

(四) 甘露醇 (五) 苯甲醇	76
第二节 酚	78
一、分类和命名	78
二、结构	79
三、化学性质 (一) 弱酸性 (二) 与三氯化铁的显色反应 (三) 芳环上氢原子的取代反应 (四) 氧化反应	79
四、重要的酚 (一) 苯酚 (二) 甲酚 (三) 苯二酚 (四) 萘酚	81
第三节 醚	83
一、分类和命名	83
二、一般性质	84
三、乙醚	84
四、冠醚	85
第四节 硫醇和硫醚	85
一、硫醇的结构和性质	85
二、硫醚的结构和性质	86
习题	87
第六章 醛、酮、醌	90
第一节 醛和酮	90
一、分类	90
二、醛酮的命名法	91
三、羰基结构	92
四、物理性质	92
五、化学性质 (一) 羰基上的加成反应 (二) α -氢原子的反应 (三) 氧化还原反应 (四) 与品红亚硫酸试剂的反应	93
六、个别醛和酮 (一) 甲醛 (二) 乙醛 (三) 苯甲醛 (四) 丙酮 (五) 樟脑 (六) 薄荷醇、薄荷酮及挥发油	102
第二节 醌	105
一、醌的性质 (一) 烯键的加成 (二) 羰基加成 (三) 1,4-加成作用 (四) 还原	105
二、重要的醌类化合物 (一) 对一苯醌 (二) α -萘醌和维生素 K	107
习题	108
第七章 羧酸及其衍生物	111
第一节 羧酸	111
一、分类和命名	111
二、羧酸的制备	112

三、羧酸的物理性质	112
四、羧酸的结构	114
五、羧酸的化学性质 (一)酸性 (二)羧基上羟基的取代反应 (三)脱羧反应 (四) α -H 卤代 (五) β -氧化	115
六、重要的羧酸 (一)甲酸 (二)乙酸 (三)软脂酸和硬脂酸 (四)油酸和亚油酸 (五)亚麻酸 (六)花生四烯酸 (七)乙二酸 (八)丁二酸 (九)苯甲酸(十)邻-苯二甲酸	120
第二节 羧酸的衍生物	122
一、分类和命名	122
二、物理性质	124
三、化学性质 (一)水解作用 (二)醇解作用 (三)氨解作用 (四)异羟肟酸铁反应	124
四、重要的羧酸衍生物 (一)乙酰氯 (二)乙酸酐 (三)光气 (四)酚酞、荧光素和汞溴红 (五)乙酸乙酯 (六)乙酸异戊酯 (七)蜡	127
习题	129
第八章 取代酸	132
第一节 羟基酸	132
一、羟基酸的结构和分类	132
二、羟基酸的命名	133
三、羟基酸的性质 (一)羧基的反应 (二)羟基的反应 (三)羟基酸的特殊反应—脱水反应	133
四、重要的羟基酸 (一)乳酸 (二) β -羟基丁酸 (三)苹果酸 (四)酒石酸 (五)柠檬酸和异柠檬酸 (六)水杨酸 (七)对-氨基水杨酸 (八)没食子酸	136
第二节 羰基酸	139
一、羰基酸的结构和命名	139
二、酮酸的性质 (一)还原反应 (二)脱羧反应 (三)氨基化作用	140
三、重要的酮酸 (一)丙酮酸 (二)乙酰乙酸 (三)乙酰乙酸乙酯的互变异构现象 (四)草酰乙酸 (五) α -酮戊二酸	141
习题	145
第九章 立体异构	146
第一节 顺反异构	147
一、顺反异构的概念和形成的条件	147

为零。表 1—2 中列举了一些共价键的偶极矩。

表 1—2 一些共价键的偶极矩 (单位: 德拜)

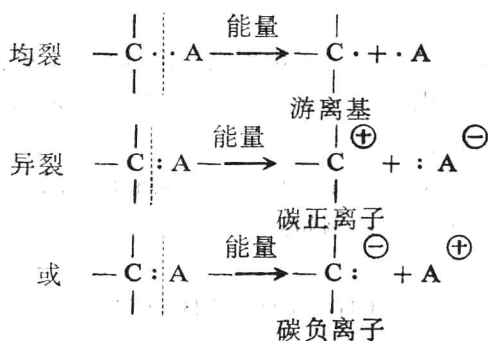
键	偶极矩	键	偶极矩
C—H	0.4	H—I	0.38
H—N	1.31	C—N	1.15
H—O	1.50	C—O	1.5
H—S	0.68	C—Cl	2.3
H—Cl	1.03	C—Br	2.2
H—Br	0.78	C—I	2.0

四、有机化学反应

在有机化学反应中, 反应物中遭到攻击的分子叫做被作用物 (通常叫做反应物); 进行攻击的分子一般叫做试剂。试剂和被作用物相互作用, 得到反应产物。

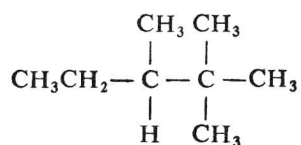
有机化合物大多数是共价化合物; 有机化学反应大多数是分子间的反应。有机化学反应的基本矛盾, 是共价键断裂和形成的对立统一。而共价键断裂的基本方式是两大类型: 均裂和异裂。均裂就是一个共价键断裂时, 成键的一对电子由键合的两个原子各得一个, 生成带单个电子的原子或基团 (叫做游离基或自由基); 异裂是成键的一对电子由键合的两个原子中的一个得到, 产生的是离子 (正离子和负离子)。按均裂进行的反应叫游离基反应或自由基反应, 按异裂进行的反应叫离子型反应。

现以一 $\text{C} : \text{A}$ 代表分子来说明共价键断裂的两种方式:

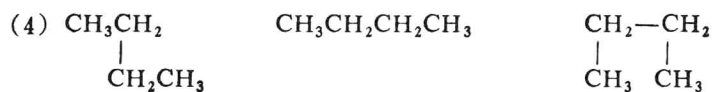
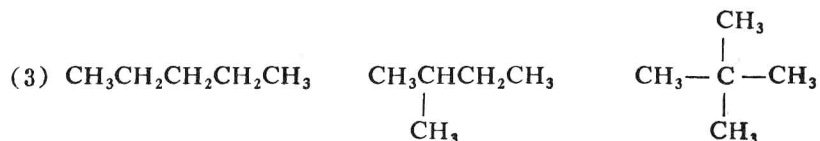


断裂的方式主要取决于反应物的分子结构和反应条件。若键合的两个原子的电负性相等或相差很小, 在光照 (紫外光)、高温、催化剂 (如过氧化物)、气相反应、非极性溶剂等条件下, 有利于均裂。若键合的两个原子电负性相差较大, 在酸、碱或极性物质性的作用下进行反应, 则有利于异裂。

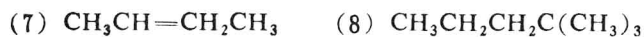
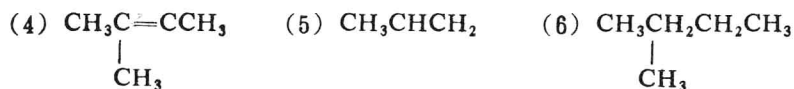
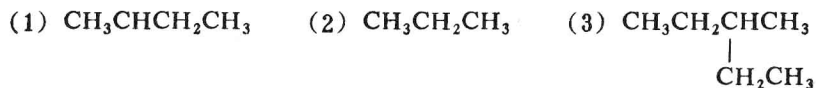
共价键断裂后, 生成的碳正离子, 碳负离子或游离基都非常活泼, 只能作为反应的



四、指出下列各组化合物哪些是同分异构体？哪些不是？为什么？



五、下面的结构式哪些是对的？哪些是错的？把错的改正。



第二章 开链烃

由碳和氢两种元素组成的化合物叫做碳氢化合物，简称为烃。烃在元素组成上是最简单的一类有机化合物。其它的有机物都可以看作是烃的衍生物。所以烃是有机化合物的母体。

根据分子中碳原子的连接方式，可以把烃分为开链烃与闭链烃两大类。

开链烃是指分子中的碳原子相连成链状的碳氢化合物，简称链烃，又称为脂肪烃。

开链烃又可以分为饱和烃（又称烷烃）与不饱和烃两类。

第一节 烷 烃

烷烃分子中碳原子结合的氢原子数目已达最高限度，因而叫饱和烃。烷是表示碳的化合价已经完全满足的意思。

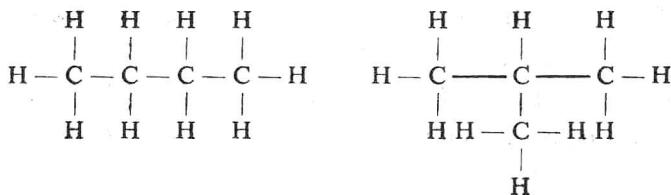
一、同系列与通式

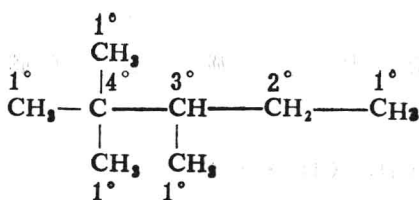
最简单的烷烃是甲烷，分子式是 CH_4 ，它只含一个碳原子。含有两个碳原子的是乙烷，分子式是 C_2H_6 ，以下是丙烷 C_3H_8 ，丁烷 C_4H_{10} ，戊烷 C_5H_{12} 等。随着碳原子数目增多，可以得到一系列化合物。由上述化合物可以看出，从甲烷开始，每增加一个碳原子，就相应增加两个氢原子。因此，可以用通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 来表示这一系列化合物的组成。

从烷烃组成可以看出，任何相邻的两个烷烃在组成上都相差一个 CH_2 ，不相邻的烷烃则相差两个或多个 CH_2 ，象这样结构相似，在组成上相差一个或多个 CH_2 ，并具有同一个通式的一系列化合物，叫做同系列。在同系列中的各化合物称为同系物。一般说来，各系列的同系物，特别是高级同系物的性质很相似，因此，我们只要研究其中几个典型的同系物的性质之后，就有可能推论出同系列中其他成员的基本性质。当然，在运用同系列概念时，除了要注意同系物的共性外，也要注意它们的个性，要根据分子结构上的异同来理解性质上的异同，这是学习有机化学的基本方法之一。

二、同分异构现象

在烷烃同系列中，从丁烷起就有同分异构现象。丁烷有两个同分异构体，它们的结构式（严格地说应称为构造式）是：





四、命名

有机化合物的命名方法通常有普通命名法和系统命名法。还有根据来源或性质命名的俗名。

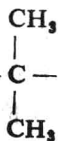
(一) 普通命名法

对直链（即没有支链的）的烷烃叫做“正某烷”，“某”是指烷烃中碳原子的数目，用天干顺序甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸十个字分别表示十个碳原子的数目，十个以上的碳原子就用十一、十二、十三……等中文数字表示，如 $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ 叫十三烷。

含支链的烷烃用正、异、新等字来区别。如上面列举的两个丁烷和三个戊烷括号中的名称就是按普通命名法命名的。普通命名法中，“正”代表不含支链的化合物；分子中碳链的末端带有两个甲基的特定结构（为 $\text{CH}_3-\text{CH}-$ ）用“异”字表示，而“新”



字是指含有一个季碳原子（加 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-$ ）的五碳及六碳异构体之一的特定名称。



这种命名方法只适用于含碳原子数较少的烷烃。

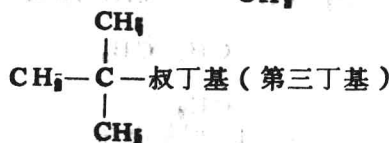
(二) 系统命名法

我国的系统命名法，是根据国际上通用的 IUPAC (International union of pure and Applied Chemistry 国际纯粹化学与应用化学联合会) 命名原则，结合我国文字的特点制订的。

在系统命名法中，对于直链烷烃的命名和普通命名法基本相同，只是把“正”字取消。

对于支链烷烃，把它看作是直链烷烃的烷基衍生物。

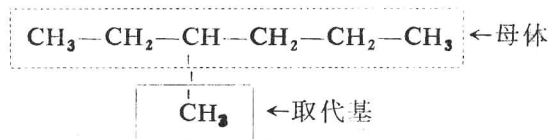
所谓烷基是烷烃分子中除去一个氢原子后余下的部分，通常用 $\text{R}-$ 表示。对于具体的烷基，则按相应的母体烷烃命名。例如：



对于支链烷烃，则按以下原则命名：

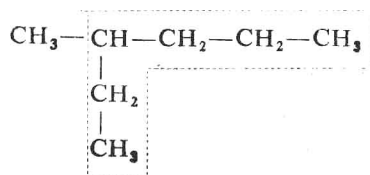
1. 选择主链(母体)。从烷烃的结构式中，选择含碳原子数最多的碳链作为主链，写出相当于这个主链的直链烷烃的名称。

例一

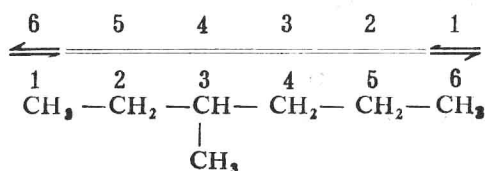


在上式中虚线内的碳链为最长链，作为母体，它含有六个碳原子故叫己烷。支链甲基当作取代基。

又如在下式中，如果选择横方向的碳链作为主链的话，则碳链的碳原子数只有五个；如果选择虚线内的作主链，则有六个碳原子，所以应选择虚线内的作为主链。

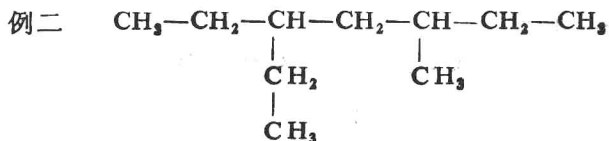


2. 确定主链碳原子的位次(编号)。确定主链碳原子的位次也就是确定取代基的位次。主链碳原子的位次是从距离支链最近一端开始，依次用1、2、3……编号，取代基的位次就用连接母体碳原子的位次数，位次的号码和取代基名称之间用一短线连接起来。例如，下式从右到左则取代基(即甲基)位次为4，而从左到右则为3，故这个烷烃主链的编号应从左到右。

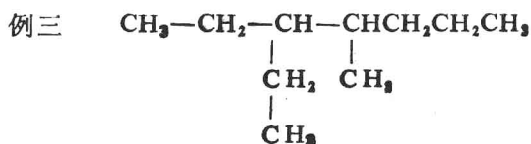


因此叫3-甲基己烷，不能叫4-甲基己烷。

3. 如果含有几个不同取代基时，在两种不同编号中，两个不同的取代基位于相同的位次，应使复杂程度小的具有最小的编号。并按取代基在主链上被取代碳原子的位次顺序列出。



3-甲基-5-乙基庚烷



3-乙基-4-甲基庚烷

因为四个 SP^3 杂化轨道的轴在空间的取向相当于从正四面体的中心伸向四个顶点的方向，所以各轴之间的夹角为 $109^\circ 28'$ ，因此甲烷分子中四个 $C-H$ 键相互之间的键角也均为 $109^\circ 28'$ 。

乙烷分子中两个碳原子各以一个 SP^3 杂化轨道重叠形成 $C-C$ 键，各又以三个 SP^3 杂化轨道分别与氢原子的 $1S$ 轨道重叠形成 $C-H$ 键。这样，乙烷分子中所有 $C-H$ 键都是等同的。

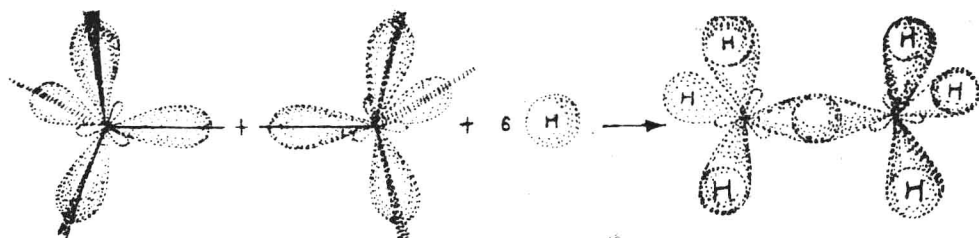


图 2-2

从上述原子轨道重叠示意图中可以看出， $C-H$ 或 $C-C$ 键中成键原子的电子云是沿着它们的轴向叠合的，只有这样才能达到最大程度的重叠。这样形成的叫做 σ 键，其特征是电子云沿键轴近似于圆柱形对称分布，成键的两个原子绕键轴作相对旋转时，并不影响电子云的重叠程度，也就是 σ 键不会被破坏。

由于烷烃分子中碳的四个价键指向正四面体的四个顶点，键角为 $109^\circ 28'$ ，这就决定了多碳烷烃分子中碳原子的排列不是直线形的。实验证明，气态或液态的两个碳原子以上的烷烃，由于 σ 键可以自由旋转而形成多种曲折形式。例如，正戊烷的碳链可呈如图 2-3 所示的几种形式。但在结晶状态时，烷烃的碳链排列整齐，且呈锯齿状。

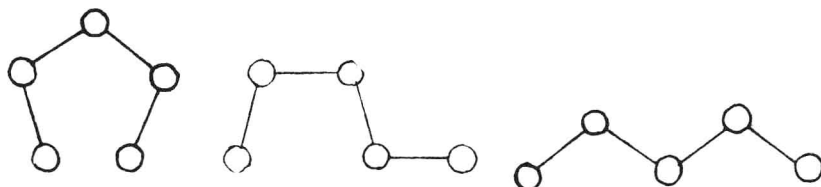


图2-3 正戊烷在液态或气态时碳骨架运动的几种形式

六、烷烃的物理性质

纯物质的物理性质在一定条件下都有固定的数值，所以常把这些数值称作物理常数，通过物理常数的测定，可以鉴定物质的纯度。

在常温 ($20^\circ C$)、常压 (760mm 汞柱) 下 $C_1 \sim C_4$ 的烷烃是气体， $C_5 \sim C_{16}$ 的烷烃为液体， C_{17} 以上的烷烃是固体。

烷烃不溶于水，而能溶于某些有机溶剂，例如苯、四氯化碳中。这是由于水是极性分子而烷烃是非极性分子，它们的分子之间吸引力很小，所以不能相溶。而某些有机溶剂与烷烃结构非常相似，分子间的引力也相似，故能很好溶解。物质的溶解性有“相似相溶”的经验规律，也就是结构或极性相似就能够相互溶解。

烷烃的物理性质随分子量的增加而有规律地变化。

表2—2 直链烷烃的物理常数

化 合 物	分 子 式	熔 点℃	沸 点℃	比 重 d_4^{20}
甲 烷	CH ₄	—182.48	—164	0.466(—164℃)
乙 烷	C ₂ H ₆	—183.3	—88.63	0.572(—108℃)
丙 烷	C ₃ H ₈	—189.69	—42.07	0.5005
丁 烷	C ₄ H ₁₀	—138.35	—0.5	0.5788
戊 烷	C ₅ H ₁₂	—129.72	36.07	0.6262
己 烷	C ₆ H ₁₄	—95	68.95	0.6603
庚 烷	C ₇ H ₁₆	—90.61	98.42	0.68376
辛 烷	C ₈ H ₁₈	—56.79	125.66	0.7025
壬 烷	C ₉ H ₂₀	—51	150.798	0.7176
癸 烷	C ₁₀ H ₂₂	—29.7	174.1	0.7300
十 一 烷	C ₁₁ H ₂₄	—25.59	195.9	0.74017
十 四 烷	C ₁₄ H ₃₀	5.86	253.7	0.7628
十 八 烷	C ₁₈ H ₃₈	28.18	316.1	0.7768(28℃)

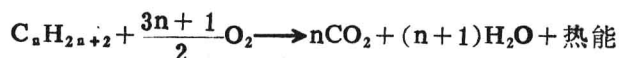
七、烷烃的化学性质

烷烃分子中的键都是结合得比较牢固的 σ 键，又是非极性分子，因此烷烃是有机化合物中很不活泼的一类化合物，在一般情况下不易被试剂进攻，故化学性质比较稳定，特别是直链烷烃，与大多数试剂，如强酸、强碱、强氧化剂，强还原剂等都不起反应，或者反应速度极其缓慢。所以在医药上常用液体石蜡（主要成份是C₁₈~C₂₄烷烃）作为滴鼻剂，喷雾剂的溶剂或基质，凡士林（主要成分是C₁₈~C₂₂烷烃）用作软膏基质。

烷烃的稳定性是相对的，在有利于反应条件下，也可以与一些试剂起反应，主要反应为：

（一）氧化

烷烃充份燃烧，生成二氧化碳和水，并放出大量热能。用通式表示如下：

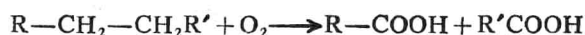


这就是汽油或柴油作为内燃机燃料的基本反应。

低级烷烃（C₁—C₆）蒸气与空气混合至一定比例时，遇到火花会发生爆炸，这是煤矿中发生爆炸事故的原因。甲烷的爆炸极限是5.53~14%，也就是说，甲烷在空气中的比例在此范围内时遇到火花则爆炸，而低于5.53%或高于14%时遇到火花只是燃烧而不爆炸。

液化石油气主要成份为丙烷、丁烷以及丙烯、丁烯。空气供给充分时，正常火焰是浅蓝色的、无烟。如果火焰发黄有烟，就是空气混合不足，液化石油气没有完全燃烧，部分经热解变成微小碳粒即煤烟，而且还产生对人体有害的CO。所以使用液化石油气，必须注意调节火焰，室内还要适当的通风。

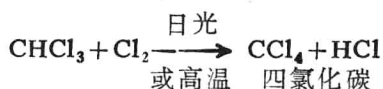
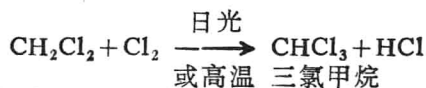
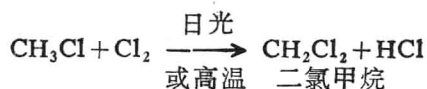
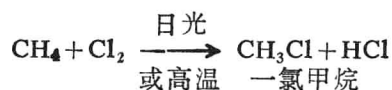
烷烃在室温下，一般不与氧化剂反应。如果控制适当的条件可以使它发生部分氧化，生成各种含氧衍生物如醇、醛、酸等。



这是工业上由高级烷烃制备高级醇和高级脂肪酸的常用方法。

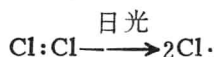
(二) 卤代

烷烃在室温和黑暗中与氯或溴不起反应，但在日光（或紫外光）照射或高温下，氯或溴能逐步取代烷烃分子中的氢原子，得到多种氯（溴）代烷的混合物。例如甲烷的氯代：



实验证明，甲烷和氯的反应是按游离基历程进行的。所谓反应历程又叫反应机制或反应机理，是指化学反应所经“历”的过“程”的总称。烷烃的氯代历程如下：

在光照下，首先氯分子吸收光能量，均裂为二个氯游离基，使反应开始。



氯原子具有未成对的单电子，所以很活泼，它有构成八隅体的稳定结构的倾向，便从甲烷分子中夺取一个氢原子，结果生成氯化氢同时产生一个甲基游离基。



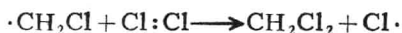
甲基游离基与氯原子一样，非常活泼，它和氯分子作用，生成氯甲烷和氯游离基。



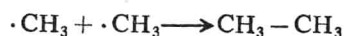
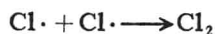
氯游离基除可以继续夺取未反应的甲烷分子中的氢外，也可夺取新生成的氯甲烷分子中的氢，生成氯化氢和氯甲基。

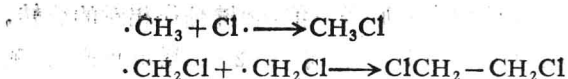


氯甲基与氯分子作用，生成二氯甲烷及氯游离基。



如此循环，可以得到三氯甲烷及四氯化碳。这种反应叫做连锁反应，因为反应物中一旦有少量游离基生成，便可以连续进行反应。除了上述几种反应外，反应物中的游离基还可互相结合形成稳定的化合物，从而使反应终止。

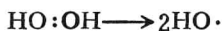




游离基卤代反应非常难控制，所以反应最终产物是多种卤代烷的混合物。甲烷的卤代产物可以用分馏方法进行分离，得到 CH_3Cl ， CH_2Cl_2 ， CHCl_3 和 CCl_4 。高级烷烃的氯代产物非常复杂，难于分离。

游离基理论不仅用来解释化学反应历程，近几年来还被采用来解释人的老化原因。

游离基老化理论认为，在人体代谢过程中，产生过氧化物（如 H_2O_2 ），这些过氧化物可以裂解成游离基。



这些游离基存在于人体的细胞内，它们进攻细胞膜脂中的不饱和脂肪酸，引起细胞膜中脂的结构、性质发生了改变，使物质通过细胞膜的扩散作用严重受阻，使氧气和营养物质进入细胞以及废物排出细胞都变得困难，因而引起细胞死亡或损伤。根据这种理论，老化可能包含着细胞膜损害速度随着时间增加或修复功效随着时间降低，也可能这两个因素都有关系，因而使机体逐渐老化。

第二节 烯 烃

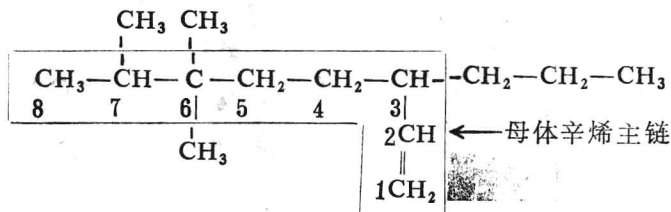
分子中含有碳—碳双键($>\text{C}=\text{C}<$)的烃叫做烯烃。含一个 $\text{C}=\text{C}$ 双键的烯烃比相对应的烷烃少两个氢原子，因此，单烯烃的通式是 C_nH_{2n} 。 $\text{C}=\text{C}$ 双键是烯烃的官能团。

一、烯烃的命名和异构

烯烃的系统命名法和烷烃基本相同。其要点是：

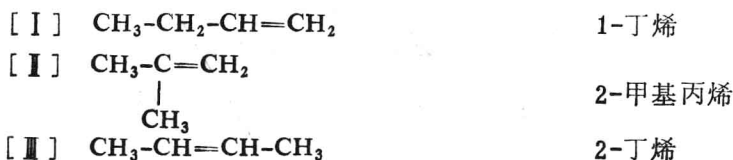
1. 选择一个含双键的最长碳链作为主链，按主链碳原子的数目命名为“某烯”。
2. 从最靠近双键的一端开始，给主链碳原子依次编号。
3. 注明双键的位次，其位次以双键所在碳原子的号数中较小的一个表示，把它写在母体名称之前。

其它与烷烃的命名原则相同。例如：



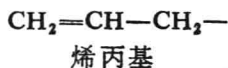
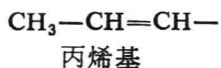
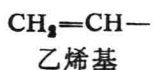
3-丙基-6,6,7-三甲基-1-辛烯

烯烃分子中有四个以上碳原子就可产生碳链异构，如下式中[Ⅰ]与[Ⅱ]。另外，由于双键位置不同，而产生官能团位置异构，如[Ⅰ]与[Ⅲ]。



除上述两种异构现象外，由于以双键相连的两个碳原子不能绕 σ 键轴作相对的旋转，所以当这两个碳原子上各连有两个不同的原子或基团时，如[Ⅲ]式2-丁烯就可产生顺反异构现象。（将在第九章讨论）

烯基与烷基含义相同，亦是由相应的烯烃分子中去掉一个氢原子而得。常见的有：



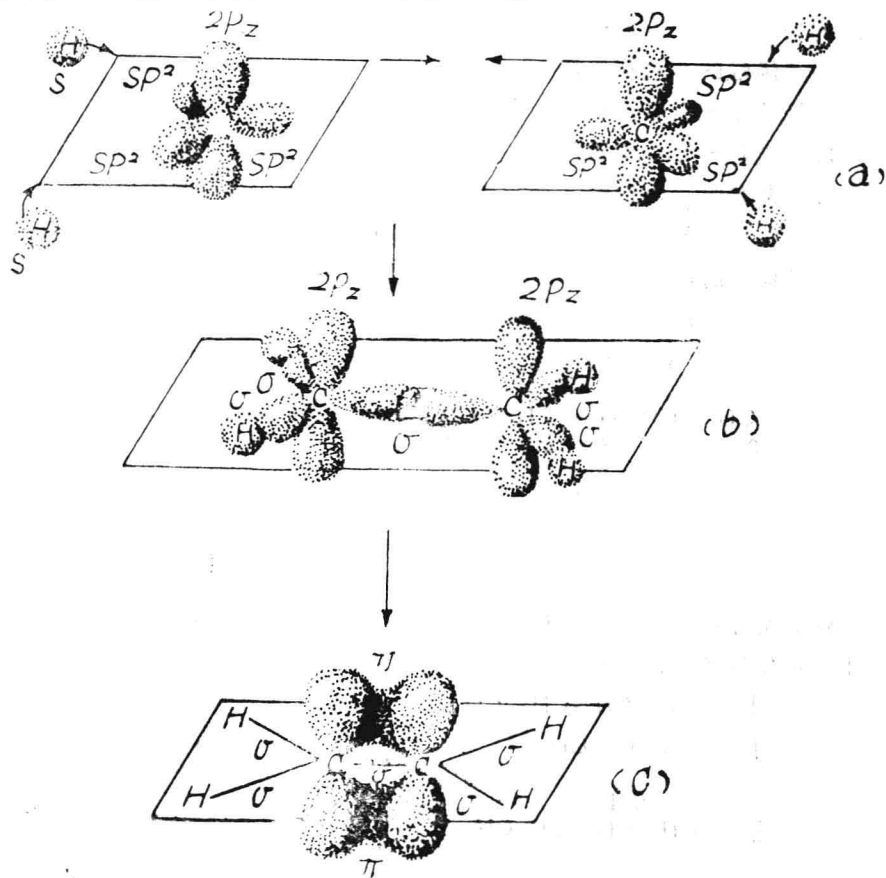
二、烯烃的结构

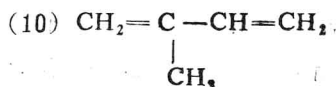
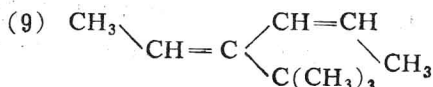
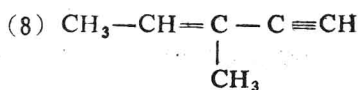
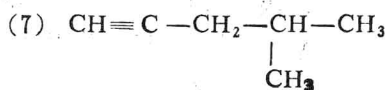
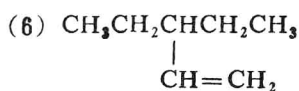
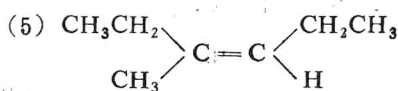
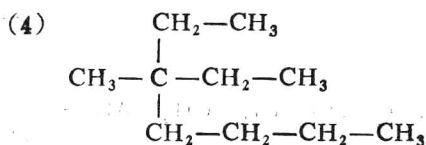
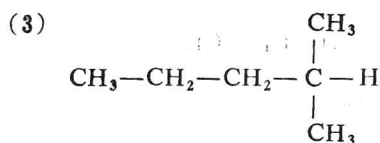
乙烯是最简单的烯烃，分子式为 C_2H_4 ，结构式为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 。现以乙烯为例来讨论烯烃双键的结构。

杂化理论认为，当碳原子以双键和其它原子结合时，以 SP^2 方式进行杂化，组成三个完全等同的 SP^2 杂化轨道，三个 SP^2 杂化轨道的对称轴在同一平面上，彼此成 120° 角，此外，剩下一个 2P 轨道保持原来的形状和方向，它的对称轴垂直于三个 SP^2 杂化轨道所形成的平面。

在乙烯分子中，两个碳原子除各以一个 SP^2 杂化轨道“头碰头”的重叠形成一个 $\text{C}-\text{C}$ σ 键外，各又以 SP^2 杂化轨道和四个氢原子的 1S 轨道重叠，形成四个 $\text{C}-\text{H}$ σ 键，这样形成的五个 σ 键都在同一平面上。每个碳原子余下一个 P 轨道，它们的对称轴垂直于这个 σ 键形成的平面，且相互平行，自旋方向相反，“肩并肩”地侧面重叠，形成碳-碳之间的第二个键，这种由两个 P 轨道平行重叠形成的共价键叫 π 键。

图 2-4 乙烯分子形成的示意图





三、写出下列化合物的结构式

(1) 2,3-二甲基戊烷 (2) 2-甲基-2-丁烯

(3) 2,3,5-三甲基-4-丁基庚烷

(4) 2,2,3,4-四甲基戊烷

(5) 1,4-己二炔

(6) 2,5-二甲基-3-己炔

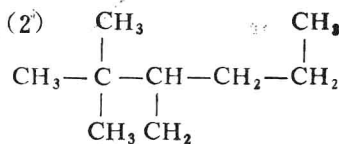
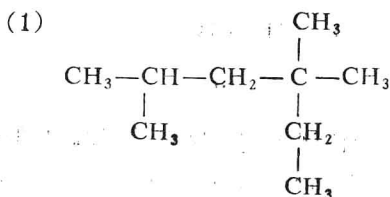
(7) 1-丁烯-3-炔

(8) 异丁烯

四、写出下列各烃基的结构式

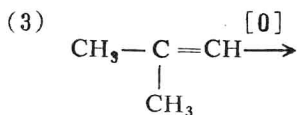
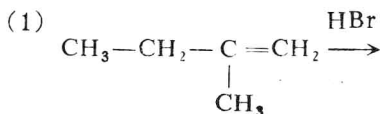
乙基、乙烯基、丙基、异丙基、乙炔基、丙烯基、烯丙基。

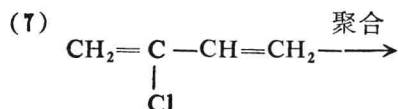
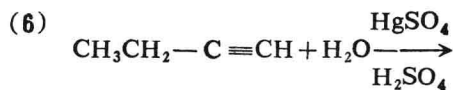
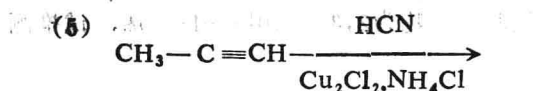
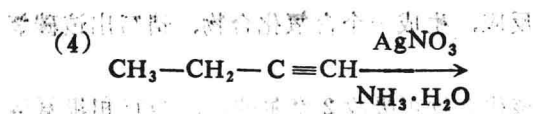
五、指出下列化合物中各碳原子是属于那一类型(伯、仲、叔、季)



六、写出2,2,4-三甲基戊烷进行氯化反应可能得到的一氯代产物的结构式。

七、完成下列反应式:



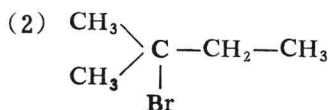
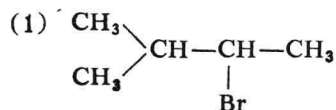


八、用化学方法鉴别下列各组化合物

(1) 2-甲基丁烷、3-甲基-1-丁炔、3-甲基-1-丁烯

(2) 1-戊炔、2-戊炔、戊烷

九、某两种烯烃与氢溴酸作用时，可生成下列卤烷，它们应该具有怎样的结构？



十、分子式为 C_4H_8 的两种化合物与氢溴酸作用，生成相同的卤代烷，试推测原来两种化合物是什么？写出它们的结构式。

十一、分子式为 C_4H_6 的化合物能使高锰酸钾溶液褪色，但不能与硝酸银的氨溶液发生反应，写出这个化合物的结构式。

十二、具有分子式相同的两个化合物氢化后都可生成2-甲基丁烷，它们也都与两分子溴加成。但其中一种可与硝酸银的氨溶液作用产生白色沉淀，另一种则不能。试推测这两个异构体的可能结构式，并用反应式表示上述反应。

十三、某一烯烃经酸性 KMnO_4 溶液氧化后，获得 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ；另一烯烃经同样处理后则得 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ ，请写出这两个烯烃的结构式。

十四、下列几种操作条件和过程，那一种可以得到氯化产物，那一种不能起反应，并解释之。

- (1) 甲烷和氯气的混合物放置在室温下和黑暗中。
- (2) 将氯气先用光照射，然后迅速在黑暗中与甲烷混合。
- (3) 将氯气先用光照射，然后在黑暗中放置一段时期，再与甲烷混合。
- (4) 将甲烷先用光照射，在黑暗中迅速与氯气混合。
- (5) 将甲烷与氯气混合放置在日光下。

十五、比较 σ 键与 π 键的性质。

十六、何谓游离基反应和离子型反应。

十七、何谓诱导效应和共轭效应。

十八、一个碳氢化合物 C_5H_8 ，能使高锰酸钾水溶液和溴的四氯化碳溶液褪色，与银

溶液生成白色沉淀，和硫酸汞的稀硫酸溶液反应，生成一个含氧化合物，请写出该碳氢化合物所有可能的结构式。

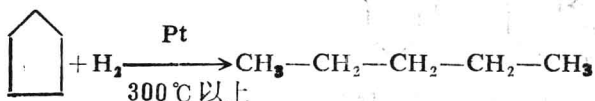
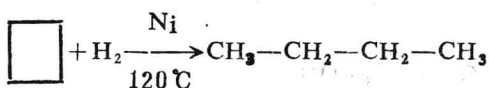
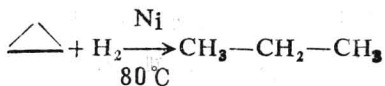
十九、某化合物的分子量为82，每摩尔该化合物可吸收2摩尔的氢，当它和银氨溶液作用时，没有沉淀生成；当它吸收1摩尔氢时，产物为2,3-二甲基-1-丁烯，试推测该化合物的结构式。

二、脂环烃的化学性质:

五元以上的环烷烃较稳定, 小环烷烃的化学性质比较活泼, 容易与一些试剂加成开环, 而生成链状化合物。但在室温下, 环烷烃与一般氧化剂(如 KMnO_4 水溶液, 臭氧等)不起作用, 即使比较活泼的环丙烷也是如此。

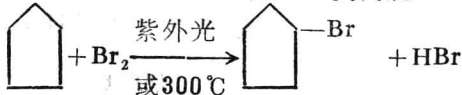
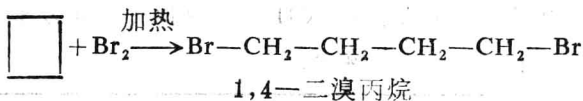
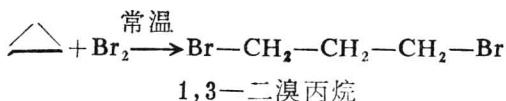
(一) 加氢:

环丙烷, 环丁烷, 容易加氢; 环戊烷较难; 六员以上的环烷烃与氢不发生加成反应。

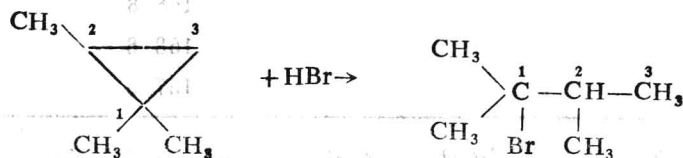
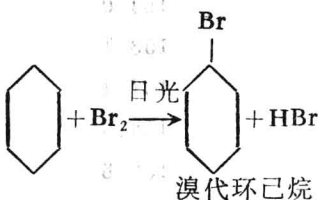


(二) 与卤素和卤化氢的反应:

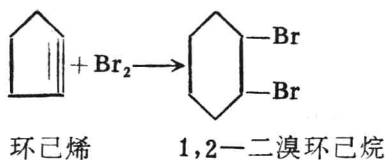
环丙烷在常温下于暗处即可和溴发生加成, 生成1,3-二溴丙烷, 而环丁烷需在加热的条件下才能发生反应。环戊烷、环己烷以及更高级的环烷烃, 均与溴不发生加成反应。环丙烷的烷基衍生物与卤化氢的反应很易发生, 开环发生在取代基数相差悬殊的两个碳原子间, 符合马氏规则。



溴代环戊烷

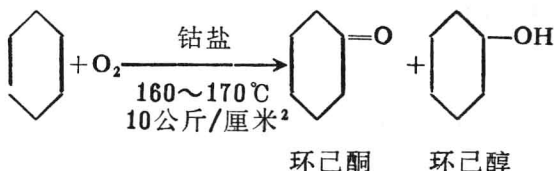


环烯烃中的双键, 具有一般双键的性质, 容易发生加成反应。

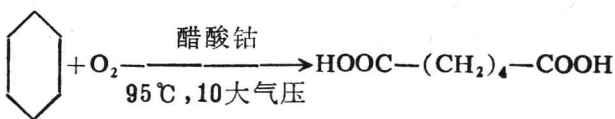


(三) 氧化反应

环烷烃在常温时与一般氧化剂不起反应。例如，环丙烷不和 KMnO_4 水溶液或臭氧发生反应。这是它和烯烃性质不同之处，因此可根据这一性质区别环烷烃与烯烃。但是环烷烃对氧化剂的稳定性又是相对的，与强氧化剂共热，或在催化剂存在下，也能被氧化得到各种氧化产物。例如，环己烷用钴盐作催化剂，可以被空气氧化成环己酮和环己醇。



环己醇可进一步氧化得环己酮，它是尼龙-6的原料。如果氧化条件较为强烈，环己烷可以被开环氧化成二元羧酸。



三、环的稳定性:

根据各种环烷烃的燃烧热可以得知，环越小每个 CH_2 燃烧热越大。见表3-1。

表 3-1 环烷烃的燃烧热

名 称	燃烧热(千卡/ CH_2)
乙 烯	168.6
环 丙 烷	166.6
环 丁 烷	164.0
环 戊 烷	158.7
环 己 烷	157.4
环 庚 烷	158.3
环 辛 烷	158.6
环 壬 烷	158.8
环 癸 烷	158.6
环 十 五 烷	157.5

从上表得知，由乙烯到环戊烷，每个 CH_2 的燃烧热逐渐减低，它说明了环越小时，能量越高，也就越不稳定。从环戊烷起，每个 CH_2 的燃烧热趋于恒定，这些现象表明五