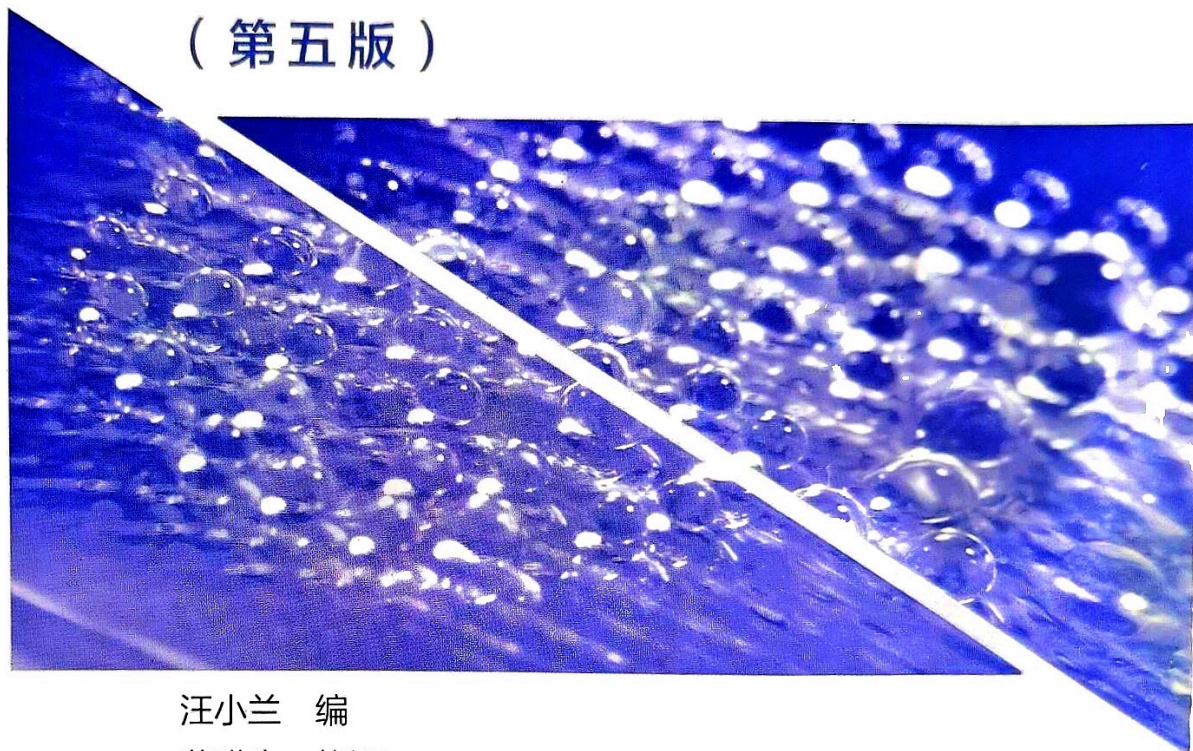


● 高等学校教材

有机化学

(第五版)



汪小兰 编
蒋腊生 修订

高等教育出版社

高等学校教材

有机化学

(第五版)

汪小兰 编
蒋腊生 修订

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是为综合性大学和师范院校生物学类专业编写的有机化学教科书。根据近年来有机化学和生物学科的发展,本书在第四版的基础上作了适当修改和增删,对个别章节的安排有所调整,增加了一些反应实例、重大新进展介绍,以及一些习题及部分参考答案,并保持第四版“少而精,使用面广,便于自学”的特色。

本书也可供其他专业用于少学时有机化学教材。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学 / 汪小兰编. -- 5 版. -- 北京:高等教育出版社, 2017.3 (2019.11 重印)

ISBN 978-7-04-047331-5

I. ①有… II. ①汪… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 020781 号

YOUJI HUAXUE

策划编辑 郭新华
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 曹 瑛
责任校对 刘春萍

封面设计 于文燕
责任印制 耿 轩

版式设计 马 云

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 北京市鑫霸印务有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 27
字 数 650 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

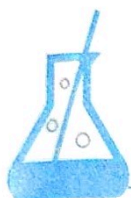
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 1979 年 6 月第 1 版
2017 年 3 月第 5 版
印 次 2019 年 11 月第 6 次印刷
定 价 45.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 47331-00



目录

第一章 绪论	1	乙烯的结构	31
有机化学的研究对象与任务	1	命名和异构	32
化学键与分子结构	2	物理性质	34
共价键的键参数	3	化学性质	35
分子间的力	5	1. 加成反应	35
有机化合物的一般特点	6	(1) 催化加氢	35
有机反应的基本类型	7	(2) 与卤素加成	36
研究有机化学的方法	8	(3) 与卤化氢加成	37
有机化合物的分类	9	(4) 与水加成	38
习题	11	(5) 与硫酸加成	38
第二章 饱和烃(烷烃)	12	(6) 与次卤酸加成	39
同系列和同分异构	12	(7) 与烯烃加成	39
命名	14	(8) 硼氢化反应	40
烷烃的结构	17	2. 氧化	40
乙烷和丁烷的构象	19	(1) 与高锰酸钾的反应	40
物理性质	22	(2) 臭氧化	41
化学性质	23	(3) 环氧乙烷的生成	41
1. 氯化	23	3. 聚合	41
2. 氧化和燃烧	27	4. α -氢的卤化	42
自然界的烷烃	28	自然界的烯烃	42
习题	28	II. 炔烃	43
第三章 不饱和烃	31	乙炔的结构	43
I. 烯烃	31	命名和异构	44
		物理性质	44
		化学性质	45



目录

第一章 绪论	1	乙烯的结构	31
有机化学的研究对象与任务	1	命名和异构	32
化学键与分子结构	2	物理性质	34
共价键的键参数	3	化学性质	35
分子间的力	5	1. 加成反应	35
有机化合物的一般特点	6	(1) 催化加氢	35
有机反应的基本类型	7	(2) 与卤素加成	36
研究有机化学的方法	8	(3) 与卤化氢加成	37
有机化合物的分类	9	(4) 与水加成	38
习题	11	(5) 与硫酸加成	38
第二章 饱和烃(烷烃)	12	(6) 与次卤酸加成	39
同系列和同分异构	12	(7) 与烯烃加成	39
命名	14	(8) 硼氢化反应	40
烷烃的结构	17	2. 氧化	40
乙烷和丁烷的构象	19	(1) 与高锰酸钾的反应	40
物理性质	22	(2) 臭氧化	41
化学性质	23	(3) 环氧乙烷的生成	41
1. 氯化	23	3. 聚合	41
2. 氧化和燃烧	27	4. α -氢的卤化	42
自然界的烷烃	28	自然界的烯烃	42
习题	28	II. 炔烃	43
第三章 不饱和烃	31	乙炔的结构	43
I. 烯烃	31	命名和异构	44
		物理性质	44
		化学性质	45

1. 加成反应	45	1. 卤化	45
(1) 催化氢化	45	2. 硝化	45
(2) 与卤化氢加成	46	3. 磺化	45
(3) 与水加成	46	4. 傅氏反应	45
(4) 与氢氰酸加成	46	苯环上取代基的定位规律(定位	
2. 金属炔化物的生成	46	效应或称取向效应)	
III. 双烯烃	47	1. 邻对位定位基(第一类	
1,3-丁二烯的结构	47	定位基)	
1,3-丁二烯的化学性质	48	2. 间位定位基(第二类定位基)	
1. 1,4-加成作用	48	定位规律与电子效应	
2. 双烯合成反应	49	1. 诱导效应	
异戊二烯和橡胶	50	2. 共轭效应	
习题	51	二、稠环芳香烃	
第四章 环烃	54	萘	
I. 脂环烃	54	1. 萘的取代反应举例	
环烷的结构	56	2. 加氢	
环己烷及其衍生物的构象	57	3. 氧化	
脂环烃的性质	58	蒎和非	
1. 催化氢化	59	致癌烃	
2. 与溴的反应	59	石墨、C ₆₀ 与石墨烯	
金刚烷	60	III. 煤焦油和石油	
II. 芳香烃	60	习题	
芳香烃的分类及命名	61	第五章 旋光异构	
一、单环芳香烃	63	偏振光和旋光活性	
苯的结构	63	比旋光度	
物理性质	65	分子的对称性、手性与旋光	
化学性质	66	活性	
1. 取代反应	66	含一个手性碳原子的化合物	
(1) 卤化	66	构型的表示方法	
(2) 硝化	66	费歇尔投影式	
(3) 磺化	67	含两个不相同手性碳原子的	
(4) 傅氏反应	67	化合物	
2. 加成反应	68	含两个相同手性碳原子的	
3. 氧化	68	化合物	
4. 烷基侧链的卤化	69	不含手性碳原子的化合物的旋光	
亲电取代反应的机理	69	异构现象	

环状化合物的立体异构	93		
旋光异构体的性质	94		
不对称合成, 立体选择反应与立体专一反应	95		
分子的前手性和前手性碳原子	98		
外消旋体的拆分	98		
1. 化学分离法	98		
2. 生物分离法	99		
3. 柱层析法	99		
习题	100		
第六章 卤代烃	103		
命名	103		
物理性质	104		
化学性质	105		
1. 亲核取代反应	105		
(1) 被羟基取代	106		
(2) 被烷氧基取代	106		
(3) 被氨基取代	106		
(4) 被氰基取代	106		
2. 消除反应	106		
3. 与金属的反应	107		
脂肪族亲核取代反应的机理	108		
1. 单分子机理	108		
2. 双分子机理	108		
不同卤代烃对亲核取代反应的活性比较	109		
亲核取代反应的立体化学	110		
亲核取代与消除反应的关系	110		
多卤代烃的性质	112		
卤代烃的生理活性	112		
重要代表物	113		
1. 三氯甲烷	113		
2. 四氯化碳	113		
3. 氯乙烯及聚氯乙烯	114		
4. 几种重要的含氟化合物	114		
习题	114		
		第七章 光谱法在有机化学中的应用	117
		I. 红外光谱	118
		II. 紫外光谱	122
		III. 核磁共振谱	124
		化学位移	125
		自旋耦合, 裂分	128
		习题	133
		第八章 醇、酚、醚	138
		I. 醇	138
		命名	138
		物理性质	139
		化学性质	141
		1. 似水性	141
		2. 与无机酸的作用	142
		3. 脱水反应	144
		(1) 分子内脱水	144
		(2) 分子间脱水	145
		4. 氧化或脱氢	145
		5. 邻二醇与高碘酸的作用	145
		重要代表物	147
		1. 甲醇	147
		2. 乙醇	147
		3. 正丁醇	148
		4. 乙二醇	148
		5. 丙三醇	148
		6. 环己六醇	149
		7. 苯甲醇	149
		II. 酚	149
		命名	150
		物理性质	151
		化学性质	151
		1. 酸性	151
		2. 酚醚的生成	152
		3. 与三氯化铁的显色反应	153

4. 氧化	153	(1) α -氢的活性	11
5. 芳环上的取代反应	154	(2) 芳香环的取代反应	11
(1) 卤化	154	5. 歧化反应	11
(2) 硝化	154	亲核加成的立体化学	11
重要代表物	155	α, β -不饱和羰基化合物的亲核	
1. 苯酚	156	加成	11
2. 甲苯酚	156	重要代表物	11
3. 苯二酚	156	1. 甲醛	11
4. 萘酚	156	2. 乙醛及三氯乙醛	11
5. 抗氧化剂 BHT	157	3. 丙酮	11
醇和酚的红外光谱	157	4. 苯甲醛	11
III. 醚	158	醛和酮的红外光谱	11
命名	158	II. 醌	11
物理性质	159	命名与结构	11
化学性质	160	对苯醌的化学性质	11
1. 醚键的断裂	160	1. 羰基的加成	11
2. 形成锌盐与络合物	161	2. 烯键的加成	11
3. 形成过氧化物	161	3. 1,4-加成作用	11
环醚	162	4. 还原	11
1. 环氧乙烷	162	自然界的醌	11
2. 1,4-二氧六环与四氢呋喃	162	习题	11
3. 冠醚	163	第十章 羧酸及其衍生物	19
习题	163	I. 羧酸	19
第九章 醛、酮、醌	167	命名	19
I. 醛和酮	167	物理性质	19
命名	168	化学性质	19
物理性质	169	1. 酸性	19
化学性质	171	2. 羧基中羟基的取代反应	19
1. 羰基上的加成反应	171	(1) 酸酐的生成	19
(1) 与氢氰酸的加成	171	(2) 酰卤的生成	19
(2) 与格氏试剂的加成	172	(3) 酯的生成	19
(3) 与氨的衍生物的加成缩合	172	(4) 酰胺的生成	20
(4) 与醇的加成	173	3. 还原	20
2. 还原	175	4. 烃基上的反应	20
3. 氧化	175	(1) α -卤化作用	20
4. 烃基上的反应	176	(2) 芳香环的取代反应	20

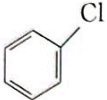
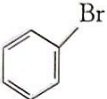
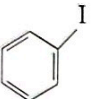
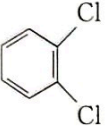
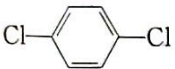
5. 二元羧酸的受热反应	201	自然界的醇酸	225
羧酸的结构对酸性的影响	202	1. 乳酸	225
重要代表物	204	2. 苹果酸	225
1. 甲酸	204	3. 酒石酸	226
2. 乙酸	205	4. 柠檬酸	226
3. 苯甲酸	205	二、酚酸	227
4. 乙二酸	205	1. 水杨酸	227
5. 丁二酸	206	2. 五倍子酸和五倍子丹宁	227
6. 邻苯二甲酸及对苯二甲酸	206	II. 羧基酸	228
7. 丁烯二酸	207	1. 乙醛酸	228
II. 羧酸的衍生物	208	2. 丙酮酸	229
命名	208	3. 乙酰乙酸及其酯	229
物理性质	209	(1) 乙酰乙酸乙酯的分解反应	230
化学性质	209	(2) 互变异构现象	230
1. 水解	210	(3) 乙酰乙酸乙酯在有机合成	
2. 醇解	210	中的应用	232
3. 氨解	211	4. 丙二酸二乙酯在有机合成	
4. 酯缩合反应	212	中的应用	233
5. 与格氏试剂反应	212	习题	234
6. 酰胺的酸碱性	213	第十二章 含氮有机化合物	236
自然界的羧酸衍生物	213	I. 硝基化合物	237
羧酸及其衍生物的红外光谱	215	物理性质	237
III. 碳酸的衍生物	216	化学性质	238
1. 光气	216	1. 还原	238
2. 尿素	217	2. 脂肪族硝基化合物的酸性	238
3. 胍	218	3. 硝基对芳环上邻、对位基团	
习题	218	的影响	238
第十一章 取代酸	222	(1) 对于邻、对位上卤原子的	
I. 羟基酸	222	影响	238
一、醇酸	222	(2) 对酚的酸性的影响	239
物理性质	223	II. 胺	239
化学性质	223	结构与命名	239
1. 酸性	223	物理性质	241
2. α -羟基酸的氧化	224	化学性质	242
3. α -羟基酸的分解反应	224	1. 碱性	242
4. 失水反应	224	2. 氧化	243

3. 烷基化	244	化学性质	286
4. 酰基化	244	1. 磺酸基中羟基的取代反应	286
5. 磺酰化	245	2. 磺酸基的取代反应	286
6. 与亚硝酸作用	246	磺胺类药物	286
(1) 伯胺	246	离子交换树脂	286
(2) 仲胺	246	II. 含磷有机化合物	286
(3) 叔胺	247	有机磷农药简介	286
7. 芳香胺的取代反应	247	1. 敌百虫	286
重要代表物	248	2. 敌敌畏	286
1. 甲胺、二甲胺、三甲胺	248	3. 对硫磷	286
2. 己二胺	249	4. 久效磷	286
3. 胆碱	249	5. 乐果	286
4. 苯胺	249	6. 马拉硫磷	286
胺的红外光谱	249	7. 草甘膦	286
III. 偶氮化合物及染料	250	8. 异稻瘟净	286
物质的颜色与结构的关系	251	习题	286
染料和指示剂举例	253	第十四章 糖类	286
1. 甲基橙	253	相对构型与绝对构型	286
2. 刚果红	254	I. 单糖	286
3. 酚酞	254	单糖的构型	286
4. 结晶紫和甲基紫	255	单糖的环形结构	286
5. 孔雀(石)绿	255	物理性质	286
6. 曙红	256	化学性质	286
7. 亚甲基蓝	256	1. 氧化	286
习题	256	2. 还原	286
第十三章 含硫和含磷有机		3. 成脎反应	286
化合物	260	4. 差向异构化	286
I. 含硫有机化合物	260	5. 莫利施反应	286
一、硫醇、硫酚、硫醚及二硫化物	261	6. 形成缩醛	286
物理性质	262	半缩醛环的大小的测定	286
化学性质	262	1. 甲基化法	286
1. 硫醇、硫酚的酸性	262	2. 高碘酸法	286
2. 氧化	263	重要的单糖及其衍生物	286
自然界的含硫化合物	264	1. D-核糖及 D-2-脱氧	
二、磺酸	264	核糖	286
物理性质	264	2. D-葡萄糖	286

3. D-果糖	291	II. 多肽	314
4. D-半乳糖	291	多肽结构的测定	316
5. D-甘露糖	292	1. 2,4-二硝基氟苯法	316
6. 维生素 C	292	2. 异硫氰酸酯法	316
7. 氨基己糖	292	多肽的合成	317
II. 糖苷	293	III. 蛋白质	319
III. 双糖	295	习题	321
还原性双糖	296	第十六章 类脂化合物	323
1. 麦芽糖和纤维二糖	296	I. 油脂	323
2. 乳糖	297	物理性质	325
非还原性双糖	297	化学性质	326
IV. 多糖	298	1. 皂化	326
1. 淀粉	298	2. 加成	326
2. 糖原	301	(1) 氢化	327
3. 纤维素	301	(2) 加碘	327
4. 半纤维素	302	3. 干性	327
习题	302	4. 酸败	327
第十五章 氨基酸、多肽与蛋白质 ...	306	II. 肥皂及合成表面活性剂	327
I. 氨基酸	306	肥皂的组成及乳化作用	327
氨基酸的构型	308	合成表面活性剂举例	328
物理性质	308	1. 阴离子型表面活性剂	328
化学性质	308	2. 阳离子型表面活性剂	329
1. 两性	309	3. 非离子型表面活性剂	329
2. 与亚硝酸的作用	310	III. 蜡	330
3. 与甲醛作用	310	IV. 磷脂	330
4. 络合性能	310	V. 萜类化合物	332
5. 氨基酸的受热反应	310	单萜	333
6. 茚三酮反应	311	1. 开链萜	333
7. 失羧作用	311	2. 单环萜	334
8. 失羧和失氨作用	312	3. 双环萜	334
个别 α -氨基酸举例	312	倍半萜	336
1. 甘氨酸	312	二萜	337
2. 半胱氨酸和胱氨酸	313	三萜	338
3. 色氨酸	313	四萜	339
4. 谷氨酸	313	VI. 甾族化合物	340
5. 蛋氨酸	313	1. 胆固醇	342

2. 7-脱氢胆固醇、麦角固醇和 维生素 D	342	及雷米封	359
3. 胆酸	343	4. 维生素 B ₁	361
4. 甾族激素	344	5. 吡啶及 β -吡啶乙酸	361
(1) 肾上腺皮质激素	344	6. 花色素	361
(2) 性激素	344	7. 嘌呤及核酸	361
5. 强心苷、蟾毒与皂角苷	345	8. 维生素 B ₂ 及叶酸	361
VII. 萜类与甾族化合物的生物 合成	346	生物碱	361
习题	348	1. 烟碱	361
第十七章 杂环化合物	351	2. 颠茄碱	361
分类和命名	352	3. 麻黄碱	361
1. 五元杂环	352	4. 金鸡纳碱	361
2. 六元杂环	353	5. 喜树碱	361
3. 稠杂环	353	6. 吗啡碱	361
几种重要环系的结构与性质	353	7. 小檗碱	361
1. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的 结构	353	8. 咖啡碱	361
2. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的 性质	354	习题	371
(1) 亲电取代反应	354	第十八章 分子轨道理论简介	371
(2) 氧化	355	量子力学与原子轨道	371
(3) 还原	355	共价键的理论	371
(4) 吡咯及吡啶的碱性	356	1. 价键法	371
与生物有关的杂环及其衍生物 举例	356	2. 分子轨道法	371
1. 呋喃及 α -呋喃甲醛	356	(1) 乙烯	371
2. 吡咯、叶绿素、血红素及 维生素 B ₁₂	357	(2) 1,3-丁二烯	371
3. 吡啶、维生素 PP、维生素 B ₆ 及雷米封	359	(3) 苯	371
		分子轨道对称性与协同反应的 关系	371
		部分习题参考答案或提示	386
		索引	392

续表

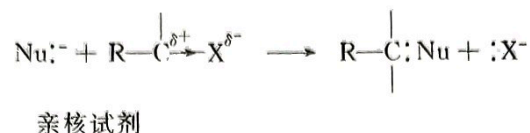
结 构 式	名 称			熔点/°C	沸点/°C	相对密度 (20°C)
	中文	系统命名	普通命名或俗名			
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$	2-氯丙烷	2-chloropropane	<i>i</i> -propyl chloride	-117.2	35.7	0.8617
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	氯乙烯	chloroethylene	vinyl chloride	-153.8	-13.4	0.9106
	氯苯	chlorobenzene		-45.6	132.0	1.1058
	溴苯	bromobenzene		-30.8	156.0	1.4950
	碘苯	iodobenzene		-31.3	188.3	1.8308
	邻二氯苯	<i>o</i> -dichlorobenzene		-17.0	180.5	1.3048
	对二氯苯	<i>p</i> -dichlorobenzene		53.1	174.0	1.2475

化 学 性 质

一般说来,卤代烷(alkyl halide 或 haloalkane)中的卤原子是比较活泼的,它很容易被其他的原子或基团取代,或通过其他反应而转化成多类有机物或金属有机化合物,所以卤代烃是有机合成中极为有用的一类化合物。

1. 亲核取代(nucleophilic substitution)反应

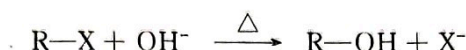
由于卤原子的电负性大于碳,所以碳-卤键之间的共用电子对偏向于卤原子,而使碳原子带有部分正电荷,这样,与卤素相连的碳原子就容易受亲核试剂(nucleophile,以 Nu 表示),如负离子(如 OH^- , OCH_3^- 等),或带未共用电子对的分子(如 $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$, $:\text{NH}_3$ 等)的进攻,卤素带走了碳卤间的一对电子,以负离子的形式离开,而碳与亲核试剂上的一对电子形成一个新的共价键:



由于反应是起始于亲核试剂的进攻而发生的取代反应,所以这种反应叫作亲核取代反应。

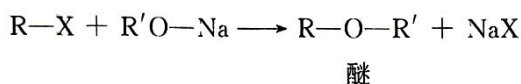
反应中受试剂进攻的物质叫作底物(substrate)。上述反应中卤代烃是反应的底物;卤素被 Nu 取代,以负离子形式离去,叫作离去基团(leaving group)。

(1) 被羟基取代 卤代烷与氢氧化钠或氢氧化钾水溶液共热,则卤原子被羟基[—OH, hydroxy(l) group]取代,产物是醇:

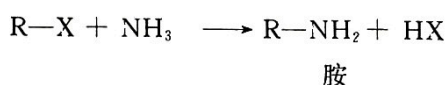


这个反应也叫卤代烃的水解(hydrolysis)。

(2) 被烷氧基取代 卤代烷与醇钠作用,卤原子被烷氧基(RO—,alkoxy group)取代而生成醚,这是制备混合醚(即两个烃基不同的醚)的方法,叫作威廉逊合成(Williamson synthesis)。

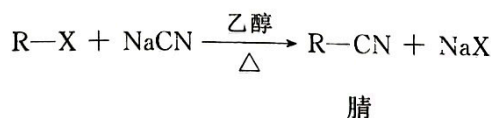


(3) 被氨基取代 卤代烷与氨作用,卤原子可被氨基(—NH₂, amino group)取代生成胺:

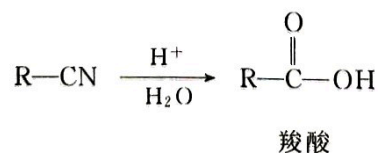


胺是有机碱,它与反应中产生的氢卤酸成盐,所以产物为胺的盐,即 RNH₃⁺ X⁻ 或写为 RNH₂·HX。

(4) 被氰基取代 卤代烷与氰化钠(或氰化钾)的醇溶液共热,则氰基(—CN, cyano group)取代卤原子而得腈(nitrile)。



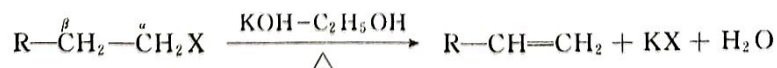
腈水解即得羧酸:



生成的腈比反应物 RX 分子中多一个碳原子,这是在有机合成中接长碳链的方法之一。

2. 消除(elimination)反应

卤代烷在碱的醇溶液中加热,能由分子中脱去一分子卤化氢,而形成烯烃。

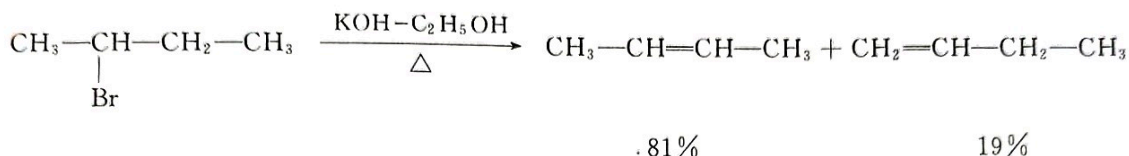


由反应式可以看出,卤代烷分子中在 β -碳原子上必须有氢原子时,才有可能进行消除反应。由于氢原子是由 β -碳原子上脱去的,所以这种反应也常叫 β -消除或1,2-消除。

由一个分子中脱去一些小分子,如HX、 H_2O 等,同时产生不饱和键的反应叫消除反应。

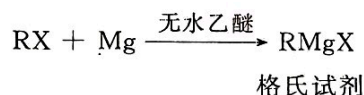
卤代烃的脱卤化氢反应是在分子中引入C=C的方法之一。

仲或叔卤代烃脱卤化氢时,主要是由与连有卤素的碳原子相邻的含氢较少的碳原子上脱去氢,这叫作札依切夫(Saytzeff)规律。例如,2-溴丁烷脱卤化氢的主要产物是2-丁烯,1-丁烯的量较少。

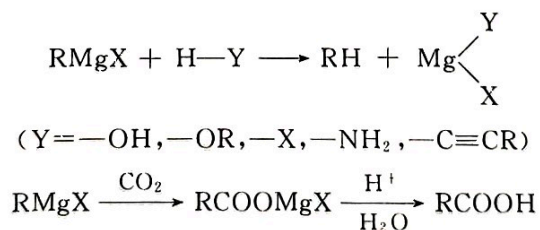


3. 与金属的反应

卤代烃能与多种金属如Mg、Li、Al等反应生成金属有机化合物(含有金属-碳键的化合物)。例如,卤代烷与镁在无水乙醚中作用,则生成格氏试剂(Grignard reagent)。



格氏试剂由于C-Mg键的极性很强,所以非常活泼,能被许多含活泼氢的物质,如水、醇、酸、氨以至炔氢等分解为烃,并能与二氧化碳作用生成羧酸:



因此在制备格氏试剂时必须防止水气、酸、醇、氨、二氧化碳等物质。而格氏试剂与二氧化碳的反应常被用来制备比卤代烃中的烃基多一个碳原子的羧酸。

格氏试剂可以与许多物质反应,生成其他有机化合物或其他金属有机化合物,是有机合成中非常有用的试剂。Victor Grignard 由于发现了格氏试剂而获得了1912年诺贝尔化学奖。

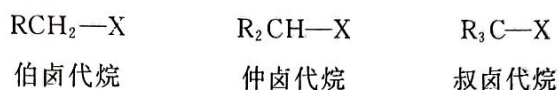
卤代烃与金属锂作用生成有机锂化合物,有机锂化合物也是有机合成中很重要的试剂。



除了H、O、N、S、X外,周期表中其他许多元素与碳直接相连形成的化合物,如上面的有机镁、有机锂及有机硼、有机硅、有机磷化合物等,统称为元素有机化合物。元素有机化学是近年来迅速发展起来的一门无机与有机之间的交叉学科,它无论在理论研究方面或是在合成、应用还是生物体生命活动过程中,都有很重要的作用。

态。当 OH^- 与中心碳原子进一步接近, 最终形成一个稳定的 $\text{C}-\text{O}$ 共价键时, $\text{C}-\text{X}$ 键便彻底断裂, 卤素带着一对共用电子离开分子。由于反应过渡态的形成需要卤代烷与进攻试剂两种反应物, 而且反应速率又决定于过渡态的形成, 所以这一机理叫作双分子机理。伯卤代烷的水解主要按双分子机理进行。

在卤代烷分子中, 反应中心是 α -碳原子, 而 α -碳原子上电子密度的高低, 对反应机理是有影响的。如果 α -碳原子上电子密度低, 则有利于 OH^- 的进攻, 也就是有利于反应按双分子机理进行; 反之, α -碳原子上电子密度高, 则有利于卤素夺取电子而以 X^- 的形式解离, 从而有利于按单分子机理进行反应。也就是说, 凡能增加 α -碳原子上电子密度的因素, 便有利于促使反应按单分子机理进行; 而凡能降低 α -碳原子上电子密度的因素, 则有利于促使反应按双分子机理进行。在伯、仲、叔三类卤代烷中,

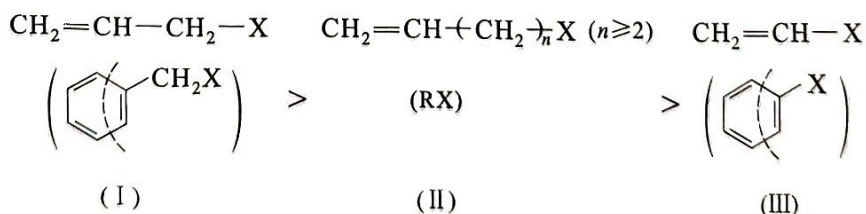


随 α -碳原子上烷基数目的增加, 由于烷基的给电子性, α -碳原子上电子密度逐渐增高, 叔卤代烷中的卤素则比伯卤代烷中的卤素容易以负离子形式解离; 再者, 叔卤代烷异裂产生的是三级碳正离子, 稳定性最高, 越稳定的碳正离子越容易形成, 所以叔卤代烷的水解主要按单分子机理进行。

应该指出的是, 亲核取代反应的两种机理, 在反应中是同时存在, 相互竞争的, 只是在某一特定条件下哪个占优势的问题。而影响反应机理的因素是很多的。上面讲的 α -碳原子上烷基数目的影响, 只是电子效应, 除此以外, 烷基的大小、卤原子的性质、进攻试剂的亲核能力及溶剂的极性都对反应机理都是有影响的。

不同卤代烃对亲核取代反应的活性比较

卤素相同而烃基不同的卤代烃可根据它们对亲核取代反应的活性顺序分为以下三类:



(I)类叫作烯丙型卤代烃(allylic halide), 也就是与卤素相连的碳原子和 $\text{C}=\text{C}$ 相连, 或说卤素和 $\text{C}=\text{C}$ 之间隔开一个饱和碳原子的; (III)类叫乙烯型卤代烃(vinyl halide), 卤素与 $\text{C}=\text{C}$ 直接相连; (II)类则包括卤代烷及卤素与 $\text{C}=\text{C}$ 间隔开一个以上饱和碳原子的化合物。三种类型中卤原子对亲核取代反应的活性顺序是(I) > (II) > (III)。例如, 前两类化合物与碱液加热就可被水解, 而氯苯则需高温、高压, 并有催化剂存在下才能作用。反应的活性差异是由分子中的电子效应决定的。在芳香烃中已经讲到, 乙烯型卤代烃中的卤原子由于 $p-\pi$ 共轭的影响, $\text{C}-\text{X}$ 键间的电子密度比卤代烷中的有所增加, 也就是卤素与碳的结合比在卤代烷中牢固,

- ☆ 本书第二版1992年荣获国家优秀教材奖
- ☆ 第三版1999年荣获教育部科技进步一等奖
- ☆ 第四版为普通高等教育“十五”国家级规划教材

