

《有机化学》

同步辅导

主编 杜彩云



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

《有机化学》 同步辅导

主编 杜彩云



WUHAN UNIVERSITY PRESS
武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

《有机化学》同步辅导/杜彩云主编. —武汉:武汉大学出版社,2017.4
ISBN 978-7-307-16018-7

I. 有… II. 杜… 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(2017)第 055058 号

责任编辑:林 莉 责任校对:李孟潇 版式设计:马 佳

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件:cbs22@whu.edu.cn 网址:www.wdp.com.cn)

印刷:湖北民政印刷厂

开本:787×1092 1/16 印张:15 字数:357千字 插页:1

版次:2017年4月第1版 2017年4月第1次印刷

ISBN 978-7-307-16018-7 定价:35.00元

版权所有,不得翻印;凡购买我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

主 编 杜彩云 (河北工程大学)
副主编 蔡冬梅 (河北工程大学)
李忠义 (河北工程大学)
参 编 王秀梅 (河北工程大学)
郭增彩 (河北工程大学)
杨青芹 (河北工程大学)
张震翼 (大连民族大学)
杨贵亭 (邯郸学院)

前 言

“有机化学”不仅是化学化工专业的重要基础课，亦是食品、材料、给水、生物、农学、医学、环境等专业的重要基础课。其内容丰富，涉及的立体结构及反应机理等内容，非常抽象难懂，加之非化学专业的有机化学的教学时数偏少，初学者往往会感到困惑迷茫。为了使非化学专业的学生较好地掌握和理解所学有机化学的基本理论和基本知识，根据多年的教学实践，我们编写了这本《〈有机化学〉同步辅导》。

全书共分为三篇。第一篇为同步辅导，章节与我们所编《有机化学》教材相同，每章内容包含：(1)学习要求。简要说明应该掌握或了解的知识点。(2)要点总结。首先指出本章的学习重点和难点，然后归纳总结各章内容，以及与相关章节的联系，起到复习、巩固、提高、备考的作用。(3)例题解析。精选典型例题并做出详细的解题示范，使难懂和容易混淆的概念变得较为清晰。(4)同步练习。针对各章内容筛选出具有代表性的习题，保证题型多样化，以提高学生解题的灵活性和综合分析问题的能力。(5)同步练习参考答案。第二篇为配套教材的习题参考答案。第三篇为综合测试与考题选编，以便读者自检。本书既有归纳总结、指点迷津的同步辅导，又有检验学习和进一步提高的同步练习与综合测试。不仅对学生的有机化学基础知识有系统的训练，同时也为后续相关课程的学习打下坚实的基础，并对学生创新思维和创新能力的培养具有重要的作用。因此，本书既是一本配套的有机化学同步辅导教材，也可作为非化学专业师生的有机化学教学和学习参考使用。

在本书的编写过程中，杜彩云负责全书的策划、编排及审定工作，并编写第一篇和第二篇；蔡冬梅参与第一篇和第三篇的编写工作；参加第二篇编写的人员有杜彩云、蔡冬梅、李忠义、王秀梅、郭增彩、张震翼、杨贵亭。

在本教材编写出版过程中得到河北工程大学教务处、材料科学与工程学院领导以及武汉大学出版社相关人员的大力支持。参考了许多参考书，在此一并表示衷心的感谢！

限于编者的水平，书中难免有不正之处，敬请读者批证指正。

编 者

2017年1月

目 录

第一篇 同步辅导

第 1 章 绪论	3
1.1 学习要求	3
1.2 要点总结	3
1.3 例题解析	7
1.4 同步练习	8
1.5 同步练习参考答案	8
第 2 章 饱和烃	10
2.1 学习要求	10
2.2 要点总结	10
2.3 例题解析	16
2.4 同步练习	18
2.5 同步练习参考答案	20
第 3 章 不饱和烃	23
3.1 学习要求	23
3.2 要点总结	23
3.3 例题解析	30
3.4 同步练习	32
3.5 同步练习参考答案	34
第 4 章 芳香烃	37
4.1 学习要求	37
4.2 要点总结	37
4.3 例题解析	42
4.4 同步练习	47
4.5 同步练习参考答案	49

第5章 旋光异构	52
5.1 学习要求	52
5.2 要点总结	52
5.3 例题解析	57
5.4 同步练习	60
5.5 同步练习参考答案	63
第6章 卤代烃	65
6.1 学习要求	65
6.2 要点总结	65
6.3 例题解析	69
6.4 同步练习	71
6.5 同步练习参考答案	73
第7章 醇、酚、醚	76
7.1 学习要求	76
7.2 要点总结	76
7.3 例题解析	80
7.4 同步练习	86
7.5 同步练习参考答案	88
第8章 醛、酮、醌	92
8.1 学习要求	92
8.2 要点总结	92
8.3 例题解析	98
8.4 同步练习	100
8.5 同步练习参考答案	103
第9章 羧酸与取代酸	107
9.1 学习要求	107
9.2 要点总结	107
9.3 例题解析	115
9.4 同步练习	120
9.5 同步练习参考答案	122
第10章 含氮有机化合物	126
10.1 学习要求	126
10.2 要点总结	126

10.3	例题解析	130
10.4	同步练习	136
10.5	同步练习参考答案	137
第 11 章	杂环化合物和生物碱	139
11.1	学习要求	139
11.2	要点总结	139
11.3	例题解析	143
11.4	同步练习	145
11.5	同步练习参考答案	146
第 12 章	糖类	148
12.1	学习要求	148
12.2	要点总结	148
12.3	例题解析	152
12.4	同步练习	154
12.5	同步练习参考答案	155
第 13 章	油脂和类脂化合物	157
13.1	学习要求	157
13.2	要点总结	157
13.3	例题解析	159
13.4	同步练习	161
13.5	同步练习参考答案	161
第 14 章	氨基酸、蛋白质及核酸*	163
14.1	学习要求	163
14.2	要点总结	163

第二篇 课后习题参考答案

第 1 章	绪论	169
第 2 章	饱和烃	171
第 3 章	不饱和烃	173
第 4 章	芳香烃	175
第 5 章	旋光异构	176
第 6 章	卤代烃	177
第 7 章	醇、酚、醚	179
第 8 章	醛、酮、醌	182

第 9 章 羧酸与取代酸	186
第 10 章 含氮有机化合物	188
第 11 章 杂环化合物和生物碱	190
第 12 章 糖类	192
第 13 章 油脂和类脂化合物	194
第 14 章 氨基酸、蛋白质及核酸	195

第三篇 综合测试与考题选编

一、综合测试	199
试卷(一)	199
试卷(一) 参考答案及评分标准	202
试卷(二)	204
试卷(二) 参考答案及评分标准	207
二、硕士研究生(非化学专业)入学考试真题	211
2012 年全国硕士研究生入学考试	211
2012 年全国硕士研究生入学考试参考答案	215
2013 年全国硕士研究生入学考试	218
2013 年全国硕士研究生入学考试参考答案	221
2014 年全国硕士研究生入学考试	224
2014 年全国硕士研究生入学考试参考答案	228
参考文献	231

第一篇 同步辅导

第1章 绪 论

1.1 学习要求

1. 了解有机化学和有机化合物的含义, 掌握有机物的特性
2. 掌握有机化合物的结构特点及共价键理论的基本内容
3. 掌握有机化合物的物理性质和分子结构的关系
4. 掌握有机化学中的酸碱概念及有机化合物的分类

1.2 要点总结

(一) 学习重点

1. 结构理论(价键理论中的杂化轨道理论、共价键的性质)
2. 有机物的物理性质和分子结构的关系
3. 有机酸碱理论(质子酸碱理论、路易斯酸碱理论)

(二) 学习难点

杂化轨道理论

(三) 要点总结

1. 结构理论

有机化合物分子中原子一般是以共价键方式连接。对于共价键形成的理论解释, 常用的有两种——价键理论、分子轨道理论。

(1) 现代价键理论主要内容

①假定分子的原子具有未成对电子且自旋方向相反, 就可以配对偶合, 每一对电子形成一个共价键。

②原子的未共用电子数, 一般就是它的原子价数。

③如果一个原子的未共用电子已经配对, 它就不能再与其他未成对电子配对, 这种性质叫做共价键的饱和性。

④电子云重叠的程度越大, 形成的价键越稳定, 因此原子轨道要尽可能在键轴方向上实现最大程度的重叠, 这种性质叫做共价键的方向性。

⑤共价键的类型, 原子轨道重叠的方式不同形成不同的键型。“头碰头”重叠: σ 键; “肩并肩”重叠: π 键。其区别如表 1-1 所示。

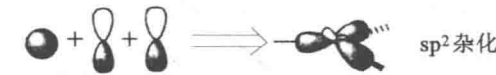
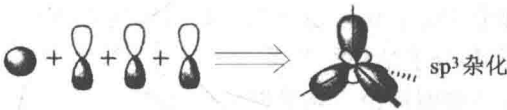
表 1-1 σ 键与 π 键的区别

键的类型	σ	π
原子轨道重叠的方式 (重叠程度)	头碰头 (大)	肩并肩 (小)
电子分布	沿键轴对称分布 对称轴上最密集	核连线所在平面 上、下对称分布
键 能	大	小
成键电子绕轴自由旋转	不被破坏	被破坏
能否单独存在	能	不 能

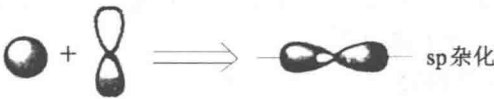
⑥同一原子内能量相近的原子轨道可进行杂化形成能量相近的杂化轨道，参与杂化的原子轨道组成同样数量的杂化轨道，杂化使原子的成键能力更强，形成的共价键能达到更稳定状态。

(2) 杂化类型

有机化合物分子中的碳原子存在三种杂化状态： sp^3 ， sp^2 ， sp ；杂化轨道的空间分布分别构成四面体构型、平面三角形构型和直线构型。



还有 1 个未杂化的 p 轨道与杂化轨道平面垂直



还有 2 个未杂化的 p 轨道构成的平面与杂化轨道轴垂直

同杂化碳原子形成的 C—C 键、C—H 键的键参数如表 1-2 所示。

表 1-2 杂化碳原子的键参数

分子	杂化态	键角	C—C 键长 /pm	C—C 键键能 /kJ · mol ⁻¹	C—H 键长 /pm	C—H 键能 /kJ · mol ⁻¹
乙烷	sp^3	109.5°	154	368	110	423

续表

分子	杂化态	键角	C—C 键长 /pm	C—C 键键能 /kJ · mol ⁻¹	C—H 键长 /pm	C—H 键能 /kJ · mol ⁻¹
乙烯	sp ²	120°	133	636	108	448
乙炔	sp	180°	120	837	106	548

(3) 分子轨道理论

分子轨道理论中目前最广泛应用的是原子轨道线性组合法：成键原子的原子轨道相互接近、相互作用，重新(线性)组合成整体分子轨道(即：分子轨道可以粗放地看做是电子在整个分子中运动的空间范围)。

总结：

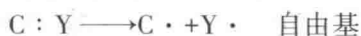
价键理论(包括杂化轨道理论)和分子轨道理论用不同的方法表述共价键，对有机物分子结构的描述各有不同的限定、不同的着重。在基础有机化学教学中，常用杂化轨道理论描述有机物分子的立体结构，用分子轨道理论描述有机物分子价电子的能量状态和共轭体系。

共价键的特点是具有方向性和饱和性。通常用键长、键能、键角和键的极性等参数来描述共价键的性质。

(4) 共价键的断裂方式

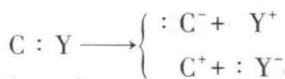
共价键是有机物中的主要价键类型，有机化合物之间的化学变化大多涉及共价键的断裂和形成。共价键断裂方式分为：均裂、异裂。

①均裂——两个原子间的共用电子对均匀裂解，生成自由基。



②异裂——两个原子间的共用电子对不均匀的裂解，生成离子。

碳负离子



碳正离子

说明：

断裂的方式决定于分子结构和反应条件。

自由基：均裂产生的带单电子的原子或基团，叫自由基。

自由基(或称为游离基)反应：按均裂进行的反应为自由基反应(或称为游离基反应)。

离子型反应：按异裂进行的反应为离子型反应。

2. 分子间作用力

分子间作用力是指共价分子的分子之间的作用，这种作用比共价键的键能约小1个数量级。共价分子的分子间作用包括范德华力(取向力、色散力、诱导力)和氢键。其中非极性分子间的范德华力只有色散力。氢键是由连接在电负性大的原子上的氢原子与电负性大的原子之间形成的作用，包括分子间的氢键和分子内的氢键，分子间氢键加强分子间作

用,分子内氢键没有这种作用。

分子间力的本质是静电引力,因此没有方向性和饱和性。一般来说,分子极性大、分子量或体积大、分子表面积大,它们的分子间力也大。

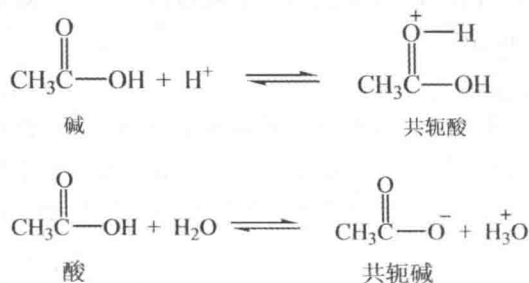
分子间作用力是决定物质物理性质的重要因素,如熔点、沸点、溶解性等。

3. 有机酸碱理论

(1) 质子酸碱(布朗斯台德)理论

能给出质子的物质(分子或离子)为酸;能接受质子的物质为碱。

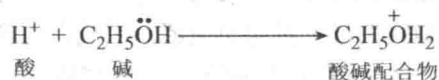
质子酸给出质子得到它的共轭碱;质子碱接受质子得到它的共轭酸。很多有机物是两性物质,既能接受质子表现为碱,又能给出质子表现为酸。例如:



(2) 电子酸碱(路易斯酸碱)理论

能接受外来电子对的分子或离子是酸;能给出电子对的分子或离子是碱。

酸碱反应实质:电子转移,即碱性物质提供电子对(孤电子对或 π 电子)与酸性物质生成配位共价键(酸碱配合体、加合物)的反应。



路易斯酸具有接受电子对的能力,属亲电试剂;路易斯碱具有给出电子对的能力,属亲核试剂。许多有机反应可看做是路易斯酸碱的反应。

(3) 两种酸碱理论在有机化学中的应用

质子理论——分析物质的酸碱性。

电子理论——用于一些反应机理和反应规律的探讨。

所以,路易斯酸碱一般指其亲电性或亲核性,它们的强弱没有统一的序列表。一些亲核试剂(路易斯碱)亲核性强弱次序常为: $-\text{NH}_2 > \text{RO}^- > -\text{OH} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^-$

4. 有机化合物的分子结构

(1) 分子结构

有机化合物的分子结构是指分子内原子间具有固定的连接次序和连接方式,以及固定的空间排布方式,它包括三个方面:

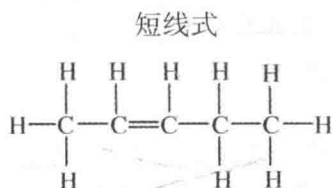
分子结构 $\left\{ \begin{array}{l} \text{构造: 原子间具有固定的连接次序和连接方式} \\ \text{构型:} \\ \text{构象:} \end{array} \right\}$ 见相关章节

(2) 构造式的表示方法

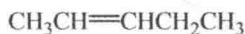
①短线式(蛛网式)——不常使用。

②普通式(构造简式)。

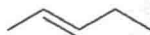
③键线式。



普通式(构造简式)

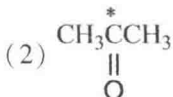
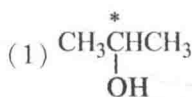


键线式



1.3 例题解析

【例 1.1】指出下列化合物中用“*”标明原子的杂化类型和构型:



解答:

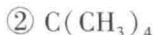
(1) 单键碳采取 sp^3 杂化, 四面体构型

(2) 双键碳采取 sp^2 杂化, 平面构型。

(3) 叁键碳采取 sp 杂化, 直线构型。

(4) C^+ 同双键碳 sp^2 杂化。

【例 1.2】不查表, 将下列化合物按沸点由高到低的次序排列:



解答:

沸点高低与蒸气压相关, 蒸气压高的沸点低, 蒸气压低的沸点高; 蒸气压高低又与分子间作用大小相关, 分子间作用大的蒸气压低, 分子间作用小的蒸气压高。

有机物分子中的化学键是共价键, 分子间作用是由范德华力和氢键构成。非极性分子间只有色散力, 它与分子质量有关, 分子质量大, 色散力大; 极性分子间有色散力和取向力, 分子质量大且极性强, 分子间作用力大; 能形成氢键的分子, 分子间同时有色散力、取向力和氢键作用, 分子间作用力大。

(1) ③>①>②>④。烷烃沸点与碳原子数(分子质量)有关, 还与支链化程度有关, 支链化程度高, 分子间距离大, 分子间作用减小。

(2) ③>②>①。三种物质的分子量相近, 但③是极性分子, 且分子间有氢键, 沸点高; ②是极性分子; ①是非极性分子。

【例 1.3】邻硝基苯酚的熔点是 45°C , 对硝基苯酚的熔点是 114°C , 试从两种化合物分子间作用的差异解释熔点的差异。

解答:

熔点受分子间作用大小的影响。邻硝基苯酚能形成分子内氢键，对硝基苯酚能形成分子间氢键，后者分子间作用比前者大。

【例 1.4】下列化合物中哪些是路易斯酸？哪些是路易斯碱？

- (1) BF_3 (2) AlCl_3 (3) $\text{CH}_3\text{—MgBr}$ (4) $\text{NaC}\equiv\text{CCH}_3$
 (5) $:\text{NH}_3$ (6) OH^- (7) H_2O (8) H^+

解答：

(1)(2)(8) 分子中的 B 原子、Al 原子、 H^+ 有空轨道，能接受电子对，是路易斯酸；(4)(6) 是负离子，能给出电子对，是路易斯碱；(5)(7) 分子中的 N 原子和 O 原子都有未共用电子对，是路易斯碱；(3) 分子中的甲基与镁原子连接，碳的电负性比镁大，在反应中甲基会表现碳负离子行为，也是路易斯碱。

1.4 同步练习

1. 选择

以下物质中碳原子采取何种杂化形式？

- ① 乙醇() ② 乙烯() ③ 乙炔()

A. sp B. sp^2 C. sp^3 D. sp^3d

2. 填空

(1) 共价键的类型有 _____ 和 _____；共价键具有 _____ 和 _____ 的性质。

(2) 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。① C_3H_8 _____ ② $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ _____ ③ C_4H_{10} _____

(3) 按照共价键的断裂方式有机反应的类型分为：_____ 和 _____。

(4) 在有机化学反应中，Lewis 酸具有 _____ 性；Lewis 碱具有 _____ 性。

(5) 指出下列各化合物所含官能团的名称。

① $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ _____ ② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ _____ ③ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ _____

④ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{H}$ _____ ⑤ $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ _____ ⑥ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ _____

⑦  NH_2 _____ ⑧ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ _____

1.5 同步练习参考答案

1. ① C ② B ③ A

2.

(1) σ 键、 π 键；饱和性、方向性。

(2) ① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ；或 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ；或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$

③ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ 。