

有机化学

第二版

教学参考书
苏乃文 编

化学工业出版社

高等学校教学参考书

有机化学

——纲要、习题、解答——

丁新腾 黄乃聚 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学

——纲要、习题、解答——

丁新腾 黄乃聚 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 23.375 字数 550,000

1983年7月第1版 1983年6月第1次印刷

印数 00,01—19,500

书号 13012·0778 定价 3.50 元

5.16

6.24 (2)

编写说明

学生对大学有机化学课程的理解可能并不很困难,但对于所学知识的实际运用则经常会遇到问题。多解习题无疑是掌握和巩固有机化学知识、从而解决上述问题的有效办法之一,对于初学者来说,这一点尤为明显。本书正是针对这种情况而编写的。

本书每章开首先介绍该章内容的纲要,旨在起一种复习作用;然后举出若干例题及其解答,作为解题示范;最后是习题部分。全部习题均在书末附有参考性解答(有机习题常常并非只有唯一的解答,特别是如有关合成等方面的习题)以资参考。

本书旨在作为一本参考书,所收集的习题的面比较广,而且部分习题的难度比较大;目的是为了使得读者能通过解答习题得到一些课外补充内容,因此某些章节如“立体化学”、“波谱学和有机化合物的结构”、“氨基酸、蛋白质和核酸”等章的内容较多,读者可根据各自情况作相应的取舍。本书部分习题曾在我们的教学实践中使用过。

7月7日

上午

9.00 ~ 11.30

无机

下午

3.30 ~ 6.00

有机

8日(上午)

9.00 ~ 11.30

目 录

第一章	结构和性质	1
第二章	烷烃	22
第三章	有机反应	37
第四章	烯烃	53
第五章	立体化学	74
第六章	炔烃和二烯烃	104
第七章	卤代烷	118
第八章	脂环烃	146
第九章	苯、芳香性	176
第十章	芳烃	185
第十一章	波谱学和有机化合物的结构	207
第十二章	醇	251
第十三章	醚	265
第十四章	醛和酮	277
第十五章	羧酸及其衍生物	318
第十六章	胺	374
第十七章	酚、醌	394
第十八章	卤代芳烃	409
第十九章	多环芳烃	418
第二十章	杂环化合物	441

第二十一章	糖	461
第二十二章	氨基酸、蛋白质和核酸	488
第二十三章	有机合成	516

目 录

1	绪论	第一章
33	无机化学	第二章
81	有机化学	第三章
92	物理化学	第四章
171	分析化学	第五章
191	生物化学	第六章
118	放射化学	第七章
143	核化学	第八章
176	高分子化学	第九章
177	材料化学	第十章
201	环境化学	第十一章
229	能源化学	第十二章
231	环境工程	第十三章
273	环境工程	第十四章
319	环境工程	第十五章
374	环境工程	第十六章
394	环境工程	第十七章
401	环境工程	第十八章
413	环境工程	第十九章
441	环境工程	第二十章

第一章 结构和性质

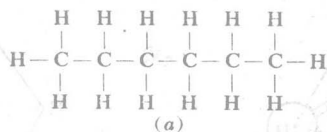
1.1 有机化合物

有机化合物就是碳化合物。有机化学是研究有机化合物的化学。

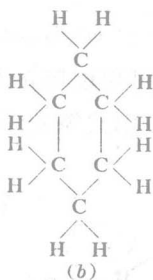
大多数有机化合物分子中的原子以共价键结合。碳-碳间彼此可以单键、双键或三键相连结：



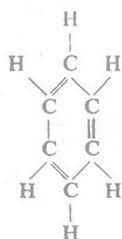
碳原子能相互连结成链以形成开链状化合物(a)，也可以连结成环状化合物(b, c)；环状化合物中的成环原子中至少有一个是杂原子时(通常为O、N、S)则形成杂环化合物(d)。



正己烷

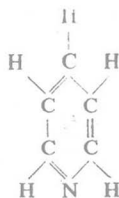


环己烷



(c)

苯

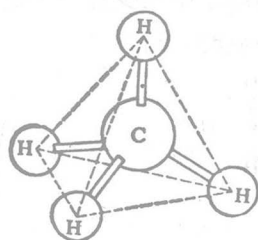


(d)

吡啶

单由碳、氢组成的化合物称为烃。烃中的氢可被其它原子或基团(官能团)所取代,从而形成各类有机化合物。官能团是有机分子结构中能反映出特殊性质的原子或原子团。几类重要有机化合物及其所含官能团见表 1.1。

有机化合物分子具有三维立体形状。以甲烷为例:它的碳原子位于正四面体的中心,四个氢原子位于正四面体的四个顶角上,C—H 键间的夹角为 109.5° 。



或

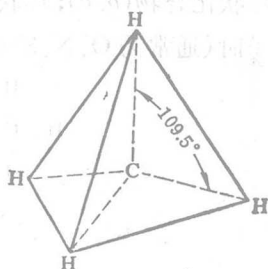


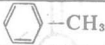
图 1.1 甲烷分子模型

原子间的这种排列关系也可用楔形立体结构式表示(例如甲烷,图 1.2a),还可用 Newman 投影式等表示(例如乙烷,图 1.2b)。



图 1.2 (a) 甲烷的楔形结构式:

表 1.1 重要类型的有机物及其官能团

化合物类名	通 式	具体例子	名 称	官 能 团
烯烃	$RCH=CH_2$ $RCH=CHR$ $R_2C=CHR$ $R_2C=CR_2$	$CH_2=CH_2$	乙烯	$\diagup C=C \diagdown$
炔烃	$RC\equiv CH$ $RC\equiv CR$	$HC\equiv CH$	乙炔	$-C\equiv C-$
卤代烷	RX	CH_3CH_2Cl	氯乙烷 乙基氯	$-X$
醇	ROH	CH_3CH_2OH	乙醇	$-OH$
醛	$\begin{array}{c} O \\ \\ RCH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CH \end{array}$	乙醛	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$
酮	$\begin{array}{c} O \\ \\ RCR \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CCH_3 \end{array}$	丙酮	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$
羧酸	$\begin{array}{c} O \\ \\ RCOH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3COH \end{array}$	乙酸	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$
酯	$\begin{array}{c} O \\ \\ RCO R \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3COCH_3 \end{array}$	乙酸甲酯	$\begin{array}{c} O \\ \\ -COR \end{array}$
醚	ROR	CH_3OCH_3	甲醚	$-C-O-C-$
酰胺	$\begin{array}{c} O \\ \\ RCNH_2 \\ \\ O \\ \\ RCNHR \\ \\ O \\ \\ RCNR_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CNH_2 \end{array}$	乙酰胺	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-N- \\ \end{array}$
芳烃	ArH		甲苯	
胺	RNH_2 R_2NH R_3N	CH_3NH_2	甲胺	$\begin{array}{c} -N- \\ \end{array}$

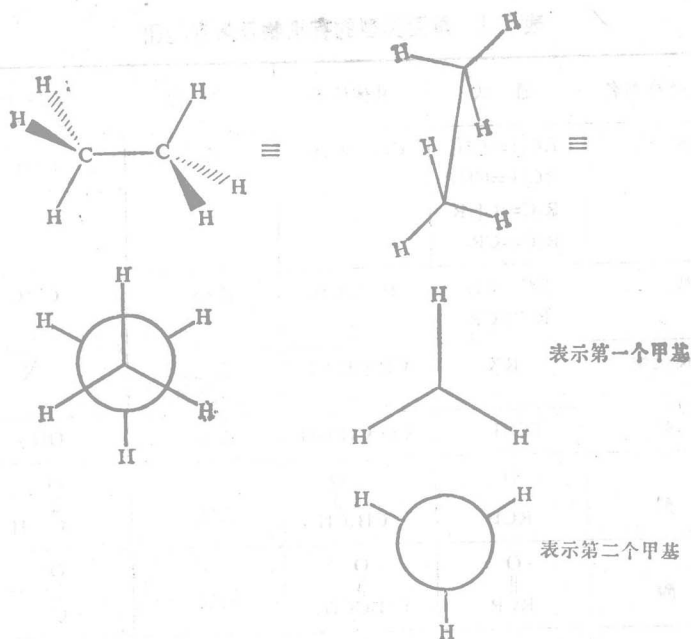
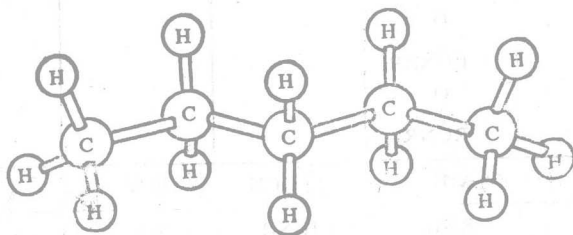


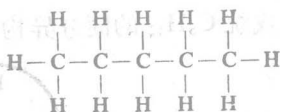
图 1.2 (b) 乙烷的楔形结构式、锯架式和Newman投影式:

为方便起见，一般用结构式及其简式表示分子结构。结构式就是分子的三维立体形状的平面投影式。以戊烷为例，可表示如下：

戊烷的分子模型



戊烷的结构式



戊烷的简式



若用电子结构式(Lewis 结构式)表示分子结构时则须写出价电子层的全部共享和未共享电子,例如四氯化碳的电子式为:

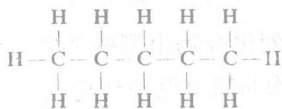


[例题 1-1] 在沸点、熔点和溶解度方面,有机化合物和无机盐有哪些差别?

[解] 共价的有机物具有较低的沸点和熔点,因为有机分子之间的吸引力较小,因此克服这种吸引力(沸腾或熔融)较为容易。相反,在无机物中,带相反电荷的离子之间的静电吸引力非常大,因而很难沸腾或熔融。无机盐通常易溶于水:因为水有助于分离构成无机盐的离子,成为溶剂化的离子。有机物一般不溶于水而溶于有机溶剂,无机物则不溶于有机溶剂。

[例题 1-2] 用结构式和简式写出戊烷 C_5H_{12} 的同分异构体。

[解] 分子式相同但结构式不同的化合物称为同分异构体。对于 C_5H_{12} 来说,碳-碳彼此可连结成链状:



正戊烷

此外,也可形成在主链(以长方框标出)上接有支链(以圆圈标出)

的结构(图 1.3)。因此, 戊烷 C_5H_{12} 的同分异构体共有三个。

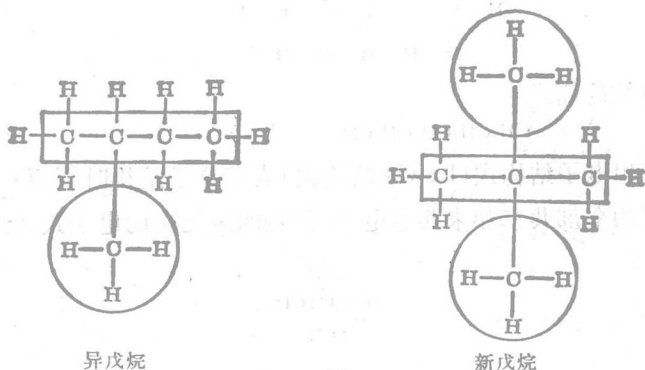
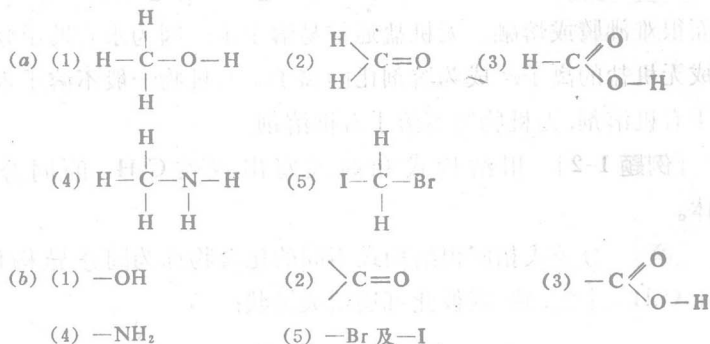


图 1.3

[例题 1-3] (a) 写出(1) CH_4O , (2) CH_2O , (3) CH_2O_2 , (4) CH_5N , (5) CH_2BrI 的可能结构式。(b) 指出每一式子中的官能团。

[解]

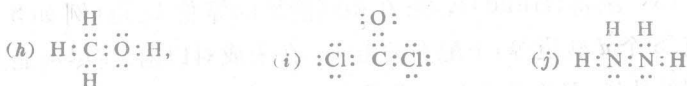
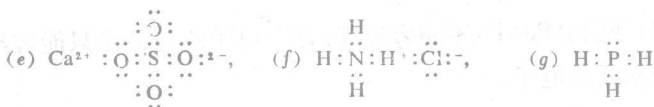
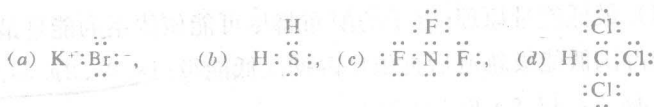


[例题 1-4] 下列化合物中哪些是离子型的, 哪些是非离子型的? 写出每个化合物的简单电子结构式。

- (a) KBr , (b) H_2S , (c) NF_3 , (d) $CHCl_3$, (e) $CaSO_4$,
 (f) NH_4Cl , (g) PH_3 , (h) CH_3OH , (i) $COCl_2$ (光气),
 (j) N_2H_4 (肼)

ba.e.f.cd.g.h.i.j.k.l.m.n
o.p.q.r.s.t.u.v.w
x.y.z

[解] (a)、(e)、(f)属离子型。



1.2 原子轨道

在原子核周围空间中，出现电子的几率最大的区域称为原子轨道。轨道有 s 、 p 、 d 、 f 、 g 等不同类型，它们的形状、大小各不相同。与有机化合物最密切有关的是 s 、 p 、 d 轨道。几种轨道的相对能级如图 1.4 所示：

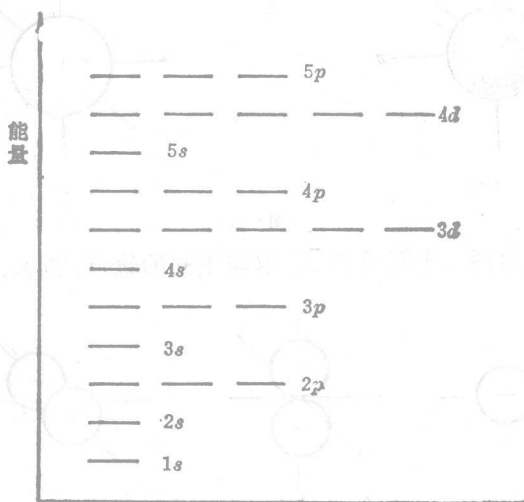


图 1.4 几种轨道的相对能级

电子占据轨道时要遵循三条规则:

(1) 最低能量原理: 电子的配布将尽可能使体系的能量最低, 即优先占满低能级轨道后再依序占据次低能级: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f$ 等。

(2) 鲍利(Pauli)不相容原理: 每个原子轨道最多只能容纳两个自旋相反的电子。

(3) 洪特(Hund)规则: 在相同能级的等价轨道(例如 3 个 p 轨道, 5 个 d 轨道等)上配布的电子, 在未成对以前, 将尽可能占据不同的轨道, 且自旋平行。(带有未成对电子的物质具有顺磁性, 即它们能被磁场所吸引。)

$1s$ 轨道是个以原子核为中心的球体(见图 1.5)。在图 1.5 中, (a) 是用电子云表示轨道, (b) 是用界面表示轨道, 后者较为简便: $2s$ 轨道的形状与 $1s$ 相同但较 $1s$ 大(能量高)。

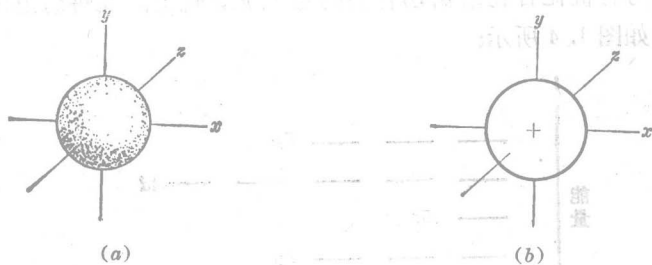


图 1.5

$2p$ 轨道包括三个能量相等、取向不同的轨道, 即 p_x, p_y 和 p_z 。

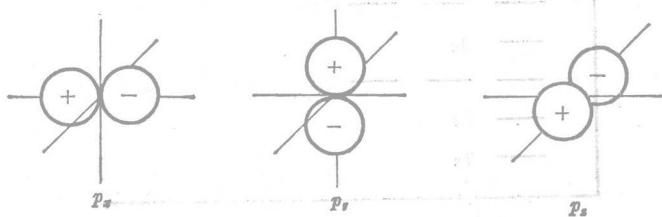


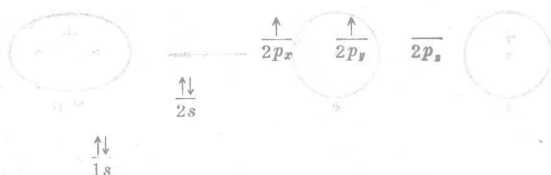
图 1.6

每个 p 轨道都由两瓣组成，原子核则处于两瓣之间。波函数 ψ_{2p} 的符号在一瓣中为 $+$ ，在另一瓣中为 $-$ （ s 轨道则通常给以 $+$ 号）。每个 $2p$ 轨道的轴垂直于其它两个 $2p$ 轨道的轴；它们用 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 来区别（见图 1.6）。

[例题 1-5] 将(a)碳，(b)氧原子轨道中的电子进行排列。

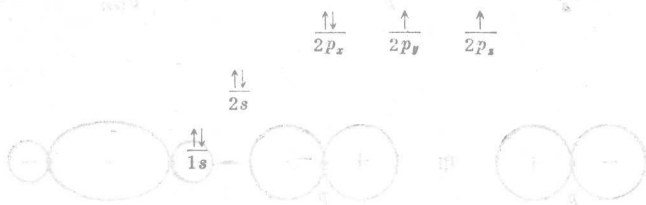
[解] 设短划代表一个轨道，短划间的垂直距离表示能量差。能量高者在上，低者在下。

(a) 碳的原子序数为 6



两个 $2p$ 电子各处一个轨道，不成对（洪特规则）。

(b) 氧的原子序数为 8



1.3 分子轨道，共价键

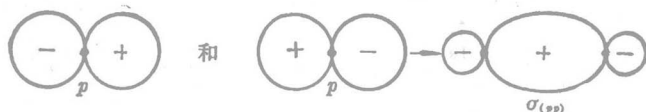
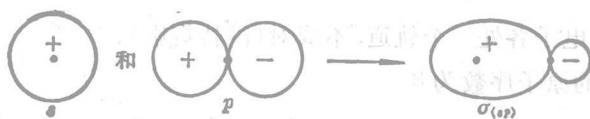
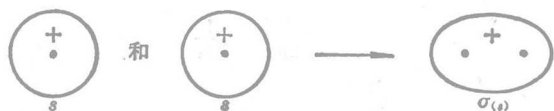
分子中的电子象在孤立的原子中一样，也占据着轨道，而且几乎完全遵循同样的“规则”。

两个原子轨道通过交叠形成一个分子轨道，这个分子轨道环绕于两个核的周围，笼罩着两个原子，从而形成一个共价键。

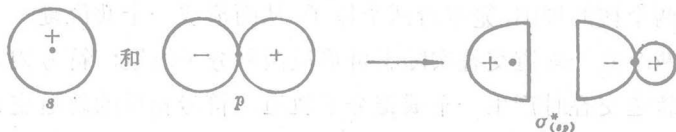
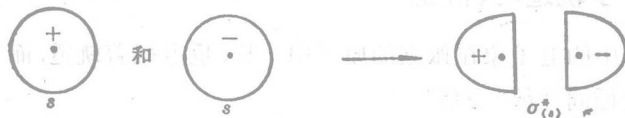
两个原子轨道交叠实际上可形成两种分子轨道；符号相同的原子轨道交叠时产生一个成键分子轨道，符号相反的轨道交叠时

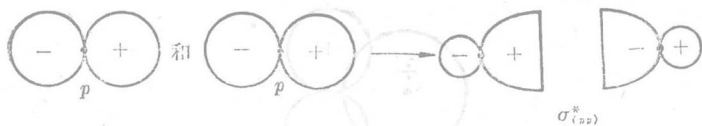
则产生一个反键分子轨道。成键轨道中，两个原子间电子密度较高，因此成键轨道比单独的原子轨道能量低，稳定性大。反键轨道中，两个原子间出现节(无电子密度)，因此反键轨道比单独的原子轨道能量高，稳定性小。

原子轨道沿着轨道的对称轴的方向互相交叠(顶端交叠)时产生 σ 分子轨道，所形成的键叫 σ 键，其相应的反键分子轨道用 σ^* 表示[图 1.7(a)及(b)]。成键原子核之间的联结线称为键轴，其长度即为键长。



(a) 形成 σ 键

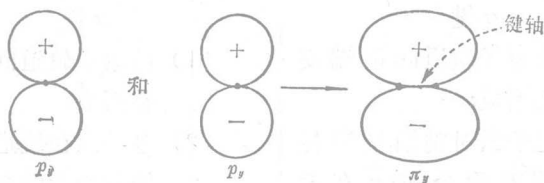




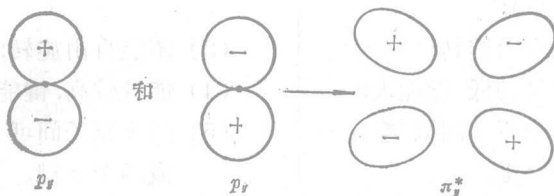
(b) 形成 σ^* 键

图 1.7

两个平行的 p 轨道侧面交叠时形成 π 键或 π^* 键(图 1.8)。



(a) 形成 π 键



(b) 形成 π^* 键

图 1.8

单键是 σ 键；双键则由一个 σ 键和一个 π 键组成；三键则由一个 σ 键和两个 π 键组成。

[例题 1-6] 一个 s 轨道和一个 p 轨道侧面交叠能形成哪种分子轨道？

[解] s 轨道的+部分和 p 轨道的+部分所形成的键强将被 s 轨道的+部分和 p 轨道的一部分之间的反键效应所抵消(见下图)。因此， s 轨道和 p 轨道的侧面交叠是非键的，即基本上等于孤立的两个轨道。