

归类例析有机取代反应

江苏省南通市通州区金沙中学 226300 徐斐斐

所谓取代反应是指有机分子中的原子或原子团被其他的原子或原子团代替的反应,从形式上看,类似于无机化学中的复分解反应。取代反应是中学有机化学中数量最多的一类反应,根据反应的具体特征(如取代试剂、产物种类)可将其分成如下几类:卤代型取代、水解型取代、脱水型取代、酯化型取代、聚合型取代。现就有机取代的反应试剂、反应条件、成键部位等问题对这类反应进行分析总结。

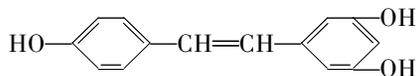
一、卤代型取代反应 ($R-H$ 、 $R-OH$)

卤代型取代是指有机分子中的原子或原子团被卤素原子所取代的反应,但在具体反应中,卤素有单质与化合物(此处指卤化氢,用 HX 表示)之分,反应条件有光照与催化剂之别,当它们不同时所取代的位置、能被取代的原子或原子团也不同,具体情况见表 1。

表 1

烃种类	取代试剂	反应条件与取代位置	产物
烷烃、卤代烃	卤素单质 (X_2)	光、任意的氢原子	一卤代物 一多卤代物(即有机产物不唯一)
芳香烃	X_2 (不是水溶液), 硝酸、硫酸(只取代苯环上氢)	光照: X 取代侧链上的氢; 催化剂: 取代苯环上的氢	
酚		主要取代 $-OH$ 邻位、对位上的氢	酚的取代产物
醇	$HX(NaCl+H_2SO_4)$	$NaOH$ 、加热, $-X$ 代替 $-OH$	生成醇

例 1 白藜芦醇:



广泛存在于食物中(如花生、葡萄中),它可能具有抗癌性,能够与 1 mol 该物质起反应的 Br_2 或 H_2 的最大用量分别是()。

- A. 1 mol 、 1 mol B. 3.5 mol 、 7 mol
C. 3.5 mol 、 6 mol D. 6 mol 、 7 mol

解析 由于 Br_2 可以与 $-CH=CH-$ 加成,可取代苯环上羟基的邻位、对位上的氢原子(共有 5 个氢原子),故 1 mol 该化合物可与 6 mol Br_2 起反应,而 H_2 与 $-CH=CH-$ 及苯环可分别按物质的量比为 $1:1$ 、 $1:3$ 的比例加成,故 1 mol 该化合物可

与 7 mol H_2 反应,答案为 D。

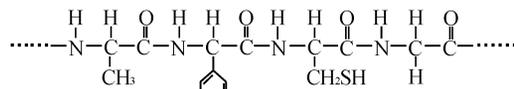
二、水解型取代反应 ($R-X$ 、 $RCOOR$)

水解型取代是指在催化剂存在下水与有机物间发生的取代反应,能发生此类取代反应的物质有三类:卤代烃、酯、蛋白质(含肽),具体情况见表 2。

表 2

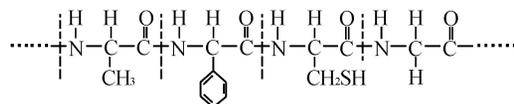
有机物	催化剂	有机产物或断键部位
卤代烃	$NaOH$	醇($R-X+H_2O \rightarrow R-OH+HX$)
酯	酸(碱)	羟基、酚(钠)、羧基(钠), 酯基($-COO-$)上的碳氧单键断裂
蛋白质	硫酸	最终产物为氨基酸。 肽键($\overset{O}{\parallel}C-N$)上的碳氮键断裂(羟基取代氮原子)

例 2 含有下列结构片段的蛋白质在胃液中水解时,不可能产生的氨基酸是()。



- A. $CH_3-CH(NH_2)COOH$
B. $CH_2(SH)CH(NH_2)COOH$
C. H_2N-CH_2-COOH
D. $CH_3-CH(NH_2)-CH(C_6H_5)-COOH$

解析 由于蛋白质水解时断裂的化学键是肽键上的 $C-N$ 键,而该结构片段中有三个肽键,按肽键上的 $C-N$ 键方式断裂(见下)后羧基上加 $-OH$ 、 N 上加 H 的方式可得四种氨基酸:



对比所得产物与所给物质,只有 D 选项中的物质不是该片段水解所生成的,故答案为 D。

三、成醚型取代反应 ($R-OH$)

该类反应是指醇或酚类物质在硫酸存在下加热生成醚类物质的取代反应,反应过程可表示为:
 $R'-OH + H-OR \rightarrow R'-O-R + H_2O$

可以看作是一个醇分子中的羟基被烃氧基(-OR)或羟基上的氢原子被烃基所取代。该反应既可以发生在相同的醇分子、酚分子之间,也可以发生在不同物质的分子之间。例如将甲醇与乙醇混合进行加热制取醚,则可得三种醚:甲醇分子之间取代形成甲醚、乙醇分子之间取代形成乙醚、甲醇与乙醇分子之间取代形成甲乙醚。

四、酯化型取代反应

酯化型取代是指有机分子中的羟基与羧基在硫酸催化下加热生成酯(同时还有水生成)的反应。该反应可在不同的物质(如羧酸、无机含氧酸与醇、酚)之间进行,也可以是同种物质(同时含有-OH、-COOH两种官能团的物质)的不同分子之间进行,还可以是同一分子内部(如羟基酸发生分子内酯化形成内酯)进行。从形成的酯的碳骨架方面看既可以形成链状酯,也可以形成环状酯。一般情况下酯化反应过程中是“酸脱(羧基上的)-OH醇脱氢”。

例3 $\text{CH}_3-\overset{18}\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 在水溶液中存在平衡:



$\text{CH}_3-\overset{18}\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 酯化时,不可能生成的是()。

- A. $\text{CH}_3-\overset{18}\text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ B. H_2^{18}O
 C. $\text{CH}_3-\overset{18}\text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ D. H_2O

解析 由于此反应属于酯化反应,反应中是“酸脱(羧基上的)-OH醇脱氢”二者结合生成

水,若是 $\text{CH}_3-\overset{18}\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 与醇发生酯化,则可得到

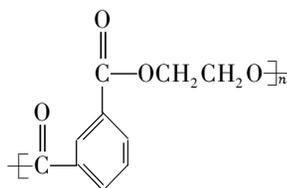
C、D中的产物,若是 $\text{CH}_3-\overset{18}\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 与醇发生酯化反应生成的产物是B,故答案为A。

五、聚合型取代

聚合型取代是指某些物质在催化剂存在下形

成高分子化合物(同时有小分子水生成)的反应。那么具有什么样结构的物质才能发生此类反应呢?由于高分子化合物是许多分子之间相互发生反应而形成的,这就要求其分子结构中至少有两个活性原子或原子团,以便分子间的相互取代成为可能。这些活性原子或活性原子团通常是“-OH、-COOH、-NH₂及C=O与含有两个活性氢原子的物质如C₆H₅-OH、HCHO等”。从物质种类来说是:多元醇、多元酸、羟基酸、氨基酸等类物质易发生此类反应。-OH、-COOH之间的聚合机理同酯化反应,-COOH与-NH₂的聚合机理是前者脱羟后者脱氢,相应的高分子化合物在分解时断裂的键与形成它们时的键的位置相同。即酯基断裂的是碳氧单键、肽键断裂的碳氮单键。

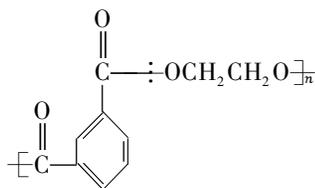
例4 已知涤纶树脂的结构简式为



它的单体是_____ ,由

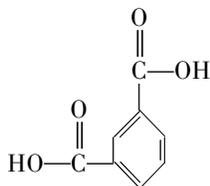
相应的单体生成此种树脂的反应类型是_____。

解析 由树脂的结构知含有酯基(-COO-) ,故它应是多元醇与多元酸经缩聚反应生成的,水解时断裂的化学键位于虚线处,如



。断裂后在羰基上

加-OH、另一个氧上加-H即可得到相应的单体



、HOCH₂CH₂OH。答略。

总之,有机取代反应重在把握反应特点,在认清条件、把握断键的基础上,正确实现官能团移位,从而正确书写化学方程式。

(收稿日期:2015-11-25)