

# 第一章 绪论

## 一、教学基本要求

1. 掌握有机化合物和有机化学的概念。
2. 掌握有机化合物的基本结构特点。
3. 掌握诱导效应及其特点。
4. 了解有机化合物的分类和有机反应的基本类型。

## 二、本章要点

有机化合物是指碳化合物或碳氢化合物及其衍生物，有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质、制备及相互转化规律的科学。有机化学与生命科学密切相关。

有机化合物分子中，原子主要以共价键相结合。掌握共价键的本质是理解有机化合物结构与性质的关系以及有机化学反应机理的基础。现代共价键理论系统说明了共价键的形成、共价键的分类以及共价键的参数。共价键按成键电子对的数目不同可分为单键、双键和三键；按成键原子轨道的重叠方式不同可分为 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键。 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键各有其特点。共价键的参数包括键长、键角、键能、键的极性和极化度，这些参数决定了有机分子的结构特点和物理、化学性质。

电负性大小不同的元素的原子形成共价键时，会使共价键产生极性，并影响到分子中的其他原子。原子或基团对共用电子对的影响沿着分子中的化学键传递，引起分子中共用电子对按一定方向偏移的效应，称为诱导效应。

化学反应的实质是旧化学键的断裂和新化学键的生成。有机反应中共价键的断裂方式有两种：均裂和异裂。均裂伴随着自由（游离）基的生成，异裂则通常伴随着碳正离子或其他荷电粒子的生成。不同的断键方式导致化学反应以不同的机理进行，如自由基型反应机理和离子型反应机理。

有机化合物的分类方法通常有两种：一种是按分子中碳原子的连接方式分为链状化合物、碳环化合物和杂环化合物；另一种是按照官能团分类，官能团是有机分子结构中最能代表该类化合物主要性质的原子或基团。通常将两种方法

结合使用。

### 三、习题解答

1. 什么是有机化合物？

答：有机化合物是指碳化合物或碳氢化合物及其衍生物。

2. 简述有机化合物的一般特点。

答：(1) 热稳定性差，容易燃烧。(2) 熔点和沸点较低。(3) 难溶于水。  
(4) 反应速率慢。

3. 在有机化学反应中，共价键的断裂方式有哪两种？

答：共价键的断裂有均裂和异裂两种方式。

4. 有机化学反应可以分为哪几种类型？

答：有机化学反应可分为自由基反应和离子型反应两种类型。

5. 有机化合物主要以共价键结合，这与碳原子的电子层结构有无关系？

答：有机化合物主要以共价键结合，与碳原子的电子层结构密切相关。由于共价键是原子间通过共用电子对相互结合而形成的，而碳原子最外层有 4 个电子，既不容易得到电子，也不容易失去电子，因此容易以共用电子对的方式与其他原子结合形成共价键。

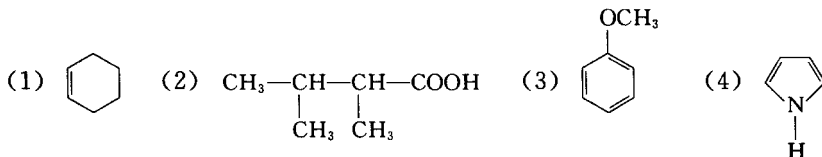
6. 键能与键解离能有何区别？

答：在标准状态下，单位物质的量的气态分子 A—B 解离为气态原子 A 和 B 所需要的能量称为 A—B 键的解离能。对双原子分子，键能等于键解离能，对多原子分子，键能则等于键解离能的平均值。

7. 什么叫诱导效应？

答：原子或基团对共用电子对的影响沿着分子中的化学键传递，引起分子中共用电子对按一定方向偏移的效应，称为诱导效应。

8. 按照不同的碳架和官能团，分别指出下列有机化合物属于哪一族？哪一类？



答：(1) 按碳架分类，属于碳环化合物中的脂肪族化合物；按官能团分类，属于烯烃。

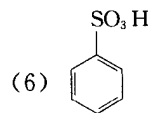
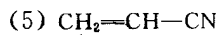
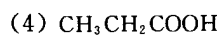
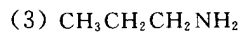
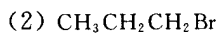
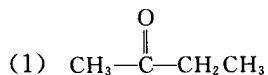
(2) 按碳架分类，属于开链化合物；按官能团分类，属于羧酸。

(3) 按碳架分类，属于碳环化合物中的芳香族化合物；按官能团分类，属

于醚。

(4) 属于杂环化合物。

9. 指出下列化合物的官能团：



答：

(1) 官能团为  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  (羰基)。

(2) 官能团为  $-\text{Br}$  (卤素)。

(3) 官能团为  $-\text{NH}_2$  (氨基)。

(4) 官能团为  $-\text{COOH}$  (羧基)。

(5) 官能团为  $\text{C}=\text{C}$  (碳碳双键) 和  $-\text{CN}$  (氰基)。

(6) 官能团为  $-\text{SO}_3\text{H}$  (磺酸基)。

## 第二章 饱和烃

### 一、教学基本要求

1. 了解烃的组成和分类。
2. 掌握烷烃的结构、命名、自由基取代反应；了解烷烃的物理性质及常见烷烃。
3. 掌握环烷烃的结构、分类、命名、小环烷烃开环反应；了解环烷烃的物理性质及常见环烷烃。
4. 掌握烷烃及环烷烃的碳链异构和构象异构。

### 二、本章要点

只由碳氢两种元素组成的化合物叫碳氢化合物，简称为烃，其他种类的有机化合物可以看作是烃的衍生物。烃可以分为链烃和环烃。链烃包括饱和链烃（也称烷烃）和不饱和链烃（烯烃和炔烃），环烃包括环烷烃、环烯烃、环炔烃和芳香烃。

开链烷烃的组成通式为  $C_nH_{2n+2}$ 。烷烃分子结构中的碳原子为  $sp^3$  杂化，碳碳键和碳氢键均为  $\sigma$  键，键角约为  $109.5^\circ$ 。根据烷烃分子中的碳原子的结合方式不同可以将碳原子分为伯碳原子、仲碳原子、叔碳原子和季碳原子，对应连接的氢原子为伯氢原子、仲氢原子、叔氢原子。各种氢原子的反应活性不同。

烷烃的异构包括碳链异构（构造异构）和构象异构（立体异构）。表示碳链异构的形容词有正、异、新、伯、仲、叔、季等。

烷烃的构象是指分子中 C—C 单键沿键轴旋转所产生的各种不同的原子空间排列形象，可以用模型或各种投影式表示。虽然烷烃分子具有无数个分子构象，但是最稳定（交叉式）和最不稳定的构象（重叠式）是构象异构学习的核心。

烷烃的命名是其他各类有机化合物命名的基础。直链烷烃的命名是在表示碳原子数目的基数词后面缀上词尾“烷”；支链烷烃视为直链烷烃的衍生物，命名时主要是确定主链、烷基名称、烷基个数和位次。

烷烃同系列的物理性质如沸点、熔点、密度等具有随化合物相对分子质量的

增加而增大的变化规律。异构体间的沸点随分子的支链增加而下降；熔点随对称性增加而增高。烷烃的溶解度遵守相似者相溶的经验规则。这些性质为一般有机化合物所共有。

烷烃同系列的化学性质稳定，在室温下与强酸、强碱、强氧化剂或强还原剂不发生或很少发生反应。烷烃在加热或光照条件下发生卤代反应，反应机理为自由基（游离基）链反应。自由基链反应可分为链引发、链增长和链终止三个阶段。自由基反应与生命现象密切相关，活性氧是机体中自由基反应产生的典型代表。

单环环烷烃的组成通式为  $C_nH_{2n}$ 。环烷烃分子结构中的碳原子为  $sp^3$  杂化，碳碳键和碳氢键均为  $\sigma$  键，常见环（环戊烷、环己烷）以上的环烷烃键角约为  $109.5^\circ$ ，小环环烷烃由于碳原子成键轨道弯曲重叠，其键角偏离此值，具有环张力而容易发生开环反应。

环烷烃具有构造异构和立体异构，后者包括构象异构和顺反异构。

环己烷构象中比较稳定的两种构象是船型构象和椅型构象，其中椅型构象为优势构象。一元取代环己烷中的取代基位于  $e$  键上的构象稳定，二元取代环己烷中的最大取代基位于  $e$  键上的构象稳定。

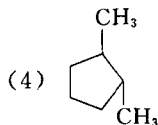
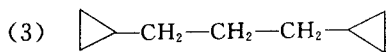
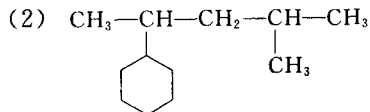
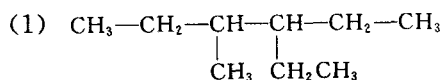
当判别环烷烃的顺反异构时，将环烷烃作为平面，通过比较两个相同基团（通常为氢）的相对位置进行顺反异构体的命名。

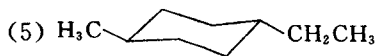
常见环（环戊烷、环己烷）以上的环烷烃系列具有与开链烷烃相似的化学性质。

小环环烷烃容易发生开环反应，例如催化加氢、加卤素和加氢卤酸反应。当不对称小环环烷烃与不对称试剂（HX）发生反应时，开环的位置在取代基最多和最少的 C—C 键，氢总是结合到连氢较多的碳原子上。此规则与烯烃反应中的马氏规则相似。小环环烷烃不被强氧化剂所氧化。

### 三、习题解答

1. 命名下列化合物：





解：

(1) 3-甲基-4-乙基己烷

(2) 2-甲基-4-环己基戊烷

(3) 1,3-二环丙基丙烷

(4) 反-1,2-二甲基环戊烷

(5) 反-1-甲基-4-乙基环己烷

2. 写出下列化合物的结构式：

(1) 异丁烷

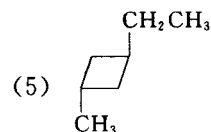
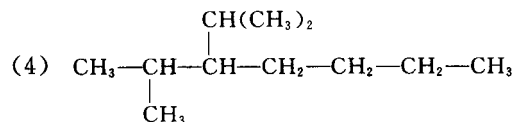
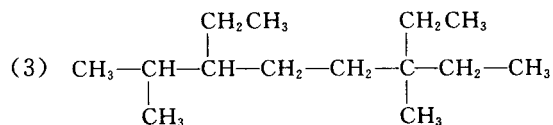
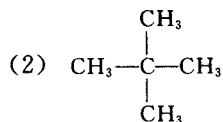
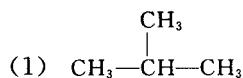
(2) 新戊烷

(3) 2,6-二甲基-3,6-二乙基辛烷

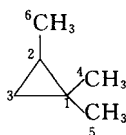
(4) 2-甲基-3-异丙基庚烷

(5) 反-1-甲基-3-乙基环丁烷

解：



3. 标出 1,1,2-三甲基环丙烷中碳原子类型(伯、仲、叔、季碳原子)和氢原子类型(伯、仲、叔氢原子)。

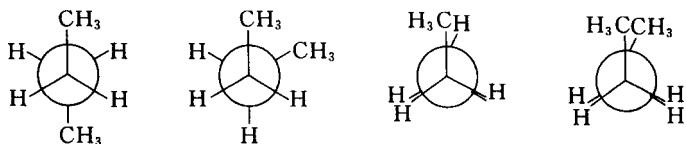


解：伯碳原子：<sup>4</sup>C, <sup>5</sup>C, <sup>6</sup>C 仲碳原子：<sup>3</sup>C 叔碳原子：<sup>2</sup>C 季碳原子：<sup>1</sup>C。

伯氢原子：<sup>4</sup>H, <sup>5</sup>H, <sup>6</sup>H 仲氢原子：<sup>3</sup>H 叔氢原子：<sup>2</sup>H。

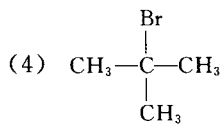
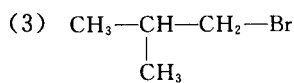
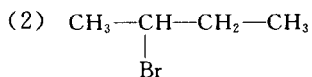
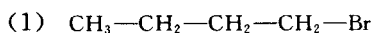
4. 按稳定性大小的次序，画出丁烷的 4 种典型极限构象的纽曼(Newman)投影式。

解：4 种典型的丁烷纽曼投影式构象稳定性由大到小如下排列：



5. 写出所有四碳烷烃一溴代物的结构式。

解：

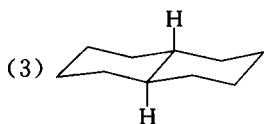
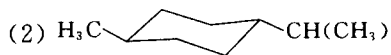
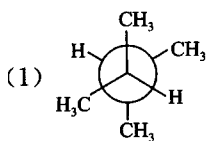


6. 写出下列化合物的优势构象。

(1) 2,3-二甲基丁烷 (2) 1-甲基-4-异丙基环己烷 (对薄荷烷)

(3) 十氢化萘

解：



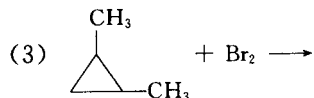
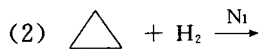
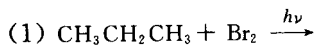
7. 将下列自由基按稳定性从大到小排序。

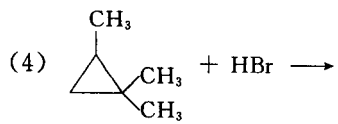
(1) 甲基自由基 (2) 乙基自由基 (3) 正丙基自由基

(4) 异丙基自由基 (5) 叔丁基自由基

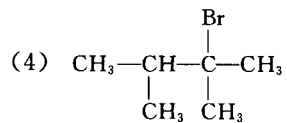
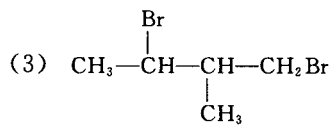
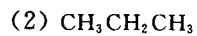
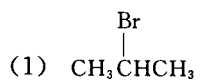
解：(5) > (4) > (3) > (2) > (1)

8. 完成下列反应。





解:



# 第三章 不饱和烃

## 一、教学基本要求

1. 掌握烯烃、炔烃和共轭二烯烃的结构、命名。
2. 掌握烯烃和炔烃的异构现象。
3. 掌握共轭体系和共轭效应。
4. 掌握烯烃、炔烃和共轭二烯烃的亲电加成反应及其机理。
5. 掌握烯烃和炔烃的氧化还原反应。

## 二、本章要点

烯烃、炔烃和共轭二烯烃属于不饱和烃。碳碳双键是烯烃的官能团，碳碳双键由一个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键组成。碳碳三键是炔烃的官能团，碳碳三键由一个  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键组成。

命名不饱和烃时，选择包含碳碳双键和碳碳三键的最长碳链做主链，从靠近官能团一端为主链编号。若化合物中同时含双键和三键，当双键和三键距主链两端处于不同的编号位置时，使不饱和键具有最小编号；当双键和三键距主链两端的距离相同时，使双键具有最小编号。

烯烃的异构较复杂，除构造异构外，还存在顺反异构，顺反异构可用顺/反或  $Z/E$  表示。不饱和烃中  $\pi$  键的键能比  $\sigma$  键的键能弱，易受试剂的进攻发生加成反应、氧化反应和聚合反应等。烯烃的亲电加成反应分两步进行，反应经过碳正离子中间体，碳正离子的稳定性次序为： $R_3C^+ > R_2C^+H > RC^+H_2 > H_3C^+$ 。当不对称烯烃与不对称试剂（ $HX$ 、 $H_2SO_4$ 、 $H_2O$ ）加成时，产物遵循马尔科夫尼科夫（Markovnikov）规则，简称马氏规则。烯烃与卤素、卤化氢的加成反应一般得到反式加成产物。烯烃在过渡金属  $Ni$ 、 $Pt$ 、 $Pd$  等催化下，加氢生成相应的烷烃，催化加氢一般得到顺式加成产物。烯烃与冷高锰酸钾的碱性溶液反应，生成顺式邻二醇；若在酸性条件或加热条件下被高锰酸钾氧化，碳碳双键断裂，根据烯烃结构不同生成羧酸、酮、二氧化碳等。在光照、加热条件下，烯烃与卤素反应，在碳碳双键的  $\alpha$  位上发生自由基取代反应。



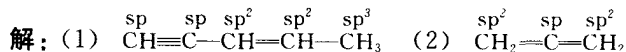
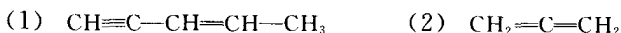
命名。

解：略。

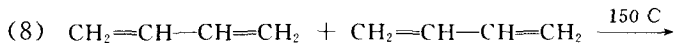
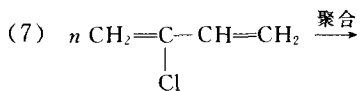
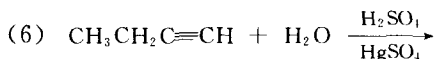
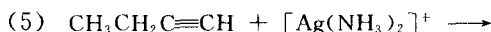
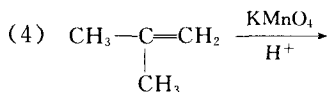
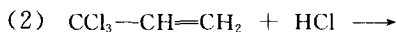
4. 写出分子式为  $C_5H_8$  的所有开链烃的异构体并命名。

解：略。

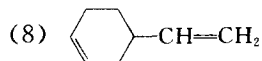
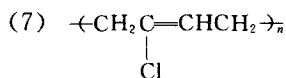
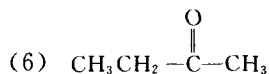
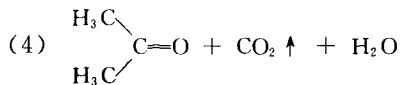
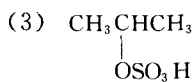
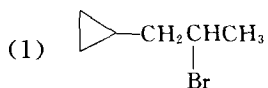
5. 指出下列有机化合物中各碳原子的杂化方式：



6. 写出下列反应的主要产物：



解：

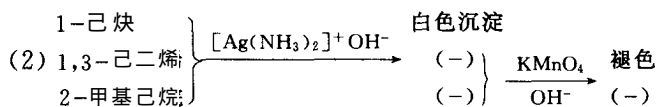
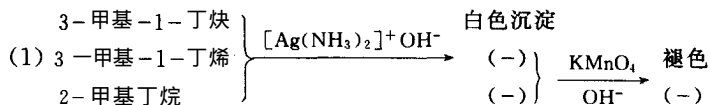


7. 用化学方法鉴别下列化合物。

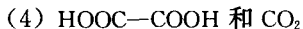
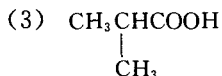
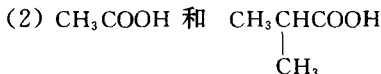
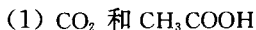
(1) 3-甲基-1-丁炔, 3-甲基-1-丁烯, 2-甲基丁烷

(2) 1-己炔, 1,3-己二烯, 2-甲基己烷

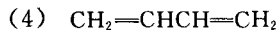
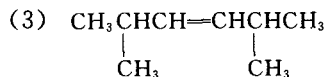
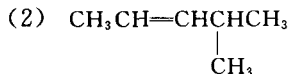
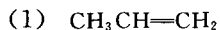
解：



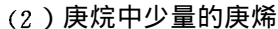
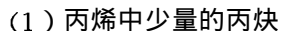
8. 某烯烃经酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液氧化后得到下列产物，试写出原烯烃的结构。



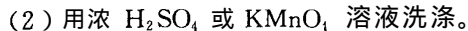
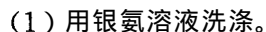
解：



9. 用化学方法除去下列化合物中的少量杂质。



解：

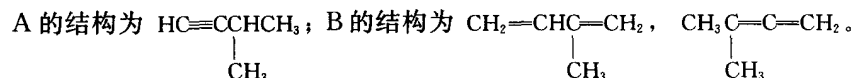


10. 化合物 A 的分子式为  $\text{C}_5\text{H}_8$ ，可吸收两分子溴，但不能与硝酸银的氨溶液作用，A 与酸性高锰酸钾溶液作用生成乙酸、乙二酸和二氧化碳。推出 A 的可能的结构式。

解：化合物为二烯烃，其结构为  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 。

11. 具有相同分子式的两个化合物 A 和 B，氢化后都可生成 2-甲基丁烷，A 和 B 都能与两分子溴加成，但 A 可与  $\text{AgNO}_3$  的氨溶液作用产生白色沉淀，而 B 则不能。试推测 A 和 B 的可能的结构式。

解：A 和 B 都可以与两分子溴发生加成反应，故可能是炔烃或二烯烃。A 可与  $\text{AgNO}_3$  的氨溶液作用生成白色沉淀，所以 A 应是炔烃。B 不能与  $\text{AgNO}_3$  的氨溶液作用，即为二烯烃。



# 第四章 芳香烃

## 一、教学基本要求

1. 熟悉苯的结构。
2. 掌握苯及其同系物的命名和化学性质。
3. 掌握苯系芳烃的亲电反应机理和休克尔规则。
4. 掌握苯系芳烃亲电取代反应的定位规律及其应用。
5. 了解多环芳烃及非苯系芳烃的结构和性质。

## 二、本章要点

苯是芳香族化合物的母体，芳香族化合物都含有苯环结构单元。苯环是一个高度不饱和的体系，但它具有与烯、炔等不饱和烃类明显不同的特殊性质。这类化合物虽然仍沿用了“芳香”一词，但其性质与“芳香”无关，因为大多数含有苯环的化合物并没有香味。

现在芳香族化合物的概念是基于它们的结构和性质进行归类的；“芳香性”是指芳香族化合物易发生取代反应，难发生加成反应和氧化反应，环具有特殊的稳定性。

苯是最简单的芳香烃，苯分子中 6 个碳原子均为  $sp^2$  杂化，且处于同一平面上，6 个碳原子的 6 个未参与杂化的 2p 轨道相互侧面重叠，形成一个环状闭合的共轭大  $\pi$  键；由于其电子云均匀地分布在环平面的上下方， $\pi$  电子云高度离域在整个环状体系中，所以苯分子中无单双键之分，苯环也有着特殊的相对稳定性。

苯易发生卤代、硝化、磺化、烷基化等亲电取代反应，取代反应中苯环上氢原子分别被  $-X$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R$  等原子或原子团所取代。苯环上有取代基的苯的衍生物在进行亲电取代反应时，环上已存在的取代基（称为定位基）会对亲电反应速率及第二个取代基进入苯环的位置产生影响（称为定位效应）。根据定位效应的不同，可将定位基分为邻对位定位基和间位定位基。邻对位定位基主要使新导入的取代基进入其邻位和对位，通常使苯环活化（卤素除外）；这类定

位基的结构特征是，与苯环直接相连的原子不含多重键，多含有孤对电子。间位定位基主要使新导入的取代基进入其间位，使苯环钝化；间位定位基的结构特征是，与苯环直接相连的原子一般含有多重键或带有正电荷。

苯的二元取代物进行亲电取代反应时，第三个取代基进入苯环的位置比较复杂。一般有以下几种情况：（1）原有的两个取代基都是邻对位定位基，第三个取代基进入苯环的位置主要由定位能力强的邻对位定位基决定。（2）原有的两个取代基一个是邻对位定位基而另一个是间位定位基，新取代基进入苯环的位置主要是由邻对位定位基决定的。（3）原有的两个取代基都是间位定位基的情况比较复杂，若处于 1,3 位，新导入基团主要进入 5 位。

稠环芳烃是指分子中含有两个或多个苯环，彼此间通过共用两个相邻碳原子稠合而成的芳烃。稠环芳烃的结构与苯相似，也是平面型的分子，所有碳原子上的 p 轨道都平行重叠形成闭合共轭体系，故具有芳香性。在稠环芳烃中，各 p 轨道的重叠程度不完全相同，也就是说，电子云密度没有完全平均化，因此芳香性比苯差。

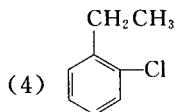
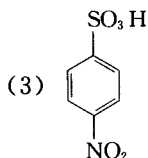
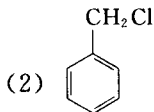
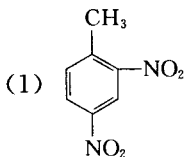
休克尔(Hückel)规则用来判断一个化合物是否具有芳香性。具有芳香性的化合物在结构上有下列共同特点：平面、闭合、共轭、p 电子数等于  $4n+2$ 。

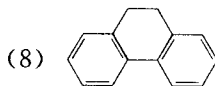
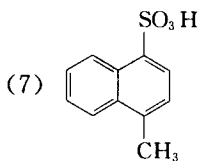
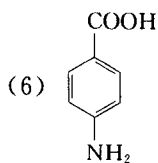
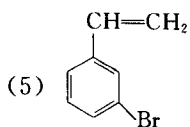
### 三、习题解析

#### 1. 写出下列各化合物的结构式：

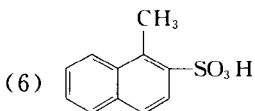
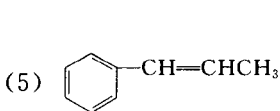
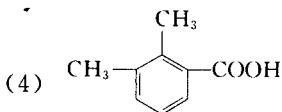
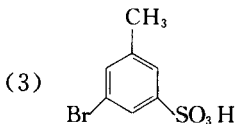
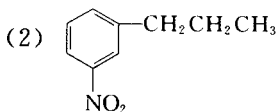
- |                         |               |
|-------------------------|---------------|
| (1) 2,4-二硝基甲苯           | (2) 苄基氯       |
| (3) 对硝基苯磺酸              | (4) 邻氯乙苯      |
| (5) 间溴苯乙烯               | (6) 对氨基苯甲酸    |
| (7) 4-甲基- $\alpha$ -萘磺酸 | (8) 9,10-二氢化菲 |

解：





2. 命名下列化合物：



解：

(1) 3-苯基环戊烯

(2) 3-丙基硝基苯

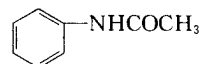
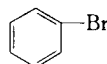
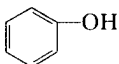
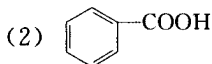
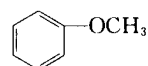
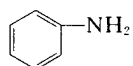
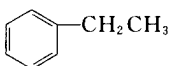
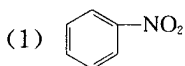
(3) 3-甲基-5-溴苯磺酸

(4) 2,3-二甲基苯甲酸

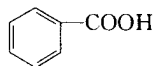
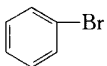
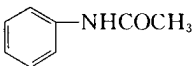
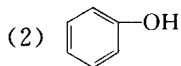
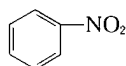
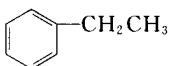
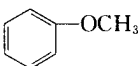
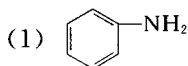
(5) 1-苯基丙烯

(6) 1-甲基-2-萘磺酸

3. 比较下列化合物进行硝化反应的难易。



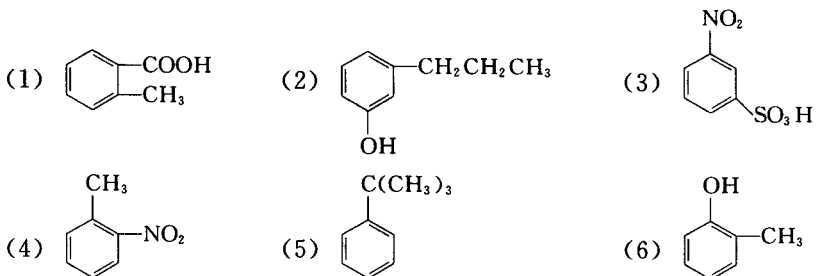
解：按照进行硝化反应由易到难的顺序排列：



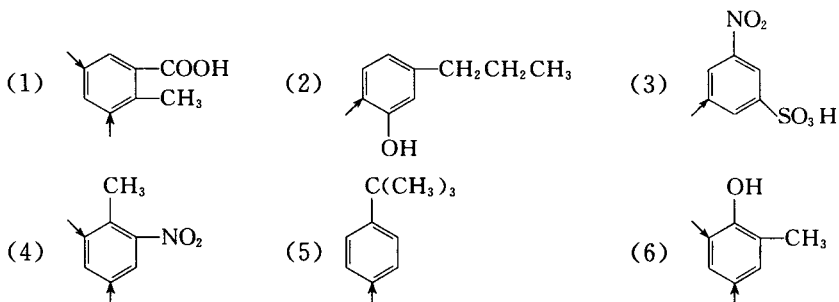
4. 叔丁基苯溴代时不生成邻溴叔丁基苯，主要生成对溴叔丁基苯，为什么？

解：由于叔丁基体积较大，空间位阻作用强，故叔丁基苯发生苯环上亲电取代反应时，主要生成对位异构体。

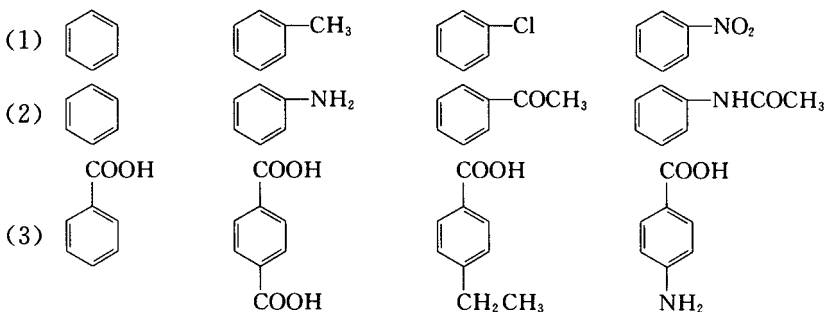
5. 标出下列化合物进行硝化反应时硝基进入苯环的位置。



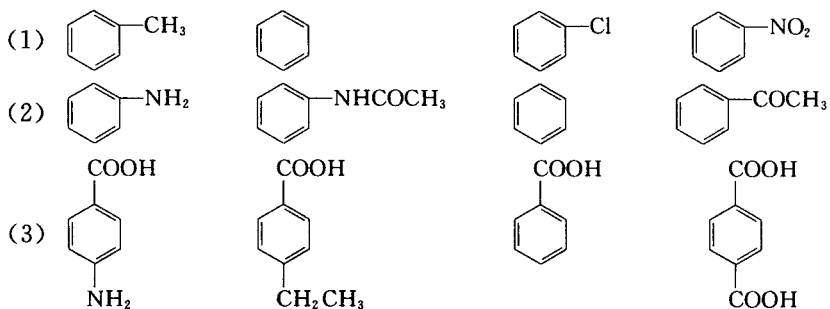
解：



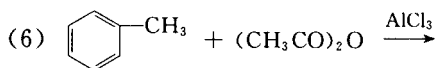
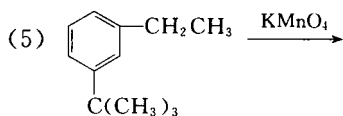
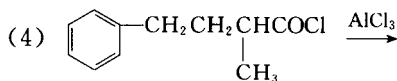
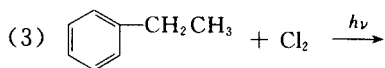
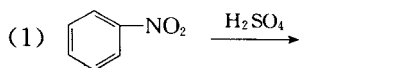
6. 请将下列各组化合物按发生环上亲电取代反应的活性大小排列成序。



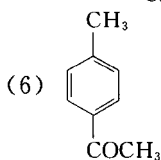
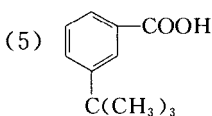
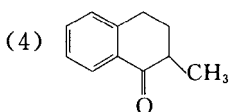
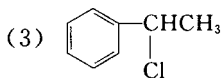
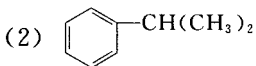
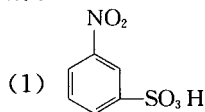
解：按发生环上亲电取代反应的活性由大到小的顺序排列：



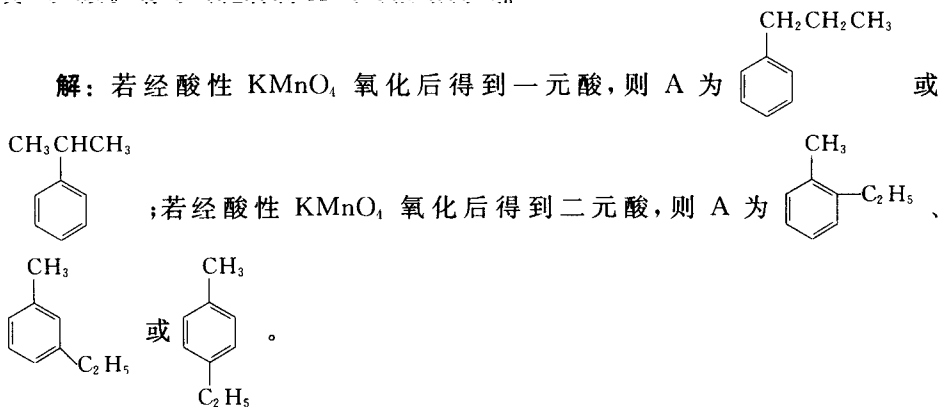
7. 完成下列反应，写出主要产物。



解:



8. 某化合物 A 的分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ , 经酸性  $\text{KMnO}_4$  氧化后, 可得到一元酸或二元酸。请写出化合物 A 的可能结构式。



9. 化合物 A 的分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{10}$ , 在室温下能迅速使  $\text{Br}_2-\text{CCl}_4$  溶液和稀  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色, 在温和条件下氢化时只吸收  $1 \text{ mol H}_2$  生成化合物 B, B 的分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{12}$ 。A 在强烈条件下氢化时可吸收  $4 \text{ mol H}_2$ ; A 强烈氧化时可生成