



普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

有机化学 学习指南

高鸿宾 齐 欣 主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

有机化学习指南

高鸿宾 齐欣 主编

高等教育出版社

内容提要

本书是教育部普通高等教育“十五”国家级规划教材高鸿宾主编《有机化学》(第四版)的配套参考书。

本书的系统、章节安排、插题和习题均与《有机化学》(第四版)相同。内容包括:每章的重点和难点,例题、插题、习题和参考答案,小结。全书例题基本上囊括了有机化学习题中的各种类型,侧重于解题思路和方法的说明,插题和习题的参考答案根据题目的要求有简答或详解。

本书可作为高等学校化工类和应用化学类各专业以及材料类有关专业有机化学的辅助教材,也可作为其他相关专业有机化学教学的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指南/高鸿宾,齐欣主编. —北京:高等教育出版社,2005.5

ISBN 7-04-016450-7

I. 有... II. ①高... ②齐... 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(2004)第 142187 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 翟 怡 封面设计 于 涛 责任绘图 宗小梅
版式设计 王艳红 责任校对 王 超 责任印制 孔 源

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000
经 销 北京蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京星月印刷厂

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>

开 本 787×960 1/16
印 张 20.5
字 数 380 000

版 次 2005 年 5 月第 1 版
印 次 2005 年 5 月第 1 次印刷
定 价 21.60 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 16450-00

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》,其行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序,保护读者的合法权益,避免读者误用盗版书造成不良后果,我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话: (010) 58581897/58581896/58581879

传 真: (010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址: 北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编: 100011

购书请拨打电话: (010)58581118

前 言

本书是教育部普通高等教育“十五”国家级规划教材、高等教育出版社“高等教育百门精品课程教材建设计划”精品项目(一类)《有机化学》(第四版)(高鸿宾主编)的组成部分。

本书的编写是为了帮助读者更好地学习和掌握有机化学的内容。本书共20章,章节编排的顺序与《有机化学》(第四版)相同。每章内容包括重点和难点、例题、插题和参考答案、习题和参考答案、小结等五部分。其中例题是根据各章的内容选择几个不同类型的题进行解答,侧重于解题思路和方法的训练,以便提高初学者分析问题和解决问题的能力。全书所列例题基本上包括了有机化学习题中的各种题型。插题和习题除极少数较易者外,均给出答案和/或必要的解释,希望能对初学者进一步理解和掌握有机化学的基础知识和基本理论有所帮助。小结主要结合各章内容对化学性质和/或理论问题进行总结,有的还对教材内容加以补充,以期帮助读者对问题有一较全面的了解。

本书由高鸿宾、齐欣主编。参加编写的同志有:高鸿宾(第一至七章、第九章、第十五章、第十八至二十章),齐欣(第十至十四章),张文勤(第八章和第十七章),余志芳(第十六章)。最后由主编统稿和定稿。

本书承天津城市建设学院邢肇基副教授、吴边鹏副教授和许建华副教授审阅,提出许多宝贵意见,高等教育出版社理科分社岳延陆编审对本书给予了大力支持和帮助,在此特致以诚挚的谢意。

限于编者的水平,书中错误和不妥之处,敬请兄弟院校的师生和读者批评指正。

编 者

2004年10月于天津大学

目 录

第一章 绪论	1
第二章 饱和烃:烷烃和环烷烃	9
第三章 不饱和烃:烯烃和炔烃	29
第四章 二烯烃 共轭体系 共振论	56
第五章 芳烃 芳香性	71
第六章 立体化学	97
第七章 卤代烃 相转移催化反应 邻基效应	113
第八章 有机化合物的波谱分析	142
第九章 醇和酚	151
第十章 醚和环氧化合物	173
第十一章 醛、酮和醌	183
第十二章 羧酸	206
第十三章 羧酸衍生物	219
第十四章 β -二羰基化合物	231
第十五章 有机含氮化合物	249
第十六章 有机含硫、含磷和含硅化合物	274
第十七章 杂环化合物	283
第十八章 类脂类	295
第十九章 碳水化合物	301
第二十章 氨基酸、蛋白质和核酸	311

第一章

绪 论

1.1 本章重点和难点

1.1.1 重点

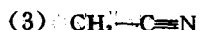
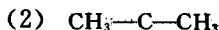
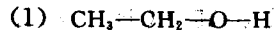
有机化合物, 结构式, 构造式, 碳原子轨道的杂化, 共价键的属性, 诱导效应, 共价键的断裂, 分子间的作用力, 酸碱的概念, 官能团。

1.1.2 难点

分子轨道理论, 键的极性和诱导效应。

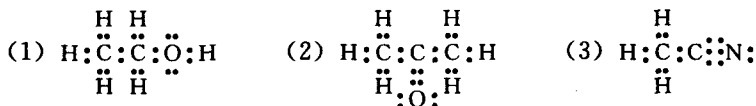
1.2 例 题

例一 写出下列化合物的 Lewis 结构式:



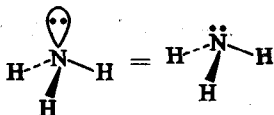
答: 书写 Lewis 结构式的一般程序是: 了解该化合物是否是以共价键相连; 了解该化合物的骨架; 计算价电子总数, 按“八隅规律”将电子填入碳架中。

上述化合物均为共价键化合物; 根据给出的结构式(构造式)已确定其骨架; 现在需要做的工作是, 将价电子填入其中。已知两个原子以单键、双键、三键相连时, 每个原子各提供一个、两个、三个电子, 即两原子之间共用一对、两对、三对电子。氢原子成键后, 其外层有两个电子, 第二周期原子有八个电子, 这样它们均构成稀有气体的结构而稳定。另外, 未参与成键的未共用电子亦需标出。三个化合物的 Lewis 结构式如下:

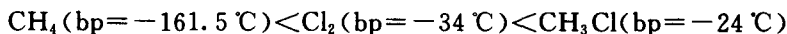


例二 :NH_3 中各 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角均为 107° , 试问氨分子中的氮原子用什么类型的原子轨道与氢原子形成三个等价的单键?

答: 基态时, 氮原子的电子构型是 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 它有三个等能量的半充满的 p 原子轨道, 若氮原子用三个 $2p$ 轨道分别与氢原子的 $1s$ 轨道成键, 由于三个 $2p$ 轨道相互垂直, 形成的 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角应为 90° , 而实际上氨分子中 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角为 107° , 与四面体型的键角 109.5° 相近, 由此可以推测氮原子用 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道成键。即氮原子的一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成四个等能量的 sp^3 杂化轨道 (↑ ↑ ↑ ↑), 其中三个半充满的 sp^3 杂化轨道分别与氢原子的 $1s$ 轨道成键, 形成三个等价的 $\text{N}-\text{H}$ 键, 另一个 sp^3 杂化轨道为一对未共用电子对占据, 形成四面体结构。但由于未共用电子对所占据的轨道要求空间比一个键要大些, 引起 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角收缩而略小于 109.5° , 形成 107° 键角, 因此氨分子不是四面体构型, 而是角锥形构型。



例三 下列化合物的沸点依次递增, 为什么? 试解释之。



答: 化合物的沸点高低, 与其分子间作用力的大小有关。而分子间作用力的大小又与分子的极性和相对分子质量的大小有关。在上述三个化合物中, 仅 CH_3Cl 是极性分子, 分子间偶极-偶极相互作用力较大, 故沸点最高。 CH_4 和 Cl_2 皆为非极性分子, 分子间 van der Waals 吸引力较小, 其中 CH_4 的相对分子质量比 Cl_2 小, 故 CH_4 的沸点最低。

例四 下列化合物哪些是与 H_2O 类似的溶剂: CCl_4 , CH_3OH , 液 NH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ (二甲基亚砷)? 说明理由。

答: CH_3OH 和液 NH_3 是与 H_2O 类似的溶剂, 因为它们均为极性分子, 且能形成氢键, 在溶液中能够隔开和稳定正离子和负离子。 $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ 虽为极性分子, 但不能形成氢键, 它只能隔开和稳定正离子, 故与 H_2O 不同。 CCl_4 是非极性分子, 故亦与 H_2O 不同。

在这些溶剂中, H_2O 、 CH_3OH 、液 NH_3 是极性质子溶剂; $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ 是极性非质子溶剂; CCl_4 是非极性溶剂。

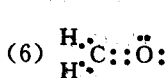
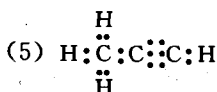
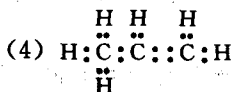
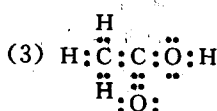
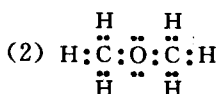
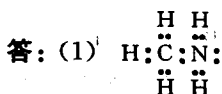
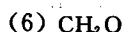
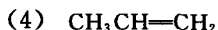
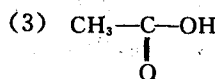
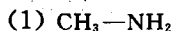
1.3 习题和参考答案

(一) 用简练的文字解释下列术语:

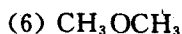
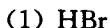
- | | | |
|-----------|---------|---------------|
| (1) 有机化合物 | (2) 键能 | (3) 极性键 |
| (4) 官能团 | (5) 实验式 | (6) 构造式 |
| (7) 均裂 | (8) 异裂 | (9) sp^2 杂化 |
| (10) 诱导效应 | (11) 氢键 | (12) Lewis 酸 |

答: 略(见教材)。

(二) 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。



(三) 试判断下列化合物是否为极性分子。



答: (1)、(4)、(5)、(6) 为极性分子, 其中 (6) 因 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键角不是 180° , 故有极性, (2)、(3) 为非极性分子。

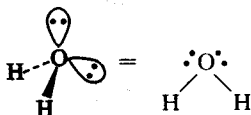
(四) 根据键能数据, 乙烷分子(CH_3-CH_3) 在受热裂解时, 哪种键首先断裂? 为什么? 这个过程是吸热还是放热?

答: 首先是 $\text{C}-\text{C}$ 键断裂, 因为 $\text{C}-\text{C}$ 键的键能比 $\text{C}-\text{H}$ 键低而容易断裂。这个过程是吸热。

(五) H_2O 的键角为 105° , 试问水分子中的氧原子用什么类型的原子轨道与氢原子形成等价的单键?

答: 氧原子基态时的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, 有两个半充满的 $2p$ 轨道, 若以此分别与氢原子的 $1s$ 轨道成键, 则键角为 90° , 但水分子的键角实际是

105°, 与 109.5° 接近, 故推测氧原子是以 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道成键。即氧原子以一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道杂化, 形成四个等能量的 sp^3 杂化轨道 ($\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$), 其中两个半充满的 sp^3 杂化轨道分别与氢原子的 $1s$ 轨道成键, 形成两个 $O-H$ 键, 另外两个 sp^3 杂化轨道分别为未共用电子对占据。由于未共用电子对所在轨道占有较大空间, 使得 $H-O-H$ 键角比 109.5° 略小。



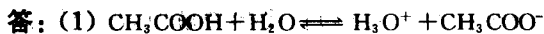
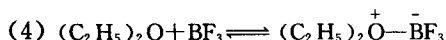
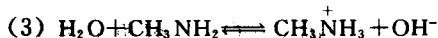
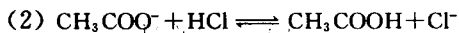
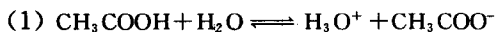
(六) 正丁醇($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$)的沸点(117.3 °C)比它的同分异构体乙醚($CH_3CH_2OCH_2CH_3$)的沸点(34.5 °C)高得多, 但两者在水中的溶解度均约为 8 g/100 g 水, 试解释之。

答: 正丁醇分子间能形成氢键, 故沸点高。而乙醚则否, 故沸点低。两者均能与水形成氢键, 但烃基的存在对氢键的形成有一定影响, 由于两者烃基的总碳氢原子数相同, 影响相近, 故在水中的溶解度相近。

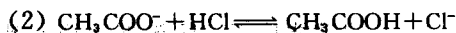
(七) 矿物油(相对分子质量较大的烃的混合物)能够溶于正己烷, 但不溶于乙醇和水。试解释之。

答: 矿物油和正己烷均为非极性分子, 其分子间的作用力均很弱, 因此它们容易相互渗透而溶解。而乙醇和水均为极性分子, 其各自分子之间的吸引力是很强的氢键。大多数非极性分子(如烃类等)不能克服这种氢键, 因此不能与乙醇或水相互渗透而溶解。

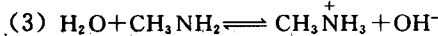
(八) 下列各反应均可看成是酸和碱的反应, 试注明哪些化合物是酸? 哪些化合物是碱?



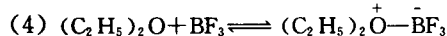
酸 碱 酸 碱



碱 酸 酸 碱



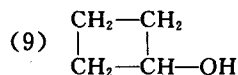
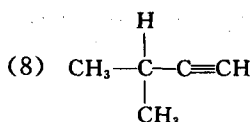
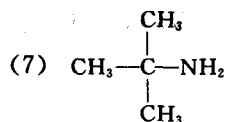
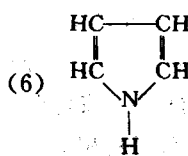
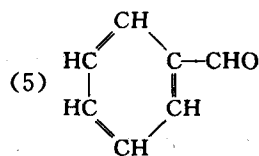
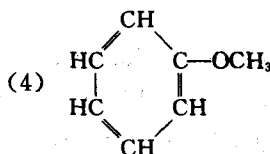
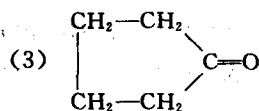
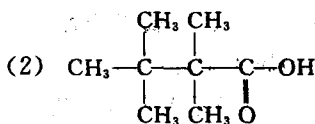
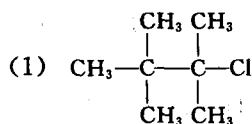
酸 碱 酸 碱



碱 酸 酸碱络合物

(九) 按照不同的碳架和官能团, 分别指出下列化合物是属于哪一族、哪一

类化合物。



答：(1) 脂肪族，卤代烷

(2) 脂肪族，羧酸

(3) 脂环(族)，酮

(4) 芳香族，醚

(5) 芳香族，醛

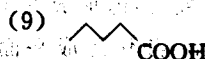
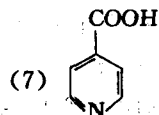
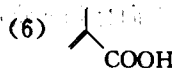
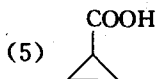
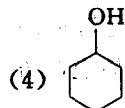
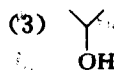
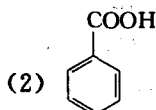
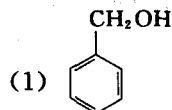
(6) 杂环(族)，吡咯

(7) 脂肪族，胺

(8) 脂肪族，炔

(9) 脂环(族)，醇

(十) 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？



答：按官能团分类，(1)、(3)、(4)、(8)为同一类，称为醇；(2)、(5)、(6)、(7)、

(9)属于同一类,称为酸。

按碳架分类,(1)、(2)属于芳香族;(3)、(6)、(8)、(9)属于脂肪族;(4)、(5)属于脂环(族);(7)属于杂环(族)。

(十一)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。

答:根据分析数据 $C=70.4\%$ 、 $H=13.9\%$,则 $O=15.7\%$ 。分别除以相对原子质量,则得: $C=70.4/12.01=5.86$, $H=13.9/1.008=13.79$, $O=15.7/16.0=0.98$ 。其原子比是: $C=5.86/0.98\approx 6$, $H=13.79/0.98\approx 14$, $O=0.98/0.98=1$ 。所以实验式为 $C_6H_{14}O$ 。

(十二)某碳氢化合物元素定量分析的数据为: $C=92.1\%$, $H=7.9\%$;经测定相对分子质量为 78。试写出该化合物的分子式。

答:将 C 、 H 数据分别用其相对原子质量除之,得 $C=7.67$, $H=7.84$,即原子比为 $1:1$,实验式为 CH 。由于该化合物的相对分子质量为 78,所以分子式为 C_6H_6 。

1.4 小 结

1.4.1 杂化规则

在教材中讨论了碳原子轨道的 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化,它们有许多相同之处,但也有不同之处,现将杂化的一般规则简要概述如下:

(1) 杂化是单一原子的轨道进行混合再均分的过程。

(2) 只有能量相近的轨道进行杂化,才能形成有效的杂化轨道。如碳原子的 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道能量很相近,可以进行杂化。

(3) 参加杂化的轨道数目与形成的杂化轨道数目相等。

(4) 多数杂化轨道的形状相似,但不完全相同。

(5) 在空间具有确定方向的轨道(如 p_x 、 p_y 等轨道)决定杂化轨道的方向性。而无方向性的 s 轨道,只是使杂化轨道更加“丰满”,而对杂化轨道的方向无影响。

(6) 不同的杂化轨道在空间的取向不同。其在空间的取向决定于参与杂化的轨道数目,即形成的杂化轨道数目。例如 sp^3 杂化形成四面体(键角 109.5°)构型, sp^2 杂化形成平面三角形(键角 120°)构型,而 sp 杂化形成直线形(键角 180°)构型。

1.4.2 共价键的断裂与活性中间体

共价键的断裂一般有两种方式：

- (1) 均裂——生成自由基活性中间体,进行自由基型反应。
- (2) 异裂——生成碳正离子或碳负离子,进行离子型反应。其中碳正离子进行亲电反应,碳负离子进行亲核反应。

自由基、碳正离子和碳负离子是最常见的三种活性中间体(活性中间体不限于这三种),其一般特点如表 1-1 所示。

表 1-1 三种活性中间体的一般特点

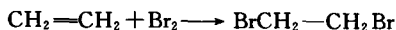
活性中间体	生成	结构	价键数	价电子数	特 性
自由基	均裂	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}\cdot \\ \end{array}$	3	7	具有亲电性
碳正离子	异裂	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}^+ \\ \end{array}$	3	6	既是亲电试剂,又是 Lewis 酸
碳负离子	异裂	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}:^- \\ \end{array}$	3	8	既是亲核试剂,又是 Lewis 碱

1.4.3 有机反应的类型

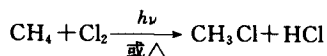
在一定条件下,有机化合物的键合电子进行重新分配,发生旧键断裂和/或新键生成,形成新的有机化合物分子,这一变化过程称为有机反应。有机反应很多,但通常按两种方法将其分为不同的类型。

- (1) 根据化学键的断裂和生成方式分类,可分为以下三种类型:

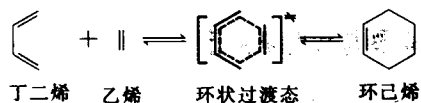
(a) 离子型反应 有机化合物分子中的键发生异裂而进行的反应,称为离子型反应(在有机反应中最常见)。例如:



(b) 自由基型反应 有机化合物分子中的键通过均裂通常生成自由基中间体而进行的反应,称为自由基反应。例如:



(c) 周环反应 有机化合物分子中旧键的断裂和新键的生成同时进行,经环状过渡态生成产物而进行的反应,称为周环反应。例如:



(2) 根据反应物和产物的结构关系分类,可分为多种类型。例如,取代反应、加成反应、消除反应、氧化和还原反应、重排反应、聚合反应、缩合反应等。

了解有机反应的类型,对以后各章的学习将是有益的。

第二章

饱和烃：烷烃和环烷烃

2.1 本章重点和难点

2.1.1 重点

(1) **重要术语和概念** 烃, 烷烃, 环烷烃; 同系列, 同系物, 系差; 基; 通式; 构造异构; 伯、仲、叔、季碳原子, 伯、仲、叔氢原子; σ 键, σ 键的“自由旋转”; 构型; 构象, 分子的构象表示法——透视式、Newman 投影式, 构象异构体, 对位交叉式构象, 邻位交叉式构象, 全重叠式构象, 部分重叠式构象, 椅型, 船型, 直立键, 平伏键, 非键张力, 角张力; 取代反应, 自由基取代反应, 反应机理。

(2) **结构** 推导构造异构体的一般原则, σ 键的形成及其特性, 烷烃和环烷烃的构象, 烷烃和环烷烃在结构上的异同点。

(3) **性质和反应** 烷烃和环烷烃物理性质的规律性, 自由基取代反应, 键的解离能与自由基稳定性的关系, 反应活性与选择性的关系, 小环环烷烃的加成反应, 结构与性质之间的辩证关系。

2.1.2 难点

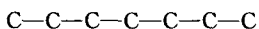
环烷烃的结构与稳定性, 烷烃和环烷烃的构象, 自由基取代反应的反应活性与自由基的稳定性。

2.2 例 题

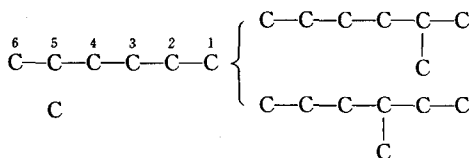
例一 写出分子式为 C_7H_{16} 的烷烃和 C_6H_{12} 的环烷烃的构造异构体, 用短线式和键线式表示。

答:为了比较准确、简便、快速地写出某一烷烃的全部构造异构体,通常可采用如下一般方法。现结合烷烃 C_7H_{16} 说明。

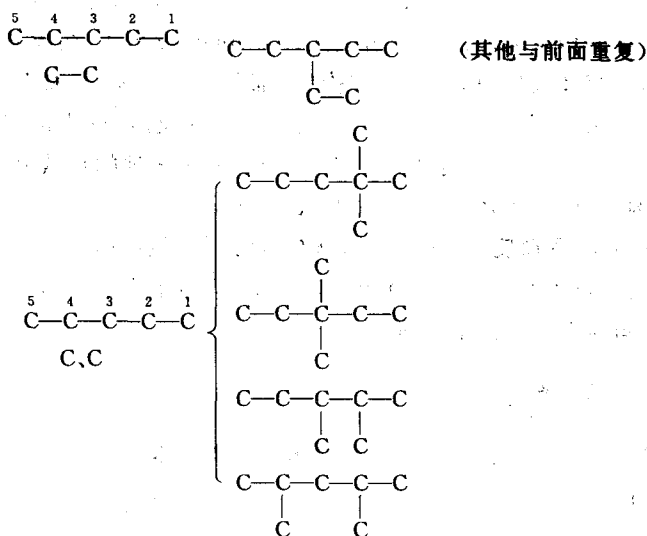
(1) 按指定碳原子数写出直链碳骨架。



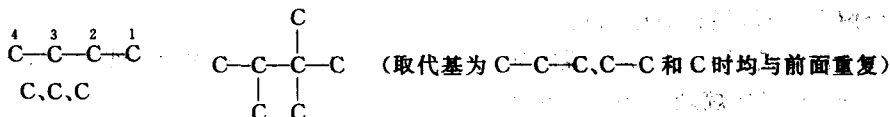
(2) 从(1)的直链碳骨架中去掉一个碳原子作为取代基,然后分别与余下的直链碳骨架上的 C_2 、 C_3 、... 相连,直至得到相同碳骨架为止。



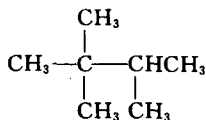
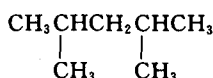
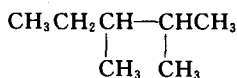
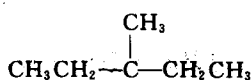
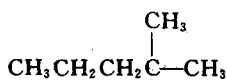
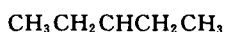
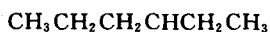
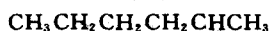
(3) 从(1)的直链碳骨架中去掉两个碳原子作为取代基,此时有两种情况:
① 两个碳原子为一整体(即 $C-C$)作为取代基,分别与余下的直链碳骨架的 C_3 、 C_4 、... 相连,直至得到相同碳骨架为止;
② 将两个碳原子分作两个取代基,分别与余下的直链碳骨架的 C_2 、 C_3 、... 相连(两个取代基可连在相同或不同碳原子上),直至得到相同碳骨架为止。



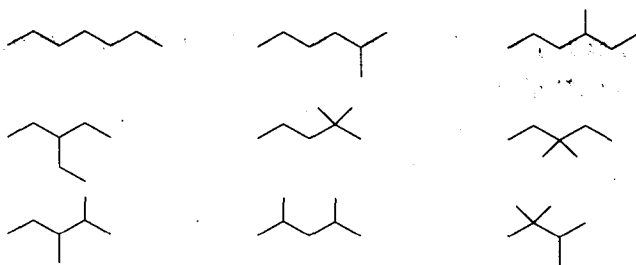
(4) 从(1)的直链碳骨架中去掉三个、四个……直至比主碳链少一个碳原子作为取代基,按照类似于(3)的方法进行,但当取代基含有三个或三个以上碳原子时,还应考虑到取代基碳骨架的异构,则得到全部构造异构体的碳骨架。



(5) 书写出碳骨架后,将不满四价的碳原子用氢原子补上,即得到全部完整的构造异构体。 C_7H_{16} 烷烃共有九个构造异构体:



若用键线式表示,只需采用近似的键角写出碳碳键即可。如 C_7H_{16} 烷烃的九个构造异构体亦可表示如下:



环烷烃构造异构体的推导与烷烃相似,在掌握烷烃构造异构体推导的前提下,可采用如下一般方法。

(1) 按指定碳原子数写出环烷烃的碳骨架。

(2) 从指定碳原子数中去掉一个、二个、三个……碳原子(直至余下三个碳原子,因为最小的环是三元环)作为取代基,其余碳原子作为组成环的碳原子。

(3) 取代基的处理方法(如取代基与环的连接方式、取代基的异构和取代基