



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

# 有机化学自学指导

(供生命科学及相关专业用)

(第三版)

主编 陈洪超

# Organic Chemistry



高等教育出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

# 有机化学自学指导

Youji Huaxue Zixue Zhidao  
(供生命科学及相关专业用)

(第三版)

主编 陈洪超

# Organic Chemistry

高等教育出版社·北京

## 内容简介

本书是与陈洪超、罗美明、李映苓主编的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学》（第四版）相配套的辅助教材。全书编排主线与主教材相呼应。除第1章和第18章外，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；第三部分为主教材中启发性问题的参考答案；第四部分为主教材中习题的参考答案。为了帮助学生自我检评学习效果，本书附有七套综合测试题及其参考答案。

本书可供高等学校生命科学各专业（医学、卫生、生物、农学、兽医、食品、酿造等专业）本科生使用，也可供相关专业选用和参考。

## 图书在版编目（CIP）数据

有机化学自学指导 / 陈洪超主编. -- 3 版. -- 北京 :  
高等教育出版社, 2014.8

供生命科学及相关专业用

ISBN 978-7-04-040115-8

I. ①有… II. ①陈… III. ①有机化学—高等学校—  
自学参考资料 IV. ①062

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第126065号

策划编辑 周岳峰  
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 周岳峰  
责任校对 刘春萍

封面设计 张志  
责任印制 尤静

版式设计 马敬茹

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 100120  
印 刷 北京宏信印刷厂  
开 本 787mm×1092mm 1/16  
印 张 11.5  
字 数 270千字  
购书热线 010-58581118  
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landraco.com>  
<http://www.landraco.com.cn>  
版 次 2004年12月第1版  
2014年8月第3版  
印 次 2014年8月第1次印刷  
定 价 16.30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 40115-00

## 有机化学自学指导参编人员

主 编 陈洪超

副主编 罗美明、苏宇、徐红

编 者 (以章节顺序为序)

陈洪超 苏 宇 柳 波

李映苓 王 宁 赵华文

刘静姿 卢志云 徐 科

罗素琴 万小强 江 波

李 伟 黄 燕 李玉鹏

郭蕴苹 徐 红 李发胜

燕小梅 罗美明 朱松磊

罗 娟

## 第三版前言

大学有机化学所讲述的内容对初入大学的学生来讲,起步有些偏高,有看书了然,闭书茫然之感。为帮助学生适应大学的学习环境和学习方法,有一本可读性好、使用后感到对学习有机化学有显著帮助的有机化学辅导教材很有必要。为此我们总结了数十年的教学经验、教训,编写了《有机化学自学指导》一书,供学生自学使用。

本书是配合陈洪超、罗美明、李映苓主编的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学》(第四版)的自学指导书,编排顺序与《有机化学》(第四版)一致。每章包括“学习要求”,指明应“掌握”、“熟悉”和“了解”的内容;示范归纳各章内容,以引导学生学会抓纲、突出重点,培养善于分析、归纳问题的能力;各章有主教材中的问题和习题的参考答案,供学生自我评定用。

鉴别题选用不同的典型反应和产生特征现象(即产生气体、有色、沉淀等),以巩固学生掌握各类化合物的典型性质;合成题旨在培养学生综合应用所学化学知识的能力,设计出合理、简便、可行的合成路线,并通过几种合成路线的对比,发现异径同归的内在联系,对于提高其有机化学学习兴趣大有好处;综合测试题则可帮助学生进一步深化所学的知识,是对学生解题技巧的测试,也是其自我学习水平的体现。

参加本书编写的学校有:四川大学、昆明医科大学、重庆医科大学、遵义医学院、川北医学院、贵阳医学院、第三军医大学、大连医科大学、徐州医学院、济宁医学院和内蒙古医科大学。

本书编写过程中得到了参编单位和高等教育出版社各级领导的支持、关心和厚爱;孙振贤教授不惧高龄,无私奉献、具体而耐心地指导了编写工作。在此对他们表示崇高的敬意。

由于我们的业务水平有限,书中不足或错误之处,诚恳地欢迎广大师生指正,以便重印或再版时纠正。

编 者

2013年9月于成都

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b>	.....	1
1.1 学习要求	.....	1
1.2 本章要点	.....	1
1.3 习题参考答案	.....	2
<b>第 2 章 饱和烃</b>	.....	5
2.1 学习要求	.....	5
2.2 本章要点	.....	5
2.3 问题参考答案	.....	7
2.4 习题参考答案	.....	9
<b>第 3 章 不饱和烃</b>	.....	12
3.1 学习要求	.....	12
3.2 本章要点	.....	12
3.3 问题参考答案	.....	14
3.4 习题参考答案	.....	16
<b>第 4 章 芳香烃</b>	.....	21
4.1 学习要求	.....	21
4.2 内容提要	.....	21
4.3 问题参考答案	.....	23
4.4 习题参考答案	.....	25
<b>第 5 章 对映异构</b>	.....	29
5.1 学习要求	.....	29
5.2 本章要点	.....	29
5.3 问题参考答案	.....	30
5.4 习题参考答案	.....	32
<b>第 6 章 卤代烃</b>	.....	36
6.1 学习要求	.....	36
6.2 本章要点	.....	36
6.3 问题参考答案	.....	38
6.4 习题参考答案	.....	39
<b>第 7 章 醇 酚 醚</b>	.....	43
7.1 学习要求	.....	43
7.2 本章要点	.....	43
7.3 问题参考答案	.....	45
7.4 习题参考答案	.....	46
<b>第 8 章 醛 酮 醚</b>	.....	51
8.1 学习要求	.....	51
8.2 本章要点	.....	51
8.3 问题参考答案	.....	52
8.4 习题参考答案	.....	52
<b>第 9 章 羧酸及其衍生物</b>	.....	56
9.1 学习要求	.....	56
9.2 本章要点	.....	56
9.3 问题参考答案	.....	59
9.4 习题参考答案	.....	61
<b>第 10 章 含氮和含磷有机化合物</b>	.....	67
10.1 学习要求	.....	67
10.2 本章要点	.....	67
10.3 问题参考答案	.....	68
10.4 习题参考答案	.....	69
<b>第 11 章 取代羧酸</b>	.....	73
11.1 学习要求	.....	73
11.2 本章要点	.....	73
11.3 问题参考答案	.....	74
11.4 习题参考答案	.....	75
<b>第 12 章 杂环化合物</b>	.....	79
12.1 学习要求	.....	79
12.2 本章要点	.....	79
12.3 问题参考答案	.....	81
12.4 习题参考答案	.....	81
<b>第 13 章 脂类和萜类化合物</b>	.....	85
13.1 学习要求	.....	85
13.2 本章要点	.....	85
13.3 问题参考答案	.....	87
13.4 习题参考答案	.....	88

## II 目录

<b>第 14 章 糖类</b> .....	92	17. 1 学习要求	108
14. 1 学习要求	92	17. 2 本章要点	108
14. 2 本章要点	92	17. 3 习题参考答案	110
14. 3 问题参考答案	93		
14. 4 习题参考答案	94		
<b>第 15 章 蛋白质和核酸</b> .....	98	<b>第 18 章 生物材料简介</b> .....	111
15. 1 学习要求	98	18. 1 学习要求	111
15. 2 本章要点	98	18. 2 本章要点	111
15. 3 问题参考答案	99	18. 3 习题参考答案	112
15. 4 习题参考答案	100		
<b>第 16 章 波谱学基础</b> .....	103	<b>综合测试题(一)</b> .....	114
16. 1 学习要求	103	<b>综合测试题(二)</b> .....	124
16. 2 本章要点	103	<b>综合测试题(三)</b> .....	133
16. 3 问题参考答案	104	<b>综合测试题(四)</b> .....	140
16. 4 习题参考答案	105	<b>综合测试题(五)</b> .....	147
<b>第 17 章 生物体内的化学变化</b>		<b>综合测试题(六)</b> .....	155
<b>(简介)</b> .....	108	<b>综合测试题(七)</b> .....	165

# 第1章 絮 论

## 1.1 学习要求

- (1) 掌握有机化合物分子中碳原子的三种杂化状态,  $\sigma$  键和  $\pi$  键的形成及共价键参数;
- (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;
- (4) 了解有机化合物分子中共价键形成的分子轨道理论和共振论, 有机化学与生活和生命科学的关系。

## 1.2 本章要点

有机化合物是含碳的化合物, 研究含碳化合物的化学称有机化学。有机化合物和无机化合物既有显著差异又相互关联, 二者可以相互转变。

有机化合物分子中的化学键是共价键, 共价键又分为  $\sigma$  键和  $\pi$  键。 $\sigma$  键是碳原子的  $sp^3$ 、 $sp^2$  和  $sp$  杂化轨道之间或这些杂化轨道与氢原子的  $s$  轨道以及其他原子的  $p$  轨道重叠而成;  $\pi$  键是碳原子或其他原子未参与杂化的  $p$  轨道彼此平行侧面重叠而成。

碳原子的杂化理论能很好地解释碳原子成键的立体性和四价原则, 但成键电子不是定域的。分子轨道理论认为: 有机分子中的化学键是由构成化学键的原子轨道线性组合而成, 分子轨道中的电子是离域的。要形成分子轨道, 原子轨道必须具备三个条件, 即能量相近、方向性和对称性。

经典的价键理论不能解释一些有机化合物的结构、性质、反应产物, 因此美国化学家 Pauling 提出了共振论。共振论认为: 用经典价键结构式不能描述的有机化合物分子, 可以用几个经典价键结构式组合的杂化体来描述化合物分子的真实结构。共振杂化体的共振结构必须符合: 共振结构的原子的空间位置应不变位; 共振结构必须符合 Lewis 电子结构式; 共振结构未成对电子或电子对数应相同; 参与共振的所有原子应在同一平面或近似同一平面。

共价键参数——键长、键能、键角和键的极性。

有机化学反应的基本类型——自由基反应和离子型反应。

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。绝大多数的有机化学反应都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、碳环化合物和杂环化合物, 碳环化合物又可分为脂

## 2 第1章 绪论

环化合物和芳香族化合物。按其官能团可分为烷、烯、炔、醇、酚、醚、醛、酮、醌和羧酸及其衍生物……

有机化学形成独特学科和随后创建了有机合成化学，从而有机化学迈入了光辉灿烂的合成时代，使医药、塑料、橡胶、化纤、建筑材料、军事、航空航天、电子、香料、染料、化肥、农药、植物激素、昆虫激素等工业大发展。总之有机物在我们生活中无时不在，无处不有。

生物的生命是细胞凋谢和生长的过程，在这过程中伴随着许多化学现象和过程。美国医学家 A. Kornberg 认为：“人类的形态和行为都是由系列各负其责的化学反应来决定的”，“应把生命理解成化学”。许多研究表明几乎所有生命科学中的问题都与化学相关。有机化学是医药学学生必须学习的基础课，它是学习后续专业基础课和专业课的基础，也能培养学生的科研思维、动手能力和动手技巧。

## 1.3 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于下表。

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
化学性质	较难发生化学反应，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。



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 |
| (5) $-\text{CHO}$  | 醛基  | 醛类                          |

### 3. 写出下列各分子式可能的结构式，并指出其所属化合物的类型。

- (1) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O    (2) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O    (3) C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N    (4) C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

答: (1) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O    CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH    醇类    CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>    醚类  
 (2) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O    CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO    醛类    CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>    酮类  
 (3) C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N    C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>    胺类  
 (4) C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>    C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH    羧酸类

4. 下列化合物分子中有无偶极矩,若有用(→)标明极性的方向。

- (1) CH<sub>3</sub>Cl    (2) CCl<sub>4</sub>    (3) CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>    (4) CH<sub>3</sub>OH

答: (1) CH<sub>3</sub>→Cl    (2) CCl<sub>4</sub> 无  
 (3) CH<sub>3</sub>→O←CH<sub>3</sub>    (4) CH<sub>3</sub>→O←H

5. 比较下列各组化合物中C与X,O,N键的极性大小。

- (1) CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>3</sub>Br  
 (2) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

答: (1) C—F>C—Cl>C—Br  
 (2) C—OH>C—NH<sub>2</sub>

6. 指出下列各化合物分子中碳原子的杂化状态。

- (1) CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>    (2) CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>    (3) CH≡C—CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>

答: (1) CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub>  

$$\begin{array}{c} | \\ \text{sp}^3 \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{sp}^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{sp}^2 \end{array}$$
  
 (2) CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>  

$$\begin{array}{c} | \\ \text{sp}^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{sp} \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{sp}^2 \end{array}$$
  
 (3) CH≡C—CH<sub>2</sub>—CH=CH<sub>2</sub>  

$$\begin{array}{c} | \\ \text{sp} \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{sp} \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{sp}^3 \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{sp}^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{sp}^2 \end{array}$$

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

- (1) NH<sub>3</sub>—H<sup>+</sup>    (2) CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>—BH<sub>3</sub>    (3) HCHO—NH<sub>3</sub>    (4) AlCl<sub>3</sub>—RCl

答: (1) NH<sub>3</sub>    Lewis 碱    H<sup>+</sup>    Lewis 酸  
 (2) CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>    Lewis 碱    BH<sub>3</sub>    Lewis 酸  
 (3) HCHO    Lewis 酸    NH<sub>3</sub>    Lewis 碱  
 (4) AlCl<sub>3</sub>    Lewis 酸    RCl    Lewis 碱

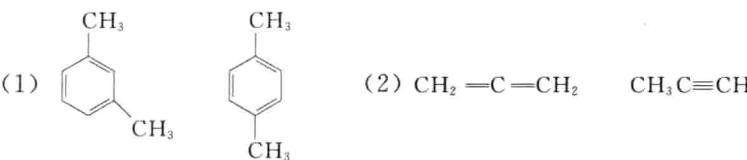
8. 下列反应能否发生,为什么?

- (1) HCl+CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> → CH<sub>3</sub>COOH+Cl<sup>-</sup>  
 (2) CH<sub>3</sub>OH+CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> → CH<sub>3</sub>COOH+CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>

答: (1) 能反应,HCl 为强酸,CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 为强碱,它们反应产生酸性比 HCl 更弱的醋酸。

(2) 不能反应,CH<sub>3</sub>OH 为弱酸,CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 为强碱,它们反应不能生成酸性比乙醇更强的醋酸。

9. 下列各组结构中,哪些能形成共振杂化体?



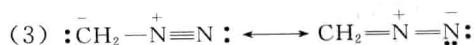
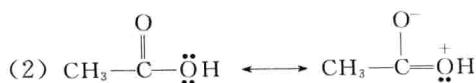
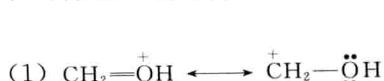
答: (1) 不能形成共振杂化体。

#### 4 第1章 绪论

(2) 不能形成共振杂化体。

(3) 能形成共振杂化体。

10. 下列各组共振结构中, 哪一个对共振杂化体贡献大?



答: (1) 前者贡献大于后者, 因前者碳为八隅体。

(2) 前者贡献大于后者, 因前者无电荷分离。

(3) 后者贡献大于前者, 因后者负电荷在电负性大的氮原子上。

(四川大学 陈洪超)

# 第 2 章 饱 和 烃

## 2.1 学习要求

- (1) 掌握烷烃、环烷烃的结构特点, 碳链异构和构象异构; 系统命名方法和基团排列的次序规则; 碳原子的四种类型和氢原子的三种类型; 卤代反应及反应机理; 三种氢原子的活性顺序。
- (2) 掌握环烷烃的稳定性与环大小之间的关系; 环己烷的构象和取代环己烷的顺反异构及稳定性规则。
- (3) 熟悉烷烃的氧化和环烷烃的加成反应。
- (4) 了解烷烃的普通命名法。

## 2.2 本章要点

### 2.2.1 烷烃

#### 1. 烷烃的结构和异构现象

**结构** 烷烃中碳原子均为  $sp^3$  杂化,  $C-C\sigma$  键都是通过  $sp^3$  杂化轨道沿键轴方向重叠形成, 余下的  $sp^3$  轨道与氢原子 s 轨道重叠形成  $C-H\sigma$  键。

**异构现象** 碳链异构: 由碳原子连接方式和顺序不同引起的构造异构。4 个以上碳原子的烷烃存在碳链异构。

**构象异构:** 随  $C-C\sigma$  键绕轴旋转, 连在碳原子上的原子(团)相对位置不断变化, 在空间呈现无数排布而产生的异构, 属于立体异构。不同构象能量不同, 乙烷所有构象中重叠式能量最高, 最不稳定, 交叉式能量最低, 是最稳定的构象(优势构象)。正丁烷构象中全重叠能量最高, 部分重叠次之, 对位交叉能量最低, 邻位交叉介于部分重叠与对位交叉之间。各构象可通过  $C-C$  键旋转互变, 室温下各构象异构体之间能迅速互相转变。

饱和碳原子分为: 1°(伯)碳原子、2°(仲)碳原子、3°(叔)碳原子和 4°(季)碳原子四种类型。相应氢原子分别为: 伯氢(1°H)、仲氢(2°H)、叔氢(3°H)三种类型。

#### 2. 烷烃的命名

(1) 普通命名法(仅适合于简单的烷烃) 碳原子数在 10 个以下的直链烷烃, 常用天干法。含 11 个碳原子以上的直链烷烃用中文数字表示碳原子数, 称某烷; 2 位上有甲基的烷烃, 用异、新等词头表示。

### (2) 系统命名法

**烃基的命名** 简单烷基的名称是用“基”取代相应的烷烃各中心的“烷”字,含3个以上碳原子的不同基,则以正、异、新或仲、叔等词头加以区别。

**次序规则** 用于比较原子或基团的优先次序。其要点为:比较游离价原子的原子序数,大者顺序就大;序数相同者,相对原子质量大者顺序就大;若所比的原子相同,则比较连在该原子上的其他原子,若仍相同,则继续比较下一个原子……直到确定出顺序大小为止。双键或三键,分别看成是与两个或三个相同原子相连。

### 系统命名原则(适于所有烷烃)

① **选主链** 选最长碳链作主链。等长碳链,则选择含取代基最多者作主链,根据主链碳原子数称为某烷。

② **编号** 从靠近取代基一端开始对主链碳原子编号,如果两端等距离处连有取代基,则应选定使取代基具有“最低系列”的那种编号,即从离第三个取代基较近的一端开始或使所有取代基位次和最小的一端开始,如果位次和相同,则应从取代基较小的一端开始。

③ **列出取代基** 根据顺序大的基团后列出的原则,在母体名称前依次列出取代基的位置、数目、名称。位置、数目之间用短线连接,表示位置的数字之间用“,”隔开,取代基数目用中文数字二、三等表示。

## 3. 化学性质

烷烃的性质特点是较稳定。

(1) **氧化反应** 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 **卤代反应** 在漫射光或高温下发生卤代反应,反应通常很难停留在一元取代阶段,得到的产物是卤代烷的混合物。

② **反应机理** 甲烷氯代反应为自由基连锁反应机理,反应分三个阶段:链的引发、链的增长和链的终止。

链的增长是反应的主要阶段,生成自由基一步是速率的控制步骤。

自由基相对稳定性: $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} > (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} > \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \dot{\text{C}}\text{H}_3$

氢原子活性顺序: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3-\text{H}$

自由基中间体的相对稳定性决定了卤代产物在混合产物中的比例。

不同种类氢原子的活性差异还与取代的卤素有关。

## 2.2.2 环烷烃

### 1. 环烷烃的结构和命名

环烷烃根据结构可分为单环、螺环和桥环烷烃。

单环烷烃命名与链烷烃相似,只需在相应的链烃名称前加“环”字,若环上有取代基,编号应使取代基位置最小。

螺环烷烃的命名根据成环碳原子的总数称螺某烷,并在螺字后的方括号内用阿拉伯数字标示除螺原子外每个环上碳原子的个数,由少到多排列,数字间右下角用圆点隔开。

桥环烷烃的环数用二环、三环等作词头。以桥环成环碳原子总数为母体烷烃，方括号内按由多到少的次序，用阿拉伯数字标明各桥路所含碳原子数目，数字间在右下角用圆点隔离，方括号后是母体的名称。

### 2. 环烷烃的化学性质

环烷烃的化学性质与链烷烃相似。三、四元的环烷烃稳定性较低，能发生加氢、加卤素、加卤化氢反应。不对称环丙烷的开环加成的取向也是以形成稳定的碳正离子决定主要产物。但三元环和四元环烷烃在室温下不能与高锰酸钾发生氧化反应。

### 3. 环己烷的构象异构

环己烷的极限构象是椅型构象和船型构象，前者的内能最低，是优势构象。椅型构象 C—H 键中有 6 个平伏键(*e* 键)和 6 个直立键(*a* 键)，每个碳原子上的两个 C—H 键必定有一个 *e* 键和 *a* 键，它们在空间的取向，对分子平面而言是“一上一下”的关系。

取代环己烷的优势构象规律是：*e* 取代为优势构象；*e* 取代最多的取代物为优势构象；大基团处于 *e* 键的构象是优势构象。

## 2.3 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：碳原子按  $sp^3$  杂化，分子中所有的键都是  $\sigma$  键，分子结构为链状。

$C_6H_{12}$  的化合物：若碳原子按  $sp^3$  杂化，分子中所有的键都是  $\sigma$  键，分子呈环状。 $C_6H_{12}$  的链状化合物，分子中含一个双键。

### 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。因为碳原子是  $sp^3$  杂化，C—C—C 键间的夹角接近  $109.5^\circ$ 。

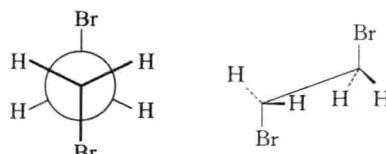
### 问题 2.3 写出 $C_6H_{14}$ 烷烃可能的碳链异构体。

答： $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$        $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$        $CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)_2$



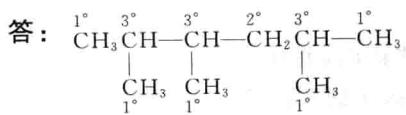
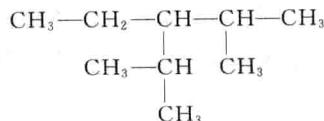
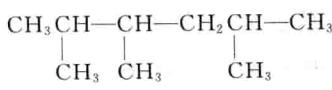
### 问题 2.4 分别画出 1,2-二溴乙烷优势构象的 Newman 投影式和透视式。

答：

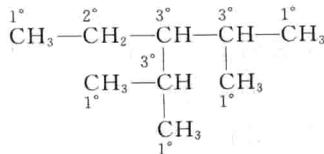


### 问题 2.5 用系统命名法命名下列化合物，并标出各类碳原子的类型。

## 8 第2章 饱和烃



2,3,5-三甲基己烷



2,4-二甲基-3-乙基戊烷

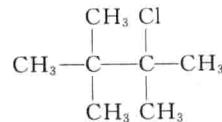
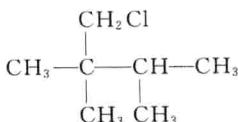
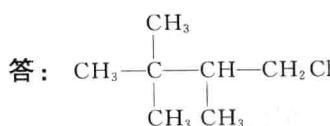
**问题 2.6** 试用氯代反应机理解释甲烷与氯(光照下)反应除生成一氯甲烷外,还有多氯代产物。若要得到高产率的一氯甲烷,应采取什么措施?

答: 因为氯代甲烷的氢比甲烷的氢活泼,所以氯代甲烷很容易继续与  $\text{Cl}\cdot$  反应,便得到多氯代产物直至  $\text{CCl}_4$ 。



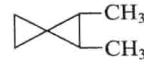
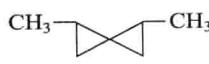
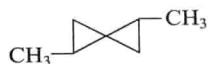
若要得到高产率的一氯甲烷,应增大甲烷的浓度。

**问题 2.7** 预测  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$  一氯代产物的异构体。



**问题 2.8** 写出分子式为  $\text{C}_7\text{H}_{12}$ ,并有两个  $3^\circ$  碳原子的二环烷烃可能的结构式。

答: <img alt="Skeletal structures of two possible tricyclic isomers with two tertiary carbons." data-bbox="76 558 204 580"/>



**问题 2.9** 命名下列化合物:

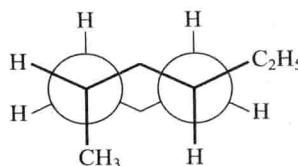


答: 1. 1-甲基-5-乙基螺[2.3]己烷

2. 8,8-二甲基二环[3.2.1]辛烷

**问题 2.10** 写出反 1-甲基-3-乙基环己烷的构象式(Newman 投影式)。

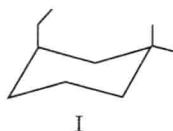
答:



**问题 2.11** 写出 1,1-二甲基-3-乙基环己烷的构象异构体。并指出其中稳定的和不稳定的

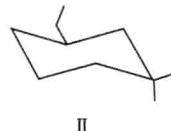
构象。

答：



I

*e,a,a-1,1*-二甲基-3-乙基环己烷



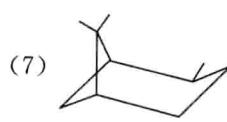
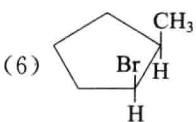
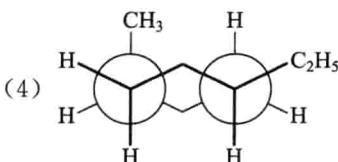
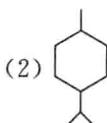
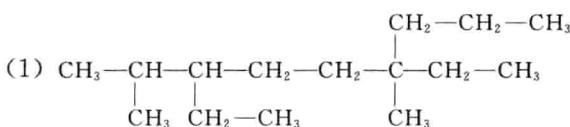
II

*e,a,e-1,1*-二甲基-3-乙基环己烷

I 中 3 位乙基为 *a* 键, 稳定性较差; II 中 3 位乙基为 *e* 键, 稳定性较高, 为优势构象。

## 2.4 习题参考答案

1. 用系统命名法命名下列化合物。



答：(1) 2,6-二甲基-3,6-二乙基壬烷 (2) 1-甲基-4-异丙基环己烷 (3) 二环[4.3.2]十一烷  
 (4) 顺-1-甲基-4-乙基环己烷 (5) 顺-1*e*-甲基-3*e*-氯环己烷 (6) 顺-1-甲基-2-溴环戊烷  
 (7) 2,6,6-三甲基二环[3.1.1]庚烷

2. 写出下列化合物的结构式：

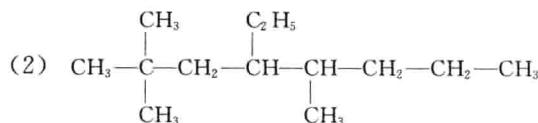
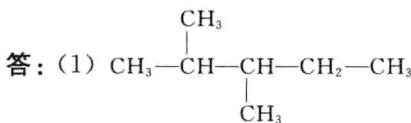
(1) 2,3-二甲基戊烷

(2) 2,2,5-三甲基-4-乙基辛烷

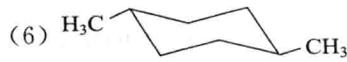
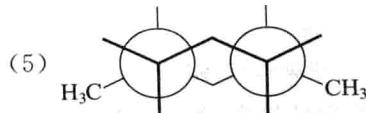
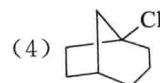
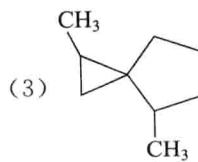
(3) 1,4-二甲基螺[2.4]庚烷

(4) 1-氯二环[3.2.1]辛烷

(5) 顺-1,3-二甲基环己烷(Newman 投影式) (6) 反-1,4-二甲基环己烷(优势构象)



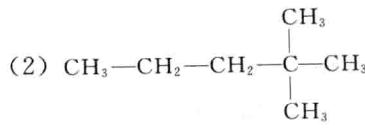
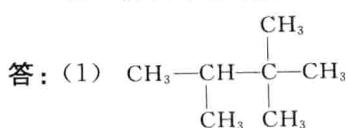
## 10 第2章 饱和烃



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。



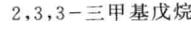
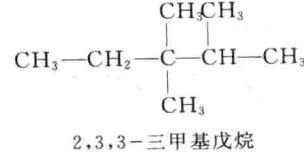
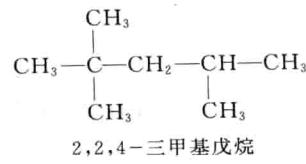
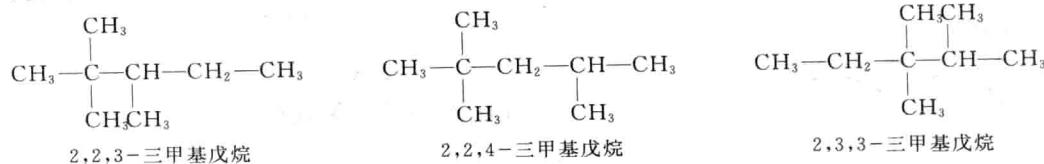
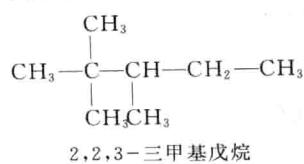
4. 化合物相对分子质量为 114, 元素分析得知含碳 84.2%, 氢 15.8%, 试写出符合此条件, 含有伯、仲、叔、季碳原子的化合物结构式, 并用系统命名法命名。

答: 组成式中

$$C \text{ 的数目} = 114 \times 84.2\% \div 12 = 8$$

$$H \text{ 的数目} = 114 \times 15.8\% = 18$$

即分子组成为  $C_8H_{18}$ 。

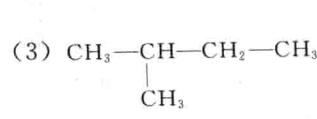
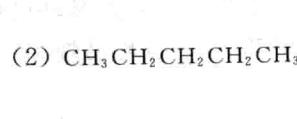
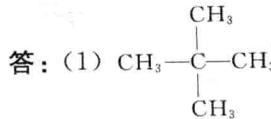


5. 分别写出能满足下列要求的  $C_5H_{12}$  的构造式:

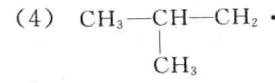
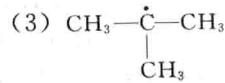
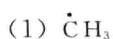
(1) 溴代反应得到 1 种单溴代物

(2) 溴代反应得到 3 种单溴代物

(3) 溴代反应得到 4 种单溴代物



6. 排列下列烷基自由基稳定性顺序:



答: (3)>(2)>(4)>(1)

7. 下列各组的 3 个透视式是否为同一构象? 若不是, 哪一个能量较低?