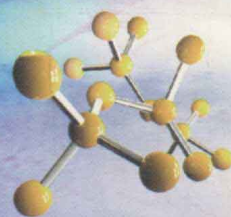


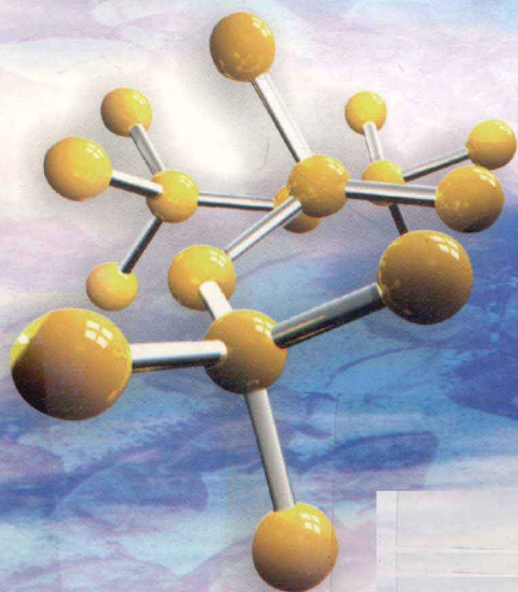
国家理科基地名牌课程建设参考书



有机化学学习指导

YOUJIHUAXUE XUEXI ZHIDAO

主编 王敏灿 卢会杰




郑州大学出版社

国家理科基地名牌课程建设参考书

有机化学学习指导

YOUJIHUAXUE XUEXI ZHIDAO

主编 王敏灿 卢会杰

 郑州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/王敏灿,卢会杰主编. —郑州:郑州大学出版社,2008.1

ISBN 978 - 7 - 81106 - 743 - 9

I. 有… II. ①王…②卢… III. 有机化学 - 高等学校 - 教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 176976 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:邓世平

全国新华书店经销

河南龙华印务有限公司印制

开本:787 mm × 1 092 mm

印张:22.25

字数:636 千字

版次:2008 年 1 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371 - 66966070

1/16

印次:2008 年 1 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978 - 7 - 81106 - 743 - 9

定价:39.00 元

本书如有印装质量问题,请向本社调换

作
者
名
单

主 编 王敏灿 卢会杰

副主编 廖新成 朱卫民 石伟民

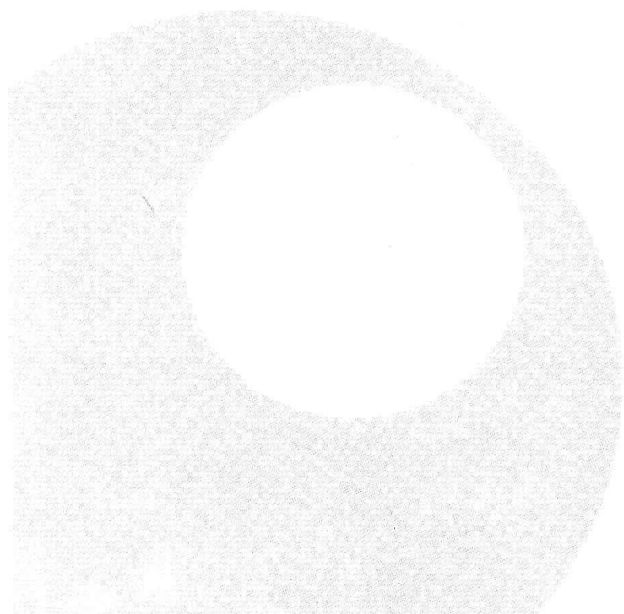
编 委 (以姓氏笔画为序)

王敏灿 韦 堃 石伟民

卢会杰 朱卫民 刘宏文

张金莉 陈晓岚 郑金云

郝新奇 龚军芳 廖新成



有机化学是高等院校化学、化工、生物、医药、食品等许多专业的一门必修课,而且在很多专业近年来的研究生升学考试中常常把有机化学作为一门必考课程。由此可见有机化学在很多学科研究中的重要地位。该课程的特点是:虽然具有一定的规律性,但内容丰富,知识点多,尤其是有机化学反应类型多,而且同样原料的反应,由于反应条件的差别,得到的产物可能完全不同;有机合成千变万化,同一种化合物可以有多种合成路线。因此,学生常常感觉学习难度大。为了帮助学生学好有机化学课程,我们编写了这本有机化学学习指导。

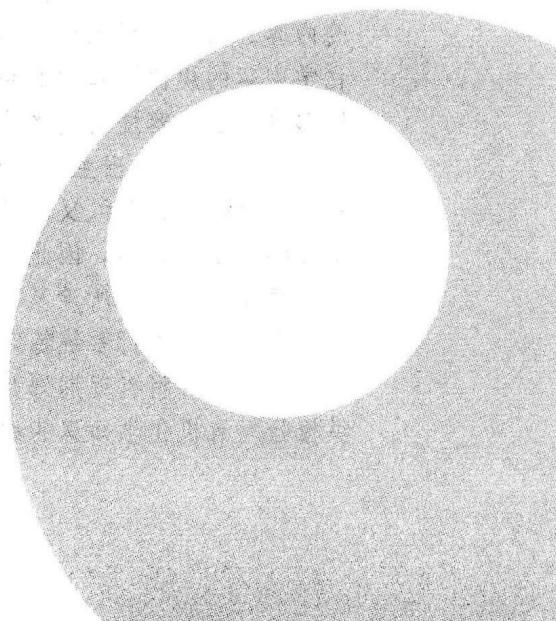
该书是编者结合多年从事理科化学专业有机化学课程的教学实践编写的。全书包括二十四章内容,涵盖了目前国内流行的多种专业的多种有机化学教材所涉及的主要内容。

该书的每章按照基本要求、内容提要、习题和参考答案四个层次编写。基本要求的提出,旨在帮助学生在了解知识点的重点和难点;内容提要部分则对各章所包含的内容进行了全面系统的概括和总结,从而使学生对有机化学内容的规律性知识和特殊知识有比较系统的了解;习题部分结合内容提要的各个知识点设置了多层次的练习,包括完成反应、写出主要产物,立体化学、分离提纯、化合物鉴别,产物结构分析、反应机理以及有机合成等。随后给出了详细的参考答案。因此,在使用本书的过程中,可以通过内容提要了解习题所涉及的内容,也可以结合国内流行的有机化学教材进行系统练习,从而巩固有机化学知识。

该书最后附有近期郑州大学研究生入学考试试题,以供检验对有机化学知识的综合运用能力和掌握情况。

本书可以作为高等院校的化学本、专科学生的有机化学教学和学习参考用书。也可以作为化工、生物、医药、食品等专业有机化学的教学和学习参考用书。

编者
2007年8月



目 录

第一章	概述	1
第二章	烷烃	5
第三章	环烷烃	12
第四章	立体化学	18
第五章	烯烃	27
第六章	炔烃和二烯烃	45
第七章	芳烃	58
第八章	卤代烃与金属有机化合物	79
第九章	紫外光谱、红外光谱、核磁共振与质谱	97
第十章	醇和醚	107
第十一章	酚	129
第十二章	醛酮	139
第十三章	羧酸	165
第十四章	羧酸衍生物	185
第十五章	缩合反应	199
第十六章	胺	222
第十七章	其他含氮化合物	236
第十八章	杂环化合物	252
第十九章	周环反应	275
第二十章	含硫、磷和硅的有机化合物	283
第二十一章	糖	291
第二十二章	氨基酸、蛋白质	298
第二十三章	类脂、萜和甾族化合物	304
第二十四章	合成高分子化合物	307
附录 1	郑州大学 2006 年攻读硕士学位研究生入学试题	311
附录 2	郑州大学 2005 年攻读硕士学位研究生入学试题	317
附录 3	郑州大学 2004 年攻读硕士学位研究生入学试题	322
附录 4	郑州大学 2003 年攻读硕士学位研究生入学试题	327

附录 5: 郑州大学 2002 年攻读硕士学位研究生入学试题	331
附录 6: 郑州大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学试题	335
附录 7: 郑州大学 2000 年攻读硕士学位研究生入学试题	339
附录 8: 郑州大学 1999 年攻读硕士学位研究生入学试题	344
主要参考书	348

第一章 概述

【基本要求】

1. 了解有机化合物与有机化学的概念。
2. 了解有机化合物的基本特性。
3. 了解有机化合物的结构与结构理论,包括原子轨道理论、价键理论、杂化轨道理论、分子轨道理论等。
4. 了解共价键的基本性质,键长、键能、键角以及键的极性。
5. 初步系统了解有机化学中的电子效应(诱导效应、共轭效应以及超共轭效应等),共振论等。
6. 了解有机化合物的来源。

【内容提要】

1. 从有机体中得到的化合物叫有机化合物。现代概念的有机化合物就是指含碳的化合物,可含有氢、氧、氮、硫、磷和卤素等;有机化学即碳化合物的化学。其研究内容包括:有机化合物的性质,内部结构,合成方法,有机化合物之间的相互转变,以及由这些事实所得出的规律和理论等。

2. 有机化合物的特性包括:易燃(少数不燃烧,如聚四氟乙烯);不溶于水(因无极性,少数溶于水);不导电;熔点低(极少数超过 300 °C);反应速度慢,副反应多等。

3. 价键理论是量子力学处理化学键的一种近似方法,要点是:①两个原子有未成对电子,且自旋方向相反时,则可配对成键;②成键时,原子轨道必须发生最大程度重叠(方向性);③某一原子中的一个(或多个)未成对电子与另一原子的未成对电子形成共价键后不再与其他未成对电子成键(饱和性)。价键理论不能说明碳为何形成四个相同的共价键。

杂化轨道理论认为:能量相近的不同原子轨道可以混合(杂化)而形成新的、数目相同且能量相等的杂化轨道。常见的形式有:由一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化而成的 sp^3 杂化轨道,两两轨道夹角为 $109^\circ 28'$,四个 sp^3 轨道的方向指向以碳为中心的四面体的顶点,成键时,四个原子沿四个 sp^3 杂化轨道的对称轴方向接近碳原子;由一个 s 轨道和两个 p

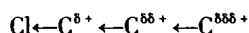
轨道杂化而成的 sp^2 杂化轨道,三个 sp^2 杂化轨道处于同一平面,两两轨道的夹角为 120° ,剩余的 p 轨道垂直于该平面;由一个 s 轨道和一个 p 轨道杂化而成的 sp 杂化轨道,两个轨道的夹角为 180° ,成一直线型,剩余的 p 轨道和该直线相互垂直。

分子轨道理论认为:将分子中的每一个电子看成是在核和其他电子的平均势场中运动,其运动状态可用单电子的波函数 Ψ (区别于原子轨道波函数 φ)描述;分子轨道可用原子轨道的近似线性组合表达,分子轨道的数目与组成分子轨道的原子轨道数目相等。如同核双原子分子, $\Psi = (\varphi_1 \pm \varphi_2)$;分子中的电子排布与原子轨道相同,即遵守能量最低原理、Pauli 原理和 Hund 规则;不同的原子轨道有效组成分子轨道时必须满足能量相近(组成 Ψ 的各个 φ 能量相近)、轨道最大程度重叠(键轴重叠或平行)和对称性匹配三个基本条件。

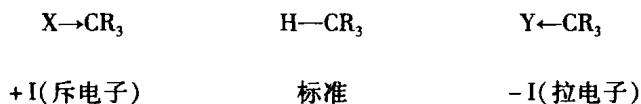
4. 双原子分子的键能指在一个大气压、 25°C 下分解 1 摩尔气体化合物分子成气体原子时所需要的能量(离解能);多原子分子的键能则指平均键能;两原子核之间的距离叫键长;两个共价键之间的夹角叫键角。形成共价键的两个原子不同时,共价键的电子云不是完全处于两个原子中间,而是偏向于电负性大的原子,从而使共价键有极性。若整个分子的正负电荷重心不能重叠,则分子也显极性,这样的分子具有偶极矩(dipole moment,用 μ 表示),单位为 D(Debye), $\mu = qd$ 。

5. 有机化学反应不仅与化合物的结构有关,还与分子中的电子云分布有关。影响电子云分布的因素称为电子效应,常见的有诱导效应、共轭效应和超共轭效应。

由于分子中某些成键原子电负性的差别,使电子偏向于电负性大的原子,从而使共价键产生极性,这种极性可通过 σ 键传递到远方,这一现象称为诱导效应。如:



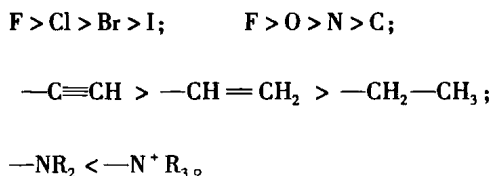
诱导效应是一种静电作用,无外电场时也存在。诱导效应具有方向性,拉电子能力比氢大的为负的诱导效应(-I),反之为正(+I);



在一定条件下,烷基为斥电子基团,杂原子如 F、O、N、Cl、Br 等为拉电子基团。

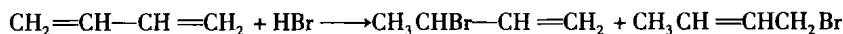
诱导效应又具有加和性,方向相同的几种基团的诱导效应可以叠加,反之相减。

诱导效应的强度在同一族中,原子序数增加,拉电子能力降低;而同一周期中,原子序数增加,拉电子能力增强;不饱和度越大,拉电子能力越强;有正电荷时拉电子能力强。如下列各组原子或原子团的 -I 强度顺序分别为:

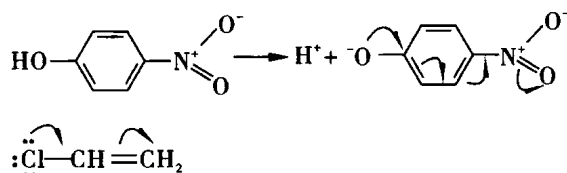


在共轭体系[若干双键通过单键连接起来($\pi - \pi$ 共轭)或者双键和一个轨道通过单键连接起来($p - \pi$ 共轭)构成共轭体系]中,当一端发生变化时,整个体系都会通过电子对的转移而传递这种变化,这一现象称为共轭效应。

如:($\pi - \pi$ 共轭)

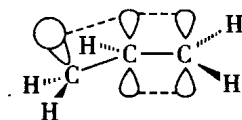


($p - \pi$ 共轭)



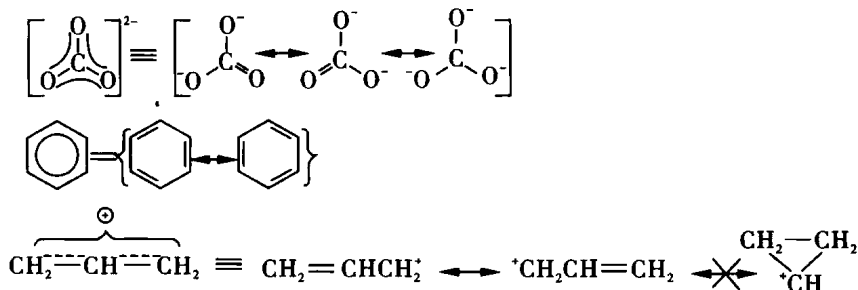
共轭效应也有方向性。一些基团具有斥电子共轭效应(+C),如: $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OR}$ 等。另一些基团则具有拉电子共轭效应(-C),如: $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CHO}$ 等。

烷基上的C原子与极小的氢原子结合时,对电子云屏蔽效力小,较易与邻近的 π 电子共轭,产生离域(共轭)现象,使体系稳定。这种 σ 键与 π 键的共轭称为超共轭($\sigma - \pi$ 共轭)。



超共轭($\sigma - \pi$ 共轭)中, σ 轨道和 π 轨道不平行,共轭程度较小。超共轭效应一般是给电子的,大小顺序为: $-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{R} > -\text{CHR}_2 > -\text{CR}_3$ 。这与诱导效应顺序相反。两者可共同起作用,一定条件下一种占主要。

一个分子或离子的真实结构是由若干个Lewis结构式(共振式)杂化成的。能够写出的共振式越多,杂化结构越稳定。而每个共振式对杂化结构的贡献是不同的,共振式越稳定,它对杂化结构的贡献就越大。共振式的稳定性与结构有关,当结构中所有原子周围都满足八个电子时最稳定(八隅规则)。上述观点称为共振论。



4 ④③②① 有机化学 学习指导

6. 测定有机化合物的结构,首先要对化合物提纯(提纯方法包括结晶、升华、蒸馏、萃取及色谱分离等),检验化合物的纯度可通过测定熔点、沸点等判定,然后进行元素分析,进而采用红外光谱、紫外光谱、核磁共振以及质谱等手段来综合分析,以确定其结构。

7. 有机化合物的来源主要有:煤焦油、石油、天然气等。

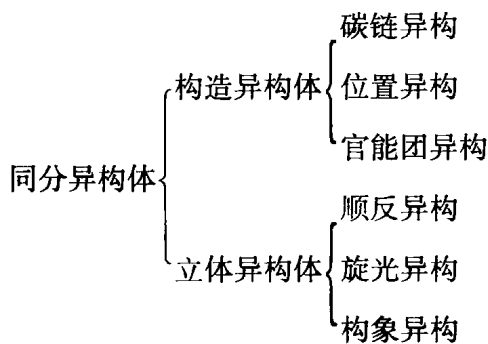
第二章 烷烃

【基本要求】

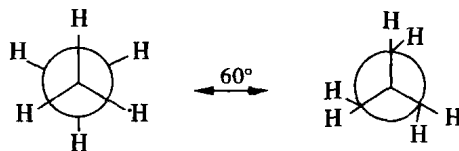
1. 了解同分异构现象和同系列的概念。
2. 了解烷烃的构象及其各种构象之间的转化与能量关系,掌握构象和构型的几种表达方式。
3. 掌握烷烃命名方法,包括普通命名法和系统命名法,了解中英文命名之间的差别。
4. 了解烷烃的反应活性特征,反应类型,重点掌握烷烃的卤化(反应历程,结构与活性的关系)。

【内容提要】

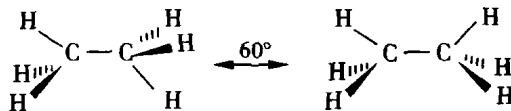
1. 同分异构与同系列:具有相同的分子式,但分子中各个原子的相互连接方式不同而有不同结构的一系列化合物称为同分异构体;在一系列有机化合物中,若分子间相差若干个 CH_2 ,则称之为同系列,同系列中各化合物互称为同系物, CH_2 为系差;在某一结构中插入系差 CH_2 时,因插入的部位或方位不同,就可以产生不同结构的化合物,即产生了同分异构体。同分异构体可分类如下:



2. 单键旋转使分子中各个原子(团)在空间的排列不同所引起的异构叫构象异构(旋转异构)。直链烷烃的构象有无数,但典型构象中最不稳定的为重叠式,最稳定的为交叉式。如:



或

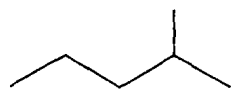


交叉式

重叠式

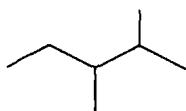
重叠式中两个体积最大的基团共平面时排斥能最高,因此稳定性最差;而交叉式中两个体积最大的基团共平面时排斥能最低,因此稳定性最高。若能形成分子内氢键,基团体积的排斥作用可能不再起主导作用。

3. 在有机化合物命名中,由于两种语言的差别,各个取代基在中英文名称中的排列顺序可能不同,英文完全按照基团的第一个字母顺序排列,中文则按照顺序规则排列。如:



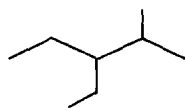
2-甲基戊烷

2-methylpentane



2,3-二甲基戊烷

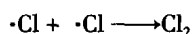
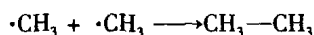
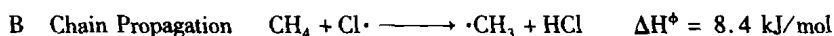
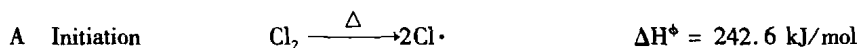
2,3-dimethylpentane



2-甲基-3-乙基戊烷

3-ethyl-2-methylpentane

4. 烷烃不含官能团,所以反应活性较差,常温常压下一般不发生反应,但在一定温度和压力下,或在催化剂存在下,烷烃可以发生氧化(部分氧化和燃烧)、裂解以及取代等反应;通常这些反应都是自由基反应。烷烃卤化反应的自由基历程有引发(initiation)、增长(propagation 至少两步反应)和终止(termination)三个环节。如:



自由基中间体的稳定性不仅决定反应速度的大小和反应的取向,还对各种产物的比例产生很大影响。一般地,自由基稳定性大小、各种氢被卤素取代的活性以及卤素的反应

活性如下:

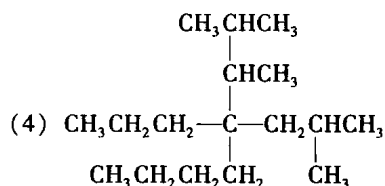
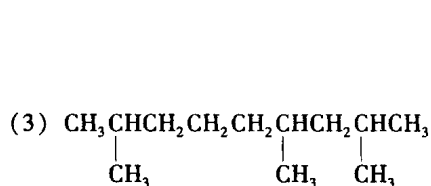
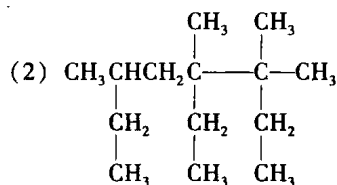
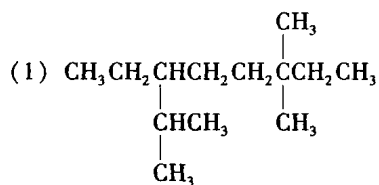
自由基稳定性: $3^\circ\text{R}\cdot > 2^\circ\text{R}\cdot > 1^\circ\text{R}\cdot$

氢被卤素取代的活性: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$

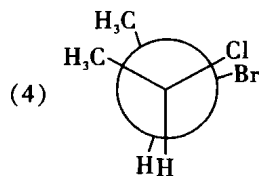
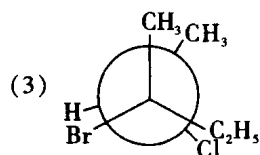
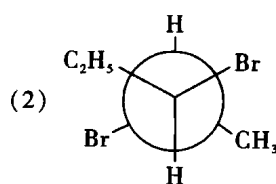
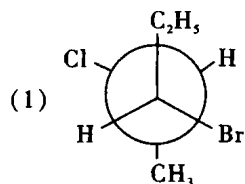
卤素的反应活性: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

【习题】

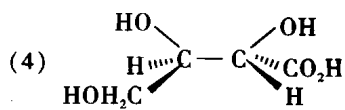
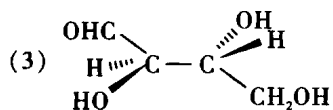
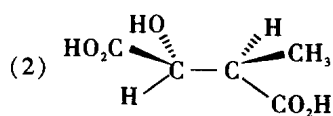
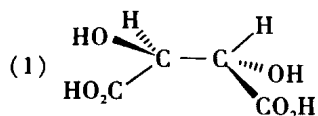
1. 写出分子式为 C_7H_{16} 的所有构造异构体的构造式, 并命名之。
2. 命名下列化合物。



3. 将下列纽曼式改写为锯架式和伞式。

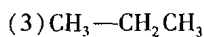
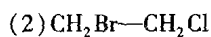
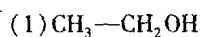


4. 将下列伞式结构改写为锯架式和纽曼式。

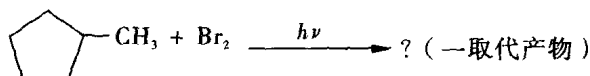


5. 分别用纽曼式、锯架式、伞式表示正戊烷沿 C2 - C3 旋转产生的不同构象。标明哪些是对位交叉, 邻位交叉, 重叠交叉及全重叠构象。

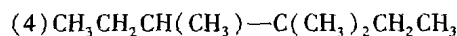
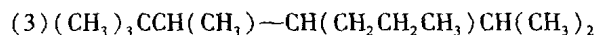
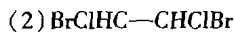
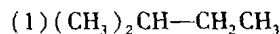
6. 画出下列化合物的重叠式和交叉式的纽曼投影式。



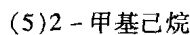
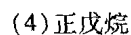
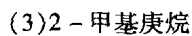
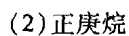
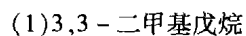
7. 写出下列反应的主要产物, 并写出其反应历程。



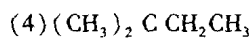
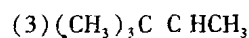
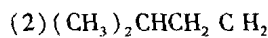
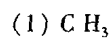
8. 写出下列化合物沿指出的 C—C 键旋转的优势构象(即稳定构象)。



9. 不查表, 按照沸点由高到低的顺序, 将下列化合物排列成序。



10. 按照稳定性由大到小的顺序, 将下列游离基排列成序。



【参考答案】

1. (1) 正庚烷

n - heptane

(2) 2 - 甲基己烷

2 - methylhexane

(3) 3 - 甲基己烷

3 - methylhexane

(4) 2,2 - 二甲基戊烷

2,2 - dimethylpentane

(5) 3,3 - 二甲基戊烷

3,3 - dimethylpentane

(6) 2,3 - 二甲基戊烷

2,3 - dimethylpentane

(7) 2,4 - 二甲基戊烷

2,4 - dimethylpentane

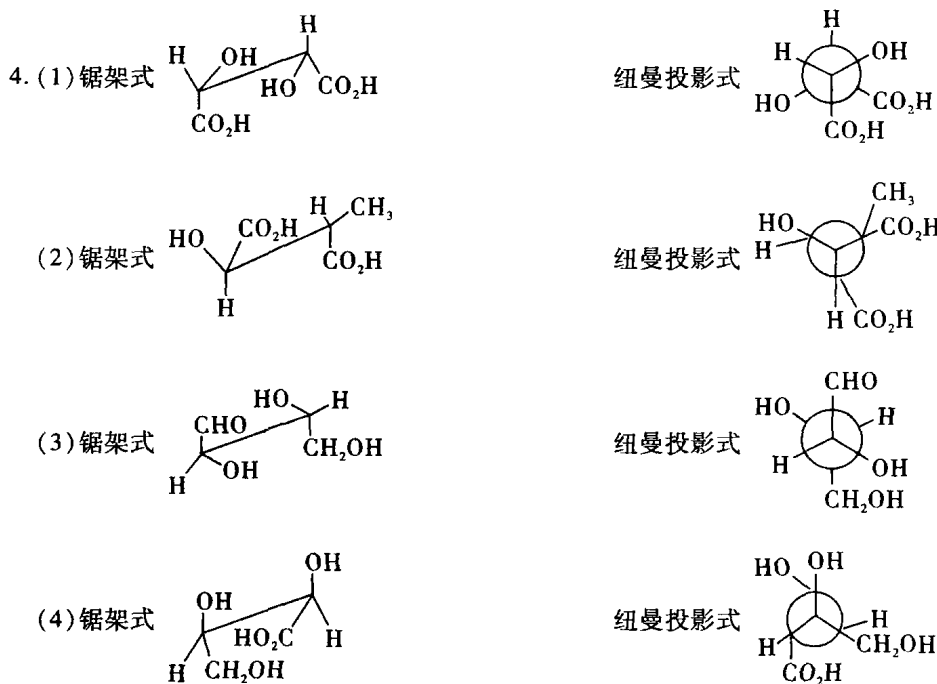
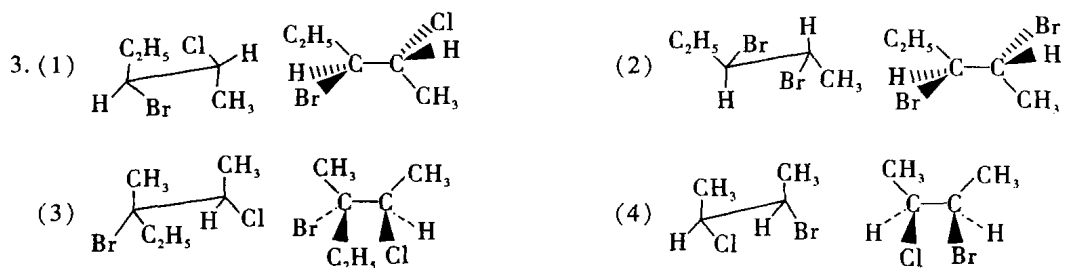
(8) 3 - 乙基戊烷

3 - ethylpentane

(9) 2,2,3 - 三甲基丁烷

2,2,3 - trimethylbutane

2. (1) 2,6,6-三甲基-3-乙基辛烷 3-ethyl-2,6,6-trimethyloctane
 (2) 3,3,4,6-四甲基-4-乙基辛烷 4-ethyl-3,3,4,6-tetramethyloctane
 (3) 2,4,8-三甲基壬烷 2,4,8-trimethylnonane
 (4) 2,3-二甲基-4-丙基-4-(2-甲基丙基)辛烷
 2,3-dimethyl-4-(2-methylpropyl)-4-propyloctane
 或 2,3-二甲基-4-丙基-4-异丁基辛烷
 4-isobutyl-2,3-dimethyl-4-propyloctane



5. 对位交叉型构象

