

药学专业必修课考试辅导教材

供药学类专业用

梳理教材知识体系 精讲重点难点考点 揭示名校命题规律

# 有机化学

徐春祥 董陆陆 主编



 科学技术文献出版社

药学专业必修课考试辅导教材  
(供药学类专业用)

# 有机化学

**主编** 徐春祥 董陆陆

**编者** (按编写章次为序)

徐春祥(哈尔滨医科大学)

孙晓莉(第四军医大学)

李青松(赣南医学院)

郝 兰(兰州医学院)

罗素琴(内蒙古医学院)

路 平(武汉大学)

周 雯(湖北中医学院)

王 宁(济宁医学院)

李发胜(大连医科大学)

胡满根(江西医学院)

叶 玲(首都医科大学)

安 哲(哈尔滨医科大学)

张林娜(哈尔滨医科大学)

顾少华(河南科技大学)

刘亚琴(齐齐哈尔医学院)

刘晓冬(吉林大学)

李伍林(咸宁医学院)

李 省(河南大学)

侯 薇(天津医科大学)

靳菊情(西安交通大学)

董陆陆(哈尔滨医科大学)

李柱来(福建医科大学)

科学技术文献出版社

Scientific and Technical Documents Publishing House

北 京

**图书在版编目(CIP)数据**

有机化学/徐春祥,董陆陆主编.-北京:科学技术文献出版社,2005.5  
(药学专业必修课考试辅导教材)

ISBN 7-5023-5023-3

I. 有… II. ①徐… ②董… III. 有机化学-医药院校-教学参考资料  
IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 030884 号

**出 版 者** 科学技术文献出版社  
**地 址** 北京市复兴路 15 号(中央电视台西侧)/100038  
**图书编务部电话** (010)68514027,(010)68537104(传真)  
**图书发行部电话** (010)68514035(传真),(010)68514009  
**邮 购 部 电 话** (010)68515381,(010)58882952  
**网 址** <http://www.stdph.com>  
E-mail: stdph@istic.ac.cn  
**策 划 编 辑** 薛士滨  
**责 任 编 辑** 薛士滨  
**责 任 校 对** 李正德  
**责 任 出 版** 王芳妮  
**发 行 者** 科学技术文献出版社发行 全国各地新华书店经销  
**印 刷 者** 北京国马印刷厂  
**版 ( 印 ) 次** 2005 年 5 月第 1 版第 1 次印刷  
**开 本** 787×1092 16 开  
**字 数** 392 千  
**印 张** 13.75  
**印 数** 1~5000 册  
**定 价** 20.00 元

© 版权所有 违法必究

购买本社图书,凡字迹不清、缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换。

(京)新登字 130 号

## 内 容 简 介

本书为高等医药院校药学专业基础理论必修课《有机化学》的教学辅导教材。全书共分为十九章,内容分别为绪论,烷烃和环烷,立体化学基础,卤代烷,醇和醚,烯烃,炔烃和二烯烃,芳烃,羰基化合物,酚和醌,羧酸和取代羧酸,羧酸衍生物,有机含氮化合物,杂环化合物,周环反应,氨基酸、多肽、蛋白质和酶的化学,糖类,核酸和辅酶化学,类脂。每一章由教学基本要求、本章要点、练习题解析、补充习题四部分组成。为了方便教师考试出题和学生复习考试,本书还精心编写了七套有机化学水平测试题。本书旨在帮助学生正确理解和掌握基本的有机化学概念、理论和方法,培养其应用有机化学知识解决实际问题的能力。

本书读者对象为高等医药院校药专业的学生,也可供讲授有机化学课程的教师 and 有关人员参考。

---

科学技术文献出版社是国家科学技术部系统唯一一家中央级综合性科技出版机构,我们所有的努力都是为了使您增长知识和才干。

## 前 言

《有机化学》是药学专业必修课考试辅导教材丛书中的一个分册,读者对象是高等医药院校药学专业学生。同时,也可供讲授有机化学课程的教师 and 有关人员参考。

有机化学是我国高等医药院校药学专业重要的基础理论课。它不仅给学生传授知识,并为后续课程做好准备,而且作为大学化学教育的主要内容,它还提供一种科学的思维方式,对如何思考,如何用所学知识解决实际问题,开发学生潜在的能动性和创造性起关键作用。目前,我国高等医药院校通常是在大学一年级开设有机化学课,由于内容多,学生学习往往不得要领。为了使学生学好有机化学,编写出一本针对药学特点的教学辅导教材,告诉学生应该掌握哪些内容,怎样正确理解和巩固加深所学的知识,以培养学生应用有机化学知识解决实际问题的能力,无疑是大有裨益的。

基于上述要求,应《药学专业必修课考试辅导教材》组委会之邀,哈尔滨医科大学徐春祥教授与其他高等医药院校有机化学教研室的同仁合作编写了这本书。本书是人民卫生出版社出版的《有机化学》(第五版)的教学辅导教材。全书分为十九章,内容包括绪论,烷烃和环烷,立体化学基础,卤代烷,醇和醚,烯烃,炔烃和二烯烃,芳烃,羰基化合物,酚和醌,羧酸和取代羧酸,羧酸衍生物,有机含氮化合物,杂环化合物,周环反应,氨基酸、多肽、蛋白质和酶的化学,糖类,核酸和辅酶化学,类脂。每一章由教学基本要求、本章要点、练习题解析、补充习题四部分组成。

(1) 教学基本要求:这一部分概括说明按教学大纲要求本章应学习的内容。

(2) 本章要点:这一部分给出了本章应掌握的概念、定义和基本原理,同时归纳总结出本章基本理论与方法之间的联系及重点和难点。

(3) 练习题解析:这一部分将教材中的练习题全部进行了解答,通过分析示范,以解题方式体现教学内容的要求。辅导学生正确理解和掌握基本概念、基本理论和基本方法,培养学生应用化学知识解决实际问题的能力。

(4) 补充习题:这一部分是针对各章内容经过仔细筛选的具有相应广度和深度的典型习题,所有习题均进行了解答,供学生学习时参考。

为了方便教师考试出题和学生复习考试,本书还精心编写了七套有机化学水平测试题。这七套测试题包括了有机化学期末考试的全部题型,所有试题均给出参考答案,供学生复习时参考。

由于水平所限,再加之时间仓促,本书一定会存在欠妥之处,恳请广大读者批评指正。

编 者

2005年1月10日

# 目 录

第一章 绪论 .....	1
第二章 烷烃和环烷 .....	9
第三章 立体化学基础 .....	22
第四章 卤代烷 .....	30
第五章 醇和醚 .....	40
第六章 烯烃 .....	52
第七章 炔烃和二烯烃 .....	63
第八章 芳烃 .....	73
第九章 羰基化合物 .....	87
第十章 酚和醌 .....	99
第十一章 羧酸和取代羧酸 .....	109
第十二章 羧酸衍生物 .....	117
第十三章 有机含氮化合物 .....	127
第十四章 杂环化合物 .....	136
第十五章 周环反应 .....	142
第十六章 氨基酸、多肽、蛋白质和酶的化学 .....	145
第十七章 糖类 .....	148
第十八章 核酸和辅酶化学 .....	151
第十九章 类脂 .....	153
有机化学水平测试题(一) .....	155
有机化学水平测试题(二) .....	165
有机化学水平测试题(三) .....	174
有机化学水平测试题(四) .....	181
有机化学水平测试题(五) .....	188
有机化学水平测试题(六) .....	194
有机化学水平测试题(七) .....	202

# 第一章 绪 论

## 一、教学基本要求

1. 了解有机化合物和有机化学的概念。
2. 掌握有机化合物的特点和有机化合物的结构。
3. 掌握共价键的重要参数。
4. 了解有机化合物的结构测定的过程。
5. 掌握有机化合物的分类和结构式的表示方法。
6. 熟悉酸碱质子理论和酸碱电子理论。

## 二、本章要点

### 1. 有机化合物和有机化学

有机化合物是碳的化合物或碳氢化合物及其衍生物。

有机化学是研究有机化合物的结构、性质、合成、反应机理和有机化合物间相互转变规律的一门学科。

大多数有机化合物的共同特点是：可以燃烧，生成二氧化碳和水；在水中的溶解度一般很小；熔点较低，一般在 300 °C 以下；有机化合物的反应速率较慢，并常伴有副反应，产物复杂。

### 2. 有机化合物的结构

有机化合物的结构是指分子的组成、分子中原子相互结合的顺序和方式、价键结构、分子中电子云分布、三维结构及分子中原子或原子团的相互影响等。

凯库勒最先提出有机化合物分子中原子间相互结合的两个基本原则：碳原子为四价；碳原子除了能与其他元素的原子结合外，还可以与其他碳原子以单键、双键和三键相互结合成碳链或碳环。凯库勒利用上述两个原则，把一些化合物用化学式表示出来。这些化学式表示出分子中原子的种类、数目及彼此结合的顺序和方式，称为构造式。

### 3. 共价键的重要参数

共价键参数是指表征共价键性质的物理量。共价键的重要参数有键长、键角、键能、键的极性和极化性。

键长是指形成共价键的两个原子核之间的距离。

键角是指分子中共价键之间的夹角。键角能反映出分子的立体构型。键角与形成共价键的中心原子的杂化状态有关，还受分子中其他原子的影响。

1 mol 气态 A—B 分子离解成气态 A 原子和 B 原子时吸收的能量，称为 A—B 键的离解能。对于双原子分子，键的离解能就是键能。对于多原子分子，把各个键的离解能的平均值称为键能。

按形成共价键时，正、负电荷是否重合，共价键可分为非极性共价键和极性共价键。若形成共价键时，成键电子云对称地分布在两个原子核周围，称为非极性共价键。若形成共价键时，成键电子云非对称地分布在两个原子核周围，电负性较大的原子一端电子云密度较大，带部分负电荷，另一端电子云密度较小，带部分正电荷，称为极性共价键。

在外电场中，共价键的极性发生变化，称为键的极化性。键的极化性用极化度度量，它表示成键电子

被成键原子核约束的相对程度。极化度与成键原子的体积、电负性和键的种类及外电场强度有关。成键原子的体积越大,且电负性越小,原子核对成键电子的约束越小,键的极化度就越大。

#### 4. 共价键的断裂方式

在有机化学反应中,共价键的断裂方式有均裂和异裂两种方式。

共价键断裂时,两个成键电子平均分布在两个成键原子上,这种断裂方式称为均裂。发生共价键均裂的反应称为均裂反应,也称自由基型反应。发生均裂反应的条件是光照、辐射或加热等。

共价键断裂时,两个成键电子转移到一个成键原子上,这种断裂方式称为异裂。发生共价键异裂的反应称为异裂反应,也称离子型反应。发生异裂反应的条件是加入催化剂或反应在极性溶剂中进行。

#### 5. 有机化合物的结构测定

测定有机化合物的结构的一般步骤为:

(1) 分离提纯:常用的方法有蒸馏、分馏、重结晶和色谱法等。

(2) 元素定性和定量分析:常用钠熔法测定,使有机化合物中卤素、氮和硫转化为卤化钠、氰化钠和硫化钠,用常规方法进行定性分析,再定量确定所含元素的质量分数。

(3) 实验式和分子式的确定:利用组成元素的质量分数,先确定有机化合物的实验式,再利用实验式确定有机化合物的分子式。

(4) 有机化合物的结构测定:有机化合物的分子式确定后,还要测定其结构。测定有机化合物结构的物理方法有红外光谱、核磁共振氢谱和质谱等。

#### 6. 红外光谱、核磁共振氢谱和质谱

##### (1) 红外光谱

红外光谱是由于分子振动能级的跃迁吸收红外光产生的吸收光谱。

红外光谱图是以波长或波数( $\bar{\nu}$ )为横坐标,以透光率( $T$ )或吸光度( $A$ )为纵坐标,表示吸收峰强度的图形。红外光谱图可分为功能区和指纹区。在  $4000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  频区,吸收峰数目较少,比较简单,该区为化学键或基团的特征吸收峰区,称为功能区。在  $1500\sim 650\text{ cm}^{-1}$  频区,吸收峰较密集,也较复杂,分子结构的微小变化常引起这个区域吸收峰的变化,称为指纹区。

解析红外光谱图的一般顺序,是首先根据功能区中特征吸收峰的位置,判断可能存在的化学键或基团;然后找出相关峰,以确认分子中存在的化学键或基团;最后观察指纹区的吸收峰,并与标准图谱对照。

##### (2) 核磁共振氢谱

核磁共振氢谱是由处于强磁场中的自旋氢原子核吸收电磁波的辐射能,从低能态跃迁到高能态,氢核自旋发生反转,所产生的吸收光谱。

在有机化合物分子中,氢核周围还有电子,在外加磁场的作用下发生电子环流,从而产生感应磁场,其方向与外加磁场相反,因此使氢核实际感受到的磁场强度要比外加磁场的强度稍减弱一些。为了发生核磁共振,必须提高外加磁场的强度,以抵消电子运动产生的对抗磁场的作用。这种氢核外围电子对抗外加磁场所起的作用,称为屏蔽效应。显然,氢核周围的电子云密度越大,屏蔽效应就越大,在较高的磁场强度下发生核磁共振;反之,屏蔽效应越小,在较低的磁场强度下发生核磁共振。

由于有机分子中各种氢核所受到的屏蔽效应不同,因此在核磁共振谱上出现吸收峰的位置不同,但其差别很小,要准确测定其绝对值相当困难。通常选择四甲基硅(TMS)作为参比物质,比较待测物质中氢核与 TMS 吸收峰位置之间的差别,这种差别称为化学位移。化学位移定义为:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{待测}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6$$

化学位移是分析有机化合物分子中各类氢原子所处化学环境的重要依据。 $\delta$  越大,屏蔽作用越小; $\delta$  越小,屏蔽作用越大。

氢核受到相邻碳上的不等性氢核自旋的干扰,称为自旋偶合。自旋偶合引起的吸收峰增多的现象称为自旋裂分。一般说来,当氢核相邻碳上有  $n$  个同类氢核时,吸收峰被分裂为  $n+1$  个。在核磁共振中,有





路易斯碱都是富电子的,在反应中倾向于与有机化合物中缺电子的部分结合,是喜欢原子核的试剂,称为亲核试剂。

### 三、练习题解析

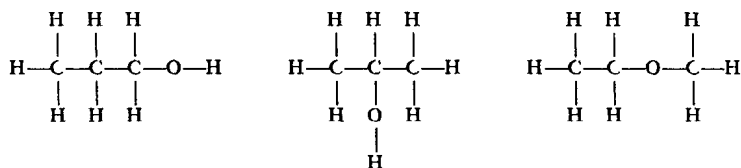
练习题 1.1 从某有机反应液中分离出少量白色固体,其熔点高于 300 °C。能否用一简单方法推测它是无机物还是有机物?

解:可利用灼烧实验进行鉴别。若灼烧时该白色固体不熔化,则为无机化合物。若灼烧时该白色固体碳化变黑,则为有机化合物。

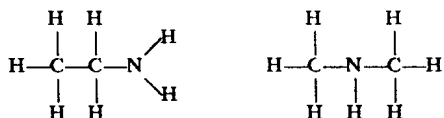
练习题 1.2 写出下列化合物的可能的 Kekule 结构式:

(1)  $C_3H_8O$     (2)  $C_2H_7N$     (3)  $C_3H_6O$     (4)  $C_2H_4O_2$

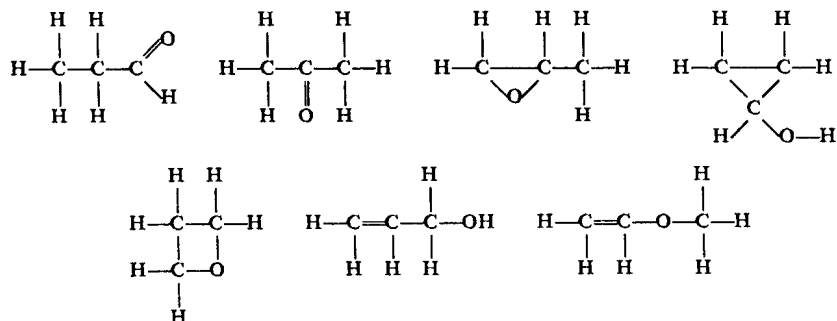
解. (1) 分子式为  $C_3H_8O$  的化合物的可能凯库勒结构式为:



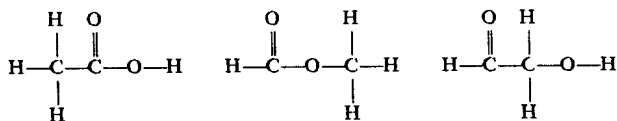
(2) 分子式为  $C_2H_7N$  的化合物的可能凯库勒结构式为:



(3) 分子式为  $C_3H_6O$  的化合物的可能凯库勒结构式为:

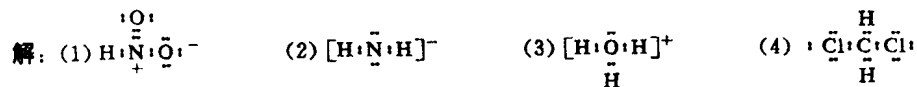


(4) 分子式为  $C_2H_4O_2$  的化合物的可能凯库勒结构式为:



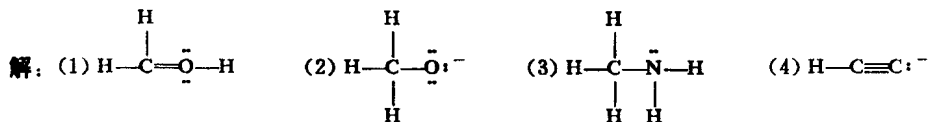
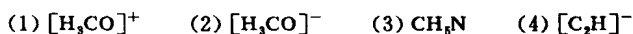
练习题 1.3 写出下列分子或离子的路易斯结构式。

(1)  $\text{HNO}_2$     (2)  $\text{NH}_2^-$     (3)  $\text{H}_3\text{O}^+$     (4)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

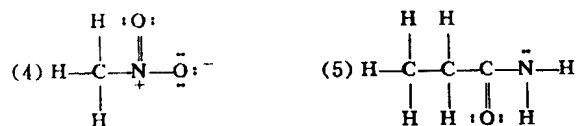
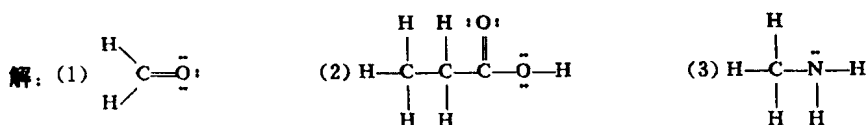
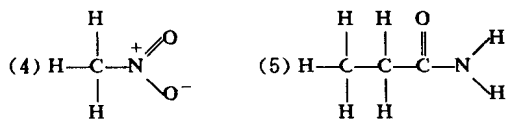
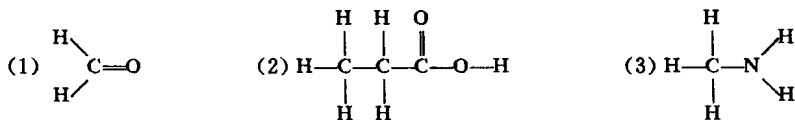


练习题 1.4 写出下列分子或离子的路易斯结构式,未共用电子对用黑圆点表示,共价键电子对用

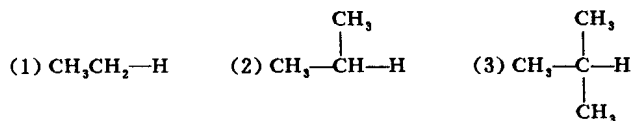
一短线表示。



练习题 1.5 用黑点标出下列化合物构造式的未共用电子对:

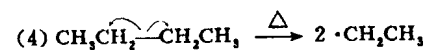
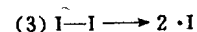
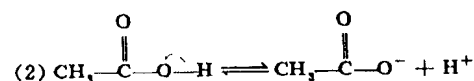
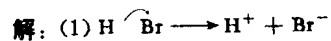
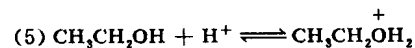
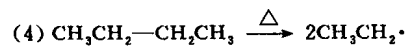
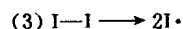
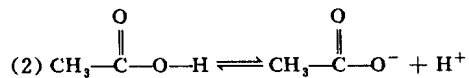
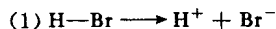


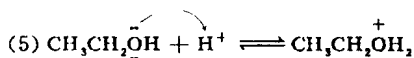
练习题 1.6 从表 1-2 列出的数据,比较三种化合物中三个 C—H 键对热的相对稳定性大小。



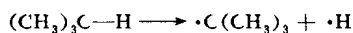
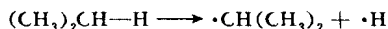
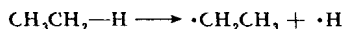
解: 由教材表 1-2 可知,三个 C—H 键的解离能的相对大小为  $E_d(\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}) > E_d[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}] > E_d[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}]$ 。因此,三个 C—H 键对热的相对稳定性为  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{H} > (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H} > (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$ 。

练习题 1.7 用弯箭头表示下列反应中电子的移动,并写出练习题 1.6 中(1)、(2)和(3)三个 C—H 键均裂产生的自由基。

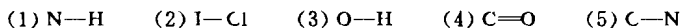




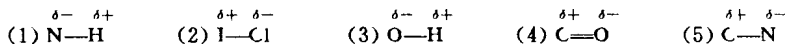
练习题 1.6 中(1)、(2)和(3)三个 C—H 键产生的自由基分别为。



练习题 1.8 下列各化学键都是极性共价键,试用  $\delta_+$  和  $\delta_-$  表示各原子上带的正电荷:



解. 由两种元素的原子形成的共价键,共用电子对偏向于电负性较大的元素原子,使电负性较大的元素原子带部分负电荷,而电负性较小的元素原子带部分正电荷。



练习题 1.9 比较下列各组化学键的极性和极化度的相对大小:



解: 共价键的极性取决于成键两种元素的电负性差,电负性差越大,共价键的极性就越大。化学键的极化度与成键元素原子的体积、电负性有关,成键原子的体积越大,电负性越小,原子核对成键电子的约束力就越小,键的极化度就越大。

(1) 键的极性的相对大小为 H—Br > H—I; 键的极化度的相对大小为 H—I > H—Br。

(2) 键的极性的相对大小为 H—O > H—S; 键的极化度的相对大小为 H—S > H—O。

练习题 1.10 写出具有如下组成的化合物的实验式。

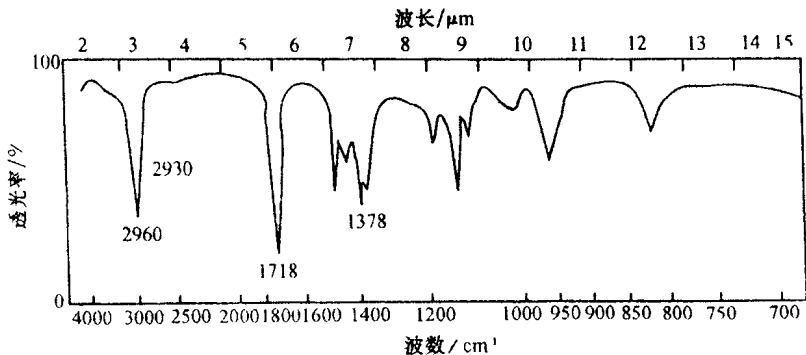
$$w(\text{C})=33.6\%, w(\text{H})=5.6\%, w(\text{Cl})=49.6\%, w(\text{O})=11.2\%$$

解. 若此化合物的实验式的式量为  $M_r$ , 则实验式中碳、氢、氯和氧原子的个数比为

$$\begin{aligned} N(\text{C}):N(\text{H}):N(\text{Cl}):N(\text{O}) &= \frac{M_r \times 33.6\%}{12} : \frac{M_r \times 5.6\%}{1} : \frac{M_r \times 49.6\%}{35.5} : \frac{M_r \times 11.2\%}{16} \\ &= 2.8 : 5.6 : 1.4 : 0.7 = 4 : 8 : 2 : 1 \end{aligned}$$

该化合物的实验式为  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ 。

练习题 1.11 某一含 C、H、O 元素的化合物,其 IR 谱图如下:

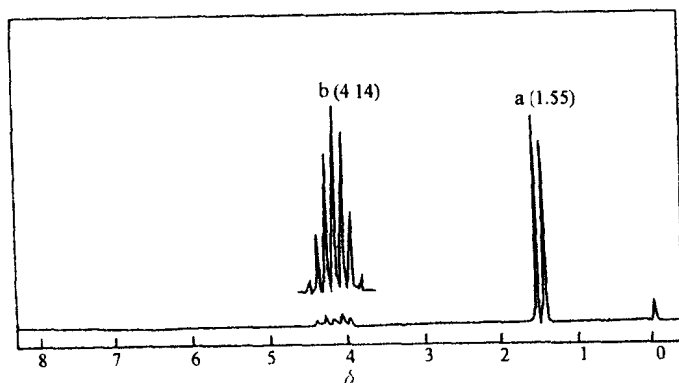


试指出该化合物是否含  $\text{—C}\equiv\text{C—H}$ 、 $\text{>C=C<}$  或  $\text{>C=O}$ 。

解. 该化合物在  $3300\text{ cm}^{-1}$  处没有吸收峰,可确定不含  $\text{—C}\equiv\text{C—H}$ ; 该化合物在  $1680\sim 1620\text{ cm}^{-1}$  范围内没有吸收峰,可以确定不含  $\text{>C=C<}$ 。该化合物在  $1718\text{ cm}^{-1}$  处有强的吸收峰,因此可以确定分子

中含有  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ 。

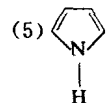
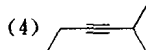
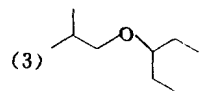
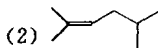
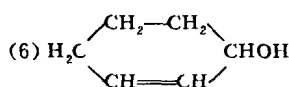
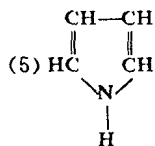
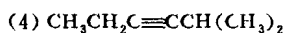
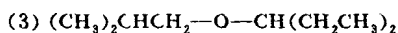
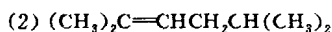
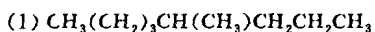
练习题 1.12 指出下面  $^1\text{H}$ NMR 谱图是  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  还是  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ 。



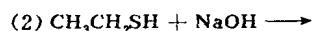
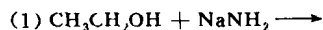
解.  $^1\text{H}$ NMR 谱图中有两组吸收峰, 可知该化合物含有两种不同化学环境的氢核。  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  分子中有三种不同化学环境的氢核, 而  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$  分子中只有两种不同化学环境的氢核, 因此该谱图是

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$  的  $^1\text{H}$ NMR 谱图。

练习题 1.13 将下列化合物的缩写式改写成键线式:

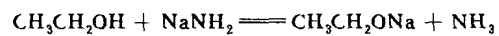


练习题 1.14 从  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ 、氨和水的  $\text{p}K_a$  值, 推测下列反应能否发生。

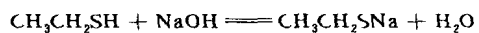


解: 按酸碱质子理论, 酸碱反应是发生在两个共轭酸碱对之间的质子传递反应。酸碱反应的方向, 是较强的酸与较强的碱作用, 生成较弱的碱和较弱的酸。

(1) 已知  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  的  $\text{p}K_a \approx 16$ ,  $\text{NH}_3$  的  $\text{p}K_a \approx 35$ , 因此在共轭酸碱对  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  和  $\text{NH}_3 - \text{NH}_2^-$  中,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  的酸性比  $\text{NH}_3$  强, 而  $\text{NaNH}_2$  的碱性比  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  强, 因此反应能发生。



(2) 已知  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  的  $\text{p}K_a \approx 10.60$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\text{p}K_a \approx 15.7$ , 因此在轭酸碱对  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$  和  $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$  中,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$  的酸性比  $\text{H}_2\text{O}$  强,  $\text{NaOH}$  的碱性比  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SNa}$  强, 因此反应能发生。



(哈尔滨医科大学 徐春祥)

## 第二章 烷烃和环烷

### 一、教学基本要求

1. 掌握烷烃和环烷烃的构造异构及碳原子和氢原子的分类。
2. 掌握烷烃和环烷烃的命名方法。
3. 掌握烷烃和环烷烃的碳原子的杂化方式及结构特点。
4. 掌握烷烃和环烷烃的构象。
5. 了解烷烃和环烷烃的物理性质。
6. 掌握烷烃和环烷烃的化学性质及烷烃卤代反应机理。

### 二、本章要点

#### 1. 烷烃的同系列和构造异构

仅由碳和氢两种元素组成的化合物称为烃。烷烃也称饱和烃，其分子中所有碳原子之间都以单键连接，碳原子的其余价键都与氢原子结合。

烷烃的分子组成通式为  $C_nH_{2n+2}$ 。具有同一分子通式，组成上相差  $CH_2$  及其倍数的一系列化合物，称为同系列。同一系列中各化合物称为同系物， $-CH_2-$  称为系差。

具有相同分子式，仅由于组成分子的原子之间连接顺序和方式不同引起的同分异构现象，称为构造异构。这些异构体分子互为构造异构体。随烷烃分子中碳原子数的增加，构造异构体的数目迅速增多。

在烷烃分子中，只与另外一个碳原子相连的碳原子，称为伯碳原子或一级碳原子，常以  $1^\circ$  表示；与另外两个碳原子相连的碳原子，称为仲碳原子或二级碳原子，常以  $2^\circ$  表示；与另外三个碳原子相连的碳原子，称为叔碳原子或三级碳原子，常以  $3^\circ$  表示；与另外四个碳原子相连的碳原子，称为季碳原子或四级碳原子，常以  $4^\circ$  表示。

与伯碳原子相连的氢原子，称为伯氢原子 ( $1^\circ H$ )；与仲碳原子相连的氢原子，称为仲氢原子 ( $2^\circ H$ )；与叔碳原子相连的氢原子，称为叔氢原子 ( $3^\circ H$ )。

#### 2. 烷烃的结构

烷烃分子中的  $C-H$  键和  $C-C$  都是  $\sigma$  键，它们分别是由碳原子的  $sp^3$  杂化轨道与氢原子的  $1s$  轨道及其他碳原子的  $sp^3$  杂化轨道沿轴向以“头碰头”方式重叠而成的。成键时两个原子轨道重叠程度较大，化学键较牢固。 $\sigma$  键沿键轴对称分布，任一原子绕键轴旋转时，不会改变原子轨道的重叠程度，因此成键原子可围绕  $\sigma$  键自由旋转。

烷烃分子的结构常用平面式表示，它只表示原子的连接的顺序和方式，不能反映分子的整体结构。

#### 3. 烷烃的构象

当烷烃分子的  $C-C$   $\sigma$  键旋转时，分子中的氢原子或烷基在空间的排列方式（即分子的立体形象）不断地变化。这种围绕  $C-C$   $\sigma$  键旋转所产生的分子的各种立体形象称为构象。

乙烷的典型构象有重叠式构象和交叉式构象，重叠式构象比交叉式构象的能量高  $12.6 \text{ kJ/mol}$ ，这是由于重叠式两个碳原子上的  $C-H$  键距离较近，成键电子间的排斥作用较大。由于两种典型构象的能量差较小，在室温下分子热运动即可提供这部分能量，因此这两种构象在室温下可以迅速转化，但交叉式构

象出现的几率较大,称为乙烷的优势构象。

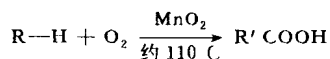
丁烷有对位交叉式、邻位交叉式、部分重叠式和全重叠式四种典型的构象。在对位交叉式中,两个体积大的甲基相距最远,能量最低,为优势构象。在邻位交叉式中,两个甲基距离较近,由于排斥作用,其能量高于对位交叉式。在部分重叠式中,两个甲基距离虽然较远,但由于甲基与氢原子以及氢原子与氢原子的重叠,因此其能量高于邻位交叉式。在全重叠式中,两个甲基相距最近,处于重叠位置,此外氢原子与氢原子也处于重叠位置,因此能量最高,是最不稳定的构象。丁烷的四种典型构象的稳定性的次序为:

对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式

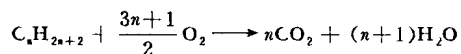
在丁烷的四种典型构象中,对位交叉式与全重叠式之间能量差别最大,为 18.8 kJ/mol。在室温下,丁烷的四种典型构象能相互转化,只是对位交叉式含量最高。

#### 4. 烷烃的化学性质

(1) 氧化和燃烧. 高级烷烃(分子中含 20~30 个碳原子)能被 O<sub>2</sub> 部分氧化,生成高级脂肪酸:



烷烃在空气或氧气中点燃,燃烧生成二氧化碳和水。



(2) 热裂反应. 在隔绝空气和高温条件下,烷烃分子中的 C—C 键断裂,生成小分子的烷烃、烯烃等的混合物,这种反应称为热裂反应。

(3) 卤代反应. 在光照或加热条件下,烷烃分子中的氢原子被卤原子取代的反应称为卤代反应。烷烃卤代反应机理是自由基链锁反应。自由基链锁反应分为三个阶段. 第一阶段产生活泼的自由基,称为链的引发阶段,第二阶段是链的增长阶段,第三阶段为链的终止阶段。

#### 5. 环烷烃的分类

环烷烃是指分子中含有由碳原子以 C—C 单键连接成的环状结构,而且性质与开链烃相似的烷烃。单环环烷烃的通式为 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>,比相应的开链烷烃少两个氢原子。

根据成环碳原子数,环烷烃分为小环(三元环和四元环)、常见环(五元环和六元环)、中环(七元环至十二元环)和大环(大于十二元环)。

根据所含碳环数,环烷烃还可分为单环环烷烃、双环环烷烃和多环环烷烃。在双环环烷烃和多环环烷烃中,环与环以一个共用碳原子相结合的,称为螺环烷烃,其共用的碳原子称为螺原子。在螺环烷烃中,含一个螺原子的称为单螺环烷烃,含多个螺原子的称为二螺环烷烃、三螺环烷烃等。环与环共用两个或两个以上碳原子的双环环烷烃和多环环烷烃称为桥环烷烃,其中共用的碳原子称为桥头碳原子。桥环化合物的环数,等于使桥环化合物变成链状化合物所需切断的最少化学键的次数。

#### 6. 环烷烃的同分异构

环烷烃除与单烯烃互为同分异构体外,还可因环的大小和环上取代基的不同而形成构造异构。此外,环烷烃还可能存在顺反异构体。

顺反异构属于立体异构。立体异构是指分子的构造相同,而分子中原子在空间的排列方式不同而产生的异构现象。顺反异构是构型异构的一种。

#### 7. 环烷烃的化学性质

环烷烃在常温下与氧化剂不发生反应,在光照或在较高温度下与卤素发生取代反应。

含三元环或四元环的环烷烃,容易与氨气、卤素单质和卤化氢等发生开环反应,生成相应的链状化合物。而在相同条件下,含五元环或六元环的环烷烃不发生开环反应。

烷基取代的环丙烷与溴化氢反应时,氢原子与含氢较多的碳原子相连,溴原子与含氢较少的碳原子相连。

环丙烷、环丁烷、环戊烷和环己烷的顺定次序为



## 环丙烷 < 环丁烷 < 环戊烷 ≈ 环己烷

### 8 环烷烃的结构

常见环、中环和大环环烷烃的结构与烷烃类似。小环环烷烃的碳环存在张力,使碳环变得不稳定。张力越大,碳环就越不稳定。环丙烷的环张力最大,环丁烷次之,环己烷的环张力最小,一些中环和大环的环张力也不大。

环丙烷分子中的 C—C 键夹角为  $60^\circ$ , 因此为一种弯曲键, 使得环丙烷中的 C—C 键比开链烷烃中的 C—C 键弱, 存在着严重的角张力, 导致环丙烷有较大的环张力和不稳定性。环丙烷产生环张力的另一个原则, 是分子中的六个 C—H 键在空间均处于重叠位置, 使分子中存在约  $25 \text{ kJ/mol}$  的扭转张力能。

环丁烷的碳环为平面结构, 环中 C—C 键间的夹角为  $90^\circ$ 。因此, C—C 键的弯曲程度不像环丙烷那样大, 角张力也没有环丙烷那样大。

### 9. 环己烷的构象

环己烷的椅式构象中, 任何两个相邻碳原子上 C—H 键间和 C—C 键间都处于交叉位置, 它既没有角张力, 又没有扭转张力, 是环己烷多种构象中最稳定的构象。

环己烷的船式构象中, 两个船边 C—C 键上的四对氢原子处于重叠位置, 产生扭转张力; 此外, 两个船头碳原子上伸向环内侧的两个氢原子距离较近, 小于两个氢原子的半径之和, 因此存在由空间拥挤产生的跨环张力。由于上述两种张力的存在, 船式构象不如椅式构象稳定。在室温下, 99.9% 的环己烷分子以椅式构象存在。

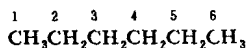
在椅式环己烷构象中, 存在两种不同类型的 C—H 键, 垂直于环平面的 C—H 键称为竖键, 分布于环平面四周的 C—H 键称为横键。

环己烷通过环内 C—C 键的旋转, 可从一种椅式构象转变为另一种椅式构象, 称为椅式构象的翻环作用。椅式构象翻环后, 环上原来的竖键全部变成了横键, 而原来的横键全部变成了竖键; 处于高位的碳原子变成了低位, 而处于低位的碳原子则变成了高位。

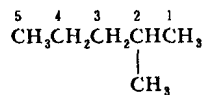
## 三、练习题解析

练习题 2 1 写出分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  的烷烃的构造异构体, 并指出每个异构体各碳原子的类型。

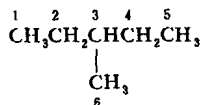
解: 分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  的烷烃共有五种构造异构体:



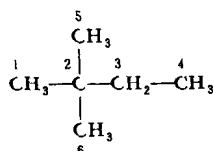
1, 6 号碳原子为伯碳原子; 2, 3, 4, 5 号碳原子为仲碳原子。



1, 5, 6 号碳原子为伯碳原子; 3, 4 号碳原子为仲碳原子; 2 号碳原子为叔碳原子。



1, 5, 6 号碳原子为伯碳原子; 2, 4 号碳原子为仲碳原子; 3 号碳原子为叔碳原子。



1, 4, 5, 6 号碳原子为伯碳原子; 3 号碳原子为仲碳原子; 2 号碳原子为季碳原子。