

医学课程学习纲要与强化训练

# 有机化学学习指导

贾云宏 主编



科学出版社

[www.sciencepress.com](http://www.sciencepress.com)

医学课程学习纲要与强化训练

# 有机化学学习指导

主 编 贾云宏  
副主编 徐乃进 付彩霞 刘振岭 于秋泓  
编 者 (以编写顺序为序)

贾云宏	辽宁医学院
赵延清	辽宁医学院
刘振岭	新乡医学院
闫乾顺	宁夏医学院
任群翔	沈阳医学院
刘为忠	滨州医学院
温尚明	大连交通大学
付彩霞	滨州医学院
石秀梅	牡丹江医学院
王 妍	宁夏医学院
于秋泓	辽宁医学院
徐乃进	大连医科大学
徐 红	贵阳医学院
岳京立	辽宁医学院
黄 燕	昆明医学院

科学出版社

北 京

· 版权所有 侵权必究 ·

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303(打假办)

## 内 容 简 介

本学习指导用书内容涵盖了目前国内各医学院校有机化学课程教学的基本内容,参考国内外相关教材进行编写。

本书共16章,每一章包括本章基本要求、本章要点、习题及参考答案、强化训练及参考答案,使学生更易掌握好各章的基本知识并能应用。书后编写了3套模拟试卷,内容覆盖了有机化学课程中各知识点,便于学生灵活运用,形成自我扩展的知识网络。本书解答了有机化学的基本知识,为后续的医学课程研究生命科学奠定基础。

本书主要供医学、生命科学及相关专业学生及教师参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 贾云宏主编. —北京:科学出版社,2009

(医学课程学习纲要与强化训练)

ISBN 978-7-03-024667-7

I. 有… II. 贾… III. 有机化学-医学院校-教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 086352 号

策划编辑:万新 李国红 / 责任编辑:万新 曹丽英 / 责任校对:陈玉凤

责任印制:刘士平 / 封面设计:黄超

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2009年6月第一版 开本:787×1092 1/16

2009年6月第一次印刷 印张:9 3/4

印数:1—4 000 字数:327 000

定价:24.80元

如有印装质量问题,我社负责调换

# 前 言

为了配合医学院校有机化学课程的教学和学习,使学生更容易了解和掌握有机化学的基本知识,能运用自如的解答一些有机化学的相关知识,为后续课程打下坚实的基础,为此我们编写了《有机化学学习指导》供学生学习参考之用。

本书具体包括:①本章基本要求:即列出了每章所要了解和熟悉的内容,以及所必须掌握的内容。②本章要点:归纳和总结各章学生所必须掌握的要点,培养学生善于分析,归纳问题的能力。③习题及参考答案:每章都有必须掌握的各种练习题,便于学生通过课后练习,掌握各章的基础知识。④强化训练题及参考答案:我们增加了一些强化训练题,这种训练题是综合型的,包括命名、写结构式、化学反应式、选择题、合成题和推测结构等,帮助学生进一步深化有机化学知识,充分了解其内涵。

本书由十所院校的教师参加编写,即辽宁医学院、大连医科大学、昆明医学院、宁夏医学院、新乡医学院、牡丹江医学院、滨州医学院、贵阳医学院、沈阳医学院、大连交通大学。本书在编写过程中得到各编写单位领导和教师及科学出版社的关心和支持,在此表示衷心的感谢,由于业务水平有限,难免有不足之处,恳请广大师生提出宝贵意见。

贾云宏

2009年3月于锦州

# 目 录

前言	
第一章 绪论	(1)
第二章 烷烃	(3)
第三章 烯烃、炔烃、二烯烃	(10)
第四章 环烃	(20)
第五章 对映异构	(30)
第六章 卤代烃	(38)
第七章 醇、酚、醚	(46)
第八章 醛、酮、醌	(57)
第九章 羧酸及其衍生物	(66)
第十章 取代羧酸	(78)
第十一章 含氮有机化合物	(87)
第十二章 杂环化合物和生物碱	(96)
第十三章 脂类	(107)
第十四章 糖类化合物	(112)
第十五章 氨基酸和蛋白质	(120)
第十六章 核酸	(126)
模拟试卷(一)	(132)
模拟试卷(二)	(138)
模拟试卷(三)	(144)

# 第一章 绪 论



## 本章基本要求

- (1) 掌握有机化合物分子中共价键的形成、种类以及共价键参数。
- (2) 掌握有机化学反应的类型和酸碱概念。
- (3) 熟悉有机化合物和有机化学的概念以及有机化合物的分类。



## 本章要点

有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物,研究碳氢化合物及其衍生物的化学称为有机化学。

有机化合物分子中的化学键主要是共价键,共价键分为 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键。 $\sigma$ 键是由碳原子的 $sp^3$ 、 $sp^2$ 和 $sp$ 杂化轨道之间或杂化轨道与其他原子的s轨道或p轨道沿轨道轴方向重叠而成; $\pi$ 键是由碳原子的p轨道之间或与其他原子的p轨道彼此平行侧面重叠而成。

共价键重要的参数包括键长、键能、键角和键距。

有机化学反应的基本类型是自由基反应和离子型反应,其中离子型反应包括亲电反应和亲核反应。

有机化学中的酸碱理论分为质子理论和电子理论。质子理论认为能提供质子的化合物称为酸,能接受质子的化合物称为碱;电子理论认为能提供电子对的化合物称为碱,能接受电子对的化合物称为酸。从广义而言大多数有机化学反应可以归纳为电子理论的酸碱反应。

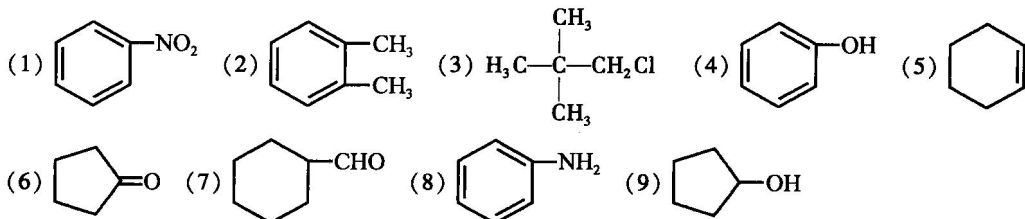
有机化合物按其骨架可分为链状化合物、碳环化合物(含脂环、芳香族化合物)和杂环化合物。按官能团可分为烷、烯、炔、醇、酚、醚、醛、酮、醌和羧酸及其衍生物。



■ 什么是有机化合物? 它有哪些特性?

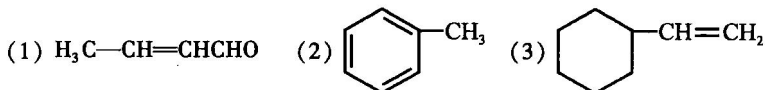
■ 什么是 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键?

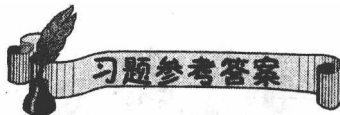
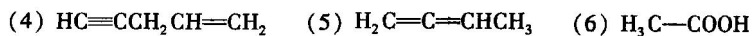
■ 指出下列化合物所含的官能团名称。



■ 根据键能的数据,当乙烷分子受热裂解时,哪一个共价键首先断裂? 为什么? 这个过程是吸热还是放热?

■ 指出下列各化合物分子中碳原子的杂化状态。



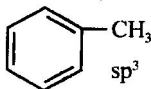
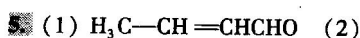


1. 有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物。有机化合物的特性:①数目众多、结构复杂;②易燃;③熔沸点较低;④难溶于水,易溶于有机溶剂;⑤反应慢、副反应多。

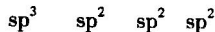
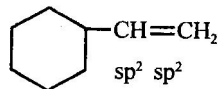
2. 沿着轨道对称轴方向重叠形成的键叫 $\sigma$ 键。p轨道“肩并肩”平行重叠形成的共价键叫 $\pi$ 键。

3. (1) 苯环、硝基 (2) 苯环 (3) 卤素 (4) 酚 (5) 环烯 (6) 环酮 (7) 环醛 (8) 苯环、氨基 (9) 环、醇羟基

4. 乙烷分子受热裂解时,分子中的碳碳首先断裂,因为C—C键能为 $376\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,而C—H键能为 $439\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这个过程是吸热。

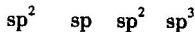
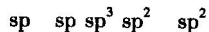
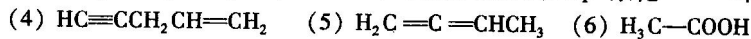


(3)



苯环上的碳原子是 $\text{sp}^2$ 杂化

环己烷上的碳原子是 $\text{sp}^3$ 杂化



(辽宁医学院 贾云宏)

# 第二章 烷 烃



## 本章基本要求

- (1) 了解烷烃的通式,同系列和碳链异构;理解烷烃碳原子的  $sp^3$  杂化和甲烷分子的形成; $\sigma$  键的特点;了解烷烃的氧化反应;了解烷烃的物理性质。
- (2) 掌握乙烷构象异构,各种游离基的稳定性。
- (3) 重点掌握烷烃的命名、化学反应;卤化反应的机制;丁烷的构象。



## 本章要点

1. 烷烃的结构特点 烷烃的通式为  $C_nH_{2n+2}$ 。烷烃分子中的碳原子的外层发生  $sp^3$  杂化。而由  $sp^3$  杂化轨道所构成的 C—C  $\sigma$  键和 C—H  $\sigma$  键,是沿轨道对称轴正面交盖形成的,结合的较为牢固; $\sigma$  键可以自由旋转,而键不会破裂,因此烷烃的化学性质稳定。

### 2. 烷烃的系统命名法

- (1) 选择含支链最多的最长碳链作为主链,按主链碳原子数命名为“某”烷。
- (2) 从距离支链最近的一端对主链进行编号,若有两种以上的编号方法,则以取代基位次之和最小为原则。
- (3) 在烷烃名称之前写明取代基的位次和名称,位次号之间用逗号“,”隔开,数字和名称之间用短线“-”隔开。不同的取代基按次序规则所规定的顺序排列。相同的取代基合并写明数目。

### 3. 烃基的命名

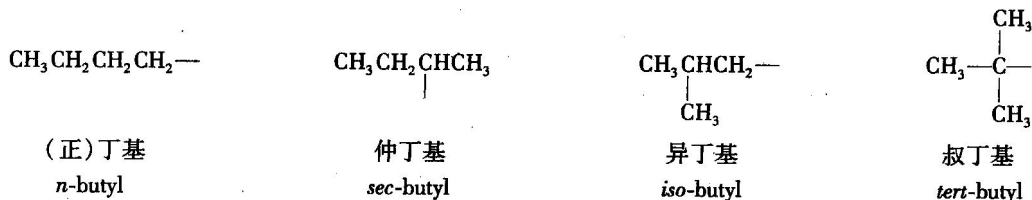
(1) 烃分子去掉氢原子剩下的基团叫烃基,常见烃基的命名如下。

R—H 烷 alkane	$CH_4$ 甲烷 methane	$CH_3CH_3$ 乙烷 ethane
R— 烷基 alkyl	$CH_3$ —甲基 methyl	$CH_3CH_2$ — 乙基 ethyl

(2) 含有多个碳原子的烷烃,从不同碳原子上去掉氢原子,得不同的烃基。例如,丙烷有两种不同的烃基。



(3) 丁烷有两种异构体  $CH_3CH_2CH_2CH_3$  和  $CH_3CH(CH_3)CH_3$ , 每种异构体有两种不同的烃基:

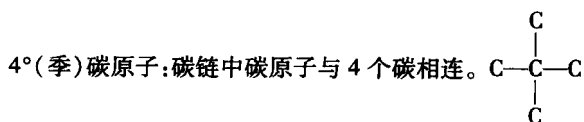
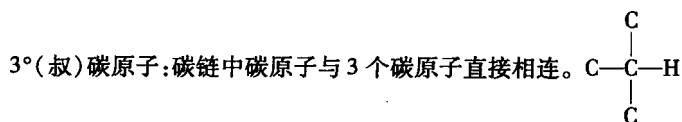
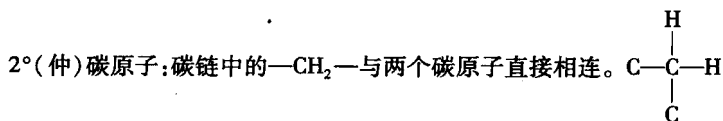
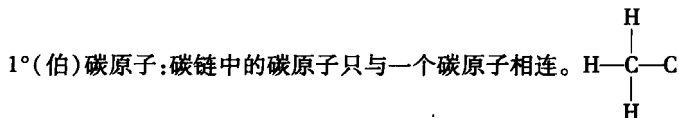


4. 碳及氢的类型 根据烷烃分子中碳原子直接结合的碳原子的数目,可将碳原子分为 4 种。

划分类型为:1°(伯)碳原子(primary carbon)、2°(仲)碳原子(secondary carbon)、3°(叔)碳原子(tertiary carbon)和 4°(季)碳原子(quaternary carbon)。



各类碳及氢的类型的说明如下:



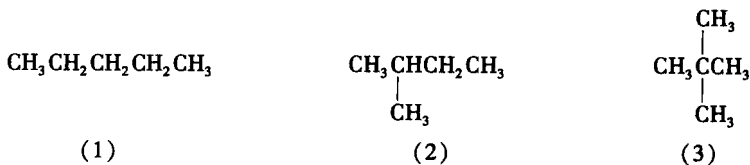
1°(伯)氢原子:与碳链中的伯碳原子相连。

2°(仲)氢原子:与碳链中的仲碳原子相连。

3°(叔)氢原子:与碳链中的叔碳原子相连。

### 5. 烷烃的异构

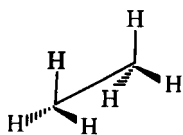
(1) 碳链异构:以含5个碳原子的烷烃为例,即分子式为C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>的烷烃有3个异构体:



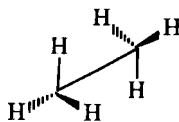
上述各异构体之间的差异在于各碳原子直接相连的碳原子数目不等。

(2) 构象异构:当烷烃分子中的C—C单键绕轴旋转时,连在碳原子上的原子(基团)在空间呈现无数的立体形象,这种由于绕σ键旋转而产生的立体异构称为构象(conformation),这种异构现象叫做构象异构,所形成的异构体互称构象异构体。

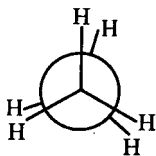
1) 乙烷的异构:



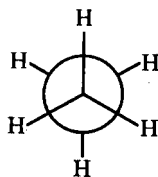
(I)重叠式



(II)交叉式



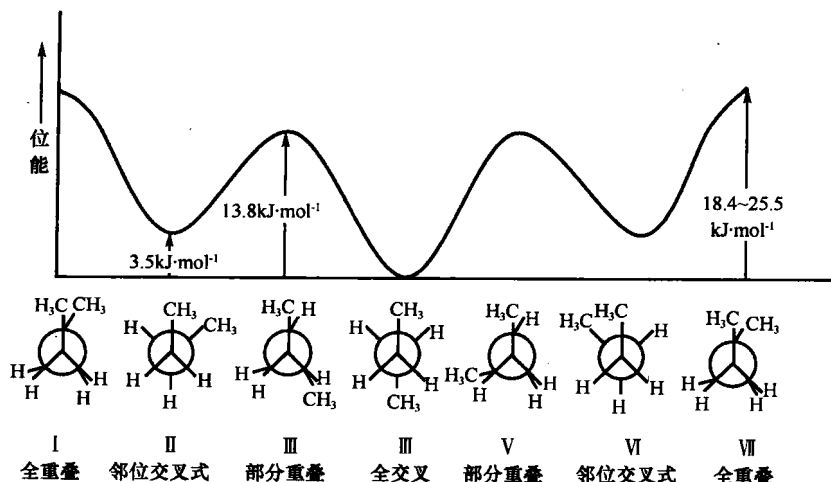
(I)重叠式



(II)交叉式

2) 正丁烷的构象:碳原子数多于两个的烷烃,构象更为复杂,以正丁烷为例,若以两个甲基处于对位的(I)开始,绕C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>σ键旋转,每旋转60°,两个甲基的空间排列变化形成典型的构象位能曲线如图2-1。

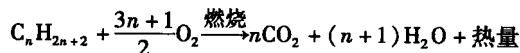
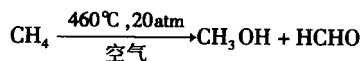
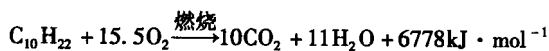
由图可知(I)、(III)、(V)是重叠式,(II)、(IV)、(VI)是交叉式。在交叉式(IV)中两个体积较大的甲基处于对位,这种构象叫做对位交叉式,也称反交叉式,因两个体积较大的基团离得最远,没有扭转张力,体系

图 2-1 正丁烷 C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 键旋转时的位能曲线图

能量最低,最稳定,是优势构象。(II)和(VI)能量相同,两个体积较大的基团处于邻位,这种构象叫邻位交叉式,也称顺交叉式,由于两个甲基空间距离较近,所以能量较对位交叉式的要高些。重叠式中(I)的两个甲基完全重叠,这种构象叫做全重叠式,因两个甲基距离最近,扭转张力最大,所以能量最高,是最不稳定的构象。(III)和(V)的能量相同,甲基与氢重叠,两个甲基距离较全重叠式远,扭转张力较全重叠式小,能量较全重叠式低,较稳定。由上可知,丁烷有4种典型构象,即对位交叉、邻位交叉、部分重叠和全重叠。同乙烷相似,正丁烷的各种构象能量差别不大,在室温下迅速互相转变,分离不出某种构象异构体,在室温下正丁烷是各种构象异构体的平衡混合物。混合物中主要以对位交叉构象存在,所以,直链烷烃的立体形象是呈锯齿状。

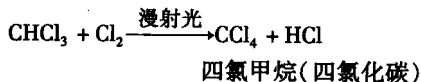
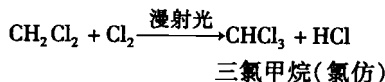
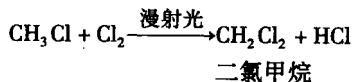
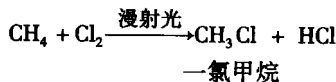
## 6. 烷烃的化学性质

### (1) 氧化:

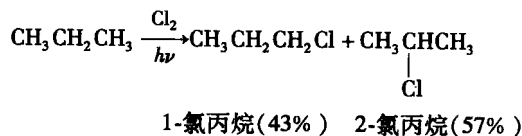


### (2) 卤代反应:

#### 1) 甲烷的氯代反应:

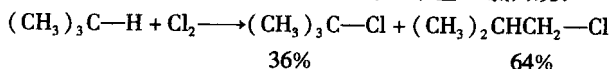


#### 2) 其他烷烃的卤代反应:



若从丙烷分子中 $1^\circ\text{H}$ (6个) $2^\circ\text{H}$ (2个)被取代的平均几率考虑,1-氯丙烷的产率应为75%,2-氯丙烷的产率应为25%,而实验得到的两种产物分别为43%和57%,即 $2^\circ\text{H}$ 被取代的几率比 $1^\circ\text{H}$ 大,说明 $2^\circ\text{H}$ 的活性比 $1^\circ\text{H}$ 大。两种类型氢相对活性比为: $2^\circ\text{H}:1^\circ\text{H}=57/2:43/6=4:1$ 。

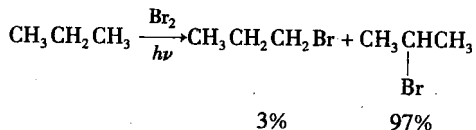
异丁烷的一氯代可得到36%的2-甲基-2-氯丙烷和64%的2-甲基-1-氯丙烷:



氢的相对活性比为: $3^\circ\text{H}:1^\circ\text{H}=36/1:64/9=5.1:1$ 。

根据上述结果,可以排出三种氢的反应活性次序: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$ 。

卤代反应的产率除与烷烃结构有关外,还与卤素活性有关。例如



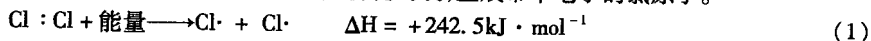
烷烃的溴代反应,氢的相对反应活性比为: $3^\circ\text{H}:2^\circ\text{H}:1^\circ\text{H}=1600:82:1$ 。

这是由于溴对三类氢的选择性比氯大,活性小的试剂有较强的选择性在有机化学反应中是常见的现象。

3) 烷烃的卤代反应机制(自由基链锁反应):反应机制(reaction mechanism)就是反应的途径或过程,了解反应机制,对认识反应的实质、理解反应条件、控制和利用化学反应都十分有用。烷烃的氯代必须在光照或高温下进行,根据这一事实及其反应,归纳出烷烃的卤代反应机制为自由基链锁反应(free radical chain reaction)。

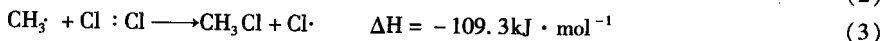
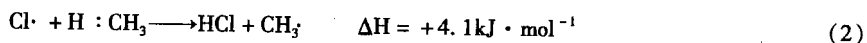
4) 自由基链锁反应甲烷的氯代必须在光照或高温下进行,根据这一事实及其反应,归纳出甲烷的氯代反应机制如下三个阶段进行。

A. 链的引发(chain initiating):氯分子吸收能量,发生共价键均裂,生成带单电子的氯原子。



这种带单电子的原子或基团叫自由基(free radical)。自由基非常活泼,有获取一个电子形成八隅体而稳定的倾向。

B. 链的增长(chain-propagating step):氯自由基与甲烷分子有效碰撞,使 $\text{C}-\text{H}$ 键均裂,并与氢原子结合,形成氯化氢分子,同时产生新的甲基自由基。甲基自由基与氯分子碰撞,形成一氯甲烷和新的氯自由基。新的氯自由基又可重复进行(2)、(3)反应,这样周而复始反复进行着自由基的消失和生成的反应,取代产物不断生成。



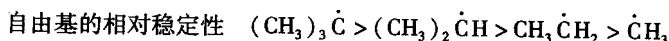
C. 链的终止(chain-terminating step):随着甲烷量的减少,氯自由基与甲烷碰撞的机会减少,而氯自由基相互碰撞的机会增多,两个氯自由基相遇则形成氯分子。同样,甲基自由基与氯自由基结合生成氯甲烷,甲基自由基相遇生成乙烷。因此,反应的第三个阶段为两个自由基结合生成稳定的分子。



由于自由基消失,反应(2)、(3)不能进行下去,反应到此终止。

甲烷氯代反应的过程像一条锁链,一经自由基( $\text{Cl}\cdot$ )引发,就一环扣一环地进行下去,所以称为自由基链锁反应。反应的第一阶段是产生自由基、启动反应的一步,是链的引发阶段。第二个阶段为链的增长,即(2)和(3)反应反复进行,不断地有新自由基和氯甲烷生成。这是关键的一步,也是决定整个反应速率的一步。第三个阶段是链的终止,自由基相互碰撞而消失,反应链被打断,反应也告终止。

自由基链锁反应中间过程产生自由基,并且其产生的速度和稳定性相关,直接影响的反应速度。常见自由基的相对稳定性如下:

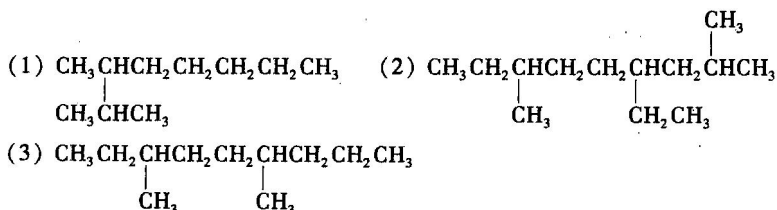




1. 写出下列化合物的构造式。

- (1) 3-乙庚烷 (2) 2,2,4-三甲基戊烷 (3) 4-甲基-5-乙基辛烷 (4) 3-甲基-3-乙基-5-丙基-4-异丙基辛烷

2. 用 IUPAC 命名法命名下列化合物。



3. 写出构造式,并用系统命名法命名之。

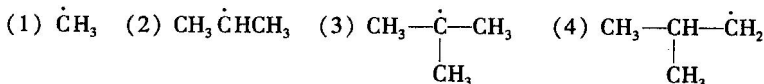
- (1)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  仅含有伯氢,没有仲氢和叔氢的 (2)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  仅含有一个叔氢的 (3)  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  仅含有伯氢和仲氢

4. 写出下列化合物的构造式和简式。

- (1) 由一个丁基和一个异丙基组成的烷烃:  
 (2) 含一个侧链和分子量为 86 的烷烃:  
 (3) 分子量为 100,同时含有伯,叔,季碳原子的烷烃:

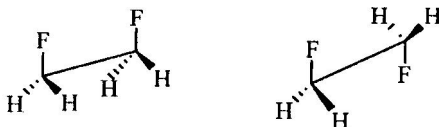
5. 写出戊烷的主要构象式(用纽曼投影式表示)。

6. 排列下列烷基自由基稳定性顺序。



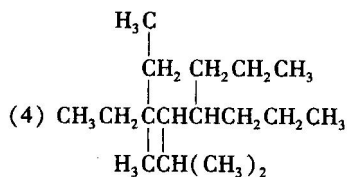
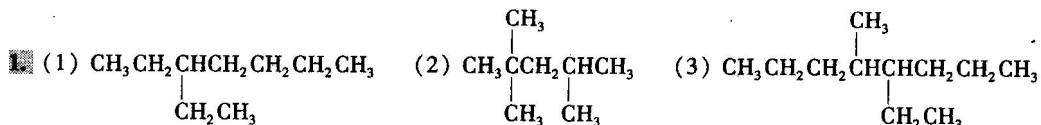
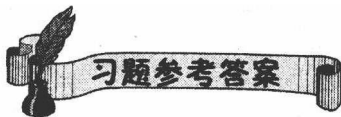
7. 分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ 、无亚甲基的烷烃,分子中  $1^\circ$ 、 $2^\circ$ 、 $3^\circ$  氢原子各有多少个?

8. 下列楔形式改写为 Newman 投影式。

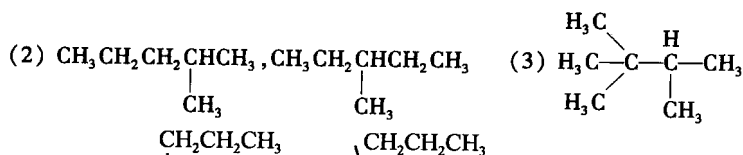
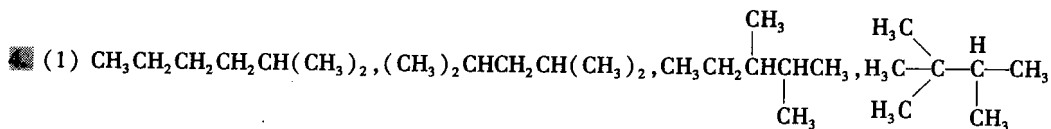
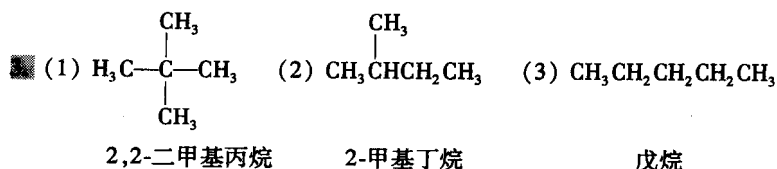


9. 写出丙烷的优势构象式(Newman 投影式)。

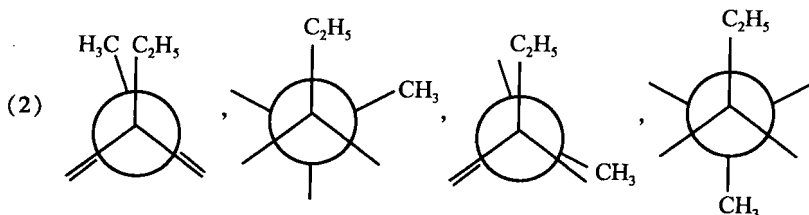
10. 写出乙烷氯代(日光下)反应生成氯乙烷的历程?



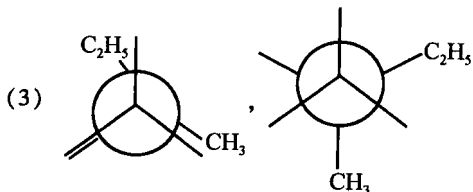
2. (1) 2,3-二甲基辛烷 (2) 2,7-二甲基-4-乙基壬烷 (3) 3,6-二甲基壬烷



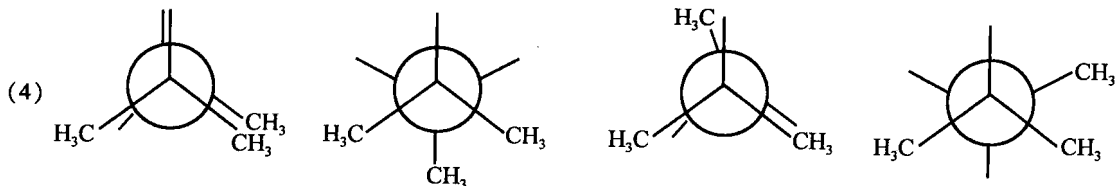
(正戊烷绕  $\text{C}_1-\text{C}_2$   $\sigma$  键旋转产生的交叉式和重叠式构象)



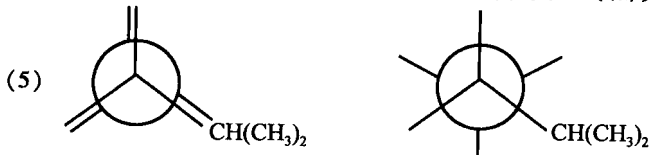
(正戊烷绕  $\text{C}_2-\text{C}_3$   $\sigma$  键旋转产生的全重叠式、邻位交叉式、部分重叠式、对位交叉式构象)



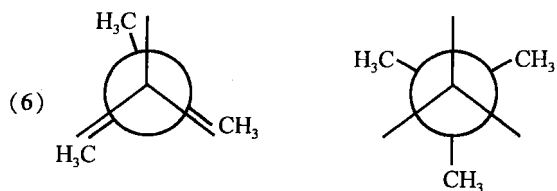
(异戊烷绕  $\text{C}_1-\text{C}_2$   $\sigma$  键旋转产生的交叉式和重叠式构象)



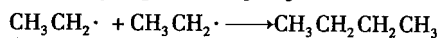
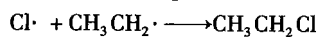
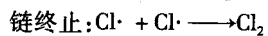
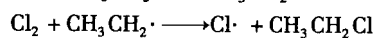
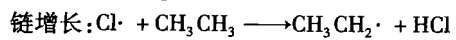
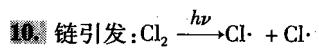
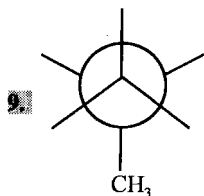
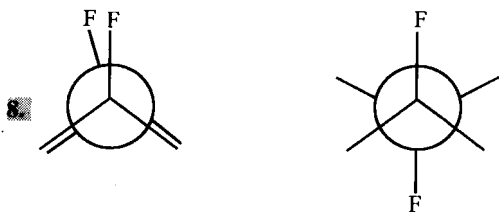
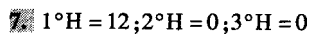
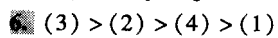
(异戊烷绕  $\text{C}_2-\text{C}_3$   $\sigma$  键旋转产生的全重叠式、邻位交叉式、部分重叠式、对位交叉式构象)



(异戊烷绕  $\text{C}_3-\text{C}_4$   $\sigma$  键旋转产生的交叉式和重叠式构象)



(新戊烷绕  $C_1-C_2$   $\sigma$  键旋转产生的交叉式和重叠式构象)



(辽宁医学院 赵延清)

# 第三章 烯烃、炔烃、二烯烃



## 本章基本要求

- (1) 掌握烯烃、炔烃和 1,3-丁二烯的结构特点及化学性质(亲电加成反应、自由基加成反应和氧化反应)。
- (2) 熟悉烯烃和炔烃的命名、同分异构现象、顺反异构体命名;烯烃加成反应的历程;炔氢的酸性和金属炔化物的生成;诱导效应和共轭效应。
- (3) 了解烯烃和炔烃的物理性质;烯烃和炔烃的通式;二烯烃的通式和分类;不饱和烃的聚合反应;烯烃和炔烃在医学上的应用等。



## 本章要点

### 一、烯 烃

分子中含有  $C=C$  的碳氢化合物称为烯烃。含有一个  $C=C$  的开链烯烃比同碳数的烷烃少两个氢原子,是不饱和烃,故通式为  $C_nH_{2n}$ 。 $C=C$  是烯烃的官能团。

#### (一) 烯烃结构

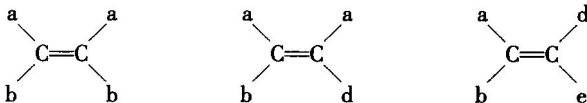
$C=C$  中的碳原子均为  $sp^2$  杂化,两个碳原子各用一个  $sp^2$  杂化轨道相互重叠形成一个碳碳  $\sigma$  键,未参与杂化的  $p$  轨道进行侧面(肩并肩)重叠形成  $\pi$  键。双键碳及与其相连的四个原子在同一平面上,键角接近  $120^\circ$ 。例如乙烯分子为平面分子。

$\pi$  键与  $\sigma$  键相比有以下主要特点:

- (1)  $\pi$  键不能单独存在,必须与  $\sigma$  键共存。
- (2)  $\pi$  键的键能小于  $\sigma$  键的键能, $\pi$  电子云不是密集于两原子之间,而是分布在烯烃分子平面的上下方,受核的约束力较小,键的极化度较大,是发生化学反应的主要部位。
- (3) 成键的两个碳原子不能沿着  $C=C$  键轴“自由”旋转,否则, $p$  轨道的重叠程度减小,甚至破坏  $\pi$  键。

#### (二) 烯烃的同分异构现象

烯烃分子的同分异构现象比烷烃的复杂,除存在碳链异构和双键的位置异构外,因碳碳双键不能自由旋转,当双键碳原子上分别连接不同的原子或基团时,将产生顺反异构体,顺反异构体属于立体异构中构型异构的一种。下列结构的烯烃都具有顺反异构体:



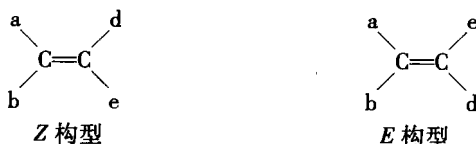
当分子中含有两个或两个以上的双键时,随着双键数目的增加,顺反异构体的数目也随之增加。顺反异构体之间在室温下不能相互转化,它们的理化性质也有差别。

#### (三) 烯烃的命名

**1. 系统命名法** 选择含有双键在内的最长碳链作为主链,依主碳链中所含碳原子的数目命名为某烯;编号时从靠近双键的一端开始,依次对主链碳原子编号;把双键的位次写在母体名称之前,再将取代基的位次、数目及名称写在双键位次之前。

**2. 顺反异构体的命名** 相同原子或基团在双键同侧的异构体,在其名称前加上“顺”字或“*cis*”命名;相同原子或基团在双键异侧的异构体,则在其名称前加上“反”字或“*trans*”命名。适用于双键两个碳原子上连有相同的原子或基团的分子。

**3. Z/E 构型命名法** 对于双键碳原子上连接的原子或基团都不相同的烯烃,则采用 Z/E 命名法来表示其构型。命名时应首先按照“次序规则”分别确定每一个双键碳原子上连有的两个原子或基团的优先次序,然后把较优的原子或基团位于双键同侧的异构体标记为 Z 构型;较优的原子或基团位于双键异侧的异构体标记为 E 构型。如下面结构式中,若  $a > b, d > e$ , 则:

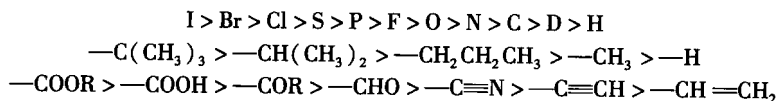


确定原子或基团先后次序排列的次序规则如下:

(1) 按原子序数的大小排序,原子序数较大的原子次序优先(或称较优基团)。如果两个原子为同位素,则相对原子质量较大的次序优先。

(2) 若与双键碳原子直接相连的第一个原子相同时,则比较与该原子所连的其他原子的原子序数来确定基团的优先次序,如果第二个原子仍然相同,再依此顺延逐级比较,直到比较出较优基团为止。

(3) 当取代基中有双键或三键时,可分别看作与两个或三个相同的原子连接。常见原子、基团的优先次序可排列如下:

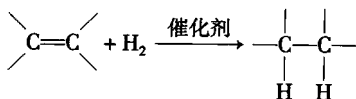


用 Z/E 构型标记法命名顺反异构体时, Z/E 写在小括号内,放在烯烃名称之前,并用半字线相连。如分子中有几个具有顺反异构的双键,在表示构型的符号前还应写上双键的位次。

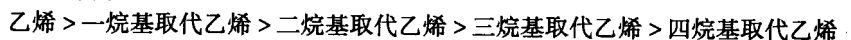
#### (四) 烯烃的化学性质

烯烃的化学性质主要与碳碳双键有关。碳碳双键是由一个  $\sigma$  键和  $\pi$  键组成,因  $\pi$  键的键能较小,电子云分布于双键平面的上下方,受原子核的束缚力弱,流动性较大,容易受外界电场的影响而发生极化变形,导致  $\pi$  键断裂,因此烯经典型的化学反应有加成反应、氧化反应、聚合反应等。

##### 1. 催化加氢

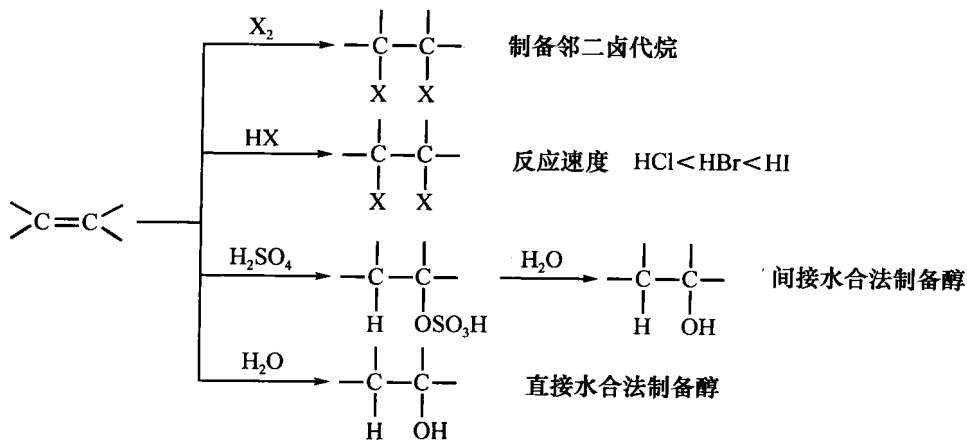


常用的催化剂为 Ni、Pt、Pd、Rh 等金属细粉以及某些金属配合物。反应为游离基的顺式加成反应。不同烯烃催化加氢的相对速率为:



##### 2. 亲电加成反应

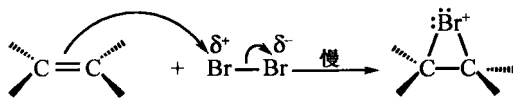
(1) 主要反应:



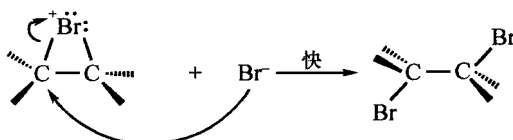


(2) 亲电加成反应的机制:

1) 加卤素: 第一步是溴分子受到反应介质中的极性物质(如微量水或玻璃中的  $\text{SiO}_2$ ) 的电场作用而极化变成了瞬时偶极分子, 溴分子中带部分正电荷的一端与烯烃分子中的  $\pi$  电子作用生成环状溴鎓离子。

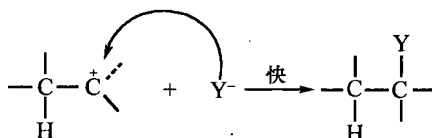
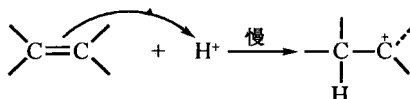


第二步是溴负离子从溴鎓离子的背面进攻碳原子, 得到反式的加成产物。



第一步是决定反应速率的关键步骤, 其中溴正离子是带正电荷或缺电子的试剂, 称为亲电试剂。这种由亲电试剂进攻而引起的反应称亲电反应。

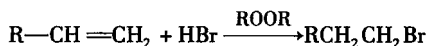
2)  $\text{H}-\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{X}, \text{OH}, \text{OSO}_3\text{H}$ ): 首先是质子作为亲电试剂进攻碳碳双键的  $\pi$  电子, 生成碳正离子中间体。然后负离子很快与碳正离子中间体结合形成加成产物。第一步反应速率慢, 是整个加成反应速率的决定步骤。



(3) 区域选择性: 不对称烯烃与氢卤酸等不对称试剂加成时, 遵守马尔可夫尼可夫(V. V. Markovnikov) 规则: 即试剂带部分正电荷的氢原子加在含氢较多的双键碳原子上, 卤原子或其他原子及基团加在含氢较少的双键碳原子上。

(4) 烷基碳正离子的相对稳定性次序为:  $\text{R}_3\dot{\text{C}} > \text{R}_2\dot{\text{C}}\text{H} > \text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \dot{\text{C}}\text{H}_3$

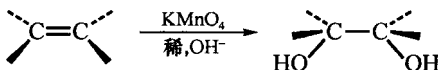
3. 自由基加成反应(过氧化物效应)



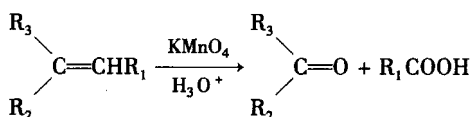
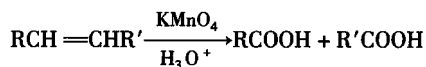
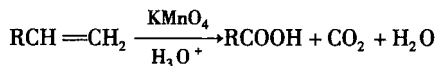
为自由基加成反应, 生成反马氏的加成产物。在同样的条件下,  $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{HI}$  都没有过氧化物效应。

4. 烯烃双键的氧化反应

(1) 高锰酸钾氧化: 烯烃与稀、冷的中性或碱性高锰酸钾溶液反应时, 双键中的  $\pi$  键断裂, 生成顺式邻二醇。



用热、浓的高锰酸钾溶液或酸性高锰酸钾溶液氧化烯烃, 而是发生碳碳双键的断裂, 生成酮、羧酸和二氧化碳。例如:



该反应是鉴别烯烃的一种常用方法, 根据氧化产物可推测烯烃的结构。