



中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

供医学各专业本科生使用

有机化学学习指导

主 编 唐玉海 卫建琮



科学出版社

中国科学院教材建设专家委员会规划教材
全国高等医药院校规划教材

供医学各专业本科生使用

有机化学习指导

主 编 唐玉海 卫建琮

副主编 王丽娟 徐四龙

编 委 (按姓氏笔画排序)

卫建琮 (山西医科大学)

王 宁 (济宁医学院)

王 蓓 (首都医科大学)

王丽娟 (西安交通大学)

王建华 (内蒙古医科大学)

卞 伟 (山西医科大学)

李 洋 (西安交通大学)

陈 麒 (兰州大学)

袁 丁 (三峡大学)

贾振斌 (广东医学院)

徐乃进 (西安交通大学)

徐四龙 (西安交通大学)

唐玉海 (西安交通大学)

靳菊情 (西安交通大学)

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书为全国高等医药院校规划教材唐玉海、卫建琮主编《有机化学》(第2版)的配套综合辅导教材,内容覆盖医学各专业有机化学大纲要求的基本概念、基本理论和基本方法。全书包括绪论,链烃,环烃,对映异构,卤代烃,醇、酚、醚,醛、酮、醌,羧酸及其衍生物,羟基酸和酮酸,含氮、硫、磷有机化合物,杂环化合物,油脂和类脂,糖类,氨基酸、肽和蛋白质,核酸共15章。为了满足医学不同专业的需要,部分内容有所扩充。各章又分为基本要求、主要知识点、典型例题解析,配套教材的习题答案四个部分组成。附录为综合测试题和测试题参考答案。

本书作为医学各专业学生学习有机化学的学习综合辅导书,也可供理、工、农、林等专业学生和从事有机化学教学的教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习指导 / 唐玉海,卫建琮主编. —北京:科学出版社,2016.3
中国科学院教材建设专家委员会规划教材·全国高等医药院校规划教材
ISBN 978-7-03-047254-0

I. ①有… II. ①唐… ②卫… III. 有机化学-医学院校-教学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 015292 号

责任编辑:胡治国 王 超 / 责任校对:张怡君

责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敏

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>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2016年3月第一次印刷 印张:12 1/2

字数:295 000

定价:32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

有机化学是一门重要的医学基础课,多年的教学实践经验告诉我们,医学院校的学生对有机化学课程的理解可能并不感到有多么困难,但对所学知识的综合运用方面常会遇到问题。衡量学生对一门课程掌握的如何,一个最重要的标志就是考察他们运用所学知识去解决问题的能力,只有通过大量的综合练习,掌握解题技巧和解题思路才能逐渐对本门课程的体系和知识结构形成逻辑思维,通过综合训练有助于学生巩固理论知识,使所学知识逐渐趋于网络化,直至成为永久知识。对于初学者来说,这一点尤为重要,这正是本书编写的目的。

本书为全国高等医药院校规划教材唐玉海、卫建琮主编《有机化学》(第2版)的配套综合辅导教材,内容覆盖医学各专业有机化学大纲要求的基本概念、基本理论和基本方法。全书包括绪论,链烃,环烃,对映异构,卤代烃,醇、酚、醚,醛、酮、醌,羧酸及其衍生物,羟基酸和酮酸,含氮、硫、磷有机化合物,杂环化合物,油脂和类脂,糖类,氨基酸、肽和蛋白质,核酸共15章。为了满足医学不同专业的需要,部分内容有所扩充。各章又分为基本要求、主要知识点、典型例题解析,配套教材的习题答案四个部分组成。附录为综合测试题和测试题参考答案。

本书可作为医学五年制各专业学生学习有机化学参考书,也可作为理、工、农、林等专业学生学习有机化学参考。本书旨在作为一本指导性参考书,所收集的典型题的面比较广,部分典型题有一定的难度,目的是为了使学生通过典型题学习得到一些课外补充内容,学生可根据各自情况作相应的取舍。

本书由西安交通大学、兰州大学、山西医科大学、济宁医学院、首都医科大学、三峡大学、广东医学院、大连医科大学、内蒙古医科大学的唐玉海、靳菊情、王丽娟、徐四龙、李洋、陈麒、卫建琮、卞伟、王宁、王蓓、袁丁、贾振斌、徐乃进、王建华编写(排名不分先后);唐玉海、卫建琮任主编;王丽娟、徐四龙任副主编。本书在编写过程中得到了西安交通大学和各参编学校的大力支持,得到科学出版社给予的帮助和指导在此一并致谢。

虽然编者及主编对本书做了大量的工作,但由于水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,望同行和广大读者不吝指正。

编 者

2015年12月

目 录

前言	
第1章 绪论	(1)
1.1 基本要求	(1)
1.2 主要知识点	(1)
1.3 典型例题解析	(4)
1.4 习题详解	(7)
第2章 链烃	(9)
2.1 基本要求	(9)
2.2 主要知识点	(9)
2.3 典型例题解析	(19)
2.4 习题详解	(29)
第3章 环烃	(36)
3.1 基本要求	(36)
3.2 主要知识点	(36)
3.3 典型例题解析	(41)
3.4 习题详解	(44)
第4章 对映异构	(47)
4.1 基本要求	(47)
4.2 主要知识点	(47)
4.3 典型例题解析	(51)
4.4 习题详解	(56)
第5章 卤代烃	(60)
5.1 基本要求	(60)
5.2 主要知识点	(60)
5.3 典型例题解析	(63)
5.4 习题详解	(65)
第6章 醇、酚、醚	(69)
6.1 基本要求	(69)
6.2 主要知识点	(69)
6.3 典型例题解析	(74)
6.4 习题详解	(79)
第7章 醛、酮、醌	(82)
7.1 基本要求	(82)
7.2 主要知识点	(82)
7.3 典型例题解析	(86)
7.4 习题详解	(92)
第8章 羧酸及其衍生物	(97)
8.1 基本要求	(97)
8.2 主要知识点	(97)
8.3 典型例题解析	(102)

8.4 习题详解	(106)
第9章 羧酸和酮酸	(110)
9.1 基本要求	(110)
9.2 基本知识点	(110)
9.3 典型例题解析	(112)
9.4 习题详解	(114)
第10章 含氮、硫、磷有机化合物	(117)
10.1 基本要求	(117)
10.2 主要知识点	(117)
10.3 典型例题解析	(122)
10.4 习题详解	(128)
第11章 杂环化合物	(132)
11.1 基本要求	(132)
11.2 主要知识点	(132)
11.3 典型例题解析	(137)
11.4 习题详解	(140)
第12章 油脂和类脂	(143)
12.1 基本要求	(143)
12.2 主要知识点	(143)
12.3 典型例题解析	(144)
12.4 习题详解	(145)
第13章 糖类	(147)
13.1 基本要求	(147)
13.2 主要知识点	(147)
13.3 典型例题解析	(150)
13.4 习题详解	(154)
第14章 氨基酸、肽和蛋白质	(157)
14.1 基本要求	(157)
14.2 主要知识点	(157)
14.3 典型例题解析	(163)
14.4 习题详解	(165)
第15章 核酸	(168)
15.1 基本要求	(168)
15.2 主要知识点	(168)
15.3 典型例题解析	(170)
15.4 习题详解	(173)
附录 I 综合测试题	(176)
综合测试题 I	(176)
综合测试题 II	(180)
综合测试题 III	(184)
附录 II 综合测试题答案	(188)
综合测试题答案 I	(188)
综合测试题答案 II	(190)
综合测试题答案 III	(192)

第1章 绪论

1.1 基本要求

- 了解有机化合物与有机化学的定义。
- 掌握有机化合物结构特点,熟悉共价键的性质及意义。
- 掌握共价键的断裂方式与有机反应类型。
- 掌握有机化合物常见的分类方法。

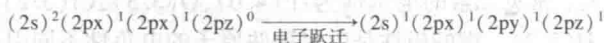
1.2 主要知识点

1. 有机化合物及其特点 有机化合物是指碳、氢化合物及其衍生物。组成有机化合物的主要元素包括 C、H、O、N、S、P、X(卤素)。仅由碳、氢两种元素组成的有机物称为烃类化合物,若还含有其他元素,则称为烃的衍生物。

有机化学是研究有机物的组成、结构、性质及其相互转化的一门科学。与无机化合物相比较,有机化合物具有以下特点:多数有机物易燃烧;固体有机物熔点较低;化学反应速率慢,且常伴有副反应;大多数有机物难溶于水,易溶于有机溶剂。有机物的这些特点都是由其结构特征决定的。

2. 有机分子结构与化学键 组成分子的若干原子在分子内是按一定的顺序和结合方式连接着的,这种排列和结合方式称为结构。结构研究首先涉及的就是将原子结合在一起的电子间的相互作用,即化学键。化学键有离子键和共价键两种基本类型。碳元素位于周期表 IV A,无论是得到还是失去四个价电子,以达到稳定的电子构型都是难以实现的。所以碳原子一般是通过与其他元素的原子共用外层电子形成共价键,即有机化合物是共价化合物。

根据原子核外电子排布规律,碳原子核外电子以 $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^0$ 形式排布,有两个未成对的价电子,所以应该是两价的,但有机化合物中的碳总是四价的,这是因为成键时发生了电子跃迁:



此结果虽然解释了碳四价问题,但无法解释甲烷中四个 C—H 相同的结果。实际上,碳原子是以杂化轨道形式与其他原子形成共价键。有机化合物中常见的杂化轨道类型有 sp^3 、 sp^2 、 sp 轨道。

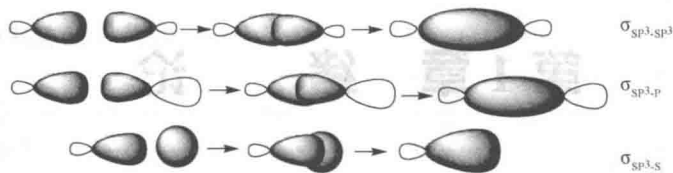
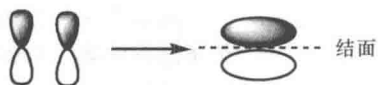
sp^3 杂化轨道: 一个 s 轨道与三个 p 轨道“混合”,形成四个 sp^3 杂化轨道,若四个轨道成分相同,则是等性的 sp^3 杂化,轨道间夹角为 109.5° ,成键后空间构型为正四面体(如 CH_4);若四个轨道成分不同(如轨道上有孤对电子存在)则是不等性 sp^3 杂化。含有一个孤电子对的 sp^3 轨道空间构型一般为三角锥形(如 NH_3 分子);含有两个孤电子对的 sp^3 轨道空间构型一般为 V 形(如 H_2O 分子)。

sp^2 杂化轨道: 一个 s 轨道与两个 p 轨道“混合”,形成三个能量相等的 sp^2 轨道,轨道间夹角为 120° ,成键后空间构型为平面三角形。

sp 杂化轨道: 一个 s 轨道与一个 p 轨道“混合”,形成两个能量相等的 sp 轨道,轨道间夹角为 180° ,空间构型为直线形。

3. 共价键的类型 按成键轨道的重叠方式不同,共价键可分为 σ 键和 π 键两种基本类型。

σ 键: 由两个成键原子轨道向两个原子核间的连线(又称对称轴)方向发生最大重叠所形成的共价键(图 1-1)。

图 1-1 σ 键示意图图 1-2 π 键示意图

σ 键特点:电子云对称分布于键轴周围,可以自由旋转。两个原子间只能形成一个 σ 键。

π 键:由两个 p 轨道彼此平行“肩并肩”重叠所形成的共价键(图 1-2)。

π 键特点:电子云分布于键轴上下,不能自由旋转,键能小。两个原子间可以形成一个或两个 π 键。

4. 共价键的基本性质 键长、键角、键能和键的极性体现共价键的基本性质。

(1) 键长:键长是指成键原子核间的平衡距离。键长单位以 pm 表示。例如乙烷中的 C—C 键长为 154pm, 乙烯中的 C=C 键长为 134pm, 而乙炔中的 C≡C 键长为 120 pm。必须指出,同一类的共价键的键长在不同化合物中可能稍有区别,因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的,而是互相影响的。键长大小可反映分子中化学键的强弱及原子间的相互影响。

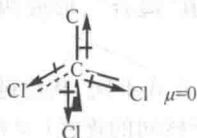
(2) 键角:键角是指两个共价键之间的夹角。如甲烷中碳氢键的键角为 $109^{\circ}28'$; 乙烯分子中碳氢键的键角为 118° ; 而乙炔中 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 的键角为 180° 。键角主要反映分子的几何形状。

(3) 键能:当把一摩尔双原子分子 AB(气态)的共价键断裂成 A、B 两原子(气态)时所需的能量称为 A—B 键的离解能,也就是它的键能。但对于多原子分子来说,键能与键的离解能是不同的。键的离解能的数据是指解离某个特定共价键的键能。多原子分子中的同类型共价键的键能应该是各个键离解能的平均值。键能是化学键强度的主要标志之一,在一定程度上反映了键的稳定性,相同类型的键中键能越大,键越稳定。

(4) 键的极性与极化性:分子中成键原子吸引电子的相对能力用电负性表示。电负性越大,吸引和保持电子的能力越大。常见元素的电负性为:F(4.0), O(3.5), Cl(3.2), N(3.1), Br(2.9), I(2.7), C(2.6), S(2.5), H(2.2)。键的极性是由成键两原子的电负性不同引起的。由于成键两原子的电负性不同,核间的电子云靠近电负性较大的原子一端,使之带部分负电荷,用符号 δ^- 表示;而电负性较小的原子一端则带部分正电荷,用符号 δ^+ 表示。这种正电荷重心与负电荷重心不重合的共价键称为极性共价键。极性方向用符号 $\text{—}\rightarrow$ 标出,箭头指向负端。例如:



对于双原子分子来说,含有极性共价键的分子必然是极性分子;但对多原子分子来说,含有极性共价键并不一定是极性分子。分子的极性是各个化学键极性的矢量和。分子的极性大小用偶极矩 μ (单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$) 表示,它的值等于正电荷和负电荷中心的距离 d (单位为 m) 与电荷 q (单位为 C) 的乘积, $\mu = q \cdot d$ 。例如:



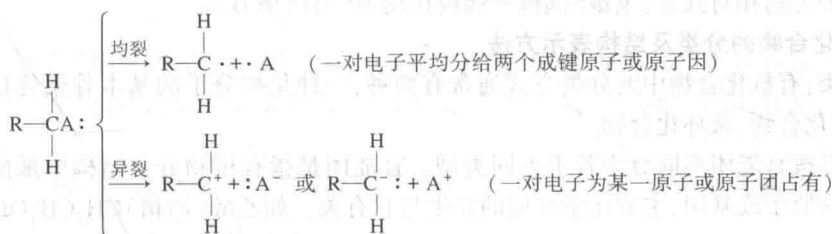
键的极化性是指在外电场(如反应试剂、极性溶剂等)的影响下,共价键的电子云密度重新

分布,键的极性发生变化,这种现象称为键的极化。极化性的大小与价电子的活动性有关。成键原子核对核外价电子的束缚能力越弱,极化性越强。在碳-碳共价键中, π 键比 σ 键容易极化。

极性是由成键原子电负性差异引起的,是分子固有的,是永久性的;键的极化只是在外电场的影响下产生的,是一种暂时现象,当除去外界电场后,就又恢复到原来的状态。

5. 共价键的断裂方式与反应类型

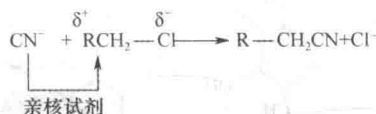
(1) 键的断裂方式与反应类型:有机化合物化学反应的发生必然涉及共价键的断裂。共价键的断裂有均裂和异裂两种类型。



共价键均裂所产生的带单电子的原子或原子团称为自由基或游离基。有自由基参与的反应称为自由基反应。一般在光或热的作用下进行。

共价键异裂产生正碳离子或负碳离子。经过离子中间体所进行的反应称为离子型反应,一般在酸、碱或极性物质催化下进行。

根据反应试剂类型,离子型反应又可分为亲核反应和亲电反应。由缺少电子的试剂进攻反应物(底物)中电子云密度较高部位所发生的反应称为亲电反应。这类试剂很需要电子,称为亲电试剂,一般为 Lewis 酸。由富有电子的试剂进攻底物中电子云密度较低部位所发生的反应,称为亲核反应。这类富有电子的试剂称为亲核试剂,一般为 Lewis 碱。例如:

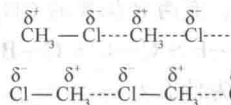


(2) 反应机制:反应机制也称反应历程,是研究一个化学反应发生所经“历”的过“程”。包括旧的化学键如何断裂,新的化学键如何形成,有什么样的中间体参与以及反应条件起什么作用等一系列问题。通过对反应历程的研究,有助于深刻理解和记忆反应,解释反应中出现的现象,能动的控制和改造反应,并对新的反应提出预见性的推测。

反应历程是根据大量实验事实作出的理论推导或假设,其目的是为了说明事实。

6. 分子间作用力 化学键是分子内部原子间的作用力,是决定分子化学性质的重要因素。分子间有较弱的作用力(比键能至少小一个数量级),它是决定分子物理性质的重要因素。从本质上讲,分子间的作用力都是静电作用力,主要包括如下三种力。

(1) 偶极-偶极作用力:极性分子间正极、负极的相互吸引。例如:



(2) 范德华力:分子间的一种弱的作用力,包括取向力、诱导力和色散力,就其本质来说是一种静电引力。非极性分子之间只有色散力,极性与非极性分子之间有诱导力和色散力,极性分子之间有取向力、诱导力和色散力。

(3) 氢键:当氢原子与一个原子半径较小,而电负性又很强,并带有未共享电子对的原子(如 O, F, N 等)相结合时,可以形成氢键。其中氢以共价键与一个原子结合,又以纯粹的静电力与另一个原子结合。例如:



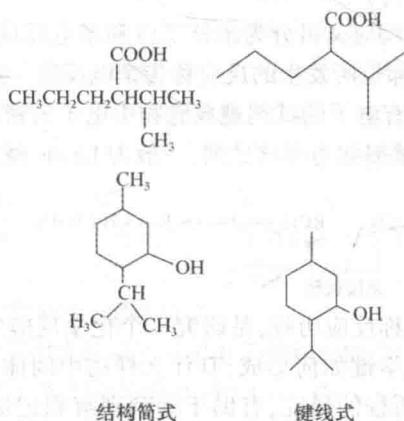
以上三种力的相对强度:氢键>偶极—偶极作用力>范德华力。

7. 有机化合物的分类及结构表示方法

(1) 分类:有机化合物中的分类方式通常有两种,一种是按分子的基本骨架特征分为链状化合物、碳环化合物、杂环化合物。

另一种是按官能团不同分为若干不同类型。官能团是指有机物分子结构中最能代表该类化合物性质的原子或基团,主要化学反应的发生与它有关。如乙醇(酒精) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和丙三醇(甘油) $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 官能团为羟基($-\text{OH}$),乙酸(醋酸) CH_3COOH 和苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 的官能团是羧基($-\text{COOH}$)。

(2) 结构表示方法:有机化合物结构的表示方法有 Lewis 电子式、Kekule 结构式及键线式。常用表示方法为 Kekule 结构简式和键线式。例如:



1.3 典型例题解析

1.3.1 用氧原子取代正己烷中一个“ CH_2 ”基团后得到醚类化合物,写出这类化合物的可能结构。

解:正己烷结构式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 醚类结构: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

注释 主要分析正己烷中 CH_2 的位置。有两种位置的 CH_2 ,所以得到两种醚。

1.3.2 $\text{C}-\text{X}$ 键的极性大小次序是 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$;而 $\text{C}-\text{X}$ 键的极化性大小次序是 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$,为什么?

解:因为键的极性大小是由成键原子的电负性差异大小决定的,电负性差越大,键的极性越大,X 的电负性大小次序为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$,所以 $\text{C}-\text{X}$ 键的电负性差大小为 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$,故 $\text{C}-\text{X}$ 键的极性大小次序是 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$ 。而键的极化性反映的是成键原子核外价电子的活动性大小,与成键原子对价电子的约束能力有关。原子半径越大,对电子的束缚力越小,极化性就越大。因为碘的原子半径最大,氟的原子半径最小,所以 $\text{C}-\text{X}$ 键的极化性大小次序是 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$ 。

注释 关键是搞清楚键的极性和极化性产生的原因、影响因素。

1.3.3 将下列共价键按极性大小排列成序。

C—F C—N C—I C—Br C—O

(各元素电负性: C 为 2.6 F 为 4.0 N 为 3.1 I 为 2.7 Br 为 2.9 O 为 3.5)

解: C—F > C—O > C—N > C—Br > C—I

注释 成键原子电负性差越大, 键的极性越大。

1.3.4 乙醇(C_2H_5OH)与甲醚(CH_3OCH_3)互为同分异构体, 为什么室温下乙醇为液体而甲醚为气体?

解: 乙醇与甲醚组成相同, 且两者都是极性分子, 存在偶极-偶极作用力; 但乙醇分子中羟基可以形成分子间氢键, 使乙醇分子缔合在一起, 不逸出; 而甲醚分子间不形成氢键, 分子间作用力小, 易逸出。

注释 分子的状态是由分子间作用力强弱决定的。作用力强, 分子聚集程度大, 一般呈固态或液态; 分子间分散程度大, 常呈气态。

1.3.5 解释下列化合物沸点的上升次序原因。

(1) $CH_3Cl > Cl_2 > CH_4$

(2) $CH_3CH_2OH > CH_3OH > CH_3OCH_3$

(3) $CH_3CH_2I > CH_3CH_2Br > CH_3CH_2Cl$

解: 化合物沸点的高低与其分子间作用力有关, 分子间作用力越强, 沸点越高。

(1) 因 CH_3Cl 是极性分子, 存在较强的偶极-偶极作用, 而 Cl_2 和 CH_4 为非极性分子, 分子间只存在较弱的范德华力, 但 Cl_2 的相对分子质量较 CH_4 大, 所以范德华力较强。因此 CH_3Cl 的沸点最高, CH_4 的沸点最低。

(2) CH_3OCH_3 不存在分子间氢键, 沸点最低。 CH_3CH_2OH 和 CH_3OH 存在分子间氢键, 且 C_2H_5OH 的相对分子质量比 CH_3OH 大, 故 C_2H_5OH 的沸点最高。

(3) 相对分子质量越大, 沸点越高。

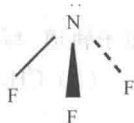
注释 从分子极性、相对分子质量、是否存在氢键三方面考虑。当其他条件(极性、氢键)相等时, 沸点随相对分子质量增大而升高。

1.3.6 BF_3 是平面三角几何构型, 而 NF_3 却是三角锥形。试以杂化轨道理论加以说明。

解: BF_3 中的 B 原子价电子构型为 $2s^2 2p^1$, 当它与 F 化合时首先进行 sp^2 杂化, BF_3 为等性的 sp^2 杂化, 三个 sp^2 轨道分别与 F 的 p 轨道中的单电子结合, 形成三个 $B_{sp^2}-F_p \sigma$ 键, 其构型为平面三角形。



NF_3 的 N 原子外层电子构型为 $2s^2 2p^3$, 在与 F 化合时进行的是 sp^3 杂化, 杂化后形成四个不等性的 sp^3 杂化轨道, 其中 N 的一对孤电子对占据一个 sp^3 杂化轨道, 另三个 sp^3 轨道分别与三个 F 的 p 轨道形成了三个 $N_{sp^3}-F_p \sigma$ 键, 其构型为三角锥形。



1.3.7 与无机物相比较, 为什么有机物的熔点、沸点较低, 水溶性较差?

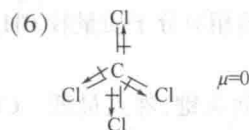
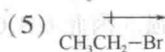
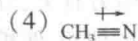
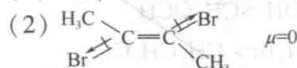
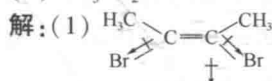
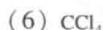
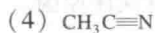
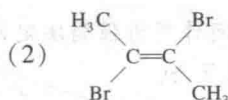
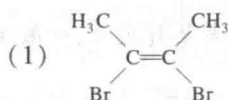
解: 无机物多为离子型化合物, 离子型化合物的正、负离子以静电互相吸引, 并以一定的排

列方式结合成晶体,若升高温度,提供能量来克服这种静电吸引力,则化合物就可以溶解,如NaCl熔点为 801°C ,但熔化后的正、负离子仍然相互作用,若继续升温,克服这种作用力,就可以沸腾,NaCl的沸点为 1413°C 。

有机化合物是共价化合物,它的单位结构是分子。化合物的气体分子凝聚成液体或固体就是分子间作用力的结果。这种分子间的作用力比离子间的静电吸引力弱得多,因此克服这种分子间的作用力的温度也就较低,一般有机化合物的熔点、沸点很少超过 300°C 。

水是一种极性很强、介电常数大的液体,根据“相似相溶”的一般规律,对极性强的物质,水是一种优良溶剂。而有机物是以共价键结合的分子,一般呈非极性或弱极性,所以多数难溶于水,而易溶于非极性或弱极性的有机溶剂。但是,当有机分子结构中含有极性较大的官能团时,在水中也有较大的溶解度。

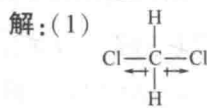
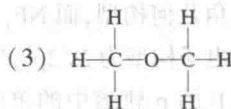
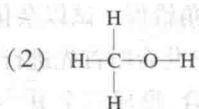
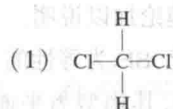
1.3.8 下列化合物哪些含有极性键? 标出极性方向。哪些是极性分子?



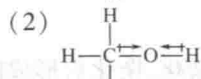
即: (1), (3), (4), (5) 是极性分子。

注释 成键原子只要电负性有差异,所形成的化学键就有极性。但分子是否有极性,取决于各个键极性的向量和。

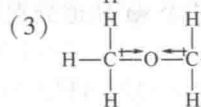
1.3.9 用箭头表示下列结构中键的极性,并指出分子的偶极矩为什么不等于0?



$\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ 的键角约为 109° ,偶极矩向量和不等于0。

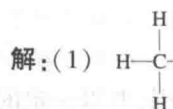


$\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 的键角约为 105° ,偶极矩向量和不等于0。

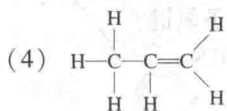
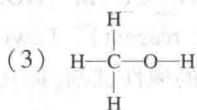
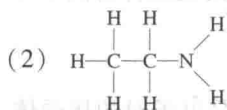


$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的键角约为 105° ,偶极矩向量和不等于0。

1.3.10 根据下列化合物中各原子的原子轨道,写出所形成的化学键类型。



$\text{C}-\text{H}$ $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_{\text{s}}$ σ 键 $\text{C}-\text{F}$ $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{F}_{\text{p}}$ σ 键



C—H $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s$ σ 键

C—C $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ σ 键

C—N $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{N}_{\text{sp}^3}$ σ 键

N—H $\text{N}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s$ σ 键

C—H $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s$ σ 键

C—O $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{O}_{\text{sp}^3}$ σ 键

O—H $\text{O}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s$ σ 键

双键上的 C—H 键 $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}_s$ σ 键

饱和碳上的 C—H $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s$ σ 键

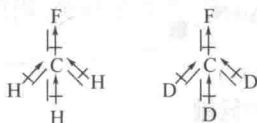
C—C $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ σ 键

C=C $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ σ 键

C_p-C_p π 键

1.3.11 CH_3F 的偶极矩为 $6.159 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, 而 CD_3F 的偶极矩为 $6.196 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 与 C—H 键相比, C—D 键的极性大小如何?

解: C—H 键极性比 C—D 键小。即 D 的电负性比 H 小(由分子极性大小推测键的极性大小)。



1.3.12 当 100ml H_2O 和 100ml 乙醇相混时, 溶液的总体积小于 200ml, 为什么?

解: 溶液体积的大小与分子间的相互作用力有关, 相互作用力越大, 体积越小。当乙醇与水混合后, 由于 H_2O 与乙醇之间形成的氢键强于这两个化合物相同分子间的氢键, 所以 H_2O 和乙醇分子靠得更紧密, 因而体积收缩。

1.4 习题详解

1.4.1 什么是有机化合物? 什么是有机化学?

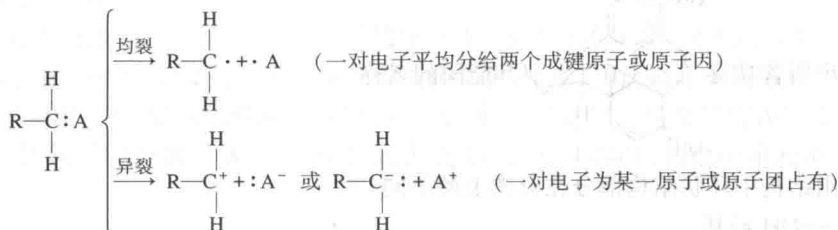
解: 有机化合物是指碳、氢化合物及其衍生物。仅由碳、氢两种元素组成的有机物称为烃类化合物, 若还含有其他元素, 则称为烃的衍生物。有机化学是研究有机物的组成、结构、性质及其相互转化的一门科学。

1.4.2 有机化合物的两种分类方法是什么?

解: 有机化合物一般是按分子基本骨架特征和官能团不同两种方法进行分类。

1.4.3 共价键有几种断裂方式? 分别说明其特点。

解: 有机化合物化学反应的发生必然涉及共价键的断裂。共价键的断裂有均裂和异裂两种类型。



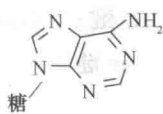
共价键均裂所产生的带单电子的原子或原子团称为自由基或游离基。有自由基参与的反应称为自由基反应。一般在光或热的作用下进行。

共价键异裂产生正碳离子或负碳离子。经过离子中间体所进行的反应称为离子型反应,一般在酸、碱或极性物质催化下进行。

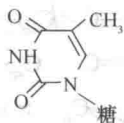
1.4.4 何谓 Lewis 酸和 Lewis 碱? 其特点是什么?

解: Lewis 定义酸是能获得一对电子以形成共价键的物质,即酸是电子对的接受体,常称其为 Lewis 酸;碱是电子对的给予体,常称其为 Lewis 碱。Lewis 酸(如 H^+ 、 Cl^+ 、 Br^+ 、 NO_2^+ 、 BF_3 、 AlCl_3 等)都是寻求一对电子的酸性试剂,称其为亲电试剂(electrophilic reagent)。Lewis 碱(如 H_2O 、 ROH 、 NH_3 、 RNH_2 、 OH^- 、 CN^- 等)都是有进攻碳核倾向的、富有电子的碱性试剂,称其为亲核试剂(nucleophilic reagent)。

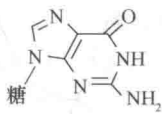
1.4.5 核酸分子中的几个常见碱基腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胸腺嘧啶(T)、胞嘧啶(C)和尿嘧啶(U),试指出下列碱基对(A与T, G与C, A与U)间能形成几条氢键?



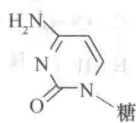
(A)



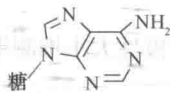
(T)



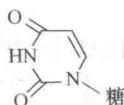
(G)



(C)



(A)



(U)

解: A 与 T A 与 T 形成两个氢键

G 与 C G 与 C 形成三个氢键

A 与 U A 与 U 形成一个氢键

1.4.6 已知氨分子中 $\angle \text{HNH} = 107^\circ$, 试指出氮原子的杂化状态。

解: N 为不等性 sp^3 杂化

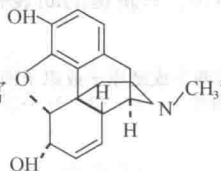
1.4.7 甲醛(HCHO)分子中 $\angle \text{HCO} = 121.7^\circ$, $\angle \text{HCH} = 116.5^\circ$, 回答下列问题:(1) 指出碳原子和氧原子的杂化状态;(2) 指出羰基的碳氧双键的共价键类型。

解: (1) 羰基碳原子和氧原子都是 sp^2 杂化;(2) 碳原子的三个 sp^2 杂化轨道分别与氧和其他两个原子形成三个 σ 键, 羰基碳和氧各剩余一个未杂化的 p 轨道彼此平行重叠形成 π 键, 垂直于三个 σ 键所在的平面。羰基氧上的两对孤对电子分布在氧原子另外两个 sp^2 杂化轨道上。

1.4.8 分别写出与分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ 相适应的所有结构式, 并分别指出这些结构式代表的物质都是属于哪一类有机化合物?

解: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ CH_3OCH_3
 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ CH_3NHCH_3

1.4.9 吗啡碱的结构式为



(1) 指出所含官能团的名称。

(2) 指出结构中环状结构部分在分类上的不同。

解: (1) $-\text{OH}$ 羟基。

(2) 结构中环状结构部分为杂环化合物。

第2章 链 烃

2.1 基本要求

2.1.1 烷烃

- 掌握烷烃碳原子的杂化状态及结构特点、烷烃的构象异构及其产生原因。
- 掌握烷烃的系统命名法和普通命名法。
- 掌握烷烃的卤代反应及其自由基反应机制。

2.1.2 烯烃

- 掌握烯烃的结构特点： sp^2 杂化、 π 键、 $C=C$ 双键。
- 掌握烯烃的顺反异构、顺序规则及系统命名法。
- 掌握烯烃的亲电加成反应、氧化反应及亲电加成反应机制。
- 掌握烯烃自由加成反应及其反应机制。
- 掌握诱导效应的概念：产生原因、吸电子基团、斥电子基团。应用诱导效应解释碳正离子的稳定性。

2.1.3 炔烃

- 掌握炔烃的结构特点： sp 杂化、 $C\equiv C$ 三键。
- 掌握炔烃的加成反应、氧化反应、端基炔的酸性及金属炔化物的生成。

2.1.4 二烯烃

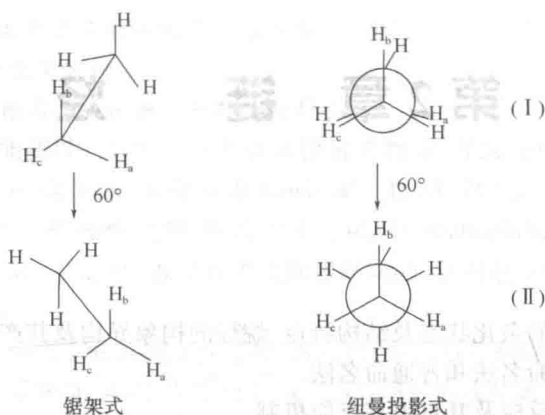
- 了解二烯烃的分类和命名。
- 掌握共轭二烯烃的结构特点、共轭效应。
- 掌握共轭二烯烃的主要化学性质：亲电加成反应。

2.2 主要知识点

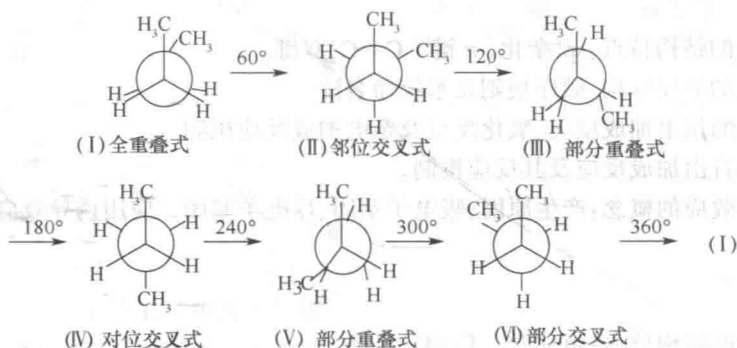
2.2.1 烷烃

1. 烷烃的构象异构 烷烃中的碳原子是以 sp^3 杂化轨道与另一碳原子或氢原子沿轨道对称轴方向“头对头”重叠形成 $C-C\sigma$ 键和 $C-H\sigma$ 键,例如: CH_4 , CH_3-CH_3 。由于 σ 键可以自由旋转,所以对于 C_2 以上的烷烃, $C-C\sigma$ 键的旋转会产生不同的分子形象(原子或基团在空间的相对位置不同)。这种通过 σ 键旋转所产生的不同形象的分子,称为构象异构。可用锯架式或纽曼(Newman)投影式表示。

(1) 乙烷的构象异构:乙烷有两种极端构象:(I)全重叠式,(II)交叉式。在它们之间还有无数种构象。由于构象(I)中前后两个氢处于重叠位置,距离最近,相互作用很强,所以内能高,稳定性差。而构象(II)中氢距离最远,相互作用小,体系最稳定。构象异构体的能量差较小相互转化容易,所以不能分离。室温下,交叉式占优势,温度升高时,其他能量较高的构象比例增加。



(2) 丁烷的构象 (绕 C_2-C_3 键旋转)

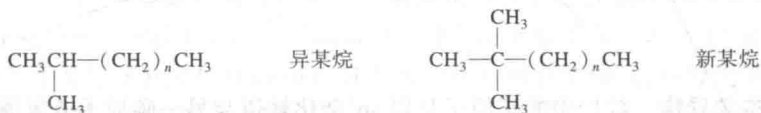
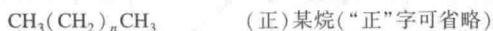


稳定性: 对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。

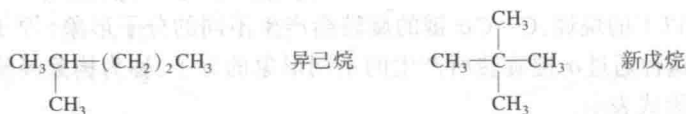
优势构象: 对位交叉式。

2. 烷烃的命名

(1) 普通命名法: 直链烷烃依所含碳原子数目称为“某烷”。 C_{10} 以下碳原子数目用天干 (甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸) 表示, C_{10} 以上用中文数字表示碳原子数目。带有 $(CH_3)_2CH$ —端链时, 在名称前加“异”字; 具有 $(CH_3)_3C$ —端链时, 在名称前加“新”字。



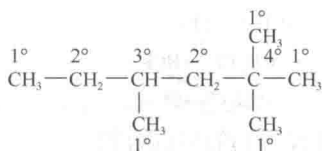
例: $CH_3(CH_2)_9CH_3$ 正十一烷



普通命名法只适合于直链及部分带侧链的烷烃。

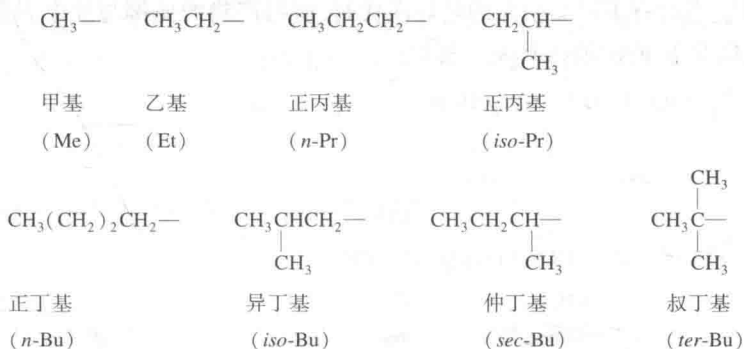
(2) 碳和氢的类型: 在烷烃分子中, 根据 C, H 所处环境不同, 把碳原子分为四类: 只连接一个 C—C 键的碳原子称为伯碳 (也称为一级碳原子, 表示为 $1^\circ C$); 连接两个 C—C 键的碳原子称为仲碳 (也称二级碳原子, $2^\circ C$); 连接三个 C—C 键的碳原子称为叔碳 (也称三级碳原子, $3^\circ C$); 连接四个 C—C 键的碳原子称为季碳 (也称四级碳原子, $4^\circ C$)。各类碳原子上所连接的氢原子分别称为伯氢 ($1^\circ H$)、仲氢 ($2^\circ H$)、叔氢 ($3^\circ H$)。

例:



(3) 系统命名法:系统命名法的基本要点是如何确定主碳链和取代基的位次。所谓取代基,在烷烃里就是各种烷基(烷烃失去一个氢原子后的残余部分),以 R—表示。

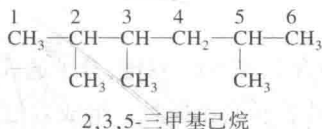
常见烷基结构及名称:



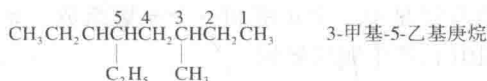
描述一个烷烃结构,实际上就是描写出主链(母体)和支链(烷基)的具体情况。命名步骤如下:

(1) 选择连续的最长碳链为主链,以主链碳原子数目作为母体烷烃,称为“某烷”,若有等长碳链,应选择含取代基多的碳链为主链。

(2) 从距取代基近的一端开始,依次用 1,2,3,4…对主链编号,若有选择,应使其他取代基位次尽可能小。将取代基的位次与名称写在主链名称前面,位次和名称之间用一短横线连接。相同取代基合并,并在取代基名前用二、三等数字表示取代基的数目。例如:



(3) 若连接不同的取代基,在遵守以上规则的前提下,若有选择,按“复杂基团后列出”原则编号。例如:



3. 化学性质 烷烃分子只含 C—C σ 键和 C—H σ 键,一般比较稳定。但稳定是相对的,这种 σ 键在一定条件下(如热、光和催化剂的影响下)也可发生键的均裂,产生自由基中间体,自由基卤代反应是烷烃的典型反应。

(1) 卤代反应:烷烃分子中的氢原子被卤原子取代的反应称为卤代反应。



反应活性: $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$ (F_2 活性很高,可发生爆炸性反应, I_2 几乎不发生反应)。

(2) 反应历程——自由基链锁反应:自由基链锁反应经历以下三个阶段。

1) 链引发阶段: $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$

(产生自由基)

2) 链传递阶段: $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$