

高等学校教材



有机化学 学习指导

朱红军 王锦堂 主编



化学工业出版社
教材出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 朱红军, 王锦堂主编. —北京:
化学工业出版社, 2001.8
高等学校教材
ISBN 7-5025-3318-4

I. 有… II. ①朱… ②王… III. 有机化学—高等
学校—教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 041464 号

高等学校教材
有机化学学习指导
朱红军、王锦堂 主编
责任编辑: 王丽娜
责任校对: 洪雅姝
封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64918013
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷厂印刷
北京市彩桥印刷厂装订
开本 787×1092 毫米 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 466 千字
2001 年 8 月第 1 版 2001 年 8 月北京第 1 次印刷
印 数: 1—7000
ISBN 7-5025-3318-4/G · 872
定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

有机化学是化学、化工、材料、制药、轻化工程、环境科学与工程等专业的一门重要基础课。随着有机化学学科的发展, 教学改革的深入, 如何帮助学生加强和巩固有机化学的基本概念、基础知识到掌握, 引导学生的学习方法, 提高教学效果, 则日益显得重要和迫切。为此配合“有机化学”课程教学而编写了这本供学生自学、复习和巩固课堂学习内容的辅助教材。

本书分三部分: 基础知识、模拟试卷、参考答案。基础知识部分共 24 章, 各章内容的安排大致分为基本内容、重点和难点、例题、习题思考题等, 其中第 2~17 章基本按照徐寿昌主编的《有机化学》教材的章节编写。对有共性的问题如有机化合物命名、有机合成设计、红外光谱、核磁共振谱、有机化合物结构与性质、有机化合物的结构推测和反应历程等单独编写, 分别为 1、19~24 章。第 8 章立体化学部分将构象、烯烃的构型和手性化合物的构型放在同一章里。这样编写的目的是帮助学习者在学习时能够将各章内容联系起来考虑, 希望学习者在使用本书时能够注意这一点, 尤其是有机合成、有机化合物命名和有机化合物的性质等内容各章学习都涉及到, 在学习各章内容时希望大家结合本书的有关章节, 这样能够加深理解, 帮助记忆。在使用本书时最好的方法是首先认真完成有关题目, 再核对答案, 这样做习题可以检查自己对基础知识的掌握情况和综合运用能力。合成题的答案往往不是惟一的, 当你的答案与本书不一致时, 请不要轻易否定自己的答案, 而要对此进行分析、对比, 或许你的答案更合理、更可取。

本书也可作为参加研究生入学考试、自学考试等的复习参考书。

本书由南京化工大学理学院应用化学系朱红军副教授和王锦堂教授主编, 参加本书编写的还有: 郭成(第 17~19 章), 陈静(第 14、15 章、第 20、21 章), 汪海波(第 11~13 章), 凌正莲(第 8~10 章), 肖涛(第 6 章、第 7 章、第 16 章), 万嵘(第 2~5 章), 朱红军(第 1 章、第 22~24 章)。模拟试卷及答案由王锦堂、朱红军、万嵘编写。

由于时间仓促和水平有限, 本书存在着许多不足, 恳请读者批评指正。

编 者

2001 年 3 月

目 录

第一部分 基础知识

第 1 章 有机化合物命名	1	第 6 章 单环芳烃	32
1.1 命名的重要性	1	6.1 基本内容	32
1.2 定义	1	6.2 例题	34
1.3 有机化合物命名历史和体 系分类	1	6.3 习题	36
1.4 有机化合物命名的基本原则	2	6.4 思考题	37
1.5 有机化合物命名的基本要求	4	第 7 章 多环芳烃和非苯芳烃	38
1.6 例题	5	7.1 基本内容	38
1.7 习题	6	7.2 例题	39
第 2 章 烷烃	8	7.3 习题	41
2.1 基本内容	8	7.4 思考题	41
2.2 重点和难点	8	第 8 章 立体化学	42
2.3 习题	10	8.1 基本内容	42
2.4 思考题	10	8.2 重点难点	42
第 3 章 烯烃	12	8.3 例题	42
3.1 基本内容	12	8.4 习题	44
3.2 重点和难点	12	第 9 章 卤代烃	46
3.3 例题	14	9.1 基本内容	46
3.4 习题	16	9.2 重点难点	47
3.5 思考题	18	9.3 例题	47
第 4 章 炔烃 二烯烃	19	9.4 习题	49
4.1 基本内容	19	第 10 章 醇 酚 醚 酮	51
4.2 重点和难点	19	10.1 基本内容	51
4.3 例题	21	10.2 例题	53
4.4 习题	23	10.3 习题	54
4.5 思考题	25	第 11 章 醛和酮	56
第 5 章 脂环烃	26	11.1 基本内容	56
5.1 基本要求	26	11.2 例题	59
5.2 重点和难点	26	11.3 习题	61
5.3 例题	28	11.4 思考题	63
5.4 习题	29	第 12 章 羧酸及其衍生物	64
5.5 思考题	31	一、羧酸	64
		12.1 基本内容和学习重点	64

12.2 例题	66	19.3 官能团的保护	112
12.3 习题	67	19.4 活化基和阻碍基	113
12.4 思考题	69	19.5 逆向合成方法简介	113
二、羧酸衍生物	69	19.6 例题	117
12.5 基本内容和学习重点	69	19.7 习题	122
三、蜡和油脂	71	第 20 章 红外光谱	124
四、碳酸衍生物	71	20.1 基本内容	124
12.6 例题	71	20.2 难点	124
12.7 习题	73	20.3 例题	125
12.8 思考题	74	20.4 习题	126
第 13 章 β -二羰基化合物	75	第 21 章 核磁共振谱(NMR)	127
13.1 基本内容和学习重点	75	21.1 基本内容	127
13.2 例题	77	21.2 重点和难点	127
13.3 习题	81	21.3 例题	127
13.4 思考题	82	21.4 习题	129
第 14 章 硝基化合物和胺	83	21.5 IR 和 ^1H NMR 综合思考题	130
14.1 基本内容	83	第 22 章 有机化合物结构与性质	131
14.2 学习的重点难点	84	22.1 结构与性质关系的重要性	131
14.3 例题	84	22.2 结构如何决定性质	131
14.4 习题	86	22.3 习题	135
第 15 章 重氮和偶氮化合物	88	第 23 章 有机化合物的结构推测与确证	138
15.1 基本内容	88	23.1 化学反应特性和特性常数推测与 确证分子结构	138
15.2 例题	89	23.2 波谱学数据推测与确证分子结构	140
15.3 习题	91	23.3 例题	141
第 16 章 杂环化合物	93	23.4 习题	142
16.1 基本内容	93	第 24 章 有机化学反应历程	145
16.2 例题	94	24.1 自由基反应	145
16.3 习题	96	24.2 亲电加成反应	147
16.4 思考题	98	24.3 芳烃的亲电取代反应	150
第 17 章 碳水化合物	99	24.4 卤代烃的亲核取代反应	152
17.1 基本内容及学习重点	99	24.5 消去反应历程	154
17.2 例题	102	24.6 羰基亲核加成反应历程	156
17.3 习题	104	24.7 羧酸及其衍生物的加成消去反 应历程	161
第 18 章 氨基酸 蛋白质	105	24.8 重氮与偶氮化合物的反应历程	163
18.1 基本内容	105	24.9 重排反应历程	164
18.2 例题	106	24.10 习题	168
18.3 习题	107		
第 19 章 有机合成设计	108		
19.1 碳架的建立	108		
19.2 官能团的导入与转换	111		

第二部分 模拟试卷

模拟试卷 1	172	模拟试卷 9	194
模拟试卷 2	174	模拟试卷 10	197
模拟试卷 3	177	模拟试卷 11	199
模拟试卷 4	183	模拟试卷 12	202
模拟试卷 5	186	模拟试卷 13	205
模拟试卷 6	189	模拟试卷 14	207
模拟试卷 7	191	模拟试卷 15	212
模拟试卷 8	193		

第三部分 参考答案

第 1 章 习题答案	219	第 21 章 习题答案	251
第 2 章 习题答案	219	第 22 章 习题答案	252
第 3 章 习题答案	220	第 23 章 习题答案	253
第 4 章 习题答案	223	第 24 章 习题答案	255
第 5 章 习题答案	225	模拟试卷 1 答案	260
第 6 章 习题答案	227	模拟试卷 2 答案	262
第 7 章 习题答案	229	模拟试卷 3 答案	265
第 8 章 习题答案	230	模拟试卷 4 答案	266
第 9 章 习题答案	231	模拟试卷 5 答案	268
第 10 章 习题答案	232	模拟试卷 6 答案	270
第 11 章 习题答案	232	模拟试卷 7 答案	272
第 12 章 习题答案	235	模拟试卷 8 答案	274
第 13 章 习题答案	239	模拟试卷 9 答案	275
第 14 章 习题答案	243	模拟试卷 10 答案	277
第 15 章 习题答案	244	模拟试卷 11 答案	280
第 16 章 习题答案	245	模拟试卷 12 答案	282
第 17 章 习题答案	246	模拟试卷 13 答案	284
第 18 章 习题答案	247	模拟试卷 14 答案	287
第 19 章 习题答案	247	模拟试卷 15 答案	289
第 20 章 习题答案	251	参考文献	291

第一部分 基础知识

第 1 章 有机化合物命名

1.1 命名的重要性

有机化合物的种类繁多。由于新化合物的不断发现和合成,其名称的系统化和标准化就显得极为重要。有机化合物的命名是学习有机化学及与有机化学相关学科的基础,也是信息交流和文献检索的基础。因此有机化合物的命名是“有机化学”课程的基础内容,也是其重点。

1.2 定义

根据有机化合物的构造和构型或构象写出其名称以及根据有机化合物的名称写出它的构造、构型或构象。

1.3 有机化合物命名历史和体系分类

有机化合物的命名经历了一个由粗浅到系统、从习惯到科学的一个不断发展完善的过程。主要有俗称、衍生法和系统命名等方法。

(1) 俗称 一般是在有机化合物的发现、应用等实践过程中逐步形成的名称。缺点是名称与结构之间没有系统的联系。由于其简单和习惯使用,有一些历史悠久的化合物有时仍然用俗称来命名(例如:乙二酸有时称为草酸等),对一些常见的化合物的俗称初学者要做有心人,要多记忆。

(2) 衍生命名法 现在使用不多,一部分精髓已融合到系统命名里了。可根据教材,较容易自学,这里就不多讲了。

(3) 系统命名(IUPAC) 由于有机化合物的命名的复杂性,国际上对有关命名原则进行了长期的研究,1947 年伦敦国际纯化学和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, 简称 IUPAC, 读作 eye-you-pack)上修订的,会后又经过几次修改的命名原则,已为各国所采用,称为 IUPAC 系统命名法。

目前中国所采用的命名法是中国化学会(Chinese Chemical Society, 简称 CCS)根据 IUPAC 命名法在国际上的通用原则,结合我国的文字特点制定的。有关内容详见中国化学会 1980 年公布的“有机化合物命名原则”。

学习有机化合物命名法就是学习该命名原则,并了解有关英文命名原则。

1.4 有机化合物命名的基本原则

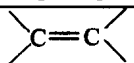
1.4.1 命名的基本原则

有机化合物的名称一般是由 4 部分组成：构型+取代基的位置和名称+烃基(母体)名称+主官能团的位置与名称。构型在立体化学一章介绍，下面将介绍主官能团、母体、取代基等有关内容。

1.4.2 主官能团的确定

一个化合物如果含有多个官能团时，一般只有一个官能团能作主官能团，其他则一般作为取代基。正确判断主官能团是有机化合物命名的第一步，如果第一步错了，则全盘皆错。表 1-1 给出了主官能团的优先次序。

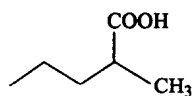
表 1-1 主官能团的优先次序

序 号	官能团	词尾名称		词头名称	
		中文	英文	中文	英文
1	—COOH	酸 羧酸	-oic acid -carboxylic acid	羧基	carboxy-
2	—SO ₃ H	磺酸	-sulfonic acid	磺基	sulfo-
3	—COO—R	酯	-ate	烷氧羰基 酰氧基	alkoxycarbonyl- acyloxy-
4	—COCl	酰氯	-oyl chloride	氯甲酰	chloroformyl-
5	—CONH—	酰胺	-amide	酰胺基	amido- acylamino-
6	—CN	腈	-nitrile	氰基	cyano-
7	—CHO	醛	-al	氧代	oxo-
8	—CO—	酮	-one	氧代	oxo-
9	—OH	醇	-ol	羟基	hydroxy-
10	—OH	酚	-ol	羟基	hydroxy-
11	—SH	硫醇	-thiol	巯基, 氢硫基	mercapto-
12	—NH ₂	胺	-amine	氨基	amino-
13	—C≡C—	炔	-yne	炔基	Alkynyl-
14		烯	-ene	烯基	Alkenyl-
15	—OR ^①	醚		烷氧基	alkoxy-
16	—X ^①			氯、溴等	chloro-/bromo-
17	—NO ₂ ^①			硝基	nitro-

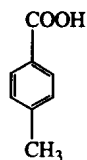
① 引用这几个基团时，只能把它们作为前缀，看做是烃链的取代基。

1.4.2.1 母体的确定

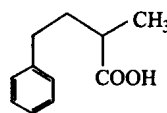
选择含主官能团的烃基作母体(如果为开链烃，则首先选取最长的；其次选取代基最多的)，例如：



2-甲基戊酸



4-甲基苯甲酸



2-甲基-4-苯基丁酸

1.4.2.2 母体的编号

(1) 首先考察化合物属于的类别，类别不同，母体名称与编号规则不同。需要判断化合物是开链化合物还是环状化合物；是脂肪族，还是芳香族；是碳环，还是杂环等。一般有机化合物命名母体编号规则见表 1-2。

表 1-2 一般有机化合物命名母体编号规则

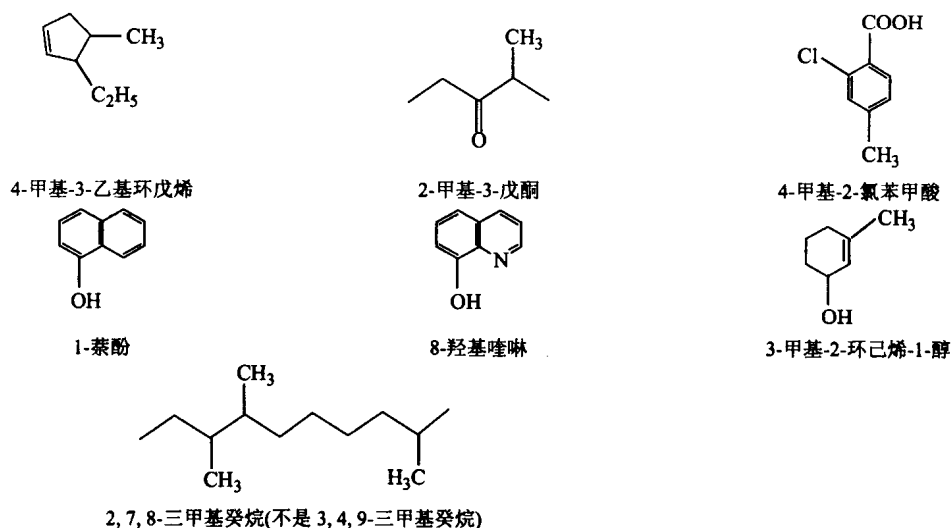
有机化合物	开链化合物	从链端开始，主官能团编号最小，然后是次官能团和取代基的编号小等			
	环状化合物	桥环化合物	桥头原子开始，经大桥到另一桥头原子，再中桥，最后小桥		
		螺环化合物	螺原子相邻的原子开始，从小环经螺原子到大环		
		芳环化合物	单环	杂环	杂原子开始
			苯及非苯		
			稠环		萘、蒽、菲等从 α -原子开始； 喹啉、吲哚等从杂原子开始

(2) 主官能团的位置最小。

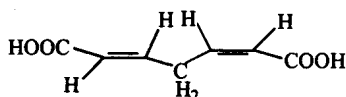
(3) 取代基的位置最小。

(4) 取代基最多。

以上的最小是指“最低序列”，即指的是碳链以不同方向编号，得到两种或两种以上的不同编号的序列，则顺次逐项比较各系列的不同位次，最先遇到的位次最小者，定为“最低序列”。例如：



(5) 若含有多个顺反异构的化合物，主链编号有选择时，则编号从 Z 型双键的一端开始。例如：



该化合物的名称应该是(2Z, 5E)-2, 5-庚二烯二酸，而不是(2E, 5Z)-2, 5-庚二烯二酸。

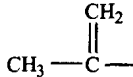
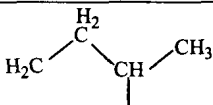
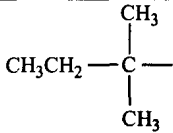
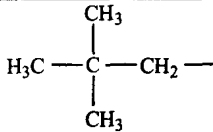
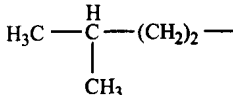
1.4.2.3 母体的名称

烃基位置与名称+主官能团的位置+主官能团的名称

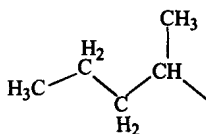
1.4.2.4 烃基的名称

有关烃基的名称见教材中的有关章节，一些常见的烃基的名称如表 1-3 所示。

表 1-3 常见烃基的名称

烷 基	名 称		烃 基	名 称	
	中文	英文		中文	英文
$-\text{CH}_3$	甲基	methyl	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$	异己基	iso-hexyl [*]
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	乙基	ethyl		苯基	phenyl
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	丙基	propyl		苄基	benzyl
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	异丙基	iso-propyl [*]	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	烯丙基	allyl-
$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	丁基	butyl	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	乙烯基	vinyl-/ethenyl
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	异丁基	iso-butyl [*]		异丙烯基	isopropenyl-
	仲丁基	sec-butyl [*]	$\text{CH}_2=$	亚甲基	methyldene-
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	叔丁基	tert-butyl [*]	$\text{CH}_3-\text{CH}=$	亚乙基	ethyldene-
	叔戊基	tert-pentyl [*]	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1,2-亚乙基	ethylene-
	新戊基	new-pentyl [*]	$\text{CH}_3\text{C}\equiv$	次乙基	ethyliyne
	异戊基	iso-pentyl [*]			

注：以上带*的基是 IUPAC 为了尊重习惯，而保留的 8 个烷基的普通名称。其他基的名称不能类推。例如



不能称为仲戊基，只能叫做 1-甲基丁基

1.5 有机化合物命名的基本要求

(1) 有机化合物命名的一般要求是掌握最基本的命名规则(主要为教材中出现的)，而对于一些复杂结构化合物的命名可以查找有关资料和文献。

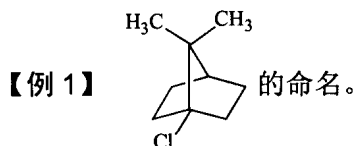
(2) 有机化合物的命名没有多少技巧，最好的方法是记住规则，多练习。

(3) 注意一些通用规则。①阿拉伯数字与中文字之间必须以“-”隔开；②相同的取代

基要合并，其数目用中文数字表示；③取代基的先后顺序按立体化学中的次序规则排列，较优先的基团，较后列出。

(4) 注意一些化合物的英文字母缩写和一些俗名，这里不一一叙述，在学习时要做有心人，有关内容比较实用。

1.6 例题

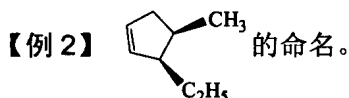


解：a. 母体为桥环，名称为二环[2.2.1]庚烷；

b. 桥环化合物有确定的编号规则，为从桥头原子开始，大环到小环。因此，Cl 的编号为 1-，甲基的编号为 7-。

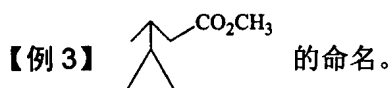
c. 甲基与 Cl 的次序为 Cl > 甲基，因此甲基在前，Cl 在后；

d. 因此此化合物的名称为：7,7-二甲基-1-氯二环[2.2.1]庚烷。

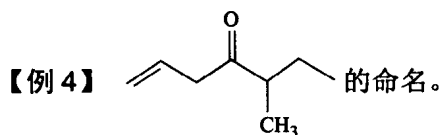


解：a. 该化合物是环状化合物，母体名称为环戊烯；

b. 编号时应以双键为优先，同时考虑到取代基编号最小，因此其名称为：顺-4-甲基-3-乙基环戊烯。



解：3-环丙基丁酸甲酯。

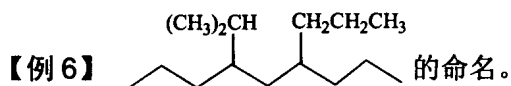


解：5-甲基-1-庚烯-4-酮。这个化合物为多官能团化合物，酮优先。

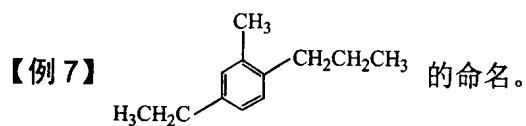
【例 5】 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ 的命名。

解：这里涉及到的是双键和叁键的编号问题，但当一个化合物中同时出现双键和叁键时，有两种情况。①是双键和叁键处于不同位次，这时按最低序列原则，取双键、叁键具有最小位次的编号；②是双键和叁键处于相同的位置编号，选择给双键以最低编号。

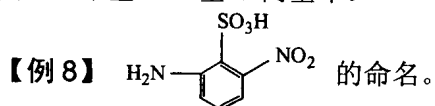
因此，上述两个化合物的名称分别为 3-戊烯-1-炔和 1-戊烯-4-炔。



解：4-丙基-6-异丙基壬烷 (4-isopropyl-6-propylnonane)。对丙基和异丙基来说，因为异丙基优先于丙基，因此丙基在前，异丙基在后。



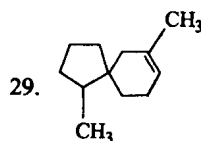
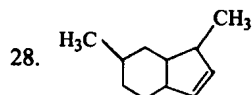
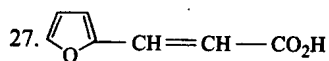
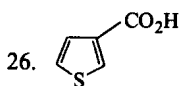
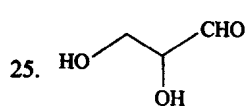
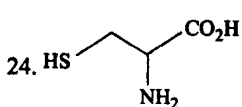
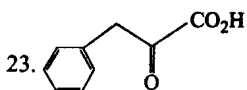
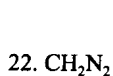
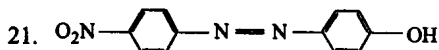
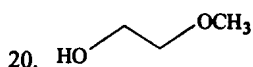
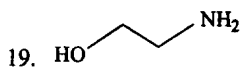
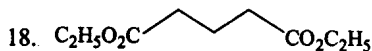
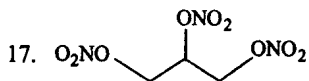
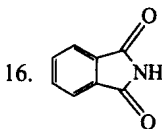
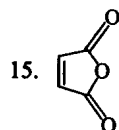
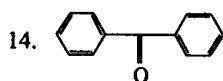
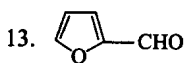
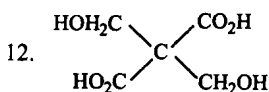
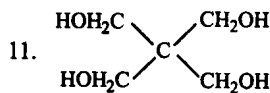
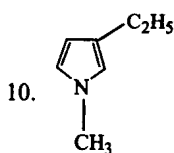
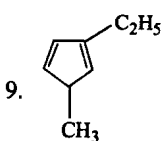
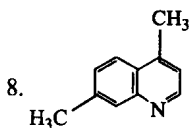
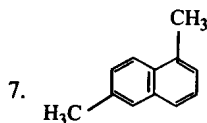
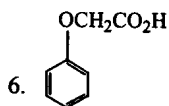
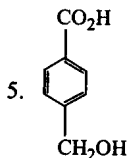
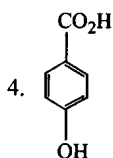
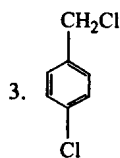
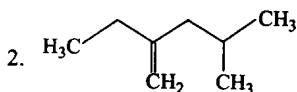
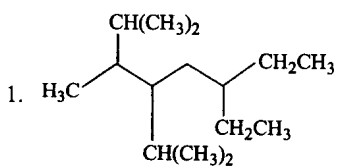
解：1-甲基-5-乙基-2-丙基苯。

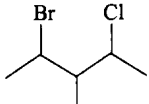
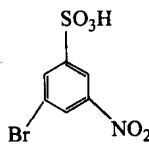
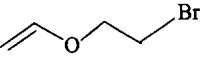
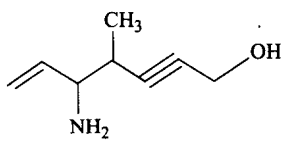
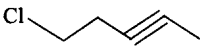
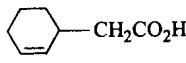
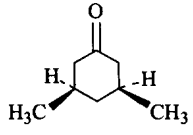
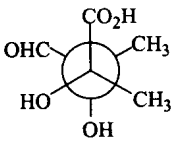
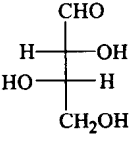
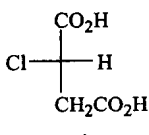
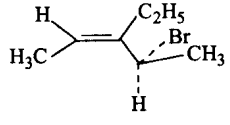
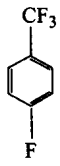
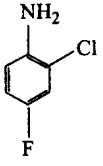
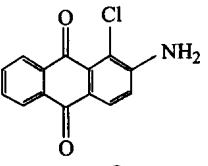
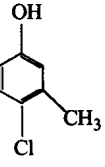
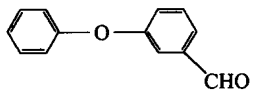
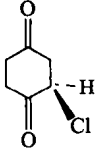
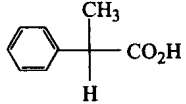
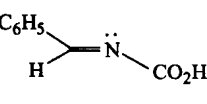
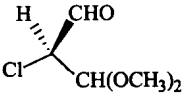


解：2-氨基-6-硝基苯磺酸。

1.7 习题

对以下化合物命名。



30. 
31. 
32. 
33. 
34. 
35. 
36. 
37. 
38. 
39. 
40. 
41. 
42. 
43. 
44. 
45. 
46. $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NHCH}_3$
47. 
48. 
49. 
50. 
51. 
52. 

第2章 烷 烃

2.1 基本内容

(1) 掌握原子轨道杂化理论, 解释烷烃中碳原子的构型, 正四面体概念, 并说明 C—C 及 C—H σ 键的形式。

(2) 掌握烷烃的命名法, 常见基团的名称。

(3) 掌握烷烃的构象及稳定构象的写法。

(4) 掌握烷烃物理性质的变化规律及其影响因素。

(5) 掌握烷烃的化学性质。

(6) 掌握自由基反应的条件、历程及自由基的稳定性比较。

(7) 掌握过渡态理论。理解反应进程-位能曲线意义。

(8) 理解下列概念的含义: 烃, 烷烃, 烷基, 同系列, 同分异构, 构造异构, 构造异构体, 构象, sp^3 杂化, σ 键, 裂化, 裂解, 均裂, 异裂, 自由基, 自由基取代反应, 链式反应, 链引发, 链增长, 链终止, 反应历程。

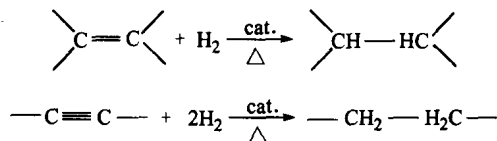
2.2 重点和难点

(1) 烷烃的命名: 以 IUPAC 法为主(见相关章节)。

(2) 烷烃的构象(见相关章节)。

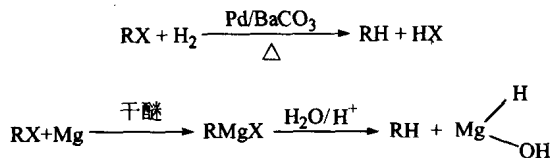
(3) 烷烃的制备。

a. 不饱和烃加氢

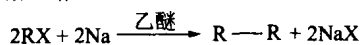


b. 由卤烃合成

(a) 卤烃还原

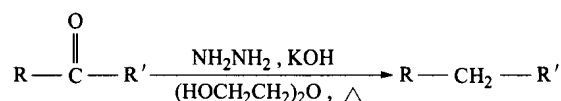


(b) Wurtz 合成法 碳数增加 1 倍。

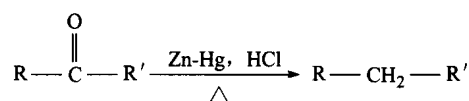


c. 由酮还原

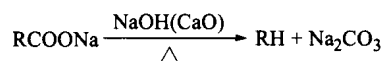
(a) Wolff-Kishner-黄鸣龙还原



(b) Clemmensen 还原

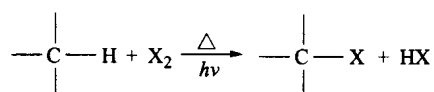


d. 羧酸盐脱羧



(4) 烷烃的反应。

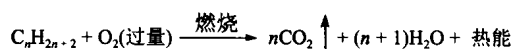
a. 取代反应



反应活性次序 X 为 $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$; H 为 $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3-\text{H}$ 。

b. 氧化反应

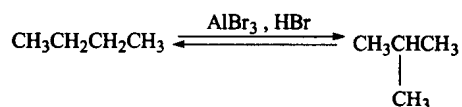
(a) 完全氧化(燃烧)



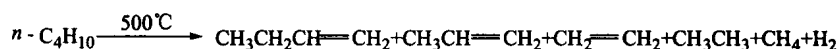
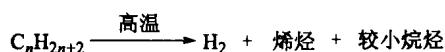
(b) 部分氧化



c. 异构化反应

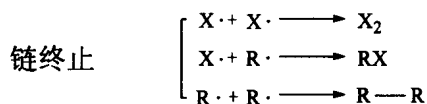
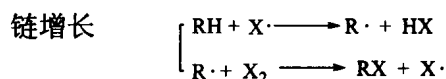
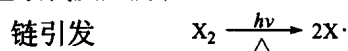


d. 裂化反应

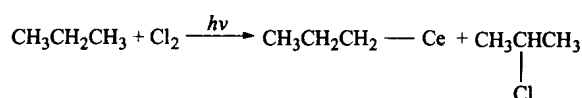


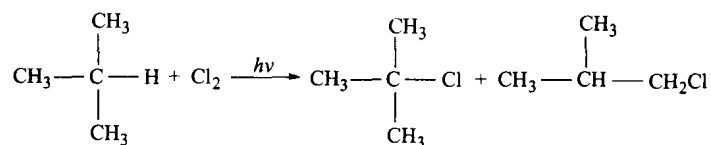
(5) 自由基取代反应历程及自由基稳定性比较。

a. 烷烃的自由基取代反应历程



b. 其他烷烃的自由基取代反应





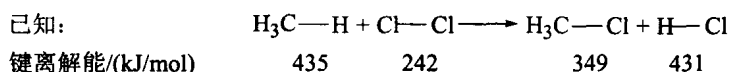
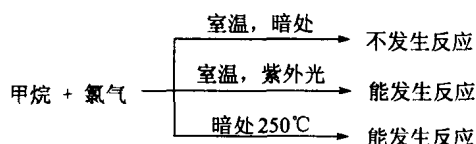
自由基稳定性次序为 $3^\circ\text{R}\cdot > 2^\circ\text{R}\cdot > 1^\circ\text{R}\cdot > \text{CH}_3\cdot$ 。

2.3 习题

- 试写出乙烷氯化生成氯乙烷的反应机理。
- 按各题中指出的性质将各组中的化合物排列大小顺序。
 - 沸点：水；正戊烷；新戊烷。
 - 沸点：正己烷；异己烷；新己烷。
 - 相对密度： H_2O ； C_8H_{18} 。
 - 水中溶解度： NaCl ； C_6H_{14} ； CH_4 。
- 试将下列烷基自由基按稳定性大小排列成序。
 - $\cdot\text{CH}_3$ ；
 - $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ ；
 - $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ；
 - $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}} - \text{CH}_3$
|
 CH_3
- 不参看物理常数表，试推测下列化合物沸点高低的一般顺序。
 - 正庚烷；
 - 正己烷；
 - 2-甲基戊烷；
 - 2,2-二甲基丁烷；
 - 正癸烷
- 已知己烷的分子式 C_6H_{12} ，根据氯代反应产物的不同，推测各烷烃的结构，并写出其构造式。
 - 如果一元氯代产物只能有一种；
 - 如果一元氯代产物可以有三种；
 - 如果一元氯代产物可以有四种；
 - 如果二元氯代产物只可能有两种。
- 淀粉是一种含氧的化合物，经碳氢分析测定：含 C 44.43%；含 H 6.17%。试求其最简式。
- 有一氯代物，经定量分析测得含 Cl：49.65%；C：25.2%；H：2.8%。试求出最简式。

2.4 思考题

- 回答下列问题
 - 炼油厂利用烃的什么性质来得到汽油、煤油、柴油？
 - 为什么衣服上的油渍可以用汽油擦洗？
 - 汽油着火时，为什么忌用水来灭火？
- 通过反应观察到下列现象



$$\Delta H = (435 + 242) - (349 + 431) = -103 \text{ kJ/mol (放热反应)}$$

既然甲烷的氯化反应是放热反应，为什么要在加热(或在紫外光下)才能发生反应？

3. 在甲烷氯化时，如何解释观察到的下列现象

(1) 将氯气先用光照，然后立即在黑暗中与甲烷混合，可得到氯化产物。

(2) 氯气若用光照后，在黑暗中放置一段时间后，再与甲烷混合，就不能发生氯化反应。

(3) 甲烷用光照后，在黑暗中与氯气混合亦不能发生氯化反应。

4. 何谓裂化反应？工业上有何应用？

5. 以等摩尔的甲烷和乙烷混合物进行一元氯代反应时，产物中氯甲烷与氯乙烷之比为 1:400，试问：

(1) 如何解释这样的实验事实？

(2) 根据这样的实验事实，你认为 $\text{CH}_3\cdot$ 比 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 稳定还是不稳定？