

中学化学专题丛书

翁钟贵 主编

L_2
NO



赵自平 王方舟 荣传红 编著

有机 化合物

ZHONGXUE HUAXUE ZHUANTI CONGSHU

湖北教育出版社



中学化学专题丛书

翁钟贵 主编

有机 化合物

赵自平 王方舟 荣传红 编著

5

湖北教育出版社

(鄂)新登字 02 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化合物/赵自平,王方舟,荣传红编著. —武汉:湖北教育出版社,2001

(中学化学专题丛书/翁钟贵主编)

ISBN 7-5351-2928-5

I. 有… II. ①赵… ②王… ③荣… III. 有机化合物—
中学—教学参考资料 IV. G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 026833 号

出版 发行:湖北教育出版社
网 址:<http://www.Hbedup.com>

武汉市青年路 277 号
邮编:430015 电话:83625580

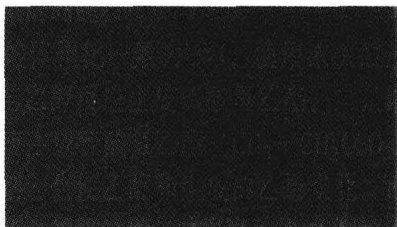
经 销:新 华 书 店
印 刷:文字六〇三厂印刷
开 本:787mm×1092mm 1/32
版 次:2001 年 5 月第 1 版
字 数:209 千字

(441021·湖北襄樊盛丰路 45 号)
1 插页 10.25 印张
2001 年 7 月第 2 次印刷
印数:5 001—10 000

ISBN 7-5351-2928-5/O·34

定价:12.00 元

如印刷、装订影响阅读,承印厂为你调换



本册说明

有机物种类繁多,结构复杂,反应类型多,反应条件也难记,特别近几年来高考对有机化学中的信息题的要求越来越高,因而初学者普遍感到有机化学难学难记难考。编者根据这一实际,依据教学大纲、考纲,抓住有机物的结构决定其性质,由性质决定其用途这一内在的规律,以各类代表物为主线,举一反三,以掌握各类有机物的通性及特性,达到省时省力,易学易记的目的。为了加强应用,适应当今高考有机题新、活、多变的特点,所以对有机信息给予题和有机反应类型作了专题编写,目的是增强对有机题的应试能力。

由于石油化工日新月异的发展,新材料、新工艺、

新理论的不断出现,有机化学在高考中的地位和分数比率也将会不断提高。

参加编写的还有:邓泽秋、袁本华、余树民等。

目录

第一章 烃	1
一、有机化合物的特点	1
二、饱和烃的结构与性质	2
三、烯烃的结构与性质	10
四、炔烃	20
五、芳香烃的结构与性质	24
第二章 不饱和度	35
一、不饱和度的概念	35
二、不饱和度的应用	36
第三章 烃的衍生物	46
一、卤代烃	47
二、醇和醚	51
三、酚	57
四、醛和酮	64
五、羧酸	73
六、酯和油脂	81
七、硝基化合物	86
八、胺 酰胺	88
第四章 糖类、蛋白质	93
一、糖类	93
二、蛋白质	104

第五章 高分子化合物及有机合成

111

- 一、高分子化合物 111
- 二、有机合成 116
- 三、合成有机高分子化合物 153

第六章 有机物的命名及同分异构体

160

- 一、习惯命名法 160
- 二、系统命名法 163
- 三、同系物、同分异构体 164

第七章 有机反应类型

178

- 一、取代反应 178
- 二、加成反应 198
- 三、消去反应 207
- 四、聚合反应 211
- 五、氧化还原反应 221
- 六、显色反应 230
- 七、裂化反应与裂解反应 232
- 八、脱羧反应 235
- 九、增链反应 236

第八章 有机物燃烧中的定量讨论

238

- 一、各类有机物完全燃烧的通式及应用 238
- 二、质量相同、不同的有机物完全燃烧时耗氧量的比较,以及生成 CO_2 、 H_2O 的量比较 246
- 三、物质的量相同的不同的有机物完全燃烧消耗氧气、生成水及二氧化碳的量比较 250

四、有机物不完全燃烧	255
------------	-----

第九章 有机信息给予题	258
--------------------	------------

一、显性信息给予题	259
-----------	-----

二、隐含(性)信息给予题	281
--------------	-----

三、变通迁移信息给予题	296
-------------	-----

第一章 烃

有机化合物是指含碳元素的化合物（除 CO 、 CO_2 、碳酸盐等少量物质外）。研究有机物的化学，叫做有机化学。

一、有机化合物的特点

①有机物的种类繁多，据最新报导已超过 1000 万种，有机物分子中碳原子之间以共价键结合，形成多种碳链或碳环。同时，有机化合物中同分异构现象也很普遍。这是产生有机物种类繁多的原因。

②一般易炭化，易燃烧，因为有机物分子中含碳，氢的百分率高，燃烧时都有 CO_2 和水生成。

③熔沸点低，因为有机物分子间靠范德华力（分子间作用力）作用，属于分子晶体。

④难溶于水，易溶于有机溶剂，在水中一般不电离，因为有机物分子一般都是共价化合物，且极性较弱，所以大多数有机物是非电解质，难溶于水（极性溶剂），易溶于有机溶剂（相似相溶）。也不易导电。

⑤反应缓慢且复杂，常伴有其他副反应发生，有机物之

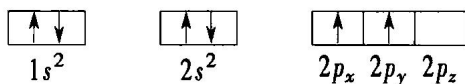
间的反应属于分子间反应。反应历程复杂，多要加热或催化剂等条件下才能进行。且伴有副反应。

二、饱和烃的结构与性质

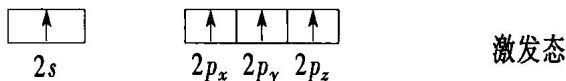
1. 烷烃的结构

最简单的有机物是甲烷。在甲烷分子中碳为4价，但从碳原子的轨道表示式可知碳原子的 $2p$ 轨道上有两个未成对电子，当它与其他元素的原子成键时应为2价，为什么碳原子在有机物中是4价呢？为了解决这一问题，必须用原子轨道杂化理论来解释。

碳原子在基态时，轨道表示式为



当碳原子与其他元素原子成键时，碳原子 $2s$ 轨道中的一个电子被激发到 $2p$ 轨道（电子激发所需的能量可以从共价键形成时释放出的能量得到补偿），这样产生4个未成对的电子，成为激发态。



原子轨道在成键时可进行杂化而组成能量相近的“杂化轨道”。这种杂化轨道的成键能力更强。因此这里碳原子的

一个 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道 ($2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$) 通过杂化重新组成能量相等的四个新轨道。这里形成的新的杂化轨道叫做 sp^3 杂化轨道，它们可以分别和氢原子的 s 轨道形成共价键，即四个 sp^3-s 型的 C—H 键 (即 σ 键)。这种杂化轨道可表示为：



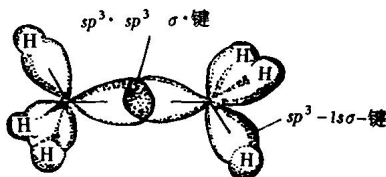
在甲烷分子中，碳原子的一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道形成四个 sp^3 杂化轨道，每个杂化轨道中都含有 $\frac{1}{4}s$ 轨道和 $\frac{3}{4}p$ 轨道成分，它们的能量都等于 $\frac{1}{4}s$ 的电子能量和 $\frac{3}{4}p$ 电子能量之和。

sp^3 杂化轨道对称地分布在碳原子周围，即它们的对称轴分别指向正四面体的四个顶点。因此它们对称轴的夹角都是 $109^\circ 28'$ 。

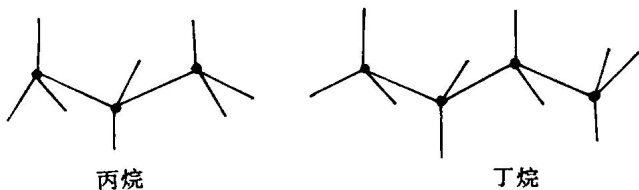
四个 sp^3 杂化轨道各和一个氢原子上的 $1s$ 轨道重叠 (sp^3-s 重叠) 形成正四面体的 CH_4 。

在甲烷分子中，碳原子的四个 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成四个 C—H 键 (σ 键)。在乙烷分子中，除了 C—H 的 σ 键外，还有两个碳原子各以 sp^3 杂化轨道沿着两核联线重叠而形成一个 C—C 单键 (σ 键， sp^3-sp^3)，由于它们成键的电子云是沿着轨道的对称轴的方向相互重叠，这样的共价键为 σ 键。 σ 键的特点是成键的两个原子可以围绕

键轴自由旋转，这种旋转并不改变电子云的对称性，也不改变电子云的重叠情况，因此也不影响共价键的强度和共价键之间的夹角。如乙烷碳—碳 σ 键的旋转及键的分子轨道表示为：



其他烷烃的分子中都是由 sp^3-sp^3 杂化轨道重叠形成碳—碳单键和 sp^3-s 轨道重叠形成碳—氢单键，由于 sp^3 杂化轨道的几何构型为正四面体，轨道对称轴夹角为 $109^\circ 28'$ ，这就决定了烷烃分子中的碳原子的排列不是直线型，在晶体状况下，整个分子呈锯齿形。如丙烷和丁烷，其分子结构可表示如下：

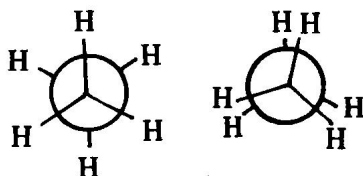


(1) 烷烃的构象

由于烷烃分子中 C—C σ 键的自由旋转，而使分子中各不直接相连的原子或原子团之间在空间出现了不同的相对位置。这种空间形象称为构象。一个分子的构象应该有无数多个，其中典型的并在化学上有意义的构象仅有少数几个。例

如乙烷的典型构象有两种，丁烷的典型构象有四种。

描述构象一般用纽曼式，即投影式，它是选用分子中两个相连的关键原子通过其联线对分子进行投影所得到的。乙烷的两种典型构型：一种为交叉式，所有氢原子的投影全部不重叠，所有 C—H 键相差 60° ；另一种为重叠式，所有氢原子的投影全部重叠，所有 C—H 键（不同碳原子的）相差的角度为 0° 。它们可表示如下：

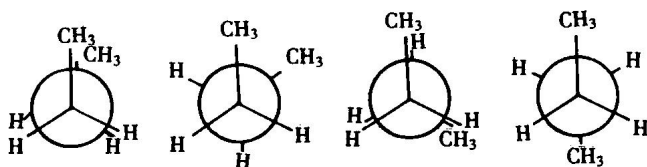


交叉式

重叠式

上述两种构象中，交叉式能量较低，比重叠式稳定。

丁烷的构象一般是以 C_2-C_3 单键为轴旋转时，得到下列四种典型的构象：



全重叠式

邻位交叉式

部分重叠式

对位交叉式

其稳定性为：对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。

在烷烃的结构描述过程中，要防止下列四个概念的混淆。

①结构：结构是泛指分子中各原子排列顺序和结合方式，它包括构造、构型、构象三者。既包括分子中各原子的排列顺序，又包括这种排列的空间形象。

②构造：构造是指分子中各原子的排列顺序和方式，不考虑分子的空间形象。有时候构造和结构混用，常用于广泛意义的结构式代替构造式。

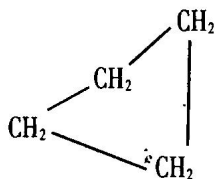
③构型：构型是指具有一定构造的分子中原子在空间的排列状况。如甲烷分子的构型为正四面体。为了帮助理解分子的立体形象，常使用凯库勒模型（或叫球棒模型）和斯陶特模型（或叫比例模式）来表示。

④构象：构象是指由于分子中 C—C σ 键自由旋转造成分子的不同的空间形象。也就是说，构造式相同的化合物，可能有许多不同的构象。

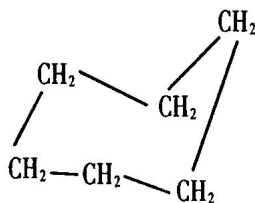
(2) 环烷烃的结构

在环烷烃分子中，碳原子仍然是 sp^3 杂化形态。在只含有一个碳环的环烷烃分子中，由于环的形成，所以比相应的烷烃少两个氢原子，故通式为 C_nH_{2n} ($n \geq 3$)。

环烷烃碳原子在以 sp^3-sp^3 成键时， sp^3 杂化轨道不能像烷烃那样沿对称轴方向作顶端最大限度的重叠，要向内扭转一定角度作顶端部分重叠，因此在成环状结构时，为了保



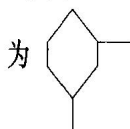
环丁烷



环己烷

持或接近于正四面体构型所要求的键角，环上的每个碳原子就不一定处在同一平面上，也就是说环烷烃分子不是平面正多边形分子。如：环丁烷为菱形，环己烷为椅形或船形。

为了方便起见，脂环化合物（指碳原子彼此连接成环状结构、性质同脂肪链烃相似的碳氢化合物）的结构式，可以用简单的几何图形来表示。如：1, 3-二甲基环己烷可表示



；椅形和船形环己烷可表示为：



注意：在图形的每个顶角除指明有双键或其他取代基外都连接一个碳原子和氢原子，氢原子数按碳四价根据键的数目确定。

由于环烷烃只存在 C—C 键和 C—H 键，因此环烷烃与烷烃成键相似，也能表现出烷烃的化学性质。环烷烃由于 C—C 键因 sp^3 杂化轨道处于扭转而处于紧张状态，又加上其顶端重叠没有达到最大限度，其结果使其分子具有相当大的内能，处于不很稳定状态（尤其是小环烃），从而使其化学性质较烷烃活泼，能够发生开环加成反应。

2. 饱和烃的性质

有机化合物里仅由碳和氢两种元素组成的，这类物质的总称叫烃。即碳氢化合物。

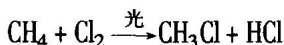
烃分为脂肪烃（链烃）和环烃。在链烃中又分饱和链烃和不饱和链烃。在此只讨论饱和烃的性质。

饱和链烃的通式是 C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$)。

饱和链烃的主要化学性质：

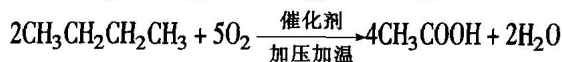
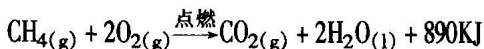
(1) 取代反应

有机物分子里的某些原子或原子团被其他原子或原子团所代替的反应叫做取代反应。

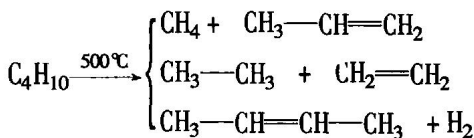


此反应是连锁反应， CH_3Cl 继续跟氯气反应生成 CH_2Cl_2 ， CH_2Cl_2 跟 Cl_2 反应生成 $CHCl_3$ ， $CHCl_3$ 跟 Cl_2 反应，生成 CCl_4 。

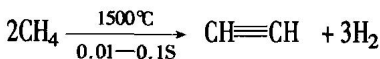
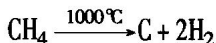
(2) 氧化反应



(3) 裂解反应

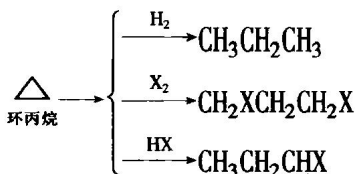


(4) 分解反应



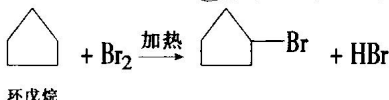
环烷烃的主要化学性质：

(1) 加成反应



小环易发生加成反应。

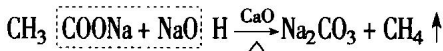
(2) 取代反应有机物分子里的某些原子或原子团被其他原子或原子团所代替的反应。(五、六元环稳定, 易取代)



3. 甲烷的实验室制取的原理及实验中的有关问题

实验室制取甲烷的原理

在加热条件下, 无水乙酸钠和碱作用脱羧来制取甲烷。



发生和收集装置跟制氧气的装置同。

实验中应注意的问题

① 实验中要用无水醋酸钠和碱石灰共热。若用醋酸钠晶体 ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 含有结晶水, 受热时分解产生的水能促使醋酸钠和氢氧化钠电离, 不利于醋酸钠中 C—C 键和氢氧化钠中的 O—H 键断裂, 不利于甲烷的生成。

② 制甲烷中起反应的是氢氧化钠, 但在实验中不是直接使用氢氧化钠, 而是使用碱石灰。原因是氢氧化钠易潮解, 水的存在不利于甲烷的生成。此反应必须在无水条件进行, 用碱石灰代替氢氧化钠的原因是: 碱石灰中的氧化钙可起到吸收反应物中水的作用。氢氧化钠为块状固体, 不易与醋酸