

种产物, 写出怎样用相似的反应得到另一种对映体。

**解题提示** 卤鎓离子的亲电性是促使其开环的动力。弱的亲核试剂进攻正电性较强的碳。

**[思考题 8-27]** 预测每个反应的主要产物, 包括可能的立体化学。

(a) 1-甲基环戊烯 +  $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (b) 2-甲基-2-丁烯 +  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$

(c) 顺-2-丁烯 +  $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  (d) 反-2-丁烯 +  $\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$

(e) 1-甲基环戊烯 +  $\text{Br}_2$  的饱和 NaCl 水溶液

**[思考题 8-28]** 说明你怎样实现下列合成转换。

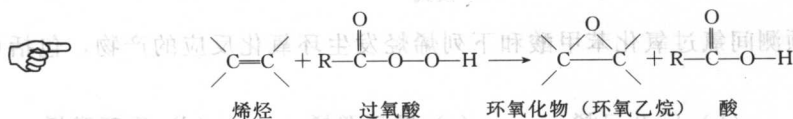
(a) 3-甲基-2-戊烯  $\rightarrow$  3-甲基-2-氯-2-戊醇 (b) 氯代环己烷  $\rightarrow$  反-2-氯代环己醇

(c) 1-甲基环己醇  $\rightarrow$  1-甲基-2-氯-环己醇

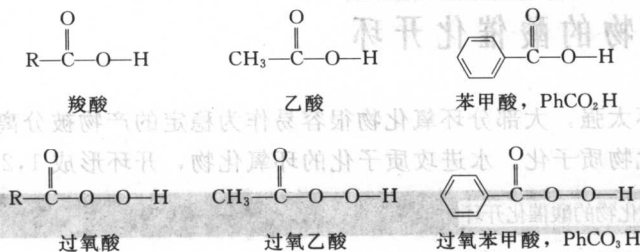
## 8-12 烯烃的环氧化反应

烯烃的一些最重要的反应包括氧化反应。谈到氧化反应时, 通常指的是形成碳-氧键的反应 (卤素是氧化剂, 卤素分子与双键的加成也是氧化反应的形式)。氧化是特别重要的, 因为很多常见的官能团都含有氧, 烯烃氧化是把氧引进有机分子的最好方法。我们将会讨论环氧化、羟基化反应和烯烃双键的氧化裂解。

环氧化物是一种三元环醚, 也叫环氧乙烷。环氧化物是将烯烃转化为其他各种官能团的有价值的合成中间体。烯烃通过过氧酸转化为环氧化物, 过氧酸就是一种在  $-\text{O}-\text{O}-$  (过氧) 键上多一个氧原子的羧酸。



烯烃的环氧化是明显的氧化反应, 因为加入了氧原子。过氧酸是高选择性的氧化剂。一些简单的过氧酸 (有时叫过酸) 和相应的羧酸如下所示。

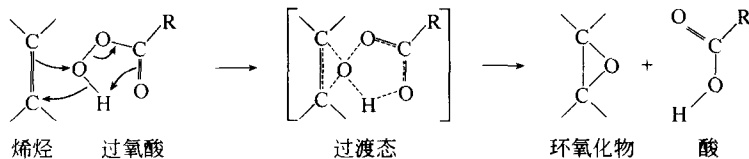


过氧酸环氧化烯烃是通过协同亲电反应进行的, 协同亲电反应是旧键的断开和新键的形成同时发生的反应。由烯烃和过氧酸作为起始物, 经一步反应直接得到环氧化物和酸, 没有任何中间体形成。

环氧化物经常作为天然物的成分被发现, 即植物用作抵抗昆虫的防御机制。比较典型的是, 环氧化物和临界细胞酶或 DNA 反应, 破坏昆虫的正常功能。最后, 昆虫被杀死。

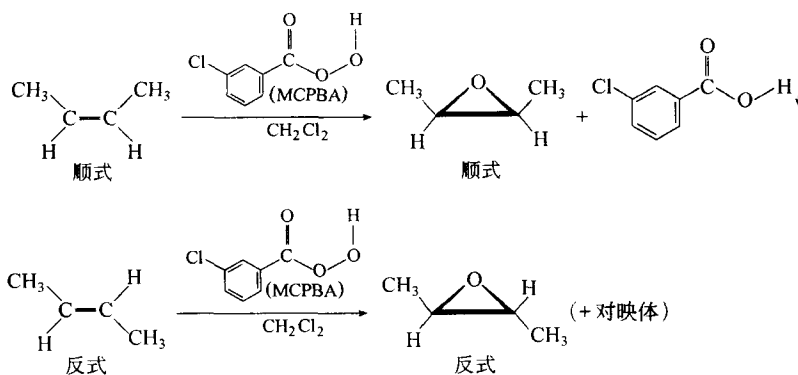
## 机理 烯烃的环氧化反应

过氧酸通过一步(协同)过程使烯烃环氧化



因为环氧化反应是一步进行的, 烯烃分子没有机会旋转和改变其顺或反式几何学。环氧化物保持了烯烃原有的立体化学。

下面的例子是用间氯过氧化苯甲酸 (MCPBA), 一种常用的环氧化试剂, 把烯烃转化为与烯烃具有相同顺或反式立体化学的环氧化物。MCPBA 常因它完美的可溶性得到应用: 过氧酸用于溶解, 生成的酸从溶液中沉淀出来。



**[思考题 8-29]** 预测间氯过氧化苯甲酸和下列烯烃发生环氧化反应的产物, 包括可能的立体化学。

(a) 顺-2-己烯

(b) 反-2-己烯

(c) 顺环癸烯

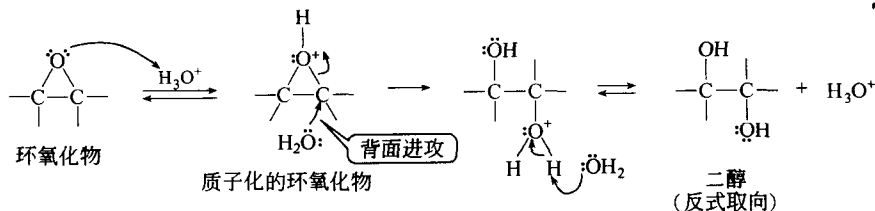
(d) 反环癸烯

## 8-13 环氧化物的酸催化开环

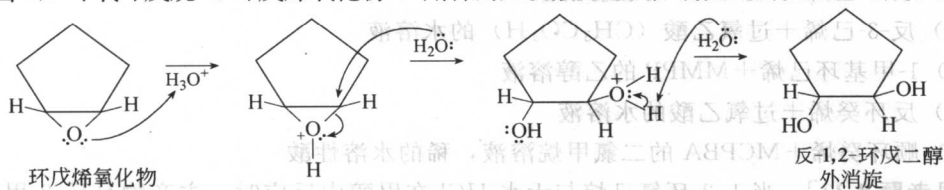
如果溶液酸性不太强, 大部分环氧化物很容易作为稳定的产物被分离出来。但是, 中等强度的酸能使环氧化物质子化。水进攻质子化的环氧化物, 开环形成 1,2-二醇, 俗称甘醇。

## 机理 环氧化物的酸催化开环

水进攻质子化的环氧化物的背面



因为甘醇的形成包含背后进攻质子化的环氧化物的过程，结果是双键上的羟基处于反式位置。例如，当1,2-环氧环戊烷（“环戊烯氧化物”）用稀的无机酸处理，产物是纯的反-1,2-环戊二醇。



### [思考题 8-30]

(a) 写出将顺-3-己烯转化为环氧（3,4-环氧己烷）和开环反应得到甘醇、3,4-己二醇的反应机理。在书写机理中，要特别留心中间体和产物的立体化学。

(b) 重写(a)为反-3-己烯。比较由顺-3-己烯和反-3-己烯得到的产物。这一系列反应是立体选择性的吗？

环氧化反应要选择有利于环氧化物或甘醇的试剂。过氧乙酸常用于强酸性水溶液。酸性溶液将环氧化物质子化并将其转化为甘醇。过氧化苯甲酸是弱酸，常用在非亲核性的溶剂如四氯化碳中。对氯过氧化苯甲酸在  $\text{CCl}_4$  中生成较好收率的环境氧化物。图 8-9 比较了这些试剂的用途。

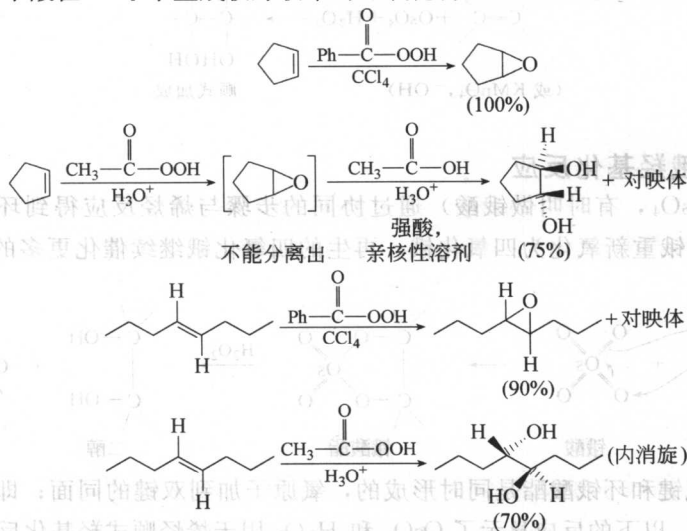
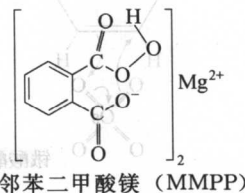


图 8-9 过氧乙酸用于强酸性水溶液中；烯烃被环氧化然后一步开环成甘醇；较弱的酸性过氧酸，如过氧化苯甲酸，可用于非水溶性溶液得到较好收率的环境氧化物

[思考题 8-31] 单过氧化邻苯二甲酸镁（MMPP）环氧化烯烃与 MCPBA 很相似。但是，MMPP 很稳定，它对于大规模和工业生产是安全的。写出反-2-甲基-3-戊烯和 MMPP 反应的机理，推测产物的结构。



生物体氧化药物和其他物质的烯烃成分成为环氧化物，然后环氧化物被环氧化水解酶水解为二醇。反应活性较强的环氧化物很快转化为水溶性二醇在尿中被排掉。环氧化水解酶有时用于有机合成制备手性二醇。

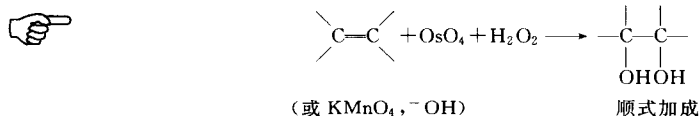
〔思考题 8-32〕 预测下列反应的主要产物。

- (a) 顺-2-己烯 + MCPBA 的氯仿溶液
- (b) 反-3-己烯 + 过氧乙酸 ( $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ ) 的水溶液
- (c) 1-甲基环己烯 + MMPP 的乙醇溶液
- (d) 反环癸烯 + 过氧乙酸的水溶液
- (e) 顺环癸烯 + MCPBA 的二氯甲烷溶液, 稀的水溶性酸

〔思考题 8-33〕 当 1,2-环氧己烷与无水  $\text{HCl}$  在甲醇中反应时, 主产物是反-2-甲氧基环己醇。写出此产物形成的详细机理。

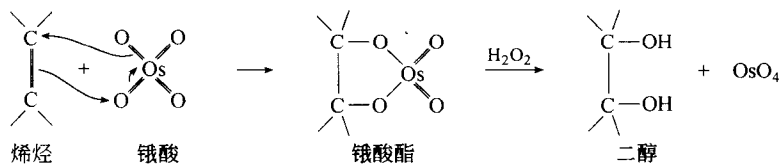
## 8-14 烯烃的顺式羟基化反应

把烯烃转化为甘醇需要在双键的每一端添加一个羟基。这种加成反应叫双键的羟基化反应。我们已经了解了烯烃的环氧化反应, 接着酸化水解, 发生的就是双键的反式羟基化反应。试剂也可能使烯烃羟基化反应为顺式立体化学。最常用的两种试剂是四氧化锇和高锰酸钾。

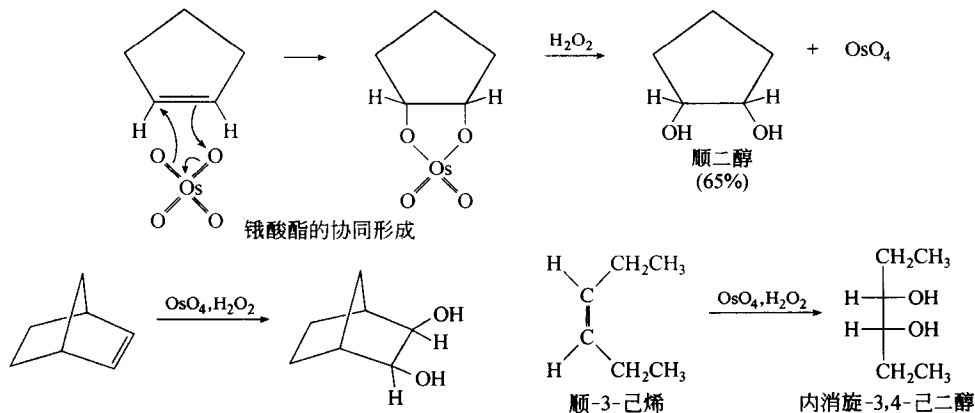


### 8-14A 四氧化锇羟基化反应

四氧化锇 ( $\text{OsO}_4$ , 有时叫做锇酸) 通过协同的步骤与烯烃反应得到环锇酸酯。过氧化氢水解锇酸酯并将锇重新氧化为四氧化锇。再生的四氧化锇继续催化更多的烯烃分子, 发生羟基化反应。



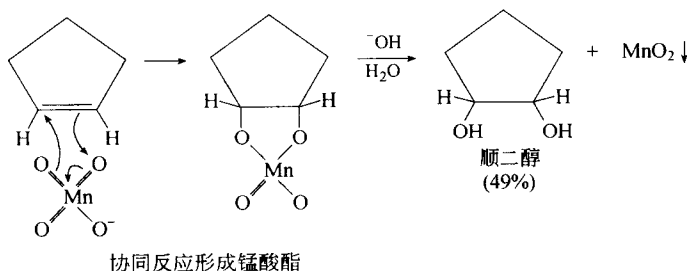
因为两个碳-氧键和环锇酸酯是同时形成的, 氧原子加到双键的同面; 即它们是按顺式立体化学进行加成的。以下的反应显示了  $\text{OsO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  用于烯烃顺式羟基化反应的过程。





### 8-14B 高锰酸钾羟基化反应

四氧化锇是昂贵、高毒、易挥发的试剂。冷的高锰酸钾稀溶液也可以使烯烃进行按顺式立体化学进行的羟基化反应，大部分情况下收率较低。像四氧化锇一样，高锰酸钾与烯烃双键加成形成环酯：锰酸酯。碱性溶液使锰酸酯水解，释放出二醇且产生棕色二氧化锰沉淀  $\text{MnO}_2$ 。



除了它的合成价值，高锰酸钾氧化烯烃还可作为检验烯烃存在的简单化学方法。当把烯烃加到透明的深紫色的高锰酸钾水溶液中时，溶液脱去紫色变成不透明的暗棕色  $\text{MnO}_2$ （尽管有其他官能团能使高锰酸钾退色，但很少比烯烃速度快）。

### 8-14C 选择试剂

为使烯烃的羟基化反应按顺式立体化学进行，哪种试剂是较好的试剂：四氧化锇或高锰酸钾？四氧化锇收率较好，但是，高锰酸钾便宜，使用安全。答案要取决于环境。

如果起始原料要经过 15 步艰苦合成才能得到 2mg 的化合物，我们就用四氧化锇。因为起始原料太珍贵了，所以较好的收率是关键，只需要少量的锇酸。如果羟基化是合成的第一步而且有 5kg 起始原料，我们就选择高锰酸钾。买足量的四氧化锇，成本较高，是不实用的，并且要处理如此大量的挥发性、有毒试剂也是不方便的。在这样大的规模下，我们可以接受较低收率的高锰酸钾氧化反应。

【思考题 8-34】 推测下列反应的主要产物，包括立体化学。

- |  |                       |
|--|-----------------------|
| (a) 环己烯 + $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$    | (b) 环己烯 + 过氧乙酸的水溶液    |
| (c) 顺-2-戊烯 + $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ | (d) 顺-2-戊烯 + 过氧乙酸的水溶液 |
| (e) 反-2-戊烯 + $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ | (f) 反-2-戊烯 + 过氧乙酸的水溶液 |

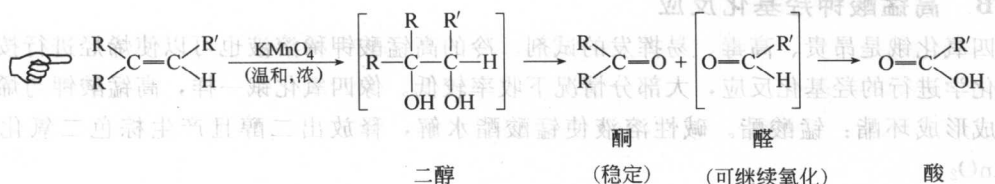
【思考题 8-35】 说明你怎样完成下列转化。

- |  |  |
|--|--|
| (a) 顺-3-己烯 $\longrightarrow$ 内-3,4-己二醇 | (b) 顺-3-己烯 $\longrightarrow$ (d,l)-3,4-己二醇 |
| (c) 反-3-己烯 $\longrightarrow$ 内-3,4-己二醇 | (d) 反-3-己烯 $\longrightarrow$ (d,l)-3,4-己二醇 |

## 8-15 烯烃的氧化裂解

### 8-15A 通过高锰酸酯裂解

在高锰酸钾羟基化反应中，如果溶液是温和的或酸性或高浓度的，将会发生甘醇的氧化裂解。生成酮和羧酸的混合物，与起始部分是否有氧化的醛有关。终端是  $=\text{CH}_2$  基团被氧化成  $\text{CO}_2$  和水。图 8-10 显示了双键通过温和的浓高锰酸酯氧化裂解过程。



例如

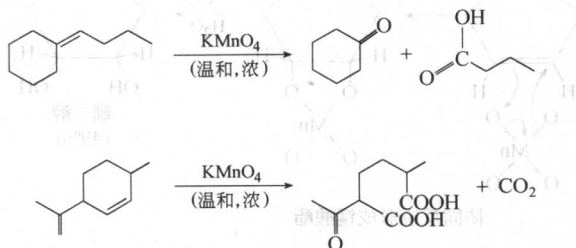
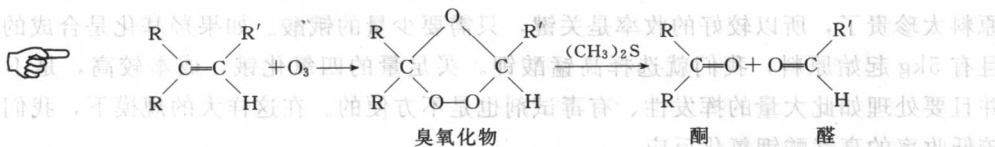


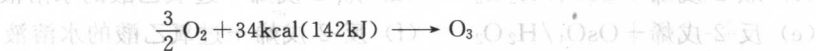
图 8-10 温和的浓  $\text{KMnO}_4$  将烯烃氧化为甘醇，然后将甘醇裂解；产物是最初的酮和醛，但醛在这种条件下被氧化为羧酸

### 8-15B 臭氧化反应

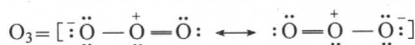
像高锰酸一样，臭氧也可以使双键裂解得到酮和醛。但是，臭氧较温和，酮和醛可以被进一步氧化。



臭氧 ( $\text{O}_3$ ) 是当紫外线照射或通过氧气放电时产生的氧的高能形式。来自太阳的紫外线将大气层里的氧转化为臭氧，“臭氧层”挡住紫外线，避免了其进入地球表面。

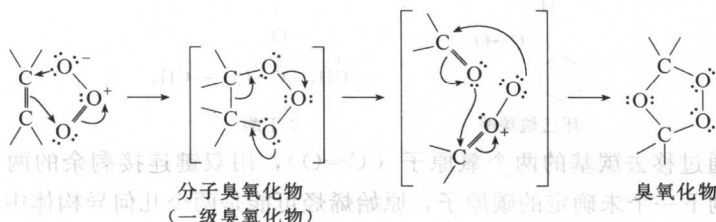


臭氧的能量比氧的能量多  $34\text{kcal/mol}$  ( $142\text{kJ/mol}$ )，它具有很高的反应活性。臭氧的路易斯结构表明中心氧原子有一个正电荷，外层氧原子具有负电荷的一半。

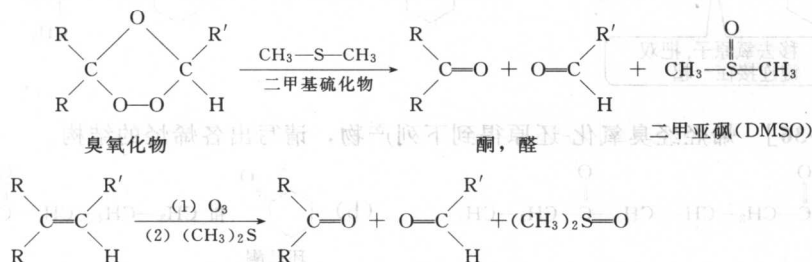


臭氧对肺有强烈的刺激性，能引起咳嗽、喉咙痛和疲倦。它也可增加人对过敏素的敏感程度。作用机理包括脂肪酸双键的过氧化，这种脂肪酸构成表面活性剂和内衬支气管通气孔及肺的细胞膜。

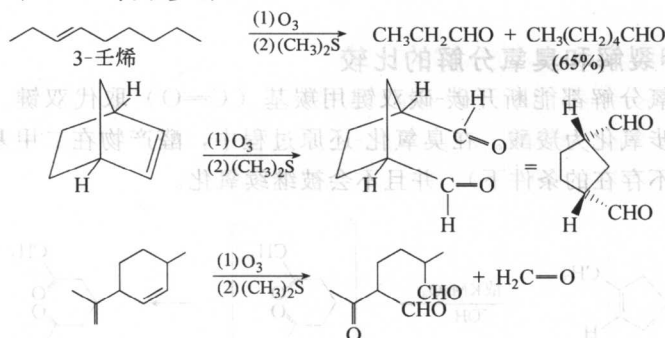
臭氧和烯烃反应形成的环形化合物称为一级臭氧化物或分子臭氧化物（因为  $1\text{mol}$  臭氧参与加成）。分子臭氧化物有两个过氧 ( $-\text{O}-\text{O}-$ ) 键合，所以它是很不稳定的。甚至在低温条件下，它会很快发生重排，形成臭氧化物。



臭氧化物很不稳定，很少能被分离出来。在大部分情况下，它们立即被温和的还原剂如锌或（最近）二甲基硫化物还原。还原产物是醛和酮。



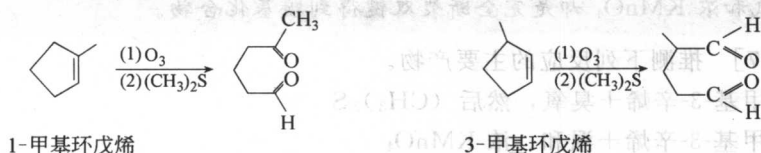
下列反应显示了由一些代表烯烃的臭氧化得到的产物。注意在用一个单反应箭头表示的两步程序中用(1)和(2)表示步骤。



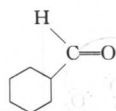
**解题提示** 为预测烯烃臭氧化的产物，抹去双键，在过去是双键的地方加上两个氧原子如羰基( $\text{C}=\text{O}$ )。

臭氧是强烈的氧化剂，有时用于替代氯用作游泳池中的消毒剂。臭氧氧化有机物可以杀死细菌和藻类。臭氧被用于替代氯，因为它能即时产生（不用储存和用高毒性的化学物质如氯气或次氯酸钠）并且不会产生很多有害的副产物。

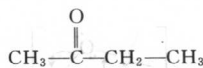
臭氧化最常见的用途之一是确定烯烃中双键的位置。如，如果我们未确定甲基环戊烯中甲基的位置，臭氧化-还原产物将可以确定原烯烃的结构。



**【题解 8-7】** 未知烯烃的臭氧化-还原得到等物质的量的环己烷羰醛和 2-丁酮的混合物。确定原始烯烃的结构。

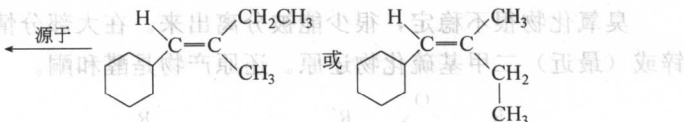
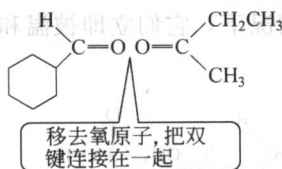


环己烷羧醛

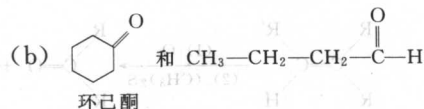
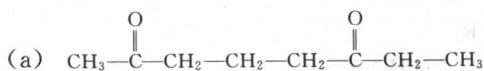


2-丁酮

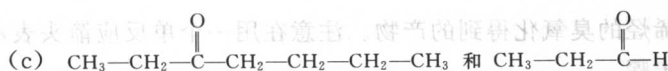
**解** 我们能通过移去羰基的两个氧原子 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 用双键连接剩余的两个碳原子重建烯烃。然而, 还剩下一个未确定的碳原子, 原始烯烃可能是两个几何异构体中的一个。



**[思考题 8-36]** 烯烃经臭氧氧化-还原得到下列产物, 请写出各烯烃的结构。

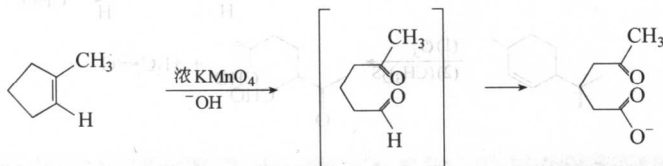


环己酮

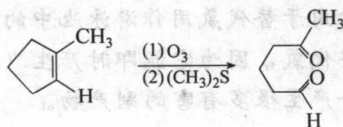


### 8-15C 高锰酸钾裂解和臭氧分解的比较

高锰酸钾和臭氧分解都能断开碳-碳双键用羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 取代双键。在高锰酸钾裂解中, 醛产物会进一步氧化为羧酸。在臭氧氧化-还原过程中, 醛产物在二甲基硫化物还原步骤中被还原 (在臭氧不存在的条件下), 并且不会被继续氧化。

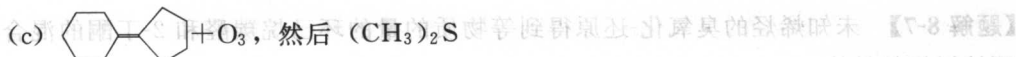
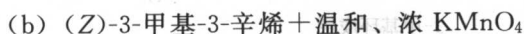
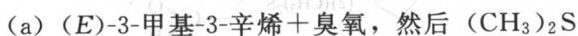


(不能分离出来)



**解题提示** 四氧化锇、冷的稀  $\text{KMnO}_4$  和环氧化都是氧化烯烃的  $\pi$  键, 但是保留了完整的  $\sigma$  键。臭氧和浓  $\text{KMnO}_4$  却是完全断裂双键得到羰基化合物。

**[思考题 8-37]** 推测下列反应的主要产物。



- (d) 1-乙基环戊烯+臭氧, 然后  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$   
(e) 1-乙基环戊烯+温和、浓  $\text{KMnO}_4$   
(f) 1-乙基环戊烯+冷、稀  $\text{KMnO}_4$

## 8-16 烯烃的聚合反应

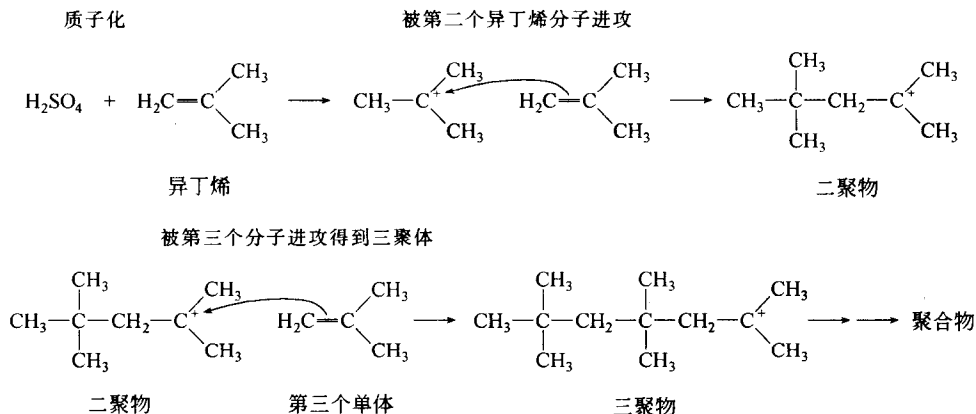
聚合物就是一个由很多重复的键合在一起的小单元（单体）组成的大分子。烯烃作为单体用于一些最常见的聚合物，如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯等。烯经常进行加聚反应，一次一个分子的快速加成反应形成增长的聚合物链。

在链的末端通常有一个活泼中间体（阳离子、阴离子和自由基），因此，加聚物也称为链-增长聚合物。

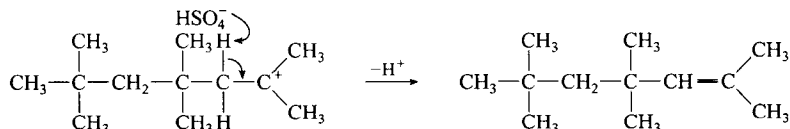
很多烯烃在合适的条件下都能进行加聚反应。链-增长机理包括增长链的活性一端与烯烃单体的双键加成。根据单体的结构, 活泼中间体可能是碳正离子、自由基或碳负离子。

### 8-16A 阳离子聚合反应

容易形成碳正离子的烯烃可以很好地参加阳离子聚合反应。这是烯烃亲电加成的又一个例子。思考一下当纯的异丁烯用少量浓硫酸处理会发生什么现象。质子化的烯烃形成碳正离子。如果异丁烯的浓度相当大，烯烃的另一个分子就会作为亲核试剂进攻碳正离子形成二聚体（两个单体连接在一起）并且得到另一个碳正离子。如果反应条件合适，增长的阳离子端将会与更多单体的分子继续加成。异丁烯的聚合物是聚异丁烯，是用于轮胎内部的丁基橡胶的成分之一，也用于其他橡胶产品。



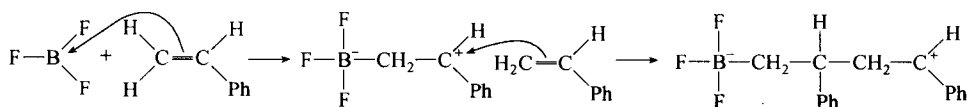
失去质子是终止链增长的最常见的副反应：



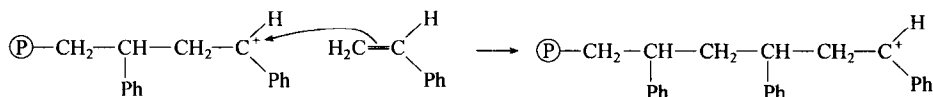
三氟化硼 ( $\text{BF}_3$ ) 是一种优良的阳离子聚合反应的催化剂, 因为它不会留下能进攻链端碳正离子的带相反电荷的离子。三氟化硼是缺电子的强路易斯酸。它加到烯烃双键上取代基

较少的一端形成较稳定的碳正离子。每个加成的单体分子都以相同的取向进行加成，常常得到较稳定的碳正离子。下列反应显示的是用  $\text{BF}_3$  作为催化剂的苯乙烯的聚合反应（乙烯基苯）。

第一个链增长步骤



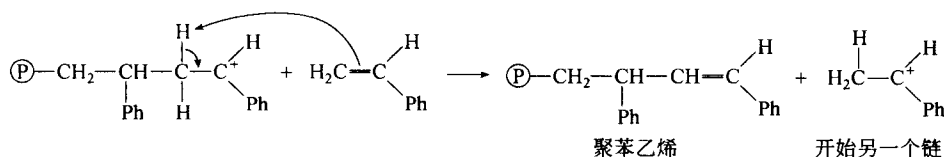
聚合反应继续进行



Ⓟ = 继续增长的聚合物链

$\text{BF}_3$  催化的聚合反应最可能的终止方式是通过链末端的碳正离子失去质子。然而，这个副反应会质子化苯乙烯的另一个分子，引发一个新的聚合链。

聚合链的终止

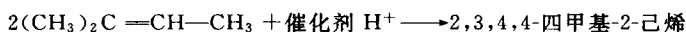


聚苯乙烯

开始另一个链

这个聚合反应的产物是聚苯乙烯，一种透明的、易碎的塑料，常用于生产便宜的透镜、透明容器和绝缘泡沫聚苯乙烯。聚苯乙烯也是常用于合成蛋白质的树脂颗粒的主要成分（见 24-11 节）。

**[思考题 8-38]** 写出下列反应机理。



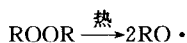
**[思考题 8-39]** 写出  $\text{BF}_3$  催化聚合丙烯形成聚丙烯的前三步（至形成三聚体步骤）。

**[思考题 8-40]** 当环己醇脱氢为环己烯时，一种暗绿色物质在反应瓶底部形成。猜想这种沉淀是什么，并且写出它形成的机理（到二聚体）。

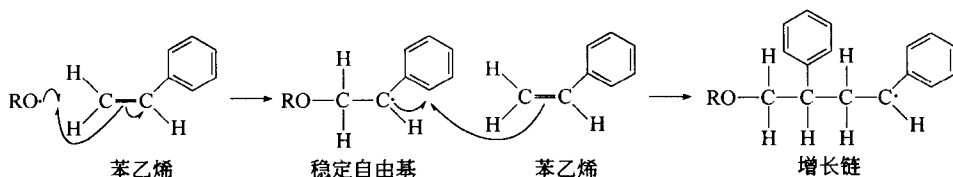
## 8-16B 自由基聚合反应

很多烯烃，当它们与自由基引发剂一起加热时，就会发生自由基聚合反应。例如，当苯乙烯和过氧化物引发剂一起加热到  $100^\circ\text{C}$  时，苯乙烯聚合为聚苯乙烯。自由基与苯乙烯加成得到共振-稳定自由基，然后进攻苯乙烯的另一个分子得到长链状的自由基。

起始步骤

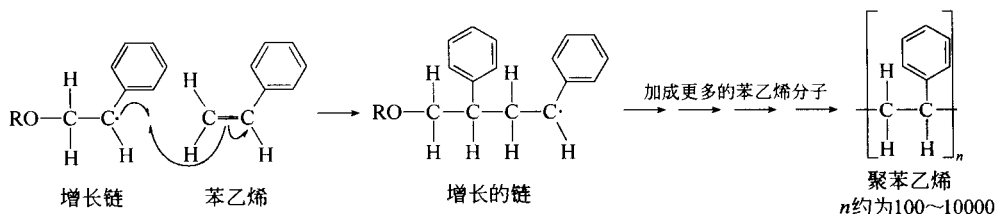


增长步骤



每个增长步骤是将另一个苯乙烯分子与增长链的自由基末端加成。这种加成反应常定位发生得到另一个共振-稳定的苯亚甲基（与苯环连接）自由基。

增长步骤

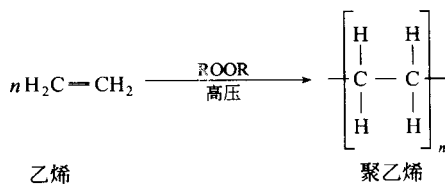


链增长随着成百上千的苯乙烯分子的加成而继续。最后，链反应通过两个链结合或通过杂质（如氧）反应或简单地消耗完单体而终止。

**[思考题 8-41]** 写出如果增长链与苯乙烯双键的另一端加成得到的中间体。解释为什么最终的聚合物中每隔一个碳原子上有苯基取代基而不是随机分配。

乙烯也可以通过自由基链增长聚合反应聚合。对于乙烯来讲，自由基中间体稳定性较差，所以，需要强烈的反应条件。乙烯聚合通常是在 300 atm (1 atm = 101325 Pa) 下和 200℃ 左右通过自由基引发进行的。产物叫低密度聚乙烯，是常用的聚乙烯包装袋的材料。

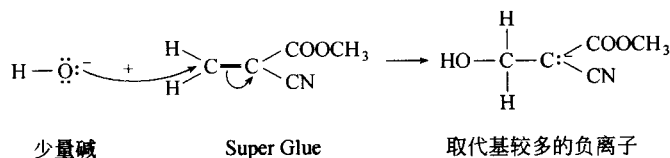
**[思考题 8-42]** 写出在过氧化物存在下乙烯聚合反应中前三个乙烯单元的反应机理。



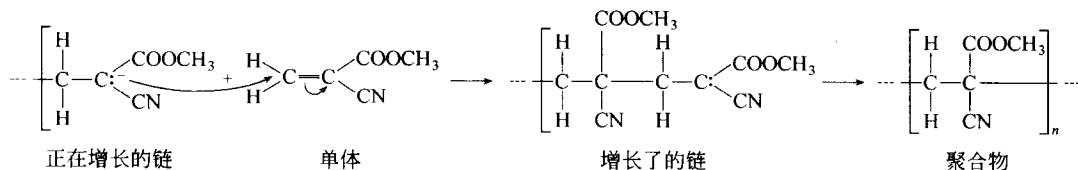
### 8-16C 阴离子聚合反应

像阳离子聚合一样，阴离子聚合反应与稳定基团的存在有关。为稳定阴离子，双键就要有强的吸电子基团如羰基、氰基或硝基。 $\alpha$ -氰基丙烯酸甲酯含两个强吸电子基团，很容易进行亲核加成反应。如果这种液体单体被分布在薄膜的两个表面之间，微量的杂质（金属氧化物等）就能催化它的快速聚合。固化的聚合物将两个表面粘接在一起。首次制备这种单体的化学家注意到它非常容易聚合，就意识到它可以作为快干胶。 $\alpha$ -氰基丙烯酸甲酯作为 Super Glue 在市场上销售。

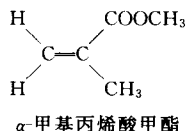
起始步骤



增长步骤



【思考题 8-43】 写出碱催化聚合  $\alpha$ -甲基丙烯酸甲酯得到树脂玻璃聚合物的机理。



### 解题要点 有机合成

氯代烷和烯烃非常容易由其他化合物制备，并且，它们也容易被转换成其他官能团。这种可变性使它们可以用作有机合成原料和中间体。烯烃在工业合成中尤其重要，因为它们价格便宜而且可以通过石油馏分的裂解和脱氢大量生产。

有机合成是从容易得到的原料制备目标化合物。合成是有机化学主要领域之一，本书几乎每章在某种程度上都要包含有机合成的某种方法。合成可能是简单的一步反应，或者包含多步反应并且结合微妙的策略装配所有的官能团处于正确位置的碳骨架。

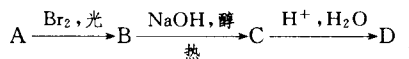
本书的很多问题都是合成问题。在一些合成问题中，可能要求你表明怎样将已知的起始原料转化为所需要的产物。有些问题有明确的一步答案，但是有些可能需要几步，并且可能有多种正确答案。在解决多步合成问题中，逆向分析问题是很有帮助的，由目标物质作为开始（称目标化合物）思考怎样改变或断开得到起始原料。这种逆向合成途径叫做逆向合成分析。

有些问题让你由一些化合物开始但有某种条件限制；例如，可能让你用最多含四个碳的醇。逆向合成分析可以用于将目标化合物断开为不大于四个碳原子的部分；然后那些部分可以通过官能团化学由合适的醇形成。

下列建议会帮助你处理合成问题。

1. 不要猜想起始原料而是尝试每种可能将其转化为目标化合物的反应。更好的方法是，由目标化合物开始用逆向合成分析使其简单化。

2. 用简单的反应式，即试剂写在箭头的上下，表示反应。反应式不需要平衡，但是它们需要包括所有的试剂和条件，这对完成反应非常重要。



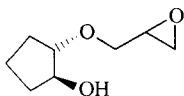
3. 把你的注意力集中在官能团上，因为那常是反应发生的地方。不要使用那些与你不想改变的官能团发生反应的试剂。

在解决多步合成问题中，你很少能够立刻“看到”解法。解决这些问题最好是系统研究，逆向分析并考虑各种路线。为了解释可以指导你解决合成问题的系统方法，我们由烯烃开始合成复杂醚进行分析。这里解决问题的方法将在以后的章节中扩展到需要添加官能



团的反应多步合成中。

系统逆向合成分析从考察产物的结构开始。下面我们来考察由含五个碳以下的烯烃合成下面的化合物。



### 1. 考察目标化合物的官能团和碳骨架。

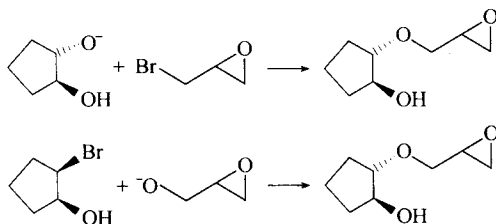
目标化合物是一个醚。一个烃基、是两个氧原子处于反式的五碳环戊烷。另一个基团含一个活性环氧环的三个碳。

### 2. 考察起始原料的官能团和碳骨架（如果指定），看看它们的骨架怎样与目标化合物结合起来。

本合成是从含五个碳的烯烃开始，所以产物中的所有官能团必须由烯烃衍生。最可能的是，我们由环戊烯开始得到五碳环，由丙烯得到三碳链。

### 3. 比较合成目标化合物官能团的方法，选择最有可能得到正确产物的反应。这一步需要写出几个可能反应并且对其进行评价。

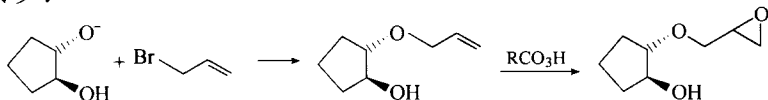
醚类可以通过氯代烷和烷氧化物间的亲核取代反应合成（6-9节）。目标化合物可能以两种途径之一通过烷氧离子进攻氯代烷的  $S_N2$  形成：



第一个反应较好，因为  $S_N2$  进攻的是伯氯代烃，第二个则是仲氯代烃。再者，在第二个反应里烷氧化物可能使左边的醇脱去质子而导致反应失败。

### 4. 通常，活性官能团最好在合成的最后引入。

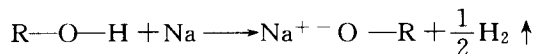
目标化合物含有一个活性环氧环。环氧化物能和酸及碱反应，在上述的成醚反应中环氧化物因反应而消失。也许环氧化物最好在醚形成后添加。那么我们就得到下面所示的合成中的最后两步：



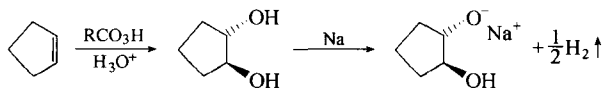
### 5. 尽可能逆向多看几步，比较合成最终步骤所需试剂的方法。

这个过程需要写出几个可能的反应程序并且加以评价，注意指定的起始原料。

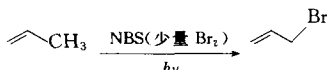
形成醚需要两种试剂：烯丙基氯和烷氧离子。烷氧离子通常由醇和金属钠反应形成：



最后一步需要通过钠和反式二醇的加成形成烷氧化物，反式二醇由环氧化和烯烃的水解得到（8-13节）。



我们需要的另一部分是烯丙基溴。烯丙基溴由烯烃的烯丙基溴化反应得到 (6-6B)。

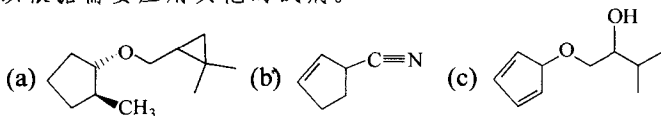


6. 总结正向进行的完整合成, 包括所有步骤和试剂, 然后检查错误和遗漏的地方。把这个总结留给你 (思考题 8-44), 作为合成化学和发展多步合成方法的回顾。

**【思考题 8-44】** 概括总结上面的题解练习。这个总结应是合成 (向前) 方向, 显示出每一步和所有的试剂。

思考题 8-45 需要设计几个多步合成。在练习处理这类问题时, 我们建议你通过上面总结的五步按顺序进行。

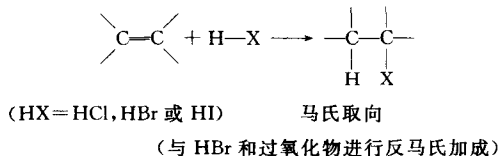
**【思考题 8-45】** 表明你怎样合成每个化合物, 以烯烃和六个碳以下的环烯烃开始。你可以根据需要应用其他的试剂。



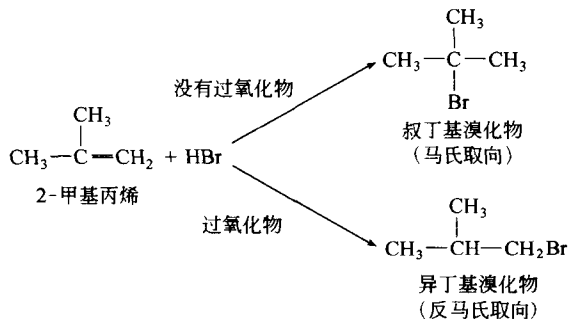
## 小结 烯烃的反应

### 1. 亲电加成反应

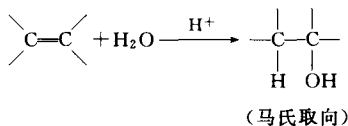
#### a. 卤化氢的加成反应 (8-3 节)



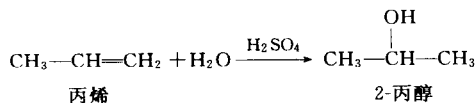
实例:



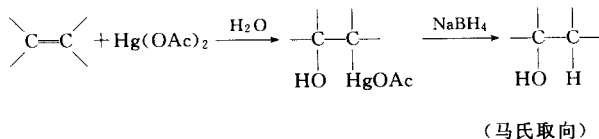
#### b. 酸催化水合反应 (8-4 节)



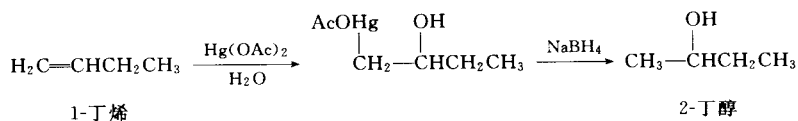
实例:



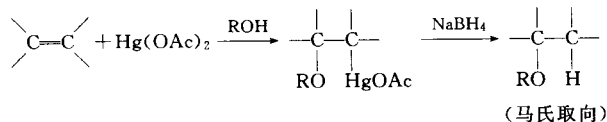
c. 羟汞化-脱汞反应 (8-5 节)



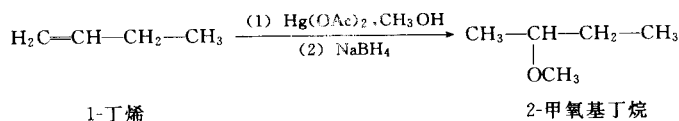
实例:



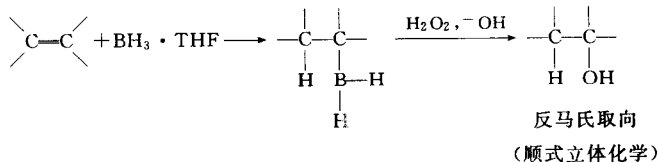
d. 烷氧汞化-脱汞反应 (8-6 节)



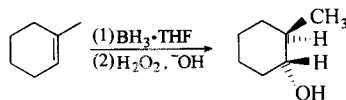
实例:



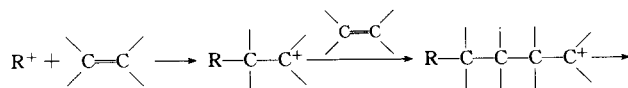
e. 硼氢化-氧化 (8-7 节)



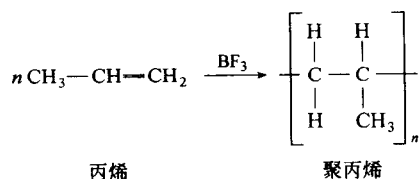
实例:



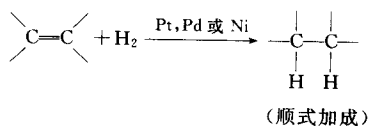
f. 聚合反应 (8-16 节)



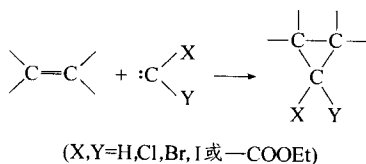
实例:



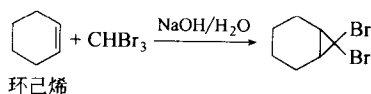
## 2. 还原：催化氢化反应 (8-8 节)



## 3. 碳烯的加成反应：环丙烷化反应 (8-9 节)

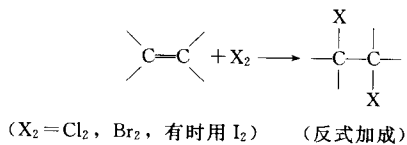


实例：

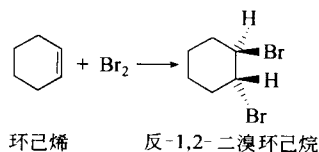


## 4. 氧化加成反应

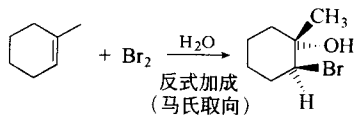
## a. 卤素的加成 (8-10 节)



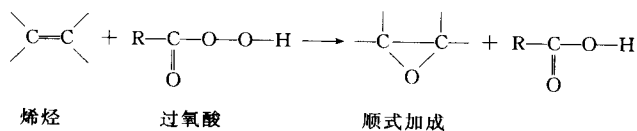
实例：



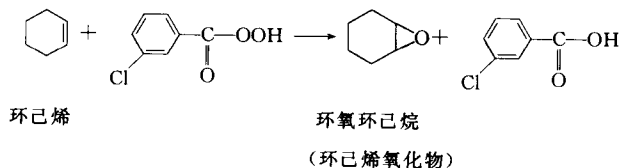
## b. 卤代醇的生成 (8-11 节)



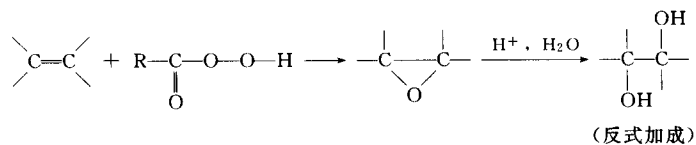
## c. 环氧化反应 (8-12 节)



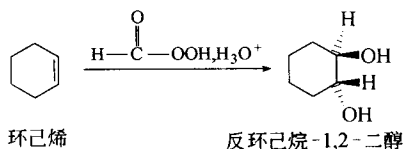
实例：



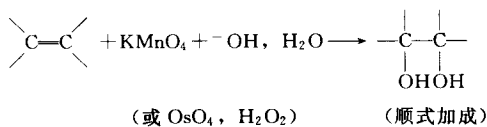
## d. 反式羟基化反应 (8-13 节)



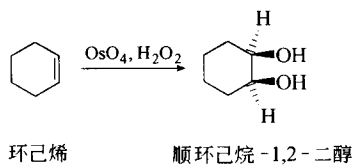
实例:



## e. 顺式羟基化反应 (8-14 节)

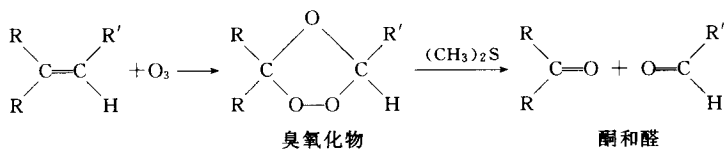


实例:

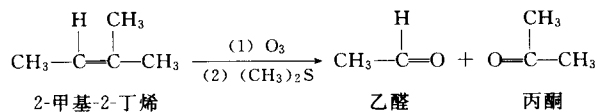


## 5. 烯烃的氧化裂解 (8-15 节)

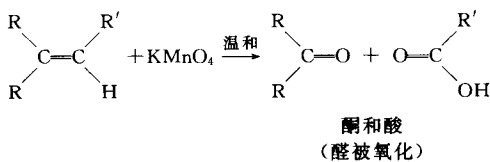
## a. 臭氧化



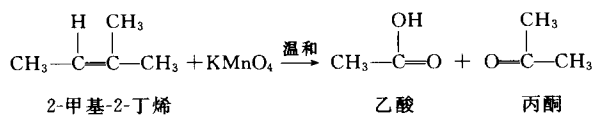
实例:



## b. 高锰酸钾



实例:



## 第8章术语表

**加成反应** 与烯烃相连的基团数目增加并且不饱和元素减少的反应。

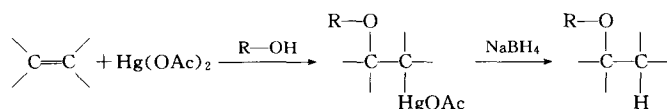
**反式加成** 两个基团加在双键对面的加成反应（如  $\text{Br}_2$  的加成）。

**亲电加成** 亲电试剂（电子对接受体）首先和双键一个碳成键，然后是亲核试剂的加成。

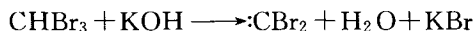
**顺式加成** 两个基团加在双键同面的加成反应（如四氧化锇羟基化反应）。

**加聚物（链增长聚合物）** 一次一个分子的快速加成使聚合链增长而生成聚合物，在链的增长端常有活性中间体（阳离子、自由基和自由基）。

**烷氧汞化作用** 乙酸汞与烯烃在醇溶液中的加成反应，形成烷氧汞化中间体。脱汞化作用得到醚。



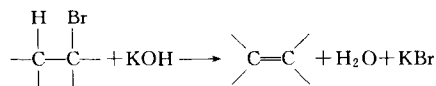
**$\alpha$  消除反应** 同碳原子上的两个原子或基团的消除反应。 $\alpha$  消除反应常用于合成碳烯。



**阴离子聚合作用** 通过增长链末端含有阴离子的链增长聚合反应形成加聚物的过程。

**不对称还原（对映选择性合成）** 由无旋光活性的起始原料形成旋光性产物。该过程需要应用旋光性试剂或催化剂。

**$\beta$  消除反应** 相邻碳上的两个原子或基团发生的消除反应。这是消除反应最常见的类型。



**卡宾** 有中性碳原子的活性中间体，中性碳原子只有两根键和两个非键电子。亚甲基（ $\text{:CH}_2$ ）是最简单的碳烯。

**阳离子聚合作用** 通过增长链末端含有阳离子的链增长聚合反应形成加聚物的过程。

**链增长聚合物** 见加聚物。

**脱汞作用** 从分子中移去汞物种的反应。氧汞化和烷氧汞化反应的脱汞化产物常用硼氢化钠完成。

**环氧化物（环氧乙烷）** 一种三元环的醚。

**环氧化反应** 常由烯烃形成环氧化物的反应。过氧酸一般用于烯烃的环氧化反应。

**自由基聚合作用** 通过增长链末端含有自由基的链增长聚合反应形成加聚物的过程。

**乙二醇** 1,2-二醇。

**卤化反应** 卤素（ $\text{X}_2$ ）和分子的加成反应，或 X 对 H 的自由基取代反应。

**卤代醇**  $\beta$ -卤代醇，卤素和羟基在相邻碳原子上。

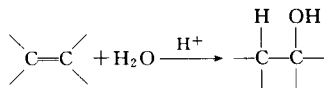
**卤鎓离子** 带含卤原子的三元环的活性，阳离子中间体。常见的有氯鎓离子、溴鎓离子、碘鎓离子。

**异相催化** 所用的催化剂与反应物在不同的相。例如，铂氢化催化剂是固体，与液体烯烃在不同的相中。

**均相催化** 所用的催化剂与反应物在相同的相。例如，水合反应中的酸性催化剂，与烯

烃在相同的液体相中。

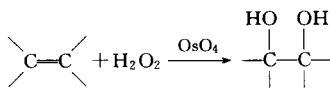
**水合作用** 水和分子的加成反应。烯烃的水合反应得到醇。



**硼氢化反应** 硼烷 ( $\text{BH}_3$ ) 或其衍生物 (例如,  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ ) 和一个分子的反应。

**氢化反应** 氢和分子的加成反应。最常见的氢化反应是在催化剂存在下双键和氢气的加成反应 (催化氢化或催化还原)。

**羟基化反应** 两个羟基的加成反应, 一个在双键的一个碳上。形式上是氧化反应。



**马尔可夫尼科夫规则** (原始陈述) 当质子酸和烯烃的双键加成时, 质子加到氢原子较多的碳原子上。

(延伸陈述) 烯烃的亲电加成反应中, 亲电试剂以产生最稳定中间体的方式加成。

**马尔可夫尼科夫取向** 遵循原始陈述的加成反应取向。得到的产物叫马尔可夫尼科夫产物。

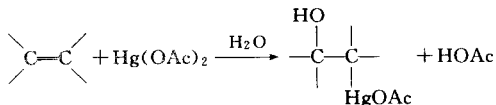
**反马尔可夫尼科夫取向** 与原始陈述相反的加成反应取向; 得到的是反马尔可夫尼科夫产物。

**单体** 连接在一起形成聚合物的小分子中的一个。

**有机合成** 由易得的起始原料制备所期望的化合物。

**氧化裂解** 碳-碳键通过氧化引起的裂解。通过臭氧分解/还原或温和, 浓高锰酸钾的碳-碳双键裂解是常见的氧化裂解。

**羟汞化作用** 醋酸汞的水溶液和烯烃的加成反应。



**臭氧分解** 应用臭氧, 然后还原, 裂解双键。

**过氧化效应** 在过氧化物存在下,  $\text{HBr}$  和烯烃加成反应的相反定位。与过氧化效应相应的机理是自由基机理。

**过氧酸 (过酸)** 有多一个氧和过氧 ( $-\text{O}-\text{O}-$ ) 键的羧酸。分子式通式为  $\text{RCO}_3\text{H}$ 。

**聚合物** 由很多小的, 称为单体的简单化合物的分子组成的高分子量的化合物。

**聚合反应** 单体分子形成聚合物的反应。

**区域选择性反应** 键形成或键断裂的一个方向优先其他方向的反应。例如,  $\text{HCl}$  的加成反应就是区域选择性反应, 由马尔可夫尼科夫规则推测。硼氢化-氧化反应是区域选择性, 反应和反马尔可夫尼科夫取向一致。

**逆合成分析** 逆向解决多步合成问题的方法。

**Simmons-Smith 反应** 用由二碘甲烷和锌-汞齐产生的类碳烯试剂的烯烃的环丙烷化反应。

**立体有择反应** 将不同异构体的起始原料转化为不同异构体的产物的反应。

## 第8章基本解题技巧

- 推测烯烃的加成、氧化、还原、裂解产物。
  - 反应的定向作用 (区域化学);
  - 立体化学。
- 写出合理的机理解释烯烃反应的产物, 包括区域化学和立体化学。
- 用逆向合成分析解决烯烃作为试剂、中间体或产物的多步合成问题。
- 当用于化学转化的方法不止一种时, 选择较好的方法并说明其优点。
- 利用反应产物提供的线索如臭氧化确定未知烯烃的结构。

在研究这些反应的各章中, 学生问是否要“熟记”所有的反应。学习有机化学就像说英语一样, 反应就是我们的词汇。如果不知道单词, 你怎么能构建句子? 制作单词卡片会对你有所帮助。

在有机化学里, 机理、区域化学、立体化学是我们的语法。你必须熟练应用反应, 就像你说话时熟练应用单词和语法一样。问题和多步合成是有机化学的句子。在解题过程中你必须会运用各种知识。

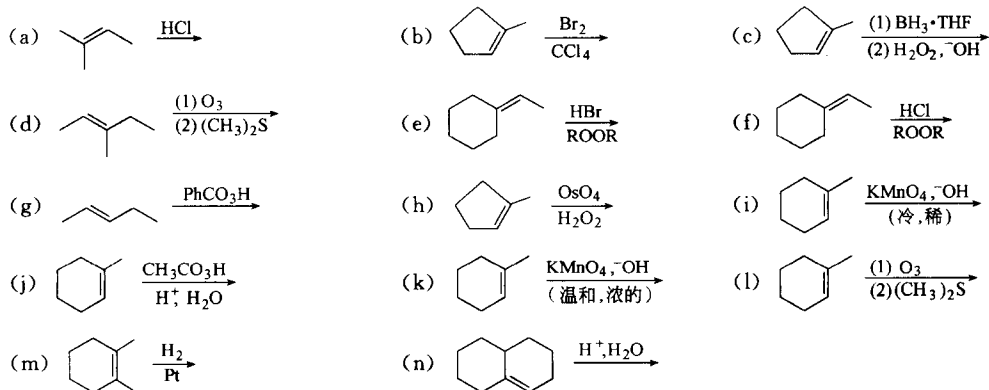
那些考试经常失败的学生失败的原因是因为他们只记住了词汇, 但是他们没有练习做题。其他失败的原因是他们认为能做题, 但是他们缺乏词汇。如果你理解反应而且不需要向后翻看就能做章后的题, 那么在考试中你就会获得较好的成绩。

## 思考题

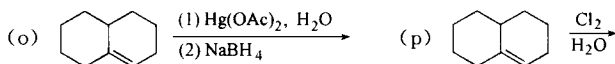
8-46 定义每个名词, 并给出一个例子。

- |               |                 |                |
|---------------|-----------------|----------------|
| (a) 二聚反应      | (b) 聚合作用        | (c) 亲电加成       |
| (d) 立体有择加成    | (e) 顺式加成        | (f) 反式加成       |
| (g) 马尔科夫尼科夫加成 | (h) 反马尔科夫尼科夫加成  | (i) 过氧化效应      |
| (j) 氢化        | (k) 水和反应        | (l) 均相催化       |
| (m) 多相催化      | (n) 卤化          | (o) 卤代醇        |
| (p) 羟基化       | (q) 环氧化         | (r) 氧化裂解       |
| (s) 硼氢化       | (t) 氧汞化-脱汞作用    | (u) 烷氧汞化-脱汞作用  |
| (v) 碳烯加成      | (w) $\alpha$ 消除 | (x) $\beta$ 消除 |
| (y) 加成聚合      | (z) 单体          | (aa) 氧离子聚合作用   |

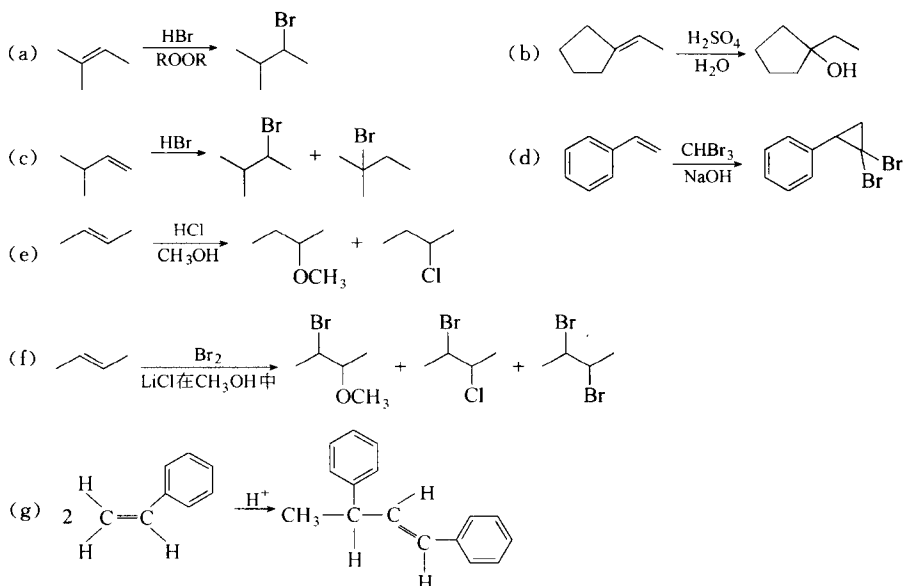
8-47 推测下列反应的主要产物, 给出中间体的结构。包括相应的立体化学。



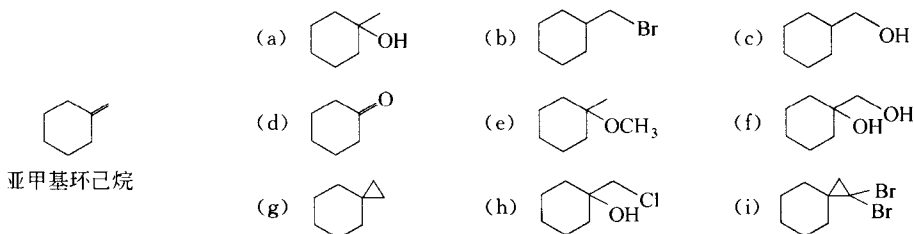




8-48 写出与下列反应符合的机理。

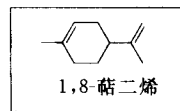


8-49 说明怎样用亚甲基环己烷作为起始原料合成每个化合物。



8-50 1,8-萜二烯是给予柠檬 tangy 味道的化合物之一。说明当与每种试剂反应所应该得到的产物的结构。

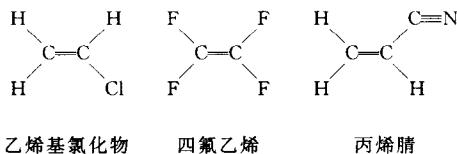
- (a) 四氢呋喃中的硼烷，碱性过氧化氢；  
(b) 对氯过氧化苯甲酸；  
(c) 臭氧，二甲基硫化物。



- (d) 钨酸和过氧化氢的混合物；  
(f) 过氧乙酸水溶液；  
(h) 溴化氢气体；  
(j) 溴水；  
(l) 乙酸汞的甲醇溶液，硼氢化钠；

- (e) 热的、浓高锰酸钾；  
(g) 氢和铂催化剂；  
(i) 溶于二甲基过氧化物溶液中的溴化氢气体；  
(k) 氯气；  
(m) 用锌铜齐预处理的亚甲基碘。

8-51 三个单体的结构如下所示，在每种情况下说明由单体聚合得到的聚合物的结构。氯乙烯聚合成乙烯塑料和 PVC 管。四氟乙烯聚合成特氟隆，用作不粘涂层和 PTFE 阀和垫片。丙烯腈聚合成聚丙烯腈丝用于毛衣和地毯。

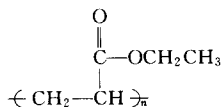


\*8-52 当苯乙烯(乙烯基苯)被商业化合聚合约1%~3%二乙烯苯被加进苯乙烯中。二乙烯苯的掺入使得到的聚合物有更强的强度和较好的耐有机溶剂性。解释为什么很少量的二乙烯苯会对聚合物的性质有显著的影响。

8-53 异丁烯的阳离子聚合(2-甲基丙烯)见8-16A节,异丁烯常在自由基条件下聚合,设计一个异丁烯自由基聚合的机理。

8-54 聚(丙烯酸乙酯)的分子式如下。

写出丙烯酸乙酯单体的结构。



8-55 写出下列化合物的结构,确定每对化合物中哪个物质与HBr加成的活性较高。

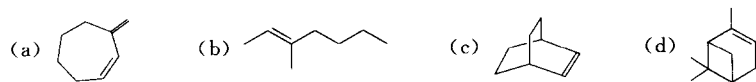
(a) 丙烯或2-甲基丙烯 (b) 环己烯或1-甲基环己烯

(c) 1-丁烯或1,3-丁二烯

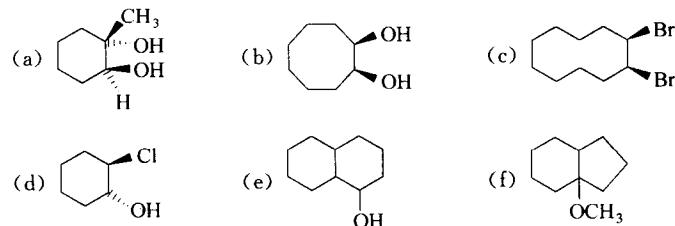
8-56 环己烯溶于氯化锂的氯仿溶液中。向溶液中加入1mol的溴。从反应中分离出的物质主要包含反-1,2-二溴环己烷和反式-1-溴-2-氯环己烷。设计一个表明这些化合物形成的机理。

8-57 画出HBr和异丁烯自由基加成的增长步骤的反应-能量图,画出曲线表示反应生成马尔科夫尼科夫和反马尔科夫尼科夫产物。比较速率控制步骤的 $\Delta G^\circ$ 和 $E_a$ 值。

8-58 写出当下列物质被臭氧化和还原应该得到的产物。

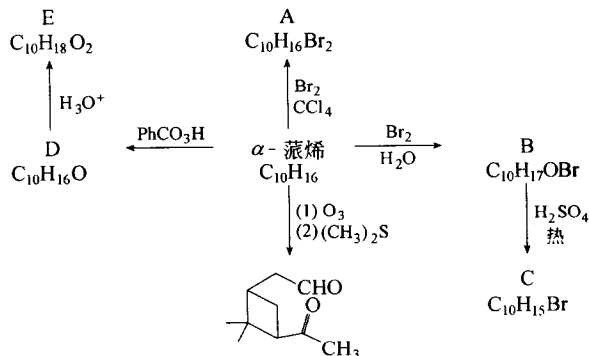


8-59 说明你怎样由稳定的环烯烃制备下列物质。



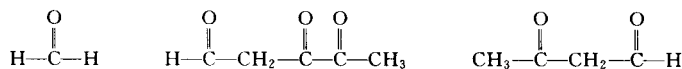
8-60 未知物X,不能与溴和稀 $\text{KMnO}_4$ 反应。用叔丁氧化钾处理后,X只得到一种产物Y, $\text{C}_5\text{H}_8$ 。不像X,Y不能使溴退色和使 $\text{KMnO}_4$ 由紫色变成棕色。臭氧化-还原Y得到Z, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ 。推测X、Y、Z的适当结构。

8-61 松节油的成分之一是 $\alpha$ -蒎烯,分子式是 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 。下面的方案给出了 $\alpha$ -蒎烯的一些反应。确定 $\alpha$ -蒎烯和由E反应得到的产物A的结构。



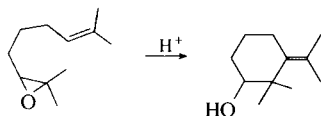
8-62 家蝇的性引诱剂的分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{46}$ 。当用温和的高锰酸钾处理时,这种信息素得到两种产物: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ 和 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 。推测这种性引诱剂的结构。解释哪部分结构不确定。

- 8-63 与铂催化剂接触，一未知烯烃与 3mol 的氢气反应得到 1-异丙基-4-甲基环己烷。当未知烯烃被臭氧氧化还原时产物如下：

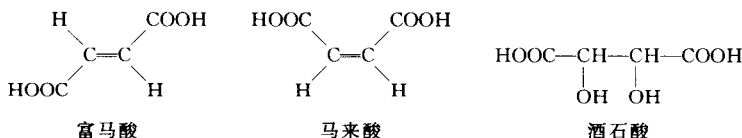


推断未知烯烃的结构。

- \*8-64 写出下面反应的机理。

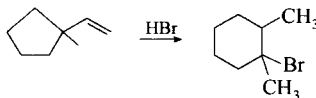


- 8-65 下面两种丁烯二酸分别叫富马酸（反式）和马来酸（顺式）。2,3-二羟基丁二酸叫酒石酸。

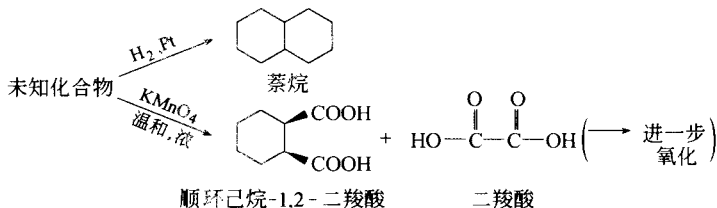


说明你将怎样转换。

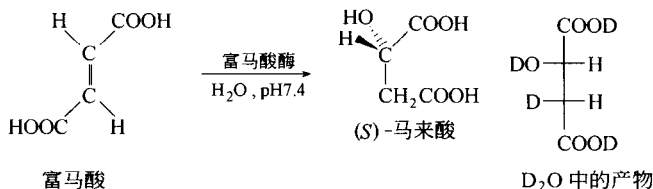
- (a) 富马酸到 (±)-酒石酸      (b) 富马酸到内消旋酒石酸  
(c) 马来酸到 (±)-酒石酸      (d) 马来酸到内消旋酒石酸
- 8-66 化合物  $\text{BD}_3$  是硼烷的氘代形式。预测甲基环己烯与  $\text{BD}_3 \cdot \text{THF}$  反应然后加碱性过氧化氢形成的产物。
- 8-67  $\text{HBr}$  与乙烯环己烷双键的加成给出不希望得到的重排产物。写出这种产物的形成机理，解释重排发生的原因。



- 8-68 一未知化合物能使溴的四氯化碳溶液退色，它进行催化还原得到萘烷。当用温和的高锰酸钾处理时，这种化合物得到顺环己烷-1,2-二羧酸。推测未知化合物的结构。



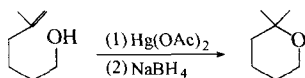
- \*8-69 很多酶催化反应与有机合成反应相似。酶趋向于立体有择反应，常见的是不对称还原。下面的反应，细胞呼吸的三羧酸环部分，类似我们用的实验室方法；但是，酶-催化反应只得到产物的 (S) 对映体，马来酸。



- (a) 富马酸酶催化反应是什么类型？  
(b) 富马酸是手性的吗？马来酸是手性的吗？在酶-催化反应中，产物（马来酸）是旋光性的吗？

- (c) 如果我们用硫酸作催化剂在实验室进行上述反应, 产物(马来酸)是旋光性的吗?
- (d) 你预测富马酸酶是手性分子吗?
- (e) 当酶催化反应在  $D_2O$  中进行时, 上图中的立体异构体是惟一的产物。化合物的对映体或非对映体没有生成。酶催化反应是顺式加成还是反式加成?
- (f) 假设用  $BD_3 \cdot THF$  硼氢化将富马酸转化为氘代马来酸, 然后用  $D_2O_2$  和  $NaOD$  氧化。用费歇尔投影式说明你期望得到氘代马来酸的 (S) 立体异构体。

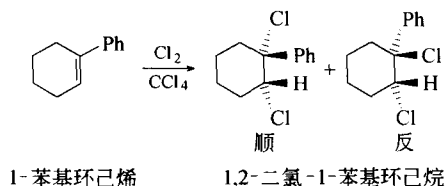
\*8-70 (a) 在不饱和醇的氧汞化-脱汞化反应中观察到下面的环化反应。写出这个反应的机理。



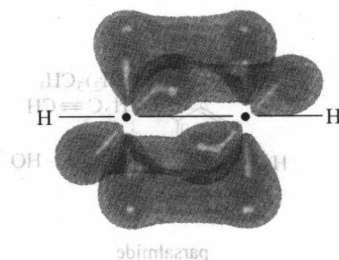
(b) 预测由同样的不饱和醇与溴的反应形成分子式为  $C_7H_{13}BrO$  的产物。写出一个支持你的预测机理。

\*8-71 一个没有经验的研究生用硼烷四氢呋喃溶液处理 5-癸烯, 然后把反应瓶放在冰箱内, 就离开去参加聚会。当他返回来时, 发现冰箱坏了, 里面变得较温暖, 尽管所有的 THF 已经从反应瓶中蒸发, 他用碱性过氧化氢处理残液。重新得到了收率较高的 1-癸醇。用机理说明这个反应是怎样发生的 (提示:  $BH_3$  的加成是可逆的)。

\*8-72 我们已经见过许多卤素通过卤鎓离子机理以反式立体化学与烯烃加成的例子。当 1-苯基环己烯与氯在四氯化碳中反应, 重新得到了产物的顺或反式异构体。写出一个机理, 解释这种立体有择反应的缺陷。



# 第9章 炔 烃

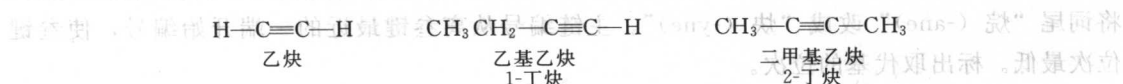


炔烃分子中，碳原子采取sp杂化，形成两个sp杂化轨道，两个未杂化的p轨道。两个sp杂化轨道头对头重叠形成σ键，两个p轨道侧面重叠形成两个π键。炔烃分子具有线型结构，键角为180°。

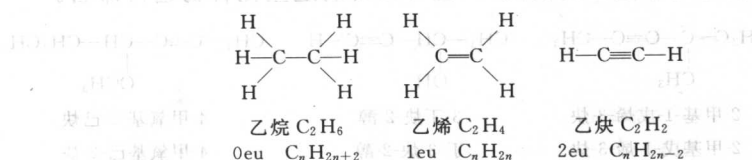
(a)  $C_2H_2$  (b)  $C_4H_6$  (c)  $C_6H_{10}$

## 9-1 导言

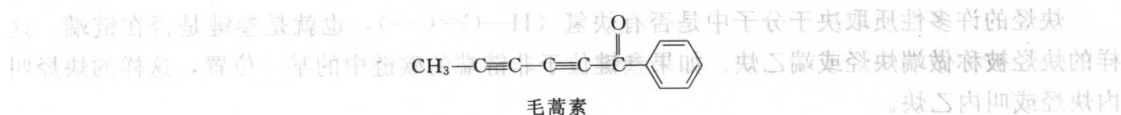
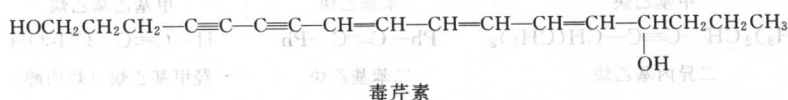
炔烃是含有碳-碳叁键的碳氢化合物。炔烃也叫做乙炔烃，因为它们都是最简单炔烃-乙炔的衍生物。

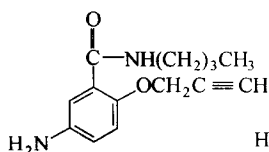


碳-碳叁键的化学性质与碳-碳双键的化学性质相似。在这一章，我们将会发现炔烃能够发生烯烃的大多数反应，尤其是加成和氧化反应。我们也将学习炔烃的特有反应：某些只有叁键才能发生的反应和炔分子中 C—H 键的特殊酸性而引起的反应。叁键使炔烃比相应的烷烃少四个氢原子。它的分子通式与含有两个双键的分子相同，所以叁键具有两个不饱和度(eu) (7-3 节)。

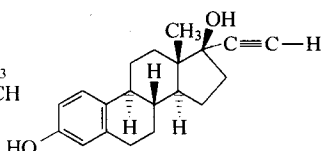


炔烃不如烯烃在自然界存在得那样普遍，但是某些植物用炔烃来保护自己免遭疾病或掠夺者的侵害。毒芹素是一种有毒的化合物，它是在水中芹叶钩吻植物中发现的。毛茛素是一种可以抵抗真菌疾病的植物。在医药中炔烃官能团并不普遍存在，但是 parsamide 常被用作止痛剂。乙炔基雌二醇（一种合成的雌性激素）是避孕药中的一种成分。Dynemicin A 是一种抗菌药，正被尝试用于止咳药。

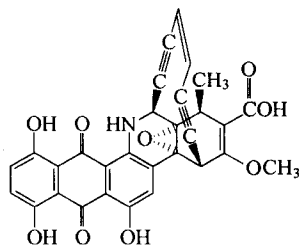




parsamide



乙炔基雌二醇



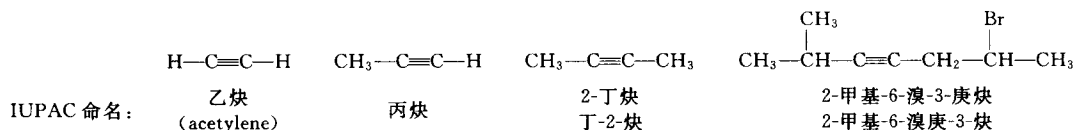
Dynemicin A

【思考题 9-1】 写出下列分子的结构式，其中至少有两个是炔烃。

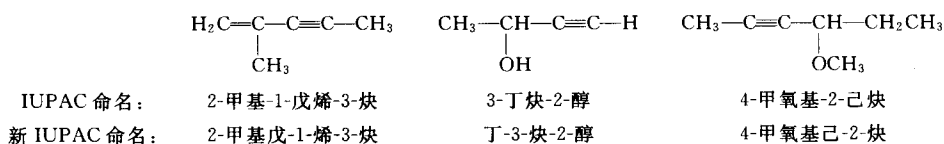
- (a)  $C_6H_{10}$       (b)  $C_8H_{12}$       (c)  $C_7H_{10}$

## 9-2 炔烃的命名规则

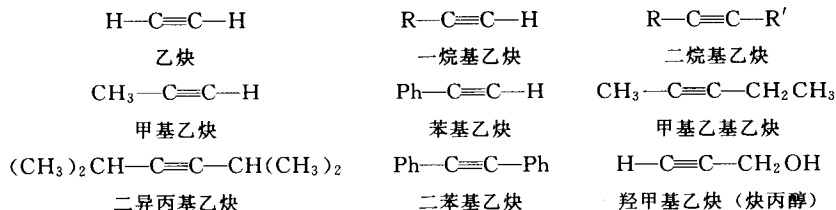
**IUPAC 命名** 炔烃的 IUPAC 命名与烯烃相似。选择含有叁键在内的最长碳链为主链，将词尾“烷 (-ane)”改成“炔 (-yne)”。主链编号从离叁键最近的一端开始编号，使叁键位次最低。标出取代基的位次。



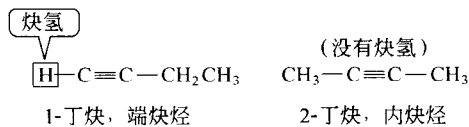
当分子中有其他基团存在时，后缀合在一起产生化合物的名字，如烯炔 (alkenynes) (分子中同时含有双键和叁键时)，炔醇 (alkynols) (分子中同时含有羟基和叁键) 等。新的 IUPAC 命名 (将位次号写于基团的前面)，也可以帮助这些化合物进行命名。



**普通命名** 炔烃的普通命名可以看作乙炔的衍生物。大多数炔烃可以命名为带有一个或两个烷基取代基的乙炔分子。这种命名法与醚的普通命名法相似，我们用与氧相连的两个烃基来命名醚。



炔烃的许多性质取决于分子中是否有炔氢 ( $H-C\equiv C-$ )，也就是叁键是否在链端。这样的炔烃被称做端炔或端乙炔。如果叁键位于非链端的碳链中的某一位置，这样的炔烃叫内炔或叫内乙炔。



[思考题 9-2] 写出下列各分子式的所有炔烃的异构体, 并用 IUPAC 命名。圈出每个端炔烃中的炔氢。

- (a)  $\text{C}_4\text{H}_6$  (2 个异构体)

(b)  $\text{C}_5\text{H}_8$  (3 个异构体)

### 9-3 炔烃的物理性质

炔烃的物理性质 (表 9-1) 与分子量相近的烷烃和烯烃类似。炔烃是一种相对无极性的化合物, 几乎不溶于水。它们可以完全溶解于大多数有机溶剂中, 例如, 丙酮、醚、二氯甲烷、氯仿和醇。许多炔烃有特殊的、稍稍不愉快的气味。

乙炔、丙炔和丁炔在室温下是气体, 就像相应的烷烃和烯烃一样。事实上, 炔烃的沸点与碳骨架相似的烷烃和烯烃几乎相同。

表 9-1 某些炔烃的物理性质

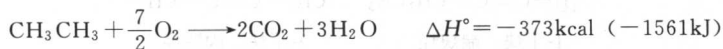
名 称	结 构 式	mp/℃	bp/℃	密度/(g/cm <sup>3</sup> )
乙炔 (acetylene)	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-82	-84	0.62
丙炔	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-101	-23	0.67
1-丁炔	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-126	8	0.67
2-丁炔	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-32	27	0.69
1-戊炔	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-90	40	0.70
2-戊炔	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-101	55	0.71
3-甲基-1-丁炔	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$		28	0.71
1-己炔	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	-132	67	0.72
2-己炔	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-90	84	0.73
3-己炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-101	82	0.73
3,3-二甲基-1-丁炔	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-81	38	0.67
1-庚炔	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-81	100	0.73
1-辛炔	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-79	125	0.75
1-壬炔	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-50	151	0.76
1-癸炔	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-36	174	0.77

### 9-4 炔烃的工业重要性

#### 9-4A 乙炔和甲基乙炔的用途

迄今为止, 乙炔是最为重要的工业炔烃和工业原料, 但它最大的用途是作为氧-炔焊的燃料。乙炔是无色的、带有臭味的气体, 在空气里燃烧发出黄色、烟炱的火焰。然而, 当乙炔在纯氧中燃烧时, 它发出的火焰是淡蓝色, 并且火焰的温度急剧地升高。

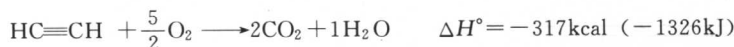
比较乙炔、乙烯和乙烷的燃烧热可以说明为什么乙炔气可以成为火焰温度非常高的极好燃料。



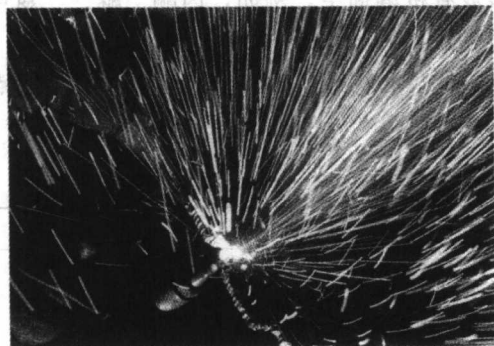
-373kcal 的热量被 5mol 的产品平分 = -75kcal/mol 产物  
(-312kJ/mol)



-337kcal 的热量被 4mol 的产品平分 = -84kcal/mol 产物  
(-352kJ/mol)



-317kcal 的热量被 3mol 的产品平分 = 106kcal/mol 产物  
(-442kJ/mol 产物)



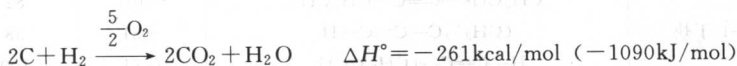
氧-炔焰的热量足以使钢熔化达到焊接的目的。

切割焊炬用特殊的氧器喷射器来烧毁热的钢

如果燃烧这些燃料的一种只是为了取暖，我们可以选择乙烷作为燃料，因为燃烧每摩尔的乙烷气体可以产生最多的热量。在焊接时，我们要使气态产物的温度尽可能高。反应热必须将产物温度提高到火焰温度。大致说来，产物温度的升高与形成每摩尔产物所放出的热量是成比例的。燃烧每摩尔乙炔放出的热量最多，温度提升得最大。氧-炔焰的温度高达 2800℃。

当乙炔第一次被用于焊接时，它被认为是危险的、爆炸性的气体。乙炔是热力学不稳定的气体。当被压缩的乙炔气遭受热或机械撞击时，乙炔就会分解为组成它的元素，同时放出 56kcal/mol (234kJ/mol) 能量。这种最初的分解经常炸开容器，并使产物（氢气和最终分解

的碳）在空气里燃烧。



乙炔可以在经丙酮浸湿过的、碎耐火砖填充的钢瓶中安全地储存和操作。它能以任意比例溶解在丙酮里，并且被溶解了的乙炔气没有分解的倾向。耐火砖能起到减少钢瓶中的自由体积、冷却和控制分解的作用，从而能够帮助控制乙炔分解。

甲基乙炔也可用于焊接。甲基乙炔不像乙炔那么容易分解，在空气中燃烧得更好（与在纯氧气中相比）。甲基乙炔更适合于普通的家常焊接和铜锌合金焊接，其焊接温度比丙烷焰所能达到的温度高。甲基乙炔的工业合成得到的是它和其异构体丙二烯的混合物，这种混合物的商业名称是 MAPP 气体。

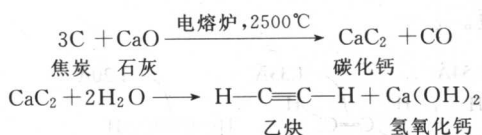


## 9-4B 乙炔的制备

乙炔是最便宜的有机化学品之一，可由煤或天然气为原料制备。由煤合成乙炔的过程是

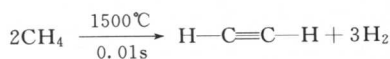


用氧化钙和焦炭经电弧加热,制成碳化钙,它再与水反应,生成乙炔和氢氧化钙。



第二个反应曾一度作为煤矿里的光源使用,直到电池照明被应用为止。矿工们的照明灯工作原理就是通过水慢慢滴在碳化钙上,产生乙炔气,乙炔气在空气中燃烧发出闪动不定的黄色光,起到照明作用。令人遗憾的是,这个火焰会使煤层中的甲烷气体燃烧,引起爆炸。电池式矿工灯能提供更好的光,并减少了甲烷爆炸的危险。

由天然气制备乙炔是一个很简单过程。天然气主要由甲烷组成,甲烷在  $1500^{\circ}\text{C}$  下加热极短时间,就裂解成乙炔。



虽然这个反应是个吸热反应,但是产物的物质的量是反应物物质的量的两倍。反应体系的熵随着物质的量的增加而增加,在高温情况下,自由能 ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) 中  $-T\Delta S$  项占优势。

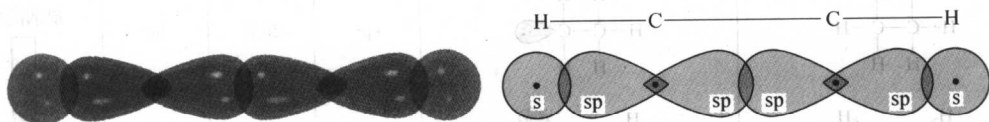
【思考题 9-3】 如果乙炔长期在  $1500^{\circ}\text{C}$  的高温下存在,乙炔可能会发生什么反应?

## 9-5 炔烃的电子结构

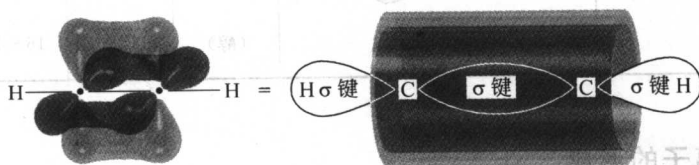
在 2-4 节中我们已经研究了叁键的电子结构。以乙炔为例,让我们回顾一下叁键的结构。乙炔的 Lewis 结构式表明在成键的两个碳原子核间有三对电子,如下式:



每个碳原子与另两个原子键合,没有未成键的价电子。每个碳原子需要两个杂化轨道形成两个  $\sigma$  键。对于每个碳原子都是拿出一个 s 轨道与一个 p 轨道杂化,得到两个 sp 杂化轨道,轨道对称轴成  $180^{\circ}$ 。这些 sp 杂化轨道彼此相互重叠以及和氢原子的 s 轨道重叠,形成  $\sigma$  键。实验结果确定了这个直线 ( $180^{\circ}$ ) 结构:



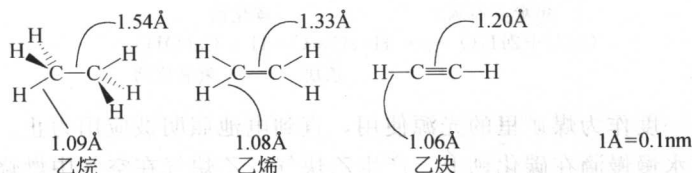
两个  $\pi$  键是由每个碳原子剩余的两个未参与杂化的 p 轨道相互重叠形成的。两个  $\pi$  键相互垂直,一个  $\pi$  键的电子云分布于  $\text{C}-\text{C}$   $\sigma$  键的上下两侧,另一个  $\pi$  键的电子云分布在  $\text{C}-\text{C}$   $\sigma$  键的前后两边。这些  $\pi$  键的电子云围绕两个碳原子间的  $\sigma$  键形成圆柱形。



p 轨道重叠

圆柱形电子云

乙炔分子中碳-碳键键长是  $1.20\text{\AA}$ ，每个碳-氢键键长是  $1.06\text{\AA}$  ( $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ )。两个键的键长比乙烷和乙烯中的短。



叁键的键长比较短的原因在于三个成键的电子对相互吸引重叠和  $sp$  杂化轨道中的  $s$  成分较高。 $sp$  杂化轨道中  $s$  成分占了大约一半 (与  $sp^2$  杂化轨道中  $s$  成分为  $1/3$ ,  $sp^3$  杂化轨道中  $s$  成分为  $1/4$  相对照), 紧密而牢固的  $s$  轨道占的比例较大。 $sp$  杂化轨道也同样使得乙炔中的  $C-H$  键较乙烯中的短。

## 9-6 炔烃的酸性

端炔烃的酸性比其他碳氢化合物的酸性强。夺去炔质子形成一个炔化物的离子, 这个离子在炔烃化学性质中起着重要作用。炔氢的酸性来自于  $\equiv C-H$  中碳的  $sp$  杂化性质。

表 9-2 显示了随着杂化轨道中  $s$  成分的增加,  $C-H$  键的酸性变化:  $sp^3 < sp^2 < sp$  (较小的  $pK_a$  值对应较强的酸)。

乙炔质子的酸性大约是乙烯质子酸性的  $10^9$  倍。当炔烃质子被取代, 产生的碳负离子在  $sp$  轨道中有一对孤对电子。这个杂化轨道中的电子被紧密地吸引在原子核的周围, 电荷的分散程度与在  $sp^2$  或  $sp^3$  杂化轨道中具有孤对电子的碳负离子相比, 电荷分散要小。为了比较, 氨和乙醇也被列在其中。注意乙炔能被氨负离子 ( $^-\text{NH}_2$ ) 夺去氢质子, 但不能被烷氧负离子夺去氢质子。

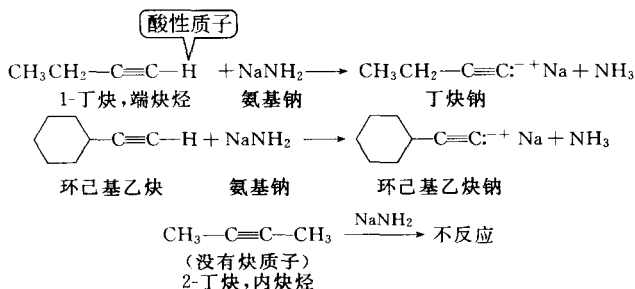
表 9-2  $C-H$  键的酸性与杂化轨道中  $s$  成分的关系

化合物	共轭碱	杂化	$s$ 成分	$pK_a$	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}: \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$sp^3$	25%	50	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; text-orientation: upright;">最弱的酸</div> <div style="margin: 0 10px;">↓</div> <div style="writing-mode: vertical-rl; text-orientation: upright;">最强的酸</div> </div>
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \\ & \backslash & \\ & \text{C} = \text{C}: \\ & / & \\ \text{H} & & \end{array}$	$sp^2$	33%	44	
$:\text{NH}_3$	$:\ddot{\text{N}}\text{H}_2^-$	(氨)		35	
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}:^-$	$sp$	50%	25	
$\text{R}-\text{OH}$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}^-$	(醇)		16~18	

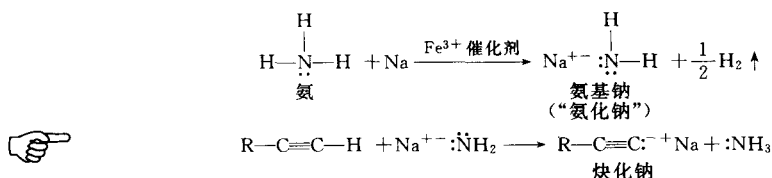
### 9-6A 炔碳负离子的形成

不像烷烃和烯烃, 端炔烃能被很强的碱 (如氨基钠) 脱去氢, 形成的碳负离子被称做炔

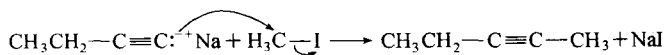
碳负离子(或炔化物离子)。羟基负离子和烷氧基负离子没有足够强的碱性使炔烃脱氢。内炔烃没有炔质子,所以它们不会反应。



氨基钠( $\text{Na}^+:\text{NH}_2^-$ )是形成炔化盐常用的一种碱。氨负离子是氨的共轭碱,而氨本身是一种碱。氨也是一种非常弱的酸,它的  $K_a=10^{-35}$  ( $\text{p}K_a=35$ )。氨分子中的一个氢可以被钠还原得到氨基钠盐,是个非常强的共轭碱。



炔碳负离子是很强的亲核试剂。事实上,合成取代炔烃的最好方法之一是炔碳负离子作为亲核试剂进攻未受阻的卤代烃。这个取代反应在 9-7A 节中详细讲解。



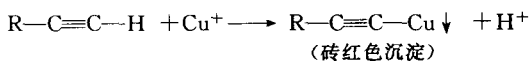
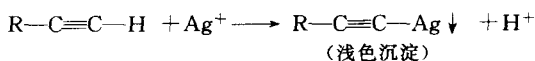
**[思考题 9-4]** 1-己烯的沸点( $64^\circ\text{C}$ )和 1-己炔的沸点( $71^\circ\text{C}$ )非常接近,很难用蒸馏的方法将它们完全分离开。你怎样利用 1-己炔的酸性将微量的 1-己炔从 1-己烯中分离出来。

**[思考题 9-5]** 推测下面酸碱反应的产物,如果没有显著反应发生,请指出。

- |  |   |
|--|---|
| (a) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{NaNH}_2$                   | (b) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{CH}_3\text{Li}$ |
| (c) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{NaOCH}_3$                  | (d) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{NaOH}$          |
| (e) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}:\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$           | (f) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}:\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$  |
| (g) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}:\text{Na} + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | (h) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{NaNH}_2$                  |
| (i) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaNH}_2$                                       |   |

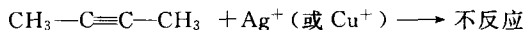
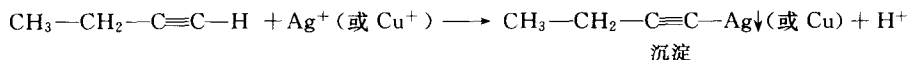
## 9-6B 重金属炔化物

一价银盐和一价铜盐与端炔炔反应生成炔化银或炔化铜。炔化银和炔化铜的价键较其他炔化物具有更多的共价键特性,但其碱性和亲核性较弱。炔化银和炔化铜很难溶解,是典型的沉淀物。

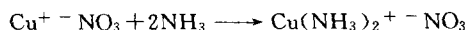


这个反应提供了一个简单的鉴别端炔炔的化学方法。内炔炔不能与  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cu}^+$  反应,

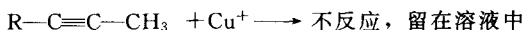
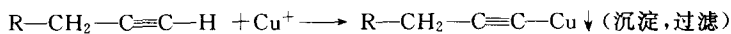
因为它们没有炔质子。将银试剂或一价铜试剂加入到炔烃溶液里就会显示出该炔烃是端炔烃还是内炔烃。端炔烃形成沉淀，而内炔烃不产生沉淀。



这种定性检验一般用  $\text{AgNO}_3$  或  $\text{CuNO}_3$  试剂，经常在醇溶液中进行，或者用银 ( $\text{Ag}^+$ ) 氨溶液和亚铜 ( $\text{Cu}^+$ ) 氨溶液，这种溶液是通过将少量的氨水加入到硝酸银或硝酸亚铜的溶液中形成的：



除了可用作定性鉴别端炔烃外，炔烃和重金属反应生成重金属炔化物的反应还能用来提纯炔烃。例如当通过两次脱除卤化氢的方法制备炔烃时，得到的产物是互为同分异构体的端炔烃和内炔烃的混合物（像在思考题 9-35 中的一样）。加入  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cu}^+$  端炔烃会产生炔化银或炔化铜的沉淀，该沉淀可以从内炔烃中过滤出来。



加入稀酸，端炔烃可以从它的炔化物中还原出来。



炔化铜盐和银盐不是强的亲核试剂，所以它们一般也不能用于在 9-7 节中所讨论的烷基化反应和羰基加成的反应。在干燥的时候，重金属炔化物容易爆炸，所以经常是它们还在潮湿状态下就被酸化。因为炔化铜具有爆炸性，所以铜管从来不用于乙炔的运输，以避免生成炔化铜涂层而发生爆炸。

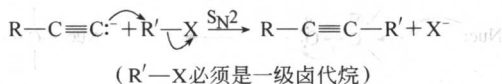
## 9-7 由炔化物合成炔烃

合成炔烃的方法一般有两种。第一种方法是一个合适的亲电体受到炔碳负离子的亲核进攻。这个亲电体可以是一个未受阻的一级卤代烃（经过  $\text{S}_{\text{N}}2$ ），或者可以是一个羰基化合物（经过加成得到醇）。任何一个反应都是将两个碎片结合起来，产物的碳骨架得到增长。这个方法常被用于炔烃的实验室合成。

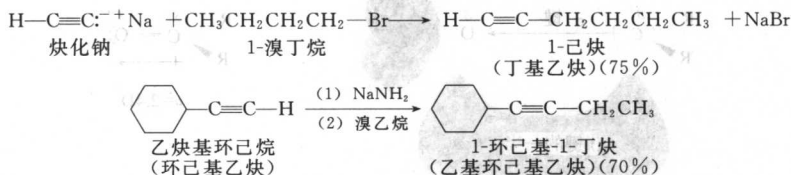
第二种方法是二卤代烃脱两个卤化氢形成叁键。这个反应不能使碳骨架增长。叁键可以发生异构化（见 9-8 节），所以脱卤代氢的方法只有在希望产物叁键处于热力学有利的状态时才采用。

### 9-7A 炔碳负离子的烷基化

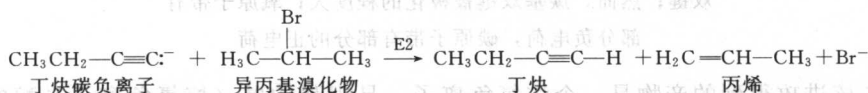
炔碳负离子是个很强的碱和强的亲核试剂。它能从适合的底物中取代卤离子，生成取代乙炔。



如果这个 S<sub>N</sub>2 反应要得到很高的产率, 卤代烷必须是一个极好的 S<sub>N</sub>2 的底物, 即它必须是一级的、没有庞大的取代基或支链与反应中心相连的卤代烷。在下面的例子中, 炔负离子取代一级卤化物生成碳数增加的炔烃。

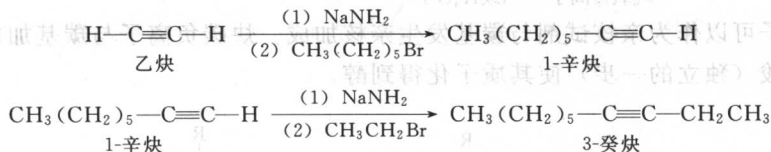


如果背面进攻途径被阻碍, 那么炔碳负离子能夺取质子, 发生 E2 机理的消除反应。



**【题解 9-1】** 怎样用乙炔和所需要的卤代烃合成 3-癸炔?

**解** 3-癸炔的另一个名字叫乙基正己基乙炔。可以通过将乙基和己基基团引入到乙炔分子中的方法合成。先引入哪个基团都可以。我们以先引入己基基团开始。



**【思考题 9-6】** 通过先引入乙基, 然后引入己基的方法来合成 3-癸炔, 写出反应物和中问体。

**【思考题 9-7】** 你将怎样用乙炔和合适的卤代烃作为起始原料合成下列化合物, 如果用这种方法不能合成这个化合物, 请解释为什么。

- (a) 1-己炔                      (b) 2-己炔                      (c) 3-己炔  
(d) 4-甲基-2-己炔            (e) 5-甲基-2-己炔            (f) 环癸炔

**解题提示** 炔碳负离子烷基化是一个非常好的增长碳链的方法。如果需要, 叁键可以再被还原(成烷烃或烯烃)。

### 9-7B 炔碳负离子与羰基加成

像其他碳负离子一样, 炔碳负离子是个很强的亲核试剂和很强的碱。除了可以以 S<sub>N</sub>2 的机理取代卤离子外, 它们能与羰基(C=O)进行加成, 图 9-1 是羰基的结构。因为氧的电负性比碳的电负性强, 所以 C=O 双键具有极性。氧原子带有部分负电荷, 碳原子上带有等量的部分正电荷。

带有部分正电荷的碳是个亲电试剂, 被亲核试剂进攻使负电荷转移到氧原子上。

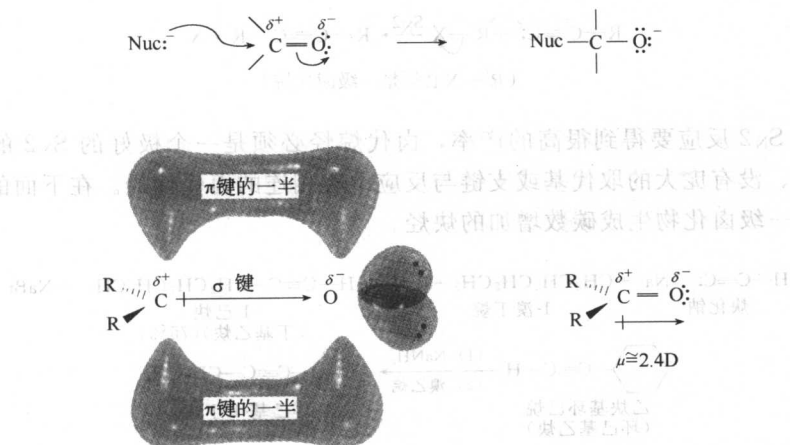
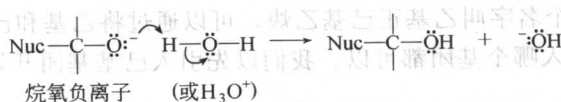
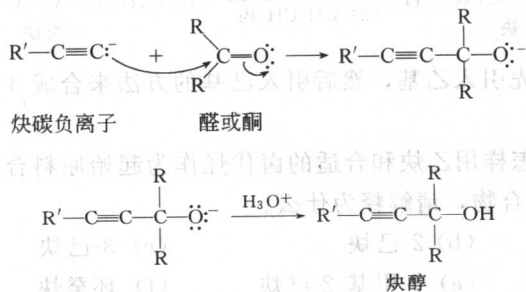


图 9-1 羰基中的  $\text{C}=\text{O}$  双键类似于烯烃中的  $\text{C}=\text{C}$  双键；然而，羰基双键被极化的程度大；氧原子带有部分负电荷，碳原子带有部分的正电荷

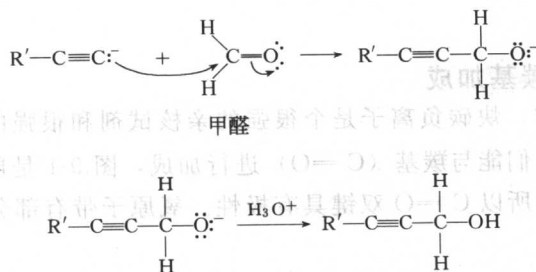
这个亲核进攻得到的产物是一个烷氧负离子，是很强的碱（烷氧负离子是醇的共轭碱，醇是个弱酸），加入水或稀酸使烷氧负离子质子化得到醇。



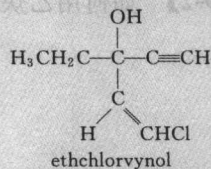
炔碳负离子可以作为亲核试剂与羰基发生亲核加成。炔碳负离子与羰基加生成烷氧负离子，加入稀酸（独立的一步）使其质子化得到醇。



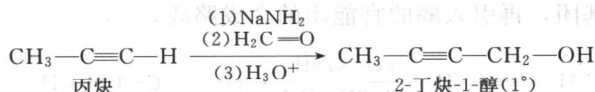
炔化物与甲醛 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) 反应（经过质子化一步）得到比原料炔化物多一个碳的伯醇。



炔碳负离子与羰基加成可以合成 ethchlorvynol, ethchlorvynol 是一种可以引起睡意、改善睡眠的药物。ethchlorvynol 是相对非极性的, 可增加它在神经中枢系统脂肪组织中的分布。

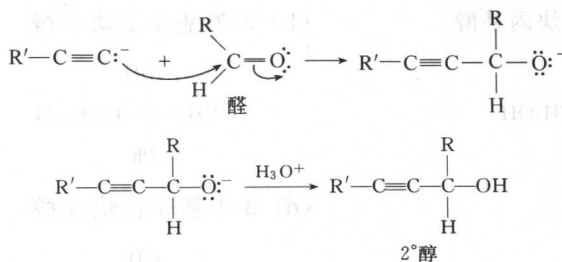


实例:

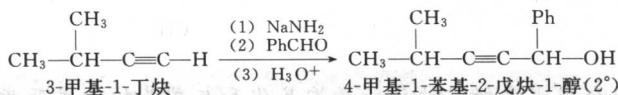


**解题提示** 序号 (1), (2), (3) 等常用作表示分步反应中的每一步反应, 写在箭头上, 如果这个序号被忽略, 就错误地表示这些试剂是全部混合在一起加入体系中, 而不是分步添加的。

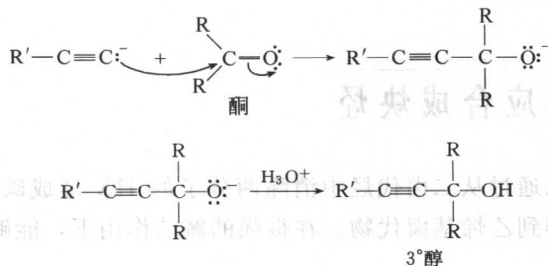
炔化物与醛进行加成反应, 再经质子化, 得到仲醇。仲醇分子中有炔和烷基两个基团, 它们与醛中的羰基碳相连。



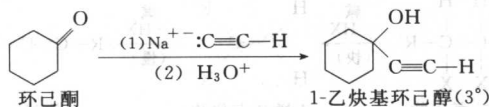
实例:



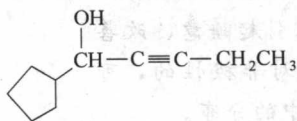
酮是在羰基碳上连有两个烃基的化合物。酮与炔化物进行加成, 再经质子化得到三级醇。在甲醇碳原子(与羟基相连)上连有三烷基基团, 一个来自于炔化物, 另两个来自于酮分子中羰基碳上连有的烃基。



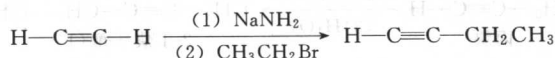
实例:



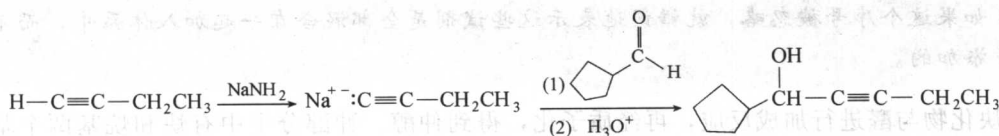
【题解 9-2】 如何用乙炔和必要的试剂合成下列化合物。



解 我们需要向乙炔分子中引入两个基团，一个乙基和一个六个碳的醛（生成仲醇）。如果采取首先生成醇基团，弱酸性的羟基会妨碍乙基的烷基化反应。所以，应该采用首先引入反应活性低的乙基基团，再引入醇的官能团的合成路线。



乙基基团没有酸性，它不会妨碍第二个基团的引入。

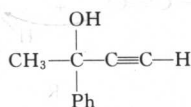


【思考题 9-8】 如何用乙炔和必要的附加试剂为起始原料合成下列化合物。

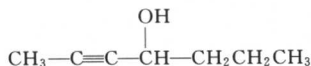
(a) 2-丙炔-1-醇（炔丙基醇）



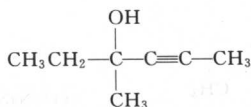
(b) 2-苯基-3-丁炔-2-醇



(c) 2-庚炔-4-醇



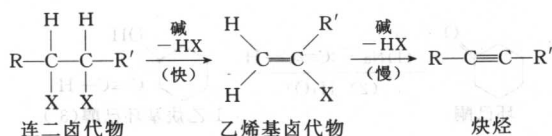
(d) 3-甲基-4-己炔-3-醇



解题提示 如果合成需要经过炔化物的烷基化和与羰基的加成两步反应，首先引入反应活性低的基团：烷基化，然后再进行羰基上的加成。一般地，在合成中，后引入反应活性高的官能团。

## 9-8 通过消除反应合成炔烃

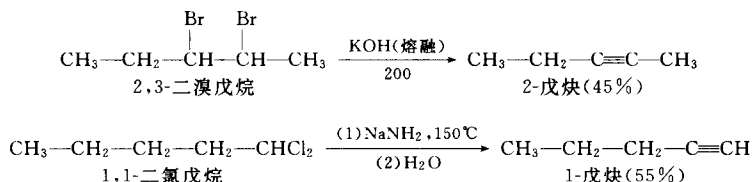
在某些情况下，可以通过从二卤代烃中消除两分子的 HX 形成碳-碳叁键。偕二卤代烃和连二卤代烃脱卤化氢得到乙烯基卤代物。在很强的碱的作用下，能够发生第二次脱卤化氢反应生成炔烃。







**消除反应的条件** 我们已经见过（在 7-9A 节中）许多卤代烷脱卤化氢的例子。第二步是新内容，因为它包括了乙烯基卤化物脱卤化氢生成炔烃的反应。只有在极强碱的条件下才会发生这种第二次脱卤化氢的反应。例如，熔融的 KOH 或在密封管中的乙醇-KOH，通常被加热到接近 200℃。氨基钠也可用于两次脱卤化氢反应的强碱。因为氨基负离子的碱性比氢氧根负离子强，氨基化合物的反应可在温度比较低的条件下进行。下面的反应是被仔细选择出来的，反应形成的产物不发生重排（见下面）：



**碱催化的重排反应** 遗憾的是，两次脱卤化氢的反应受到苛刻的反应条件的限制。任何对强碱敏感的官能团都不能幸免。也就是说，在强碱的条件下生成的炔烃可能发生重排。图 9-2 表明了碳原子上的氢质子是怎样失去的以及它们在分子其他位置上时是如何发生取代反应而导致叁键的异构化。异构化的能力意味着叁键所有可能的异构体将是平衡的，并且最为稳定的异构体占优势。最稳定的炔烃是内炔或内炔的混合物。

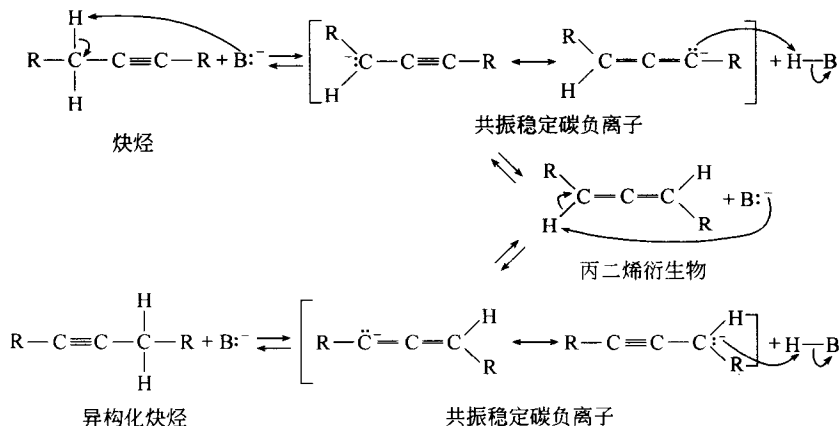
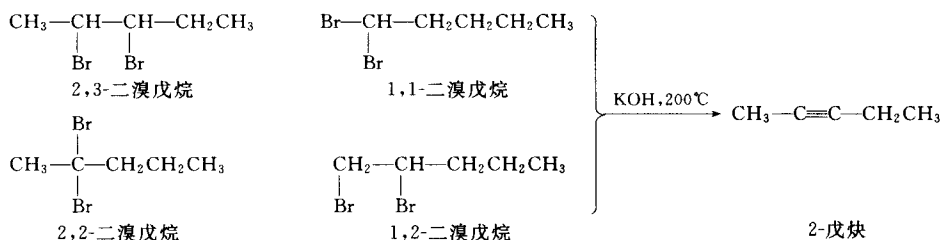
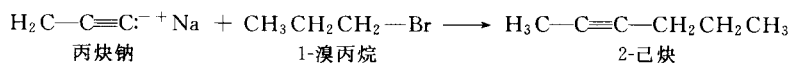


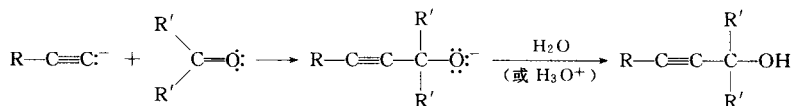
图 9-2 在强碱的条件下，通过反复脱质子和加质子，炔烃的叁键能沿着碳链迁移



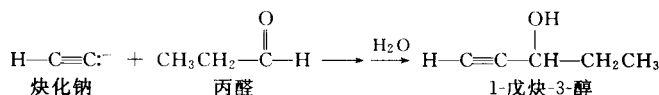
实例：



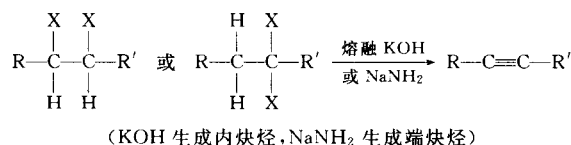
## 2. 羰基的加成 (9-7B 节)



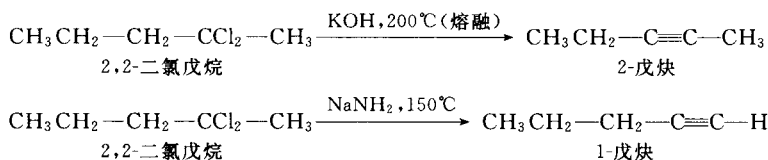
实例：



## 3. 二卤代烷两次脱卤化氢 (9-8 节)



实例：



# 9-9 炔烃的加成反应

我们已经讨论了炔烃的一些重要反应。例如，炔碳负离子对亲电试剂的亲核进攻，是制备复杂炔烃的最好的方法之一。现在我们考虑的反应涉及到碳-碳叁键的自身转化。

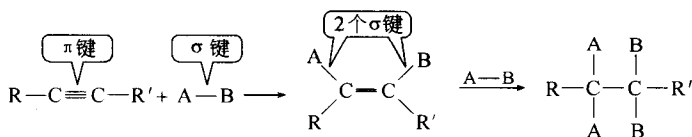
炔烃的许多反应都与相应烯烃的反应相似，因为两个碳原子间都有碳-碳  $\pi$  键。与烯烃的  $\pi$  键相似，炔烃碳的  $\pi$  键也是富电子的，它们也容易发生加成反应。表 9-3 列出了怎样利用不同类型碳-碳键的能量差别，来估算断裂特殊键需要的能量。炔烃的叁键键能比双键键只高大约 54kcal (226kJ)。这是断裂炔烃一个  $\pi$  键所需要的能量。

表 9-3 碳-碳键的近似键能

键	总能量	键的种类	近似能量
C—C	83kcal(347kJ)	烷烃的 $\sigma$ 键	83kcal(347kJ)
C=C	146kcal(611kJ)	烯烃的 $\pi$ 键	63kcal(264kJ)
C≡C	200kcal(837kJ)	炔烃的第二个 $\pi$ 键	54kcal(226kJ)

试剂对叁键的反式加成就象对双键的反式加成一样。事实上，这个反应是将一个  $\pi$  键和一个  $\sigma$  键转变成两个  $\sigma$  键。因为  $\sigma$  键一般比  $\pi$  键强，所以反应是放热反应。炔烃有两个  $\pi$

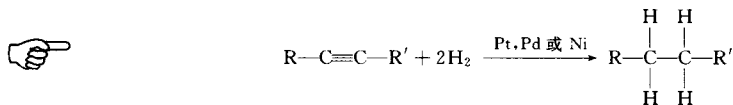
键，所以在适合的反应试剂和条件下，有两个分子能够被反式加成到叁键上。



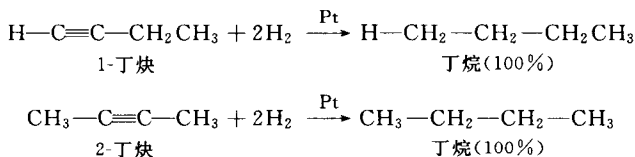
无论什么时候，试剂对叁键反式加成时，我们必须考虑到两个  $\pi$  键都可以被加成的可能性。在某些条件下，反应允许停留在烯炔阶段，即只有一个  $\pi$  键发生加成反应，而另一些条件下，两个  $\pi$  键都发生加成反应。

### 9-9A 催化加氢得到烷烃

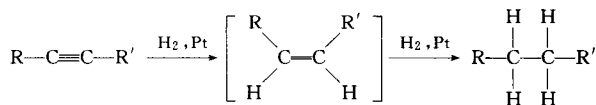
在适合的催化剂存在下，炔烃可以与氢进行加成，将炔烃还原成烷烃。例如，在铂作催化剂时，丁炔的任何一种异构体与氢进行加成，产物都是正丁烷。在这个还原反应中，铂、钯、镍是常用的催化剂。



实例：

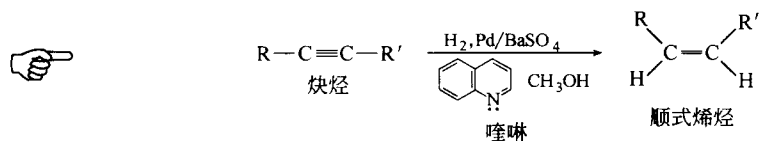


催化加氢反应分两步进行，烯烃是中间体。用铂、钯或镍这种高效催化剂时，炔烃的催化加氢不会停留在烯炔阶段。



### 9-9B 催化加氢得到顺式烯烃

当用“中毒”（部分钝化）的催化剂时，炔烃的加氢还原可以停留在烯烃阶段。这种“中毒”的催化剂是用可以降低催化效率的化合物处理优秀的催化剂而制得的。Lindlar's 催化剂就是一种中毒的钯催化剂，它是在粉末状的硫酸钡上涂上一层钯，加入一些喹啉使之钝化。镍的硼化物 ( $\text{Ni}_2\text{B}$ ) 是最新的一种可以代替 Lindlar's 催化剂的化合物，它更容易制备，并且用它作催化剂，经常能得到高产率的顺式烯烃。



炔烃的催化加氢与烯烃的催化加氢类似，它们都是顺式加成的立体化学。在催化加氢过

程中,  $\pi$  键的表面与固体催化剂接触, 催化剂削弱  $\pi$  键, 允许两个氢原子加成上去 (图 9-3)。两个氢原子同时 (或几乎同时) 加成到炔烃的同侧上, 证实了顺式的立体化学。

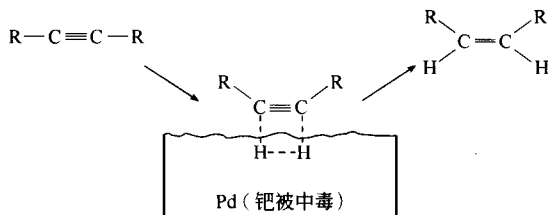
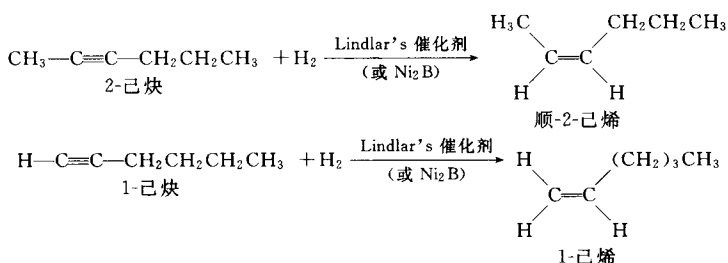


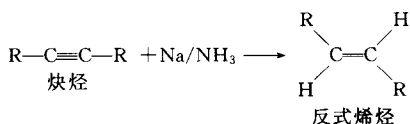
图 9-3 炔烃在 Lindlar's 催化剂作用下的催化加氢

在内炔烃, 顺式加成得到顺式产物。例如, 当 2-己炔用 Lindlar's 催化剂进行催化加氢时得到顺-2-己烯。

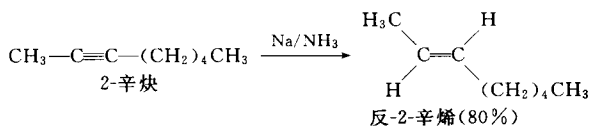


### 9-9C 金属-液氨还原得到反式烯烃

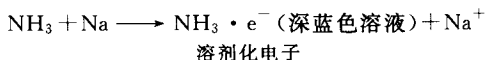
要得到反式烯烃, 两个氢必须采取反式立体化学加成到炔烃分子上。在液氨中金属钠采取反式立体化学还原炔烃, 所以这个还原反应可以将炔烃转化成反式烯烃。



实例:



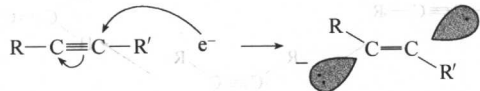
氨 (bp  $-30^\circ\text{C}$ ) 在室温下为气体, 但是如果用干冰冷却反应容器就可以使它保持在液态。当金属钠在液氨中时, 它会给出电子, 产生深蓝色。真正还原炔烃的是这些溶剂化的电子。



金属-液氨还原炔烃是通过一个电子加成到炔烃分子上形成一个自由基负离子, 随后被质子化产生一个中性乙烯自由基。质子是由液氨或作为共溶剂的醇提供的。然后另一电子加成到乙烯自由基上产生乙烯碳负离子, 随后被另一质子质子化得到产物。

## 机理 金属-液氨还原炔烃

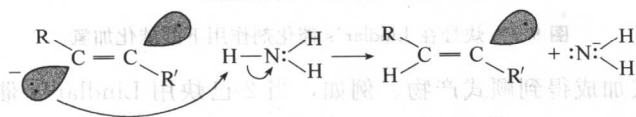
第一步：一个电子加成到炔烃分子上，形成一个自由基负离子。



炔烃

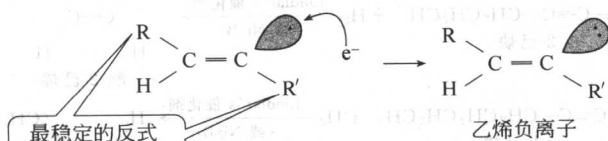
自由基负离子

第二步：自由基负离子被质子化得到一个自由基。



乙烯自由基

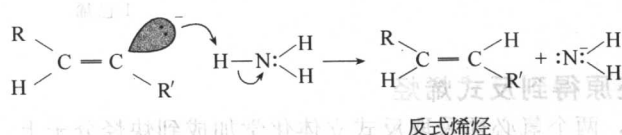
第三步：一个电子对自由基进行加成形成一个负离子。



最稳定的反式

乙烯负离子

第四步：负离子质子化得到烯烃。



反式烯烃

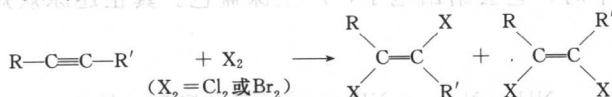
钠-液氨的反式立体加成还原是由于反式构型的乙烯自由基的两个烷基相距最远、稳定性最强的缘故。电子加成到反式构型的乙烯自由基上得到反式乙烯负离子，然后迅速质子化得到反式烯烃。

[思考题 9-13] 你将怎样转化：

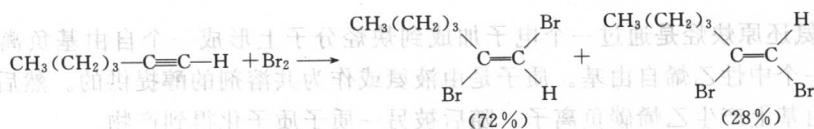
- (a) 3-辛炔转化成顺-3-辛烯      (b) 2-戊炔转化成反-2-戊烯  
(c) 顺环癸烯转化成反环癸烯      (d) 反-2-戊烯转化成顺-2-戊烯

## 9-9D 与卤素的加成

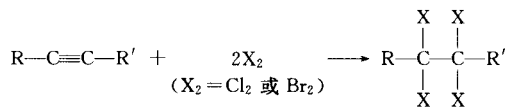
溴和氯与炔烃加成就像它们与烯烃加成一样。如果 1mol 的溴与炔烃进行加成得到的产物是二卤代烯烃。这个加成反应的立体化学可以是同侧加成，也可以是异侧加成。产物经常是顺式和反式异构体的混合物。



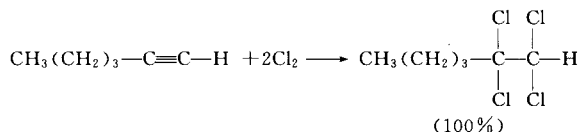
实例：



如果用 2mol 的卤素与炔烃进行加成, 则得到四卤代物。当我们想让反应停留在二卤代物阶段, 那么阻止反应进行到四卤代物阶段, 有时是十分困难的。



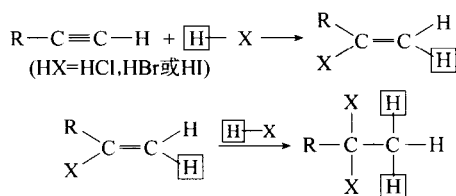
实例:



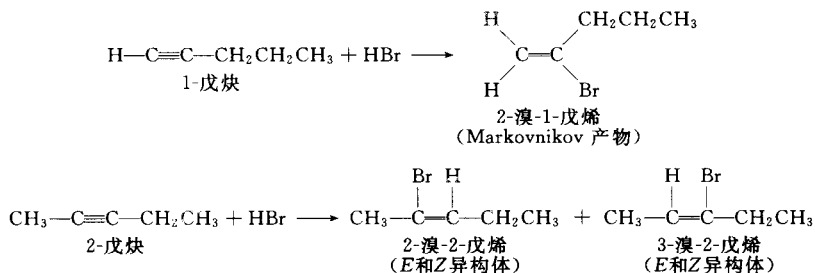
**[思考题 9-14]** 如果只让 1mol 溴与 1-己炔加成, 那么操作时是将 1-己炔往溴溶液里加, 还是将溴溶液往 1-己炔里加呢? 解释你的答案。

### 9-9E 与卤化氢的加成

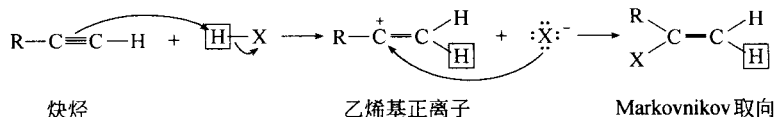
卤化氢和叁键的反式加成与它们和烯烃双键的反式加成有很多相同之处。最初产物是卤代烯烃。当卤化氢与端炔烃进行加成时, 产物遵循 Markovnikov 规则。第二个卤化氢分子也能进行加成, 与第一个一样, 通常也遵循 Markovnikov 规则。



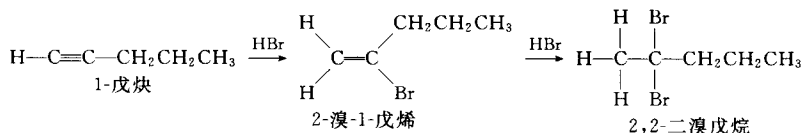
例如, 1-戊炔和 HBr 反应得到 Markovnikov 规则产物。然而, 在内炔烃中, 例如 2-戊炔, 炔碳原子被取代的概率是等同的, 得到的是混合产物。



反应机理与卤化氢和烯烃的加成是类似的。第一步形成的乙烯基正离子是比较稳定的, 正电荷处于较高取代的碳原子上。卤素负离子进攻这个正离子完成反应。



当 2mol 的卤化氢和炔烃进行加成时, 第二摩尔卤化氢加成的取向与第一摩尔卤化氢加成是一样的。这种一致的取向致使得到的产物是偕二卤代物。例如, HBr 和 1-戊炔进行两次 Markovnikov 加成, 得到 2,2-二溴戊烷。



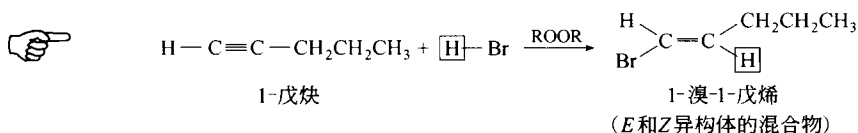
[思考题 9-15] 对 1-戊炔和 2mol HBr 的加成反应提出完整的反应机理。并解释为什么第一次和第二次加成 HBr 都要遵循 Markovnikov 规则。

[思考题 9-16] 2-辛炔和 2mol HCl 反应得到两种产物的混合物。

(a) 写出两种产物的结构式。

(b) 说明为什么在每种情况下第二摩尔的 HCl 加成与第一摩尔 HCl 加成的取向是一致的。

在 8-3B 节中, 我们了解了过氧化物对 HBr 与烯烃加成反应的影响。过氧化物催化自由基链反应, HBr 与烯烃双键发生反 Markovnikov 加成。炔烃也发生相似的反应, HBr 与炔烃叁键发生反 Markovnikov 加成。



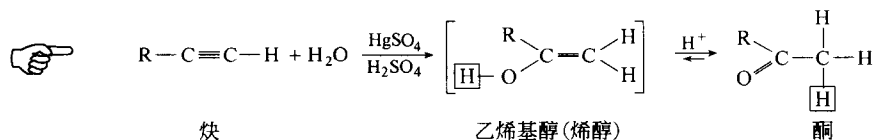
[思考题 9-17] 提出 1-戊炔和 HBr 在过氧化物存在下加成反应的反应机理, 解释为什么是反 Markovnikov 加成。

[思考题 9-18] 表明 1-己炔怎样才能转变成下列化合物:

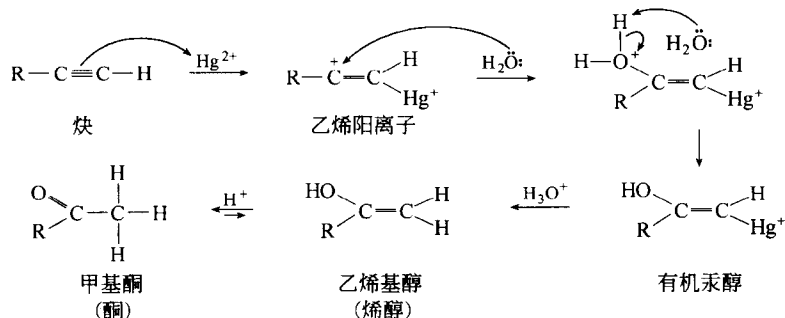
- (a) 1,2-二氯-1-己烯      (b) 1-溴-1-己烯      (c) 2-溴-1-己烯  
 (d) 1,1,2,2-四溴己烷      (e) 2-溴己烷      (f) 2,2-二溴己烷

## 9-9F 炔烃的水合反应生成酮和醛

**汞离子-催化水合反应** 在汞离子作为催化剂时, 炔烃发生酸催化的叁键与水的反式加成反应。炔烃与水的加成反应通常用硫酸汞溶解在硫酸溶液中形成的混合物作试剂。炔烃的水合反应与烯烃的水合反应相似, 遵守 Markovnikov 取向。然而产物不是我们预期的醇。



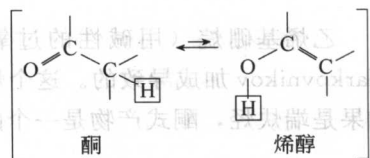
汞离子对叁键进行亲电加成, 形成乙烯基碳阳离子, 这个碳阳离子与水反应, 并失去一个氢质子得到有机汞醇。在酸性条件下, 汞被氢取代得到乙烯基醇, 被称做烯醇。





许多生物反应涉及烯醇的形成。科研工作者们致力于研究如何利用这些反应来达到治疗的目的。一些研究者通过在双键周围接上庞大的取代基合成了稳定的烯醇。

烯醇趋于不稳定，并异构化成酮的形式。如下所示，这个异构化过程包括了氢质子和双键的转移。这个羟基中的氢质子（被圈上的）失去，当  $\pi$  键从  $C=C$  转移到  $C=O$  上时，氢质子重新连于甲基位置上。这种类型的快速平衡被称做互变异构。所显示的这个是酮-烯醇互变异构，转变的详细机理在第 22 章讲解。通常酮式是优势结构。

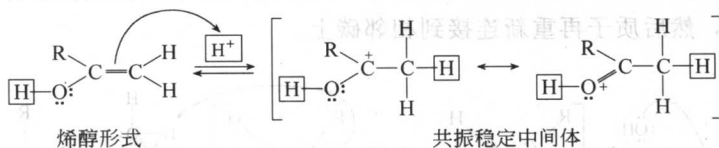


酮-烯醇 互变异构体

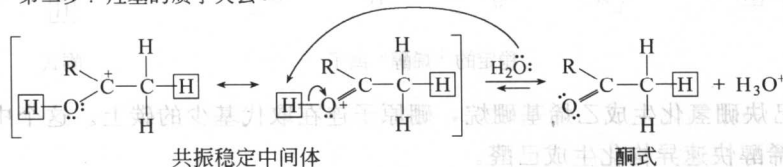
在酸性溶液中，氢质子转移到邻近的碳原子上，随后羟基上氢质子从氧上失去，产生酮-烯醇互变异构。

#### 机理 酸催化的酮-烯醇互变异构

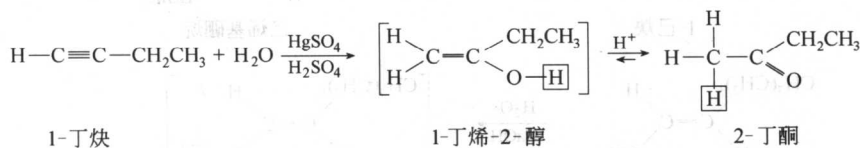
第一步：氢质子在亚甲基上的加成。



第二步：羟基的质子失去。



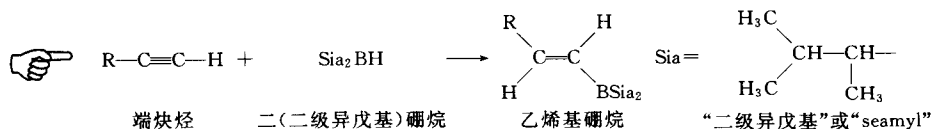
例如，汞盐催化下 1-丁炔发生水合反应，生成中间产物 1-丁炔-2-醇。在酸性溶液中，中间产物很快与它更稳定的酮式互变异构体 2-丁酮达成平衡。



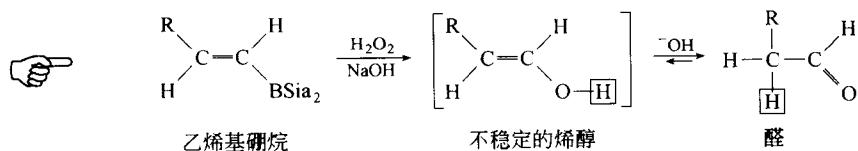
**【思考题 9-19】** 2-戊炔在稀硫酸溶液中与硫酸汞盐反应，产物是两个酮的混合物。写出两个产物的结构式，并用机理说明它们是怎样形成的。

**解题提示** 在酸性条件下，移动氢质子（在互变异构过程中），试着将氢质子加在新位置上，然后将其从原位置上移去。

**硼氢化-氧化反应** 在 8-7 节中，我们已经了解了烯烃的双键与水发生硼氢化-氧化反应加成反应得到反 Markovnikov 产物。炔烃有类似反应，只是通常必须用受阻二烷基硼烷，防止两分子的硼烷与叁键加成。二（二级异戊基）硼烷，被称做“disiamylborane”，与叁键只能发生一次加成反应得到乙烯基硼烷（Amyl 是对戊基的旧的普通命名）。在端炔烃中，硼原子连在端碳上。

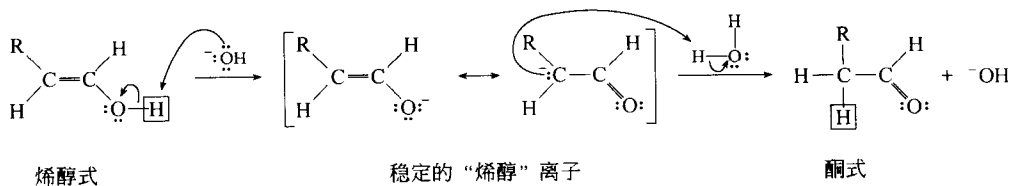


乙烯基硼烷(用碱性的过氧化氢)氧化,得到乙烯基醇(烯醇),这是水与叁键反Markovnikov加成导致的。这个烯醇式快速互变异构化形成更为稳定的羰基(酮式)结构。如果是端炔烃,酮式产物是一个醛。这是由端炔烃合成醛的好方法。

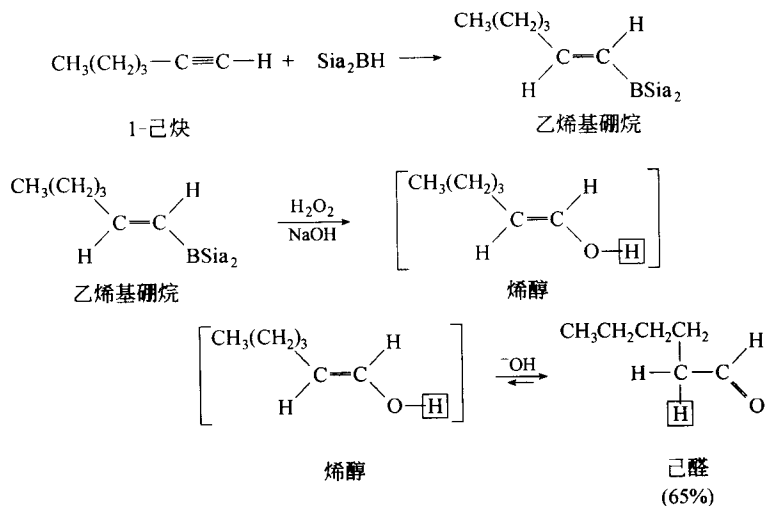


**【题解 9-3】** 在碱性条件下,酮-烯醇以不同的机理发生互变异构。提出碱催化下硼氢化-氧化反应中烯醇式互变异构形成酮式-醛的反应机理。

**解** 在酸性条件下,烯醇式首先被质子化,然后失去质子。在碱性条件下,烯醇首先失去羟基中的质子,然后质子再重新连接到相邻碳上。



例如,1-己炔硼氢化生成乙烯基硼烷,硼原子连在取代基少的碳上。这个中间产物被氧化得到烯醇,烯醇快速异构化生成己醛。



**[思考题 9-20]** 内炔烃硼氢-氧化反应产物为酮。

(a) 2-丁炔经硼氢化-氧化反应,只得到一种纯净的产物。写出这个产物的结构式,并写出该反应中间产物的结构。

(b) 2-戊炔经硼氢-氧化反应, 得到两种产物。阐明为什么非对称内炔炔硼氢化反应得到两种产物的混合物。

[思考题 9-21] 对于下列每种化合物, 写出 (1)  $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  催化下的水合反应和 (2) 硼氢化-氧化反应的预期产物。

(a) 1-己炔 (b) 2-己炔 (c) 3-己炔 (d) 环癸炔

[思考题 9-22] 通过两个庞大的二级异戊基的空间效应, 使得二(二级异戊基)硼烷只能与炔烃发生一次加成反应。二(二级异戊基)硼烷是通过  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  与烯炔反应制得的。

(a) 写出制备二(二级异戊基)硼烷所用试剂和产物的结构式。

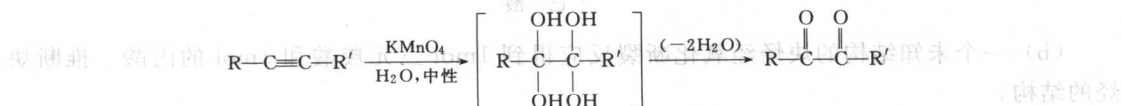
(b) 解释为什么 (a) 中的反应只能生成二(二级异戊基)硼烷, 而不生成  $\text{Si}_2\text{B}$ 。

解题提示 在碱性条件下移动氢质子(在互变异构过程中)时, 试着从原位置移走氢质子, 然后将其连于新位置处。

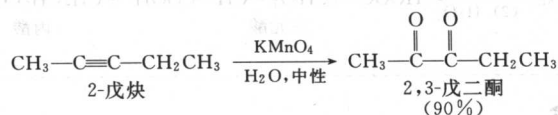
## 9-10 炔烃的氧化

### 9-10A 高锰酸盐氧化

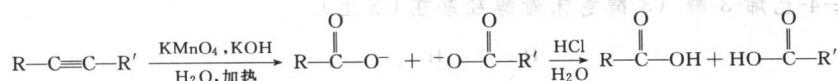
在温和条件下, 高锰酸钾氧化烯烃得到二元醇(8-14B节)。炔烃也发生类似反应。如果在接近中性条件下, 炔烃用高锰酸钾水溶液处理, 得到 $\alpha$ -二元酮。这个反应等同于炔烃的两个 $\pi$ 键中每一个都发生水合反应, 然后失去两分子的水得到二元酮。



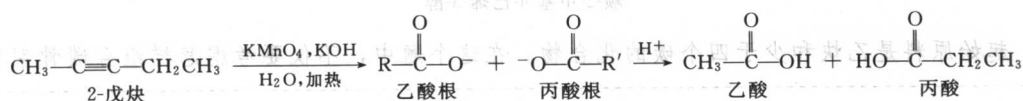
例如, 用冷的、稀中性高锰酸盐处理 2-戊炔, 得到产物 2,3-戊二酮。



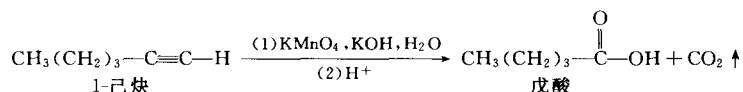
如果反应混合物变成热的或者碱性, 则二元酮经受氧化断裂。产物是羧酸盐, 加入稀酸能被转化为游离酸。



例如, 热的、碱性高锰酸盐使 2-戊炔的叁键断裂生成乙酸根和丙酸根负离子。经酸化使这些负离子得到质子化生成乙酸和丙酸。

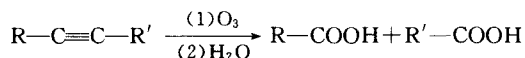


端炔烃也可以被氧化断裂, 同样地生成羧酸和  $\text{CO}_2$ 。

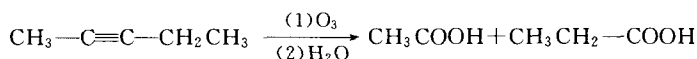


### 9-10B 臭氧氧化

炔烃经臭氧氧化, 随后被还原, 得到产物与被高锰酸盐氧化断裂所得产物类似。任何一种断裂都能用于推断未知炔烃中的叁键位置 (见思考题 9-24)。



实例:

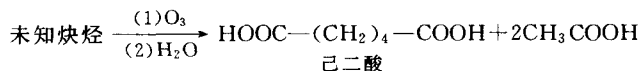


**[思考题 9-23]** 推测下列化合物用 (1) 稀的、中性  $\text{KMnO}_4$  和 (2) 热的、碱性  $\text{KMnO}_4$  氧化, 然后用稀酸处理后的产物。

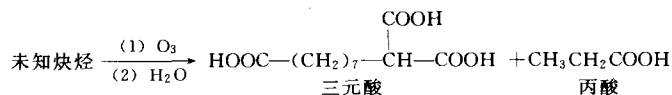
(a) 1-己炔 (b) 2-己炔 (c) 3-己炔 (d) 2-甲基-3-己炔 (e) 环癸炔

**[思考题 9-24]** 氧化断裂能够帮助推断炔烃中叁键的位置。

(a) 一个未知结构的炔烃经氧化断裂反应得到 1mol 的己二酸和 2mol 的乙酸。推断炔烃的结构。

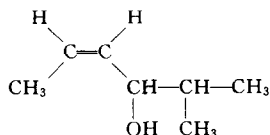


(b) 一个未知结构的炔烃经氧化断裂反应得到 1mol 三元羧酸和 1mol 的丙酸。推断炔烃的结构。



### 解题要点 多步合成

多步合成题对训练你的有机反应知识是非常有用的, 在第 8 章我们已经阐述了系统合成的方法。现在我们用这种方法来弄清楚比较难的问题, 着重炔烃化学。要合成的化合物是顺-2-甲基-4-己烯-3-醇 (3-醇意味着醇羟基在 C3 上)。



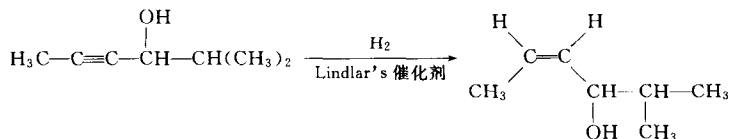
顺-2-甲基-4-己烯-3-醇

起始原料是乙炔和少于四个碳的化合物。在这个题中, 不仅要考虑怎样组合碳骨架和

怎样引入官能团，而且要考虑引入官能团的最好方法。我们先考察目标化合物，然后再考察可能的中间产物和合成路线。

### 1. 观察目标产物的官能团和碳骨架。

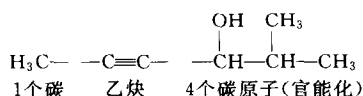
目标产物含有7个碳原子和两个官能团：顺式的碳-碳双键和醇羟基。生成顺式双键的最好方法就是叁键的催化加氢（9-9B）。



用加氢还原反应作为最后一步，这就使问题转变为合成炔醇的问题。我们已经学会了怎样在叁键邻近位置上形成碳-碳单键，并且了解炔醇的形成方法（9-7B节）。

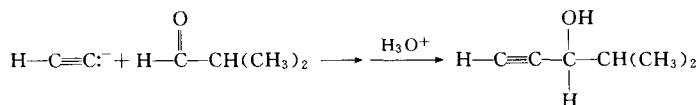
### 2. 观察起始原料的官能团和碳骨架，思考怎样将它们的碳骨架合理地装配成目标产物。

以炔烃作为起始原料之一，我们有很好的方法（9-7节）在叁键相邻位置上形成碳-碳单键，即通过炔碳负离子作为亲核试剂的方法来实现。我们可以将目标产物拆分成三个单元，每个单元都少于四个碳。

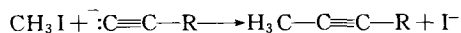


### 3. 比较组装成目标化合物碳骨架的方法。哪一种路线能够提供关键中间体，这个中间体是否有正确碳骨架及在正确位置上的官能团，这个官能团是否可转化成目标分子中的官能度？

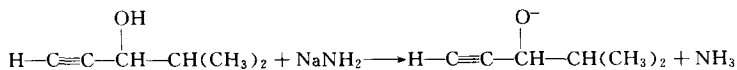
炔醇可以通过炔化物与酮和醛进行加成反应获得（9-7B节）。炔碳负离子和2-甲基丙醛反应可以在叁键上引上一个所需官能团。



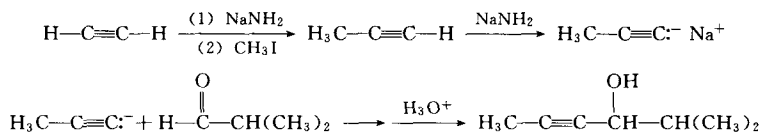
目标化合物双键的另一端需要连一个甲基基团。甲基化需要有炔碳负离子形成（9-7A节）。



然而，炔醇中羟基的酸性比炔氢的酸性要强很多，所以任何形成炔碳负离子的尝试都将会失败。



这个问题可以通过先引入甲基，再形成醇羟基的合成路线得到解决。一般地，在合成时，先引入反应活性低的反应基团，再引入活性高的反应基团。在这种情况下，我们先引入烷基，是因为烷基受下一步反应影响比较小。



4. 逆向做完必要的各步骤, 比较各种方法, 获得可装配出带有正确碳骨架和官能度的关键中间体所需要的合成试剂。

选出可作为起始原料的化合物, 然后, 当涉及到多个合成反应时, 就要求我们去评估选择怎样制备合成关键中间产物所需的化合物。

5. 从前向后小结完整的反应, 包括所有的步骤和所有试剂, 并检查是否有错误和遗漏。

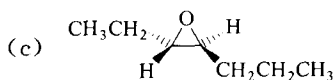
这个合成例子的最后一步留给你们作为练习, 在不看答案的情况下, 试着完成它, 当你总结合成时, 回顾一下每一个思考过程。

现在用所讲的合成策略来解答思考题 9-25。

**[思考题 9-25]** 用乙炔和不超过 4 个碳的化合物为起始原料逐步合成下列化合物。

(a) 3-甲基-4-壬炔-3-醇 (3-醇表示 OH 在 C3 上)

(b) 顺-1-甲基-2-乙基环丙烷

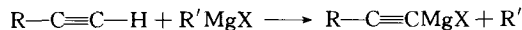


## 小结 炔烃的反应

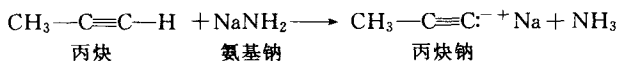
### I 炔化物化学

#### 1. 炔碳负离子形成 (炔化物 alkynide)

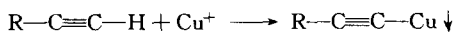
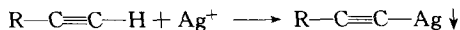
##### a. 钠、锂和镁炔化物 (9-6A 节)



实例:

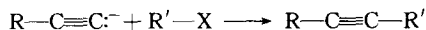


##### b. 重金属炔化物 (9-6B 节)



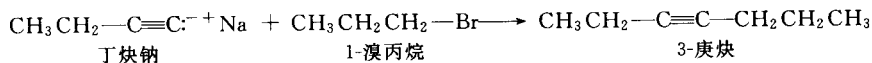
(这个反应被用于鉴别端炔的存在)

#### 2. 炔碳负离子的烷基化 (9-7A 节)

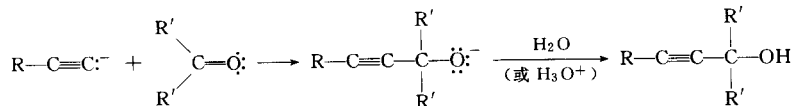


(R'-X 必须是为受阻的一级卤代烃或是对甲苯磺酸盐)

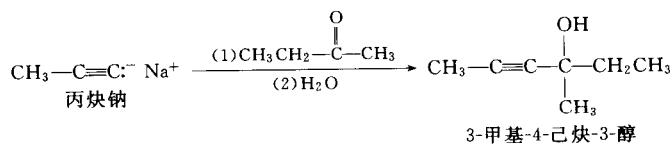
实例:



## 3. 和羰基反应 (9-7B 节)

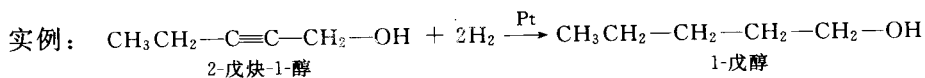
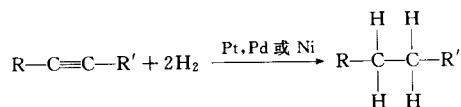


实例:

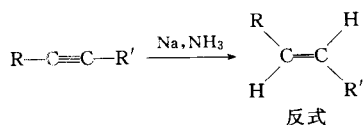
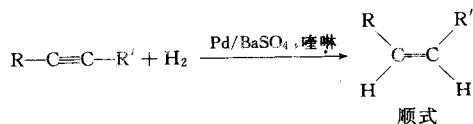


## II 叁键加成反应

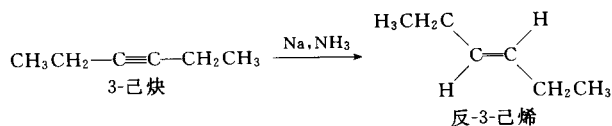
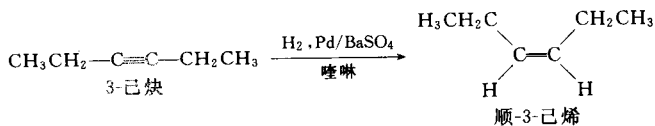
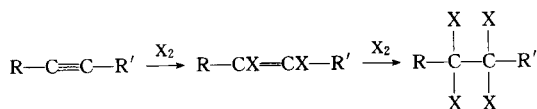
## 1. 还原成烷烃 (9-9A 节)

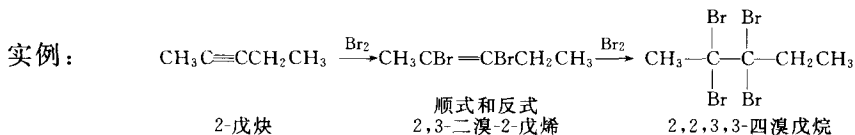
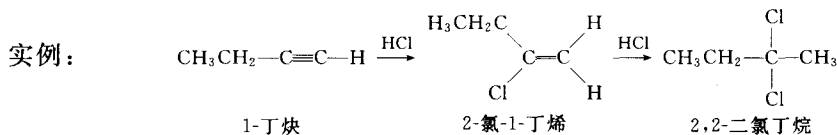
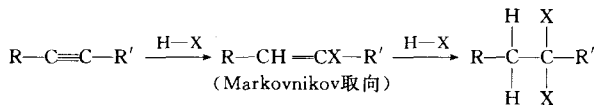


## 2. 还原成烯烃 (9-9B 和 9-9C)

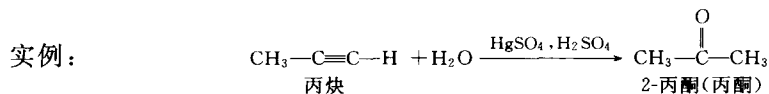
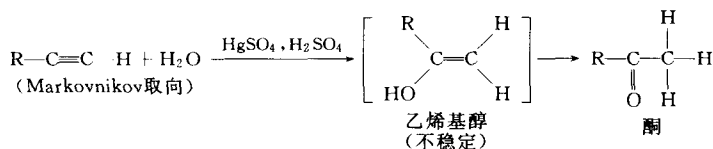


实例:

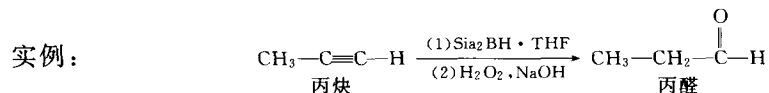
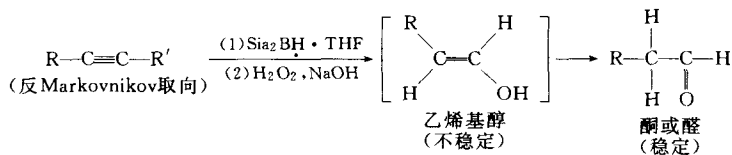
3. 卤素 ( $\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ ) 的加成 (9-9D 节)

4. 卤化氢的加成 ( $\text{HX}=\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  或  $\text{HI}$ ) (9-9E 节)

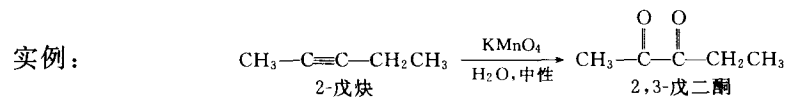
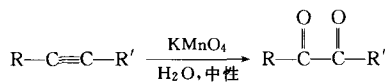
## 5. 与水加成 (9-9F 节)

a. 在  $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  催化下

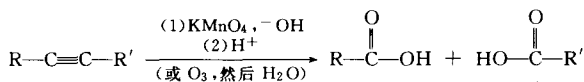
## b. 硼氢化-还原反应



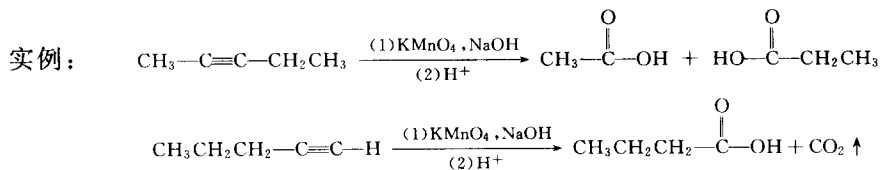
## III 炔烃的氧化

1. 氧化生成  $\alpha$ -二酮 (9-10A 节)

## 2. 氧化断裂 (9-10B 节)







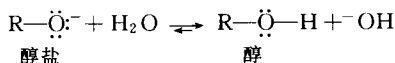
## 第9章术语表

**乙炔** 最简单的炔烃,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 。也可作为炔烃的另一种命名。这一类化合物都含有一个碳-碳叁键。

**炔碳负离子(炔化物离子)** 端炔烃的阴离子盐。金属炔化物是一种端炔烃的氢被金属取代的有机金属化合物。其中金属-碳键的属性可能是纯共价键属性或是纯离子键属性,也可能是具有部分共价键属性和部分离子键属性。



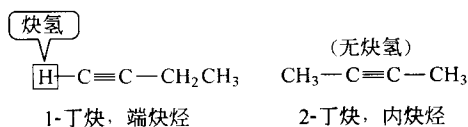
**烷氧负离子**  $\text{R}-\text{O}^-$  是醇的共轭碱。



**炔** 含有碳-碳叁键的不饱和化合物。

**端炔炔** 叁键处于链端, 含有**炔氢**的炔烃。

**内炔炔** 叁键不在链端的炔烃。



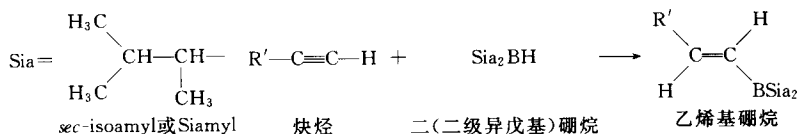
**amyl** 戊基的旧的普通命名。

**烯醇** 羟基直接连在双键碳上的醇。大多数烯醇不稳定, 自发的异构化为它们的**酮式互变异构体**。见**互变异构体**。

**Lindlar's 催化剂** 将炔烃催化加氢还原成顺式烯烃的一种非均相催化剂。它最常见形式是将钯附着在硫酸钡上, 加入喹啉使催化活性降低。

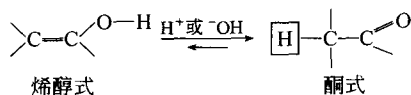
**s 成分** 是杂化轨道的一部分, 对应于 s 轨道; 在  $\text{sp}$  杂化轨道中占二分之一, 在  $\text{sp}^2$  杂化轨道中占三分之一,  $\text{sp}^3$  杂化轨道中占四分之一。

**Siamyl 基团** 二级异戊基的缩写, 简称为“Sia”, 是 1,2-二甲基丙基基团。二(二级异戊基)硼烷常被用作端炔烃的硼氢化试剂, 因为庞大的硼烷只能和叁键发生一次加成反应。



**互变异构体** 通过氢质子（和双键）从一个位置移动到另一个位置形成的能够迅速相互转换的异构体。两种异构体之间达到平衡叫**互变现象**。

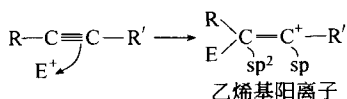
反应式



**酮-烯醇互变异构现象** 是这两种异构体间达成的平衡。

**乙烯基阳离子** 双键碳的一个碳原子上带有正电荷形成的阳离子。这个正碳离子通常是  $sp$  杂化的碳。乙烯基阳离子经常是通过亲电试剂与碳-碳叁键发生加成反应而产生。

反应式



## 第9章基本解题技巧

- 命名炔烃，由炔烃名写出其结构式。
- 解释为什么炔烃酸性比烷烃和烯烃的强。怎样生成亲核的炔碳负离子和重金属炔化物。
- 提出一步和多步法合成炔烃的有效方法。
- 推测炔烃的加成、氧化，还原和断裂反应的产物，包括反应取向（区域化学）和立体化学。
- 在一步和多步合成中用炔烃作为起始原料和中间产物。
- 炔烃怎样还原才能得到具有所希望立体化学的烯烃或烯烃的衍生物。

## 思考题

9-26 简明定义下列名词术语，并写出一个例子。

- |            |                   |                |
|------------|-------------------|----------------|
| (a) 炔烃     | (b) 炔碳负离子         | (c) 烯醇         |
| (d) 互变异构现象 | (e) Lindlar's 催化剂 | (f) 二（二级异戊基）硼烷 |
| (g) 乙烯基阳离子 | (h) 炔烃的氧化断裂       | (i) 炔烃的水合反应    |
| (j) 炔烃的硼氢化 |                   |                |

9-27 写出下列化合物的结构式。

- |              |                       |                 |
|--------------|-----------------------|-----------------|
| (a) 3-壬炔     | (b) 甲基正戊基乙炔           | (c) 乙炔基苯        |
| (d) 环己基乙炔    | (e) 5-甲基-3-辛炔         | (f) 反-3,5-二溴环癸炔 |
| (g) 3-辛炔-2-醇 | (h) 顺-6-乙基-2-辛烯-4-炔   | (i) 1,4-庚二炔     |
| (j) 乙烯基乙炔    | (k) (S)-3-甲基-1-戊烯-4-炔 |                 |

9-28 用普通命名法命名下列化合物。

- |   |   |
|---|---|
| (a) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | (b) $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$   |
| (c) 3-甲基-4-辛炔   | (d) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ |

9-29 写出下列化合物的 IUPAC 命名。

- |   |   |
|---|---|
| (a) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{Ph}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ | (b) $\text{CH}_3-\text{CBr}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ |
|---|---|



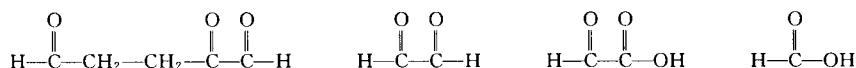
9-36 推测  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{C:}^- + \text{Na}$  与下列化合物反应的产物。

- (a) 乙基溴 (b) 叔丁基溴 (c) 甲醛 (d) 环己酮  
(e)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  (f) 环己醇 (g) 2-丁酮  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

9-37 以乙炔和少于 4 个碳的化合物为原料合成下列化合物。

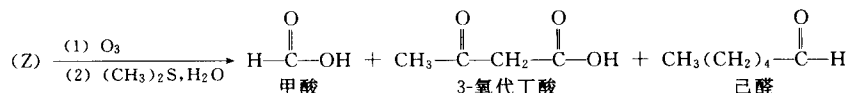
- (a) 1-己炔 (b) 2-己炔 (c) 顺-2-己烯 (d) 反-2-己烯  
(e) 己烷 (f) 2,2-二溴己烷 (g) 戊醛  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$   
(h) 2-戊酮  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (i) (±)-3,4-二溴己烷 (j) *meso*-2,3-丁二醇

9-38 铂作催化剂进行催化加氢时, 化合物 (X) 可以吸收 5mol 的氢气生成 *n*-丁基环己烷。当 X 用硝酸银的乙醇溶液处理, 生成白色沉淀。这个白色沉淀可以溶解于稀酸。X 用过量的臭氧处理, 随后加入二甲基化硫和水, 得到以下产物:



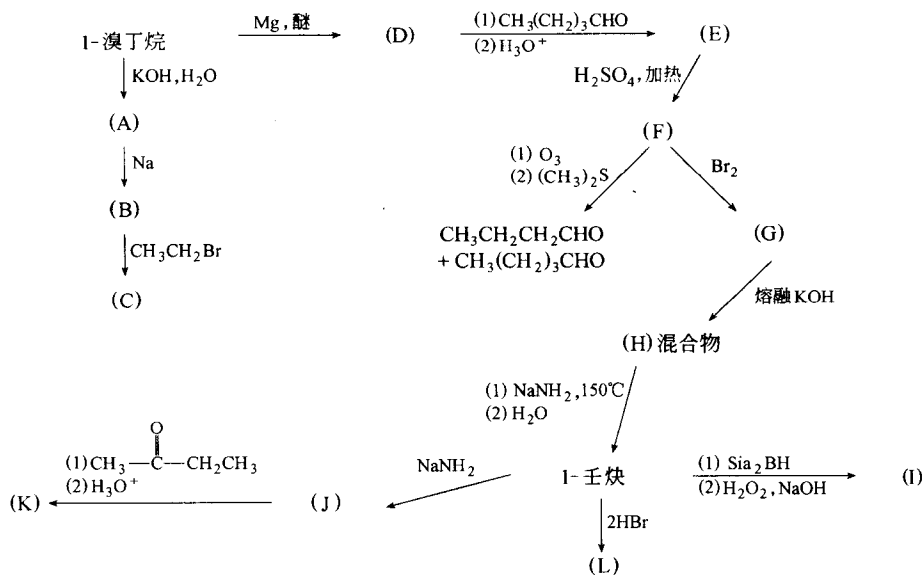
推断未知化合物 (X) 的结构。在你的结构中是否有疑问?

9-39 化合物 (Z) 用银氨溶液处理生成白色沉淀。化合物 (Z) 用臭氧处理, 随后加入二甲基化硫和用水洗涤, 得到蚁酸、3-氧代丁酸和己醛。

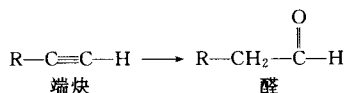


推断化合物 (Z) 的结构。在你推断的结构中有什么疑问吗?

9-40 推断由 (A) 到 (L) 的中间体和产物的结构式。

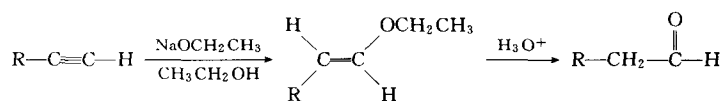


\* 9-41 下面官能团间的相互转换对于醛的合成是非常有用的。



(a) 在这一章中什么试剂可用于这个转换? 写出一个例子说明这种方法。

(b) 这种官能团的转换也可以通过下面的方程式来完成。



对这些步骤提出机理。

(c) 解释为什么像乙醇盐这样的亲核试剂，和乙炔加成比和乙烯加成更容易。

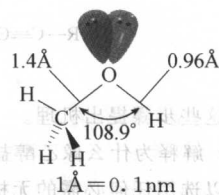
\* 9-42 可以选用任何必需的无机试剂，你将怎样将乙炔和异丁基溴转化成下面化合物：

(a) *meso* (内消旋)-2,7-二甲基-4,5-辛二醇  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

(b) (±)-2,7-二甲基-4,5-辛二醇

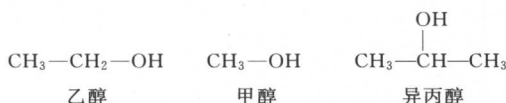
## 第 10 章

# 醇的结构与合成



### 10-1 导言

醇是分子中含有羟基（—OH）的有机化合物。它们是自然界、工业及家庭中最为普通和有用的化合物。alcohol 是最古老的化学术语之一，它源于早期的阿拉伯语 al-kuhl。最初，这个词的意思是“火药”，后来是“香精”的意思。从酒中提取的乙醇被认为是酒中的“香精”。乙醇（粮食醇）是在含酒精的饮料、化妆品和药物制备过程中发现的。甲醇（木醇）常被用作燃料和溶剂。异丙醇（外用酒精）常用作注射和皮肤小伤口的清洁剂。



醇可以通过很多方法合成，并且羟基也可以被转化成多种其他官能团。因此，醇是通用的合成中间体。在这一章里，我们要讨论醇的物理性质，并总结合成醇的方法。在第 11 章（醇的反应）我们继续学习醇在有机化学中作为试剂、溶剂和合成中间体所起的重要作用。

### 10-2 醇的结构和分类

醇的结构类似于水分子的结构，可看作水分子中的一个氢被烷基所取代后的产物。图 10-1 是甲醇和水的分子结构比较。甲醇分子和水分子中的氧原子都是  $\text{sp}^3$  杂化，但甲醇分子中的 C—O—H 键的键角（ $108.9^\circ$ ），比水分子中的 H—O—H 键的键角大得多（ $104.5^\circ$ ），这是因为甲基比氢原子大的缘故。

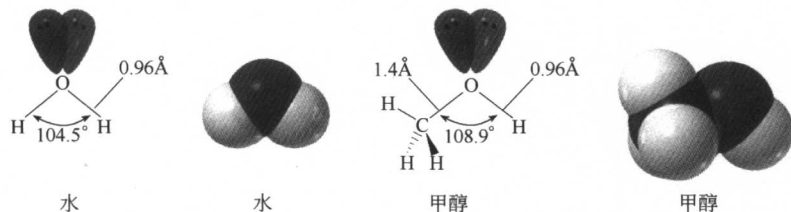


图 10-1 水和甲醇的分子结构比较

庞大的甲基基团阻碍了氧原子中未成键电子对对键角的挤压作用。在水分子和甲醇分子中 O—H 键的键长几乎相同 ( $0.96\text{\AA}$ ,  $1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$ ), 但 C—O 键比较长 ( $1.4\text{\AA}$ ,  $1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$ ), 碳和氢相比有比较大的共价键半径。

醇分类的方法之一是根据甲醇碳原子的类型来分类, 甲醇碳原子是指和一 OH 相连的碳原子。如果这个碳原子是一级碳原子 (只连了一个另外的碳原子), 则这个化合物叫一级醇。二级醇的羟基连在二级碳原子上, 三级醇的羟基连在三级碳原子上。在我们学习卤代烃时 (第 6 章), 我们已经看到了一级、二级和三级卤代烃反应性的不同。这种不同在醇中同样存在。我们要学习这些类型醇的相似之处以及在什么条件下它们反应性不同。图 10-2 中列举了一级、二级和三级醇的实例。

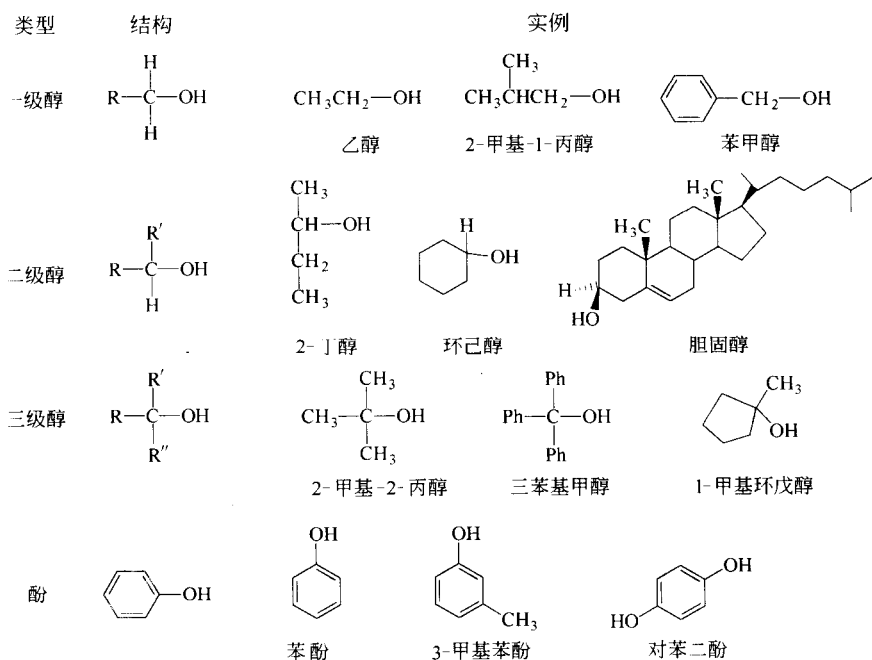


图 10-2 醇根据羟基所连碳原子的类型分类 (一级、二级或三级);  
酚是羟基直接与苯环相连

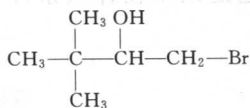
羟基直接连在芳环 (苯环) 上的化合物被称为酚。酚有许多性质与醇相似。而其他性能来源于它的芳香性。在这一章, 我们要考虑酚与醇相似的一些性质并注意到它们某些不同之处。在第 16 章, 我们要考虑酚的芳香性和由芳香性引起的反应。

## 10-3 醇和酚的命名规则

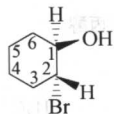
### 10-3A IUPAC 命名 (“醇”命名)

醇的 IUPAC 命名体系给每个醇提供了一个惟一的名称。命名规则与其他类型化合物的命名规则相似。一般地, 以“醇”作为名字的词尾, 同时写出羟基所在的碳原子的位次号。正规的命名规则总结为如下三个步骤。

1. 以包含有羟基在内的最长碳链为主链，命名为“某醇”。
  2. 编号从离羟基较近的一端开始编号，标出羟基所在碳的位次号（羟基优先于双键和叁键）。
  3. 像烷烃或烯烃一样，命名所有的取代基，并标出它们的位次号。
- 在下面的例子中，最长的碳链有四个碳，所以母体名叫丁醇，羟基在二号碳原子上，所以是2-丁醇。这个化合物的 IUPAC 命名为 3,3-二甲基-1-溴-2-丁醇。新的系统命名法可以把位次号 2 写在“丁”的后面，叫 3,3-二甲基-1-溴丁-2-醇。



环烷醇用“环”词头命名，羟基连在 C1 上。

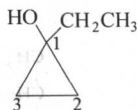


IUPAC 命名：

反-2-溴环己醇

新 IUPAC 命名：

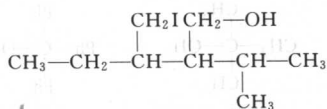
反-2 溴环己-1-醇



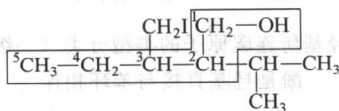
1-乙基环丙醇

1-乙基环丙-1-醇

**【题解 10-1】** 用系统命名法 (IUPAC) 命名下面的醇。



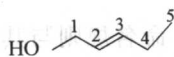
**解** 最长的碳链是六个碳，但该碳链没有包含连有羟基的碳。含有与羟基相连碳的最长碳链是绿色方框圈起来的碳链，含有五个碳原子。为了使羟基的位次最低，从右侧开始编号。



这个化合物的正确命名是 3-(碘甲基)-2-异丙基-1-戊醇。

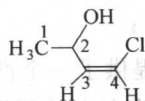
主要基团 (优先级逐次递减)：酸 酯 醛 酮 醇 胺 烯 炔 烷 醚 卤化物。

所命名的醇中含有双键和叁键时，命名为烯醇或炔醇。醇的官能团优先于双键和叁键，所以链编号时要使连有羟基的碳原子的位次号最低。羟基的位次号写在醇的名称前。对于碳-碳不饱和键的位次也要写在名称前，但 1997 年系统命名法修订可以将位次号写在“烯”或“炔”字的前面来描述它们。新旧两种系统命名法的数字位置变动如下所示：



IUPAC 命名：反-2-戊烯-1-醇

新 IUPAC 命名：反戊-2-烯-1-醇



(Z)-4-氯-3-丁烯-2-醇

(Z)-4-氯丁-3-烯-2-醇



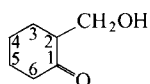
2-环己烯-1-醇

环己-2-烯-1-醇

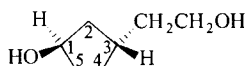


左侧的表中列出了 IUPAC 命名法规定的官能团的优先次序。最完整的“官能团命名法一览表”附于书的后面。一般地,最先出现的官能团被认为是主官能团,其他官能团作为取代基。

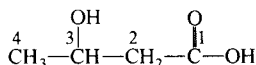
当羟基出现在含有高一级的官能团的分子中时,羟基则作为取代基,或者分子结构很难命名为简单的醇时,也可把羟基作为取代基。



2-羟甲基环己酮

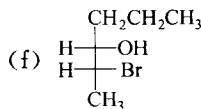
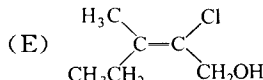
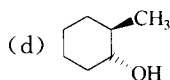
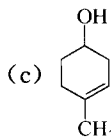
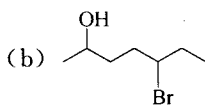
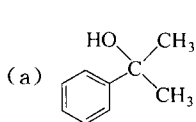


反-3-(2-羟乙基)环戊醇



3-羟基丁酸

[思考题 10-1] IUPAC 命名法命名下列醇。

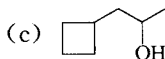
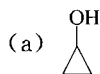


### 10-3B 醇的普通命名

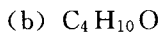
醇的普通命名来源于烷基的普通命名加上一个“醇”字。这个体系可看作水分子中的氢原子被烷基取代后的产物。如果醇分子的结构比较复杂,就难以用普通命名法来命名,这时可以用 IUPAC 命名法来命名。

	$\text{CH}_3\text{—OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_3$	$\text{H}_2\text{C=CH—CH}_2\text{—OH}$
普通命名:	甲醇	正丙醇	异丙醇	烯丙醇
IUPAC 命名:	甲醇	1-丙醇	2-丙醇	2-丙烯-1-醇
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—OH}$	$\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{—CH}_2\text{—OH}$
普通命名:	正丁醇	仲丁醇	叔丁醇	异丁醇
IUPAC 命名:	1-丁醇	2-丁醇	2-甲基-2-丙醇	2-甲基-1-丙醇

[思考题 10-2] 写出每个醇的系统命名和普通命名。



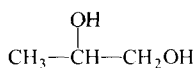
[思考题 10-3] 对于下列每个分子式,写出其可能的醇的结构式,并用 IUPAC 命名法命名。



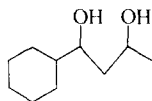
### 10-3C 二元醇的命名

醇分子中含有两个羟基的叫二元醇或二醇。它们的命名与其他醇的命名是一样的,只是

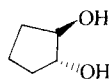
要标明两个羟基所在碳原子的位次,并以“二醇”作为词尾。对于二元醇主要用系统(IUPAC)命名法来命名。



IUPAC 命名: 1,2-丙二醇

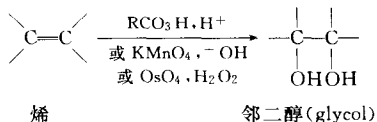


1-环己基-1,3-丁二醇

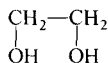


反-1,2-环戊二醇

乙二醇(glycol) 这个术语意味着 1,2-二醇或邻二醇,两个羟基在相邻的两个碳上。邻二醇通常是由烯烃在过氧酸、四氧化锇或高锰酸钾作用下进行羟基化合成的。

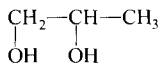


邻二醇的合成在它的普通命名中得到了反映。它是由合成它的烯烃来命名。



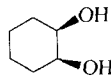
系统命名: 1,2-乙二醇

普通命名: 乙二醇



1,2-丙二醇

丙二醇



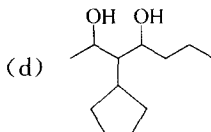
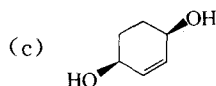
顺-1,2-环己二醇

顺环己二醇

二元醇的普通命名使用比较困难,容易使人糊涂,因为在名字中的“烯”的存在,暗示着烯烃双键的存在,但二元醇中并不存在着双键。所以我们一般用系统命名法来命名二元醇。但需要你明白的是用“乙二醇”(汽车防冻液)和“丙二醇”(用于药和食品)来命名这些普通二元醇是被普遍接受的。

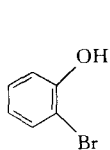
[思考题 10-4] 写出每个二元醇的系统(IUPAC)命名。

(a)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (b)  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_8-\text{OH}$



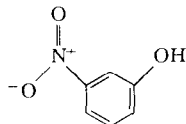
### 10-3D 酚的命名

因为酚的结构包括苯环,所以在普通命名中经常用到术语邻(1,2-二取代)、间(1,3-二取代)、对(1,4-二取代)。下面的例子列举了一些简单酚的系统命名和普通命名。



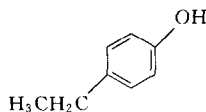
IUPAC 命名: 2-溴苯酚

普通命名: 邻溴苯酚



3-硝基苯酚

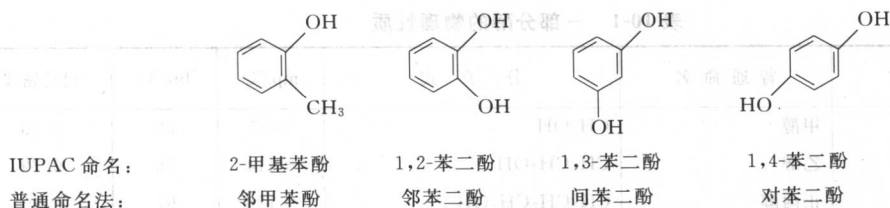
间硝基苯酚



4-乙基苯酚

对乙基苯酚

甲酚又被称为“cresol”,二元酚的命名有时根据它们的历史和来源命名,而不是根据它们的结构。我们一般用系统命名法来命名酚化合物。



苯酚的普通命名为“石炭酸”，因为它是从煤焦油中分离出来的。苯酚的酸性比水强，对皮肤有很强的腐蚀性。

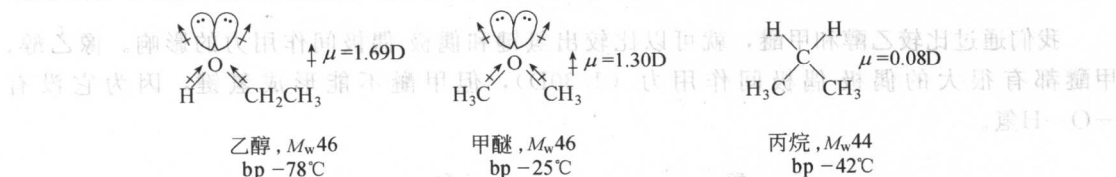
土壤细菌把许多芳香化合物转变成儿茶酚（邻苯二酚）。然后它们使其环断裂，降解成水和二氧化碳。高速路周围的土壤经常因为这些细菌的存在而肥沃，公路上车辆排出的碳氢化合物喂养了这些细菌。

## 10-4 醇的物理性质

十一个碳或十二个碳以下的大多数普通醇在室温下为液体。甲醇和乙醇是带有特殊果香气味、能自由流动的挥发性液体。高级醇（丁醇到癸醇）有些黏稠，某些高支化度的异构体室温下为固体。这些高级醇比较重，但仍然有水果香味。1-丙醇和 2-丙醇处于中间，黏度不大，有特殊的气味，经常与医生的办公室联系在一起。表 10-1 列出了某些普通醇的物理性质。

### 10-4A 醇的沸点

因为我们经常和液体醇打交道，以至于我们都忘了对低分子量的醇呈液体状而感到惊讶。例如，乙醇和丙烷分子量相同，但它们的沸点却相差大约 120℃。甲醚的沸点处于二者之间。



它们沸点有这么大的不同是因为乙醇分子间相互作用力强于丙烷分子之间的作用力。两个重要的分子间作用力是氢键及偶极和偶极之间的作用力（见 2-10 节）。

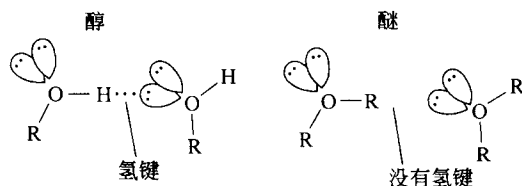
氢键是造成乙醇高沸点的最主要的分子间作用力。乙醇分子中羟基的氢原子由于与氧原子连接，所以其极化程度很大，能够与另一分子醇中氧原子的未成键电子对形成氢键（见 2-10C 节）。醚有两个烃基和氧原子相连，所以没有可形成氢键的 O—H 氢原子。氢键的强度大约每摩尔 5kcal (21kJ)，比典型的共价键键能 70~110kcal (292.88~460.24kJ) 弱，但比偶极与偶极间的作用力强得多。

偶极-偶极间作用力也对醇和醚有比较高的沸点有一定的贡献。乙醇分子中被极化的 C—O 和 H—O 及未成键电子对的加合产生的偶极矩为 1.69D，而丙烷的偶极矩只有 0.08D。液体乙醇中，这些偶极的正电性端和负电性端的定向排列产生相互引力。

表 10-1 一部分醇的物理性质

命 名	普通命名	分子式	mp/℃	bp/℃	相对密度
甲醇	甲醇	CH <sub>3</sub> OH	-97	65	0.79
乙醇	乙醇	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-114	78	0.79
1-丙醇	正丙醇	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-126	97	0.80
2-丙醇	异丙醇	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	-89	82	0.79
1-丁醇	正丁醇	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	-90	118	0.81
2-丁醇	仲丁醇	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-114	100	0.81
2-甲基-1-丙醇	异丁醇	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	-108	108	0.80
2-甲基-2-丙醇	叔丁醇	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	25	83	0.79
1-戊醇	正戊醇	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	-79	138	0.82
3-甲基-1-丁醇	异戊醇	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-117	132	0.81
2,2-二甲基-1-丙醇	新戊醇	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> OH	52	113	0.81
环戊醇	环戊醇	cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> OH	-19	141	0.95
1-己醇	正己醇	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> OH	-52	156	0.82
环己醇	环己醇	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	25	162	0.96
1-庚醇	正庚醇	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> OH	-34	176	0.82
1-辛醇	正辛醇	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> OH	-16	194	0.83
1-壬醇	正壬醇	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> OH	-6	214	0.83
1-癸醇	正癸醇	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH	6	233	0.83
2-丙烯-1-醇	烯丙醇	H <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> OH	-129	97	0.86
苯甲醇	苄醇	Ph-CH <sub>2</sub> OH	-15	205	1.05
二苯基甲醇	二苯基甲醇	Ph <sub>2</sub> CHOH	69	298	
三苯基甲醇	三苯基甲醇	Ph <sub>3</sub> COH	162	380	1.20
1,2-乙二醇	乙二醇	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-13	198	1.12
1,2-丙二醇	丙二醇	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	-59	188	1.04
1,2,3-三丙醇	甘油	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	18	290	1.26

我们通过比较乙醇和甲醚，就可以比较出氢键和偶极-偶极间作用力的影响。像乙醇、甲醚都有很大的偶极-偶极间作用力 (1.30D)，但甲醚不能形成氢键，因为它没有—O—H氢。



甲醚的沸点是-25℃，比丙烷的沸点高出大约 17℃，但比乙醇的沸点低 103℃。氢键是比偶极-偶极间作用力强得多的分子间作用力。

#### 10-4B 醇的溶解性

水和醇有着相似的性质，因为它们都含有羟基，能够形成氢键。醇和水分子能够形成氢

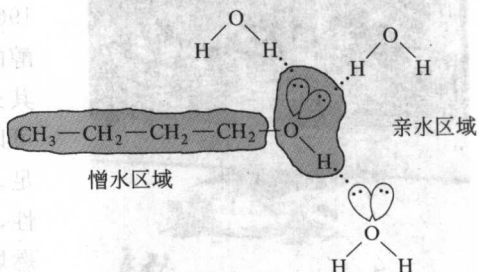
键，个别较低分子量的醇和水可以互溶（以任意比溶解）。类似地，醇和烃相比，醇是极性物质更好的溶剂。值得注意的是一些像氯化钠这样的离子化合物，能够溶解于某些低分子量的醇中。我们称羟基为亲水的，意思是“水所喜爱的”，原因在于它和水及其他极性物质具有亲和性。

醇中的烃基被称为憎水的（水所憎恶的），因为它表现得像烷烃，它破坏氢键和像水这样极性溶剂的偶极-偶极间作用力。烃基降低了醇的亲水性，使其在非极性溶剂里有溶解性。所以许多醇和许多非极性有机溶剂是互溶的。

表 10-2 列举了某些醇在水中的溶解性。随着烃基的增大，醇在水中的溶解性降低。碳数 1~3 的醇与水互溶。4 个碳的醇，烃基已经足够大，它的异构体和水是不互溶的，而叔丁基醇，由于它是一个紧密的球状结构，所以与水互溶。苯酚作为六个碳的醇却表现出异乎寻常的溶解性，这是因为它是排列紧密的球形分子，并且酚羟基和水分子可以形成很强的氢键的缘故。

表 10-2 醇在水中的溶解性 (25℃)

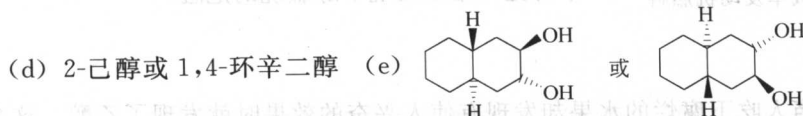
醇	水中溶解性	醇	水中溶解性
甲醇	互溶	<i>n</i> -丙醇	2.7%
乙醇	互溶	环己醇	3.6%
<i>n</i> -丙醇	互溶	<i>n</i> -己醇	0.6%
<i>t</i> -丁醇	互溶	酚	9.3%
异丁醇	10%	1,6-己二醇	互溶
<i>n</i> -丁醇	9.1%		



[思考题 10-5] 推测下列每组化合物哪个更易溶于水，并解释原因。

- (a) 1-己醇或环己醇 (b) 1-庚醇或 4-甲基酚 (c) 3-乙基-3-己醇或 2-辛醇

- (d) 2-己醇或 1,4-环辛二醇



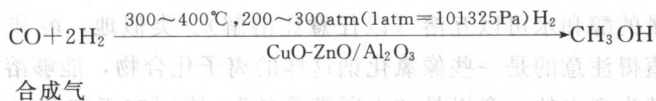
[思考题 10-6] 二甲基胺  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ，相对分子质量为 45，沸点  $7.4^\circ\text{C}$ 。三甲基胺  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ，有较高的相对分子质量 (59)，但沸点较低 ( $3.5^\circ\text{C}$ )，解释产生这种明显差异的原因。

## 10-5 醇的工业重要性

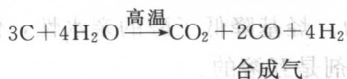
### 10-5A 甲醇

甲醇最初是由碎木片在没有空气的条件下进行破坏性的蒸馏而获得的，所以根据它的来源，又把甲醇叫做木醇。在酒精饮料被禁止生产期间 (1919~1933)，被称做“醇”的任何东西都经常会被混在饮料里。因为甲醇比乙醇毒性更强，所以使用甲醇会导致失明和死亡。

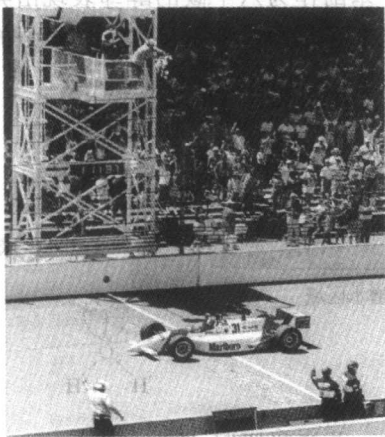
当今，大多数甲醇是由一氧化碳和氢通过催化反应合成的。这个反应需要很高的温度和压力以及庞大而复杂的工业反应器。



合成气包括制备甲醇所需要的氢气和一氧化碳。合成气可以通过煤在有水存在下不完全燃烧来制备。仔细调节水的量，可以得到一氧化碳和氢气比例正确的合成气。



甲醇是最普通的工业溶剂。甲醇价廉，相对毒性小（相对于卤化物溶剂），它能溶解各种极性和非极性物质。甲醇也是制备各种甲基醚、甲基酯和其他用于塑料、医药、燃料和溶剂化合物的起始原料。



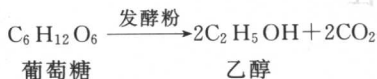
在 Indianapolis 市的实验证实了甲醇（来自于煤）是一极好的汽车发动机燃料

甲醇是内燃机的很好燃料。从 1965 年起，美国 Indianapolis 市的所有轿车用甲醇作为发动机的燃料。1964 年由于撞车后的一场大火推动了燃料从汽油到甲醇的转换。甲醇和汽油相比不易燃，水可以有效扑灭其火焰（水可以和甲醇混合并稀释它）。和任何其他可以选择的燃料相比，甲醇有优势，同时也存在着不足。它有很高的辛烷值，低污染排放和较低的可燃性，但它的能焓较低（每克燃烧热  $\Delta H$  较小，所以，燃烧 1.7g 的甲醇与燃烧 1g 汽油所产生的能量相同）。因为它杰出的溶解性能，甲醇是很难用于金属环、垫圈和塑料制品的燃料系统中。甲醇燃烧的火焰较小或不可见，难以发现甲醇燃烧的危险。

## 10-5B 乙醇

大概在很早以前当人吃下腐烂的水果却发现有人兴奋的效果时就发现了乙醇。这个发现导致人们故意将水果汁发酵。原始的白酒能够被密闭的容器储存，不会有分解的危险，并且它可以作为安全的、无污染的饮品的资源。

乙醇可以通过发酵不同来源的糖和淀粉而制得。谷物像玉米、小麦、黑麦和大麦都是最普通的来源，所以乙醇又叫粮食醇。蒸煮谷物，然后加入被称做麦芽的发芽的大麦，将淀粉转换成简单糖，然后加入制啤酒的发酵粉，溶液被培养，而发酵粉细胞可将像葡萄糖这样的单糖转化成乙醇和二氧化碳。

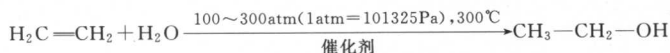


发酵所得的乙醇溶液仅含有 12%~15% 的乙醇，因为发酵粉细胞无法幸存于较高的浓度中。对于“硬”酒精饮料，蒸馏可以使乙醇的浓度增加到 40%~50%（80%~100%“发酵”）。用蒸馏乙醇-水溶液的方法不能使乙醇的浓度增加到 95% 以上，因为含 95% 乙醇和 5% 水的溶液在低于纯水的沸点（100℃）或纯乙醇的沸点（78.15℃）温度下就会沸腾。将这种沸点低于它的任何一个组成物的沸点的液体混合物叫最低沸点恒沸物。

当微量的水不影响反应时，通过蒸馏所制得的 95% 的乙醇适合用作溶剂和反应物。当

要求用纯乙醇(100%乙醇)时,95%的乙醇可以通过脱水剂,像无水氧化钙(CaO)等除去最后5%的水而得到纯乙醇。

自第二次世界大战以来,工业酒精都通过乙烯和水在催化剂存在下,高温、高压的气相反应来合成。这个过程所用的催化剂是  $P_2O_5$ 、氧化钨或各种特殊处理过的黏土。



像甲醇、乙醇是极好的低毒、生产成本低的溶剂。不幸的是,含酒精饮料的税收使乙醇的价格相对较贵。应用免税的乙醇也是可以的,但是要求大量地记录保持和特殊的买卖执照。变性酒精是含有一些杂质的乙醇,它不能饮用。变性酒精是免税的,但杂质(甲醇、甲基异丁基酮、航空汽油等)也使它不适合于许多实验室的使用。

甲醇、乙醇是很好的发动机燃料,它们有相似的优点和缺点。如果必须在纯乙醇下运转,轿车的汽化器必须被调整(以适应富油混合气)和安装耐醇的密封系统。

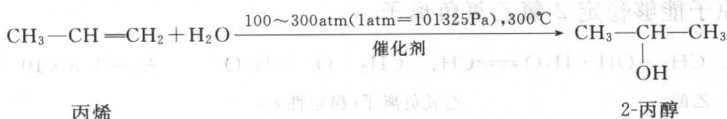
许多人都想像乙醇是无毒的,甲醇有着可怕的毒性。事实上,甲醇的毒性是乙醇的2倍,虽然较小剂量的甲醇就可以破坏视觉神经,但对于成年人典型致命的剂量,甲醇大约是100mL,乙醇大约是200mL。每年都有许多人因低估了乙醇的毒性而死亡。在实验室里,我们甚至从未吸收过只占这个数量的极少量的醇,所以作为化学家,我们认为和苯、氯仿等危险性的溶剂相比,这些溶剂是相对无毒的。

乙醇和2-丙醇是有效而典型的杀菌剂。乙醇也是漱口水的一种成分。这些醇可以杀死木头表面上和口腔中的微生物,但是它的低毒性不可能杀死皮肤或口腔组织的细胞。

善意的提醒:每一种东西在足够多的数量下都是有毒的。

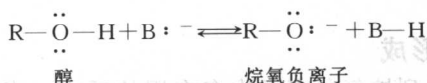
### 10-5C 2-丙醇

2-丙醇(异丙醇)是丙烯催化加水而制得的。异丙醇常被用作外用酒精(胜于乙醇),因为它对皮肤干燥影响很小,并且不被政府所控制和收税。2-丙醇的经口毒性与甲醇差不多,但在外用上是安全的,因为它不像甲醇那样很容易渗透到皮肤中。

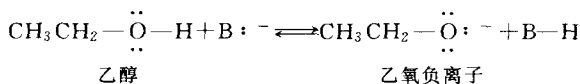


## 10-6 醇和酚的酸性

像水的氢质子一样,醇的氢质子具有微弱的酸性。强碱可以夺取氢质子形成烷氧负离子。



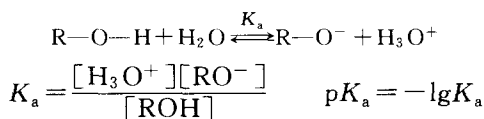
实例:



乙醇

乙氧负离子

醇的酸性变化范围非常广，从像水一样的酸性到更弱的酸性。醇的酸离解常数  $K_a$  可由下面的平衡来定义。



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RO}^-]}{[\text{ROH}]} \quad pK_a = -\lg K_a$$

表 10-3 比较了醇和水及其他酸的酸离解常数。

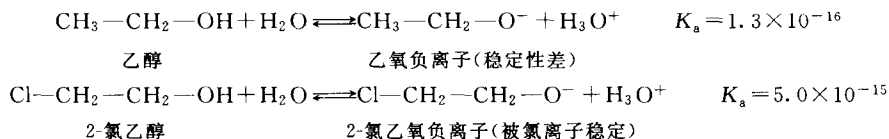
表 10-3 典型醇的酸离解常数

醇	结 构	$K_a$	$pK_a$
甲醇	$\text{CH}_3\text{—OH}$	$3.2 \times 10^{-16}$	15.5
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$	$1.3 \times 10^{-16}$	15.9
2-氯乙醇	$\text{Cl—CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$	$5.0 \times 10^{-15}$	14.3
2,2,2-三氯乙醇	$\text{Cl}_3\text{C—CH}_2\text{—OH}$	$6.3 \times 10^{-13}$	12.2
异丙醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—OH}$	$3.2 \times 10^{-17}$	16.5
叔丁醇	$(\text{CH}_3)_3\text{C—OH}$	$1.0 \times 10^{-18}$	18.0
环己醇	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—OH}$	$1.0 \times 10^{-18}$	18.0
酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$	$1.0 \times 10^{-10}$	10.0
与其他酸比较			
水	$\text{H}_2\text{O}$	$1.8 \times 10^{-16}$	15.7
乙酸	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$1.6 \times 10^{-5}$	4.8
盐酸	$\text{HCl}$	$1.6 \times 10^2$	-2.2

### 10-6A 酸性影响

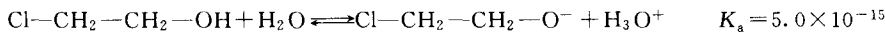
醇的酸离解常数依据醇的结构不同而发生变化, 它可以从甲醇的酸离解常数约  $10^{-16}$  下降到大多数三级醇具有的酸离解常数约  $10^{-18}$ 。酸性随烷基取代基数目的增加而降低, 因为较高的取代烷基阻止了烷氧离子的溶剂化并使离解平衡向左移。

表 10-3 显示被吸电子基卤素所取代的醇的酸性增强。例如, 2-氯乙醇的酸性比乙醇强, 因为吸电子基氯原子能够稳定 2-氯乙氧负离子。



乙醇

乙氧负离子(稳定性差)



2-氯乙醇

2-氯乙氧负离子(被氯离子稳定)

〔思考题 10-7〕 推测下列每组化合物哪个酸性更强，解释你的答案。

(a) 甲醇或叔丁醇      (b) 1-氯乙醇或 2-氯乙醇      (c) 2-氯乙醇或 2,2-二氯乙醇

【思考题 10-8】 不查询参数, 按酸性由高到低的顺序排列下化合物。这些例子代表了一大类化合物, 它们在酸性方面存在着很大差异。

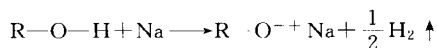
水, 乙醇, 2-氯乙醇, 叔丁醇, 氨水, 硫酸, 己烷

### 10-6B 醇钠和醇钾的形成

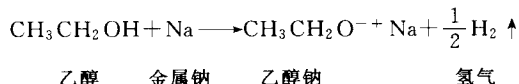
在第 11 章，我们将看到烷氧负离子许多有用的反应。当合成中需要烷氧负离子时，烷氧负离子常常是通过醇和钠或钾反应形成的。这是个氧化-还原反应，金属被氧化，氢离子



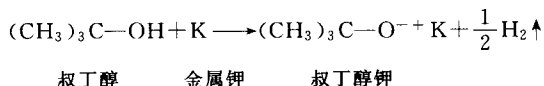
被还原成氢气，使溶液鼓泡，留在溶液里的是烷氧负离子的钠盐或钾盐。



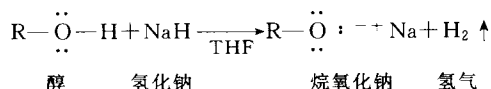
实例：



酸性较强的醇，像甲醇和乙醇，与钠反应生成甲醇钠和乙醇钠的反应速度非常快。二级醇，像 2-丙醇，反应较慢。三级醇，像叔丁醇，和钠反应非常慢。钾常用于与二级和三级醇反应，因为它比钠的反应活性高，这个反应在适宜的反应时间里能够完成。

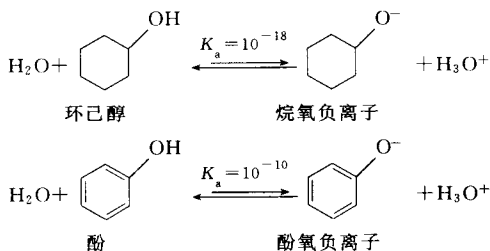


某些醇与钠和钾反应都很慢。这种情况下，可以选择氢化钠，通常在四氢呋喃溶液里进行反应。氢化钠与醇反应很快形成烷氧化合物，即使是和这些反应困难的化合物也能反应。

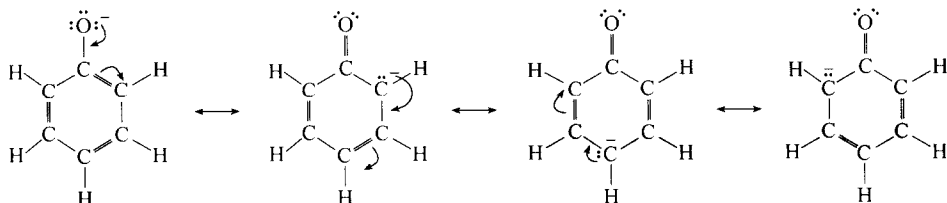


### 10-6C 酚的酸性

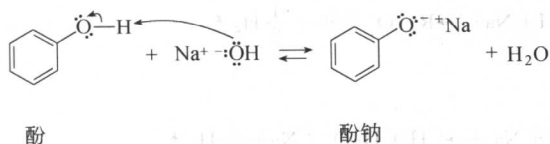
我们可能预测酚的酸性和环己醇大概相同，因为它们的结构相似。但这种预测是错误的，酚的酸性是环己醇酸性的  $10^8$  倍 ( $10^8$ )。



环己醇是典型的二级醇，具有典型的酸离解常数。这里肯定存在某种特殊的因素使得酚具有不寻常的酸性。酚氧负离子比典型的烷氧负离子稳定，因为负电荷不是限定在氧原子上，而是离域在氧和环上的三个碳原子上。



共振杂化体中大部分负电荷仍存在于氧原子上，因为共享电荷的四个原子中氧原子的电负性最强。但是将负电荷分散在四个原子上，而不是仅仅集中在一个原子的这种性能产生了一个更稳定的离子。酚和氢氧化钠反应是放热反应，平衡向右移。



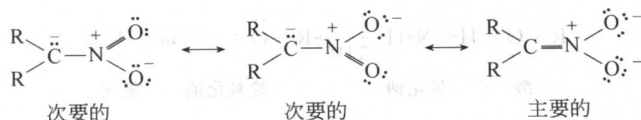
酚氧离子的EPM

酚氧负离子可以通过将酚加入到氢氧化钠或氢氧化钾溶液里来简单制备。这里不需要用钠或钾金属。因为酚能中和一般的碱，它曾被叫做石炭酸。

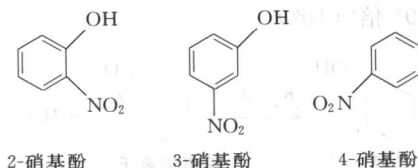
著名的英国外科医生 Joseph Lister (1827~1912) 用酚的稀溶液杀灭伤口上的细菌。他发现用酚消毒过的外科手术可使因截肢手术而导致的死亡率几乎降低 50%。Liser 以酚为基础的消毒技术使外科手术发生了巨大的革命。

酚常被用于从蛋白质中分离出细胞的 DNA，这是基因无性繁殖的第一步。但酚对细胞是非常有毒的，很容易通过皮肤被吸收，所以操作时要非常小心。

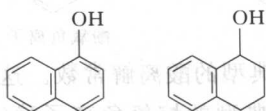
**[思考题 10-9]** 硝基 ( $-\text{NO}_2$ ) 能够通过共振杂化体有效地稳定共价键碳原子上的负电荷：



下面两种硝基酚的酸性比酚自身的酸性强很多。第三种化合物的酸性只稍高于酚的酸性。用适当的酚氧负离子共振杂化体的结构来说明为什么其中两种负离子的稳定性非常高。



**[思考题 10-10]** 下面化合物仅微溶于水，但它们中的一个化合物能够很好地溶解在氢氧化钠稀溶液中。另一个只是微溶于氢氧化钠稀溶液中。



(a) 解释这些化合物在氢氧化钠稀溶液中溶解度不同的原因。

(b) 说明怎样利用这种溶解性的不同用分液漏斗来分离这两种化合物的混合物。

## 10-7 醇的合成：导言和回顾

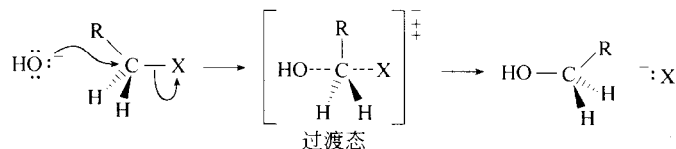
醇能成为重要的合成中间体的原因之一是它们能直接从其他官能团转化过来。在第 6 章和第 8 章中我们研究过卤代烃通过取代转变成醇，烯烃通过水合作用、硼氢化和羟基化作用转变成醇。这些反应被总结如下，如需要，可以查看文献。

下面这些回顾中，我们还将考虑合成醇的最大和最通用的反应：羰基的亲核加成。

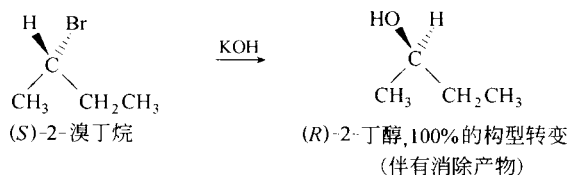
## 小结 一级醇的合成

卤代烷烃的亲核取代 (见第 6 章)

通常为  $S_N2$  机理, 伴随有消除反应的竞争。

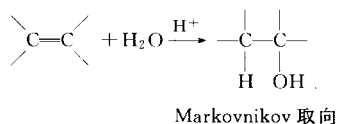


实例:

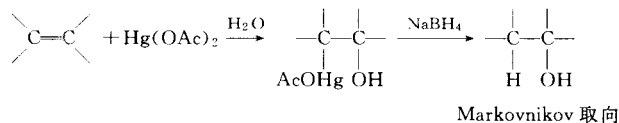


由烯烃合成醇 (见第 8 章)

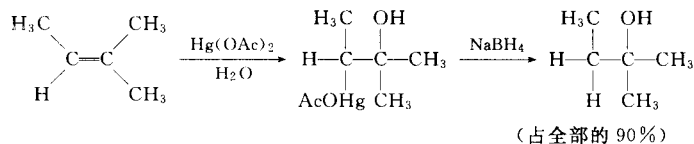
1. 酸催化的水合反应 (8-4 节)



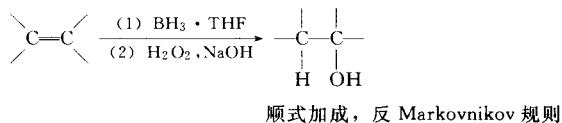
2. 羟汞-脱汞化作用 (8-5 节)



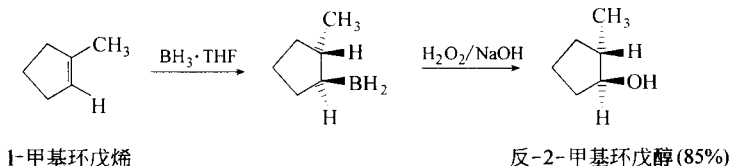
实例:



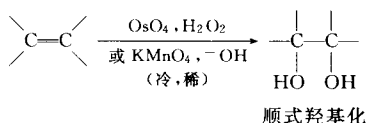
3. 硼氢化-氧化反应 (8-7 节)



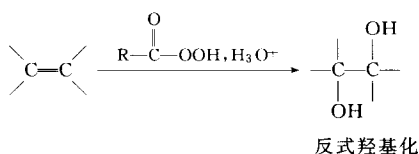
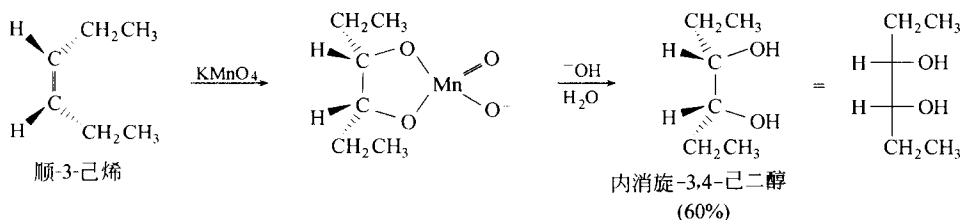
实例:



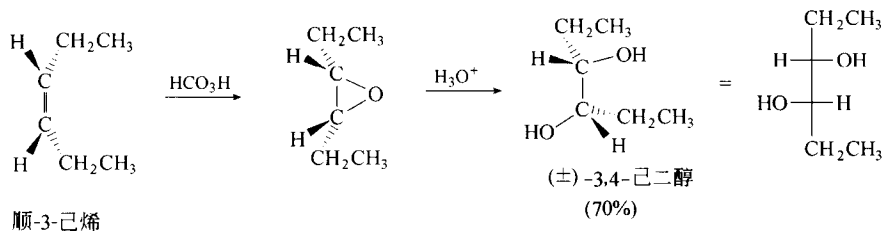
4. 羟基化作用: 由烯烃合成 1,2-二醇 (见 8-13 节和 8-14 节)



实例：



实例：

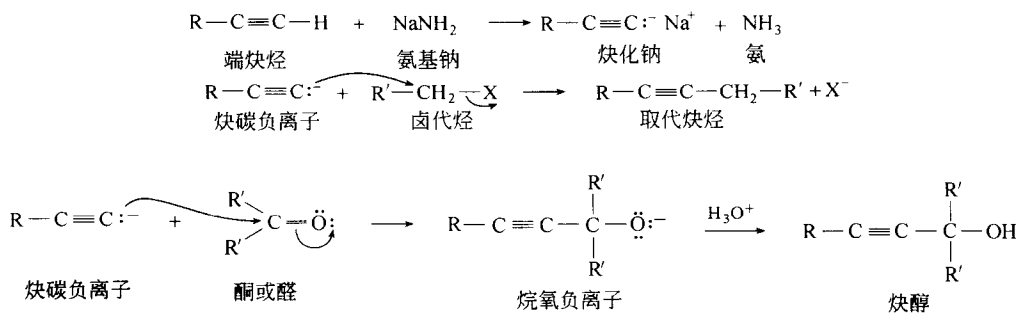


## 10-8 用于醇合成的有机金属试剂

有机金属化合物含有碳原子和金属原子间的共价键。有机金属试剂非常有用，因为它们含有亲核的碳原子，与卤代烃中亲电的碳原子相反。大多数金属 (M) 比碳的电正性高，C—M 键是极性键，金属带部分正电荷，碳带部分负电荷。下面部分周期表中列出了某些用于制备有机金属化合物的金属的电负性。

电负性			C—M 键
Li 1.0		C 2.5	$\begin{array}{c} \delta^- \text{C} \longleftrightarrow \text{Li} \delta^+ \end{array}$
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	$\begin{array}{c} \delta^- \text{C} \longleftrightarrow \text{Mg} \delta^+ \end{array}$
K 0.8			

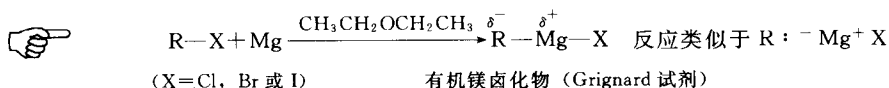
我们已经遇到过碳原子上带负电荷的有机金属化合物的一种类型：炔化钠，这方面内容包含在 9-7 节中。端炔烃是个很弱的酸，它们经强碱氨基钠处理后转变成炔化钠。炔化钠是很有用的亲核试剂，可以和卤代烃及羰基化合物反应形成新的 C—C 键。



大多数烷基或烯基都没有足够强的酸性，不能被氨基钠脱去质子，但可以被制成 Grignard 试剂或有机锂试剂。它们是非常通用的试剂，可以提供给我们一些形成碳-碳单键最好的路线。

### 10-8A Grignard 试剂

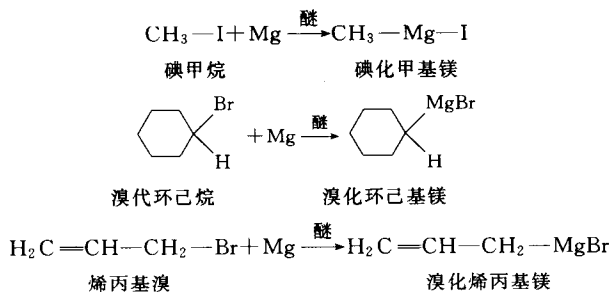
合成醇时最常用的有机金属化合物是有机锂和有机镁。卤化有机镁的实验式为  $\text{R}-\text{Mg}-\text{X}$ ，被称为 Grignard 试剂，以表示对法国化学家 Victor Grignard 的敬意。大约在 1905 年，Victor Grignard 发现了有机镁试剂的用途，并因此获得了 1912 年的 Nobel 化学奖。Grignard 试剂是由卤代烃与金属镁反应制得的。这个反应总是在醚溶剂里进行，因为当 Grignard 试剂形成后，需要醚使其溶剂化和稳定。虽然我们把 Grignard 试剂写作  $\text{R}-\text{Mg}-\text{X}$ ，但其在溶液中实际的形式是两个、三个或是四个这种单元和几个醚溶剂分子缔合在一起。虽然其他醚也可以用于该反应，但乙醚  $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  是这个反应最常用的溶剂。



Grignard 试剂可以由一级、二级和三级卤代烃，甚至是乙烯基和芳基卤化物反应制得。碘代烃是反应活性最强的卤代烃，其次是溴代烷和氯代烷。氟代烷一般不反应。

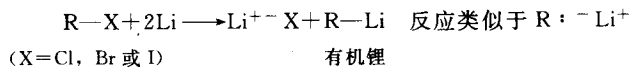
反应活性： $\text{R}-\text{I} > \text{R}-\text{Br} > \text{R}-\text{Cl} \gg \text{R}-\text{F}$

下面的反应显示了某些典型 Grignard 试剂的形成。

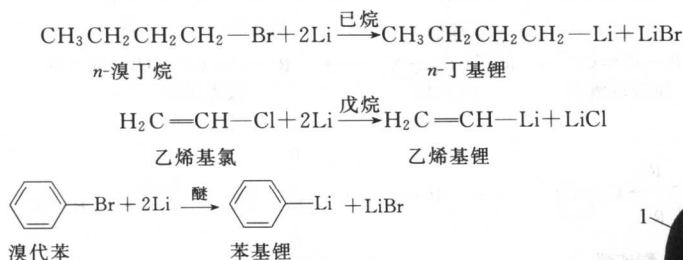


### 10-8B 有机锂试剂

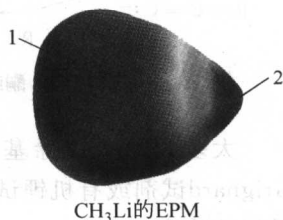
与镁类似，锂与卤代烃、乙烯基卤化物和芳基卤化物也能反应形成有机锂化合物。醚对这个反应不是必需的，制备有机锂试剂可以在许多溶剂中进行。





实例:



右图为甲基锂的静电位能图 (EMP)。区域 2 (金属) (电子-缺乏) 是由于部分正电荷所引起的, 区域 1 (甲基) (电子-富余) 显示了它的部分负电荷。



[思考题 10-11] 对于 Grignard 试剂反应, 下列哪种化合物适合作反应的溶剂。

- (a) *n*-己烷      (b)  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$       (c)  $\text{CHCl}_3$   
 (d) 环己烷      (e) 苯      (f)  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$   
 (g)       (h)  1,4-二氧杂环己烷

[思考题 10-12] 推测下列反应的产物。

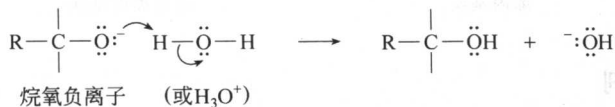
- (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{醚}}$       (b) 异丁基碘 +  $\text{Li} \xrightarrow{\text{环己烷}}$   
 (c) 1-溴-4-氟环己烷 +  $\text{Mg} \xrightarrow{\text{THF}}$       (d)  $\text{CH}_2=\text{CCl—CH}_2\text{CH}_3 + \text{Li} \xrightarrow{\text{醚}}$

## 10-9 有机金属试剂与羰基化合物的加成

因为 Grignard 试剂和有机金属化合物类似于碳负离子, 所以它们是强的亲核试剂和强碱。它们最有用的亲核反应是与羰基 ( $\text{C=O}$ ) 的加成, 很像我们见过的炔碳负离子与羰基化合物的加成 (9-7B 节)。羰基具有极性, 碳上带有部分正电荷, 氧上带有部分负电荷。带有正电荷的碳是亲电试剂, 被亲核试剂进攻, 使负电荷转移到电负性强的氧原子上。

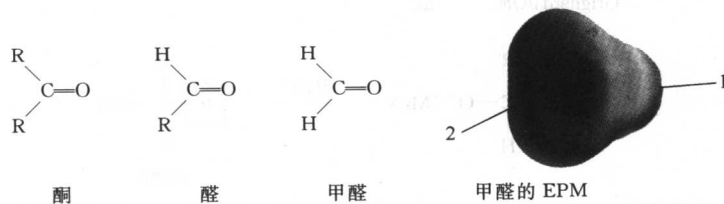


亲核试剂进攻的产物是烷氧负离子, 是个强碱。加入水和稀酸使烷氧负离子质子化得到醇。



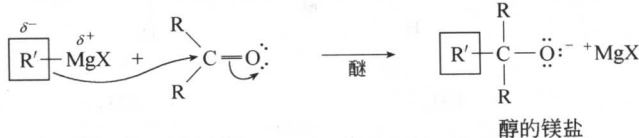
无论是 Grignard 试剂, 还是有机锂试剂都能作为亲核试剂对羰基进行加成。以下讨论围绕 Grignard 试剂进行, 但也适用于有机锂试剂。Grignard 试剂和羰基加成形成烷氧负离子。加入稀酸 (独立的步骤) 使烷氧负离子质子化得到醇。

我们主要对 Grignard 试剂与酮和醛的加成反应感兴趣。酮是在羰基碳上连有两个烷基的化合物。醛是羰基碳上连有一个烷基和一个氢原子的化合物。甲醛是羰基碳与两个氢原子相连。甲醛的静电位图显示了羰基基团的极化, 富电子 (1) 区域在氧的周围, 缺电子区域 (2) 靠近碳原子一侧。

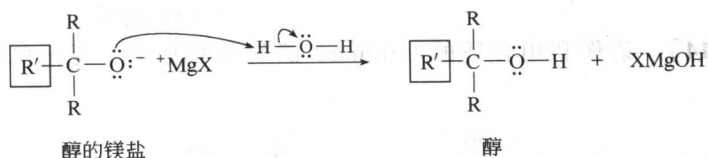


### 重要机理 Grignard 反应

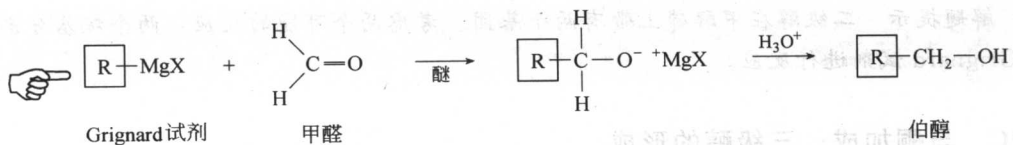
第一步反应: Grignard 试剂进攻羰基化合物形成一个醇盐。



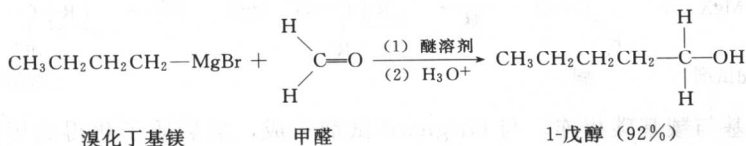
第二步反应: 第一步反应完成后, 加入水或稀酸使醇盐质子化。



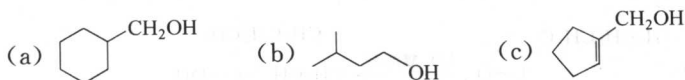
### 10-9A 与甲醛加成: 伯醇的形成



Grignard 试剂与甲醛加成, 然后质子化, 得到比 Grignard 试剂多一个碳的伯醇。



[思考题 10-13] 选择适宜的 Grignard 试剂与甲醛加成合成下列醇。

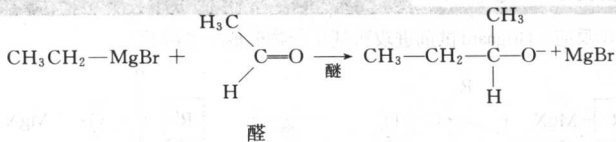


解题提示 标记  $\xrightarrow{(1)}$  表示用一个反应箭头代表两个反应步骤。

### 10-9B 与醛加成：二级醇的形成

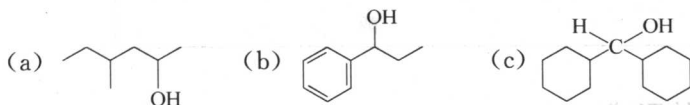


Grignard 试剂和醛加成的产物经再质子化得到二级醇。二级醇连接的两个烷基一个来自于 Grignard 试剂, 另一个是醛分子中与羰基碳相连的烷基。



2-丁醇 (85%)

【思考题 10-14】 请你利用合适的 Grignard 试剂与醛加成，写出两条合成下列醇的路线。

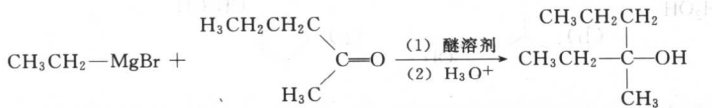


解题提示 二级醇在甲醇碳上带有两个基团。考虑两个可能的反应，两个烷基分别作为 Grignard 试剂进行反应。

### 10-9C 与酮加成：三级醇的形成



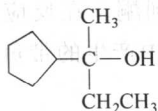
酮有两个烷基与羰基碳相连。与 Grignard 试剂加成，然后质子化得到甲醇碳上连有三个烷基的三级醇。其中两个烷基来自于酮分子中与羰基碳相连的两个烷基，第三个烷基来自于 Grignard 试剂。



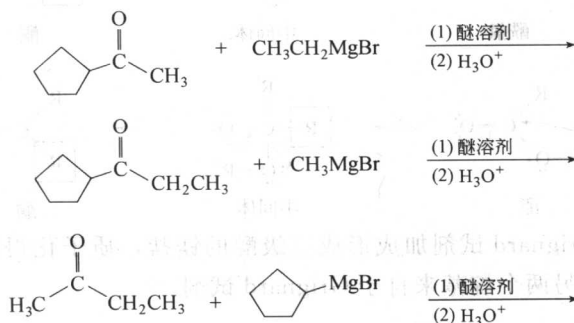
3-甲基-3-己醇 (90%)

**【题解 10-2】** 用不多于 5 个碳的化合物合成下列醇。





解 这是个三级醇，三个烷基中任何一个都可以添加成 Grignard 试剂的形式。我们提出三种 Grignard 试剂与酮的组合。



三个合成路线中每一个都是可行的，但是只有第三个合成路线中起始原料是少于 5 个碳。另两个合成路线将需要更多的步骤才能从不多于 5 个碳的化合物得到相应的酮。

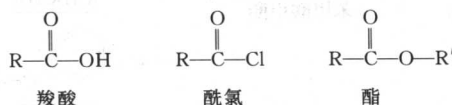
【思考题 10-15】 选择合适的 Grignard 试剂与酮进行加成反应合成下列醇。

- (a) 3-苯基-3-己醇 (3 个方法)      (b)  $\text{Ph}_3\text{COH}$   
 (c) 1-甲基环己醇      (d) 1,1-二环己基-1-丁醇

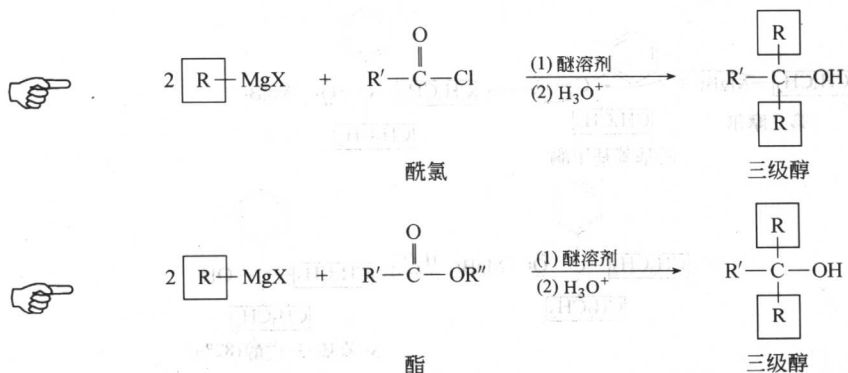
解题提示 三级醇在甲醇的碳上有三个基团。考虑三种可能的反应（像题解 10-2 中一样），三个基团中每个都可以作为 Grignard 试剂。

### 10-9D 与酰氯和酯的加成

酰氯和酯都是羧酸的衍生物。在这些羧酸衍生物中，羧酸中的羟基被其他吸电子基团所取代。在酰氯中，羟基被氯原子取代。在酯中，羟基被烷氧基（ $-\text{O}-\text{R}$ ）取代。

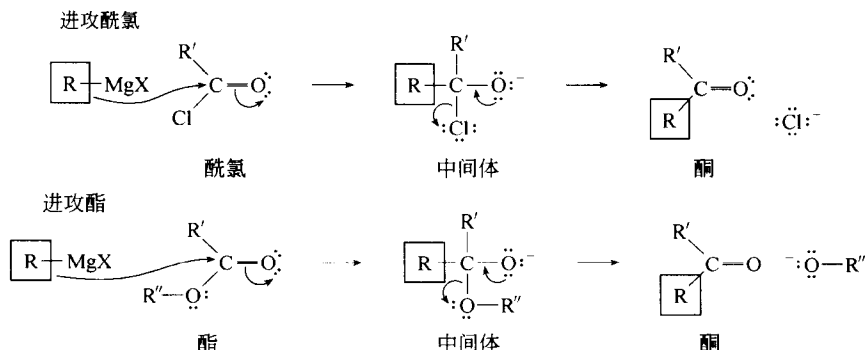


酰氯和酯与 2mol 的 Grignard 试剂反应（质子化后）得到三级醇。

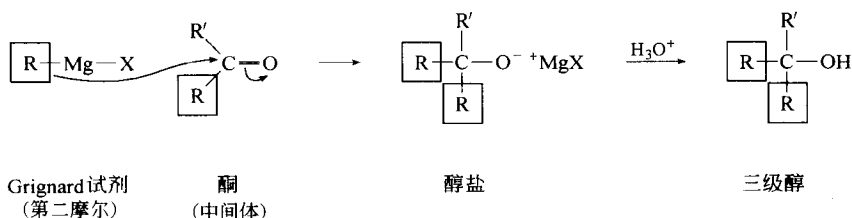


第一摩尔的 Grignard 试剂加成产生一个不稳定的中间体，这个中间体消除氯离子（在

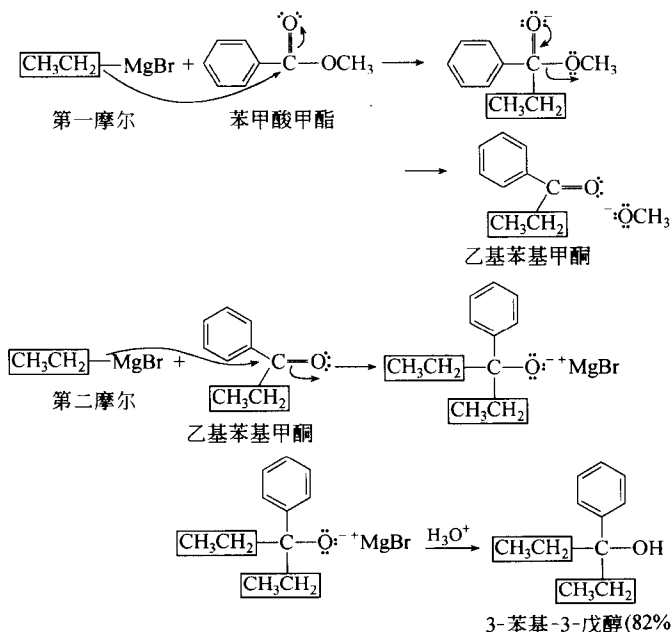
酰氯中) 或烷氧负离子 (在酯中), 得到酮。在反应中这个烷氧负离子是适宜的离去基团, 因为它的离去稳定了在强放热反应步骤中产生的带负电荷的中间体。



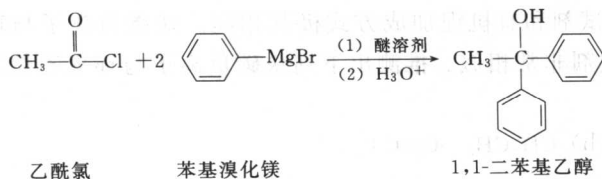
酮和第二摩尔的 Grignard 试剂加成形成三级醇的镁盐, 质子化得到三级醇, 它的一个烷基来自于酰氯或酯, 另两个烷基来自于 Grignard 试剂。



假定以酯为例, 当用过量的乙基溴化镁与苯甲酸甲酯加成反应, 第一摩尔的 Grignard 试剂加成, 消去甲氧负离子得到乙基苯基甲酮。第二摩尔的 Grignard 试剂加成, 随后质子化得到三级醇: 3-苯基-3-戊醇。



[思考题 10-16] 提出乙酰氯与苯基溴化镁反应得到 1,1-二苯基乙醇的机理。



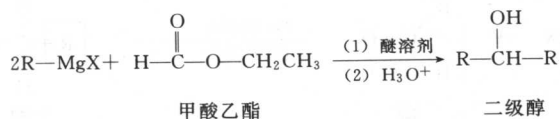
**解题提示** 制备带有两个相同烷基的三级醇时，考虑用酰氯或酯。

**[思考题 10-17]** 用适宜的 Grignard 试剂与酰氯和酯反应合成下列醇。

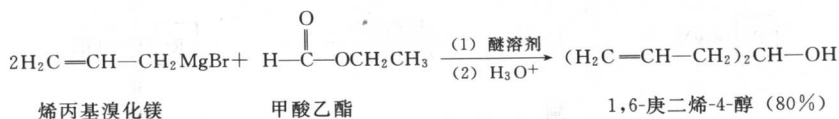
(a)  $\text{Ph}_3\text{COH}$     (b) 2-甲基-3-乙基-3-戊醇    (c) 二环己基苯基甲醇

**[思考题 10-18]**

(a) 用甲酸酯，如甲酸乙酯与过量的 Grignard 试剂反应（然后质子化）得到带有两个相同烷基的二级醇。



(b) 提出甲酸乙酯和过量的烯丙基溴化镁反应，然后质子化得到 1,6-庚二烯-4-醇的机理。



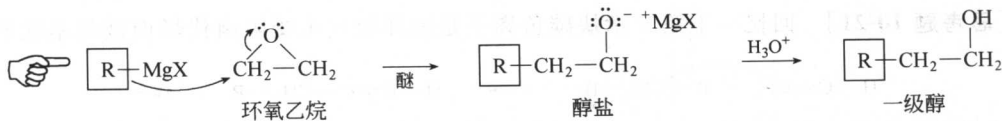
(c) 用 Grignard 试剂与甲酸乙酯反应合成下列二级醇。

(i) 3-戊醇    (ii) 二苯基甲醇    (iii) 反-2,7-壬二烯-5-醇

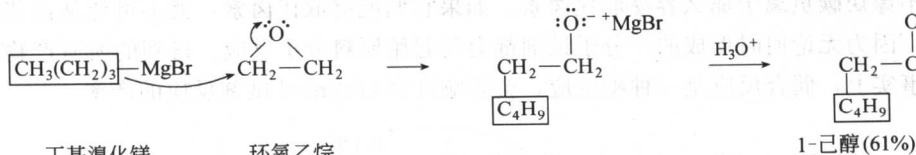
**解题提示** 当制备带有两个相同烷基的二级醇时，考虑用甲酸酯。

### 10-9E 与环氧乙烷加成

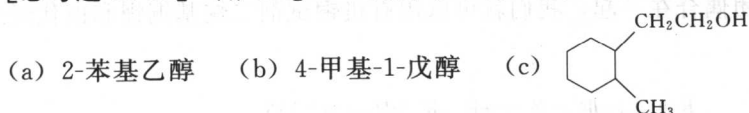
Grignard 试剂通常不与醚反应，但由于环氧化合物分子中存在着环张力，使其成为特殊的反应性醚。环氧乙烷与 Grignard 试剂反应，再质子化得到多两个碳的一级醇。注意 Grignard 试剂亲核进攻开环，解除了环的张力。



实例：

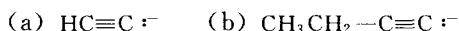


**[思考题 10-19]** 用 Grignard 试剂与环氧乙烷反应合成下列醇。

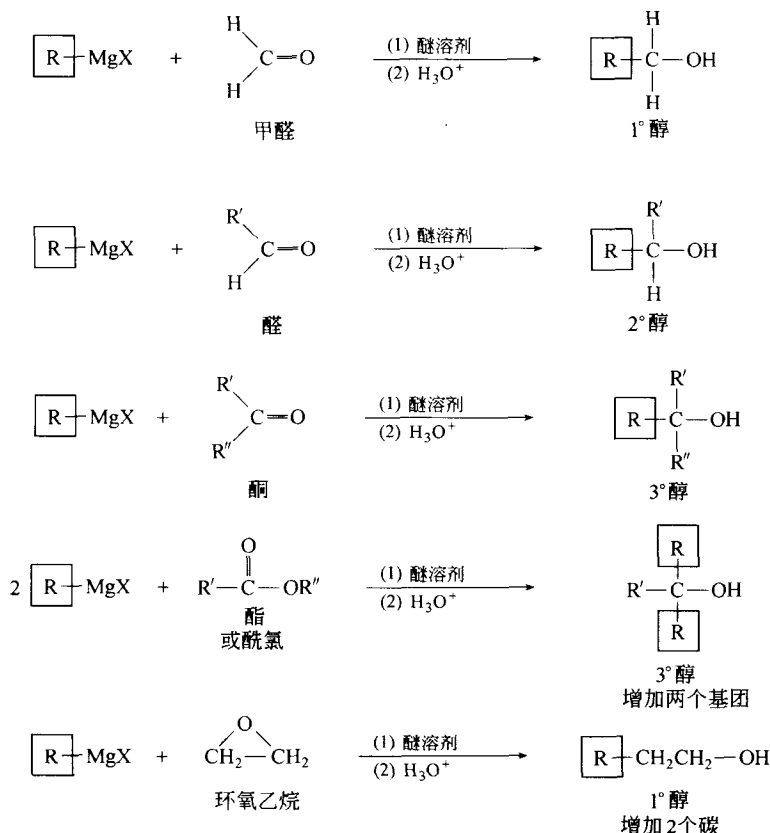


**[思考题 10-20]** 在 9-7B 节中，我们已经学习过了炔碳负离子怎样与羰基化合物加成，

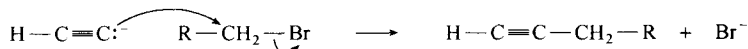
加成方式与 Grignard 试剂和有机锂加成方式极其相同。炔碳负离子与环氧乙烷加成与 Grignard 试剂及有机锂试剂非常相似。推测出下列炔碳负离子与环氧乙烷加成, 然后用稀酸处理后的产物。



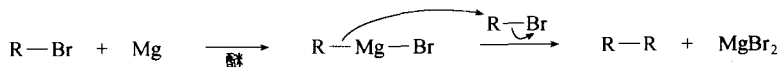
## 小结 Grignard 试剂反应



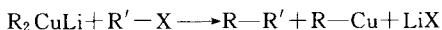
【思考题 10-21】回忆一下第 9 章炔碳负离子是怎样取代未受阻卤代烃而被烷基化的。



像炔碳负离子一样, Grignard 试剂和有机锂试剂也是强碱和强亲核试剂。然而, 幸运的是, 它们不像炔碳负离子那么容易取代卤素。如果它们能够取代卤素, 就不可能从卤代烃制备这些试剂, 因为无论何时形成的一分子试剂都会与起始原料分子反应。得到的所有产物都是偶合产物。事实上, 偶合反应是一种副反应, 会影响许多 Grignard 试剂反应的产率。

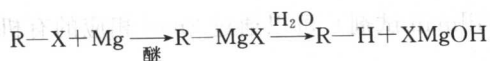


如果我们想将两个基团偶合在一起, 我们就可以用有机铜试剂二烷基铜锂和卤代烃进行偶合。

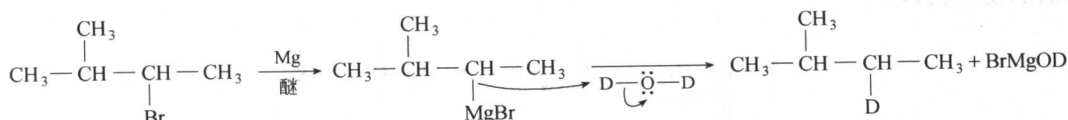


二烷基铜锂



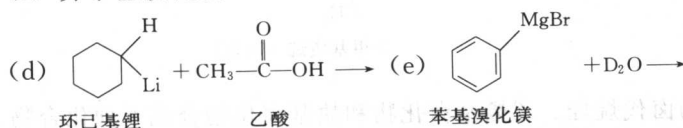
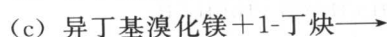


整个反应是个还原反应，因为这个反应是氢原子取代电负性强的卤素。特别是这个反应提供了用氘 ( $^2\text{H}$ , 氢的重同位素) 来标记卤素位置的方法。

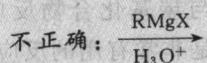
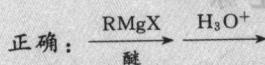
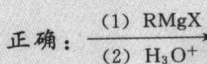


除了 O—H 基团外，N—H 和 S—H 及端炔上的氢—C≡C—H，是强酸性的，它们均可以使 Grignard 试剂和有机锂试剂质子化。除非我们想使这个试剂质子化，否则带有这些基团的化合物被认为是与 Grignard 试剂和有机锂试剂不相容的。

[思考题 10-22] 推测下面反应的产物。



**解题提示** Grignard 试剂和水或酸是不相容的。通常用稀酸水解烷基镁是单独的一步。



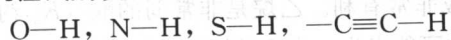
(不正确的例子意味着 Grignard 试剂在酸溶液里)。

## 10-10B 与亲电性多重键反应

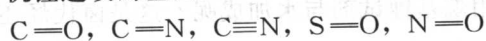
Grignard 试剂因为能和亲电的羰基双键加成而非常有用。然而，我们必须确信，在溶液里只有亲电的双键是我们所希望进攻的试剂。溶剂和 Grignard 试剂本身中不能有任何亲电的双键（或叁键），否则它们本身将被进攻。任何带有较强电负性的元素的重键都是很容易被进攻，包括 C=O、S=O、C=N、N=O、C≡N 键。

在后面章节中我们将遇到一些可以保护易受影响基团的方法，防止试剂进攻它们。现在，简单地记住下面基团能和 Grignard 试剂及有机锂试剂反应；除了羰基可以发生所希望的反应以外，应避免含有这些基团的化合物存在。

使 Grignard 试剂或有机锂试剂质子化的基团：



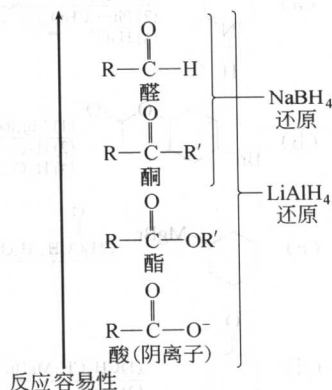
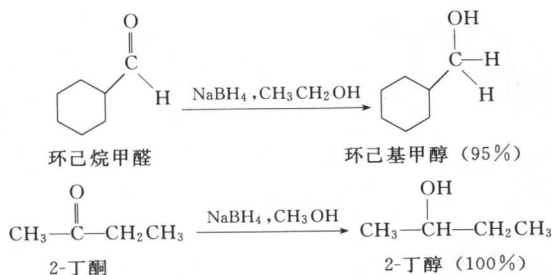
被 Grignard 试剂或有机锂进攻的基团：



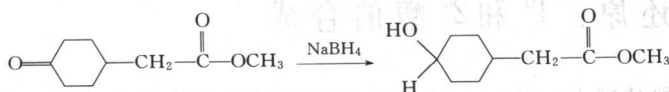


## 10-11A 硼氢化钠的应用

硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ ) 还原醛成一级醇, 还原酮成二级醇。反应可以在各种溶剂内进行, 包括醇、醚和水。产率一般比较高。

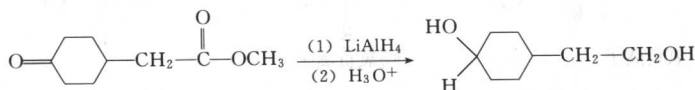


硼氢化钠是有选择性的, 它通常不与反应性小于酮和醛的羰基化合物反应。例如, 羧酸和酯不能用硼氢化物来还原。所以, 硼氢化钠在有酸或酯存在下能够还原酮或醛。



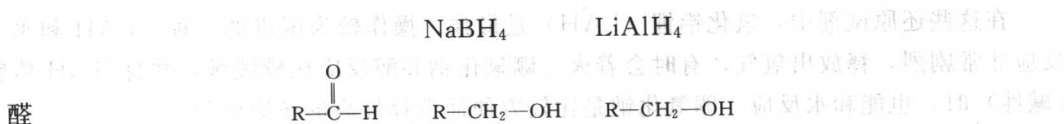
## 10-11B 氢化铝锂的应用

氢化铝锂 ( $\text{LiAlH}_4$  简称为 LAH) 是比硼氢化钠还原性强得多的试剂。它很容易还原酮和醛, 也可还原反应性弱的羰基: 酸、酯和其他羧酸衍生物 (见第 21 章) 中的羰基。LAH 还原酮成二级醇, 还原醛、羧酸和酯成一级醇。最初形成醇的锂盐, 然后 (小心地!) 加入稀酸使醇盐质子化。例如, LAH 还原前面例子中的酮酯两种官能团。



总之, 硼氢化钠是还原酮或醛的最好试剂。用  $\text{NaBH}_4$  在酸或酯的存在下, 我们可以还原酮或醛, 但我们没有办法 (迄今为止) 在酮或醛存在下, 还原酸或酯。惰性的酸或酯要求用  $\text{LiAlH}_4$  还原, 而这个试剂也能还原酮或醛。

**解题提示** LAH 和水是不相容的。水要在独立的水解步骤中加入。用  $\frac{\text{LiAlH}_4}{\text{H}_3\text{O}^+}$  表示的反应过程将会引起爆炸和着火。

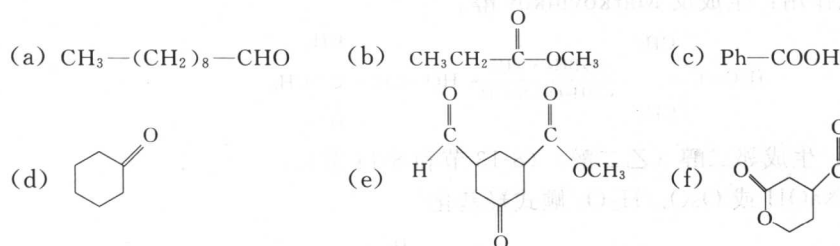
小结  $\text{LiAlH}_4$  和  $\text{NaBH}_4$  的还原



酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R}' \end{array}$
烯		不反应	不反应
酸根	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^- \\ \text{在碱中的阴离子} \end{array}$	不反应	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$
酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	不反应	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$

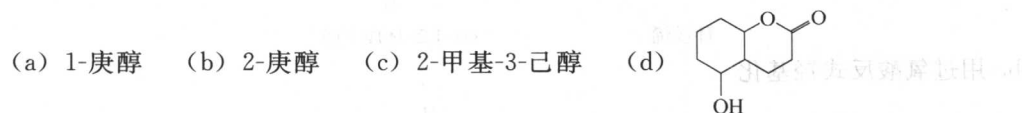
注意：表中所示是烷氧化合物水解后的最终产物。

[思考题 10-24] 推测下列化合物与  $\text{NaBH}_4$  反应的预期产物。



[思考题 10-25] 用  $\text{LiAlH}_4$  作为试剂（随后被水解）重复思考题 10-24 的内容。

[思考题 10-26] 如何通过还原合适的羰基化合物合成下列各醇？



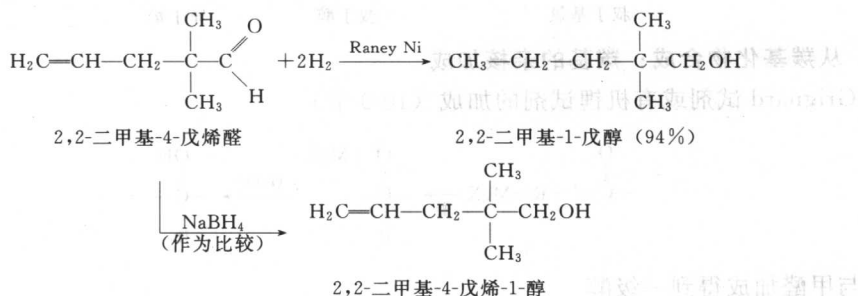
解题提示 当你制备一级或二级醇时，你应该考虑最后加上的是一个烷基（作为 Grignard 试剂）还是一个氢（通过醛或酮还原）。

### 10-11C 酮和醛的催化加氢

还原酮或醛成为醇涉及加成两个氢原子到  $\text{C}=\text{O}$  键上。这个加成反应可以通过催化加氢来完成，一般用 Raney Ni 作为催化剂。



Raney Ni 是带有氢的镍粉末，它是通过用强的氢氧化钠溶液处理镍-铝合金而制成的。合金中铝反应形成氢，留下用氢饱和的镍粉。Raney Ni 是酮和醛催化加氢还原成醇的最有效催化剂。在此条件下碳-碳双键也能被还原，所以，在起始原料中烯烃的双键也将被还原。在大多数情况下，还原简单酮和醛用硼氢化钠更为方便。



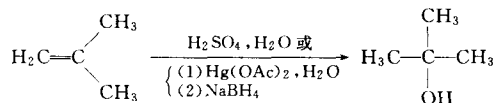
## 小结 醇的合成

### I. 从烯烃合成

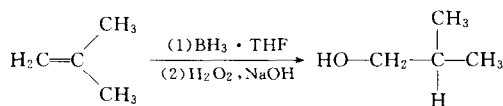
#### 1. 水合作用 (8-4 节 ~ 8-7 节)

a. 酸催化: 生成 Markovnikov 醇。

b. 羟汞化-脱汞作用: 生成 Markovnikov 醇。

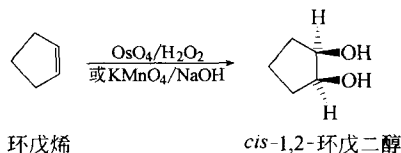


c. 硼氢化-氧化作用: 生成反 Markovnikov 醇。

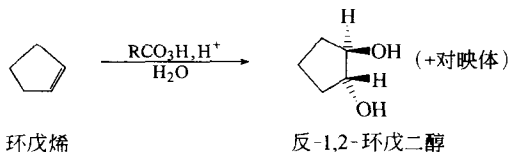


#### 2. 羟基化作用: 生成邻二醇 (乙二醇) (8-13 节和 8-14 节)。

a. 用  $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$  或  $\text{OsO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  顺式羟基化

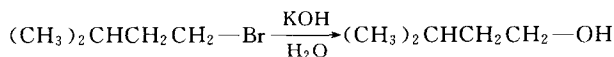


b. 用过氧酸反式羟基化

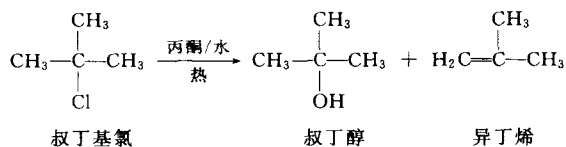


### II. 从卤代烷烃合成: 亲核取代 (6-9 节和 6-13 节)

#### 1. $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代: 一级 (和某些二级) 卤代烃

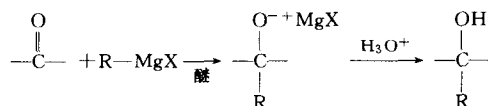


#### 2. $\text{S}_{\text{N}}1$ 取代: 三级 (和某些二级) 卤代烃

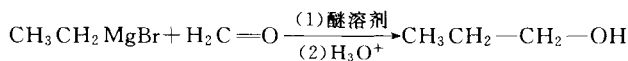


### III. 从羰基化合物合成: 羰基的亲核加成

#### 1. Grignard 试剂或有机锂试剂的加成 (10-9 节)



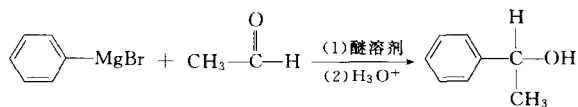
a. 与甲醛加成得到一级醇



乙基溴化镁

1-丙醇

b. 与醛加成得到二级醇

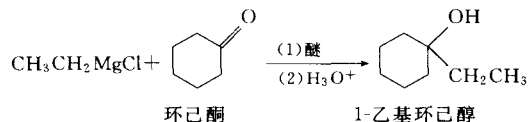


苯基溴化镁

乙醛

1-苯基乙醇

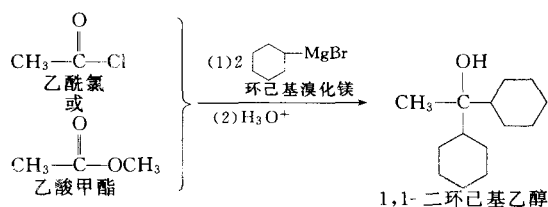
c. 与酮加成得到三级醇



环己酮

1-乙基环己醇

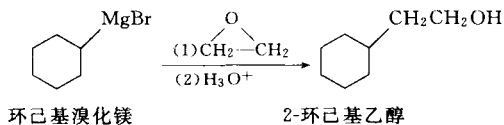
d. 和酰氯或酯加成得到三级醇



环己基溴化镁

1,1-二环己基乙醇

e. 与环氧乙烷加成得到一级醇 (增加两个碳原子)

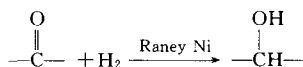


环己基溴化镁

2-环己基乙醇

2. 羰基化合物的还原 (10-11 节)

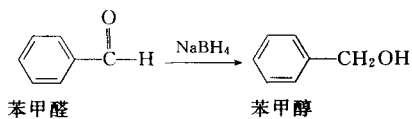
a. 醛和酮的催化加氢还原



这个方法在选择性和效率上通常不如氢化物试剂。

b. 氢化试剂的还原

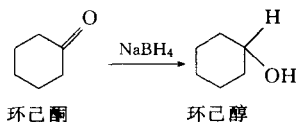
(1) 还原醛得到一级醇



苯甲醛

苯甲醇

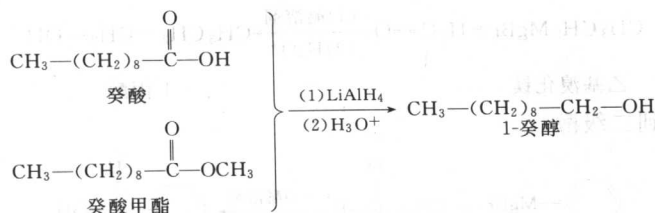
(2) 还原酮得到二级醇



环己酮

环己醇

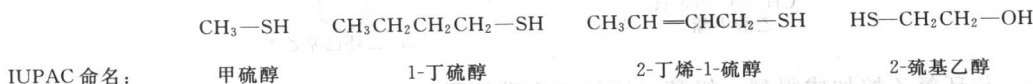
(3) 还原酸或酯得到一级醇



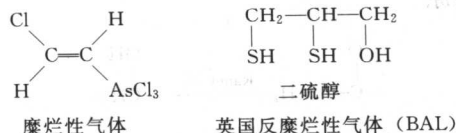
#### IV. 酚的合成 (第 17 章)

## 10-12 硫醇

硫醇 (thiols) 是醇的硫化类似物, 是一SH 代替醇中的一OH 得到的产物。在元素周期表中氧和硫是同一族的元素 (VI A 族), 氧在第二周期, 硫在第三周期。对于硫醇, IUPAC 命名是从烷烃衍生过来的, 用“硫醇”作词尾。硫醇也被称做 mercaptan, 因为它们能形成稳定的重金属衍生物。硫醇也有与醇相似的普通命名, 即在烷烃的名字加上 mercaptan。—SH 基团本身被称做巯基。



硫醇络合重金属的能力证明它可用于制备重金属中毒的解毒剂。例如, 在第二次世界大战时, 盟军担心德国人会用糜烂性毒气, 即一种挥发性砷霜化合物, 作为化学战争武器。硫醇和砷的络合能力很强, 英国科学家发明了二硫醇 (2,3-二巯基-1-丙醇) 作为有效的解毒剂。盟军最初提及这个化合物时称它为“英国反糜烂性气体” (BAL), 这个名字至今还在用。二硫醇是抵抗包括砷、汞和金在内的各种重金属的非常有用的解毒剂。



硫醇的进攻用途。臭鼬喷射出硫醇保护自己不受人、狗和其他动物的侵害

气味是硫醇最为突出的一个特点。臭鼬 (Skunk) 气味的主要成分是 3-甲基-1-丁硫醇和 2-丁烯-1-硫醇, 并含有少量其他的醇, 乙硫醇被添加到天然气中 (无味的甲烷) 使其具有独特的“瓦斯”气味, 用于检测泄漏。

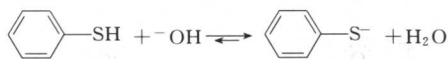
虽然氧的电负性比硫强, 但硫醇的酸性比醇强。硫醇酸性增强的原因有两个: 第一, S—H 键一般比 O—H 键弱, 使 S—H 键更容易断裂。第二, 硫醇盐负离子的负电荷在硫原子上, 这样允许负电荷离域在比烷氧负离子的负电荷更大的范围内, 烷氧负离子负电荷集中在较小的氧原子上的。硫醇负离子很容易通过用氢氧化钠水溶液

处理硫醇而形成。



乙硫醇  
 $\text{pK}_a = 10.5$

乙硫醇盐  
 $\text{pK}_a = 15.7$



苯硫醇  
 $\text{pK}_a = 7.8$

苯硫醇盐  
 $\text{pK}_a = 15.7$

比较



乙醇  
 $\text{pK}_a = 15.9$

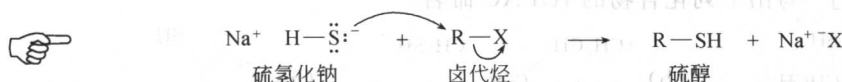
乙醇盐  
 $\text{pK}_a = 15.7$

[思考题 10-27] 按酸性降低的顺序排列下列化合物。

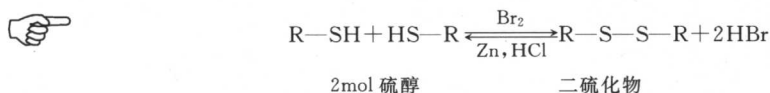


在人类历史中大蒜治愈了许多疾病。电影经常刻画它击退狼人和吸血鬼的力量。大蒜特殊的气味来自于它所含有许多硫醇化合物。科学家提取了其中某些硫醇来评价它们的生物活性。

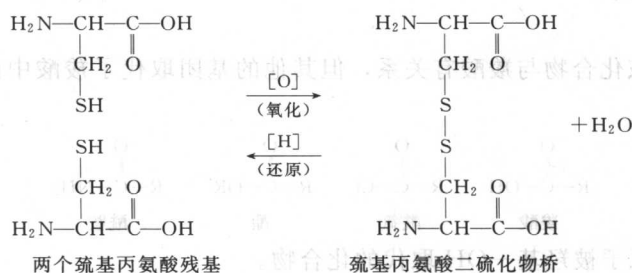
硫醇可以通过硫化钠和未受阻的卤代烃的  $\text{S}_{\text{N}}2$  亲核取代反应来制得。硫醇产物仍然具有亲核性，所以使用大大过量的硫化物才能避免产物二次烷基化而得到硫醚 ( $\text{R}-\text{S}-\text{R}$ )。



与醇不同，硫醇很容易被氧化成被称为二硫化物的二聚物。这个反应是可逆的，在还原条件下，二硫化物还原得到硫醇。二硫化物键的形成和断裂是蛋白质化学中重要的一个方面（第 24 章），巯基丙氨酸残基间的二硫化物“桥”可以固定蛋白质活性结构中的蛋白质链。



实例：

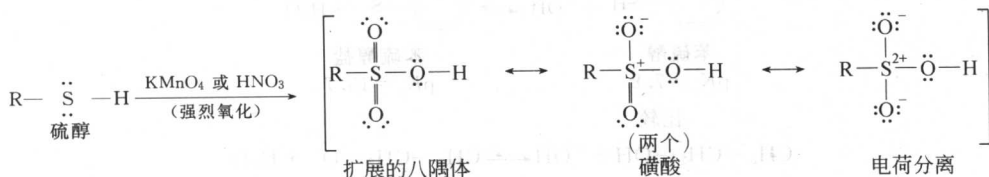


二硫化物桥的更多的例子在 24-8C 节中。

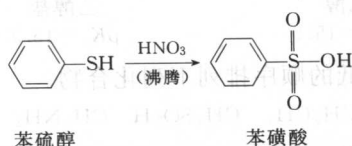
通过引入额外的二硫键制备的蛋白质可耐温度。例如，洗衣店中的洗涤剂经常含有可以去掉蛋白质和血污的酶。通过取代关键位置的带有巯基丙氨酸的氨基酸残基，可产生在热水里具有活性构象的修饰酶。

只要在温和的氧化条件下才能将硫醇转化成二硫化物，强氧化条件下将转化成磺酸。 $\text{KMnO}_4$  或硝酸 ( $\text{HNO}_3$ )，甚至是漂白剂 ( $\text{NaOCl}$ )，都能用作这个反应的氧化剂。磺酸的

任何一个 Lewis 结构式都要求有形式电荷的分离, 或者在硫周围有多于 8 个的电子。硫可以有扩充的八隅体结构, 就像在  $\text{SF}_4$  (10 个电子) 和  $\text{SF}_6$  (12 个电子) 中一样。下面所示的三个共振结构是最为通用的。有机化学家倾向于用带有扩展八隅体的形式, 无机化学家倾向于用带有分离电荷的形式。

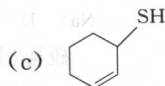
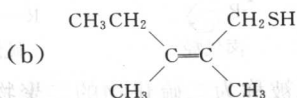
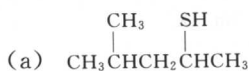


实例:



谷胱甘肽是一种含有硫醇基团的三肽, 它可以作为一种温和的还原剂除去过氧化物, 保持血色素中巯基丙氨酸的残基处于还原状态。谷胱甘肽也可以除去烷基化试剂。例如, 谷胱甘肽的硫醇和碘甲烷可以进行  $\text{S}_\text{N}2$  反应, 这就使碘甲烷变得对身体无害, 防止了它与体内其他基团的反应。

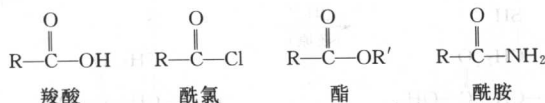
[思考题 10-28] 写出下列化合物的 IUPAC 命名。



[思考题 10-29] 臭鼬喷雾在气味掩饰产品的应用中很有价值。你将如何从容易获得的任何一种丁烯或从 1,3-丁二烯合成臭鼬喷雾的两种主要成分。

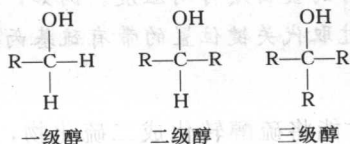
## 第 10 章术语表

**羧酸衍生物** 该化合物与羧酸有关系, 但其他的基团取代了羧酸中的一  $\text{OH}$ 。酰氯、酯和酰胺是三个实例。



**醇** 烃中的氢原子被羟基  $-\text{OH}$  取代的化合物。

醇可以根据羟基是否被连在一级、二级或三级碳原子上将其分成一级、二级或三级醇。



**醛** 在羰基上连有一个烷基和一个氢原子的羰基化合物。

**甲醛** 羰基上连有两个氢原子。

**烷氧负离子** 这个阴离子是通过醇去质子化形成的。

**恒沸物** 两种或两种以上的液体混合物在恒定温度下蒸馏得到有确定组成的蒸馏物。例如，95%乙醇和5%水混合物的沸点低于纯乙醇或纯水的沸点。

**甲醇碳原子** 在醇分子中，与羟基相连的碳原子。

**变性酒精** 含有有毒杂质的乙醇，不适合饮用。

**二醇** 含有两个醇羟基—OH的化合物。

**二硫化物** 被氧化的硫醇的二聚物  $R-S-S-R$ 。

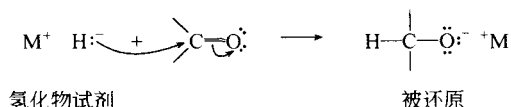
**环氧化合物**（环氧乙烷）含有氧的三元环化合物。

**乙二醇** 与二醇同义。“乙二醇”这个术语普遍用于1,2-二醇，也被称为邻二醇。

**粮食醇** 乙醇。纯乙醇是100%乙醇。

**Grignard 试剂** 有机镁卤化物，写作  $R-Mg-X$  的形式。真实的试剂结构是非常复杂的，通常和几分子的醚分子络合成二聚体或三聚体。

**氢化物试剂** 氢和较小电负性元素组成的化合物，所以氢能将它的一对电子捐赠给有机化合物，氢化物提供电子使有机化合物还原。氢化物试剂既包括  $NaH$  和  $LiH$  这样的简单氢化物，也包括  $NaBH_4$  和  $LiAlH_4$  这样的复杂氢化物。



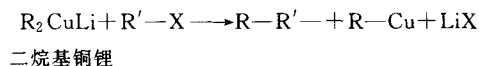
**亲水的**（“水喜爱的”）吸水的，水溶的。

**憎水的**（“水憎恶的”）排斥水的，水不溶的。

**羟基** —OH 基团，存在于醇分子中。

**酮** 羰基上连有两个烷基的羰基化合物。

**二烷基铜锂（Gilman 试剂）** 通常用于卤代烃偶联反应的有机金属试剂。



**硫醇（mercaptan）** 醇的硫类似物  $R-SH$ 。

**互溶的** 以任何比例互溶。

**有机锂试剂** 结构为  $R-Li$  的有机金属试剂。

**有机金属化合物（有机金属试剂）** 含有直接与碳相连的金属原子的化合物。

**酚** 羟基直接和芳香环相连的化合物。

**Raney Ni** 被精细地分离出的镍/铝合金，用  $NaOH$  处理使大部分铝都溶解。

**外用酒精** 2-丙醇，异丙醇。

**臭鼬（名词）** 趾行类杂食四足动物，能有效地合成硫醇；（动词）在游戏或竞赛中防止得分。

**磺酸** 分子式为  $R-SO_3H$  的强酸，通过强烈氧化硫醇而形成。

**硫醇（thiol）** 醇的类似物  $R-S-H$ 。

**硫醇盐离子** 通过硫醇去质子化而形成的阴离子  $(R-\ddot{S}:^-)$ 。

**木醇** 甲醇。

## 第10章基本解题技巧

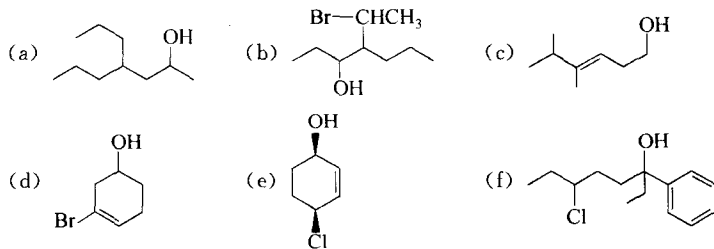
1. 写出醇、酚、二醇和硫醇的结构式，并命名。
2. 推测醇的相对沸点、酸性和溶解性。
3. 怎样将烯烃、卤代烷烃和羰基化物转化成醇。
4. 推测烯烃水合作用、硼氢化作用和羟基化作用的醇产物。
5. 用 Grignard 试剂和有机锂试剂有效地合成带有所要求碳骨架的一级醇、二级醇和三级醇。
6. 提出简单硫醇的合成和氧化产物。

## 思考题

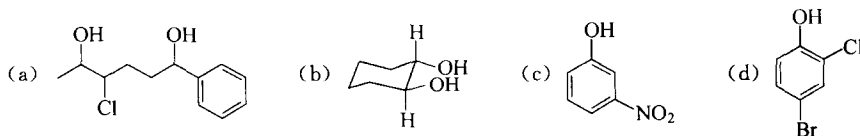
10-30 简要定义下列术语，并写出例子。

- |           |           |                 |
|-----------|-----------|-----------------|
| (a) 一级醇   | (b) 二级醇   | (c) 三级醇         |
| (d) 酚     | (e) 二醇    | (f) 乙二醇         |
| (g) 烷氧离子  | (h) 环氧化合物 | (i) Grignard 试剂 |
| (j) 有机锂试剂 | (k) 酮     | (l) 醛           |
| (m) 羧酸    | (n) 酰氯    | (o) 酯           |
| (p) 氢化物试剂 | (q) 硫醇    | (r) 二硫化物        |

10-31 写出每个醇的系统 (IUPAC) 命名。将每个醇按一级、二级和三级醇分类。



10-32 写出下列二元醇和酚的系统 (IUPAC) 命名。



10-33 写出下列化合物的结构。

- |                |                      |               |
|----------------|----------------------|---------------|
| (a) 三苯基甲醇      | (b) 3-(溴甲基)-4-辛醇     | (c) 3-环戊烯-1-醇 |
| (d) 3-环己基-3-戊醇 | (e) 内消旋-2,4-戊二醇      | (f) 环戊邻二醇     |
| (g) 4-碘苯酚      | (h) (2R, 3R)-2,3-己二醇 | (i) 3-环戊二硫醇   |
| (j) 二甲基二硫醚     |                      |               |

10-34 推测每组化合物中哪一个化合物沸点比较高，并解释原因。

- |                        |                |
|------------------------|----------------|
| (a) 1-己醇或 3,3-二甲基-1-丁醇 | (b) 2-己酮或 2-己醇 |
| (c) 2-己醇或 1,5-己二醇      | (d) 2-戊醇或 2-己醇 |

10-35 推测每组化合物中哪一个化合物酸性更强，并解释原因。

- |               |                        |
|---------------|------------------------|
| (a) 环戊醇或 3-氯酚 | (b) 环己醇或 2-氯环己醇        |
| (c) 环己醇或环己烷羧酸 | (d) 2,2-二甲基-1-丁醇或 1-丁醇 |

10-36 推测每组化合物中哪一个化合物在水中的溶解性更大，并解释原因。

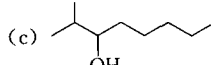
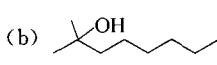
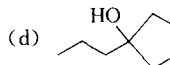
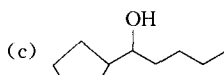
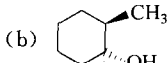
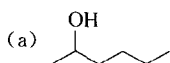


(a) 1-丁醇, 2-甲基-1-丙醇或 2-甲基-2-丙醇

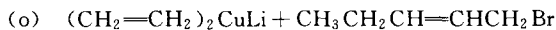
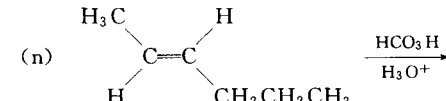
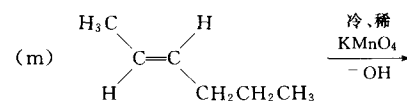
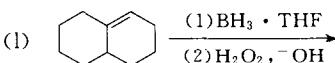
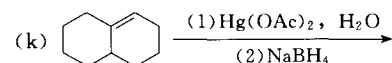
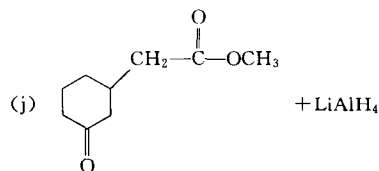
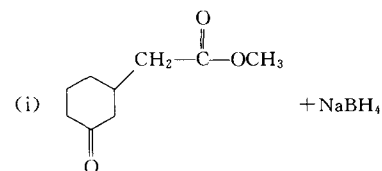
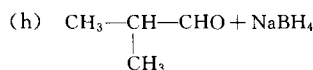
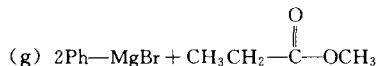
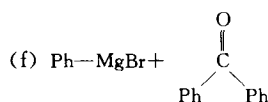
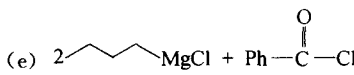
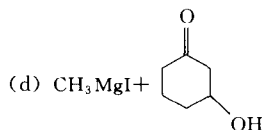
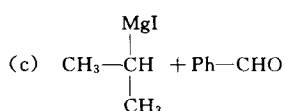
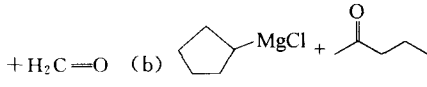
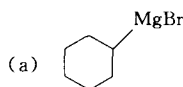
(b) 氯代环己烷, 环己醇或 1,2-环己二醇

(c) 氯代环己烷, 环己醇或 4-甲基环己醇

10-37 选择适宜的烯烃合成下列醇。



10-38 写出由下列反应(水解后)中得到的有机产物结构。



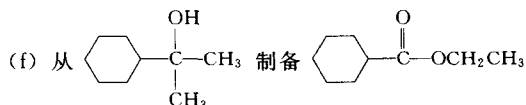
10-39 利用 Grignard 合成法用指定起始原料和任何必要的其他试剂制备下列醇。

(a) 从己醛  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$  制备 3-辛醇

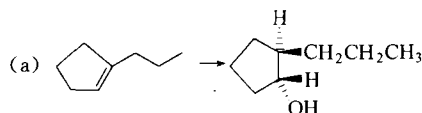
(b) 从 1-溴庚烷制备 1-辛醇

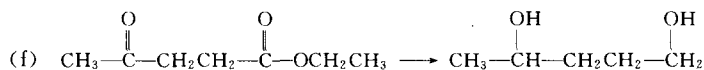
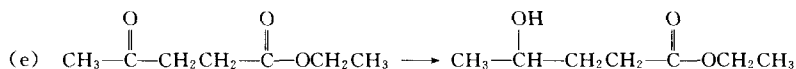
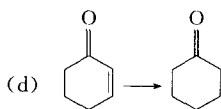
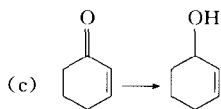
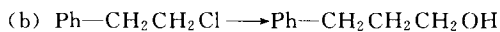
(c) 从乙醛  $\text{CH}_3\text{CHO}$  制备 1-环己基乙醇

(d) 从溴代环己烷制备 2-环己基乙醇

(e) 从溴苯 ( $\text{Ph}-\text{Br}$ ) 制备苯甲醇 ( $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{OH}$ )(g) 从苯甲醛 ( $\text{Ph}-\text{CHO}$ ) 制备环戊基苯基甲醇

10-40 完成下列转化。可以用你所需要的任何附加试剂。





10-41 完成下列合成反应。

(a) 用甲醛和合适的 Grignard 试剂合成 2-苯基乙醇

(b) 从合适的烯烃合成 2-苯基乙醇

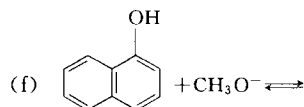
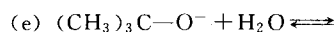
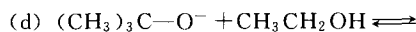
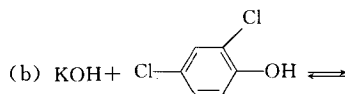
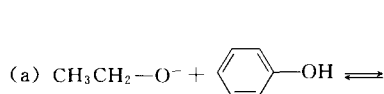
(c) 用  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应从卤代烃合成环己基甲醇

(d) 用环氧乙烷与合适的 Grignard 试剂合成 3-环己基-1-丙醇

(e) 从合适的卤代炔烃合成 *cis*-2-戊烯-1-硫醇

(f) 从四个碳的卤代烃合成 2,5-二甲基己烷

10-42 完成下列酸碱反应。在每种情况下, 指出平衡利于反应物还是产物, 并解释原因。

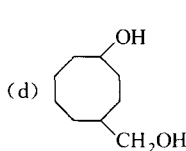
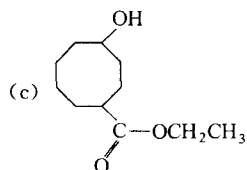
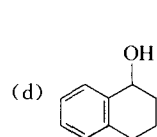


10-43 给出用于合成下列醇的羰基化合物和还原试剂。

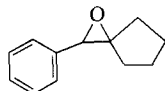
(a) *n*-辛醇

(b) 1-环己基-1-丙醇

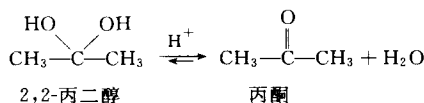
(c) 1-苯基-1-丁醇



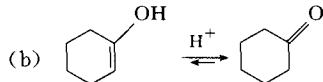
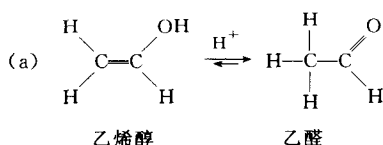
10-44 用少于 6 个碳的任何起始原料合成下列化合物。

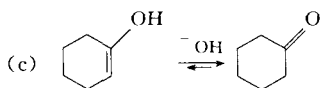


\*10-45 偕二醇或 1,1-二醇, 通常是不稳定的, 会自发地失水得到羰基化合物。所以, 偕二醇被看作酮或醛的水合形式。提出在酸催化下 2,2-丙二醇失水得到丙酮的机理。

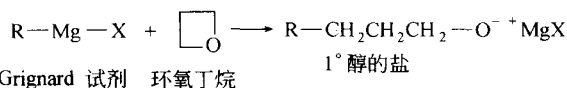


\*10-46 烯醇一般不稳定, 会很快异构成羰基化合物。提出下列异构化机理。

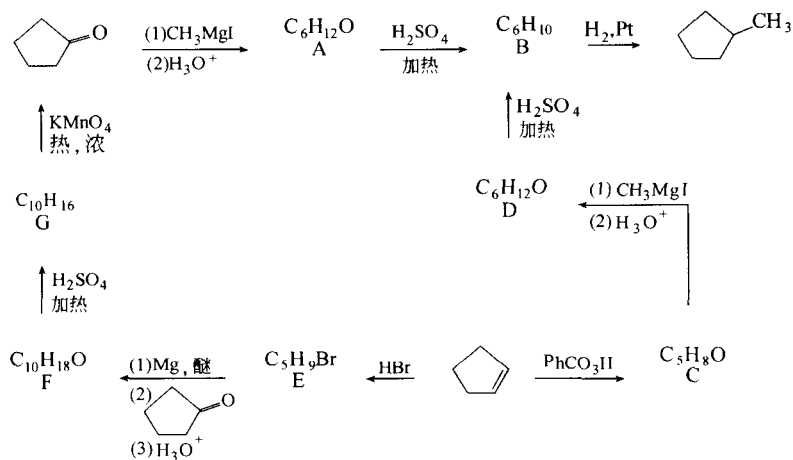




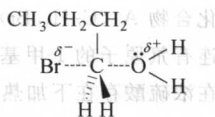
- \*10-47 化合物 A ( $C_7H_{11}Br$ ) 在乙醚中用镁处理得到 B ( $C_7H_{11}MgBr$ ), B 能与  $D_2O$  剧烈反应得到甲基上连有氘原子的 1-甲基环己烯 (C)。B 和丙酮 ( $CH_3COCH_3$ ) 反应, 然后水解得到 D ( $C_{10}H_{18}O$ )。在浓硫酸存在下加热 D 得到 E ( $C_{10}H_{16}$ ), E 使 2mol  $Br_2$  退色, 得到 F ( $C_{10}H_{16}Br_4$ )。E 在 Pt 催化剂作用下, 与过量的氢发生催化加氢反应得到异丁基环己烷。确定化合物 A~F 的结构, 说明全部理由。
- \*10-48 Grignard 试剂与环氧丁烷缓慢反应得到产物一级醇。提出该反应的机理, 并说明为什么环氧丁烷可以与 Grignard 试剂发生大多数醚不能进行的反应。



- \*10-49 确定化合物 A~G 的结构, 包括适当位置上的立体化学。



## 醇的反应



醇是一种很重要的有机化合物，因为羟基几乎容易转化成任何其他官能团。在第 10 章我们学习了形成醇的各种反应。在这一章我们探索理解醇怎样反应和将醇转化成其他化合物时哪些试剂是最好的。表 11-1 小结了醇能发生的反应类型和反应产物。

表 11-1  $R-OH \xrightarrow{\text{反应条件}}$  产物反应类型

$\text{R-OH} \xrightarrow{\text{脱水}} \text{烯}$ $\text{R-OH} \xrightarrow{\text{氧化}} \text{酮, 醛, 酸}$ $\text{R-OH} \xrightarrow{\text{取代}} \text{R-X}$ <p style="text-align: center;">卤代烃</p> $\text{R-OH} \xrightarrow{\text{还原}} \text{R-H}$ <p style="text-align: center;">烷烃</p>	$\text{R-OH} \xrightarrow{\text{酯化}} \text{R-O-C(=O)-R'}$ <p style="text-align: center;">酯</p> $\text{R-OH} \xrightarrow{\text{甲苯磺酰化}} \text{R-OTs}$ <p style="text-align: center;">甲苯磺酰酯 (好的离去基团)</p> $\text{R-OH} \xrightarrow[\text{(2) R'X}]{\text{(1) 形成醇盐}} \text{R-O-R'}$ <p style="text-align: center;">醚</p>
--	---

## 11-1 醇的氧化态和相关的官能团

醇氧化得到酮、醛和羧酸。这些官能团又能进行各种加成反应。由于这个原因，醇氧化是最为常用的有机反应之一。

在无机化学中，我们认为氧化是失去电子，还原是得到电子。这种描述能够很好地用于无机离子，例如当  $\text{Cr}^{6+}$  还原成  $\text{Cr}^{3+}$ 。然而大多数有机化合物是不带电的，得到或失去电子是不明显的。有机化学家认为氧化反应是添加氧化试剂 ( $\text{O}_2$ 、 $\text{Br}_2$  等) 的结果，而还原反应是添加还原试剂 ( $\text{H}_2$ 、 $\text{NaBH}_4$  等) 的结果。多数有机化学家习惯用下列简单的规则，这个规则以物质的分子式发生改变为基础。

氧化：加 O 或  $O_2$ ；失去  $H_2$ ；加  $X_2$ （卤素）。

还原：加  $\text{H}_2$ （或  $\text{H}^-$ ）；失去  $\text{O}$  或  $\text{O}_2$ ；失去  $\text{X}_2$ 。

非氧化非还原：加上或失去  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HX}$  等，既不是氧化，也不是还原。

我们可以通过计算与碳原子相连的 C—O 键的个数来说明醇发生了氧化或还原反应。例如，在一级醇中，甲醇碳原子 (C—OH) 有一个与氧相连的键；在醛中羰基碳原子有两个与氧相连的键 (氧化程度高)；羧酸中有三个与氧原子相连的键。醇氧化通常是把 C—H 键转变成 C—O 键。

如果我们将醇转变成烷烃，甲醇碳原子失去它的碳-氧键，获得一个碳-氢键。

图 11-1 比较了通过氧化或还原得到的一级、二级和三级醇的氧化态。这个 [O] 符号表明是一个不确定的氧化试剂。值得注意的是一级或二级醇氧化通过消除两个氢原子形成羰基，一个氢来自于甲醇碳原子上，一个氢来自于羟基。三级醇难以氧化，因为甲醇碳原子上没有可以利用的氢原子。

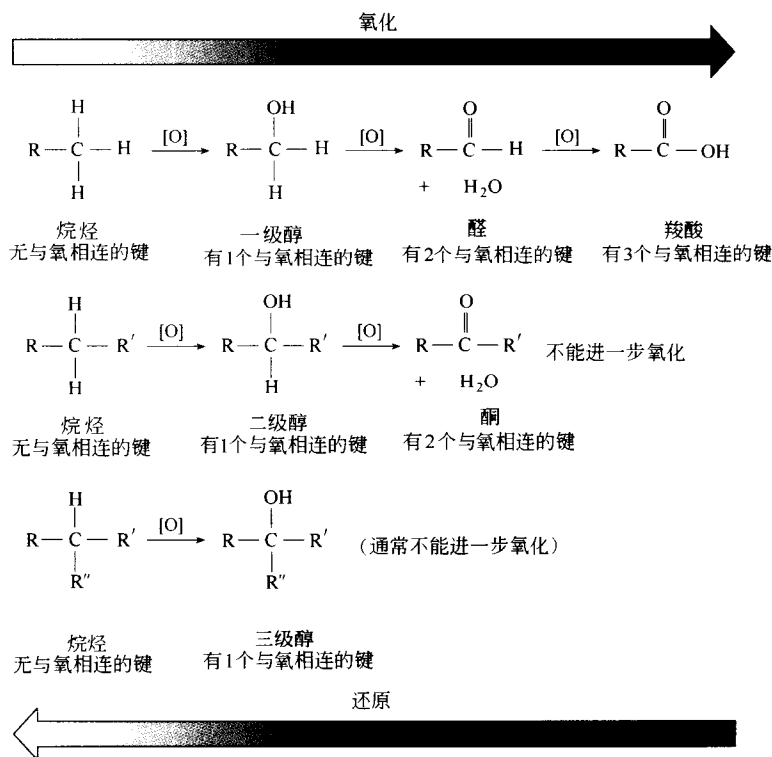
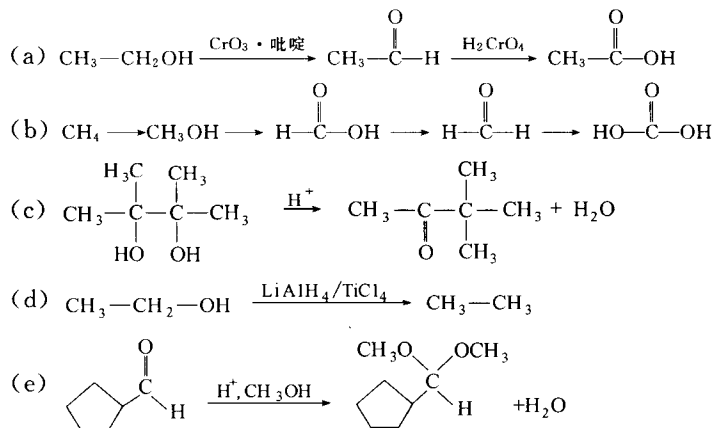
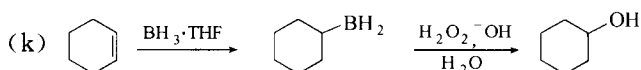
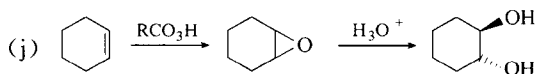
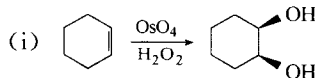
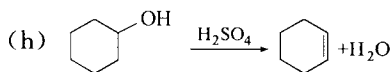
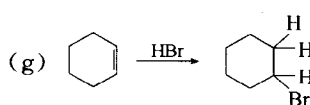
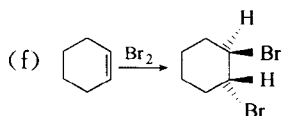


图 11-1 醇比烷烃氧化程度高，比羰基化合物，如酮、醛和羧酸的氧化程度低；一级醇氧化得到醛，进一步氧化得到羧酸；二级醇氧化得到酮；三级醇不能发生没有碳-碳键断裂的氧化

[思考题 11-1] 将每个反应按氧化、还原和非氧化还原分类。



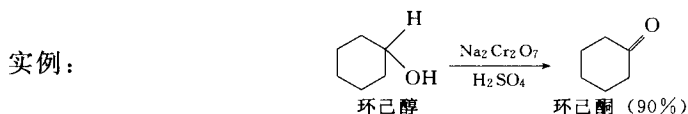
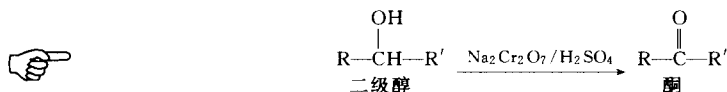


## 11-2 醇的氧化

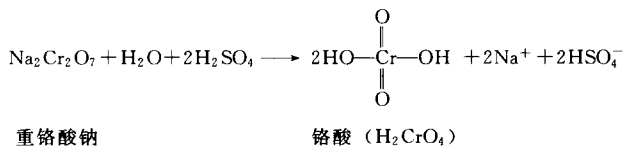
一级醇和二级醇很容易被各种试剂氧化，包括铬试剂、高锰酸钾、硝酸，甚至是漂白剂（NaOCl，次氯酸钠）。试剂的选择与醇的数量和价格有关。对于简单价廉的醇的大规模氧化，我们选择便宜的氧化试剂。对于昂贵的醇，我们选择最为有效的选择性好的试剂，不考虑其价格。在这一章，我们只学习有最大使用范围的氧化试剂和有最好选择性的氧化试剂。对最通用氧化试剂的理解后来被延伸到包括加成试剂在内。

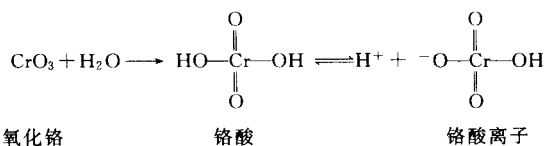
### 11-2A 二级醇的氧化

二级醇很容易被氧化成酮，产率非常高。铬酸试剂是实验室氧化二级醇经常用的最好的试剂。



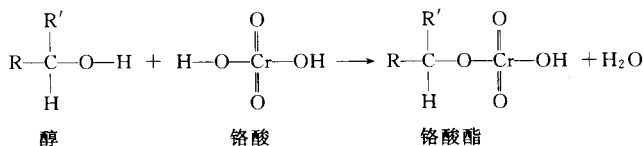
铬酸试剂是由重铬酸钠（ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）溶解在硫酸和水的混合液中制得的。在混合液中活性种可能是铬酸  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  或铬酸离子  $\text{HCrO}_4^-$ 。将三氧化二铬（ $\text{CrO}_3$ ）加入到稀硫酸中可以得到同样的结果。



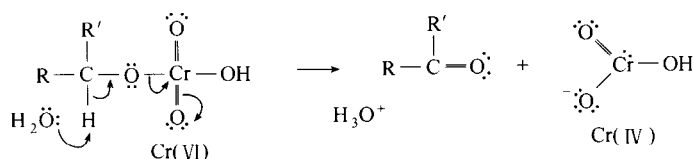


铬酸氧化机理可能包括铬酸酯的形成。铬酸酯消除得到酮。在消除反应中，甲醇碳原子保留了它的氧原子，但失去它的氢原子而获得两个碳-氧键。

铬酸酯的形成



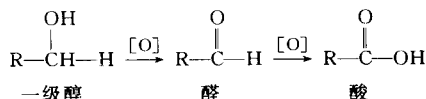
铬酸酯的消除和甲醇碳原子的氧化



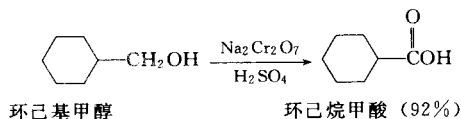
上述反应形成的铬(IV)进一步反应得到稳定的还原形式铬(III)。重铬酸钠和铬酸都是橙色的，铬离子( $\text{Cr}^{3+}$ )是深蓝色。通过观察从橙色经绿色到蓝绿色不同深浅颜色的变化过程可以跟踪铬酸的氧化进程。事实上，可以通过观察铬酸的颜色变化来检验可被氧化的醇的存在。

### 11-2B 一级醇的氧化

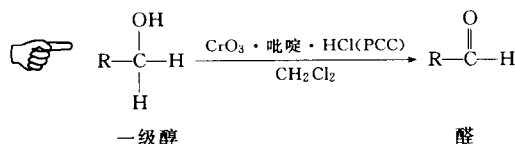
一级醇氧化最初形成醛。但与酮不同，醛容易被进一步氧化得到羧酸。



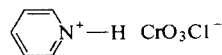
得到醛通常是很难的，因为足以使一级醇氧化的大多数氧化试剂也能氧化醛。通常铬酸可将一级醇最终氧化成羧酸。



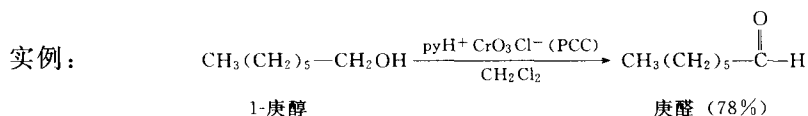
控制一级醇被氧化到醛的阶段的最好试剂是氯化铬酸吡啶盐(PCC)，是 $\text{CrO}_3$ 与吡啶在盐酸中形成的络合盐。PCC氧化大多数一级醇成为醛，具有很高的产率。不像其他大多数氧化试剂，PCC可以溶解在像二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )这样的可作为大多数有机化合物的良好溶剂非极性溶剂中。PCC也可以作为氧化二级醇成为酮的温和试剂。



氯化铬酸吡啶盐(PCC)



吡啶·三氧化二铬·HCl  
或  $\text{PyH}^+\text{CrO}_3\text{Cl}^+$



### 11-2C 三级醇的抗氧化性

在有机化学中，三级醇的氧化不是一个重要的反应。三级醇分子中甲醇碳原子上没有氢原子，所以氧化必须通过断裂碳-碳键才能发生。这种氧化的反应条件比较苛刻，所得产物是个混合物。

一级醇和二级醇的铬酸鉴别利用了三级醇的耐氧化性。当一级醇或二级醇被加入到铬酸试剂中，橙色变为绿色或蓝色。当不能被氧化物质（像三级醇、酮或烷烃）加入到试剂中时，不会立即有颜色的变化。

醇的氧化小结

氧 化	产 物	试 剂
2°醇	酮	铬酸(PCC)
1°醇	醛	PCC
1°醇	酸	铬酸

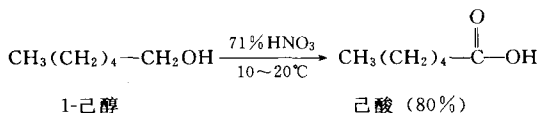
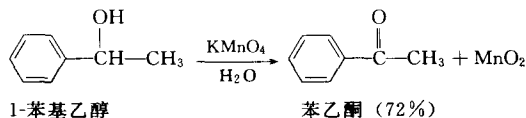
[思考题 11-2] 推测下列化合物分别与铬酸和 PCC 反应所得的产物。

- (a) 环己醇      (b) 1-甲基环己醇      (c) 2-甲基环己醇      (d) 环己酮  
(e) 环己烷      (f) 乙酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$       (g) 乙醇      (h) 乙醛  $\text{CH}_3\text{CHO}$

## 11-3 氧化醇的其他方法

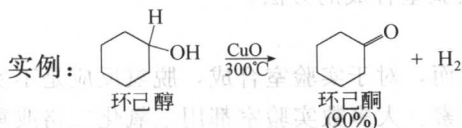
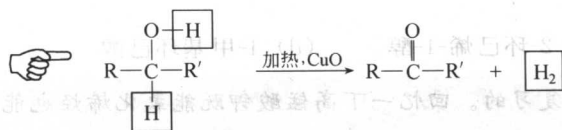
已开发了许多其他氧化醇的试剂和工艺。一些是我们已看到的工艺的简单修改。例如，Collins 试剂是三氧化铬与吡啶的络合物，简称为 PCC。Jones 试剂是铬酸较温和的形式：稀铬酸溶解在丙酮里。

其他两种强的氧化剂是高锰酸钾和硝酸。这些试剂都比铬酸便宜，它们产生的副产物对环境污染比失去效能的铬酸试剂小。高锰酸钾和硝酸把二级醇氧化成酮，把一级醇氧化成羧酸。如果不严格控制这些强氧化剂，它们将使碳-碳键断裂。

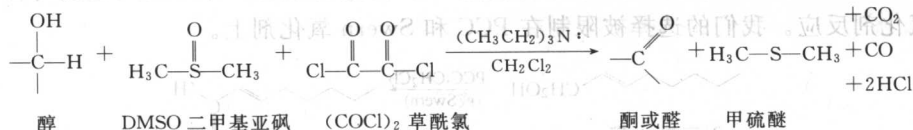


氧化醇最价廉的方法是脱氢反应，照字面意思就是脱去两个氢原子。在高温、铜或氧化铜作催化剂条件下，可以发生这个工业反应。副产物氢气可以卖掉或用于工厂别处的还原。脱氢反应最主要的局限是许多化合物在  $300^\circ\text{C}$  下是不能幸存的。脱氢反应不适合实验室合成。

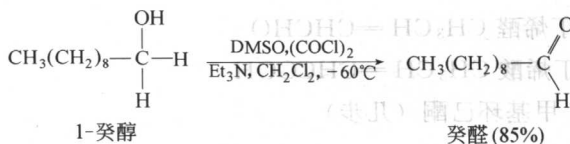
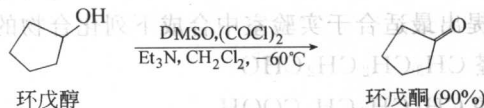




Swern 氧化通常用二甲基亚砜 (DMSO) 作为氧化试剂使醇转化成酮或醛。在低温条件下, DMSO 和草酰氯被添加到醇里, 随后加入像三乙基胺这样的受阻碱。二级醇被氧化成酮, 一级醇只能被氧到醛的阶段。这个反应的副产物是易挥发的, 很容易从有机产物中分离出来。



实例:



**[思考题 11-3]** Swern 氧化提供了除 PCC 以外的另一个有用选择, 它避免了用铬酸试剂作氧化剂。

(a) 确定在 Swern 氧化反应中哪个物质被氧化, 哪个物质被还原。

(b) 在前面 (8-15B 节) 我们看到了甲硫醚, 在臭氧化后被加到臭氧化物中。这里甲硫醚的作用是什么?

**[思考题 11-4]** 什么原因使脱氢反应只能在 300°C 下发生, 而在 25°C 下不能发生?

(a) 你认为动力学还是热力学, 或是两方面都不利于反应在 25°C 进行? (提示: 逆反应适合在 25°C 吗?)

(b) 当升高温度时, 这些因素 (动力学的或热力学的) 中哪个因素能够得到改善?

(c) 解释当温度升高时, 这个反应在动力学和热力学方面的变化。



在便携式气味检测仪中, 一个小的燃料电池通过空气中氧气催化醇的氧化。这一氧化产生电流, 电流强度与样品中乙醇的浓度成正比。

[思考题 11-5] 写出下面每一个醇和 (1)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ; (2) PCC (3)  $\text{KMnO}_4$ , -OH 反应时的主产物结构。

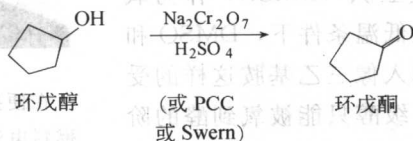
- (a) 1-辛醇      (b) 3-辛醇      (c) 2-环己烯-1-醇      (d) 1-甲基环己醇

解题提示 11-2C 中的小结表是值得复习的。回忆一下高锰酸钾既能氧化烯烃也能氧化醇。

[题解 11-1] 对下列每个合成, 提出最适合实验室合成的方法。

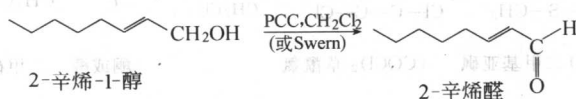
- (a) 环戊醇  $\rightarrow$  环戊酮

有许多试剂可以把简单的二级醇氧化成酮。然而, 对于实验室合成, 脱氢反应是不实际的, 合成成本并不像它在工业上那样作为主要的因素。大多数实验室都用三氧化二铬或重铬酸盐, 而铬酸氧化是很简便的方法。也可以用 PCC 和 Swern 氧化剂, 虽然它们的制备和应用比较复杂。



- (b) 2-辛烯-1-醇  $\rightarrow$  2-辛烯醛 (结构如下)

这个合成要求有更多技巧。醛很容易被进一步氧化成羧酸, 并且双键也能与像  $\text{KMnO}_4$  这样的氧化剂反应。我们的选择被限制在 PCC 和 Swern 氧化剂上。



[思考题 11-6] 提出最适合于实验室中合成下列化合物的方法。

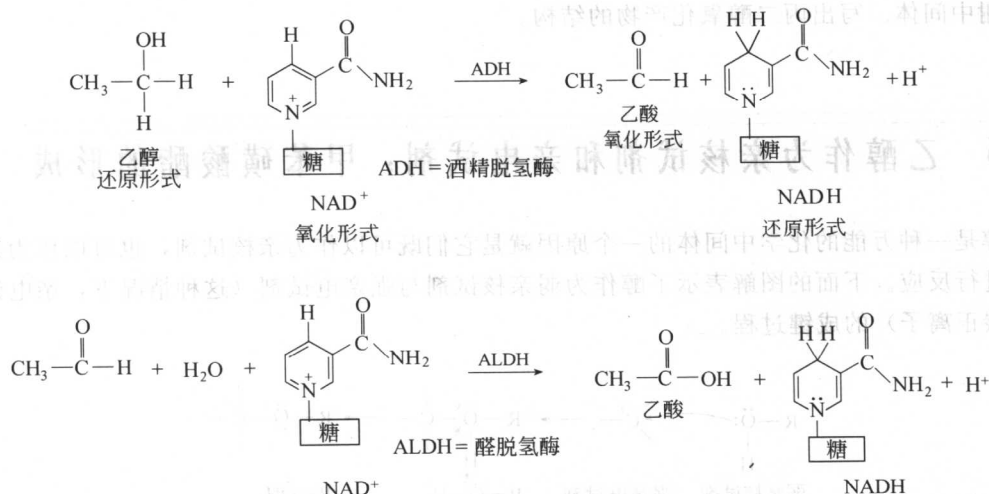
- (a) 1-丁醇  $\rightarrow$  丁醛  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$   
 (b) 1-丁醇  $\rightarrow$  丁酸  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$   
 (c) 2-丁醇  $\rightarrow$  2-丁酮  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$   
 (d) 2-丁烯-1-醇  $\rightarrow$  2-丁烯醛  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$   
 (e) 2-丁烯-1-醇  $\rightarrow$  2-丁烯酸  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$   
 (f) 1-甲基环己醇  $\rightarrow$  2-甲基环己酮 (几步)

## 11-4 醇的生物氧化

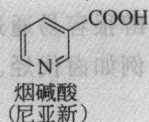
虽然乙醇是毒性最小的醇, 但它仍然是有毒的物质。当人乙醇轻度中毒时, 我们说他或她是喝醉了。动物经常吃已经发酵了的含有醇的食物。它们的身体必须能够解任何一种醇的毒性以阻止毒素在血液中堆积而使大脑中毒。为了解毒乙醇, 肝脏会分泌一种被称做酒精脱氢酶 (ADH) 的酶。

酒精脱氢酶催化氧化: 乙醇分子中脱除两个氢原子。这个氧化试剂叫烟酰胺 (NAD)。烟酰胺以两种形式存在: 被称做  $\text{NAD}^+$  的氧化形式和被称做  $\text{NADH}$  的还原形式。下面的反

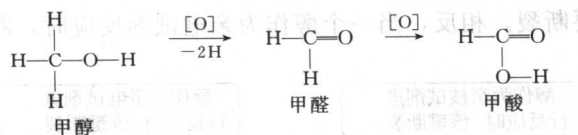
应式表示了乙醇是怎样被氧化成乙醛和  $\text{NAD}^+$  怎样被还原成  $\text{NADH}$  的。[随后被醛脱氢酶 (ALDH) 催化氧化, 将乙醛氧化成正常的代谢物乙酸。



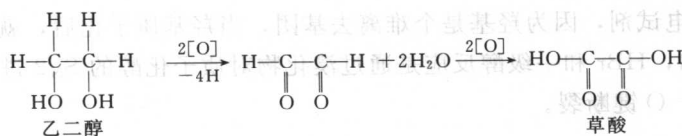
$\text{NAD}^+$  来源于被称做尼亚新的维生素  $\text{B}_3$ 。因此, 这里存在一个误区, 认为喝酒前夜服用大量尼亚新会减少第二天早上“残余物”危害。新陈代谢比这个无知的建议要复杂得多。



大多数较小的一级醇都能发生这些氧化反应。不幸的是, 其他醇的氧化产物的毒性可能会比乙酸更大。甲醇首先被氧化成甲醛, 然后进一步被氧化成甲酸。这两种化合物的毒性都比甲醇本身的毒性大。



乙二醇是个有毒的二元醇。它的氧化产物是草酸, 这个有毒的化合物存在于大黄和许多其他植物的叶子里。



每年都有许多人发生甲醇和乙二醇中毒。酗酒者有时会喝含甲醇的工业酒精。甲醇被氧化成会引起失明或死亡的甲酸。狗常因敞开放容器里带有甜味的乙二醇防冻剂而中毒。一旦乙二醇代谢成草酸, 就会引起狗的肾衰竭, 导致死亡。

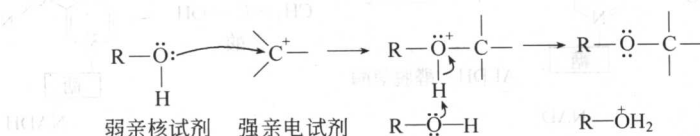
处理甲醇和乙二醇的中毒方法是一样的。给患者静脉注入稀乙醇。ADH 酶被所有乙醇所淹没, 使肾在甲醇 (或乙二醇) 被氧化成甲酸 (或草酸) 前有时间将它排泄掉。这是个酶竞争抑制的例子。酶可以催化甲醇和乙醇的氧化, 但大量的乙醇拴住了酶, 使甲醇在被氧化前, 有时间将其大部分排泄掉。

[思考题 11-7] 积习成癖的酗酒者比非酗酒者要求大剂量的乙醇作为甲醇中毒的解毒剂。说明酗酒者需用大剂量的竞争抑制剂的原因。

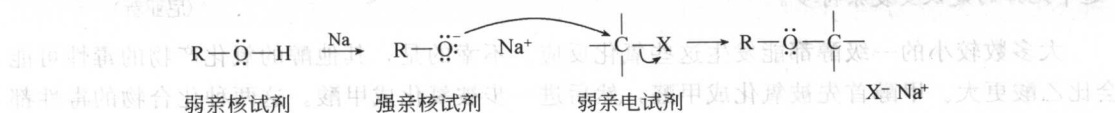
[思考题 11-8] 与乙二醇不同, 丙二醇 (1,2-丙二醇) 没有毒性, 因为它氧化生成一般的代谢中间体。写出丙二醇氧化产物的结构。

## 11-5 乙醇作为亲核试剂和亲电试剂; 甲苯磺酸酯的形成

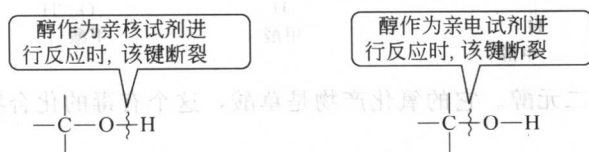
醇是一种万能的化学中间体的一个原因就是它们既可以作为亲核试剂, 也可以作为亲电试剂进行反应。下面的图解表示了醇作为弱亲核试剂与强亲电试剂 (这种情况下, 亲电试剂是个碳正离子) 的成键过程。



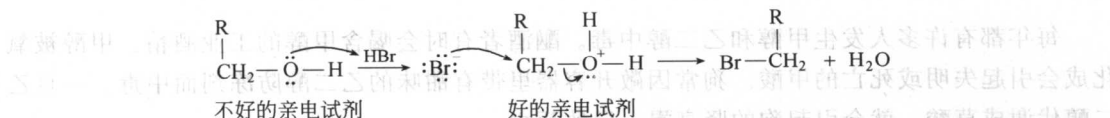
醇很容易通过形成它的醇盐离子而转化成为强亲核试剂。醇盐离子能进攻较弱的亲电试剂, 例如卤代烃。



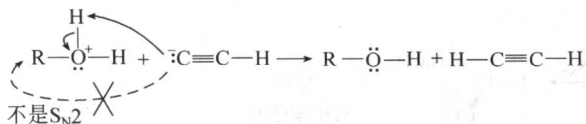
当醇作为弱亲核试剂进行反应或为了作为强亲核试剂而制成醇盐进行反应时, 在这两种情况下, O—H 键都要断裂。相反, 当一个醇作为亲电试剂反应时, 断裂的是 C—O 键。



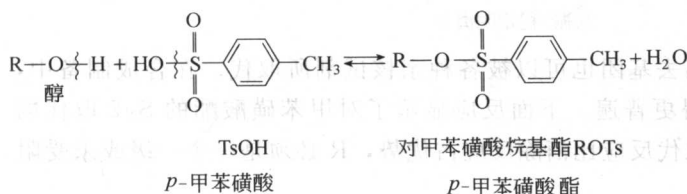
醇是个弱的亲电试剂, 因为羟基是个难离去基团。当羟基质子化后, 就变成了好的离去基团 ( $\text{H}_2\text{O}$ )。例如,  $\text{HBr}$  和一级醇反应是通过溴化物对质子化醇的  $\text{S}_{\text{N}}2$  进攻而进行的。注意, 这个反应中 C—O 键断裂。



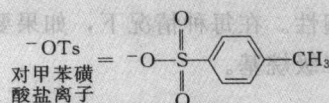
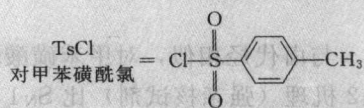
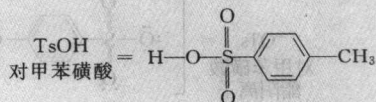
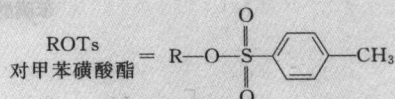
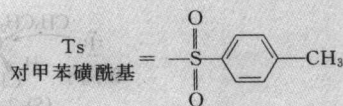
用质子化醇的缺点是, 使醇质子化需要用强酸溶液。虽然卤化物离子在酸中是稳定的, 但很少有好的亲核试剂在强酸性溶液中是稳定的。大多数强的亲核试剂也是碱性的, 将夺取酸中的质子。一旦质子化, 试剂就不再有亲核性了。例如, 如果将炔碳离子加入到质子化的醇中, 它会立即被质子化。



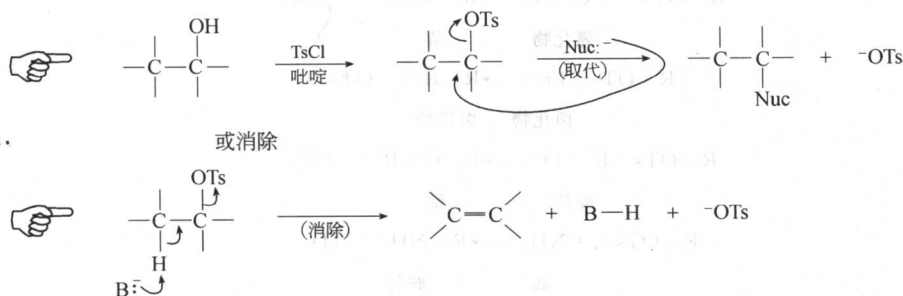
怎样才能将醇转化成为和碱性亲核试剂相容的亲电试剂呢？我们可以将其转化成为卤代烃或可以简单地制成它的甲苯磺酸酯。甲苯磺酸酯（符号为 ROTs）是醇和 *p*-甲苯磺酸（符号为 TsOH）缩合成的产物。



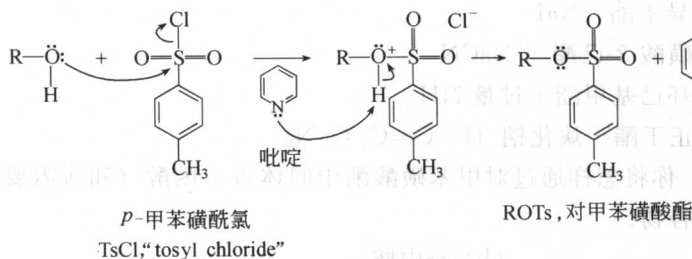
## 解題提示



对甲苯磺酸酯基是一个很好的离去基团，并且对甲苯磺酸烷基酯能够发生像卤代烃那样的取代和消除反应。在许多情况下，对甲苯磺酸酯比等价的卤代烃的反应性强。

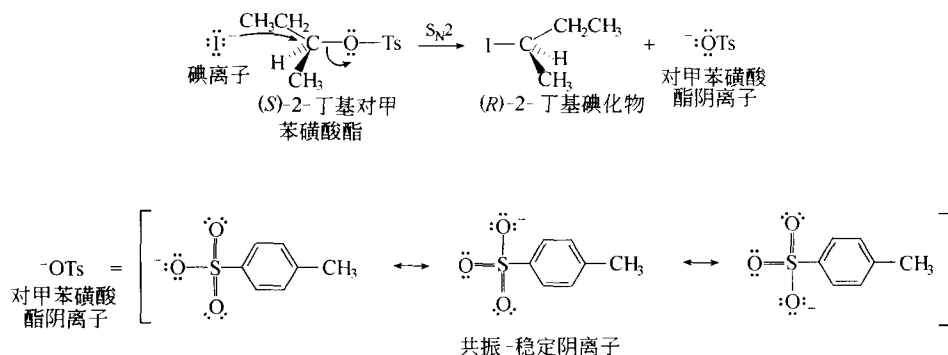


对甲苯磺酸酯可以用醇与对甲苯磺酰氯在吡啶中反应制得，过程显示如下。这个反应的产率要比与对甲苯磺酸本身反应的产率高。对甲苯磺酸形成的机理表明，在整个反应中醇的 C—O 键没有受到影响，并且醇保持着自己的立体构型。吡啶作为有机碱除去反应中产生的 HCl，防止醇被质子化和引起副反应。



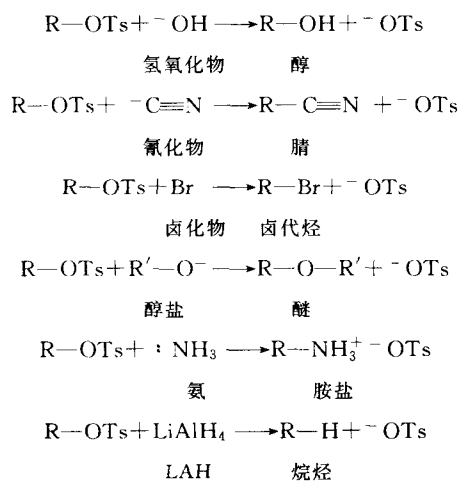
下面反应显示了 (S)-对甲苯磺酸-2-丁基酯中的对甲苯磺酸酯阴离子 ( $\text{OTs}^-$ )  $S_N2$  取代的反应，伴随着构型的转变。对甲苯磺酸酯阴离子是特别稳定的阴离子，因为它的负电荷

分散在三个氧原子上。



与卤代烃相似，对甲苯磺酸酯离去基团也可以被各种亲核试剂所取代。在合成制备中， $S_N2$  机理（强亲核试剂）比  $S_N1$  用得更普遍。下面反应显示了对甲苯磺酸酯的  $S_N2$  取代的普遍性。在每种情况下，如果要使取代反应比消除反应占优势，R 必须是一个一级或未受阻的二级烷基。

## 小结 对甲苯磺酸酯的 $S_N2$ 反应



【思考题 11-9】 推测下列反应的主产物。

- 对甲苯磺酸乙酯 + *t*-丁醇钾
- 对甲苯磺酸异丁酯 + NaI
- (*R*)-对甲苯磺酸-2-己酯 + NaCN
- 对甲苯磺酸环己基甲酯 + 过量  $\text{NH}_3$
- 对甲苯磺酸正丁酯 + 炔化钠  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^- + \text{Na}^+$

【思考题 11-10】 你将怎样通过对甲苯磺酸酯中间体将 1-丙醇（和所需要的任何其他试剂）转变成下列各化合物。

- 1-溴丙烷
  - n*-丙胺
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
- 乙丙醚                                      丁腈

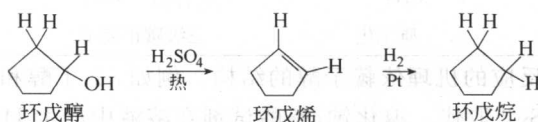
**解题提示** 对甲苯磺酸酯特别有用：它们是最好的离去基团，通常比卤代烃更好。Grignard 反应制醇，所制得的醇很容易转变成对甲苯磺酸酯以便于进行取代或消除反应。

## 11-6 醇的还原

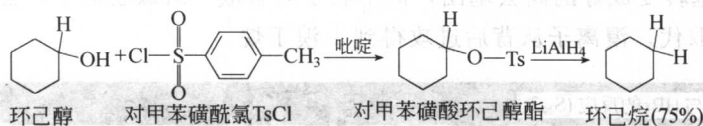
醇还原成烷烃不是常见的反应，因为反应要移去官能团，对进一步反应留下了较少的选择性。



我们可以分两步完成醇的还原，先通过脱氢得到烯，烯再催化加氢。



另一种还原醇的方法是将醇转化成对甲苯磺酸酯，然后用氢化试剂作为还原试剂取代对甲苯磺酸酯离去基团。这个反应多用于一级醇和二级醇。



**[思考题 11-11]** 推测下列反应的产物。

- (a) 环己基甲醇 + TsCl/吡啶                      (b) (a) 中的产物 + LiAlH<sub>4</sub>  
 (c) 1-甲基环己醇 + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，加热                      (d) (c) 中的产物 + H<sub>2</sub>，Pt

## 11-7 醇和氢卤酸的反应

醇首先被对甲苯磺酸酯化，随后用卤离子取代苯磺酸酯，则醇被转化成卤代烃。这并不是将醇转化成卤代烃的通用的方法，但这个方法简单，一步反应即可完成，所以还是可以被利用的。普通的方法是用氢卤酸处理醇，通常用的氢卤酸是 HCl 或 HBr。

酸性溶液里，醇和它的质子化形式达成平衡。质子化使羟基从一个不好的离去基团 (OH<sup>-</sup>) 转变成一个好的离去基团 (H<sub>2</sub>O)。一旦醇被质子化，根据醇 (1°、2°、3°) 的结构，所有通常的取代和消除反应都可以发生。





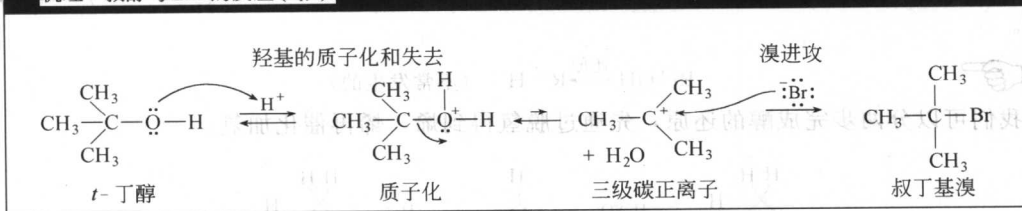
大多数好的亲核试剂都是碱性的，在酸性溶液里被质子化后失去它们的亲核性。然而卤化物的离子是个例外。卤化物是强酸的阴离子，所以它们是个弱碱。HBr 和 HCl 的溶液中含有亲核试剂  $\text{Br}^-$  和  $\text{Cl}^-$ 。这些酸通常被用作将醇转化成相应的卤代烃试剂。

### 和氢溴酸反应

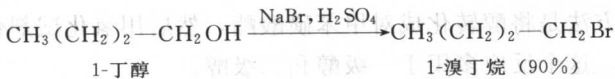


浓的氢溴酸能迅速地将 *t*-丁醇转化成 *t*-丁基溴。这个强酸使羟基质子化，使其成为好的离去基团。受阻的三级碳原子不能进行  $S_N2$  取代，但它能电离出碳正离子，被溴进攻得到溴代烷。除水作为离去基团从质子化的醇中离去这一步之外，这个机理与我们学过的另一种  $S_N1$  机理相似。

### 机理 叔醇与HBr的反应(S<sub>N</sub>1)

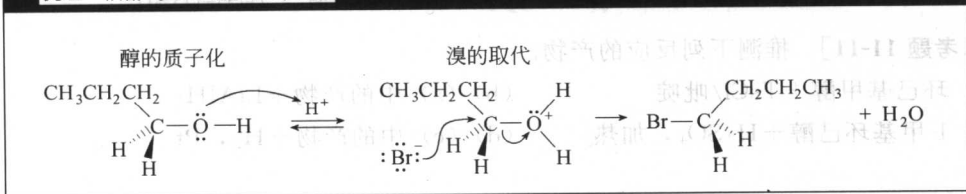


许多其他醇与  $\text{HBr}$  反应的机理依赖于醇的结构。例如, 1-丁醇和溴化钠在浓硫酸中反应得到 1-溴丁烷的机理是  $\text{S}_{\text{N}}2$  取代。溴化钠/硫酸试剂在溶液中产生  $\text{HBr}$ 。

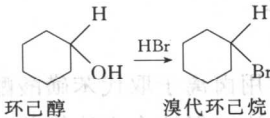


质子化使羟基转变成好的离去基团，但不利于离解成一级碳正离子。然而质子化的一级醇更适合于  $S_N2$  取代。溴离子从背后进攻得到 1-溴丁烷。

### 机理 伯醇与HBr的反应(S<sub>N</sub>2)



二级醇也能和 HBr 反应形成溴代烷，通常遵循 S<sub>N</sub>1 的反应机理。例如，当用 HBr 作为试剂时，环己醇被转化成为溴代环己烷。



〔思考题 11-12〕 提出下面反应的机理。

- (a) 环己醇与 HBr 反应形成溴代环己烷  
(b) 2-环己基乙醇和 HBr 反应形成 1-溴-2-环己基乙烷

**解题提示** 记住所有这些机理并不是学习这部分内容最好的方法。根据底物, 这些反应可能遵循一种以上的机理。获得解决问题的经验, 然后根据具体的情况提出合适的机理。

### 和氢氯酸反应







(d) 烯丙醇和 1-丙醇 (e) 2-丁酮和叔丁醇

氢卤酸和醇反应的应用局限于它并不是总能得到高收率的所期待的卤代烃。四个主要的局限限制了这个工艺的普遍性。

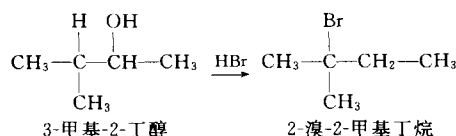
1. 制备碘代烷的能力受到限制。大多数醇都不能和 HI 反应得到令人满意的碘代烷。然而, 碘代烷是有价值的中间体, 因为碘代烷是卤代物中反应性最强的。在下一节中我们将讨论制备碘代烷较好的工艺。

2. 从一级醇和二级醇制备氯代烷的收率很低。一级和二级醇与 HCl 反应, 即使加入了氯化锌, 也要比三级醇的反应慢得多。在这种条件下, 副反应影响卤代烃的收率。

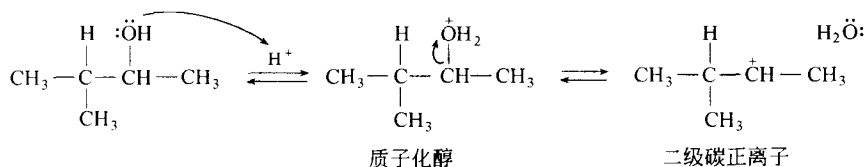
3. 消除反应。在浓酸中加热醇, 例如在 HCl 或 HBr 中, 经常会导致消除反应。一旦醇中的羟基被质子化, 就会转变成好的离去基团, 使得消除和取代两个反应都可能发生。

4. 重排反应。碳正中间体经常发生质子的重排。我们已见过 (6-15 节) 氢原子和烷基能够从一个碳原子上转移到另一个碳原子上, 形成更加稳定的碳正离子。这个重排反应可以发生在离去基团离去的时候, 也可以发生在碳正离子形成的时候。

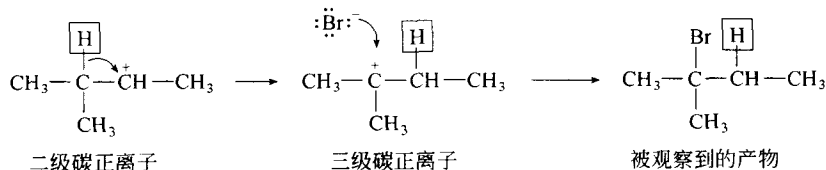
**【题解 11-2】** 当 3-甲基-2-丁醇被浓的 HBr 处理后, 主要产物是 2-溴-2-甲基丁烷。提出形成这个产物的机理。



**解** 醇被强酸质子化。这个质子化的二级醇失去一分子水形成一个二级碳正离子。



氢负离子转移使二级碳正离子转变成更稳定的三级碳正离子。溴进攻得到被观察到的产物。



虽然重排通常是令人讨厌的副反应, 但聪明的化学家可以利用重排反应达到合成目的。思考题 11-15 就说明了伴有重排醇取代反应在合成中的应用。

**【思考题 11-15】** 新戊醇  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$  与浓 HBr 反应得到重排产物 2-溴-2-甲基丁烷。提出形成该产物机理。

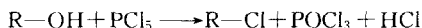
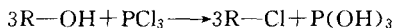
**【思考题 11-16】** 当环己基甲醇和 Lucas 试剂反应, 产物之一是氯代环庚烷。提出一个机理, 解释该产物的形成。

**【思考题 11-17】** 当顺-2-甲基环己醇与 Lucas 试剂反应, 主要产物是 1-氯-1-甲基环己

烷。提出该产物形成的机理。

## 11-8 醇和卤化磷反应

几种卤化磷通常用作将醇转化成卤代烃的试剂。三溴化磷、三氯化磷和五氯化磷能够起到很好的作用并且是工业上可利用的。



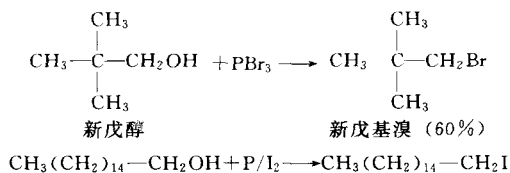
三碘化磷没有很好的储存稳定性，但它能够通过磷和碘反应就地（反应混合物中）产生。



卤化磷和大多数一级和二级醇反应能够得到产率很高的卤代烃，但和三级醇不能很好地反应。

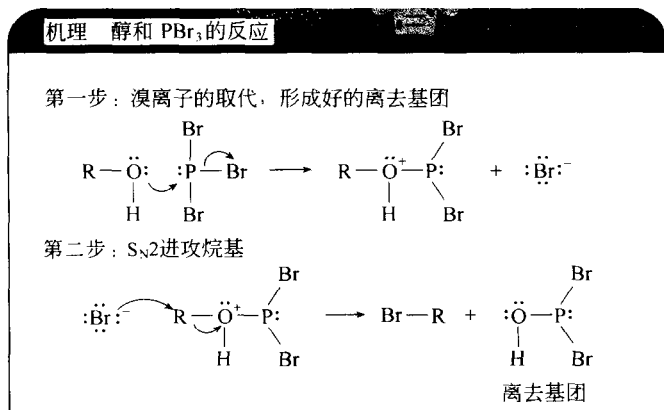
最常用的两个卤化磷是  $\text{PBr}_3$  和  $\text{P}/\text{I}_2$ 。特别是如果在强酸条件下醇可能发生重排时，三溴化磷是将一级醇或二级醇转化成为溴代烷最好的试剂。 $\text{P}/\text{I}_2$  是将一级醇或二级醇转化成碘代烷的最好试剂。对于合成氯代烷，一般用氯化亚砷（下面要讨论的）要比用  $\text{PCl}_3$  或  $\text{PCl}_5$  的产率更高，特别是和三级醇反应。

下面例子显示了一级醇和二级醇通过用  $\text{PBr}_3$  和  $\text{P}/\text{I}_2$  处理向溴代物和碘代物的转化。



[思考题 11-18] 写出上述两个反应的平衡反应式。

醇和三卤化磷的反应机理能够解释为什么重排很难发生和为什么三卤化磷与三级醇不能很好地反应。这里用  $\text{PBr}_3$  作为试剂来说明这个反应机理， $\text{PCl}_3$  和  $\text{PI}_3$ （红磷和碘产生的）以同样的方式进行反应。

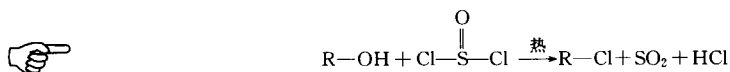


重排是难以发生的，因为没有涉及到碳正离子，所以这里没有重排的机会。这个机理也

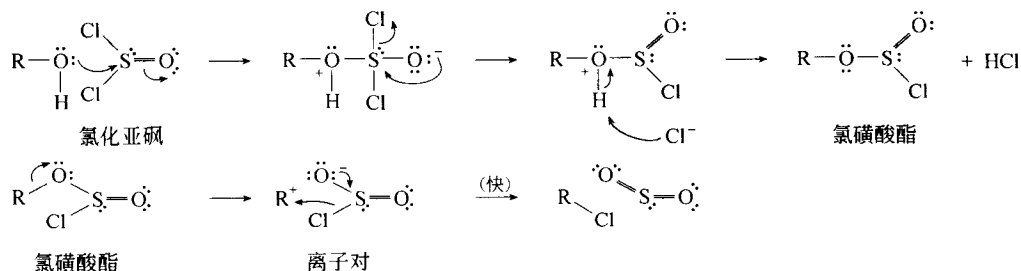
解释了和三级醇反应产率低的原因。最后一步是溴负离子从烷基背后进攻的  $S_N2$  取代。如果烷基是三级烷基，这个进攻会受到阻碍。假设是三级醇，需要离解成碳正离子。这个离解是很慢的，并且会引起副反应。

## 11-9 醇和氯化亚砅的反应

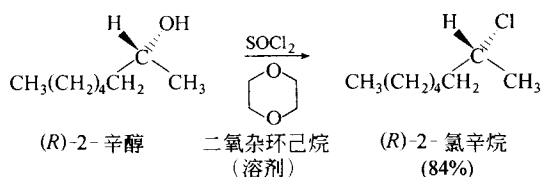
氯化亚砅 ( $\text{SOCl}_2$ ) 是将醇转化成氯代烷常用的最好试剂。副产物 (气体  $\text{SO}_2$  和  $\text{HCl}$ ) 能够离开反应混合物，确保不能产生逆反应。



在适合的条件下，氯化亚砅按着下面总结的有趣的机理进行反应。第一步，羟基氧原子上未成键的电子进攻氯化亚砅中亲电试剂硫原子。一个氯离子被消除，失去一个质子，得到氯磺酸酯。第二步，氯磺酸酯离解 (当  $\text{R}=2^\circ$  或  $3^\circ$ )，并且硫原子很快释放出氯离子给碳正离子。当  $\text{R}$  是一级的时候，在  $\text{C-O}$  键断裂的同时，氯与碳成键。



除了亲核试剂是由离去基团提供给碳正离子，得到如下面例子所示空间构型保持的产物外，这个机理与  $S_N1$  相似 (在不同的条件下，构型保持可能不会被观察到)。



醇转变化成卤代烃的最佳试剂的小结。

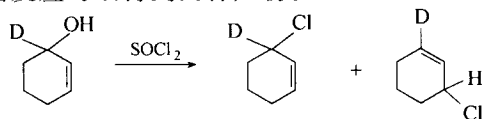
醇的种类	氯化物	溴化物	碘化物
一级	$\text{SOCl}_2$	$\text{PBr}_3$ 或 $\text{HBr}^\oplus$	$\text{P/I}_2$
二级	$\text{SOCl}_2$	$\text{PBr}_3$	$\text{P/I}_2^\oplus$
三级	$\text{HCl}$	$\text{HBr}$	$\text{HI}^\oplus$

① 只在某些情况下可以。

【思考题 11-19】 你怎样将反-4-甲基环己醇转化成：

(a) 反-1-氯-4-甲基环己烷      (b) 顺-1-氯-4-甲基环己烷

【思考题 11-20】 下面反应可以得到两种产物。



(a) 提出一个机理来解释为什么有两种产物形成。

(b) 你所提出的 (a) 中机理可能与通常的醇和  $\text{SOCl}_2$  反应的机理不同。解释在这种情况下为什么反应遵循了不同的机理。

[思考题 11-21] 当每个醇与 (1)  $\text{HCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ; (2)  $\text{HBr}$ ; (3)  $\text{PBr}_3$ ; (4)  $\text{P/I}_2$ ; (5)  $\text{SOCl}_2$  反应时, 写出你所期待的产物结构。

(a) 1-丁醇

(b) 2-丁醇

(c) 2-甲基-2-丁醇

(d) 2,2-二甲基-1-丁醇

(e) 顺-3-甲基环戊醇

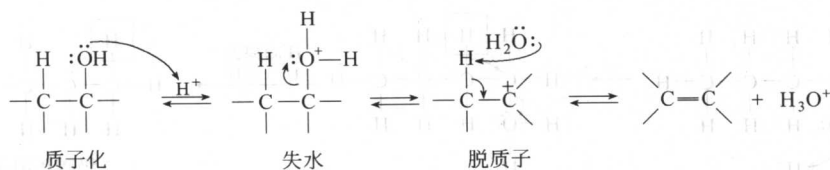
解题提示 根据反应的底物、溶剂和温度, 氯化亚砷与醇反应遵循不同的机理。除非你知道确切的反应机理, 否则要谨慎预测产物的结构与立体化学。

## 11-10 醇的脱水反应

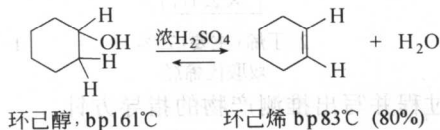
### 11-10A 烯烃的形成

在 7-10 节中连同烯烃的其他合成我们学习过醇的脱水反应机理。脱水反应要求酸催化剂使醇的羟基质子化, 从而使羟基转化成好的离去基团。失水, 随后失质子得到烯。在反应物和产物之间建立起平衡。

#### 机理 (复习) 醇的酸催化脱水



为了使平衡向右移动, 当产物形成时, 我们要将两个产物或一个产物移除; 要么将产物从反应混合物中蒸馏出来, 要么添加脱水剂除去水。实际上, 我们通常采用蒸馏和脱水剂并用的方法。醇和脱水酸混合, 混合物被加热到沸腾。烯烃在比醇低的温度下就会沸腾 (因为醇含有氢键), 烯烃从混合物中被蒸馏出来。例如:



环己醇, bp 161°C

环己烯 bp 83°C (80%)

(从混合物中蒸馏出来)

醇脱水一般通过  $\text{E1}$  机理进行。羟基质子化使其转化成为好的离去基团。失水形成碳正离子。失去质子得到烯烃。

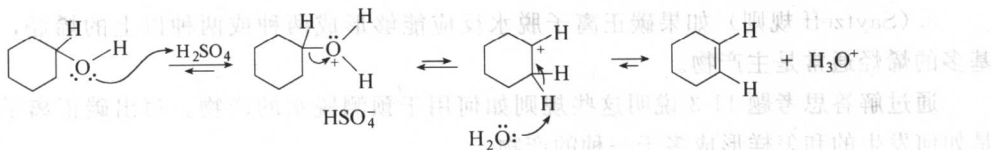


图 11-2 为醇 E1 脱水的反应-能量曲线。第一步是温和的质子化反应，反应放热，随后是吸热反应，控制离解速度。经过一个快速强放热脱质子反应得到烯烃。因为形成碳正离子是速控步骤，所以脱水反应遵循的反应活性顺序与形成碳正离子的难易顺序相同： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。像其他碳正离子反应一样，也存在有重排反应。

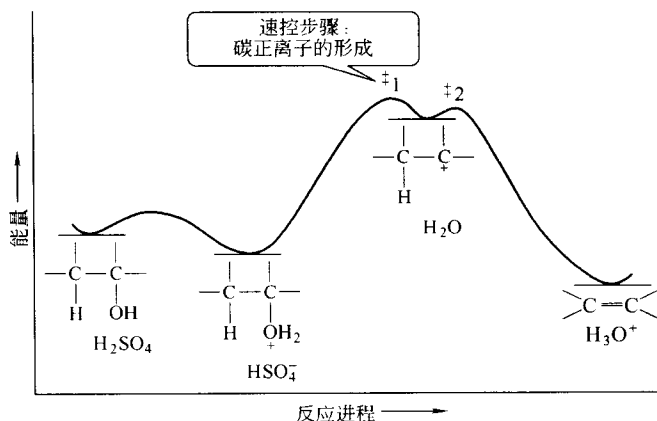
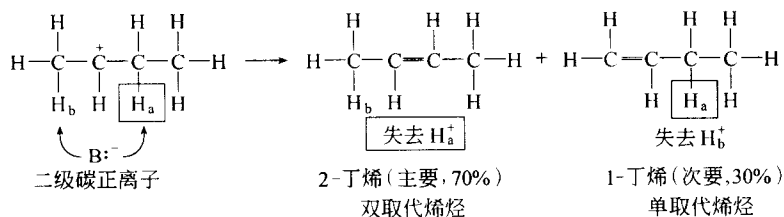
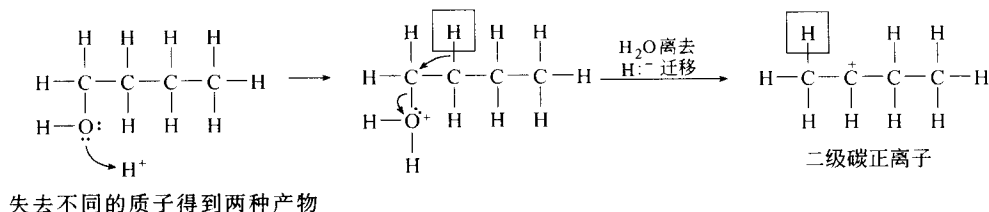


图 11-2 醇脱水的反应-能量曲线

对于一级醇，有重排和异构化的产物是很普遍的，所以酸催化下脱水反应不是将一级醇转化成烯烃的好办法。下面的机理表明了 1-丁醇怎样进行伴有重排的脱水反应得到 1-丁烯和 2-丁烯的混合物。取代基较多的 2-丁烯是主产物，与 Saytzeff 规则（6-19 节）是一致的。

质子化醇的解离，伴随有重排反应



我们小结一下脱水反应过程并写出推测产物的指导方针。

1. 脱水反应通常遵循 E1 机理。可能发生重排形成更稳定的碳正离子。
2. 三级醇最容易发生脱水反应，二级醇几乎也都能很好地发生脱水反应，一级醇脱水反应一般会发生重排，产率也很低。
3. (Saytzeff 规则) 如果碳正离子脱水反应能够形成两种或两种以上的烯烃，那么取代基多的烯烃通常是主产物。

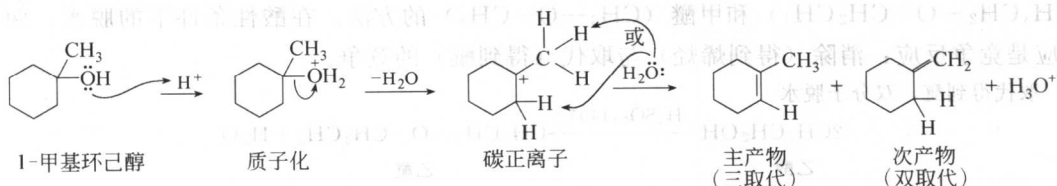
通过解答思考题 11-3 说明这些规则如何用于预测脱水的产物。写出碳正离子表明重排是如何发生的和怎样形成多于一种的产物。

**解题提示** 醇脱水通过 E1 机理进行，先是羟基质子化，然后脱水。

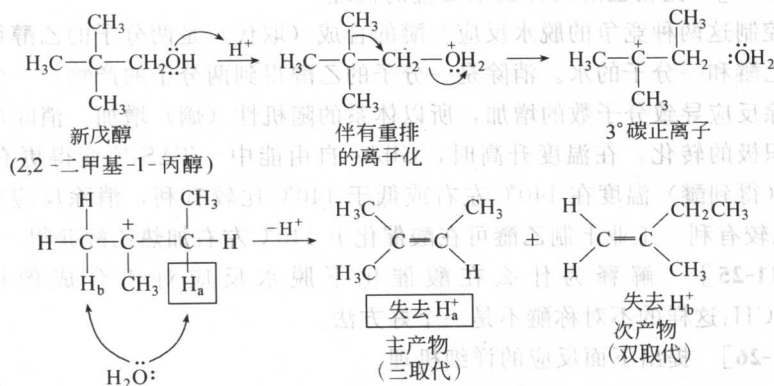
**【题解 11-3】** 推测在硫酸催化下下列醇脱水反应的产物。

(a) 1-甲基环己醇 (b) 新戊醇

**解** (a) 1-甲基环己醇反应形成三级碳正离子。三个碳原子中任何一个都可以脱去质子。两个二级碳原子是等同的，从它们中的一个碳上脱去质子得到三取代的烯烃，是反应的主产物；而甲基脱去质子得到双取代的烯烃，是反应的次产物。



(b) 新戊醇不能简单地离解形成一级碳正离子。当离去基团离去时，发生重排形成三级碳原子。从邻近的二级碳原子上失去质子得到主产物的三取代双键。从甲基上脱去质子，生成次产物的双取代双键。

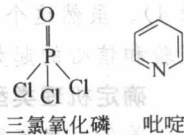


**【思考题 11-22】** 推测硫酸催化下下列各醇脱水反应的主产物。当有多于一种的产物生成时，标明主产物和次产物。

(a) 2-甲基-2-丁醇      (b) 1-戊醇      (c) 2-戊醇  
(d) 1-异丙基环己醇      (e) 2-甲基环己醇

**解题提示** 画出碳正离子。寻找可能的重排，然后，考虑原始碳正离子的所有形式和任何一种重排过的碳正离子失去质子得到的烯烃。Saytzeff 的规则通常可以预测主产物。

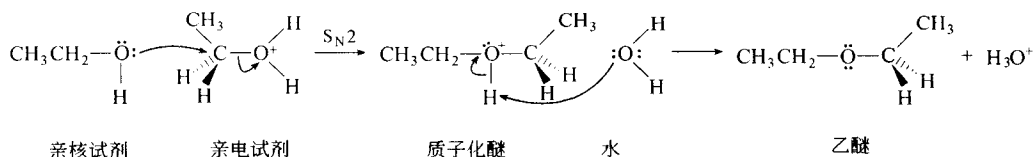
**【思考题 11-23】** 某些醇在酸性条件下进行脱水反应时，会发生重排或不希望的副反应。在吡啶中用三氯化磷 (POCl<sub>3</sub>) 这种温和的碱性条件下，醇也可以被脱水。醇和三氯化磷反应与它和对甲苯磺酰氯反应 (11-5 节) 很相似，磷上的一个氯被取代形成烷基二氯磷酸酯。二氯磷酸酯基团是个极好的离去基团。吡啶作为碱和二氯磷酸酯反应得到 E2 消除产物。提出环己醇在吡啶中被 POCl<sub>3</sub> 脱水的机理。



### 11-10B 分子间脱水形成醚 (工业的)

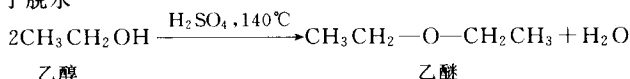
在某些情况下，被质子化的醇可以被另一分子的醇进攻并进行 S<sub>N</sub>2 的取代。最终的反

应是两分子间脱水形成醚。例如，一分子乙醇进攻被质子化的另一分子乙醇得到乙醚。

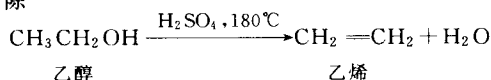


双分子脱水常被用于从简单未受阻的一级醇合成对称二烷基醚。这是工业合成乙醚 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$ ) 和甲醚 ( $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ ) 的方法。在酸性条件下的脱水，两个反应是竞争反应：消除（得到烯烃）与取代（得到醚）的竞争。

取代得到醚，双分子脱水



消除得到烯烃，单分子消除

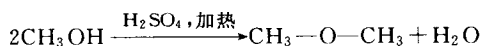


【思考题 11-24】 比较乙醇两种脱水反应的机理。

我们怎样控制这两种竞争的脱水反应？醚的合成（取代）是两分子的乙醇得到两分子产物：一分子的乙醚和一分子的水。消除是一分子的乙醇得到两分子的产物：一分子的烯烃和一分子水。消除反应导致分子数的增加，所以体系的随机性（熵）增加。消除反应比取代反应在熵上有更积极的转化，在温度升高时，Gibbs 自由能中  $-T\Delta S$  项变得更有利于消除反应。取代反应（得到醚）温度在  $140^\circ\text{C}$  左右或低于  $140^\circ\text{C}$  比较有利，消除反应在  $180^\circ\text{C}$  左右或高于  $180^\circ\text{C}$  比较有利。工业上制乙醚可在酸催化下  $140^\circ\text{C}$  左右加热乙醇获得。

【思考题 11-25】 解释为什么在酸催化下脱水反应对于合成像甲基乙基醚  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—O—CH}_3$  这样的不对称醚不是一个好方法。

【思考题 11-26】 提出下面反应的详细机理。



## 解题要点

### 提出反应机理

由于我们要涉及大量的反应，对你从来没有见过的反应提出机理看起来几乎是不可能的。当你在获得了解决机理问题方面的经验后，你将开始发现与你所熟悉的反应相似之处。让我们思考一下有机化学家是怎样系统处理机理问题的（这个方法较完整的版本见附录 4）。虽然这个阶梯式方法不能解决所有的机理问题，但它可以提供一个开始建立你的经验和信心的起始点。

### 确定机理类型

首先，确定所涉及的催化剂和条件是什么类型。一般地，反应可被分成涉及（a）强亲电试剂（包括酸催化下的反应）；（b）强亲核试剂（包括碱催化下反应）或（c）自由基三种类型的反应。这三种类型的机理是完全不同的，首先你要试着确定所涉及的是哪种类型。

（a）在强酸或可以分裂得到强亲电试剂的反应试剂存在下，反应机理很可能要涉及强亲电试剂作为中间体。酸催化下的反应和涉及碳正离子的反应（像  $\text{S}_{\text{N}}1$ 、 $\text{E}1$  和大多数醇的



脱水)都属于这个类型。

(b) 在强碱或强亲核试剂存在下,反应机理很可能涉及强亲核试剂作为中间体。碱催化的反应或这些依赖于碱强度的反应(像  $S_N2$  和  $E2$ )一般属于这一类。

(c) 自由基反应通常要求自由基引发剂,例如氯化物、溴化物、NBS 或过氧化物。在大多数自由基反应中,不需要强酸或强碱。

一旦你确定了你要写的机理是哪一类型的,就有了解决这种题的一般的方法。在这一点上,我们主要考虑最近几章所涉及的亲电反应。涉及强亲核试剂和自由基反应的机理被收集在附录 4 中。

### 涉及强亲电试剂的反应

当强酸或亲电试剂存在时,期望看到的中间体是强酸和强亲电试剂;阳离子中间体是普遍的,但碱和亲核试剂在这样的反应中通常是比较弱的。避免写出碳负离子、烷氧负离子和其他强碱。它们不可能与强酸和强亲电试剂共存。

官能团经常可通过质子化或与强亲电试剂反应被转化成碳正离子或其他亲电试剂;然后碳正离子或其他亲电试剂再与像烯烃或溶剂这样的弱亲核试剂反应。

1. 考虑反应物和产物的碳骨架来决定产物中的碳原子最可能来自于反应物中哪个碳原子。

2. 考虑任何一个反应物是否是具有足够强的亲电性,不需要活化就可以反应。如果没有,考虑怎样使反应物之一通过 Lewis 碱性部分的质子化(或和 Lewis 酸的络合)转化成强的亲电试剂。

例如,醇的质子化可以使其转化成为强的亲电试剂,它能够被进攻或失水得到碳正离子,碳正离子正是一个较强的亲电试剂。烯烃的质子化使其转变成碳正离子。

3. 考虑另一反应试剂上亲核部分(或在同一分子中的另一部分进行环化)能进攻亲电试剂形成产物中所需要的键。写出这个键形成的产物。

如果中间体是碳正离子,考虑它是否可能重排形成产物中的键。如果没有任何可能的亲核性进攻可导致直接生成产物,则考虑将试剂之一转化成强亲电试剂的其他方法。

4. 考虑亲核试剂进攻的产物可能被怎样转化成最终的产物(如果它有正确的碳骨架)或被重新活化形成产物中需要的另一个键。

将质子从一个原子转移到另一个原子上(像在异构化中一样),试着将质子添加到新位置上,然后将其从原位置上移走。

5. 写出机理的所有步骤,用弯曲箭头表示电子的转移。

注意一次只能表示一个步骤。

### 写出机理过程中需要避免的一般错误

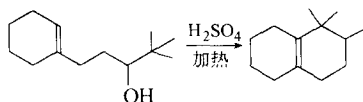
1. 不要用简化或直线形分子式表示反应部位。要写出影响整个机理的每个碳原子上的所有键和取代基。在涉及强亲电试剂和酸性条件的反应中,连有三个键的碳原子很可能形成碳正离子。如果你将分子式写成简式或线性分子式,那么很可能会把氢原子放错地方,在错误的碳原子上画出活性种。

2. 不能同时写出一步以上的步骤。除非变化是协同的(同时发生地),否则不能在一歩里写出两个或三个键发生变化的部位。例如,醇质子化并失去水是两个步骤。你不能表示出羟基“跃迁”离开醇与急切等待的质子结合。

3. 记住用弯曲的箭头表示电子的移动, 电子总是从亲核试剂 (电子给予体) 转移到亲电试剂 (电子接受体)。例如, 双键质子化必须表示成箭头从双键的电子转指向质子, 永远不能写成从质子指向双键。禁止强迫用箭头指示质子 (或试剂) 的走向。

### 题例

用阶梯式方法表示涉及强亲电试剂的反应, 我们将逐步展开这个机理说明下面的环化反应。

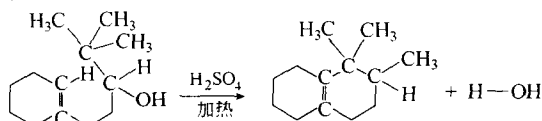


这个环化产物是该反应的次产物。注意机理题不同于合成题, 机理题中我们被限定用所给定的试剂, 解释在所给条件下, 这些反应试剂是怎样形成产物的。机理题也可以解决不寻常或不期望的次产物是如何形成的问题。

在硫酸存在下, 这是很明显的酸催化机理。我们期待强亲电试剂、阳离子中间体 (可能是碳正离子) 和强酸。碳负离子、烷氧负离子和其他强碱及亲核试剂是不太可能的。

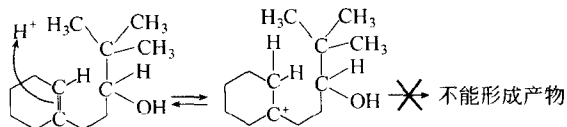
1. 考虑反应物和产物的碳骨架, 决定产物中的碳原子可能来自于反应物中的哪个碳原子。

当我们写出起始原料和产物及它们所带的影响碳原子的所有取代基时, 就会发现这里所出现的主要变化。乙烯基氢必须被失去, 一个  $\text{C}=\text{C}$  键必须形成, 甲基必须挪开一个碳原子, 羟基必须失去。

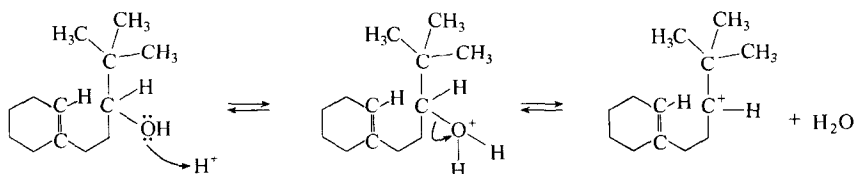


2. 考虑任何一个反应物是否具有足够强的亲电性, 不需要活化就可以反应。如果没有, 考虑怎样使反应物之一通过 Lewis 碱性部分的质子化 (或和 Lewis 酸的络合) 转化成强的亲电试剂。

起始原料不是强的亲电试剂, 所以必须被活化。硫酸能通过使双键的质子化或羟基的质子化产生强的亲电试剂。活化一个错误的双键端时, 双键质子化能够形成一个三级碳正离子。在侧链上没有好的亲核部位来进攻这个碳正离子形成正确的环。双键质子化是无出路的。



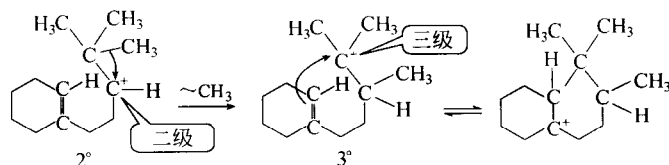
另一个碱性部位是羟基。醇在羟基上可被质子化, 失水形成碳正离子。



3. 考虑另一反应试剂上亲核部分 (或在同一分子中的另一部分进行环化) 能进攻亲电试剂形成产物中所需要的键。写出这个键形成的产物。

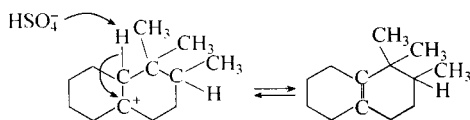
这个碳正离子能够被双键上的电子进攻形成环, 但正电荷在错误的碳原子上得到六元环。

二级碳原子有利于重排成三级碳原子, 这种重排使正电荷上移到正确的碳原子上, 完成我们在第一步中确定的甲基的上移。双键上(弱的)亲核电子进攻碳正离子得到正确的六元环。



4. 考虑亲核试剂进攻的产物可能被如何转化成最终的产物(如果它有正确的碳骨架)或被重新活化形成产物中需要的另一个键。

失去质子(给  $\text{HSO}_4^-$  或  $\text{H}_2\text{O}$ , 但不会是  $\text{OH}^-$ , 它们不能共存!) 得到所观察到的产物。

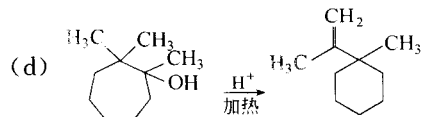
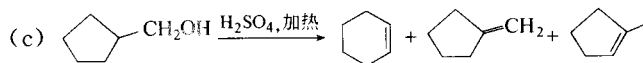
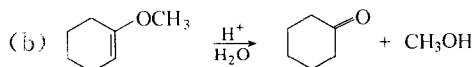
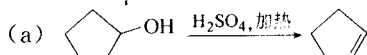


5. 写出机理的所有步骤, 用弯曲箭头表示电子的转移。

直接连接起上述所写的方程式, 写出这个反应完整的机理。

下面思考题要求提出涉及强亲电试剂的反应机理。对于每个题都要求完成上面所描述的五个步骤。

**[思考题 11-27]** 提出每个反应的机理。



## 11-11 二元醇的特殊反应

### 11-11A 频哪醇的重排

运用我们醇反应的知识, 可以解释这个第一眼看起来很陌生的结果。下面反应是频哪醇重排的一个例子。

