

高等学校教材

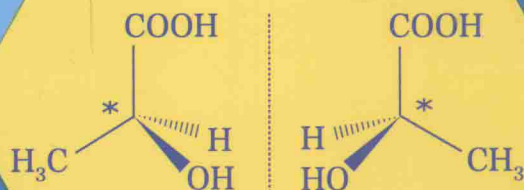
有机化学精要 与解题指导

李晓丽 主 编

刘 旸 副主编

李 斌 主 审

YOUJI HUAXUE
JINGYAO YU
JIETI ZHIDAO



教育部“十二五”规划教材

有机化学精要 与解题指导

主编 王 强
副主编 王 强
编 委 王 强



化学工业出版社

高等学校教材

有机化学精要与解题指导

李晓丽	主 编
刘 旻	副主编
李 斌	主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书分上篇和下篇两部分。上篇包括六章内容,简洁概括了核心的有机化学知识,即有机化合物的结构本质、有机化合物的官能团与命名、立体化学、波谱分析、分子间作用力与物理性质、有机化学反应和机理。下篇包括十二章内容,每章均先简明扼要地阐述了各类化合物的重要知识点,然后给出了例题和解题指导,最后是习题与答案。

本书可作为高等院校化学、化工、材料科学、生命科学、生物技术等专业本科生的学习指导用书和考研复习参考书,也可作为教学辅导教材。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学精要与解题指导/李晓丽主编. —北京:
化学工业出版社, 2014. 8
高等学校教材
ISBN 978-7-122-21221-4

I. ①有… II. ①李… III. ①有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 148483 号

责任编辑: 宋林青
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 林 丹
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 323 千字 2014 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

有机化学是高等学校化学、化工、材料科学与工程、农林医学及生物、生命科学等专业本科生必修的一门化学类基础课。由于有机化学的知识点多，而且相互联系十分密切，学生在学习过程中不仅要熟记各类化合物性质，更重要的是要学会分析有机化合物结构-性质之间的关系及各类化合物之间的转变和变化规律。有些学生掌握了有机化学的特点与变化规律，学习起来得心应手，而很多学生尽管付出了大量的时间和精力去学习，仍是理不清头绪。

本书尝试把有机化学的基本内容进行整理和凝练。上篇深入浅出地对有机化合物结构本质、命名一般原则与规律、立体化学、有机化合物波谱分析、分子间作用力与物理性质、化学键断裂与有机化学反应六方面内容的知识点进行解析，便于学生掌握有机化学的整体轮廓，理清有机化学的脉络。下篇将各类有机化合物的命名、结构、制备与性质方面的特点、特征进行条理化总结分析，突出重要知识点，强化各类有机化合物之间的关联与转变关系，使学生在掌握有机化学脉络的基础上，进一步深入地学习各类有机化合物的重要知识点。

本书解题指导部分的立足点是引导学生如何分析和解决问题，力争克服学生在学习一章之后对习题无从下手，教师一讲就会，一听就懂，而自己动手一做就懵的局面。本书的习题来源主要靠教学积累及文献资源收集。全书由李晓丽、刘畅、苏佳铨、马超、李文静、翟程良、赵丽娜、王超分工编写，经多次讨论修改而成，最后由李晓丽统稿。

由于习题的解题方法较多，每个人的解题思路不尽相同，所以给出的解题指导未必是最恰当的方式方法。此外，限于编者的水平，再加上习题及解答的工作量较大，尽管编者在编写过程中付出了很大的努力来避免错误，但疏漏之处在所难免，编者恳请广大读者多提出宝贵意见和建议，以便改正！

本书在编写和出版过程中得到了东北林业大学李斌教授和孙才英教授两位良师益友的大力支持和帮助，提出了很多宝贵的意见和建议，在此致以衷心的感谢！

李晓丽

2014年5月于东北林业大学

目 录

上篇 有机化学精要

第一章 有机化合物的结构本质	1
一、知识点解析	1
1. 有机化合物中的原子、原子轨道及其核外电子排布	1
2. 有机化合物中的共价键	1
3. 有机化合物的结构表示方法	7
二、解题指导	8
第二章 有机化合物的官能团与命名	10
一、知识点解析	10
1. 官能团	10
2. 一级、二级、三级和四级的含义	11
3. 烷烃和环烷烃的命名	12
4. 含官能团化合物的命名	12
二、解题指导	13
第三章 立体化学	15
一、知识点解析	15
1. 构象异构体	15
2. 构型异构体	16
二、解题指导	19
第四章 有机化合物波谱分析	23
一、知识点解析	23
1. 红外光谱	23
2. 紫外光谱	25
3. ^1H -核磁共振谱	27
二、解题指导	29
第五章 分子间作用力与化合物物理性质	35
一、知识点解析	35
1. 分子间作用力	35
2. 分子间作用力与有机化合物的物理性质	35
二、解题指导	36
第六章 有机化学反应和机理	39
一、知识点解析	39
1. 共价键断裂与有机化学反应类型	39
2. 反应机理	40
3. 酸-碱反应	43
二、解题指导	47

下篇 有机化合物知识点解析与解题指导

第一章 烷烃和环烷烃	51
一、知识点解析	51
1. 命名	51
2. 结构、异构与构象	52
3. 物理性质	53
4. 烷烃化学性质	54
5. 环烷烃的化学性质	55
二、解题指导	56
三、习题与答案	59
第二章 烯烃、炔烃和二烯烃	61
一、知识点解析	61
1. 结构、异构与电子效应	61
2. 命名	63
3. 烯烃、炔烃与二烯烃的化学性质	64

二、解题指导	68	三、习题与答案	74
第三章 芳香烃	78		
一、知识点解析	78	5. 萘的化学性质	81
1. 分类、异构与命名	78	6. 芳香性与休克尔规则	82
2. 结构	78	二、解题指导	82
3. 苯及其衍生物的环境物理性质	79	三、习题与答案	87
4. 苯及其衍生物的化学性质	79		
第四章 卤代烃	89		
一、知识点解析	89	4. 双键和苯环对 C—X 键活性的影响	92
1. 制备	89	二、解题指导	93
2. 结构与 C—X 键可极化性	89	三、习题与答案	103
3. 卤代烃的化学性质	89		
第五章 醇和酚	106		
一、知识点解析	106	4. 醇的性质	107
1. 制备	106	5. 酚的性质	109
2. 醇和酚的命名	106	二、解题指导	110
3. 醇和酚的结构	106	三、习题与答案	117
第六章 醚和环氧化物	120		
一、知识点解析	120	4. 醚的性质	120
1. 醚的制备	120	5. 环氧化合物的性质	121
2. 命名	120	二、解题指导	122
3. 结构	120	三、习题与答案	125
第七章 醛和酮	127		
一、知识点解析	127	4. 醛酮的化学性质	127
1. 制备	127	二、解题指导	131
2. 命名	127	三、习题与答案	141
3. 结构	127		
第八章 羧酸及羧酸衍生物	145		
一、知识点解析	145	5. 化学性质	146
1. 制备	145	6. 其他衍生物	149
2. 命名	145	二、解题指导	151
3. 结构	145	三、习题与答案	161
4. 物理性质	146		
第九章 含氮有机化合物	164		
一、知识点解析	164	6. 季铵盐和季铵碱的性质	166
1. 胺的制备	164	7. 芳香重氮盐	167
2. 胺的名称	164	8. 硝基化合物	167
3. 胺的结构	164	9. 腈	168
4. 胺的物理性质	164	二、解题指导	168
5. 胺的化学性质	165	三、习题与答案	175
第十章 杂环化合物	181		
一、知识点解析	181	2. 杂环化合物结构	181
1. 杂环化合物的命名	181	3. 五元杂环化合物的性质	182

4. 六元杂环化合物的性质	183	三、习题与答案	187
二、解题指导	183		
第十一章 碳水化合物	189		
一、知识点解析	189	4. 多糖的结构与性质	190
1. 单糖的构型与结构	189	二、解题指导	190
2. 单糖的化学性质	189	三、习题与答案	193
3. 二糖的结构与性质	190		
第十二章 氨基酸、蛋白质和核酸	196		
一、知识点解析	196	4. 蛋白质的结构与性质	197
1. 氨基酸构型	196	5. α -氨基酸、肽和蛋白质的鉴定	197
2. 氨基酸性质	196	二、解题指导	197
3. 肽的结构与命名	197	三、习题与答案	200
参考文献	202		

上篇 有机化学精要

第一章 有机化合物的结构本质

一、知识点解析

1. 有机化合物中的原子、原子轨道及其核外电子排布

有机化合物中的原子主要有：C、H、O、N、X(F、Cl、Br、I)、S、P、Si 和一些金属原子。

原子轨道：碳原子有 5 个可占用的原子轨道，分别是 $1s$ 、 $2s$ 及 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 原子轨道。

轨道形状：如图 1-1 所示。 $1s$ 和 $2s$ 原子轨道是球形的，且 $2s$ 轨道比 $1s$ 轨道大得多。 p 轨道呈哑铃型，沿 x 轴、 y 轴和 z 轴三个方向分布，并据此区分为 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 三个原子轨道，三个轨道能级相同，称为简并轨道。

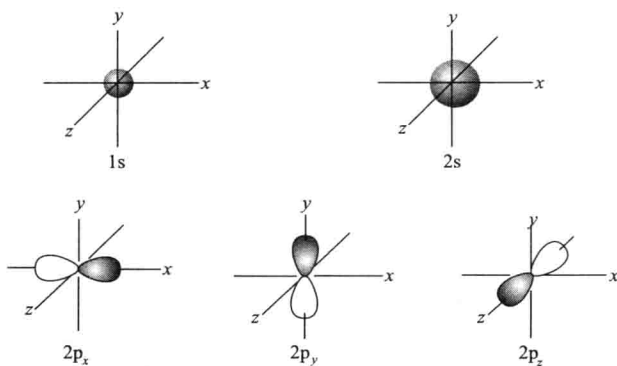


图 1-1 原子轨道形状

原子核外电子排布三原则：① 原子核外电子根据能量最低原理，即先填充较低能级的原子轨道；② Pauli 不相容原理，即每个轨道最多可容纳 2 个自旋相反的电子；③ Hund 规则，若轨道能级相同，电子将占据尽可能多的轨道。

2. 有机化合物中的共价键

(1) 共价键的形成

以氢分子为例，如图 1-2 所示，当两个氢原子带着自旋方向相反的 $1s$ 轨道单电子相互靠近时，这两个电子相互吸引配对，两个原子轨道之间达到最大限度重叠，形成一根稳定的共价键。共价键具有饱和性和方向性。



图 1-2 氢分子中共价键形成示意图

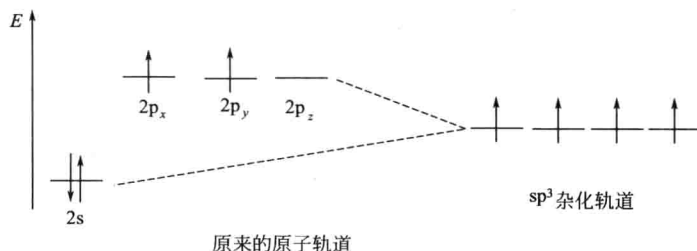
碳原子核外电子的排布意味着碳应该由两个单电子所在的 p 原子轨道重叠形成 2 根键。然而，众所周知碳生成的是 4 根键。在有机结构中，碳与碳或碳与其他一些原子成键时，不再是两个原子的原子轨道之间重叠成键，而是杂化轨道之间或杂化轨道与原子轨道之间重叠形成共价键。

杂化轨道：当碳原子通过共价键形成分子时，它先将 $2s$ 轨道上的电子激发到 $2p$ 轨道上，然后将 $2s$ 轨道和不同个数的 $2p$ 轨道重新组合后分配，这一过程称为杂化。

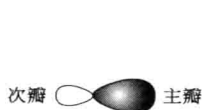
根据重新组合的方式，可以得到三种类型的杂化轨道：1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道组合，形成 4 个 sp^3 杂化轨道；1 个 $2s$ 轨道和 2 个 $2p$ 轨道组合，形成 3 个 sp^2 杂化轨道；1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道组合，形成 2 个 sp 杂化轨道。

① sp^3 杂化

sp^3 杂化示意如图 1-3 所示。碳原子轨道重新组合后形成 4 个能量相同的 sp^3 杂化轨道，杂化轨道能级高于原来的 s 轨道，但低于 p 轨道。每个轨道上排布一个单电子。

图 1-3 sp^3 杂化碳原子能级图

每个 sp^3 杂化轨道具有相同的形状——呈变形的哑铃形状，如图 1-4 所示。4 个 sp^3 杂化轨道波瓣一头大，一头小。在空间分布过程中，4 个轨道间距尽可能最远，4 个大波瓣轨道分别指向正四面体的 4 个顶点。 sp^3 杂化碳原子的四面体形状如图 1-5 所示。

图 1-4 sp^3 杂化轨道形状图 1-5 sp^3 杂化碳原子的四面体形状

σ 键：两个原子轨道头碰头重叠形成一根 σ 键，两个杂化轨道之间或一个杂化轨道与一个原子轨道之间头碰头重叠形成一根 σ 键， σ 键电子呈轴对称状态分布在键轴周围，因此成键的两个原子可绕 σ 键键轴自由旋转，不改变 σ 键的电子分布，不影响共价键的稳定性。 σ 键形成过程示意图见图 1-6。

饱和烃中碳原子都是 sp^3 杂化，因此，饱和烃分子空间结构为正四面体构型。碳原子能形成 4 根 σ 键。典型烷烃和环烷烃的分子结构如图 1-7 所示。

σ 键键能高，稳定，不容易断裂发生化学反应。因为烷烃和环烷烃中所有的单键都是 σ 键，因此这些饱和烃性质很稳定。

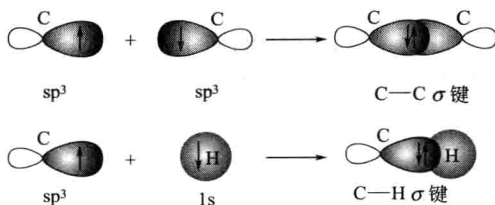
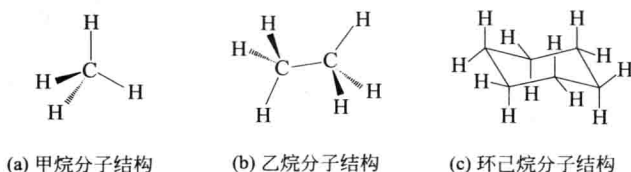
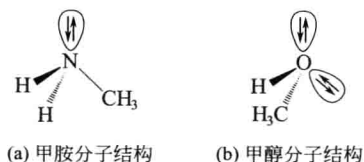
图 1-6 σ 键形成过程示意图

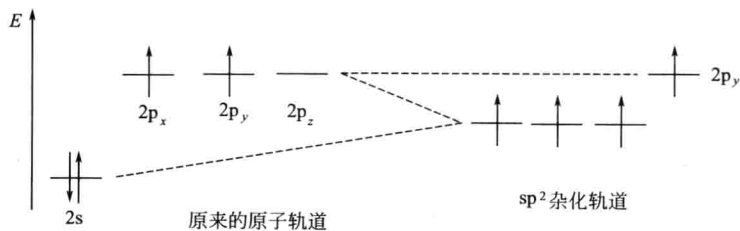
图 1-7 烷烃和环烷烃的分子结构

有机分子中,氮原子、氧原子同样可以形成 sp^3 杂化轨道。与碳原子不同的是,这几个杂原子核外电子较多,4 个能级完全相同的 sp^3 杂化轨道各填充 1 个电子后,剩余电子再继续填充形成孤对电子。氮原子有 1 对孤对电子和 3 个半充满的 sp^3 杂化轨道,可以形成 3 根共价键,呈三角锥形分布,如甲氨分子,结构如图 1-8(a)所示。氧原子有 2 对孤对电子和 2 个半充满的 sp^3 杂化轨道,可以形成 2 根共价键,呈 V 形结构,如甲醇分子,结构如图 1-8(b)所示。

图 1-8 sp^3 杂化的杂原子轨道分子结构

② sp^2 杂化

碳原子的 1 个 $2s$ 轨道和 2 个 $2p$ 轨道重新组合形成 3 个能量完全相等、形状完全相同的 sp^2 杂化轨道,剩余 1 个未杂化 $2p$ 轨道能量稍高于杂化轨道,如图 1-9 所示。每个 sp^2 杂化轨道和没有杂化的 $2p$ 轨道上都有 1 个单电子,因此 sp^2 杂化碳原子可形成 4 根共价键。

图 1-9 sp^2 杂化碳原子能级图

每个 sp^2 杂化轨道形状均呈变形的哑铃型,大波瓣比小波瓣大很多。3 个 sp^2 杂化轨道在空间呈平面三角形分布,轨道大波瓣的轴线分别指向平面三角形的 3 个顶点,没有杂化的 $2p$ 轨道垂直于三角形平面,哑铃型 $2p$ 轨道的 2 个波瓣位于三角形平面的上下两侧, sp^2 杂化轨道和 $2p_y$ 轨道的几何形状如图 1-10 所示。

有机化合物中,烯烃、芳香烃、共轭体系和醛酮、羧酸及羧酸衍生物中羰基官能团碳原

子均为 sp^2 杂化。

sp^2 杂化轨道之间头碰头形成 σ 键，成键的两个原子剩余的 $2p_y$ 轨道肩并肩重叠形成 π 键，两个成键原子绕 C—C 键旋转将导致 π — π 键断裂，因此 π 键不能自由旋转。 π 键的存在限制了成键原子间的相对运动。

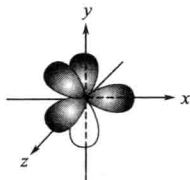


图 1-10 sp^2 杂化原子的轨道形状

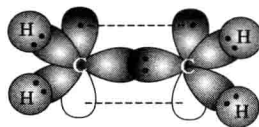


图 1-11 乙烯分子形成示意图

a. 烯烃的分子结构 乙烯分子形成示意如图 1-11 所示。乙烯的两个碳原子之间用未充满的 sp^2 杂化轨道重叠形成强的 C—C σ 键，每个碳剩余的 2 个 sp^2 杂化轨道和 4 个氢的 $1s$ 未充满轨道重叠形成强的 C—H σ 键。两个碳原子中处于 y 轴方向的没有杂化的 p 轨道肩并肩重叠形成 π 键， π 键的两个瓣分别位于分子平面的上方和下方。每个碳原子的 sp^2 杂化轨道在空间呈平面伸展的特性决定了烯烃分子的形状——乙烯是平面型分子。 $2p_y$ 轨道肩并肩重叠成 π 键，重叠程度小，所以 π 键没有 σ 键稳定，键能小，容易断裂，更容易参与反应，烯烃中因为 π 键的存在比烷烃活泼。

b. 羰基的结构 以甲醛为例， sp^2 杂化氧原子能级图如图 1-12 所示，其分子形成示意图如图 1-13 所示。羰基中碳与氧的双键形成方式与碳碳双键相似。碳原子与氧原子都是 sp^2 杂化。氧原子的 3 个 sp^2 杂化轨道中，有 2 个是孤对电子占据，一个半充满，未杂化的 $2p_y$ 轨道未充满。碳原子与氧原子的半充满 sp^2 杂化轨道重叠形成 C—O σ 键，两个原子的 $2p_y$ 轨道重叠成 π 键，由于碳原子与氧原子都是 sp^2 杂化，因此羰基是平面结构。因为 π 键存在，羰基的化学性质也很活泼。但是，羰基的化学性质和碳碳双键的性质又有很大差别。

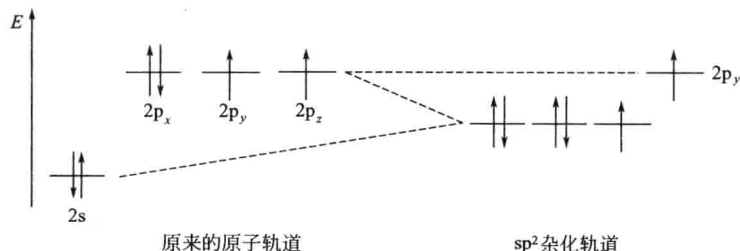


图 1-12 sp^2 杂化氧原子能级图

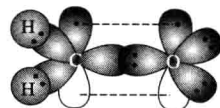


图 1-13 甲醛分子形成示意图

c. 芳香环的结构 芳香环中碳原子都是 sp^2 杂化，这意味着每个碳原子形成 3 根 σ 键和 1 根 π 键。所有的单键都是 σ 键，每个双键由 1 根 σ 键和 1 根 π 键组成。芳香环的 Kekulé 结构示意如图 1-14 所示。

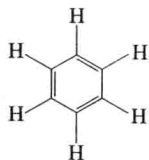


图 1-14 苯环 Kekulé 结构示意图

事实上，苯的 C—C 键具有相同的长度，键长介于单键和双键之间。苯的 6 根 C—C σ 键都在同一平面，如图 1-15(a)所示，每个碳原子剩余的 $2p_y$ 轨道都垂直于这个平面，如图 1-15(b)所示，由图可以看出，每个 $2p_y$ 轨道都可以与相邻的 2 个碳原子的 $2p_y$ 轨道重叠，这样相互重叠便形成了一个包括所有 $2p_y$ 轨道的分子轨道，位于环平面上方和下方的

轨道瓣构成 2 个环状瓣，分别位于苯环分子平面的上下方。由于这种相互重叠，6 个 $2p_y$ 轨道上的单电子运动范围不再定域在相邻的两个碳原子之间，而是围绕整个芳香环发生离域运动。芳香环通常画成如图 1-15(c) 所示的结构，以表示电子的离域运动。离域增加了芳香环的稳定性，因此芳香烃不如烯烃活泼，即芳环中的 π 键不易打开发生和烯烃相似的加成反应。

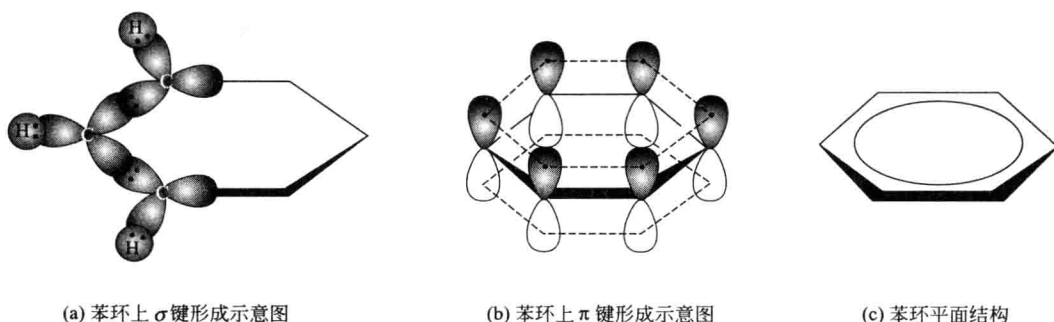


图 1-15 苯环共价键形成示意图

d. 共轭体系 有机结构中不是只有芳香环中有电子离域现象。离域还发生在具有交替单双键的共轭结构中。如图 1-16 所示的 1,3-丁二烯分子，4 个碳原子都是 sp^2 杂化，位于同一平面上，每个碳原子未充满的 $2p_y$ 轨道相互平行重叠形成 2 根 π 键。中间的 2 个碳原子的 $2p_y$ 轨道也能发生一定程度的重叠，因此连接 2 根双键的单键具有部分 π 键的性质，从键长上看，这根单键键长小于饱和烃中的单键键长可以证实这一点。离域也导致共轭体系的稳定性增加，可由氢化热值证实。

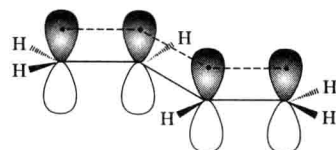


图 1-16 1,3-丁二烯分子形成示意图

芳香体系中的 π 电子在芳环上完全离域，所有键的键长完全相等。而 1,3-丁二烯分子中， π 电子并非完全离域，尽管中间的单键键长变短，但它不是双键。其他的共轭体系包括苯乙烯、 α, β -不饱和羰基结构等，这些化合物的稳定性也因共轭得到提高。

③ sp 杂化

碳原子的 1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道重新组合形成 2 个能量完全相等、形状完全相同的 sp 杂化轨道。剩余 2 个没有杂化的 p 轨道 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道，能量稍高于 sp 杂化轨道(图 1-17)。2 个 sp 杂化轨道和 2 个 $2p$ 轨道上都有 1 个单电子，因此 sp 杂化碳原子也可形成 4 根共价键。

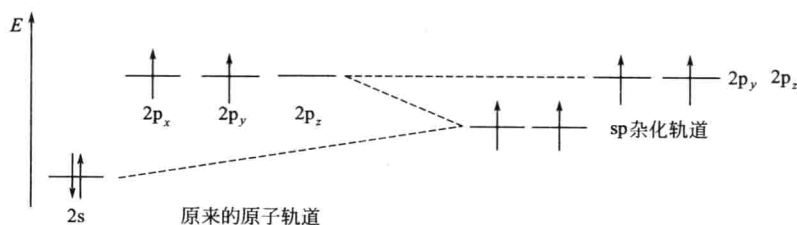


图 1-17 sp 杂化碳原子能级图

sp 杂化碳原子轨道结构如图 1-18 所示。2 个 sp 杂化轨道形状都呈变形的哑铃型，大波瓣比小波瓣大很多。2 个 sp 杂化轨道在空间呈直线型分布，若以 sp 杂化轨道所在的直线为 x 轴，则没有杂化的 $2p$ 轨道分别位于 y 轴和 z 轴，哑铃型 $2p_y$ 轨道的 2 个波瓣位于 x 轴的上下两侧， $2p_z$ 轨道的 2 个波瓣位于 x 轴的前后方。

有机化合物中炔烃、腈的氰基中碳原子和氮原子均为 sp 杂化。

a. 炔烃的分子结构 乙炔分子形成示意图如图 1-19 所示，2 个碳原子均为 sp 杂化，2 个碳原子半充满的 sp 杂化轨道之间重叠形成 $C-C$ σ 键，每个碳原子剩余的 1 个半充满的 sp 杂化轨道和 H 的半充满 $1s$ 轨道重叠成 $C-H$ σ 键，乙炔的 3 个 σ 键呈直线型分布。2 个碳原子半充满的 $2p_y$ 轨道之间重叠形成 1 根 π 键，2 个 $2p_z$ 轨道之间重叠形成另 1 根 π 键。

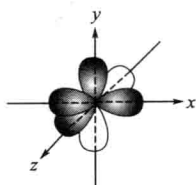


图 1-18 sp 杂化碳原子轨道结构图

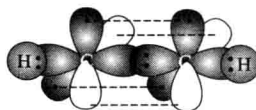


图 1-19 乙炔分子形成示意图

b. 氰基的结构 氰基中的碳原子和氮原子都是 sp 杂化，杂化后的氮原子电子排布如图 1-20 所示，孤对电子占据 1 个 sp 杂化轨道，剩余的 3 个电子分别占据 sp 杂化轨道、 $2p_y$ 轨道和 $2p_z$ 轨道。半充满的 sp 杂化轨道和 1 个碳的半充满 sp 杂化轨道之间形成 1 根 σ 键，2 个原子的 $2p_y$ 轨道之间、 $2p_z$ 轨道之间分别重叠形成 2 根 π 键。HCN 分子形成示意如图 1-21 所示。

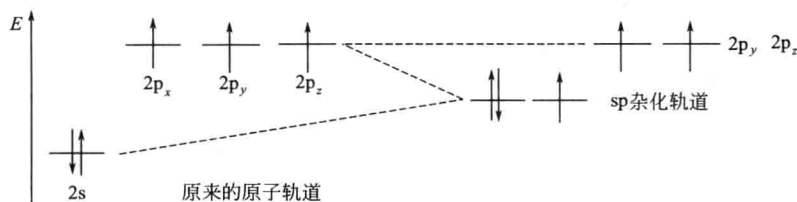


图 1-20 sp 杂化氮原子能级图

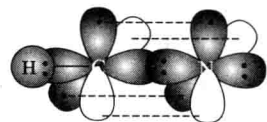


图 1-21 HCN 分子形成示意图

(2) 共价键的属性

键长：成键原子的原子核之间的平均距离，称为键长。键长与成键原子半径和原子的杂化状态有关，键长是成键原子的原子核之间距离的动态平均值，不是固定值。

改变键长的振动分为对称伸缩振动和反对称伸缩振动。键长的变化与化合物分子吸收光的能量有关。将键长变化过程对光的吸收情况采用物理手段接收并记录下来，就可以分析分子中键长的结构。如有机化合物中官能团的键长改变对光的吸收特征性很强，因而可以根据获得的光谱信息推导官能团的结构，即有机化合物红外光谱解析。

键角：2 价以上的原子在与其他原子成键时，键与键之间的夹角称为键角。键角反应分子的空间结构，与中心原子的杂化类型有关，键角也不是固定不变的。改变键角的振动又称弯曲振动，分为面内弯曲振动和面外弯曲振动两类。面内弯曲振动包括剪式振动和摇摆振动两种形式。面外振动包括摇摆振动和扭曲振动两种形式。弯曲振动过程也和有机化合物对光的吸收情况有关，详见红外光谱解析。

键能：共价键断裂过程中体系所吸收的能量，称为键能。多原子分子中相同共价键键能的平均值是键能。键能反应共价键的强度，键能越大键越牢固。

键的极性：对于双原子分子，形成共价键的两个原子电负性相同，共价键的一对电子在两个原子核之间分布相同，为非极性共价键。对于不同原子形成的分子，由于成键原子电负性不相同，共价键的一对电子运动中心偏向电负性较大的原子，该共价键为极性共价键。共价键的极性用键矩表示，键矩是矢量，其大小用 μ 表示， μ 的大小由公式 $\mu = qd$ 计算 (q 是成键的两个原子的电荷数， d 是成键原子间的距离)。键矩的方向是从电负性小的原子指向电负性大的原子，表示方法如图 1-22 所示。

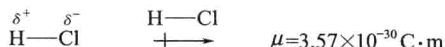


图 1-22 HCl 分子极性共价键示意图

分子的极性是分子中每个极性共价键键矩的矢量和，用偶极矩表示，如图 1-23 所示。

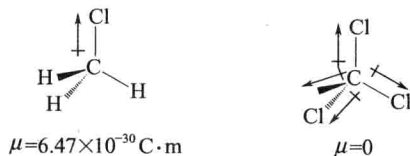


图 1-23 有机化合物分子极性示意图

3. 有机化合物的结构表示方法

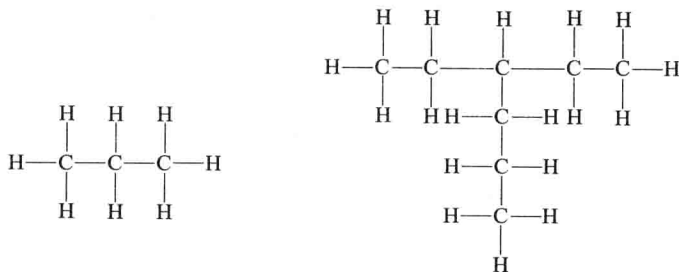
(1) 电子式

使用原子的元素符号和电子符号来表示分子的构造。原子的最外层电子参与成键，单键用一对电子表示，两对电子表示双键，未成键的孤对电子也要表示出来。



(2) 蛛网式及结构简式

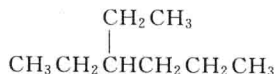
蛛网式使用原子的元素符号和价键符号来表示分子结构，一根短线代表一根共价键，如下所示：



将蛛网式结构中的短线省去就是结构简式：

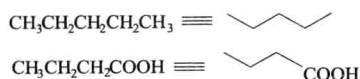


为了便于理解，蛛网式和结构简式通常混合使用：



(3) 键线式

键线式是将碳氢原子的元素符号进一步省略，只保留碳原子的锯齿形骨架，每一个端点和每一个拐点表示一个碳原子，碳氢以外的元素符号不能省略，官能团中的碳氢原子不能省略。单线表示单键，双线表示双键，三线表示叁键。例如：



小结

1. 杂化：有机分子中所有原子(氢原子除外)均采取 sp 、 sp^2 或 sp^3 杂化。单键相连的原子为 sp^3 杂化，双键相连的原子为 sp^2 杂化，所有芳香碳原子一定是 sp^2 杂化，叁键相连的原子为 sp 杂化。

2. sp^3 杂化中心为四面体型， sp^2 杂化中心为平面三角形， sp 杂化中心为直线型。杂化中心的类型决定了原子形成的基团的形状，如 sp^2 杂化原子形成的官能团是平面型的，而 sp 杂化原子形成的官能团是直线型的。

含有四面体碳的官能团：烷烃、卤代烷、醇、醚。

平面型官能团：烯烃、共轭体系、芳香烃、醛、酮、羧酸及其衍生物、芳香杂环等。

直线型官能团：炔烃、腈、累积二烯烃。

3. σ 键和 π 键：有机分子中所有单键都是 σ 键；所有双键都是 1 根 σ 键和 1 根 π 键；所有叁键都是 1 根 σ 键和 2 根 π 键。

反应性：由于 π 键比 σ 键弱，更容易断裂，所以含有 π 键官能团的有机物反应性强。如烯烃、共轭体系、芳香烃、炔烃、醛、酮、羧酸及其衍生物、芳香杂环和腈等。有机物都具有此活泼的化学性质。

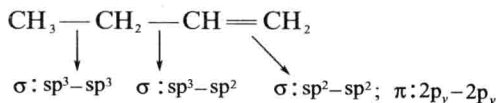
二、解题指导

例 1 指出下列化合物中碳原子的杂化状态。

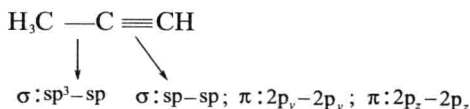


解题思路：有机化合物中碳原子的杂化状态与其形成共价键形式相关，单键相连的碳原子都是 sp^3 杂化，形成的是 σ 键；双键碳原子是 sp^2 杂化，形成 1 根 σ 键和 1 根 π 键；叁键碳原子是 sp 杂化，形成 1 根 σ 键和 2 根 π 键。

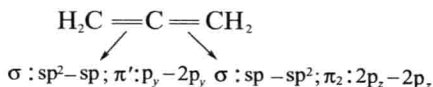
答案：A.



B.



C.



例 2 比较丙烷、丙烯、丙炔分子中 C—H 键的偶极矩的大小。

解题思路：共价键的极性是以偶极矩来度量的。一般情况下，成键的两个原子电负性差

值越大, 键的极性越强。因此, 比较不同类型的 C—H 键的偶极矩, 即比较不同类型的 C—H 键的极性, 可以从碳原子的电负性角度分析问题。不同杂化类型的碳原子电负性从大到小的顺序是: $sp > sp^2 > sp^3$ 。

答案: 丙炔 > 丙烯 > 丙烷。

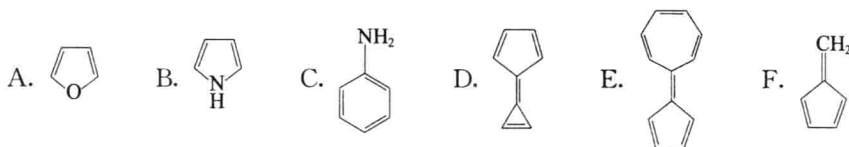
例 3 比较下列化合物偶极矩大小。

A. C_2H_5Cl B. $CH_2=CHCl$ C. C_6H_5Cl D. $CCl_2=CCl_2$

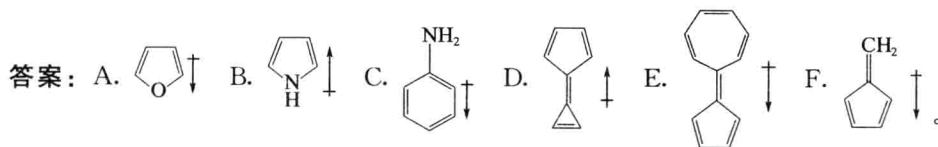
解题思路: 分子偶极矩是分子中各个共价键偶极矩的矢量和。上述 4 个分子中引起分子极性的共价键都是 C—Cl 键, 氯原子相同, C—Cl 键的极性和碳原子的电负性相关, 碳的电负性越小, C—Cl 键的极性越大。在 A、D 分子中, 碳原子是 sp^3 杂化, 电负性最小, 且氯原子只有吸电子诱导效应, A 分子的偶极矩最大, 指向氯原子; D 分子中 4 个 C—Cl 键极性都很大, 但是分子的对称性好, 因此 4 个 C—Cl 键的矢量和为零, 分子的偶极矩为零。B、C 分子中氯原子有吸电子诱导效应, 但 sp^2 杂化 C—Cl 键极性小于 sp^3 杂化 C—Cl 键极性, 同时还存在反向的斥电子共轭效应, 因此, 二者的极性小于 A。

答案: $A > B > C > D$ 。

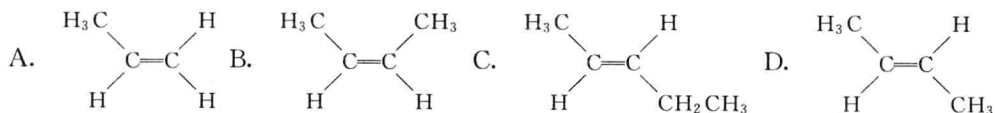
例 4 标出下列化合物偶极矩的方向。



解题思路: A、B 分子是芳香性杂环化合物, 分子的偶极矩和环上杂原子的电子效应有关。O 和 N 同时存在吸电子诱导效应和斥电子共轭效应。在呋喃中, 氧原子的吸电子诱导效应大于斥电子共轭效应, 分子的偶极矩方向指向氧原子; 但是, 氮原子的斥电子共轭效应大于吸电子诱导效应, 偶极矩方向逆转。C 分子中氨基氮原子的斥电子共轭效应同样大于吸电子诱导效应, 分子的偶极矩方向指向苯环。D、E、F 分子是三个非苯系芳香性化合物, 根据休克尔规则, 环上电子的离域运动方向符合 $4n+2$ 规则, 则各个环上电子的流动方向就是分子的偶极矩方向。



例 5 下列化合物中哪一个偶极矩最小。



解题思路: 分子的偶极矩和分子中每个共价键的偶极矩有关, 同时受分子的对称性影响, 分子对称性越好, 分子的偶极矩越小。

答案: D 的偶极矩最小。