



ENVIRONMENTAL SCIENCES

高等院校环境科学系列教材

中级有机化学

陈乐培 董玉环 等编著

中国环境科学出版社

高等院校环境科学系列教材

中级有机化学

陈乐培 董玉环 韩雪峰 冯桂荣 编著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

中级有机化学 / 陈乐培, 董玉环主编. —北京: 中国环境科学出版社, 2004.1
ISBN 7-80163-785-2

I. 中… II. ①陈…②董… III. 有机化学
IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 113126 号

三叶草工作室



即中国环境科学出版社环境科学编辑部。工作室以出品环境类图书为宗旨, 服务社会。工作室同仁愿成为您的朋友。

责任编辑: 黄晓燕

版式设计: 郝明

封面设计: 陆臻

出版发行 中国环境科学出版社
(100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.cn>
电子信箱: sanyecao@cesp.cn
电话: 010-68224798, 传真: 010-68164074

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2004 年 1 月第一版 2004 年 1 月第一次印刷
印 数 4 000
开 本 787×960 1/16
印 张 18.5
字 数 370 千字
定 价 25.00 元

【版权所有, 请勿翻印、转载, 违者必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本工作室更换

前 言

有机化学是高等学校化学和应用化学专业的一门必修课程。在基础有机化学的教学中，由于开课年级、篇章内容和结构及教学学时的限制，很难在知识体系的覆盖面与条理性及深度上达到平衡。为弥补这一不足，本书在基础有机化学学习的基础上，对有机反应的基本理论、立体化学、取代基效应、有机反应活性中间体进行了系统的论述，并对重要有机反应，如取代反应、消去反应、加成反应、分子重排反应、周环反应及有机合成路线设计等内容进行了系统的阐述。

本书可作为全日制本科学生的有机化学必修课或选修课教材和化学及应用化学专业专接本学生的教材，也可作为师范院校函授本科、自考本科教材，以及供一般工科、医学、农林院校及自学者选用或参考。

本书的编写参考了国内外许多文献和专著，并将重要的参考文献及专著列于每章的内容之后。

全书共分十章，第一章由陈乐培编写，栗明献编写第二章，冯桂荣编写第三章、第四章、第六章，边延江编写第七章，孟庆朝编写第八章，韩雪峰编写第九章，董玉环编写第五章、第十章。陈乐培、董玉环、韩雪峰、冯桂荣分别审阅了有关章节，全书由陈乐培组织、统稿和定稿。

本书的编写和出版得到了廊坊师范学院化学系、唐山师范学院化学系及中国环境科学出版社的大力帮助，编者在此一并致以衷心的感谢。

在编写过程中，编者力求做到精选内容、强调基础、突出重点、前后呼应。但由于编者的水平所限，在内容的取舍、文字及语言的表述、知识点的把握等方面若有错误和不妥之处，诚盼广大读者不吝指教，并提出宝贵意见，以利改进提高。

编者

2003年6月

目 录

第一章 有机化学反应综论	1
第一节 有机反应分类	1
第二节 有机反应历程及其研究方法	4
第二章 立体化学	25
第一节 对映异构	26
第二节 顺反异构	34
第三节 构象和构象分析	35
第四节 动态立体化学	46
第五节 不对称合成	49
第三章 取代基效应	56
第一节 诱导效应	56
第二节 共轭效应	60
第三节 空间效应	65
第四章 有机反应活性中间体	66
第一节 碳正离子	66
第二节 碳负离子	71
第三节 自由基	75
第四节 碳烯和氮烯	83
第五节 苯炔	88
第五章 取代反应	93
第一节 饱和碳原子上的亲核取代反应	93
第二节 芳环上的取代反应	109
第六章 消去反应	120
第一节 β -消去反应	120
第二节 热消去反应	130

第七章 加成反应	134
第一节 加成反应的概念和分类	134
第二节 亲电加成反应	134
第三节 亲核加成反应	144
第四节 羧酸及其衍生物的亲核加成反应	184
第五节 迈克尔加成	199
第八章 分子重排反应	208
第一节 分子间重排和分子内重排	208
第二节 亲核重排	210
第三节 亲电重排	221
第九章 周环反应	227
第一节 分子轨道的对称性和分子轨道对称守恒原理	227
第二节 周环反应的理论解释	233
第三节 电环化反应	239
第四节 环加成反应	246
第五节 σ 键迁移反应	253
第十章 有机合成路线设计技巧简介	260
第一节 有机合成路线设计的基本知识	260
第二节 有机合成路线设计技巧	264
第三节 有机合成路线设计技巧的应用举例	286

第一章 有机化学反应综论

第一节 有机反应分类

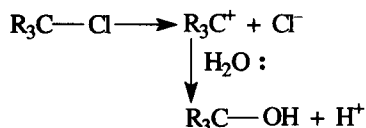
有机反应众多，依不同的分类方法可以将其分成不同的类型，常用的主要有按历程和按反应物与产物的关系两种分类方法。

一、按有机反应历程

有机反应总是涉及到旧键的断裂和新键的形成，根据旧键的断裂和新键的形成情况可以将有机反应归纳为三个基本类型。

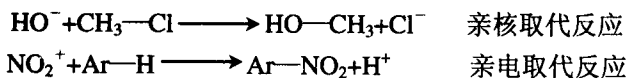
1. 离子型反应

化学键按异裂方式断裂成两个离子，所以称为离子型反应。例如：



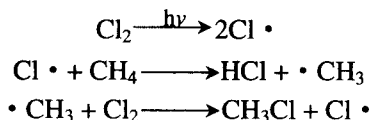
离子型反应分为亲电和亲核两大类。亲核反应是在能提供电子的试剂与反应底物中需要电子的部分之间发生反应。例如，卤代烃的水解反应是由 OH^- 进攻具有正电荷的碳原子而发生的。这类能供给电子的试剂称为亲核试剂 (Nucleophilic reagent)，常用 Nu^- 表示。由亲核试剂进攻而引起的反应称为亲核反应。

在亲电反应中，反应试剂需要电子或接近电子云，和反应底物中能供给电子的部分发生反应。例如，在芳烃的硝化反应中，反应是从硝酰正离子进攻芳环的 π 电子开始。这类需要电子或电子云的试剂称为亲电试剂 (Electrophilic reagent)，常用 E^+ 表示。由亲电试剂进攻而引起的反应称为亲电反应。



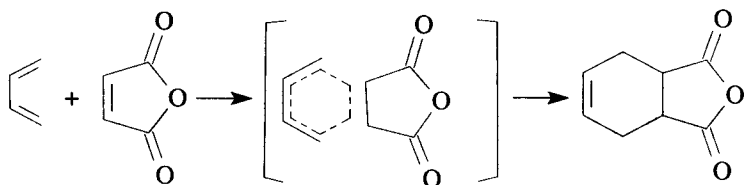
2. 自由基反应

化学键均裂成两个带单电子的自由基，经由自由基而进行的反应称为自由基反应。如：



3. 协同反应

旧键的断裂和新键的形成同时且协同进行的反应称为协同反应。在协同反应中没有活性中间体形成。许多异裂反应也是协同反应，而周环反应是一类重要的协同反应，它是经由环状过渡态而进行的反应。例如：



二、按反应物与产物的关系

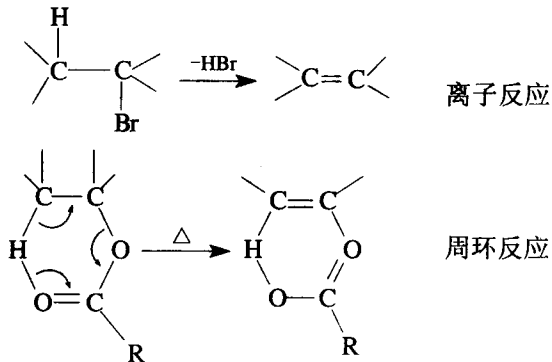
根据反应物与产物之间的关系，可把有机反应分成下面几个主要类型。

1. 取代反应

反应底物的一个原子（团）被另一个原子（团）取代的反应。如上面所举离子反应和自由基反应的例子。

2. 消去反应

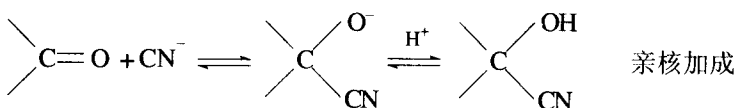
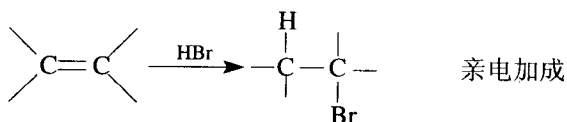
从底物中除去两个或几个原子（团）的反应称为消去反应，又称为消除反应。可分为极性消除和协同消除，或分为 α -、 β -、 γ -消除反应等等。例如：



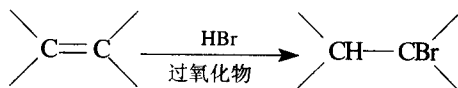
3. 加成反应

反应底物的 π -键断裂, 两个一价的原子(团)分别加到重键两端的原子上, 形成两个新的 σ -键的反应称为加成反应。根据引发反应的试剂的不同, 加成反应可以是亲电的、亲核的或自由基的反应。

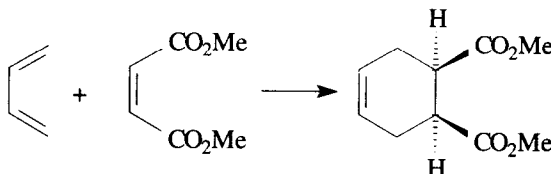
离子型加成:



自由基加成:

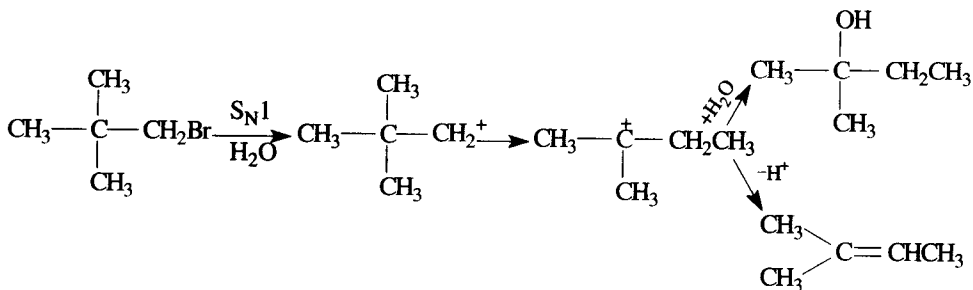


协同加成:



4. 重排反应

分子中某些原子或基团发生转移或分子的碳架结构发生改变的反应称为重排反应。重排反应可通过正离子、负离子或自由基中间体进行, 也可通过协同反应过程进行。比较常见的是碳正离子或其他缺电子的中间体参与的重排, 负离子参与的重排则极少。例如:



5. 氧化还原反应

底物被氧化或还原的反应称为氧化还原反应。

第二节 有机反应历程及其研究方法

有机反应历程是研究反应物通过化学反应变成产物所经历的全过程。也就是说要研究有机反应物分子中原子在反应期间所经历的一系列步骤，包括试剂的进攻、反应中间体的形成，直到最后的产物。目前主要是根据反应中观察到的现象来推断反应可能经过的历程。因此，反应历程只是根据现有实验事实所作出的一种理论假设，很难确切地说某个反应历程已被证实。只要某一反应历程对所有事实都能作出圆满的解释，并且根据该历程所作出的预测与实验结果相符合，那么就可以说，这个反应历程圆满成立，并成为有机化学理论的一部分，而且是最有实用价值的一部分。

有机反应历程不仅可以用少数指导原则将数目庞大、表面上互不相关的有机反应互相联系起来，揭示出它们的实质，进而便于深入系统地掌握反应内在的规律性，更重要的是可以根据反应历程选择最适当的反应条件，以便提高产物的得率。我们对反应了解得越深入，对其控制的能力就越强。对反应历程的深入研究还向我们提供了设计新合成路线及新产品的根据。所以说它在指导有机合成工作中也是非常重要的。

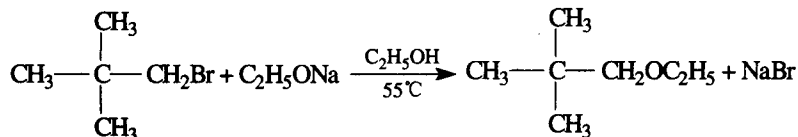
一、产物的研究

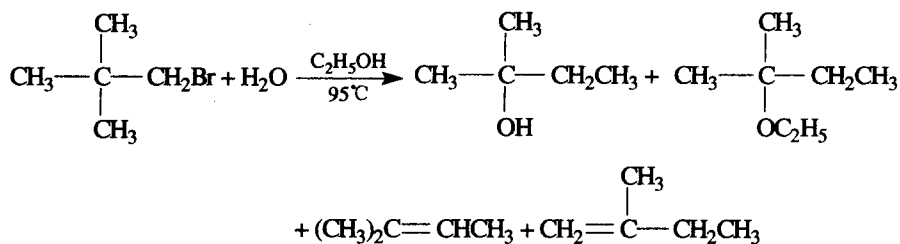
1. 产物的分离和鉴定

研究反应历程首先要从对反应物和产物的结构研究开始，即必须确切地确定开始反应物的分子结构和最终产物的精细结构。从下例可以看到确定产物结构的重要性。自1900年以来，曾长期认为三苯甲基自由基所形成的无色二聚物为六苯乙烷，直到1968年，利用核磁共振研究才证明了该二聚物实为具有配型结构的化合物，而并非为六苯乙烷：



现在可用于产物的分离和鉴定方面的实验技术，如红外、核磁、质谱和气液相色谱等是极为有效的手段。反应产物的结构可为反应历程提供最重要的证据，产物的结构不同，说明反应历程就可能不同。例如：

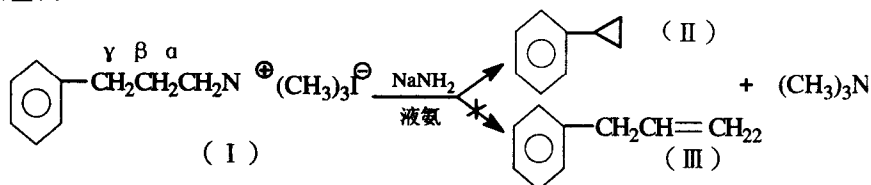




前者为 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，后者是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应。后者是经过碳正离子中间体并发生了重排及消除的结果（详见第四章）。

研究反应的副产物对于推断反应历程很有帮助。像上面的后一反应（ $\text{S}_{\text{N}}1$ ）中有四种产物，这个事实可帮助我们判断，溴代新戊烷可能是经过 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{+}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中间体再形成上面四种产物的。

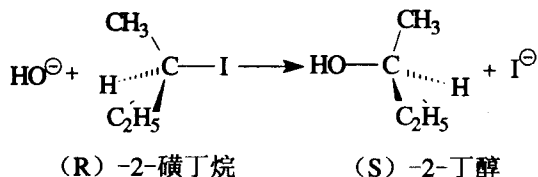
又如，当在液氨中用强碱 NaNH_2 处理季铵盐（I）时，从反应中仅分出产物苯基环丙烷（II）、经核磁、红外和气液相色谱分析表明没有所希望的另一种烯炔异构体（III）。



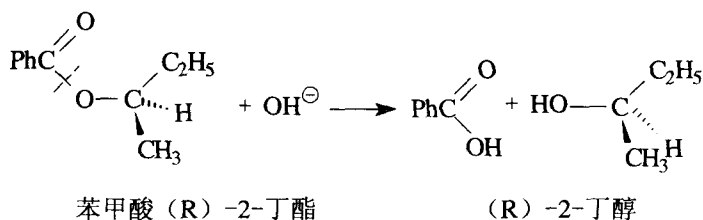
显然，该反应不是按 β -消除进行的，而是选择了 γ -消除路线进行反应，即强碱先从 γ -碳上夺取质子，然后此负离子取代三甲胺基而生成环状产物苯基环丙烷。

2. 立体化学研究

在确定产物的精细结构时，对产物构型的研究常可为反应历程提供重要线索。例如，用 OH^- 取代（R）-2-碘丁烷中碘的反应，仅生成（S）-2-丁醇，发生了构型转化的事实，这说明 OH^- 是从碘原子的背面进攻碘所连结的碳原子，而引起的一步协同反应过程：

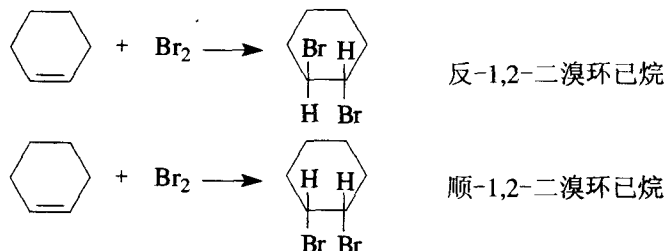


再如：苯甲酸-（R）-2-丁酯水解所生成的 2-丁醇，构型不变。



这说明水解是在酰氧键间发生键断裂的。

又如，当溴和环己烯在极性条件下发生加成时，生成反-1, 2-二溴环己烷。

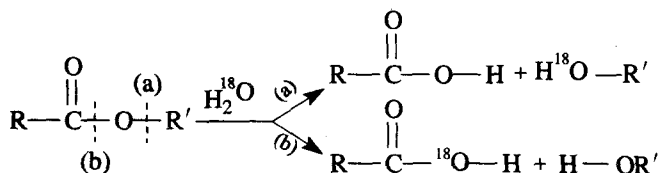


这说明该反应不是简单的一步加成反应。因为那样必然要导致顺式二溴化物，所以，该反应应该是两步反式加成。合理的反应历程必须能够说明这些事实。

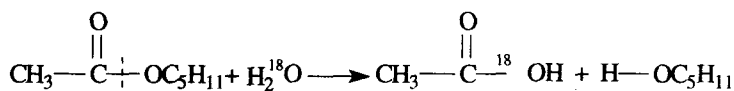
3. 同位素标记法

在反应历程的研究中用同位素标记的化合物为原料，反应后测定同位素的分布，就可以告诉我们：反应时化学键断裂的位置和标记原子或基团转移的途径，从而为反应历程研究提供用其他方法难以获得的重要情报。D、 ^{14}C 、 ^{15}N 和 ^{18}O 等同位素已广泛用于示踪实验中。

例如，酯水解生成羧酸和醇，理论上可有两种断键方式：



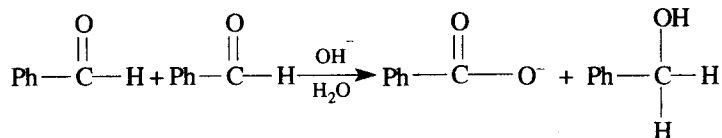
当醋酸戊酯在用 ^{18}O 标记的水中进行碱性水解时，生成的醋酸中含有过量的 ^{18}O 。说明在此实验条件下水解反应是按酰氧键断裂途径 (b)，而不是烷氧键断裂途径 (a) 进行的：



虽然 ^{18}O 是稳定同位素，没有放射性，但需要用质谱法来测定在哪个化合物中含有 ^{18}O 。用重氢作为氢的标记进行反应，在此情况下就不必用质谱法，而用红外

和核磁共振谱测定即可。

例如，关于苯甲醛在康尼查罗（Cannizzaro）反应中被还原成醇的分子，羟基碳上的第二个氢原子究竟是来源于水，还是来源于第二个苯甲醛分子，就可以使反应在 D_2O 中进行，随后检测所生成的苯甲醇。

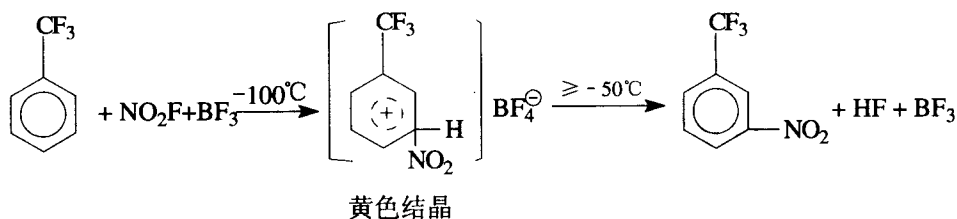


实验发现并无 $\text{Ph}-\text{CHD}-\text{OH}$ 生成。这表明第二个氢不是来自水分子，而是由第二分子苯甲醛提供的。

4. 活性中间体的研究

在许多化学反应过程中会出现一个或多个中间体，它们的稳定性是不同的。有少数中间体相当稳定，可以从反应混合物中分离出来；但大多数中间体则非常活泼，且无法分离。它们可由动力学数据来判断其存在，或用波谱法或其他物理方法来检测。中间体的确证，可为反应历程提供最有力的证据。

奥拉和库恩从 BF_3 催化下的硝酰氟和三氟甲基苯低温硝化反应中分出了 σ -络合物中间体。当温度升至 -50°C 时，这个中间体定量地分解为间硝基三氟甲基苯：

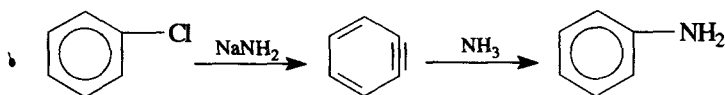


并非任何中间体都能分离出来。对一些短寿命的活性中间体的检测，光谱技术已变得十分重要，但必须满足两个条件：一是活性中间体的浓度要能满足仪器检测的需要；二是被检测的物种要有足够长的寿命，能够吸收适当的放射。后者依赖于所用放射的频率。紫外—可见光的吸收是极快的（约 10^{-16}s ），而红外光的吸收要求物种相对于分子振动时间（约 10^{-11}s ）要有较长的寿命。电子自旋共振和核磁共振则要求物种在实验条件下，分别要有超过 10^{-6}s 和约 10^{-3}s 的稳定时间。若物种的寿命比这些要求显著短时，则吸收线将加宽变得不明显。这两个条件的结合通常意味着在反应期间中间体的寿命不是太短时，检测才是可能的。因为短寿命就意味着低浓度。

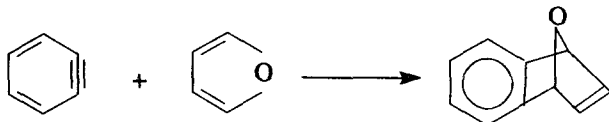
例如，混酸硝化时的真正硝化剂是 NO_2^+ ，它已被拉曼和红外光谱检测证实。当硝酸溶于浓硫酸中，硝酸峰消失，而出现两个新峰，一个在 1400 cm^{-1} 处为 NO_2^+ ，另一个是 HSO_4^- ；出现在 1015 cm^{-1} 处。要检出浓度低至 10^{-3} mol/L 的中

间体, 则需具备非常良好的条件, 紫外-可见光谱在有利的场合下, 检出浓度可低至 10^{-5} mol/L 。原则上其他波谱法都可用以检出反应中间体。例如, 紫外可检测授受体配合物; 电子自旋共振和化学诱导动态核磁化 (CIDNP) 常用以检测低浓度的自由基中间体; 核磁共振可检测碳正离子。质子磁共振波谱法也已广泛地应用, 此法的主要局限性曾经是灵敏度问题。近年来, 由于核磁共振仪的灵敏度提高了几个数量级, 因而许多反应中的活性中间体现在可以通过核磁共振仪检出。此外, 还可研究能给出核磁共振信息的其他核, 特别是 ^{13}C 、 ^{19}F 和 ^{31}P 等。

有时, 高度活泼的反应中间体还可利用在反应混合物中加入易与中间体发生反应的试剂来进行捕获, 然后再分离鉴定产物。例如, 芳环上的卤素在强碱中被氨基取代的反应, 认为可能是经过芳炔中间体:



当在反应混合物中加入易与苯炔反应的试剂呋喃时, 结果的确分离出了呋喃与苯炔经过狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder) 反应的捕获产物。



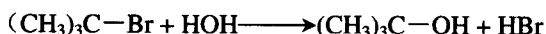
这说明苯炔可能是反应中的中间体。

二、化学动力学

化学动力学在有机化学中的应用是研究反应历程的最重要步骤, 动力学数据可以提供大量的有关反应历程的情报。通过对反应物和催化剂的浓度与反应速率之间关系的研究, 能够建立该反应的速率表达式。后者可以告诉我们在特定条件下控制整个反应进行的步骤。反应速度是用跟踪反应物消失或产物出现的方法进行测定的。由于波谱法既迅速又能连续地监测反应中浓度变化, 所以常用波谱法对反应进程进行追踪。反应速率可从曲线形状和宽度得出。若反应系统中有某个消失的或产生的物种在红外或紫外光区能吸收特定波长的光, 则可利用红外或紫外光谱进行追踪; 利用核磁共振谱能够测定化学位移、自旋-自旋偶合等参数; 电子自旋共振用于自由基反应中; 气相色谱为动力学研究提供了极大方便, 它能对产物进行精确分析和提纯分离; 而连续的 pH 测定法或酸-碱滴定法可用来跟踪消耗或产生质子的反应过程; 采用电导法能方便地测量产生离子物种的反应速率; 各种氧化-还原反应可用极谱法进行研究。总之, 任何一种与反应物或产物浓度有关而且能被用以测量的性质都可用来测定反应速率。

1. 反应速率

化学反应的速率是指单位时间内反应物或产物浓度的变化。实验中通常是在特定的恒温条件下，用前面所提到的适当方法，对反应物消耗或产物形成的速率进行测定，从而推断出各个反应物的级数。经过全面的研究就可导出该反应的速率方程来。例如，55℃时 2-溴-2-甲基丙烷在 80% 的乙醇水溶液中进行水解生成叔丁醇和溴化氢：



在单位时间内溴代烷消耗的速率或叔丁醇和溴化氢生成的速率即为该反应的速率

$$\text{反应速率} = -\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]}{dt} = \frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{COH}]}{dt} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

式中，[]——浓度， t ——时间。

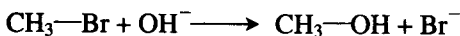
在一定的温度和压力下反应速率与反应物的浓度有关。实验结果发现上面溴代烷的水解反应速率只与溴代烷的浓度成正比。

$$-\frac{d[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

2. 反应级数

实验测得上面反应的速率定律中的 k 值为 $1.01 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ (即 $1 \text{mol} (\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ 每秒有 0.0101mol 起反应)。反应速率与 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ 浓度的一次方成正比。服从这种速率定律的反应叫一级反应。一级反应常数 k 的单位是 s^{-1} 。二级反应的速率则与两种反应物的浓度或与一种反应物浓度的平方成正比。

例如，55℃时溴甲烷在 80% 乙醇水溶液中碱性水解生成甲醇和溴负离子：



反应速率与 CH_3Br 的浓度和 OH^- 浓度的乘积成正比：

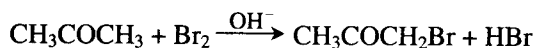
$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

$$k = 2.14 \times 10^{-2} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

二级反应的反应速率常数 k 的单位是 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

各浓度项的指数是由实验测得，分别表示对某一反应物而言的反应级数，指数的总和则为总反应的反应级数。如对上面的溴甲烷在 80% 乙醇水溶液中碱性水解反应，对 CH_3Br 和 OH^- ，分别为一级反应；而该反应的总级数为二级。但一般地说，

最有意义的不是总级数，而是某一特定反应物的级数。它们与表示物料平衡的方程式中的系数可能不一致。速率定律只能由实验来建立。例如，丙酮在碱催化下的溴化方程为：



实验结果得到的速率方程为：

$$\text{反应速率} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{OH}^-]$$

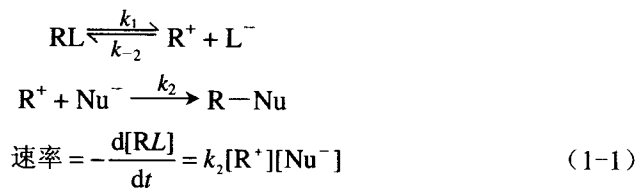
整个反应中，虽然溴必然被包括于某一步骤，但测得的反应速率却与溴的浓度无关。因此，可以推测，这个总反应至少要包括两步：一步是没有溴参加的步骤；而另一步则是包括溴参加的步骤。实际上有机反应很少是一步反应，大多数是包括多步的连续反应。若其中有某一步反应速率较其他步骤慢得多时，则这步最慢的反应步骤就控制着整个反应的速率，故称其为速率控制步骤。

3. 反应分子数

反应级数是由实验测定的数值，反应分子数却是指某一步反应中参与反应的分子数（也包括离子等），它不是由实验测得的数值，而是一个解释反应历程的理论概念。一个反应的级数和反应分子数在数字上常相等，多数一级反应为单分子反应，多数二级反应为双分子反应。因此，可从反应级数大致推断反应的分子数，从而为反应历程提供重要情报。

任何反应不管它包括多少步骤，却只有一个速率定律，但每一步反应则各有自己的分子数。在没有中间体的一步反应（基元反应）中，反应动力学级数和分子数相同。例如，溴甲烷与氢氧根负离子的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程是双分子反应。这种反应需要溴甲烷分子与氢氧根负离子互相碰撞才能反应，二者的浓度越大，碰撞起反应的几率也越大，故反应速率与溴甲烷的浓度成正比，也与氢氧根负离子的浓度成正比，即在动力学上为二级反应。

大多数有机反应不是单元反应，而是多步反应。由两步或多步组成的反应，从反应物到产物的过程中有中间体形成。例如，在下面的两步反应中，



对于高活性中间体浓度的测量是困难的，因为它是一个能量相当高的物种，在反应期间，其消耗的速率接近于它形成的速率，故其浓度极小。于是，我们可以假定活

性中间体的浓度不随时间变化，而是一个常数。

$$-\frac{d[R^+]}{dt} = 0$$

这种假定通常称为稳定态近似。它对于高活性中间体是有效的。这样，就可用能够测量的反应物浓度来代替活性中间体的浓度。

根据假设：

$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_1[RL] - k_{-1}[R^+][L^-] - k_2[R^+][Nu^-] = 0$$

所以

$$k_1[RL] = k_{-1}[R^+][L^-] + k_2[R^+][Nu^-]$$

$$[R^+] = \frac{k_1[RL]}{k_{-1}[L^-] + k_2[Nu^-]}$$

将 $[R^+]$ 代入式(1-1)得

$$\text{反应速率} = -\frac{d[RL]}{dt} = -\frac{k_2 k_1 [RL][Nu^-]}{k_{-1}[L^-] + k_2[Nu^-]} = \frac{k_1 [RL][Nu^-]}{\frac{k_{-1}}{k_2}[L^-] + [Nu^-]}$$

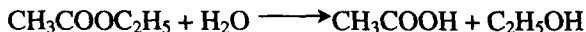
当 $k_{-1} \ll k_2$ 时，则

$$\text{反应速率} = k_1[RL]$$

卤代烷的溶剂解反应就是按这种一级动力学方程进行的 S_N1 反应。应该注意，在这种前面步骤是速率控制步骤的两步或多步反应中，总动力学的行为不受速控反应以后步骤的影响。

如前所述，通过动力学研究，首先确定各个反应物的动力学级数，经过全面研究之后就能建立该反应的实验速率定律。然后对假设的所有可能的历程进行动力学分析，分别导出速率方程，有时计算非常复杂，可通过稳定态近似进行简化。最后经过对比，去掉与实验所得到的速率定律不符者，而选出相符者。

然而，必须注意，实测级数有时和实际上进行的反应分子数不符。时常会遇到反应级数比反应分子数低的情况。例如，



实为双分子反应，但动力学级数为一级反应。这是由于溶剂水的浓度变化极小的原因。

此外，与动力学相符的反应历程往往不只一种。在这种情况下，还必须用其他方法进行检测，然后再从几种可能的历程中去掉那些可能性小的历程。在此还应指出，虽然有时过渡态结构可根据过渡态理论并结合我们的化学经验知识进行推断，却不能单独根据动力学数据来确定。测定历程的手段越多，证据越充分，推理就越