

高等学校教材
(供生命科学及相关专业用)

有机化学自学指导

主编 陈洪超
主审 孙振贤



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容简介

本书是与陈洪超教授主编并由高等教育出版社出版的《有机化学》(第2版)配套的辅助教材。编排主线与《有机化学》(第2版)一致。每章第一部分为学习要求,讲明本章应掌握、熟悉和了解的内容;第二部分为本章要点,简明扼要地写明本章的内容提要;第三部分为教材正文中插入的问题的参考答案;第四部分为教材章末习题的参考答案。为了帮助学生自我检评学习效果,本书附有六套综合测试题和参考答案。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学自学指导/陈洪超主编. —北京:高等教育出版社,2004.11

供生命科学及相关专业用

ISBN 7-04-015624-5

. 有... . 陈... . 有机化学-高等学校-自学参考资料 . O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 107432 号

策划编辑 崔 明 责任编辑 周传红 封面设计 张申申 责任绘图 黄建英
版式设计 胡志萍 责任校对 尤 静 责任印制

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街4号

邮政编码 100011

总 机 010-58581000

购书热线 010-64054588

免费咨询 800-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷

开 本 787×1092 1/16

印 张 11.75

字 数 280000

版 次 年 月第1版

印 次 年 月第 次印刷

定 价 18.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号:15624-00

有机化学自学指导编写人员

主 编 陈洪超
副主编 黄燕、苏宇、徐红
主 审 孙振贤
编 者 (以编写顺序为序)
陈洪超 (四川大学)
苏 宇 (川北医学院)
李映苓 (昆明医学院)
贾云宏 (锦州医学院)
何 俊 (四川大学)
余 瑜 (重庆医科大学)
卿笑天 (川北医学院)
罗 娟 (四川大学)
王 驰 (重庆医科大学)
江 波 (遵义医学院)
黄 燕 (昆明医学院)
谢惠定 (昆明医学院)
郭蕴蘋 (昆明医学院)
柳 波 (昆明医学院)
徐 红 (贵阳医学院)
颀江敏 (遵义医学院)
孙振贤 (四川大学)
罗美明 (四川大学)

前 言

有机化合物的种类繁多,同分异构现象普遍,有机反应类型各异,反应条件苛刻,很难掌握。对于低年级学生学习有机化学常会感到看书了然,闭书盲然。为此我们编写了《有机化学自学指导》,供学生学习参考之用。

本书每章包括了学习要求,列出应掌握、熟悉和了解的内容;本章要点,归纳各章内容,以引导学生学会抓住重点,同时培养善于分析、归纳问题的能力;各章的问题和习题都附有参考答案。书后的六套“综合测试题”,供学生复习后作自测之用。鉴别题选用不同的典型反应(即有气体,有色,沉淀等);合成题的设计可能有几条可行路线,同学可以自行比较还可能找到更合理、简便可行的路线,进而发现殊途同归的内在联系,对于提高学习有机化学的兴趣是大有好处的。综合题测试是总结知识的积累,解题技巧的测试和水平的体现,帮助学生进一步深化所学的知识。

参加本书编写的学校有:四川大学、昆明医学院、重庆医科大学、遵义医学院、川北医学院、贵阳医学院和锦州医学院。

本书编写过程中得到了各参编单位及高等教育出版社各级领导的关心、鼓励和支持;特别感谢孙振贤教授热情、耐心的指导和审订;此外,罗娟和王娟同志在文稿的整理和编排上付出了艰辛的劳动,在此表示由衷的谢意。

由于业务水平有限,书中可能还有许多不足或错误,敬请同仁和广大师生指正。

编 者

2004年5月于成都

目 录

第一章 绪论	1	一、学习要求	46
一、学习要求	1	二、本章要点	46
二、本章要点	1	三、问题参考答案	48
三、习题参考答案	1	四、习题参考答案	49
第二章 烷烃	4	第九章 羧酸及其衍生物	55
一、学习要求	4	一、学习要求	55
二、本章要点	4	二、本章要点	55
三、问题参考答案	5	三、问题参考答案	57
四、习题参考答案	7	四、习题参考答案	60
第三章 烯烃 炔烃 二烯烃	10	第十章 羧基酸和酮酸	67
一、学习要求	10	一、学习要求	67
二、本章要点	10	二、本章要点	67
三、问题参考答案	11	三、问题参考答案	68
四、习题参考答案	13	四、习题参考答案	68
第四章 环烃	17	第十一章 胺和含磷有机化合物	73
一、学习要求	17	一、学习要求	73
二、本章要点	17	二、本章要点	73
三、问题参考答案	18	三、问题参考答案	75
四、习题参考答案	20	四、习题参考答案	78
第五章 对映异构	25	第十二章 杂环化合物	85
一、学习要求	25	一、学习要求	85
二、本章要点	25	二、本章要点	85
三、问题参考答案	26	三、问题参考答案	86
四、习题参考答案	28	四、习题参考答案	87
第六章 卤代烃	31	第十三章 脂类	91
一、学习要求	31	一、学习要求	91
二、本章要点	31	二、本章要点	91
三、问题参考答案	33	三、问题参考答案	93
四、习题参考答案	35	四、习题参考答案	94
第七章 醇 酚 醚	38	第十四章 糖类	97
一、学习要求	38	一、学习要求	97
二、本章要点	38	二、本章要点	97
三、问题参考答案	41	三、问题参考答案	98
四、习题参考答案	42	四、习题参考答案	99
第八章 醛 酮 醌	46	第十五章 氨基酸和蛋白质	103

一、学习要求	103	二、本章要点	117
二、本章要点	103	三、习题参考答案	118
三、问题参考答案	105	第十九章 红外光谱和核磁共振谱	120
四、习题参考答案	106	一、学习要求	120
第十六章 核酸	111	二、本章要点	120
一、学习要求	111	三、问题参考答案	121
二、本章要点	111	四、习题参考答案	122
三、习题参考答案	111	综合测试题(一)	126
第十七章 生物体内的化学变化(简介) ...	114	综合测试题(二)	133
一、学习要求	114	综合测试题(三)	139
二、本章要点	114	综合测试题(四)	150
三、习题参考答案	116	综合测试题(五)	161
第十八章 生物材料简介	117	综合测试题(六)	169
一、学习要求	117		

第一章 绪 论

一、学习要求

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。

二、本章要点

有机化合物是含碳的化合物,研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用以及有关理论的科学称为有机化学。有机化合物和无机化合物既有显著差异又相互关联。

有机化合物分子中的化学键是共价键,共价键分为 σ 键和 π 键。 σ 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; π 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。

共价键参数——键长、键能、键角和键矩。

有机化学反应的基本类型——自由基反应和离子型反应(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等。

三、习题参考答案

1. 典型有机化合物和典型无机化合物性质有何不同?

答:典型有机化合物和无机化合物性质差异列表于下。

化合物性质类型	有机化合物	无机化合物
物理性质	熔点和沸点较低 难溶于水,易溶于有机溶剂 稳定性较差	熔点和沸点较高 较易溶于水,较难溶于有机溶剂 稳定性好

化合物性质类型	有机化合物	无机化合物
化学性质	反应较难发生,且反应速率慢,反应中常需光和热加速反应 绝大多数属共价键异裂的离子型反应和共价键均裂的自由基反应 副反应多,反应产物复杂,产物需分离纯化 反应产物收率较低	较易发生化学反应,且反应速率较快 绝大多数属离子键解离的离子型反应 反应产物较单一 反应产物收率较高

2. 指出下列各化合物分子中所含官能团的名称和化合物的类别。

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$

答: (1) $-\text{OH}$ 醇羟基 醇类

(2) $-\text{OH}$ 酚羟基 酚类

(3) $-\text{NH}_2$ 氨基 胺类

(4) $-\text{COOH}$ 羧基, $\text{C}=\text{C}$ 双键 不饱和酸

3. 写出下列各化合物可能的结构式,并指出其所属化合物的类型。

(1) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (2) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3) $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (4) $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

答: (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 醇类 H_3COCH_3 醚类

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 醛类 CH_3COCH_3 酮类

(3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 胺类

(4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 羧酸类

4. 下列化合物分子中有无偶极矩,若有用 \uparrow 标明极性的方向。

(1) CH_3Cl (2) CCl_4 (3) CH_3OCH_3 (4) CH_3OH

答: (1) $\text{CH}_3 \uparrow \quad \text{Cl}$ (2) CCl_4 无

(3) $\text{CH}_3 \uparrow \quad \text{O} \uparrow \quad \text{CH}_3$ (4) $\text{CH}_3 \uparrow \quad \text{O} \uparrow \quad \text{H}$

5. 比较下列各组化合物中 C 与 X、O、N 成键的极性大小。

(1) CH_3Cl CH_3F CH_3Br

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

答: (1) $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br}$

(2) $\text{C}-\text{OH} > \text{C}-\text{NH}_2$

6. 指出下列各化合物分子中碳原子的杂化状态。

(1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (2) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ (3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$

答: 1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 2) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$
 $\text{sp}^3 \quad \text{sp}^2 \quad \text{sp}^2$ $\text{sp}^2 \quad \text{sp} \quad \text{sp}^2$

(3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
 $\text{sp} \quad \text{sp} \quad \text{sp}^3 \quad \text{sp}^2 \quad \text{sp}^2$

7. 下列各组化合物中哪一个是 Lewis 酸? 哪一个是 Lewis 碱?

(1) NH_3-H^+ (2) $\text{CH}_3\text{SCH}_3-\text{BH}_3$ (3) $\text{HCHO}-\text{NH}_3$ (4) AlCl_3-RCI

答: (1) NH_3 Lewis 碱 H^+ Lewis 酸

(2) CH_3SCH_3 Lewis 碱 BH_3 Lewis 酸

(3) HCHO Lewis 酸 NH_3 Lewis 碱

(4) AlCl_3 Lewis 酸 RCl Lewis 碱

8. 下列反应能否发生,为什么?

(1) $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$

(2) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{O}^-$

答: (1) 能反应, HCl 为强酸, CH_3COO^- 为强碱, 它们的反应产生比 HCl 更弱的醋酸。

(2) 不能反应, CH_3OH 为弱酸, CH_3COO^- 为强碱, 它们反应不能生成酸性比乙醇更强的醋酸。

(四川大学 陈洪超)

第二章 烷 烃

一、学习要求

1. 掌握碳原子的四种类型;烷烃的构造异构、构象异构现象及产生的原因;烷烃的系统命名法;基团的次序规则;烷烃的卤代反应和卤代反应机制;伯、仲、叔自由基稳定性顺序。
2. 熟悉烷烃的结构特点及其与化学性质之间的关系;烷烃的普通命名法;自由基反应机制。
3. 了解烷烃的通式。

二、本章要点

(一) 烷烃的结构特点

碳原子均为 sp^3 杂化,烷烃中所有键都是 σ 键。 σ 键的键能较大,键较稳定。

(二) 碳原子的类型

根据碳原子直接连接的碳原子的数目,碳原子分为伯、仲、叔、季或 1° 、 2° 、 3° 、 4° 四种类型。

(三) 烷烃的同分异构现象

碳链异构和构象异构。

碳链异构是由分子中碳原子连接方式和顺序不同引起的,属构造异构。

构象异构是绕 C—C σ 键旋转,使碳原子上连接的原子或基团在空间的排布不同而产生的异构体,异构体之间互称构象异构体,属于立体异构。各构象可通过 C—C σ 键旋转迅速互变,但构象异构体无法分离。

(四) 烷烃的命名

1. 普通命名法(仅适合于简单的烷烃)

直链烷烃,碳原子数在十以下用天干法。含十一个碳原子以上的用中文数字表示碳原子数,称某烷;2 位上连接甲基的烷烃,用异、新等词头表示。

2. 系统命名法

(1) 次序规则

以原子序数大小为序,比较原子或基团优先次序。序数相对大者优先;序数相同者,则相对原子质量大者优先。

若所比的原子序数相同,则比较与该原子相连的其他原子,排出优先次序;若仍相同,继续比较下一个原子……直到确定出优先次序为止。

基团中的双键或三键,分别看成是与两个或三个相同原子相连。

(2) 系统命名的基本原则(适于所有烷烃)

主链的选择或母体的确定:选择最长碳链作主链,根据主链碳原子数称为某烷;等长碳

链,则选择含取代基最多者作主链。

主链碳原子的编号:从靠近取代基一端开始对主链碳原子编号,若两端在等距离处同时遇到取代基,则从含取代基数目多的一端,或从靠近第三个取代基的一端开始编号,使主链具有“最低系列”的编号。

烷烃名称的确定:取代基的位次、数目、名称写在母体名称前,用短线连接。相同取代基合并,用中文数字表示数目。取代基列出的先后顺序按次序规则,优先基团后列出。

(五) 主要化学性质

烷烃化学性质稳定,难与强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂反应,但在一定条件下,如高温、光照或催化剂存在下,也可发生一些反应。

1. 氧化

甲烷在空气中燃烧,生成二氧化碳和水,并放出大量的热。在催化剂和高温下,可被空气或氧化剂氧化成各种含氧衍生物。

2. 卤代反应

(1) 甲烷与卤素反应

甲烷与卤素(主要是氯和溴)在漫射光或高温下发生卤代反应,生成卤代甲烷的混合物。

(2) 甲烷氯代反应机制

自由基连锁反应理论:甲烷氯代分三个阶段进行。

第一阶段是链的引发,氯分子吸收能量,共价键均裂,生成氯自由基。

第二阶段是链的增长,氯自由基与甲烷分子有效碰撞,产生甲基自由基。甲基自由基又与氯分子碰撞,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以上反应,反应周而复始地进行,使产物不断增加,这一步是决定反应的关键一步。

第三阶段是链的终止,两个自由基结合生成稳定的分子,阻止了自由基链的传递,反应终止。

过渡态理论:反应经历了两个过渡态。随着甲烷与氯自由基接近,体系能量逐渐升高,当形成甲烷-氯自由基配合物过渡态时,体系能量升至最高,在能量曲线上位于第一个波峰。随着甲基自由基的形成,体系能量迅速降低。甲基自由基很快与氯分子反应,体系能量又逐渐升高至形成甲基自由基-氯过渡态,此时,能量处于曲线上第二个波峰。反应继续进行,体系能量迅速降低,最终生成产物。反应形成第一个过渡态所需的能量大于第二个过渡态所需的能量。

其他烷烃如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 中氢原子被卤代反应的活性顺序是 $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3-\text{H}$, 即生成的自由基中间体的相对活性决定主要产物。

三、问题参考答案

问题 2-1 化合物 C_6H_{14} 和 C_6H_{12} 结构上有何不同?

答: C_6H_{14} 的化合物:碳原子 sp^3 杂化,分子骨架为链状。

C_6H_{12} 的化合物:碳原子 sp^3 杂化,分子骨架为环状。

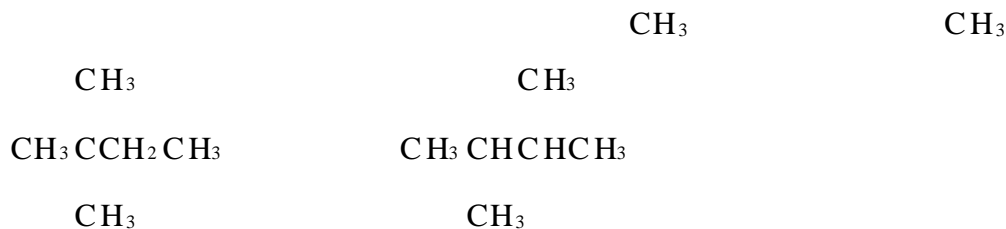
或含 sp^2 杂化碳原子,分子骨架为链状的烯烃。

问题 2-2 丙烷分子中三个碳原子在同一条直线上吗?为什么?

答:不在一条直线上。因为烷烃 C—C 键之间的夹角接近 109.5° 。

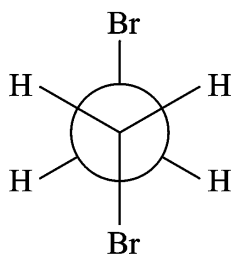
问题 2-3 写出 C_6H_{14} 可能的碳链异构体。

答: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

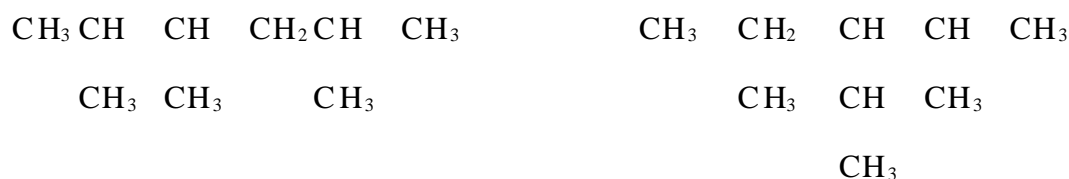


问题 2-4 画出 1,2-二溴乙烷优势构象的 Newman 投影式。

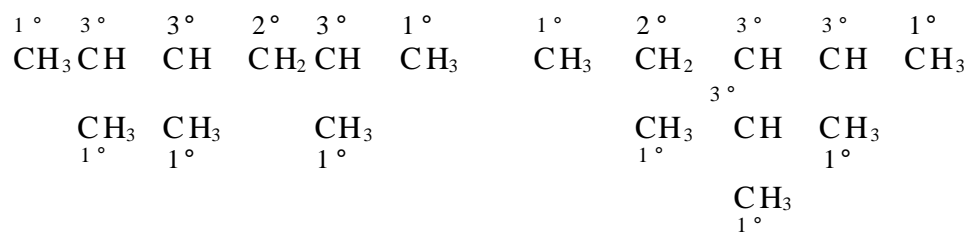
答:



问题 2-5 用系统命名法命名下列化合物,并标出各类碳原子的类型。



答:

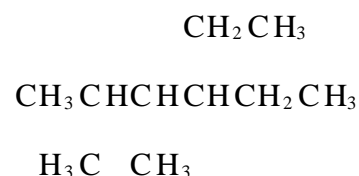


2,3,5-三甲基己烷

2,4-二甲基-3-乙基戊烷

问题 2-6 写出化合物 2,3-二甲基-4-乙基-己烷的构造式。

答:



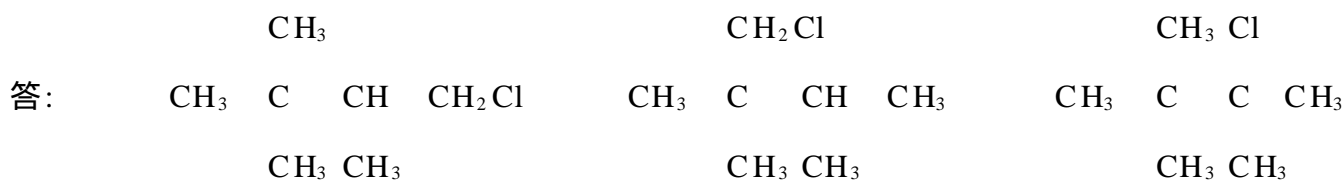
问题 2-7 试用氯代反应机制解释甲烷与氯(光照下)反应除生成一氯甲烷外,还有二氯等多氯代产物。若要得到高产率的一氯甲烷,应采取什么措施?

答:



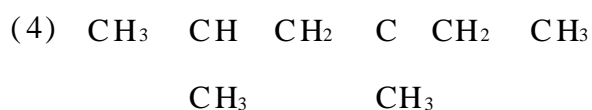
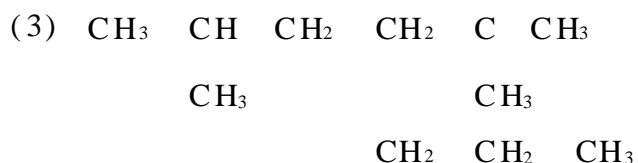
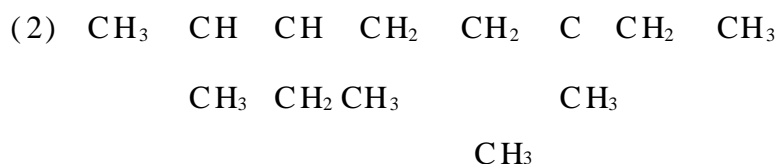
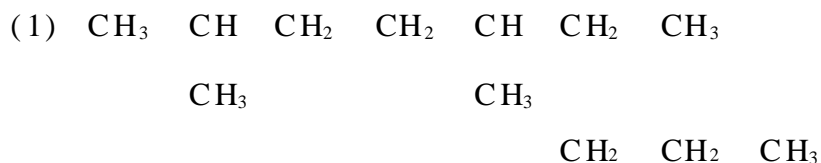
若 CH_2Cl_2 继续与 $Cl\cdot$ 反应则可得到 $CHCl_3$ 等。若要得到高产率的一氯甲烷,应增大甲烷的浓度。

问题 2-8 预测 $(CH_3)_3CCH(CH_3)_2$ 一氯代物的异构体。



四、习题参考答案

1. 用系统命名法命名下列化合物。



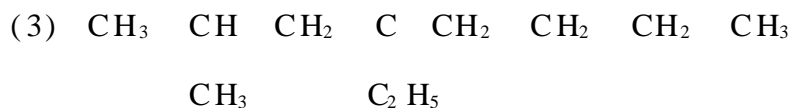
答: (1) 2,5-二甲基庚烷 2) 2,6-二甲基-3,6-二乙基壬烷

(3) 2,2,5-三甲基己烷 (4) 2,4-二甲基-4-乙基庚烷

2. 写出下列化合物的构造式:

(1) 2-甲基丁烷 (2) 2,3-二甲基戊烷

(3) 2,4-二甲基-4-乙基辛烷



3. 写出分子式为 C_7H_{16} , 并符合下列要求的构造式:

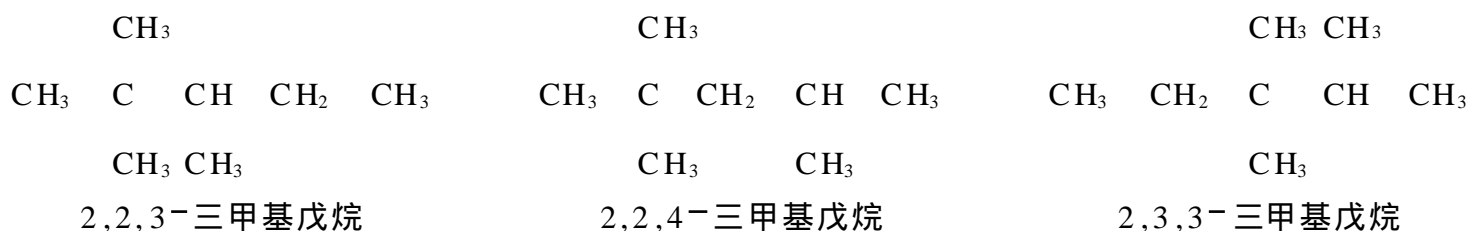
(1) 含一个季碳原子和一个叔碳原子。

(2) 含两个仲碳原子和一个季碳原子。



4. 化合物相对分子质量为 114, 元素分析得知含碳 84.2%, 含氢 15.8%, 试写出符合此条件、含有伯、仲、叔、季碳原子的化合物构造式, 并用系统命名法命名。

答:



5. C₅H₁₂的哪种构造式能满足下列要求:

- (1) 1个单溴代物 (2) 3个单溴代物 (3) 4个单溴代物



答: (1) $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (2) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (3) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



6. 排列下列烷基自由基稳定性顺序:

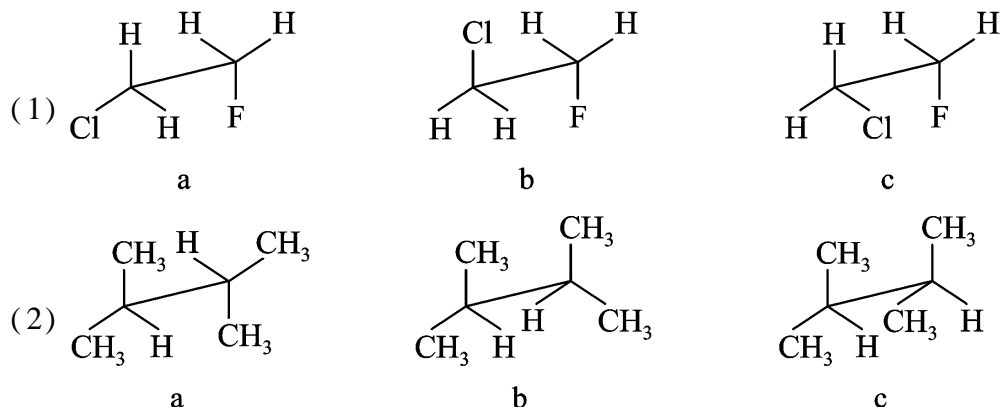
- (1) $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ (2) $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_3$ (3) $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ (4) $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \dot{\text{C}}\text{H}_2$

答: (3) > (2) > (4) > (1)

7. 分子式为 C₅H₁₂、无亚甲基的烷烃,分子中 1°、2°、3° 氢原子各有多少个?

答: 12个 1° 氢原子。无 2°、3° 氢原子。

8. 下列各组的三个透视式是否为同一构象? 若不是,何者能量较低?

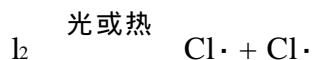


答: (1) 三个透视式不是同一构象, b 能量较低。

(2) 三个透视式不是同一构象, a 能量较低。

9. $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光或热}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ 的反应机制与甲烷氯代相似, 试写出链的引发、增长、终止的各步反应。

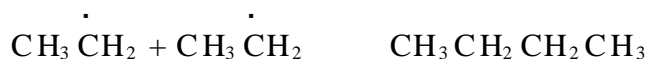
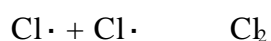
答: 链的引发:



链的增长:



链的终止:



10. 为什么在常温和黑暗中烷烃的氯代反应难以进行?

答: 烷烃氯代是自由基连锁反应, 链的引发需在光或热的条件下进行, 在黑暗或常温下这步反应难以进行, 故整个反应难以发生。

(川北医学院 苏 宇)

第三章 烯烃 炔烃 二烯烃

一、学习要求

1. 掌握烯烃、炔烃的结构、异构和命名;烯烃、炔烃的重要化学性质;共轭二烯烃的结构特点及共轭加成反应。
2. 熟悉亲电加成反应机制;诱导效应和共轭效应的概念及应用。
3. 了解二烯烃的分类和命名。

二、本章要点

(一) 烯烃和炔烃的结构

分子中含 C=C 双键的链烃称为烯烃。烯烃分子中双键碳原子为 sp^2 杂化, C=C 双键由一个 σ 键和一个 π 键构成, 乙烯分子具有平面构型, 键角 120° 。分子中含 C≡C 三键的链烃称为炔烃。三键碳原子为 sp 杂化, C≡C 三键由一个 σ 键和两个 π 键构成, 乙炔分子中的四个原子在一条直线上, 键角 180° 。 π 键是相互平行的 p 轨道侧面重叠形成的化学键, 其特点是电子云重叠程度较小且对称分布在分子平面的上方和下方, 受核的束缚少; π 键较不稳定, 极化度较大; 成键原子不可沿键轴“自由”旋转。

(二) 烯烃和炔烃的异构

烯烃和炔烃的异构较烷烃的复杂, 除链异构外, 由于不饱和键位置不同, 还具有位置异构。有的烯烃还有顺反异构, 顺反异构是因分子中 C=C 双键不能旋转, 且双键碳原子连有两个不同的原子或基团, 而产生的立体异构。C=C 双键碳上的相同原子或基团处于双键同侧, 称顺式异构体; 相同原子或基团处于双键异侧, 称反式异构体。顺反异构体的理化性质、生理活性有很大差异, 一般情况下多数反式异构体比顺式稳定。

(三) 烯烃和炔烃的命名

烯烃和炔烃的系统命名法与烷烃相似, 主链是含 C=C 双键或 C≡C 三键的最长碳链; 编号应从靠近双键或三键一端开始, 并用较小的阿拉伯数字标示双键或三键位置。烯炔则选择含双键和三键在内的最长碳链为主链, 从靠近双键或三键的一端开始编号; 当双键与三键处于同等位置时, 则应从靠近双键的一端开始编号。标记烯烃的顺反异构体的构型可用顺(cis)/反(trans)或 *Z/E* 标记法, 后者适用范围较前者广。*Z/E* 构型标记法是按“次序规则”首先确定出每个双键碳原子上两个基团的优先次序, 然后把优先基团处于双键同侧的异构体标记为 *Z* 构型, 处于双键异侧的异构体标记为 *E* 构型。对于多烯烃, 则须标出每个 C=C 双键的构型。*Z/E* 标记法与顺/反标记法没有内在的必然联系, 不能互相套用。

(四) 烯烃和炔烃的化学性质

1. 加成反应

分子中的 π 键断裂, 试剂中的两个一价原子或基团分别加到不饱和键的两个碳原子上, 生成饱和度增加的新化合物的反应。例如烯烃、炔烃与氢发生催化加成反应, 与卤素、卤化氢、水、含氧无机酸等发生亲电加成反应。

亲电加成反应分两步完成, 生成碳正离子中间体是决定反应速率的一步, 因此亲电加成反应的取向是以形成较稳定的碳正离子中间体决定反应的主要产物。碳正离子稳定性顺序为: $3^\circ >$

$2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$

2. 氧化反应

烯、炔烃较烷烃易被氧化, 在较温和条件下仅 π 键断裂, 条件强烈时 σ 键也随之断裂, 氧化产物随氧化剂、反应条件及烯、炔分子结构不同而不同。烯、炔烃与臭氧(含 6% ~ 8% O_3) 发生臭氧化反应, 在锌粉存在下水解得到醛、酮、酸等不同产物。根据反应产物的结构可推出原烯、炔烃的结构。

3. 烯烃的自由基反应

不对称烯烃与溴化氢在过氧化物存在下发生自由基加成反应, 得到反马氏规则的产物, 该效应称为过氧化物效应。烯烃在高温或光照下, α -碳上的氢原子易与卤素发生自由基取代, 生成相应的卤代烯烃。

4. 末端炔的反应

末端炔烃与硝酸银的氨溶液或氯化亚铜的氨溶液反应, 分别生成白色的炔化银或砖红色的炔化亚铜沉淀, 常用于鉴别具有 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 结构特征的炔烃。

5. 聚合反应

烯、炔烃能在一定条件下以自由基或离子型机制发生多个相同(或相似)分子间自身加成, 烯烃形成相对分子质量很大的聚合物, 炔烃一般生成链状或环状的聚合物。

(五) 诱导效应

诱导效应是指成键原子因电负性不同形成的极性键, 可通过静电引力沿分子链由近及远依次传递, 致使分子中的电子云密度分布发生改变的现象, 常用 I 效应表示。电负性比氢大的原子或基团为吸电子基, 常以 $-I$ 效应表示。电负性比氢小的原子或基团为斥电子基, 用 $+I$ 效应表示。诱导效应是一种“短程效应”。

(六) 二烯烃

二烯烃是指分子中含两个 $\text{C}=\text{C}$ 双键的烯烃。根据分子中两个 $\text{C}=\text{C}$ 双键的相对位置不同分为共轭二烯烃、聚集二烯烃和隔离二烯烃三种类型。共轭二烯烃结构特征是含

$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 体系, 或称共轭 π 键。由于 π 电子离域使分子中电子云密度分布趋于平均化, 表现在键长平均化; 体系电荷分散, 导致内能降低, 分子稳定性增加。共轭二烯烃的化学性质除与单烯烃相似外, 由于共轭效应的影响, 共轭二烯烃与亲电试剂发生加成反应时, 可随反应条件不同得到 1,2 或 1,4 两种取向不同的加成产物。

(七) 共轭体系和共轭效应

共轭体系是含有共轭 π 键的体系。根据形成共轭 π 键的轨道类型不同, 共轭体系有 $\pi-\pi$ 共

轭、p⁻ 共轭和超共轭等几种类型。其中 p⁻ 共轭又可分为多电子 p⁻ 共轭、缺电子 p⁻ 共轭和等电子 p⁻ 共轭三种类型。共轭效应是存在于共轭体系中的一种电子效应,这种电子效应并不随共轭 键的增长而减弱,是一种远程效应。共轭效应和诱导效应在产生的原因、作用的方式及导致的结果上都不相同。

三、问题参考答案

问题 3-1 下列化合物中,哪些可产生顺反异构?若有,请写出其构型。

(1) 3-甲基-2-戊烯 2) 3,4-二甲基-1-己烯

(3) $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ (4) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCHO}$

Cl
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3\text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{H} \end{array}$

答: (1) 有

(2) 无

(3) 有 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{Cl} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{Cl} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

(4) 无

问题 3-2 1,4-己二烯有无顺反异构?若有,请写出其构型。

$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{H} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{CH} \quad \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{CH} \quad \text{CH}_2 \end{array}$

问题 3-3 写出分子组成为 C₅H₁₀ 的烯烃的所有同分异构体,并用系统命名法命名构造异构体,用顺/反标记法或 Z/E 标记法命名顺反异构体。

答: $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{1-戊烯} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \quad \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{2-甲基-2-丁烯} \\ \text{CH}_3 \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{2-甲基-1-丁烯} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CHCHCH}_3 \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{3-甲基-1-丁烯} \end{array}$

$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{H} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3\text{CH} \quad \text{CHCH}_2\text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_2\text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$

2-戊烯 顺-2-戊烯 反-2-戊烯
 或 (Z)-2-戊烯 (E)-2-戊烯

问题 3-4 写出下列化合物与 HBr 加成的主要产物,并简述理由。



答: $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 因为中间体碳正离子 $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 是 3 碳正离子,稳定性大于 2 碳

Br