

科学版学习指导系列

上海市高校本科教育高地建设项目

有机化学

学习指导

薛思佳 主编



科学出版社

www.sciencep.com

科学版学习指导系列
上海市高校本科教育高地建设项目

有机化学学习指导

薛思佳 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是“上海市高校本科教育高地建设项目”的研究成果,与《有机化学》(上、下册)(科学出版社,2008年)同时出版,配套使用。

本书共18章,每章(第1章无考研参考题与解答提示)分七个栏目:内容提要、例题解析、练习、练习解答提示、习题、习题解答提示、考研参考题与解答提示。

本书对化学、应用化学、化工及其相关专业的本科生的有机化学学习有较好的指导作用,对备考硕士研究生的学生来说也是一本好的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/薛思佳主编. —北京:科学出版社,2008
科学版学习指导系列·上海市高校本科教育高地建设项目
ISBN 978-7-03-021167-5

I. 有… II. 薛… III. 有机化学—高等学校—教学参考资料 IV. O62
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 073818 号

责任编辑:杨向萍 丁 里 王国华 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏志印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年5月第一版 开本:B5(720×1000)

2008年5月第一次印刷 印张:23 1/2

印数:1—4 000 字数:454 000

定价:36.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

前 言

本书是“上海市高校本科教育高地建设项目”的研究成果,可与《有机化学》(上、下册)(科学出版社,2008年)配套使用。

本书按照地方高校化学、应用化学、化学工程与工艺等本科专业的有机化学教学大纲的要求编写。全书共18章,每章(第1章无考研参考题与解答提示)分七个栏目:内容提要、例题解析、练习、练习解答提示、习题、习题解答提示、考研参考题与解答提示。其中练习和练习解答提示、习题和习题解答提示与《有机化学》(上、下册)配套,章节和题号基本对应,便于教学参考使用。

内容提要概述了各章的核心内容、教学的重点和难点,可帮助学生更好地掌握各章的基础知识;例题解析展现了解题思路、推理和分析的过程,旨在帮助学生逐步建立一定的解题思路和掌握一定的解题技巧;考研参考题与解答提示则为一些综合性的拔高题,对考研复习有较好的指导作用。全书的题型有命名、完成结构式、选择、回答、完成反应式、合成、推测结构和推机理,还有一些实验题,题量较大,难度适中,注重基础知识的掌握与应用。为发挥学生学习的主观能动性,并培养学生分析问题、解决问题和科学的思维方法,较多的题目仅给予提示而未详细解答。

本书由上海师范大学主持编写,参加编写的院校有徐州师范大学、黄冈师范学院、淮阴师范学院、石家庄学院和台州学院。

本书由薛思佳主编,参加编写的人员还有覃章兰、沈宗旋、周建峰、赵胜芳、王香善、姚昌盛、朱云云、蒋华江。王庆东参加了本书的编排、绘图等工作。

为方便教师教学,与本书配套出版的《有机化学》(上、下册)配有MCAI光盘,包括全书课堂教学内容。

本书得到了“上海市高校本科教育高地建设项目”的资助,张雅文教授审阅了本书的第12~18章,在此一并致谢。

由于编写习题和题解是一项十分艰巨的工作,书中错误和疏漏之处难以避免,敬请读者指正。

编 者

2007年12月于上海

目 录

前言

第 1 章	绪论	1
第 2 章	脂肪(环)烃的结构、同分异构和命名	5
第 3 章	烷烃和环烷烃的性质与制备	26
第 4 章	烯烃的性质与制备	39
第 5 章	炔烃和二烯烃的性质与制备	60
第 6 章	对映异构	80
第 7 章	芳香烃	96
第 8 章	有机化合物的波谱分析	118
第 9 章	卤代烃	142
第 10 章	醇和酚	165
第 11 章	醚、环氧化合物、硫醚	189
第 12 章	醛和酮	204
第 13 章	羧酸及其衍生物	233
第 14 章	β -二羰基化合物和有机合成	260
第 15 章	含氮有机化合物	285
第 16 章	杂环化合物	320
第 17 章	糖和核酸	337
第 18 章	氨基酸 多肽 蛋白质	357

第 1 章 绪 论

内 容 提 要

重要概念

1. 有机化学:有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的来源、结构、性质、制备、应用以及有关理论和方法的一门科学。

2. 共价键:成键的两个原子具有未成对且自旋方向相反的电子,通过配对形成的化学键。

3. 同分异构现象:分子式相同而结构和性质不同的化合物,称为同分异构体,这种现象称为同分异构现象。

4. 键长:成键原子的原子核之间的平均距离,以纳米(nm)为单位。

5. 键角:两价以上的原子,在与其他原子成键时,两个共价键之间的夹角。

6. 键能:当 A 和 B 两个原子(气态)结合生成 A-B 分子(气态)时,放出的能量称为键能。同样 A-B 分子(气态)离解为 A 和 B 两个原子(气态)所吸收的能量,也称为键能,或者叫键的离解能。

7. 偶极矩:电荷与正、负电荷中心间的距离的乘积,单位为 $C \cdot m$ (库仑·米),偶极矩是矢量,有方向性。

8. 分子轨道:电子在分子中运动的状态函数。

9. 共价键的均裂:成键的一对电子平均分给两个成键的原子或基团,均裂产生具有未成对电子的原子或基团,称为游离基或自由基。

10. 共价键的异裂:成键的一对电子完全为成键原子中的一个原子或基团占有,形成正离子或负离子。当成键原子中有一个为碳原子时,异裂既可生成碳正离子,也可生成碳负离子。

11. 诱导效应:由于成键原子的电负性不同,引起分子中电子云密度分布不均匀,且这种影响沿分子链静电诱导地传递下去,这种分子内原子间相互影响的电子效应称为诱导效应,用 I 表示。

例 题 解 析

例题 1.1 将下列共价键按极性大小排列,并表示偶极矩方向。



解:

$\overset{\leftarrow+}{\text{F}}\text{—H}, \overset{\leftarrow+}{\text{O}}\text{—H}, \overset{\leftarrow+}{\text{N}}\text{—H}, \overset{\leftarrow+}{\text{C}}\text{—H}, \overset{+\rightarrow}{\text{B}}\text{—H}$ 这些原子的电负性与 H 的电负性差距越大, 极性越大。

例题 1.2. 预测下列化合物的极性大小。

- (1) 顺-1,2-二氯乙烯 (2) 反-1,2-二氯乙烯

解:

顺-1,2-二氯乙烯的极性大于反-1,2-二氯乙烯。因为顺-1,2-二氯乙烯分子中 2 个 C—H 键的偶极矩方向使分子的极性增强, 而反-1,2-二氯乙烯分子对称, 偶极矩方向相反, 使分子极性减弱。



例题 1.3 比较下列化合物的酸碱性大小顺序。

- (1) 下列化合物的酸性大小顺序



- (2) 下列化合物的碱性大小顺序



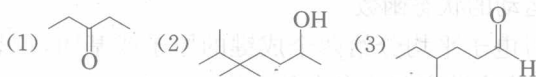
解:

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

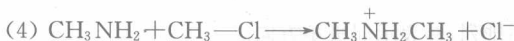
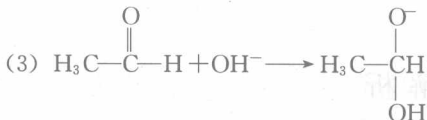
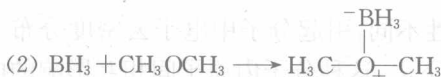
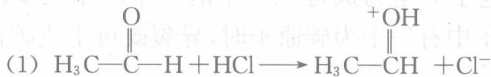
- (2) $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

练 习

练习 1.1 写出下列键线式相应的构造简式。



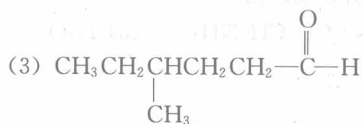
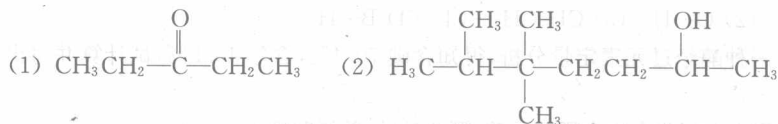
练习 1.2 在下列酸碱反应中, 请确定哪个作为酸、哪个作为碱起作用。



练习解答提示

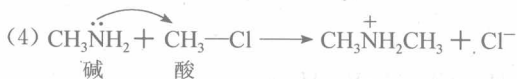
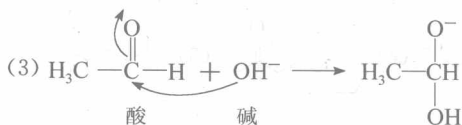
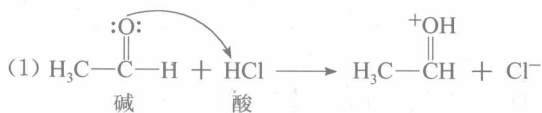
练习 1.1

解:

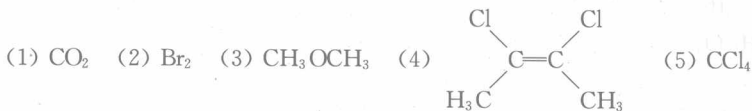


练习 1.2

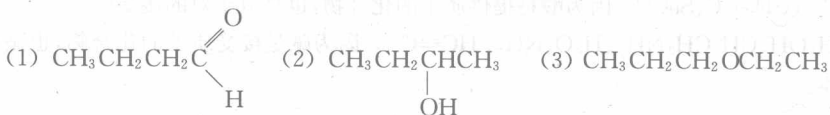
解:

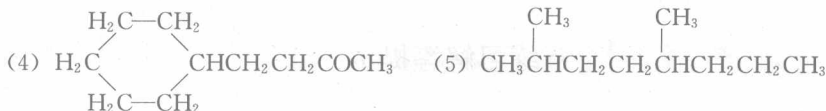


习 题

习题 1.1 判断下列化合物有无偶极矩,并用箭头(\rightarrow)表示其偶极矩方向。

习题 1.2 把下列式子改成键线式。



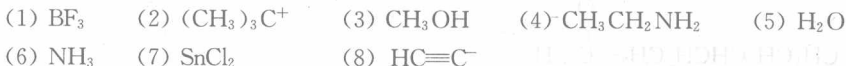


习题 1.3 根据电负性数据,用 δ^+ 和 δ^- 标明下列键或分子中带部分正电荷和带部分负电荷的原子。



习题 1.4 一种醇经过元素定量分析,得知含碳 70.4%,含氢 13.9%,试计算并写出其实验式。

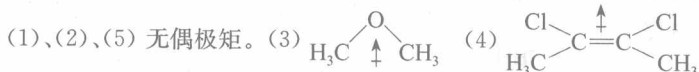
习题 1.5 指出下列化合物中哪些是酸、哪些是碱,并说明理由。



习题解答提示

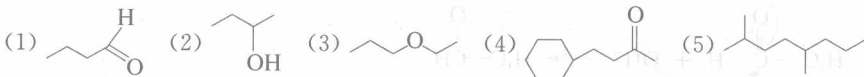
习题 1.1

解:



习题 1.2

解:



习题 1.3

解:



习题 1.4

解:

$$\text{C}: 70.4\% \quad \text{H}: 13.9\% \quad \text{O}: [100 - (70.4 + 13.9)]\% = 15.7\%$$

$$\frac{70.4}{12} : \frac{13.9}{1} : \frac{15.7}{16} \approx 6 : 14 : 1$$

实验式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 。

习题 1.5

解:

酸: BF_3 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 、 SnCl_2 。因为酸是提供质子的化合物,也是电子对的接受体。

碱: CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 H_2O 、 NH_3 、 $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ 。因为碱是接受质子的化合物,也是电子对的给予体。

第2章 脂肪(环)烃的结构、同分异构和命名

内容提要

一、重要概念

1. σ 键:电子云密度集中在两个原子核连线上的成键区域形成的键,是一种轴对称键,单键一般是 σ 键。

2. π 键:由两个 p 轨道侧面平行重叠形成的键, π 电子云密度分成两瓣,分别位于原子核连线的上方和下方。

3. 构型:指具有一定构造的分子中原子在空间的排列状况。

4. 构象:指具有一定构造的分子通过 σ 键的旋转,形成分子中各原子或原子团的各种空间排布方式。

5. 直立键(或 a 键):在环己烷构象中与对称轴平行的 C—H 键。

6. 平伏键(或 e 键):在环己烷构象中与直立键形成 109.5° 夹角的 C—H 键。

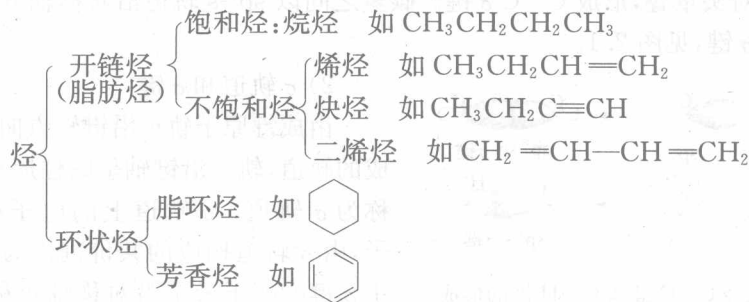
7. 构造异构体:分子式相同、构造式不同、性质不同的化合物。

8. 同系列:结构相似,在组成上相差一个或多个 CH_2 ,且具有同一通式的一系列化合物。

9. 顺反异构:碳碳双键不能自由旋转或环的 σ 键不能自由旋转,而使双键两端或环上的原子或原子团在空间产生的不同排列方式。

二、烃的分类

只含有碳和氢两种元素的有机化合物称为碳氢化合物,简称为烃。



三、脂肪烃的结构小结

(一) 碳原子的杂化轨道

同一原子的能量相近的原子轨道重新组合,形成成键能力更强的新的原子轨道称为杂化轨道。重新组合新轨道的过程称为轨道的杂化。

1. sp^3 杂化

由一个 s 轨道和三个 p 轨道重新组合形成的四个能量相等的轨道称为 sp^3 杂化轨道。四个 sp^3 轨道在空间的排布是以碳原子为中心,四个轨道分别指向正四面体构型的四个顶点, sp^3 杂化轨道有方向性,两个轨道对称轴之间夹角为 109.5° 。这种杂化方式称为 sp^3 杂化。

2. sp^2 杂化

由一个 s 轨道和两个 p 轨道重新组合形成的三个能量相等的轨道称为 sp^2 杂化轨道。三个 sp^2 杂化轨道对称地分布在碳原子的周围,且处于同一平面上,对称轴之间的夹角约为 120° 。这种杂化方式称为 sp^2 杂化。

3. sp 杂化

由一个 s 轨道和一个 p 轨道重新组合形成的两个能量相等的轨道称为 sp 杂化轨道。两个 sp 杂化轨道在空间的排布呈一条直线,两个对称轴之间的夹角为 180° 。这种杂化方式称为 sp 杂化。

(二) 烷、烯、炔烃的结构

1. 烷烃的结构

1) 结构特点

烷烃是饱和烃。所有的碳原子均以 sp^3 杂化,碳碳之间以 sp^3-sp^3 轨道沿对称轴方向头对头重叠,形成 C—C σ 键。碳氢之间以 sp^3-s 轨道沿对称轴方向重叠形成 C—H σ 键,见图 2.1。

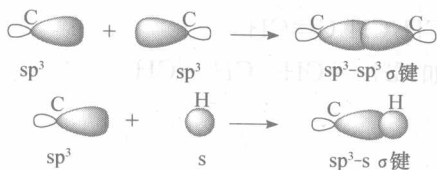


图 2.1 烷烃 C—C 键和 C—H 键的形成

2) σ 轨道和 σ 键

由成键原子轨道沿键轴方向重叠而形成的轨道,轨道沿键轴呈圆柱形对称分布,称为 σ 轨道。 σ 轨道上的电子称为 σ 电子,由 σ 轨道构成的共价键称为 σ 键。由于 σ 键的电子云是沿对称轴对称分布的,

成键两原子能够以两原子核间连线为轴作自由旋转;由于电子云重叠程度较大,电子云密集于两原子之间,受原子核的束缚力较大,这就决定了 σ 键的键能较大,可极化性小,化学性能不活泼。

2. 烯烃的结构

1) 乙烯结构特点

乙烯的双键两端的碳原子以 sp^2 杂化,两个碳原子各以一个 sp^2 杂化轨道互相沿对称轴方向重叠形成C—C σ 键,又各以两个 sp^2 杂化轨道与两个氢原子的1s轨道形成两个C—H σ 键。这样形成的一个C—C σ 键和四个C—H σ 键处于同一平面上,键角接近 120° 。

两个碳原子上剩有两个未参与杂化的p轨道,这两个p轨道的对称轴垂直于 σ 键所在平面,且彼此平行侧面重叠形成 π 键,见图2.2。

2) π 键的特征

由于 π 键是p轨道侧面重叠形成的,重叠程度不如 σ 键大,比较容易破裂; π 键不能自由旋转; π 电子云分散在 σ 键所在平面的上方和下方,受原子核束缚力较小; π 电子流动性较大,电子云易发生极化,化学活性较大。

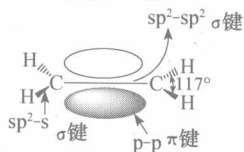


图2.2 乙烯分子的形成

3. 炔烃的结构

以乙炔为例,两个碳原子各以一个 sp 杂化轨道相互沿对称轴方向重叠形成C—C σ 键,各以一个 sp 杂化轨道分别沿对称轴方向与一个氢原子1s轨道形成C—H σ 键。三个 σ 键同处一条直线上;每个碳原子各剩下两个未参与杂化的p轨道,彼此相互垂直,分别以两个p轨道两两相互侧面平行重叠形成两个相互垂直的 π 键;两个 π 键的电子云对称分布在C—C σ 键键轴周围,形成类似圆柱状的 π 电子云,见图2.3。

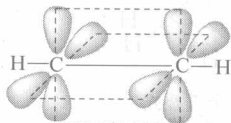


图2.3 乙炔的结构

(三) 共轭二烯烃的结构(以1,3-丁二烯为例)

在1,3-丁二烯分子中,每个碳原子都以 sp^2 杂化轨道成键,形成三个C—C σ 键和六个C—H σ 键,这些 σ 键在同一平面上,键角接近 120° (图2.4)。每个碳原子上各剩下一个未参与杂化的p轨道,彼此平行,侧面重叠,形成了包括四个p轨道的四个电子的离域 π 键,即共轭大 π 键,见图2.5。由于离域 π 键的形成,分子中的C=C双键和C—C单键的键长趋于平均化。

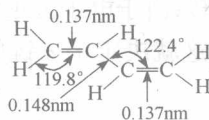
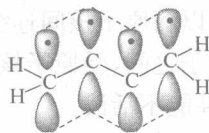


图 2.4 1,3-丁二烯的结构

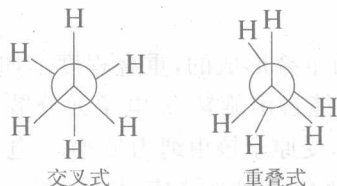
图 2.5 1,3-丁二烯 π 键的形成

(四) 烷烃和环烷烃的构象

1. 烷烃的构象

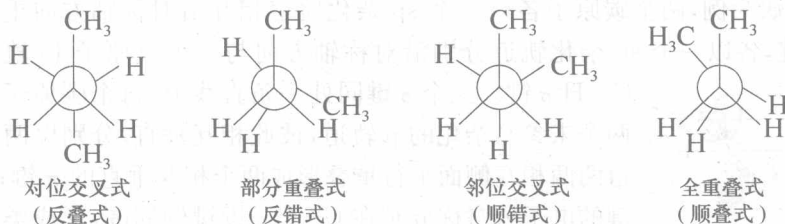
具有一定构造的分子通过 σ 键的旋转, 形成分子中各原子或原子团的各种空间排布方式称为构象。

1) 乙烷构象



交叉式的能量比重叠式能量低 $12.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 但不能分离出异构体。

2) 正丁烷构象



稳定性: 对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。

2. 环烷烃的构象和稳定性

1) 环烷烃的稳定性

组成环烷烃的碳原子以 sp^3 杂化, 彼此重叠形成 σ 键。小环不稳定, 尤其是环丙烷最不稳定; 环己烷最稳定, 称为无张力环。环丙烷之所以不稳定, 是由于存在角张力, 电子云重叠程度小, 碳碳 σ 轨道之间部分重叠形成弯曲键。环己烷由于碳原子不在同一平面上, 碳碳之间可以形成正常的 sp^3 - sp^3 σ 键, 有正常的键角 109.5° , 所以稳定。

2) 环己烷的构象

由于 σ 键的旋转和键角的扭转, 环己烷存在两种极限构象: 一种是能量最低的椅式构象; 另一种是能量较高的船式构象。在常温下 99.9% 的环己烷都以稳定的椅式构象存在, 见图 2.6。

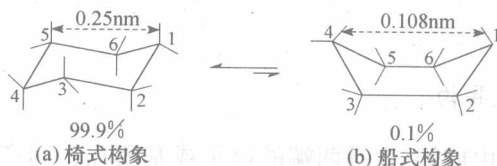


图 2.6 环己烷的椅式和船式构象

3) 取代环己烷的构象

取代环己烷以 e 键取代多的构象为稳定构象式; 若根据顺反异构的需要, 一定要有取代基处于 a 键上, 则小基团在 a 键、大基团在 e 键上的构象是稳定构象式。

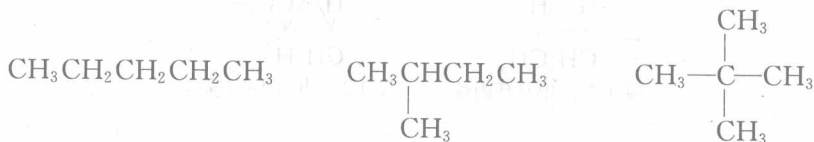
四、脂肪烃的同分异构小结

(一) 构造异构

分子式相同、构造式不同、性质不同的化合物称为构造异构体, 这种现象称为构造异构现象。

1. 烷烃的构造异构

烷烃的同分异构现象只有碳干异构(由分子中碳原子排列方式不同引起的)。从丁烷开始就有同分异构现象, 丁烷有 2 个异构体 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 戊烷有 3 个异构体



随着碳原子数目增加, 异构体的数目逐渐增加, 己烷有 5 个、庚烷有 9 个、癸烷有 75 个……

2. 烯烃的构造异构

由于存在碳碳双键, 烯烃除了碳干异构以外, 还有双键的位置异构。例如, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 属于位置异构。

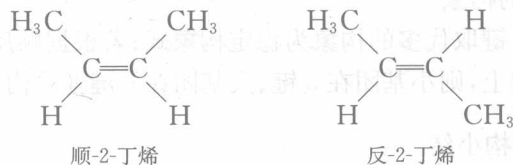
3. 炔烃的构造异构

炔烃存在有碳干异构和碳碳叁键的位置异构,炔烃与同碳数的二烯烃存在官能团异构。

(二) 顺反异构

1. 单烯烃的顺反异构

由于双键不能自由旋转,双键两端的原子或基团在空间产生两种不同的排列方式。这种分子式相同,构造式也相同,只是双键两端的原子或基团在空间排列方式不同的现象称为顺反异构现象,顺反异构属于立体异构。例如:



相同基团在双键同一侧的为顺式,相同基团在双键异侧的为反式。只有在构成双键的任何一个碳原子上所连接的两个原子或基团都不相同时才有顺反异构。

2. 二烯烃的顺反异构

二烯烃的两个双键上的两端连有不同原子或基团时,有顺反异构。

3. 环烷烃的顺反异构

由于环上 C—C σ 键不能自由旋转,当环上有两个碳原子连有两个不同的原子或基团时,也存在顺反异构。例如:



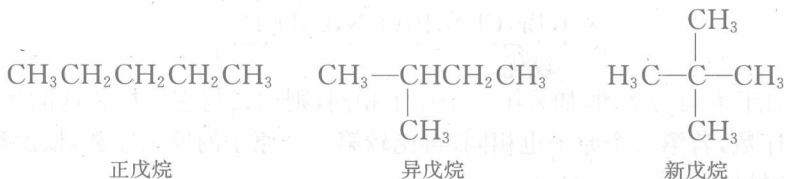
五、脂肪(环)烃的命名小结

(一) 烷烃的命名

1. 普通命名法

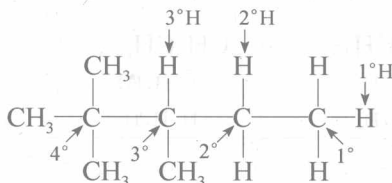
10 个碳以下的烷烃用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示;10 个碳以上的烷烃用中文数字(十一、十二……)表示,并用正、异、新表示部分异构体。直链烷烃

称为“正某烷”，链端带异丙基的命名为“异某烷”，链端带叔丁基的命名为“新某烷”。例如：



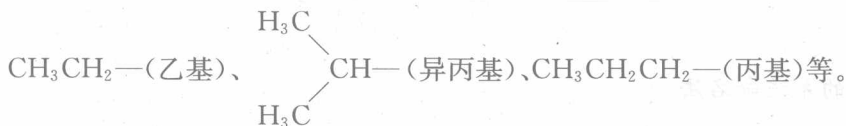
2. 碳原子和氢原子类型

在有机分子中，当某个碳原子只与一个、两个、三个或四个碳原子相连时，该碳原子分别称为伯（一级）碳原子、仲（二级）碳原子、叔（三级）碳原子或季（四级）碳原子，常分别用 1° 、 2° 、 3° 或 4° 表示。与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子分别称为伯、仲、叔氢原子，也分别用 1° 、 2° 、 3° 表示。



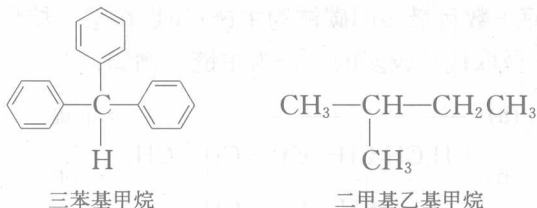
3. 烷基

烷基是烷烃分子中去掉一个氢原子后所剩的原子团，如 CH_3- （甲基）、



4. 衍生物命名法

以甲烷为母体，其他烷烃看作甲烷的衍生物来命名。例如：



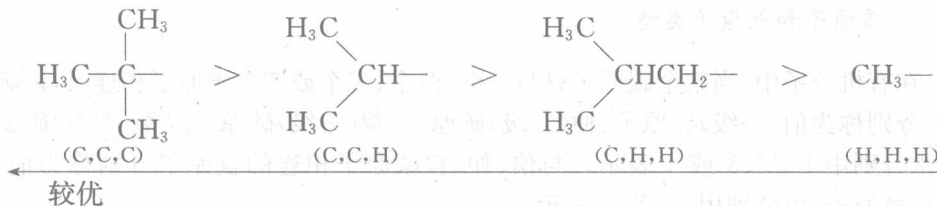
5. 次序规则

将原子或基团排列先后次序的规则称为次序规则。次序规则的要点如下：

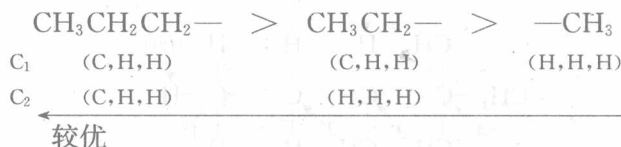
(1) 对于不同的原子,按元素周期表中原子序数大小排列,原子序数大的原子较优先,同位素中质量大的较优先。例如:



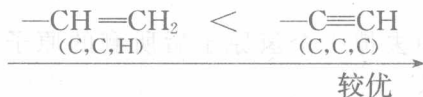
(2) 对于不同的基团,如果第一个原子相同,则比较与它直接相连的第二个原子的原子序数,若第二个原子也相同,再比较第三个原子的原子序数,依次类推,直至比较出“较优”时为止。例如:



又如:



(3) 当为不饱和基团时,把双键或叁键原子看作是它以单键与多个原子相连。例如:

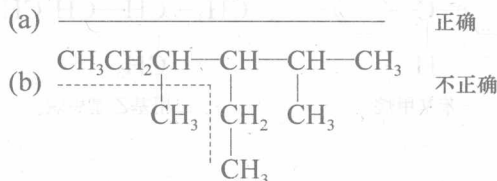


6. 烷烃的系统命名法

系统命名法是按照 IUPAC 命名原则,结合我国文字特点而制定的。直链烷烃与普通命名法相似,根据碳原子数目称为“某烷”,即将普通命名法中“正”字去掉。

支链烷烃命名的基本原则是:

(1) 选择含碳原子数目最多的碳链为主链;如果在某一烷烃中,有两条碳链的碳原子数相同,则选择取代基较多的一条为主链。例如:



(2) 为了给取代基定位,需要对主链上每个碳原子编号,从靠近取代基的一端