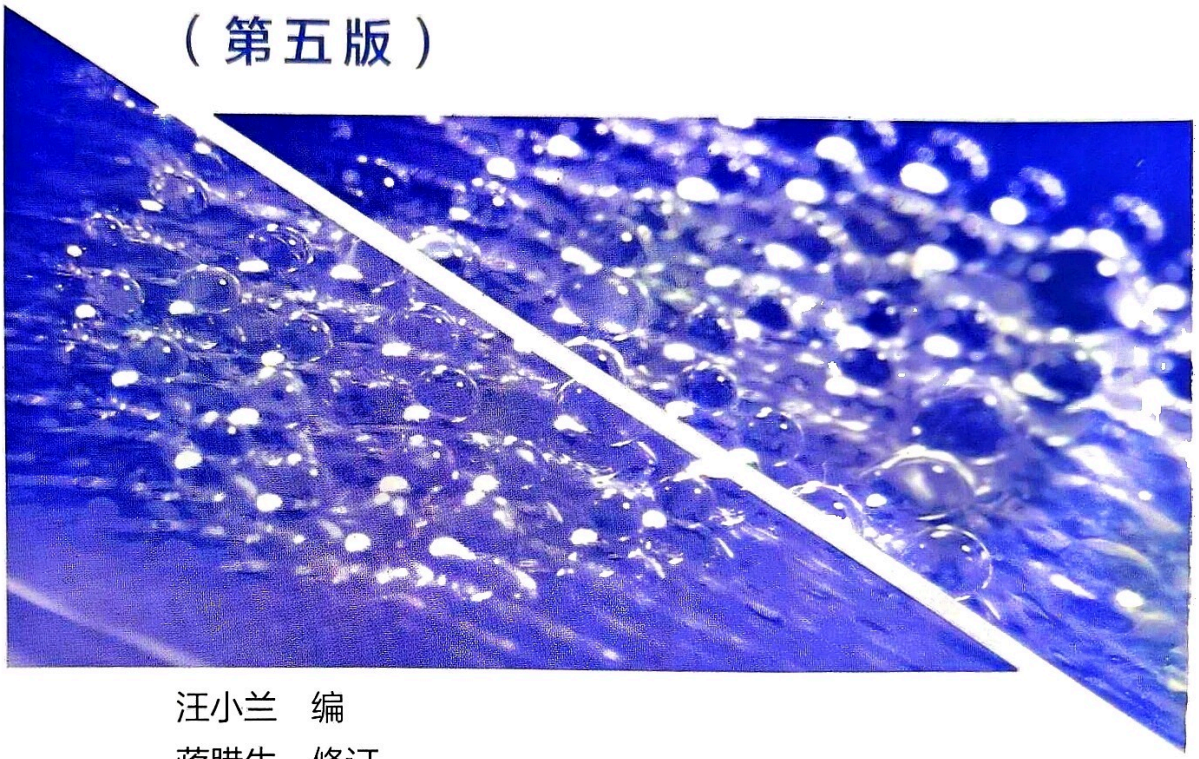
● 高 等 学 校 教 材

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各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　责任编辑 曹 瑛　封面设计 于文燕　版式设计 马 云
插图绘制 杜晓丹　责任校对 刘春萍　责任印制 耿 轩

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

有机化学的研究对象与任务 …… 1
化学键与分子结构 …… 2
共价键的键参数 …… 3
分子间的力 …… 5
有机化合物的一般特点 …… 6
有机反应的基本类型 …… 7
研究有机化学的方法 …… 8
有机化合物的分类 …… 9
习题 …… 11

第二章　饱和烃(烷烃) …… 12

同系列和同分异构 …… 12
命名 …… 14
烷烃的结构 …… 17
乙烷和丁烷的构象 …… 19
物理性质 …… 22
化学性质 …… 23
1. 氯化 …… 23
2. 氧化和燃烧 …… 27
自然界的烷烃 …… 28
习题 …… 28

第三章　不饱和烃 …… 31

Ⅰ. 烯烃 …… 31
乙烯的结构 …… 31
命名和异构 …… 32
物理性质 …… 34
化学性质 …… 35
1. 加成反应 …… 35
(1) 催化加氢 …… 35
(2) 与卤素加成 …… 36
(3) 与卤化氢加成 …… 37
(4) 与水加成 …… 38
(5) 与硫酸加成 …… 38
(6) 与次卤酸加成 …… 39
(7) 与烯烃加成 …… 39
(8) 硼氢化反应 …… 40
2. 氧化 …… 40
(1) 与高锰酸钾的反应 …… 40
(2) 臭氧化 …… 41
(3) 环氧乙烷的生成 …… 41
3. 聚合 …… 41
4. α-氢的卤化 …… 42
自然界的烯烃 …… 42
Ⅱ. 炔烃 …… 43
乙炔的结构 …… 43
命名和异构 …… 44
物理性质 …… 44
化学性质 …… 45

目录

第一章　绪论 …… 1

有机化学的研究对象与任务 …… 1
化学键与分子结构 …… 2
共价键的键参数 …… 3
分子间的力 …… 5
有机化合物的一般特点 …… 6
有机反应的基本类型 …… 7
研究有机化学的方法 …… 8
有机化合物的分类 …… 9
习题 …… 11

第二章　饱和烃(烷烃) …… 12

同系列和同分异构 …… 12
命名 …… 14
烷烃的结构 …… 17
乙烷和丁烷的构象 …… 19
物理性质 …… 22
化学性质 …… 23
1. 氯化 …… 23
2. 氧化和燃烧 …… 27
自然界的烷烃 …… 28
习题 …… 28

第三章　不饱和烃 …… 31

Ⅰ. 烯烃 …… 31
乙烯的结构 …… 31
命名和异构 …… 32
物理性质 …… 34
化学性质 …… 35
1. 加成反应 …… 35
(1) 催化加氢 …… 35
(2) 与卤素加成 …… 36
(3) 与卤化氢加成 …… 37
(4) 与水加成 …… 38
(5) 与硫酸加成 …… 38
(6) 与次卤酸加成 …… 39
(7) 与烯烃加成 …… 39
(8) 硼氢化反应 …… 40
2. 氧化 …… 40
(1) 与高锰酸钾的反应 …… 40
(2) 臭氧化 …… 41
(3) 环氧乙烷的生成 …… 41
3. 聚合 …… 41
4. α－氢的卤化 …… 42
自然界的烯烃 …… 42
Ⅱ. 炔烃 …… 43
乙炔的结构 …… 43
命名和异构 …… 44
物理性质 …… 44
化学性质 …… 45

1. 加成反应 …… 45
(1) 催化氢化 …… 45
(2) 与卤化氢加成 …… 46
(3) 与水加成 …… 46
(4) 与氢氰酸加成 …… 46
2. 金属炔化物的生成 …… 46
Ⅲ. 双烯烃 …… 47
1,3-丁二烯的结构 …… 47
1,3-丁二烯的化学性质 …… 48
1. 1,4-加成作用 …… 48
2. 双烯合成反应 …… 49
异戊二烯和橡胶 …… 50
习题 …… 51

第四章 环烃 …… 54

Ⅰ. 脂环烃 …… 54
环烷的结构 …… 56
环己烷及其衍生物的构象 …… 57
脂环烃的性质 …… 58
1. 催化氢化 …… 59
2. 与溴的反应 …… 59
金刚烷 …… 60
Ⅱ. 芳香烃 …… 60
芳香烃的分类及命名 …… 61
一、单环芳香烃 …… 63
苯的结构 …… 63
物理性质 …… 65
化学性质 …… 66
1. 取代反应 …… 66
(1) 卤化 …… 66
(2) 硝化 …… 66
(3) 磺化 …… 67
(4) 傅氏反应 …… 67
2. 加成反应 …… 68
3. 氧化 …… 68
4. 烷基侧链的卤化 …… 69
亲电取代反应的机理 …… 69
1. 卤化 ……
2. 硝化 ……
3. 磺化 ……
4. 傅氏反应 ……
苯环上取代基的定位规律(定位效应或称取向效应) ……
1. 邻对位定位基(第一类定位基) ……
2. 间位定位基(第二类定位基) …
定位规律与电子效应 ……
1. 诱导效应 ……
2. 共轭效应 ……
二、稠环芳香烃 ……
萘 ……
1. 萘的取代反应举例 ……
2. 加氢 ……
3. 氧化 ……
蒽和菲 ……
致癌烃 ……
石墨、C_{60}与石墨烯 ……
Ⅲ. 煤焦油和石油 ……
习题 ……

第五章 旋光异构 ……

偏振光和旋光活性 ……
比旋光度 ……
分子的对称性、手性与旋光活性 …… 8
含一个手性碳原子的化合物 …… 8
构型的表示方法 …… 8
费歇尔投影式 …… 9
含两个不相同手性碳原子的化合物 …… 9
含两个相同手性碳原子的化合物 …… 92
不含手性碳原子的化合物的旋光异构现象 …… 93

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
5. 芳环上的取代反应 …… 154
(1) 卤化 …… 154
(2) 硝化 …… 154
重要代表物 …… 155
1. 苯酚 …… 156
2. 甲苯酚 …… 156
3. 苯二酚 …… 156
4. 萘酚 …… 156
5. 抗氧剂 BHT …… 157
醇和酚的红外光谱 …… 157
Ⅲ. 醚 …… 158
命名 …… 158
物理性质 …… 159
化学性质 …… 160
1. 醚键的断裂 …… 160
2. 形成鎓盐与络合物 …… 161
3. 形成过氧化物 …… 161
环醚 …… 162
1. 环氧乙烷 …… 162
2. 1,4-二氧六环与四氢呋喃 … 162
3. 冠醚 …… 163
习题 …… 163
第九章 醛、酮、醌 …… 167
Ⅰ. 醛和酮 …… 167
命名 …… 168
物理性质 …… 169
化学性质 …… 171
1. 羰基上的加成反应 …… 171
(1) 与氢氰酸的加成 …… 171
(2) 与格氏试剂的加成 …… 172
(3) 与氨的衍生物的加成缩合 … 172
(4) 与醇的加成 …… 173
2. 还原 …… 175
3. 氧化 …… 175
4. 烃基上的反应 …… 176
(1) α-氢的活性 …… 17
(2) 芳香环的取代反应 …… 17
5. 歧化反应 …… 17
亲核加成的立体化学 …… 18
α,β-不饱和羰基化合物的亲核加成 …… 18
重要代表物 …… 18
1. 甲醛 …… 18
2. 乙醛及三氯乙醛 …… 1
3. 丙酮 …… 1
4. 苯甲醛 …… 1
醛和酮的红外光谱 …… 1
Ⅱ. 醌 …… 1
命名与结构 …… 1
对苯醌的化学性质 …… 1
1. 羰基的加成 …… 1
2. 烯键的加成 …… 1
3. 1,4-加成作用 …… 1
4. 还原 …… 1
自然界的醌 …… 18
习题 …… 18
第十章 羧酸及其衍生物 …… 19
Ⅰ. 羧酸 …… 19
命名 …… 19
物理性质 …… 19
化学性质 …… 19
1. 酸性 …… 19
2. 羧基中羟基的取代反应 …… 199
(1) 酸酐的生成 …… 199
(2) 酰卤的生成 …… 199
(3) 酯的生成 …… 199
(4) 酰胺的生成 …… 200
3. 还原 …… 200
4. 烃基上的反应 …… 201
(1) α-卤化作用 …… 201
(2) 芳香环的取代反应 …… 201

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

3. 烷基化 …… 244
4. 酰基化 …… 244
5. 磺酰化 …… 245
6. 与亚硝酸作用 …… 246
(1) 伯胺 …… 246
(2) 仲胺 …… 246
(3) 叔胺 …… 247
7. 芳香胺的取代反应 …… 247
重要代表物 …… 248
1. 甲胺、二甲胺、三甲胺 …… 248
2. 己二胺 …… 249
3. 胆碱 …… 249
4. 苯胺 …… 249
胺的红外光谱 …… 249
Ⅲ. 偶氮化合物及染料 …… 250
物质的颜色与结构的关系 …… 251
染料和指示剂举例 …… 253
1. 甲基橙 …… 253
2. 刚果红 …… 254
3. 酚酞 …… 254
4. 结晶紫和甲基紫 …… 255
5. 孔雀(石)绿 …… 255
6. 曙红 …… 256
7. 亚甲基蓝 …… 256
习题 …… 256

第十三章 含硫和含磷有机化合物 …… 260

Ⅰ. 含硫有机化合物 …… 260
一、硫醇、硫酚、硫醚及二硫化物 … 261
物理性质 …… 262
化学性质 …… 262
1. 硫醇、硫酚的酸性 …… 262
2. 氧化 …… 263
自然界的含硫化合物 …… 264
二、磺酸 …… 264
物理性质 …… 264
化学性质 …… 26
1. 磺酸基中羟基的取代反应 … 26
2. 磺酸基的取代反应 …… 26
磺胺类药物 …… 26
离子交换树脂 …… 26
Ⅱ. 含磷有机化合物 …… 26
有机磷农药简介 …… 26
1. 敌百虫 …… 27
2. 敌敌畏 …… 27
3. 对硫磷 …… 27
4. 久效磷 …… 27
5. 乐果 …… 27
6. 马拉硫磷 …… 27
7. 草甘膦 …… 27
8. 异稻瘟净 …… 27
习题 …… 27

第十四章 糖类 …… 27

相对构型与绝对构型 …… 27
Ⅰ. 单糖 …… 27
单糖的构型 …… 27
单糖的环形结构 …… 28
物理性质 …… 28
化学性质 …… 28
1. 氧化 …… 28
2. 还原 …… 28
3. 成脎反应 …… 28
4. 差向异构化 …… 287
5. 莫利施反应 …… 288
6. 形成缩醛 …… 288
半缩醛环的大小的测定 …… 289
1. 甲基化法 …… 289
2. 高碘酸法 …… 290
重要的单糖及其衍生物 …… 290
1. D-核糖及 D-2-脱氧核糖 …… 290
2. D-葡萄糖 …… 291

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

2. 7-脱氢胆固醇、麦角固醇和维生素 D …… 342
3. 胆酸 …… 343
4. 甾族激素 …… 344
(1) 肾上腺皮质激素 …… 344
(2) 性激素 …… 344
5. 强心苷、蟾毒与皂角苷 …… 345
Ⅶ. 萜类与甾族化合物的生物合成 …… 346
习题 …… 348

第十七章 杂环化合物 …… 351

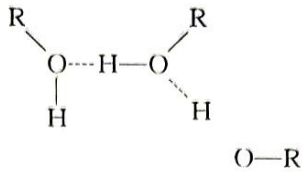
分类和命名 …… 352
1. 五元杂环 …… 352
2. 六元杂环 …… 353
3. 稠杂环 …… 353
几种重要环系的结构与性质 …… 353
1. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的结构 …… 353
2. 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶的性质 …… 354
(1) 亲电取代反应 …… 354
(2) 氧化 …… 355
(3) 还原 …… 355
(4) 吡咯及吡啶的碱性 …… 356
与生物有关的杂环及其衍生物举例 …… 356
1. 呋喃及 α-呋喃甲醛 …… 356
2. 吡咯、叶绿素、血红素及维生素 B_{12} …… 357
3. 吡啶、维生素 PP、维生素 B_6 及雷米封 …… 359
4. 维生素 B_1 …… 361
5. 吲哚及 β-吲哚乙酸 …… 361
6. 花色素 …… 362
7. 嘌呤及核酸 …… 362
8. 维生素 B_2 及叶酸 …… 363
生物碱 …… 364
1. 烟碱 …… 36
2. 颠茄碱 …… 36
3. 麻黄碱 …… 36
4. 金鸡纳碱 …… 36
5. 喜树碱 …… 36
6. 吗啡碱 …… 36
7. 小檗碱 …… 36
8. 咖啡碱 …… 36
习题 …… 37

第十八章 分子轨道理论简介 …… 37

量子力学与原子轨道 …… 37
共价键的理论 …… 37
1. 价键法 …… 37
2. 分子轨道法 …… 37
(1) 乙烯 …… 37
(2) 1,3-丁二烯 …… 37
(3) 苯 …… 37
分子轨道对称性与协同反应的关系 …… 37

部分习题参考答案或提示 …… 38

索引 …… 392



这样，使醇由液态变为气态时，除了需克服偶极－偶极间的作用力外，还需克服氢键的作用力；因此醇的沸点就比相对分子质量相近的非极性的或没有缔合作用的有机物要高。此外，羟基的数目增加，则形成的氢键增多，所以沸点增高。例如，丙醇与乙二醇相对分子质量相近，但沸点却相差约 100 ℃。

化 学 性 质

1. 似水性

从结构式的角度可以把醇看作是水的脂肪烃基衍生物，实际上醇与水在性质上确有某些相似处。醇和水都含有一个与氧原子结合的氢，这个氢表现了一定程度的酸性，但由于烷基的给电子效应，醇中氧原子上电子密度比水中的高，所以醇的酸性比水还弱（但比炔氢强）。醇不能与碱的水溶液作用，而只能与碱金属或碱土金属作用放出氢气，并形成醇盐（alkoxide）或称醇化物（alcoholate）。

$$2HOH + Na \longrightarrow NaOH + H_2$$

$$2ROH + Na \longrightarrow \underset{\text{醇钠}}{RONa} + H_2$$

$$2ROH + Mg \longrightarrow \underset{\text{醇镁}}{(RO)_2Mg} + H_2$$

醇羟基中氢原子的活性要比水中氢低得多，所以醇与金属钠的作用比较缓和。虽然低级醇与金属钠的作用仍相当激烈，并且产生大量热，但不燃烧，不爆炸。随着烷基的加大似水性迅速降低，因此与金属钠的作用趋于缓慢。

由于醇的酸性比水弱，所以 RO^-（烷氧基）的碱性比 HO^- 强，因此醇化物遇水则分解成醇和金属氢氧化物。例如：

$$RONa + HOH \longrightarrow ROH + NaOH$$

醇与水的另一相似处是，醇也可作为质子的接受体，通过氧原子上的未共用电子对与酸中的质子结合形成鎓离子（ROH_2），或称氧鎓离子（oxonium ion）或质子化的醇（protonated alcohol），即醇也可以作为碱，但它们的碱性极弱，只能由强酸中接受质子。由于醇可与强酸生成鎓离子，所以醇可溶于浓强酸中。

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{水合氢离子}\\ \text{(hydronium ion)}}}{H_3O^+} + Cl^-$$

$$ROH + HCl \rightleftharpoons R\overset{+}{O}H_2 + Cl^-$$

质子化的醇

除上述两点之外,低级醇能与氯化钙形成络合物,如 $CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$、$CaCl_2 \cdot 4C_2H_5OH$ 等,就像氯化钙中含有结晶水一样,所以这种络合物中的醇叫作结晶醇,因此不能用无水氯化钙来除去醇中所含的水分。

2. 与无机酸的作用

醇与酸(包括无机酸和有机酸)失水所得的产物叫作酯,醇与有机酸形成的是有机酸酯。醇与有机酸的酯化反应将在第十章中讨论。

醇与无机酸形成的酯叫无机酸酯,如醇与浓硝酸作用可得硝酸酯。

$$ROH + HONO_2 \rightleftharpoons RONO_2 + H_2O$$

硝酸酯

多数硝酸酯受热后能因猛烈分解而爆炸,因此某些硝酸酯是常用的炸药。

硫酸为二元酸,就像可以与碱生成酸性盐和中性盐一样,它可与醇分别生成酸性酯或中性酯。例如:

$$CH_3OH + HOSO_2OH \rightleftharpoons CH_3OSO_2OH + H_2O$$

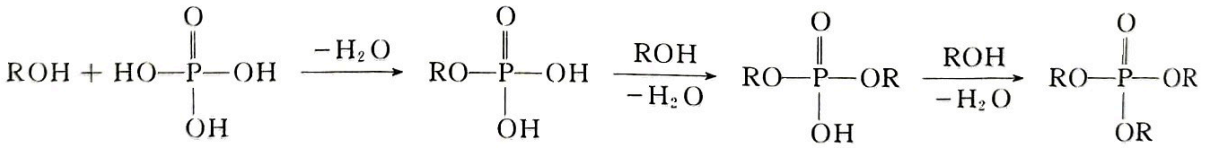
硫酸氢甲酯
(酸性硫酸酯)

$$CH_3OH + CH_3OSO_2OH \rightleftharpoons CH_3OSO_2OCH_3 + H_2O$$

硫酸二甲酯
(中性硫酸酯)

硫酸二甲酯是常用的甲基化剂(向有机分子中导入甲基的试剂),是无色液体,剧毒。

磷酸为三元酸,就可以有三种类型的磷酸酯:



磷酸烷基酯　　磷酸二烷基酯　　磷酸三烷基酯

某些特殊的磷酸酯是有机体生长和代谢中极为重要的物质,将在以后有关章节讨论。

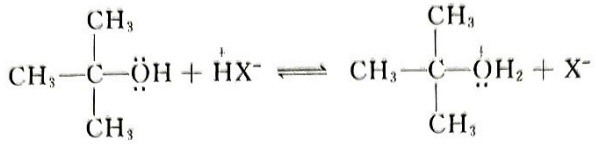
醇与氢卤酸失水所得的产物是卤代烃,通常不把它叫作酯:

$$C_2H_5—OH + H—Br \xrightarrow{\triangle} C_2H_5—Br + H_2O$$

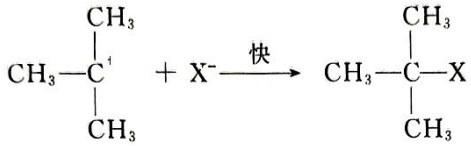
这是在实验室中制备卤代烷常用的方法。这个反应是卤代烷水解的逆反应。

醇与氢卤酸的作用是酸催化的亲核取代反应。虽然氢卤酸本身就是强酸,可起催化作用,但有时也加入一些硫酸以加速反应。酸的作用是,由于 H^+ 很容易与醇中氧结合成质子化的醇,从而使 C—O 键减弱;按单分子机理进行反应时,质子化的醇解离为碳正离子及水分子,然后碳正

离子与 X^- 结合成卤代烃：

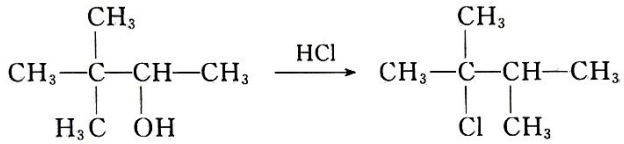


质子化的醇

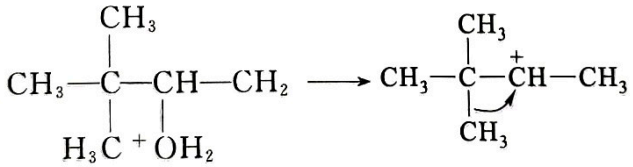


叔醇主要按单分子机理反应。

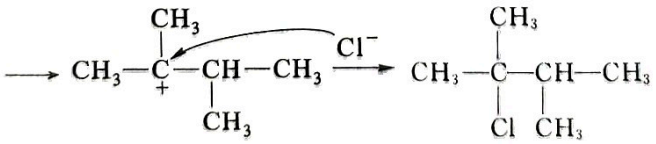
某些特定结构的醇在按单分子机理进行反应时，烷基会发生重排，从而得到与原来醇中烷基不同的卤代烃。例如：



这是由于上述质子化的醇解离后产生的是二级碳正离子（Ⅰ），二级碳正离子不如三级碳正离子稳定，所以它易于重排为更稳定的三级碳正离子（Ⅱ），从而得到上述产物：

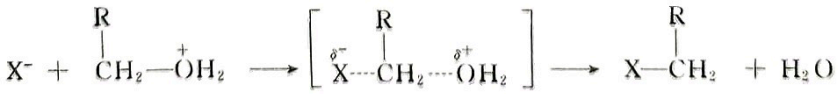


（Ⅰ）



（Ⅱ）

伯醇则按双分子机理进行反应，同样经过渡态而得最终产物：



过渡态

不同的氢卤酸及不同类型的醇反应速率不同，它们的反应速率顺序分别如下：

HI > HBr > HCl　　叔醇 > 仲醇 > 伯醇

3. 脱水反应

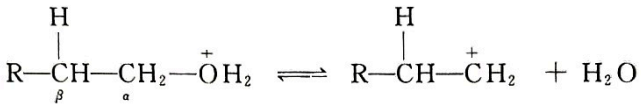
醇与强酸共热则发生脱水反应。有两种不同的脱水方式：

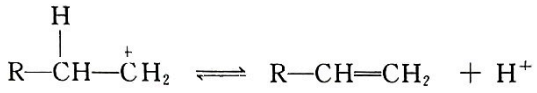
(1) 分子内脱水　就像卤代烃的消除反应一样，醇分子中的羟基与 β-碳原子上的氢脱去一分子水得到烯烃，这是制备烯烃的常用方法之一。

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[170\,℃]{浓\ H_2SO_4} CH_2=CH_2 + H_2O$$

醇在进行分子内脱水时，同样遵守札依切夫(Saytzeff)规律。

醇在酸催化下的脱水反应，是按单分子机理进行的，即质子化的醇解离出碳正离子，然后由 β-碳原子上消除 H^+ 而得烯：

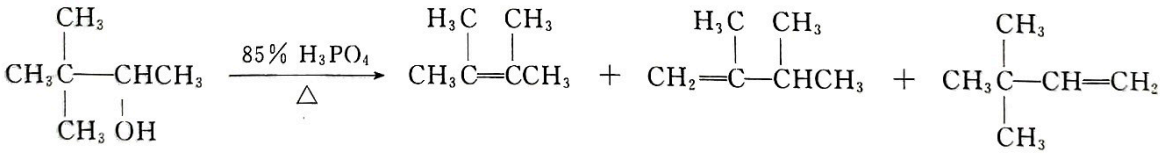




前面讲的醇与氢卤酸按 S_N1 机理进行的取代反应也是通过碳正离子进行的，所以在醇与氢卤酸的取代反应中，也常会有烯烃生成。

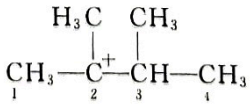
伯、仲、叔醇脱水的难易程度是叔醇＞仲醇＞伯醇。这是由形成的碳正离子的稳定性决定的，因为三级碳正离子的稳定性最高。

某些醇在脱水时，由于发生重排而生成不同烯烃的混合物。例如：



(Ⅰ)80%　　(Ⅱ)19.6%　　(Ⅲ)0.4%

由上述产物的生成，进一步说明反应是按单分子机理进行的。因为，就像前面讲的醇和氢卤酸的反应一样，质子化的醇解离生成的二级碳正离子易于重排为更稳定的三级碳正离子：



生成的三级碳正离子可以由 C^3 或 C^1 上消去 H^+ 分别得到(Ⅰ)或(Ⅱ)。(Ⅲ)则是由未重排的二级碳正离子生成的。

综上所述，如果反应中有碳正离子生成，则除取代反应之外，还可能发生消除及重排两种反应。

实际上醇的脱水与烯烃的水合是一个可逆反应，所以控制影响平衡的因素则可使反应向某一方向进行，烯烃水合的过程就是醇脱水的逆过程。

(2) 分子间脱水　两分子醇可以发生分子间脱水，产物是醚。例如：

$$C_2H_5OH + HOC_2H_5 \xrightarrow[140\ ℃]{浓\ H_2SO_4} \underset{乙醚}{C_2H_5—O—C_2H_5} + H_2O$$

与乙醇的分子内脱水相比，反应条件的区别只在于温度，温度较高时则主要发生消除反应得到烯烃。

仲醇或叔醇在酸的催化下加热，主要产物是烯。如果用两种不同的醇反应，则得到三种醚的混合物：

$$ROH + R'OH \xrightarrow[\triangle]{H^+} R—O—R + R'—O—R' + R—O—R'$$

所以醇分子间脱水只适于制备简单醚，即两个烷基相同的醚。混合醚则需由卤代烃与醇钠制备。

4. 氧化或脱氢

伯醇或仲醇用氧化剂氧化，或在催化剂作用下脱氢，能分别形成醛或酮。

$$\underset{伯醇}{R—CH_2—OH} \xrightarrow[或-2H]{[O]} \underset{醛}{R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—H} \xrightarrow{[O]} \underset{羧酸}{R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH}$$

$$\underset{仲醇}{R—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—R'} \xrightarrow[或-2H]{[O]} \underset{酮}{R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'}$$

可以用来氧化醇的氧化剂很多，如高锰酸钾、重铬酸钾的酸性溶液等。在这种条件下，生成的醛很容易继续被氧化，得到的最终产物往往不是醛而是羧酸。但醛的沸点比相应的醇低得多，如果在氧化过程中随时将生成的醛由反应体系中蒸出，便可避免进一步被氧化。但这只限于制备沸点不高于 100 ℃的醛。有些特殊的温和氧化剂如 CrO_3 与吡啶盐酸盐的络合物(pyridinium chlorochromate，简称 PCC[①])，在二氯甲烷溶液中，可使伯醇氧化为醛而不继续被氧化，同时如果醇分子中含有 C═C 也不受影响。

叔醇由于与羟基相连的碳上不含氢，所以一般条件下不被氧化，但如在高温下用强氧化剂，则与羟基相连的碳与其他碳原子间的键断裂，得到复杂的混合物，没有制备意义。

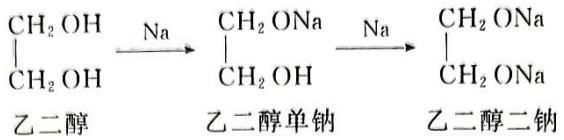
5. 邻二醇与高碘酸的作用

分子中含有两个羟基的化合物叫作二元醇。二元醇有一般醇的通性，有时可能只是一个羟

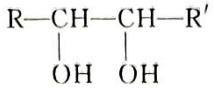
---

① PCC 为 $N^{\pm}—HCrO_3Cl^-$，即 $N + HCl + CrO_3$。

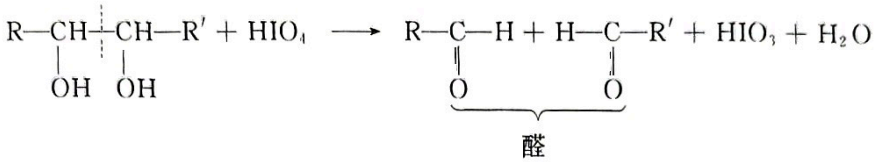
基进行反应,也可以两个都反应。例如:



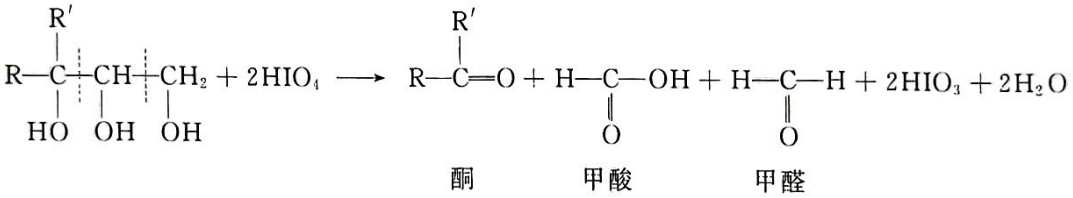
二元醇中两个羟基连在相邻的碳原子上的,叫作邻二醇,可用以下通式表示:



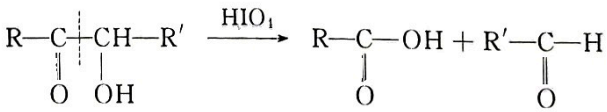
高碘酸可以使邻二醇中连有羟基的两个碳原子间的键断裂,将邻二醇氧化为羰基化合物或羧酸。



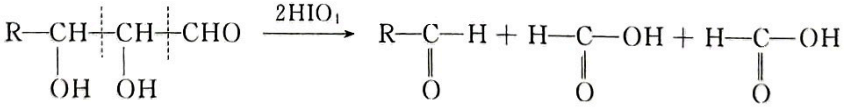
如果三个或三个以上羟基相邻,则相邻的羟基之间的碳-碳键都可以被氧化断裂,当中的 —CH— 被氧化为甲酸:



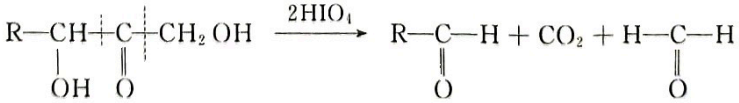
不仅含有相邻羟基的化合物可以发生上述反应,而且 α-羟基醛或 α-羟基酮也都可以被高碘酸氧化,反应物分子中的羰基(>C=O)被氧化为羧基或 CO_2。



α-羟基酮



α-羟基醛



两个羟基不相邻的二元醇如 1,3-二醇 R—CH(OH)—CH_2—CH(OH)—R 则不被高碘酸氧化断裂。

邻二醇和高碘酸的反应是定量完成的,所以通过反应中消耗的高碘酸的物质的量,以及反应产物的确定,可以确定羟基相邻的二元或多元醇,或 α-羟基醛或酮的结构。

☆ 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

ISBN 978-7-04-047331-5

9 787040 473315 >

定价 45.00元