

中学教师《专业合格证书》

文化专业知识考试

有机化学

复习资料

江苏教育学院
南京教育学院 等校编

前 言

我们受省教委的委托，遵照国家教委师范教育司86年颁发的《化学教学大纲》，编写了《有机化学》复习资料，以便中学化学教师进行《专业合格证书》文化专业知识考试的复习。内容包括学习要求、内容提要、例题和习题（附参考答案）等。该资料还可作为化学专科有机化学的学习辅导材料及以专科为起点的化学本科招生考试的复习资料。

参加本书编写的有：连云港教育学院沈开惠（第一、二章）、江苏教育学院朱云（第三、四章）、苏州教育学院唐郁泉（第五、六章）、南京教育学院龚文虎（第七、八、九章）、江苏教育学院庞雪亭（第十章）、扬州教育学院狄俊伟（第十一、十二章）、无锡教育学院龚双莹（第十三章）、常州教育学院马厚良（第十四、十五、十六章）。龚文虎、庞雪亭负责统稿。

本书是一本复习资料，因此突出了重点、难点部分，加强了例题习题，因篇幅所限，不得不作一些省略，希望读者根据需要可适当参阅有关书藉。

由于编写时间仓促和限于编者水平，书中难免有欠妥和错误之处，殷切希望读者批评指正。

编者

一九八七年三月

目 录

第一章	绪论	(1)
第二章	烷烃	(7)
第三章	烯烃	(22)
第四章	炔烃和二烯烃	(42)
第五章	脂环烃	(57)
第六章	芳香烃	(71)
第七章	对映异构	(99)
第八章	卤代烃	(117)
第九章	醇酚醚	(135)
第十章	醛酮	(157)
第十一章	羧酸	(176)
第十二章	羧酸的衍生物	(187)
第十三章	含氮有机化合物	(205)
第十四章	杂环化合物	(231)
第十五章	碳水化合物	(244)
第十六章	蛋白质核酸	(261)

第一章 绪论

学习要求

1. 了解有机化学的研究对象以及在生产、科研、国防等方面的主要作用。
2. 初步掌握有机结构理论的基本点。
3. 了解有机化合物的分类方法。

内容提要

一、价键理论

价键理论认为共价键的形成是原子轨道的重叠，或者说是电子云交盖的结果，也就是两个自旋相反的单电子配对成键，在两个原子核间电子云密度较大，降低了两个核之间的正电排斥，增加了两个核对负电区域的吸引，整个体系能量降低，形成了稳定的共价键。成键电子定域在两个原子之间。

共价键有饱和性和方向性。

(一) 饱和性

一个原子有几个单电子，便可与几个自旋相反的电子配对成键。如氢原子的电子与另一个氢原子的自旋相反的电子配对后，形成 H_2 ， H_2 则不能再与第三个氢原子配对了，即不可有 H_3 生成，也就是说未成对电子成对后就饱和了。

(二) 方向性

原子轨道在空间是有一定取向的，除s轨道成球形对称而外，其它p、d、f、轨道都有一定空间伸展方向，因此，除s轨道与s轨道成键无方向限制外，其余原子轨道间的重

叠都是沿着一定方向进行的，以取得最大限度的重叠使生成的分子能量较低以形成稳定分子。

二、共价键的属性

(一) 键长

键长是指成键原子的核间距离。单位为 $\text{\AA}$ (Angstrom, $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{M}$)。同一类型的共价键在不同的化合物中稍有差别，因为与不同分子中原子间的相互影响不同，如下表所示。

表1 不同分子中的C—C键长

化合物	键类型	键长 ($\text{\AA}$)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	sP^3-sP^3	1.54
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	sP^3-sP^2	1.50
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	sP^2-sP^2	1.48

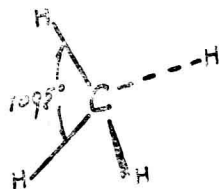
(二) 键角

键角是指两个共价键之间的夹角。如甲烷分子中C—H键之间的夹角为 109.5° ；

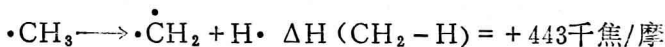
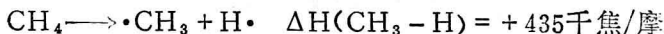
(三) 键能

共价键形成时放出的能量或共价键断裂时吸收的能量。单位为千焦/摩。

双原子分子的键能即其离解能，即在1大气压下 25°C 时，1摩尔双原子分子(气态)离解为原子(气态)所需之能，通常用 ΔH 表示。吸热为“+”，放热为“-”。例如：



多原子分子中每个共价键的离解能并不一致。



通常 C—H 键能取其平均值 $\Delta H(\text{C} - \text{H}) = 1661/4$
 $= 415 \text{ 千焦/摩}$

(四) 键的极性

在对称共价键 A—A 中, 电子云在两个原子间对称分布, 正负电荷中心叠合, 无极性, 称非极性共价键, 如 H—H

H₃C—CH₃。在非对称共价键 A—B 中, 由于成键原子的电负性不同, 电子云在成键原子间呈不对称分布, 在电负性较强的原子一端电子云密度较大, 带部分负电荷, 一般用 δ^- 表示, 另一端电子云密度较小, 带部分正电荷, 以 δ^+ 表示, 这种具有极性的共价键, 称极性共价键: 如:



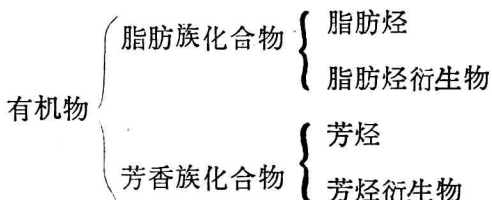
键的极性以偶极距来量度。偶极矩为电荷 q 与正负电荷中心之间的距离 d 的乘积: $\mu = qd$, 单位为德拜 (Debye)。偶极矩为向量。多原子分子偶极矩为各键偶极矩的向量和。如 C—Cl 键 $\mu = 2.3\text{D}$, 而 CCl₄ 的 $\mu = 0$, 为非极性分子。CH₃Cl 的 $\mu = 1.86\text{D}$ 为极性分子。

共价键的键长、键角、键能、键的极性以及键的极化度对分析有机物的性质极为有用。根据这些数据可分析分子能量的高低, 分子内张力的大小, 确定分子发生反应的位置以及共价键断裂的方式。

三、有机化合物分类

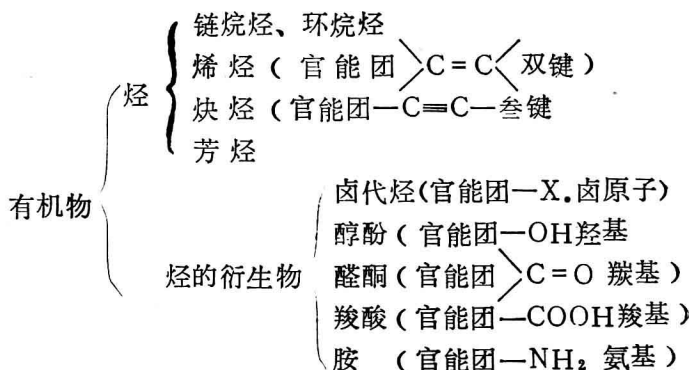
有机物分类常用以下二种方法：

(一)按烃基的性质和官能团进行分类。



这种分类方法把脂肪族化合物和芳香族化合物分开进行讨论，目前仍常见

(二)以上分类方法的优点突出了芳香性化合物，但对烃及烃的衍生物讨论仍按官能团进行分类后再讨论，这就难免出现重复。因此现在最常见的是把脂肪族化合物和芳香族化合物合并总的分为烃和烃的衍生物。再按官能团进行分类。表示如下：

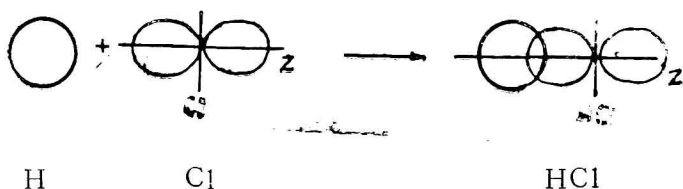


例题

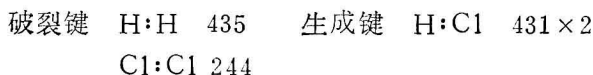
1. 试用价键理论叙述氯化氢分子是怎样形成的。

答：氯原子 ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) 与氢原子 ($1s^1$)

相互接近时，若氯原子的 $3p_z$ 轨道和氢原子的 $1s$ 轨道上的孤电子自旋相反，则它们将沿键轴方向(p_z 方向)互相接近，最大限度地重叠，两原子达到稳定的惰性元素的电子构型，形成了稳定的氯化氢分子。如图示：

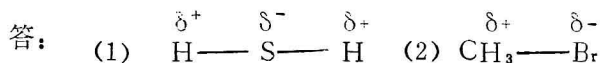


2. 计算氢与氯反应的热效应。



$$\Delta H = 679 - 862 = -183 \text{ (千焦/摩)}。放热。$$

3. 下列分子中有极性共价键吗？如有，用 δ^+ 、 δ^- 表示。(1) H_2S (2) CH_3Br (3) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ (4) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$



(3)、(4) 无。

4. 那些化合物为极性分子？

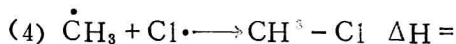
(a) HBr (b) I_2 (c) CCl_4 (d) CH_2Cl_2 (e) CH_3OH
 (f) $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$

答 a、d、e、f。

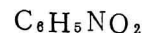
习题

1. 甲基橙是一种含氧酸的钠盐，它含碳51.4%、氢4.3%、氮12.8%、硫9.8%和钠7.0%。问甲基橙的实验式是什么？

2. 写出下列反应能量的变化?



3. 指出下列化合物所含官能团的名称和所属类别



第二章 烷 烃

学习要求

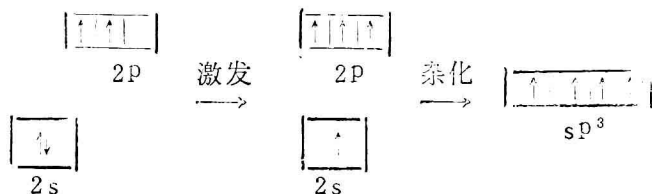
1. 掌握碳的四面体结构, σ 键。
2. 掌握烷烃的同分异构和命名。
3. 掌握烷烃的构象。
4. 掌握烷烃的物理性质和化学性质, 熟练掌握甲烷的有关知识。
5. 掌握卤代反应的历程。
6. 了解烷烃的来源。

内容提要

一、碳的四面体结构, sp^3 杂化, σ 键。

(一) 甲烷分子的构型为正四面体, 碳原子位于正四面体中心, 四个氢原子位于正四面体的四个顶点。4 个 C—H 键长都是 $1.09 \text{ \AA}$, 键角为 $109^\circ 28'$ 。

(二) 基态时碳原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。当碳原子形成烷烃时, $2s$ 轨道中一个电子由于获得能量而活化跃迁到 $2p$ 轨道, 此时的电子层结构为: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。即



激发后的 $1s$ 轨道与 3 个 p 轨道“杂化”成 4 个能量均等各含

有 $\frac{1}{4}s$ 成份和 $\frac{3}{4}p$ 成份並分別指向正四面体四个顶点的4个 sp^3 杂化轨道。其夹角互为 $109^\circ 28'$ 。

(三)电子云沿键轴相互重叠形成能绕键轴自由旋转的键—— σ 键。如烷烃中C—C键为 $sp^3-sp^3\sigma$ 键，C—H键为 $sp^3-s\sigma$ 键。

二、同系列、同系物、系差。烷烃的同系列，同分异构现象，构造异构。烷烃的命名。

(一)同系列

凡具有同一通式，结构相似，组成上相差一个或几个 CH_2 原子团的一系列化合物称同系列。如 C_nH_{2n+2} 代表的烷。

(二)同系物

在同系列中各个化合物互为同系物。如 CH_4 和 C_2H_6 。

(三)系差

相邻同系物在组成上之差为系差。如烷烃的系差为 CH_2 。

(四)烷烃的同系列

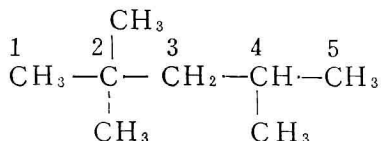
最简单的烷烃是甲烷 CH_4 ，其余依次为乙烷 C_2H_6 、丙烷 C_3H_8 、丁烷 C_4H_{10} 等。其通式为 C_nH_{2n+2} 或用 RH 表示。 n 为分子中碳原子数目。 $n < 5$ 的为气态， n 在5—16的为液态， $n > 16$ 的为固态。

(五)同分异构—烷烃的构造异构。

同分异构是指具有相同通式，但结构不同的一类化合物，彼此称同分异构体。结构包括构造、构型和构象。而构造就是指分子中原子连接的次序和方式，不涉及原子在空间的排布。

烷烃的同分异构就构造异构而言是由分子中碳原子连接

的次序不同而产生的，常称碳架异构。由于碳原子连接的次序不同，在烷烃中常存在四种类型的碳和三种类型的氢。以下例说明。



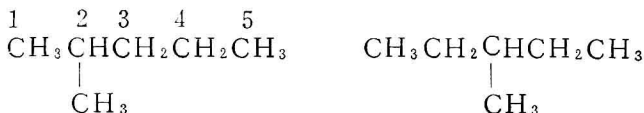
2位碳和四个碳原子相连称为季碳，又可用 4° 碳表示。4位碳原子和三个碳原子相连称叔碳，又可用 3° 碳表示。和叔碳原子相连的氢称叔氢。3位碳原子和二个碳原子相连称仲碳，可用 2° 碳表示。和仲碳相连的氢称仲氢。其余的碳原子仅和一个碳相连，称伯碳原子，可用 1° 碳表示。和伯碳相连的氢称伯氢。

烷烃的碳架异构推导是推导各类同分异构的基础。以 C_6H_{14} 为例说明推导同分异构体的方法。

①把分子中的碳原子连成一条直链，组成异构体之一，

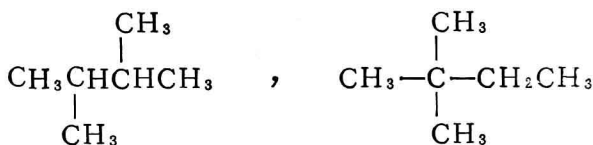


②把以上碳链缩去一个碳作为甲基、连接到碳架的不同位置上、得到一系列碳架异构。

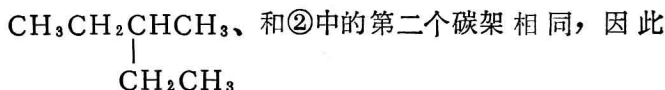


由于2位碳和4位碳等同，因此只写其中的一个。

③把2中的最长碳链再缩去一个碳，缩去的二个碳分别作为二个取代基和一个取代基连接到碳架上，又得到一系列碳架异构。



由于作为一个取代基 (CH_3CH_2-) 连接到碳架上得:



不必再重复写出。当分子中碳原子数增多时，碳架异构体数目急剧增加，但推导异构体的方法与上相同，即逐一缩去碳原子作为取代基、连接到碳架不同位置上，直到没新的碳架异构出现为止。

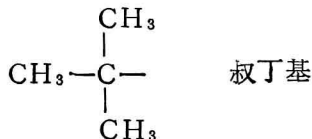
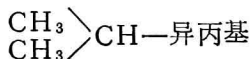
三、烷烃的命名:

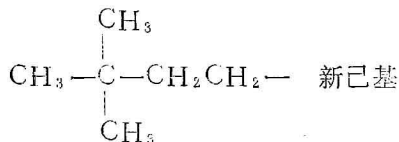
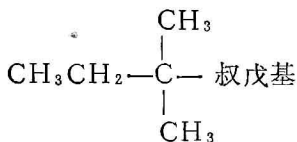
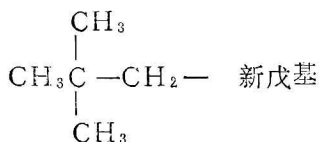
(一) 烃基的命名:

烃基是烃分子中去掉了一个氢原子剩余的部份，对直链烃基的命名根据烃基的碳原子数命名为某基。若碳原子数在一到十之间用甲、乙、丙……天干字表示；若碳原子数大于十用“十一”、“十二”……表示以代替“某”字。例



支链烃基的命名仍有普通命名法的名称，表示如下，请学习者记住。





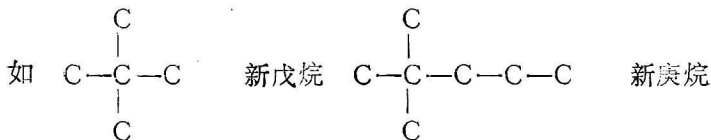
望学习者注意异某基在烷基末端第二个碳上连有二个甲基；新某基在烷基末端第二个碳上连有三个甲基，叔某基在烷基顶端的第一个碳上连有二个甲基。

(二) 烷烃的普通命名法

①直链烷烃的普通命名法，根据分子中的碳原子数，命名为正“某”烷，某字的涵义表示分子中碳原子数，表示方法和直链烷基中的“某”的表示方法相同，如正庚烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、十六烷 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ 。

②链端含有“异丙基”、别无其他支链的烷烃，称“异某烷”。如 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$ 异丁烷， $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$ 异戊烷

③链端含“叔丁基”别无其他支链的烷烃称“新某烷”

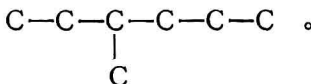


(三) 系统命名法

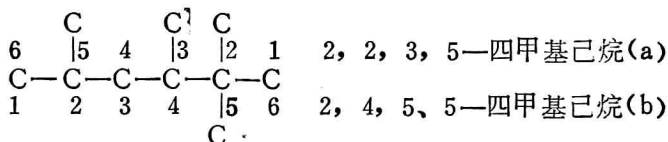
①对直链烷烃系统命名法与普通命名法相似，仅去掉一个“正”字。如：

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$
普通命名 正辛烷	正廿一烷
系统命名 辛 烷	廿一烷

②对支链烷烃视为直链烷烃的衍生物。如将下结构式命名为 3—甲基己烷：



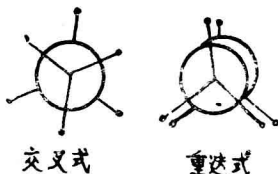
己烷是母体，甲基为取代基，3—表示取代基的位次。通常总是选取分子中最长的碳链为主链，其余视为取代基。从靠近支链的一端开始编号。若含有几个不同的取代基则将简单的写在前面；若几个取代基有几种编号时应选择取代基位号算术和最小的一种编号。如：



(a)中数码算术和为12 < (b)中16，故应选(a)。

四、烷烃的构象（乙烷、丁烷），构象异构，

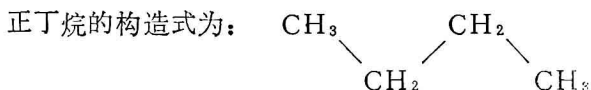
构象是围绕单键旋转所产生的各原子在空间的排布形象。乙烷分子中的C—C单键旋转时一个碳原子上的三个氢原子和另一个碳原子上的三个氢原子之间可相互处于不同位置，可得无数种构象。下面举出两种极端情况——交叉式和重叠式。它们的纽曼投影式分别如下：



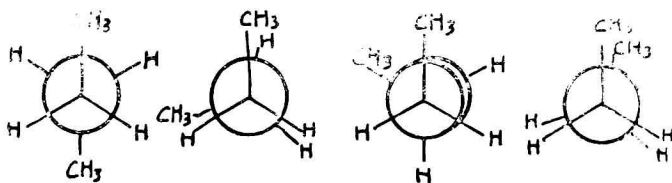
交叉式中两个碳原子上的氢原子相互交叉，距离远最（2.55Å），相互间斥力最小，内能最低，最稳定，又称优势构象。重叠式中两个碳原子上的

氢原子两两相对，距离最近 ($2.29\text{\AA}$)，斥力大内能高不稳

交叉式与重叠式能量之差为 12.5 千焦/摩，这种能差称能垒。即交叉式需获得 12.5 千焦/摩能量后方能转化为重叠式。在室温，分子的动能已能使 σ 键自由旋转，所以室温时乙烷分子是由无数种构象处于动态平衡的混和体系中。只有接近绝对零度时，才能得到单一交叉式构象。



由于 σ 键的旋转也可形成无数构象。现只列出 C_2-C_3 σ 键旋转时产生的4种典型构象：



(I) $\phi = 0$ (II) $\phi = 60^\circ$ (III) $\phi = 120^\circ$ (IV) $\phi = 180^\circ$

对位交叉式 部分重叠式 邻位交叉式 全重叠式

(1)对位交叉 (2)部分重叠 (3)邻位交叉 (4)全重叠

四种构象稳定程度为(1)>(3)>(2)>(4)。在正丁烷中优势构象为对位交叉式，全重叠式极少。室温时(1)占72%，(3)占28%，其余二种极少。

上面讨论的乙烷、丁烷的各种典型构象都可称为乙烷或丁烷的构象异构体，只不过这些异构体通常不易分离出来。

五、烷烃的物理性质（熔点、沸点、溶解性）。

(一)沸点

分子间吸引力大小决定于分子结构。在烷烃中分子间力由色散力引起，色散力与分子中原子数目和大小成正比。在烷烃中碳原子数愈多色散力愈大，直链烷烃沸点随分子量的增加而有规律地升高。

色散力是一种近程力，只有在近距离才能有效地发挥作用。支链烷烃中由于支链障碍，分子间不如直链烷烃那样靠在一起，分子间的色散力相应减少沸点也低。分支越多、沸点越低。

(二)熔点

在固体中分子间色散力的大小不仅取决于分子中原子的数目和大小，还取决于它们在晶体中的排列状况。在烷烃晶体中，碳链排列为锯齿状，当碳原子为奇数时，链端的两个甲基处在一边；当碳原子为偶数时链端的两个甲基排在碳链两侧，从而使偶数碳原子链比奇数碳原子链有较高的对称性。在晶体中排列得较紧，色散力大，因此熔点升高较多。如在戊烷的三个异构体中，新戊烷的对称性最强，其熔点最高。

(三)溶解性

烷烃为非极性分子与极性的水分子之间引力很小，难分散到水中去。对极性较小或非极性的有机溶剂，彼此间的引力差距变小可以互溶。

六、烷烃的化学性质

烷烃分子中的键都是 σ 键，由于 σ 键是原子轨道沿对称轴方向重叠形成的，重叠程度较大，较牢固。因此在通常条件下，烷烃对强酸、强碱、氧化剂和还原剂都较稳定，是有机化合物中的惰性物质。但在一定条件下，烷烃也能发生一系列的反应。例在高温和催化剂存在时，烷烃可发生脱氢、芳构化、异构化、裂解等反应。这些反应是石油加工中的基本反