

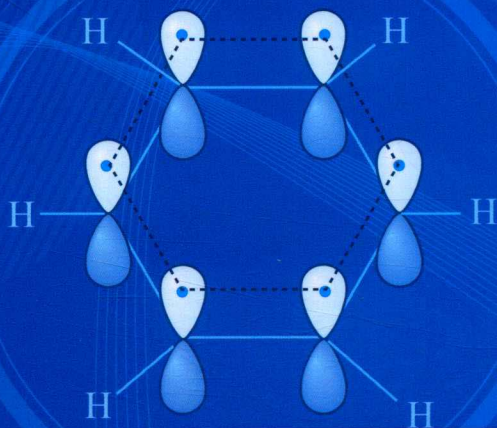
高 · 等 · 学 · 校 · 教 · 材

# 有机化学学习指导

刘 杰 主编    盛良全 副主编

YOUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

非外借



化学工业出版社

本书得到以下项目的资助：  
安徽省重大教学改革研究项目 (2014zdjy081)

高 · 等 · 学 · 校 · 教 · 材

# 有机化学学习指导

刘杰 主编 盛良全 副主编

苗志欣：封面设计  
刘 杰：封面设计

吉林宋：封面设计  
苗 志：封面设计

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区黄城根北街24号）邮政编码：100011  
印 刷：北京双桥印刷厂

印 刷：北京双桥印刷厂

787mm×1092mm 1/16

印 数

册数：010-64818828 (册)

网 址：<http://www.cip.com.cn>



化学工业出版社

版权所有 侵权必究

· 北京 ·

定 价：35.00元



《有机化学学习指导》的章节安排与内容设置代表性强，与目前高校普遍采用的课程体系高度吻合，每章包括基本要求、主要内容、例题分析和习题解析四个部分。在例题分析中选入了部分考研习题，并简要介绍了解题思路。

本书可作为高等院校课时相对较少的化学类专业及近化学专业的有机化学课程教学的辅助教材，也可作为相关教师的参考书及考研辅导书。

材 · 难 · 对 · 考

# 有机化学学习指导

## 图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指导/刘杰主编. —北京: 化学工业出版社, 2018.7

高等学校教材

ISBN 978-7-122-32272-2

I. ①有… II. ①刘… III. ①有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 112666 号

责任编辑: 宋林青

责任校对: 王 静

文字编辑: 刘志茹

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市双峰印刷装订有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 329 千字 2018 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

本书得到以下项目的资助：

安徽省重大教学改革研究项目 (2014zdjy081)

安徽省专业综合改革试点 (2015zy037)

本书的编写安排与目前国内各高校普遍采用的有机化学课程体系高度吻合，每章内容包括基本理论和基本内容、例题分析、习题题解三个部分，其中，在例题分析中编入部分考研习题，并编入一些新颖思路，可作为作为高等院校教材相对较少的及近化学专业的有机化学课程教学的参考教材，也可作为相关专业教师上课的参考书。

本书得到了安徽省自然科学基金项目 (K12015Z1005, 1708085MB43, 1648085MB41)、安徽省教育厅项目 (2015jyxm0019, 2016jyxm0005)、阜阳市政府横向合作科研项目 (XJ15X010030)、安徽省理工强校项目皖南传统品牌专业 (2016PPZY01)、阜阳青年人才基金项目 (2015jyxm0018)、安徽省自然科学基金项目 (1408085J10) 和环境污染物降解与生产废弃物重点实验室资助，特此表示感谢。

本书系多人合作编写，盛印全任前主编。在编写过程中得到了阜阳师范学院有机化学教研室、高永平、孔庆华、刘松、高慧、陈标等老师的指导与帮助；化学工业出版社的编辑刘永清对本书作出了大量的工作，给予了诸多支持和帮助，在此谨向他们表示衷心的感谢。

限于编写者的水平，书中难免存在疏漏和不足之处，敬请读者批评指正。

# 前言

有机化学是高等院校化学、化工、生物、医药、材料、环境、食品等相关专业一门重要的基础课，也是相关专业研究生考试的主要课程之一。作者在长期的教学实践中深切地体会到，有机化学内容繁多，知识点分散，学生如果抓不住重点、分不清层次，就会有很乱的感觉，尤其是对开课时间只有一学期的、有机化学知识相对薄弱的专业的学生来说，编写一本适合他们的教辅书显得尤为重要。另外，一本适合专业基础、开课需求的教辅书，可以真正指导学生理清知识脉络，抓住重难点，运用所学知识解决具体问题，避免出现“一听就懂、一做就错”的现象。

本书的章节安排与目前高等学校普遍采用的有机化学课程体系高度吻合，每章内容包括基本要求、主要内容、例题分析和习题解析四个部分。其中，在例题分析中编入部分考研习题，并简要介绍了解题思路。本书可作为高等院校课时相对较少的及近化学专业的有机化学课程教学的辅助教材，也可作为相关专业教师上课的参考书。

本书得到了安徽省自然科学基金项目（KJ2018ZD035、1708085MB43、1608085MB34）、安徽省质量工程项目（2016jyxm0749、2016jyxm0750）、阜阳市政府横向合作科研项目（XDHX2016030）、校级质量工程项目优势传统品牌专业（2016PPZY01）、校级青年人才基金项目（2017rcxm15）、校级自然科学研究项目（2018FSKJ18）和环境污染降解与监测安徽省重点实验室资助，特此表示感谢。

本书由刘杰任主编，盛良全任副主编，在编写过程中得到了阜阳师范学院有机化学教研室乔瑞、陈水生、凡素华、杨松、苗慧、魏标等老师的指导与帮助；化学工业出版社的编辑对本书的出版付出了大量的心血，给予了许多支持和帮助，在此谨向他们表示衷心的感谢。

限于编者的水平，加之时间仓促，书中难免存在疏漏和不足之处，敬请读者批评指正。

编者

2018年5月12日

# 目 录

第一章 绪论	1
第二章 饱和烃(烷烃)	7
第三章 不饱和烃	16
第四章 环 烃	30
第五章 旋光异构	43
第六章 卤代烃	52
第七章 光谱法在有机化学中的应用	62
第八章 醇、酚、醚	74
第九章 醛、酮、醌	86
第十章 羧酸及其衍生物	102
第十一章 取代酸	115
第十二章 含氮化合物	125
第十三章 含硫和含磷有机化合物	140
第十四章 碳水化合物	146
第十五章 氨基酸、多肽与蛋白质	160
第十六章 类脂化合物	171
第十七章 杂环化合物	182
第十八章 分子轨道理论简介	195
主要参考文献	201

香 港

2018年5月1日

# 第一章 绪论

## 基本要求

- (1) 通过有机化学的产生和发展简史，了解有机化合物和有机化学的涵义及有机化学的研究任务。
- (2) 理解有机化合物和无机化合物之间不同特点的差别原因。
- (3) 掌握共价键理论的基本概念、特点，共价键的键参数及其断裂方式。
- (4) 掌握有机化合物的分子式、凯库勒 (Kekulé) 结构式和路易斯 (Lewis) 电子结构式的含义及正确表达方式。
- (5) 掌握分子间作用力的类型及其产生的原因。
- (6) 了解研究有机化学的一般方法，理解有机化合物的分类原则和常见官能团的名称。

## 主要内容

### 一、有机化合物的特点

有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物，有机化学则是研究“碳氢化合物及其衍生物的化学”，它的研究内容包括有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用以及有关理论和法学。有机化合物虽然组成元素不多，但其核心碳元素之间结合形式可以是链状的、环状的，饱和的或是不饱和的，即使是同一分子式，也有不同的异构体（同分异构现象），因此，有机化合物种类繁多，数目庞大，组成的结构复杂又精巧。大多数有机化合物与无机化合物之间的区别见表 1-1。

表 1-1 有机化合物与无机化合物之间的区别

特点	有机化合物	无机化合物
可燃性	多数可燃	一般不可燃
耐热性	不耐热,受热易分解,熔点低,一般为 40~300℃	耐热性好,受热不易分解,熔点高
溶解性	难溶于水,易溶于有机溶剂	易溶于水,难溶于有机溶剂
导电性	溶液不导电	水溶液可导电
反应速率	慢	快,常在瞬间完成
反应产物	除主反应外,常有副反应,副产物多,产率一般不高	一般无副反应和副产物,产率高
同分异构	同分异构现象普遍	很少有同分异构现象

## 二、共价键

### 1. 共价键理论

对共价键的解释有价键理论和分子轨道理论。

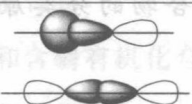

价键理论认为:共价键是成键的两原子间通过未成键且自旋相反的电子相互配对,配对后就不能再与第三个电子配对了,而且成键的两个原子轨道必须以某一方向接近才能达到最大程度重叠,结合成稳定的共价键。因此,共价键具有方向性和饱和性的特点。现代化学价键理论通过原子轨道重叠、轨道杂化以及电负性等概念解释了共价键的方向性和饱和性。

分子轨道理论认为:分子轨道是指分子中每个电子的运动状态。分子轨道是由原子轨道线性组合而成的,而有效的线性组合必须符合——对称匹配、原子轨道最大程度重叠和能量相近。分子中电子的排布仍遵守能量最低原理、保里原理和洪特规则。组合后的分子轨道分为成键轨道、反键轨道和非键轨道。

### 2. 共价键类型

按照形成共价键时原子轨道的重叠方式不同,共价键可分为  $\sigma$  键和  $\pi$  键,它们的主要特点见表 1-2。

表 1-2  $\sigma$  键和  $\pi$  键的主要特点

特点	$\sigma$ 键	$\pi$ 键
形成		
存在	成键的原子轨道沿键轴“头碰头”重叠,重叠程度较大 可以单独存在,存在于任何共价键中	成键的原子轨道 p 轨道平行“肩并肩”重叠,重叠程度较小 不能单独存在,只能与 $\sigma$ 键同时存在
性质	1. 电子云呈柱状,沿键轴呈圆柱形对称,电子云密集于两原子核之间 2. 成键的两原子可沿着键轴自由旋转 3. 键能较大,键较稳定 4. 电子云受核约束大,不易被极化	1. 电子云呈块状,通过键轴有一对称面,电子云分布在平面上下方 2. 成键的两原子不能沿着键轴自由旋转 3. 键能较小,键不稳定 4. 电子云受核约束小,易被极化

### 3. 共价键的键参数

键长:成键的两个原子核之间的距离,单位常用 nm 或 pm。

键角:两个共价键之间的夹角,它反映了分子的空间结构。

键能:成键的两个原子(气态)结合生成分子(气态)时,放出的能量,单位常用  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这里要注意键能和键的解离能之间的差别。对于双原子分子,键能就是键的解离能;但对于多原子分子,键能是指同一类的共价键的解离能的平均值。



偶极矩：共价键的偶极矩是衡量键的极性大小的物理量，是一矢量，单位常用  $C \cdot m$  (库仑·米) 或是 D (德拜)。分子的偶极矩则是衡量分子极性大小的物理量，它是分子中各共价键偶极矩的矢量和。

#### 4. 共价键的断裂方式

共价键的断裂有两种方式：均裂和异裂，这两种断裂方式的特点见表 1-3。

表 1-3 均裂和异裂的主要特点

特点	均裂	异裂
电子的分配形式	成键的一对电子平均分给两个原子或原子团	成键的一对电子完全给予某个原子或原子团
活性中间体	自由基( $R \cdot$ )	离子( $R^+ / R^-$ )
产生条件	光照或加热或过氧化物	酸碱或极性介质中
反应类型	自由基型反应	离子型反应

### 三、分子间的作用力

分子间的作用力较弱，比化学键能小 1~2 个数量级。分子间的作用力主要分为三种：偶极-偶极相互作用、色散力和氢键。分子间的作用力是决定物质物理性质的重要因素。

### 四、有机化合物结构式的表达

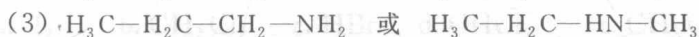
有机化合物的分子结构包括构造、构型和构象。其中，构造是指分子中原子之间互相连接的顺序，表示化合物构造的化学式称为构造式，通常用凯库勒 (Kekulé) 结构式、路易斯 (Lewis) 电子结构式和结构简式来表示。构型是指具有一定构造的分子中原子在空间的排列状况。

## 例题分析

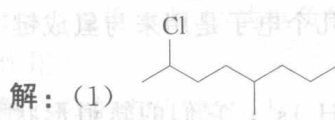
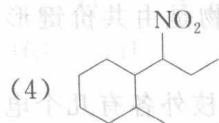
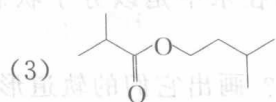
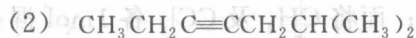
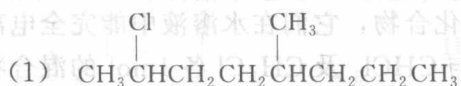
例 1.1 根据碳是四价、氢是一价、氧是二价，氮是三价的原则，把下列分子式写成任何一种可能的构造式：

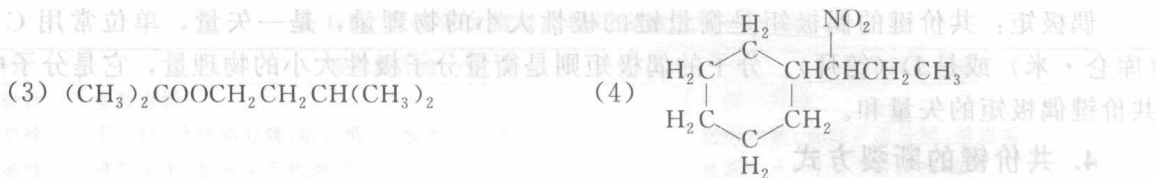


解：(1)  $H_3C-CH_2-CH_3$

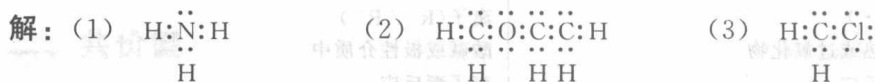


例 1.2 把下列化合物由结构简式改写成键线式或由键线式改写成结构简式：

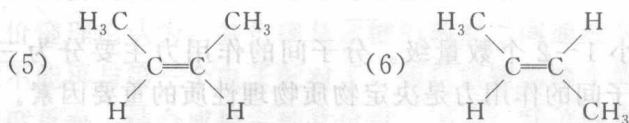




例 1.3 写出下列化合物价电子层的路易斯结构式。假若它们完全是共价化合物，除氢以外，每个原子外层是完整的八隅体，并且两个原子间可以共用一对以上的电子：



例 1.4 判断下列化合物有无极性（偶极矩）：



解：由元素电负性的大小，得到各化学键的偶极矩相对强弱和方向，再根据分子的真实空间结构等知识，可以判断出化合物（4）和（6）没有极性，化合物（1）、（2）、（3）和（5）具有极性。

## 习题解析

★ 1.1 扼要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，以及有机化合物的一般特点。

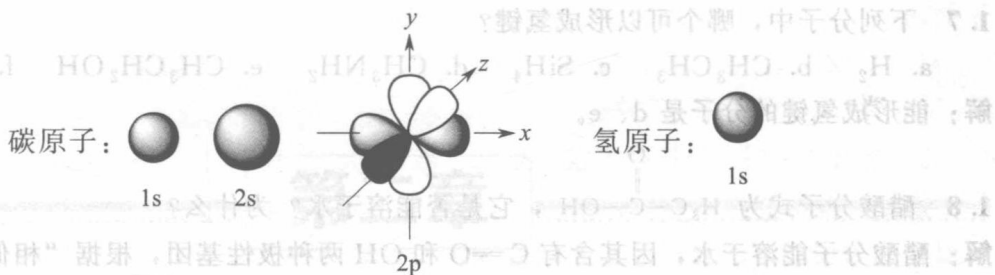
解：以离子键形成的化合物具有较大的硬度、相当高的熔点和在水中的溶解性；以共价键形成的化合物中，液体较多；固体的晶体较软，熔点较低，水溶性较差。有机化合物的一般特点参考表 1-1 中描述。

★ 1.2  $\text{NaCl}$  及  $\text{KBr}$  各 1mol 溶于水中所得的溶液与  $\text{NaBr}$  及  $\text{KCl}$  各 1mol 溶于水中所得的溶液是否相同？如将  $\text{CH}_4$  及  $\text{CCl}_4$  各 1mol 混在一起，与  $\text{CHCl}_3$  及  $\text{CH}_3\text{Cl}$  各 1mol 的混合物是否相同？为什么？

解： $\text{NaCl}$  及  $\text{KBr}$  各 1mol 溶于水中所得的溶液与  $\text{NaBr}$  及  $\text{KCl}$  各 1mol 溶于水中所得的溶液相同，因为这四个化合物是由离子键形成的离子型化合物，它们在水溶液中能完全电离成相应的离子；而将  $\text{CH}_4$  及  $\text{CCl}_4$  各 1mol 混在一起，与  $\text{CHCl}_3$  及  $\text{CH}_3\text{Cl}$  各 1mol 的混合物则不相同，因为这四个化合物是由共价键形成的共价化合物，它们在水中是以分子状态存在的。

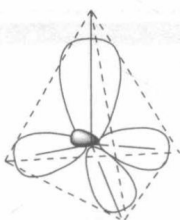
★ 1.3 碳原子核外及氢原子核外各有几个电子？它们是怎样分布的？画出它们的轨道形状。当四个氢原子与一个碳原子结合成甲烷（ $\text{CH}_4$ ）时，碳原子核外有几个电子是用来与氢成键的？画出它们的轨道形状及甲烷分子的形状。

解：碳原子核外及氢原子核外各有 6 和 1 个电子； $\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$ ， $\text{H } 1s^1$ ；它们的轨道形状如下：

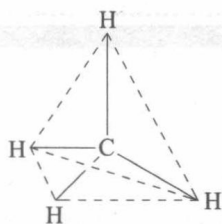


当四个氢原子与一个碳原子结合成甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 时, 碳原子核外有 4 个电子是用来与氢成键的。它们的轨道形状及甲烷分子的形状如下图:

C 原子核外电子是  $\text{sp}^3$  杂化:

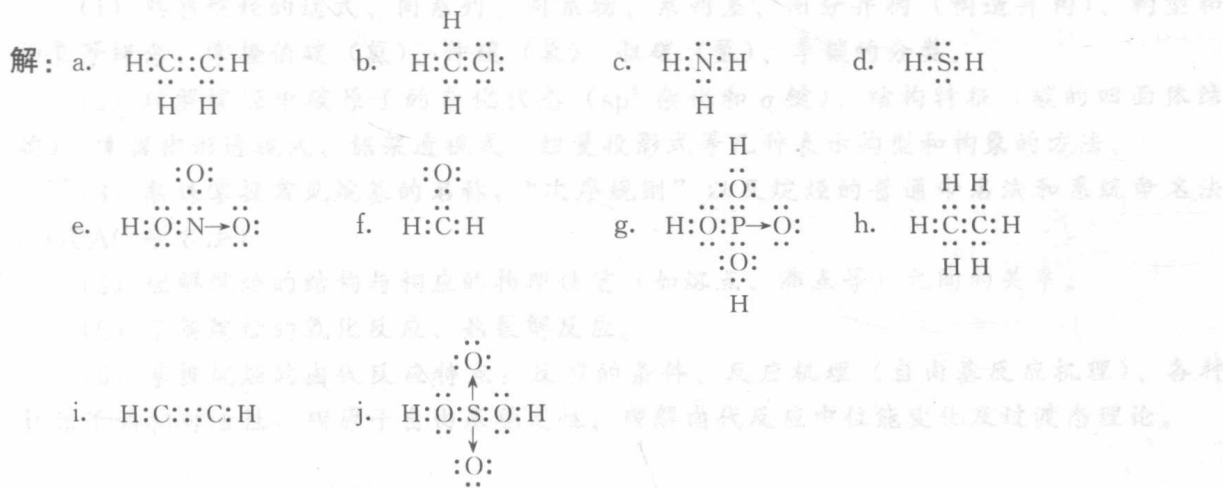


甲烷分子的形状:



★ 1.4 假若下列化合物完全是共价化合物, 除氢以外, 每个原子外层是完整的八隅体, 并且两个原子间可以共用一对以上的电子, 写出它们价电子层的路易斯 (Lewis) 结构式。

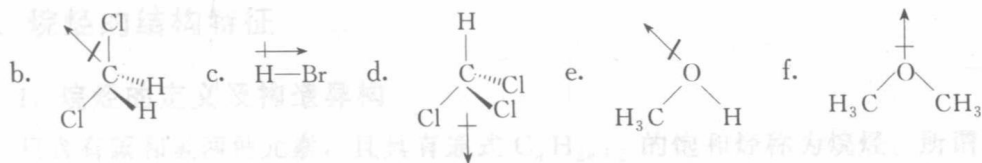
- a.  $\text{C}_2\text{H}_4$       b.  $\text{CH}_3\text{Cl}$       c.  $\text{NH}_3$       d.  $\text{H}_2\text{S}$       e.  $\text{HNO}_3$   
 f.  $\text{CH}_2\text{O}$       g.  $\text{H}_3\text{PO}_4$       h.  $\text{C}_2\text{H}_6$       i.  $\text{C}_2\text{H}_2$       j.  $\text{H}_2\text{SO}_4$



★ 1.5 下列各化合物哪个有偶极矩? 画出其方向。

- a.  $\text{I}_2$       b.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$       c.  $\text{HBr}$       d.  $\text{CHCl}_3$       e.  $\text{CH}_3\text{OH}$       f.  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$

解: 除了 a. 没有偶极矩之外, 其他的化合物都有。如下:



★ 1.6 根据 S 与 O 的电负性差别,  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{H}_2\text{S}$  相比, 哪个有较强的偶极-偶极作用力或氢键作用?

解: O 的电负性 (3.44) 大于 S 的电负性 (2.58), 且  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{H}_2\text{S}$  都是 V 形结构, 因此,  $\text{H}_2\text{O}$  比  $\text{H}_2\text{S}$  有较强的偶极-偶极作用力, 且  $\text{H}_2\text{O}$  分子间存在氢键作用。

★ 1.7 下列分子中，哪个可以形成氢键？

- a.  $H_2$    b.  $CH_3CH_3$    c.  $SiH_4$    d.  $CH_3NH_2$    e.  $CH_3CH_2OH$    f.  $CH_3OCH_3$

解：能形成氢键的分子是 d、e。

★ 1.8 醋酸分子式为  $H_3C-C(=O)OH$ ，它是否能溶于水？为什么？

解：醋酸分子能溶于水，因其含有  $C=O$  和  $OH$  两种极性基团，根据“相似相溶原理”，因此，醋酸可以溶于水。





## 第二章

# 饱和烃（烷烃）

## 基本要求

- (1) 熟悉烷烃的通式、同系列、同系物、系列差、同分异构（构造异构）、构型和构象等概念；掌握伯碳（氢）、仲碳（氢）、叔碳（氢）、季碳的分类。
- (2) 理解烷烃中碳原子的杂化状态（ $sp^3$  杂化和  $\sigma$  键）、结构特征（碳的四面体结构）；掌握楔形透视式、锯架透视式、纽曼投影式等几种表示构型和构象的方法。
- (3) 熟练掌握常见烷基的名称，“次序规则”以及烷烃的普通命名法和系统命名法（IUPAC 命名法）。
- (4) 理解烷烃的结构与相应的物理性质（如熔点、沸点等）之间的关系。
- (5) 了解烷烃的氧化反应、热裂解反应。
- (6) 掌握烷烃的卤代反应特点：反应的条件、反应机理（自由基反应机理）、各种氢原子的相对活性，碳原子自由基稳定性；理解卤代反应中位能变化及过渡态理论。

## 主要内容

### 一、烷烃的结构特征

#### 1. 烷烃的定义及构造异构

只含有碳和氢两种元素，且具有通式  $C_n H_{2n+2}$  的饱和烃称为烷烃。所谓构造异构是指分子式相同，但构造不同的异构，而烷烃中的构造异构是由碳架构造不同引起的，称为碳干异构，它是构造异构中的一种。

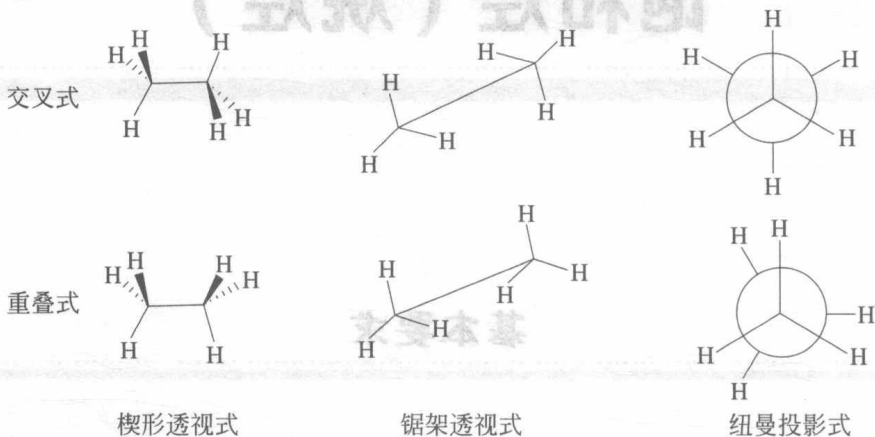
#### 2. 烷烃中碳原子的构型

烷烃中的碳原子以  $sp^3$  杂化方式成键，杂化后的四个完全等同的  $sp^3$  杂化轨道指向四面

体的四个顶点，与氢原子的 s 轨道或另一个碳原子的  $sp^3$  杂化轨道沿对称轴方向重叠，形成 C—H  $\sigma$  键或是 C—C  $\sigma$  键，构成了以碳原子为中心四面体构型，键角为  $109^\circ 28'$ 。 $\sigma$  键比较牢固且可围绕键轴自由旋转。

### 3. 烷烃的构象及表示方法

由于  $\sigma$  键可以自由旋转，使分子中的原子或基团在空间产生不同的排列，这种特定的排列形式称为构象，由此产生的不同形象的分子，称为构象异构体。常用楔形透视式（伞形式）、锯架透视式、纽曼投影式（Newman 投影式）。典型的构象有交叉式和重叠式。



常温下，分子的热运动产生的能量就足以使构象与构象之间相互转化，因此同一个有机化合物可以有无穷种构象。不同的构象异构体由于各原子或基团在空间的相对位置不同，其对应的能量高低也不同，稳定性也不同。各原子间相对重叠程度越小，则能量越低，就越稳定。

## 二、烷烃的命名

烷烃的命名是烃及其衍生物命名的基础，应熟练掌握。

### 1. “次序规则”

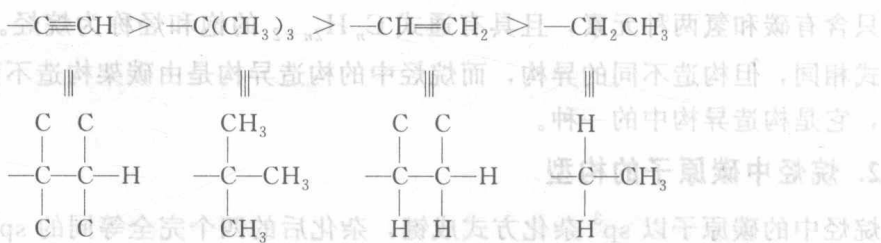
“次序规则”是为了表达某些化合物的立体化学关系，需要决定有关原子或基团的排列顺序，它的主要内容如下。

(1) 单原子取代基 将单原子取代基按原子序数大小排列，原子序数大者为“较优”基团；若为同位素，则原子量高者为“较优”基团。例如：



(2) 多原子取代基 如果与主链直接相连的第一个原子相同，则顺次比较与它相连的其他原子，比较时，按原子序数由大到小排列，先比较最大的，如相同，再顺序比较居中的、最小的。如仍相同，再依次外推，直至比较出较优基团为止。例如： $-CH_2Cl(Cl, H, H) > -CHF_2(H, F, F)$

(3) 含有重键（如双键或叁键）的基团 可将重键拆开成连有两个或三个相同的原子，例如：

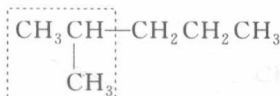


## 2. 普通命名法

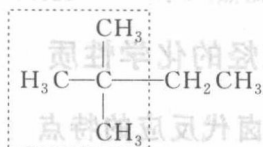
普通命名法只适用于直链及部分带支链的简单烷烃。直链烷烃根据所含碳原子数目称为某烷，表示为“正某烷”；当从链端开始在第二个碳原子上有一个 $-\text{CH}_3$ 支链，而无其他支链的直链烷烃称为“异某烷”；当从链端开始在第二个碳原子上有两个 $-\text{CH}_3$ 支链，而无其他支链的直链烷烃称为“新某烷”。



正己烷



异己烷



新己烷

## 3. 系统命名法

系统命名法是我国根据 1892 年日内瓦国际化学会议首次拟定的系统命名原则。国际纯粹与应用化学联合会（简称 IUPAC）几次修改补充后的命名原则，结合我国文字特点而制定的命名方法，又称日内瓦命名法或国际命名法。

系统命名法的基本点是如何确定主链和取代基的位次。烷烃中的取代基即烷基：烷烃分子去掉一个氢原子后余下的部分，其通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ ，常用  $\text{R}-$  表示。

在系统命名法中，对于无支链的烷烃，省去正字。对于结构复杂的烷烃，则按以下步骤命名。

### (1) 主链

选择分子中最长的碳链作为主链；若有几条等长碳链时，选择支链较多的一条为主链。

### (2) 编号

从距支链较近的一端开始，给主链上的碳原子编号。若主链上有 2 个或者 2 个以上的取代基时，则主链的编号顺序应使支链位次尽可能低，即要符合“最低系列规则”。

### (3) 写法

取代基位次→半字线→取代基名称→母体名称。

如果含有几个相同的取代基时，要把它们合并起来。取代基的数目用二、三、四……表示，写在取代基的前面，其位次必须逐个注明，位次的数字之间要用逗号隔开。

如果含有几个不同取代基时，取代基排列的顺序，是按照“次序规则”所定的“较优”基团写在后面。

## 三、烷烃的物理性质

一般来说，同系列中各物质的物理常数是随着分子量的增加而递变的。烷烃为非极性分子，偶极矩为零，但分子中的电荷分配不是很均匀的，在运动中可以产生瞬时偶极矩，分子间产生了较弱的色散力。

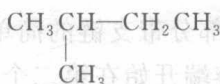
正烷烃的沸点随分子量的增加而升高，这是因为分子运动所需的能量增大，同时分子间的接触面（即相互作用力）也增大。但在其同分异构体中，由于支链的位阻作用，分子间的接触面积减少，从而分子间的作用力减小，沸点较低。

固体烷烃分子的熔点也随着分子量的增加而升高，这与质量大小及分子间作用力有关外，还与分子在晶格中的排列有关，分子对称性高，排列比较整齐，分子间吸引力大，熔点就高。



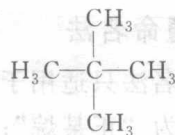
正戊烷

沸点/°C: 36.1  
熔点/°C: -129.7



异戊烷

28  
-159.9



新戊烷

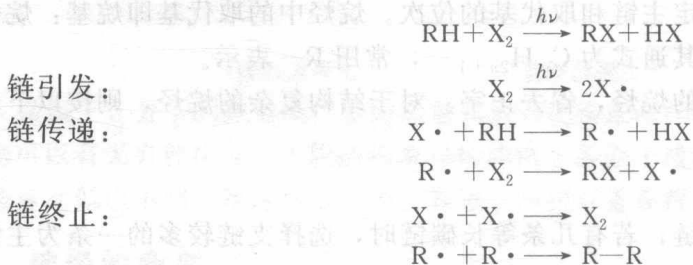
9.5  
-16.6

## 四、烷烃的化学性质

### 1. 卤代反应的特点

- ① 烷烃的卤代反应产物通常是混合物。
- ②  $\text{X}_2$  反应活性:  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ ;  $\text{I}_2$  通常不反应。
- ③ 各级氢的反应活性:  $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3-\text{H}$ 。
- ④ 室温下, 叔、仲、伯氢氯代反应的相对活性为 5 : 4 : 1; 而溴代反应的相对活性为 1600 : 82 : 1。由此可见: 活性较低的  $\text{X}_2$  选择活性较高的氢反应, 溴的选择性大于氯。

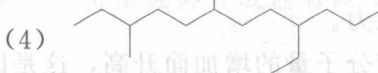
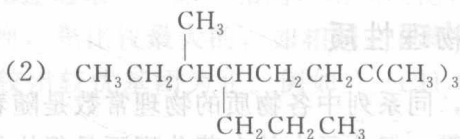
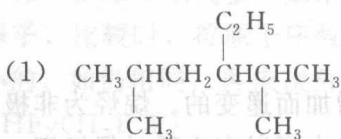
### 2. 卤代反应的机理



烷烃中, 各级氢的活性与链增长阶段所生成的各级自由基的稳定性有关。烷基 C—H 键的解离能越小, 键就越易均裂, 形成的自由基的内能也越低, 稳定性越大。所以叔、仲、伯氢的活性次序是  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ , 相应碳自由基的稳定性次序是  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。

## 例题分析

● 例 2.1 用系统命名法命名下列化合物。



解: (1) 2,5-二甲基-3-乙基己烷

(2) 2,2,6-三甲基-5-丙基辛烷

(3) 2-甲基-4-异丙基庚烷

(4) 3,6-二甲基-9-乙基十二烷

● 例 2.2 按“次序规则”, 将下列基团排序。

(1) a.  $-\text{CCl}_3$

b.  $-\text{CH}_2\text{Br}$

c.  $-\text{OCH}_3$

d.  $-\text{CHBrCl}$

(2) a.  $-\text{CH}_3$

b.  $-\text{CH}=\text{CH}_2$

c.  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

d.  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$



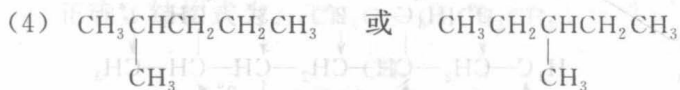
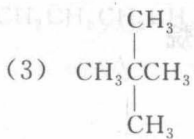
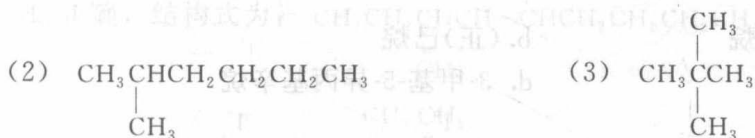
解: (1)  $c > d > b > a$

(2)  $b > d > c > a$

● 例 2.3 写出符合下列条件的烷烃结构式:

- (1) 只含有伯氢原子和仲氢原子的己烷;
- (2) 由一个丁基和一个异丙基组成的烷烃;
- (3) 只生成一种一氯取代产物的戊烷;
- (4) 含一个侧链甲基且分子量为 86 的烷烃。

解: (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



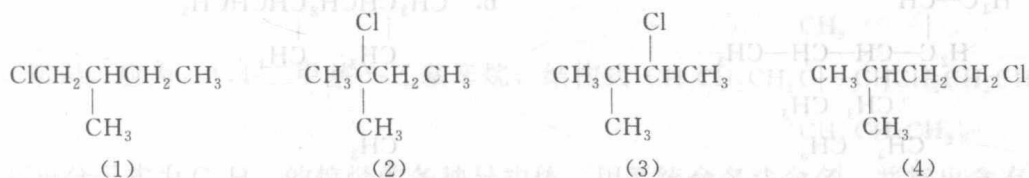
● 例 2.4 将下列化合物按沸点的高低排列成序:

- (1) 2,2-二甲基丁烷 (2) 正己烷 (3) 2,2-二甲基戊烷 (4) 2,2-二甲基己烷

解: (4) > (2) > (3) > (1)。

● 例 2.5 室温下, 2-甲基丁烷与溴在光照下进行一溴代反应, 可得到几种产物? 其中哪种最多? 为什么?

解: 因为 2-甲基丁烷有 4 种不同类型的氢原子, 故可得 4 种一溴代产物:



其中, 一溴代产物 (2) 最多, 因为烷烃进行的卤代反应中, 各级氢的反应活性为:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ , 尤其是溴代反应, 三类氢原子的这种差别更为明显 ( $3^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} : 1^\circ\text{H} = 1600 : 82 : 1$ )。

## 习题解析

★ 2.1 卷心菜叶表面的蜡质中含有 29 个碳的直链烷烃, 写出其分子式。

解: 饱和烷烃的通式是  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , 因此它的分子式为:  $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ 。

★ 2.2 用系统命名法 (如果可能的话, 同时用普通命名法) 命名下列化合物, 并标出 c 和 d 中各碳原子的级数。

