

有机化学

王礼琛 主编

学习指导

东南大学出版社

内 容 提 要

本书由上篇(基础篇)和下篇(综合篇)组成,共二十二章。基础篇对各类官能团化合物的结构、性质、反应等进行归纳、小结,便于读者更好地掌握基本内容和重点内容;综合篇则分六个专题进行讨论,引导读者将所学知识灵活运用。每章均通过典型例题或难题的解析,引导读者拓宽解题思路,并配以大量习题,供读者演练,以提高读者分析问题和解决问题的能力。

本书可作为高等学校医药、化学及化工类各专业本、专科学生以及函授生、自学者学习指导书,也可作为报考硕士研究生的复习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/王礼琛主编. —南京:东南大学出版社,1998.11

ISBN 7-81050-412-6

I. 有… II. 王… III. 有机化学-高等学校-学习参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 03513 号

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:洪焕兴

江苏省新华书店经销 中国药科大学印刷厂印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:24.125 字数:572千字

1998年11月第1版 1998年11月第1次印刷

印数:1—4000 定价:28.00元

前 言

“有机化学”是普通高等院校化学、化工、药学、医学等专业的重要基础课,受到普遍重视。但是,由于其内容丰富、反应式多、灵活性大,使得初学者感到不易抓住重点,遇到问题往往不知从何处着手解决。为了配合教学,帮助同学学习和复习,作者集多年教学经验,根据本课程的特点,紧紧围绕教学大纲的要求,以加强基本知识、基本理论、基本反应(“三基本”)为原则,以有机化合物的结构和性质之间的关系为主线,以培养和提高学生分析问题和解决问题的能力为目标来组织内容,编写了《有机化学学习指导》一书,希望对同学们的学习和复习能有所帮助。

全书由上篇(基础篇)和下篇(综合篇)组成。

基础篇(1~16章)对各类官能团化合物的结构、性质、反应和制备方法进行简明扼要地归纳、小结,突出“三基本”内容,以“纵向联系”的方式来说明问题。

综合篇(17~22章)则是以“横向联系”的方式对几个专题内容进行归纳、小结(“有机化合物结构、性质和反应性间关系简述”、“立体化学”、“有机合成设计”、“有机活性中间体”、“有机反应机理”以及“有机化合物结构推导”),将有机化学的主要内容前后联系,融会贯通,以提高学生综合能力和灵活运用所学知识的能力。

每一章由基本内容、例题解析、习题三部分组成(第20章除外)。基本内容突出各章重点,再通过典型例题的解析,帮助初学者掌握各章疑难问题,同时还指出初学者常易混淆的概念、易出的错误,并在此基础上配以大量习题,供读者演练,以提高分析问题和解决问题的能力。

作者在编写时注意语言流畅、深入浅出、启发引导,以便于自学。

参加本书编写的有中国药科大学王礼琛(编写第一、六、七、八及二十一章)、倪沛洲(编写第二、三、四章)、陆涛(编写第十二、十三及二十二章)、芦金荣(编写第十、十一及二十章)、施欣忠(编写第九、十四及十九章)、唐伟方(编写第五、十五、十六、十七及十八章)等六位同志。中国药科大学廖清江教授担任主审,提出了许多宝贵的修改意见。对于编写和出版过程中给予帮助和支持的同志们,在此一并表示衷心感谢。

限于编者水平,书中如有错误或不妥之处,诚恳地希望使用本书的广大读者给予批评指正。

编 者

1998年4月于中国药科大学

目 录

上篇 基础篇

基本内容、例题解析和习题		参考答案
第一章	绪论	310
第二章	烷烃	310
第三章	烯烃和脂环烃	313
第四章	二烯烃和炔烃	317
第五章	对映异构和非对映异构	318
第六章	芳烃	320
第七章	卤代烃	323
第八章	醇、酚、醚	325
第九章	羰基化合物	329
第十章	羧酸和取代羧酸	336
第十一章	羧酸衍生物	339
第十二章	有机含氮化合物	345
第十三章	杂环化合物	350
第十四章	糖类	352
第十五章	萜类和甾体化合物	356
第十六章	周环反应	357

下篇 综合篇

第十七章	有机化合物结构、性质和反应性间关系简述	359
第十八章	立体化学	361
第十九章	有机合成设计	364
第二十章	有机活性中间体	
第二十一章	有机反应机理	373
第二十二章	有机化合物结构推导	377

上 篇

基 础 篇

67 68 69

第一章 绪 论

一、基本内容

(一) 有机化学

有机化学是一门研究有机化合物的组成、结构、性质、制法、分离提纯及变化规律的学科。

(二) 有机化合物的特性

有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物,其特点如下:

- (1) 对热不稳定,一般都容易燃烧;
- (2) 熔点较低,一般在 400℃ 以下;
- (3) 难溶于水,易溶于有机溶剂;
- (4) 反应速度较慢,产率较低,产物较复杂;
- (5) 同分异构现象很普遍。

(三) 有机分子中的化学键——共价键

1. 经典共价键理论

经典共价键理论又称八隅学说。这种学说认为原子在结合成键时,为了达到稳定的电子层结构(满足 8 电子或 2 电子),它们通过失去、获得或共享电子的方式成键。由共享电子对形成的键,称作共价键。

2. 现代价键理论

现代价键理论是建立在量子力学的基础上的,包括价键法和分子轨道法。

1) 价键法

价键法是以定域观点为基础的,它假设分子是由原子组成的。原子在未化合前所含的未成对电子,如果自旋相反,可以两两偶合,构成电子对,每一对电子的偶合应生成一个共价键。电子定域在两个原子核之间。

2) 分子轨道法

分子轨道法是以离域观点为基础的。分子轨道法中目前最广泛应用的是原子轨道线性组合法,简称 LCAO 法,即 Linear Combination of Atomic Orbitals。其主要内容如下:分子轨道是由满足一定条件的原子轨道组成的, n 个原子轨道组成 n 个分子轨道;分子中电子排布时仍遵守能量最低原理和鲍里原理;形成分子后,电子不为单个原子所有,而是属于整个分子,所有电子环绕分子的全部原子核运动。这就是离域的概念,也是分子轨道法与价键法的重要区别。

(四)共价键的几种重要特性

1. 键长

以共价键相结合的两个原子核之间的距离称为键长。化学键的键长越长,一般来说容易受外界的影响发生极化。因此键长是考察化学键稳定性的一个指标。

2. 键角

共价键之间的夹角就是键角。键角涉及有机分子的立体形象。

3. 键能和键的离解能

键能是指多原子分子中几种同种共价键均裂时每个键所需的平均能量。键的离解能是指断裂或形成一个共价键所消耗或放出的能量,这是每根键的一种特性。键能可表示两个原子结合的稳定程度,结合得越牢固,键的强度越大,断裂时所需的能量也越大。

4. 键的极性

由两个相同的原子组成的共价键没有极性,称非极性共价键。由两个电负性不同的原子组成的共价键具有极性,称极性共价键。键的极性大小,主要取决于成键原子的电负性之差。

键的极性大小可用电偶极矩来量度。电偶极矩 μ 是指正或负电荷中心的电荷值 q 和两个电荷中心间的距离 d 的乘积,即 $\mu=q \cdot d$, μ 的单位是库[仑]·米(C·m)。电偶极矩有方向性,用符号 $\text{+} \longrightarrow$ 表示,箭头指向负电荷一端。键的电偶极矩越大,表示键的极性越大。多原子分子的电偶极矩是各键电偶极矩的向量和。

在外界电场影响下,共价键电子云分布发生改变,从而改变了键的极性,当外界电场的影响消失后,共价键的电子云分布又恢复原状,像这种共价键对于外界电场的敏感性称为共价键的极化性(极化度)。

共价键的极性和极化度是共价键的重要性质,它与化学键的反应性能密切相关。

(五)碳原子的四面体结构

碳原子具有四面体结构,且碳原子位于四面体的中心,碳原子上的四个价键指向四面体的四个顶点。如碳原子与四个氢原子结合生成甲烷时,碳原子就位于四面体的中心,四个氢原子就在四面体的四个顶点上。

(六)有机化合物的分类

有机化合物有两种分类法,一种是按碳架分类,另一种是按官能团分类。

1. 按碳架分类

按碳的骨架进行分类,可分成无环化合物(又称开链化合物)及环状化合物(包括碳环、芳环和杂环)。

2. 按官能团分类

碳氢化合物上的氢用各种不同基团取代后的化合物,被看作是碳氢化合物的衍生物,这些基团称为官能团。含有相同官能团的化合物或多或少具有相同的性质,因此根据不同官能团又可把有机化合物分成若干类。

二、例题解析

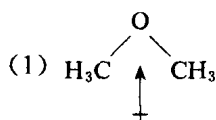
【例 1】 将 H—F , H—O , H—C , H—N 按照共价键极性排列成序。

解: 极性共价键的极性大小主要取决于成键原子的电负性之差。电负性差越大,键的极性就越大。在上述四种键中,与 H 相连的原子的电负性从大到小的次序是:F>O>N>C。

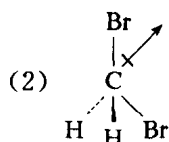
因此,上述四种键的极性由大到小次序是: H—F > H—O > H—N > H—C 。

【例 2】 预测下列各化合物的电偶极矩的方向:(1) CH₃OCH₃ (2) CH₂Br₂ (3) (CH₃)₃N

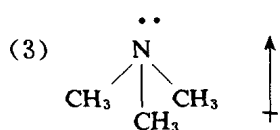
解: 多原子分子的电偶极矩是各极性共价键电偶极矩的向量和,上述三个化合物的电偶极矩方向如下:



氧以 sp^3 杂化轨道分别与两个 Csp^3 杂化轨道成键,键角近似水分子中的两个 O—H 键间的键角,分子电偶极矩的方向如左所示。



虽然碳是 sp^3 杂化,是四面体形,但二溴甲烷可看作是两个溴原子取代了甲烷分子中的两个氢,结果使整个分子产生了偶极,分子电偶极矩的方向如左所示。



氮原子也是 sp^3 杂化,四个 sp^3 杂化轨道中,有一个为电子对占据,其它三个 sp^3 杂化轨道分别与 Csp^3 杂化轨道成键,整个分子呈角锥形。分子电偶极矩方向如左所示。

三、习 题

1. 根据电负性指出下列共价键电偶极矩方向:

(1) C—Cl (2) C—O (3) C—S (4) C—B (5) N—Cl

(6) N—O (7) N—S (8) N—B (9) B—Cl

2. 写出下列化合物的电子结构式:

(1) H₂S (2) PCl₃ (3) C₃H₈ (4) C₃H₆ (5) C₃H₄

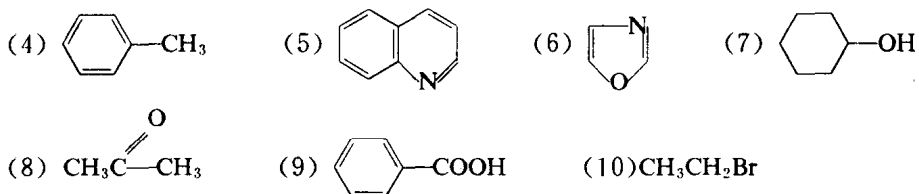
3. 将下列各组化合物按键长递减和键能递增排列成序:

(1) $N \equiv N$ (1) H_2N-NH_2 (2) $HN=NH$ (3) (2) N_2 (1) F_2 (2) O_2 (3)

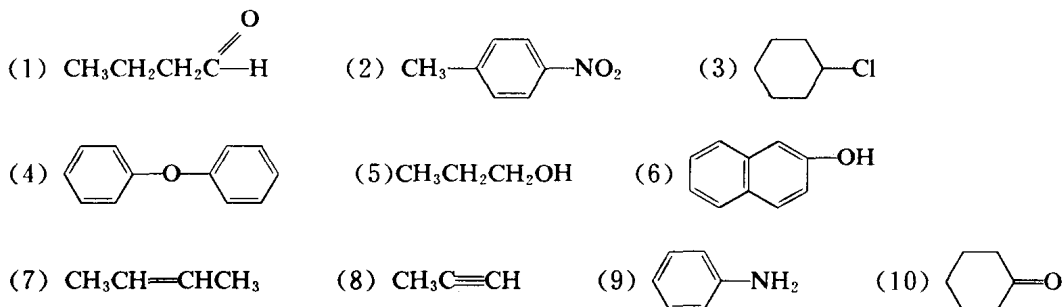
(3) CH_3OH (1) H_2CO (2) (比较 C—O 键)

4. 按碳架分类法,下列化合物各属于哪一类化合物?

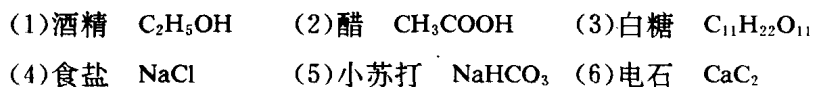
(1) $CH_3-CH=CH_2$ (2) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ (3) CH_3 -



5. 按功能基分类法, 下列化合物各属哪一类化合物, 并指出所含功能基。



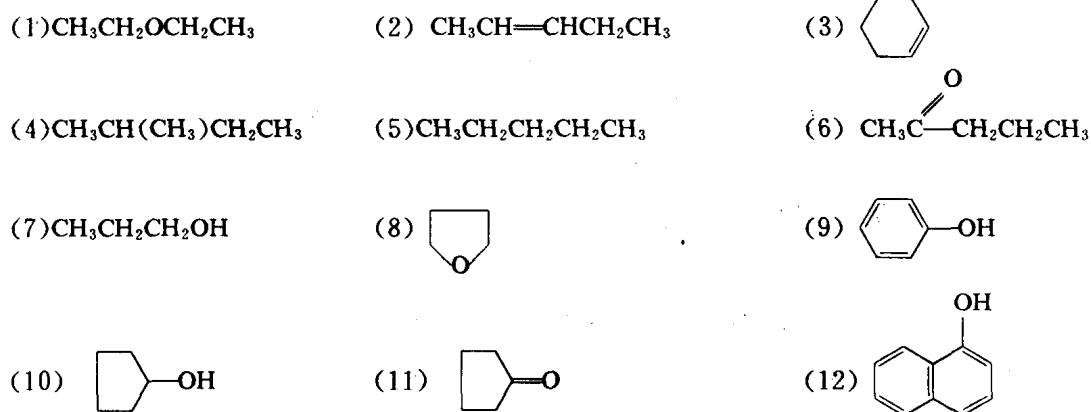
6. 指出下列哪些是有机化合物? 哪些是无机化合物?



7. 解释下列现象:

- (1) 为什么化工厂在有机产品车间前都有“严禁火种”的告示牌?
- (2) 为什么油渍不能被水洗掉而能被汽油揩去?
- (3) 为什么白糖放在热锅里炒时熔融后焦化变黑?

8. 下面哪些化合物具有相似的性质?



第二章 烷 烃

一、基本内容

由碳和氢两种元素组成的分子称为碳氢化合物,简称烃。

(一)烷烃的分子组成和结构

烷烃分子组成通式为 C_nH_{2n+2} 。烷烃分子中的 C—H 和 C—C 键都是 σ 键。

σ 键的电子云呈圆柱形,成键原子可围绕 σ 键旋转。

烷烃的立体结构:甲烷分子呈正四面体形状,两个 C—H 间的夹角为 109.5° 。其它烷烃分子中碳原子有类似的立体结构。

烷烃分子中的碳原子,可分为伯、仲、叔、季四种类型。

有机化合物的结构式(构造式),一般用结构简式表示,有时也可用键线式表示。

(二)烷烃同分异构现象

1. 构造异构

四个碳以上的烷烃存在同分异构现象,烷烃的异构主要是构造异构,又称为碳架异构。

2. 构象

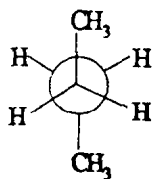
由于分子中的碳碳 σ 键旋转,使得分子中的原子或原子团在空间所产生的不同排列方式,称为构象。

1) 乙烷的典型和优势构象

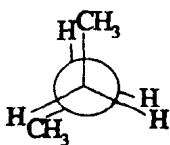
乙烷分子中围绕 C—C 单键旋转,产生无数的构象。当两个碳的 C—H 键之间的夹角为 0° 和 60° 时,热力学能差别最大,称为典型构象,前者称重叠式构象,后者称交叉式构象。交叉式热力学能较低,为优势构象,又称稳定构象,两者能量之差称为旋转能垒,它是由扭转张力产生的。构象式常用纽曼(Newman)投影式和锯架式表示。

2) 丁烷的构象

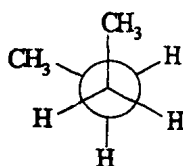
围绕 $C_1—C_2$ σ 键旋转,有两种典型构象。围绕 $C_2—C_3$ σ 键旋转,有四种典型构象,对位交叉式为优势构象。



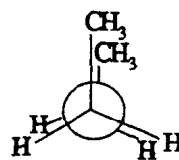
(I)
对位交叉式



(II)
部分重叠式



(III)
邻位交叉式



(IV)
全重叠式

热力学能:对位交叉式<邻位交叉式<部分重叠式<全重叠式。对位交叉式为优势构象。

上述围绕单键旋转产生的不同构象,称为构象异构体,或称旋转异构体。这些异构体之间能量差别很小,在体系中不断相互转变,不能分离。

3) 其它烷烃的优势构象

直链烷烃在固相时相邻两个碳上连接的大基团(烷基)处于对位交叉位置,碳原子在碳链中处于一上一下的位置,排列成锯齿形。

(三) 烷烃的命名

1. 普通命名法(又称习惯命名法)

本法主要用于五个碳原子以下的烷烃,同时用正、异、新区别不同的碳架异构体。

2. 系统命名法

1) 烷基的名称

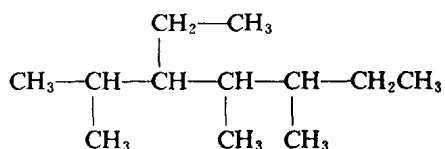
烷基的名称亦有习惯和系统名称两种,因前者较简单,在有机化合物的系统命名法中仍保留使用。最常用的几种烷基为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基等。

2) 系统命名法的命名原则

(1) 选择最长的碳链作主链 以主链为母体,根据其碳原子数称某烷,若分子中有数条含取代基数目不同的等长主链时,应选择含支链最多的那个长链作母体。

(2) 主链编号 从靠近支链最近的一端开始编号,编号用数字1,2,3...表示。

(3) 写出名称 取代基名称在前,母体名称在后。取代基名称前依次写明位次和取代基数目,如有不同的取代基,则按次序规则,优先基团在后列出,相同的取代基应合并写明。此外,数字之间要用逗号“,”分开,阿拉伯数字和汉字之间用短横线“-”分开。如:



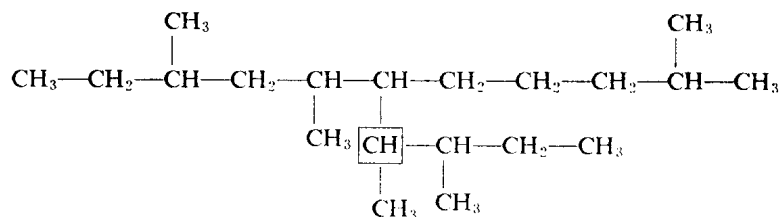
称 2,4,5-三甲基-3-乙基庚烷。

取代基部分 母体
(包括取代基的名称、位次、数目)

绝大多数有机化合物都有同分异构体,只有严格地按命名原则命名,一个名称才能写出一种结构。

(4) 含复杂支链的烷烃的命名 命名这种结构的烷烃时,原则上对于复杂支链(取代基)是按下列原则确定其名称的,即从与主链相连的碳原子(下面□内的那个碳原子)开始选择一

条长链称某基,并从该碳原子开始编号,再依次写上该复杂支链上取代基的位次和数目,它的名称写在括号内。如:

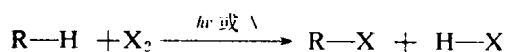


称 2,7,9-三甲基-6-(1,2-二甲基丁基)十一烷。

(四) 烷烃的化学性质

烷烃的结构特点决定了它的化学性质不活泼,在通常条件下,对酸、碱和氧化剂十分稳定,而在一定条件下可发生卤化、氧化和裂解等反应。这里只讨论卤化反应。

烷烃的卤化反应:

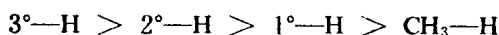


(1) 反应要在光照或加热条件下进行。

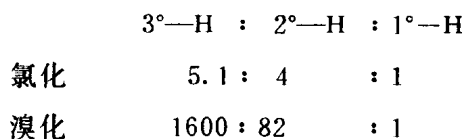
(2) 卤素和氢原子的种类对反应速度有影响。

① R 相同时,则 $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, 烷烃卤化反应一般用 Br_2 或 Cl_2 。

② X_2 相同时,不同氢原子的反应活性:



③ 溴对三种氢的选择性大于氯,即卤素对不同氢的选择性有差别。如三种氢的反应活性比例如下:



(3) 在总产物中每种氢被取代的产物所占比例取决于氢的活性和氢的数目。

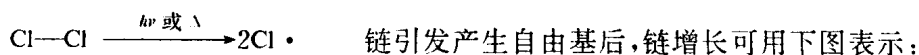
一般烷烃卤化得到复杂的卤化混合物,限制了本反应在合成中的应用。

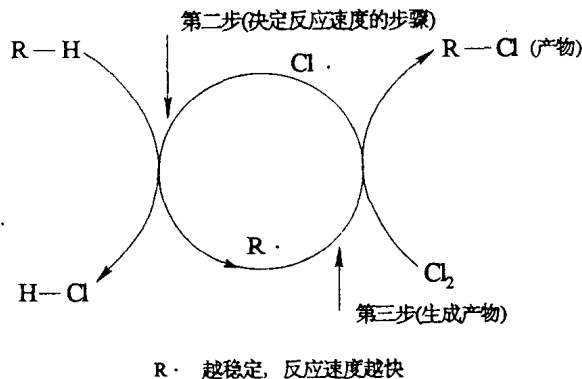
(五) 卤化反应的机理

1. 自由基反应机理

自由基反应又称链反应,其反应机理如下:

第一步





自由基相互碰撞后, 链终止, 反应停止。

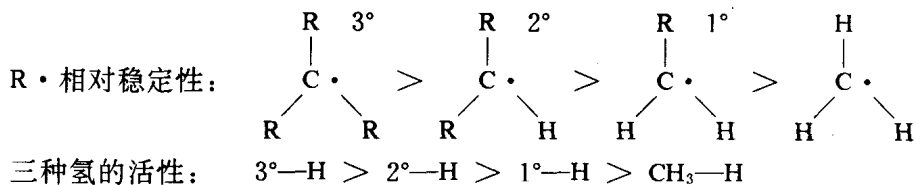
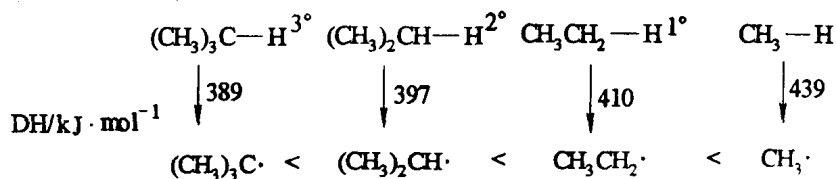
2. 自由基的结构

一些事实表明, 具有单电子的碳原子呈平面结构, 碳原子为 sp^2 杂化, 三个 σ 键在同一平面上, 单电子占有 p 轨道, 与三个 σ 键的平面垂直。结构示意图参见第二十章。

自由基具有未成对电子, 非常活泼, 一经形成, 很快进行下一步反应, 所以自由基称为反应活性中间体。

3. 三种氢的活性和自由基的相对稳定性

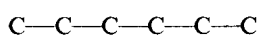
烷烃分子中三种 C—H 键的解离能是不同的, R—H 生成 R· 时所需的解离能越大, 则该种 R· 热力学能高, 较不稳定。 3° -H 的解离能最小, 所以较稳定。三种 C—H 键的解离能如下:



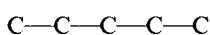
二、例题解析

【例 1】 写出含四个伯碳的 C_6H_{14} 的烷烃结构式。

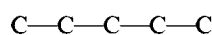
解: 烷烃的异构体是碳架异构体, 所以先排出碳架, 从中找出含四个伯碳的烷烃:



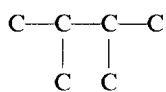
(1)



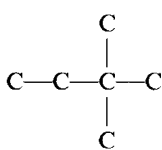
(2)



(3)

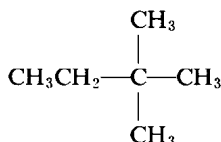
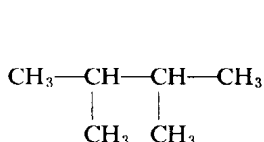


(4)

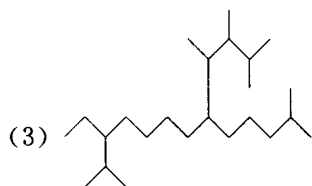
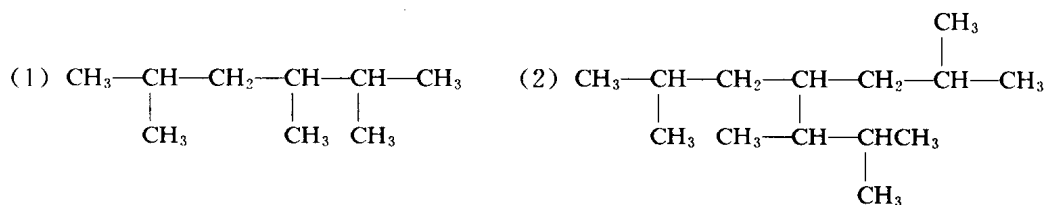


(5)

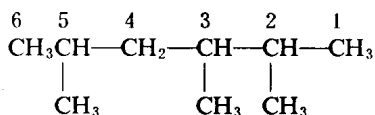
只有(4)和(5)含四个伯碳,其结构式为:



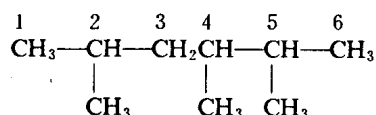
【例 2】 用系统命名法命名下列化合物:



解: (1) 下列两种名称中,名称(Ⅰ)是错误的,因为在对主链编号时只注意了“从靠近支链一端开始编号”,却忽略了取代基位次之和最小的原则。

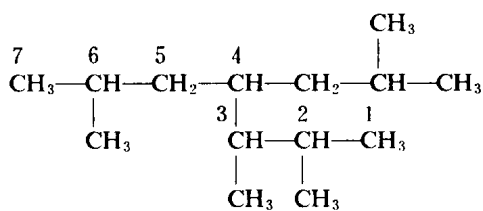


(Ⅰ) 2,3,5-三甲基己烷
正确(位次之和为 10)



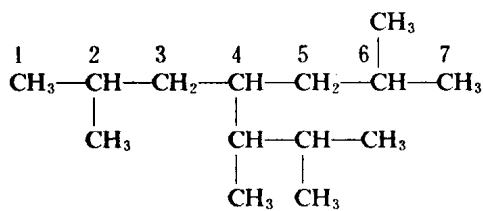
(Ⅱ) 2,4,5-三甲基己烷
不正确(位次之和为 11)

(2) 该化合物下列两种名称中(Ⅰ)是错误的。因为在确定母体时,除要选择分子中最长链作为母体外,还要注意:如该化合物有数条等长碳链时,须选择含支链数目最多的那一条,即选择主链时要记住“长”和“多”两字。



(I)

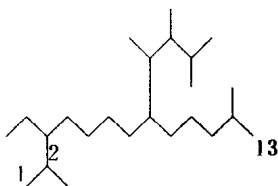
(I) 2,3,6-三甲基-4-异丁基庚烷
正确(含四个支链)



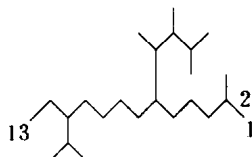
(I)

(I) 2,6-二甲基-4-(1,2-二甲基丙基)庚烷
不正确(含三个支链)

(3) 名称(I)是错误的。错误有两个:第一,主链未选对(不是含支链最多的最长碳链);第二,复杂支链的名称不对,复杂支链编号时,应从与主链直接相连的那个碳原子开始。

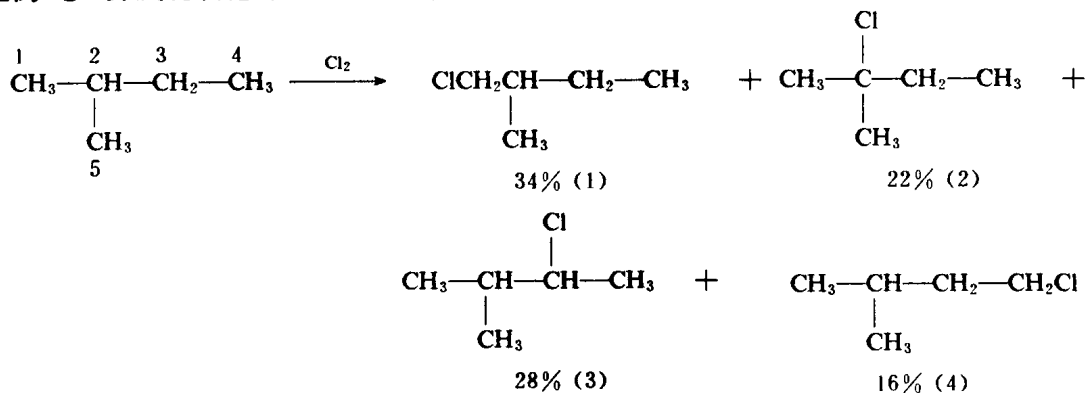


(I) 2,12-二甲基-3-乙基-8-(1,2,3-三甲基丁基)十三烷 (正确)



(I) 2-甲基-11-异丙基-6-(2,3,4-三甲基戊基)十三烷 (错误)

【例 3】 异戊烷氯化时,产生四种可能的异构体,它们的相对含量如下式所示:



试说明上述反应结果与氢的活性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 是否有矛盾。

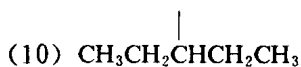
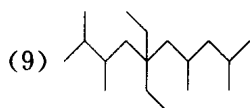
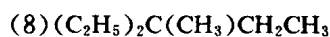
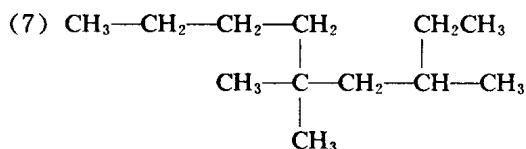
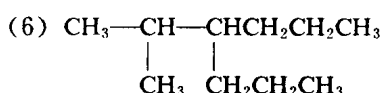
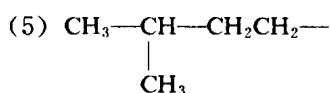
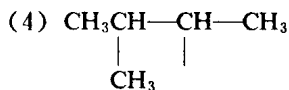
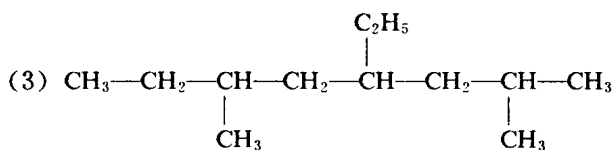
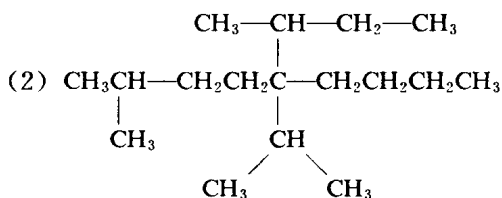
解: 没有矛盾。因为每种氢被取代产物的相对含量由该种氢的活性和氢的数目两种因素决定。化合物(2)是由 3°-H 被取代产生的, 3°-H 虽活性大,但它数目最少、只有一个。另外,还可以从相对百分含量和氢数计算三种氢的活性,能更加清楚地看出上述四种产物的相对百分含量与氢的活性是没有矛盾的(计算时 1,4,5 三个 1°-H 合并计算)。

$$\text{每个氢的相对活性} = \frac{\text{产物在总产物中的相对含量}}{\text{该种氢的数目}}$$

相对活性: $3^\circ\text{-H} : 2^\circ\text{-H} : 1^\circ\text{-H}$
 $(\frac{22}{1}=22) : (\frac{28}{2}=14) : (\frac{50}{9}=5.5)$
 近似于 $4 : 2.5 : 1$

三、习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物或烷基:



2. 标出习题 1 中(1),(2),(3),(8),(9)的叔碳和季碳原子。

3. 下列结构式中哪些代表同一化合物?

