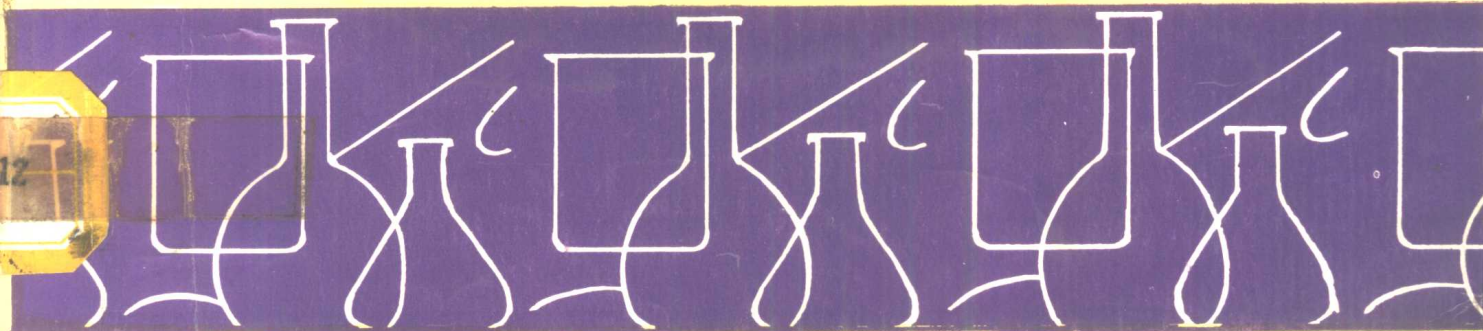


有机化学概论和 问题解析

[美]·麦斯利赫等著

马赞祥 艾克蕙 肖 森 编译



四川大学出版社

有机化学概论和 问题解析

〔美〕·麦斯利赫等著

马赞祥

艾克蕙 编译

肖 森

四川大学出版社

1991·成都

(川)新登字014号

内 容 提 要

本书根据美国H.麦斯利赫著《Schaum's Outline of Theory and Problems of Organic Chemistry》编译而成。全书共二十二章：结构和性质，成键和分子结构，化学反应性和有机反应，烷烃，立体化学，烯烃，卤代烷，烯烃和二烯烃，脂环化合物，苯与芳香烃，芳香取代，芳烃，光谱与结构，醇、醚、过氧化物和乙二醇，醛和酮，羧酸及其衍生物，胺，取代芳烃，多环芳香族化合物，杂环化合物，氨基酸和蛋白质，碳水化合物。每章除简明阐述有机化学基本理论外还配套有大量例题和详解以充分体现这些有机反应和理论的运用，其篇幅约占80%。对于较难问题还注意思路和方法分析。

本书可作为大学有机化学教学参考书，也是专业考试复习资料和自我检测的工具。

有 机 化 学 概 论 和 问 题 解 析

〔美〕·麦斯利赫等著

马赞祥 艾克蕙 肖 森 编译

责任编辑：项其祥

封面设计：冯先洁

四川大学出版社出版发行

(成都四川大学内)

四川省新华书店经销

华西医大印刷厂印刷

开本：787×1092毫米 1/16

1991年12月第1版

印张：21.5

字数：454千

1991年12月第1次印版

印数：1—2000册

ISBN7-5614-0103-5/O·24

定价：5.48元

前 言

有机化学内容浩瀚其理论发展也相当迅速，面对大量的事实材料初学者很难找到入门的有效途径。从多年的教学工作深知，给学生以清晰的有机化学梗概，培养他们分析和解决问题的能力是引导学生对该学科入门的关键。为此，我们编译了这本书。

本书根据Herbert Meishich等著的《Schaum's Outline of Theory and Problems of Organic Chemistry》一书编译的。该书问世以来，畅销于欧亚许多国家，在我们的教学工作中也早已使用，效果甚佳。

书中对各类有机反应不仅有简明的理论陈述，而且与之配套的大量习题又充分体现了这些反应和理论的具体运用。尤其对一些难度较大的问题，往往从思考方法入手，引导学生去分析，而不是简单地给出答案。

编译这本书时，我们对部分浅显内容作了删减，同时也充实了某些方面，使之成为篇幅不大而又适用的教学参考书。供大学化学系学生使用。

由于水平所限，错误和缺点在所难免，敬请读者指正。

编译者 1990.9.

目 录

第一章 结构和性质	(1)
1.1 有机化合物	(1)
第二章 成键和分子结构	(7)
2.1 原子轨道	(7)
2.2 形成共价键的分子轨道方法 (MO)	(8)
2.3 原子轨道的杂化	(10)
2.4 电负性和极性	(12)
2.5 氧化数	(13)
2.6 分子间力 (Vander Waals力)	(13)
2.7 共振和离域p电子	(15)
第三章 化学反应性和有机反应	(22)
3.1 反应机理	(22)
3.2 含碳中间体	(22)
3.3 有机反应类型	(23)
3.4 亲电和亲核试剂	(25)
3.5 热力学	(25)
3.6 键离解能	(26)
3.7 化学平衡	(27)
3.8 反应速率	(29)
3.9 过渡态理论和焐图	(29)
3.10 酸和碱	(32)
第四章 烷烃	(39)
4.1 定义	(39)
4.2 烷烃的制备	(40)
4.3 烷烃的化学性质	(42)
第五章 立体化学	(50)
5.1 立体异构现象	(50)
5.2 光学异构现象	(50)
5.3 相对构型与绝对构型	(53)
5.4 具有一个以上手性中心的分子	(57)
5.5 合成与光活性	(58)
5.6 构象和立体异构	(59)
第六章 烯烃	(68)

6.1 烯烃的结构	(68)
6.2 烯烃的制备	(71)
6.3 烯烃的化学性质	(75)
第七章 卤代烃	(92)
7.1 引言	(92)
7.2 RX 的合成	(92)
7.3 卤代烃的化学性质	(93)
第八章 炔烃和二烯	(106)
8.1 炔烃的实验室制备方法	(106)
8.2 乙炔的化学性质	(107)
8.3 链二烯	(109)
8.4 二烯的聚合	(113)
第九章 脂环化合物	(119)
9.1 脂环烃的制备	(119)
9.2 环烷烃的构象	(124)
9.3 协同的环加成反应	(129)
9.4 茚类和异戊二烯规则	(132)
第十章 苯和芳香烃	(137)
10.1 略述	(137)
10.2 芳香性与Hü chel规则	(140)
10.3 反芳香性	(141)
第十一章 芳香取代、芳烃	(146)
11.1 由亲电剂(Lewis酸, E^+ 或 E)进行的芳香取代	(146)
11.2 亲核和自由基取代	(154)
11.3 芳烃	(155)
第十二章 光谱与结构	(163)
12.1 引言	(163)
12.2 紫外和可见光谱	(164)
12.3 红外光谱	(165)
12.4 核磁共振谱	(169)
12.5 质谱	(176)
第十三章 醇	(187)
13.1 概述	(187)
13.2 制备	(187)
13.3 醇的反应	(190)
第十四章 醚、环氧化物和二醇	(198)
14.1 简介	(198)
14.2 制备	(198)
14.3 化学性质	(200)

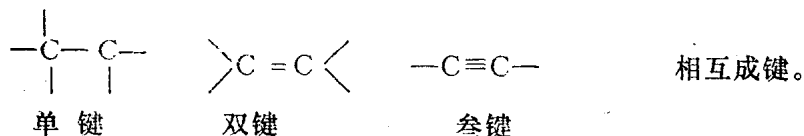
14.4 二醇	(201)
第十五章 醛和酮	(208)
15.1 醛制法	(208)
15.2 醛和酮的反应	(210)
第十六章 羧酸及其衍生物	(229)
羧酸	(229)
16.1 羧酸的制备	(229)
16.2 羧酸的反应	(231)
羧酸衍生物	(237)
16.3 酰基衍生物化学	(238)
16.4 二元羧酸衍生物	(241)
16.5 β -酮酸脂	(242)
16.6 内酯、内酰胺	(245)
16.7 碳酸衍生物	(246)
第十七章 胺	(251)
17.1 引言	(251)
17.2 胺的制备	(251)
17.3 胺的化学性质	(255)
17.4 光谱性质	(260)
17.5 芳基重氮盐的反应	(260)
第十八章 取代芳烃	(268)
芳香族卤化物	(268)
18.1 化学性质	(268)
芳香族磺酸	(271)
18.2 制备	(271)
18.3 化学性质	(272)
酚	(275)
18.4 化学性质	(277)
18.5 苯酚类的分析检测	(281)
第十九章 多环芳香族碳氢化合物	(283)
19.1 孤立环系统	(283)
19.2 萘	(285)
19.3 蒽和菲	(292)
第二十章 杂环化合物	(296)
20.1 五员芳香性杂环化合物	
咪唑, 噻吩, 吡咯	(296)
20.2 六员杂环化合物	(300)
20.3 稠环系统	(304)
第二十一章 氨基酸和蛋白质	(310)

21.1 α -氨基酸的制备	(310)
21.2 α -氨基酸的酸碱性(两性)	(311)
21.3 肽	(313)
21.4 蛋白质	(317)
第二十二章 碳水化合物	(319)
22.1 单糖的化学性质	(320)
22.2 形成半缩醛的证据	(323)
22.3 葡萄糖的立体化学	(324)
22.4 二糖	(329)
22.5 多糖	(333)

第一章 结构和性质

1.1 有机化合物

有机化学是研究碳化合物的科学。在绝大多数有机化合物分子中，组成分子各原子彼此以共价键相连，也有以离子键相连的。碳原子可以相互成键，形成开链化合物或环状化合物。这两种类型的化合物都可以带有碳原子支链。具有至少一个非碳原子的环状化合物称为杂环（化合物），杂原子通常是氧（O），氮（N），硫（S）。碳可通过



烃只含有C和H。烃中的H可被别的原子或原子团取代。这些取代基称为官能团，是分子中活泼的位置。

具有相同的官能团的化合物形成具有相似化学性质的同系列。在同系列中，随着分子量的增大常常表现出物理性质有规则的梯度。

有机化合物有着普遍的异构体现象。有相同的分子式，但由于结构不同而有不同的性质。结构式表示出分子中原子的排列方式。这些式子中的键数有如下规律：氢和卤素为1；氧为2；氮为3；碳为4。这些数目又是原子共价数目。

大多数含碳分子都有三维的形状，在甲烷中碳的键互相构成 109.5° 的角，每个氢原子位于一个正四面体的顶点，碳原子则位于四面体的中心。空间关系示于图1-1(a)（Newman投影）或1-1(b)（楔形投影）。

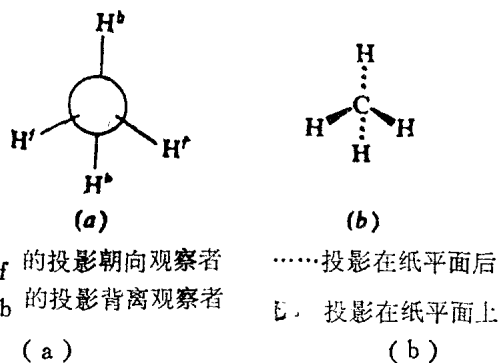
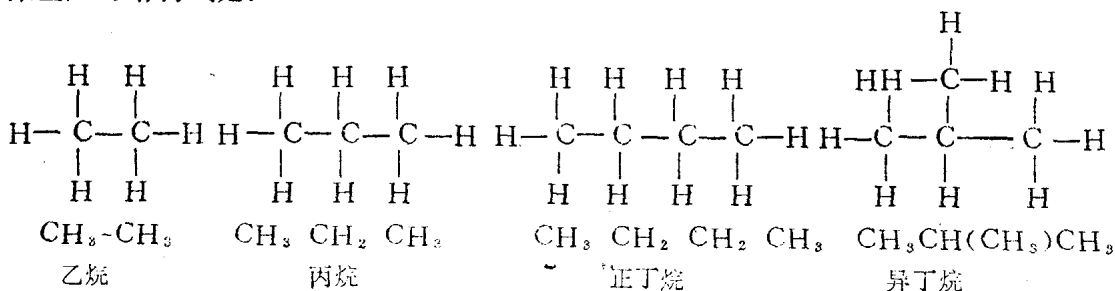
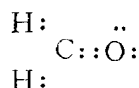


图 1-1

某些烃的结构式是：



这些是三维结构的平面投影，简写的结构式写在下面。Lewis（电子-点）结构式示出所有共用或未共用的电子对，如：



问题1.1 为什么有那样多含碳化合物？

解答 碳原子的键是强的共价键。因此碳能形成长链和环，链和环都可以有支链。碳几乎可以和周期表中的每个元素成键，而且有机分子越复杂，异构体就越多。所以形成种类繁多的含碳化合物。

问题1.2 共价有机化合物的沸点、熔点、溶解度同无机盐有何不同？解释这种差异。

解答 由于共价有机化合物分子间相互吸引力很弱，所以其熔、沸点比无机物低得多。而无机盐中相互吸引的正负离子的静电引力非常强，其熔、沸点都很高。水有助于离子扩散，无机盐常溶于水，但无机盐一般不溶于有机溶剂如醚和苯。大多数有机物不溶于水而溶于有机溶剂。

问题1.3 给出有机物（如烃）同无机盐在化学反应性上的四种差异。

解答 1. 离子反应常常是瞬间发生，而共价有机分子间的反应则慢得多，常需在高温和催化剂的存在下才能进行。

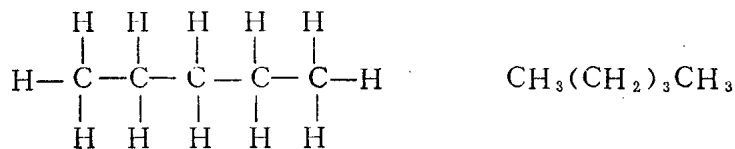
2. 有机化合物的许多反应得出混合产物。

3. 有机物对热较不稳定，通常温度高于700°C时共价键就断裂而分解。

4. 有机物对氧化敏感得多，在氧中烃燃烧生成CO₂和H₂O。无机物即使在强热下也常常不受影响。

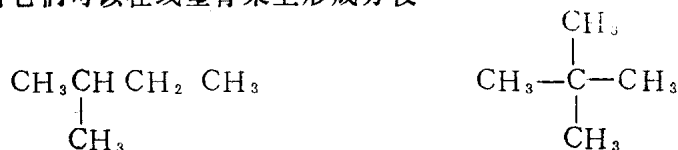
问题1.4 写出戊烷（C₅H₁₂）的三种异构体的结构式和简式。

解答 碳形成四个共价键；氢形成一个，碳原子可互相成键形成一条链。



正戊烷

或者它们可以在线型骨架上形成分枝

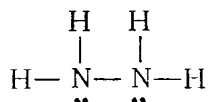


异戊烷

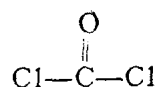
新戊烷

问题1.5 写出结构式：（a）肼（N₂H₄），（b）酰基氯（COCl₂），（c）亚硝酸。

解答 （a）N可形成三个共价键，H可形成一个。两个N之间形成一个共价键，N各与两个氢形成两个共价键：



(b) 四价的C与两价的O以双键相连, 与Cl以单键相连:

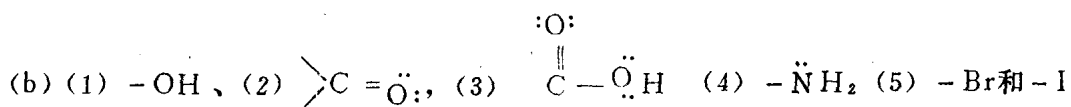
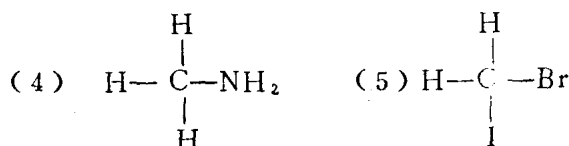
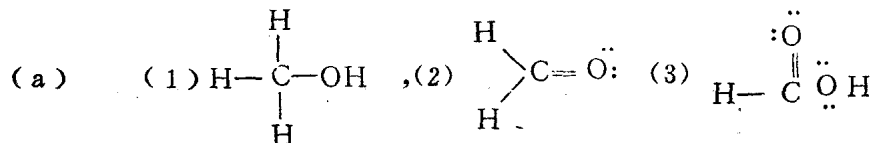


(c) H、O、N的一、二、三价分别按以下次序连接, 一个氧以单键分别与N和H相连, 另一个氧则以双键与N连结: $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$

问题1.6 (a) 写出可能的结构式: (1) CH_4O , (2) CH_2O , (3) CH_2O_2 , (4) CH_3N , (5) CH_2BrI .

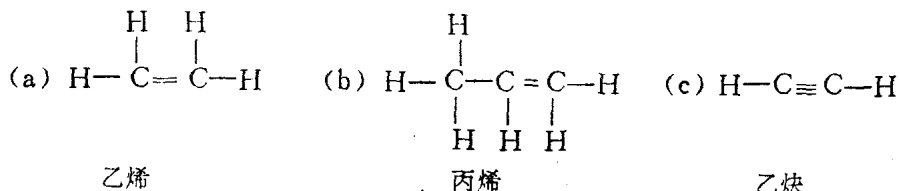
(b) 指出每例中的官能团。

解答 具有较高价的原子通常与较多的其它原子成键。



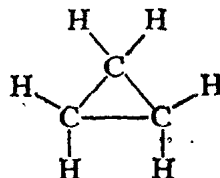
问题1.7 写结构式: (a) C_2H_4 , (b) C_3H_6 , (c) C_2H_2

解答 每例中, 两个碳原子之间至少有一个键, 但氢的数目不足以保证碳的四价。所以可能有重键。



问题1.8 丙烯是唯一具有分子式 C_3H_6 的化合物吗?

解答 碳的四价也可因成键碳原子形成环而得到满足。所以 C_3H_6 还可以形成环丙烷



问题1.9 判断液体和固体的纯度用什么物理性质?

解答 对于液体, 可用沸点、折射率、密度以及各种光谱(如紫外、红外、核磁共振和质谱)等物理性质测其纯度, 固体则最常用熔点和光谱。

问题1.10 用Lewis-Langmuir 八隅体规则写出电子-点结构式: (a) HCN , (b) CO_2 , (c) CCl_4 , (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

解答 根据八隅体规则, 元素的结合趋于获得最接近惰性气体的电子排布。对靠近

He的H和Li, 这种排布是2。对周期表二、三、五周期的元素, 则为8(八隅体)。

(a) H、C、N各自的价: 1、4、3, 结构式为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, H和C的外层已满足2和8个电子, N外层只有六个电子。由于H、C、N分别位于周期表 I、IV 和 V 主族, 它们的外层应分别有1、4和5个电子, 所以应该有10个外层电子, 但该式只用了8个(每个键两个), 少的一对电子应加在N上, 得 $\text{H}:\text{C}::\text{N}:$, 这样也满足N的八隅体。

(b) 根据O二价, C四价推出结构式 $\text{O}::\text{C}::\text{O}$ 。每个碳氧双键中有四个成键电子, 碳有8个电子, 而每个氧只有4个电子, 因此每个氧的八隅体可由加上两对未成对电子而满足。在完成的电子-点结构式中有16个电子: $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$, 同外层电子数相符(C4个, O6个)。

(c) 结构式: $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 由Cl的1价和C的4价推出。C有八隅体而每个Cl只有两个

电子, 三对未成键电子加在每个Cl上, 其电子-点结构: $\begin{array}{c} :\ddot{\text{Cl}}: \\ :\ddot{\text{Cl}}::\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{Cl}}: \\ :\ddot{\text{Cl}}: \end{array}$

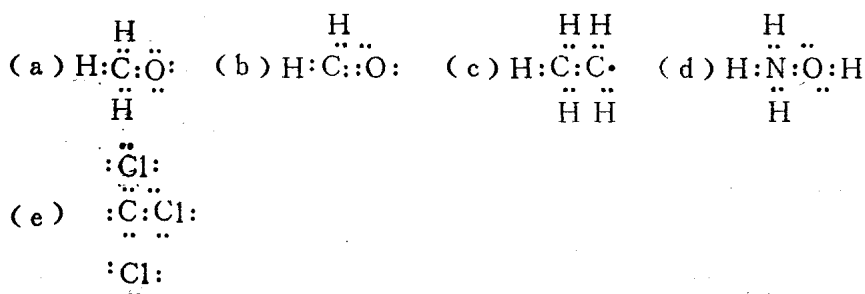
此结构中的32个电子正好与C外层的4个电子和4个Cl外层的28个电子的和相符。

(d) 按照问题1.5描绘的程序给出: $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H}:\ddot{\text{C}}:\ddot{\text{C}}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \quad \vdots \end{array}$ 氧只有四个电子, 不满足八隅

体。在氧上加两对未用电子对, 则 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{H}:\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{C}}::\ddot{\text{O}}::\text{H} \\ \vdots \quad \vdots \end{array}$ 此式有20个外层电子, 同C的8个

电子(2×4) H的6个电子(6×1)和O的6个电子相符。

问题1.11 确定下列各题中的正负电荷(如果有的话)



解答 每例中的电荷等于外层电子总数减去画出的电子。

(a) 外层电子总数是13(O6, C4, 3个H共3)。给出的式子有14个电子, 净电荷是-1(13-14)。这是一个甲氧基负离子 $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}^-$ 。

(b) 在甲醛分子上没有净电荷，因为结构中的12个电子等于外层电子总数，即O 6 C4，两个H2。

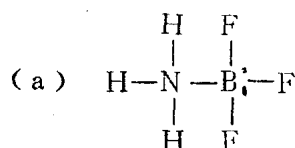
(c) 此例是中性的，因为式中有13个电子，外层电子也是13个，两个C的8个电子和H的5个电子。

(d) 共有15个外层电子即O的6个，N5个和4个H的4个。而式中只有14个电子，故有电荷+1 (15-14)，是羟胺阳离子 $\text{N}^+\text{H}_3\text{OH}$ 。

(e) 有25个外层电子：3个Cl共21个，C4个。式中有26个电子，故有电荷-1 (25-26)，是三氯甲基负离子： CCl_3^- 。

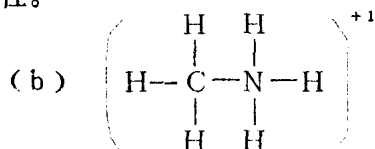
问题1.12 确定下列各题中的表观电荷：(a) H_3NBF_3 ，(b) CH_3NH_3^+ ，(c) SO_4^{2-}

解答 表观电荷等于一个原子的外层电子数减去它在成键状态时分配到的电子数。这个分配数目等于所有共用电子总数的一半加上所有未共用电子。

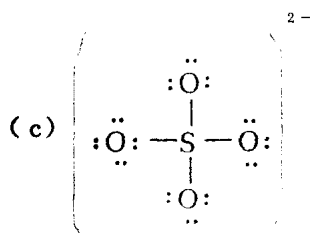


	外层电子	-	未共用电子	+	1/2 共用电子	= 表观电荷
H原子	1	-	0	+	1	= 0
F原子	7	-	6	+	1	= 0
N原子	5	-	0	+	4	= +1
B原子	3	-	0	+	4	= -1

所有表观电荷的总数等于例子中的电荷。本例中N上的+1与B上的-1抵销，整个分子为中性。



	外层电子	-	未共用电子	+	1/2 共用电子	= 表观电荷
C原子	4	-	0	+	4	= 0
N原子	5	-	0	+	4	= +1
H原子	1	-	0	+	1	= 0
净电荷						= +1



	外层电子	-	未共用电子	+	$\frac{1}{2}$ 共用电子	= 表观电荷
S原子	6	-	0	+	4	= +2
每个O原子	6	-	6	+	1	= -1
			净电荷是 +2 + 4(-1)			= -2

本书中符号+和-将用于表示表观电荷和实际的净电荷；某些书也用 $\oplus$ 和 $\ominus$ 表示表观电荷。

第二章 成键和分子结构

2.1 原子轨道

原子轨道是原子核附近出现电子几率较高的空间区域。一个电子的已知能量由下列因素标志：(a) 主能级层（量子数 n ），同轨道大小有关。(b) 亚层， s 、 p 、 d 、 f ，同轨道形状有关。(c) 除开 s 层，每个亚层都有一定数目的等能级（简并）轨道，这些轨道的空间方位不同。(d) 电子自旋，用 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 标记。表2.1列出轨道的分类和名称。

表 2-1

主能级层, n	1	2	3	4
最大电子数, $2n^2$	2	8	18	32
亚 层	1S	2S, 2P	3S, 3P, 3d	4S, 4P, 4d, 4f
充满的轨道的排布	1S ²	2S ² 2P ⁶	3S ² , 3P ⁶ , 3d ¹⁰	4S ² , 4P ⁶ , 4d ¹⁰ 4f ¹⁴
每个亚层的最大电子数	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14
每个亚层的轨道数	1	1, 3	1, 3, 5	1, 3, 5, 7

s 轨道是围绕原子核的球形，示于图2-1(a)的为截面图。 p 轨道是以核为中心分布在相反方向的两个球形叶，三个 p 轨道标记为 p_x 、 p_y 、 p_z ，它们各沿 x 、 y 、 z 轴分布〔图2-1(b)〕。在 p 轨道，原子核上电子出现的几率为零，核称为一个节点。被节点分隔的轨道区域分别标记为+和-。这些符号与电子或离子电荷无关。 s 轨道无节点，通常标记为+。

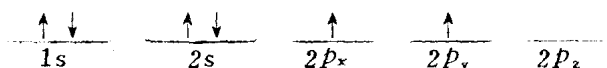
电子在轨道上的分布遵循三个原则：

1. 能量最低原则 轨道以能量递增的顺序充填：1s、2s、2p、3s、3p、4s、3d、4p、5s、4d、5p、6s、4f、5d、6p，等。
2. 鲍利不相容原理 一个轨道最多容纳两个电子，而且这两个电子自旋相反。
3. 洪特规则 电子在配对前，尽量填充满等能量的轨道以使自旋平行（有未成对电子的物质是顺磁性的一它们能被磁场吸引）。

问题2.1 写出下列原子的电子在原子轨道中的分布。(a) 碳 (b) 氧

解答 一条短线代表一个轨道，短线间的间隔代表能量差，能量由左向右递增。

(a) 碳的原子序数是6。



两个 p 轨道上的两个电子未成对。（洪特规则）

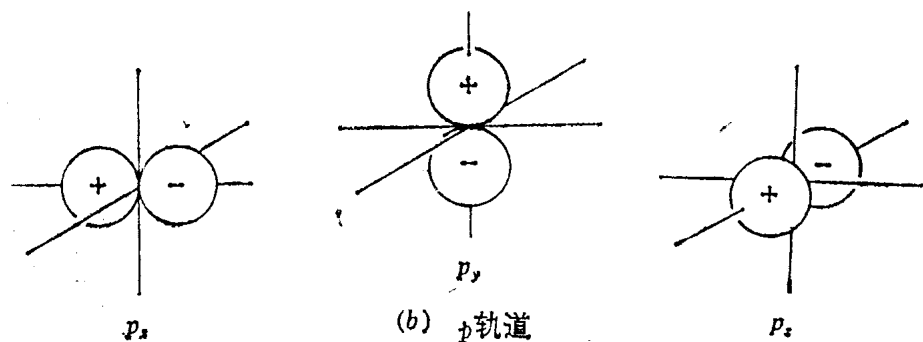
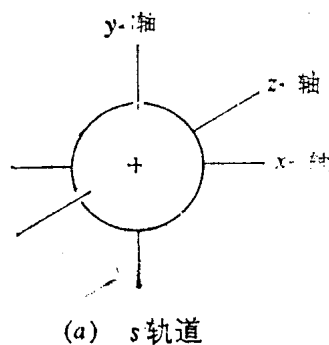
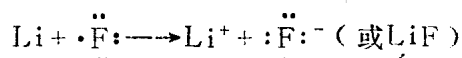


图 2—1

(b) 氧的原子序数是8, $\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ 1s & 2s & 2p_x & 2p_y & 2p_z \end{array}$

问题2.2 说明Li和F怎样形成离子化合物 Li^+F^- 。

解答 两种元素进行反应以形成稳定的惰性气体电子组态, Li(3)比He多一个电子并失去该电子。F(9)比Ne少一个电子, 能接受Li的一个电子。在这种电子转移中, 形成了相反电荷的离子, 它们互相吸引形成离子键。



2.2 形成共价键的分子轨道法 (MO)

两个原子的原子轨道相互重叠就形成共价键。由这种重叠形成的新轨道称为分子轨道, 它围绕着两个原子。两个原子轨道的相互作用实际上形成两个分子轨道, 如果同号轨道重叠, 就形成成键分子轨道。这种轨道在两个原子之间有高的电子密度, 其能量比单独的原子轨道低 (稳定性更大)。若异号轨道重叠, 则形成反键分子轨道。反键轨道在两个原子之间有一个节点 (电子密度为零), 其能量比单独的原子轨道高。

两个原子轨道头对头重叠形成 σ 分子轨道, 相应的键称为 σ 键如图2—2(a)。相应的反键轨道记为 σ^* 如图2—2(b)。假想有一直线连接成键原子的核, 这直线称为键轴, 其长度是键长。

两个平行的p轨道侧面重叠形成 π 键如图2—3(a) 或 π^* 键图2—3(b)。键轴位于一个节面上 (电子密度为零的面), 并与 π 键的横截面相垂直。

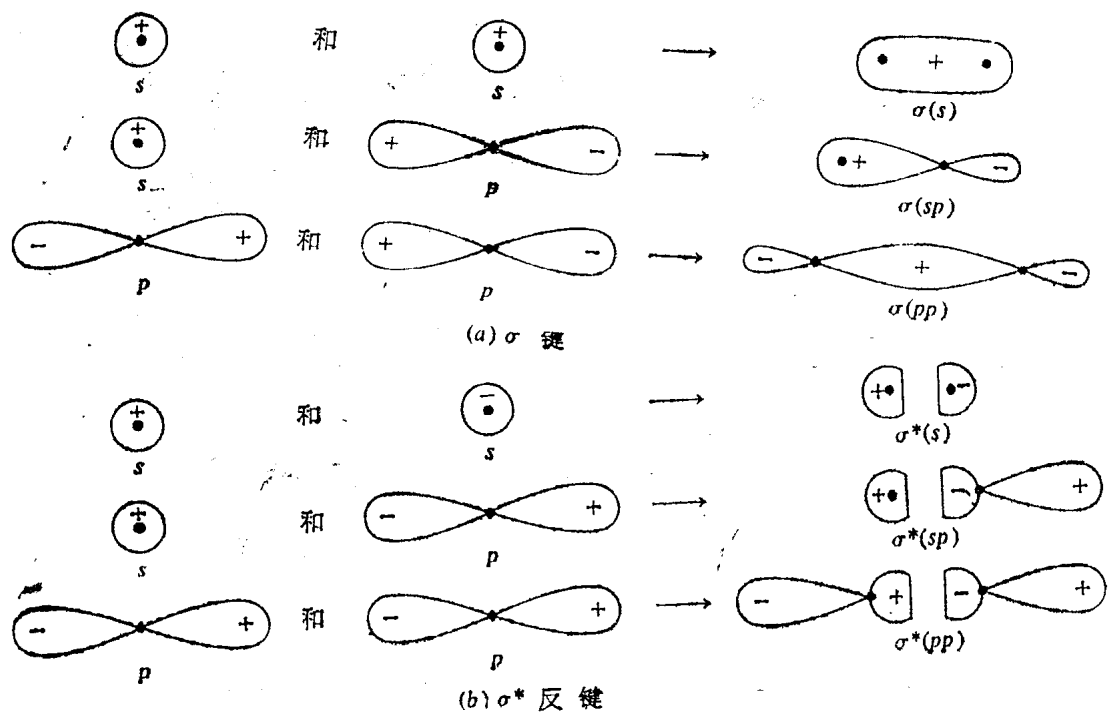


图 2-2

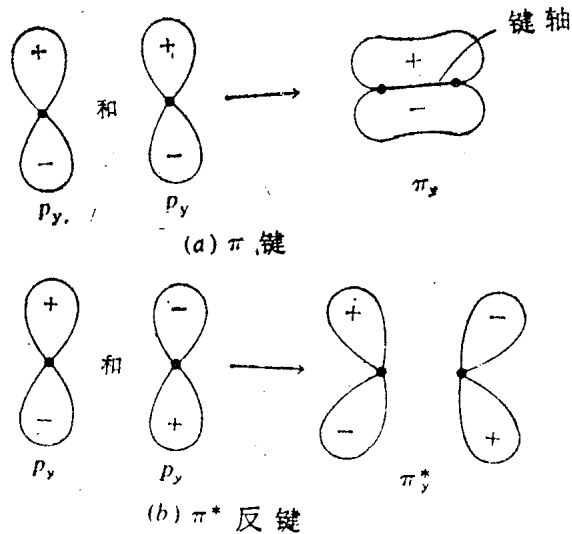


图 2-3

单键是 σ 键，双键是一个 σ 键加上一个 π 键，叁键是一个 σ 键加两个 π 键，（如果叁键沿 X-轴则为 π_y 和 π_z ）

虽然分子轨道包括整个分子，最好把大多数想象成位于两个成键原子之间。