

高等院校化学解题指导丛书

有机化学解题指导

李希成 陈秋香
巫生华 陈孝福
编写

有机化学解题指导

李希成 陈秋香 编
巫生华 陈孝福

江西科学技术出版社出版

(南昌市新魏路)

江西省新华书店发行 江西新华印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张24.75 字数57万

1991年1月第1版 1991年1月第1次印刷

印数1—3,000

ISBN7-5390-0388-X/G·56

定价9.00元

前 言

化学是高等院校理、工、农、医专业的一门重要学科。为了帮助有关专业的学生和自学青年学好这门课程，江西人民出版社准备出版一套高等院校化学解题指导丛书。这套丛书包括《无机化学解题指导》、《有机化学解题指导》、《分析化学解题指导》和《物理化学解题指导》。

这本《有机化学解题指导》是丛书中的一种。它的主要特点是：内容广泛，包括了普通有机化学中的全部基本理论。每章扼要叙述了有关的基本概念，便于复习。全书选有例题约500个，所选例题力求与基本理论和概念密切结合，例题解答着重于题意分析，指明思路，解题步骤尽可能详细清晰，用以作为解题示范。每章均附有一定数量的难易不一的习题，有些习题还列有答案或提示。

本书主要供高等院校学习有机化学的学生和具有中学化学基础的自学青年参考，对高等院校教授有机化学课程的教师和中等学校的化学教师也有参考价值。

我们水平有限，书中肯定有错误和不当之处，尚祈读者多加指正。

编者

1983年12月

内 容 提 要

本书是《高等院校化学解题指导丛书》的一个分册，内容包括了普通有机化学的全部基本理论及计算。全书共分十六章，每章扼要叙述了有关的基本概念，便于复习。全书选有例题约500个，所选例题力求与基本理论和概念密切结合，例题解答着重于题意分析，指明思路，解题步骤尽可能详细清晰，用以作为解题示范。每章均附有一定数量的难易不一的习题，有些习题还列有答案或提示。

本书主要供高等院校学习有机化学的学生和具有中学化学基础的自学青年参考，对高等院校教授有机化学课程的教师和中等学校的化学教师也有参考价值。

目 录

第一章 有机反应	(1)
一、反应历程和中间体	(1)
二、有机反应类型	(3)
三、亲电试剂和亲核试剂	(8)
四、键离解能	(10)
五、酸和碱	(11)
第二章 脂肪烃	(19)
一、烷烃	(19)
二、烯烃	(32)
三、炔烃和二烯烃	(58)
第三章 脂环烃	(89)
一、脂环烃的命名	(89)
二、脂环烃及其衍生物的制法	(95)
三、脂环烃的性质	(101)
四、环烷烃的构象	(107)
五、取代环己烷	(108)
六、分子轨道对称守恒—Woodward—Hoffmann 规则	(114)
七、萜烯和异戊二烯规则	(124)
第四章 芳烃	(133)
一、苯和芳香性	(133)
二、芳香族取代反应	(141)
三、芳烃	(156)
四、芳香族磺酸	(162)
五、多核芳烃	(169)

第五章 立体化学	(205)
一、立体异构	(205)
二、对映异构	(205)
三、对映异构体和旋光性	(206)
四、相对构型和绝对构型	(211)
五、含一个以上手性碳原子的对映异构体	(222)
六、有机合成与旋光性	(229)
七、构象异构	(235)
第六章 卤代烃	(248)
一、卤代烷	(248)
二、卤代芳烃	(279)
第七章 醇、酚、醚	(299)
一、醇	(299)
二、酚	(327)
三、醚	(342)
第八章 醛和酮	(366)
一、命名	(367)
二、制法	(369)
三、性质	(375)
第九章 羧酸和羧酸衍生物	(410)
一、羧酸	(410)
二、羧酸衍生物	(431)
第十章 胺	(481)
一、定义和命名	(481)
二、胺的制备	(484)
三、胺的化学性质	(491)
四、芳香族重氮盐的反应	(505)
第十一章 杂环化合物	(528)

一、命名	(528)
二、几类典型的杂环化合物	(531)
第十二章 氨基酸和蛋白质	(559)
一、氨基酸	(559)
二、蛋白质	(573)
第十三章 碳水化合物	(587)
一、单糖	(587)
二、低聚糖和多糖	(620)
第十四章 波谱学与结构	(645)
一、紫外及可见光谱	(647)
二、红外光谱	(654)
三、核磁共振谱(NMR)	(663)
四、质谱(MS)	(677)
第十五章 有机合成	(695)
一、合成路线的选择	(695)
二、合成路线的书写	(707)
三、合成题目的解法	(708)
四、切断法简介	(714)
五、立体化学的控制	(719)
第十六章 结构推导	(742)

第一章 有机反应

一、反应历程和中间体

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”。一个反应可以一步完成，也可以几步完成。例如： $A + B \rightarrow X + Y$ 的反应是由两步反应完成的。第一步： $A \rightarrow I + X$ ；第二步： $B + I \rightarrow Y$ 。第一步反应产生的物质 I 在下一步反应中被消耗掉。象 I 这样的在中间步骤中产生又在下一步反应中消耗掉的质点叫做中间体。

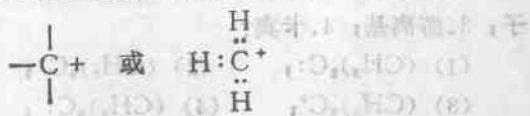
含碳中间体通常是通过两类键的断裂产生：
异裂（离子型）反应：化学键断裂时，共用电子对完全转移，形成正负离子。



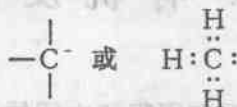
均裂（游离基）反应：化学键断裂时，共用电子对均等地分配到两个原子（或原子团），生成具有孤电子的活泼原子（或原子团）。



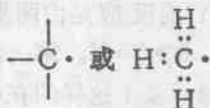
（一）碳正离子：碳正离子是碳原子以三价与三个原子或原子团结合，其第四价的电子失去而形成带正电的、碳周围最外层仅有六个电子的活泼质点。



(二) 碳负离子：碳负离子是碳原子以三价与三个原子或原子团结合，还有一对未共用电子对的、碳周围最外层有八个电子的带负电的活泼质点。

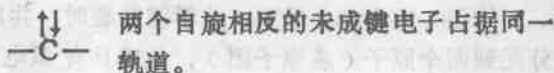


(三) 碳游离基：碳游离基是碳原子以三价与三个原子或原子团结合、碳上还有一个未成键电子的、碳周围最外层有七个电子的中性活泼质点。

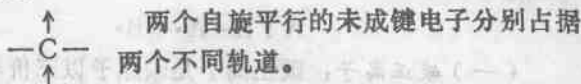


(四) 卡宾：卡宾是碳原子以二价与两个原子或原子团结合、碳上还有两个未成键电子的、碳周围最外层只有六个电子的中性活泼质点。根据这两个未成键电子所处的状态分为：

单线态卡宾：

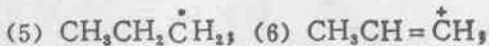


三线态卡宾：



〔例题1〕下列各中间体哪些是1.碳正离子；2.碳负离子；3.游离基；4.卡宾？

- (1) $(\text{CH}_3)_2\text{C}:$ (2) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$;
(3) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ (4) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$;

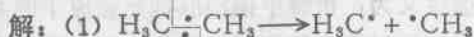


解：根据碳原子所连原子或基团数目以及所带的电荷性质可以确定。

1. (3), (6)。2. (4)。3. (2), (5), (7)。

4. (1), (8)。

〔例题 2〕写出乙烷 C_2H_6 碳—碳键发生(1)均裂, (2)异裂反应产生的质点, 指出它们属于哪一类中间体?

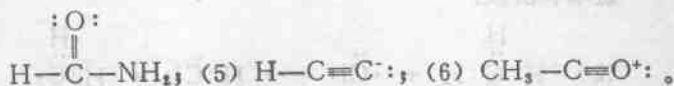
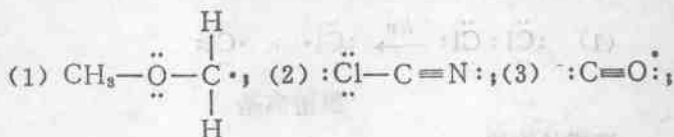


乙 烷 甲基游离基



乙 烷 甲基正离子 甲基负离子

〔例题 3〕下列各质点哪些是活性反应中间体?



解: (1), (3), (5), (6) 是活性反应中间体。

二、有机反应类型

(一) 取代反应: 一个原子或原子团被另一个原子或原子

团取代的反应。

(二) 加成反应：两个分子相互结合成一个分子的反应。
加成反应常发生在双键、叁键和一些小环化合物。

(三) 消除反应：是加成反应的逆反应。两个原子或原子团从一个分子中被消去的反应。

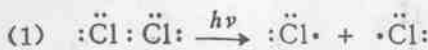
(四) 重排反应：分子中某些原子或原子团发生转移或分子的碳架改变生成新的物质的反应。

(五) 氧化还原反应：是一类涉及到电子转移或氧化值发生改变的反应。

原子的氧化值定义为：价键中偏向或远离该原子的共用电子对的数目。共用电子对偏向的原子的氧化值为负数，远离的为正数。键合的相同原子的氧化值为零。一般说，氧化值升高为氧化，氧化值降低为还原。

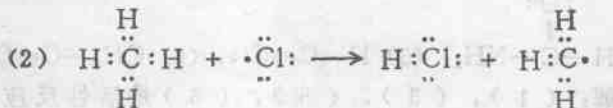
〔例题 4〕甲烷氯化反应历程有以下步骤：

链引发阶段：

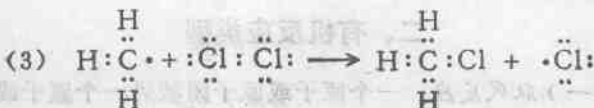


氯游离基

链增长阶段：



甲基游离基



再(2)、(3)，(2)、(3)等等。

1. 写出该反应的总反应式。2. 整个反应的中间体是什么？
3. 哪一个反应是均裂反应？4. 哪些是取代反应？5. 这些反应中
有无加成反应发生？6. 这些质点碰撞引起哪些副产物？

解：

1. (2)式加上(3)式构成总的反应式。 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ 。

2. 生成并消耗的中间体为 $\text{CH}_3\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 。

3. 每步反应都是均裂反应。

4. 第(3)步反应， $\text{CH}_3\cdot$ 取代了 Cl_2 中的一个Cl原子。

第(2)步反应 $\text{Cl}\cdot$ 取代了 CH_4 中的 $\text{CH}_3\cdot$ 。

5. 没有加成反应发生。

6. $\text{H}_3\text{C}\cdot + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 。

〔例题5〕指出下列各反应属于哪一类反应？（取代、加成、消除、重排或氧化还原反应）。

(1) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ ，

(2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ，

(3) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{ClCH}_3 + \text{Zn} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{ZnCl}_2$ ，

(4) $\text{NH}_4(\text{CNO}) \rightarrow \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$ ，

(5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CH}$ ，

(6) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ，

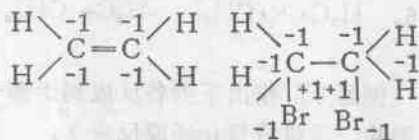
(7) $3\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{MnO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COO}^-$ 。



解:

(1) 加成反应也是氧化还原反应。一个反应是否氧化还原反应, 可以从有机反应物在反应过程中碳氧化值有无改变来判断。为此, 应先计算分子中每一个碳原子的氧化值, 从而计算化合物中碳氧化值总和, 根据氧化值的定义, 在 C—H 键中碳的电负性大于氢, 共用电子对偏向碳, 因此碳的氧化值为 -1, 氢则为 +1。C—Br 键中共同电子对偏向溴, 溴的氧化值为 -1, 碳为 +1。相同原子的键合, 一般认为共用电子无偏移, 故 C=C, Br—Br 中碳和溴的氧化值等于零。

反应前后碳氧化值的改变:



各个碳原子的氧化值 -2

-1

碳氧化值总和 -4

-2

反应前后碳氧化值总和由 -4 → -2, 氧化值升高, 而溴氧化值总和由 0 → -2, 氧化值降低。也就是说这个反应中, 乙烯被氧化了而溴被还原了。

(2) 取代反应, Cl 取代 OH。

(3) 消除反应也是氧化还原反应。Zn 从邻近的碳上移去 2 个 Cl 原子生成一个双键和 ZnCl₂ (β-消除), 有机物被还原, Zn 被氧化。

(4) 重排反应。

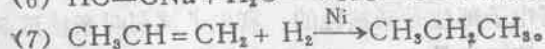
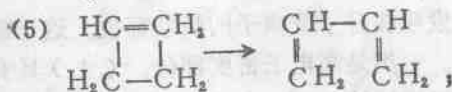
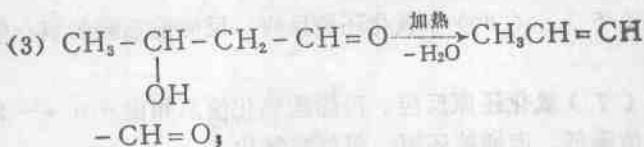
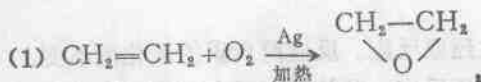
(5) 重排反应 (异构化)。

(6) 加成反应也是氧化还原反应。两个Br加到环上的两个碳原子，C被氧化，Br被还原。

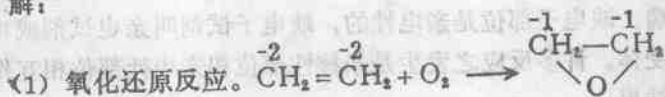
(7) 氧化还原反应。 CH_3CHO 被氧化而 MnO_4^- 被还原。

(8) 消除反应。 H^+ 和 Cl^- 从同一碳上被消去(α -消除)。

〔例题6〕下列各反应中，哪些是氧化还原反应？哪些是非氧化还原反应？氧化还原反应中，哪个被氧化，哪个被还原？



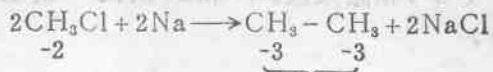
解：



碳氧化值总和: -4 -2

乙烯碳氧化值总和由 $-4 \rightarrow -2$, 氧化数升高, 乙烯被氧化。氧的氧化值由 $0 \rightarrow -2$, 氧化值降低, 表示氧气被还原。

(2) 氧化还原反应。



碳氧化值总和: 2×-2 -6

氯甲烷碳氧化值由 $-4 \rightarrow -6$, 氧化值降低, 氯甲烷被还原, 钠被氧化。

(3) 非氧化还原反应。反应前后碳的氧化值不变。

(4) 氧化还原反应。苯的碳原子氧化值总和由 $-6 \rightarrow -4$, 苯被氧化, 硝酸被还原。

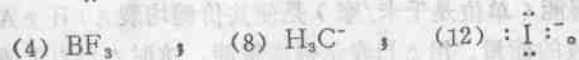
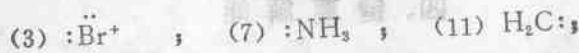
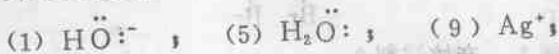
(5)、(6) 非氧化还原反应。反应前后碳的氧化值不变。

(7) 氧化还原反应。丙烯碳氧化值总和由 $-6 \rightarrow -8$, 氧化值降低, 丙烯被还原, 氢气被氧化。

三、亲电试剂和亲核试剂

化学反应通常是发生在分子或离子的活性部位。这个部位主要地归为两种类型。一类是高电子密度部位。(1) 具有未共用电子对。(2) 极性键的 δ^- 端。(3) 具有 π 电子的分子。这样的富电子部位是亲核性的。富电子试剂叫亲核试剂或电子给予体。第二类是(1) 缺电子的部位。(2) 极性键的 δ^+ 端。缺电子部位是亲电性的, 缺电子试剂叫亲电试剂或电子接受体。许多反应之发生是亲核性部位和亲电性部位相互作用的结果。

〔例题 7〕将下列质点按 1. 亲核试剂；2. 亲电试剂加以分类，并说明理由。

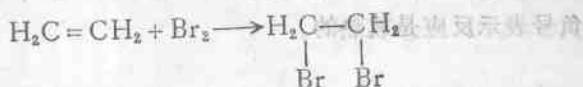


解：

1. (1)、(2)、(5)、(7)、(8)、(12)。它们是具有未共用电子对的质点或阴离子（所有阴离子是亲核的），因而是亲核试剂。

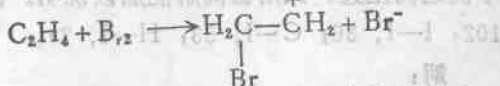
2. (4) 和 (6) 是中心原子（B 和 Al）只有 6 个电子的分子（与八隅体相比）是缺电子的。(3)、(9)、(10) 有正电荷因而是缺电子的。大多数阳离子是可能的亲电试剂。(11) 中的碳虽有未共用电子对，但它是亲电性的，因为碳外层只有 6 个电子。

〔例题 8〕简述下列两步反应。并标出反应中的亲核试剂和亲电试剂。

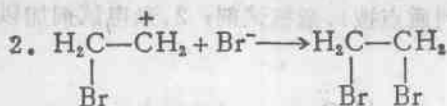


解：

1.



亲电试剂 1, 亲核试剂 2



亲电试剂 1 亲核试剂 2

四、键 离 解 能

键离解能(单位是千卡/摩)是使共价键均裂 $\text{A}:\text{B} \rightarrow \text{A} \cdot + \cdot\text{B}$ 所吸收的能量。用 ΔH 表示键离解能,这时 ΔH 为正值,相反,形成共价键则放出能量,这时 ΔH 为负值。一个反应的 ΔH 等于所有键均裂的 ΔH (正值)与所有键形成的 ΔH (负值)之和。

〔例题9〕计算 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ 反应的 ΔH 。已知 $\text{C}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{Cl}$ 键离解能为 102, 58, 81, 103 千卡/摩。

解:



$$\begin{array}{ccccccc} 102 & & 58 & & 81 & & 103 \\ \hline \end{array}$$

断裂键所需能量 形成键放出能量

$$\Delta H = 102 + 58 + (-81) + (-103) = -24 \text{ 千卡/摩。}$$

负号表示反应是放热的。

〔例题10〕反应 $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$ 无法进行,因为平衡趋向左边。试用键离解能加以说明。键离解能为 $\text{C}-\text{H}$, 102, $\text{I}-\text{I}$, 36, $\text{C}-\text{I}$, 53, $\text{H}-\text{I}$, 71。

解:

