

第 1 章 绪 论

1.1 基本要求

- 掌握有机化合物与有机化学的定义、有机化合物的特点。
- 掌握有机化合物结构特点,熟悉共价键的性质及其意义。根据有机化合物的价键特征分析分子间作用力,进一步理解有机化合物特点。
- 掌握共价键的断裂方式与有机反应类型、有机反应中间体。

1.2 基本知识点

1. 有机化合物及其特点

有机化合物是指含碳的化合物或碳、氢化合物及其衍生物。组成有机化合物的主要元素包括 C、H、O、N、S、P、X(卤素)。

仅由碳、氢两种元素组成的有机物称为烃,若还含有其他官能团,则称为烃的衍生物。

有机化学是研究有机物的组成、结构、性质及其相互转化的一门学科。与无机物相比,有机物具有以下特点:多数有机物易燃烧;熔点低;化学反应速率慢;副反应多;难溶于水,易溶于有机溶剂。

有机物的以上特点都是由其结构特征所决定的。

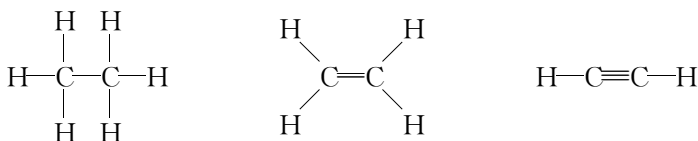
2. 经典结构理论

组成分子的若干原子在分子内是按一定的顺序和结合方式连接着的,这种排列和结合方式称为结构。

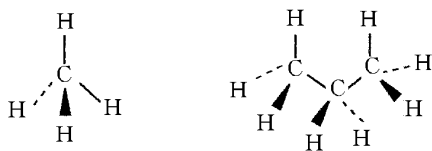
19 世纪中叶,由凯库勒(A. Kekulé)、库柏尔(A. Couper)、布特列洛夫(A. M. Buteleroff)、范特荷夫(J. H. van 't Hoff)、勒贝尔(J. A. Le Bel)等提出的经典结构理论要点如下:

(1) 有机化合物中的碳元素总是四价的,其他元素都有各自的化合价,如氢一价、氧二价、氮三价、卤素一价。

(2) 碳原子间可以彼此以单键、双键或叁键结合。例如:



(3) 饱和碳原子具有正四面体结构:



sp 杂化轨道 :一个 s 轨道与一个 p 轨道“混合”形成两个能量相等的 sp 轨道,轨道间夹角为 180° ,空间构型为直线形。

甲烷碳原子采取 sp^3 杂化轨道形成四个等同的 $C_{sp^3}-H_s$ 共价键。

5. 分子轨道

分子轨道描述的是分子中的电子的运动状态,用波函数 Ψ 表示。分子轨道可以看作是原子轨道的线性组合。两个原子轨道组合可以形成两个分子轨道:波相相同的原子轨道重叠能有效成键,得到一个成键分子轨道(见图 1-2);波相不同的原子轨道重叠不能有效成键,得到的是反键分子轨道(见图 1-3)。

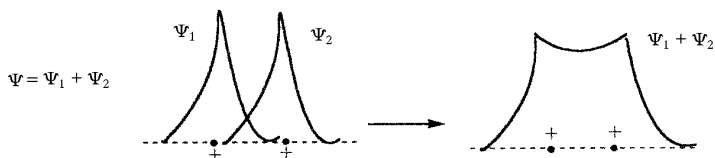


图 1-2 成键轨道

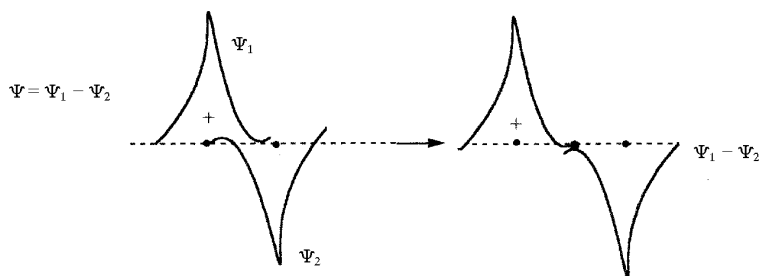


图 1-3 反键轨道

(1) 几种典型的分子轨道 如图 1-4 所示,其中 σ^* 和 π^* 表示反键轨道, σ 和 π 表示成键轨道。

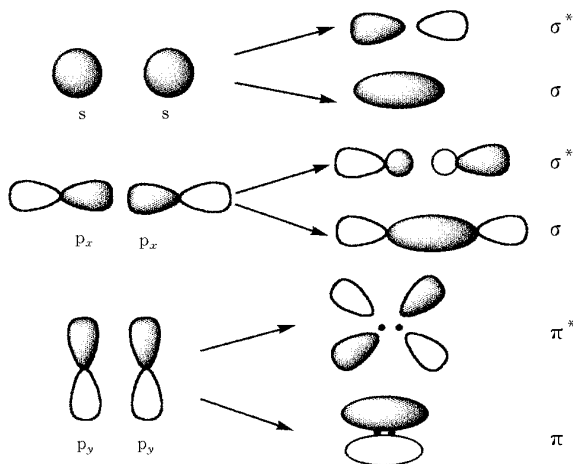


图 1-4 分子轨道示意图

成键轨道中两原子核间电子云密度较高,因此成键轨道的能量比单独的原子轨道能量低,稳定性大。反键轨道中两原子核间电子云密度稀疏,反键轨道的能量比单独的原子轨道能量高,稳定性差。

(2) σ 键与 π 键 原子轨道沿着轨道的对称轴方向“头对头”相互重叠所形成的键叫 σ 键(见图 1-5)。

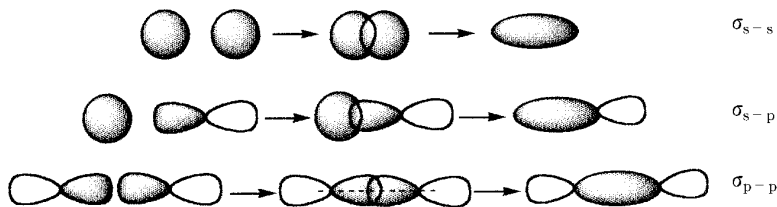


图 1-5 σ 键示意图

σ 键特点:电子云对称分布于键轴周围,可以自由旋转。两个原子间只能形成一个 σ 键。由两个 p 轨道彼此平行“肩并肩”重叠所形成的键叫 π 键(见图 1-6)。

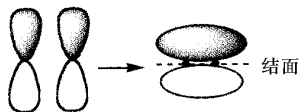


图 1-6 π 键示意图

π 键特点:电子云分布于键轴上下,不能自由旋转,键能小。两个原子间可以形成一个或两个 π 键。

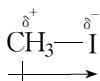
6. 共价键

有机化合物是碳化合物,碳原子的电子结构决定有机物化学键特征。碳原子的最外层有四个价电子,可以通过与其他元素的原子形成共价键达到稳定的电子构型。共价键具有方向性和饱和性。方向性是指成键时尽可能使电子云密度最大重叠;饱和性是指形成共价键的数目等于原子核外未成对电子数。方向性和饱和性决定了分子的组成及形状。

7. 共价键的极性与极化性

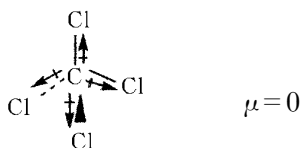
(1) 电负性 分子中成键原子吸引电子的相对能力用电负性表示。电负性越大,吸引和保持电子的能力越大。常见元素的电负性为:F(4.0),O(3.5),Cl(3.2),N(3.0),Br(3.0),I(2.7),C(2.6),S(2.5),H(2.2)。

(2) 极性 电负性不同的原子结合形成共价键,由于正、负电荷中心不重合产生极性。极性共价键中电负性较大的原子带有部分负电荷,用 δ^- 表示;电负性较小的原子相对地带有部分正电荷,用 δ^+ 表示。极性方向用符号 $\text{+} \longrightarrow$ 标出,箭头指向负端。例如



对于双原子分子来说,含有极性共价键的分子必然是极性分子;但对多原子分子来说,含有极性键并不一定是极性分子。分子的极性是各个化学键极性的矢量和。分子的极性大小用

偶极矩 μ (单位为 $C \cdot m$) 表示, 它的值等于正电荷和负电荷中心的距离 d (单位为 m) 与电荷 q (单位为 C) 的乘积 $\mu = q \cdot d$ 。例如:



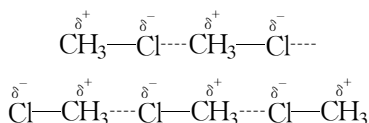
(3) 极化性 由于外电场(极性试剂、极性溶剂等)的影响,引起成键电子对偏移,从而改变键的极性。共价键的这种性质叫做极化性。极化性的大小与价电子的活动性有关。成键原子对核外价电子的束缚能力越弱,极化性越强。

极性是由成键原子电负性差异引起的,是分子固有的,是永久性的;极化性是由外电场引起的,一旦外电场消失,极化性即不存在,所以极化性是暂时的。

8. 分子间作用力

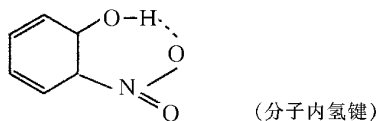
化学键是分子内部原子间的作用力,是决定分子化学性质的重要因素。分子间有较弱的作用力(比键能小一个数量级),它是决定分子物理性质的重要因素。从本质上讲,分子间的作用力都是静电作用力,主要包括如下三种力。

(1) 偶极-偶极作用力 极性分子间正极、负极的相互吸引。例如:



(2) 范德华力 分子间的一种弱的作用力,包括取向力、诱导力和色散力,就其本质来说是一种静电引力。非极性分子之间只有色散力,极性与非极性分子之间有诱导力和色散力,极性分子之间有取向力、诱导力和色散力。

(3) 氢键 当氢原子与一个原子半径较小,而电负性又很强,并带有未共享电子对的原子(O, F, N等)相结合时,可以形成氢键。其中氢以共价键与一个原子结合,又以纯粹的静电力与另一原子结合。例如:



以上三种力的相对强度: 氢键 > 偶极-偶极作用力 > 范德华力。

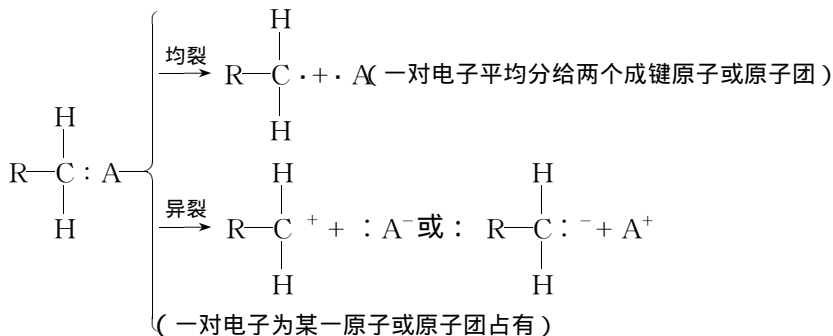
9. 氧化值(ON)

有机化合物是共价化合物,反应过程中并无电子得失,可用氧化值来说明氧化还原反应。

氧化值指的是共价键中电子对的偏移数目,并规定:在共价键结合的两原子中,电负性较大的元素氧化值为负,电负性较小的氧化值为正。相同原子结合时的氧化值为零,氢的氧化值为+1,氧的氧化值为-2。化合物分子中各元素的氧化值代数和为零。据此可以计算出反应前后某一元素氧化值的改变情况。氧化值升高,该元素被氧化;氧化值降低,该元素被还原。

10. 共价键的断裂方式与反应类型

(1) 键的断裂方式与反应类型 有机化合物化学反应的发生必然涉及共价键的断裂。共价键的断裂有均裂和异裂两种类型。



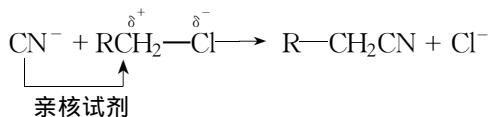
共价键均裂所产生的带单电子的原子或原子团称为自由基或游离基。有自由基参与的反应称为自由基反应。一般在光或热的作用下进行。

共价键异裂产生正碳离子或负碳离子。经过离子中间体所进行的反应称为离子型反应,一般在酸、碱或极性物质催化下进行。

根据反应试剂类型,离子型反应又可分为亲核反应和亲电反应。

亲电反应:由缺少电子的试剂进攻反应物(底物)中电子云密度较高部位所发生的反应称为亲电反应。这类试剂很需要电子,称为亲电试剂,一般为 Lewis 酸。

亲核反应:反应试剂能供给电子的称为亲核试剂,一般为 Lewis 碱。由亲核试剂进攻底物中电子云密度较低部位所发生的反应称为亲核反应。例:



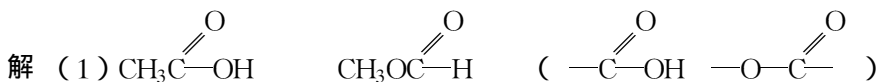
(2) 反应机理 反应机理也称反应历程。研究的是一个化学反应发生所经“历”的过“程”。包括旧的化学键如何断裂,新键如何形成,有什么样的中间体参与以及反应条件起什么作用等一系列问题。通过对反应历程的研究,有助于深刻理解和记忆反应,解释反应中出现的现象,能动地控制和改造反应,并对新的反应提出预见性的推测。

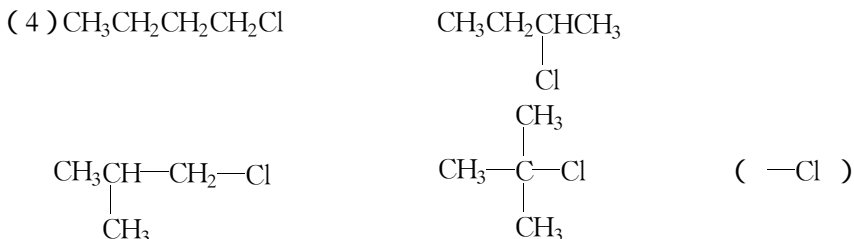
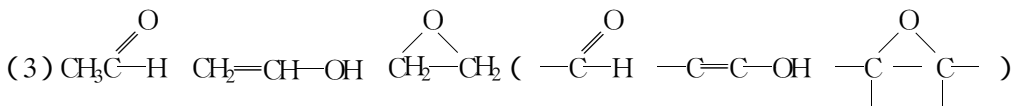
反应历程是根据大量实验事实作出的理论推导或假设,其目的是为了说明事实。

1.3 典型例题分析

例 1-1 写出下列化合物的可能结构式,并指出所含的官能团。

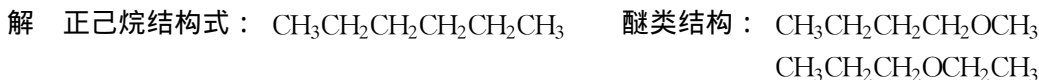
- (1) C₂H₄O₂ (2) C₂H₇N (3) C₂H₄O (4) C₄H₉Cl





注释 依据经典结构理论要点。

例 1-2 用氧原子取代正己烷中一个 CH_2 基团后得到醚类化合物,写出这类化合物的可能结构。



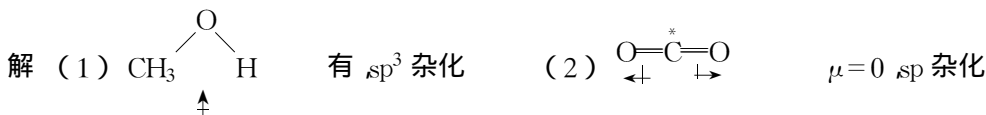
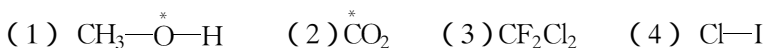
注释 主要分析正己烷中 CH_2 的种类。有两种类型的 CH_2 , 所以得到两种醚。

例 1-3 $\text{C}-\text{X}$ 键的极性大小次序是 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$; 而 $\text{C}-\text{X}$ 键的极化性大小次序是 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$, 为什么?

解 因为键的极性大小是由成键原子的电负性差异大小决定的, 电负性差越大, 键的极性越大。X 的电负性大小次序为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, 所以 $\text{C}-\text{X}$ 键的电负性差大小次序为 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$, 故 $\text{C}-\text{X}$ 键的极性大小次序是 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$ 。而键的极化性反映的是成键原子核外价电子的活动性大小, 与成键原子对价电子的约束能力有关。原子半径越大, 对电子的约束力越小, 极化性就越大。因为碘的原子半径最大, 氟的原子半径最小, 所以 $\text{C}-\text{X}$ 键的极化性大小次序是 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$ 。

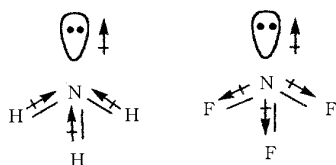
注释 关键是要搞清楚键的极性和极化性的产生原因、影响因素。

例 1-4 下列化合物有无偶极矩? 如有, 指出分子的偶极方向, 并指出带“*”原子的杂化状态。



例 1-5 三氟化氮(NF_3)和氨(NH_3)分子中的 N 都是 sp^3 杂化状态, 分子形状为三角锥形, 且 $\text{N}-\text{F}$ 键与 $\text{N}-\text{H}$ 键的电负性差相近, 为什么 NF_3 的极性比 NH_3 的极性小?

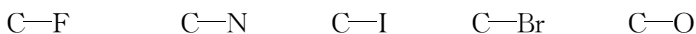
解



N—F 键中偶极矩方向为 $\overset{\text{N}}{\text{---}}\overset{+}{\text{---}}\text{F}$, N—H 键中偶极矩方向为 $\overset{\text{N}}{\text{---}}\overset{+}{\text{---}}\text{H}$;前者能抵消孤对

电子对 N 的影响 ,后者则加强这个影响 ,使分子极性增大。所以 NF_3 的极性比 NH_3 的极性小。

例 1-6 将下列共价键按极性大小排列成序。

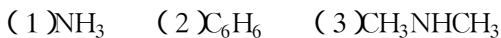


(各元素电负性 :C 为 2.6 F 为 4.0 N 为 3.0 I 为 2.7 Br 为 3.0 O 为 3.5)

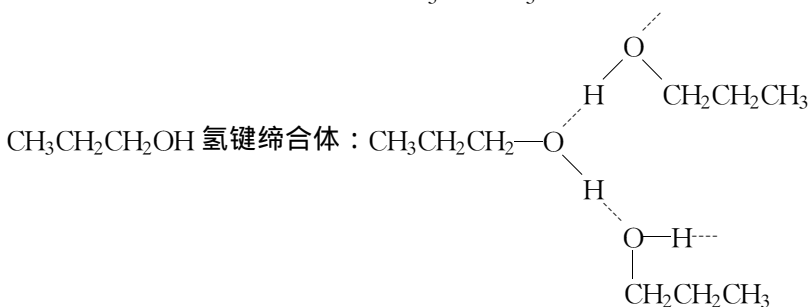
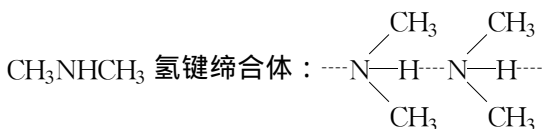
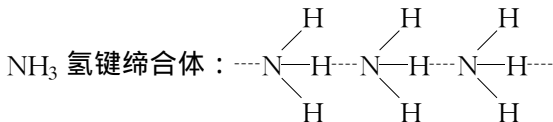
解 C—F > C—O > C—N > C—Br > C—I。

注释 成键原子电负性差越大 ,键的极性越大。

例 1-7 下列化合物是否存在氢键缔合体 ,如有请用结构图式表示。



解 (1)(3)和(4)有氢键存在 (2)和(5)无氢键存在。



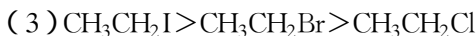
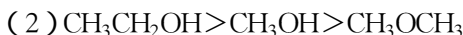
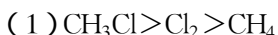
例 1-8 乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)与甲醚 (CH_3OCH_3)互为同分异构体 ,为什么室温下乙醇为液体而甲醚为气体 ?

解 乙醇与甲醚分子组成相同 ,且二者都是极性分子 ,存在偶极 - 偶极作用力 ;但乙醇分子中羟基可以形成分子间氢键 ,使乙醇分子缔合在一起 ,不易逸出 ;而甲醚分子间不形成氢键 ,分子间作用力小 ,易逸出。

注释 分子的状态是由分子间作用力强弱决定的。作用力强 ,分子聚集程度大 ,一般呈固

态或液态,作用力小,分子间分散程度大,常呈气态。

例 1-9 解释下列化合物沸点的上升次序原因。



解 化合物沸点的高低与其分子间作用力有关,分子间作用力越强,沸点越高。

(1) 因 CH_3Cl 是极性分子,存在较强的偶极-偶极作用力,而 Cl_2 和 CH_4 为非极性分子,分子间只存在较弱的范德华力,但 Cl_2 的相对分子质量较 CH_4 大,所以范德华力较强。因此 CH_3Cl 的沸点最高, CH_4 的沸点最低。

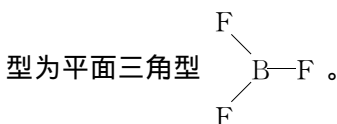
(2) CH_3OCH_3 不存在分子间氢键,沸点最低。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3OH 存在分子间氢键,且 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的相对分子质量比 CH_3OH 大,故 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的沸点最高。

(3) 相对分子质量越大,沸点越高。

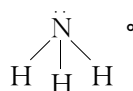
注释 从分子极性、相对分子质量、是否存在氢键三方面考虑。当其他条件(极性、氢键)相等时,沸点随相对分子质量增大而升高。

例 1-10 BF_3 是平面三角几何构型,而 NF_3 却是三角锥型。试以杂化轨道理论加以说明。

解 BF_3 中的 B 原子价电子构型为 $2s^2 2p^1$,当它与 F 化合时首先进行 sp^2 杂化, BF_3 为等性的 sp^2 杂化,三个 sp^2 轨道分别与 F 的 p 轨道中的单电子结合,形成三个 $\text{B}_{sp^2}-\text{F}_p \sigma$ 键,其构



NF_3 的 N 原子外层电子构型为 $2s^2 2p^3$,在与 F 化合时进行的是 sp^3 杂化,杂化后形成四个不等性的 sp^3 杂化轨道,其中 N 的一对孤电子对占据一个 sp^3 杂化轨道,另三个 sp^3 轨道分别与三个 F 的 p 轨道形成了三个 $\text{N}_{sp^3}-\text{F}_p \sigma$ 键,其构型为三角锥型



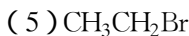
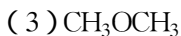
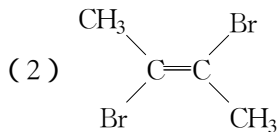
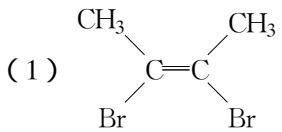
例 1-11 与无机物相比较,为什么有机物的熔点、沸点较低,水溶性较差?

解 (1) 无机物多为离子型化合物,离子型化合物的正、负离子以静电互相吸引,并以一定的排列方式结合成晶体,若升高温度,提供能量来克服这种静电吸引力,则化合物就可以熔解,如 NaCl 熔点为 801°C ,但熔化后的正、负离子仍然相互作用,若继续升温,克服这种作用力,就可以沸腾, NaCl 的沸点为 1413°C 。

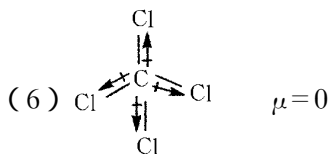
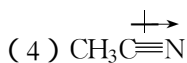
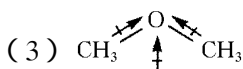
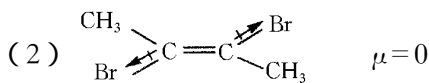
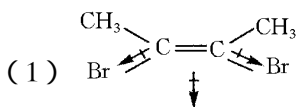
有机化合物是共价化合物,它的单位结构是分子。化合物的气体分子凝聚成液体或固体就是分子间作用力的结果。这种分子间的作用力比离子间的静电吸引力弱得多,因此克服这种分子间作用力的温度也就较低,一般有机化合物的熔点、沸点很少超过 300°C 。

(2) 水是一种极性、介电常数大的液体,根据“相似相溶”的一般规律,对极性强的物质,水是一种优良溶剂。而有机物是以共价键结合的分子,一般呈非极性或弱极性,所以多数难溶于水,而易溶于非极性或弱极性的有机溶剂。但是,当有机分子结构中含有极性较大的官能团时,在水中也有较大的溶解度。

例 1-12 下列化合物哪些含有极性键?标出极性方向。哪些是极性分子?



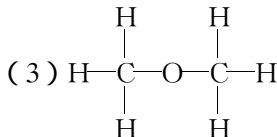
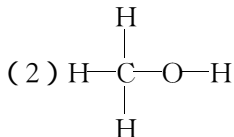
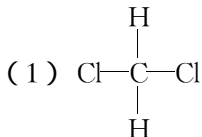
解



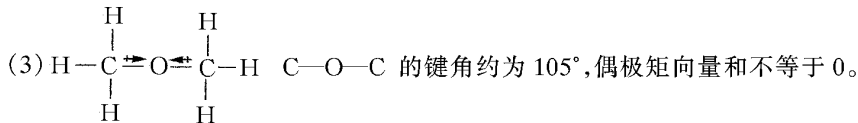
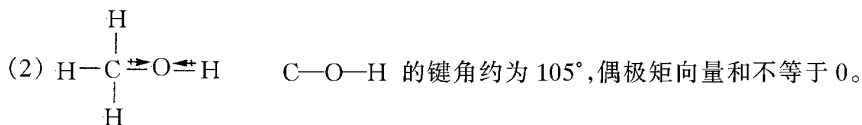
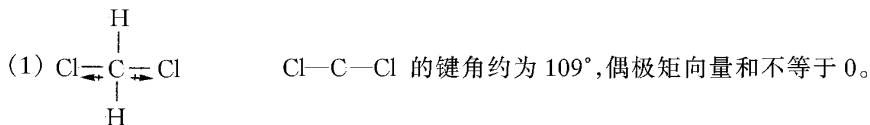
即 (1)(3)(4)(5) 是极性分子。

注释 成键原子只要电负性有差异,所形成的化学键就有极性。但分子是否有极性,取决于各个键极性的向量和。

例 1-13 用箭头表示下列结构中键的极性,并指出分子的偶极矩为什么不等于 0?

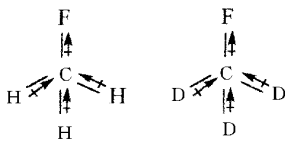


解



例 1-14 根据下列化合物中各原子的原子轨道,写出所形成的化学键类型。





例 1-17 当 100 ml H_2O 和 100 ml 乙醇相混时,溶液的总体积小于 200 ml,为什么?

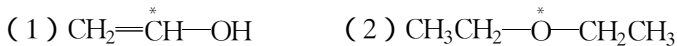
解 溶液体积的大小与分子间的相互作用力有关,相互作用力越大,体积越小。当乙醇和水混合后,由于 H_2O 与醇之间形成的氢键强于这两个化合物相同分子间的氢键,所以 H_2O 和醇分子靠得更紧密,因而体积收缩。

1.4 自测题

1-1 写出分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的化合物的结构式。

1-2 实验测得 CO_2 的偶极矩 $\mu = 0$, H_2O 的偶极矩 $\mu = 6.13 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。根据这些数据推测 CO_2 和 H_2O 的分子形状。

1-3 下列结构式中带 * 原子杂化状态为 sp^2 的有哪些?




1-4 乙烷与甲醇的相对分子质量相近,为什么甲醇的沸点(64.5°C)比乙烷的沸点(-88.6°C)高得多?

1-5 按沸点由高到低的次序排列下列化合物。



1-6 按极性由小到大的次序排列下列化合物。



1-7 C_5H_{10} 除能写成  外,还可以写成其他什么结构?

(西安交通大学 靳菊情)

第 2 章 链 炔

2.1 基本要求

2.1.1 烷烃

- 掌握烷烃碳原子的杂化状态及结构特点、烷烃的构象异构及其产生原因。
- 掌握烷烃的系统命名法和普通命名法。
- 掌握烷烃的卤代反应及其自由基反应机理。

2.1.2 烯烃

- 掌握烯烃的结构特点： sp^2 杂化、 π 键、 $C=C$ 双键。
- 掌握烯烃的顺反异构、顺序规则及系统命名法。
- 掌握烯烃的亲电加成反应、氧化反应及亲电加成反应机理。
- 掌握诱导效应的概念：产生原因、吸电子基团、斥电子基团。应用诱导效应解释正碳离子的稳定性。
- 掌握 α -H 的活泼性、 α -H 的取代反应及其机理。

2.1.3 炔烃

- 掌握炔烃的结构特点： sp 杂化、 $C\equiv C$ 叁键。
- 掌握炔烃的加成反应、氧化反应、端基炔的酸性及金属炔化物的生成。

2.1.4 二烯烃

- 了解二烯烃的分类和命名。
- 掌握共轭二烯烃的结构特点、共轭效应。
- 掌握共轭二烯烃的主要化学性质：亲电加成反应、自由基加成及环加成反应。

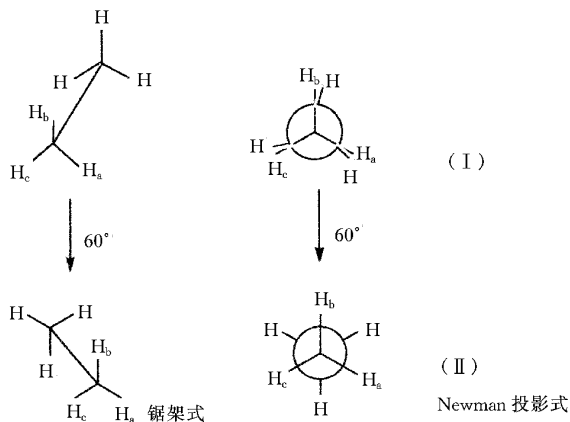
2.2 基本知识点

2.2.1 烷烃

1. 烷烃的构象异构

烷烃中的碳原子是以 sp^3 杂化轨道与另一碳原子或氢原子沿轨道对称轴方向“头对头”重叠形成 $C-C$ σ 键和 $C-H$ σ 键，例如： CH_4 ， CH_3-CH_3 。由于 σ 键可以自由旋转，所以对于 C_2 以上的烷烃， $C-C$ σ 键的旋转会产生不同的分子形象（原子或基团在空间的相对位置不同），这种通过 σ 键旋转所产生的不同形象的分子称为构象异构。可用锯架式或纽曼（Newman）投影式表示。

(1) 乙烷的构象异构

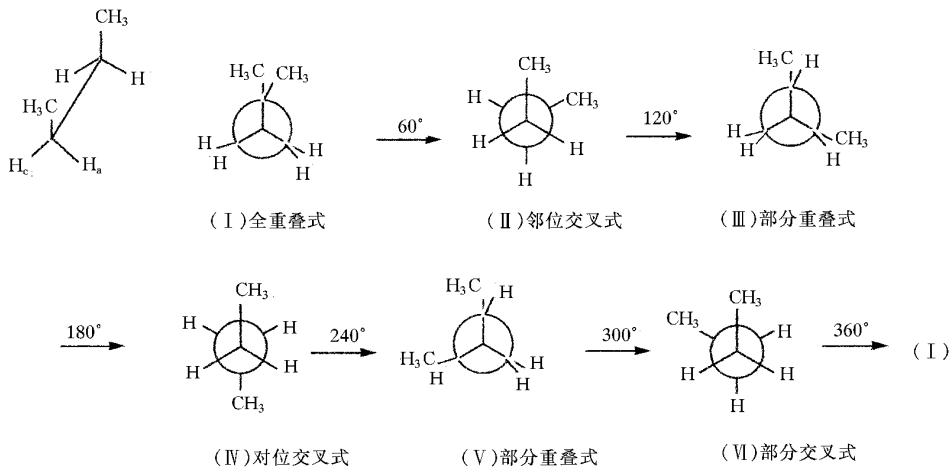


乙烷有两种极端构象 (I)全重叠式 (II)交叉式。在它们之间还有无数种构象。

由于构象(I)中前后两个氢处于重叠位置,距离最近,相互作用很强,所以内能高,稳定性差。而构象(II)中氢距离最远,相互作用小,体系最稳定。

构象异构的能量差较小(11.3 kJ/mol)相互转化较易,所以不能分离。室温下,交叉式占优势,温度升高时,其他能量较高的构象比例增加。

(2) 丁烷的构象(绕 C_2-C_3 键旋转)

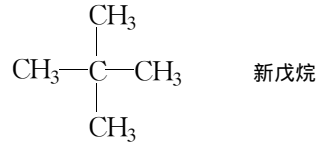
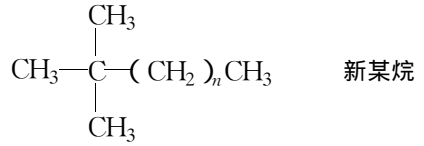
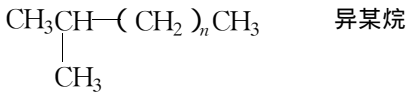


稳定性:对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。

优势构象:对位交叉式。

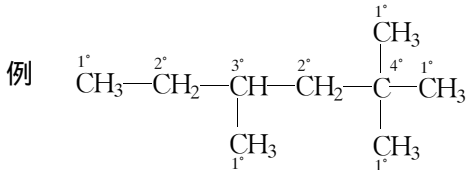
2. 烷烃的命名

(1) 普通命名法 直链烷烃依所含碳原子数目称为“某烷”。 C_{10} 以下碳原子数目用天干(甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸)表示, C_{10} 以上用中文数字表示碳原子数目。带有 $(CH_3)_2CH-$ 端链时,在名称前加“异”字;具有 $(CH_3)_3C-$ 端链时,在名称前加“新”字。



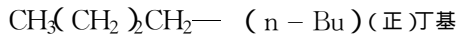
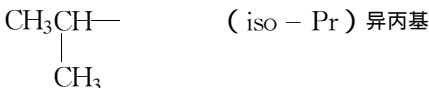
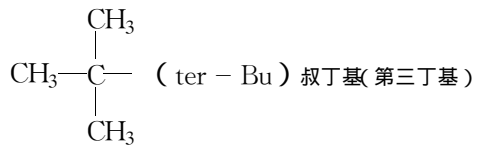
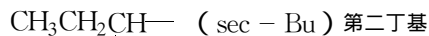
普通命名法只适合于直链及部分带侧链的烷烃。

(2) 碳和氢的类型 在烷烃分子中,根据 C-H 所处环境不同,把碳原子分为四类:只连接一个 C—C 键的碳原子称为伯碳(也称为一级碳原子,表示为 1°C)。连接两个 C—C 键的碳原子称为仲碳(也称二级碳原子 2°C)。连接三个 C—C 键的碳原子称为叔碳(也称三级碳原子 3°C)。连接四个 C—C 键的碳原子称为季碳(也称四级碳原子 4°C)。各类碳原子上所连接的氢原子分别称为伯氢(1°H)、仲氢(2°H)、叔氢(3°H)。



(3) 系统命名法 系统命名法的基本点是如何确定主碳链和取代基的位次。所谓取代基,在烷烃里就是各种烷基(烷烃失去一个氢原子后的残余部分),以 R— 表示。

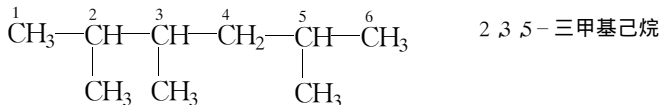
常见烷基结构及名称:



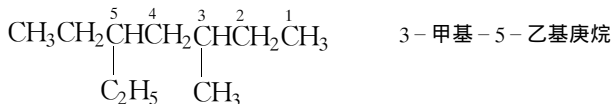
描述一个烷烃结构,实际上就是描写出主链(母体)和支链(烷基)的具体情况。命名步骤如下:

① 选择连续的最长碳链为主链,以主链碳原子数目作为母体烷烃,称为“某烷”,若有等长碳链,应选择含取代基多的碳链为主链。

② 从距取代基近的一端开始,依次用 1, 2, 3, 4... 对主链编号,若有选择,应使其他取代基位次尽可能小。将取代基的位次与名称写在主链名称前面,位次和名称之间用一短横线连接。相同取代基合并,并在取代基名前用二、三等数字表示取代基的数目。例如:



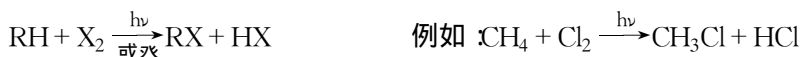
③ 若连接不同的取代基,在遵守以上规则的前提下,若有选择,按“复杂基团后列出”原则编号。例如:



3. 化学性质

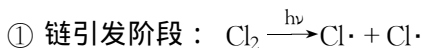
烷烃分子只含 C—C σ 键和 C—H σ 键,一般比较稳定。但稳定是相对的,这种 σ 键在一定条件下(如热、光和催化剂的影响下)也可发生键的均裂,产生自由基中间体,自由基卤代反应是烷烃的典型反应。

(1) 卤代反应 烷烃分子中的氢原子被卤原子取代的反应称为卤代反应。

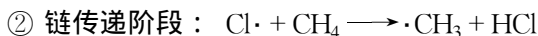


反应活性: $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ (F_2 活性很高,可发生爆炸性反应, I_2 几乎不发生反应)。

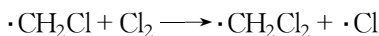
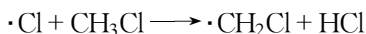
(2) 反应历程——自由基链锁反应 自由基链锁反应经历以下三个阶段。



(产生自由基)

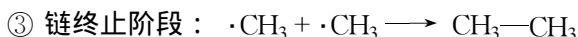


(形成产物) $\cdot\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \cdot\text{Cl} + \text{CH}_3\text{Cl}$

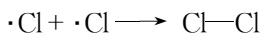


⋮

最终产物也有 CHCl_3 等,故经历此过程得到的是混合物。

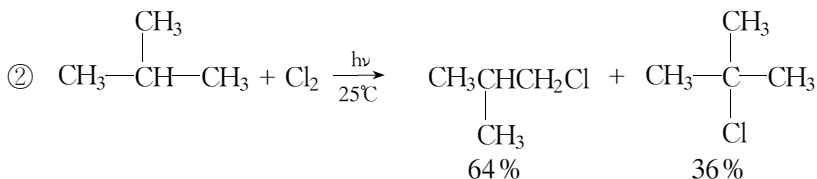
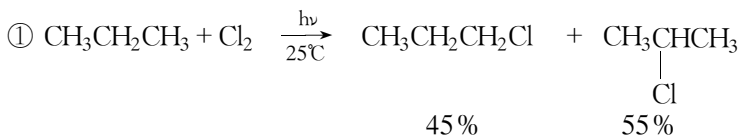


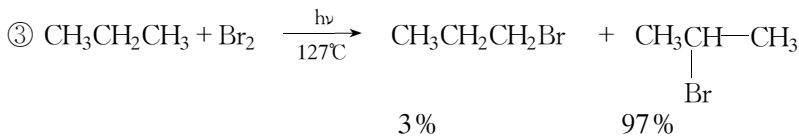
(反应终止) $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$



⋮

(3) 其他烷烃卤代 当含有不同类型氢的烷烃卤代时,所得产物的比例与几率因素(H原子数目)、各类H的活泼性及 X_2 的活泼性有关。例如:





各级氢相对反应活性比 = 卤代产率比 / 氢原子数目比

各级氢的卤代反应活性 $3^\circ \text{H} > 2^\circ \text{H} > 1^\circ \text{H}$ ，活性较低的 X_2 卤代时选择活性高的氢反应。

各级氢的活性与链传递阶段所生成的各级自由基的稳定性有关。

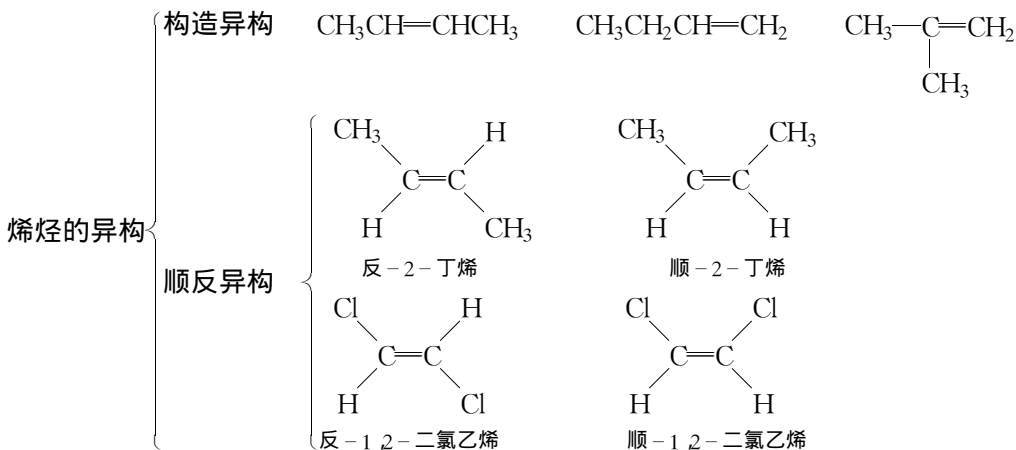
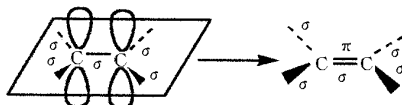
各级 $\text{R}\cdot$ 的稳定性 $3^\circ \text{R}\cdot > 2^\circ \text{R}\cdot > 1^\circ \text{R}\cdot > \cdot\text{CH}_3$ 。

2.2.2 烯烃

1. 烯烃的结构和异构

结构中含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键，分子通式为 C_nH_{2n} 的化合物称为烯烃。烯烃比同碳数的烷烃少两个氢原子，属于不饱和烃类。组成双键的两个碳原子为 sp^2 杂化。两个 sp^2 杂化的碳原子各用一个 sp^2 杂化轨道相互重叠形成碳-碳 σ 键，每个碳上剩余的两个 sp^2 杂化轨道分别与其他原子结合形成 σ 键，五个 σ 键在同一个平面上。而每个碳上未杂化的 p 轨道相互平行重叠形成 π 键。所以双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成。 π 键不能自由旋转，所以当双键碳上分别连有不同的基团时，产生顺反异构。

烯烃的 σ 键与 π 键：



顺反异构产生条件：① 结构中不存在限制旋转的因素（ π 键或环，必要条件）。

② 双键碳上分别连有不同的基团（充分条件）。

即在 $\begin{matrix} a & & b \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ d & & e \end{matrix}$ 中，当 $a \neq d, b \neq e$ 时存在几何异构。

2. 烯烃的命名