

高等学校试用教材

有机化学

下册

南京大学化学系有机化学教研室编

人民教育出版社

062
9/12
高等学校试用教材

有 机 化 学

下 册

南京大学化学系有机化学教研室编

人 民 教 育 出 版 社

高等学校试用教材

有机化学

下 册

南京大学化学系有机化学教研室编

*

人民教育出版社出版

化学书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 787×1092 1/32 印张 11 2/16 字数 268,000

1979年4月第1版 1979年10月第1次印刷

印数 1—135,000

书号 13012·0280 定价 0.81 元

目 录

第十五章 反应历程	1
§ 15.1 产物的结构	1
§ 15.2 化学动力学	5
§ 15.3 关于反应速度的学说	8
§ 15.4 有机反应的分类	15
内容提要	17
第十六章 饱和碳原子上的亲核取代反应	18
§ 16.1 亲核取代反应的历程 S_N2 和 S_N1	19
§ 16.2 影响亲核取代反应速度的因素	22
§ 16.3 亲核取代反应的立体化学	36
§ 16.4 亲核取代反应的离子对历程	44
§ 16.5 亲核取代反应在合成上的应用	48
内容提要	55
习题	55
第十七章 消去反应	57
§ 17.1 离子型消去反应的历程	58
§ 17.2 消去反应的方向	65
§ 17.3 消去反应的立体化学	71
§ 17.4 热消去反应	75
§ 17.5 α -消去反应	78
内容提要	79
习题	80
第十八章 亲电加成反应	83
§ 18.1 烯烃与氢卤酸的加成反应	83
§ 18.2 烯烃与卤素的加成反应	89

§ 18.3 其他加成反应	95
内容提要	102
习题	102
第十九章 芳环上的取代反应	103
§ 19.1 芳环上亲电取代反应的历程	103
§ 19.2 亲电取代反应在合成上的用途	108
§ 19.3 芳环上的亲核取代反应	121
内容提要	128
习题	131
第二十章 亲核加成反应	133
§ 20.1 醛、酮中羰基的亲核加成反应	133
§ 20.2 羧酸及其衍生物的亲核加成反应	148
§ 20.3 共轭加成和插烯作用	157
内容提要	162
习题	164
第二十一章 分子重排	166
§ 21.1 缺电子重排	166
§ 21.2 富电子重排	180
§ 21.3 芳环上的重排反应	182
内容提要	186
习题	187
第二十二章 氧化还原反应	189
§ 22.1 氧化反应	189
§ 22.2 还原反应	201
内容提要	215
习题	216
第二十三章 自由基反应	217
§ 23.1 自由基的产生和反应	217
§ 23.2 偶联反应	225
§ 23.3 自由基取代反应	227
§ 23.4 自由基加成反应	230

§ 23.5 芳环上的自由基取代反应	234
内容提要	236
习题	237
第二十四章 周环反应	238
§ 24.1 电环化反应	238
§ 24.2 环化加成	247
§ 24.3 σ 迁移反应	254
内容提要	261
第二十五章 碳水化合物	263
§ 25.1 单糖的结构、构型和构象	264
§ 25.2 单糖的反应	273
§ 25.3 葡萄糖的结构	278
§ 25.4 二糖	282
§ 25.5 多糖	287
内容提要	290
习题	291
第二十六章 氨基酸、蛋白质和核酸	292
§ 26.1 氨基酸	292
§ 26.2 多肽	300
§ 26.3 蛋白质	307
§ 26.4 核酸	309
第二十七章 萜类、甾族化合物和生物碱	320
§ 27.1 萜类	320
§ 27.2 甾族化合物	325
§ 27.3 生物碱	329
第二十八章 高分子化合物	335
§ 28.1 高分子化合物的合成	336
§ 28.2 高分子化合物的反应	344
§ 28.3 高分子试剂	348
勘误: 283面末行2,3,4,6-四-O-后加“甲基葡糖”, 2,3,5,6-四-O-后加“甲基葡糖酸”。	

第十五章 反应历程

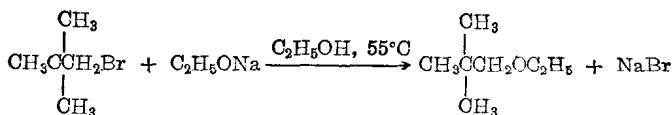
反应历程就是原料通过化学反应变成产物所经历的全过程。理论上反应历程应当描述反应物中所有原子的位置和相互关系如何逐步改变,最后生成产物的全过程。但是,分子的振动和碰撞是在 10^{-12} — 10^{-14} 秒内完成的,还没有能够观察在这样短的时间内分子和原子的运动的手段,只能根据反应中可观察的现象推测反应可能经历的过程。因此,反应历程实际上是根据现有实验事实作出的理论假设。成功的反应历程应能说明现有的实验事实,并且有一定的预见性,可以作为设计新的实验的依据。新的实验事实如与历程不符合,就需要对原有的历程进行修改或用新的历程代替。

根据反应历程可以选择最适当的反应条件,得到较高的产率。许多表面上没有关系的反应,通过历程的研究,可以找出它们的内在联系。例如,亲核取代、消去、加成、重排等反应可以通过同一中间产物——正碳离子进行。反应历程的研究是有机化学的重要任务之一。

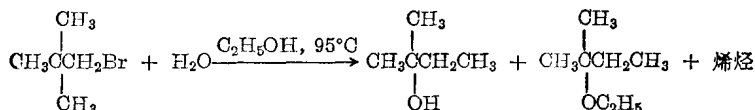
反应历程一般是根据对产物结构的研究和动力学数据推测出来的。

§ 15.1 产物的结构

研究反应历程首先要确定产物的结构,产物的结构不同,说明反应的历程可能不同。例如,1-溴-2, 2-二甲丙烷在乙醇溶液中与乙醇钠起反应,产物为1-乙氧基-2, 2-二甲丙烷:

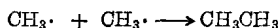


同一溴代烷与含 50% 水的乙醇起反应，得到的产物为 2-甲丁醇-2、2-乙氧基-2-甲丁烷和烯烃：



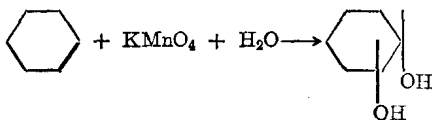
前一个反应是正常的 S_N2 反应，后一个反应是通过正碳离子进行的重排反应。

研究反应的副产物对于推测反应历程有时是有帮助的。例如，甲烷氯化时往往生成少量乙烷，与烷烃氯化反应的自由基历程相符合，可以作为一个旁证。

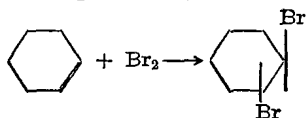


一、立体化学研究

测定产物的构型往往可以对反应历程提供重要线索。例如，环己烯用高锰酸钾的稀溶液氧化，得到顺环己二醇-1, 2:



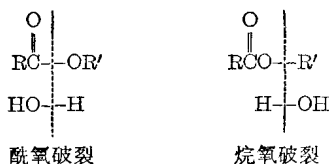
说明两个羟基是从双键的同一边加在碳原子上的。环己烯与溴起加成反应生成反-1, 2-二溴环己烷:



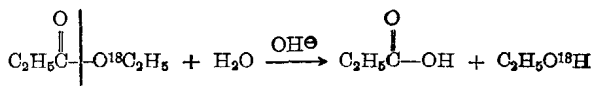
如果溴分子从双键的一边接近碳原子，同时生成两个碳溴键，应当得到顺-1, 2-二溴环己烷。生成反式二溴化物说明加溴反应可能是分步进行的。

二、同位素标记

在反应历程的研究中用同位素标记的化合物作原料，反应后测定产物中同位素的分布，往往可以得到用其他方法难于得到的线索。例如，酯水解生成羧酸和醇，可能是酰基和烷氧基之间的键断裂(酰氧断裂)，也可能是烷氧基中烷基与氧之间的键断裂(烷氧断裂)：

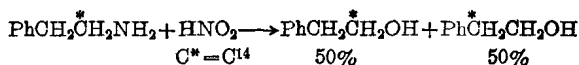


应用同位素标记的方法，可以得出明确的结论。普通的氧含 O^{18} 99.76%， O^{17} 0.04%， O^{18} 0.20%。用分离同位素的方法可以使 O^{18} 的含量提高。如用 O^{18} 含量超过普通氧的化合物作原料，选择适当的合成方法，可以得到某一特定位置上含过量 O^{18} 的有机化合物。在烷氧基上含过量 O^{18} 的丙酸乙酯在碱性溶液中水解，生成的丙酸不含过量 O^{18} ：



由此推测：在反应中是酰基和烷氧基之间的键断裂。

苯乙胺与亚硝酸作用生成苯乙醇。如用 C^{14} 标记的苯乙胺作原料，反应后分析苯乙醇中 C^{14} 的分布，结果为：

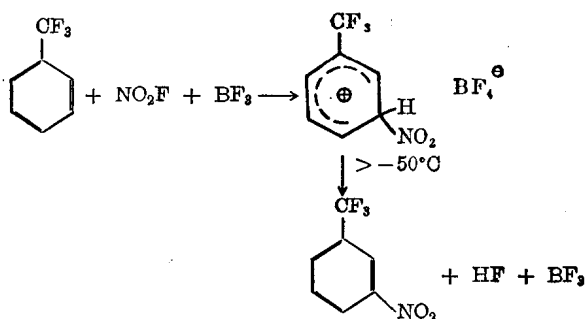


在后一种产物中，苯基从 α 碳迁移到 β 碳上，成功的反应历程应当说明为什么在 50% 的产物中苯基不发生迁移，而在另外的 50% 产物中苯基会迁移。这个问题将在 § 16.4 中讨论。

三、反应的活性中间体

在卤代烷的 S_N1 反应中, 卤代烷先离解成正碳离子, 正碳离子的活性大, 生成后迅速与亲核试剂或溶剂结合, 变成反应产物, 它就是 S_N1 反应的活性中间体。反应历程中的活性中间体寿命短, 浓度低, 一般不能在常温下分离或检验, 但可以通过动力学研究推测其存在。

有的活性中间体可以在特殊的实验条件下分离或检验。例如, 在低温下用硝酰氟和氟化硼作试剂使三氟甲苯硝化, 中间体可以分离, 温度升高时, 发生分解, 生成硝化产物。



证明活性中间体存在的另一种方法是在反应混合物中加入一种容易与活性中间体起反应的化合物, 用这种“截获”法得到的产物可以分离鉴定, 见 § 17.5 和 § 19.3。

成功的反应历程必须说明反应物如何变成活性中间体, 活性中间体又如何变成产物。活性中间体的确定是反应历程研究中的

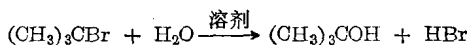
重要环节。有机反应中常见的活性中间体有正碳离子 $\text{—C}^\oplus$, 负碳离子 $\text{—C}^\ominus$, 自由基 $\text{—C}^\bullet$, 碳烯 —C: 等。

§ 15.2 化学动力学

化学动力学的基本任务是研究各种反应条件对反应速度的影响。化学动力学数据是推测反应历程的主要线索,在工业生产中也具有重要作用,反应速度太慢不便于生产,反应速度太快则生产中可能发生事故,都要根据动力学研究,适当改变反应条件。

一、反应速度

化学反应的速度是指单位时间内原料或产物浓度的变化。例如,2-溴-2-甲丙烷在含水溶剂中水解生成叔丁醇和溴化氢:

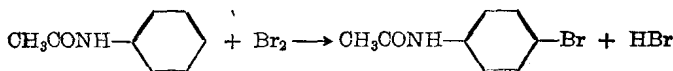


反应速度是指溴代烷消耗的速度或叔丁醇和溴化氢生成的速度。

$$\text{反应速度} = -\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = \frac{d[\text{ROH}]}{dt} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt}$$

由于反应混合物中 HBr 的含量容易用滴定的方法测定,可以在一定温度下将 2-溴-2-甲丙烷与含水溶剂混合,并使其在恒温下进行反应,每隔一定时间取出一份样品,用标准碱溶液滴定,根据碱的用量算出反应的速度。

乙酰苯胺与溴在乙酸溶液中起溴化反应:



由于溴在 520nm 处有强的吸收带,可以使反应在保持恒温的比色槽中进行,每隔一定时间用分光光度计测定 520nm 处吸收强度的变化,由此算出反应的速度。

$$\text{反应速度} = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt}$$

二、反应的级数

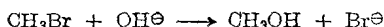
在一定温度压力下反应速度与反应物的浓度有关。例如, 2-

溴-2-甲丙烷的水解速度与溴代烷的浓度成正比。

$$-\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = k[\text{RBr}]$$

k 为反应速度常数(或反应的比速度), 它在一定的实验条件下为常数。例如, 2-溴-2-甲丙烷在 55°C 下, 溶剂为 80% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 20% H_2O 时, 水解的反应速度常数为: $k = 1.01 \times 10^{-2} \text{ 秒}^{-1}$ 。反应速度与浓度的一次方成正比的反应称为一级反应。

溴甲烷与羟离子作用生成甲醇和溴离子:



反应速度与溴甲烷浓度和羟离子浓度的乘积成正比:

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

$$k = 2.14 \times 10^{-2} \text{ 秒}^{-1} \text{ 摩}^{-1} \text{ 升}$$

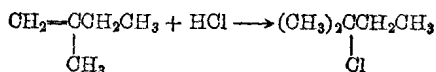
$$(55^{\circ}\text{C}, 80\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 20\% \text{H}_2\text{O})$$

由于速度与浓度的二次方成正比, 这是一个二级反应, 它对于 $[\text{CH}_3\text{Br}]$ 和 $[\text{OH}^{\ominus}]$ 各为一级反应。

在反应: $\text{A} + \text{B} + \text{C} \longrightarrow \text{D} + \text{E} + \dots$ 中, 如反应速度与浓度的关系为:

$$\text{反应速度} = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b[\text{C}]^c$$

则反应的级数为 $a+b+c$, 对于 $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 和 $[\text{C}]$ 的级数分别为 a 、 b 和 c 。 a 、 b 和 c 一般为 0、1 或 2, 也可能不是整数, 它们与表示物料平衡的方程式中的系数可能不一致。例如, 一摩尔烯烃与一摩尔氯化氢起反应生成一摩尔氯代烃:



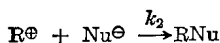
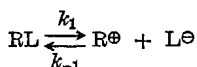
但反应速度对烯烃为一级, 对氯化氢为二级:

$$\text{反应速度} = k[\text{烯烃}][\text{HCl}]^2$$

三、反应的分子数

在一步反应中反应的动力学级数与其分子数一致。例如，溴甲烷与羟离子的反应为双分子反应，要溴甲烷分子与羟离子互相碰撞后才能起反应，溴甲烷或羟离子的浓度越大，互相碰撞起反应的几率越大，因此，反应速度与溴甲烷的浓度成正比，也与羟离子的浓度成正比，即动力学上为二级反应。

在多步反应中每一步的动力学级数与其分子数一致。例如， S_N1 反应是分步进行的：



这里 $Nu^{\ominus}$ = 亲核试剂， L = 离去基团，如卤原子。

第一步为单分子反应，生成正碳离子的速度为：

$$k_1[RL]$$

生成的正碳离子一部分通过逆反应变成原料，其速度为：

$$k_{-1}[R^{\oplus}][L^{\ominus}]$$

一部分与亲核试剂作用生成产物，其速度为：

$$k_2[R^{\oplus}][Nu^{\ominus}]$$

这就是说正碳离子生成后只有一部分变成产物，这一部分在生成的正碳离子中所占的比例为：

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

因此，最后产物生成的速度等于正碳离子生成的速度乘以上面的比值，即：

$$\text{反应速度} = k_1[RL] \times \frac{k_2[Nu^{\ominus}]}{k_{-1}[L^{\ominus}] + k_2[Nu^{\ominus}]}$$

如果正碳离子变成最后产物的速度比它通过逆反应变成原料的速度大得多（即正碳离子生成后，差不多全部变为最后产物），

$k_2[R^\oplus][Nu^\ominus] \gg k_{-1}[R^\oplus][L^\ominus]$, 即: $k_2[Nu^\ominus] \gg k_{-1}[L^\ominus]$, 上式分母中第一项可以略去不计, 这时:

$$\text{反应速度} = k_1[RL]$$

即反应的级数与决定速度的步骤的分子数一致。叔卤代烷的亲核取代反应就是这样。

由此可见: 根据动力学数据可以推测反应的分子数, 反应的分子数是推测反应历程的重要依据。有些反应其速度与浓度之间的关系式比较复杂, 由此推测反应历程也比较困难。与动力学数据相符合的反应历程往往不止一种, 因此, 还必须用别的方法进行检验, 从几种历程中去掉那些可能性较小的。

§ 15.3 关于反应速度的学说

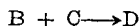
一、Arrhenius 方程式

1889 年 Arrhenius 发现: 反应速度常数与温度之间的关系可以用方程式

$$k = Ae^{-E/RT}$$

表示, 其中 R 为气体常数, T 为热力学温度, A 和 E 为常数, 分别叫做 Arrhenius 频率因素和反应的活化能。Arrhenius 认为: 分子必须取得一定的能量变成活化分子后才能起反应, 这个能量的低限就是活化能。在不同温度下测定速度常数, 利用 Arrhenius 方程式可以计算出 A 和 E 。一般化学反应的活化能在 10—100 千卡/摩之间, 多数在 15—60 千卡/摩之间。

Arrhenius 方程式的意义可以用气相反应



来说明。B 和 C 两个分子要碰在一起才能起反应变成 D, 它们的碰撞频率(单位时间内的碰撞次数)越高, 起反应的速度越快, B 和 C 的浓度增加, 它们的碰撞频率也加大。因此, 反应速度与 B 的浓

度和 C 的浓度成正比。

气体分子的碰撞频率非常大，如果 B 和 C 碰撞后都起反应，反应就应当在瞬时完成，实际上并非如此。这说明气体分子互相碰撞，只有当它们的能量达到或超过一定能量时才能起反应，这个能量就是活化能，气体分子的动能有大有小，其分布情况如图 15-1 所示。

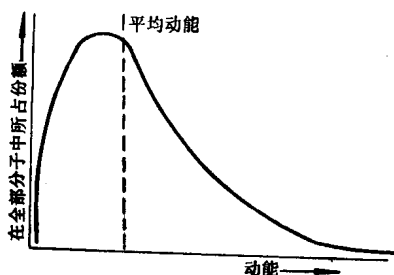


图 15-1 气体分子动能的分布

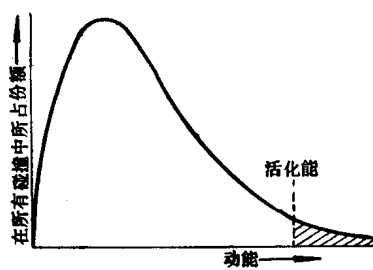


图 15-2 气体分子互相碰撞时动能的分布

图中横坐标为气体分子的动能，纵坐标为具有某一动能的气体分子在分子总数中所占的份额。从图 15-1 可以看出：动能很大和动能很小的分子所占的份额都很小，大部分分子的动能接近平均动能。两个互相碰撞的分子的动能分布与此相似，可用图 15-2 表示，其中横坐标为动能，纵坐标为具有某一动能的碰撞在所有碰撞中所占的份额。动能在活化能 E 以上的碰撞所占的份额是曲线下用斜线标出的部分（曲线下的全部面积等于 1）。温度由 T_1 上升至 T_2 时，

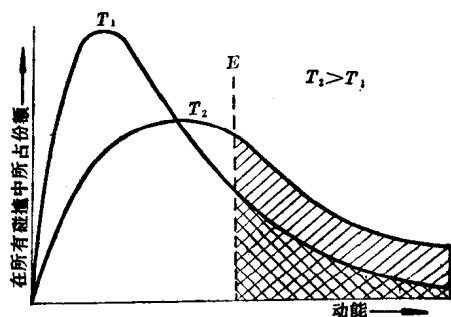


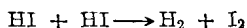
图 15-3 在不同温度下气体分子互相碰撞时的动能分布

除了碰撞频率加大以外, 动能的分布也有变化, 能量超过 E 的碰撞所占的份额显著增加, 如图 15·3 所示。因此, 温度升高时, 反应速度加快。

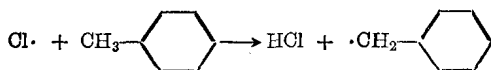
如果气体分子 B 和 C 互相碰撞的频率为 Z , 其中能量在 E 以上的, 根据能量分布的近似公式为:

$$Ze^{-E/RT}$$

如果每一次碰撞都起反应, 从 Z (根据分子运动学说算出) 和 E (由实验测定) 就可以算出反应速度常数 k 。对于简单的无机分子的反应, 如:



计算值与实验值大致符合。对于有机分子的反应, 计算值比实验值大得多。这是因为碰撞要在有机分子中一定的位置发生才能起反应。以氯原子与甲苯分子的反应为例:



氯原子要与甲基上的氢互相碰撞才能起反应, 如果与苯环上的氢碰撞, 则不起反应。可见在 $Ze^{-E/RT}$ 上还要乘上一个几率因素 P 才能表示反应的速度。

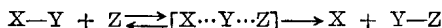
因此, Arrhenius 方程式中的 A 代表碰撞频率和几率因素, $e^{-E/RT}$ 表示碰撞中能量大于 E 的那一部分, 即为能量因素。

根据计算: 在 100°C 下, 能量超过 E 的碰撞, 在 $E=25$ 千卡/摩时, 10^{15} 次碰撞中只有一次, 当 $E=15$ 千卡/摩时, 10^9 次碰撞中就有一次。如别的因素差不多相同, 当 $E=15$ 千卡/摩时, 反应速度应比 $E=25$ 千卡/摩时快一百万倍。由此可见: 能量因素对反应速度的影响是很大的。温度对反应速度的影响也很大, 在室温下的反应, 在 $E \approx 35$ 千卡/摩时, 温度升高 10 度, 反应速度增加一倍, 这就是说温度上升或下降 1 度, 反应速度的变化为 10% 左

右,因此,在动力学研究中保持恒温是很重要的。

二、过渡状态

过渡状态学说的基本假定是:反应物先变成活化络合物(或过渡状态),然后再以一定速度变成产物,反应物与产物之间处于平衡状态:



活化络合物或过渡状态

过渡状态是反应途径中能量最高的一点,如图 15·4 所示。反应坐标是指从反应物到产物所经过的能量要求最低的途径。例如:从 $X-Y+Z$ 到 $X+Y-Z$ 的一条途径是 $X-Y$ 之间的键断裂,生成的 Y 再与 Z 结合变成 $Y-Z$;另一条途径是 Z 从背面接近 Y , $Y-Z$ 键的生成与 $X-Y$ 键的断裂协同进行,成键所放出的能量可以抵销使 $X-Y$ 键断裂所需要的能量的一部分,根据理论计算,后一条途径是能量要求最低的途径。

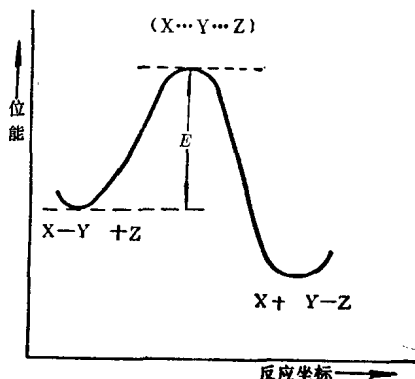
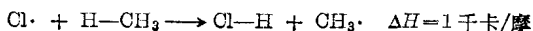


图 15·4 过渡状态

过渡状态与反应物的位能差就是活化能。根据过渡状态学说可以计算某些反应的绝对速度。本节中只对过渡状态学说在有机化学中的应用作定性说明。

1. 活化能 有共价键断裂的反应都需要活化能。吸热反应的活化能比 ΔH 大。例如



$$E = 3.8 \text{ 千卡/摩}$$