

SCHAUM'S
ouTlines

全美经典 学习指导系列

有机化学习题精解

[美] H. 迈斯利克 H. 尼卡姆金 等著
余远斌 等 译

覆盖学科基础，补充课堂内容

1806道精解习题帮你有效解难答疑

与各类有机化学教材配套

高度概括，系统性强，利于记忆



科学出版社

麦格劳-希尔教育出版集团

全美经典学习指导系列

有机化学习题精解

[美] H. 迈斯利克 H. 尼卡姆金 等 著

余远斌 等 译

科学出版社

麦格劳-希尔教育出版集团

2002

内 容 简 介

本书共分 20 章,每章均简明扼要地介绍所需掌握的概念和原理,同时设置问题引导学生思考,并通过对问题详细明了的解答使学生加深对有机化学知识的理解并提高解题能力,从而达到使学生通过思考和解答问题来学习的目的。本书包括 1806 道透彻解答的习题,可与任何课堂教材配套使用,是学生在课程考试、研究生入学考试和 GRE 专项考试中取得高分的最佳工具。

**Herbert Meislich, . . [et al]: Schaum's Outline of Theory and Problems of Organic Chemistry
ISBN: 0-07-134165-x**

Copyright © 1999, 1991, 1977 by the McGraw-Hill Companies, Inc.

Authorized translation from the English language edition published by McGraw-Hill Companies, Inc.

All rights reserved.

本书中文简体字版由科学出版社和美国麦格劳-希尔教育出版集团合作出版。未经出版者书面许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

版权所有,翻印必究。

本书封面贴有 McGraw-Hill 公司防伪标签,无标签者不得销售。

图字:01-2001-1557 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题精解/[美]H. 迈斯利克, H. 尼卡姆金等著;余远斌等译. —北京:科学出版社, 2002. 1

(全美经典学习指导系列)

ISBN 7-03-009924-9

I. 有… II. ①迈…②尼…③余… III. 有机化学-高等学校-解题 IV. O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 084782 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年2月第一版 开本:A4(890×1240)

2002年2月第一次印刷 印张:24

印数:1—5 000 字数:690 000

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

译 序

随着科学技术突飞猛进的发展,特别是生命科学、生物新医药和信息科学的迅速发展,使得作为所有化学、化工、制药、生化等专业大学生最重要的必修基础课之一的有机化学,在各个领域发挥着越来越重要的作用,而且其内容也在不断地得到扩充和丰富。但是,有机化学庞大的体系,为数众多的概念、原理和理论问题常常使初学有机化学的大学生不知所措。作为长期从事有机化学教学和科研工作的大学教师,深感为大学生编写一本系统总结、高度概括、内容简练、简单实用的有机化学概要性辅助教材十分必要。

国外畅销的由 McGraw-Hill 公司出版发行的“Schaum's Outline of Theory and Problems of Organic Chemistry”(第3版)一书以言简意赅、编排新颖、利于记忆的特点高度概括了有机化学的主要概念、基础知识和基本理论,并通过 1806 个完全解答的实际问题进一步对概念和原理进行阐述和说明,真正起到了“精要、速览”的作用,可使初学有机化学的学生在系统学习有机化学的过程中,迅速抓住有机化学的要点和重点,并通过对这些实际问题的试做和与所给答案的核对以解决学习中的难点问题,有效地提高学习效率,达到举一反三、融会贯通的效果。因此,我认为这是一本难得的好书。

科学出版社慧眼识珠,迅速作出了“速译、出版”的决定,使我感到非常高兴。基于上述理由,我担起了主译的责任,组织了几位译者,在较短的时间内共同翻译了这本书,希望能对学习有机化学的学生有所帮助。

除我以外,参与翻译、校对、整理和打印本书的同志还包括北京工业大学的邱文革、张燕慧、宋旭锋、吴胜周和赵改英。在此,我对他们卓有成效的辛勤工作表示衷心的感谢。

尽管我们对本书作了十余次的校对和修改,但由于时间仓促、水平有限,错误之处恐难完全避免,恳请读者批评指正。

余远斌

2001年12月20日

原 序

初学有机化学的学生常常被有机化学中的事实、概念和新语言弄得不知所措。每年,有机化学教材的内容不断扩展、水平不断提高。本书目的旨在通过对一些实际问题的详细解答来给予第一年学习有机化学的学生一个关于这门课程的清晰的轮廓。这些问题涵盖了本书80%以上的内容,剩下的内容是对有机化学知识的简明介绍。我们的目的是使学生通过思考和解答问题来学习,而不仅仅是告诉他们这些问题的答案。

本书可与任何一本标准有机化学教材配套使用。可作为一套好的课堂笔记的补充,参加专业考试的复习提纲和自学的工具书。该版在第二版的基础上进行了重组。强调了官能团和反应类型的相似性以及彼此的差别。因此,多环烃与苯及芳香性放在一起,亲核芳香族取代反应并入芳香族取代反应,磺酸与羧酸及其衍生物放在同一章内,而碳负离子缩合反应被单设一章,含硫化合物与它们的含氧同系物一起讨论。本版还讨论了溶剂效应、核磁共振碳谱(CMR)、聚合物化学的重要内容和立体化学的新概念。

Herbert Meislich
Howard Nechamkin
Jacob Sharefkin
George J. Hademenos

目 录

第 1 章 有机化合物的结构与性质	(1)
1.1 含碳化合物	(1)
1.2 Lewis 结构式	(1)
1.3 共价键的类型	(5)
1.4 官能团	(5)
1.5 形式电荷	(6)
第 2 章 成键与分子结构	(9)
2.1 原子轨道	(9)
2.2 共价键的形成——分子轨道(MO)法	(10)
2.3 原子轨道杂化.....	(12)
2.4 电负性和极性.....	(14)
2.5 氧化值.....	(15)
2.6 分子间力.....	(15)
2.7 溶剂.....	(16)
2.8 共振和离域 π 电子	(16)
第 3 章 化学反应性与有机反应	(23)
3.1 反应机理.....	(23)
3.2 含碳中间体.....	(23)
3.3 有机反应类型.....	(24)
3.4 亲电试剂和亲核试剂.....	(26)
3.5 化学热力学.....	(27)
3.6 键解离能.....	(27)
3.7 化学平衡.....	(28)
3.8 化学反应速率.....	(29)
3.9 过渡态理论和焓图.....	(29)
3.10 Brönsted(质子)酸和碱	(31)
3.11 碱性(酸性)与结构	(32)
3.12 Lewis 酸和碱	(34)
第 4 章 烷烃	(39)
4.1 定义.....	(39)
4.2 烷烃的命名.....	(43)
4.3 烷烃的制备.....	(44)
4.4 烷烃的化学性质.....	(45)
4.5 烷烃化学小结.....	(48)
第 5 章 立体化学	(53)
5.1 立体异构.....	(53)
5.2 光学异构.....	(54)
5.3 相对构型和绝对构型.....	(55)
5.4 多于一个手性中心的分子.....	(59)
5.5 合成与光学活性.....	(61)

第 6 章 烯烃	(67)
6.1 命名和结构	(67)
6.2 几何(顺-反)异构	(67)
6.3 烯烃的制备	(70)
6.4 烯烃的化学性质	(73)
6.5 烯丙位的取代反应	(82)
6.6 烯烃化学小结	(83)
第 7 章 卤代烃	(91)
7.1 概述	(91)
7.2 RX 的合成	(91)
7.3 化学性质	(93)
7.4 卤代烃化学小结	(102)
第 8 章 炔烃与二烯烃	(109)
8.1 炔烃	(109)
8.2 乙炔的化学性质	(112)
8.3 链二烯烃	(114)
8.4 分子轨道理论和离域 π 系统	(115)
8.5 共轭二烯烃的加成反应	(117)
8.6 二烯烃的聚合反应	(120)
8.7 环加成反应	(120)
8.8 炔烃化学小结	(121)
8.9 二烯烃化学小结	(121)
第 9 章 环烷烃	(127)
9.1 命名和结构	(127)
9.2 几何异构和手性	(128)
9.3 环烷烃的构象	(129)
9.4 环烷烃的合成	(136)
9.5 环烷烃的化学性质	(137)
9.6 周环反应的分子轨道理论	(139)
9.7 萘烯和异戊二烯规则	(142)
第 10 章 苯与多环芳香化合物	(150)
10.1 概述	(150)
10.2 芳香性和 Hückel 规则	(153)
10.3 反芳香性	(154)
10.4 多环芳香化合物	(156)
10.5 命名	(158)
10.6 化学反应	(159)
10.7 合成	(161)
第 11 章 芳香烃取代反应	(164)
11.1 亲电试剂(Lewis 酸, E^+ 或 E)进攻的芳烃取代反应	(164)
11.2 亲电取代反应在苯衍生物合成中的应用	(171)
11.3 芳香族亲核取代反应	(172)
11.4 芳香烃	(174)
11.5 芳香烃和芳基卤化学小结	(179)
第 12 章 光谱学与结构	(185)

12.1 概述	(185)
12.2 紫外和可见光谱	(186)
12.3 红外光谱	(187)
12.4 核磁共振(质子谱,PMR)	(189)
12.5 ^{13}C 核磁共振谱(CMR)	(196)
12.6 质谱	(198)
第13章 醇和硫醇	(205)
A. 醇	(205)
13.1 命名与氢键	(205)
13.2 制备	(206)
13.3 化学反应	(209)
13.4 醇化学小结	(213)
B. 硫醇	(213)
13.5 概述	(213)
13.6 硫醇化学小结	(215)
第14章 醚、环氧化物、乙二醇和硫醚	(222)
A. 醚	(222)
14.1 概述和命名	(222)
14.2 制备	(222)
14.3 化学性质	(225)
14.4 环醚	(227)
14.5 醚化学小结	(228)
B. 环氧化物	(228)
14.6 概述	(228)
14.7 合成	(228)
14.8 化学反应	(229)
14.9 环氧化物化学小结	(231)
C. 二醇	(231)
14.10 1,2-二醇的制备	(231)
14.11 二醇的特有反应	(232)
14.12 二醇化学小结	(234)
D. 硫醚	(234)
14.13 概述	(234)
14.14 制备	(234)
14.15 化学反应	(235)
第15章 羰基化合物:醛和酮	(241)
15.1 概述和命名	(241)
15.2 制备	(243)
15.3 氧化和还原	(247)
15.4 亲核试剂对羰基的加成反应	(249)
15.5 和醇的加成:缩醛和缩酮的生成	(252)
15.6 Ylides 试剂的进攻:Wittig 反应	(254)
15.7 其他反应	(256)
15.8 醛化学小结	(257)
15.9 酮化学小结	(258)

第 16 章 羧酸及其衍生物	(264)
16.1 概述和命名	(264)
16.2 羧酸的制备	(266)
16.3 羧酸的化学反应	(268)
16.4 羧酸化学小结	(272)
16.5 多官能团羧酸	(273)
16.6 酰基转移作用;羧酸衍生物的相互转化	(275)
16.7 羧酸衍生物的其他化学反应	(278)
16.8 羧酸衍生物化学小结	(283)
16.9 羧酸及其衍生物的分析测试	(284)
16.10 碳酸衍生物	(285)
16.11 碳酸衍生物化学小结	(286)
16.12 缩聚物的合成	(287)
16.13 磺酸衍生物	(288)
第 17 章 烯醇负离子与烯醇	(298)
17.1 羰基 C=O α -H 的酸性;互变异构现象	(298)
17.2 简单烯醇负离子的烷基化反应	(302)
17.3 稳定烯醇负离子的烷基化反应	(303)
17.4 共轭羰基化合物的亲核加成:Michael 3,4-加成	(307)
17.5 缩合反应	(309)
第 18 章 胺类	(321)
18.1 命名及物理性质	(321)
18.2 制备	(322)
18.3 化学性质	(327)
18.4 季铵盐的反应	(331)
18.5 芳胺环上的反应	(333)
18.6 光谱性质	(334)
18.7 芳香族重氮盐的反应	(334)
18.8 胺化学小结	(337)
第 19 章 酚类化合物	(347)
19.1 概述	(347)
19.2 制备	(348)
19.3 化学性质	(350)
19.4 酚类的分析检验	(356)
19.5 酚类化学小结	(356)
19.6 酚醚和酚酯小结	(357)
第 20 章 芳香杂环化合物	(363)
20.1 含一个杂原子的五元杂环化合物	(363)
20.2 含一个杂原子的六元杂环化合物	(367)
20.3 含两个杂原子的杂环化合物	(370)
20.4 稠环体系	(371)

第 1 章 有机化合物的结构与性质

1.1 含碳化合物

有机化学是研究所有以共价键形成的含碳化合物的科学。碳原子可以彼此成键形成链状化合物或环状化合物,如图 1-1(a)和(c)所示。上述两类化合物还可连有支链碳原子,如图 1-1(b)和(d)所示。饱和化合物中 C—C 原子彼此以单键连接;而不饱和化合物中 C—C 原子则可以多重键连接。图 1-1(e)给出了具有双键和三键化合物的例子。在环上至少含有 1 个非碳原子(1 个杂原子)的环状化合物被称为杂环化合物,如图 1-1(f)所示。常见的杂原子是 O 原子、N 原子或 S 原子。

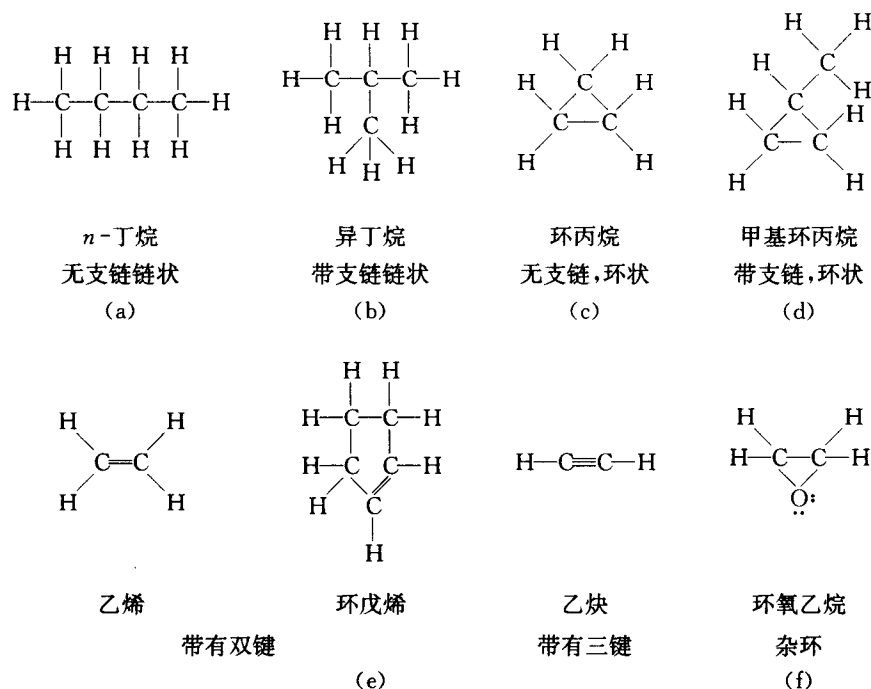


图 1-1

问题 1.1 为什么会有如此多的含碳化合物?

解 因为碳原子之间是以共价键结合的,比较牢固,这使得碳原子之间能够连接成许多长链和环,而且它们还可能含有支链。碳原子几乎能与周期表中所有的元素成键。另外,随着有机分子复杂程度的增加,其异构体数目也相应增加。

问题 1.2 离子化合物和共价化合物性质的比较和对照。

解 离子化合物通常是无机物;由于其异性电荷间强烈的静电吸引作用,使得它们具有较高的熔点和沸点;它们溶于水而不溶于有机溶剂;难于燃烧;参与的化学反应快速而且简单;它们在相似原子之间很少成键,也很少出现同分异构现象。

相反,共价化合物通常是有机物;由于其分子间作用力比较弱,使得它们具有相对较低的熔点和沸点;它们溶于有机溶剂而不溶于水;易燃;参与的化学反应慢而且复杂,通常需要高温或催化剂,产物为混合物;而且最典型的共价键是 C—C 键,通常存在同分异构现象。

1.2 Lewis 结构式

分子式只包括分子中所含原子的种类和数目(如丁烷的 C_4H_{10})。结构式则给出了分子中各原子的排列顺序(参见图 1-1)。当结构式中同时标出分子的未成键电子时,则称为 Lewis

(电子-圆点)结构式[参见图 1-1(f)]。表 1-1 中给出了常见元素原子形成的共价键数——共价键的数目,这有助于我们书写 Lewis 结构式。多价元素如 C、O 和 N 原子可以形成多重键,如表 1-2 所示。在结构简式中将所有氢原子和支链基团写在其所连的 C 原子后面。因此异丁烷的结构简式[图 1-1(b)]可写为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。

表 1-1 氢和第二周期第 II A 到第 VII A 族元素的共价键数

族数	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
路易斯符号	H·	·Be·	·B·	·C·	·N·	·O·	·F·
共价数	1	2	3	4	3	2	1
含氢化合物	H—H 氢气	H—Be—H 氢化铍	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{B}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 氢化硼*	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 甲烷	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 氨	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \end{array}$ 水	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{F} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 氟化氢

* 氢化硼以 B_2H_6 形式存在。

表 1-2 正常共价键

C 原子形成的键				N 原子形成的键			O 原子形成的键	
$\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \equiv \\ \text{C} \\ \equiv \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ \text{N} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{N} \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{N} \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \cdot\cdot \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\text{:}$	$\text{:}\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \backslash \\ \ddot{\text{O}}=\text{C} \\ / \\ \text{H} \end{array}$
甲烷	乙烯	二氧化碳	乙炔	氨	亚硝酸	氢氰酸	水	甲醛

问题 1.3 (a)表 1-1 中所列元素的共价键数与族数(价电子数)相关吗? (b)表 1-1 中所有元素在成键时都具有 8 个价电子吗? (c)为什么表 1-1 中不包括第 I A 族元素?

解 (a) 相关。对于第 IV A 到第 VII A 族中的元素,共价键数目 = $8 - (\text{族数})$ 。

(b) 不是。对于第 IV A 到第 VII A 族的元素,成键时具有 8 个价电子;但第 II A 和第 III A 族元素成键时,价电子数不到 8(在第三和更高周期中的元素,例如 Si, S 和 P 成键时可以获得多于 8 个的价电子)。

(c) 因为第 I A 族中的元素形成离子键而不是共价键(第 2 和第 3 族中较重的元素也主要形成离子键。通常,在周期表中同一周期的主族元素,随着其族号的降低,形成离子键的成分增加)。

大多数含碳分子是三维结构的。在甲烷分子中,所有 C—C 键角彼此都是 109.5° , 4 个氢原子中的每一个均位于正四面体的 4 个顶点,而碳原子位于其中心。其空间关系如图 1-2(a) (Newman 投影式)或图 1-2(b) (楔形投影式)所示。除了乙烯是平面结构和乙炔是线形结构外,图 1-1 中的其他所有分子结构都是三维的。

有机化合物中普遍存在同分异构体,即这些化合物具有相同的分子式,但却具有不同的结构式,并因此具有不同的性质。这种同分异构现象可用图 1-1(a)和(b)中异丁烷和正丁烷的结构式作为例子来加以说明。通常随着有机化合物分子中原子数目的增加,其异构体数目也相应增加。

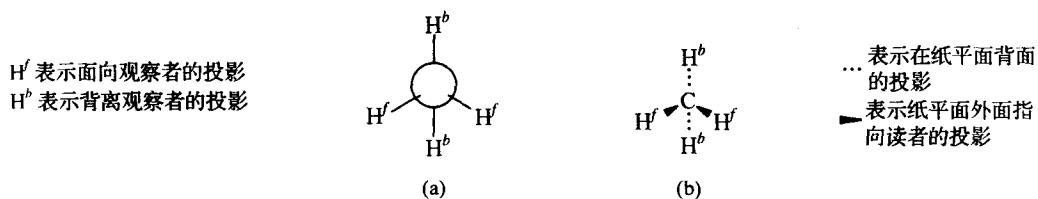
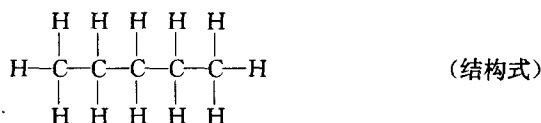


图 1-2

问题 1.4 写出结构式和结构简式:(a)分子式为 C_5H_{12} 的 3 个异构体;(b)分子式为 C_3H_6 的 2 个异构体。

解 (a)碳可形成 4 个共价键;氢可形成 1 个共价键。碳和碳可彼此连接成链:



正戊烷

或者它们在线形主链上(图 1-3 长方形所示部分)形成支链(图 1-3 中圆圈所示部分)。

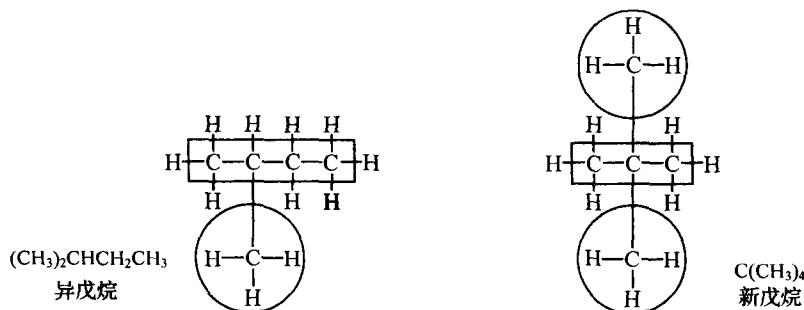
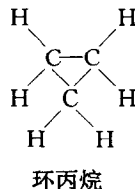
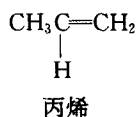


图 1-3

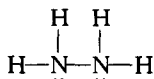
(b)可以写出含有双键或环状的结构:



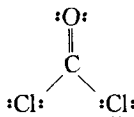
问题 1.5 写出 Lewis 结构式:(a)肼, N_2H_4 ; (b) 光气, $COCl_2$; (c) 亚硝酸, HNO_2 。

解 通常先写出多价原子的彼此键连关系,然后再连接上单价原子(H, Cl, Br 和 F)以满足它们正常的共价数。如果单价原子数不能满足多价原子正常的共价数,则可能存在双键或环状结构。在成键状态下,第二周期元素(C, N, O 和 F)应该具有 8 个价电子,但是不能有更多的价电子。另外,出现在路易斯结构式中的价电子数应等于分子中所有单个原子的价电子之和。每一个键表示一对共用电子。

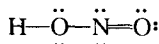
(a) N 原子需要 3 个共价键,氢原子需要一个共价键。每一个 N 原子和另一个 N 原子及两个氢原子成键:



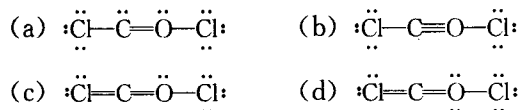
(b) C 与 O 及两个 Cl 原子成键。为满足 C 的四价和 O 的两价, C 和 O 之间形成双键。



(c) 高价原子通常是中心原子,如本例中的 N 原子。因此,每个 O 原子和 N 原子键连。H 原子和一个 O 原子键连, N 原子与另一个 O 原子间形成双键(如果将 H 和 N 原子键相连将不可能得到合理的结构)。



问题 1.6 为什么下列 $COCl_2$ 的 Lewis 结构式都不正确?

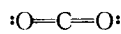


解 从 $[2 \times 7]$ (2个Cl原子) + 4(C原子) + 6(O原子) 计算得到上述 Lewis 结构式中价电子总数应该为 24 个。结构(b)和(c) 因只有 22 个价电子而可以被排除。另外在(b)中, O 原子有 4 个键而不是 2 个, 而在(c)中, 其中一个 Cl 原子具有 2 个键。在(a)中, C 和 O 并不是它们正常的共价键。在(d)中, 氧原子有了 10 个价电子, 而我们知道氧原子不可能超过 8 个价电子, 所以(a)、(b)、(c)、(d) 4 个结构都不正确。

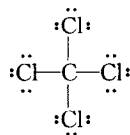
问题 1.7 利用 Lewis-Langmuir 八电子规则, 写出下列化合物的路易斯电子-圆点结构式: (a) HCN; (b) CO₂; (c) CCl₄; (d) C₂H₆O。

解 (a) H 原子连接到 C 原子上, 因为 C 原子比 N 原子具有更高的共价数。N 和 C 原子间以三键相连以满足它们的正常共价键。这样正确的 Lewis 结构式应为 H—C≡N:

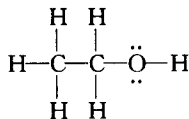
(b) 只有将 C 原子和每个 O 原子用双键连接起来才能满足正常的共价键:



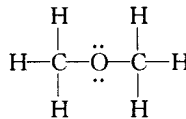
(c) 4 个 Cl 原子中的每一个以单键连接到四价的 C 原子上可得到如下结构式:



(d) 3 个多价原子可被键连为 C—C—O 或 C—O—C。如果 6 个 H 原子用以满足 C 和 O 的正常共价数 4 和 2, 我们可分别得到两个正确的 Lewis 结构式(互为异构体)。

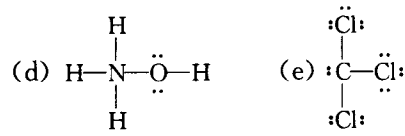
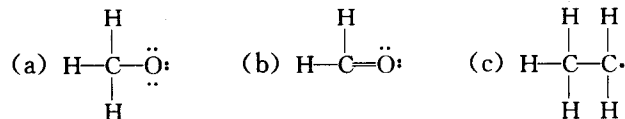


乙醇



二甲醚

问题 1.8 如果下列结构式带电荷, 请写出其正、负电荷数:



解 物质所带电荷等于所有未成键原子的价电子总数之和减去 Lewis 结构式中所示的价电子数(以键或点表示)之和。

(a) 价电子数之和为 13(O 为 6, C 为 4, 3 个 H 为 3), 图中给出的电子-圆点式为 14 个价电子, 净电荷应为 $13-14 = -1$, 即甲氧基负离子, $\text{CH}_3\ddot{\text{O}}^-$ 。

(b) 甲醛分子不带电荷, 因为结构式中的 12 个电子等于价电子数之和, 即 O 的价电子为 6, C 为 4, 2 个 H 为 2。

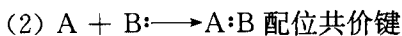
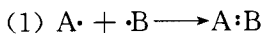
(c) 这一结构为中性, 因为结构式显示有 13 个电子, 而价电子数也正好为 13: 两个 C 的价电子数为 8, 5 个 H 的价电子数为 5。

(d) 价电子数和为 15: O 的价电子数为 6, N 为 5, 4 个 H 为 4。而 Lewis 电子-圆点结构式显示只有 14 个电子, 它的电荷数为 $15-14 = +1$, 即羟基铵正离子, $[\text{H}_3\text{NOH}]^+$

(e) 价电子数之和为 25, 其中 3 个 Cl 的价电子数为 21, 1 个 C 为 4。Lewis 电子-圆点结构式显示有 26 个电子, 其电荷数为 $25-26 = -1$, 即三氯甲基负离子 $:\text{CCl}_3^-$ 。

1.3 共价键的类型

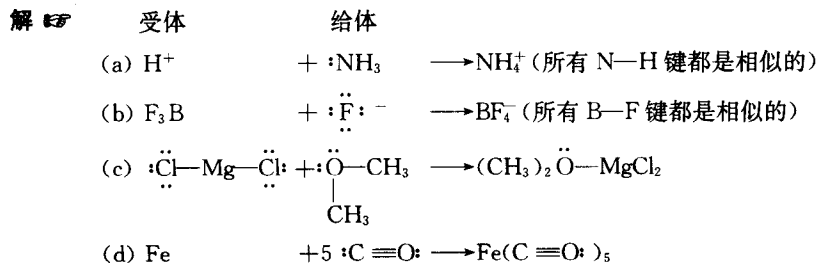
共价键作为有机化合物的主体,是通过共用电子对而形成的。共用电子对可有两种存在方式:



受体 给体

在方式(1)中,每个原子各提供一个电子来共用,而在方式(2)中,给体 B: 给出两个电子与受体 A 共用,这种共价键称为配位共价键。

问题 1.9 下列分子和离子中的每一个可通过配位键来形成。写出每个分子和离子形成的方程式,并标明给体和受体:(a) NH_4^+ ; (b) BF_4^- ; (c) $(\text{CH}_3)_2\text{OMgCl}_2$; (d) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 。

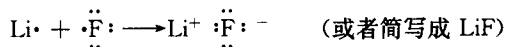


注意在每个产物中,至少有一种元素不是其正常共价数——这是典型配位共价键的特征。

离子键的形成是由于电子的转移($\text{M}\cdot + \text{A}\cdot \longrightarrow \text{M}^+ + \text{:A}^-$)。尽管 C 通常形成共价键,但它有时也形成离子键(见 3.2 节)。其他有机离子,如 CH_3COO^- (醋酸根),其电荷在杂原子上。

问题 1.10 写出 Li^+F^- 是如何从 Li 和 F 原子形成的。

解 这些元素发生反应以便形成稀有气体的电子结构。Li (3) 比 He 多 1 个电子,因此失去 1 个电子; F (9) 比 Ne 少 1 个电子,因此从 Li 得到 1 个电子。



1.4 官能团

烃是指只含有 C 和 H 的化合物。烃分子中 H 原子可被其他原子或基团取代。这些取代基称为官能团,它们是分子中的活性部位。C—C 双键和三键也被称为官能团。一些常见的官能团列于表 1-3。具有相同官能团的化合物称为同系物,它们具有相似的化学性质,并随着分子量的增加其物理性质发生规律性的渐变。

问题 1.11 甲烷、乙烷和丙烷是烷烃同系物的前三个。烷烃中相邻两个的结构差异是什么?

解 这些化合物中相邻两个之间的结构差为 1 个 C 和 2 个 H,即 $-\text{CH}_2-$ (亚甲基官能团)。

问题 1.12 (a) 写出下列化合物可能的结构式:(1) CH_4O ; (2) CH_2O ; (3) CH_2O_2 ; (4) CH_5N ; (5) CH_3SH 。(b) 指明每个分子中的官能团,并命名。

解 高价原子通常是一个能与其他大多数原子成键的原子。

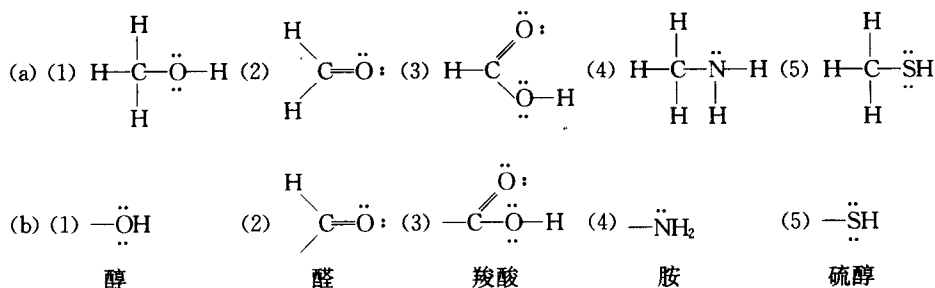


表 1-3 一些常见的官能团

官能团	通式	通用名	示 例		
			分子式	IUPAC 命名	常用名
无	C_nH_{2n+2}	烷烃	CH_3CH_3	乙烷	乙烷
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	C_nH_{2n}	烯烃	$H_2C=CH_2$	乙烯	乙烯
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	C_nH_{2n-2}	炔烃	$HC\equiv CH$	乙炔	乙炔
$-\text{Cl}$	$R-\text{Cl}$	氯化物	CH_3CH_2Cl	氯代乙烷	氯乙烷
$-\text{Br}$	$R-\text{Br}$	溴化物	CH_3Br	溴代甲烷	甲基溴
$-\text{OH}$	$R-\text{OH}$	醇	CH_3CH_2OH	乙醇	酒精
$-\text{O}-$	$R-\text{O}-R$	醚	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	乙氧基乙烷	乙醚
$-\text{NH}_2$	RNH_2	胺*	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	1-氨基丙烷	丙胺
$-\text{NR}_3^+X^-$	$R_4N^+X^-$	季铵盐	$CH_3(CH_2)_9N(CH_3)_3^+Cl^-$	癸基三甲基氯化铵	癸基三甲基氯化铵
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{C}-\text{H} \end{array}$	醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CH_3CH_2C-\text{H} \end{array}$	丙醛	丙醛
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{C}-\text{O} \end{array}$	酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CH_3CH_2C-\text{O} \\ \\ CH_3 \end{array}$	2-丁酮	甲基乙基酮
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	羧酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CH_3-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	乙酸	醋酸
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CH_3-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	乙酸乙酯	乙酸乙酯
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	酰胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CH_3-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	乙酰胺	乙酰胺
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	酰氯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CH_3-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	乙酰氯	乙酰氯
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ R-\text{C}-\text{O}-\text{C}-R \end{array}$	酸酐	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ CH_3-\text{C}-\text{O}-\text{C}-CH_3 \end{array}$	乙酸酐	乙酸酐
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$R-\text{C}\equiv\text{N}$	腈	$CH_3C\equiv N$	乙腈	乙腈
$-\text{NO}_2$	$R-\text{NO}_2$	硝基化合物	$CH_3-\text{NO}_2$	硝基甲烷	硝基甲烷
$-\text{SH}$	$R-\text{SH}$	硫醇	$CH_3-\text{SH}$	甲硫醇	甲硫醇
$-\text{S}-$	$R-\text{S}-R$	硫醚	$CH_3-\text{S}-CH_3$	二甲基硫醚	二甲基硫
$-\text{S}-\text{S}-$	$R-\text{S}-\text{S}-R$	二硫化物	$CH_3-\text{S}-\text{S}-CH_3$	二甲基二硫醚	二甲基二硫醚
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	磺酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CH_3-\text{S}-\text{OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	甲磺酸	甲磺酸
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{S}-R \end{array}$	亚砷	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CH_3-\text{S}-CH_3 \end{array}$	二甲基亚砷	二甲基亚砷
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{S}-R \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	砷	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ CH_3-\text{S}-CH_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	二甲基砷	二甲基砷

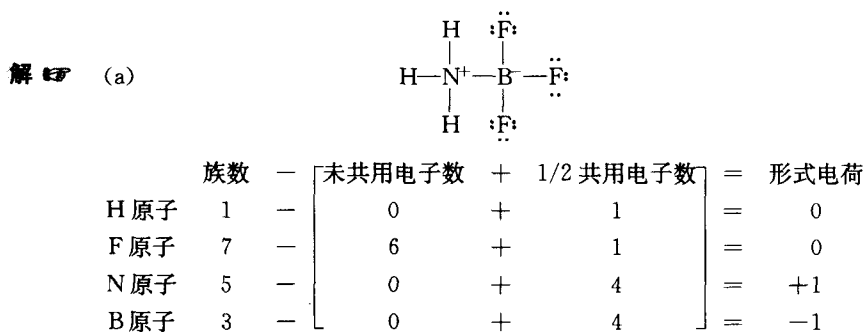
* 除伯胺(1°)外,还有仲胺(2°) R_2NH 和叔胺(3°) R_3N 。

1.5 形式电荷

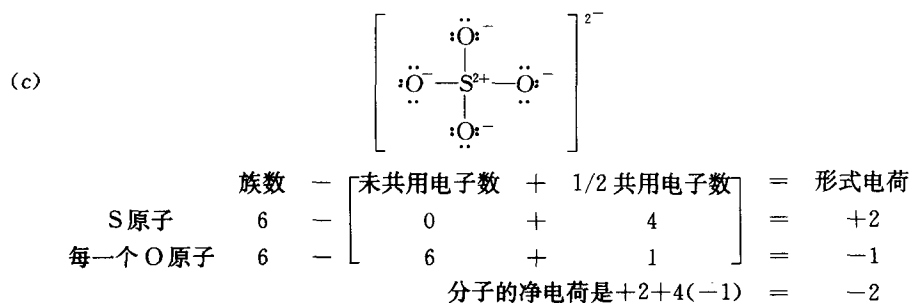
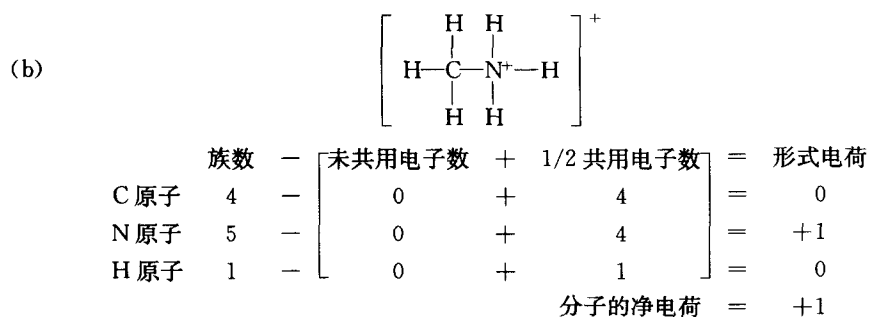
形成共价键的原子的形式电荷等于原子成键前的价电子数(族数)减去成键后该原子所具

有的价电子数。成键后所具有的价电子数等于共用电子数的一半加上未共用电子数。分子中所有原子的形式电荷之和就等于该分子的电荷。在本书中形式电荷和实际离子电荷都被记为+和-。

问题 1.13 确定下列分子中每个原子上的形式电荷:(a) H_3NBF_3 ; (b) CH_3NH_3^+ ; (c) SO_4^{2-} 。

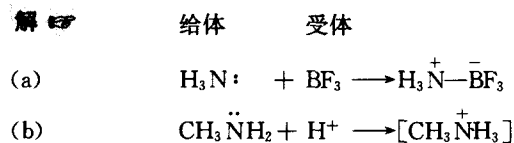


分子中所有形式电荷之和等于分子所带电荷。在这种情况下, N 原子的形式电荷 +1 和 B 原子的形式电荷 -1 相互抵消, 该分子不带电荷。



这些例子表明, 只有化合价为非正常化合价, 且价电子数不超过 8 个的原子才具有形式电荷。形式电荷总是出现在那些能够形成配位键的分子或离子中。

问题 1.14 说明(a) H_3NBF_3 和(b) CH_3NH_3^+ 是如何形成配位键的? 指出给体和受体, 并标出形式电荷。

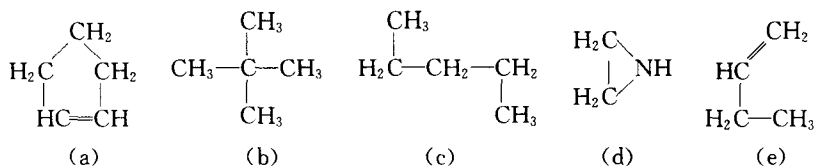


补充问题

问题 1.15 为什么碳的化合物是共价化合物而不是离子化合物?

解 碳具有 4 个价电子, 要失去或得到 4 个电子都需要消耗大量的能量。因此, 碳原子常和其他原子共用电子而形成共价键。

问题 1.16 给下列化合物分类: (i) 支链化合物; (ii) 直链化合物; (iii) 环状化合物; (iv) 含有多重键的化合物; (v) 杂环化合物。

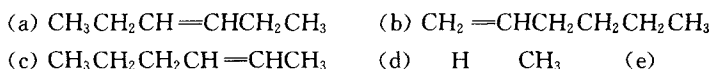


解 (a)(iii)和(iv);(b)(i);(c)(ii);(d)(v);(e)(iv)和(ii)。

问题 1.17 根据元素周期表,预测下列元素在其氢化物中的共价数:(a)O;(b)S;(c)Cl;(d)C;(e)Si;(f)P;(g)Ge;(h)Br;(i)N;(j)Se。

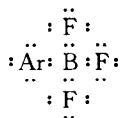
解 一种元素形成共价键的数目等于8减去其所在族数,因此:(a)2;(b)2;(c)1;(d)4;(e)4;(f)3;(g)4;(h)1;(i)3;(j)2。

问题 1.18 下面哪个是2-己烯的异构体?



解 除(c)外,所有的都是2-己烯的异构体,(c)就是2-己烯本身。

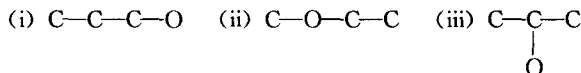
问题 1.19 写出 ArBF_3 中每种元素的形式电荷和 ArBF_3 的净电荷。



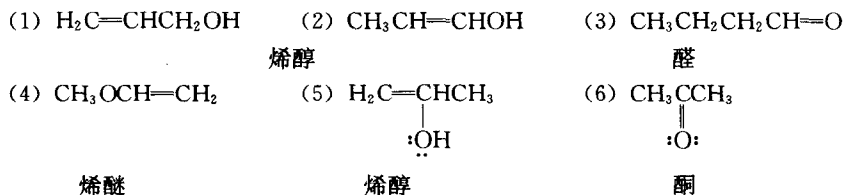
解	族数 -	未共用电子数	+	1/2 共用电子数	= 原子的形式电荷
每1个F原子	7 -	6	+	1	= 0
B原子	3 -	0	+	4	= -1
Ar原子	8 -	6	+	1	= +1
				净电荷 =	0

问题 1.20 写出分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 的9个异构体的路易斯结构式(其中C、H、O都为正常共价数),并为每个异构体的官能团命名。

解 仅从分子式还不能预测其异构体的数目。下面给出一个合乎逻辑的确定方法,首先写出不同的多价原子的键连骨架,在这里多价原子为3个C和1个O。有三种骨架结构:



为使C原子满足四价,O原子满足二价,需要8个H。因为分子式中只有6个H,所以必须在骨架结构中引入双键或环状结构。在(i)中双键可有3个位置,在相邻的C原子之间(两种可能)或C与O原子之间。如果添加上H原子,我们可以得到3个异构体(1),(2)和(3);在(ii)中双键只能位于C原子之间,即(4)。在(iii)中双键可在相邻的C原子之间或C和O原子之间,可分别得到(5)和(6)。



另外,还可能是3个环状结构

