



“十一五”国家重点图书 化学与应用化学丛书  
普通高等教育化学类专业规划教材

# 有机化学

(下册)

龚跃法 ◎主 编

聂 进 ◎副主编



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

# 有机化学

(下册)

龚跃法 ◎主 编

聂 进 ◎副主编



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化学(下册)/龚跃法主编. —上海:华东理工大学出版社,2010.1

普通高等教育化学类专业规划教材

ISBN 978-7-5628-2645-3

I. 有… II. 龚… III. 有机化学—高等学校—教材  
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 182377 号

“十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·

普通高等教育化学类专业规划教材

## 有机化学(下册)

主 编 / 龚跃法

副 主 编 / 聂 进

责任编辑 / 刘 强

责任校对 / 金慧娟

封面设计 / 陆丽君

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252253(理工事业部)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 16

字 数 / 416 千字

版 次 / 2010 年 1 月第 1 版

印 次 / 2010 年 1 月第 1 次

印 数 / 1—4 000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2645-3/O·215

定 价 / 39.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

# “十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书·

## 普通高等教育化学类专业规划教材——系列书目

书 名	主编(学校)
《无机化学》	穆 劲(华东理工大学)
《无机化学实验》	徐志珍(华东理工大学)
《有机化学》(上册、下册)	龚跃法、聂 进(华中科技大学)
《有机化学实验》	陈东红(华中科技大学)
《物理化学》	陈六平、童叶翔(中山大学)
《物理化学实验》	陈六平、童叶翔(中山大学)
《分析化学》	王海水、杭义萍(华南理工大学)
《分析化学实验》	刘建宇、王海水(华南理工大学)
《定量化学分析》	胡 坪(华东理工大学)
《波谱解析法(第二版)》	潘铁英、张玉兰、苏克曼(华东理工大学)
《有机合成》	杨光富(华中师范大学)
《高等有机化学基础(第三版)》	荣国斌(华东理工大学)
《精细化学品化学》	李祥高、冯亚青(天津大学)
《材料化学》	黄可龙(中南大学)
《环境化学》	高士祥(南京大学)
《环境化学实验》	高士祥(南京大学)
《糖化学基础》	陈国荣(华东理工大学)
《化学与应用化学专业英语》	王幸宜、戴启广(华东理工大学)

# “十一五”国家重点图书·化学与应用化学丛书· 编委会成员名单

## 总 顾 问

郑兰荪(中国科学院院士,厦门大学)

张玉奎(中国科学院院士,中国科学院大连化学物理研究所)

刘若庄(中国科学院院士,北京师范大学)

**杨锦宗**(中国工程院院士,大连理工大学)

刘新厚(中国科学院理化技术研究所)

梁逸曾(中南大学)

## 主任委员(以拼音为序)

陈光巨(北京师范大学)

陈六平(中山大学)

杜一平(华东理工大学)

冯亚青(天津大学)

高士祥(南京大学)

龚跃法(华中科技大学)

何 仁(大连理工大学)

胡常伟(四川大学)

黄可龙(中南大学)

黄元河(北京师范大学)

蓝闽波(华东理工大学)

李浩然(浙江大学)

李祥高(天津大学)

林贤福(浙江大学)

穆 劲(华东理工大学)

聂 进(华中科技大学)

宁桂玲(大连理工大学)

荣国斌(华东理工大学)

童叶翔(中山大学)

王海水(华南理工大学)

王利民(华东理工大学)

谢如刚(四川大学)

杨光富(华中师范大学)

袁履冰(大连理工大学)

张维冰(中国科学院大连化学物理研究所)

张文清(华东理工大学)

## 委 员(以拼音为序)

安永林(大连理工大学)

陈东红(华中科技大学)

陈国荣(华东理工大学)

陈立功(天津大学)

陈若愚(江苏工业学院)

方德彩(北京师范大学)

冯文芳(华中科技大学)

郭璇华(华南理工大学)

杭义萍(华南理工大学)

胡 坪(华东理工大学)

康诗钊(华东理工大学)

李方实(南京工业大学)

李桂玲(华中科技大学)

李明慧(大连工业大学)

李 奇(北京师范大学)

李硕凡(华南理工大学)

李向清(华东理工大学)

刘海燕(华东理工大学)

刘建宇(华南理工大学)

刘淑芹(大连理工大学)

卢 怡(华东理工大学)

鲁礼林(武汉科技大学)

罗 钊(华中科技大学)

罗曦芸(上海博物馆)

吕玄文(华南理工大学)

马思渝(北京师范大学)

潘铁英(华东理工大学)

钱 枫(华东理工大学)

邵超英(东华大学)

舒谋海(上海交通大学)

宋慧宇(华南理工大学)

唐明生(郑州大学)

唐 乾(华中科技大学)

唐燕辉(华东理工大学)

陶晓春(华东理工大学)

童晓峰(华东理工大学)

王芳辉(北京化工大学)

王 磊(华东理工大学)

王立世(华南理工大学)

王 敏(华南理工大学)

王 氢(华东理工大学)

王全瑞(复旦大学)

王世荣(天津大学)	王文锦(华南理工大学)	王亚光(华东理工大学)
王 燕(华东理工大学)	王朝霞(华东理工大学)	伍新燕(华东理工大学)
徐志珍(华东理工大学)	许 琳(华南理工大学)	许艳杰(天津大学)
杨铁金(齐齐哈尔大学)	杨 毅(大连工业大学)	于建国(北京师范大学)
俞开潮(华中科技大学)	袁红玲(华中科技大学)	袁天佑(广西大学)
张春梅(华东理工大学)	张大德(华东理工大学)	张 敏(华东理工大学)
张绍文(北京理工大学)	张小平(北京师范大学)	张玉兰(华东理工大学)
张玉良(华东理工大学)	张兆国(上海交通大学)	张正波(华中科技大学)
赵 平(华东理工大学)	郑炎松(华中科技大学)	仲剑初(大连理工大学)
周丽绘(华东理工大学)	周志彬(华中科技大学)	朱 红(北京交通大学)
朱龙观(浙江大学)	邹 刚(华东理工大学)	

“十一五”国家重点图书《化学与应用化学丛书》联系邮箱 [hxyyyhx@163.com](mailto:hxyyyhx@163.com)

# 前 言

本书是按照化学与化工学科教学指导委员会制定的《普通高等学校本科化学专业规范》中涉及的知识要点编写的。有机化学课程是化学与化工专业的一门重要基础课,也是生命科学、药学、医学和环境科学的必修课程之一。有机化学的基础知识包括有机化合物的命名、结构、性质以及结构与性质的内在联系。有机化学的教学目标在于让学生能够牢固地掌握有机化学的基础理论知识,培养学生运用这些知识去解决相关问题的能力,以及培养自我更新知识、获取知识的能力。学生创新能力的培养已经成为当前高等教育的重要任务。随着科学技术的不断进步和发展,有机化学涉及的内容不断丰富,在强调基础理论知识教学的同时,适当地结合学科前沿以及发展趋向也是十分必要的。

目前国内使用的有机化学教材种类颇多,但总体上而言,内容的编排大致上都是以化合物的类型为主线进行的,即绪论、烷烃、环烷烃、烯烃、炔烃和多烯烃、芳烃、卤代烃、醇酚、醚、醛酮、羧酸及其衍生物、含氮有机化合物、糖、氨基酸与蛋白质、核酸等。有些教材中还涉及有机合成的基础内容。在介绍化合物类型的章节中,都涉及化合物的命名、结构、物理性质和化学性质以及化合物的制备方法。这种编排方式已经使用了数十年,普遍应用在国内高等院校的有机化学教学中。这种教学模式的可操作性强、易于讲解,其合理性和科学性不容置疑。不过,我们利用这种编排模式从事有机化学教学过程中,也遇到了一些问题,特别是有些本来有密切关联的知识点分散在不同的章节中,使部分学生学习时难以进行有机的联系。譬如化合物的物理性质、碳氢键的卤代反应,等等。因此,近年来逐渐产生了以另一种模式编排有机化学教材的欲望,虽几经犹豫,但在各位朋友和同事的大力支持下,最终下决心将其付诸实施,编写了这套有机化学教材。

这套有机化学教材分上、下册,共 22 章。上册为第 1 章至第 12 章,下册为第 13 章至第 22 章。总体而言,这套教材可以分成几个板块:1)分类与命名;2)基础理论;3)物理性质与分子间弱相互作用;4)常见的有机基团的化学行为;5)异构现象;6)波谱知识;7)含氧与含氮天然有机化合物的介绍;8)有机合成基础;9)精细有机化学品。具体情况作如下说明。

为了让学生尽快了解常见有机化合物的类型,在第 1 章中,集中介绍了各种有机化合物的分类和命名。鉴于有机化学基本理论在有机化学学习过程中的重要性,本书设置了有机化合物的结构理论(第 2 章)、有机化学中的取代基效应(第 4 章)、有机化合物的酸碱性(第 5 章)等章节,因此不再另行设置绪论一章。有机化合物的物理性质与有机分子间的弱相互作用力的大小有较密切的联系,特别是目前有机分子间的弱相互作用已经成为

一个重要的研究方向,因此专门设置了第3章介绍有机分子的弱相互作用与物理性质。

有机化学中的反应很多,本书以反应基团为中心,介绍了中心基团的反应特性以及取代基对该基团反应性的影响规律。考虑到有机化学中常见的化学反应主要集中在碳氢键、烯键、炔键、芳环、碳卤键、羟基、氨基和羰基等基团上,本书设置了碳氢键的化学(第6章)、简单烯键与炔键的化学(第8章)、共轭烯键的化学(第9章)、芳环的化学(第10章)、碳卤键的化学(第11章)、羟基的化学(第13章)、氨基的化学(第14章)、羰基的化学(第15章)等章节。另外,近年来有关碳氮双键及张力环的化学引起了人们的关注,因此本书将含氮不饱和键的化学(第16章)和张力环与芳香杂环的化学(第17章)作为这一部分的补充内容也作了介绍。

同分异构是有机化学中存在的普遍现象,本书将构造异构、构象异构和构型异构等问题集中在第7章中作了介绍。另外,四大波谱对有机化合物的结构表征起着十分重要的作用,本书第12章介绍了有机化合物的结构表征方法。

糖、脂类化合物、氨基酸与蛋白质、核酸、生物碱等都是十分重要的含氧或含氮的天然有机化合物,本书集中在第18章和第19章中进行了简要的介绍。

为了加深了解有机化合物的制备方法和有机合成的基础,本书在第20章中介绍了主要元素有机化合物的种类、性质及其应用,在第21章中对各种有机分子的骨架和官能团的形成方法进行了介绍,同时还简要介绍了有机合成的一些基本概念和方法。在22章中,介绍了一些重要的精细有机化学品,以加深了解有机化学知识的应用范围。

参加本书编写的人员包括冯文芳(第1、15章)、唐乾(第3章)、聂进(第5、6、20章)、郑炎松(第7、22章)、李桂玲(第8、9、13章)、罗钊(第10、14章)、袁红玲(第11、18章)、俞开潮(第12章)、陈东红(第17、19章)和龚跃法(其余各章)。

特别感谢荣国斌教授对本书所做的审定工作。

由于编者的水平和经验有限,书中难免存在不妥之处,恳请广大读者批评指正。

编者

于华中科技大学



# 目 录

---

## 羟基的化学

---

- 13.1 与烷基相连的羟基——醇分子的反应特征 / 1
  - 13.1.1 与碱的反应 / 1
  - 13.1.2 酸催化的反应 / 3
  - 13.1.3 脱氢与氧化反应 / 9
- 13.2 酚羟基的反应特征 / 12
  - 13.2.1 酚羟基的酸性 / 12
  - 13.2.2 酚羟基的酯化反应 / 13
  - 13.2.3 酚的氧化反应 / 14
  - 13.2.4 酚的显色反应 / 14
- 13.3 羧酸中羟基的反应特征 / 14
  - 13.3.1 羧酸的酸性 / 14
  - 13.3.2 羧酸羟基的取代反应 / 15
  - 13.3.3 羧酸的氧化反应 / 17
  - 13.3.4 脱羧反应 / 18
- 13.4 碳氧键的断裂反应 / 18
- 习题 / 19

---

## 氨基的化学

---

- 14.1 氨基化合物的结构特征 / 23
- 14.2 脂肪胺的化学反应 / 24
  - 14.2.1 碱性 / 24
  - 14.2.2 亲核反应 / 24
  - 14.2.3 氧化反应 / 26
- 14.3 芳香胺的化学反应 / 26
  - 14.3.1 碱性 / 26
  - 14.3.2 亲核反应 / 27
  - 14.3.3 氧化反应 / 28
  - 14.3.4 芳胺环上的亲电取代反应 / 28
  - 14.3.5 芳香族重氮盐的化学反应 / 29
- 14.4 季铵盐和季铵碱 / 33

- 14.5 酰胺的化学反应 / 34
    - 14.5.1 酸碱性 / 34
    - 14.5.2 脱水反应 / 34
    - 14.5.3 霍夫曼降解 / 34
    - 14.5.4 还原反应 / 35
  - 14.6 其他氨基化合物 / 36
    - 14.6.1 碳酸酰胺 / 36
    - 14.6.2 胍 / 37
    - 14.6.3 胍 / 38
- 习题 / 39

---

## 羰基的化学

---

- 15.1 羰基的反应特征 / 41
    - 15.1.1 羰基的结构 / 41
    - 15.1.2 取代基对羰基反应性的影响 / 42
  - 15.2 醛酮的化学反应 / 43
    - 15.2.1 亲核加成 / 43
    - 15.2.2 还原反应 / 53
    - 15.2.3 氧化反应 / 56
    - 15.2.4 无 $\alpha$ -活泼氢醛的自身反应 / 57
  - 15.3 羧酸及其衍生物的化学反应 / 59
    - 15.3.1 亲核取代反应 / 59
    - 15.3.2 酯缩合反应 / 63
    - 15.3.3 还原反应 / 64
    - 15.3.4 氧化反应 / 66
  - 15.4 共轭羰基化合物的化学反应 / 66
    - 15.4.1 共轭加成的方式 / 67
    - 15.4.2 共轭加成的取向 / 67
    - 15.4.3 共轭加成的立体化学 / 68
    - 15.4.4 醌类化合物的反应 / 69
- 习题 / 70

---

## 含氮不饱和键的化学

---

- 16.1 亚胺 / 74
  - 16.1.1 还原反应 / 74
  - 16.1.2 加成反应 / 76
  - 16.1.3 氧化反应 / 78
  - 16.1.4 Mannich 反应 / 78

- 16.1.5 氮杂烯反应/ 80
- 16.2 脘与异脘/ 81
  - 16.2.1 脘/ 81
  - 16.2.2 异脘/ 84
- 16.3 异氰酸酯/ 84
- 16.4 偶氮化合物/ 85
- 16.5 硝基与亚硝基化合物/ 86
  - 16.5.1 硝基化合物/ 86
  - 16.5.2 亚硝基化合物/ 89
- 习题/ 89

---

## 张力环与芳香杂环的化学

---

- 17.1 张力环化合物/ 91
  - 17.1.1 环丙烷/ 92
  - 17.1.2 氧杂环丙烷/ 93
  - 17.1.3 氮杂环丙烷/ 95
- 17.2 芳香杂环化合物/ 96
  - 17.2.1 芳香杂环化合物的结构特点/ 97
  - 17.2.2 含一个杂原子的五元芳杂环体系/ 97
  - 17.2.3 含两个杂原子的五元芳杂环体系/ 102
  - 17.2.4 含一个氮原子的六元芳杂环体系/ 104
  - 17.2.5 含两个氮原子的六元芳杂环体系/ 108
  - 17.2.6 嘌呤及其衍生物/ 111
- 习题/ 112

---

## 糖与脂类化合物

---

- 18.1 糖/ 114
  - 18.1.1 单糖的立体结构与命名/ 114
  - 18.1.2 单糖的化学性质/ 117
  - 18.1.3 双糖/ 122
  - 18.1.4 多糖/ 124
- 18.2 脂类化合物/ 126
  - 18.2.1 油脂/ 127
  - 18.2.2 磷脂/ 129
  - 18.2.3 甾族化合物/ 130
- 习题/ 134

## 含氮天然化合物

- 19.1 氨基酸、多肽与蛋白质 / 137
  - 19.1.1 氨基酸 / 137
  - 19.1.2 多肽 / 142
  - 19.1.3 蛋白质 / 144
- 19.2 核苷酸与核酸 / 151
  - 19.2.1 核酸的分类和化学组成 / 152
  - 19.2.2 核酸的结构 / 155
  - 19.2.3 核酸的性质 / 157
- 19.3 生物碱 / 158
- 习题 / 161

## 元素有机化合物

- 20.1 含硫有机化合物 / 164
  - 20.1.1 硫原子的成键特征 / 164
  - 20.1.2 含硫化合物的分类与命名 / 165
  - 20.1.3 硫醇和硫酚 / 165
  - 20.1.4 硫醚 / 168
  - 20.1.5 亚砷和砷 / 170
  - 20.1.6 磺酸 / 171
  - 20.1.7 芳磺酰胺 / 174
  - 20.1.8 离子交换树脂 / 175
- 20.2 含磷有机化合物 / 175
  - 20.2.1 磷原子的成键特征 / 176
  - 20.2.2 含磷有机化合物的分类及命名 / 176
  - 20.2.3 烃基磷 / 177
  - 20.2.4 磷(膦)酸酯 / 180
  - 20.2.5 有机磷农药 / 181
- 20.3 有机硅化合物 / 181
  - 20.3.1 硅的成键特征 / 181
  - 20.3.2 分类与命名 / 182
  - 20.3.3 有机硅化合物的制备 / 183
  - 20.3.4 有机硅化合物的反应 / 184
  - 20.3.5 有机硅化合物在合成中的应用 / 185
- 20.4 有机硼化合物 / 185
  - 20.4.1 硼原子的成键特征 / 185
  - 20.4.2 分类及命名 / 186
  - 20.4.3 烃基硼烷的制备 / 186

- 20.4.4 烃基硼烷在有机合成中的应用/ 187  
习题/ 189

---

## 有机合成基础

---

- 21.1 碳氢分子骨架的形成/ 191**  
21.1.1 C—H键的形成方法/ 191  
21.1.2 碳碳单键的形成/ 193  
21.1.3 碳碳双键的形成/ 200  
21.1.4 碳碳叁键的形成/ 203  
21.1.5 碳环的形成/ 203
- 21.2 常见有机官能团的形成反应/ 205**  
21.2.1 碳卤键/ 205  
21.2.2 简单的羟基化合物/ 206  
21.2.3 氨基化合物/ 207  
21.2.4 羰基化合物/ 207  
21.2.5 羧酸/ 208
- 21.3 常见官能团的保护与去保护/ 208**  
21.3.1 羟基/ 209  
21.3.2 氨基/ 209  
21.3.3 羰基/ 210  
21.3.4 羧基/ 210
- 21.4 反合成分析的基础/ 211**  
21.4.1 合成子的概念/ 211  
21.4.2 极性转换/ 211  
21.4.3 反合成分析的主要手法/ 212  
21.4.4 反合成分析的主要策略/ 212
- 习题/ 213

---

## 精细有机化学品简介

---

- 22.1 概论/ 216**  
22.1.1 精细有机化学品的特点/ 216  
22.1.2 精细有机化学品的分类与发展趋势/ 217
- 22.2 染料/ 218**  
22.2.1 染料的概念/ 218  
22.2.2 染料的分类和命名/ 218
- 22.3 表面活性剂/ 221**  
22.3.1 表面活性剂表面活性能力的表示方法/ 221  
22.3.2 各类表面活性剂简介/ 222

**22.4 香料 / 224**

22.4.1 天然香料 / 224

22.4.2 合成香料 / 225

**22.5 合成药物 / 226**

22.5.1 青霉素类抗菌药物 / 226

22.5.2 降血脂药辛伐他汀 / 228

22.5.3 抗乙肝病毒药阿德福韦酯 / 230

22.5.4 抗艾滋病病毒药物阿德洛生 / 231

22.5.5 西地那非(伟哥) / 232

**22.6 农药 / 233**

22.6.1 杀虫剂 / 233

22.6.2 除草剂 / 235

**习题 / 236****参考文献 / 237****附录 国内外与《有机化学》相关的重要期刊 / 238**

## 羟基的化学

羟基( $-\text{OH}$ )是有机化合物中广泛存在的重要官能团,如醇( $\text{R}-\text{OH}$ )、酚( $\text{Ar}-\text{OH}$ )和有机酸( $\text{RCO}-\text{OH}$ )等分子中都含有一 $\text{OH}$ 。从结构特征分析,它们统统可以看作水分子中的氢原子被羟基或酰基取代的衍生物(图 13-1)。

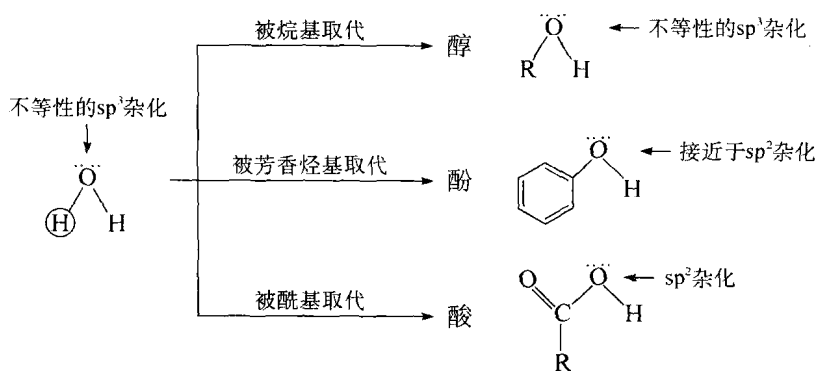


图 13-1 水分子中氢原子被羟基取代的羟基衍生物

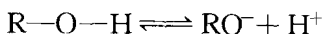
从图 13-1 可以得知,醇与水分子中的氧原子同为  $\text{sp}^3$  杂化,烷基的斥电子效应使羟基氧上的电子云密度增加;酚和羧酸分子中的羟基氧原子可以看作  $\text{sp}^2$  杂化, $\text{p}-\pi$  共轭效应使羟基氧上的电子云密度降低,又因羰基氧的电负性较大,所以羧酸分子中降低幅度更大一些。从羟基化合物的这些结构特征,不难看出其主要化学反应特征如下:①氧有较强的电负性,导致  $\text{O}-\text{H}$  键是极性键,易发生氧氢键的异裂,表现出一定的酸性;②氧上未共轭的孤对电子能质子化而形成铕盐,加大了  $\text{C}-\text{O}$  键的极性,若碳氧键断裂则发生取代反应,而酸性的强弱和取代反应的难易都与羟基所连接的碳原子的杂化类型相关;③质子化的氧还会增加  $\alpha$ -碳和  $\beta$ -碳上  $\text{C}-\text{H}$  键的极性,从而发生脱氢反应;④多羟基(或羟基与其他官能团共存)的化合物因官能团之间的相互影响,具有不同于一元羟基的特殊性质。本章将根据与羟基相连的烃基类型不同分别进行讨论。

### 13.1 与烷基相连的羟基——醇分子的反应特征

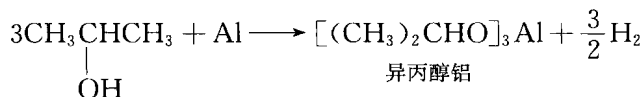
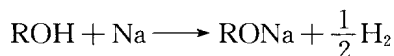
#### 13.1.1 与碱的反应

##### 1. 醇羟基的酸性

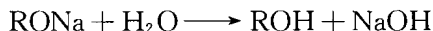
反应发生在极性的  $\text{O}-\text{H}$  键,在一定条件下给出质子生成烷氧基负离子



生成的烷氧基负离子越稳定,说明化合物 R—OH 越容易给出质子,其酸性越强。与水分子 H—OH 相比,由于醇类化合物(R—OH)的烷基(—R)具有斥电子诱导效应,使得 O—H 键的极性降低而不容易给出质子,因此醇只能与强碱(如 KH、NaNH<sub>2</sub>)、碱金属(如锂、钾、钠)以及强极性金属有机化合物(如烷基锂、格氏试剂)等反应形成氧负离子



与水与金属钠的反应相比,醇的反应比较温和,表明醇的酸性( $pK_a = 16.00 \sim 18.00$ )比水( $pK_a = 15.7$ )弱。生成的烷氧化物不太稳定,遇到水又变成醇和氢氧化钠



根据给出质子能力的大小,负离子的稳定性顺序应为:  $\text{OH}^- > \text{RO}^- > \text{NH}_2^- > \text{R}^-$ 。

烷氧负离子的稳定性受两种因素的制约,即诱导效应和空间位阻效应。烷基数目越多,斥电子效应越强,烷氧负离子也就越不稳定;空间位阻越大,烷氧负离子的溶剂化程度就越小。因此,不同的烷氧负离子的稳定性顺序是



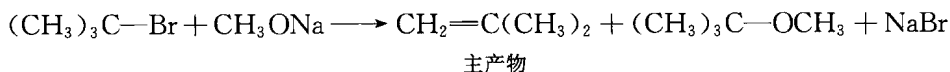
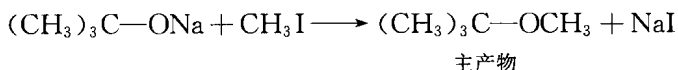
以上也是不同类型的醇在溶液中测得的相对酸性的强弱顺序。由于叔醇氧负离子的碱性较强而亲核性较弱,能溶于四氢呋喃等醚溶液,因此经常用作有机合成中消除反应的试剂。另外,当烷基上含有吸电子基团时会使醇的酸性增加,而且吸电子作用越强、吸电子基团距离醇羟基越近,醇的酸性就越强。

## 2. 氧负离子的烷基化

由醇形成的烷氧负离子遇到卤代烃 R—X、硫酸酯等能发生亲核取代反应,生成醚类化合物,相当于在烷氧负离子中又引入一个烷基,故此反应又叫做氧负离子的烷基化。例如



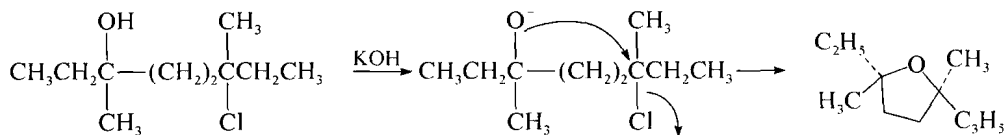
反应生成的醚无论是对称醚或不对称醚,都可以由一分子烷氧负离子与另一个卤代烃作用制备得到,此方法称为 Williamson 醚合成法。用这种方法制备醚避免了其他副产物的生成。不过,在合成不对称醚时应注意选择正确的烷氧负离子作为亲核试剂,否则很难得到预想的产物。例如,用以下两种合成路线,得到了截然不同的两种主要产物



后者的主产物为烯烃,与 CH<sub>3</sub>ONa 的强碱性有关,同时叔丁基溴的空间位阻较大,甲基氧负离

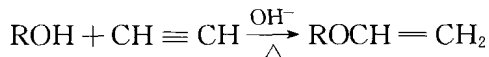


子很难进攻叔丁基溴的  $\alpha$ -碳原子,于是夺取  $\beta$ -碳上的氢原子发生消除反应,故得到以烯烃为主的产物。利用 Williamson 醚合成法,还可以通过分子内的  $S_N2$  反应制备环醚



反应中氧负离子从氯原子的背后进攻得到了立体选择性的产物。

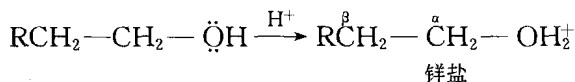
在醇钠或氢氧化钠作用下,醇氧负离子与乙炔反应能形成炔醚



### 13.1.2 酸催化的反应

#### 1. 醇羟基的碱性

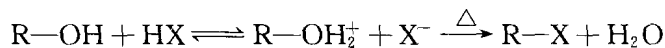
醇羟基中具有孤对电子的氧原子可以接受质子而显示出弱碱性。在强酸性溶液中,醇容易接受质子而成为带正电荷的氧盐



这种由质子化引起的强吸电子诱导效应,会导致 C—O 键极性的进一步增大,在一定条件下会经过  $\alpha$ -C—O 键的断裂,发生卤代、酯化等反应;同时,会引起  $\beta$ -碳原子的电子云密度显著降低,促使  $\beta$ -碳上的 C—H 键同时断裂而发生消除反应。下面将就分别进行讨论。

#### 2. 卤代反应

醇羟基遇到氢卤酸 HX 等强酸,先发生质子转移形成氧盐。这种氧盐可以与卤素负离子发生亲核取代反应,离去基团是  $\text{H}_2\text{O}$ 。由于  $\text{H}_2\text{O}$  的离去能力远比  $\text{OH}^-$  强,因此较易被卤素负离子取代,同时 C—O 键发生异裂,生成卤代烷。这是有机合成中卤代烃的制备方法之一。



上述反应是可逆的,反应的活性不仅与酸的强度有关,也与羟基所连接的烃基有关。对 HX 来说,其活性大小顺序是:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ ; 对于烃基,则与失去羟基后形成的碳正离子的稳定性有关。一般来说,反应的活性大小顺序为: 苄醇、烯丙醇  $>$  叔醇  $>$  仲醇  $>$  伯醇  $>$  甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )。

综合上述两种因素,甲醇或伯醇与浓盐酸混合时反应很难发生。除甲醇和多数伯醇外,酸催化下叔醇、仲醇的卤代反应按  $S_N1$  机理进行。其原因是羟基接受酸质子后易失水形成碳正离子中间体。因此,在醇与氢卤酸的反应过程中,常常有重排产物和烯烃的生成。位阻大的伯醇也按照  $S_N1$  机理进行,如 2,2-二甲基-3-戊醇,生成的主要产物为重排产物。

