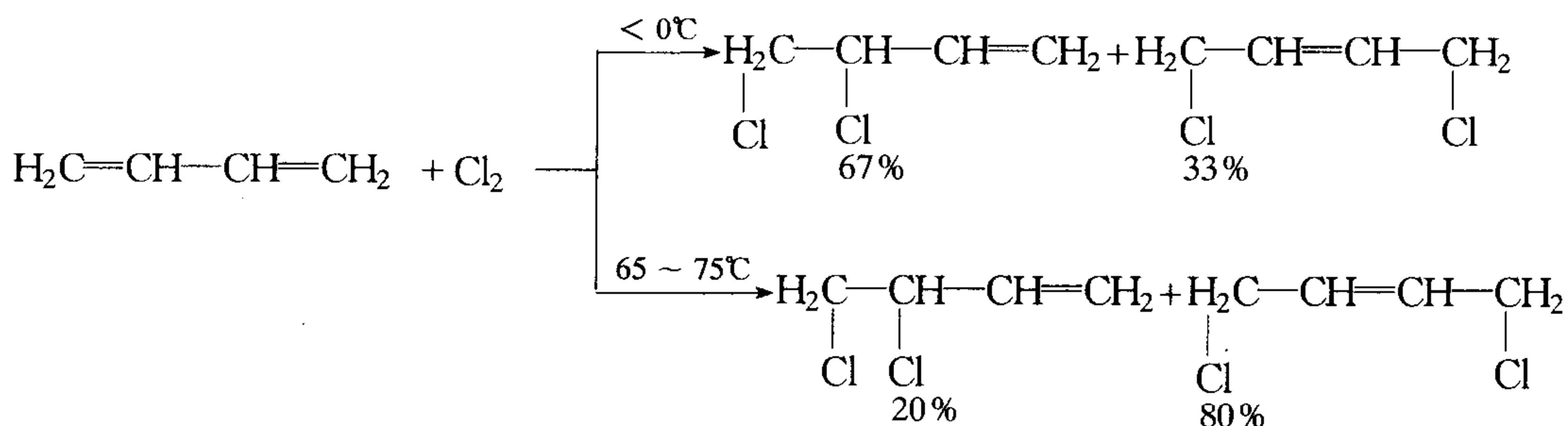
共轭二烯烃分子中含有 $C=C-C=C$ 共轭 π 键。与烯烃的 $C=C$ 相似, $C=C-C=C$ 共轭 π 键的化学性质主要是可进行加成和聚合反应。现以 1, 3-丁二烯为例, 讲述共轭二烯烃的化学性质。

(一) 加成反应(1, 2-加成和 1, 4-加成)

共轭二烯烃和烯烃一样也可以和氢气、卤素、卤化氢等试剂进行加成反应, 但又与烯烃不同, 由于共轭二烯烃有两个双键, 当它与这些分子试剂加成时, 将生成两种不同产物。如:

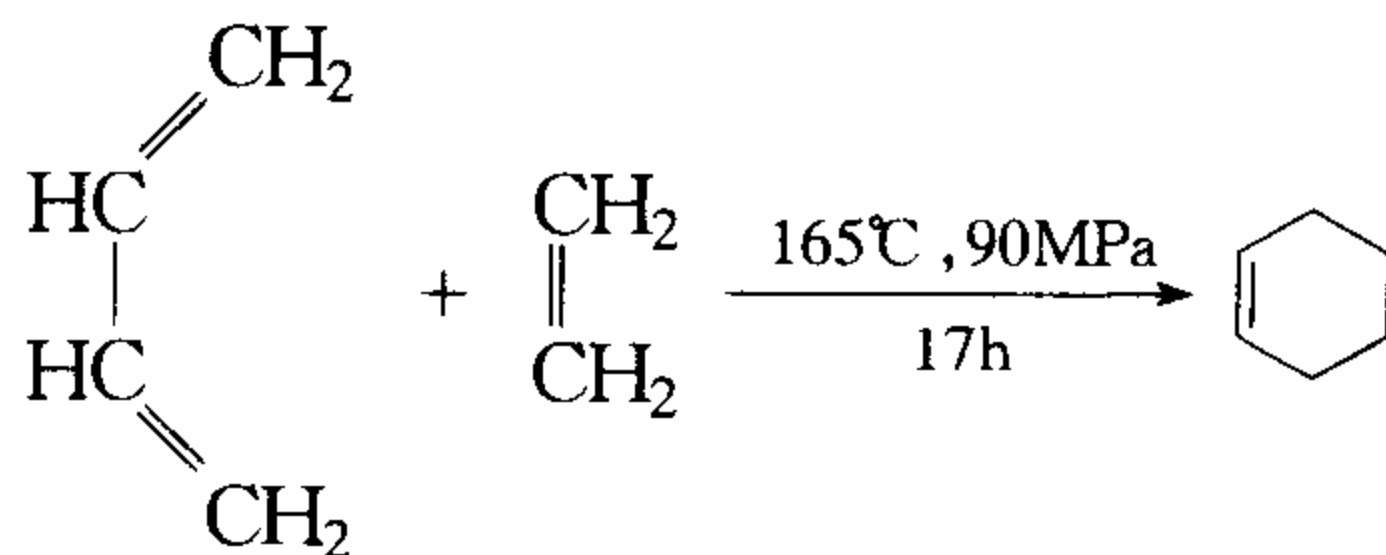


由以上可以看出，共轭二烯烃可以进行1,2-加成，也可以进行1,4-加成，但究竟是以1,2-加成为主还是以1,4-加成为主，则取决于反应物的结构、试剂的性质、产物的稳定性以及反应条件，如温度、催化剂和溶剂的性质等。如极性较大的溶剂有利于活性中间体电荷的分散，产物以1,4-加成物为主；而在非极性溶剂中则以1,2-加成物为主。在一般情况下，由于1,4-加成产物比较稳定，故以1,4-加成产物为主；然而在低温下，一般以1,2-加成产物为主。而在较高温度或使用催化剂时，则以1,4-加成产物为主。例如：

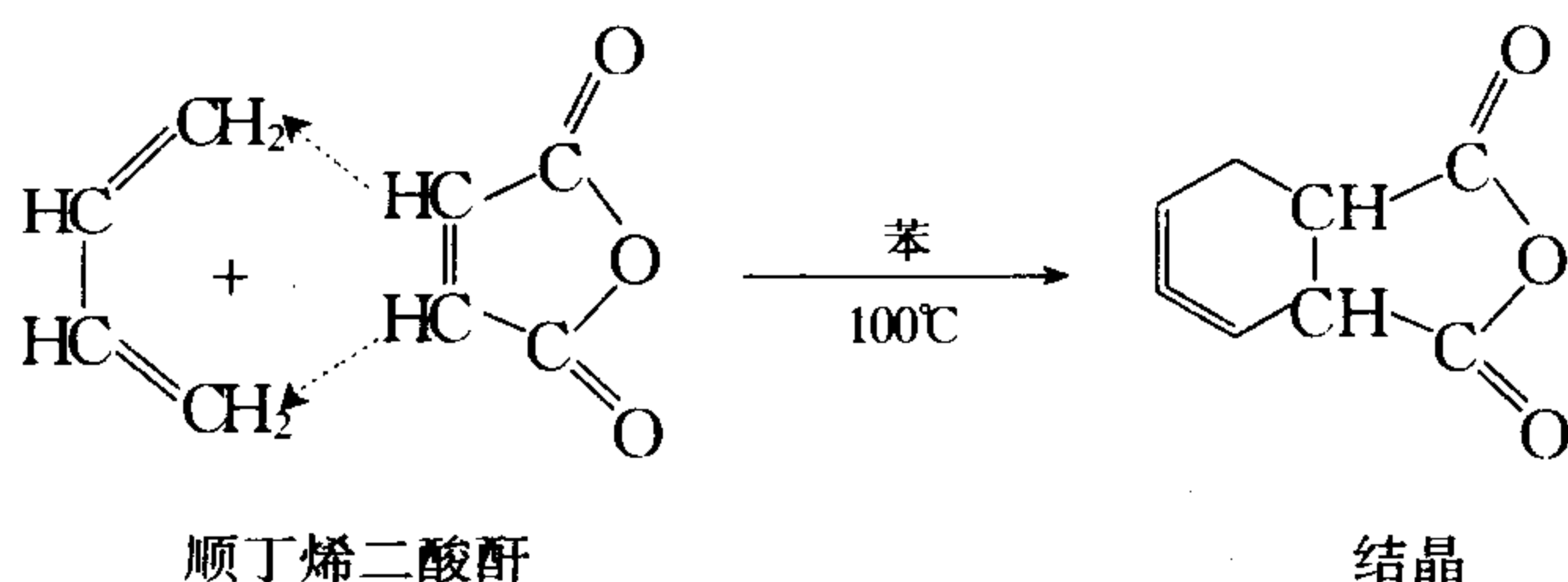


(二) 狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应

共轭二烯烃在加热条件下能与含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键的化合物发生1,4-加成反应，生成环状化合物。这类反应称为狄尔斯-阿尔德反应，也称双烯合成反应。如：



通常把共轭二烯烃及其衍生物称为双烯体，把含有 $C=C$ 双键或 $C\equiv C$ 叁键的不饱和化合物叫做亲双烯体。在亲双烯体的 $C=C$ 双键或 $C\equiv C$ 叁键碳原子上，如果带有强的拉电子基团(如羰基)，反应则较易进行。如：

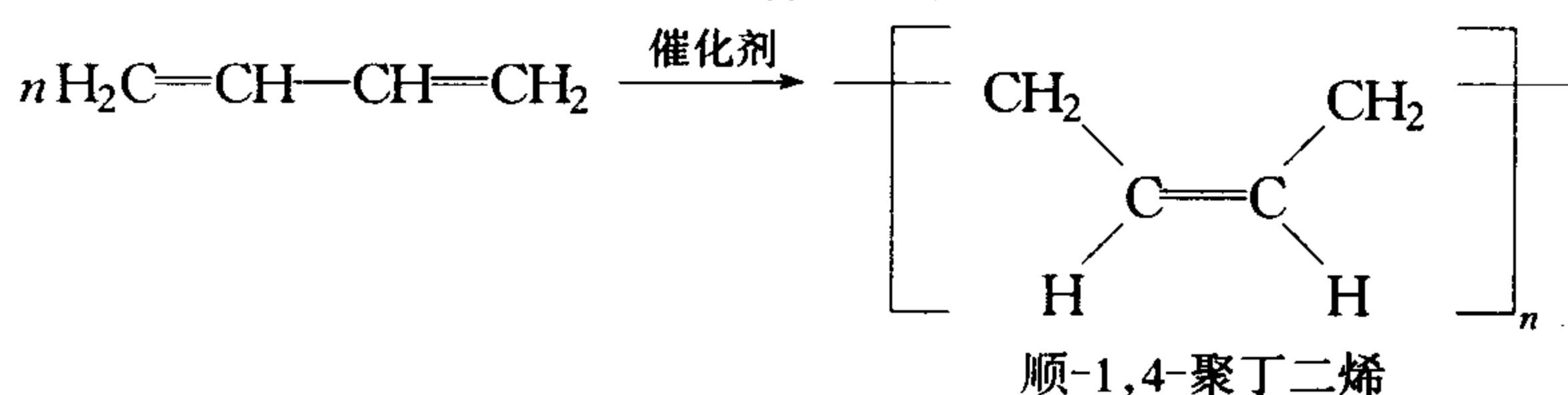


狄尔斯-阿尔德反应是共轭二烯烃的一个特征反应。它既不是离子反应，也不是自由基反应，而是协同反应。其反应特征是：新键的生成和旧键的断裂是同时发生并协同进行的，不需要催化剂，一般只要求在光或热的作用下就可发生反应。上述反应可以用来制备六元环的环状化合物。

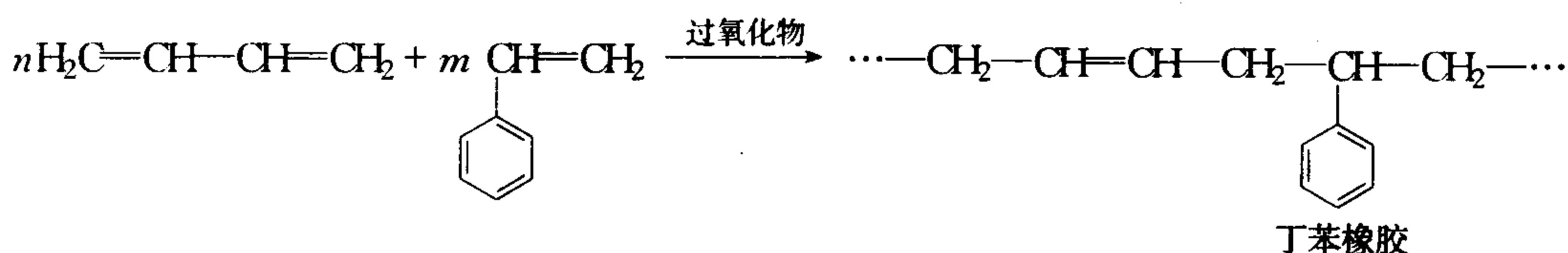
(三) 聚合反应

共轭二烯烃比烯烃容易发生聚合反应生成高分子化合物。与加成反应相似，既可发生 1, 2-加成聚合，也可发生 1, 4-加成聚合，甚至一分子发生 1, 2-加成聚合，另一分子发生 1, 4-加成聚合，生成各种加成聚合的混合物。但当反应物、反应条件和催化剂等不不同时，产物组成也不同。

1, 3-丁二烯在金属钠催化下，聚合成聚丁二烯。这种聚合物具有橡胶的性能，它是最早发明的一种合成橡胶，又称丁钠橡胶。但早期的丁钠橡胶是各种加成方式聚合的混合物，其性能并不理想。近年来，随着催化剂和聚合反应研究的发展，工业上使用了齐格勒-纳塔催化剂。在一定条件下，使用齐格勒-纳塔催化剂，1, 3-丁二烯基本上按 1, 4-加成聚合，生成顺 1, 4-聚丁二烯，也称顺丁橡胶。如：



另外，共轭二烯烃还可以与其它含有双键的化合物进行共聚生成共聚物，例如：



共轭二烯烃的聚合反应是工业上生产橡胶的基本反应，其中 1, 3-丁二烯和 2-甲基-1, 3-丁二烯的聚合物和共聚物是重要的合成橡胶，在工业、国防和生活等领域发挥着重要作用。

四、1, 3-丁二烯的制备

1, 3-丁二烯是无色微带有香味的可燃气体，沸点 -4.4°C ，在空气中的爆炸范围是

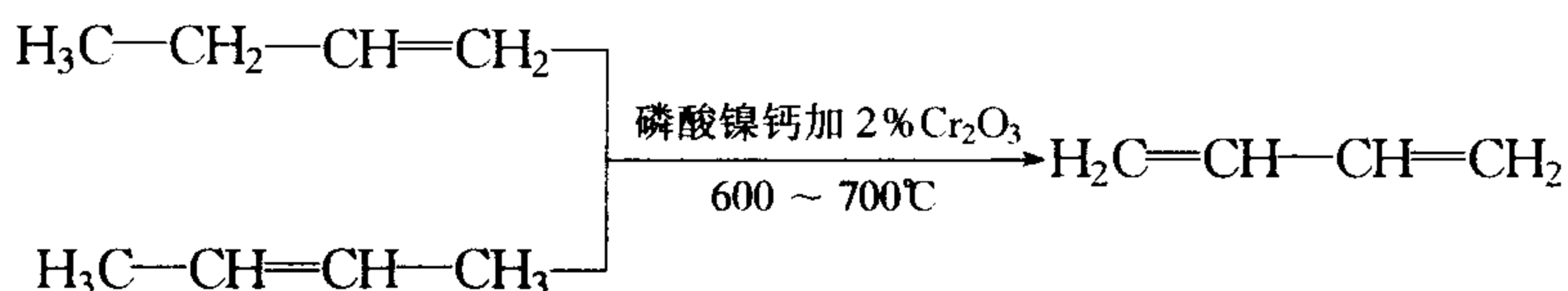
2.0%~11.5%(体积分数), 不溶于水, 易溶于汽油、苯等有机溶剂。由于它在合成橡胶工业中的特殊地位, 人们一直在研究它的大规模制备方法, 从乙醇为原料到现在以石油裂解气为原料一直在不断更新它的合成方法。实验室和工业上生产 1, 3-丁二烯的主要方法有:

(一) 从石油裂解气中分离

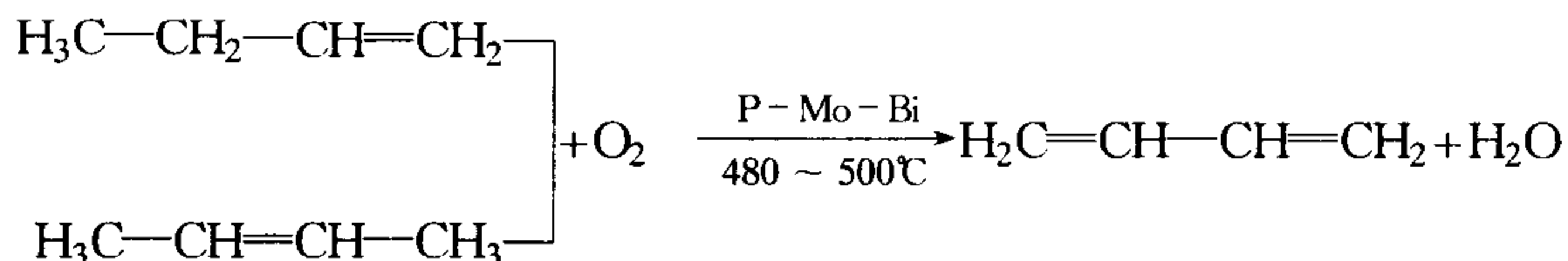
将含有 1, 3-丁二烯的石油裂解气的 C_4 馏分, 在 $-5 \sim -10^\circ\text{C}$ 的温度及一定的压力下, 通入到醋酸铜氨溶液中, 1, 3-丁二烯与醋酸铜形成溶于醋酸铜氨溶液的络合物 $C_4H_6 \cdot 2(CH_3COO)_2Cu$, 将溶液加热到 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ 时, 络合物又分解为 1, 3-丁二烯和醋酸铜, 收率在 98% 以上。从石油裂解气的 C_4 馏分提取 1, 3-丁二烯常用的溶剂有 N, N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、乙腈、二甲基亚砷、糠醛和醋酸铜氨溶液等。

(二) 丁烷或丁烯脱氢

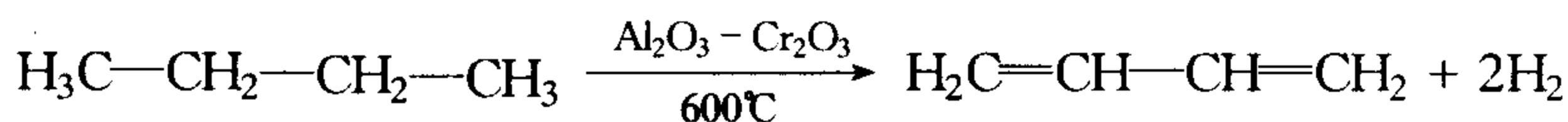
将丁烷和 1-丁烯、2-丁烯进行催化脱氢, 可以转化成 1, 3-丁二烯。例如, 在磷酸镍钙-氧化铬的催化下, 在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 温度下, 丁烯可以脱氢转化为丁二烯。



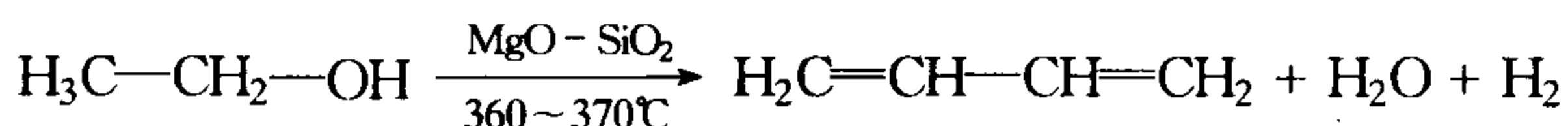
在 500°C 的温度下氧化脱氢, 虽然产物中损失了氢气, 但可以节省能源。



以丁烷为原料催化脱氢, 同样可得到 1, 3-丁二烯。



实验室中常用乙醇脱水、脱氢制备 1, 3-丁二烯, 反应式如下:



第三节 炔 烃

炔烃是含有碳碳叁键($\text{C}\equiv\text{C}$)的开链不饱和烃, 碳碳叁键是炔烃的官能团。炔烃比含相同碳原子数的烯烃少两个氢原子, 其通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, 与碳原子数相同的开链二烯烃的通式相同。因此, 碳原子数相同的炔烃和二烯烃互为官能团不同的同分异构体。炔烃本身还由于碳链的异构和叁键位次不同, 而产生同分异构现象。乙炔、丙炔都没有同分异构体。从含 4 个碳以上的炔烃开始, 才有碳链异构和叁键位次不同而产生的异构体。碳原子数目越多, 同分异构体也越多。

一、炔烃的结构

乙炔是最简单和最重要的炔烃, 下面以乙炔为例讨论炔烃中碳碳叁键的结构。通过近

代物理方法的测定，乙炔分子中的4个原子都在同一直线上。

杂化轨道理论认为：在乙炔分子中，两个碳原子采用 sp 杂化方式，即一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道杂化，组成两个等价的 sp 杂化轨道， sp 杂化轨道的形状与 sp^3 、 sp^2 杂化轨道相似，但其对称轴在一条直线上，夹角为 180° ，故 sp 杂化又称为直线型杂化，如图 3-6 所示。

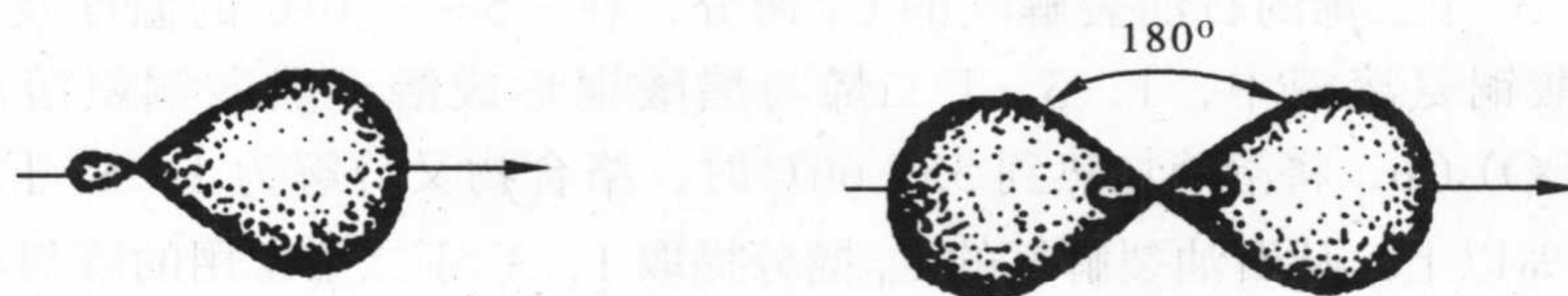


图 3-6 碳原子的 sp 杂化轨道

两个以 sp 杂化的碳原子，各以一个杂化轨道相互结合形成碳碳 σ 键，同时，各自以另外一个 sp 杂化轨道与氢原子的 s 轨道相互重叠形成碳氢 σ 键，3 个 σ 键的键轴在一条直线上，所以乙炔分子为直线型分子，如图 3-7 所示。

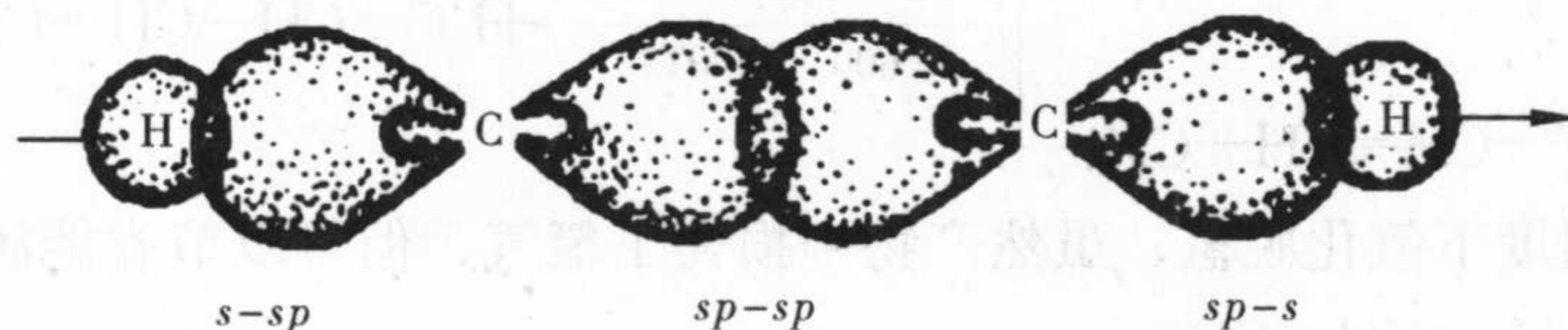


图 3-7 乙炔分子的 σ 键

此外，每个碳原子还有两个未参与杂化而又互相垂直的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道，它们两两侧面重叠，形成两个相互垂直的 π 键，这两个 π 键的电子云围绕 σ 键形成一个圆筒形，如图 3-8 所示。

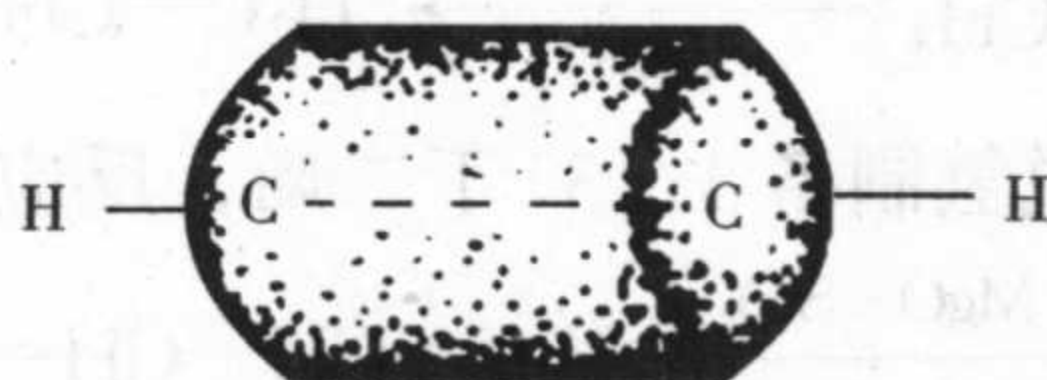
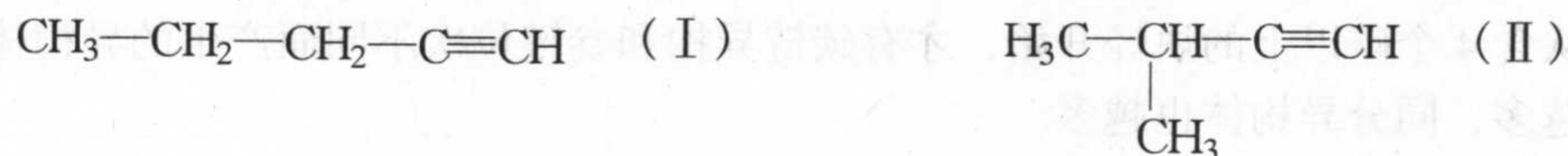


图 3-8 乙炔分子中 π 电子云形状

乙炔分子中的 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 是由一个 σ 键和两个 π 键组成的。由于两碳原子间有两个 π 键，所以两碳原子间电子云密度较大。因此，碳原子间距离更近，键更短。碳碳单键键长为 0.154nm ，碳碳双键为 0.134nm ，而碳碳叁键为 0.120nm 。

二、炔烃的结构异构与命名

炔烃具有结构异构，例如：



其中 (I) 与 (II)、(III) 与 (II) 互为碳链异构，(I) 与 (III) 互为官能团位置异构。炔烃

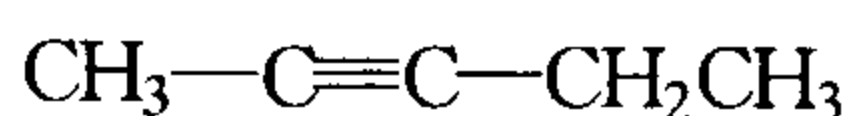
与烯烃不同，没有顺反异构现象，这是由碳碳叁键的结构特点决定的。

炔烃的命名法与烯烃相似。

(1) 衍生命名法。这种命名法以乙炔为母体，把其它炔烃看作乙炔的烃基衍生物。但只适应简单的炔烃。如：

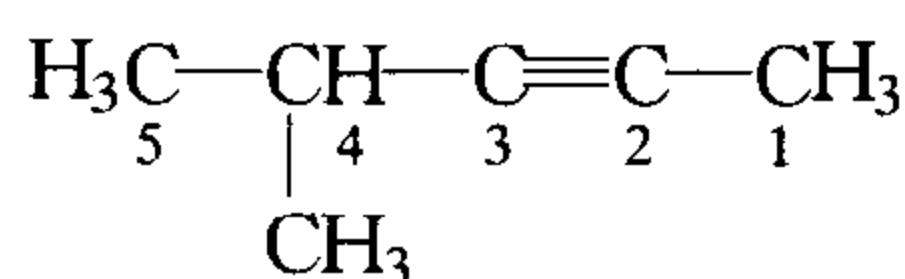


二甲基乙炔

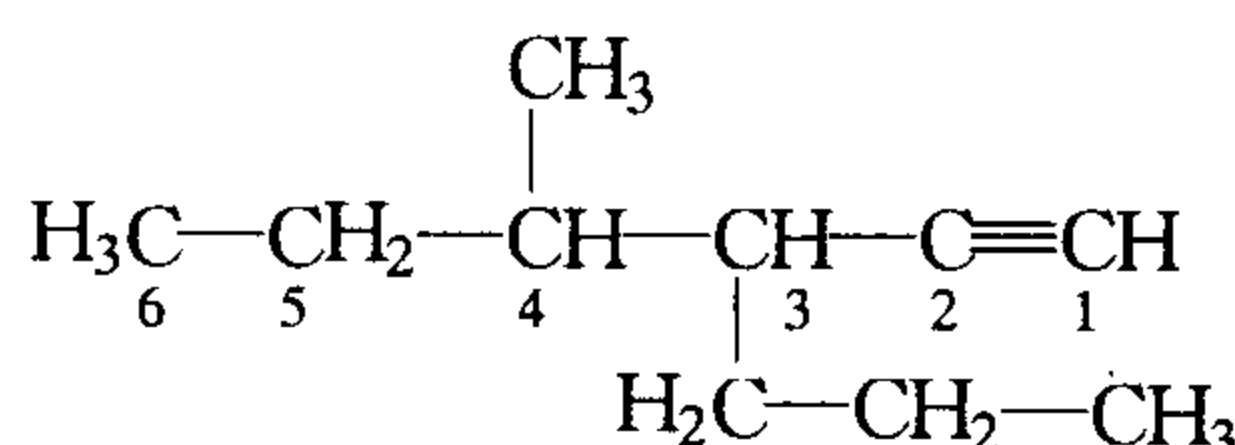


甲基乙基乙炔

(2) 系统命名法。炔烃的系统命名法原则与烯烃相似，即必须选择含碳碳叁键的最长碳链作主链，编号应从靠近叁键的一端开始，在母体名称前必须标出叁键的位置，并以炔字作词尾。如：



4-甲基-2-戊炔(不是2-甲基-3-戊炔)



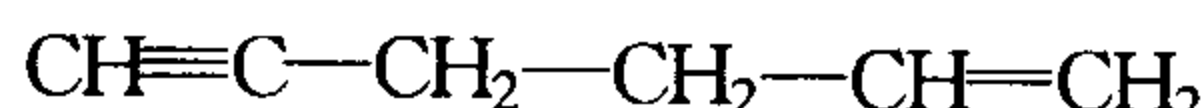
4-甲基-3-正丙基-1-己炔

分子中同时含有碳碳双键和碳碳叁键时，以炔烃命名，称为某烯炔。应选含双键和叁键的最长碳链作主链；编号在保证双键和叁键位次之和最小的前提下，使双键的位次尽量小；主链的碳原子数写在“烯”字前面。如：



3-己烯-1-炔

(不是3-己烯-5-炔)



1-己烯-5-炔

(不是5-己烯-1-炔)

三、炔烃的物理性质

炔烃的物理性质与烯烃相似，常温常压下 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 为气体， $\text{C}_5\sim\text{C}_{15}$ 为液体， C_{15} 以上为固体。炔烃的熔点和沸点随相对分子质量增加而升高，而且比相应的烯烃要高，其原因是因为炔烃为直线形分子，分子狭小、细长，可以彼此结合更紧密，分子间的范德华力更强些，炔烃分子的密度也随相对分子质量增加而增大，且比相应烯烃要高。炔烃分子极性极弱，难溶于水，易溶于丙酮、石油醚和苯等有机溶剂。几种炔烃的物理常数见表3-2。

表3-2 炔烃的物理常数

名称	分子式	熔点/℃	沸点/℃	密度(20℃)/(g·cm ⁻³)
乙炔	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	-82	-75	0.168(沸点)
丙炔	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-101.5	-23.3	0.671(沸点)
1-丁炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-122.5	8.5	0.668(沸点)
1-戊炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-98	39.7	0.695
2-戊炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-101	55.5	0.7127(17.5℃)
3-甲基-1-丁炔	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CH}$	-89.7	28~29(75mm)	0.685
1-己炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-124	71.4	0.719
1-庚炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$	-80.9	99.8	0.733
1-十八碳炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{C}\equiv\text{CH}$	22.5		0.8696(0℃)

四、炔烃的化学性质

炔烃与烯烃分子结构类似，都含有 π 键，所以其化学性质也相似，可发生加成、氧化、聚合等反应。但炔烃分子中 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键长更短， sp 成分中 s 所占的比例增大，即核对 π 电子云束缚牢固，所以 π 电子云流动性比烯键小，故 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 活性不如 $-\text{C}=\text{C}-$ 。此外，由于 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 所显示出的极性等原因，炔烃还可发生一些特有的反应。

(一) 加成反应

1. 催化氢化

炔烃催化加氢可以生成相应的烯烃或烷烃。



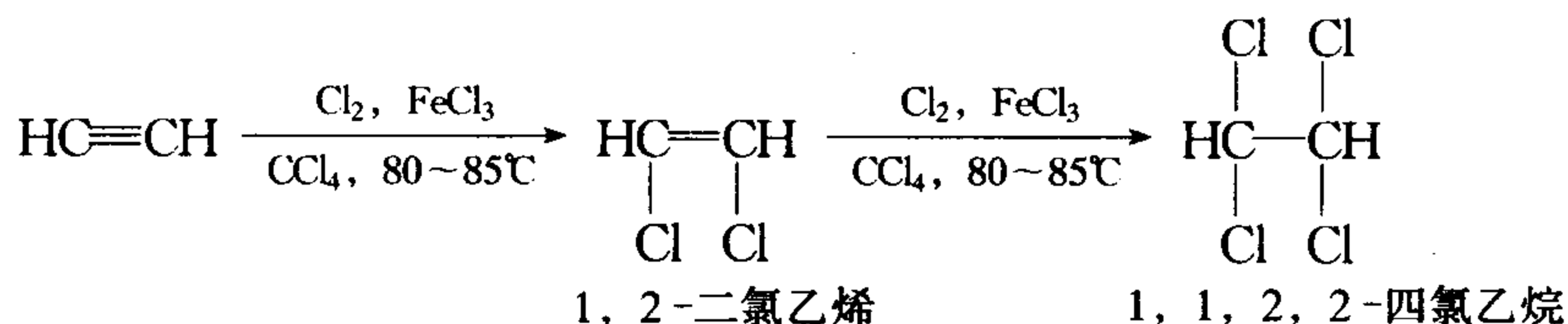
选用活性强的催化剂，如 Pt、Pd、Ni 等，催化加氢反应难以停留在烯烃阶段，产物为烷烃。如果选用活性适当的催化剂，如用醋酸铅处理过的附在碳酸钙上的钯做催化剂，也称林德拉(Lindlar)催化剂，可以使炔烃加氢生成烯烃。使用这类钝化了的催化剂，可以较容易地控制碳碳叁键的催化加氢停止在 $\text{C}=\text{C}$ 双键上，而不再反应下去。

这种部分催化加氢，在石油化工中得到实际应用。例如，高分子合成工业中所需要的高纯度乙烯是从裂解气中获得的，其中混有少量的炔烃，就是用这个方法将它除去的。

炔烃比烯烃容易催化加氢。因为催化加氢是靠催化剂的吸附作用得以活化的，炔烃叁键呈直线型，较烯烃容易被吸附，当某烃分子中同时含有碳碳双键和叁键时，催化加氢首先发生在叁键上。

2. 加卤素

炔烃与烯烃相似，能与卤素发生亲电加成反应。炔烃与氯气加成，先生成二氯化物，在氯气过量的情况下，可得到四氯化物。反应一般在液相中进行，常用四氯化碳做溶剂，有时加入一些无水氯化铁。如：

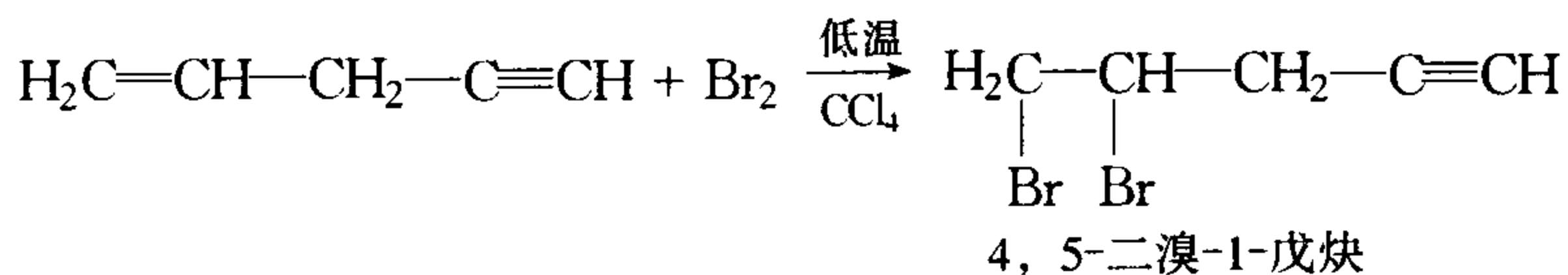


这是工业上制备四氯乙烷的方法。

炔烃与溴的四氯化碳溶液反应，可使溴褪色。这是鉴别炔烃的方法之一。

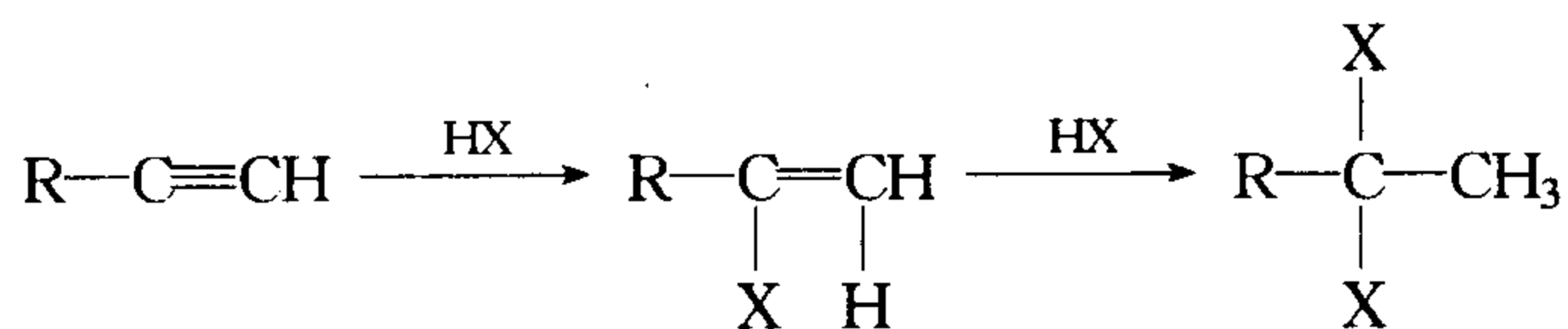
炔烃的亲电加成较烯烃难，主要原因是炔烃叁键的碳原子是 sp 杂化， sp 杂化轨道中含 $1/2s$ 成分，比双键碳原子的 sp^2 杂化轨道含的 s 成分多。含 s 成分愈多，意味着电子云更靠近碳原子核，即电负性愈大，吸引 π 电子的能力也愈强， π 键不易极化。另外，还可以从加成反应生成的正碳离子活性中间体的稳定性来解释，炔烃生成的正碳离子

$\text{H}-\overset{+}{\text{C}}=\text{CHCl}$ 不如烯烃生成的正碳离子 $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}_2\text{Cl}$ 稳定，所以炔烃较烯烃的亲电加成难。当分子内同时存在双键和叁键时，双键首先与溴加成，在溴不过量的情况下，只有双键加成而叁键保留。如：

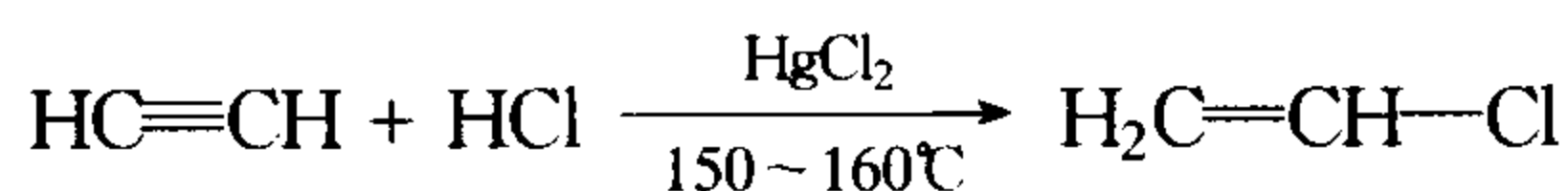


3. 加卤化氢

炔烃与卤化氢的加成反应比与卤素加成反应难，当有催化剂存在时，则较容易。加成过程分两步进行。不对称炔烃与卤化氢的加成反应也符合马尔科夫尼科夫加成规律，最后所得到的产物是同碳二卤代烷。



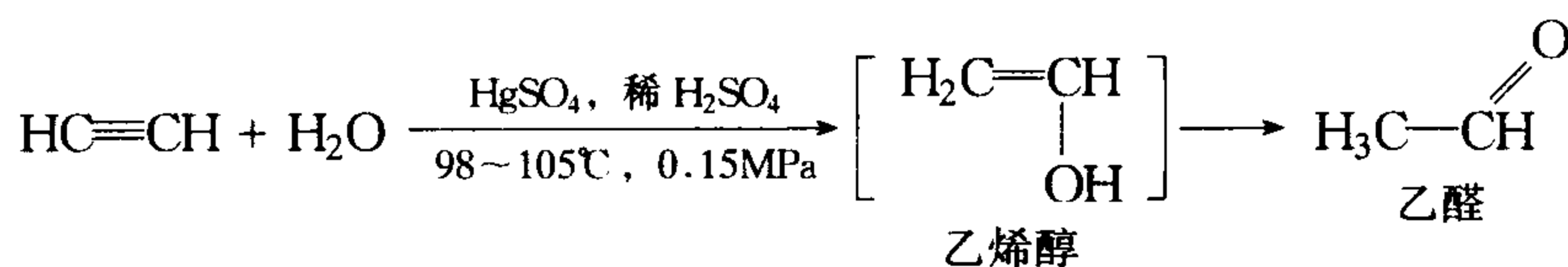
反应也可以控制在一分子加成阶段。例如，工业上用氯化汞或氯化亚铜做催化剂，温度控制在 150~160℃ 下制备氯乙烯，作为生产聚氯乙烯的原料。



卤化氢的活泼性：HI > HBr > HCl。

4. 加水

一般情况下，乙炔与水不发生反应。但在催化剂(如硫酸汞的稀硫酸溶液)作用下，也能与水进行加成反应生成乙醛。



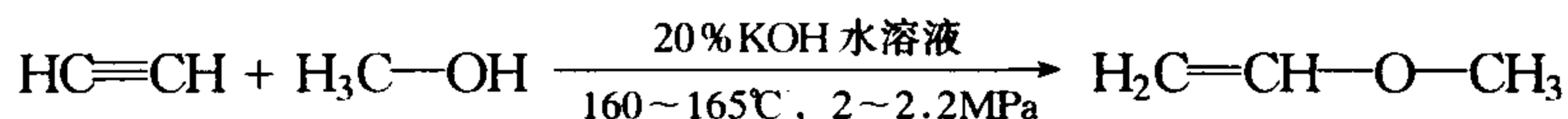
反应中先生成乙烯醇，但乙烯醇不稳定，立刻进行分子内重排，羟基上的氢原子转移到另一个双键碳原子上，碳氧之间变成碳氧双键形成乙醛。

工业上利用这个反应来生产乙醛，但由于汞和汞盐类的毒性较大，影响健康并严重污染环境，现已有采用铜、锌等非汞催化剂来代替汞盐类。

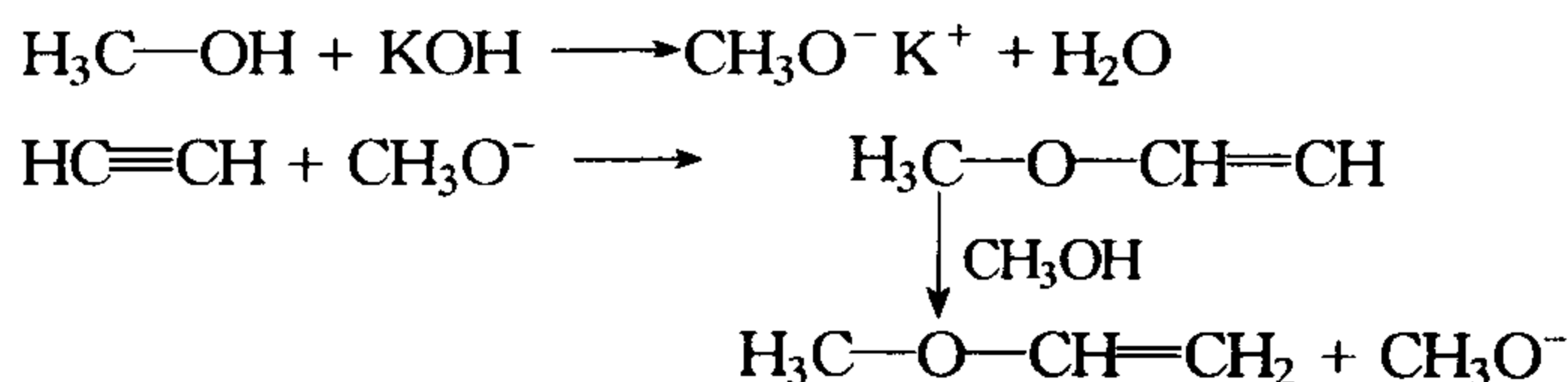
其他不对称炔烃与水进行加成反应时，反应按马尔科夫尼科夫规则进行。

5. 加醇

在碱的催化下，乙炔与醇加成生成乙烯基醚。如：



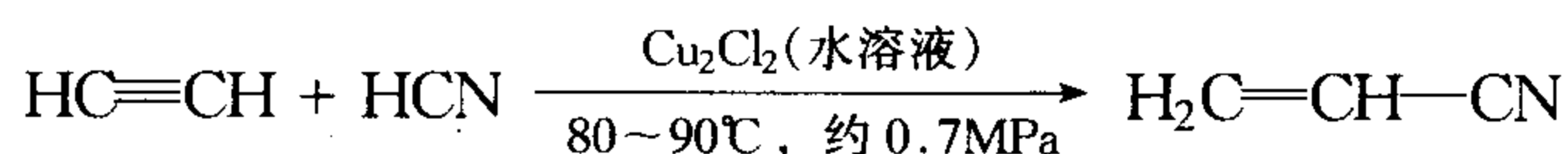
在碱催化下，C≡C 叁键与醇的加成不是亲电加成，而是亲核加成。因炔烃在碱溶液中和醇加成时，是 CH₃O⁻ 首先进攻炔烃，生成碳负离子。



甲基乙烯基醚经聚合生成高聚物，可做涂料、胶粘剂等。

6. 加氢氰酸

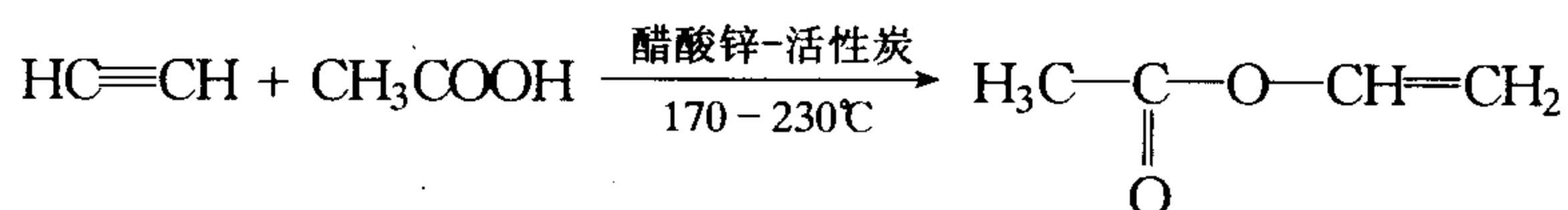
乙炔在催化剂 Cu_2Cl_2 作用下, 在 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 温度下与氢氰酸进行加成反应, 生成丙烯腈。



这是工业上早期生产丙烯腈的方法之一, 目前已被丙烯氨氧化法所取代。丙烯腈是合成人造羊毛的原料。

7. 加羧酸

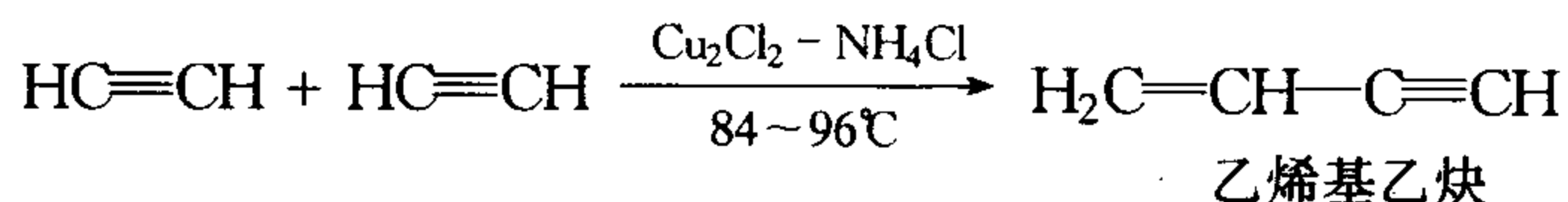
在醋酸锌-活性炭的催化下, 气相, $170\sim 230^\circ\text{C}$, 乙炔可与醋酸加成生成醋酸乙烯酯。如:



这是工业上生产醋酸乙烯酯的一种方法。醋酸乙烯酯是生成聚乙烯醇与合成纤维维尼纶的主要原料。

(二) 聚合反应

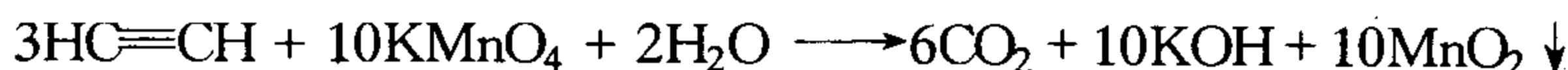
乙炔在不同的催化剂和不同的反应条件下, 可以聚合成不同的产物。例如乙炔通入含有少量盐酸的氯化亚铜-氯化铵的水溶液中, 于 $84\sim 96^\circ\text{C}$ 温度下, 两分子乙炔聚合生成乙烯基乙炔。



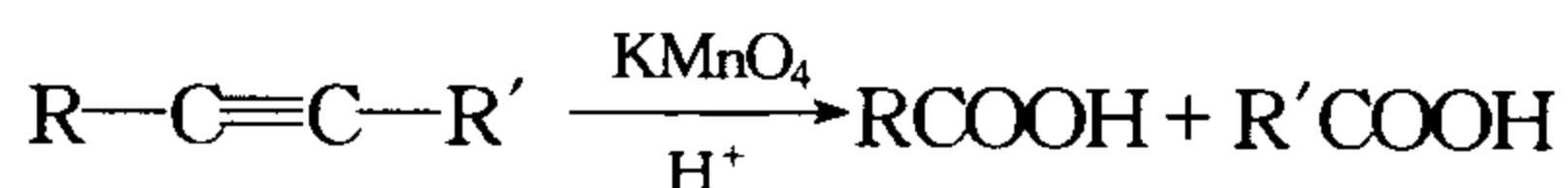
乙炔基乙炔是合成橡胶的重要原料。

(三) 氧化反应

碳碳叁键也可以进行氧化反应。将乙炔通入高锰酸钾的水溶液, 则高锰酸钾被还原为棕褐色的二氧化锰沉淀, 原来的紫色消失, 并使碳碳叁键断裂, 生成二氧化碳和水。



其它非末端炔烃被高锰酸钾氧化, 则可生成相应的羧酸。

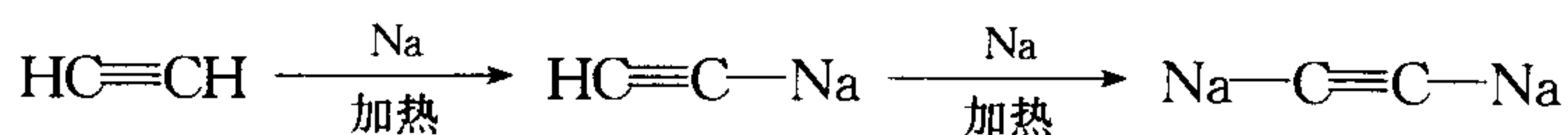


这个反应可用来检验分子中是否有碳碳叁键存在, 并可从所得产物的结构来确定分子中叁键的位次, 以及原来炔烃的结构。

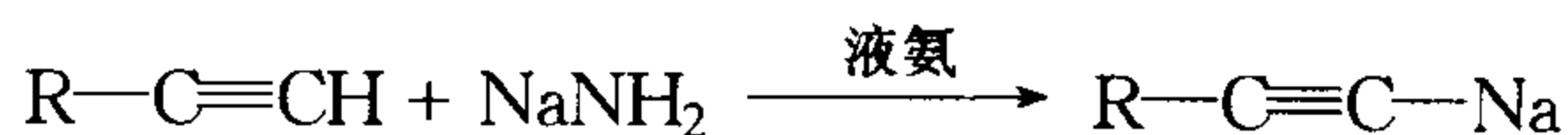
(四) 炔氢的反应

与炔烃叁键上的碳原子直接相连的氢叫做炔氢, 因 sp 杂化的碳原子表现出较大的电负性, 从而使炔氢显示一定的弱酸性, 可以与强碱、碱金属或某些重金属离子反应生成金属炔化物。

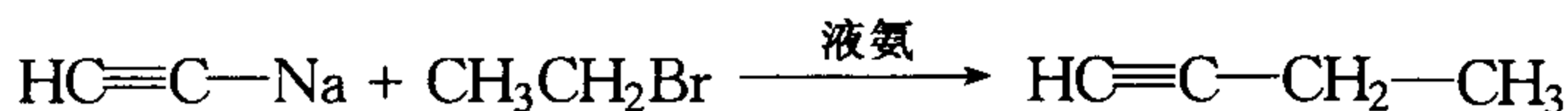
乙炔通过加热熔融的金属钠时, 就可以得到乙炔钠和乙炔二钠:



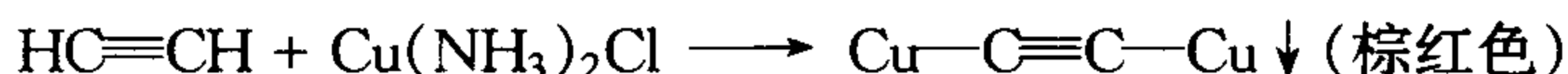
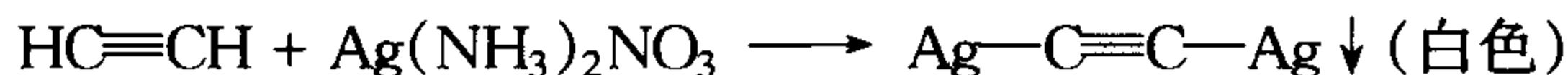
乙炔的一烷基取代物和氨基钠作用时, 炔氢也可以被钠原子取代生成炔化钠:



炔化钠与卤代烷(一般为伯卤代烷)作用,可以在炔烃分子中引入烷基制得一系列炔烃同系物。例如:



含有炔氢的炔烃还能与某些重金属离子反应,生成重金属炔化物。例如,乙炔与硝酸银的氨溶液反应能生成白色炔化银沉淀。乙炔与氯化亚铜氨溶液反应能生成棕红色炔化亚铜沉淀。



这是具有 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 构造的末端炔烃的一个特征反应。反应非常灵敏,在实验室中和生产上经常用于乙炔以及其它末端炔烃的分析、鉴定。

炔银($\text{RC}\equiv\text{CAg}$)和炔亚铜($\text{RC}\equiv\text{CCu}$)分子中的碳-金属键基本上是共价键。与基本上是离子键的炔钠($\text{RC}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+$)不同,它们不与水反应,也不溶于水。但可被稀盐酸分解,重新生成末端炔烃。这个性质在实验室中可用来分离、精制末端炔烃。

炔银和炔亚铜潮湿时比较稳定,干燥时,因撞击、震动或受热会发生爆炸。因此,实验中对生成的炔银或炔亚铜要及时用酸处理,以免发生危险。

乙炔是有机化学工业的一个基础原料,用于生产乙醛、乙酸、乙酐、聚乙烯醇及氯丁橡胶等。此外,乙炔在氧中燃烧时生成的氧乙炔焰能达到 3000°C 以上的高温,工业上常用来焊接或切断金属材料。

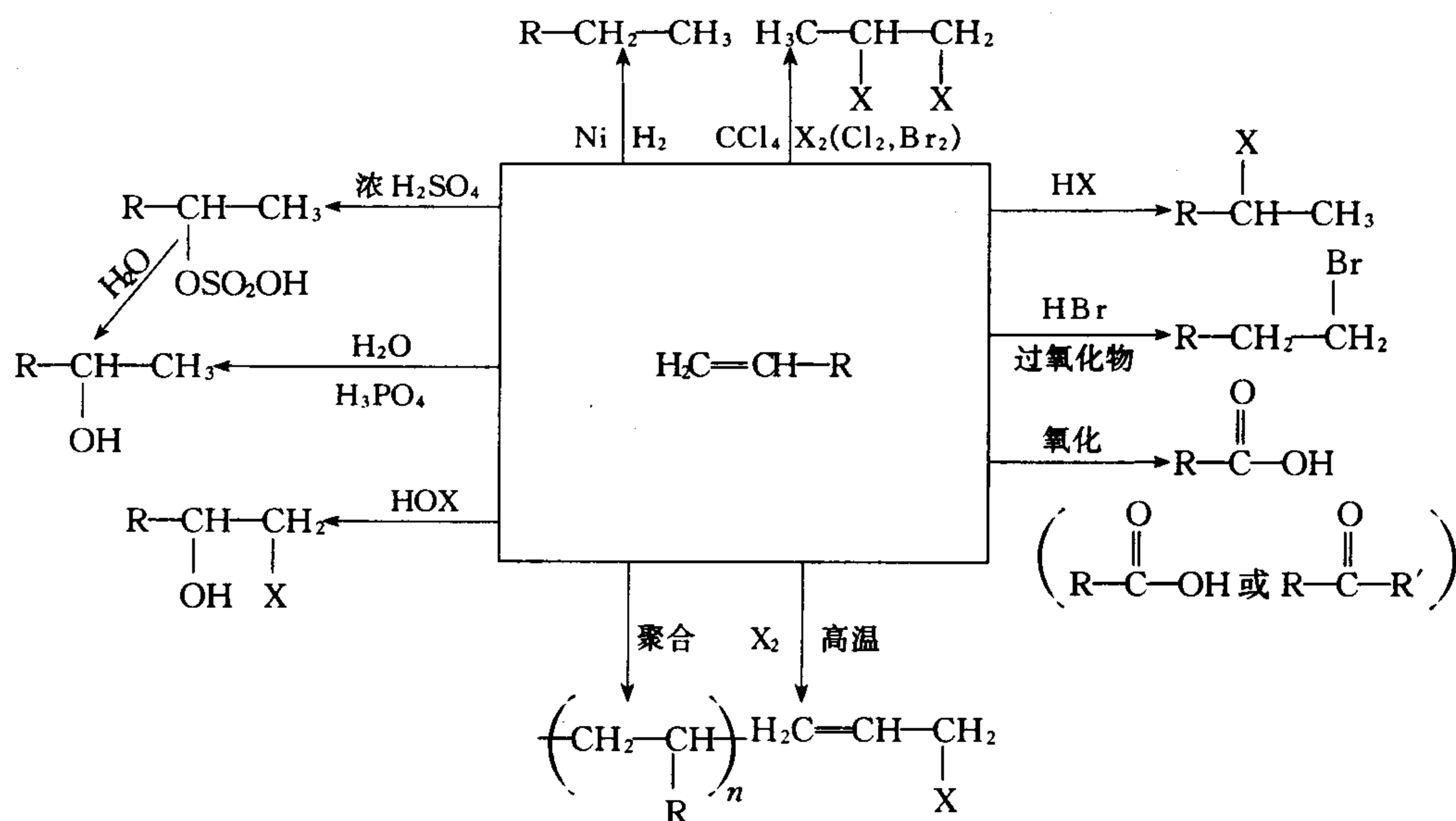
本章小结

(1) 烯烃的通式为 C_nH_{2n} 。烯烃的官能团是碳碳双键($\text{C}=\text{C}$),它是由 sp^2 杂化轨道所形成的 σ 键与两个侧面重叠的 p 轨道形成的 π 键所组成的。 sp^2 杂化轨道的键角为 120° ,因此,乙烯分子中所有的原子都在同一平面上。 π 键则对称地分布在这个平面的上下两侧。

(2) 烯烃的同分异构体有:由于碳链的排列方式不同而产生的碳链异构;由于双键位置不同而形成的位置异构,以上两者均称构造异构。由于双键不能自由旋转,使分子中的原子或基团的空间的排列方式不同而形成顺、反异构。顺反异构属于构型异构。

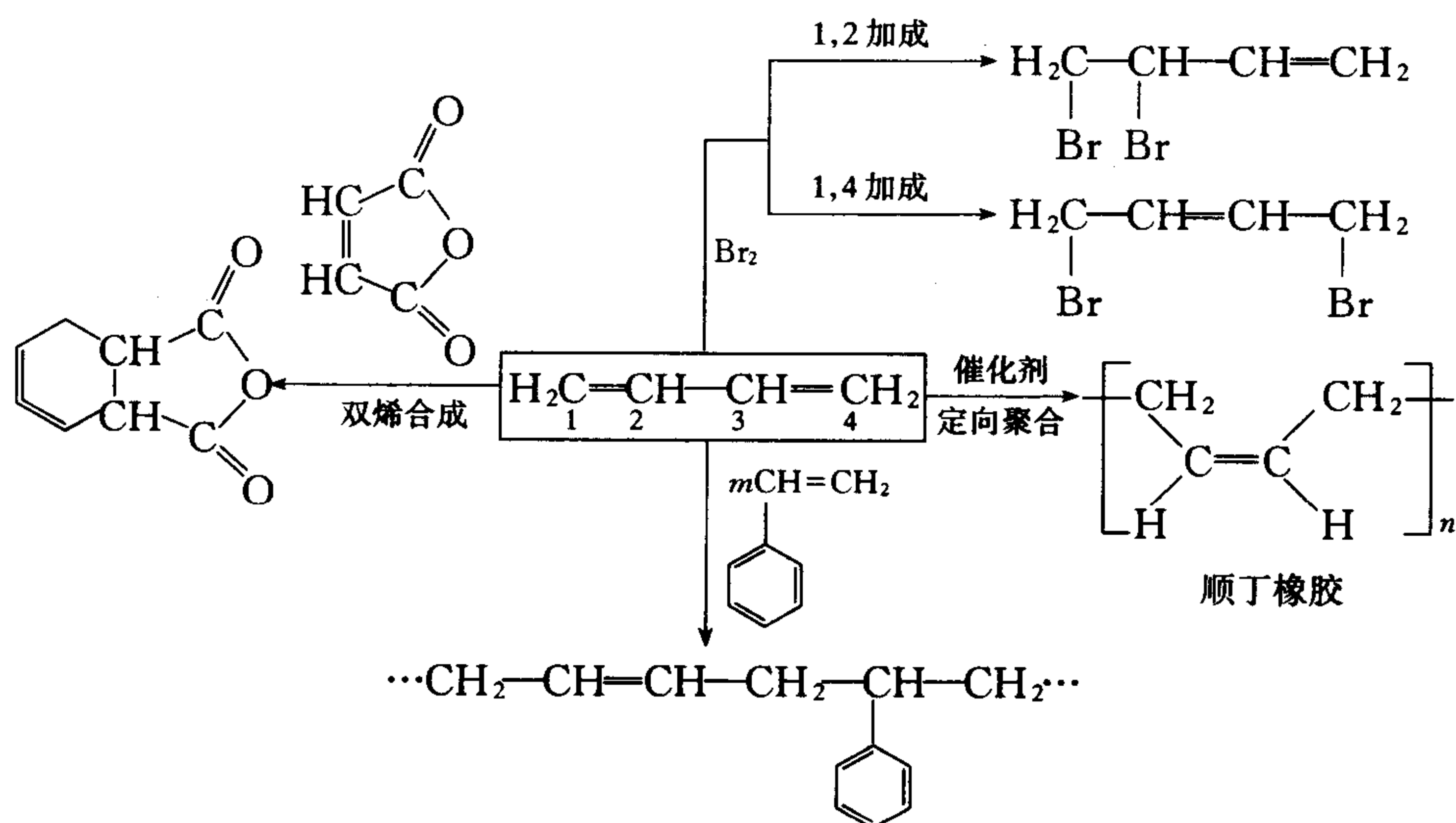
(3) 烯烃的系统命名法原则:选取含双键最长的碳链为主链;编号时必须从靠近双键的一端开始;双键的位置用数字表示,并放在烯烃名称的前面。顺、反异构体的命名要依据次序规则,使用 Z、E 命名法。

(4) 烯烃的主要化学性质:



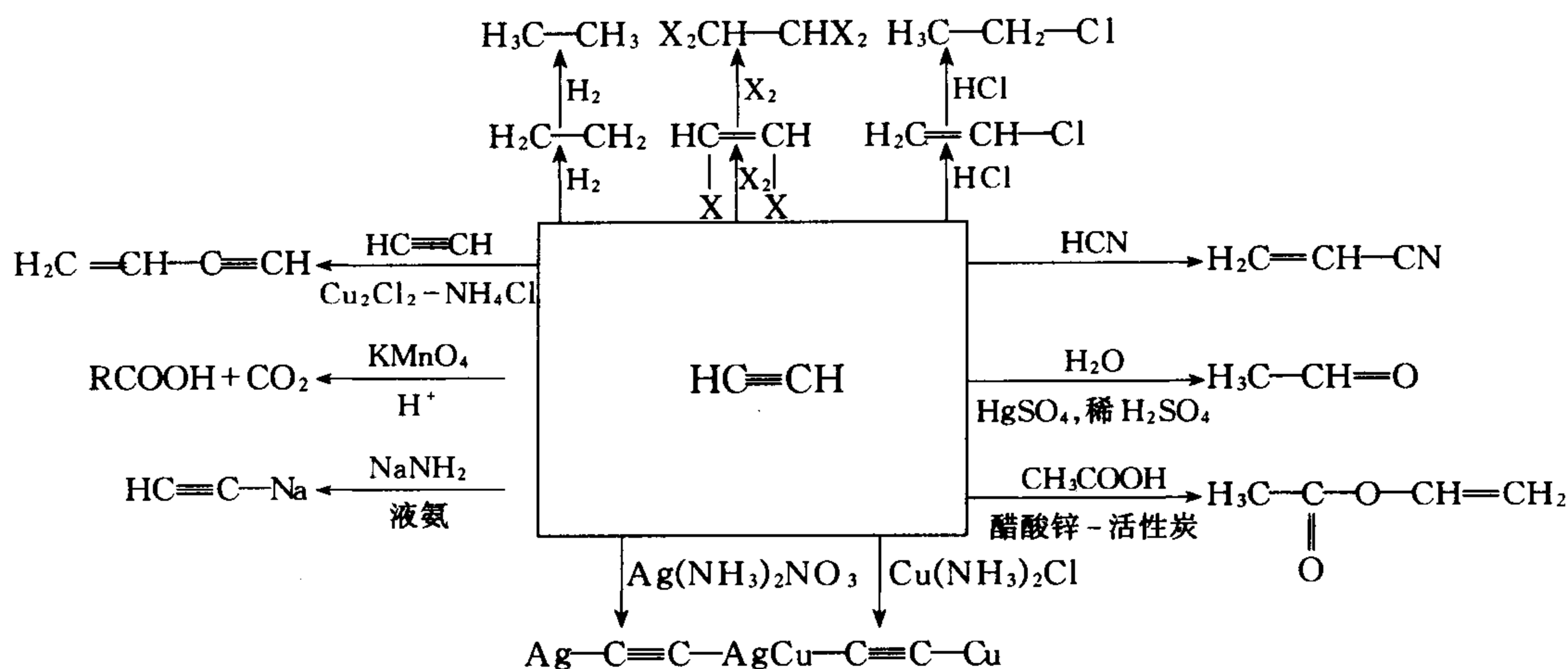
(5) 二烯烃包括累积二烯烃、共轭二烯烃和孤立二烯烃三种类型。其中共轭二烯烃最重要。它具有 π, π -共轭结构，由于 π 电子的离域，引起电子云密度平均化、分子性能的改变，这种现象叫做共轭效应，也可称为 π, π -共轭效应。

(6) 1, 3-丁二烯是最重要的共轭二烯烃，其主要化学性质为：



(7) 炔烃的通式为 C_nH_{2n-2} ，分子中的碳碳叁键是炔烃的官能团， $-C\equiv C-$ 是由 sp 杂化轨道所形成的一个 σ 键和互相垂直的 p 轨道所形成的两个 π 键组成的。 sp 杂化轨道的键角为 180° ，组成叁键的两个碳原子及其与单键相连的原子均在一条直线上，因此，炔烃只有碳链异构及位置异构，没有顺反异构。炔烃的命名原则与烯烃相似。

(8) 炔烃的主要化学性质(以乙炔为例)：

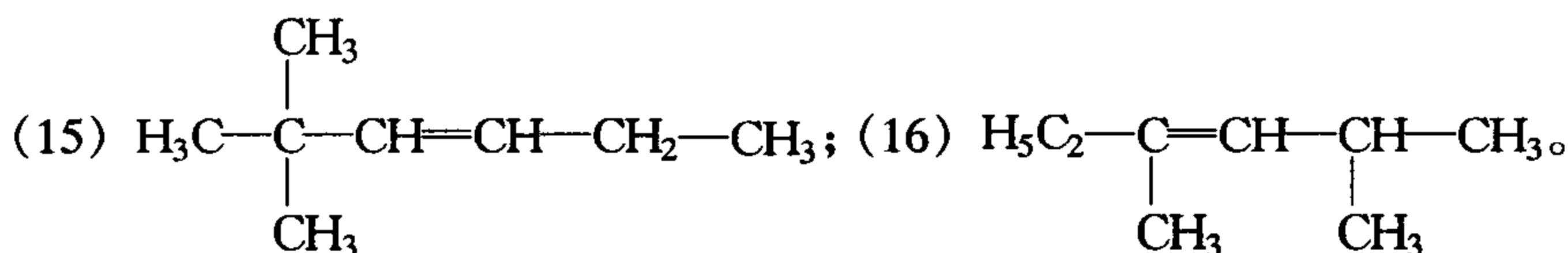


注：与 KMnO_4 、 H^+ 反应的炔烃是 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$

习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物，如有顺反异构现象，写出其构型式及名称。

- (1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$;
- (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$;
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$;
- (4) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$;
- (5) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$;
- (6) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$;
- (7) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$;
- (8) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$;
- (9) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$;
- (10) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$;
- (11) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$;
- (12) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$;
- (13) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$;
- (14) $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$;



2. 写出下列各化合物的结构式：

- (1) 2-甲基-2-丁烯；
- (2) 3-甲基-1-戊烯；
- (3) 2-甲基-3-乙基-2-己烯；
- (4) 4,4-二甲基-2-戊炔；
- (5) 3-甲基-1-戊炔；
- (6) 2,5-二甲基-3,4-二乙基-3-己烯；
- (7) 2,5-二甲基-3-庚炔；
- (8) 顺-2,5-二甲基-3-己烯；
- (9) 2-甲基-1,3-戊二烯；
- (10) 2-甲基-1-戊烯-3-炔；
- (11) 2-乙基-1,3-丁二烯；
- (12) 反-2-己烯。

3. 根据下列名称写出结构式，然后判断所给名称有无错误，如有错误，予以改正，并写出正确的名称。

- (1) 2-甲基-3-戊烯；
- (2) 2-乙基-3-戊烯；

- (3) 3-乙基-3-戊烯; (4) 1-甲基-1-丁烯;
 (5) 3-氯-2-丁烯; (6) 2,2-二甲基-4-戊烯;
 (7) 1-氯-1-丁烯; (8) 4,5-二甲基-2-异丙基-2-己烯;
 (9) 3-丁烯; (10) 3,4-二甲基-4-戊烯;
 (11) 3-甲基-2-丁烯; (12) 1,1,2,2-四甲基乙烯。

4. 合成指定化合物(所需要的其它试剂可以任用):

- (1) 由乙炔合成丁烷;
 (2) 由乙炔合成3-己炔;
 (3) 由丙炔合成2-溴丙烯($\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Br}}{\text{C}}=\text{CH}_2$)

(4) 由乙炔合成1,1-二氯乙烷及1,1,2,2-四溴乙烷;

(5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$;

(6) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{OH}$;

(7) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$;

(8) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$;

(9) $\text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_3$;

(10) $\text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$;

(11) $\text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$;

(12) $\text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CBr}_2-\text{CH}_2\text{Br}$;

(11) $\text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ 。

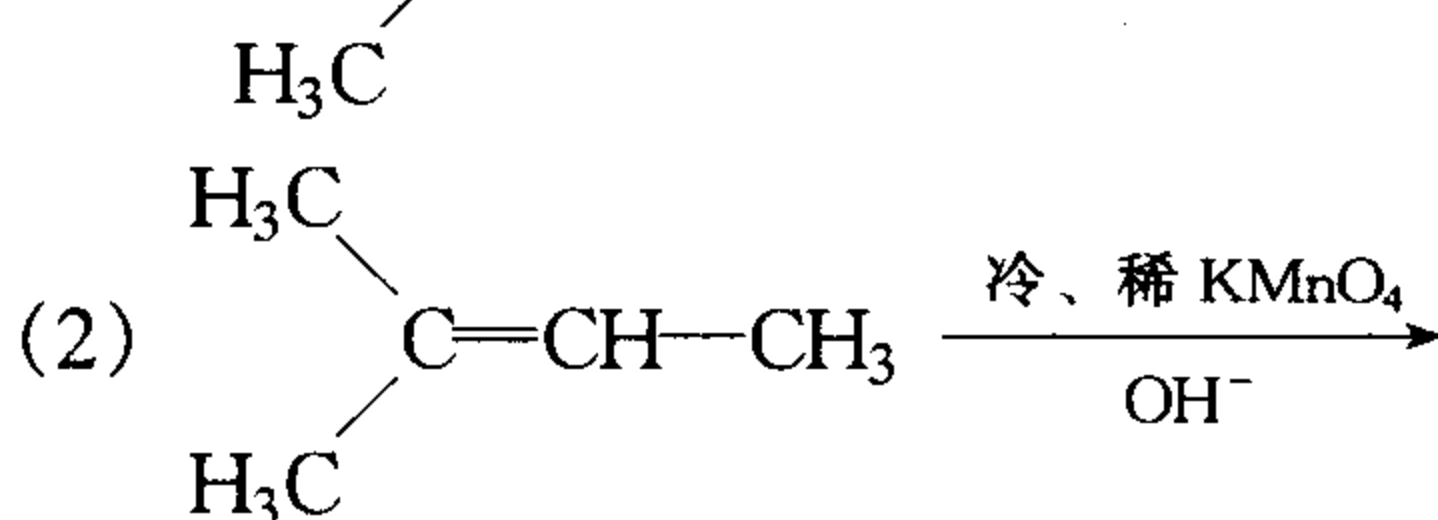
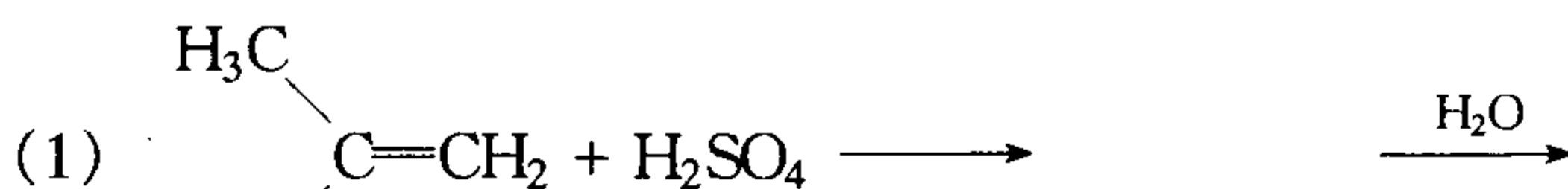
5. 用简便的方法鉴别下列各组化合物:

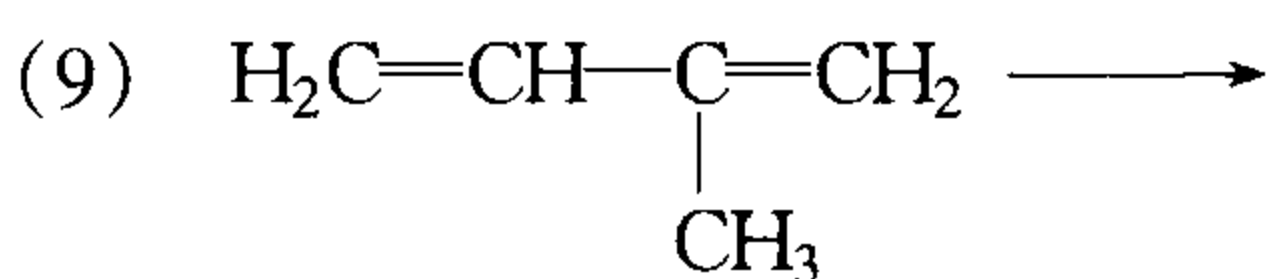
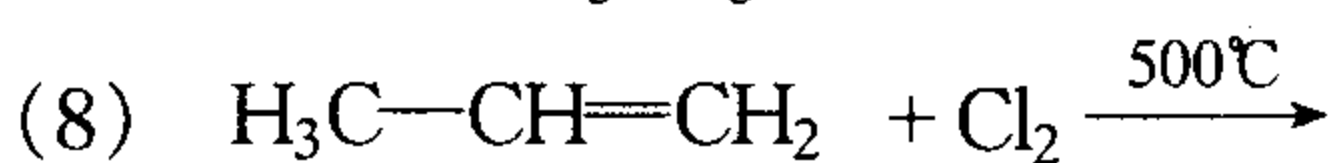
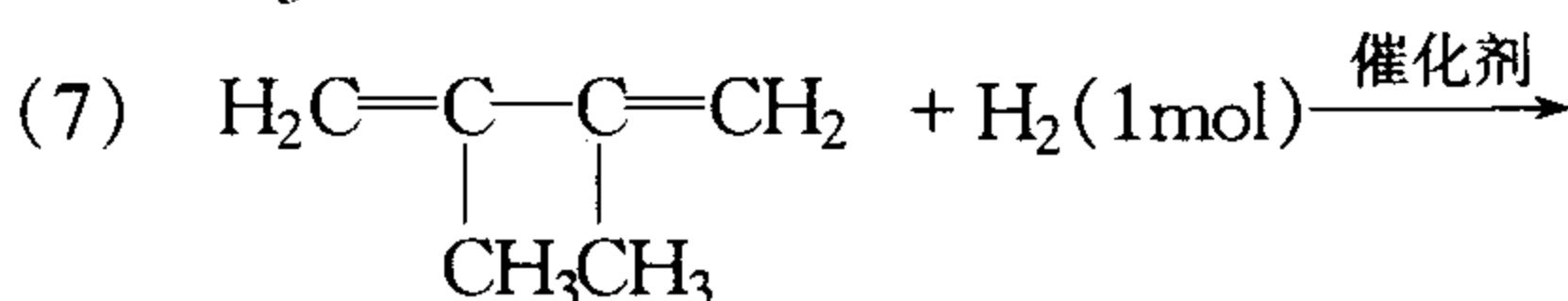
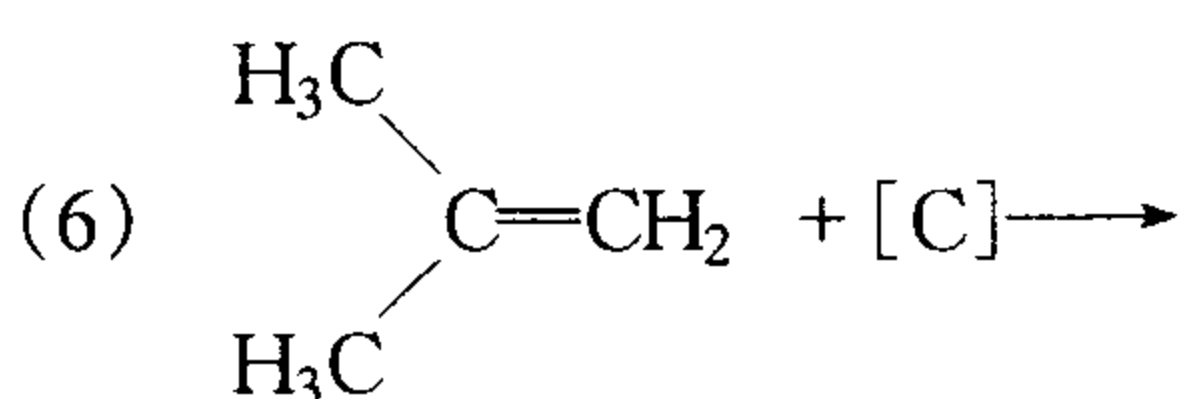
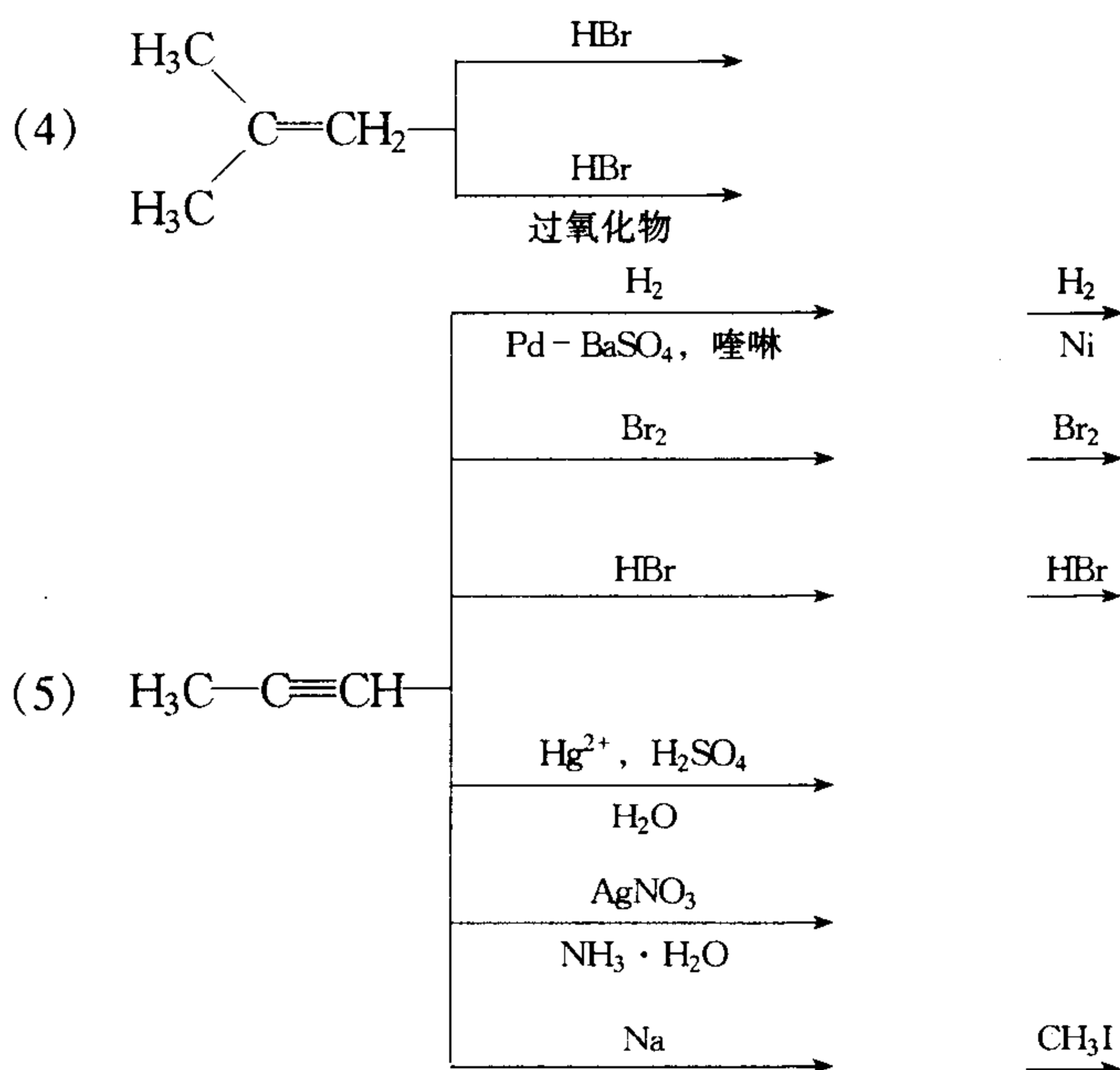
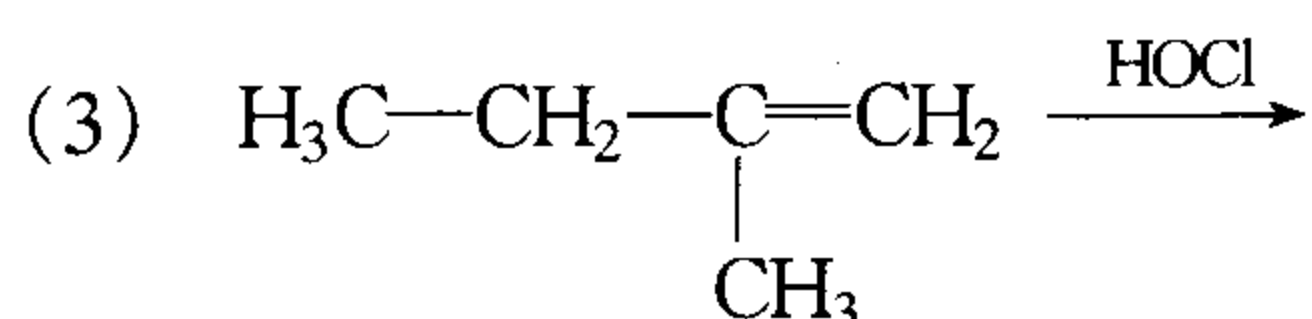
- (1) 乙烷、乙烯和乙炔;
 (2) 1-戊炔和2-戊炔;
 (3) 1,3-戊二烯和1,4-戊二烯;
 (4) 2-甲基丁烷, 3-甲基-1-丁烯, 3-甲基-1-丁炔;
 (5) 正戊烷, 2-戊烯, 1-戊炔, 1,3-戊二烯。

6. 用适当的化学方法将下列混合物中的少量杂质除去:

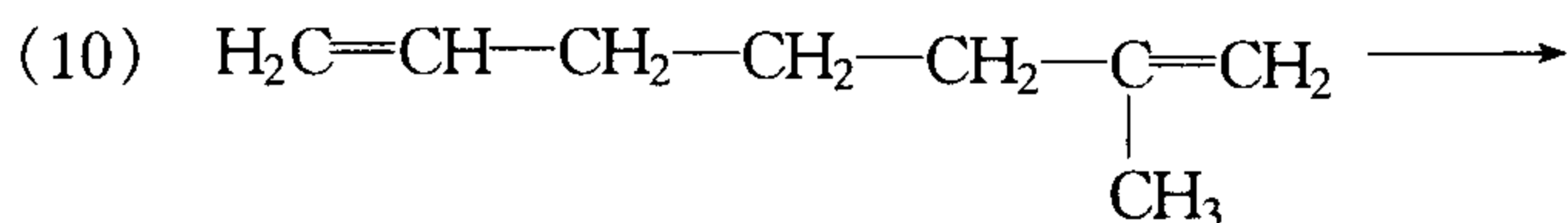
- (1) 除去正己烷中混有的少量3-己烯;
 (2) 除去乙烷气体中少量的乙炔;
 (3) 除去乙烯中的少量乙炔。

7. 完成下列反应式:





①加 1mol Br₂; ②加 2mol Br₂; ③加 1mol HBr; ④过量 KMnO₄。



①加 1mol Br₂; ②加 2mol Br₂; ③加 1mol HBr; ④加 2mol HBr; ⑤过量 KMnO₄。

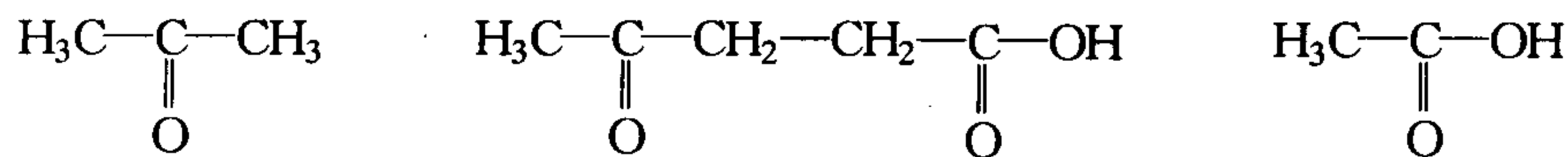
8. 有两个分子式为 C₆H₁₂ 的化合物, 分别用浓的高锰酸钾酸性溶液处理, 其产物不同。一个生成 $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 和 CH₃COOH; 另一个生成 (CH₃)₂CHCH₂COOH、

CO₂ 和 H₂O, 试写出两化合物的结构式及有关的反应式。

9. 具有相同分子式(C₅H₈)的两种化合物, 经催化加氢后都可以生成 2-甲基丁烷。它们可以与两分子溴加成, 但其中一种可以使硝酸银氨溶液产生白色沉淀, 另一种则不能,

试推测这两种化合物的结构式，并写出各步的反应式。

10. 化合物 A，分子式为 $C_{10}H_{18}$ ，经催化加氢得到化合物 B，B 的分子式为 $C_{10}H_{22}$ 。A 与过量的高锰酸钾溶液作用，得到下列三种化合物：



写出化合物 A 的结构式。

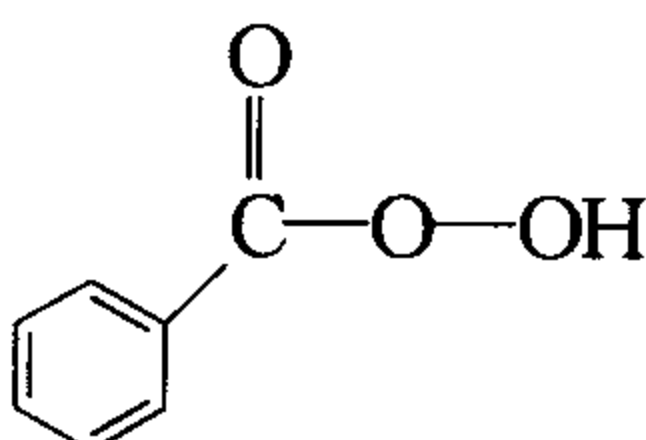
11. 有三种化合物 A、B、C，都含碳 88.24%、氢 11.76%，且都能使溴溶液褪色。A 与硝酸银的氨溶液作用能生成沉淀，B、C 则不能，当用热的 KMnO_4 溶液氧化时，A 得到 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 CO_2 ，B 得到 CH_3COOH 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ，C 得到 $\text{COOHCH}_2\text{COOH}$ (丙二酸) 和 CO_2 ，请写出 A、B、C 的结构式。

12. 异丁烯分别与下列试剂作用，预计哪些试剂能起反应，写出反应后主要产物的结构式。

- (1) H_2/Ni ; (2) Cl_2 ; (3) HBr ;
 (4) HI (过氧化物); (5) $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (加热); (6) H_2O , H^+ ;
 (7) Br_2 , H_2O ; (8) 冷 KMnO_4 (碱性); (9) $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$;

(10) $\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$;

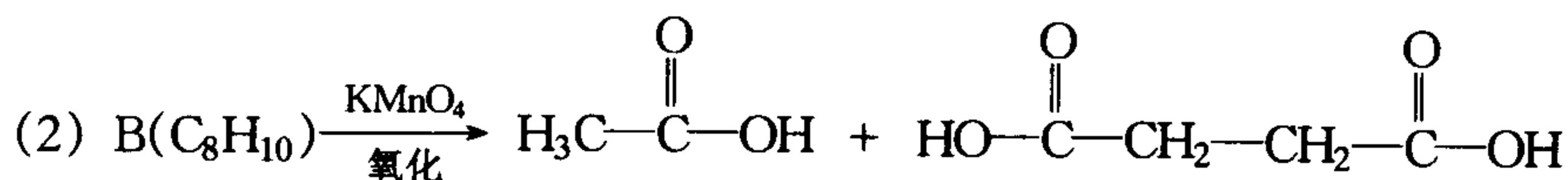
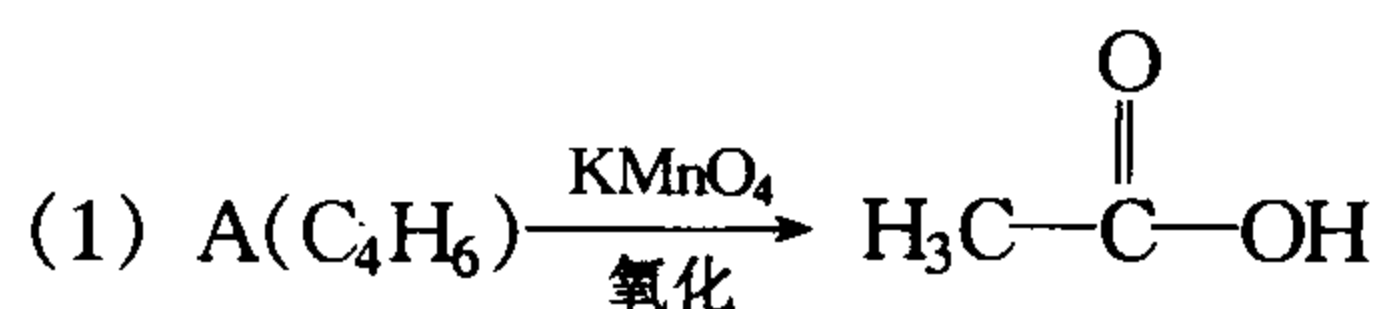
(11) $\text{Br}_2 + \text{NaCl}$ 水溶液;

(12) 。

13. 完成下列转变：

- (1) $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 (2) $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Br}$
 (3) $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$
 (4) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_3$
 (5) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$
 (6) $\text{CH}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$

14. 推断 A 和 B 的结构式：



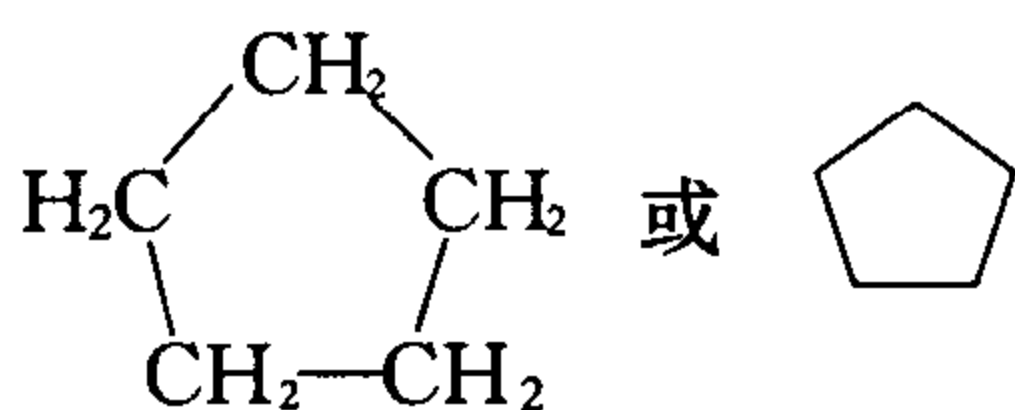
第四章 脂 环 烃

脂环烃是指碳架具有环状而性质与开链脂肪烃(烷、烯)相似的烃类。它们在自然界中广泛存在,例如在石油中含有环己烷、环戊烷、甲基环戊烷等。植物香精油如松节油、樟脑等也是复杂的脂环化合物,它们大都具有生理活性。

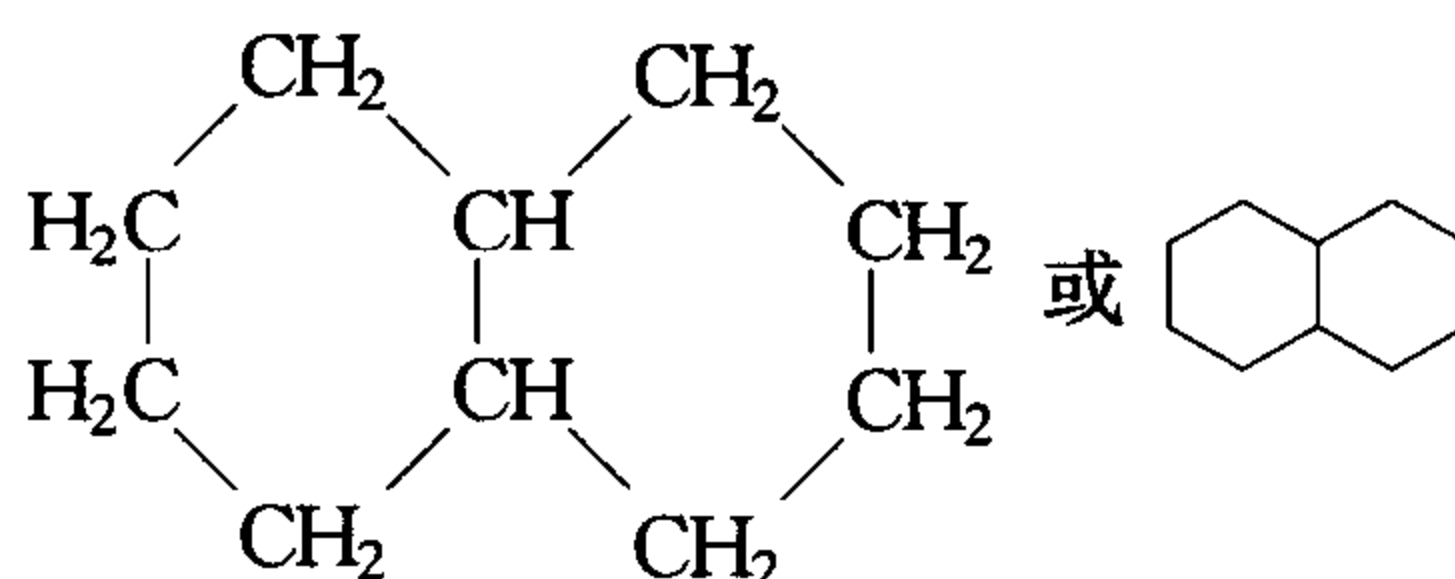
第一节 脂环烃的分类和命名

一、脂环烃的分类

根据分子中含有的碳环数目,脂环烃可以分为单环脂环烃、二环脂环烃及多环脂环烃。如:

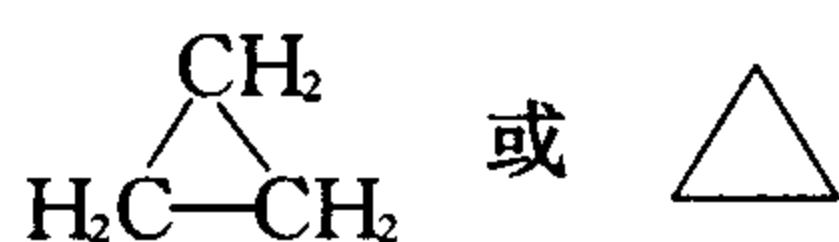


环戊烷(单环脂环烃)

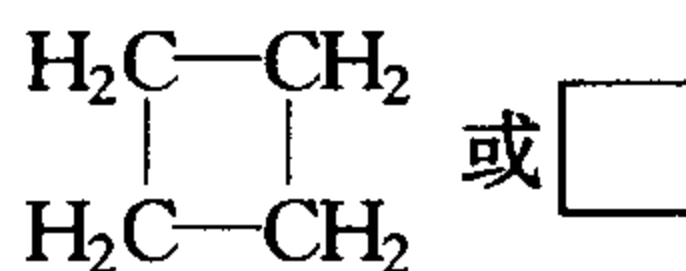


十氢化萘(二环脂环烃)

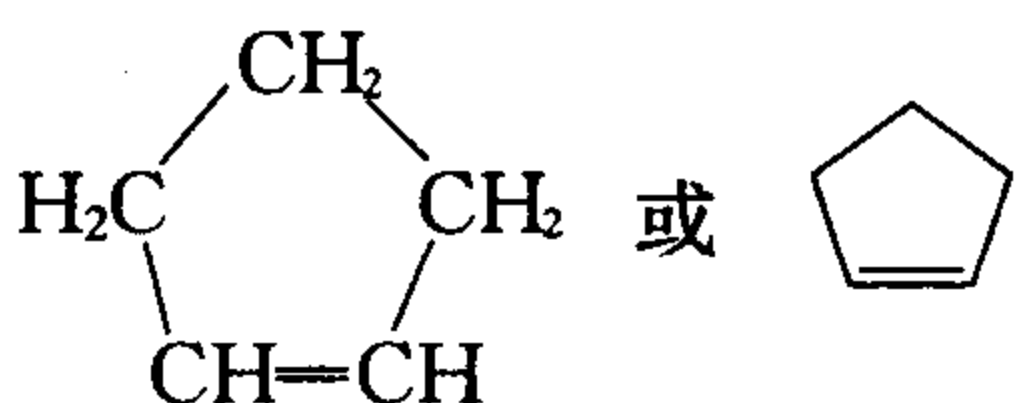
根据分子中组成环的碳原子数目,脂环烃可以分为三元环脂环烃、四元环脂环烃、五元环脂环烃等。如:



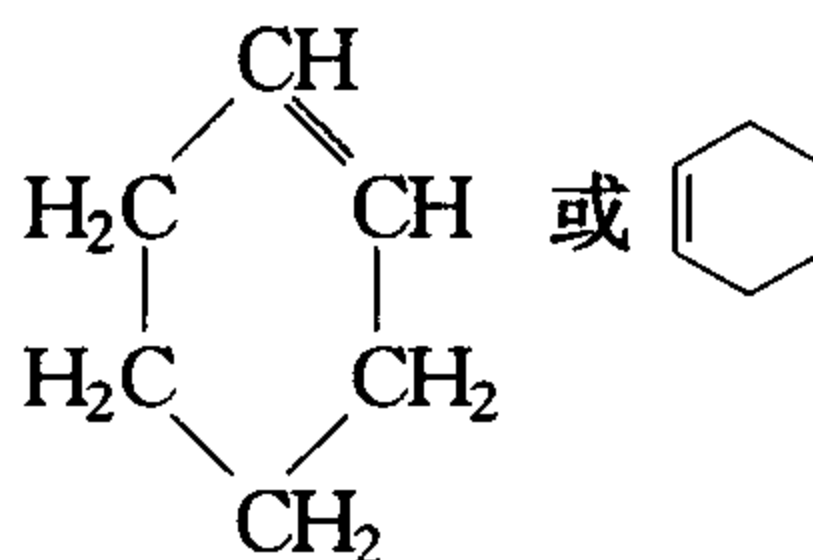
环丙烷(三元环)



环丁烷(四元环)

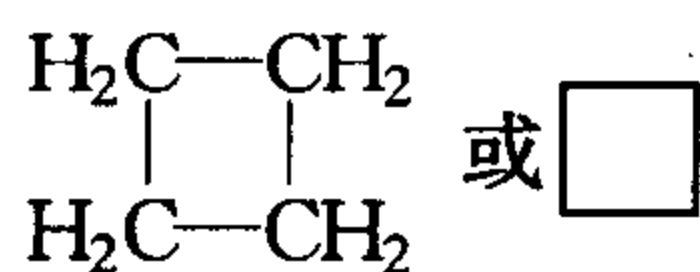


环戊烯(五元环)

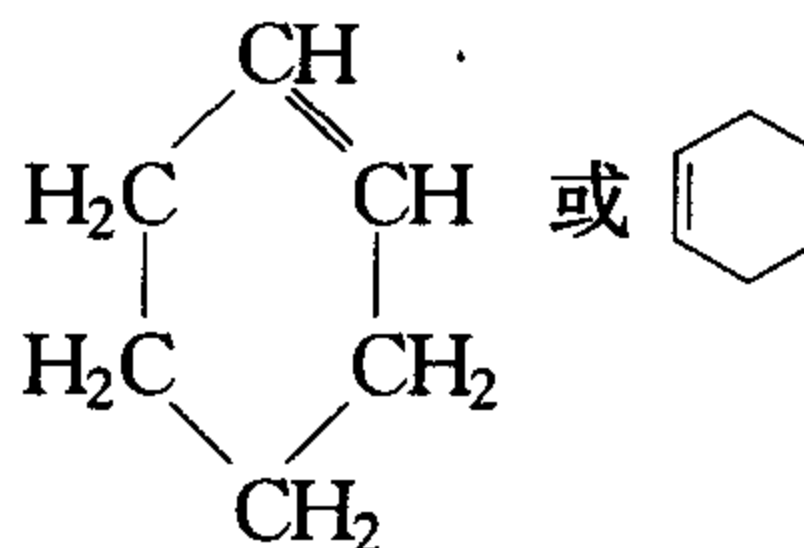


环己烯(六元环)

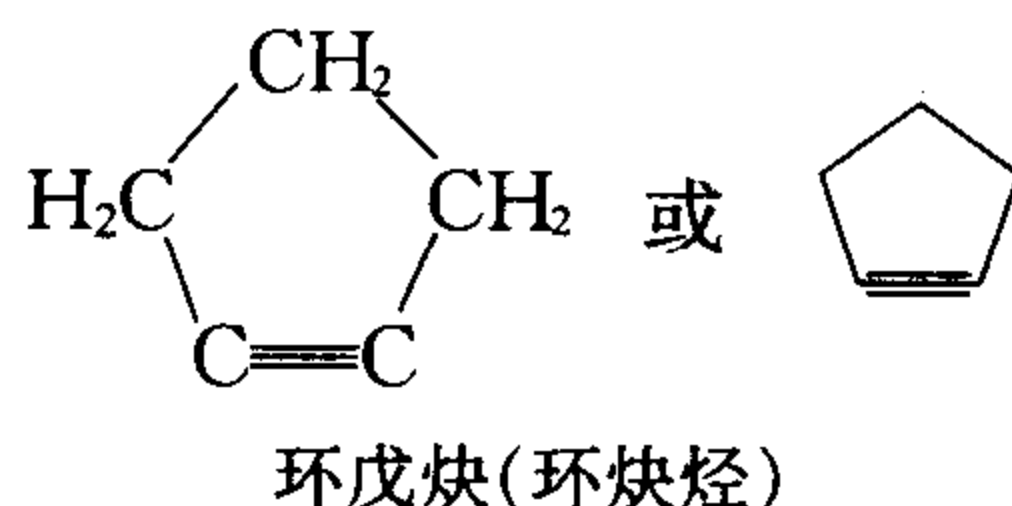
根据碳环中是否含有 $C=C$ 双键和 $C\equiv C$ 叁键,脂环烃可以分为饱和脂环烃和不饱和脂环烃。饱和脂环烃分子中只含有 $C-C$ 单键和 $C-H$ 键,叫做环烷烃;碳环中含有 $C=C$ 双键的不饱和脂环烃叫做环烯烃;含有 $C\equiv C$ 叁键的叫做环炔烃。如:



环丁烷(环烷烃或饱和脂环烃)



环己烯(环烯烃)

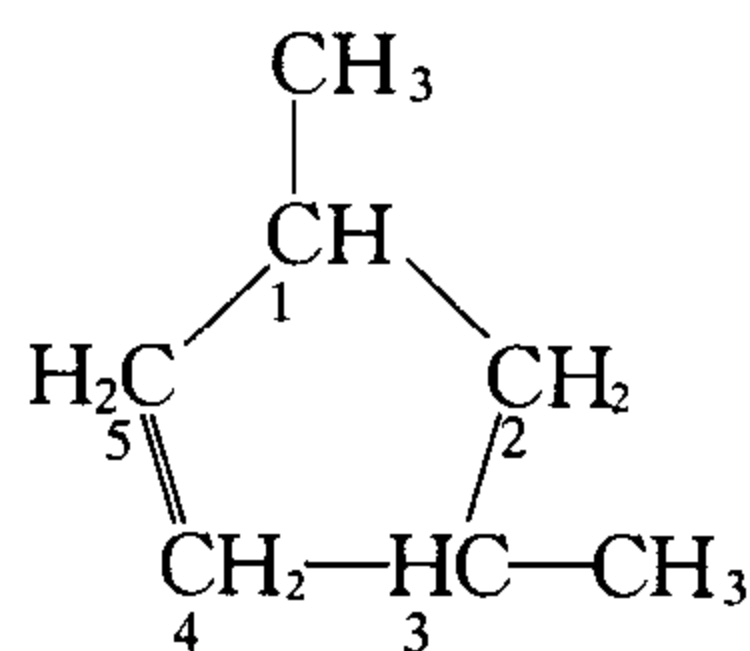


对于单环脂环化合物，当组成环的碳原子数为 3~4 个时，一般叫做小环化合物；为 5~7 个时，叫做普通环化合物；为 8~11 个时，叫做中环化合物；大于等于 12 个时，叫做大环化合物。其中以五、六元环化合物较为常见。

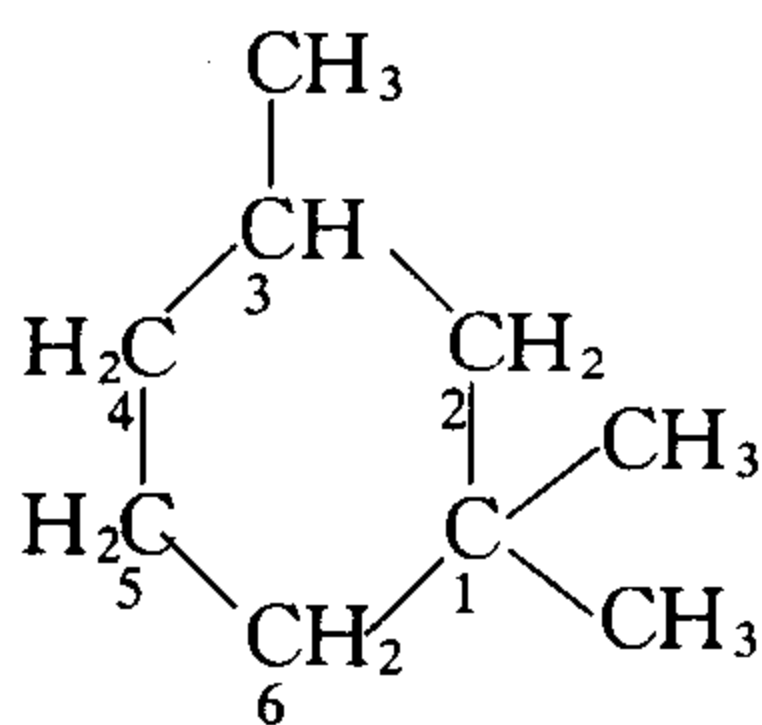
本章主要介绍单环环烷烃。

二、脂环烃的命名

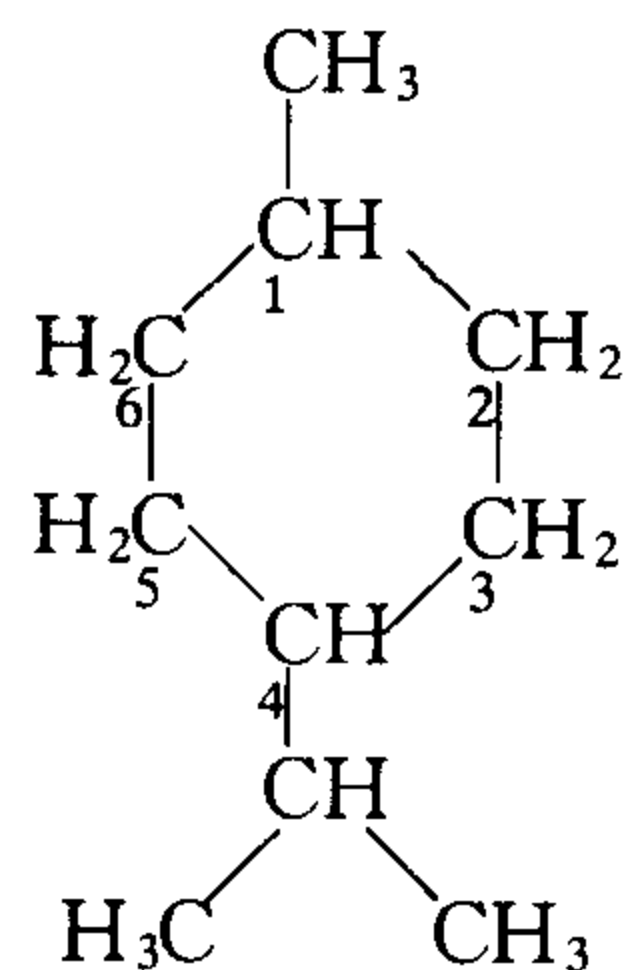
通常所说的环烷烃指的都是单环环烷烃。环烷烃的命名与烷烃相似。以碳环作为母体，根据环上碳原子的数目，称为环某烷；环上的侧链作为取代基；有两个或两个以上取代基时，需要标出取代基的位置。环上碳原子的编号是从与较小取代基相连的碳原子开始，同时尽量使各取代基的位次最小。命名时将取代基的位次和名称写在母体名前。如：



1,3-二甲基环戊烷

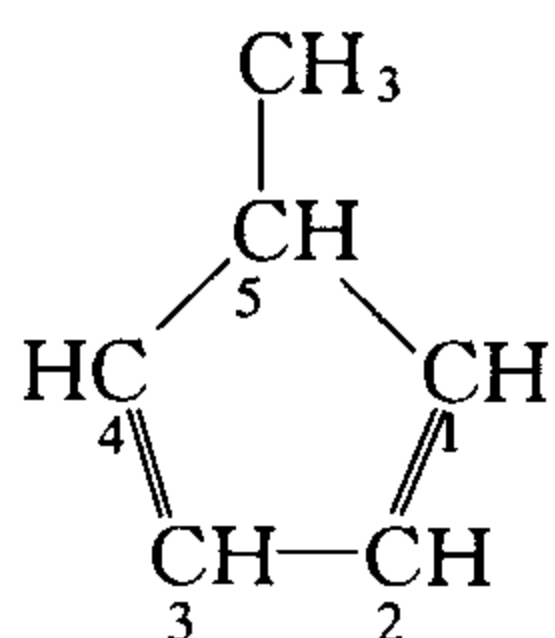


1,1,3-三甲基环己烷

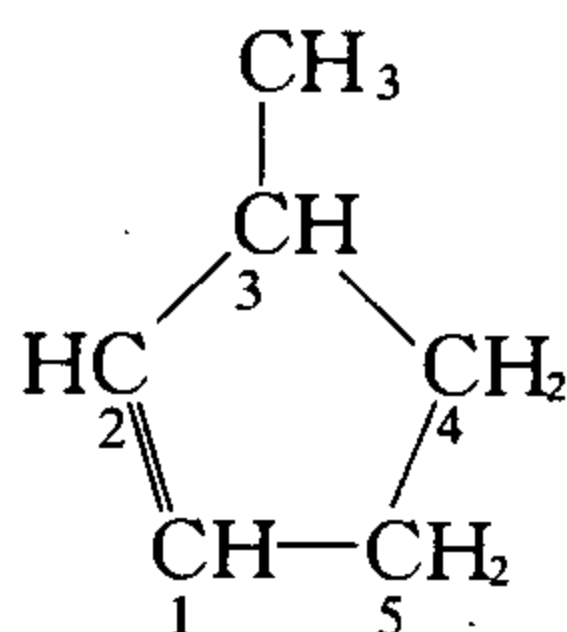


1-甲基-4-异丙基环己烷

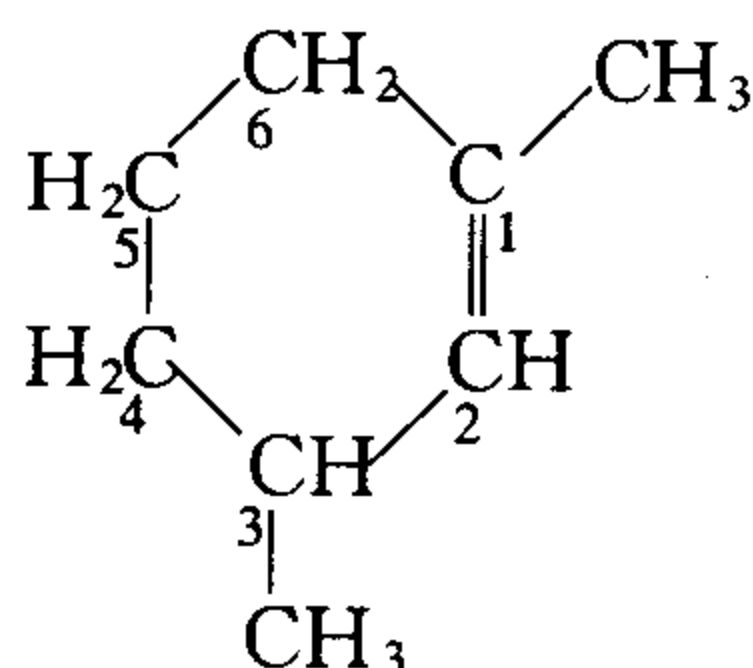
单环不饱和脂环烃的命名与相应的环烷烃相似。环上碳原子的编号从不饱和键开始(把 1, 2 位次留给双键和叁键碳原子)，并使取代基的位次与位次之和最小。对于只有一个不饱和键的脂环烃，则不饱和键的位置也可以不标出来。如：



5-甲基-1,3-环戊二烯



3-甲基环戊烯



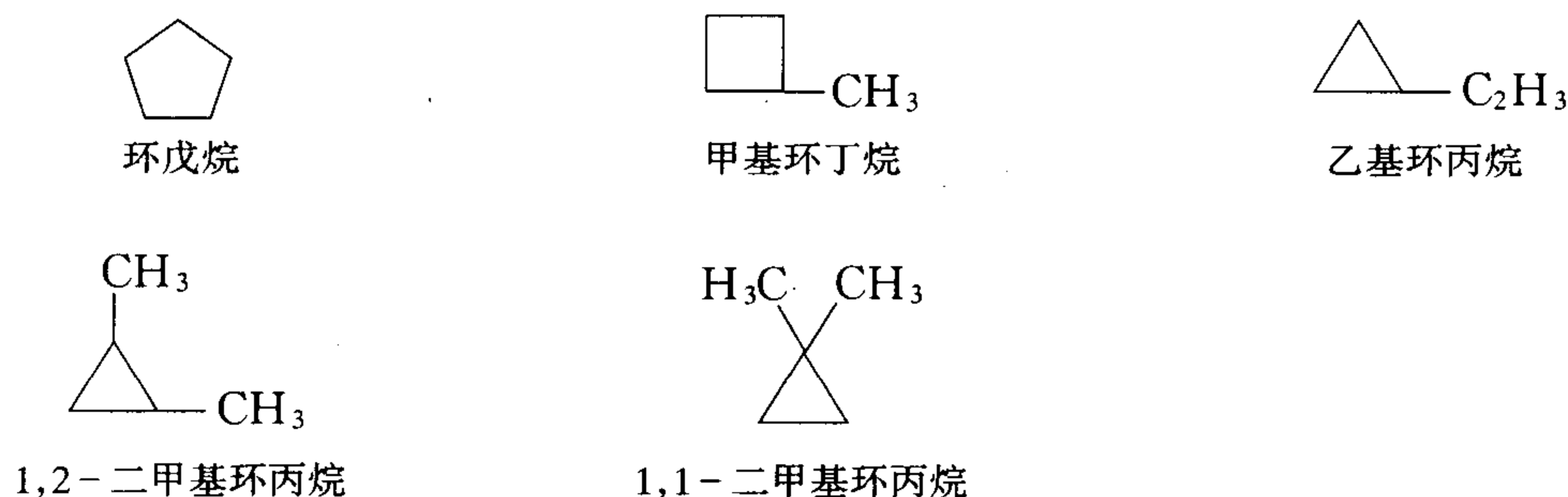
1,3-二甲基环己烯

环烷烃顺反异构体的命名一般采用顺、反法。两个取代基在环同侧者为顺式，在环异侧者为反式。如：



第二节 环烷烃的同分异构现象

环烷烃与单烯烃的通式相同，为 C_nH_{2n} ，所以碳原子相同的环烷烃与单烯烃互为同分异构体。环烷烃的异构现象比开链烷烃复杂得多。例如，环烷烃 C_5H_{10} 有 5 个环烷烃的构造异构体：



上述异构现象是由成环的碳原子数目不同、取代基的大小不同或取代基在环上的位置不同而引起的，这些异构都属于结构异构。由于环烷烃分子中环上的 $C-C\sigma$ 键不能自由旋转，当环上有两个或两个以上的取代基连在不同的碳原子上时，则具有顺反异构体，例如：1,2-二甲基环丙烷就有顺式和反式两种异构体。



第三节 环己烷的构象

环己烷是由 6 个碳原子所组成的环状碳氢化合物，碳原子也是 sp^3 杂化的，6 个碳原子不在同一平面上，在空间的排列形式主要有两种。

一、椅式与船式

椅式和船式是环己烷的两种极限构象，见图 4-1。



图 4-1 两种极限构象

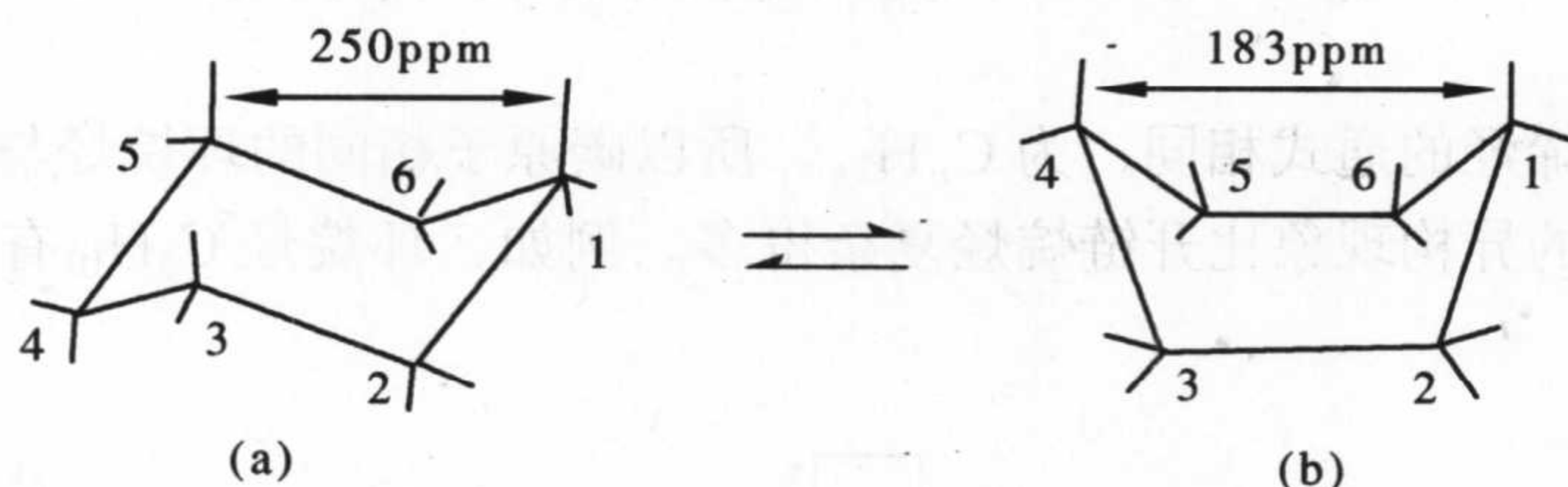


图 4-2 环己烷的两种排列方式

图 4-2a 构象中碳原子骨架形如带背的椅式，故称椅式构象。图 4-2b 构象呈船形，称船式构象。

在环己烷的椅式构象中，所有的键角都接近正四面体键角，同时，所有相邻碳原子上的氢原子都处于邻位交叉式。环上两对角上的氢原子距离最大(约为 250ppm)，这些因素导致分子的内能低，故是稳定构象。我们从纽曼投影式中会看得更清楚。

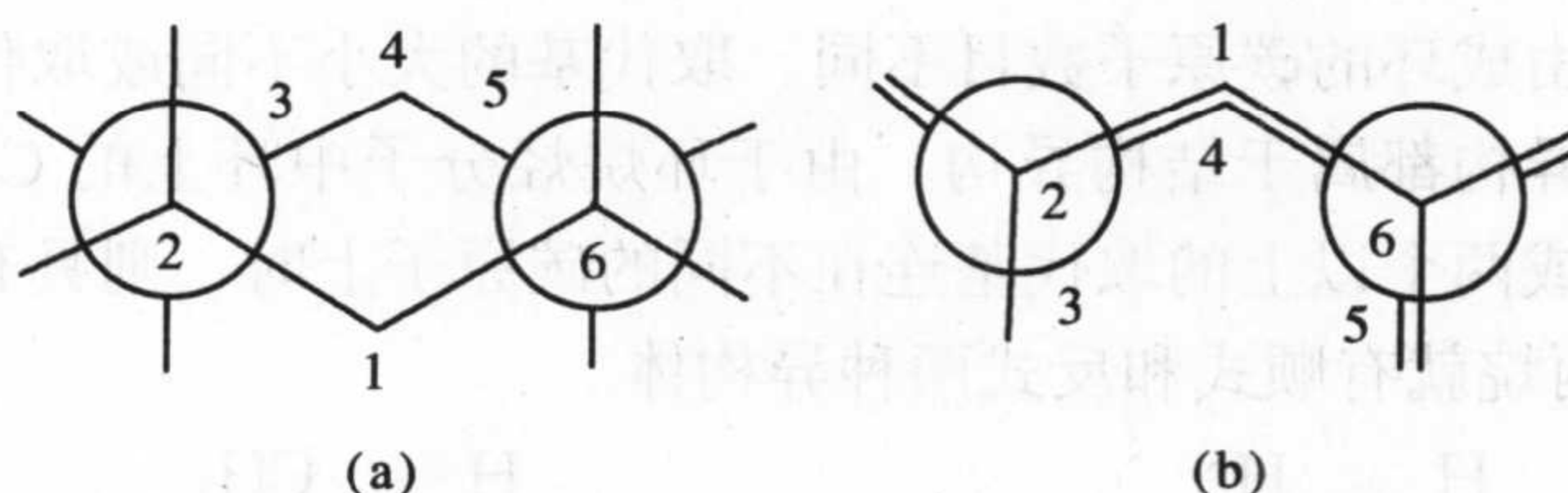


图 4-3 环己烷的纽曼投影式

图 4-2b 是环己烷的船式构象，从纽曼投影式(图 4-3b)中可看出 C-2 和 C-3，C-6 和 C-5 的 C—H 键是处在能量较高的重叠式位置；C-1 和 C-4(船头和船尾)上的两个 C—H 键(又称旗杆键)是向内伸展，相距较近(约为 183ppm)，因而有较大的排斥作用，是一个不稳定的构象。由此可见，船式构象不如椅式构象稳定，尽管两种构象可以相互转换，并组成动态平衡体系。但在室温时，99.9% 的环己烷是以内能低的椅式构象存在。椅式构象内能较小，转变为船式的能垒为 $37.7 \sim 46.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。船式容易折成其他多种不同能量的构象以减少其内在张力，其中有一种扭船式比船式较为稳定，其间能量差为 $6.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，环己烷几种构象转换的能量变化如图 4-4 所示。

二、直立键与平伏键

观察环己烷的椅式构象，可以把 6 个碳原子分别作为处于两个相互平行的平面上，即 C-1、C-3、C-5 在一个平面上，C-2、C-4、C-6 在另一个平面上，两个平面互相平

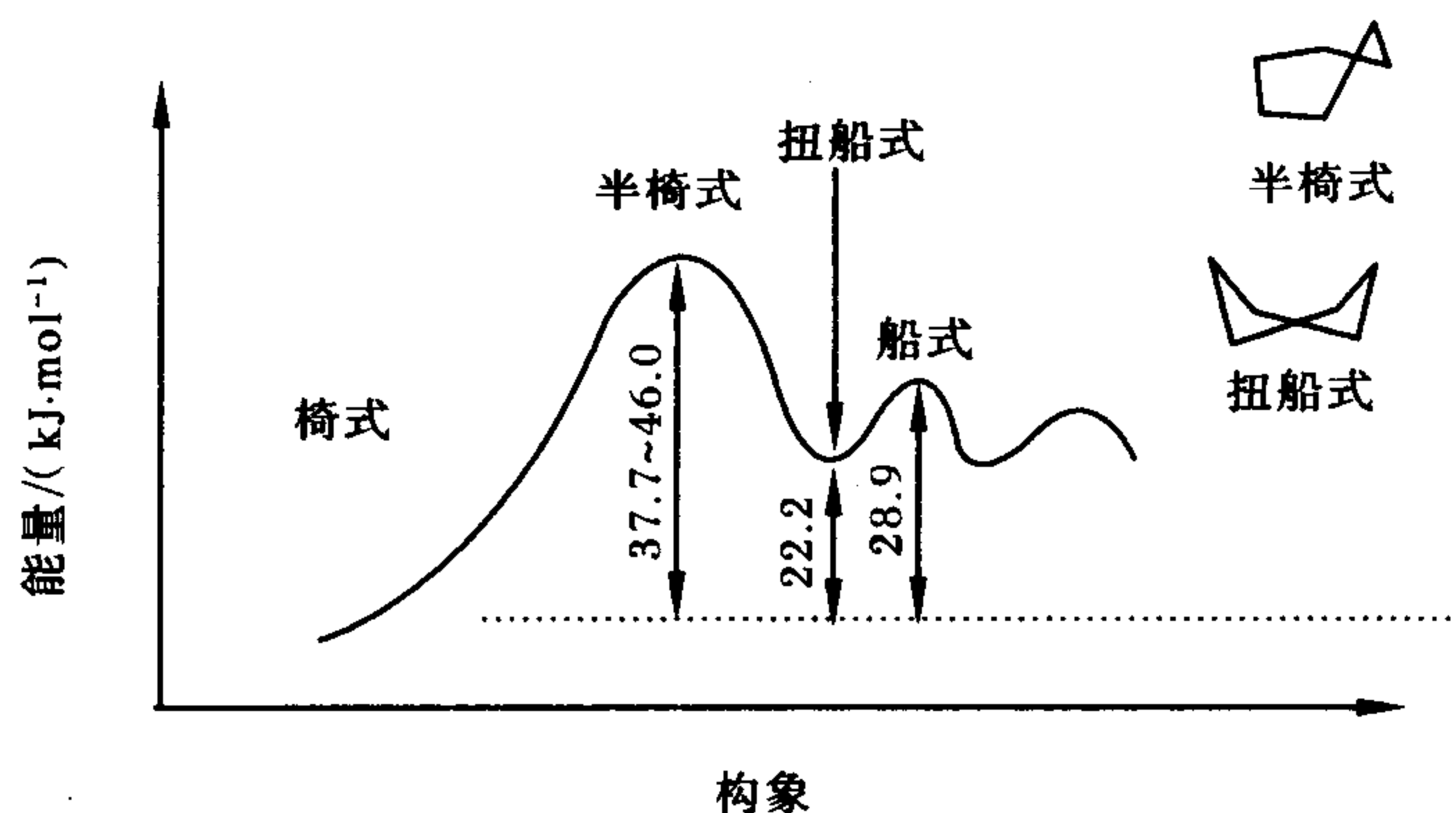


图 4-4 环己烷几种构象之间的能量关系

行。穿过环平面中心并垂直于环平面的轴叫做对称轴(见图 4-5)。

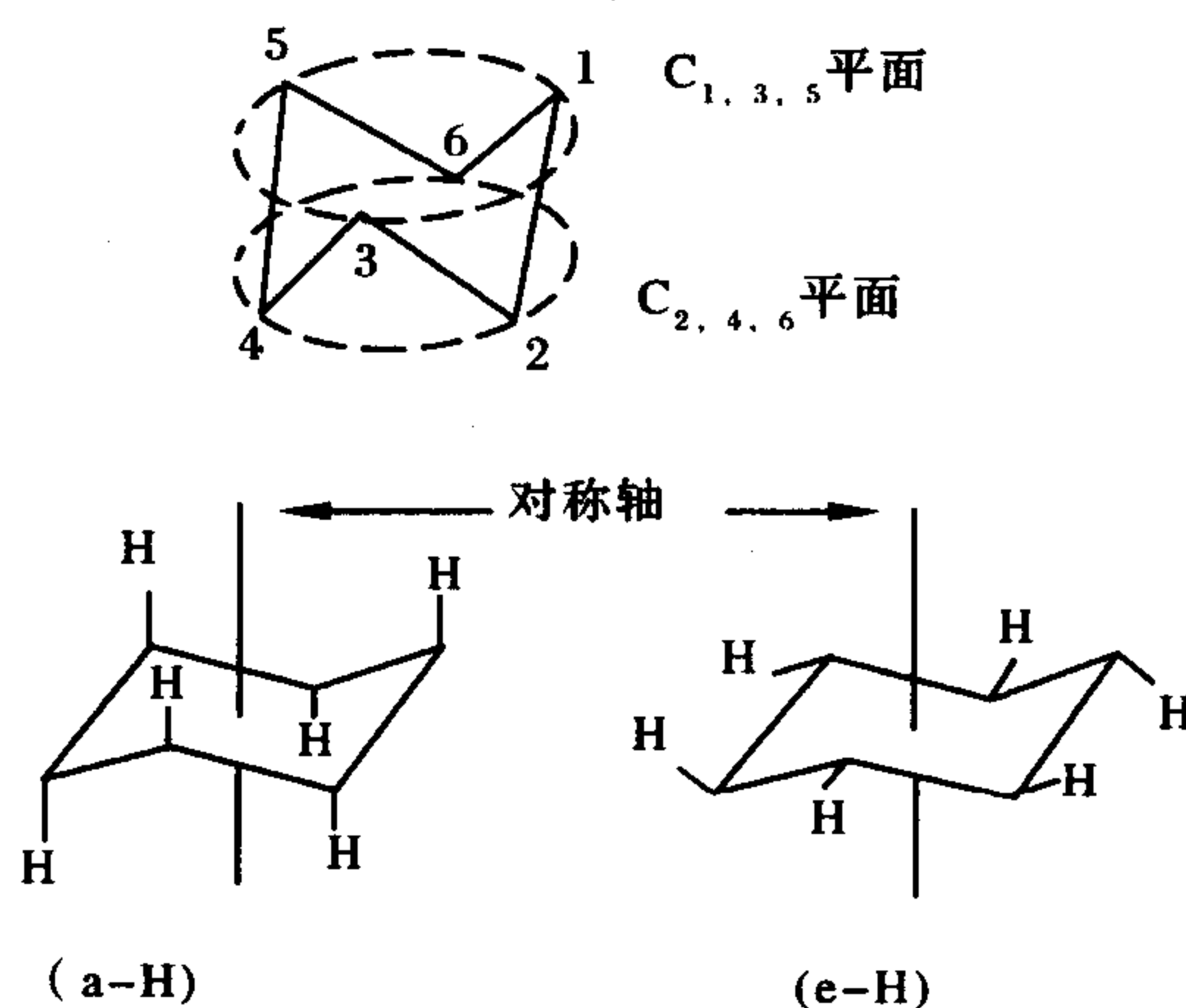


图 4-5 椅式环己烷的平面、对称轴及直立键、平伏键

我们可以将环己烷分子中 12 个 C—H 键分成两类：

第一类：6 个 C—H 键与上述平面垂直，即与对称轴平行，叫做直立键(竖键)，用符号 a 键(axial bonds)表示。其中 3 个(C-1, C-3, C-5)方向朝上用实线表示；另外 3 个(C-2, C-4, C-6)方向朝下用虚线表示。

第二类：6 个 C—H 键略与环平面平行，实际上形成 $109.5^\circ - 90^\circ = 19.5^\circ$ 的角度，叫做平伏键(横键)，用符号 e 键(equatorial bonds)表示，其中 3 个(C-1, C-3, C-5)方向朝下用虚线表示；另外 3 个(C-2, C-4, C-6)方向朝上用实线表示(见图 4-5)。

a 键与 e 键形成约为 108.5° 的夹角，因此在同一个碳原子上的两个 C—H 键一个是 a 键，另一个是 e 键，当环己烷由一种椅式构象转变为另一种椅式构象时，每一个 a 键都变成 e 键，同时每一个 e 键也都变成了 a 键。

这两种椅式构象每秒钟可以翻转约 10^6 次。像这样的环形转变就叫做转环作用。

3. 一取代环己烷的构象

环己烷的一元取代物如甲基环己烷可以有两种不同的椅式构象，因为甲基可以在 a 键



上，也可以在 e 键上。

在一般情况下，以甲基的 e 键上的构象占优势，它比甲基在 a 键上的构象的能量大约小 $6.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此平衡体系中，95% 是甲基在 e 键上的构象。从甲基环己烷的构象，可得知处在 a 键上的甲基和它间位(C-3, C-5)上的两个 a 键上的氢原子在环平面的同一侧，它们之间显得很拥挤，相互间有较大的排斥力，能量较高而不稳定，这种排斥作用叫做“1, 3-干扰”。如果甲基处在 e 键上，由于它是向环外并朝上伸展，如 C-3、C-5 上的两个氢原子相距较远，就没有这种干扰而显得较稳定。

乙基环己烷和甲基环己烷的情况相似。叔丁基环己烷由于叔丁基的体积相当大，以致于只能以 e 键构象存在(约 100% 的 e 键取代物)，而不能转变成 a 键状态。

环己烷的多元取代物，一般来说最稳定的构象是 e 键取代基最多的构象，特别是体积较大的取代基应连在 e 键上为最稳定。

第四节 环烷烃的物理性质

环烷烃的沸点、熔点都较同碳数的开链烷烃高，密度也较相应的烷烃大，但仍比水轻，也不溶于水，而溶于有机溶剂。在常温下，环丙烷、环丁烷为气体， $\text{C}_5\sim\text{C}_{11}$ 环烷烃为液体，其余高级同系物为固体。环烷烃的物理常数见表 4-1。

表 4-1 部分环烷烃的物理性质

名称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度	折光率 n_D^{20}
环丙烷	-127.6	-33	0.6807(沸点)	1.3799(沸点)
环丁烷	-80	13	0.7038(0℃)	1.3752(0℃)
环戊烷	-90	49	0.7457	1.4065
环己烷	6.5	80.8	0.7785	1.4266
环庚烷	-12	118.5	0.8098	1.4436
环辛烷	14.8	149	0.8349	1.4586
环十二烷	61		0.8610	
甲基环戊烷	-142.4	72	0.7486	1.4097
甲基环己烷	-126.6	101	0.7694	1.4231

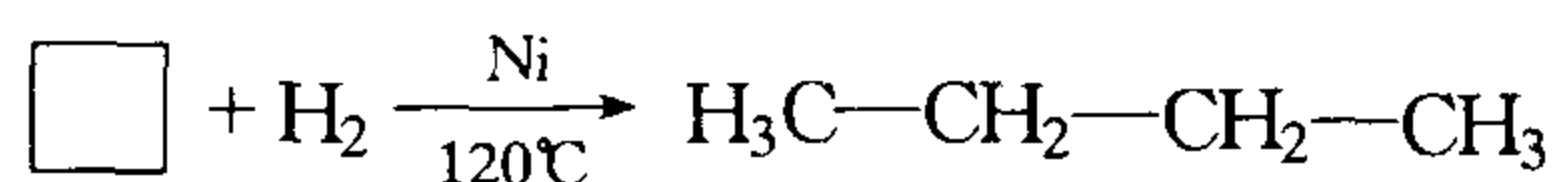
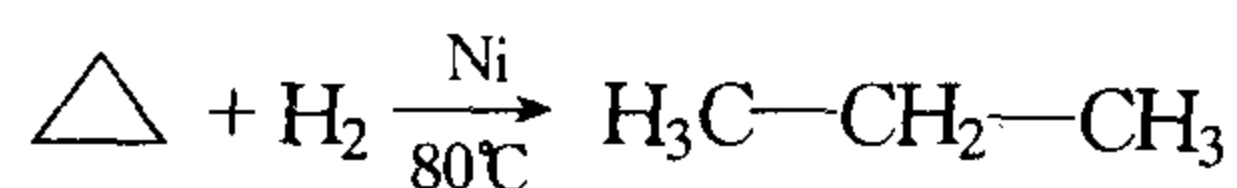
第五节 环烷烃的化学性质

环烷烃的化学性质与相应的烷烃相似，可以发生取代反应和氧化反应。但由于具有碳环结构，因此还有与环状结构相关的一些特性。如有与不饱和烃相似的加成反应。

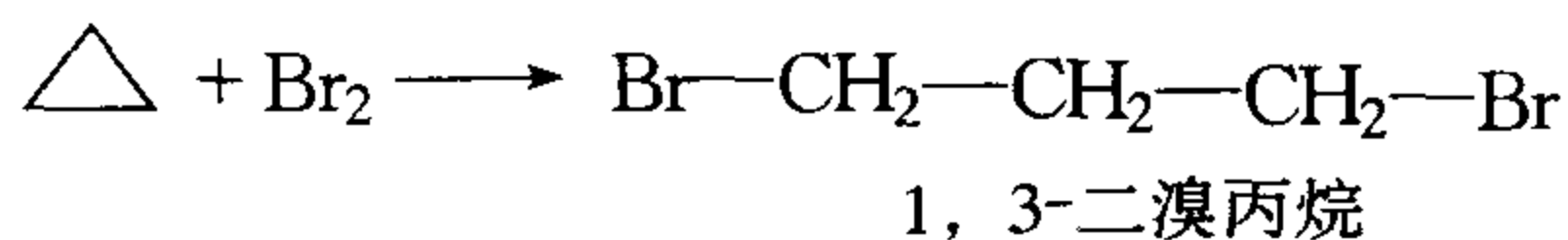
一、加成反应

环烷烃加成时，小环极易开环发生加成。如三元环的稳定性最小，最容易开环；四元环次之；五元和五元以上的环稳定性较大，不易开环。这种环裂开而发生的反应，通常又称为开环反应。

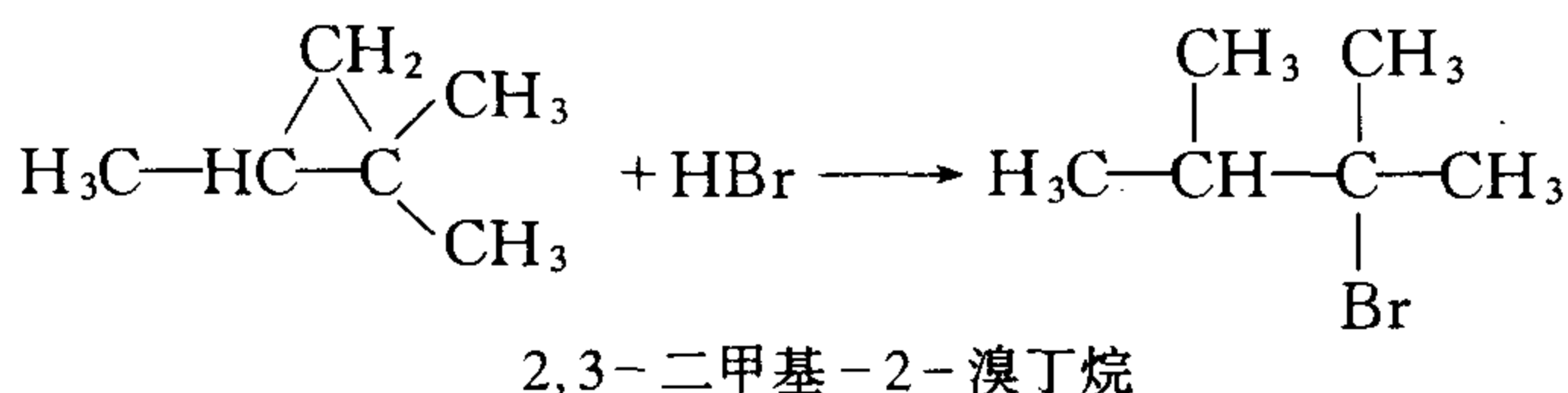
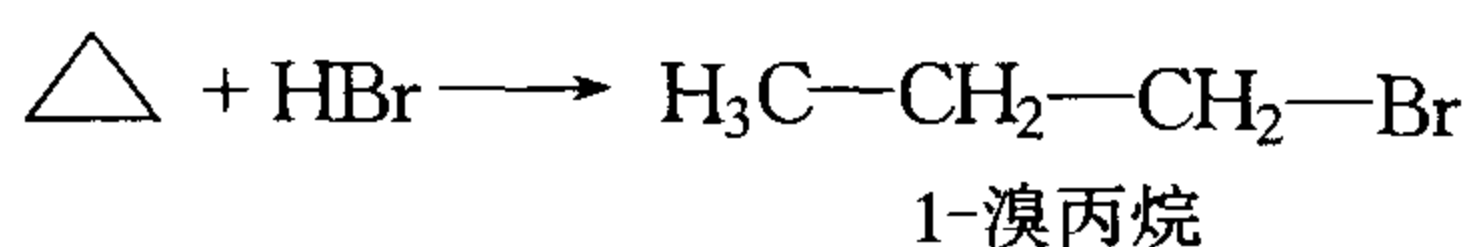
(1) 催化加氢。在催化剂铂、钯或镉镍的作用下，环丙烷和环丁烷开环，与两个氢原子结合生成开链烷烃。如：



(2) 加卤素。环丙烷和环丁烷不仅可以加氢，而且在常温时也容易与卤素加成。如：



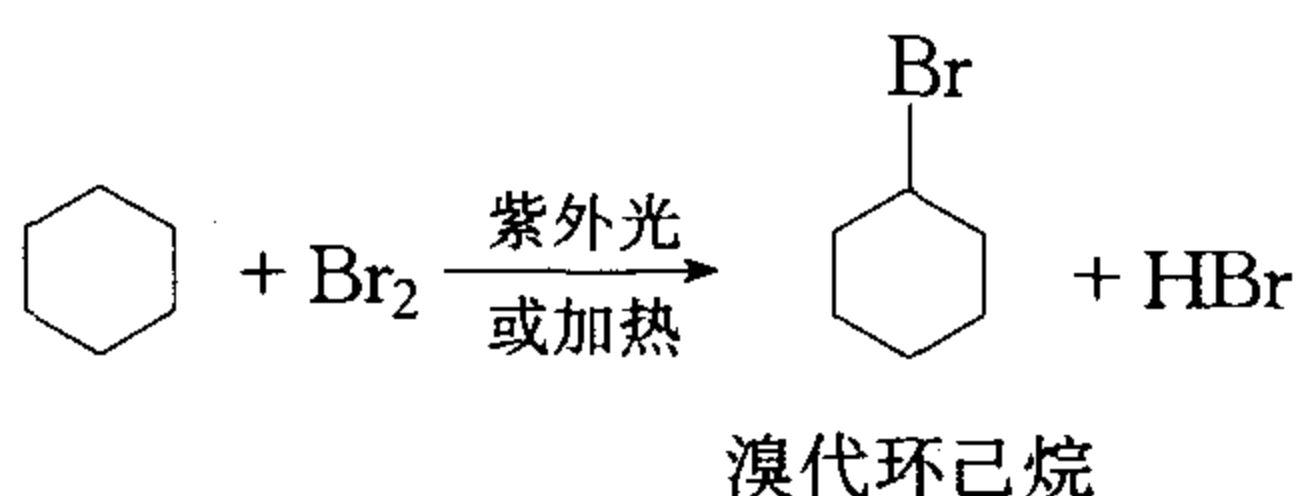
(3) 加卤化氢。环丙烷及其烷基衍生物还可以在常温下与卤化氢发生加成反应。环丙烷的烷基衍生物与卤化氢加成时，环的断裂发生在含氢最少与含氢最多的相邻两个碳原子之间，而且符合马尔科夫尼科夫的不对称加成规律，即氢原子加到连接氢原子较多的碳原子上。如：



而环丁烷、环戊烷、环己烷等则难发生这类反应。

二、取代反应

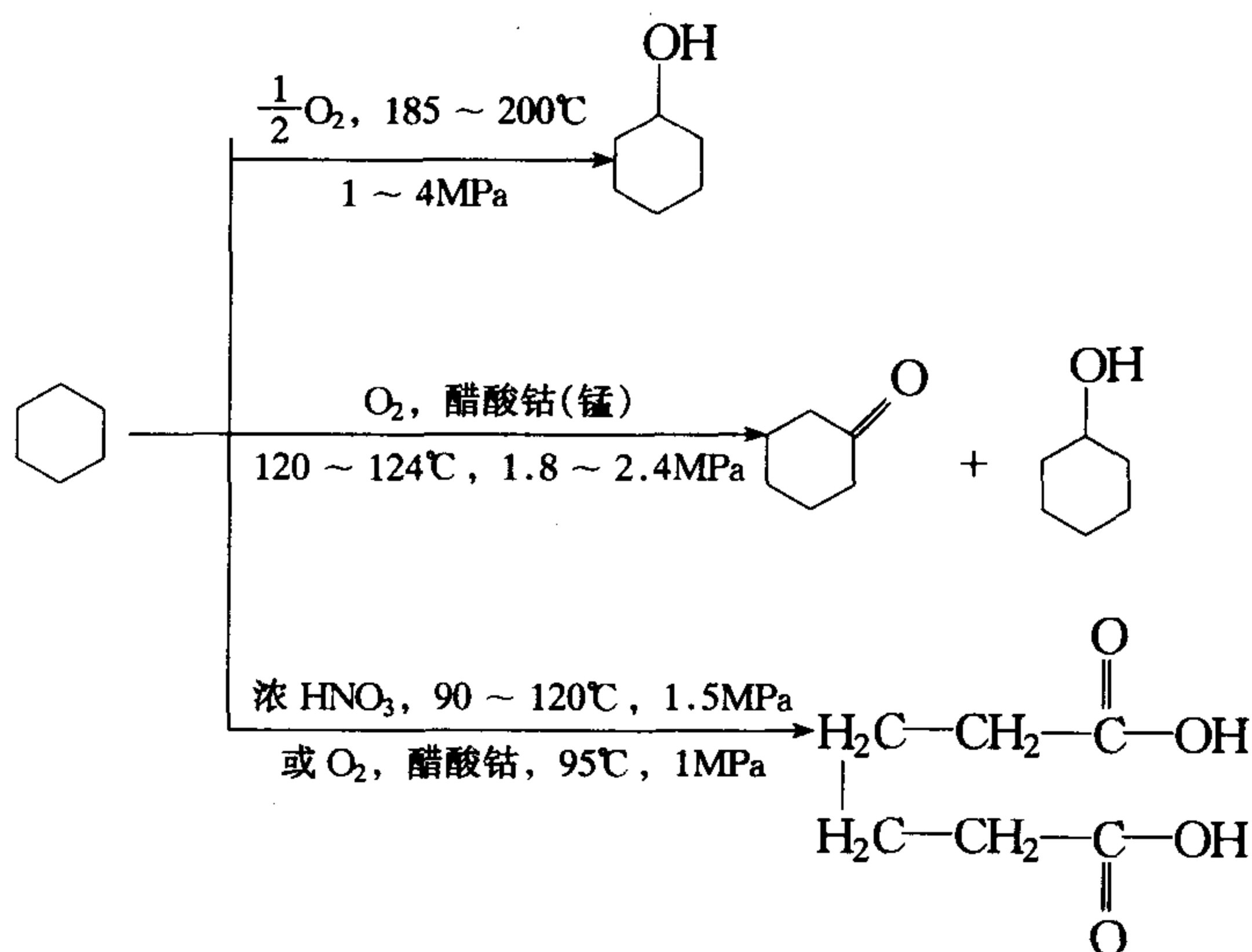
环烷烃与烷烃一样，也可发生取代反应。但由于小环易开环，只有环戊烷和环己烷等较易发生环上的取代反应。如：



环烷烃与浓硫酸作用，也可发生磺化反应生成环烷磺酸。工业上常利用浓硫酸处理石油后所得的环烷磺酸作为催化剂。

三、氧化反应

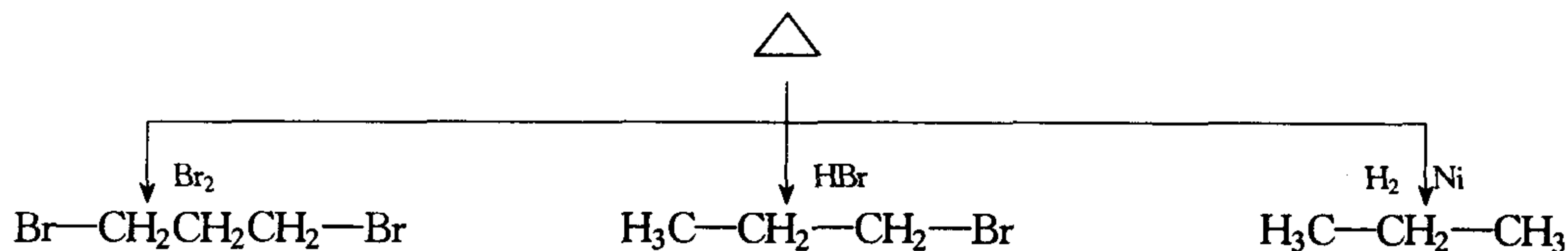
环烷烃(包括环丙烷、环丁烷)在室温下与一般氧化剂(如高锰酸钾水溶液)不起作用，但可在加热条件下被强氧化剂氧化，或在催化剂存在下被空气氧化。反应条件不同，所生成的氧化产物也不同。如：

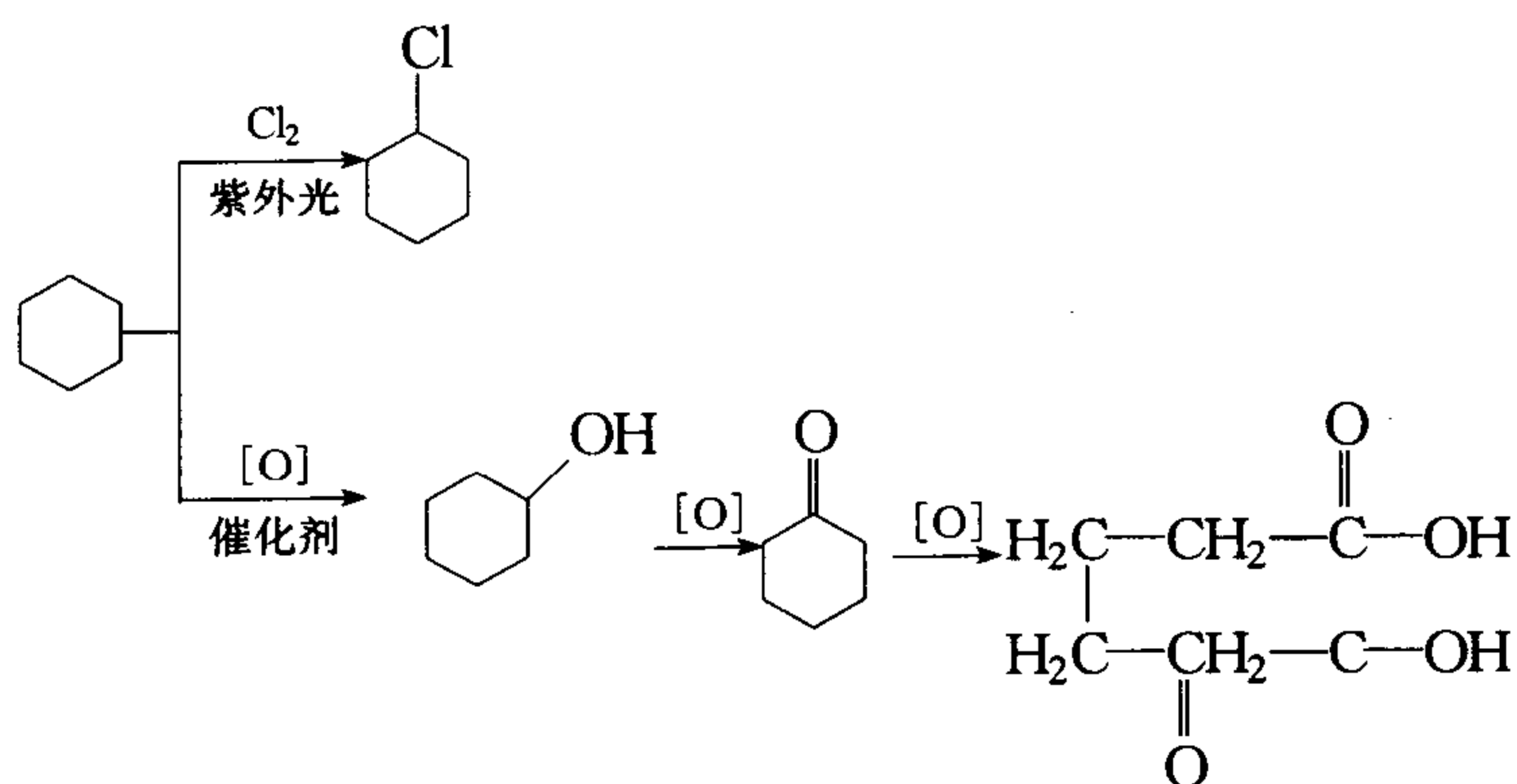


由上述讨论可见，环丙烷、环丁烷易发生加成反应，而环戊烷、环己烷以及高级环烷烃易发生取代反应和氧化反应。它们的化学性质可概括为：“小环”似烯，“大环”似烷。

本章小结

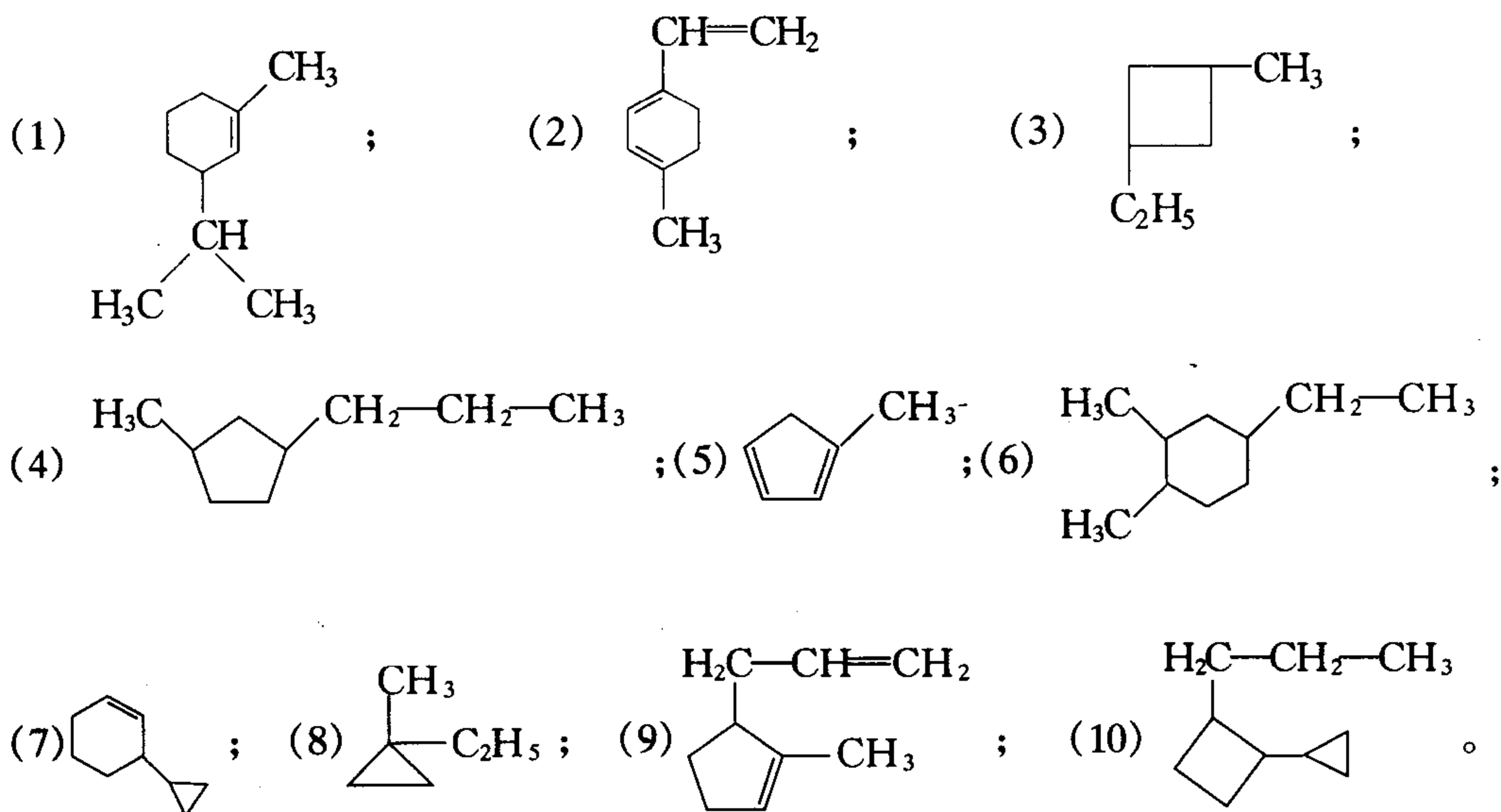
1. 环烷烃的通式为 C_nH_{2n} ，命名时在相应的烷烃名称前加“环”字，由于碳环的存在，环烷烃不仅有构造异构体，也有顺、反异构体。
2. 环己烷具有两种空间排列方式：椅式和船式，其中椅式较稳定。
3. 环烷烃的化学性质，“小环”似烯，“大环”似烷，即：





习 题

1. 命名下列化合物:

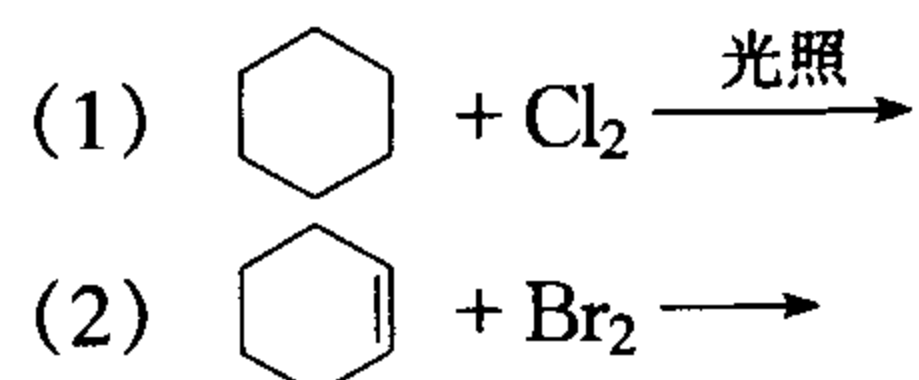


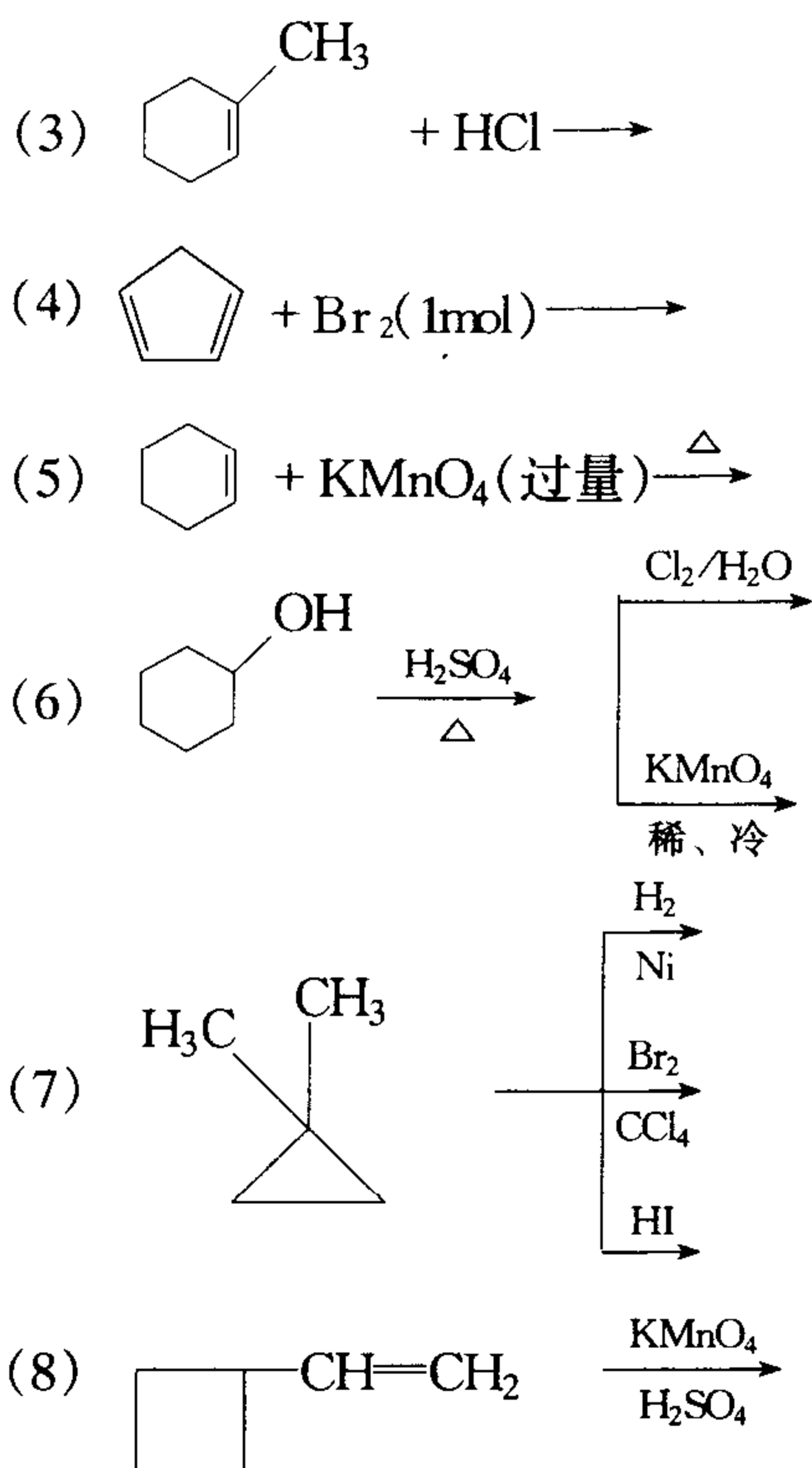
2. 写出下列化合物的结构式:

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| (1) 1, 2-二甲基-1-乙基环己烷; | (2) 3-甲基-1, 4-环己二烯; |
| (3) 1, 1-二甲基-2-乙基环丙烷; | (4) 反-1, 2-二甲基环丙烷; |
| (5) 顺-1-甲基-2-溴环戊烷; | (6) 1, 1-二甲基-4-氯环庚烷; |
| (7) 1-叔丁基环戊二烯; | (8) 1-丙基-4-环丙基环己烯; |
| (9) 1, 1-二甲基环丙烷; | (10) 乙烯基环戊烷。 |

3. 写出分子式为 C_5H_{10} 的所有结构同分异构体, 并命名。

4. 完成下列反应式:





5. 用简便的方法区别下列各组化合物:

- (1) 丙烷、环丙烷、丙烯和丙炔;
- (2) 异丁烯、甲基环己烷和 1,2-二甲基环丙烷;
- (3) 丙基环丙烷和环己烷;
- (4) 环己烷、丙基环丙烷和环己烷。

6. 写出符合下列条件的、分子式为 C₅H₁₀ 的环烷烃的结构式, 并命名:

- (1) 只含有仲氢原子;
- (2) 只含有伯氢和仲氢原子;
- (3) 含有一个叔氢原子;
- (4) 含有两个叔氢原子;
- (5) 含有伯、仲、叔三类氢原子。

7. 化合物 A(C₄H₈) 能使溴水褪色, 但不能使稀的高锰酸钾溶液褪色, 1mol A 与 1mol HBr 反应生成 B, B 也可以从 A 的同分异构体 C 与 HBr 反应制得。C 既能使溴水褪色, 也能使稀的高锰酸钾溶液褪色。试推测 A、B、C 的结构式, 写出各步的反应式。

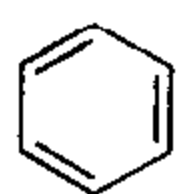
8. A 与 B 互为同分异构体, 分子式为 C₅H₁₀。A 与溴反应只得到一种一溴化物 C₅H₉Br, B 与溴反应却得到 C₅H₁₀Br₂。A 在通常条件下不被高锰酸钾氧化, B 易被高锰酸钾氧化生成醋酸和丙酸的混合物。写出 A 和 B 的结构式及各步反应式。

第五章 芳香烃

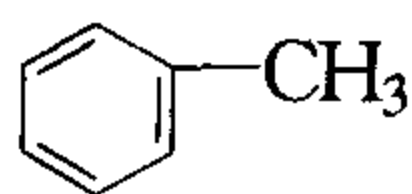
芳香烃最初是指由天然香树脂、香精油中提取出来的具有芳香气味的物质。进一步的研究发现，芳香烃含有 6 个碳原子和 6 个氢原子组成的特殊碳环——苯环结构。这类化合物从碳氢之比看，应具有高度不饱和性，但实际上却是比较稳定的。与脂肪烃和脂环烃不同，在化学行为上，比较容易进行取代反应而不易进行加成和氧化反应。这种特性称为芳香性，因此长期以来把苯及其衍生物称为芳香族化合物。随着有机化学的进一步发展，发现有一些不具有苯环结构的环状烃，也有特殊的稳定性，化学行为上也与苯及其衍生物有着共同的特性——芳香性。这类环状烃称为非苯芳烃。本章主要讨论苯系芳烃。

芳烃可根据结构不同分为以下三类：

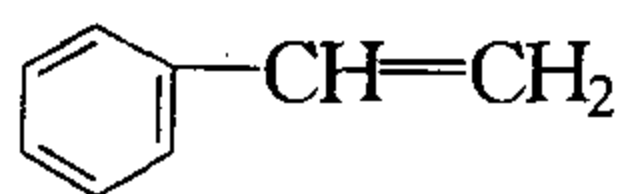
(1) 单环芳烃。单环芳烃指分子中含有一个苯环的芳烃及其同系物。例如：



苯

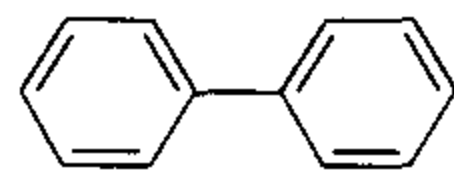


甲苯

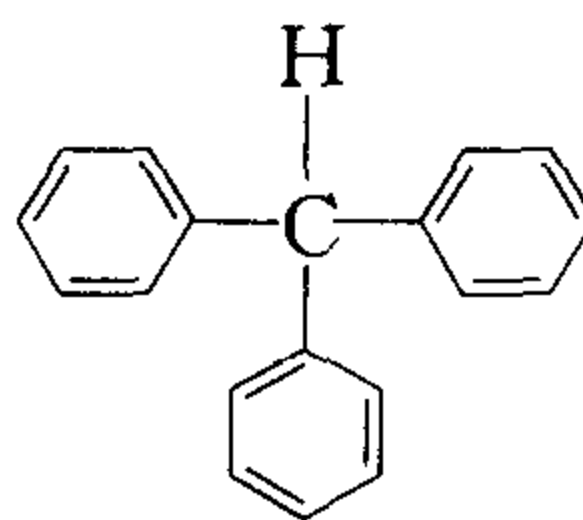


苯乙烯

(2) 多环芳烃。多环芳烃指分子中含有两个或两个以上独立苯环的芳烃。例如：

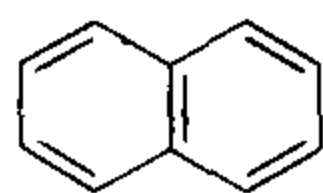


联苯

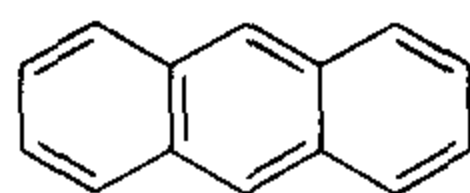


三苯甲烷

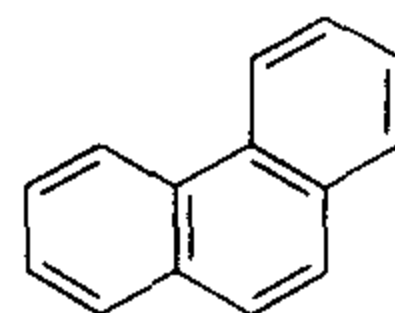
(3) 稠环芳烃。稠环芳烃指分子中含有由两个或多个苯环，彼此间通过共用两个相邻碳原子稠合而成的芳烃。例如：



萘



蒽



菲

第一节 苯的结构

近代物理方法证明，苯分子中的 6 个碳原子与 6 个氢原子都在同一平面内，6 个碳原子组成一个正六边形，碳-碳键长完全相等(0.1396nm)，所有的键角都为 120° ，如图 5-1a 所示。根据杂化轨道理论，苯分子中的碳原子都是 sp^2 杂化，每个碳原子都以 3 个 sp^2 杂化轨道分别与相邻碳和氢形成 3 个 σ 键。由于 3 个 sp^2 杂化轨道都处在同一平面内，所以苯环上所有原子共平面。此外，每个碳原子余下的未参加杂化的 p 轨道由于对称轴都垂直于苯分子形成的平面而相互平行，如图 5-1b 所示，因此所有 p 轨道都可以相互重叠，形成一个闭合的共轭体系。在这个体系中， π 电子高度离域，形成一个环状离域的 π 电子

云，像两个轮胎均匀地分布在分子平面的上下两侧，如图 5-1c 所示。图 5-1d 为苯的 Stuart 模型，苯是一个完全对称的分子，体系能量较低，十分稳定。

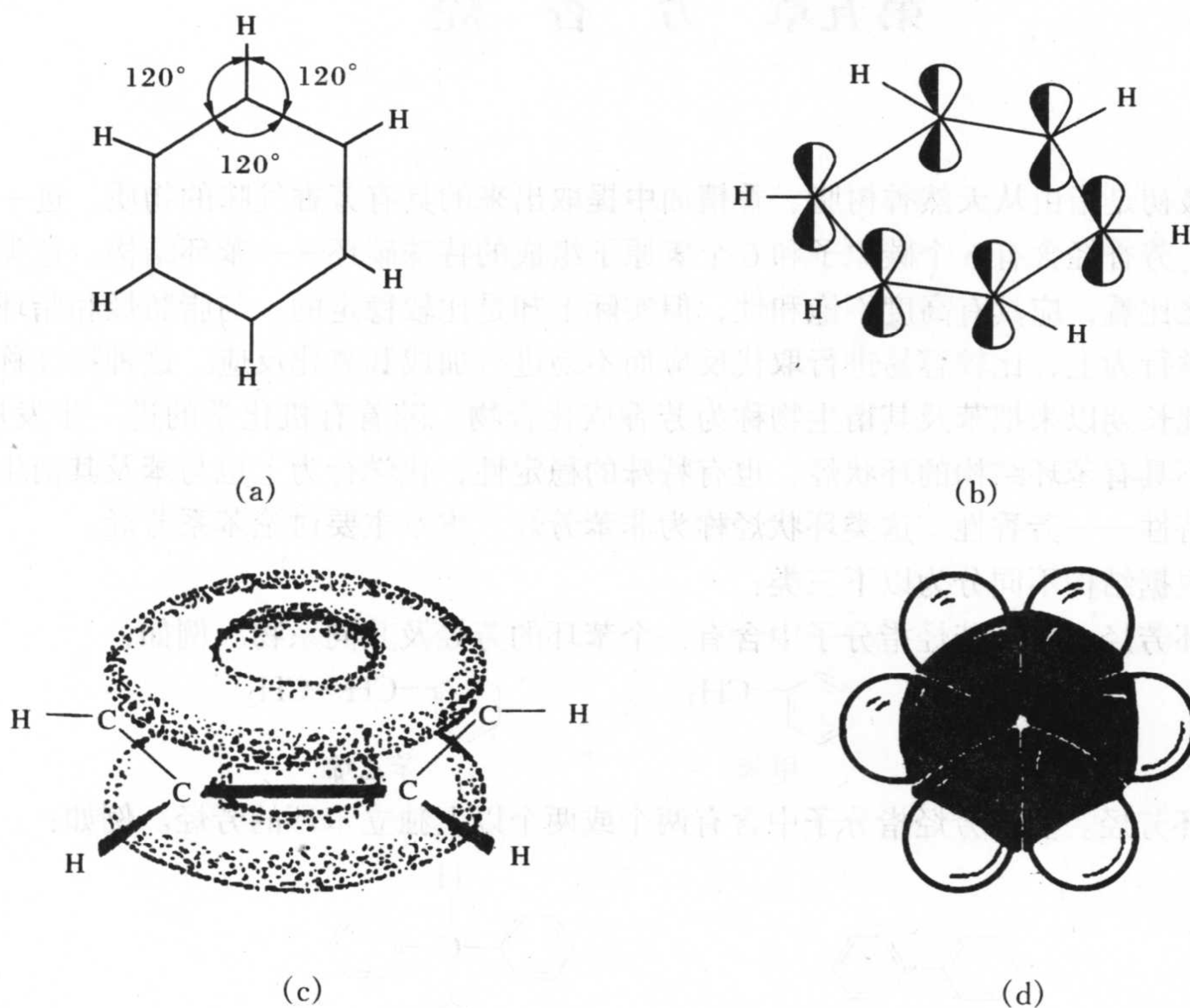
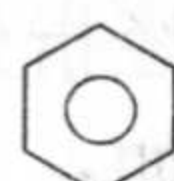


图 5-1 苯的结构图

目前苯的结构式还没有更好的表达式，常用下列形式表示。

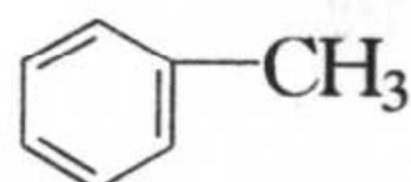


或

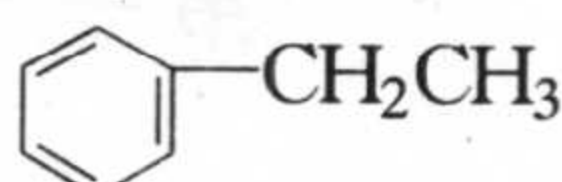


第二节 单环芳烃的异构与命名

单环芳烃的命名通常是以苯环为母体，称为某烷基苯。苯的一元取代物只有一种。如：

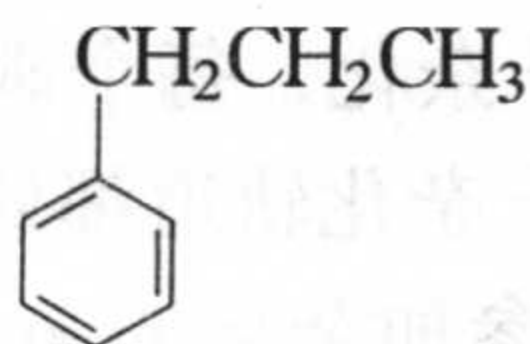


甲苯

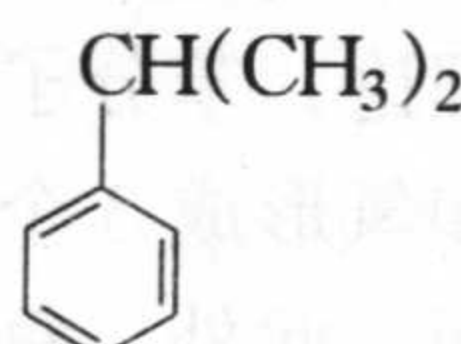


乙苯

当取代基含有 3 个或 3 个以上碳原子时，因侧链结构不同而产生同分异构体。如：



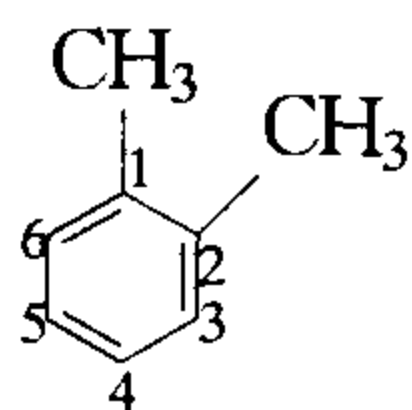
正丙苯



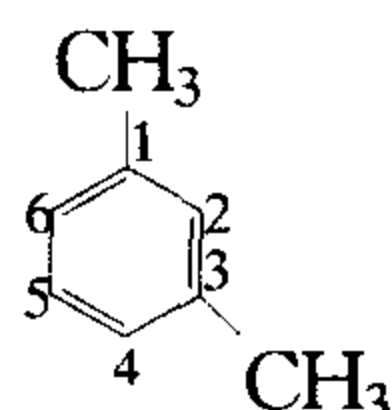
异丙苯

当苯环上连有两个或两个以上取代基时，由于它们在环上的相对位置不同亦产生同分

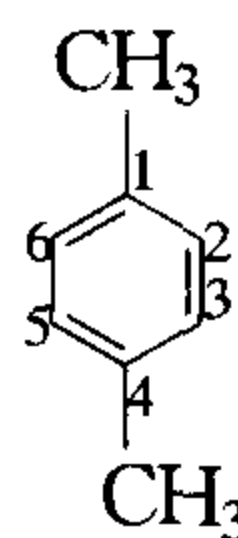
异构体，命名时应表明它们的相应位置，若苯环上仅有两个取代基时，常用邻、间、对来标明它们的相对位置，或用 *o* - , *m* - , *p* - 表示。如：



1,2-二甲苯
邻二甲苯
o-二甲苯

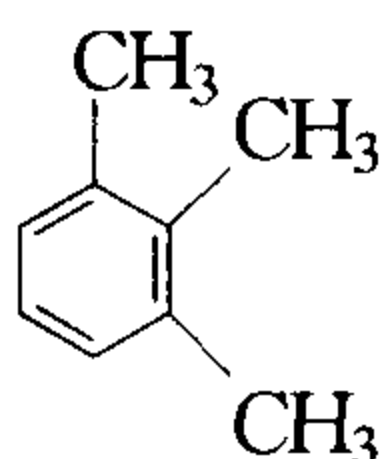


1,3-二甲苯
间二甲苯
m-二甲苯

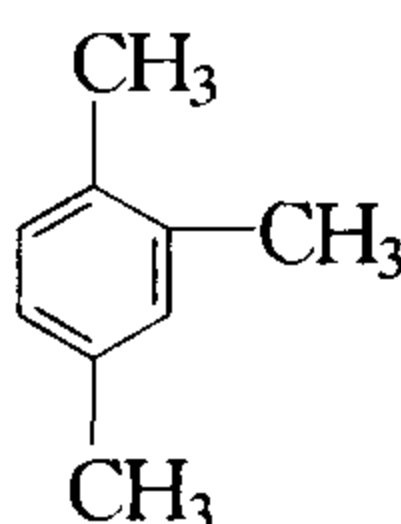


1,4-二甲苯
对二甲苯
p-二甲苯

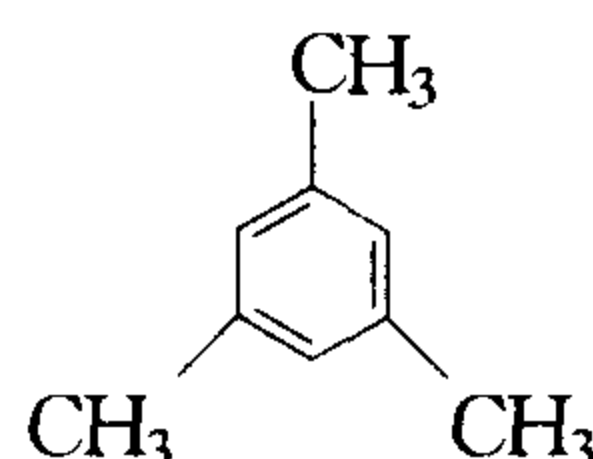
若苯环上有 3 个取代基，可用阿拉伯数字标记取代基的位置，也可用“连”、“偏”、“均”表明其相对位置。如：



1,2,3-三甲苯
(连三甲苯)

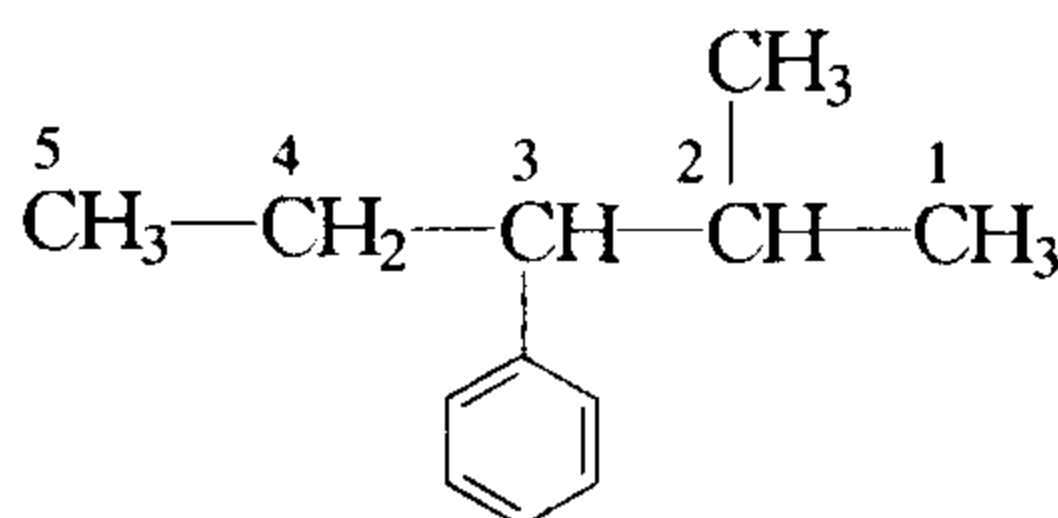


1,2,4-三甲苯
(偏三甲苯)

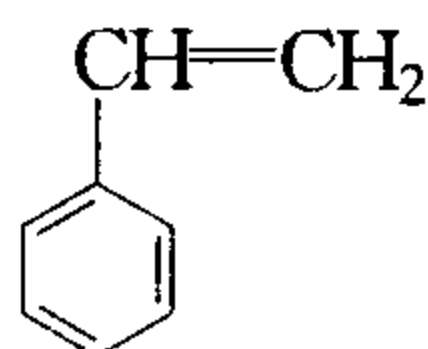


1,3,5-三甲苯
(均三甲苯)

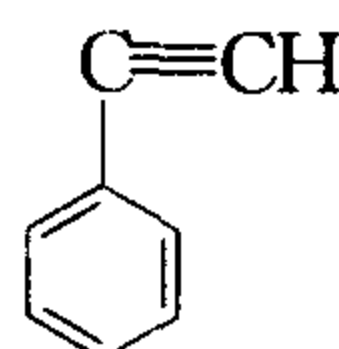
当侧链结构复杂或侧链上有不饱和键或有多个苯环时，常以侧链烃为母体，芳环作为取代基来命名。如：



2-甲基-3-苯基戊烷



苯乙烯



苯乙炔

芳烃分子的芳环上减去一个氢原子后所剩下的原子团叫芳基，常用 Ar— 表示。最常见和最简单的芳基为苯基 (C_6H_5 —)，常用 Ph— 表示； $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ — 叫苄基或苯甲基。

第三节 单环芳烃的物理性质

苯及其同系物大多为无色并具有特殊芳香气味的液体，它们的蒸气有毒。高浓度的苯蒸气作用于中枢神经，会引起急性中毒。长期接触低浓度的苯蒸气能损害造血器官。因此，我们应尽量注意少接触苯。有时可以用毒性相对较小的甲苯代替苯作溶剂。

苯及同系物都是非极性或极性很小的化合物，故不溶于水，密度在 $0.86 \sim 0.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间，易燃。芳烃含碳比例高，燃烧时产生浓烟。它们既是许多有机化合物的良好溶剂，又是重要的有机合成化工的基本原料。苯及其衍生物的一些物理常数见表 5-1。

表 5-1 单环芳烃的物理性质

化合物	沸点/℃	熔点/℃	密度/(g·cm ⁻³)
苯	80.1	5.5	0.8765
甲苯	110.6	-95.0	0.8669
乙苯	136.2	-95.0	0.8670
邻二甲苯	144.4	-25.2	0.8802
间二甲苯	139.1	-47.9	0.8642
对二甲苯	138.3	13.3	0.8611
正丙苯	159.2	-99.5	0.8620
异丙苯	152.4	-96.0	0.8618
2-乙基甲苯	165.2	-80.8	0.8807
3-乙基甲苯	161.3	-95.5	0.8645
4-乙基甲苯	162.0	-62.3	0.8614
1,2,3-三甲苯	176.1	-25.4	0.8944
1,2,4-三甲苯	169.3	-43.8	0.8758
1,3,5-三甲苯	164.7	-44.7	0.8652
正丁苯	183.0	-83.0	0.8601
2-丁基苯	173.0	-75.5	0.8621
异丁苯	172.8	-51.5	0.8532
叔丁苯	169.0	-57.8	0.8665
十二烷基苯	331.0	-7.0	0.8551
苯乙烯	145.2	-30.6	0.9060
苯乙炔	142.1	-44.8	0.9281

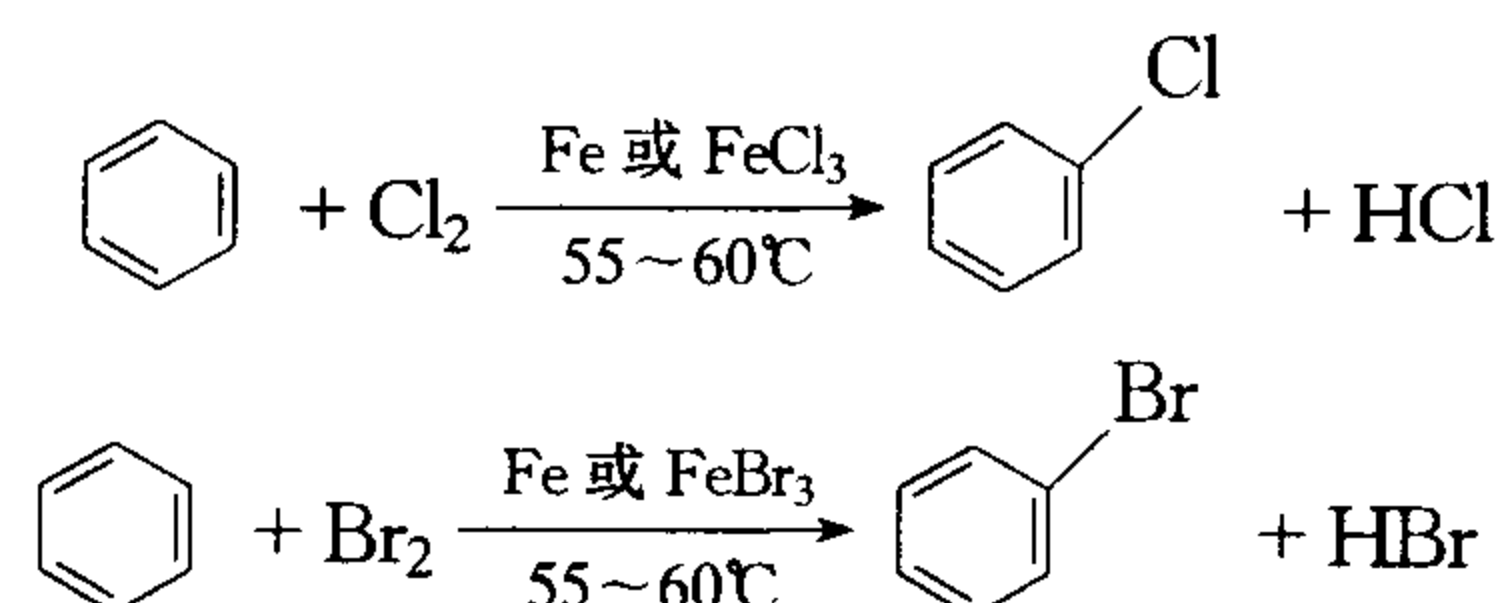
第四节 单环芳烃的化学性质

单环芳烃都含有苯环结构，它容易发生取代反应。由于苯环具有特殊的稳定性，其取代产物仍保持苯环结构，很难发生加成和氧化反应。

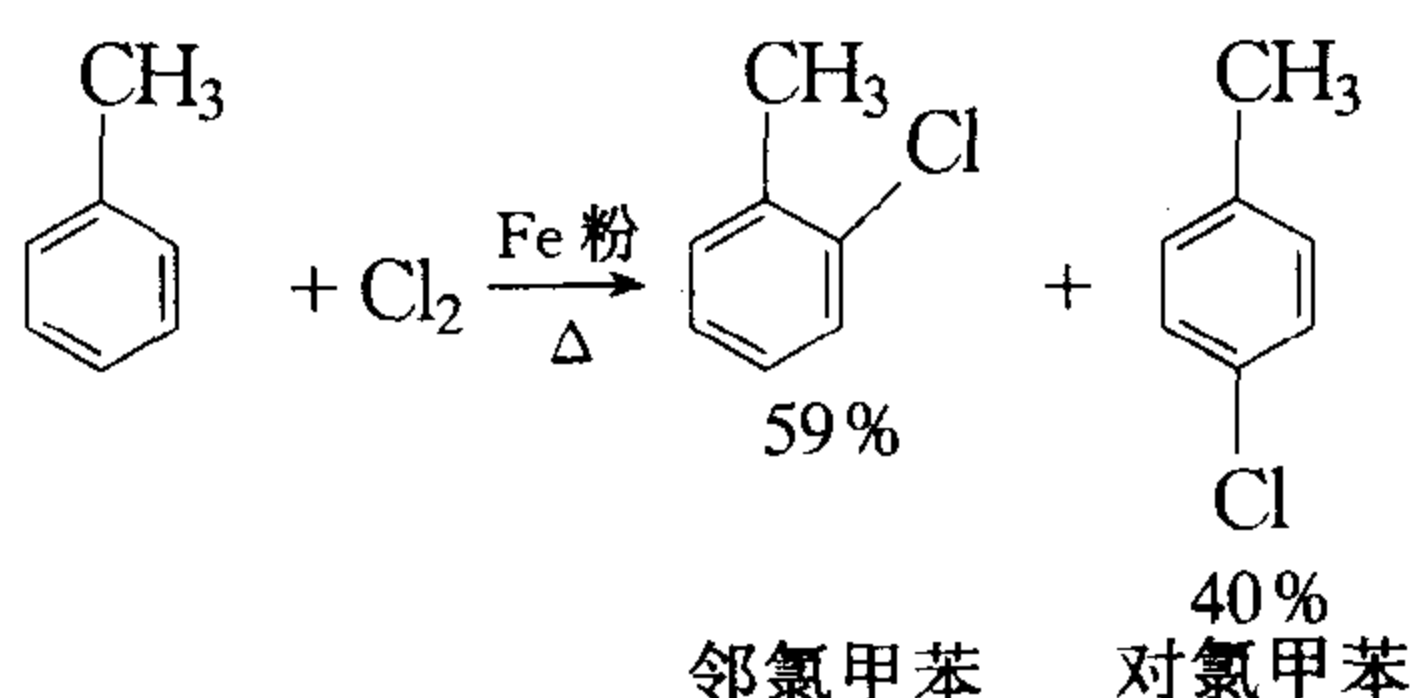
一、取代反应

1. 卤代反应

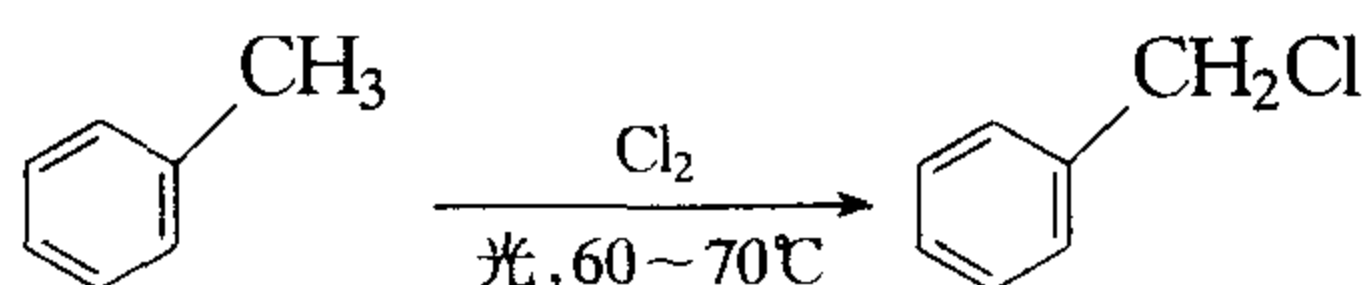
苯在铁粉或三氯化铁催化下，可与氯或溴等发生卤代反应，生成氯苯或溴苯，同时放出卤化氢。



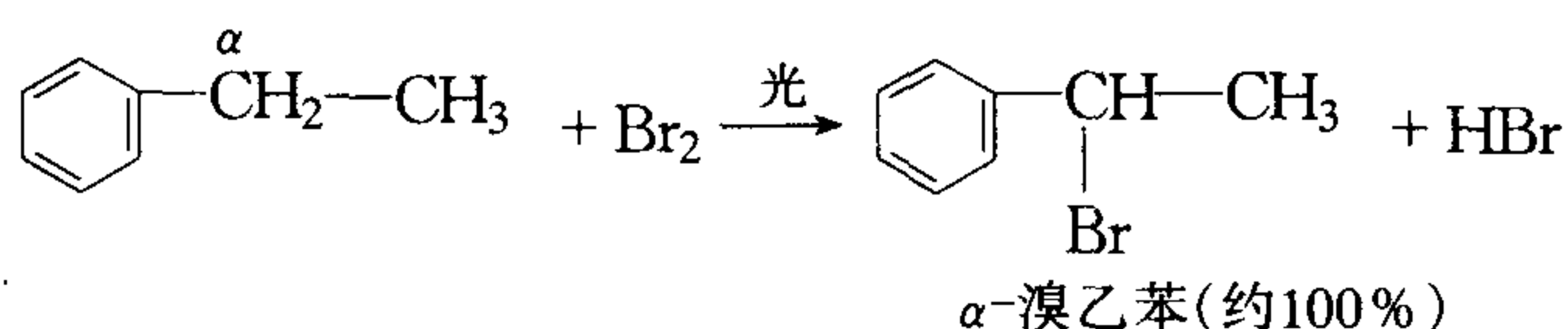
苯的同系物，例如甲苯用铁粉做催化剂进行氯代反应，主要得到邻位和对位产物，而反应比苯更容易发生。



苯的同系物在没有催化剂存在的情况下，用光照或加热，则卤素取代芳环侧链上的氢原子，它与烷烃的卤代类似，也属于自由基反应。例如，在日光照射下或将氯通入沸腾的甲苯中，侧链甲基的氢原子能逐个被取代。

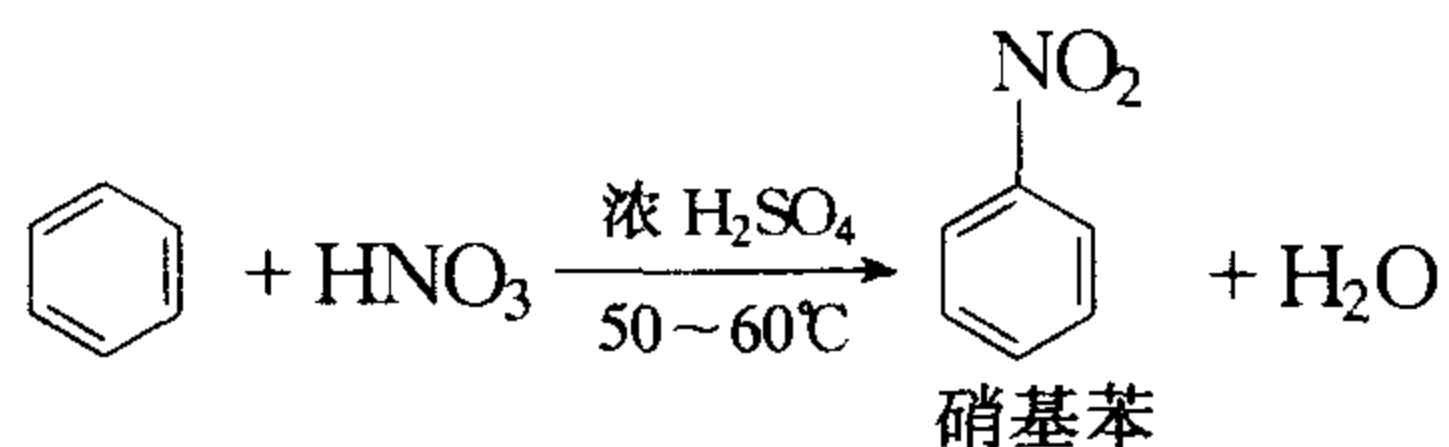


由于侧链 α -碳原子上的氢比较活泼，因此侧链卤代时主要发生在 α -碳原子上。

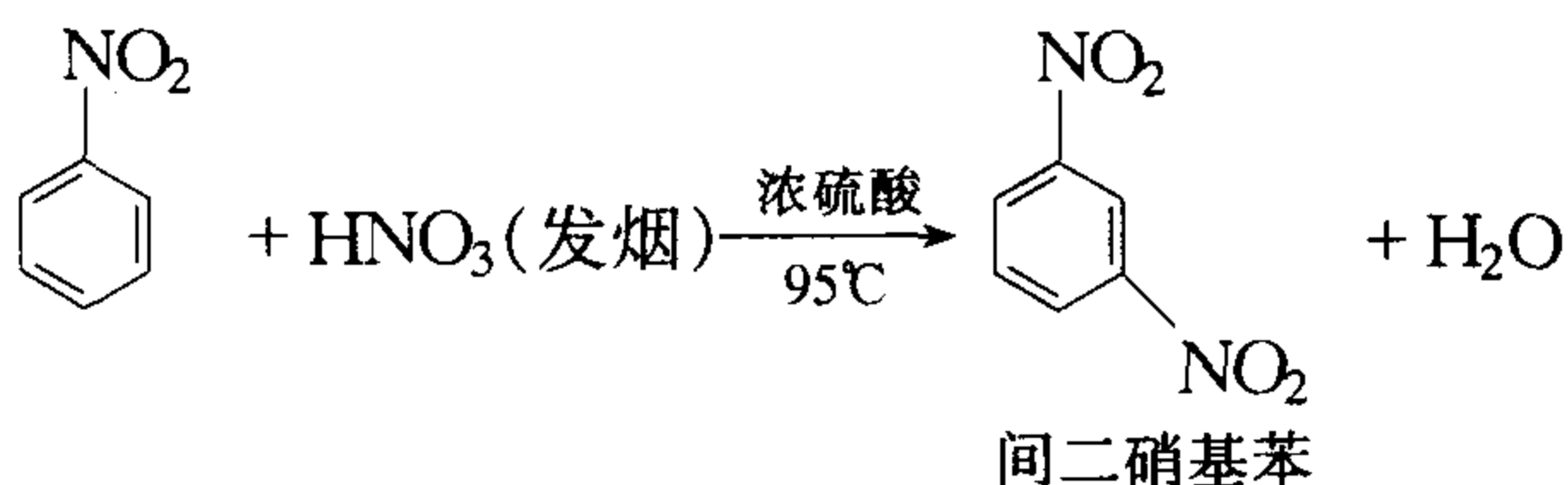


2. 硝化反应

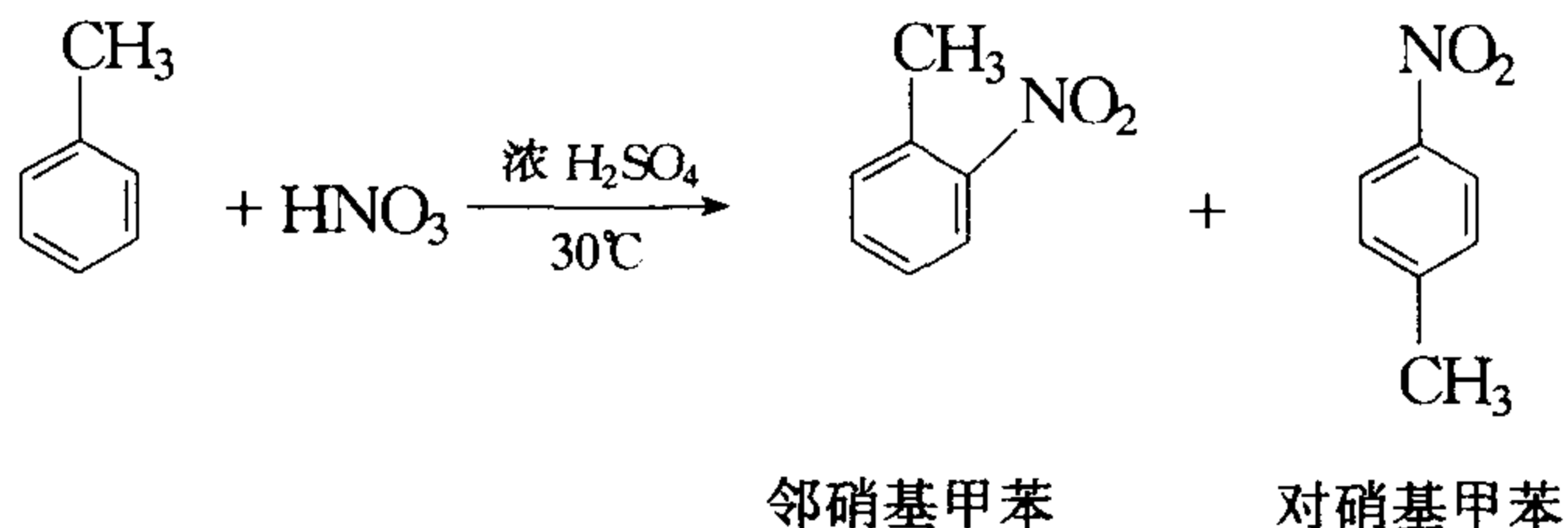
苯环上的氢原子被硝基取代的反应叫硝化反应，通常用混合酸(浓硝酸和浓硫酸的混合物)作硝化剂。例如，苯和混合酸作用生成硝基苯。



硝基苯是一种具有苦杏仁气味的淡黄色液体，比水重，几乎不溶于水，有毒，主要用于制造苯胺。如果提高反应温度并用发烟硝酸和浓硫酸做硝化剂，则生成间二硝基苯。

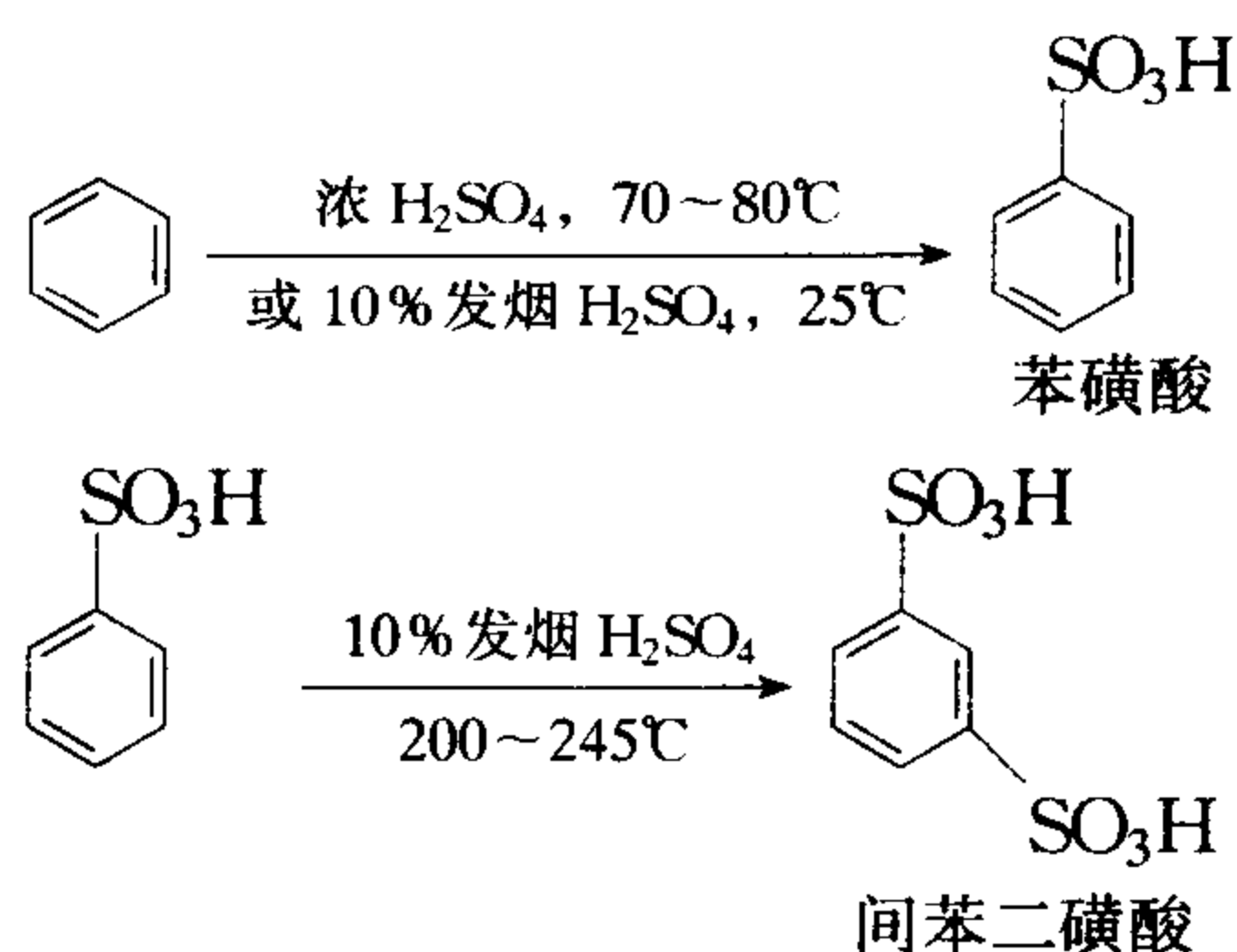


烷基苯比苯容易硝化。例如，甲苯在 30°C 就可硝化，主要得到邻位和对位取代物。



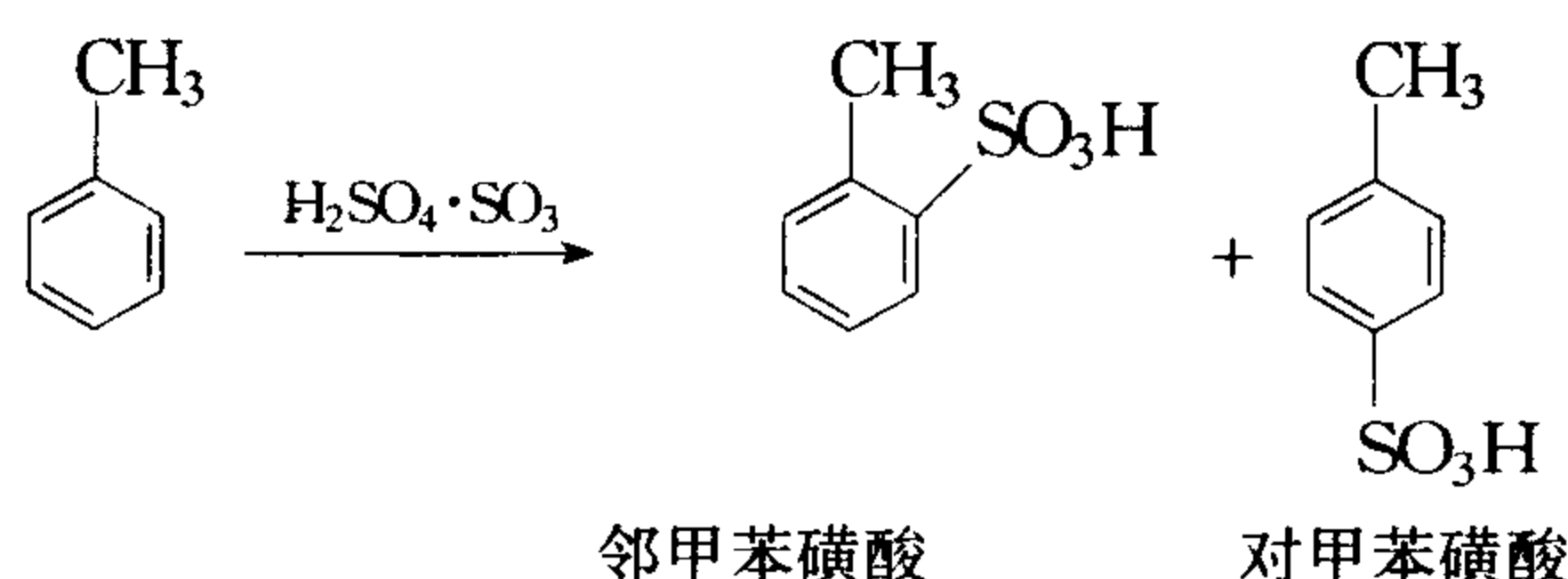
3. 磺化反应

苯与浓硫酸共热或与发烟硫酸作用，苯环上的氢原子被磺基($-\text{SO}_3\text{H}$)取代，生成苯磺酸。若提高温度继续反应，则生成间苯二磺酸。

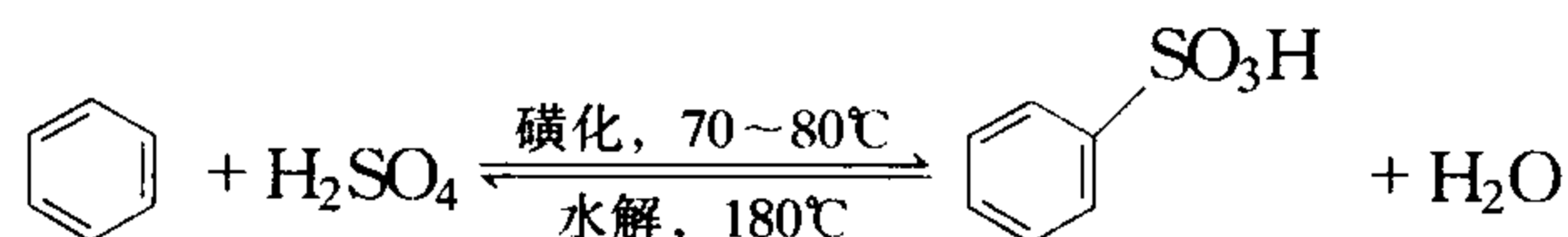


烷基苯比苯容易磺化。例如，甲苯和发烟硫酸混合，在室温下反应即可完成。

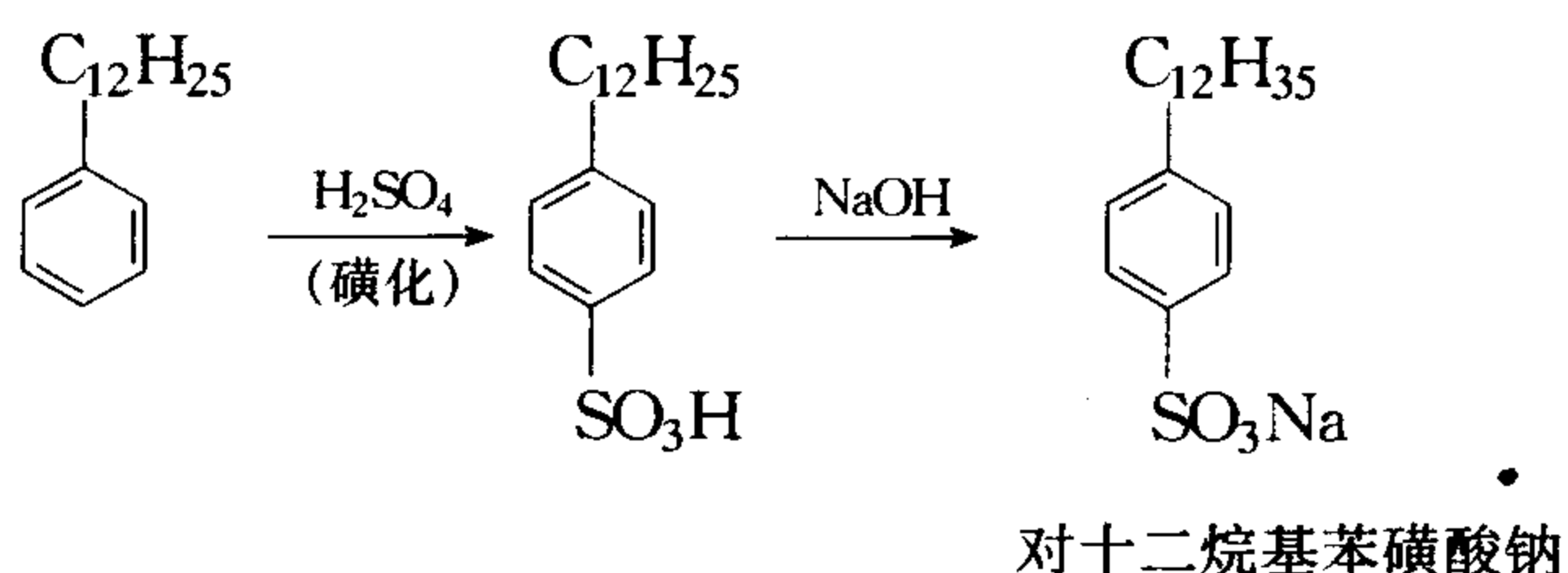
苯和甲苯都不溶于浓硫酸，而反应生成的磺酸都易溶于硫酸。因此反应是否完成，很容易从烃层是否消失看出来。



磺化与卤代、硝化不同，它是可逆反应。如果将苯磺酸和稀硫酸或盐酸共热，苯磺酸会发生水解反应。

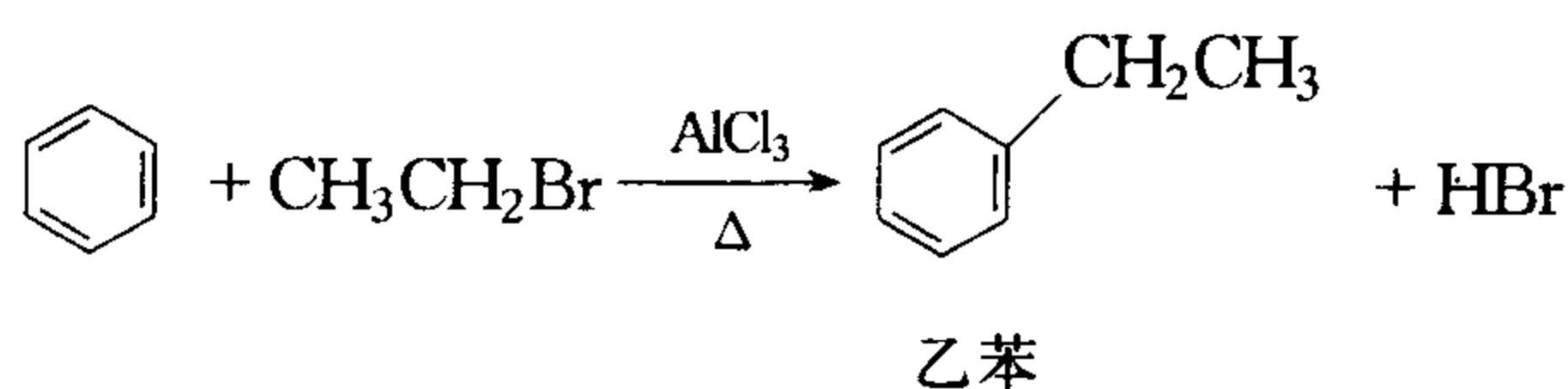


苯磺酸是有机强酸，与硫酸相似，具有强烈的吸水性。因此，干燥的苯磺酸很难制备，也很难贮藏。工业上用 NaOH 溶液将苯磺酸中和，然后加入大量食盐进行盐析，使苯磺酸钠晶体析出，磺酸及其钠盐都极易溶于水，利用这一特性，在不溶于水的有机物分子中引入磺基，可以得到溶于水的产物。例如，日常生活中使用的合成洗涤剂的主要成分为对十二烷基苯磺酸钠，就是由十二烷基苯经磺化、再用碱中和而制得的。在制备染料和药物时，也常引入磺基，以增加其水溶性。

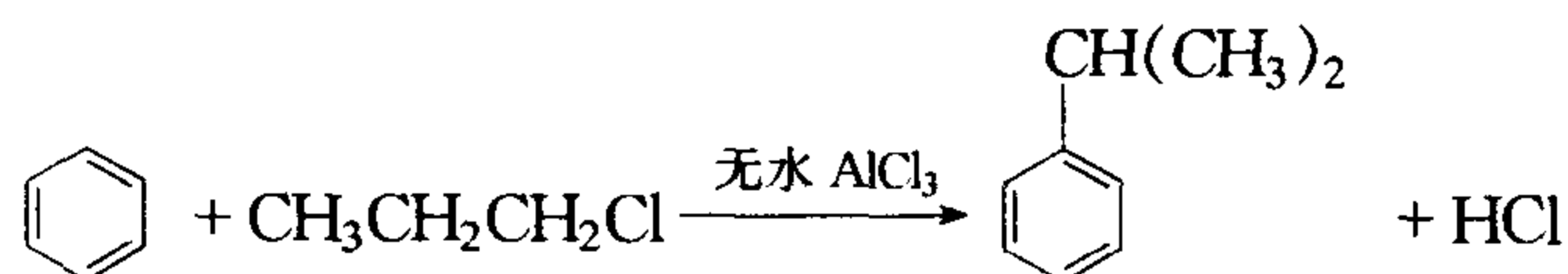


4. 傅-克(Friedel - Crafts)反应

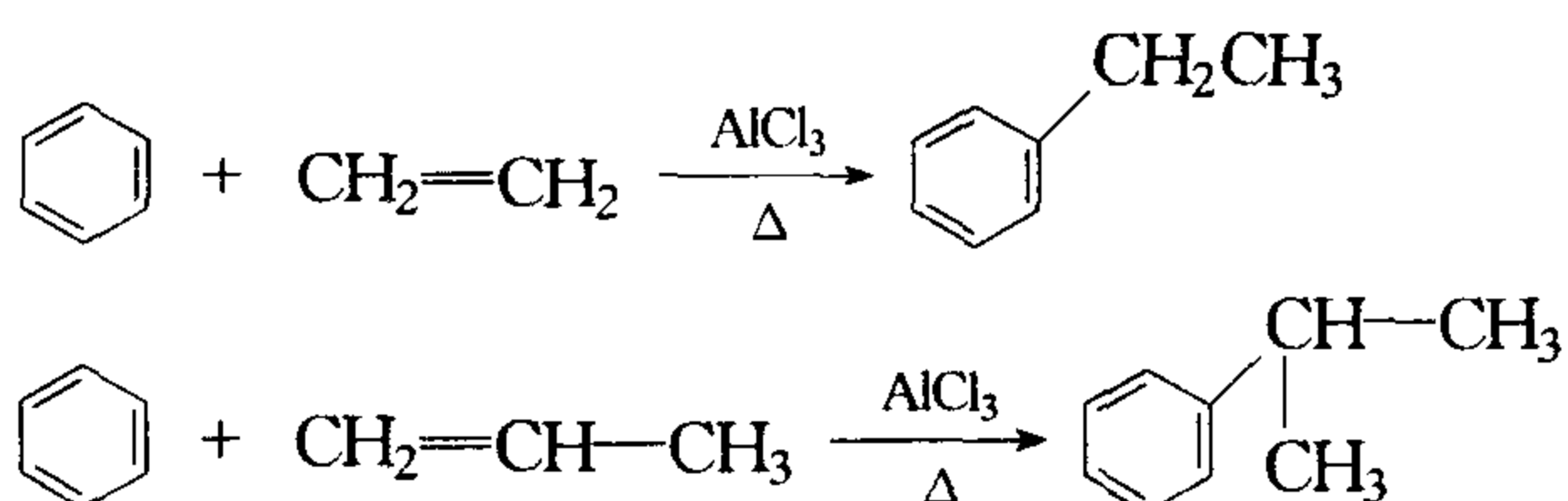
芳烃在无水三氯化铝催化下，与卤代烷或酰卤等作用，芳环上的氢原子被烷基或酰基取代的反应，统称傅-克反应。前者称烷基化反应，后者又称酰基化反应。例如：



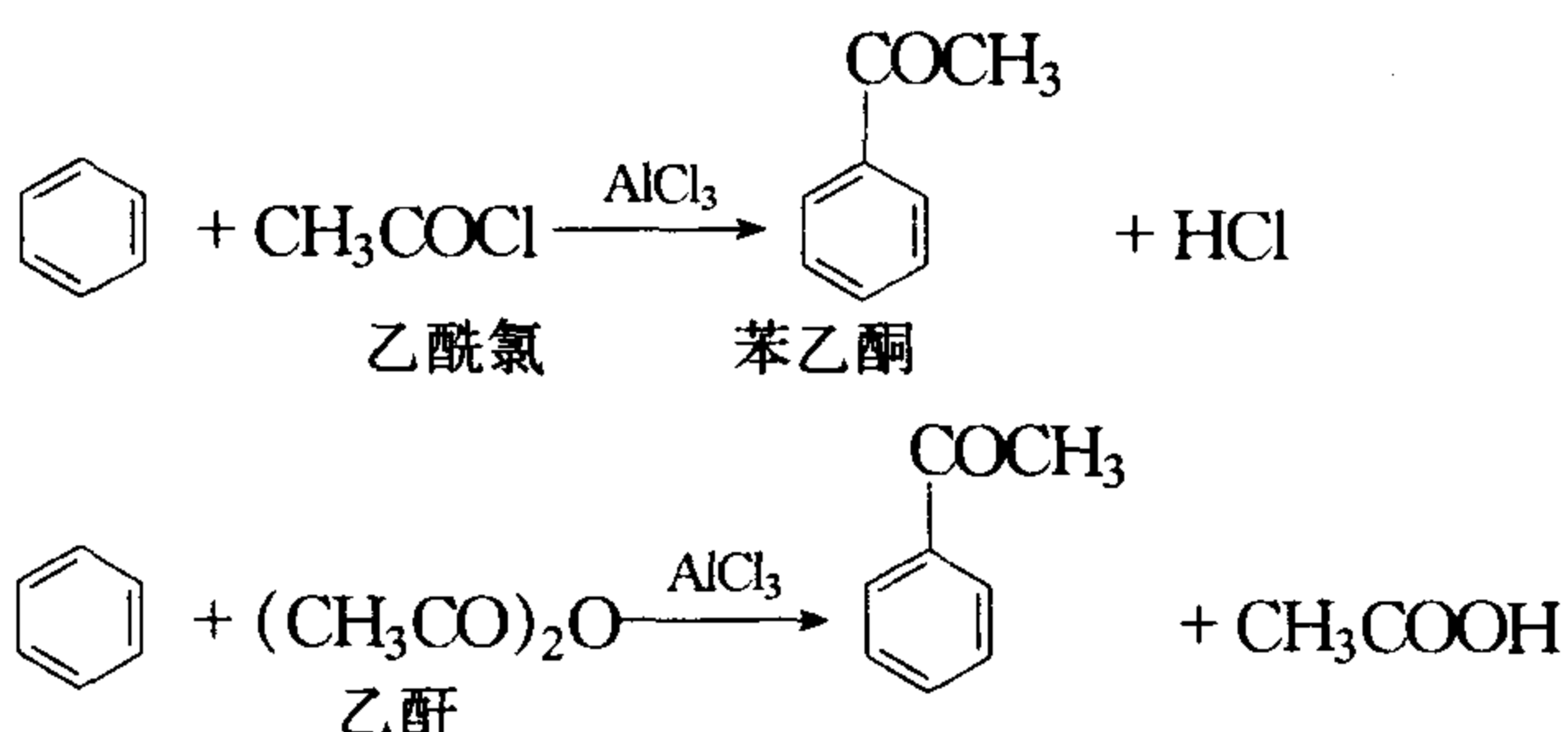
这个反应叫傅氏烷基化反应，是芳环引入烷基的方法之一。反应是可逆的，反应中往往容易产生多烷基取代苯。如果是3个碳以上的烷基，则反应中常发生烷基的异构化。如1-氯丙烷与苯反应，得到的主要产物是异丙苯。如：



常用的烷基化剂有卤代烷、烯烃和醇。例如：



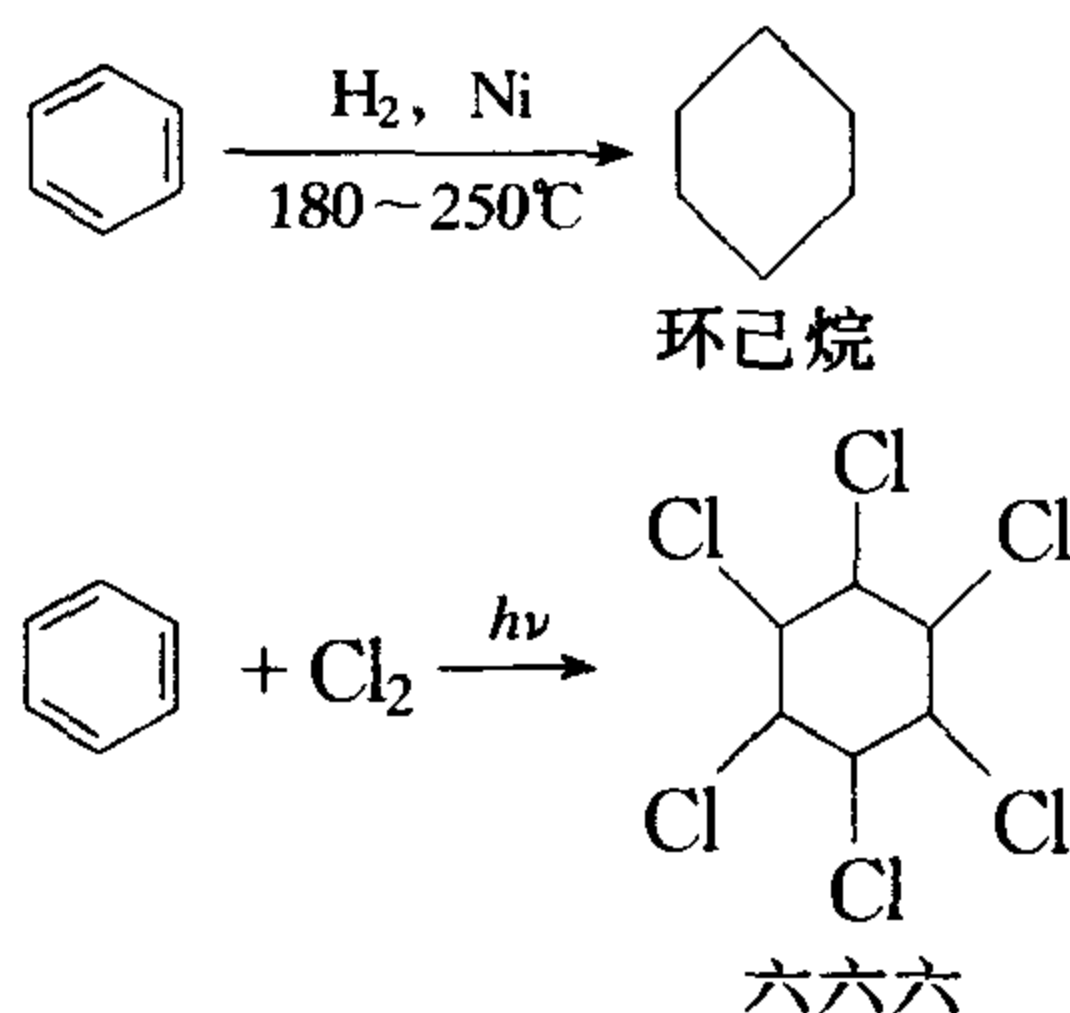
常用的酰基化试剂有酰卤和酸酐。酰基化反应是合成芳香酮的重要方法。如：



傅-克酰基化反应不发生异构化。当苯环上连有强吸电子基如硝基、酰基时，不发生傅-克反应，所以傅-克酰基化反应不生成多元取代物。

二、加成反应

苯环在一般条件下不容易发生加成反应。当在催化剂、高温或光的作用下，也可发生加成反应。如：

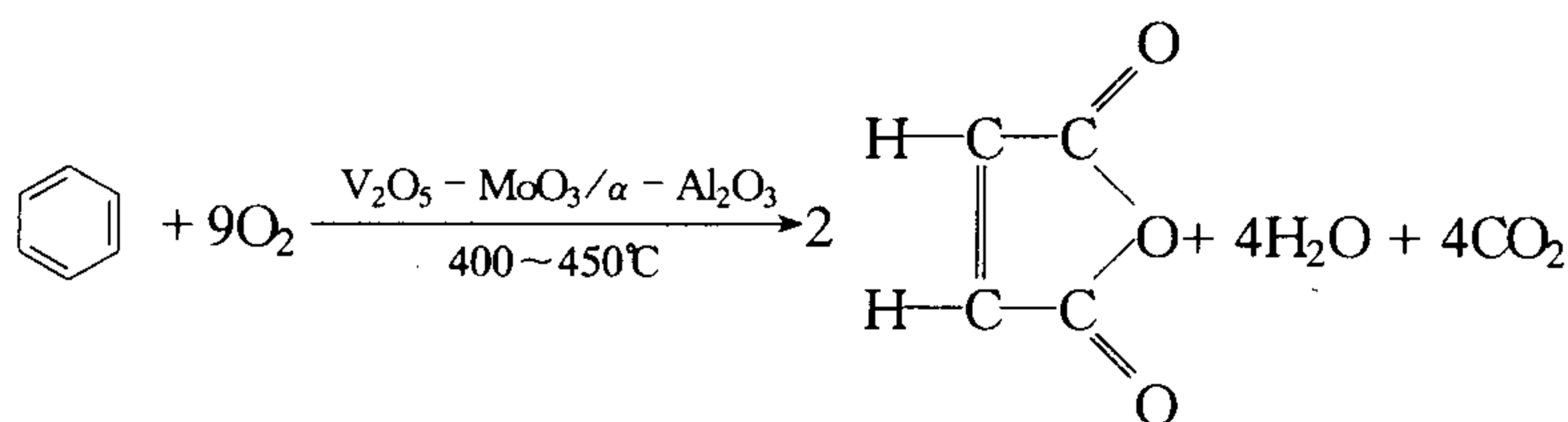


六六六是过去曾大量使用的一种杀虫剂，由于它的毒性及对环境的污染，现已被禁止使用。

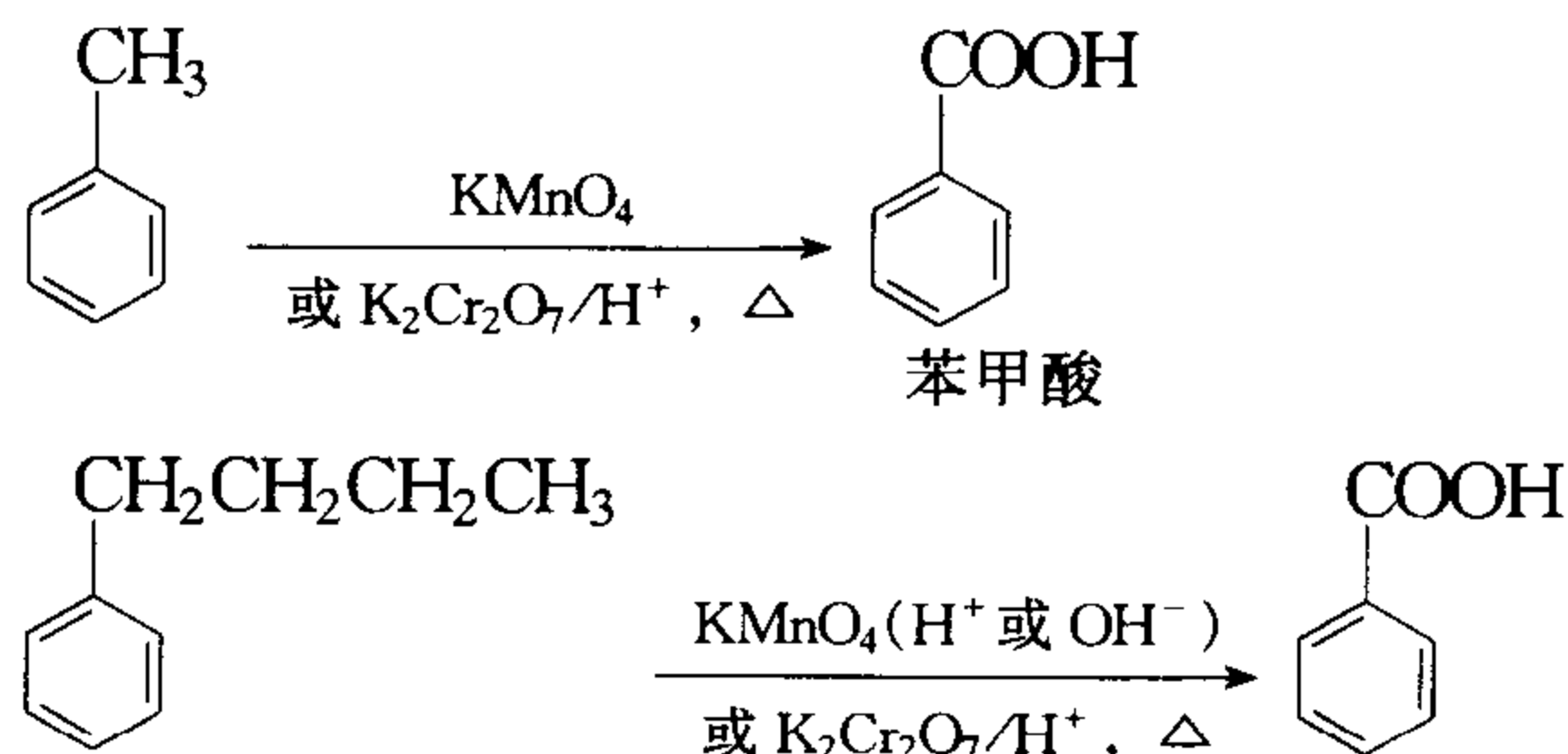
三、氧化反应

苯不易被氧化，但在高温和催化剂五氧化二钒存在下，可被空气氧化，这时苯环破裂

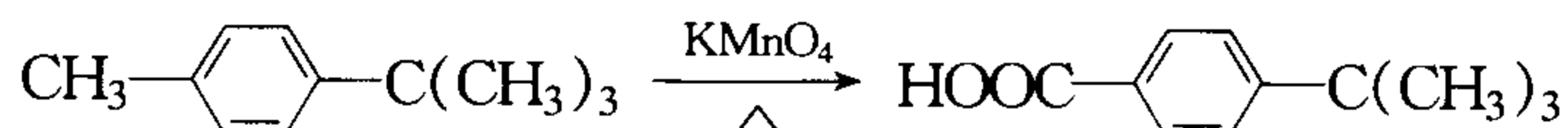
生成顺丁烯二酸酐，它是合成树脂和增塑剂的重要原料。如：



烷基苯上的烷基比苯环容易氧化，在强氧化剂高锰酸钾、重铬酸钾、硝酸氧化下，或者用空气催化氧化，不论烷基的碳链多长，产物都是苯甲酸。如：



但与苯环相连的碳原子上无 α -H，如叔丁基苯，则侧链不易被氧化。如：



第五节 苯环上亲电取代反应的定位规律

实验证明，当苯环上已经有一个取代基存在，再引入第二个取代基时，则第二个取代基进入的位置和难易程度主要取决于原有取代基的性质，而与进入的取代基关系较小。这就是苯环亲电取代的定位规律。因此，把苯环上已有的取代基叫做定位基。

一、一取代苯的定位效应

根据大量的实验成果，可以把苯环上的定位基分为两类：

1. 邻对位定位基

当苯环上已带有这类定位基时，再引入的其他基团时主要进入它的邻位或对位，而且第二个取代基的进入一般比第一个取代基的进入容易，或者说这个取代基使苯环活化(卤素使苯环钝化)。下面是常见的邻对位定位取代基。这类定位取代基的特征是取代基中直接连于苯环上的原子多数具有未共用电子对，并不含有双键或叁键。它们的定位取代效应按下列次序渐减：



2. 间位定位取代基

当苯环上已存在这类定位取代基时，再引入的其他基团主要进入它的间位，而且第二个取代基的进入比第一个取代基的进入要难，或者说这个取代基使苯环钝化。下面是常见的间位定位基。这类定位基的特征是取代基中直接与苯环相连的原子，有的带有正电荷，

有的含有双键或叁键。它们的定位取代效应按下列次序渐减：

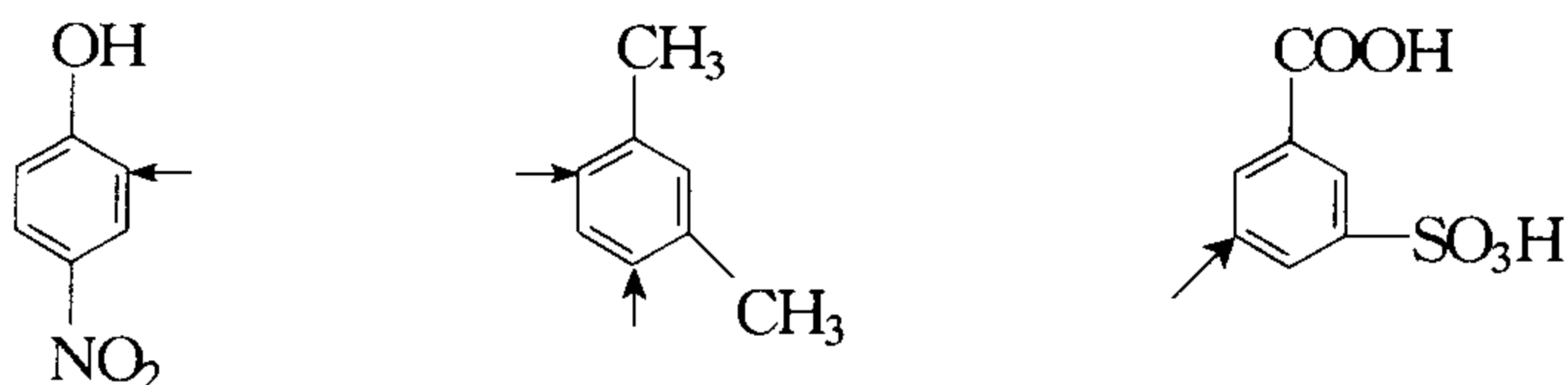


苯环的取代定位规律在实际应用上很有意义。因为掌握了这个规律，就可以预知取代反应中的主要产物。

二、二取代苯的定位效应

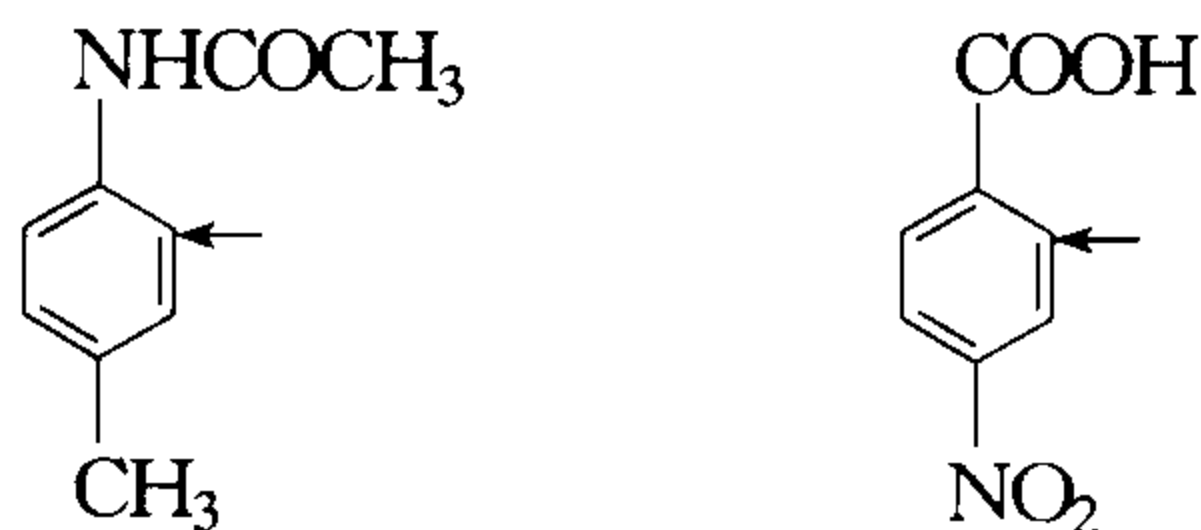
苯环上有两个取代基时，第三个取代基进入苯环的位置，将由原有的两个取代基决定，与两个取代基的性质及其在苯环上的位置有关。

(1) 环上原有的两个取代基对于引入第三个取代基的定位作用一致时，仍按上述定位规律进行。例如，下列化合物引入第三个取代基时，取代基将进入箭头所表示的位置。

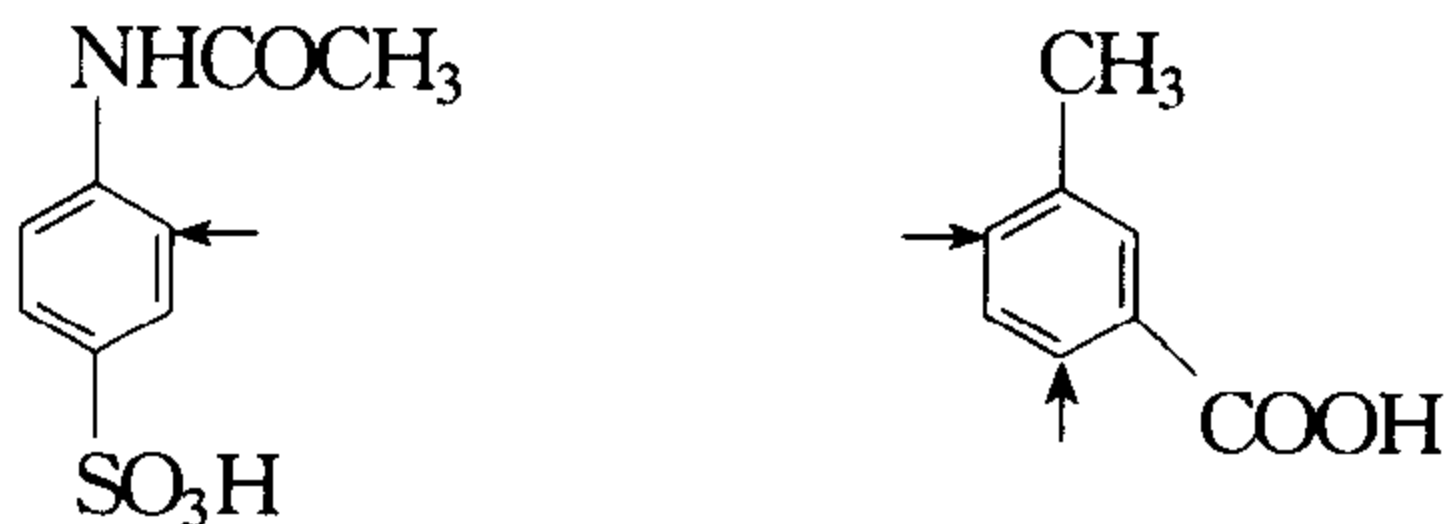


(2) 环上原有的两个取代基对于引入第三个取代基的定位作用不一致时，有两种情况：

① 环上原有的两个取代基属于同一类时，第三个取代基进入苯环的位置，主要由较强的定位基决定。例如，下列化合物引入第三个取代基时，将主要进入箭头所表示的位置。



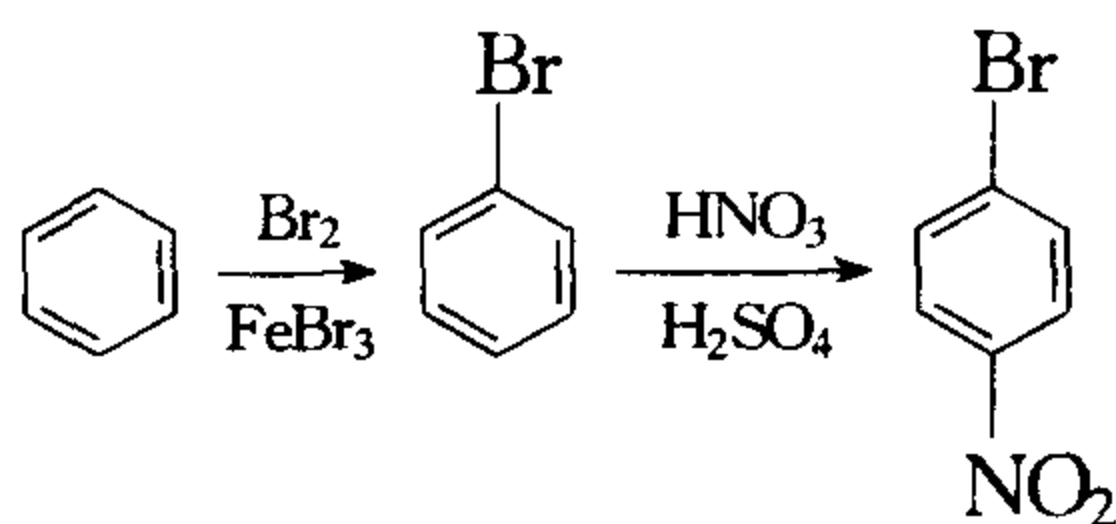
② 环上原有的两个取代基属于不同类时，第三个取代基进入苯环的位置，一般是邻对位定位基起主要定位作用(因邻对位定位基能使苯环活化)。例如，下列化合物引入第三个取代基时，将主要进入箭头所示的位置。



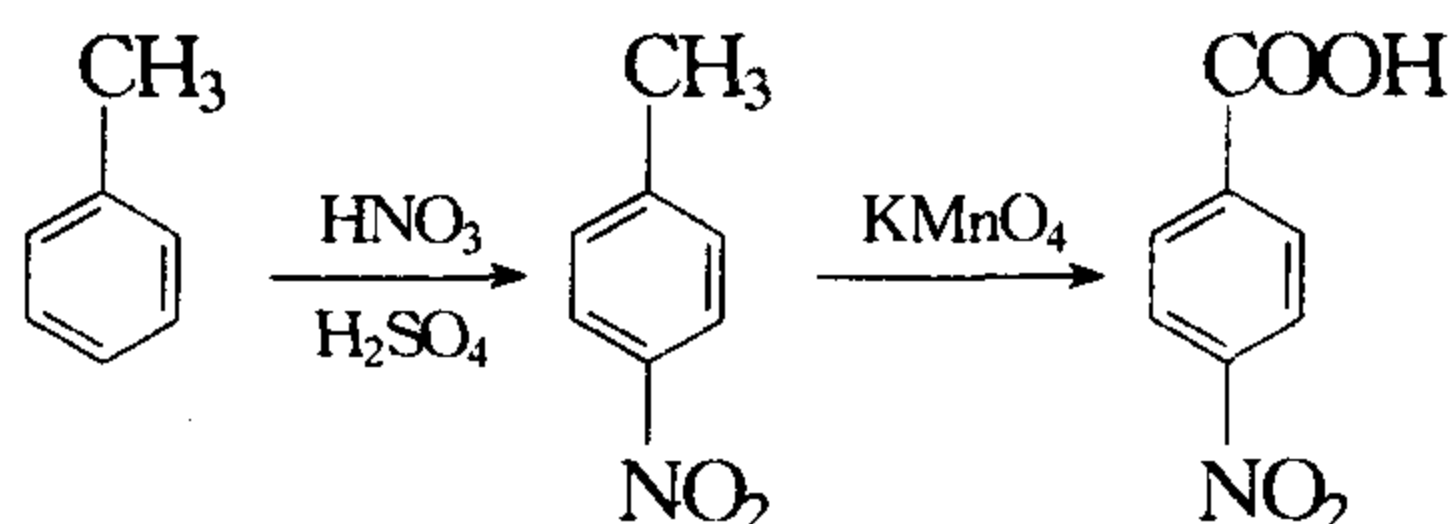
三、定位规律的应用

定位规律不仅可用来解释某些事实，而且可用来指导合成多官能团取代的苯。现举例说明。

【例 1】由苯合成对硝基溴苯：



【例 2】由甲苯合成对硝基苯甲酸：



第六节 稠环芳烃

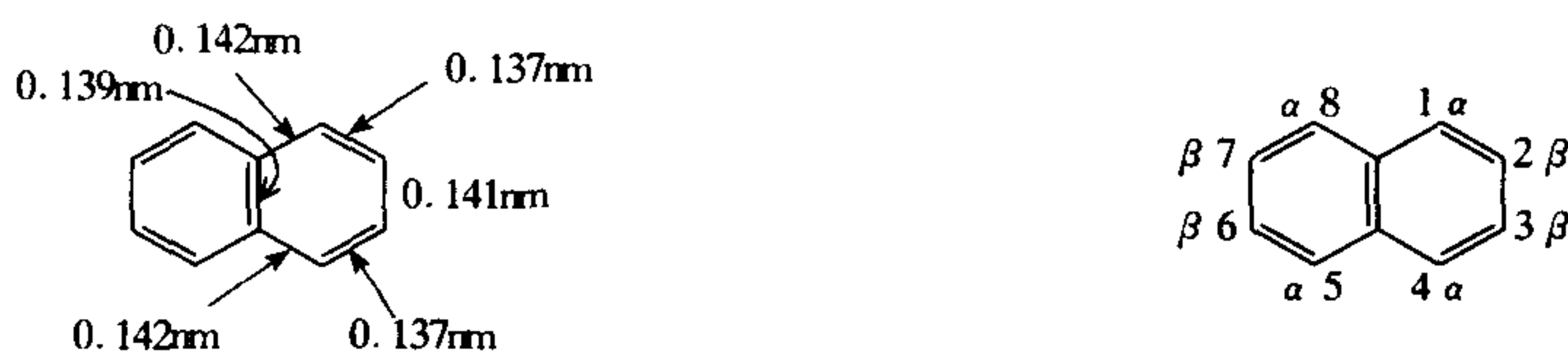
一、萘

萘是煤焦油中含量最多的成分，可达 10% 左右。

1. 萘的结构

萘的分子式为 $C_{10}H_8$ 。通过 X 射线测定，证明萘分子具有平面结构。两个苯环共用两个碳原子互相稠合在一起，C—C 键的键长既不同于典型的单键和双键，也不同于苯分子中的 C—C 键。

萘的结构可表示如下：



在萘分子中，除每个碳原子都以 sp^2 杂化轨道形成 C—C σ 键外，各碳原子还以 p 轨道互相重叠，形成一个共轭体系。但是这个共轭体系和苯并不完全一样。因为苯分子中各碳原子的 π 电子云重叠都是均等的，而萘分子 C-9 及 C-10 两个碳原子的 p 电子云除了互相重叠外，还分别与 1,8 及 4,5 碳原子的 p 电子云重叠，所以萘分子中的 π 电子云在 10 个碳原子上不是均匀分布的，各碳原子之间的键长不等也说明了这一点。

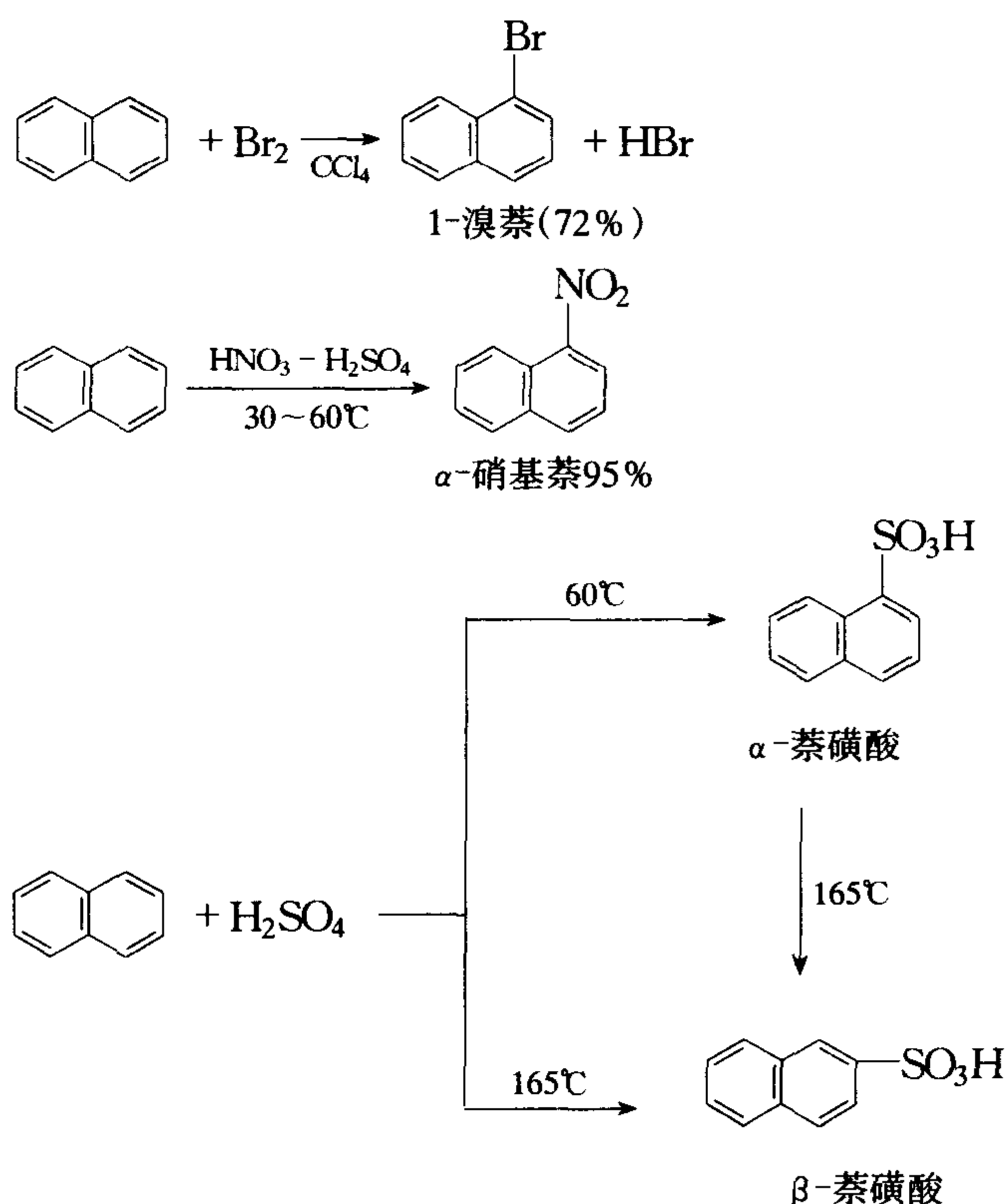
萘分子中的这种电子云分布不平均化，使萘环上不同位置的碳原子表现出不同的反应能力。例如， α 位碳原子的电子云密度最高， β 位碳原子的低些，C-9、C-10 的最低，因此它们发生亲电取代反应的难易程度也不同。

2. 萘的物理性质

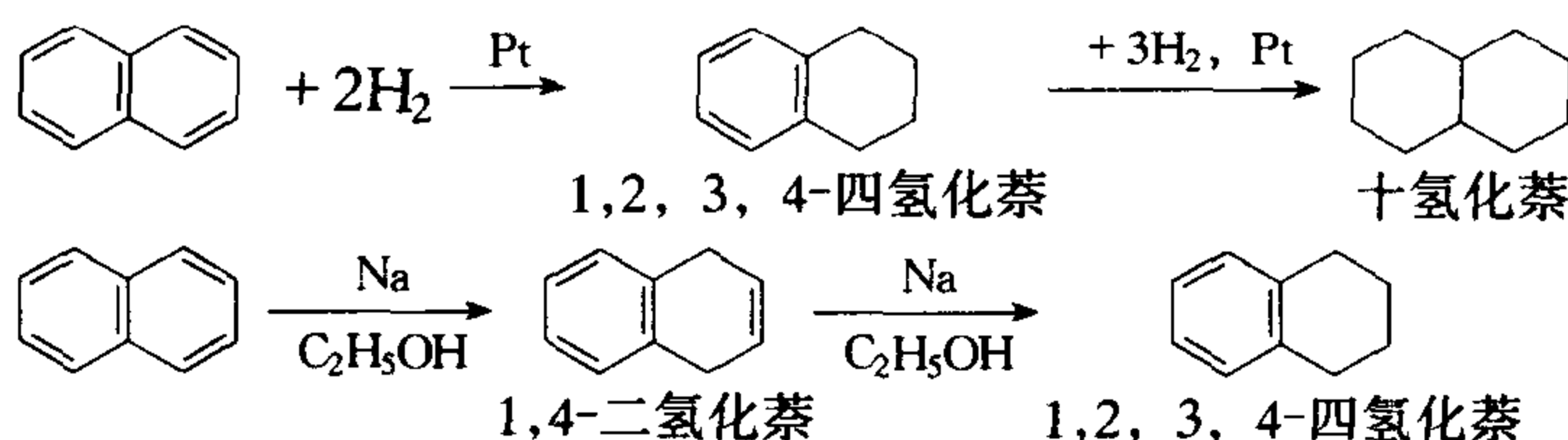
萘为白色片状结晶，熔点 80°C ，沸点 218°C ；有特殊的气味，易升华；不溶于水而能溶于乙醇、乙醚和苯等有机溶剂中。

3. 萘的化学性质

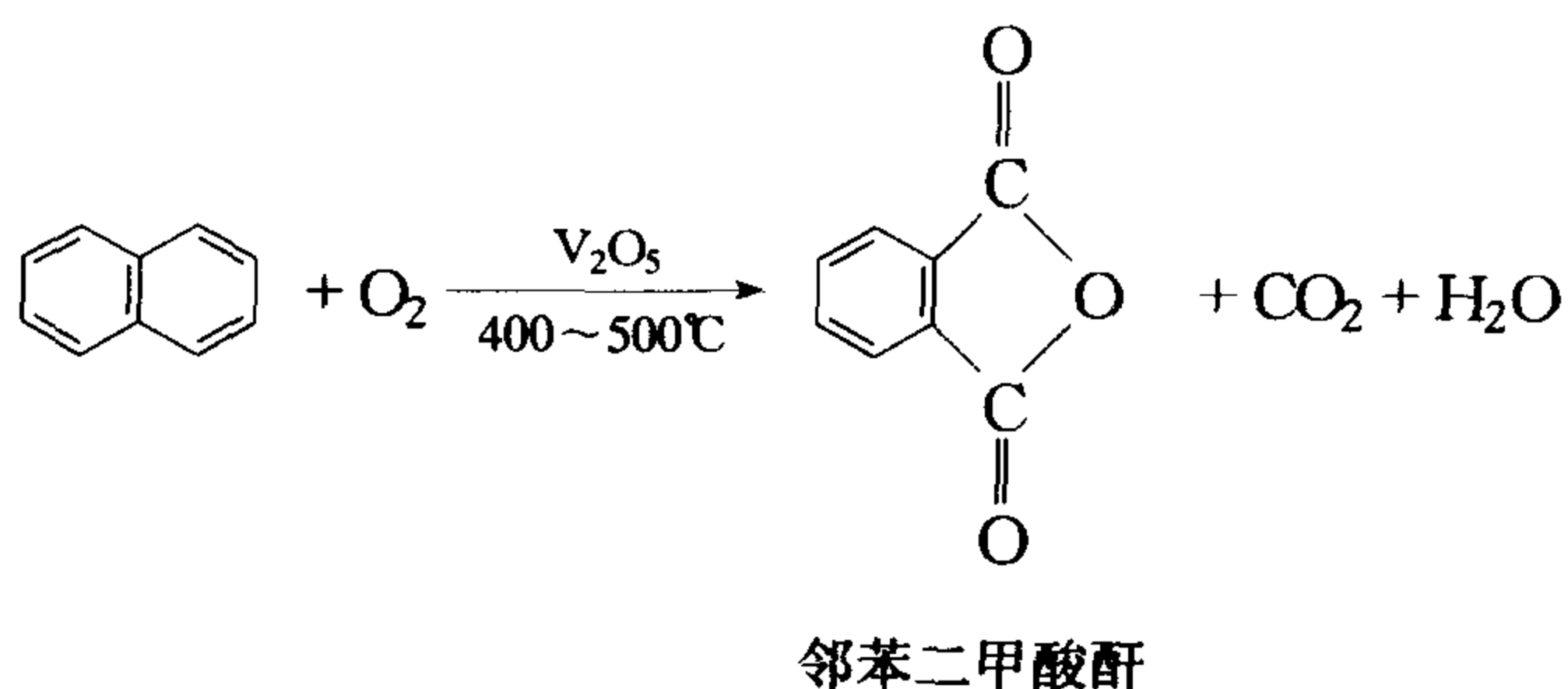
(1) 取代反应。萘可发生与苯类似的亲电取代反应，一般在 α -C 上进行，例如卤化和硝化反应。磺化则根据温度不同，产物也不同。如：



(2) 加成反应。萘比苯容易发生加成反应，在不同条件下可生成不同的加成产物。如：



(3) 氧化反应。萘比苯易被氧化。用 V_2O_5 做催化剂时，萘的蒸气可被空气氧化，生成邻苯二甲酸酐。如：

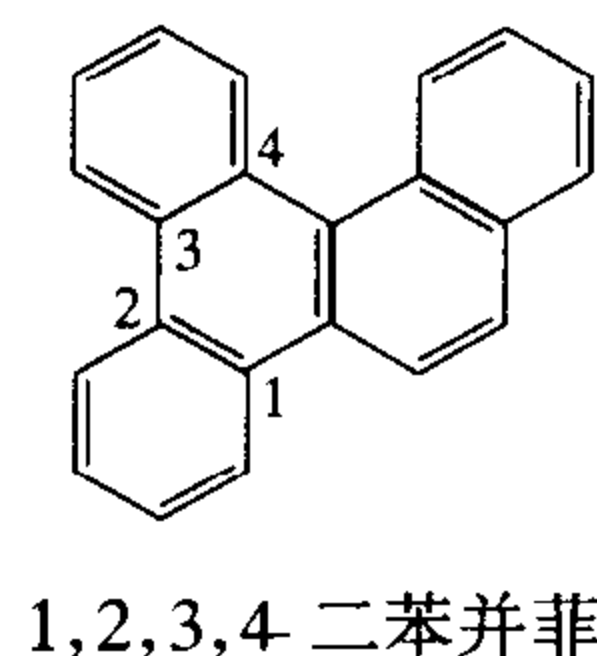
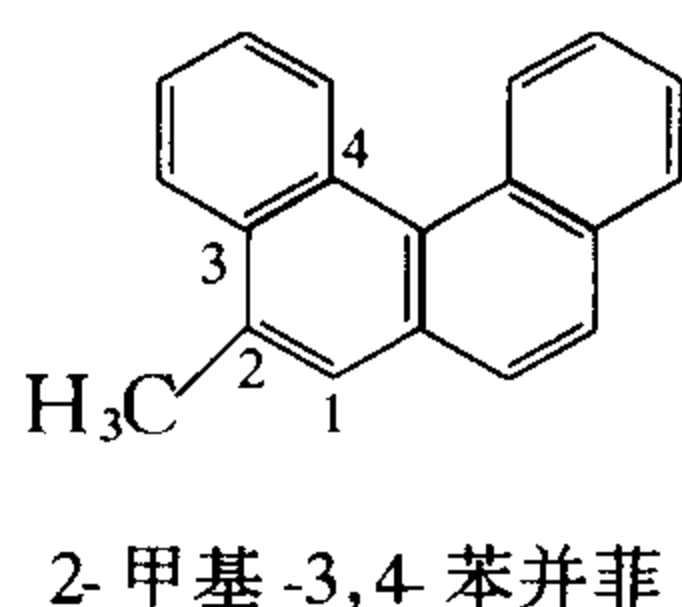
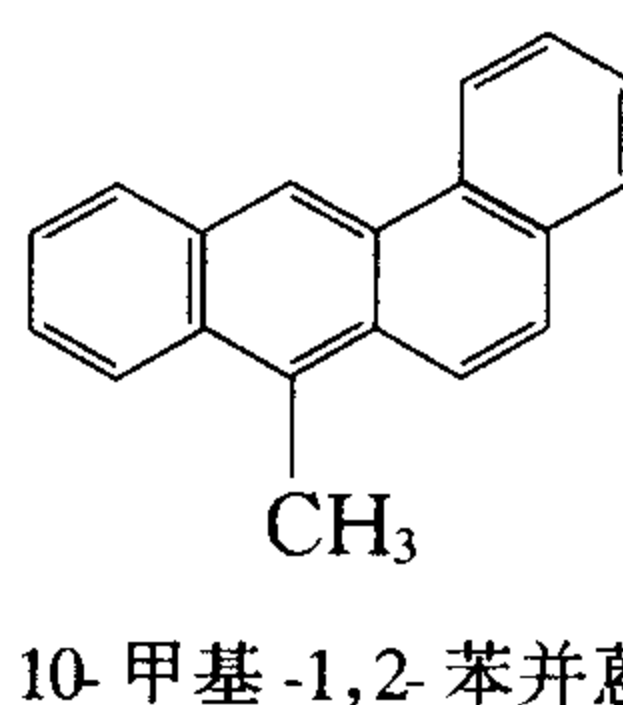
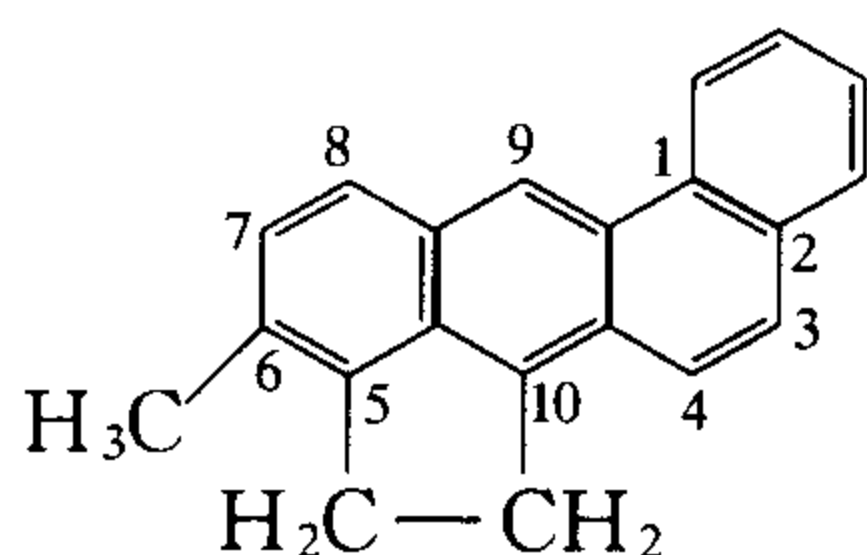
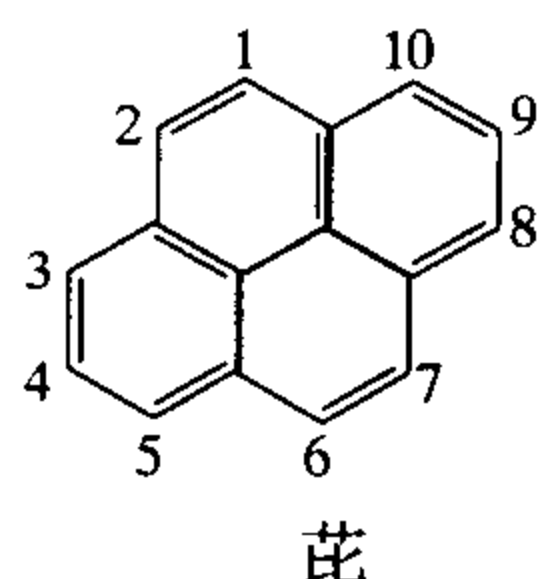


萘可做防虫剂。市售的避瘟球就是萘的球型制品。一般将其误称为樟脑丸，因为萘的

气味与樟脑相似，故得此名。实际上两者并非同一物质。萘也是一种重要的化工原料。

二、致癌烃

芳香烃不仅在物理性质和化学性质上与脂肪烃有所不同，在对有机体的作用方面也有其特殊性。许多多环及稠环芳烃，是目前已经确认的有致癌作用的物质。下面列出了一些致癌烃的结构式：



第七节 芳烃的工业来源

工业上芳烃主要来源于煤和石油，过去主要从煤焦油中提取。近年来，随着石油工业的发展而逐渐以石油为主要原料。

一、从煤焦油中分离

煤在炼焦炉内隔绝空气加热，使之分解为气体(焦炉气，即煤气)、液体(煤焦油)和固体(焦炭)产物的过程，叫做煤的干馏。煤干馏时生成的黑色粘稠状的煤焦油中含有许多芳烃，如苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、菲等。除芳烃外，还有芳香族含氧化合物以及含氮和含硫的杂环化合物等。一般煤焦油中所含的芳烃如表 5-2 所示。为了回收这些芳烃，首

先按沸点将煤焦油分成若干馏分，然后再采用其他方法，如萃取法、磁化法或分子筛吸附法等，将芳烃从各馏分中分离出来。

表 5-2 芳烃在煤焦油各馏分中的大致分布

馏分名称	馏分温度范围/℃	质量分数/%	主要成分
轻油	180 以下	1~3	苯, 甲苯, 二甲苯
中油	180~230	10~12	萘, 苯酚, 甲苯酚, 吡啶
重油	230~270	10~15	萘、甲苯酚、喹啉
蒽油(绿油)	270~360	15~20	蒽、菲及其衍生物
沥青	360 以上	40~50	沥青、游离碳

煤经干馏所得芳烃的组成与煤的质量和工艺条件有关，如表 5-3 所示。

表 5-3 煤干馏产物与温度关系

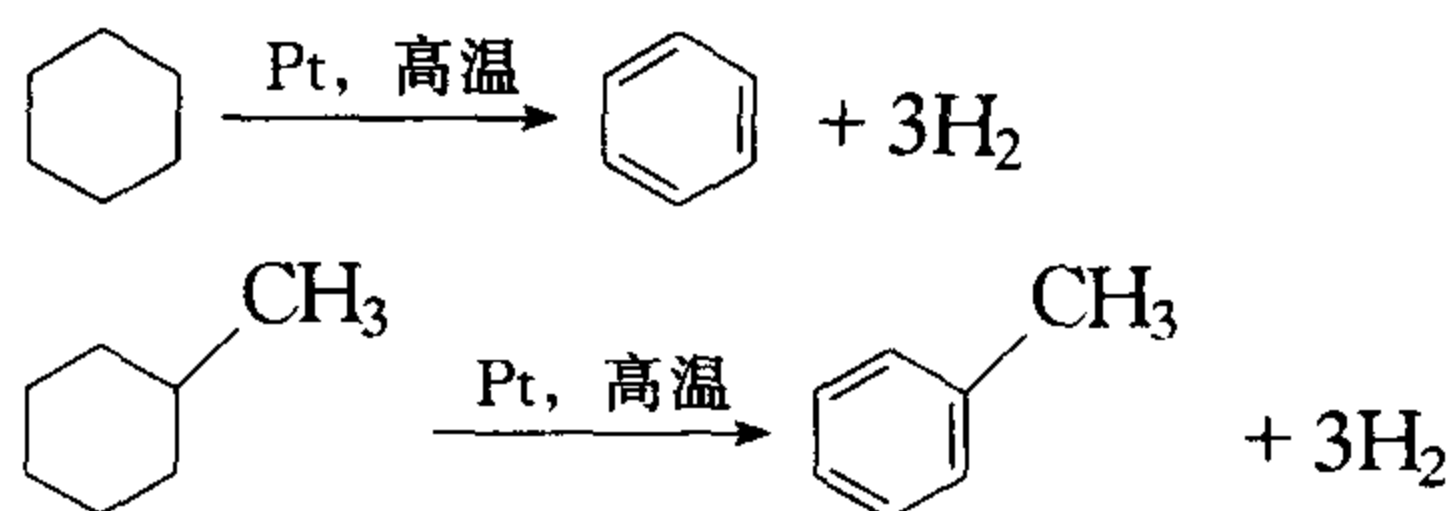
产物组成/%	干馏温度/℃	
	500~700	1200~1350
苯	5~6	60~75
甲苯	12~15	12~25
乙苯	2~3	1~2
二甲苯	12~15	5~10
多烷基苯	5~10	2~3

二、石油的芳构化

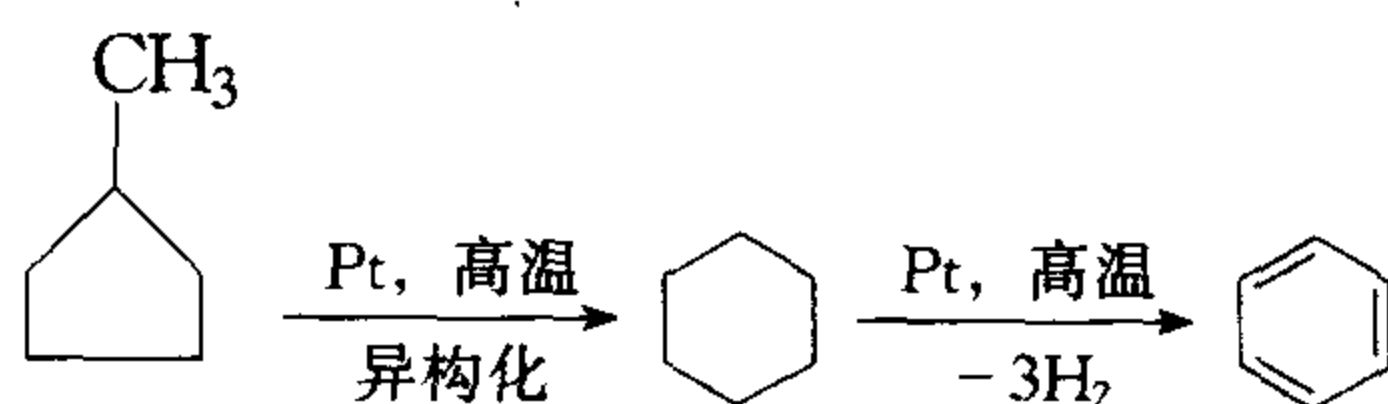
所谓芳构化就是将烷烃和环烷烃转化为芳香烃的过程。芳构化常在加热、加压和催化剂存在下进行，常用的催化剂有铂、铼等。

石油芳构化的过程很复杂，主要发生下列三种类型的反应：

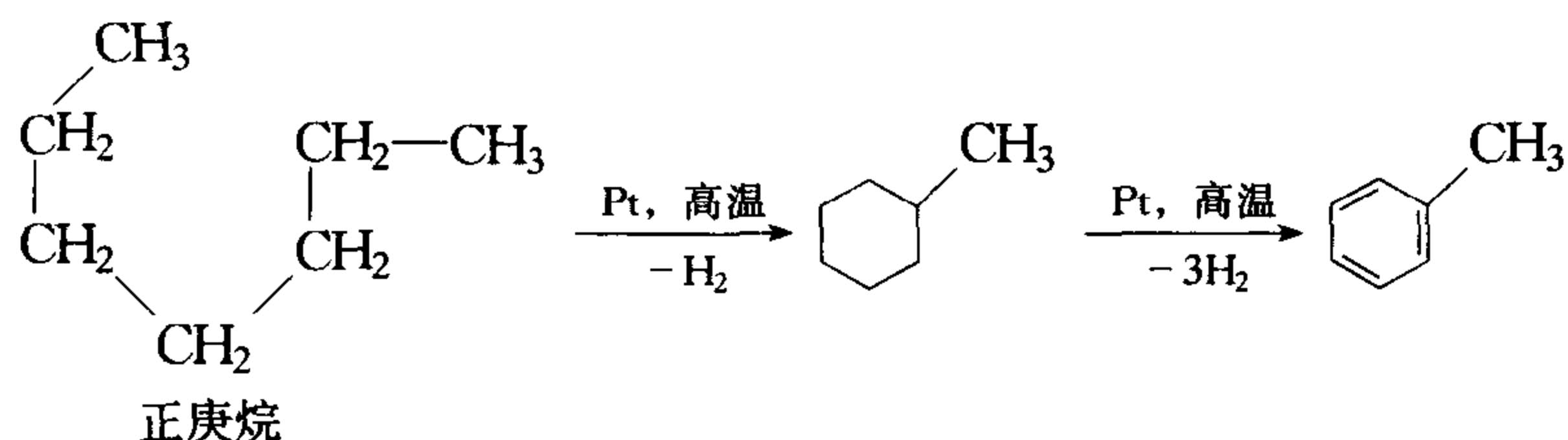
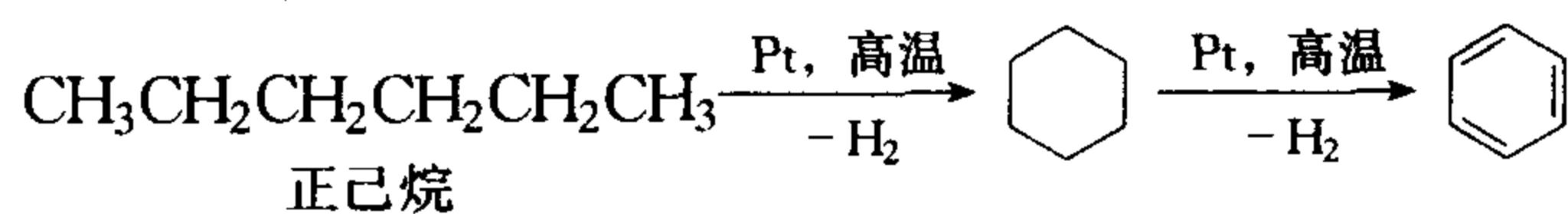
(1) 环烷烃催化、脱氢：



(2) 环烷烃异构化、脱氢：



(3) 烷烃脱氢、环化、再脱氢：



在重整过程中，不仅发生芳构化反应，而且还有烷烃的裂解和不饱和烃的加氢等。得到的产物是芳烃和非芳烃的混合物，分馏得苯、甲苯和二甲苯。

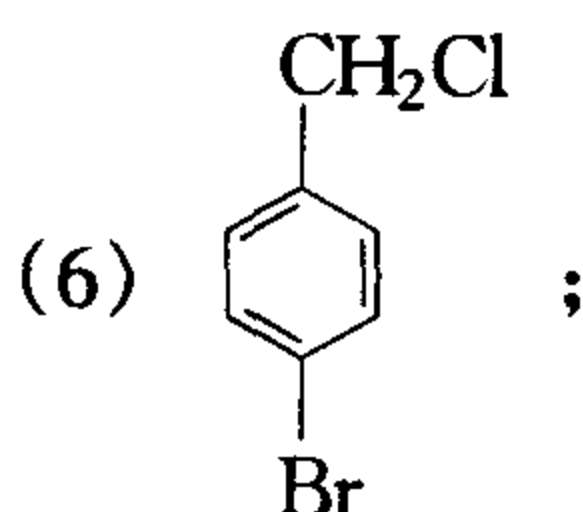
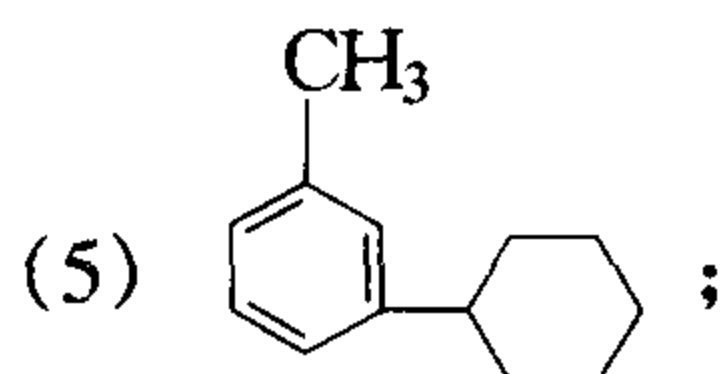
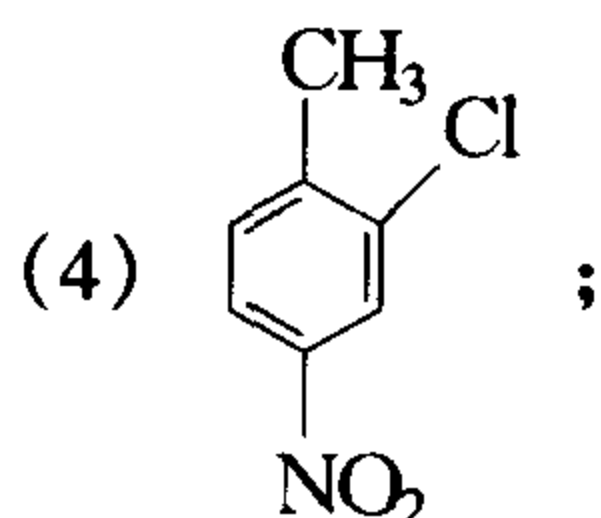
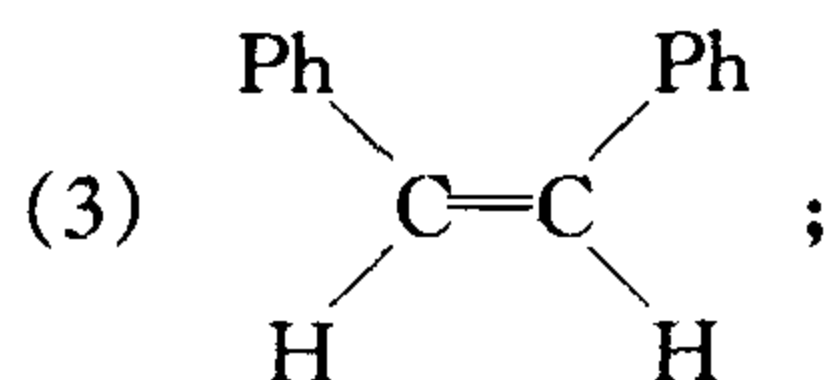
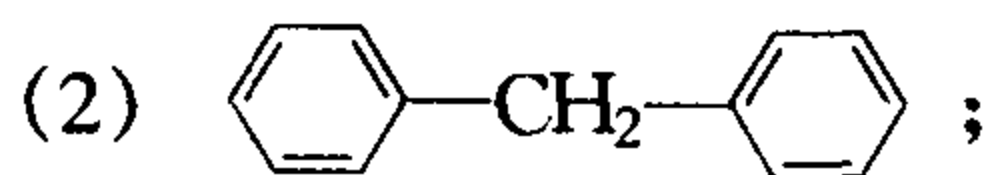
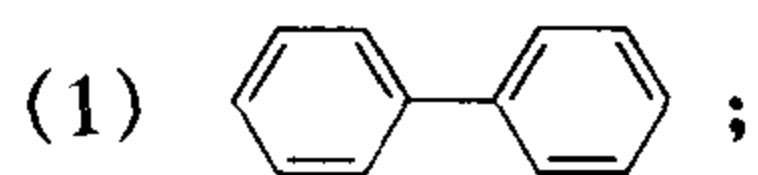
此外，以石油为原料裂解制取乙烯、丙烯时，也得到一定数量的液体副产物——裂解焦油，分馏后可得苯、甲苯和二甲苯。这也是芳烃的来源之一。

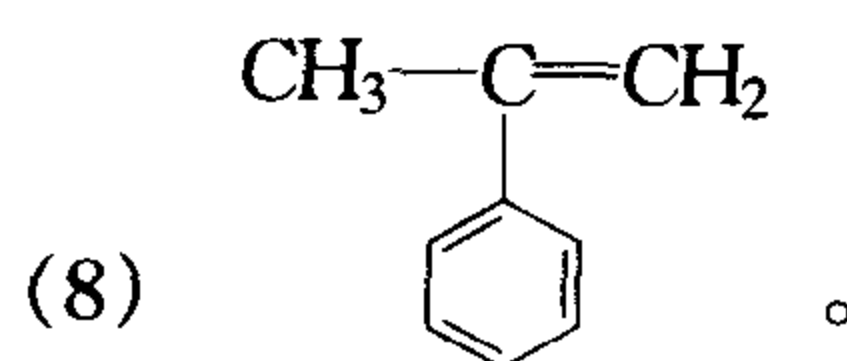
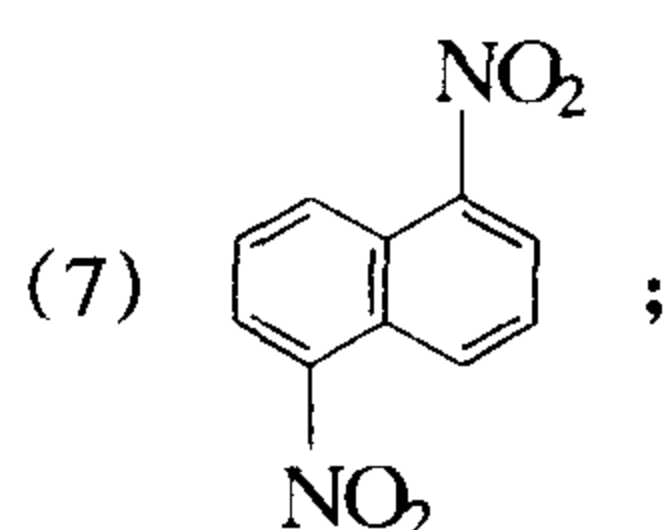
本章小结

1. 苯环的结构与稳定性
2. 芳烃的分类与命名
3. 单环芳烃的性质
 - (1) 取代反应。
 - (2) 氧化反应。
4. 一元取代苯的定位规律

习 题

1. 写出分子式为 C_9H_{12} 单环芳烃的所有异构体，并命名。
2. 命名下列各化合物：

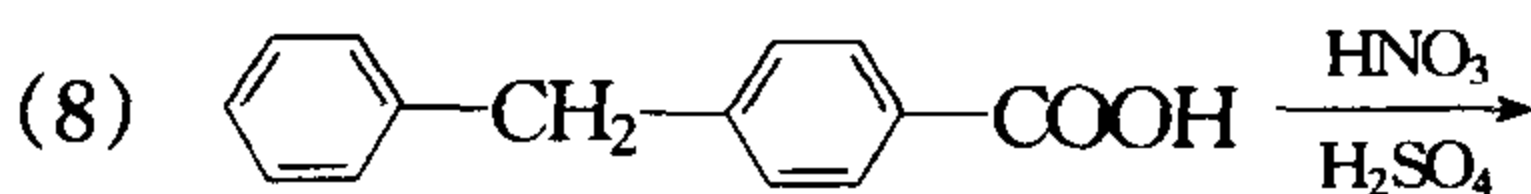
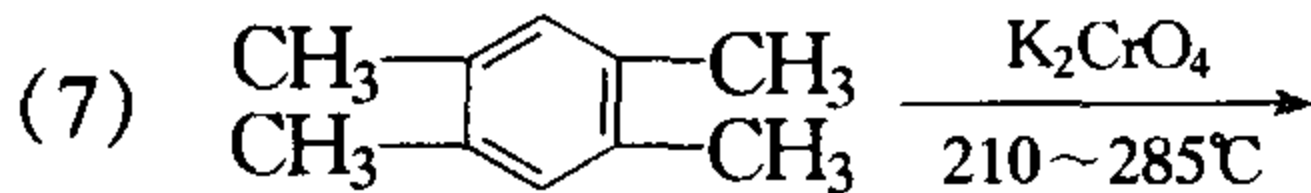
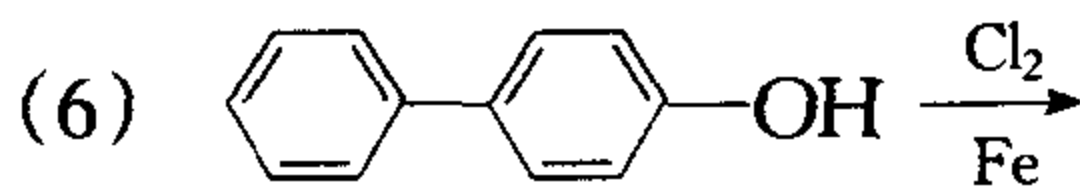
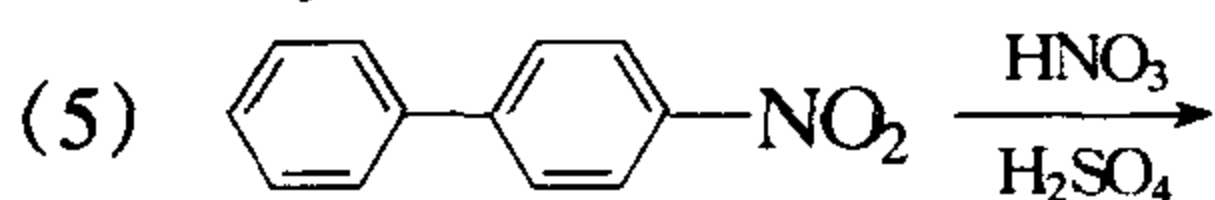
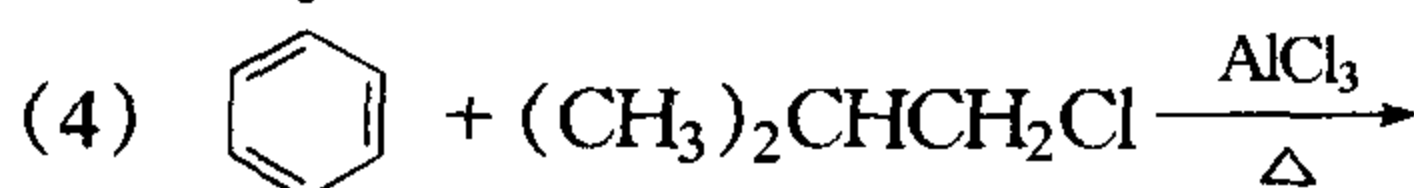
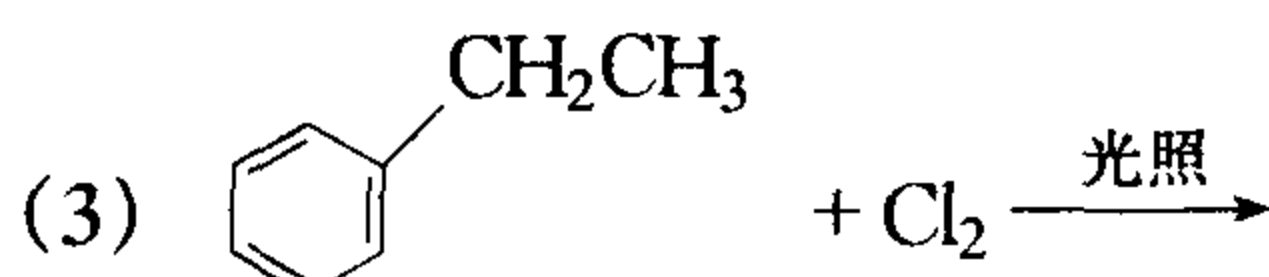
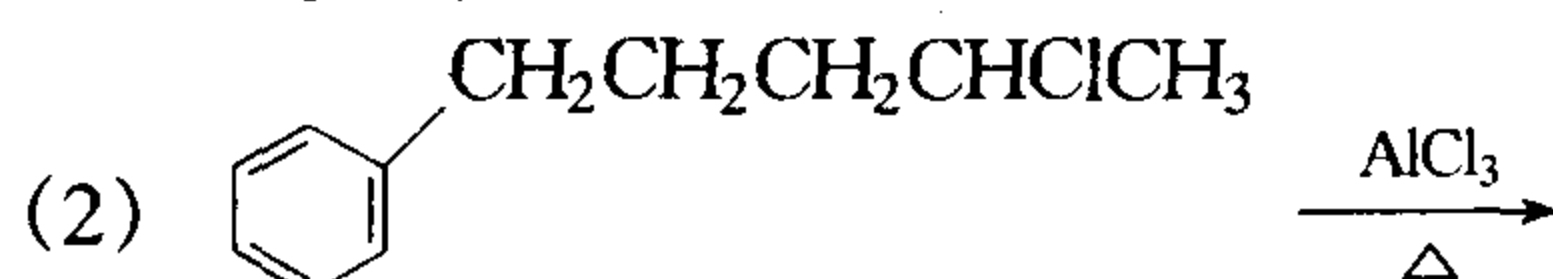
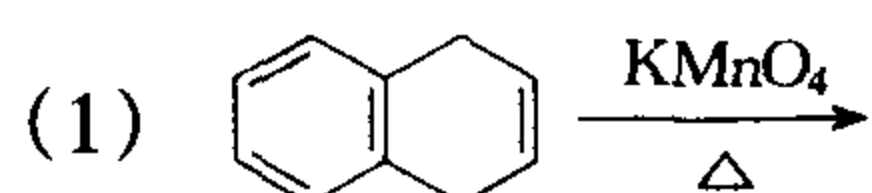




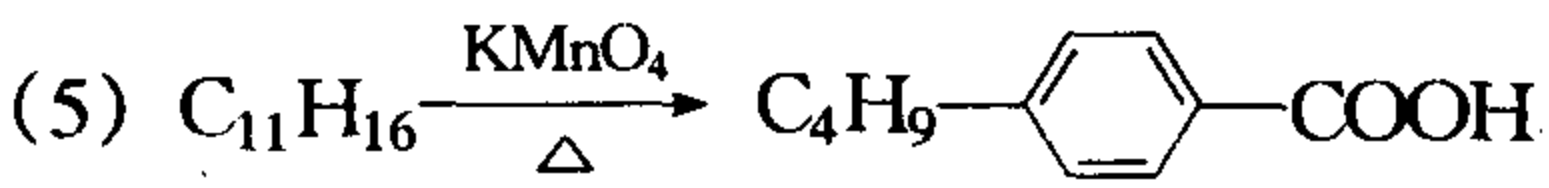
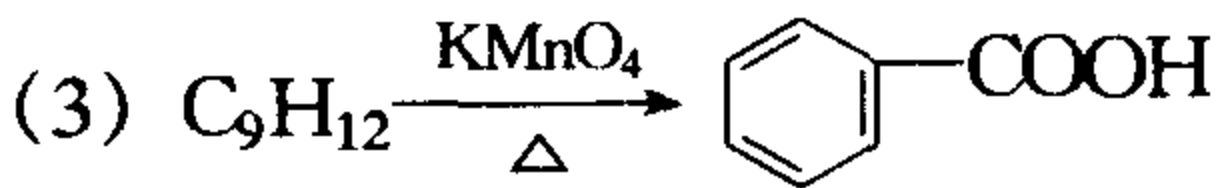
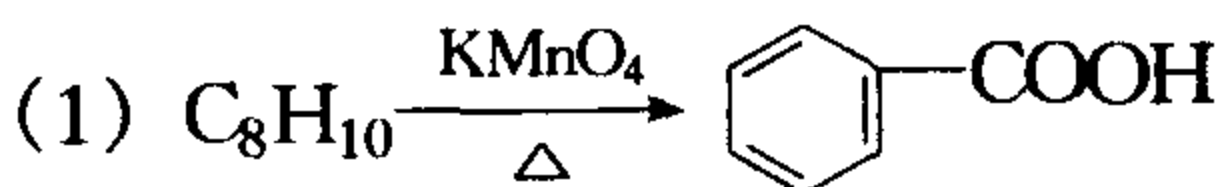
3. 写出下列化合物的结构:

- | | |
|------------------|-----------------------|
| (1) 间硝基苯酚; | (2) 2-氨基-3-硝基-5-溴苯甲酸; |
| (3) 2-甲氧基苯甲酸; | (4) 1-氟-2,4-二硝基苯; |
| (5) 邻二硝基苯; | (6) 对氨基苯磺酸; |
| (7) 邻甲基苯胺; | (8) 对二氯苯; |
| (9) 3-乙基-N-甲基苯胺; | (10) β -萘磺酸。 |

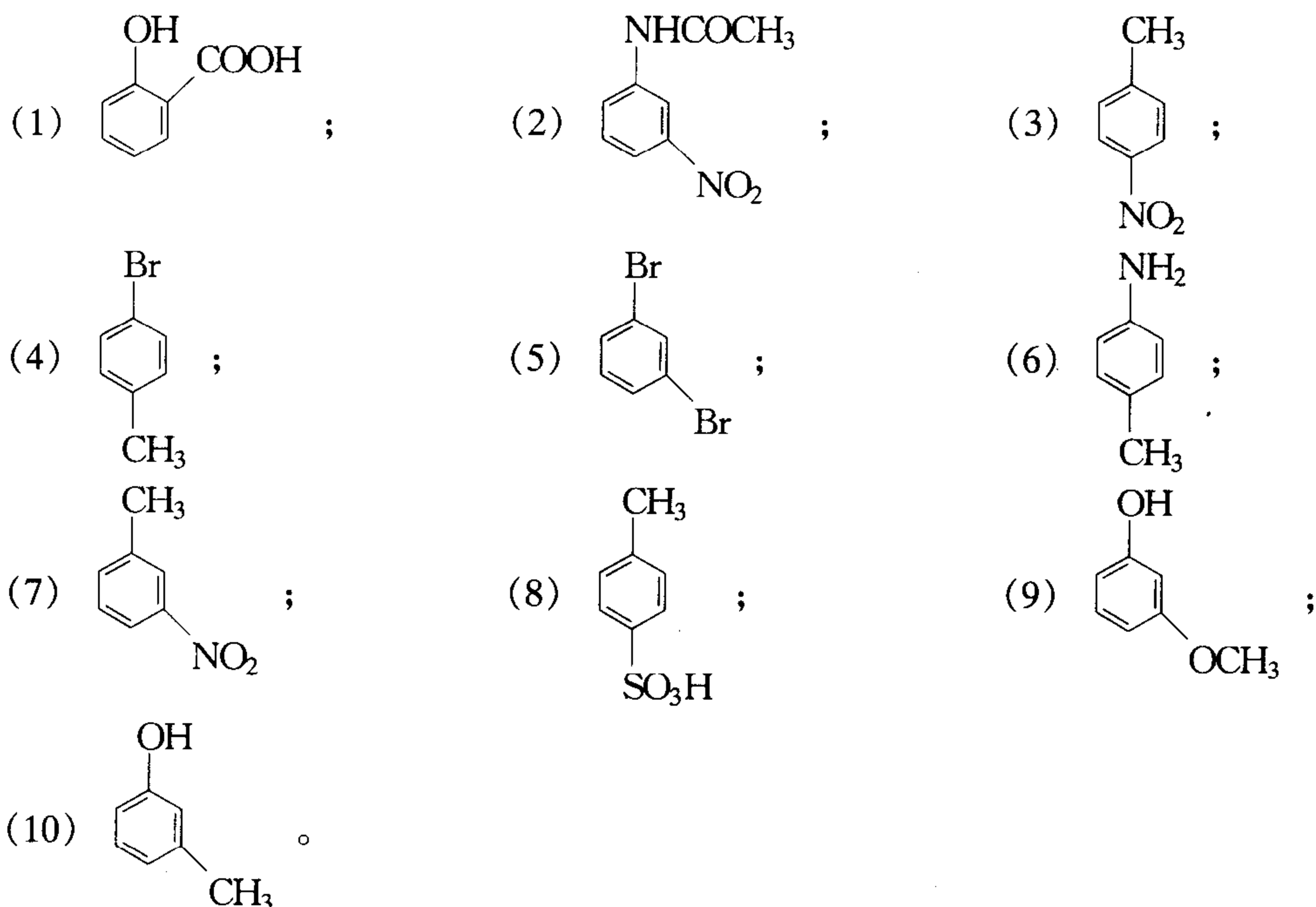
4. 写出下列各反应的主要产物:



5. 写出下列反应中反应物的结构式:



6. 写出下列化合物在发生亲电取代反应时, 亲电试剂进入芳环的主要位置(用箭头表示):



7. 区别下列各组化合物:

- (1) 苯和环己烷; (2) 氯苯和乙苯; (3) 苯和 1-己烯;
 (4) 乙苯、苯乙烯、苯乙炔; (5) 甲苯和正庚烷; (6) 甲苯、环己烯。

8. 试述以苯或甲苯为起始原料, 用实验室方法合成下列化合物, 可用任何必要的脂肪族化合物或无机试剂(假定可以从邻对位混合物中分离出纯的对位异构体)。

- (1) 对硝基甲苯; (2) 对溴硝基苯;
 (3) 间氯苯磺酸; (4) 对溴苯甲酸;
 (5) 4-硝基-2-氯甲苯; (6) 3-硝基-4-溴苯甲酸;
 (7) 4-硝基-1,2-二溴苯。

9. 甲、乙、丙 3 种芳烃分子式同为 C_9H_{12} , 氧化时, 甲得一元羧酸, 乙得二元羧酸, 丙得三元羧酸。经硝化时, 甲与乙分别生成两种一硝基化合物, 丙只得一种一硝基化合物。试写出甲、乙、丙的结构式。

10. 某烃分子式为 $C_{10}H_{12}$, 它能使溴的 CCl_4 溶液褪色, 也能被热的酸性高锰酸钾溶液氧化, 生成对苯二甲酸和乙酸。求该烃的结构式。

11. 某烃 A 的分子式为 $C_{10}H_{10}$ 与氯化亚铜的氨溶液不起作用, 在 $HgSO_4$ 与 H_2SO_4 存在时与水作用, 生成 B($C_{10}H_{12}O$), B 中有一个羰基。A 氧化生成间苯二甲酸, 写出 A 和 B 的结构式及各步反应式。

第六章 卤代烃

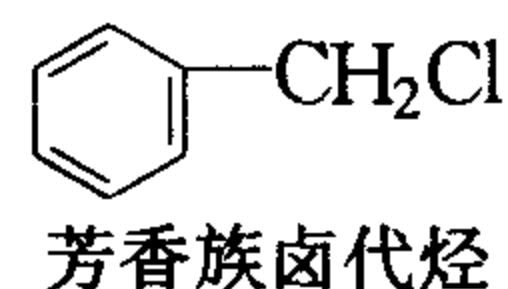
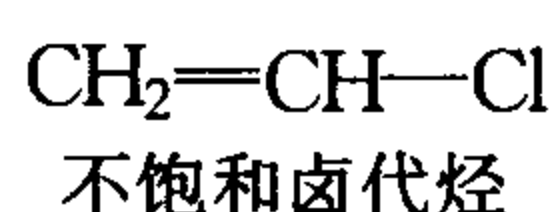
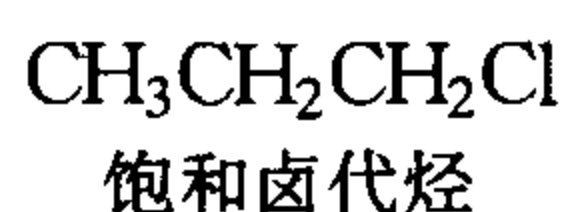
卤代烃就是烃分子中的氢原子被卤素原子(F, Cl, Br, I)取代后而生成的衍生物, 其中卤素原子是卤代烃的官能团。这里, 卤代烃一般是指氯代烃、溴代烃和碘代烃。由于氟代烃的性质特殊, 本章不予讨论。

卤代烃的性质通常比烃活泼得多, 能发生多种化学反应而转变成其它各类化合物, 所以卤代烃在有机合成上是一类重要的中间体。

第一节 卤代烃的分类和命名

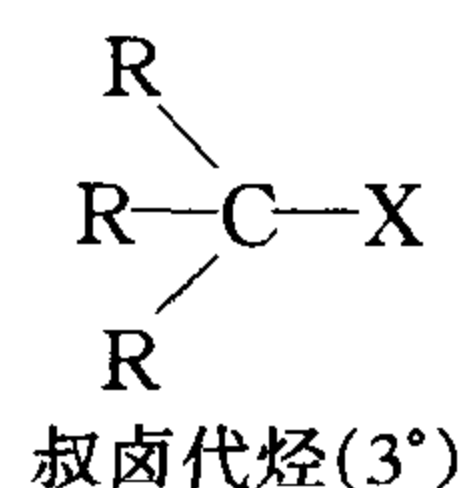
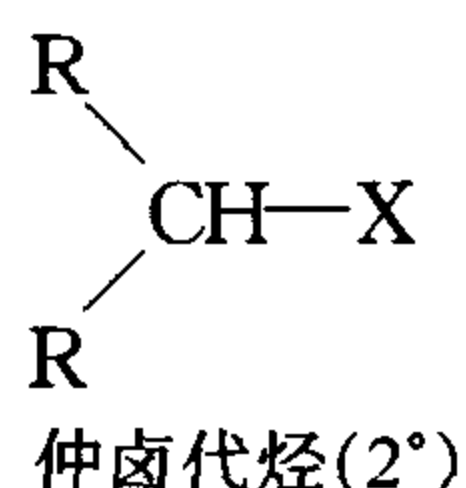
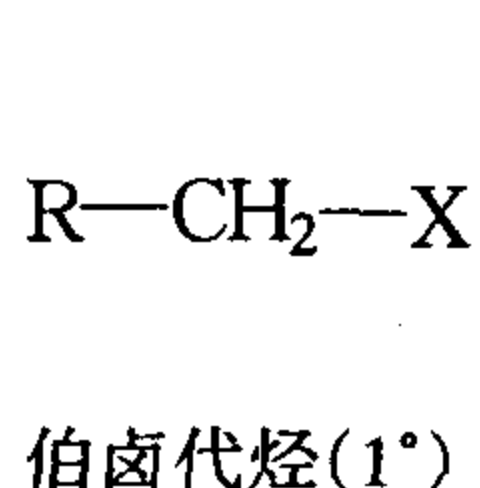
一、卤代烃的分类

按照卤代烃分子中烃基的种类不同可分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃和芳香族卤代烃。例如:



按照分子中所含卤原子的数目不同, 可分为一元卤代烃、二元卤代烃和多元卤代烃。例如, CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 和 CCl_4 等。

按照与卤素相连的碳原子类型不同, 又可分为伯卤代烃、仲卤代烃和叔卤代烃。如:

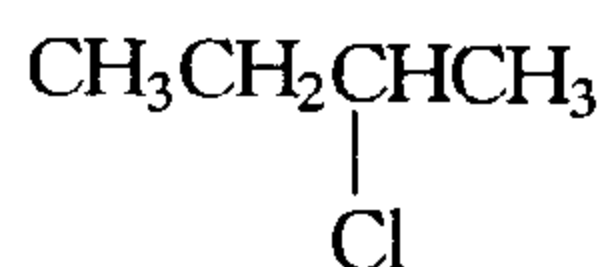


二、同分异构和命名

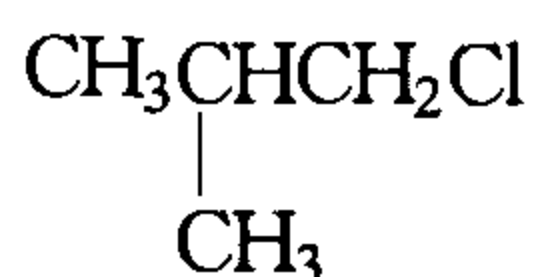
卤代烷烃的构造异构体数目比相应的烷烃多, 除了碳链异构体外, 还有因卤原子的位置不同而引起的位置异构。如:



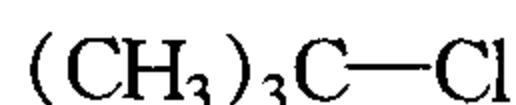
1-氯丁烷



2-氯丁烷



2-甲基-1-氯丙烷



2-甲基-2-氯丙烷

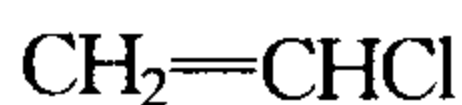
卤代烃的命名常采用普通命名法和系统命名法。

(一) 普通命名法

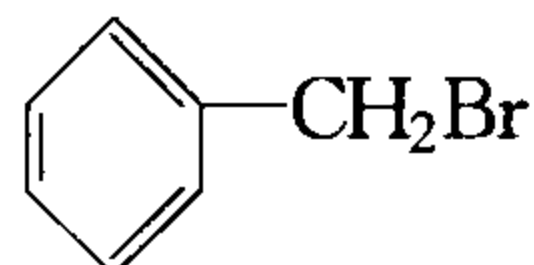
此法适用于简单卤代烃。它是以烃为母体，卤素为取代基而命名的。如：



碘乙烷(乙基碘)



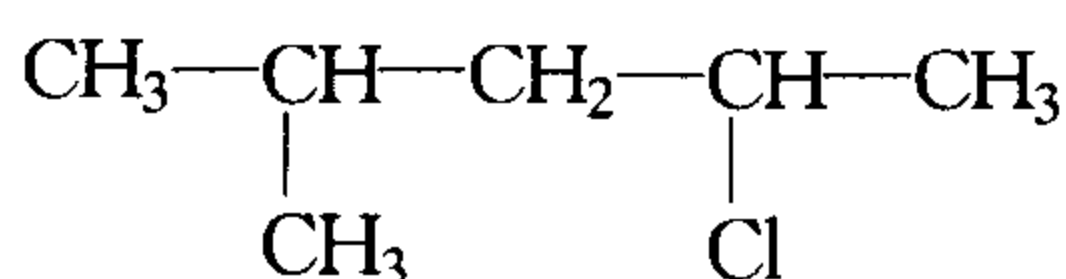
氯乙烯(乙烯基氯)



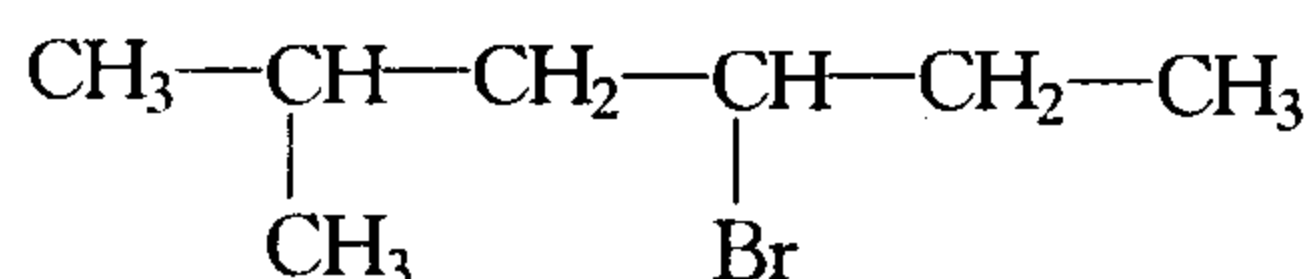
苄基溴(溴化苄)

(二) 系统命名法

卤代烃系统命名法的基本要点与烃类的命名法相似。对于卤代烷烃，首先选择含有 α -C原子的最长碳链为主链，根据主链的碳原子数称为某烷(母体)。然后，从距取代基最近一端开始将主链碳原子依次编号。主链以外的侧链和卤原子都作为取代基。书写名称时，取代基的先后次序按次序规则排列，序号较大的原子或基团放在后面。如：

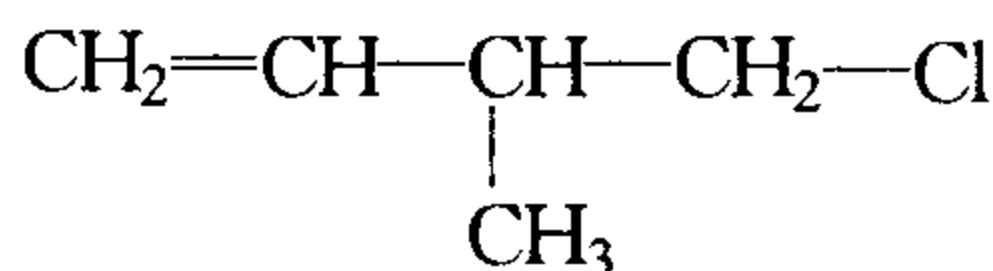


2-甲基-4-氯戊烷

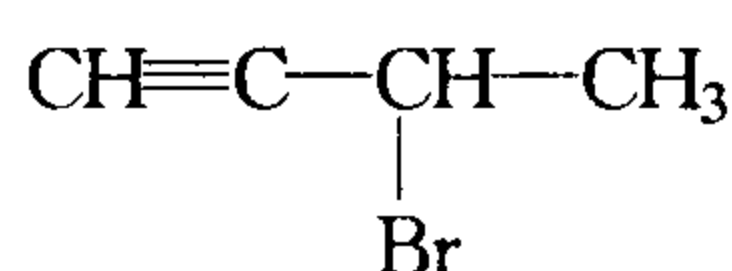


2-甲基-4-溴己烷

在不饱和卤代烃中，将同时含有 α -C原子和不饱和键的最长碳链作为主链，并使双键或叁键的位次最小。如：

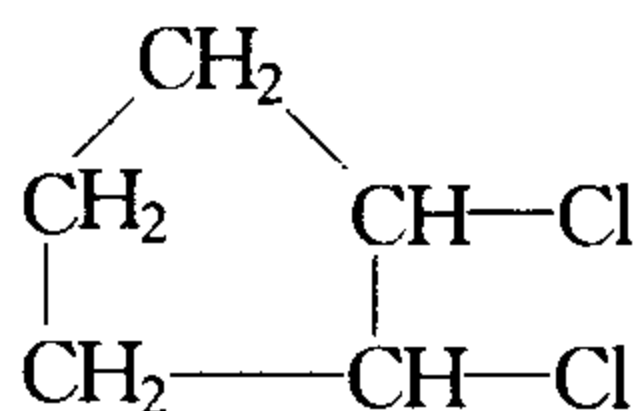


3-甲基-4-氯-1-丁烯

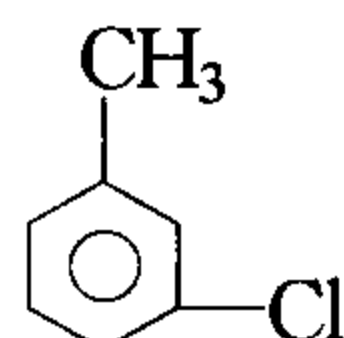


3-溴-1-丁炔

脂环烃和芳烃的卤代物，常以脂环烃和芳烃为母体。把卤原子作为取代基，并按卤原子在环上的位次来命名。如：

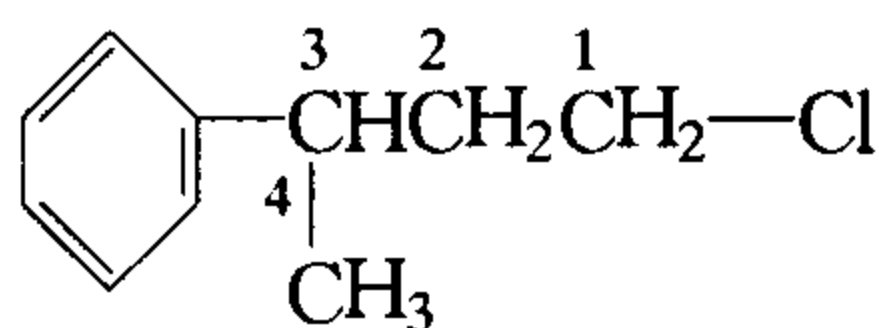


1,2-二氯环戊烷

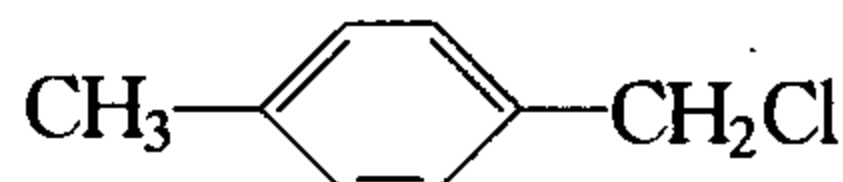


3-氯甲苯(间氯甲苯)

如果卤原子连在芳烃的侧链上，则以脂肪烃为母体来命名。如：



3-苯基-1-氯丁烷



对甲苯氯甲烷

第二节 卤代烃的物理性质

除两个碳以下的氯代烷、溴甲烷和氯乙烯在室温下是气体外，一般的卤代烃多为液体，15个碳以上的卤代烷为固体。

卤代烃中烃基相同而卤原子不同时，沸点随卤原子序数的增加而升高，即碘代烃最高，溴代烃次之，氯代烃最低。同系列中卤代烃沸点随碳链增加而升高。同分异构体中，直链卤代烃沸点较高，支链越多，沸点越低。

所有的卤代烃都难溶于水。除某些卤代烷外，卤代烃的密度一般比水大，分子中卤原子增多，密度增大。

虽然卤代烃有极性，但它们都不溶于水，而易溶于醚、醇、烃类等有机溶剂，某些卤代烃本身也可用做溶剂。多氯代烷及多氯代烯对油污有很强的溶解能力，可用做干洗剂。

卤代烃的蒸气有毒，尤其是碘代烃毒性较大，应尽量避免吸入。卤代烃在铜丝上燃烧时，能产生绿色火焰，这可作为鉴别卤代烃的简便方法。某些卤代烃的物理常数见表 6-1。

表 6-1 卤代烃的物理常数

分子式	沸点/℃	熔点/℃	密度(20℃)/(g·cm ⁻³)
CH ₃ Cl	-23.7	-97	0.92
CH ₃ Br	-4.6	-93	1.732
CH ₃ I	42.3	-64	2.279
CH ₃ CH ₂ Cl	12.2	-139	0.910
CH ₃ CH ₂ Br	38.4	-119	1.430
CH ₃ CH ₂ I	72.3	-111	1.933
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	46.4	-123	0.890
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	71	-110	1.353
CH ₃ CH ₂ CH ₂ I	102	-101	1.747
C ₆ H ₅ Cl	132	-45	1.107
C ₆ H ₅ Br	155.2	-30.6	1.499
C ₆ H ₅ I	188.5	-29	1.832

第三节 卤代烃的化学性质

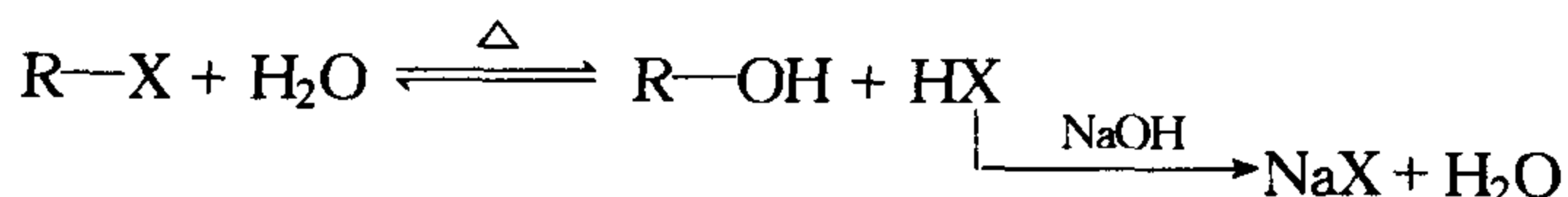
卤代烃的化学性质比较活泼，能发生多种反应，生成各类有机化合物，在有机合成中起了桥梁作用。

一、亲核取代反应

由于卤原子具有强的电负性，C—X 键是极性共价键，键上电子对偏向卤原子，使碳原子带部分正电荷，在极性试剂影响下，C—X 进一步极化，容易异裂发生亲核取代反应。

1. 被羟基(—OH)取代——水解反应

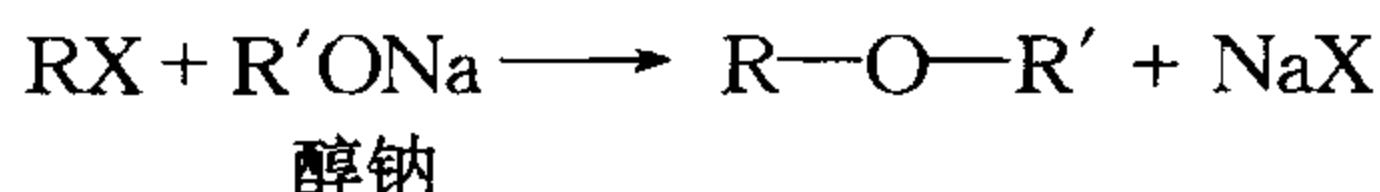
卤代烃和氢氧化钠水溶液共热，卤原子被羟基取代生成醇。



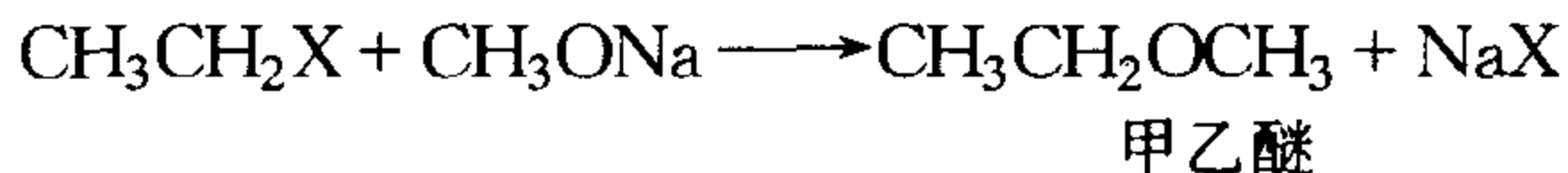
这是一个可逆反应。因为多数卤代烷是由相应的醇制得(逆反应)，所以在制备上没有

普遍的意义，只有少数醇用此法制取。

2. 被烷氧基(—OR)取代生成醚

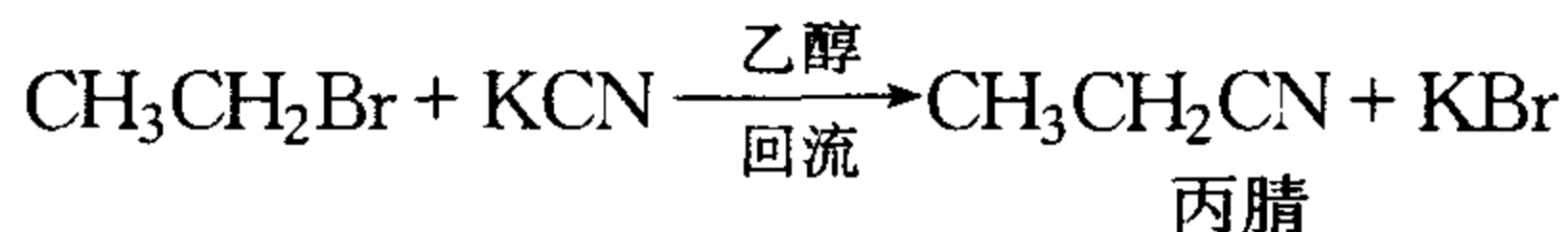


此反应称为威廉森(Williamson)合成法，是制备混合醚的一种方法。如：



3. 被氰基(—CN)取代生成腈

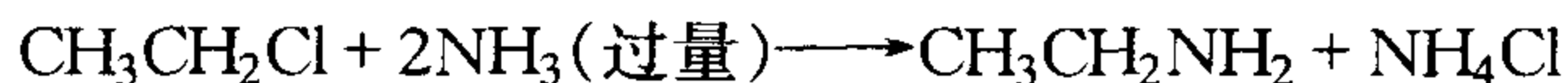
卤代烷和氰化钠或氰化钾在乙醇溶液中回流，卤原子被氰基取代生成腈。如：



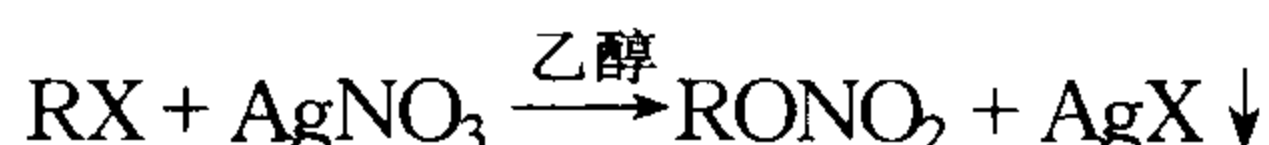
生成的腈比原来的卤代烷分子增加了一个碳原子，这是有机合成中增长碳链的一种方法。此外，氰基还可再转变为其它的官能团，如羧基(—COOH)和酰氨基(—CONH₂)等。

4. 被氨基(—NH₂)取代生成胺

伯卤代烷和过量的氨反应，卤原子被氨基取代而生成伯胺。如：



此外，卤代烷还可以与硝酸银乙醇溶液反应，生成卤化银沉淀。这是用来检验卤代物的简便方法。

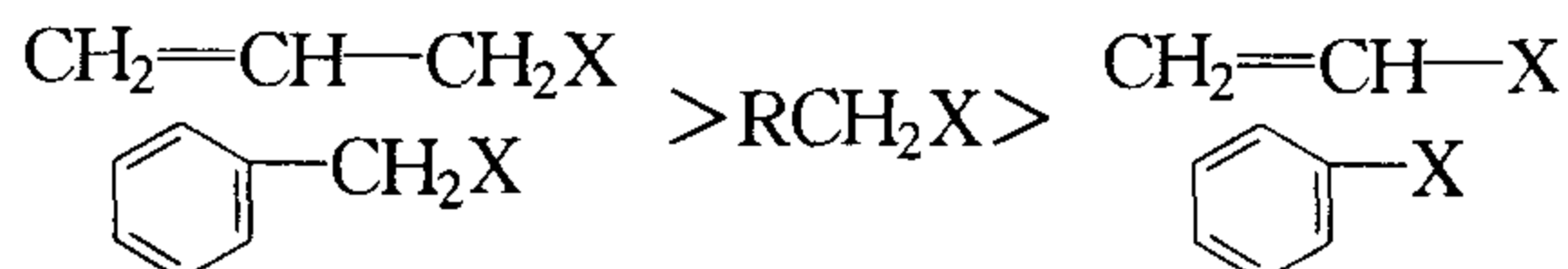


上面介绍的卤代烷的取代反应有一个共同特点，就是由试剂中的负离子(如 OH⁻、RO⁻、CN⁻等)或具有未共用电子对的分子(如 NH₃)，进攻碳卤键 C—X 上带部分正电荷的碳原子，并供给一对电子和 C 形成一个新的共价键，卤原子则带着碳卤键上一对电子成负离子离去。这些试剂(如 NaOH、RONa、NaCN 和 NH₃ 等)都具有亲正电(亲核)性质，因此叫亲核试剂。由亲核试剂的进攻而引起的取代反应叫亲核取代反应。

对烃基相同卤原子不同的卤代烃进行亲核取代反应进行比较，其活性顺序为：



如果卤原子相同，则其活泼性和所连的烃基结构有关。芳环上的卤原子和 C=C—X 中的卤原子的活泼性都极差。若卤原子和双键或苯隔开一个碳原子，像 3-氯丙烯(CH₂=CH—CH₂Cl)和苄基氯等，分子中的卤原子比一般连在饱和碳原子上的卤原子(R—X)活泼得多，极易发生取代反应。其活泼性顺序是：



根据各种卤代烃中卤原子活泼程度的不同，实验室常用 2% 硝酸银乙醇溶液对它们进行定性分析。烯丙型的卤代烃(RCH=CHCH₂X、ArCH₂X)、叔卤代烷(R₃CX)和碘代烷(RI)等在室温下与硝酸银乙醇溶液作用立即产生卤化银沉淀；伯氯或溴代烷(RCH₂Cl、RCH₂Br)、仲氯或溴代烷(R₂CHCl、R₂CHBr)与硝酸银乙醇溶液在加热时产生沉淀(在室温下反应速率很慢)；乙烯型卤代烃(RCH=CHX)、卤原子直接与芳环连接的卤代芳烃(ArX)和一些多卤代烃(CCl₄、CHCl₃等)在加热时也不产生沉淀。

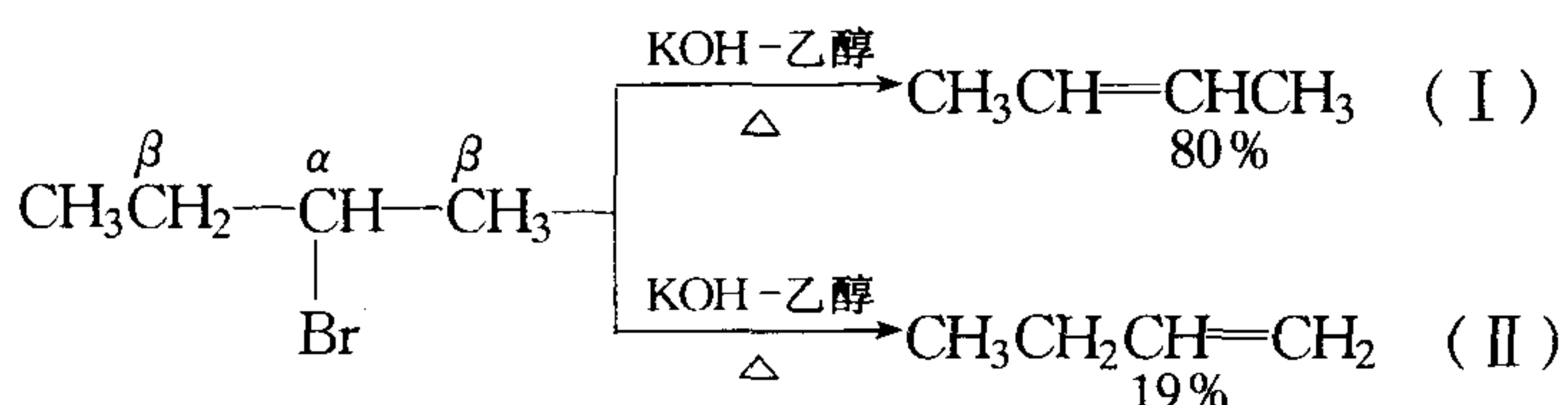
二、消除反应

卤代烷在碱的醇溶液中加热，脱去一分子卤化氢生成烯烃。



这种从分子中脱去一个简单分子，如 HX、H₂O 等，同时形成不饱和键的反应叫消除反应。由反应式可以看出，卤代烷分子中 β -碳原子上必须连有氢原子，才能进行消除反应。因此又称 β -消除反应。

卤代烷消除 HX 的难易程度和烃基的结构有关。叔卤代烷最容易，仲卤代烷次之，伯卤代烷再次之。某些仲卤代烷和叔卤代烷消除 HX 时，可以生成两种不同的产物。如：

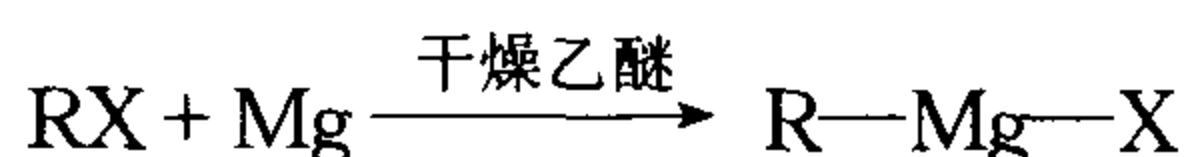


实验证明，是从含 H 少的 β 碳上脱去 H，主要产物是双键上烷基最多的烯烃(I)，这个经验规则叫札依采夫(Saytzeff)规则。

三、与金属镁反应

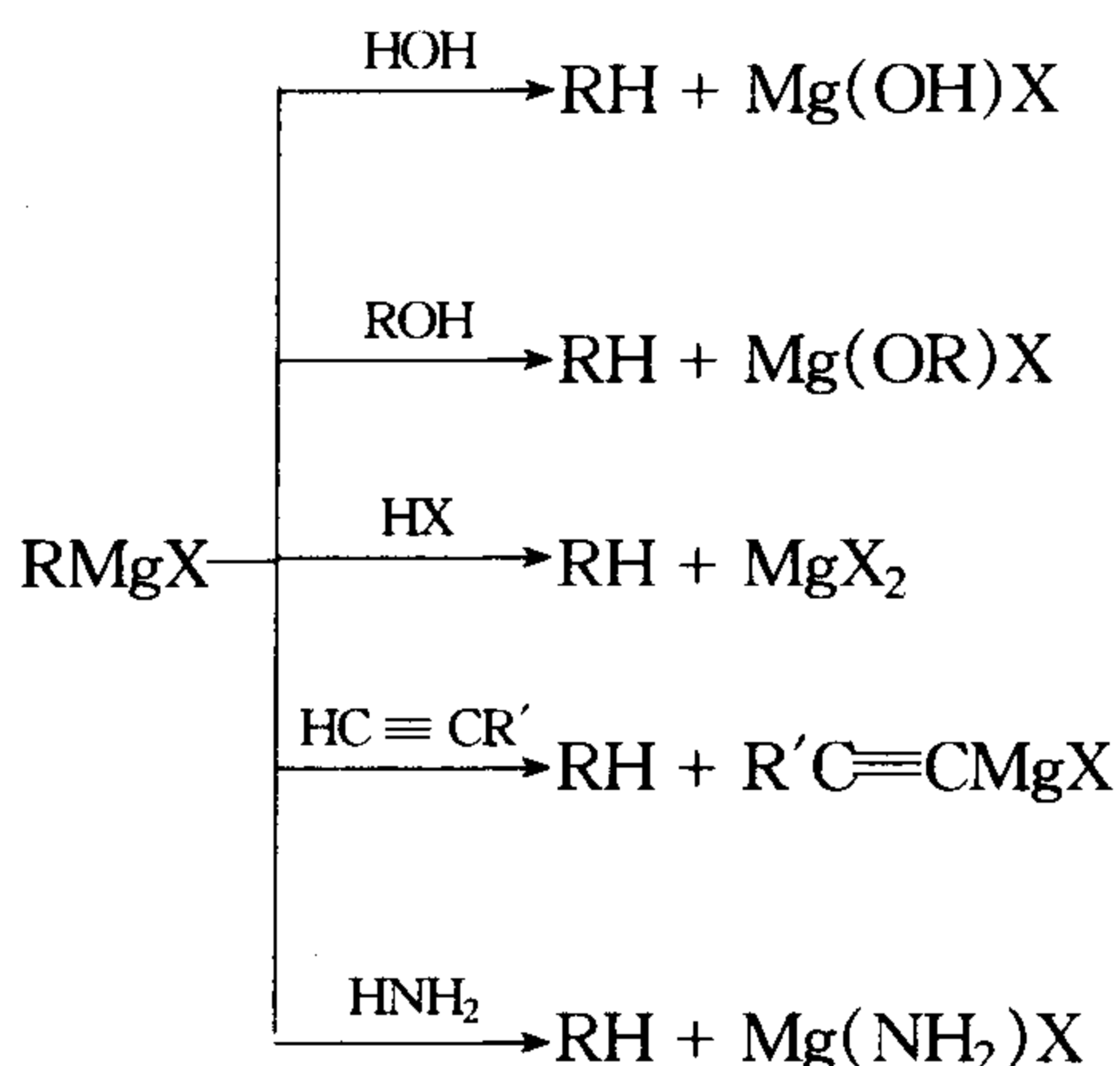
卤代烃能和一些如 Mg、Na 等金属发生反应，生成金属有机化合物。所谓金属有机化合物是指金属原子直接与碳原子连接的有机化合物。金属原子不直接和碳原子相连，如 C₂H₅ONa、CH₃COOK 就不属于金属有机化合物。

卤代烷在干燥乙醚(无水、无醇)中和金属镁作用，生成有机镁化合物。这种有机镁化合物称为格利雅(Grignard)试剂，简称格氏试剂，是一种最常用的金属有机化合物。



烷基卤化镁能溶于乙醚，使用时不必将它分离，直接用它来进行有机合成。乙醚除作溶剂外，还能与格氏试剂络合，生成稳定的溶剂化物。对于不太活泼的卤代烷可以用四氢呋喃等其它醚类。

格氏试剂中的 C—Mg 键，碳是带部分负电荷的(Mg 的电负性为 1.2，碳为 2.5)，性质很活泼，它与含有活泼氢的化合物，如水、醇、酸、氨等作用，生成相应的烃。如：



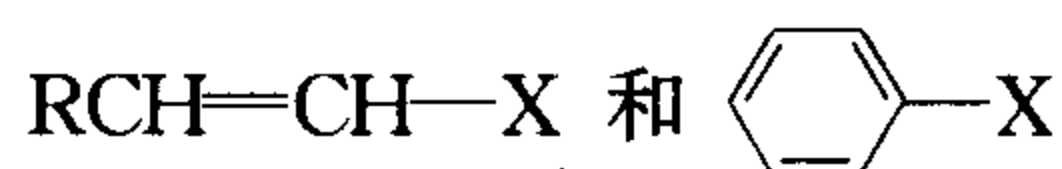
因此，制备格氏试剂时所用的乙醚必须无水、无醇，反应器要干燥，同时要防止水气侵入。保存时要隔绝空气，因为格氏试剂能与空气中的 O_2 反应。

第四节 卤原子的化学活泼性与不饱和卤代烃结构的关系

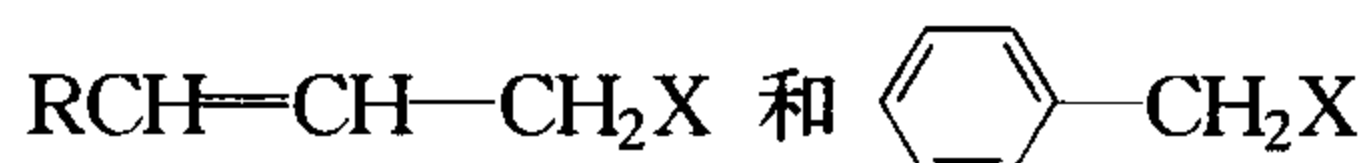
在第二节已经讲过，不同的卤代烃中卤原子的活泼性不同。在不饱和卤代烃和芳香族卤代烃中，由于双键或苯环与卤原子之间的相对位置不同，卤原子的活泼性相差很大。

根据双键或苯环与卤原子的相对位置不同，可将不饱和卤代烃与芳香族卤代烃分为三种类型：

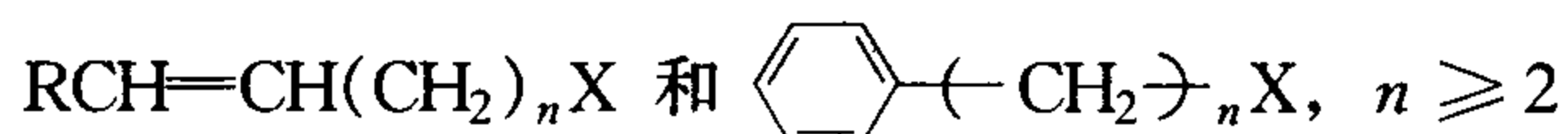
- (1) 乙烯型卤代烃。卤原子直接连在双键碳原子上或苯环上。如：



- (2) 烯丙型卤代烃。卤原子与双键或苯环相隔一个碳原子。如：



- (3) 隔离型卤代烃。卤原子与双键或苯环相隔两个或两个以上碳原子。如：



如果用 AgNO_3 的醇溶液分别和上面三类卤代烃反应，烯丙型卤代烃在室温下能迅速生成卤化银沉淀，说明卤原子很活泼；隔离型卤代烃像卤代烷一样，一般需要加热才能生成卤化银沉淀，说明它们与卤代烷的活性相近；而乙烯型卤代烃即使在加热条件下也不生成沉淀，说明其卤原子特别不活泼。

为什么乙烯型卤代烃分子中的卤原子极不活泼，而烯丙型卤代烃分子中的卤原子却显得很活泼呢？其原因与它们的分子结构有关，下面以氯代烃为例来说明。

在氯乙烯的分子中，氯原子上的一对 p 电子和碳碳双键的 π 电子发生了重叠，形成 $p-\pi$ 共轭体系，见图 6-1。

由于 $p-\pi$ 共轭的结果，氯乙烯分子中的电子云分布发生平均化，氯原子上的 p 电子向 α 碳原子移动，既增加了 α 碳原子上的电子云密度，同时又加强了 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的强度。另外，氯乙烯分子的 α 碳原子是 sp^2 杂化，与卤代烷中的碳原子相比，吸电子能力较强，因



图 6-1 氯乙烯分子的 $p-\pi$ 共轭示意图

而更加增大了 α 碳原子上的电子云密度，所以，在亲核取代反应中，亲核试剂难以进攻 α 碳原子；同时，由于 C—Cl 键的增强，不易断裂，故卤原子活泼性很小。

卤素与苯环直接相连的卤代芳烃，例如氯苯，分子中也存在着 $p-\pi$ 共轭效应(图 6-2)，故卤原子与氯乙烯中的氯原子相似，也不活泼，很难发生亲核取代。

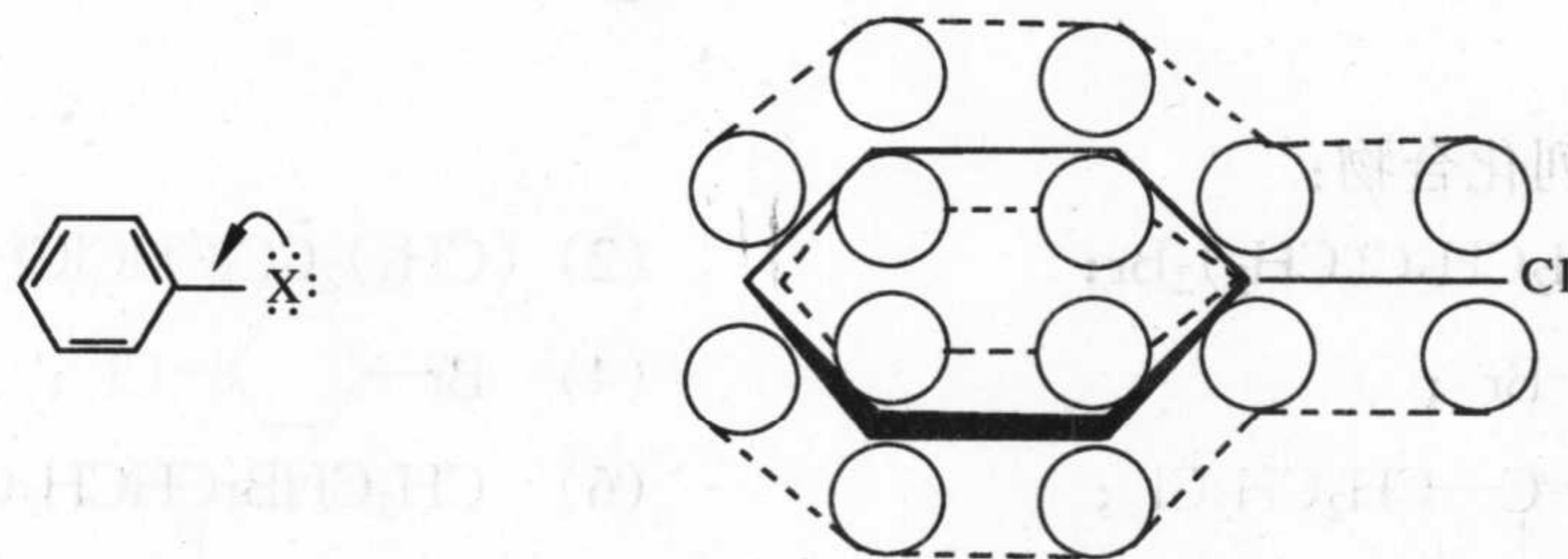


图 6-2 氯苯的 $p-\pi$ 共轭示意图

在烯丙型卤代烃分子中，例如 3-氯-1-丙烯， α 碳原子上的 C—H σ 键和 C=C 双键中的 π 键重叠，形成了 $\sigma-\pi$ 超共轭体系，如图 6-3 所示。

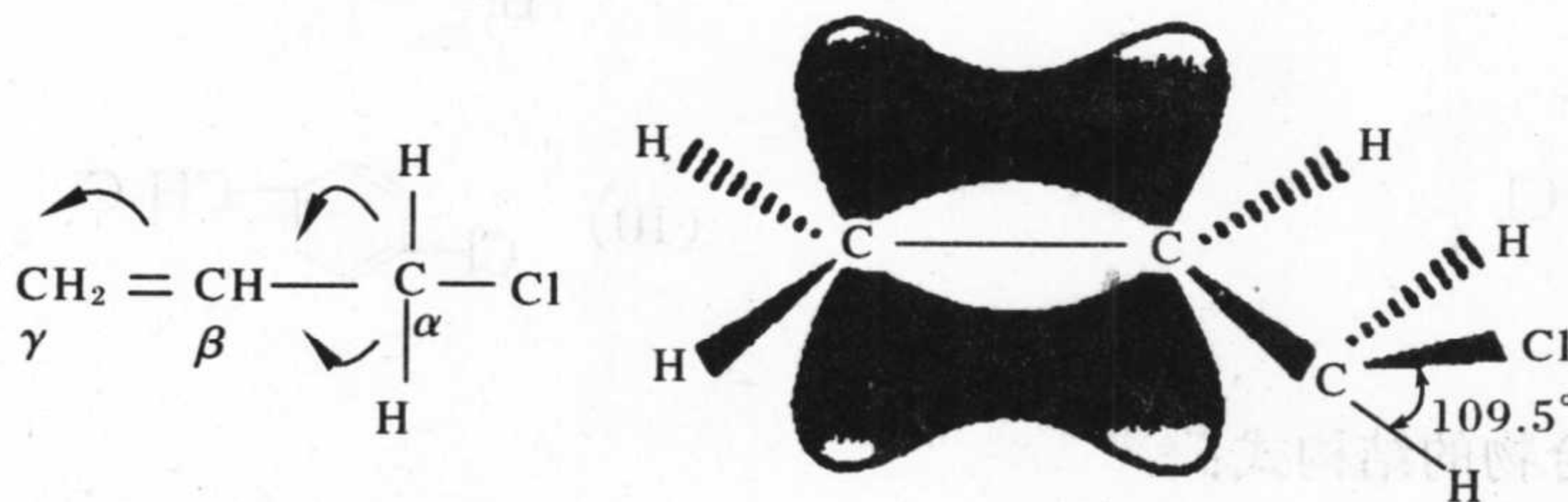


图 6-3 3-氯-1-丙烯的超共轭示意图

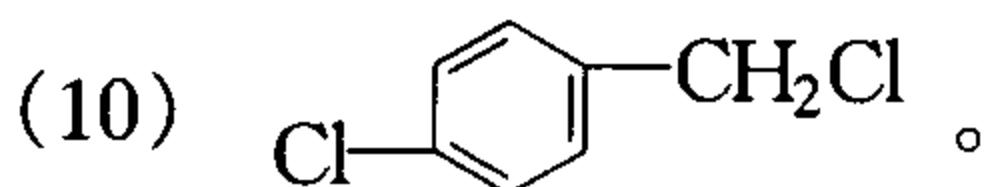
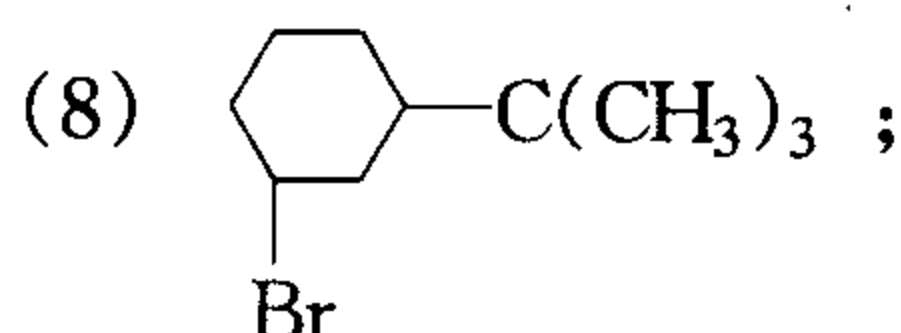
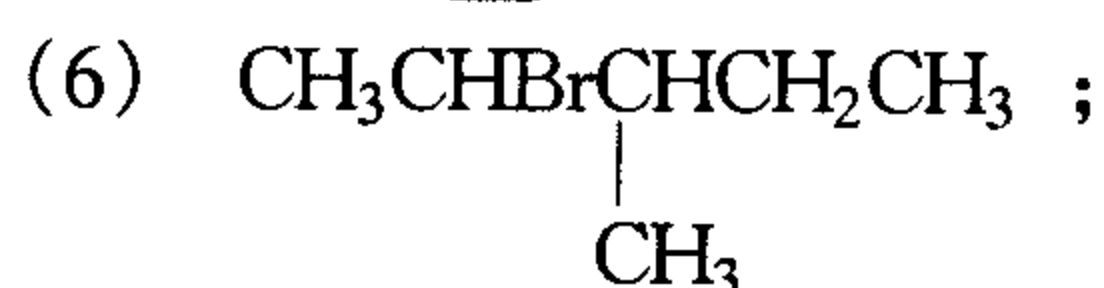
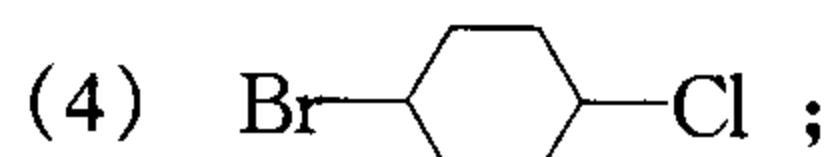
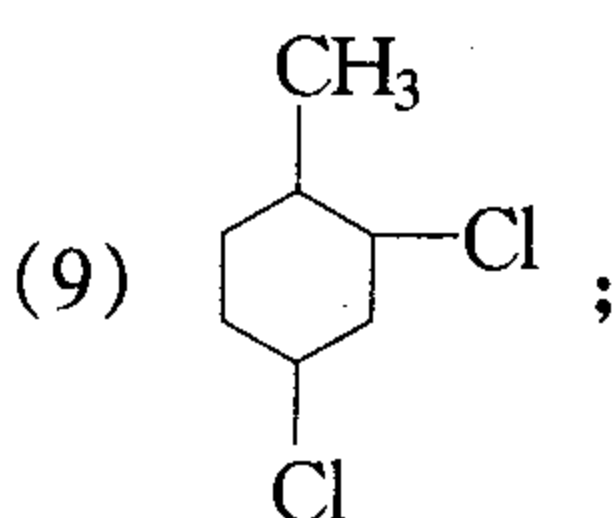
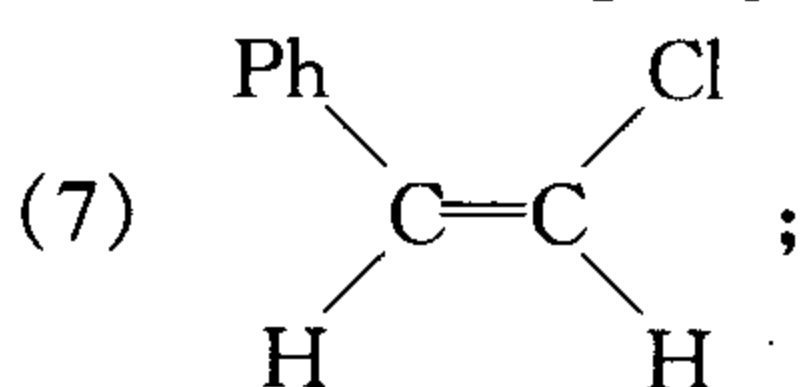
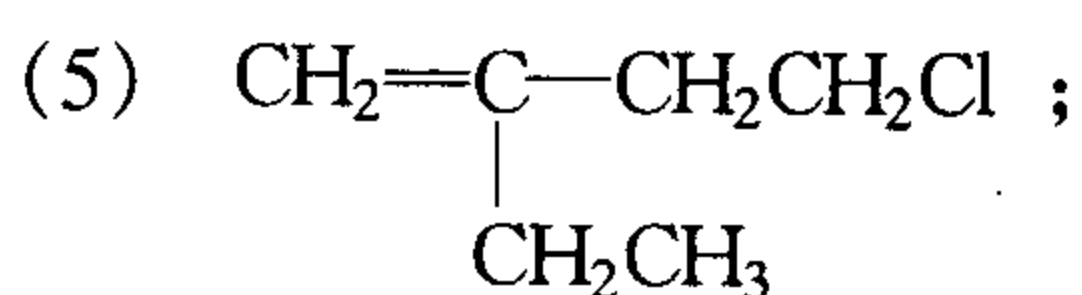
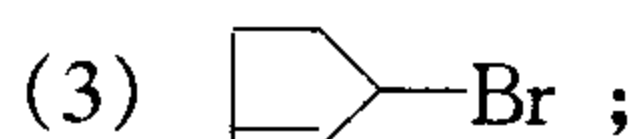
由于超共轭效应和 β 碳原子(sp^2 杂化)的吸电性，结果大大降低 α -C 原子上的电子云密度，故与卤代烷中 α 碳原子相比，烯丙型卤代烃分子中的 α 碳原子电正性较强，有利于亲核试剂进攻。另一方面，当烯丙型卤代烃中的 C—X 键发生异裂后， α 碳原子由 sp^3 杂化态变为 sp^2 杂化态，它的空 p 轨道与双键的 π 轨道重叠，形成了缺电子的 $p-\pi$ 共轭体系，分散了正电荷，降低了体系的能量，故有利于 C—X 键的断裂。因此，以上三种原因协同的结果，导致了烯丙型卤代烃分子中的卤原子变得很活泼。苯环和卤原子连在同一个碳原子上的卤代烃(例如氯化苄)的情况与烯丙型卤代烃很相似，其卤原子在亲核取代反应中也很活泼。

本章小结

1. 卤代烃的分类和命名
2. 卤代烃的性质
 - (1) 取代反应。
 - (2) 消除反应。
 - (3) 与金属镁的作用。
3. 卤代烃的检验

习 题

1. 命名下列化合物:



2. 写出化合物的结构式:

(1) 氯甲基环戊烷;

(3) 2-甲基-3-溴丁烷;

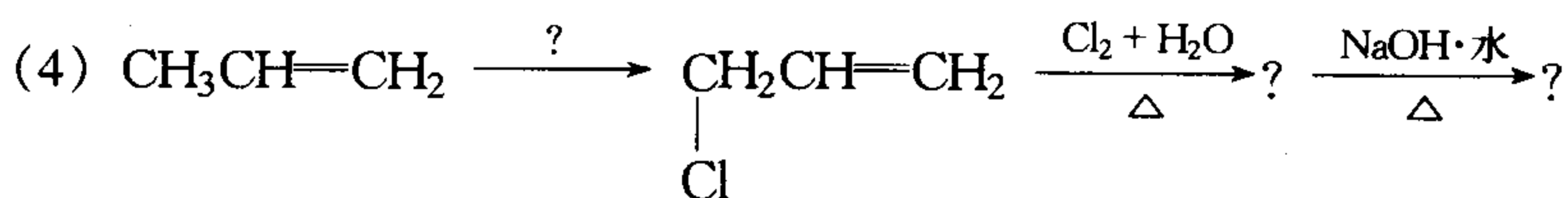
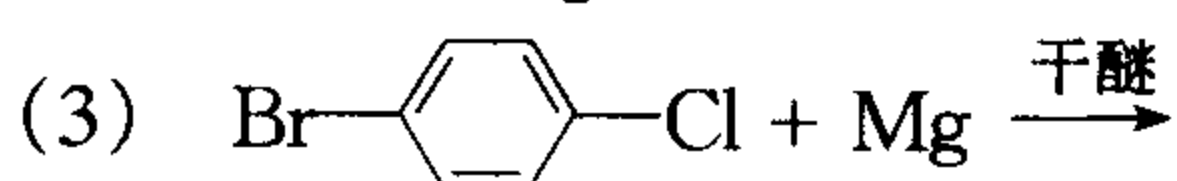
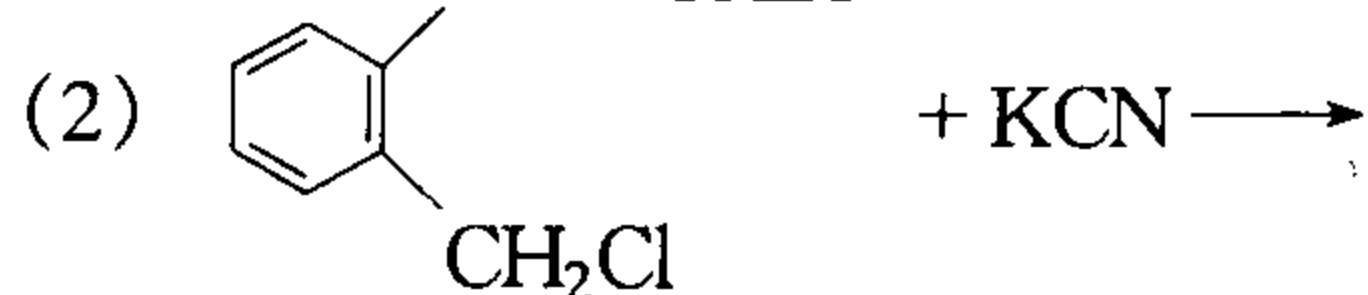
(5) 1,2-二氯-1-溴乙烷;

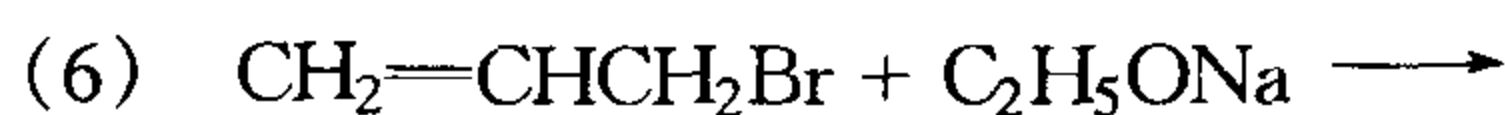
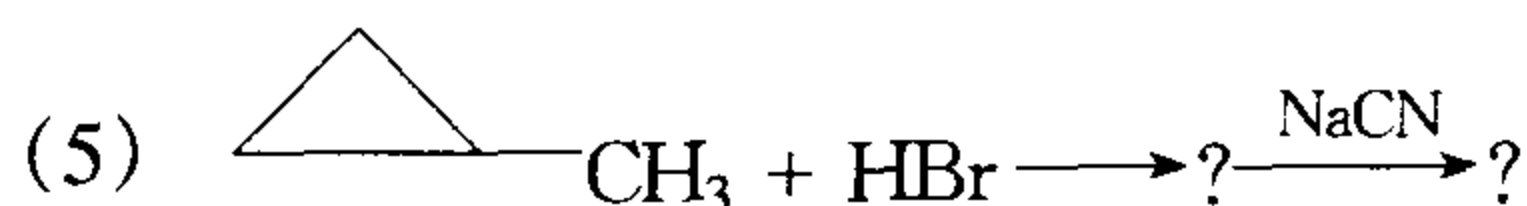
(2) 4-甲基-5-氯-2-戊炔;

(4) 反-4-苯基-1-氯环己烷;

(6) 氯仿。

3. 完成下列反应式:



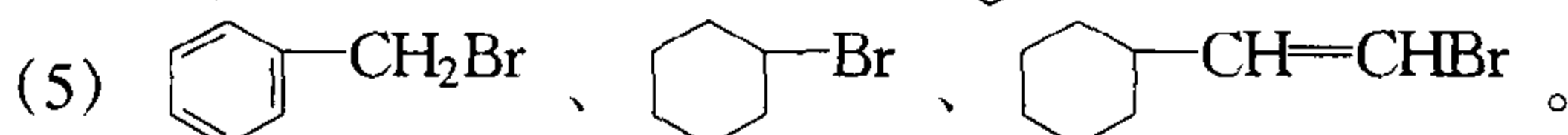


4. 用化学方法区别下列各组化合物:

(1) 戊烷、2-戊烯和 1-溴戊烷;

(2) 1-氯丙烷、2-氯丙烯和 3-氯丙烯;

(3) 碘乙烷、叔丁基氯、1-氯丙烷和三氯甲烷;



5. 写出 1-溴丁烷分别与下列试剂作用的化学反应式:

(1) NaOH - H₂O;

(2) KOH - C₂H₅OH;

(3) NaCN;

(4) NH₃;

(5) AgNO₃ - C₂H₅OH;

(6) Mg - 乙醚。

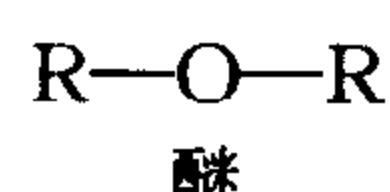
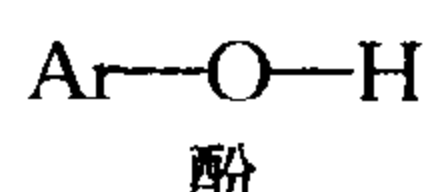
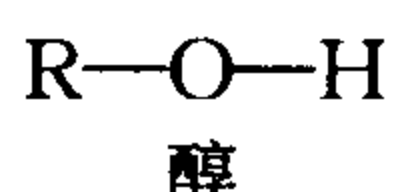
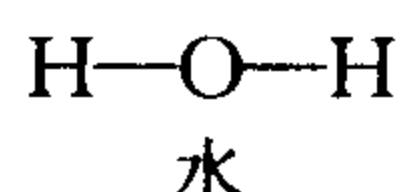
6. 一卤代烃 C₃H₇Br (A), A 与 KOH - 乙醇溶液作用生成 C₃H₆ (B); 氧化 B 得到 CH₃COOH 和 CO₂; B 与 HBr 作用得到 A 的异构体 C。试写出 A、B、C 的结构式和各步反应式。

7. 某烃 A 的分子式为 C₄H₈, A 在较低温度下与 Cl₂ 作用生成 B(C₄H₈Cl₂), 在较高温度下作用则生成 C(C₄H₇Cl), C 与 NaOH - H₂O 作用生成 D(C₄H₇OH), C 与 NaOH 乙醇溶液作用生成 E(C₄H₆), 写出 A、B、C、D、E 的结构式及各步反应式。

8. A 和 B 是同分异构体, 分子式都是 C₆H₁₁Cl, 都不溶于浓硫酸。A 脱氯化氢只得一种产物 C, 而 B 脱氯化氢得两种产物——主要产物 D 和次要产物 E。C、D、E 的分子式都是 C₆H₁₀。C 氧化得己二酸, D 氧化得 5-己酮酸 (CH₃-CO-CH₂-CH₂-CH₂-COOH), E 氧化得环戊酮。试推断 A、B 的结构式并写出有关反应式。

第七章 醇、酚和醚

醇、酚和醚都是烃的含氧衍生物。可以将它们看作是水分子中的氢原子被烃基取代的衍生物。例如：

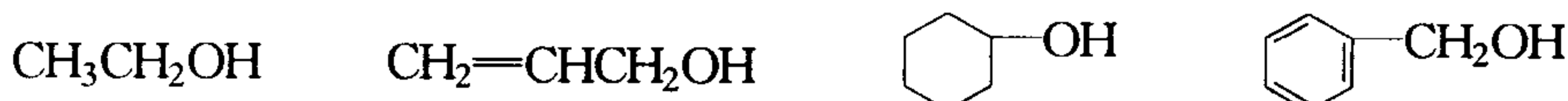


醇和酚分子中含有羟基($-\text{OH}$)。酚的羟基直接与芳环相连, 醇的羟基则与脂肪烃基相连。

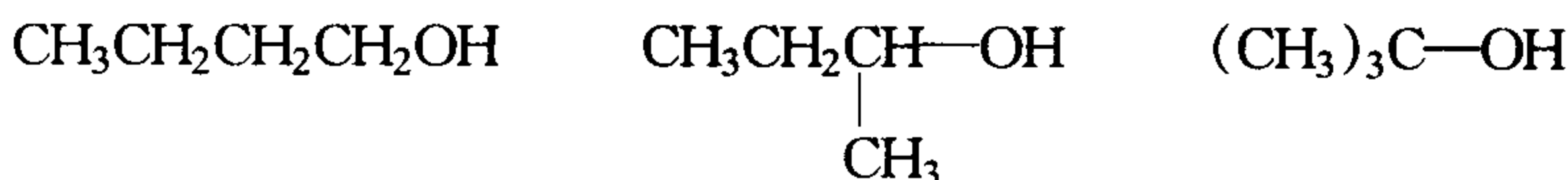
第一节 醇的分类与命名

一、醇的分类

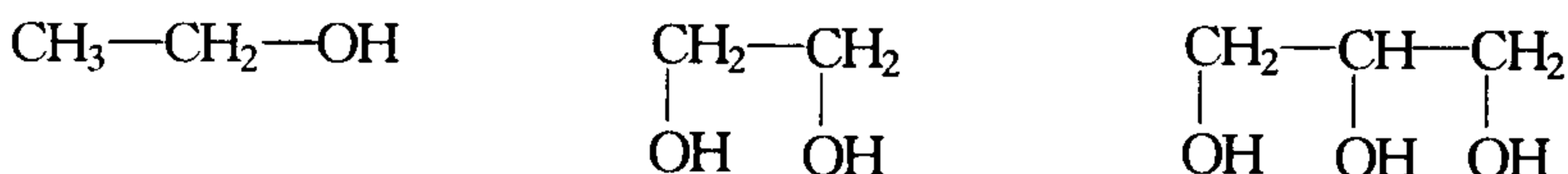
(1) 根据羟基所连烃基不同, 醇可分为脂肪醇、脂环醇和芳香醇。如:



(2) 根据羟基所连接的碳原子种类不同, 醇可以分为伯醇、仲醇、叔醇。如:

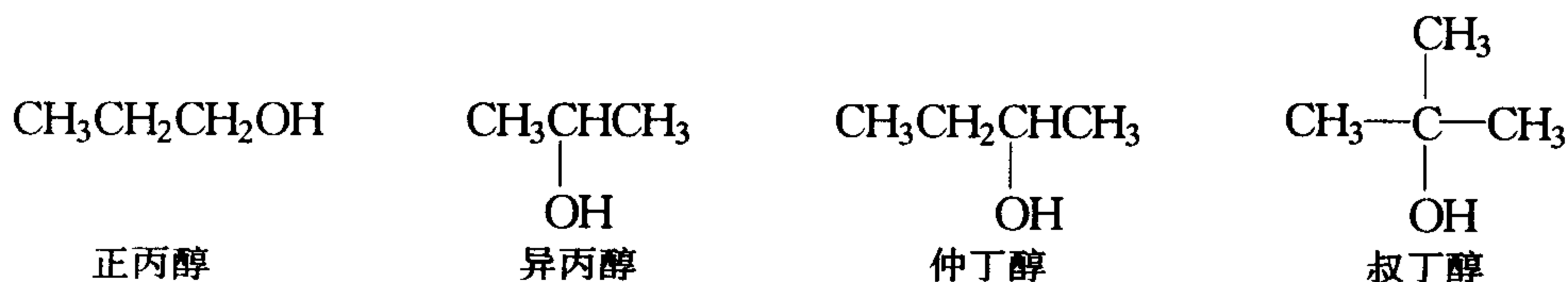


(3) 根据分子中羟基数目的多少, 醇又分为一元醇、二元醇、三元醇等。如:

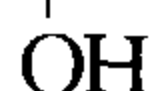


二、醇的命名

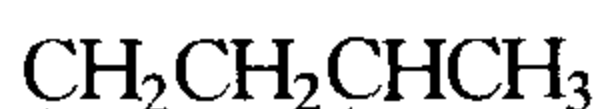
简单的醇常用普通命名法命名。命名时, 在烃基的名称后面接一个醇字: 直链烃基冠以“正”字, 带支链的烃基冠以“异”字或其它相关字。如:



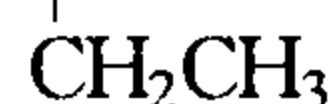
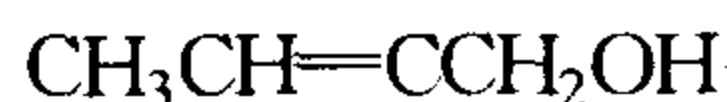
结构比较复杂的醇常用系统命名法命名。命名时, 选择含有 $\alpha-\text{C}$ 的最长碳链作为主链, 根据主链的碳原子数称做某醇。如果是不饱和醇, 主链应包含双键或叁键。主链碳原子的编号应从距羟基最近的一端开始, 并将羟基所在的位置编号写在“醇”之前, 其它取代基则写在最前面。如:



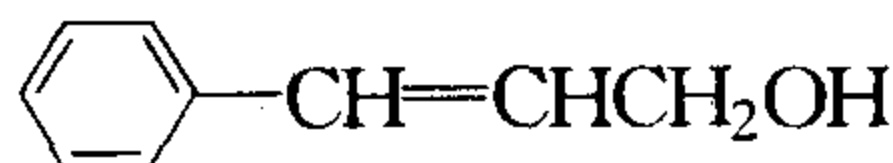
3-甲基-2-丁醇



1,3-丁二醇



2-乙基-2-丁烯-1-醇



3-苯基-2-丙烯醇

第二节 醇的物理性质

低级的饱和一元醇为无色的带有酒味的液体。 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{11}$ 的醇为具有不愉快气味的液体。 C_{12} 以上的醇为无嗅、无味的蜡状固体。

醇的沸点随着相对分子质量的增大而升高，每增加一个碳原子沸点升高 $18 \sim 20^\circ\text{C}$ ，但高于 10 个碳原子的醇沸点相差较小。醇的异构体中，含支链愈多的沸点愈低。例如，正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇的沸点分别为 117.3°C ， 108°C ， 99.5°C ， 82.5°C 。

低级醇的沸点和熔点比其它相对分子质量相近的烷烃高得多。

这是由于醇分子间存在着氢键缔合。当醇从液态变为气态时，氢键完全断裂，这就必须供给断裂氢键的能量，因此醇的沸点比相应的烃高得多。图 7-1 为醇分子间氢键示意图。

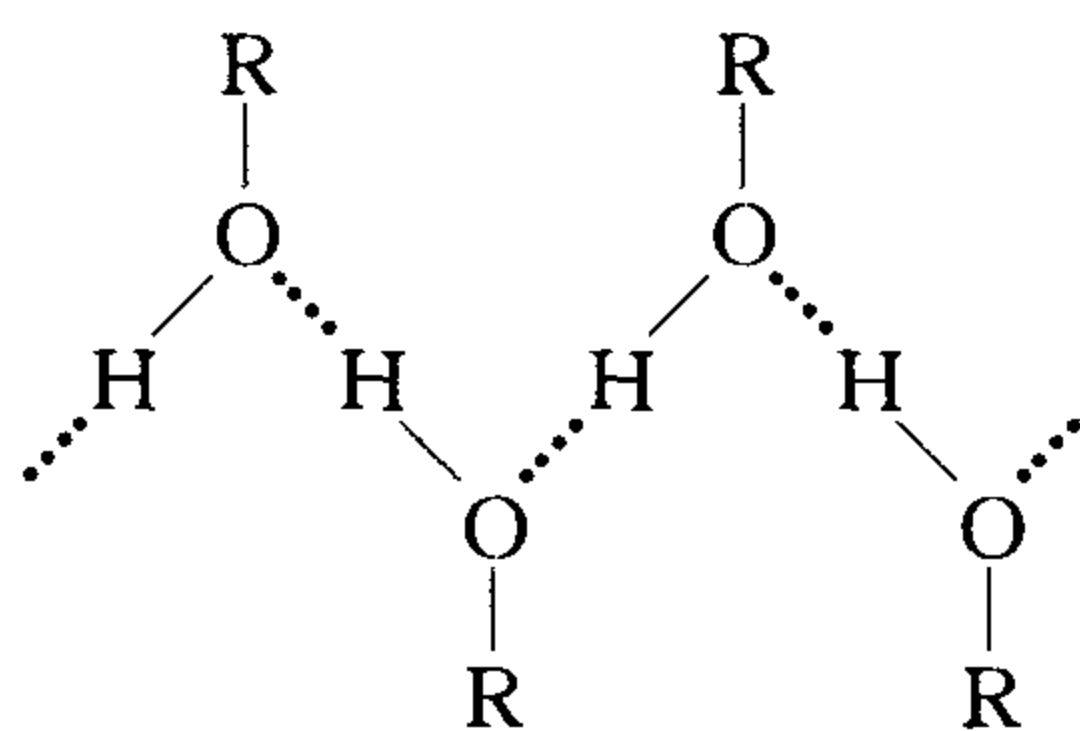


图 7-1 醇分子间氢键示意图

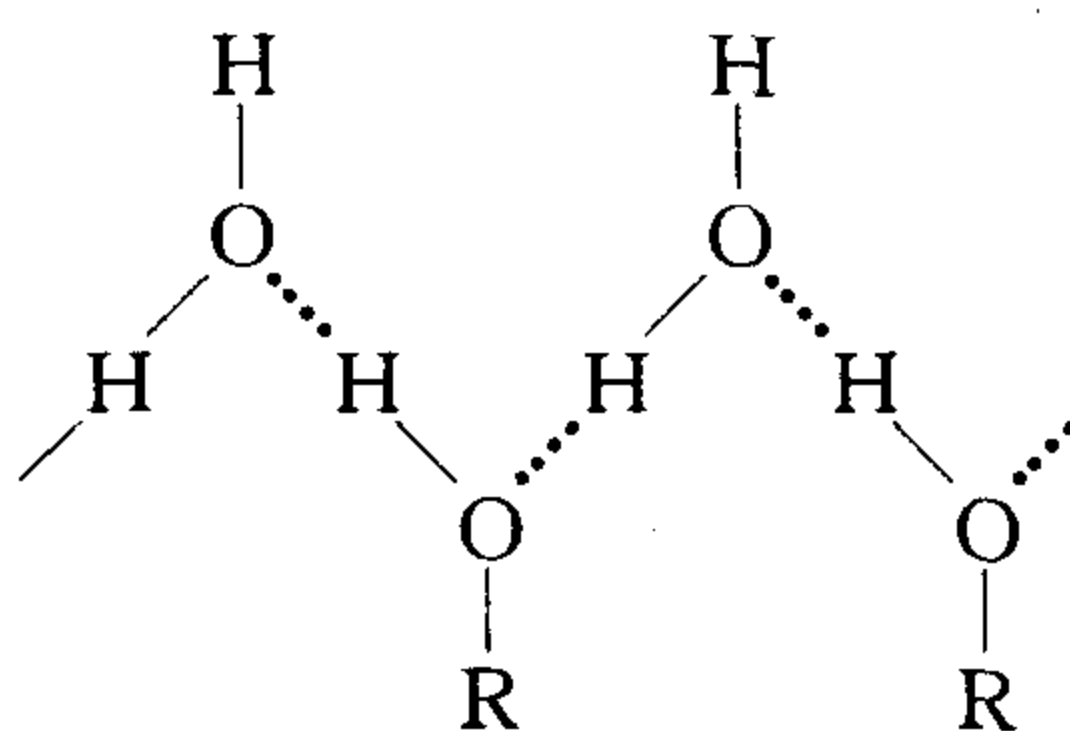


图 7-2 醇与水分子间氢键示意图

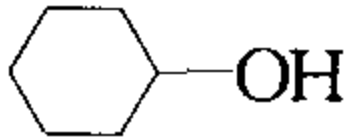
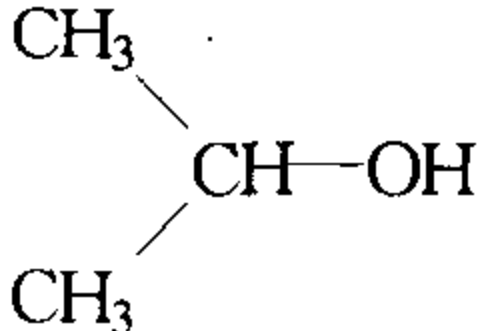
随着碳原子数目的增大，烃基在分子中所占的比例降低，烃基的影响增强，所以高级醇的沸点与相对分子质量相近的烷烃的沸点相差越来越小。

直链饱和一元醇的熔点和相对密度，除甲醇、乙醇、丙醇以外，其余的醇均随相对分子质量的增加而增高。

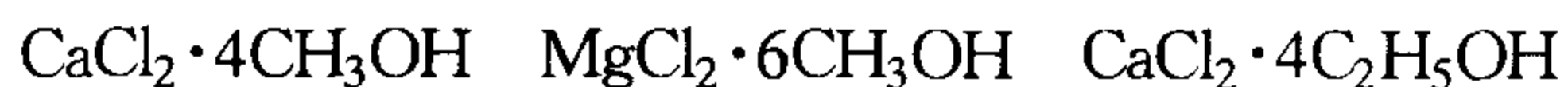
甲醇、乙醇、丙醇都能与水互溶。乙醇与水混溶时有热量放出，并使总体积缩小。52mL 乙醇与 48mL 水混溶后，总体积是 96.3mL。从正丁醇开始随着烃基增大，在水中的溶解度降低。癸醇以上几乎不溶于水，这是因为醇分子与水分子间也存在氢键(图 7-2)。随着烃基增大，羟基在分子中所占比例减小，又由于烃基的屏蔽作用，阻碍了醇羟基与水形成氢键，因此在水中的溶解度降低，直至不溶于水。高级醇与烃类相似，不溶于水而溶于有机溶剂。

多元醇分子中含有两个以上的羟基，可以形成更多的氢键，分子中所含氢键越多，沸点越高，在水中溶解度也越大。例如乙二醇的沸点为 197°C ，甘油的沸点为 290°C ，它们都能与水混溶。一些醇的物理常数见表 7-1。

表 7-1 醇的物理常数

结构式	熔点/℃	沸点/℃	密度 $d^{20}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
CH_3OH	-97.8	64.7	0.792
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114.7	78.3	0.789
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-126.5	97.2	0.804
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	-89.6	117.3	0.810
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-78.5	138	0.817
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	-52	156.5	0.819
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	-34	176	0.822
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	-15	195	0.827
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$	-8	215	0.827
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$	6	232.9	0.829
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$	24	262	0.831
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{OH}$	38	289	0.824
	25	161	0.962
	-89.5	82.4	0.7855
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	25.5	82.2	0.788
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-17.4	197.5	1.115
$\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$	-17.9	290	1.260

此外，低级醇与水相似，能与某些无机盐形成结晶。例如，甲醇与无水氯化钙、无水氯化镁、乙醇与无水氯化钙都能形成结晶。如：



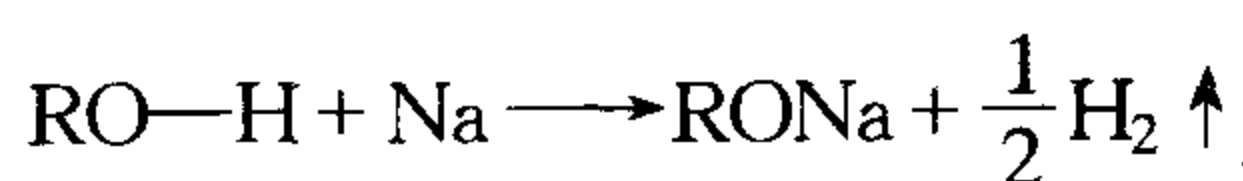
因此，含水乙醇进行干燥脱水时，不能选用一般的干燥剂脱水，需用较特殊的方法。

第三节 醇的化学性质

醇分子中的 C—O 键和 O—H 键都是较强极性键，它对醇的性质起着决定性的作用。此外，由于羟基的影响使 α 碳原子上的氢也具有一定的活性。

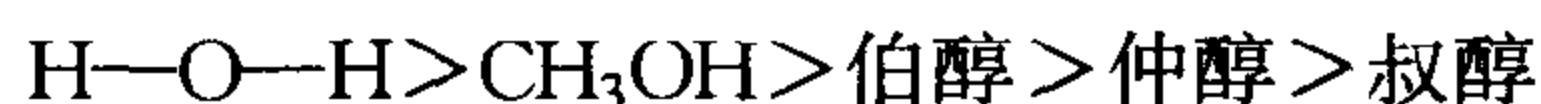
一、与活泼金属反应

醇羟基上的氢具有一定的酸性，能与活泼金属如 Na、K、Mg、Al 等发生反应，放出氢气，例如：



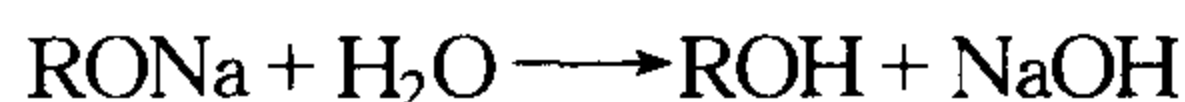
醇钠

由于烷基的斥电子效应，使醇中氧原子上的电子云密度比水中的高，此外，体积大的烷基阻碍了 RO— 的溶剂化效应，所以醇的酸性比水弱，但比乙炔或氨的酸性要强。其酸性大小顺序如下：



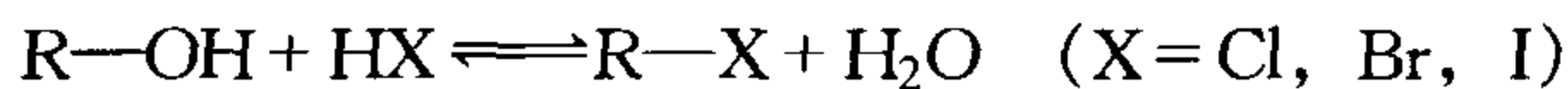
烷基不仅使醇的酸性变得比水小，而且烷基越大，醇的酸性越弱。

醇钠在有机合成中常作为碱使用，其碱性比氢氧化钠强。它也被用做向有机物分子中引入 RO— 的试剂。醇钠遇水分解成醇和氢氧化钠：



二、与氢卤酸反应

醇与氢卤酸反应生成卤代烃和水，这是由醇制备卤代烃的方法。除了氢卤酸外，常用的试剂还有磷的卤化物和亚硫酸酐等。



卤代烷

反应速率同醇的结构与氢卤酸的种类有关。醇的活性次序为：



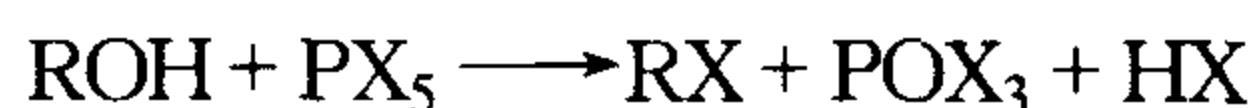
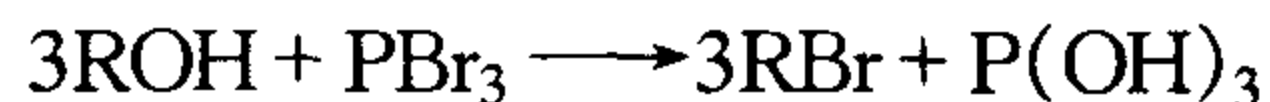
氢卤酸的活性次序为：



伯醇与浓盐酸的反应必须加入无水氯化锌，在加热条件下才能进行；而叔醇与浓盐酸在常温下就可以顺利地进行反应。

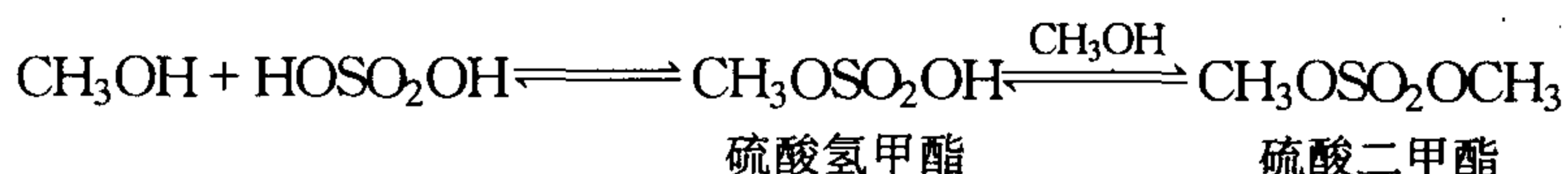
无水氯化锌的浓盐酸溶液，称卢卡斯 (Lucas) 试剂，它和叔醇反应很快，由于生成不溶于水的卤代烷，溶液立即混浊，静置后分层。仲醇较慢，在室温下需要 5~10min，溶液才出现混浊或分层。伯醇在室温时不发生反应，溶液不会分层。因此，卢卡斯试剂可以用来区别伯、仲、叔醇。

醇和三卤化磷、五卤化磷或亚硫酸酐反应，则羟基被卤原子置换，得到相应的卤代烷。如：



三、酯化反应

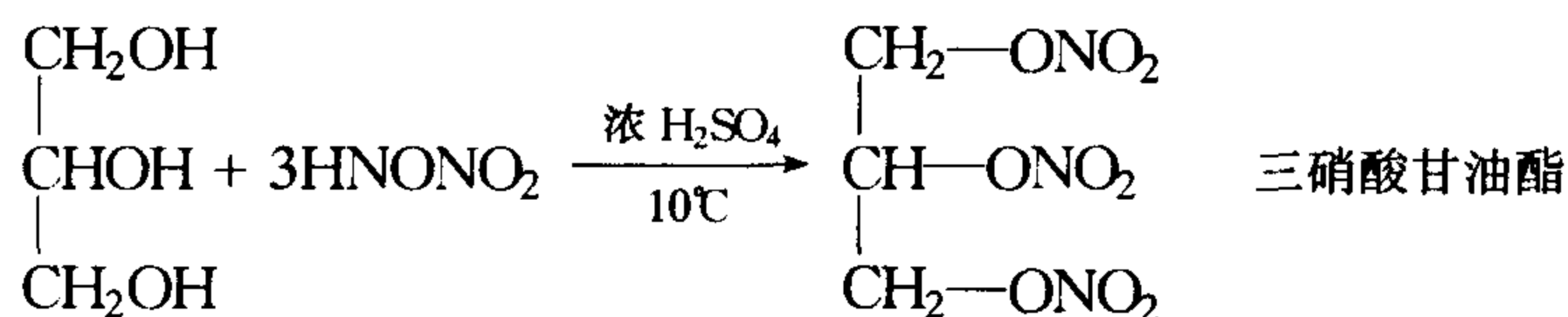
醇可以与无机含氧酸发生酯化反应，生成无机酸酯。如：



硫酸二甲酯是无色液体，是一种常用甲基化试剂，它有剧毒，强烈刺激器官和皮肤，使用时要特别小心。

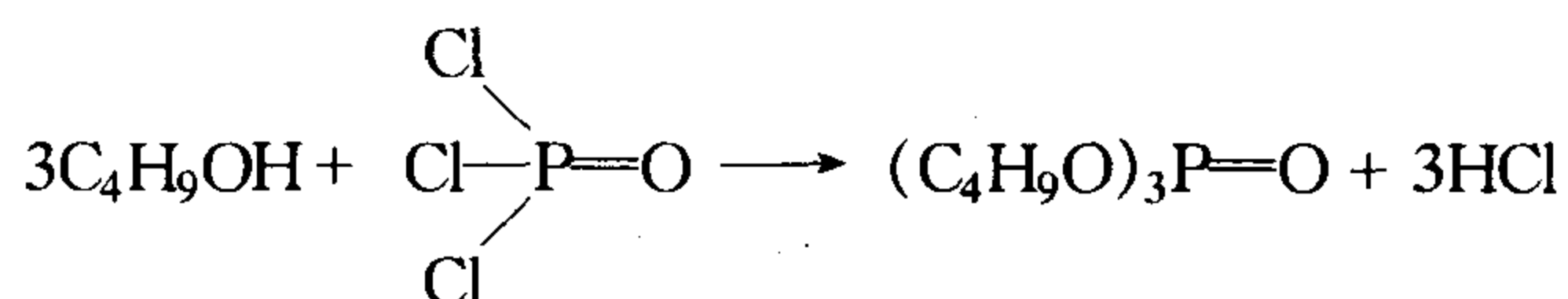
高级醇与硫酸作用，中和后生成的酸性硫酸酯的钠盐，如十二烷基硫酸钠为白色结晶或粉末，是一种合成洗涤剂，可用于配制各种洗发香波和浴液。

醇与亚硝酸、硝酸作用分别生成相应的酯。如：



三硝酸甘油酯在医药上用做治疗心绞痛和胆绞痛的药物。三硝酸甘油酯俗称硝化甘油，在点燃或震动时立即爆炸产生大量气体，是一种烈性炸药。

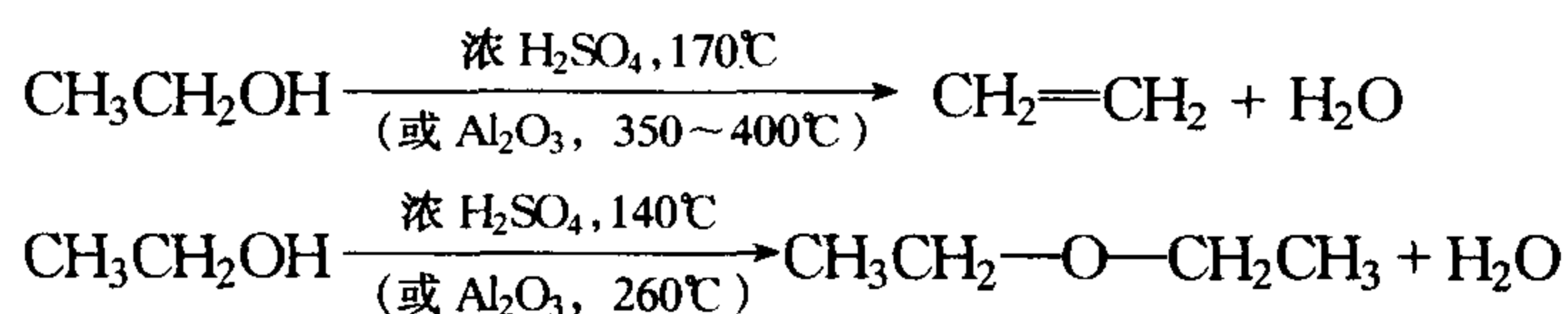
醇与磷酸作用生成磷酸酯。酯化是个可逆反应，由于磷酸是弱酸，因此逆反应是主要的。一般磷酸酯由醇与三氯氧磷(POCl_3)作用制得。如：



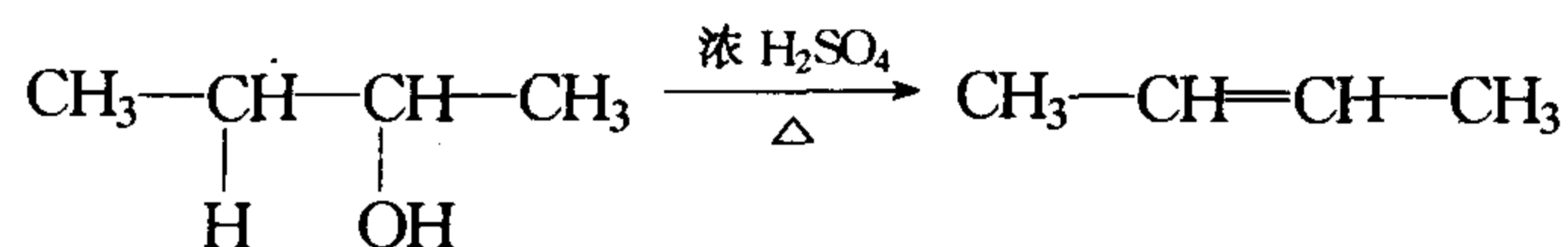
磷酸三丁酯是一种增塑剂和萃取剂。

四、脱水反应

醇在浓硫酸或三氧化二铝催化作用下，易发生脱水反应。脱水方式有两种：一种是在较高温度下，发生分子内脱水生成烯烃；另一种是在较低温度下进行分子间脱水生成醚。如：



醇的分子内脱水与卤代烷脱卤化氢相似，也遵循札依采夫规则，即从含氢较少的相邻碳原子脱去氢原子，生成双键碳原子上连有尽可能多烃基的烯烃。如：

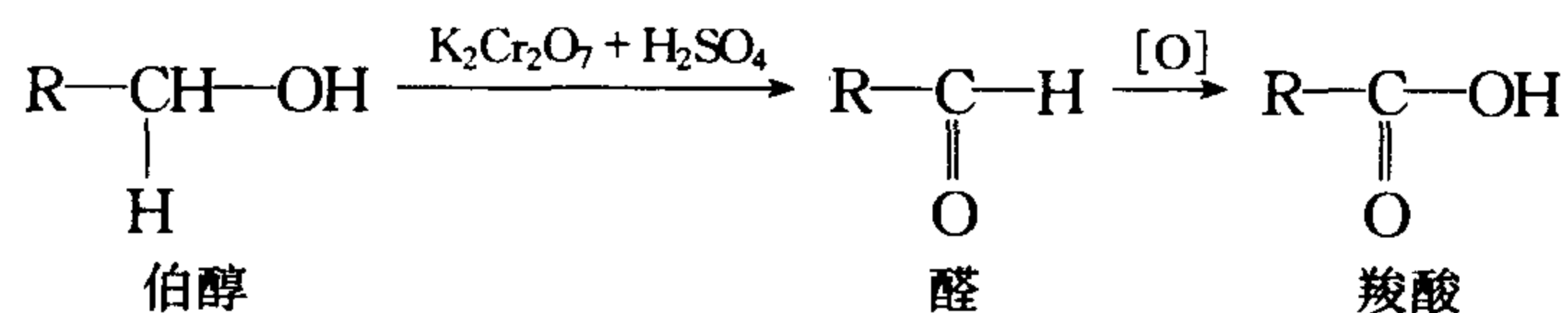


三种醇的活性是叔醇 > 仲醇 > 伯醇。

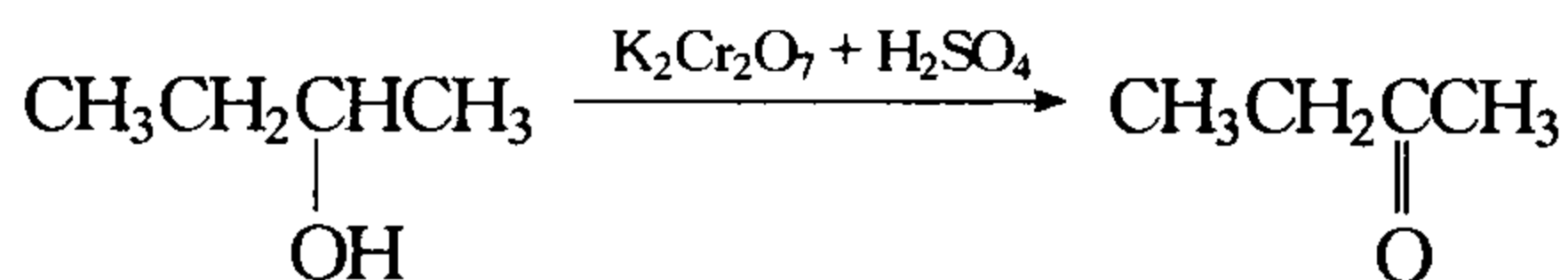
五、氧化或脱氢反应

有机化合物分子中得到氧或脱去氢的反应叫氧化；反之则叫还原。在醇分子中，由于羟基的影响， α -H 比较活泼，易被氧化。常用的氧化剂有重铬酸钾的硫酸溶液、三氧化铬的冰醋酸溶液等。

伯醇氧化生成醛，醛很容易继续被氧化而得羧酸。

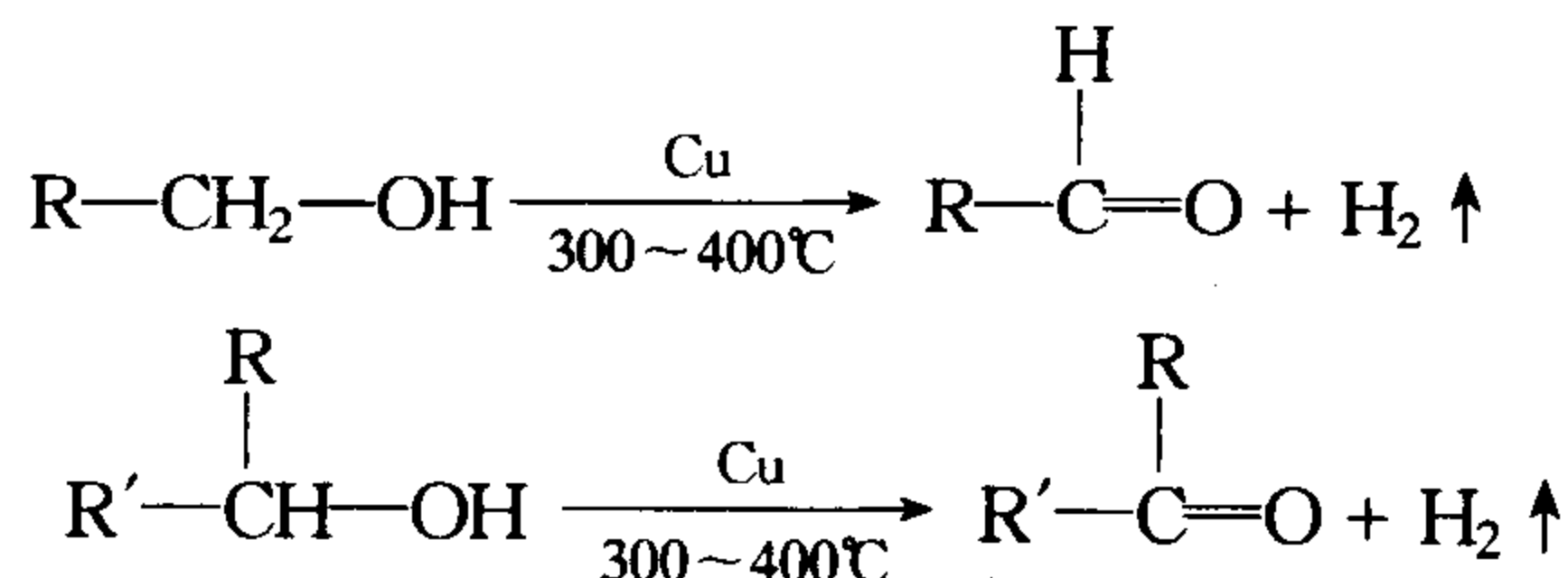


仲醇易被氧化为酮。如：



叔醇的 α 碳原子上没有氢原子，一般条件下不被氧化。

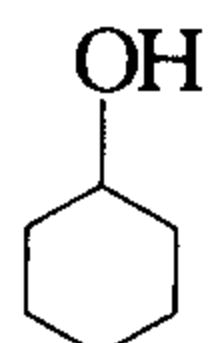
伯醇和仲醇也可用脱氢的办法变成相应的羰基化合物。例如，将它们的蒸气通过加热的铜丝网，羟基上的氢和 α 碳原子上的氢同时被脱去，伯醇生成醛，仲醇则生成酮。如：



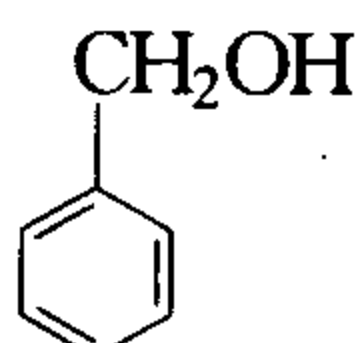
叔醇没有 α 氢原子，因此不能发生催化脱氢反应。

第四节 酚的分类与命名

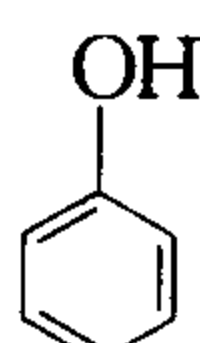
酚和芳香醇虽然都含有羟基官能团，但酚羟基直接与苯环碳原子相连，而芳香醇羟基则连在侧链碳原子上。如：



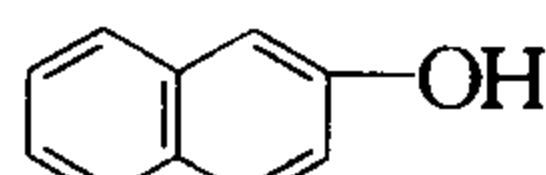
环己醇



苯甲醇

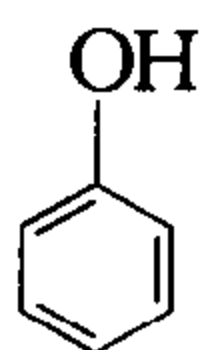


苯酚

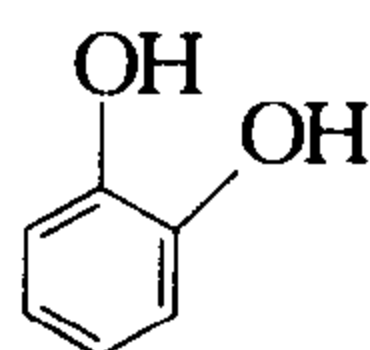


β -萘酚

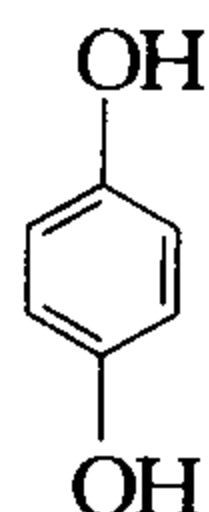
按照分子中所含酚羟基的数目，可以把酚分为一元酚、二元酚、三元酚等，含有两个以上酚羟基的酚又叫多元酚。如：



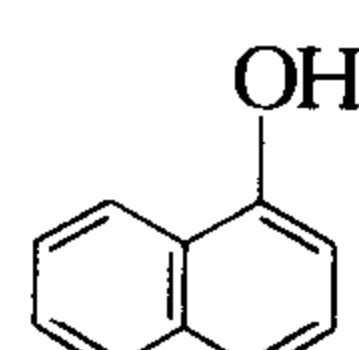
苯酚



邻苯二酚(儿茶酚)

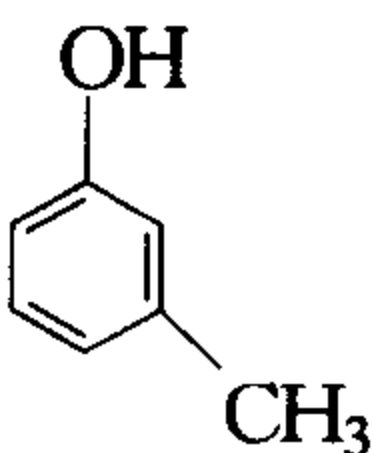


对苯二酚

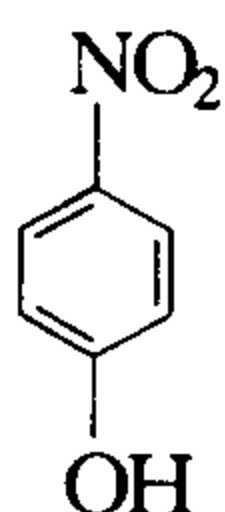


1-萘酚(α -萘酚)

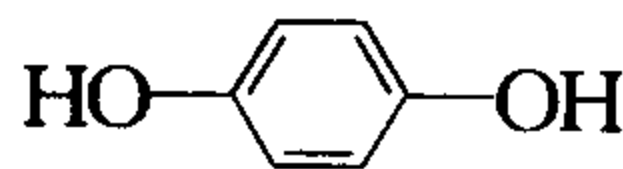
酚的命名一般是以苯酚为母体，苯环上连接的其它基团作为取代基。但当苯环上连有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 等基团时，则把羟基作为取代基来命名。如：



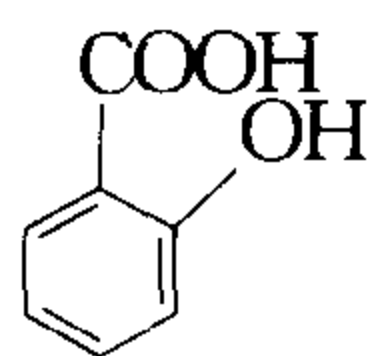
间甲苯酚



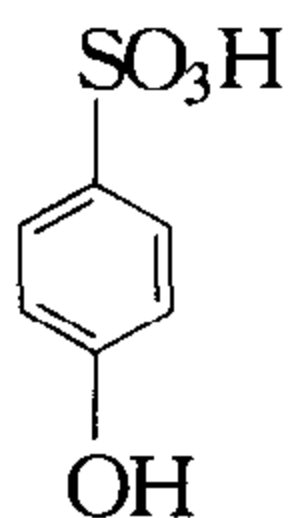
对硝基苯酚



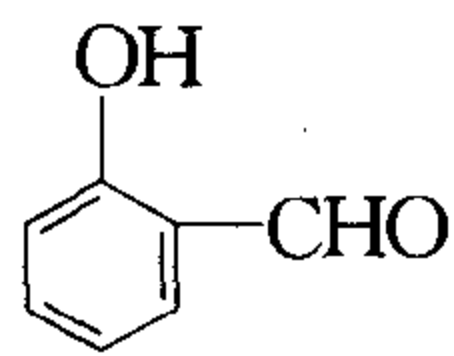
对苯二酚(氢醌)



邻羟基苯甲酸
(水杨酸)



对羟基苯磺酸



邻羟基苯甲醛
(水杨醛)

第五节 酚的物理性质

大多数酚类化合物在室温下均为固体，一般没有颜色，但它们在空气中易被氧化，故常显淡红色或黄色。由于氢键的存在，它们具有较高的沸点，其相对密度都大于1。酚类能溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，微溶于水。

表 7-2 一些常见酚的物理常数

名称	熔点/℃	沸点/℃	溶解度/[g·(100g 水) ⁻¹]	pK _a (20℃)
苯酚	40.8	181.8	8	10.0
邻甲苯酚	30.5	191	2.5	10.29
间甲苯酚	11.9	202.2	2.6	10.09
对甲苯酚	34.5	201.8	2.3	10.26
邻硝基苯酚	44.5	214.5	0.2	7.22
间硝基苯酚	96	194(9.332kPa)	1.4	8.39
对硝基苯酚	114	295	1.7	7.15
邻苯二酚	105	245	45	9.85
间苯二酚	110	281	123	9.81
对苯二酚	170	285.2	8	10.35
1,2,3-苯三酚	133	309	62	—
α-萘酚	96	279	难溶	9.34
β-萘酚	123	286	0.1	9.01

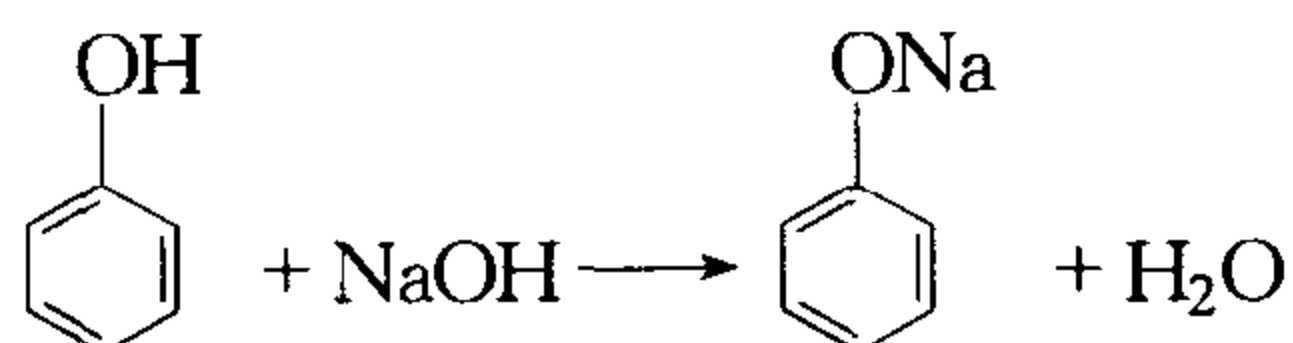
第六节 酚的化学性质

一、酚羟基上的反应

(1) 弱酸性

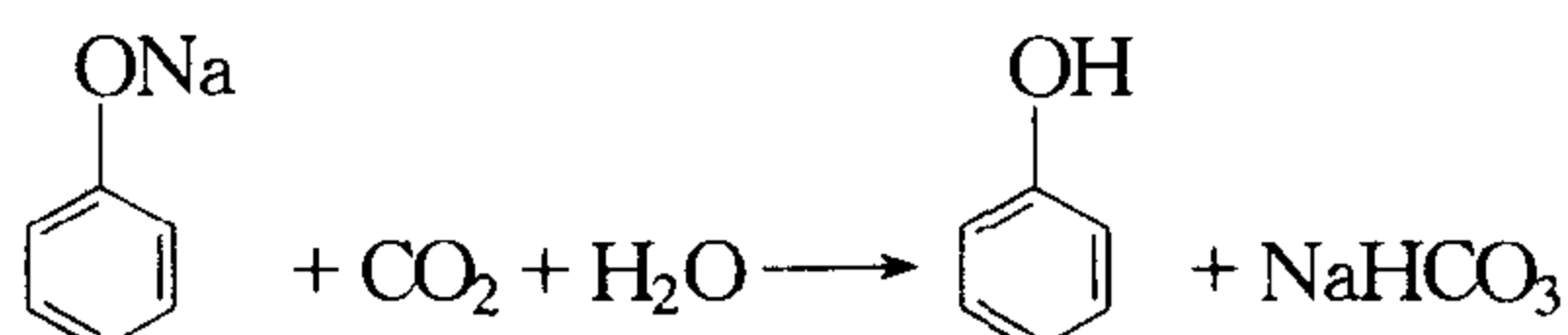
酚具有弱酸性，俗称石炭酸。除了酚羟基上的氢能被活泼金属取代外，酚还能与强碱

溶液作用生成盐和水。如：



醇在一般情况下，不与 NaOH 起反应，说明苯酚的酸性($\text{p}K_{\text{a}} = 10$)比醇($\text{p}K_{\text{a}} = 17$)强。

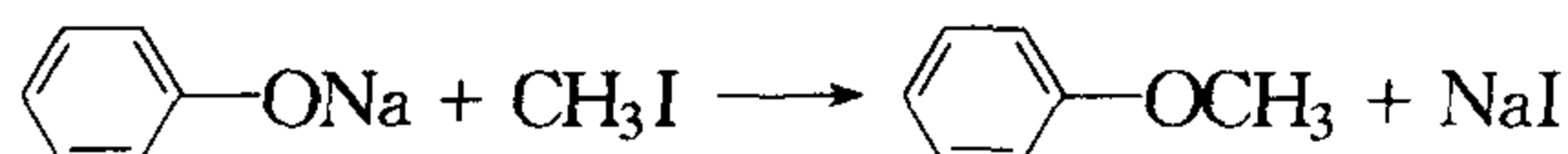
苯酚微溶于水，而苯酚钠却易溶于水。如果向苯酚钠的水溶液中通入 CO_2 ，即有苯酚析出，这是因为苯酚的酸性比碳酸弱。如：



由上述反应可知，苯酚能溶于强碱溶液，而不能溶于 NaHCO_3 溶液，在实验室里常利用这个性质来区别、分离羧酸和酚。

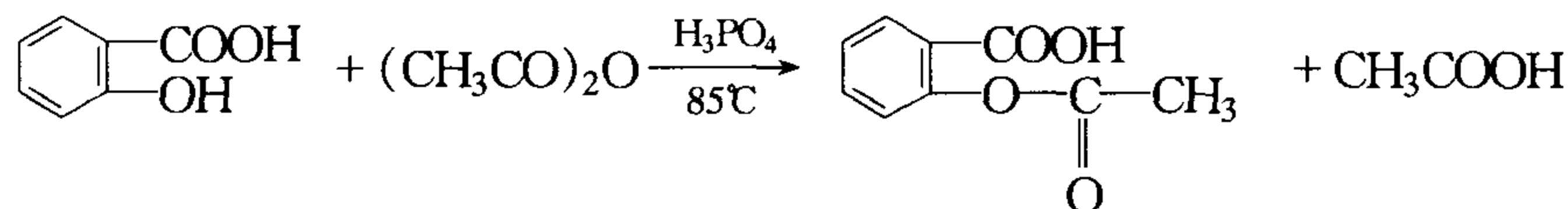
(2) 生成酚醚

酚与醇相似，也可以生成醚。但是由于 C—O 键比较牢固，一般不能用分子间脱水制备。通常由酚钠与卤代烷或硫酸二甲酯作用而得。如：



(3) 生成酚酯

酚不能直接与羧酸反应，但能与酰氯、酸酐作用生成酚酯。如：



乙酰基水杨酸(阿司匹林)

(4) 与三氯化铁的反应。大多数酚能与三氯化铁的水溶液发生颜色反应，一般认为酚与三氯化铁反应可能是生成了带有颜色的配合物。不同的酚产生的颜色各不相同。



表 7-3 酚与三氯化铁的显色反应

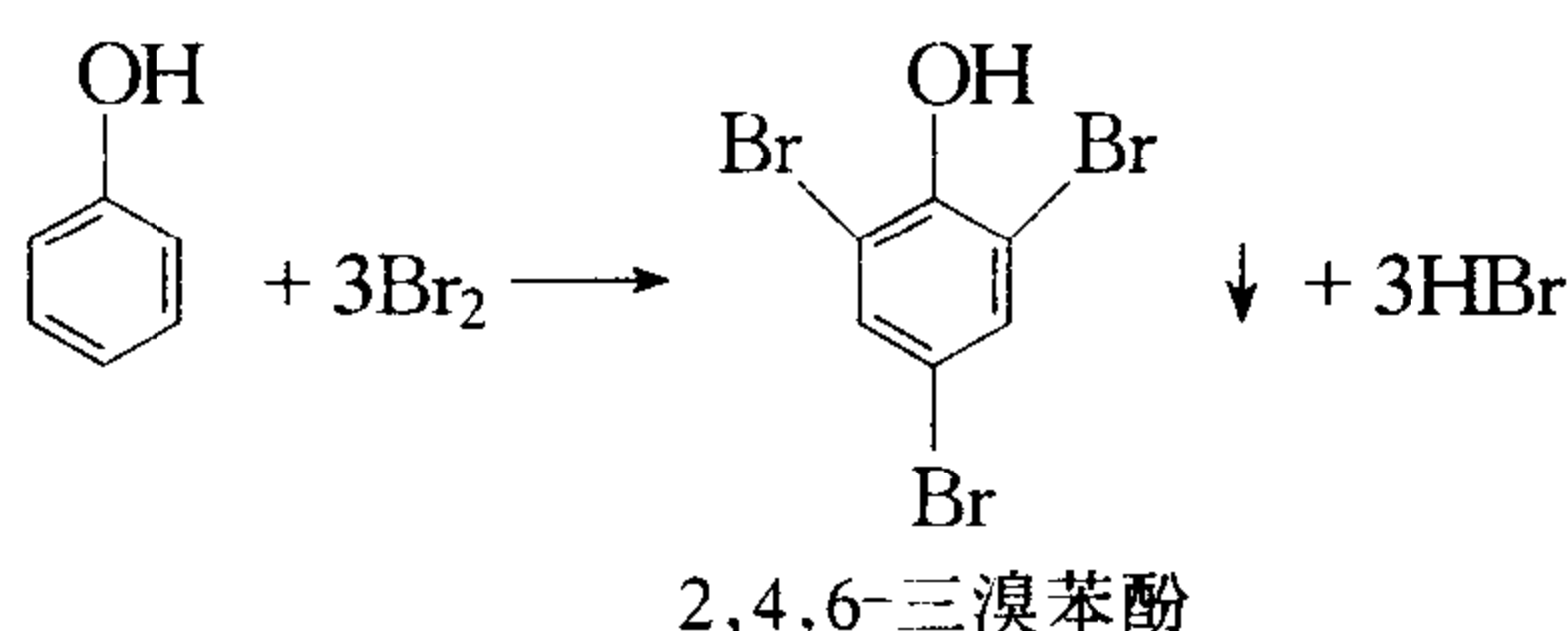
物质	显色	物质	显色
苯酚	紫	邻苯二酚	绿
邻甲苯酚	红	对苯二酚	暗绿结晶
间甲苯酚	紫	间苯二酚	蓝~紫
对甲苯酚	紫	1,2,3-苯三酚	紫~红棕
邻硝基苯酚	红~棕	α -萘酚	紫
对硝基苯酚	棕	β -萘酚	黄~绿

除酚以外，凡具有烯醇型($\text{—C}=\text{C—OH}$)结构的化合物都能与三氯化铁溶液发生颜色反应，故常用三氯化铁水溶液来检验酚类和烯醇的存在。

二、苯环上的取代反应

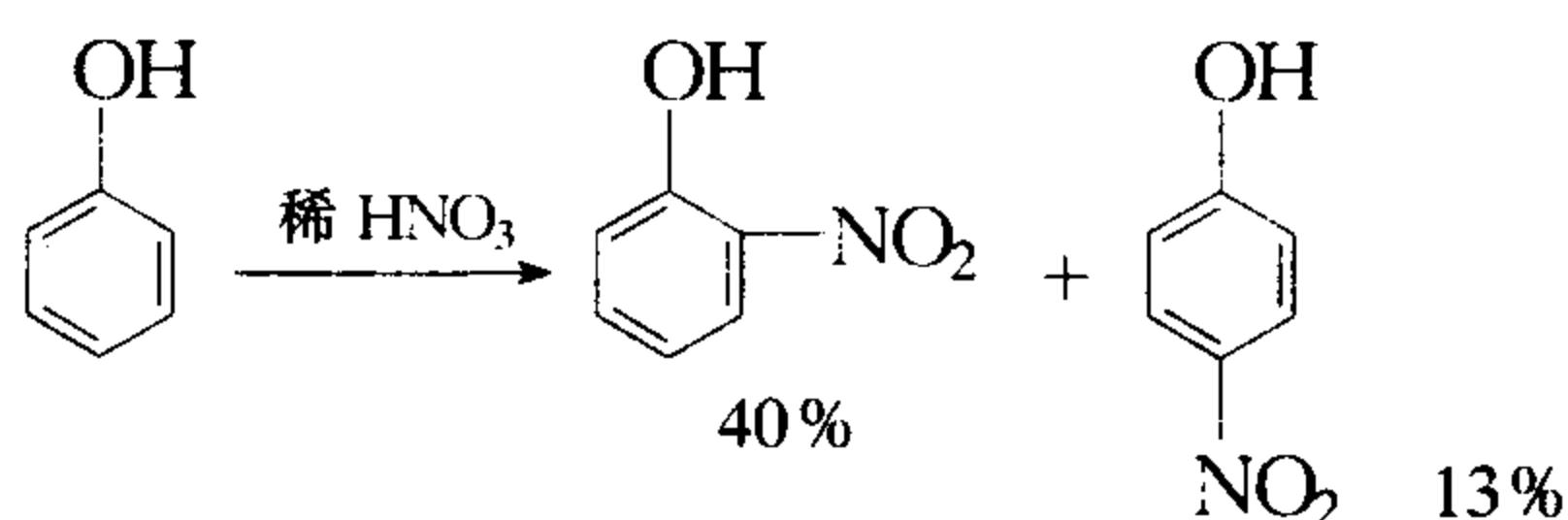
1. 卤代反应

羟基是邻对位定位基，并有活化苯环的作用，所以酚比苯更容易进行亲电取代反应。例如，苯的卤化一般较难进行，需要加热和催化剂，但苯酚与溴水在室温下立即反应产生2,4,6-三溴苯酚的白色沉淀。此反应十分灵敏，即使很少量的苯酚也可检出，故可用来检验苯酚。



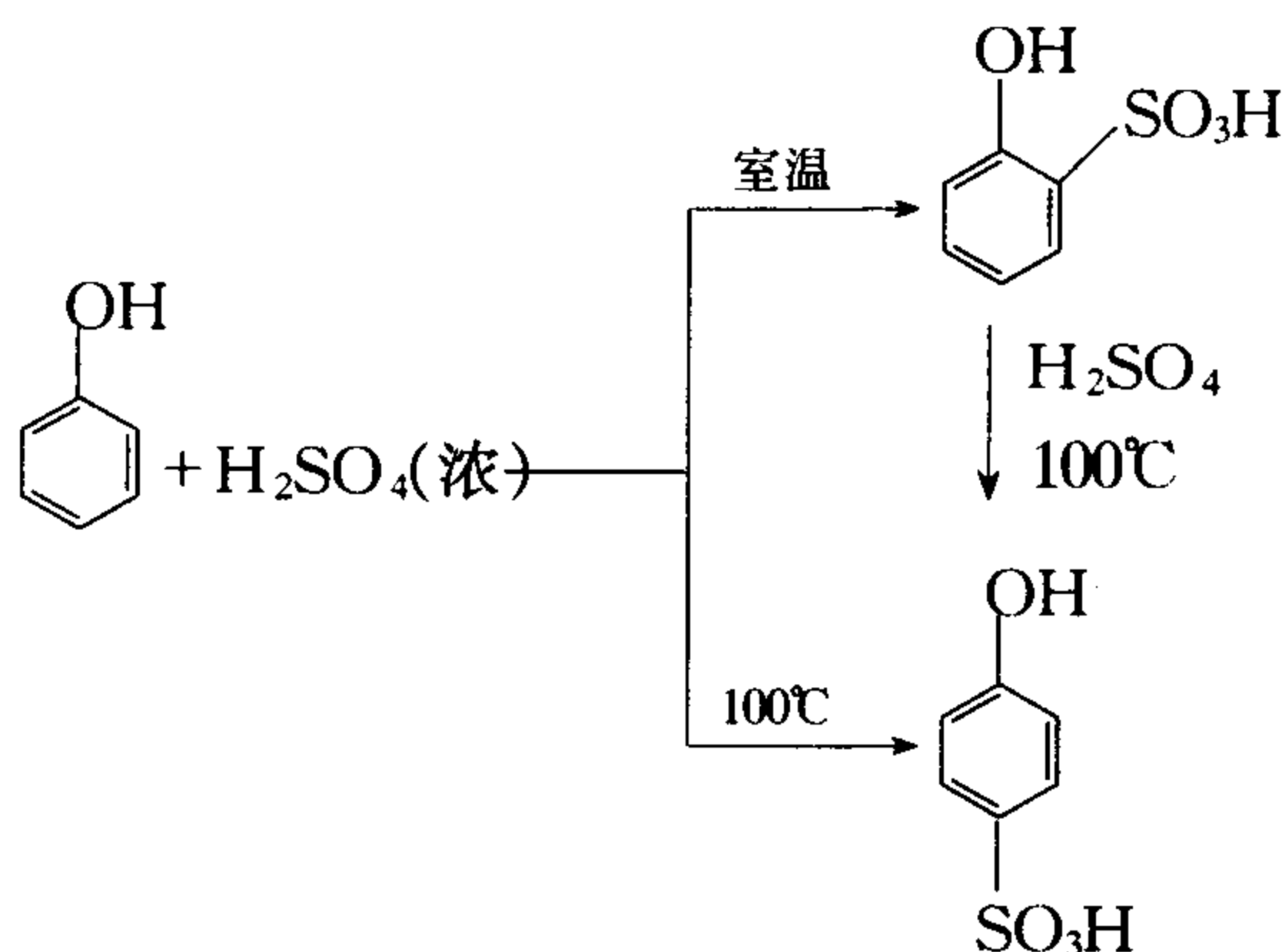
2. 硝化

苯酚的硝化也比苯容易。苯酚在室温下，与稀硝酸发生硝化反应，得到邻硝基苯酚和对硝基苯酚，但产率较低。



3. 磺化

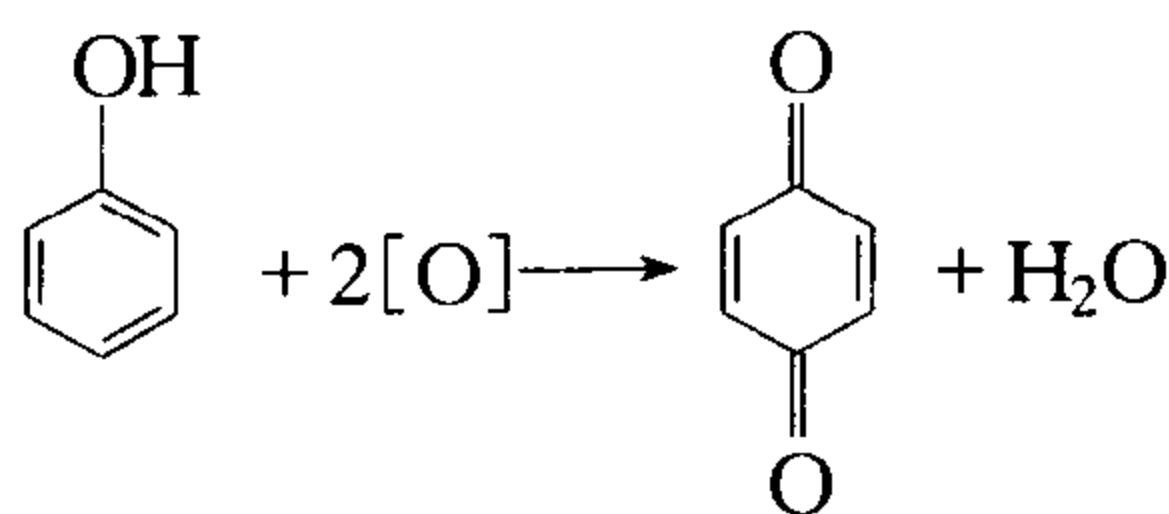
苯酚很容易磺化。温度不但影响苯酚磺化反应的速率，同时也影响磺基引入的位置。在室温时，浓硫酸与苯酚反应主要得邻羟基苯磺酸。在100℃时，得对羟基苯磺酸。邻羟基苯磺酸和硫酸，在100℃共热，也转化生成对羟基苯磺酸。如：



三、氧化反应

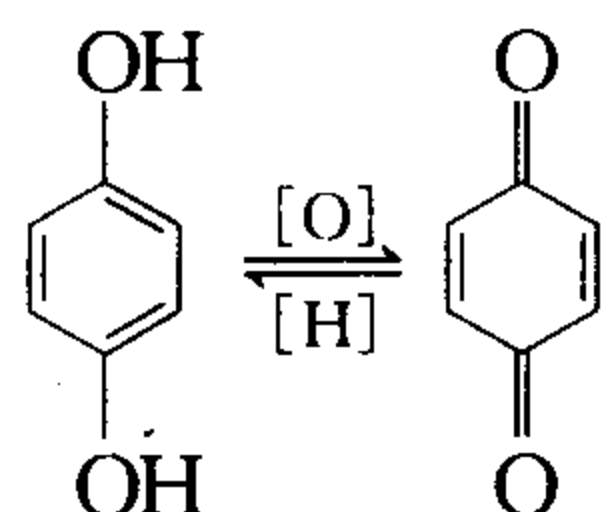
酚类易被氧化，但过程复杂。酚类化合物在空气中放置被氧气缓慢氧化的过程称为酚的自氧化反应。利用该性质，某些酚类化合物在食品、橡胶、塑料等工业上用作抗氧剂。苯酚如用酸性重铬酸钾强烈氧化，则不仅羟基被氧化，其对位的氢也可被氧化，生成对苯

醌。如：



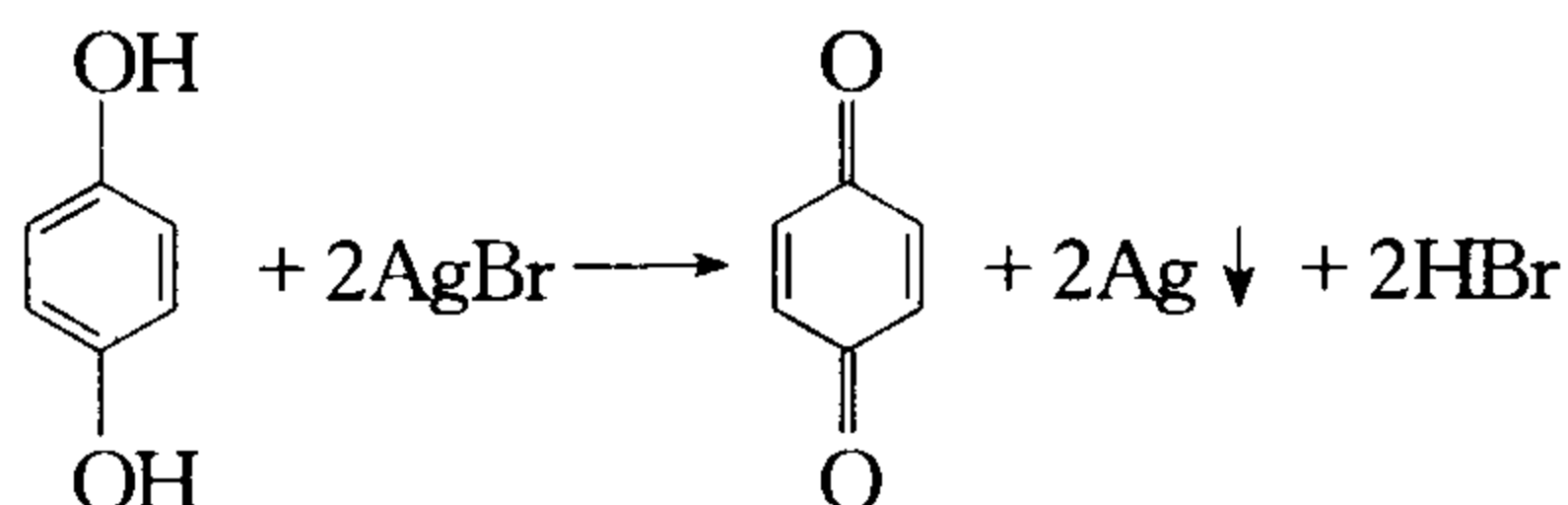
对苯醌

多元酚更容易被氧化，特别是邻位和对位异构体更是如此，如邻苯二酚和对苯二酚在室温下即可被弱氧化剂(如氧化银)氧化成相应的醌。如：



对苯醌

对苯二酚能将感光后的 AgBr 还原为金属银，所以可作为照相的显影剂。如：

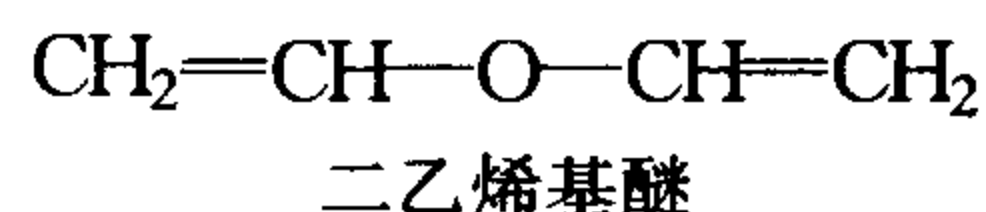
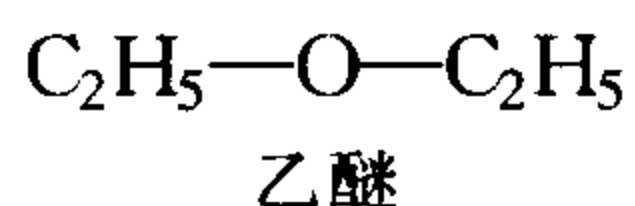


第七节 醚的分类和命名

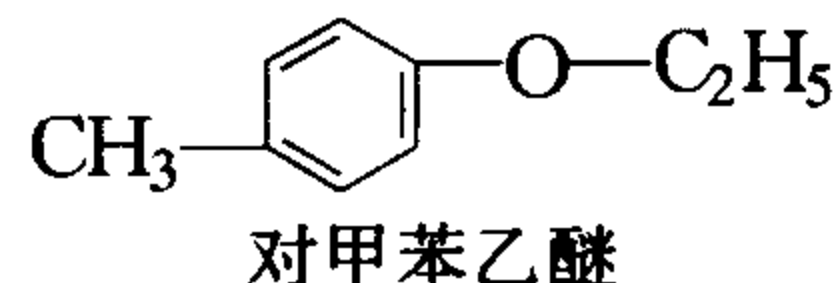
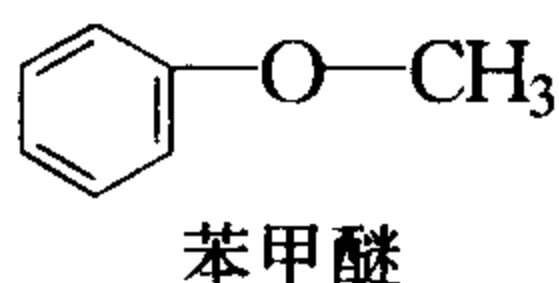
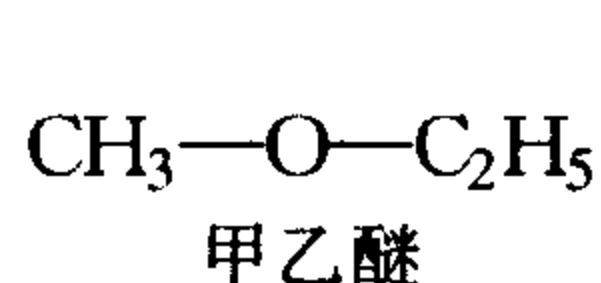
醚是醇或酚羟基上的氢原子被烃基取代的化合物。官能团醚键(C—O—C)。在醚分子中，若与氧相连的两个烃基相同，称单醚，如乙醚；若与氧相连的两个烃基不同则称混醚，如甲乙醚；若醚为环状结构时则称为环醚，如环氧乙烷。

一、普通命名

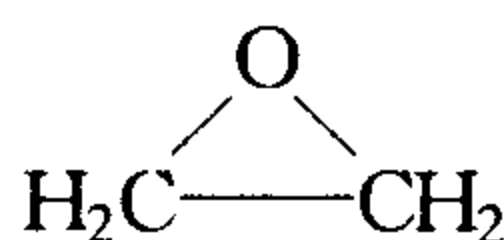
结构比较简单的醚常用普通命名法命名，它是以烃基加醚字来命名的。如：



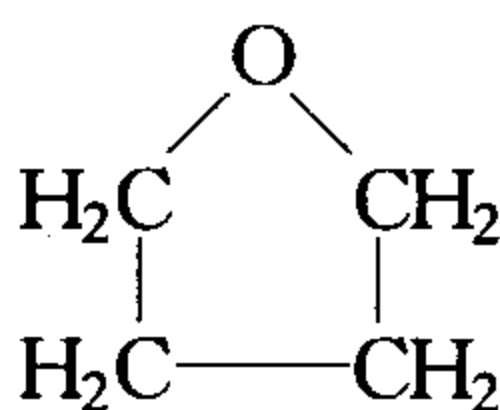
两个烃基不同时，较小的烃基放在前面；若烃基中有一个是芳香基，则芳基放在前面。例如：



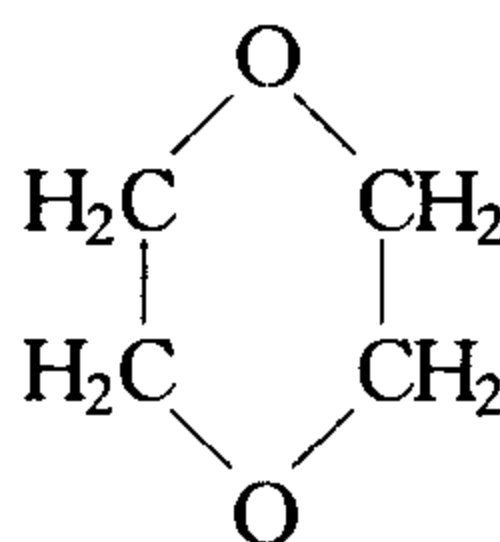
环醚可以称为“环氧某烷”，也可按杂环化合物的名称命名。如：



环氧乙烷



四氢呋喃



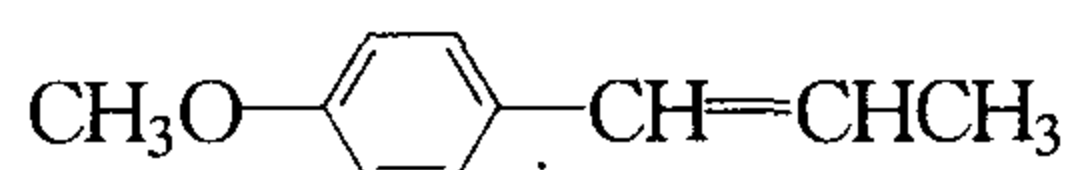
1,4-二氧六环

二、系统命名

对于烷基醚是以最长的碳链为母体,烷氧基作为取代基;对于芳醚,则以芳环作为母体。如:



1-甲氧基丁烷



对甲氧基丙烯基苯

第八节 醚的物理性质

多数醚是易挥发、易燃的液体。与醇不同,醚分子间不能形成氢键,所以沸点比相对分子质量与其相近的醇要低得多,相对密度也比醇小。醚分子中的氧可与水分子形成氢键,所以醚在水中有一定的溶解度。甲醚与水混溶,乙醚在 100g 水中约溶解 8g。乙醚是实验室中常用的溶剂,如提取中草药中某些脂溶性有效成分时,常用乙醚作提取剂。纯净乙醚在外科手术中曾经是一种吸入性全身麻醉剂。乙醚极易挥发、着火,因此使用时要保持通风良好,且禁止使用明火。

表 7-4 醚的物理常数

名称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度
甲醚	-138.5	-23	
甲乙醚		10.8	0.7252
乙醚	-116.62	34.51	0.7137
丙醚	-122	90.1	0.7360
异丙醚	-85.89	68	0.7241
正丁醚	-95.3	142	0.7689
正戊醚	-69	190	0.7833
乙烯基醚	-101	28	0.773
苯甲醚	-37.5	155	0.9961
苯乙醚	-29.5	170	0.9666
二苯醚	26.84	257.93	1.0748
环氧乙烷	-111	13.5(0.03MPa)	0.8824
四氢呋喃	65	67	0.8892
1,4-二氧六环	11.8	101(0.1MPa)	1.0337

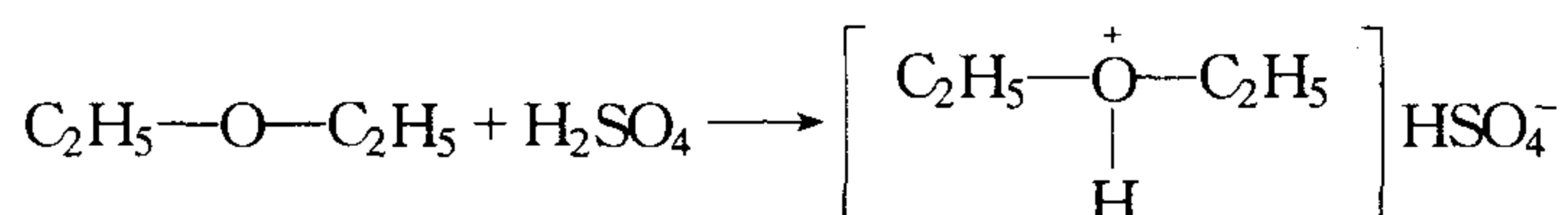
第九节 醚的化学性质

醚的化学性质与醇或酚有很大不同。除少数环醚外,醚是比较稳定的化合物,其稳定性仅次于烷烃。醚与金属钠无反应,对碱及还原剂相当稳定,因此常用来作有机反应的溶

剂。其中乙醚是使用最广泛的有机溶剂。醚键的氧原子上有未共用电子对，它遇强酸可发生一些反应。

1. 铎盐的生成

醚键上的氧原子具有未共用电子对，能接受强碱中的氢离子生成铎盐。因此，醚可溶于冷的浓强酸中，用此可区别醚与烷烃和卤代烷。如：

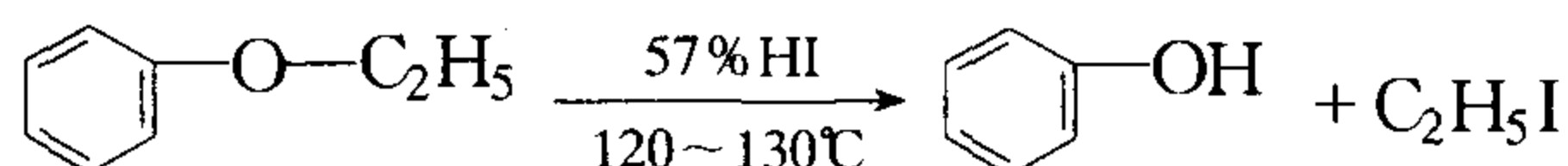


2. 醚键的断裂

醚与浓氢碘酸(或氢溴酸)共热时，先形成铎盐，既而醚键断裂。例如：在过量的 HI 存在下，生成的醇可以变为碘代烃。如：



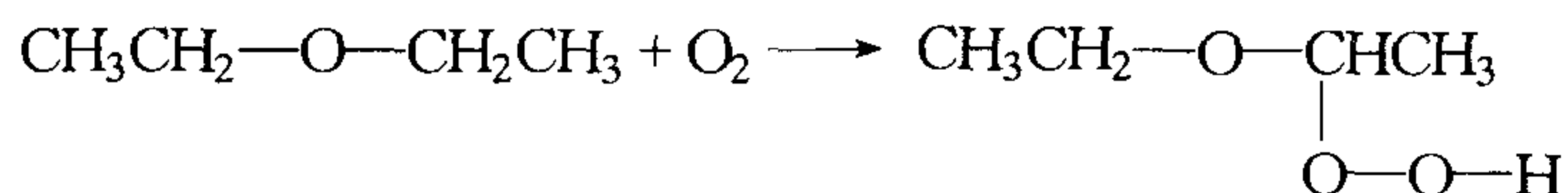
芳基烷基醚与氢碘酸反应时，则发生烷氧键的断裂，生成酚和碘代烷。如：



HX 的反应活性为：HI > HBr > HCl。

3. 烷基醚的氧化

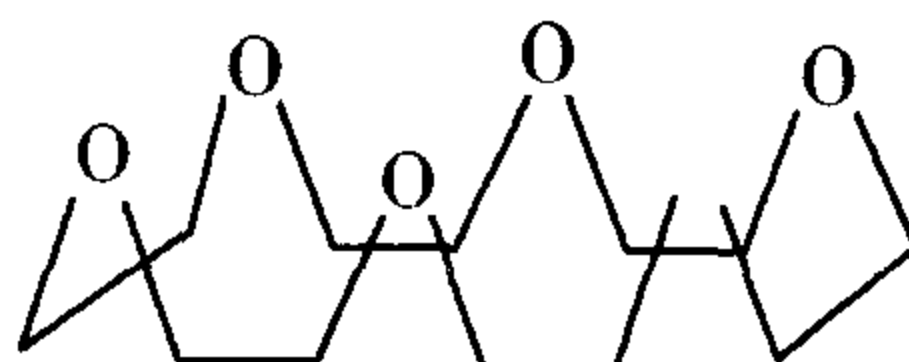
含有 α -H 的烷基醚，在空气中放置时会被氧化，生成过氧化物。乙醚的氧化反应表示如下：



过氧化物是不稳定的，在加热或蒸馏的过程中很容易分解而发生猛烈的爆炸，因此在使用乙醚、四氢呋喃等醚类化合物时，应尽量避免将其暴露在空气中，并在使用前应先检验有无过氧化物存在。检验时采用淀粉-碘化钾试纸，如果试纸变蓝，表明有过氧化物存在。除过氧化物的方法是用硫酸亚铁饱和水溶液预先将醚充分洗涤，再进行蒸馏。除了用硫酸亚铁外，也可使用碘化钠、亚硫酸钠、氢化铝锂等还原剂。

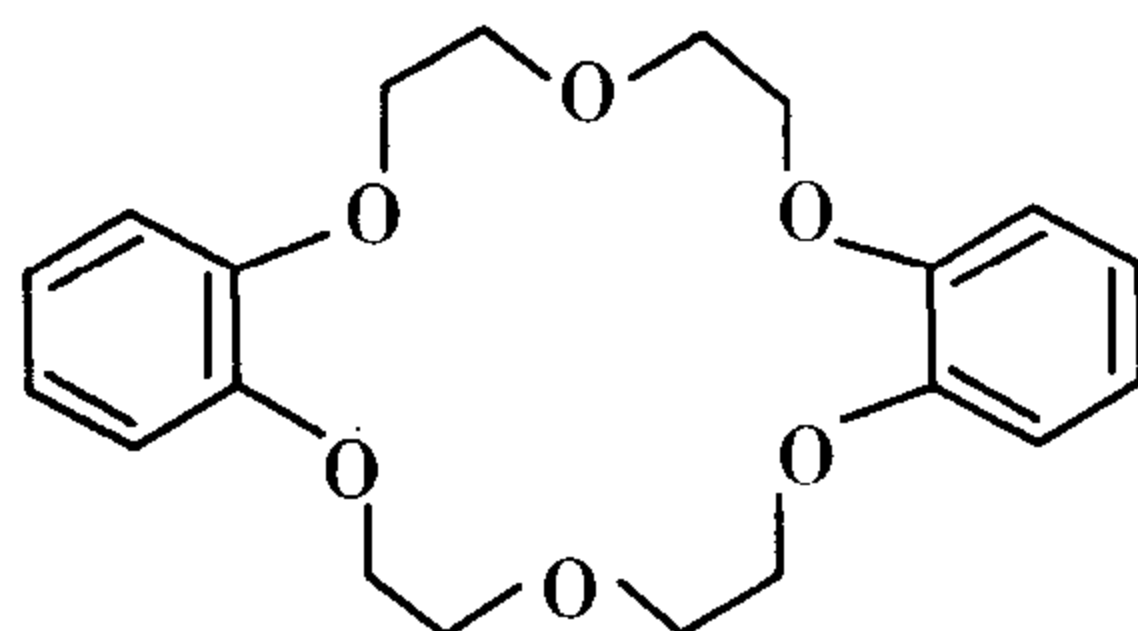
第十节 冠 醚

冠醚是分子中具有 $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ 重复单位的大环醚，因其形状似皇冠，故叫冠醚。



18-冠-6

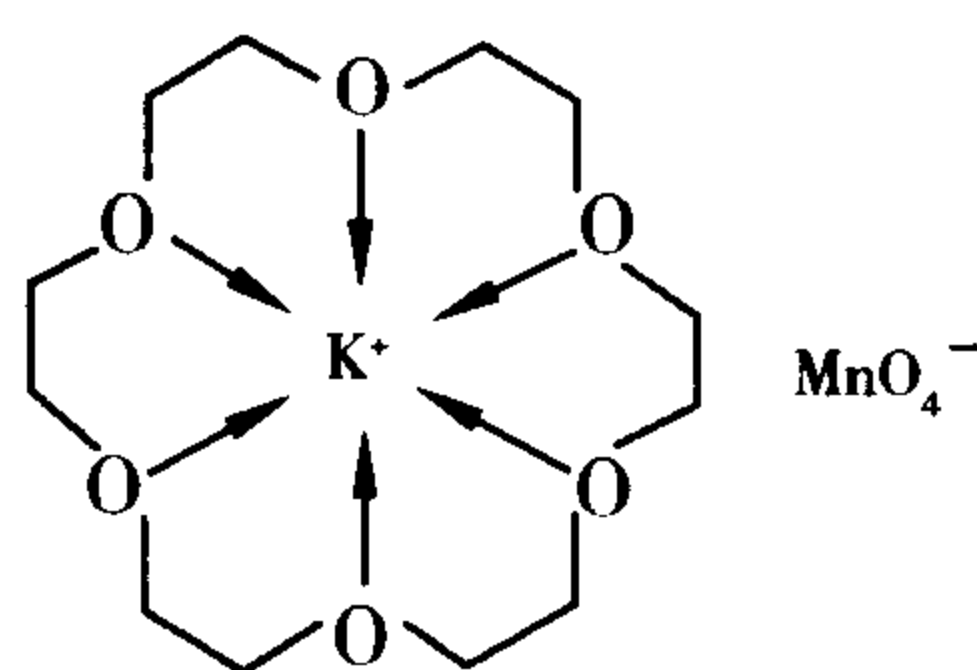
冠醚有特定的简化命名，即以“ m -冠- n ”表示。 m 代表环中所有的原子数(含氧原子)， n 代表环中的氧原子数。如：



二苯并-18-冠-6

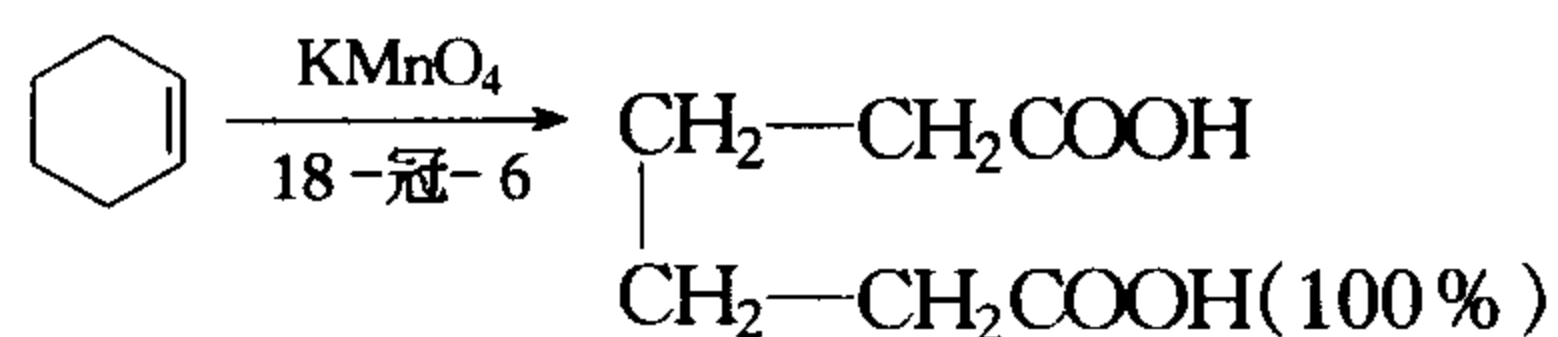
在冠醚的大环结构的中央有空穴，而且环中的氧原子又有未共用电子对，因此与空穴大小相当的金属离子可以进入空穴而形成络合物。

例如，18-冠-6的空穴半径为0.26~0.32nm，而 K^+ 的半径为0.266nm，所以 K^+ 能进入空穴形成络合物。因此，冠醚可以用来分离 K^+ 。



蓝色溶液

冠醚的另一个重要用途是作为相转移催化剂。冠醚可以使许多有机盐、无机盐溶于非极性溶剂中。例如 $KMnO_4$ 不溶于有机相，因此在有机溶剂中它很难与烯烃发生氧化反应。如果在此体系中加入18-冠-6，冠醚将 K^+ 络合在分子中间，形成一个外层被非极性基团包围着的络离子，这个络离子带着 MnO_4^- 负离子进入有机相，使反应在均相中进行。另外，由于 K^+ 被冠醚的氧拉住，使 MnO_4^- 全部裸露外面，从而提高了 MnO_4^- 阴离子的活性，因此反应加速，产率提高。例如，环己烯在18-冠-6存在下与 $KMnO_4$ 反应，产率达100%。



冠醚的这种作用叫相转移催化作用，像冠醚这种能使水相反应转入有机相的试剂称为相转移催化剂，简称PTC。

但冠醚毒性较大，且价格较高，因而限制了它的广泛应用。

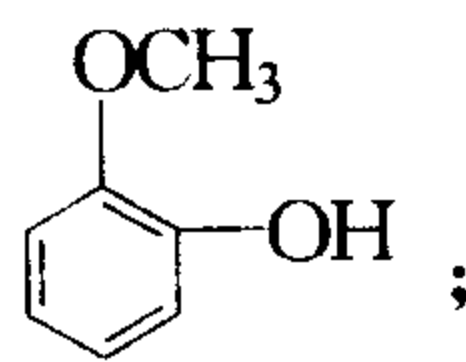
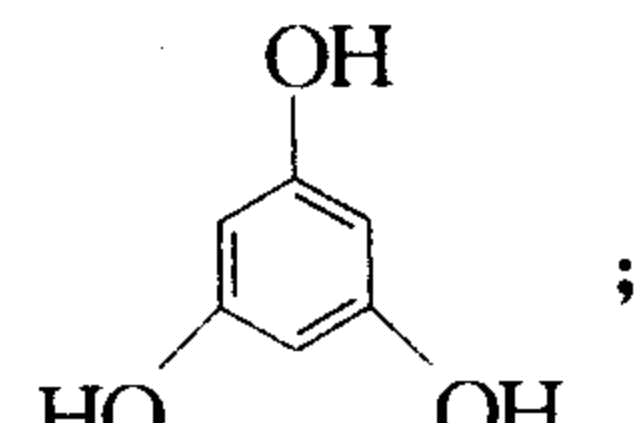
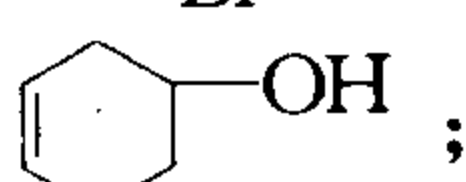
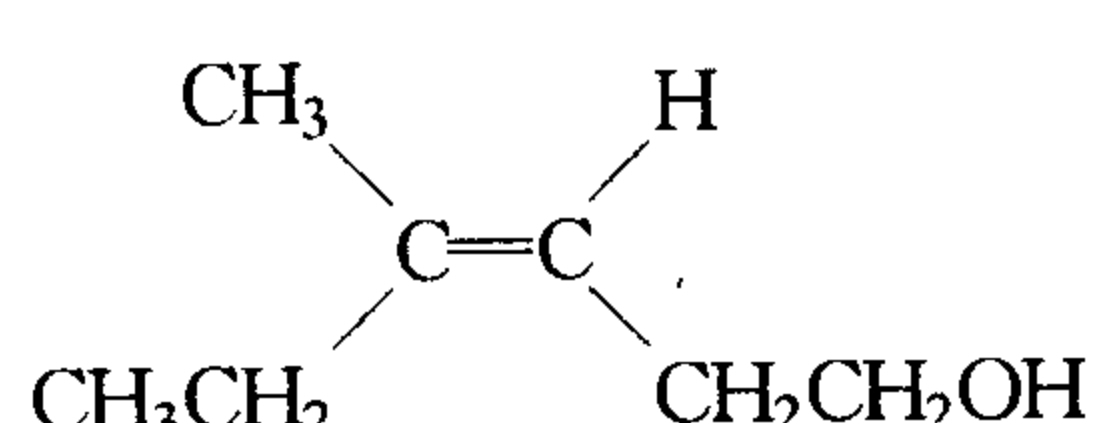
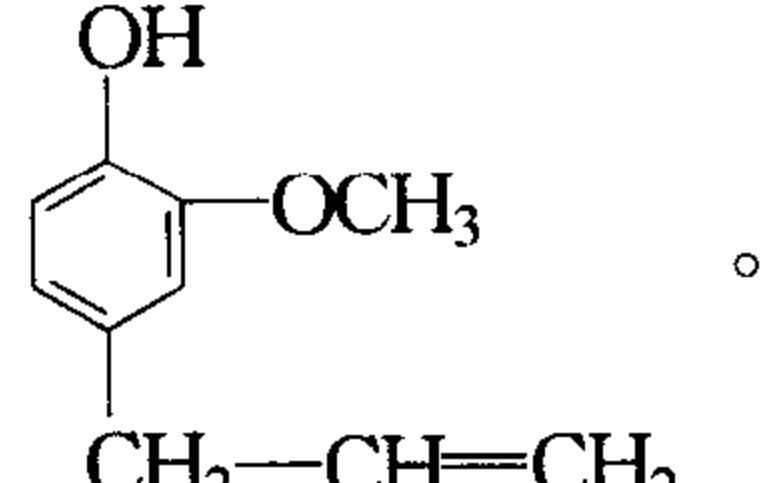
本章小结

1. 醇的分类与命名
2. 醇的性质
 - (1) 与金属钠反应。
 - (2) 与氢卤酸反应。
 - (3) 酯化反应。

- (4) 脱水反应。
 (5) 氧化反应。
 3. 酚的分类与命名
 4. 酚的性质
 (1) 弱酸性。
 (2) 显色反应。
 (3) 苯环上的卤代反应。
 5. 醚的分类与命名
 6. 醚的性质:与强酸的作用

习 题

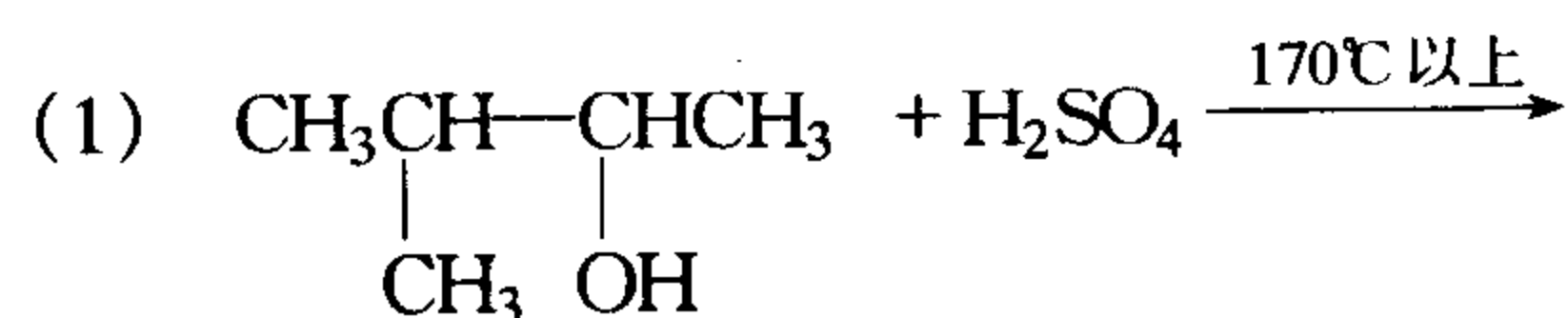
1. 命名下列各化合物,若是醇类请指出它属于哪种一元醇(伯、仲、叔)。

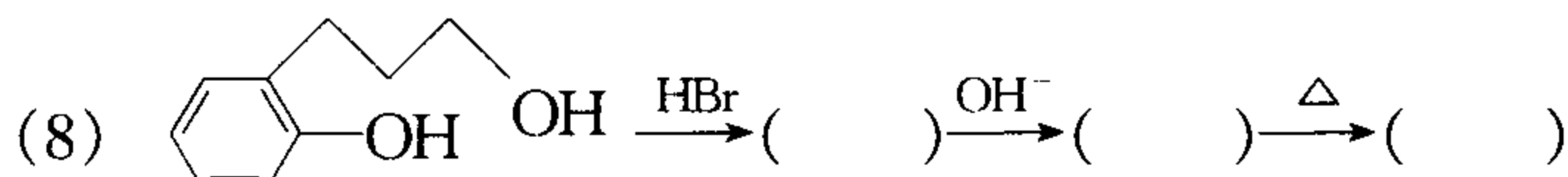
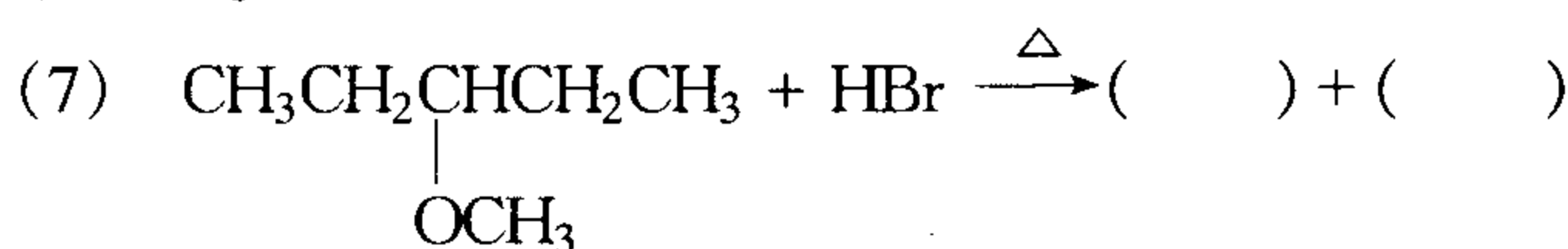
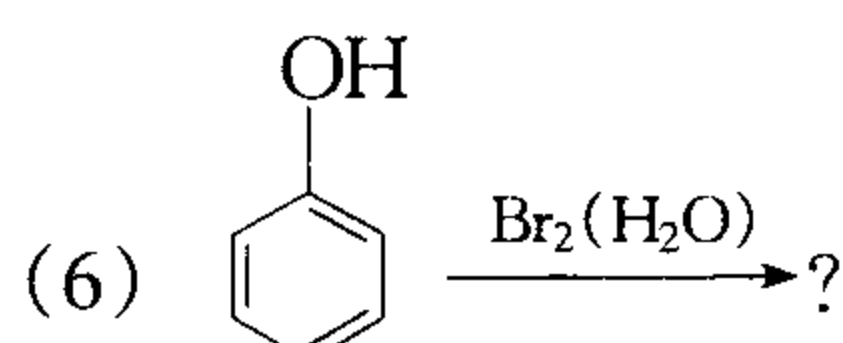
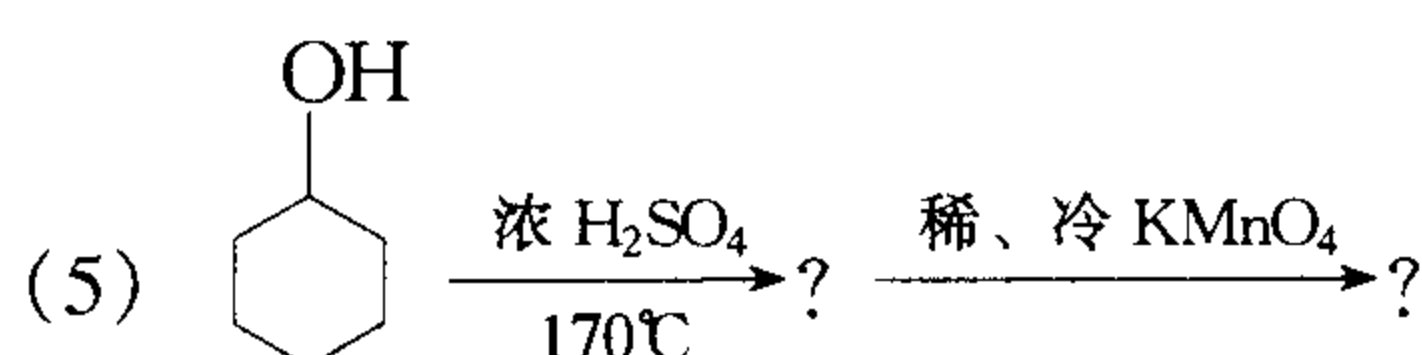
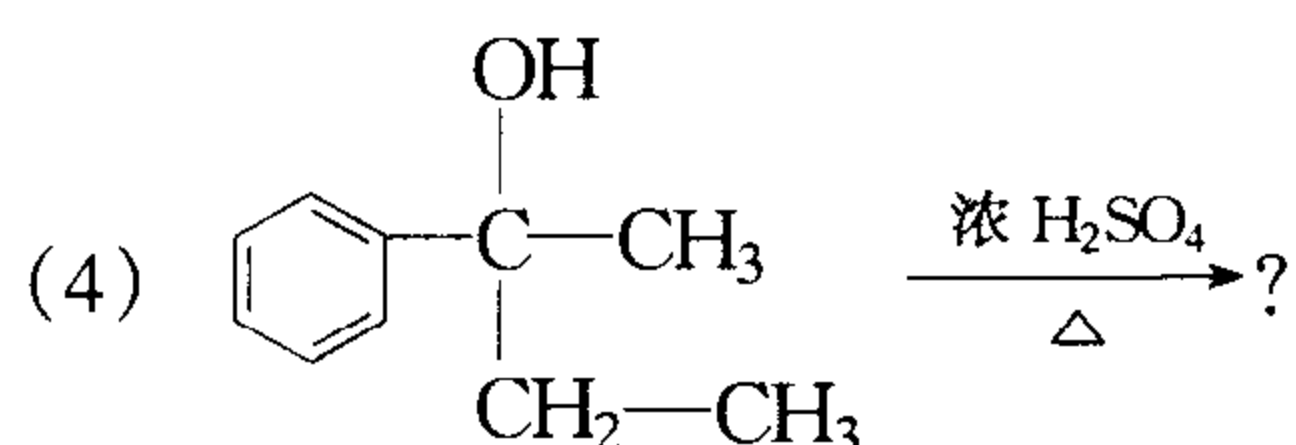
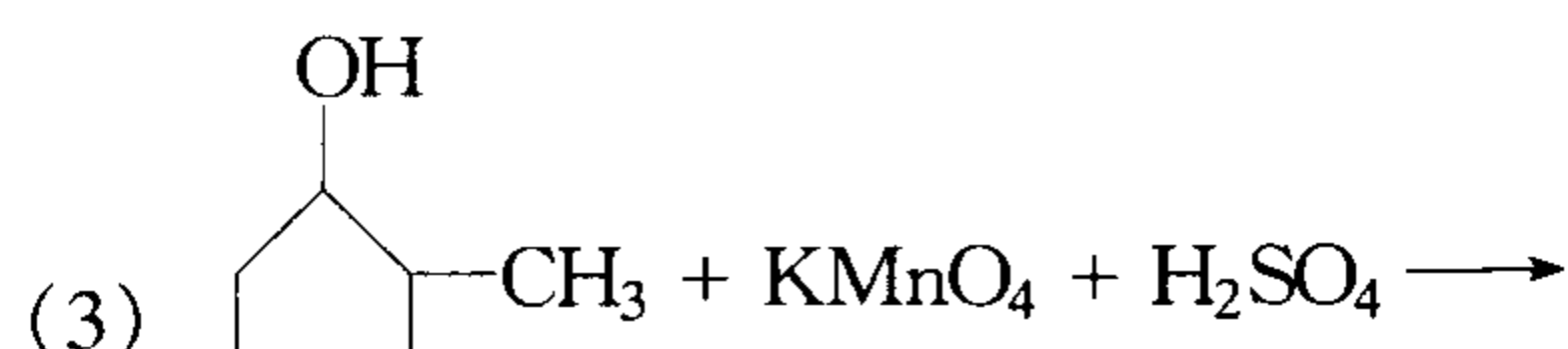
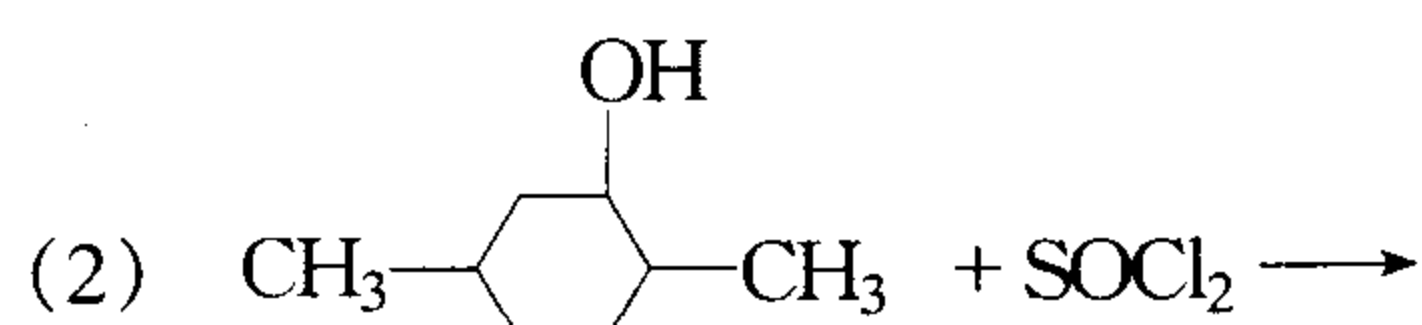
- | | |
|--|---|
| <p>(1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$;</p> <p>(3) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$;</p> <p>(5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{O—C}_2\text{H}_5$;</p> <p>(7)  ;</p> <p>(9)  ;</p> | <p>(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$;</p> <p>(4) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{OH}$;</p> <p>(6)  ;</p> <p>(8)  ;</p> <p>(10)  。</p> |
|--|---|

2. 写出下列化合物的结构式:

- | | |
|--|--|
| <p>(1) 2, 2-二甲基-3-戊醇;</p> <p>(3) 4-甲基-1,4-戊二醇;</p> <p>(5) 2-苯基-2-丙醇;</p> <p>(7) 对甲苯乙醚;</p> | <p>(2) 2-丁烯-1-醇;</p> <p>(4) 正丙基叔丁醚;</p> <p>(6) 间氯苯酚;</p> <p>(8) 2, 3-二甲基环己醇。</p> |
|--|--|
3. 写出下列醇在硫酸作用下发生消除反应的主要产物:
- | | |
|---|--|
| <p>(1) 2-丁醇;</p> <p>(3) 3-甲基-1-苯基-2-丁醇;</p> | <p>(2) 2-甲基-2-丁醇;</p> <p>(4) 1-乙基-3-环己烯-1-醇。</p> |
|---|--|

4. 完成下列反应方程式:

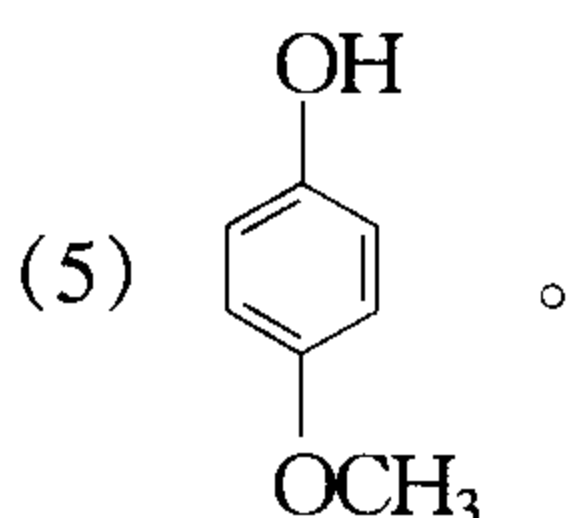
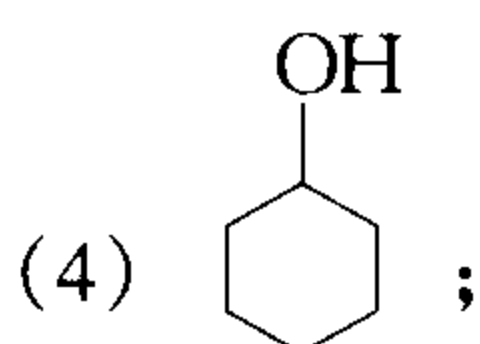
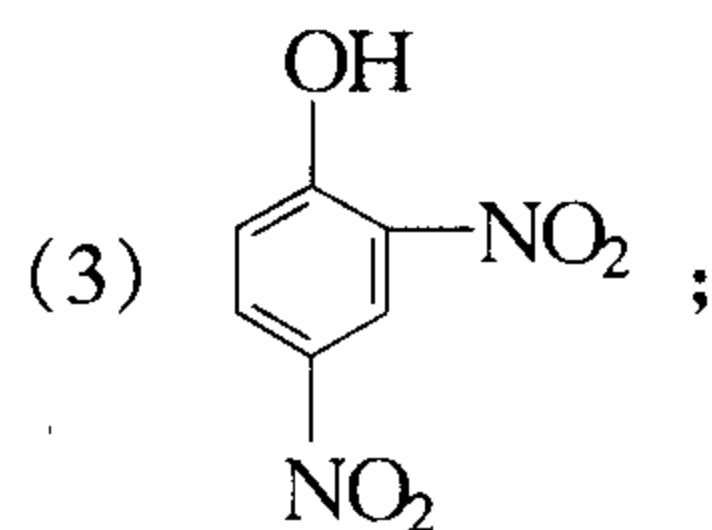
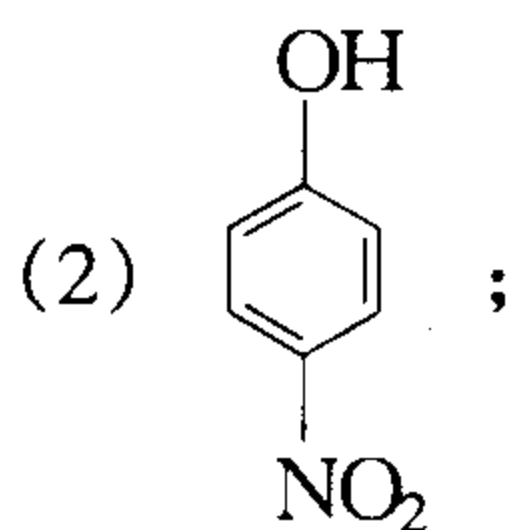
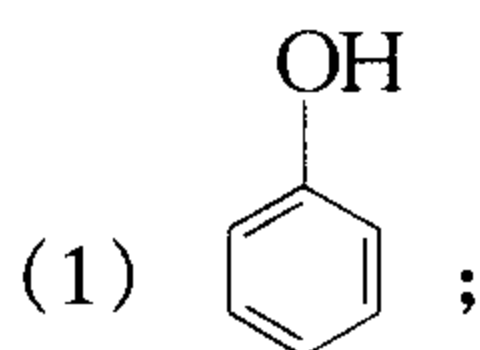




5. 用简单的化学方法区别下列各组化合物:

- (1) 1-氯丁烷、乙丙醚、1-己醇;
- (2) 叔丁醇和正丁醇;
- (3) α -苯基乙醇、 β -苯基乙醇、对乙基苯酚、对甲氧基甲苯;
- (4) 1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-2-丙醇;
- (5) 苯甲醇和邻甲基苯酚;
- (6) 正丁醇、苯酚和丁醚。

6. 将下列化合物按酸性由强至弱排列成序:



7. 某醇依次与下列试剂相继反应: ①HBr; ②KOH(醇溶液); ③H₂O(H₂SO₄ 催化); ④K₂Cr₂O₇/H₂SO₄, 最后得 2-丁酮。试推测原来醇可能的结构, 并写出各步反应式。

8. 化合物 A 的组成为 $C_5H_{10}O$; 用 $KMnO_4$ 氧化 A 得到组成为 C_5H_8O 的化合物 B。A 与无水 $ZnCl_2$ 的浓盐酸溶液作用时, 生成化合物 C, 其组成为 C_5H_9Cl ; C 在 KOH 的乙醇溶液中加热得到惟一的产物 D, 组成为 C_5H_8 ; D 再用 $KMnO_4$ 的硫酸溶液氧化, 得到一个直链二元羧酸。试写出 A、B、C、D 的结构式, 并写出各步反应式。

9. 化合物 A 的组成为 C_7H_8O , A 不溶于 $NaHCO_3$ 水溶液, 但溶于 NaOH 溶液。A 用溴水处理得 B($C_7H_6OBr_2$)。试推导 A、B 可能的构造式。

10. 化合物 A 的组成为 C_7H_8O ; A 不溶于 NaOH 水溶液, 也不与钠发生反应。但在与浓 HI 反应生成化合物 B 和 C; B 能与 $FeCl_3$ 水溶液发生颜色反应, C 与 $AgNO_3$ 的乙醇溶液作用生成黄色沉淀。试推导 A、B、C 的结构, 并写出各步反应式。

第八章 醛、酮、醌

醛、酮、醌分子中都含有羰基 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array} \right]$ ，统称为羰基化合物。羰基是羰基化合物的官能团。其中醌是一类特殊的环状不饱和二酮。在这三类化合物中，醛和酮较为重要。

第一节 醛和酮的结构、分类和命名

一、醛和酮的结构

分子中羰基碳原子分别与氢原子和烃基相连的化合物称为醛。如： $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 、 $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 、甲醛 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 是最简单的醛，其羰基碳原子连有两个氢原子。 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 叫做醛基，简写为 $-\text{CHO}$ ，是醛的官能团。

分子中羰基碳原子连有两个烃基的化合物称为酮。如： $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ 、 $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ 、 $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}'$ 。最简单的酮是丙酮 $\left[\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \right]$ 。酮分子中的羰基 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array} \right]$ 也称为酮基。

醛和酮的结构相似，因此它们的化学性质也很相似。

羰基是由碳和氧以双键结合而成的基团，其中的碳是 sp^2 杂化的，它以一个 sp^2 杂化轨道与氧结合成一个 σ 键，余下的一个 p 轨道与氧的一个 p 轨道以 π 键结合。与烯烃的

碳碳双键相比，由于氧原子的电负性较大，而使 π 键明显极化 $\overset{\text{O}^{\delta-}}{\parallel}{\underset{\delta+}{\text{C}}}-$ 。因此，羰基化合物的许多性质与烯烃不尽相同。

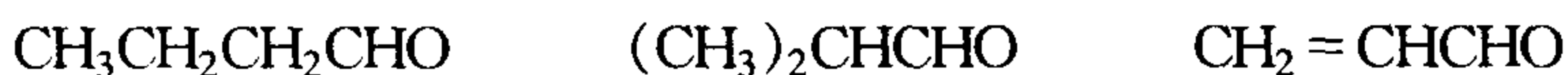
二、醛和酮的分类

根据羰基所连接的烃基不同，醛酮可分为脂肪醛酮和芳香醛酮；根据烃基是否含有不饱和键，可分为饱和醛酮和不饱和醛酮；根据分子中含有羰基的数目，可以分为一元醛酮和多元醛酮。在一元酮中，羰基连接的两个烃基相同的，叫单酮，不相同的叫混酮。

三、醛酮的命名

1. 习惯命名法

醛的习惯命名和伯醇相似，只需把“醇”字改为“醛”字即可。如：

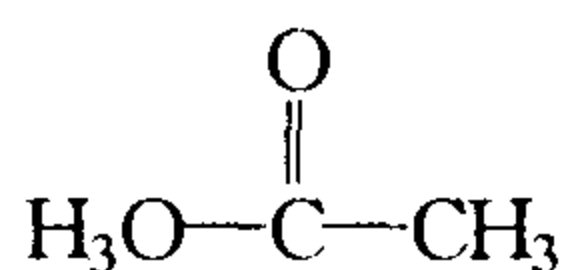


正丁醛

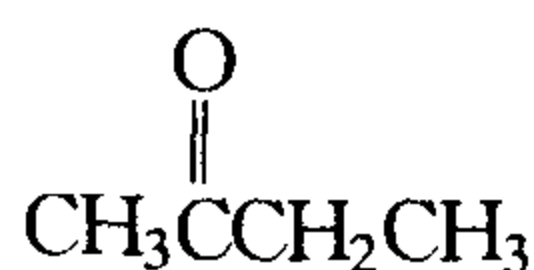
异丁醛

丙烯醛

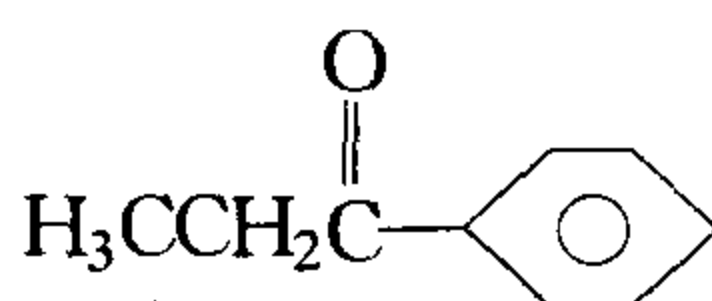
命名酮时，在羰基所连接的两个烃基名称后加上“酮”字。脂肪混酮命名时，要把“次序规则”中较优的烃基写在后面；但脂基和芳基的混酮在命名时要注意把芳基写在前面。如：



二甲酮



甲基乙基酮(甲乙酮)



苯基乙基酮

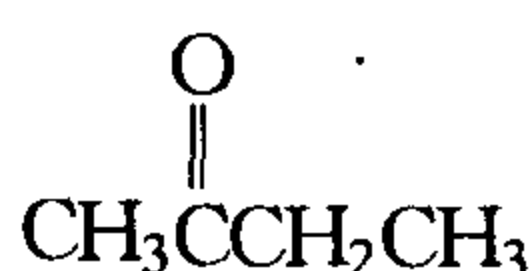
2. 系统命名法

选择含有羰基的最长碳链作为主链，从离羰基最近的一端开始对主链碳原子编号。醛基由于总在主链的一端，故无需标明其位次，但对于酮，则需在酮的名称前面标明酮羰基的位次。

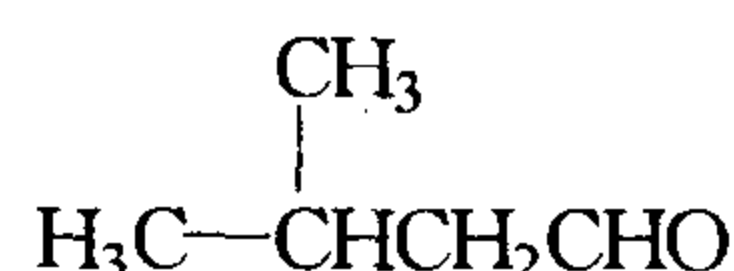
不饱和醛酮命名时，应选择同时含有羰基和不饱和键的最长碳链为主链，编号时仍从靠近羰基的一端开始，并标明不饱和键的位次，主链碳原子也可用希腊字母标示，与羰基直接相连的碳原子为 α 碳原子，其余依次为 β 、 γ 、 δ 等。如有两个 α 碳原子，则可分别用 α 、 α' 表示，其余类推。如：



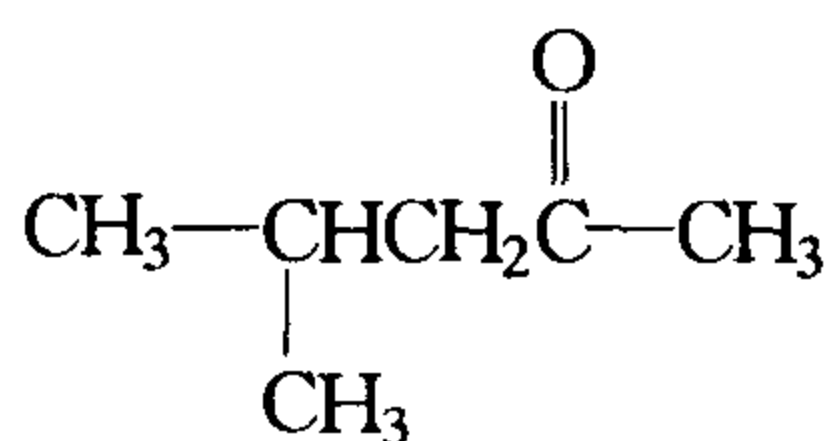
乙醛



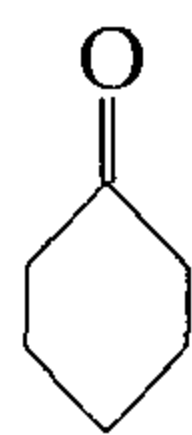
丁酮



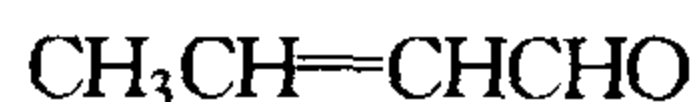
3-甲基丁醛(β -甲基丁醛)



4-甲基-2-戊酮



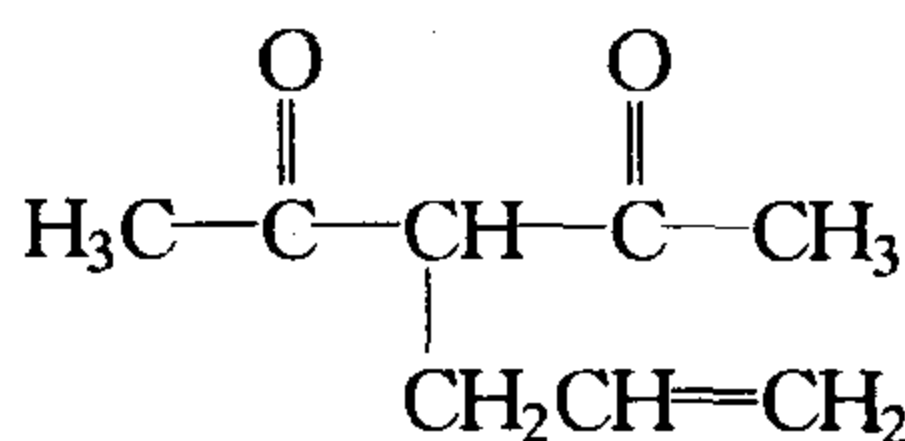
环己酮



α -丁烯醛(巴豆醛)



丁炔二醛



3-烯丙基-2,4-戊二酮

第二节 醛、酮的物理性质

常温下，除甲醛是气体外，12个碳原子以下的脂肪醛、酮为液体，高级脂肪醛、酮和芳香酮多为固体。

由于羰基是极性基团，分子间的引力较大，因此其沸点高于相对分子质量相近的烷烃和醚。但由于醛、酮分子本身一般没有缔合作用，故沸点低于相对分子质量相近的醇。与醛相比，酮的极性较大，故相对分子质量相近的酮的沸点比醛稍高。

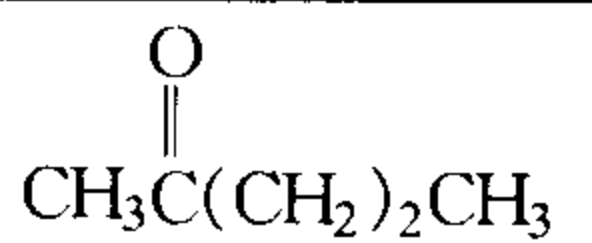
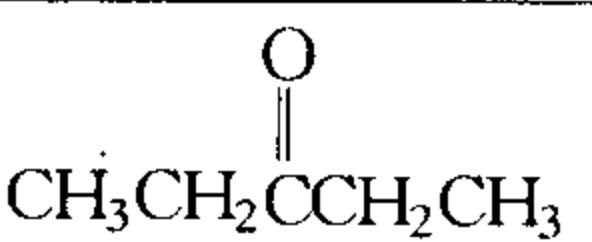
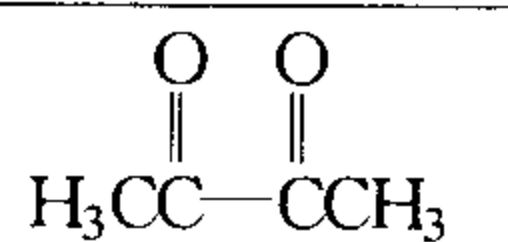
羰基可以与水形成氢键，所以醛、酮在水中有一定的溶解度，4个以下碳原子的脂肪醛酮易溶于水，但随着烃基的增大在水中的溶解度迅速下降，6个碳原子以上的一元醛、酮基本上不溶于水，大多数的醛、酮都溶于有机溶剂。

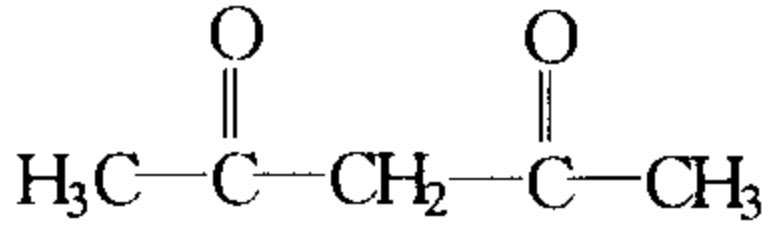
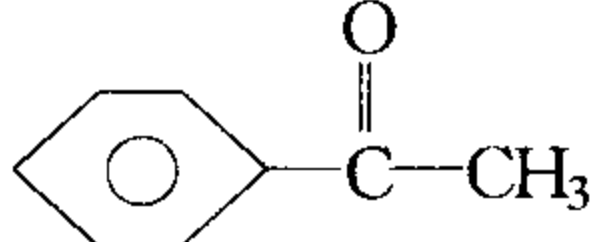
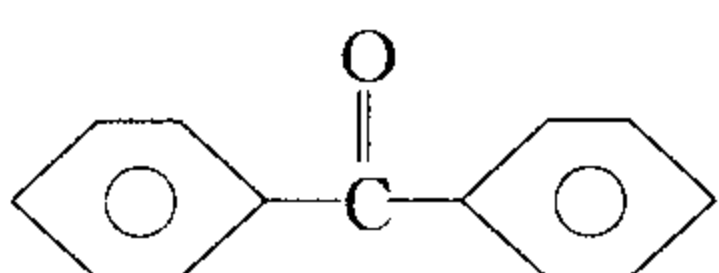
低级醛有强烈的刺激性气味，低级酮具有令人愉快的气味。中级脂肪醛、酮和一些芳香醛有花果香或麝香味，可用于香料工业中。

表 8-1 相对分子质量相近的烷、醚、醛、酮、醇的沸点

化合物	正丁烷	甲乙醚	丙醛	丙酮	正丙醇
相对分子质量	58	60	58	58	60
沸点/℃	-0.5	10.8	49	56.1	91.2

表 8-2 重要醛、酮的物理常数

名称	结构式	熔点/℃	沸点/℃	相对密度	溶解度 /[g·(100g 水) ⁻¹]
甲醛	HCHO	-92	-19.5	0.815	55
乙醛	CH ₃ CHO	-123	21	0.781	溶
丙醛	CH ₃ CH ₂ CHO	-81	48.8	0.807	20
丁醛	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	-99	74.7	0.817	4
乙二醛	OHCCHO	15	50.4	1.14	溶
丙烯醛	CH ₂ =CHCHO	-87.5	53	0.841	溶
苯甲醛		-26	179	1.046	0.33
丙酮		-95	56	0.792	溶
丁酮		-86	79.6	0.805	35.3
2-戊酮		-77.8	102	0.812	微溶
3-戊酮		-42	102	0.814	4.7
环己酮		-16.4	156	0.942	微溶
丁二酮		-2.4	88	0.980	25

名称	结构式	熔点/℃	沸点/℃	相对密度	溶解度 /[g·(100g 水) ⁻¹]
2,4-戊二酮		-23	138	0.792	溶
苯乙酮		19.7	202	1.026	微溶
二苯甲酮		48	306	1.098	不溶

第三节 醛、酮的化学性质

醛、酮的官能团羰基($\text{C}=\text{O}$)是由碳-氧双键组成的。由于氧原子的电负性比碳原子大,所以把流动性较大的 π 电子拉向氧原子一边,故碳-氧双键是一个极性的不饱和键。氧原子上的电子云密度较高,而碳原子上的电子云密度较低。带有部分正电荷的碳原子比带部分负电荷的氧原子活性大,因此羰基易受亲核试剂进攻而发生反应;另外,受羰基影响, α -H与醛基氢也具有相当的活性。

因此,醛酮主要化学性质包括三类反应:羰基的亲核加成反应、 α -氢原子的反应和氧化还原反应。如图 8-1 所示。

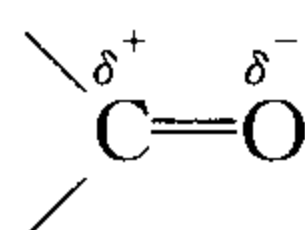
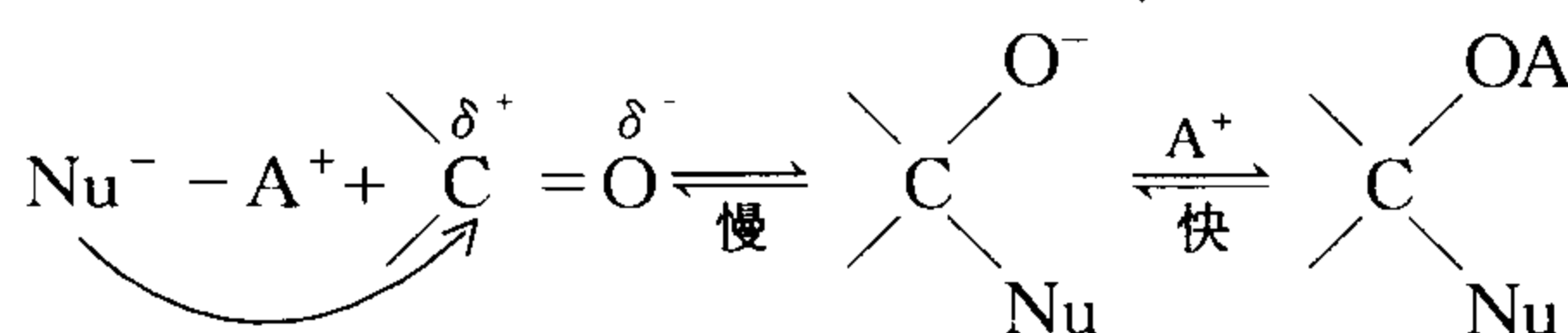


图 8-1 羰基 π 电子分布示意图

一、亲核加成反应

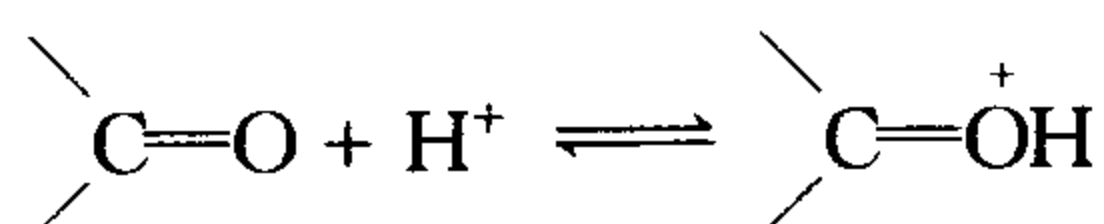
反应机理为



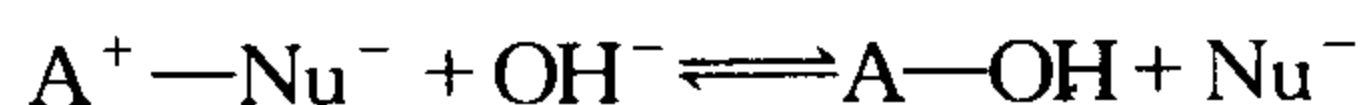
亲核试剂 Nu^- :首先进攻带部分正电荷的羰基碳原子,此时羰基碳原子由 sp^2 杂化变为 sp^3 杂化,然后氧负离子中间体与试剂的亲电部分结合成产物。

上述历程的第一步是决定亲核加成反应速度的步骤。该反应受酸、碱催化。

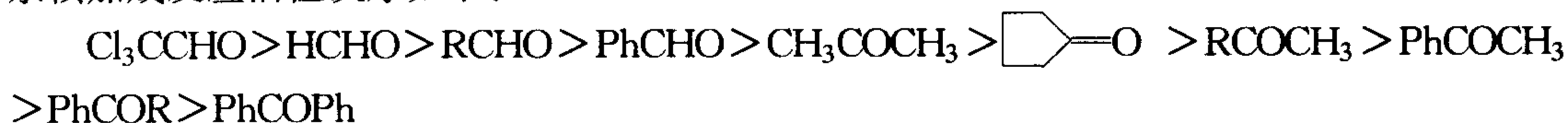
当酸存在时,由于羰基氧的质子化增加了羰基碳的正电性,从而使它的反应活性增加,更易受亲核试剂的进攻。如:



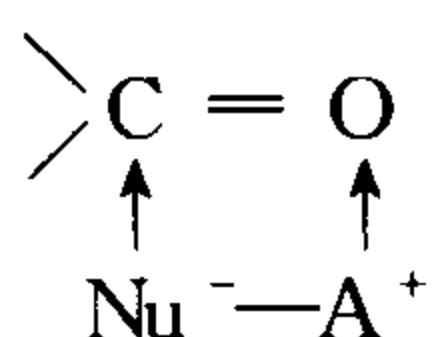
当碱存在时，则是增大了亲核试剂的活性，从而加大羰基亲核加成的速率。如：



醛和酮亲核加成反应的难易程度是不同的。由于电子效应和立体效应等因素的影响，醛的亲核加成反应的活性比酮大，而且羰基所连烃基体积越大，越不利于亲核加成，醛酮亲核加成反应活性次序如下：



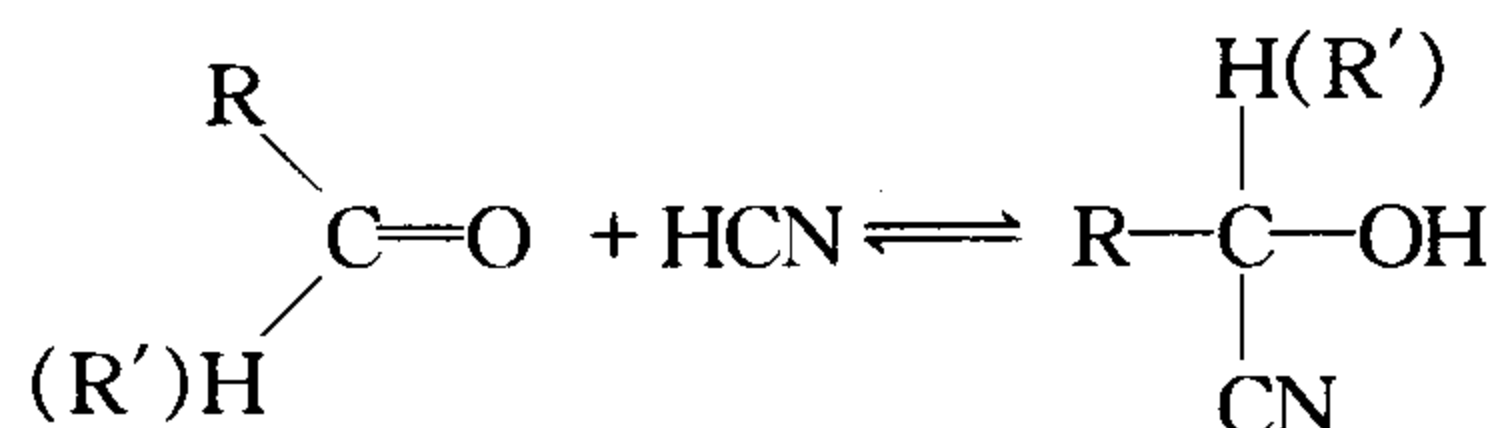
常见的亲核试剂与醛酮发生亲核加成的方式如下：



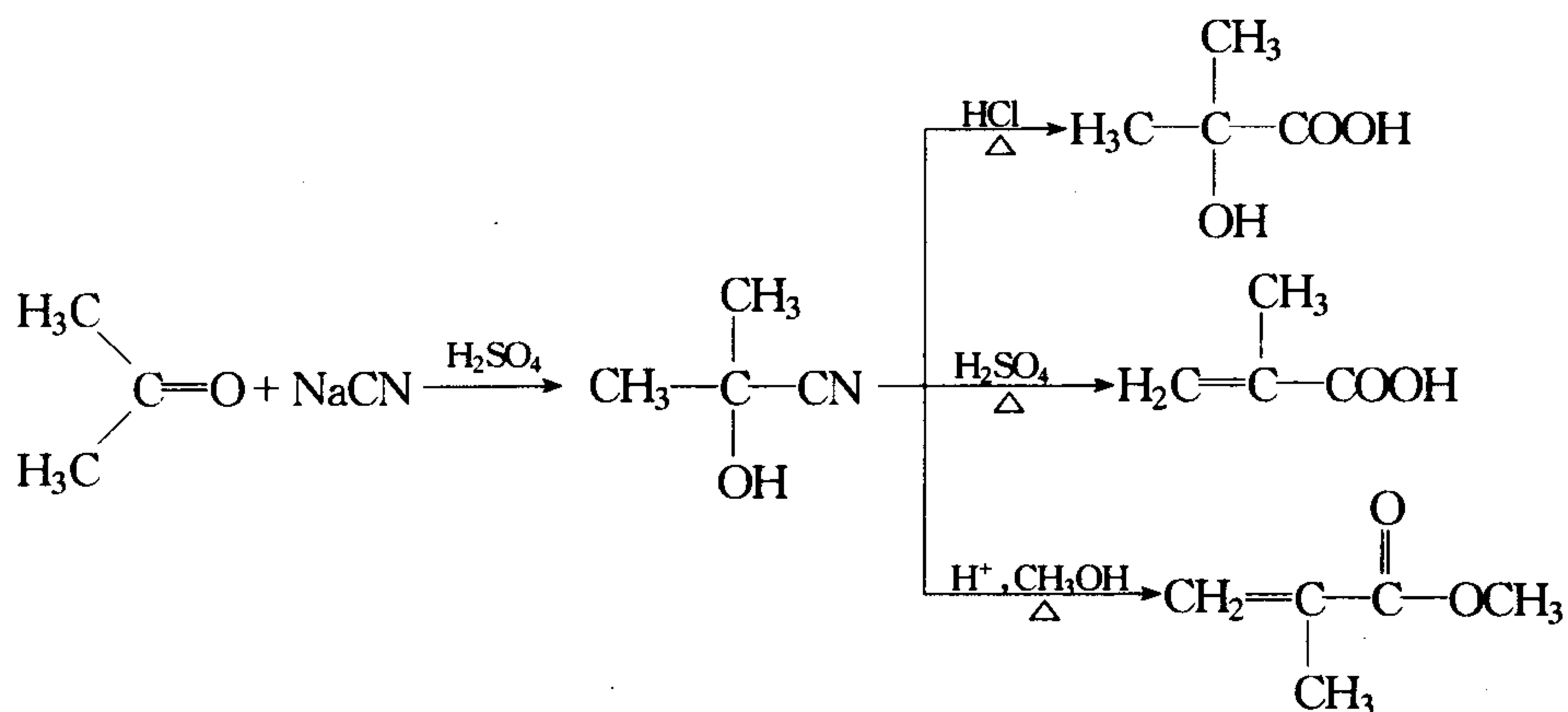
NC—H	氢氰酸	YHN—H	氨的衍生物
NaO ₃ S—H	亚硫酸氢钠	XMg—R	格氏试剂
RO—H	醇		

1. 加氢氰酸

醛、酮能与 HCN 发生亲核加成反应，产物是 α-羟基腈，生成的 α-羟基腈可以转化为羧酸或酯类。由于 α-羟基腈比用于反应的醛、酮增加了一个碳原子，在有机合成中常用此法来使碳链增长一个碳原子。如：

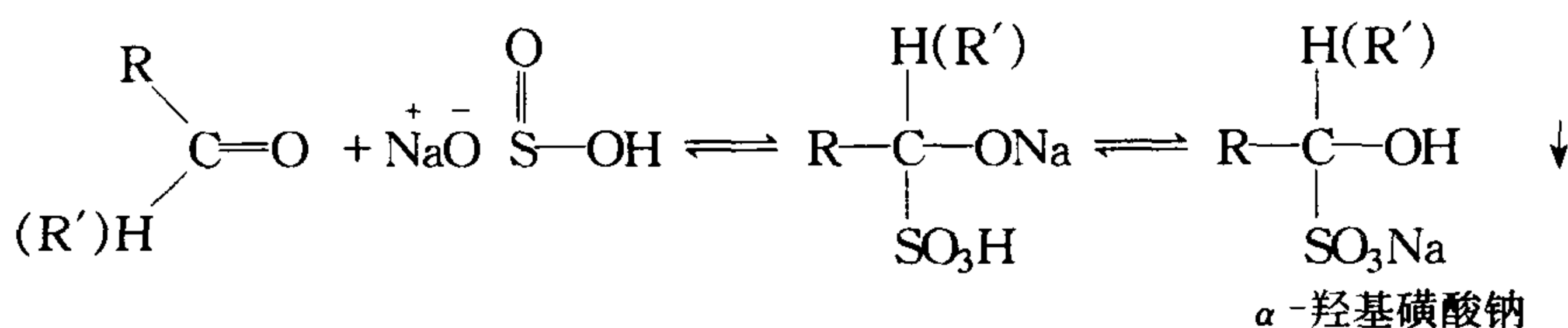


由于 HCN 有剧毒且易挥发，在反应时可将醛、酮与 NaCN 或 KCN 混合后，再缓慢滴加酸以防止 HCN 逸出的危险。但实验仍需注意在通风橱内进行。如：

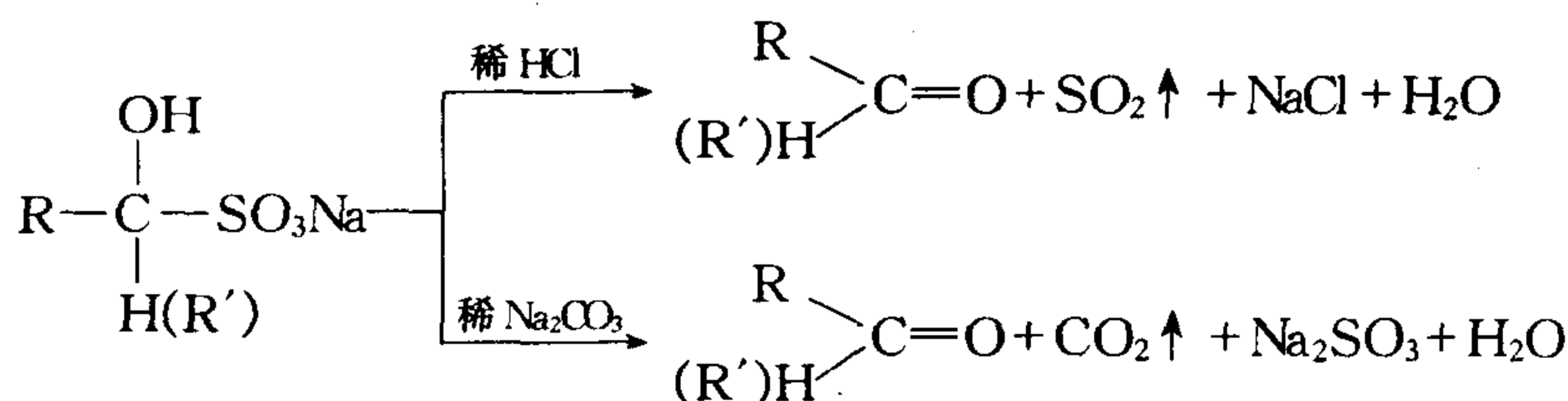


2. 加亚硫酸氢钠

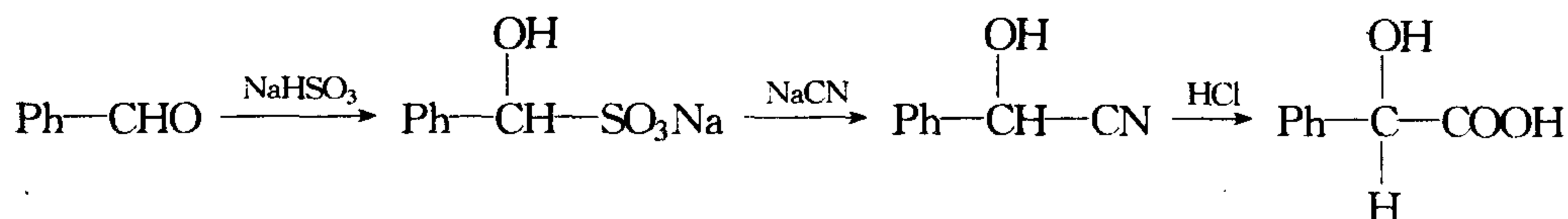
醛、脂肪族甲基酮和少于 8 个碳原子的环酮能与 NaHSO₃ 发生亲核加成反应。如：



生成的产物 α -羟基磺酸钠能溶于水，但不溶于饱和 NaHSO_3 溶液(40%)中，而以白色或无色晶体析出；加成产物 α -羟基磺酸钠遇稀酸或稀碱都可以重新分解为原来的醛、酮。此方法可用于醛酮的定性鉴别和分离提纯。



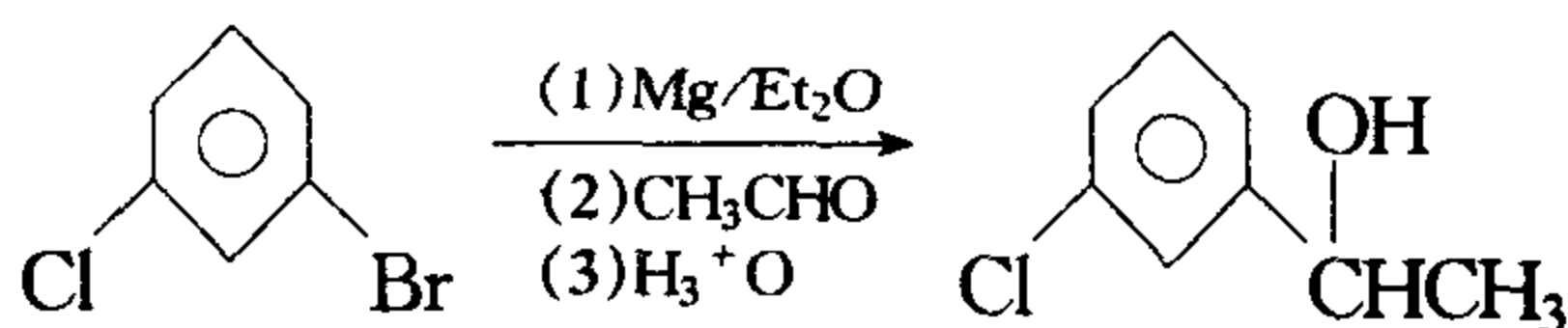
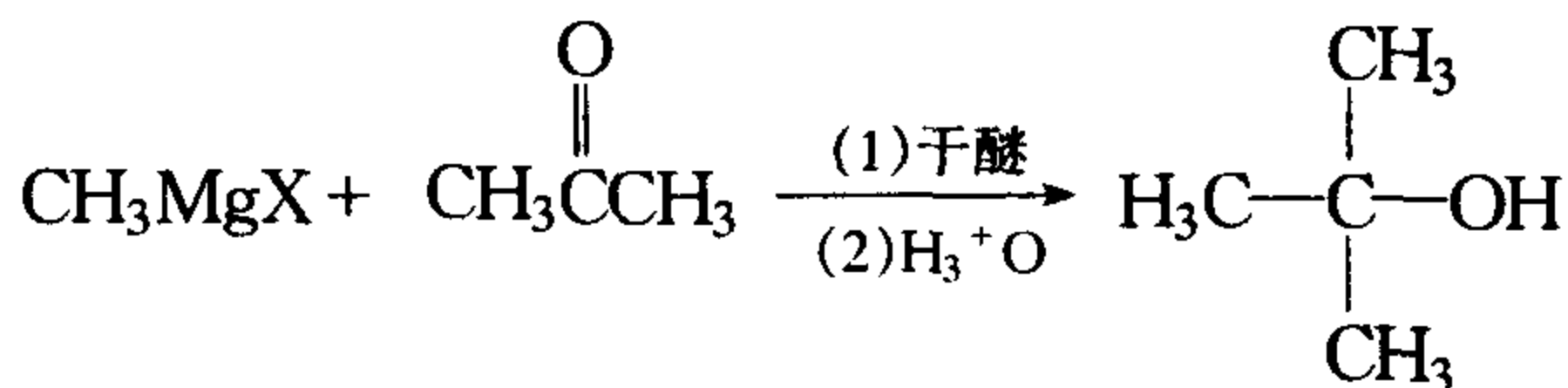
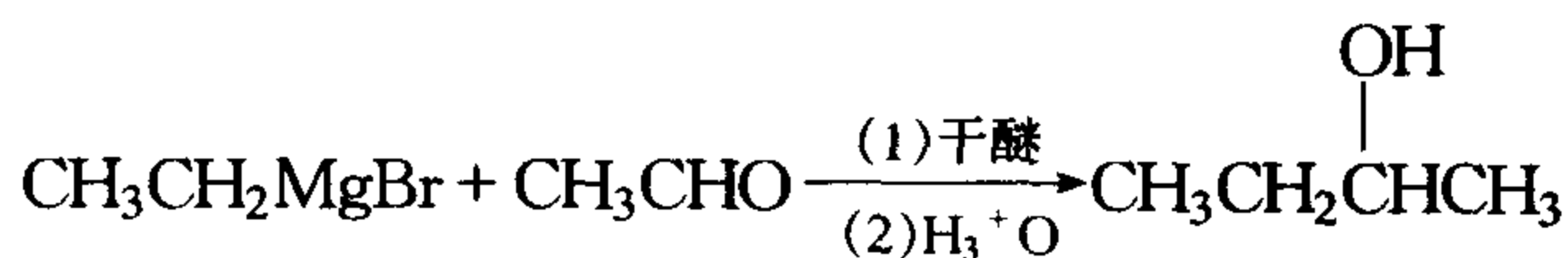
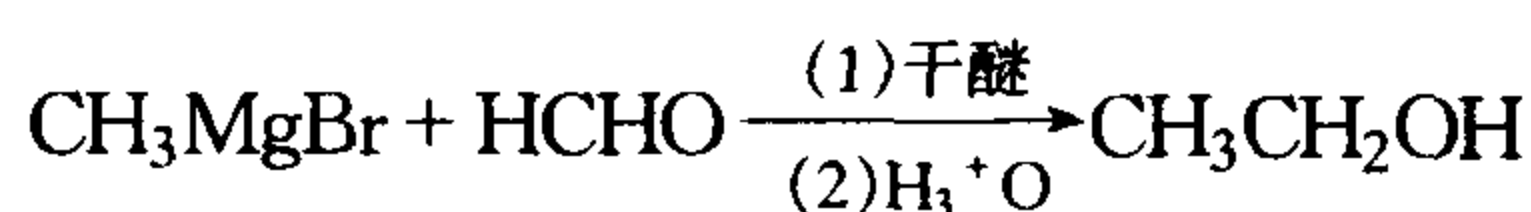
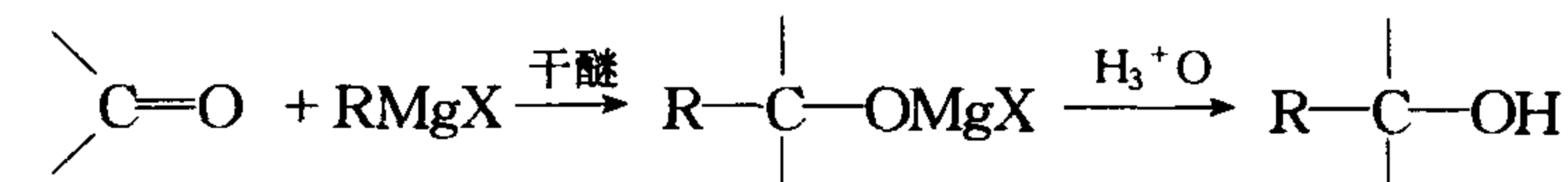
常用 α -羟基磺酸钠与 NaCN 作用制备 α -羟基腈，以避免使用挥发性的剧毒 HCN 。



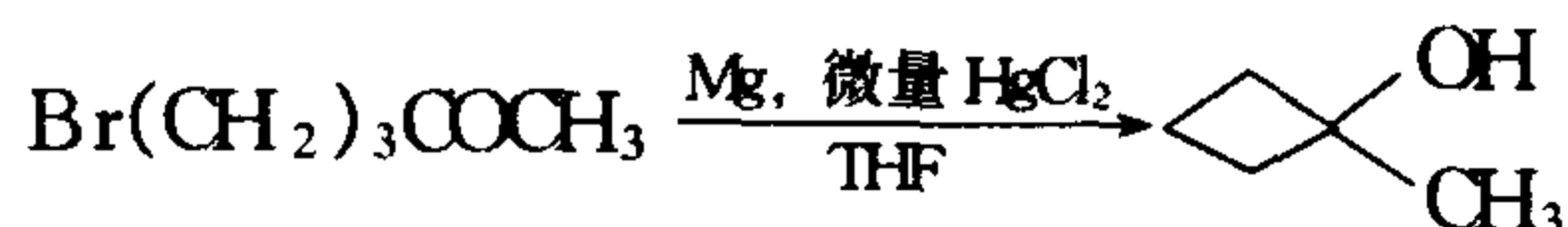
3. 加格氏试剂

格氏试剂 RMgX 中的 R^+ 具有强的亲核性，能与醛、酮发生亲核加成反应。加成产物经水解可制备各种醇，这是合成醇(特别是结构复杂的醇类)的良好方法，也是有机合成上增长碳链的重要手段。

格氏试剂与甲醛反应，可制伯醇；与其它醛类反应，可制仲醇；与酮反应，则可得叔醇。如：

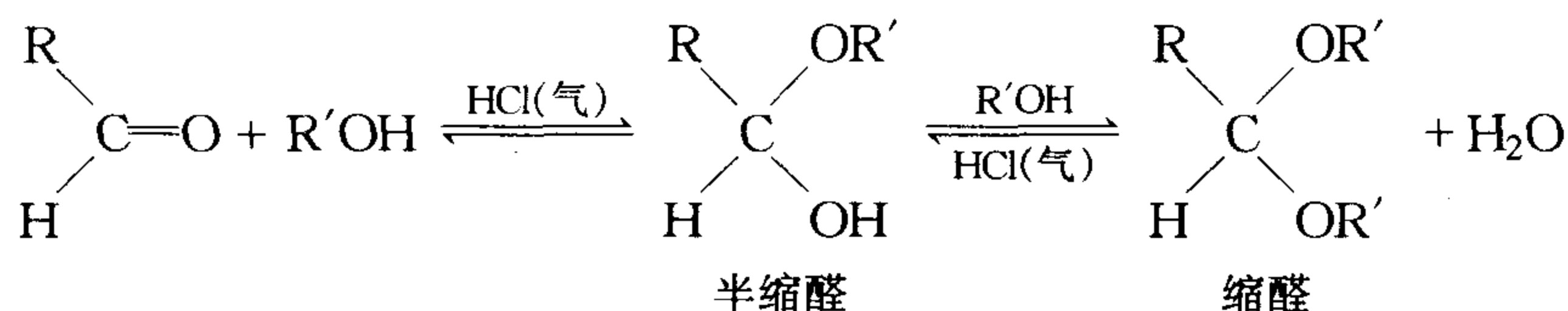


此类反应也可在分子内进行，例如：



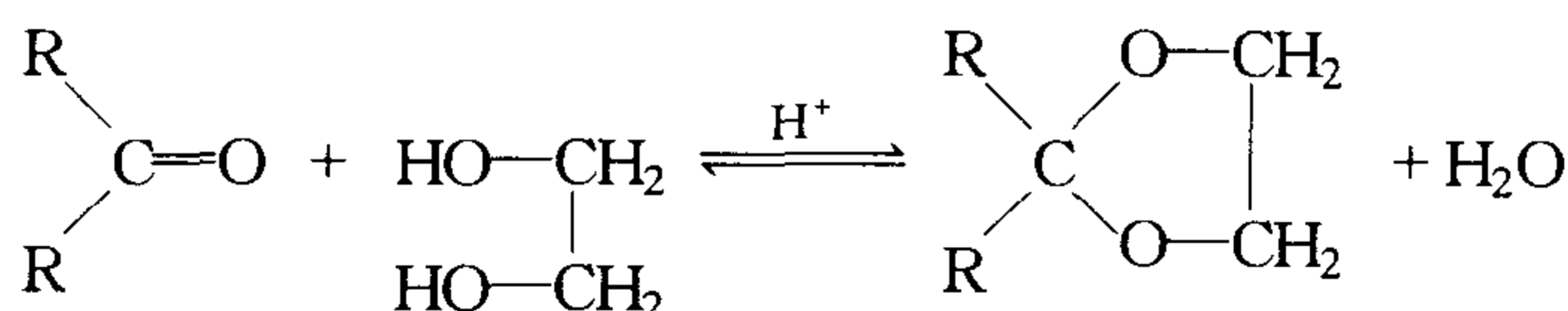
4. 加醇

在酸的催化下，醛与醇可发生亲核加成反应生成半缩醛，半缩醛再与一分子醇反应失水生成缩醛。如：

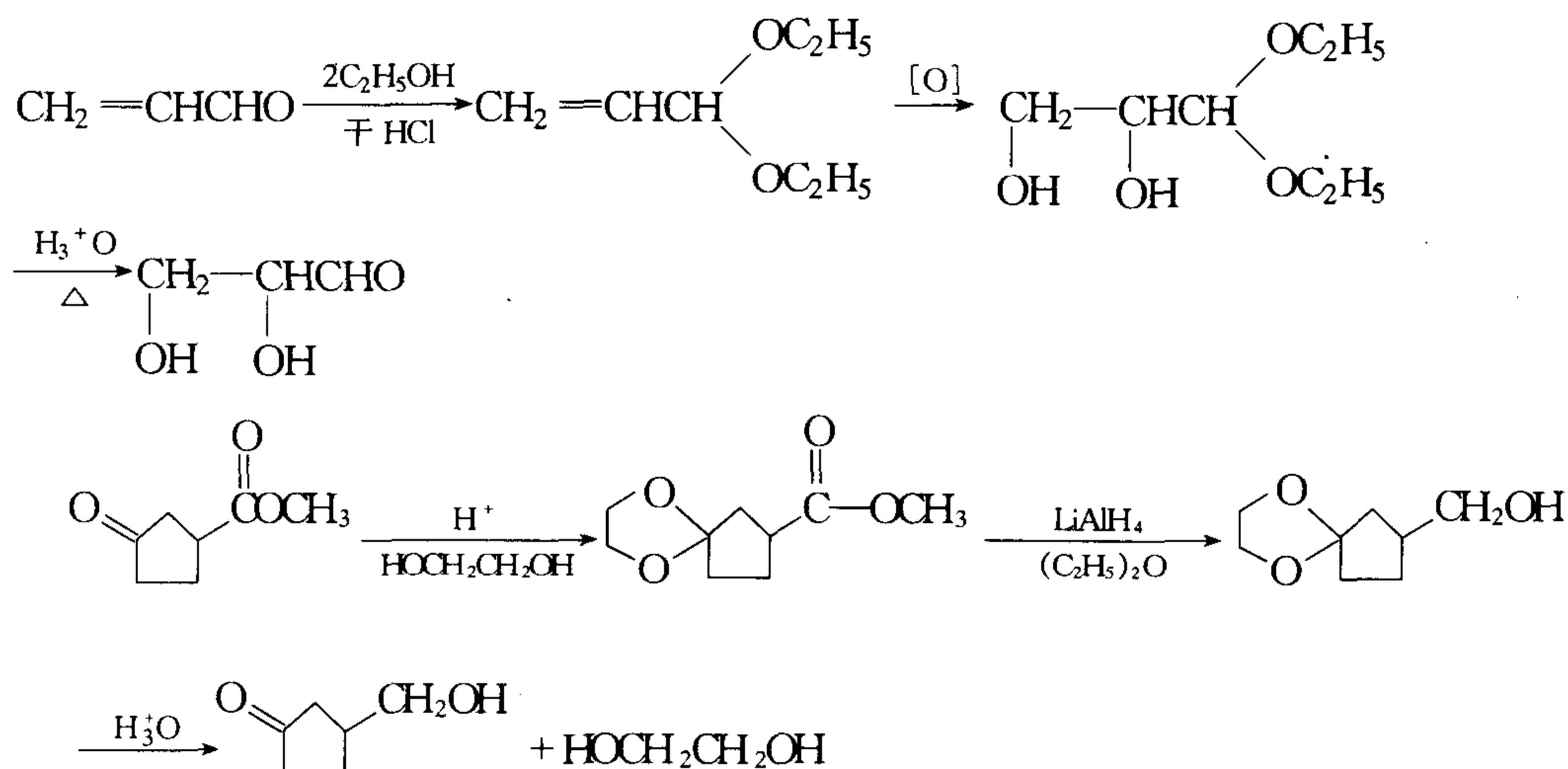


此反应可逆，生成的半缩醛容易分解为原来的醛。

酮在同样的条件下，也会生成半缩酮和缩酮，但比醛困难。一般酮与一元醇不反应，但可与某些二元醇(如乙二醇)反应，生成环状缩酮。如：

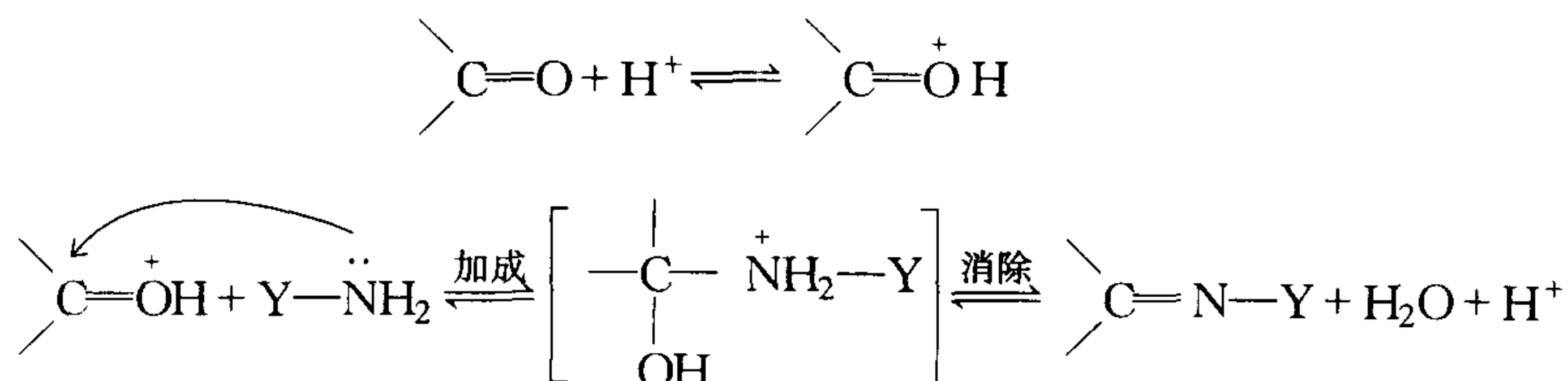


缩醛与缩酮对碱、氧化剂和还原剂都很稳定，但在稀酸中都能水解成原来的醛或酮。这一特性常在有机合成中用于保护羰基。如：



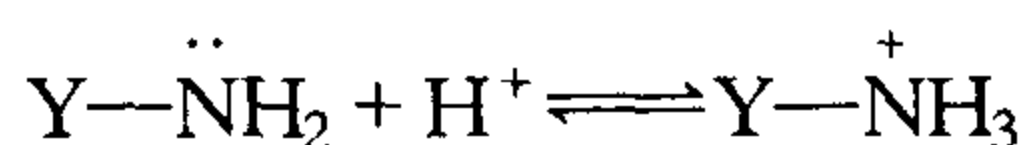
5. 与氨及其衍生物的加成缩合

氨及其一些衍生物是含氮的亲核试剂，可以与醛酮的羰基发生加成(缩合反应)，脱去一分子水，生成含 C=N 双键的化合物。反应能被酸所催化，可用如下通式表示：



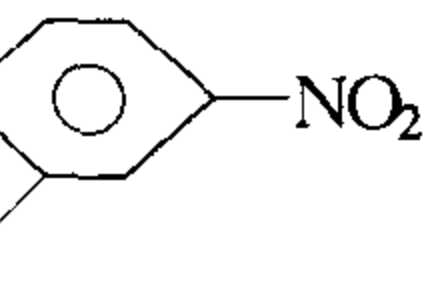
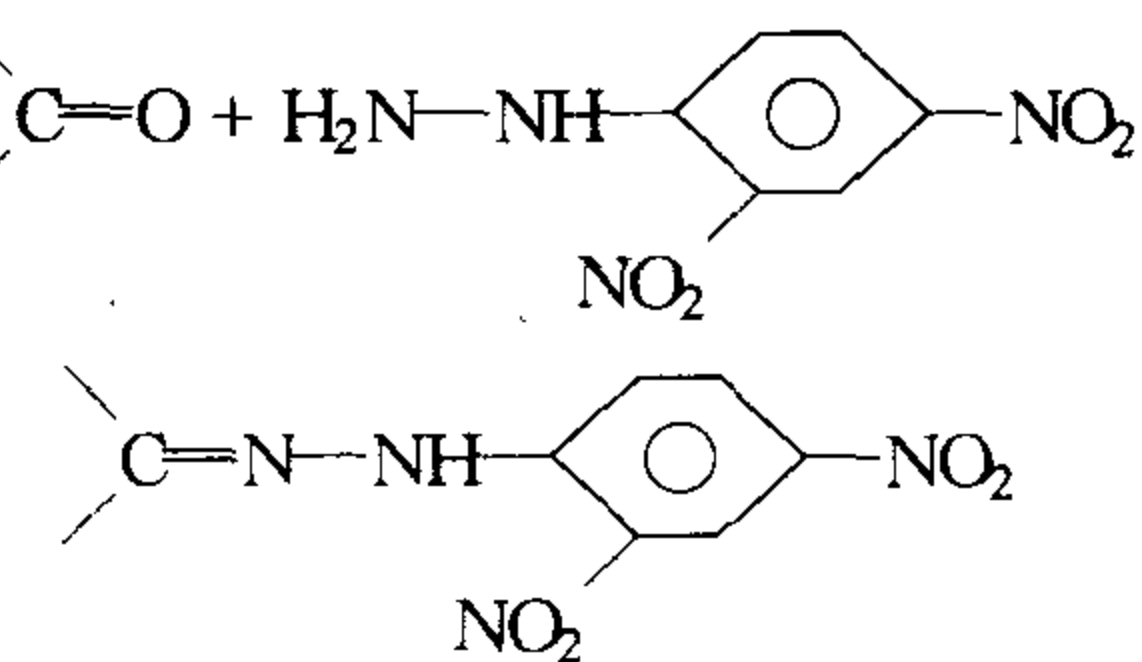
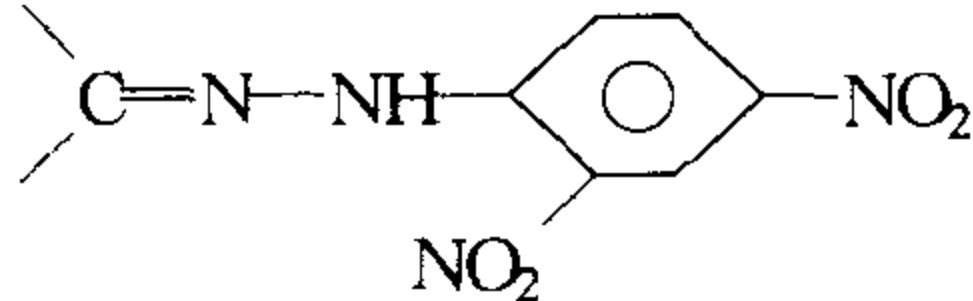
由于氨的衍生物与酸可形成 $\text{Y}-\text{NH}_3^+$ ，后者不具有亲核性，故该反应不宜在强酸性条

件下进行, 通常只用 AcOH - AcONa 溶液调节其合适的 pH 值。



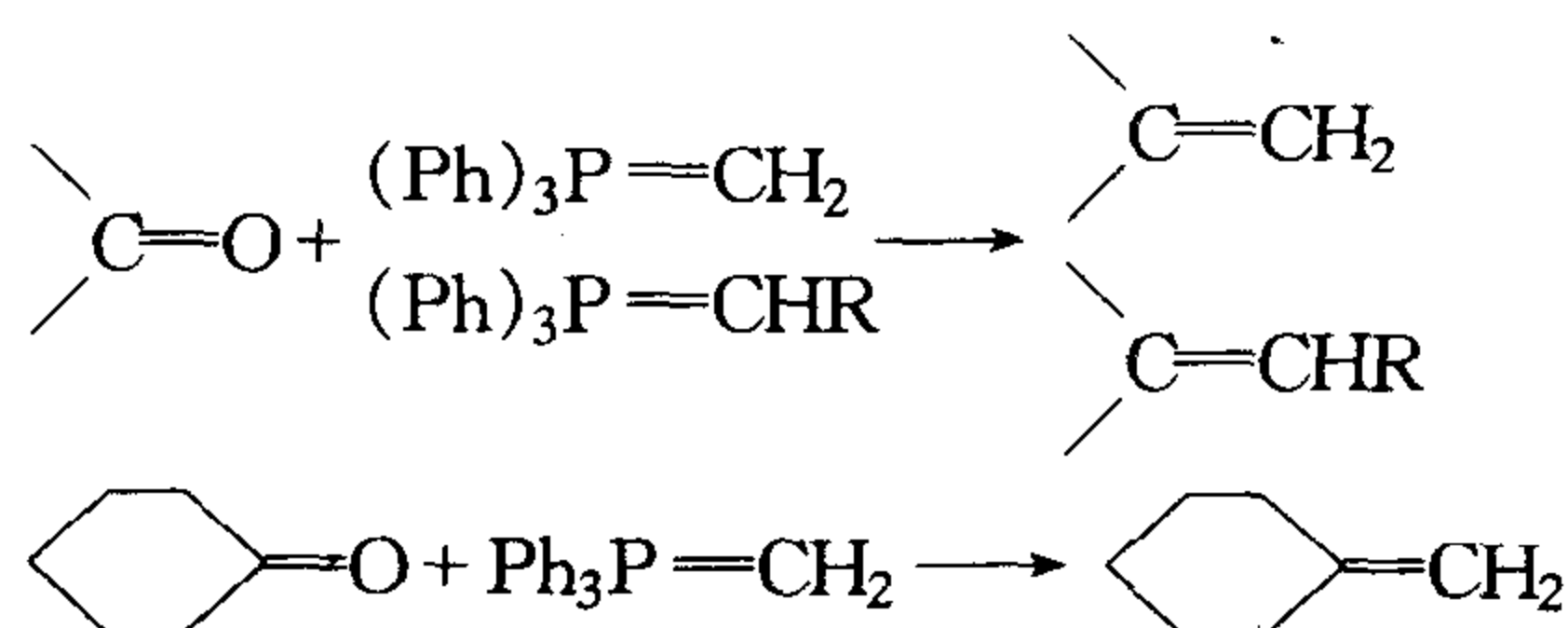
常见的氨衍生物与醛、酮的亲核加成反应见表 8-3。由于其产物一般都是不溶于水的晶体, 且具有确定的熔点, 因此只要测出这些产物的熔点并与文献值对比, 便可确定产物由何种醛酮而来。反应生成的产物在稀酸作用下又能分解为原来的醛、酮, 故也可用此法分离, 提纯醛和酮。

表 8-3 醛、酮与氨的衍生物反应

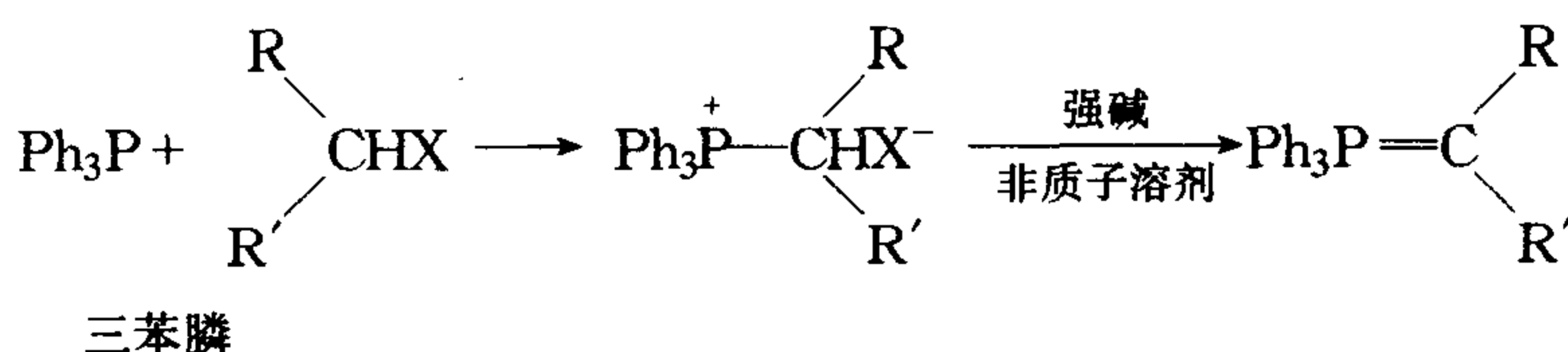
氨的衍生物	反应式	产物
H_2N-OH (羟氨)	$\text{>C=O} + H_2NOH \longrightarrow \text{>C=N-OH}$	肟
H_2N-NH_2 (肼)	$\text{>C=O} + H_2N-NH_2 \longrightarrow \text{>C=N-NH}_2$	腙
$H_2N-NH-Ph$ (苯肼)	$\text{>C=O} + H_2N-NH-Ph \longrightarrow \text{>C=N-NH-Ph}$	苯腙
H_2N-NH-  (2,4-二硝基苯肼)	$\text{>C=O} + H_2N-NH-$  \longrightarrow 	2,4-二硝基苯腙
$H_2N-NH-C(=O)-NH_2$ (氨基脲)	$\text{>C=O} + H_2N-NH-C(=O)-NH_2 \longrightarrow \text{>C=N-NH-C(=O)-NH}_2$	缩氨基脲
H_2N-R (伯胺)	$\text{>C=O} + H_2N-R \longrightarrow \text{>C=N-R}$	西佛碱

6. 与 Witting 试剂的反应

Witting 试剂即是亚甲基或取代亚甲基三苯膦($Ph_3P=CH_3$ 或 $Ph_3P=CHR$), 它们与醛、酮的反应是合成取代烯烃的重要方法。这一反应的特点是不发生分子重排, 产率较高, 并能在指定的位置形成双键, 特别是一些其它方法难于形成的双键如环外双键等。



Witting 试剂由如下方法制备:

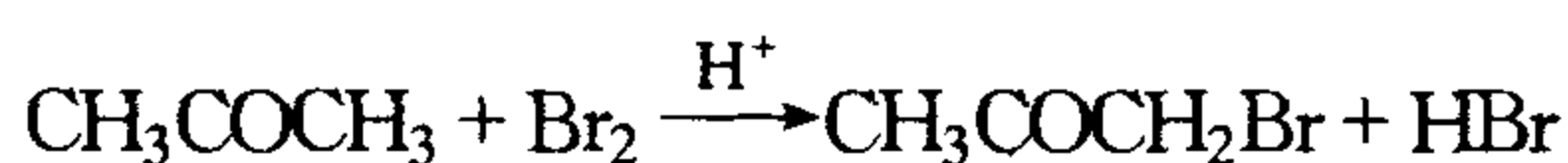


二、 α -H 的反应

由于羰基中的氧原子电负性较大，从吸电子诱导效应与 σ - π 超共轭效应两方面来看，使得 α 碳原子上 C—H 键的电子向羰基方向偏移，因此使 α 氢原子具有一定的酸性 ($\text{p}K_{\text{a}} = 19 \sim 20$)，化学性质较活泼，其酸性比乙炔 ($\text{p}K_{\text{a}} = 25$) 还强。

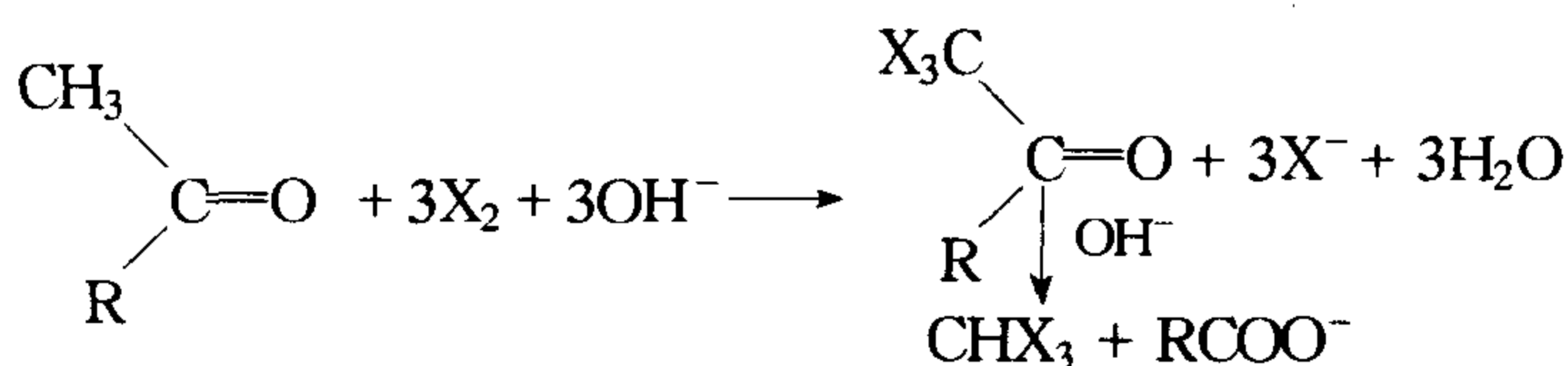
1. 卤代和卤仿反应

在酸、碱催化下，醛、酮的 α -氢原子可逐步被卤素取代，控制卤素用量或反应条件可以得到不同的产物，低温和酸催化时可得到一卤代产物。如：



具有 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}- \end{array}$ 结构的醛、酮在碱催化下与卤素反应，一般生成三卤代物。因最终产物为卤仿，故称为卤仿反应，如果所用卤素为碘，则称为碘仿反应。

在三卤代物分子中，由于氧原子与 3 个卤原子的强吸电子诱导效应使得碳-碳键电子云密度大大降低，在碱的作用下，极易发生断裂生成卤仿和羧酸盐。如：

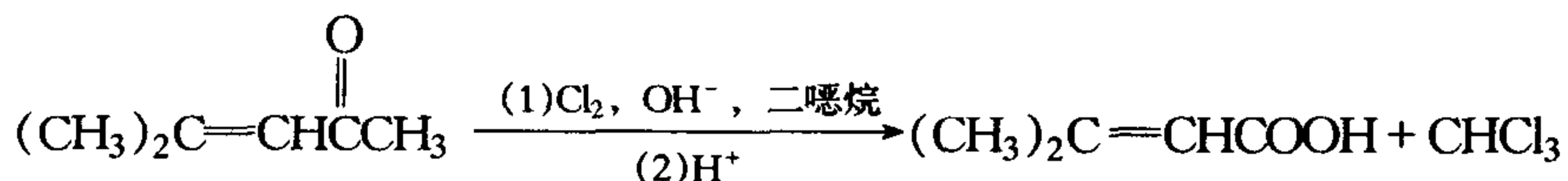


具有 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array}$ 结构的化合物，由于可以被卤素的碱溶液（即次卤酸盐溶液）氧化成 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}- \end{array}$ 结构的化合物，故也能发生卤仿反应。

生成的碘仿 (CHI_3) 是不溶于水的亮黄色晶体，熔点为 119°C ，故常利用碘仿反应来鉴

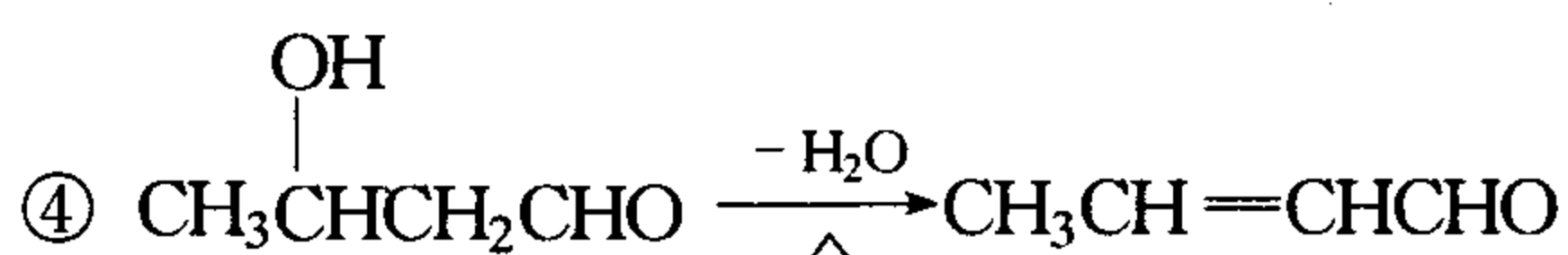
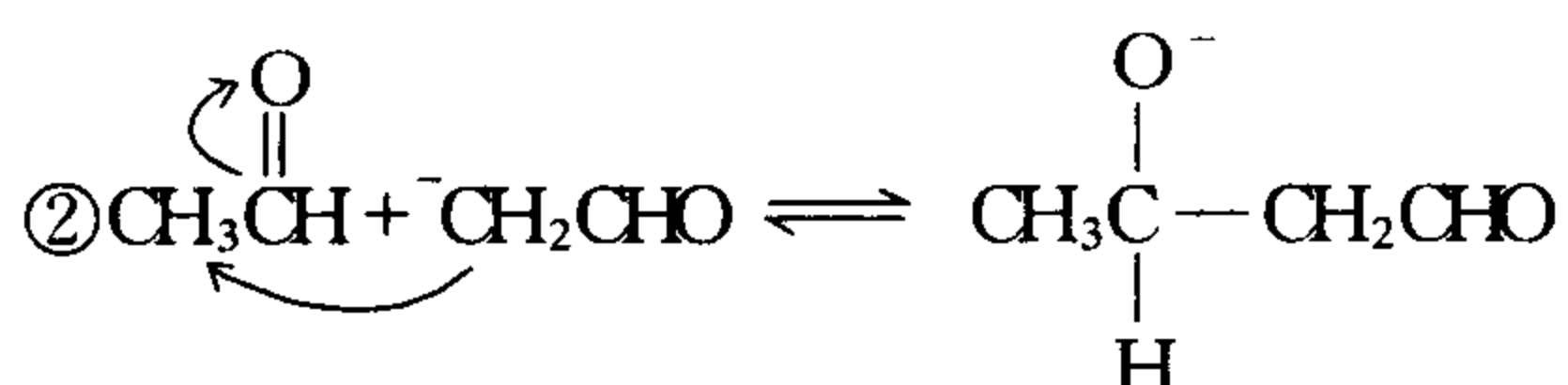
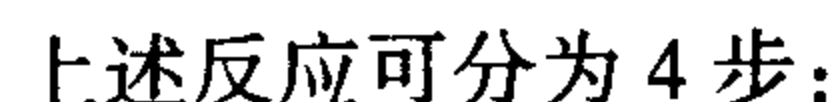
别乙醛、甲基酮及具有 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array}$ 结构的化合物。

卤仿反应在有机合成中可用作缩短碳链或制备某些羧酸。如：



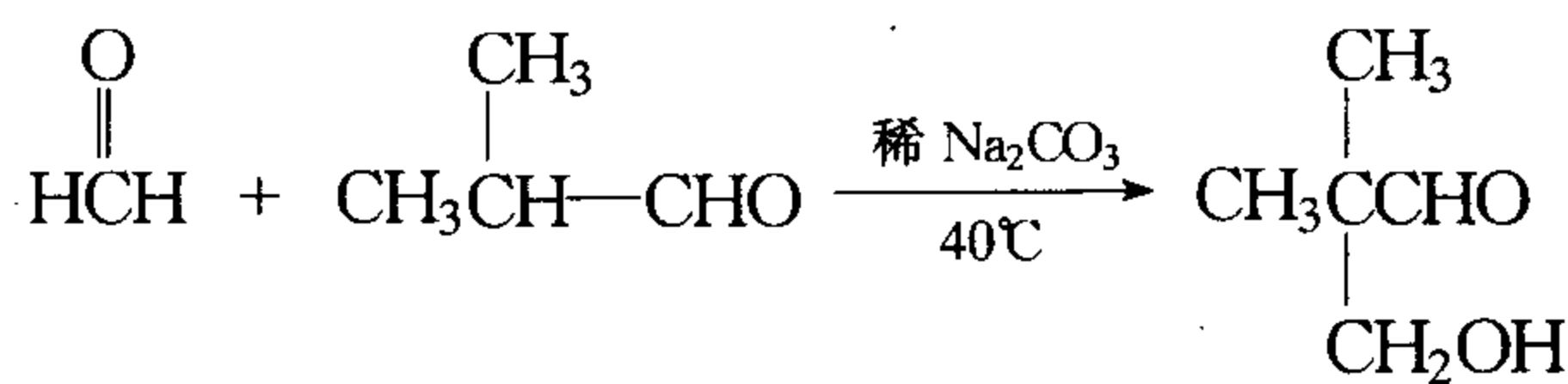
2. 缩合反应

(1) 羟醛缩合。在稀碱作用下，两分子含有 α -H 的醛可以发生亲核加成反应生成 β -羟基醛，后者在加热下易失水生成 α, β -不饱和醛，这类反应称为羟醛缩合反应。羟醛缩合反应体现了羰基化合物的两个特点：① α -H 的活泼性；② 羰基的亲核加成。


$$\begin{array}{c}
 2\text{RCH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{RCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{R})\text{CHO} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{RCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{OH} \\
 \downarrow \Delta, -\text{H}_2\text{O} \\
 \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{OH} \xleftarrow{\text{Ni}/\text{H}_2} \text{RCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{CHO} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{RCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{OH} \\
 \downarrow \begin{array}{l} \text{①保护羰基} \\ \text{②H}_2/\text{Ni} \\ \text{③水解} \end{array} \\
 \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{CHO}
 \end{array}$$
$$2\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{蒸馏}]{\text{I}_2} \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

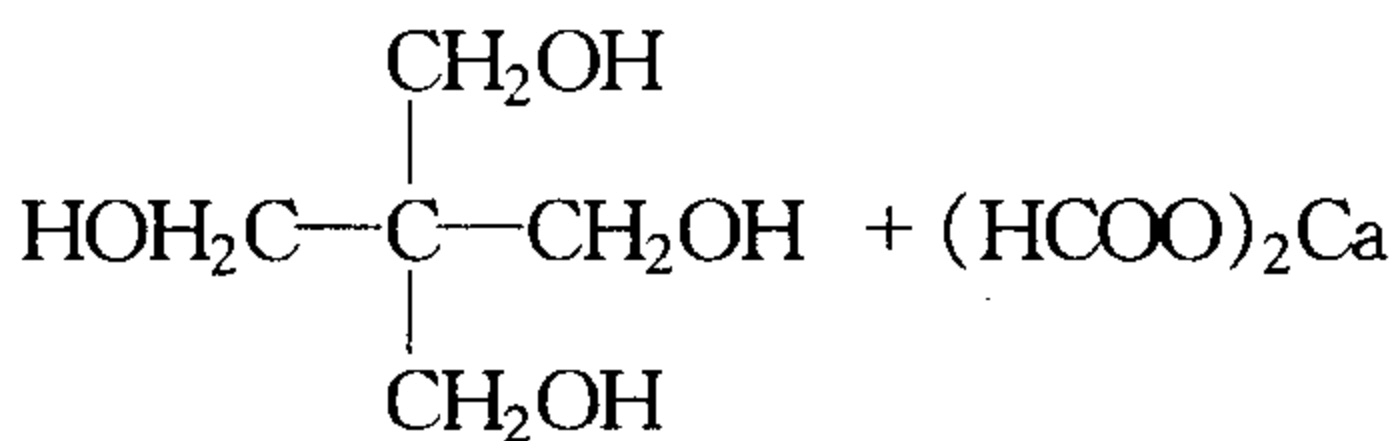
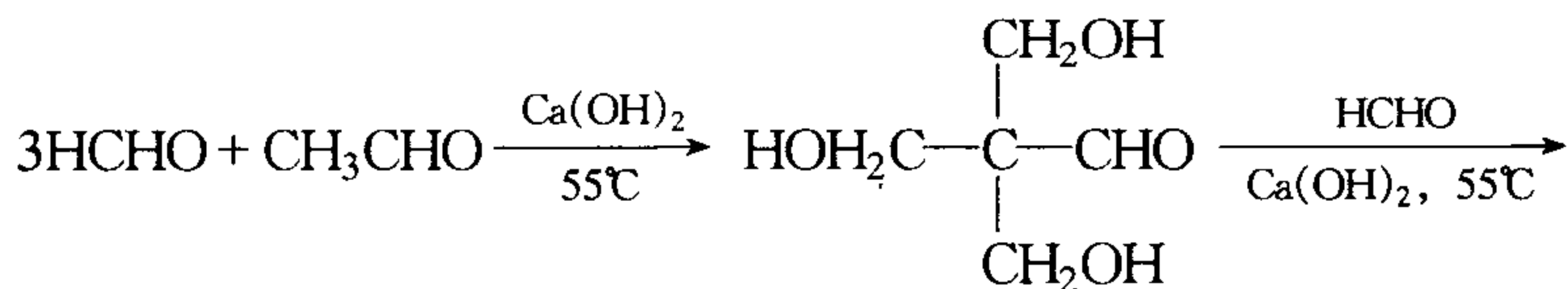
但如果将含 α -H 的醛缓慢滴加到不含 α -H 的醛中，则由于混合物中含 α -H 原子的醛浓度很低，发生自身缩合的几率很小，绝大部分以碳负离子的形式与不含 α -H 原子的

醛发生缩合。这样的交叉羟醛缩合在合成上有实际意义。



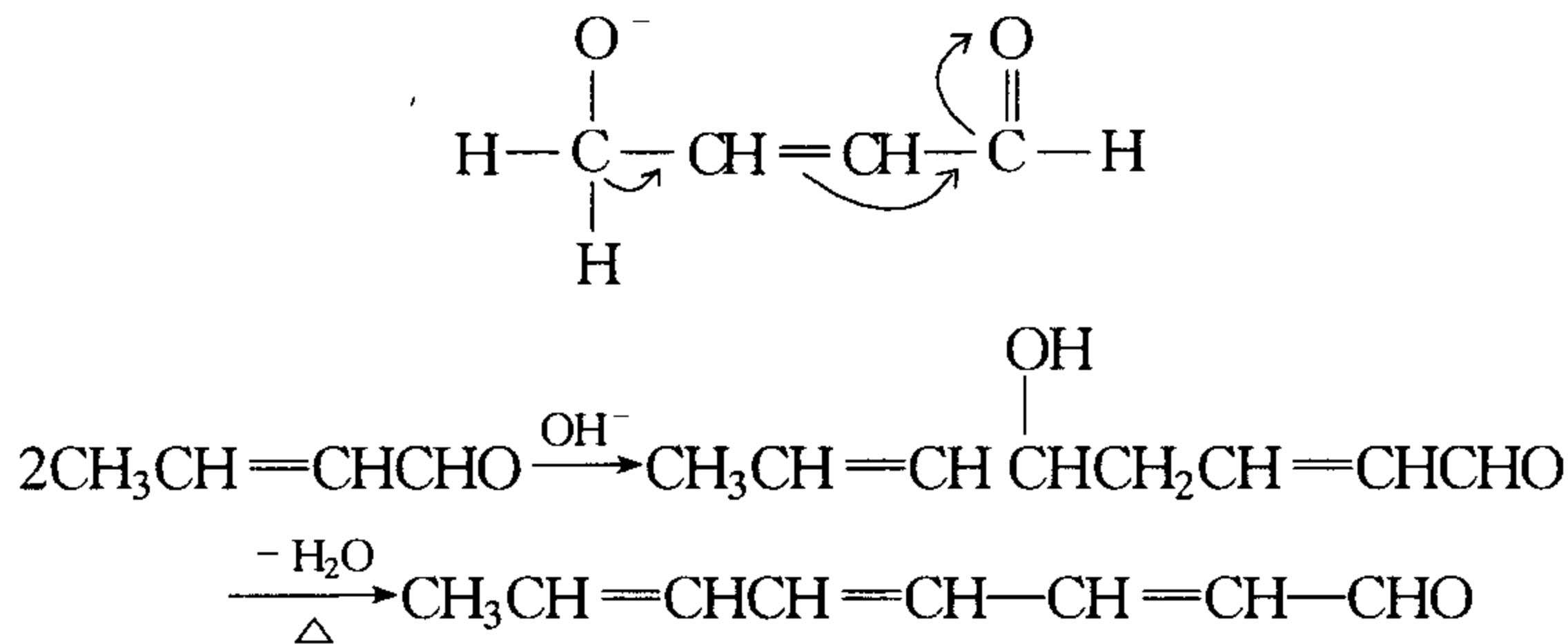
2, 2-二甲基-3-羟基丙醛

如：



季戊四醇

的氢原子仍然保持有 α -H 原子那样的活性，在稀碱作用下也能发生羟醛缩合反应。如：



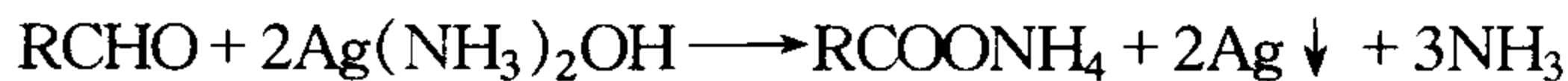
2, 4, 6-辛三烯醛

同理 2, 4, 6-辛三烯醛也可发生类似的反应。

3. 氧化还原反应

子，故较易被氧化成羧酸。常用的氧化剂有 Ag_2O 、 H_2O_2 、 KMnO_4 、 CrO_3 、过氧酸等，甚至空气中的氧也可将醛氧化，而酮则不易被氧化，即使在 KMnO_4 的中性溶液中加热也不受影响。

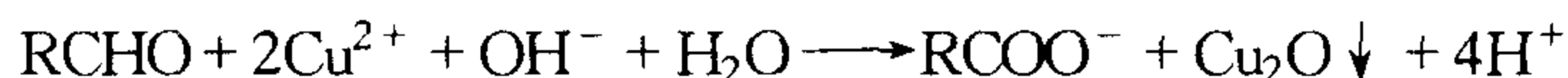
lens)试剂, 即 AgNO_3 的氨溶液。它能将醛氧化为羧酸, 而自身还原成金属银; 如果反应容器干净, 则金属银将会在内壁沉积成银镜, 故称为银镜反应。除 α -羟基酮外, 所有的酮都不与土伦试剂反应, 因此可用此反应区别醛和酮。如:



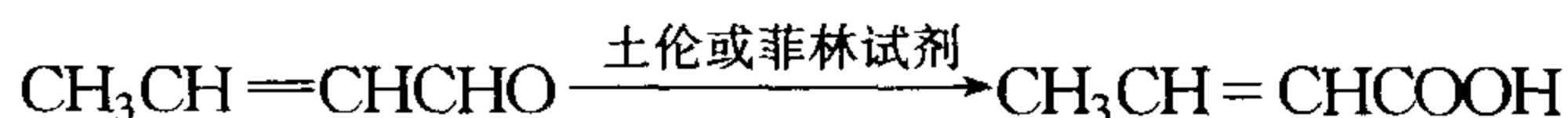
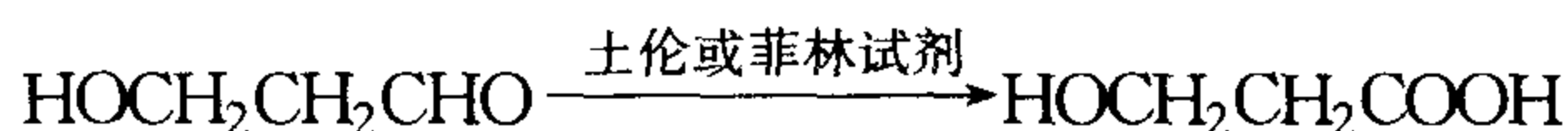


斐林(Fehling)试剂是由硫酸铜溶液和酒石酸钾钠碱溶液等量混合而成的。它也是一种弱氧化剂,可以氧化脂肪醛为羧酸,而 Cu^{2+} 则还原为 Cu_2O 砖红色沉淀。

芳香醛及所有的酮均不与菲林试剂反应,因此利用菲林试剂可鉴别脂肪醛与芳香醛、酮。

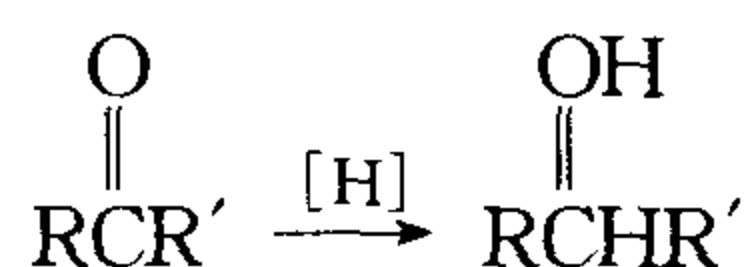
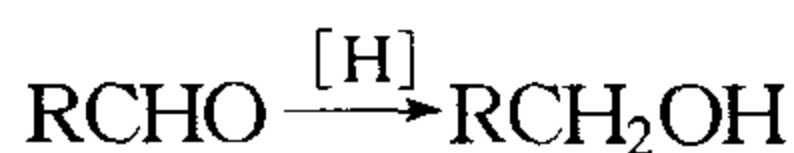


土伦试剂与菲林试剂均不能氧化碳碳双键、叁键及 β 位或 β 位更远的羟基,所以在有机合成上可做选择性氧化剂。

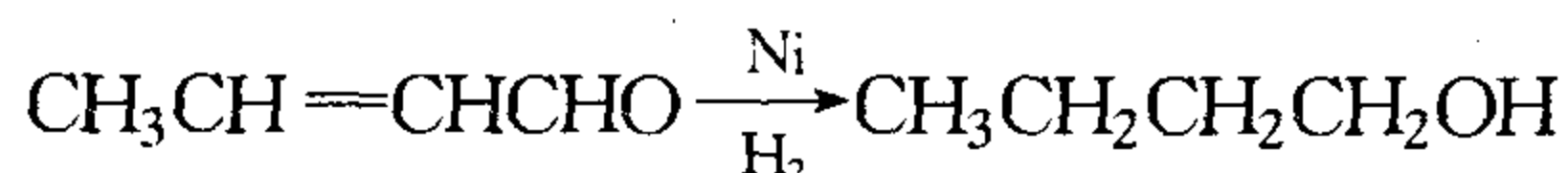


(2)还原反应。

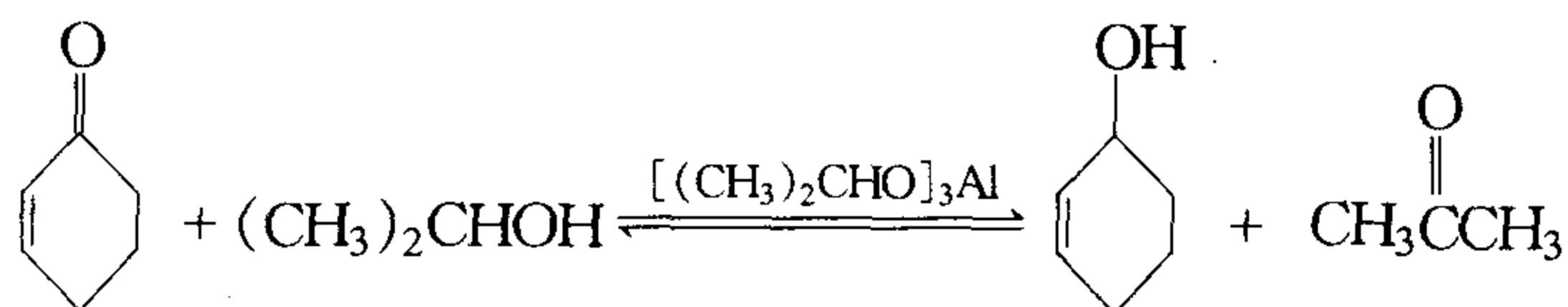
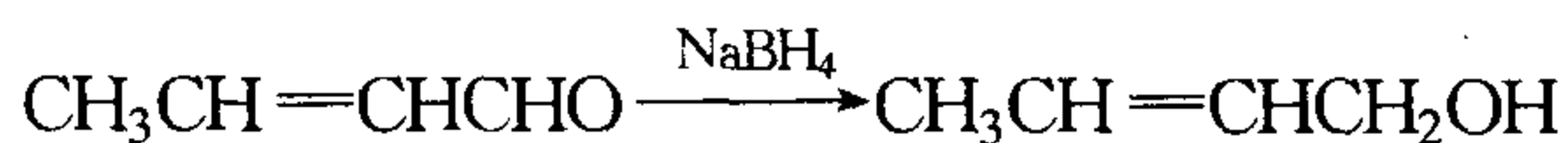
①还原成醇。醛、酮很易被还原成伯醇与仲醇。如:



还原可用催化加氢的方法。常用的催化剂有铂、钯、镍等,但如果醛、酮分子中有不饱和基团也能被同时还原。如:

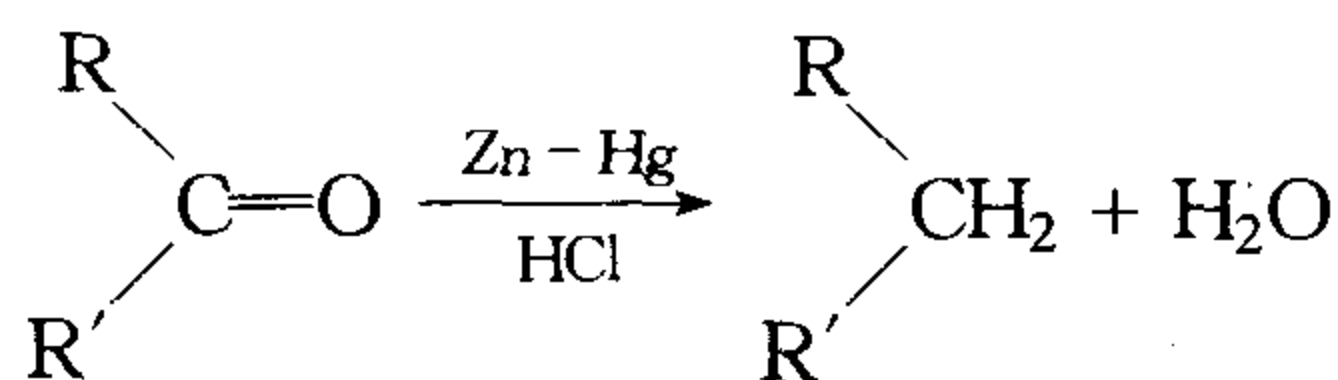


某些金属氢化物如氢化锂铝(LiAlH_4)、硼氢化钠(NaBH_4)或异丙醇铝($\text{Al}[(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3]$),它们只将羰基还原为羟基,而不影响碳-碳双键、叁键等其它可被催化氢化还原的基团,有较好的选择性。如:



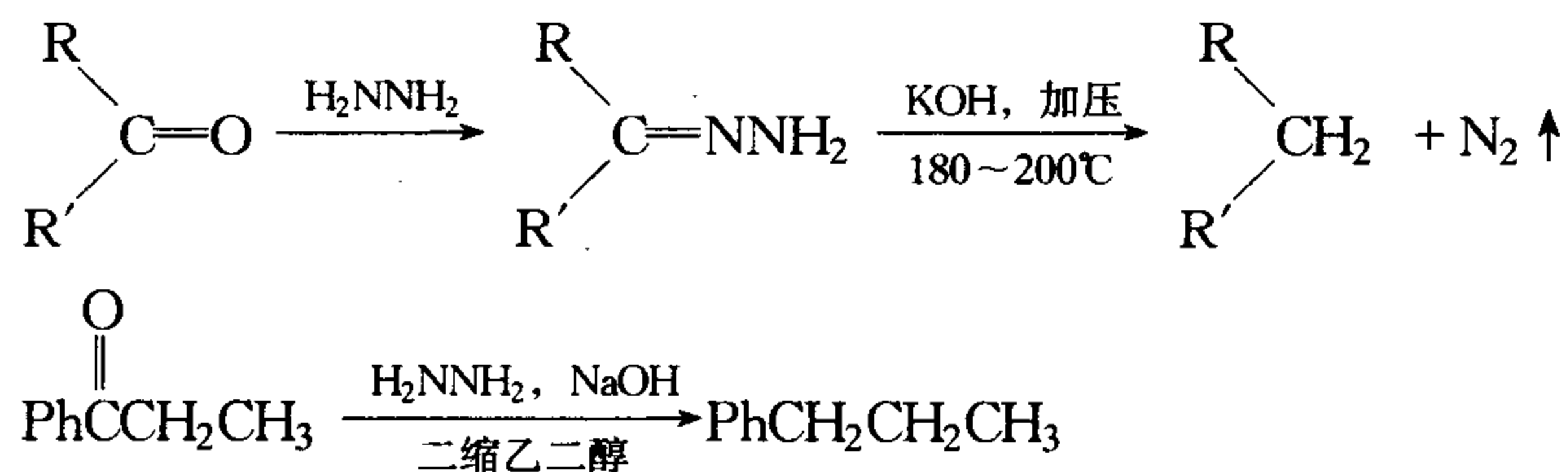
②还原成烃。在酸性或碱性条件下,可使醛、酮的羰基直接还原成亚甲基。

在酸性条件下,醛、酮与锌汞齐和盐酸反应,羰基还原成亚甲基,这个反应称为克莱门森(Clemmensen)还原反应。



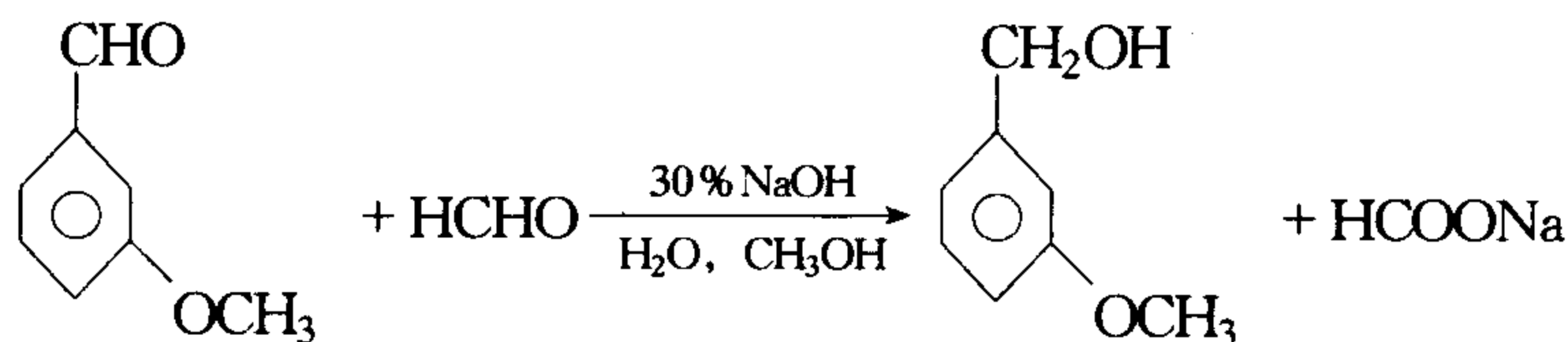
在酸性条件下不稳定的醛、酮,可用沃尔夫-凯瑟钠(Wolff-Kishner)还原法。该法将醛、酮与无水肼反应生成腙,然后在醇钠或氢氧化钾中,在高压下加热,使之分解,放出氮气,羰基还原为亚甲基。我国化学家黄鸣龙对此法进行了改进,将85%的水合肼与醛、

酮在高沸点的水溶性溶剂二甘醇或三甘醇中和 KOH 或 NaOH 一起加热回流生成腙，然后蒸出水和过量的肼，即得产物。此法不需用难得且价格昂贵的无水肼，反应由几十小时缩短至几小时，且可在常压下进行。如：



(3) 歧化反应。没有 α -H 的醛与强碱共热时，发生自身氧化还原反应而生成等量的羧酸和醇。这种反应称为歧化反应或坎尼扎罗 (Cannizzaro) 反应。

两种不含 α -H 原子的醛能发生交叉歧化反应，生成 4 种产物，在合成上意义不大。但如果其中一种为甲醛，则由于甲醛有较强的还原性，故它总是被氧化为羧酸，而另一种醛则被还原为醇。这种反应在有机合成上常用于制备 ArCH_2OH 型的芳醇。如：

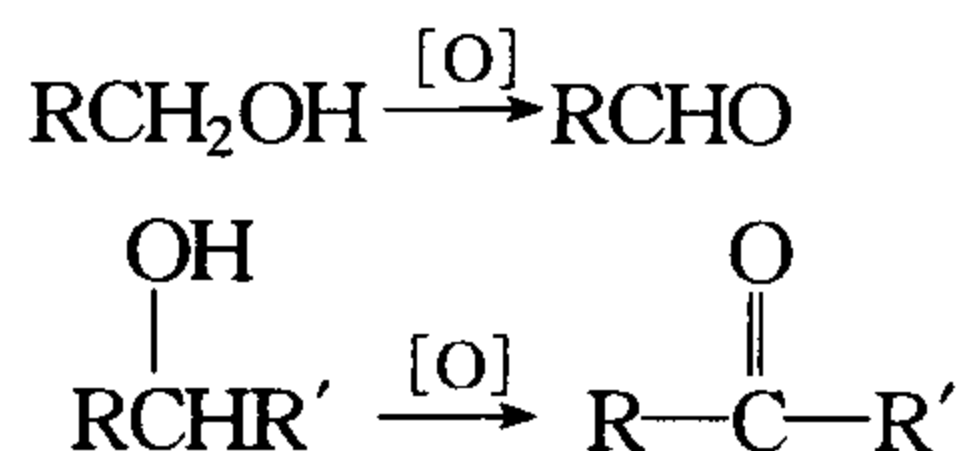


第四节 醛、酮的制备

一、醇氧化法

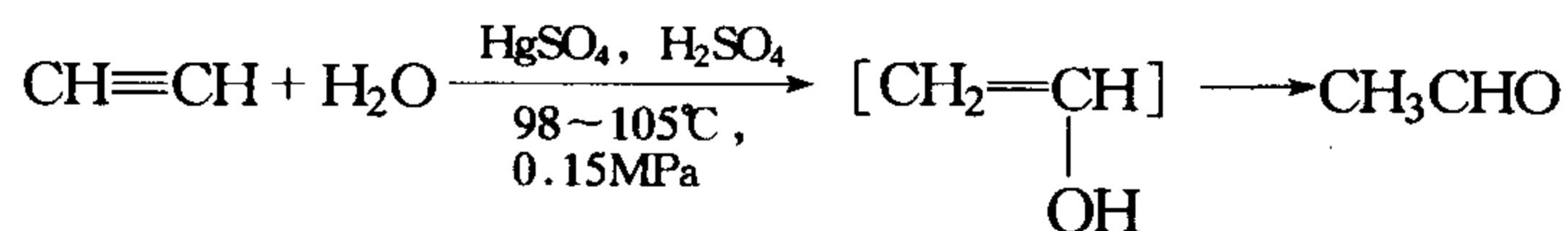
伯醇脱氢氧化为醛，仲醇则生成酮。

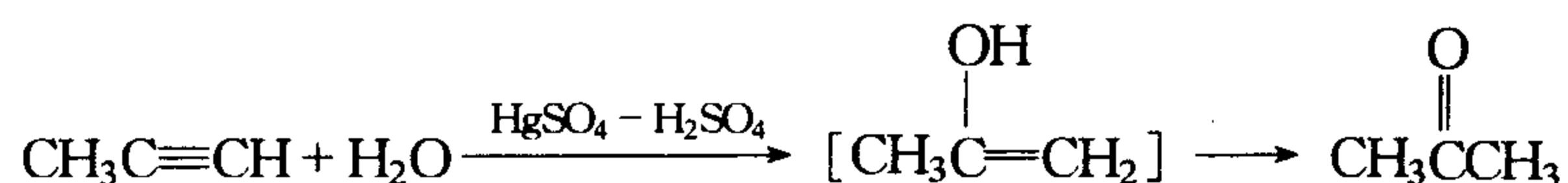
工业上一般是将醇的蒸气通过 Cu、Ag、Al 等催化剂，分别脱氢生成醛和酮。另外，也可用氧化剂来氧化醇类，常用的氧化剂有重铬酸钾和硫酸、高锰酸钾、三氧化铬等，但反应生成的醛需立即蒸馏分离出来以避免进一步氧化。由于酮不会进一步氧化，故本法更适用于制备酮。如：



二、炔烃水合

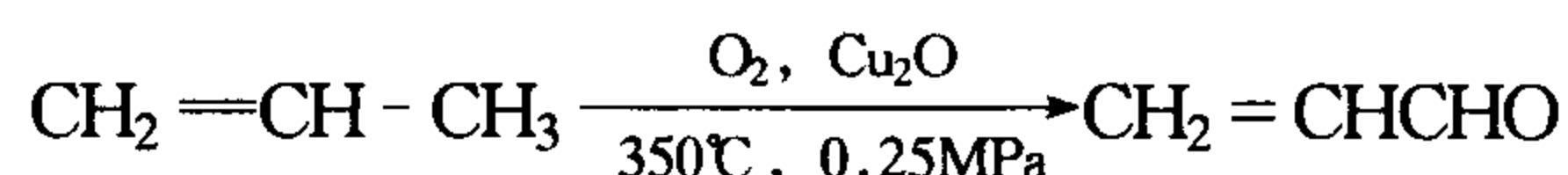
在硫酸汞-稀硫酸催化下，炔烃发生水合。首先生成烯醇，然后重排为羰基化合物，乙炔水合得乙醛，其它炔烃水合生成酮。如：





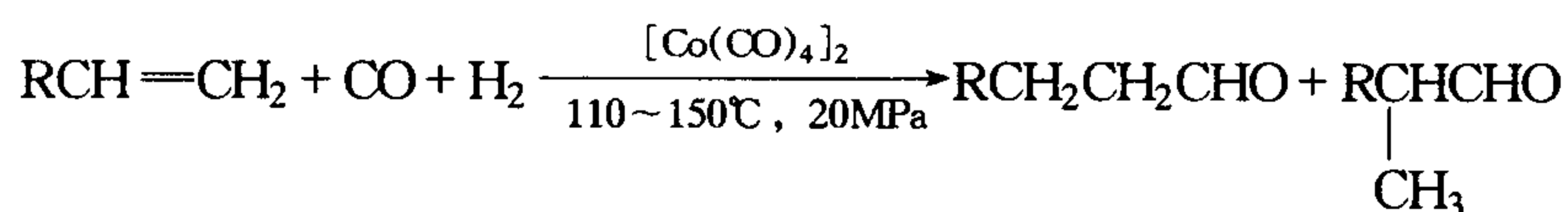
三、烯烃氧化

有些不饱和醛可用烯烃直接氧化制得。如：



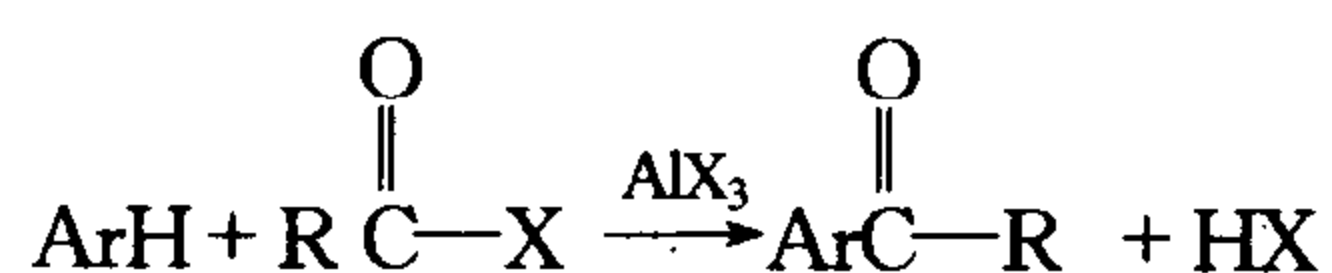
四、羰基合成

用八羰基二钴 $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ 做催化剂，可使CO和 H_2 加成到烯烃上，生成比原料烯烃多一个碳原子的醛，此法称为羰基合成。如：

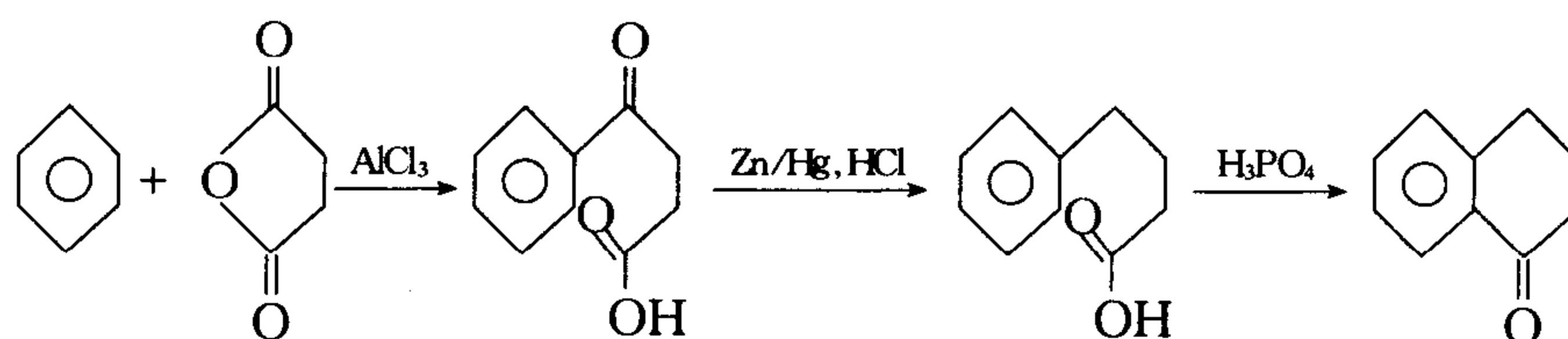


五、傅-克酰基化反应

傅-克酰基化反应是合成芳酮的重要方法；而分子内酰基化反应为

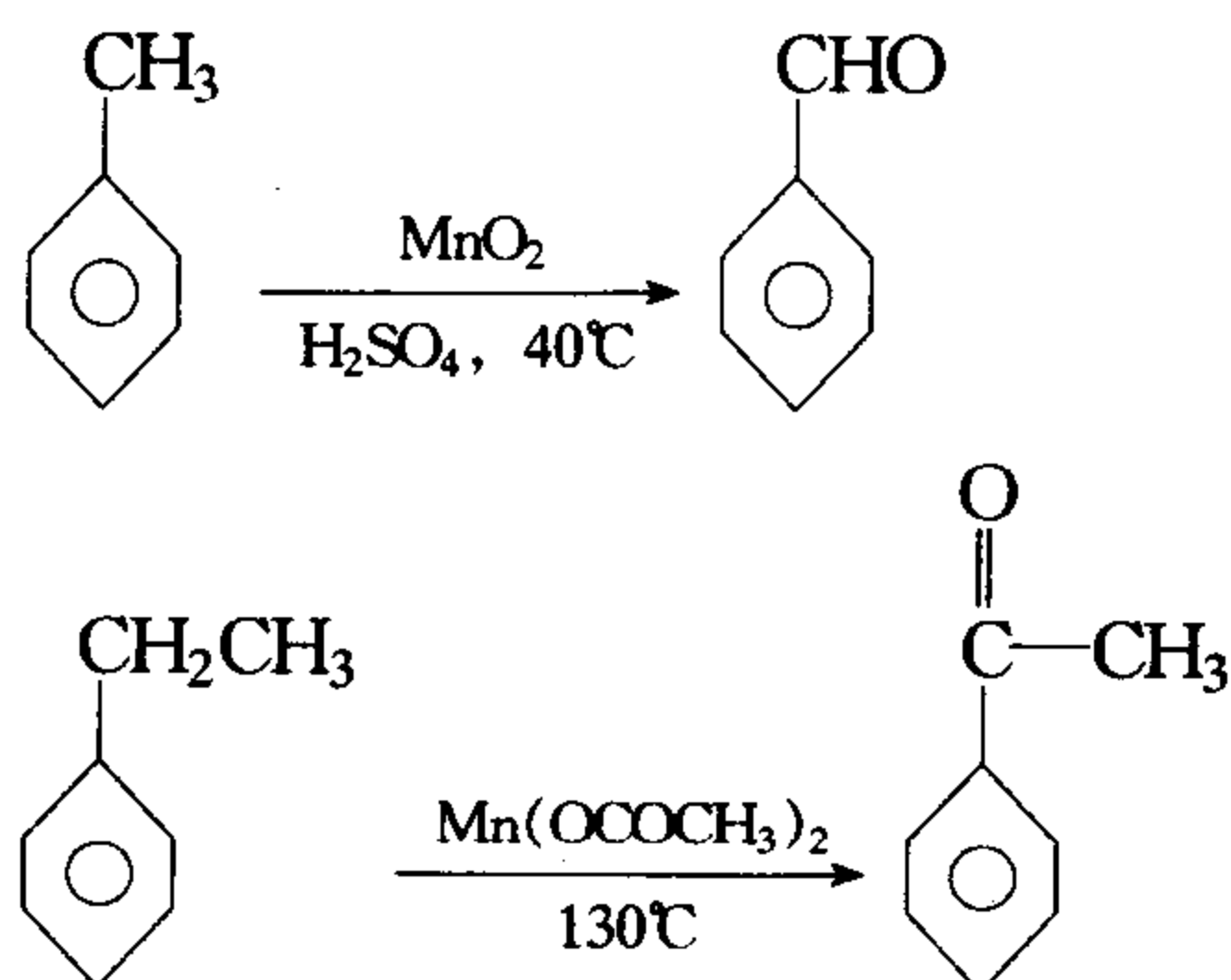


是合成环酮和多环化合物的重要方法。



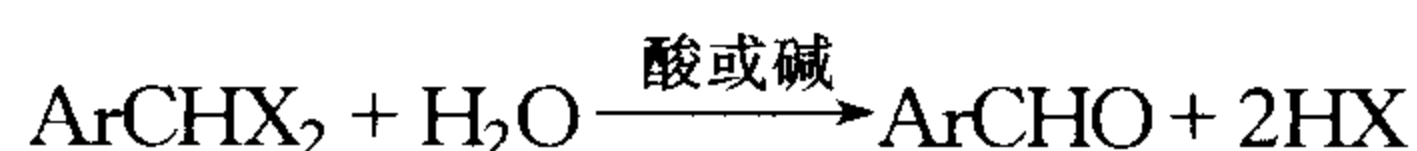
六、芳烃侧链氧化法

芳香醛、酮可通过对芳烃侧链的控制氧化制得。侧链为甲基氧化为醛，其他侧链(α 位碳上有两个氢)氧化为酮。如：



七、偕二卤代物水解法

偕二卤代物水解是制备芳醛的好方法。



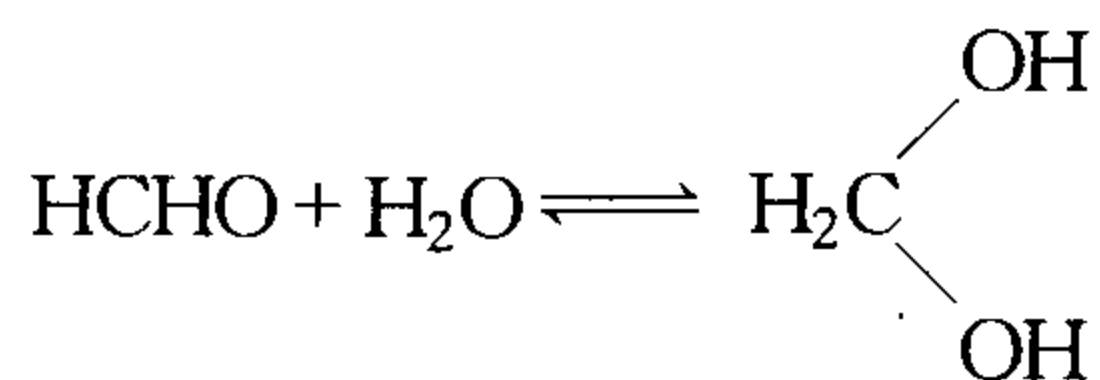
第五节 重要的醛、酮

一、甲醛

甲醛又名蚁醛，是无色、有刺激性气味的气体，沸点 -21°C 。它的水溶液(36%~40%)称为福尔马林，是一种常用的消毒剂和防腐剂，用来保护动物标本。

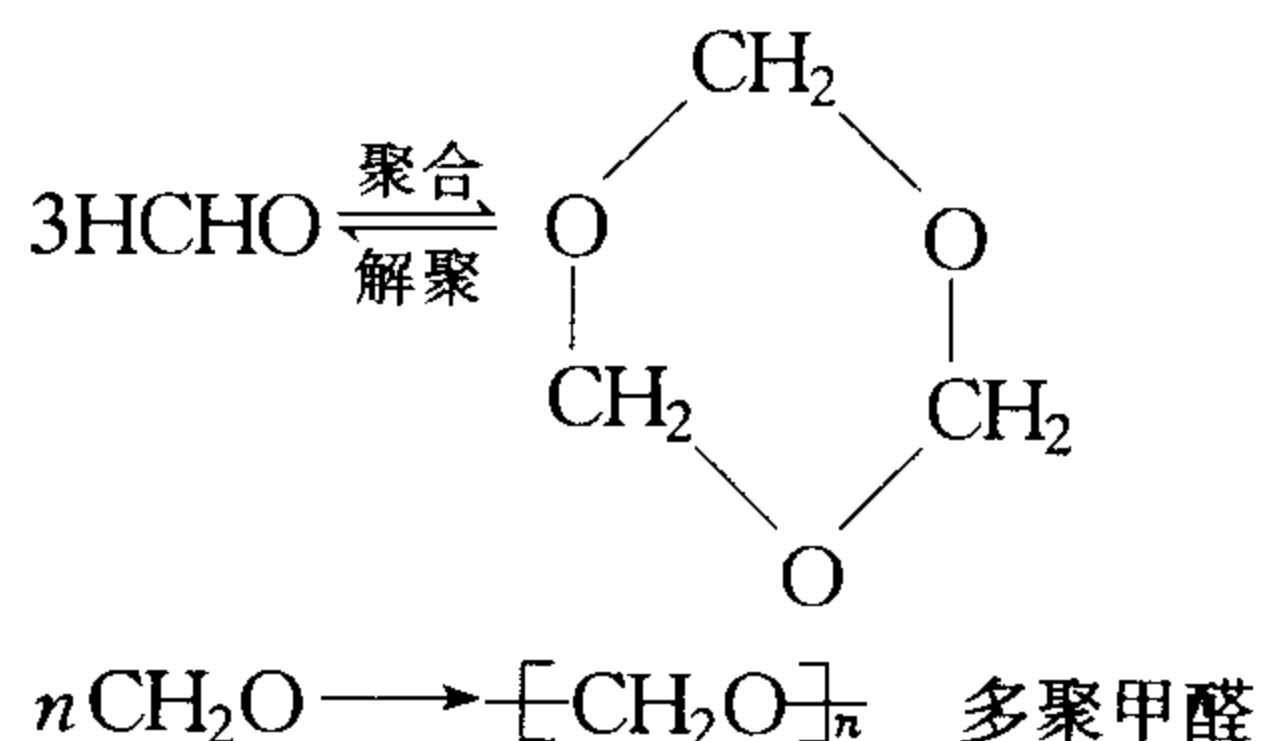
甲醛的羰基直接与两个氢原子相连，因此具有一些特殊的化学性质。

甲醛在水溶液中主要以水合形式存在。与水合物存在下列平衡。



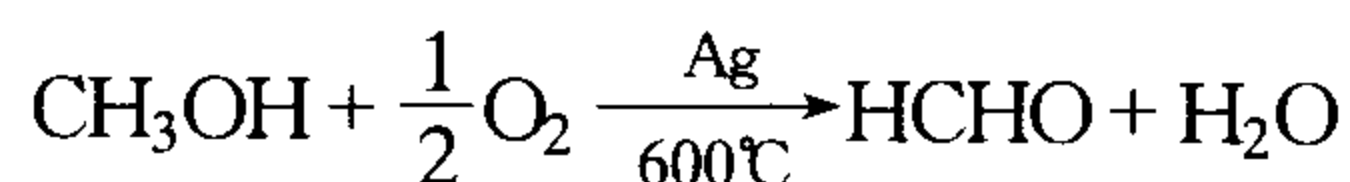
甲醛的还原性较强，易被氧化为甲酸，进一步氧化则生成 CO_2 和 H_2O 。

甲醛容易发生自身的羰基加成反应，生成聚合度不同的各类聚合物。例如，在常温下甲醛气体能自动聚合为三聚甲醛，多个甲醛可以聚合成线型高分子化合物多聚甲醛。如：



甲醛是重要的化工原料，用于制造酚醛、脲醛、聚甲醛等树脂及各种胶粘剂。甲醛还可用来生产季戊四醇、乌洛托品等药剂及染料。

工业上用甲醇空气氧化法制备甲醛。如：



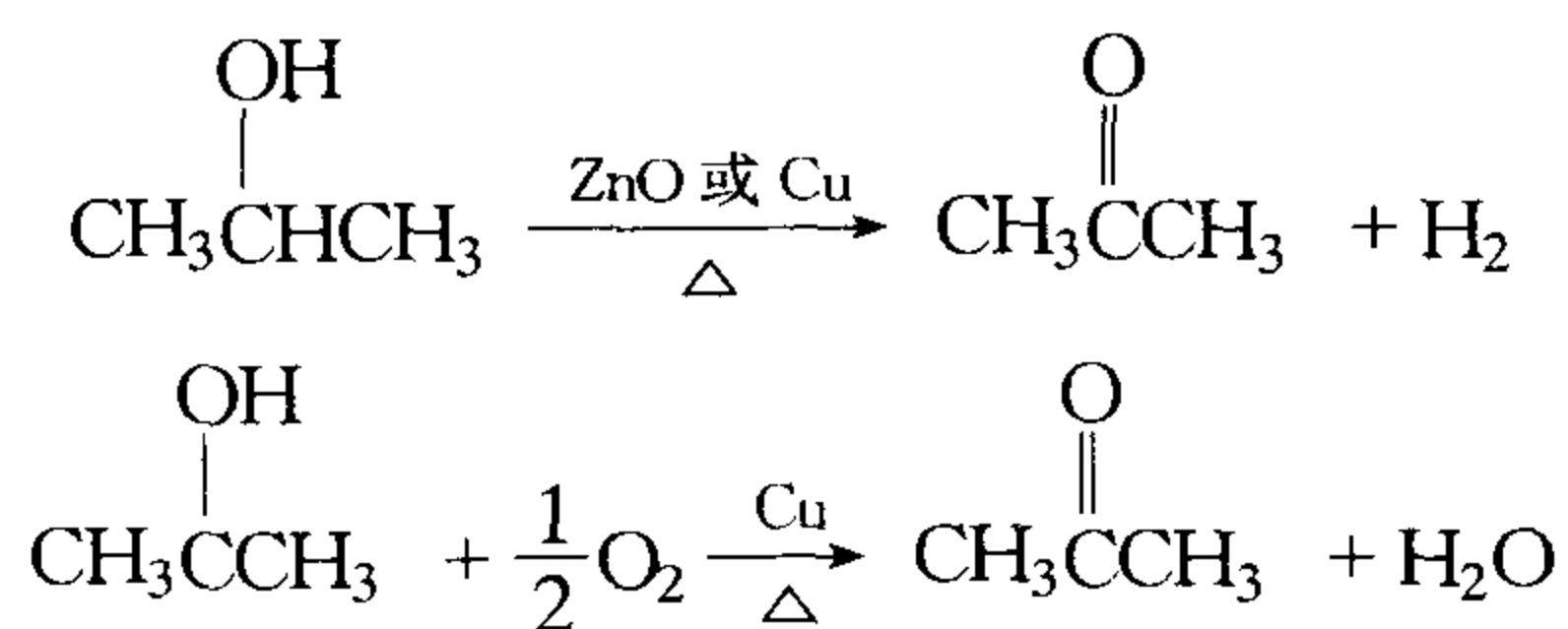
二、丙酮

丙酮是最简单的酮。丙酮无色、易燃、易挥发，沸点为 56°C ，能与水及多种有机溶剂互溶，是常用的溶剂和萃取剂。

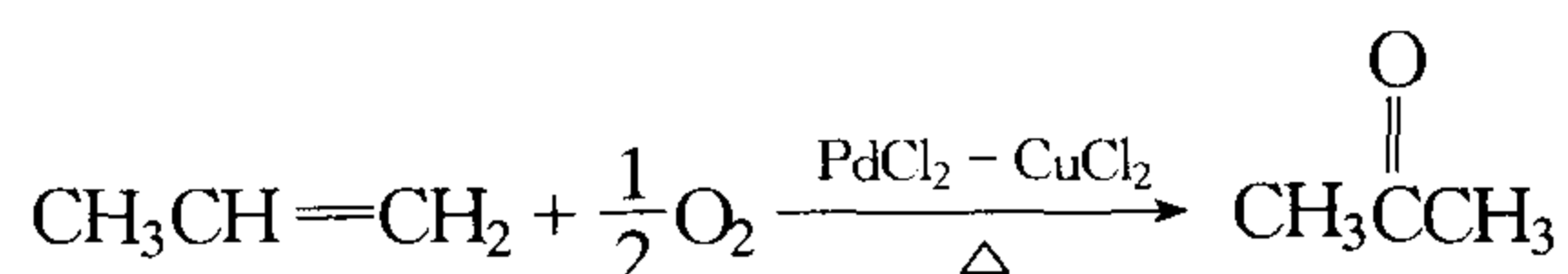
丙酮具有典型酮类的化学性质，是重要的化工原料。可用来制造环氧树脂、有机玻璃、人造纤维、油漆等化工产品。

丙酮的生产方法主要有三种：

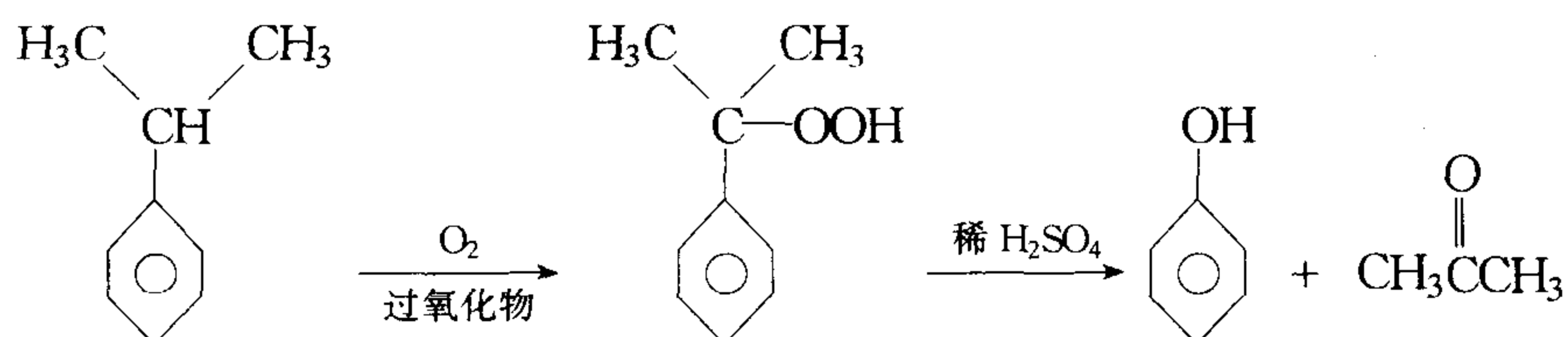
1. 异丙醇氧化法



2. 丙烯氧化法



3. 异丙苯氧化法

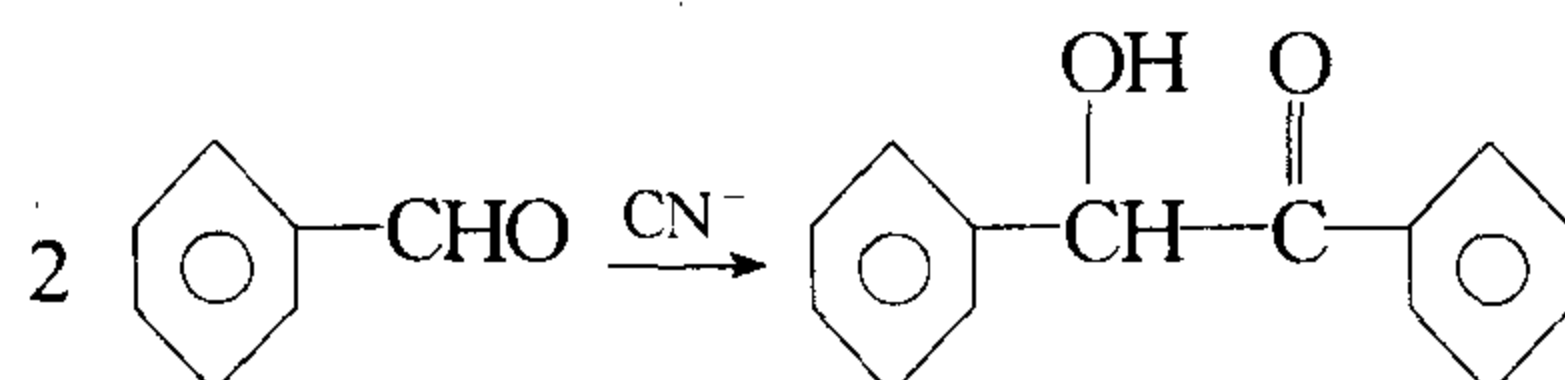


三、苯甲醛

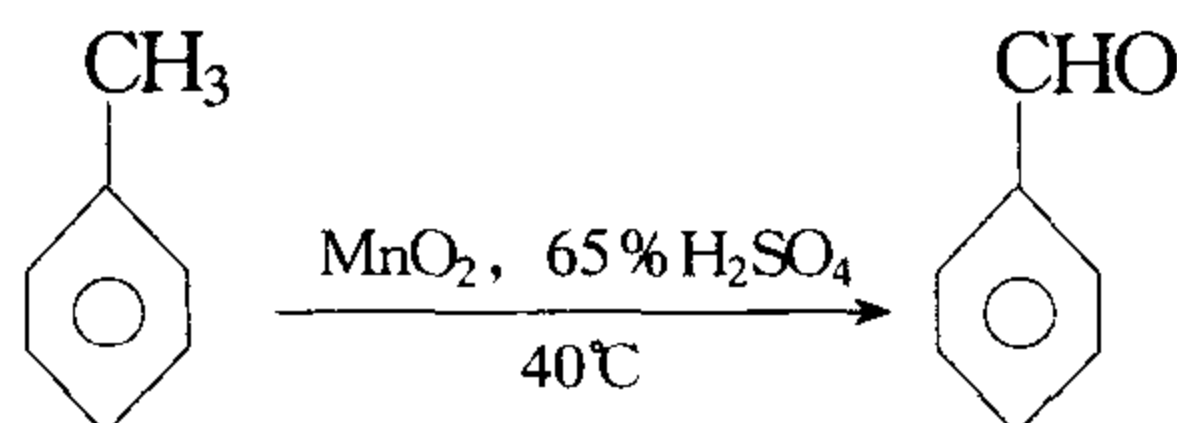
苯甲醛是最简单的芳醛，工业上叫苦杏仁油。为无色或淡黄色液体，具有苦杏仁的香味，沸点 178℃，微溶于水，易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。

苯甲醛在室温下能自动被空气氧化为苯甲酸。光对此反应有催化作用，苯甲醛有毒。苯甲醛是重要的有机化工原料，用于合成染料及其中间体，也用于制备肉桂酸等香料。

苯甲醛在氰离子作用下能发生安息香缩合生成二苯羟乙酮(安息香)。

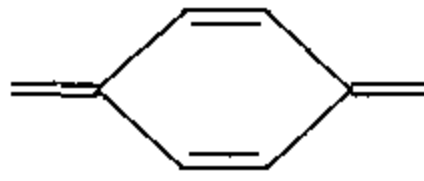
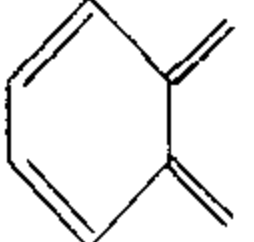


工业上主要用甲苯氧化法生产苯甲醛。如：



第六节 醌

一、醌的结构和命名

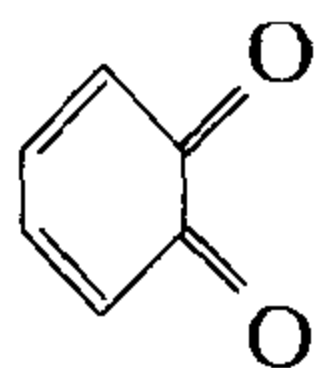
醌是一类特殊的环状不饱和二酮，分子中具有环己二烯二酮的结构单元  或 。具有醌型结构的化合物，通常都有颜色，一般对位醌呈黄色，邻位醌呈红色

或橙色。

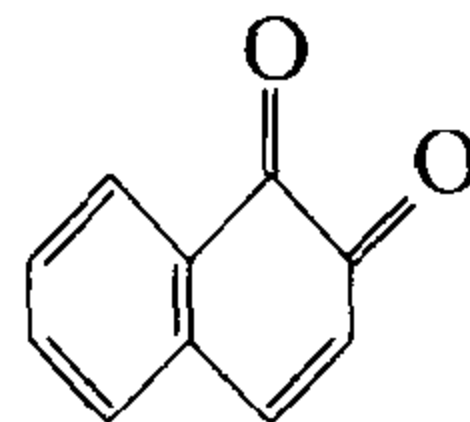
一般把醌作为芳香烃的衍生物来命名。如：



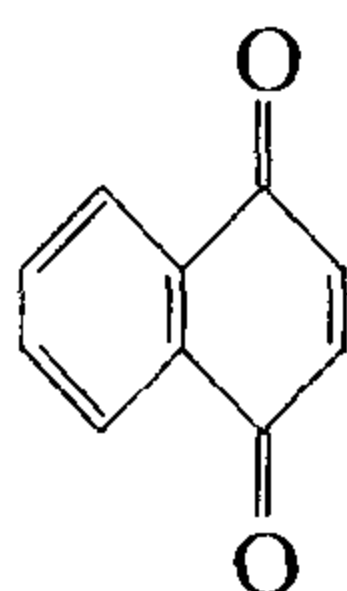
1, 4-苯醌
(对苯醌)



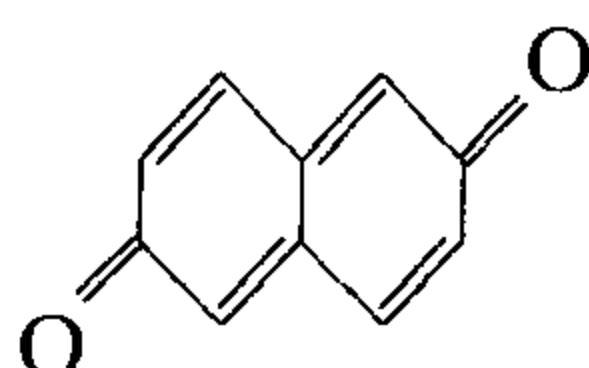
1, 2-苯醌
(邻苯醌)



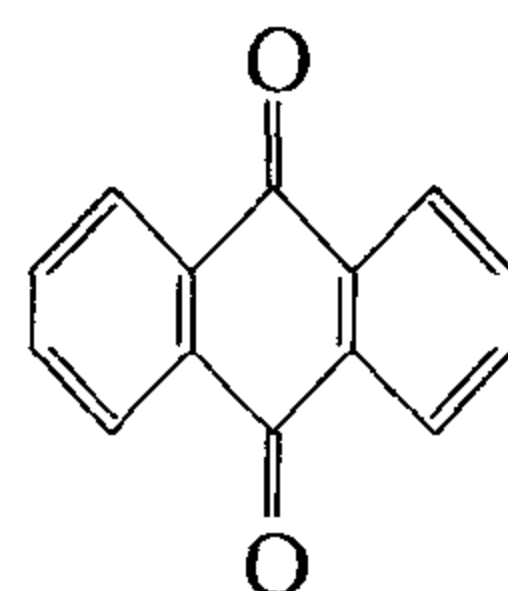
1, 2-萘醌
(β-萘醌)



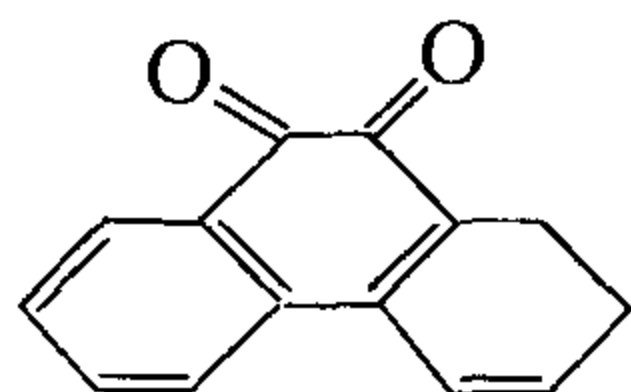
1, 4-萘醌
(α-萘醌)



2, 6-萘醌



9, 10-蒽醌



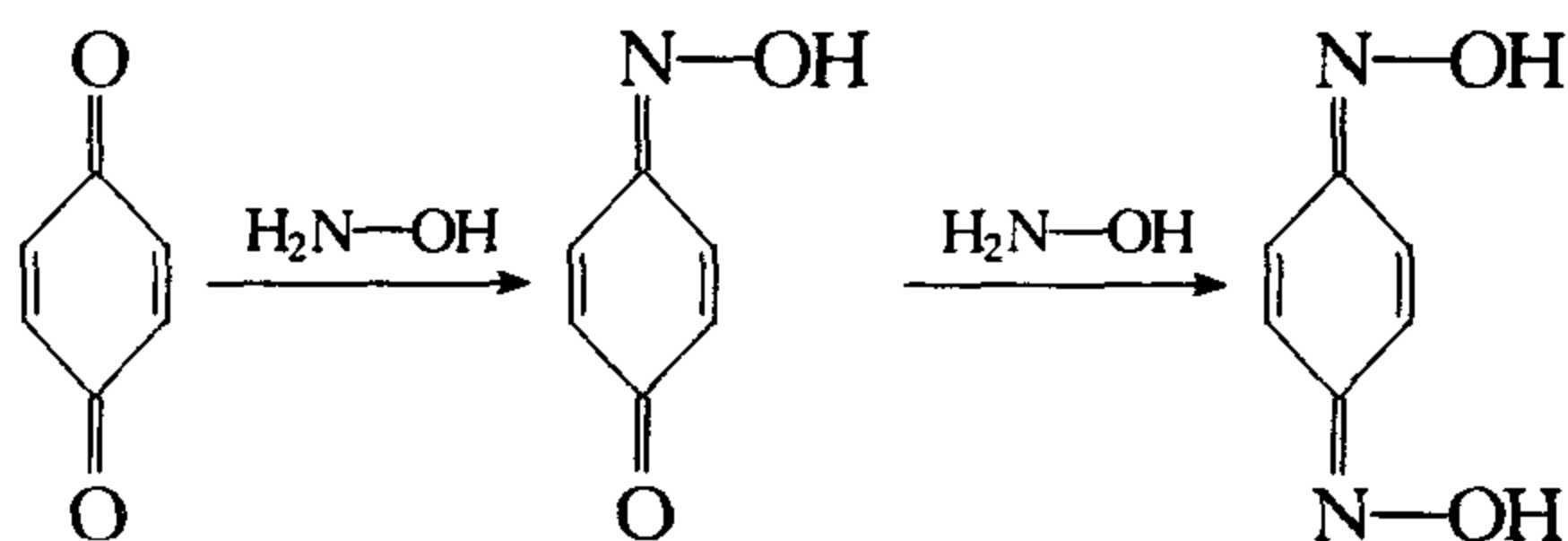
9, 10-菲醌

二、醌的化学性质

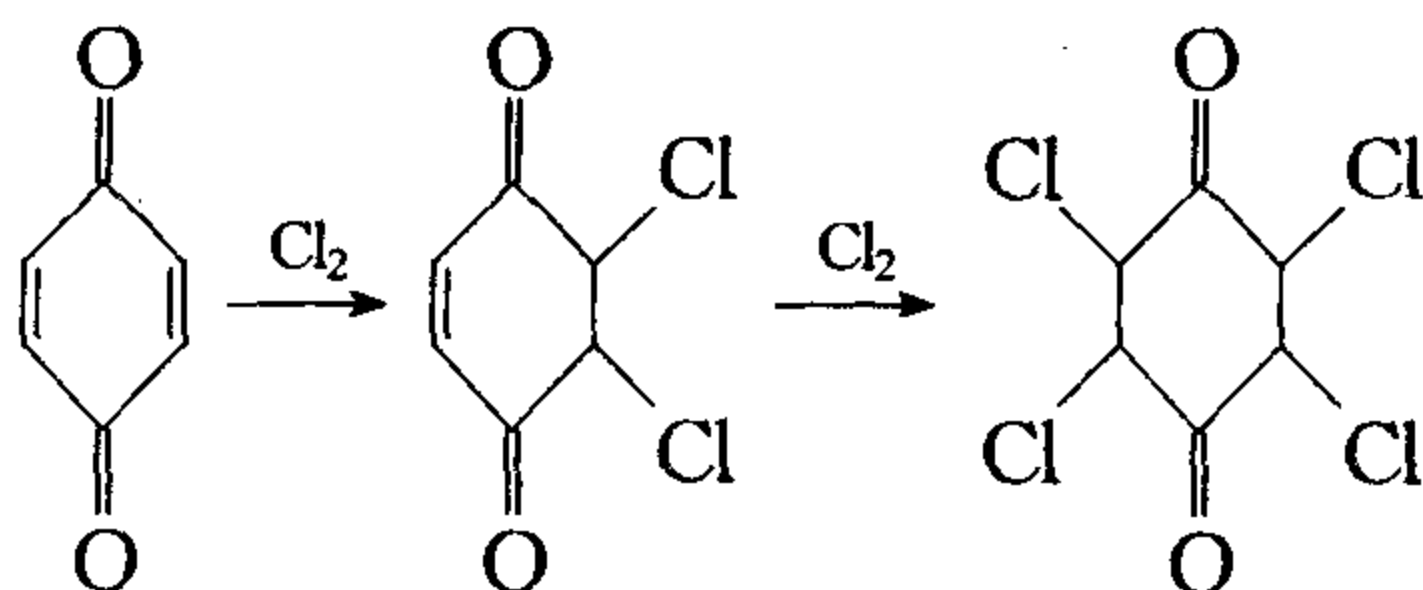
醌的结构使醌同时具有羰基、碳碳双键、共轭双键的化学性质。

1. 加成反应

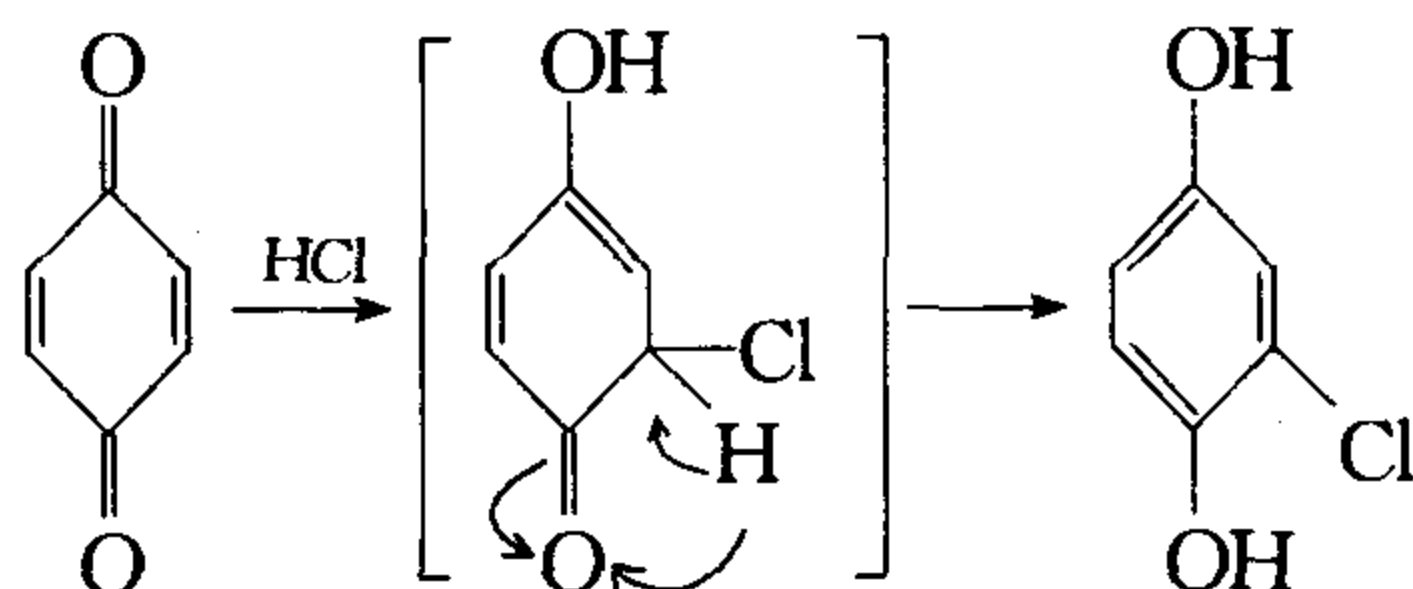
(1) 羰基加成。醌分子中的羰基可以与羟氨、氢氰酸等发生亲核加成反应。如：



(2) 烯键的加成。醌中的碳碳双键可以和卤素、卤化氢等亲电试剂加成。如：

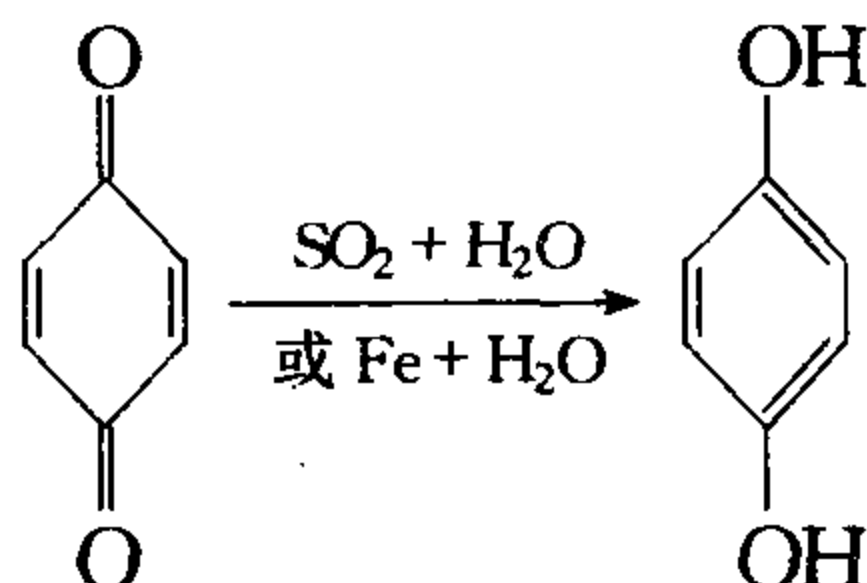


(3) 1, 4 加成。醌中的碳碳双键与碳氧双键形成共轭体系，所以可以和氢卤酸等发生 1, 4 加成反应。如：



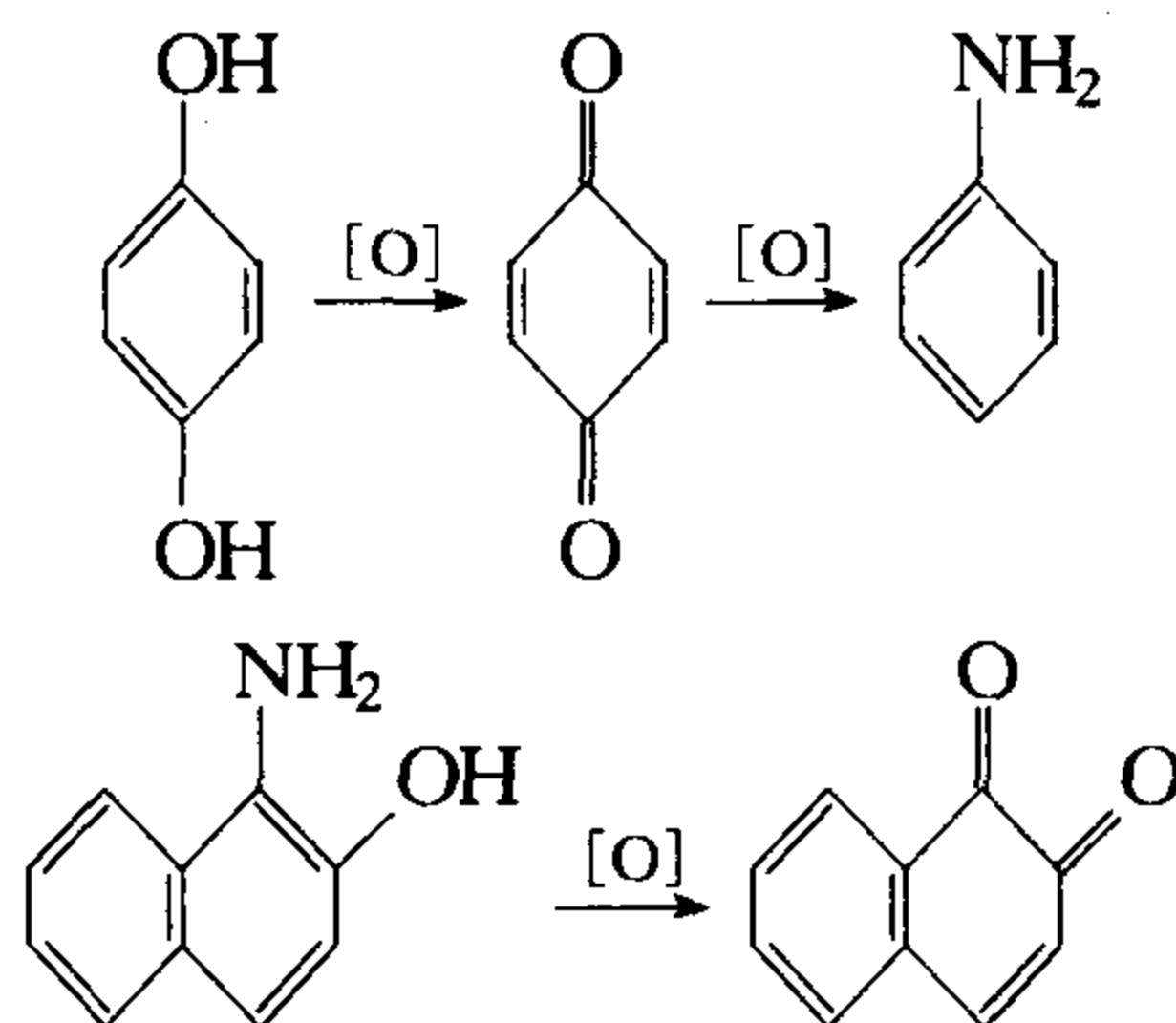
2. 还原反应

还原剂 H_2S 、 H_2SO_3 或铁粉在水中可以把醌还原。如：



三、醌的制备

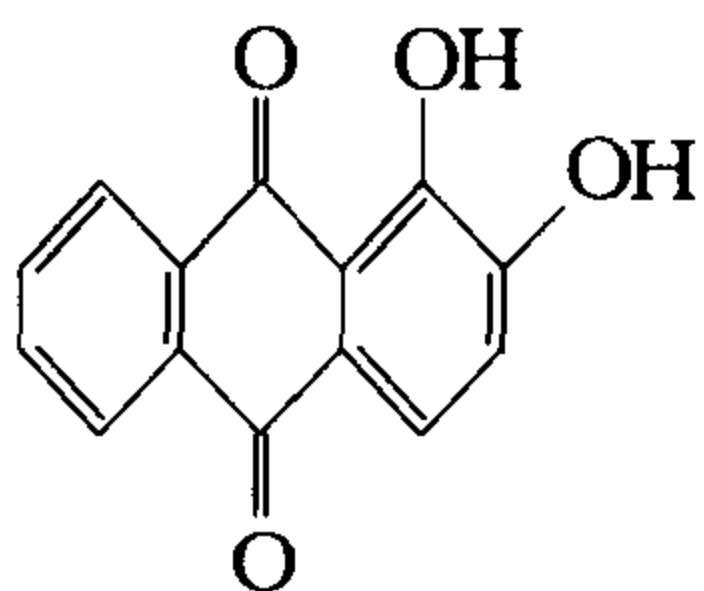
醌类物质可由相应的酚或芳香胺氧化制得。如：



四、重要的醌类化合物

1. 茜素

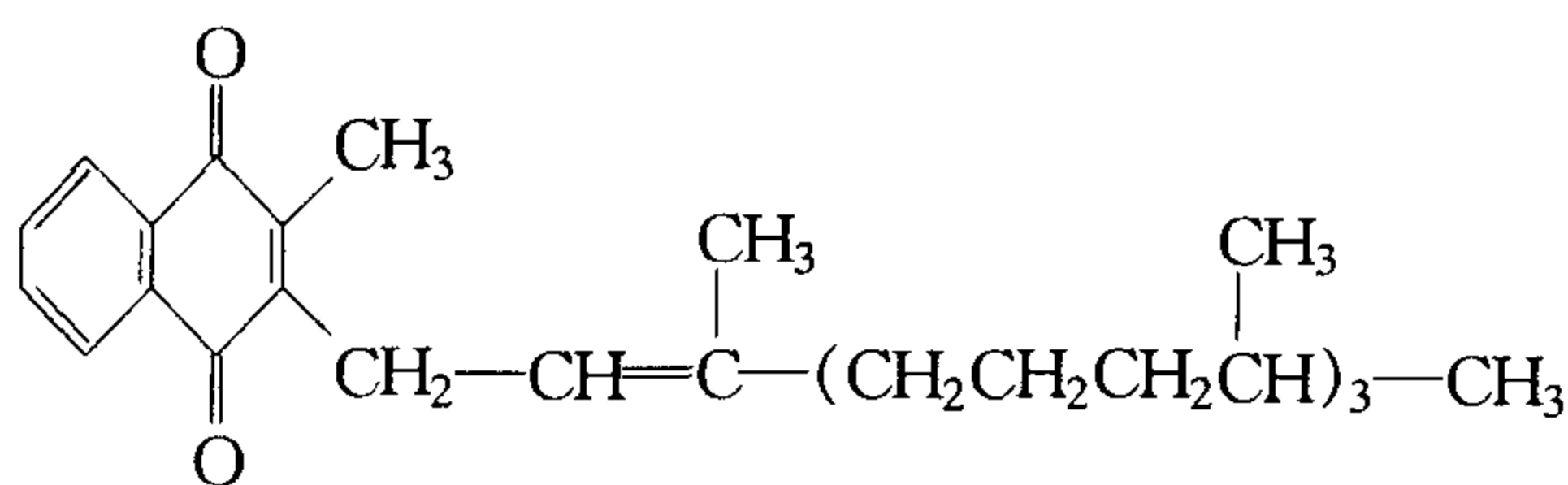
茜素是重要的天然染料之一。茜素是红色晶体，熔点为 289°C ，难溶于水，易溶于醇和醚。



茜素

2. 维生素 K_1

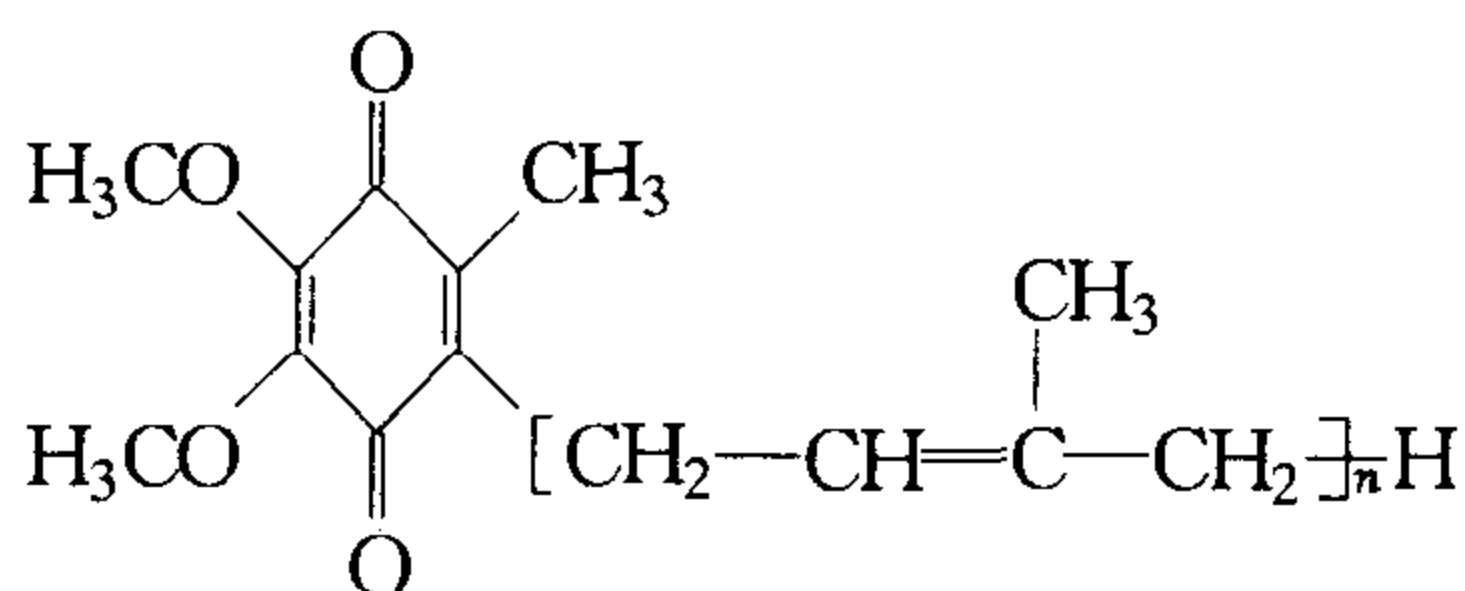
维生素 K_1 存在于绿叶蔬菜中，它具有促进凝血酶原生成的作用，是人和动物不可缺少的维生素。



维生素 K₁

3. 辅酶 Q

辅酶 Q 是苯醌的衍生物，是生物体内氧化还原反应过程中极为重要的物质。它通过如苯醌与氢醌间的氧化还原过程在生物体内转移电子。



辅酶 Q

本章小结

1. 醛、酮的官能团及结构特点

醛： $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ 羰基较活泼

酮： $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ 羰基较不活泼

2. 醛、酮主要化学性质

(1) 羰基的亲核加成。

亲核试剂：氰氢酸、格氏试剂、亚硫酸氢钠、醇、氨及其衍生物。

Witting 试剂。

(2) α -H 的反应。

① 卤代和卤仿反应。

② 缩合反应。

羟醛缩合，羟酮缩合，交叉羟醛缩合， α ， β -不饱和醛(酮)缩合。

(3) 氧化反应。

氧化剂：Tollens 试剂、菲林试剂。

(4) 还原反应。

还原剂：Ni/H₂，金属氢化物(LiAlH₄，NaBH₄)，Zn-Hg + HCl。

(5) 歧化反应。


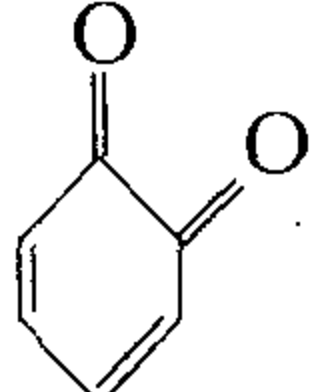
限于无 α -H 的醛。

3. 醛、酮的制备

- (1) 醇的氧化法。
- (2) 炔烃水合法。
- (3) 烯烃氧化法。
- (4) 羰基合成。
- (5) 傅-克酰基化法。
- (6) 芳烃侧链氧化法。
- (7) 偕二卤代物水解法。

4. 醌

- (1) 官能团及结构特点:

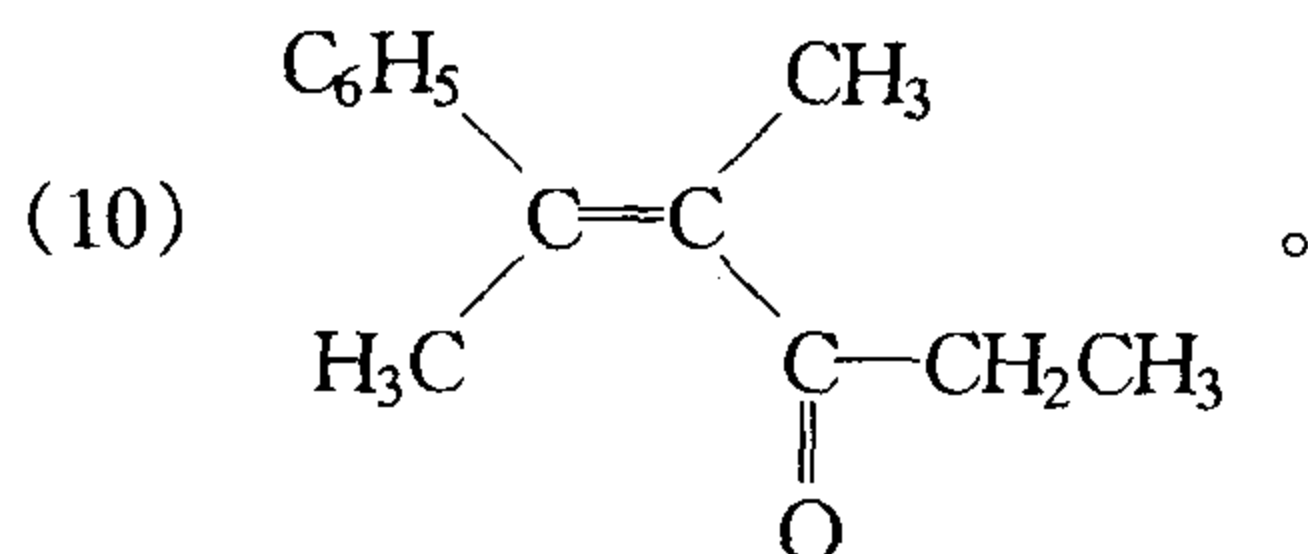
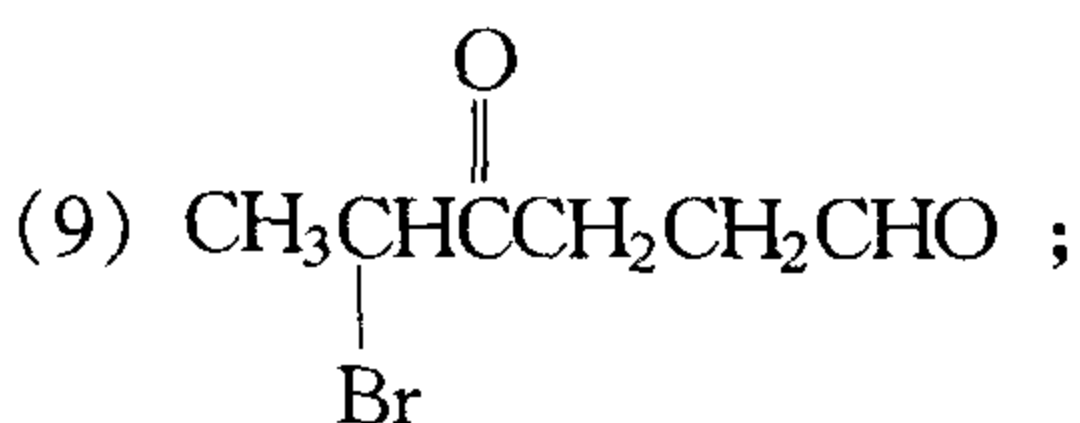
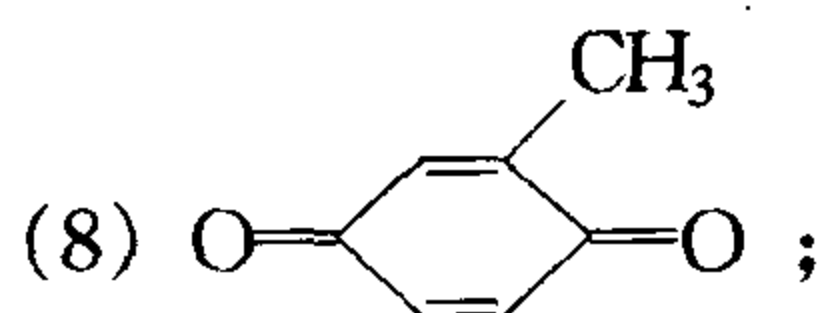
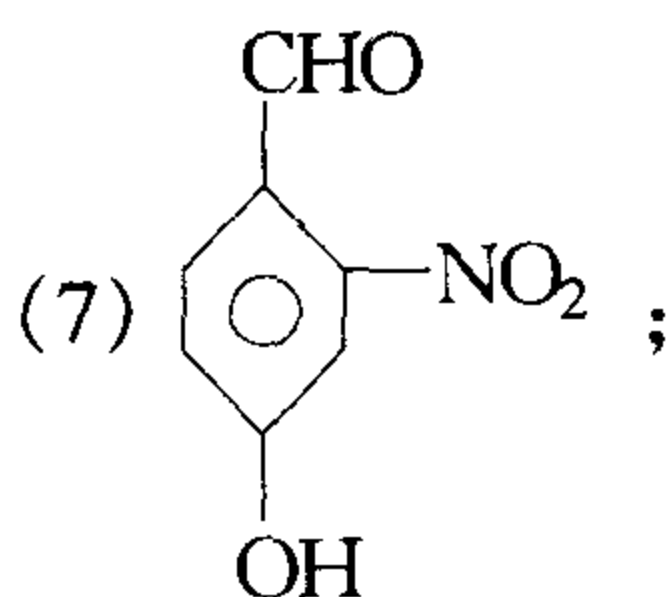
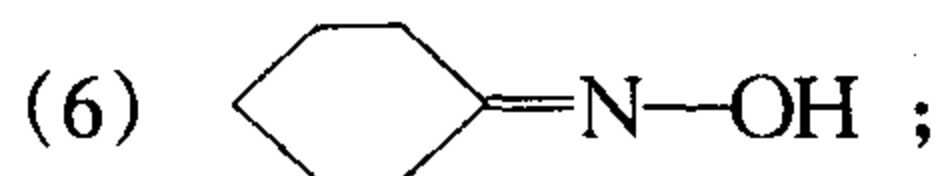
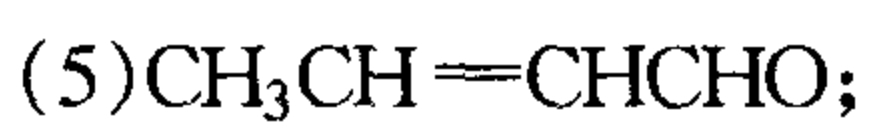
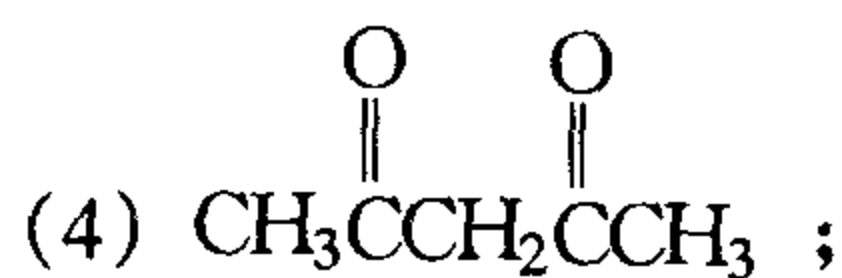
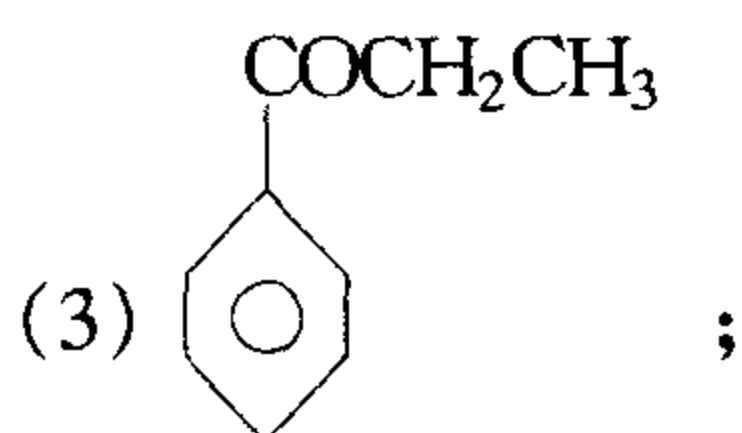
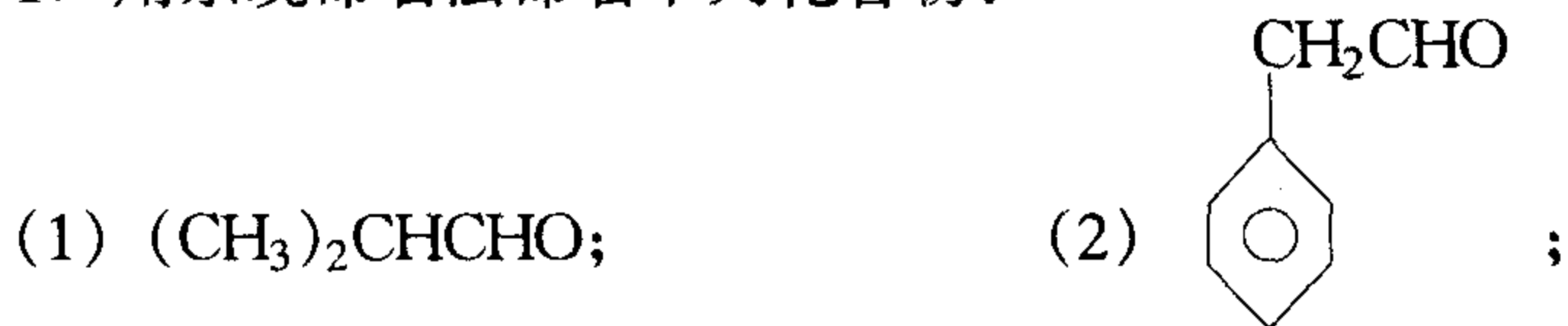
环状不饱和二酮  或  。

- (2) 化学性质:

- ①加成反应: a. 羰基加成; b. 烯键的加成; c. 1, 4 加成。
- ②还原反应: 还原剂 H_2S 、 H_2SO_3 或 Fe 粉等。
- (3) 醌的制备: 由相应的酚或芳胺氧化而成。

习 题

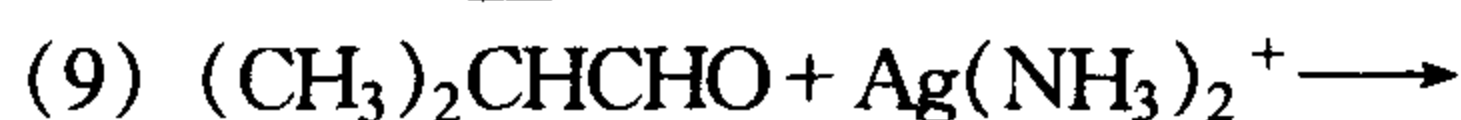
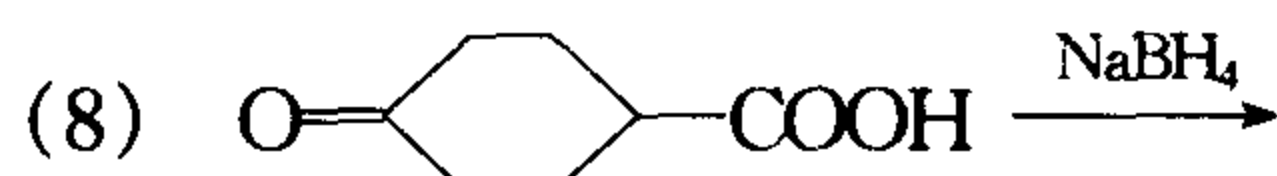
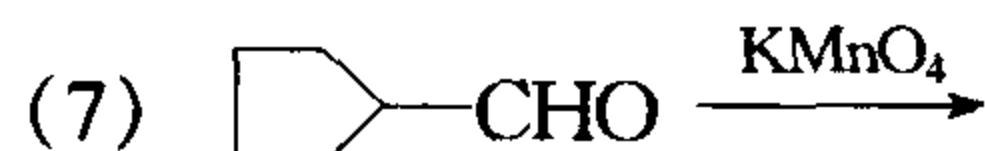
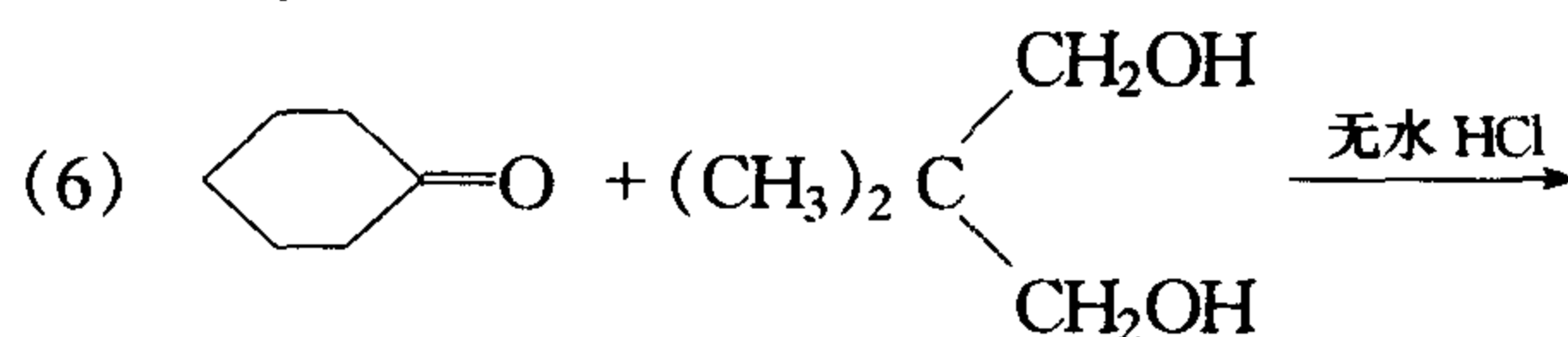
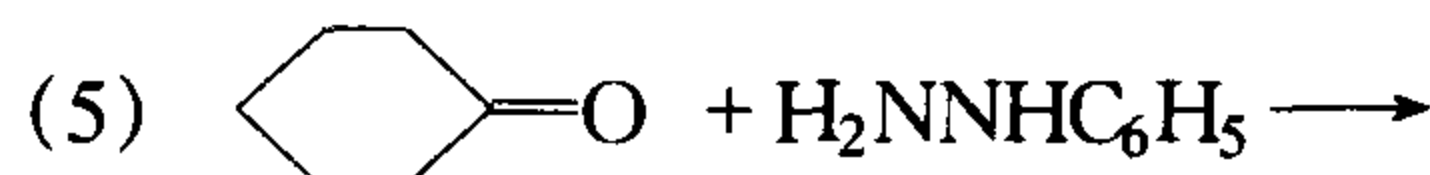
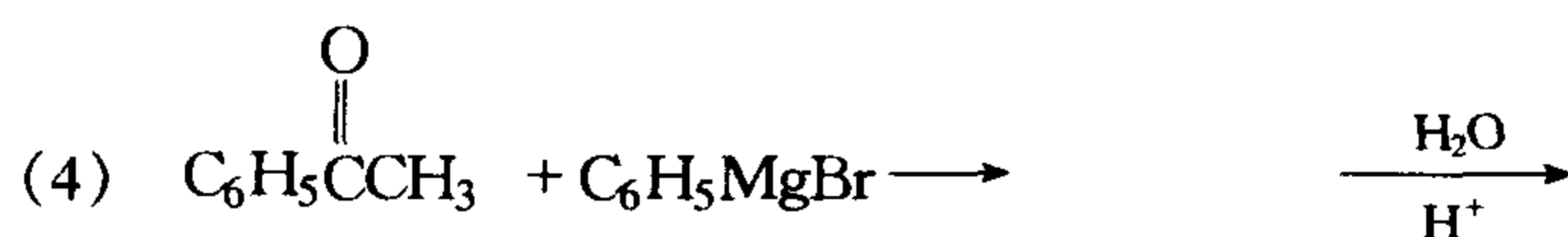
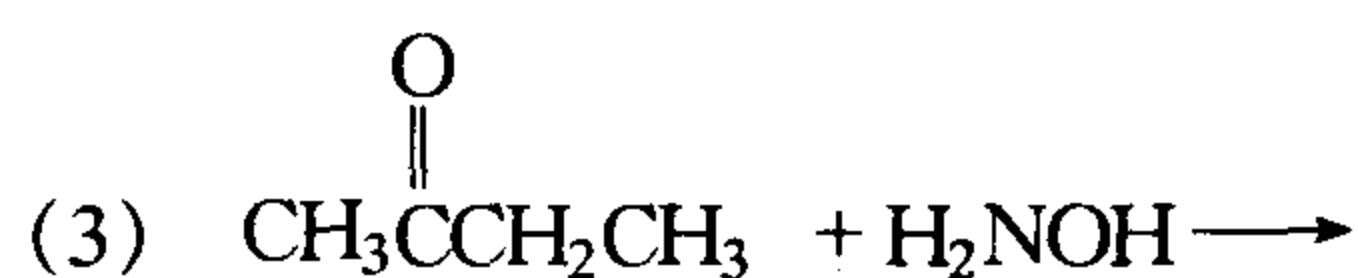
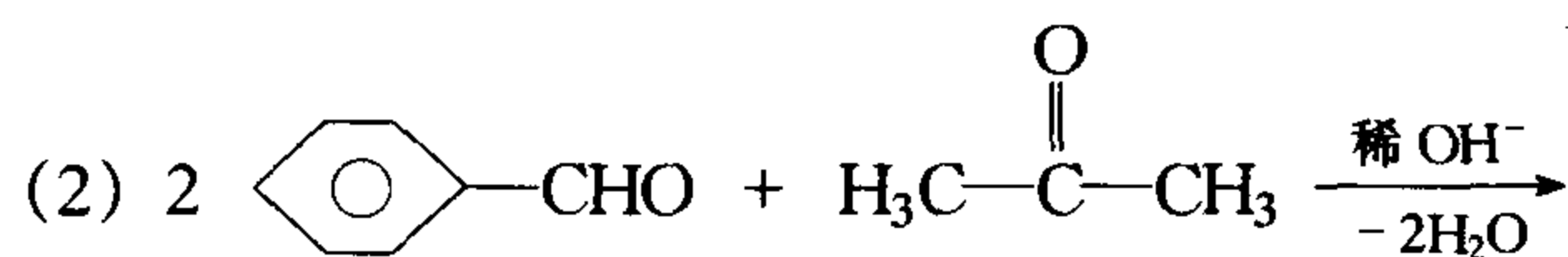
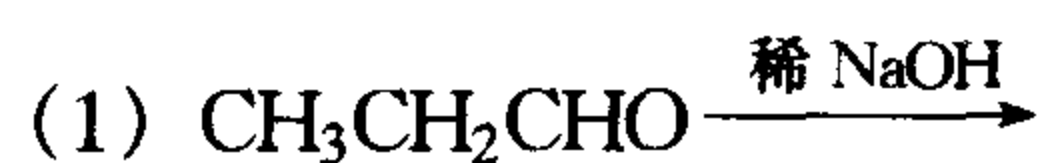
1. 用系统命名法命名下列化合物:



2. 写出下列化合物的结构式:

- (1) 甲乙酮; (2) β -溴代丙醛;
- (3) 1, 3-环己二酮; (4) 3-戊酮醛;
- (5) 1, 1, 1-三氯代-3-戊酮; (6) 甲醛苯腙;
- (7) 异丙基仲丁酮; (8) (s)-2-甲基-5-溴-6-庚烯-3-酮;
- (9) 1, 2-二羟基-9, 10-蒽醌(茜素)。

3. 完成下列反应式:



4. 下列化合物哪一个可与 NaHSO_3 发生反应? 如发生反应, 哪一个较快?

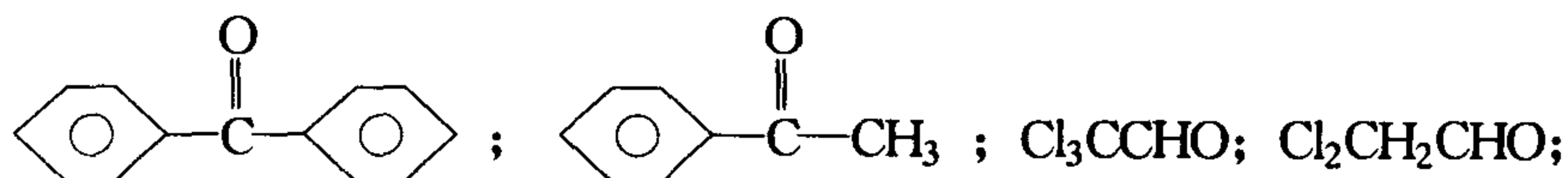
- (1) 苯丁酮; (2) 环戊酮; (3) 丙醛; (4) 二苯酮。

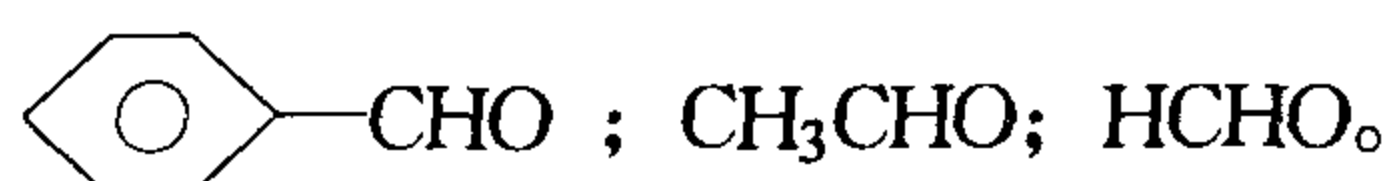
5. 试设计一个简便的方法, 帮助某工厂分析其排出的废水中是否含有醛类, 是否含有甲醛? 并说明理由, 写出反应式。

6. 用化学方法区别下列各组化合物:

- (1) 丙醛、丙酮、丙醇和异丙醇;
- (2) 戊醛、 α -戊酮和环戊酮;
- (3) 甲醛、乙醛、丙酮;
- (4) 2-戊酮, 3-戊酮。

7. 按照 HCN 对羰基亲核加成的反应活性大小排列下列化合物。





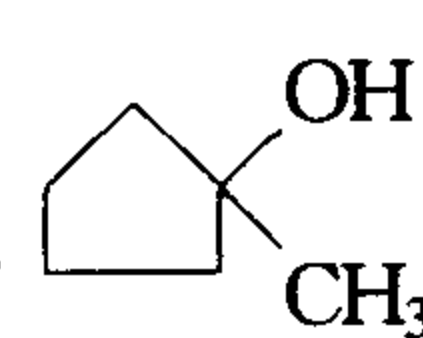
8. 由指定的原料及必要的试剂合成下列化合物:

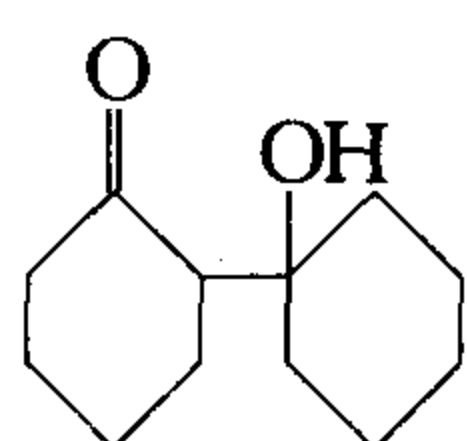
(1) 由丙烯合成 CH₃CH₂CH₂CH₂OH;

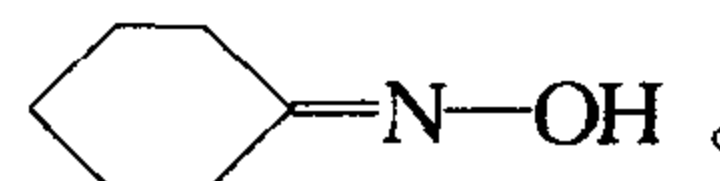
(2) 由相应的羰基化合物和格氏试剂合成 2-丁醇(2 条路线);

(3) 由苯及甲苯合成 2-苯基乙醇;

(4) 由正丁醇合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$;

(5) 由相应的羰基化合物和格氏试剂合成  和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$;

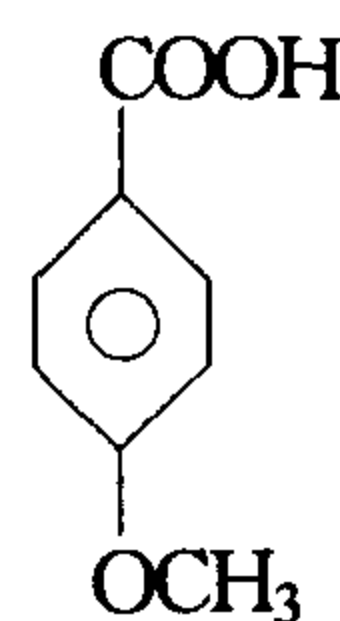
(6) 由羟醛(酮)缩合反应合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CHO}$ 和  ;

(7) 由相应的羰基化合物合成  。

9. 某化合物分子式为 C₆H₁₂O, 能与羟氨生成肟, 但不能发生银镜反应, 该化合物在 Pt 的催化下加氢得到一种醇, 此醇经脱水、溴氧化并在锌粉作用下水解, 得到两种产物, 其中一种能起银镜反应, 但不能发生碘仿反应, 另一种能发生碘仿反应, 但不发生银镜反应, 试写出该化合物的结构式及有关反应式。

10. 有一个化合物 I (C₈H₁₄O), I 可以使溴褪色, 可以和苯肼发生反应, I 用 KMnO₄ 氧化后得到一分子丙酮及另一化合物 II, II 具有酸性, 与次碘酸钠反应生成碘仿和一分子酸 HOOCCH₂CH₂COOH, 写出 I 可能的几个结构式及相关反应。

11. 化合物 A 的分子式为 C₉H₁₀O₂, 能溶于 NaOH 溶液, 既可与羟氨、氨基脲等反应, 也能与 FeCl₃ 发生显色反应, 但不与土伦试剂反应, A 由 LiAlH₄ 还原成 B, 分子式为 C₉H₁₂O₂, A 与 B 均能起卤仿反应, 将 A 用 Zn - Hg 齐还原后可以生成 C, 分子式为 C₉H₁₂O, C 与 NaOH 作用, 然后与碘甲烷煮沸得化合物 D, 分子式为 C₁₀H₁₄O, D 用 KMnO₄

氧化后得  (对甲氧基苯甲酸), 写出 A、B、C、D 的结构式及有关反应。

第九章 羧酸及其衍生物

羧酸及其衍生物如酯、酰胺等广泛存在于自然界。许多羧酸是生物代谢中的重要物质。羧酸及其衍生物也是有机合成中的重要原料。

第一节 羧酸的结构、分类和命名

一、羧酸的结构

羧酸是含有羧基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$)的含氧有机化合物,它的官能团是羧基。羧酸可以看做是烃分子中的氢被羧基(—COOH)取代而成的化合物。它的通式为 RCOOH 。

从形式上看,羧基是由羰基和羟基组成的,似乎应表现出羰基和羟基的性质,但实际并不如此。由于羧酸分子中,羧基碳原子以 sp^2 杂化轨道与羟基和两个氧原子形成 3 个同处于一个平面上的键角为 120° 的 σ 键,剩余的一个 p 电子与羧基中 C=O 上的氧原子形成 π 键。而羧基中 —OH 部分的氧有一对孤电子,可与 π 键形成 $p-\pi$ 共轭,从而使羟基氧上电子密度降低,而羰基碳上电子密度增高。结果使羧酸中羧基对亲核试剂的活性降低,不能与 HCN 、 $\text{H}_2\text{N—OH}$ 等进行亲核加成。因此,不能把羧酸的性质简单看作是羰基化合物与醇的性质的加合,必须把它作为一类新的有机物来讨论。

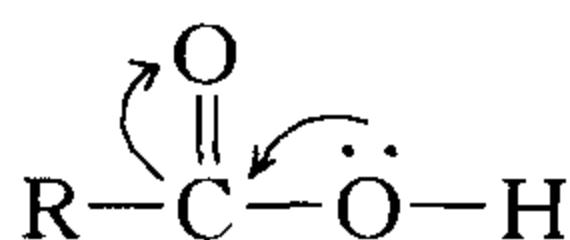


图 9-1 羧基的 $p-\pi$ 共轭

二、羧酸的分类

羧酸的种类繁多。按照与羧基所连的烃基不同,羧酸可分为脂肪族羧酸和芳香族羧酸。脂肪族羧酸又可分为饱和羧酸、不饱和羧酸和脂环羧酸。按照分子中所含羧基的数目可分为一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。按羧酸分子中烃基上的氢被其它基团取代后产物的类型,可分为羧基酸、羟基酸和氨基酸等。

三、羧酸的命名

1. 俗名

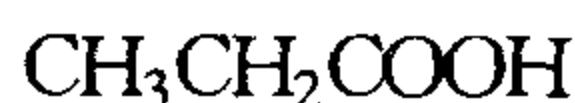
许多羧酸首先是从天然产物中得到的,因此常根据其来源命名。如甲酸最初是由蒸馏蚂蚁而得到的,故俗称蚁酸。乙酸存在于食醋中,所以也叫醋酸。其他例子还有如草酸、

苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、乳酸和肉桂酸等。高级一元羧酸是由脂肪中得到的，因此开链的一元酸又叫脂肪酸。

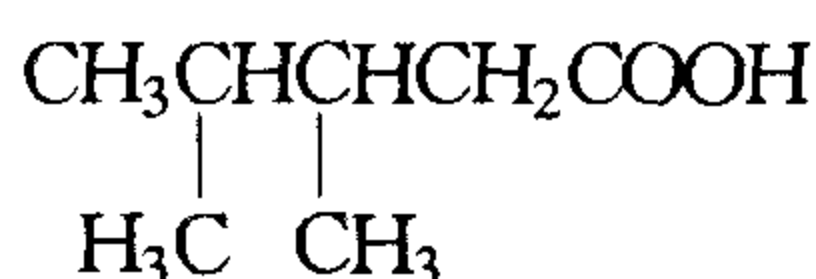
2. 系统命名法

脂肪酸的系统命名法选择含羧基的最长碳链作主链，编号由羧基的碳原子开始，用阿拉伯数字标明取代基的位次，并将取代基的位次、数目、名称写于酸的名称之前。对于不饱和酸，则主链应选取含有不饱和键和羧基的最长链为主链，并标明不饱和键的位次，称为某烯酸、某炔酸等。位次也可从羧基相邻的碳原子开始，用 α 、 β 、 γ 等希腊字母表示。命名脂肪族多元羧酸时，则选择含两个羧基的最长碳链为主链，称为某二酸。

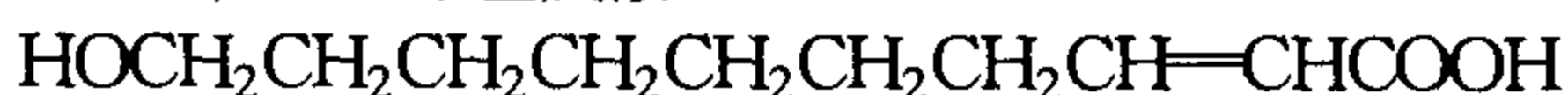
芳香族羧酸命名分为两类：一类是羧基连在芳环上；另一类是羧基连在侧链上。前者以苯甲酸为母体，环上其它基团作取代基。后者以脂肪酸为母体，芳基作为取代基来命名。如：



丙酸



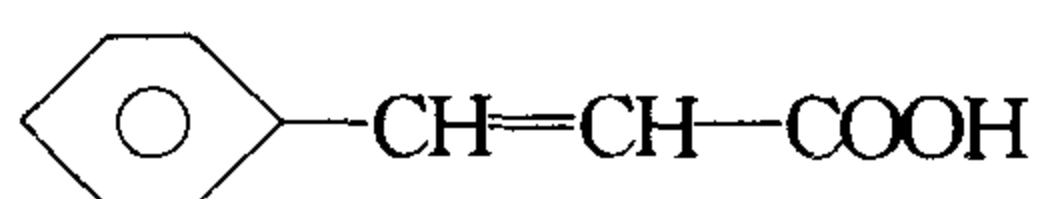
3, 4-二甲基戊酸



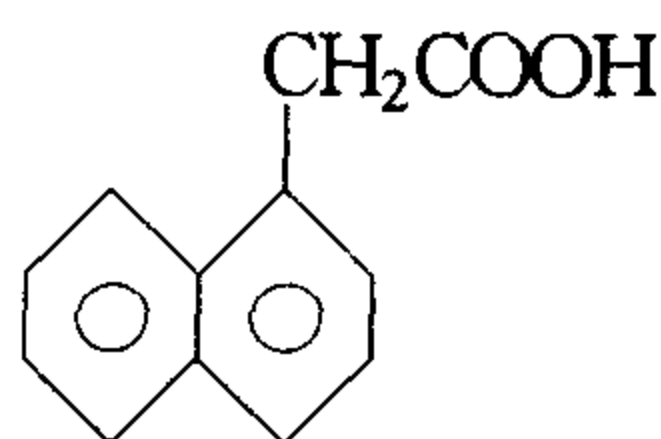
10-羟基-2-癸烯酸
(蜂王酸)



丁烯二酸



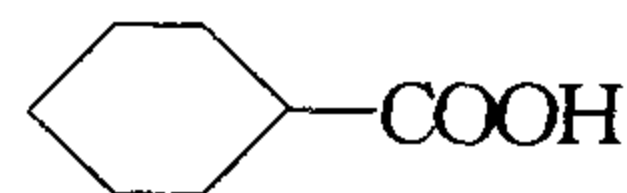
3-苯丙烯酸
(肉桂酸)



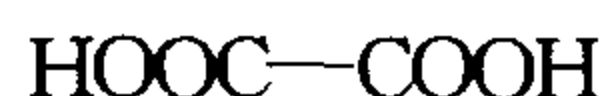
α -萘乙酸



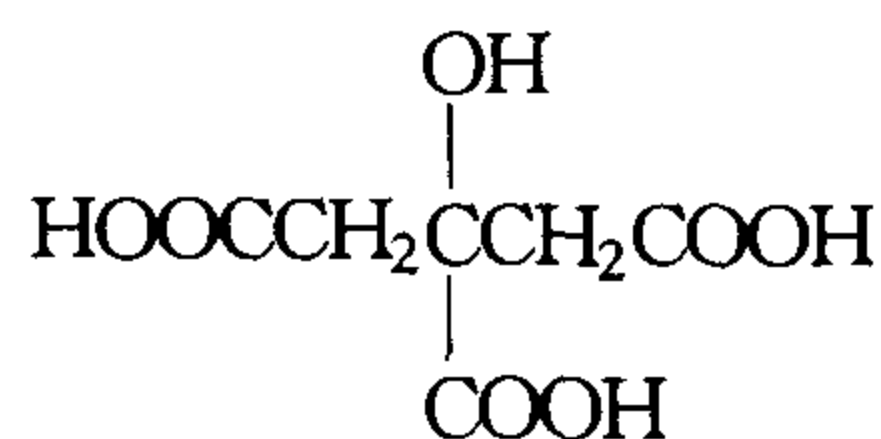
丁酸



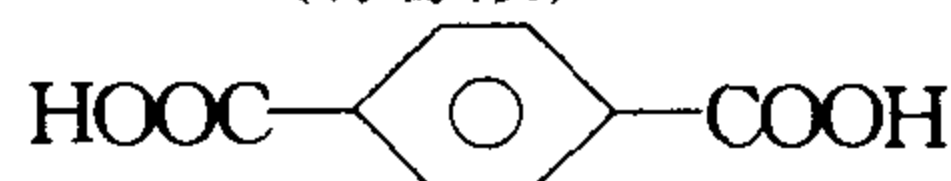
环己烷羧酸



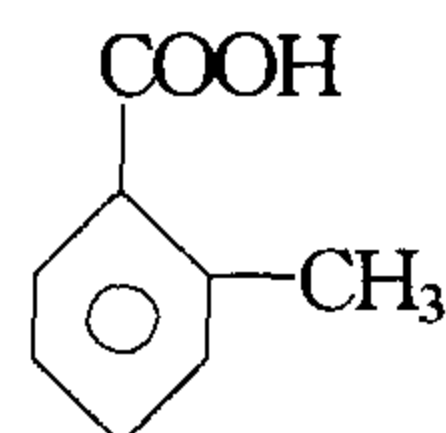
乙二酸
(草酸)



3-羟基-3-羧基戊二酸
(柠檬酸)



1, 4-苯二甲酸
对苯二甲酸



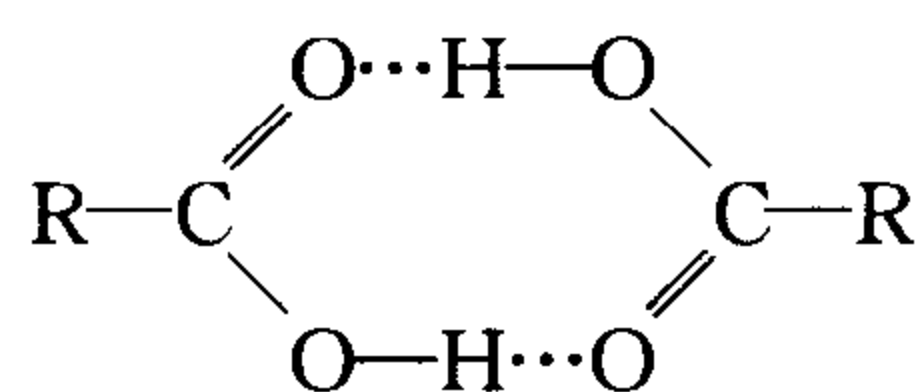
邻甲苯甲酸

第二节 羧酸的物理性质

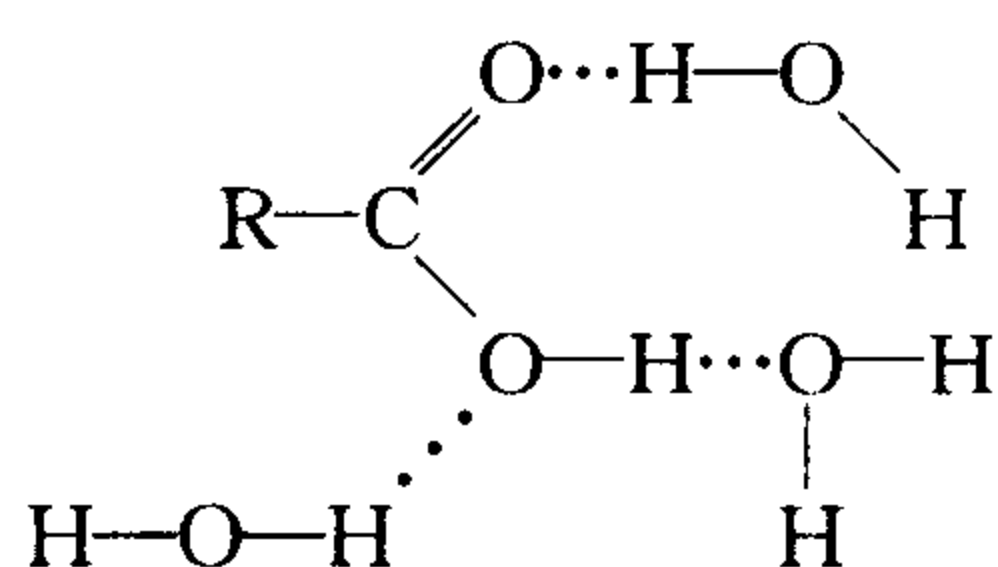
常温下，直链的饱和脂肪酸中，甲酸、乙酸、丙酸是具有酸味的刺激性液体。丁酸、戊酸、己酸为有酸臭味的油状液体。含 10 个碳以上的高级脂肪酸为无臭的蜡状固体。脂肪族二元羧酸和芳香酸都是结晶固体。

羧酸中的羧基与水分子之间可形成较强的氢键，因此低级羧酸如甲酸、乙酸、丙酸能与水互溶，但随着相对分子质量的增大，憎水的烃基越来越大，在水中的溶解度迅速减小。高级脂肪酸都不溶于水而溶于有机溶剂。

羧酸分子间也能形式氢键。由于这种氢键比醇分子间的氢键更稳定，因此它们的沸点比相对分子质量相近的醇还要高。低级的酸如甲酸甚至在蒸气中也以二聚体存在。如：



羧酸分子间的氢键缔合



羧酸与水分子间的氢键缔合

直链饱和一元羧酸的熔点随分子中碳原子数目增加呈锯齿型上升。含偶数碳原子羧酸的熔点比相邻两个含奇数碳原子的羧酸熔点高。这是由于含偶数碳原子的羧酸其链端甲基和羧基分在链的两侧，而在奇数碳原子链中，则在链的同侧。前者对称性较好，故晶格排列更紧密，分子间的引力较大。

长链脂肪羧酸分子的碳链按锯齿型排列，两分子间羧基以氢键缔合，缔合的双分子有规则地一层层排列，每一层中间是相互缔合的羧基，引力较强，而层与层之间是以引力较弱的烃基相邻，相互之间容易滑动。这也是高级脂肪酸具有润滑性的原因（与石蜡相类似）。

表 9-1 羧酸与醇的沸点对比

相对分子质量	羧酸	沸点/℃	醇	沸点/℃
46	甲酸	100.5	乙醇	78.3
60	乙酸	118	丙醇	97.4
74	丙酸	141	1-丁醇	117.3

表 9-2 常见羧酸的物理常数

化合物	熔点/℃	沸点/℃	溶解度(25℃) /[g·(100g 水) ⁻¹]	pK _a	
				pK _a 或 pK _{a1}	pK _{a2}
甲酸(蚁酸)	8	100.5	混溶	3.76	
乙酸(醋酸)	16.6	118	混溶	4.76	
丙酸	-21	141	混溶	4.87	

续表 9-2

化合物	熔点/℃	沸点/℃	溶解度(25℃) /[g·(100g 水) ⁻¹]	pK _a	
				pK _a 或 pK _{a1}	pK _{a2}
丁酸(酪酸)	-6	164	混溶	4.81	
戊酸	-34	187	4.97	4.82	
己酸	-3	205	1.08	4.88	
十二酸(月桂酸)	44	179(2399.8Pa)	0.006		
十四酸(肉豆蔻酸)	54	200(2666.4Pa)	0.002		
十六酸(软脂酸)	63	219(2266.5Pa)	0.0007		
十八酸(硬脂酸)	70	235(2666.4Pa)	0.0003		
苯甲酸(安息香酸)	122	250	0.34	4.19	
2-甲苯甲酸	106	259	0.12	3.91	
3-甲苯甲酸	112	263	0.10	4.27	
4-甲苯甲酸	180	275	0.30	4.38	
1-萘甲酸	160		不溶	3.70	
2-萘甲酸	185		不溶	4.17	
乙二酸(草酸)	189(分解)		10.2	1.23	4.19
丙二酸	136	140(分解)	138	2.85	5.70
丁二酸(琥珀酸)	182	235(脱水分解)	6.8	4.16	5.60
己二酸(肥酸)	153	330.5(分解)	2.0	4.43	5.62
顺丁烯二酸(马来酸)	131	135(分解)	78.8	1.85	6.07
反丁烯二酸(富马酸)	287	200(升华)	0.70	3.03	4.44
邻苯二甲酸	210~211(分解)		0.70	2.89	5.41
间苯二甲酸	345 (330 升华)		0.01	3.54	4.60
对苯二甲酸	300 (升华)		0.003	3.51	4.82

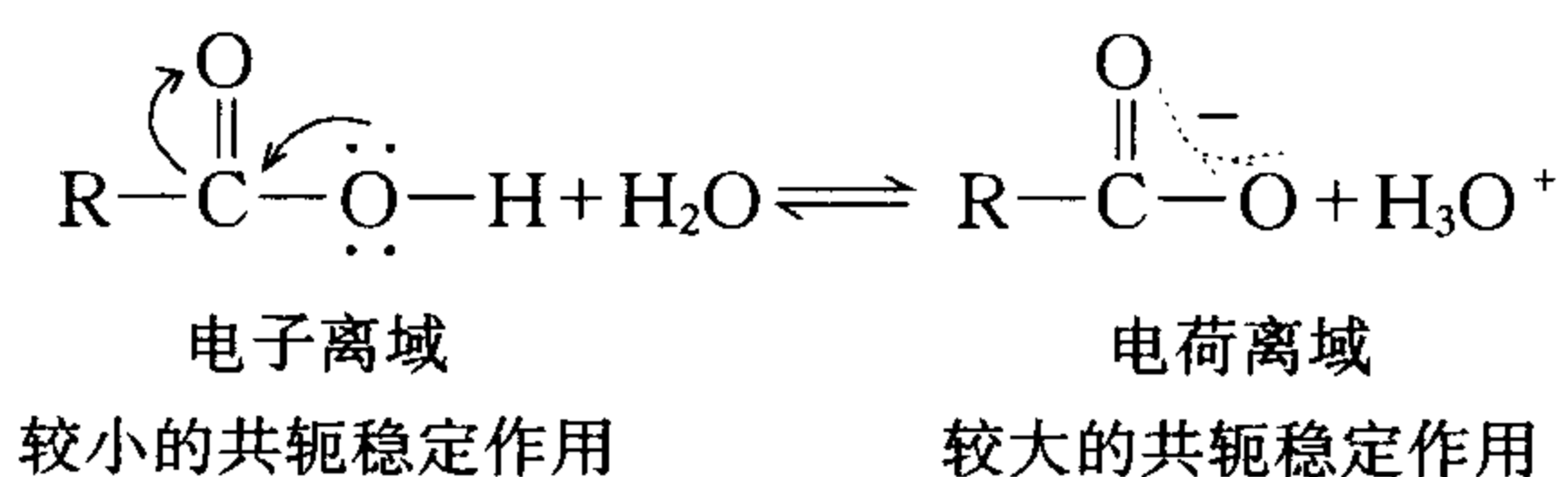
第三节 羧酸的化学性质

羧酸的化学性质可根据其分子中键的断裂方式不同分为：由 O—H 键断裂表现出的酸性；羧基中的一OH 被取代的反应；脱羧反应； α -H 取代反应和还原反应。

一、羧酸的酸性

羧酸在水中可解离出质子而呈酸性。大多数羧酸的 pK_a 在 3.5~5 之间，属于弱酸，但比碳酸、苯酚及醇的酸性强。这主要是因为羧酸离解后的负离子由于共轭效应而发生电

荷离域，负电荷完全均等地分布在两个氧原子上，从而使羧酸根负离子比羧基更为稳定的缘故。



不同结构的羧酸其酸性强弱不同。影响酸性的因素很多，包括有诱导效应、共轭效应、场效应、立体效应和溶剂化效应等。任何使羧酸根离子趋于稳定的因素都使其酸性增强；反之，则使酸性减弱。

取代脂肪酸的酸性因取代基的不同而异。从诱导效应来看，取代基的吸电子诱导效应越强，酸性越强。例如，卤原子的吸电子诱导能力为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ，不同的卤代乙酸的酸性也符合这一次序。由于诱导效应随距离增大而迅速减弱，故取代基离羧酸越远，对羧酸的酸性影响越小。如果取代基为供电子基团，则使酸性减弱。

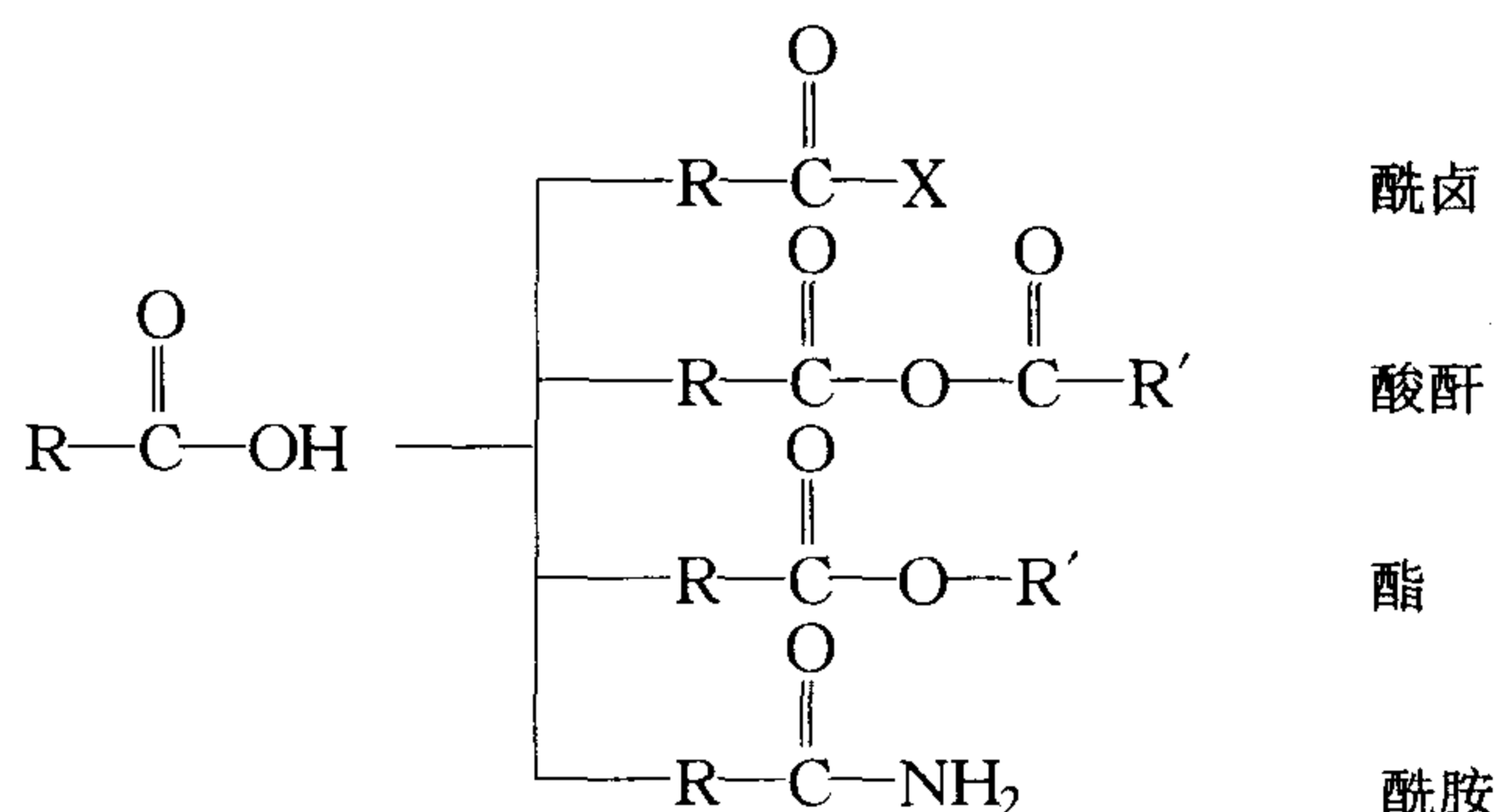
表 9-3 部分取代羧酸的 pK_a 值

取代羧酸	pK_a	取代羧酸	pK_a
CH_3COOH	4.75	Cl_2CHCOOH	1.48
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	1.68	Cl_3CCOOH	0.7
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	2.47	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2.85
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{F} \end{array}$	2.59	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	4.05
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2.85	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	4.56
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	2.89	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4.84
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{I} \end{array}$	3.17	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$	4.35
HCOOH	3.77	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{COOH}$	3.32
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.82	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.87
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5.03		

二元羧酸的 pK_{a_1} 小于 pK_{a_2} 。由表 9-2 可以看出, 两个羧基距离越近, 其 pK_{a_1} 与 pK_{a_2} 差值越大。由于羧基是强的吸电子基团, 其诱导效应使其酸性(pK_{a_1})比饱和一元酸强。但当第二步离解时, 由于羧酸根负离子的供电子诱导效应, 使二元羧酸的 pK_{a_2} 总是比 pK_{a_1} 大得多。

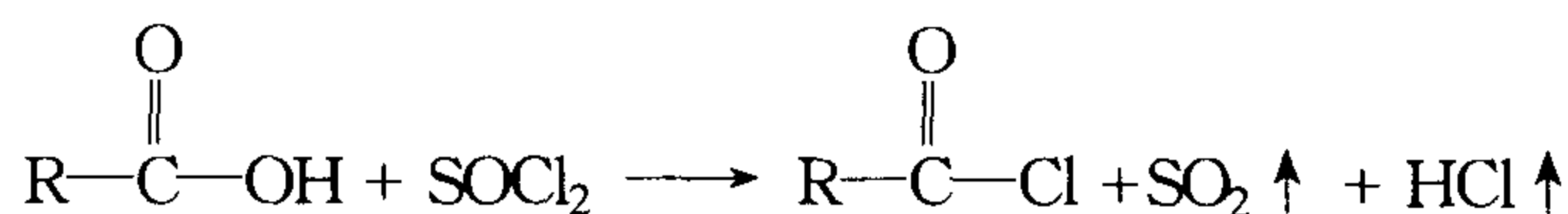
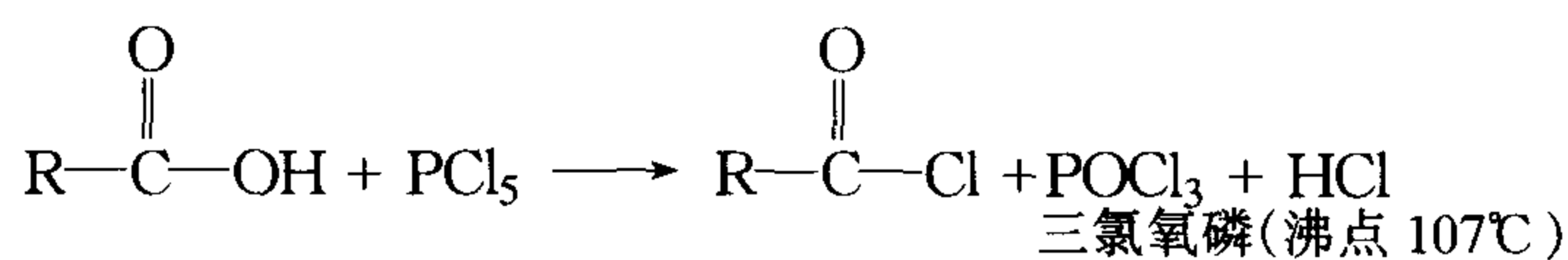
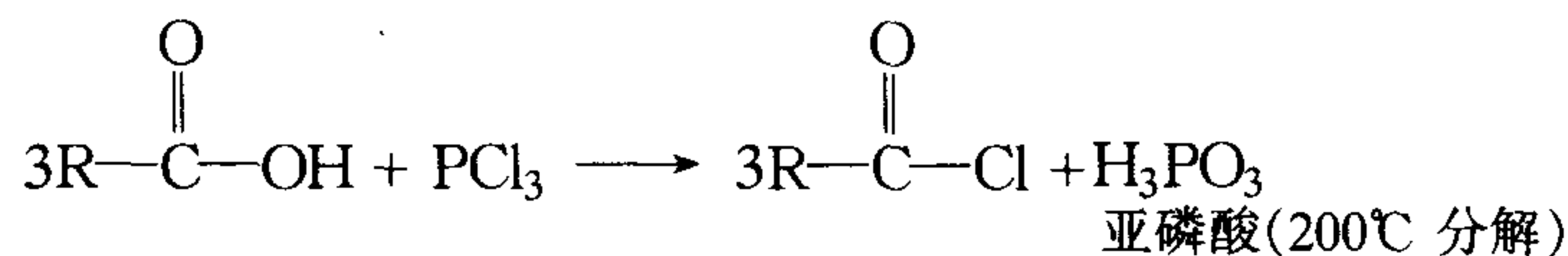
二、羧基被取代的反应

羧基中的羟基可被其它基团取代, 生成羧酸衍生物。如:



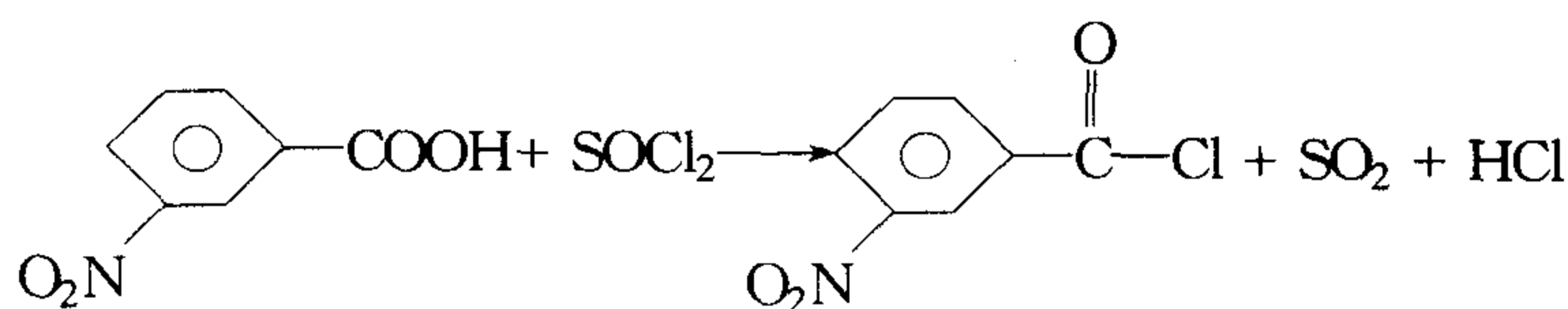
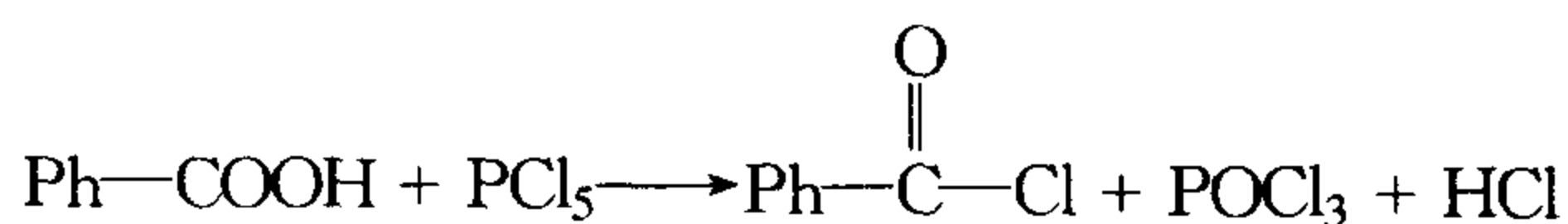
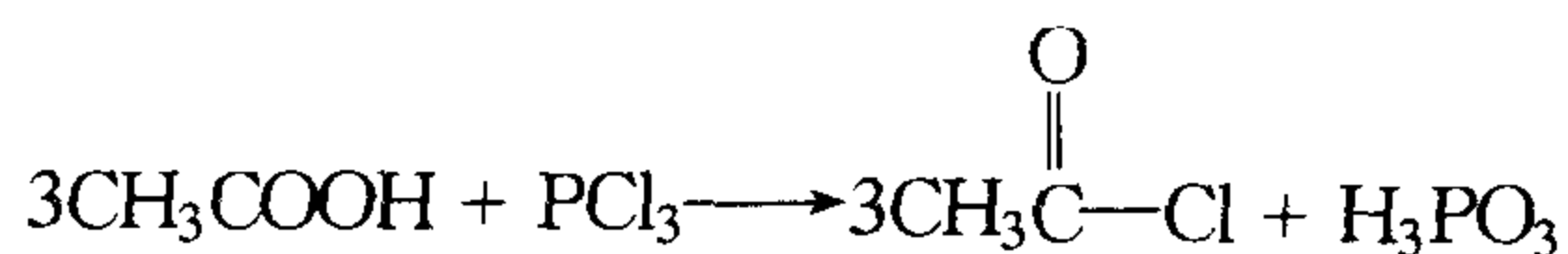
1. 酰卤的生成

羧酸(除甲酸外)与三卤化磷、五卤化磷、亚硫酸酰氯反应生成相应的酰卤。但 HX 不能使羧酸生成酰卤。如:



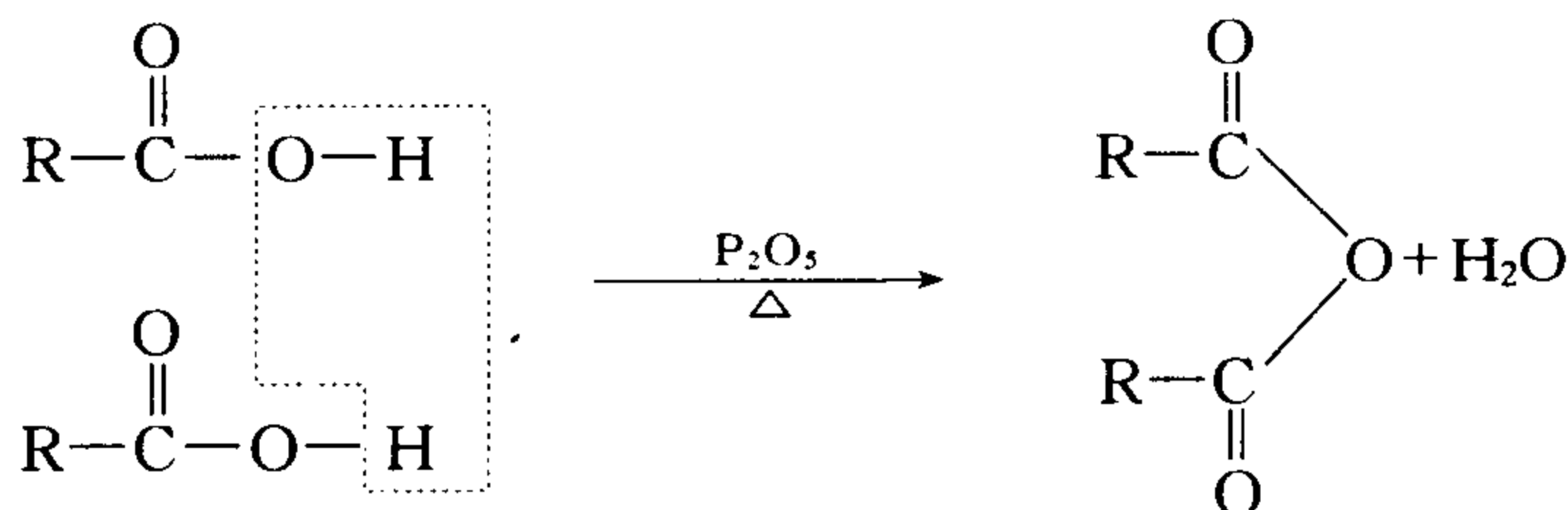
酰氯很活泼且易水解, 通常将产物用蒸馏法分离。如果产物是低沸点酰氯, 可用 PCl_3 制备, 高沸点的酰氯则用 PCl_5 制备。用 SOCl_2 制备酰氯, 由于副产物为气体, 对两种情况均适用。酰溴和酰碘由于制备反应难于控制且价格昂贵, 所以很少使用。

酰卤是一种重要的酰基化试剂。如:

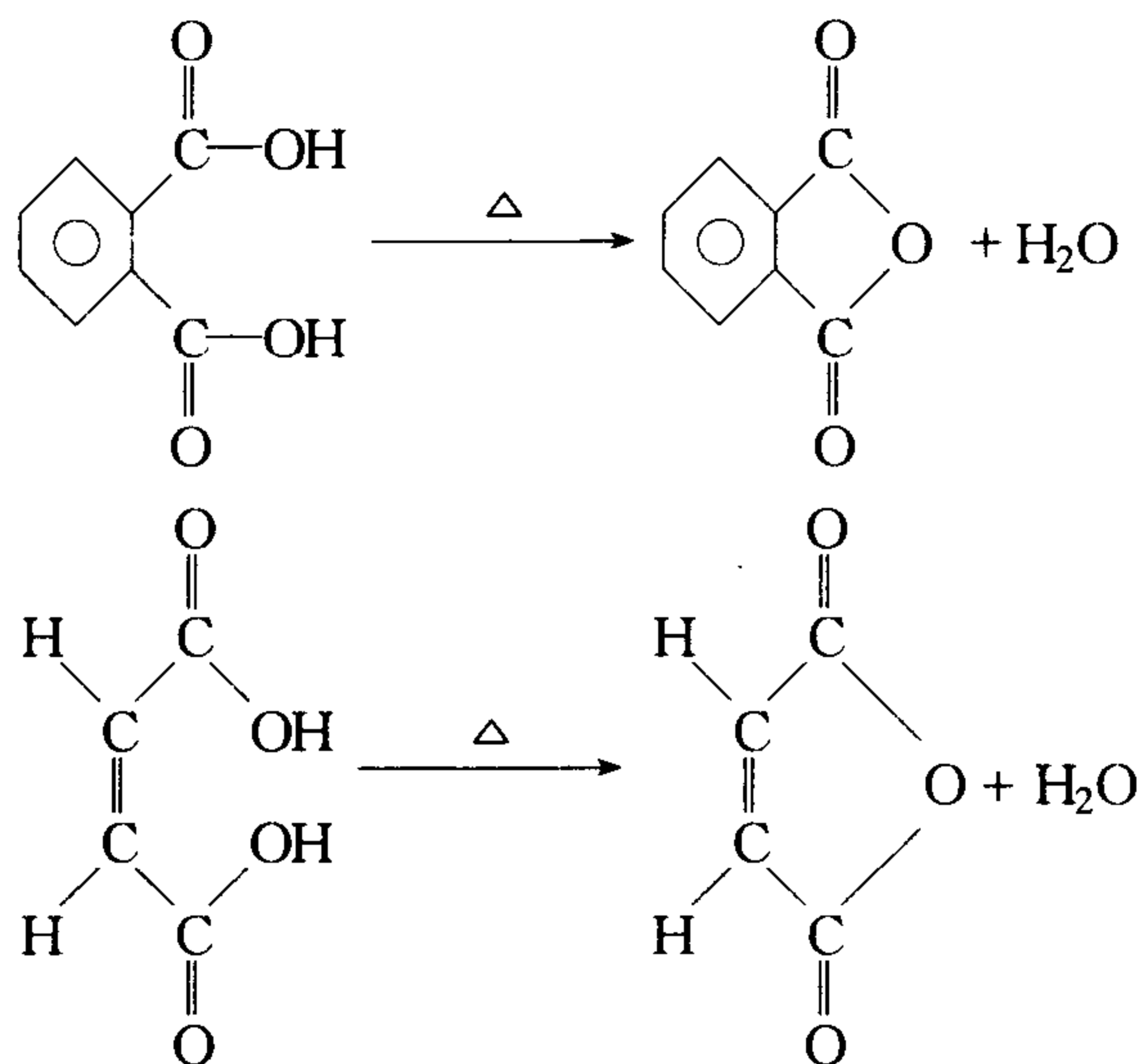


2. 酸酐的生成

羧酸(甲酸除外)在脱水剂(如 P_2O_5 、乙酸酐等)作用下, 加热失水生成酸酐。如:



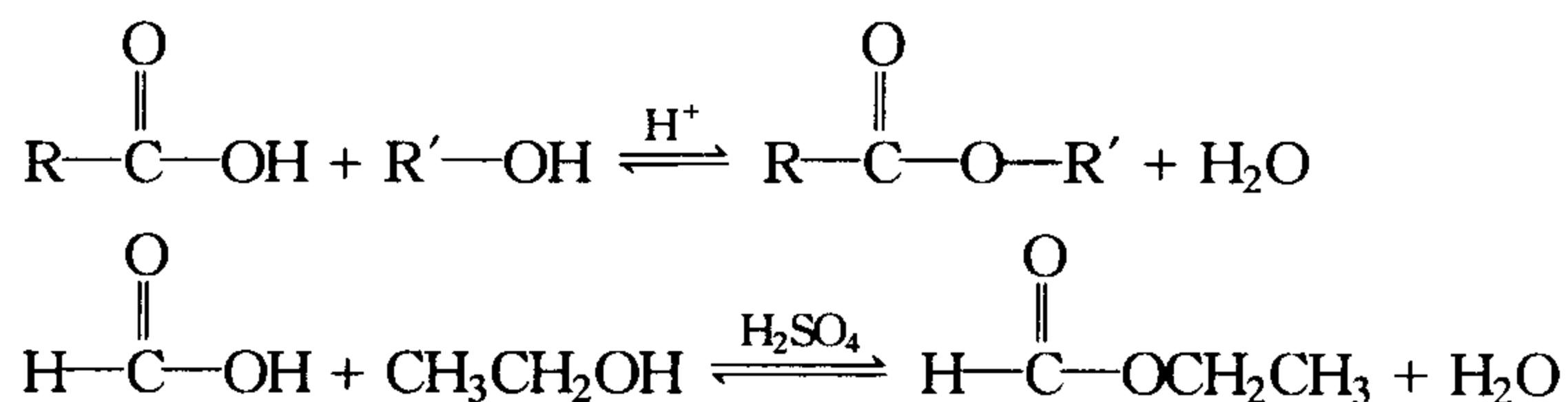
对于二元羧酸, 当两个羧基相隔 2~3 个碳原子时, 不需任何脱水剂, 只需加热使分子内失水就可生成五元环或六元环的酸酐。如:



3. 酯的生成

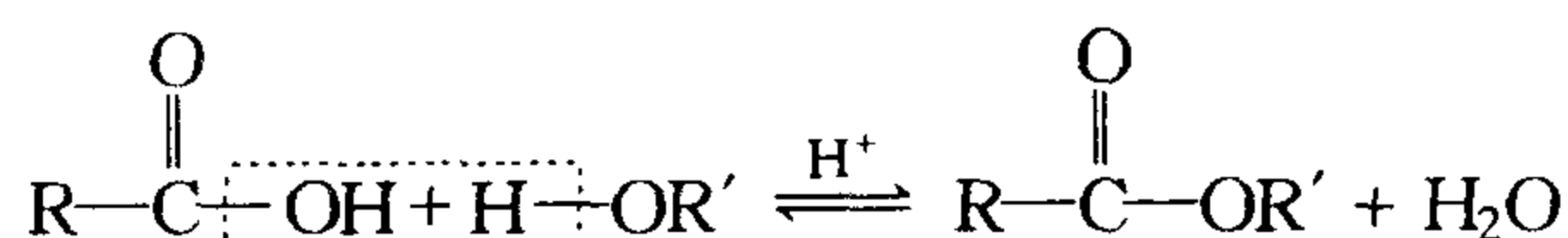
在酸的催化作用下, 羧酸与醇作用生成酯的反应称为酯化反应。常用的催化剂有浓 H_2SO_4 、干 HCl 、 $H_3C-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3H$ 或强酸性离子交换树脂等。酯化反应是有机合成中制备酯的最重要方法。

酯化反应是可逆的, 为了提高酯的产率, 通常采用加过量的醇或酸, 大多数情况下是加过量的醇, 因醇既为反应物又为溶剂; 或者从反应混合物中蒸出沸点较低的酯或水(或采用共沸的方法把水蒸出)。如:

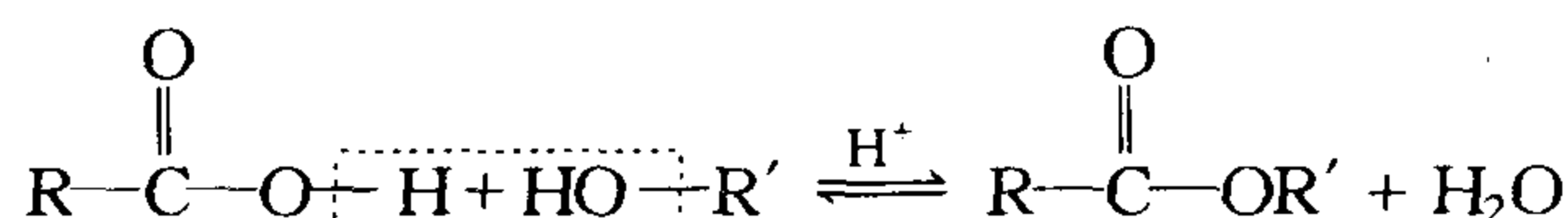


酯化反应有两种脱水方式。

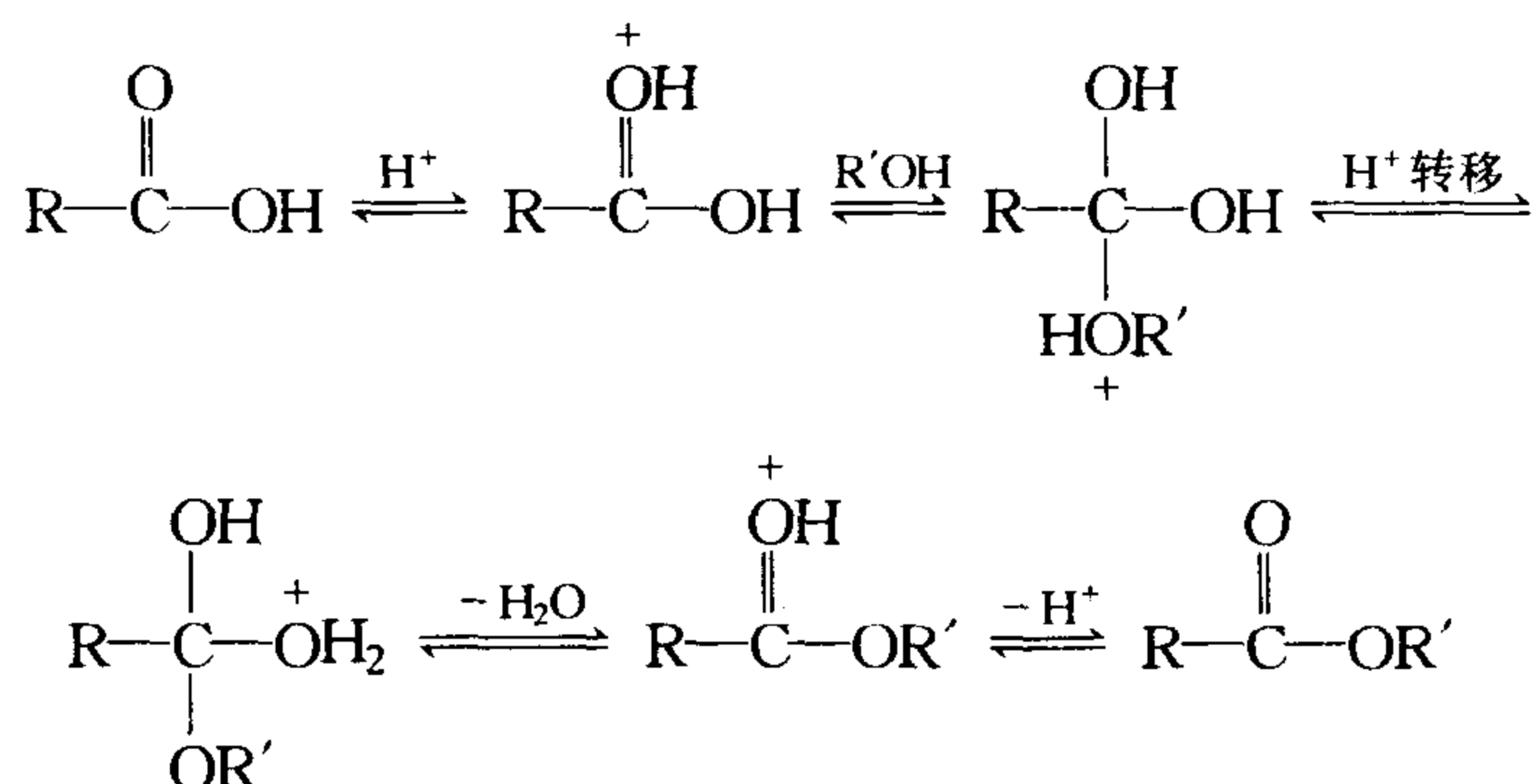
酰氧键断裂:



烷氧键断裂:



伯醇和大多数仲醇的酯化均按酰氧键断裂的方式进行, 而叔醇的酯化一般按烷氧键断裂的方式进行。按酰氧键断裂方式进行的酯化反应历程可表示为:



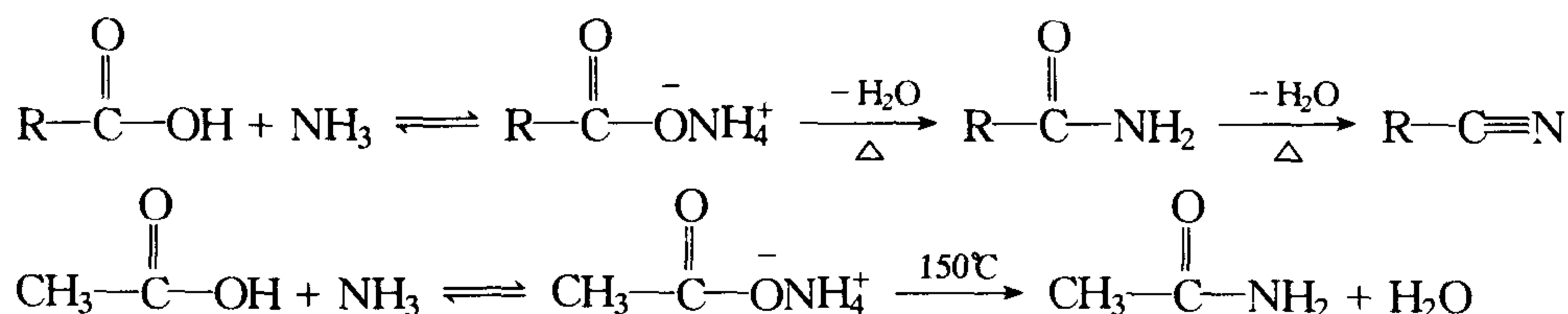
立体效应对酯化反应的速率有影响, 无论是在酸或醇分子中, α 侧链越大、越多, 立体障碍就越大, 酯化反应速度就越慢。酯化反应的活性次序可表示为:

醇相同时: $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$

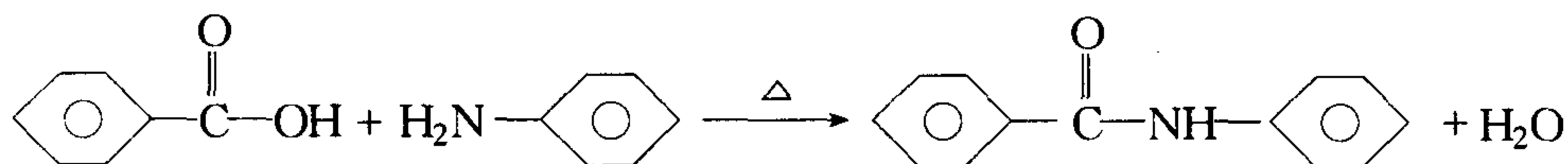
酸相同时: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{RCH}_2\text{OH} > \text{R}_2\text{CHOH} > \text{R}_3\text{COH}$

4. 酰胺的生成

羧酸与氨作用生成铵盐, 加热后失水得到酰胺。这是一个可逆反应, 反应过程中可不断蒸出所生成的水以提高产率, 酰胺可进一步失水生成腈。如:



羧酸与芳香胺也可进行类似的反应。如:



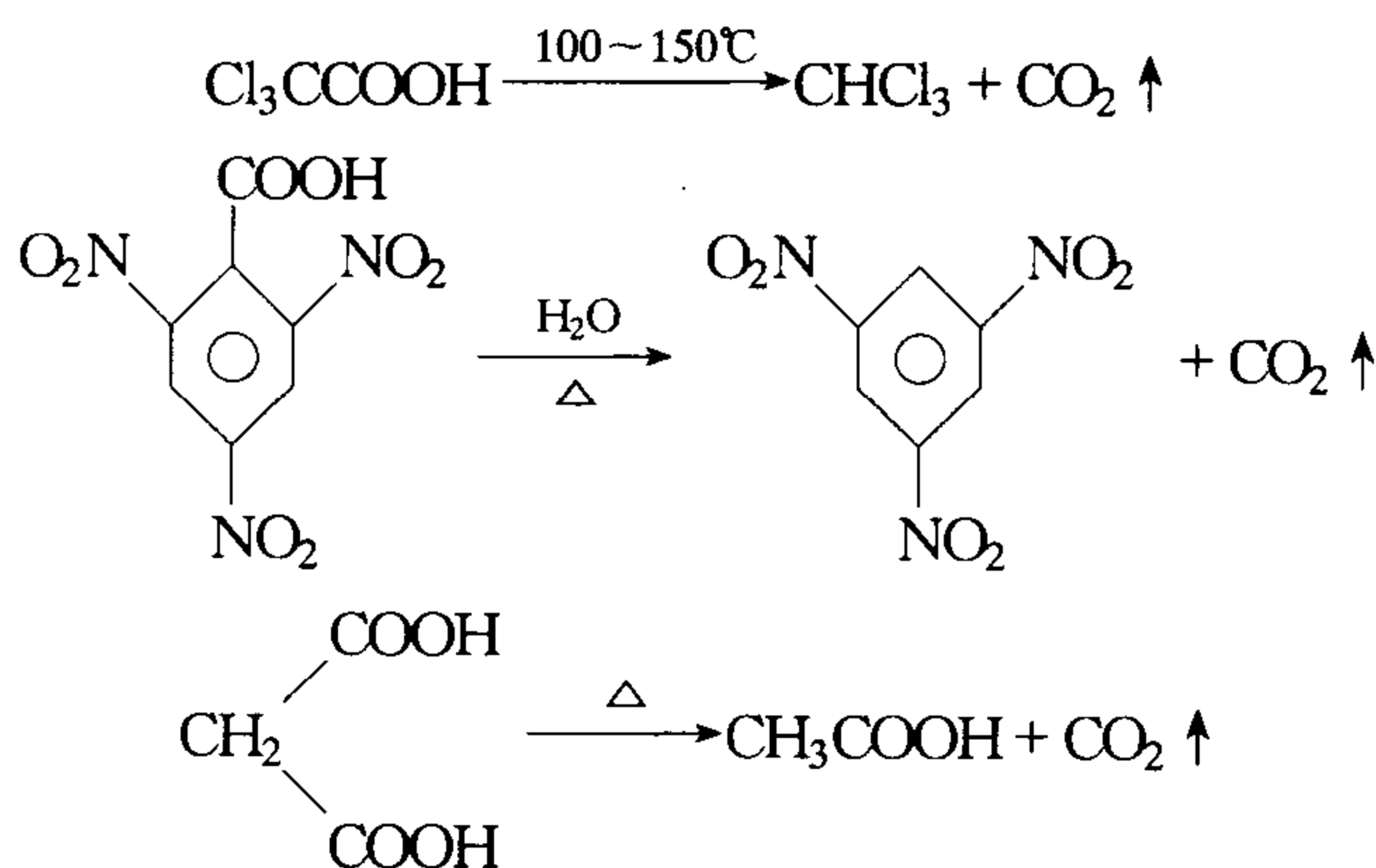
三、脱羧反应

羧酸失去羧基放出 CO_2 的反应称为脱羧反应。例如:



脂肪族羧酸的羧基比较稳定, 不易发生脱羧反应, 长链脂肪族羧酸的脱羧要求高温并伴有大量的分解产物, 产率低, 在合成上没什么价值。只有当羧酸的 α 碳上连有强吸电

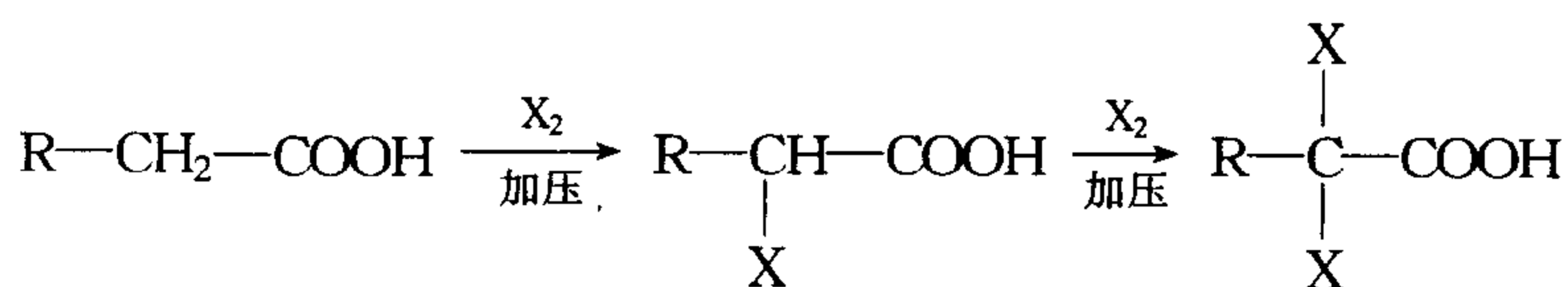
子基团时，由于诱导效应，则容易发生脱羧反应。如：



四、羧酸烃基上的反应

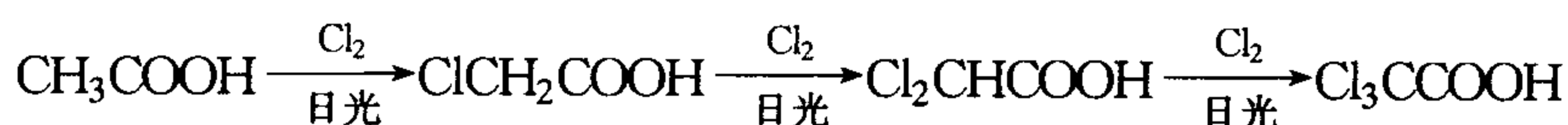
1. α -H 卤代反应

羧基与羰基相似，能使 α -H 活化。但羧基的致活作用比羰基小得多，必须在碘、硫、红磷或光照的催化下才发生 α -H 取代反应。



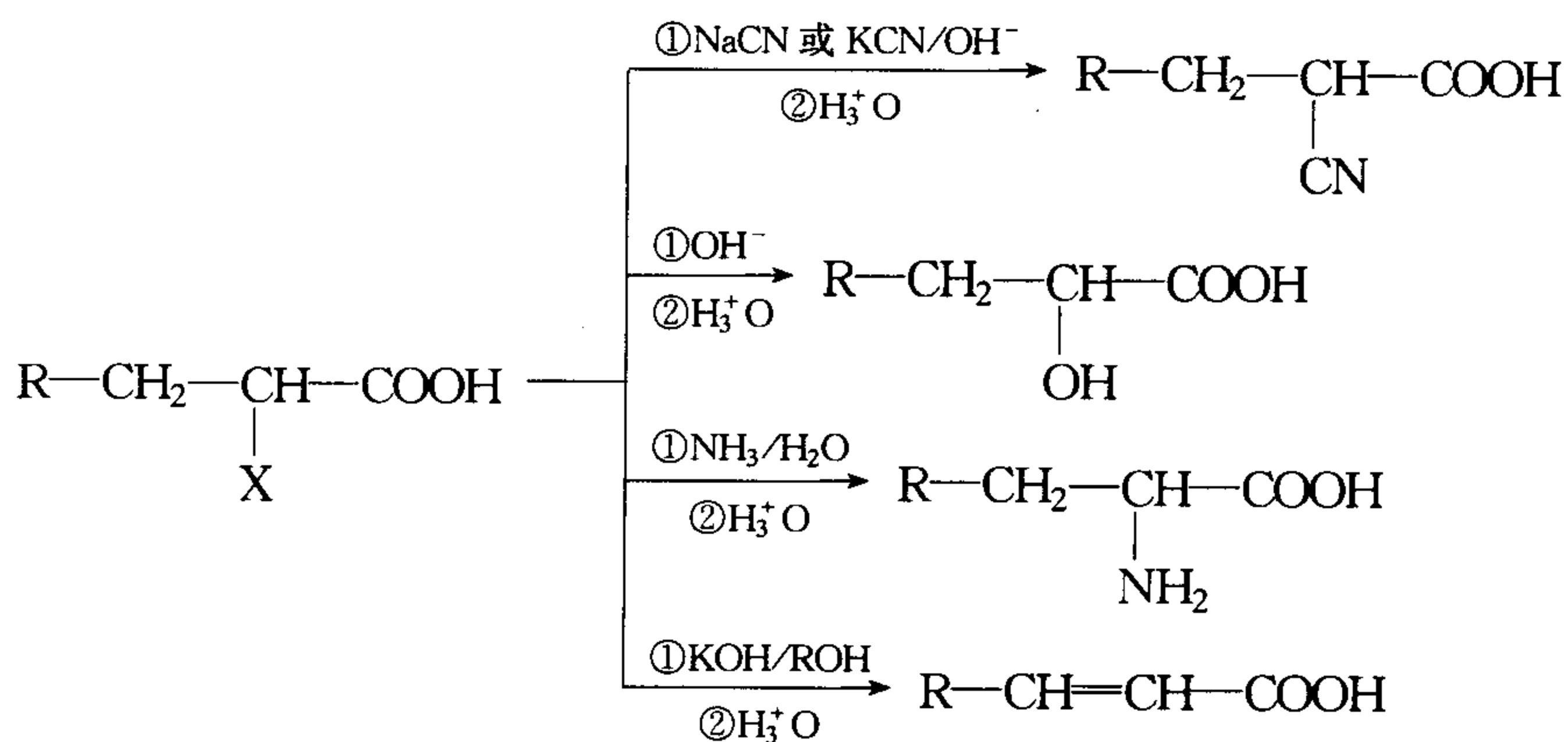
$\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$

又如：



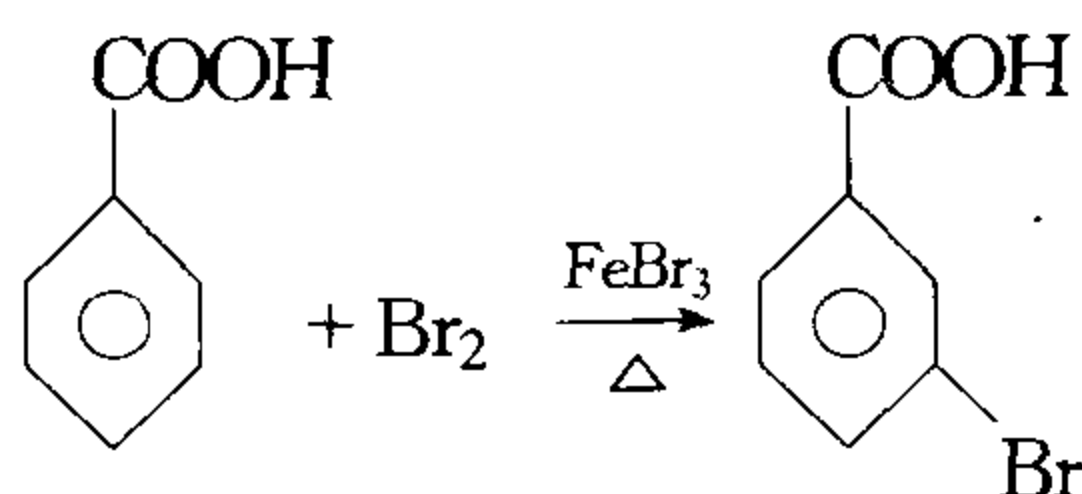
控制反应的条件可使反应停留在一取代或二取代阶段。利用 α -卤代酸可制备其它的 α -取代酸和 α, β -不饱和酸。

某些卤代酸，如 α, α -二氯丙酸或 α, α -二氯丁酸可做除草剂。



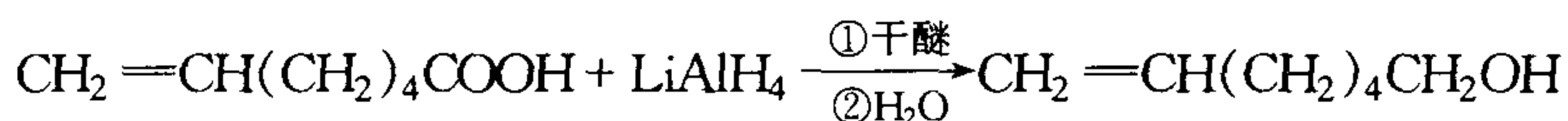
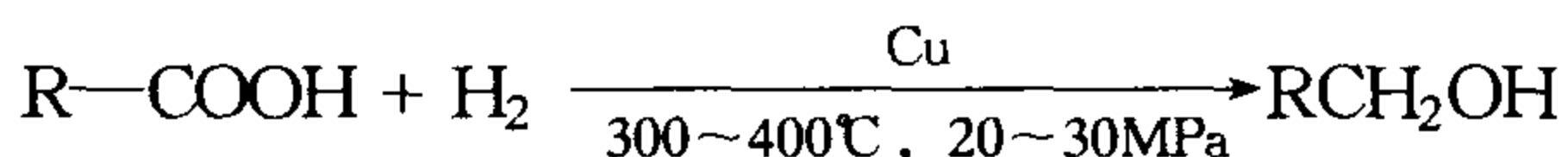
2. 芳香酸芳环上的取代反应

羧基属于间位定位基，所以芳香酸苯环上的亲电取代反应比母体芳烃困难，且使取代基进入羧基的间位。如：

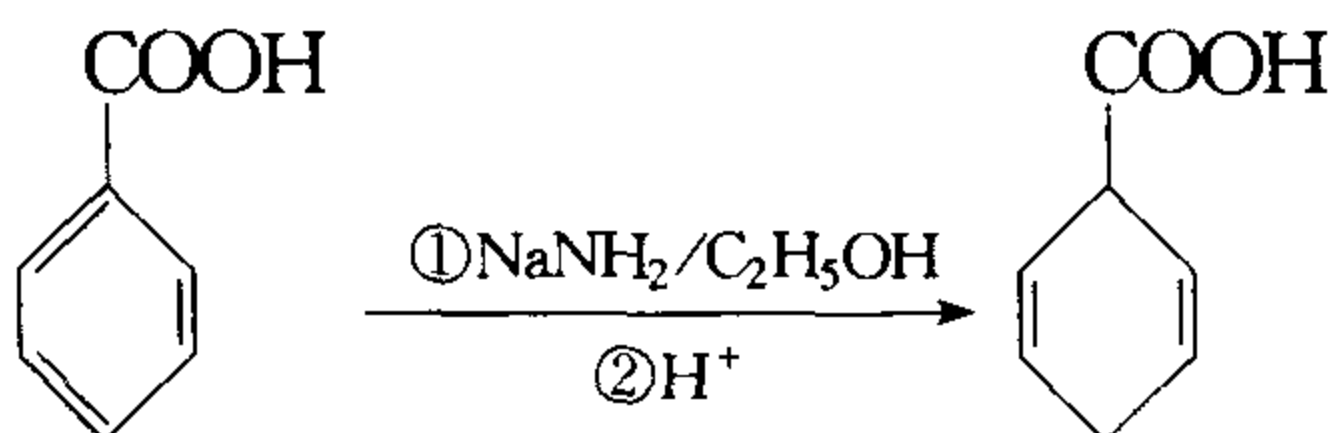


五、还原反应

羧基不易被还原，高温高压催化加氢可使羧酸还原为伯醇。如果要还原不饱和羧酸的羧基而保留双键则可用 LiAlH_4 。如：



由于羧基是吸电子基团，使得芳香酸的苯环易被碱金属还原，此反应称为伯奇 (Birch) 还原反应。如：

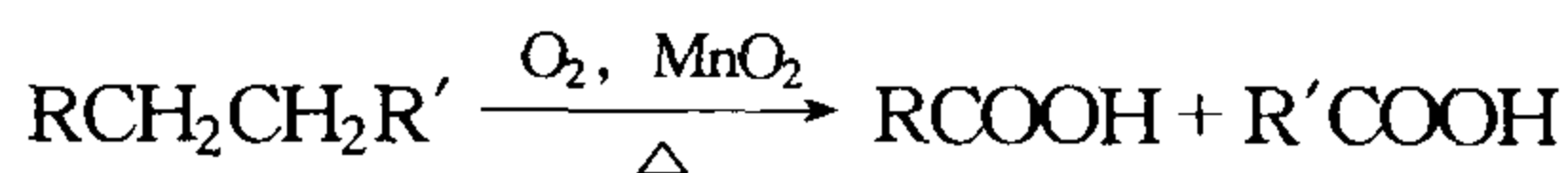


第四节 羧酸的制备

一、氧化法

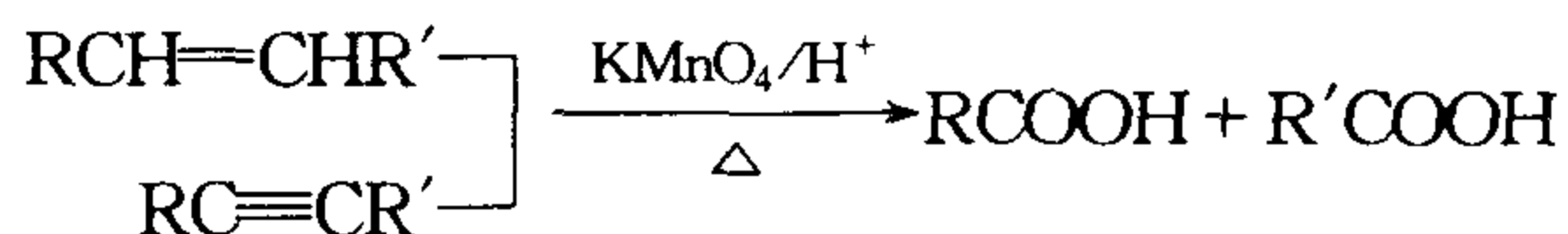
1. 高级脂肪烃的氧化

其反应的产物是高级脂肪酸的混合物，其中含 12~18 个碳的羧酸可用于制造肥皂。如：



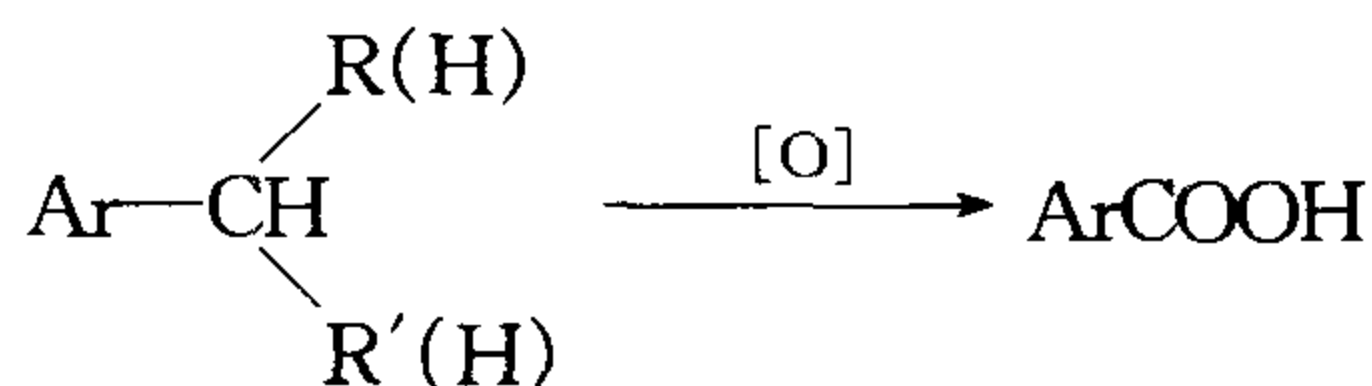
2. 烯烃、炔烃的氧化

烯烃、炔烃的氧化反应式如下：



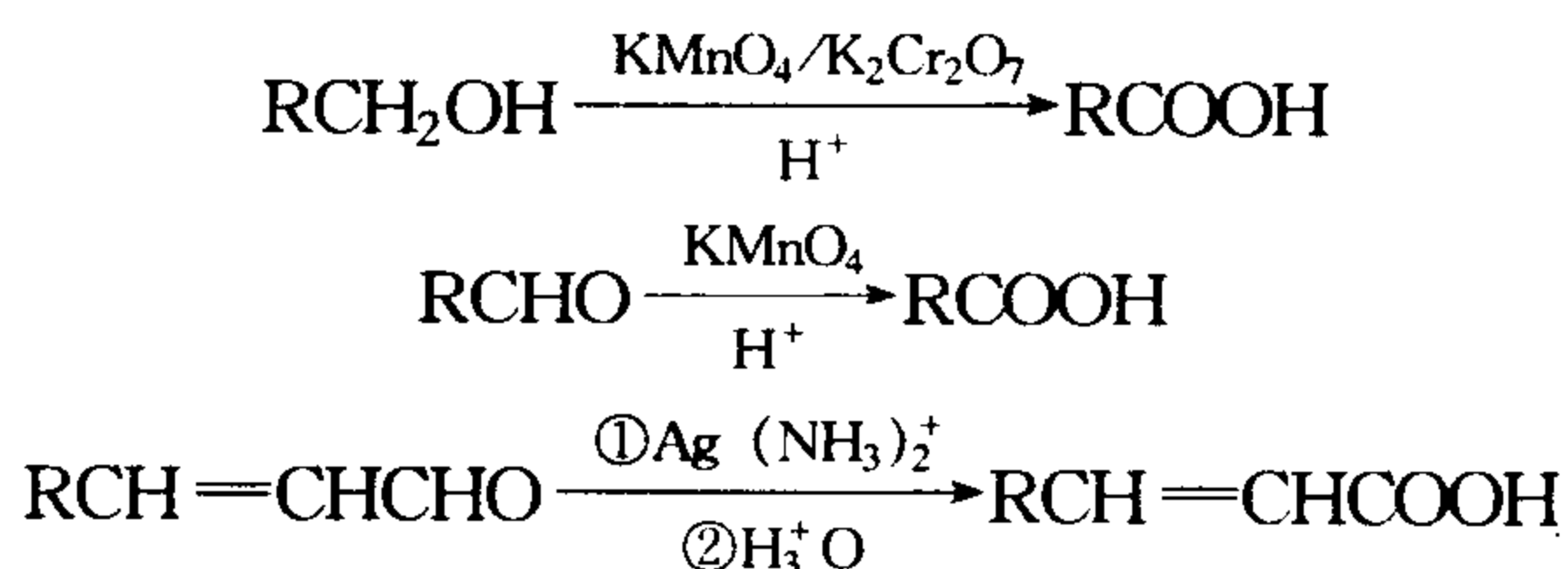
3. 烷基芳烃氧化

烷基芳烃可氧化成苯甲酸，条件是芳烃的 α 碳上至少有一个氢原子，芳环上有羟基、氨基时不能采用此法制芳香酸。常用氧化剂有高锰酸钾、铬酸或硝酸。如：



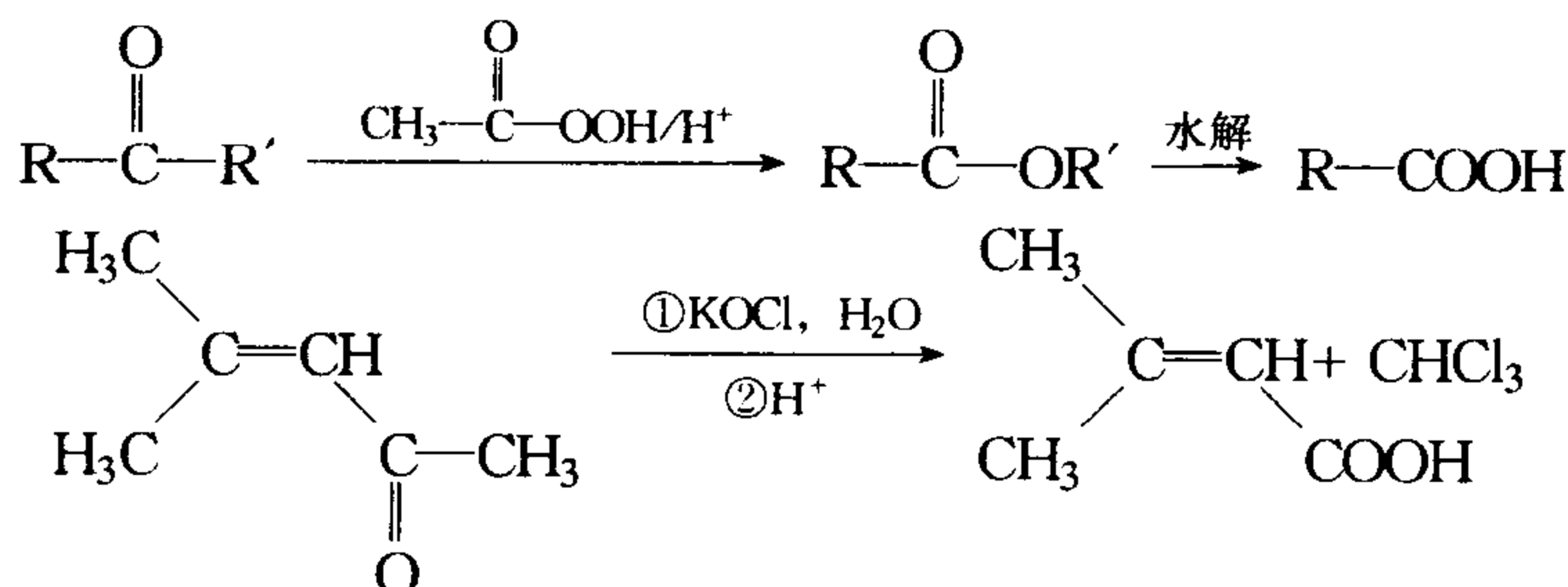
4. 伯醇或醛氧化

常用的氧化剂有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KMnO_4 等，不饱和醛则可用弱氧化剂 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 控制氧化而使碳碳双键不受影响。如：



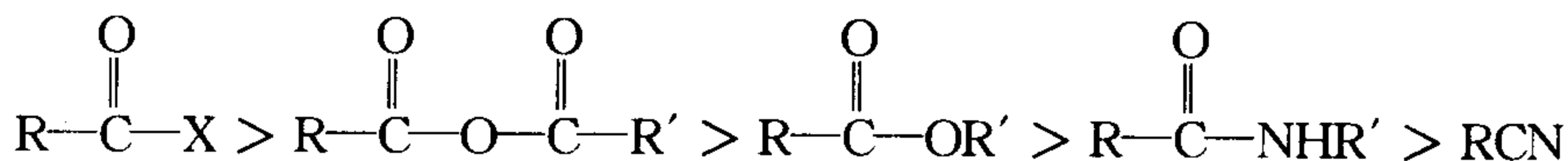
5. 酮的氧化

酮的氧化较伯醇或醛的氧化难，常用过氧化物氧化酮或酯再水解得羧酸。如：

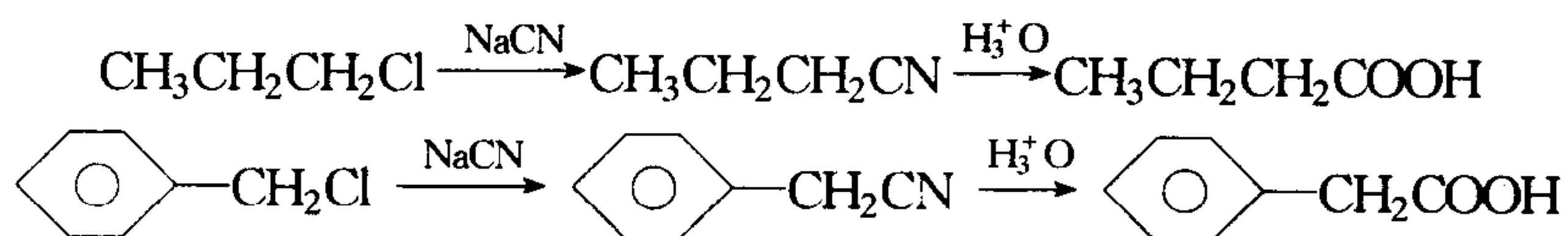


二、水解法

可以由羧酸的衍生物及腈水解制备羧酸。水解的难易程度如下：



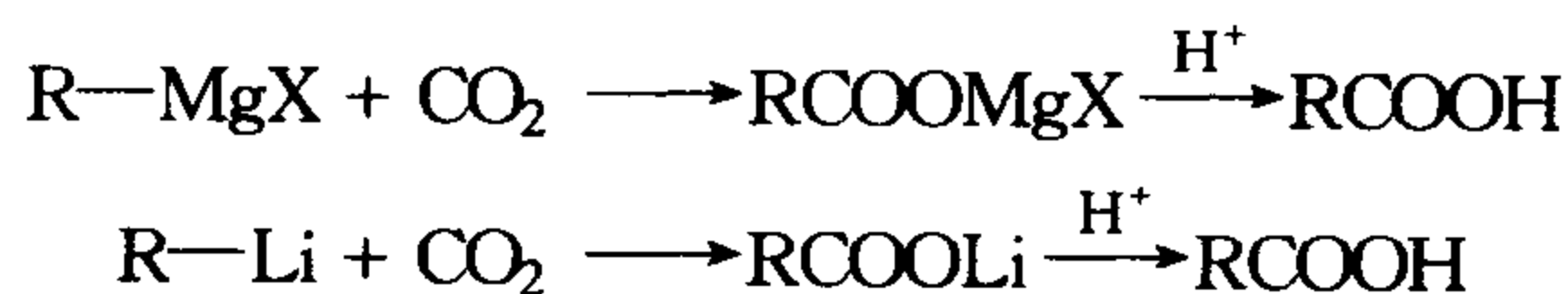
脂肪腈常从卤代烃制得，故此法也可制备比卤代烃多一个碳的羧酸。此法限于由伯卤代烃、苄基型和烯丙基型卤代烃制备腈，其产率很高。仲、叔卤代烃因 NaCN 碱性较强易失水成烯，卤代芳烃一般不与 NaCN 反应。如：



三、羧化法

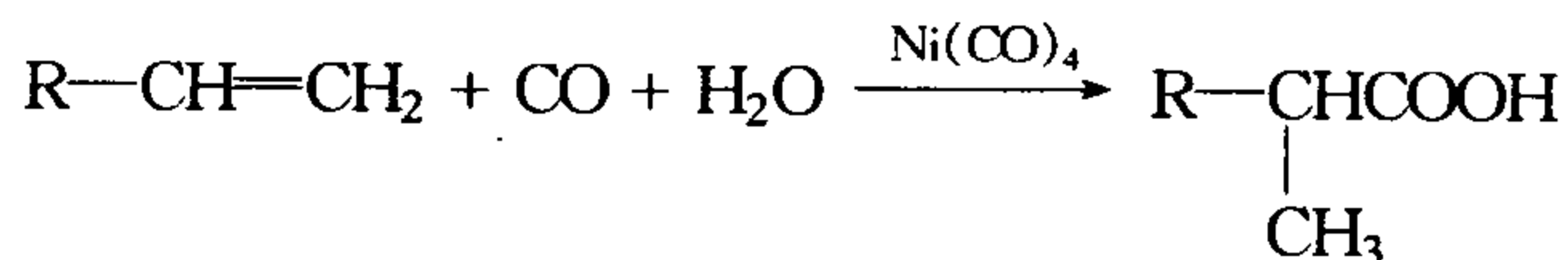
1. 羧基化法 (插入 CO_2)

格氏试剂或有机锂化物均能与 CO_2 加合，酸化后得羧酸。如：



2. 羰基化法 (插入 CO)

烯或炔在过渡金属催化剂作用下，与 CO 和 H₂O 作用生成羧酸。如：



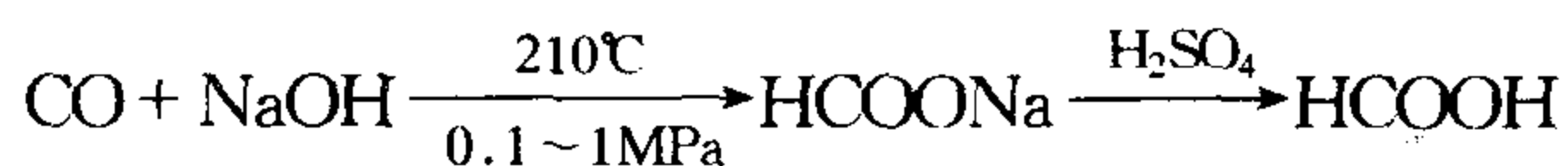
第五节 重要的羧酸

一、甲酸

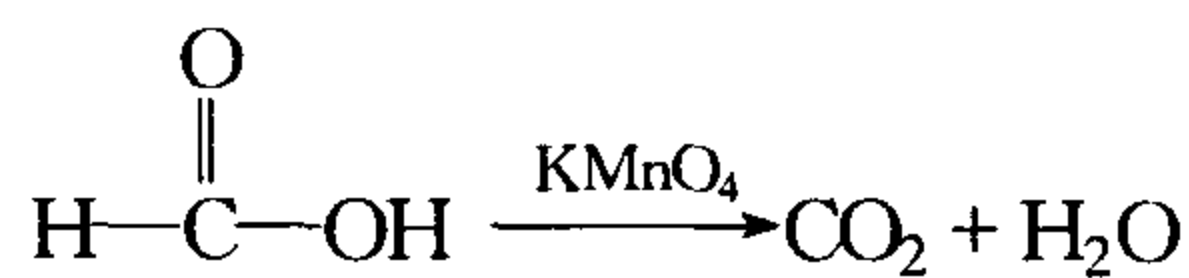
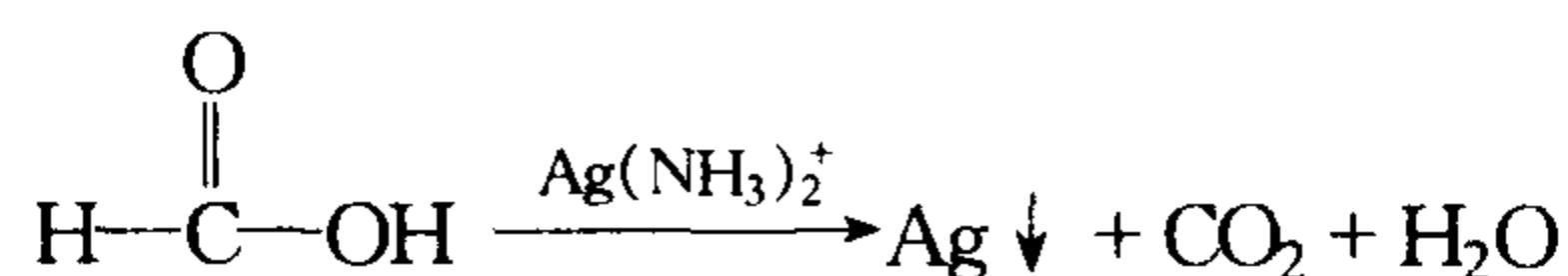
甲酸俗称蚁酸，为无色有刺激性臭味的液体，沸点 100.5°C ，能与水、乙醇、乙醚互溶，有很强的腐蚀性，能刺激皮肤起泡。

甲酸是羧酸中惟一在羧基上连接氢原子的酸，所以甲酸的酸性是饱和一元羧酸中最强的 ($\text{p}K_{\text{a}} = 3.76$)。

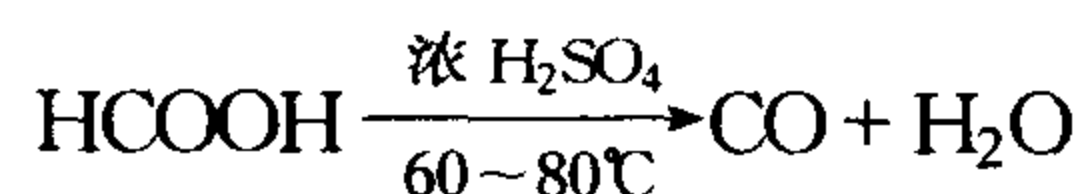
工业上用一氧化碳和氢氧化钠在加热加压下制得甲酸盐，然后用硫酸酸化制得甲酸。如：



甲酸的结构中既有羧基结构，又有醛基结构，因此甲酸既有还原性，它可被托伦试剂和菲林试剂氧化，也能使高锰酸钾溶液褪色。这些性质可用于甲酸的定性鉴别。



甲酸与浓硫酸等脱水剂共热生成一氧化碳和水，这是实验室制备一氧化碳的方法。

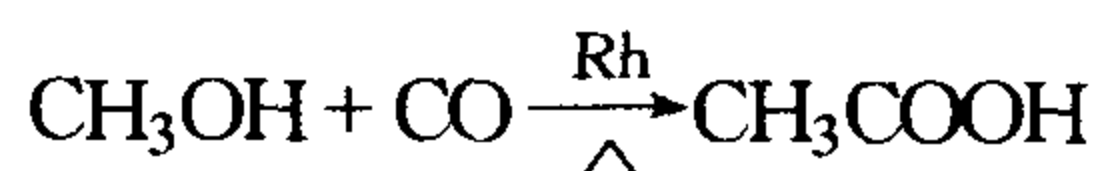
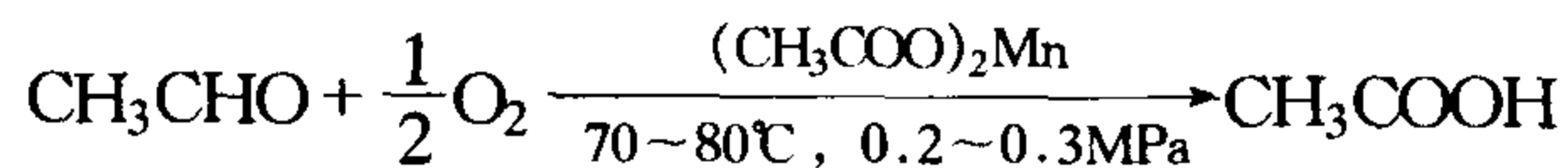


甲酸在工业上可用做还原剂、消毒剂、防腐剂、橡胶凝聚剂，也可用来合成酯和某些染料。

二、乙酸

乙酸俗称醋酸，为无色有刺激性气味的液体，沸点 118°C ，熔点 16.6°C ，能与水、乙醇、乙醚等互溶。

乙酸的工业制法有乙醛氧化法和甲醇羰基化法。如：



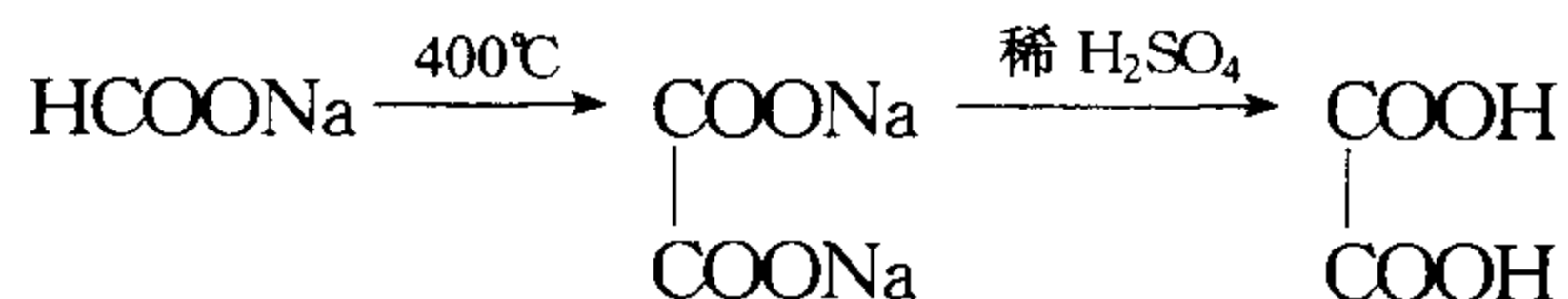
乙酸是人类最早使用的有机酸，也是重要的有机化工原料。它广泛用于生产乙酐、乙酸乙烯酯，也用于制造染料、香料、调味剂等。

三、乙二酸

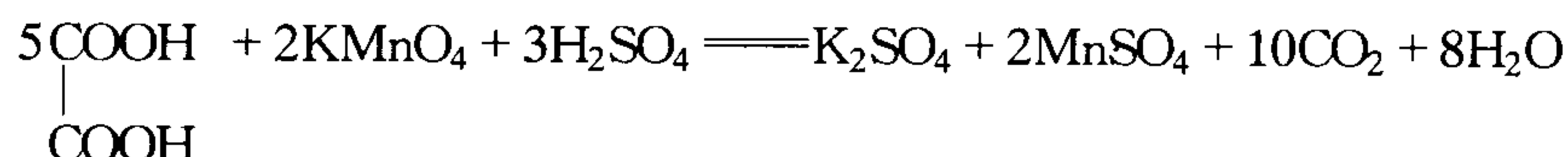
乙二酸常以盐的形式存在于许多植物的细胞壁中，俗称草酸，是无色晶体，熔点为 189°C ，含两分子结晶水的草酸加热到 100°C 就失去结晶水得到无水草酸。草酸易溶于水

和乙醇，而不溶于乙醚等有机溶剂。

工业上是用甲酸钠迅速加热至 400℃ 制得草酸钠，然后用稀硫酸酸化制得草酸。



草酸是饱和二元酸中酸性最强的 ($\text{pK}_a = 1.23$)，它除了有一般羧酸的性质外，还具有还原性，能定量地还原高锰酸钾，所以在分析上常用草酸来标定高锰酸钾溶液。由于草酸钙的溶解度很小，所以可用草酸作钙的定量测定。

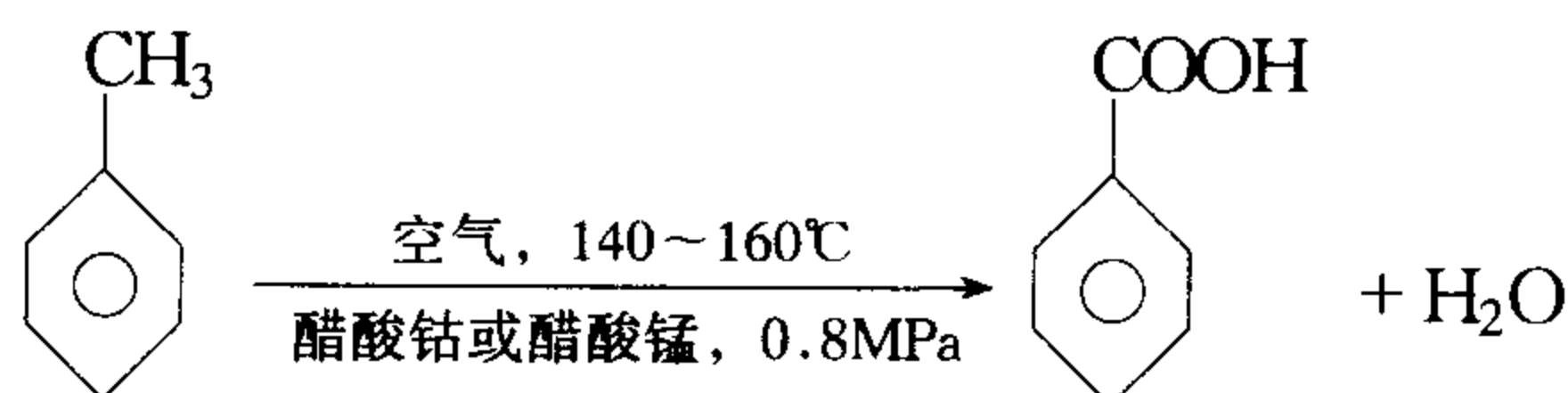


草酸可用于提取稀有元素，也可用做媒染剂、除锈剂、漂白剂等。

四、苯甲酸

苯甲酸俗称安息香酸，为无色晶体，熔点为 122℃，能升华，微溶于水，易溶于乙醇或乙醚，其酸性 ($\text{pK}_a = 4.19$) 比一般脂肪酸（甲酸除外）的酸性强。

苯甲酸的工业制法是甲苯氧化法。



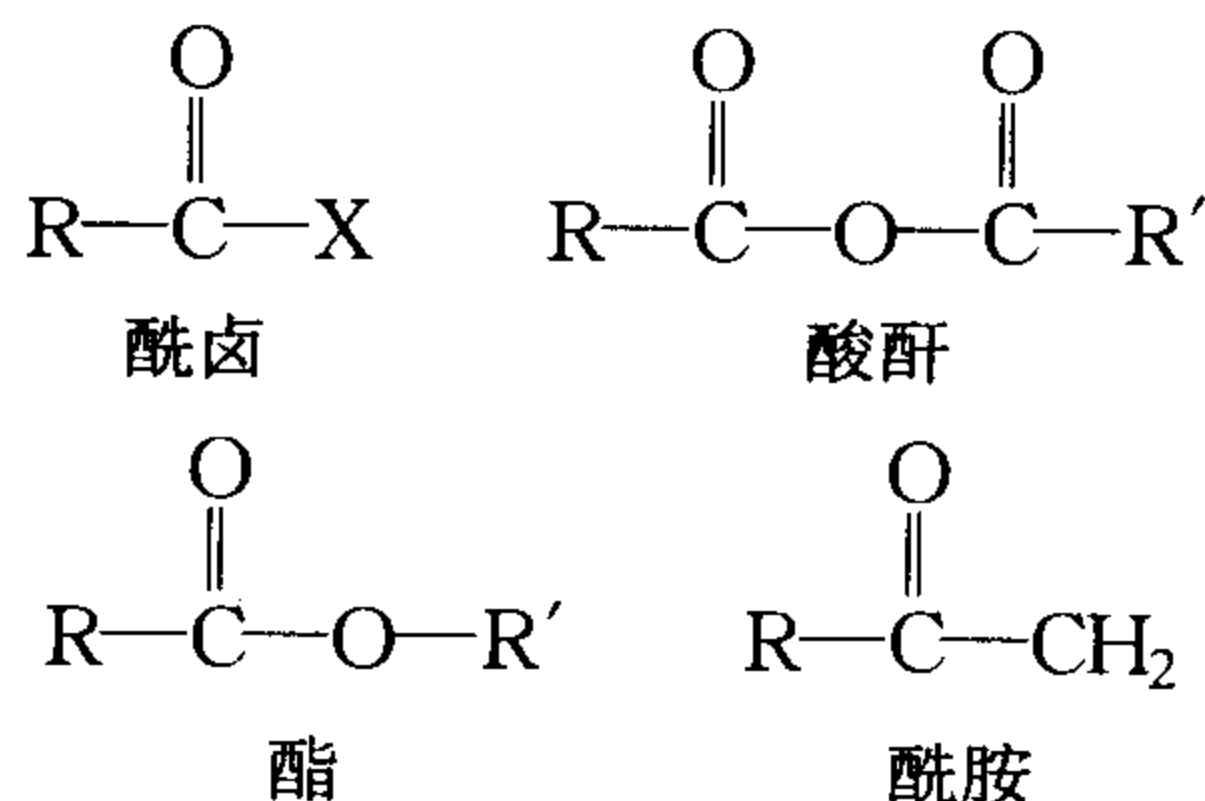
苯甲酸及其钠盐广泛用于制备防腐剂、香料、染料、药物和增塑剂等。

第六节 羧酸衍生物的结构与命名

羧酸分子中羧基上的羟基被其它原子或原子团取代后生成的化合物称为羧酸衍生物。本章仅讨论重要的羧酸衍生物——酰卤、酸酐、酯和酰胺。

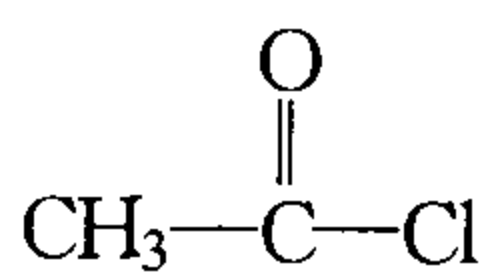
一、结构

羧酸分子中的羟基被卤素、酰氧基、烷氧基和氨基取代后的生成物分别称为酰卤、酸酐、酯、酰胺。它们均含有酰基 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}-\text{C}- \end{array} \right]$ ，因此统称为酰基化合物。如：

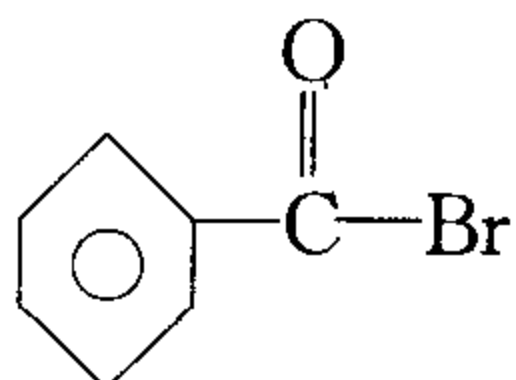


二、命名

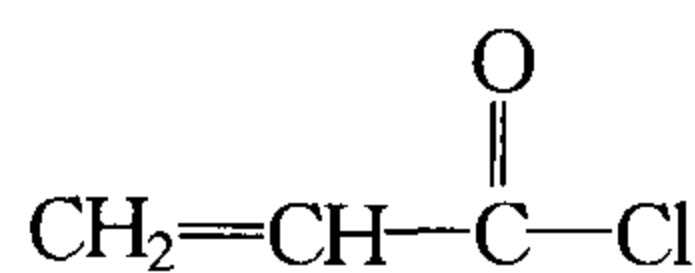
酰氯和酰胺都是以其相应的酰基命名的。酰胺分子中氮原子上的氢原子被烃基取代生成的取代酰胺命名时，在酰胺前冠以 N-烃基，含有 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 基的环状酰胺称为内酰胺。



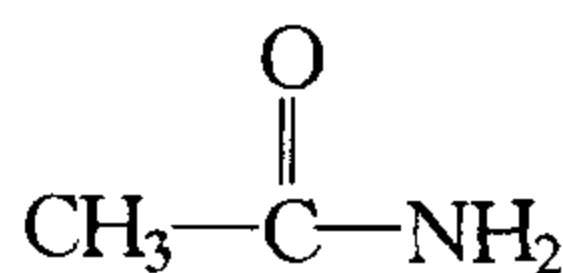
乙酰氯



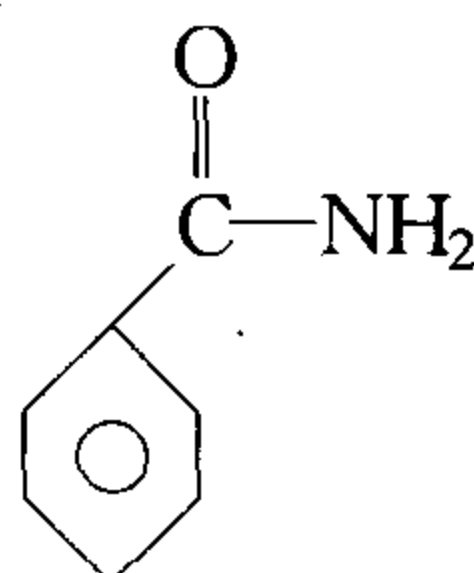
苯甲酰溴



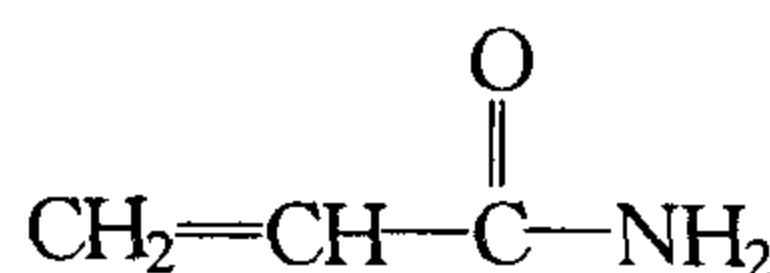
丙烯酰氯



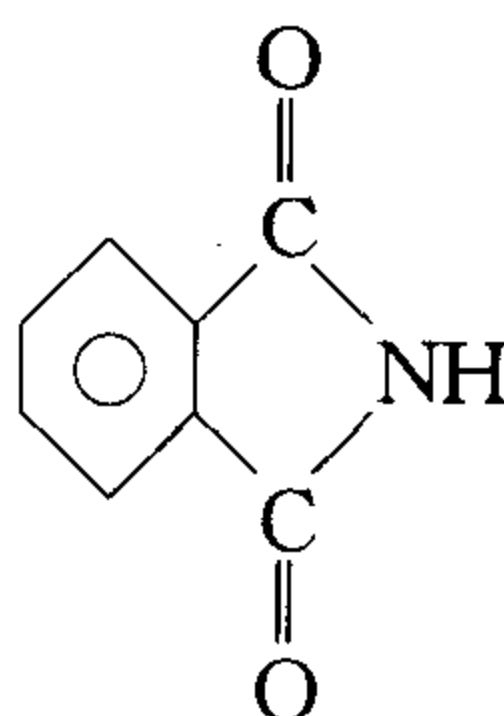
乙酰胺



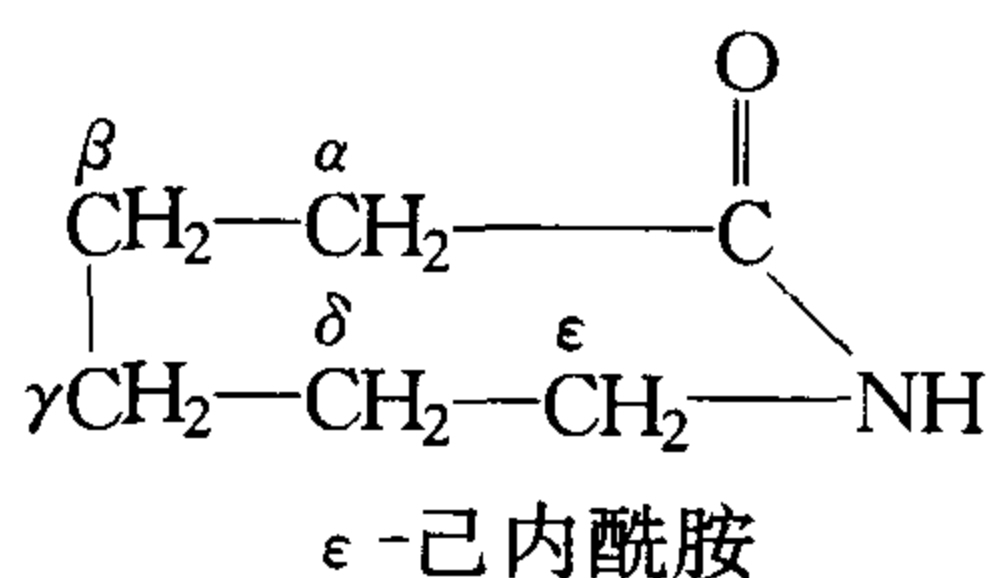
苯甲酰胺



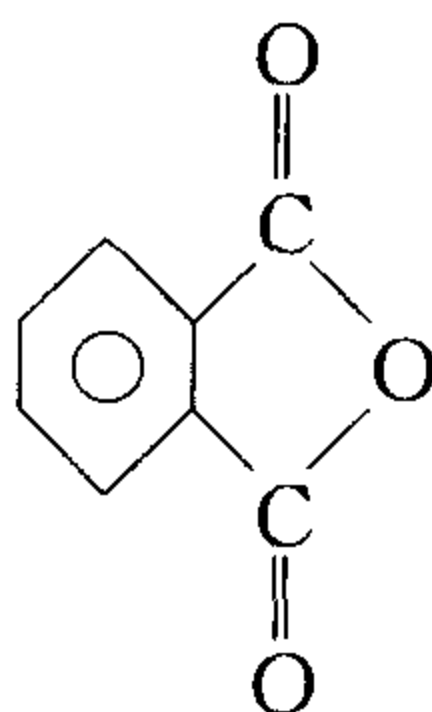
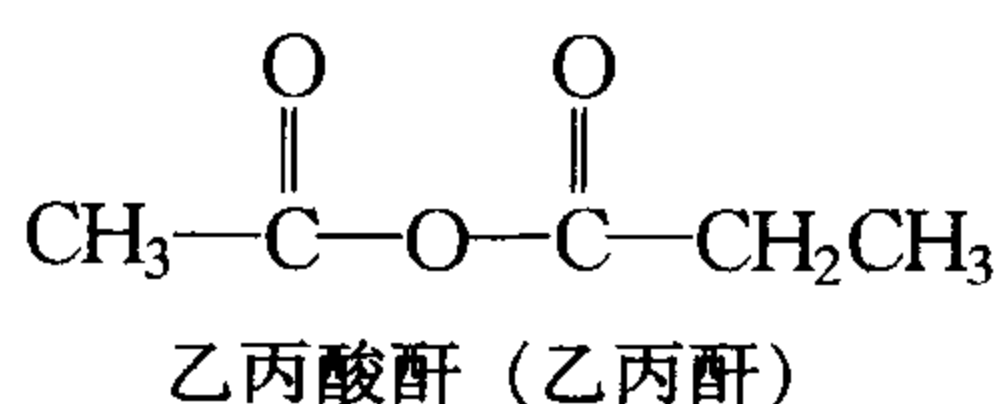
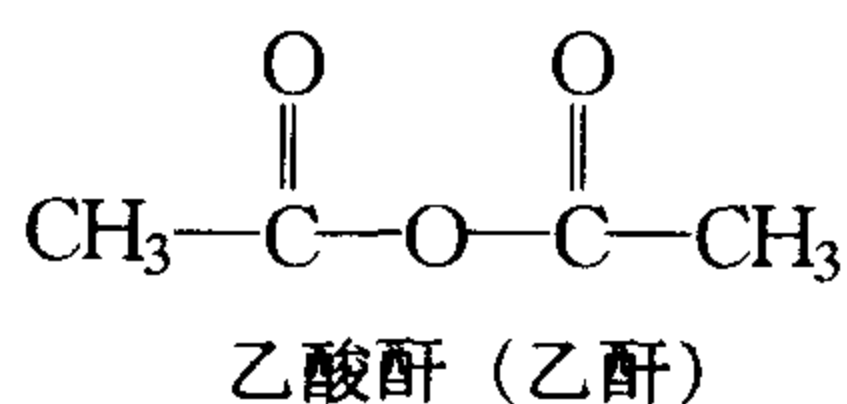
丙烯酰胺



邻苯二甲酰亚胺

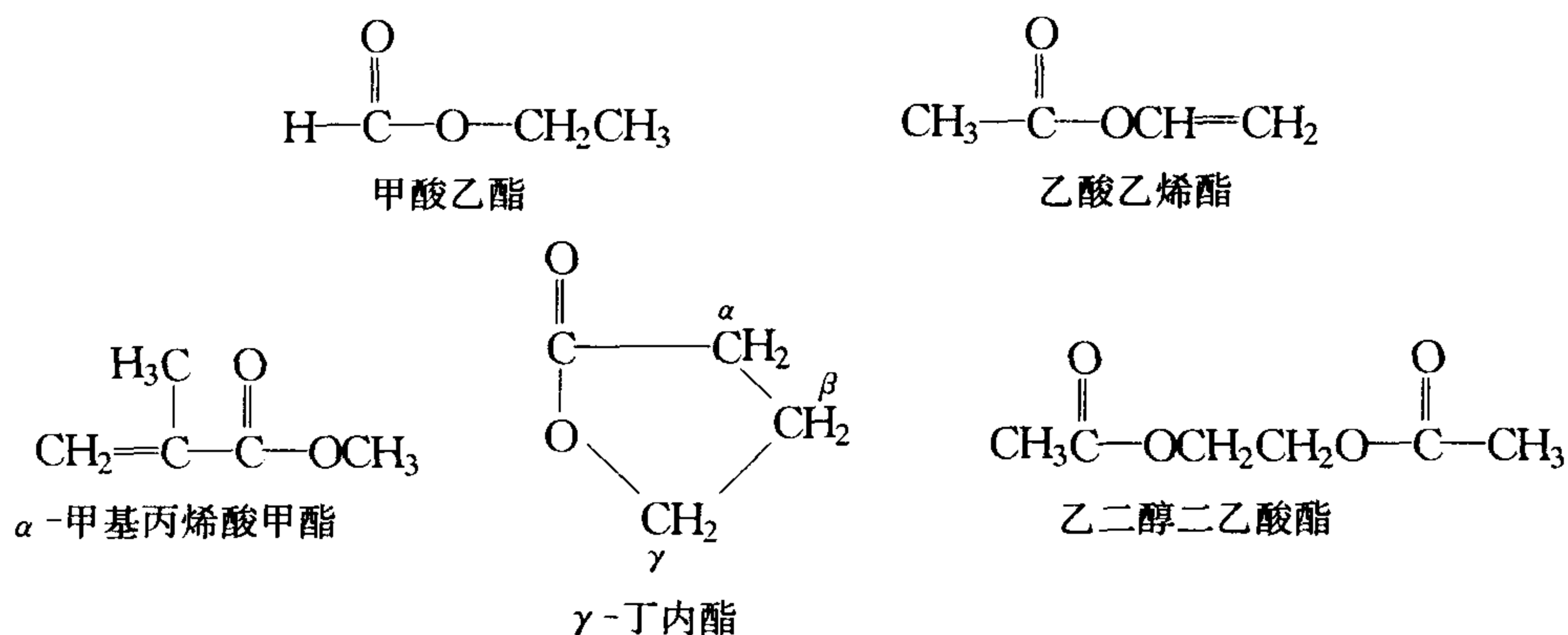


酸酐是根据相应的羧酸命名的，两个酰基相同的酸酐称为单酐，两个酰基不同的酸酐称为混酐。如：



邻苯二甲酸酐（苯酐）

酯的命名是按形成它的酸和醇命名为某酸某酯。含有一个 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 基的环状酯称为内酯。多元醇的酯也可把酸的名称放在后面。如：



第七节 羧酸衍生物的物理性质

酰卤中以酰氯最重要。常温下，低级酰氯是具有强烈刺激性气味的无色液体；高级酰氯是固体。低级酰氯遇水激烈水解。由于分子间不能形成氢键，酰氯的沸点比相应的羧酸低。

常温下低级酸酐是具有不愉快气味的液体；高级酸酐是无味的固体。酸酐不溶于水，易溶于有机溶剂，其沸点比相对分子质量相当的羧酸低，但比相应的羧酸高。

低级酯是具有愉快香气的无色液体，高级酯是蜡状固体。酯在水中的溶解度很小，但易溶于有机溶剂。酯的沸点低于相应的酸或醇。

酰胺除甲酰胺是液体外，其它大多数在常温下均为固体。低级酰胺易溶于水，但随相对分子质量的增大其溶解度降低。酰胺由于分子间氢键缔合作用比羧酸强，故沸点比相应的羧酸高。

表 9-4 一些羧酸衍生物的物理常数

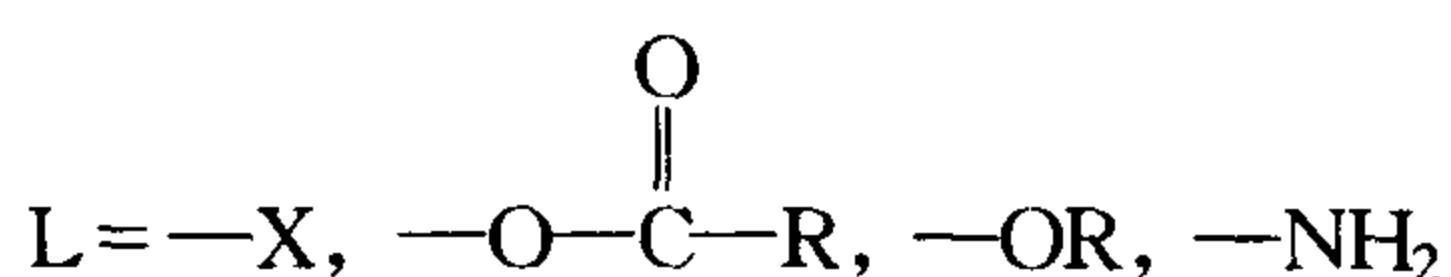
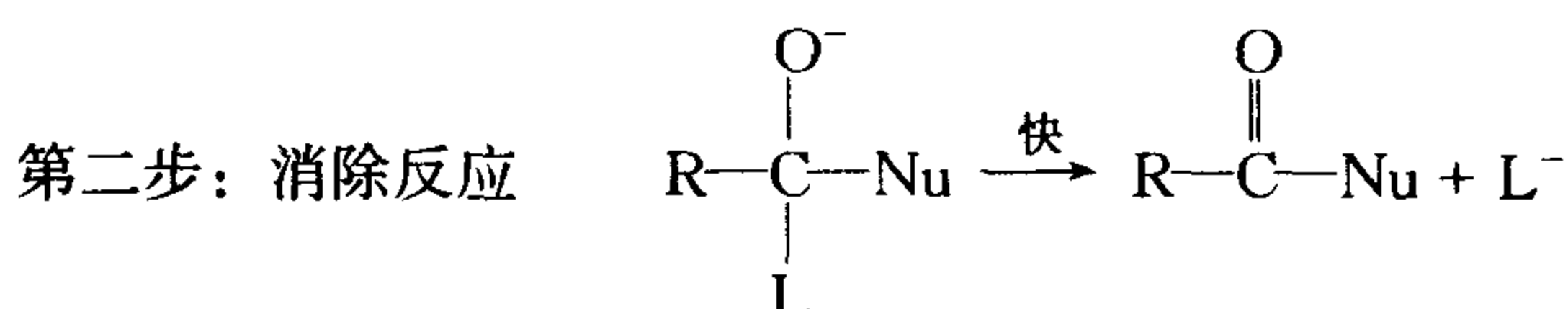
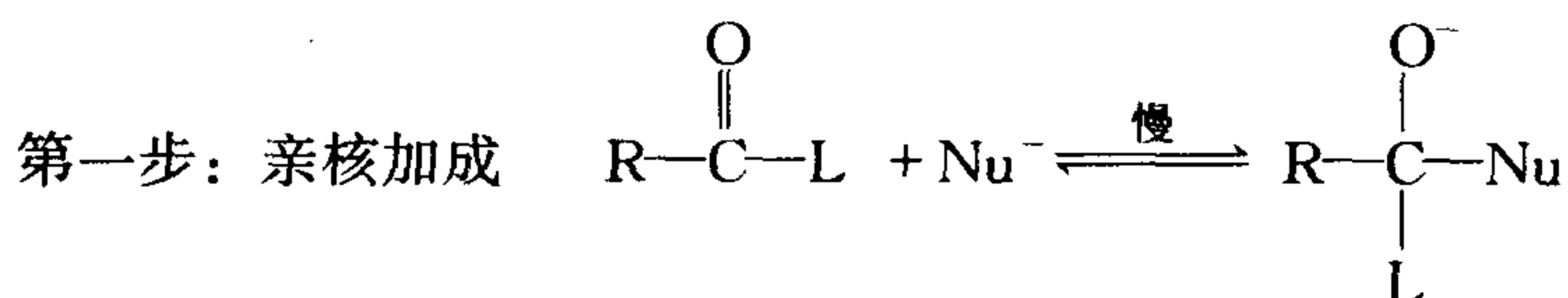
母体酸	酰氯		乙酯		酰胺		酸酐	
	熔点/℃	沸点/℃	熔点/℃	沸点/℃	熔点/℃	沸点/℃	熔点/℃	沸点/℃
甲酸	不存在		-80	54	2	193	不存在	
乙酸	-112	52	-84	77.1	82	222	-73	140
丙酸	-94	80	-74	99	80	213	-45	168
丁酸	-89	102	-93	121	116	216	-75	198
苯甲酸	-1	197	-35	213	130	290	42	360
邻甲苯甲酸		213	-10	221	147			
间甲苯甲酸	-25	218		226	97		70	
对甲苯甲酸	-2	226		235	155		98	
邻苯二甲酸*	11			296	219		131	284

*：指二酰氯、二酯和二酰胺。

第八节 羧酸衍生物的化学性质

一、亲核取代反应

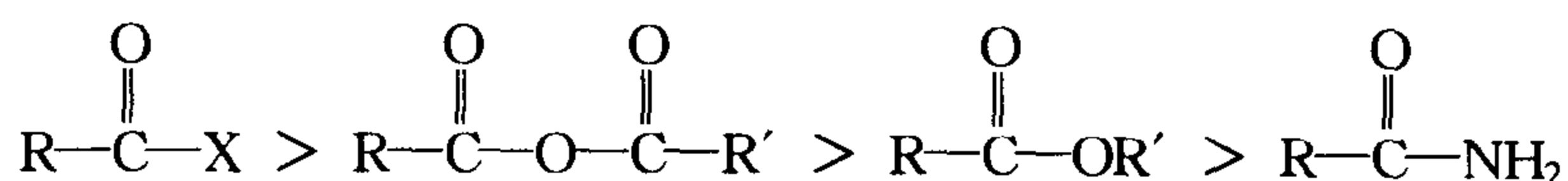
羧酸衍生物的亲核取代反应是按加成-消除机理进行的，其历程为：首先，亲核试剂 Nu^- 进攻酰基碳原子，生成中间体，酰基碳原子由 sp^2 杂化变成 sp^3 杂化。第二步是中间体消除离去基团 L^- ，酰基碳原子恢复到 sp^2 杂化态。



亲核取代反应的活性主要取决于第一步中酰基碳原子与亲核试剂的反应能力和第二步离去基团的稳定性。

酰基碳的正电性越大，立体障碍越小，越有利于加成；离去基团碱性越弱，离去能力越强，越有利于消除。

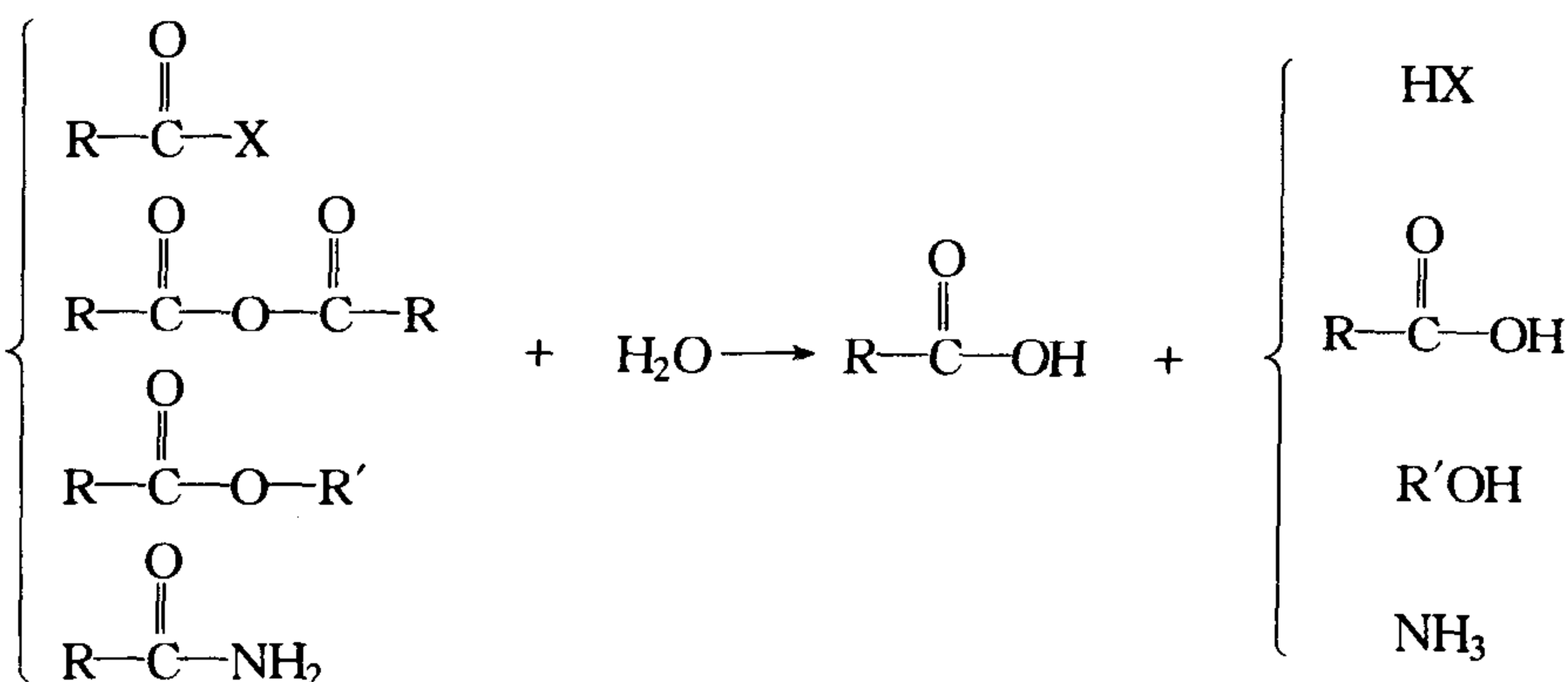
羧酸衍生物的亲核取代反应的相对活性为：



羧酸衍生物之间可以通过亲核取代反应互相转化，活性高的酰基化合物可以制备活性较低的酰基化合物，但逆方向的反应则较难。

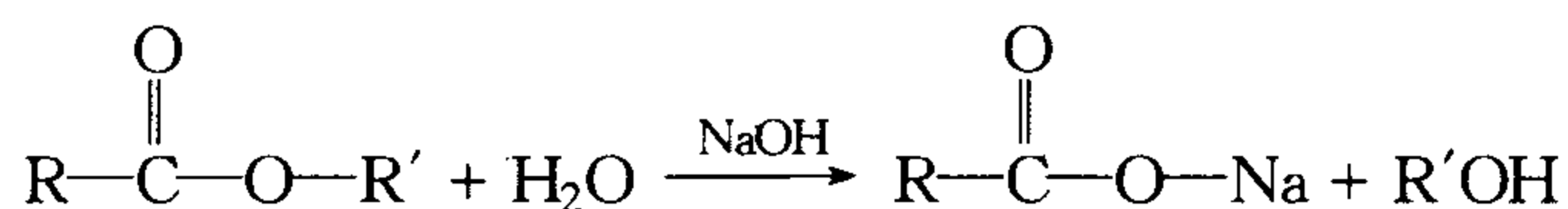
1. 水解

酰卤、酸酐、酯和酰胺都能水解生成相应的羧酸。如：

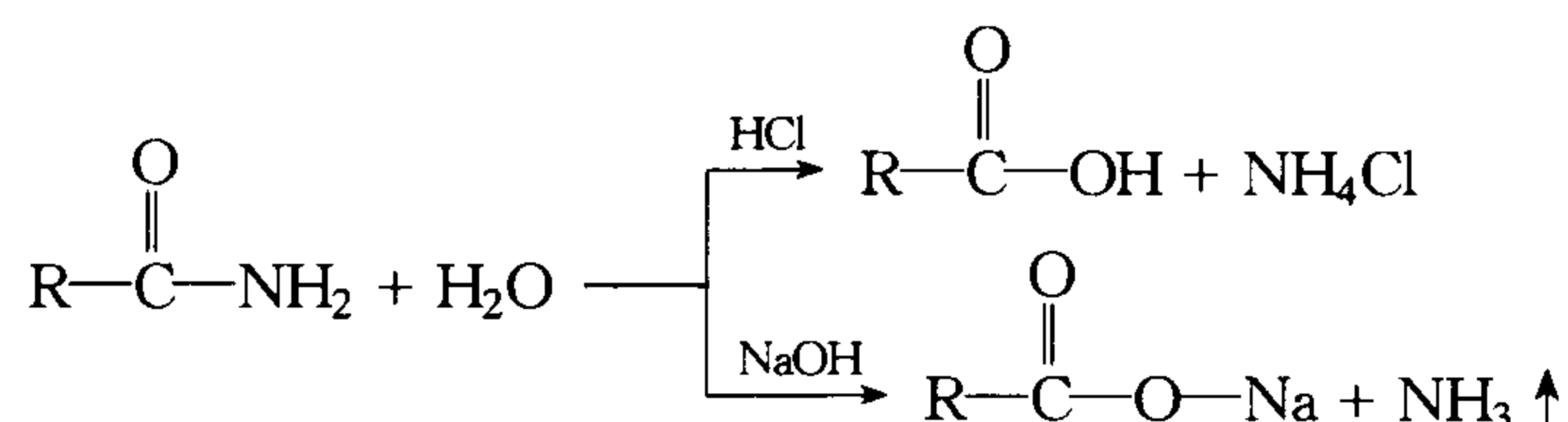


酰卤、酸酐容易水解，酯和酰胺水解则需要酸或碱催化。

酯的酸催化水解是酯化反应的逆反应，水解不完全。在碱催化下水解，则由于水解产物与碱作用生成羧酸盐而使水解完全。酯在碱性溶液中水解又称为皂化反应。

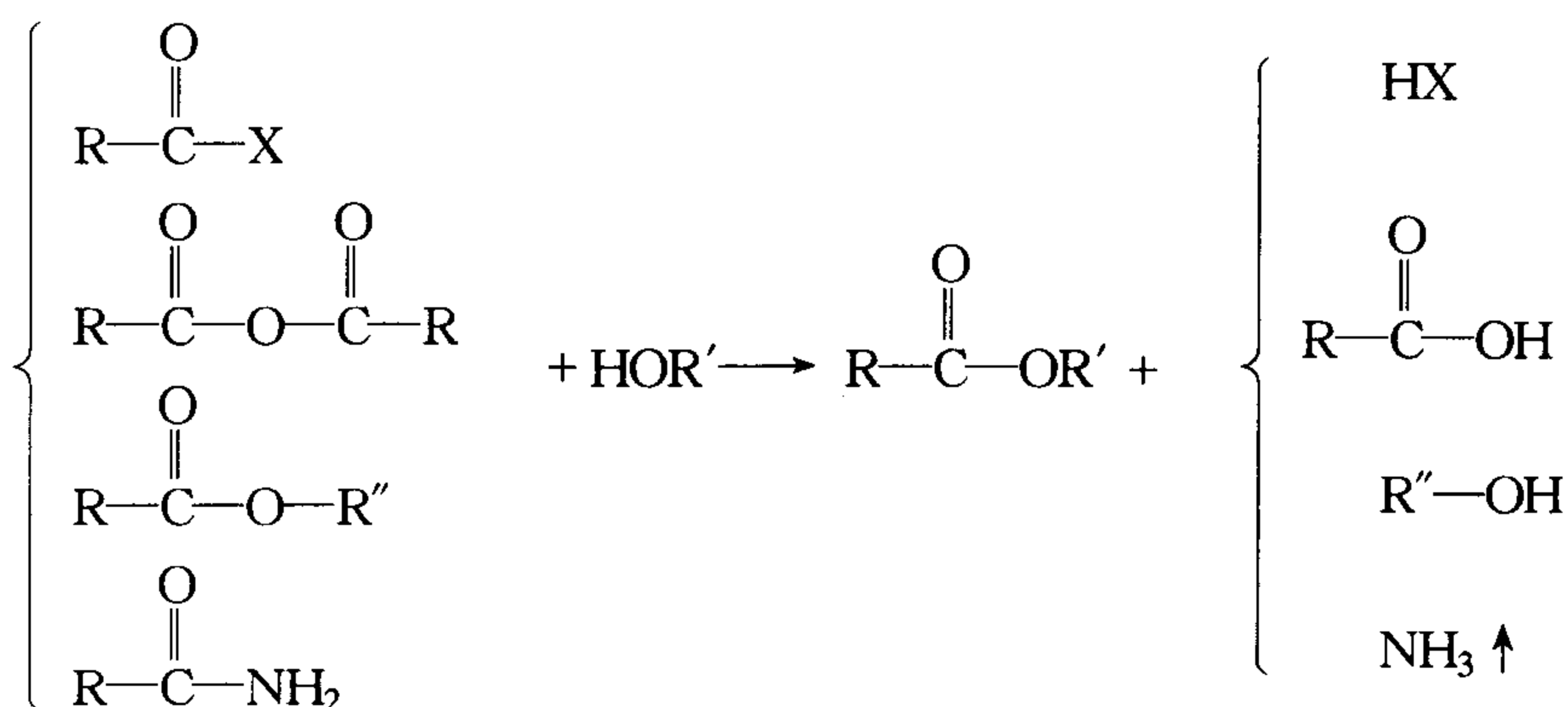


酰胺在酸性条件下水解得到羧酸和铵盐，在碱性条件下水解则得到羧酸盐和氨气。如：

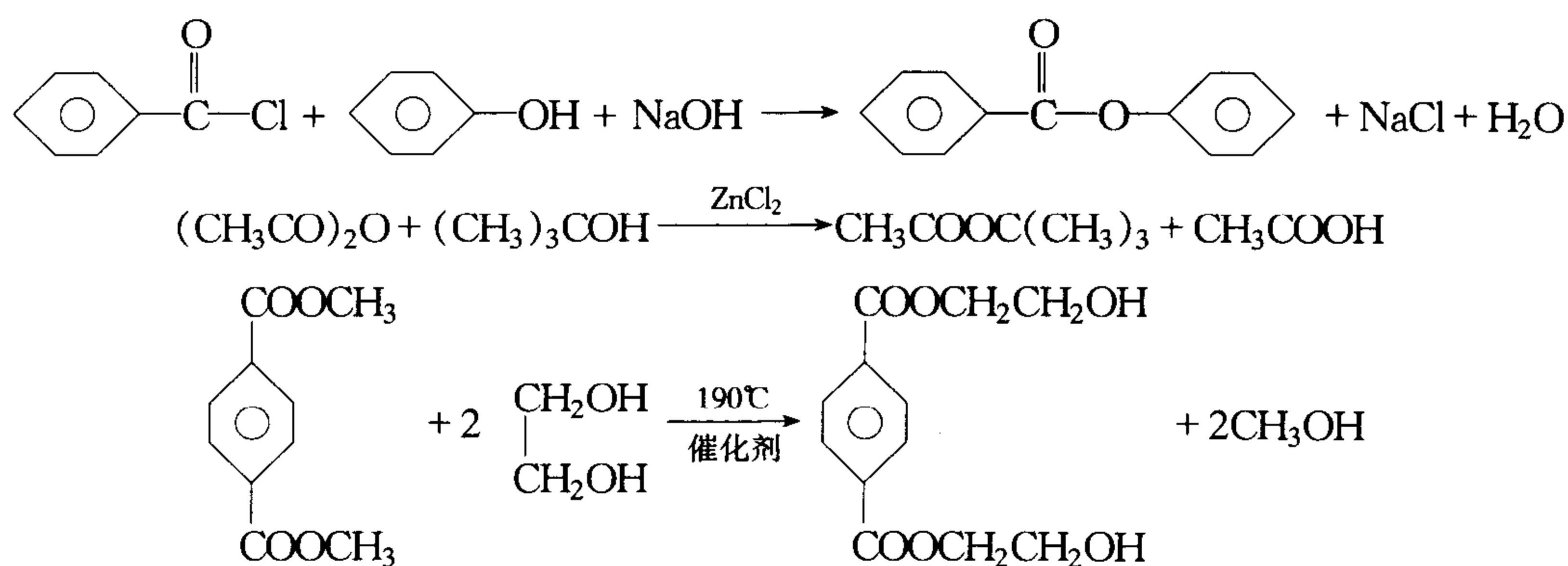


2. 醇解

酰卤、酸酐和酯与醇反应生成酯，称为醇解。由于酯的醇解生成了新的酯和醇，故又称为酯交换反应。如：

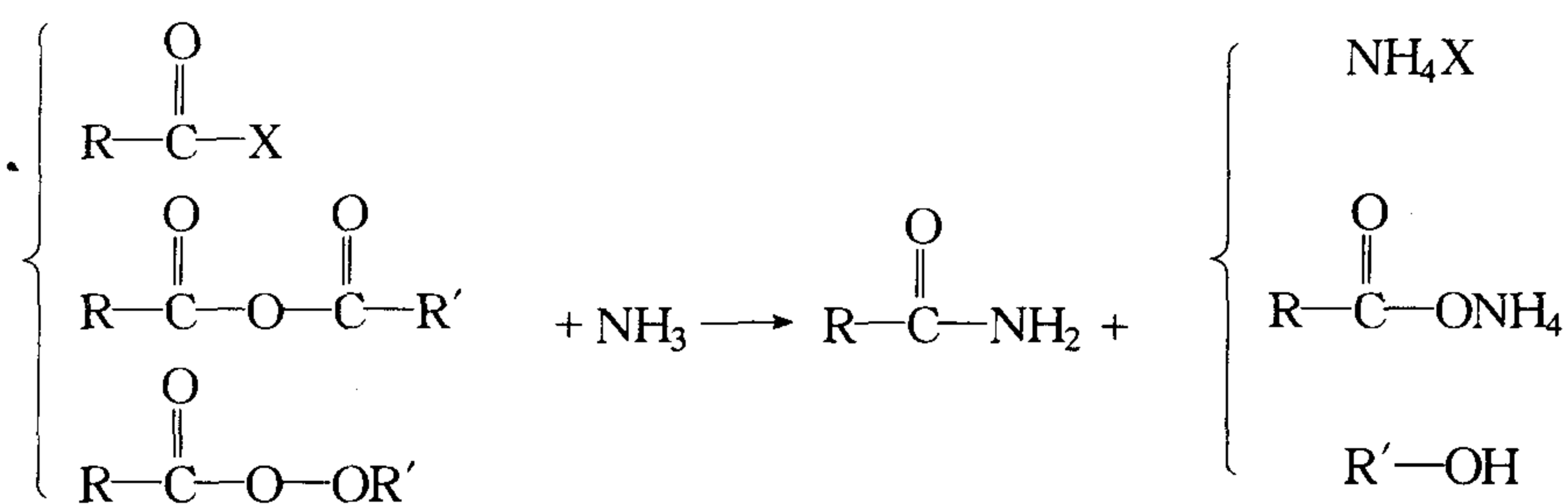


酰卤与酸酐能直接醇解，常用于合成用普通方法难以合成的酯。利用酯交换反应，可用价廉易得的低级醇(如乙醇)从油脂或蜡中制取高级醇。如：

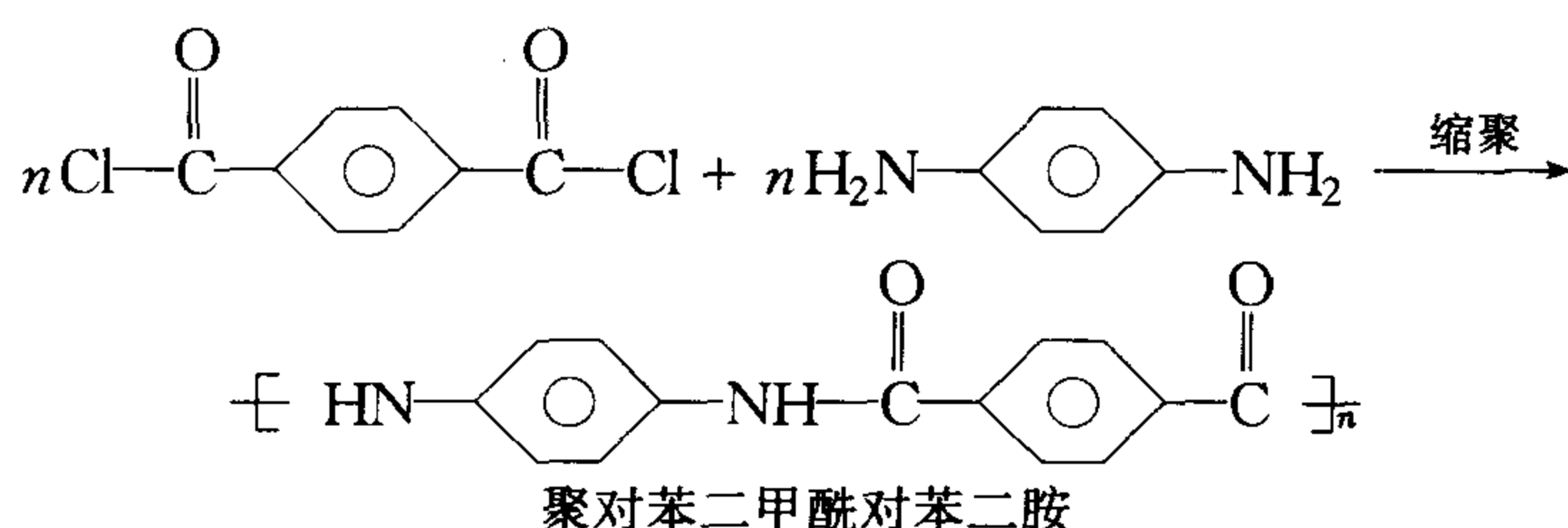
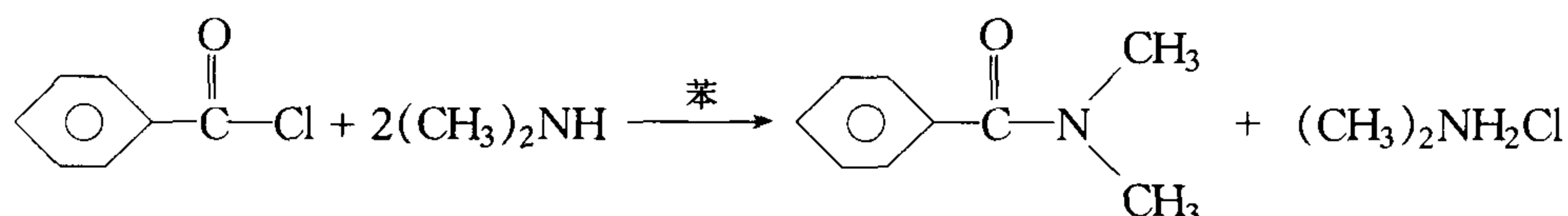


3. 氨解

酰卤、酸酐和酯与氨反应生成酰胺，称为氨解。酰胺的氨解较难。

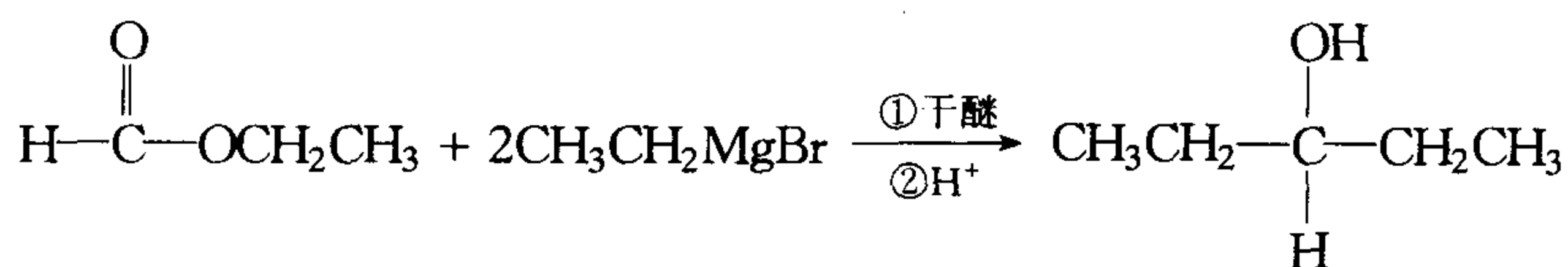
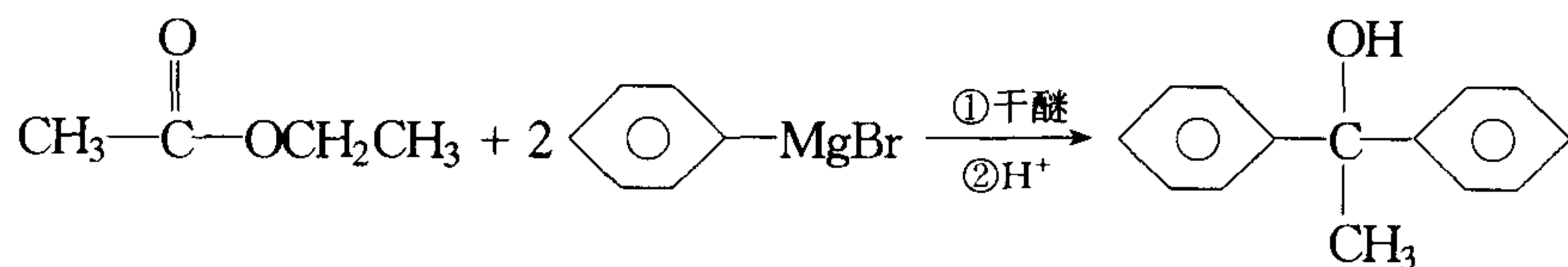


合成上常用酰氯或酸酐的氨解来制备酰胺或 N-取代酰胺。



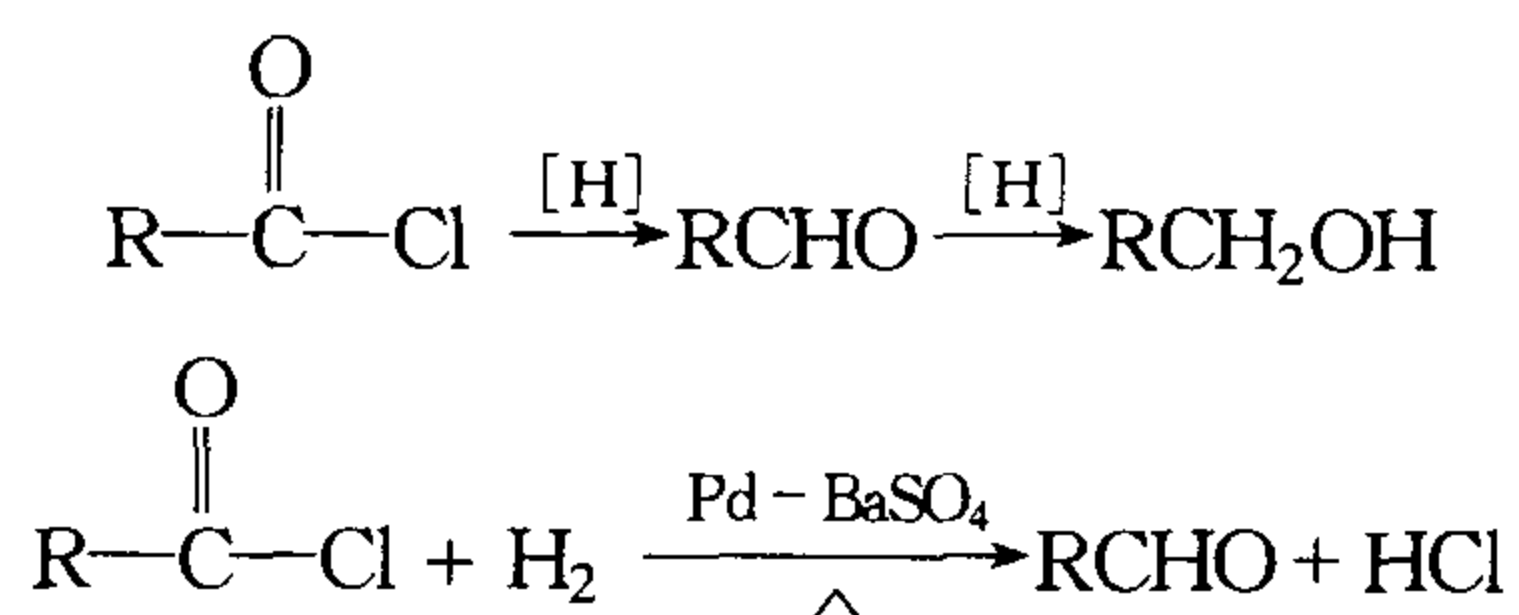
二、羧酸衍生物与格氏试剂的反应

酰卤、酸酐、酯和酰胺分子中的羰基能与格氏试剂进行加成反应，再经水解后分别得到不同的产物。应用较多的是酯与格氏试剂反应制备叔醇或仲醇（以甲酸酯为原料）。如：



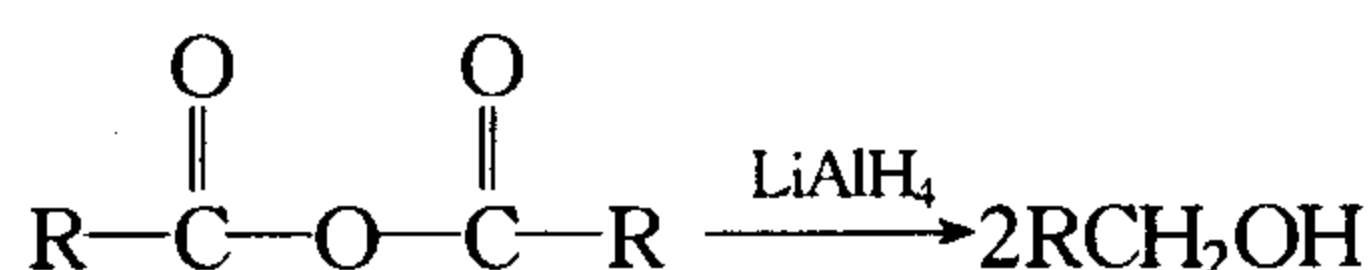
三、羧酸衍生物的还原

羧酸衍生物中的羰基比羧酸中的羰基活泼，因此其还原反应比羧酸容易进行。酰卤在不同的还原剂作用下，可以还原成醛或伯醇。如：

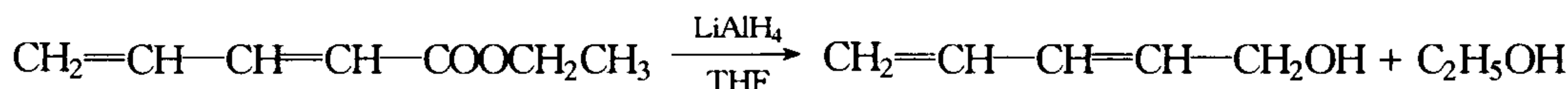
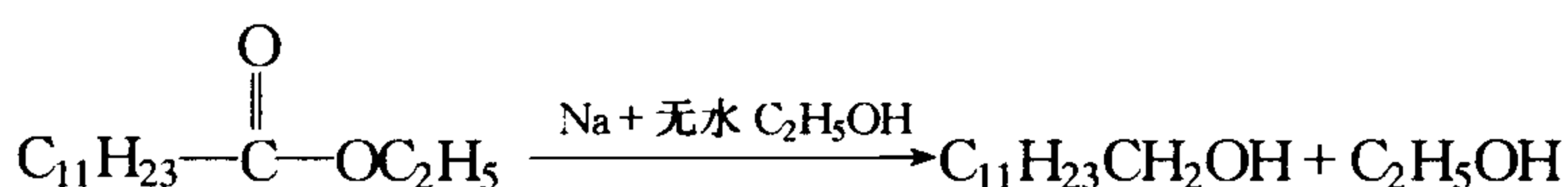
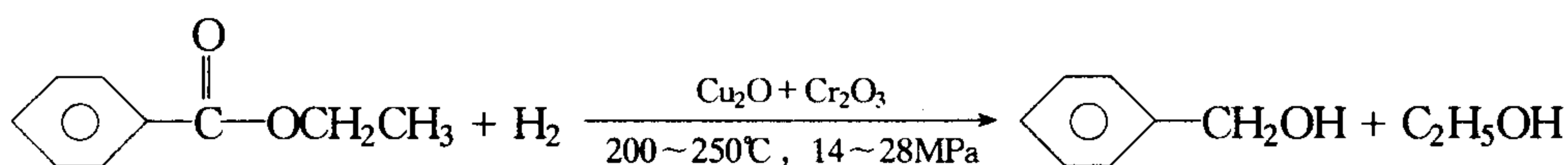




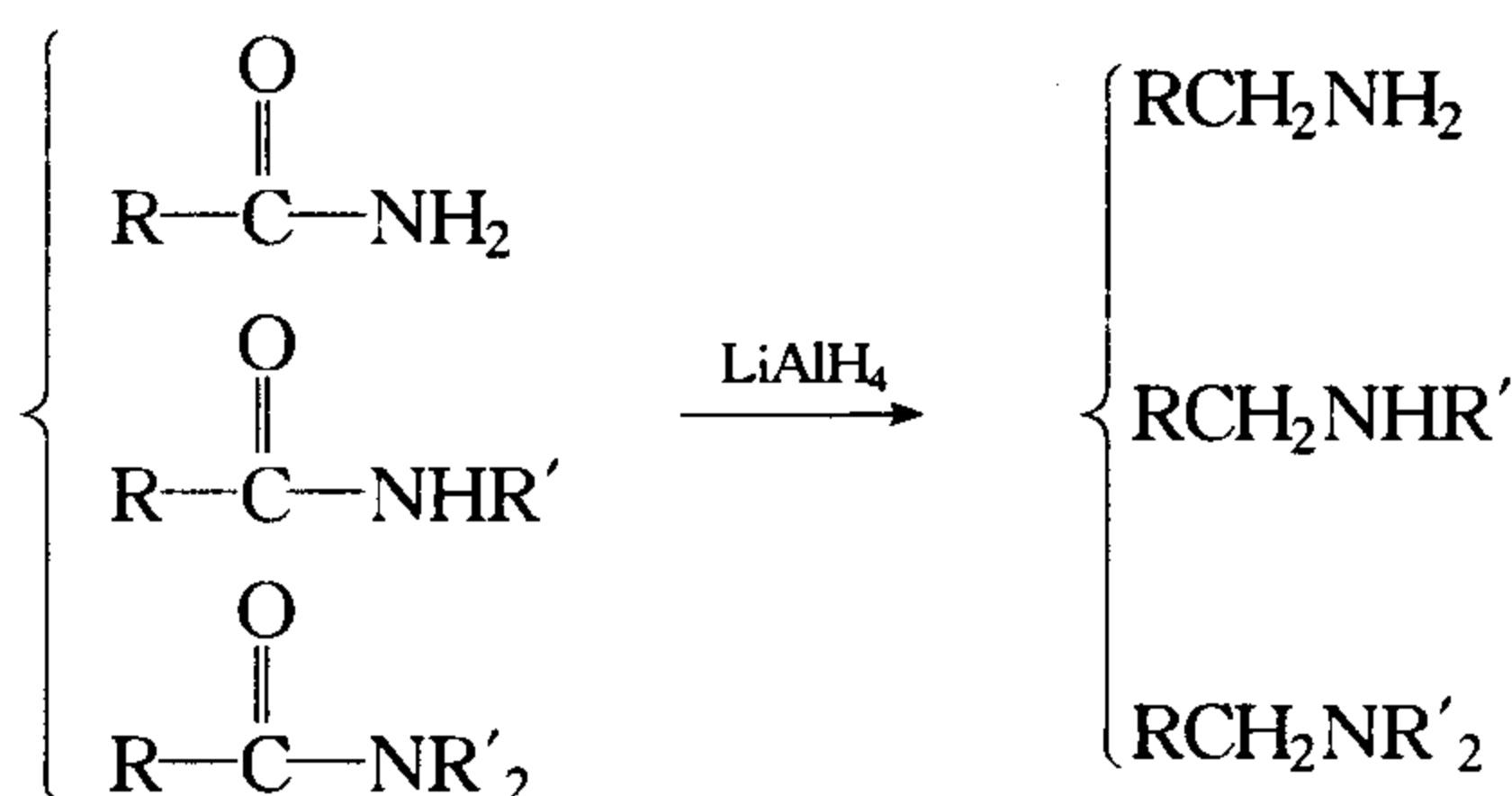
酸酐还原生成两分子伯醇。



酯的还原常用的方法是催化氢化法和化学还原法。催化氢化法常用的催化剂为铜铬氧化物 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ；化学还原法常用的还原剂为金属钠和醇或氢化铝锂。这两种还原剂均不影响分子中的碳碳双键。如：

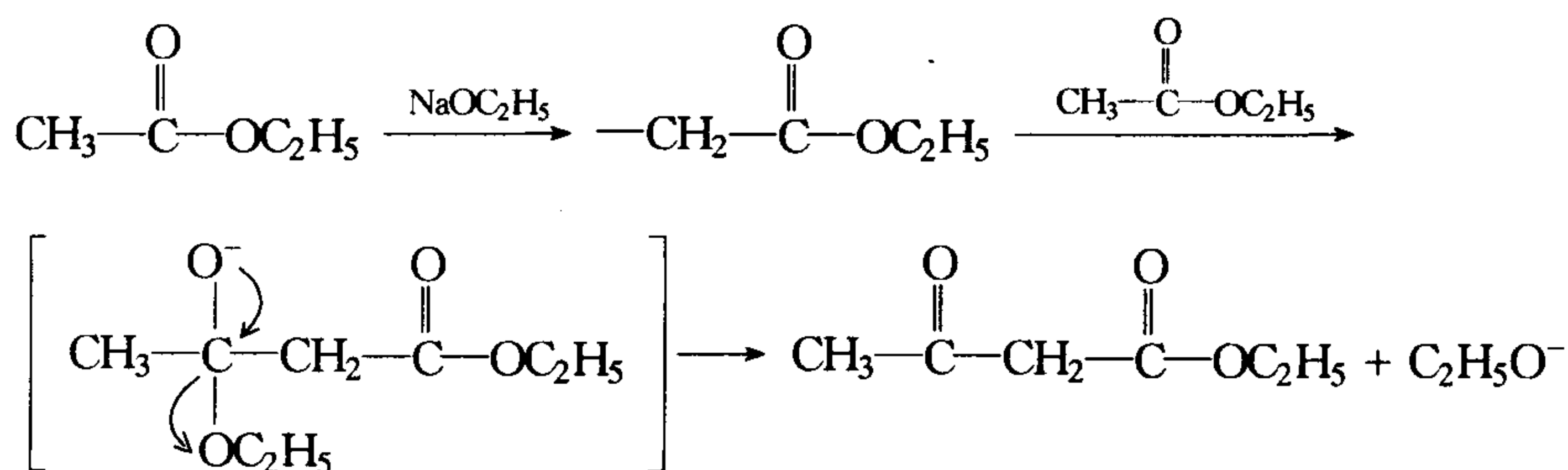


酰胺还原生成伯胺，若是 N-取代酰胺还原，则生成仲胺或叔胺。如：

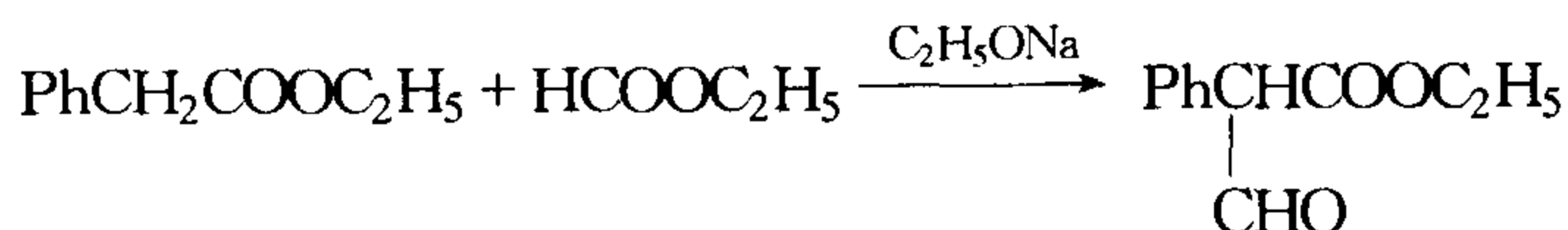


四、酯缩合反应

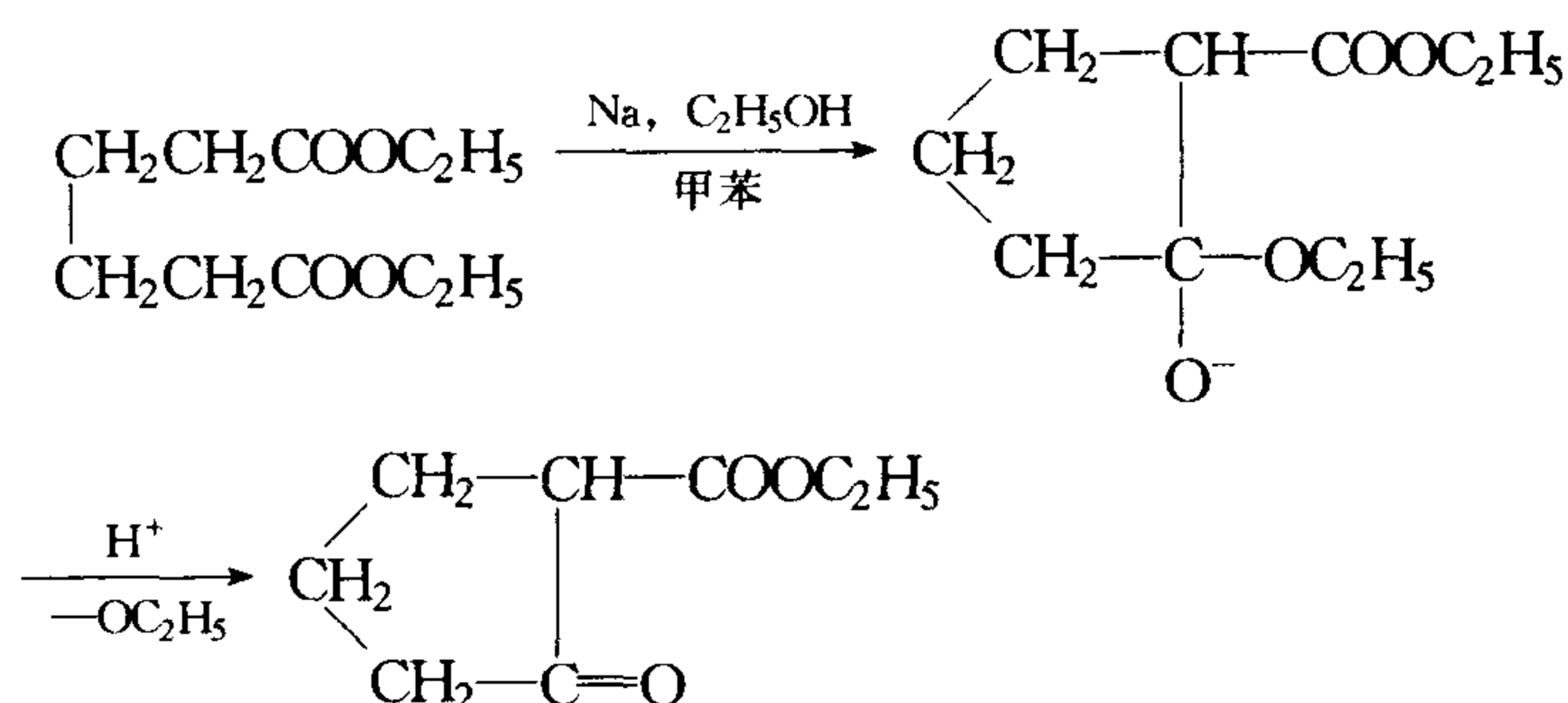
由于酯分子中的 α -氢原子受酯基所活化，因而比较活泼，在醇钠等一些碱性试剂作用下，能与另一分子酯失去一分子醇得到 β -酮酸酯，称为克莱森 (Claisen) 酯缩合反应。其反应历程如下：



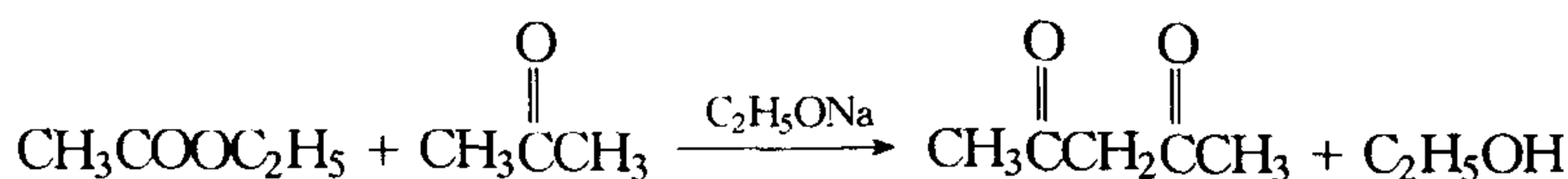
任何有 α -H 的酯都能发生酯缩合反应。若用两个不同的含 α -H 的酯可以发生混合缩合，理论上可得到 4 种产物，在合成上意义不大。实际上常使两个酯中只有一个有 α -H，缩合后就能得到一个单纯产物。如：



酯缩合反应也可在分子内进行，形成环酯。这种环化酯缩合反应又称为迪克曼 (Dieckmann) 反应，是合成五元、六元碳环的一种方法。如：



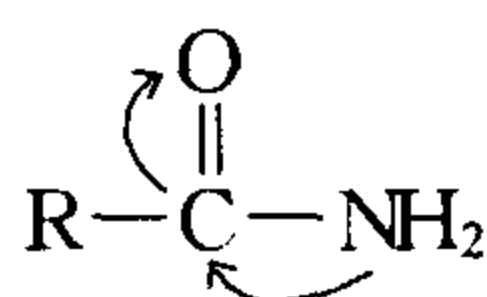
酮的 α -H 比酯的 α -H 活泼，因此当酮与酯缩合时就得到 β -羰基酮。如：



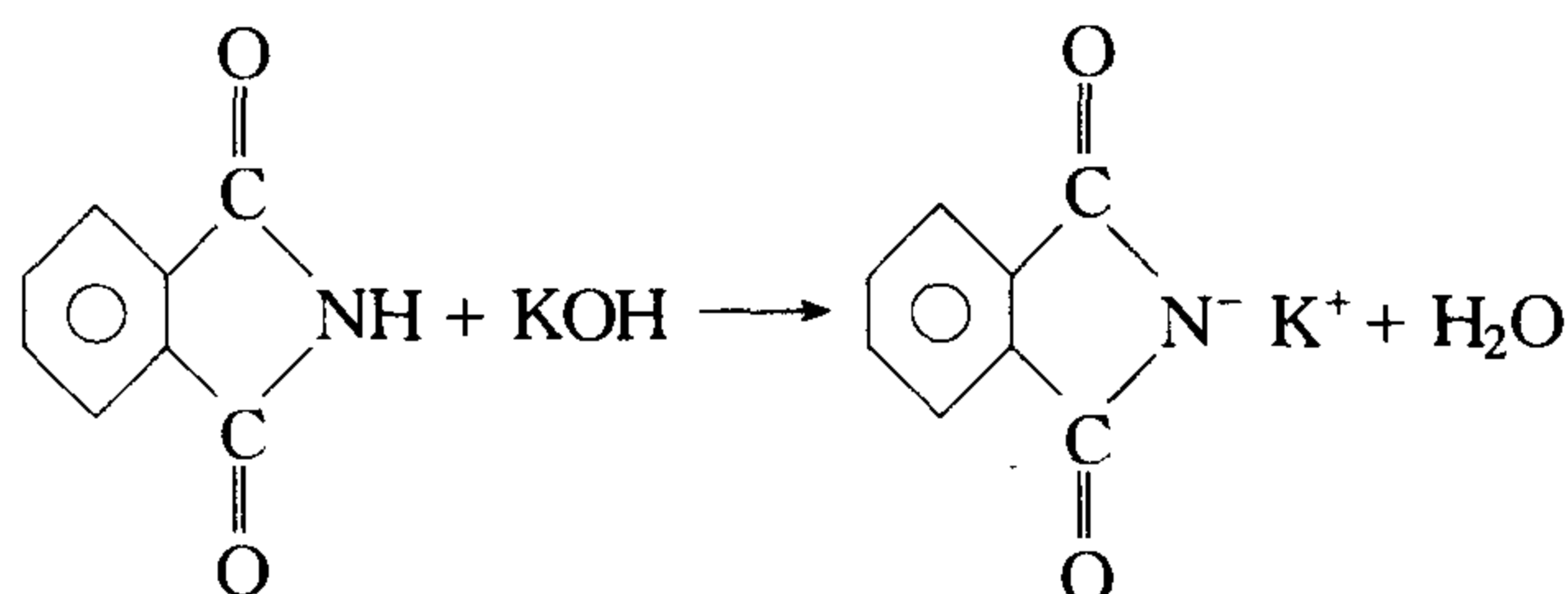
五、酰胺的特性

1. 酸碱性

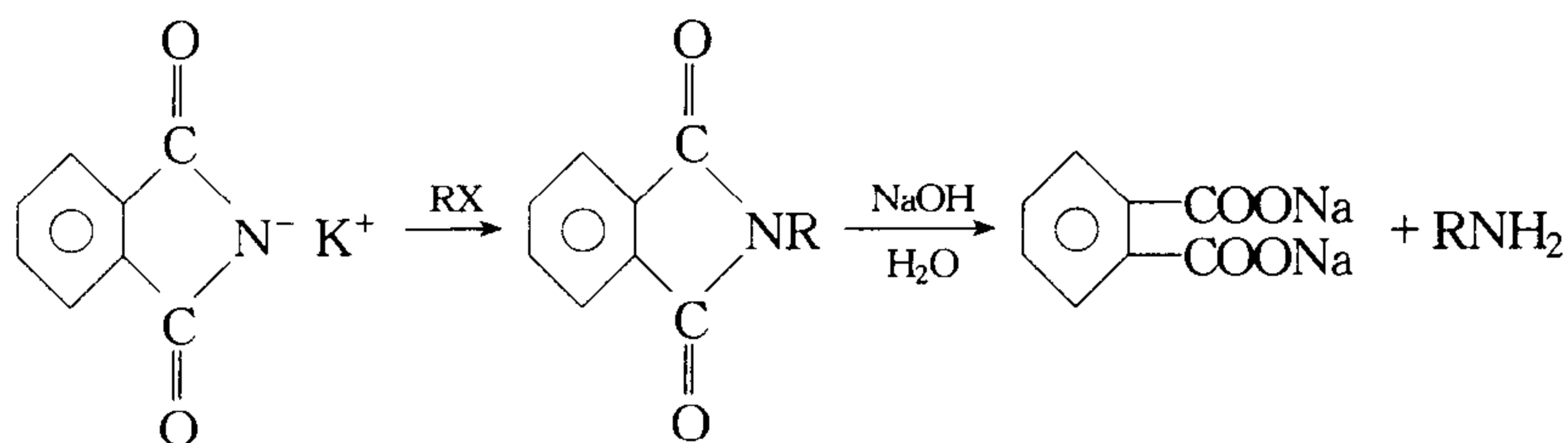
氨是碱性的，但当氨分子中的氢原子被酰基取代后，生成的酰胺一般是中性化合物。这是由于氮上未共用电子对与碳-氧双键共轭而使氮原子上电子云密度降低所致。



如果氨分子中的两个氢原子都被酰基取代，生成的酰亚胺甚至是弱酸性，可以与强碱反应生成盐。如：

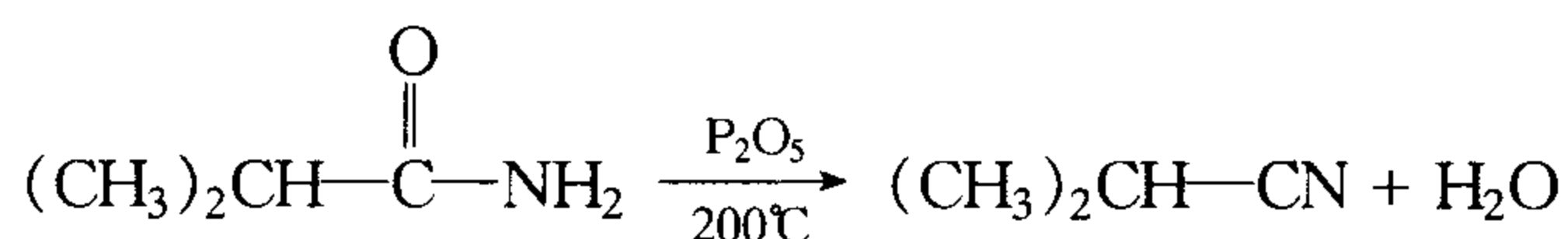


邻苯二甲酰亚胺的盐与卤代烷作用得到 N-烷基邻苯二甲酰亚胺，经 NaOH 溶液水解后生成伯胺。这个合成伯胺的方法叫盖布瑞尔 (Gabriel) 合成，是制备纯伯胺的重要方法。如：

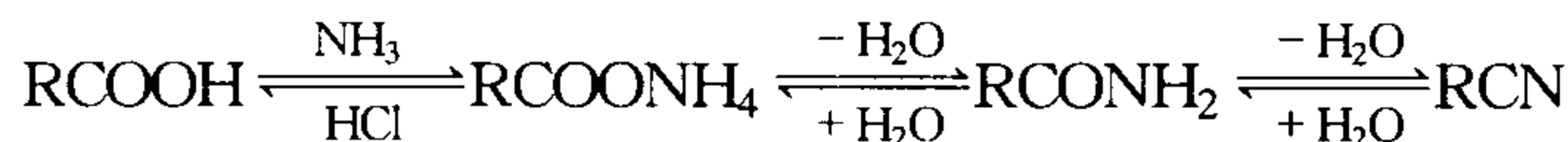


2. 脱水反应

酰胺与强的脱水剂或在强热作用下，发生分子内脱水生成腈。常用脱水剂为 P_2O_5 、 SOCl_2 、 PCl_5 等。如：

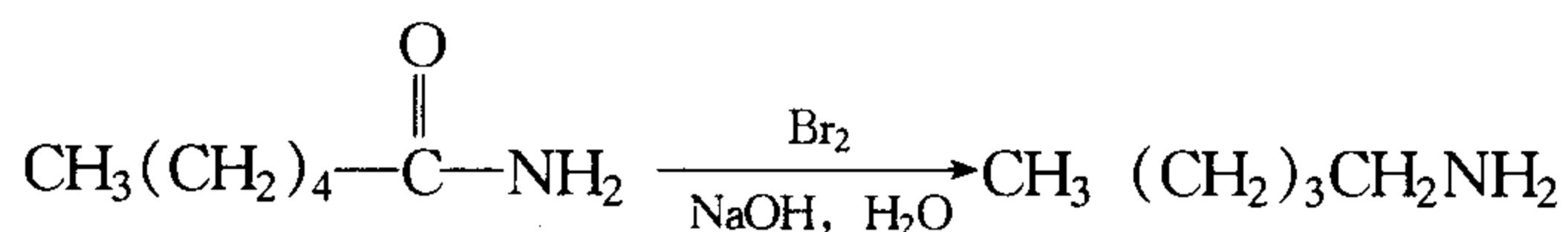
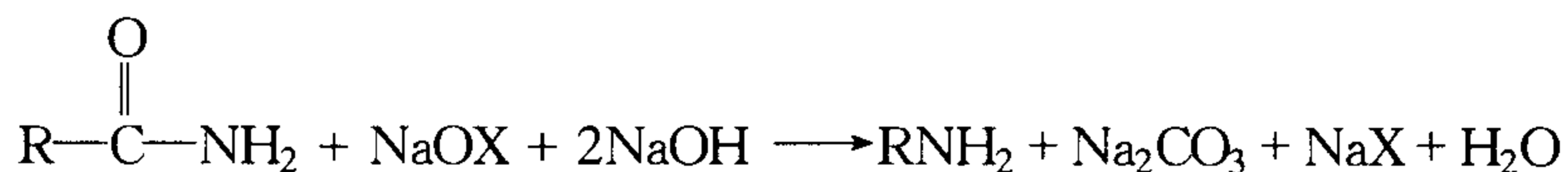


酰胺与羧酸、腈等有如下关系：



3. 霍夫曼降解反应

酰胺与次氯酸钠或次溴酸钠的碱溶液作用脱去羰基生成伯胺。由于在反应中碳链减少了一个碳原子，所以称为霍夫曼(Hofmann)降解反应。利用这个反应，可由羧酸制备少一个碳原子的伯胺。如：



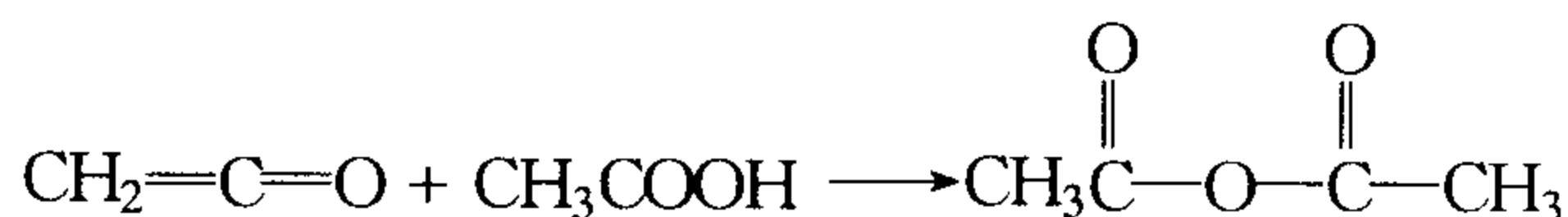
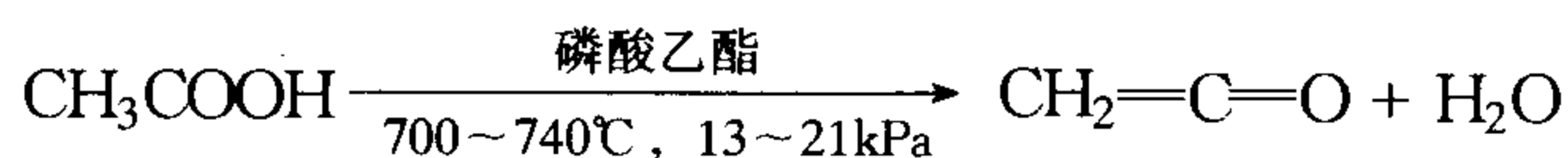
第九节 重要的羧酸衍生物

一、乙酸酐

乙酸酐简称乙酐，又称醋(酸)酐。乙酐是具有刺激性酸味的无色液体，沸点为 139.6°C ，微溶于水，易溶于有机溶剂。其本身也是一种重要的有机溶剂，也是常用的乙酰化试剂。乙酐工业上主要用于制造醋酸纤维素、香料、药物和染料等。

乙酐的生产方法主要有乙酸裂解法和乙醛氧化法两种。其反应式为：

1. 乙酸裂解法



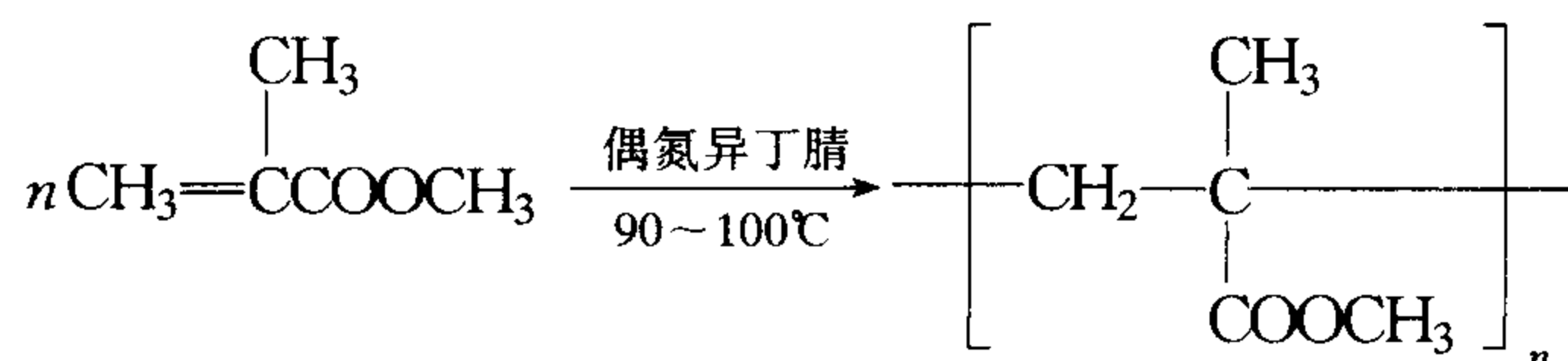
2. 乙醛氧化法



二、 α -甲基丙烯酸甲酯

α -甲基丙烯酸甲酯, 简称为甲基丙烯酸甲酯。它是具有果香的无色透明液体, 沸点为 100.3°C , 微溶于水, 溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。

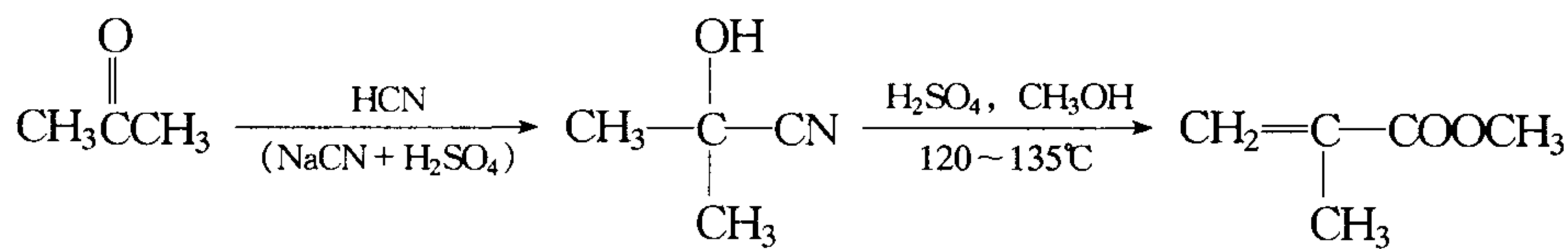
在引发剂作用下, α -甲基丙烯酸甲酯可以聚合成无色透明的聚合物——聚 α -甲基丙烯酸甲酯, 俗称有机玻璃, 广泛用于制造各种光学仪器、挡风玻璃和防护罩等。如:



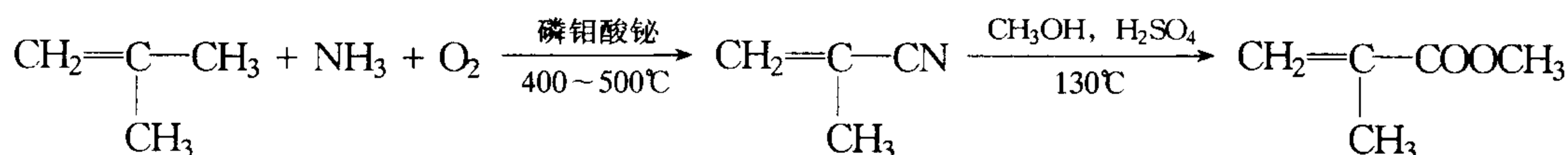
聚 α -甲基丙烯酸甲酯

甲基丙烯酸甲酯的制备主要有丙酮法和异丁烯-氨氧化法两种。

1. 丙酮法



2. 异丁烯-氨氧化法

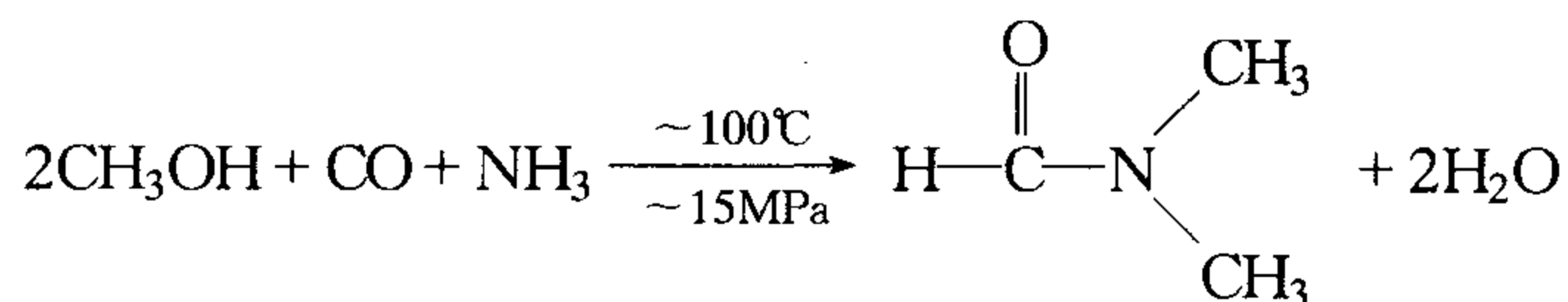


三、N, N-二甲基甲酰胺

N, N-二甲基甲酰胺(DMF)为带有氨味的无色油状液体, 沸点 153°C , 能溶于水和大多数有机溶剂。

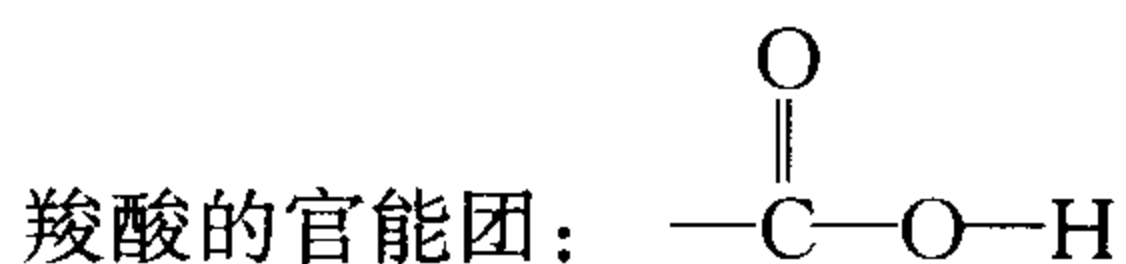
N, N-二甲基甲酰胺是一种优良的高沸点的极性非质子溶剂。它可以用做有机合成的溶剂、甲酰化试剂、萃取剂、气相色谱的固定液和聚丙烯腈的抽丝溶剂等。

工业上以甲醇、一氧化碳和氨为原料在高压下合成 N, N-二甲基甲酰胺。如:



本章小结

1. 羧酸的官能团及结构特点



羧酸上的羰基、羟基与醛、酮的羰基和醇的羟基有明显差别。

2. 羧酸的主要化学性质

(1) 酸性。

(2) 羟基被取代的反应；生成羧酸衍生物(酰卤、酸酐、酯、酰胺)。

(3) 脱羧反应(放出 CO_2)。

(4) 羧酸羟基上的反应。

① α -H 卤代反应。

② 芳香酸芳环上的取代反应(取代基进入羧基的间位)。

(5) 还原反应：催化加氢、 LiAlH_4 (保留碳碳双键)、伯奇还原。

3. 羧酸的制备

(1) 氧化法。

反应原料：高级脂肪烃、烯、炔、烷基芳烃、伯醇、醛、酮等。

(2) 水解法。

反应原料：酰卤、酸酐、酯、酰胺、腈等。

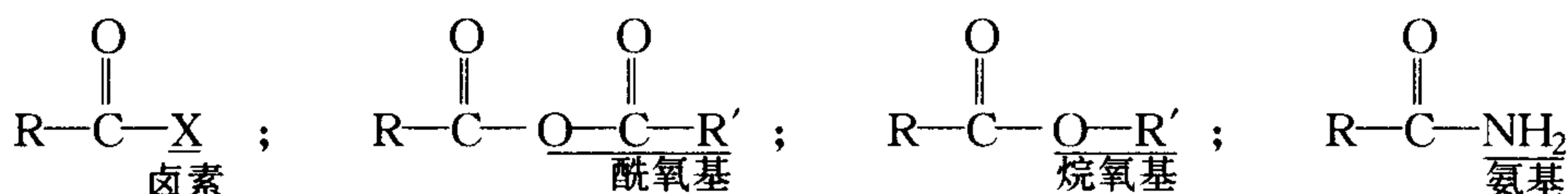
(3) 羧化法。

① 羧基化法(插入 CO_2)。

② 羰基化法(插入 CO)。

4. 羧酸衍生物的官能团及结构特点

酰卤、酸酐、酯、酰胺分别是由酰基和卤素、酰氧基、烷氧基、氨基组成。



5. 羧酸衍生物的化学性质

(1) 亲核加成反应(水解、醇解、氨解)。

(2) 与格氏试剂的反应。主要用于制备叔醇和仲醇(以甲酸酯为原料)。

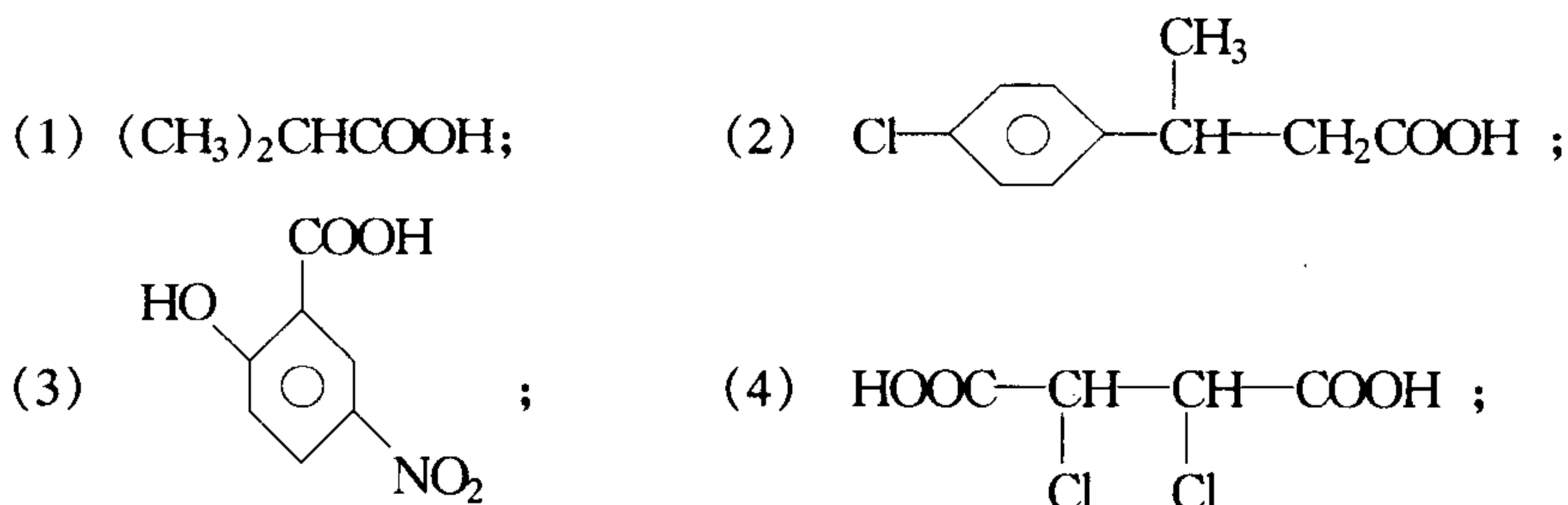
(3) 还原反应。比羧酸的还原容易。

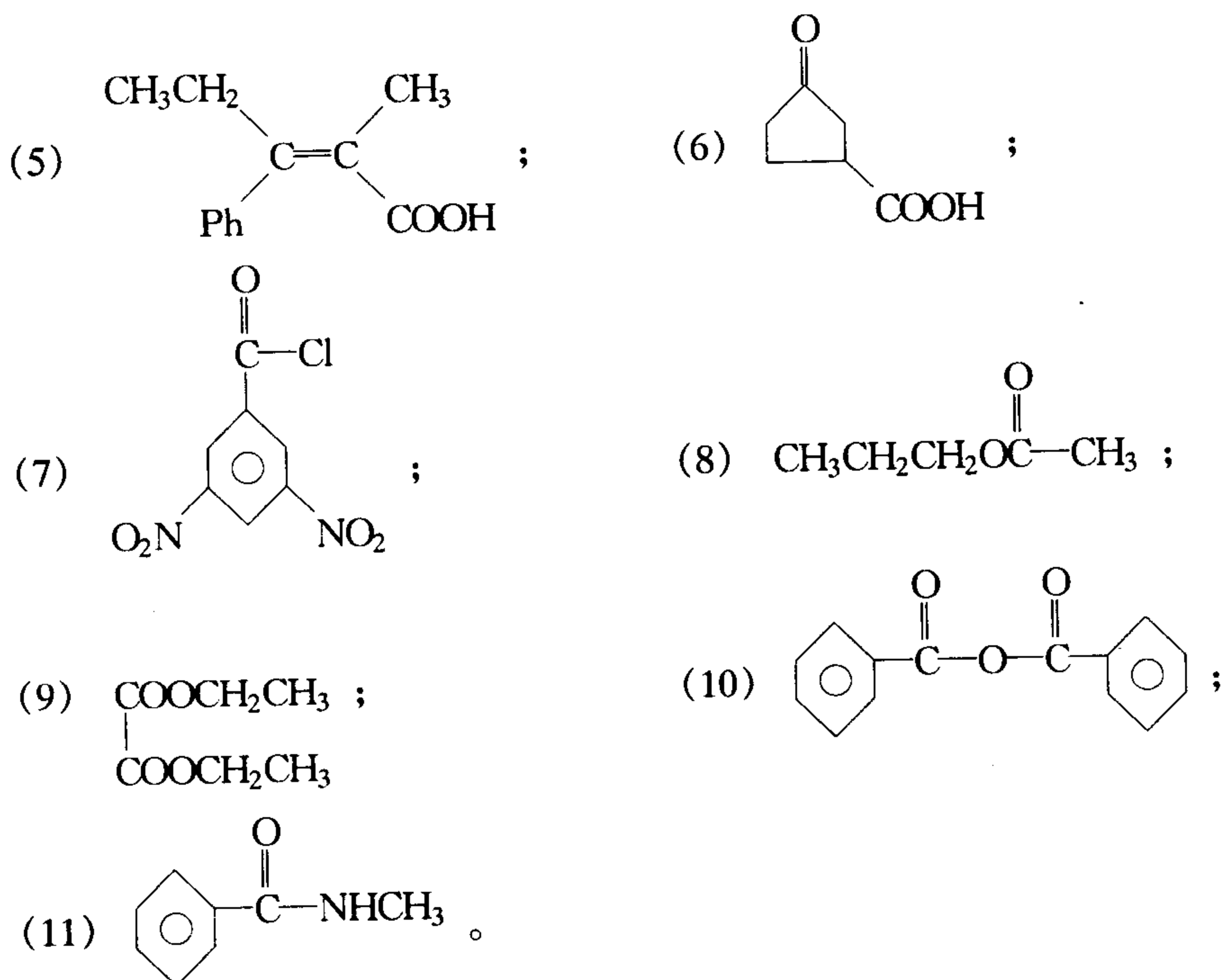
(4) 酯缩合反应。

(5) 酰胺的特性。酸碱性、脱水反应、霍夫曼降解(碳链减少一个碳原子)。

习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物：

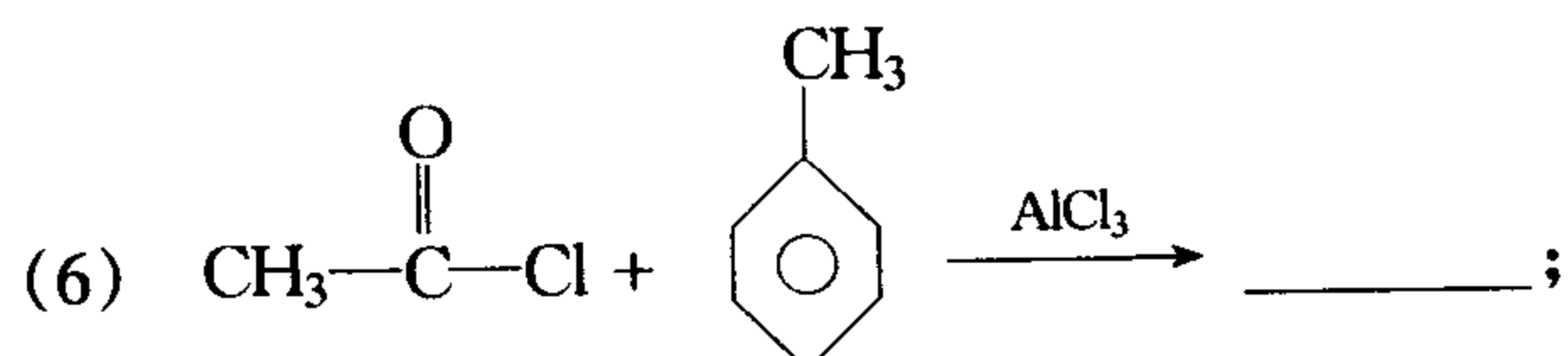
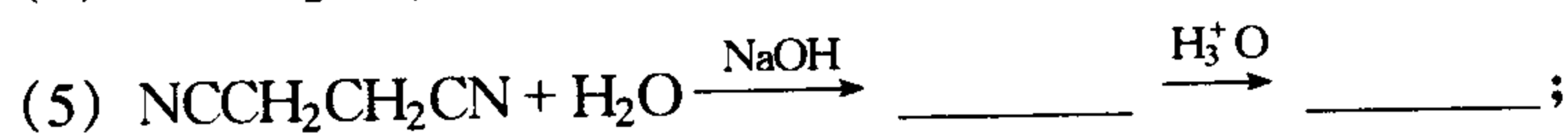
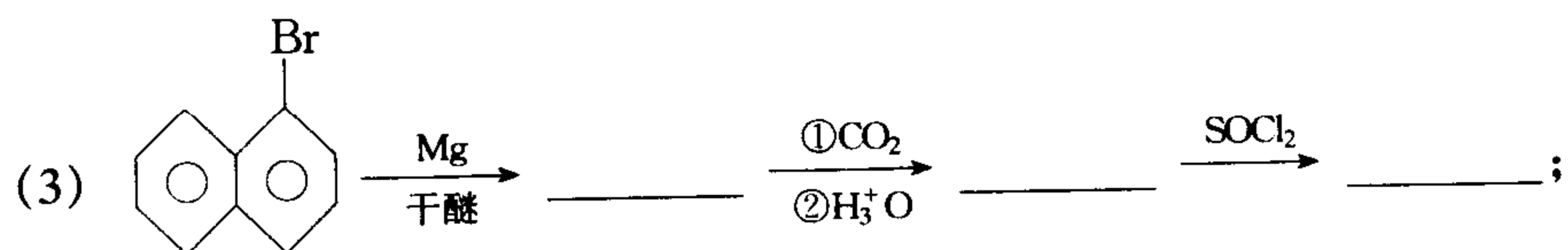
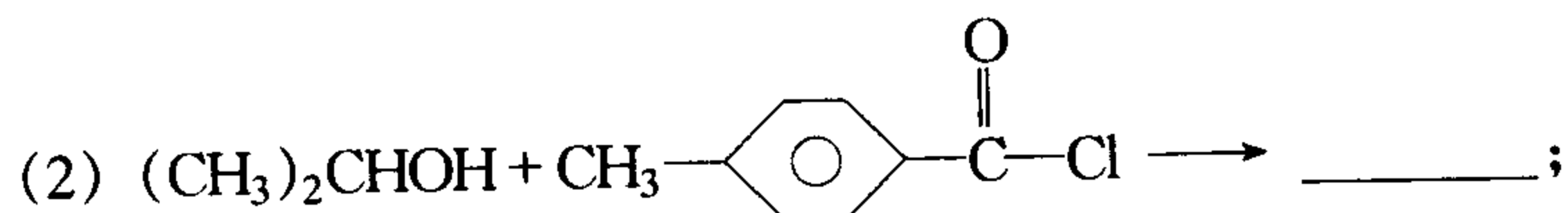
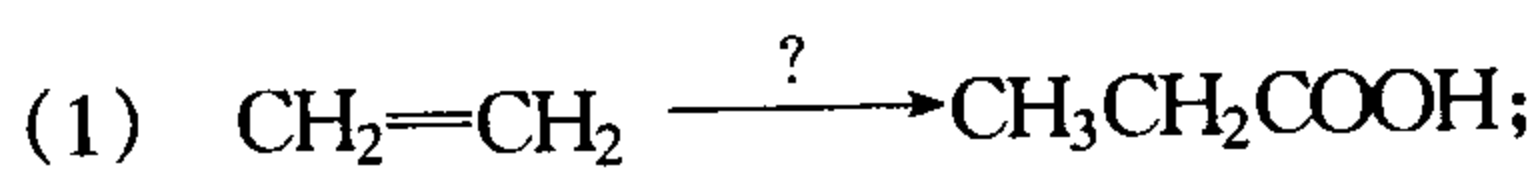


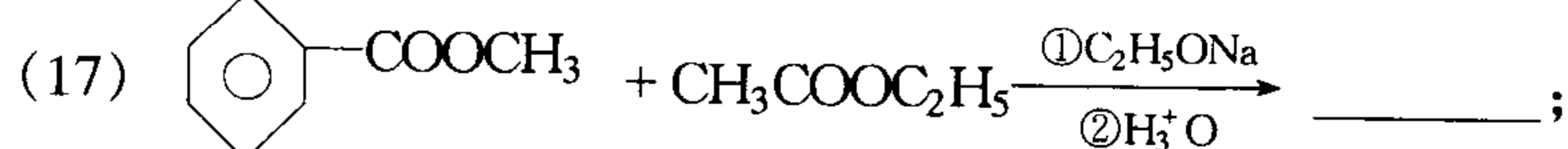
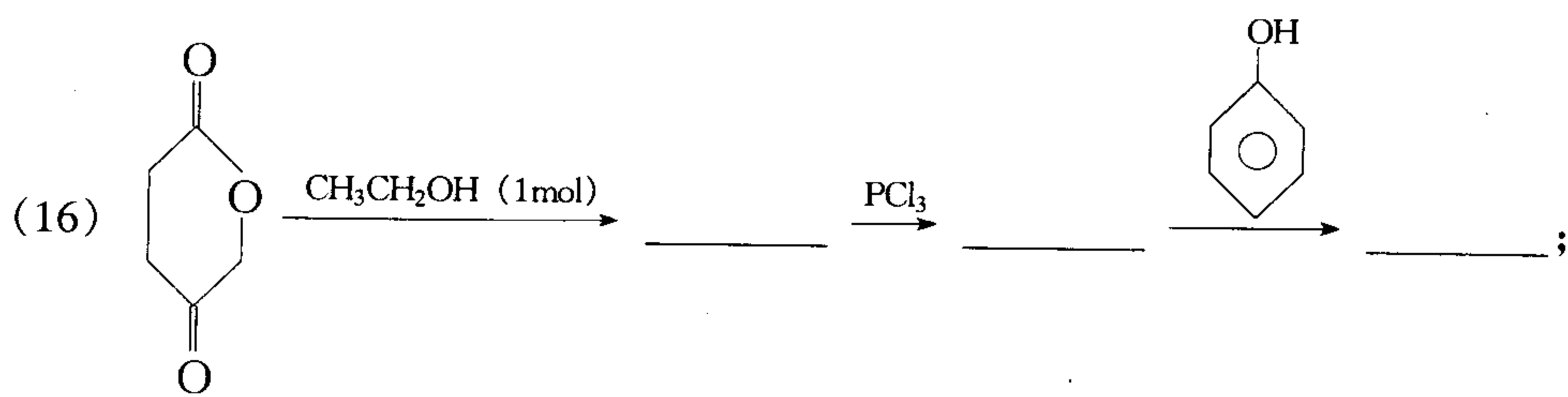
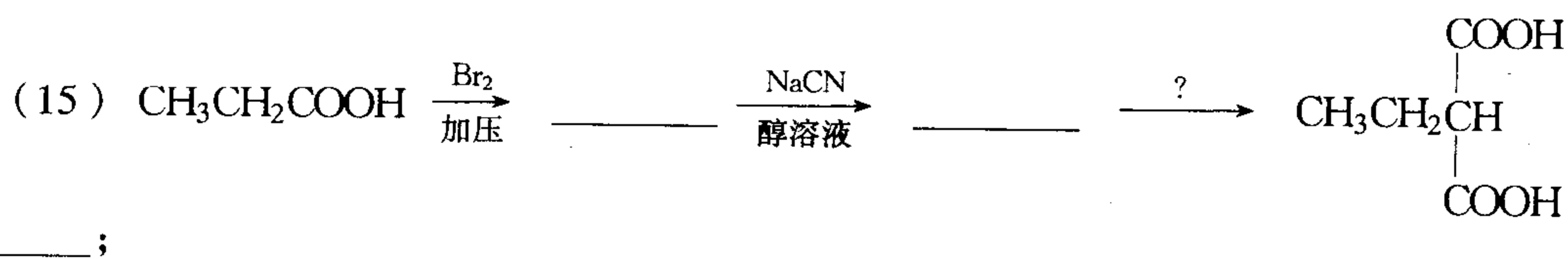
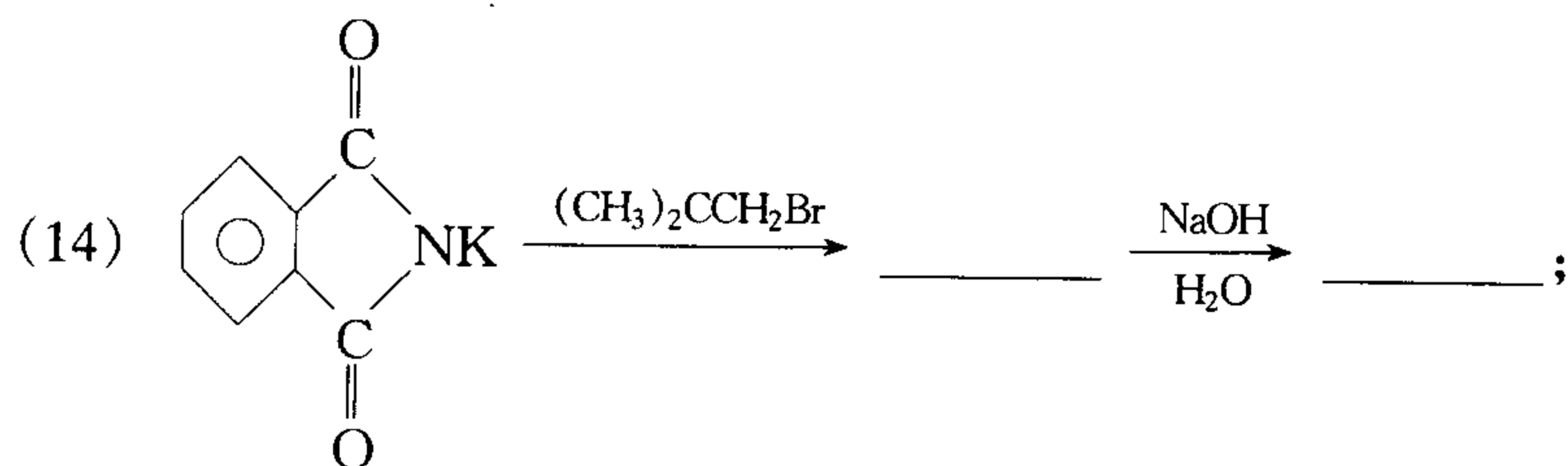
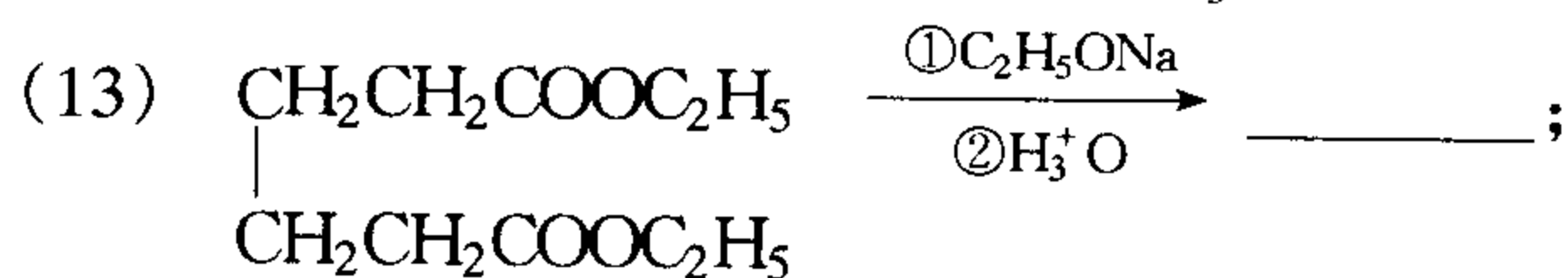
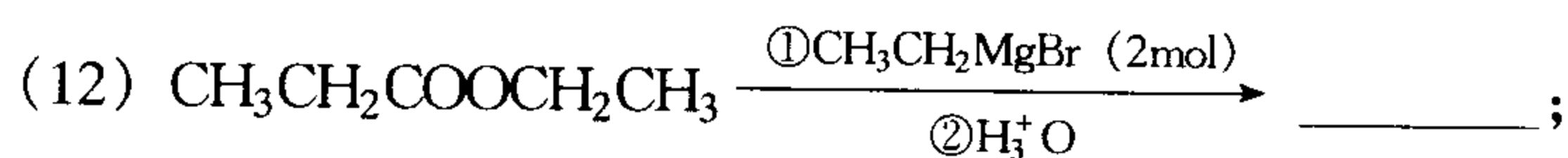
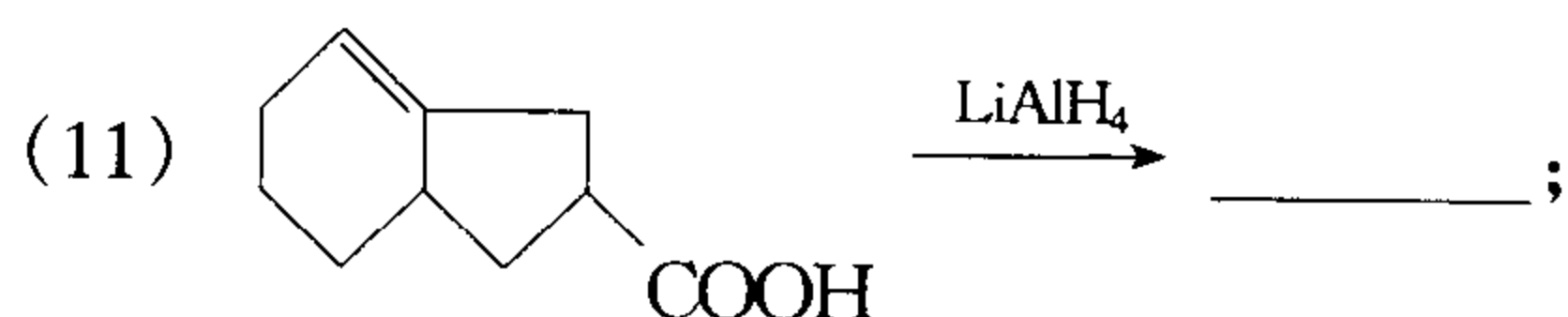
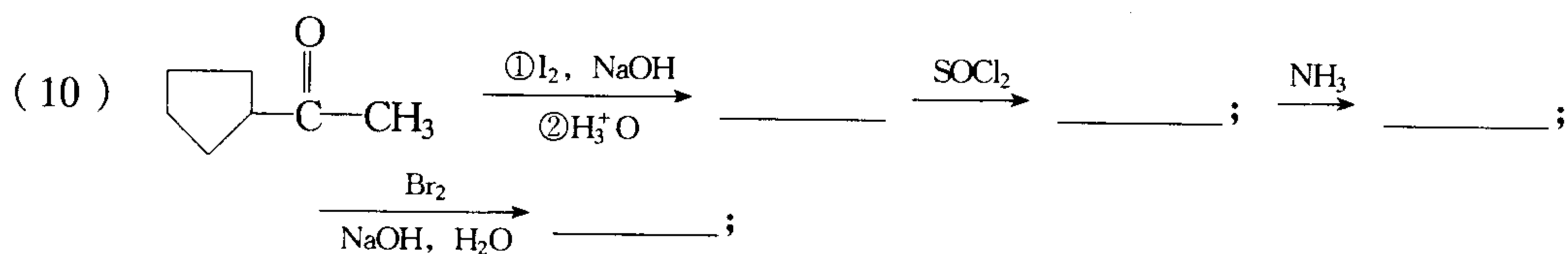
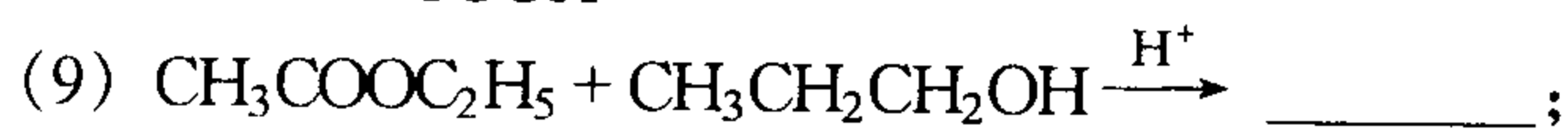
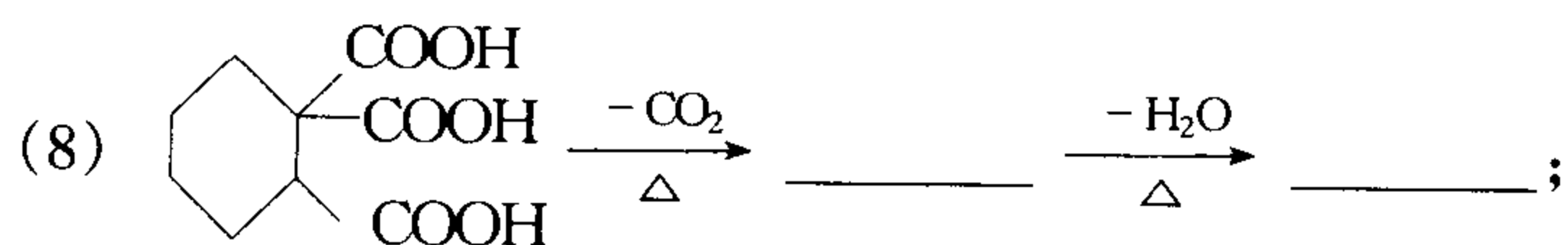
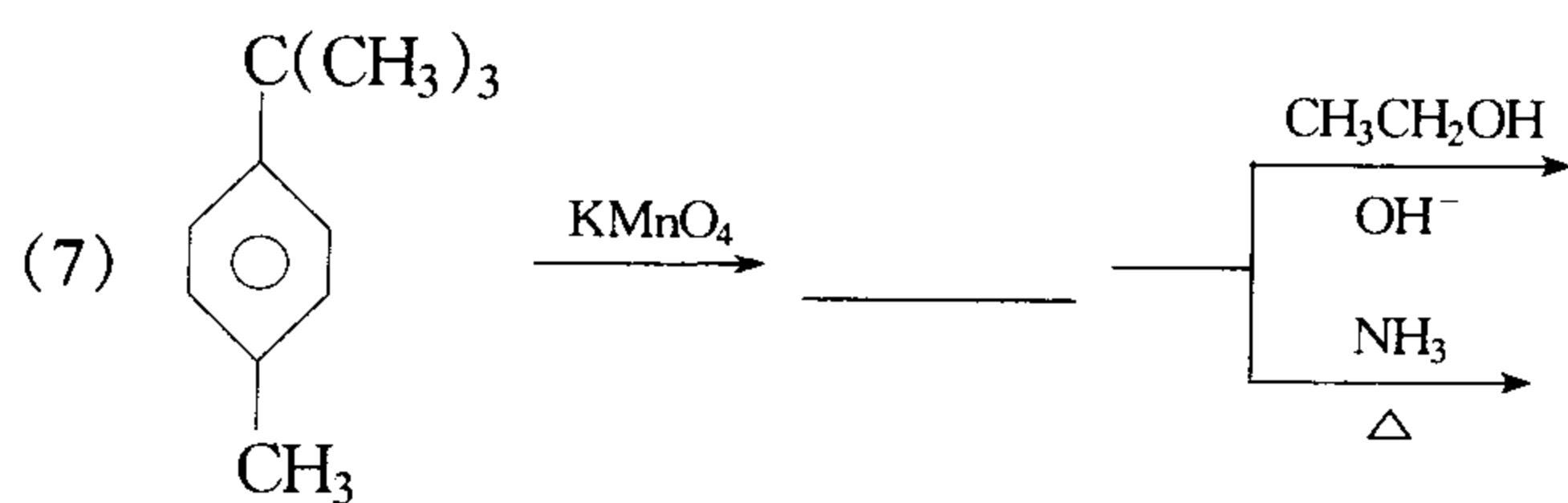


2. 写出下列化合物的结构式:

- | | |
|-------------------------|------------------|
| (1) 邻苯甲酰苯甲酸; | (2) 2, 4-二甲基己二酸; |
| (3) 2-己烯-4-炔酸; | (4) 对乙酰氧基苯甲酰氯; |
| (5) 2-环丙基丙酰溴; | (6) 丁二酸酐; |
| (7) 乙丙酸酐; | (8) 甲酸异丙酯; |
| (9) 邻苯二甲酸二乙酯; | (10) 邻羟基苯甲酸苄酯; |
| (11) N-甲基-N-乙基对异丙基苯甲酰胺; | (12) N-乙基丁酰胺。 |

3. 完成下列反应式:





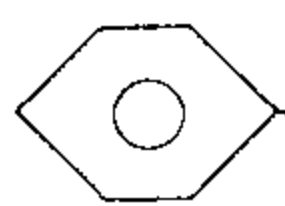
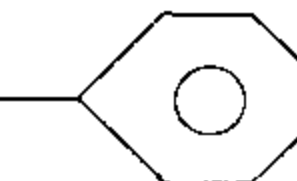
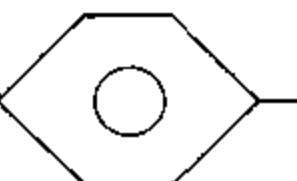
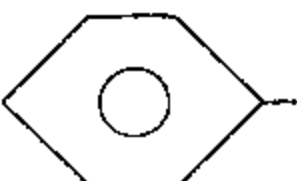

4. 用化学方法鉴别下列各组化合物:

- (1) 甲酸、乙酸、乙醛、丙酮;
- (2) 苯酚、苯甲醛、苯乙酮、苯甲酸;
- (3) 甲基丙烯酸甲酯、乙酸丁酯、丁酸乙酯;
- (4) 乙醇、乙醚、乙酸。

5. 按水解速度排列下列化合物:

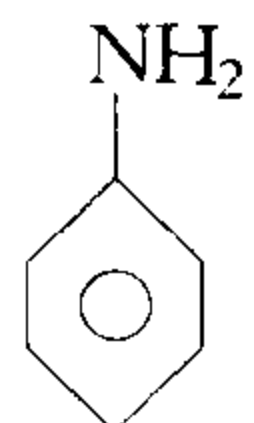
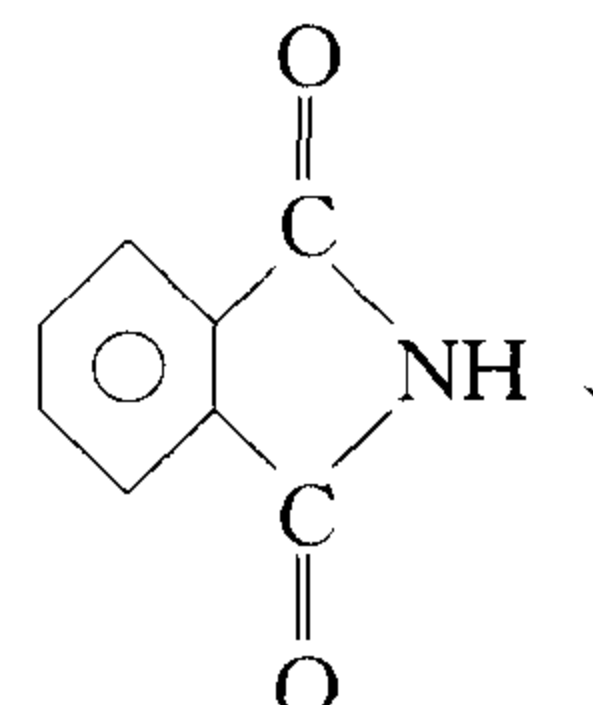
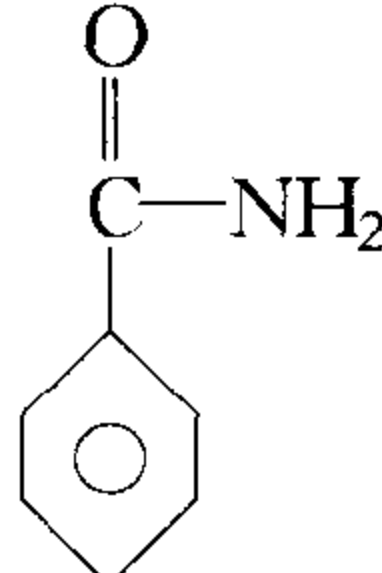
乙酰氯、乙酐、乙酸乙酯、乙酰胺。

6. 将下列各组化合物按酸性大小排列:

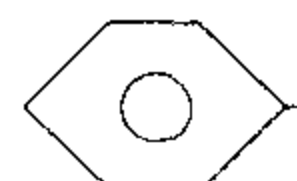
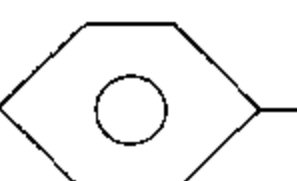
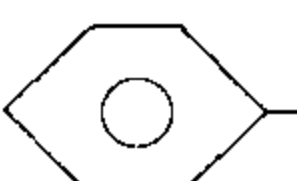
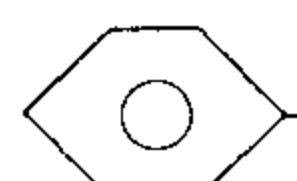
- (1) H_2O 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_3COOH 、 NH_3 、 H_2CO_3 、 HCOOH 、-OH ;
- (2) $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-$ -COOH、 $\text{Cl}_3\text{C}-$ -COOH、-COOH、
 CH_3- -COOH。

7. 按碱性大小排列下列各组化合物:

- (1) OH^- 、 Cl_3CCOO^- 、 F_3CCOO^- 、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 、 HCO_3^- ;

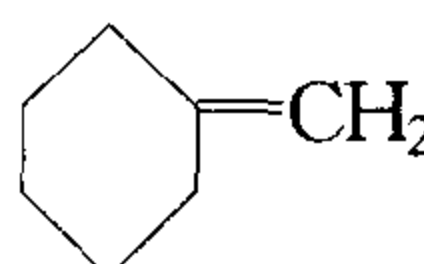
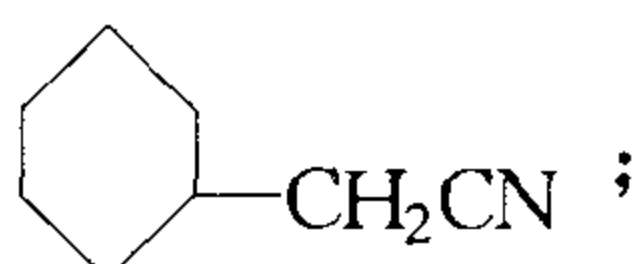
- (2) 、、、 NH_3 、 CH_3NH_2 。

8. 用化学方法分离下列化合物的混合物:

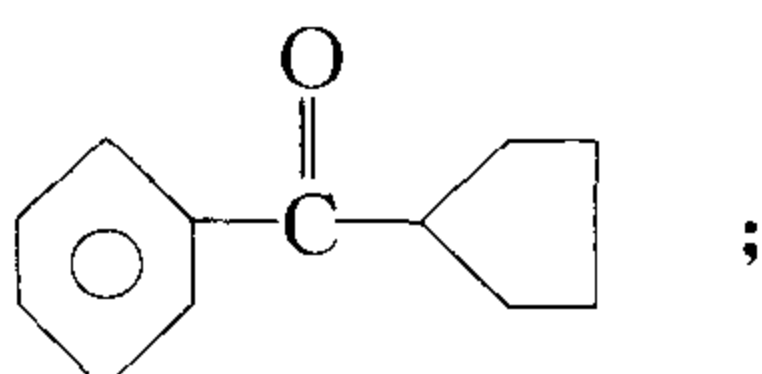
- (1) -OH、-COOH、-OCH₃、-CHO ;
- (2) 己醇、己酸、对甲苯酚。

9. 由指定的原料合成下列化合物:

- (1) 由甲醇及乙醛合成 2-羟基-2-甲基丙酸;
- (2) 由甲苯合成对硝基苯甲酸;
- (3) 由乙醛合成 β -溴代丁酸;
- (4) 由正丁醛合成 2-甲基-2-己烯酸;

- (5) 由  合成  ;

- (6) 由己二酸合成  ;

- (7) 由己二酸及苯甲腈合成  ;

(8) 由香茅醛 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CHO}$ 合成 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CHO}$ 。

10. 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 的化合物 A, 氧化后得 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)$, B 能溶于碱, 若与乙酰酐(脱水剂)一起蒸馏则得化合物 C, C 能与苯肼作用, 用 $\text{Zn}-\text{Hg}$ 齐及盐酸处理得化合物 $\text{D}(\text{C}_5\text{H}_{10})$, 试写出 A、B、C、D 的结构式及有关反应式。

11. 化合物 A 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$, A 和乙醇作用得到两个互为异构体的 B 和 C; 将 B 和 C 分别与 SOCl_2 作用后, 再与乙醇反应得到相同的化合物 D。试写出 A、B、C、D 的结构式及相关反应式。

12. 化合物 A、B 的分子式均为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ 。它们均不溶于 NaOH 溶液, 也不与 Na_2CO_3 作用, 但可使溴水褪色, 有类似乙酸乙酯的香味。它们与 NaOH 共热后, A 生成 CH_3COONa 和 CH_3CHO , B 生成一个甲醇及一个羧酸钠盐, 该钠盐用硫酸中和后蒸馏出的有机物可使溴水褪色。写出 A、B 结构式及相关反应式。

13. 化合物 A 的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, 加热后得到分子式为 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 的 B, 将 A 与过量甲醇及少量 H_2SO_4 一起加热得到 C, C 的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$, B 与过量甲醇作用也得到 C, A 与 LiAlH_4 作用得到分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的 D。写出 A、B、C、D 的结构式及相关反应式。

第十章 含氮有机化合物

分子中含有氮元素的有机化合物叫做含氮有机化合物，其种类很多。本章主要讨论硝基化合物、胺、腈、重氮化合物和偶氮化合物等。其它的含氮有机化合物如氨基酸、蛋白质、含氮的杂环化合物等，将在后面有关章节中讨论。

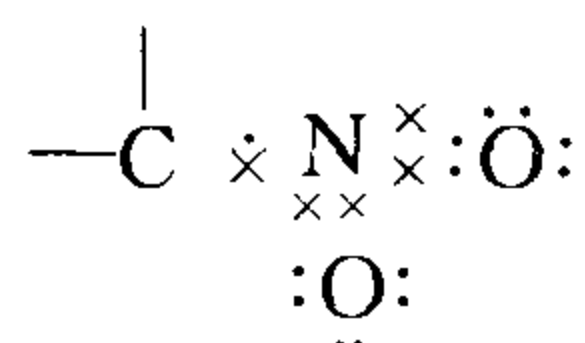
第一节 硝基化合物

分子中含有硝基($-\text{NO}_2$)官能团的有机化合物叫做硝基化合物。硝基化合物从结构上可以看作是烃分子中一个或多个的氢原子被硝基取代后生成的化合物，可分为脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物。其中，硝基与脂肪族烃基相连的叫做脂肪族硝基化合物；与芳香族烃基相连的叫做芳香族硝基化合物。芳香族硝基化合物比脂肪族硝基化合物应用广泛。本节主要讨论芳香族硝基化合物。

一、硝基的结构和命名

1. 硝基的结构

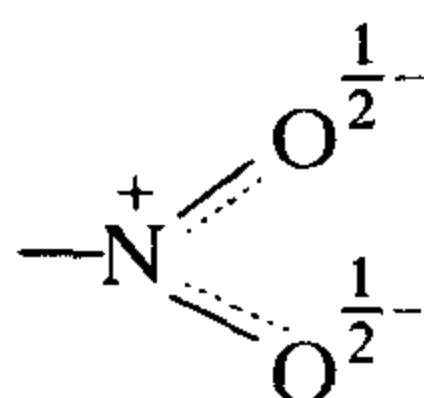
硝基的电子式可表示为：



其中，氮原子与一个氧原子共用两对电子形成双键，又提供一对电子与另一个氧原子形成配位键。其结构式可表示为：



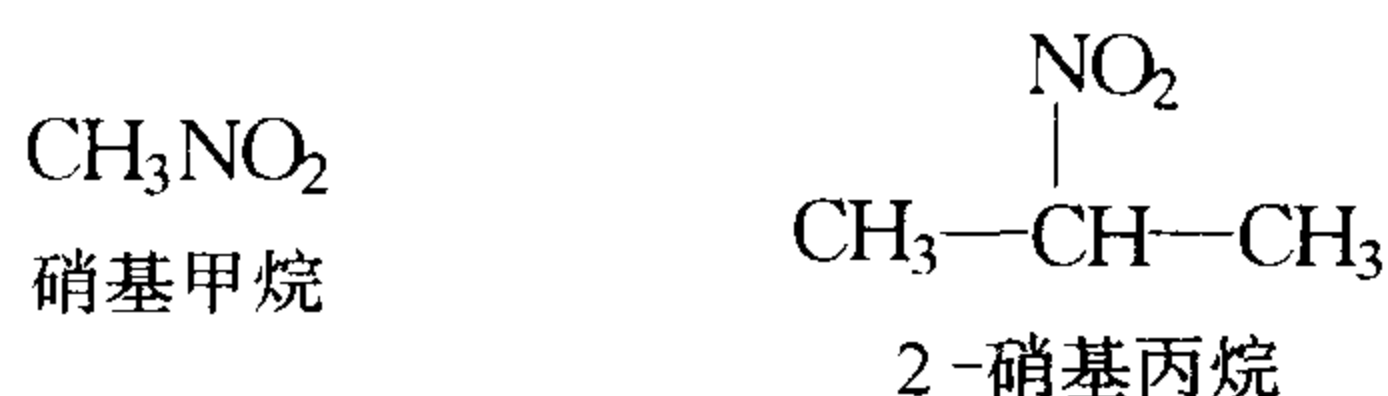
但是，测定硝基甲烷(CH_3-NO_2)的分子结构时发现，硝基结构中的两个氮氧键的键长相等，都是0.122nm，键角($\text{O}-\text{N}-\text{O}$)为 127° 。两个 $\text{N}-\text{O}$ 键的键长相等，说明它们没有区别。这表明在硝基中，N原子以 sp^2 杂化态分别与两个O原子形成两个 σ 键，另外，未参加杂化的具有一孤对电子的 p 轨道与两个O原子的 p 轨道，形成一个4个电子、3个原子的共轭 π 键。共轭的结果，使两个氮氧键键长完全平均化。硝基的结构也可以表示为：



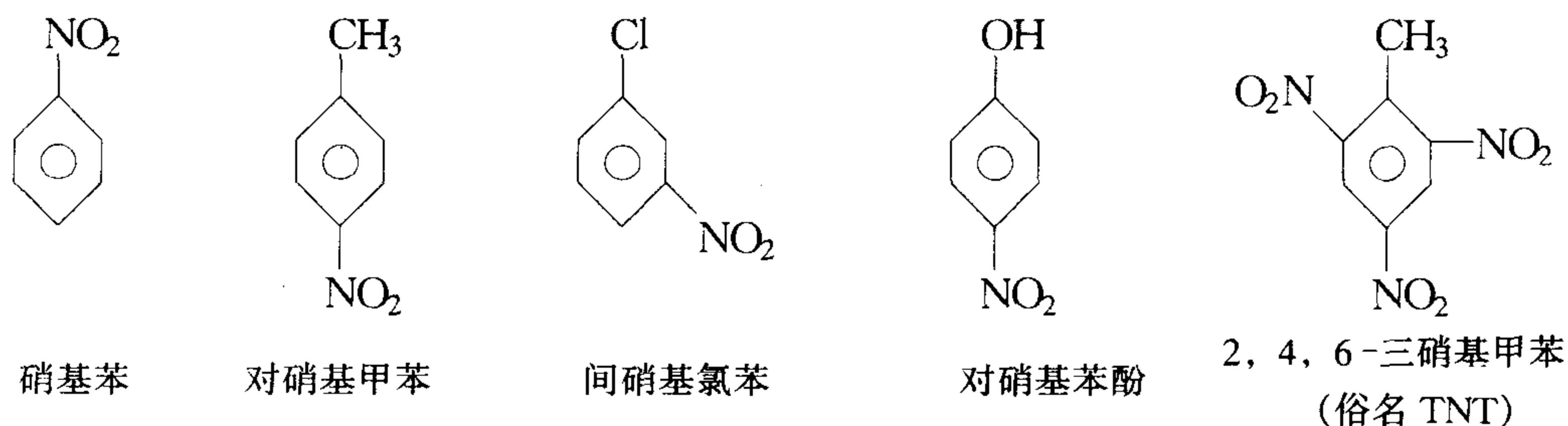
但习惯上仍采用前一种表示方法。

2. 硝基化合物的命名

硝基化合物在命名时，以烃为母体，硝基为取代基。如：

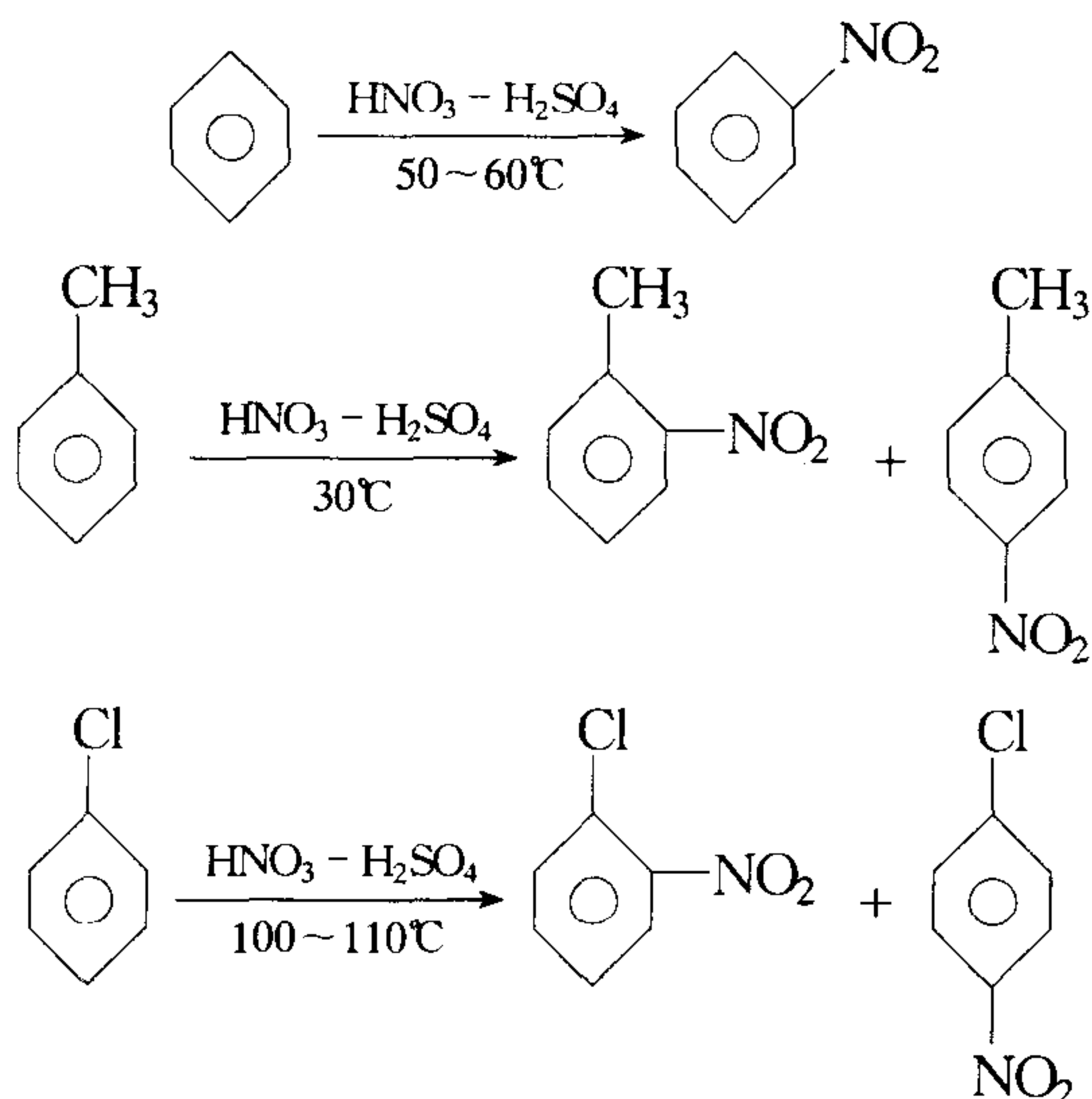


芳香族硝基化合物在命名时，以芳烃为母体，硝基作为取代基；在含有多官能团的硝基化合物中，硝基也是作为取代基。如：



二、硝基化合物的制法

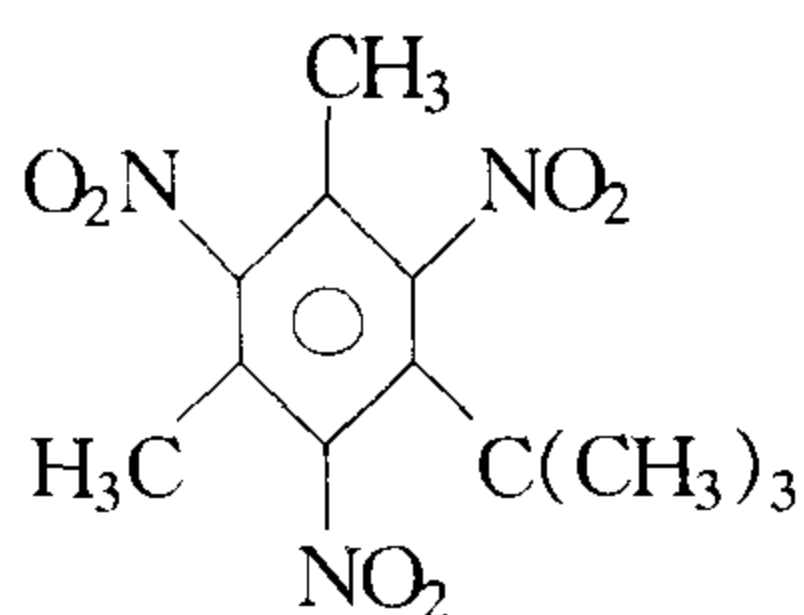
芳香族硝基化合物一般可在芳烃上直接硝化而制得。直接硝化法是工业上和实验室中制取芳香族硝基化合物的重要方法。常用混酸作为硝化剂。如：



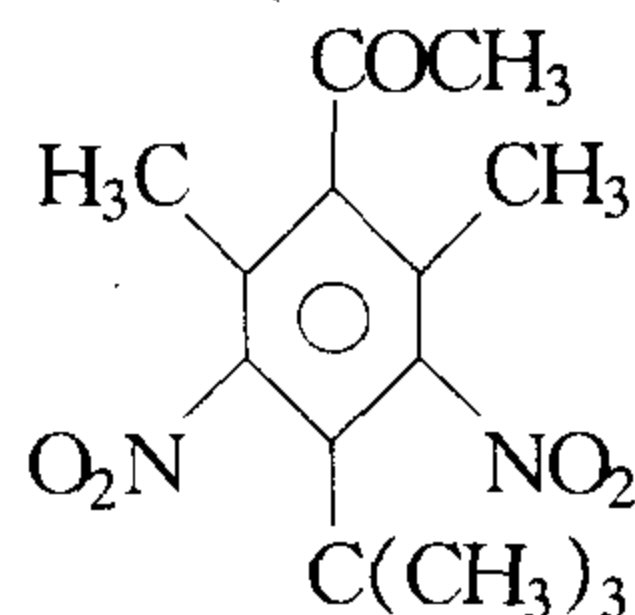
三、硝基化合物的物理性质

脂肪族硝基化合物是无色而具有香味的液体，难溶于水，易溶于醇和醚。

芳香族的一硝基化合物为无色或淡黄色液体或固体。多硝基化合物为黄色固体，受热时一般易分解而发生爆炸，可做炸药；有的多硝基化合物具有麝香香味，可用做香料，例如二甲苯麝香、酮麝香等。如：



二甲苯麝香



酮麝香

硝基化合物的相对密度都大于 1，比水重，不溶于水，易溶于有机溶剂。硝基化合物均有毒，应避免与皮肤直接接触或吸入其蒸气。一些常见硝基化合物的物理常数见表 10-1。

表 10-1 常见硝基化合物的物理常数

名称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度 $\rho_r(d_4^{20})$
硝基甲烷	-28.5	101.2	1.1354(22℃)
硝基乙烷	-90	114	1.0448(25℃)
硝基苯	5.7	210.8	1.203
邻硝基甲苯	-9.3	222	1.168
间硝基甲苯	16	231	1.157
对硝基甲苯	52	238.5	1.286
间二硝基苯	89.8	303	1.571(0℃)
邻二硝基苯	118	319	1.565(17℃)
对二硝基苯	174	299	1.625
2,4-二硝基甲苯	70	300	1.521(15℃)
2,4,6-三硝基甲苯	80.6	分解	1.654
α -硝基萘	61	304	1.332

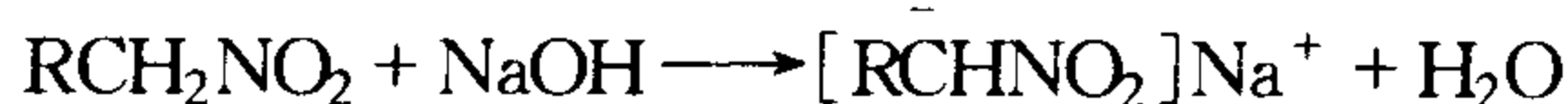
四、硝基化合物的化学性质

1. α -H 原子的酸性

具有 α -H 原子的硝基化合物重要的化学性质之一是它的酸性。例如：



都显示出足够的酸性。这是因为硝基($-\text{NO}_2$)是强的拉电子基($-I$ 和 $-C$ 电子效应)，从而导致含有 α -H 原子的硝基化合物具有酸性。硝基烷烃能跟 NaOH 作用生成钠盐而溶于水。



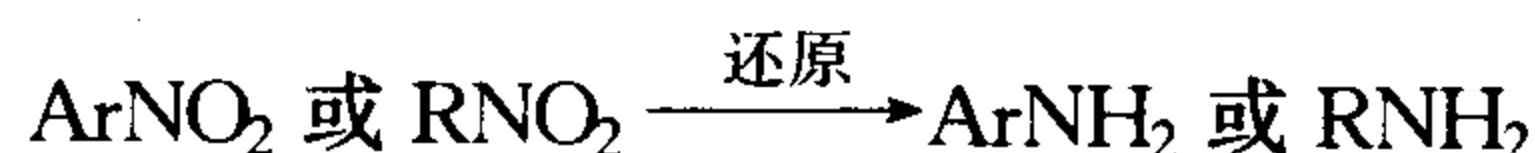
钠盐酸化后，又可重新生成硝基化合物。



芳香族硝基化合物不含 α -H 原子，因此没有这个性质。

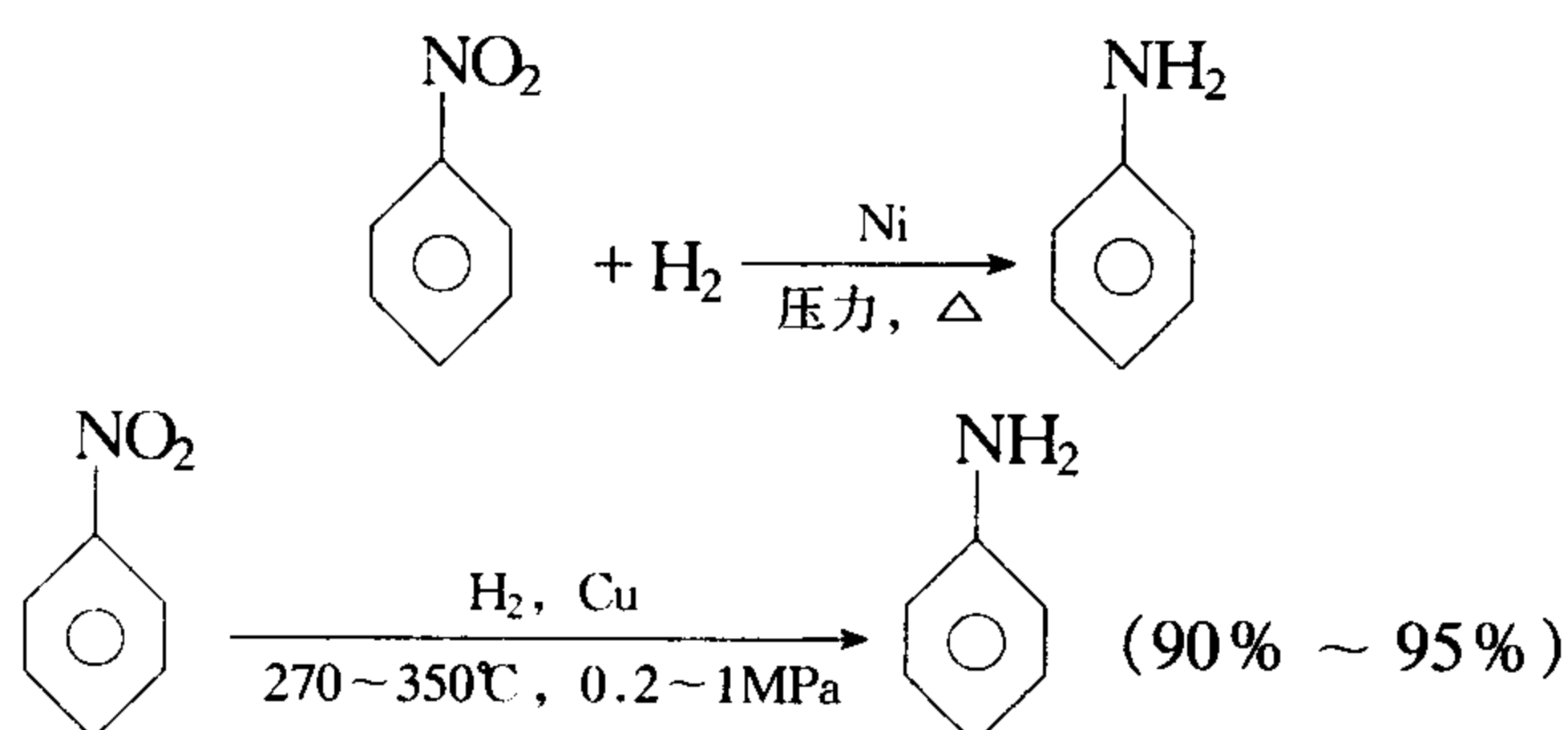
2. 还原反应

硝基化合物还原的最终产物是相应的胺：



脂肪族硝基化合物的还原比较简单，这里主要讨论芳香族硝基化合物的还原反应。常用的还原方法有催化加氢和化学还原法。

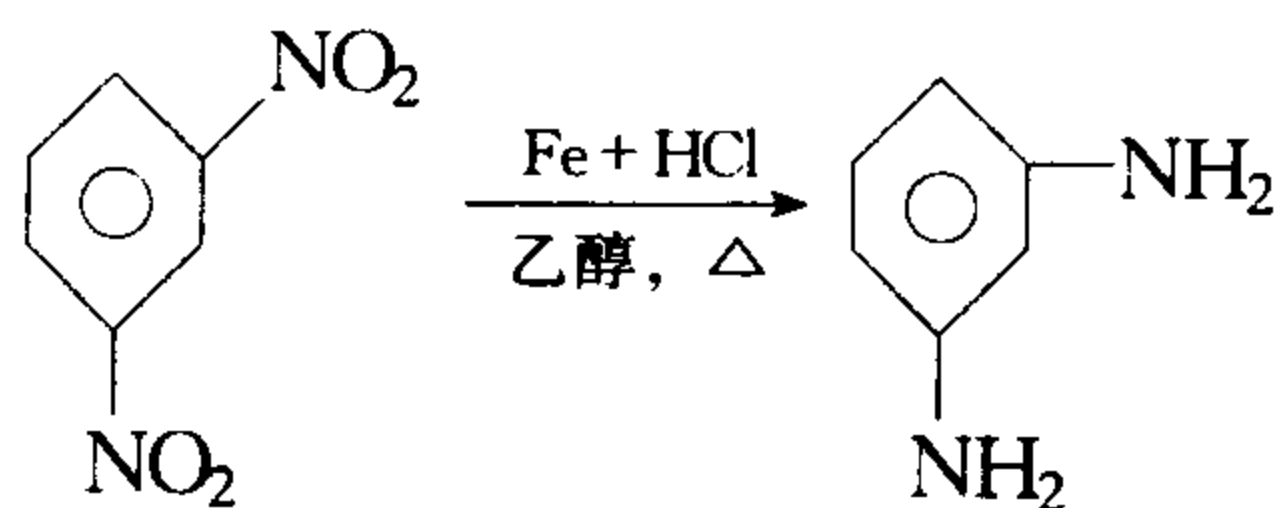
在催化剂作用下，硝基可发生催化加氢反应，还原为氨基。如：



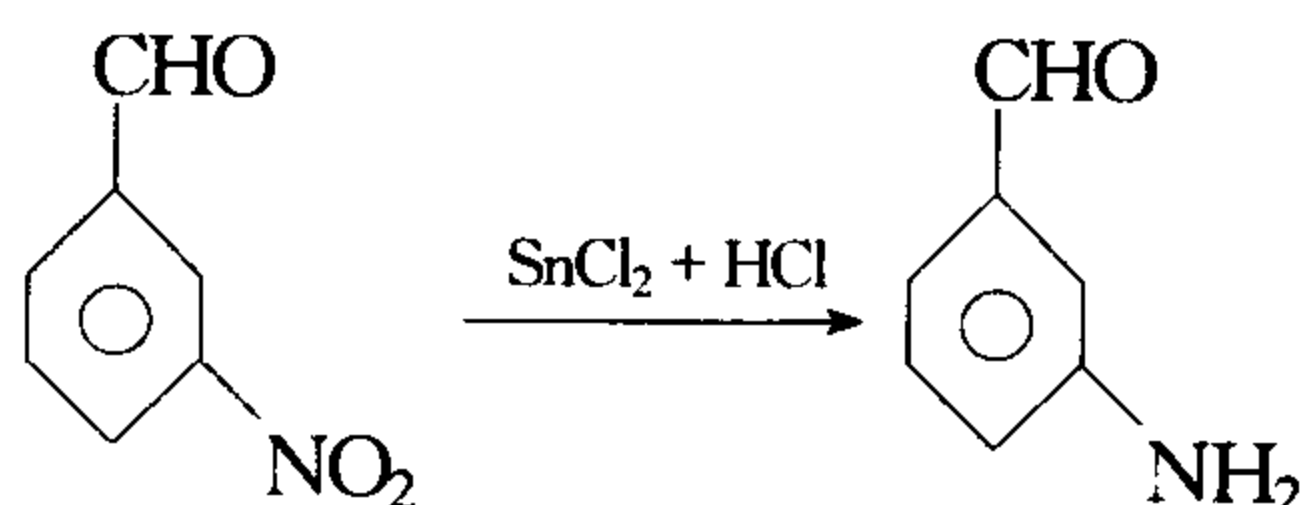
由于催化加氢法在产品质量和收率等方面均优于化学还原法，因此是目前生产苯胺常用的方法。

芳香族硝基化合物在酸性介质中与还原剂作用。金属的作用是提供电子，反应经过许多中间体，硝基最后被还原成氨基生成芳胺。常用的还原剂有铁与盐酸、锡与盐酸等。

例如，如果选用铁和盐酸作还原剂(或催化加氢)，则两个硝基全部被还原，生成间苯二胺：

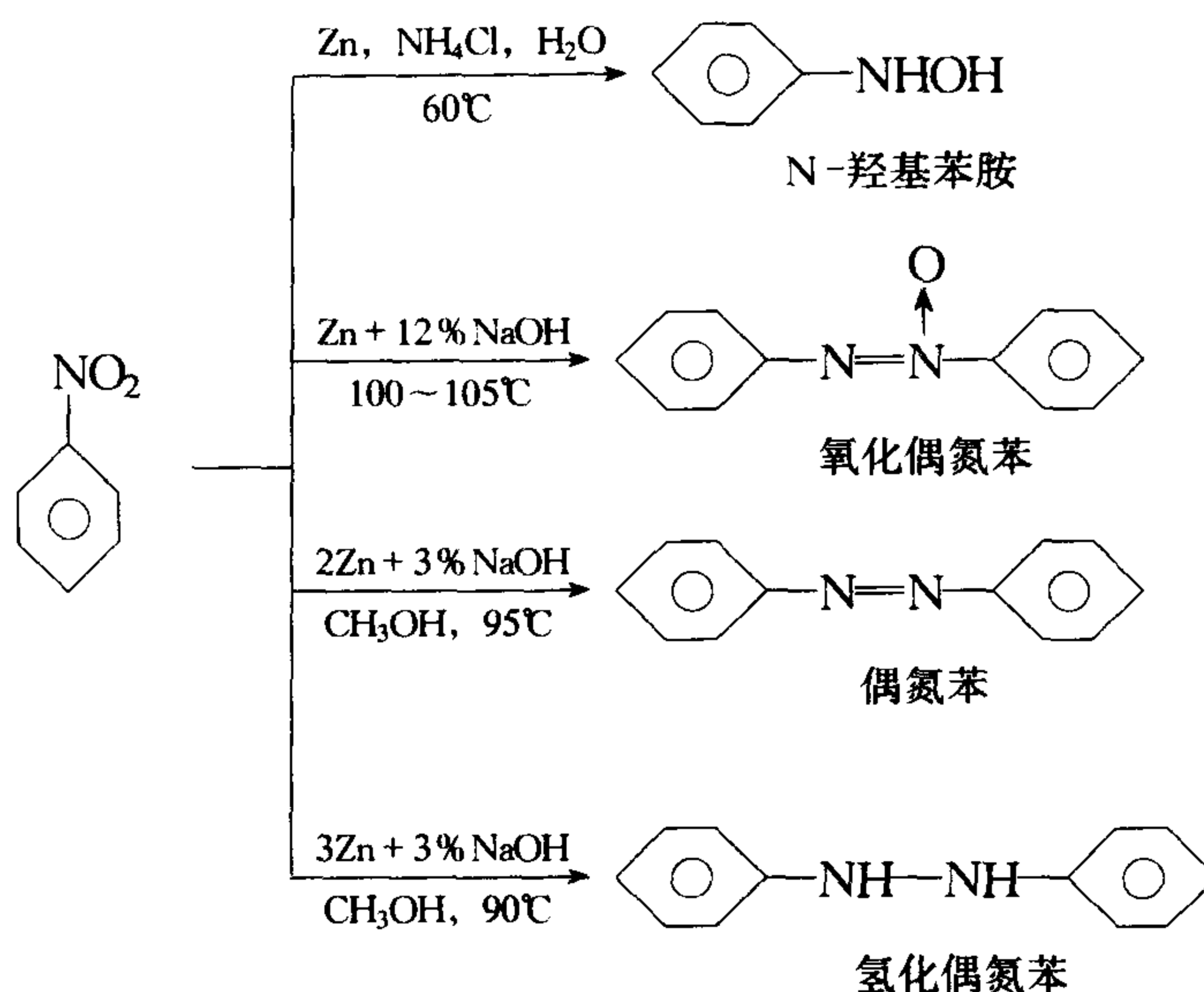


间苯二胺为白色晶体，熔点为 $63 \sim 64^\circ\text{C}$ ，是合成聚氨酯和杀菌剂的原料；也可用做毛皮染料和环氧树脂固化剂。又如：



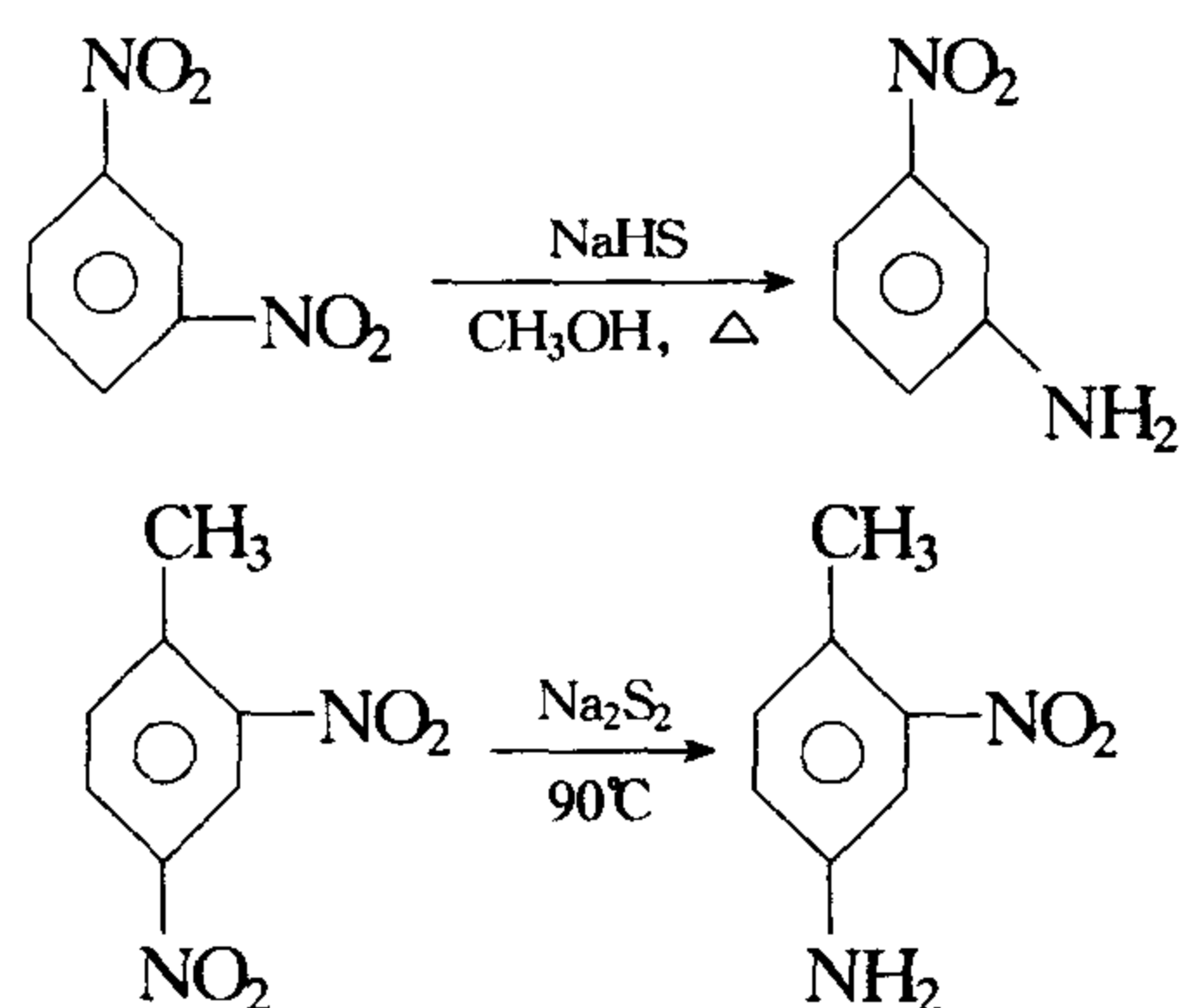
上述反应中，用 $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ 做还原剂，则只还原硝基，不还原醛基。

在弱酸性、中性或碱性溶液中，还原剂的还原能力降低，硝基苯还原为中间产物，如氧化偶氮苯、偶氮苯、氢化偶氮苯和 N-羟基苯胺等。如：



这些中间产物均可被强还原剂(如 $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 或 $\text{Fe} + \text{HCl}$ 等)还原为苯胺, 或者再次在酸性条件下还原, 最后的还原产物都是氨基化合物。

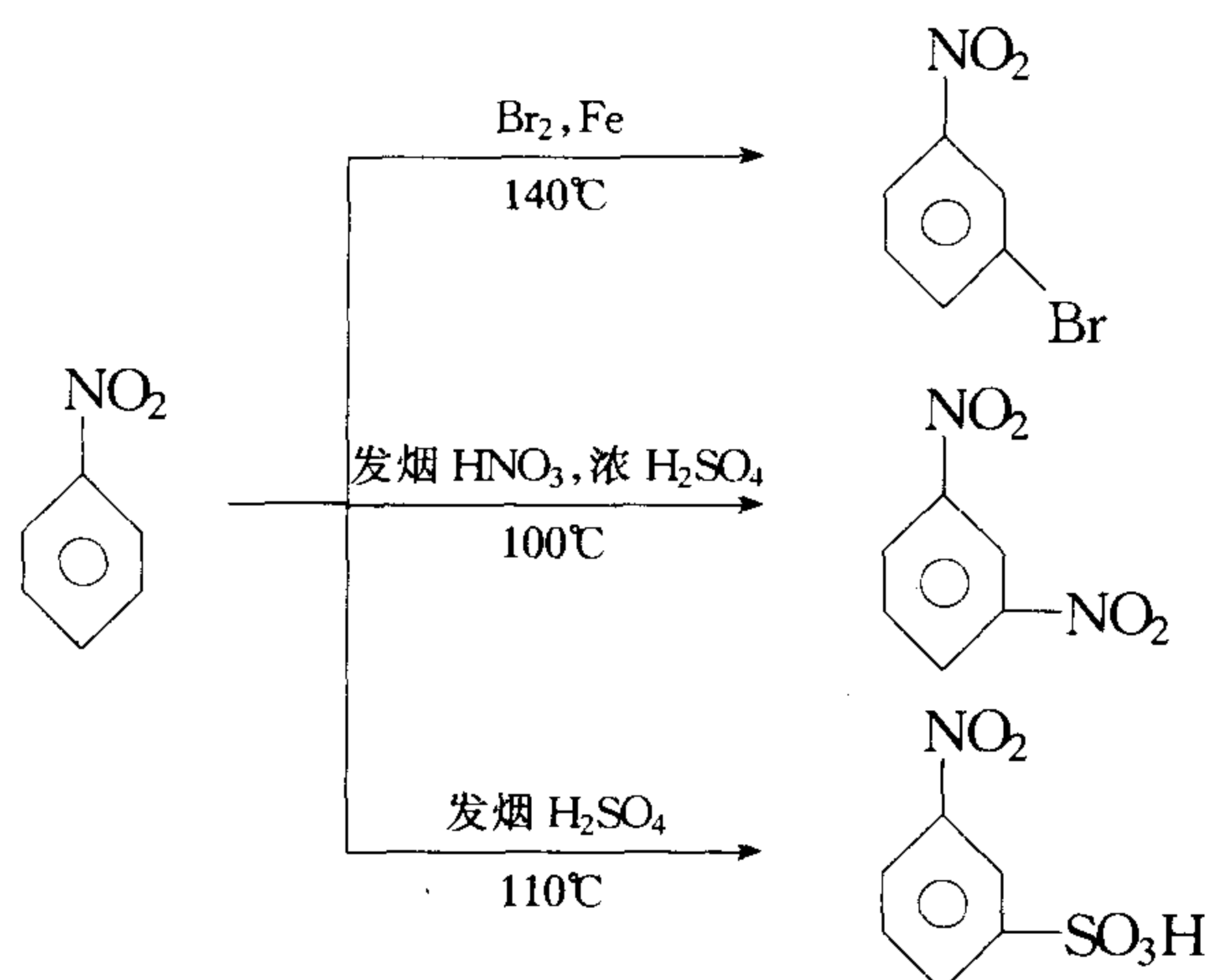
硫化物和多硫化物可以对多硝基化合物有选择地部分还原。如二硝基化合物可以被碱金属硫化物或多硫化物、 NH_4HS 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 或多硫化铵选择性地还原一个硝基为氨基。如:



不过, 还原发生在哪一个硝基上, 目前还没有规律可循。其反应机理尚不十分清楚。

3. 苯环上的取代反应

硝基是间位定位基, 由于硝基的强拉电子诱导效应和共轭效应, 使苯环钝化, 活性降低, 故亲电取代反应比苯困难。硝基苯的环上取代反应主要发生在间位且比较难于进行。如:

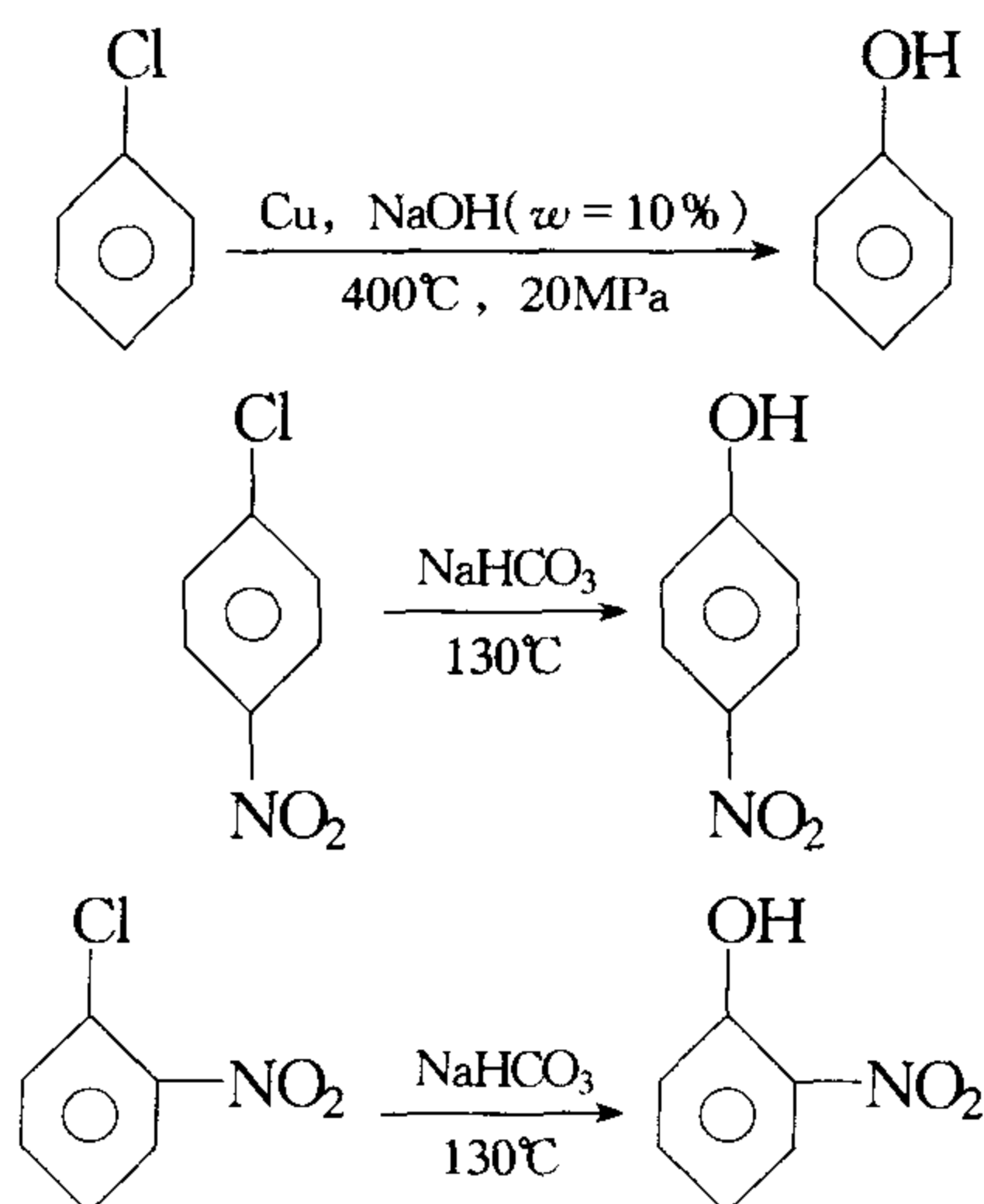


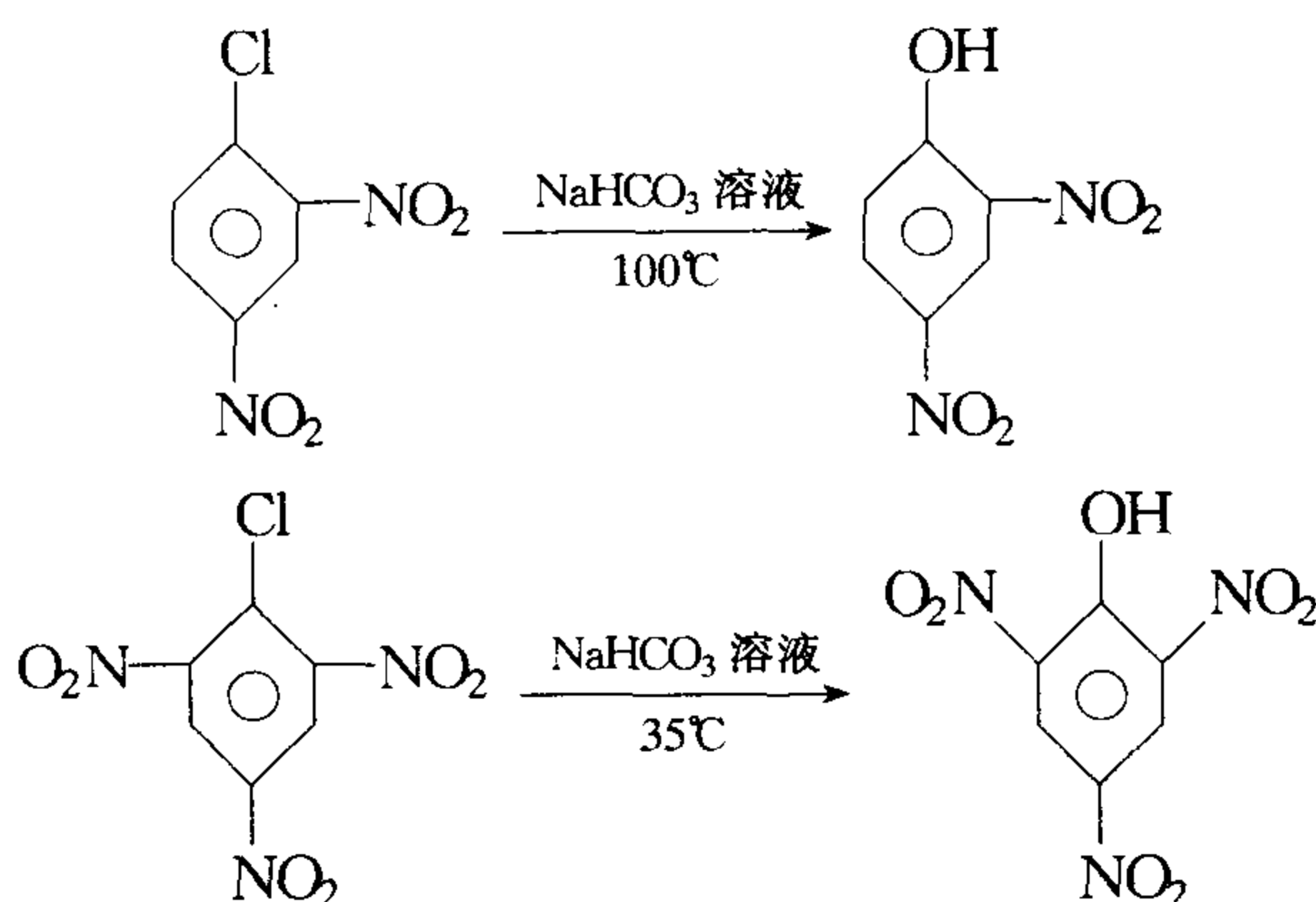
由于硝基对苯环的强烈致钝作用，不能与较弱的亲电试剂发生反应，因此，硝基苯不能发生傅瑞德尔-克拉夫茨(Friedel - Crafts)烷基化和酰基化反应。

4. 硝基对苯环上其它基团的影响

芳环上的氢原子被硝基取代后，由于硝基是强拉电子基，使苯环上处于硝基的邻、对位的环碳原子的电子云密度降低，钝化苯环，因此不利于亲电试剂的进攻。同时，硝基对苯环上的其它取代基的性质也会产生显著的影响。

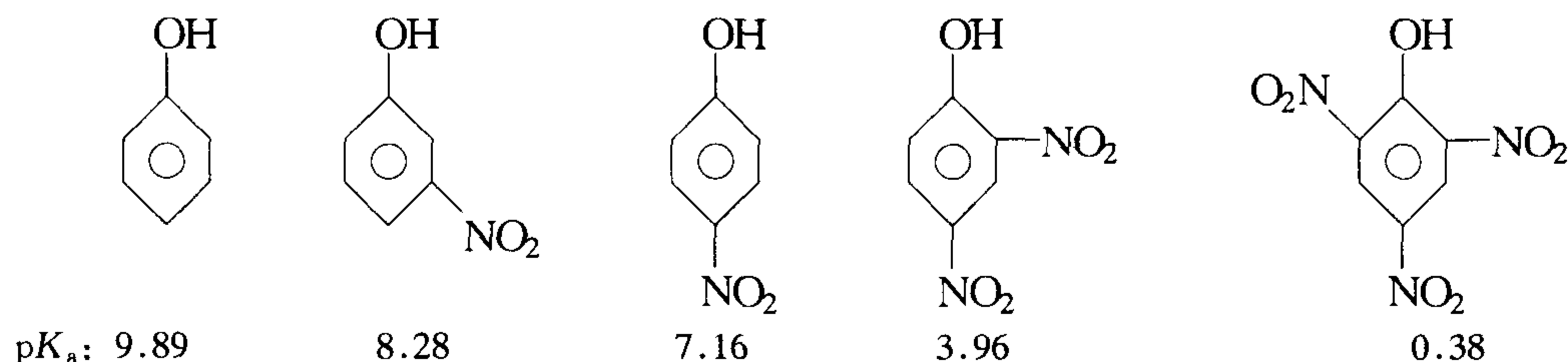
(1) 硝基对卤素活泼性的影响。以硝基氯苯为例，苯环上没有硝基时，氯苯很稳定，很难发生水解反应等亲核取代反应。但当其邻位或对位上连有硝基时，由于硝基的拉电子作用，使与 Cl 原子相连的 C 原子上电子云密度大大降低，从而带有部分正电荷，有利于亲核试剂 OH^- 的进攻。因此，水解反应变得容易发生。而且，硝基越多，水解反应也越容易进行。例如，氯苯的水解需在高温、高压、催化剂作用下，才能与强碱发生水解反应，而硝基氯苯在常压和较低温度下，仅与较弱的碱溶液就能发生水解反应，水解反应的条件大大地降低。如：





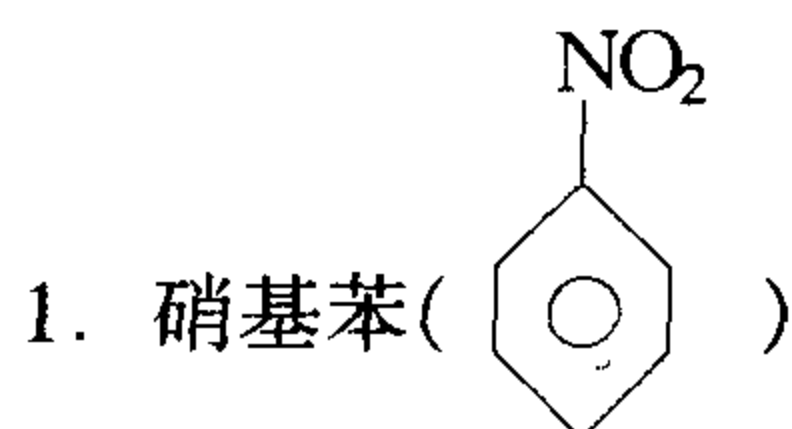
上述反应可用来制备硝基酚。对硝基苯酚为无色或淡黄色晶体，主要用于合成染料、药物等；2,4-二硝基苯酚为黄色晶体，用于合成染料、苦味酸和显影剂；2,4,6-三硝基苯酚为黄色晶体，用于合成染料，也可用做炸药等。

(2) 硝基对苯酚酸性的影响。在苯酚的环上引入硝基后，由于硝基的拉电子作用，使酚羟基氧原子上的电子云密度大大降低，对氢原子的吸引力减弱，使羟基中的氢原子容易解离成质子，使酚的酸性增强。而且，硝基越多，酸性越强。如：



其中，2,4-二硝基苯酚的酸性与甲酸相近，2,4,6-三硝基苯酚的酸性接近无机强酸，能使刚果红试纸由红色变成蓝紫色，可用于鉴别。

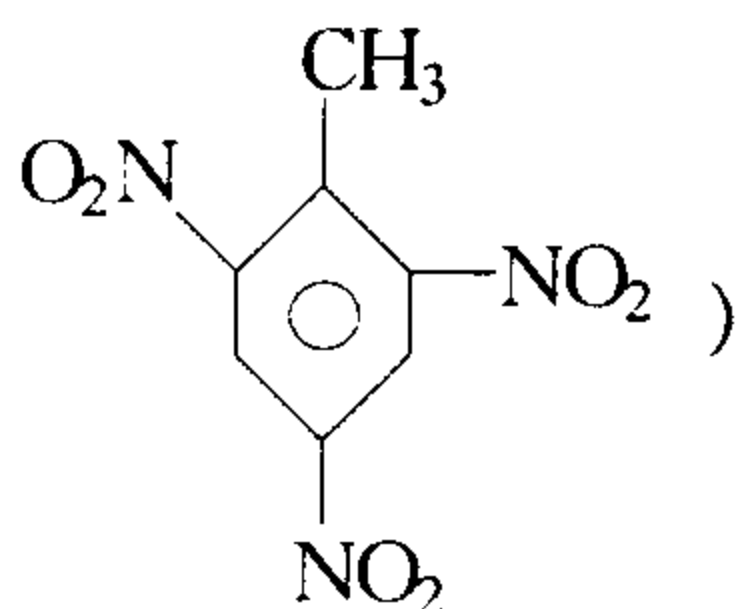
五、重要的硝基化合物



硝基苯为浅黄色油状液体，沸点 210°C ，相对密度为 1.203，比水重，具有苦杏仁气味，蒸气及液体本身都有毒，能破坏血红素输送氧气的能力。它不溶于水，溶于苯、乙醇和乙醚等有机溶剂。硝基苯能溶解许多有机物和某些无机盐，是制备苯胺、染料和炸药等的重要原料。另外，也可作溶剂和缓和的氧化剂。

硝基苯在空气中的最大允许浓度为 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。空气中爆炸极限为 1.8% (下限，体积分数)。

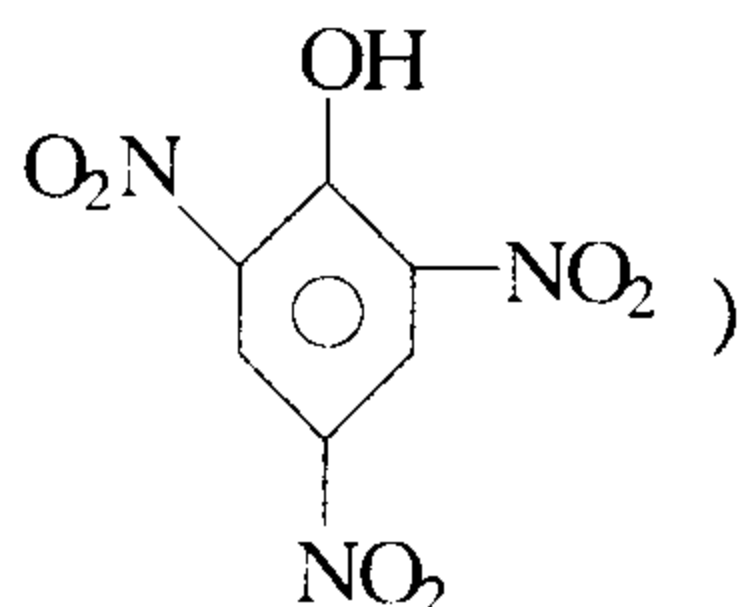
2. 2, 4, 6-三硝基甲苯(



2, 4, 6-三硝基甲苯俗称 TNT, 是无色晶体, 熔点为 80.1°C , 不溶于水, 微溶于乙醇, 溶于苯、甲苯和丙酮。有毒, 味苦。由甲苯硝化制得。空气中最大允许质量浓度为 $1.5\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

TNT 是一种重要的军用炸药。因其熔融后不分解, 受振动也相当稳定, 所以装弹运输也比较安全, 是一种既便宜又安全的烈性炸药, 经起爆剂引发后就会发生剧烈爆炸。TNT 也可用于民用建筑、开山、采矿等爆破工程中, 还可用于制造染料和照相用药品等。

3. 2, 4, 6-三硝基苯酚(



2, 4, 6-三硝基苯酚俗称苦味酸, 为黄色晶体, 熔点为 121.8°C , 味苦, 有毒, 有强烈的爆炸性。不溶于冷水, 可溶于热水、乙醇和乙醚。苦味酸是一种强酸, 其酸性与无机强酸相近。

2, 4, 6-三硝基苯酚可由 2, 4-二硝基氯苯经水解、酸化后再用混酸硝化而制得。

苦味酸可用来制造硫化染料和炸药, 也可作为生物碱的沉淀剂, 是检验生物碱的重要试剂。医药上用做外科收敛剂。

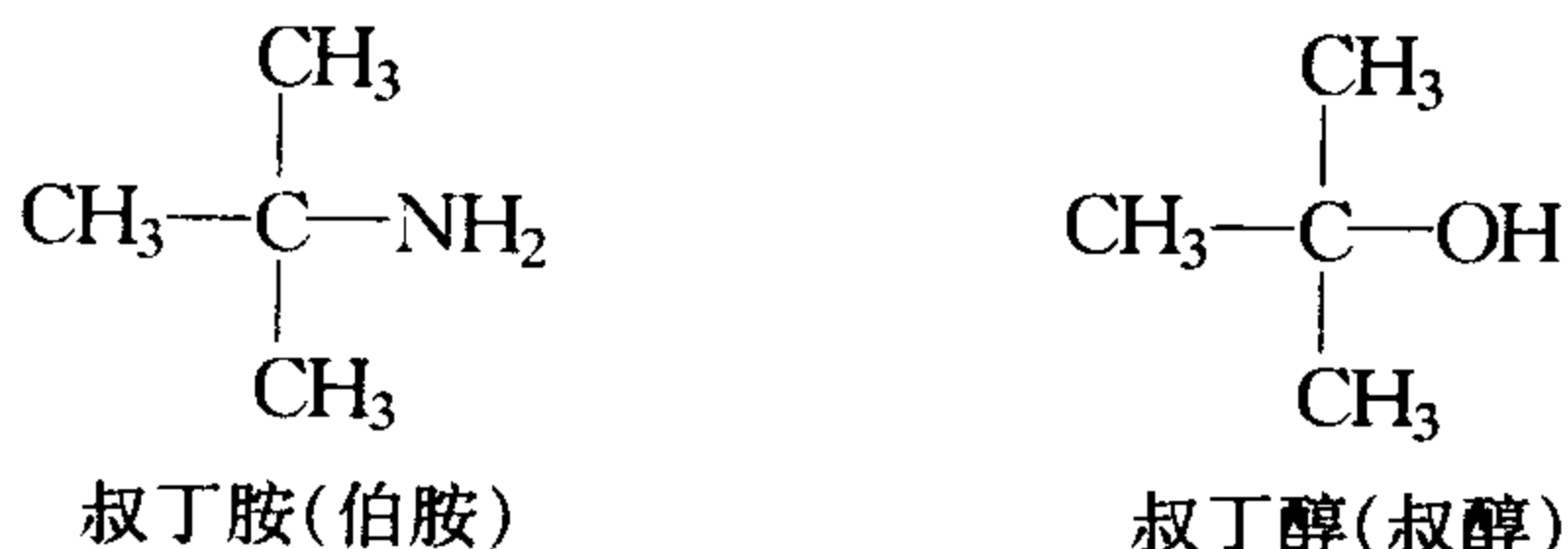
第二节 胺的分类、结构和命名

一、胺的分类

胺可以看作氨的烃基衍生物。氨分子中的一个或几个氢原子被烃基取代的化合物称为胺。氨分子中的一个、两个或三个氢原子被烃基取代的产物分别称为伯胺、仲胺或叔胺。伯胺、仲胺、叔胺也分别称为一级胺(1° 胺)、二级胺(2° 胺)和三级胺(3° 胺)。如:



需要注意的是: 伯、仲、叔胺的含义与伯、仲、叔醇(或卤代烃)不同。前者是以氨分子中氢原子被取代的数目来划分, 后者则是以羟基(或卤原子)连接的碳原子类型来划分的。如:



根据取代基类型的不同，胺可分为脂肪胺和芳香胺。如：



此外，还可以根据分子中所含氨基的数目，把胺分为一元胺和多元胺。如：



胺能与酸作用生成铵盐。铵盐 $(\text{NH}_4)^+ \text{X}^-$ 分子中的4个氢原子被4个烃基取代后的产物，叫做季铵盐，其相应的氢氧化物称为季铵碱。如：



二、胺的结构

胺分子中N原子是 sp^3 杂化态。其中3个 sp^3 杂化轨道与其他原子形成 σ 键，第四个 sp^3 杂化轨道含有一对孤对电子。胺分子结构与氨分子相似，具有棱锥形结构，孤对电子在棱锥形的顶点上。例如三甲胺，其结构见图10-1。氮碳键的键长为0.147nm，键角(C—N—C)为 108° 。

又如苯胺分子结构中，H—N—H键角为 113.9° ，H—N—H平面与苯环平面的夹角为 39.4° 。这是因为在苯胺分子中，除了 σ 键以外，还有一个8个电子、7个原子的共轭 π 键。

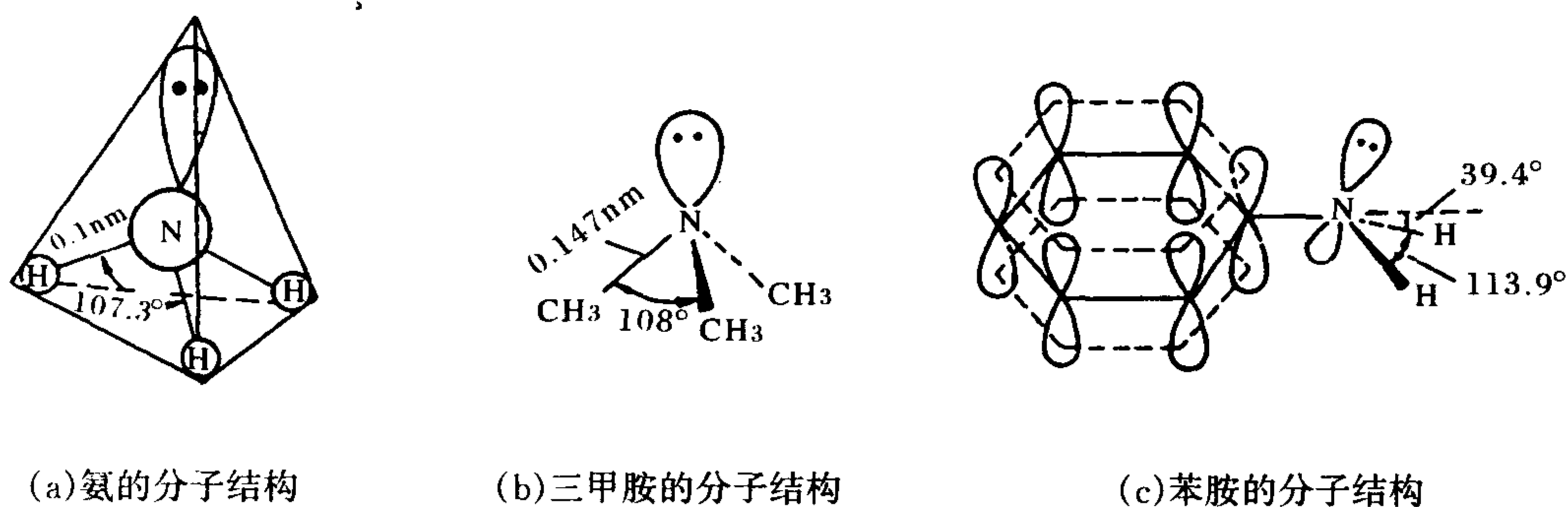
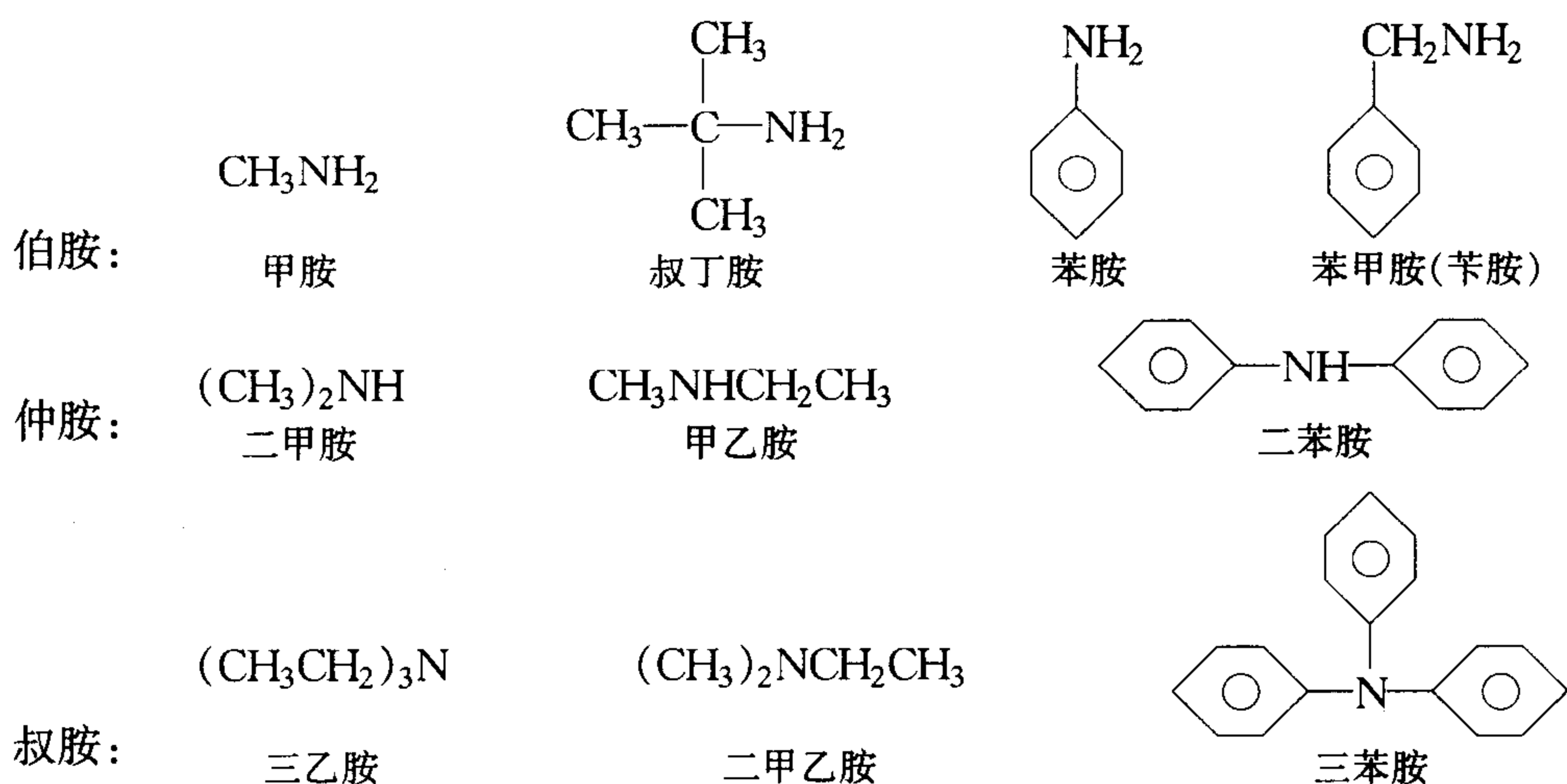


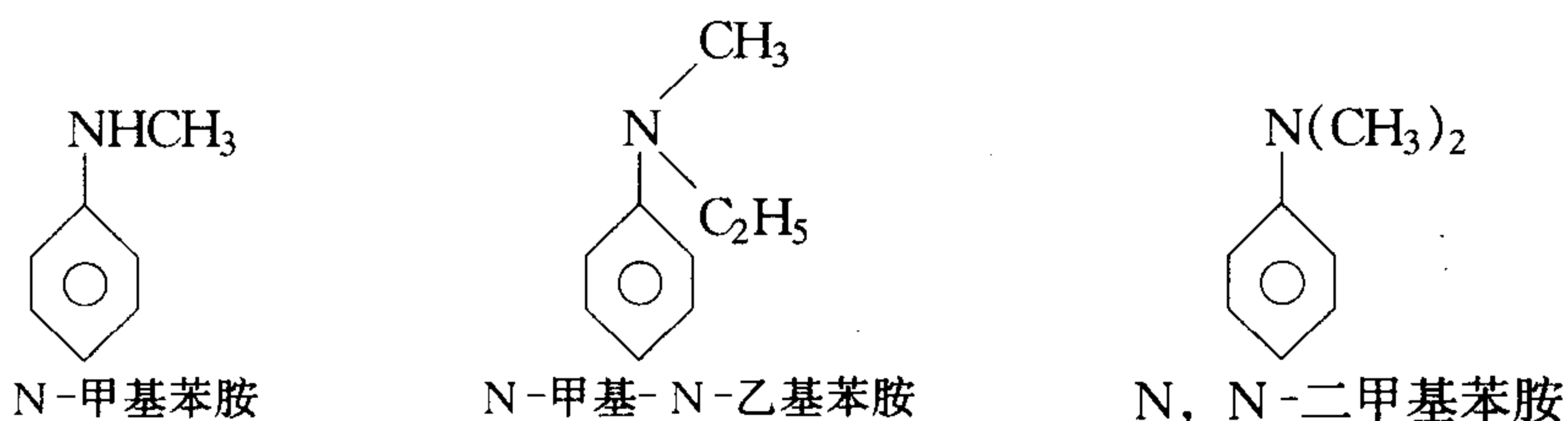
图10-1 氨、三甲胺和苯胺的分子结构示意图

三、胺的命名

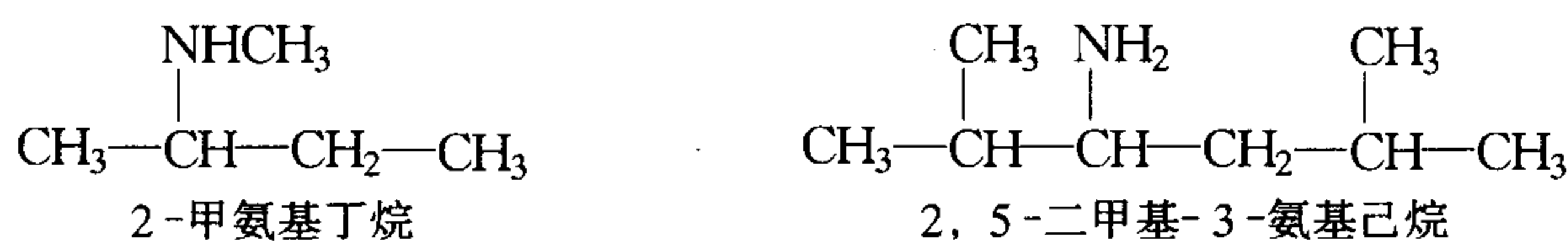
结构简单的胺一般可用习惯命名法或衍生物命名法命名。此时，把氨看作母体，烃基作为取代基。通常省去“基”字。如：



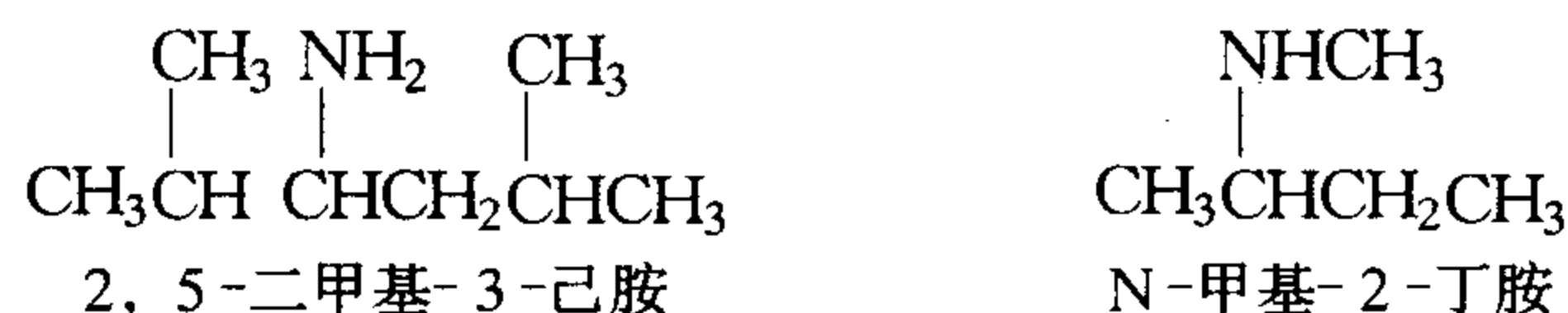
在命名芳胺时, 如果氮原子上同时连有脂肪烃基和芳基时, 应在芳胺名称前面加符号“N”, 表示脂肪烃基是连在氨基氮原子上的。如:



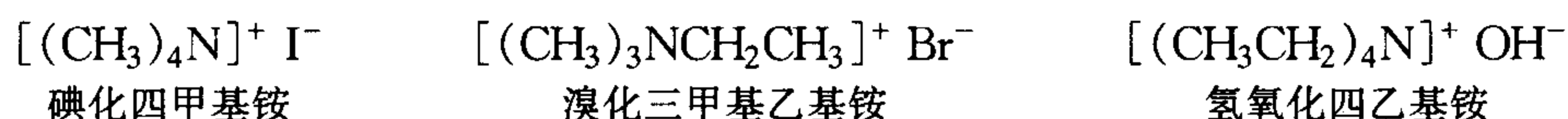
对于结构比较复杂的胺常用系统命名法命名。命名时, 以烃为母体, 氨基(或烷氨基)作为取代基。如:



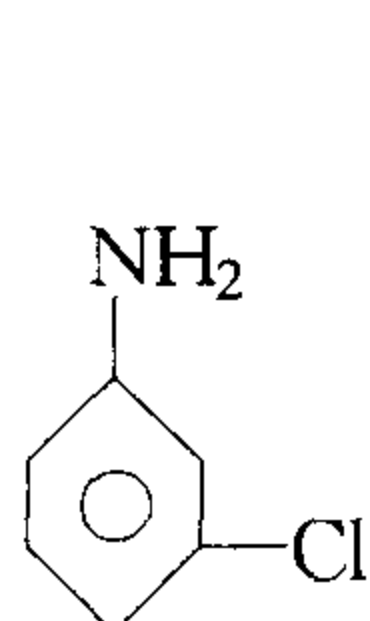
我国的系统命名法有时也可将胺作为母体来命名。如:



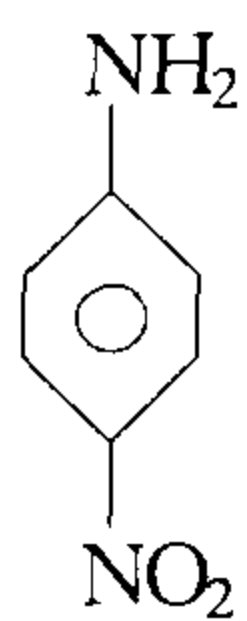
季铵盐、季铵碱的命名与无机盐、无机碱的命名相似, 在铵字前加上4个烃基的名称。烃基按“较优基团后列出”的原则排列。如:



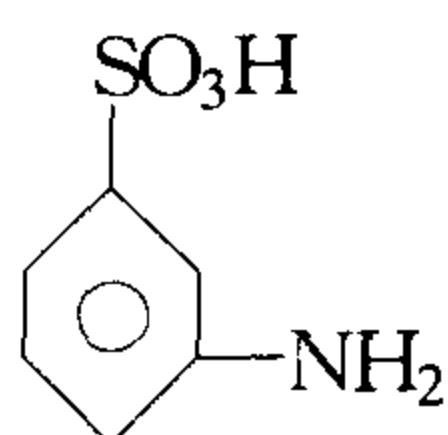
对于苯环上除了氨基($-\text{NH}_2$)外, 还连有其它的取代基时, 命名时按照多官能团的命名原则命名。如:



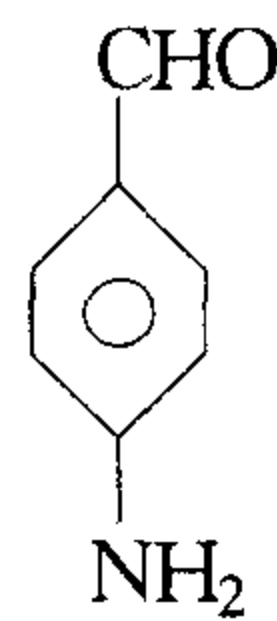
间氯苯胺



对硝基苯胺



间氨基苯磺酸



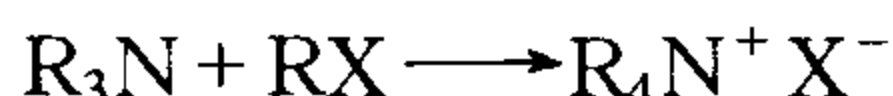
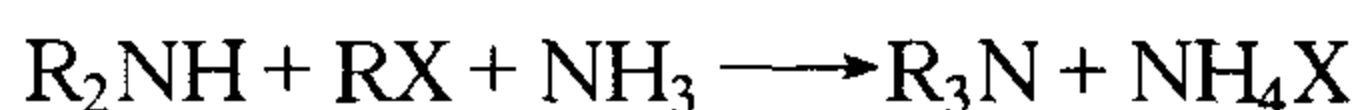
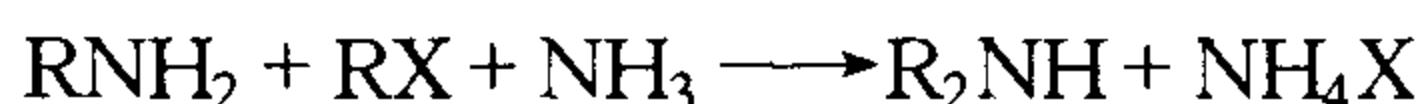
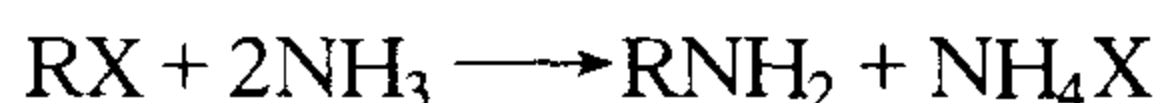
对氨基苯甲醛

第三节 胺的制备

一、氨的烃基化

氨与卤代烃或醇等烷基化试剂作用可生成胺。

氨与卤代烃作用时，首先生成伯胺。伯胺可以继续与卤代烃反应生成仲胺；仲胺再反应生成叔胺；最后生成季铵盐。因此，反应的结果通常得到伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐的混合物。如：



由于产物难于分离，合成意义不大。当氨的用量大大过量时，则可以得到主要产物——伯胺。

工业上常用氨与醇的反应来制备胺。氨和醇在催化剂（如氧化铝、氧化钨等）作用下发生反应，也可生成伯胺、仲胺和叔胺的混合物。如：



生成的混合物可以通过精馏将它们分离出来。

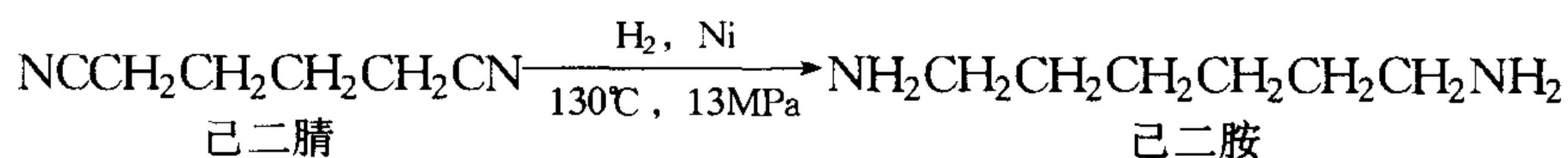
二、含氮化合物的还原

1. 硝基化合物的还原

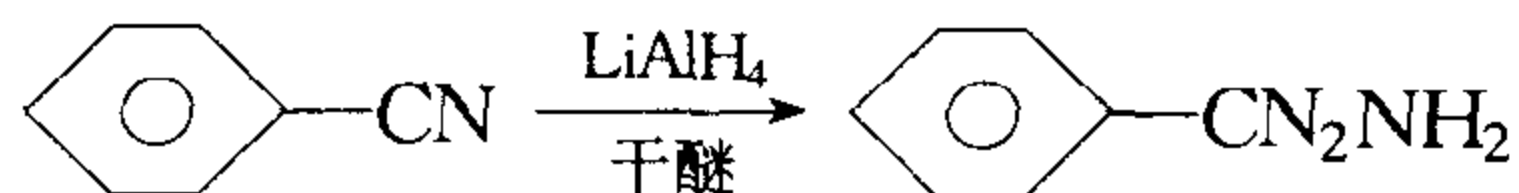
将硝基化合物还原可以得到伯胺。这是制备芳胺的最常用方法（见本章第一节）。

2. 腈、酰胺的还原

腈还原成伯胺。常用的方法有催化氢化和化学还原法。例如，工业上采用己二腈催化氢化制取己二胺。如：

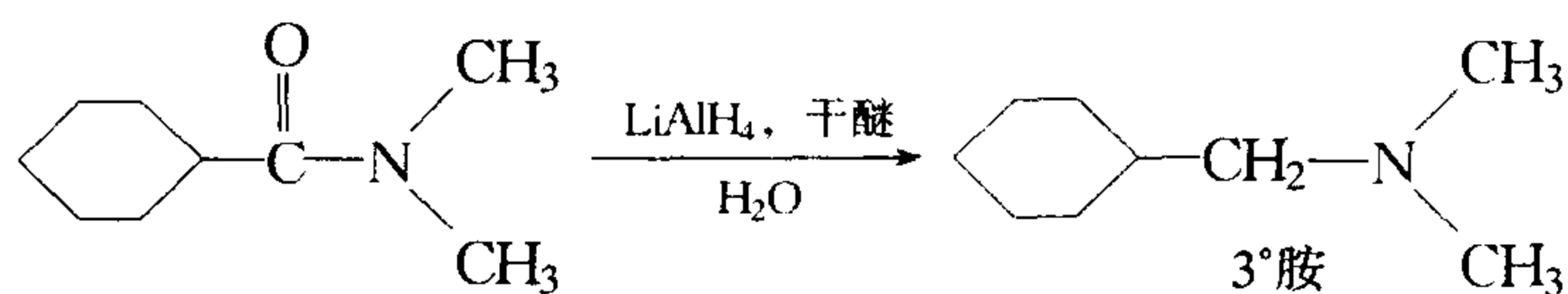


己二胺是生产尼龙-66的重要中间体。又如用还原剂氢化铝锂还原腈成为伯胺。如：



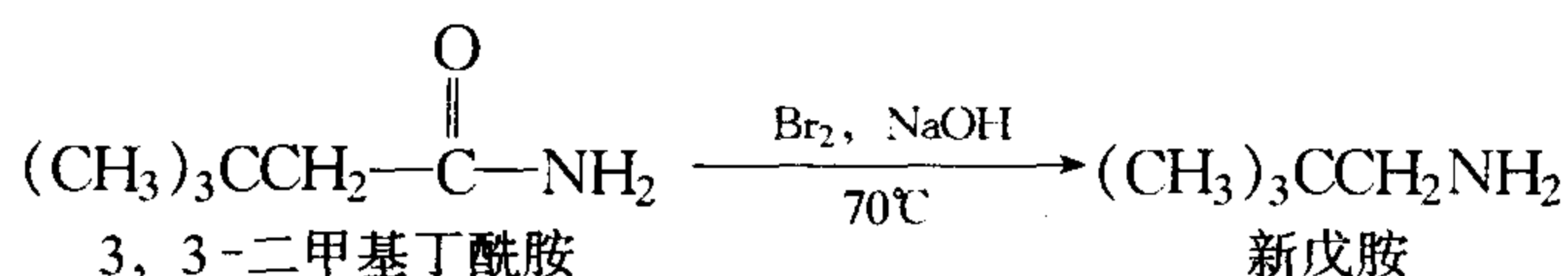
酰胺的还原也可以生成胺，这也是制备胺常用的方法。不同结构的酰胺还原，可以得

到不同类型的胺。如：



3. 酰胺的霍夫曼(Hofmann)降解反应

在碱性溶液中，用 Cl_2 或 Br_2 与 N 原子上没有取代的酰胺作用，可得到比原来酰胺分子少一个碳原子的伯胺。如：



第四节 胺的性质

一、胺的物理性质

常温下，除甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺是无色气体外，其它胺为液体或固体。低级胺具有特殊的不愉快气味，如三甲胺有鱼腥气味，某些二元胺有恶臭，如 1, 4-丁二胺(腐肉胺)。高级脂肪胺不易挥发，无臭味。

伯胺和仲胺与醇相似，能形成分子间氢键，因此，沸点比相对分子质量相近的醚要高。但由于氮原子的电负性比氧原子小，形成的氢键比较弱，因此，比相对分子质量相近的醇或酸的沸点要低。叔胺因 N 原子上没有氢，不能形成分子间氢键，故沸点比相对分子质量相近的伯胺和仲胺要低。

低级胺易溶于水，但随着相对分子质量的增加，溶解度降低。例如，甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺等可与水以任意比例混溶， C_6 以上的胺则不溶于水。这是因为低级胺与水分子间能形成氢键，故易溶于水。但随着胺分子中烃基的增大，空间作用增强，难与水形成氢键，故溶解度降低。高级胺难溶于水。

芳香胺是高沸点的液体或低熔点的固体，有特殊的气味，且毒性较大，与皮肤接触或吸入其蒸气都会引起中毒，使用时要小心。有些芳胺还有致癌作用(如联苯胺，长期接触可引起膀胱癌)。

一些常见的胺的物理性质见表 10-2。

表 10-2 一些常见胺的物理性质

名 称	熔点/ $^\circ\text{C}$	沸点/ $^\circ\text{C}$	溶解度/ $[\text{g}\cdot(100\text{g 水})^{-1}]$
甲胺	-92	-7.5	易溶
二甲胺	-96	7.5	易溶
三甲胺	-117	3	91
乙胺	-80	17	∞

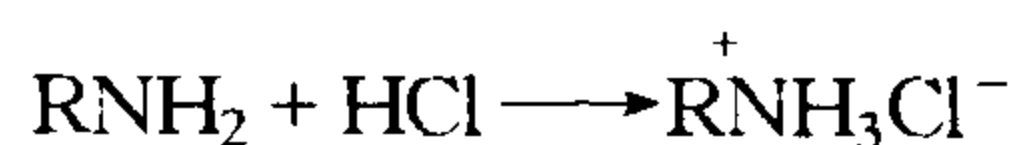
名 称	熔点/℃	沸点/℃	溶解度/[g·(100g 水) ⁻¹]
二乙胺	-39	55	易溶
三乙胺	-115	89	14
正丙胺	-83	49	∞
异丙胺	-101	34	∞
乙二胺	8	117	溶
己二胺	42	204	易溶
苯胺	-6	184	3.7
N-甲基苯胺	-57	196	难溶
N,N-二甲基苯胺	3	194	1.4
联苯胺	127	401	0.05
α-萘胺	50	301	难溶
β-萘胺	110	306	不溶

二、胺的化学性质

在胺分子中，氮原子具有未共用电子对，可以给出电子，所以有亲核性，可以作为亲核试剂发生亲核取代反应。

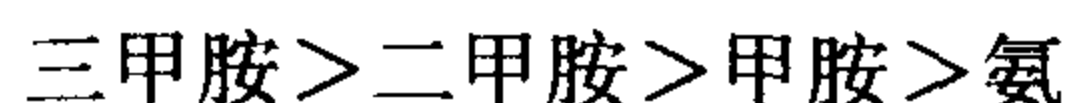
(一) 碱性

胺与氨相似，氮原子上有一对未共用电子，容易接受质子，因而呈碱性。胺与大多数酸作用生成盐。如：

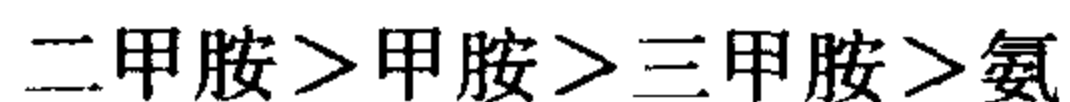


随着氮原子上 R 的增加，碱性增强。这是因为烷基 R 是供电子基，能增加氮原子上的电子云密度，接受质子的能力增强，所以碱性增强。氮原子连接的烷基越多，碱性越强。

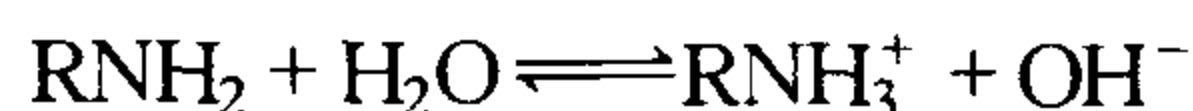
在气态中，甲胺、二甲胺、三甲胺的碱性强弱顺序为：



在水溶液中，受溶剂化的影响，其碱性强弱顺序为：



胺在水溶液中存在下列平衡：



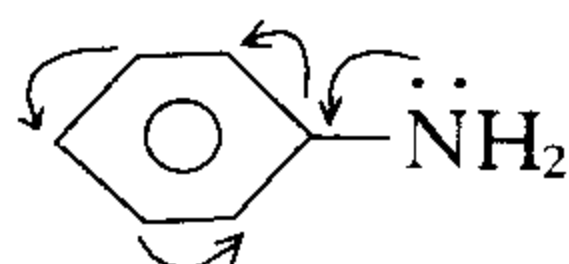
$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

胺的碱性强弱可用 $\text{p}K_b$ 值表示。 $\text{p}K_b$ 值愈小，其碱性愈强。一些胺的 $\text{p}K_b$ 值见表 10-3。

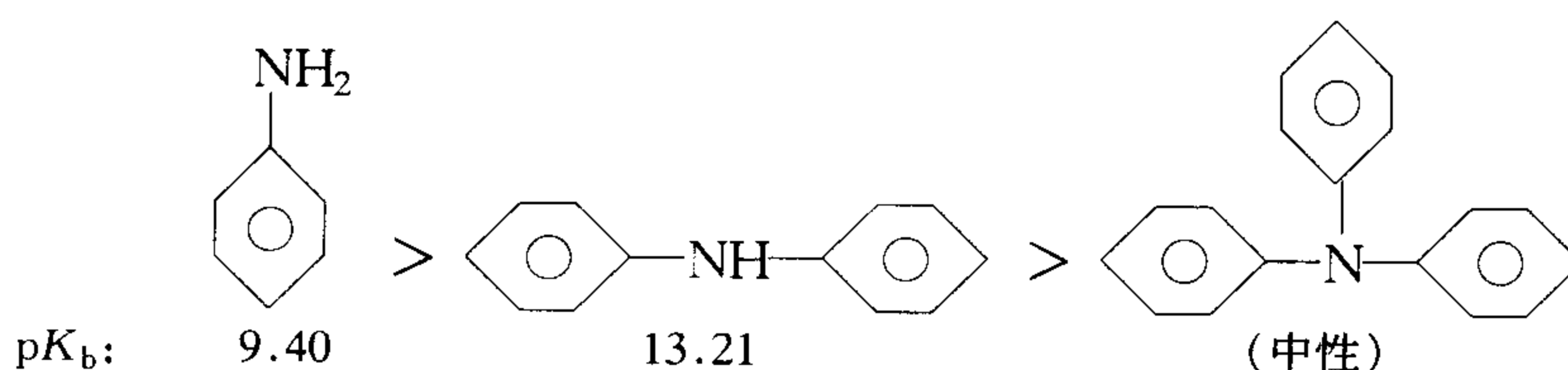
表 10-3 一些胺的 pK_b 值(在水溶液中) (25℃)

名称	pK_b	名称	pK_b
甲胺	3.38	苯胺	9.40
二甲胺	3.27	对甲苯胺	8.92
三甲胺	4.21	对氯苯胺	10.00
环己胺	3.63	对硝基苯胺	13.00
苄胺	4.07	二苯胺	13.21

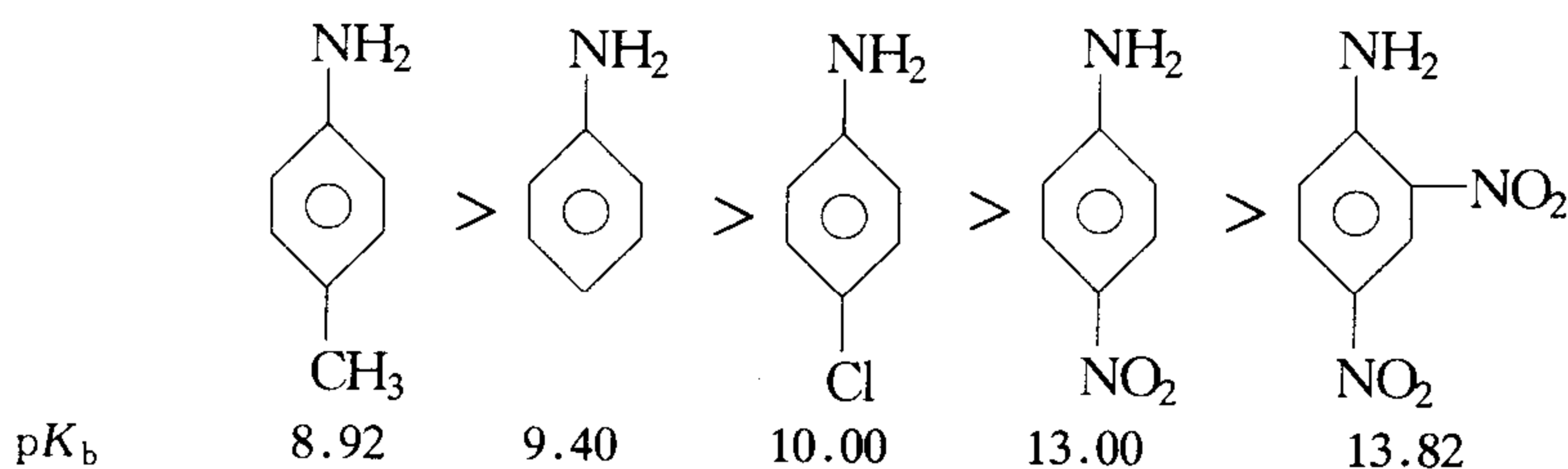
由表 10-3 的 pK_b 值可看出, 脂肪胺的碱性比氨($pK_b=4.75$)强, 但芳香胺的碱性比氨弱。芳胺的碱性比脂肪胺弱得多, 这是因为芳胺分子中由于存在 $p-\pi$ 共轭效应, 氮原子上未共用电子对可以离域到苯环上, 使氮原子上的电子云密度减少, 接受质子的能力也随着减小, 因此, 碱性减弱。



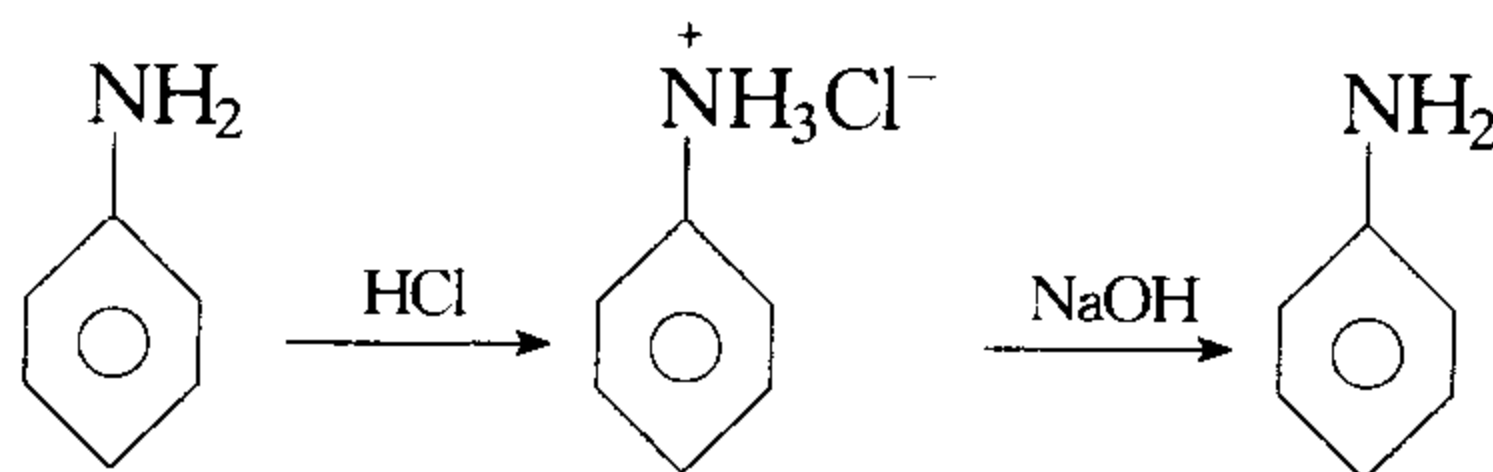
对于芳胺, 碱性强弱顺序为:



当芳胺的苯环上连有供电子基时, 碱性增强; 苯环上连拉电子基时, 则碱性减弱。例如, 下列芳胺的碱性顺序为:



胺是弱碱, 可与无机强酸发生中和反应生成盐而溶于水, 生成的弱碱盐遇到强碱时, 又可生成原来的胺而游离出来。如:

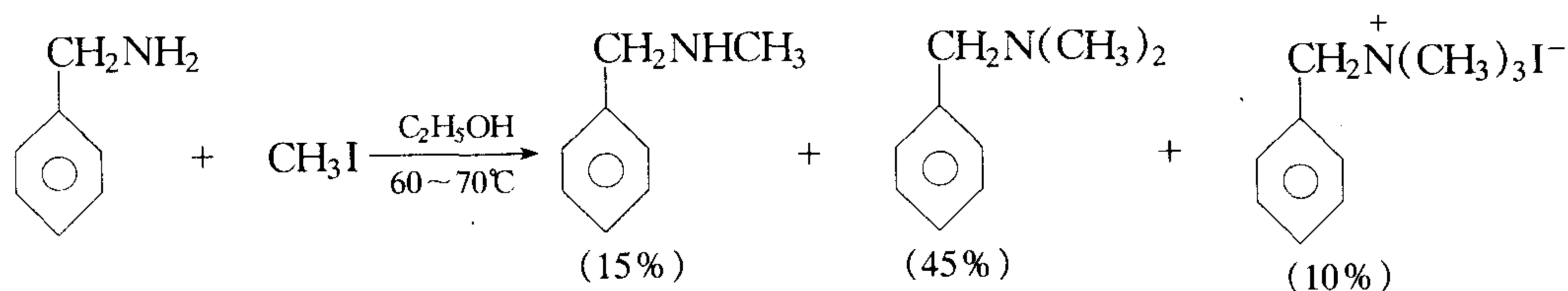


利用这一性质可以分离、提纯和鉴别不溶于水的胺类化合物。

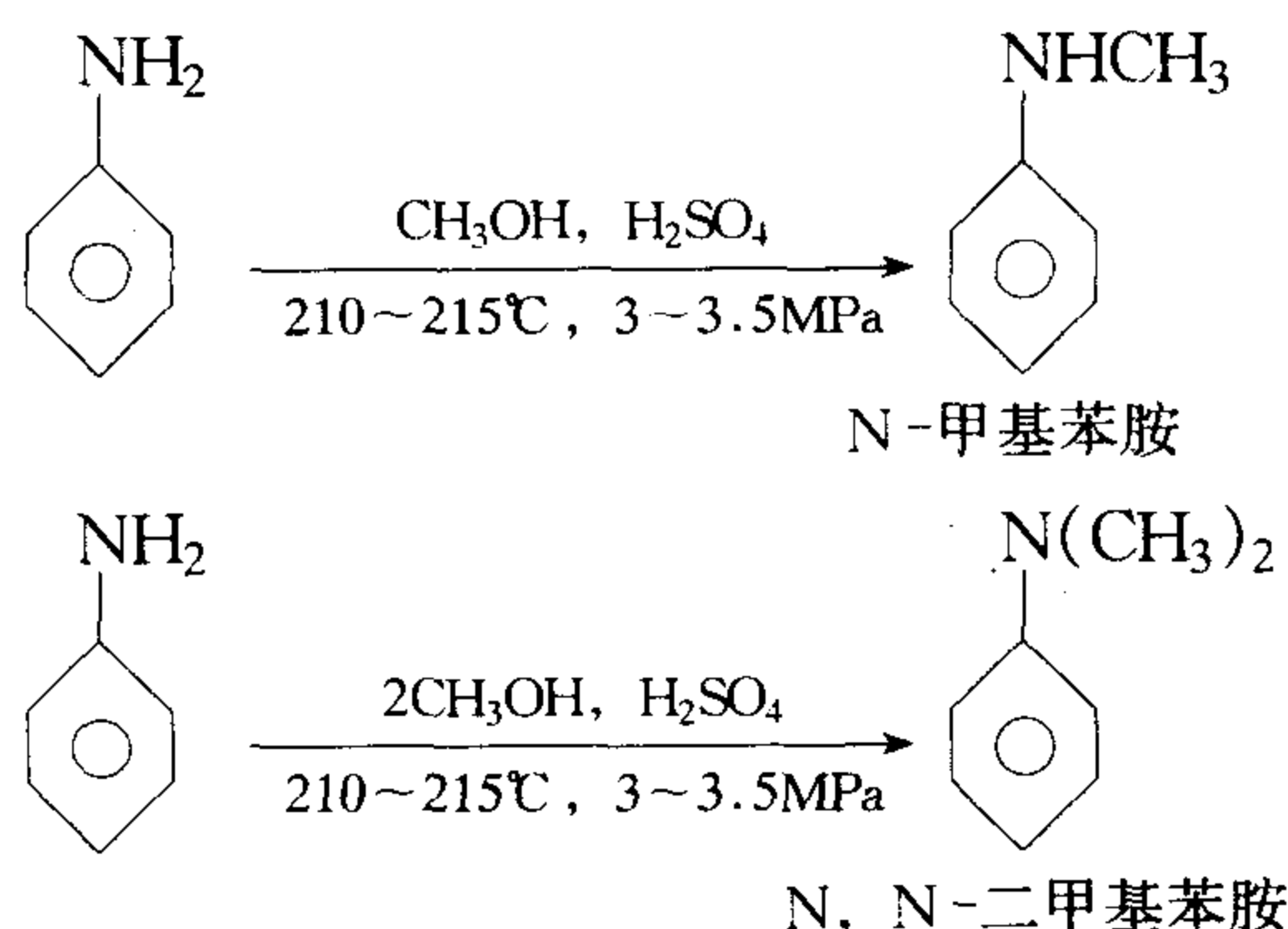
(二) 烃基化反应

胺与卤代烷、醇、酚等烷基化试剂反应时, 氨基上的氢原子被烷基取代生成仲胺、叔

胺和季铵盐混合物。如：



芳胺烷基化的活性低于脂肪胺，必须在催化剂存在下才能进行烷基化反应。例如，工业上用苯胺与甲醇在浓硫酸催化下加热加压，制取 N-甲基苯胺和 N,N-二甲基苯胺。如：



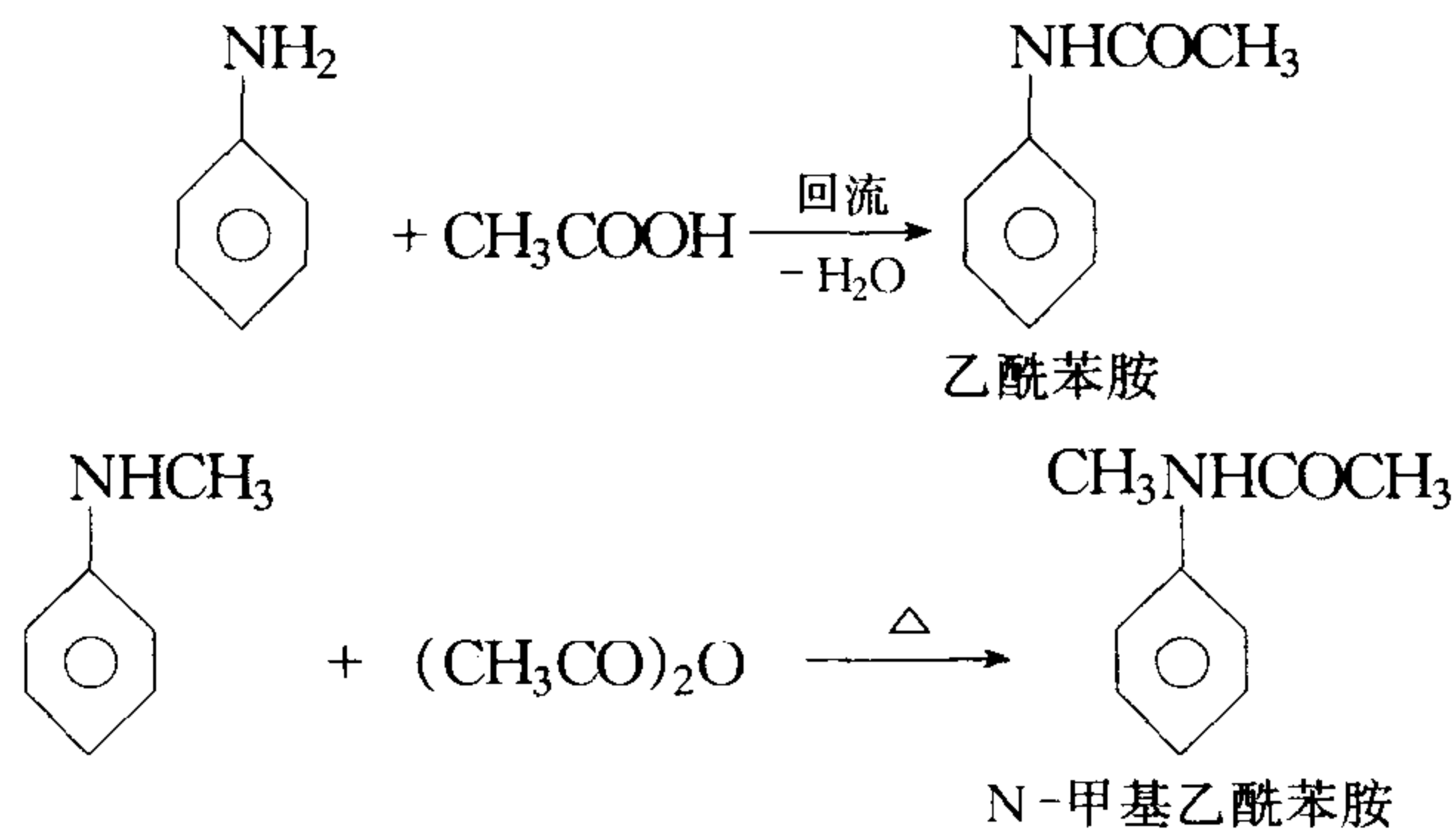
当苯胺过量时，主要生成 N-甲基苯胺；当甲醇过量时，则主要生成 N,N-二甲基苯胺。

利用烷基化反应可以制备仲胺和叔胺。N-甲基苯胺是无色液体，沸点为 195.5℃，可用于提高汽油的辛烷值，也可用做溶剂及有机合成。N,N-二甲基苯胺是淡黄色油状液体，沸点为 193℃，可用于制备偶氮染料等。

(三) 酰基化反应

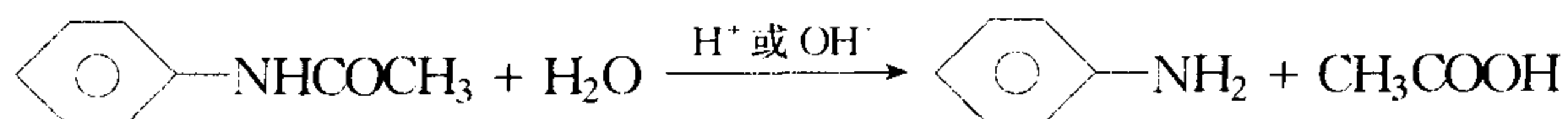
伯胺、仲胺与酰氯、酸酐、羧酸等酰基化试剂反应时，氨基上的氮原子被酰基取代，生成 N-取代酰胺。叔胺的氮原子上没有氢原子，所以不能发生酰基化反应。

对于胺来说，伯胺活性大于仲胺，脂肪胺活性大于芳香胺。如：

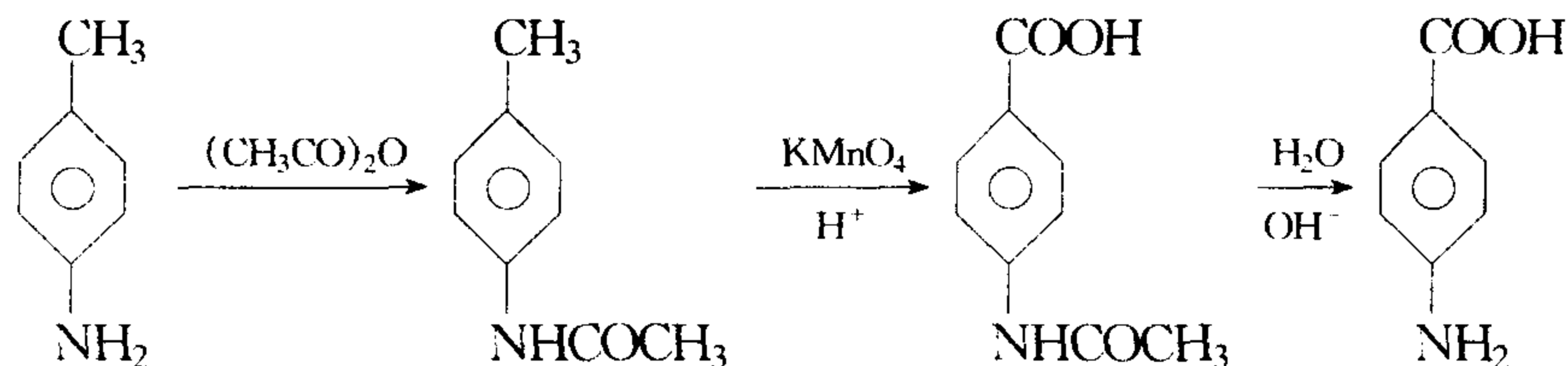


胺的酰基衍生物为无色晶体，它们都有固定的熔点，通过测定其熔点，可以推测出原来胺的结构，因此可用于鉴定伯胺和仲胺。

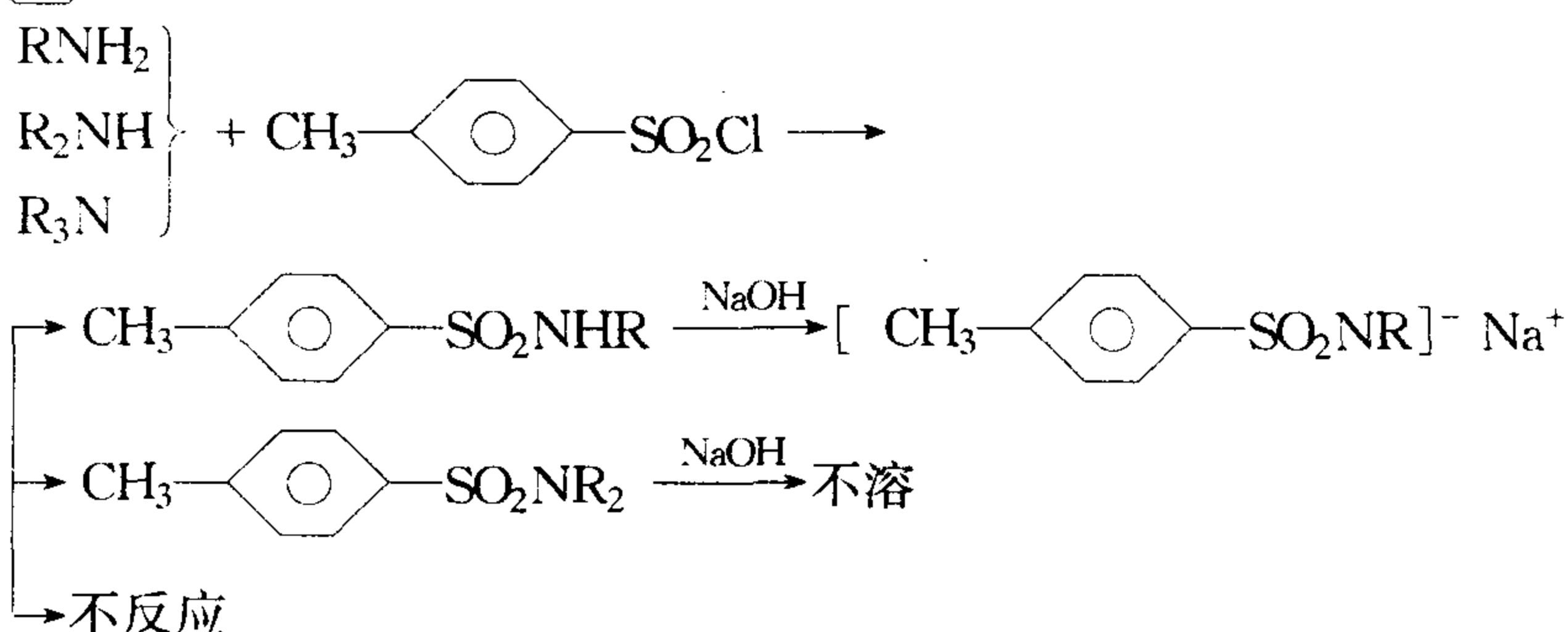
胺的酰化产物在酸或碱的催化下，可以水解生成原来的胺。如：



芳胺的酰基化衍生物比芳胺稳定，不易被氧化，又容易由芳胺酰化制得，经水解后可变为原来的芳胺。因此，在有机合成中常利用酰基化反应来保护氨基，防止氨基被氧化破坏。如：



在胺的酰化反应中，如用对甲基苯磺酰氯 ($\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{Cl}$) 或苯磺酰氯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_2\text{Cl}$) 做酰化剂，则生成相应的磺酰胺。其反应为：

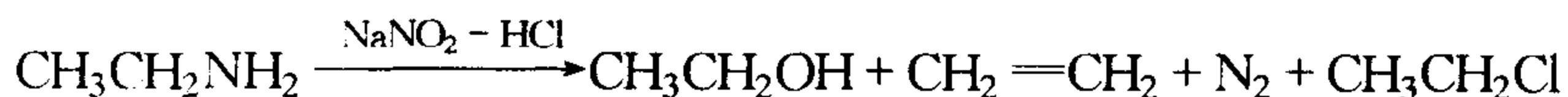


伯胺与对甲基苯磺酰氯反应，生成的磺酰胺能和碱作用，并溶于碱溶液中(受磺酰基吸电子影响，氮原子上的氢原子具有一定的酸性)；仲胺虽然也能和对甲苯磺酰氯反应生成磺酰胺，但因氮原子上没有氢原子，所以不与碱作用，从而不溶于碱溶液中；叔胺与对甲苯磺酰氯不反应。因此，可以利用此反应分离伯、仲、叔胺，也可利用此反应来鉴别胺。此反应称为兴斯堡(Hinsberg O)反应。

(四) 与亚硝酸反应

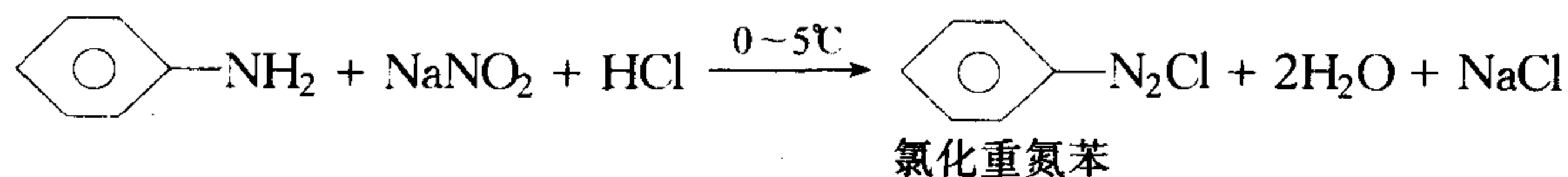
胺可以与亚硝酸反应，但伯、仲、叔胺与亚硝酸的作用是各不相同的。由于亚硝酸不稳定，容易分解，通常是用亚硝酸钠与盐酸(或硫酸)混合而制得亚硝酸。

脂肪族伯胺与亚硝酸反应，放出氮气，同时生成醇、烯烃等混合物。如：



由于产物是混合物，故在合成上没有实际应用价值，但放出的氮气是定量的，可用于伯胺的定性和定量分析。

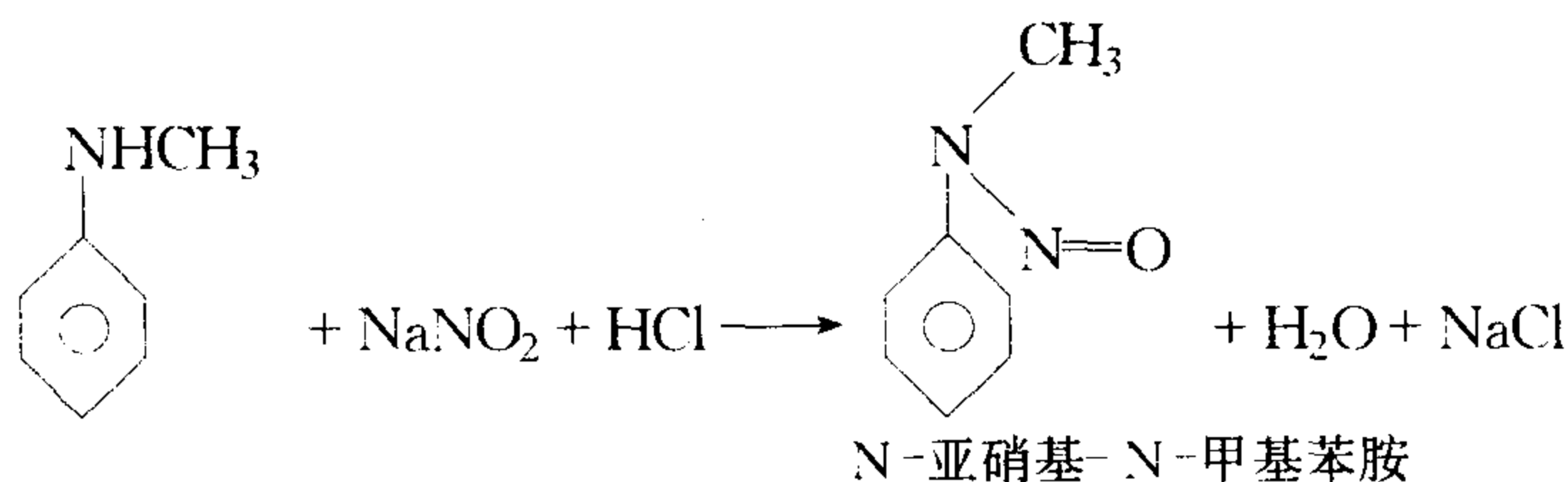
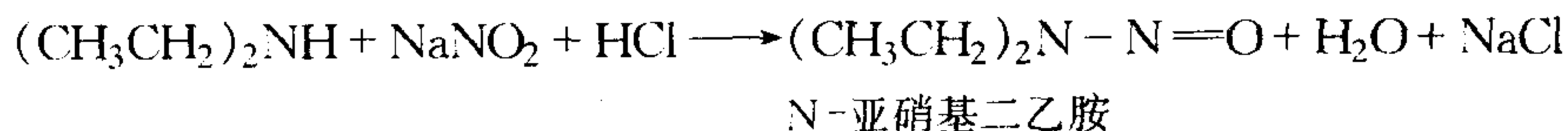
芳香族伯胺与亚硝酸在较低温度下 ($0\sim 5^\circ\text{C}$) 及强酸性水溶液中反应，生成重氮盐。这个反应叫做重氮化反应。如：



芳香族重氮盐较为稳定。重氮化反应在有机合成中具有重要的作用，可以通过重氮盐

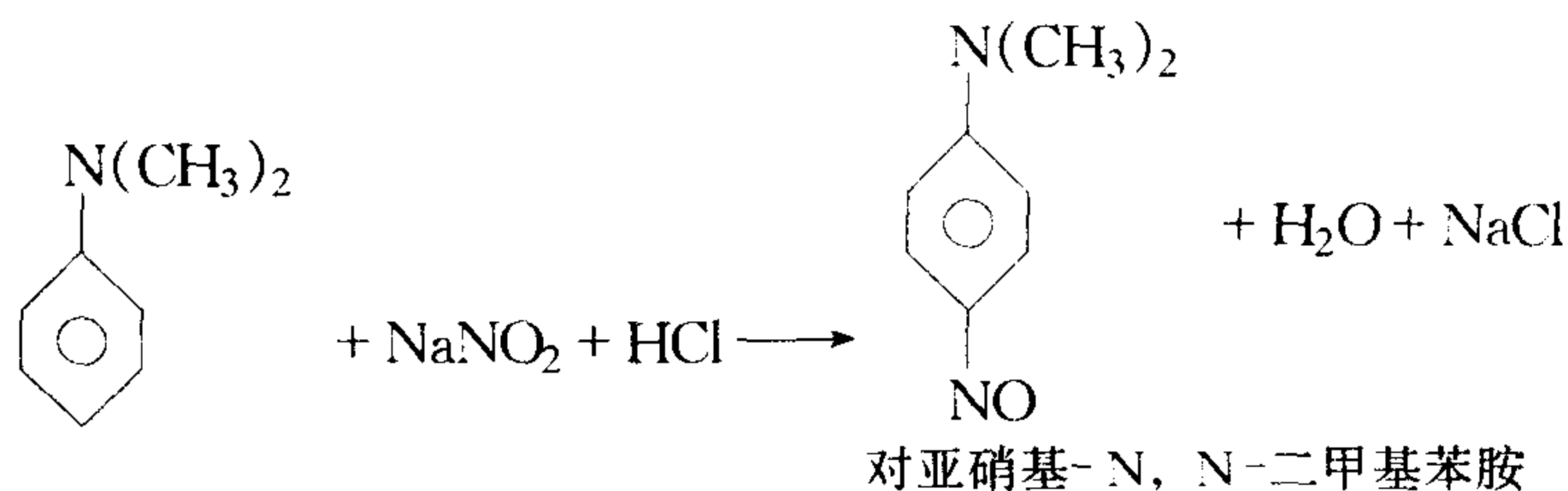
合成很多化合物(见第七节)。

脂肪族或芳香族仲胺与亚硝酸反应都生成 N-亚硝基胺。如：



N-亚硝基胺为黄色液体或固体，与稀盐酸共热则分解生成原来的仲胺。故可以利用这一反应来分离、提纯或鉴别仲胺。

脂肪族叔胺一般不与亚硝酸反应。芳香族叔胺与亚硝酸反应，生成对亚硝基取代物。如：



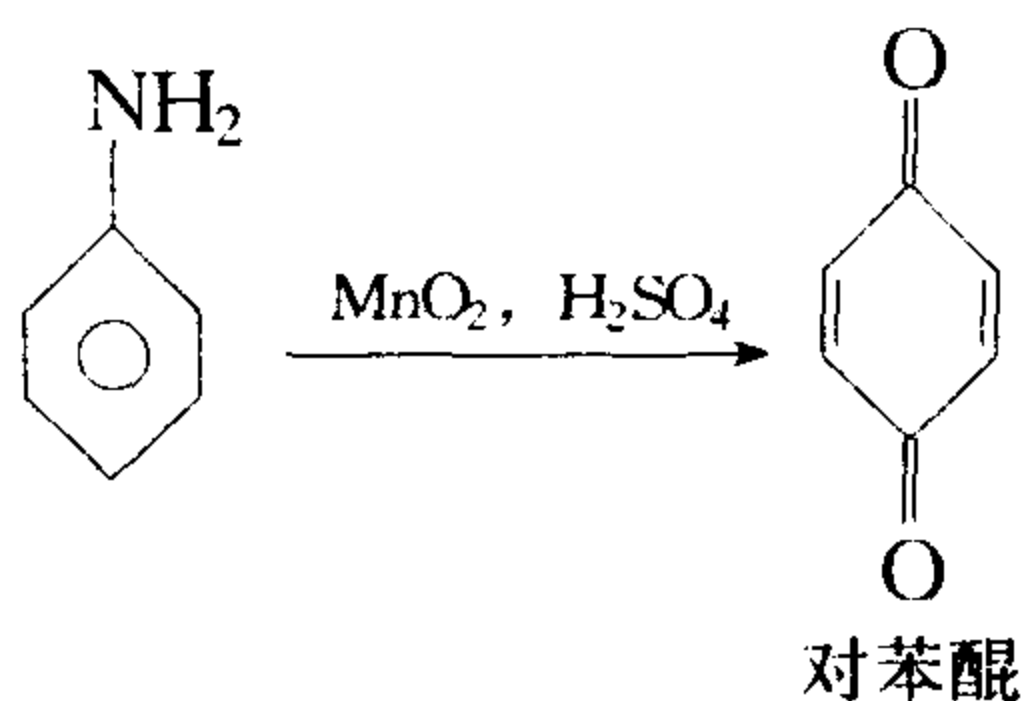
对亚硝基-N,N-二甲基苯胺是绿色固体。它可用于制造噁嗪染料、噻嗪染料等。

由于伯、仲、叔胺与亚硝酸反应现象不同，故可用来鉴别脂肪族与芳香族的伯、仲、叔胺。

(五) 氧化反应

脂肪胺与芳胺都易被氧化，尤其是芳香族伯胺更易被氧化。例如，纯净的苯胺是无色油状液体，在空气中被氧化，颜色逐渐变深，由无色变成黄色、红棕色。

苯胺的氧化反应很复杂，所用的氧化剂及反应条件不同，其产物也不同。例如，苯胺被二氧化锰和硫酸氧化，主要生成对苯醌：



对苯醌是无色晶体，熔点 116℃，能升华，可用于制备对苯二酚和染料。

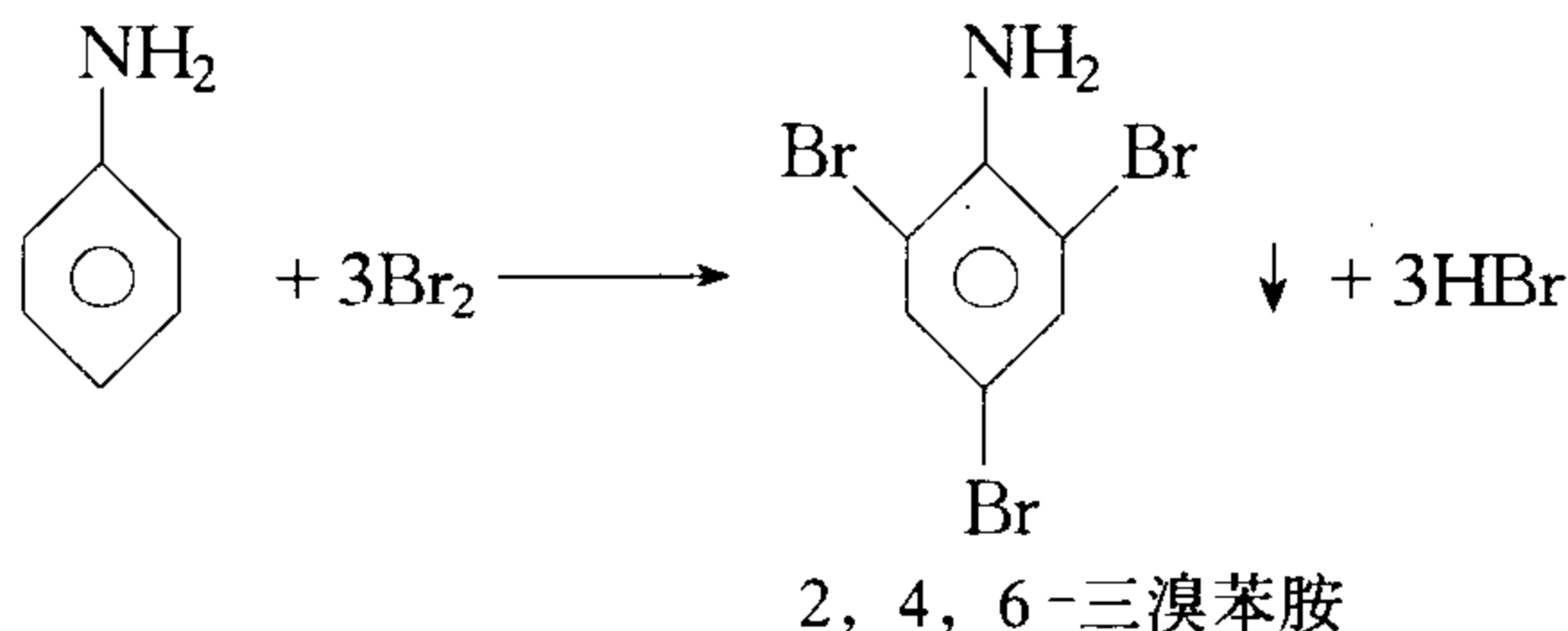
如果用酸性重铬酸钾氧化苯胺，则生成结构复杂的苯胺黑染料。苯胺被漂白粉氧化，会变成紫色，这可用于苯胺的鉴别。

(六) 芳胺苯环上的取代反应

氨基是很强的邻、对位定位基。当苯环上连有氨基时，可使苯环活化，在氨基的邻、对位上容易发生亲电取代反应，例如卤化、硝化、磺化等反应。

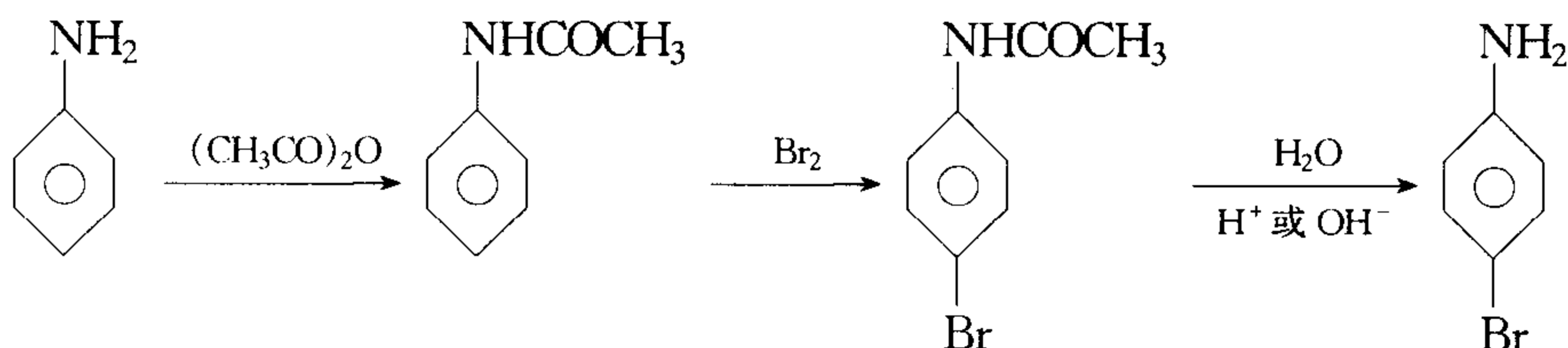
1. 卤化

苯胺与氯和溴容易发生取代反应。例如，常温时在苯胺的水溶液中滴加溴水，立即生成 2, 4, 6-三溴苯胺白色沉淀。如：



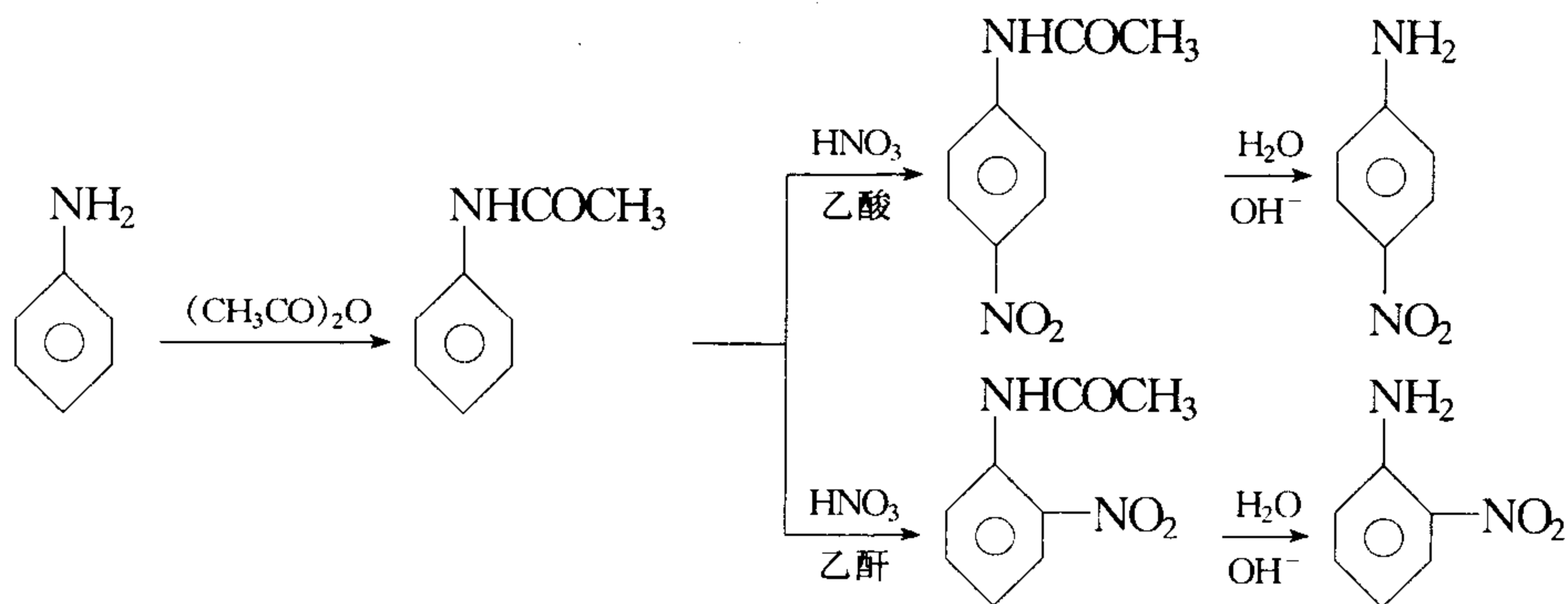
由于此反应非常灵敏且是定量完成的，故可用于苯胺的定性和定量分析。

苯胺的卤化反应很难停留在一元取代阶段。如果要制备一元取代苯胺，必须降低氨基的活性。一般是将氨基通过酰基化反应转变成酰胺基，再进行卤化，然后水解。如：

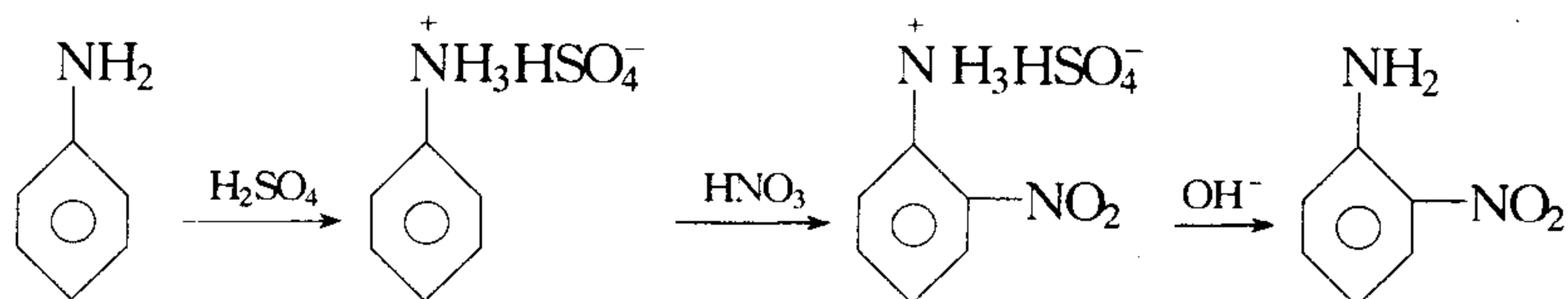


2. 硝化

苯胺容易被氧化，硝酸又具有强氧化性，因此苯胺在硝化时，常伴有氧化反应。为了避免苯胺被硝酸氧化，一般先将氨基酰基化，以保护氨基，硝化后，再水解。如：

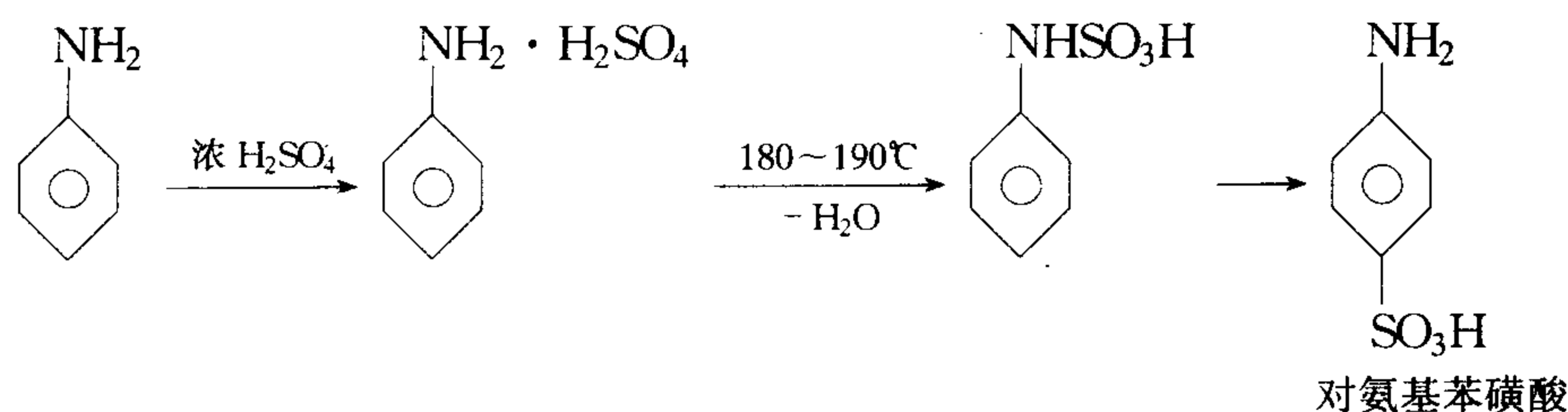


也可将苯胺溶于浓硫酸中生成铵盐，再进行硝化。但由于 $-\text{NH}_3^+$ 基是间位定位基，所以反应结果得到间位硝化产物。如：



3. 磺化

苯胺在常温下与浓硫酸反应，先生成苯胺硫酸盐，将其加热到 180~190℃ 时，则得到对氨基苯磺酸。如：



这是工业上生产对氨基苯磺酸的方法。

对氨基苯磺酸分子中含有酸性的磺酸基和碱性的氨基，它们之间可以中和成盐 ($\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^-$)。这种分子内形成的盐，称为内盐。

对氨基苯磺酸是白色晶体，难溶于冷水和有机溶剂，在 $280 \sim 300^\circ\text{C}$ 时分解。它是重要的染料中间体。

第五节 重要的胺

一、二甲胺

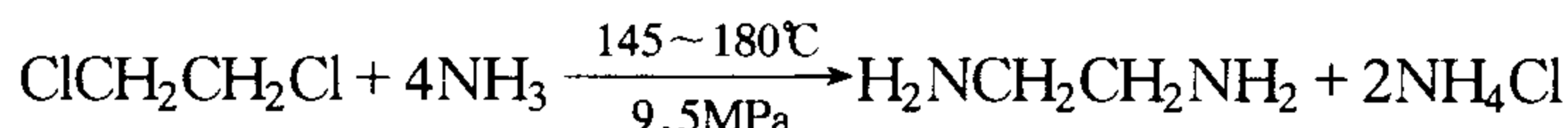
二甲胺是无色可燃气，沸点为 7.5°C ，熔点为 -96°C ，易溶于水、乙醇和乙醚。具有令人不愉快的气味。有毒，对皮肤、眼睛和呼吸器官都有刺激作用。空气中最大允许浓度为 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。爆炸极限为 $2.8\% \sim 14.4\%$ (体积分数)。工业上由甲醇与氨在高温、高压和催化剂作用下制得。

二甲胺主要用于制造染料中间体、农药、医药等。

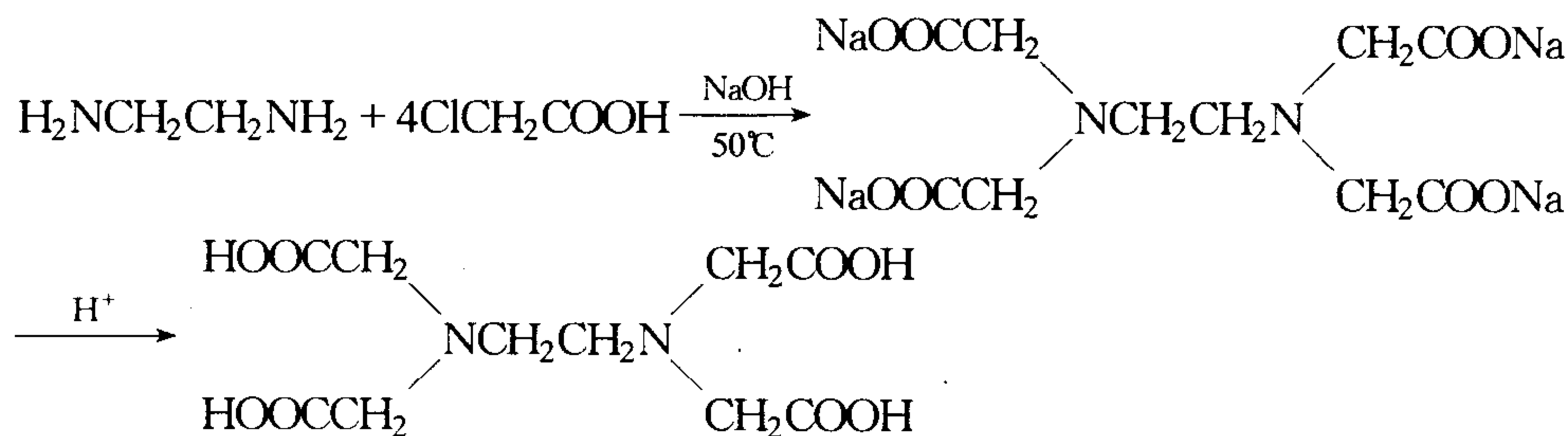
二、乙二胺

乙二胺是最简单的二元胺。它是无色粘稠液体，有类似氨的气味，熔点 8°C ，沸点 117°C 。易溶于水和乙醇，微溶于乙醚，不溶于苯。在空气中最大允许浓度为 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。爆炸极限为 $5.8\% \sim 11.1\%$ (体积分数)。

乙二胺由 1, 2-二氯乙烷与氨反应制得：



乙二胺与氯乙酸在碱性溶液中作用生成乙二胺四乙酸盐，后者酸化后得乙二胺四乙酸，简称 EDTA。如：



EDTA 及其盐是分析化学中常用的金属螯合剂，用于配合和分离金属离子。EDTA 二

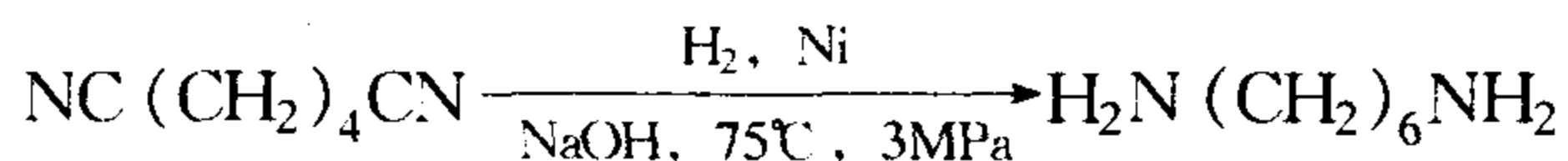
钠盐可用做重金属中毒的解毒药。

乙二胺可用做环氧树脂的固化剂，也可用于制造药物、农药和乳化剂等。

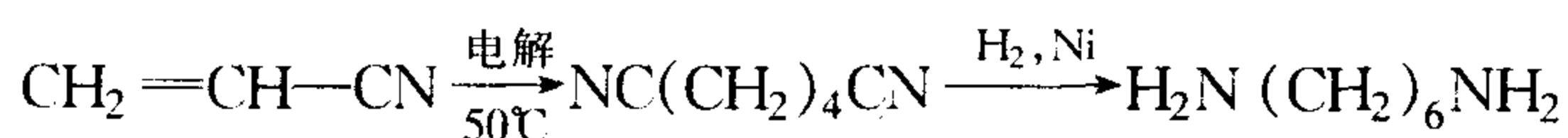
三、己二胺

己二胺是无色片状晶体，熔点 42°C ，沸点 204°C ，微溶于水，溶于乙醇、乙醚和苯。空气中的爆炸极限为 $0.7\% \sim 6.3\%$ （体积分数）。

工业上可由己二腈经催化制得己二胺。如：



也可以用己二酸或 1,3-丁二烯或丙烯腈($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$)为原料，先制得己二腈，再制取己二胺。例如，丙烯腈在一定条件下电解，还原二聚，在阴极上产生己二腈，再经催化加氢得到己二胺。



该法工艺流程短，杂质少，产率高。世界上已趋向于采用这种方法生产己二胺。

己二胺主要用于合成高分子化合物，它是聚酰胺尼龙-66、尼龙-610、尼龙-612 的重要单体。

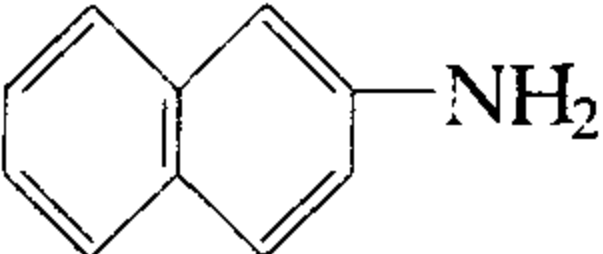
四、苯胺

苯胺存在于煤焦油中。苯胺是无色油状液体。熔点 -6°C ，沸点 184°C 。微溶于水，可溶于苯、乙醇、乙醚等有机溶剂中。具有特殊气味。苯胺有毒，空气中最大允许质量浓度为 $5\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。爆炸极限为 $1.3\% \sim 11\%$ （体积分数）。

工业上苯胺主要由硝基苯还原制得。

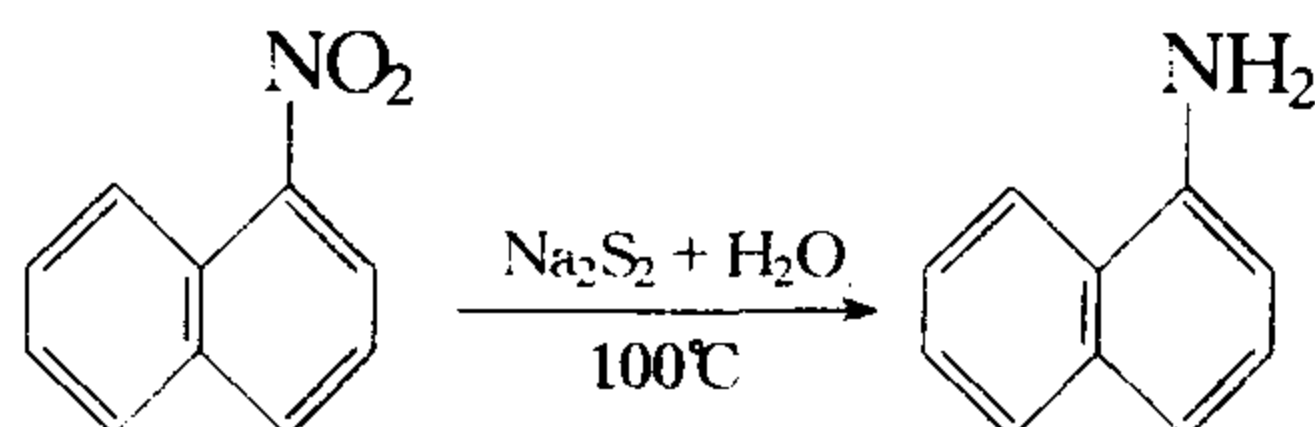
苯胺是重要的化工原料，主要用于制造染料中间体和染料、医药、农药、炸药和橡胶的硫化促进剂等。

五、萘胺

萘胺有 α -萘胺和 β -萘胺()两种异构体，其中以 α -萘胺较为重要。

α -萘胺是无色针状晶体，熔点为 50°C ，沸点 301°C ，易升华。有令人不愉快的气味。难溶于水，可溶于乙醇和乙醚。有毒，空气中最大允许质量浓度为 $1\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

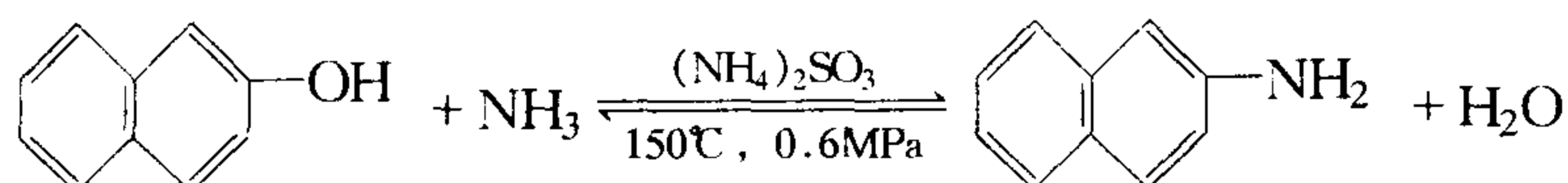
α -萘胺可由硝基萘制得：



α -萘胺主要用于制造染料，也可用于制造农药、橡胶防老剂等。

β -萘胺是无色有光泽的片状晶体。熔点 110°C ，沸点 306°C 。不溶于冷水，溶于热水、乙醇和乙醚。有毒，并且有致癌作用，使用时要特别小心。

工业上将 β -萘酚与氨水在亚硫酸铵存在下，经加热、加压制得 β -萘胺。如：

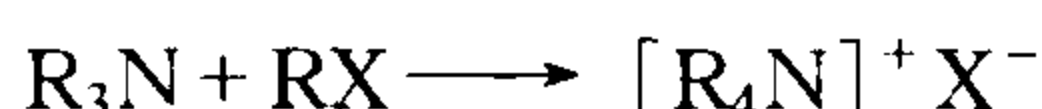


β -萘胺主要用于制造染料。

第六节 季铵盐和季铵碱

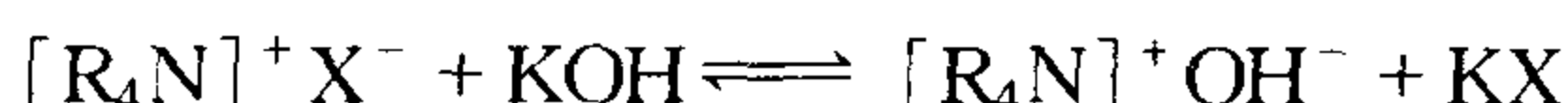
一、季铵盐

叔胺与卤代烷作用生成季铵盐。

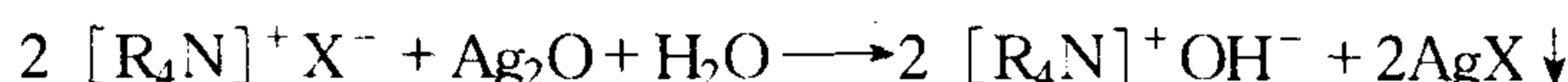


季铵盐为无色晶体，具有盐的性质，能溶于水，不溶于非极性有机溶剂。

季铵盐与伯、仲、叔胺的盐不同，它与强碱作用时，不能使胺游离出来，而是得到含有季铵碱的平衡混合物。如：



若用湿氧化银处理季铵盐，则可使反应进行完全，生成季铵碱。如：



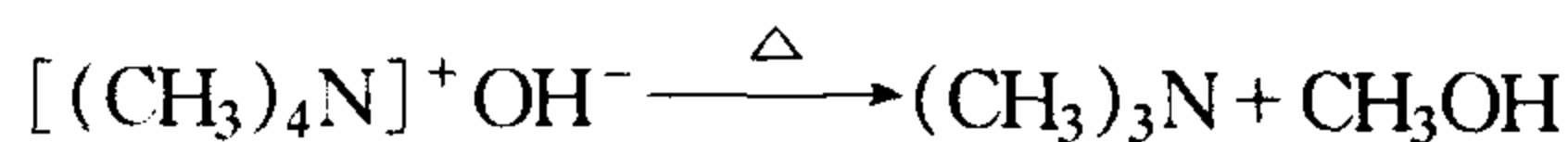
含有长链烷基的季铵盐($\text{C}_{15} \sim \text{C}_{25}$)是常用的相转移催化剂，如氯化三乙基苄基铵、溴化四正丁基铵和溴化三甲基十六烷基铵等。季铵盐的另一个应用是作为阳离子表面活性剂。例如氯化三甲基十二烷基铵 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ \text{Cl}^-$ ，不仅具有润湿、起泡和去污作用，而且还具有杀菌消毒作用，是一种重要的表面活性剂。

二、季铵碱

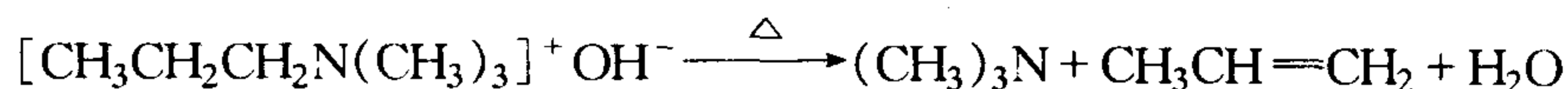
季铵碱 $\text{R}_4\text{N}^+ \text{OH}^-$ 是强碱，其碱性与氢氧化钠相近。易溶于水，有很强的吸湿性，能吸收空气中的二氧化碳。

季铵碱受热会分解，分解产物与烷基结构有关。

当分子中没有 β -氢原子时，分解生成叔胺和醇。例如氢氧化四甲铵加热，分解生成三甲胺和甲醇。如：

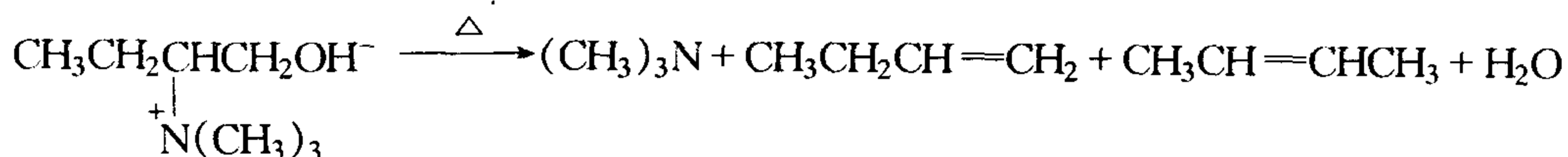


如果分子中含有大于甲基的烷基，并且有 β -氢原子时，则分解生成叔胺、烯烃和水。如：



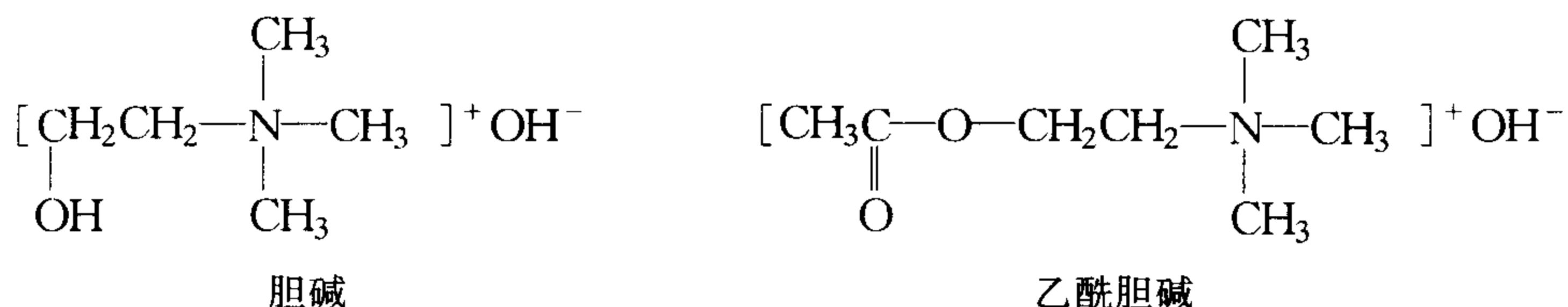
此反应称为霍夫曼消除反应。

如果季铵碱中具有两类或更多不同类型的 β -氢原子可供消除时，则发生消除反应时，主要生成双键碳原子上连有取代基较少的烯烃。如：



这种消除定向作用称为霍夫曼(Hofmann)消除规则。这一规则与 Saytzeff 规则正好相反。

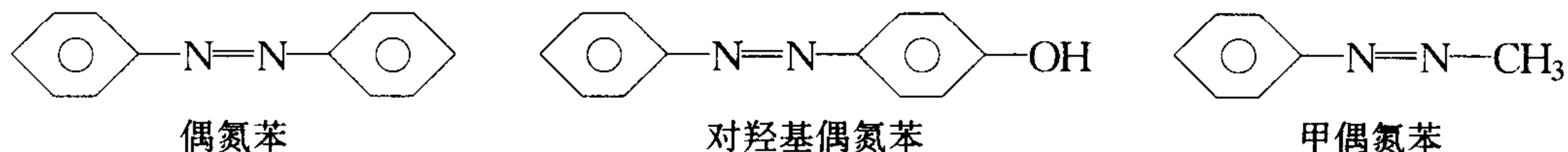
某些季铵碱具有生理功能。例如胆碱是磷脂的组成部分,有降血压的作用。胆碱与乙酸反应生成乙酰胆碱。乙酰胆碱是人体内神经传导系统的重要物质。如:



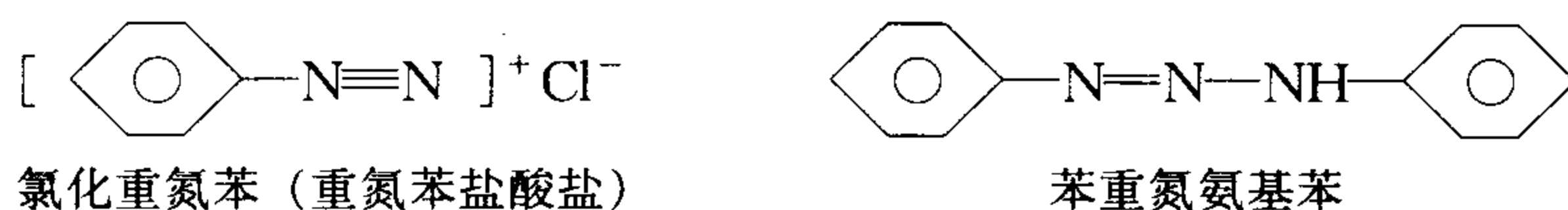
第七节 芳香族重氮化合物和偶氮化合物

一、重氮化合物和偶氮化合物

重氮和偶氮化合物分子中都含有氮氮重键($-\text{N}=\text{N}-$)官能团。其中 $-\text{N}=\text{N}-$ 基团两端都分别直接与烃基相连的化合物,称为偶氮化合物。如:

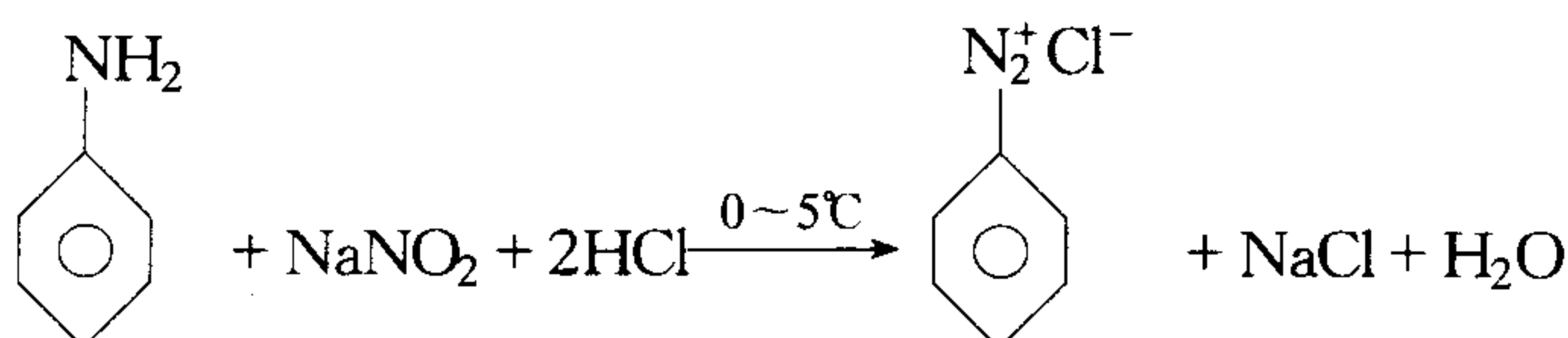


如果该官能团的一端与烃基相连,另一端与非碳原子的其它原子或原子团相连,这类化合物称为重氮化合物。如:



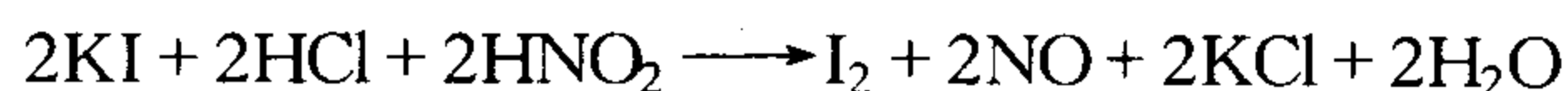
二、芳香族伯胺的重氮化反应

芳伯胺与亚硝酸在强酸溶液中反应生成重氮盐的反应,称为重氮化反应。如:

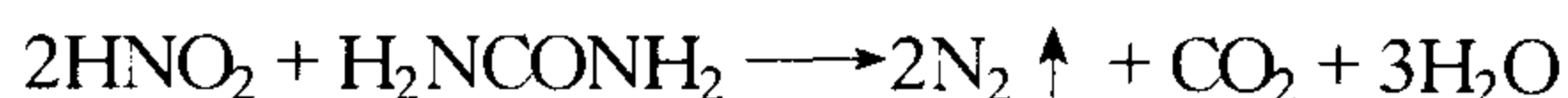


重氮化反应所用的酸,通常是盐酸或硫酸。如用硫酸,则生成重氮硫酸盐(硫酸氢重氮苯)($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+ \text{HSO}_4^-$)。

重氮化反应一般在较低温度下进行。因为重氮盐在低温时比较稳定,温度稍高就会发生分解。重氮化时,盐酸或硫酸必须过量,以免生成的重氮盐与未反应的芳伯胺发生偶联反应。而亚硝酸钠不宜过量,因为过量的亚硝酸可分解重氮盐。重氮化反应的终点可用 KI-淀粉试纸测定。当反应混合物使淀粉碘化钾试纸变蓝紫色时即为反应终点。



过量的亚硝酸可以用尿素除去:



重氮盐具有盐的性质，易溶于水，不溶于有机溶剂。在水溶液中能离解为 ArN_2^+ 正离子和 X^- 负离子。干燥的重氮盐一般不稳定，受热或震动时易发生爆炸。在水溶液中或低温时则比较稳定。所以重氮盐一般不制成固体，而制成溶液，且不需分离，可直接用于有机合成中。重氮盐溶液一般也是随用随配，不长期贮存。

三、重氮盐反应及其在有机合成中的应用

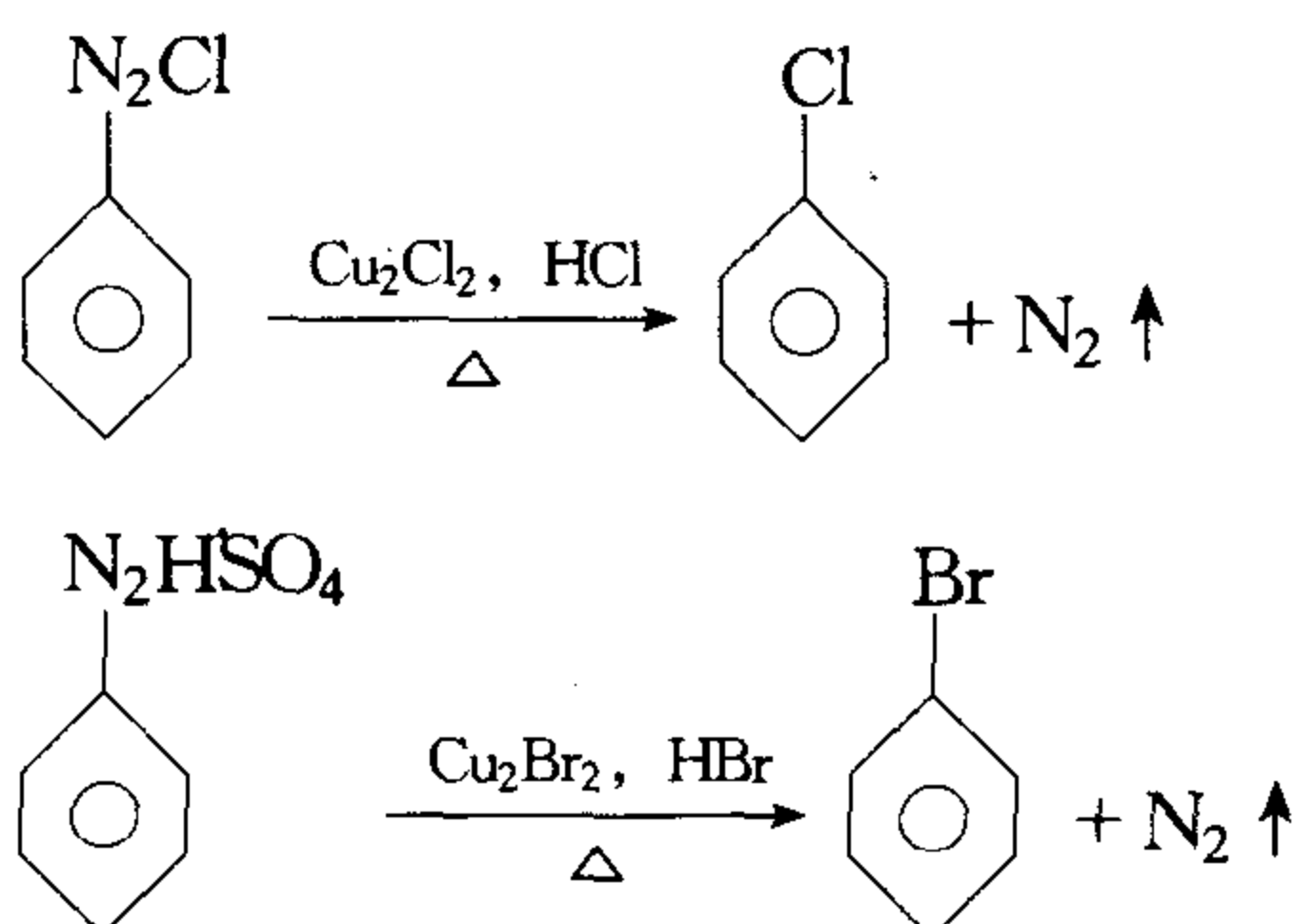
重氮盐的性质很活泼，能够发生许多化学反应。根据反应中是否有氮气放出，可以归纳为两大类：放出氮的反应和保留氮的反应。

(一) 放氮反应

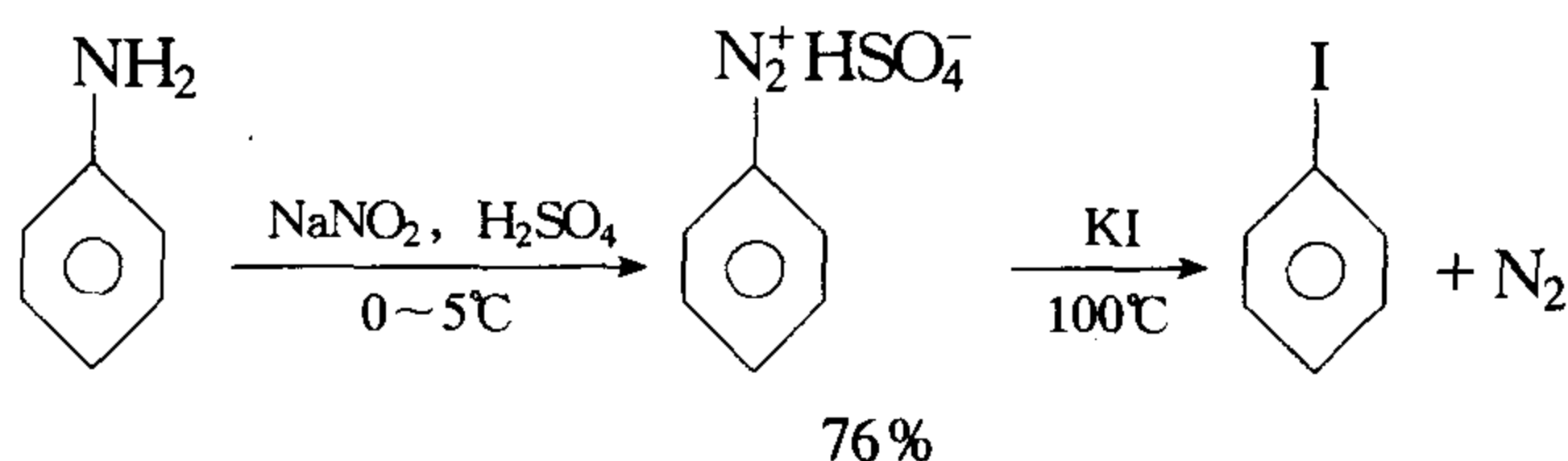
重氮盐在一定条件下可分解。重氮盐分子中的重氮基可以被羟基、氰基、卤原子、氢原子等取代，生成各种不同的有机化合物，同时放出氮气，这类反应称为放氮反应。

1. 被卤原子取代

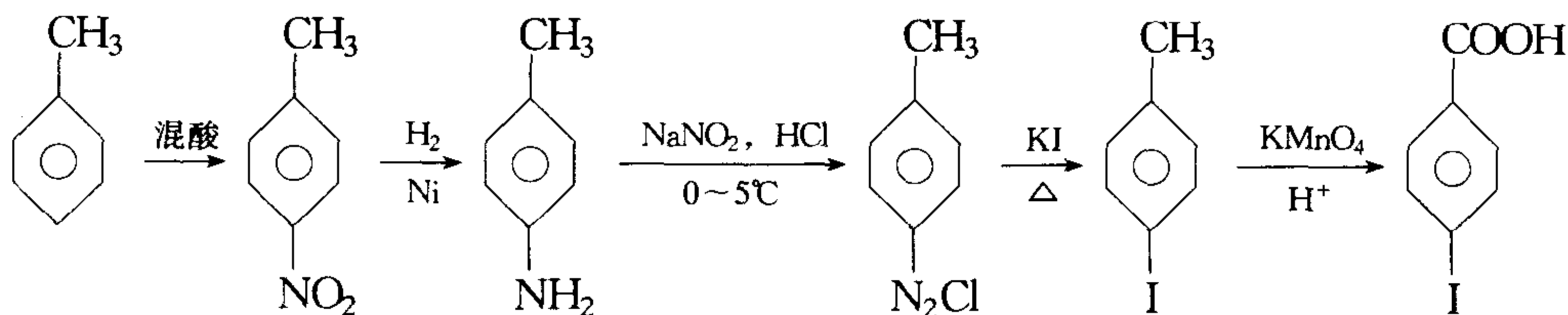
重氮盐在亚铜盐的催化作用下，重氮基可以被氯、溴原子或氰基所取代。这个反应称为桑德迈尔(Sandmeyer)反应。如：



重氮盐转换成碘代芳烃的反应不需要催化剂，只要将重氮盐与碘化钾共热即可，收率也较高。如：



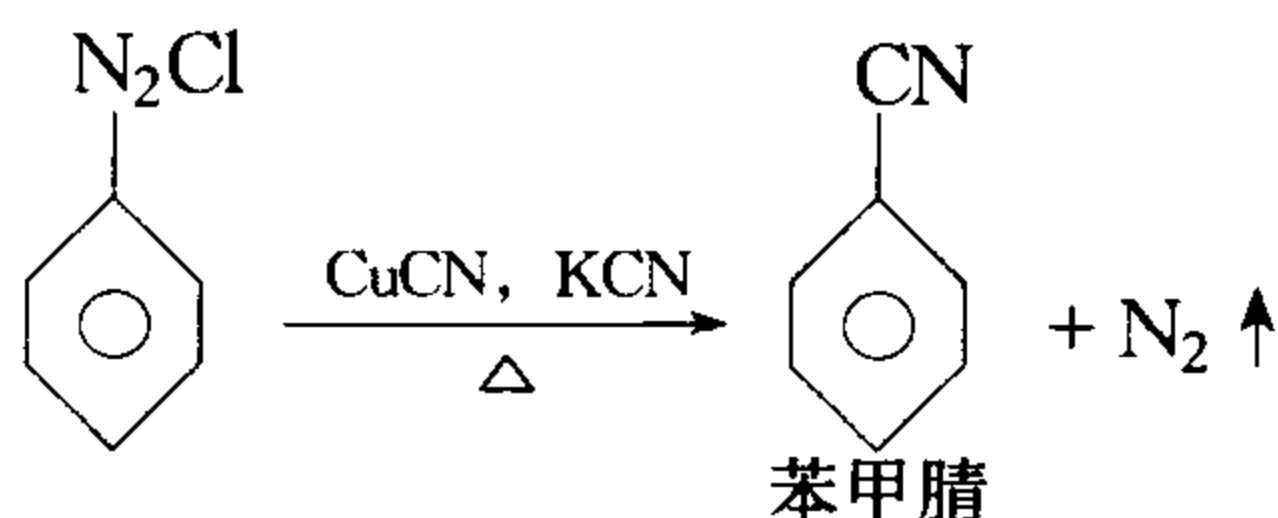
芳烃直接与碘发生苯环上的取代反应很困难。上述反应是将碘原子引入苯环中的一个好方法。此反应也可以制备不能由直接卤化合成的芳香族卤素衍生物。例如对碘苯甲酸中，碘原子不能用直接引入的方法，只能通过由重氮盐转化而成。如以甲苯为原料制取对碘苯甲酸：



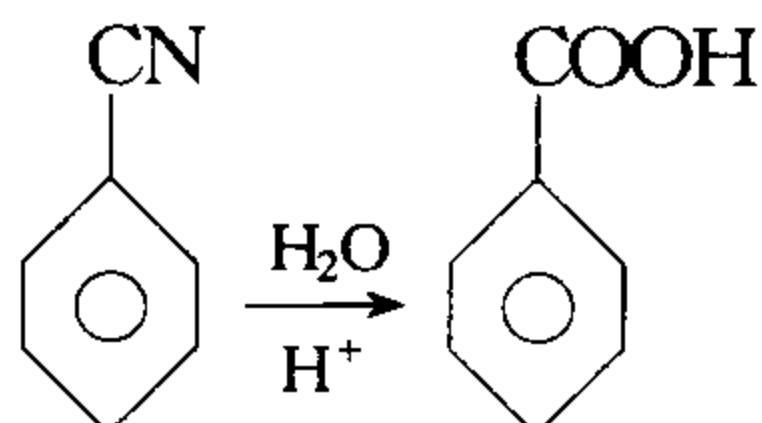
2. 被氰基取代

重氮盐与氰化亚铜-氰化钾溶液共热，重氮基被氰基取代生成苯甲腈，同时放出氮气。

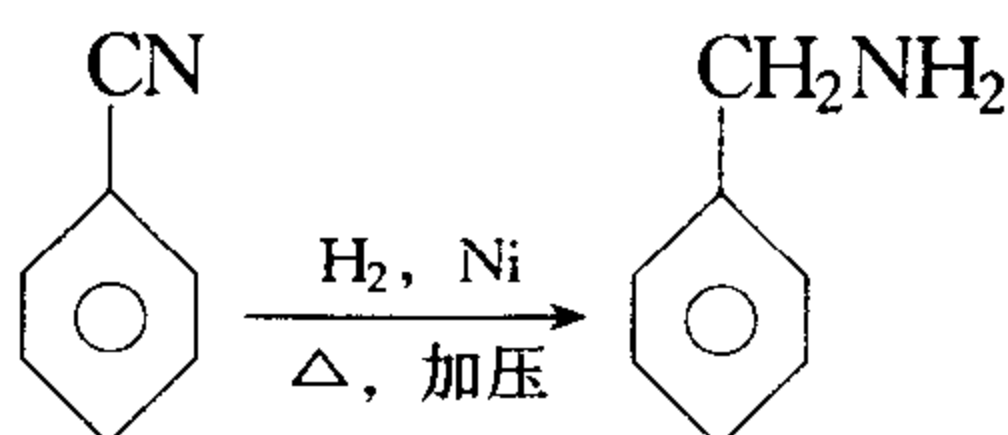
如：



氰基可水解转变成羧基，也可被还原转变成氨基。如：



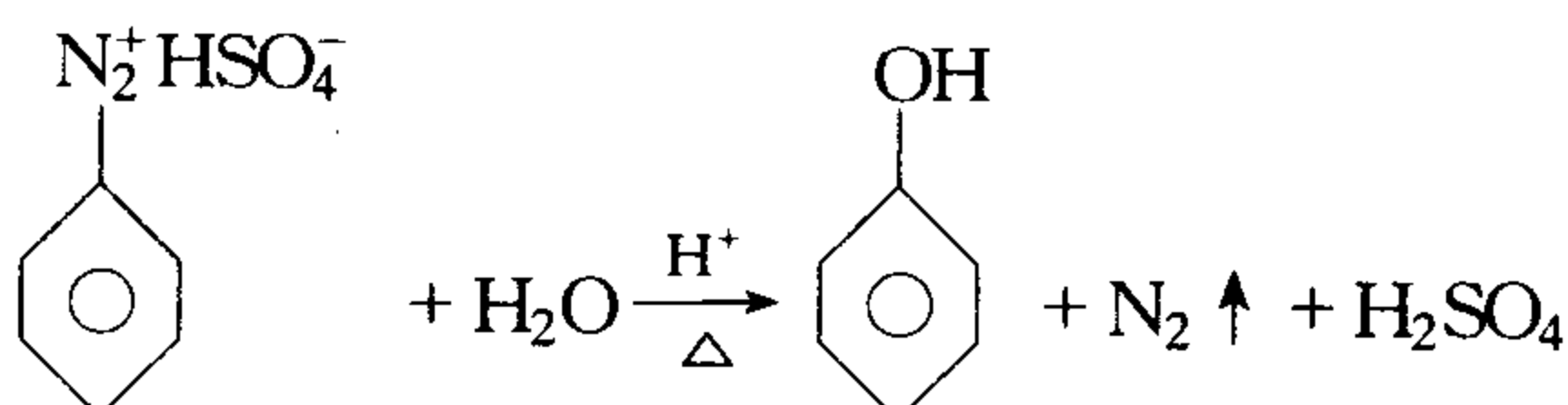
这是在苯环上引入羧基的一种方法。如：



因此，通过此反应可在芳环上引入羧基或氨基。

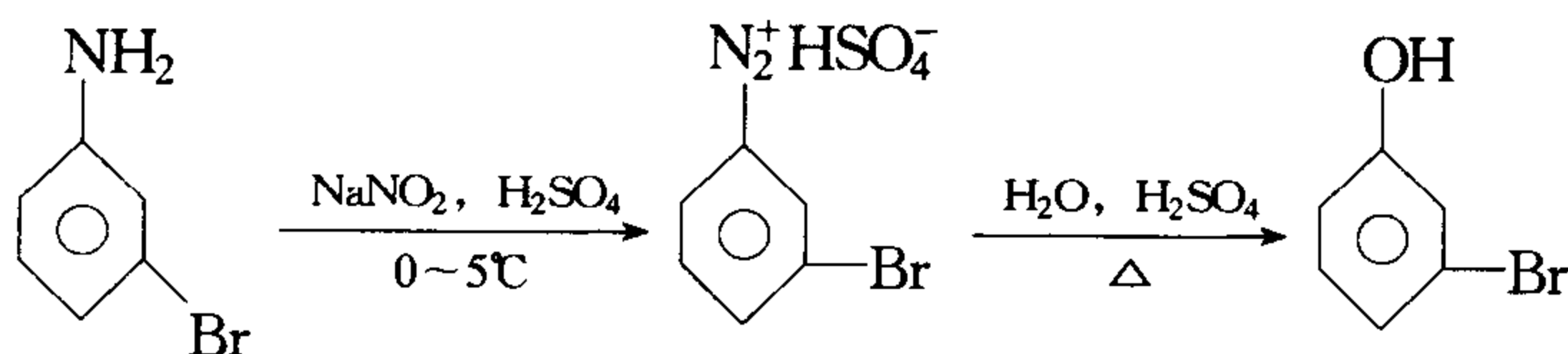
3. 被羟基取代

在酸性条件下，重氮盐中的重氮基被羟基取代生成苯酚，同时放出氮气。这个反应又称为重氮盐的水解。如：



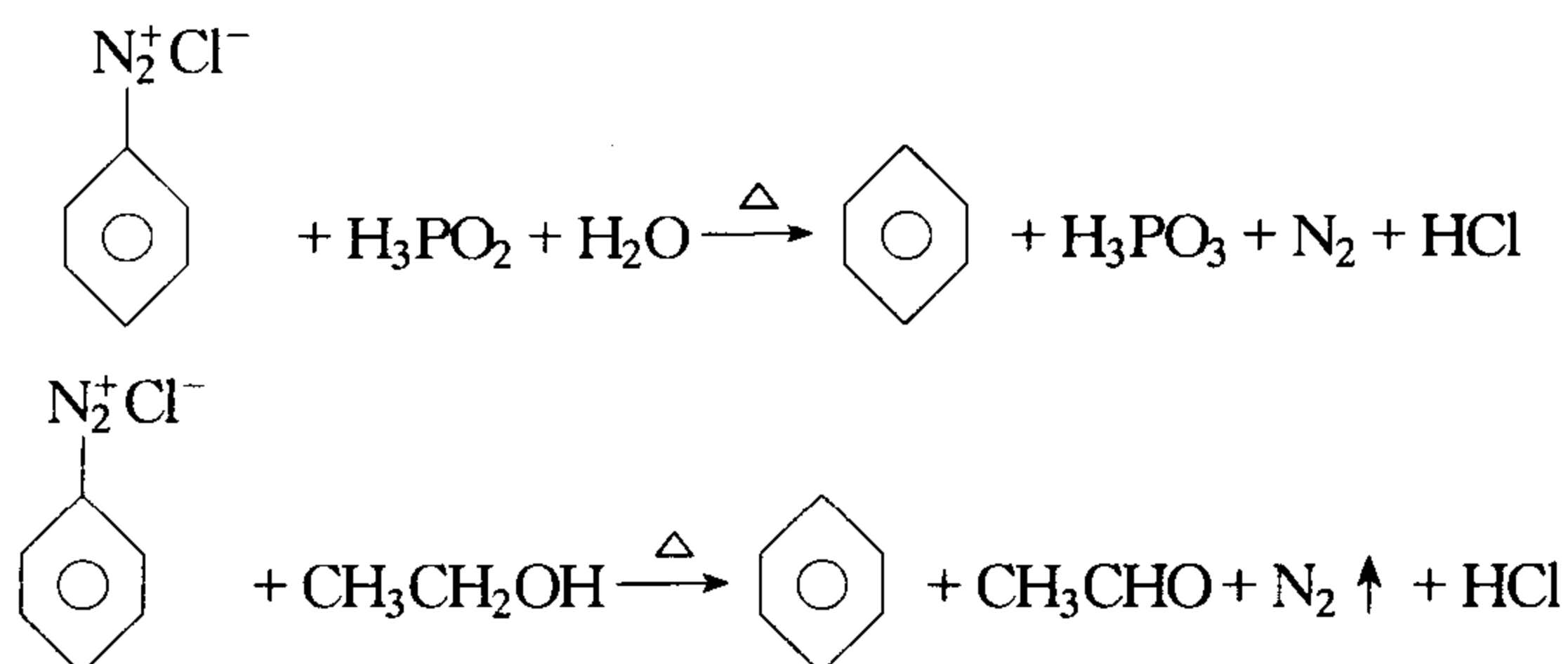
此反应一般用重氮苯硫酸盐在 40% ~ 50% (体积分数) 的硫酸溶液中进行。用硫酸作为重氮化时的无机酸，这样可以防止反应生成的酚与未反应的重氮盐发生偶合反应。而不用重氮苯盐酸盐的盐酸溶液，目的是防止重氮盐在水解时，氯原子取代重氮基而进入苯环，生成副产物。

在有机合成中可通过生成重氮盐，将氨基转变成羟基来制备一些不能用其他方法合成的酚。例如，间溴苯酚不宜用间溴苯磺酸钠碱熔法制取，因为溴原子在碱熔时也会发生水解。可用下法制取：



4. 被氢原子取代

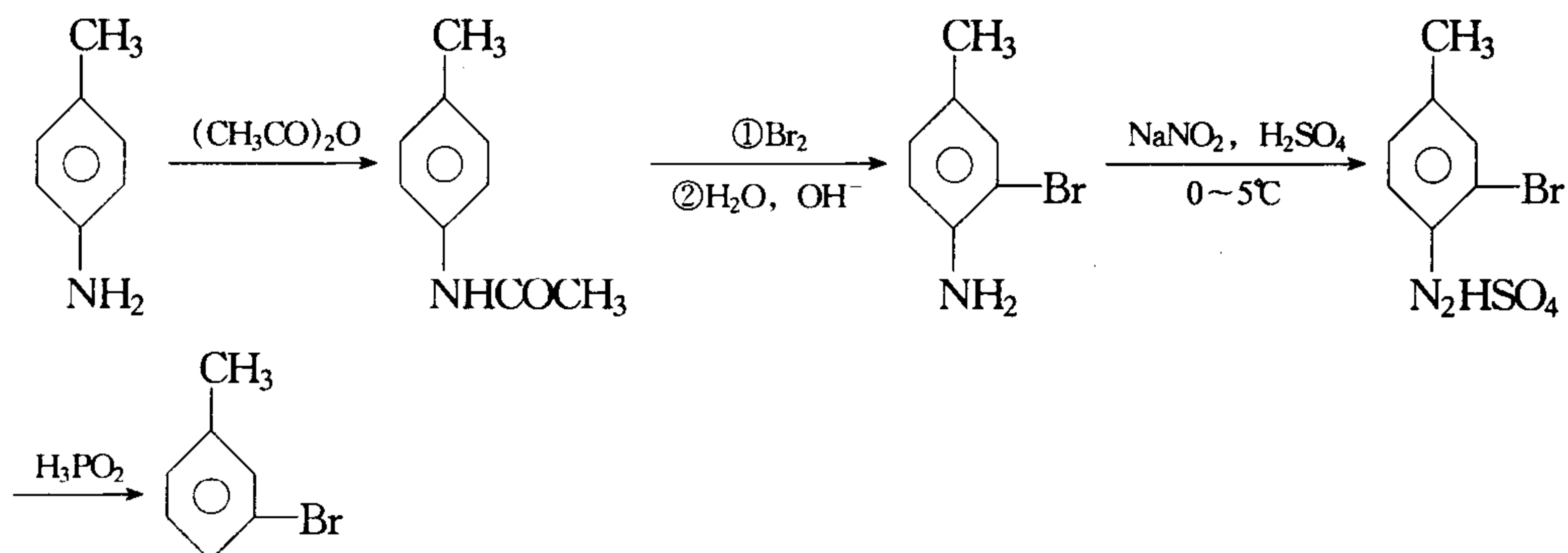
重氮盐与次磷酸 (H_3PO_2) 或乙醇等还原剂反应，重氮基被氢原子取代，同时放出氮气。如：



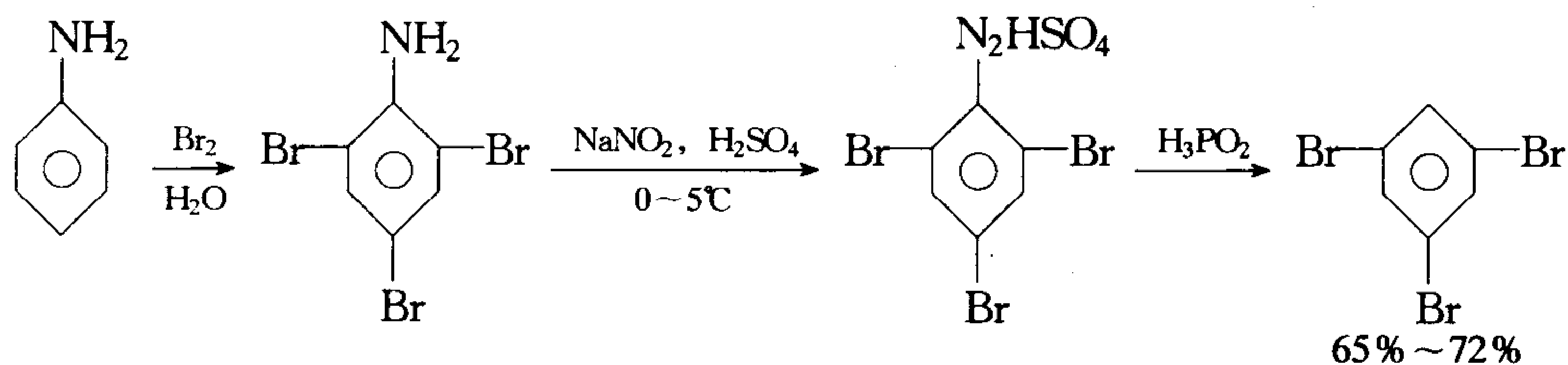
重氮基被氢原子取代的反应，实质上是重氮盐的还原反应。反应时用还原剂次磷酸 (H_3PO_2) 比用乙醇的收率要高，一般用次磷酸作为还原剂。

因此，利用此反应，通过重氮盐可以将芳环上的氨基或硝基除去。

在有机合成中，利用此反应可合成一些用常规方法无法制得的化合物。例如，间溴甲苯不能由甲苯直接溴代或由溴苯经烷基化制得。工业上可用对甲苯胺为原料，利用重氮化反应来制取。如：



再如，以苯胺为原料合成 1, 3, 5-三溴苯。1, 3, 5-三溴苯无法由苯直接溴化得到。如：

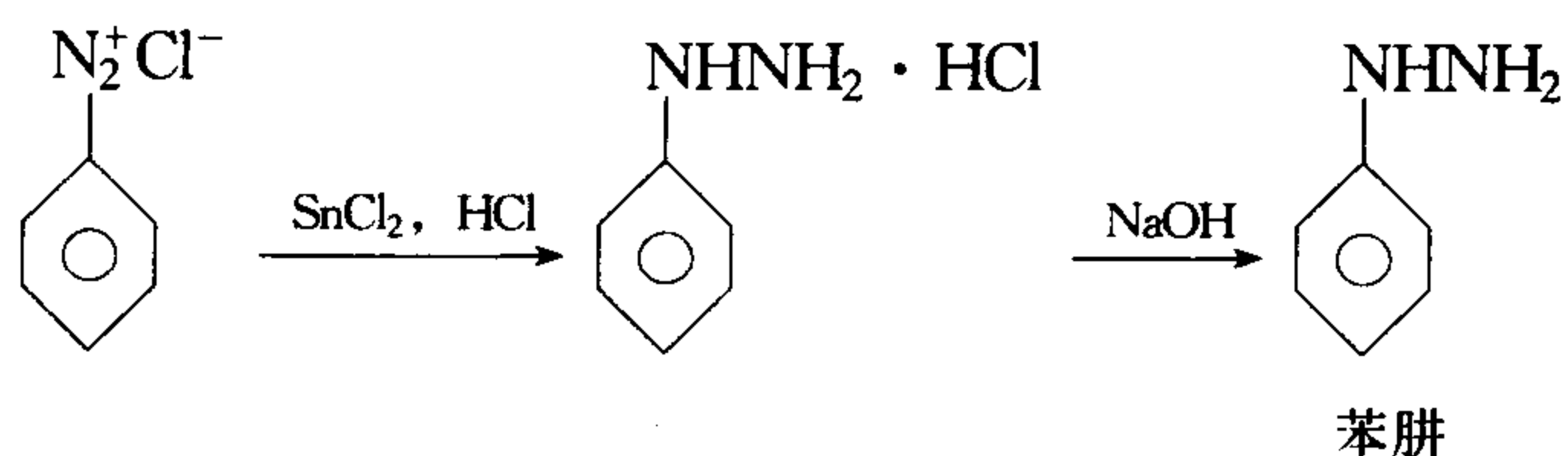


(二) 保留氮的反应

所谓保留氮的反应是指重氮盐在反应后，重氮基上的两个氮原子仍保留在产物的分子中。

1. 还原反应

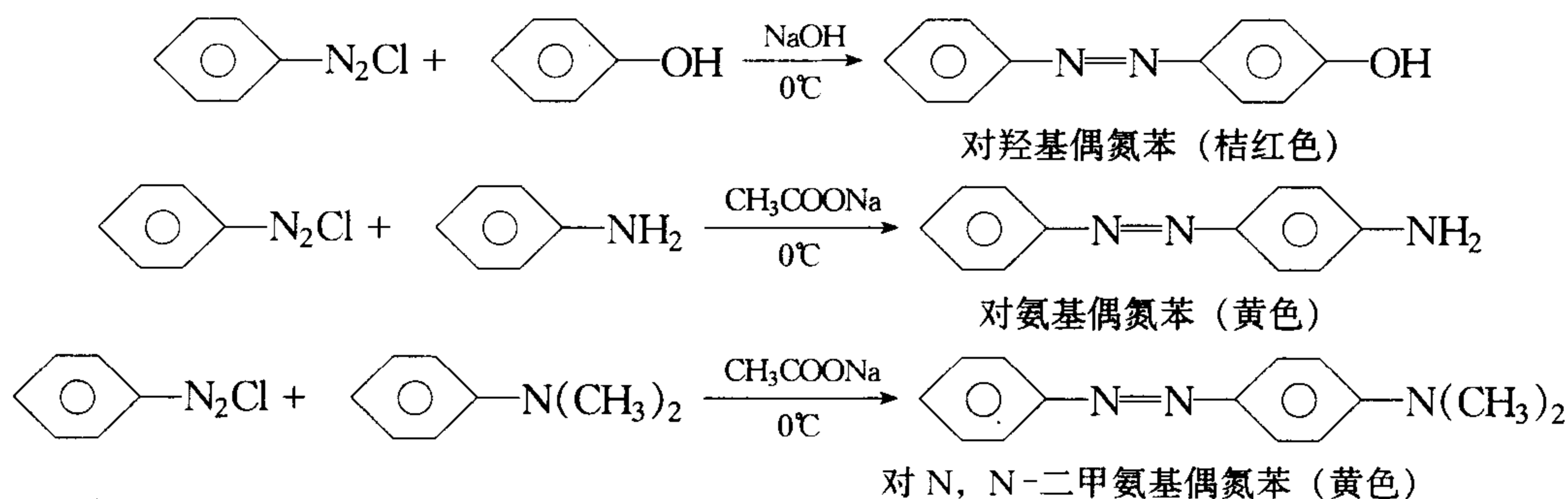
重氮盐可被氯化亚锡和盐酸，或亚硫酸钠等还原剂还原生成苯肼。如：



苯肼毒性较大，使用时要注意。苯肼是常用的羰基试剂，可用于鉴别醛、酮和糖类化合物，也是合成药物和染料的重要原料。

2. 偶合反应

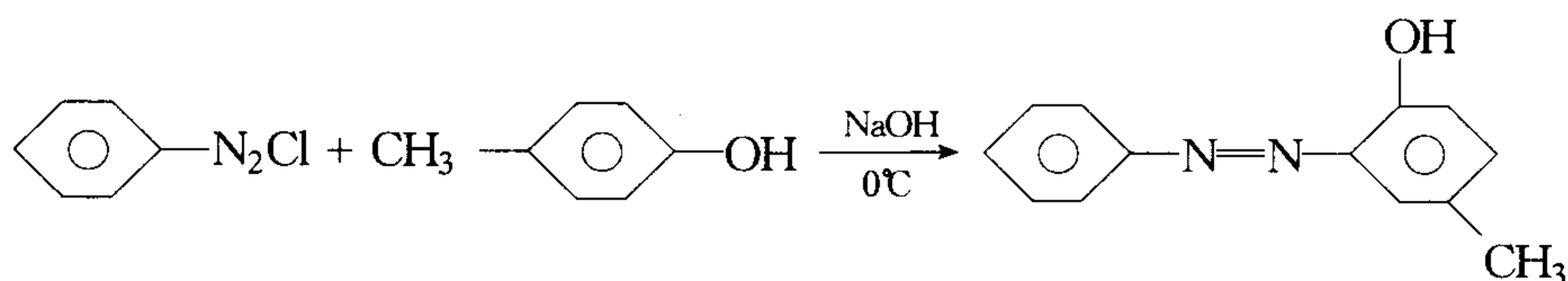
重氮盐在适当的条件下，与酚或苯胺反应生成有颜色的偶氮化合物，这个反应称为偶合反应，或称为偶联反应。通常把重氮盐称为重氮组分，把酚、苯胺等称为偶合组分。如：



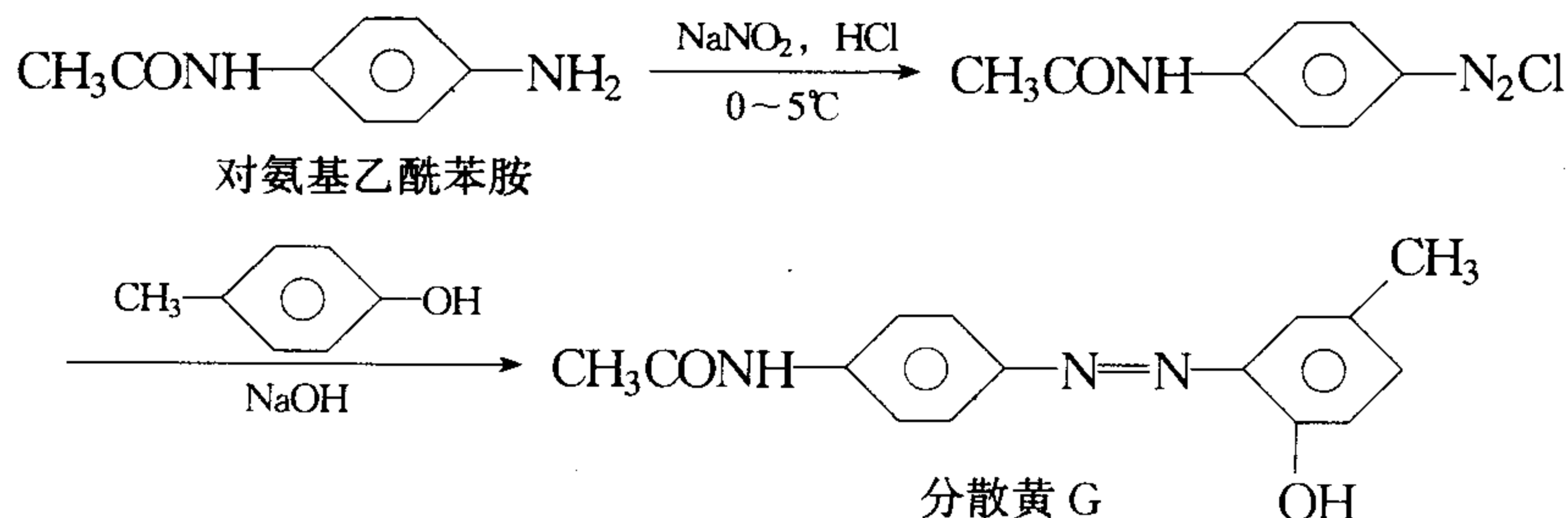
偶合反应是亲电取代反应。偶合反应相当于在一个芳环上引入苯重氮基。重氮正离子 ArN_2^+ 是一个弱的亲电试剂，因此，只有比较活泼的芳烃衍生物，如酚和芳胺才能与重氮盐发生偶合反应，生成偶合化合物。

偶合反应与介质有关。重氮盐和酚的偶合反应一般在稀碱溶液中进行。在碱性溶液中，酚羟基转变成芳氧负离子 (ArO^-)，有利于偶合反应的进行。芳胺的偶合，一般在弱酸性或中性溶液中进行。因为强酸会使氨基转变成铵基 ($-\text{NH}_3^+$)，钝化了苯环，不利于重氮正离子的进攻。

偶合反应主要发生在活性基团如羟基或氨基的对位，当对位被其它取代基占据时则发生在邻位，但不在间位发生反应。如：

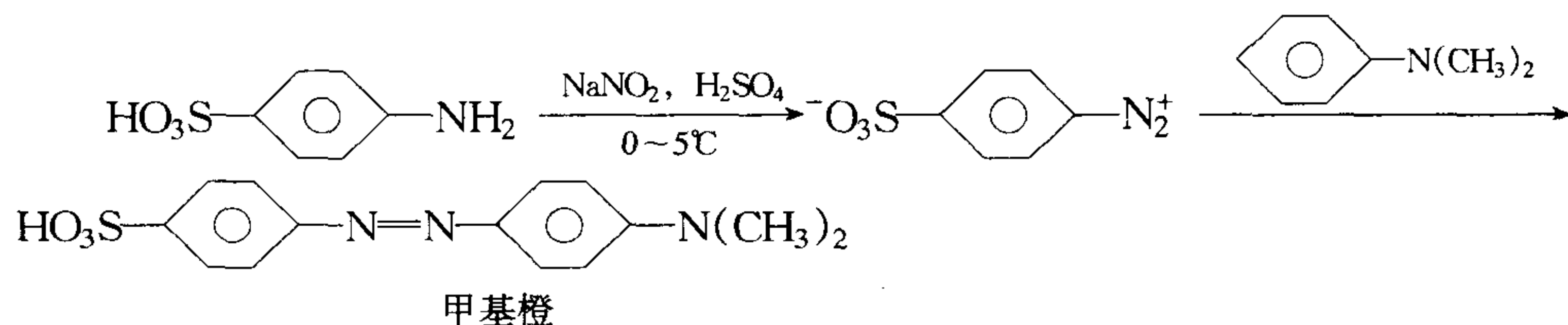


芳胺的重氮盐与酚或芳胺偶合，通常得到有颜色的物质，因为该物质的分子中含有偶氮基，所以被称为偶氮染料。偶合反应主要用于制取偶氮染料。例如，工业上用对氨基乙酰苯胺和对甲苯酚为原料制取偶氮染料——分散黄 G。如：

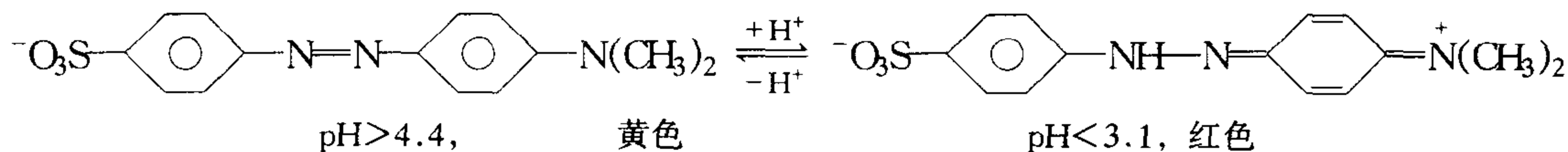


分散黄 G 主要用于腈纶、涤纶、尼龙-66 等合成纤维的染色。

另一种属于偶氮染料的甲基橙指示剂，是由对氨基苯磺酸经重氮化后，再与 N, N - 二甲基苯胺偶合而成的。如：



甲基橙在 $\text{pH} < 3.1$ 时呈红色，在 $\text{pH} > 4.4$ 时呈黄色，其结构变化如下：



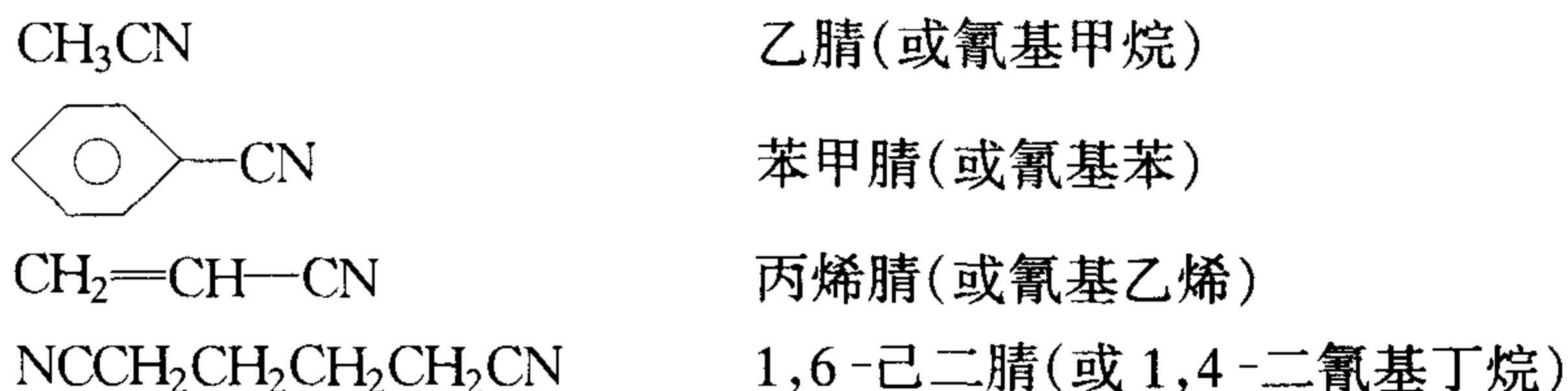
第八节 腈 和 异腈

一、腈

腈可以看作是氢氰酸(HCN)分子中的氢原子被烃基取代后的生成物，或者看成是烃分子中的氢原子被氰基($-\text{C}\equiv\text{N}$)取代生成的化合物，通式为 RCN (或 ArCN)。氰基($-\text{CN}$)是腈的官能团。

1. 命名

腈的命名是根据腈分子中所含的碳原子数称为“某腈”；或以烃作为母体，氰基作为取代基，称为“氰基某烃”。例如：

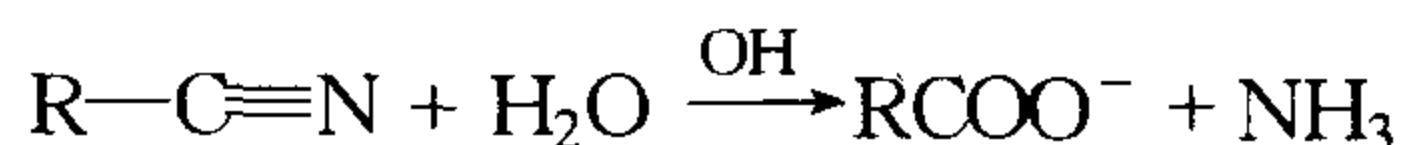
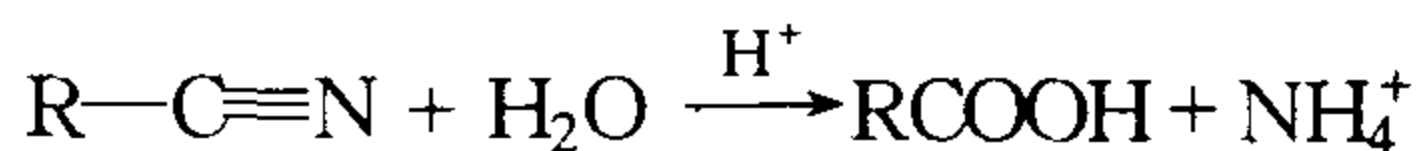


2. 腈的性质

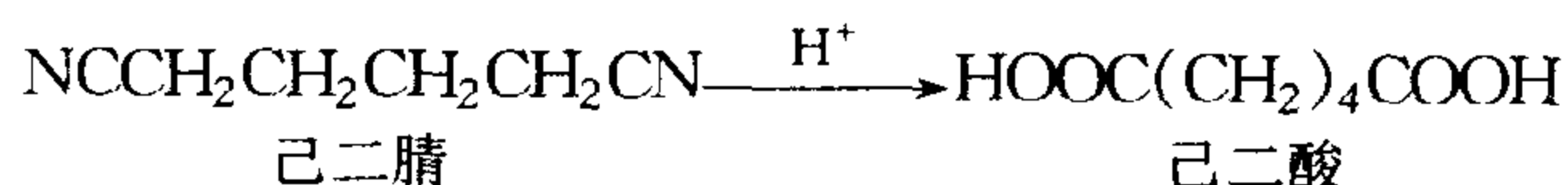
低级腈为无色液体，高级腈为固体。乙腈能与水混溶，低级腈可溶于水，随着分子质量的增大，在水中的溶解度迅速下降，丁腈以上就难溶于水。纯净的腈没有毒性。

腈可以发生水解反应和还原反应等。

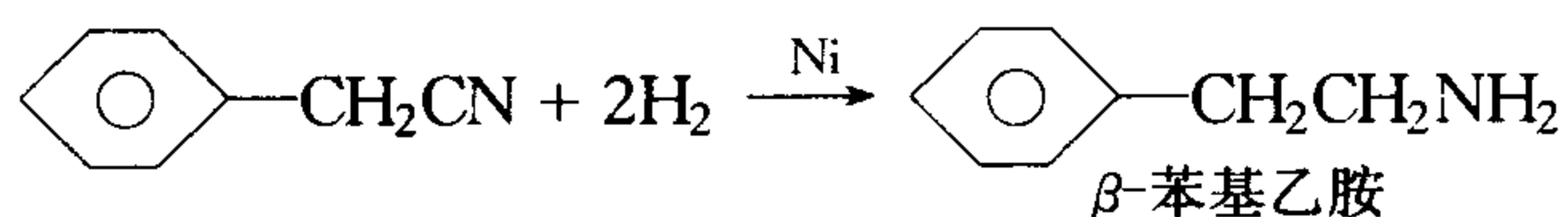
腈在酸或碱的催化作用下可发生水解反应，水解生成羧酸或羧酸盐。如：



工业上可用己二腈水解制取己二酸。如：

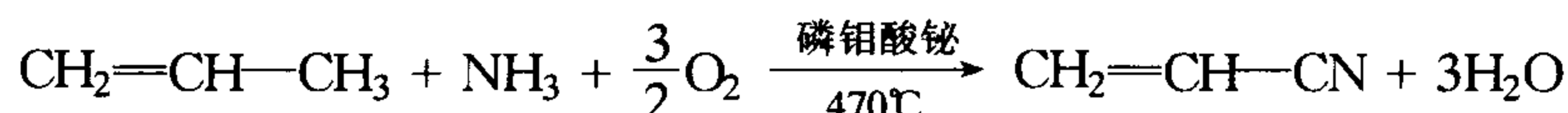


腈催化氢化还原生成伯胺，这是伯胺的主要制取方法之一。如：

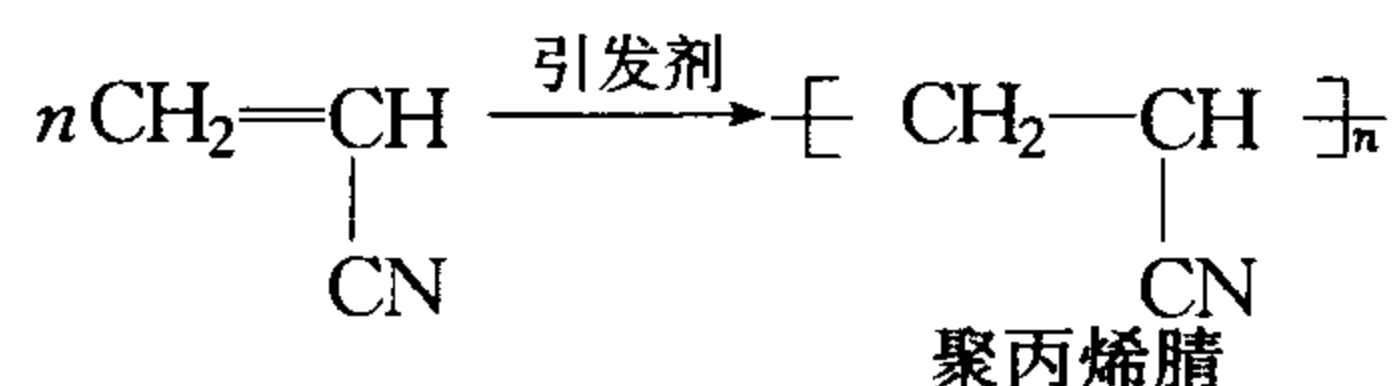


3. 丙烯腈

丙烯腈是无色液体，沸点 78°C ，溶于水。有毒，空气中最大允许浓度为 $2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，爆炸极限为 $3.05\% \sim 17\%$ （体积分数）。丙烯腈是重要的化工原料，可以合成纤维、树脂等。丙烯腈可以用丙烯为原料，在催化剂作用下，经氨氧化制得。如：

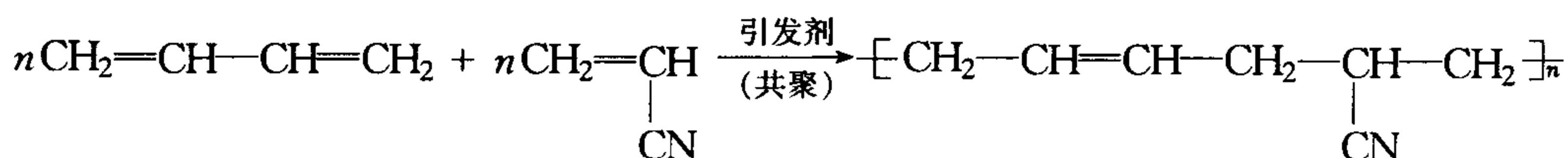


丙烯腈分子中有 $\text{C}=\text{C}$ 双键，在引发剂（如过氧化苯甲酰等）作用下，能聚合成聚丙烯腈，如：



聚丙烯腈制成的纤维——聚丙烯纤维，商品名叫腈纶，是一种常见的合成纤维。它具有强度高，保暖性好，耐晒，不被虫蛀等特点，俗称“人造羊毛”。

丙烯腈还可以与 1,3-丁二烯共聚，生成丁腈橡胶。如：



丁腈橡胶具有优良的耐油性，耐热性，以及具有良好的耐老化、耐水性、气密性及粘结性，但其耐低温性较差。

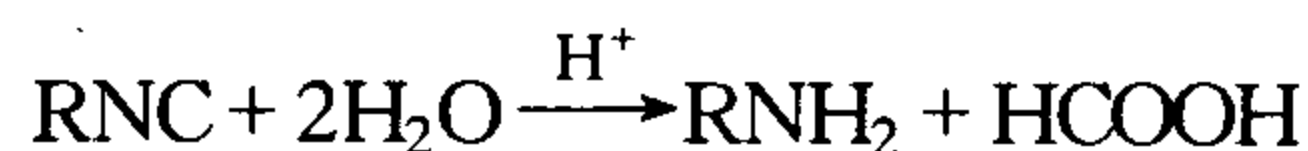
二、异腈

异腈又称肼，通式为 RNC ，其官能团为异氰基（ $-\text{N}\equiv\text{C}$ ）。腈和异腈是同分异构体。

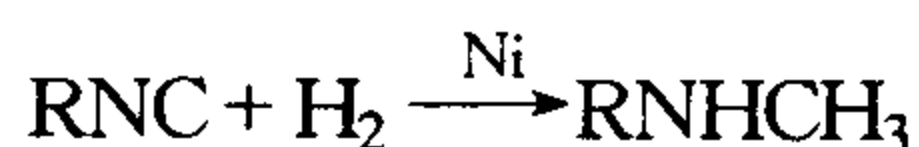
异腈的命名与腈相似，即根据异腈分子中烃基所含的碳原子数称为某肼，或者以异氰基作为取代基，称为异氰基某烷。例如：



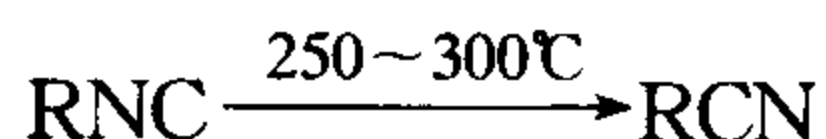
乙肼等异腈化合物是具有恶臭和剧毒的无色液体，化学性质与腈不同。异腈对碱相当稳定，但易被稀酸水解，生成伯胺和甲酸。如：



异腈也能进行催化氢化，生成仲胺。如：



将异腈长时间加热，能发生异构化反应，生成相应的腈。如：



第九节 表面活性剂

凡是能在很低的浓度下即能显著地降低液体表面张力或两相间界面张力的物质都可称为表面活性剂。

表面活性剂具有润湿、增溶、分散、乳化、起泡、消泡、洗涤、杀菌和抗静电等作用，有广泛的应用，是许多工业部门不可缺少的助剂。它的特点是用量少，收效大。

一、表面活性剂的结构特征

表面活性剂的种类很多，但它们的结构都有一个共同的特征，即同时具有亲水基(憎油基)和亲油基(憎水基)，所以又称双亲化合物。可用下面的简单图形来表示：



亲水基一般是极性基团，常见的亲水基有羧基 ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$)、磺酸基 ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$)、硫酸酯基 ($-\text{OSO}_2\text{O}^-\text{Na}^+$) 和磷酸酯基 ($-\text{OPO}_3^-\text{Na}^+$) 等。亲油基由非极性的烃基组成。亲油基一般是具有较长碳链的烃基，例如 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{18}$ 的烃基或烃基苯基等。人们在日常生活所使用的肥皂和洗衣粉都含有表面活性剂，其中肥皂的亲水基来自羧酸钠 ($-\text{COONa}$)；洗衣粉中的亲水基为磺酸钠 ($-\text{SO}_3\text{Na}$)，它们的结构示意图分别见图 10-2 和图 10-3。

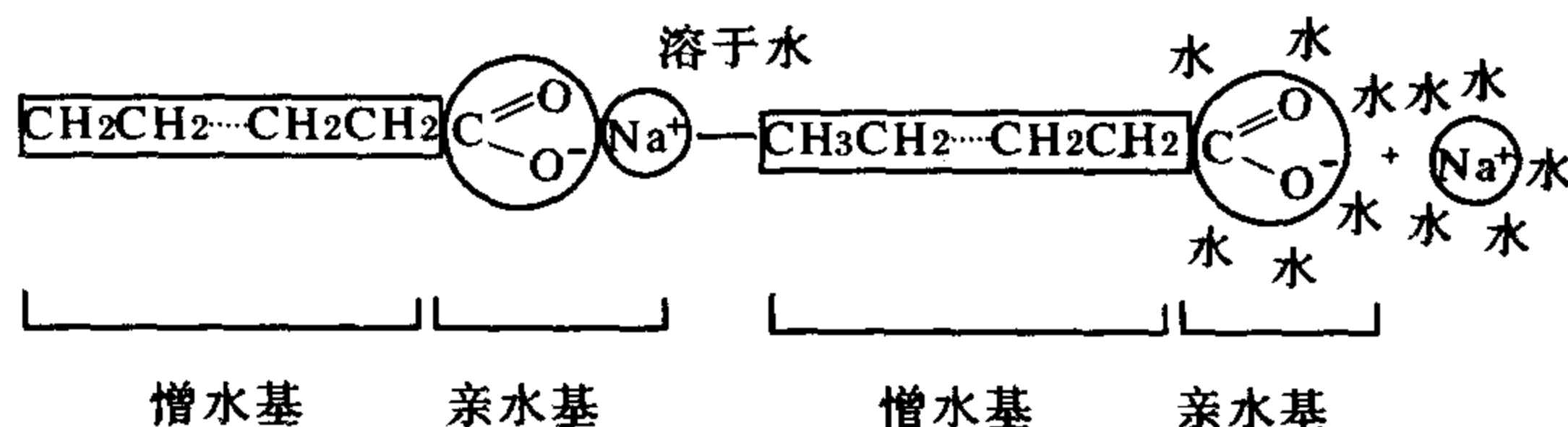


图 10-2 肥皂的亲油基与亲水基示意图

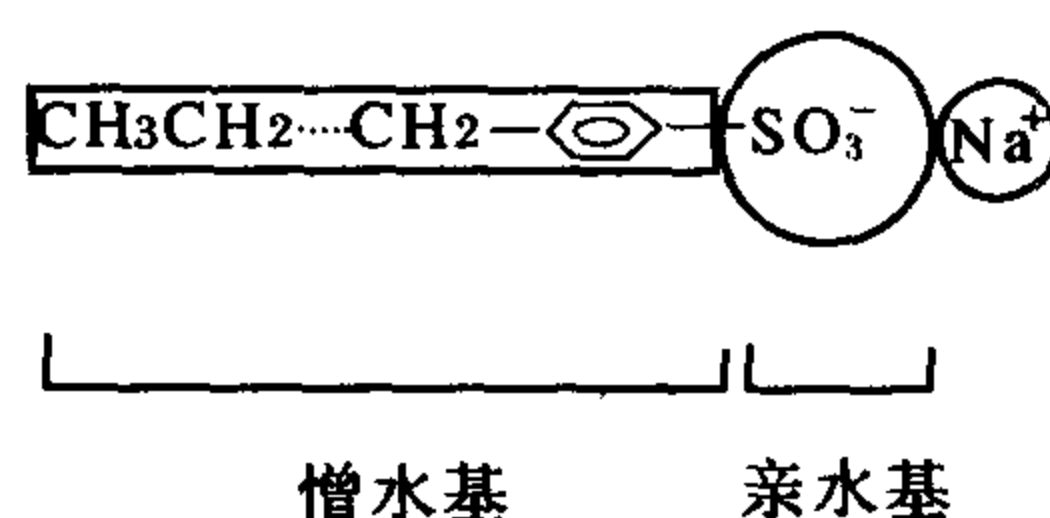


图 10-3 洗衣粉有效成分
(十二至十四烷基苯磺酸钠)
的亲油基和亲水基示意图

二、表面活性剂的分类及用途

根据表面活性剂使用目的的不同，可分为润湿剂、乳化剂、洗涤剂、发泡剂、消泡剂和分散剂等。但一般是按表面活性剂的分子结构以及在水中的状态，即按其溶于水时能否电离，以及电离后生成离子的种类，可将其分为阴离子型、阳离子型、两性离子型和非离子型表面活性剂。

(一) 阳离子型表面活性剂

这类表面活性剂在水中能电离生成离子，起表面活性作用的是阴离子。这类表面活性剂是应用广、用量大的一类表面活性剂。它主要包括羧酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐和磷酸酯

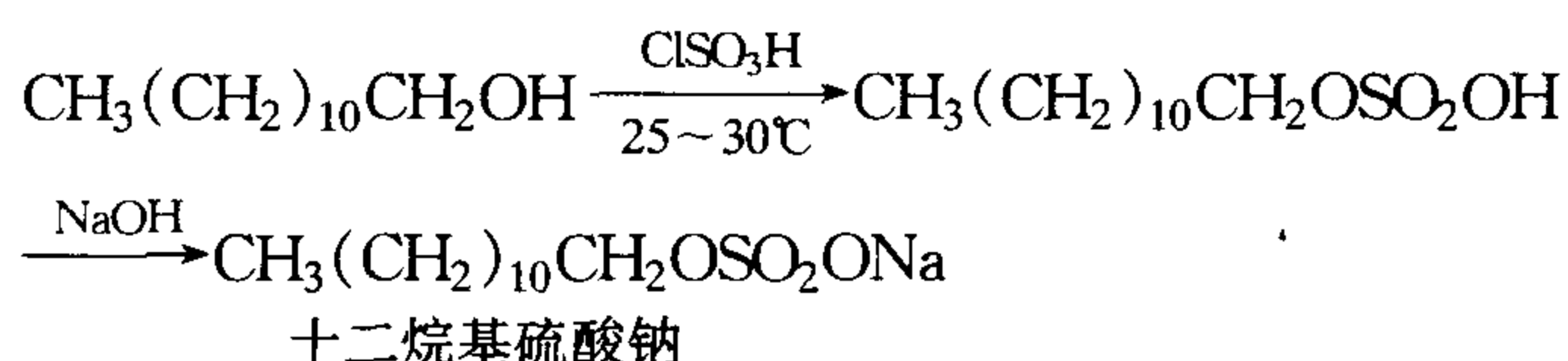
盐等。

1. 羧酸盐

这类型的代表品种主要是肥皂。肥皂是由高级脂肪酸($C_{12} \sim C_{14}$)皂化而得的高级脂肪酸盐。洗涤用肥皂一般用钠皂, 化妆品用肥皂主要是钾皂。肥皂的去污力强, 是生产量最大的洗涤剂。但由于羧酸盐的二价和三价金属盐不溶于水, 所以, 肥皂在硬水中使用时会生成不溶于水的脂肪酸钙盐和镁盐沉淀而影响洗涤效果, 因此不宜在硬水中使用。另外, 羧酸盐在酸性溶液中会转变成不溶于水的游离羧酸, 因此, 肥皂不宜在酸性溶液中使用。

2. 烷基硫酸盐

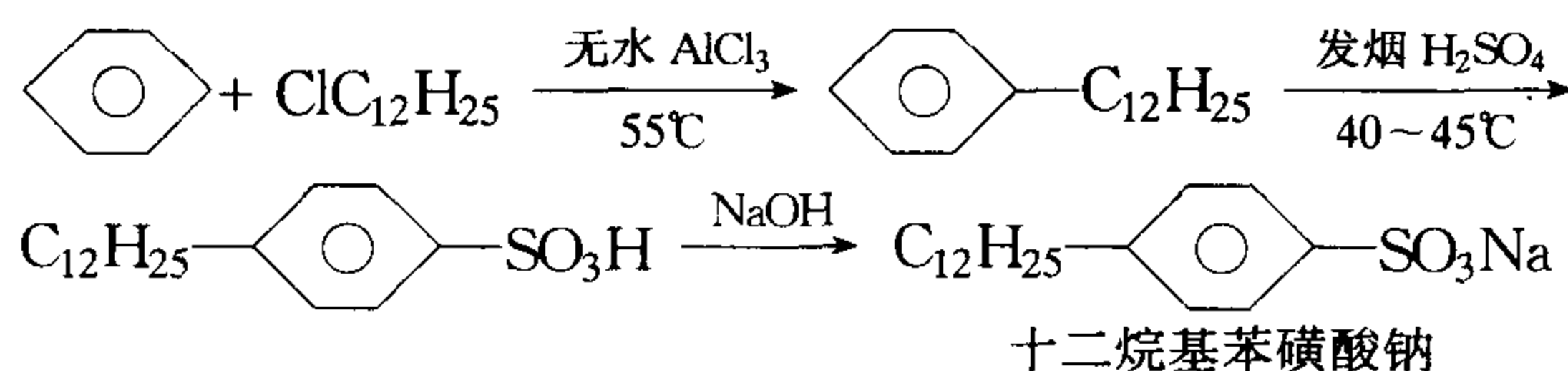
烷基硫酸盐是高级脂肪醇的硫酸酯盐, 其中以十二烷基硫酸钠($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)较为常见。它可由十二醇(月桂醇)原料制得。如:



十二烷基硫酸钠有较好的发泡作用, 主要用于配制各种液体洗涤剂、香波、牙膏等。

3. 烷基苯磺酸盐

烷基苯磺酸盐是磺酸盐的一种, 其中最主要的是十二烷基苯磺酸钠。它可由下面方法制得:

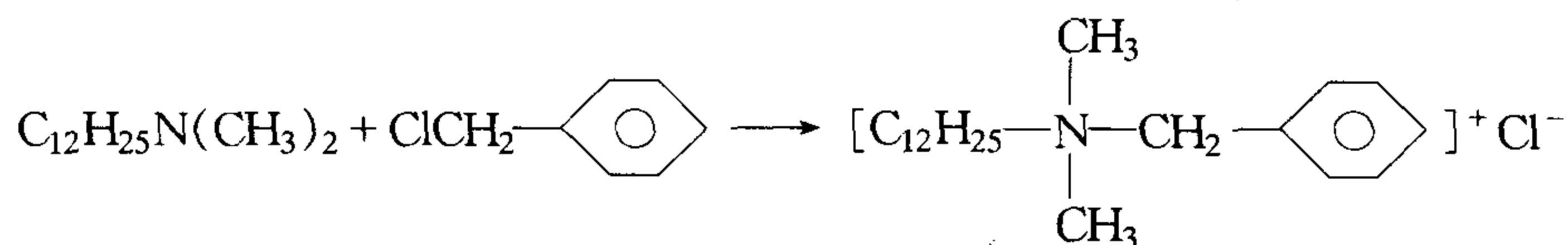
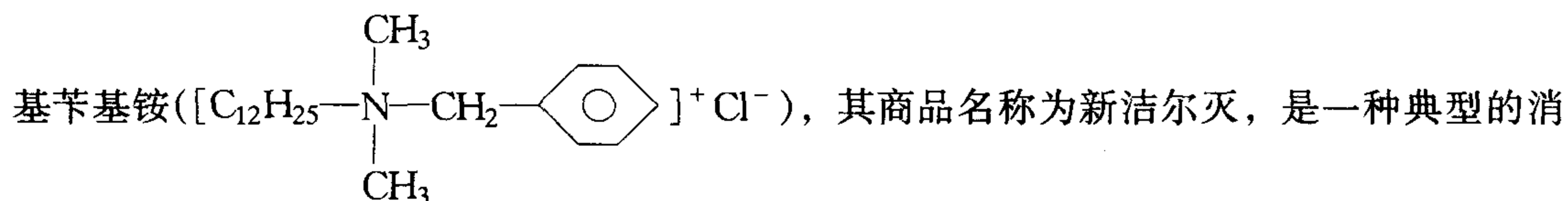


十二烷基苯磺酸钠为白色粉末, 易溶于水, 泡沫丰富, 洗涤能力强, 是洗涤剂的主要成分。十二烷基苯磺酸钠在酸性溶液及硬水中均能使用。

(二) 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂溶于水后能电离成离子, 其中起表面活性剂作用的是阳离子。这类表面活性剂的洗涤能力差, 但其水溶液的杀菌能力强。阳离子表面活性剂容易吸附在无机盐、金属及纤维等的表面, 能显著降低纤维的摩擦系数。因此, 这类表面活性剂可用作消毒杀菌剂、乳化剂、分散剂、柔软剂、抗静电剂和匀染剂等。

阳离子表面活性剂主要是含氮有机化合物, 常用的是季铵盐。例如氯化二甲基十二烷基苄基铵



新洁尔灭易溶于水, 具有较强的消毒杀菌能力(其质量分数为万分之几的稀溶液即具

消毒杀菌能力), 无毒, 无腐蚀, 无刺激作用。因此, 医药上常用作外科手术前皮肤、器械等的消毒。

又如氯化三甲基十八烷基铵 $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Cl}^-$, 可作为腈纶纤维的匀染剂, 也可用于棉布的防腐处理。

(三) 两性表面活性剂

两性表面活性剂是由正、负电荷活性基团组成的表面活性剂。这类表面活性剂溶于水后亲水基是同时带有正、负电荷的基团, 显示出极为重要的性质: 当水溶液呈碱性时, 它显示出阴离子表面活性剂的特性; 当水溶液呈酸性时, 它呈现出阳离子表面活性剂的特性。

两性表面活性剂的阴离子部分大多是羧酸盐、硫酸盐或磺酸盐; 阳离子部分主要是季铵基。这类表面活性剂的典型品种有:



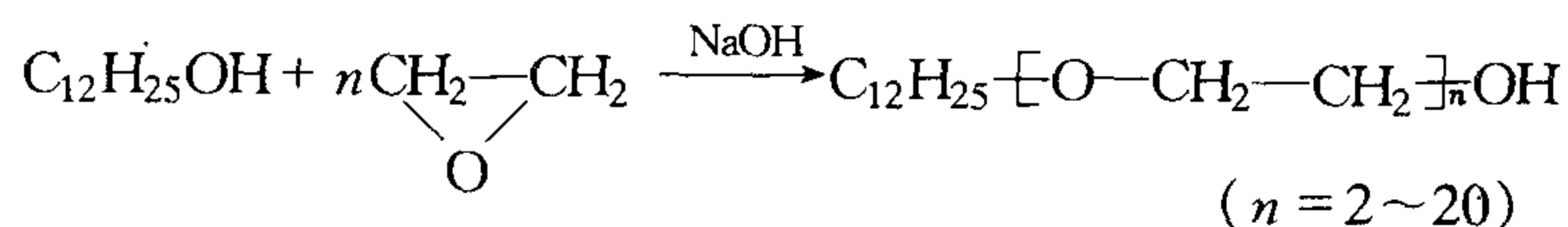
氨基酸型: 如十二氨基丙酸钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$ 。

两性表面活性剂可用做洗涤剂、润湿剂、乳化剂、发泡剂、柔顺剂和抗静电剂等。由于它的腐蚀性小, 对皮肤、眼睛和粘膜组织的刺激性很小, 因而可用于化妆品的配制。

(四) 非离子型表面活性剂

非离子型表面活性剂的亲水基在水中不能电离, 是以分子形式存在的, 亲水性差, 其亲水基团主要是含氧基团(如羟基和聚氧乙烯链)构成。这类活性剂在水溶液中稳定性好, 与其它的表面活性剂相容性也好, 而且不受酸、碱和离子类型的影响, 所以应用广泛, 可用做乳化剂、洗涤剂、润湿剂、分散剂和染色助剂等。

非离子型表面活性剂可分为聚乙二醇型(也叫聚氧乙烯型)和多元醇型表面活性剂。聚乙二醇型常见的表面活性剂有平平加型和脂肪酸-聚氧乙烯型等。例如十二烷基聚氧乙烯醚(工业上称为“平平加”)是由十二醇和环氧乙烷作用而得:



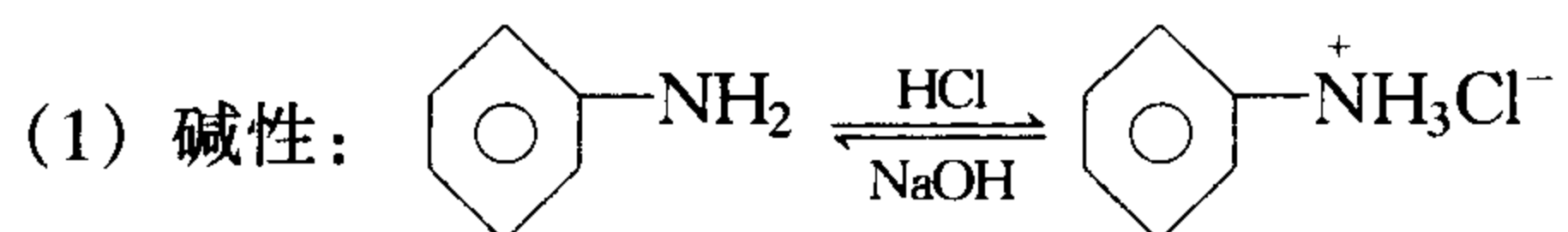
多元醇型表面活性剂常用的多元醇有甘油、季戊四醇和山梨醇等。常见的多元醇表面活性剂有司盘(Span)型、吐温(Tween)型等。

本章小结

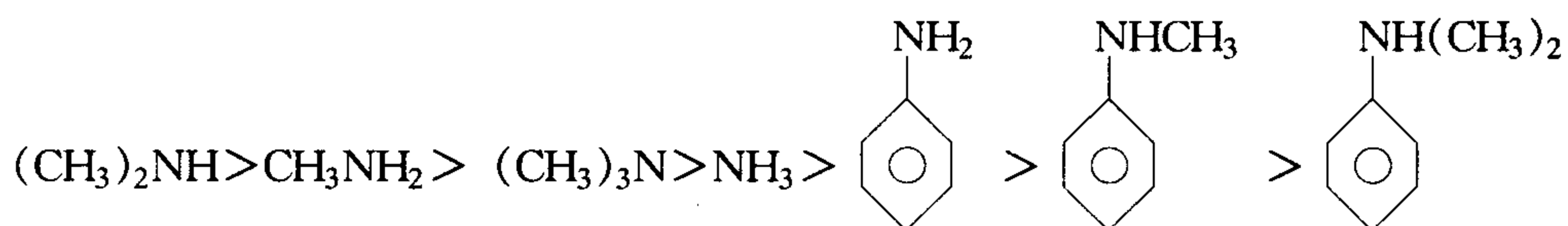
1. 芳香族硝基化合物的命名, 以芳烃为母体, 硝基为取代基。
2. 芳香族硝基化合物的主要性质是硝基上的还原反应及苯环上的取代反应。
3. 硝基取代苯环后, 不仅使苯环的亲电取代反应钝化, 同时, 硝基对苯环上的取代基也产生影响, 如影响卤原子的活泼性和酚类的酸性等。
4. 胺的命名可用习惯命名法(烃基名+“胺”)或系统命名法(以烃为母体, 氨基为取代

基)。

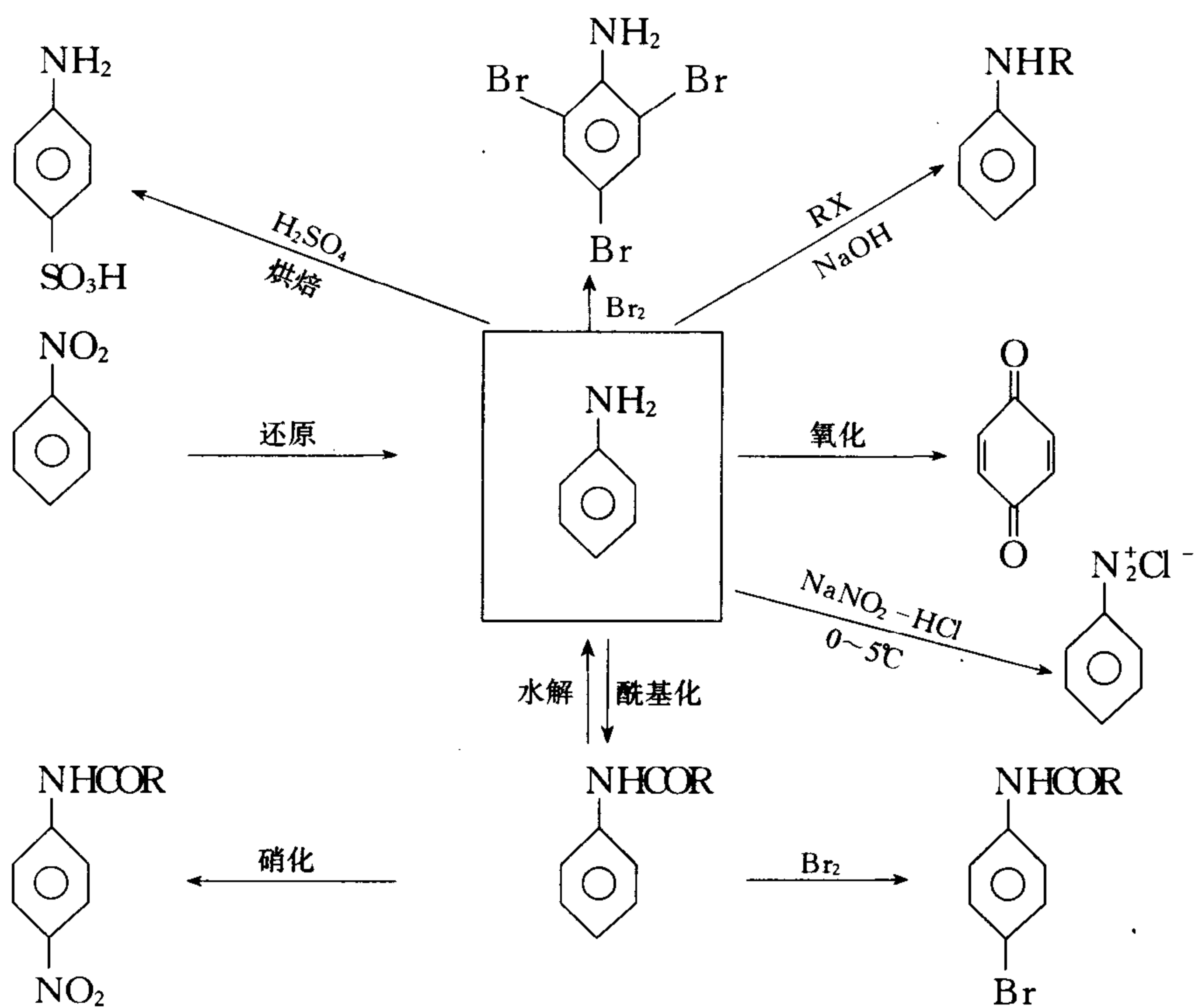
5. 胺的性质。



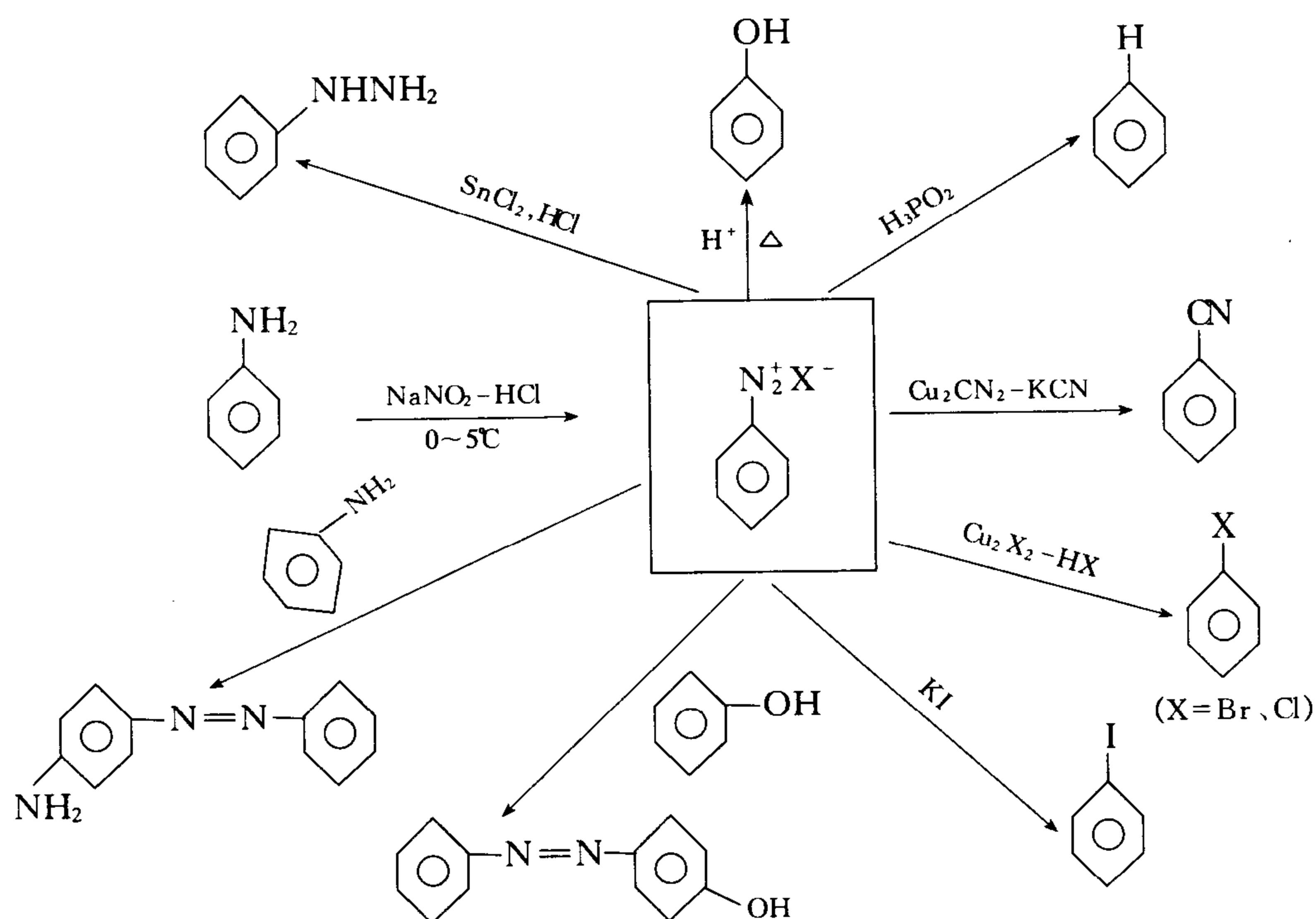
在水溶液中碱性强弱顺序为:



(2) 芳香胺的其它反应 (以芳香族伯胺为例) 如下:

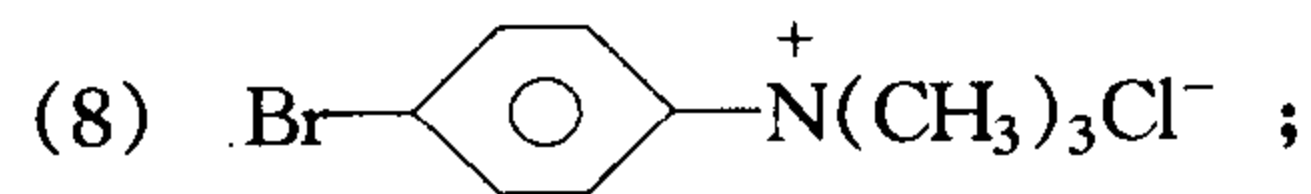
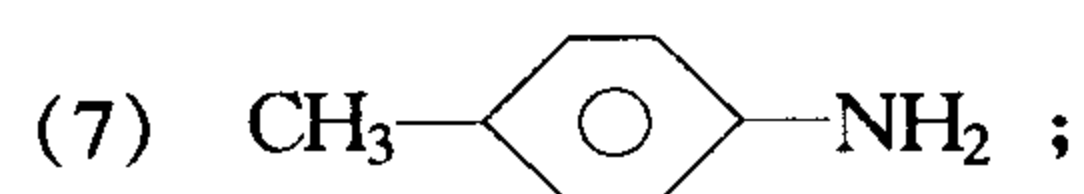
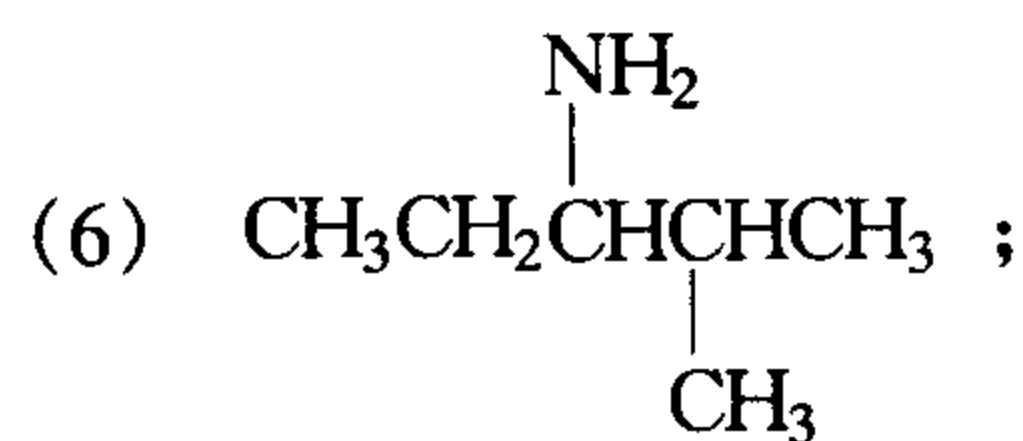
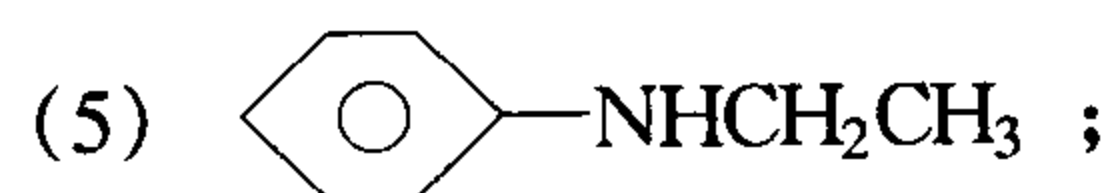
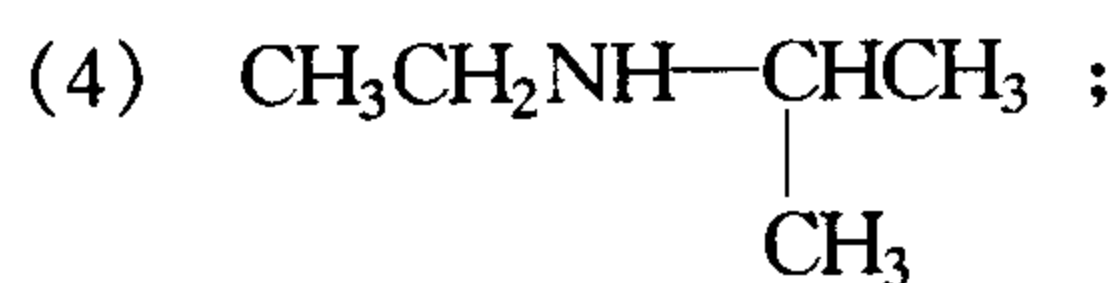
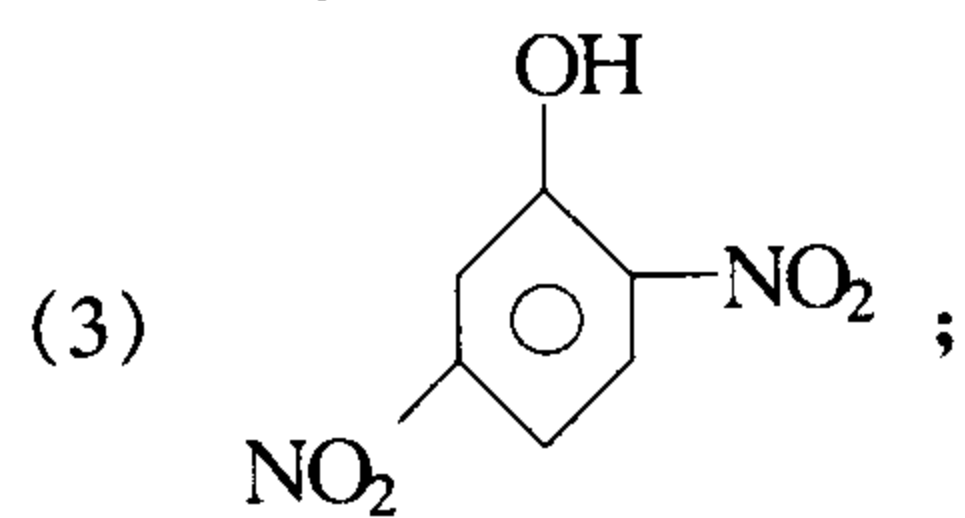
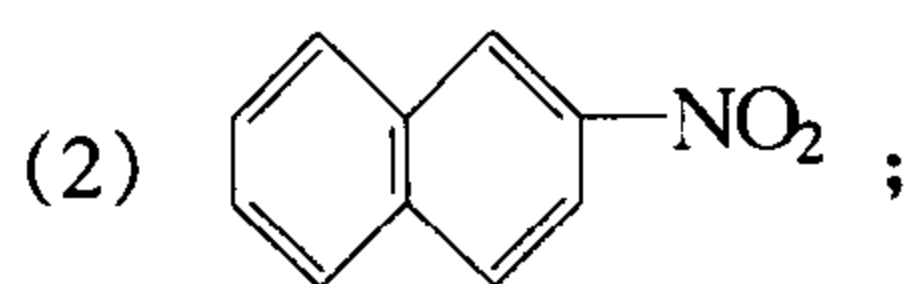
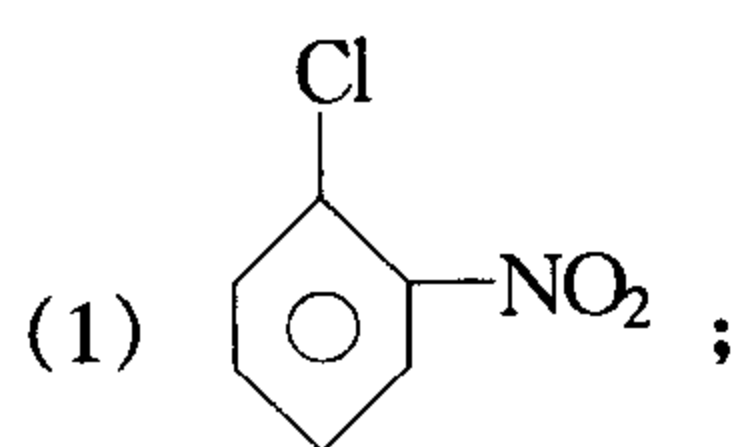


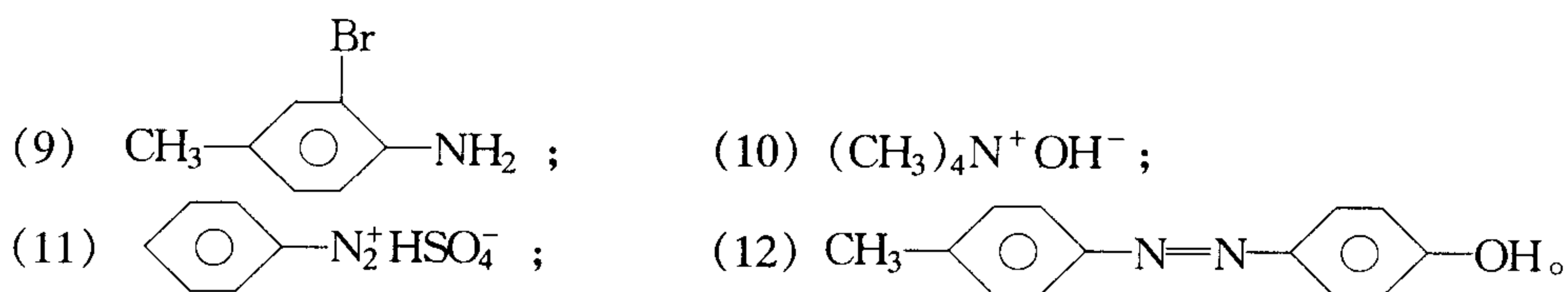
6. 芳香族重氮盐的反应:



习 题

1. 命名下列化合物:

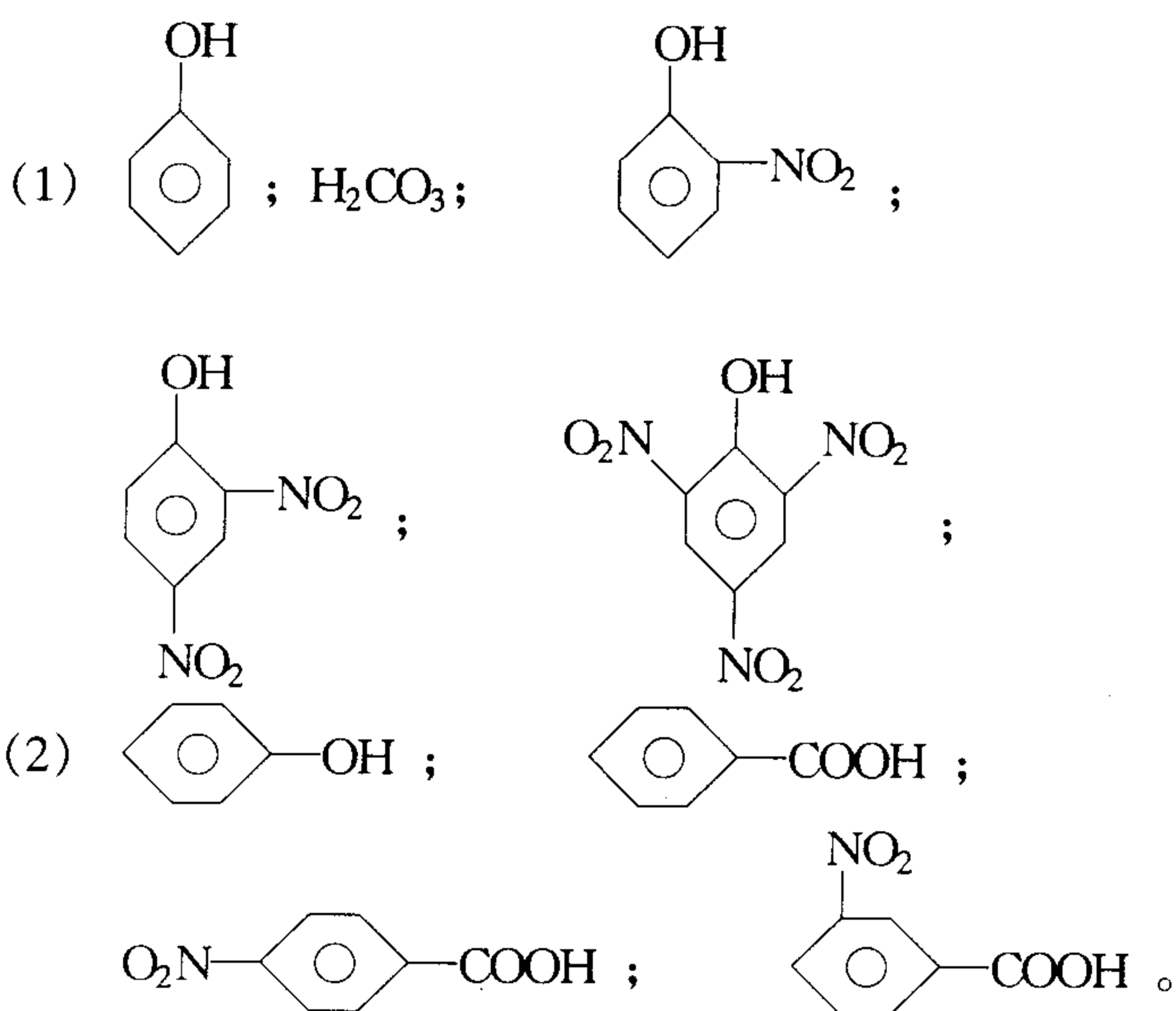




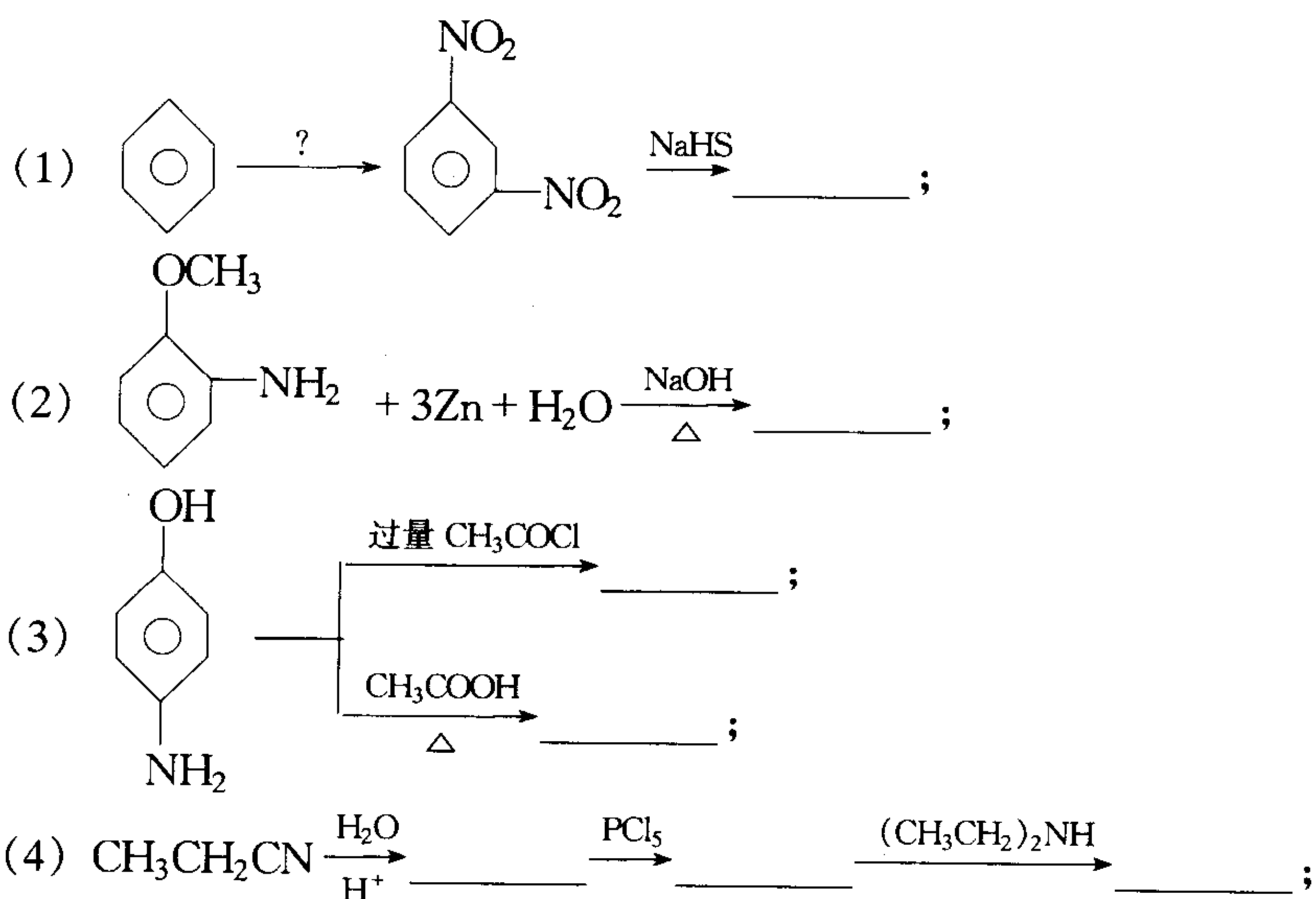
2. 写出下列化合物的结构式:

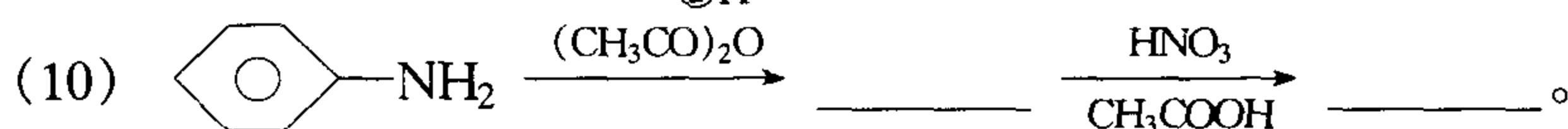
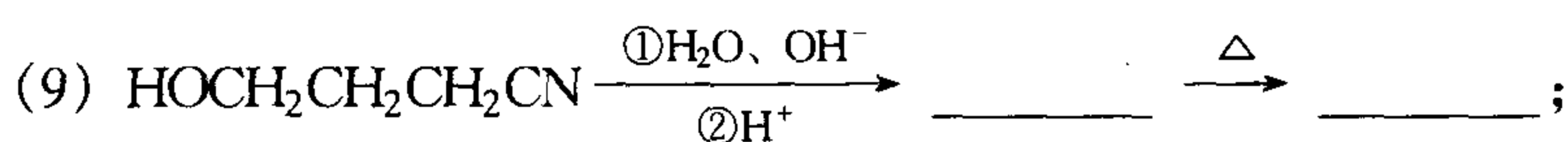
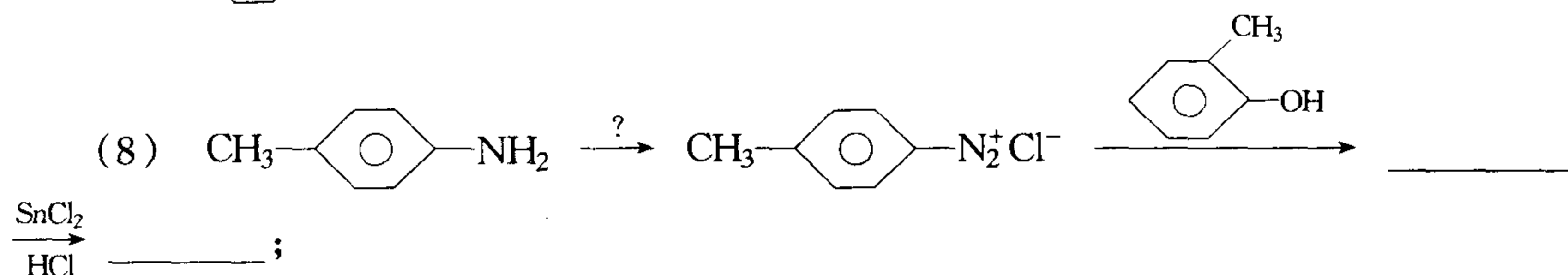
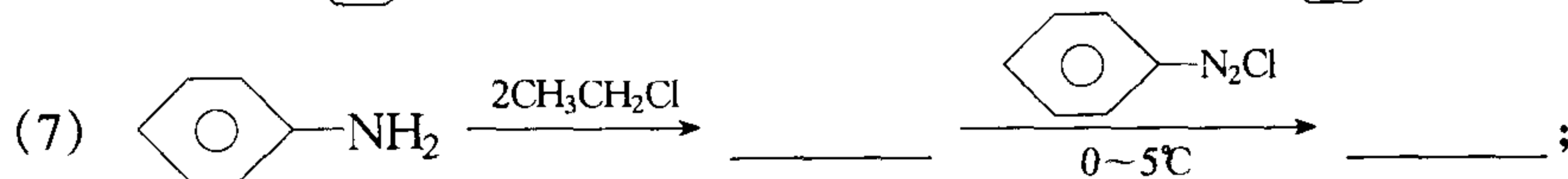
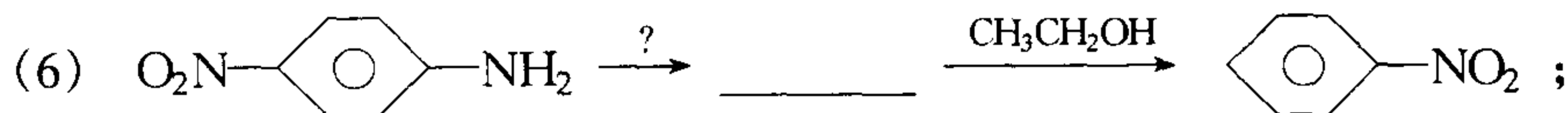
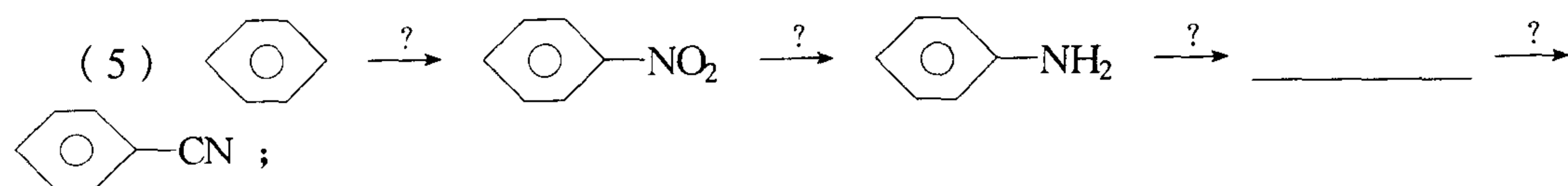
- (1) 间二硝基苯; (2) 2-氯-4-硝基甲苯; (3) 苦味酸;
 (4) 甲乙胺; (5) 1,4-丁二胺; (6) N,N-二乙基对溴苯胺;
 (7) 苕胺 (8) 间硝基乙酰苯胺。

3. 将下列化合物, 按酸性由强到弱的顺序排列:



4. 完成下列反应式:





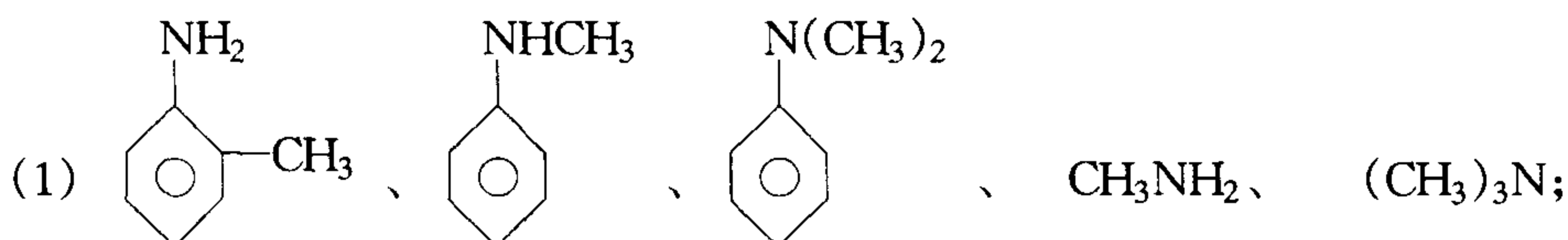
5. 将下列各组化合物，按碱性由强到弱排列：

(1) 氨、苯胺、对硝基苯胺、对甲基苯胺、间硝基苯胺、2,4-二硝基苯胺；

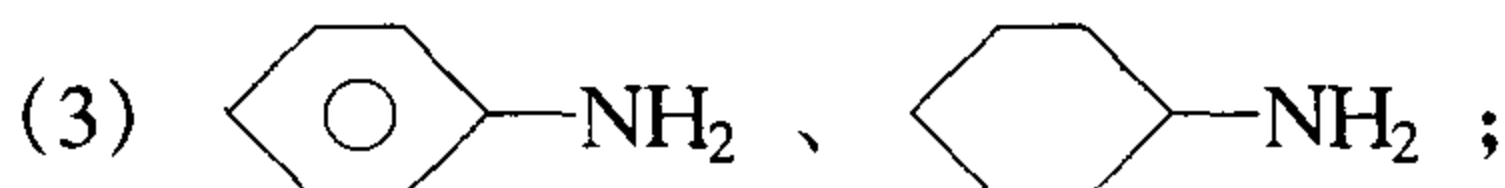
(2) 甲胺、二甲胺、氨、苄胺；

(3) 苯胺、二苯胺、N-甲基苯胺、二甲胺、氢氧化四甲铵；

6. 用化学方法区别下列各组化合物：



(2) 硝基苯、苯胺、苯酚、甲苯；



(4) 苯胺与乙酰苯胺。

7. 试用化学方法分离或提纯下列各组化合物：

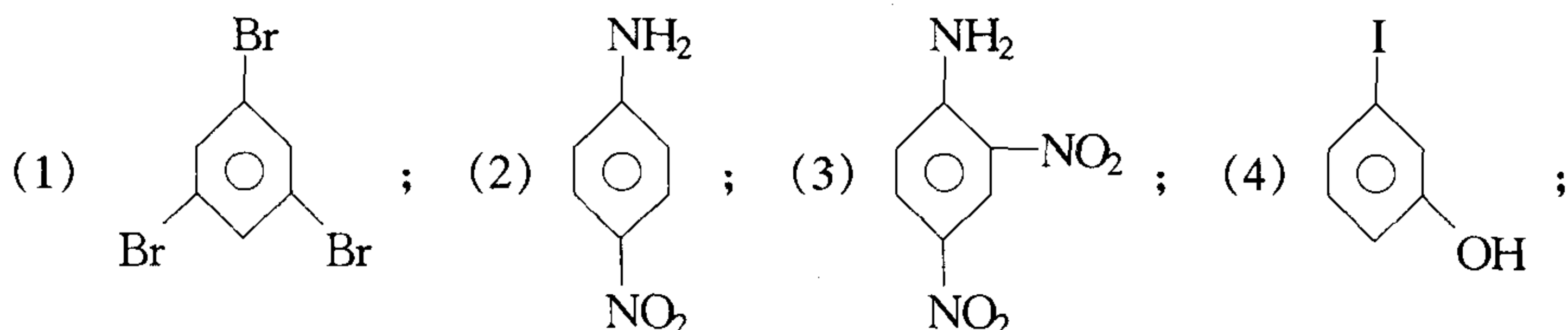
(1) 苯胺中含有少量硝基苯；

(2) 三乙胺中含有少量的乙胺；

(3) 分离 Oc1ccccc1、OC(=O)c1ccccc1 和 Nc1ccccc1 的混合物；

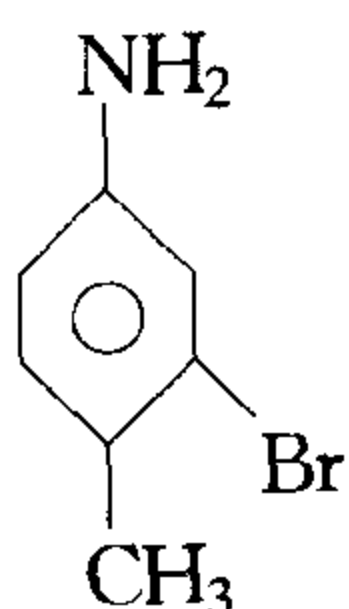
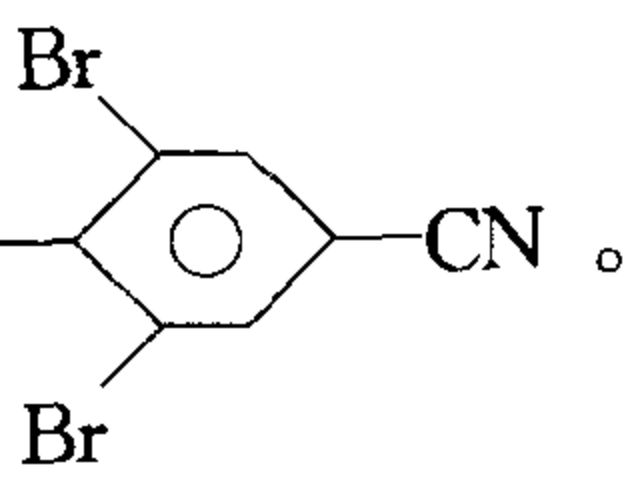
(4) 分离 Cc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-] 和 N=[N+]([O-])Cc1ccccc1 的混合物。

8. 试以苯、甲苯、溴甲烷等为原料合成下列化合物：

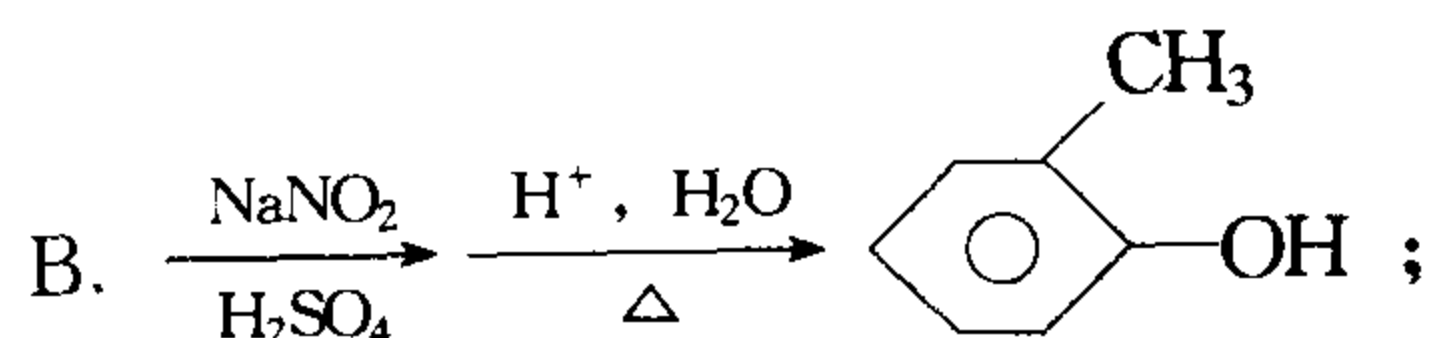
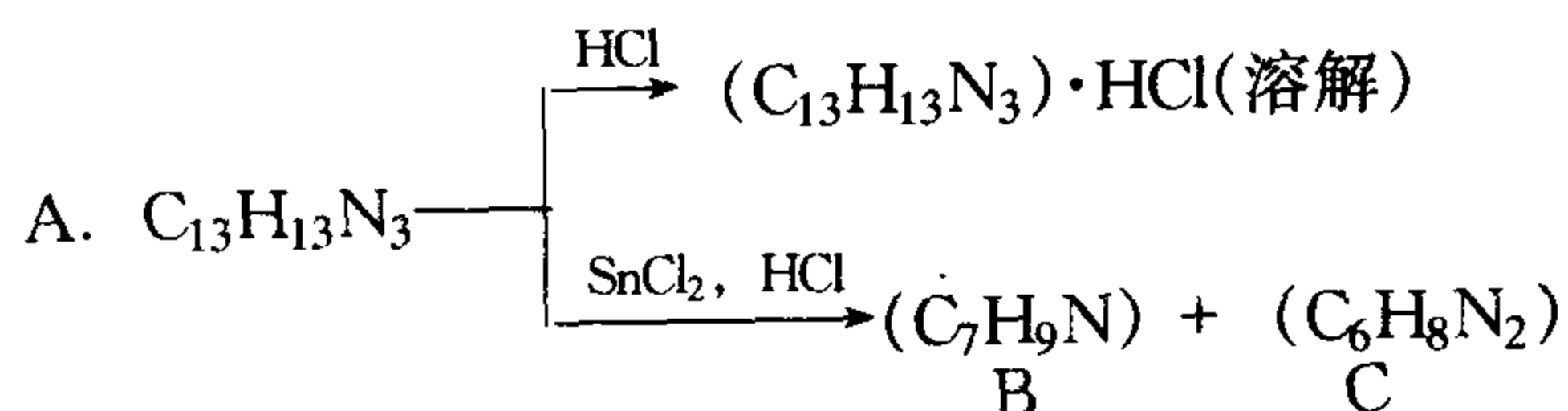


(5) 3,4,5-三溴苯酚; (6) $\text{CH}_3\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—N=N—}\langle\bigcirc\rangle\text{—OH}$;

(7) $[\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Br}^-$; (8) $\text{O}_2\text{N—}\langle\bigcirc\rangle\text{—N=N—}\langle\bigcirc\rangle\text{—OH}$;

(9) $\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—}$  ; (10) $\text{HO—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CN}$ .

9. 根据下列反应, 确定 A、B 和 C 的结构:



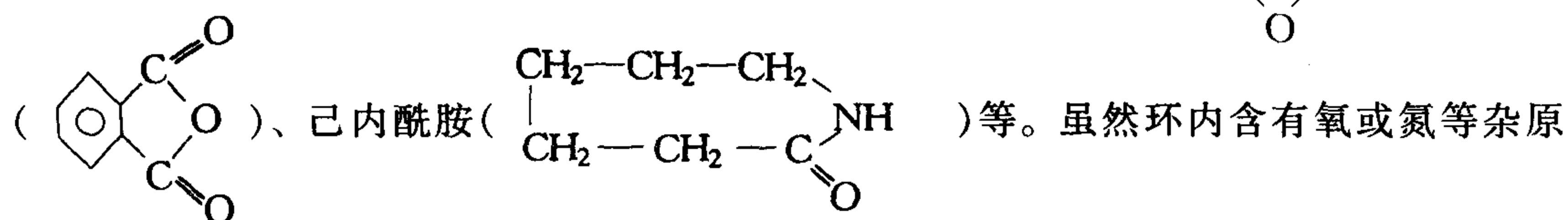
10. 化合物 A 的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, 能溶于稀盐酸。室温下与亚硝酸反应放出氮气, 得到化合物 B。B 能发生碘仿反应, 与浓硫酸共热得到烯烃 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ 。试推测 A、B 的结构式并写出有关反应式。

11. 某化合物 A 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}$ 。A 进行催化加氢后得化合物 B, 其分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ 。A 与 CH_3I 反应生成一离子化合物 C, C 的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}^+\text{I}^-$ 。C 用湿的氧化银处理, 然后加热, 得到一化合物 D, D 能吸收两摩尔 H_2 , 变成化合物 E, E 的分子式为 C_5H_{12} 。化合物 A 与 5-氯-1-戊烯和二甲胺反应所得的化合物相同。试推断化合物 A、B、C、D、E 的结构式, 并写出有关反应式。

第十一章 杂环化合物

在环状化合物中，组成环的原子除了碳原子外，还有其它元素的原子，如氧、硫、氮、磷等。一般把除碳以外的成环原子叫做杂原子(如 O、S、N、P 等)。由碳原子和杂原子构成的环叫做杂环。具有杂环的化合物叫做杂环化合物。

杂环化合物的结构与芳环相似，是闭合共轭体系，具有一定的芳香性。在前面章节中，已遇到一些含有杂原子的环状化合物，如：环氧乙烷($\text{CH}_2\text{—CH}_2$)、苯酐



子，但这些化合物的环比较容易生成，也容易开环，性质与相应的开链化合物相似，所以，它们一般在脂肪族化合物中讨论，而不列入杂环化合物的讨论范围。

杂环化合物是有机化合物中的一大类，种类繁多，数目可观，大约有一半有机化合物是杂环化合物，在自然界中分布很广，其中很多具有重要的生理作用。如叶绿素、花色素、血红素、维生素、抗菌素、生物碱和核酸等，都含有杂环的结构。很多杂环化合物也是合成药物、染料、树脂和农药等的重要原料。

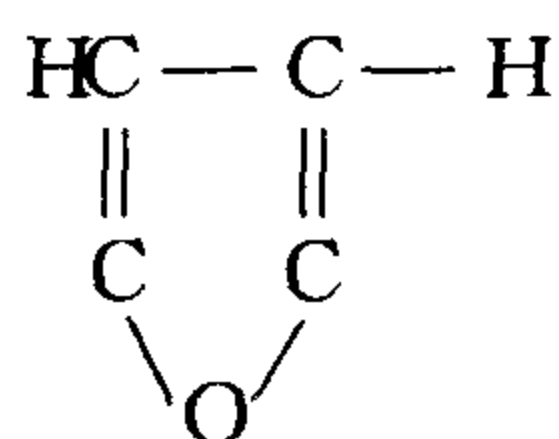
第一节 杂环化合物的分类和命名

一、杂环化合物的分类

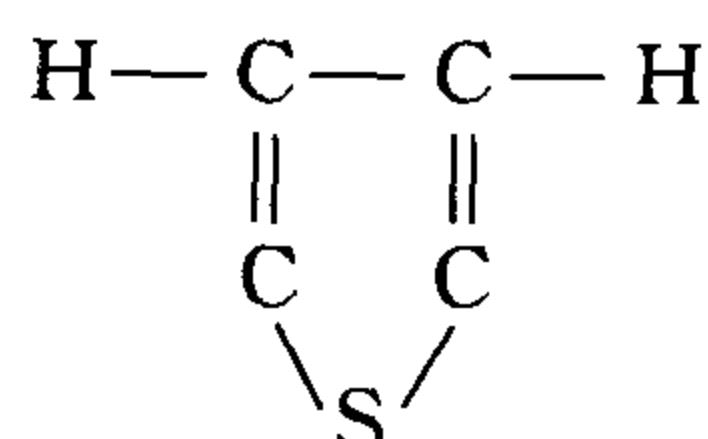
杂环化合物的分类可以根据杂环化合物含环的多少、成环大小、环间的空间结构、所含杂原子的数目等进行分类。按环的大小分类，主要分为五元杂环和六元杂环化合物两大类；按含环的多少分类，可分为单杂环和稠杂环化合物；按环中杂原子的数目分类，可分为含一个杂原子的杂环化合物和含多个杂原子的杂环化合物，而且杂原子可以相同，也可以不同。一些常见的杂环化合物见表 11-1。

二、杂环化合物的命名

杂环化合物的命名比较复杂，我国目前主要采用译音法命名。译音法是将杂环化合物的名称用英文名称的译音，将近似的同音汉字左边加上“口”字旁来命名。如：


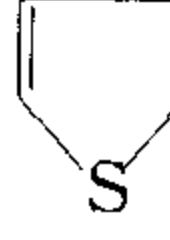




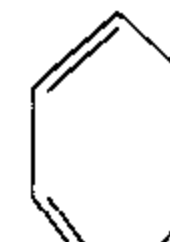
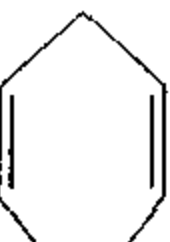


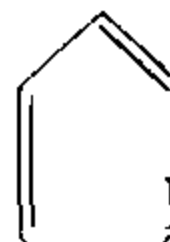
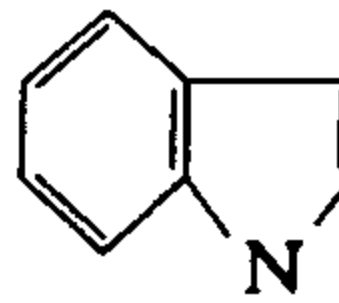
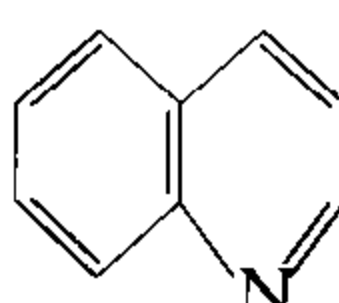
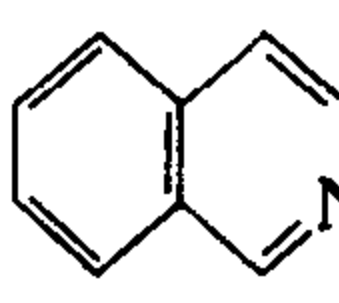
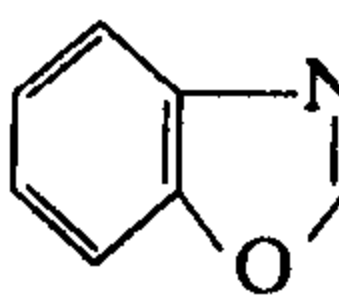
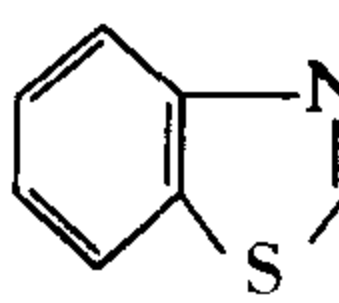
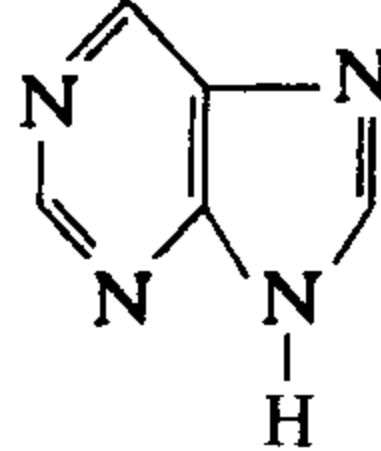


呋喃 (furan)

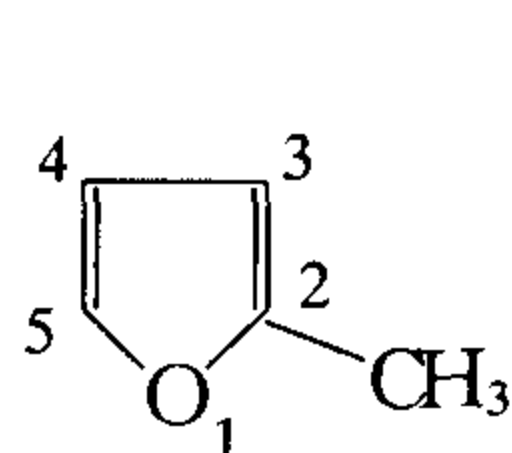


噻吩 (thiophene)

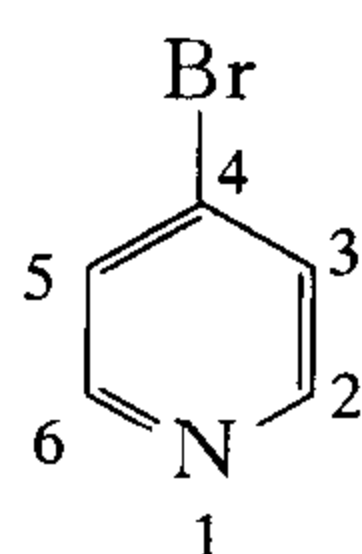
表 11-1 常见杂环化合物的分类和名称

分类		含一个杂原子			含两个杂原子		
单杂环	五元杂环						
		呋喃 furan	噻吩 thiophene	吡咯 pyrrole	噁唑 oxazole	咪唑 imidazole	噻唑 thiazole
杂环	六元杂环						
		吡啶 pyridine	吡喃 pyran		嘧啶 pyrimidine	吡嗪 pyrazine	哒嗪 pyridazine
稠杂环							
		吲哚 indole	喹啉 quinoline	异喹啉 isoquinoline	苯并噁唑 benzoxazole	苯并噻唑 benzothiazole	
							
			嘌呤 purine				

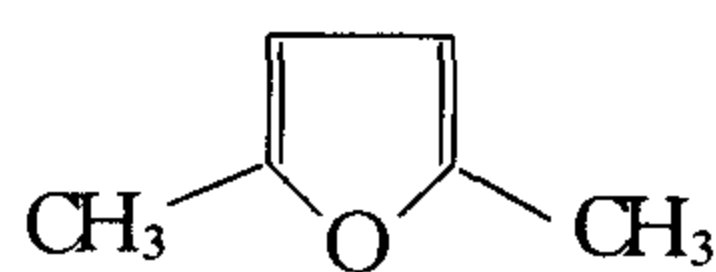
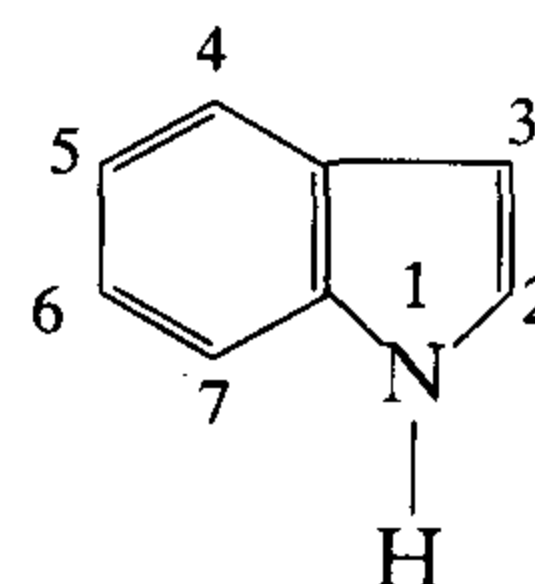
若环上连有取代基时，则必须给母体环编号。杂环化合物的编号一般是从杂原子开始，杂原子位数为1，顺着环编号，依次用1, 2, 3, …表示。当环上只有一个杂原子时，也可用希腊字母 α , β , γ , …编号，与杂原子直接相连的碳原子为 α 位，其次为 β 位，依此类推。如：



2-甲基呋喃

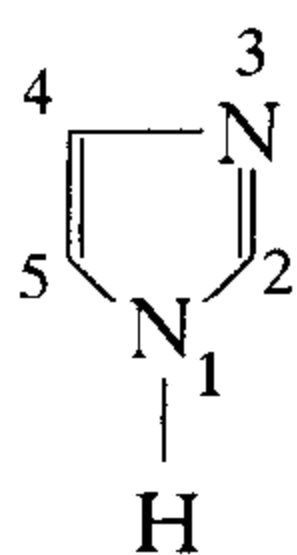


4-溴吡啶

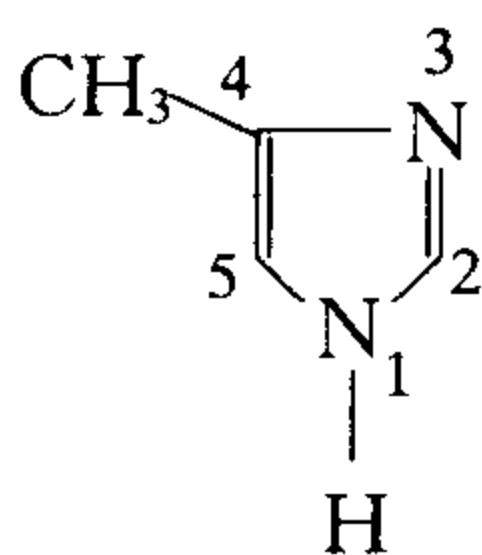
 α, α' -二甲呋喃

吲哚

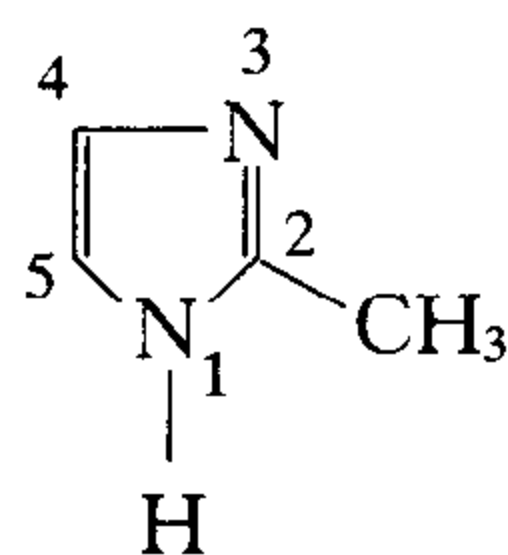
若环上含有两个或两个以上相同的杂原子时，则从连有氢原子或取代基的那个杂原子开始编号，并使其他杂原子的位次尽可能最小。如：



咪唑

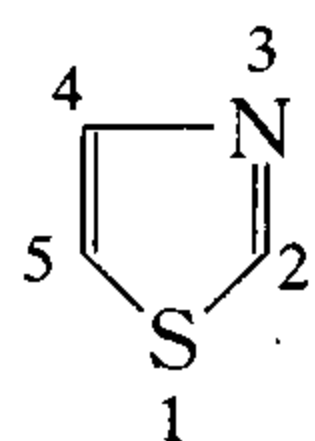


4-甲基咪唑

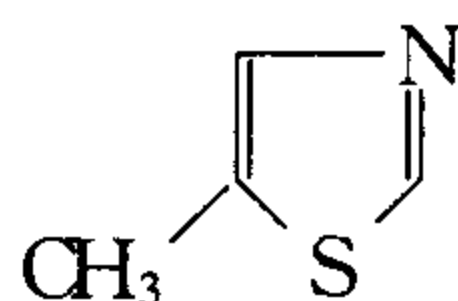


2-甲基咪唑

如果环上含有不相同的杂原子，则按 O、S、N 的顺序编号。如：

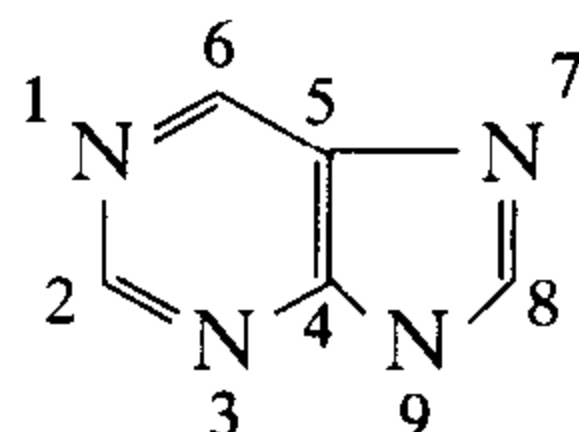


噻唑



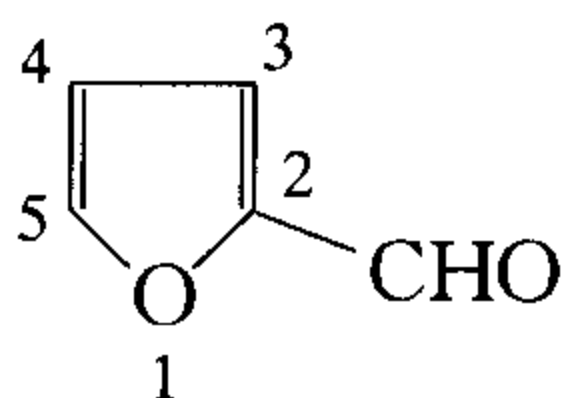
5-甲基噻唑

某些特殊的稠杂环，具有特定的编号。如：

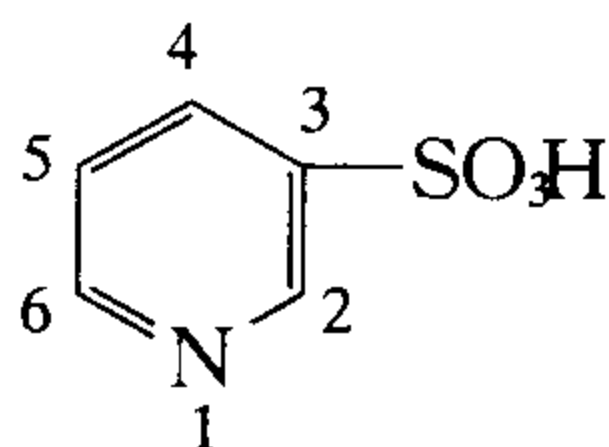


嘌呤

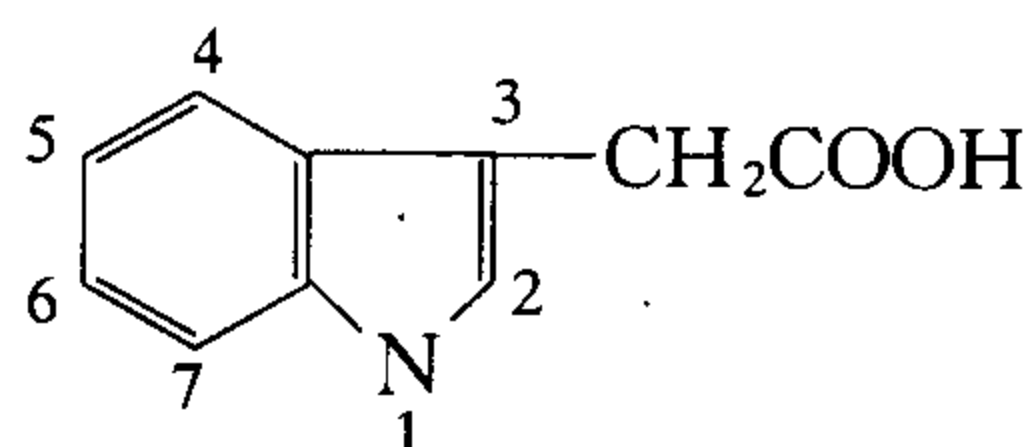
若取代基是醛基、磺酸基、羧基等，则把杂环当作取代基。如：



2-呋喃甲醛
(α -呋喃甲醛)



3-吡啶磺酸
(β -吡啶磺酸)



3-吲哚乙酸
(β -吲哚乙酸)

第二节 五元杂环化合物

最简单的五元杂环化合物是呋喃、噻吩和吡咯，它们各含有一个杂原子，是典型的五元杂环化合物。呋喃、噻吩和吡咯及它们的衍生物广泛存在于自然界中，有些是重要的化工原料，有些具有重要的生理作用。

一、呋喃、噻吩、吡咯的结构

五元杂环化合物呋喃、噻吩、吡咯在结构上具有共同之处：构成环的 4 个碳原子及杂原子都是以 sp^2 杂化轨道与相邻接的原子轨道重叠，形成一个 σ 键，组成环的 5 个原子处于同一平面上。每个碳原子还余下一个半充满的 p 轨道，杂原子的 p 轨道上有一未共用的电子对。这 5 个 p 轨道都垂直于环所在的平面并且相互重叠，形成由 6 个 π 电子组成

的闭合共轭体系(5 原子、6 电子的共轭大 π 键)。它们的结构如图 11-1 所示。

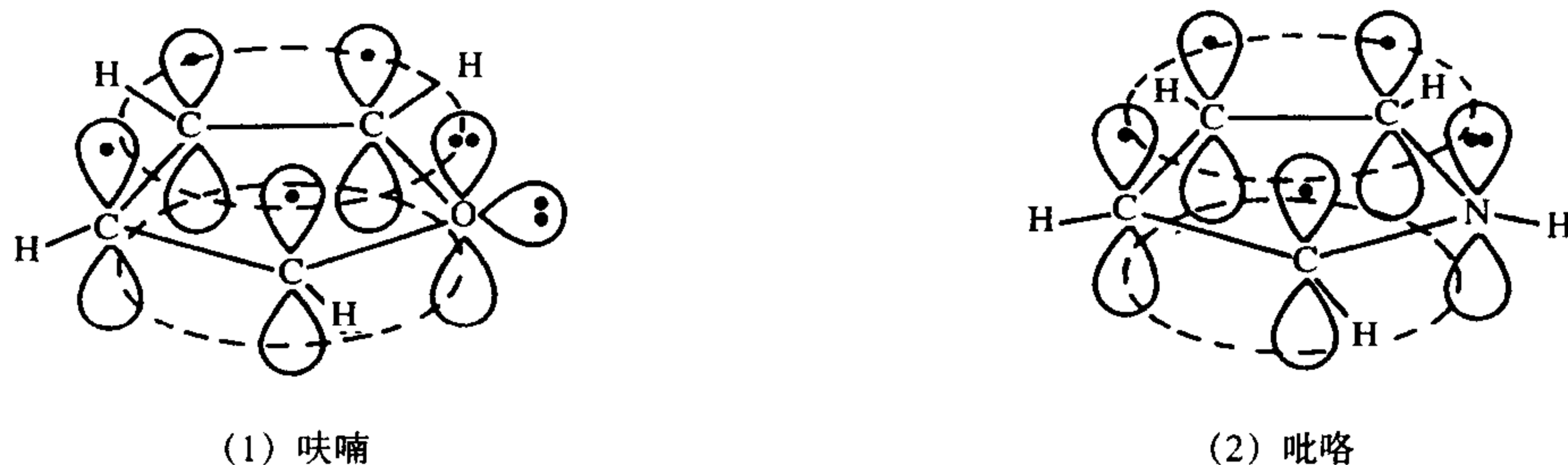


图 11-1 呋喃和吡咯的结构示意图

五元单杂环呋喃、吡咯、噻吩在结构上都符合休克尔(Hückel E)规则($4n + 2$, $n = 1$), 因此具有芳香性。由于氧的电负性大于氮和硫, 所以氧原子的未共用电子对参与共轭体系的程度较小, 硫原子未共用电子对参与共轭体系的程度较大, 故呋喃、噻吩、吡咯三者的芳香性与苯比较由强到弱的顺序为:

苯 > 噻吩 > 吡咯 > 呋喃

二、五元杂环化合物及其衍生物的性质

呋喃、吡咯、噻吩的分子结构中, 杂原子氧、氮、硫的未共用电子对参与环的离域, 形成一个包括 5 个原子、6 个电子的闭合共轭体系, 使环上的电子云密度增大, 因此, 五元杂环化合物的环上容易发生亲电取代反应, 且都比苯容易进行。在这些杂环化合物中, α 位比 β 位活泼, 因此, 在这些杂环化合物中引入一个取代基时, 通常是引入到 α 位。

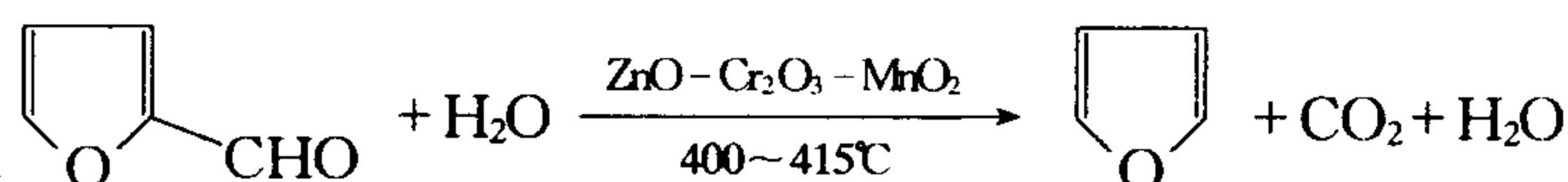
(一) 呋喃

呋喃及其衍生物主要存在于松木焦油中。

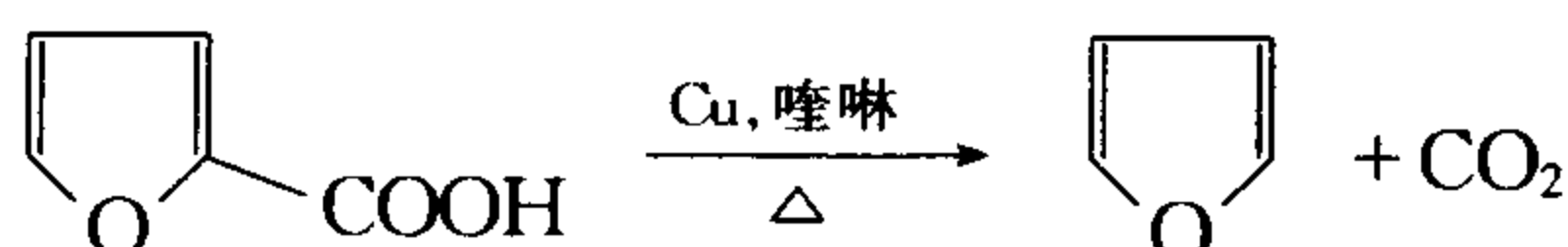
呋喃为无色液体, 沸点 32°C , 相对密度为 0.9336, 具有与氯仿相似的气味, 难溶于水, 易溶于有机溶剂。

呋喃遇到用盐酸浸湿过的松木片时显绿色, 称为松木片反应。此现象可用于检验呋喃是否存在。

呋喃可由呋喃甲醛(糠醛)脱羰基而得。糠醛和水蒸气在高温及催化剂作用下反应生成呋喃。如:



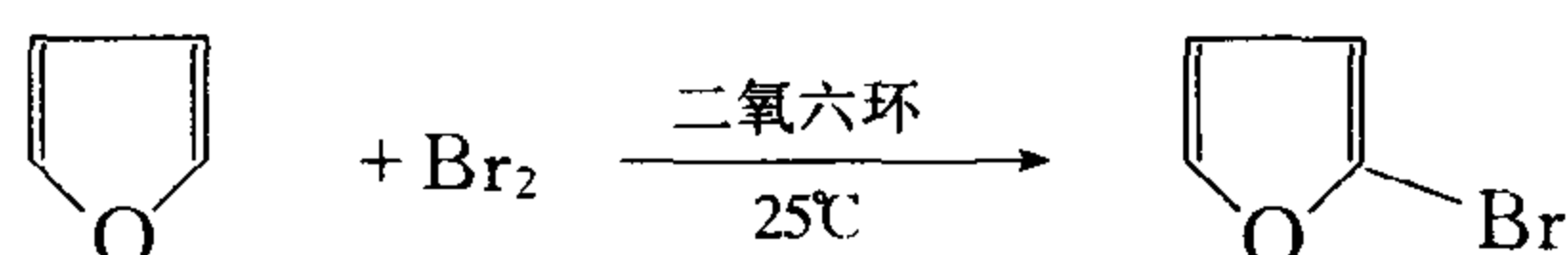
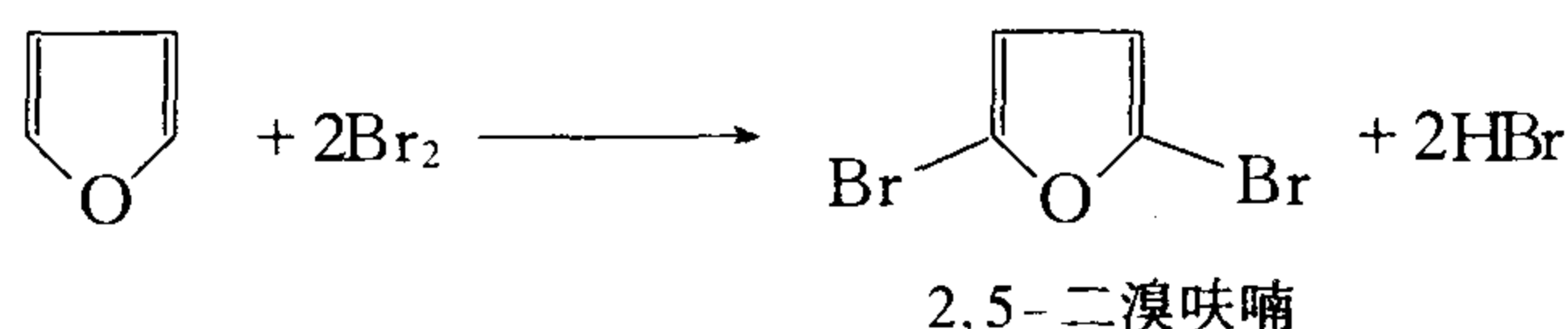
实验室中也可由糠酸加热脱羧制得。如:



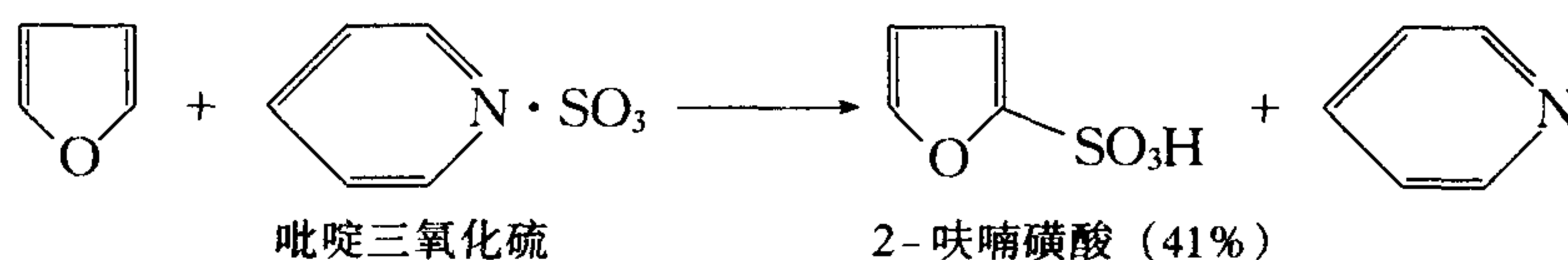
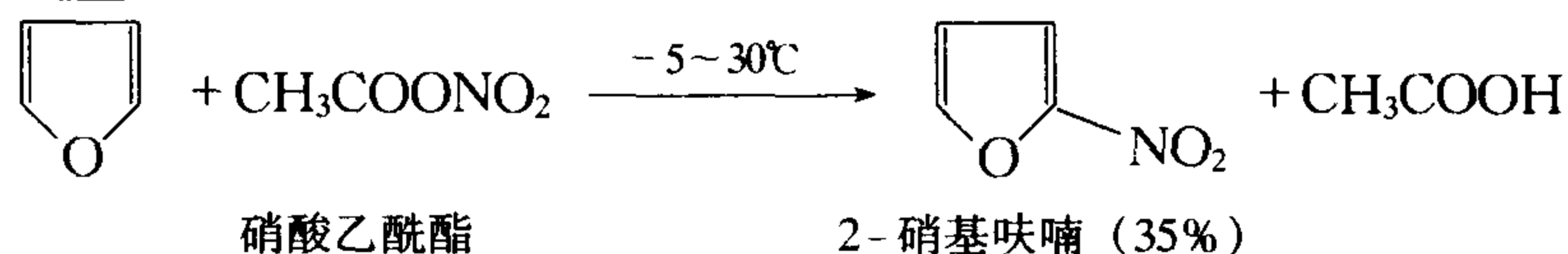
呋喃的化学性质比较活泼, 容易发生环上的亲电取代反应, 反应主要发生在 α 位。同时, 它在一定程度上还具有不饱和化合物的性质, 可以发生加成反应。

1. 取代反应

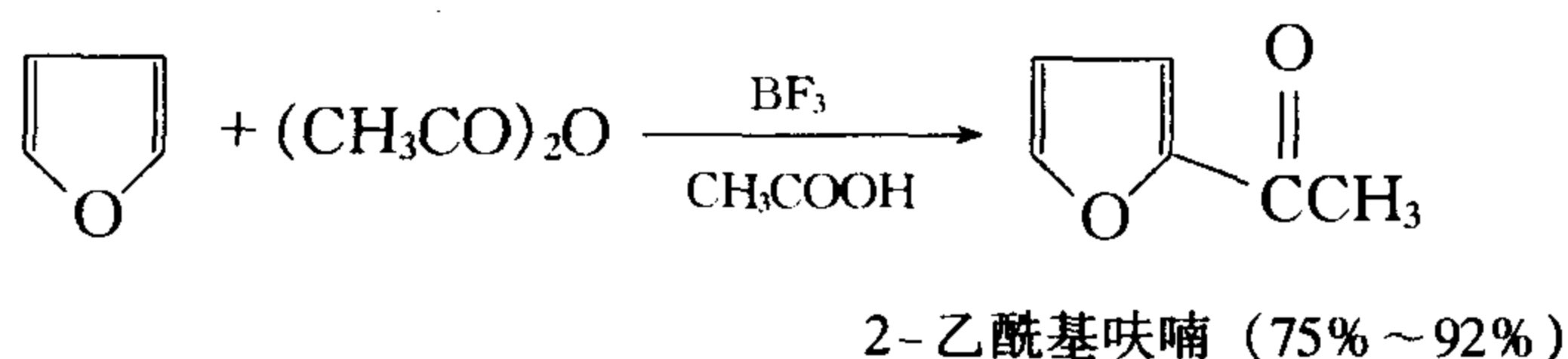
(1) 卤代。呋喃在室温下与氯或溴反应激烈，生成多卤化物。在缓和的反应条件下则可得一卤化合物。如：



(2) 硝化和磺化。呋喃性质十分活泼，当它遇到强酸时，立即分解，发生开环甚至发生聚合反应，因此在进行硝化和磺化反应时，必须使用比较缓和的反应试剂，不能用一般的硝化剂和磺化剂。常用的缓和硝化试剂是硝酸乙酰酯($\text{CH}_3\text{COONO}_2$)，磺化试剂用吡啶三氧化硫($\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_3$)。如：

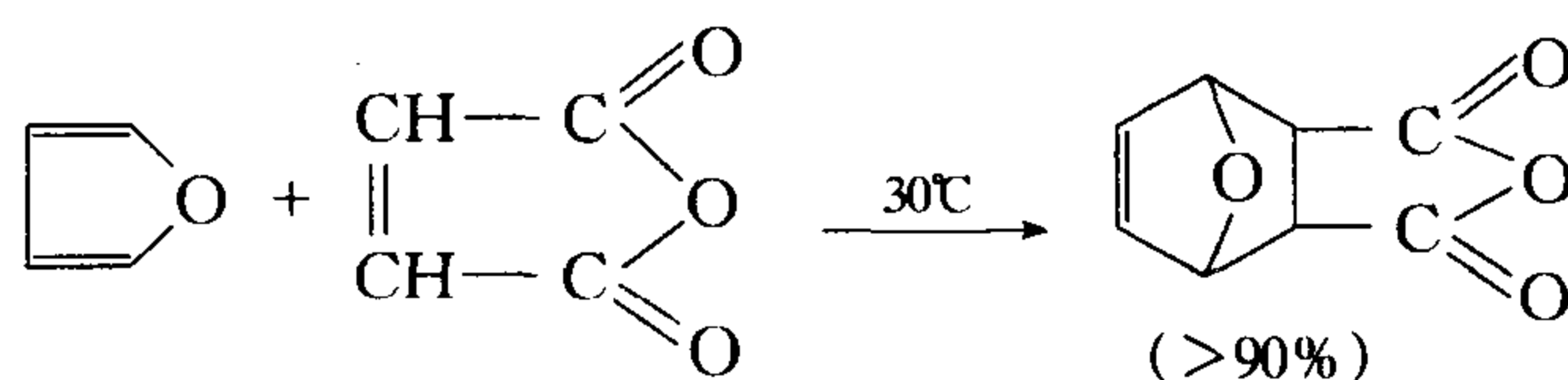


(3) 酰基化。呋喃在一定条件下可进行傅瑞德尔-克拉夫茨酰基化反应。如：

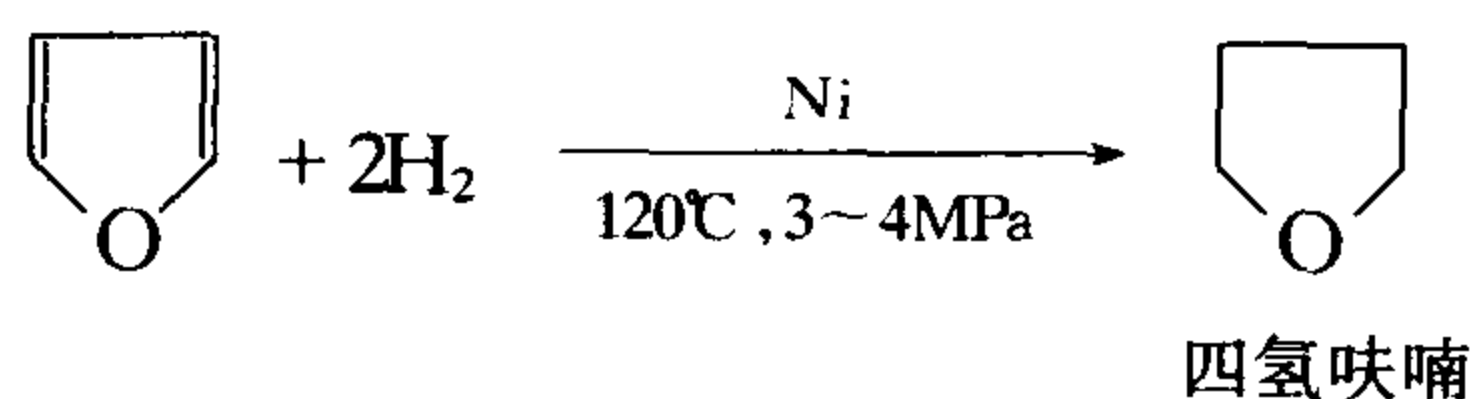


2. 加成反应

呋喃有共轭双键的结构，具有共轭双烯的性质。例如，呋喃容易与顺丁烯二酸酐进行双烯(Diels-Alder)合成反应，产率很高。

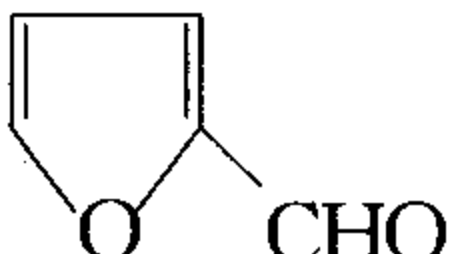


呋喃在催化剂作用下，催化加氢生成四氢呋喃(THF)。如：

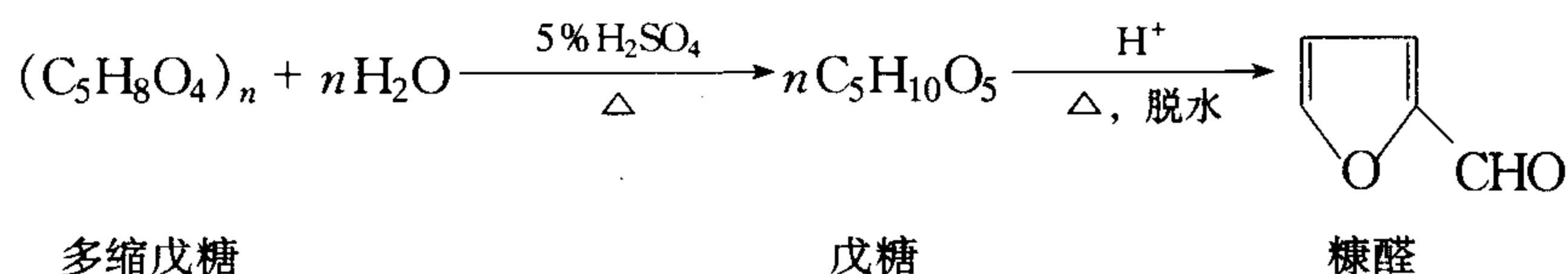


四氢呋喃为无色透明液体，沸点为 65℃，相对密度为 0.888，空气中最大允许质量浓度为 $200\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，空气中爆炸极限为 1.80% ~ 11.80% (体积分数)。能与水和多数有机溶剂互溶，是一种优良的溶剂。四氢呋喃还是一种合成原料，常用于制备己二胺、己二酸及聚己二酰己二胺(尼龙-66)等。

(二) 糠醛

呋喃最重要的衍生物是呋喃甲醛()，俗称糠醛。工业上制备糠醛可用含

有多缩戊糖的米糠、麦秆、玉米芯、花生皮和甘蔗渣等进行水解制得。如：



糠醛为无色液体，因易受空气氧化，通常带有黄色或棕色。有特殊香味，沸点 162℃，相对密度为 1.160，易溶于水、醇、醚等。有毒，空气中最高允许质量浓度为 $2\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。空气中爆炸极限为 2.1% ~ 19.3% (体积分数)。

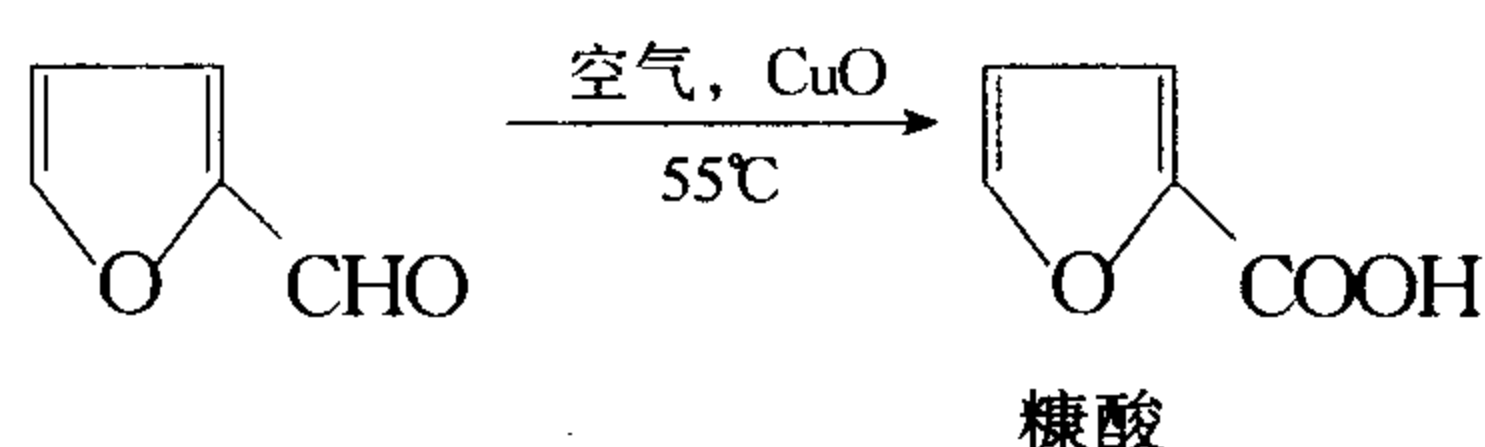
糠醛的结构是由呋喃环和醛基组成的，因此，具有呋喃及醛的一些性质。如可发生银镜反应等。在醋酸的存在下，与苯胺作用显红色，这些性质都可用于鉴别糠醛。

糠醛的化学性质主要体现在醛基上的反应及环上的取代反应。

1. 醛基上的反应

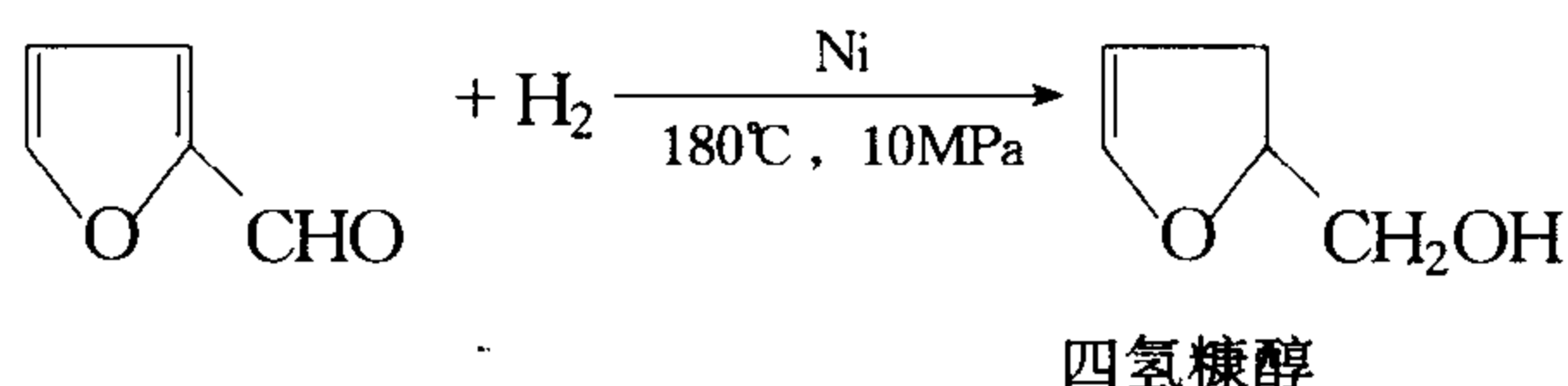
糠醛具有醛的官能团，因而具有醛的一般性质，如可发生氧化、还原等反应。

(1) 氧化反应。糠醛用 KMnO_4 的碱溶液或用 Cu (或 Ag) 的氧化物为催化剂，可氧化生成糠酸。如：



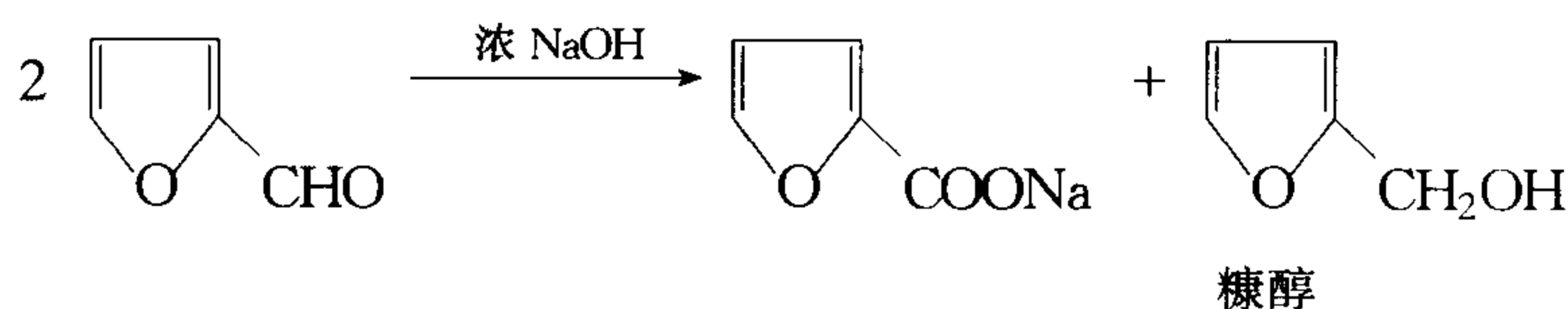
糠酸为白色固体，熔点 133℃，可做防腐剂，也可用做增塑剂。

(2) 还原反应。糠醛经催化氢化，转化为四氢糠醇。如：



四氢糠醇具有醇和醚的性质，是一种优良的有机溶剂。

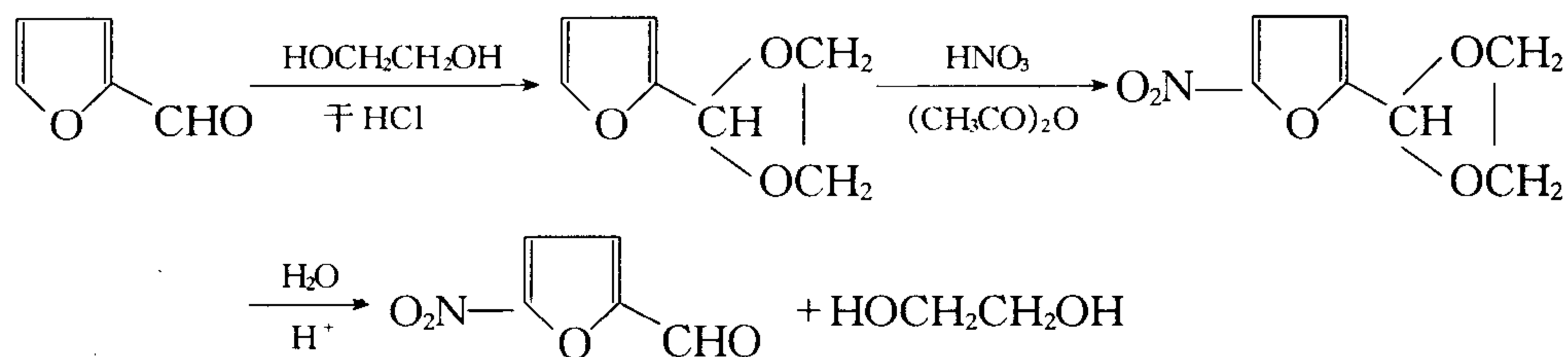
(3) 歧化反应。如：



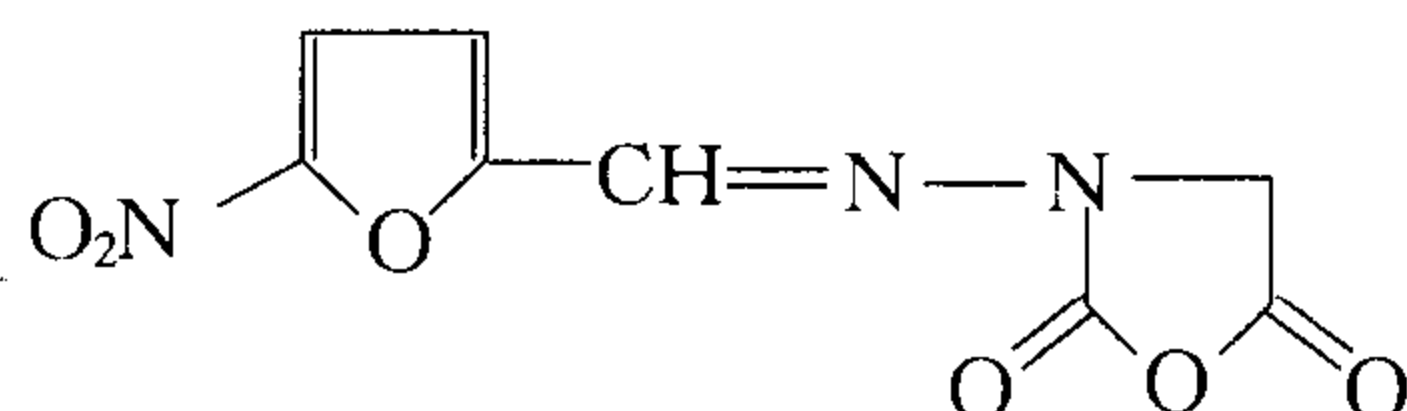
糠醇为无色液体，沸点 170℃，可用于制作防腐涂料及玻璃钢等。

2. 环上的取代反应

糠醛的环上取代反应一般发生在 5 号位。由于糠醛容易被氧化，所以，在进行硝化反应时，必须对醛基进行保护。硝化反应如下：



糠醛是工业上制取呋喃的原料，也是重要的化工原料，还可用来制备杀虫剂和药物等。如呋喃环上的 5 位引入硝基后具有杀菌作用。5-硝基-2-呋喃甲醛及其衍生物是呋喃类的重要药物，如呋喃妥因(呋喃坦丁)：



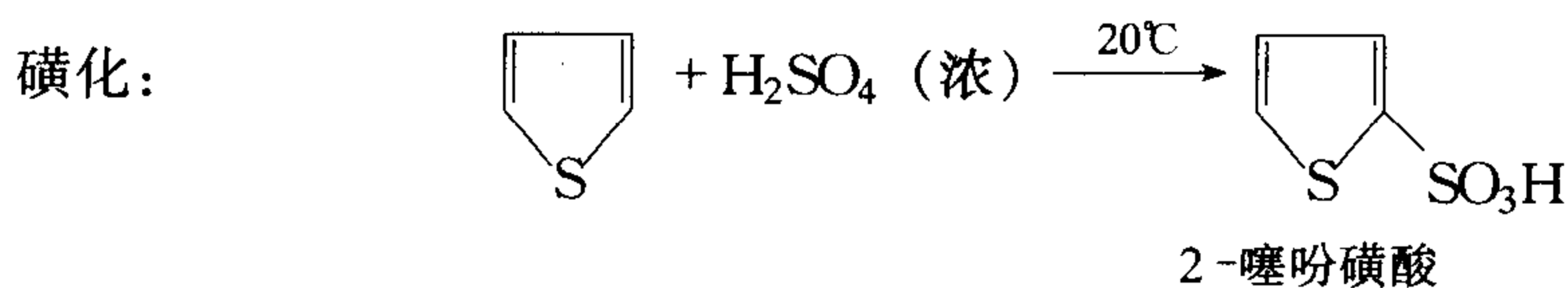
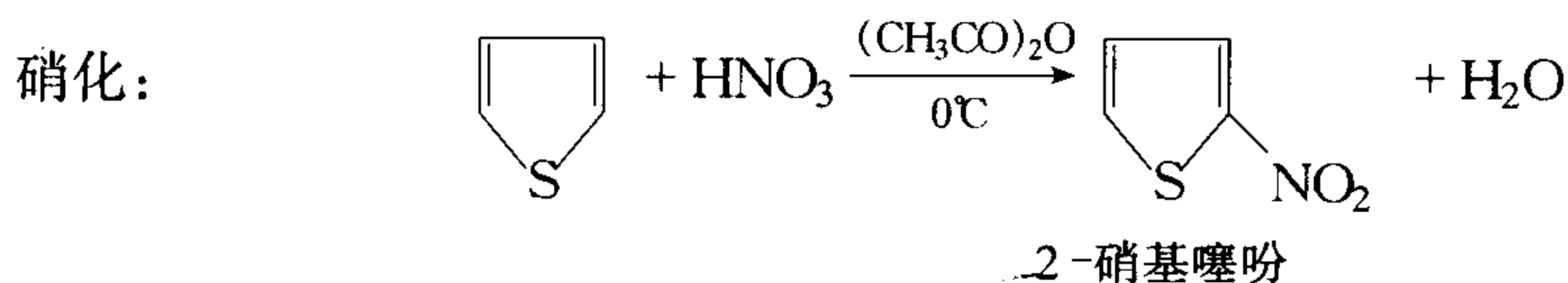
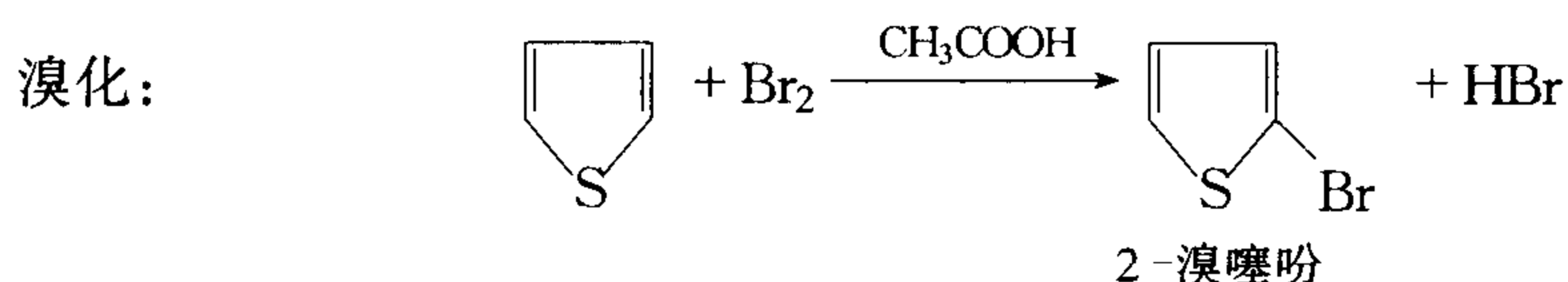
可用做治疗泌尿系统感染的药物。

(三) 噻吩

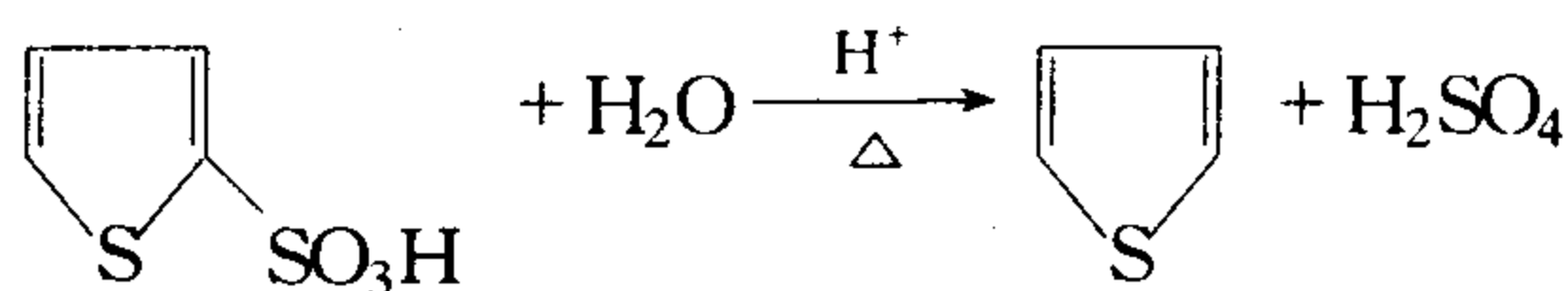
噻吩和苯共存于煤焦油中，粗苯中约含 0.5% (质量分数) 的噻吩。

噻吩是无色液体，与苯的气味相似，易挥发，沸点为 84℃，相对密度为 1.0648，不溶于水，易溶于有机溶剂。噻吩和吡啶酮在硫酸作用下显蓝色，利用它可检验苯中的噻吩。

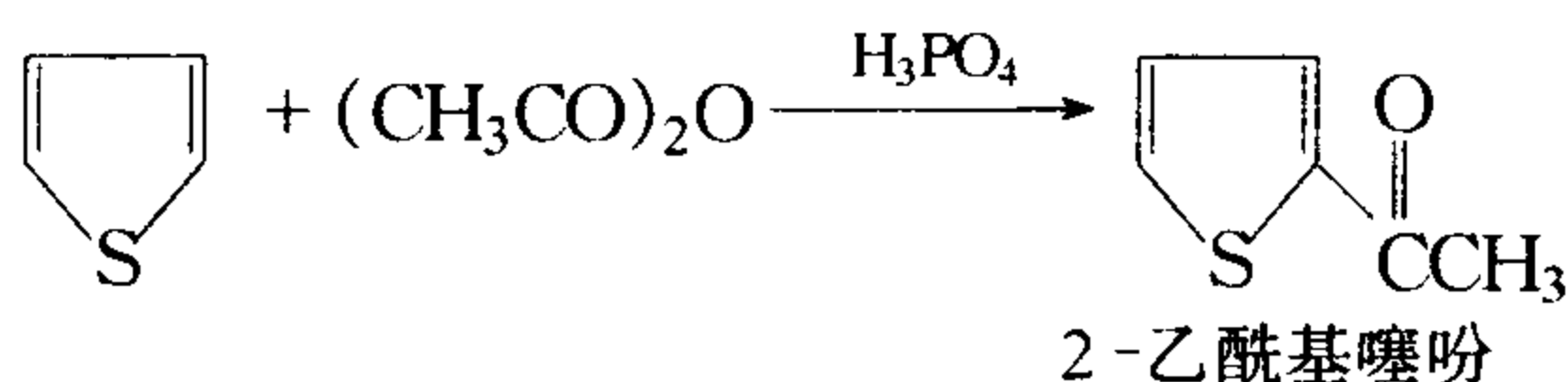
噻吩的芳香性比呋喃强，是五元杂环化合物中最稳定的一个。由于环比较稳定，因此噻吩不具有共轭二烯烃的性质。噻吩和呋喃相似，取代反应也发生在 α 位。如：



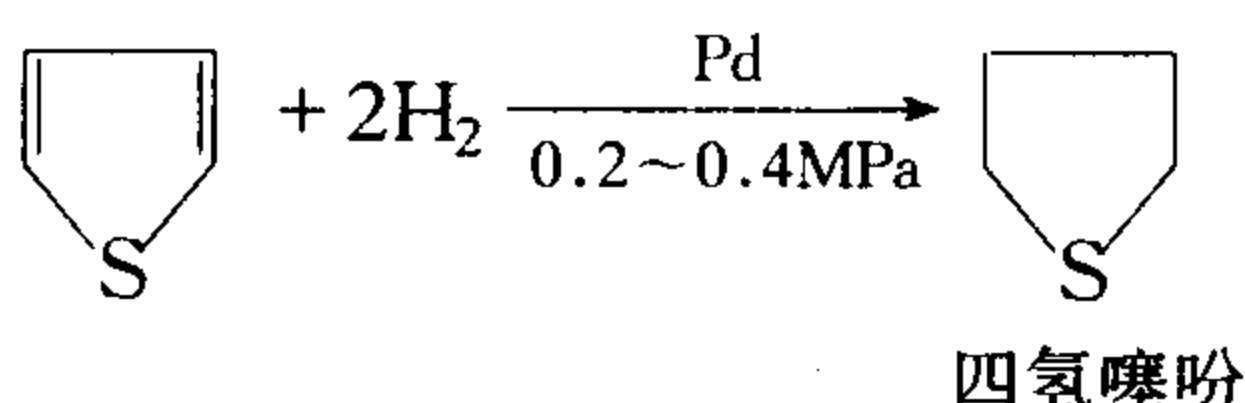
噻吩比苯易进行亲电取代反应，在室温下能与浓硫酸反应，生成 α -噻吩磺酸，后者能溶于浓硫酸中。利用这个反应，可把煤焦油中分离出来的粗苯中的噻吩除去或分离出噻吩，因 2-噻吩磺酸水解又可得到噻吩。如：



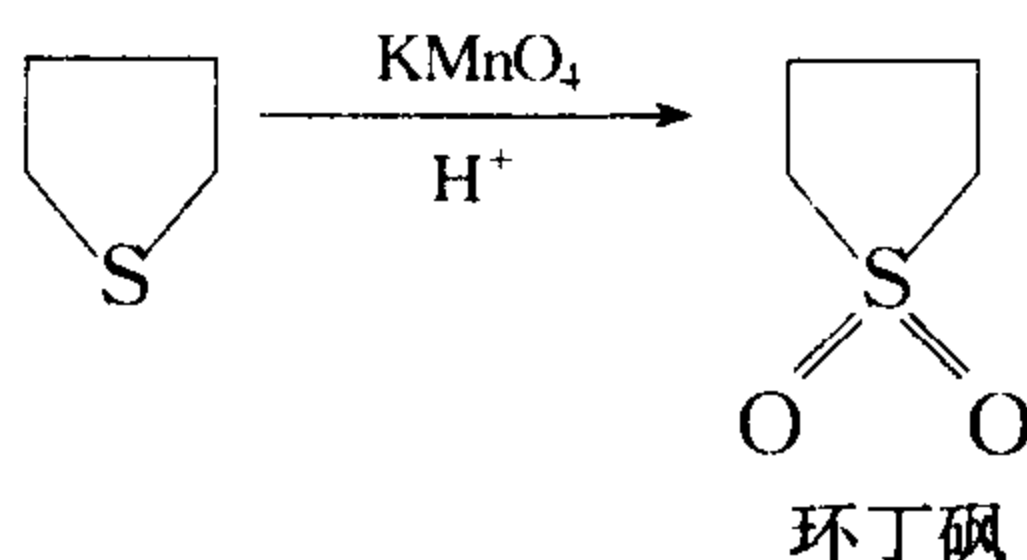
傅-克酰基化反应:



噻吩不易氧化, 但可被还原:



而四氢噻吩则易氧化生成环丁砜:



噻吩及其衍生物主要用于合成药物, 例如 α -噻吩乙酸可用于合成常用的抗生素——头孢菌素 II (又称先锋霉素 II), 还可用于做染料、除草剂、感光材料和香料等的原料。

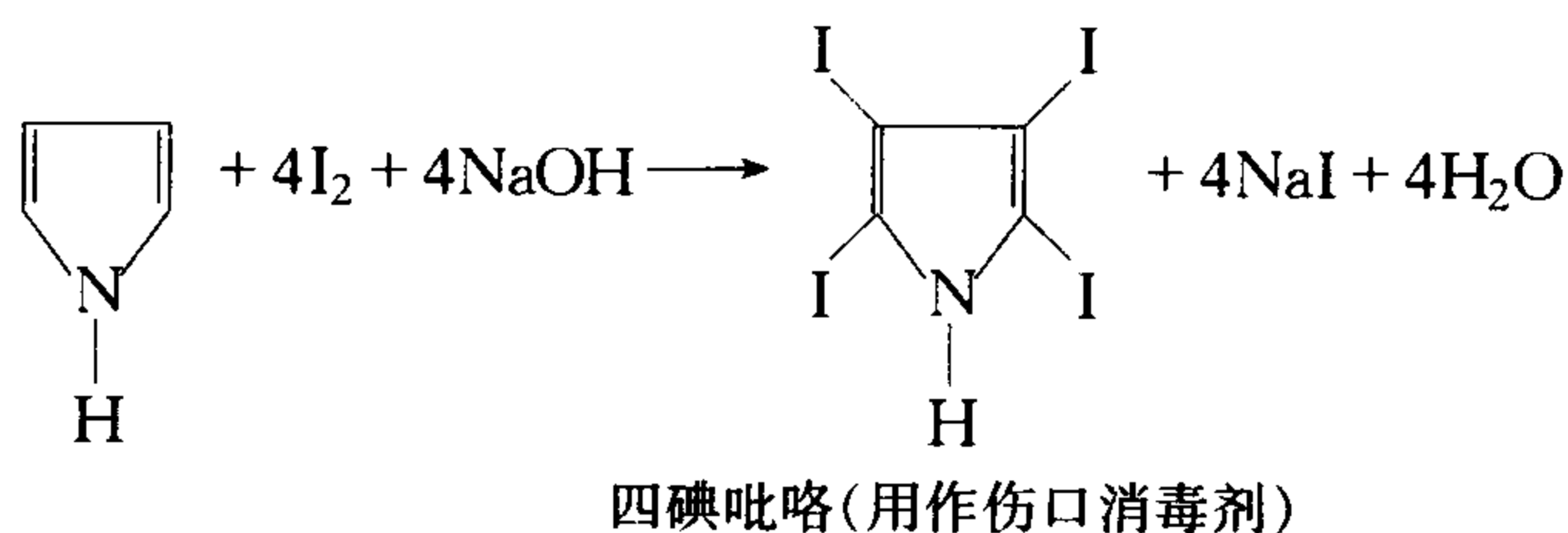
(四) 吡咯

吡咯存在于煤焦油和骨焦油中, 为无色液体, 沸点 131°C , 相对密度为 0.9698, 有弱的苯胺气味。吡咯的蒸气或醇溶液遇盐酸浸湿的松木片则显红色, 这性质可用来检验吡咯。

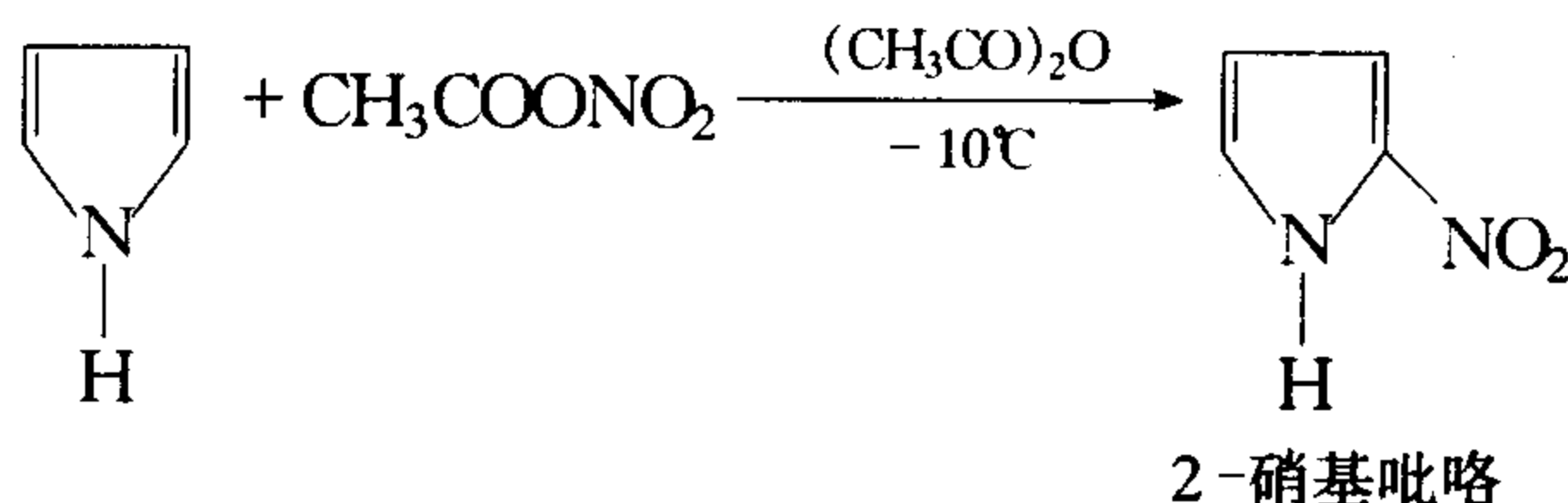
1. 取代反应

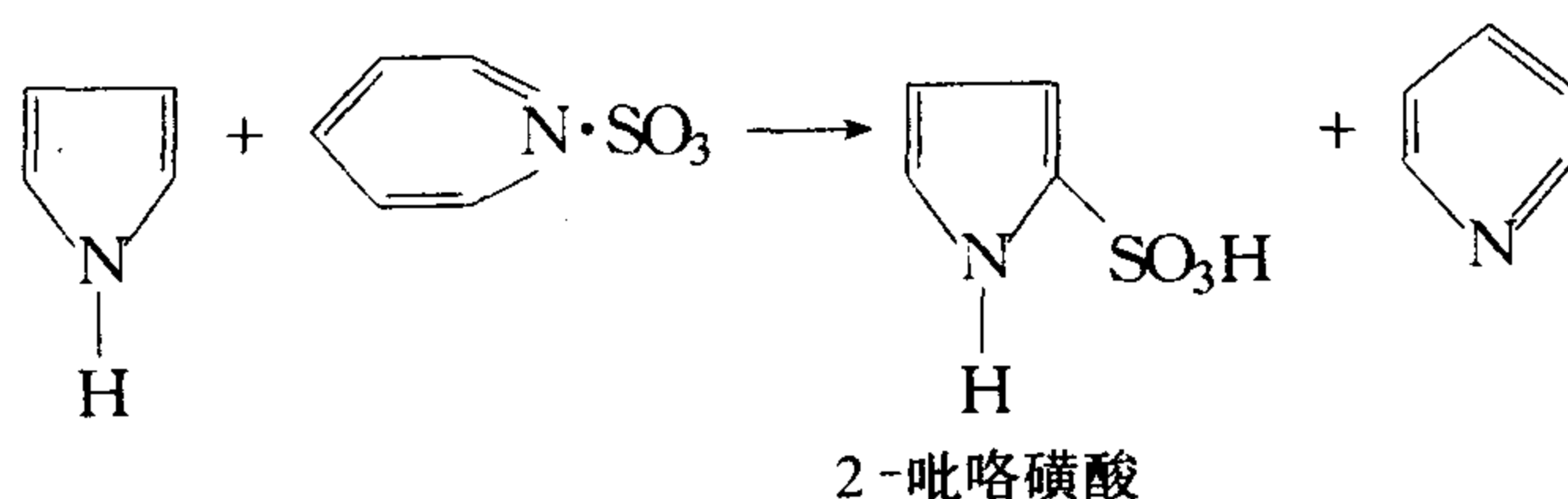
吡咯与呋喃相似, 亲电取代反应也必须在缓和的条件下进行, 在酸性条件下同样容易发生开环、聚合等反应。

吡咯容易发生取代反应, 主要生成 α 位取代产物。但由于吡咯的性质活泼, 发生卤代时得到的是四卤化吡咯。如:

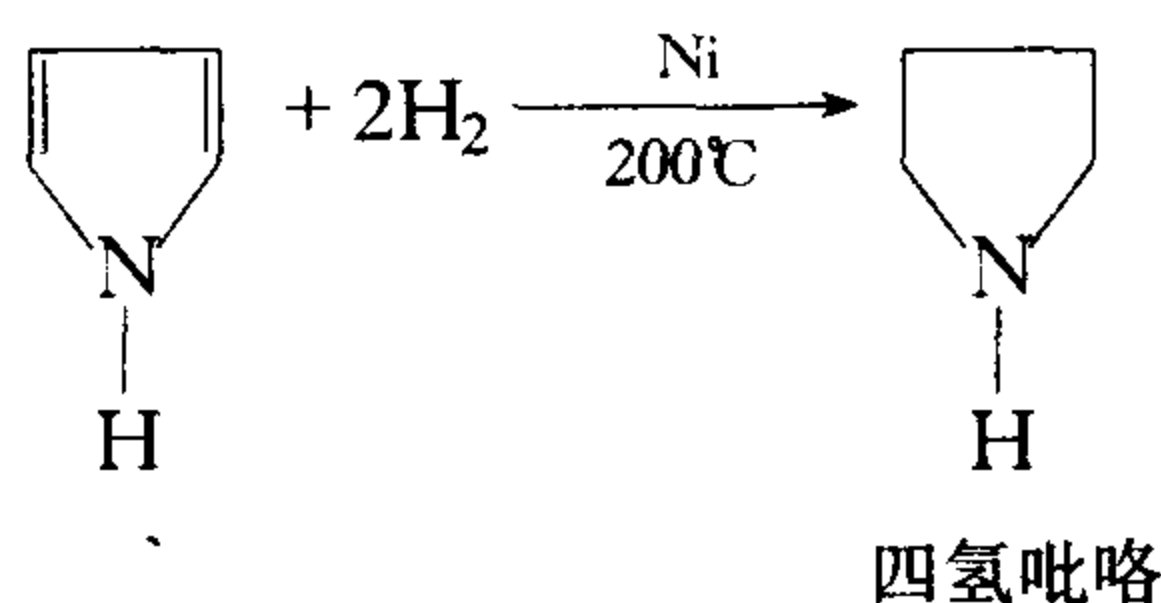
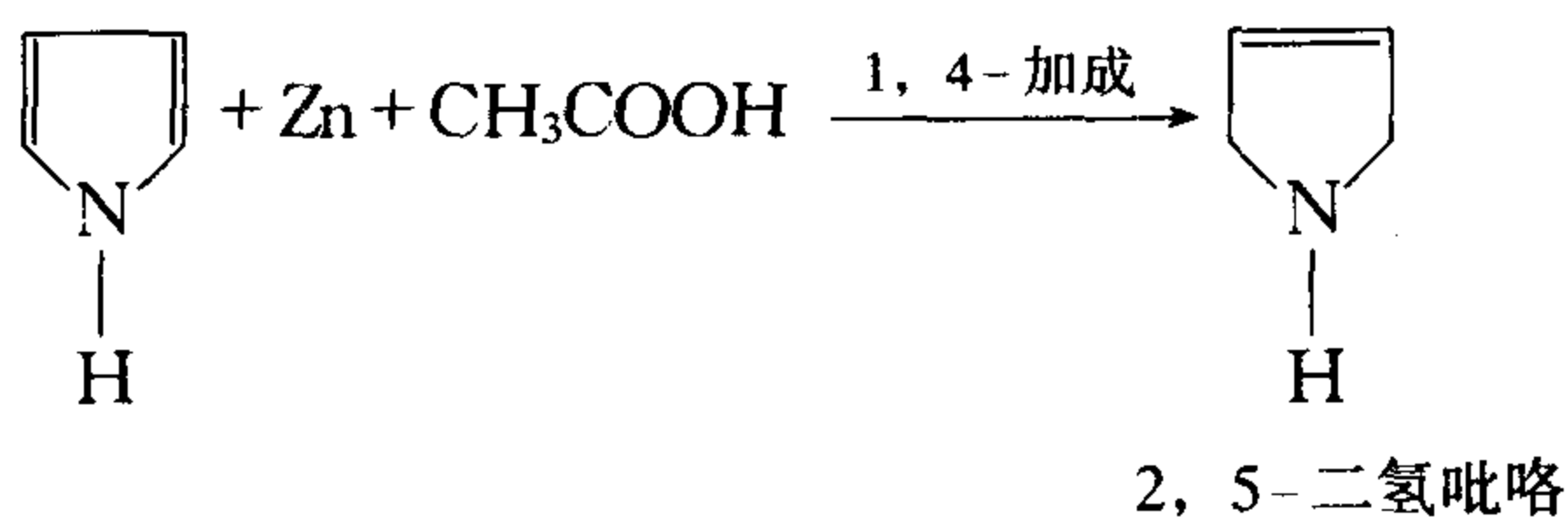


吡咯的硝化和磺化反应与呋喃一样, 需要用缓和的硝化剂和磺化剂。如:





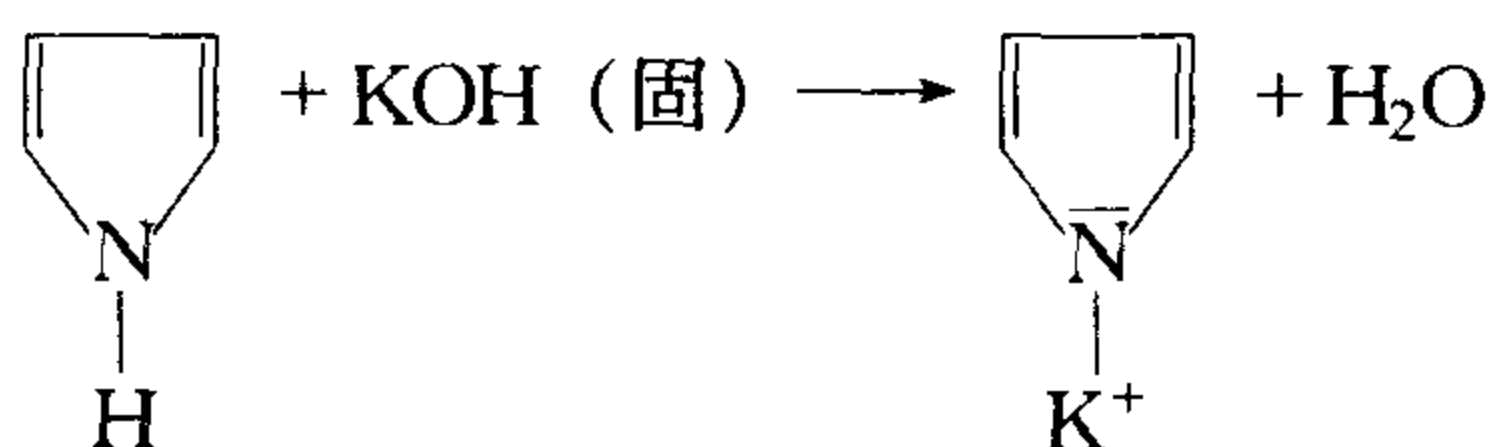
2. 还原反应



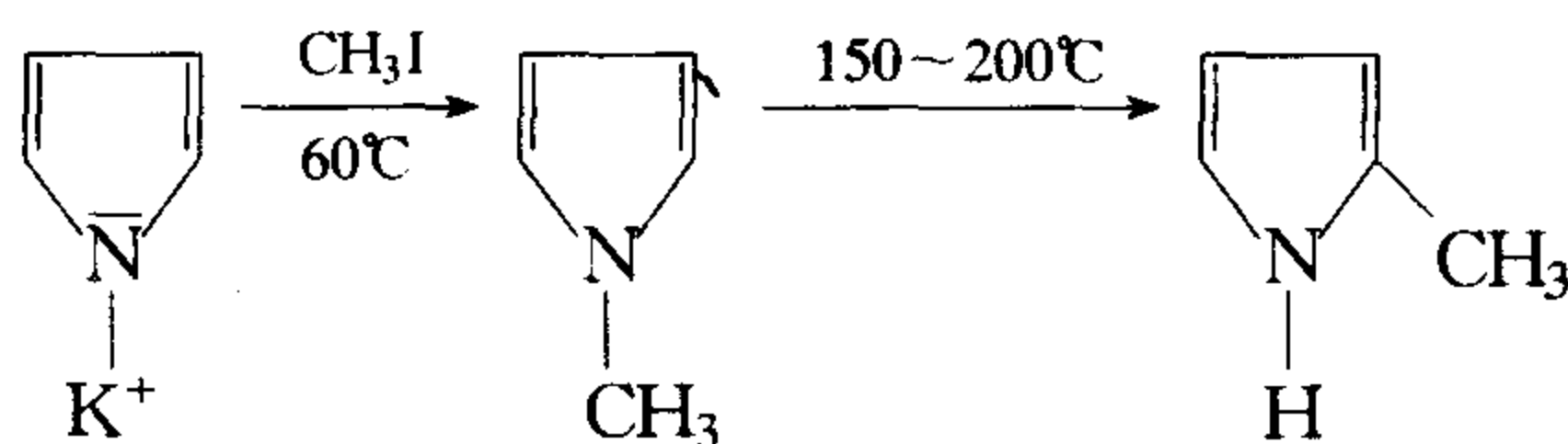
四氢吡咯又称吡咯烷，是重要的化工原料，可用于制取药物，杀虫剂等。

3. 弱酸性

吡咯的结构是环状仲胺，但由于氮原子上的未共用电子对参与了环上的共轭体系，使氮原子上的电子云密度降低，碱性减弱，因此，吡咯的碱性远低于仲胺。相反，氮原子上的氢原子则具有弱酸性，可以与金属钾、钠或固体氢氧化钾反应生成盐。如：



利用这种盐，可通过下列反应制得烷基衍生物。



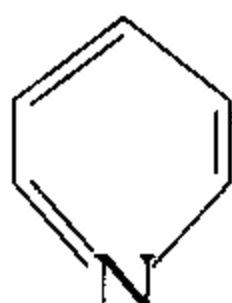
许多重要的生物分子如叶绿素、血红素、许多生物碱等都是吡咯的衍生物，它在工业上有广泛的用途。

第三节 六元杂环化合物及稠杂环化合物

一、吡啶

吡啶是六元杂环化合物中最简单和最重要的化合物。在六元杂环化合物中，我们只讨

论吡啶。

吡啶的结构式为 ，是典型的芳香族化合物。它与苯的结构十分相似，也是一个平面六边形构型。

环上的 5 个碳原子和杂原子氮原子都是以 sp^2 杂化轨道形成 σ 键。环上每个原子各有一个电子在 p 轨道上，6 个 p 轨道都垂直于杂环平面且彼此平行重叠，形成一个由 6 个原子、6 个电子的闭合共轭大 π 键。在氮原子未成键的 sp^2 杂化轨道上，还有一对未参与成键的电子，如图 11-2 所示。

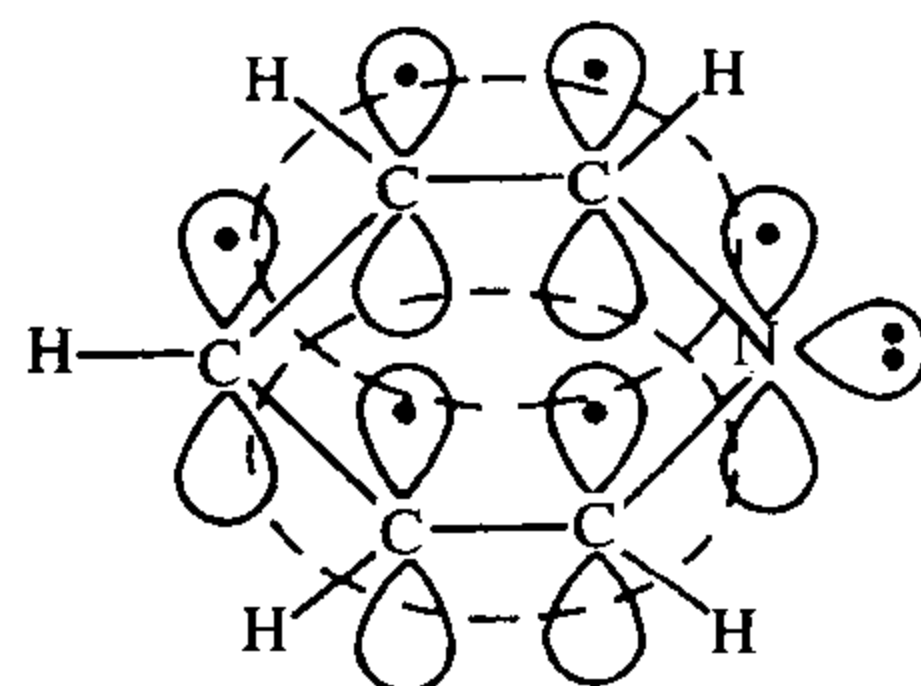


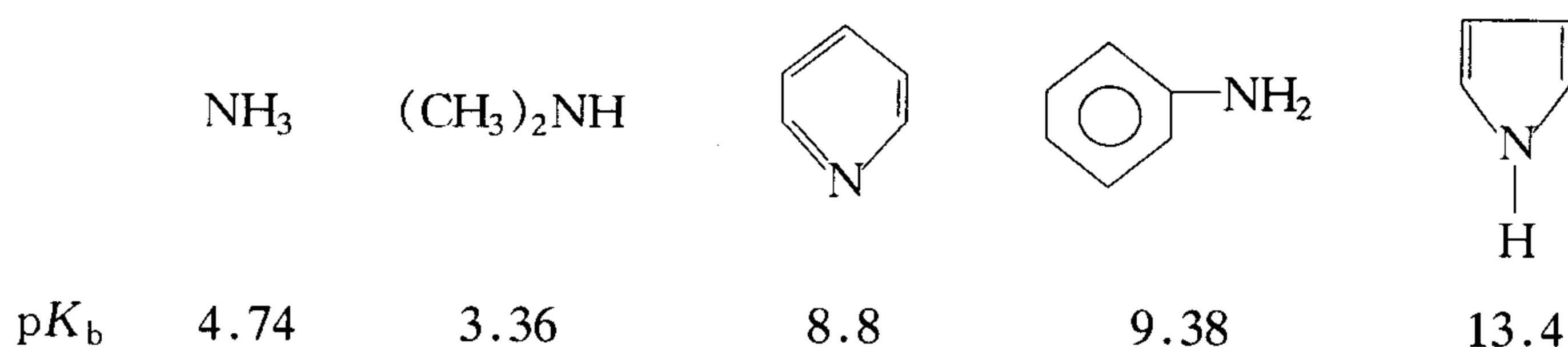
图 11-2 吡啶分子结构示意图

吡啶存在于煤焦油、骨焦油和页岩油中。吡啶是具有特殊臭味的无色液体，沸点 115°C ，相对密度 0.982，可与水、乙醇、乙醚等混溶，还能溶解有机物和无机盐，是一种优良的溶剂。吡啶有毒，空气中最大允许质量浓度为 $5\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，空气中爆炸极限为 1.8%~12.40% (体积分数)。

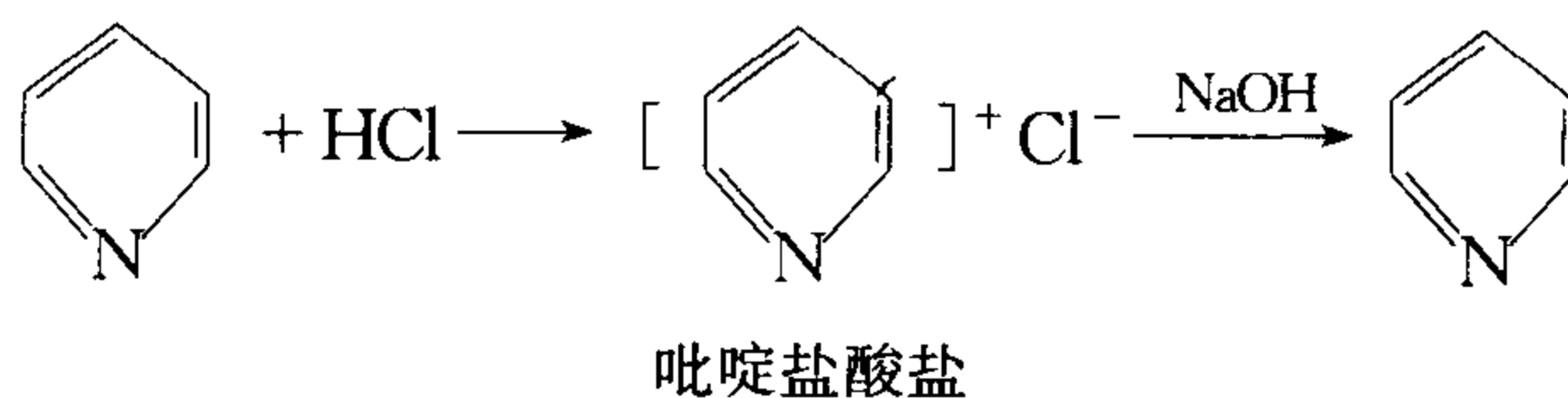
吡啶的主要化学性质如下：

1. 碱性

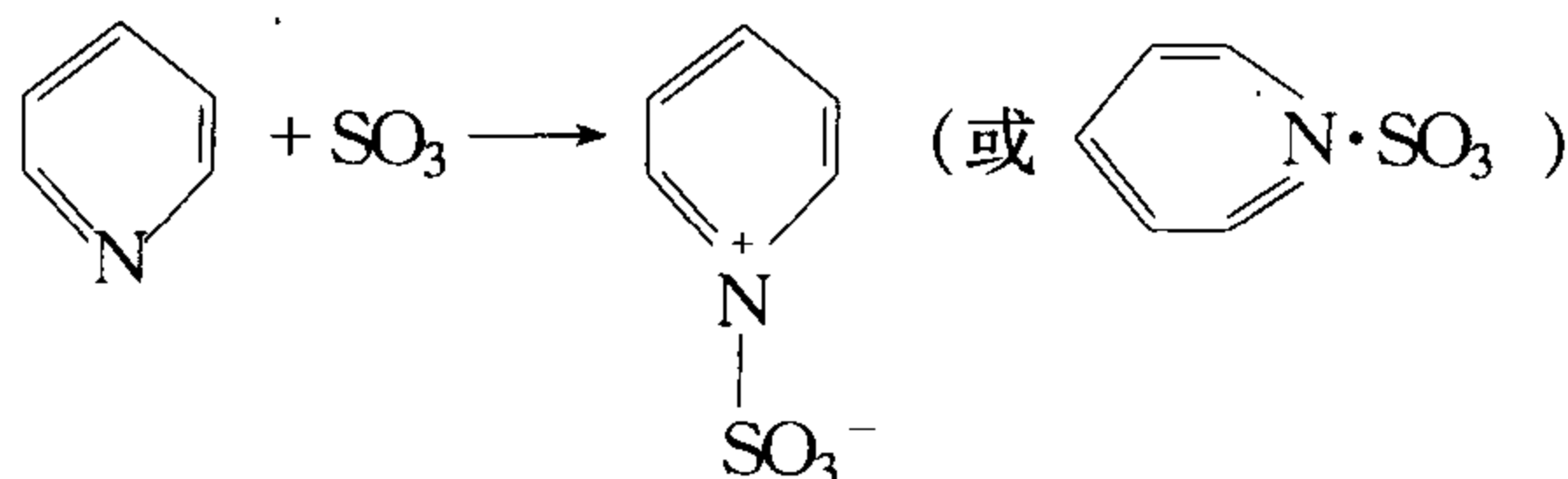
吡啶是一种弱碱，能使湿润的石蕊试纸变蓝。吡啶环上的氮原子有未参与共轭体系的孤对电子，可以与质子结合，因而具有碱性。但其碱性比脂肪胺和氨弱，比苯胺和吡咯要强。如：



吡啶能与强酸作用生成吡啶盐，将该盐再碱化可恢复原物。工业上可利用这一性质来提纯吡啶。如：



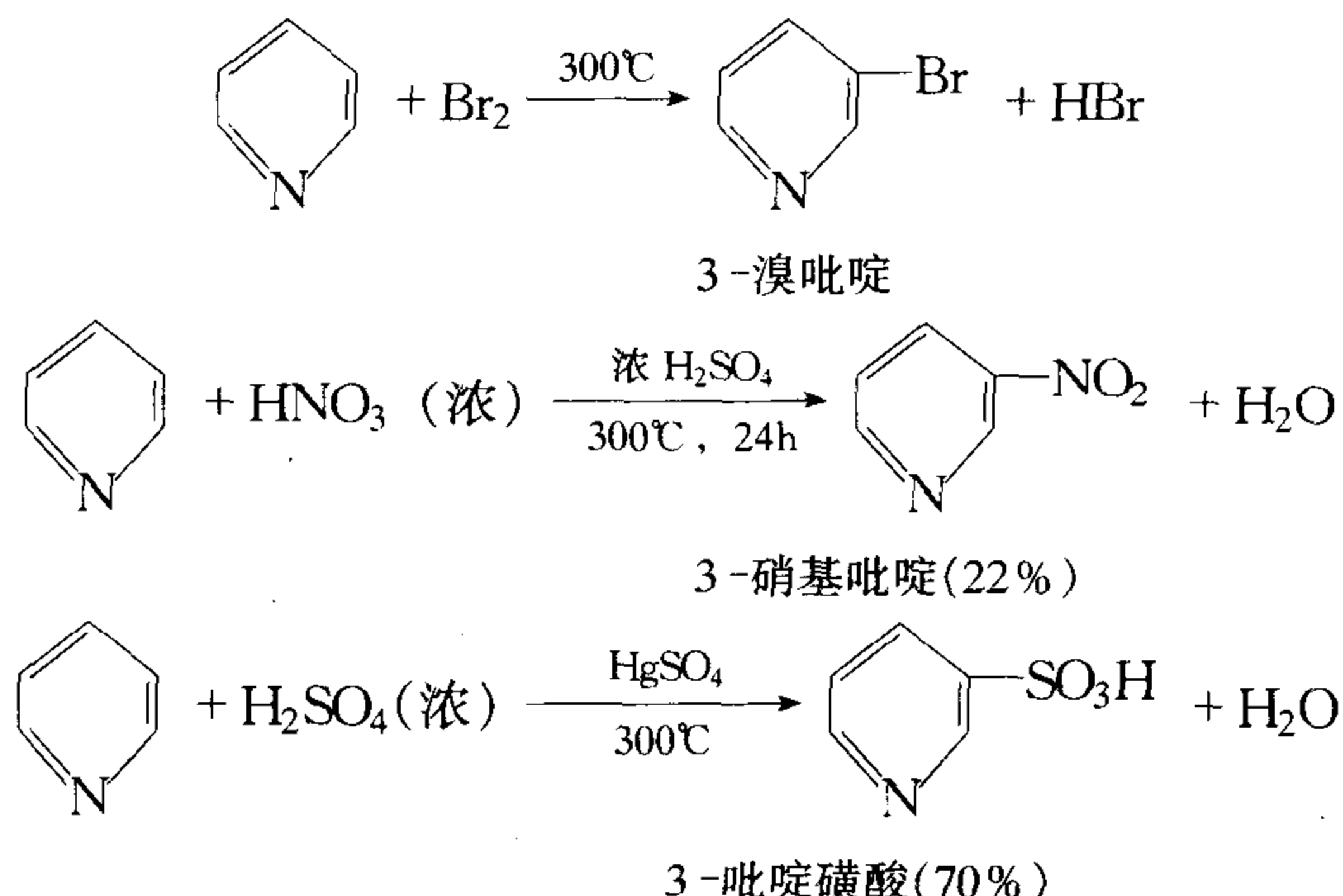
吡啶容易与三氧化硫结合生成吡啶三氧化硫。如：



吡啶三氧化硫是缓和的磺化剂，可用做对酸敏感的化合物，如呋喃、噻吩、吡咯等的磺化剂。

2. 取代反应

由于氮原子的电负性比碳原子大，在氮原子周围的电子云密度较高，使吡啶环上的电子云密度比苯环低。因此，吡啶的性质与硝基苯相似，虽然能发生亲电取代反应，但活性比苯环要低。并且取代反应主要发生在 β 位上，产率一般较低。如：

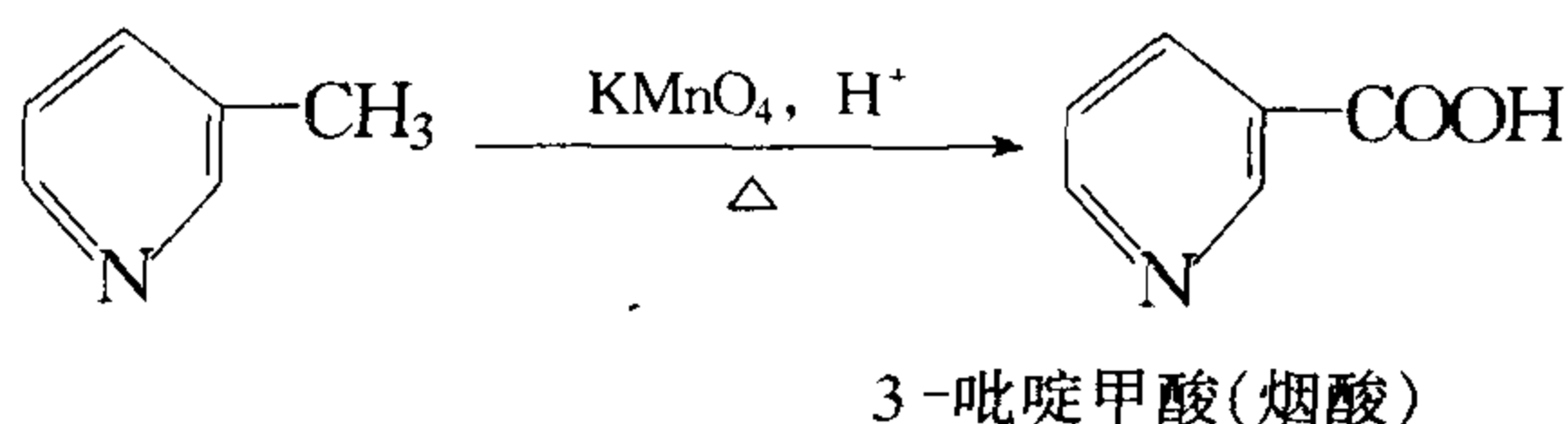


吡啶与硝基苯一样，也不发生傅瑞德尔-克拉夫茨反应。

另一方面，由于吡啶环上电子云密度下降，使得吡啶能发生亲核取代反应。但亲核取代发生的位置总是在 α 位，与亲电取代反应刚好相反。

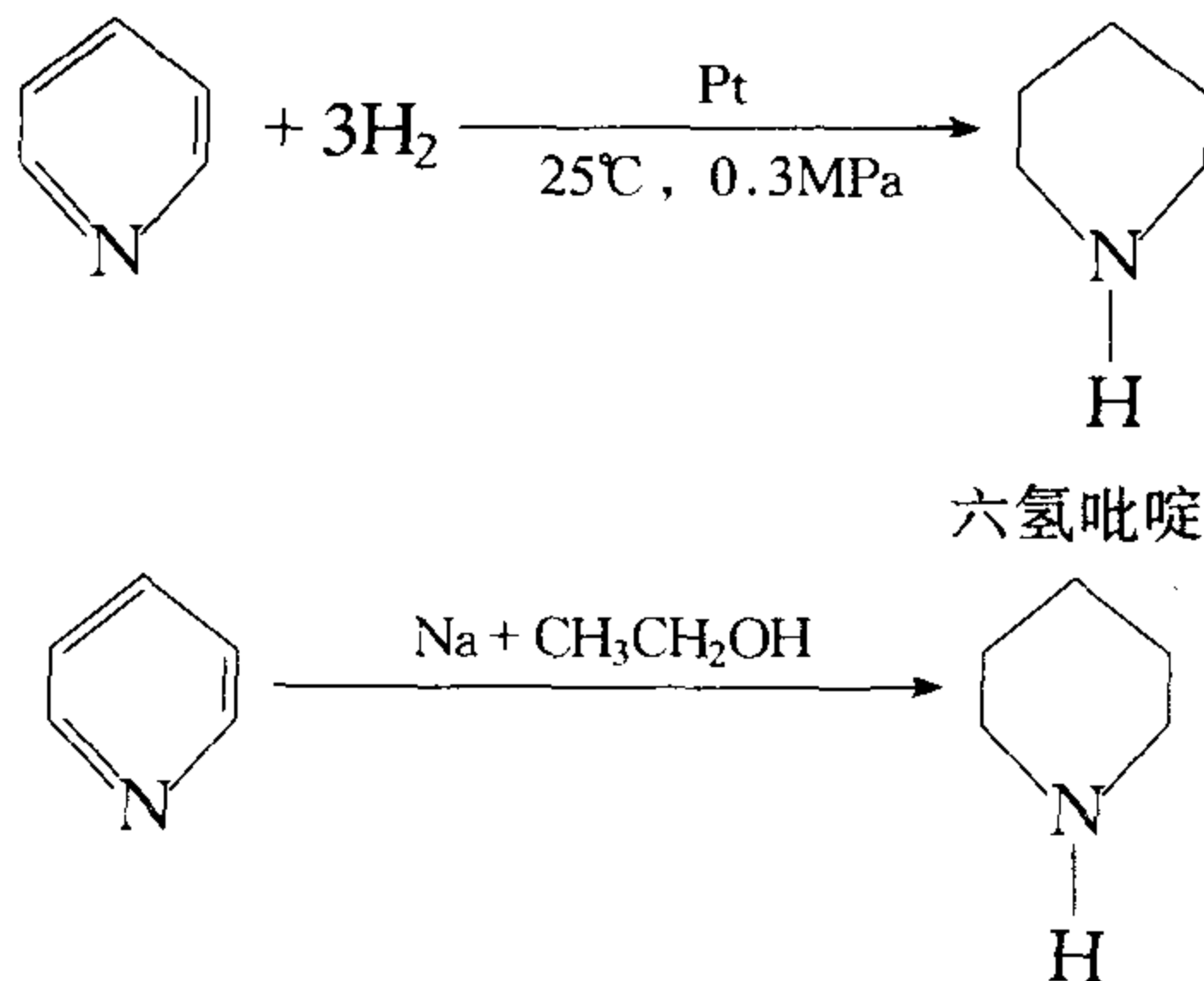
3. 氧化反应

吡啶环很稳定，不易被氧化，比苯环更难氧化。但如果吡啶环上连有含 α 氢的侧链烃基时，则侧链被氧化成羧基。如：



4. 还原反应

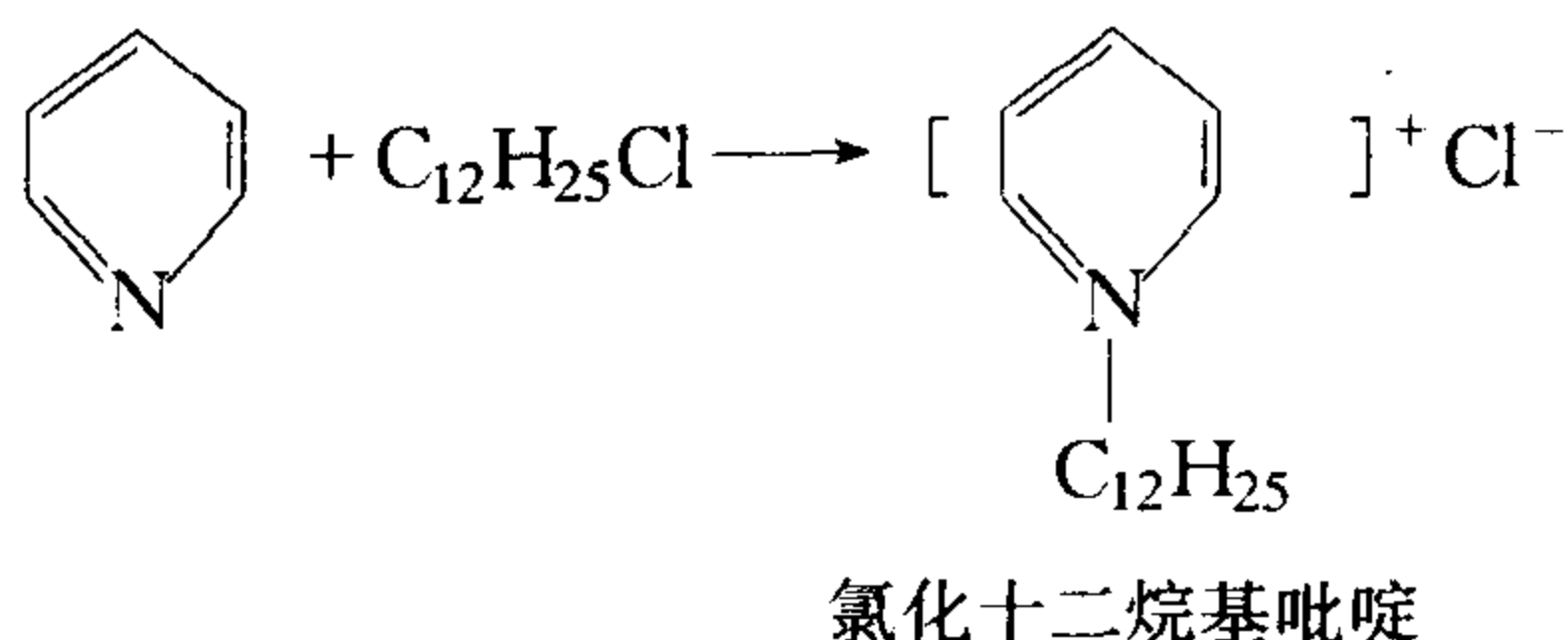
吡啶比苯容易还原，在催化剂作用下或用醇钠还原，都可以得到六氢吡啶。如：



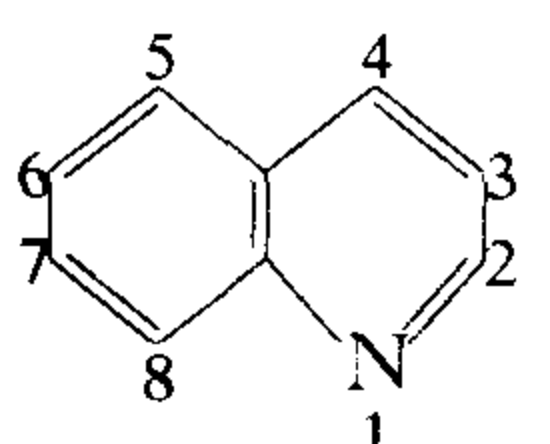
六氢吡啶为无色有恶臭的液体，易溶于水、乙醇、乙醚等。化学性质与脂肪族仲胺相似。碱性($\text{p}K_{\text{b}}=2.8$)比吡啶要强，是常用的有机碱，常用做溶剂及有机合成的原料。

另外，从结构上看，吡啶属于叔胺，能与卤代烷作用生成季铵盐。例如，12 个碳原

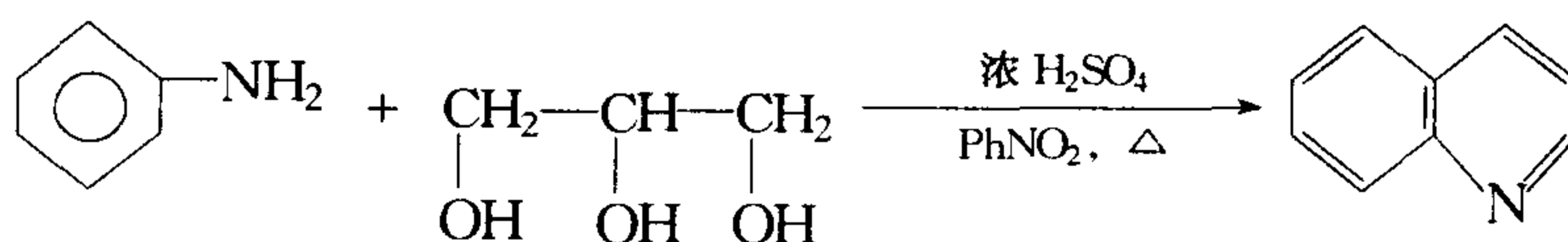
子以上的卤代烷与吡啶反应生成季铵盐，如氯化十二烷基吡啶是一种重要的阳离子表面活性剂：



二、喹啉

喹啉的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ，结构式为 ，是由一个苯环和一个吡啶环稠合而成的。它的结构和萘环相似，是平面型分子，具有芳香性。

喹啉存在于煤焦油和骨焦油中，可用稀硫酸从煤焦油或骨焦油中提取喹啉，也可用合成方法制取喹啉及其衍生物。如加热苯胺、甘油、浓硫酸和硝基苯的混合物，就可制得喹啉。如：

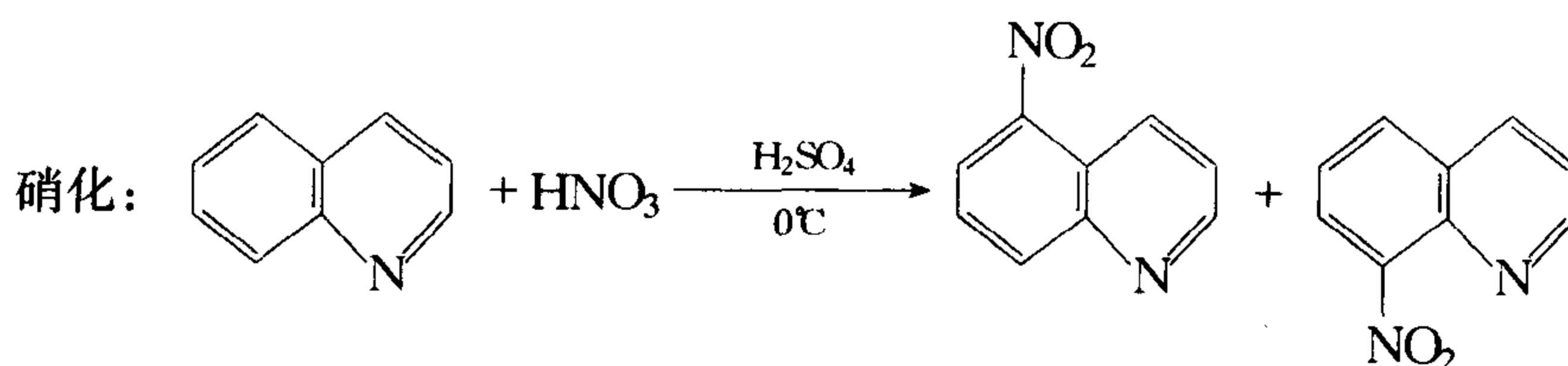
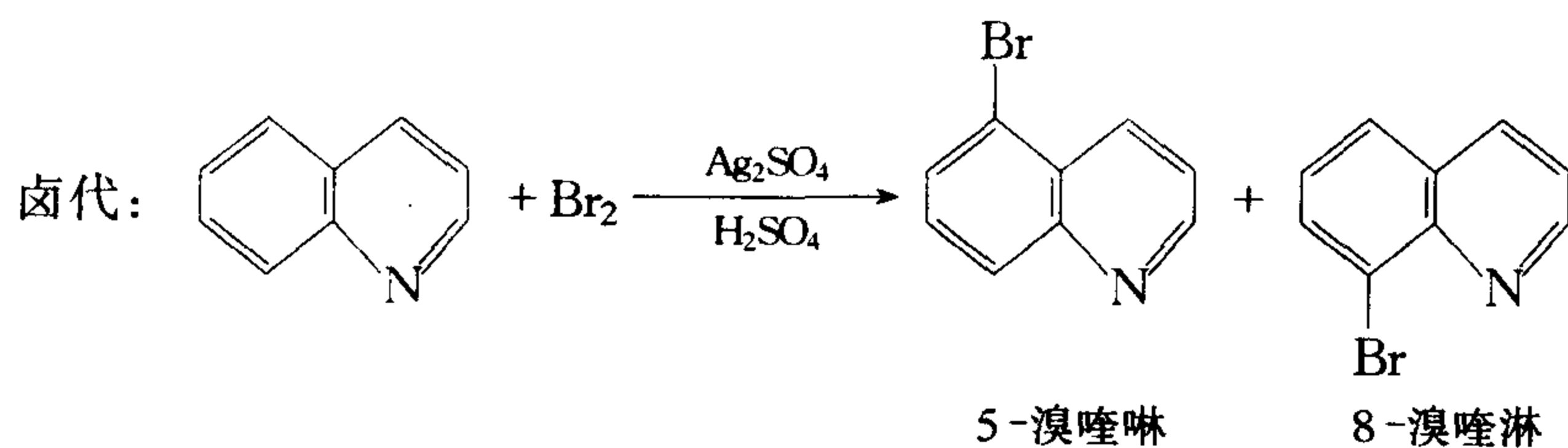


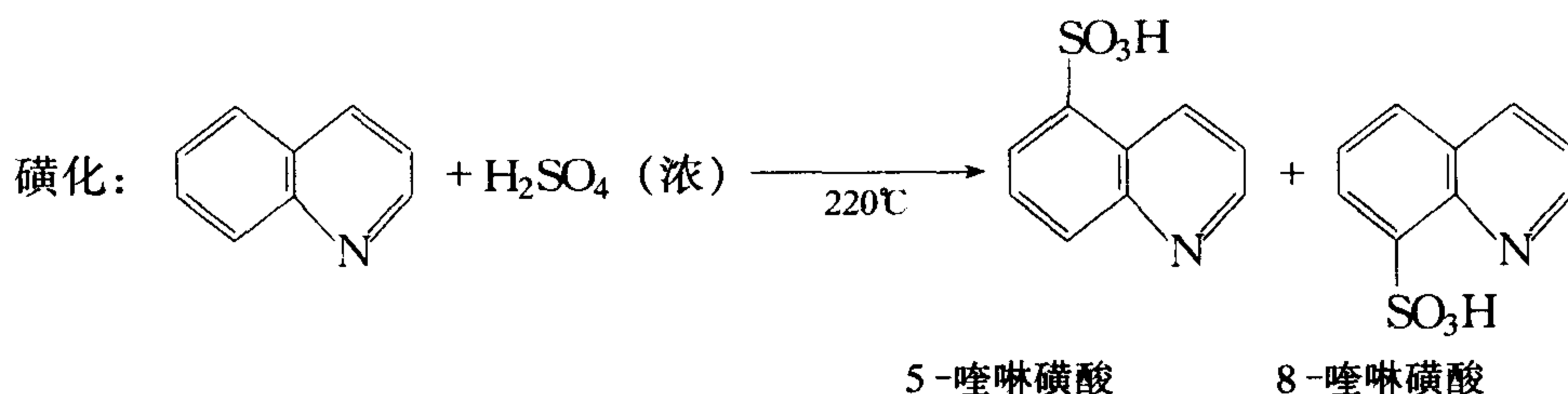
喹啉是无色油状液体，有特殊的气味，沸点为 238°C ，相对密度为 1.095，难溶于水，易溶于有机溶剂。

喹啉的化学性质和吡啶相似，具有弱碱性 ($\text{p}K_b = 9.1$)，其碱性比吡啶稍弱，可与强酸作用生成盐。喹啉分子是由一个苯环和一个吡啶环稠合而成的，因此，喹啉既可以发生亲电取代反应，也可以发生亲核取代反应。喹啉的亲电取代反应比吡啶要容易进行，亲电取代反应发生在苯环上，而亲核取代反应则发生在吡啶环上。喹啉的重要化学性质如下：

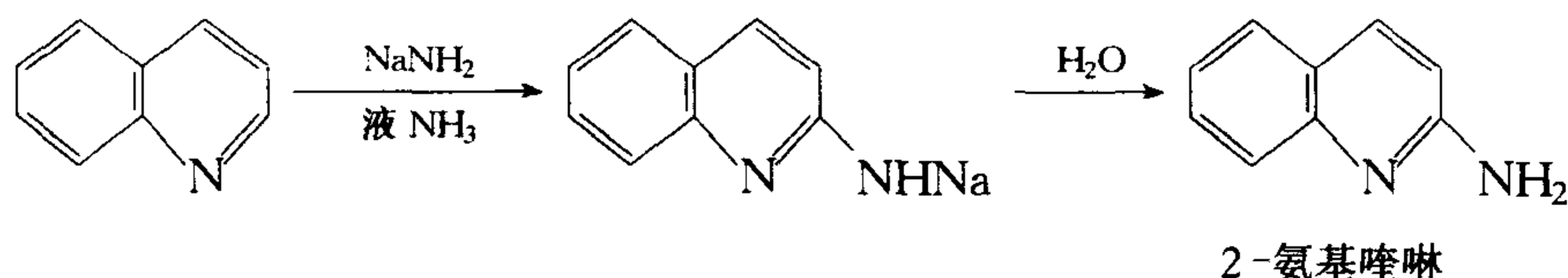
1. 取代反应

喹啉的亲电取代反应发生在较活泼的苯环上，取代基主要进入 5 位和 8 位。如：



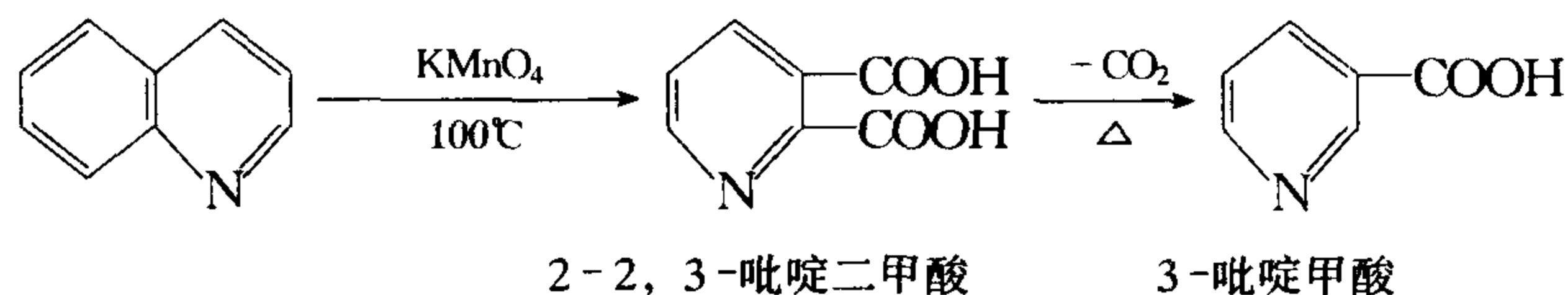


喹啉的亲核取代反应则发生在吡啶环上。这是由于在喹啉分子中, 苯环比吡啶环上的电子云密度更高, 且主要发生在 2 位和 4 位上。如:



2. 氧化反应

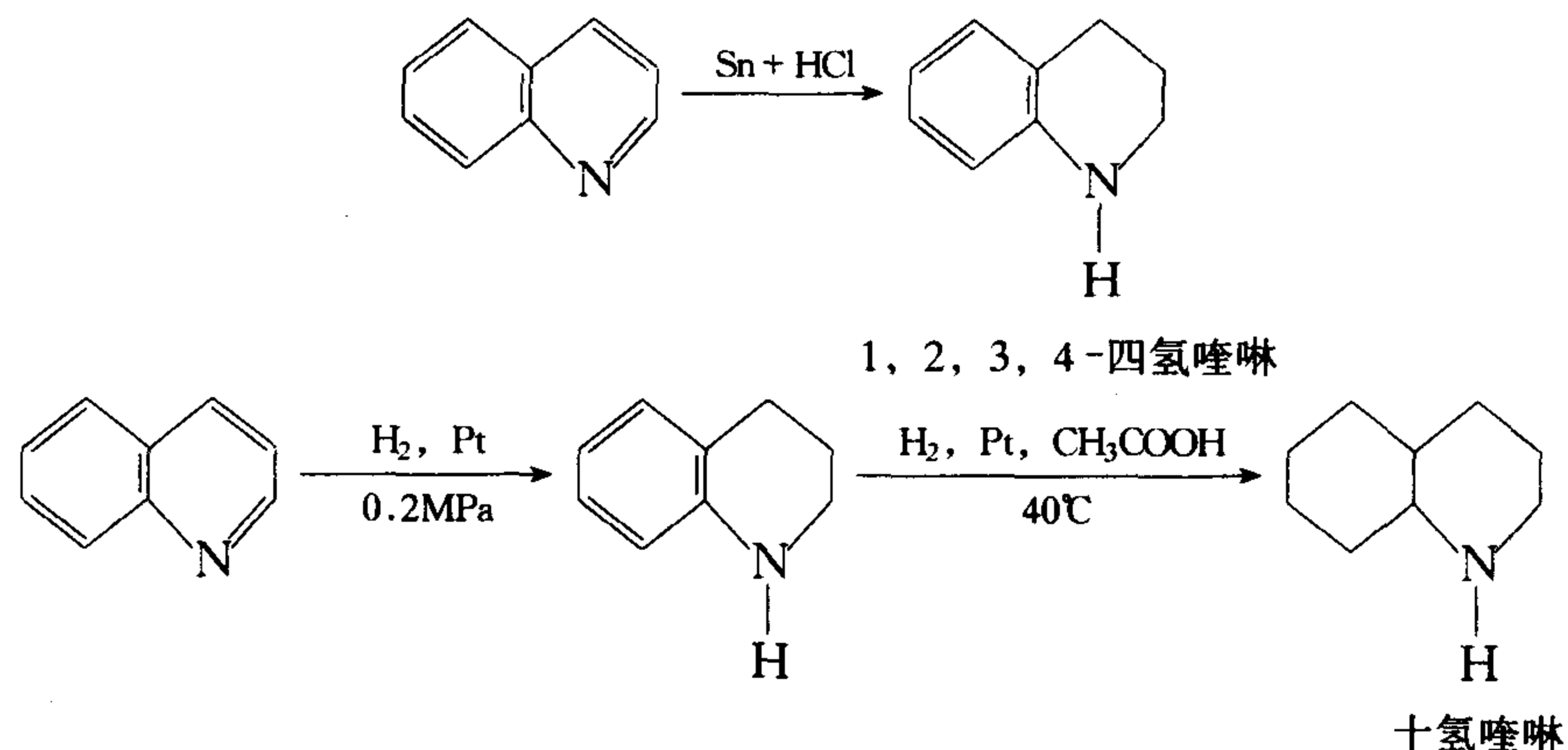
喹啉与 KMnO_4 能发生氧化反应。氧化时, 苯环易破裂, 生成 2, 3-吡啶二甲酸, 2, 3-吡啶二甲酸加热脱羧生成 3-吡啶甲酸。如:



3-吡啶甲酸又称为烟酸, 烟酸又称维生素 PP。体内缺乏维生素 PP 会引起癞皮病。因此, 维生素 PP 可用于治疗癞皮病及血管硬化等病症。

3. 还原反应

喹啉被还原剂还原时, 反应首先发生在吡啶环上, 生成 1, 2, 3, 4-四氢喹啉, 进一步的还原可生成十氢喹啉。如:



另外, 喹啉也可以看成是叔胺, 因此, 喹啉也能与卤代烷反应生成季铵盐。

喹啉及其衍生物有广泛的应用, 可用于合成药物, 制备染料, 也可用做照相胶片的感光剂等。

本章小结

1. 杂环化合物的分类可按杂原子及环的数目和类型来分类。
2. 杂环化合物的命名一般采用译音法。
3. 五元杂环化合物如呋喃、噻吩、吡咯，具有闭合的共轭体系，有芳香性，它们都比苯容易发生取代反应，取代反应主要发生在 α 位。其反应活性顺序为：

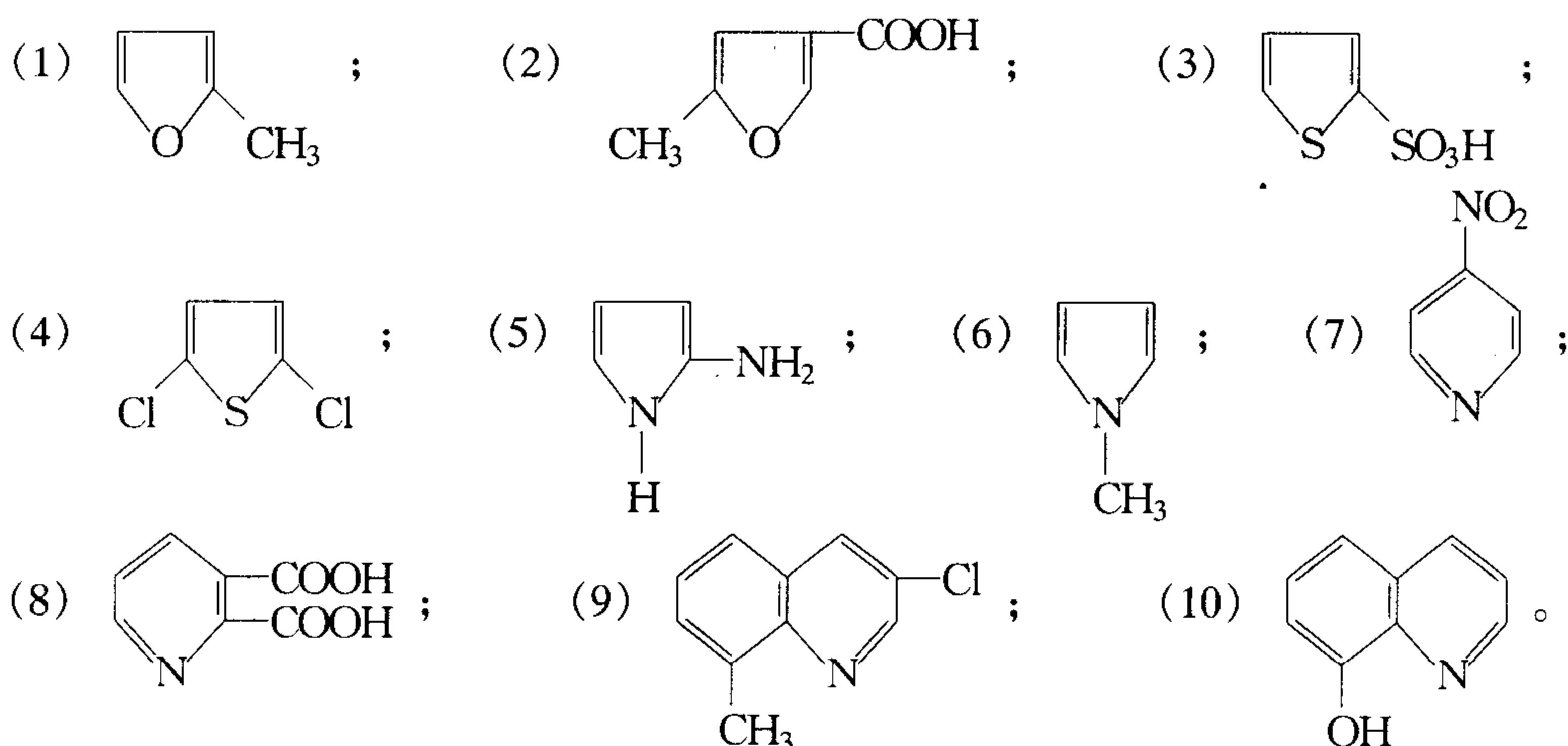
吡咯 > 呋喃 > 噻吩 > 苯

4. 吡啶的结构与苯相似，也具有芳香性，但亲电取代反应比苯难进行，亲电取代反应主要发生在 β 位。吡啶属于叔胺，具有弱碱性，但其碱性比苯胺稍强。可以与卤代烷反应生成季铵盐。

5. 喹啉是稠杂环。其亲电取代反应主要发生在苯环的 5 位及 8 位上。亲核取代反应则在吡啶环上的 2 位或 4 位上进行。

习 题

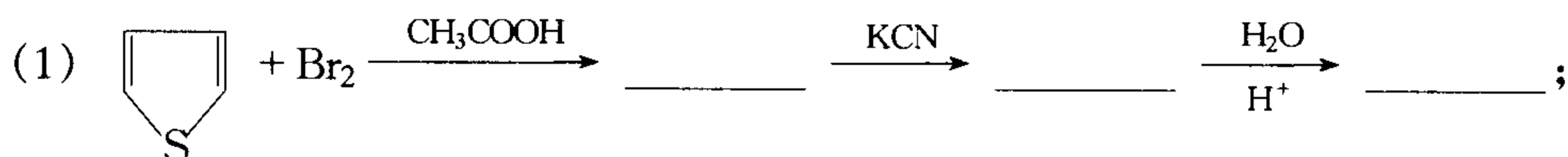
1. 命名下列化合物：

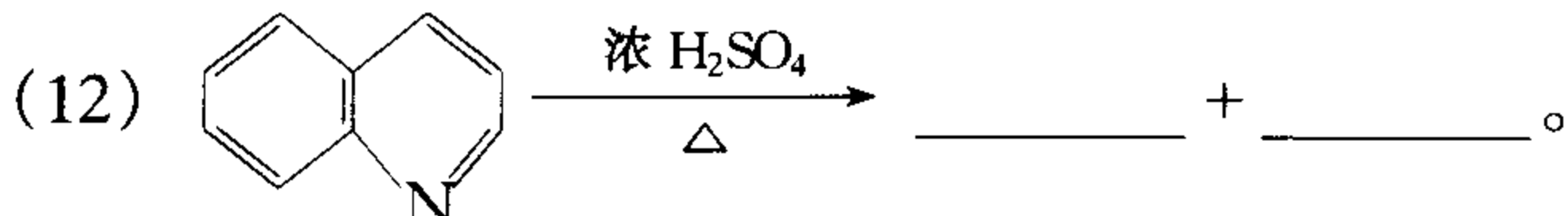
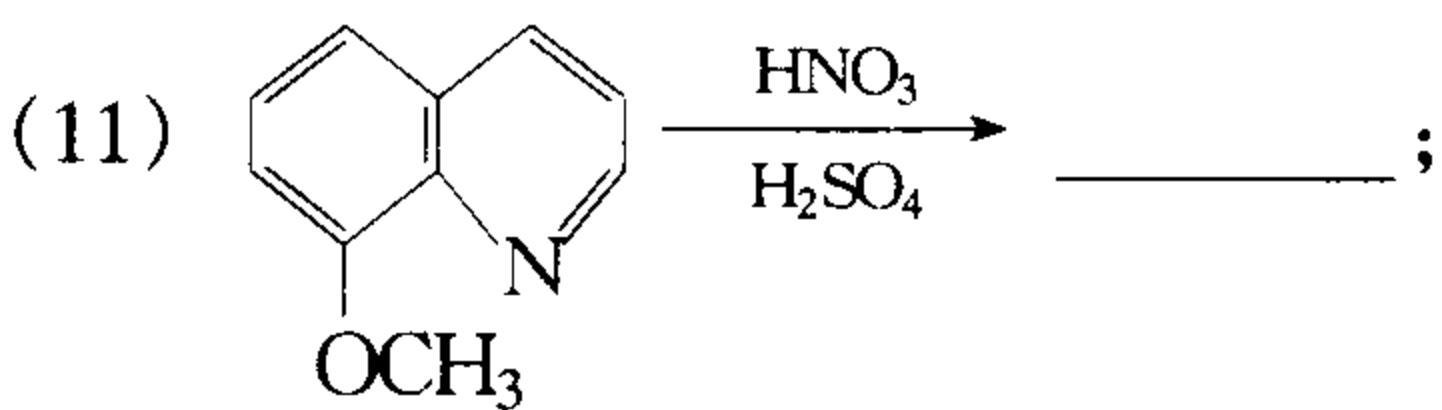
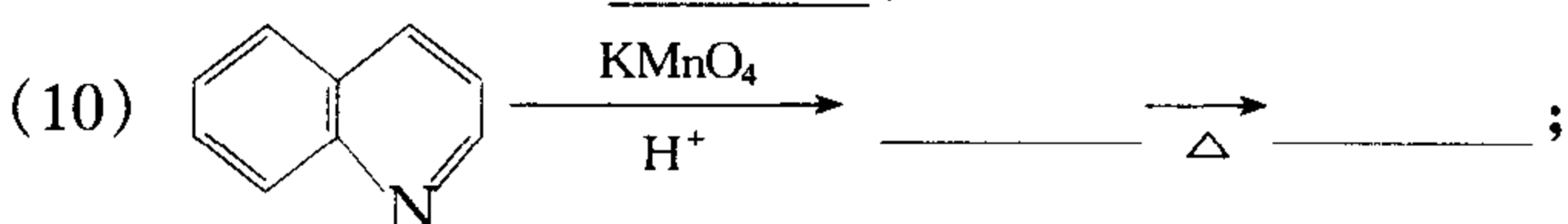
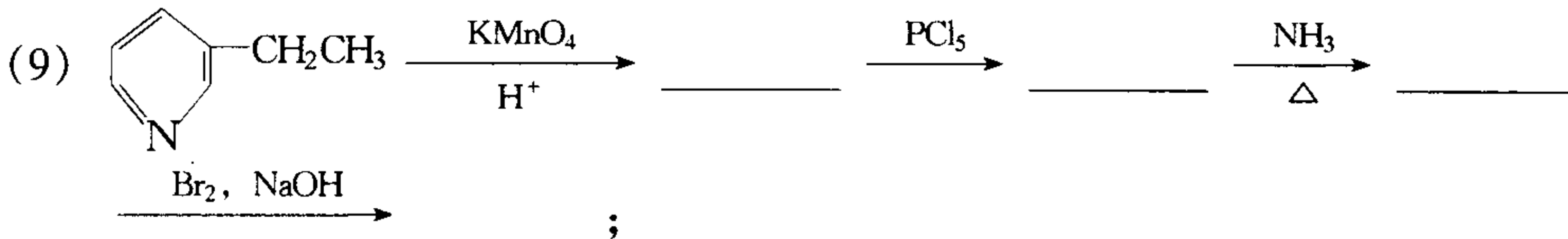
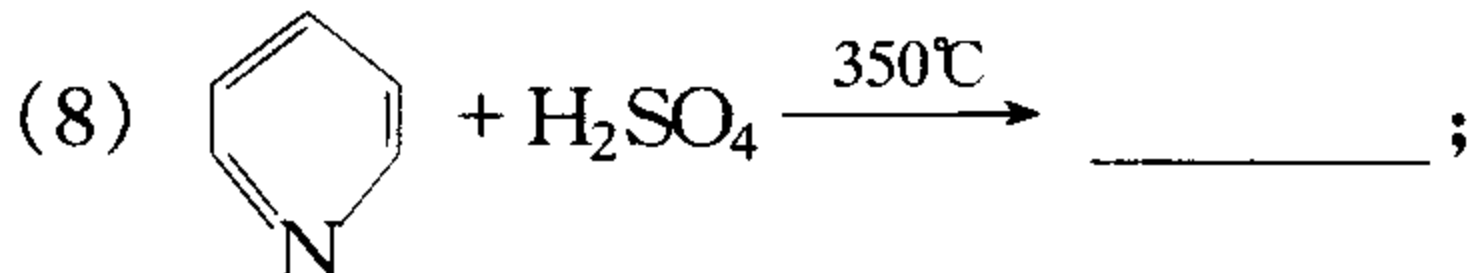
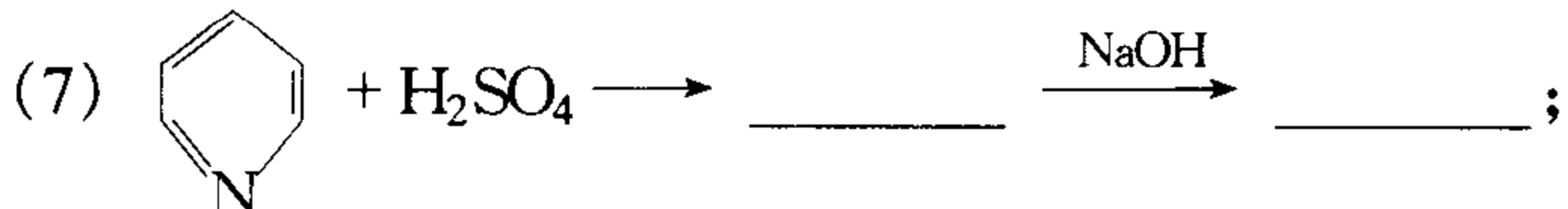
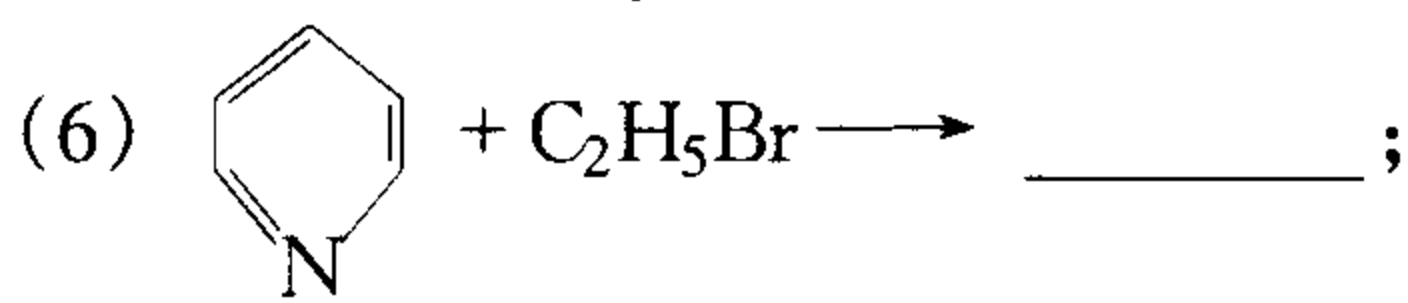
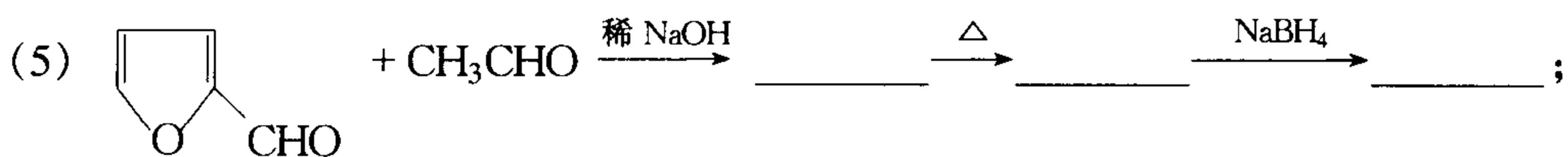
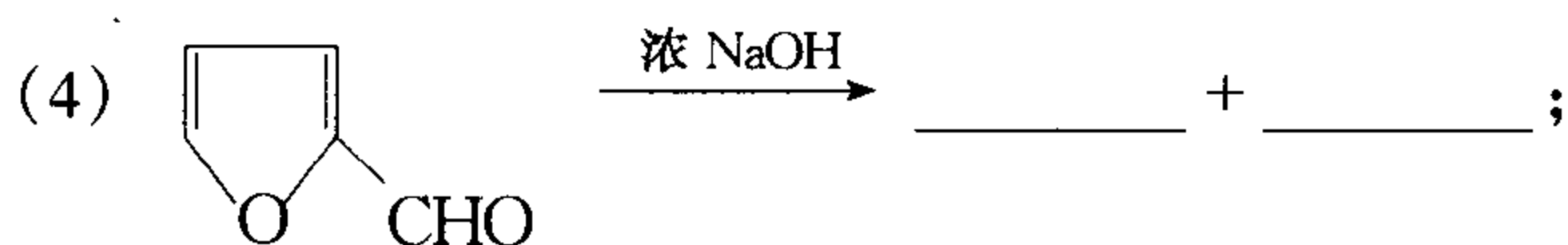
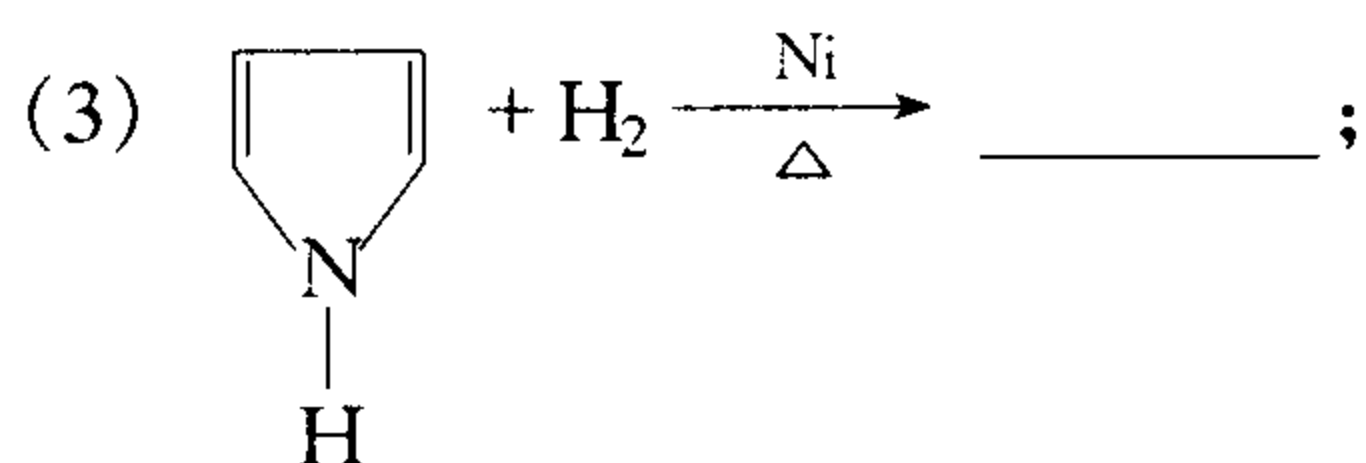
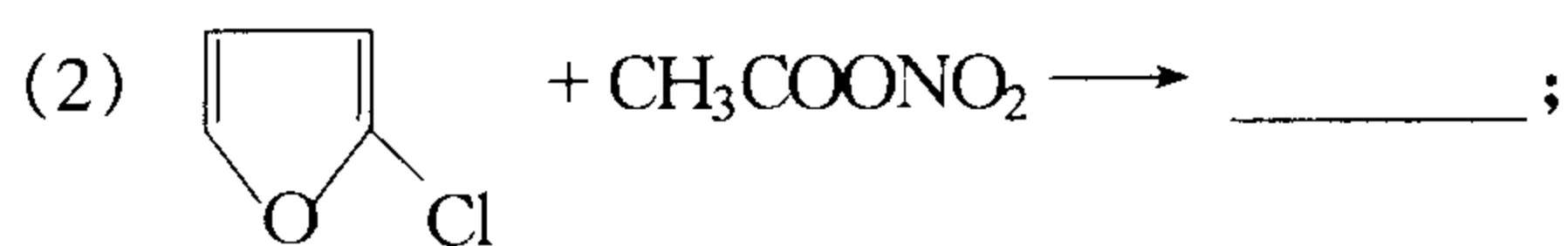


2. 写出下列化合物的结构式：

- (1) 糠醛； (2) 糠醇； (3) α -呋喃磺酸；
 (4) α, α' -二硝基吡咯； (5) 2-甲基-5-乙酰基噻吩；
 (6) 5-喹啉甲酸； (7) 烟酸； (8) 2-氨基噻唑。

3. 完成下列反应式：



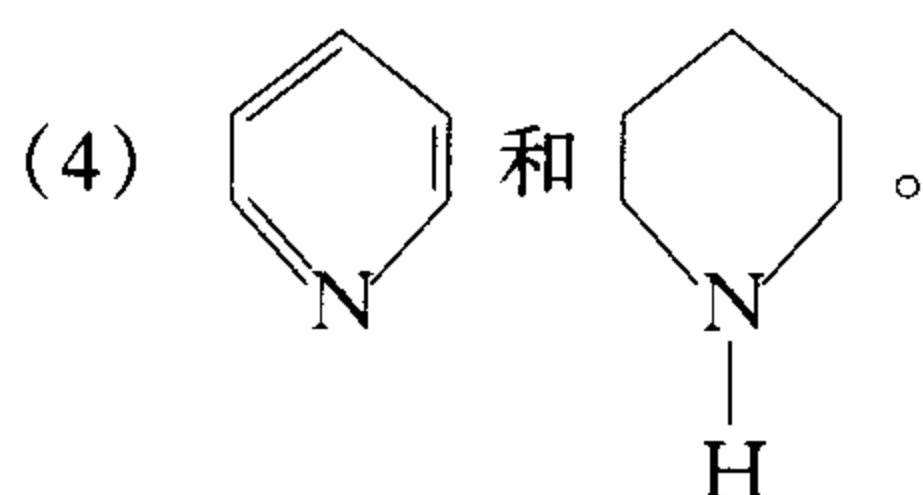


4. 用化学方法区别下列各组化合物：

(1) 呋喃、糠醛、噻吩；

(2) 苯甲醛、糠醛、糠醇；

(3) 苯、吡啶；

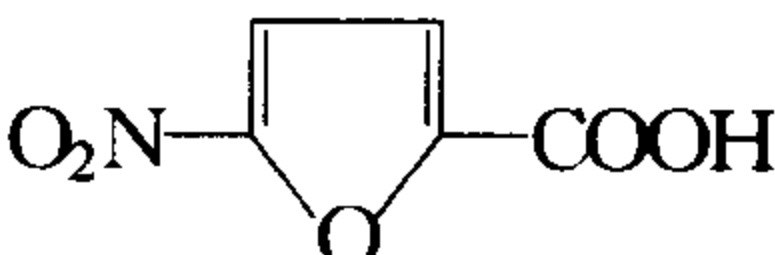


5. 将下列各组化合物按其碱性由强至弱排列：

- (1) 苯胺、氨、吡啶、吡咯、六氢吡啶；
- (2) 吡啶、喹啉、苯胺、氢氧化四甲铵。

6. 用化学方法除去下列化合物中的少量杂质：

- (1) 苯中混有少量噻吩；
- (2) 甲苯中混有少量的吡啶；
- (3) 吡啶中混有少量的硝基苯。

7. 设计以呋喃为原料合成  的合成路线。

8. 某化合物 A 的分子式为 $C_5H_4O_2$ ，经氧化后生成分子式为 $C_5H_4O_3$ 的羧酸。把此羧酸的钠盐与碱石灰共热，则转变为分子式为 C_4H_4O 的化合物 B。B 不与金属钠作用，也不具有醛或酮的反应。试推测化合物 A、B 的结构式。

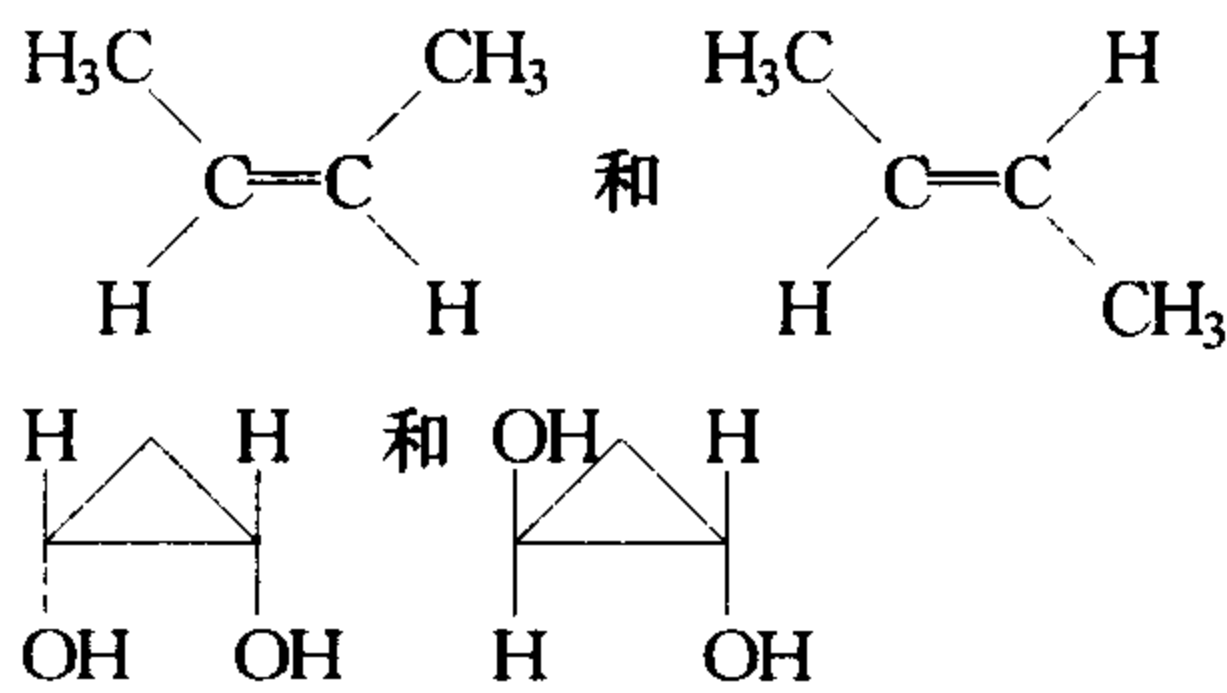

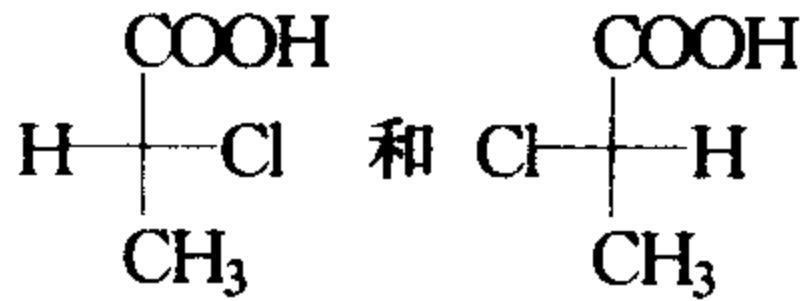
第十二章 对映异构和碳水化合物

第一节 对映异构

有机化合物的同分异构现象是由分子内的原子在排列顺序、连接方式和空间排列的位置不同所引起。有机物的同分异构现象可分为两大类：结构异构和立体异构（见表 12-1）。分子式相同但由于分子中原子相互连接的方式或顺序不同而引起的异构叫结构异构；分子中原子的连接顺序相同，但空间排列不同而引起的异构叫立体异构。

对映异构属于立体异构的一种。对映异构体的原子在空间的立体取向不同，使得对映异构体之间不能重叠，其最重要特点是具有旋光性，因而对映异构也称旋光异构。

表 12-1 异构体的分类

分类	异构现象	产生原因	举 例
结构异构	碳干异构	碳原子的连接方式不同	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
	位置异构	碳干中官能团位置不同	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
	官能团异构	官能团不同	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
	互变异构		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}$
立体异构	顺反异构	双键或环的存在使原子在空间的位置不同	
	构象异构	单键的旋转	
	对映异构	分子中的原子的空间取向不同	

一、物质的旋光性

1. 偏振光和旋光性

光是一种电磁波，光的振动方向与前进方向垂直。普通光是由各种波长在垂直于前进方向的各个平面内振动的光波组成的，如图 12-1 所示。

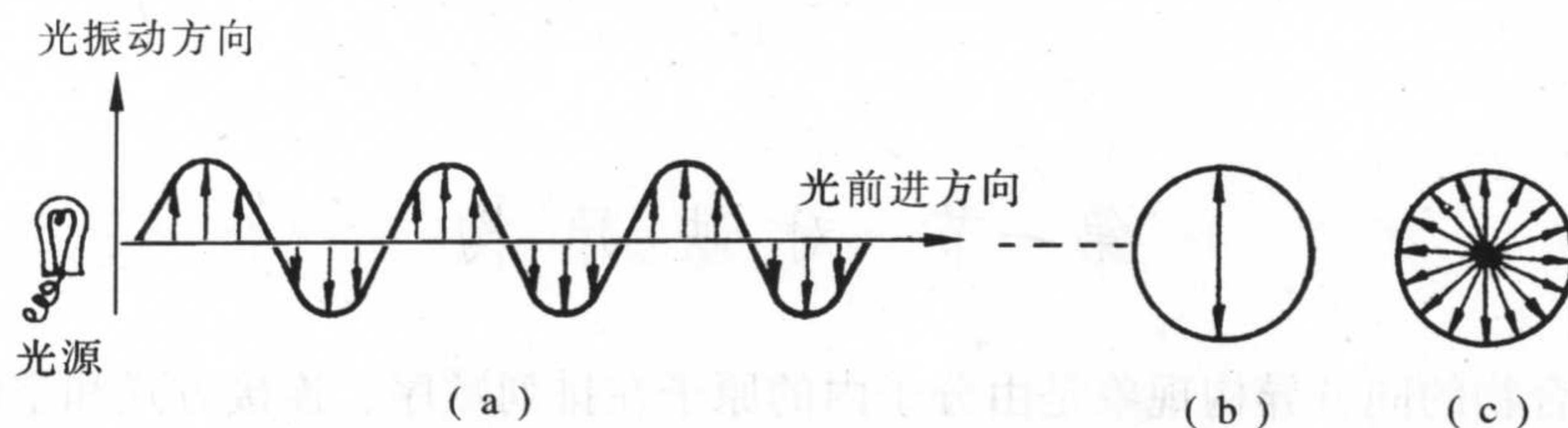


图 12-1 普通光的振动情况

(a) 光波；(b) 光在纸面内振动振幅；(c) 光在所有平面内振动振幅

当光经过偏振片时，由于偏振片仅允许在某一平面内振动的光透过，而把在其它平面内振动的光滤掉，则透过偏振片后射出的光就只在一个平面内振动，这种只在一个平面内振动的光叫偏振光，如图 12-2 所示。

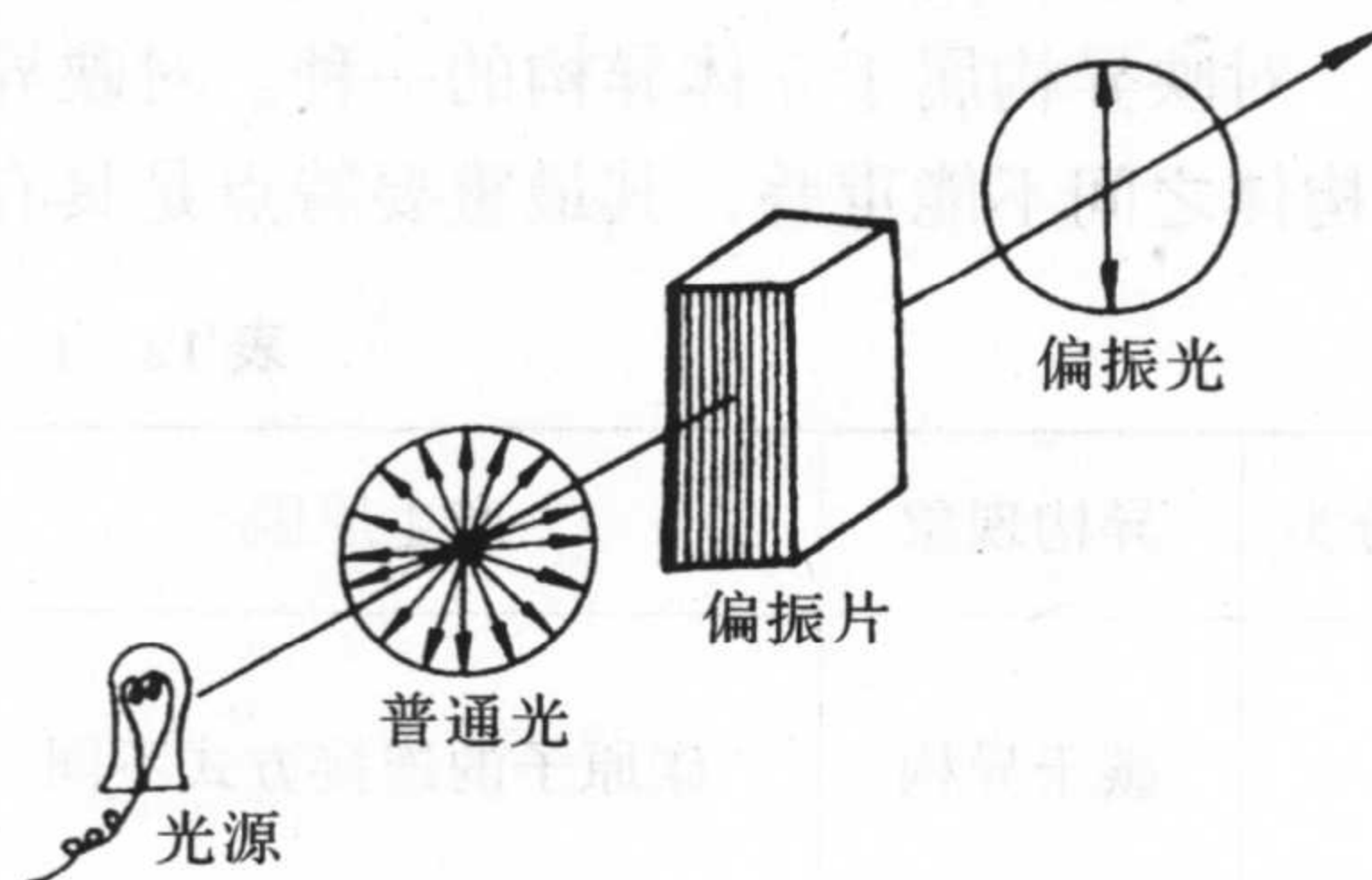


图 12-2 偏振光

如果将偏振光通过某些物质或它的溶液，会发生两种不同的情况。有些物质，如酒石酸、天然葡萄糖等能使偏振光的振动平面转动一个角度；另外一些物质，如乙醇、甲酸等则不能使偏振光的振动平面发生偏转。物质能使偏振光的振动平面发生旋转的性质叫物质的旋光性或光学活性，具有旋光性的物质叫旋光物质或光学活性物质；没有旋光性的物质叫非旋光性物质或非光学活性物质。

2. 旋光仪与比旋光度

用于测定旋光物质使偏振光振动平面转动的角度和方向的仪器叫旋光仪，其示意图如图 12-3 所示。

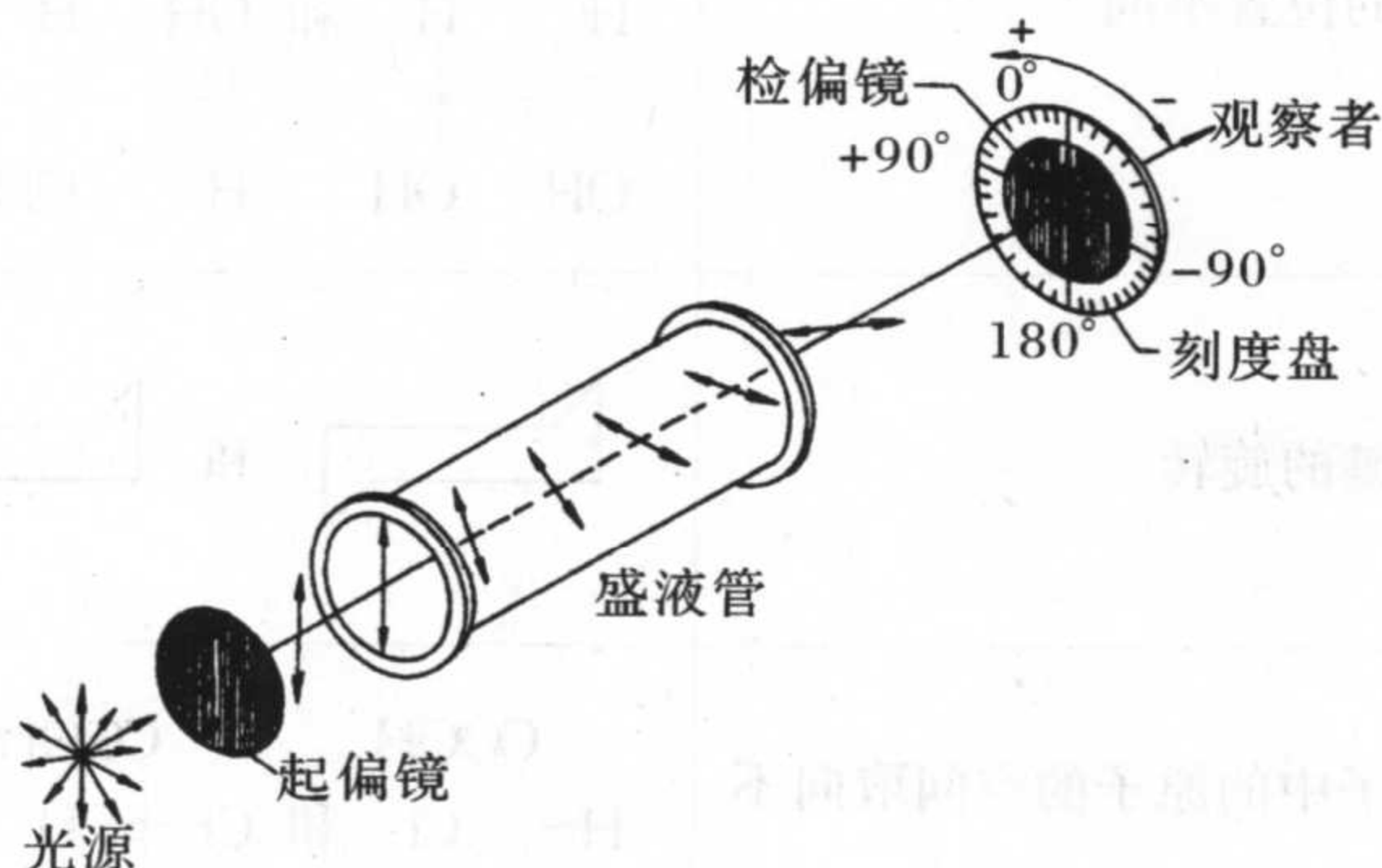


图 12-3 旋光仪示意图

偏振光通过旋光性物质时，偏振光的振动平面旋转的角度称为旋光度，用 α 表示。由于用旋光仪测定旋光度时，盛液管的长度、溶液的浓度、测定时的温度、光源的波长及溶剂等对 α 的数值均有影响，因此物质的旋光性通常用比旋光度来表示。

1mL 中含有 1g 溶质的溶液放在 1dm 长的盛液管中所测得的旋光度称为比旋光度。

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

式中， $[\alpha]$ 代表比旋光度； t 为测定时的温度； λ 是光源的波长； α 是从旋光仪中测出的旋光度； ρ 是溶液的质量浓度(g/mL)； l 是盛液管长度。

在一定条件(温度、光源波长等)下，比旋光度是旋光物质的一个物理常数，与物质的熔点、沸点一样，可在化学手册或文献中查到。例如在 20℃，用钠光($\lambda = 589.3\text{nm}$ ，用 D 表示)做光源，测得天然葡萄糖水溶液使偏振光右旋，其比旋光度为 52.5°，可表示为：

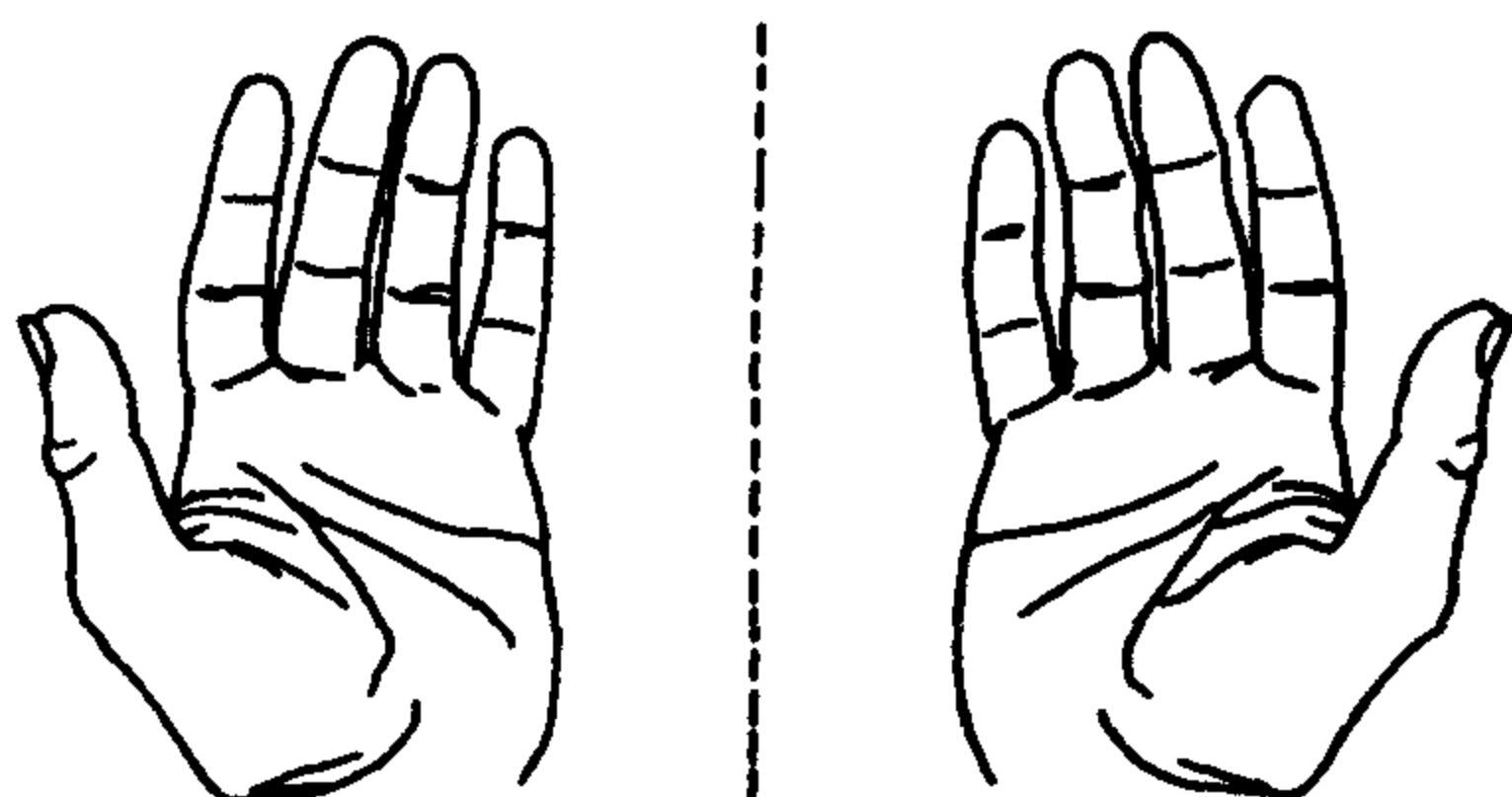
$$[\alpha]_D^{20} = +52.5^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

二、手性和对映异构

1. 手性分子和旋光性

什么样的结构分子才具有旋光性？这与物质的分子是否具有手性有关。

所谓手性是指物体与其镜像不能重合的性质，这种性质就像人的左右手可以是互为镜像关系但不能完全重叠一样(见图 12-4、图 12-5)。



左手 镜子 右手

图 12-4 左手与右手互为镜像关系

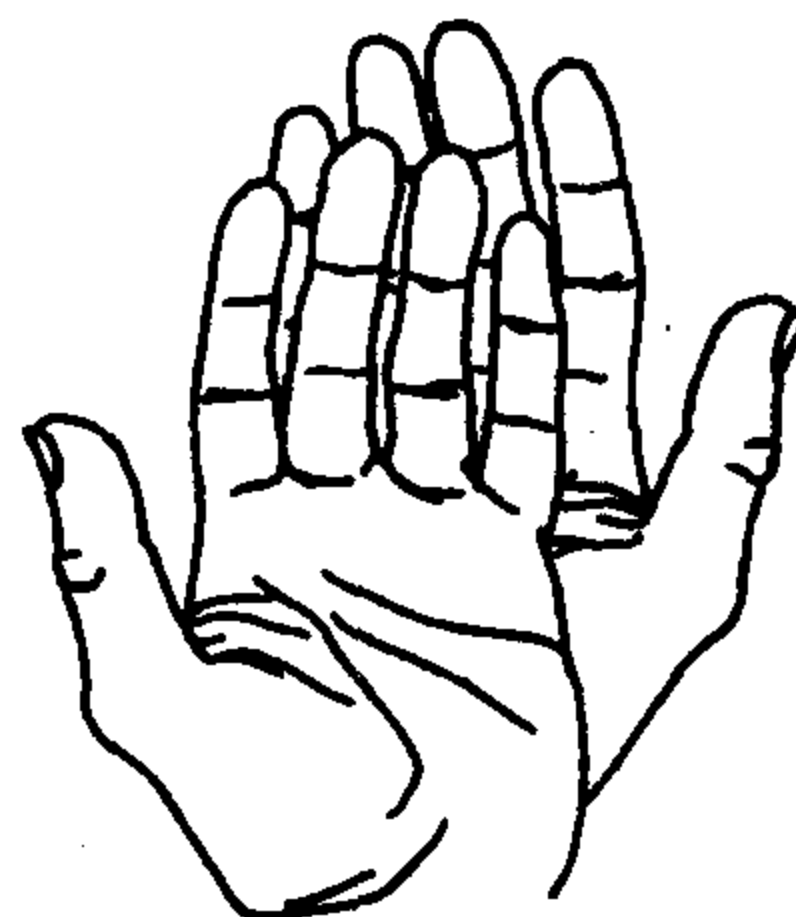


图 12-5 左右手不能重合

任何不能与自己镜像重合的分子称为手性分子，手性分子都有旋光性，具有旋光性的分子都是手性分子。考察分子是否具有手性的最简便的方法是做一对实物与镜像的模型，然后看它们是否能够重叠，不能重叠的为手性分子，具有旋光性；反之为非手性分子，没有旋光性。

在有机分子中， sp^3 杂化的碳原子是四面体结构，如果碳原子直接与 4 个不相同的原子或原子团相连，在空间的排列(构型)有两种。这两种结构相同、构型不同且互为实物与镜像的而不能重合的立体异构体叫对映异构体，简称对映体。连接 4 个不同原子或原子团的碳原子称为手性碳原子或手性中心，以 C^* 表示。如乳酸($\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{COOH}$)分子中的第二个碳原子分别与 4 个不同的基团相连(—H、— CH_3 、—OH、

—COOH)，它在空间的排列有两种(见图 12-6、图 12-7)。这两种乳酸分子不能重合，它们不是同一个化合物。I 是右旋乳酸，比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +3.82^\circ(\text{H}_2\text{O})$ ，II 是左旋乳酸，比旋光度为 $[\alpha]_D^{20} = -3.82^\circ(\text{H}_2\text{O})$ 。I 与 II 是一对对映异构体，例如下面的分子都是含一个手性碳原子的分子。

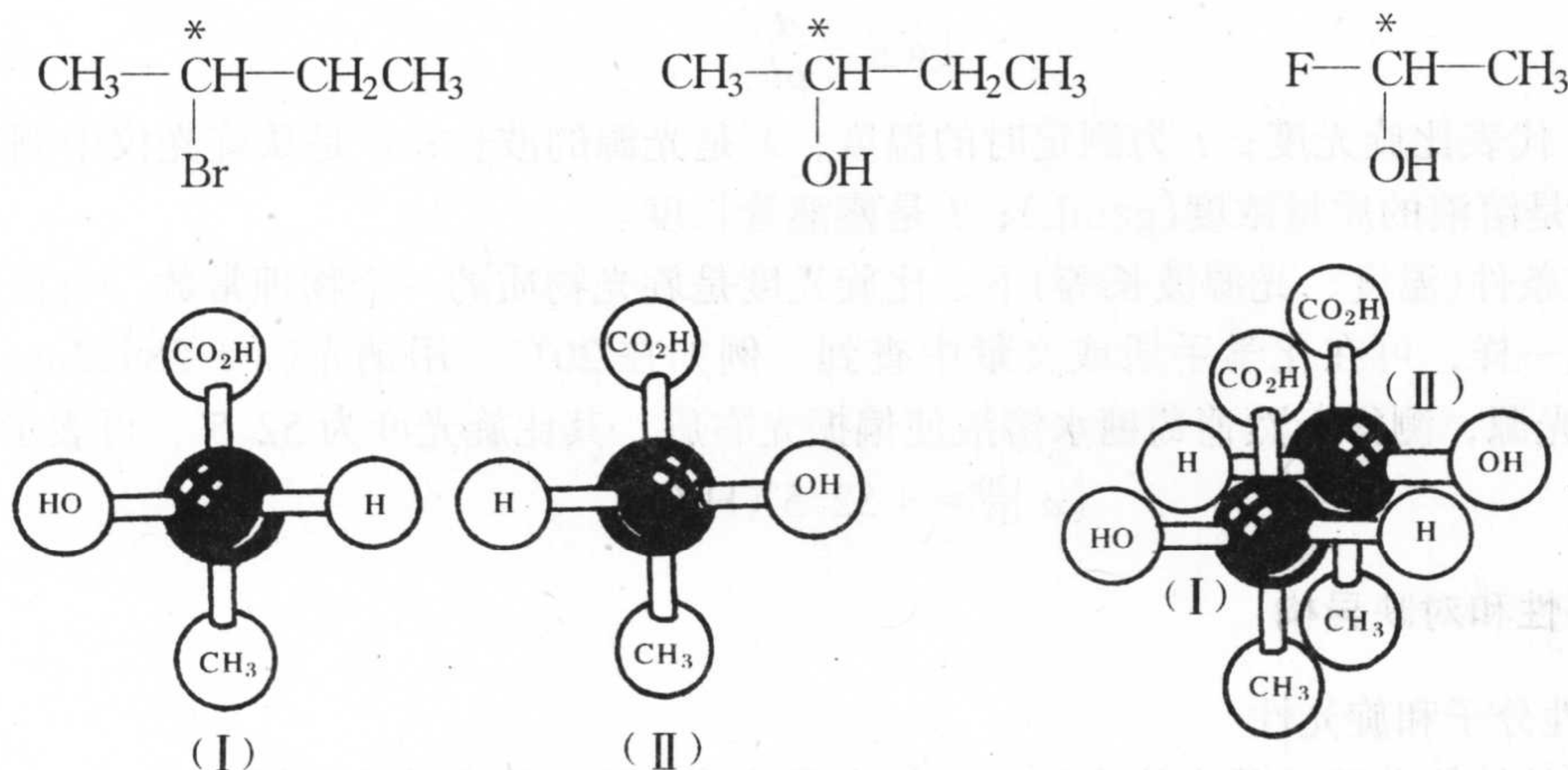


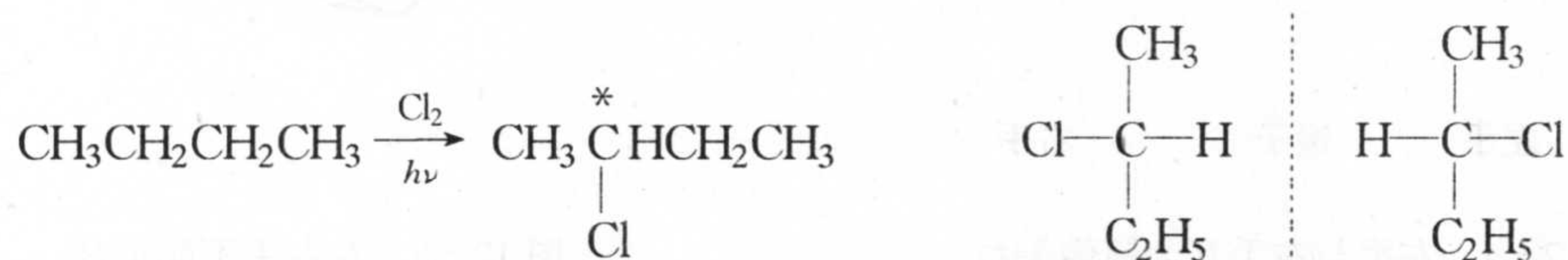
图 12-6 两种不同构型的乳酸模型

图 12-7 两种不能重合构型的乳酸模型

对映体是成对存在的，它们的旋光能力相同，但旋光方向相反。用等量的对映体组成的物质没有旋光性，称为外消旋体。例如，发酵或化学合成所得到的乳酸都没有旋光性，但可以把它们拆分成等量的(+)-乳酸和(-)-乳酸。

在非手性环境中，对映体的性质没有区别。例如，熔点、沸点、在非手性溶剂中的溶解度和反应速度等都相同；但在手性环境中，则呈现不同的性质，例如在手性试剂或手性催化剂作用下，反应速率不同。

由非手性化合物在非手性环境中合成手性化合物时，得到的都是外消旋产物。例如，丁烷氯代时生成的 2-氯丁烷是手性化合物，它应有一对对映异构体。如：



但从产物中分离得到的 2-氯丁烷却是无旋光性的，这说明反应产物是外消旋体。左旋体或右旋体转变为外消旋体失去旋光性的过程，称为外消旋化。

2. 分子的对称因素

判断化合物分子是否具有手性，除考虑分子是否含有手性碳原子外，还要考虑分子是否有对称因素。存在对称因素的分子都能与自己的镜像重合，不具有手性，无旋光性。

对称因素包括对称面、对称中心及对称轴，其中前两种应用较多。

假如一个平面能把分子分成两半且这两半互为实物与镜像的关系，这个平面就叫分子的对称面。

若分子中有一点 P ，通过 P 点画任何直线，如果在离 P 点等距离的直线两端有相同的原子或原子团，则 P 为分子的对称中心。

具有对称面或对称中心的分子均为非手性分子，无旋光性。例如反-1,2-二氯乙烯有一个对称面，反-1,3-二氟-反-2,4-二氯环丁烷(见图12-8及图12-9)，丁烯有一个对称中心，因此它们都是非手性分子，无旋光性。

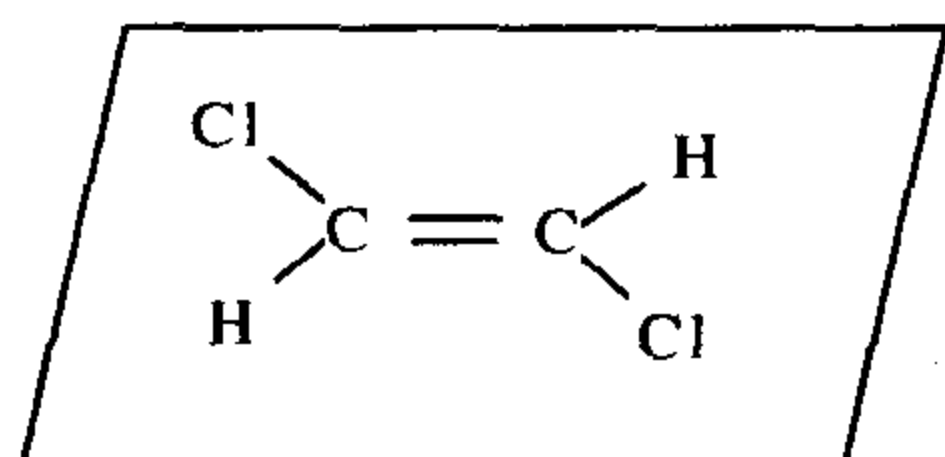


图12-8 反-1,2-二氯乙烯的对称面

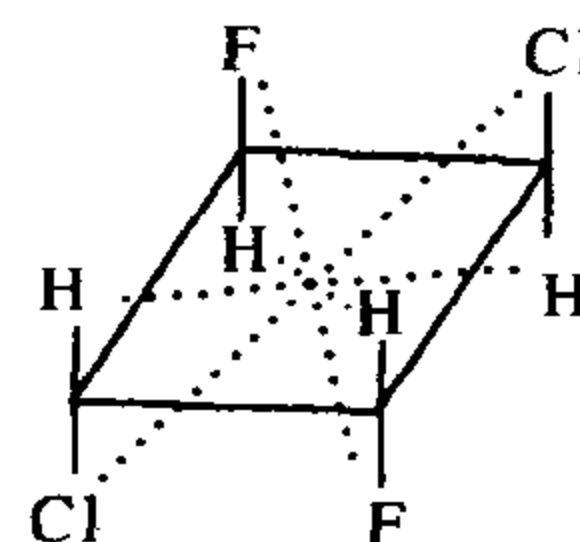


图12-9 反-1,3-二氟-反-2,4-二氯环丁烷的对称中心

三、含有一个手性碳原子的开链化合物的对映异构

含有一个手性碳原子的开链化合物必定是手性的，其分子有两个不同的构型异构体——对映体。

1. 对映体的构型表示法

分子构型的表示法通常有三种：模型法、透视法和费歇尔投影式。

(1) 模型法。模型表示法中，手性碳原子置于纸面上，用棒表示原子或原子团与手性碳原子之间的共价键，如图12-10为乳酸分子的模型，模型法较直观，但书写麻烦。

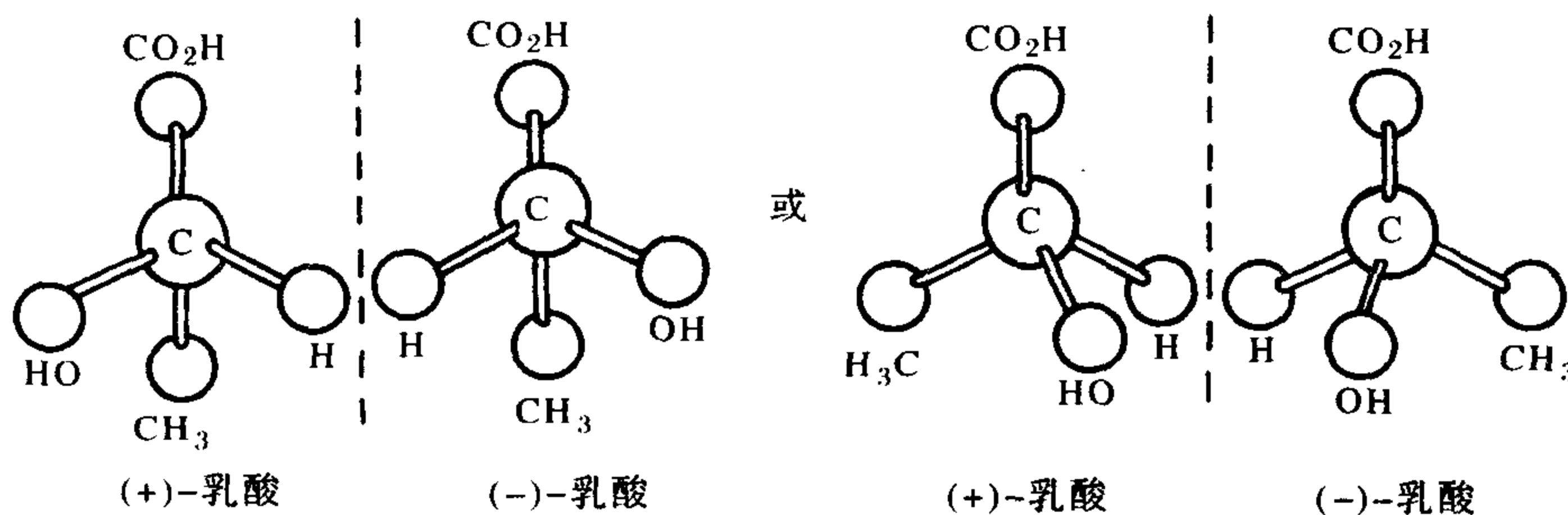


图12-10 乳酸对映体的模型

(2) 透视法。采用透视法表示时，将手性碳放于纸面上，以实线相连的原子或基团表示在纸面上，用楔形线相连的原子或基团表示在纸面的前方，用虚线相连的原子或基团表示在纸面的后方。如图12-11是乳酸的透视式。

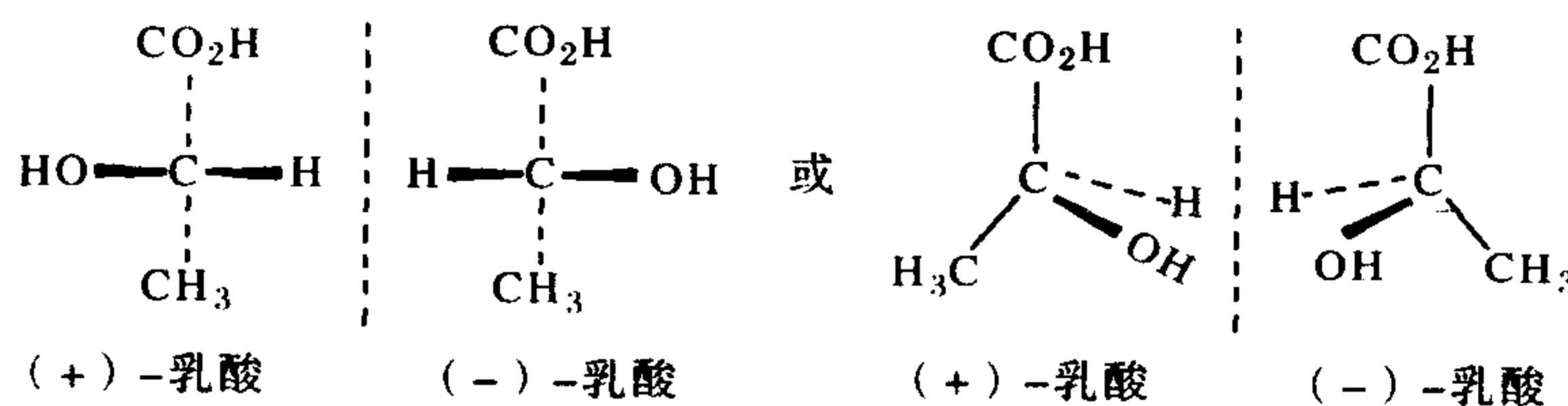


图12-11 乳酸对映体的透视式

透视法虽然清晰直观，但书写仍较繁琐。

(3) 费歇尔投影式。费歇尔(Fischer)投影式是用平面的形式来表示具有手性碳原子的分子立体模型的式子。这种表示法有如下规则：

(a) 手性碳原子放于纸面上，并以横竖两线的交点表示，横向的两个原子或基团在纸的上方，竖向的两个原子或基团在纸的下方。

(b) 习惯上把含手性碳原子的主链放在竖线上，且把命名时编号最小的碳原子放在上端。

(c) 使用费歇尔投影式时，不能将投影式离开纸面翻转；可以将纸面旋转 180° ，其构型不变，但不能旋转 90° 或 270° ，如图 12-12 所示。

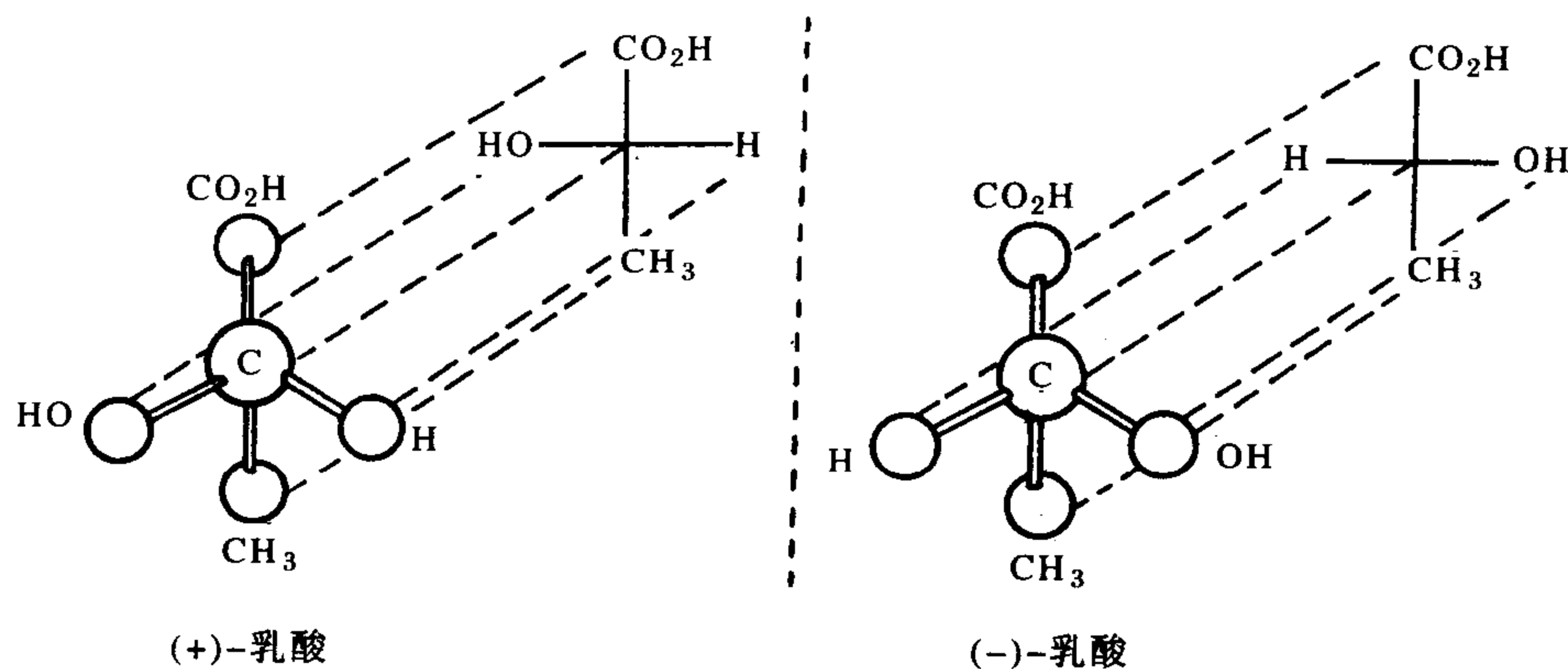


图 12-12 乳酸对映体的费歇尔投影式

2. 对映体的命名

根据 IUPAC 的建议，1970 年以后世界各国普遍采用 R/S 构型标识法来表示对映体的构型，R 和 S 是拉丁文 Rectus 和 Sinister 的缩写，分别表示右和左。R/S 命名原则如下：

(1) 将手性碳原子连接的 4 个不同的原子或基团，a、b、c、d 按次序规则由大到小排列，顺序为 $a > b > c > d$ 。

(2) 将排在最后的原子或基团放在离观察者最远的位置，观察其余 3 个原子或基团。如果 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为顺时针方向，则构型为 R 型；反之，如果 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为逆时针方向则构型为 S 型，如图 12-13 所示。

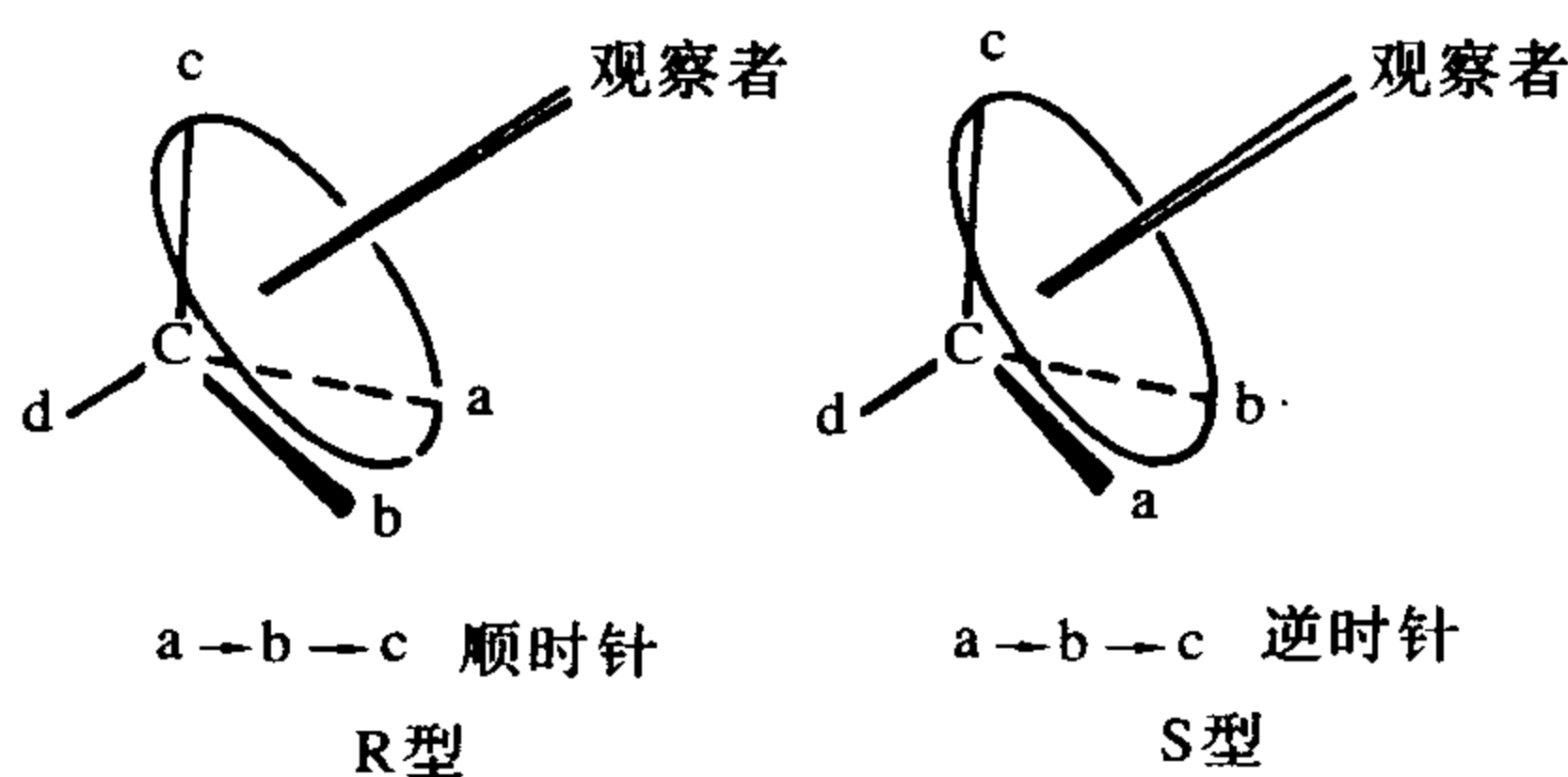


图 12-13 R/S 命名法示意图

对于用费歇尔投影式表示的对映体，可按下述方法判断其构型。

①当按次序规则排在最后的原子或基团 d 在竖线上时，如果 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为顺时针方向，

则以投影式代表的化合物构型为 R 型；若为逆时针则为 S 型。

②如果 d 在横线上，则当 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为顺时针方向时，该投影式所代表的化合物构型为 S 型；反之 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为逆时针方向时，则为 R 型(如图 12-14 所示)。

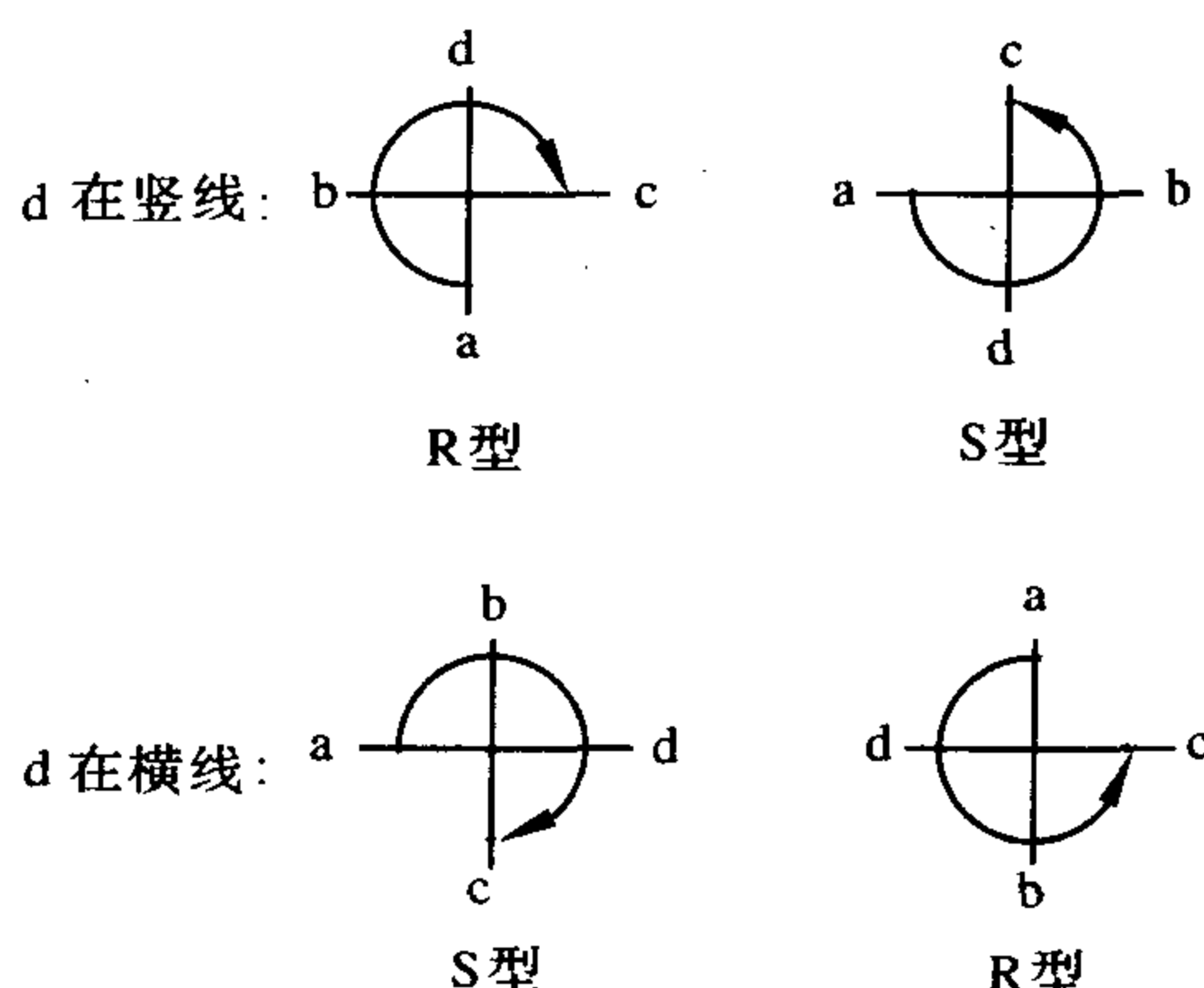


图 12-14 费歇尔投影式的构型标记($a > b > c > d$)

如图 12-15 所示化合物中，因为 $\text{Br} > \text{Cl} > \text{COOH} > \text{H}$ (顺时针)，故化合物 I 命名为 (R)-2-氯-2-溴乙酸；因为 $\text{Cl} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{H}$ (逆时针)，故化合物 II 命名为 (S)-2-氯-1-丙醇。

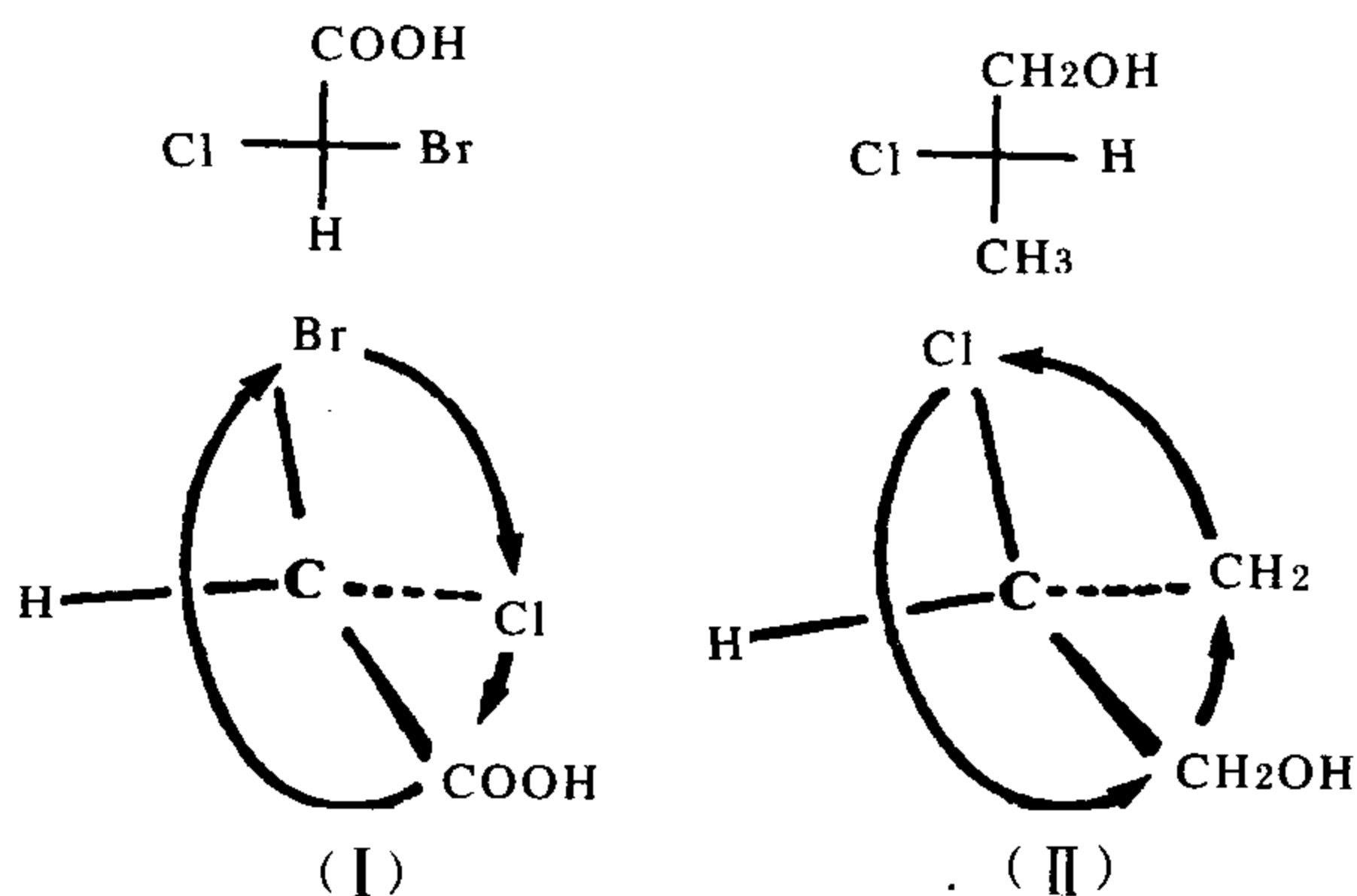


图 12-15 R/S 命名示例

需要指出的是，构型与旋光方向之间并无必然的联系，R 构型或 S 构型的化合物都有可能是右旋或左旋的。

旋光化合物的完整系统命名应该标出构型和旋光方向，如右旋乳酸应写作 (S)-(+)-2-羟基丙酸；左旋乳酸应写作 (R)-(-)-2-羟基丙酸；外消旋体应写作 (\pm)-2-羟基丙酸。

第二节 碳水化合物

一、碳水化合物的定义和分类

碳水化合物又称为糖类化合物，它是植物光合作用的产物，广泛存在于自然界。例如葡萄糖、果糖、蔗糖、淀粉和纤维素都属于碳水化合物。碳水化合物不仅是一切生物体维持生命活动所需能量的主要来源，也是构成植物细胞壁和机体中其它有机物合成的主要材料，还是食品、纺织、造纸等工业不可或缺的原料。

由于最初发现碳水化合物是由碳、氢、氧三种元素组成且符合通式 $C_n(H_2O)_m$ (m 、 n 为正整数，可以相同，也可不同) 而得名，但后来发现有些化合物，如鼠李糖($C_6H_{12}O_5$) 按其结构和性质应属碳水化合物，可组成并不符合上面的通式；而有些化合物，如乳酸($C_3H_6O_3$)，虽然分子式符合上述通式，但其结构和性质与碳水化合物不同，然而“碳水化合物”这个名称沿用已久，所以至今仍然使用。

从结构上看，碳水化合物应是多羟基醛或多羟基酮，以及能水解生成多羟基醛或多羟基酮的一类化合物。根据碳水化合物的水解情况，可以将其分为三类。

1. 单糖

单糖是最简单的碳水化合物，不能水解成更小分子的多羟基醛酮，如葡萄糖、果糖等。

2. 低聚糖

低聚糖是能水解生成两个或 n 个分子单糖的碳水化合物。低聚糖也叫寡糖，最重要的低聚糖是二糖，如蔗糖、麦芽糖等。

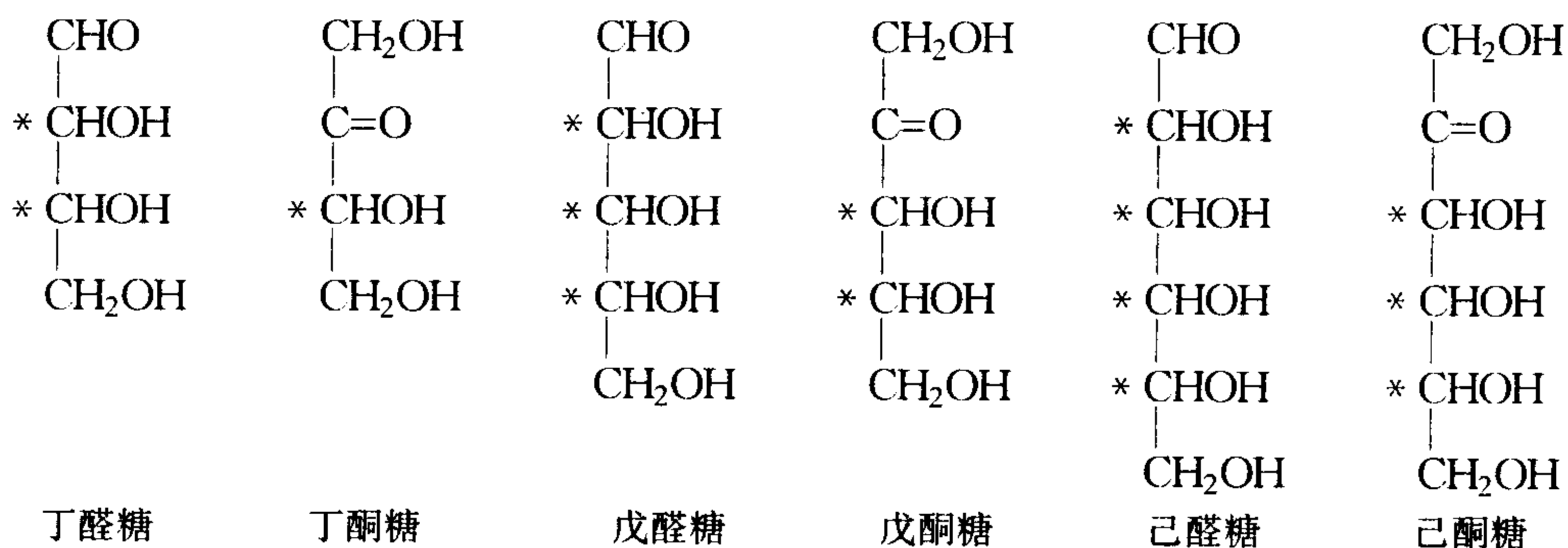
3. 多糖

多糖是能水解生成许多分子单糖的碳水化合物，如淀粉、纤维素等。多糖也叫高聚糖。

碳水化合物的命名通常用俗名而不用学名，如葡萄糖、蔗糖、淀粉等。

二、单糖

根据单糖所含羰基结构的不同可分为醛糖和酮糖两类。存在于自然界中的单糖主要是戊糖和己糖，如核糖属戊醛糖，葡萄糖属己醛糖，果糖属己酮糖。单糖中相对应的醛糖和酮糖是同分异构体。例如：



单糖的分子中都含有手性碳原子，所以都有对映异构体，如丁醛糖含有两个不同的手性碳原子，所以有 $2^2 = 4$ 个对映异构体；戊醛糖和己酮糖有 3 个不同手性碳，因此它们有 8 个对映异构体。同理，有 4 个不同手性碳原子的己醛糖，应有 16 个对映异构体。

单糖分子构型可用 R/S 命名法把每个碳原子的构型标记出来，例如葡萄糖是 (2R, 3S, 4R, 5R)-2, 3, 4, 5, 6-五羟基己醛，但使用起来不方便，故常用相对构型表示各种碳水化合物构型之间的关系。相对构型标记法又称为 D-L 标记法。D-L 标记法以最简单的醛糖-2, 3-二羟基丙醛(甘油醛)为基准。

凡由 D-(+)-甘油醛经过增碳反应转变成的单糖称为 D 型糖；凡由 L-(-)-甘油醛经过增碳反应转变成的单糖称为 L 型糖。即单糖分子中距羰基最远的手性碳原子的构型与 D-(+)-甘油醛相同的，称为 D 型糖；与 L-(-)-甘油醛构型相同的，称为 L 型糖。因此，乙醛糖的 16 个立体异构体中 8 个为 D 型，8 个为 L 型；己酮糖的 8 个立体异构体中，4 个为 D 型，4 个为 L 型。

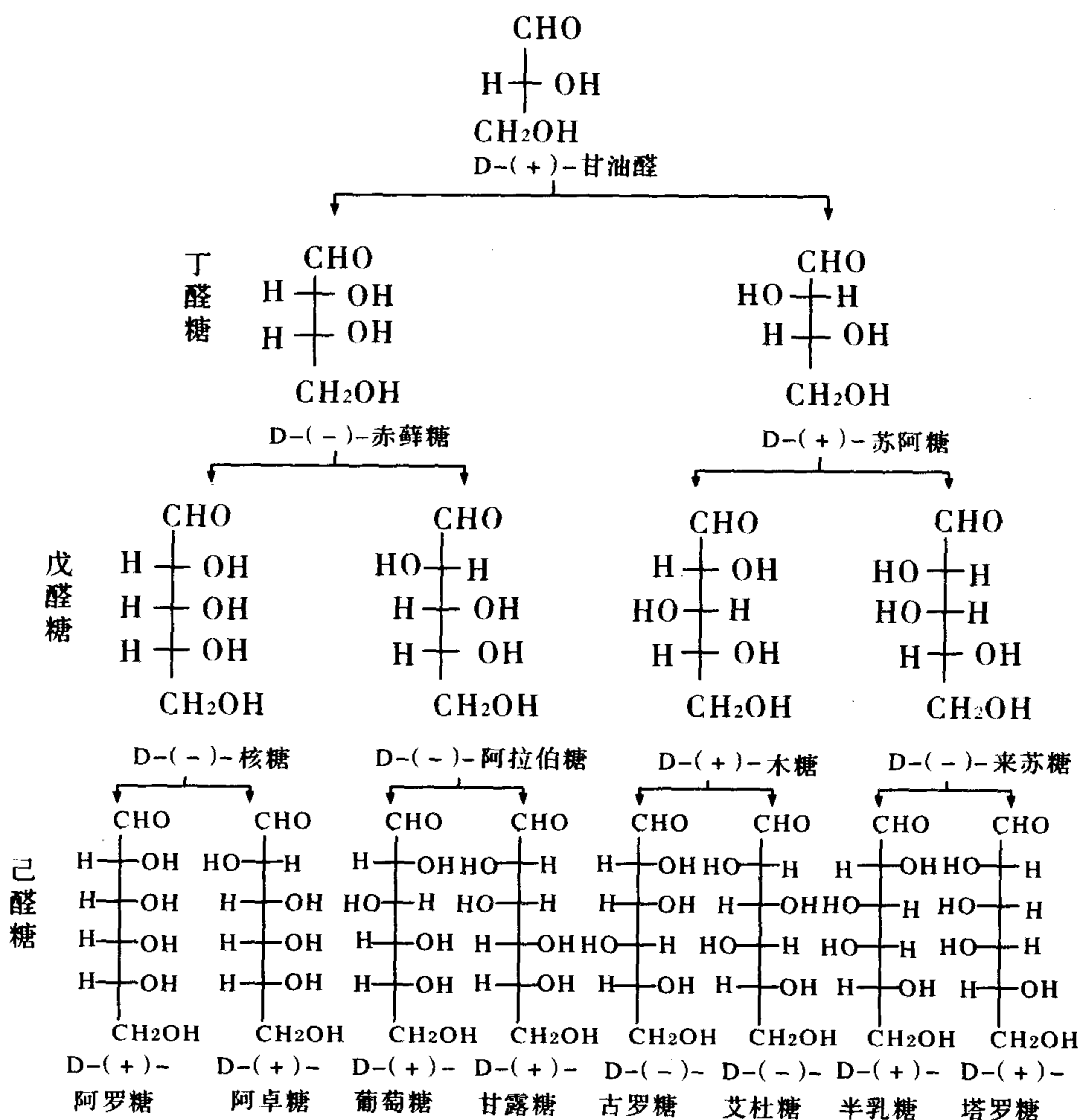
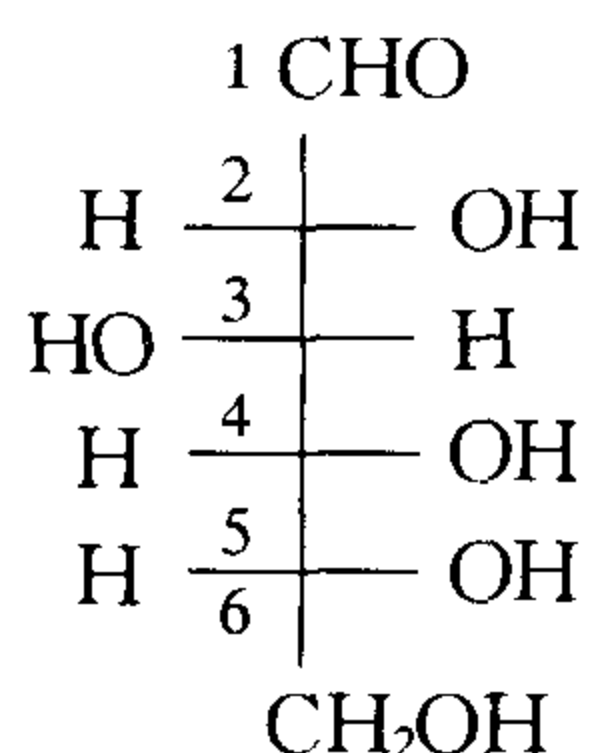


图 12-16 D-单醛糖的构型(D 系列)

值得注意的是，不同的化合物，其构型与旋光性之间并没有一定的关系，D 型化合物可能是右旋的，也可能是左旋的，自然界中存在的单糖大多数是 D 型的。

1. 葡萄糖的结构

(1) 开链式结构。天然存在的葡萄糖为 D 型右旋糖，可用费歇尔投影式表示如下：



书写时应把醛基写在上端，碳原子编号从醛基开始。

(2) 氧环式结构。葡萄糖的开链式结构不能解释一些葡萄糖的化学反应和现象：D-(+)-葡萄糖不与 NaHSO_3 起加成反应，并且只能与一分子甲醇(而不是 2 分子甲醇)生成缩醛；D-(+)-葡萄糖在不同条件下能得到两种结晶形式，一种的熔点为 146°C ，比旋光度为 $+112^\circ$ ，另一种熔点为 150° ，比旋光度为 $+18.7^\circ$ ，但任何一种溶于水后，其比旋光度都逐渐地变为 $+52.5^\circ$ ，这种比旋光度随时间而发生变化的现象称为变旋现象。

通过实验证明，结晶葡萄糖是六元环状的内半缩醛，即 C_5 上的羟基与醛基作用生成半缩醛。

葡萄糖形成半缩醛后，原来的醛基(C_1)变成手性碳原子，所以有两种构型存在，这个碳原子称为半缩醛碳或苷原子，它所连接的羟基叫苷羟基。苷羟基与决定糖构型的 C_5 上羟基在碳链同侧的叫 α 构型，称为 α -D-(+)-葡萄糖(Ⅱ)；处在异侧的称为 β 构型，叫 β -D-(+)-葡萄糖(Ⅲ)。 α 型与 β 型是非对映体，它们的差别，仅在于第一个手性碳原子的构型不同，而其它手性碳原子的构型完全相同，这样的非对映异构体叫差向异构体。在糖类中，这种差向异构体又叫异头物，见图 12-17。

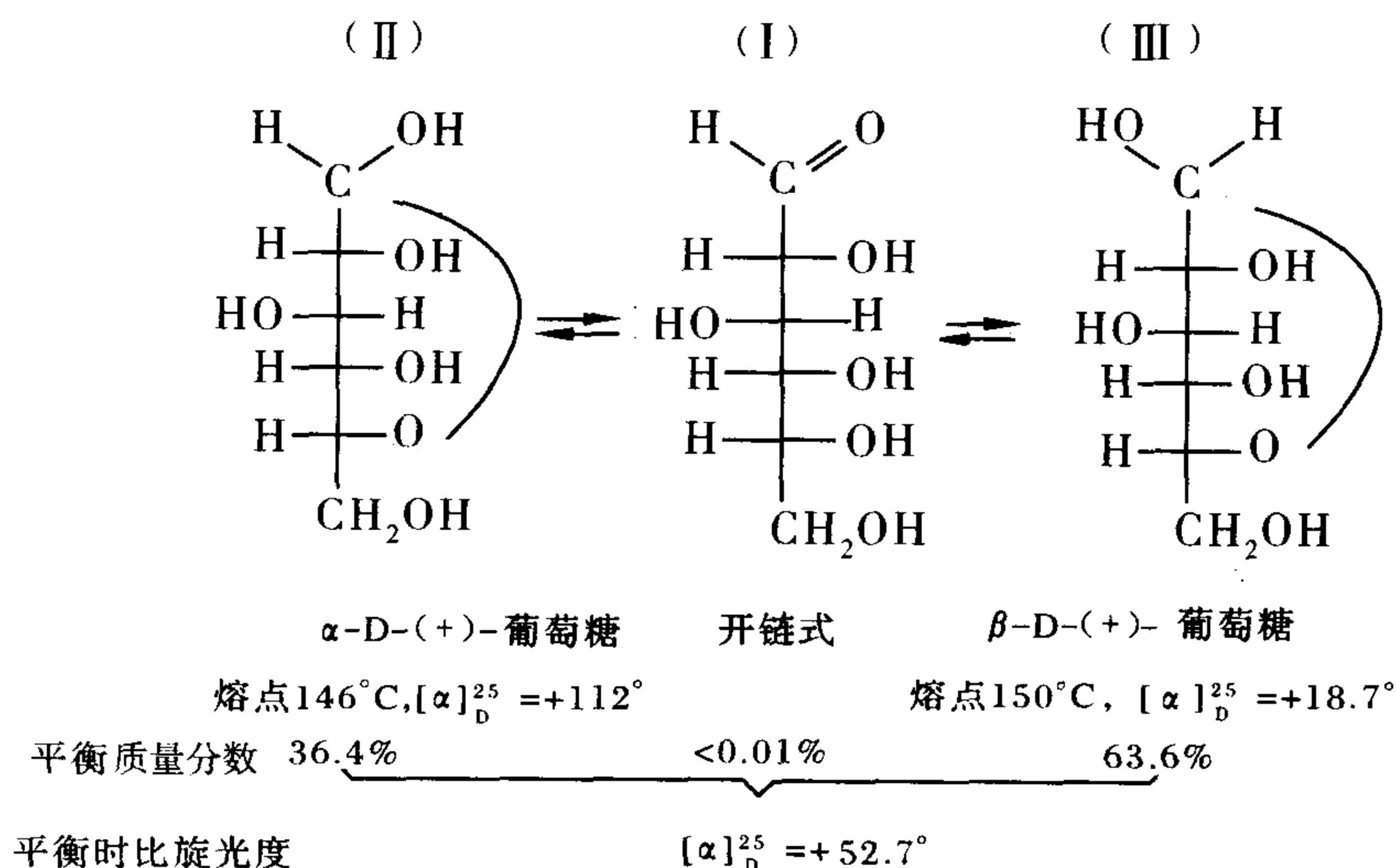


图 12-17 D-(+)-葡萄糖互变平衡的费歇尔投影式写法

在溶液中，任何一种环式结构都可以通过开链式互变成另一种环式结构，最终形成平衡体系： α 型约占36.4%， β 型约占63.6%，开链式小于0.01%，平衡时D-(+)-葡萄糖水溶液的比旋光度为 $+52.7^\circ$ 。

D-(+)-葡萄糖的典型醛类反应是由于有极少量的开链式结构的存在，反应时虽然开链式(醛式)不断消耗，但可以通过互变平衡产生直至反应完全。

糖的氧环式结构有三种表示法：费歇尔投影式(如上式所示)、哈沃斯(Haworth)式(图12-18)和构象式(图12-19)，糖的六元环骨架与 γ -吡喃环相似，故六元环结构的糖类又叫吡喃糖。

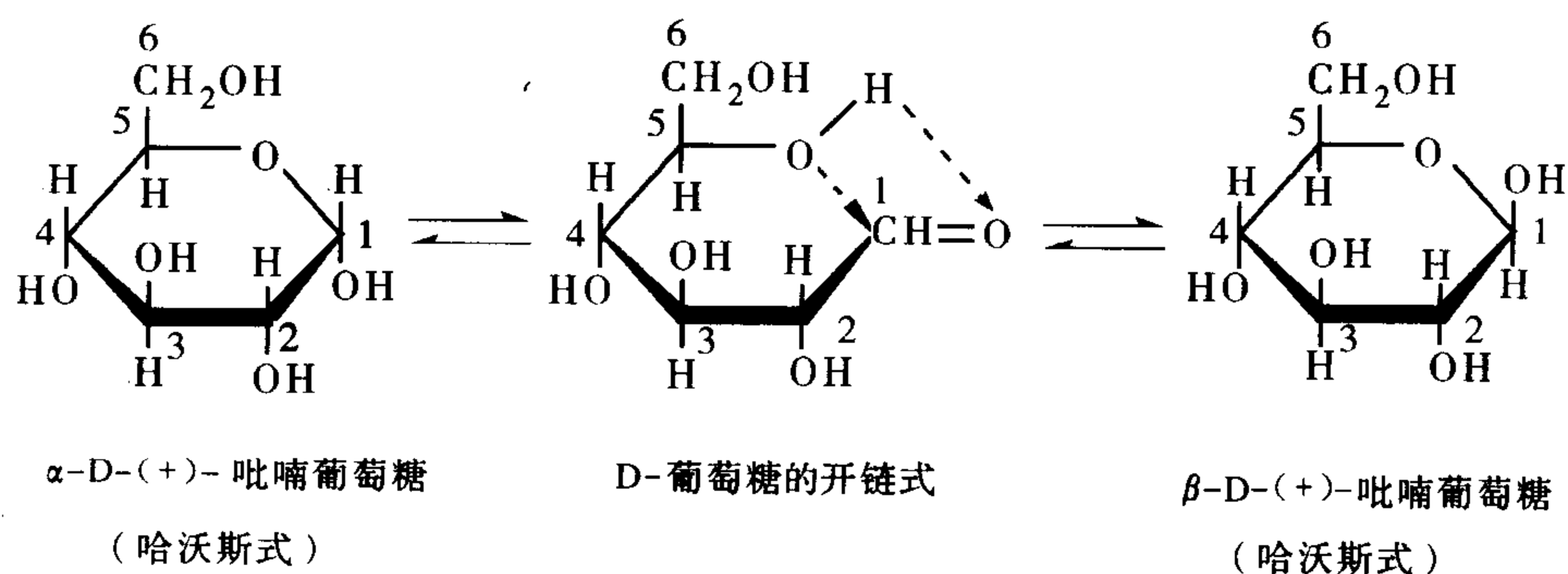


图12-18 D-(+)-葡萄糖互变平衡的哈沃斯式写法

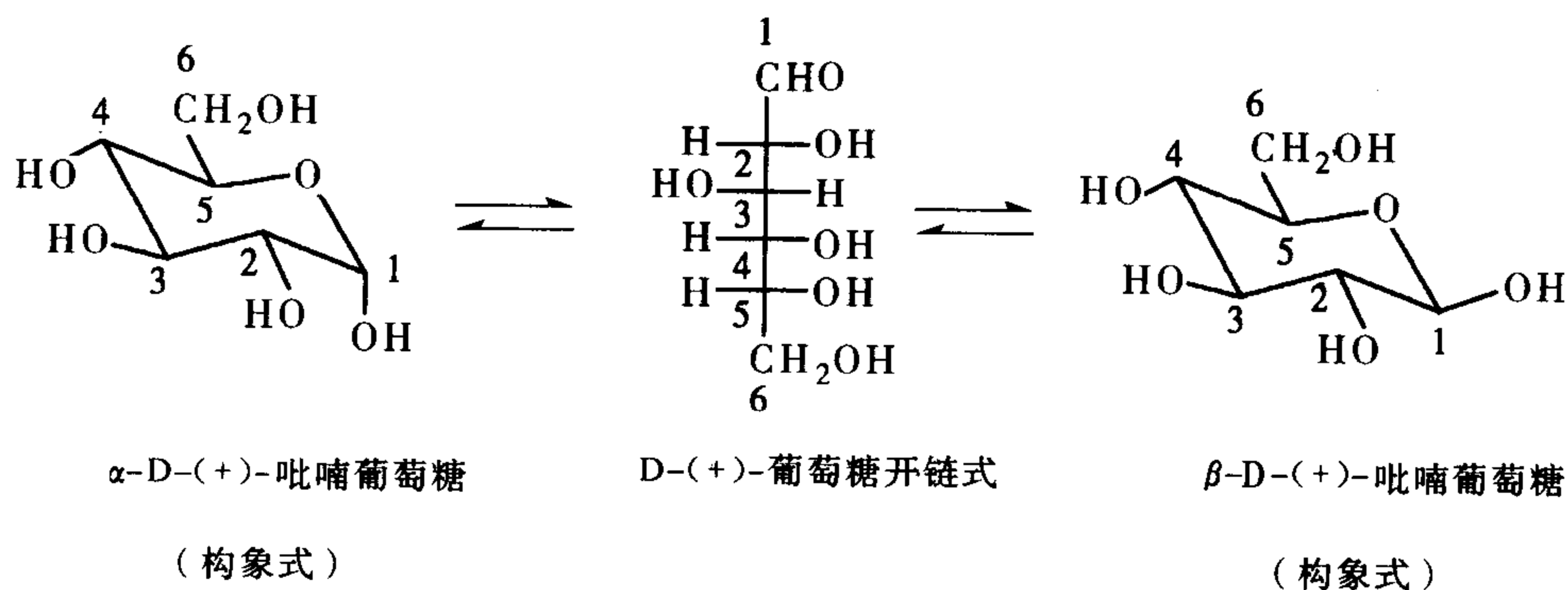


图12-19 D-(+)-葡萄糖的互变异构和构象式

2. 果糖的结构

果糖属于己酮糖，天然的果糖是D型的左旋糖，所以叫D-(-)-果糖。果糖与葡萄糖一样有开链式和氧环式结构，也有变旋现象，游离的D-(-)-果糖具有六元氧环式结构，故常称为D-(-)-吡喃果糖，但它的衍生物则常是五元氧环结构，五元氧环结构类似于呋喃环，故称为D-(-)-呋喃果糖。果糖的五种构型见图12-20。

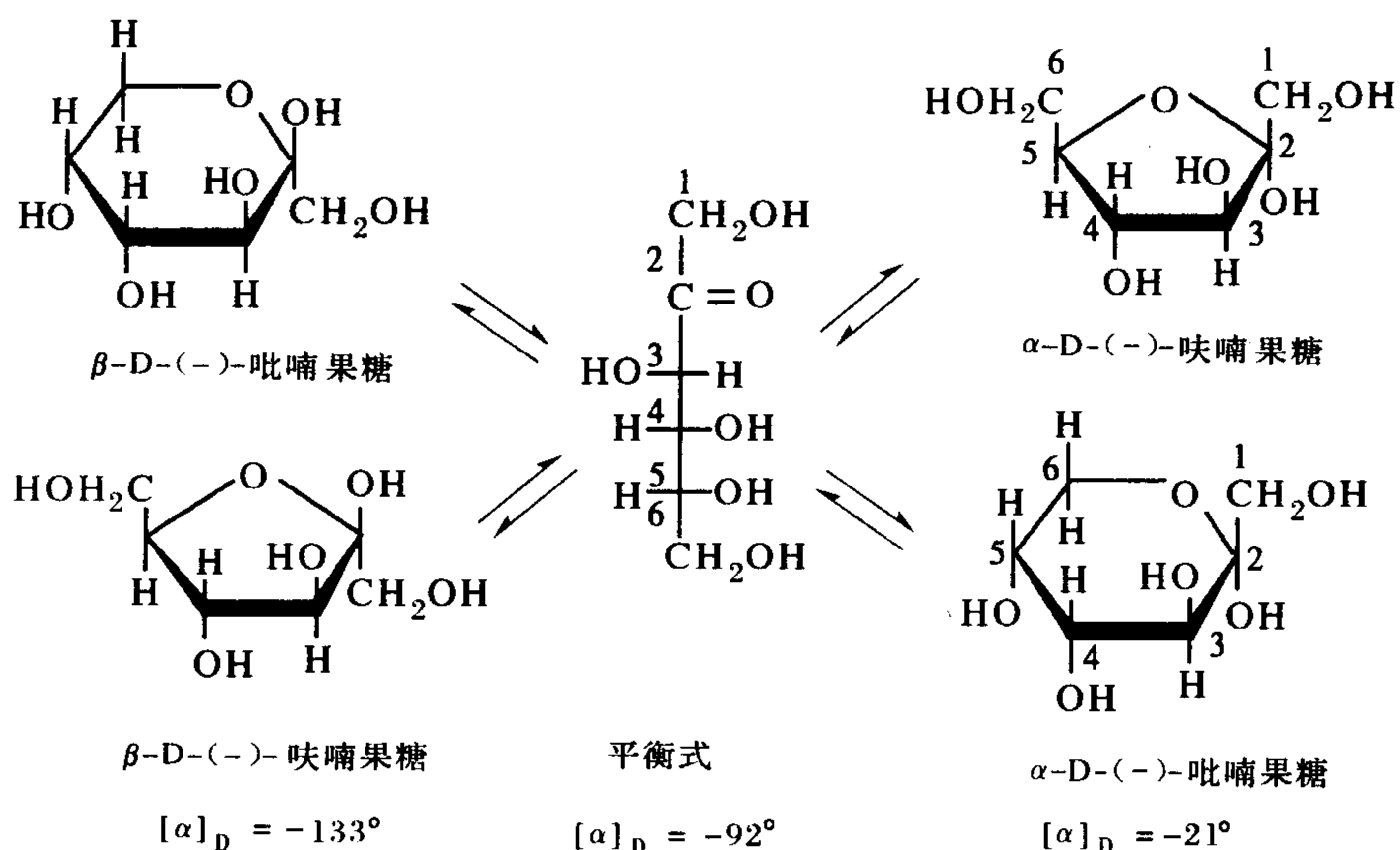


图 12-20 D-(-)-果糖的互变异构

3. 单糖的物理性质

单糖都是无色晶体，有甜味，易溶于水，稍溶于醇，不溶于醚、苯、氯仿等(见表 12-2)。

表 12-2 糖的物理常数

分类	名称	比旋光度 $[\alpha]_D$			脎的熔点/℃
		α 异构体	β 异构体	平衡混合物	
戊糖	D-阿拉伯糖	-55.4°	-175°	-103°	160
	D-核糖	—	—	-23.7°	160
	D-木糖	+93.6°	-20°	+18.8°	163
己糖	D-葡萄糖	+112°	+18.7°	+52.7°	210
	D-果糖	-21°	-133°	-92.3°	210
	D-半乳糖	+151°	+53°	+84°	186
二糖	麦芽糖	—	+112°	+136°	206
	乳糖	+85°	—	+55.4°	200
	纤维二糖	—	+14°	+35°	208

4. 单糖的化学性质

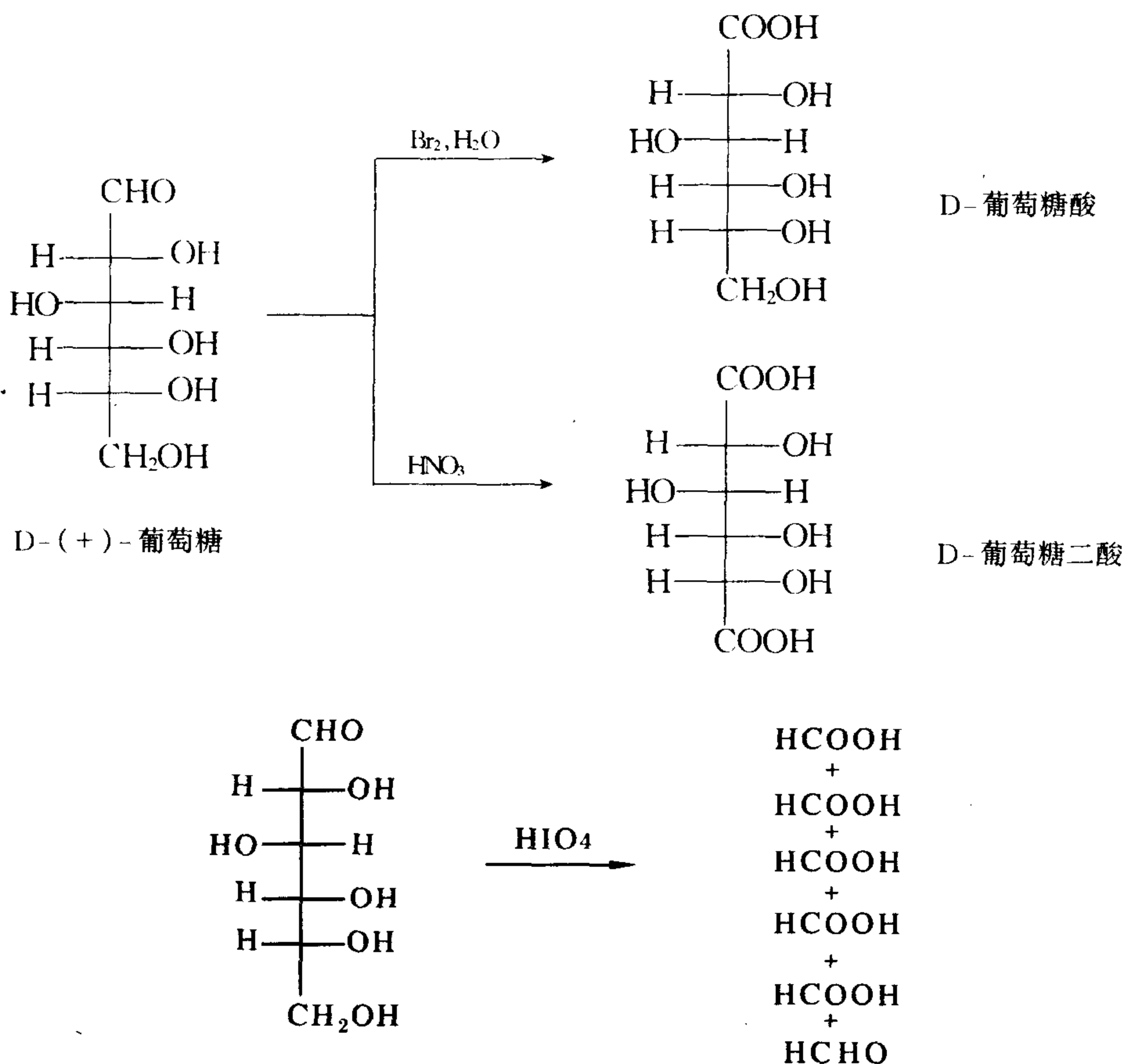
单糖分子中的醇羟基显示醇的一般性质，例如成酯、成醚等，而单糖水溶液中开链式和氧环式的平衡混合物可以不同形式参与反应，既可以开链式结构发生反应如氧化反应、成脎反应，又可以氧环式结构发生反应，如成苷反应等。

(1) 氧化。土伦试剂和菲林试剂都可以氧化醛糖、酮糖(α -羟基酮)，前者产生银镜，

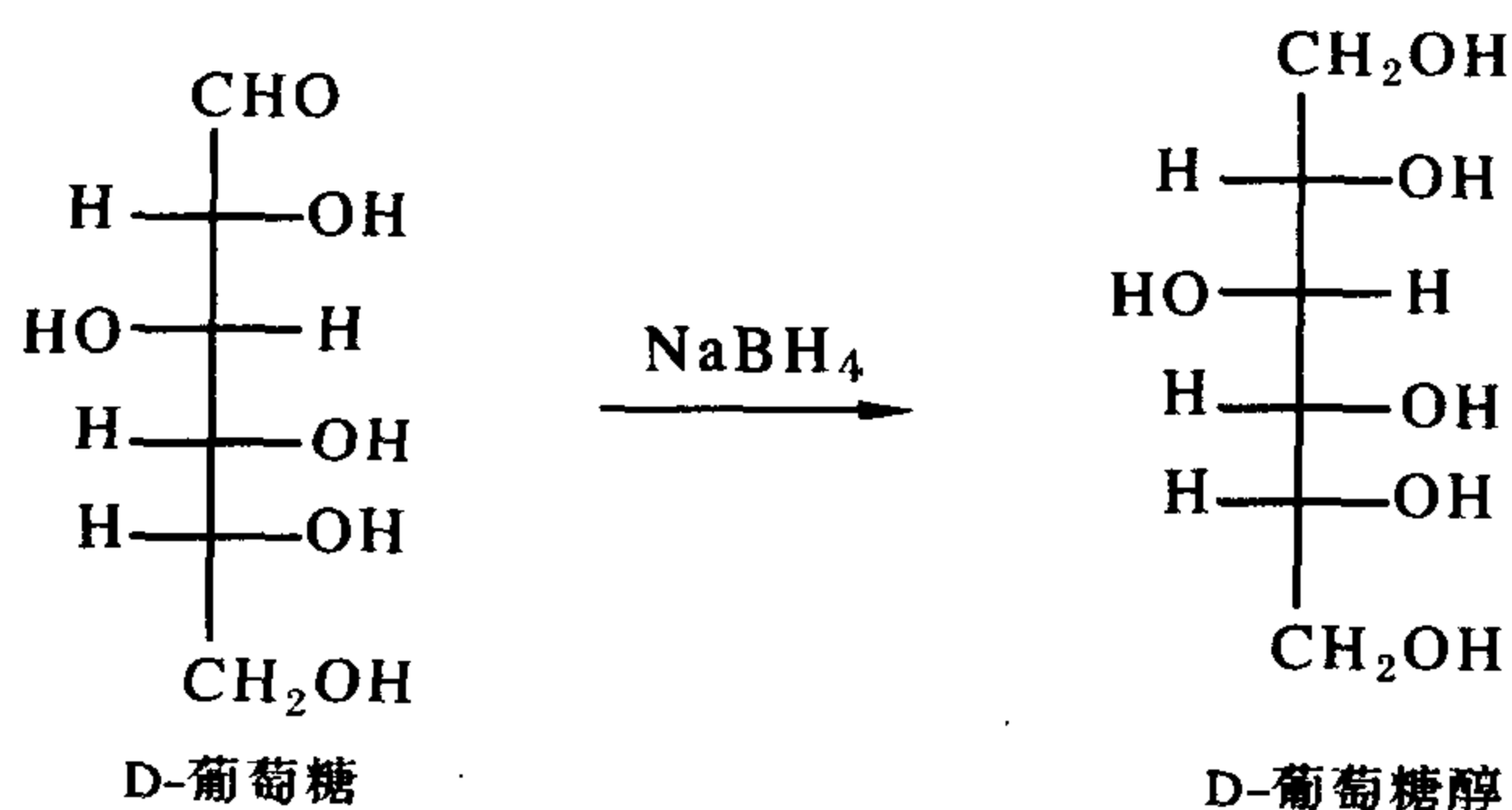
后者生成砖红色的氧化亚铜沉淀。这个反应可用于单糖的定性和定量测定，但不能用于区分醛糖与酮糖。凡是能够被土伦试剂或菲林试剂氧化的糖，都称为还原糖，单糖都是还原糖。

溴水能氧化醛糖生成糖酸，但不能氧化酮糖，可利用这个性质来区分醛糖和酮糖，醛糖用硝酸氧化则生成糖二酸。

相邻两个碳原子都带有羟基或一个带羟基，另一个带羰基时，用高碘酸与之作用，碳碳链都发生断裂，这个反应常用于研究糖类的结构。如：

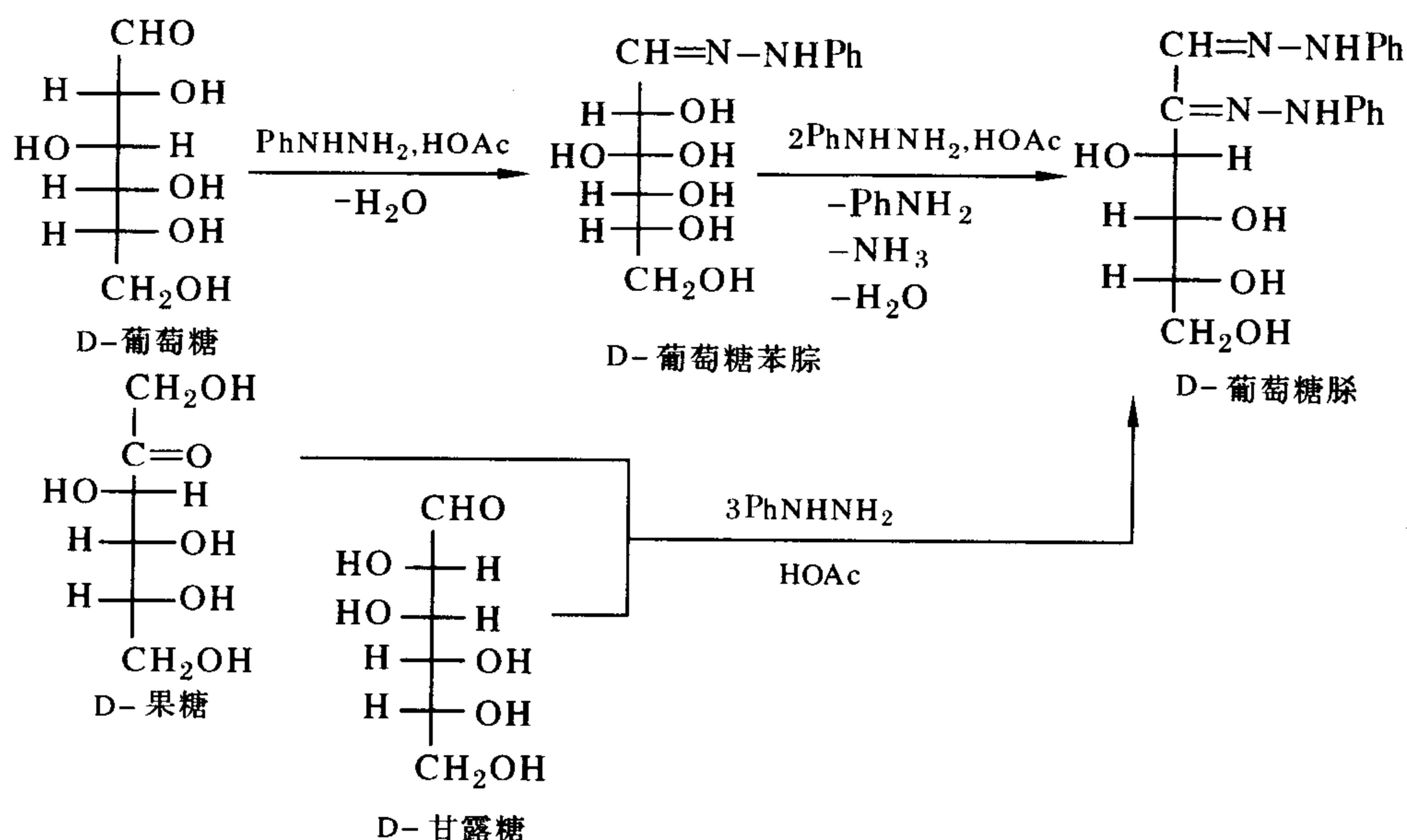


(2) 还原。单糖用催化加氢、还原剂还原或电解还原生成相应的多元醇。



(3) 成脎反应。单糖与苯肼作用生成苯脎。当苯肼过量时则生成脎，糖脎一般都是不溶于水的黄色晶体，不同的糖脎有不同的熔点和晶型，常用来鉴别糖。

糖脎的生成只发生在糖的 C_1 和 C_2 上，不影响其它手性碳原子，因此只是 C_1 和 C_2 结构不同的糖，都生成相同的脎，例如 D-葡萄糖、D-果糖、D-甘露糖都生成相同的脎。



(4) 成苷反应。氧环式的糖分子中，苷羟基上的氢原子被其它基团所取代后生成的产物叫配糖体或糖苷(又叫甙)，与糖形成苷的非糖部分称为配基。

α 型和 β 型半缩醛糖可以通过开链式相互转变，但形成糖苷后就不能再相互转化，故不再有变旋现象。苷是一种缩醛(或缩酮)，在碱性溶液中稳定，不易被氧化，不与土伦试剂、斐林试剂、苯肼反应，所以苷无还原性，但在稀酸和酶的作用下，易水解生成原来的糖和配基，见图 12-21。

糖苷结构广泛存在于天然产物中，天然染料靛蓝和茜素就是糖苷化合物。天然药物人参、田七等有效成分都具有糖苷的结构。

5. 重要的单糖

(1) 葡萄糖。葡萄糖是无色或白色晶体，熔点 146°C 。天然葡萄糖为 D 型右旋糖，广泛存在于蜂蜜、甜水果(如葡萄)、动物和人的血液、脊髓、淋巴中。

葡萄糖是人体内新陈代谢不可缺少的营养物质，在医药上可用做营养剂，并有强心、利尿、解毒等作用，也用做还原剂、食品添加剂等。

工业上常以淀粉或纤维素水解制取葡萄糖。

(2) 果糖。果糖为无色晶体，熔点 102°C ，天然果糖是 D 型左旋糖，存在于水果和蜂蜜中，果糖的甜度是葡萄糖的 1.65 倍。

工业上以酸或酶水解菊粉(果糖的高聚体)制取果糖。

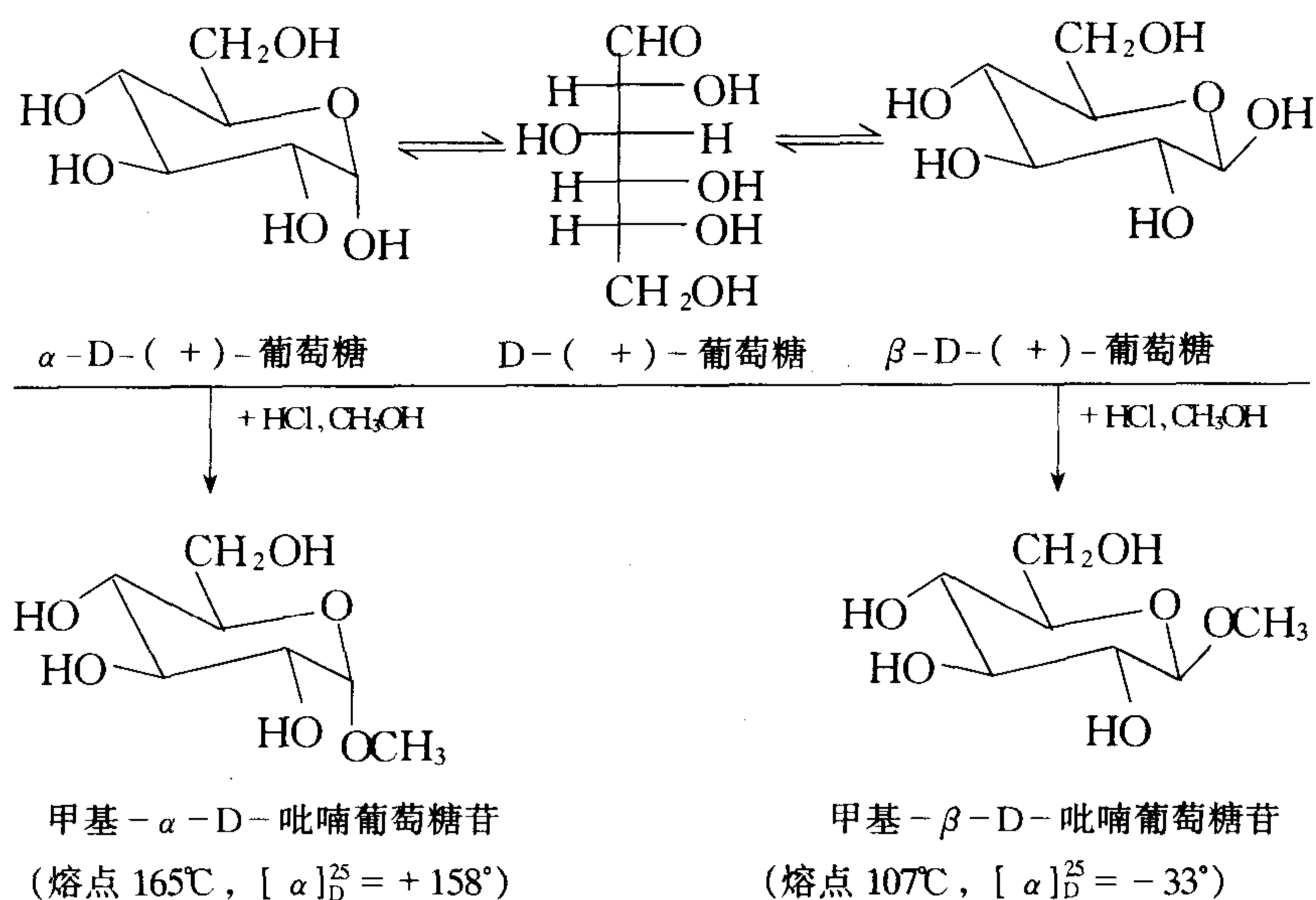


图 12-21 D-(+)-葡萄糖成苷反应

三、二糖

1. 二糖的结构和性质

二糖是最重要的一类低聚糖，它可以看做是由两分子单糖失水形成的化合物。二糖的物理性质与单糖相似，能形成结晶，易溶于水并有甜味。二糖是由两分子单糖通过苷键连接而成的，自然界存在的二糖可分为还原性二糖和非还原性二糖两类。

还原性二糖可以看做是由一分子单糖的苷羟基与另一分子单糖的醇羟基脱水后形成的缩合产物。这样形成的二糖分子中，一分子单糖形成了苷，而另一分子单糖仍保留苷羟基，所以这类二糖具有一般单糖的性质：在水溶液中可以形成开链式，有变旋现象和还原性，并能与苯肼成脎。

非还原性二糖是由两个单糖的苷羟基脱水缩合而成的二糖，由于分子内不再存在苷羟基，这样形成的二糖就不能形成开链式，没有变旋现象和还原性，也不与苯肼作用。见图 12-21、图 12-22。

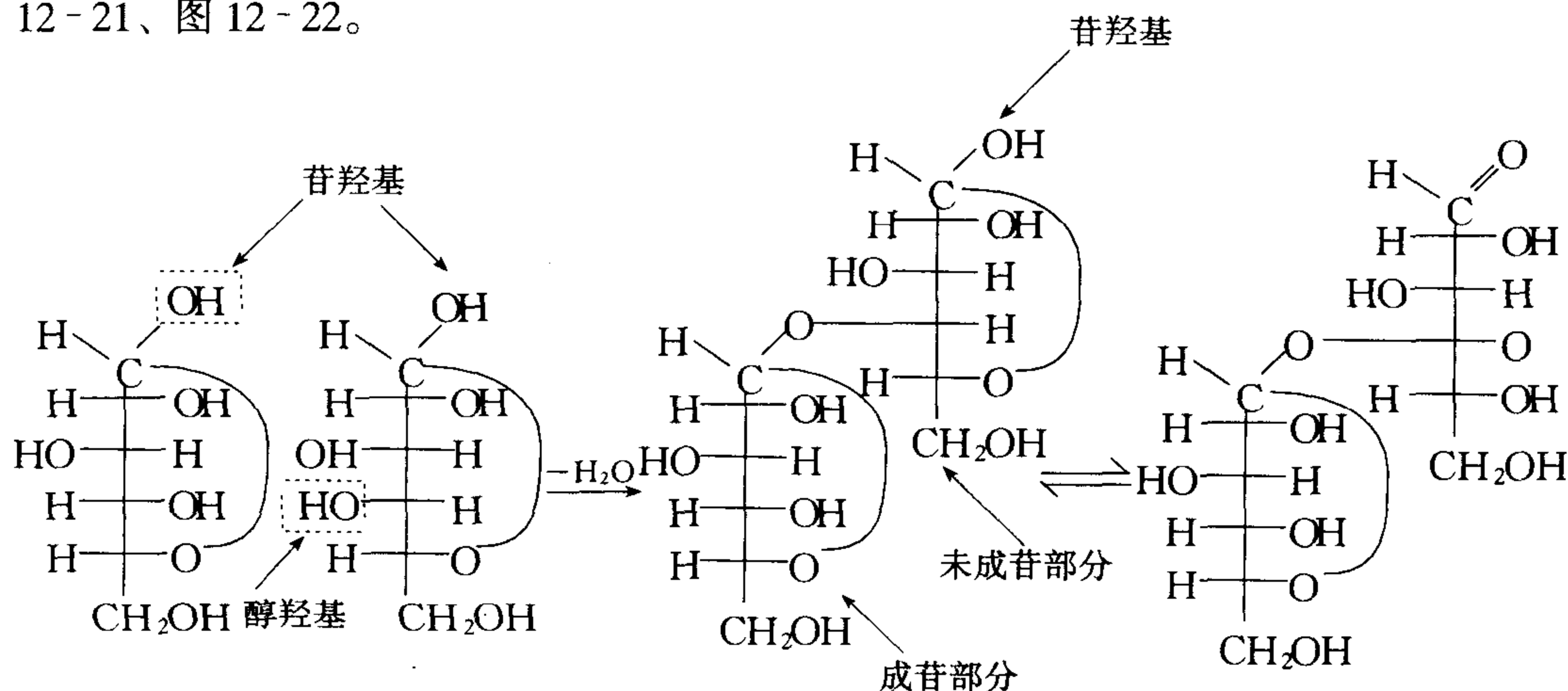


图 12-22 还原性二糖

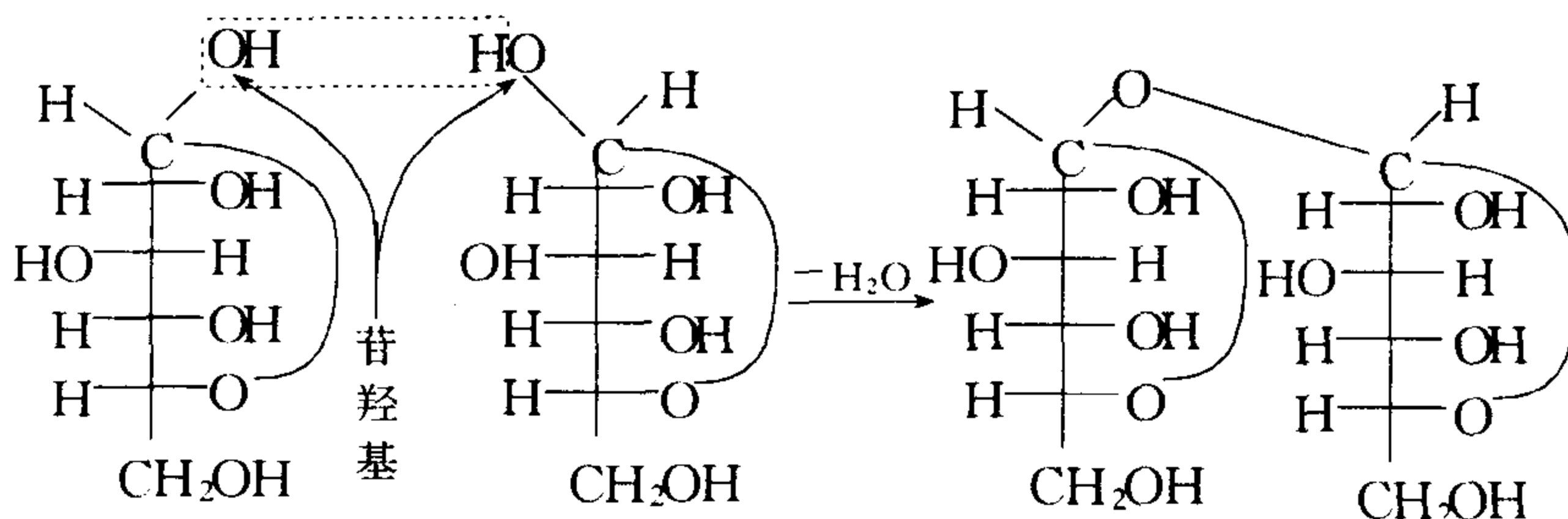


图 12-23 非还原性二糖

2. 重要的二糖

(1) 蔗糖。蔗糖分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，是自然界中分布最广、最重要的二糖，蔗糖是无色晶体，熔点 180°C ，易溶于水，甜度仅次于果糖。几种重要的糖的相对甜度是葡萄糖：蔗糖：果糖 = 1:1.45:1.65。蔗糖是非还原性二糖。

蔗糖经水解后生成等量的 D-(+)-葡萄糖和 D-(-)-果糖。蔗糖是右旋糖，其水溶液的比旋光度 $[\alpha]_D^{20} = +66.5^{\circ}$ ，而水解后得到的葡萄糖与果糖的混合物则是左旋的。由于水解使旋光方向发生了改变，所以把蔗糖的水解产物称为转化糖，蜂蜜的主要成分即为转化糖。

经物理方法测定表明，蔗糖是 α -D-(+)-吡喃葡萄糖与 β -D-(-)-呋喃果糖以 1, 2-苷键连接而成的二糖，其结构式见图 12-23。

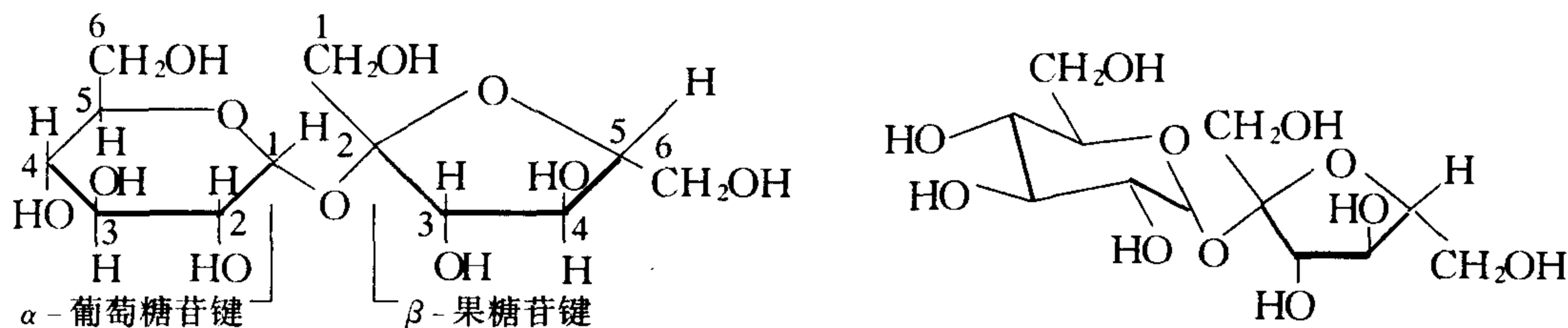


图 12-24 二糖结构

工业上以甘蔗(含蔗糖为 16%~26%)或甜菜(含蔗糖为 12%~15%)制备蔗糖。

(2) 麦芽糖。麦芽糖分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。在自然界中主要存在于麦芽中，麦芽糖为白色晶体，熔点 $160\sim 165^{\circ}\text{C}$ ，甜度低于蔗糖。

麦芽糖是还原性二糖，有变旋现象，能与土伦试剂和菲林试剂作用，能与苯肼成脎，与溴水反应生成麦芽糖酸。麦芽糖水解后得两分子 D-(+)-葡萄糖，麦芽糖只能被 α -葡萄糖苷酶水解，说明它是 α -葡萄糖苷。

实验证明，麦芽糖是一分子 D-吡喃葡萄糖 C₄ 上的羟基与另一分子 α -D-吡喃葡萄糖的苷羟基的脱水产物，一般把这种苷键叫 α -1, 4-苷键。麦芽糖的结构式见图 12-25。

(3) 乳糖。乳糖存在于人和哺乳动物的乳汁中。乳糖为白色粉末，易溶于水。

乳糖为还原性二糖。乳糖有变旋现象，能成脎，水解后得一分子 D-葡萄糖和一分子 D-半乳糖，并且能被苦杏仁酶水解，因此它是一种 β 型糖苷，其结构式见图 12-26。

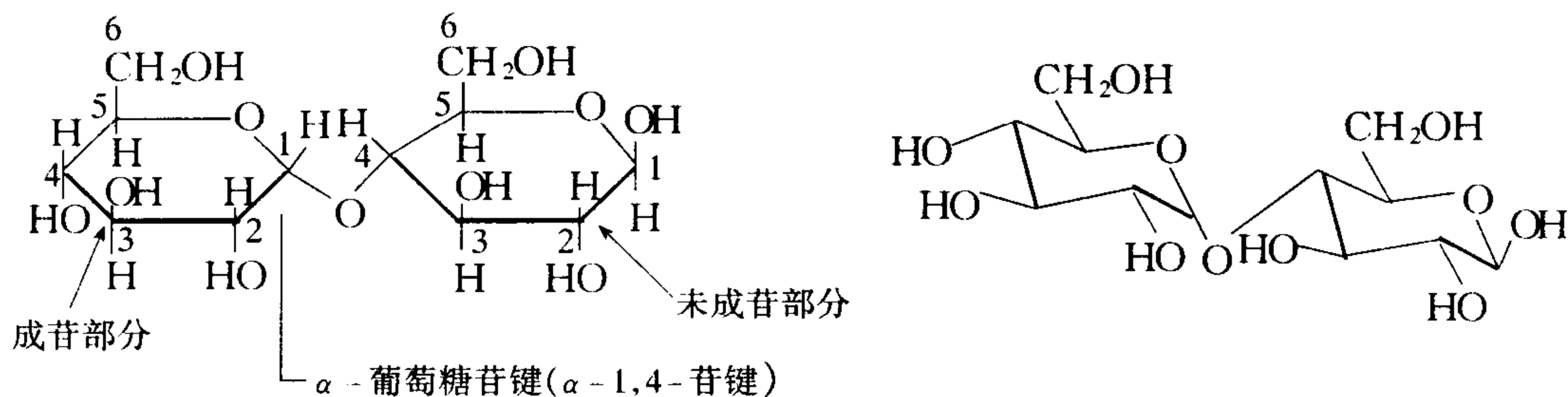


图 12-25 麦芽糖结构

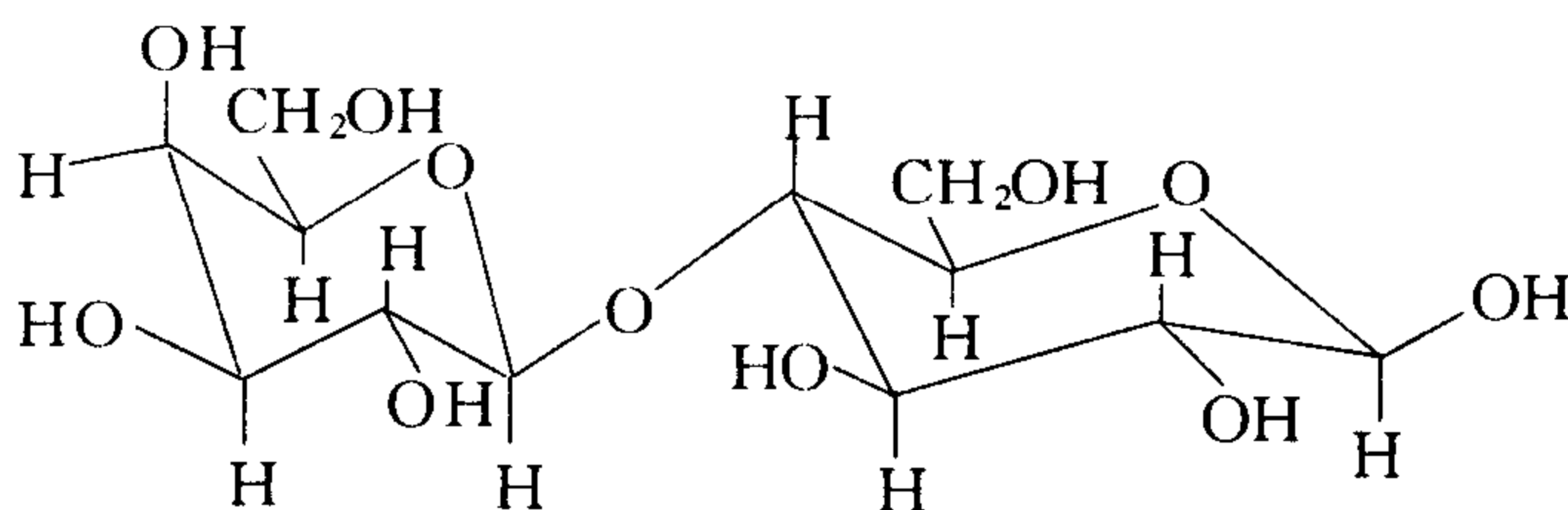


图 12-26 β -(+)-乳糖结构

四、多糖

多糖是由许多单糖分子以糖苷键结合而成的天然高分子化合物。多糖在自然界中广泛存在，是生物体的组成部分或养料，如纤维素、淀粉、糖元和树胶等都是由多糖组成。多糖不是一种单一的化合物，而是聚合程度不同的物质的混合物。

如果多糖的水解产物只有一种单糖时，叫均多糖。如淀粉，水解得产物只有 D-葡萄糖；当多糖的水解产物不止一种单糖时，叫杂多糖。

多糖与单糖及低聚糖的性质不同。多糖没有甜味，不能成脎，没有还原性和变旋现象；多糖大多数难溶于水，有的能与水形成胶体溶液。

近年来的研究还发现，一些多糖具有特殊的生理活性，如香菇多糖、茯苓多糖具有抗癌活性等。

(一) 淀粉

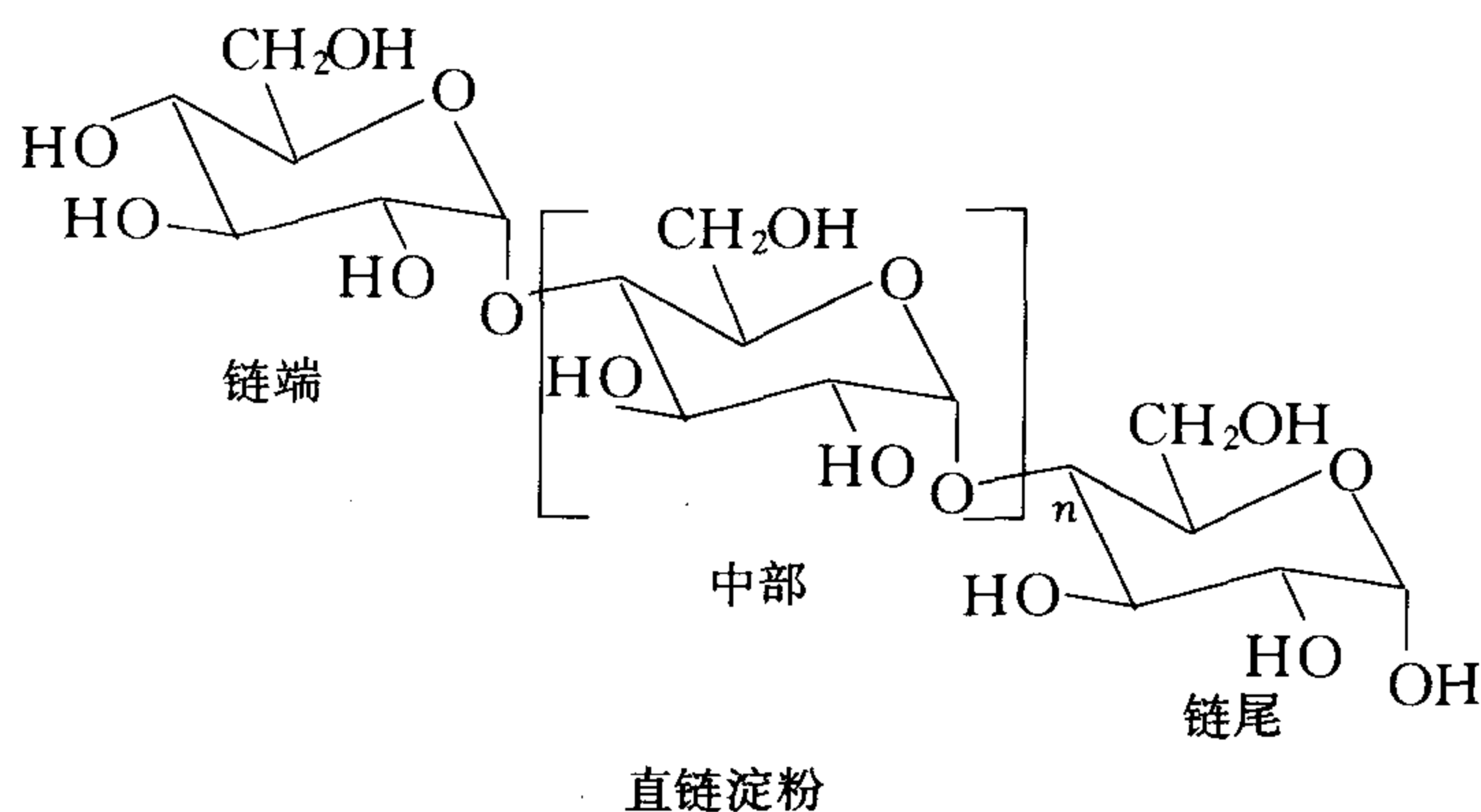
1. 淀粉的物理性质和结构

淀粉是最重要的多糖之一，主要存在于植物的种子及根茎中。淀粉是人类的主要食物，大米中含 62%~82% (质量分数，下同)，麦子中含 57%~75%，土豆中含 12%~14%，玉米中含 65%~72%。

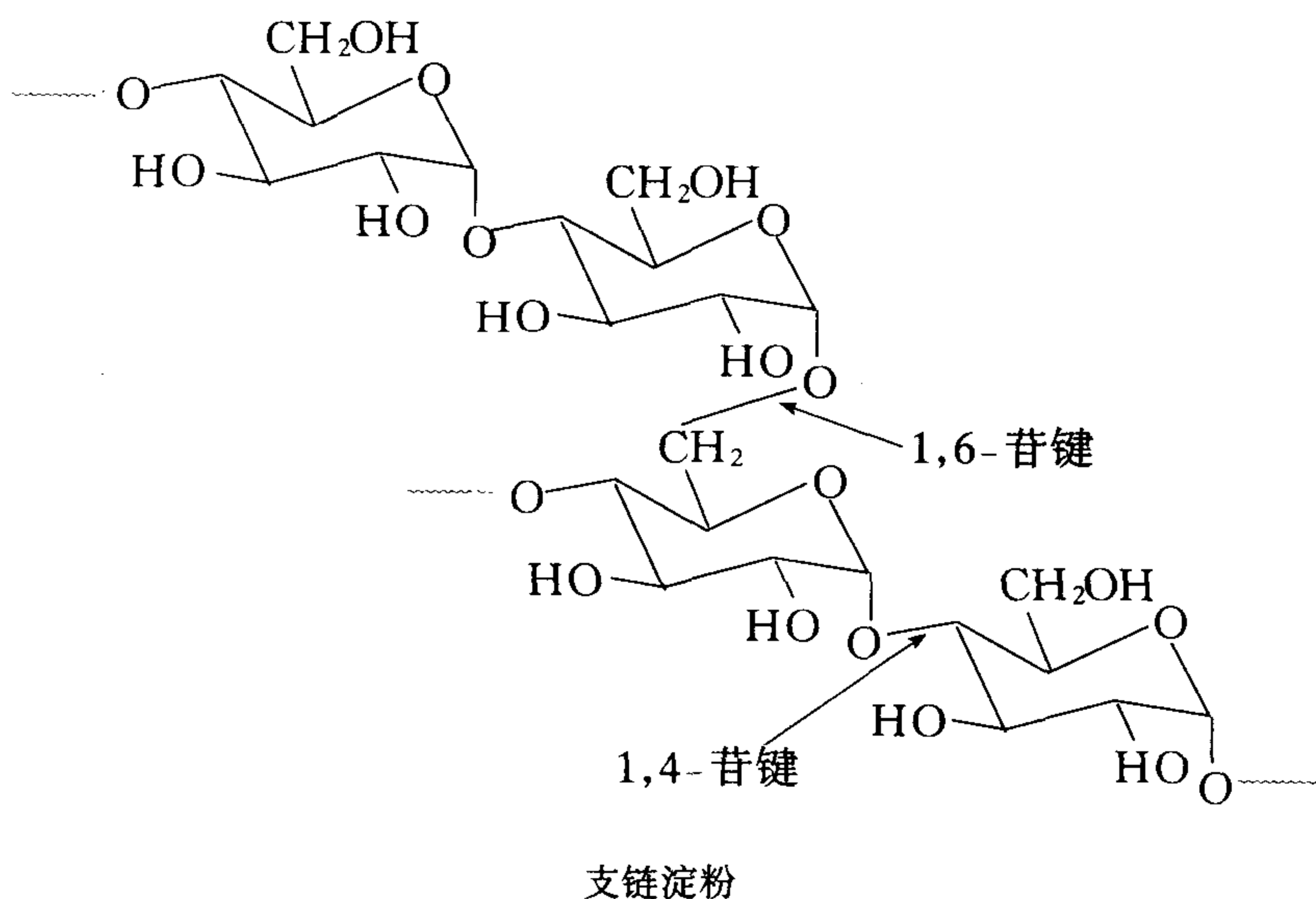
淀粉是无色无味的白色粉末，不溶于一般的有机溶剂。淀粉能吸收空气中的水分，当在水中加热至 60~68℃ 时，能产生悬浮液。当淀粉含量增大时，可以使不透明的淀粉悬浮液变为透明的浆液，这种现象称为糊化。

淀粉的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，彻底水解时生成 D-(+)-葡萄糖，用酶水解可得到麦芽糖。

淀粉由直链淀粉和支链淀粉两部分组成，大多数淀粉含直链淀粉 10%~20%，支链淀粉 80%~90%。直链淀粉是由葡萄糖以 α -1, 4-苷键连接起来的链状化合物，相对分子质量较支链淀粉小，能溶于热水而不成糊状。其结构式为：



支链淀粉中葡萄糖分子之间除以 α -1, 4-苷键相连外，还有以 α -1, 6-苷键相连，支链淀粉平均每隔 20~25 个葡萄糖单位带有一个分支，支链淀粉的相对分子质量为 100~600 万，能溶于热水而成糊状。其结构式为：



2. 淀粉的化学性质

淀粉中的羟基能发生成酯、成醚、氧化、水解等反应，但淀粉没有还原性。

(1) 与碘作用。淀粉与碘能发生显色反应，其原因并不是它们之间形成了化学键，而是碘分子钻入淀粉分子的螺旋链中的空隙，借助于范德华力而形成了淀粉—I₂ 络合物的缘故。络合物的颜色随淀粉的组成、聚合度的不同而异，直链淀粉的碘络合物呈蓝色，支链淀粉

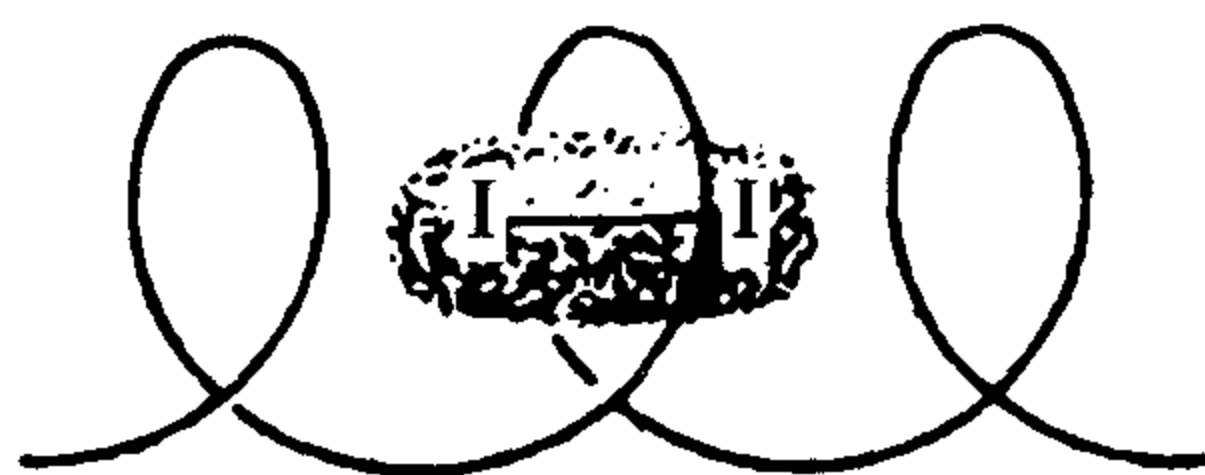
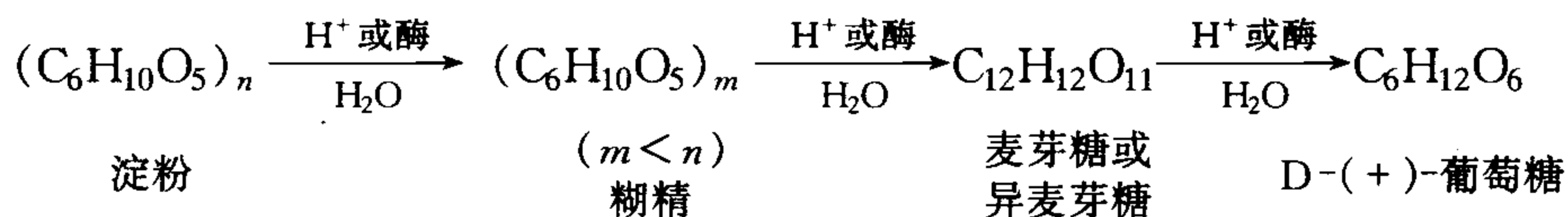


图 12-27 碘与淀粉的络合示意图

粉呈紫红色, 如图 12-27 所示。

(2) 水解反应。淀粉在酸性条件或在酶的作用下, 可以逐步水解为如下产物:



(二) 纤维素

1. 纤维素的物理性质和结构

纤维素是构成植物的主要成分, 也是自然界分布最广的多糖。棉花中含纤维素 90% 以上, 木材含 50%, 亚麻含 80%, 这三种物质是工业上纤维素的主要来源。

纤维素是无色无味的纤维状物质, 不溶于水和一般的有机溶剂, 但具有一定的吸湿性。纤维素可溶于氢氧化铜的氨溶液中, 加酸后可重新沉淀出来。

纤维素的分子式也是 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, 在酸性条件水解可得到纤维二糖, 并最终水解为 D-(+)-葡萄糖, 故纤维素也可看成是纤维二糖的高聚体。

纤维素是由 D-(+)-葡萄糖以 β -1, 4-苷键连接而成的直链高分子。由于相邻纤维素分子中的许多羟基互相作用形成氢键而使许多分子链紧密地结合在一起形成绳索状的结构, 这种结构排列起来便形成了纤维, 纤维素的分子式见图 12-28。

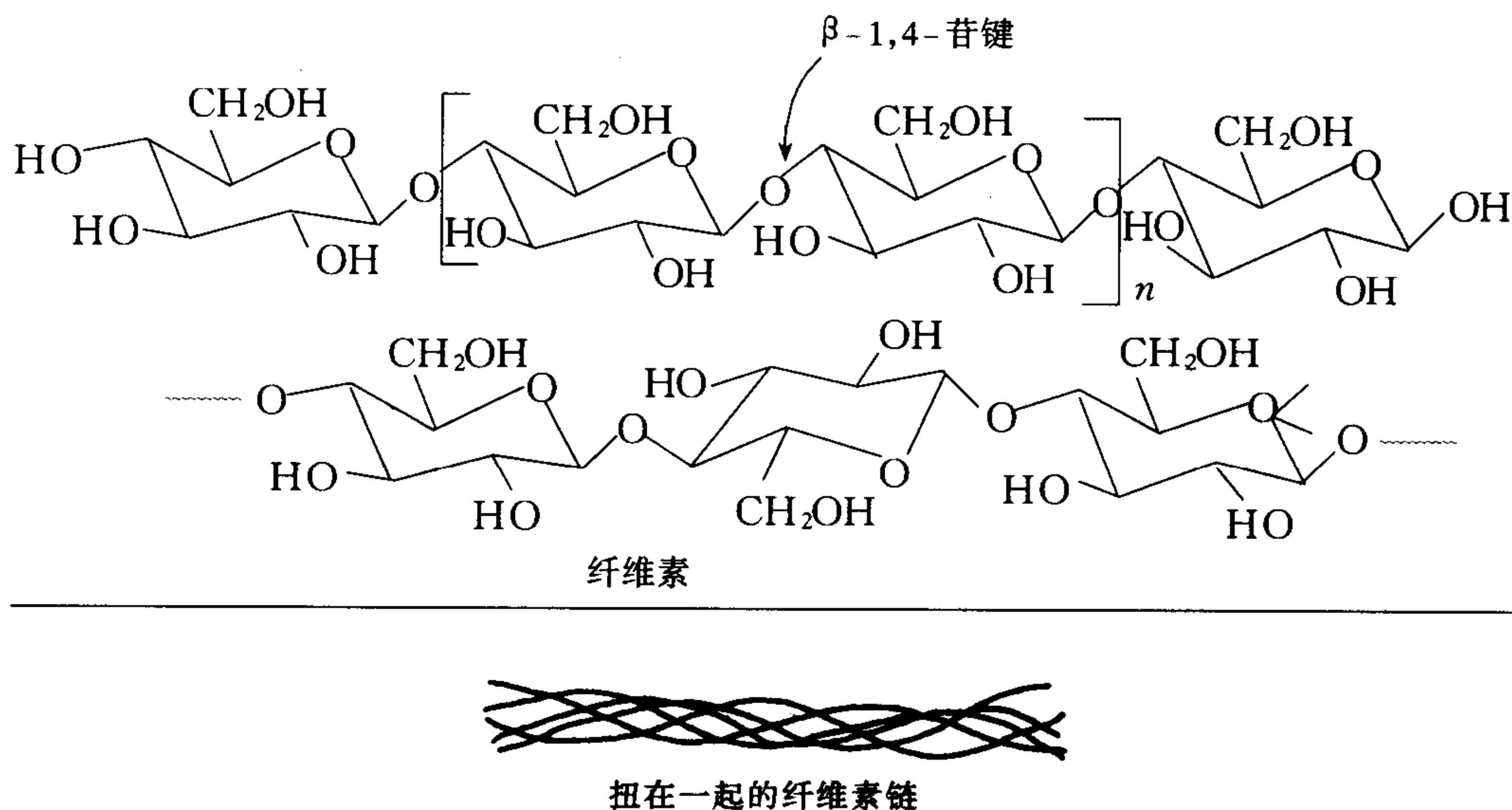
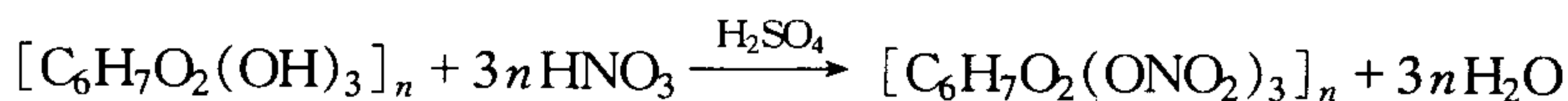


图 12-28 纤维素

2. 纤维素的化学反应及应用

(1) 纤维素与碱作用。在常温下以 18% (质量分数) 的 NaOH 处理棉纤维素, 可以使之发生溶胀, 经拉紧和水洗后, 纤维光泽增强且易染色。这种处理方法叫丝光化。

(2) 硝酸纤维素。纤维素分子中的羟基能像醇羟基一样发生酯化反应, 用浓硝酸和浓硫酸与纤维素作用可生成硝酸纤维素。如:



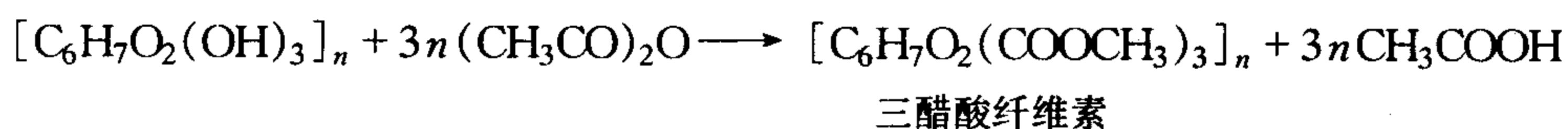
这种产物的性质和用途取决于酯化的程度。

胶棉是硝化程度较低的纤维素，每个葡萄糖结构单元含有 2.1~2.5 个硝基，胶棉易燃而无爆炸性，可用于制造喷漆。

火棉是一种接近于完全硝化的纤维素，它易燃易爆，可用于制造无烟火药和枪弹的推进剂。

(3) 醋酸纤维素。纤维素用醋酐、醋酸和少量硫酸处理后变为三醋酸纤维素。工业上将三醋酸纤维素部分水解生成二醋酸纤维素。

醋酸纤维素对光稳定，不易变色，不易燃烧，可用于制造胶片、喷漆、人造丝和香烟滤嘴等。如：



(4) 纤维素醚。纤维素中的羟基可被醚化成纤维素醚。目前，主要产品有甲基纤维素、乙基纤维素、苯甲基纤维素和羧甲基纤维素等，其中以甲基纤维素和羧甲基纤维素较重要。

甲基纤维素(简称 MC)可用做水泥混合剂、乳液稳定剂和壁纸用胶粘剂等。

羧甲基纤维素(简称 CMC)主要用做食品加工用添加剂、造纸用施胶剂和纺织用洗涤助剂等。

本章小结

1. 对映异构

(1) 物质的旋光性。

① 偏振光和旋光性。

② 旋光仪和比旋光度。比旋光度是旋光物质的一个物理常数。

(2) 手性和对映异构。

① 手性分子和旋光性。手性碳原子、手性分子、对映异构体(对映体)、外消旋体(等量的对映体混合组成)。

② 分子的对称因素。如对称面、对称中心、对称轴。

(3) 含有一个手性碳原子的开链化合物的对映异构。

含有一个手性碳的开链化合物，必定有一对对映体。

① 对映体构型表示法：模型法、透视法、费歇尔投影式。

② 对映体的命名：R/S 命名原则。

2. 碳水化合物

(1) 碳水化合物的定义和分类。

碳水化合物结构：多羟基醛或多羟基酮。

碳水化合物分类：单糖、低聚糖、多糖。

(2) 单糖。D-L 标记法。

① 葡萄糖的结构。

(a) 开链式结构。

(b) 氧环式结构。

②果糖的结构。

③单糖的物理性质。

④单糖的化学性质。

(a) 氧化。氧化剂：土伦试剂和菲林试剂、溴水(不能氧化酮糖)、高碘酸(单糖的碳碳键发生断裂)。

(b) 还原。还原产物为多羟基醇。

(c) 成脎反应。只是 C_1 和 C_2 结构不同的糖，都生成相同的脎。

(d) 成苷反应。

⑤重要的单糖：葡萄糖、果糖。

(3) 二糖。

①二糖的结构和性质：二糖可分为还原性二糖和非还原性二糖。

②重要的二糖：蔗糖(非还原性二糖)、麦芽糖(还原性二糖)、乳糖(还原性二糖)。

(4) 多糖。

淀粉、纤维素。

习 题

1. 名词解释：

(1) 旋光性；(2) 比旋光度；(3) 手性碳原子；(4) 对映异构体；(5) 外消旋体。

2. 下列化合物中如有手性碳原子，请用“*”标出，指出其有几个对映体：

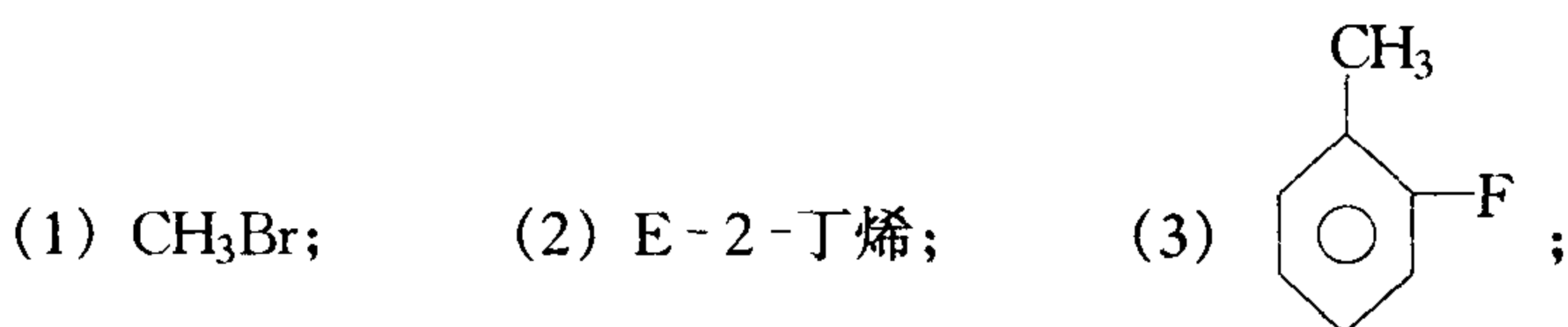
(1) $CH_3CH_2CHBrCH_3$ ；

(2) $CH_3CHClCH_2CH_2F$ ；

(3) $CH_3CHBrCOOH$ ；

(4) CH_3CHFCH_3 。

3. 下列化合物中哪些化合物有对称中心，哪些化合物有对称面？

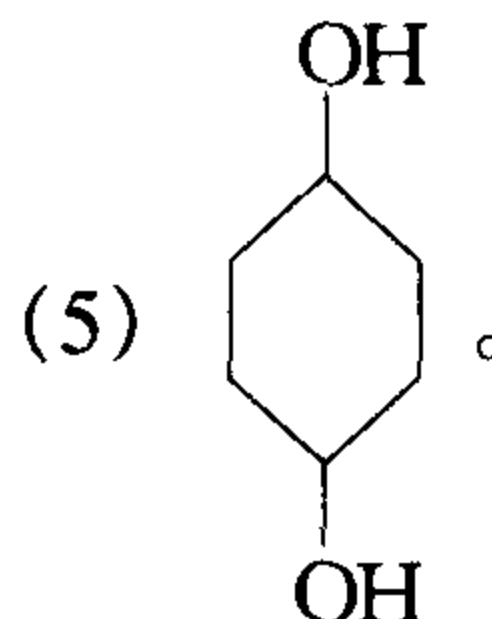
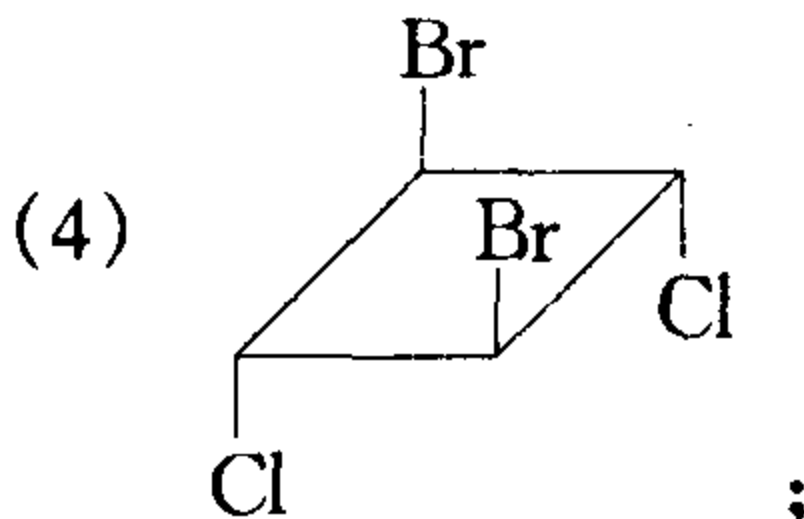
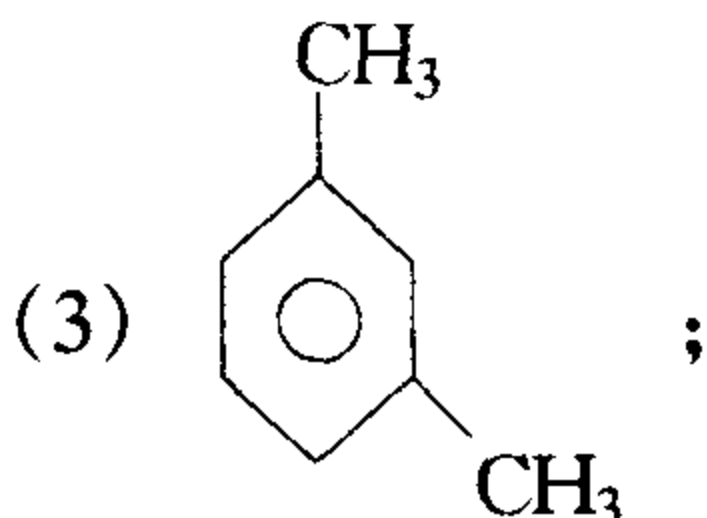


(4) 1-氯-2-溴乙烯； (5) 顺式-1,3-二甲基环己烷。

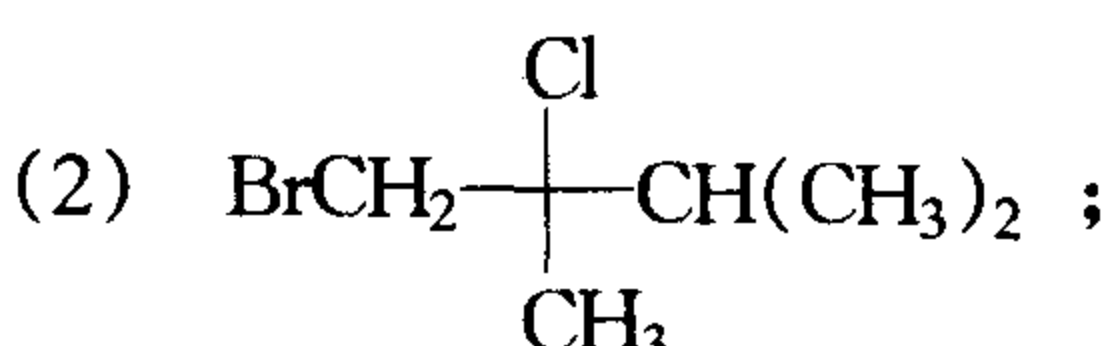
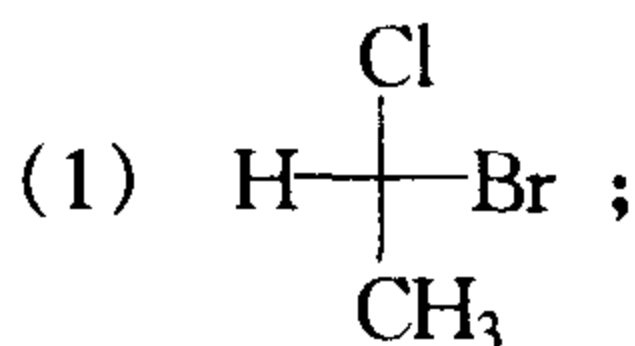
4. 下列化合物中，哪些有旋光性？哪些没有？

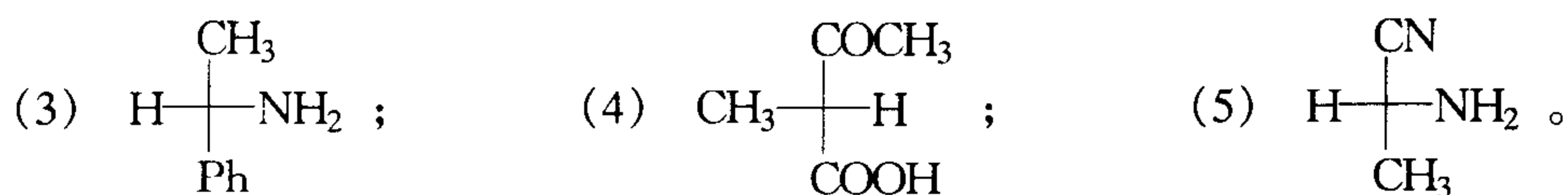
(1) $CH_3CH_2CHClCH_3$ ；

(2) $HOOCCH_2CHOHCOOH$ ；



5. 用 R/S 法标出下列化合物中手性碳原子的构型。

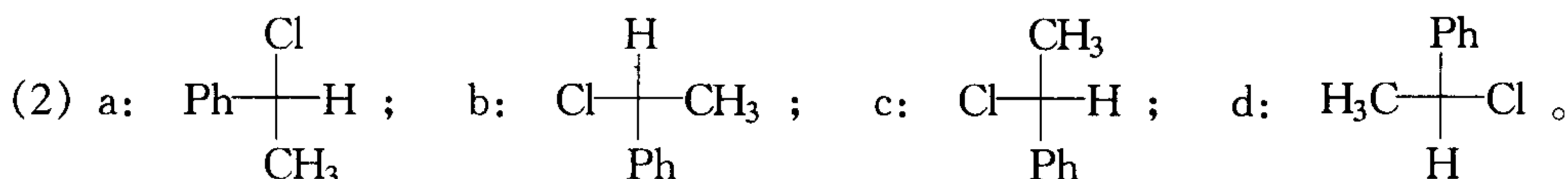
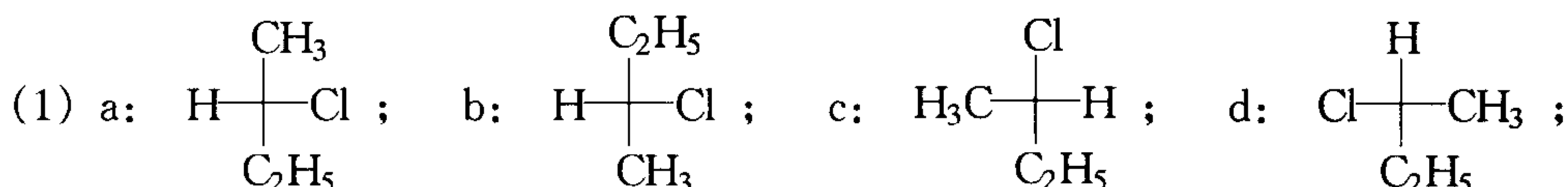




6. 用费歇尔投影式表示下列化合物:

- (1) (R)-CHBrClCH₃ ; (2) (S)-CH₃CH₂CHOHCH₃;
 (3) (S)-CH₃CH₂CHFCH=CH₂ ; (4) (R)-PhCHOHCH₃。

7. 下列费歇尔投影式中, 哪些是同一化合物? 哪些是对映体?



8. 分子式为 C₅H₁₀O₂ 的酸有旋光性, 写出它的一对对映体的费歇尔投影式, 并用 R/S 标记法命名。

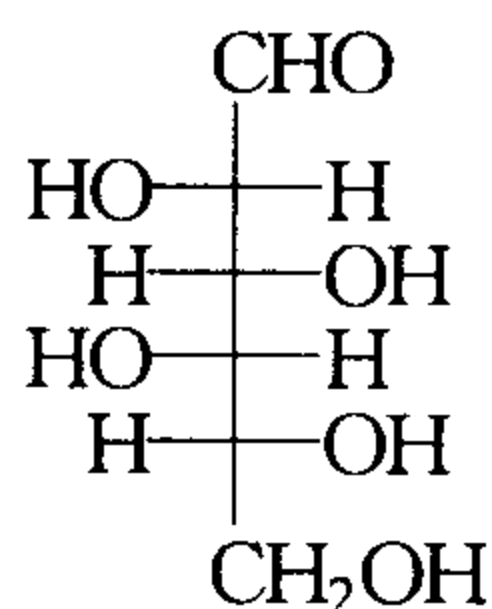
9. 分子式为 C₆H₁₂ 的开链烃 A 有旋光性。经催化加氢后生成无旋光性的 B, B 的分子式为 C₆H₁₄, 写出 A、B 的结构式。

10. 写出 D-己醛糖的各异构体的链状构型简式和 α-吡喃环状构型式(哈武斯式)。

11. 写出 α-D-甘露糖和下列试剂反应的产物的结构式名称:

- (1) (CH₃CO)₂O, 吡啶; (2) HIO₄; (3) 过量 PhNHNH₂;
 (4) 溴水; (5) NaBH₄; (6) CH₃OH, HCl。

12. 有 3 个单糖和过量苯肼作用后, 得到相同的脎, 其中一个单糖的费歇尔投影为:



写出其它两个立体异构体的费歇尔投影式。

13. 用化学方法区别下列各组化合物。

- (1) 葡萄糖、果糖、蔗糖。 (2) 淀粉、纤维素。
 (3) 淀粉、麦芽糖。 (4) 蔗糖、麦芽糖。

14. 有两种化合物 A 和 B, 分子式均为 C₅H₁₀O₄, 与 Br₂ 作用得到分子式相同的酸 C₅H₁₀O₅, 与乙酰反应均生成三乙酸酯, 用 HI 还原, A、B 均得到戊烷, 用 HIO₄ 作用均得到 1 分子 HCHO 和 1 分子 HCOOH。与苯肼作用, A 能生成脎, 而 B 不能。试推导 A 和 B 的结构, 写出上述反应过程, 找出 A 和 B 的手性碳原子, 写出对映体。

第十三章 氨基酸和蛋白质

氨基酸和蛋白质都是含氮有机化合物，是生物体内一切组织的基本组成部分和生命的重要物质。一切基本的生命现象，都离不开蛋白质。例如肌肉的运动和收缩、呼吸作用、肠胃的蠕动、机体内起调节代谢的各种激素、起催化新陈代谢的各种酶、起免疫作用的抗原抗体或致病的病毒等等都是蛋白质。生命与蛋白质密切相关，生命活动的基本特征就是蛋白质不断自我更新的过程，核酸则在生命的延续过程中发挥着重要的作用。细胞内除水外，其余 80% 的物质是蛋白质。整个生物界中存在有几百万种不同的蛋白质。

研究证明：绝大多数蛋白质水解生成各种 α -氨基酸的混合物，因此， α -氨基酸是组成蛋白质的基本单元。因此，讨论蛋白质，首先要讨论氨基酸。

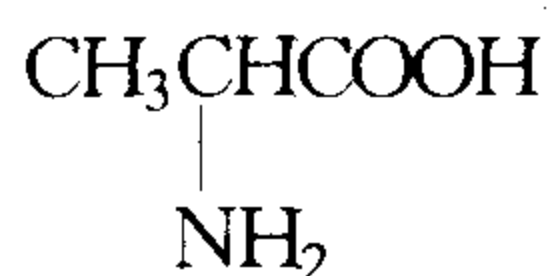
第一节 氨基酸

一、氨基酸的分类、命名和结构

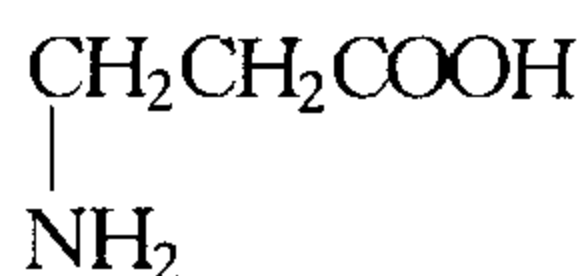
氨基酸是分子中既含有氨基($-\text{NH}_2$)又含有羧基($-\text{COOH}$)的有机化合物。氨基酸分子也可以看成是羧酸分子中烃基上的一个或几个氢原子被氨基取代的化合物。

1. 氨基酸的分类

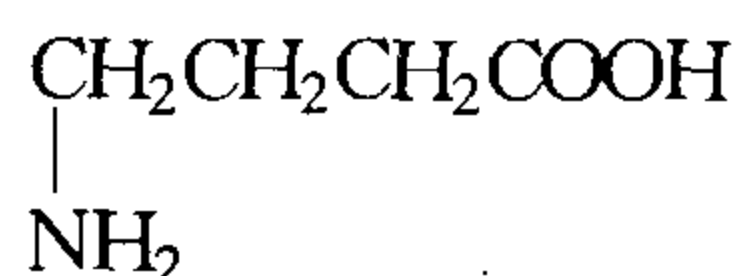
氨基酸可根据分子中氨基和羧基的相对位置不同，分为 α -氨基酸、 β -氨基酸、 γ -氨基酸……等。如：



α -氨基酸



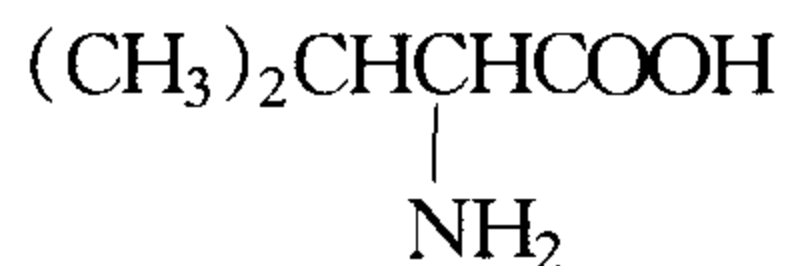
β -氨基酸



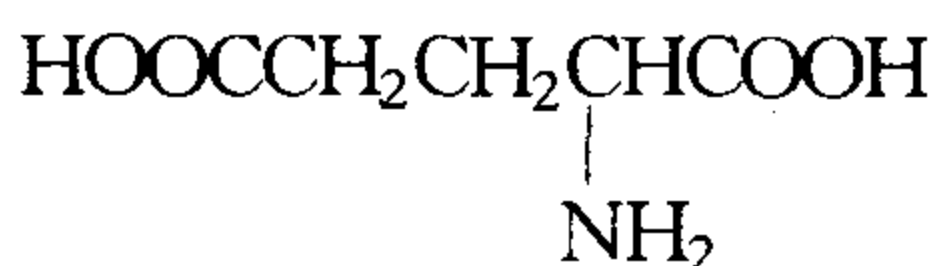
γ -氨基酸

它们是构成蛋白质分子的基础。其中 α -氨基酸在自然界中存在最广，是构成蛋白质的基本单位； β -氨基酸或 γ -氨基酸在蛋白质中较少见。本节主要介绍 α -氨基酸。

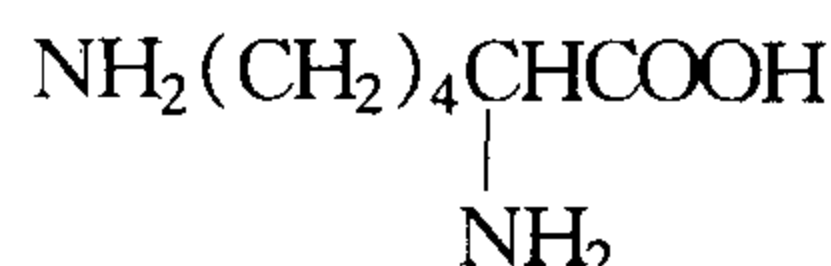
氨基酸也可以根据分子中所含氨基和羧基的相对数目不同来分类。可分为中性氨基酸(氨基和羧基数目相等)、酸性氨基酸(羧基的数目大于氨基的数目)和碱性氨基酸(氨基数目大于羧基的数目)。如：



缬氨酸
(中性氨基酸)



谷氨酸
(酸性氨基酸)

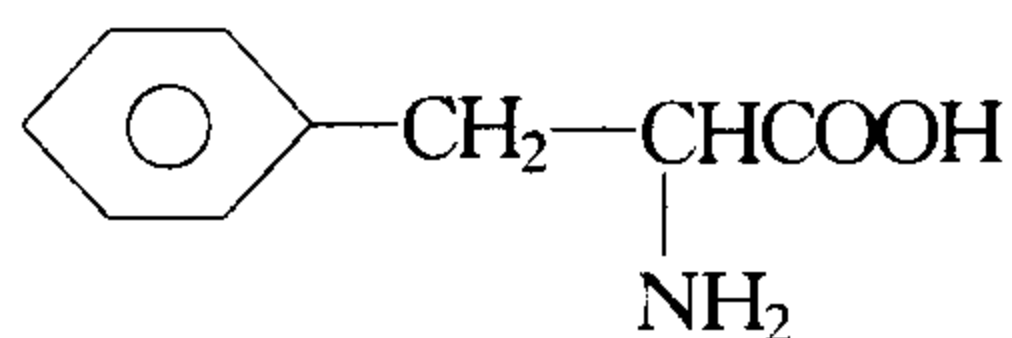


赖氨酸
(碱性氨基酸)

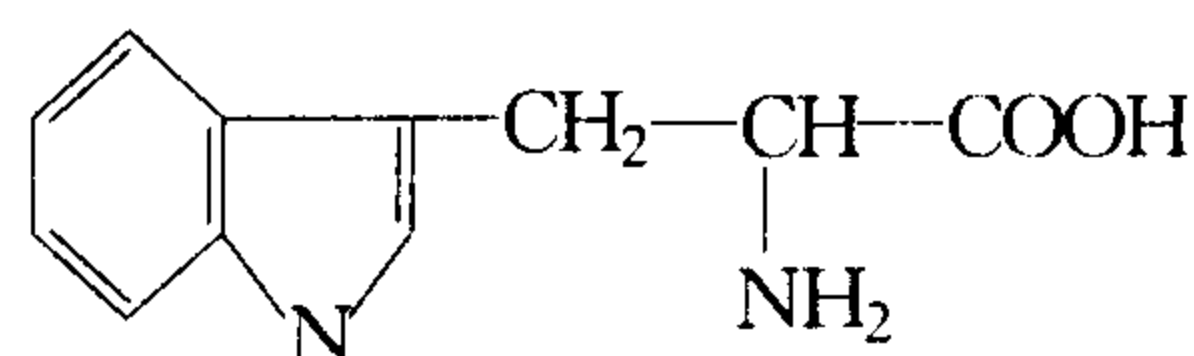
此外，还可以根据氨基酸分子中的烃基结构不同分类，可分为脂肪族氨基酸、芳香族氨基酸和杂环氨基酸。如：



甘氨酸



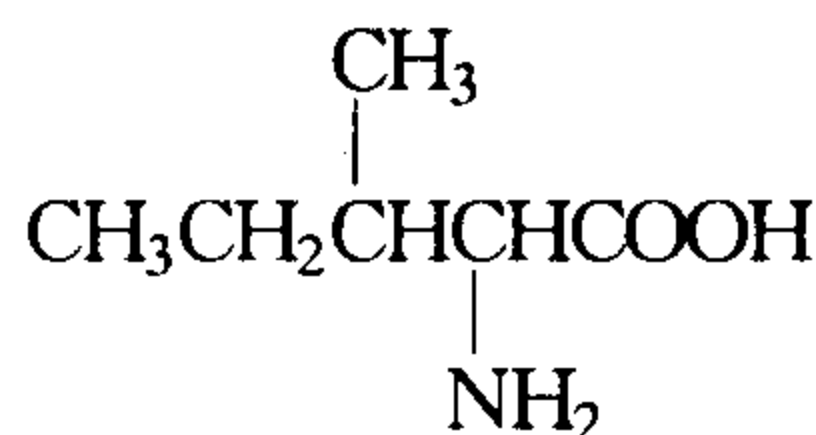
苯丙氨酸



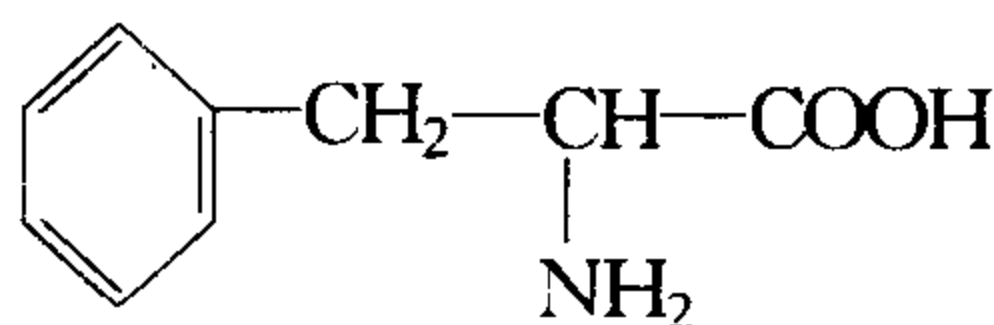
色氨酸

2. 氨基酸的命名

氨基酸的系统命名法是以羧酸为母体，氨基为取代基来命名的。如：



3-甲基-2-氨基戊酸

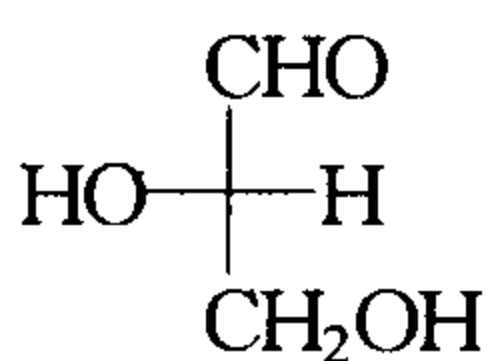


3-苯基-2-氨基丙酸

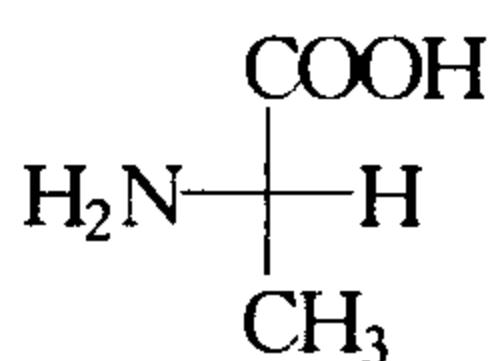
但 α -氨基酸通常由其来源或性质而得俗名。例如甘氨酸，因其具有甜味而得俗名；又如从蚕丝中得到的 α -氨基- β -羟基丙酸，称为丝氨酸。

3. 氨基酸的结构

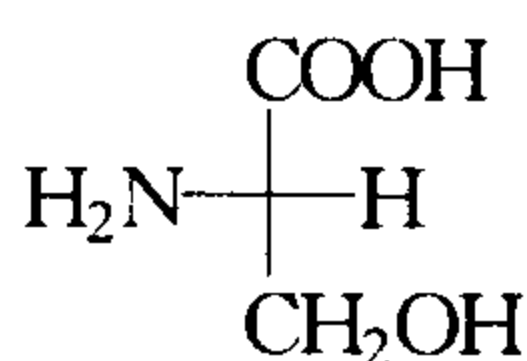
从天然蛋白质水解得到的氨基酸，目前知道的已超过 200 多种，其中有 100 多种是天然 α -氨基酸。它们很少以游离状态存在，主要以聚合体的形式(多肽、蛋白质)存在于动植物中。天然 α -氨基酸除甘氨酸外，均含有至少一个手性碳原子，都具有旋光性，其构型习惯上采用 D-L 标记法。研究表明，所有 α -氨基酸的 α -碳原子具有相同的构型，其构型与 L-(-)-甘油醛相同，都属 L 型。如：



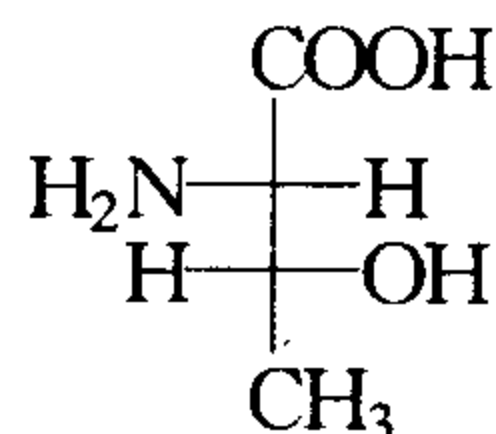
L-甘油醛



L-丙氨酸



L-丝氨酸



L-苏氨酸

一些常见的蛋白质氨基酸见表 13-1 中。

表 13-1 一些常见的蛋白质氨基酸

分类	名称	缩写	结构式	等电点(pI)	熔点/℃
中性氨基酸	甘氨酸 (Glycine)	Gly, G(甘)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5.97	292(分解)
	丙氨酸 (Alanine)	Ala, A(丙)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	6.00	297(分解)
	* 缬氨酸 (Valine)	Val, V(缬)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{NH}_2 \end{array}$	5.96	315(分解)
	* 亮氨酸 (Leucine)	Leu, L(亮)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \text{NH}_2 \end{array}$	6.02	337(分解)

续表 13-1

分类	名称	缩写	结构式	等电点(pI)	熔点/℃
中性氨基酸	* 异亮氨酸 (Isoleucine)	Ile, I(异)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5.98	285(分解)
	* 蛋氨酸 (Methionine)	Met, M(蛋)	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2$	5.74	283
	丝氨酸 (Serine)	Ser, S(丝)	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5.68	228(分解)
	* 苏氨酸 (Threonine)	Thr, T(苏)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	6.53	253(分解)
	半胱氨酸 (Cysteine)	Cys, C(半)	$\begin{array}{c} \text{HSCH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5.07	
	* 苯丙氨酸 (phenylalanine)	Phe, F(苯丙)	 $\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2$	5.48	283
	酪氨酸 (Tyrosine)	Tyr, Y(酪)	 $\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2$	5.66	342
	谷氨酰胺 (Glutamine)	Gln, Q (谷-NH ₂)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5.65	184
	脯氨酸 (Proline)	Pro, P(脯)		6.30	220
	* 色氨酸 (Tryptophan)	Try, W(色)	 $\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2$	5.89	283
	天门冬酰胺 (Asparagine)	Asn, N (门-NH ₂)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CCH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5.41	236

续表 13-1

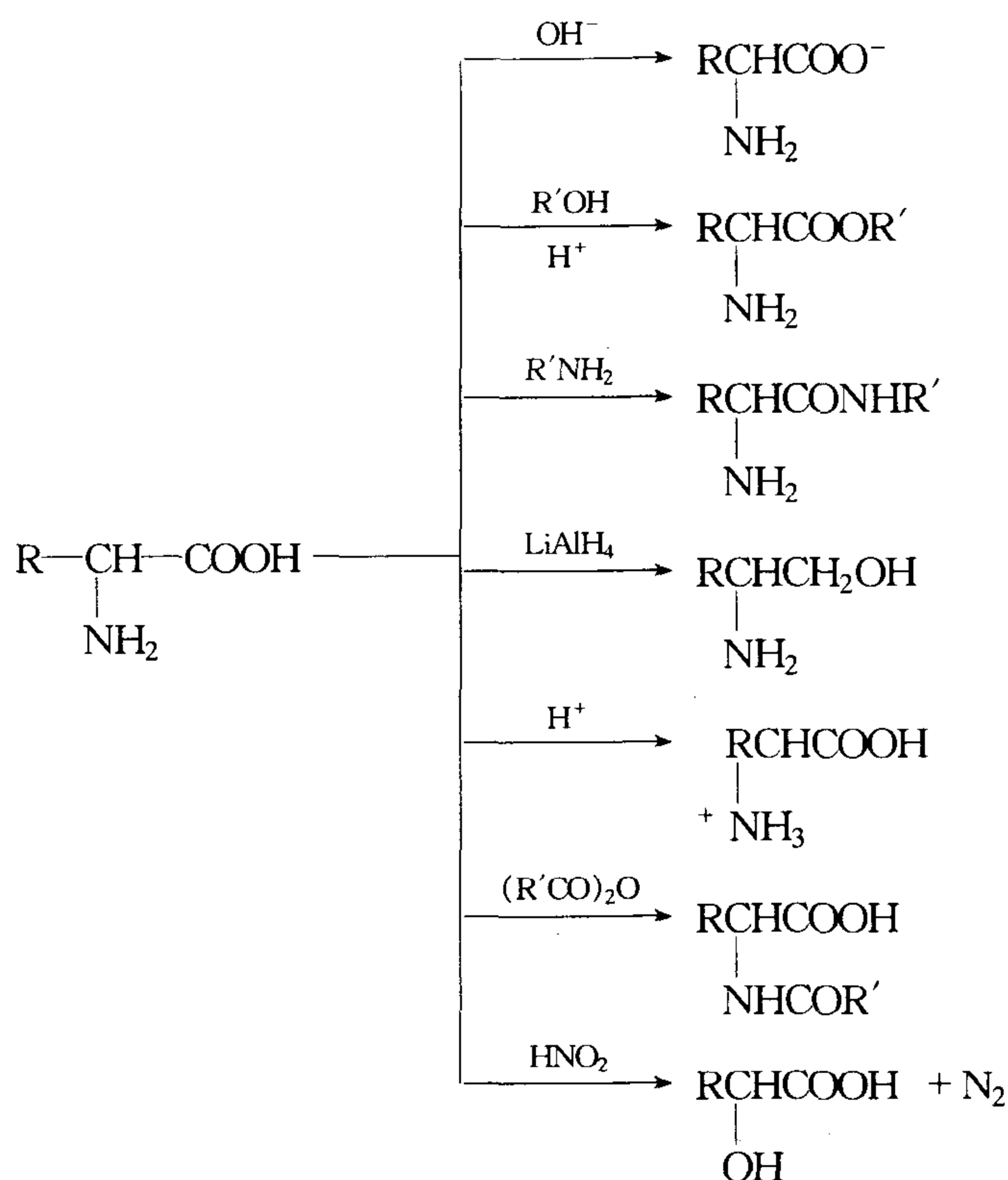
分类	名称	缩写	结构式	等电点(pI)	熔点/℃
酸性氨基酸	天门冬氨酸 (Aspartic acid)	Asp, D(门)	$\begin{array}{c} \text{HOCCH}_2\text{CHCOOH} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2.77	269
	谷氨酸 (Glutamic acid)	Glu, E(谷)	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	3.22	247
碱性氨基酸	* 赖氨酸 (Lysine)	Lys, K(赖)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-\text{CHCOOH} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	9.74	224
	组氨酸 (Histidine)	His, H(组)		7.59	287
	精氨酸 (Arginine)	Arg, R(精)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \quad \text{NCNH}(\text{CH}_2)_3\text{CHCOOH} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{NH} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	10.76	234

表中带有“*”号的8种氨基酸是人体必需的氨基酸,是人体不能合成、只能从食物中摄取的。人体若缺乏这些氨基酸,就会导致许多种类的蛋白质的代谢和合成失去平衡,引起疾病。这8种氨基酸也是生命运动的基本物质。因此,将这8种氨基酸叫做必需氨基酸。人类所需的其它氨基酸可以在体内由其它物质合成。

二、氨基酸的性质

天然氨基酸大多是无色晶体,难挥发,具有较高的熔点,并常在熔化时分解。易溶于水和乙醇,难溶于乙醚、苯等非极性有机溶剂。

氨基酸分子中既含有氨基又含有羧基,所以氨基酸分别具有胺和羧酸的基本性质。例如,羧基可以发生酰胺化反应、酯化反应、还原反应等;氨基像伯胺一样,可以发生烃基化反应、酰基化反应、与 HNO_2 反应等。如:



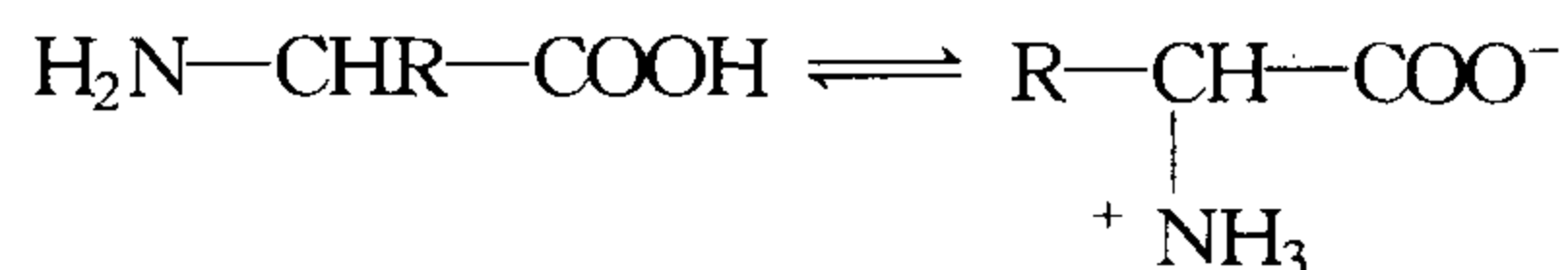
从上式可看出，氨基酸中的氨基与亚硝酸在室温下迅速反应放出氮气，这个反应是定量进行的。因此，可根据测定放出的氮气的量，计算出氨基酸分子中的伯氨基的数目。脯氨酸分子中含有的是亚氨基，亚氨基不能与亚硝酸反应放出氮气。

另外，由于氨基酸分子中氨基和羧基同在一分子上，它们相互影响，使氨基酸具有一些特殊的性质。

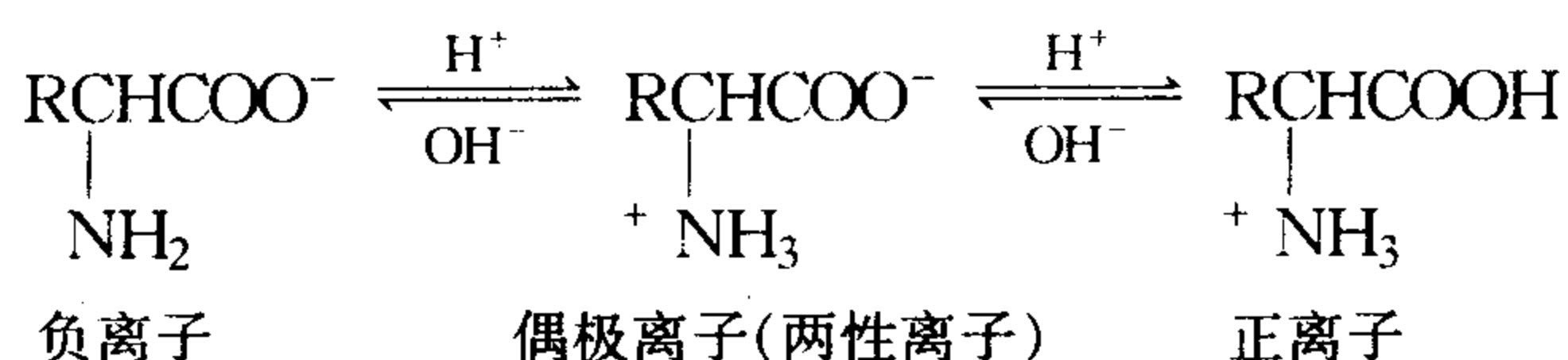
1. 两性和等电点

氨基酸分子中既含有氨基又含有羧基，它可以和酸反应生成铵盐，也可以和碱反应生成羧酸盐，所以具有两性，是两性化合物。

多数 α -氨基酸含有一个氨基和一个羧基，通式可写成 $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ 的形式。但实际上氨基和羧基不以游离的形式存在。氨基酸中氨基可以接受分子内羧基的质子而形成内盐(或称为偶极离子)。如：



氨基酸之所以具有较高的熔点，难溶于非极性有机溶剂等，都与它们有着内盐的结构有关。氨基酸的偶极离子既可以和酸作用，又可以和碱作用，在水溶剂中形成一个平衡体系。如：



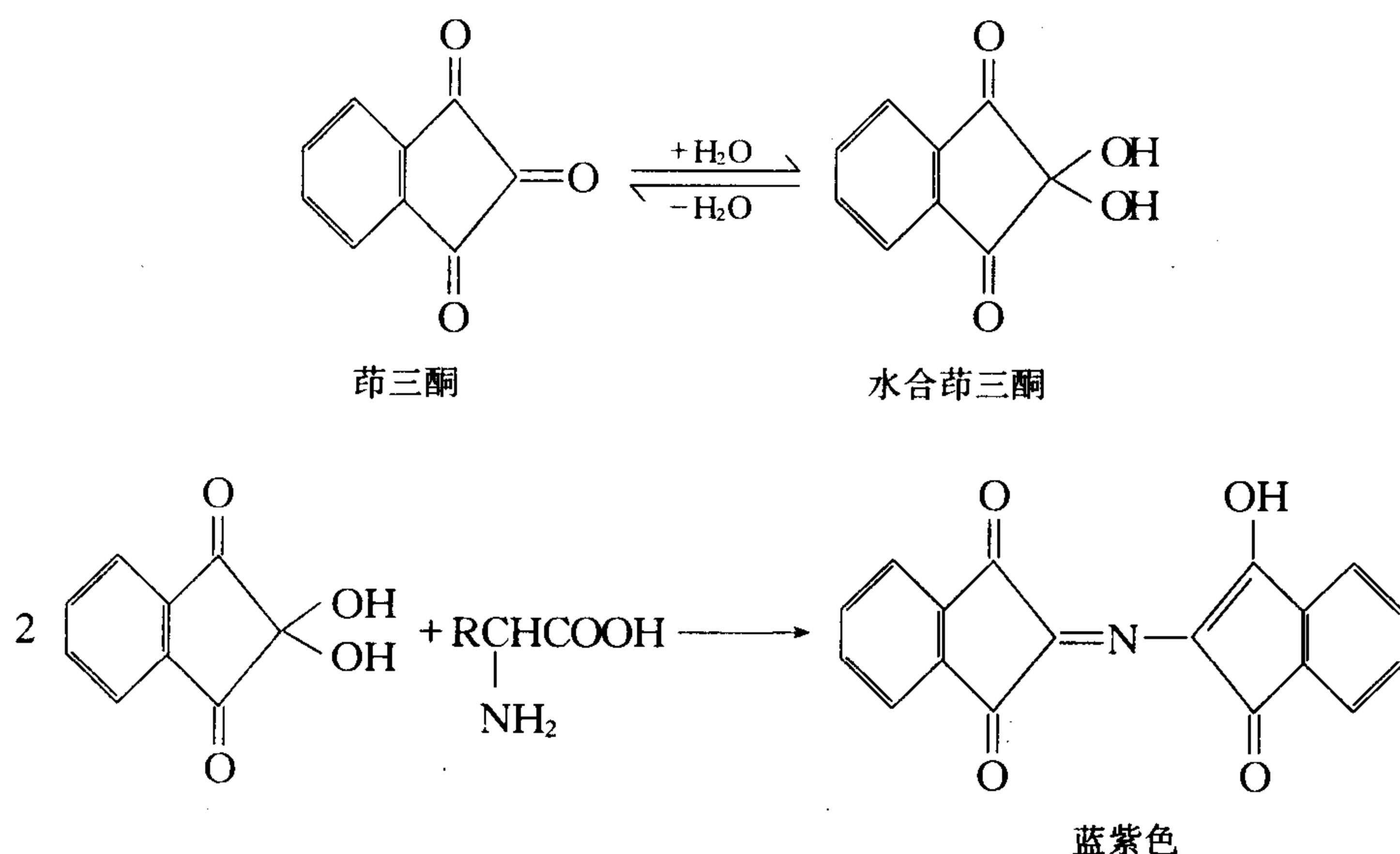
在上面的平衡中，究竟以哪一种形式存在，取决于溶液的 pH 值。氨基酸在强酸性中，平衡向右移动，以正离子的形式存在，这时在电场中的氨基酸向负极移动；在强碱性溶液中，平衡向左移动，氨基酸以负离子的形式存在，这时在电场中，这个负离子向正极移动。调节溶液的 pH 值到一定数值时，可以使氨基酸的正离子浓度和负离子浓度相等，主要以偶极离子形式存在，这时在电场中，氨基酸既不向负极移动，也不向正极移动，这时溶液的 pH 值叫做该氨基酸的等电点(isoelectric point)，以 pI 表示。

但要注意，氨基酸的等电点并非是其的中性点。不同的氨基酸由于结构不同，等电点也不同。中性氨基酸的等电点都小于 7，通常在 5.6~6.3 之间，酸性氨基酸的等电点在 2.8~3.2 之间，碱性氨基酸的等电点都大于 7，通常在 7.6~10.8 之间。常见 α -氨基酸的等电点见表 13-1。

在等电点时，氨基酸的溶解度最小，容易呈结晶析出。由于这时它主要以偶极离子的形式存在，因此，可以通过调节溶液的 pH 值，将等电点不同的氨基酸从氨基酸混合溶液中分离出来。

2. 茚三酮反应

α -氨基酸与茚三酮在水溶液中反应，生成蓝紫色的物质，这一反应称为水合茚三酮反应。如：



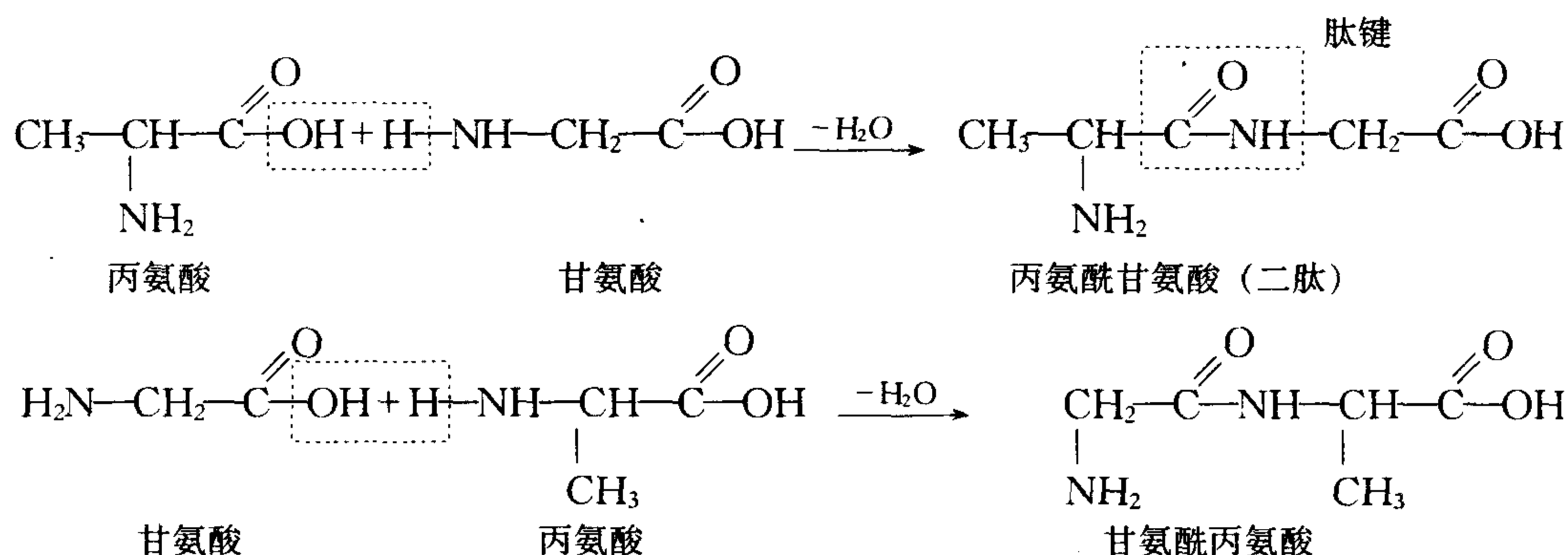
此反应非常灵敏，是鉴别 α -氨基酸最迅速、最简单的方法，可用于 α -氨基酸的定性和定量分析。值得注意的是，脯氨酸分子中只有亚氨基与水合茚三酮的反应不是呈蓝紫色，而是呈橙色；另外，伯胺、氨和铵盐等也能发生茚三酮反应。

3. 缩合反应——成肽

一个 α -氨基酸的氨基与另一个 α -氨基酸的羧基发生缩合反应，失去一分子水，彼此

以酰胺键($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$)结合形成的化合物称为肽(Peptide)。所形成的酰胺键也称为肽键(Peptide linkage)。

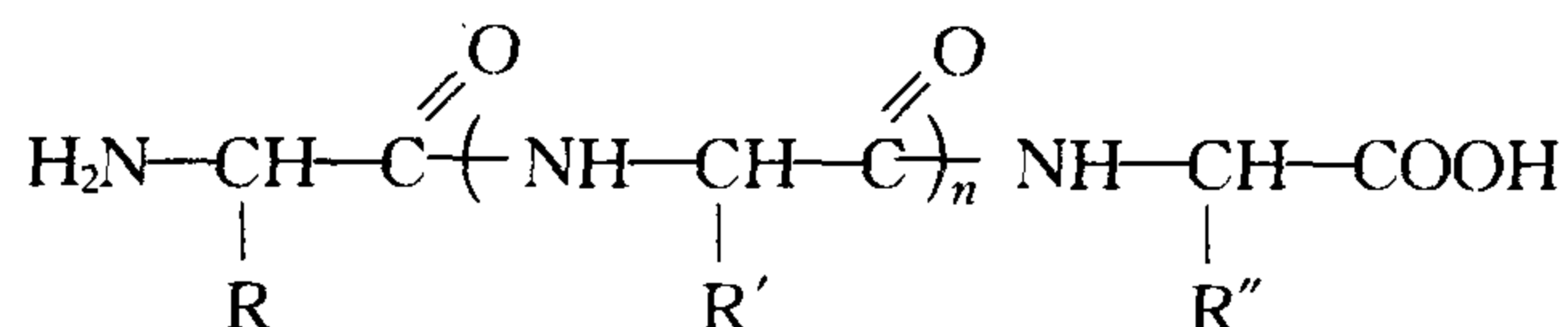
由两个 α -氨基酸缩合而成的肽称为“二肽”。二肽是最简单的肽。例如，由甘氨酸与丙氨酸缩合而成的二肽有两种不同的结构：



由 3 个 α -氨基酸通过肽键形成的肽称为“三肽”。例如：

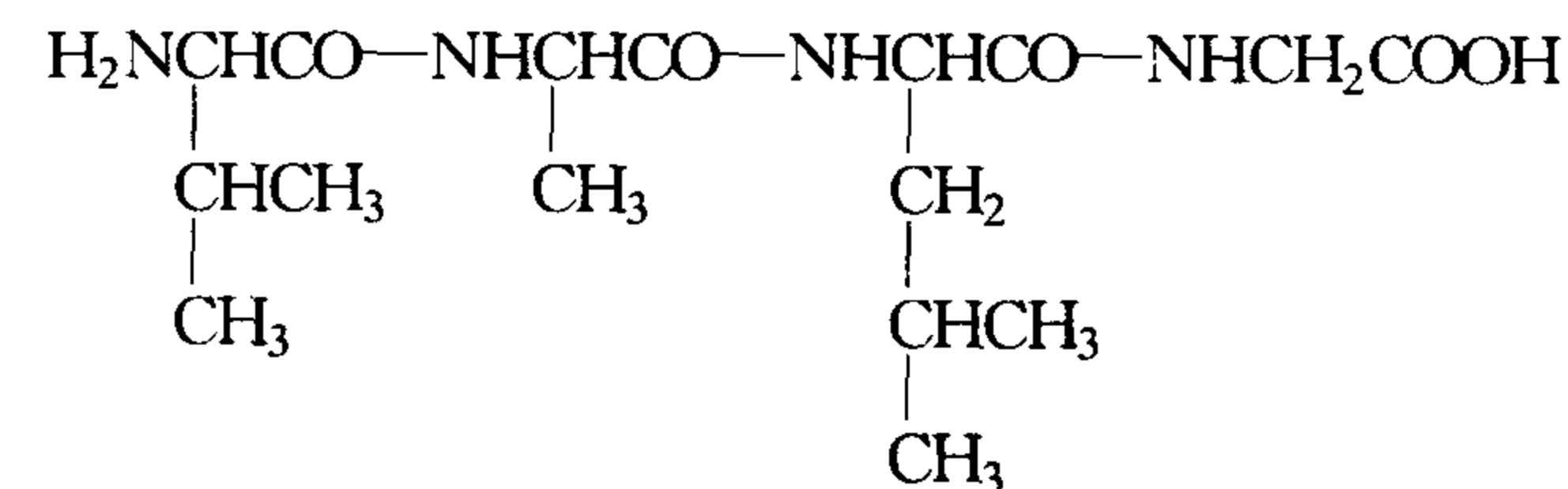


由多个 α -氨基酸形成的肽称为“多肽”(Polypeptide)。组成多肽的氨基酸分子可以是相同的，也可以是不同的。多肽可以用下面式子表示：

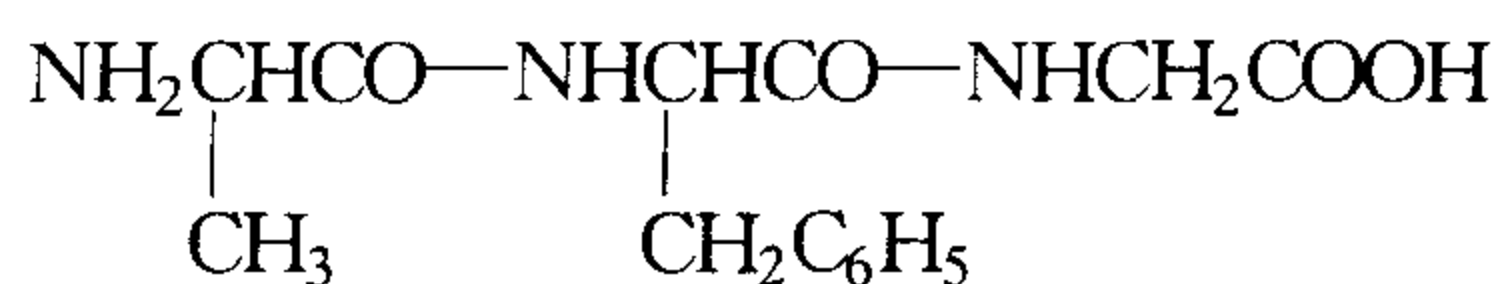


在多肽分子中，肽链中有氨基的一端叫做 N 端，有羧基的一端称为 C 端。在书写多肽结构时，通常把 N 端写在左边，把 C 端写在右边。

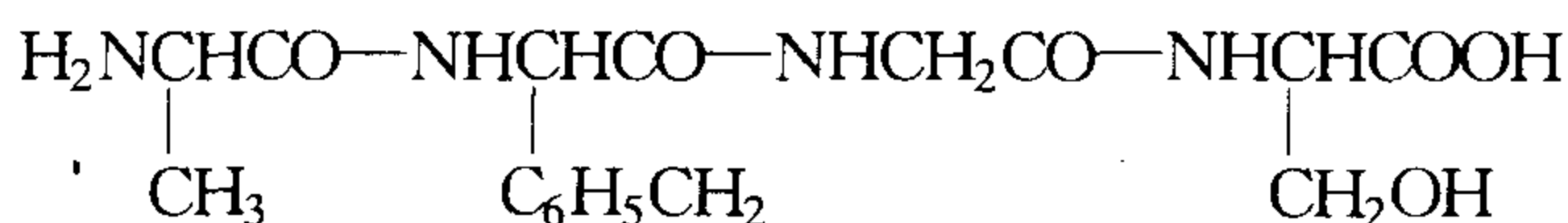
多肽的命名以含有完整羧基的氨基酸为母体，从多肽的 N 端开始，按顺序依次将各酰基名称从左到右写在母体名称之前，称为某氨酰某氨酰……某氨酸。为书写方便，也常用缩写符号表示。例如：



缬氨酰丙氨酰亮氨酰甘氨酸(缬-丙-亮-甘, Val·Ala·Leu·Gly)



丙氨酰苯丙氨酰甘氨酸(丙·苯丙·甘, Ala·Phe·Gly)



丙氨酰苯丙氨酰甘氨酰丝氨酸(丙·苯丙·甘·丝, Ala·Phe·Gly·Ser)

天然多肽都是由不同的氨基酸组成的, 相对分子质量一般都小于 10000。多肽在生物体内起着重要的作用, 有些多肽具有重要的生理功能, 如谷氨酰半胱氨酰甘氨酸(三肽)广泛存在于动、植物和微生物细胞内, 具有解毒作用, 也能用于治疗肝病。有些多肽具有激素的作用, 如存在于高等动物脑中的脑啡肽(五肽)具有镇痛的作用; 存在于血浆中的舒缓激肽(九肽)能起调节血压的作用。脑垂体后叶分泌出的催产素也是九肽。

第二节 蛋 白 质

蛋白质是一类重要的天然有机化合物, 广泛存在于生物体内, 是生物体内一切组织的基础物质, 承担着各种生理功能和机械功能。生物体内的一切最基本的生命活动过程几乎都与蛋白质有关。例如, 人和动物的肌肉、毛发、指甲、酶、血红蛋白和血清等都是由不同的蛋白质构成的。

通常将相对分子质量较大、结构复杂的多肽称为蛋白质(Protein)。自然界中存在约几百万种不同的蛋白质, 目前已知的只有几千种。

一、蛋白质的组成和分类

1. 蛋白质的组成

所有蛋白质都含有碳、氢、氧、氮四种元素, 有些还含有少量的硫、磷、锌、铜、碘等元素。但是, 无论蛋白质的种类和来源如何, 干燥蛋白质的质量组成变化并不大:

C	O	N	H	S	P	Fe
50%~55%	20%~23%	15%~17%	6.0%~7.0%	0.2%~3.0%	0.0%~0.8%	0.0%~0.4%

蛋白质的相对分子质量都很大, 通常在 10000 以上, 有的高达几万、几十万, 个别甚至更高达上千万。但是蛋白质中的含氮量变化不大, 其平均值为 16%, 即每克氮相当于 6.25g 蛋白质。生物体中的氮绝大部分都存在蛋白质中, 因此, 通过测定生物试样中的含氮量, 就可以大致算出蛋白质的含量:

$$w_{\text{粗蛋白质}} = w_{\text{氮}} \times 6.25$$

2. 蛋白质的分类

蛋白质的种类繁多, 结构复杂, 分类方法有多种。一般根据溶解度及化学组成进行分类, 也可以按水解产物的不同来分类。

根据蛋白质化学组成的不同, 可将蛋白质分为单纯蛋白质和结合蛋白质两大类。单纯蛋白质只由氨基酸组成。结合蛋白质由单纯蛋白质和非蛋白质物质两部分组成。非蛋白质

物质又称为辅基，一般由糖、脂肪、色素、含磷化合物、金属等组成。

单纯蛋白质又可按其溶解性能分为 7 类，如表 13-2 所示。

表 13-2 单纯蛋白质的分类

类 名	溶解性	实 例
清蛋白	可溶于水，被饱和硫酸钠沉淀	血清蛋白、乳清蛋白、卵清蛋白
球蛋白	可溶于稀 NaCl 溶液，被 $w = 50\%$ 的饱和度硫酸钠沉淀	血球蛋白、植物种子蛋白
鱼精蛋白	可溶于水或氨水	鱼精蛋白、鱼卵
组蛋白	可溶于水，不溶于氨水	小牛胸腺组蛋白
谷蛋白	不溶于水，溶于稀酸或稀碱	米谷蛋白
醇溶谷蛋白	不溶于水，可溶于 $w = 70\%$ 的乙醇	小麦、玉米醇溶蛋白
硬蛋白	不溶于水、酸、碱及盐	胶原蛋白、角蛋白

结合蛋白质又可按辅基的不同进行分类，如表 13-3 所示。

表 13-3 结合蛋白质的分类

类 名	辅 基 成 分	实 例
核蛋白	核糖核酸 脱氧核糖核酸	脱氧核糖蛋白 核糖体，烟草花叶病毒
脂蛋白	磷脂、胆固醇、中性脂	β -脂蛋白
糖蛋白	己糖胺、半乳糖、甘露醇、唾液酸 N-乙酰氨基半乳糖，N-乙酰神经氨酸	γ -球蛋白 血清类糖蛋白
磷蛋白	磷酸基	卵黄蛋白、酪蛋白
色蛋白	血红素、叶绿素	血红蛋白、叶绿蛋白

二、蛋白质的结构

蛋白质是由多种 α -氨基酸组成的一类天然高分子化合物，其结构非常复杂，因此，研究工作十分困难。一般认为，蛋白质的结构分为一级、二级、三级和四级。

1. 一级结构

蛋白质的一级结构是指许多 α -氨基酸按一定的排列顺序，通过肽键而连接起来的多肽链。对于每一种蛋白质来说，形成多肽链的氨基酸都有固定的种类和数目。不同的蛋白质所含的多肽链数目也不相同，长度差别很大，排列顺序也不相同。有的蛋白质只含有一条多肽链，而有的蛋白质则含有两条或两条以上的多肽链。

每种蛋白质分子的一级结构不仅对它的二级、三级和四级结构起决定性作用，而且对它的生理功能也起着决定性的作用。一级结构中任何一个氨基酸的排列顺序发生变化，都会引起整个蛋白质的构象和生理功能的变化。

蛋白质分子结构非常复杂，除一级结构外，在分子内或分子间还存在着氢键、二硫键、离子键和分子间力等。

2. 二级结构

蛋白质的二级结构是指长肽链中邻近基团之间由于氢键的作用，使肽链按一定规律螺旋状卷曲或折叠而形成的特定的空间结构。最常见的是 α -螺旋体或 β -折叠片状的空间构象。

α -螺旋体构象的特征是：肽链围绕中心轴以螺旋的方式上升，大约 18 个氨基酸分子绕成 5 圈。多肽链上所有的羰基的氧原子与下一层螺旋圈中所有的亚氨基的氢原子以氢键结合起来，氢键平行于螺旋的中心轴，如图 13-1 所示。毛发的 α -蛋白就是这种结构。

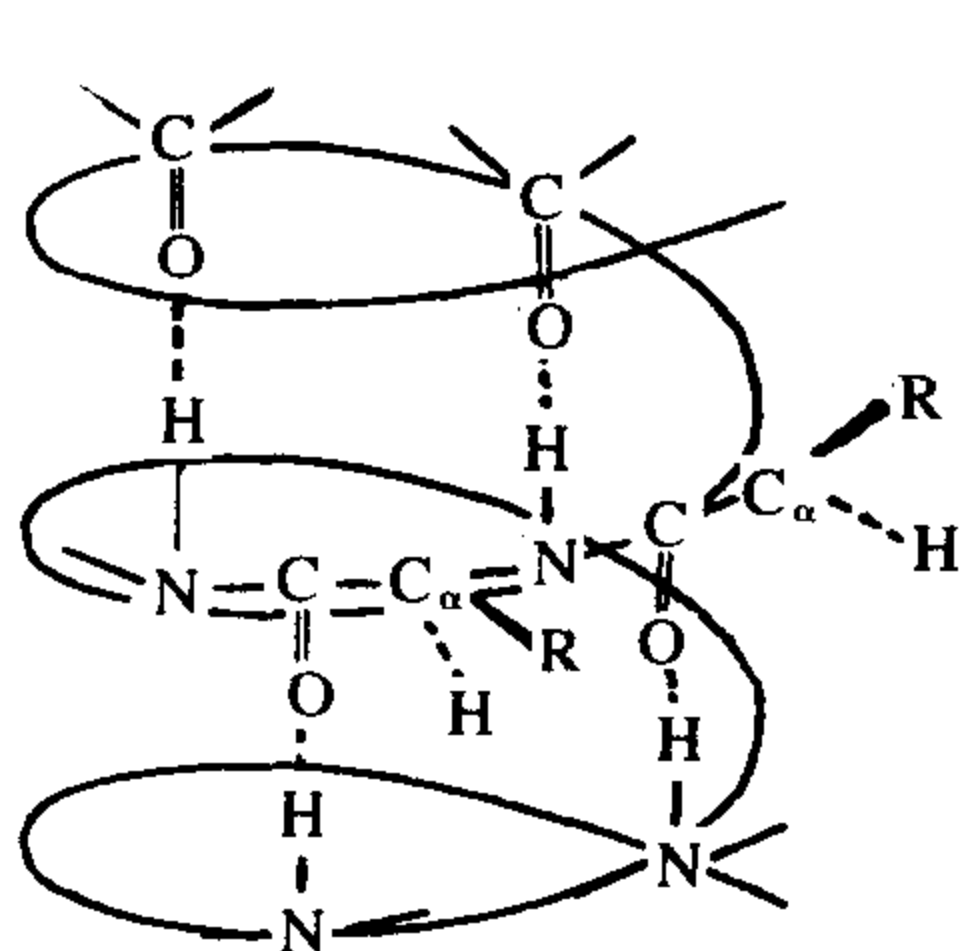


图 13-1 α -螺旋及氢键示意图

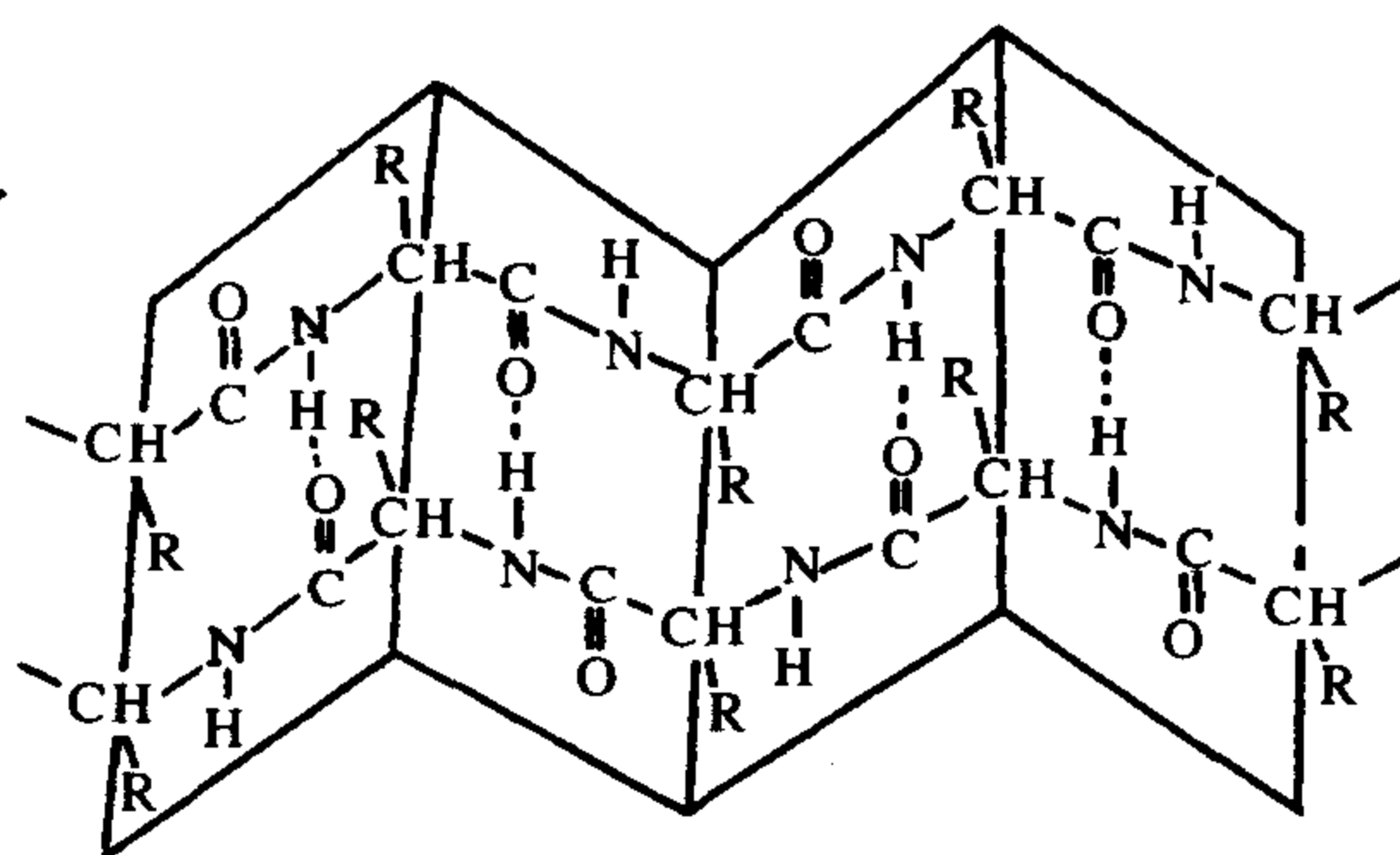


图 13-2 β -折叠片状结构

β -折叠片状构象的特征是：两条或多条肽链或者一条肽链的不同链段相互平行或反平行排列，每条肽链都处于高度的伸展方向。而每个肽链所在的平面有规则地折叠起来，相邻的肽链之间以氢键结合，连成一个大的折叠平面。氢键与链的伸展方向接近垂直，相邻氨基酸残基上的侧链上下交替分布，如图 13-2 所示。组成蚕丝的丝朊蛋白就是这种结构。

3. 三级结构

蛋白质分子的三级结构是指多肽链在形成二级结构的基础上，由于长肽链中基团之间的次级作用，相隔较远的氨基酸残基通过氢键、二硫键、酯键、盐键、(相同性质的疏水基团之间形成)疏水键、邻近侧链之间的范德华力等的作用而进一步形成的卷曲状、折叠状和盘绕状的复杂空间构象。

不同的蛋白质分子的三级结构不同。蛋白质的三级结构是蛋白质在生理条件下最稳定的构象。三级结构对蛋白质的性质和生理功能产生很大的影响。

4. 四级结构

许多的蛋白质分子不止含有一条肽链，而是由两条或多条相同的或不不同的具有一定三级结构的多肽链构成的。肽链之间的次级作用使这些肽链聚集而形成蛋白质的四级结构。例如磷酸化酶就是由两条相同的多肽链组成的；血红蛋白是由四条多肽链组成的。

三、蛋白质的性质

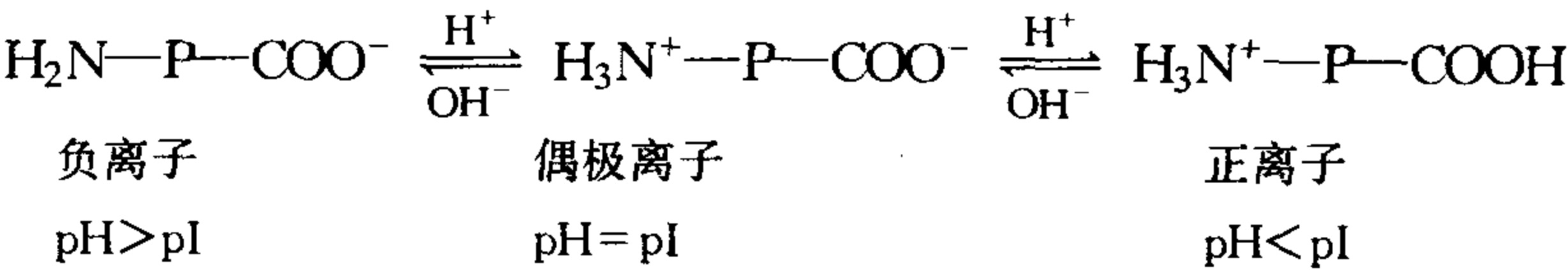
蛋白质是由 α -氨基酸组成的。在蛋白质分子中，肽链的末端仍含有氨基和羧基，因

此，它和氨基酸有许多相似的性质。例如蛋白质也具有两性，易溶于水等极性溶剂，难溶于非极性有机溶剂。但由于蛋白质是高聚物，且具有复杂的空间结构，因此，蛋白质的有些性质与氨基酸不同，具有本身的一些特性。

1. 两性和等电点

由于蛋白质分子中含有游离氨基和羧基，因此与氨基酸相似，蛋白质也能与碱或酸反应生成盐，故它也是两性物质，也有等电点。但是蛋白质的电离要比氨基酸复杂得多。

蛋白质的两性电离可用下式表示：



电离式中 P 表示不包括链端氨基和羧基在内的蛋白质大分子。

在强酸溶液中，蛋白质以正离子的形式存在，在电场中向阴极移动；在强碱性溶液中，蛋白质则以负离子形式存在，在电场中向阳极移动。调节溶液的 pH 至一定数值时，蛋白质以偶极离子的形式存在，这时，它所带的正电荷总数与负电荷的总数相等，在电场中既不向阴极移动，也不向阳极移动，此时溶液的 pH 就是该蛋白质的等电点(pI)。

不同的蛋白质的等电点也不相同，表 13-4 中列出一些常见蛋白质的等电点。

表 13-4 几种常见蛋白质的等电点

蛋白质	pI	蛋白质	pI
胃蛋白酶	2.5	麦胶蛋白	6.5
酪蛋白	4.6	血红蛋白	6.7
鸡卵清蛋白	4.9	马肌红蛋白	7.0
胰岛素(多肽)	5.3	麦麸蛋白	7.1
麻仁球蛋白	5.5	核糖核酸酶	9.4
玉米醇溶蛋白	6.2	细胞色素 C	10.8

在等电点时，蛋白质在水中的溶解度最小，最容易沉淀出来。利用这个性质可以分离和提纯不同的蛋白质。

而在同一 pH 值的溶液中，不同的蛋白质分子的大小和所带电荷的性质、数量也不相同，故在电场中移动的速度也不同。利用这种性质可以将各种蛋白质进行分离和分析，这种方法称为电泳分析法。

蛋白质的两性性质和等电点在生产实践中有着重要的应用。例如，在丝的脱胶过程中，调节溶液的 pH 值远离丝蛋白的等电点时，可使丝胶容易溶解，从而达到脱胶的目的。

2. 胶体的性质

蛋白质分子颗粒的大小在 1~100nm 之间，在胶体大小的范围内，因此蛋白质溶液具

有胶体溶液的性质。

蛋白质是高聚物，一般不能透过半透膜，而相对分子质量较低的有机物或无机盐则能透过半透膜。因此，可利用半透膜分离和提纯蛋白质，这种方法称为透析。人体的细胞都具有半透膜的性质，可使不同的蛋白质合理地分布在细胞内外不同的部位，分别发挥不同的作用。这对维持细胞内外正常的电解质和水的平衡分布及调节各类物质的代谢作用都具有重要的意义。

3. 变性作用

蛋白质在加热、加压、超声、辐射、光照(X射线、紫外线)、激烈搅拌或震荡、干燥、脱水等物理因素或强酸、强碱、尿素、重金属盐、有机溶剂(如乙醇、丙酮)等化学因素的作用下，蛋白质分子中的氢键、盐键、疏水键等均会受到不同程度的破坏，原有高度排列规则的结构会受到破坏而变成不规则的排列方式。因此，蛋白质的物理、化学性质也随之发生变化，且往往失去了生理活性，这种作用叫做蛋白质的变性作用。

变性作用有可逆性和不可逆性两种。在变性的初期阶段，蛋白质的三级结构和四级结构受到一定程度的破坏，蛋白质结构变化不大，这种变性作用是可逆的。但是如果变性超过一定程度，蛋白质分子的二级结构和三级结构都被彻底破坏，蛋白质将不能再恢复其原有的结构，其性质和功能也不能恢复，这样的变性是不可逆的。例如，鸡蛋煮熟后再也不能恢复成原来生鸡蛋的状态了，这种变性是不可逆的。

变性后的蛋白质最显著的特点是溶解度降低，粘度增大，难以结晶，生物活性丧失等，但更容易被蛋白酶催化水解。

蛋白质的变性作用有其广泛的应用。例如，种子要在适当的环境条件下保存，以避免其变性而失去发芽能力；疫苗、制剂、免疫血清等蛋白质产品在储存、运输和使用过程中要注意防止发生变性；此外，延迟和制止人体中蛋白质发生变性，也是人类保持青春，防止衰老的一个有效途径。

另一方面，我们又可以利用蛋白质的变性作用，促进蛋白质的变性。例如，通过高温消毒灭菌，或利用加热、辐照杀菌，或酒精消毒杀菌等手段，可使病菌和病毒的蛋白质发生变性而达到消毒杀菌的目的；重金属盐会引起人体中毒，也是由于它使人体内的蛋白质发生变性(凝固)而造成的，抢救重金属盐中毒时，可给病人口服大量的蛋白质(如生鸡蛋、生牛奶等)和适量的催吐剂来解毒；又如煮熟变性后的蛋白质更易被人体吸收等。

4. 盐析

在蛋白质溶液中加入氯化钠、硫酸铵、硫酸钠、硫酸镁等中性无机盐，可使蛋白质的溶解度降低；到一定浓度时，可使蛋白质从溶液中析出来。这种现象称为蛋白质的盐析。盐析所需的最低浓度称为盐析浓度。

盐析是一个可逆过程。盐析出来的蛋白质可重新溶解于水，并且其结构和性质不发生变化。所有的蛋白质都能在浓的盐溶液中盐析出来。但是各种不同的蛋白质盐析所需的最低浓度不同，利用这一性质可以分离不同的蛋白质。

5. 显色反应

蛋白质可以与某些试剂反应，显出特有的颜色反应。这些颜色反应可用于鉴别蛋白质，或用于蛋白质的定性和定量分析(如缩二脲反应、米隆反应)。表 13-5 列出蛋白质的几个重要颜色反应。

表 13-5 蛋白质的重要颜色反应

反应名称	试 剂	颜 色	反应有关基团	有此反应的蛋白质或氨基酸
缩二脲反应	稀碱、稀硫酸铜	粉红~蓝紫	2个以上的肽键	所有蛋白质
茚三酮反应	水合茚三酮	蓝紫	氨基和羧基	蛋白质、 α -氨基酸
黄蛋白反应	浓硝酸、氨	黄~橙黄	苯基	含苯基的蛋白质(酪氨酸、苯丙氨酸)
米隆反应	米隆试剂(HgNO_3 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 和 HNO_3 混合物)共热	砖红	酚基	含酚基的蛋白质(酪氨酸)

* 第三节 核 酸

核酸和蛋白质一样存在于一切生物体中,都具有重要的生物功能,是生物体内的又一类结构复杂的高分子化合物。由于核酸最初是从细胞核中分离出来的一种酸性物质,因而被命名为核酸(Nucleic acid)。核酸是核蛋白的辅基。核酸以遗传编码的方式储存和传递信息,并指导蛋白质的合成,在生物体的发育、繁殖和遗传中起着重要的作用。

一、核酸的组成

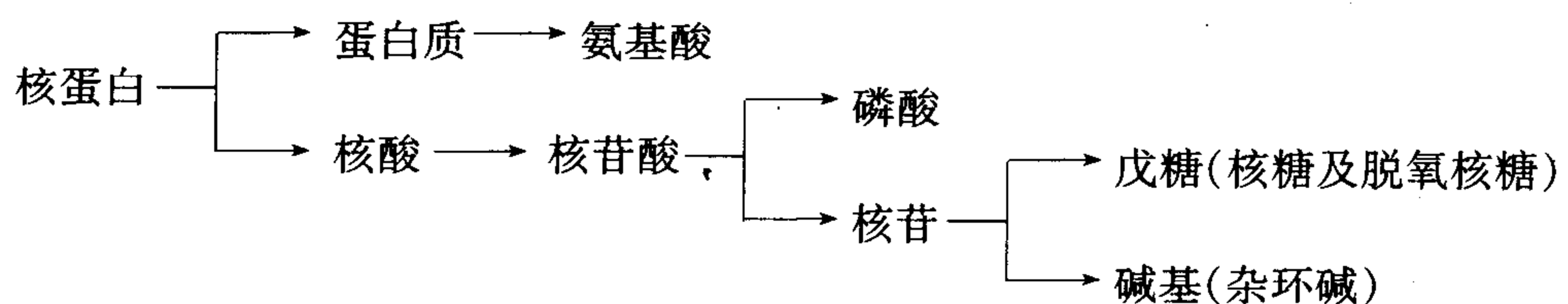
从元素组成来看,核酸主要含有碳、氢、氧、氮、磷五种元素,个别核酸分子还含有硫元素。其中含氮 $w = 15\% \sim 16\%$, 含磷 $w = 9\% \sim 10\%$; 磷的含量在不同来源的核酸中变化不大,约为核酸总量的 9.5%, 因此,可以通过测定磷的含量来推算出核酸的含量:

$$w_{\text{粗核酸}} = w_{\text{磷}} \times 10.5$$

式中 10.5 为转换系数。

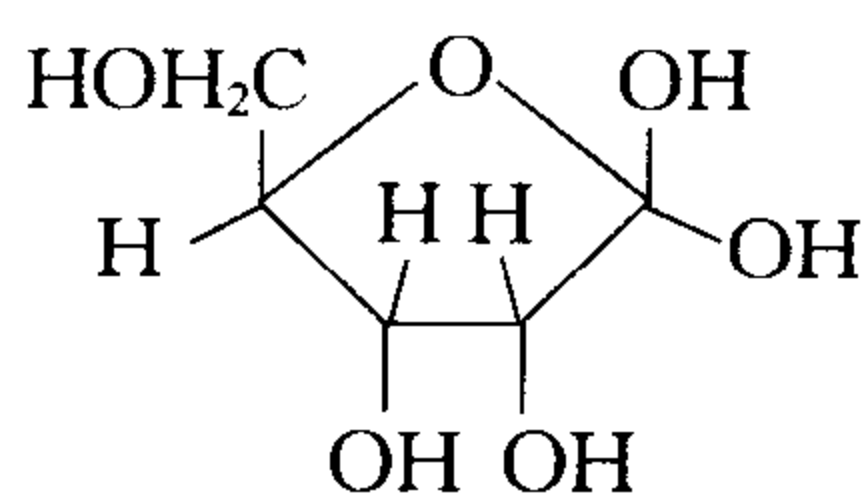
从结构上看,核酸是由许多核苷酸聚合而成的,因而核酸又可称为多核苷酸。核苷酸是组成核酸的基本结构单元,而核苷酸进一步水解则可生成磷酸、戊糖和杂环碱(碱基)。

核蛋白是由蛋白质和核酸结合而成的,因此,如果将核蛋白分步水解,则可得到如下各产物:

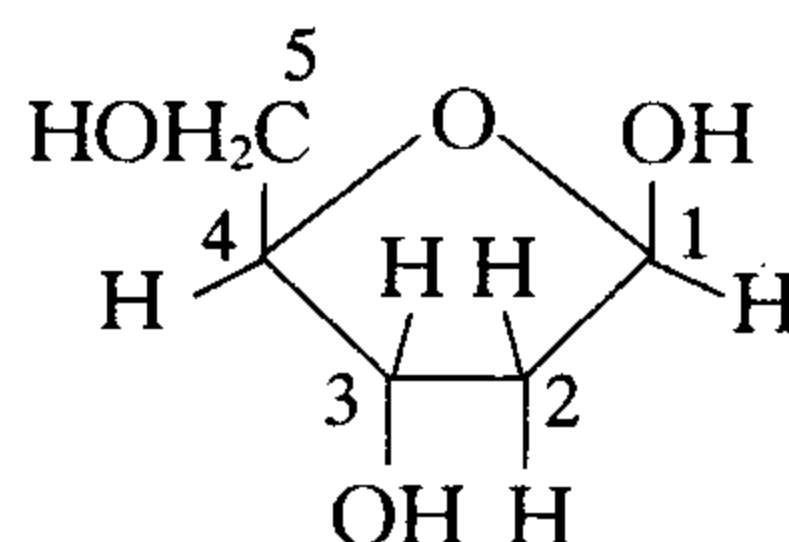


1. 戊糖

从核酸完全水解的产物中，分离出来的戊糖有两类：核糖(D-核糖)和脱氧核糖(2-脱氧-D-核糖)。其构造式为：



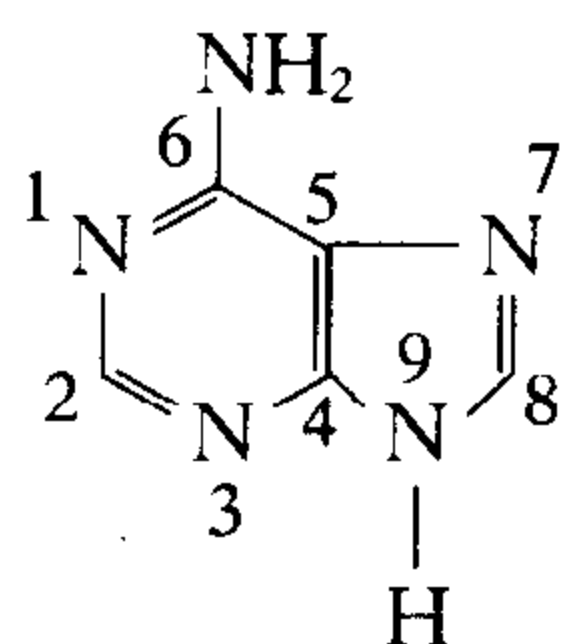
核糖



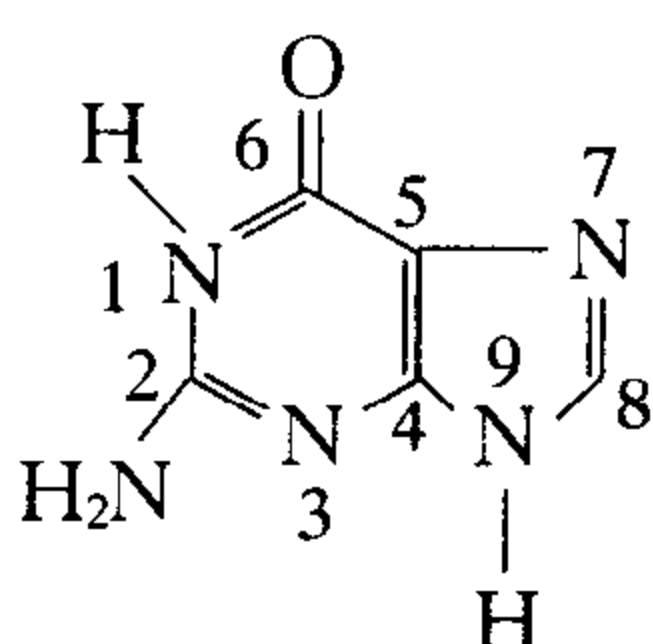
脱氧核糖

2. 碱基

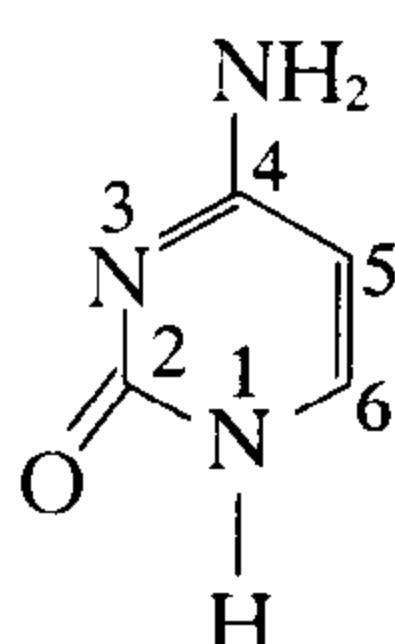
核酸完全水解得到的碱基是一种含氮的杂环化合物，可分为两大类：一类的母体为嘌呤，另一类的母体为嘧啶。其中嘌呤的衍生物有腺嘌呤(Adenine, A)和鸟嘌呤(Guanine, G)两种；嘧啶的衍生物有胞嘧啶(Cytosine, C)、尿嘧啶(Uridine, U)和胸腺嘧啶(Thymine, T)三种。其构造式如下：



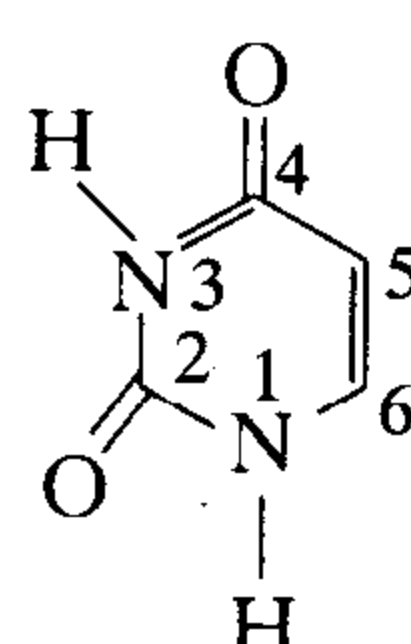
腺嘌呤 (A)



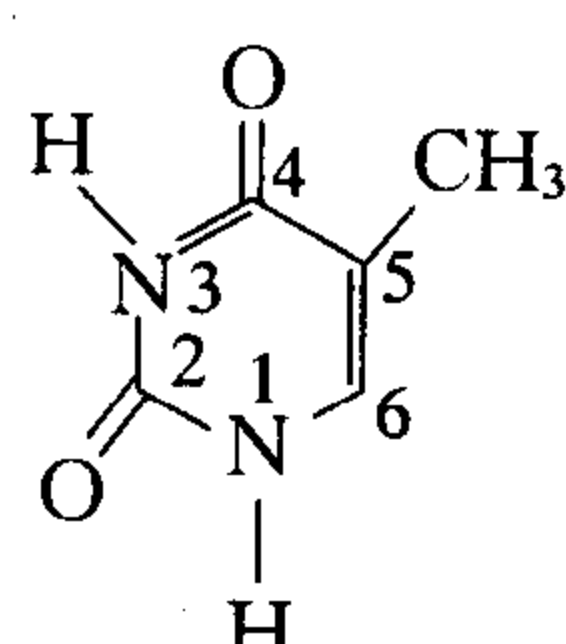
鸟嘌呤 (G)



胞嘧啶 (C)



尿嘧啶 (U)



胸腺嘧啶 (T)

二、核酸的分类

根据水解后所得到的戊糖不同，核酸可分为核糖核酸和脱氧核糖核酸两类。水解后得到核糖的核酸为核糖核酸(Ribonucleic acid, RNA)；水解后得到脱氧核糖的核酸为脱氧核糖核酸(Deoxyribonucleic acid, DNA)。核糖核酸主要存在于细胞核外的细胞质中，脱氧核糖核酸主要存在于细胞核中。DNA 和 RNA 的组分见表 13-6。

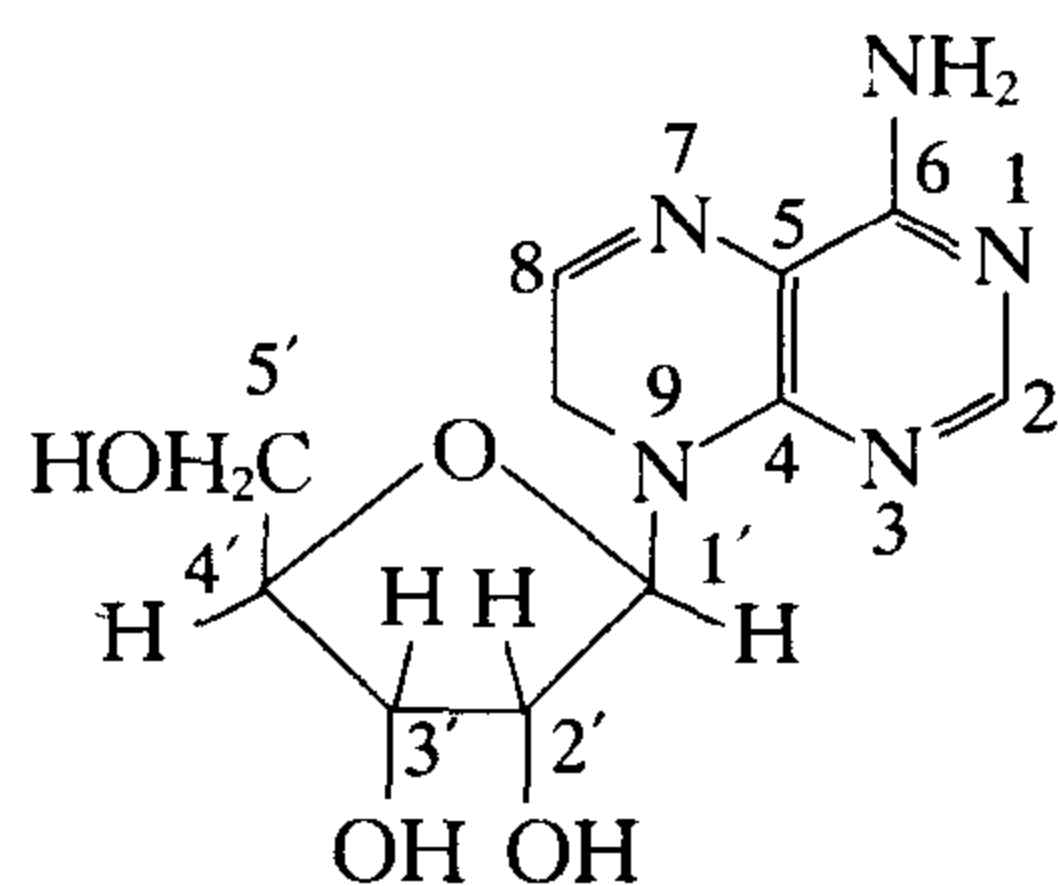
表 13-6 DNA 和 RNA 组分

DNA	RNA	DNA	RNA
磷酸	磷酸	鸟嘌呤	鸟嘌呤
D-2-脱氧核糖	D-核糖	胞嘧啶	胞嘧啶
腺嘌呤	腺嘌呤	胸腺嘧啶	尿嘧啶

由表可见，DNA 和 RNA 在结构上的差别有两点：DNA 中的戊糖是脱氧核糖，RNA 中的戊糖是核糖；DNA 中的碱基没有尿嘧啶，而 RNA 中的碱基没有胸腺嘧啶。

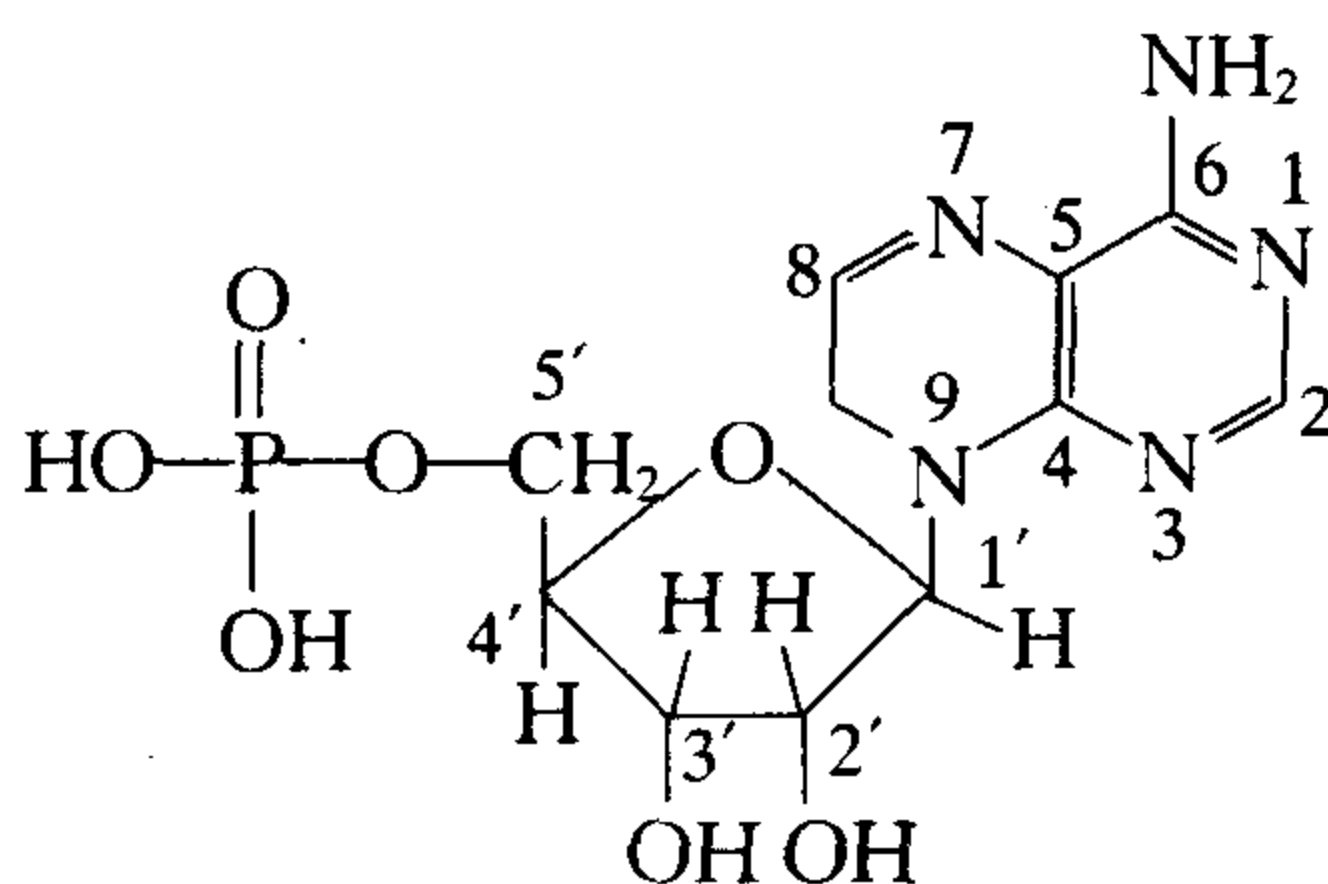
碱基与核糖或 2-脱氧核糖的 1-位以 β -苷键的形式结合形成苷。核苷可分为核糖核苷和 2-脱氧核糖核苷两种。

成键时，嘧啶类碱基以 1-位和戊糖的 1'-位形成苷键，嘌呤类碱基则以 9-位与戊糖的 1'-位形成苷键。这些苷键都是 β -苷键，并且都形成碳氮键。例如腺嘌呤核苷的结构式为：



腺嘌呤核苷

核苷中处于糖的 5' 位上的羟基与磷酸酯化所形成的酯叫核苷酸。例如，腺嘌呤核苷与磷酸所形成的核苷酸，其中的结构之一如下：



腺嘌呤脱氧核苷酸

三、核酸的生物功能

核酸具有重要的生物功能，是生命遗传过程中不可缺少的物质。它既是生物遗传特性或变异的传递者，又是生物体中功能各异的各种蛋白质合成的不可缺少的物质。

DNA 主要存在于细胞核中，是遗传信息的携带者，即遗传学上所说的“基因”；DNA 还指导着 RNA 的合成，而 RNA 又指导蛋白质的合成。RNA 主要存在于细胞质中，它们是以 DNA 为模板而形成的，并直接参加蛋白质的生物合成过程。生物的遗传过程是 DNA 把遗传信息传递给 RNA，RNA 再合成蛋白质，所以 DNA 是 RNA 的模板，RNA 是蛋白质的模板，DNA 是蛋白质模板的模板。DNA 通过 RNA 的合成间接地控制着蛋白质的合成。

如果 DNA 在生物体的遗传过程中发生了变化，就有可能引起生物体的某些组织发生变异。例如，人得癌症，就是因为 DNA 发生变异而造成的。因此，了解 DNA 对生物的控制机理有着重大的意义，人们可以设法通过改造 DNA 的结构而达到人类所需要的目的。例如，通过修正 DNA 的变异而达到治病的目的，或者通过改变 DNA 的方法来改造人类的遗传特性，使下一代人更聪明、更健康。另一方面，也可以通过控制 DNA 的变异，创造出新的生物种类。

本章小结

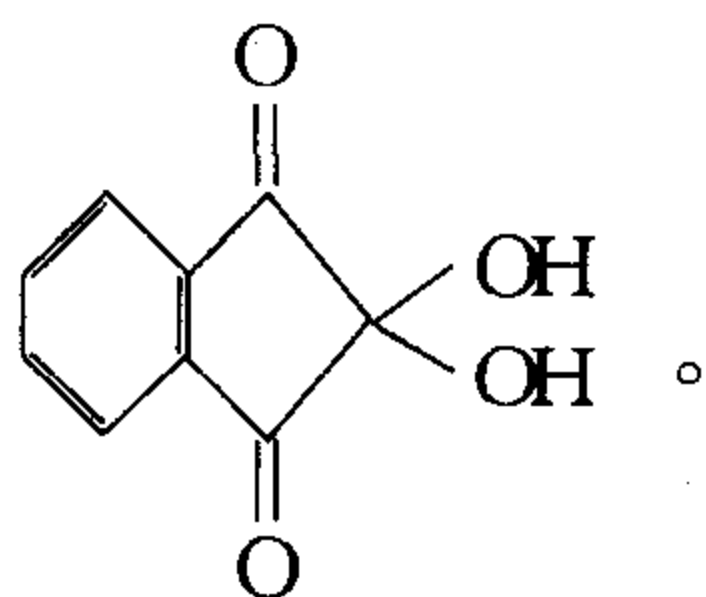
1. 氨基酸的分类可根据氨基和羧基的相对位置或数目不同进行分类,也可按烃基的结构不同进行分类。
2. 氨基酸的命名可用系统命名法或用俗名命名法。
3. 氨基酸具有伯胺和羧酸的基本性质,也有本身的特殊性质,例如两性和等电点、茚三酮反应、缩合成肽等
4. 蛋白质是 α -氨基酸分子间脱水的产物,主要含有 C、H、O、N、S 等 5 种元素。蛋白质按其化学组成为单纯蛋白质和结合蛋白质。
5. 蛋白质的性质如两性和等电点、胶体性质、盐析、变性、显色反应等。
6. 核酸主要是由 C、H、O、N、P 等 5 种元素组成,可分为核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)两类。核酸是生物遗传的基础物质,在生物体中起着重要的作用。

习 题

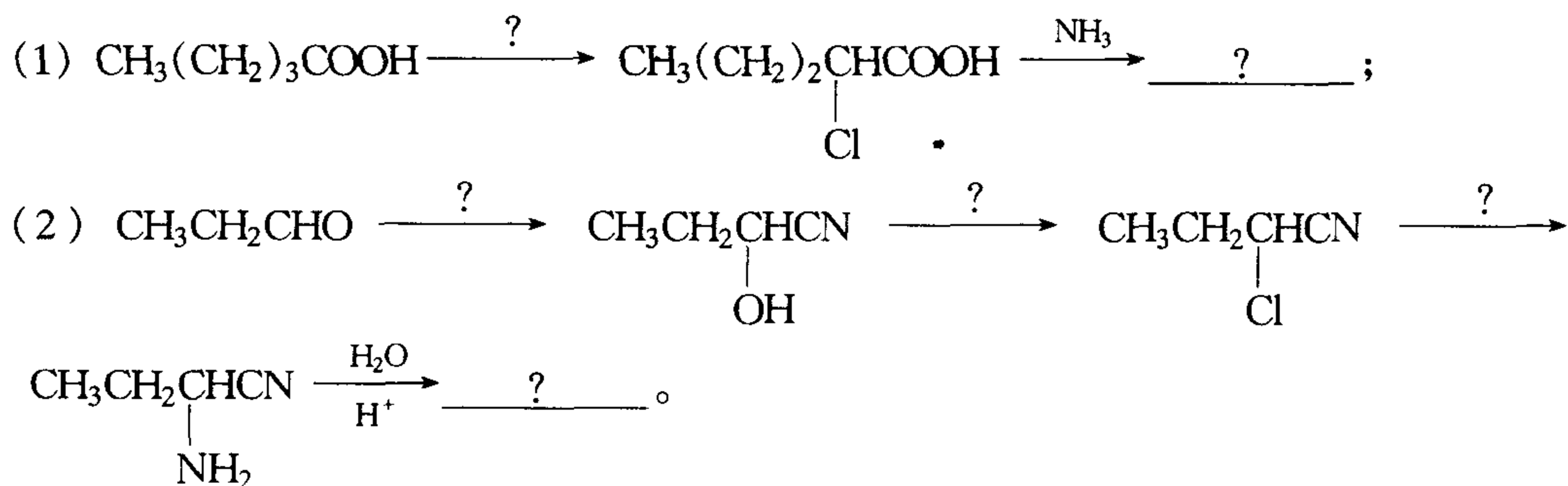
1. 什么是氨基酸的等电点?为什么中性氨基酸的等电点小于 7?
2. 写出下列各化合物在指定 pH 时的结构式(各氨基酸的等电点可查表):
 - (1) 丝氨酸(pH=1);
 - (2) 谷氨酸(pH=5);
 - (3) 赖氨酸(pH=10);
 - (4) 缬氨酸(pH=8);
 - (5) 色氨酸(pH=5.89);
 - (6) 甘氨酸(pH=3)。
3. 写出甘氨酸与下列试剂反应的产物:

- (1) NaOH 溶液;
- (2) HCl 溶液;
- (3) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$;
- (4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+$;
- (5) LiAlH_4 ;
- (6) CH_3COCl ;

(7)



4. 完成下列反应:



5. 假设有一含有组氨酸、酪氨酸、谷氨酸和丙氨酸的混合物，在 $\text{pH} = 6$ 时进行电泳，试指出：哪种向正极移动？哪种向负极移动？有没有氨基酸留在原点不移动？

6. 写出下列多肽的结构式或名称：

(1) 脯氨酰甘氨酸；

(2) 丝氨酰蛋氨酰亮氨酸；

(3) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—CONHCH}(\text{CH}_3)\text{—CONHCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{—COOH}$ ；

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—CONHCH}((\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)\text{—CONHCH}(\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5)\text{—COOH}$ 。

7. 用化学方法区别下列各组化合物：

(1) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ；

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$ ；

(3) 苯丙氨酸与丙氨酸；

(4) 蛋白质与核酸。

8. 如何分离提纯含有赖氨酸和亮氨酸的混合物？

9. 某化合物的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ ，具有光学活性，能与酸或碱反应生成盐，也能与醇反应生成酯，与亚硝酸作用时则有氮气放出。试推测该化合物的结构式并写出有关反应式。

10. 称取某生物样品 0.5g 进行分析，测得其含磷量为 0.0470g。试推断该生物样品中核酸的含量。

第十四章 实验部分

实验1 熔点及沸点(微量法)测定

一、实验目的

- (1) 了解熔点、沸点(微量法)测定的意义。
- (2) 掌握测定熔、沸点的操作。

二、基本原理

固体物质在大气压力下加热熔化时的温度,称为熔点。严格地说,熔点是物质固液两相在大气压下平衡共存时的温度,在此温度下固体的分子(或离子、原子)获得足够的动能得以克服分子(或离子、原子)间的结合力而液化。物质从开始熔化到完全熔化的温度范围称为熔程。实验室测得的熔点,实际上就是该物质的熔点范围。

固体有机化合物的熔点是极其重要的物理常数,每一纯粹的有机化合物有其固定的熔点,所以熔点往往可以用来鉴定有机化合物。

由熔点的大小又可大致看出某化合物的纯度。纯粹化合物的熔点距很小,为 $0.5\sim 1^{\circ}\text{C}$,如其中含有杂质,则熔点距显著增大,而熔点也常较纯粹者为低。

在鉴定某未知物时,如测得其熔点和某已知物的熔点相同(或相近)时,不能认为它们为同一种物质,还需把它们混合后测该混合物的熔点,若熔点不变,才能认为它们为同一物质。否则,混合物熔点降低,熔距增大,则说明它们仍属不同的物质。这种混合物熔点试验是检验两种熔点相同(或相近)的有机物是否为同一物质的最简单的物理方法。

测熔点较常用的方法是毛细管法(即 Thiele 熔点测定管法)。此种方法的优点是仪器简单、方法简便、药品用量少、节省时间等。缺点是管内温度分布不均匀,测得熔点不很精确,通常略高于真实的熔点。如果没有 Thiele 管,也可用烧杯(或试管)和搅拌棒代替。

沸点也是液体有机物重要物理常数之一。它的确定有助于有机物的确定。

沸点的测定分常量法及微量法两种。液体样品量在 10mL 以上采用常量法(蒸馏方法见实验2),如果仅有少量样品,则用微量法。微量法测定沸点的装置与测熔点的相似。

三、药品

乙酰苯胺(AR)($114.5\sim 116^{\circ}\text{C}$); 苯甲酸(122°C); 乙醇(AR)(78°C)石蜡油或浓硫酸或甘油。

四、实验步骤

1. 熔点的测定

(1) 样品装填。取黄豆大小(约 0.1g)的干燥样品乙酰苯胺(或苯甲酸)放在干净的表面皿上,用玻璃钉研成粉末后聚成小堆。将毛细管(为一端开口、另一端封口、直径为 0.1~0.2cm、长度为 6~8cm 的毛细管,又称为熔点管)开口一端插入样品堆中,样品即被压入管内,再使开口一端向上,轻轻地在桌面上敲击。再取一根长 40~50cm 的玻璃管,直立在俯放的表面皿上,将上述毛细管开口向上,自玻璃管上端自由落下,毛细管碰到表面皿后,因弹性而在玻璃管内上下跳动,此时样品被紧紧填装入管底,见图 14-1。重复上述操作几次,到毛细管底的样品高 0.5~0.6cm 为止。装入的样品要求均匀、紧密、结实。目的是使传热迅速、均匀。样品中如有空隙,则不易传热。

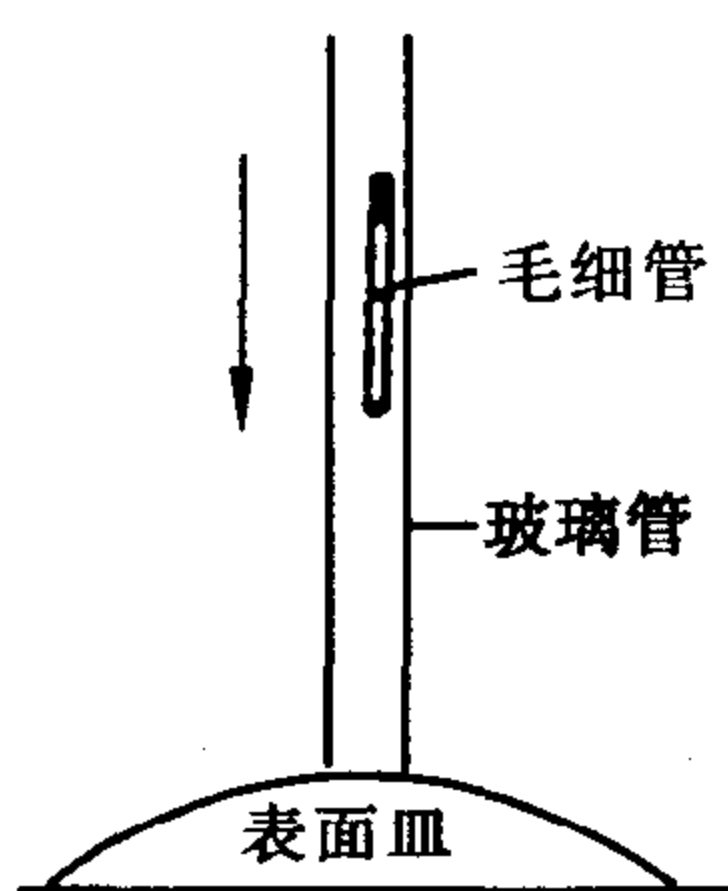


图 14-1 样品的填装



图 14-2 熔点管附在温度计上的位置

将已装样品的毛细管用橡皮圈套在温度计上(在后面装置中橡皮圈应置于溶液之上),毛细管中样品应处于温度计水银球的中间,如图 14-2 所示。

同一样品,需装好三支毛细管,供测定使用。

(2) 仪器的安装。将 Thiele 熔点测定管(又称 b 型管)夹在铁架台上,其中装入甘油或石蜡油或浓硫酸等高沸点液体(称作浴液)。液面高出上测管约 0.5cm(浴液受热膨胀,故不能多装)。熔点测定管口配一缺口单孔胶塞,用于固定温度计(图 14-3a),并使温度计水银球的中点恰好位于熔点测定管的两侧管口的中间。

如果没有 Thiele 管,也可以简化为(如图 14-3b)的装置,把 50mL 烧杯放在石棉网上的铁环上,倒入石蜡油(或浓硫酸),其量不超过烧杯体积的 2/3。此时温度计高度固定在水银球离杯底约 1cm 的中心处。

(3) 熔点的测定。经检查合格后,用酒精灯加热。开始升温速度可以快一些(约 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$),距熔点温度 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 时,调节火焰大小(或火焰位置的高低),使升温速度为 $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$;到接近熔点约 5°C 时,再调节火焰,使升温速度为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。此时应特别注意温度的上升、样品的软化收缩和熔化的情况。当样品有明显的塌陷并有液相出现时,表明样品开始熔化(称为初熔),当微量晶体完全消失呈透明液体时,表明熔化结束(称全熔)。记下初熔和全熔时的温度,即为样品在实测中的熔距——本实验的熔点。

每次测定完毕,移开火焰,让浴液冷却到样品的熔点下约 30°C ,取出样品管弃去,换入一支新装的样品管,再测第 2 次。若两次测定结果基本一致(征得老师同意后),实验

即可结束，数据处理时取其平均值。若两次测定结果相差甚大，则还需测第3次。

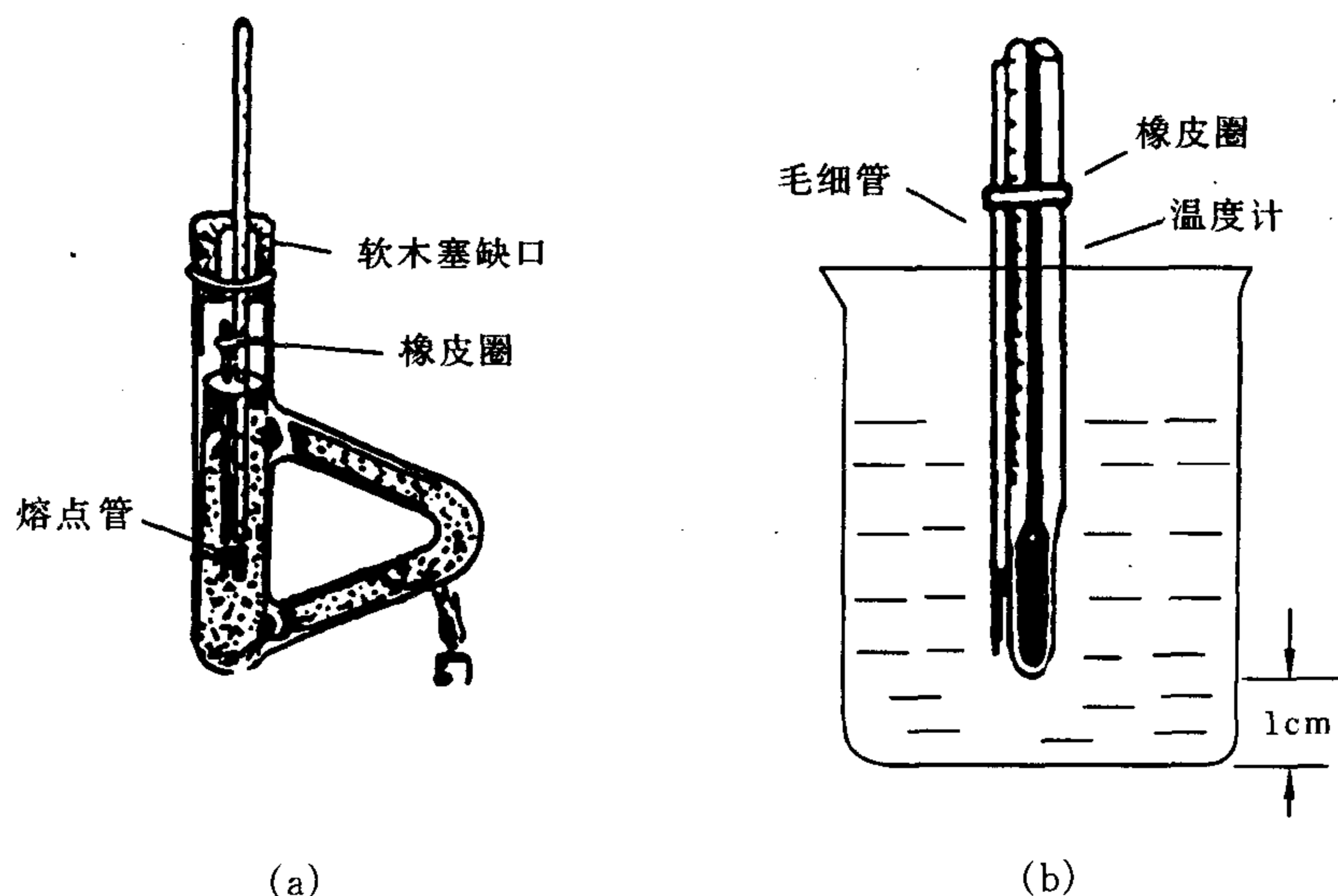


图 14-3 熔点测定装置

2. 微量法沸点测定

取一根直径 3~4mm、长 6~8cm 的毛细管，将其一端封闭，作为沸点管的外管，加入待测沸点乙醇数滴(装入液体样品高度应为 6~8mm)。在此管中放入一根内径约 1mm，长 8~9cm 上端封闭的毛细管，将其开口处浸入样品中。将外管用橡皮圈固定在温度计上(图 14-3b)放进烧杯内。用小火加热浴液，使温度均匀上升。由于沸点内管气体受热膨胀，很快有小气泡冒出。到达样品的沸点时，将出现一连串的小气泡。此时立即停止加热，使浴液温度自行下降。当液体开始不冒气泡和气泡将要缩入内管时的温度即为该液体的沸点。记下这一温度，这时液体的蒸气压和外界的大气压相等。

五、思考题

- (1) 采用毛细管测定熔点、沸点，关键要注意什么问题？
- (2) 测定熔点时，若遇到下列情况，将产生什么结果？
 - a. 熔点管不洁。
 - b. 熔点管底部未完全封闭，尚有一针孔。
 - c. 加热太快，样品装得不紧密。
 - d. 样品未完全干燥或含有杂质。
- (3) 如果液体具有恒定的沸点，那么能否认为它是单纯物质？
- (4) 用微量法测定沸点，把最后一个气泡刚欲缩回至内管的瞬间的温度作为该化合物的沸点，为什么？

六、实验指导

1. 预习要求

在进行本实验之前应认真阅读和领会熔点和沸点测定的基本原理。有关沸点方面的内容请看实验 2 的有关部分。

2. 实验说明

(1) 熔点、沸点测定所用毛细管的好坏，在一定程度上会影响熔点测定数据的精确性。毛细管内径大小、玻璃壁的厚度等也将影响样品的装填和传热。用于熔点、沸点测定的毛细管内径为 1mm 左右。毛细管的一端一定要在酒精灯焰上封严，否则会因漏气或在熔点测定时，浴液进入熔点管内，从而使样品溶解或给样品带入杂质致使测定失败。

(2) 熔点测定的样品应尽量研细，否则会因装填不致密和不均匀而影响传热，致使熔点测定时熔距拉大。样品研磨时，应防止样品吸潮或掉入杂质。

(3) 用于固定熔点管的橡皮圈，放置时必须完全处于液面之上，以防橡皮圈软化而滑脱入浴液之中。

(4) 熔点测定的准确与否，与加热浴液时温度上升的速度有很大关系。当传热液体温度接近化合物熔点时，必须减缓温度上升速度，使热能及时透过毛细管，并使熔化温度与温度计所示温度一致。接近熔点时，温度上升愈慢愈好，一般为 $0.2\sim 0.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(5) 熔点测定必须重复进行几次。在每一次测定时，都必须用新的熔点管另装样品，不得将已测定过的熔点管再做第二次测定。因为有时某些化合物部分分解，有些经加热会转变为具有不同熔点的其它结晶形式。

(6) 用毛细管法测得的熔点常较真实熔点略高。

(7) 用微量法测定沸点应注意三点：

①加热不能过快，被测液体不宜太少，以防液体全部气化；

②沸点内管里的空气应尽量排干净。具体做法是在正式测定前，让沸点内管里有大量气泡冒出，以此带出空气。

③观察要仔细及时。重复几次，要求几次的误差不超过 1°C 。

3. 安全事项

(1) 液体石蜡可加热至 $200\sim 220^{\circ}\text{C}$ ，但仪器难清洗。高温时液体石蜡的蒸气易着火，应注意安全。

浓硫酸可加热至 $250\sim 270^{\circ}\text{C}$ ，仪器易清洗。但浓硫酸腐蚀性极强，操作时要特别小心。硫酸液中有少量有机物掺入后颜色会变黄变黑，这时可酌加少许硝酸钾使其褪色。

(2) 测定熔点或沸点后的温度计不要立即放入冷水中冲洗，应待温度计冷却接近室温后再用冷水冲洗，否则，温度计会因骤冷而破裂。

(3) 温度计破损后，应及时通知指导老师作适当处理，以防止汞散落在桌面和地上污染环境。一旦有汞散落，应立即用硫粉覆盖或用其它方法处理。

实验2 醛、酮、羧酸及其衍生物的性质

一、实验目的

- (1) 了解醛、酮、羧酸及其衍生物的化学性质。
- (2) 掌握鉴别它们的化学方法。

二、实验内容

1. 与2,4-二硝基苯肼作用

在试管中,各加入数滴新配制的2,4-二硝基苯肼试剂,然后再分别加入3~4滴样品,用力振荡,静置片刻,观察有何现象?

样品:乙醛、苯甲醛、丙酮、异丙醇、乙酰乙酸乙酯、乙酸。

2. 碘仿反应

取3mL水、0.5mL碘溶液和3~4滴样品放入试管中,再滴加10%氢氧化钠溶液,振荡直至碘的棕色近乎消失。若不出现沉淀,可在温水浴中温热数分钟,冷却后观察,比较所得结果。

样品:乙醛水溶液、丙酮、异丙醇。

3. Tollens 试验(银镜反应)

在洁净的试管中,加入4mL 1%硝酸银溶液及数滴10%氢氧化钠溶液,再逐渐滴加2%氨水,直到生成的沉淀恰好溶解为止(不宜多加,否则影响试验的灵敏度)。然后将此溶液分置于4个试管中。分别加入3~4滴样品,振荡均匀,静置片刻,若无变化,可在温水浴中温热数分钟,有银镜生成,表明是醛类化合物(还有甲酸)。

样品:乙醛水溶液、苯甲醛、丙酮。

4. 斐林(Fehling)试验

在试管中各加入1mL斐林试剂A和1mL斐林试剂B,用力摇匀。然后分别加10滴样品,摇匀后,用沸水浴加热,注意观察有何现象并解释之。

样品:甲醛、乙醛、苯甲醛、丙酮。

5. 酸性试验

在试管中,分别加入5滴(或0.5g)样品,再各加2mL蒸馏水。摇动试管,然后分别用干净的玻璃棒沾取溶液,在刚果红试纸上划线。比较各条线的颜色深浅,并解释之。

在上述试管中,分别小心加入 $w = 10\%$ 氢氧化钠溶液,观察有何变化,并解释之。

样品:苯酚、冰醋酸、草酸。

6. 酯的水解

在3支试管中,各加入1mL乙酸乙酯和1mL水,然后在1支试管中加入1mL 3mol/L硫酸,在第2支试管中加入1mL 6mol/L氢氧化钠溶液,把3支试管同时放入60~70℃的水浴中加热,边摇动,边观察,比较3支试管中酯层消失的速度,解释之。

7. 乙酰乙酸乙酯酮式与烯醇式的互变异构

取一支试管加入10滴乙酰乙酸乙酯和2mL乙醇,混合均匀后滴加1~2滴1%三氯化

铁溶液，反应液呈何种颜色？再加入数滴饱和溴水，变化如何？放置后又会怎样？观察现象并解释前后颜色变化原因。

三、思考题

- (1) 现有 5 瓶标有 A、B、C、D、E 标签的试剂，已知其为仲丁醇、正丁醚、3-戊酮、丁酮、乙醛、苯甲醛和对甲苯酚中的 5 个。试用简单的化学方法鉴别是哪 5 种试剂。
- (2) 乙酰乙酸乙酯能与下列试剂作用吗？①FeCl₃，②Br₂，③2,4-二硝基苯肼。
- (3) 举例说明能与三氯化铁显色的有机化合物的结构特点。

四、实验指导

1. 预习要求

- (1) 复习醛酮结构上的差异及鉴别方法。
- (2) 复习羧基的结构特点，理解羧酸的酸性及其衍生物的化学性质。
- (3) 复习具有酮式和烯醇式互变异构化合物的结构特点，解释乙酰乙酸乙酯的互变异构现象。

2. 实验说明

(1) Tollens 试验用的试管管壁必须十分干净，才能形成明亮的银镜，否则只能得黑色的银。

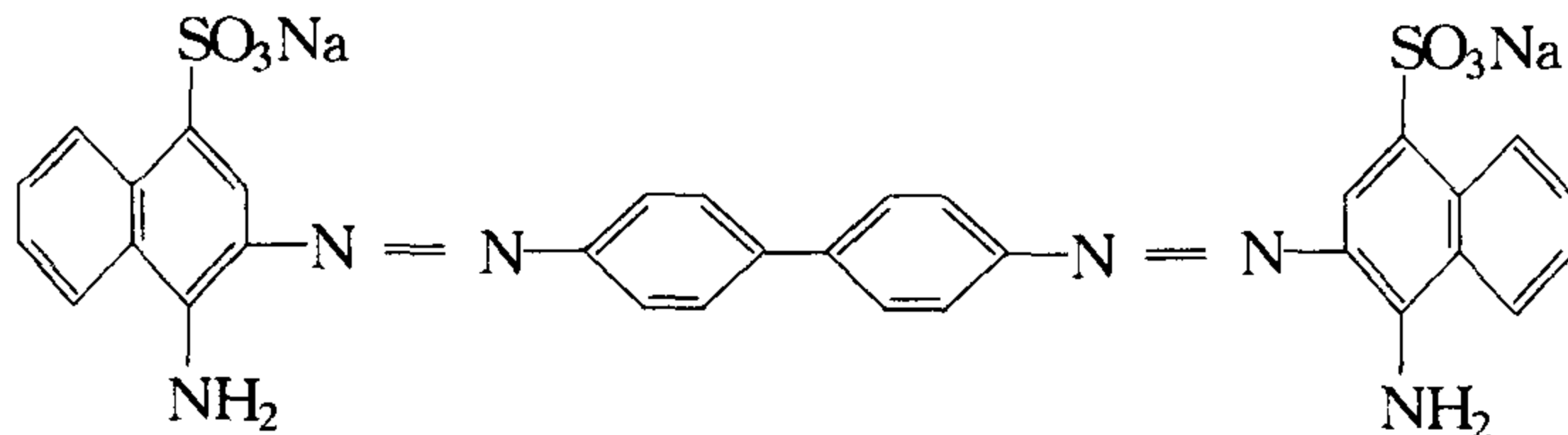
(2) 苯甲醛的 Tollens 试验如不出现银镜，可多加 1 滴氢氧化钠或几滴 2% 氨水（质量分数），不断摇匀，使沉于管底油珠分散，室温下就可得银镜。若仍无银镜产生，在温水浴中温热就会有银镜产生。这是因为苯甲醛久置会自动氧化成苯甲酸，影响溶液碱性所致。

(3) 碘仿反应用碱量不要过多，加热时间不宜太长，温度不能过高，否则会使生成的碘仿再消失，造成判断错误。



(4) 在 Fehling 试验中，甲醛被氧化成甲酸，仍有还原性，可将氧化亚铜继续还原为金属铜，呈暗红色粉末或铜镜析出。

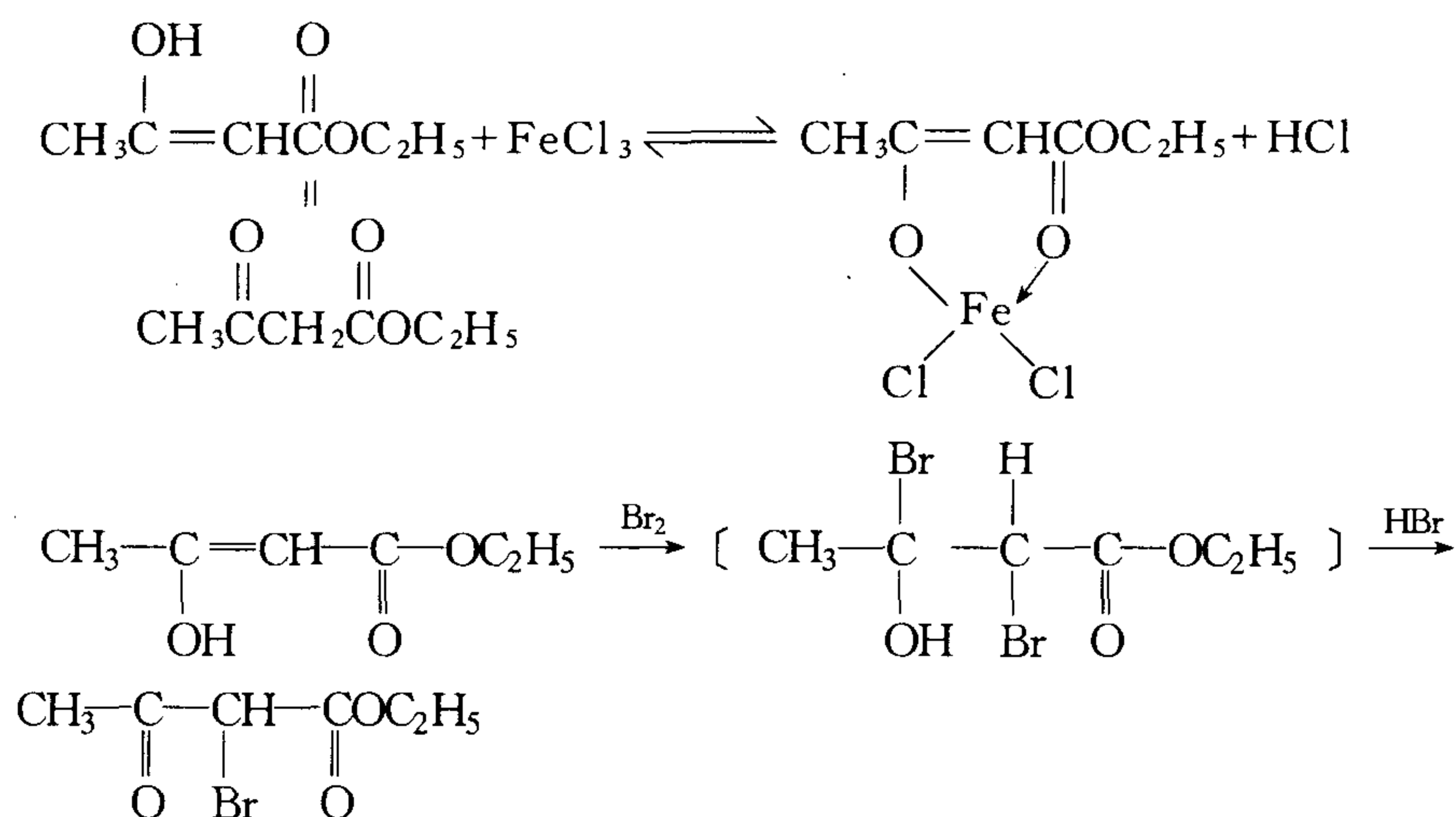
(5) 刚果红是一种指示剂，其变色范围从 pH=5（红色）到 pH=3（蓝色）



刚果红试纸与弱酸作用显蓝黑色，与强酸作用显稳定的蓝色。

(6) 乙酰乙酸乙酯的烯醇式在不同的溶液中有不同的含量，例如用乙醇作溶剂时约含烯醇式 12%（质量分数）。

因为有烯醇式存在，加氯化铁后仍显紫红色，再加溴水后，溴与烯醇式加成，最终使烯醇式转变为酮式的溴代衍生物。



烯醇式既然不存在，原来与三氯化铁所显的颜色也就消失，但因酮式和烯醇式之间具有一定的动态平衡关系，为了恢复已被破坏了的平衡状态，又有一部分酮式转变为烯醇式，它与原来已存在于反应液中的三氯化铁相遇后又显紫红色，此现象证明了乙酰乙酸乙酯的酮式与烯醇式之间存在相互转变。

3. 安全注意事项

Tollens 试剂久置后将形成氮化银(AgN_3)沉淀，容易爆炸，故必须临时配用。进行实验时，切忌用灯焰直接加热，以免发生危险。实验完毕后，应加入少许硝酸洗去银镜。

实验3 乙醇-水混合物分馏

一、分馏原理

蒸馏和分馏都是分离提纯液体有机化合物的重要方法。然而，普通蒸馏主要用于分离两种或两种以上沸点相差较大的液体混合物，而分馏是用于分离和提纯沸点相差较小的液体混合物。要用普通蒸馏分离沸点相差较小的液体混合物，从理论上讲只要对蒸馏的馏出液经过反复多次的普通蒸馏，就可以达到分离的目的。但这样操作既繁琐、费时，又浪费极大，而应用分馏则能克服这些缺点，提高分离效率。

分馏实际上是使沸腾的混合物蒸气通过分馏柱，在柱内蒸气中高沸点组分被柱外冷空气冷凝变成液体，流回烧瓶中，使继续上升的蒸气中含低沸点组分相对增加，冷凝液在回流途中遇到上升的蒸气，两者之间进行了热量和质量的交换，上升的蒸气中高沸组分又被冷凝下来，低沸组分继续上升，在柱中如此反复的汽化、冷凝。当分馏柱效率足够高时，首先从柱上蒸出来的是纯度较高的低沸点组分，随着温度的升高，后蒸出来的主要是高沸点组分，留在蒸馏烧瓶中的是一些不易挥发的物质。

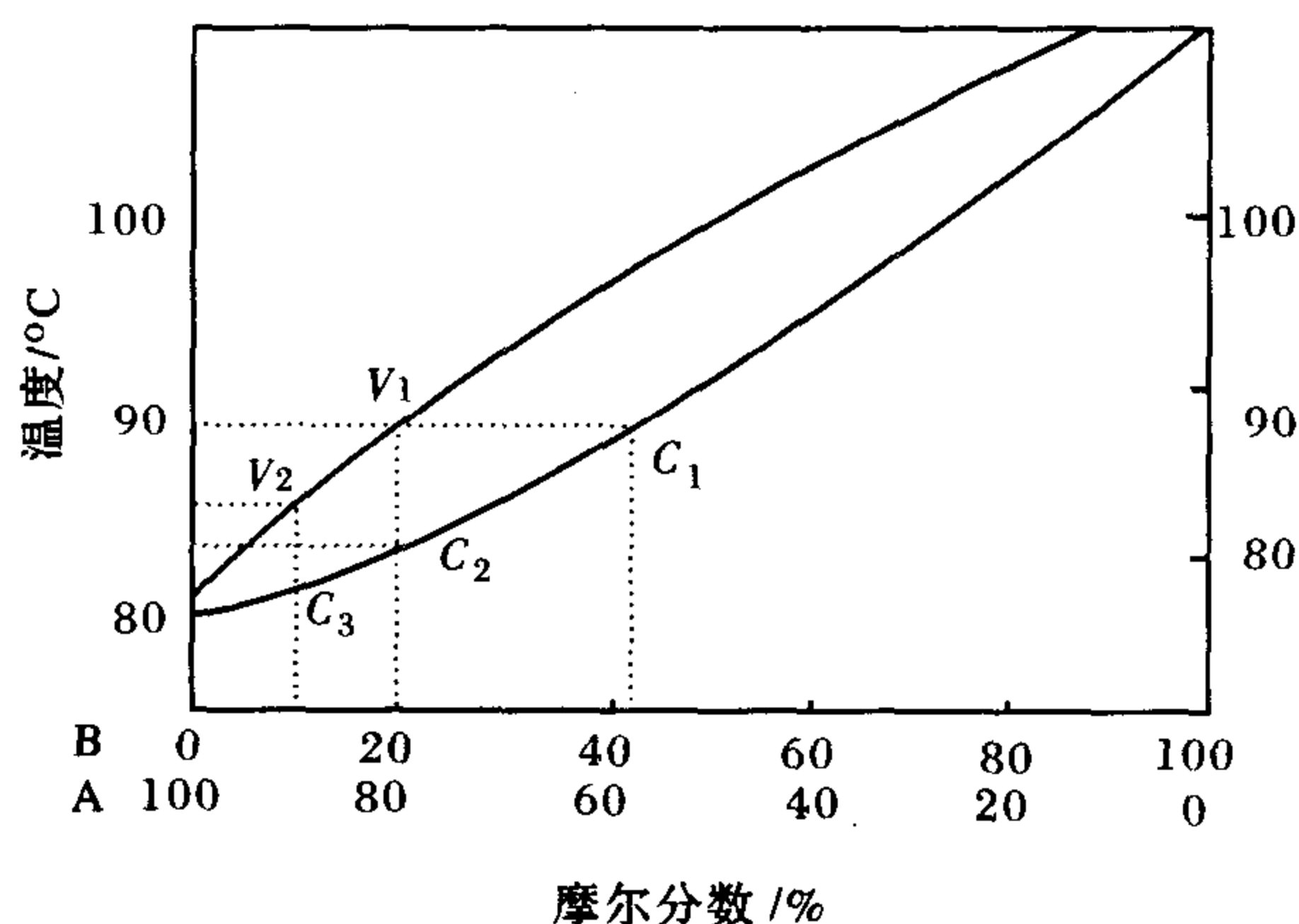


图 14-4 A-B 系统沸点组成曲线图

分馏原理也可通过二元沸点-组成图 14-4 来说明。图中下面一条曲线是 A、B 两个化合物不同组成时的液体混合物沸点，而上面一条曲线是指在同一温度下，与沸腾液体相平衡时蒸气的组成。例如某混合液在 90℃ 沸腾，其液体含化合物 A 58% (摩尔分数)、化合物 B 42% (摩尔分数)，见图中 C_1 ；而与其相平衡的蒸气相含 A 78%、B 22%，见图中 V_1 。该蒸气冷凝后为 C_2 ；而与 C_2 相平衡的蒸气相 V_2 ，其组成 A 为 90%，B 为 10%。由此可见，在任何温度下气相总是比与之相平衡的沸腾液相有更多的易挥发组分，若将 C_2 继续经过多次汽化、多次冷凝，最后可将 A 和 B 分开。但必须指出，凡能形成共沸组成的混合物都具有固定沸点，这样的混合物不能用分馏方法分离。

二、简单分馏装置和操作方法

1. 简单分馏装置

实验室常见的简单分馏柱如图 14-5 所示，分馏柱效率的高低与柱的长径比、填充物的种类及分馏柱的绝热性能等有关。

简单的分馏装置见图 14-6。

2. 操作方法

安装：根据热源的高度将蒸馏烧瓶固定在铁台的相应位置上，装上分馏柱，并在分馏柱上端(支管的上方)用铁夹固定，在分馏柱顶部插上一支温度计，温度计水银球位置与蒸馏装置相同。在冷凝管中央用铁夹夹住，根据分馏柱支管高度调整冷凝管位置，使冷凝管和分馏柱紧密配合，然后依次接上接引管和接收器。

操作：把待分馏液倒入烧瓶中(注意切勿将干燥剂、固体杂质倒入)，然后在液体中放入1~2粒沸石或几根一端封口的毛细管，控制加热温度，使馏出速度为1滴/(2~3s)。馏出液馏出速度太快，往往使产品纯度下降；馏出速度太慢，上升的蒸气会断断续续，使馏出温度上下波动。当室温低或液体沸点高时，为减少柱内热量散失，可用石棉绳或玻璃布包缠起来。根据实验的要求，分段收集馏分，并分别称量，记下集取的温度和相应馏分的重量。分馏时也要注意切不可蒸干。

3. 实验

于60mL圆底烧瓶中放入约60%乙醇水溶液40mL，加入2~3粒沸石，安装好分馏装置，用水浴加热至溶液沸腾，使蒸气慢慢升入分馏柱。此时要严格控制加热温度，使蒸气缓慢上升到柱顶。当蒸气温度约为78℃时，若已有前馏分流出，此时要调换接收器，继续收集馏出液，馏出的速度控制在1滴/(2~3s)。当蒸气温度发生持续下降时，即可停止加热。正常情况下，这时所得馏出液为50~60mL。用酒精比重计测定馏出液的质量分数一般可达88%~92%。记录馏出液的馏出温度范围、体积、浓度以及初馏液和残余液的体积。

三、实验指导

1. 预习要求

- (1) 复习分馏原理。如何区别分馏和蒸馏，它们之间为什么有所不同？
- (2) 如何安全安装好一套分馏装置？在安装过程中，应注意哪些容易出现的问题？
- (3) 为什么要用水浴加热方法？而不能直接用加热的方法？

2. 实验说明

- (1) 为了保证产品(馏出液)的产量，要严格控制加热温度。
- (2) 如果加热温度(蒸气温度)下降到60℃以下时，即可停止加热，注意切不可蒸干。

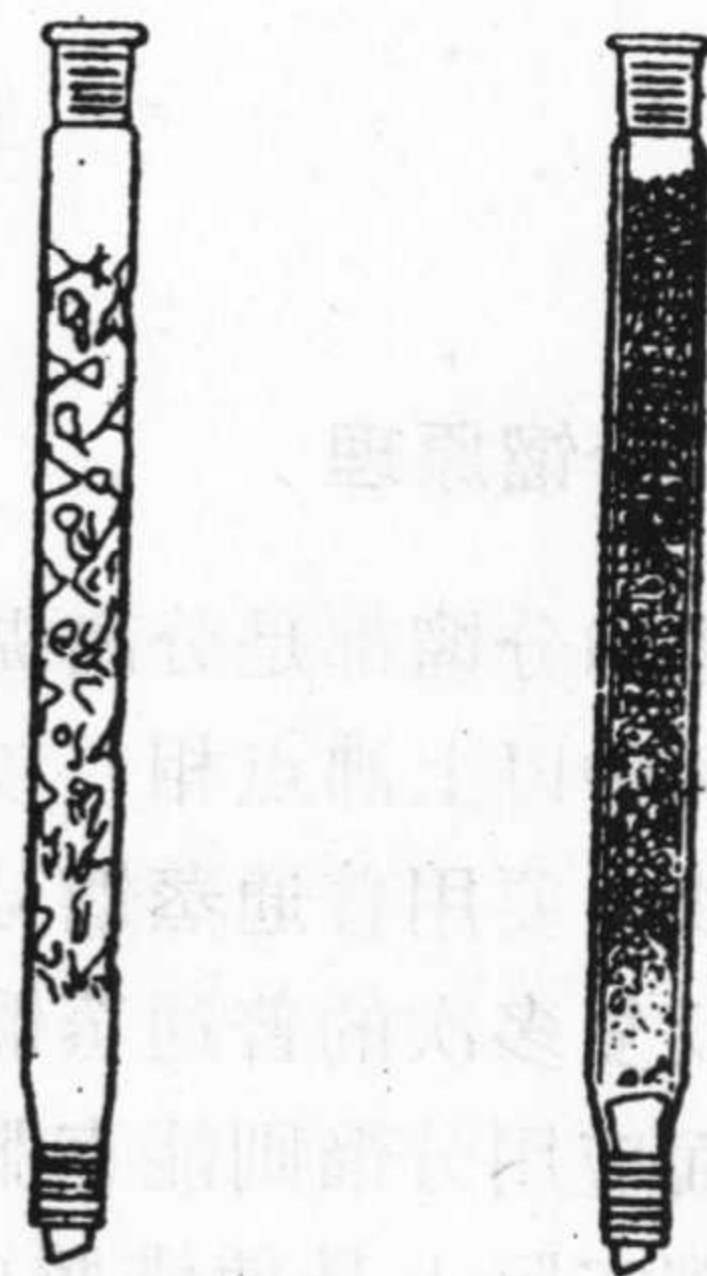


图 14-5 简单分馏柱

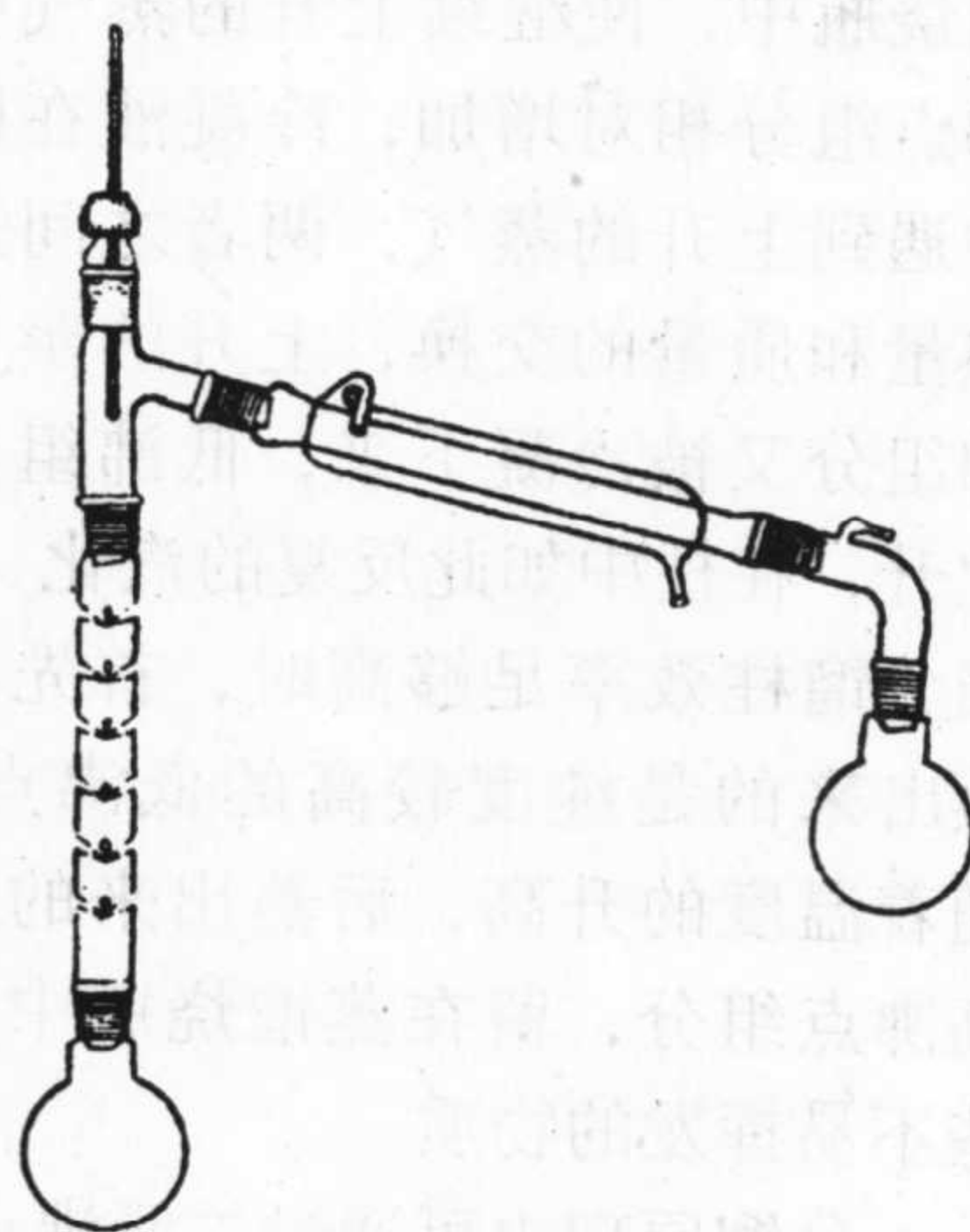


图 14-6 分馏装置

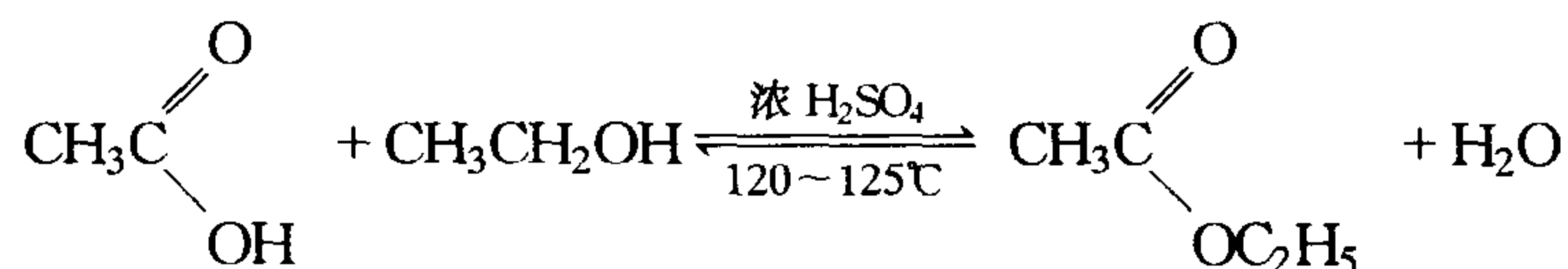
实验4 乙酸乙酯的合成

一、实验目的

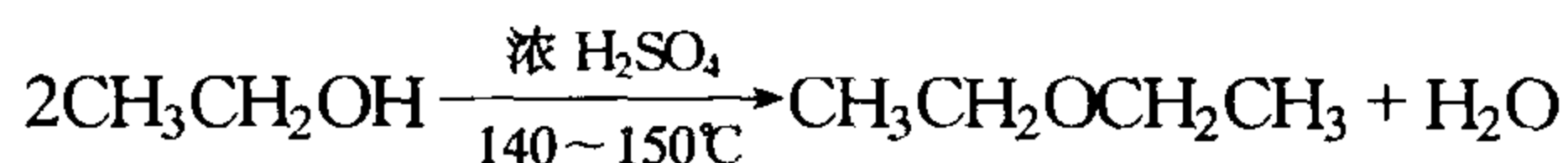
通过实验,了解酯化反应原理,掌握液态有机物的洗涤、干燥和蒸馏等基本操作技术。

二、实验原理

乙酸乙酯是由乙酸和乙醇在少量浓硫酸催化作用下制得的:



副反应:



酯化反应是可逆反应,为了获得高产率的酯,采用增加醇的用量和不断将反应产物酯和水蒸气排出等措施,使平衡向右移动。乙酸乙酯和水形成的二元共沸混合物(其沸点 70.38°C)比乙醇(沸点: 78.32°C)和乙酸(沸点: 117.9°C)的沸点都低,因此很容易被蒸出。另外,浓硫酸除了催化作用外,还能吸取反应生成的水,有利于酯化反应的进行。尽管如此,由于乙酸乙酯容易挥发和在水中溶解度较大等,精制过程中不可避免的损失一些产物,产率一般不会超过70%。

三、药品

冰醋酸,乙醇(95%,体积分数),浓硫酸,饱和碳酸钠溶液,饱和氯化钠溶液,饱和氯化钙溶液,无水硫酸镁。

四、实验步骤

1. 乙酸乙酯的合成

在125mL三口瓶中,放入3mL95%乙醇,在振摇下分批加入3mL浓硫酸,混匀,并加入几粒沸石。旁边两口分别插入125mL的滴液漏斗及温度计,漏斗末端及温度计的水银球浸入液面下,距离瓶底为 $0.5\sim 1\text{cm}$ 。中间一口(或旁边一口,根据安装实际情况而定)装一蒸馏弯管并与直形冷凝管连接,冷凝管末端连接一接液管,用50mL锥形瓶作接收器。见图14-7。

将20mL乙醇和14mL冰醋酸放入滴液漏斗中并混合摇匀。再检查一次仪器装置是否符合前述有关蒸馏的要求,然后接通冷却水,开始用小火加热(油浴加热或在石棉网上小心加热)三口瓶。当反应温度升至 120°C 左右时,开始从滴液漏斗中慢慢滴入乙醇和乙酸的混合液,并调节好滴加速度,使滴入与馏出的乙酸乙酯速度大致相等。滴加需 $0.5\sim 1\text{h}$,并维持反应液在 $115\sim 125^\circ\text{C}$ 之间。滴加完毕后,继续加热10min,直到温度计升至

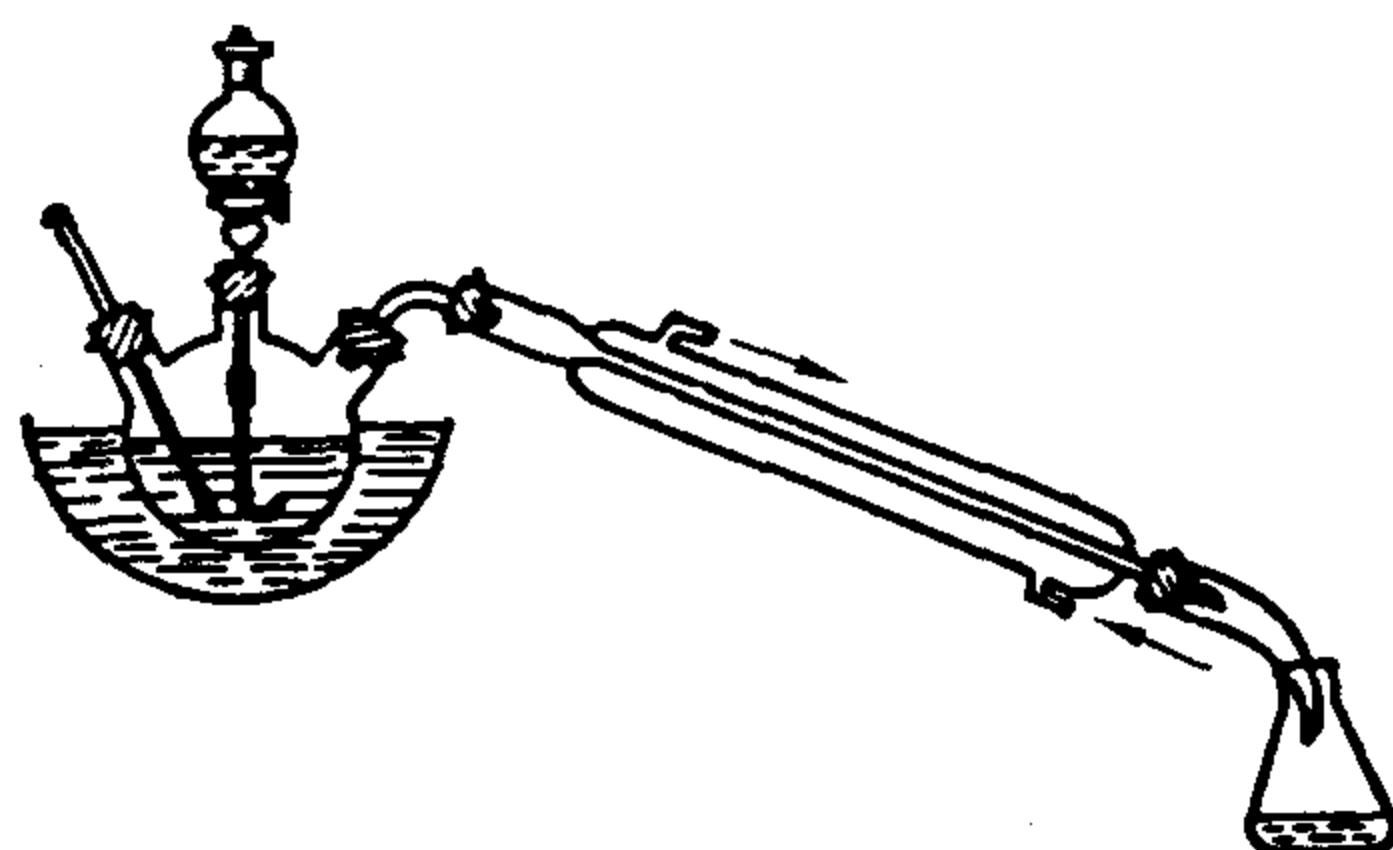


图 14-7 制备乙酸乙酯的装置

130℃时不再有液体馏出，即可停止加热。

2. 乙酸乙酯的精制

馏出液中除乙酸乙酯外，还有少量乙醇、乙醚、乙酸和水等杂质，需经中和、水洗、干燥、蒸馏等操作予以精制。

(1) 中和：取出盛有馏出液的锥形瓶，往馏出液中慢慢加入 10mL 饱和碳酸钠溶液，边搅拌边冷却，直至无 CO_2 逸出，并用 pH 试纸(或石蕊试纸)检验酯层不显酸性为止。然后，将此混合液移入分液漏斗中，充分振摇(注意旋塞放气)后静置分层，分出水层(下层)。

(2) 水洗：用 10mL 饱和氯化钠溶液洗涤酯层，分出水层(注意将水分净)。

(3) 洗去乙醇：再用 10mL 饱和氯化钙溶液洗涤酯层，分出水层(共 2 次)。

此时，由分液漏斗的上口倒出粗酯于量筒中，记下其体积及液体的外观形态、气味。

(4) 干燥(若时间不够可不做)：上述粗酯仍含有水分，故需将粗酯倒入干燥的 50mL 锥形瓶中，并放入 2g 无水硫酸镁干燥，配上塞子，然后充分振摇至液体澄清透明，再放置约 30min。

(5) 蒸馏(若时间不够可不做)：将干燥过的粗乙酸乙酯通过漏斗(口上铺一薄层棉花)滤入干燥的蒸馏瓶中，加入几粒沸石，在水浴上进行蒸馏，开始蒸出的是乙醚(应回收，倒入指定的大瓶中)。收集 73~78℃ 馏分，产量 10.5~12.5g (产率 57%~80%)。

乙酸乙酯为无色透明、有水果香味的液体。

五、注意事项

(1) 控制好滴加混合液时的反应温度和滴加速度是做好本实验的关键。温度太高，副产物乙醚的含量增加。滴加速度太快，反应温度迅速下降，同时会使乙醇和乙酸来不及反应就被蒸出。这些都会降低酯的产量。

(2) 酯在饱和的溶液中的溶解度比在水中要小，故用饱和溶液进行洗涤，同时还可洗去夹杂在酯中的少量碳酸钠，故必须将此种含碳酸的水层分净，否则下一步再用饱和氯化钙溶液洗涤酯层时，会产生絮状碳酸钙沉淀，造成分离麻烦。

六、思考题

(1) 酯化反应中加入浓 H_2SO_4 有哪些作用？

(2) 反应时蒸馏所得馏出液为什么会具有酸性？可否用浓 NaOH 溶液代替饱和

Na₂CO₃ 溶液来洗涤馏出液？

(3) 采用哪些措施可提高酯的产率？

七、实验指导

1. 预习要求

(1) 复习酯化反应过程，从理论上哪些措施可使反应向生成酯的方向进行？

(2) 熟悉各种洗涤、分离操作的原理和目的，可否改用别的方法来代替本实验中的某种洗涤、分离方法？

2. 实验说明

(1) 本实验主要原料和产物的物理常数：

名称	相对分子质量	熔点/℃	沸点/℃	相对密度 20/4	n_D^{20}	水溶度
乙酸	60	16.6	117.9	1.0492		任意混溶
乙醇	46		78.5	0.7893	1.3611	任意混溶
乙酸乙酯	88		77.06	0.9003	1.3723	微溶

(2) 为提高酯的产率，使用过量醇还是过量酸，取决于原料的价格和操作是否方便等因素。

(3) 本实验采用的酯化方法，仅适用于合成一些沸点较低的酯类，优点是能连续进行，用较小容积的反应瓶制得大量的产物。

(4) 反应过程中，温度太高会增加副产物乙醚的生成量。

(5) 水也能部分溶于乙酸乙酯中。20℃时，100g 乙酸乙酯能溶解 3.1g 水，30℃时能溶解 3.5g 水。

乙酸乙酯与水或醇能形成二元或三元共沸物，若洗涤不净或干燥不够时，都会使沸点降低，影响产率。共沸物组成及沸点如下表：

沸点/℃	$w_{\text{乙酸乙酯}}/\%$	$w_{\text{乙醇}}/\%$	$w_{\text{水}}/\%$
70.2	82.6	8.4	9.0
70.4	91.9		8.1
71.8	69.0	31.0	

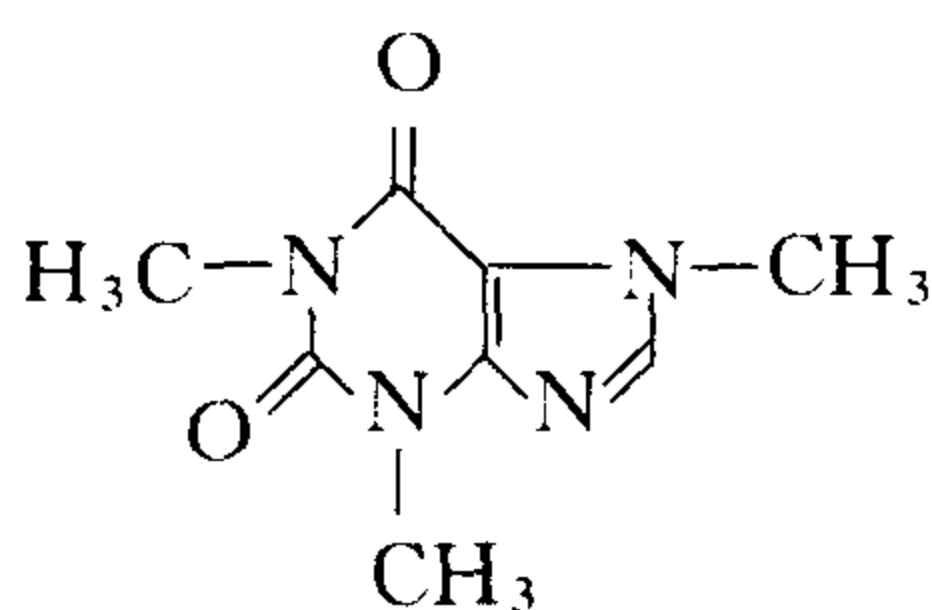
实验5 从茶叶中提取咖啡因

一、实验目的

- (1) 了解天然有机化合物提取分离的一般原理及方法。
- (2) 掌握 Soxhlet 提取器的使用方法和用升华法提纯有机化合物。

二、实验原理

茶叶中含有多种生物碱，其中主要成分是咖啡因(碱)，占1%~5%。它是杂环化合物嘌呤的衍生物，化学名称是1,3,7-三甲基-2,6-二氧嘌呤。其结构为



在医学上，咖啡因具有刺激心脏、兴奋大脑神经和利尿的作用，可作为中枢神经兴奋药，也是复方阿司匹林等药物的组分之一。

此外，茶叶中还含有11%~12%的丹宁酸(鞣酸)、0.6%的色素、纤维素、蛋白质等。

咖啡因能溶于水、乙醇、氯仿等。在实验中用95%乙醇在 Soxhlet 提取器中提取茶叶中的咖啡因，将不溶于乙醇中的纤维素和蛋白质等分离。使用 Soxhlet 提取器的特点是提取效率高，只需要用少量溶剂就能将化合物从固体物质中萃取出来。所得萃取液中除了咖啡因外，还含有叶绿素、丹宁及其水解物等。蒸去溶剂后，在粗咖啡因中拌入石灰，石灰与丹宁等酸性物质反应生成钙盐，而游离的咖啡因可采用升华法进行纯化。

三、仪器药品

Soxhlet 提取器，圆底烧瓶(100mL)，回流冷凝管，蒸馏装置，升华装置等；6g 茶叶，60mL 95%乙醇，生石灰(CaO)。

四、实验步骤

(1) 从茶叶中提取咖啡因，安装实验装置如图14-8所示。称取3g茶叶末，放入 Soxhlet 提取器的滤纸套筒中，加入80~90mL 95%的乙醇，在圆底烧瓶中再加入20mL 95%的乙醇。用水浴加热，连续提取到提取液颜色很浅时为止(约需2.5h)，待冷凝液刚刚虹吸下去时，即可停止加热。稍冷后，改成蒸馏装置，把提取液中的大部分乙醇蒸出。

趁热把瓶中残液倒入蒸发皿中，加入2~3g生石灰粉末，搅



图14-8 提取装置

成糊状。将蒸发皿放在一盛有沸水的烧杯上，不断搅拌，并压碎块状物，用蒸气浴蒸干，使成粉末状。最后将蒸发皿放在石棉网上用小火焙烧片刻，务必使水分全部除去。将一张刺有很多小孔的滤纸盖在蒸发皿上，上面再倒覆一个大小合适的漏斗，用砂浴或简易空气浴加热升华(图 14-9)。控制浴温在 220℃ 左右，当滤纸上出现许多白色毛状结晶时，暂停加热，让其自然冷却到 100℃ 左右。取下漏斗，轻轻揭开滤纸，用刮刀仔细地把附在滤纸上下两面的咖啡因刮下。残渣若为绿色，经搅和后用较大的火再加热片刻，使再次升华，直至变棕色时为止。合并 2 次收集到的咖啡因，测定熔点，称量，计算咖啡因在茶叶中的含量。

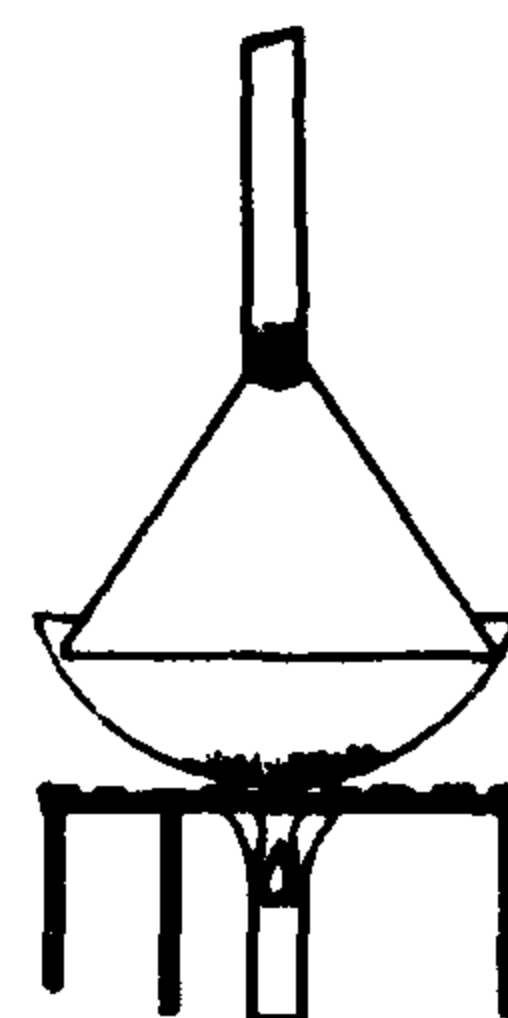


图 14-9 升华装置

主要试剂及产物的物理常数如下：

名称	相对分子质量	性状	密度 ρ /(g·cm ⁻³)	熔点/℃	沸点/℃	折光率 n_D	溶解度/[g·(100mL(溶剂)) ⁻¹]		
							水	乙醇	乙醚
咖啡因	212.22	针状结晶	1.234 ¹⁸	234.5	—	—	2.2 (25℃)	1.4 (25℃)	—

2. 咖啡因水杨酸衍生物的制备

在试管中放入 40mg 咖啡因、30mg 水杨酸和 2.5mL 甲苯，水浴加热使固体溶解。然后加入 1.5mL 石油醚(沸程 60~90℃)，在水浴中冷却，使晶体从溶液中析出。如无晶体析出，可用刮刀摩擦管壁以诱导结晶析出。用玻璃钉漏斗抽滤，干燥后测定熔点，熔点为 139~140℃。

五、思考题

- (1) 本实验中，生石灰粉的作用是什么？
- (2) 升华前，如果水分不去掉，大火加热时会出现什么情况？
- (3) 在制备咖啡因衍生物时，为什么在甲苯溶液中加入石油醚？

六、实验指导

(1) 无滤纸筒时可用滤纸折一纸筒代替。滤纸筒大小要适中，既要贴紧器壁，又能方便取放。滤纸筒中的茶叶高度不得超过虹吸管，滤纸包茶叶末时要小心，防止漏出堵塞虹吸管，滤纸筒上面折成凹形，以保证回流液均匀浸润被萃产物，提高抽提效果。

(2) 瓶中乙醇不可蒸得太干，否则残液很黏，不易倒出，且损失较大。

(3) 在焙烧时，火不可太大，否则咖啡因将会损失。

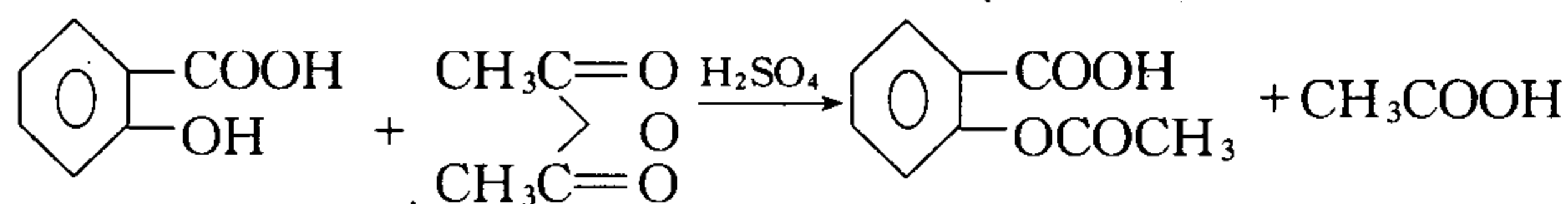
(4) 在萃取回流充分的情况下，升华操作是实验成败的关键。升华过程中始终都需用小火间接加热。如温度太高，会使产物发黄。注意温度计应放在合适的位置，以便正确反映出升华的温度。

实验6 乙酰水杨酸(阿司匹林)的制备

一、基本原理

乙酰水杨酸通常称为阿司匹林,是一种强效的止痛、退热和抗风湿病药。

乙酰水杨酸是由水杨酸和乙酸酐在酸催化下反应合成。如:



由于水杨酸是一个双官能团化合物,在反应过程中会发生聚合反应形成少量聚合物。这样就使反应变得复杂化,增加了产物分离提纯的难度。在本实验中利用乙酰水杨酸能与碳酸氢钠反应生成水溶性钠盐的特性使之与高聚物分离。

二、药品和仪器

水杨酸、醋酸酐、浓硫酸、苯和苯酚(均为CP纯);

1%三氯化铁水溶液(质量分数)、饱和碳酸氢钠水溶液、冰水。

125mL三角锥瓶、布氏漏斗、抽滤瓶、铜蒸煮锅(500mL)和电炉(1000W)。

三、实验步骤

称取水杨酸结晶2.0g(0.015mol),置于125mL锥形瓶中,加5mL(0.05mol)醋酐,接着用滴管加5滴浓硫酸,缓慢旋转直至水杨酸溶解,置蒸汽浴上缓和加热5~10min。让烧瓶冷却至室温,乙酰水杨酸在此期间开始从反应混合物中结晶析出。如不结晶,用玻璃棒摩擦瓶壁并置混合物于冰浴中稍加冷却,直至开始结晶为止,加水50mL,并置混合物于冰浴中冷却,以使结晶完全,将产物真空过滤收集到漏斗上,用少量的冷水洗涤晶体数次,继续抽滤,直至晶体不再带有溶剂。取出晶体,使其风干,称重,计算粗产物的产量。

纯化:在分别盛有5mL水的3个试管中:①工业水杨酸;②苯酚;③水杨酸粗产物晶体,向每一试管加入1或2滴1%三氯化铁溶液并注意颜色。其范围从红到紫不等,视存在的特定的酚而定,在纯化操作的最后,将要求重复做此试验并注意有何变化。

将粗产品移入150mL烧瓶中,加入25mL饱和碳酸氢钠水溶液,搅拌,反应15min。用布氏漏斗抽滤,任何高聚物应在此举中被滤出,用5~10mL水洗涤烧杯和漏斗,在一个150mL烧杯中配成一种由3.5mL浓盐酸和10mL水组成的混合物,在搅拌下小心地将滤液倒入该混合物中,阿司匹林即沉淀而出,置混合物于冰浴中冷却,用布氏漏斗抽滤,并用一清洁的玻璃塞压出晶体中的液体,并用冰水充分洗涤晶体,置晶体于表面皿上待其干燥,称重。测定熔点,其熔点在135~136℃之间,并算出百分率,用氯化铁溶液按上述方法检验未起反应的水杨酸的存在。若欲得到结晶状物质,可使产物用最少量热苯重结晶。

四、思考题

- (1) 说明阿司匹林的合成原理。
- (2) 为什么纯化时必须反复用“3 支试管”同时观察颜色的改变?
- (3) 写出重结晶的步骤。
- (4) 为什么水杨酸聚合物不能和碳酸氢钠反应生成水溶性产物。

实验 7 十二烷基硫酸钠的合成

一、实验目的

- (1) 掌握高级醇硫酸酯盐型阴离子表面活性剂的合成工艺。
- (2) 了解高级醇硫酸酯盐型阴离子表面活性剂的主要性质和用途。

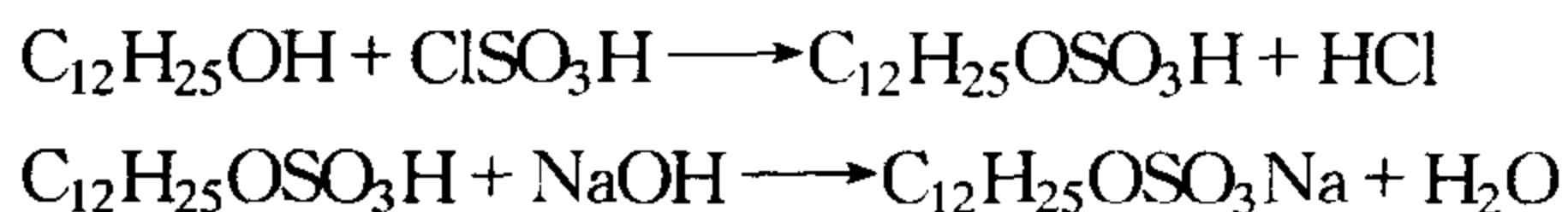
二、实验原理

1. 主要性质和用途

十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl benzo sulfate,代号 AS)是重要的脂肪醇硫酸酯盐型阴离子表面活性剂。脂肪醇硫酸钠是白色至淡黄色固体,易溶于水。泡沫丰富,去污力和乳化性都比较好,有较好的生物降解性,耐碱,耐硬水;但在强酸性溶液中易发生水解,稳定性较磺酸盐差,可做矿井灭火剂、牙膏起泡剂、洗涤剂、纺织助剂及其他工业助剂。

2. 合成原理

由月桂醇与氯磺酸或氨基磺酸作用后经中和而制得。用氯磺酸硫酸酸化反应原理如下:



三、主要仪器和药品

500mL 抽滤瓶、托盘天平、温度计(100℃)、烧杯(500mL、250mL)、量筒(10mL、100mL)。

月桂醇、尿素、氯磺酸、氢氧化钠溶液(5%、30%,质量分数,下同)。

四、实验内容

在装有氯化氢吸收装置的 500mL 抽滤瓶中加入月桂醇(正十二醇)25mL,在 25℃ 充分搅拌下于 30min 内缓慢滴加 8mL 氯磺酸,滴加时温度不要超过 30℃,注意反应会起泡沫,勿使物料溢出。加完氯磺酸后,于 30℃ 反应 2h,反应中产生的氯化氢气体用 5% 氢氧化钠溶液吸收。

硫酸化结束后,将硫酸化物缓慢地倒入盛有 50g 冰和水的混合物的 250mL 烧杯中,同时充分搅拌,外面用冰水浴冷却。最后用冰水把抽滤瓶中的反应物全部洗出。稀释均匀后,在搅拌下滴加 30% 氢氧化钠溶液进行中和至 pH 值 7~8.5,即得十二烷基硫酸钠。取 2g 样品,用水溶解,搅拌,观察泡沫是否丰富。

五、注意事项

- (1) 氯磺酸接触空气会产生大量烟气,有很强的腐蚀性,使用时应注意安全。
- (2) 滴加氯磺酸的时间不要拖得太长,最好在 30~40min 内完成,否则会影响实验效果。

实验8 胺的性质

一、内容提要

本实验主要验证胺类化合物的特征化学反应,包括碱性、与亚硝酸的反应及 Hinsberg 试验。

二、目的要求

- (1) 掌握脂肪胺和芳香胺化学性质的共同性和相异性。
- (2) 能够用简单的化学方法区别伯胺、仲胺和叔胺。

三、实验关键

- (1) 反应器具应洁净。
- (2) 试剂用量要适当。
- (3) 反应体系应充分摇匀。

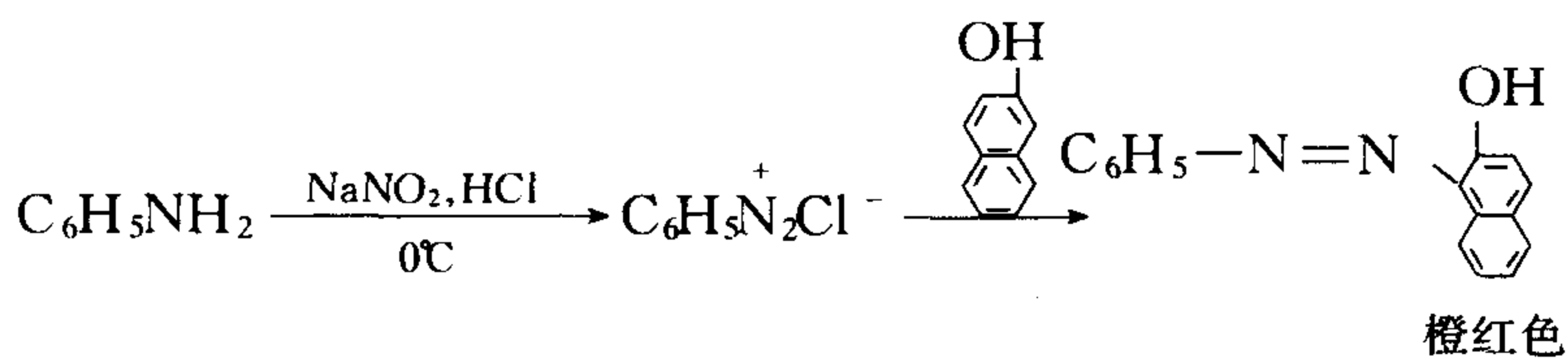
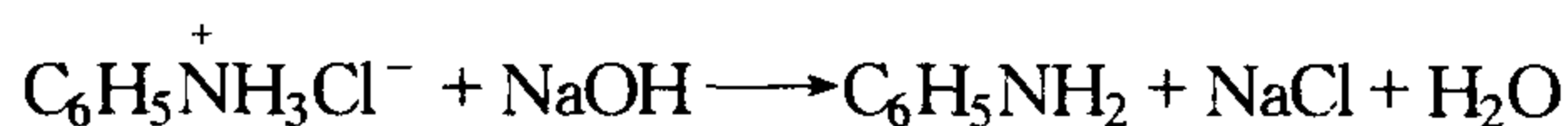
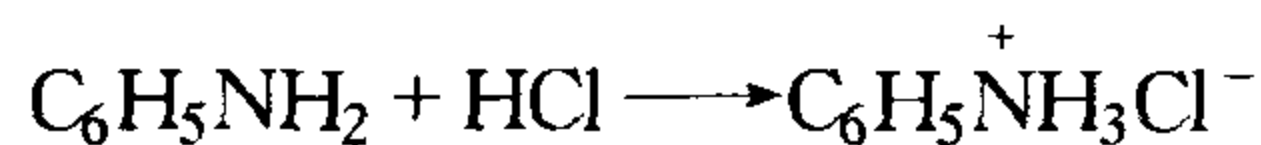
四、预备知识

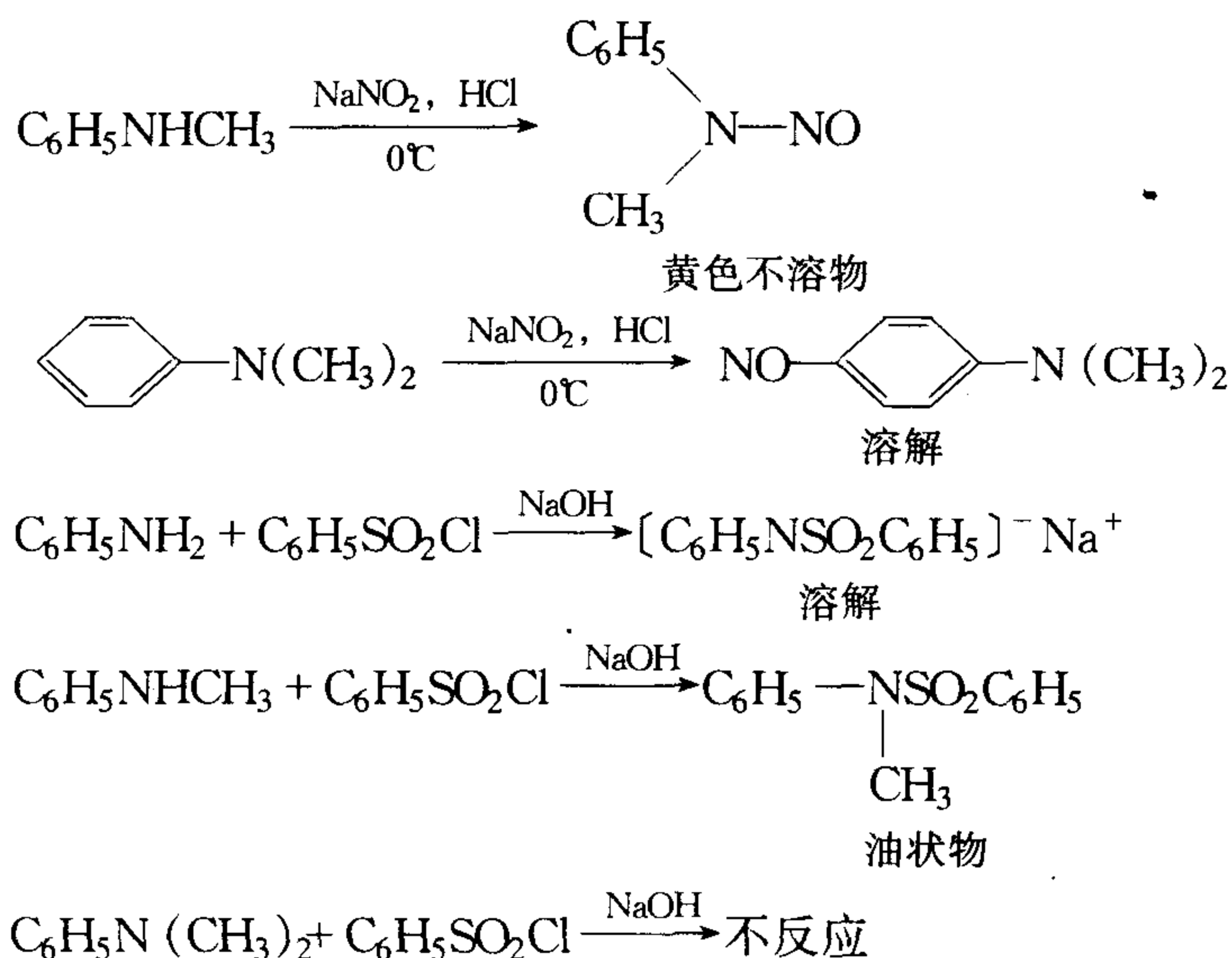
胺有碱性,可与强酸生成水溶性的盐。

伯、仲、叔胺与亚硝酸的反应各不相同,利用这些反应可以区别不同类的胺。脂肪族伯胺与亚硝酸反应所生成的脂肪族重氮盐极不稳定,容易分解放出氮气;芳香族伯胺与亚硝酸反应所生成的重氮盐在低温下比较稳定,能够与芳香族或酚类化合物发生偶联反应,生成有色的偶氮化合物;脂肪族和芳香族仲胺与亚硝酸反应时一般生成不溶性的亚硝基化合物;脂肪族叔胺生成亚硝酸铵盐;而芳香族叔胺主要发生芳环上的亲电取代反应。

Hinsberg 反应是区别伯、仲、叔胺的常用方法。伯胺和仲胺可以与苯磺酰氯作用生成磺酰胺,叔胺不起反应。伯胺所生成的磺酰胺由于氮原子上有氢原子,具有酸性,能溶于强碱中,酸化后又可析出;而仲胺生成的磺酰胺因为氮原子上没有氢原子,不具有酸性,因此不溶于碱性溶液,呈沉淀析出,沉淀也不溶于酸。

五、实验原理





六、仪器药品

试管、试管夹、锥形瓶、酒精灯、石棉网、铁架台、玻棒等。

苯胺，己胺，N-甲基苯胺，N，N-二甲基苯胺，浓盐酸，亚硝酸钠，5% β-苯酚（质量分数），5%和10%氢氧化钠溶液（质量分数），苯磺酰氯，10%盐酸，淀粉-碘化钾试纸。

七、实验步骤

1. 胺的碱性

在一支盛有 2mL 蒸馏水的试管中，加入 5~6 滴苯胺，用力振荡，观察苯胺是否溶于水。然后滴加 10% 盐酸，边加边振荡，观察苯胺是否溶解。再往其中滴加 10% 氢氧化钠溶液，观察有何现象？为什么？

2. 亚硝酸试验

取 0.5mL 胺类样品于试管中，加入 2mL 浓盐酸和 2mL 水，搅拌使之溶解后放在冰水浴中冷却至 0℃。另取 0.5g 亚硝酸钠溶于 2mL 水中，将此溶液慢慢滴加到上述溶液中去，并加以搅拌，直至混合溶液遇到淀粉碘化钾试纸立即呈深蓝色为止。

根据下列情况区别胺的类别：

(1) 起泡，放出气体，得到澄清溶液，表示为脂肪族伯胺。

(2) 溶液中有黄色固体或油状物析出，加碱不变色，表示为仲胺；加碱至呈碱性时转变为绿色固体，表示为芳香族叔胺。

(3) 不起泡，得到澄清溶液时，取溶液数滴加到 5% β-苯酚溶于 5% 氢氧化钠的溶液中，若出现橙红色沉淀，表示为芳香族伯胺；无颜色，表示为脂肪族叔胺。

样品：乙胺，苯胺，N-甲基苯胺，N，N-二甲基苯胺。

3. 欣斯堡(Hinsberg)试验

在一个带磨口塞的小锥形瓶中，加入 0.5g (或 0.3mol) 胺类样品。再加入 10mL 5% 氢

氧化钠溶液和 0.5mL 苯磺酰氯，用力振荡。如果反应过于猛烈，可用水冷却锥形瓶；如果不起反应，在热水浴上微热。用试纸检验溶液，必须呈碱性，观察是否有固体或油状物析出。如果无沉淀析出，则加入盐酸酸化并用玻棒摩擦管壁，观察是否有沉淀析出，并检验析出的固体或油状物是否溶于酸或碱。

若溶液中无沉淀析出，加稀盐酸酸化并用玻棒摩擦试管壁后，析出沉淀的，表示为伯胺。

若溶液中析出沉淀或油状物，加盐酸酸化后不溶解的，表示为仲胺。

若溶液中仍为油状物，加盐酸酸化后，变为澄清溶液，则表示为叔胺。

样品：苯胺，N-甲基苯胺，N，N-二甲基苯胺。

八、注意事项

(1) 用淀粉碘化钾试纸检查重氮化反应的终点时，用玻棒蘸一点反应液，与试纸接触，观察接触处是否立即出现淡紫色。

(2) 某些芳胺如 N，N-二甲基苯胺和苯磺酰氯一同加热时，会生成蓝紫色染料，加酸也难溶解。

九、思考题

(1) 写出实验中各物质与亚硝酸作用的反应方程式。

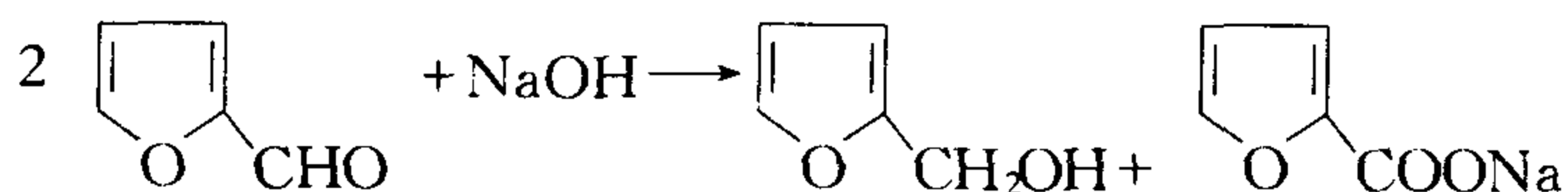
(2) 写出实验中各物质与苯磺酰氯作用的反应方程式。

实验9 呋喃甲醇与呋喃甲酸的制备

一、原理

不含 α 氢原子的芳香醛、芳杂环醛、脂肪醛在浓的强碱作用下,能发生自身的氧化还原反应。即一分子醛被氧化成酸,在碱液中生成羧酸盐;另一分子醛被还原成醇。这种反应称为歧化反应。

呋喃甲醛(糠醛)在浓碱作用下,可经歧化反应生成呋喃甲醇和呋喃甲酸。



二、仪器药品

250mL 烧杯; 100mL 量筒; 100mL 滴液漏斗; 玻棒; 温度计(100℃)。糠醛(C、P), 38g (0.4mol); 氢氧化钠(C、P), 16g (0.4mol)。

三、实验步骤

在 250mL 烧杯中加入 38g 新蒸馏的糠醛, 另外在 32mL 水中溶解 16g 氢氧化钠。将此溶液经滴液漏斗慢慢滴入糠醛内(约 40min), 一边滴加一边搅拌, 使温度维持在 8~12℃。加完碱后, 继续在此温度下搅拌 1h, 反应即可完成。

在搅拌下加入适量水(约 30mL)至沉淀恰好完全溶解。通入二氧化碳并使达到饱和, 然后滤出析出的碳酸钠, 用 100mL 乙醚分 4 次萃取滤液, 合并乙醚溶液, 用无水硫酸镁或无水碳酸钾干燥。干燥后, 除去干燥剂, 在水浴上蒸出乙醚, 再蒸馏呋喃甲醇, 收集 169~172℃ 的馏分, 产量约 15g (产率约 78%)。

纯呋喃甲醇沸点为 171℃ (750mmHg), $n_D^{25} = 1.465$ 。

经乙醚萃取后的水溶液内主要含有呋喃甲酸钠, 在搅拌下用 25% 盐酸酸化(需 30~32mL), 直至甘果红试纸变蓝为止。冷却, 以使呋喃甲酸析出完全。抽滤, 用少量水洗涤, 粗产品用水重结晶, 得白色针状结晶的呋喃甲酸。产量约 16g (产率 71%)。

呋喃甲酸的熔点为 133~134℃。

四、注意事项

(1) 糠醛为无色液体, 沸点 162℃。这种化合物放置稍久, 易被氧化变棕黑色。

(2) 反应开始很猛烈(放热反应)。溶液变暗; 如果反应温度超过 12℃, 则反应物温度极易升高而难以控制, 并使反应物呈深红色; 若低于 8℃, 则反应过慢, 并可能积累一些氢氧化钠, 一旦发生反应, 就过于激烈而使温度升高, 最终也使反应物变成深红色。

(3) 用苯胺盐酸盐溶液润湿滤纸, 滴上反应液数滴, 若不显红色, 表示反应液已无糠醛, 说明反应已经完成。

(4) 在反应过程中会有许多呋喃甲酸钠析出, 加水使其溶解, 可使黄色的浆状物转变

为红色透明溶液。

(5) 酸化时应注意，要避免二氧化碳泡沫溢出，以防产品损失。

附 录

一、有机化学实验室规则

为了保证实验的顺利进行,培养严谨的科学态度和良好的实验习惯,学生必须遵守下列实验室规则:

(1) 实验前,必须做好预习,明确实验目的,熟悉实验原理和实验步骤。未预习不得进行实验。

(2) 实验开始前,首先检查仪器是否完整无损,仪器如有缺损,应及时补领登记。再检查仪器是否干净(或干燥),如有污物,应洗净(或干燥)后方可使用,否则会给实验带来不良影响。

(3) 实验时,要细心观察现象,认真思考问题,严格遵守操作规程,实事求是地做好实验记录。

(4) 实验时,要严格遵守安全守则与每个实验的安全注意事项。一旦发生意外事故,应立即报告老师,采取有效措施,迅速排除事故。

(5) 实验室内应保持安静,不得谈笑,擅离岗位。不许将与实验无关的物品、书报带入实验室,严禁在实验室吸烟、饮食。

(6) 服从教师和实验工作人员的指导。有事要先请假,必须取得教师同意后,方能离开实验室。仪器装置安装完毕,要请教师检查合格后,方能开始实验。

(7) 实验时,要经常保持台面和地面的整洁,实验中暂时不用的仪器不要摆放在台面上,以免碰倒损坏。火柴梗、沸石、滤纸等应放入废物缸中,不得丢入水槽或扔在地上。废酸、酸性反应残液应倒入废酸缸中,严禁倒入水槽。实验完毕,应及时将仪器洗净,并放入指定的位置。

(8) 要爱护公物,节约药品,养成良好的实验习惯。要爱护和保管好发给的实验仪器,不得将仪器携出室外,如有损坏,应按规定登记破损及领取新仪器。要节约水、电和消耗性药品。要严格按照规定称量或量取药品,使用药品不得乱拿乱放,药品用完后,应盖好瓶放回原处。公用的工具使用后,应及时放回原处。

(9) 学生轮流值日、打扫、整理实验室。值日生应负责打扫卫生、整理试剂架上的药品(试剂)与公共器材,倒净废物缸并检查水、电、煤气、窗是否关好。

(10) 实验完毕,及时整理实验记录,写出完整的实验报告,按时交教师审阅。

二、有机化学实验室安全知识

(一) 实验室安全守则

(1) 加料前,应检查实验装置是否正确、稳妥与严密。常压操作时,切勿造成密闭系统,否则可能会发生爆炸事故。

(2) 使用易燃物质, 应尽可能远离火源(甚至将火熄灭)。对易爆炸固体的残渣, 必须小心销毁(如用盐酸或硝酸分解重金属炔化物)。使用腐蚀性药品则切勿接触皮肤。

(3) 实验药品均不得入口, 有毒药品使用时不得接触伤口, 也不能随便倒入水道, 以免污染环境。实验完毕, 必须认真洗手。

(4) 装配仪器时, 若塞孔过紧, 一定不要勉强塞入, 以免将手戳伤。玻璃管插入塞孔时, 要抹少量水(或甘油), 操作时两手要靠近, 应旋转插入而不要压入, 否则也会将手戳伤。

(5) 使用电器设备时, 不能用湿手去拿插头。为了防止触电, 电器设备的金属外壳接地线。实验完毕, 必须先切断电源, 再拆接线。

(6) 熟悉灭火器、砂箱以及急救箱的放置地点及使用方法。

(二) 实验室事故的处理

(1) 火灾的处理。一旦发生着火事故, 要保持镇静。首先拉下电闸并迅速移开附近的易燃物, 熄灭附近的火源。少量有机溶剂着火, 可用湿布, 石棉布盖熄。玻璃仪器内溶剂着火时, 最好用大块石棉布盖熄, 而不用砂土灭火, 以防打破仪器引起更大面积着火。切记不可用水灭火, 若火势较大, 则使用泡沫灭火器灭火。电器设备着火, 应先拉下电闸, 再用四氯化碳灭火器(一定要注意通风, 以防中毒)或二氧化碳灭火器灭火, 灭火时, 应从火的四周开始向中心扑灭。

衣服着火时, 应立即脱下着火衣服, 将火闷熄, 切勿惊慌乱跑。以防火焰扩大, 情况危急时, 也可就地打滚, 盖上毛毯, 或用水冲淋, 使火熄灭。

(2) 割伤。当伤口内有玻璃碎片时, 应先取出, 再用水洗净伤口, 然后拌上红汞并包扎。如伤口较深、流血不止时, 可在伤口上下 10cm 处用砂布扎紧, 以减慢流血, 立即去医院就诊。

(3) 酸、碱灼伤。

当酸液或碱液灼伤皮肤时, 应立即用大量水冲洗。酸液灼伤再用 1% 的碳酸氢钠溶液洗, 碱液灼伤则用 1% 硼酸溶液洗, 最后都用水洗, 然后, 在灼伤处涂上药用凡士林。

酸液或碱液溅入眼内, 处理方法同上, 并及时去医院就诊。

(4) 烫伤。

一般涂以烫伤油膏等。

(三) 急救用具

(1) 消防器材: 泡沫灭火器、1211 灭火器、二氧化碳灭火器、石棉布、黄砂等。

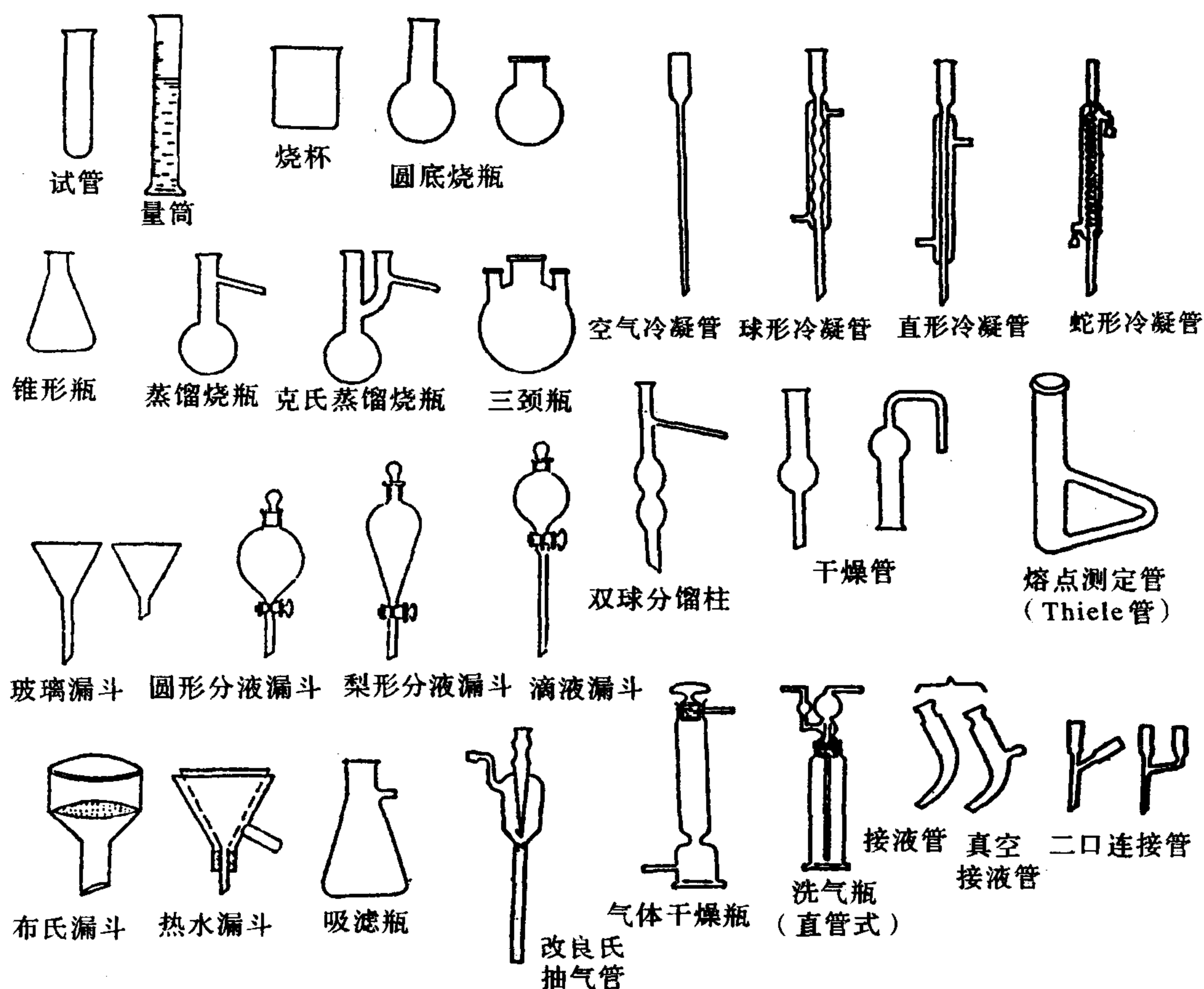
(2) 急救药箱: 碘红汞、甘油、凡士林、烫伤药膏、70% 酒精(体积分数)、3% 双氧水(体积分数)、1% 醋酸溶液(质量分数)、1% 硼酸溶液(质量分数)、1% 碳酸氢钠溶液(质量分数)、硼带、纱布、棉花签、药棉、橡皮膏、医用镊子、剪刀等。

三、常用的玻璃仪器和其它用品

(一) 普通玻璃仪器(如附录图 1 所示)

(二) 标准磨口仪器

有机化学实验常用带标准磨口的玻璃仪器, 使用磨口仪器, 实验中可省去配塞子、钻孔等多项操作。磨口玻璃仪器使用方便, 并能提高产物的纯度。



附录图 1 普通玻璃仪器

常用的标准磨口仪器如附录图 2 所示。

标准磨口仪器的磨口，采用国际通用的 $1/10$ 锥度(即磨口每长 10 个单位,小端直径比大端直径缩小一个单位)，由于磨口的标准化、通用化、主属相同号码的接口可以任意互换，因此可按需要组装各类实验装置。不同编号的内外磨口不能直接相连，但可借助于不同编号的磨口接头而相互连接。

常用标准磨口有 10、14、19、24、29、34 等多种。如“14”即表示磨口大端直径为 14mm。

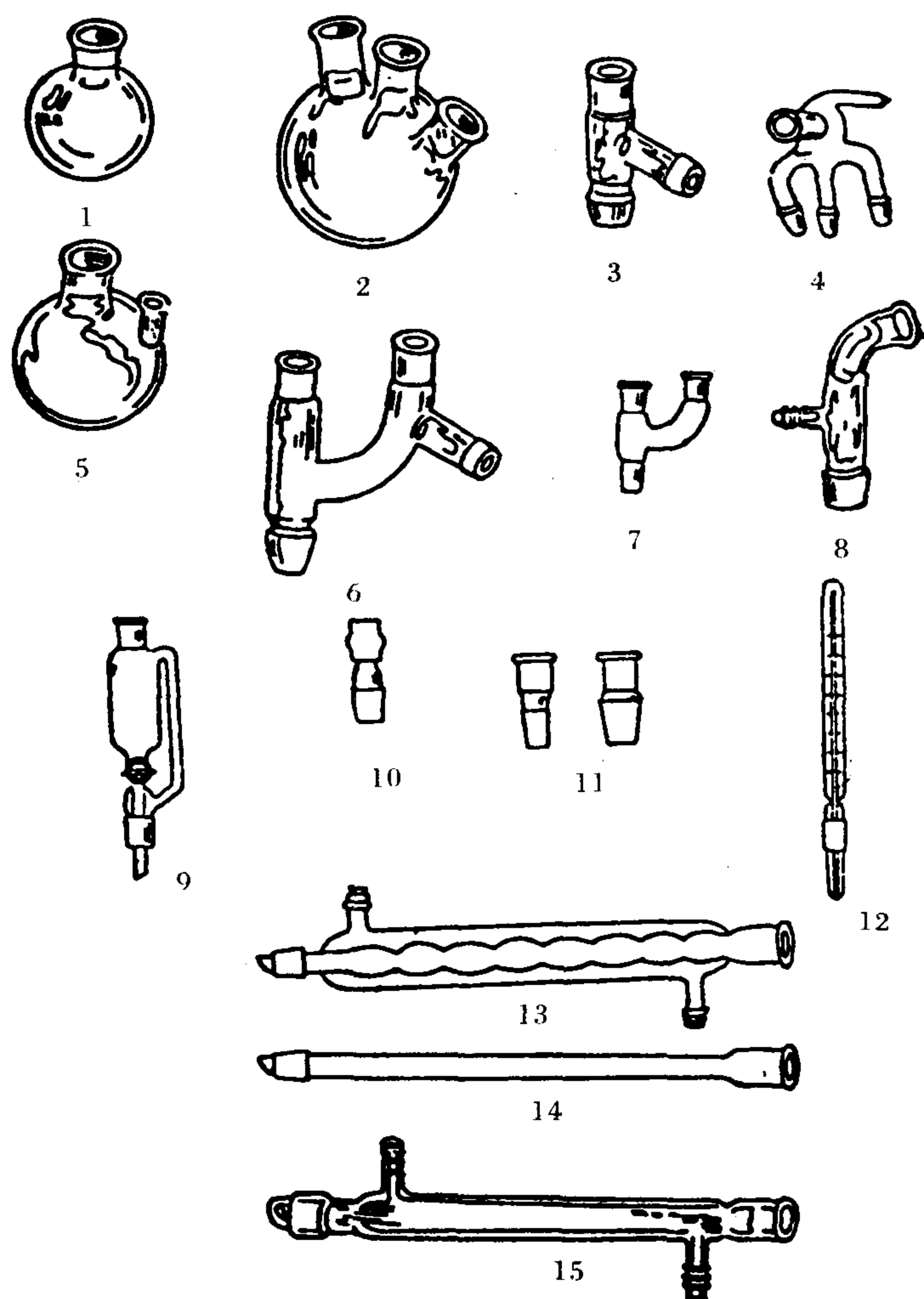
使用磨口仪器应注意以下几点：

(1) 磨口必须保持洁净，不能有灰尘和砂粒。磨口不能用去污粉擦洗，以免影响其精密密度。

(2) 一般使用时，磨口不必涂润滑油，以防磨口连接因碱性腐蚀而粘连，造成拆卸困难。

(3) 安装实验装置时，要求紧密、整齐、端正、美观。

(4) 实验完毕。立即拆卸、洗净、凉干并分开存放。由于磨口仪器价格较贵，在使用和保管上更要小心仔细。



附录图 2 标准磨口玻璃仪器

1—圆底烧瓶；2—三颈烧瓶；3—蒸馏头；4—真空三叉接液管；5—二颈烧瓶；6—克氏蒸馏头；7—二叉管；8—真空接液管；9—恒压漏斗；10—温度计套管；11—接头；12—温度计；13—球形冷凝器；14—空气冷凝器；15—直形冷凝器

(三) 其它用品

(1) 金属用具：如铁架台、铁环、三脚架、烧瓶夹、双顶丝、万能夹、水浴锅、镊子、剪刀等。使用时不要乱拿乱放，注意防止锈蚀。

(2) 其它如温度计等均需小心，不可用温度计来搅拌，不能测量超过温度计最高刻度的温度。温度计用完后要缓缓冷却，测量高温后切不可立即水洗，以免炸裂。洗净后擦干，小心地放在实验抽柜的一定位置，避免与其它物体碰撞。

四、仪器的清洗和保养

(一) 仪器的清洗

在进行实验时,应养成仪器用毕立即洗净的习惯,清洁的玻璃仪器可以避免杂质对反应的影响。污物沾留久了,会增加洗涤困难。

清洗仪器的最简易方法是用毛刷和去污粉擦洗,再用清水冲干净。有时去污粉的微小粒子粘附在器壁上不易被水冲走,可用稀盐酸摇洗一次,再用清水冲洗。仪器倒置、器壁不挂水珠,即已洗净,可供一般实验用。

有些有机反应残留物为胶状或焦油状,用去污粉很难洗净,这时可根据具体情况用价格较低或可回收的有机溶剂(如乙醇、丙酮、乙醚等)浸泡,或用稀氢氧化钠溶液、浓硝酸煮沸除去。但不能盲目使用化学试剂和有机溶剂来洗涤仪器,以免造成浪费或危险。

实验室里有时也用铬酸洗液($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$)洗涤仪器。一般少用洗液,因为有机物多具有还原性易使洗液失效。使用洗液时要注意安全。

(二) 常用仪器的保养

实验室中常用的各种玻璃仪器性能各不相同,如果对所有玻璃仪器的保养有所了解,就可避免许多不必要的损失,就能安全地进行实验。

(1) 烧杯和烧瓶。它们都不可直接用火加热,要通过石棉网、水浴、油浴或砂浴来加热。不要用秃头的毛刷或砂子洗刷,以免玻璃刮伤后,加热时容易破裂。

(2) 蒸馏瓶。蒸馏瓶的支管最容易碰断,无论使用和放置都要特别注意。支管接头处不能用火加热。

(3) 冷凝管。冷凝管通水后很重,所以安装装置时,应该先用夹子在它的重心地方把它夹紧。

(4) 分液漏斗。分液漏斗的活塞和盖子都是玻璃磨口,如果不是原配就不能关闭紧密,所以决不要把几个分液漏斗的活塞或盖子互相调换,不用时在活塞或盖子的磨口面间垫上纸片,以免下次使用时难以打开。使用前在活塞面上涂上一层薄薄的凡士林,使活塞转动灵活。如用烘箱干燥分液漏斗时,一定要把盖子和活塞取出。

五、化学实验中的操作方法

(一) 加热

有机反应一般不宜用火直接加热,因为这样会受热不均,玻璃仪器也容易破裂,而且由于局部受热的结果,可能会发生部分物质的碳化和分解。酒精、乙醚等易燃性液体更切忌直接用火加热。而应采用水浴、油浴、石棉网上加热等。

(二) 回流

(三) 搅拌和过滤

(四) 冷却和干燥

(五) 抽提

以上操作规则在各实验中穿插进行。