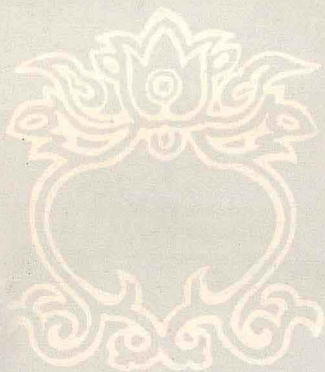


成人高等教育基础学科练习丛书

有机化学纲要与例题

刘恩叙 编



佳木斯市教育学院学报编辑部

说 明

《成人高等教育基础学科练习丛书》综合目前全国各类成人高等教育（电大、党校、教育学院、职工业大、高函等）所用教材，从成人进行大专文化学习的特点出发，以选编思考练习题为主，配有参考答案，辅以精要讲析；既是成人进行大专课程学习的帮手，又是自学的钥匙。

本《丛书》在编写过程中借鉴和选用了若干同志的成果，在此一并致谢！在文科编写的一些原则问题上，得到了吕叔湘先生和朱绍禹先生的热情关怀和精心指导，在此一并致谢！

本《丛书》做为内部资料交流使用。在编写过程中，由于知识和技术水平限制，不当之处在所难免，欢迎使用本书的同志多加指正。

《丛书》编写委员会

1985年2月20日

目 录

第 一 章	烷 烃.....	1
第 二 章	单 烯 烃.....	12
第 三 章	炔 烃 和 二 烯 烃.....	26
第 四 章	脂 环 烃.....	44
第 五 章	芳 香 烃.....	53
第 六 章	对 映 异 构.....	72
第 七 章	卤 代 烃.....	87
第 八 章	醇、酚、醚.....	101
第 九 章	醛 和 酮.....	129
第 十 章	羧 酸.....	145
第 十 一 章	羧 酸 衍 生 物.....	156
第 十 二 章	取 代 羧 酸.....	169
第 十 三 章	含 氮 有 机 物.....	185
第 十 四 章	杂 环 化 合 物.....	212
第 十 五 章	碳 水 化 合 物.....	227
第 十 六 章	氨 基 酸 和 蛋 白 质.....	245

第一章 烷 炷

分子中仅只含有单键 (σ 键) 的开链碳氢化合物叫烷炷, 其通式是 C_nH_{2n+2} 。

一、烷炷的命名

烷炷系统命名时的步骤和基本原则是:

1、选取主链(母体): 选取连续最长碳链为主链, 主链以外的支链为取代基。在有可选择的情况下, 应选取连有取代基最多的链为主链。

2、位次编号: 自距离支链最近的一端开始编号。在有可选择时, 应采用使所有取代基位次序数之和最小的编号。

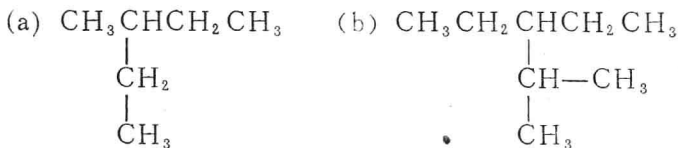
3、确定名称: 按支链位次、支链名称和主链母体名称的顺序写出即是其系统名称。书写时:

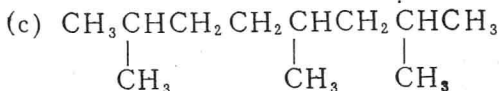
(1) 表示位次的阿拉伯数字与名称的汉字之间用“—”短线隔开。

(2) 同碳原子上有两个取代基时, 位次号数分两次写, 不得省略。

(3) 主链上有不同的取代基时, 按先简后繁的顺序, 依次列出。

〔例题 1—1〕用系统命名法命名下列化合物:





〔解〕 (a) 3—甲基戊烷

注意：“最长碳链”不一定是写成直链形状的最长碳链。

(b) 2—甲基—3—乙基戊烷

注意：在有两种等长碳链可供选择时，应选取连有支链最多的碳链为主链。

(c) 2, 4, 7—三甲基辛烷

注意：在有两种编号方法可供选择时，应采用所有支链位次序数之和为最小时的编号。

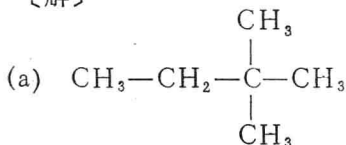
〔例题 1—2〕按下列名称写出构造式，如果某个名称不符合系统命名原则时，请予纠正。

(a) 3, 3—二甲基丁烷

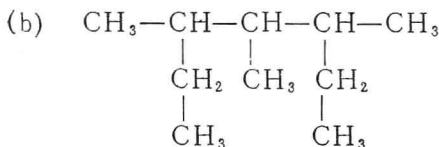
(b) 3—甲基—2, 4—二乙基戊烷

(c) 2, 2—二甲基—4—异丙基己烷

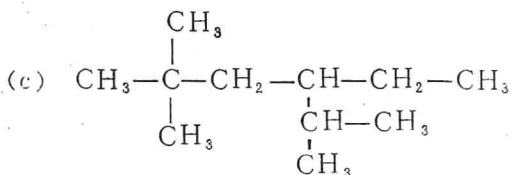
〔解〕



应为 2, 2—二甲基丁烷



应为 3, 4, 5—三甲基庚烷



应为 2, 2, 5-三甲基-4-乙基己烷

二、烷烃的分子结构

烷烃分子中的碳原子都是 sp^3 杂化，其 C—C、C—H 键的键角都在 109.5° 左右。因此，所谓直链烷烃，实际是锯齿状的。戊烷分子的直链结构模型如图 1：

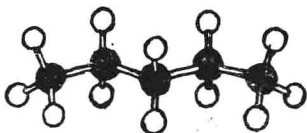


图 1 戊烷分子的直链结构模型

由于碳链 σ 键的自由旋转，会引起碳原子上所结合的原子或原子团的相对位置发生改变，从而形成不同的空间排列方式—构象。乙烷的典型构象有重迭式和交叉式。如图所示：

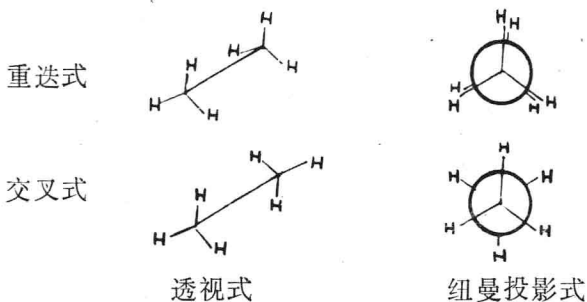
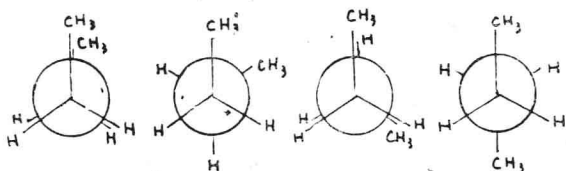


图 2 乙烷的两种典型构象

正丁烷的典型构象有：全重迭式、邻位交叉式、部分重迭式和对位交叉式。以纽曼投影式表示如图 3：



全重迭式 邻位交叉式 部分重迭式 对位交叉式

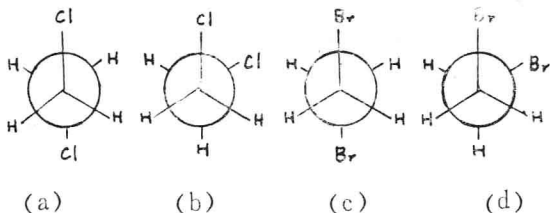
图 3 丁烷的四种典型构象

不同的构象，由于其原子或原子团间斥力的大小不同，所以其稳定性也各不相同。在温度较低时，分子主要以其交叉式或对位交叉式的优势构象形式存在。

脂肪族化合物的构象都与乙烷和正丁烷的构象相当。分析有机物的构象，常是进一步了解其性质的重要方法。

〔例题 1—3〕化合物 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 各有几种较稳定的构象？哪些能量最低？二者在构象异构体的平衡体系中，哪一种构象异构体的含量最多？为什么

〔解〕二者较稳定的构象是



(a) 和 (c) 能量最低，对位交叉式，(c) 在平衡体系中含量最多，因溴原子比氯原子大，邻位交叉式能量较

高，故使对位交叉式含量高。

〔例题 1—4〕 1,2—二氯乙烷(己烷溶液中)在不同温度下的偶极矩如下:

TK·	223	248	273	298	323
D	1.13	1.21	1.30	1.36	1.42

即偶极矩随温度的增高而增大，为什么？

〔解〕温度较低时，作为优势构象的对位交叉式含量较多。随着温度的增高，由于分子热运动增强，构象的互变加速，即重迭式的构象数量增多，重迭式的偶极矩比对位交叉式大，所以其偶极矩随温度的增高而增大。

三、烷烃的同分异构现象

烷烃的同分异构现象，是由于碳原子的排列顺序不同而引起的。这种由碳原子的连结顺序不同所形成的异构现象叫碳链异构。异构体的数目随碳原子数的增加而增多，推定异构体的方法是：

1、首先写出最长碳链的正构异构体。

2、写出缩减一个碳原子的碳链，将此碳链作为主链，将减少的那个碳原子当作支链，并依次变换其在主链上的位置。

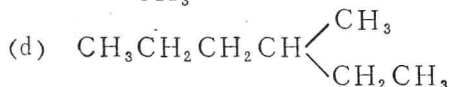
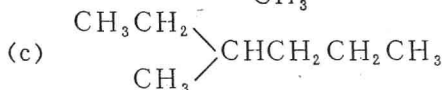
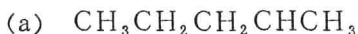
3、依次递增缩减碳链，将缩减的碳原子按不同组合方式，在缩减后的主链上依次变换位置。

4、检查书写的异构体是否重复。检查的方法如下：

(1) 支链为甲基时，不能连接在主链的两端；支链为乙基时，不能连接在主链的第二位碳原子上。以下依次类推。

(2) 若碳原子总数为 $n+1$ ，则奇数碳原子的烷烃，

〔例题 1—6〕 下列四种烷烃是否为同一种化合物?



〔解〕 分别对其进行命名, 因所得名称相同 (3-甲基己烷), 说明上列四种烷烃为同一化合物。

四、烷烃的物理性质

决定烷烃沸点、熔点、比重和溶解度等物理性质的基本因素是分子间引力的强弱, 一般来说, 与其分子量大小和结构状况直接有关。

1、沸点 随分子量的增大而增高, 同数碳原子的构造异构体中随支链的增加而降低。

2、熔点 基本上也随分子量的增大而增高, 但也取决于分子结构的对称程度。一般来说, 熔点随分子的对称性增加而升高。

3、比重 随分子量的增加而增大。

4、溶解度 溶质溶于溶剂是溶剂分子与溶质分子间的相互引力代替了溶剂分子与溶剂分子间、溶质分子与溶质分子间相互引力的结果。因此, 只有当溶剂分子间的吸引力和

溶质分子间、以及溶剂分子与溶质分子间的相互吸引力相近时，溶解方可进行。结构相似的化合物，分子间的引力相近，这就是“相似相溶”的原因。

一切有机化合物的物理性质，都具有和烷烃相似的规律性。

〔例题 1—7〕 不要查表试将下列烷烃化合物按沸点降低的次序排列。

- | | |
|---------------|---------|
| (a) 2,3—二甲基戊烷 | (b) 正庚烷 |
| (c) 2—甲基庚烷 | (d) 正戊烷 |
| (e) 2—甲基己烷 | |

〔解〕 (c) > (b) > (e) > (a) > (d)

五、烷烃的化学性质

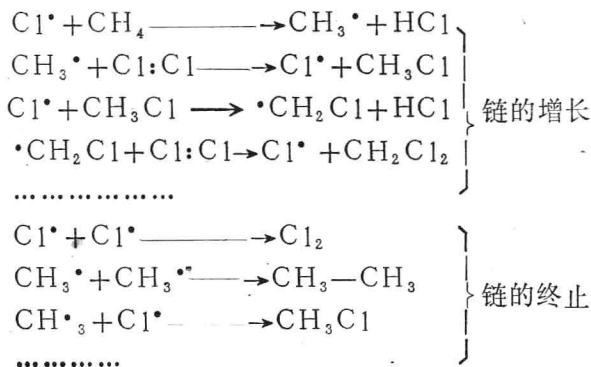
烷烃的结构特点是：分子内原子间均以 σ 键结合，且为非极性键或弱极性键，所以难以极化和断裂。因此，一般不能和强酸、强碱、强氧化剂发生反应，只有在较为剧烈或特殊条件下才能发生某些化学反应。

烷烃的主要化学性质如表 1—1 所示：

〔例题 1—8〕 汽车内燃机所排出的废气中常含有烯烃的成分，为什么？

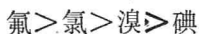
〔解〕 汽油的化学组成中，含有相当数量 $C_5—C_8$ 饱和烷烃的各种同分异构体，这种烷烃物质在内燃机中，受高温高压的作用，发生裂化而生成了烯烃，未经燃烧的部分即随废气而排出。

〔例题 1—9〕 有机物 A，分子式为 C_5H_{12} ，其一氯取

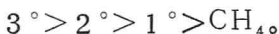


(链的增长的每一步都是一个自由基和一个中性分子作用生成一个新的自由基和一个新的中性分子的过程)

2、卤代反应中卤原子的活泼性



3、烷烃卤代时氢原子被夺取的容易程度:

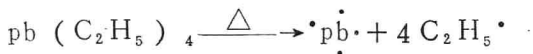


这是因为自由基生成的容易程度或其稳定性次序是:



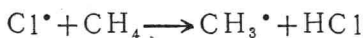
[例题 1—10] 在150°C时的黑暗中, 四乙基铅 $[\text{pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ 能催化 CH_4 的氯代反应, 试解释这个反应的历程。

[解] $\text{pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 在受热时, C—pb键易发生均裂而产生乙基自由基



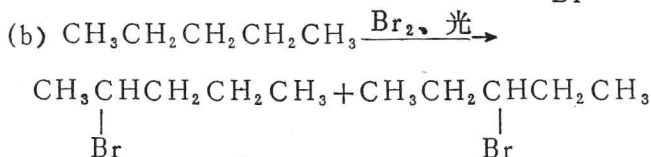
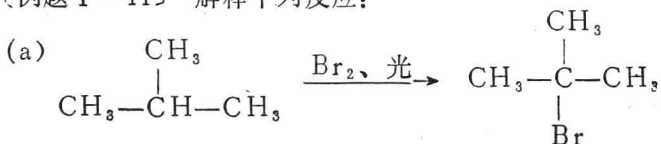
乙基自由基与 Cl_2 分子作用产生 Cl^\bullet 从而开始了链的增长





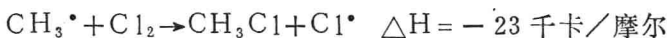
.....

〔例题 1—11〕 解释下列反应:



〔解〕 由于氢原子被取代的容易程度是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$, 故 (a) 中 Br 原子主要取代 3° 氢原子, (b) 中主要取代 2° 氢原子。又由于 (b) 中的 2° 氢原子分处于两种不同地位, 因此有两种取代方式, 生成两种主要产物的混合物。

例题〔1—12〕 下面的甲烷氯代反应历程为什么是不合理的? (引发甲烷氯代所需的光能相当于 70 千卡/摩尔)



〔解〕 甲烷的 C—H 键离解时, 70 千卡/摩尔的能量是不够的, 它需要 102 千卡/摩尔的能量, 因此, 甲烷的离解不可能是链的引发步骤。最后一步也是不合理的, 因为这样的终止和由一个光子能量的作用将使甲烷氯代时发生连锁反应的事实不符。

第二章 单烯烃

分子结构中含有 >C=C< 、通式为 C_nH_{2n} 的化合物叫单烯烃。

一、碳碳双键的结构

双键碳原子是 sp^2 杂化的，三个杂轨道处于同一平面，轨道夹角为 120° ；两个碳原子各以一个杂化轨道形成 sp^2-sp^2 σ 键，未参与杂化的 p 轨道垂直于此平面，侧面平行重叠形成 π 键。图 4 是乙烯分子中由 p 轨道交盖形成的 π 键。

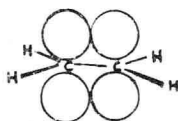


图 4 乙烯分子中由 p 轨道交盖形成的 π 键

因此， $\text{C}=\text{C}$ 中的两个化学键并不是等同的，其中之一是 σ 键，另一个是 π 键， σ 键和 π 键的性质不同。

表 2—1 σ 键和 π 键的比较

化学键	σ 键	π 键
存在	可以单独存在	必须和 σ 键共存
强度	较大，不易断裂	较小，容易断裂
旋转	可以自由旋转	不能自由旋转
电子云分布	较集中，不易极化	较分散，易被极化

〔例题 2—1〕 怎样从乙烯的结构说明如下事实：

(a) 乙烯的碳碳双键比乙烷的碳碳单键的键长短；

(b) 乙烯碳碳双键的键能并非乙烷碳碳单键键能的二倍；

(c) 乙烯碳氢键的键能比乙烷碳氢键的键能强。

〔解〕 (a) $C=C$ 有四个成键电子，相互间的结合比仅有两个成键电子的 $C-C$ 紧密，所以 $C=C$ 比 $C-C$ 的键长短。

(b) $C=C$ 并非由两个 σ 键组成，其中之一是结合较为松弛的 π 键， π 键的键能比 σ 键小，所以 $C=C$ 的键能不是两个 σ 键键能之和。

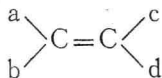
(c) 碳原子杂化轨道中的 S 成分越大，形成的 σ 键电子与核间的引力越强。 C_{sp^2} 比 C_{sp^3} 中的 S 成分大，所以乙烯 $C-H$ 键的键能比乙烷 $C-H$ 键的键能强。

二、烯烃的同分异构现象：比烷烃复杂

1、由碳原子的连结顺序不同形成的碳链异构。

2、由于双键位置不同形成的位置异构。

3、由于分子空间构型不同形成的顺反异构—立体异构形成顺反异构体的条件，如下式：



其中，a 与 c 或 b 与 d 可以相同或不同，但必须 $a \neq b$ 、 $c \neq d$ 。

〔例题 2—2〕 写出 C_5H_{10} 烯烃所有构造异构体的结构式，指出哪些异构体有顺反异构存在。

