



高等学校经典教材配套辅导丛书

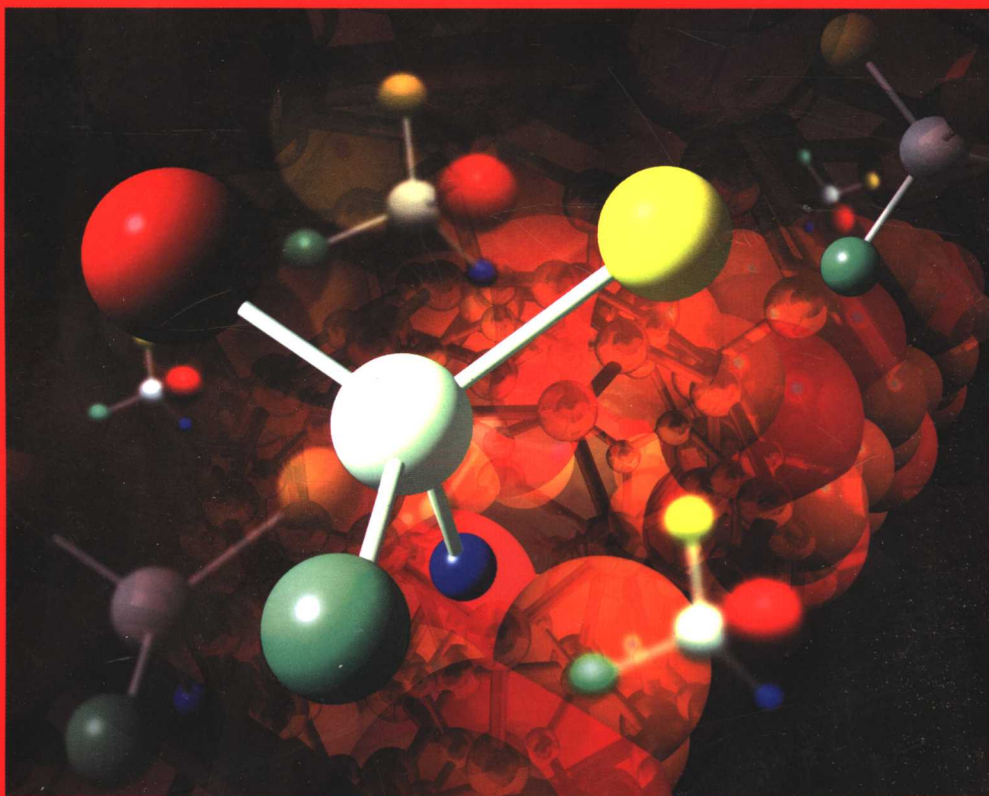
有机化学

学习指导与习题详解

(高等教育第二版)

李宝林 主编

- ◆ 难点、考点归纳 ◆ 习题全部详解
- ◆ 名校期末题、考研题精选精解



陕西师范大学出版社

有机化学

学习指导与习题详解

主编	李宝林		
编者	李宝林	魏俊发	王大伟
	王伟	杨晓慧	周宝石
	赵维	田光辉	石先莹

陕西师范大学出版社

图书代号:JF5N0749

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导与习题详解/李宝林编. —西安:陕西师范大学出版社,2005.9
(大学教辅)

ISBN 7-5613-3293-9

I. 有… II. 李… III. 有机化学—高等学校—自学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 107613 号

策 划 雷永利 史俊孝
责任编辑 师姚妮
封面设计 王静婧
责任校对 陈常宝
出版发行 陕西师范大学出版社
社 址 西安市陕西师大 120 信箱(邮政编码:710062)
网 址 <http://www.snuph.com>
经 销 新华书店
印 刷 陕西师范大学印刷厂
开 本 787×1092 1/16
印 张 26.75
字 数 562 千
版 次 2005 年 10 月第 1 版
印 次 2005 年 10 月第 1 次
印 数 5000
定 价 32.20 元

开户行:光大银行西安电子城支行 账号:0303080—00304001602

读者购书、书店添货或发现印刷装订问题,请与本社营销中心联系、调换。

电 话:(029)85307864 85233753 85251046(传真)

E-mail:if-centre@snuph.com

前 言

有机化学是化学专业的核心课程之一,也是应用化学、材料化学、生物和医药卫生等相关专业的基础。她是一门古老而又极具生命力的学科,随着人们对有机化学研究的不断深入,新的具有重要功能的有机化合物层出不穷,新的有机反应不断涌现。无疑这些对于有机化学的教与学都带来了新的挑战。

在长期以来的有机化学教学过程中,我们越来越感觉到把握科学合理的教与学方法的重要性。如何把有机化学发展的新成就巧妙适时地渗透到有机化学的基础教学之中,而又不过多地增加学生学习的负担?如何激发学生学习有机化学的积极性、变被动学习为主动学习?如何使学生在学习过程中,能够触类旁通、举一反三,迅速而准确地形成条理清晰的有机化学知识体系?这些始终是有机化学教学工作研究的重要课题。为了解决这些问题,我们组织多年工作在有机化学教学第一线的老师,将我们的教学经验与体会编写成了《有机化学学习指导与习题详解》一书。希望这本书的出版能对有机化学的教与学起到积极的促进作用,成为有机化学教学的重要参考。

在该书的编写过程中,我们学习参照了目前国内外多种有机化学教材,按照官能团分类的方法来构建有机化学的知识体系。全书共有二十一章内容,每章开头首先对本章涉及的重点、难点内容进行了提纲挈领地阐释,以便对知识进行归纳、总结、梳理,使之条理化。同时也将每章中出现的重要人名反应单列出来,以进一步明确重点内容,在此基础上对一些重要的反应机理进行了总结,以便于识记与查阅;每章均精选了近年来多个院校硕士研究生入学的优秀试题,并对这些试题从剖析题意到解题思路、易犯错误、引申拓展等多方面进行了讲解,以便能够总结解题方法、增强解题技巧,使有机化学的基础知识进一步得到加强。每章最后优选了一些典型试题用作自我测评。为了方便学生期末考试前和研究生入学考试前的演练,在该书的最后提供了几套模拟试题,并附有答案。

该书的第一、八、十九章由李宝林编写;第二、十一、十二章由杨晓慧编写;第三、十八章由王伟编写;第四、二十、二十一章由魏俊发和石先莹共同编写;第五、六章由王大伟编写;第七、九、十章由赵维编写;第十三、十四章由周宝石编写;第十五、十六、十七章由田光辉编写。全书由李宝林负责统稿。

在该书的编写中,尽管参编的各位老师力争做到精益求精,但由于编者的水平所限,加之时间仓促,书中难免有不完善之处,恳请读者批评与指正。

编 者

2005年9月于西安

目 录

第一章 绪论	1
第二章 烷烃及环烷烃	9
第三章 对映异构	23
第四章 卤代烃与有机金属化合物	38
第五章 烯烃	60
第六章 炔烃和二烯烃	86
第七章 苯与芳烃	113
第八章 有机物结构测定的物理学方法	134
第九章 醇、酚、醚	155
第十章 醛和酮	184
第十一章 羧酸及其衍生物	216
第十二章 不饱和酸和取代酸	235
第十三章 胺	259
第十四章 其他含氮化合物	273
第十五章 含硫、磷和硅的化合物	287
第十六章 杂环化合物	304
第十七章 碳水化合物	323
第十八章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	341
第十九章 小分子天然有机化合物	350
第二十章 周环反应	365
第二十一章 有机合成	375
期末考试模拟题(一)(第一~九章)	402
期末考试模拟题(二)(第十~二十一章)	409
硕士研究生招生考试模拟试题	416

第一章 绪 论

重点难点阐释

一、有机化合物的定义和特征

1. 定义: 含碳的化合物或碳氢化合物及其衍生物。
2. 特征: (1) 可燃性; (2) 易挥发, 低熔点; (3) 大多不溶于水, 易溶于有机溶剂; (4) 反应速度慢, 副反应多; (5) 大多为共价化合物。

二、有机化学研究对象及其分支学科

1. 研究对象: (1) 有机化合物的结构; (2) 有机化合物的性质, 包括物理性质及化学性质; (3) 有机化合物的制备; (4) 有机反应机理。
2. 分支学科: 有机合成、物理有机、有机分析、天然有机、元素有机、生物有机、应用有机、计算有机等。

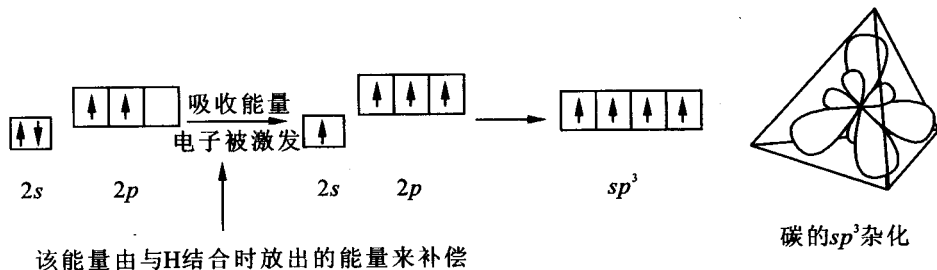
三、有机结构理论

1. 杂化轨道理论

(1) 碳原子核外电子的排布: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ 。

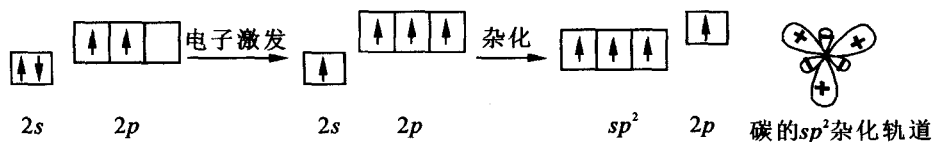
(2) 碳原子的 sp^3 杂化: sp^3 意为一个 s 轨道 (即 $2s$ 轨道) 与三个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成四个 sp^3 杂化轨道, 第二电子层上的四个电子分别填充在四个 sp^3 杂化轨道上。为了满足四个杂化轨道间的斥力最小, 在甲烷分子中四个杂化轨道伸向正四面体的四个顶点, 相互间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。

有机化合物分子中的饱和碳原子均以 sp^3 杂化的形式与其他原子成键, 所以其键角接近 $109^\circ 28'$ 。

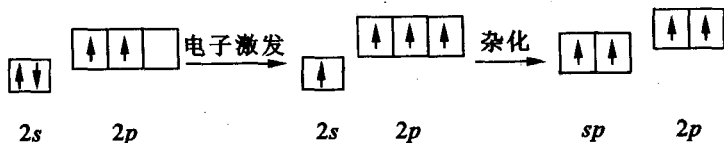


※ 实际上在碳原子杂化的过程中, 不存在这样分开的两个物理过程, 这里只是为了讨论的方便。

(3) 碳原子的 sp^2 杂化: $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道中的两个进行杂化, 形成三个 sp^2 杂化轨道, 第二电子层上的四个电子有三个填充在三个 sp^2 杂化轨道上, 剩余的一个电子填充在未参加杂化的 $2p$ 轨道上。为了满足轨道间的斥力最小, 三个 sp^2 杂化轨道共平面, 且相互之间的夹角为 120° ; 未参加杂化的 $2p$ 轨道与三个 sp^2 杂化轨道所在平面垂直。有机化合物分子中构成双键的碳原子均以 sp^2 杂化的形式成键, 双键碳上的键角接近 120° 。



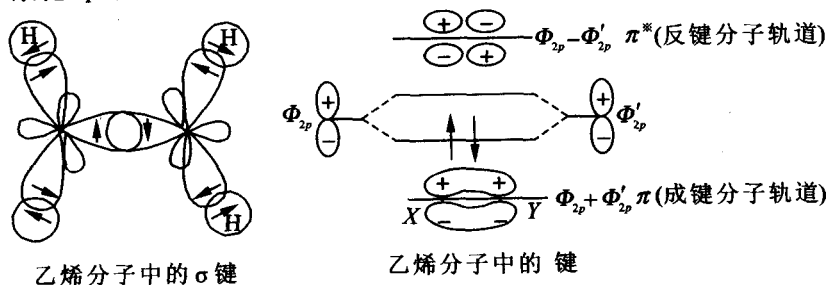
(4) 碳原子的 sp 杂化: $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道中的一个进行杂化, 形成两个 sp 杂化轨道, 第二电子层上的四个电子有两个填充在两个 sp^2 杂化轨道上, 剩余的两个电子分别填充在未参加杂化的另外两个 $2p$ 轨道上。为了满足轨道间的斥力最小, 两个 sp 杂化轨道间夹角成 180° ; 未杂化的两个 $2p$ 轨道与 sp 杂化轨道垂直, 且两个未杂化的 $2p$ 轨道间也相互垂直。有机物分子中构成快键的碳原子均以 sp 杂化的形式成键, 快键碳上的键角为 180° 。



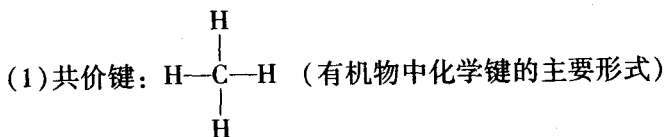
2. 分子轨道理论

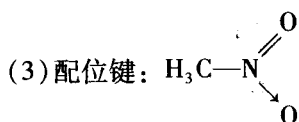
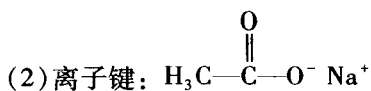
分子中电子的运动状态叫做分子轨道。构成分子的原子通过原子轨道的线性组合形成分子轨道。分子轨道中包括成键轨道、非键轨道和反键轨道。分子中的电子填充在分子轨道上围绕分子中原子在运动。

有机分子为多个原子构成, 其分子轨道十分复杂, 所以用分子轨道理论处理有机分子时通常采用简化的方法。在分子中填充于能量较低分子轨道上的电子, 基本上不影响分子的性质; 而分子的性质主要是由填充于能量较高分子轨道上的电子决定的。简化的方法是将能量较低分子轨道作为一个整体“分子实”来对待, 通过分析能量较高的外层分子轨道及填充于这些轨道上的电子来揭示分子的性质。如在乙烯分子中, 外层的 π 分子轨道由两个碳原子的未杂化 $2p$ 轨道形成。



3. 有机物中的化学键

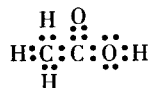
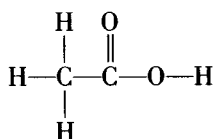




4. 共价键的键参数

键长、键角、键能、键的离解能、键的极性。

5. 有机物结构的表示方法



乙酸的凯库勒 (Kekule) 结构式

乙酸的路易斯 (Lewis) 结构式

2-甲基戊烷的键线结构式

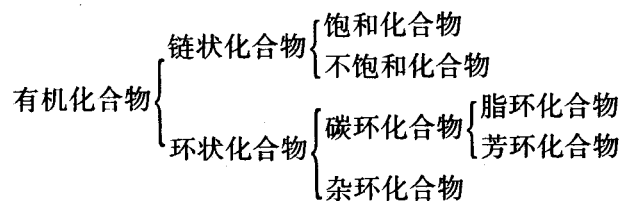
6. 有机物结构特征的三个层次

构造、构型、构象。

由这三个结构特征所对应的异构现象为: 构造异构、构型异构、构象异构。

四、有机化合物的分类

1. 按碳架分类



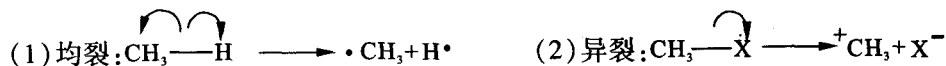
2. 按官能团分类

化合物类别	官能团		实 例	
烷烃		无	CH_4	甲烷
烯烃	$\text{C}=\text{C}$	烯键	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔键	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	乙炔
芳烃		芳环		甲苯
卤代烃	$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$	卤素	CH_3Cl	氯甲烷
醇	$-\text{OH}$	羟基	CH_3OH	甲醇
醛或酮	$\text{C}=\text{O}$	羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	丙酮

化合物类别	官能团		实 例	
羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	醋酸
胺	$-\text{NH}_2$	氨基	CH_3NH_2	甲胺
	$\begin{array}{c} \\ -\text{NH} \end{array}$	亚氨基	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	二甲胺
	$\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \end{array}$		$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	三甲胺
磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸基	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	甲磺酸

五、有机化学反应及其基本类型

1. 有机反应中化学键断裂的方式



2. 有机反应的基本类型

(1) 自由基反应; (2) 离子型反应; (3) 周环反应。

典型例题讲解

例1 有机物在沸点、熔点和溶解度方面与无机物相比有哪些差别?

解 有机化合物主要为共价化合物。共价化合物分子的极性较一般无机物小,分子间的吸引力较小,因此克服这种吸引力发生沸腾或熔融较为容易,因而与无机物相比具有较低的沸点和熔点。无机物特别是许多无机盐,在水的作用下易发生电离形成溶剂化的离子,因此在水中有较大的溶解度,在有机溶剂中则很少溶解;而大多数有机物不溶于水,可溶于有机溶剂。

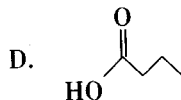
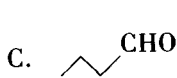
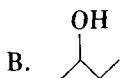
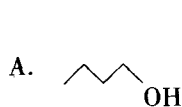
例2 HCl 可溶于水,但不溶于正己烷;环己烷不溶于水,而可溶于正己烷,为什么?

解 分子结构和极性大小相近的化合物,可相互溶解,这便是相似相溶原理。HCl 与水均为极性分子,HCl 在水中极易发生电离,形成水合的氢离子与水合的氯离子。但 HCl 在正己烷中,不能发生电离和形成水合离子,故不能溶于正己烷中。水分子为极性分子,环己烷和正己烷为非极性分子,所以环己烷在水中不能溶解,而可以溶解在正己烷中。

例3 分子式同为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)沸点为 78.3°C ,而甲醚(CH_3OCH_3)沸点则为 -24°C 。试解释之。

解 虽然乙醇和甲醚均为极性分子,都存在偶极-偶极间的相互作用;但乙醇分子间能形成氢键,使乙醇分子间连在一起不易逸出体系。在甲醚分子中,氢连在碳上,无法形成氢键,故其沸点较低。

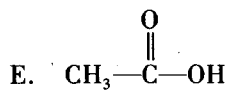
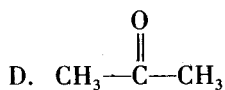
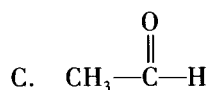
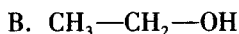
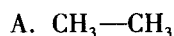
例4 将下列化合物的沸点由高到低排列。



解题思路 影响化合物沸点的因素有多种,主要为氢键、偶极-偶极间的相互作用及相对分子质量的大小。上述化合物中相对分子质量相差不大,分子中均含有极性基团,其分子间都存在偶极-偶极间的相互作用。除化合物 C 外,其余分子中均有羟基,可以形成分子间氢键,而化合物 D 中羟基位于羧基上,所形成的氢键作用比 A、B 分子中强,D 的沸点应当最高。在化合物 A、B 中 A 为线状分子,分子间排列较为整齐,分子间的作用力较 B 大,所以 A 的沸点应高于 B。化合物 C 分子间仅存在偶极-偶极间的相互作用而无氢键作用。所以四种化合物的沸点由高到低的顺序为:D, A, B, C。文献数据表明它们沸点分别为:A 117.7 °C, B 99.5 °C, C 75.7 °C D 163.3 °C,与理论推测一致。

解 沸点由高到低的排列为:D, A, B, C。

例 5 从下列分子中碳的化合价判断哪些化合物具有还原性?



解 有机物中的碳与比其电负性小的原子相连时,给碳计正的化合价;相反计负的化合价;与另一碳相连时,计零化合价。按此方法得乙烷中碳的化合价为-3;乙醇中甲基碳化合价为-3,亚甲基碳化合价为-1;乙醛中甲基碳化合价为-3,羰基碳上有碳氧双键,所以醛基碳的化合价为+1;同理,丙酮中的甲基碳为-3价,酮基碳为+2价;乙酸中甲基碳为-3价,羧基碳为+3价。在后边的三个含羰基化合物中,为+1价碳的醛基较易被氧化为+3价碳的羧基,所以乙醛具有还原性。

例 6 在有机化合物中,三种不同杂化形式的碳原子电负性大小有无区别,这些碳原子上的 H 酸性大小如何? 它们形成的 C—H 键键长有何变化趋势?

解 在碳原子的 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种不同的杂化形式中,各杂化轨道中 s 轨道的成分依次增大,使三种不同杂化形式碳原子的电负性有所不同,其大小顺序为: $sp^3 < sp^2 < sp$ 。显然电负性较大的碳将使该碳上 C—H 键的极性增大, H 发生离解的倾向增大,酸性增强,其酸性顺序为: $sp^3 < sp^2 < sp$ 。s 轨道成分增加也使 C—H 键的键长变短,不同杂化形式的碳上 C—H 键的键长顺序为: $sp^3 > sp^2 > sp$ 。

应当注意到虽然三种不同杂化形式碳原子上的氢有上述酸性顺序,但它们的酸性都是十分弱的,除 sp 杂化碳形成的末端炔上氢在强碱性条件下,可以离解而表现出酸性外,其他杂化形式的碳上的氢一般是难以发生电离的,所以这种酸性顺序只是相互间比较而言。

硕士研究生入学试题选解

1. 为何有机化合物数量庞大? (华东理工大学 2004 年)

解 有机化合物是含碳的化合物(除少数的几种含碳无机化合物之外),在有机化合物的分子中除了含碳之外,还含氢、氧、氮、磷和硫等其他的杂原子,这些原子与碳共同构成了烃类化合物、烃的衍生物和生物大分子化合物(如多糖、蛋白质及核糖核酸等)。碳与其他原子成键构成有机化合物时,将会分别以 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化形式在分子中形成单键、双键及三键,通过这些类型的化学键构成了结构多样的有机化合物。这些有机化合物,因分子中的原子或官能团相互连接的方式、顺序及在空间伸展的方向不同,使得具有相同元素组成

的分子,可以有不同的构造和构型,而形成一系列的构造异构和构型异构等。这些因素必然导致有机化合物的种类及数量极其庞大。

2. 用什么方法可以快速测知某未知化合物的结构? 已知它是三个已知晶体化合物中的一个。(华东理工大学 2004 年)

解 测定化合物的结构有多种方法,常用的方法有核磁共振(NMR)、质谱(MS)、红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)和 X-衍射分析等方法。通过这些方法无论是已有文献报道的旧化合物,还是未经文献报道的新化合物,均可以确定出它们的结构。如果是已被文献报道旧化合物的结构确定,则往往通过此化合物一些物理常数如沸点、熔点、折光率、比旋光度等的简单测定便可以确定此化合物的结构。当所测定的数据与文献报道一致时,则可以对此化合物的结构基本上确认。晶体化合物具有固定的熔点,当已知某化合物是三个已知晶体化合物中的一个时,可以通过测定此未知化合物的熔点,通过与三个已知晶体的熔点比较,便可以确定此化合物的结构。

3. 相同相对分子质量的正丙胺和三甲胺的沸点相差近 46°C 。前者比后者沸点高的主要原因是() (上海大学 2004 年)

- A. 正丙胺存在着分子间 H 键 B. 正丙胺的极性较大
C. 三甲胺的结构接近球形 D. 正丙胺是直链烃衍生物

解题思路 显然三甲胺分子的对称性高于正丙胺,所以正丙胺分子的极性比三甲胺的极性大,这会导致正丙胺的沸点高于三甲胺,但不至于高出近 46°C 。正丙胺沸点高的主要原因是由于正丙胺可以形成分子间氢键,而在三甲胺分子中,氮原子上没有氢,所以不可能形成分子间氢键。分子间氢键的形成,会使分子间相互束缚起来难以气化,沸点升高。

解 A。

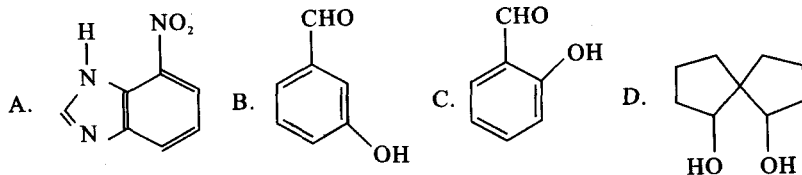
4. 下列基团中是亲水性基团的是() (上海大学 2004 年)

- A. $-\text{CH}_3$ B. $-\text{C}_6\text{H}_5$ C. $-\text{COOH}$ D. $-\text{O}-\text{R}$

解题思路 能够增加化合物在水中溶解性能的基团为亲水性基团,这些基团一般为能与水分子形成分子间氢键的强极性基团,如羧基、磺酸基、羟基和氨基等。相反地如一系列的非极性基团烃基,它们不能与水分子形成氢键,但依据相似相溶原理,它们可以增大化合物在有机溶剂中的溶解性能,所以这些基团称为亲油性基团。

解 C。

5. 下列化合物中不能形成分子内氢键的是() (上海大学 2004 年)



解题思路 氢键有两种类型,一是分子间氢键,二是分子内氢键。分子内氢键的形成需要所涉及基团在空间上的距离不能太远。

解 B。

知识点测试

一、单项选择

- 在下列化合物中,偶极矩最大的是()
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ B. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ C. $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Cl}$
- 根据当代的观点,有机物应该是()
A. 来自动植物的化合物 B. 来自于自然界的化合物
C. 人工合成的化合物 D. 含碳的化合物
- 1828年德国化学家韦勒(F. Wohler)合成尿素时,他用的是()
A. 碳酸铵 B. 醋酸铵 C. 氰酸铵 D. 草酸铵
- 有机物的结构特点之一就是多数有机物都以()
A. 配价键结合 B. 共价键结合 C. 离子键结合
D. 氢键结合 E. 非极性键结合
- 根据元素化合价,下列分子式正确的是()
A. C_6H_{13} B. $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$ C. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ D. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$ E. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$
- 下列共价键中极性最强的是()
A. $\text{H}-\text{C}$ B. $\text{C}-\text{O}$ C. $\text{H}-\text{O}$ D. $\text{C}-\text{Br}$ E. $\text{C}-\text{N}$
- 下列溶剂中极性最强的是()
A. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ B. CCl_4 C. C_6H_6
D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ E. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- 下列溶剂中最难溶解离子型化合物的是()
A. H_2O B. CH_3OH C. CHCl_3 D. C_8H_{18} E. CH_3COCH_3
- 下列溶剂中最易溶解离子型化合物的是()
A. 正庚烷 B. 石油醚 C. 水 D. 苯 E. 氯仿
- 通常有机物分子中发生化学反应的主要结构部位是()
A. σ 键 B. 氢键 C. 所有碳原子 D. 官能团 E. 所有氢原子

二、下列各化合物哪个有偶极矩? 画出其方向。

- A. I_2 B. CH_2Cl_2 C. HBr
D. CHCl_3 E. CH_3OH F. CH_3OCH_3

三、简单归纳典型的以离子键形成的化合物与以共价键形成的化合物的物理性质。

四、 NaCl 与 KBr 各 1 mol 溶于水所得的溶液与 NaBr 及 KCl 各 1 mol 溶于水所得溶液是否相同? 如将 CH_4 及 CCl_4 各 1 mol 混在一起,与 CHCl_3 及 CH_3Cl 各 1 mol 的混合物是否相同? 为什么?

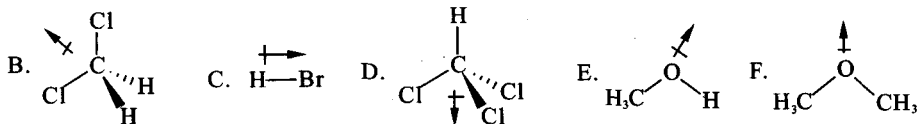
五、碳原子核外及氢原子核外各有几个电子? 它们是怎样分布的? 画出它们的轨道形状。当四个氢原子与一个碳原子结合成甲烷(CH_4)时,碳原子核外有几个电子是用来与氢成键的? 画出它们的轨道形状及甲烷分子的形状。

六、根据 S 与 O 的电负性差别, H_2O 与 H_2S 相比,哪个有较强的偶极—偶极作用力或氢键作用力?

参考答案

一、1. A 2. D 3. C 4. B 5. C 6. C 7. D 8. D 9. C 10. D

二、



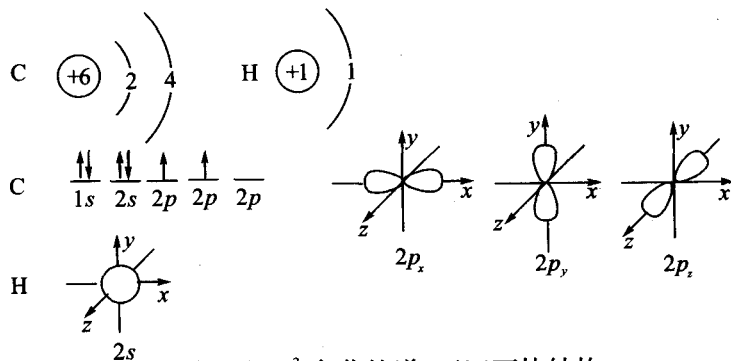
三、

	离子化合物	共价化合物
熔沸点	高	低
溶解度	溶于强极性溶剂	溶于弱或非极性溶剂
硬度	高	低

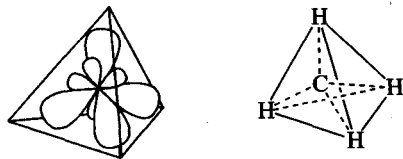
四、NaCl 与 KBr 各 1 mol 与 NaBr 及 KCl 各 1 mol 溶于水中所得溶液相同。因为两者溶液中均为 Na^+ , K^+ , Br^- , Cl^- 离子各 1 mol。

由于 CH_4 与 CCl_4 及 CHCl_3 与 CH_3Cl 都是共价化合物,不可能在水中发生电离,在水中是以分子状态存在,所以是两组不同的混合物。

五、



CH_4 中 C 有 4 个电子与氢成键,为 sp^3 杂化轨道,正四面体结构。

 sp^3 杂化 CH_4

六、电负性 $\text{O} > \text{S}$, H_2O 与 H_2S 相比, H_2O 有较强的偶极作用力及氢键作用力。

第二章 烷烃及环烷烃

重点难点阐释

一、结构特征

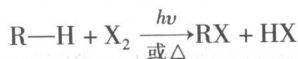
烷烃及环烷烃是仅含碳、氢两种元素、具有通式 C_nH_{2n+2} 及 C_nH_{2n} 的碳氢化合物的总称，属饱和烃。

组成元素	通式	碳杂化态	成键性质	键角
C、H	C_nH_{2n+2}	sp^3	σ 键 (sp^3-s 、 sp^3-sp^3)	接近于 109.5°
	C_nH_{2n}	sp^3	σ 键 (sp^3-s 、 sp^3-sp^3)	

二、反应特征

烷烃分子中仅含有 $C-C\sigma$ 键及 $C-H\sigma$ 键，在常温下与强酸（浓 H_2SO_4 、浓 HNO_3 ）、强碱（熔融的 $NaOH$ ）、强氧化剂（ $K_2Cr_2O_7$ 、 $KMnO_4$ ）、强还原剂（ $Zn + HCl$ 、 $Na + EtOH$ ）等都不反应，但在适当的温度、压力及催化剂的作用下可以发生如下反应。

在光、热或自由基引发剂作用下，烷烃的多数反应可按化学键均裂的自由基反应机理进行，如卤代反应。

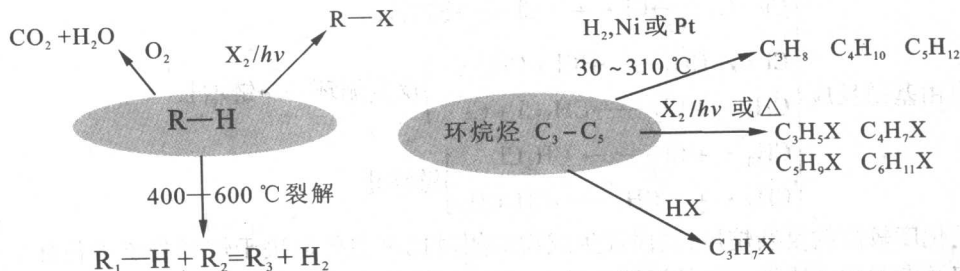


光卤代时卤素反应的活性： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ ， F_2 反应太剧烈， I_2 室温下一般不反应。

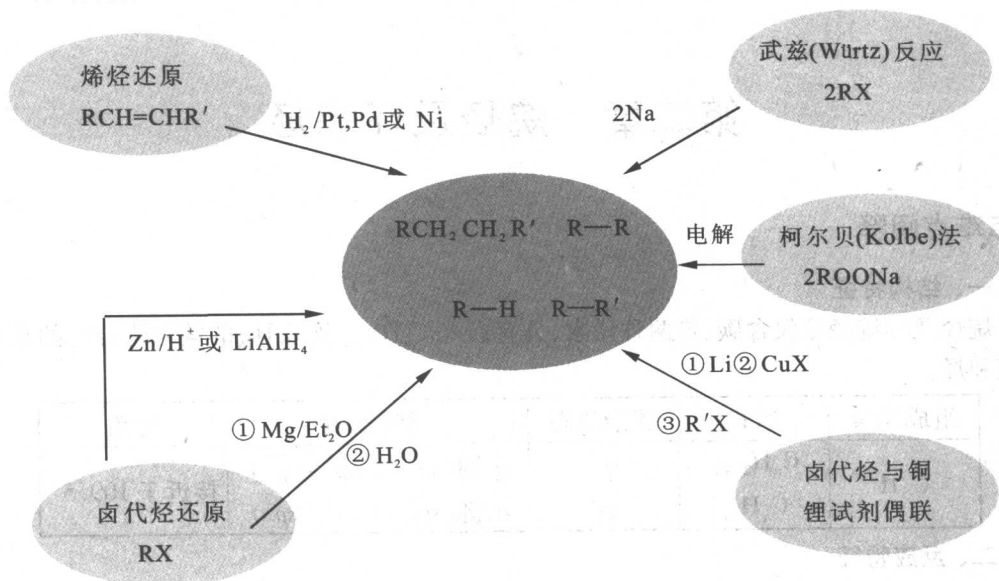
环烷烃可分小环（ $n=3, 4$ ）、普通环（ $n=5, 6, 7$ ）、中环（ $n=8 \sim 11$ ）和大环（ $n \geq 12$ ）。小环受环张力限制，很容易开环，可与卤素作用，区别于其他烷烃；不易被高锰酸钾氧化，区别于烯烃。

环己烷的稳定构象为椅式构象，取代环己烷以较多取代基在 e 键上，大体积取代基在 e 键上为稳定构象。

化学性质综述



三、制备方法



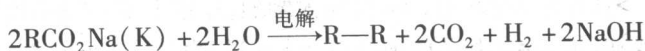
重要的人名反应

1. 武兹 (Wurtz, C. A.) 合成 用卤代烃在乙醚中与金属钠反应生成烷烃。



反应物卤代烃一般为溴及碘的伯卤代烷,产物较反应物的碳链增长一倍,可用于制备高级烷烃。

2. 柯尔贝 (Kolbe) 反应 用高浓度的羧酸钠盐或钾盐溶液进行电解,在阳极产生烷烃。

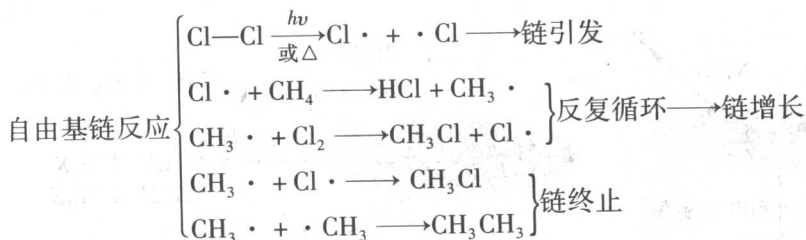


此反应一般用六个碳以上的脂肪酸为原料,电解后得到碳链增加一倍的对称的烷烃,产率较好。

反应机理总结

以甲烷卤代反应为例:

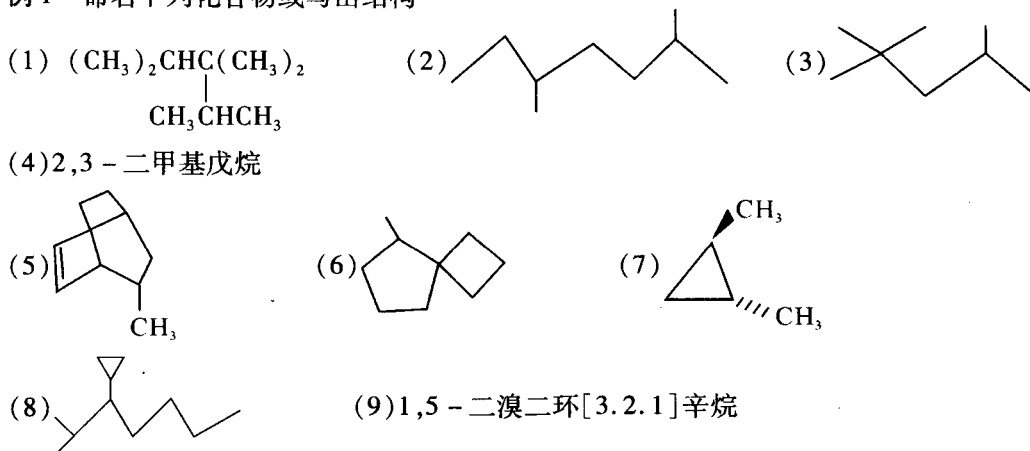
甲烷氯化反应的机理:



支化度较高的复杂烷烃,其卤代生成物的相对比率主要取决于烷烃分子中各种氢的卤代速率及卤素的活泼性。氯的活泼性较大,但选择性差,对 3° , 2° , 1° 类氢的相对反应活性约为5:4:1,受卤代速率影响较大;溴的活泼性较小,但选择性较强,对 3° , 2° , 1° 类氢的相对反应活性约为1600:82:1,受卤代速率影响相对较小。

典型例题讲解

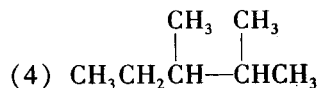
例1 命名下列化合物或写出结构



解 (1) 2,3,3,4-四甲基戊烷

(2) 2,5-二甲基庚烷

(3) 2,2,4-三甲基戊烷

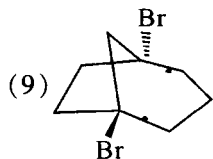


(5) 5-甲基二环[2.2.2]-2-辛烯

(6) 5-甲基螺[3.4]辛烷

(7) 反-1,2-二甲基环丙烷

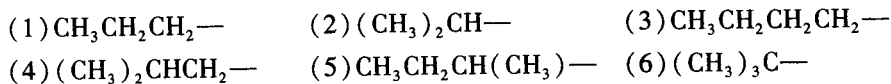
(8) 2-甲基-3-环丙基庚烷



易犯错误 在脂环烃命名时,当环上有不饱和键时,编号首先从离双键近的环开始,不能仅考虑取代基的位次较低。如(5)不能命名作“2-甲基二环[2.2.2]-5-辛烯”。对于螺环化合物编号要从小环靠近螺原子一端开始,经过螺原子,再向大环走“ ∞ ”,注明环碳原子个数时,也要从小环到大环如例(6),注意与桥环化合物由大环到小环标明环碳数目的不同。另:注意用键线简式(又称拓扑式)表示有机化合物的构造式时,每个拐点及端点都表示碳原子,氢原子省去不写,但杂原子必须标出。

引申拓展 对命名及书写结构式,应按烷烃、环烷烃的命名原则,命名时先定主链,再定支链,取代基写在名称之前,母体置后;而书写已知命名化合物结构时,先写出主链,再按序号写出支链及取代基。

例2 写出下列烷基的名称及常用简写符号。



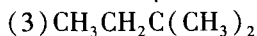
解题思路 烷烃分子中去掉一个氢原子,生成一价原子团称为烷基,故某烷去掉一个氢就命名为相应的某烷基。

解 (1) 丙基 $n-\text{Pr}$ (2) 异丙基 $i-\text{Pr}$ (3) 丁基 $n-\text{Bu}$

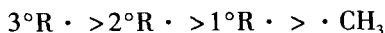
(4) 异丁基 $i\text{-Bu}$ (5) 仲丁基 $s\text{-Bu}$ (6) 叔丁基 $t\text{-Bu}$

引申拓展 其他常见基团如 $\text{CH}_3\text{—}$ (甲基, Me), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$ (乙基, Et), $(\text{CH}_3)_2\text{CH—}$ (新戊基) 等均应熟知。

例 3 比较下列自由基的稳定性。



解题思路 由于 3°R—H 的键能小于 2°R—H 的键能, 2°R—H 的键能小于 1°R—H 的键能。因此, R—H 键断裂后形成的烷基自由基的稳定性大小有如下规律:



解 稳定性次序为:



引申拓展 由烷基自由基的稳定性规律, 可以知道, 其氢原子被卤代的活性相应为 $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3\text{—H}$ 。

例 4 烷烃分子中, 伯、仲、叔氢被溴代的相对活性约为 1:82:1600, 试预测 (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 (2) $(\text{CH}_3)_3\text{CHCH}_3$ 在一溴化时所得到的异构体的近似比例。

解题思路 烷烃卤代时, 各分子中 H 的种类不同, 因而反应中形成的自由基也不相同。此外, 不同卤素其反应活性也不相同, 所以, 可以从分子中不同类氢原子的数目与不同类氢被卤代的相对活性比来推算卤代产物的比例。

解 (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 只有两种氢 (4 个仲氢, 6 个伯氢), 故应有两种一溴代产物: 1-溴丁烷与 2-溴丁烷

$$\therefore 1\text{-溴丁烷}:2\text{-溴丁烷} = (6 \times 1):(4 \times 82) = 3:164。$$

(2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 有两种氢 (9 个伯氢, 1 个叔氢)

$$\therefore (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}:(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_3 = (9 \times 1):(1 \times 1600) = 9:1600。$$

例 5 已知烷烃中的伯、仲、叔氢在氯化时的活性比为 1:4:5.1, 求 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 氯化时得到的一氯代产物在产物中所占的百分含量。

解题思路 一氯代产物的相对含量 = $\frac{\text{伯卤代物的量}}{\text{仲卤代物的量} + \text{伯卤代物的量}}$,

而 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中伯氢总数: 仲氢总数 = 6:4 = 3:2,

$$\therefore \frac{1\text{-氯丁烷}}{2\text{-氯丁烷}} = \frac{\text{伯氢总数}}{\text{仲氢总数}} \times \frac{\text{伯氢相对活性}}{\text{仲氢相对活性}} = \frac{3}{2} \times \frac{1}{4} = \frac{3}{8},$$

$$\therefore 1\text{-氯丁烷} = \frac{3}{3+8} \times 100\% = 27.3\%,$$

$$2\text{-氯丁烷} = \frac{8}{3+8} \times 100\% = 72.7\%。$$

引申拓展 对例 4 中 (1) 可计算得

$$1\text{-溴丁烷} = \frac{3}{3+164} \times 100\% = 1.8\%, \quad 2\text{-溴丁烷} = \frac{164}{3+164} \times 100\% = 98.2\%。$$

由此看出, 对 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子卤代时, 溴代比氯代的选择性要大得多, 尽管氯原子