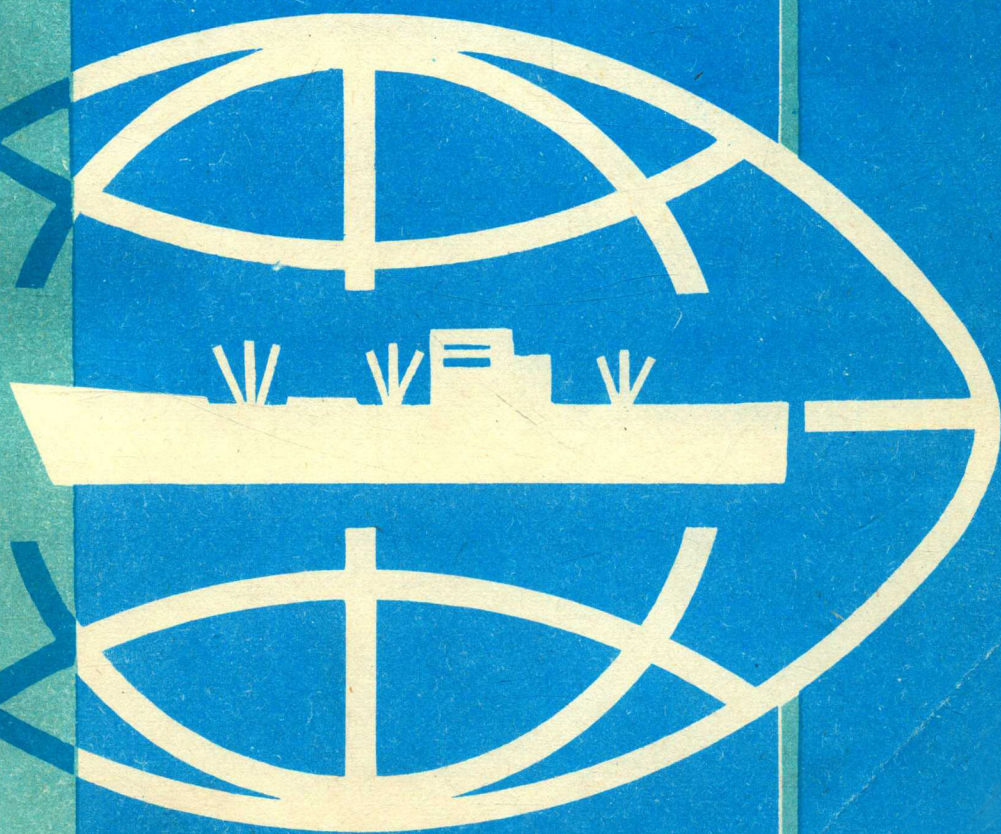


大连海运学院自编讲义

# 航政基础化学

下 册

周立新 编  
宋中庆 审



化学教研室

一九九四年三月

## 内容简介

本书是供高等学校航政管理类专业使用的基础化学教材，它包括无机化学、分析化学和有机化学三部分内容。本册是第三篇有机化学，主要介绍脂肪族、脂环族、芳香族、杂环族等化合物的命名、结构、性质及重要的代表物质，另外，结合典型化合物介绍了电子效应、空间效应、构象异构，顺反异构和对映异构等概念，讨论了自由基、亲电取代、亲核取代、亲电加成和亲核加成等反应历程的理论问题。

## 前 言

鉴于国内尚没有适合航政管理类专业、110学时要求的《基础化学》教材，化学教研室三位老师于1990年编写了《航政基础化学》（上、中、下册），第二年出版，并使用于91~93级本科教学中。

1993年大连海运学院航海分院对课程教学计划进行调整，“航政基础化学”计划为76学时。本教材是根据这一计划编写的《航政基础化学》的有机化学部分，授课时数25~30学时。这一次对第一版教材的内容做了精简，篇幅做了压缩，体系做了调整。

在保证有机化学系统性，理论性的前提下，编者将多数有机物命名集中讨论；将有机物物理性质递变规律做初次介绍后，凡物理常数表能够体现的规律性都不再花费笔墨；略去了与要求的基础理论关系不够密切的某些化学性质的段落；调整了各类代表物质介绍的种类和数量；压缩了习题的数量，补充了近几年收集的部分专业实例和生活实例。最终将原版有机化学的17万字缩减为12万字，以便教材有较好的适用性。

由于编者力求文字简炼，提请读者在使用中多加思考，以弥补行文的不够详尽。上述教材处理作为一些设想的试验，有待继续在使用中检验、探索、总结和完善。由于编者水平所限，教材中错误和不妥之处恳请师生们提出指正和意见。

编 者

1994·3·

# 目 录

|                     |    |
|---------------------|----|
| 第三篇 有机化学            | 1  |
| 第一章 绪论              | 1  |
| § 1-1 有机化合物的特性及结构   | 1  |
| § 1-2 有机化合物的命名      | 2  |
| § 1-3 有机化合物的分类      | 4  |
| 习题                  | 5  |
| 第二章 烷烃              | 6  |
| § 2-1 烷烃的异构         | 6  |
| § 2-2 乙烷的构象         | 6  |
| § 2-3 烷烃的物理性质       | 8  |
| § 2-4 烷烃的化学性质       | 9  |
| 习题                  | 10 |
| 第三章 烯烃              | 11 |
| § 3-1 烯烃的结构和顺反异构    | 11 |
| § 3-2 烯烃的性质         | 13 |
| § 3-3 重要的烯烃         | 17 |
| 习题                  | 17 |
| 第四章 二烯烃 炔烃          | 19 |
| § 4-1 1,3-丁二烯的结构    | 19 |
| § 4-2 1,3-丁二烯的化学性质  | 20 |
| § 4-3 乙炔的结构和炔烃的物理性质 | 21 |
| § 4-4 炔烃的化学性质       | 22 |
| 习题                  | 25 |
| 第五章 脂环烃             | 27 |
| § 5-1 环的稳定性         | 27 |
| § 5-2 环己烷的构象        | 28 |
| § 5-3 脂环烃的化学性质      | 29 |
| 习题                  | 30 |
| 第六章 芳烃              | 31 |
| § 6-1 苯的结构          | 31 |
| § 6-2 芳烃的性质         | 32 |

|                         |    |
|-------------------------|----|
| § 6-3 重要的芳烃.....        | 40 |
| 习题.....                 | 42 |
| 第七章 卤烃.....             | 44 |
| § 7-1 卤烃的性质.....        | 44 |
| § 7-2 重要的卤烃.....        | 49 |
| 习题.....                 | 52 |
| 第八章 醇 酚 醚.....          | 54 |
| § 8-1 醇的性质.....         | 54 |
| § 8-2 重要的醇.....         | 56 |
| § 8-3 酚的性质.....         | 58 |
| § 8-4 醚的性质.....         | 61 |
| § 8-5 重要的酚和醚.....       | 63 |
| 习题.....                 | 64 |
| 第九章 醛和酮.....            | 66 |
| § 9-1 醛和酮的性质.....       | 67 |
| § 9-2 重要的醛和酮.....       | 73 |
| 习题.....                 | 75 |
| 第十章 羧酸及其衍生物.....        | 77 |
| § 10-1 羧酸的性质.....       | 77 |
| § 10-2 重要的羧酸和羧酸盐.....   | 80 |
| § 10-3 羧酸衍生物.....       | 81 |
| § 10-4 碳酸衍生物.....       | 82 |
| 习题.....                 | 83 |
| 第十一章 含氮化合物.....         | 85 |
| § 11-1 胺的分类和制备.....     | 85 |
| § 11-2 胺的性质.....        | 86 |
| § 11-3 腈.....           | 88 |
| § 11-4 重氮化合物和偶氮化合物..... | 89 |
| § 11-5 重要的含氮化合物.....    | 91 |
| 习题.....                 | 93 |
| 第十二章 杂环化合物.....         | 94 |
| § 12-1 杂环化合物的分类和命名..... | 94 |

|                 |          |     |
|-----------------|----------|-----|
| § 1 2 - 2       | 呋喃 糠醛 噻吩 | 96  |
| § 1 2 - 3       | 吡咯 吡啶 喹啉 | 97  |
| 习题              |          | 100 |
| 第十三章 碳水化合物      |          | 102 |
| § 1 3 - 1       | 旋光性概念    | 102 |
| § 1 3 - 2       | 单糖       | 104 |
| § 1 3 - 3       | 低聚糖      | 108 |
| § 1 3 - 4       | 多糖       | 109 |
| 习题              |          | 111 |
| 第十四章 氨基酸 蛋白质 核酸 |          | 112 |
| § 1 4 - 1       | 氨基酸      | 112 |
| § 1 4 - 2       | 蛋白质      | 115 |
| § 1 4 - 3       | 核酸       | 116 |
| 习题              |          | 119 |

## 第三篇 有机化学

### 第一章 绪论

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成及其应用与理论的学科。

#### § 1-1 有机化合物的特性及结构

目前已知的有机化合物有几百万种，而且每年还不断有新的有机化合物被发现和合成出来。有机化合物的主要特性有：

(1) 受热后往往容易分解炭化，当达到着火点时，就可燃烧。

(2) 沸点较低，熔点一般低于  $300^{\circ}\text{C}$ ，因其一般是分子晶体。例如，醋酸的熔点为  $16.6^{\circ}\text{C}$ ，沸点为  $118^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 难溶于水，易溶于有机溶剂。物质溶解的一个经验规律是结构相似的分子可以相溶。有机化合物多为弱极性或非极性物质。例如，石蜡可溶于汽油，不能溶于水。

(4) 反应速度慢，常伴有副反应。有机化合物分子的共价键不容易离解，其分子比较复杂，反应时并不限定在某一部位发生反应，反应条件不同，产物也往往不同。

习惯上，把分子中原子的排列顺序和连接的方式叫做“化学结构”。分子的性质，不仅决定于所组成的元素的种类和数量，而且也决定于分子的化学结构。例如乙醇和二甲醚的分子式都是  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，但它们是两种性质不同的化合物。

有机化合物分子中的原子主要是以共价键相结合。共价键的性质可以从其键长、键角、键能等物理数据看出来。

表 1-1 一些共价键的键长和键能

| 键    | 键长( pm ) | 键 能<br>( KJ·mol <sup>-1</sup> ) | 键   | 键长( pm ) | 键 能<br>( kJ·mol <sup>-1</sup> ) |
|------|----------|---------------------------------|-----|----------|---------------------------------|
| C—C  | 154      | 347.3                           | C—I | 213      | 213.4                           |
| C—H  | 112      | 415.3                           | C=C | 134      | 610.9                           |
| C—N  | 147      | 305.4                           | C≡C | 120      | 836.8                           |
| C—O  | 143      | 359.8                           | C=O | 122      | 748.9 ( 酮 )                     |
| C—S  | 182      | 272.0                           | C=N | 130      | 615.0                           |
| C—F  | 142      | 485.3                           | C≡N | 116      | 891.2                           |
| C—Cl | 177      | 338.9                           | O—H | 96       | 464.4                           |
| C—Br | 191      | 284.5                           | N—H | 100      | 389.1                           |

## § 1-2 有机化合物命名

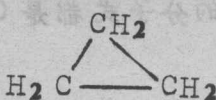
有机化合物名称不但要反映分子中的元素组成和所含元素的原子数，而且要反映分子的化学结构。有机化合物主要的命名方法有下述三种：

### 一、习惯命名法

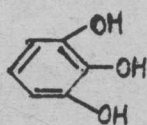
分子主链的碳原子数在十个以下时用天干数字表示，在十个以上时用碳的数目来表示。对异构体用“正”、“异”、“新”等来区别，苯的二元取代物用“邻”、“间”、“对”，三元取代物用“连”、“偏”、“均”来区别。还有其他情形，见下面举例。

此法适用于比较简单的有机物，对于复杂的有机物难于准确地命名。

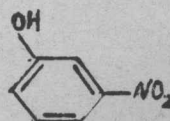
例如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  正丁醇  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  异丁烯

$(\text{CH}_3)_4\text{C}$  新戊烷  环丙烷  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  叔丁醇

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCl}$  丙烯基氯  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$  烯丙基氯



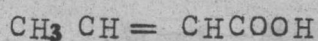
连苯三酚



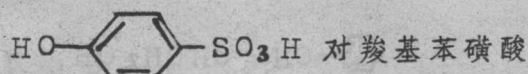
间硝基苯酚

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$

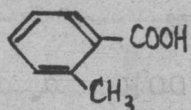
甲乙醚  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$  甲基乙烯基(甲)酮



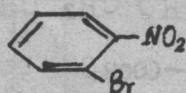
2-丁烯酸



对羧基苯磺酸



邻甲苯甲酸



邻硝基溴苯

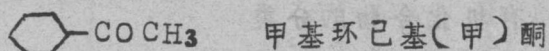
## 二、衍生命名法

一般以同系物中简单的化合物为母体，以其它所连基团为取代基来命名。此法虽能简明地反映出有机物的结构，但仍不能适用于结构复杂的有机物。

例如： $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$  二甲基乙基甲烷

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$  乙氧基乙烯  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$  氰基乙烯

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$  甲基乙基乙炔  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  三甲基甲醇



甲基环己基(甲)酮

$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$  甲胺基乙烷

## 三、系统命名法

以带有官能团的最长碳链为主链；将主链碳原子编号，并使官能团的位次数目最小；取代基的位置编号、数目和名称写在前面，母体化合物位次和名称写在后面，并且简单取代基写在前，复杂的写在后。位次编号除用阿拉伯数字外，有时也用希腊字母  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  等来标记。

母体名称一般可由主要官能团的优先次序来确定。这个次序是：

$-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  
 $\text{O}$   
 $\parallel$   
 $-\text{C}-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{ArOH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  
 $-\text{OR}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$ 。其中  $-\text{R}$  烷基， $-\text{Ar}$  苯基。

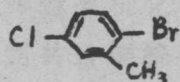
这是一种普遍适用的命名方法。

例如： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

1-戊烯-4-炔

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

2-甲基-4-氯-1-丁烯



3-氯-6-溴甲苯

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$

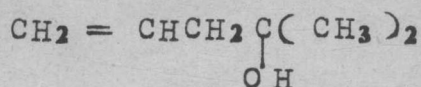
$\alpha$ -甲基丁醛

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$

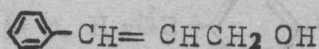
2,4-戊二酮

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

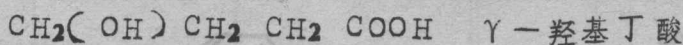
2-丁醇



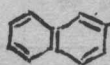
2-甲基-4-戊烯-2-醇



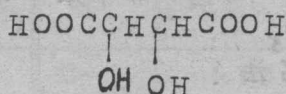
3-苯基-2-丙烯-1-醇



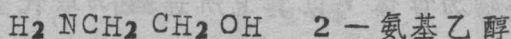
γ-羟基丁酸



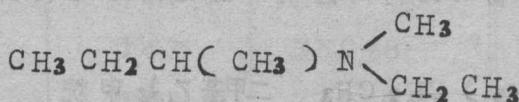
β-萘甲酸



α, α'-二羟基丁二酸



2-氨基乙醇



2-甲乙胺基丁烷

杂环化合物及部分异构体的命名较为特殊，后面章节有具体介绍。

### § 1-3 有机化合物的分类

按碳原子相互结合的方式，可把有机化合物分为三大族。

(1) 开链化合物或脂肪族化合物 例如正丙烷、异丁烷等。

(2) 碳环化合物 分子具有由碳原子相连接而成的环状结构。根据碳环的特点，又可分为两类：

(A) 脂环化合物 这类化合物可看作是由开链化合物以首尾两端的碳原子相连而成。它们的性质与脂肪族化合物相似。例如环戊烷、环己烷等。

(B) 芳香族化合物 这类化合物一般具有由碳原子组成的特殊的苯环结构，并显示某些特殊的性质。例如苯、萘等。

(3) 杂环化合物 这类化合物具有由碳原子和其它元素的原子，如氧、硫、氮等共同组成的环状结构。例如呋喃、吡啶等。

又可按结构和所含官能团的不同而分为若干类。官能团可决定有机化合物的性质，例如：含有羟基(—OH)官能团的，称为醇类。详见表1-2。

本教材以下各章将按官能团的分类分章讨论。

表 1-2 重要的官能团

| 类 别     | 官能团名称   | 官能团结构                                                                                 | 化合物                                                                                              |
|---------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 烯烃      | 碳碳双键    | $\text{>C}=\text{C}<$                                                                 | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$                                                                        |
| 炔烃      | 碳碳叁键    | $-\text{C}\equiv\text{C}-$                                                            | $\text{CH}\equiv\text{CH}$                                                                       |
| 卤代烃     | 卤素      | $-\text{X}$                                                                           | $\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}$                                                                 |
| 醇       | 醇羟基     | $-\text{OH}$                                                                          | $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$                                                                 |
| 酚       | 酚羟基     | $-\text{OH}$                                                                          | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$                                                                 |
| 醚(或氧化物) | 醚键(或氧基) | $-\text{O}-$                                                                          | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$                                                      |
| 醛       | 醛基      | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$                    | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \end{array}$                    |
| 酮       | 酮基      | $\text{>C}=\text{O}$                                                                  | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$                |
| 羧酸      | 羧基      | $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ |
| 胺       | 氨基      | $-\text{NH}_2$                                                                        | $\text{CH}_3-\text{NH}_2$                                                                        |
| 腈       | 氰基      | $-\text{CN}$                                                                          | $\text{CH}_3-\text{CN}$                                                                          |
| 硝基化合物   | 硝基      | $-\text{NO}_2$                                                                        | $\text{CH}_3-\text{NO}_2$                                                                        |
| 磺酸      | 磺(酸)基   | $-\text{SO}_3\text{H}$                                                                | $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$                                                       |

### 习 题

- 1、什么叫做有机化合物？它具有哪些特点？
- 2、将下列共价键按它们的电负性差值，判断其极性大小，并排列成序。  
 $\text{C}-\text{H}$ ， $\text{C}-\text{O}$ ， $\text{C}-\text{Mg}$ ， $\text{C}-\text{Cl}$ ， $\text{C}-\text{Br}$ ，  
 $\text{H}-\text{F}$ ， $\text{N}-\text{H}$

## 第二章 烷烃

### § 2-1 烷烃的异构

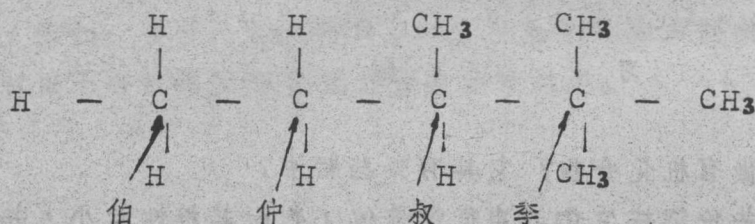
烷烃的通式是  $C_nH_{2n+2}$ 。从通式去掉一个氢原子后余下的一价基团  $C_nH_{2n+1}$  叫做烷基，常用 R 来代表。

凡分子式相同而结构和性质不同的化合物，称为同分异构体。这种现象称为同分异构，也称结构异构或构造异构。烷烃分子中，随着碳原子数的增加，同分异构体的数目也增加。

表 2-1 烷烃的结构异构体数目

| 碳原子数 | 异构体数 | 碳原子数 | 异构体数 |
|------|------|------|------|
| 1    | 1    | 6    | 5    |
| 2    | 1    | 7    | 9    |
| 3    | 1    | 8    | 18   |
| 4    | 2    | 9    | 35   |
| 5    | 3    | 10   | 75   |

烷烃分子中的碳原子，按照它们所连接的碳原子数目不同，可分为四类：只与另一个碳原子相连接的碳原子叫做伯碳原子。伯碳原子所连接的氢原子，叫做伯氢原子。以此类推，与另外两个、三个、四个碳原子相连接的碳原子依次叫做仲、叔、季碳原子，所连接的氢原子依次叫做仲、叔氢原子（不存在季氢原子）。例如：



烷烃的天然来源主要来自天然气和石油。

### § 2-2 乙烷的构象

我们已经知道，甲烷是正四面体结构。

乙烷分子中的两个碳原子各以  $sp^3$  杂化轨道重叠而形成  $\sigma$  键，如图 2

—1 所示。

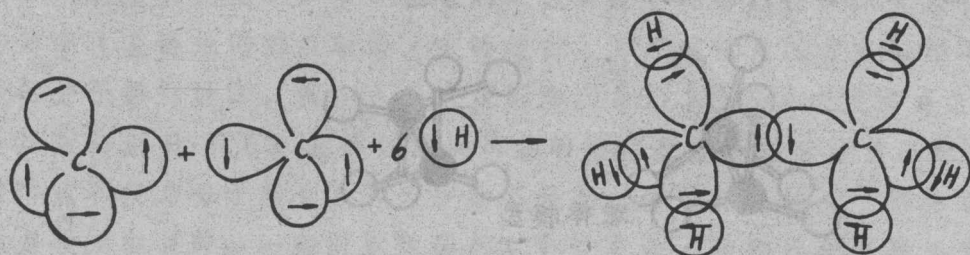
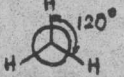
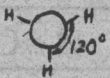


图 2—1 两个  $sp^3$  杂化碳原子与六个氢原子的轨道重叠形成乙烷

乙烷分子中的两个甲基以  $C-C$  单键相连，可以自由旋转，如果把一个甲基固定，而使另一个甲基绕  $C-C$  键轴旋转，则两个碳原子上所连接的氢原子在空间的相对位置，就可以产生许多不同的排列形式。这种由于围绕碳碳单键旋转而产生的分子中的各原子或基团在空间的不同排列形式，叫做构象。同一种化合物可能有许多构象。但最有典型意义的只有两种构象，一种是交叉式，另一种是重叠式。

纽曼 (Melvin Newman) 提出了构象的投影式表示法，规定从  $C-C$  单键的延长线上观察，用  表示碳原子上的三个氢原子连接在前面的碳原子上。用  表示碳原子上的三个氢原子连接在后面的碳原子上 (实际上前后两个碳原子是重叠的)，同碳原子上的三个  $C-H$  键彼此互呈  $120^\circ$  夹角。

将前面一个甲基固定，并将这个甲基的氢原子朝上作为标准，然后把后面的一个甲基沿着  $C-C$  键轴旋转，当前后两个碳上的  $C-H$  键在纸面上的投影线之间的夹角为  $0^\circ$  时，两个甲基上的氢原子相互重叠，这种构象叫做重叠式构象。当旋转角度达到  $60^\circ$  时，后面一个甲基上的氢原子正好在前面一个甲基上的两个氢原子中间，这时两个甲基互相交叉，这种构象叫做交叉式构象。

在交叉式构象中，前后两个碳原子上的两个氢原子以及两个碳氢键的  $\sigma$  电子对之间的距离最远，相互斥力最小，整个分子体系的能量最低，这种构象最稳定。在重叠式构象中，由于前后两个碳原子上的两个氢原子以及两个碳氢键的  $\sigma$  电子对之间的距离最近，斥力最大，整个分子体系的能量最高，这种重叠式构象也最不稳定。重叠式构象的能量比交叉式构象的能量大

约高  $12.6 \text{ kJ/mol}$ 。在室温下，乙烷分子是交叉式构象和重叠式构象的平衡混合物，而以交叉式为主。

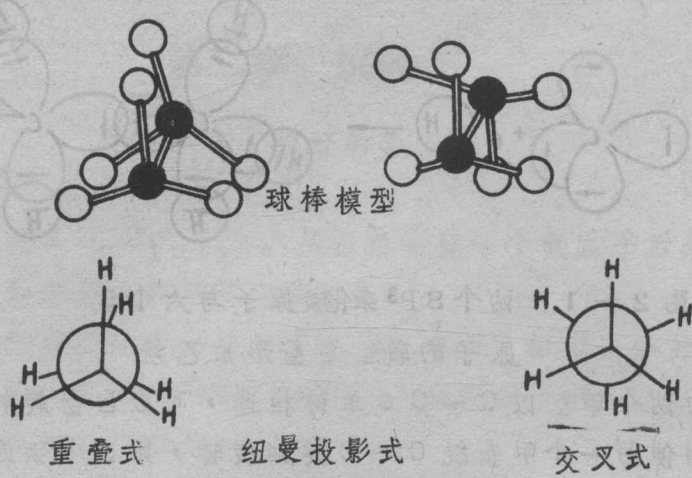


图 2-2 乙烷的两种构象

### § 2-3 烷烃的物理性质

纯粹的有机化合物在一定条件下都具有固定的物理常数，通过物理常数的测定，可用来鉴定它们的纯度。

表 2-1 直链烷烃的物理常数

| 名 称  | 分子式                          | 沸点(℃)  | 熔点(℃)  | 比重 $d_4^{20}$ |
|------|------------------------------|--------|--------|---------------|
| 甲 烷  | $\text{CH}_4$                | -161.4 | -182.5 | 0.4240        |
| 乙 烷  | $\text{C}_2\text{H}_6$       | -88.6  | -182.7 | 0.5462        |
| 丙 烷  | $\text{C}_3\text{H}_8$       | -42.2  | -187.1 | 0.5824        |
| 丁 烷  | $\text{C}_4\text{H}_{10}$    | -0.5   | -138.3 | 0.5788        |
| 戊 烷  | $\text{C}_5\text{H}_{12}$    | 36.1   | -129.7 | 0.6263        |
| 己 烷  | $\text{C}_6\text{H}_{14}$    | 68.7   | -95.3  | 0.6594        |
| 庚 烷  | $\text{C}_7\text{H}_{16}$    | 98.4   | -90.6  | 0.6837        |
| 辛 烷  | $\text{C}_8\text{H}_{18}$    | 125.6  | -56.8  | 0.7028        |
| 壬 烷  | $\text{C}_9\text{H}_{20}$    | 150.7  | -53.7  | 0.7179        |
| 癸 烷  | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | 174.0  | -29.7  | 0.7299        |
| 十五 烷 | $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ | 270.5  | 10.0   | 0.7688        |
| 十六 烷 | $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ | 286.5  | 18.1   | 0.7733        |
| 十七 烷 | $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ | 303    | 22.0   | 0.7767        |
| 十八 烷 | $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ | 317    | 28.0   | 0.7768        |

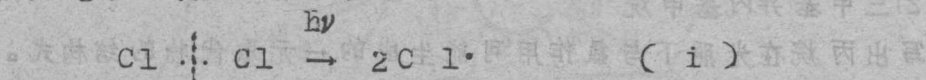
直链烷烃的沸点一般是随着碳链的增长、分子量的增大而增高。相邻两个烷烃虽有固定的系差，但它们的沸点差不相等。在碳原子数相同的异构体中，直链烃的沸点较高，支链越多，沸点越低，因为支链烃不如直链烃的分子排列紧密。例如，正戊烷的沸点  $36.1^{\circ}\text{C}$ ，异戊烷沸点  $27.9^{\circ}\text{C}$ ，新戊烷沸点  $9.5^{\circ}\text{C}$ 。直链烷烃同系物的熔点基本上随分子量的增大而增高，但熔点不仅与分子量大小有关，而且还与晶体中晶格结点上的分子排列结构是否对称有关。一般偶数碳链的对称性较高，排列比较紧密，它们的熔点要比奇数碳原子的烷烃为高。

## § 2-4 烷烃的化学性质

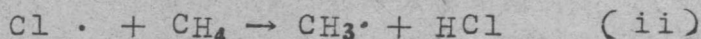
烷烃在室温下与强酸（如浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）、强碱（如  $\text{NaOH}$ ）、强氧化剂（如  $\text{KMnO}_4$ ）等活泼化学试剂都不起反应。

烷烃与氯在黑暗中不起反应，但在日光照射下，则发生剧烈反应，甚至爆炸而生成氯化氢和碳。在漫射光或高温下，烷烃分子中的氢原子可逐个被氯取代。在这种氯化反应中，叔氢比仲氢容易取代，仲氢比伯氢容易取代。

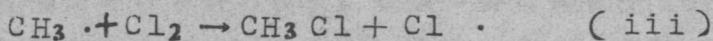
氯化反应历程已为实验所证实，是一个自由基（或称游离基）取代反应。甲烷的氯化，首先是氯分子在光照下，吸收一个光子，均裂生成具有未成对电子的氯原子（自由基），



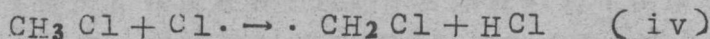
氯自由基非常活泼，当它一生成，就与甲烷作用，夺取甲烷分子中的一个氢原子而生成氯化氢与甲基自由基：



甲基自由基也非常活泼，它与氯分子作用生成氯甲烷和新的氯自由基：



这个新的氯自由基又可与甲烷作用，重复进行反应（ii），或与氯甲烷作用生成氯甲基自由基：

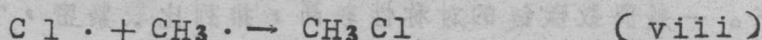
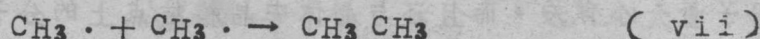
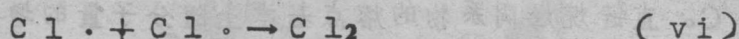


氯甲基自由基再与  $\text{Cl}_2$  作用就生成二氯甲烷和氯自由基：



如此循环反应，而生成一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。

这种通过自由基的产生而引发的反应，叫做自由基反应。反应(i)叫做链的引发，反应(ii)至(v)叫做链的传递。反应物中的氯自由基或甲基自由基可以自相结合或相互结合，生成稳定的氯分子、乙烷或氯甲烷，从而使反应终止。这个反应步骤叫做链的终止。



自由基反应大都是在光、高温或过氧化物等作用下进行，并且一般都是在气相中或非极性溶剂中进行。

此外，烷烃还能发生氧化、热裂解反应。

## 习 题

1、写出  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  的同分异构体，标出各异构体的伯、仲、叔、季碳原子，并用系统命名法命名。

2、写出下列各化合物的结构式：

(1) 异戊烷      (2) 新戊烷      (3) 3, 3, 4—三甲基己烷

3、用系统命名法命名下列各化合物：

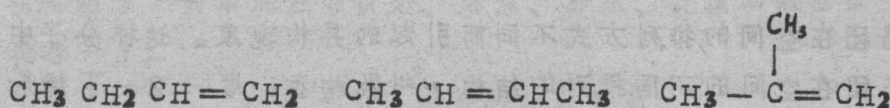
(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

(2) 三甲基异丙基甲烷

4、写出丙烷在光照下与氯作用可能生成的一元取代物的结构式。

### 第三章 烯烃

烯烃是一类分子内含有碳碳双键的不饱和碳氢化合物。碳碳双键是其官能团。四个碳以上的烯烃，除了碳链的异构外，还有因官能团位置而产生的异构，这种异构叫做官能团位置异构。因此烯烃的异构体比同碳数的烷烃的异构体数目为多。例如丁烷只有两个异构体，而丁烯有三个异构体：



#### § 3-1 烯烃的结构和顺反异构

以乙烯为例，它的每个碳原子只和另外三个原子相连接。按照杂化轨道理论，乙烯分子中每个碳原子形成三个  $\text{SP}^2$  杂化轨道，余下的一个  $2p_z$  轨道未参加杂化。乙烯分子结构，见图 3-1。

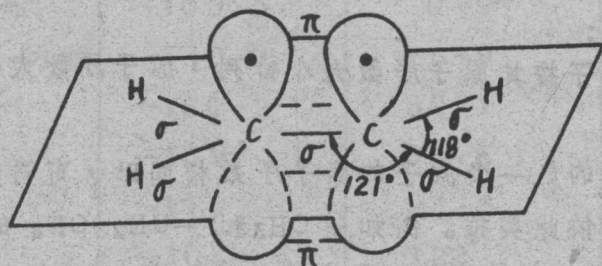


图 3-1 乙烯分子结构

双键中的  $\pi$  键不能绕碳碳  $\sigma$  键轴自由旋转，否则将破坏两个  $2p_z$  轨道的较少的侧面重叠而导致  $\pi$  键的破裂。碳碳  $\pi$  键的键能是  $263.6 \text{ kJ/mol}$ ，比碳碳  $\sigma$  键的键能  $347.3 \text{ kJ/mol}$  要小，此外， $\pi$  键电子云暴露在分子平面的上部和下部，容易受到外界的影响，具有较大的反应活泼性。

碳碳双键不能自由旋转，因此，当双键的两个碳原子上各连有两个不同的原子或基团时，就有两种不同的空间排列方式，形成两个不同的化合物。例如，2-丁烯有下列两种异构体：