

有机化学学习指导

冯骏材 张进琪
俞马金 潘毅 编

高等教育出版社

0711947

有机化学学习指导

冯骏材 张进琪 编
俞马金 潘毅

冯骏材
俞马金
张进琪

高等教育出版社

(京) 112号

内 容 提 要

本书是为配合使用胡宏纹主编的《有机化学》第二版教材而编写的一本教学辅助教材。章节安排与原书同步，每章均分重点内容提要、解题示例、习题、习题答案四部分。内容安排合理，选材适当，有利于加强学生学习有机化学的基本训练。

可供化学、化工专业的教师、学生使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指导/冯骏材等编. —北京：高等教育出版社，1997. 6

ISBN 7-04-005777-8

I. 有… II. 冯… III. 有机化学-自学参考资料 IV.
062 中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 02317 号

*
高等教育出版社出版
北京沙滩后街 55 号
邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588
新华书店总店北京发行所发行
高等教育出版社印刷厂印装

*
开本 787×1092 1/16 印张 25 字数 620 000
1997 年 7 月第 1 版 1997 年 7 月第 1 次印刷
印数 0 001 - 1 722

定价 19.90 元

凡购买高等教育出版社的图书，如有缺页、倒页、脱页等
质量问题者，请与当地图书销售部门联系调换

版权所有，不得翻印

编写说明

有机化学作为大学本科的一门主要基础课，有相对稳定教学大纲和教学要求，但由于有机化学的迅速发展及各院校对学生的培养要求不同，教学又各有特色。为了加强和巩固有机化学基本概念和基本知识，满足学生自学的要求，更好地配合使用胡宏纹教授主编的《有机化学》第二版教材，我们编写了以加强基本训练为主的《有机化学学习指导》一书作为教学辅助教材。该辅助教材的章次编排上与《有机化学》教材同步。除第二十五章和第二十六章外，各章均分为重点内容提要、解题示例、习题、习题答案四部分。第一、二、三、八、九、十、十七、十八章由冯骏材编写，第四、五、十六、十九、二十、二十四章由俞马金编写，第六、七、二十一、二十二、二十三章由潘毅编写，第十一、十二、十三、十四、十五章由张进琪编写。另外江建平、杜争鸣、魏旭东等同志参加了初稿中的部分工作。

辅助教材后附有《有机化学》第二版书中问题及习题的参考答案。部分没有给出答案的题目是准备修改替换的题目。

学生在学习过程中，还可通过解题对深入了解和熟悉课程内容、正确理解基本概念和培养独立分析问题及解决问题的能力是相当有益的。我们相信本辅助教材在帮助学生理解有机化学课程内容，提高解题能力和自学能力上能起到辅助和促进的作用。限于编者的水平及成稿仓促，书中可能会有错误和不妥之处，希望读者批评指正。

在本书编写过程中，得到胡宏纹教授的热忱帮助和指导，提出不少改进意见，在此表示衷心感谢。

编者

1995年9月于南京

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 烷烃	(4)
第三章 环烷烃	(17)
第四章 对映异构	(27)
第五章 卤代烷	(42)
第六章 烯烃	(60)
第七章 炔烃与二烯烃	(76)
第八章 芳烃	(90)
第九章 核磁共振谱 红外光谱和质谱	(109)
第十章 醇和酚	(132)
第十一章 醚	(157)
第十二章 醛酮	(171)
第十三章 不饱和醛酮和取代醛酮	(194)
第十四章 羧酸	(213)
第十五章 羧酸衍生物	(231)
第十六章 不饱和羧酸和取代羧酸	(247)
第十七章 胺	(265)
第十八章 其他含氮化合物	(281)
第十九章 含硫、磷、硅的化合物	(295)
第二十章 杂环化合物	(304)
第二十一章 碳水化合物	(315)
第二十二章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	(320)
第二十三章 类脂、萜类化合物、甾族化合物和生物碱	(325)
第二十四章 周环反应	(328)
教材中的问题及习题答案	(338)

第一章 绪 论

重点内容提要

一、了解和掌握分子式、凯库勒（Kekulé）结构式和路易斯（Lewis）电子结构式的含义及正确表达方式

1. 分子式

了解从有机化合物各元素的定性和定量分析结果，推导出其经验式，以及根据分子量测定结果进一步确定化合物分子式的方法。

2. 凯库勒化学结构式

准确用凯库勒结构式表示各类有机化合物中各原子之间连接的次序和方法。

3. 路易斯电子结构式

路易斯式比凯库勒式进了一大步，它能更确切地说明化合物的性质。例如 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ ，说明氧原子上有孤电子对，因此，可以生成氢键 $\text{H}:\ddot{\text{O}}^+ \text{H}^-$ 。学会准确用路易斯电子式表示各类有机化合物的结构。掌握将凯库勒结构式改写成路易斯结构式时应注意的事项。

二、了解和掌握原子轨道、杂化轨道和分子轨道的意义

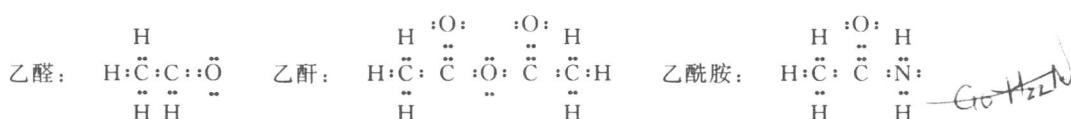
正确应用价键理论和分子轨道理论讨论共价键的形成。

三、了解学习有机化学的重要性

解题示例

一、写出乙醛 ($\text{CH}_3\text{C}-\text{H}$)、乙酐 [$(\text{CH}_3\text{C})_2\text{O}$]、乙酰胺 (CH_3CNH_2) 的路易斯结构式。

解：



在路易斯结构式中，必须标出所有共享和未共享的价电子。

二、分析某含碳、氢、氧、氮的有机化合物，得各元素的百分含量为：C 62.60%，H 11.30%，N 12.17%。推导出该化合物的经验式。

解：因为氧的含量通常是从 100% 中减去其他元素百分含量的总和而得到的，所以

$$\text{O:} [100 - (62.60 + 11.30 + 12.17)]\% = 13.93\%$$

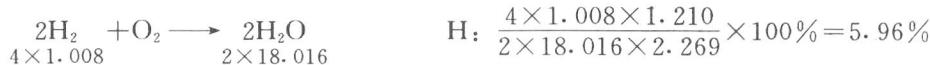
各元素原子的相对比为：

百分含量	原子量
C	$62.60 \div 12.01 = 5.21$
H	$11.30 \div 1.008 = 11.2$
N	$12.17 \div 14.01 = 0.87$
O	$13.93 \div 16 = 0.87$

$$\times \frac{1}{0.87} = \begin{cases} 6 \\ 13 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$$

因此该化合物的经验式为 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ 。根据经验式计算各元素的百分含量为 C 62.57%，H 11.38%，N 12.16%，与上述实验值比较，在允许误差范围之内。

三、某有机化合物仅含碳、氢、氧、氮元素，当燃烧 2.269mg 该纯化合物时，可得到 5.133mg 二氧化碳和 1.210mg 水。又经测定氮的含量为 20.58%，分子量为 136。求该化合物的分子式。



$$\text{O: } [100 - (61.73 + 5.96 + 20.58)]\% = 11.73\%$$

各元素原子的相对比为：

C	$61.73 \div 12.01 = 5.14$
H	$5.96 \div 1.008 = 5.91$
N	$20.58 \div 14.01 = 1.47$
O	$11.73 \div 16 = 0.73$

$$\times \frac{1}{0.73} = \begin{cases} 7 \\ 8 \\ 2 \\ 1 \end{cases}$$

该化合物的经验式为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ ，其已测分子量为 136，与所给元素相符，故该化合物的分子式即为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ 。

习 题

一、写出下列有机化合物的路易斯结构式。

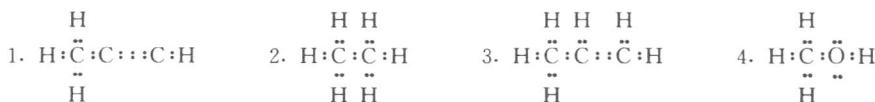
- | | | | |
|---|---------------------------------|---|-----------------------------|
| 1. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ | 2. CH_3CH_3 | 3. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ | 4. CH_3OH |
| 5. CH_3Br | 6. CH_3COCH_3 | 7. CH_3NH_2 | 8. CH_3NO_2 |
| 9. CH_3COCl | 10. $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ | 11. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | 12. CCl_4 |

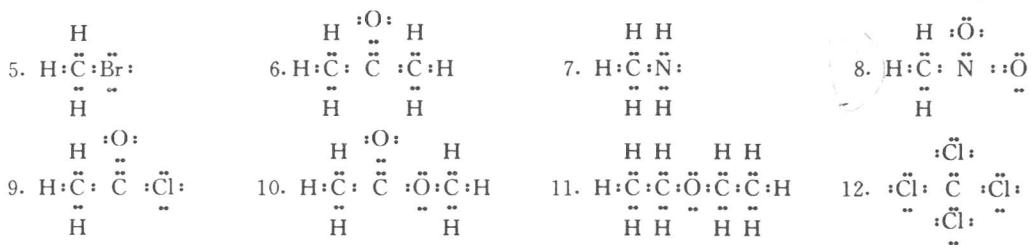
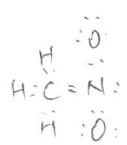
二、某有机化合物仅含碳、氢、氧元素，燃烧纯的该有机化合物 2.642mg，得到 CO_2 7.638mg， H_2O 2.518mg，试求其经验式。

三、某有机化合物含碳 45.44%、氢 9.11%、氮 21.20%，分子量为 132，求其分子式。

习题答案

一、





二、 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$

三、 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$

第二章 烷 烃

重点内容提要

一、烷烃的异构和命名

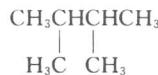
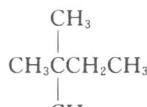
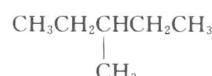
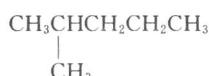
1. 烷烃的异构是由碳原子相互连接的次序不同而产生的，所以写好烷烃的异构，应从碳的连接次序着手。例如：写出己烷的可能异构体。

先写出不带支链的具有最长碳链的异构体，即 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ；然后写出把一个碳原子当作支链的异构体，即 $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ ；再写出少两个碳原子的直链，



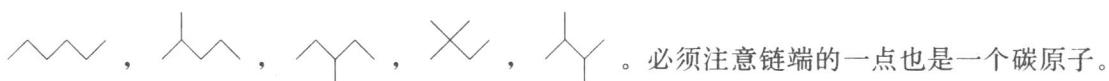
把两个碳原子作为支链的异构体 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ ；然后再分别用氢原子使碳原

子饱和，得如下五个异构体，即



由于在烷烃中，碳原子都是 sp^3 杂化，具四面体构型，所以实际上直链烷烃并非直线型而呈锯齿型。所谓直链只是相对不带支链而言。

在熟练上述构造式后，还可以进一步将它们写成折线型。因此 C_6H_{14} 的异构体可简写为：

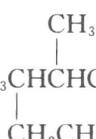


2. 烷烃的命名

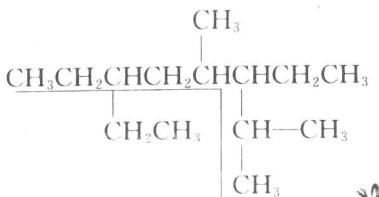
除简单烷烃可以用普通命名法命名外，主要是掌握系统命名法，系统命名法的原则为：

①首先选择一个最长的碳链作为母体，即称为某烷，如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 的主链是己
$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$$

烷而不是戊烷。 $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$ 的主链应是戊烷，而不是丁烷。



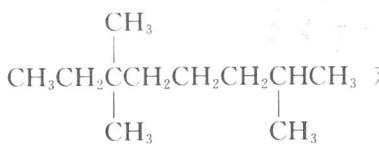
②当有一种以上的最长碳链可供选择时，应选择碳链上取代基多的碳链作母体主链。例如：



有两条最长为 8 碳原子的碳链可选作母体主链，但一条上只有

三个取代基（甲基、乙基、异丙基），另一条上有四个取代基（二个甲基，二个乙基），所以选择后者，即应取标有直线的碳链为主链。

③在主链选定后，即对主链进行编号，编号的原则是从最靠近取代基的一端开始。例如：



对主链辛烷编号时如从右向左编号，首先出现的甲基在 2 位碳原子上，若从左向右编，则首先出现的甲基在 3 位碳原子上，所以应是从右向左边编号，应命名为 2,6,6-三甲基辛烷。而不是 3,3,7-三甲基辛烷，即编号的原则应使首先出现的取代基的编号尽可能最小。

当首先出现的取代基所连碳原子的编号相同时，则尽可能使连有较多取代基的碳原子编号

要小。例如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 应命名为 3,3-二甲基-4-乙基己烷，而不是 3-乙基-4,4-

二甲基己烷，其中阿拉伯数字是表示取代基在母体结构中的位置，而汉字的数字是表示相同取代基的个数。在阿拉伯数字之间是一个逗号，而阿拉伯数字与汉字之间一定要加一个短横。当有几种取代基时，则先按“次序规则”排列，再按较优基团后列出的原则决定其出现的先后。

3. 熟悉常见烷基的结构和命名。

4. 掌握伯、仲、叔碳和伯、仲、叔氢的区别。

5. 从烷烃的燃烧热和生成热了解烷烃各异构体的相对稳定性。

二、烷烃的构象

通过乙烷和丁烷的构象的学习掌握构象产生的原因。熟悉透视式和纽曼投影式构象的写法及各构象之间的能量关系。

三、了解烷烃的结构和相应物理性质如熔点、沸点、溶解度等之间的关系

四、烷烃卤化的自由基反应机理

1. 了解和掌握链反应的步骤。

2. 烷烃卤化反应能线图。了解什么是反应过渡态及反应活化能与反应速率的关系。

3. 从伯、仲、叔氢卤化的相对反应活性，了解伯<仲<叔碳自由基的相对稳定性。

解题示例

一、写出 C_7H_{16} 的各异构体并用系统命名法命名：

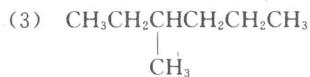
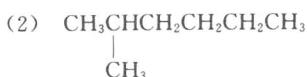
解：主链为七个碳原子：

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

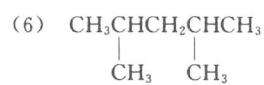
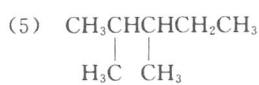
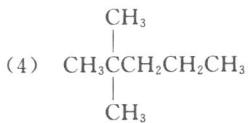


• 5 •

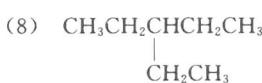
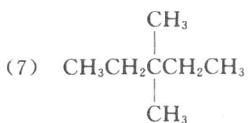
主链为六个碳原子：



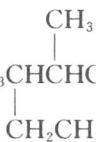
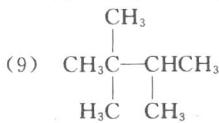
主链为五个碳原子：



要避免写出 $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的构造异构体，实际与(3)相同。



主链为四个碳原子：



要避免写出 $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$ 的构造异构体，实际上与(5)相同。

命名：

(1) 庚烷

(2) 2-甲基己烷

(3) 3-甲基己烷

(4) 2,2-二甲基戊烷

(5) 2,3-二甲基戊烷

(6) 2,4-二甲基戊烷

(7) 3,3-二甲基戊烷

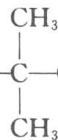
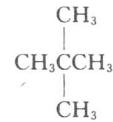
(8) 3-乙基戊烷

(9) 2,2,3-三甲基丁烷

系统命名中要避免出现 1-甲基、2-乙基某烷的错误。

二、写出烷烃 C_5H_{12} 中沸点与熔点最接近的化合物：

解：首先写出戊烷的所有构造异构式：



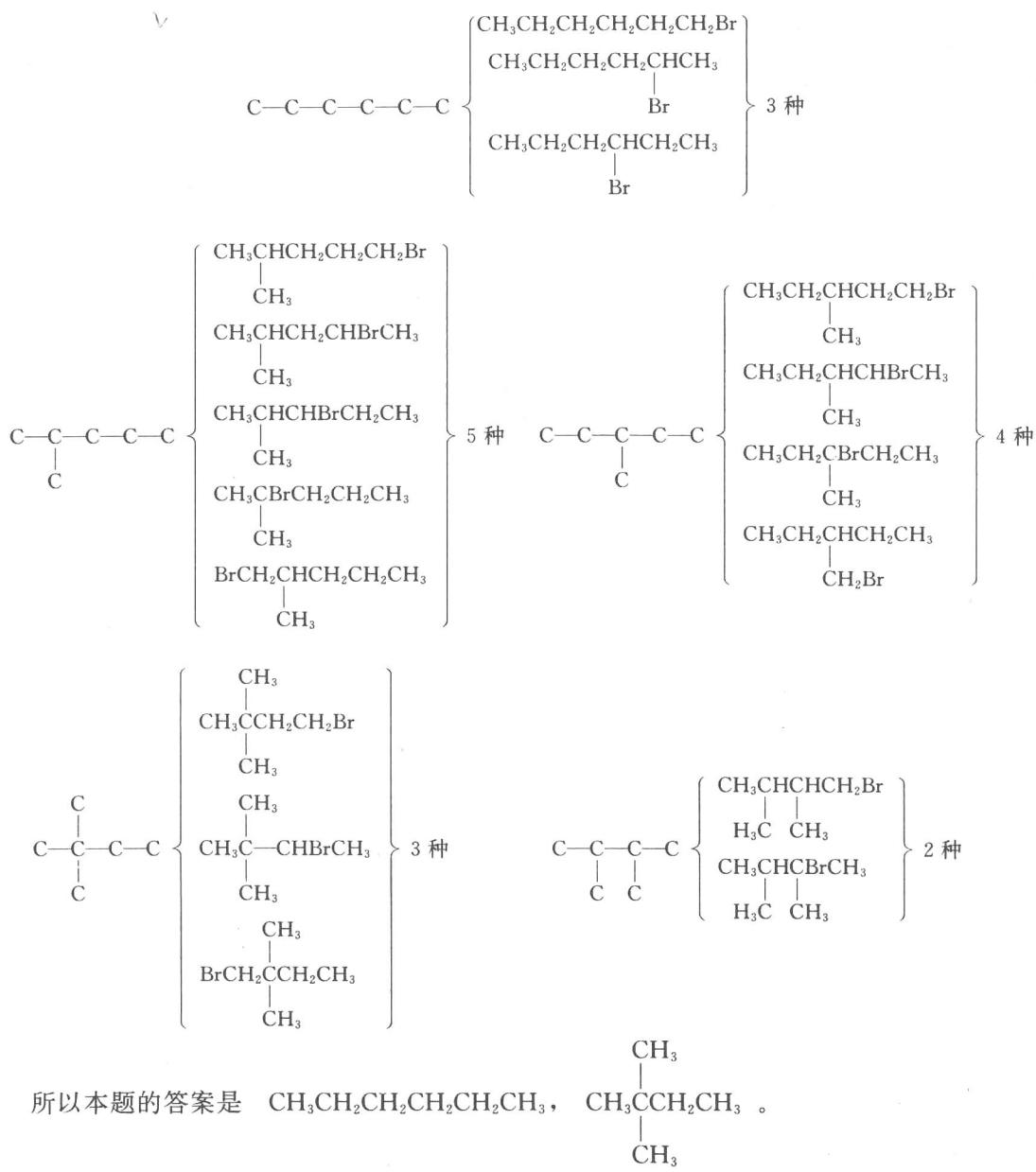
然后根据沸点及熔点与构造的关系确定哪一个构造异构式符合题意。在 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$

中，支链多，沸点最低，而对称性最好，熔点最高，故此构造符合题意。

三、推出己烷的一溴取代物具有三种异构体的可能结构。

解：首先写出己烷的可能异构体，然后再考察保持各异构体碳架时的一溴取代物的异构情况，实际上是考察己烷各异构体具有可能不同化学环境的氢原子。

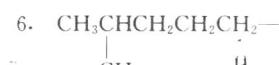
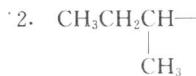
己烷的异构体：



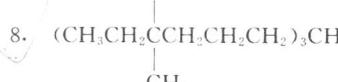
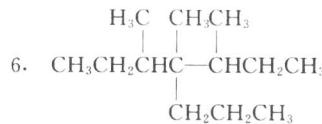
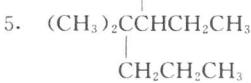
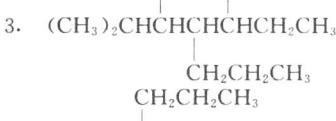
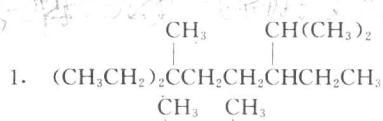
习 题

- 一、写出分子式为 C_6H_{14} 的烷烃的构造异构体，并用系统命名法命名。
- 二、将上述异构体中的伯碳原子、仲碳原子和叔碳原子分别用圆圈、三角、方框表示出，并在上述异构体中找出正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。
- 三、写出下列化合物的构造式：
 1. 正戊烷 异戊烷 新戊烷
 2. 2,2,3-三甲基戊烷
 3. 四甲基丁烷
 4. 3-甲基-4-乙基己烷
 5. 3-甲基-3-乙基-6-异丙基壬烷
 6. 2,5-二甲基-3,4-二氯己烷

四、写出下列烷基的名称：



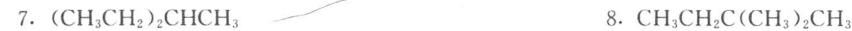
五、将下列化合物用系统命名法命名：



六、用折线简式表示下列化合物的构造：



七、下列构造式中哪些代表相同的化合物：

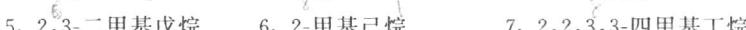


八、写出符合下列条件的烷烃的构造式，并用系统命名法命名：



九、简述烷烃熔点、沸点的变化规律，并简要解释其原因。

十、将下列烷烃的沸点按高→低顺序排列，然后与手册核对。



十一、画出甲烷正四面体结构图示，并指出键角大小。

十二、简要叙述：同系列、 sp^3 杂化轨道、构造异构体、构象异构体、均裂、异裂、反应活化能、过渡态、反应机理的意义。

十三、用 Newman 投影式画出下列化合物的构象：

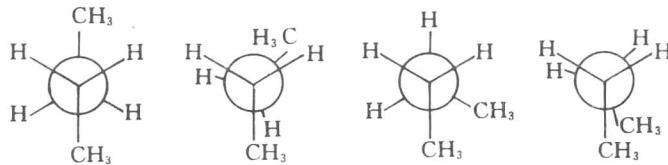
1. 以 C_2-C_3 为标准的正丁烷的顺交叉式构象 2. 1,1,2,2-四溴乙烷的最稳定的交叉式构象
3. 1,2-二溴乙烷的反交叉式构象 4. 1,2-二溴乙烷最不稳定的构象

十四、以 CH_2BrCH_2Br 为例画出在不同构象时相应的能线图。

十五、用 Newman 投影式表示下列化合物的交叉式构象异构体；并比较其相对稳定性。

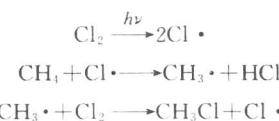
1. $CH_3CH_2-CH_2CH_3$ 2. $(CH_3)_2CH-CH_2CH_3$ 3. $(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$

十六、将下列正丁烷的 Newman 投影式改写成相应的透视式：



十七、分别写出异戊烷及 2,2,4-三甲基戊烷所有一氯取代物，并用系统命名法命名。

十八、在光照条件下，甲烷氯化按如下机理：



为什么不发生 $CH_4 + Cl \cdot \longrightarrow CH_3Cl + H \cdot$ 的反应？

十九、分别写出丁烷、2,3-二甲基丁烷、2-甲基丁烷的一氯化产物的所有可能的异构体，并分别估计它们的相对含量（假设伯、仲、叔氢原子在氯化反应时被取代的相对速率为 1:4:5.1）。

二十、如将 2,2,4-三甲基戊烷进行一氯化，在产物中其伯氢取代产物占 53.4%，仲氢取代产物占 28.5%，叔氢取代产物占 18.1%，推算伯、仲、叔氢被取代的活性比。

二十一、分子量为 86 的哪一种或哪几种烷烃在溴化时可以得到：

1. 两种一溴取代物 2. 三种一溴取代物 3. 四种一溴取代物 4. 五种一溴取代物

二十二、简述燃烧热 ΔH_f° 及生成热 ΔH° 的含义及相互关系，如何从 ΔH_f° 或 ΔH° 来估计异构体的相对稳定性。

二十三、比较戊烷各异构体中燃烧热的大小次序。

二十四、简答下列各题：

1. 为什么烷烃不活泼？

2. 为什么烷烃裂解时是 C—C 键断裂，而不是 C—H 键断裂？

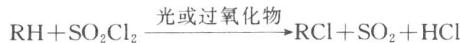
二十五、甲烷和氯的反应通常在光照或必须在加热至 250°C 时才能发生反应，但在无光照条件下，如加入少量 (0.02%) 的四甲基铅 $[Pb(CH_3)_4]$ ，则加热至 140°C，氯化反应即可顺利进行。试用反应机理进行解释。（提示： $Pb(CH_3)_4$ 在加热情况下，易发生 Pb—C 键的均裂。）

二十六、将 $Pb(CH_3)_4$ (Pb—C 键能较小，只有 205 kJ/mol) 蒸气通过一根在某一点加热的石英管，这时在加热处便沉积出金属铅镜。从管内流出的气体主要是 CH_3-CH_3 。然后在铅镜前后加热，同时使更多的 $Pb(CH_3)_4$ 蒸气通过，这时在新的加热处出现铅镜，而原来的铅镜逐渐消失，从管内流出的气体主要是 $Pb(CH_3)_4$ ，而不是 CH_3-CH_3 。这个实验是 F. Paneth 在 1929 年完成的，它是第一次证明寿命短的烷基自由基 $CH_3 \cdot$ 的存在。

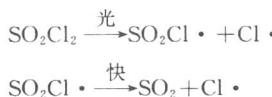
1. 为什么这个实验能够证明短寿命的 $CH_3 \cdot$ 自由基的存在？

2. 加热的地方离原来铅镜越远，原来铅镜消失得越慢，为什么？

二十七、碘酰氯 (SO_2Cl_2) 也可以作为烷烃的氯化试剂，当烷烃和碘酰氯的混合物用光或过氧化物引发，则发生氯化反应：



若链引发阶段是：



请提出符合题意的链增长步骤。

二十八、使用次氯酸叔丁酯 ($t\text{-BuOCl}$) 可以使烷烃单氯化，其链引发步骤为：



试写出链增长步骤。

二十九、有机过氧化物 ($\text{RO}-\text{OR}$) 也是常被用作为自由基反应的引发剂，因为过氧键 ($-\text{O}-\text{O}-$) 较弱 [如 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 的离解能只有 155 kJ/mol]，受热时较易均裂为自由基，从而引发自由基反应：



写出在过氧化叔丁基引发下烷烃 $\text{R}-\text{H}$ 的溴化反应过程。

三十、等物质的量的甲烷和乙烷的混合物与少量氯反应，得到的氯甲烷与氯乙烷的摩尔比为 $1:400$ ，比较甲烷与乙烷中氢的相对活性。

三十一、等物质的量的乙烷和新戊烷的混合物与少量氯反应，得到的乙基氯与新戊基氯的摩尔比是 $1:2.3$ ，比较乙烷中的伯氢与新戊烷中的伯氢的相对活性。

三十二、写出戊烷热解时的可能产物及产物的形成过程。

三十三、某挥发性液体烷烃，经元素定量分析可知含 C 83.8%，含 H 16.2%。推出该化合物的经验式。如测得该化合物的分子量为 100，推导出此化合物的分子式。

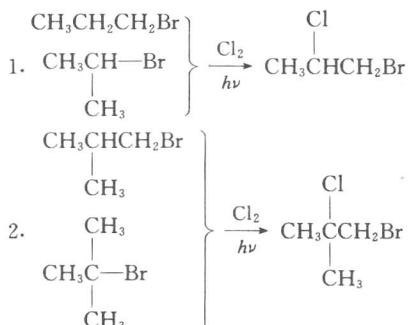


三十四、某未知酰胺 ($\text{RC}-\text{NH}_2$)，元素分析表明含碳 55.14%，含氢 10.41%，含氮 16.08%，测得其分子量为 87，分子内含有异丙基，推出其分子式和结构式。

三十五、某气体经元素分析表明含碳 40.04%，含氢 6.09%，在标准状况下， 1.00 g 该气体的体积为 0.746 L ，试求出其分子式。

三十六、某抗菌药物元素分析表明含碳 40.86%，含氢 3.74%，含氯 21.95%，含氮 8.67%，测得其分子量为 323，试推出其分子式。

三十七、对下列反应提出合理的解释：

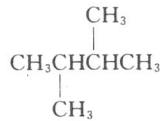


重排问题?

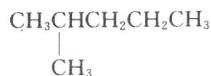
习题答案



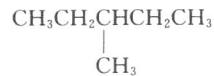
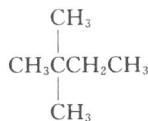
正己烷



2,3-二甲基丁烷

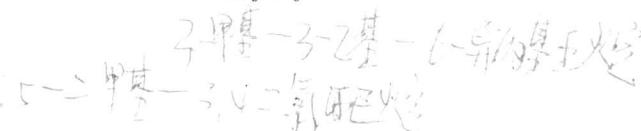
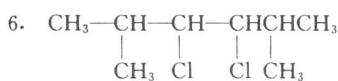
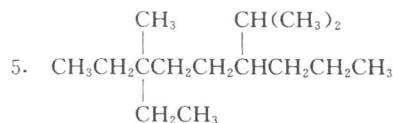
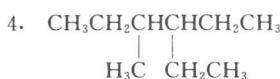
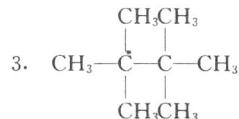
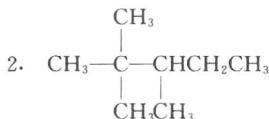
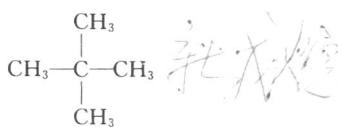
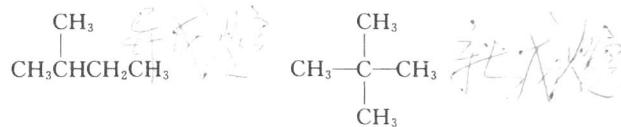


2-甲基戊烷



3-甲基戊烷

二、略



四、1. 异丁基 2. 仲丁基 3. 叔丁基 4. 新戊基 5. 叔戊基 6. 异己基

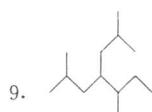
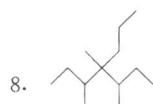
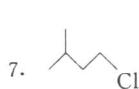
五、1. 2,6-二甲基-3,6-二乙基辛烷 2. 2,2-二甲基-4-乙基己烷

3. 2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷 4. 2-甲基-3-乙基己烷

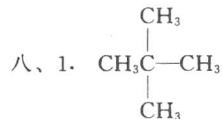
5. 4,4-二甲基-5-乙基辛烷 6. 3,4,5-三甲基-4-丙基庚烷

7. 4-叔丁基庚烷 8. 3,3,11,11-四甲基-7-(4,4-二甲基己基)十三烷

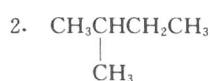
六、1. 2. 3. 4. 5. 6.



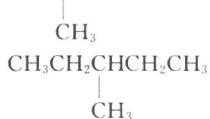
七、略



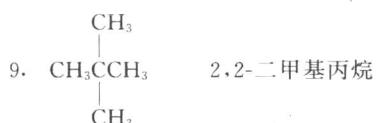
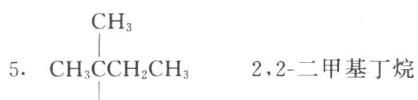
2,2-二甲基丙烷



2-甲基丁烷



3-甲基戊烷



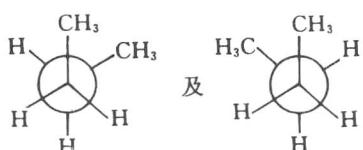
九、略

十、略

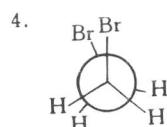
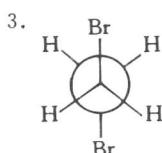
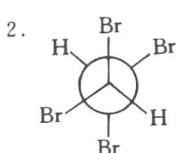
十一、略

十二、略

十三、1.



及



十四、

