

高等学校教学参考书

# 有机化学学习指南

任贵忠 主编



天津大学出版社

# 有机化学学习指南

任贵忠 主编

天津大学出版社

## 内 容 提 要

本书是恽魁宏主编的高等学校化工类教材《有机化学》(第二版, 1990年由高等教育出版社出版)的配套参考书。

书中的系统、章节顺序、插题和习题与教材相同, 但又自成体系。本书包括: 各章内容的概括和总结, 重点和难点, 例题及《有机化学》书中插题、习题解答, 另外选择了一些难度较大或涉及面较广的习题。

### 有机化学学习指南

任贵忠 主编

\*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

\*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 20 字数: 520千字

1991年7月第一版 1991年7月第一次印刷

印数: 1—7000

ISBN 7-5618-0244-7

O·27

定价: 7.95元

# 目 录

章 绪论	1
(I) 内容概要和学习重点	1
(II) 例题	2
(III) 插题和参考答案	5
(IV) 习题和参考答案	6
(V) 附加习题和参考答案	10
(以下各章内目录均与本章相同)	
章 烷烃 质谱	13
章 烯烃	39
章 炔烃	66
章 二烯烃和共轭效应 紫外光谱	87
章 脂环烃	112
章 对映异构	137
章 卤代烃	157
章 醇和醚 红外光谱	191
章 醛和酮 核磁共振谱	225
一章 元素有机化合物	261
二章 羧酸	281
三章 羧酸衍生物	300
四章 $\beta$ -二羧基化合物	317
五章 胺	334
六章 有机合成	361
七章 芳烃 芳香性	393
八章 芳卤化合物	435

第十九章	芳磷酸	.....
第二十章	芳香族含氮化合物	.....
第二十一章	芳香族含氧化合物	.....
第二十二章	杂环化合物	.....
第二十三章	周环反应	.....
第二十四章	碳水化合物	.....
第二十五章	蛋白质和核酸	.....

# 第一章 绪 论

## 1) 内容概要和学习重点

### (一) 内容概要

(1) 有机化合物和有机化学的定义。有机化学是碳化合物或氢化合物及其衍生物的化学。

(2) 有机化合物的特性：有机化合物一般易燃、熔点较低、于有机溶剂、反应速度慢，通常要加热或加催化剂，而且副反应较多。

### (3) 有机结构理论

#### (甲) 共价键

价键理论——定域观点为基础；

分子轨道理论——离域观点为基础。

(乙) 共价键的属性 键长、键能、键角和键的极性。

(丙) 共价键的断裂和有机反应

(a) 均裂——生成自由基活性中间体，进行自由基型反应。

(b) 异裂——生成正碳离子或负碳离子活性中间体，进行离子型反应。离子型反应按反应试剂为亲电试剂和亲核试剂的不同分为亲电反应和亲核反应两种。

(4) 有机化合物的分类 按碳架分类和按官能团分类。

(5) 有机化合物的研究程序 分离提纯、物理常数鉴定、元素分析和实验式确定、分子量和分子式的确定及结构的确定。

### (二) 学习重点

(1) 了解有机化合物和有机化学的一般概念。

(2) 掌握碳元素的特性及有机结构的基本理论。

(3) 学习有机化合物的研究程序和方法。

## (II) 例题

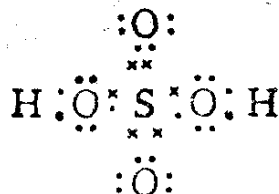
[例1] 用简单的电子层结构表示下列化合物的经典结构

(1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$       (2)  $\text{CH}_3\text{NO}_2$       (3)  $\text{C}_2\text{H}_4$

答:

(1) 首先根据共用电子数和未共用电子数之总和应等分子的中性原子价电子数之总和的原则,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  价电子数为 32。

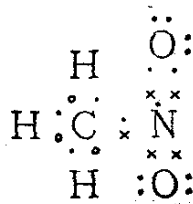
再根据各原子价电子层的电子数, 氢不能超过 2, 第一原子不能超过 8, 第二周期不超过 18,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的可能的结构:



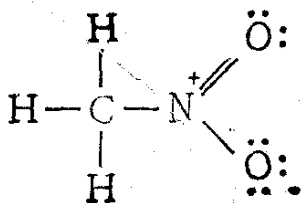
根据各原子价电子占有数  $\left(\frac{1}{2} \text{共用电子数} + \text{未共用价电子}\right)$  与原子自身核电荷数的比较, 各原子的形式电荷都为零。

(2)  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  的价电子总数为 24。

可能的结构式为:

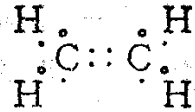


其中 N 的形式电荷为 +1, 价电子占有数小于原子自身核电荷数  $(+5 - 4 = +1)$ 。而 O 的形式电荷一个为零, 另一 -1。所以经典结构式为:



(3)  $C_2H_4$  的价电子总数为 12。

可能的结构式为：



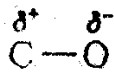
形式电荷各原子为零。

【例 2】试解释原子轨道、分子轨道、成键轨道和反键轨道。

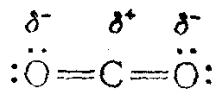
答：在原子中用波函数  $\phi$  来描述每个电子的运动状态，这种函数称为原子轨道。分子中每个电子的状态函数，称为分子轨道。分子轨道是构成分子的原子的原子轨道的线性组合，其轨道数目为各原子的原子轨道的数目之和。如氢分子由两个氢原子成，每个氢原子有一个原子轨道，氢分子的轨道则线性组合两个分子轨道。在氢分子的两个分子轨道中，一个能量较低，成键轨道，另一个能量较高，称为反键轨道。基态时形成共的一对电子是自旋反平行地处于成键轨道，而反键轨道是空

【例 3】 $CO_2$  的偶极矩  $\mu = 0$ ，而  $H_2O$  的  $\mu = 1.84 D$ 。试问  $CO_2$  和  $H_2O$  分子的立体形状大致应是怎样的？

答：氧原子与碳原子比较，其电负性较大，碳氧键应如下



$CO_2$  中  $\mu = 0$ ，分子只能是直线型结构，这样才能使两个碳氧的极性相互抵消而使  $\mu = 0$ 。



而在  $H_2O$  分子中， $\mu = 1.84 D$ ，不为零，说明了  $O-H$  没相互抵消，因此  $H-O-H$  键角不可能为  $180^\circ$ ，不在一条直线上，而是弯曲的。





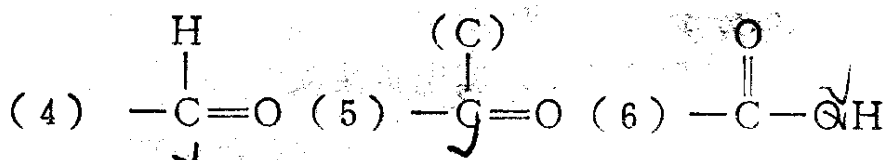
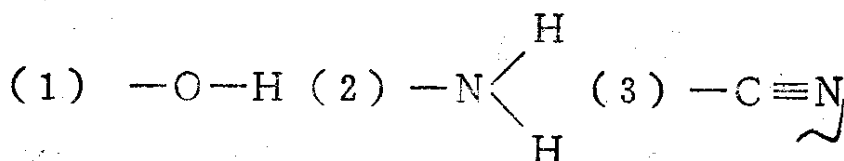
〔例4〕 在甲烷分子中H—C—H键的键角为多少?在水分子中H—O—H键的键角又为多少?并推断在四氯化碳分子中Cl—C—Cl键的键角如何?

答:  $\angle\text{HCH}$  和  $\angle\text{HOH}$  已知为  $109.5^\circ$  和  $104.5^\circ$ , 推测  $\angle\text{Cl—CCl}$  也应为  $109.5^\circ$ 。因为其偶极矩为  $\mu = 0$ , 必然为正四面体构型, 四个C—Cl键指向正四面体的四个顶点, 所以与甲烷相似, 其键角也为  $109.5^\circ$ 。

〔例5〕 写出下列诸官能团价键结构式:

- (1) 羟基      (2) 氨基      (3) 氰基  
 (4) 醛基      (5) 酮基      (6) 羧基

答:



〔例6〕 甲基橙是一种酸的钠盐, 其分子量为  $300 \sim 350$ , 含碳  $51.4\%$ 、氢  $4.3\%$ 、氮  $12.8\%$ 、硫  $9.8\%$  和钠  $7.0\%$ 。试求甲基橙的实验式和分子式。

答: 甲基橙中各元素的摩尔数:

$$\text{C: } 51.4/12.01 = 4.28$$

$$\text{H: } 4.3/1.008 = 4.27$$

$$\text{O: } 14.7/15.99 = 0.92$$

$$\text{N: } 12.8/14.01 = 0.91$$

$$\text{S: } 9.8/32.06 = 0.31$$

$$\text{Na: } 7/22.99 = 0.30$$

各元素原子数目的比例：

$C:H:O:N:S:Na=14:14:3:3:1:1$

所以甲基橙的实验式应为  $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$

因为分子量为 300~350，而实验式量为 327 所以甲基橙分子式即为  $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$ 。

## (II) 插题和参考答案

**习题 1.1** 碳原子为什么可以与众不同，能形成多种多样化合物，构成种类繁多的有机化合物体系，其主要原因是什么？

**答：**~~碳原子的原子半径较小，碳碳键键能较大，碳原子之间~~可以相互结合形成较稳定的共价键。不但可以形成链状和环状的碳链，而且可以相互结合生成碳碳双键和叁键，因此，碳原子可以生成种类繁多的、各种各样的碳链化合物。有机化合物则是以碳原子结合的各种碳链为母体的，所以，碳原子可以构成种类繁多的有机化合物体系。

**习题 1.2** 有机化合物为何主要以共价键结合？这与碳原子的电子层结构有什么关系？

**答：**有机化合物是以碳原子结合的碳链为母体的，而碳元素在周期表中处于第二周期第四族，外层价电子数为 4，而且电负性适中，不易得到或失掉电子而形成离子键，主要以共价键相结合。

**习题 1.3** 价键理论和分子轨道理论的主要区别是什么？

**答：**共价键的形成和本质的理论目前主要有两种，即价键理论和分子轨道理论。它们都是以量子化学对波函数的近似处理为基础的，不同处只在于价键理论是定域的，而分子轨道理论是以离域的观点为基础描述的。

**习题 1.4** 键能和键的离解能是否为同一概念？是否有差别？

**答：**对双原子分子来说，键能和键的离解能是一致的，没有区别。但对多原子分子则键能与键的离解能有所不同，键能一般

指同类键键的离解能的平均值。

**习题 1.5** 经元素定量分析的结果，某化合物的实验式确定为  $\text{CH}$ ，又经分子量测定的结果，此化合物的分子量为 78，写出化合物的分子式。

答：

$$x(\text{C} + \text{H}) = 78$$

$$x = 78 / (\text{C} + \text{H}) = 78 / 13 = 6$$

化合物的分子式为  $\text{C}_6\text{H}_6$ 。

## (IV) 习题和参考答案

(一) 以简单的文字解释下列术语：

- |           |          |
|-----------|----------|
| (1) 有机化合物 | (2) 化学结构 |
| (3) 化学键   | (4) 共价键  |
| (5) 原子轨道  | (6) 分子轨道 |
| (7) 键能    | (8) 键长   |
| (9) 键角    | (10) 极性键 |
| (11) 官能团  | (12) 实验式 |
| (13) 分子式  | (14) 构造式 |
| (15) 均裂   | (16) 异裂  |

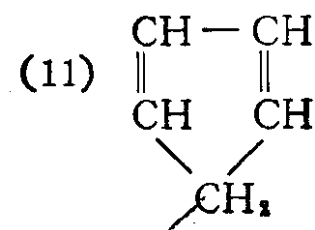
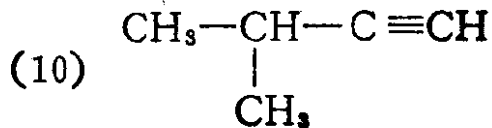
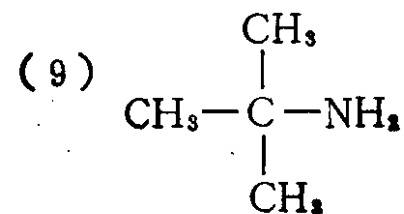
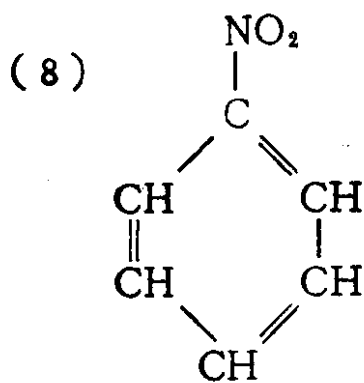
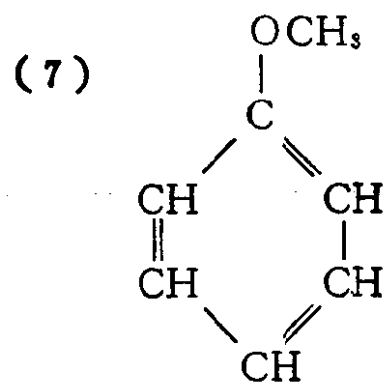
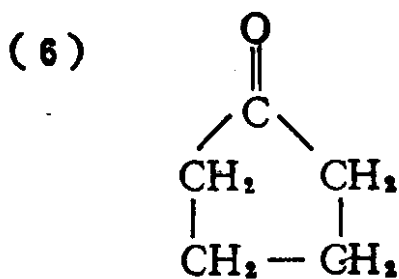
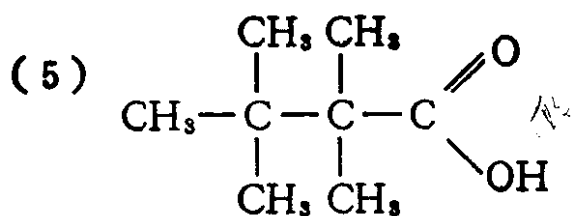
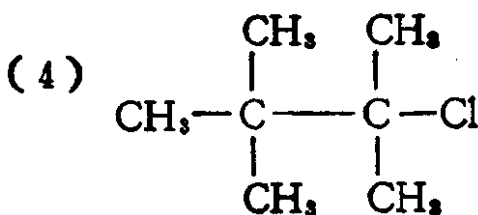
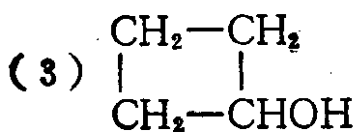
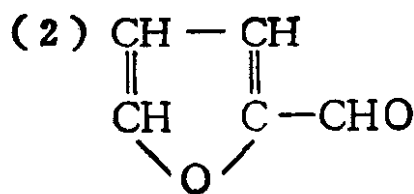
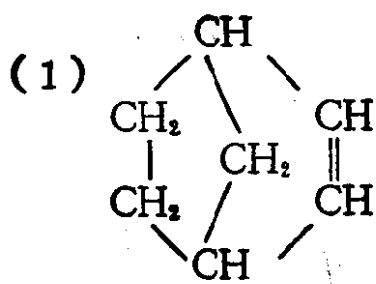
答：从略

(二) 试判断下列化合物是否为极性分子？

- |                              |                            |                                 |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| (1) $\text{HBr}$             | (2) $\text{I}_2$           | (3) $\text{CCl}_4$              |
| (4) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | (5) $\text{CH}_3\text{OH}$ | (6) $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ |

答：(1)，(4)，(5)，(6) 为极性分子；(2)，(3) 为非极性分子。

(三) 按照不同的碳架和官能团，分别指出下列化合物属于哪一族、哪一类化合物？



答:

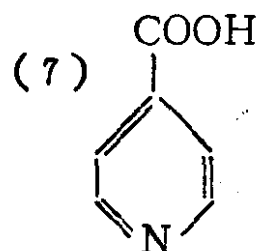
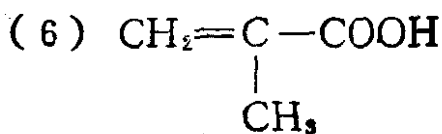
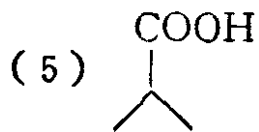
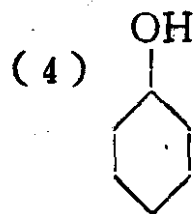
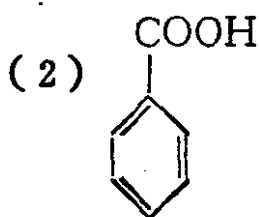
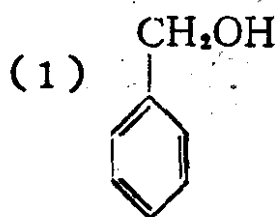
(1) 脂环族烯烃

(2) 杂环族醛

(3) 脂环族醇

- (4) 脂肪族卤烃                      (5) 脂肪族羧酸  
 (6) 脂环族酮                        (7) 芳香族醚  
 (8) 芳香族硝基化合物              (9) 脂肪族胺  
 (10) 脂肪族炔烃                      (11) 脂环族烯烃

(四) 下列化合物根据官能团区分, 哪些属于同一类化合物? 称为什么化合物? 如按碳架区分, 哪些同属一族? 属于什么族?

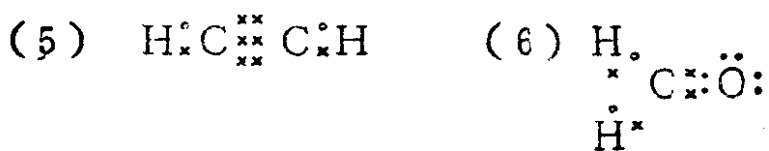
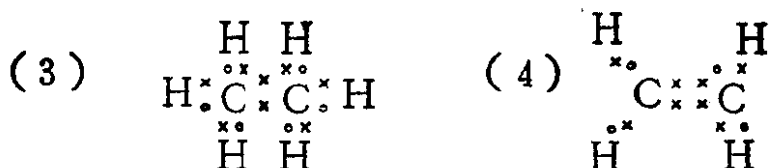


答: 从官能团看 (1), (3), (4), (8) 为醇; (2), (5), (6), (7), (9) 为羧酸。从碳架考虑 (3), (6), (8), (9) 为脂肪族; (4), (5) 为脂环族; (1), (2) 为芳香族; (7) 为杂环。

(五) 下列化合物的化学键如果都为共价键, 而且外层价电子都达到稳定的电子层结构, 同时原子之间可以共用一对以上的电子, 试写出化合物可能的简单电子结构式。

- (1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$       (2)  $\text{HONO}$       (3)  $\text{C}_2\text{H}_6$   
 (4)  $\text{C}_2\text{H}_4$       (5)  $\text{C}_2\text{H}_2$       (6)  $\text{CH}_2\text{O}$

答:



(六) 根据键能数据, 乙烷分子 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ ) 在受热裂解时, 哪种键首先断裂? 为什么? 这个过程是吸热还是放热反应?

答: 乙烷分子中有  $\text{C}-\text{C}$  键和  $\text{C}-\text{H}$  键, 与  $\text{C}-\text{H}$  键相比  $\text{C}-\text{C}$  键键能较低, 键较弱容易裂解, 因此, 首先是  $\text{C}-\text{C}$  键断裂。热裂解是吸热反应。

(七) 一种醇经元素定量分析, 得知含  $\text{C}=70.4\%$ , 含  $\text{H}=13.9\%$ , 试计算并写出其实验式。

答: 根据分析数据  $\text{C}=70.4\%$ ,  $\text{H}=13.9\%$ , 则  $\text{O}=15.7\%$ , 除以原子量, 则:

$$\text{C}: \frac{70.4}{12.01} = 5.86$$

$$\text{H}: \frac{13.9}{1.008} = 13.8$$

$$\text{O}: \frac{15.7}{16.0} = 0.98$$

原子比为  $\text{C}: \frac{5.86}{0.98} = 5.98 \cong 6$

$$\text{H}: \frac{13.8}{0.98} = 14.08 \cong 14$$

$$\text{O}: \frac{0.98}{0.98} = 1$$

所以实验式为  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$

(八) 某碳氢化合物元素定量分析的数据为:

$$\text{C}=92.1\% \quad \text{H}=7.9\%$$

经测定分子量为 78，试写出该化合物的分子式。

答：根据分析数据，以原子量除之，则：

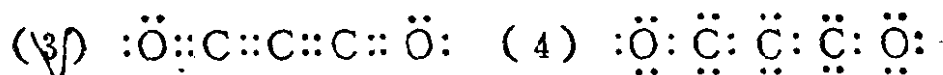
$$\text{C: } \frac{92.1}{12.01} = 7.67$$

$$\text{H: } \frac{7.9}{1.008} = 7.7$$

原子比为 1:1，实验式为 CH，根据分子量的测定为 78，所以分子式应为 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>。

## (V) 附加习题和参考答案

(一) 金星大气层的一个组成部分近来查明是二氧化三碳 (C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)。试推测 C<sub>3</sub>O<sub>2</sub> 在基态时的电子结构式应该是下列哪个？



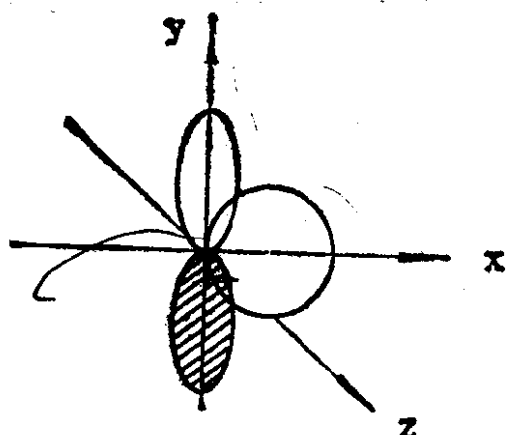
答：只有 (3) 价电子总数相符，同时符合 C 为四价而 O 为两价。

(二) 简要解释什么是价电子、内层电子、成键电子、反键电子和非键电子？

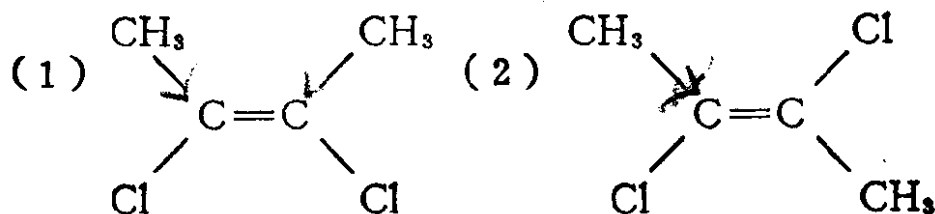
答：外层电子称为价电子，非价电子为内层电子。有效成键的价电子称为成键电子，占据反键轨道的电子为反键电子，而外层电子中，只占据非键轨道的如未共用电子对称为非键电子。

(三) 一个 s 轨道在 x 方向与 p<sub>x</sub> 轨道可以交盖而组成分子轨道，与 p<sub>y</sub> 轨道在 x 方向侧面交盖能够组成分子轨道吗？

答：s 轨道在 x 方向与 p<sub>x</sub> 轨道侧面交盖是非键的，由于成键和反键效应相互抵消的结果，基本上为孤立的两个原子轨道。如图：

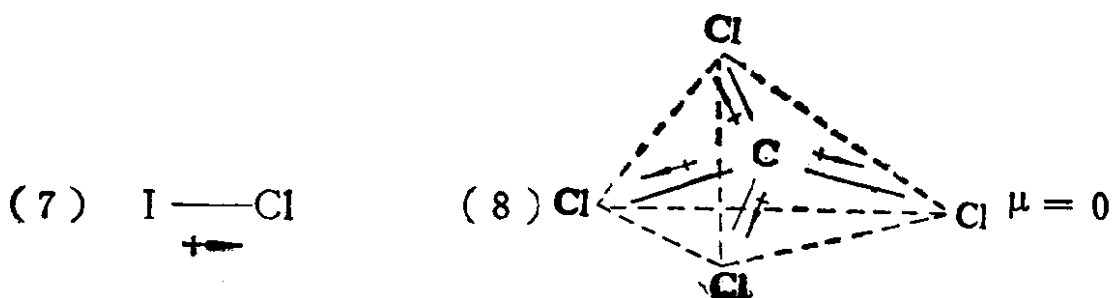
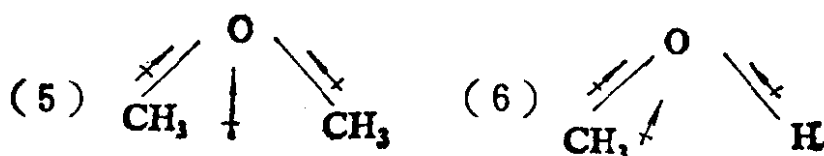
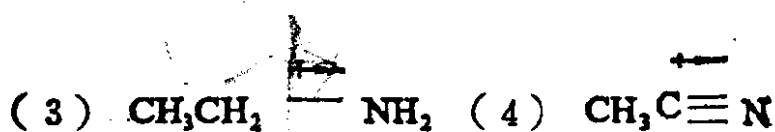
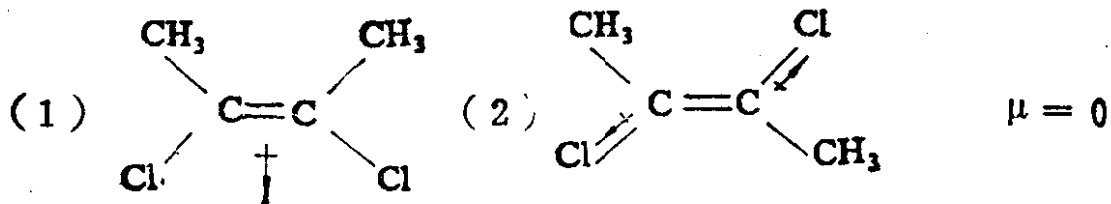


(四) 下列化合物有无偶极矩? 如有, 以箭头标明方向。



- (3)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  (4)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$   
 (5)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  (6)  $\text{CH}_3\text{OH}$   
 (7)  $\text{ICl}$  (8)  $\text{CCl}_4$

答:





(五) (1) 虽然 HCl (0.127nm) 是一个比 HF (0.092nm) 长的分子, 但它的偶极矩却比较小 (HCl 为 1.03D, HF 为 1.75D), 如何解释这个事实? (2) CH<sub>3</sub>F 的偶极矩是 1.84D, 而 CD<sub>3</sub>F (D 为 <sup>2</sup>H, 氘) 的偶极矩是 1.858D。与 C—H 键比较, C—D 键的偶极矩方向应该是怎样的?

答: 偶极矩  $\mu = e \times d$

(1) F 的电负性比 Cl 大, 虽然  $d$  比较小, 但  $e$  却比较大, 因此 HF 的  $\mu$  仍然较 HCl 为大。

(2) 偶极矩指向 D 的比指向 H 的要小, 即 D 的吸电子性比 H 要小。

(六) 燃烧一个化合物的 6.51mg 样品, 给出二氧化碳 20.47 mg 和水 8.36mg。其分子量为 84。试计算这个化合物的 (1) 百分组成; (2) 实验式; (3) 分子式。

答:

$$(1) \text{ C: C 的质量} = 20.47 \times \frac{12.01}{44.01} \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \text{C \%} &= \frac{\text{C 质量}}{\text{样品重量}} \times 100 = 20.47 \times \frac{12.01}{44.01} \times \frac{1}{6.51} \times 100 \\ &= 85.8\% \end{aligned}$$

$$\text{H: H 的质量} = 8.36 \times \frac{2 \times 1.008}{18.02} \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \text{H \%} &= \frac{\text{H 质量}}{\text{样品质量}} \times 100 = 8.36 \times \frac{2 \times 1.008}{18.2} \times \frac{1}{6.51} \\ &\quad \times 100 = 14.3\% \end{aligned}$$

(2) 摩尔数之比为:

$$\text{C:H} = \frac{85.8}{12.01} : \frac{14.3}{1.008} = 7.1:14.2 \cong 1:2$$

∴ 实验式为 CH<sub>2</sub>

(3) 单元质量为: C + 2H = 14.017

单元数为: 84/14.017  $\cong$  6

∴ 分子式应为: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>