

高职高专“十二五”规划教材

应用有机化学

陈一飞 编



化学工业出版社

高职高专“十二五”规划教材

应用有机化学

陈一飞 编



化学工业出版社

·北京·

本教材分理论和实验两部分。理论部分共 12 章,包括:链烃、环烃、醇酚醚、醛酮、羧酸及其衍生物、杂环化合物、对映异构、维生素与酶、核酸、糖及其代谢、脂肪及其代谢、蛋白质及氨基酸代谢。实验部分包括实验基本知识和 10 个基础有机化学实验。

本教材可供高职高专院校农、林、牧类以及食品、环保等相关专业和其他生物学科各专业的学生使用,也可作为相关专业的学生、教师及农业技术人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

应用有机化学/陈一飞编. —北京:化学工业出版社, 2013.5
高职高专“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-16797-2

I. ①应… II. ①陈… III. ①有机化学-教材
IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 056829 号

责任编辑:李彦玲
责任校对:宋 玮

文字编辑:杨欣欣
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷:北京市振南印刷有限责任公司
装 订:三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 10 字数 249 千字 2013 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本教材依据高职教育的职业能力培养目标和“工学结合”人才培养模式的基本特征，围绕“应用有机化学”工作任务要求，依据项目化组织教材内容，以突出专业能力的要求。同时，坚持以提高学生综合素质为基础，以学生具备较强的专业技能为前提，兼顾学生后续发展能力培养，确立教材内容体系，以“必需、够用”为度，服从培养需要，强调实用性和针对性，充分体现学生的可持续发展能力与职业迁移能力。

本教材的功能是通过课堂教学和实践教学相结合，使学生掌握各类有机化合物的性质及其在化工生产中的应用，最终能够掌握有机化学产品生产的基本原理、基本方法，使学生掌握动物机体的物质组成，即糖、脂、蛋白质、核酸、酶、维生素等生物大分子的组成、结构、性质及生物学功能；掌握这些物质在生物体内的化学变化规律以及与外界进行物质交换的规律；培养学生的动物生物化学知识及试验操作能力，还要研究能量变化（能量代谢），乃至信息变化。旨在探索生长、发育、遗传、学习、记忆与思维等复杂生命现象的本质。培养科学的思维方法，灵活运用知识的能力，实验操作能力，使学生具有较强的发现问题、分析问题、解决问题的能力，具有毕业后直接上岗操作的能力。

本教材以官能团为体系，以各类有机化合物的性质及应用为基本知识，以蒸馏、分馏、熔沸点的测定、有机合成、分离机纯化为基础技能。学习本课程后学生可以完成专业综合训练和定岗实习等教学环节。

本教材强调对学生职业岗位能力的培养和职业素养的养成，针对不同环节，采用恰当的教学方法，有意识、有步骤地将职业能力的训练和职业素养的养成融入到实际的教学过程中。

本课程分为十二项知识模块，以十项工作任务为载体组织和完成教学内容，利用多媒体教学手段讲授相关理论知识，以引导的方式结合具体任务的实施，使学生学会有机物的制备、分离、提纯等方法。具备检测有机物的基本能力，学会整个实训过程的操作、检查和评估。使学生具备较强的动手能力、方法能力和社会能力。

本教材由嘉兴职业技术学院陈一飞编写。本教材适合农、林、牧类以及食品、环保高职高专院校各专业和其他生物学科各专业的学生使用，也可作为相关专业的学生、教师及农业技术人员的参考用书。

由于编写时间仓促和作者水平有限，书中不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2013年1月

目 录

理论部分

1 链烃	1	2.5.2 闭合共轭体系	15
1.1 烷烃的通式、同系列和构造异构	1	2.6 单环芳烃的构造异构和命名	15
1.2 烷烃的结构	1	2.6.1 单环芳烃的构造异构	15
1.2.1 碳原子的 sp^3 杂化	1	2.6.2 单环芳烃的命名	16
1.2.2 σ 键的形成及其特点	2	2.6.3 芳烃衍生物的命名	17
1.3 烷烃的命名	2	2.7 单环芳烃的物理性质	17
1.3.1 碳、氢原子的类型和烷基	2	2.8 单环芳烃的化学性质及应用	17
1.3.2 习惯命名法	2	2.8.1 取代反应	17
1.3.3 系统命名法	3	2.8.2 氧化反应	19
1.4 烷烃的物理性质	4	2.8.3 加成反应	20
1.4.1 物态	4	2.9 苯环上亲电取代反应的定位规律	20
1.4.2 沸点	4	2.9.1 一元取代苯的定位规律	20
1.4.3 熔点	4	2.9.2 二元取代苯的定位规律	20
1.4.4 相对密度	4	2.9.3 定位规则在有机合成中的应用	21
1.4.5 折射率	4	习题	22
1.4.6 溶解性	4	3 醇酚醚	25
1.5 烯烃	4	3.1 醇	25
1.5.1 烯烃的同分异构现象	4	3.1.1 醇的结构、分类和命名	25
1.5.2 烯烃的命名	5	3.1.2 醇的制法	26
1.5.3 烯烃的化学性质及应用	5	3.1.3 醇的物理性质	27
1.6 二烯烃和炔烃	8	3.1.4 醇的化学性质及应用	27
1.6.1 二烯烃的分类	8	3.1.5 重要的醇	30
1.6.2 共轭二烯烃的化学性质及应用	8	3.2 酚	30
1.6.3 炔烃活泼氢的反应	10	3.2.1 酚的结构、分类和命名	30
习题	10	3.2.2 酚的物理性质	31
2 脂环烃	13	3.2.3 酚的化学性质及应用	31
2.1 脂环烃的分类	13	3.2.4 重要的酚	33
2.2 脂环烃的异构现象和命名	13	3.3 醚	33
2.2.1 脂环烃的异构现象	13	3.3.1 醚的分类和命名	33
2.2.2 单环脂环烃的命名	13	3.3.2 醚的制法	33
2.3 环烷烃的物理性质	14	3.3.3 醚的化学性质	34
2.4 环烷烃的化学性质	14	3.3.4 重要的醚	34
2.4.1 取代反应	14	习题	35
2.4.2 加成反应	14	4 醛和酮	38
2.4.3 氧化反应	14	4.1 醛和酮的结构、分类和命名	38
2.5 苯的结构	15	4.1.1 醛和酮的结构	38
2.5.1 凯库勒构造式	15	4.1.2 醛和酮的分类	38

4.1.3 醛和酮的命名	38	异构	72
4.2 醛和酮的制法	40	7.2.1 对映异构体的构型表示方法	72
4.2.1 炔烃的水合	40	7.2.2 手性碳原子的构型的命名	73
4.2.2 烯炔的氧化	40	7.3 含两个手性碳原子的化合物的对映	
4.2.3 醇的氧化和脱氢	40	异构	74
4.2.4 芳烃的酰基化 (傅-克反应)	40	7.3.1 含有两个不相同手性碳原子化合物	
4.3 醛和酮的物理物质	41	的对映异构	74
4.4 醛和酮的化学性质	41	7.3.2 含有两个相同手性碳原子化合物的	
4.4.1 羰基的亲核加成反应	41	对映异构	74
4.4.2 α -氢原子的反应	44	7.3.3 手性药物	75
4.4.3 氧化还原反应	45	习题	76
4.5 重要的醛酮	47	8 维生素与酶	78
4.5.1 甲醛	47	8.1 水溶性维生素	78
4.5.2 丙酮	47	8.1.1 维生素 B ₁	78
习题	48	8.1.2 维生素 B ₂	79
5 羧酸及其衍生物	51	8.1.3 维生素 B ₅	79
5.1 羧酸	51	8.1.4 维生素 PP	79
5.1.1 羧酸的结构、分类和命名	51	8.1.5 维生素 B ₆	79
5.1.2 羧酸的制法	52	8.1.6 生物素	80
5.1.3 羧酸的物理性质	53	8.1.7 维生素 B ₁₂	80
5.1.4 羧酸的化学性质及应用	53	8.1.8 叶酸	80
5.1.5 重要的羧酸	55	8.1.9 维生素 C	80
5.2 羧酸衍生物	55	8.2 脂溶性维生素	81
5.2.1 羧酸衍生物的分类和命名	55	8.2.1 维生素 A	81
5.2.2 羧酸衍生物的物理性质	57	8.2.2 维生素 D	81
5.2.3 羧酸衍生物的化学性质及应用	57	8.2.3 维生素 E	81
习题	60	8.2.4 维生素 K	83
6 杂环化合物	63	8.3 酶的概述	83
6.1 杂环化合物的分类和命名	63	8.3.1 酶的概念	83
6.1.1 杂环化合物的分类	63	8.3.2 酶的性质	84
6.1.2 杂环化合物的命名	63	8.3.3 酶的分类和命名	84
6.2 五元杂环化合物	64	8.3.4 酶的作用机理	85
6.2.1 五元杂环化合物的结构	64	8.3.5 影响酶促反应速率的因素	86
6.2.2 五元杂环化合物的性质	65	习题	89
6.3 糠醛	66	9 核酸	90
6.4 六元杂环化合物	67	9.1 核酸	90
6.4.1 吡啶的结构	67	9.2 核酸的结构	92
6.4.2 吡啶的性质	67	9.2.1 DNA 的结构	92
习题	68	9.2.2 RNA 的结构	93
7 对映异构	70	9.3 核酸的性质	94
7.1 物质的旋光性	70	9.3.1 核酸的物理性质	94
7.1.1 物质的旋光性	70	9.3.2 核酸的化学性质	94
7.1.2 物质的旋光性与分子结构的		习题	95
关系	71	10 糖类及其代谢	96
7.2 含一个手性碳原子的化合物的对映		10.1 单糖	96

10.1.1 单糖的结构	96	11.2.2 酮体的生成和利用	113
10.1.2 单糖的性质	97	11.3 脂肪的合成代谢	114
10.1.3 重要的单糖	99	11.3.1 脂肪酸的合成	114
10.2 二糖	99	11.3.2 脂肪的合成	116
10.2.1 还原性二糖	99	11.3.3 脂代谢的调节	117
10.2.2 非还原性二糖	100	习题	118
10.3 多糖	100	12 蛋白质及其代谢	119
10.3.1 淀粉	101	12.1 蛋白质的组成、结构与分类	119
10.3.2 纤维素	101	12.1.1 氨基酸	119
10.3.3 糖原	102	12.1.2 蛋白质的结构	121
10.4 糖的无氧分解代谢	102	12.1.3 蛋白质的分类	122
10.4.1 糖的生理功能	102	12.2 蛋白质的理化性质	124
10.4.2 糖的无氧分解代谢	102	12.2.1 蛋白质的两性解离和等电点	124
10.4.3 糖的无氧代谢的生理意义	105	12.2.2 蛋白质溶胶	124
10.5 糖的有氧分解代谢	105	12.2.3 蛋白质的溶解度	124
10.5.1 糖有氧分解代谢过程	105	12.2.4 蛋白质的变性作用	125
10.5.2 糖有氧代谢的生理意义	107	12.2.5 蛋白质的颜色反应	125
习题	108	12.3 氨基酸的分解代谢	125
11 脂及其代谢	109	12.3.1 氨基酸的来源和去路	126
11.1 脂代谢概述	109	12.3.2 氨基酸的脱氨基作用	126
11.1.1 脂类的组成	109	12.3.3 氨基酸的脱羧基作用	127
11.1.2 脂类的生理功能	110	12.3.4 α -酮酸的代谢	127
11.1.3 脂的消化和吸收	111	12.3.5 氨的转运	127
11.1.4 脂的运输	111	12.3.6 尿素的生成	128
11.2 脂肪的分解代谢	111	习题	129
11.2.1 脂肪酸的分解代谢	111		

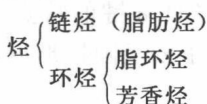
实验部分

13 应用有机化学实验室的一般知识 ...	130	实验 5 乙酸乙酯的合成 (4 学时)	142
13.1 应用有机化学实验规则	130	实验 6 茶叶中咖啡碱的提取 (4 学时) ...	144
13.2 应用有机化学实验常用玻璃仪器	130	实验 7 果蔬中的维生素 C 含量测定及其 分析 (2 学时)	146
13.3 实验预习、记录和实验报告的 书写	134	实验 8 糖类的性质 (1 学时)	148
14 应用有机化学实验技术	136	实验 9 氨基酸和蛋白质的性质 (1 学时)	149
实验 1 熔点测定 (2 学时)	136	实验 10 氨基酸的分离鉴定——纸色谱法 (4 学时)	150
实验 2 折射率的测定 (1 学时)	138	参考文献	152
实验 3 旋光度的测定 (1 学时)	140		
实验 4 阿司匹林的制备 (4 学时)	141		

理论部分

1 链 烃

仅由碳氢两种元素组成的有机化合物叫做烃。根据烃分子中碳骨架的不同，烃有如下分类：



1.1 烷烃的通式、同系列和构造异构

(1) 烷烃 分子中的碳原子以单键相互连接，其余价键与氢原子结合的链烃叫做烷烃，烷烃又称为饱和烃。

(2) 通式 $C_n H_{2n+2}$ 。

(3) 同系列 像烷烃分子这样，通式相同、结构相似、在组成上相差一个或多个系差的一系列化合物叫做同系列。相邻的两烷烃分子间相差一个 CH_2 基团，这个 CH_2 基团叫做系差。同系列中的各化合物互称为同系物。

分子式为 $C_4 H_{10}$ 的烷烃，存在以下两种构造：



前者称为正丁烷，后者称为异丁烷。显然，正丁烷和异丁烷是同分异构体。这种由分子中各原子的不同连接方式和次序而引起的同分异构现象叫做构造异构。

1.2 烷烃的结构

1.2.1 碳原子的 sp^3 杂化

(1) 杂化轨道 碳原子在成键时，能量相同或相近的原子轨道，可以重新组合成新的轨道，叫做杂化轨道。

(2) 甲烷的正四面体构型 甲烷为正四面体构型，碳原子处于正四面体的中心，与碳原子相连的四个氢原子位于正四面体的四个顶点，四个碳氢键完全相同，键长为 $0.110nm$ ，彼此间的键角为 109.5° 。甲烷的正四面体构型如图 1-1 所示。

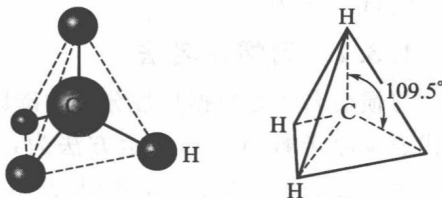


图 1-1 甲烷的正四面体构型

碳原子的 sp^3 杂化轨如下所示：

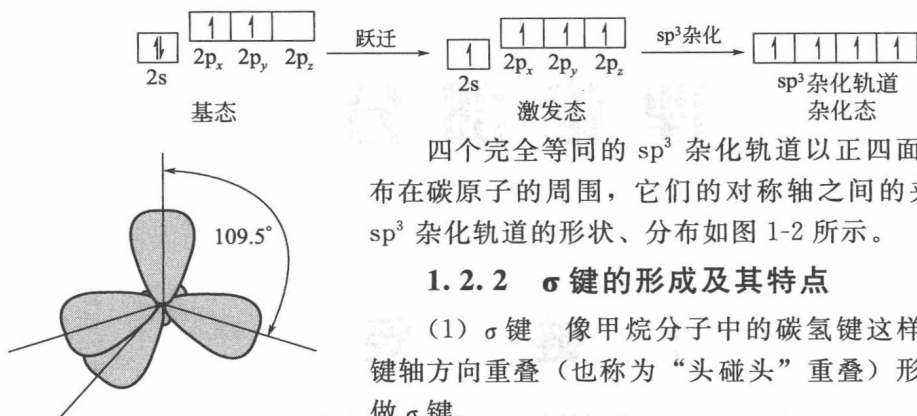


图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化轨道

绕键轴相对自由旋转。

1.2.2 σ 键的形成及其特点

(1) σ 键 像甲烷分子中的碳氢键这样，成键原子沿键轴方向重叠（也称为“头碰头”重叠）形成的共价键叫做 σ 键。

(2) σ 键的特点 轨道重叠程度大，键比较牢固；成键电子云呈圆柱形对称分布在键轴周围，成键两原子可以

1.3 烷烃的命名

1.3.1 碳、氢原子的类型和烷基

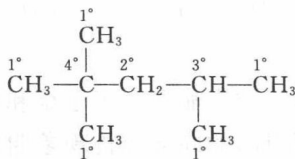
(1) 伯碳原子 又称为一级碳原子，指只与一个碳原子直接相连的碳原子，常用 1° 表示。

(2) 仲碳原子 又称为二级碳原子，指与两个碳原子直接相连的碳原子，常用 2° 表示。

(3) 叔碳原子 又称为三级碳原子，指与三个碳原子直接相连的碳原子，常用 3° 表示。

(4) 季碳原子 又称为四级碳原子，指与四个碳原子直接相连的碳原子，常用 4° 表示。

例如：



(5) 氢原子类型 与伯、仲、叔碳原子直接相连的氢原子分别叫伯、仲、叔氢原子（常用 1°H 、 2°H 、 3°H 表示）。因季碳原子上不连氢原子，所以氢只有三种类型。

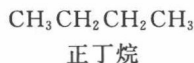
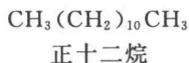
(6) 烷基的命名 烷烃分子中去掉一个氢原子所剩余的部分叫做烷基。通式： $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ，常用 $\text{R}-$ 表示。

烷基是根据相应烷烃的习惯名称以及去掉的氢原子的类型而命名的。例如： CH_3 —甲基， C_2H_5 —乙基。

1.3.2 习惯命名法

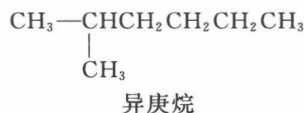
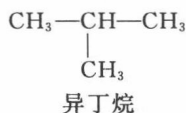
习惯命名法是根据烷烃分子中碳原子的数目命名为“正（或异、新）某烷”。其中“某”字代表碳原子数目，其表示方法为：含碳原子数目为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的用天干名称甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来表示；含十个以上碳原子时，用中文数字“十一、十二……”来表示。命名原则如下：

① 当分子结构为直链时，将其命名为“正某烷”。例如：



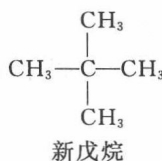
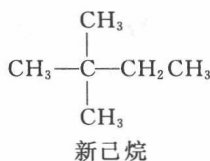
② 当分子结构为“ $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ” ($n=1, 2, 3, \dots$) 时，将其命名为“异某烷”。

例如：



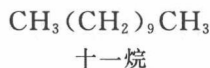
③ 当分子结构为“ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ” ($n=0, 1, 2, \dots$) 时，将其命名为“新某烷”。

例如：



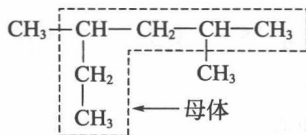
1.3.3 系统命名法

(1) 直链烷烃的命名 直链烷烃的系统命名法与习惯命名法基本一致，只是把“正”字去掉。例如：

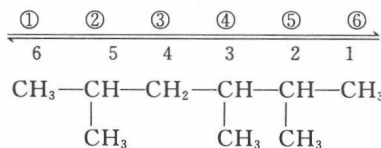


(2) 支链烷烃的命名 支链烷烃的命名是将其看作直链烷烃的烷基衍生物，即将直链作为母体，支链作为取代基。命名原则如下：

① 选母体（或主链） 选择分子中最长的碳链作为母体，若有两条或两条以上等长碳链时，应选择支链最多的一条为母体，根据母体所含碳原子数目称“某烷”。例如：



② 给母体碳原子编号 为标明支链在母体中的位置，编号应遵循“最低系列”原则。例如：



③ 写出名称 按照取代基的位次（用阿拉伯数字表示）、相同取代基的数目、取代基的名称、母体名称的顺序写出名称。例如，上面结构式所示的化合物的名称应为：2,3,5-三甲基己烷。

1.4 烷烃的物理性质

1.4.1 物态

常温常压下, 四个碳原子以内的烷烃、烯烃、炔烃和环烷烃为气体; $C_5 \sim C_{16}$ 的烷烃、 $C_5 \sim C_{18}$ 的烯烃、 $C_5 \sim C_{17}$ 的炔烃、 $C_5 \sim C_{11}$ 的环烷烃为液体; 高级烷烃、烯烃、炔烃和环烷烃为固体。

1.4.2 沸点

同系列的烃化合物的沸点 (b. p.) 随分子中碳原子数的增加而升高。这是因为随着分子中碳原子数目的增加, 相对分子质量增大, 分子间的范德华引力增强, 若要使其沸腾汽化, 就需要提供更多的能量, 所以同系物相对分子质量越大, 沸点越高。

1.4.3 熔点

同系列的烃化合物的熔点 (m. p.) 基本上也是随分子中碳原子数目的增加而升高。对于烷烃, C_3 以下的变化不规则, 自 C_4 开始随着碳原子数目的增加而逐渐升高, 其中含偶数碳原子烷烃的熔点比相邻含奇数碳原子烷烃的熔点升高多一些。这种变化趋势称为锯齿形上升。

1.4.4 相对密度

同系列的烃化合物, 随分子中碳原子数目增加而逐渐增大。其相对密度都小于 1, 比水轻。

1.4.5 折射率

折射率是液体有机化合物纯度的标志。各脂烃系列中, 同系物的折射率随分子中碳原子数目的增加而缓慢加大。

1.4.6 溶解性

根据“相似相溶”的经验规则, 脂烃分子没有极性或极性很弱, 因此难溶于水, 易溶于有机溶剂。

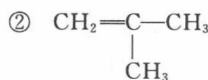
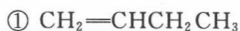
1.5 烯 烃

1.5.1 烯烃的同分异构现象

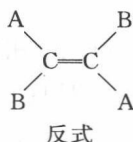
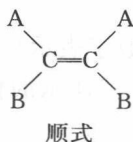
烯烃的通式: $C_n H_{2n}$ 。烯烃的官能团: $C=C$ 。

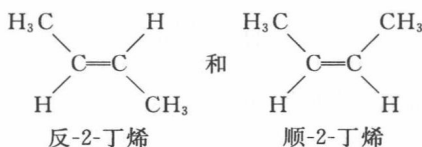
烯烃分子去掉一个氢原子剩下的部分, 叫做烯基。

(1) 构造异构



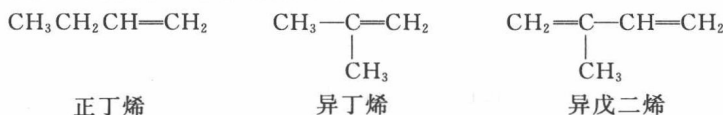
(2) 顺反异构





1.5.2 烯烃的命名

(1) 习惯命名法 烯烃和二烯烃的个别化合物常采用习惯命名法命名。例如：

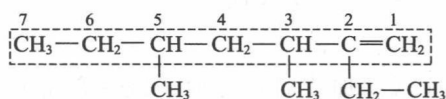


(2) 系统命名法 命名方法与烷烃基本相似。原则如下：

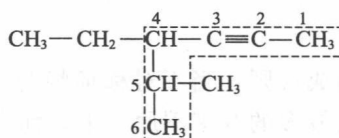
① 选择含有官能团的最长碳链作为母体，母体命名原则同直链烯化合物。若有多条最长链可供选择时，选择原则与烷烃相同。

② 靠近官能团一端编号，即使官能团的位次符合“最低系列”。若官能团居中，编号原则与烷烃相同。

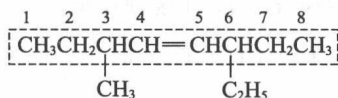
③ 书写化合物名称时要注明官能团的位次。其表示方法为：取代基位次—取代基名称—官能团位次—母体名称。例如：



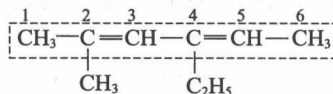
3,5-二甲基-2-乙基-1-庚烯
(选择含有双键的最长碳链为母体)



5-甲基-4-乙基-2-己炔
(选择含取代基的最长碳链为母体)

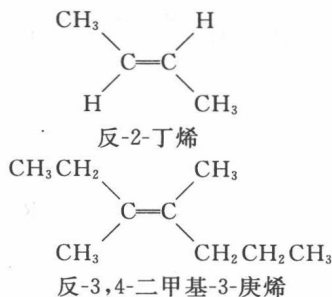
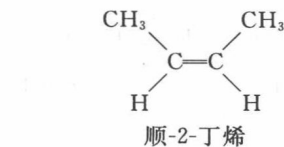


3-甲基-6-乙基-4-辛烯
(双键居中，两种编号相同，甲基占较小位次)



2-甲基-4-乙基-2,4-己二烯
(两个双键和取代基都符合“最低系列”)

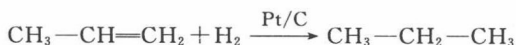
(3) 顺反异构体的命名

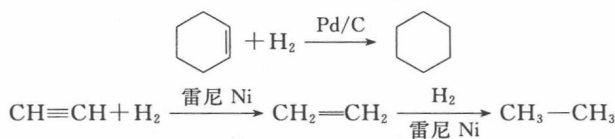


1.5.3 烯烃的化学性质及应用

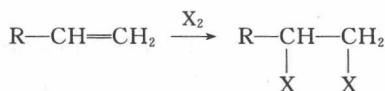
(1) 加成反应 烯烃等不饱和烃与某些试剂作用时，不饱和键中的 π 键断裂，试剂中的两个原子或基团加到不饱和碳原子上，生成饱和化合物，这种反应叫做加成反应。

① 催化加氢 (催化氢化)

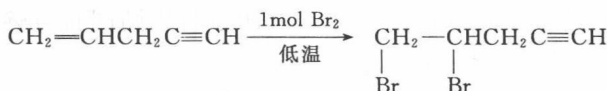
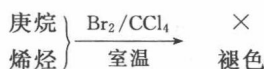




② 加卤素

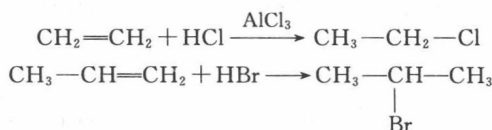


鉴别:



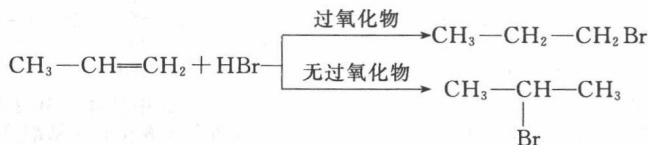
③ 加卤化氢

a. 与卤化氢的加成

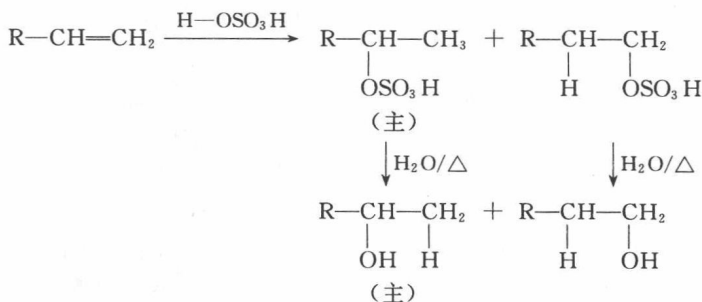


马氏加成规则: 当不对称烯烃与 HX 等极性试剂加成时, 氢原子或带部分正电荷的部分加到含氢较多的双键碳原子上, 而卤原子则加到含氢较少的双键碳原子上。此规律称为马尔科夫尼科夫规则, 简称马氏加成规则。

b. 过氧化物效应 不对称烯烃与溴化氢反应, 若在过氧化物存在下, 则得到反马氏加成产物, 过氧化物的这种影响称为过氧化物效应。其他卤化氢没有这种反应。



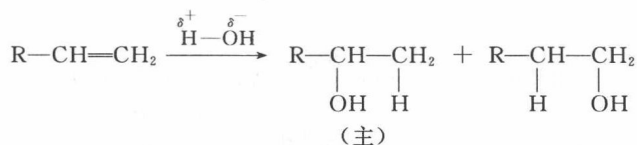
④ 加硫酸



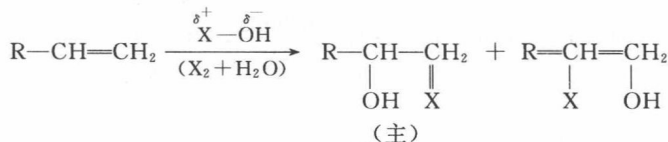
不对称烯烃与硫酸反应, 也遵循马氏规则。



⑤ 加水



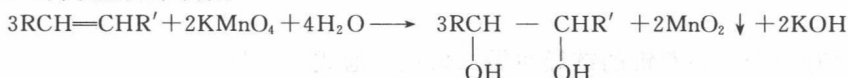
⑥ 加次卤酸



(2) 氧化反应 在有机化学中,通常把加氧或脱氢的反应统称为氧化反应。

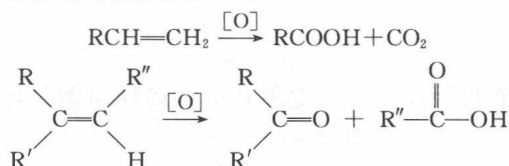
① 高锰酸钾氧化 烯烃和炔烃可以被高锰酸钾氧化,氧化产物视烃的结构和反应条件的差异而不同。

a. 用稀、冷高锰酸钾氧化

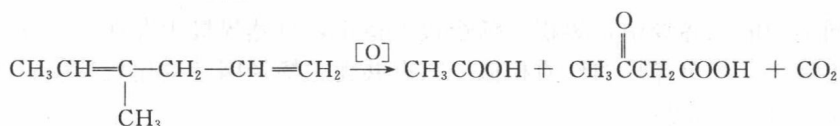
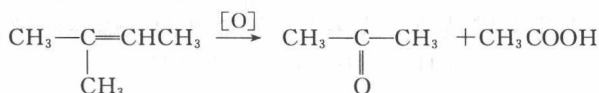


反应后高锰酸钾溶液的紫色褪去,生成褐色的二氧化锰沉淀。因此是鉴别碳碳双键的常用方法之一。

b. 用浓、热高锰酸钾或酸性高锰酸钾氧化



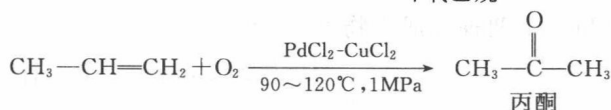
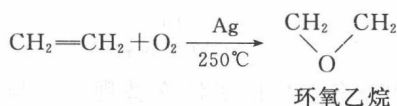
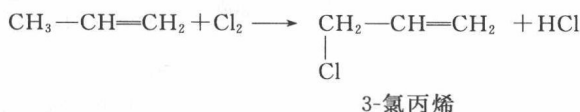
例如:

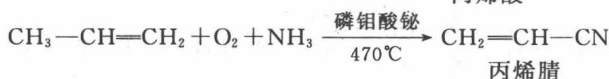
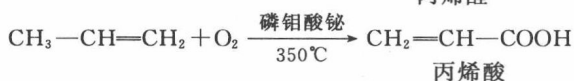
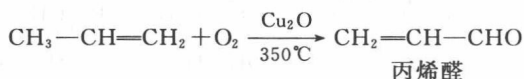


由于氧化产物保留了原来烃中的部分碳链结构,因此通过一定的方法,测定氧化产物的结构,便可推断烯烃和炔烃的结构。

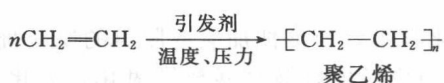
烷烃、环烷烃不能被高锰酸钾氧化,这是区别烷烃、环烷烃与不饱和烃的一种方法。

② 催化氧化 一些脂烃在催化剂存在下,用空气氧化可以生成重要的化合物,在工业上有重要应用。例如:

(3) α -氢的反应① α -氢的氯代反应

② α -氢的氧化

(4) 聚合反应



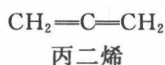
1.6 二烯烃和炔烃

分子中含有两个碳碳双键的链烃叫做二烯烃。通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

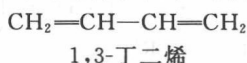
1.6.1 二烯烃的分类

(1) 累积二烯烃 两个双键连在同一个碳原子上的二烯烃叫做累积二烯烃。

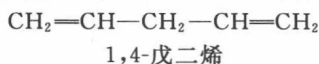
例如：



(2) 共轭二烯烃 两个双键被一个单键隔开的二烯烃叫做共轭二烯烃。例如：



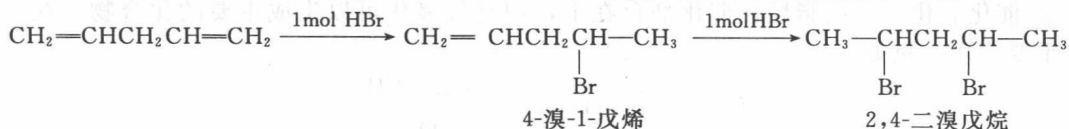
(3) 孤立二烯烃 两个双键被两个或多个单键隔开的二烯烃叫做孤立二烯烃。例如：



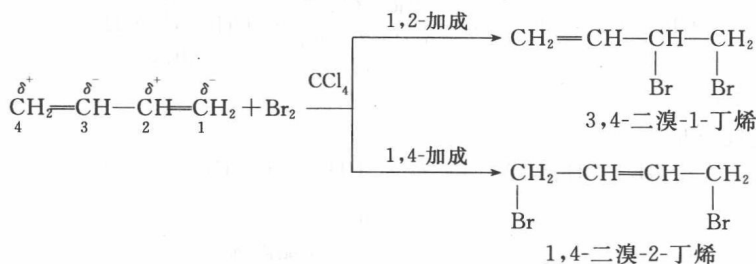
三种不同类型的二烯烃中，累积二烯烃很不稳定，自然界极少存在。孤立二烯烃相当于两个孤立的单烯烃，与单烯烃的性质相似。只有共轭二烯烃因结构比较特殊，具有独特的性质，是本章学习讨论的重点。

1.6.2 共轭二烯烃的化学性质及应用

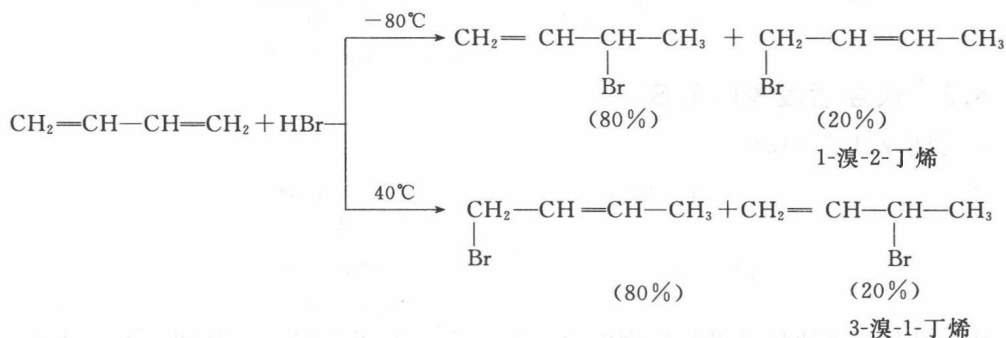
(1) 二烯烃的加成 非共轭二烯烃含有两个双键，与亲电试剂的加成是分两个阶段进行的，反应可看作是孤立双键的加成，每一个双键加成都符合马氏加成规则。例如：



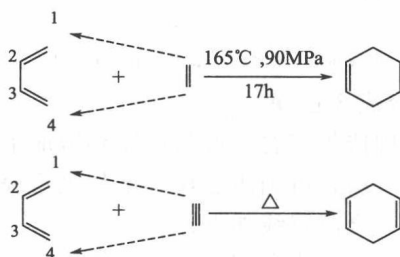
共轭二烯烃含有大 π 键，由于分子中的极性交替现象，与 1mol 卤素或卤化氢进行亲电加成反应时，得到 1,2-和 1,4-两种加成产物。



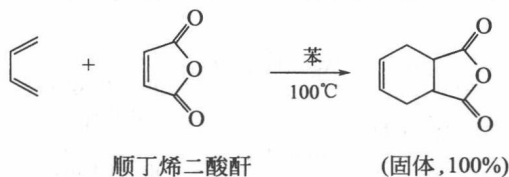
改变反应条件,可调节两种产物的比例。一般在低温下或非极性溶剂中有利于 1,2-加成产物的生成,在高温下或极性溶剂中则有利于 1,4-加成产物的生成。例如:



(2) 双烯合成 共轭二烯烃与含 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的不饱和化合物发生 1,4-加成,生成环状化合物的反应叫做双烯合成反应,也叫做 Diels-Alder 反应。这种反应的特点是旧键断裂与新键形成同时进行,称为协同反应。

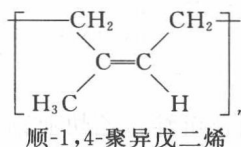


在反应中,共轭二烯烃叫做双烯体,含 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的不饱和化合物叫做亲双烯体。当亲双烯体中连有一 COOH 、 CHO 、 CN 等吸电子基时,有利于反应的进行。例如:



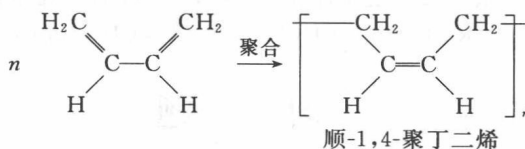
(3) 聚合反应

① 天然橡胶

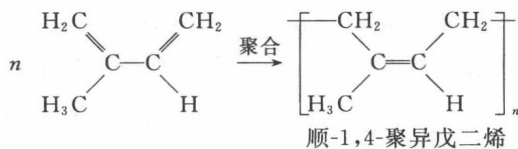


② 合成橡胶

a. 顺丁橡胶

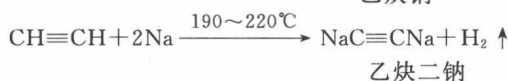
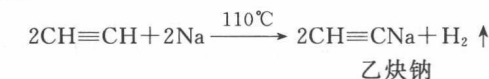


b. 异戊橡胶

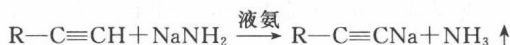


1.6.3 炔烃活泼氢的反应

(1) 与钠或氨基钠反应



乙炔和其他末端炔烃可以与熔融的金属钠或在液氨溶剂中与氨基钠 (NaNH_2) 作用得到炔化物。

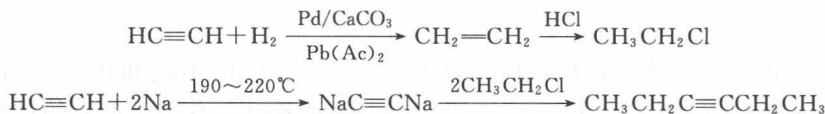


炔化钠的性质活泼, 可与卤代烷作用, 在炔烃中引入烷基, 这是有机合成中用作增长碳链的一个方法。

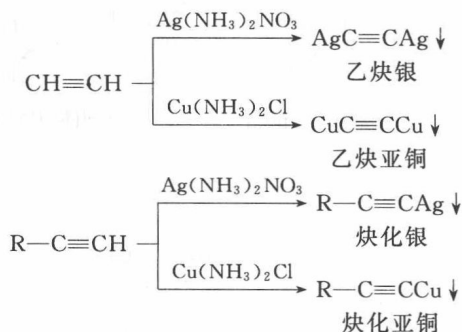


【例 1-1】 以乙炔为原料合成 3-己炔。

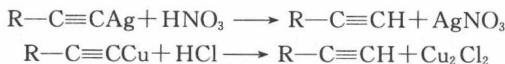
【解析】 从原料和产物的构造骨架看, 产物比原料增加了两个乙基, 显然这是一个增长碳链的合成。依据增长碳链的方法, 可利用乙炔二钠与氯乙烷反应制得。合成过程中所用的氯乙烷原料也需由乙炔来合成。合成路线如下:



(2) 金属炔化物的生成 末端炔烃加到硝酸银或氯化亚铜的氨溶液中, 立即生成金属炔化物。



乙炔银和其他炔化银为灰白色沉淀, 乙炔亚铜和其他炔化亚铜为红棕色沉淀。此反应非常灵敏, 现象显著, 可用于鉴别末端炔的结构。干燥的金属炔化物很不稳定, 受热易发生爆炸, 为避免危险, 生成的炔化物应加稀酸将其分解。例如:



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物。