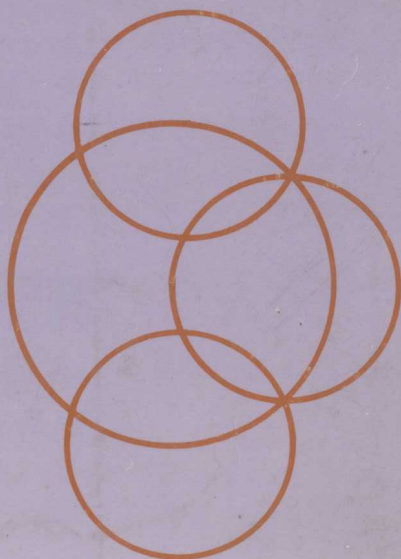
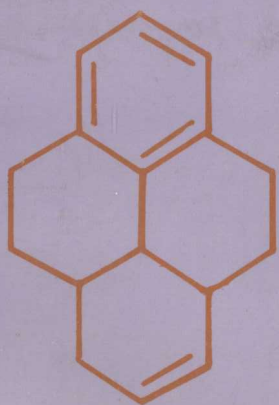
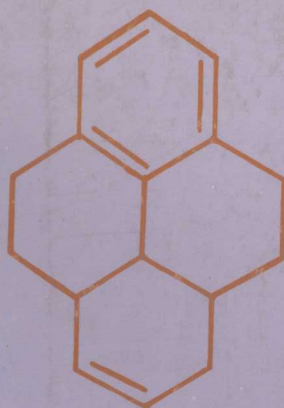
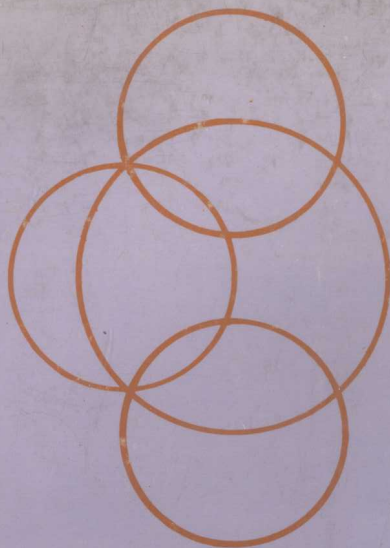


刘宗明 郭黎晓 任友达 编著

RUHUXUEXI

YOUJIHUAXUE

如何学习有机化学



大连理工大学出版社

如何学习有机化学

刘宗明

郭黎晓 编著



大连理工大学出版社

1991

(辽)新登字 16 号

内 容 提 要

本书能帮助初学有机化学的人,掌握学习有机化学的学习方法,抓住要领,通过练习,巩固所学知识。本书内容分三部分:一、学习有机化学的关键——从化合物的结构认识化合物的性质及酸或碱的催化作用;二、应用图解法列出各类化合物的形成及其化学反应;三、各类有机化合物的练习题及其参考答案。书中习题选自任友达主编《基础有机化学》(高等教育出版社 1991 年版)。

本书短小精练,可供高等学校化学及化工类各专业学生及自学人员学习和复习有机化学时使用参考。

如 何 学 习 有 机 化 学

Ruhe Xuexi Youjihua xue

刘宗明 郭黎晓 任友达 编著

大连理工大学出版社出版发行 (邮政编码:116024)

大连理工大学印刷厂印刷

开本:850×1168 1/32 印张:7 字数:178 千字

1991 年 10 月第 1 版 1991 年 10 月第 1 次印刷

印数:0001—2000 册

责任编辑:刘新锋 封面设计:羊 戈

责任校对:杜祖诚

ISBN 7-5611-0445-6/O · 69 定价:4.00 元

前 言

有机化合物数目庞大，种类繁多，反应复杂。若不掌握正确的学习方法，往往对这门庞杂的科学会感到望而生畏；或者采取死背硬记的学习方法，而不得要领。其结果是事倍功半，很难谈得上灵活应用，而学习的目的全在于应用。现代有机化学是一门有理论指导的实验科学。它体系严整，规律性很强。

我们编写这本小册子的目的是为了帮助初学有机化学的人，尽快进入它的殿堂，能够欣赏这个景色壮丽而又富有诗意的世界。

本书包括三部分内容：一、学习有机化学的关键——从化合物的结构认识它的性质及酸或碱的催化作用；二、学习有机化学的方法，对于复杂的事物要不断进行归纳总结，找出一个头绪来，才容易掌握其内在的联系，如何总结归纳有机化学内容有多种方法，本书介绍应用图解法归纳总结各类有机化合物的生成和化学反应；三、学习任何一门课程，都要及时作练习题，才能巩固和检验所学知识。对于庞杂的有机化学内容更是如此。有些习题看起来容易，但未必能正确解答。本书中的习题以任友达主编的《基础有机化学》(高等教育出版社 1991 年版)为例，并附有参考答案。打有星号(*)的习题为选作题，综合性较强，难度较大。答案仅供参考，难免有不妥之处，请予指正。

本书第一部分由任友达编写，第二部分由刘宗明编写，第三部分分由任友达、刘宗明、郭黎晓三人合作完成，最后由任友达统一整理修改定稿。

编者

1990 年 6 月

目 录

一、学习有机化学的关键——从化合物的结构

认识化合物的性质	1
(一) 分子中原子间的互相影响	1
1. 分子中原子间的直接影响	2
(1) 共价键的断裂方式	2
(2) 键的极性	3
(3) 未共用电子对	4
(4) 键的极化度	4
2. 分子中原子间的间接影响	5
(1) 诱导效应	5
(2) 共轭效应	6
(3) 超共轭效应	9
(4) 立体效应	12
(二) 酸碱理论在有机化学中的应用	13
1. 卤代烷的化学性质	16
(1) 亲核取代反应	16
(2) 消除反应	17
2. 醇羟基被取代的反应	18
3. 酚和醇的性质比较	19
4. 醚的化学性质	20
5. 胺的化学性质	21
6. 醛和酮的化学性质	22
(1) 加成反应	22
(2) α -碳上的反应	25
7. 羧酸的化学性质	28
(1) 酸性	28

(2) 酯化反应.....	28
8. 羧酸衍生物的化学性质	29
二、各类有机化合物的生成和化学性质图解	34
(一) 烷烃	35
(二) 环烷烃	36
(三) 烯烃	37
(四) 炔烃	38
(五) 二烯烃	39
(六) 卤代烷	40
(七) 卤代烯烃	41
(八) 醇	42
(九) 醚	43
(十) 环氧乙烷	44
(十一) 醛	45
(十二) 酮	46
(十三) 羧酸	47
(十四) 羧酸衍生物	48
(十五) 胺	49
(十六) 腈	50
(十七) Grignard 试剂	51
(十八) 芳香烃	52
(十九) 芳卤	53
(二十) 芳香族硝基化合物	54
(二十一) 芳磺酸及芳磺酰氯	55
(二十二) 芳胺	56
(二十三) 重氮盐	57
(二十四) 酚	58
(二十五) 芳醛	59
(二十六) 芳酸的制法	59

(二十七) 五元杂环化合物	60
(二十八) 六元杂环化合物	60
三、练习题及其参考答案	61
(一) 绪论	61
(二) 有机化合物的分类和命名	62
(三) 有机化合物的同分异构	69
(四) 饱和烃	72
(五) 不饱和烃	74
(六) 卤代烃	76
(七) 醇和醚	80
(八) 醛和酮	82
(九) 羧酸及其衍生物	88
(十) 胺和腈	93
(十一) 有机化合物的波谱特性	98
(十二) 芳烃	106
(十三) 硝基化合物、磺酸及芳卤	112
(十四) 芳胺	117
(十五) 酚和芳醇	122
(十六) 芳香族醛、酮、酸	125
(十七) 杂环化合物	127
(十八) 有机合成	130
(十九) 碳水化合物	135
(二十) 氨基酸和蛋白质	137

一、学习有机化学的关键——

从化合物的结构认识化合物的性质

化合物的结构又称化学结构，表达了化合物的分子由哪些原子和什么样的键组成，以及这些原子和键在空间的分布。它是由大量化学反应及物理性质推导而来，反过来，又表征了化合物的一系列化学性质及物理性质。学习化学必须掌握化合物的结构和性质的关系，在学习有机化学时掌握这种关系更加重要，否则就很难理解有机化合物的多种多样的化学变化和一定的物理性质及其变化规律。

化学反应式是表示化合物和试剂在一定条件下发生的化学变化。要了解化学反应式的内涵不仅要了解反应物的结构和性质，而且要了解试剂的结构和性质。其实，试剂也是化合物，只不过在反应中的作用或地位不同而已。其次，试剂既可以是有机化合物，也可以是无机化合物，而且在通常情况下，大多数试剂属于无机化合物。如果在学习无机化学时，没有注意分析化合物的结构和性质的关系，在学习有机化学时要补上这一课。把反应物和试剂两者的结构和性质结合起来进行分析，便容易理解两者之间发生化学反应的关系。

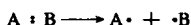
(一)分子中原子间的互相影响

分子结构好比一座机器由若干零件组成。组成分子结构的零件是原子和化学键。但组成分子的原子和化学键与组成机器的零

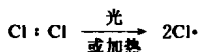
件不同。组成机器的零件是固定的或静止的。而组成分子的原子和化学键却处在不断运动中，它们之间的影响也比较复杂。远在上个世纪中期布特列洛夫等人就认识到原子在分子中的互相影响。并把这种影响分为直接和间接两种。不过，当时对这些影响的认识只是一种理论概念，需要通过化学反应来证明这些影响的存在，对其本质尚缺乏认识。现在我们不仅对这些影响的本质有所认识，而且更加深化和具体。为了便于了解化合物的结构和性质的关系，仍然可以把原子在分子中的互相影响概括为直接影响和间接影响两种。

1. 分子中原子间的直接影响

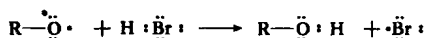
(1) 共价键的断裂方式 共价键有两种断裂方式，一种是成键的一对电子平均分给两个原子或原子团：



这种断裂方式称为均裂。均裂生成带有单电子的原子或原子团称为自由基(又称游离基)。自由基很活泼，一般只存在于反应过程中。由于自由基引起的反应称为自由基反应。同种原子间的单键如 $O-O$ 、 $Cl-Cl$ 、 $C-C$ 键等及电负性相近的两个原子间的单键如 $C-H$ 键在光照或加热下并在非极性环境中容易生成自由基。例如：



在自由基引发下，也可以使某些极性键生成自由基，例如：



另一种方式是成键的一对电子为电负性较强的一个原子或原子团所占有，带有负电荷，另一个原子或原子团则带有正电荷：



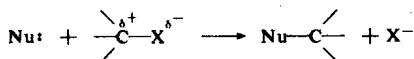
这种断裂方式称为异裂。异裂反应通常是在酸、碱存在下或在极性溶剂中进行。这种经过异裂生成离子的反应称为离子型反应。异裂反应根据反应试剂的类型不同，又分为亲电反应和亲核反应两类。大部分有机化学反应属于离子型反应，它们是我们讨论的主要内容。

(2) 键的极性 不同原子连接成的键，电子云偏向电负性较大的原子方面，另一个原子的电子云密度相对降低，在这两个成键的原子上分别带有部分负电荷和部分正电荷。例如：

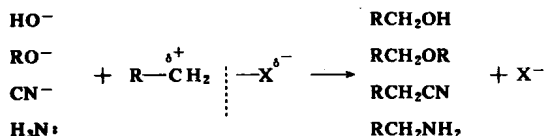


带有部分正电荷的原子容易受到供电试剂(又称亲核试剂)的进攻；带有部分负电荷的原子容易受到亲电试剂(接受电子的试剂)的进攻。

绝大部分共价键很难或很少直接生成离子，但是带有部分正电荷或负电荷的共价键分子，由于受到相应的试剂进攻而发生反应。其结果，使两个成键原子间原来共有的一对电子为电负性较强的原子所带走，而电负性较小的原子上以正离子或相当于正离子的关系发生反应。

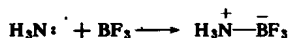
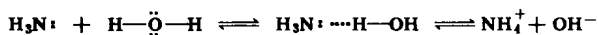


离子型反应涉及到反应物和试剂(有时候是溶剂)两方面。只有这两种物质互相配合的时候，即一方容易接受电子对，另一方具有供给电子对的条件下，反应才容易发生。例如卤代烷在碱等试剂作用下，容易发生取代反应。



由于亲核试剂进攻而发生的取代反应称为亲核取代反应。

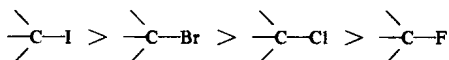
(3) 未共用电子对 在上述卤代烷的亲核取代反应中, 负离子具有供电性质是很易理解的。值得注意的是氨分子中氮原子上的未共用电子对的供电性。未共用电子对为一个原子所独有, 只受到这个原子核的吸引, 一般来说, 它比单键的成键电子对(它受两个成键原子核的吸引)的供电性强。由于它的供电性, 所以具有未共用电子对原子的分子属于路易斯碱。例如氨的碱性和 BF_3 形成加合物都是由于氮原子上的未共用电子对供给电子对于对方所引起。



未共用电子对随所在原子不同, 显示出不同的供电性。原子的电负性愈弱, 供电性愈强; 原子的体积愈大, 供电性相对增大。例如: 氨的碱性大于水, 更大于 HF ; H_2S 的供电性大于 H_2O 。

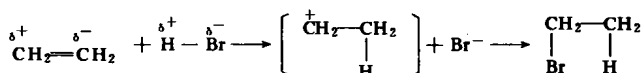
(4) 键的极化度 在外电场影响下, 键和未成对电子的电子云变化的程度, 称为键或原子的极化度。原子的体积愈大, 电负性愈弱, 它形成的键的极化度愈大。键的极化度和键的极性不同。键的极性是由于两个成键原子的电负性不同所引起的, 也就是它们固有的, 不受外界的影响而有所变化。而键或原子的极化度(由分子的极化度计算而来)是受外场影响下发生的变化。在化学反应中, 键的极化度具有重要意义。例如卤代烷的亲核取代反应的活泼顺序为: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$ 这从键的极性的角度来看是不能理解的, 但从键的极化度来看, 便迎刃而解。氟、氯、溴、碘原子的

体积依次增大, 电负性依次减小, 故碳卤键的极化度为:



所以当亲核试剂进攻时, 卤代烷的活泼顺序如上所述。

π 键比 σ 键的体积大, 成键电子云的交盖程度较小, 故 π 键的极化度比 σ 键大。例如烯烃无极性或极性很小, 但却容易与亲电试剂发生加成反应, 就是由于在亲电试剂进攻下, π 电子云极化, 使 π 键连接的两个碳原子上的电子云偏向一方, 电子云密度较大的碳原子易与亲电试剂作用, 首先生成碳正离子, 继而与负离子化合, 生成相应的化合物。例如乙烯与溴化氢的加成反应可表示如下:

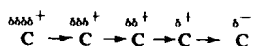


共轭二烯比单烯的化学性质活泼, 容易发生反应, 也可以用极化度不同来加以理解, 共轭二烯中二个 π 键在空间的分布比单烯的一个 π 键大, 因而极化度大, 化学性质活泼。

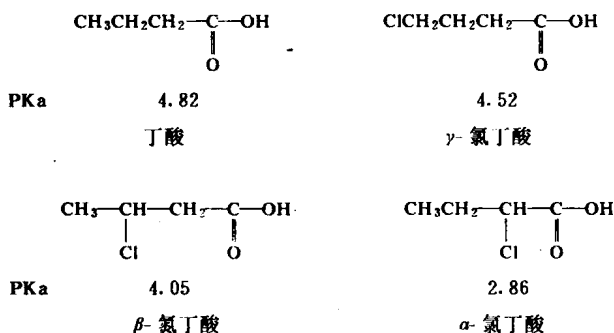
2. 分子中原子间的间接影响 分子中原子间的互相影响不仅存在于直接相连的原子间, 而且存在于不直接相连的一些原子间。分子中原子间的间接影响可分为二类: 一类是由于邻近的原子或原子团在空间引起的影响, 称为立体效应; 另一种是相邻的成键电子或未成键电子对电子之间的互相影响, 称为电子效应。电子效应分为诱导效应和共轭效应两种。

(1) 诱导效应 两种原子以共价键相连时, 电子云偏向电负性较强的原子, 产生偶极。带部分正电荷的一端又吸引邻近原子上的电荷, 第二个原子又向第三个碳原子吸引, 沿着原子链依次传递下去。这种电子云的偏移沿着原子链向某一方向移动的效应, 即 σ 键电子的移动, 称为诱导效应。在单键中间以箭头“ $\rightarrow$ ”表示

这种关系。

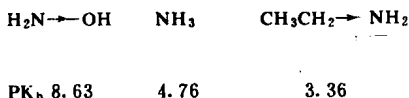


诱导效应是一种静电作用，是一种永久性的作用，没有外界电场影响时也存在。其影响程度随着碳链的增长依次减少。一般相隔三个原子后的影响可以忽略。例如：

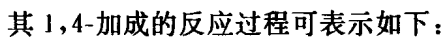


由上述 PKa 的值，可以看到 γ -氯丁酸的酸性强度和丁酸很接近，其影响很小，可以忽略不计。

吸电子基通过诱导效应使酸性增强，使碱性减弱。反过来，供电子基使酸性减弱，而使碱性增强。例如：



(2) 共轭效应 在单双键交替分布的共轭体系中， p 电子的运动范围不局限于两个碳原子之间，而是扩展到整个共轭体系中，称为电子的离域或键的离域。例如溴化氢与丁二烯作用时，当 H^+ 进攻丁二烯的 C_1 时， $\text{C}_1 \sim \text{C}_2$ 的双键极化，使 C_2 带有正电荷，发生 1,2-加成反应；同时通过电子的迁移，使 C_4 带有正电荷，发生 1,4-加成反应。

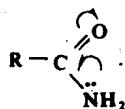
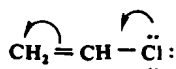


这个反应不仅表示了 1,4-加成,而且表示了 β -碳与羰基的碳原子相当,可以发生亲核加成反应。而在通常情况下(无共轭双键时),碳碳双键易与亲电试剂作用,而不与亲核试剂发生加成反应。

共轭效应是在共轭体系中 π 电子(或 p 电子)离域而产生的现象。共轭效应存在于共轭体系中,不管共轭体系多长,共轭效应(即电子离域)存在于整个共轭体系中。而且由于体积加大,极化度增强,性质更活泼。

包含三个或三个以上原子组成的 π 键叫做多原子 π 键,或大 π 键或共轭 π 键。常见的大 π 键的电子数和原子数相等,即组成大 π 键的每一个原子上有一个 π 电子(或 p 电子)存在。上面列举的共轭分子都属于这一种类型。另外,还有多电子大 π 键和缺电子大 π 键两种。为了表示组成大 π 键的电子数(写在大写 Π 字的右上角)和原子数(写在大写 Π 字的右下角)。例如 1,3-丁二烯的大 π 键可写成 Π_4^4 键表示。

多电子大 π 键 组成大 π 键的 p 电子数超过原子数目的大 π 键称多电子大 π 键。当构成双键的原子与带有未共用电子对的原子如 O、S、N、Cl、Br 等相连接时,便属于这种类型。例如氯乙烯和酰胺分子中的大 π 键,其组成电子数大于原子数,均为 Π_3^4 键。



在氯乙烯分子中的氯原子上有三对未共用电子对,但只有与 π 键键轴相平行的一对未共用电子对才能离域,具有共轭效应。把这种体系称为 p, π -共轭体系,其影响称为 p, π -共轭效应。但未共用电子对并不一定是纯 p 电子,在 N、O、S 等上的未共用电子

对通常为杂化电子。所以 p, π -共轭效应这个词现在已不大使用。由于共轭效应的存在,使它们的性质发生了相应的变化。氯乙烯的偶极矩比氯乙烷明显减小,氯的活泼性大为降低。酰胺羰基的碳原子上的正电性减小,较难发生水解反应等。同时氨基上的未共用电子对供给外界的趋势减弱,即碱性变弱。

二氧化碳的大 π 键含有两个 Π_2^2 键,即每个 $C=O$ 双键中的 π 键与另一个氧原子上的未共用电子对形成一个 Π_2^2 键。

缺电子大 π 键 组成大 π 键的电子数目小于原子数目时,称为缺电子大 π 键,例如烯丙基正离子含有 Π_3^2 键。

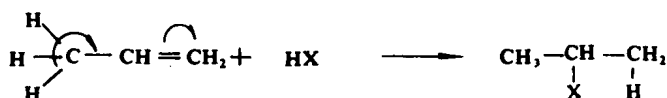


由于共轭效应的存在,使它比一般的烷基正离子稳定,容易形成。导致相应的化合物如烯丙基氯 ($CH_2=CH-CH_2Cl$)、烯丙醇 ($CH_2=CH-CH_2-OH$),比相应的饱和化合物活泼。同理苯甲基正离子(含 Π_3^2 键),三苯甲基正离子(含 Π_6^2 键)都较稳定,使相应的化合物更加活泼。

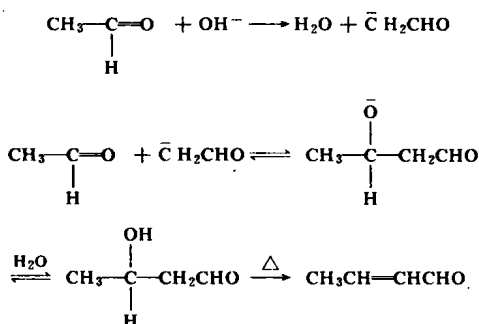
(3) 超共轭效应 $C-H$ 键与具有双键的原子相连接时, $C-H$ σ 键电子云相当于一对 π 电子,向相邻的 π 电子离域,称为超共轭效应,又称为 σ, π -共轭效应。由于超共轭效应的存在,使 α -碳上的氢变得活泼,容易发生一系列反应。例如丙烯中 α -碳上的氢通过烯丙基自由基(Π_3^1 键)发生氯代、氧化等反应。



丙烯与质子酸等发生加成反应时,其所以按照不对称加成规则(马尔柯夫尼可夫规则)进行,主要是由于超共轭效应的缘故。



醛、酮、羧酸及其衍生物的 α -氢的活泼性都是由于 α -C-H 键和羰基存在超共轭效应的关系。例如羟醛缩合反应可表示如下：



当羰基与一个或一个以上连续不断的共轭双键相连接时，羰基的性质可以通过共轭双键传递到顶端的碳原子上，形成超共轭体系，发生相应的反应。例如：

