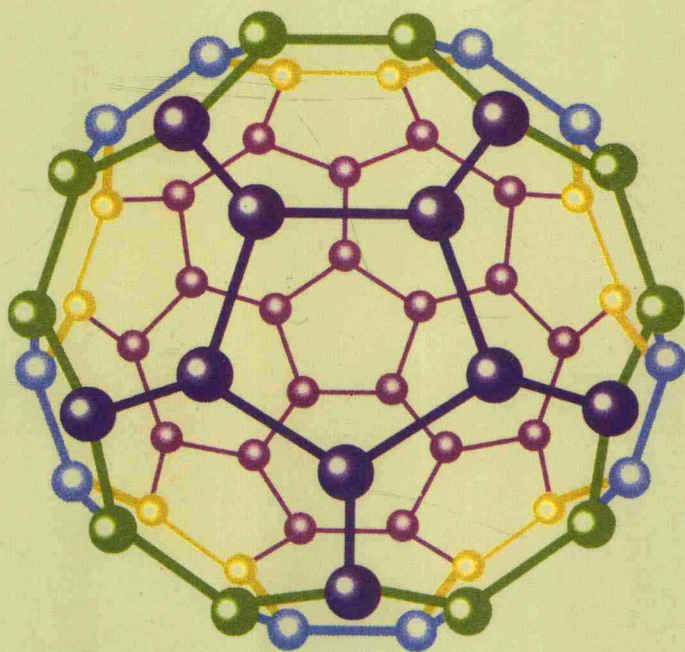


YOUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO YU XITI JIEDA

有机化学

学习指导与习题解答

杨爱萍 史美丽 编著



中国海洋大学出版社

有 机 化 学

学习指导与习题解答

杨爱萍 史美丽 编著

中国海洋大学出版社

• 青 岛 •

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导与习题解答/杨爱萍, 史美丽编著.
—青岛: 中国海洋大学出版社, 2002. 9
ISBN 7-81067-387-4 (2012. 2重印)

I. 有… II. ①杨…②史… III. 有机化学—高等学校
—教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 066207 号

出版发行 中国海洋大学出版社
社 址 青岛市香港东路23号
网 址 <http://www.ouc-press.com>
电子信箱 xianlimeng@qingdaohehews.com
订购电话 0532—85902478(传真)
责任编辑 孟显丽
印 制 淄博恒业印务有限公司
版 次 2002 年 9 月第 1 版
印 次 2012 年 2 月第 5 次印刷
成品尺寸 170 mm × 230 mm
印 张 22
字 数 405 千字
定 价 30.80 元

邮政编码 266071

前 言

有机化学是高等农业院校的一门重要基础课。多年的教学经验告诉我们,学生对有机化学课程内容的理解可能并不很困难,但对于所学知识的实际运用常会遇到问题。多解习题,掌握解题技巧和解题思路,对掌握和巩固有机化学基本知识,提高分析问题和解决问题的能力,是行之有效的方法。对于初学者,这一点尤其明显。本书正是针对这种情况而编写的。

全书共分 16 章,每章包括基本要求、基本内容、例题选解、习题解答等内容。书中汇编了四套阶段测试题、三套综合习题,以模拟试题的形式选编了数套前几年国内部分高等农业院校硕士研究生入学考试的《有机化学》试题,并做出了参考答案,选编了 2008, 2009, 2010 三年的全国农学门类硕士研究生入学统一考试的有机化学试题及参考答案。书后还附有部分复习参考资料,以专题的形式系统总结了有机化学中的某些相关问题,供读者学习时参考。

本书力求对同学们学习《有机化学》有所帮助,在教科书的基础上,进一步概括要点、明确概念、疏通条理、启发思路、解决疑难,提高自学和解题能力。

本书也可供报考农学门类硕士研究生的考生以及从事有机化学教学的教师参考使用。

参加本书编著人员有:杨爱萍、史美丽、潘凤美、王强、孙健、闫世凤、周远明、于曙光、王辉、杨曼丽、徐鲁斌、刘清芝、牛永盛、李红春。全书由杨爱萍统稿和定稿。

由于编者水平所限,书中不妥之处,敬请专家和读者批评指正。

编 者

2010 年 12 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 基本要求	1
1.2 基本内容	1
1.3 习题解答	3
第 2 章 饱和脂肪烃	6
2.1 基本要求	6
2.2 基本内容	6
2.3 有机化合物主要物理物质的一般变化规律	12
2.4 例题选解	14
2.5 习题解答	17
第 3 章 不饱和脂肪烃	22
3.1 基本要求	22
3.2 基本内容	22
3.3 例题选解	28
3.4 习题解答	32
第 4 章 芳香烃	38
4.1 基本要求	38
4.2 基本内容	38
4.3 例题选解	43
4.4 习题解答	46
阶段测试题(一)	51
第 5 章 旋光异构	55
5.1 基本要求	55
5.2 基本内容	55
5.3 有机化合物的异构现象	59

5.4 例题选解	60
5.5 习题解答	63
第6章 卤代烃	68
6.1 基本要求	68
6.2 基本内容	68
6.3 例题选解	72
6.4 习题解答	75
第7章 醇酚醚	82
7.1 基本要求	82
7.2 基本内容	82
7.3 例题选解	85
7.4 习题解答	89
第8章 醛酮醌	96
8.1 基本要求	96
8.2 基本内容	96
8.3 例题选解	100
8.4 习题解答	103
阶段测试题(二)	109
第9章 羧酸、羧酸衍生物和取代酸	113
9.1 基本要求	113
9.2 基本内容	113
9.3 例题选解	120
9.4 习题解答	123
第10章 含氮有机化合物	132
10.1 基本要求	132
10.2 基本内容	132
10.3 例题选解	134
10.4 习题解答	139
第11章 含硫和含磷有机化合物	150
11.1 基本要求	150

11.2 基本内容	150
11.3 习题解答	152
阶段测试题(三)	155
第12章 杂环化合物	160
12.1 基本要求	160
12.2 基本内容	160
12.3 例题选解	164
12.4 习题解答	166
第13章 油脂和类脂	172
13.1 基本要求	172
13.2 基本内容	172
13.3 习题解答	175
第14章 糖类化合物	178
14.1 基本要求	178
14.2 基本内容	178
14.3 例题选解	186
14.4 习题解答	190
第15章 氨基酸、蛋白质和核酸	196
15.1 基本要求	196
15.2 基本内容	196
15.3 例题选解	199
15.4 习题解答	202
第16章 生物次生物质	207
16.1 基本要求	207
16.2 基本内容	207
16.3 习题解答	208
阶段测试题(四)	212
复习参考资料	217
一、碳原子的杂化方式及成键类型	217
二、电子效应	218
三、电子效应在有机化学中的应用	218

四、有机化合物的化学鉴别方法	222
五、合成路线的设计	224
综合测试题(A)	231
综合测试题(B)	233
综合测试题(C)	236
阶段测试题(一)参考答案	241
阶段测试题(二)参考答案	244
阶段测试题(三)参考答案	247
阶段测试题(四)参考答案	250
阶段测试题(A)参考答案	255
阶段测试题(B)参考答案	257
阶段测试题(C)参考答案	260
硕士研究生入学考试模拟试题(一)	264
硕士研究生入学考试模拟试题(二)	265
硕士研究生入学考试模拟试题(三)	267
硕士研究生入学考试模拟试题(四)	270
硕士研究生入学考试模拟试题(五)	272
硕士研究生入学考试模拟试题(六)	274
硕士研究生入学考试模拟试题(七)	277
硕士研究生入学考试模拟试题(八)	279
硕士研究生入学考试模拟试题(九)	280
硕士研究生入学考试模拟试题(十)	283
硕士研究生入学考试模拟试题(十一)	285
硕士研究生入学考试模拟试题(十二)	287
硕士研究生入学考试模拟试题(十三)	288
硕士研究生入学考试模拟试题(十四)	291
2008 年全国农学门类硕士研究生入学统一考试有机化学试题	294
2009 年全国农学门类硕士研究生入学统一考试有机化学试题	298
2010 年全国农学门类硕士研究生入学统一考试有机化学试题	302
硕士研究生入学考试模拟试题(一)参考答案	306
硕士研究生入学考试模拟试题(二)参考答案	307

硕士研究生入学考试模拟试题(三)参考答案	310
硕士研究生入学考试模拟试题(四)参考答案	312
硕士研究生入学考试模拟试题(五)参考答案	313
硕士研究生入学考试模拟试题(六)参考答案	316
硕士研究生入学考试模拟试题(七)参考答案	318
硕士研究生入学考试模拟试题(八)参考答案	320
硕士研究生入学考试模拟试题(九)参考答案	322
硕士研究生入学考试模拟试题(十)参考答案	324
硕士研究生入学考试模拟试题(十一)参考答案	326
硕士研究生入学考试模拟试题(十二)参考答案	328
硕士研究生入学考试模拟试题(十三)参考答案	330
硕士研究生入学考试模拟试题(十四)参考答案	332
2008 年全国农学门类硕士研究生入学统一考试有机化学试题参考答案	335
2009 年全国农学门类硕士研究生入学统一考试有机化学试题参考答案	338
2010 年全国农学门类硕士研究生入学统一考试有机化学试题参考答案	340

第1章 绪论

1.1 基本要求

- (1) 掌握有机化合物的概念、组成、结构和性质上的特点。
- (2) 了解 Brönsted, Lewis 酸碱理论。
- (3) 掌握共价键的断裂方式、元素的电负性与键的极性等基本概念。
- (4) 熟悉有机化合物的分类原则,能识别官能团。

1.2 基本内容

有机化学研究的对象是有机化合物,有机化合物为“碳氢化合物及其衍生物”。

1.2.1 化学键与分子结构

有机化合物中的原子主要是以共价键结合起来的。对共价键本质的解释,其中最常用的是价键理论和分子轨道理论。键长、键角、键能、键的极性是共价键的基本属性。

共价键极性的产生是与成键原子的电负性有密切关系。键的极性是决定分子的物理性质和化学性质的重要因素之一。共价键具有饱和性和方向性,因此有机分子具有一定的立体形状。通常用 Kekule 模型或 Stuart 模型表示有机分子的结构。书写时则用透视式或 Fischer 投影式表示有机分子的立体形状。

1.2.2 有机化合物的特点(与无机化合物相对而言)

元素组成上的特点: 含有碳元素,绝大多数含氢元素,多数还含有氧,氮等元素。

结构上的特点: 多以共价键的方式结合,同分异构现象较普遍。

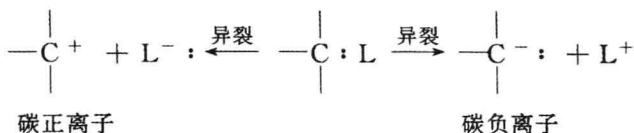
性质上的特点: 易于燃烧、熔点较低、难溶于水、易溶于有机溶剂、反应速度慢且副反应多等。

1.2.3 有机化学反应的基本类型

有机化合物绝大多数是共价化合物,共价键断裂方式有两种,即均裂和异裂。成键的一对电子平均分给两个成键原子或基团,这种断裂方式称为均裂。均裂产生具有未成对电子的原子或基团,称为自由基。



成键的一对电子完全为成键原子中的一个原子或基团所有,形成正、负离子,这种断裂方式称为异裂。当成键两原子之一是碳原子时,异裂既可生成碳正离子,也可生成碳负离子。



根据共价键的断裂方式,把有机反应分为两种类型,即自由基反应和离子型反应。一般有机化学反应,主要按这两种方式进行。

1.2.4 有机化学中的酸碱理论

有机化学中的酸碱理论是理解有机反应的基本概念之一。应为较为广泛的是 Brönsted 酸碱质子理论和 Lewis 酸碱电子理论。Brönsted 酸是在反应中给出质子的物质,Brönsted 碱则是能接受质子的物质。所谓酸碱反应,就是质子由酸到碱的转移。Lewis 酸是电子接受体,Lewis 碱则是电子给予体,大部分有机反应可以看成是 Lewis 酸碱的反应。

1.2.5 有机化合物的分类

1. 按碳架分类

按碳架不同,一般可将有机化合物分为以下几类(族)。

- (1) 开链化合物 分子中的碳原子连接成链状。
- (2) 脂环(族)化合物 分子中的碳原子连接成环状,其性质与开链化合物相似。
- (3) 芳香族化合物 分子中一般含有苯环结构,其性质不同于脂环化合物,而具有“芳香性”。
- (4) 杂环(族)化合物 分子中含有由碳原子和其他原子(通称杂原子,如 O,

N, S 等)连接成环的一类化合物。

2. 按官能团分类

官能团是指分子中比较活泼而容易发生反应的原子或基团,它常常决定着化合物的主要性质,反映着化合物的主要特征。含有相同官能团的化合物具有相类似的性质,将它们归于一类。按官能团进行研究和学习是比较方便的。一般是将两种分类方法结合起来使用。

1.3 习题解答

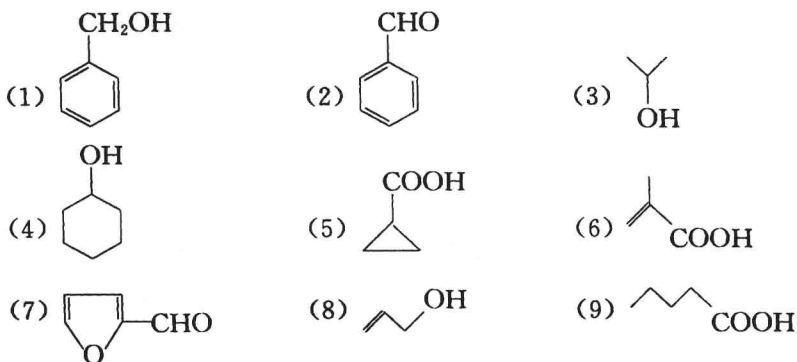
1. 试判断下列化合物是否为极性分子。

- (1) HBr (2) I₂ (3) CCl₄
(4) CH₂Cl₂ (5) CH₃OH (6) CH₃—O—CH₃

【解】

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

2. 根据官能团区分下列化合物,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?



【解】

根据官能团区分: (1), (3), (4), (8) 属于同一类化合物, 称为醇类化合物; (5), (6), (9) 属于同一类化合物, 称为羧酸类化合物; (2), (7) 属于同一类化合物, 称为醛类化合物。

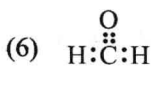
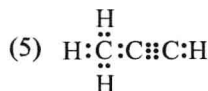
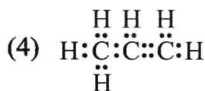
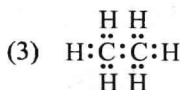
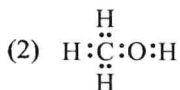
根据碳架区分: (3), (6), (8), (9) 属于同一族, 属于开链化合物; (1), (2) 属于同一族, 属于芳香化合物; (4), (5) 属于同一族, 属于脂环族化合物; (7) 属于杂环化合物。

3. 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 Lewis 结构式。



【解】



4. 根据键能数据,乙烷分子(CH₃—CH₃)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?

【解】

C—C 键先断裂,因为 C—C 键较 C—H 键的键能小,为吸热过程。

5. 一种醇经元素定量分析,得知 C=70.4%, H=13.9%, 试计算并写出其实验式。

【解】

$$\text{C}:\text{H}:\text{O} = \frac{70.4}{12} : \frac{13.9}{1} : \frac{15.7}{16} = 6:14:1$$

实验式为 C₆H₁₄O

6. 某碳氢化合物元素定量分析的数据为:C元素的质量分数为92.1%, H元素的质量分数为7.9%;经测定相对分子质量为78。试写出该化合物的分子式。

【解】

该化合物分子式为: C₆H₆

7. 比较(1)组化合物的酸性强弱,大致估计(2)组各试剂亲核性的大小。

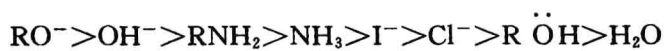


【解】

(1)组化合物的酸性顺序为:



(2)组化合物的亲核性顺序为:



第2章 饱和脂肪烃

2.1 基本要求

- (1) 掌握饱和脂肪烃的分子结构特点、命名方法及化学性质。
- (2) 掌握 σ 键的形成及其特点。
- (3) 掌握构象的概念及构象式的写法。
- (4) 理解环烷烃的结构与稳定性的关系。
- (5) 掌握环烷烃的顺反异构现象及环己烷的构象分析。
- (6) 了解烷烃的自由基反应机理。

2.2 基本内容

2.2.1 命名

烷烃的命名主要介绍普通命名法和系统命名法。

1. 普通命名法

简单的烷烃根据碳原子总数称为某烷。 C_1 — C_{10} 用天干序甲、乙、丙……壬、癸表示；从 C_{11} 开始，用汉文数字十一、十二……表示。

不含支链的称正某烷，或词首冠以“n-”；链的一端第二个碳上有一个甲基并再无其他取代基的称为异某烷，或冠以“i-”；有两个甲基再无其他取代基的称新某烷，或冠以“neo-”。

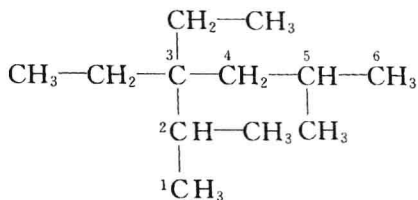
2. 系统命名法

(1) 选主链：选最长碳链做主链，有两条以上可供选择的主链时，应选取取代基较多的最长碳链做主链。

(2) 编号：离取代基近的一端开始，编号有两种可能时，则应选取代基具有“最低系列”的编号。

(3) 取代基次序：相同合并；不同时，按立体化学中的“次序规则”所规定的“较优”基团后列出。

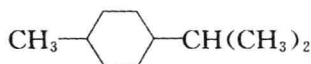
例如：



在此构造式中,有三条可供选择的碳链,根据第一条原则,应选择有两个甲基和两个乙基的碳链为主链。编号时首先考虑离支链最近一端开始,在此例中有两种可能,应考虑使取代基具有“最低系列”的编号(应是2,3,3,5而不是2,4,4,5)。然后把取代基按较优基团后列出的顺序(相同合并)写在母体名称之前。此化合物名称为:2,5-二甲基-3,3-二乙基己烷。

3. 环烷烃的命名

单环烷烃的命名原则按环的碳原子数目称为环某烷。环上有2个或多个取代基编号时,以连接最小的取代基的碳原子为1。例如:

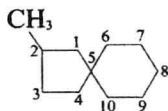


1-甲基-4-异丙基环己烷

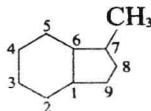
双环烷烃分为螺环烃和桥环烃。

(1)螺环烃的命名原则是: ①按两个环的碳原子总数叫螺某烷;②在螺字后用方括号注出两个环中除了螺碳原子以外的碳原子数目,小的数字写在前面,数字之间用小圆点隔开;③螺环的编号从小环与螺原子相邻的碳原子开始,经过螺碳原子而到大环。

(2)桥环烃的命名原则是: ①按环上的碳原子总数称为二环某烷;②在二环后面用方括号注出三条桥上的碳原子数目(“桥头”碳原子除外),大数在前,数字间用小圆点隔开;③环上碳原子编号时,从一个“桥头”碳原子开始,沿着最长的桥到另一个“桥头”碳原子,再沿次长桥回到“桥头”碳原子,最短的桥最后编号。例如:



2-甲基螺[4.5]癸烷



7-甲基二环[4.3.0]壬烷

2.2.2 烷烃的结构

1. sp^3 杂化及 σ 键

组成烷烃分子的所有碳原子都是以 sp^3 杂化轨道相互重叠形成 C—C σ 键,构成骨架,剩余的 sp^3 杂化轨道与氢的 s 轨道重叠形成 C—H σ 键。

σ 键电子云围绕着连接两个原子核间的轴线对称分布,可以有效地屏蔽两核间的斥力并将两核牢牢地吸引在一起。因而 σ 键牢固,可绕其对称轴“自由”旋转,这使得烷烃分子化学性质较为稳定和具有构象异构。

2. 构造异构及碳、氢类型

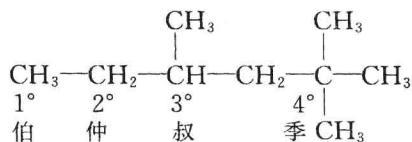
分子式相同,而分子中原子相互连接方式和次序不同而产生的异构现象叫构造异构。

构造异构包括碳链异构、位置异构、官能团异构和互变异构。烷烃的构造异构实质上是由于分子碳骨架不同而产生的,称碳链(或碳络)异构。

烷烃分子中的碳原子,按照它们直接相连的碳原子数目的不同,可分为四类:

伯碳原子(用“1°”表示);仲碳原子(用“2°”表示);叔碳原子(用“3°”表示);季碳原子(用“4°”表示)。

例如:



与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子分别称为伯、仲、叔氢原子。不同类型的氢原子反应活性有一定的差别。

3. 烷烃的构象

由于碳碳单键能“自由”旋转,使分子中原子或基团在空间有多种不同的排列方式,这些排列方式称为构象。分子的不同构象称为构象异构体。常用透视式或 Newman 投影式表示。例如乙烷的两种典型构象。