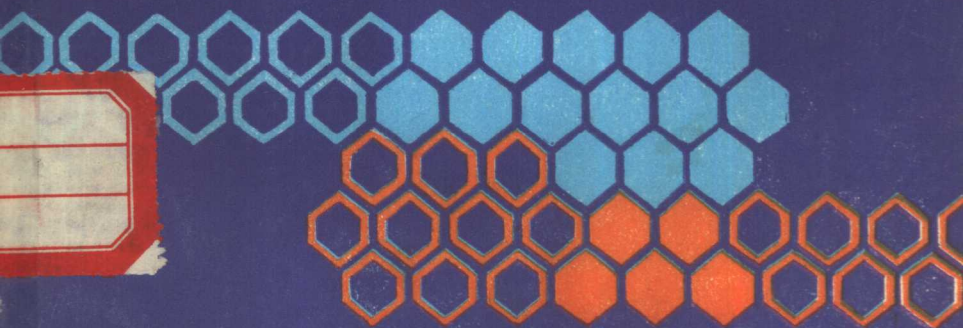


基础有机化学问答

袁履冰 编著 上海科学技术出版社



基础有机化学问答

袁履冰 编著

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书内容参考现行有机化学教材体系,按官能团分章系统编写,每章均按一定顺序罗列若干疑难问题,以一问一答、一题一议的形式进行讨论,着重分析结构与性能的关系及重要反应的原理和规律。全书共列了一百多个问题,题目之间互有联系,各题也可以单独成立。为便于有兴趣的读者进一步查阅,某些问题的解答之后附有较新的文献资料。

本书供大专院校化学、化工等专业学生和中青年教师参考,对中学化学教师的进修和对从事有机化学方面工作的科技人员及自学青年也有助益。

基础有机化学问答

袁 履 冰 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 江苏杨中印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 8.75 插页0 字数 188,000

1984年12月第1版 1984年12月第1次印刷

印数: 1—27,400

统一书号: 13119·1187 定价: (科四) 110元

前 言

有机化学是大专院校化学、化工、轻纺、医药、农林等专业的重要基础课,由于近年来该学科领域发展迅速、知识更新率较高、说理性也较强,如何适应学科发展的要求,提高教学质量,并为培养学生自学能力以及教师的进修提高创造条件,是教学过程中的重要课题。尤其当前课内学时数有限,如何将教学中的疑难问题,系统整理,作出解答,汇编一本教学疑难问题解析或答疑问题集之类的课外辅导读物,实在很有必要。国外已有类似的书刊问世,但内容不能满足我们的要求,而国内迄今尚无此类书刊出版。编者近年来结合有机化学的教学实践,搜集了师生们在教学中经常遇到的一些疑难问题,择其基本者,参阅了国内外若干经典著作及文献资料,整理写成一本教学参考书——《基础有机化学问答》,贡献给读者。

本书内容根据现行有机化学教材体系,按官能团分章系统编写,每章均按一定顺序罗列若干疑难问题,以一问一答、一题一议的形式进行讨论,着重分析结构与性能的关系及重要反应的原理和规律。全书共列了一百多个问题,题目之间互有联系,并可单独成立。为便于有兴趣的读者进一步深入钻研,某些问题解答之后,并附有较新的文献资料。

由于编者的学术水平和教学经验的限制,编写这类参考书也没有可资借鉴的先例,所以本书的缺点错误在所难免,所编的题目不可能很全面,敬希读者批评指正。

编 者

1982年,大连

目 录

前 言

第一章 绪论	1
本章内容提要及基本要求	1
§ 1-1 怎样正确写出有机化合物的 Lewis 结构式?	1
§ 1-2 共振论的基本要点和写出共振结构式的规则有哪些?	3
§ 1-3 电子配对法和分子轨道法的要点是什么?	5
§ 1-4 如何正确表达碳原子的杂化轨道?	7
§ 1-5 如何说明并区别下列各组不同的概念? (1) 电子的 离域和电子的跃迁; (2) 化学键的键距和键矩; (3) 分子的极性和可极化性。	10
§ 1-6 何谓有机化合物的稳定性和活泼性?	11
第二章 烷烃	14
本章内容提要及基本要求	14
§ 2-1 为什么烷烃的自由基卤代反应通常是指氯代和溴代 反应?	14
§ 2-2 如何论证烷烃的自由基卤代反应历程?	16
§ 2-3 怎样衡量及解释烷烃自由基取代反应的相对活性?	18
§ 2-4 烷烃的光化卤代反应, 为什么量子产率那么高?	20
§ 2-5 怎样概括认识烷烃的氧化反应?	21
§ 2-6 烷烃的热裂主要包括哪些反应?	23
§ 2-7 如何从结构上说明碳在不同结构碳架上成为自由基 时稳定的因素?	24
§ 2-8 烷基自由基能否发生重排? 为什么?	26
第三章 烯烃	29

本章内容提要及基本要求	29
§ 3-1 烯烃的加氢为什么需用 Pt、Pd、Ni 等过渡金属作催化 剂?	29
§ 3-2 什么叫碳宾离子和碳鎓离子?	32
§ 3-3 烯烃的亲电加成反应历程是否都是生成环状中间 体离子的?	33
§ 3-4 IBr 和 BrCl 分别与烯烃加成, 何者的加成速度为 快? 为什么?	36
§ 3-5 决定烯烃的硼氢化反应方向的主要因素是什么? 反 应有什么规律性?	36
§ 3-6 碳碳双键能进行亲核加成吗?	38
§ 3-7 烯烃在过氧化物作用下的与卤化氢加成, 为什么只 有溴化氢能顺利地反应? 引发的 $RO\cdot$ 与 HBr 反应 形成 $ROH + Br\cdot$, 而不是 $ROBr + H\cdot$, 是什么原因?	40
§ 3-8 烯烃为什么能在 $PdCl_2-CuCl_2$ 催化下氧化为醛酮?	42
§ 3-9 烯烃用 OsO_4 、 $KMnO_4$ 或过氧酸氧化成邻二醇类的 反应有什么区别?	45
§ 3-10 丙烯的高温氯代为什么主要生成 3-氯-1-丙烯, 而 不是双键上的加成反应或双键碳上的氢被取代的反 应产物?	46
§ 3-11 以烯烃的加成反应等为例, 说明什么叫反应的立体 选择性和立体专一性? 什么叫反应的位置选择性和 位置专一性?	47
第四章 二烯烃和炔烃	50
本章内容提要及基本要求	50
§ 4-1 如何判定链状多烯烃的顺反异构体数目?	50
§ 4-2 共轭二烯烃的亲电加成时, 溶剂、温度、试剂等因素 对 1,4-加成及 1,2-加成有什么影响? 它们的自由基 加成, 主要是 1,4-加成还是 1,2-加成? 为什么?	51
§ 4-3 为什么碳碳三键比双键难于亲电加成?	54

§ 4-4 乙炔加 HCN 是否属于亲核加成? 为什么要加 Cu_2Cl_2 之类催化剂?	58
§ 4-5 乙炔的氢为什么比较活泼?	59
第五章 脂环烃	61
本章内容提要及基本要求	61
§ 5-1 为什么小环烷烃(如环丙烷)的环具有张力而不稳定? 螺环[2, 2, 0]戊烷的张力比环丙烷的张力还要大得多, 又是什么原因?	61
§ 5-2 不对称的环丙烷衍生物与卤化氢等加成时, 为什么能符合不对称烯烃的加成规则(Markovnikov 规则)?	63
§ 5-3 六氯化苯(666)有多少异构体? 它们的构象如何?	64
§ 5-4 如何判定脂环化合物的顺反异构体?	67
§ 5-5 二环戊二烯铁为什么具有较高的稳定性和芳香性?	69
第六章 芳烃	72
本章内容提要及基本要求	72
§ 6-1 符合分子式为 C_6H_6 的碳环化合物, 除苯以外还有哪些?	72
§ 6-2 怎样理解关于芳香性的“ $4n+2$ ”规则?	74
§ 6-3 为什么芳烃容易发生亲电取代反应, 而难于发生亲电加成反应?	77
§ 6-4 芳烃能否和亲电试剂形成 π -络合物? 有什么事实根据可以说明芳烃亲电取代反应的活泼中间体是 σ -络合物?	78
§ 6-5 苯环上各种取代基对亲电取代反应的相对活性是怎样测定的?	82
§ 6-6 为什么 $-\text{NR}_3^+$ 是很强的间位定位基, 而结构相似	
的 $-\text{NH}_3^+$ 却是很弱的间位定位基? 为什么羟基的	
邻对位定位能力大于烷氧基? 在卤苯的亲电取代反	
应中, 不同的卤素原子对反应的活性顺序如何?	83

§ 6-7	苯环上的氯甲基化反应的反应历程是怎样的?	84
§ 6-8	过氧化氢异丙苯是怎样在酸性介质中分解为苯酚丙酮的?	86
§ 6-9	苯在高温或日光下与氯或溴的反应为什么是加成, 而不是取代? 为什么甲苯在高温或日光下主要进行甲基上的取代反应, 而不是环上的取代或加成反应?	87
§ 6-10	在芳香族自由基取代反应中, 反应有没有定位规律?	89
§ 6-11	萘的磺化反应中, 为什么低温得 α 产物, 高温得 β 产物? 萘的酰化反应也有时得 α 产物, 有时得 β 产物, 这又是什么原因?	91
§ 6-12	苯和萘用 $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的加氢反应是怎样进行的?	94
§ 6-13	为什么三苯甲基自由基或碳正离子都是比较稳定的? 三苯甲基自由基的二聚体是什么?	95
第七章 卤烃		97
本章内容提要及基本要求		97
§ 7-1	卤烃的亲核取代反应有什么规律性? SN_1 和 SN_2 的区别有哪些?	97
§ 7-2	为什么新戊基卤对 SN_1 和 SN_2 反应都较难? 而烯丙基卤或苄基卤对 SN_1 和 SN_2 反应都很容易?	99
§ 7-3	亲核试剂的亲核性强度是怎样确定的?	101
§ 7-4	为什么用 AgCN 、 AgNO_3 等试剂与卤烷的作用都是 SN_1 反应?	104
§ 7-5	在饱和碳原子上的亲核取代反应中, 离去基团的反应活性有什么规律性?	105
§ 7-6	为什么卤烃饱和碳原子上的 SN_1 反应, 除了有外消旋化的产物外, 往往还有构型转化的产物? 在什么情况下又为构型保持?	107
§ 7-7	以卤烃的亲核取代反应为例, 说明什么是溶剂效应?	110
§ 7-8	二卤代烷的亲核取代反应(如水解)比一卤代烷如何?	112

§ 7-9	卤烃的消除反应主要包括哪些类型? 影响因素及反应的取向有些什么规律?	113
§ 7-10	1, 2-二卤化物的消除卤素的反应历程如何? 反应的立体选择性为什么有反式和顺式两种情况?	117
§ 7-11	什么样的条件有利于进行 1, 1-消除反应? 这类反应的历程如何?	118
§ 7-12	苯炔历程的实验根据是什么? 苯炔的结构是怎样的? ...	119
§ 7-13	氟代烃和其他卤代烃比较有什么特点? 为什么?	121
第八章 醇和醚		123
本章内容提要及基本要求		123
§ 8-1	醇羟基的被取代和卤烃的亲核取代有什么异同点? 为什么醇和 PCl_5 或 SOCl_2 作用制备卤烷时不发生重排作用?	123
§ 8-2	为什么醇的分子内脱水生成烯烃时容易发生分子重排? 醇的分子间脱水成醚, 能否用来制备混醚?	126
§ 8-3	醇的氧化反应历程如何?	128
§ 8-4	醚与碘化氢作用时醚键断裂, 为什么通常是较小的 R 生成 RI ?	129
§ 8-5	醚在空气中自动氧化形成过氧化物是什么类型的反应? 有什么规律性?	130
§ 8-6	为什么过氧化物分子很不稳定, 容易分解及聚合?	132
§ 8-7	三员环醚的开环加成反应有什么规律性?	134
第九章 醛和酮		136
本章内容提要及基本要求		136
§ 9-1	醇、酚、醚、醛、酮、醌的结构特征有何异同点?	136
§ 9-2	羰基加亚硫酸氢钠的反应是如何进行的?	138
§ 9-3	醛或酮和醇的作用生成半缩醛或半缩酮时为什么既可以酸催化又可以碱催化呢? 而进一步生成缩醛或缩酮时则仅仅为酸催化呢?	139

§ 9-4	举例说明什么叫特殊和普遍的酸催化? 什么叫特殊和普遍的碱催化?	141
§ 9-5	什么是羰基亲核加成的 Cram 规则? 它的应用有没有局限性?	143
§ 9-6	醛、酮与 Grignard 试剂的加成反应历程是怎样的?	145
§ 9-7	醛、酮与氨衍生物的加成-消除反应的反应历程是怎样的? 反应介质的 pH 值不同有什么影响?	147
§ 9-8	如何判断交叉羟醛缩合的反应产物?	149
§ 9-9	α 、 β -不饱和羰基化合物的亲核加成时, 温度、试剂等因素对 1,4-及 1,2-加成有什么影响? 为什么?	152
§ 9-10	酮的 α 氢卤代反应有什么规律性? 卤仿反应的历程如何?	154
§ 9-11	氢负离子还原羰基化合物的反应历程是怎样的? LiAlH_4 与 NaBH_4 或 KBH_4 有什么区别?	156
§ 9-12	用异丙醇铝的还原反应(Meerwein-Poundorf 反应)及 Tishchenko 反应的反应历程是怎样的?	158
§ 9-13	Cannizzaro 反应的反应历程是怎样的? 反应有什么规律性?	159
§ 9-14	Wolff-Kishner 还原反应的历程如何? 黄鸣龙是怎样改进这个方法的?	161
§ 9-15	举例说明在有机化学反应中常用的亲电试剂、亲核试剂和其他试剂?	163
§ 9-16	醛、酮与五氯化磷反应生成同二氯烷, 是怎么一回事?	164
§ 9-17	醛的自动氧化生成羧酸的反应是怎样进行的?	166
第十章	羧酸及其衍生物	168
	本章内容提要及基本要求	168
§ 10-1	在测定羧酸的酸度时, 为什么在气相中和在溶液中的强度规律不同? 不同的溶剂对酸性有什么影响?	169
§ 10-2	在环上有取代基的苯甲酸中, 往往是邻位取代苯甲酸的酸性较高, 而且还较苯甲酸为高, 这是什么原因?	171

§ 10-3	为什么酯化反应通常要用酸催化? 酯化反应有什么规律性?	173
§ 10-4	酯的水解反应有什么规律性?	176
§ 10-5	酯交换反应为什么通常不用叔醇或叔酯?	180
§ 10-6	羧酸衍生物的水解、醇解或氨解等反应的活性有什么差别? 为什么?	181
§ 10-7	为什么羧酸的脱羧反应, 往往是 α 碳上具有吸电子的基团时容易反应?	183
§ 10-8	用羧酸合成相应的酰氯时, 为什么不能用 HCl , 而需要采用 PCl_3 、 PCl_5 或 SOCl_2 作试剂? 制备 α 氯代酸时, 为什么也需要加入某些催化剂, 如 P 、 S 等?	185
§ 10-9	用 LiAlH_4 将羧酸及酯还原成伯醇的反应是怎样进行的? 酯还有什么其他的还原方法?	187
§ 10-10	在有机化学反应中, 有哪几类常用的氧化剂和还原剂? 它们的应用范围如何?	189
§ 10-11	酯的缩合反应(Claisen 缩合)是怎样进行的? 为什么要用较多量的醇钠等强碱作缩合剂? 如何提高产物(β 酮酸酯)的产率?	192
§ 10-12	β 酮酸酯在碱性介质中的加热分解, 有什么规律性?	194
§ 10-13	β 酮酸、 β 酮酸酯及 β 二酮类化合物的互变异构平衡, 有什么规律性?	196
§ 10-14	有哪些常见的基团可以使 α 氢活化, 以及它们的活性顺序如何?	198
§ 10-15	脂类物质包括哪些? 它们的结构特点如何?	200
第十一章	有机含氮化合物	203
	本章内容提要及基本要求	203
§ 11-1	硝基($-\text{NO}_2$)和氨基($-\text{NH}_2$)的结构是怎样的?	204
§ 11-2	脂肪族硝基化合物的互变异构中, 通常是硝基式占绝对多数, 但是加碱成盐后如何? 酸化后又如何?	205
§ 11-3	有哪些含氮化合物的还原, 可以制得胺类?	207

§ 11-4	胺类的碱性大小有什么规律性? 如何解释?	209
§ 11-5	如何用共振论的观点解释胍的碱性比胺强? 脂肪胺的碱性比芳香胺强?	212
§ 11-6	有机酸碱的规律性在实际工作中有些什么用处?	214
§ 11-7	苯胺的硝化和磺化都是苯环上的亲电取代反应, 但是硝化产物约为三分之一对硝基苯胺, 三分之二的间硝基苯胺; 而磺化反应在高温时主要是对氨基苯磺酸, 这是什么原因?	215
§ 11-8	芳胺的 N-取代衍生物有哪些能发生分子重排反应? 反应类型有几类?	217
§ 11-9	为什么羧酰胺或羧酰氯较磺酰胺或磺酰氯容易水解?	221
§ 11-10	氰基($-\text{CN}$)和异氰基($-\text{NC}$)的结构有什么特点? 为什么腈类的水解既可以酸催化, 又可以碱催化?	223
§ 11-11	具有 $\text{C}=\text{N}$ 及 $\text{N}=\text{N}$ 结构的含氮化合物的顺反异构体如何判定?	224
§ 11-12	芳胺重氮化反应的历程如何? 重氮阳离子的结构特点如何? 它的稳定性有什么规律?	226
§ 11-13	芳香族重氮盐被卤素等的放氮取代反应属于什么反应历程?	229
§ 11-14	重氮甲烷的结构是怎样的? 为什么它的反应活性很大?	231
§ 11-15	碳烯的电子结构如何? 它在有机合成上有什么重要应用?	233
§ 11-16	迭氮化合物及氮烯的电子结构如何? 它们在有机合成上有什么重要应用?	236
第十二章 杂环化合物		239
本章内容提要及基本要求		239
§ 12-1	具有芳香性的某些杂环和苯环比较, 有何异同点?	239
§ 12-2	芳香性杂环化合物的亲电取代反应, 有没有定位规律?	242

§ 12-3	含氮杂环化合物的碱性大小有哪些规律性?	245
§ 12-4	用 Skraup 方法合成喹啉系化合物的过程包括那些 反应? 这类合成有什么规律性?	247
§ 12-5	用什么简易灵敏的化学方法检验糠醛、噻吩、呋喃、 吡咯、吡啶、咪唑及吡啶、喹啉等的存在?	250
§ 12-6	含氮杂环化合物主要有哪些互变异构现象?	251
§ 12-7	某些非芳香性的六员杂环的稳定构象, 是否符合一 般的规律?	255
§ 12-8	哪些含氮杂环存在于核糖核酸(RNA)及脱氧核糖 核酸(DNA)分子中? 杂环上的原子如何编号? 它们 是在生物体内合成的吗?	257
§ 12-9	哪些常用的维生素含有杂环的结构?	259
附录		262
一、	元素的电负性 (Pauling 值)	262
二、	某些化合物的键长 $D(\text{\AA})$ 及键离解能 $E(\text{kcal/mol})$	262
三、	某些有机化合物的酸度 ($\text{p}K_a$, 25°C)	264
四、	有机化学常用符号一览表	267

第一章 绪 论

本章内容提要及基本要求

一、有机化合物的特性

二、有机化合物的结构

1. 有机化合物的 Lewis 结构式

2. 共振论

3. 分子轨道理论

4. 共价键的属性

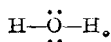
三、有机化合物的分类

绪论要求了解有机化学及有机化合物的一般概念，重点内容是要求掌握有机化合物结构的基本理论，为以后各章打好基础。

§ 1-1 怎样正确写出有机化合物的 Lewis 结构式?

Lewis 结构式是有机化学中常用的、最简单的成键模型，它基于下列概念：离子键的成键能力来自相反电荷的离子间的静电引力，共价键的成键能力则来自原子间电子对的共享。

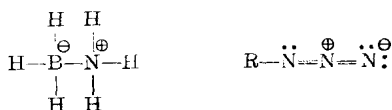
写 Lewis 结构式首先要确定原子及其价电子的标志法。把元素符号代表原子实(core)，即核和内层电子。原子实所带正电荷的数目与价电子相等，此正电荷称为原子实电荷。价电子画在元素符号的外面，在结构式中，除了在共价键中已共享电子对一般以线条表示外，其他电子都用黑点标出。如：



为要正确地写出 Lewis 结构式, 还需要明确两个概念: 第一, 原子的价层占有度 (Valence-Shell Occupancy), 为与该原子紧相邻的总电子数, 它等于该原子外未共享电子总数及该原子各键上成键电子总数之和。第二, 形式电荷, 可以用下式表示:

$$\text{形式电荷} = \text{原子实电荷} - \text{电子主权数}$$

所谓电子主权数 (Electron Ownership) 是指该原子的全部未共享电子数加上这个原子上成键电子的半数。例如, 氢氧根 ($\text{HO}^\ominus$) 中, H 的电子主权数为 1, 而原子实电荷为 +1, 所以形式电荷为零; O 的电子主权数为 7, 而原子实电荷为 +6, 所以其形式电荷为 -1。凡不等于零的形式电荷必须在结构式中标出, 它可以粗略表示分子中电荷的分布情况。如:



Lewis 结构式的书写程序如下:

1. 计算各电中性原子所贡献的价电子总数。对离子来说, 则在每个负电荷的总数上加上一个电子; 在每个正电荷上减去一个电子。

2. 写出各原子实符号, 并填入上述算得的电子数。填入电子时, 要使氢的价层占有度必须不超过 2, 第二周期的原子的价层占有度不可超过 8, 而第三周期的原子的价层占有度可以是 10 或 12。

3. 在不违反上述原则下, 使价键数目为最多, 未共享电子的数目为最少。

4. 算出每一原子的形式电荷, 并在结构式中标明。

例如, 写出 NO_2 的 Lewis 结构式。

第一步,算出价电子总数=17,原子实电荷=17。

第二步,初步写出结构式为 $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$ (如写成 $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{N}}-\ddot{\text{O}}:$, 将使 N 的价层占有度为 9)。

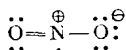
第三步,算出形式电荷:

左面 O, 电子主权数 6, 形式电荷数 0;

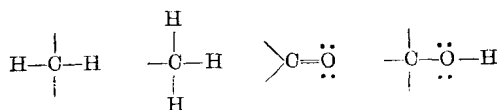
右面 O, 电子主权数 7, 形式电荷数 -1;

N, 电子主权数 4, 形式电荷数 +1。

所以, NO_2 正确的 Lewis 结构式为:



由于 Lewis 结构式表达了化合物性质的定性信息, 因而它非常有用。例如, 组成有机分子的某些基团:



我们可以通过这些 Lewis 结构式说出它们大致的化学性质。

对于那些如共轭体系分子的复杂结构, 用 Lewis 结构式就不能解决问题, 需要用共振结构式模型。

参 考 文 献

T. H. Lowry, K. S. Richardson, Theory and Mechanism in Organic Chemistry, Chapt. 1, 1979.

§ 1-2 共振论的基本要点和写出共振结构式的规则有哪些?

共振论 (Resonance Theory) 是美国化学家 L. Pauling 在本世纪三十年代初提出来的, 共振论的提出是为了解决当时古典化学结构理论所不能说明的分子的物化性能问题。由于

共振论使用了化学工作者所熟悉的化学语言和经典的结构要素,提供了某些能被化学家直接应用的直观模型,对于解释一系列有机化合物的物理化学性质方面是较为简明而符合实际的,所以共振论至今在国外的有机化学教材中还较普遍地被采用。

共振论的基本要点如下:

1. 当一个分子或离子,按价键规则可以写出一个以上的 Lewis 结构式时(它们的差别只是键或电子的分布不同,而原子核的位置不变),则真实的分子结构就是这些结构的共振杂化体,它不同程度地表现出这些结构的所有性质。

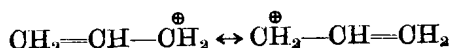
2. 凡分子或离子之有共振者,较之没有共振的来得稳定;参加共振的结构数目越多,则杂化体就越稳定;尤其是结构相同的式子参加共振,则其杂化体最稳定。

3. 在各个共振式中,能量最低而结构相近的式子,所占的几率最多。

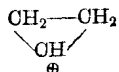
4. 共振能的概念,标志共振杂化体比任何单独一个共振结构式都来得稳定的程度。

要正确写出共振结构式,应符合下列几条规则:

1. 共振结构式之间只允许键和电子的移动,而不允许原子核位置的改变。如烯丙基正离子可以写成:



但不能写成:



2. 所有的共振结构式必须符合 Lewis 结构式。如甲醇或蔡写成下式都不对了: