



高等学校理工类课程学习辅导丛书

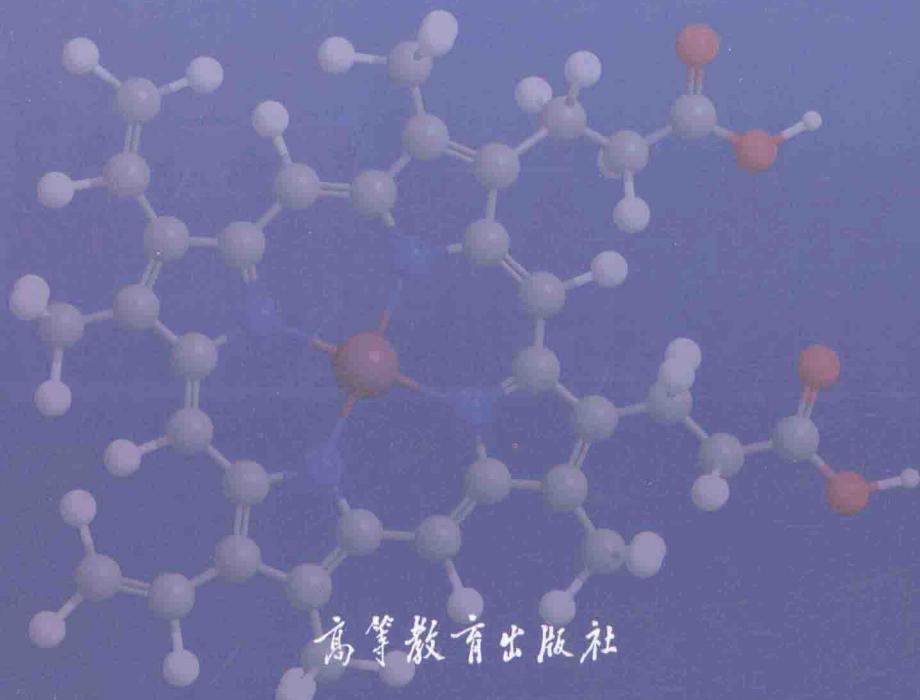
面向21世纪课程教材配套参考书

有机化学学习指南

(第二版)

配套天津大学有机化学教研室编《有机化学》(第五版)

天津大学有机化学教研室 编
郑 艳 马 宁 赵温涛 张文勤





高等学校理工类课程学习辅导丛书

面向21世纪课程教材配套参考书

有机化学学习指南

Youji Huaxue Xuexi Zhinan

(第二版)

配套天津大学有机化学教研室编《有机化学》(第五版)

天津大学有机化学教研室

编

郑 艳 马 宁 赵温涛 张文勤

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是天津大学有机化学教研室编《有机化学》(第五版)的配套参考书。

本书的章序安排、练习和习题设置均与《有机化学》(第五版)一致。内容包括每章的重点和难点、例题、练习及其参考答案、习题及其参考答案和小结。例题侧重于说明解题思路和解题方法；练习参考答案和习题参考答案根据题目的难易有详解、简答或提示三种方式，个别不易理解的还增加了注释。

本书可作为高等学校化学、应用化学、材料化学、药学、化学工程与工艺及材料类相关专业学习有机化学课程的参考书，也可作为其他相关专业有机化学教学的参考资料。

(附二集)

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指南 / 郑艳等编. -- 2 版. -- 北京:
高等教育出版社, 2014. 12

ISBN 978-7-04-041225-3

I. ①有… II. ①郑… 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(2014)第 244082 号

策划编辑 付春江

责任编辑 曹瑛

封面设计 杨立新

版式设计 马敬茹

插图绘制 杜晓丹

责任校对 李大鹏

责任印制 田甜

出版发行 高等教育出版社

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

<http://www.hep.com.cn>

邮政编码 100120

网上订购 <http://www.landraco.com>

印 刷 三河市吉祥印务有限公司

<http://www.landraco.com.cn>

开 本 787mm×960mm 1/16

版 次 2005 年 5 月第 1 版

印 张 21.75

2014 年 12 月第 2 版

字 数 400 千字

印 次 2014 年 12 月第 1 次印刷

购书热线 010-58581118

定 价 29.60 元

咨询电话 400-810-0598

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 41225-00

第二版前言

本书是天津大学有机化学教研室编《有机化学》(第五版)的配套参考书。

本书的编写是为了帮助读者更好地学习和掌握有机化学的内容。全书共二十章,章序编排顺序与《有机化学》(第五版)一致。每章内容主要包括重点和难点、例题、练习及其参考答案、习题及其参考答案、小结五部分。其中例题是根据各章的内容选择几种不同题型进行解答,侧重于说明解题思路和解题方法,以便提高初学者分析和解决有机化学问题的能力;全书所列例题基本涵盖了《有机化学》(第五版)练习和习题中的各种类型。练习和习题除少数较易者外,均给出了详细的答案和(或)必要的解释,个别不易理解的还增加了注释,希望能对初学者进一步理解和掌握有机化学的基础知识和基本理论有所帮助。小结主要结合各章内容对重要的化学性质和(或)理论问题进行总结,有的还对教材内容加以补充,以帮助读者对教材内容有较全面的了解。

本书初稿是在天津大学有机化学教研室全体教师的共同努力下完成的,具体参加本书编写的有张文勤(第一至四章、第十七章),马宁(第五章、第六章、第八章),郑艳(第七章、第九至十五章),赵温涛(第十六章、第十八至二十章)。全书由张文勤、郑艳统稿和定稿。

安阳师范学院秦丙昌教授审阅了全部书稿,并提出了许多宝贵的修改意见;高等教育出版社付春江、曹瑛编辑对本书的编写和出版给予了大力支持和帮助,在此一并表示感谢。此外,对本书第一版主编高鸿宾教授和所有关心和支持本书编写的老师、同学致以诚挚谢意!

限于编者水平,书中难免会有错误或不妥之处,敬请兄弟院校师生和广大读者批评指正。

编 者

2014年5月于天津大学

第一版前言

本书是教育部普通高等教育“十五”国家级规划教材、高等教育出版社“高等教育百门精品课程教材建设计划”精品项目(一类)《有机化学》(第四版)(高鸿宾主编)的组成部分。

本书的编写是为了帮助读者更好地学习和掌握有机化学的内容。本书共20章,章节编排的顺序与《有机化学》(第四版)相同。每章内容包括重点和难点、例题、插题和参考答案、习题和参考答案、小结五部分。其中例题是根据各章的内容选择几个不同类型的题进行解答,侧重于解题思路和方法的训练,以便提高初学者分析问题和解决问题的能力。全书所列例题基本上包括了有机化学习题中的各种题型。插题和习题除极少数较易者外,均给出答案和/或必要的解释,希望能对初学者进一步理解和掌握有机化学的基础知识和基本理论有所帮助。小结主要结合各章内容对化学性质和/或理论问题进行总结,有的还对教材内容加以补充,以期帮助读者对问题有一较全面的了解。

本书由高鸿宾、齐欣主编。参加编写的同志有:高鸿宾(第一至七章、第九章、第十五章、第十八至二十章),齐欣(第十至十四章),张文勤(第八章和第十七章),余志芳(第十六章)。最后由主编统稿和定稿。

本书承天津城市建设学院邢肇基副教授、吴边鹏副教授和许建华副教授审阅,提出许多宝贵意见,高等教育出版社理科分社岳延陆编审对本书给予了大力支持和帮助,在此特致以诚挚的谢意。

限于编者的水平,书中错误和不妥之处,敬请兄弟院校的师生和读者批评指正。

编 者

2004年10月于天津大学

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目 录

第一章	绪论	1
第二章	烷烃和环烷烃	9
第三章	烯烃和炔烃	29
第四章	二烯烃 共轭体系	57
第五章	芳烃 芳香性	74
第六章	立体化学	103
第七章	卤代烃	120
第八章	有机化合物的波谱分析	153
第九章	醇和酚	164
第十章	醚和环氧化合物	185
第十一章	醛、酮和醌	195
第十二章	羧酸	219
第十三章	羧酸衍生物	234
第十四章	β -二羰基化合物	246
第十五章	胺	262
第十六章	含硫、含磷和含硅有机化合物	289
第十七章	杂环化合物	299
第十八章	类脂类	312
第十九章	糖类	319
第二十章	氨基酸、蛋白质和核酸	330

第一章 绪论

1.1 本章重点和难点

1.1.1 重点

有机化合物的特性,结构式,轨道杂化理论,分子轨道理论,键能,电负性,共价键的极性与诱导效应,分子间作用力,酸碱概念和软硬酸碱理论,官能团。

1.1.2 难点

分子轨道理论,键能与化学键断裂的难易,元素电负性,诱导效应与化学键的极化方式,软硬酸碱的划分。

1.2 例题

例一 :NH₃分子中 H—N—H 键角均为 107°,试解释氨分子中的氮原子用什么类型的原子轨道与氢原子形成三个等价的单键。

答:基态时,氮原子的外层或价电子层电子构型是 2s²2p_x¹2p_y¹2p_z¹,它有三个能量相等的半充满的 2p 轨道,若氮原子用这三个相互垂直的 2p 轨道分别与氢原子的 1s 轨道成键,形成的 H—N—H 键角应接近 90°。而实际上氨分子中的 H—N—H 键角为 107°,与 sp³ 杂化轨道的夹角 109.5°接近。由此可以推测氮原子用三个 sp³ 杂化轨道分别与三个氢原子的 1s 轨道成键,氮原子的一对孤对电子占据剩下的一个 sp³ 杂化轨道。由于孤对电子与成键电子之间的排斥作用大于成键电子之间的排斥作用,使得三个 N—H 键之间的键角受到“挤压”而比正常 sp³ 杂化轨道的夹角略小。

例二 下列化合物哪些是与 H₂O 类似的溶剂:CCl₄、CH₃OH、(CH₃)₂S=O(二甲基亚砜)、液 NH₃?说明理由。

答:CH₃OH 和液 NH₃ 与 H₂O 类似,它们都是极性分子,都能自身形成分子间氢键,在溶液中能够溶剂化正离子和负离子。(CH₃)₂S=O 虽是极性分

2 第一章 绪论

子,但是它的偶极正端(带正电荷的 S)在分子内部,偶极负端(带负电的 O)在分子外部, $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ 分子间不能形成氢键,且只能溶剂化正离子,故与 H_2O 不同。 CCl_4 是非极性分子,故亦与 H_2O 不同。

在这些溶剂中, H_2O 、 CH_3OH 和液 NH_3 都是极性质子溶剂; $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ 是极性非质子溶剂; CCl_4 是非极性溶剂。

例三 在下列溶液中,哪种是酸? 哪种是碱?

- (1) 氨水 (2) 盐酸 (3) 硫酸的乙酸溶液 (4) 氯化锌水溶液

答: (1) 在氨水中, NH_3 分子从 H_2O 中夺取质子生成 NH_4^+ , 因此, NH_3 是 Brönsted 碱; 另外, NH_3 分子中氮原子可以给出一对电子, 所以它也是 Lewis 碱。水提供质子, 故水是 Brönsted 酸; 严格讲 H_2O 不是 Lewis 酸, 它只是 Lewis 酸 H^+ 的载体, 是 Lewis 酸碱络合物。

(2) 在盐酸中, H_2O 分子从 HCl 中夺取质子生成 H_3O^+ , 因此, H_2O 是 Brönsted 碱; 另外, H_2O 分子中氧原子可以给出一对电子, 所以它也是 Lewis 碱。 HCl 提供质子, 故是 Brönsted 酸。

由以上分析可见, 某些化合物既可是酸, 也可以是碱。例如水, 当遇到比它强的碱时它是酸, 当遇到比它强的酸时它是碱。

(3) 在硫酸的乙酸溶液中, 乙酸既是 Brönsted 碱又是 Lewis 碱。硫酸则是 Brönsted 酸。

(4) 在氯化锌水溶液中, ZnCl_2 是 Lewis 酸, H_2O 是 Lewis 碱。

1.3 习题和参考答案

(一) 用简练的文字解释下列术语:

- (1) 有机化合物 (2) 键能 (3) 极性键
(4) 官能团 (5) 构造式 (6) 异裂
(7) 诱导效应 (8) 氢键 (9) sp^2 杂化
(10) Brönsted 碱 (11) Lewis 酸 (12) 电负性

答:(1) 有机化合物: 碳氢化合物及其衍生物。

(2) 键能: 形成化学键时体系所放出的能量或断裂化学键时体系所吸收的能量。

(3) 极性键: 两个原子形成共价键时, 两个原子的原子核对成键电子的吸引力不同, 成键电子云偏向一方, 这样的共价键称为极性键。

(4) 官能团: 决定有机化合物特有性质的原子或原子团。

(5) 构造式: 能够表达分子中原子之间相互连接顺序的化学式。

(6) 异裂:共价键断裂时,成键电子完全归属于成键的某一个原子或原子团的断裂方式。

(7) 诱导效应:由于成键原子的电负性不同而引起的电子云沿着键链依次偏移的现象。诱导效应随着碳链增长而迅速减弱。

(8) 氢键:由氢原子在两个电负性很强的原子之间形成“桥梁”而产生的类似化学键的分子间或分子内作用力。氢键键能一般为 $10\sim30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

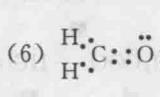
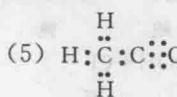
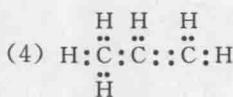
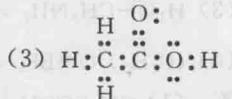
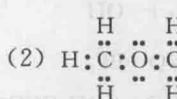
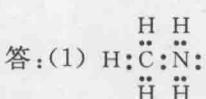
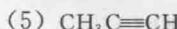
(9) sp^2 杂化:1个 s 轨道和 2 个 p 轨道进行线性组合,形成 3 个相同的、能量介于 s 轨道和 p 轨道之间的新的原子轨道的过程。 sp^2 杂化轨道的形状不同于 s 轨道或 p 轨道,而是“一头大、一头小”的形状,这种形状更有利于形成牢固的 σ 键。

(10) Brönsted 碱:能够接受质子的分子或离子。

(11) Lewis 酸:能够接受电子对的分子或离子。

(12) 电负性:原子吸引电子能力的相对强弱。

(二) 下列化合物的化学键如果都为共价键,而且外层价电子都达到稳定的电子层结构,同时原子之间可以共用一对以上的电子,试写出化合物可能的 Lewis 结构式。



(三) 试判断下列分子哪些是极性的。



答:(1)、(4)、(5)、(6)为极性分子,其中(6)的 C—O—C 键角为 112° ,故有极性;(2)、(3)是非极性分子,其中(3)的 C—Cl 键虽为极性键,但 CCl_4 具有正四面体结构,四个 C—Cl 键偶极距的矢量和为零。

(四) 根据键能数据,乙烷分子(CH_3-CH_3)在受热裂解时,哪种键首先断裂?为什么?这个过程是吸热还是放热?

答:乙烷分子中只有 C—C 和 C—H 两种化学键,其中 C—C 键的键能 $377\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 明显小于 C—H 键的键能 $420\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,因此,受热时 C—C 键优先先断

裂，该过程是吸热过程。

(五) 正丁醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)的沸点(117.3 °C)比其同分异构体乙醚($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)的沸点(34.5 °C)高得多，但两者在水中的溶解度均约为8 g/100 g水，试解释之。

答：正丁醇分子之间可以形成氢键，而乙醚分子之间不能形成氢键，所以正丁醇沸点比乙醚高很多；正丁醇和乙醚均可与水分子形成氢键，故它们在水中都有一定的溶解度。

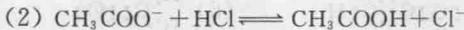
(六) 矿物油(相对分子质量较大的烃的混合物)能溶于正己烷，但不溶于甲醇或水，试解释之。

答：矿物油中包含非极性和弱极性分子，正己烷是弱极性分子，它们分子间作用力的性质相似，因此容易相互渗透而溶解。而甲醇和水都是强极性分子，分子间的相互作用主要是氢键。矿物油不能与甲醇或水形成分子间氢键，因此，矿物油不能与甲醇或水相互渗透而溶解。上述规律叫“相似相溶”原理，即极性相近的物质相互间容易溶解。

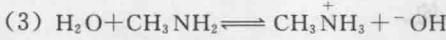
(七) 下列各反应均可看成是酸和碱的反应，试注明哪些化合物是酸，哪些化合物是碱，并标明是按照 Brönsted 酸碱理论还是 Lewis 酸碱理论分类的。



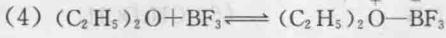
酸 碱 酸 碱



碱 酸 酸 碱



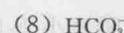
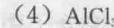
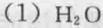
酸 碱 酸 碱



碱 酸 酸碱络合物

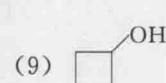
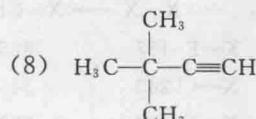
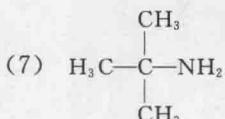
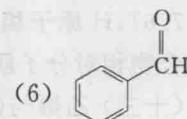
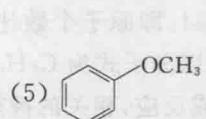
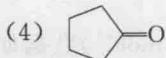
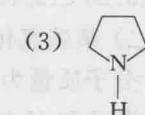
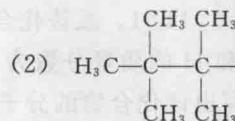
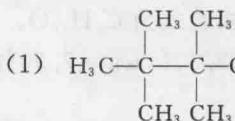
其中，(1)、(2)、(3)是按照 Brönsted 酸碱理论分类的；(4)是按照 Lewis 酸碱理论分类的。

(八) 指出下列化合物或离子哪些是 Brönsted 酸，哪些是 Lewis 酸，哪些是 Brönsted 碱，哪些是 Lewis 碱，哪些是 Lewis 酸碱络合物。



答:(1)、(2)、(3)、(5)、(8)均可提供质子,是 Brönsted 酸;(1)、(2)、(6)、(7)、(8)均可接受质子,是 Brönsted 碱。(4)能够接受孤对电子,是 Lewis 酸;(1)、(2)、(6)、(7)、(8)能够提供孤对电子,是 Lewis 碱。(1)、(2)、(3)、(5)、(8)也可视为 Lewis 酸碱络合物。

(九)按照不同的碳架和官能团,分别指出下列化合物是属于哪一族、哪一类化合物。

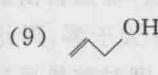
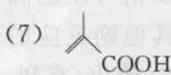
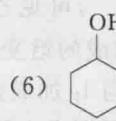
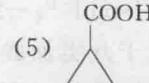
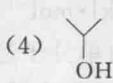
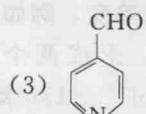
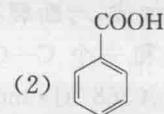
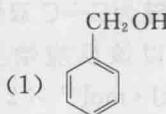


答: (1) 脂肪族,卤代烷 (2) 脂肪族,羧酸 (3) 杂环族,胺

(4) 脂环族,酮 (5) 芳香族,醚 (6) 芳香族,醛

(7) 脂肪族,胺 (8) 脂肪族,炔 (9) 脂环族,醇

(十)根据官能团区分下列化合物,哪些属于同一类化合物? 化合物类型是什么? 如按碳架区分,哪些同属一族? 属于什么族?



答:按照官能团分类,(1)、(4)、(6)、(9)属于醇类化合物,(2)、(5)、(7)、(8)属于羧酸类化合物,(3)属于醛类化合物;按照碳架分类,(1)、(2)属于芳香族化合物,(3)属于杂环类化合物,(4)、(7)、(8)、(9)属于脂肪族化合物,(5)、(6)属

于脂环族化合物。

(十一) 一种醇经元素定量分析,得知其 C 和 H 的质量分数为 $w_C = 70.4\%$, $w_H = 13.9\%$, 试计算并写出其实验式。

答: 根据分析数据 $w_C = 70.4\%$, $w_H = 13.9\%$, 则 $w_O = 15.7\%$ 。分别除以相对原子质量, 则得 C 原子相对个数 $= 70.4/12.01 = 5.86$, H 原子相对个数 $= 13.9/1.008 = 13.79$, O 原子相对个数 $= 15.7/16.0 = 0.98$ 。其 C、H、O 原子个数之比是 $5.86 : 13.79 : 0.98 \approx 6 : 14 : 1$ 。故该化合物的实验式为 $C_6H_{14}O$ 。

(十二) 某碳氢化合物 C 和 H 的质量分数为 $w_C = 92.1\%$, $w_H = 7.90\%$; 经测定相对分子质量为 78。试写出该化合物的分子式。

答: 将 C 和 H 的质量百分数分别除以其相对原子质量, 得 C 原子相对个数 $= 7.67$, H 原子相对个数 $= 7.84$, 即原子个数比为 $1 : 1$, 实验式为 CH。由于该化合物相对分子质量为 78, 所以分子式为 C_6H_6 。

(十三) 乙烯与卤素发生加成反应, 相关的键能(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)数据如下:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$+ X-X \longrightarrow X-\text{CH}_2-\text{CH}_2-X$		
728	X=F 157	465	368
	X=Cl 243	345	361
	X=Br 194	290	380
	X=I 153	220	387

根据这些键能数据, 粗略计算(其他碳氢键键能视为等同, 但实际上也不同)每一种反应的焓变。上述正反应的熵变都是负值, 并据此推断哪些反应根本不能进行到底, 温度升高对正反应(加成反应)有利还是对逆反应(消除反应)有利。

答: 将原料中与断裂有关的化学键键能减去产物中新形成化学键键能即得反应的近似焓变。例如, 乙烯与 F_2 加成, 与断裂有关的化学键为 C=C 双键和 F-F 单键, 形成两个 C-F 单键和一个 C-C 单键。所以该反应焓变为 $(728 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 465 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2) = -413 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 可见乙烯与 F_2 加成是剧烈放热的。同理可以计算出乙烯与 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 加成的焓变分别为 $-80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此可见, 乙烯与 I_2 加成是吸热的。由于此类加成反应是双分子到单分子过程, 熵变为负值, 根据自由能变化计算公式($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)可以估计出乙烯与 I_2 加成的 ΔG 大于零, 因此反应根本不能进行到底。在不考虑其他副反应的前提下, 升高温度对放热反应(氟化、氯化和溴化)不利, 对吸热反应(碘化)有利。

1.4 小 结

1.4.1 杂化规则

在主教材中讨论了碳原子的 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化，它们有许多相同之处，但也有不同之处。现将杂化的一般规则简要概述如下：

- (1) 杂化是单一原子的不同轨道进行混合再重新分配的过程。
- (2) 只有能级接近的原子轨道才能进行有效的杂化，如碳原子的 2s 和 2p 轨道能级相近，可以进行有效杂化。
- (3) 参加杂化的轨道数目与形成的杂化轨道数目相同。
- (4) 多数杂化轨道的形状相似，但并非完全相同；杂化轨道 s 成分越多，就越“胖”一些。
- (5) 杂化轨道在空间的取向取决于该原子杂化轨道的数目。例如， sp^3 杂化形成四面体构型（轨道夹角 109.5° ）， sp^2 杂化形成平面三角形构型（轨道夹角 120° ）， sp 杂化形成直线形构型（轨道夹角 180° ）。

1.4.2 共价键的断裂与活性中间体

共价键的断裂一般有两种方式：

(1) 均裂 生成自由基活性中间体，进行自由基型反应。一般成键原子电负性相同或相近，键能较小的键容易均裂，在气相或在非极性溶剂中通过光照或高温来实现。

(2) 异裂 生成正离子和(或)负离子，进行离子型反应。其中正离子是亲电试剂，进行亲电反应；负离子是亲核试剂，进行亲核反应。

自由基、碳正离子、碳负离子是最常见的三种活性中间体（活性中间体不限于这三种），其一般特点如表 1-1 所示。

表 1-1 三种活性中间体的一般特点

活性中间体	生成方式	结构特点	价键数	价电子数	特性
自由基	均裂	扁三角锥形(非共轭) 平面形(共轭)	3	7	略显亲电性
碳正离子	异裂	一般为平面形	3	6	既是亲电试剂， 又是 Lewis 酸
碳负离子	异裂	三角锥形(非共轭) 平面形(共轭)	3	8	既是亲核试剂， 又是 Lewis 碱

1.4.3 有机反应的类型

在一定条件下,有机化合物的键合电子进行重新分配,发生旧键断裂和(或)新键生成,生成新的物质,这一变化过程称为有机反应。有机反应很多,但通常按照两种方法将其分为不同类型。

(1) 根据化学键的断裂和生成方式分类,可分为以下三种类型:

① 离子型反应。有机化合物分子中的化学键发生异裂而进行的反应,称为离子型反应(在有机反应中最常见),如烯烃与氢卤酸的加成。

② 自由基型反应。有机化合物分子中的键通过均裂生成自由基中间体而进行的反应,通常称为自由基反应,如烷烃在光照下氯化。

③ 周环反应。有机化合物分子中旧键的断裂和新键的生成同时进行,经过环状过渡态直接生成产物的反应,称为周环反应。

(2) 根据反应物和产物的结构关系分类,可分为多种类型。例如,取代反应、加成反应、消除反应、氧化还原反应、重排反应、聚合反应和缩合反应等。

表 1-1 有机反应的分类

反应类型	定义	代表反应
取代反应	一个原子或基团被另一个原子或基团所代替的反应	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{NaCl}$
加成反应	两个或两个以上分子结合为一个分子的反应	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_3$
消除反应	分子失去一个或几个原子而生成不饱和化合物的反应	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{浓硫酸}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
氧化还原反应	有电子转移的化学反应	$\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3$
重排反应	分子中原子的排列顺序发生变化的反应	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{KCN}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$
聚合反应	单体分子结合成高分子化合物的反应	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} (\text{CH}_2 = \text{CH}_2)_n$
缩合反应	分子间脱水缩合成高分子化合物的反应	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

表 1-2 有机反应的特征

反应类型	特征	代表反应
离子型反应	分子中键的断裂是通过异裂实现的	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
自由基型反应	分子中键的断裂是通过均裂实现的	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光}} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
周环反应	分子中键的断裂和新键的生成是同时进行的	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$

表 1-3 有机反应的普遍性

反应类型	普遍性	代表反应
取代反应	广泛	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{NaCl}$
加成反应	广泛	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_3$
消除反应	广泛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{浓硫酸}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

表 1-4 有机反应的普遍性

反应类型	普遍性	代表反应	
离子型反应	广泛	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{NaCl}$	强电解质
自由基型反应	广泛	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光}} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	弱电解质
周环反应	广泛	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	非电解质

表 1-5 有机反应的普遍性

反应类型	普遍性	代表反应	
取代反应	广泛	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{NaCl}$	强电解质
加成反应	广泛	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_3$	弱电解质
消除反应	广泛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{浓硫酸}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	非电解质

反应类型	普遍性	代表反应	
离子型反应	广泛	$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{NaCl}$	强电解质
自由基型反应	广泛	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光}} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	弱电解质
周环反应	广泛	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	非电解质

与两个六元环相连的，(基甲)基丙烯酸甘油酯的一个单体单元从(S)-
丁酸甘油酯的丙烯酸甘油酯单元中分离出来。

第二章 烷烃和环烷烃

主链为(基乙基-1-羟基甲基丙)基丙烯酸甘油酯的一个丙烯酸甘油酯从(S)-
丙烯酸甘油酯的丙烯酸甘油酯单元中分离出来。

2.1 本章重点和难点

2.1.1 重点

- (1) 重要术语和概念 构造异构,伯、仲、叔、季碳原子,伯、仲、叔氢原子, σ 键的“自由旋转”,构型与构象,分子构象的表示法——锯架式和 Newman 投影式,构象异构体,对位交叉式构象,邻位交叉式构象,全重叠式构象,部分重叠式构象,椅型构象,船型构象,直立键,平伏键,扭转张力,非键张力,角张力。
- (2) 结构 烷烃和环烷烃的稳定构象,多取代环己烷的稳定构象。
- (3) 物理性质 烷烃和环烷烃的熔点、沸点与结构之间的关系。
- (4) 化学性质 自由基取代反应及其机理,碰撞概率与键能对自由基取代反应的影响,键的解离能与自由基稳定性之间的关系,反应活性与选择性的关系,小环环烷烃的加成反应。

2.1.2 难点

环烷烃的结构与稳定性,烷烃和环烷烃的构象,自由基取代反应的反应活性与自由基的稳定性,自由基取代反应的机理。

2.2 例 题

例一 写出分子式为 C_7H_{16} 的烷烃和 C_6H_{12} 的环烷烃所有构造异构体的构造式。

答: 为了快速、准确写出某一烷烃的全部构造异构体的构造式,可以采取以下办法,结合 C_7H_{16} 的烷烃说明如下:

- (1) 将全部碳原子都放在主链上:

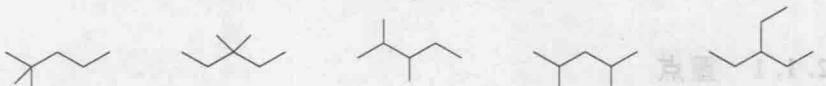


10 第二章 烷烃和环烷烃

(2) 从主链上拿掉一个碳原子作为取代基(甲基),此时主链变为六个碳原子,且有取代基连在 C2 或 C3 上两种选项:



(3) 从主链上拿掉两个碳原子作为取代基(两个甲基或一个乙基),此时主链变为五个碳原子。两个甲基可以同时连在 C2 或 C3 上,也可分别连在 C2、C3 或 C2、C4 上;乙基只能连在 C3 上。



(4) 从主链上拿掉三个碳原子作为取代基(三个甲基),此时主链变为四个碳原子,因主链太短,取代基不可能含乙基、丙基或异丙基,否则主链将发生改变。三个甲基只能连在 C2、C2 和 C3 上:



因此, C_7H_{16} 的烷烃有九种构造异构体。

对于环烷烃,也可以采取类似的办法,以 C_6H_{12} 的环烷烃为例说明如下:

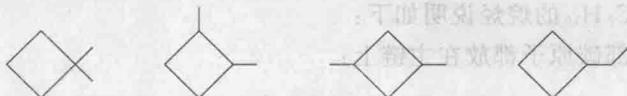
(1) 写出包含全部碳原子的环:



(2) 从环上拿掉一个碳原子作为取代基(甲基),此时母体骨架变为五元环:



(3) 从环上拿掉两个碳原子作为取代基(两个甲基或一个乙基),此时母体骨架变为四元环,两个甲基可以连在同一个碳原子上,也可以连在 C1、C2 或 C1、C3 上;乙基只有一种连接方式:



(4) 从环上拿掉三个碳原子作为取代基(三个甲基、一个甲基和一个乙基、