

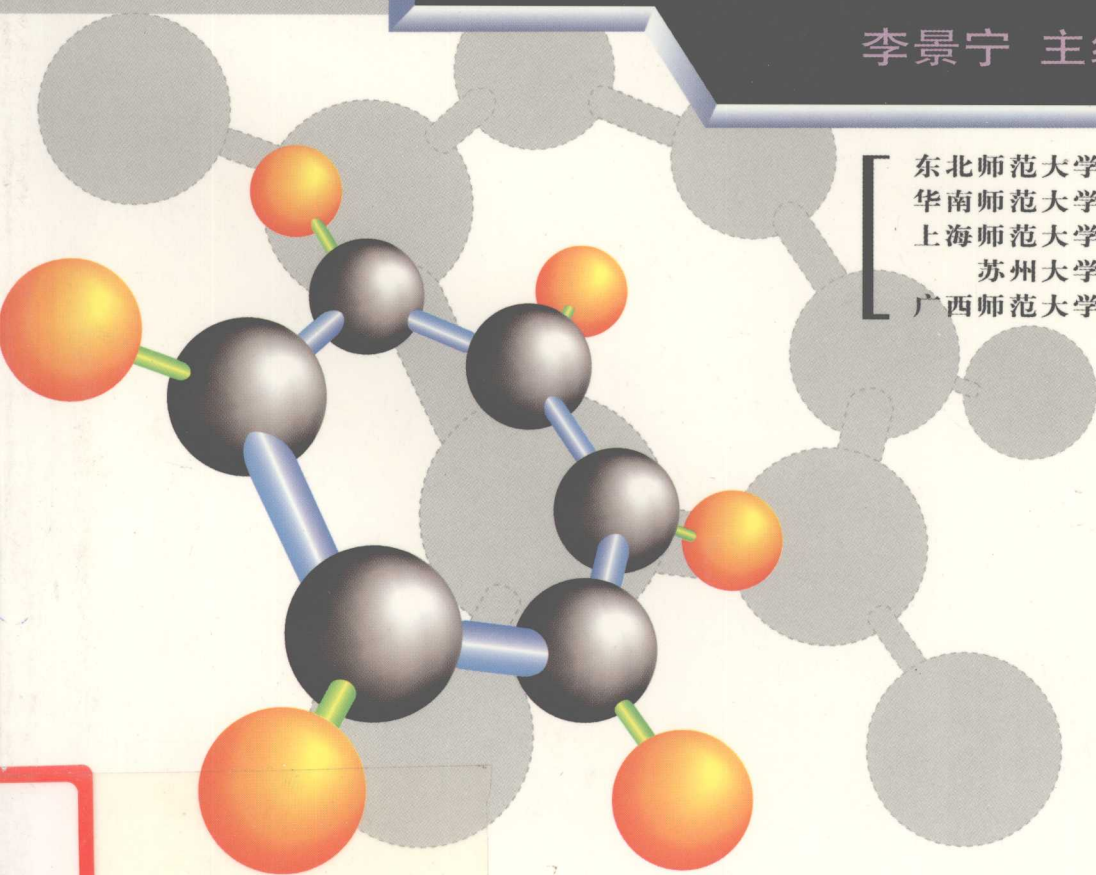
高等学校教学参考书

有机化学 学习指导

李景宁 主编

东北师范大学
华南师范大学
上海师范大学
苏州大学
广西师范大学

合
编



高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学习指导

李景宁 主编

东北师范大学

华南师范大学

上海师范大学 合编

苏州大学

广西师范大学

高等教育出版社

内容提要

本书是曾昭琼主编、高等师范五所学校合编《有机化学》(第四版)的辅助教材。章节安排与主教材同步,内容主要包括教学基本要求、本章内容提要、例题分析、教材中问题解答和习题与参考答案,其中习题部分比主教材内容丰富,增加了部分习题,更方便教学。书后附有部分考研试卷。

本书可作为高等师范学校化学专业有机化学课程教学辅助教材,也可供相关专业选用和学习有机化学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 李景宁主编. —北京: 高等教育出版社, 2005. 6 (2006 重印)

ISBN 7-04-016768-9

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 042126 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 周传红 封面设计 于涛 责任绘图 郝林
版式设计 王艳红 责任校对 俞声佳 责任印制 朱学忠

出版发行 高等教育出版社

购书热线 010-58581118

社址 北京市西城区德外大街 4 号

免费咨询 800-810-0598

邮政编码 100011

网址 <http://www.hep.edu.cn>

总机 010-58581000

<http://www.hep.com.cn>

经销 蓝色畅想图书发行有限公司

网上订购 <http://www.landracom.com>

印刷 北京明月印务有限责任公司

<http://www.landracom.com.cn>

畅想教育 <http://www.widedu.com>

开本 787×1092 1/16

版次 2005 年 6 月第 1 版

印张 28

印次 2006 年 5 月第 2 次印刷

字数 690 000

定价 29.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 16768-00

前 言

在多年的教学实践中,我们感到要学好有机化学,一是要善于阅读。选定一本合适的教材,按教学基本要求学习每个知识点,同时选读其他教材、书籍、专论、期刊,力求从不同的角度、不同的层次去理解各个知识的内涵,从而“发现问题、提出问题、寻找答案、索取知识”。二是善于思考。思考是创新的必要和充分条件,在学习中善于向自己设问,向教师提问,广开思路,多向思维,以此培养自己的思维能力,掌握有机化学的原理和规律。三是善于归纳。有机化学从有机物的组成、结构到其性质变化,从一种官能团到另一种官能团,无不存在内在的联系。学习者可以对不同的知识类型采用不同的方式进行归纳总结,寻其规律,沟通知识点之间的内在联系,在理解的基础上进行联系式的记忆,在大脑里编织知识的网络。四是勤于练习。在学习过程中,进行必要的解题训练,在做题的过程尤其是在解题受挫时,既能发现自己对知识点的理解偏差、学习薄弱的环节、需要澄清的模糊概念,又能提高人的思维动力和能力,磨炼人的意志,还能对自己的学习进行水平测试。做练习时应先复习、归纳知识点,再做习题,最后才看参考答案。如果自己的想法与“参考答案”不同时,也不要迷信书本和教师,勇于提出自己的见解。基于给学习者以启发的目的,我们编写了《有机化学学习指导》一书。

《有机化学学习指导》一书是配合高等学校教材《有机化学》(第四版)(曾昭琼主编,东北师范大学、华南师范大学、上海师范大学、苏州大学、广西师范大学五校合编)而编写,书中分为两大部分:第一部分是根据教学大纲提出教材中每一章的教学基本要求,简要阐述基本内容,解析教材中提出的问题,同时根据各章的重点、难点举例分析,帮助读者理解和掌握知识点,对每章习题进行了解题思路的介绍,并适当补充部分不同层次的习题。第二部分是测试题选编,分为两个层次,一是选编了各学期(上、下学期)期末水平测试题及参考答案,二是选编了五校研究生入学考试题和参考答案,以满足不同层次读者的学习需要。本书第一~五章、七章、十八章、二十章、二十二章由华南师范大学编写;第八章、十七章、十九章、二十一章由东北师范大学编写;第六章、九章、十章由上海师范大学编写;第十二章、十三章、十五章、十六章由苏州大学编写;第十一章、十四章由广西师范大学编写。

参加编写的有李景宁(主编)、杨定乔、王辉、汪朝阳(华南师范大学)、赵宝中、张前、王强(东北师范大学)、薛思佳(上海师范大学)、曾润生(苏州大学)、钟新仙、沈钟苏(广西师范大学)。

由于我们的水平所限,在编写过程中,难免有错漏之处,恳请读者批评指正。

编 者

2005.1.28

目 录

第一部分 基本要求 内容提要 题析

第一章 绪论	2	第十二章 羧酸	199
第二章 烷烃	7	第十三章 羧酸衍生物	209
第三章 单烯烃	23	第十四章 含氮有机化合物	221
第四章 炔烃和二烯烃	40	第十五章 含硫和含磷有机化合物	257
第五章 脂环烃	60	第十六章 元素有机化合物	266
第六章 对映异构	69	第十七章 周环反应	273
第七章 芳烃	87	第十八章 杂环化合物	283
第八章 现代物理实验方法在有机化 学中的应用	111	第十九章 糖类化合物	296
第九章 卤代烃	125	第二十章 蛋白质和核酸	308
第十章 醇、酚、醚	144	第二十一章 萜类和甾族化合物	319
第十一章 醛和酮	172	第二十二章 合成高分子化合物	326

第二部分 测试题选编

一、本科生水平测试题选	336	[第二学期测试题选]	372
[第一学期测试题选]	336	二、硕士研究生入学考试试题选	411

第一章 绪 论

【基本要求】

1. 了解有机化合物和有机化学的涵义；
2. 了解有机化学的产生和发展简史；
3. 理解有机物的特点，并注意与无机物的主要区别；
4. 掌握共价键理论的基本要点、共价键的键参数及键的断裂方式；
5. 了解有机物的一般研究步骤；
6. 理解有机物的分类原则和官能团的名称、式子。

【内容提要】

一、有机物的特点

有机物虽然组成的元素不多，但其主体碳元素的结合能力强，碳与碳之间的结合形式可以是链状的、环状的、饱和的和不饱和的，因此有机物种类繁多，普遍存在着同分异构现象，大多数有机物熔点低、易挥发、热稳定性差、易燃，难溶解于水，易溶解于有机溶剂，化学反应速率较慢且多有副反应发生，所以产物较复杂。这些是有机物与无机物的主要区别。

二、共价键理论的基本概念

1. 共价键理论

价键理论认为：两原子之间要形成共价键，首要条件是成键的两原子必须有未成对电子，且自旋相反，而且当原子未成键的一个电子与另一原子的一个电子配对后就不能再与第三个电子配对了，成键的两个原子轨道必须以某一方向接近才能达到最大重叠，结合成稳定的共价键。

分子轨道理论认为：分子轨道是指分子中每个电子的运动状态，形成共价键的过程就是两个原子轨道组合成一个成键轨道和一个反键轨道的过程。成键的两个原子轨道的对称性匹配，即位相相同，能量相近，而且成键的原子轨道重叠的部分最大时，形成的键最稳定。

有机物中典型的分子轨道是 σ 轨道和 π 轨道。

σ 轨道特点：成键的原子轨道“头碰头”重叠，形成的分子轨道对键轴呈圆柱形对称，即沿键轴旋转轨道形状和位相不变。

π 轨道特点：成键的原子轨道“肩并肩”重叠，形成的分子轨道其电子云集中在键轴上、下方，形状相同，位相相反，节面上电子云密度为零。

2. 共价键的键参数

键长：成键的两个原子核间的距离。

键角:两个共价键之间的夹角。

键能:成键的两原子(气态)结合生成分子(气态)时放出的能量。

这里要注意的是键能和键的解离能的关系,对于双原子分子,键能就是键的解离能,但对于多原子分子,键能是指同类共价键的解离能的平均值。解离能和键能的单位通常用 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示。

偶极矩:共价键的偶极矩是描述键的极性的物理量,是一矢量。分子的偶极矩是描述分子的极性的物理量,它等于分子中各共价键偶极矩的向量和。

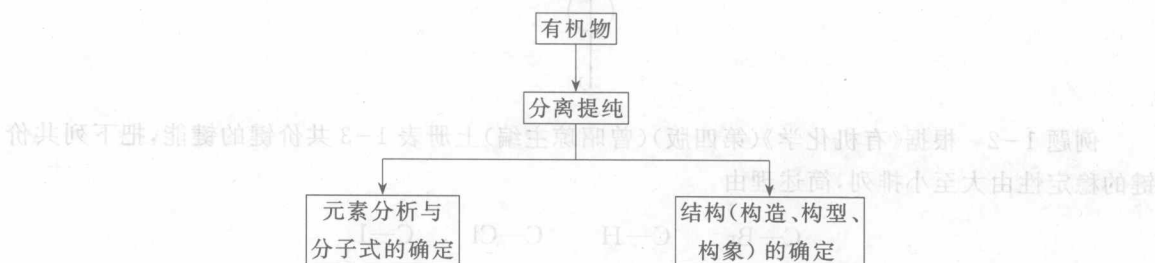
3. 共价键的断裂形式

共价键的断裂形式决定了有机反应的基本类型。

均裂:成键的一对电子平均分给两个原子或原子团。均裂生成的带单电子的原子或原子团叫自由基,由此产生的反应称为自由基反应。

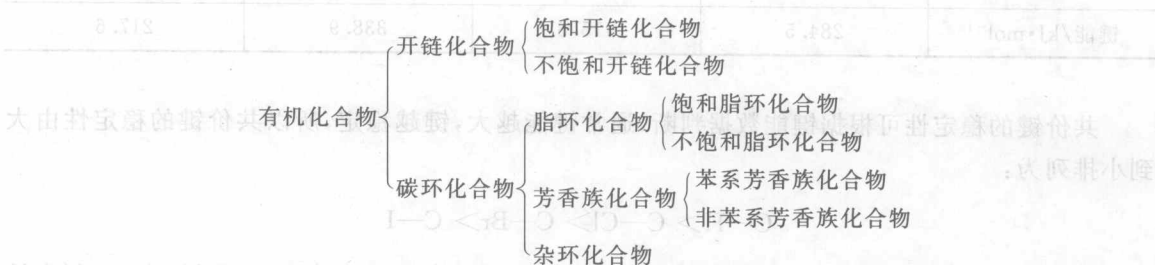
异裂:成键的一对电子完全给予某一原子或原子团。异裂生成的带正电荷原子或原子团称为正离子,异裂生成的带负电荷原子或原子团称为负离子,由此产生的反应称为离子型反应。

三、研究有机物的一般步骤

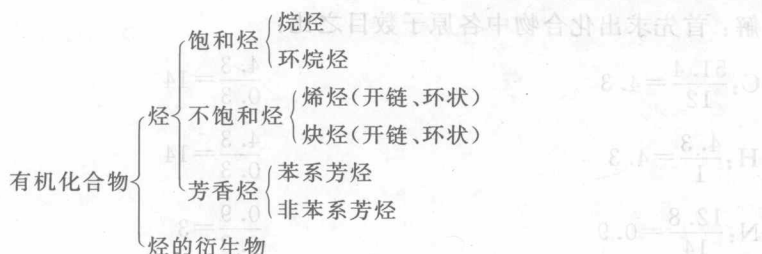


四、有机物的分类和官能团

1. 根据碳干的不同分类



2. 根据性质特点分类



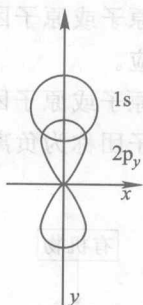
3. 官能团

官能团是指有机物分子中特别能起化学反应的一些原子或原子团,它常常决定化合物的主要化学性质。所以我们在学习每类化合物的性质时,应首先把这类化合物的官能团结构特点搞清楚,做到观其结构知其性质,掌握其反应规律。

【例题分析】

例题 1-1 试写出 $2p_y$ 和 $1s$ 轨道成键的示意图。

解:



例题 1-2 根据《有机化学》(第四版)(曾昭琼主编)上册表 1-3 共价键的键能,把下列共价键的稳定性由大至小排列,简述理由。



解: 共价键的键能数据:

共价键	$\text{C}-\text{Br}$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{I}$
键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	284.5	415.3	338.9	217.6

共价键的稳定性可根据键能数据判断,通常键能越大,键越稳定,所以共价键的稳定性由大到小排列为:



例题 1-3 甲基橙是一个含氧酸的钠盐,它含碳 51.4%、氢 4.3%、氮 12.8%、硫 9.8%和钠 7.0%,写出甲基橙的实验式。

解: 首先求出化合物中各原子数目之比:

$$\text{C}: \frac{51.4}{12} = 4.3$$

$$\text{H}: \frac{4.3}{1} = 4.3$$

$$\text{N}: \frac{12.8}{14} = 0.9$$

$$\frac{4.3}{0.3} = 14$$

$$\frac{4.3}{0.3} = 14$$

$$\frac{0.9}{0.3} = 3$$

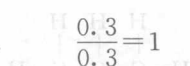
$$S: \frac{9.8}{32} = 0.3$$

$$Na: \frac{7.0}{23} = 0.3$$

$$O: \frac{100 - (51.4 + 4.3 + 12.8 + 9.8 + 7.0)}{16} = 0.9$$

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

所以甲基橙的实验式是 $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$ 。



$$\frac{0.3}{0.3} = 1$$



【习题与题析】

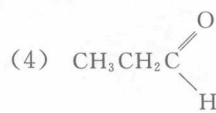
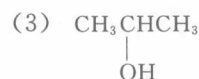
习 题

1. 根据碳是四价, 氢是一价, 氧是二价, 把下列分子式写成任何一种可能的构造式:



2. 区别键的解离能和键能这两个概念。

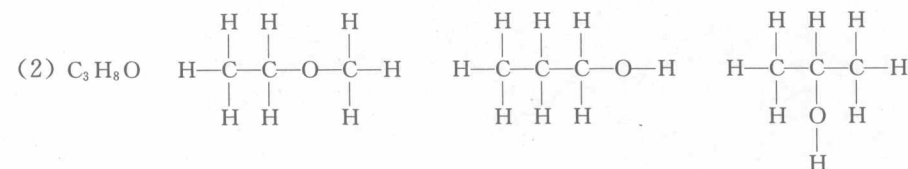
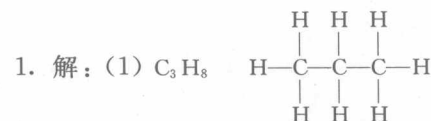
3. 指出下列各化合物所含官能团的名称。

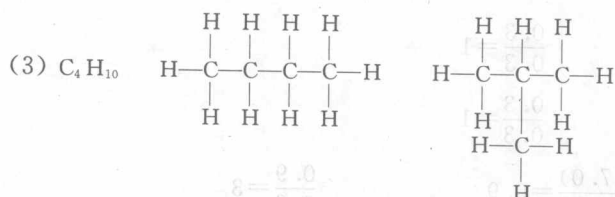


4. 根据电负性数据, 用 δ^+ 和 δ^- 标明下列键或分子中带部分正电荷和部分负电荷的原子。



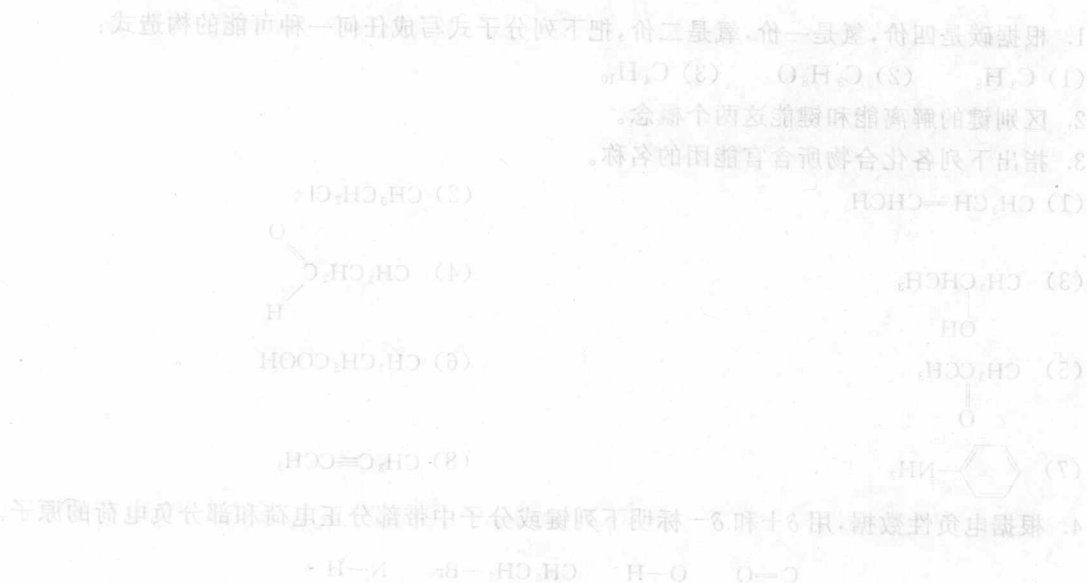
题 析





2. 解：键能是指当 A 和 B 两个原子(气态)结合生成 A—B 分子(气态)时放出的能量，键的解离能是指 1 mol A—B 双原子分子(气态)共价键解离为原子(气态)时所需要的能量。对于双原子分子，键的解离能就是键能，对多原子分子中共价键的键能是指同一类共价键的解离能的平均值。

3. 解：(1) 碳碳双键 (2) 卤素 (3) 羟基 (4) 醛基 (5) 酮羰基 (6) 羧基 (7) 氨基 (8) 碳碳三键



答 案



第二章 烷 炔

【基本要求】

1. 理解同系列、同分异构、构造异构、构型和构象等概念；
2. 掌握烷烃的普通命名法和 CCS 命名法、常见基的名称，了解 IUPAC 命名法；
3. 理解碳四面体概念、 sp^3 杂化和 σ 键；
4. 掌握楔型式、锯架式、纽曼式等几种表示构型和构象的方法；
5. 理解烷烃的物理性质；
6. 掌握烷烃的化学性质(稳定性、裂解、氧化反应、卤代反应及各种氢的相对活性)；
7. 掌握烷烃卤代反应机理、碳自由基稳定性及烷烃卤代反应活性的解释；
8. 理解过渡态理论。

【内容提要】

一、烷烃的命名

1. 普通命名法

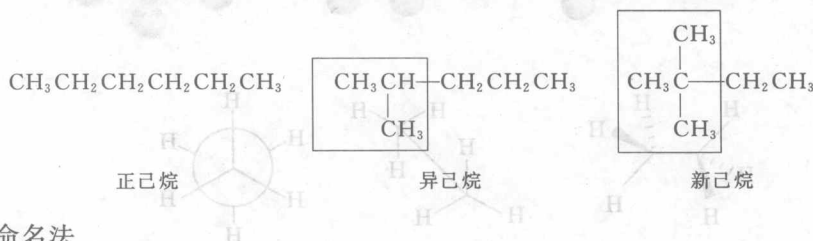
(1) 主链含 10 个碳原子以下的，用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示，自 11 起用汉文数字表示。

(2) 用正、异、新表示特定碳链骨架的烷烃。

“正某烷”：无支链的直链烷烃。

“异某烷”：碳链末端带两个甲基，而无其他支链的直链烷烃。

“新某烷”：碳链末端带三个甲基，而无其他支链的直链烷烃。



2. 系统命名法

本教材中有机物系统命名法，是以中国化学会(Chinese Chemical Society, 简称 CCS)公布的《有机化学命名原则》(1980)作为根据。该命名原则是根据国际上通用的原则，结合我国文字特点制定的，也可简称 CCS 命名法。

直链烷烃称“某烷”。

支链烷烃作为直链烷烃的烃基衍生物来命名。

(1) 主链(母体)选取:选择含碳原子最多及取代基最多的碳链为主链。

(2) 主链碳原子的位次编号:从最靠近取代基一端编起,当有几种编号可能时,选择使取代基具有“最低系列”的编号,即使取代基的编号顺次逐项比较为最小的编号。

(3) 书写次序:取代基位次→半字线→取代基名称→母体名称。

相同取代基合并,用“二、三、四……”表示,写在取代基名称前面,不同取代基按“次序规则”(详见教材第六章)，“较优基团”写在后。

【主要本基】

IUPAC 系统命名法仅在取代基的书写次序上与 CCS 命名法不同,它是按照取代基英文名称的第一个字母的顺序列出,相同取代基的数目用词头“mono”、“di”、“tri”、“tetra”等表示一、二、三、四,词头不参加字母排序。

二、烷烃的结构特点

1. 饱和碳原子的构型

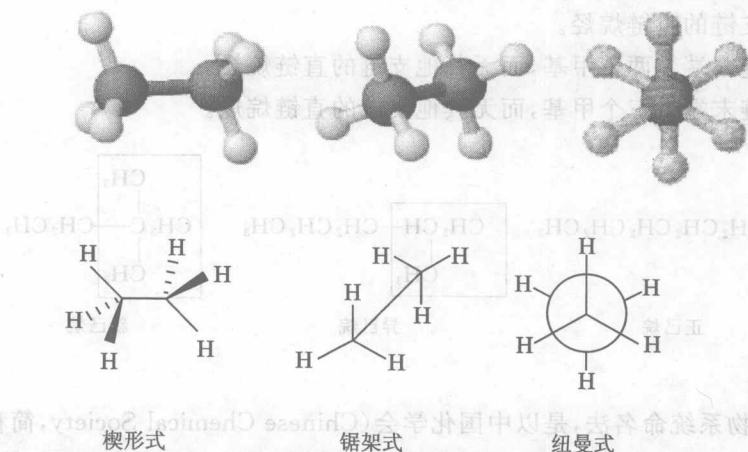
构型是指具有一定构造的分子中原子在空间的排列状况。烷烃分子中,碳原子是 sp^3 杂化的,四个完全等同的 sp^3 杂化轨道在空间的取向是指向四面体的四个顶点, sp^3 轨道的对称轴之间的夹角为 $109^\circ 28'$,正四面体的排列使四个键之间尽可能远离,与氢原子和碳原子形成稳定的 $C_{sp^3}-H_{1s}$ 、 $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ σ 键。

2. 烷烃的构象

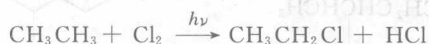
构象是指具有一定构造和构型的分子通过单键的旋转,形成各原子或原子团在空间的种种排布。同一个有机物可以有无穷种构象,常温下分子的热运动产生的能量就足以使构象与构象之间转化,典型的构象有交叉式和重叠式。

3. 分子立体结构的表示方法

有机物分子的构型和构象可用楔型透视式、锯架透视式、纽曼投影式和费歇尔投影式(第六章介绍)表示,初学者把烷烃的凯库勒模型“平放”、“斜放”和“对放”在纸平面上,就可相应书写前三种表达式。



三、烷烃典型的化学反应——卤代反应



特点:

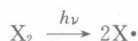
(1) 卤素反应活性: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

(2) 烷烃氢原子反应活性: 叔氢 > 仲氢 > 伯氢

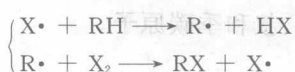
注意: 同一化合物中, 不同的氢原子被卤代的活性不同; 同一化合物中, 同一氢原子被不同的卤素卤代的活性不同。室温下, 叔、仲、伯氢氯代反应的相对反应活性为 5:4:1, 而溴代反应的相对反应活性为 1600:82:1。

四、烷烃卤代反应机理

链引发:



链传递:



决速步骤

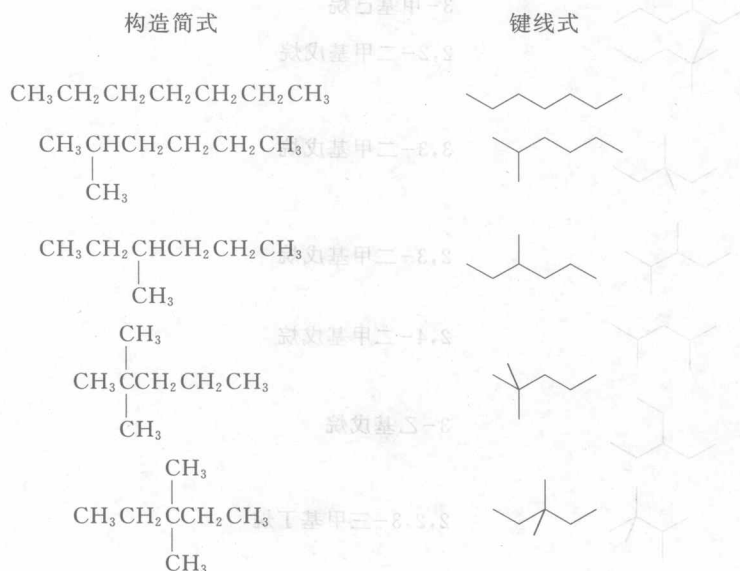
卤代反应的决速步骤是生成烷基自由基, 烷基 C—H 键的解离能越小, 键越易均裂, 形成的自由基的内能越低, 稳定性越大, 所以, 自由基的稳定性次序是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$, 相应的叔、仲、伯氢的活性次序是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。

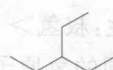
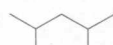
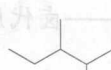
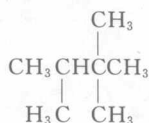
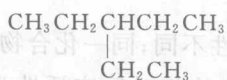
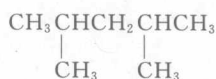
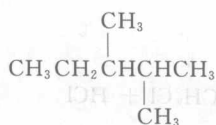
在决速步骤中, 卤素参与反应所需活化能是碘 > 溴 > 氯, 所以卤素的相对反应活性次序是氯 > 溴 > 碘。

【问题解析】

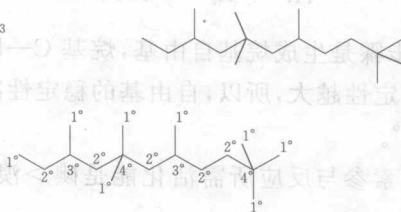
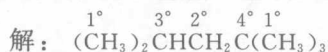
问题 2-1 写出庚烷(C_7H_{16})的同分异构体的构造简式和键线式。

解:



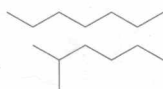


问题 2-2 标出下列有机物中的伯、仲、叔和季碳原子。



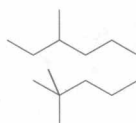
问题 2-3 用系统命名法写出问题 2-1 中庚烷的各同分异构体的名称。

解:



庚烷

2-甲基己烷

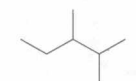


3-甲基己烷

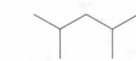
2,2-二甲基戊烷



3,3-二甲基戊烷



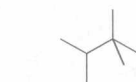
2,3-二甲基戊烷



2,4-二甲基戊烷



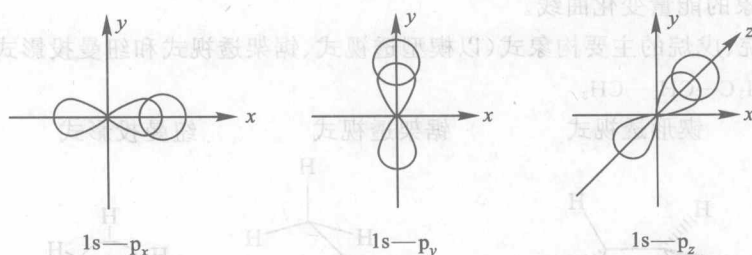
3-乙基戊烷



2,2,3-三甲基丁烷

问题 2-4 按照 σ 键的涵义, sp^3-s 、 sp^3-sp^3 是 σ 键, 而 $1s$ 与 $2p_x$, $2p_y$ 与 $2p_z$ 能否形成 σ 键?

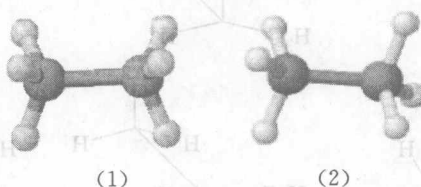
解: $1s$ 与 $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 沿着 p 轨道的对称轴方向重叠可形成 σ 键。



问题 2-5 为什么在结晶状态时, 烷烃的碳链排列一般呈锯齿状?

解: 由于 sp^3 轨道之间的夹角为 $109^\circ 28'$, 所形成的化学键的键角也应为 $109^\circ 28'$, 实际上只有对称结构的烷烃才有这样的键角, 大多数烷烃的键角在 $111^\circ \sim 113^\circ$, 尽管如此, 仍接近 $109^\circ 28'$, 故碳链呈锯齿状, 在结晶状态时, 碳链排列得整齐。

问题 2-6 根据下列分子的凯库勒模型, 写出其楔型透视式、锯架透视式和纽曼投影式形。

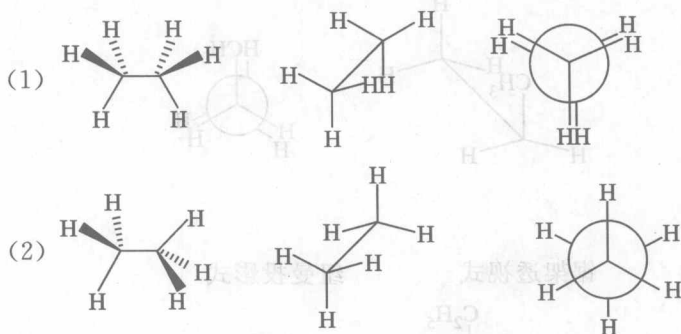


解:

楔形透视式

锯架透视式

纽曼投影式



问题 2-7 (1) 解释正丁烷构象的能量变化曲线。

解: $\begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 & -\text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}_3 \end{matrix}$

把 C_1 和 C_4 做甲基, 围绕 C_2-C_3 单键旋转, 如固定 C_3 、 C_4 不变, C_2 旋转 60° 得到 1 个极限构象。从主教材①图 2-11 可见, 当 C_1 和 C_4 两个甲基处于交叉位置即 $(17)(17')$ 时, 甲基之间及 C_2 和 C_3 上的氢原子之间距离最远, 斥力最小, 能量最低, 这是对位交叉式。当 C_2 旋转 60° 时, 得到

① 主教材指曾昭琼主编, 有机化学, 第四版, 高等教育出版社出版。

部分重叠式(18)(18'), 甲基与氢、氢和氢重叠, 能量升高了 $14.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。再旋转 60° , 得到两个甲基处于交叉位置的邻位交叉式, 能量比对位交叉式高 $3.3 \sim 3.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。再旋转 60° , 得到甲基与甲基, 氢与氢全重叠的构象, 能量最高, 比对位交叉式高 $18.4 \sim 25.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由此得到正丁烷极限构象的能量变化曲线。

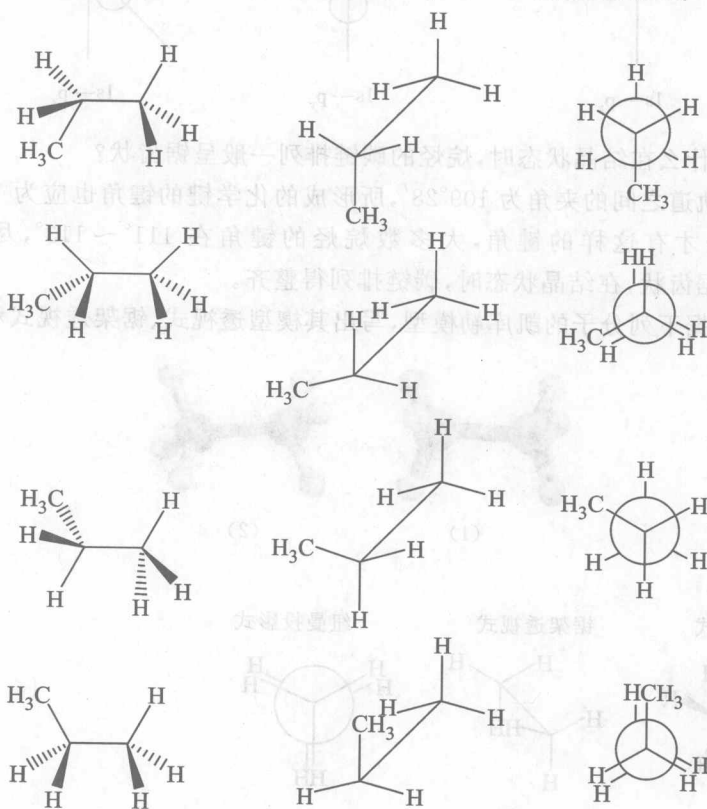
(2) 写出丙烷、戊烷的主要构象式(以楔形透视式、锯架透视式和纽曼投影式表示)。

解: 丙烷 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

楔形透视式

锯架透视式

纽曼投影式



戊烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

楔形透视式

锯架透视式

纽曼投影式

