

高等医学院校教学用书

医学有机化学学习指导

(供临床、预防、口腔、护理、影像等专业用)

主 编 刘延敏 吴振刚

世界科学教育出版社

高等医学院校教材

医学有机化学学习指导

(供基础、预防、临床、口腔、影像、护理等医学类专业用)

主 编 刘延敏 吴振刚
副主编 边洪荣 姜桂芹 潘海宇
张海岚

世界科学教育出版社

书 名: 医学有机化学习指导

编著者: 刘延敏 吴振刚

出版社: 世界科学教育出版社

总 编: 刘延敏 吴振刚

副总编: 边洪荣 姜桂芹 潘海宇 张海岚

编 委: 刘延敏 吴振刚 边洪荣 姜桂芹 潘海宇 张海岚

出版发行: The world science and education publishing house

社长: LAI PING SUM

地址: Flat A4, 7/F, Block A, Prat Mansion, 26-36

Prat Avenue, Tsimshatsui, Kowloon, Hongkong

电话: 852-23697512

传真: 852-23126895

E-mail: wicmlps@public.szptt.net.cn

2003 年 5 月第一次印刷。

印数: 1500 册

字数: 260 千字。

定价: 16.80 元

国际标准书号: ISBN 962-86807-4-9

本书已向香港政府正式注册。版权所有

世界科学教育出版社 二 00 三年三月二十日

前 言

《医学有机化学学习指导》是供医药院校各专业学生学习有机化学的教学参考书。有机化学是我国高等医药院校各专业重要的基础理论课,它不仅给学生传授知识,并为后续课程做好准备。本书着眼点主要是加强对现代科学知识的传授意识,积极主动地引导学生把有机化学与生命科学紧密联系起来,逐渐培养学生运用化学原理、方法和语言去观察、解决和阐述生命现象的本质。为了解决学生学习起来往往不得要领的难题,本书对习题的解答运用了知识点,即每道题所涉及的基本概念、基本理论和基本方法,以培养学生应用化学知识解决实际问题的能力,并且所有习题均给出正确答案。

本书的后半部分增加了六套模拟练习题,其中有相当一部分题目是综合各章知识的练习,以锻炼、考核学生综合运用各章知识分析、解决问题的能力。题型种类多样,选择题采用了A、B、C、X四种类型:A型题为单项选择题,只有一个正确答案;B型题为配伍选择题,答案后面列出试题,每题只有一个正确答案;C型题为比较选择题,先列出A、B、C、D四个答案,其中A、B分别为两种不同答案,C为与A、B有关的答案,D为与A、B无关的答案,而后列出若干试题,每题仅有一个正确答案,每个答案可被选择一次或一次以上,也可不被选用;X型题为多项选择题,选出所有正确答案。

本书由刘延敏、吴振刚主编,边洪荣、娄桂芹、潘海宇、张海岚为副主编。编写分工如下:刘延敏(第一章、第二章、第三章、第十八章),边洪荣(第四章、第五章、第七章),娄桂芹(第八章、第九章、第十六章),潘海宇(第十章、第十一章、第十二章),吴振刚(第十三章、第十四章、第十五章)。段承立教授对整个编写过程给予了很大的支持,提出了运用知识点的建议,给本书增加了丰富的内容,并编写了第六章和第十七章。在此表示深切的谢意。

本书的编写也得到了院系领导及药学系全体教师的热情帮助,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,本书一定会存在欠妥之处,恳请广大师生批评指正。

编 者

2003年4月

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 烷烃和环烷烃	(5)
第三章 对称异构	(13)
第四章 烯烃和炔烃	(20)
第五章 芳香烃	(27)
第六章 有机波谱学基础	(35)
第七章 卤代烃	(46)
第八章 醇、硫醇、酚	(54)
第九章 醚和环氧化合物	(61)
第十章 醛和酮	(67)
第十一章 羧酸和取代羧酸	(75)
第十二章 羧酸衍生物	(83)
第十三章 胺和生物碱	(88)
第十四章 杂环化合物	(94)
第十五章 糖类	(100)
第十六章 脂类	(110)
第十七章 氨基酸、多肽和蛋白质	(117)
第十八章 核酸	(127)
模拟测试题一	(131)
模拟测试题二	(139)
模拟测试题三	(146)
模拟测试题四	(154)
模拟测试题五	(160)
模拟测试题六	(167)

第一章 绪 论

本 章 要 点

有机化合物是碳化合物或是碳氢化合物及其衍生物。

有机化学是化学学科的一个分支,它是研究有机化合物的来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论和方法的科学。

有机化合物分子中原子间多以共价键相结合。掌握共价键的本质是学习和理解有机化合物结构与性质关系和反应机制及化合物稳定性的基础。

经典共价键理论揭示了共价键与离子键的区别。现代共价键理论说明了共价键是怎样形成的,也解释了共价键的饱和性和方向性等问题。在形成共价键过程中,阐述了有机化合物分子中原子的杂化理论。

共价键参数(如键长、键角、键能、键矩等)是表征共价键性质的物理量。应用共价键的属性、分子的极性去分析解决有机化合物的结构和性质等问题。其中要特别注意多原子分子中键能和键的离解能概念上的区别,即键的离解能是指离解某个特定共价键的键能,因此在多原子分子中的同类型共价键的键能应该是键的离解能的平均值。

有机化合物的化学键的断裂方式,是为后续章节中理解具体反应历程打下一个概念性基础。后续章节中将介绍一些典型的反应历程,如游离基型反应历程和离子型反应历程。

路易斯的酸碱电子理论对于理解有机化学反应是非常有用的。

共振论是一种用来解释分子性质和反应历程的理论工具。用来处理当一个化合物分子不能用一个经典结构式(路易斯结构式)表示时,就需要用共振结构阐述。

有机化学与生命科学广泛地相互渗透,它的许多理论和方法在发展生命科学中起了重要作用。掌握医学知识就必须先掌握有机分子的结构和功能行为。

本章阐述了有机化学中若干实质性内容,是学习有机化学必须掌握的最基本的知识。

习 题 解 答

1. 现代有机化合物和现代有机化学的含义是什么?

答案 现代有机化合物是指含碳的化合物或碳氢化合物及其衍生物。有机化学的现代定义是指研究含碳化合物的化学。

2. 常见的有机化合物官能团有哪些?

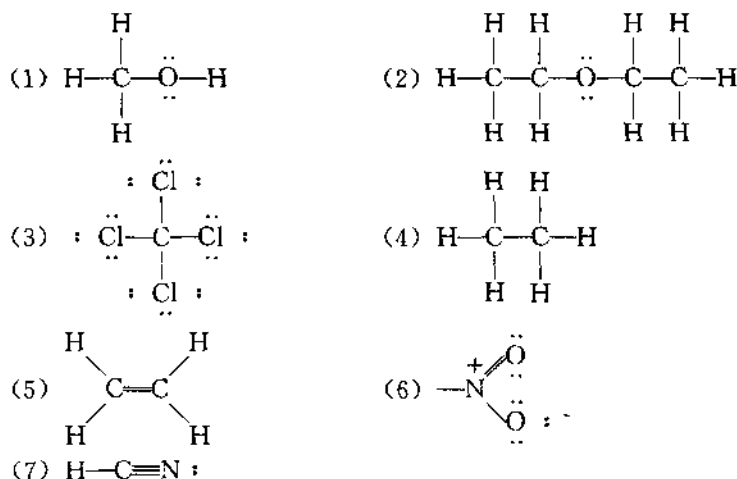
答案 在有机化合物的分子中,能够体现一类化合物性质的原子或原子团,通常称作

官能团。常见的有机化合物官能团有 $-\text{OH}$ (羟基)、 $-\text{X}$ (卤素)、 $-\text{COOH}$ (羧基)、 $-\text{NH}_2$ (氨基)、 $-\text{CHO}$ (醛基)、 $-\text{C}(=\text{O})-$ (酮基)、 $\text{C}=\text{C}$ (碳碳双键)、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ (碳碳叁键) 等。

3. 写出下列化合物的路易斯结构式。

- (1) CH_3OH (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
 (3) CCl_4 (4) CH_3-CH_3
 (5) C_2H_4 (6) $-\text{NO}_2$
 (7) HCN

答案 路易斯结构式分别如下：



4. 已知化合物 A 含有 C、H、N、O 四种元素，它们的质量分数分别为 49.3%、9.6%、19.6% 和 22.7%；又知，质谱测得该化合物的相对分子质量为 146。写出该化合物的实验式和分子式。

知识点 实验式是简单的化学式，表示组成化合物分子的元素种类和各元素间原子的最小个数比。

答案 该化合物分子中的 C、H、N、O 原子的个数比为：

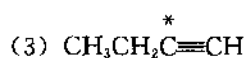
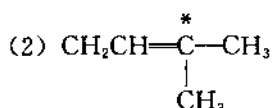
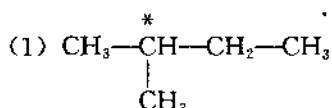
$$\begin{aligned} \text{N}(\text{C}) : \text{N}(\text{H}) : \text{N}(\text{N}) : \text{N}(\text{O}) &= \frac{49.3}{12.01} : \frac{9.6}{1.008} : \frac{19.6}{14.008} : \frac{22.7}{16.00} \\ &= 4 : 9 : 6 : 1.4 : 1.4 \\ &= 3 : 7 : 1 : 1 \end{aligned}$$

该化合物的实验式为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ，实验式的式量是 73。设该化合物的分子式为 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_x$ ，则：

$$x = \frac{146}{73} = 2$$

故该化合物的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ 。

5. 指出下列化合物中标有 * 的原子的杂化方式：

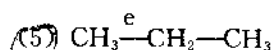
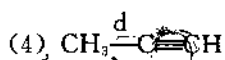
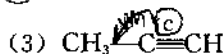
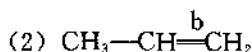


答案 (1)C 原子为 sp^3 杂化。

(2)C 原子为 sp^2 杂化。

(3)C 原子为 sp 杂化。

6. 将下列化合物中标有字母的碳碳键,按键长增加排列其顺序。

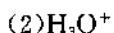


知识点 键长通常指成键两原子核间距离,键长主要取决于两个原子的成键类型; $\text{C}-\text{C}$ 键比 $\text{C}=\text{C}$ 键长,后者又比 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键长。

a, d, e 都是 $\text{C}-\text{C}$ 单键,但 a, d 中存在 $\sigma-\pi$ 超共轭效应,故 e 的键长较长;而 a 和 d 中, d 的 $\sigma-\pi$ 超共轭效应较强,故键长 $a > d$ 。

答案 键长增加的排列顺序为 $c < b < d < a < e$ 。

7. 写出下列酸的共轭碱:



知识点 酸给出质子后,产生的酸根为原来酸的共轭碱。

答案 (1) CH_3OH_2^+ 的共轭碱为 CH_3OH ;

(2) H_3O^+ 的共轭碱为 H_2O ;

(3) CH_3OH 的共轭碱为 CH_3O^- ;

(4) CH_3SH 的共轭碱为 CH_3S^- ;

(5) H_2O 的共轭碱为 OH^- ;

(6) CH_3COOH 的共轭碱为 CH_3COO^- ;

(7) H_2CO_3 的共轭碱为 HCO_3^- ;

(8) HCl 的共轭碱为 Cl^- 。

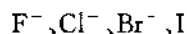
8. 指出下列化合物或离子哪些是路易斯酸,哪些是路易斯碱。



知识点 路易斯酸是能接受电子对的分子或阳离子,路易斯碱是能提供电子对的分子或阴离子。

答案 属于路易斯酸的是(1)、(3)和(4);属于路易斯碱的是(2)、(5)和(6)。

9. 比较下列离子的碱性强度顺序:



知识点 根据共轭酸碱理论,酸的酸性越强,则其共轭碱的碱性越弱;碱的碱性越强,则其共轭酸的酸性越弱。 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的共轭酸分别是HF、HCl、HBr、HI,其中HF是弱酸,而HCl、HBr、HI是强酸,酸的强弱为 $HCl < HBr < HI$ 。

答案 四种离子的碱性的强度顺序为 $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$ 。

10. 根据教材表 1-3 中列出的一些分子的偶极矩数据,将下列化合物按极性大小排列顺序。

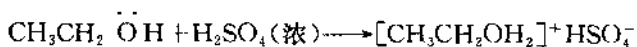


知识点 分子的偶极矩越大,分子的极性就越大。由教材表 1-3 查得, CH_3Cl 、 NH_3 、 H_2O 、 CCl_4 的偶极矩分别为 1.94、1.46、1.84、0。

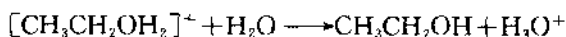
答案 极性大小排列顺序为 $CH_3Cl > H_2O > NH_3 > CCl_4$ 。

11. 多数含氧的有机化合物都能溶于冷的浓硫酸,而所得溶液用水稀释后,又能恢复为原来化合物。试以乙醇为例说明这一事实的原因。

答案 CH_3CH_2OH 分子中的 O 原子上有孤对电子,是一种路易斯碱,能与强酸(H_2SO_4)的 H^+ 结合而形成铎盐,因而溶于浓硫酸中。



但由于铎盐不稳定,加水分解,而又恢复为原来的酸。



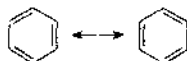
12. 当一个氢分子吸收光能后,一个电子就从成键轨道跃迁到反键轨道,导致一个氢分子裂解成两个氢原子,这是为什么?

答案 分子轨道是原子轨道的线性组合。两个氢原子的 $1s$ 轨道线性组合成两个分子轨道,一个是成键分子轨道 σ_{1s} ,比氢原子为 $1s$ 轨道的能量低;另一个是反键分子轨道 σ_{1s}^* ,比氢原子 $1s$ 轨道的能量高。当两个氢原子形成氢分子时,两个电子都排布在成键分子轨道 σ_{1s} 上,体系能量降低,形成一个共价键。当氢分子吸收光能后,一个电子就会从成键分子轨道 σ_{1s} 上跃迁到能量较高的反键分子轨道 σ_{1s}^* 上,其键能为零,成键轨道所降低的能量被反键轨道所升高的能量完全抵消,因此一个氢分子就裂解成两个氢原子。

13. 下列苯的结构式,不能代表苯的真实结构。X 衍射等证实苯分子中所有的碳碳键都相等,均为 140pm,试写出苯的共振结构。

知识点 书写分子或离子的共振结构时应注意几点:第一,所有的原子的相对位置不变,只有电子的位置不同;第二,用“双箭头”,“ $\longleftrightarrow$ ”连接共振式。

答案 苯的共振结构为:



第二章 烷烃和环烷烃

本章要点

仅由碳和氢组成的化合物称为烃。本章主要学习烃的分类、烷烃和环烷烃的结构、异构现象、命名法、物理和化学性质等内容,都是学习后续各章的基础。

烷烃的结构特点是分子内的碳原子均以 sp^3 杂化轨道参与重叠而成的 σ 键。根据烷烃分子中碳原子之间的结合方式,可把碳原子分为伯(1°)、仲(2°)、叔(3°)、季(4°)4 种类型。烷烃的同分异构现象包括碳链异构和构象异构。构象异构属于立体异构范畴。构象可用透视式或 Newman 投影式表示。各种构象的稳定性顺序为:

对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式

构象与构型的主要区别是:构象异构体之间易于迅速互变、相互转换。室温下的烷烃分子是无数个构象异构体的动态平衡混合物,但主要是以最稳定的对位交叉式的优势构象状态存在。构象变化对化合物的物理性质、化学性质和生物活性都有重要影响、药物构象变化与药理效应有着重要关系。

烷烃的系统命名法为其它各类化合物的命名奠定基础。命名原则为:选择最长的、含取代基最多的连续的碳链作为主链;编号应使取代基的位次总和最小,当取代基的总位次相同时,使较小的取代基有较小的位次;定名称是将各取代基的位次、个数和名称写在母体名称的前面,取代基的顺序按优先次序原则排列,优先基团后列出。

烷烃的物态、沸点、熔点、密度等物理性质都随相对分子质量的增加而显示出一定的递增规律,这些规律适用于其它同系列。正烷烃每增加一个 CH_2 ,沸点约升高 $20\sim 30^\circ C$ 。异构体中沸点随支链增多而降低。分子对称性高的异构体具有较高的熔点。烷烃难溶于水,易溶于有机溶剂,符合“结构相似者互溶”原理。高级烷烃有较高的粘度。

烷烃的化学性质稳定,不易与极性试剂发生离子型反应,但在适当条件下,烷烃容易发生卤代、氧化和裂化等反应。烷烃在高温或紫外光照射下的卤代反应,主要是氯代和溴代。卤代在取代反应中的活泼性次序为:

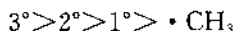


这个活性次序适用于卤素跟大多数有机化合物的反应。烷烃的卤代反应历程是游离基连锁反应。

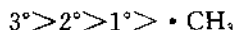
烷烃的卤代反应中,被夺取的氢和所形成的游离基是同类型的。卤原子夺取氢原子的容易程度为:



形成各种游离基所需能量的次序为:



越稳定的游离基在生成时所需能量越低,也越容易形成,因此形成游离基的难易程度次序与游离基稳定性次序相同:



在许多游离基形成的反应中,游离基的稳定性支配着反应取向和反应活性。不同卤素的反应活性与选择性之间存在着一定的关系,溴比氯的反应活性低,但溴代反应却具有较高的选择性。熟悉卤代反应中的反应热、活化能和过渡态,有利于理解和判断游离基反应的进行情况。

人体在代谢过程中不断产生游离基,医学上把人体游离基称为自由基,这些自由基参与生理、病理和衰老等生命现象。体内自由基过量会引起多种疾病,故应加以清除。

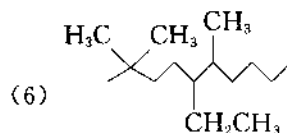
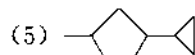
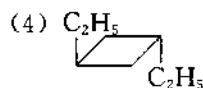
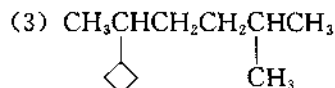
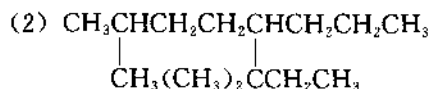
由碳原子连接成环,性质与脂肪烃相似的烃类化合物总称为脂环烃。脂环烃分为环烷烃、环烯烃和环炔烃。按环的多少又可分为单环脂环烃和多环脂环烃。多环脂环烃则可分为螺环和桥环两类化合物。单环脂环烃的命名与链烃相似,只是在链烃名称之前加上“环”字。多环脂环烃(螺环和桥环)的命名则有特殊的规则。

脂环烃的重点是环烷烃的结构、性质和构象。环烷烃的成环碳原子均为 sp^3 杂化。环丙烷和环丁烷由于成环碳原子间成键时 sp^3 杂化轨道不能沿键轴方向重叠,而是以弯曲方向部分重叠形成弯曲键,电子云重叠程度小,环不稳定,所以环丙烷和环丁烷能发生开环加成反应。环己烷成环碳原子间成键时,以 sp^3 杂化轨道沿键轴方向重叠形成 $C-C\sigma$ 键,重叠程度较大,键较牢固,环很稳定。环戊烷的环也相当稳定。由于环己烷的 6 个成环碳原子不在同一平面内, $C-C$ 键键角可维持 109.5° 。环己烷在空间可形成各种构象,而椅式和船式为两种极限构象,其中椅式构象为优势构象。取代环己烷的取代基处于平伏键(e 键)时较为稳定。多元取代环己烷最稳定的构象是 e 取代最多的构象。若环上连有不同取代基时,较大的取代基结合在 e 键上的构象则是最稳定的。

多元取代环烷烃,由于环限制了 $C-C$ 单键的自由旋转,因此与烯烃相似,也可产生顺反异构,有的还可能产生对映异构。

习 题 解 答

1. 命名下列化合物:



答案 (1) 3,3-二乙基戊烷;

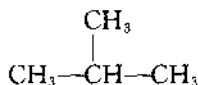
(2) 2,6,6-三甲基-5-正丙基辛烷;

- (3) 2-甲基-5-环丁基己烷; (4) 反-1,3-二乙基环丁烷;
 (5) 1-甲基-3-环丙基环戊烷; (6) 2,2,6-三甲基-5-乙基癸烷。

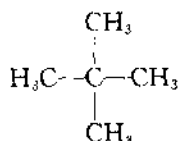
2. 写出符合下列条件的烷烃或环烷烃的结构式:

- (1) 不具有亚甲基, 并含 4 个碳原子的烷烃;
 (2) 具有 12 个等性氢原子, 分子式为 C_5H_{12} 的烷烃;
 (3) 分子式 C_7H_{14} , 只有 1 个伯碳原子的环烷烃, 写出可能的结构式并命名。

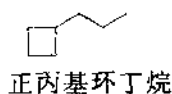
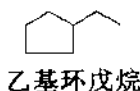
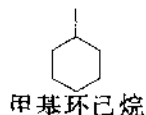
答案 (1) 不具有亚甲基, 并含 4 个碳原子的烷烃的结构式为:



(2) 含有 12 个等性氢原子, 分子式为 C_5H_{12} 的烷烃的结构式为:



(3) 分子式为 C_7H_{14} , 只有 1 个伯碳原子的环烷烃的结构式分别为:



3. 化合物 2,2,4-三甲基己烷分子中的碳原子, 各属于哪一类型(伯、仲、叔、季)碳原子?

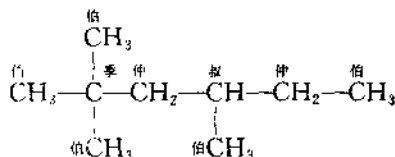
知识点 伯碳原子是只与 1 个其他碳原子直接相连的碳原子, 也称为一级碳原子, 以 1° 表示。

仲碳原子是与 2 个其他碳原子直接相连的碳原子, 也称为二级碳原子, 以 2° 表示。

叔碳原子是与 3 个其他碳原子直接相连的碳原子, 也称为三级碳原子, 以 3° 表示。

季碳原子是与 4 个其他碳原子直接相连的碳原子, 也称为四级碳原子, 以 4° 表示。

答案 2,2,4-三甲基己烷分子中的碳原子的类型标示如下:



4. 下列化合物有几个 1° 氢、 2° 氢和 3° 氢原子?

- (1) 丙烷 (2) 2-甲基丙烷
 (3) 2,2-二甲基丙烷 (4) 戊烷
 (5) 2-甲基戊烷 (6) 2,3-二甲基戊烷

知识点 1° 氢是指伯碳原子上的氢原子, 也称伯氢原子。

2°氢是指仲碳原子上的氢原子,也称仲氢原子。

3°氢是指叔碳原子上的氢原子,也称叔氢原子。

答案 列表回答如下:

化合物	1°氢	2°氢	3°氢
(1)	6	2	0
(2)	9	0	1
(3)	12	0	0
(4)	6	6	0
(5)	9	4	1
(6)	12	2	2

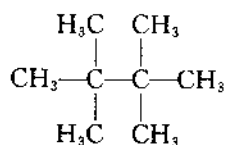
5. 元素分析得知含碳 84.2%、含氢 15.8%, 相对分子质量为 114 的烷烃分子中, 所有的氢原子都是等性的。写出该烷烃的分子式和结构式, 并用系统命名法命名。

答案 该烷烃分子中所含碳原子、氢原子的数目分别为:

$$N(C) = \frac{114 \times 84.2\%}{12.01} = 8$$

$$N(H) = \frac{114 \times 15.8\%}{1.008} = 18$$

该烷烃的分子式为 C_8H_{18} , 其结构式为:



2,2,3,3-四甲基丁烷

6. 将下列化合物按沸点降低的顺序排列:

- (1) 丁烷 (2) 己烷 (3) 3-甲基戊烷
 (4) 2-甲基丁烷 (5) 2,3-二甲基丁烷 (6) 环己烷

知识点 (1) 正烷烃的沸点随着碳原子的增多而呈现出有规律的升高。

(2) 在碳原子数相同的烷烃异构体中, 取代基越多, 沸点就降低越多。

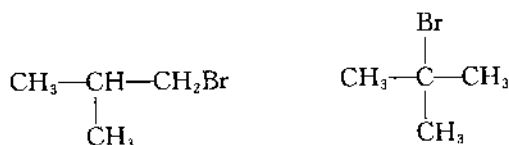
(3) 环烷烃的沸点比同碳原子数链状烷烃高。

答案 沸点由高到低的排列顺序为 (6) > (2) > (3) > (5) > (4) > (1)。

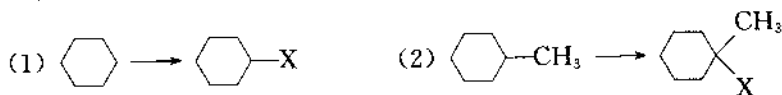
7. 写出 4 碳烷烃一溴取代产物的可能结构式。

答案 4 碳烷烃一溴取代产物的可能结构式为:





8. 在由下列指定化合物合成相应卤代烷时,应选用 Cl_2 还是 Br_2 ?



知识点 (1)在卤代反应中,溴代反应比氯代反应进行得稍慢一些。

(2)溴代反应的选择性高于氯代反应:反应活性 $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$ 。

答案 (1)选用 Cl_2 或 Br_2 均可,但氯代反应的速率较快。

(2)应选用 Br_2 。

9. 按稳定性从大到小的顺序,画出丁烷的 4 种典型构象式(用 Newman 投影式表示)。

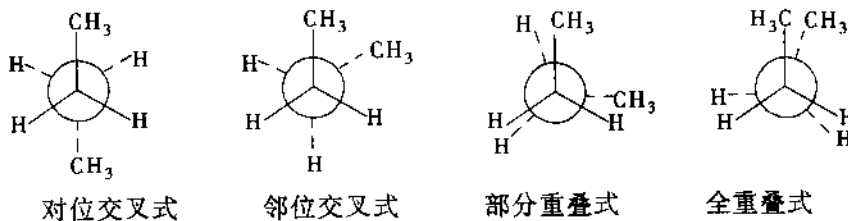
知识点 (1)正丁烷对位交叉式中,两个体积较大的甲基处于对位,相距最远,分子的能量最低,属于最稳定的优势构象。

(2)邻位交叉式中两个甲基处于邻位,靠得比对位交叉式近,两个甲基之间的斥力使这种构象的能量较对位交叉式高。

(3)全重叠式中的两个甲基及氢原子都各处于重叠位置,相互间作用力最大,故分子的能量最高,是最不稳定的构象。

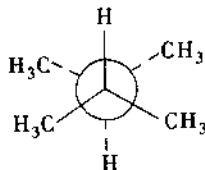
(4)部分重叠式中,甲基和氢原子的重叠使其能量较高,但比全重叠式的能量低。

答案 对位交叉式 $>$ 邻位交叉式 $>$ 部分重叠式 $>$ 全重叠式。



10. 画出 2,3-二甲基丁烷以 C_2-C_3 键为轴旋转,所产生的最稳定构象的 Newman 投影式。

答案 2,3-二甲基丁烷以 C_2-C_3 键为轴旋转,产生的最稳定构象的 Newman 投影式为:

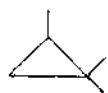


11. 化合物 A 的分子式为 C_6H_{12} , 室温下能使溴水褪色,但不能使高锰酸钾溶液褪色,与 HBr 反应得化合物 B($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$), A 氢化得 2,3-二甲基丁烷。写出化合物 A、B 的结构式。

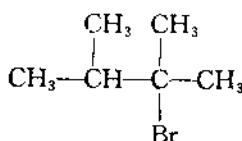
知识点 分子式 C_6H_{12} 是环烃或单烯烃的通式,但不能使高锰酸钾溶液褪色,说明是环

状化合物,能与 HBr 发生加成反应,说明属于小环化合物。

答案 化合物 A、B 的结构式分别为:



(A)



(B)

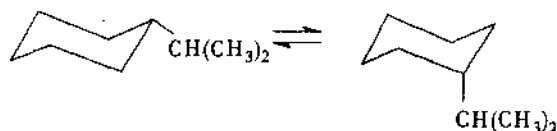
12. 写出下列化合物的构象异构体,并指出较稳定的构象。

(1) 异丙基环己烷

(2) 1-氯环己烷

知识点 环己烷分子中的一个氢原子被其他原子或基团取代时,取代基可处于横键或竖键,故取代环己烷可以两种不同的椅式构象存在,其中横键取代的构象能量较低,是较稳定的优势构象。

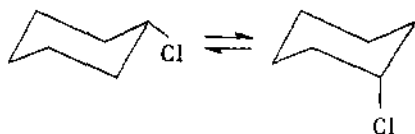
答案 (1) 异丙基环己烷的构象异构体为:



(97.2%, 优势构象)

(2.79%)

(2) 1-氯环己烷的构象异构体为:



(66.51%, 优势构象)

(33.49%)

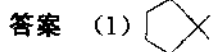
13. 写出下列化合物的结构式:

(1) 1,1-dimethylcyclopentane;

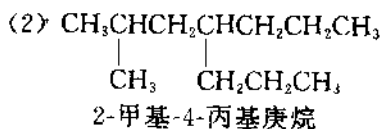
(2) 2-methyl-4-propylheptane;

(3) 1,2,3-trimethylbicyclo[2.2.2]octane;

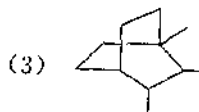
(4) 1-methyl spiro[3.5]nonane.



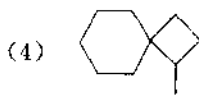
1,1-二甲基环戊烷



2-甲基-4-丙基庚烷

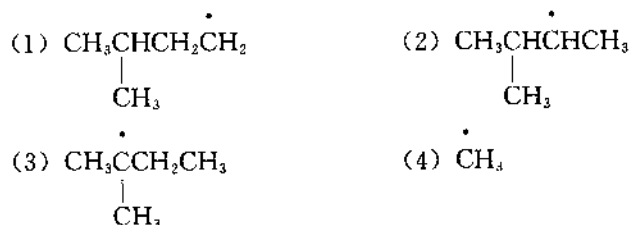


1,2,3-三甲基二环
[2,2,2]辛烷



1-甲基螺环
[3,5]壬烷

14. 将下列自由基按稳定性从大到小的顺序排出：



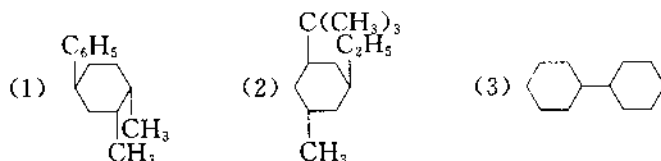
知识点 自由基可按单电子所在碳原子的类型不同分为伯(1°)仲(2°)和叔(3°)自由基。形成自由基所需的能量按 $\text{CH}_3 \cdot > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ 次序递减, 故自由基的稳定性次序则为 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3 \cdot$ 。

答案 (3) > (2) > (1) > (4)。

15. 写出庚烷的各个碳链异构体的中英文名称。

答案 庚烷, heptane; 2-甲基己烷, 2-methylhexane; 3-甲基己烷, 3-methylhexane; 2,2-二甲基戊烷, 2,2-dimethylpentane; 3,3-二甲基戊烷, 3,3-dimethylpentane; 2,3-二甲基戊烷, 2,3-dimethylpentane; 2,4-二甲基戊烷, 2,4-dimethylpentane; 3-乙基戊烷, 3-ethylpentane; 2,2,3-三甲基丁烷, 2,2,3-trimethylbutane。

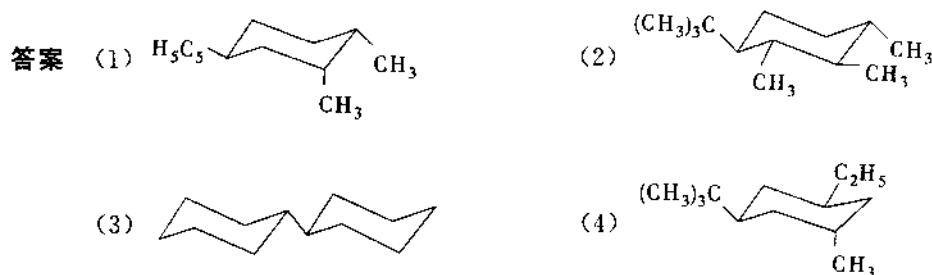
16. 写出下列化合物的优势构象：



(4) 1,2,3-三甲基-4-叔丁基环己烷

知识点 取代环己烷的优势构象为：

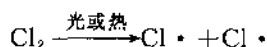
- (1) 椅式构象是最稳定的构象；
- (2) e 键取代基最多的构象；
- (3) 有不同取代基时, 较大取代基处于 e 键的构象；
- (4) 叔丁基等庞大基团处于 e 键的构象。



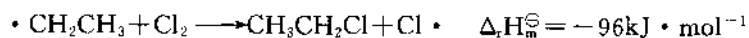
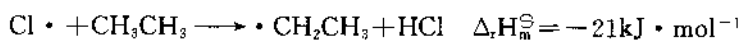
30. $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光或热}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ 的反应机理与甲烷氯代相似。

- (1) 写出链引发、链增长、链终止的逐步反应式, 并计算链增长反应的摩尔焓变；
- (2) 试说明该反应不太可能按 $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{Cl}$ 方式进行的原因。

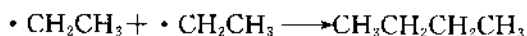
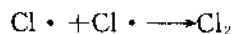
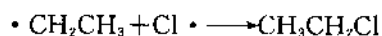
答案 (1)链引发:



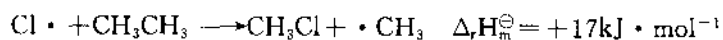
链增长:



链终止:



(2)反应如按 $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{Cl}$ 方式进行,链增长的第一步为:



由于产物能量较反应物的能量高,活化能太大,是吸热反应,过渡态中间体 $\cdot\text{CH}_3$ 较 $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ 难生成;并且 $\cdot\text{CH}_3\text{CH}_3$ 比 $\cdot\text{CH}_3$ 稳定,越稳定的游离基越易形成。所以反应不太可能按上式进行。