

有机化学学习指导

有机化学学习指导

关光日 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

华中师范大学出版社

前 言

本书为高等农业院校有机化学课程的教学参考书。有机化学是农业院校一门重要基础课，但由于课程的内容较多而学时又有限，学生学习有困难。因此编写了这本指导性的学习教材，配合课堂教学，帮助学生深入掌握基本概念和基本理论，培养独立思考以及分析问题和解决问题的能力。

本书共分十六章。每章前面的内容提要简要地总结了这一章的基本内容，以及与其他章节之间的关系，并用图解的方式说明有机化合物的反应、基团的转换和分离提纯等。以期启发学生自己进行对比，总结出其中的规律性，提高学习兴趣。在例题部分编者选择了一些命名、鉴别、合成、立体异构和推测结构式等方面的典型实例，引导学生对在课堂上还没有来得及仔细分析思考的问题进行综合性思维推理，减少学习中的一些困难，提高学习信心。

编者围绕教学大纲的基本要求，精选了一些练习题，有的选自国内外的有机化学教材，有的是结合自己的教学过程编写的。其中大部分是基本概念和理论的训练，还有一部分是综合性的，需要深一步的分析思考才能牢固掌握。书后附有部分习题答案供参考。

本书承赵宏佐副教授和谢九皋副教授认真审阅，特此表示谢意。编者水平所限，错误在所难免，欢迎批评指正。

关光日

1990.3. 华中农业大学

第一章 绪论

一、内容提要

1、有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。主要是共价化合物。

2、碳原子的杂化轨道

sp^3 正四面体 109.5°

sp^2 平面三角形 120°

sp 直线型 180°

3、 H_2 , F_2 等相同原子组成的共价键, 共用电子均等地分布于两个原子核周围, 是非极性键, 组成非极性分子。两个原子电负性不同时, 共用电子在两个原子核周围分布不等, 形成极性共价键。



C—H 键极性极小, 可看成是非极性键。

含有极性键的分子可能是极性分子 (如 CH_3Cl) 也可能是非极性分子 (如 CCl_4)。

二、例题

1、指出下列化合物中碳原子的杂化方式。

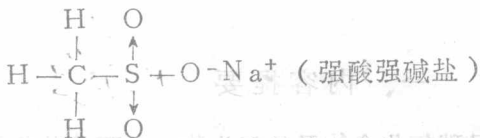
(1) C_2H_2 (2) $HCHO$ (3) $C_6H_5CH=CHC_6H_5$

(4) CH_3OH (5) $CH_3CH_2^+$ (6) $CH_2=C=CH_2$

(7) 环戊烷

解: (1) sp (2) sp^2 (3) sp^2 (4) sp^3
(5) sp^3 , sp^2 (6) sp^2 , sp , sp^2 (7) sp^3

2、指出甲磺酸钠中键的类型。

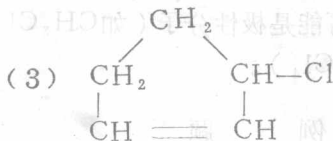
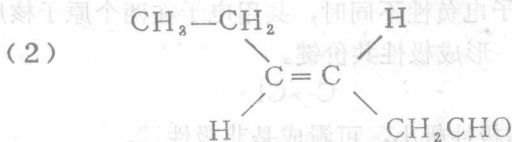


解: 5 个共价键 2 个配价键 1 个离子键

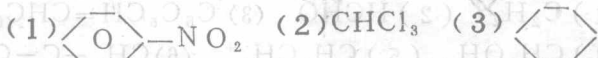
3、将下列键线式写成普通式。

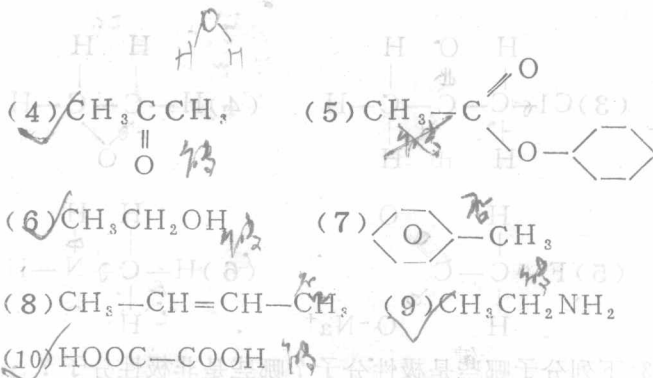


解: (1) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$



4、下列化合物能否溶于水?





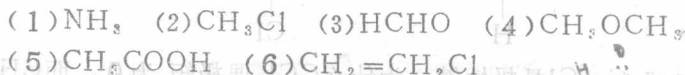
解: (4)(6)(9)(10)溶于水, 其他不溶。

5、现有一固体有机物A, 可能是乙酰苯胺或尿素。实验室备有纯尿素和乙酰苯胺。通过什么简单实验确定A是乙酰苯胺还是尿素?

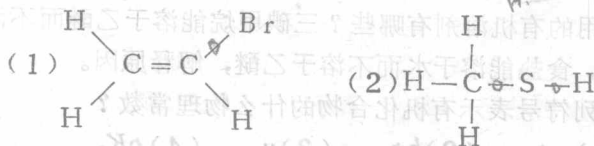
解: 可通过测混合物熔点的方法。即分别先测定A、乙酰苯胺、尿素三者的熔点, 然后将A与乙酰苯胺混合, A与尿素混合, 再测其熔点。其中混合物熔点不变者即为A。

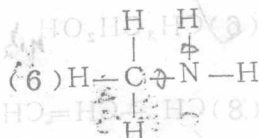
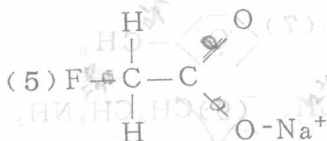
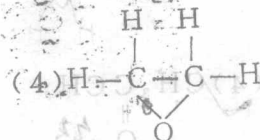
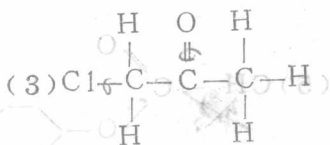
三、习 题

1.1 写出下列分子的电子结构式。



1.2 指出下列分子中哪些键是极性键。

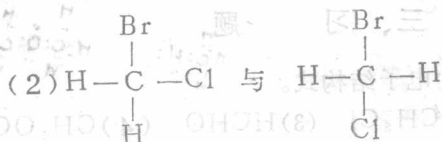
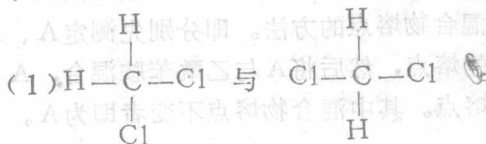




1.3 下列分子哪些是极性分子？哪些是非极性分子？



1.4 下列两组化合物是否代表不同的化合物？为什么？



1.5 $\text{C}-\text{Cl}$ 是极性键，为什么 CCl_4 偶极矩为0，而 CH_3Cl 的偶极矩不是0 ($\mu=1.86\text{D}$)？

1.6 常用的有机溶剂有哪些？三碘甲烷能溶于乙醚而不溶于水。食盐能溶于水而不溶于乙醚，解释原因。

1.7 下列符号表示有机化合物的什么物理常数？



(5) pK_b (6) n

1.8 怎样解释:

(1) NaCl 的熔点 (800°C) 比尿素 (133°C) 高。

(2) CH_3COOH 的熔点 (16.6°C) 比 CH_3COONa 的熔点 (324°C) 低。

(3) CH_4 的沸点 (-161.7°C) 比 CH_3Cl (-23.8°C) 低。 非极性 极性

(4) 苯甲酸钠易溶于水而苯甲酸难溶于水。

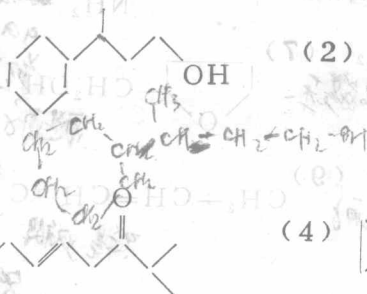
1.9 下列两个式子表示什么含义?

(1) $\text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{C} + 4\text{H}\cdot$ $\Delta H = +1661.5 \text{ KJ/mol}$

(2) $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$ $\Delta H = -242.8 \text{ KJ/mol}$

1.10 将下列键线式写成普通结构式。

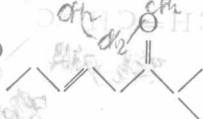
(1)



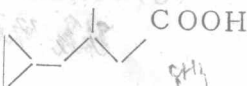
(2)



(3)



(4)



1.11 下列说法有无错误? 说明理由。

(1) 尿素的 $m.p$ 为 133°C , 混有少量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 杂质的尿素熔点高于 133°C 。 错

(2) 在实验室可用普通蒸馏的方法提纯乙酰苯胺。 错

(3) 两个 $m.p$ 相同的样品一定是相同化合物。 错

1.12 氯仿 (CHCl_3) 加入 AgNO_3 溶液无沉淀生成, 但氯仿经钠熔处理后加入 AgNO_3 溶液则有沉淀生成。 为什么

么?

1.13 萘最容易溶于下列哪一种溶剂? 解释原因。

- (1) 水 (2) 醇 (3) 乙酸 (4) 苯

1.14 指出下列化合物中碳原子的杂化方式。

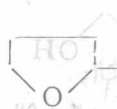
- (1) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ (2) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$

- (3) CH_3^+ (4) $\text{CH}_3\cdot$

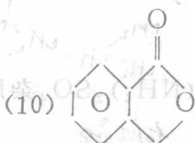
1.15 下列化合物含有什么官能团, 各属何类化合物?

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (3) 

- (4) CH_3COCH_3 (5) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

- (6) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (7) 

- (8) CH_3SH (9) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{CH}_2$



- (11) CH_3CN

1.16 在下列反应物中, 何者是布朗斯特酸, 何者是布朗斯特碱, 何者是路易斯酸, 何者是路易斯碱?

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2^+ + \text{AlCl}_4^-$

- (2) $\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$



(7) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ 由于双键的存在，分子中碳原子的排列不再呈直线形，而是呈折线形。

(7) HCHO 可溶解 (8) CH_3OCH_3 可燃 (4)

第二章 饱和烃

一、内容提要

1、烷烃

(1) 通式为 C_nH_{2n+2} ，碳原子以 sp^3 杂化轨道与氢的 S 轨道或另一碳原子的 sp^3 杂化轨道交盖成 σ 键。

(2) 由于 $C-C$ 的旋转存在构象异构体，能量最低最稳定的为优势构象。

(3) 甲烷分子为正四面体结构，键角为 109.5° ，其他烷烃分子的键角也接近此数值。

(4) 烷烃比较稳定。在一定条件下可以发生反应。



2、环烷烃

(1) 由于角张力和扭曲张力的存在，小环不稳定，具有类似于烯烃的化学性质。含六个碳以上的环很稳定。

(2) 小环可发生加成反应（开环），但不被 $KMnO_4$ 等氧化剂氧化。

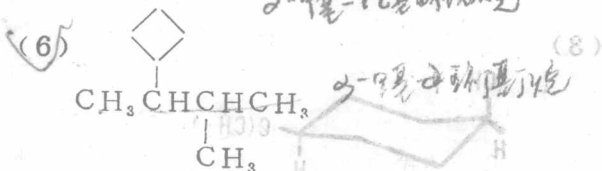
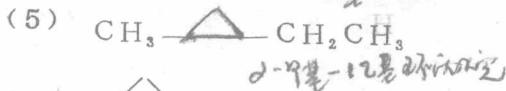
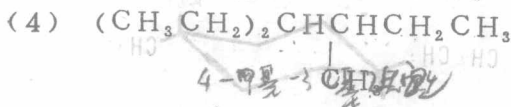
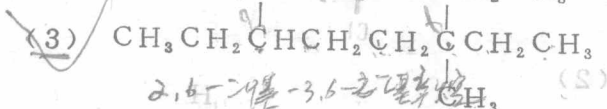
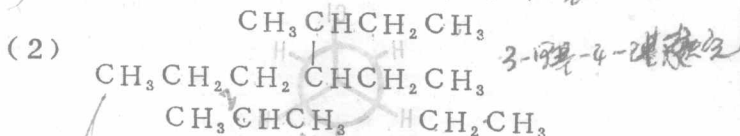
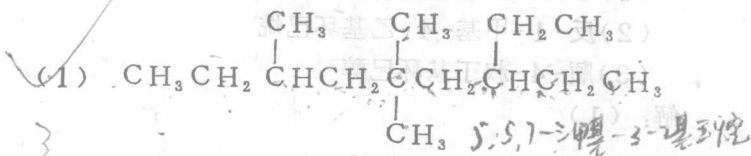
(3) 环己烷有椅式和船式两种构象。椅式稳定，船式虽无角张力，但有较大的扭曲张力，所以船式不稳定。

(4) 环中C—C键不能自由旋转，可能存在顺反异构。

(5) 一取代环己烷以e键与环相连的构象最稳定。 环己烷多元取代物最稳定的构象是e一取代基最多的构象。 环上有不同取代基时，大的取代基在e键的构象最稳定。

二、例 题

1、下列化合物按IUPAC系统命名。



解：(1) 5,5,7-三甲基-3-乙基壬烷

- (2) 3-甲基-4-乙基庚烷
 (3) 3-甲基-3-乙基-6-异丙基辛烷
 (4) 4-甲基-3-乙基己烷
 (5) 1-甲基-2-乙基环丙烷
 (6) 2-甲基-3-环丁基丙烷

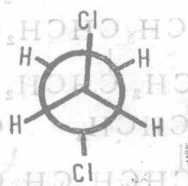
2、画出下列化合物的优势构象。

(1) 1,2-二氯乙烷

(2) 反-1-甲基-4-乙基环己烷

(3) 顺-4-叔丁基环己醇

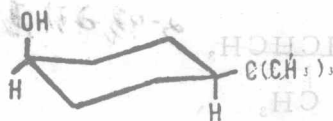
解：(1)



(2)



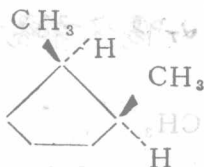
(3)



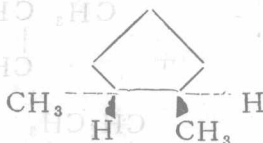
3、下列两组化合物相互间是什么关系？



与



与



解：

(1) 结构异构 (2) 顺反异构

4、不查表，试推测下列化合物的沸点高低顺序。

(1) 正庚烷

(2) 正己烷

(3) 2-甲基戊烷

(4) 2,2-二甲基丁烷

(5) 正癸烷

解：

(5) > (1) > (2) > (3) > (4)

5、伯、仲、叔氢被自由基溴代的相对活性为1:82:1600，试预测下列两个化合物在一溴代时的主要产物。

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$

解：

(1) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$

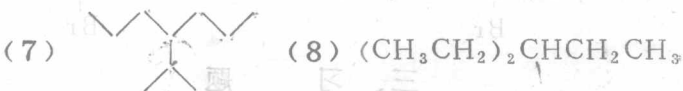
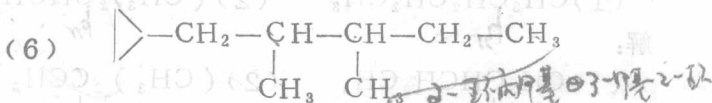
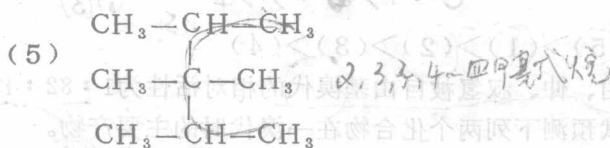
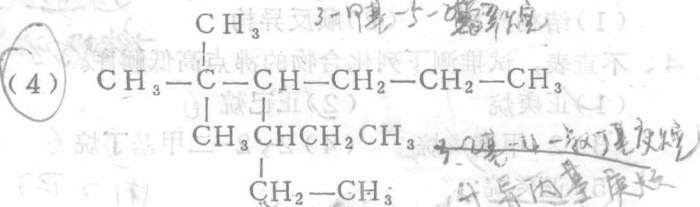
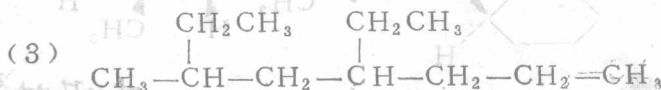
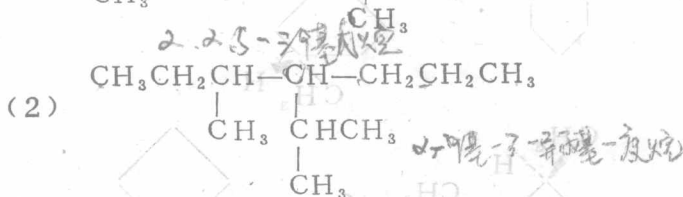
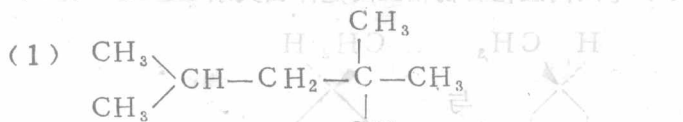
(2) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}_3$

Br

Br

三、习 题

2.1 命名下列化合物。



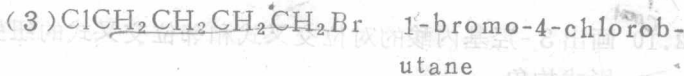
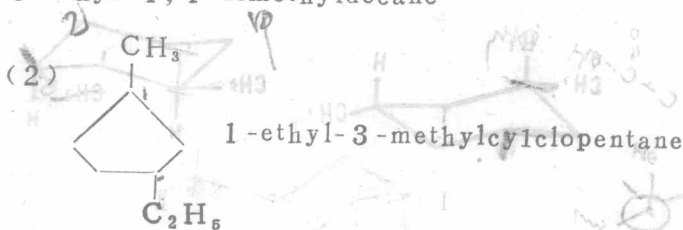
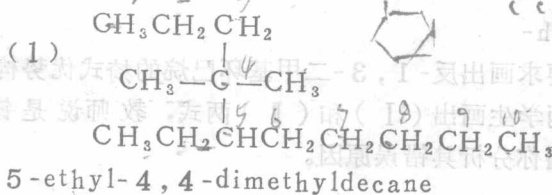
2.2 写出下列化合物的结构式。

- (1) 正庚烷 (2) 异戊烷 (3) 4-叔丁基辛烷
 (4) 3,3,5-三甲基-4-乙基辛烷
 (5) 2-环丁基戊烷 (6) 1-甲基-3-乙基环己烷

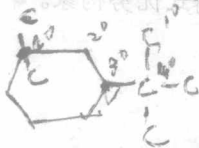
2.3 下列名称有无错误？写出结构式及正确名称。

- (1) 2-正丙基乙烷 (2) 2-甲基-3-丙基戊烷
 (3) 2,3,3,4,5-五甲基辛烷
 (4) 2-甲基-3-乙基丁烷 (5) 3,5,5-三甲基己烷
 (6) 1,3-二甲基环己烷

2.4 有机化合物命名按IUPAC规定，取代基不是按大小而是按英文名称的第一个字母的次序决定其位置先后。下面是几个例子，给出英文名称。试按中文命名规定写出名称。



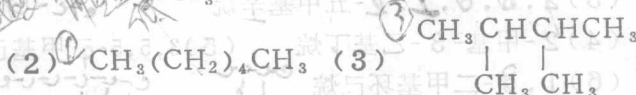
2.5 写出 1,1-二甲基-3-叔丁基环己烷的结构式并指出



伯、仲、叔和季碳原子。

2.6 一个烷烃分子量为72，其一氯代产物只有一种，试写出此烷烃的结构式。

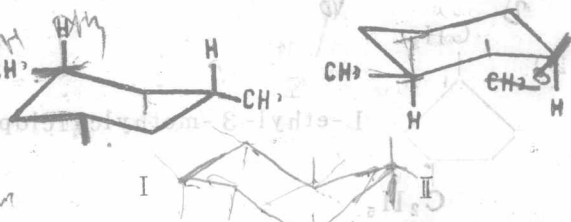
2.7 比较下列异构体 (C_6H_{14}) 沸点的高低。



2.8 在书写有机化合物结构式时，为简单起见，烃基常用缩写符号。下面是常用的符号，你能否写出名称和结构？

- (1) Me- (2) Et- (3) n-Pr (4) i-Pr
(5) n-Bu (6) i-Bu (7) s-Bu (8) t-Bu
(9) Ph-

2.9 教师要求画出反-1, 3-二甲基环己烷的椅式优势构象。甲乙两学生画出 (I) 和 (II) 两式，教师说是错误的。请你分析其错误原因。



2.10 画出 3-羟基丙酸的对位交叉式和邻位交叉式的纽曼投影式构象。

2.11 画出下列化合物的椅式优势构象。