

普通高等学校公共基础课

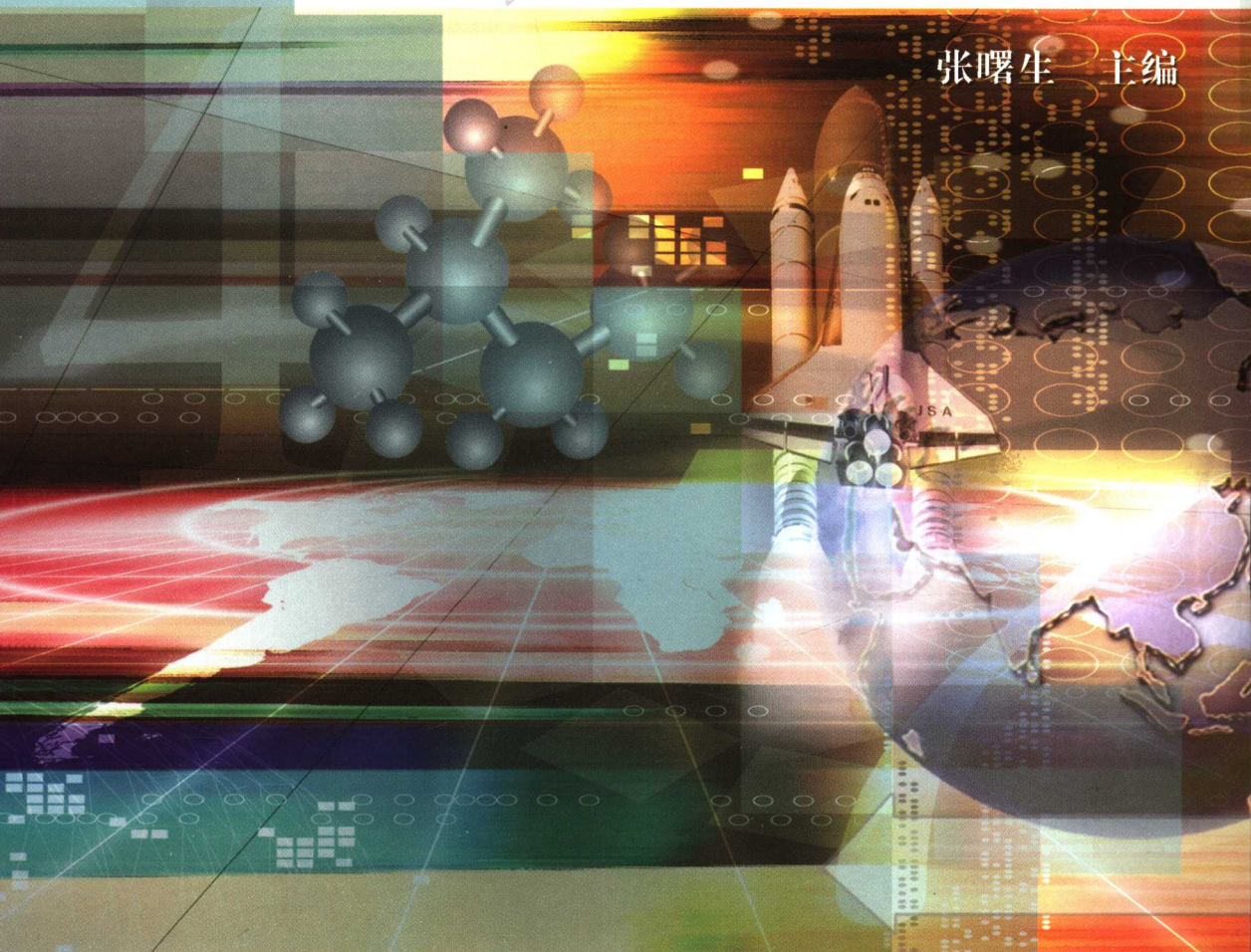
助学·助教·助考 丛书



有机化学

学习指导

张曙生 主编



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

YOUJIHUAXUE XUEXIZHIDAO

普通高等学校公共基础课
助学·助教·助考丛书

有机化学学习指导

张曙生 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/张曙生主编. —北京:中国农业大学出版社,2006.7

ISBN 7-81066-249-X

I. 有… II. 张… 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(2006)第005454号

书 名 有机化学学习指导

作 者 张曙生 主编

策划编辑 刘 军

责任编辑 李丽君

封面设计 郑 川

责任校对 陈 莹 王晓凤

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路2号

邮政编码 100094

电 话 发行部 010-62731190,2620

读者服务部 010-62732336

编辑部 010-62732617,2618

出 版 部 010-62733440

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

E-mail caup @ public. bta. net. cn

经 销 新华书店

印 刷 北京鑫丰华彩印有限公司

版 次 2006年7月第1版 2006年7月第1次印刷

规 格 787×980 16开本 23印张 423千字

印 数 1~4 000

定 价 27.00元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

主编 张曙生

编委(以姓氏笔画为序)

马晓东 边庆花 付 滨

肖玉梅 董燕红

前 言

有机化学是高等学校的一门基础课,由于课程内容多,知识点广泛,在课堂教学中不可能对所有涉及的内容进行充分讲解,学生在学习过程中经常会遇到一些问题得不到及时解决。本书根据高等学校有机化学基础课教学的基本要求,本着培养学生独立分析问题和解决问题的能力的愿望,将有机化学教学内容中的重点知识和经常出现的难点问题通过要点分析、例题解析等形式加以表述,希望达到助学、助教、助考的目的。

本书中的例题和练习题多是根据我们于多年的有机化学教学中归纳、总结的典型习题整理出来的,适宜学生辅学、自学使用,同时对相关任课教师的教学也有一定的参考价值。书中还设置了针对硕士研究生入学考试的相关复习内容,由于多数院校对硕士研究生的入学考试没有一定的考试要求和大纲,相关内容中的“教学基本要求”是根据高等院校面向 21 世纪有机化学教学改革与实践研究的成果总结得出的,模拟试题是根据历年考试要求总结得出的,希望能有助于考试的复习。由于我们自身经验、能力和素质的限制,难免会出现一些由于考虑不周产生的问题,希望专家、读者不吝赐教,以帮助我们改进、提高。

编 者

2005 年 12 月 28 日

目 录

第一章 有机化学基础	(1)
一、本章要点	(1)
二、典型例题解析	(6)
三、练习题	(12)
四、练习题答案	(14)
第二章 有机物的同分异构现象	(16)
一、本章要点	(16)
二、典型例题解析	(22)
三、练习题	(24)
四、练习题答案	(26)
第三章 脂肪烃	(29)
一、本章要点	(29)
二、典型例题解析	(37)
三、练习题	(43)
四、练习题答案	(45)
第四章 芳香烃	(50)
一、本章要点	(50)
二、典型例题解析	(56)
三、练习题	(66)
四、练习题答案	(69)
第五章 卤代烃	(76)
一、本章要点	(76)
二、典型例题解析	(82)
三、练习题	(88)
四、练习题答案	(91)
第六章 醇、酚、醚	(96)
一、本章要点	(96)
二、典型例题解析	(103)

三、练习题	(112)
四、练习题答案	(116)
第七章 醛、酮、醌	(121)
一、本章要点	(121)
二、典型例题解析	(128)
三、练习题	(142)
四、练习题答案	(145)
第八章 羧酸及其衍生物	(151)
一、本章要点	(151)
二、典型例题解析	(157)
三、练习题	(169)
四、练习题答案	(173)
第九章 含氮化合物	(182)
一、本章要点	(182)
二、典型例题解析	(186)
三、练习题	(197)
四、练习题答案	(199)
第十章 杂环化合物	(205)
一、本章要点	(205)
二、典型例题解析	(208)
三、练习题	(215)
四、练习题答案	(217)
第十一章 糖、氨基酸、蛋白质、核酸	(221)
一、本章要点	(221)
二、典型例题解析	(228)
三、练习题	(236)
四、练习题答案	(238)
附录一 有机化学中的电子效应	(245)
附录二 有机化学复习要点	(259)
附录三 模拟试题及答案	(286)
附录四 硕士研究生入学考试有机化学部分基本要求、模拟试题及参考答案	(339)

第一章 有机化学基础

一、本章要点

(一) 共价键理论

共价键的路易斯电子对理论认为,形成共价键时成键的两原子之间共享一对电子,组成分子及离子的第二周期和第三周期原子满足最外层八电子稳定结构。

共价键的价键理论认为共价键是通过成键两原子的原子轨道重叠和原子之间共用电子对形成的,杂化轨道理论是价键理论的一种方法。

共价键的分子轨道理论认为原子形成分子时,电子不局限于一个原子周围,而是在整个分子区域内运动。分子中所有能量相近的原子轨道重叠形成两组分子轨道,一组是成键轨道,另一组是反键轨道。参与成键的原子轨道中的电子按能量最低原理依次填入分子轨道中;未共用电子对构成非键轨道。原子轨道组成分子轨道时遵循能量相近、对称性匹配和轨道最大重叠三原则。

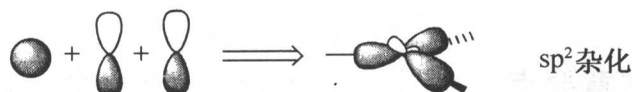
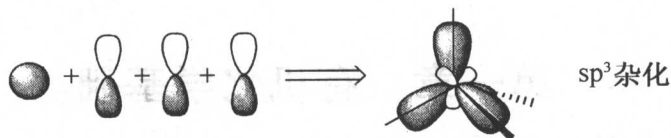
价键理论,包括杂化轨道理论,和分子轨道理论用不同的方法表述共价键,对有机物分子结构的描述各有不同的限定、不同的着重。在基础有机化学教学中,用杂化轨道理论长于描述有机物分子的立体结构,用分子轨道理论长于描述有机物分子价电子的能量状态和共轭体系。

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。

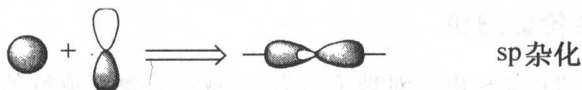
(二) 杂化轨道理论与立体构型

同一原子内的能量相近的原子轨道,在成键时发生轨道杂化,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。

有机化合物分子中的碳原子存在3种杂化状态: sp^3 , sp^2 , sp 3种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

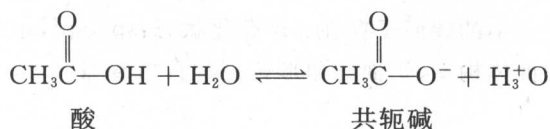
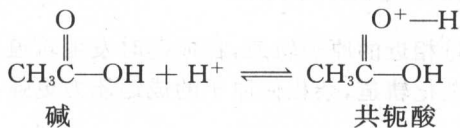
(三)分子间作用力

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小1个数量级左右。共价分子的分子间作用包括范德华力和氢键。极性分子间的范德华力包括色散力和偶极力,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。

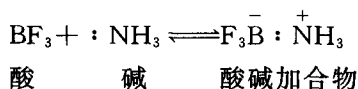
分子间作用力对化合物物理性质如熔点、沸点等有重要影响。

(四)有机酸碱

质子酸碱:能给出质子的化合物是酸,能接受质子的化合物是碱。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:



电子酸碱(路易斯酸碱):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。

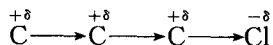


路易斯酸具有接受电子对的能力,属亲电试剂;路易斯碱具有给出电子对的能力,属亲核试剂。许多有机反应可看作是路易斯酸碱的反应。

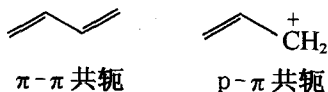
(五)电子效应

诱导效应:因分子中原子或基团的极性(电负性)不同而引起成键电子对向电负性大的方向移动的现象称为诱导效应,其特点是能沿分子链传递且迅速减弱。

以卤代烃的碳链为例,由于氯的电负性比碳大,碳—氯键电子云偏向氯原子,以下依次连接的碳—碳键电子云也会如箭头所示发生偏移,与氯直接相连的碳原子(α -碳原子)所受诱导效应最强。



共轭效应:在共轭体系中,由于多个原子的p轨道依次重叠而使这些原子构成的体系内的 π 键电子不是限定于两个原子之间,而是在多个原子间运动的一种电子效应。共轭效应有两种形式: π - π 共轭和p- π 共轭,前者是相邻 π 键之间形成共轭,后者是 π 键与相邻的p轨道之间形成共轭。1,3-丁二烯和烯丙基碳正离子中分别存在 π - π 共轭和p- π 共轭。在共轭体系中, π 键电子在整个分子链中离域分布,键长趋于平均化。



(六)有机化合物的系统命名法

1. 系统命名法命名链状有机化合物的一般原则

(1)按“官能团优先次序”确定分子中的主官能团。

(2)选择含有主官能团的最长碳链作为主链,以主官能团+主链作为化合物母体,按母体中主官能团名称和主链碳原子数命名。烷烃没有官能团,以最长碳链为主链命名;烯烃和炔烃将双键、叁键作为官能团命名。分子中同时含有主官能团和

不饱和碳—碳键时,选择主链要同时包含主官能团和不饱和碳—碳键。

(3)给化合物主链碳原子编号,使主官能团位置号最小。

(4)确定取代基名称及位次,并按“取代基次序规则”和“取代基最低序列原则”顺序排列不同取代基及其位置号,相同取代基名称合并,位置号逐一列出。

2. 官能团的优先次序

命名多个官能团取代的有机化合物时,要先选定一个主官能团加上最长碳链一起作为化合物母体命名。一般按下列次序确定主官能团,其他官能团视为取代基:

—COOH, —SO₃H, —COOR, —COCl, —CONH₂, —CN,
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—CHO, —C—} \end{array}$, —OH, —SH, —NH₂, 排在前面的是主官能团,后面的看做取代基。 —OR, —X, —NO₂ 一般只做取代基。

3. 取代基次序规则

(1)将各取代基的中心原子按原子序数由大到小排列,大者为“优先”基团,例如:Cl>O>C>H;D>H。命名时“优先”基团后写出。

(2)各取代基的中心原子相同,则比较与它直接相连的几个原子,先比较原子序数最大者,若还相同,再依此类推比较第二个、第三个等(取代基最低序列原则)。

(3)有双键或叁键的基团,则相当于连有2个或3个组成双键或叁键的原子。例

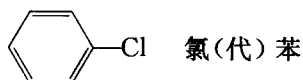
如:—C≡C— 相当于 $\begin{array}{c} \text{(C)} \text{ (C)} \\ | \quad | \\ \text{—C—C—} \\ | \quad | \\ \text{(C)} \text{ (C)} \end{array}$, —C=O 相当于 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{—C—O} \\ | \quad | \\ \text{(O)} \text{ (C)} \end{array}$

(4)当取代基的构造完全相同,只是构型不同时,则R>S, Z>E。

4. 系统命名法命名碳环化合物的一般原则

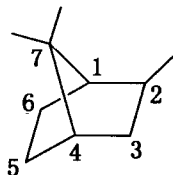
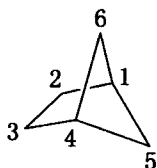
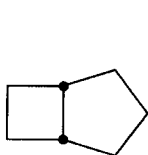
(1)分子中含有主官能团时,以含有主官能团的最长碳链为母体,碳环为取代基;环上碳原子的编号从连接主官能团碳原子开始。

(2)环上只有烷基、卤原子、硝基及烷氧基取代时,以环为母体命名。



(3)桥环化合物命名时,以使环断裂成相应的一个链状化合物需要断开的最少共价键数为化合物的环数,以构成桥环的总碳原子数命名母体名称,从桥头碳原子开始沿各个桥分别写出各个桥的碳原子数,按环数+[各个桥长]+母体命名。桥环

碳原子的编号原则是从一个桥头碳原子开始,沿最长的桥依次数到另一个桥头碳原子,然后依次长的桥继续数到出发的桥头碳原子,然后依次地数完剩下的桥。对于有取代的桥环化合物,命名方法参照碳环化合物。



二环[3.2.0]庚烷 二环[2.1.1]己烷 2,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚烷

(4)两个环的螺环化合物命名时,按构成环的总碳原子数命名。环上碳原子编号时,先从小环上邻近共用碳原子(螺原子)的那个碳原子开始沿环编号,再给大的环编号。命名时写成取代基-螺[各个环上碳原子数]母体名。



螺[2,4]庚烷



2,7-二甲基-螺[4,5]癸烷

5. 杂环化合物的命名方法

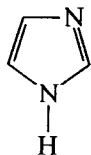
- (1)杂环化合物多用音译名,根据杂原子、环大小和环个数有不同的名称。
- (2)单杂环化合物的环上原子编号时从杂原子开始依次给环上原子编号。
- (3)取代的单杂环化合物除环上原子编号依(2)进行外,其他都依取代的碳环化合物命名执行。
- (4)稠杂环化合物通常有特殊的编号方式。



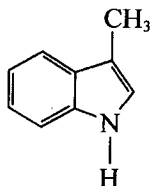
呋喃
furan



吡啶
pyridine



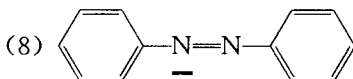
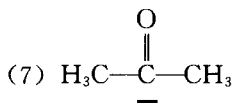
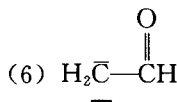
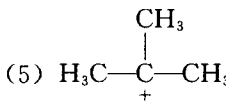
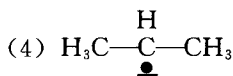
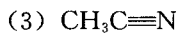
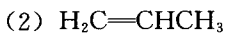
咪唑
imidazole



3-甲基吲哚
3-methyl-indole

二、典型例题解析

【例题 1】 指出下列化合物或中间体中标明原子的杂化类型和构型：



解答：

(1) sp^3 杂化，四面体构型。

(2) sp^2 杂化，平面构型。

(3) sp 杂化，直线构型。

(4) sp^3 杂化，碳自由基常是三角锥构型，与不饱和键共轭的碳自由基是平面构型。

(5) sp^2 杂化，碳正离子是平面构型。

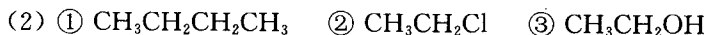
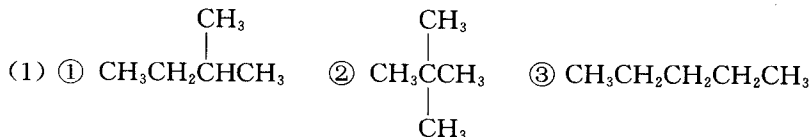
(6) sp^2 杂化，碳负离子常是三角锥构型，与不饱和键共轭的碳负离子是平面构型。

(7) sp^2 杂化，平面构型。

(8) sp^2 杂化，平面构型。

【例题 2】 回答下列问题。

1. 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(范德华力的一种形式),它与分子质量相关,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相关,还与支链化程度相关,支链化程度高,分子间距离大,分子间作用减小。

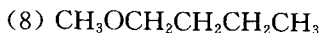
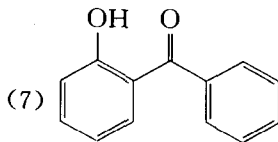
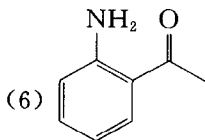
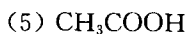
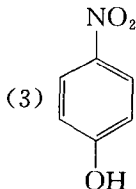
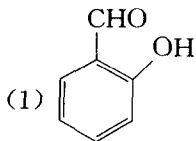
(2)③,②,①。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 分子间有氢键作用,沸点高; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 是极性分子, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 是非极性分子, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 沸点高于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

2. 丁醇和乙醚是同分异构体,丁醇的沸点是 117.3°C ,乙醚的沸点是 24.5°C ,相差很大;而室温下两种化合物的水溶性都是 8%,几乎相同,试从分子结构特征解释原因。

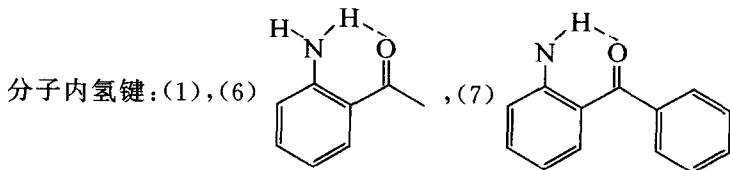
解答:

丁醇分子间有氢键作用,沸点高。水溶性与化合物分子与水分子形成氢键缔合有关,丁醇分子中有羟基,能与水分子形成氢键;乙醚分子中的醚键氧原子也能与水分子形成氢键,二者有相似的水溶性。

3. 下列化合物中哪些存在分子内氢键? 哪些存在分子间氢键?



解答:



分子间氢键: (2), (3), (4), (5)。

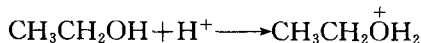
4. 邻硝基苯酚的熔点是 45°C ,对硝基苯酚的熔点是 114°C ,试从两种化合物分

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。

5. 下列反应中，乙醇表现什么性质？为什么会有这种性质？

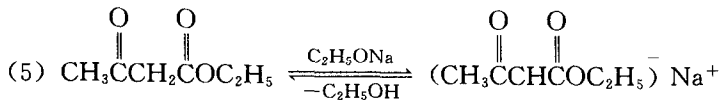
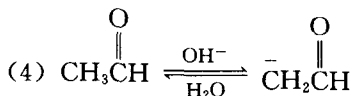


解答：

乙醇分子中氧原子电负性大，O—H 键极性很强，氢离子易解离，表现酸性，与氨基钠的反应即是酸性的表现。而这个氧原子上还有未共用电子对，能接受质子，表现碱性，形成质子化醇。

6. 指出下列化合物在反应中的行为：

(1) 醇的质子化 (2) 醚的质子化 (3) 羧酸的质子化



解答：

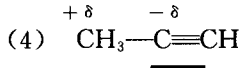
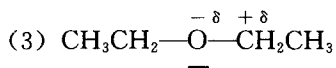
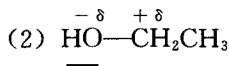
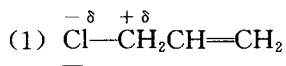
(1)，(2)，(3) 是醇、醚、羧酸分子中氧原子接受质子，表现质子碱行为。(4)，(5) 是乙醛和乙酰乙酸乙酯在碱作用下解离质子得到碳负离子的反应，乙醛和乙酰乙酸乙酯都表现质子酸行为。

7. 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) NH_3 (6) OH^- (7) H_2O (8) H^+

解答：(1)，(2) 分子中的 B 原子和 Al 原子有空轨道，能接受电子对，是路易斯酸，(8) 也是路易斯酸；(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。

8. 根据下列化合物共价键的极性分布指出所示官能团或原子的诱导效应类型：

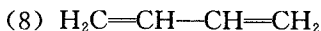
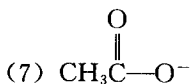
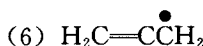
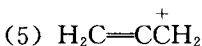
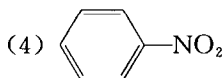
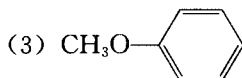
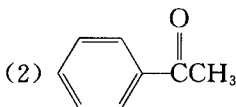
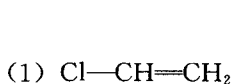


解答:

(1)氯原子表现吸电子诱导效应($-I$);(2)羟基表现 $-I$ 效应;(3)醚键氧原子表现 $-I$ 效应;(4)叁键碳原子是 sp 杂化碳原子,电负性大于甲基中 sp^3 杂化碳原子的电负性,叁键碳原子表现 $-I$ 效应。

注:以上各化合物中,与 $\text{Cl}-$, $\text{HO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 相连的C原子及其构成的基团(如(2),(3)中的乙基;(4)中的甲基等)都表现 $+I$ 效应。

9. 指出下列化合物中存在的共轭效应类型:



解答:

(1)氯原子与碳—碳双键之间有 $p-\pi$ 共轭效应,氯原子提供一对 p 电子参与共轭,产生 $+C$ 效应。

(2)羰基与苯环之间有 $\pi-\pi$ 共轭效应,羰基氧原子的强电负性使羰基产生 $-C$ 效应。

(3)氧原子与苯环之间有 $p-\pi$ 共轭效应,氧原子提供一对 p 电子参与共轭,产生 $+C$ 效应。

(4)硝基与苯环之间有 $\pi-\pi$ 共轭效应,硝基的两个氧原子的强电负性使硝基产生很强的 $-C$ 效应。

(5)碳正离子与碳—碳双键之间有 $p-\pi$ 共轭效应,带正电荷的碳正离子具有强的吸电子作用,使碳正离子产生很强的 $-C$ 效应。

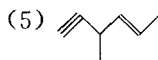
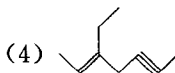
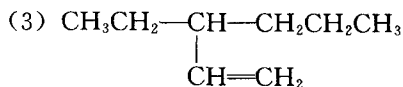
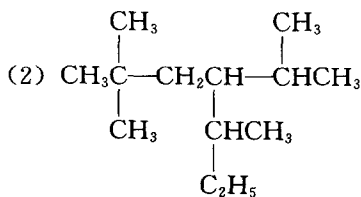
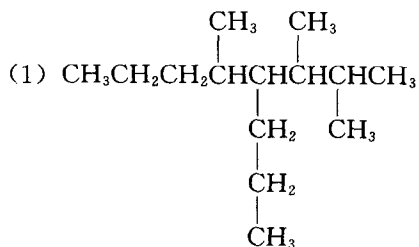
(6)碳自由基与碳—碳双键之间有 $p-\pi$ 共轭效应,自由基属缺电子结构,常有吸电子作用,使碳自由基产生 $-C$ 效应。

(7)氧负离子与碳—氧双键之间有 $p-\pi$ 共轭效应,氧负离子带负电荷,属富电

子结构,对羰基产生+C效应。

(8)两个双键之间有 $\pi-\pi$ 共轭效应。

【例题3】 用系统命名法命名下列脂肪烃:



解答:

(1) 2,3,5-三甲基-4-丙基辛烷,最长碳链有8个碳原子。

(2) 2,2,5-三甲基-3-1'-甲基丙基(或仲丁基)己烷,有两条等长碳链,应选择取代基最多的一条为主链。

(3) 3-乙基己烯,碳-碳双键是烯烃的官能团,选择含官能团的最长碳链为主链。

(4) 3-乙基-2-庚烯-5-炔,同时含有双键和三键的化合物命名为某烯炔,若叁键碳原子与双键碳原子在碳链两端出现的位置号相同,从靠近双键一端开始编号,使双键碳原子位置号最小。

(5) 3-甲基-4-己烯炔,这个分子中叁键碳原子先出现,从叁键碳原子开始编号,官能团位于链端时,位置号1可省略。

(6) 3-甲基-1-己烯-4-炔,这个分子中双键视为取代基,位置号须写出。

注:(4),(5),(6)结构式是用键线式表示的。

【例题4】 将下列化合物按主官能团命名原则分类并按系统命名法命名:

