



有机物

构造式化学信息求索

陈文铨 黄小红 编著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

有机物构造式化学信息求索

陈文铨 黄小红 编著

厦门大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机物构造式化学信息求索/陈文铨,黄小红编著. —厦门:厦门大学出版社,2011.12
ISBN 978-7-5615-4136-4

I. ①有… II. ①陈…②黄… III. ①有机化学 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 255966 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门市软件园二期望海路 39 号 邮编:361008)

<http://www.xmupress.com>

xmup@public.xm.fj.cn

厦门集大印刷厂印刷

2011 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月第 1 次印刷

开本:889×1194 1/16 印张:5.5 字数:200 千字

定价:12.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换

前 言

有机化学是生物科学的重要基础之一,一个生物学家必须是有机化学的懂行人。“有机”两个字,反映了有机化合物与生物有机体的密切联系。有机分子的性质是构成它们在生物体中功能的基础,而分子结构则是其性质的依据。

烃是各类有机化合物的母体,当烃分子中的氢原子被官能团取代后就成为烃的衍生物。不同类型的化合物都有它们的通性,有一定的规律可掌握。

笔者在长期的教学实践中,深刻体会到“推导有机化合物构造式”对学好有机化学的作用和意义,收集和积累了大量的例题并作解答。在此基础上,撰写《有机物构造式化学信息求索》一书。

本书以价键理论和电子效应为主线,以结构决定性质为核心,充分利用题目提供的化学信息(分子量、分子式、特征反应、相关化学反应等)进行综合分析,从而得出符合题意要求、合理的分子构造式。

对于各类有机分子构造式的推导,可以复习和巩固有机化学的基础知识、基本理论和基本反应,启发、引导,开拓思路,提高解题兴趣,灵活运用所学知识,为后续的生物化学等课程打好基础,使有机化学在生物科学这个广阔天地中发挥更大的作用。

本书内容包括:

一、基本理论和重要概念

1. 价键理论
2. 酸碱概念
3. 电子效应
4. 立体异构

二、结构决定性质,性质反映结构

1. 构造式推导题例详解(原理和化学反应历程)

烃、卤代烃、立体异构、含氧化合物、含氮化合物、杂环化合物、天然有机化合物(糖、脂类、蛋白质、核酸)共42道例题。对反应过程相关机理作精练的论述,分析结构与性质的关系及重要的原理和规律,以求知识的系统化和融会贯通。

2. 构造式推导题解(化学反应历程)

在涵盖上述所有化合物的基础上再列出64道例题并作解答,巩固与拓展有机化学知识。

三、各类有机物的鉴别——特征反应

本书可供高等学校相关专业师生在教学中使用,也可作为生物科学、医药卫生、食品化工、农林牧渔等专业人员的学习参考书。对广大考研人员学习有机化学提供导航性帮助。

本书的出版得到福建农林大学领导及教务处、研究生处、动物科学学院等单位的关心和支持,在此一并表示衷心的感谢。

书中不妥之处,请批评指正。

笔 者

2011年6月福州金山

目 录

一、基本理论和重要概念/1

1. 价键理论/1

(1) 共价键的形成过程/1

sp^3 杂化 sp^2 杂化 sp 杂化

(2) 共价键的断裂方式和有机化学反应类型/1

均裂 自由基反应

异裂 离子型反应

2. 酸碱概念/2

酸碱的质子概念

酸碱的电子概念

3. 电子效应/2

诱导效应

共轭效应 π - π 共轭 p - π 共轭

超共轭效应 σ - π 超共轭 σ - p 超共轭

4. 立体异构/3

构象 优势构象

顺反异构 Z、E 命名法

旋光异构 D、L 命名法 R、S 命名法

二、结构决定性质,性质反映结构/7

1. 构造式推导题例详解(原理和化学反应历程)/7

烃

(1)——(12)题

卤代烃、立体异构

(13)——(17)题

烃的含氧衍生物

(18)——(30)题

含氮化合物

(31)——(34)题

杂环化合物

(35)——(36)题

天然有机化合物

(37)——(42)题

2. 构造式推导题解(化学反应历程)/52

烃

(1)——(14)题

卤代烃、立体异构

(15)——(24)题

烃的含氧衍生物

(25)——(44)题

含氮化合物

(45)——(54)题

天然有机化合物

(55)——(64)题

三、各类有机物的鉴别——特征反应/81

一、基本理论和重要概念

1. 价键理论

(1) 共价键的形成过程

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物,其结构上的基本特点是:以碳为基础的共价化合物。

碳位于元素周期表第ⅣA族,为第6号元素,其基态的电子构型是 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,外层有4个电子,只有2个单电子。杂化轨道理论认为碳原子在成键过程中,2s轨道中的1个电子容易被激发而转移到2p空轨道上,形成外层4个单电子($2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)。几个能量相近的原子轨道可以重新组合成能量相等,成键能力更强的杂化轨道。碳原子在不同的成键过程中,可形成 sp^3 杂化轨道、 sp^2 杂化轨道、 sp 杂化轨道,生成含有单键、双键、三键的化合物,但碳原子表现4价是不变的。现分述如下:

sp^3 杂化 碳原子与4个原子成键,由1个2s轨道和3个2p轨道发生杂化,形成4个能量相等的 sp^3 杂化轨道,并分别指向以碳原子为中心的正四面体的4个顶点,各个杂化轨道的夹角,即键角为 109.5° ,这样的体系最为稳定。所以, sp^3 杂化又称四面体杂化。如甲烷。

碳原子以 sp^3 杂化轨道成键,形成以键轴为对称轴的 σ 键。如 $C-H(sp^3-s)$ 和 $C-C(sp^3-sp^3)$ 都属于 σ 键。 σ 键电子云重叠程度大,电子云分布集中,在原子间的电子云密度大,不易变形。因此, σ 键比较稳定。

sp^2 杂化 碳原子与3个原子成键,由1个2s轨道和2个2p轨道发生杂化,形成3个能量相等的 sp^2 杂化轨道,并处于同一平面上,分别指向以碳原子为中心的正三角形的3个顶点,相互间的夹角为 120° 。所以, sp^2 杂化又称平面三角杂化。

当2个 sp^2 杂化碳原子各以1个 sp^2 杂化轨道沿着对称轴的方向相互重叠形成 $C-C\sigma$ 键时,每个碳原子还有1个未参与杂化的p轨道垂直于该平面,并相互重叠形成 π 键。如乙烯。

由于 π 键重叠程度小, π 电子云不集中在核连线上,受核约束力小,流动性大,容易被极化和断裂,化学性质较为活泼。

sp 杂化 碳原子与2个原子成键,由1个2s轨道和1个2p轨道发生杂化,形成2个等同的 sp 杂化轨道,其对称轴同处在一条线上,分别指向碳原子的两侧,夹角为 180° 。所以, sp 杂化又称直线型杂化。

每个碳原子上剩下的未参与杂化的2个p轨道分别相互平行重叠,形成2个相互垂直的 π 键。如乙炔。

在有机化合物的分子中,碳原子的电负性随杂化时s轨道成分不同而异。不同杂化状态碳原子的电负性次序为: $sp > sp^2 > sp^3$ 。轨道的s成分越大,其电负性增大。在 $HC\equiv CH$ 或 $R-C\equiv C-H$ 分子中,三键上的碳以 sp 杂化轨道与氢原子的s轨道形成 σ 键,三键碳的电负性比较强,使 $C-H\sigma$ 键的电子云更靠近碳原子, $\equiv C-H$ 键的极性增加,氢原子具有一定的酸性,可以被某些金属原子取代,生成金属炔化物。

(2) 共价键的断裂方式和有机化学反应类型

有机化合物分子中的化学键大多属于共价键。共价键的断裂通常有两种方式:

均裂 成键的一对电子均等地分配给两个原子或基团。 $A:B \rightarrow A\cdot + \cdot B$ 均裂生成带有单电子(未成对电子)的原子或基团,称为自由基(或游离基)。通过均裂生成自由基进行的反应,称为自由基反应(或游离基反应)。

在各种自由基中,具有单电子的那个原子的外层轨道只有7个电子,如 $\cdot CH_3$ 的碳原子,由 sp^3 杂化变为 sp^2 杂化,3个 sp^2 杂化轨道位于同一平面,单电子则位于未参与杂化的p轨道上,其电子云裸露于平面上,故自由基不稳定,很容易发生反应,以形成稳定的电子构型。

自由基的稳定性 $3^\circ\text{R}\cdot$ (或 $\text{R}_3\dot{\text{C}}$) $>$ $2^\circ\text{R}\cdot$ (或 $\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{H}$) $>$ $1^\circ\text{R}\cdot$ (或 $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2$)

注:伯、仲、叔、季碳原子分别以 1° 、 2° 、 3° 、 4° 表示。与伯、仲、叔碳原子所连接的氢原子则分别称为伯、仲、叔氢原子,分别标记为 1°H 、 2°H 、 3°H 。

异裂 将成键的一对电子完全由某一原子或基团所占有,形成正负离子。 $\text{A}:\text{B} \rightarrow \text{A}^+ + :\text{B}^-$ 通过异裂生成正负离子进行的反应,称为离子型反应。离子型反应是指通过极性键的异裂形成的“离子中间体”进行的有机反应。

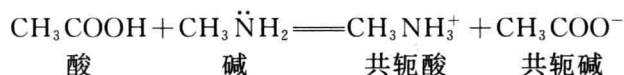
根据反应试剂的不同类型和反应进行的方式离子型反应又分为:

反应试剂的类型	亲核反应	由亲核试剂进攻反应物分子而发生的反应
	亲电反应	由亲电试剂进攻反应物分子而发生的反应
反应进行的方式	取代反应	亲核取代;亲电取代
	加成反应	亲核加成;亲电加成
	消除反应	亲核消除;亲电消除

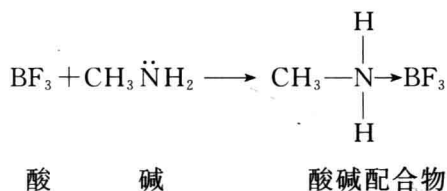
有机反应过程中,有些并不生成自由基或离子中间体,但有键的断裂和生成同时进行,这种反应称为协同反应。

2. 酸碱概念

酸碱的质子概念 布朗斯特—劳莱(Brönsted-Loury)认为,酸是质子的给予体,碱是质子的接受体。很多有机酸碱反应,实质是将质子转移而进行的反应。例如:



酸碱的电子概念 路易斯(Lewis)认为,酸提供空轨道,是电子的接受体;碱提供电子对,是电子对的给予体。有机酸碱反应是酸从碱接受一对电子,形成配位键,得到一个加合物——酸碱配位化合物,简称酸碱配合物。例如:



有机反应大多数属于离子型反应。在离子型反应中,正离子是路易斯酸,具有接受电子对的能力,是亲电试剂;负离子是路易斯碱,具有给予电子对的能力,是亲核试剂。

3. 电子效应

有些内外因素可使共价键电子云密度分布情况发生改变(电子发生偏移)引起键的极性发生变化的作用称为电子效应。它是研究有机反应的重要理论基础和分析有机物结构与性质关系的基本工具之一。电子效应主要有诱导效应和共轭效应两种。

诱导效应 由于分子中电负性不同的原子或基团的影响,引起成键电子云向着一个方向偏移而导致分子发生极化的效应。这种由于分子内部结构因素引起的极化效应,称为静态诱导效应。在反应瞬间,受外界电场的影响(如受试剂的进攻)而加强的诱导效应,称为动态诱导效应。

诱导效应用符号 I 表示。由吸电子基团引起的诱导效应,用 $-I$ 表示;由斥电子基团引起的诱导效应,用 $+I$ 表示。

诱导效应是沿着 σ 键传递的,离吸电子或斥电子基团越远,效应减弱乃至消失。诱导效应的强弱取决于原子或基团吸电子或斥电子能力的大小。

诱导效应只改变键的电子云密度分布,而不改变键的本质。 σ 键仍是 σ 键, π 键仍是 π 键。

共轭效应 在1,3-丁二烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)分子中,每一个碳原子都以 sp^2 杂化轨道相互重叠或与氢原子的1s轨道重叠,形成3个 $\text{C}-\text{C}\sigma$ 键和6个 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键。这些 σ 键均在同一平面内,每个碳原子上未参与杂化的p轨道与分子所在平面垂直,它们不仅在 C_1-C_2 、 C_3-C_4 之间重叠,而且在 C_2-C_3 之间也有一定程度的重叠,使 C_2 与 C_3 之间电子云密度增大,具有部分双键的性质。这种隔着一个单键的两个双键,称为共轭双键。

在乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)分子中, π 键的2个p电子的运动范围局限在两个碳原子之间,称为电子的定域运动;而在1,3-丁二烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)分子中两个孤立的双键通过一个单键连在一起,p电子的运动范围扩展到四个碳原子之间,称为电子的离域现象。凡能发生电子离域的结构体系称为共轭体系。

在共轭体系中,分子内原子间的相互影响,引起电子云密度平均化的作用称为共轭效应,又称电子离域效应。共轭效应的影响,按其强度来说,一般要比诱导效应强烈,而且这种影响,沿着共轭体系传递而不减弱,这是它的特点。

凡因内部结构因素而产生的共轭效应,可称为静态共轭效应;当共轭体系在发生化学反应时,因受外界电场影响而引起 π 电子云在反应瞬间发生变形,并重新分配的共轭效应,则称为动态共轭效应。

共轭体系主要有两种类型:

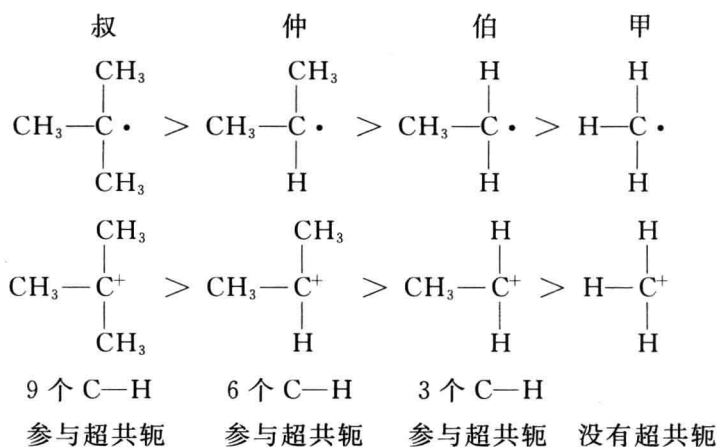
$\pi-\pi$ 共轭 由 π 轨道重叠而形成的共轭体系,如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

$p-\pi$ 共轭 由p轨道同 π 轨道重叠而形成的共轭体系,如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{Cl}}$ 。

σ 键与 π 键或 σ 键与p轨道的共轭效应称为超共轭效应,主要有以下两种类型:

$\sigma-\pi$ 超共轭 与碳碳双键相连接的 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 轨道,也能与碳碳 π 轨道有很小的重叠,使得 $\text{C}-\text{H}$ 键的 σ 电子向碳碳 π 轨道离域构成共轭,如 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。这种共轭是很弱的。只有 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键才能构成超共轭。在超共轭体系中,电子一般是从 $\text{C}-\text{H}$ 键向 π 键流动。

$\sigma-p$ 超共轭 在烃基自由基和碳正离子等活性中间体中, $\text{C}-\text{H}$ 键也可在p轨道形成 $\sigma-p$ 超共轭体系。在自由基中,p轨道只有单电子;在碳正离子中,p轨道没有电子。 $\text{C}-\text{H}$ 键的电子是向p轨道离域。参与超共轭的 $\text{C}-\text{H}$ 越多,离域的范围越大,就越有利于电荷分散,体系也越稳定。这样,从理论上解释了伯、仲、叔自由基;碳正离子等活性中间体的稳定性次序为:

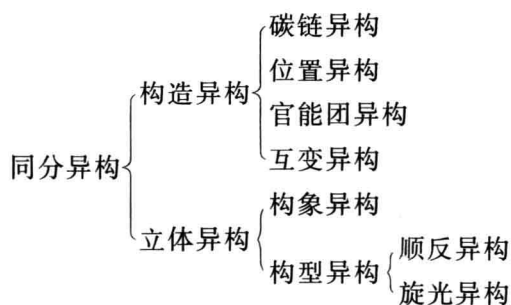


越稳定的中间体越容易形成。

注:伯、仲、叔碳正离子和甲基碳正离子分别以 1°C^+ 或 RCH_2^+ 、 2°C^+ 或 R_2CH^+ 、 3°C^+ 或 R_3C^+ 和 H_3C^+ 表示。

4. 立体异构

分子式相同而分子结构不同,性质也不同的现象,称为同分异构现象,分子结构的三个层次——构造、构象和构型都存在着异构现象。同分异构可归纳如下:



下面仅就立体异构作介绍。

构象 C—C σ 键的自由旋转,使碳原子上连接的原子或基团在空间排列成多种不同的形象称为构象,它们之间互为构象异构体。

如以纽曼(Newman)投影式表示乙烷($\text{CH}_3\text{—CH}_3$)的分子,其中典型的构象有两种:交叉式和重叠式。在交叉式构象中,相邻两碳原子上的氢原子相距最远,彼此间相互斥力最小,分子的内能也最低,因而是最稳定构象,为优势构象。

环己烷有椅式和船式两个典型的构象,它们可通过环的局部扭转而互相转变。

从纽曼投影式看出,椅式构象中各键处于交叉式,而船式构象中各键处于重叠式。椅式构象的分子内部斥力较小,比较稳定,所以为占优势构象。在环己烷的 12 个 C—H 键中,与分子对称轴平行的键,称为直立键或 a 键;与直立键形成接近 109.5° 夹角的键,称为平伏键或 e 键。在环己烷的多元取代物中,以 e 键取代多的构象最为稳定。

顺反异构 碳碳双键($\text{C}=\text{C}$)不能自由旋转,使碳原子上连接不同的原子或基团在空间有不同的排列方式,这种异构现象称为顺反异构,形成的异构体称为顺反异构体或几何异构体。

两个相同原子(或基团)在双键同侧的称为顺式构型;在双键反侧的称为反式构型。

注意:当一个双键碳原子所连接的两个取代基是相同的,就没有顺反异构。

在环烷烃分子中,碳碳单键受环的制约不能自由旋转,当环上两个碳原子连有不同的原子或基团时,也存在顺反异构现象。

顺反异构体的 Z、E 命名法 按照次序规则分别比较每个双键碳原子上相连两个原子(或基团)的优先次序(以原子序数为依据),当较优原子(或基团)在双键同一侧的为 Z 型(德文 Zusammen,相同之意);在相反两侧的为 E 型(德文 Entgegen,相反之意)。

注意:顺反命名法和 Z、E 命名法两者没有直接联系。顺式不一定是 Z 型,反式不一定是 E 型。

旋光异构 分子式和构造式相同,但分子对平面偏振光的旋光性不同而产生的异构现象,称为旋光异构,又叫对映异构。

凡物体与镜像不能重合的现象,称为手性或手征性。具有手性的分子称为手性分子,手性分子具有旋光性。手性分子与其镜像互为对映异构体。

分子的手性与其对称性有关。一般情况下,没有对称因素——对称面和对称中心的分子具有手性。

分子中连有四个不同原子或基团的不对称碳原子因具有手性特征,通常称为手性碳原子(C^*),它必定是 sp^3 杂化形式的碳原子。手性碳原子是使有机化合物分子具有手性的最普遍的因素之一。

凡分子中有对称因素的分子是对称分子,无手性,没有旋光性;凡分子中没有对称因素的分子是不对称分子,有手性,有旋光性。

手性分子构型表示法如下:

D、L 命名法 D、L 法着眼于该异构体是从哪一种甘油醛衍生而来,凡由 D-甘油醛衍生出的各种旋光异构体,都属于 D 系列的衍生物;反之,凡从 L-甘油醛衍生出的异构体,则属于 L 系列。D 系列和 L 系列之间互相组成对映体。在糖类和氨基酸中仍用 D、L 标明其构型。

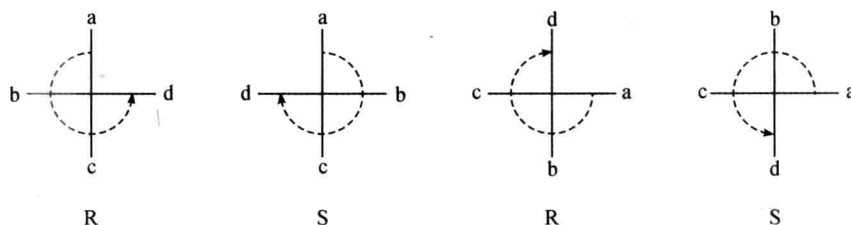
R、S 命名法 R、S 法是要标出每一个手性碳原子的构型,所以又称为绝对构型。

旋光异构是立体异构,但又必须通过平面式进行描述,这就是费歇尔(Fischer)投影式。要注意用费歇尔投影式描述立体异构体时的最基本的规则——横前竖后。在用费歇尔投影式表示的手性分子中,标定 R、S 构型时可用下述简单快速的方法:

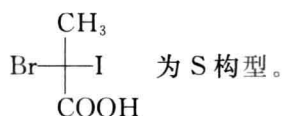
设手性碳原子所连四个原子或基团按次序规则排列是 $a > b > c > d$:

(1) 当 d 位于费歇尔式的左侧或右侧(即横向)时,按 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 取向,若是顺时针为 S 型,反时针则为 R 型。

(2) 当 d 位于费歇尔式的上端或下端(即竖向)时,按 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 取向,顺时针为 R 型,反时针为 S 型。总括如下:

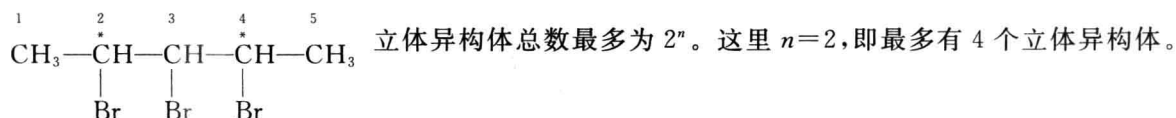


例如,判断 $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 的构型。 $\text{OH} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$ 写成 $\begin{array}{c} b \\ | \\ d-\text{C}-a \\ | \\ c \end{array}$, 构型为 R, 同理可判断

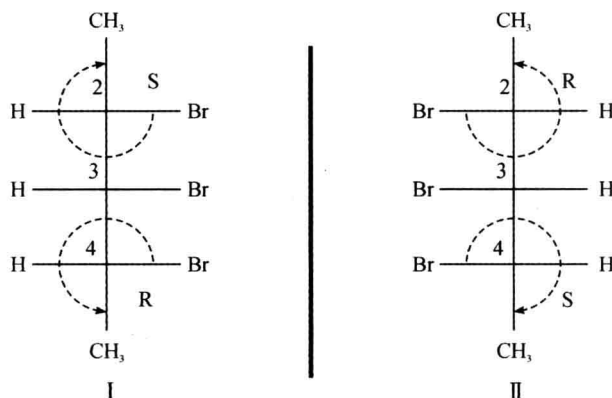


又如,写出 2,3,4-三溴戊烷的所有立体异构体,并用 R、S 命名法标定其构型,进而指出各异构体之间的关系。

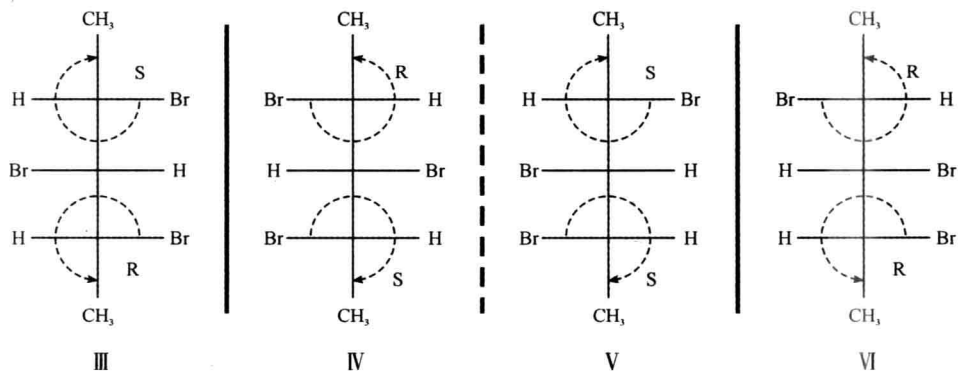
对开链饱和化合物确定其异构体,可先从确定其分子中手性碳原子入手。该化合物 C_2 、 C_4 为手性碳原子(C^*), C_3 为假手性碳原子。



推导这一化合物的立体异构体时,往往容易漏掉一个内消旋体(有对称面存在)。它的数目可用如下方法判断:有两个手性碳原子,一个对称面,一个假手性碳原子。它的数目 $X = 2^2 - 1 + 1 = 4$ 。具体推导时,先把三个溴置于费歇尔投影式同侧,并写出它的镜像。



然后依次改变 C_3 、 C_4 位置上的 H、Br 的位置并写出它们的镜像:



上述六种构型中，I = II，III = IV，即有四种立体异构体(I、II、V、VI)。

用 R、S 法定上述构型为：I (2S, 4R)；III (2S, 4R)；V (2S, 4S)；VI (2R, 4R)。

从标定结果看 I 和 III 似一种物质，其实不然。I、III 均为内消旋体。V 与 VI 为对映体；I 与 III、V (或 VI) 为非对映体。

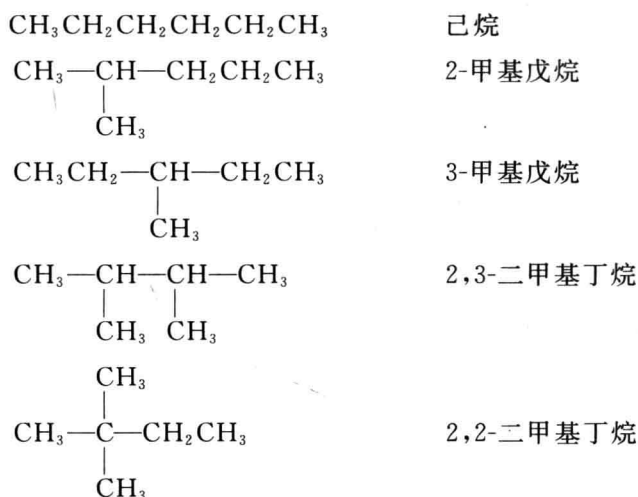
对映异构体的旋光性相反，但等量的对映体混合物(外消旋体)没有旋光性。

二、结构决定性质,性质反映结构

1. 构造式推导题例详解(原理和化学反应历程)

(1)某烷烃分子式为 C_6H_{14} ,光照下氯化只得到 2 种一氯代产物。试推测此烷烃的构造式。

解:分子式 C_6H_{14} 符合通式 C_nH_{2n+2} ,属于烷烃,其异构体的构造式和名称如下:



烷烃分子中 C—C 和 C—H 都属于 σ 键,结合比较牢固,化学性质相对稳定。但在一定条件下,如在光或热的作用下,烷烃分子中的氢原子可被卤素取代生成卤代烃。

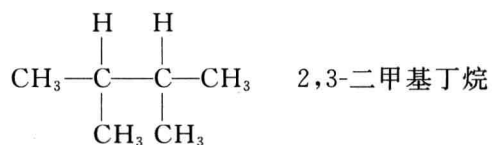
卤代反应属于自由基反应,而自由基是由共价键的均裂所产生,不同类型的 C—H 键均裂的难易程度不同。烷烃卤代的相对活性为: $3^\circ C-H > 2^\circ C-H > 1^\circ C-H$ 。

因不同 C—H 键的离解能不同,键的离解能越小,则自由基越容易生成。生成的自由基的稳定性是:



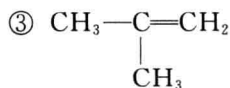
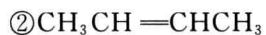
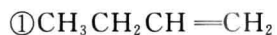
自由基历程包括链引发、链增长、链终止 3 个阶段。以氯代为例,链引发阶段由于键的均裂需要能量,氯气经光照或加热,才能生成氯自由基($Cl\cdot$);链增长是由一个自由基转变成另一个自由基的阶段,自由基不断地传递成链反应;链终止是自由基消失的阶段。

分子中有多少种不同的氢,就可能生成多少种一卤代物。氢越活泼,越容易被取代,产量也就越高。该烃(C_6H_{14})在光照下氯化只得到 2 种一氯代产物,说明分子中有 2 种不同的氢,知 C_6H_{14} 的烷烃有 5 种同分异构体,可推知应是 2,3-二甲基丁烷。因其分子中有 2 个 $3^\circ H$ 和 12 个 $1^\circ H$,与题意相符。构造式为:



(2)某开链烃 A 分子式为 C_4H_8 ,能使溴的四氯化碳溶液褪色。A 与 HBr 作用得到一个溴代烷烃;当 A 与 HBr 加过氧化物作用时,可得到同样的化合物 B。试写出 A 和 B 的构造式和有关反应式。

解:分子式 C_4H_8 符合通式 C_nH_{2n} ,可能是烯烃或环烷烃。由于题示 A 为开链烃,故为烯烃。 C_4H_8 有三种异构体(不包括立体异构):



A 与 Br_2 反应, 溴的红棕色消失, 表明发生加成反应生成无色的二溴代烃。这个反应常用以检验烯烃或含不饱和键化合物的存在。

烯烃与溴进行反应可分为 3 步: 溴分子先极化成极性分子, 进而 $\text{Br}-\text{Br}$ 键异裂, Br^+ 与 $\text{C}=\text{C}$ 生成一个环状的溴鎓正离子, Br^- 从溴鎓正离子的反面进攻溴鎓碳, 生成反式加成产物, 这是一步离子之间的反应。反应实质是 Br^+ 作为亲电试剂对 π 键的进攻引起的, 属于亲电加成反应。

为何 A 与 HBr 作用在不同条件下得到同一产物, 这个问题必须从相关反应历程进行分析, 才能推知 A 和 B 的构造式。

烯烃与 HBr 加成的过程是: 烯烃分子受 HBr 的影响, π 电子云发生极化, 使一个双键碳原子带部分负电荷, 易受 HBr 离解的 H^+ 进攻, 生成带正电荷的中间体碳正离子和 Br^- 。然后, 碳正离子与 Br^- 结合生成一溴代烷。

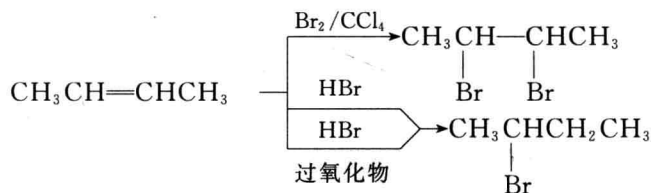
结构不对称的烯烃加成的取向通常遵循马尔科夫尼可夫 (Markovnikov) 规则, 可表述为: “在亲电加成反应中, 亲电试剂主要加在电子云密度较大的不饱和碳原子上。”例如丙烯 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) 与 HBr 加成时, 由于甲基的斥电子诱导效应, 对双键起供电作用。同时, 对 π 键的极化则起了定向作用。丙烯的极化方向可表示如下: $\text{CH}_3 \rightarrow \overset{\delta+}{\text{CH}}=\overset{\delta-}{\text{CH}_2}$, 当 HBr 离解的 H^+ 进攻丙烯的 C_2 时, 生成 1°C^+ ; 当 H^+ 进攻 C_1 时, 则生成 2°C^+ 。由于 2°C^+ 比 1°C^+ 稳定, 与 Br^- 相结合的机会大, 因而主要产物是 2-溴丙烷 ($\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$), 符合马氏规则。

在过氧化物存在下, 烯烃与 HBr 作用生成一个反马氏加成产物, 它不是离子型的亲电加成, 因过氧化物容易引发一个链反应, 是自由基型的加成反应。

综上所述, 三个异构体中, ①和③在不同条件下, 反应历程不同, 其产物也不同; 而②的双键位置在分子中间, 两边基团相同 (CH_3, H), 是一对称烯烃, 与 HBr 加成时, 反应条件虽然不同, 但得到是同样的化合物 B——2-溴丁烷, 推断结果与题意相符。

A 和 B 的构造式: A $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ B $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$

反应式如下:



(3) 化合物 A 分子式为 C_5H_{10} , 能吸收 1 分子 H_2 , 与酸性高锰酸钾溶液作用, 生成一分子含 4 个碳原子的酸。A 经臭氧氧化、还原水解后得到两个不同的醛。试写出 A 的构造式及有关反应式。该化合物有无顺反异构体?

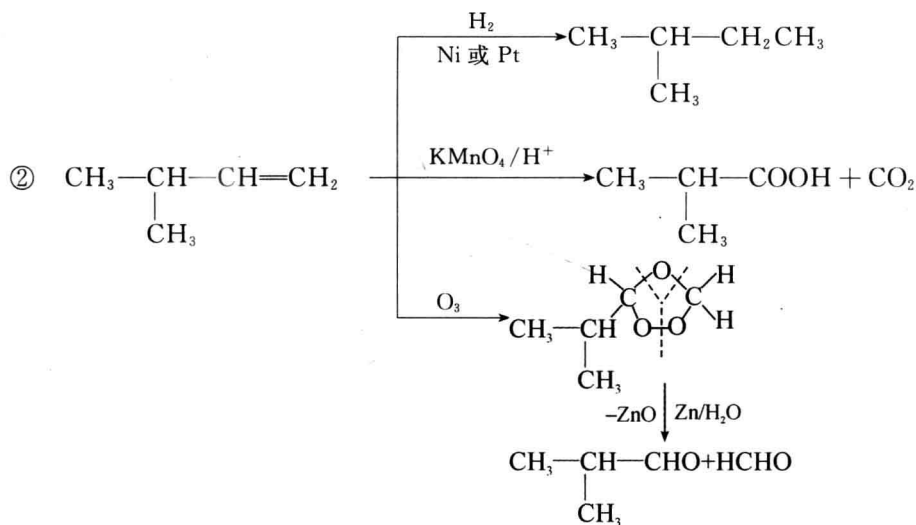
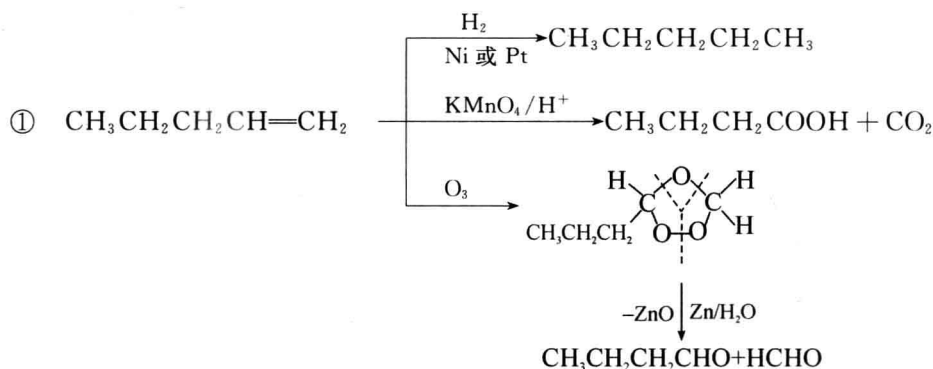
解: 依题意 C_5H_{10} 组成符合 C_nH_{2n} 通式, 该烯烃相应的饱和烃组成为 C_5H_{12} , 二者只差两个氢。烯烃在 Ni , Pt 或 Pd 等催化下, 可与氢加成生成烷烃。A 能吸收 1 分子 H_2 , 故可知起始物烯烃是一个单烯烃。

烯烃容易被高锰酸钾、臭氧等氧化剂氧化。酸性 KMnO_4 能将双键氧化断裂成羧酸或酮和 CO_2 等。紫红色的 KMnO_4 在反应中消退, 通过氧化所得产物, 可推测原来烯烃的结构。由于只生成一分子含 4 个碳原子的酸, 说明双键在链末端, 另一个碳氧化生成 CO_2 。

烯烃可被臭氧氧化成臭氧化合物, 在还原剂 (如 $\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$) 存在下, 水解生成醛或酮。如果不加还原剂, 反应生成的 H_2O_2 会使醛氧化为羧酸。A 经臭氧氧化、还原水解后得到两个不同的醛, 可推知双键碳原子分别连接正 (或异) 丙基、 H 和两个氢。由于有一个双键碳原子连接两个相同的氢原子, 所以该化合物无顺反异构体。臭氧化反应常被用以研究烯烃中双键的位置和碳链中碳原子的连接方式。

该化合物的构造式和相关反应式如下:

① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 或 ② $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$



(4) 某化合物 A 和 B 都含碳 88.82%，氢 11.18%。两者都能使溴的四氯化碳溶液褪色。A 与硝酸银的氨溶液作用有沉淀生成，氧化后得丙酸和 CO_2 。B 不与硝酸银的氨溶液作用，氧化时得草酸 ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) 和 CO_2 。试写出 A 和 B 的构造式和有关反应式。

解：首先推写 A 和 B 的分子式。碳和氢两元素原子数目的相对比为：

$$\text{C} : \text{H} = \frac{88.82}{12} : \frac{11.18}{1.008} = 7.40 : 11.10 \div 2 : 3$$

由此得出：实验式为 C_2H_3 ，分子式为 $(\text{C}_2\text{H}_3)_n$

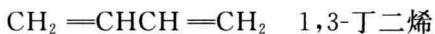
由这两个化合物氧化后的产物可知，化合物 A、B 都是含 4 个碳原子的烃，只有式 $(\text{C}_2\text{H}_3)_n$ 中的 $n=2$ ，即它们的分子式为 C_4H_6 时才合理。

由分子式及其性质推出 A 和 B 的构造式。

C_4H_6 符合通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ，可能为炔烃、二烯烃或环烯烃，这三种化合物都能与红棕色的 Br_2-CCl_4 溶液反应，生成无色的溴代烃。具有活泼氢原子的炔烃（末端炔烃， $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ）可与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 溶液或 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 溶液反应，分别生成白色的炔化银或红棕色的炔化亚铜沉淀。这可用作末端炔烃的鉴别反应。A 与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 作用生成沉淀，说明 A 为炔烃。由于氧化后得丙酸和 CO_2 ，可判断 A 为含 4 个碳的末端炔烃。因此化合物 A 的构造式是：



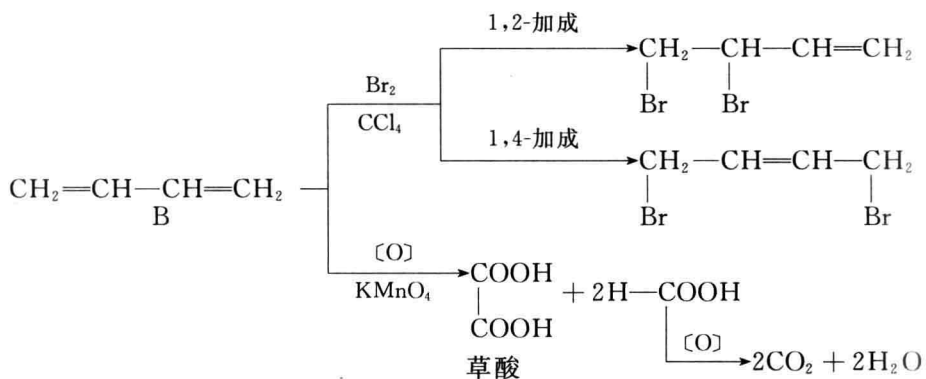
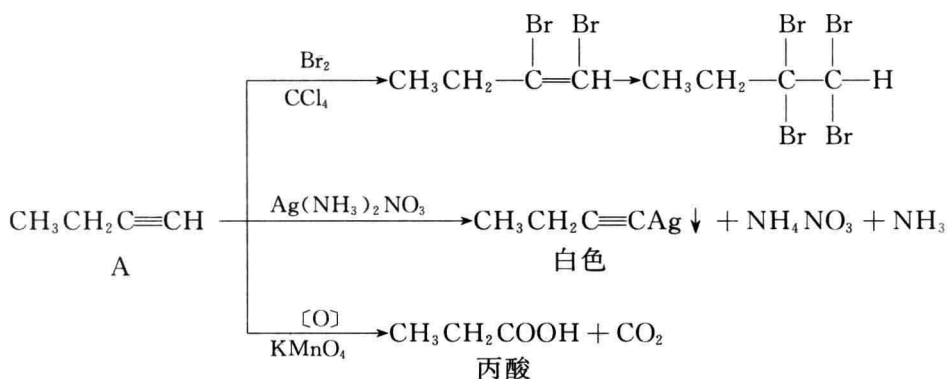
化合物 B 不与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 作用，说明它不是末端炔烃也不是环烯烃，可能是碳碳三键在链间的炔烃或二烯烃。由于氧化后得草酸和 CO_2 ，所以它必定是二烯烃，构造式应为：



共轭二烯烃与 Br_2 能发生亲电加成反应, 由于特定的结构而具有一定的特殊性质, 加成产物通常有两种:

1,2-加成:两个溴原子分别加到 C_1 和 C_2 上;1,4-加成:两个溴原子分别加到 C_1 和 C_4 上。1,3-丁二烯与 Br_2 加成时出现两种方式,这与它的 π - π 共轭体系密切相关。共轭二烯烃的亲电加成反应一般以 1,4-加成为主,其他因素如温度、溶剂、反应时间等条件对产物比例也有影响。

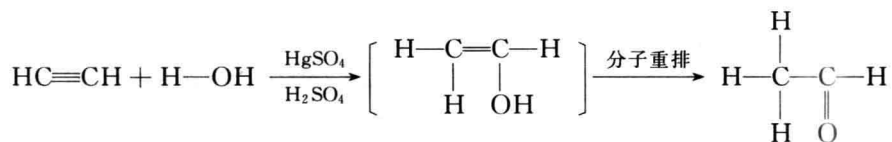
反应式如下:



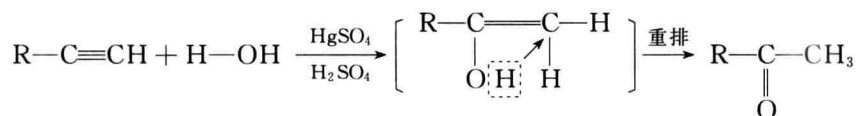
(5) 某化合物分子式为 C_6H_{10} , 加氢生成 2-甲基戊烷。在硫酸汞的稀硫酸溶液中与水作用, 生成 2-甲基-3-戊酮。它不与氯化亚铜的氨溶液作用。试推导该化合物的构造式, 并写出有关反应式。

解: C_6H_{10} 符合 C_nH_{2n-2} 的通式, 可能是炔烃、二烯烃或环烯烃。加氢后生成烷烃, 说明分子中含有不饱和键。

在稀硫酸水溶液中,用 HgSO_4 作催化剂,炔烃可与水进行加成反应。例如乙炔与水加成,首先生成一个羟基直接和双键碳原子相连的化合物——乙烯醇,具有一种烯醇结构的化合物是不稳定的,经分子重排(异构化)转变为含有羰基(>C=O)结构的乙醛:



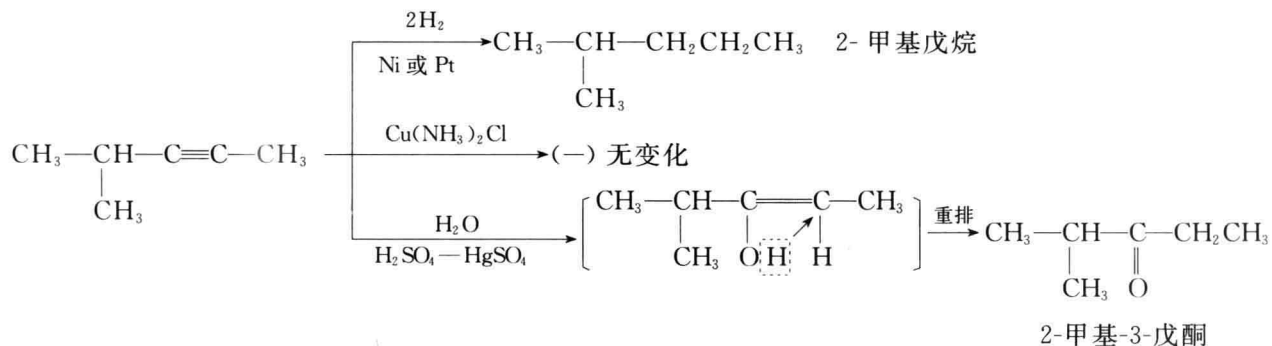
其他炔烃与水的加成遵循马氏规则,产物都是酮:



根据该化合物在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HgSO}_4$ 的水溶液中水化生成酮基化合物, 但与 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 不发生反应, 说明该化合物为碳碳三键在链间的炔烃。

结合加氢和水化所得的产物结构,可推知该化合物的构造式为: $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 。

反应式如下:

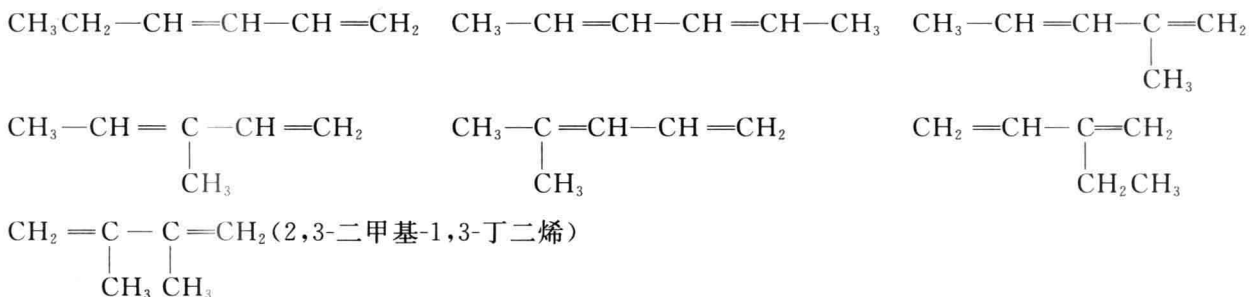


(6)某化合物 A 分子式为 C_6H_{10} ,与乙烯反应得到 $\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})$,B 被酸性高锰酸钾氧化得到 2,7-辛二酮。试写出 A 和 B 的构造式和有关反应式。

解:分子中含有两个双键的不饱和烃为二烯烃,通式是 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$,与炔烃是同分异构体,A 的分子式与上述通式相符。A 与乙烯反应得 $\text{B}(\text{C}_8\text{H}_{14})$,从分子式看,两者起了加成反应。

共轭二烯烃(如 1,3-丁二烯)与具有双键(如乙烯)的化合物进行 1,4-加成反应,可生成环状化合物(如环己烯),这种反应称为双烯合成或狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应。凡是含有空间位置适当的共轭碳碳双键的化合物都可进行这种类型的反应。

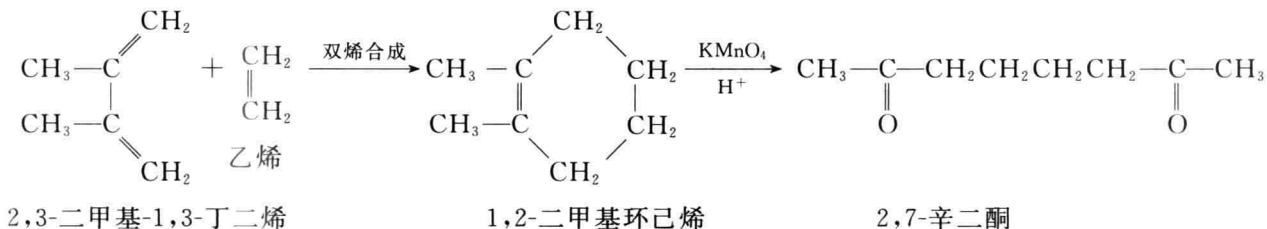
分子式为 C_6H_{10} 的共轭二烯烃同分异构体(不包括立体异构体)有 7 个:



酸性 KMnO_4 溶液的氧化能力较强,可使碳碳双键断裂而生成酮、羧酸和 CO_2 等。根据 KMnO_4 的变化和所得产物,可检验不饱和烃及分子中双键的位置。

依题意由 A 变成 B,是双烯合成反应;由 B 变成 2,7-辛二酮($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$),它是链状二元酮,从分子式可知,仅多两个氧,是 B 经酸性 KMnO_4 氧化,双键断裂生成的。

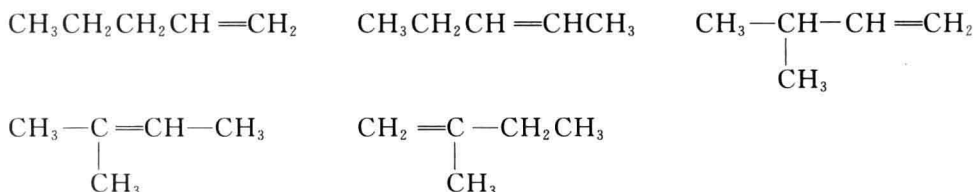
综上所述,在 C_6H_{10} 的 7 个共轭二烯烃的异构体中,只有 2,3-二甲基-1,3-丁二烯与乙烯进行 1,4-加成,生成 1,2-二甲基环己烯,再进行氧化,双键断裂才可能形成 2,7-辛二酮,符合题示的产物,说明推断正确。具体反应如下:



(7)有三种烃 A,B,C 分子式都是 C_5H_{10} 。A 和 B 能与溴的四氯化碳溶液反应,A 反应后得 2-甲基-1,3-二溴丁烷,C 则不与溴的四氯化碳反应;A 和 C 不能使稀 KMnO_4 溶液褪色,也不发生臭氧化;B 经臭氧化后,在锌粉存在下水解得丙酮和乙醛。试写出 A,B,C 的构造式,并写出有关反应式。

解: A, B, C 分子式都是 C_5H_{10} , 符合 C_nH_{2n} 通式, 可能是烯烃或环烷烃。

环烷烃和相应单烯烃互为同分异构体。例如, 组成为 C_5H_{10} 各异构烯烃的构造式 (不包括立体异构体) 有 5 种:



组成为 C_5H_{10} 的脂环烃的同分异构体 (不包括立体异构体) 有 5 种:



烯烃与 Br_2 在 CCl_4 溶液中进行亲电加成反应, 溴的红棕色消退, 这个反应用以检验碳碳双键的存在。烯烃可被臭氧氧化成臭氧化合物, 在还原剂 (如 Zn) 存在下水解, 发生双键断裂生成较低级的醛或酮。臭氧化反应被用来研究烯烃的结构。

分子的稳定性与碳环之间的成键情况有关。环烷烃分子中碳原子与烷烃一样也是以 sp^3 杂化轨道参与成键的, 分子中只有 $C-H$, $C-C\sigma$ 键, 但因环大小的关系, 这种 σ 键的相互重叠的程度有所不同。在环丙烷分子中, 两个碳原子间键的连线并不与两个碳原子核之间的轴线相符合, 这种 σ 键的相互重叠程度比正常的 $C-C$ 间的 σ 键要小, 在碳碳连线的外侧相互重叠形成弯曲键, 由于形成弯曲键而存在角张力, 这个键就易断裂, 较为活泼。张力越大, 体系内能越高, 结构就越不稳定。所以环丙烷不稳定, 易发生开环反应。环己烷以上的环烷烃因其分子中的碳原子都不在同一平面上, $C-C$ 键的夹角可以保持正常的 109.5° , 没有张力, 分子稳定, 不开环。自然界存在的脂环化合物多为五元、六元环, 而最常见的是六元环。

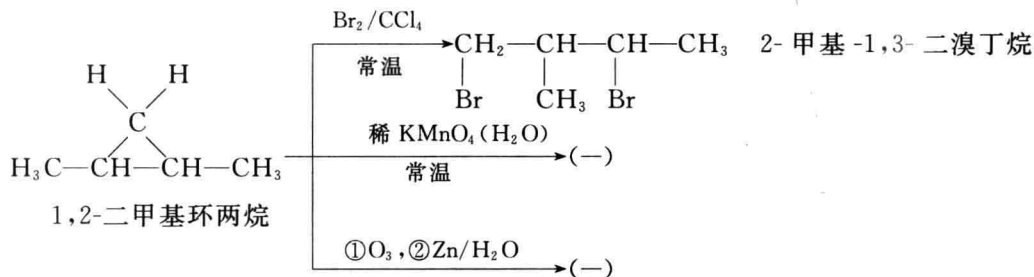
总之, 环的稳定性与环的大小有关。在脂环化合物中, 注意“小环似烯, 大环似烷”的一般性和三、四环的特殊性, 才能更好地理解环烷烃的相关化学性质。

环丙烷在 CCl_4 溶液中, 常温下就可与 Br_2 发生加成开环, 生成二溴代烷, 而环丁烷需加热才能反应, 环戊烷则不反应。常温下, 环烷烃与一般氧化剂 (如 $KMnO_4$ 水溶液) 不起作用, 可用 $KMnO_4$ 溶液鉴别环丙 (丁) 烷和烯烃。

据此, 按照题中的化学信息, A, B, C 的构造式及相关反应式分述如下:

①从 A 与 Br_2/CCl_4 反应得 2-甲基-1,3-二溴丁烷, A 不能使稀 $KMnO_4 (H_2O)$ 褪色和不发生臭氧化等可推知:

A (C_5H_{10})



②从 B 能与 Br_2/CCl_4 反应; B 经臭氧化、 Zn 粉存在下水解得丙酮和乙醛, 即可推知: