

有机化学

纲要·习题及解答

杨毅 王井 ©主编



大连理工大学出版社

有机化学纲要·习题及解答

杨 毅 王 井 主编

大连理工大学出版社

© 杨毅,王井 2003

图书在版编目(CIP)数据

有机化学纲要·习题及解答 / 杨毅,王井主编. — 大连:
大连理工大学出版社, 2003.8

ISBN 7-5611-2376-0

I. 有… II. ①杨… ②王… III. 有机化学—高等
学校—解题 IV. HO62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 062609 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市凌水河 邮政编码:116024

电话:0411-4708842 传真:0411-4701466 邮购:0411-4707961

E-mail: dulp@mail.dlptt.ln.cn URL: http://www.dulp.cn

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:140mm×203mm 印张:11.25 字数:357千字

印数:1~2550

2003年8月第1版 2003年8月第1次印刷

责任编辑:赵 静

责任校对:王 义

封面设计:宋 蕾

定 价:28.00元(共两册)

前 言

本书是与面向 21 世纪课程教材《有机化学》(袁履冰主编)配套的教学参考书。在内容编写上考虑到普通高等院校教学的实际情况,对教学内容做了适当调整,删除了类脂和生物碱、萜类及甾族化合物两章,而增加了有机合成设计专章。本书也可作为其他版本教材的教学参考书。

全书共分十六章,各章内容结构如下:

本章重点及基本要求——旨在帮助读者了解学习的重点和教学的基本要求。

内容概要——扼要总结本章的基本内容,并对重点、难点问题进行较为详细的解析,旨在帮助读者正确理解和掌握有机反应的规律。

例题——针对教学基本要求和重点内容配置一些典型例题,并对解题思路和解题技巧做较为详尽的介绍,以提高读者分析问题和解决问题的能力。

习题解答——对《有机化学》(袁履冰主编)书后的全部习题做了解答。

附加题——选用少量难度和灵活性较大的习题,供读者进一步学习、提高。

附录部分为三套模拟试题。

本书第一至第六章、第十六章由杨毅编写;第九至十一章及模拟试题由王井编写;第十二、十三章由李明慧编写;第七章及第一至六章的习题解答由朴红善编写;第八章及第七至十二章习题解答由杨大伟编写;第十四、十五章及第十三至十六章的习题解答由林晓波编写。

本书由大连理工大学袁履冰教授审阅,并提出许多宝贵的修改建议,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中缺点及疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

于大连轻工业学院

2003 年 8 月

目 录

第一章 绪 论	1
本章重点	1
基本要求	1
内容概要	1
例 题	4
习题及解答	6
附 加 题	10
第二章 有机化合物的分类及命名	12
本章重点	12
基本要求	12
内容概要	12
例 题	14
习题及解答	18
附 加 题	27
第三章 有机化合物的同分异构现象	31
本章重点	31
基本要求	31
内容概要	31
例 题	37
习题及解答	40
附 加 题	47
第四章 有机化合物的结构表征	51
本章重点	51
基本要求	51
内容概要	51

例 题.....	54
习题及解答.....	59
附 加 题.....	63
第五章 饱和烃.....	66
本章重点.....	66
基本要求.....	66
内容概要.....	66
例 题.....	69
习题及解答.....	71
附 加 题.....	76
第六章 不饱和烃.....	79
本章重点.....	79
基本要求.....	79
内容概要.....	79
例 题.....	89
习题及解答.....	97
附 加 题.....	108
第七章 芳香烃.....	112
本章重点.....	112
基本要求.....	112
内容概要.....	112
例 题.....	117
习题及解答.....	123
附 加 题.....	129
第八章 卤代烃.....	131
本章重点.....	131
基本要求.....	131
内容概要.....	131
例 题.....	134
习题及解答.....	136
附 加 题.....	144

第九章 醇 酚 醚	147
本章重点	147
基本要求	147
内容概要	147
例 题	151
习题及解答	155
附 加 题	167
第十章 醛 酮 醌	170
本章重点	170
基本要求	170
内容概要	170
例 题	172
习题及解答	177
附 加 题	188
第十一章 羧酸及其衍生物	192
本章重点	192
基本要求	192
内容概要	192
例 题	197
习题及解答	202
附 加 题	218
第十二章 有机含氮化合物	222
本章重点	222
基本要求	222
内容概要	222
例 题	227
习题及解答	232
附 加 题	251
第十三章 杂环化合物	258
本章重点	258
基本要求	258

内容概要	258
例 题	260
习题及解答	262
附 加 题	270
第十四章 糖类化合物	273
本章重点	273
基本要求	273
内容概要	273
例 题	277
习题及解答	279
第十五章 氨基酸、蛋白质及核酸	287
本章重点	287
基本要求	287
内容概要	287
例 题	289
习题及解答	291
附 加 题	297
第十六章 有机合成设计	299
本章重点	299
基本要求	299
内容概要	299
例 题	304
习题及解答	308
附 加 题	312
附录 模拟试题	317
模拟试题一	317
模拟试题一参考答案	323
模拟试题二	329
模拟试题二参考答案	335
模拟试题三	341
模拟试题三参考答案	347

第一章 绪 论

【本章重点】

有机结构理论——价键理论、分子轨道理论。

【基本要求】

1. 有机化合物和有机化学的一般概念。
2. 共价键的形成(价键理论、杂化轨道理论、分子轨道理论)及共价键的属性和诱导效应。
3. 有机反应类型和试剂的分类。

【内容概要】

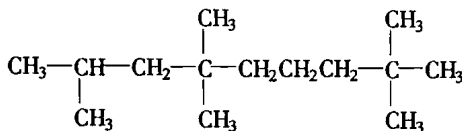
一、有机化合物和有机化学

有机化合物——碳氢化合物及其衍生物。

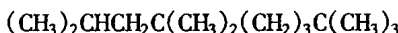
有机化学——研究有机化合物的化学,研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

有机化合物的特点——“数量多、易燃烧、熔点低、反应速度慢”。

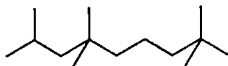
二、构造式的表示方法



短线构造式



构造简式



键线式

线段的每一个端点和交叉点都是一个碳原子

三、结构理论

1. 价键理论 (Valence Bond Theory 简称 VB)

价键理论以定域的观点为基础,其基本要点是:

共价键的形成——彼此接近的两原子均有未成对电子,且自旋方向相反。共价键的饱和性。共价键的方向性——沿电子云最大重叠的方向成键。

2. 分子轨道理论 (Molecular Orbital Theory 简称 MO)

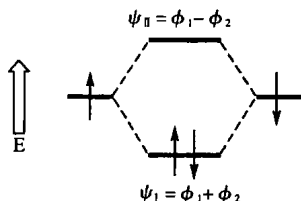
关键在于电子在整个分子中运动的状态函数的求解,现在通常用原子轨道线性组合法 (Linear Combination of Atomic Orbital 简称 LCAO 法) 求出近似解。

分子轨道理论是以离域的观点为基础的,其基本要点是

原子轨道数目 = 形成的分子轨道数目

如:两个原子轨道可组成两个分子轨道,即

$$\Psi_{\text{I}} = \varphi_1 + \varphi_2 \quad \Psi_{\text{II}} = \varphi_1 - \varphi_2$$



轨道成键的三个原则:

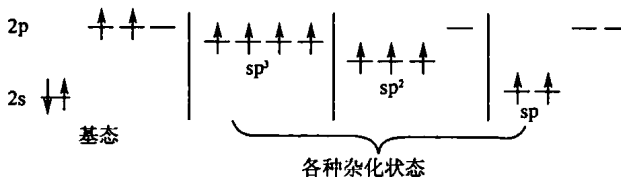
(1) 对称性匹配原则——轨道的位相(即符号)相同,才能匹配成键。

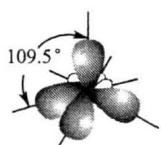
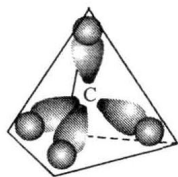


(2) 能量接近原则——轨道能量接近才能有效成键。

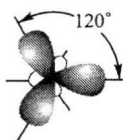
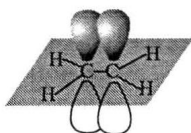
(3) 最大重叠原则——轨道重叠程度越大,形成的键越牢。

3. 杂化轨道,以碳原子为例:

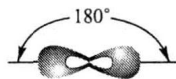
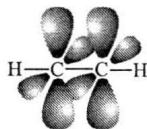


 sp^3 杂化

甲烷

 sp^2 杂化

乙烯

 sp 杂化

乙炔

相似之处:杂化轨道的形状相似,均为一头大,一头小。

不同之处:杂化轨道的成分不同,从而导致:

杂化轨道长度—— $sp^3 > sp^2 > sp$

杂化碳原子的电负性—— $sp > sp^2 > sp^3$

杂化碳原子的成键能力—— $sp > sp^2 > sp^3$

四、共价键的属性

1. 键能

双原子分子——键能 = 键的离解能

多原子分子——相同各键离解能总和的平均值。

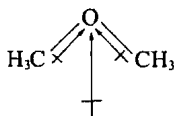
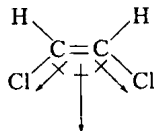
2. 键的极性和极化性

相同原子形成的共价键 —— $\mu = 0$;

不同原子形成的共价键 —— $\mu = q \cdot d$;

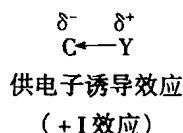
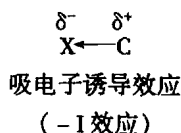
偶极矩是一个向量,具有方向性,箭头指向共价键的负端 $\rightarrow$;

多原子分子的偶极矩 = 分子中每个键偶极矩的向量和。



3. 诱导效应 (Inductive effect)

产生诱导效应的根本原因:成键原子的电负性不同。



具有 $-I$ 效应的吸电子基团(即 $-X$)通常为

(1)正离子;(2)与饱和碳原子直接相连的基团具有氮氧、碳氮、碳氧不饱和键;(3)电负性大于碳的原子或基团;(4)苯基、乙烯基等。

具有 $+I$ 效应的供电子基团($-Y$)通常为

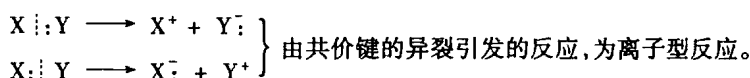
(1)负离子;(2)烷基。

值得注意的是:取代基诱导效应的强弱次序有时会因共轭效应、空间效应、场效应等因素的影响而有所不同。

五、有机反应的类型和有机反应中间体

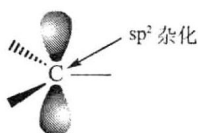
1. 有机反应的类型

$\text{X} \cdot \text{Y} \longrightarrow \text{X} \cdot + \text{Y} \cdot$ 由共价键的均裂引发的反应,为自由基反应。具有未共用电子对的原子或基团,成为自由基或游离基。

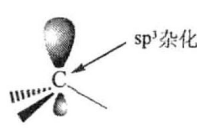


2. 有机反应中间体的结构

碳正离子:



碳负离子:



碳自由基与碳正离子相似,其中心原子绝大多数情况下为 sp^2 杂化。

3. 有机试剂

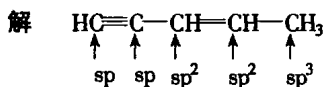
亲电试剂(electrophilic reagent 或 electrophile)又称电子接收体,它们通常是:(1)正离子;(2)具有空轨道的 Lewis 酸;(3)极性键的 δ^+ 端。

亲核试剂(nucleophilic reagent 或 nucleophile)又称电子给予体,它们通常是:(1)负离子;(2)具有未共用电子对的中性分子;(3)极性键的 δ^- 端。

【例题】

【例 1】指出化合物 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 中各碳原子的轨道杂化

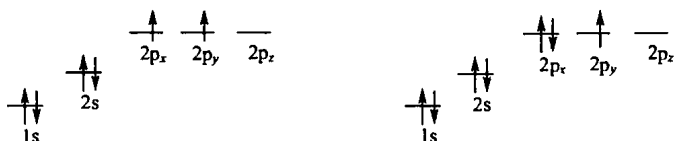
状态。



【例2】按能级的高低对C原子和O原子轨道中的电子进行排列。

解 C的原子序数为6

O的原子序数为8

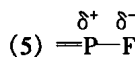
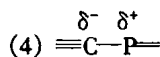
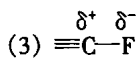
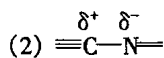
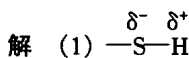
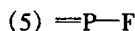
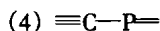
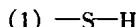


【例3】试比较 σ 键和 π 键之间有何差异。

解

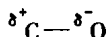
名称	σ 键	π 键
存在情况	(1)可以单独存在。 (2)存在于任何共价键中。	(1)必须与 σ 键共存。 (2)只存在于不饱和键中。
键的形成情况	成键轨道沿轴向在直线上重叠。	成键轨道对称轴平行,从侧面重叠。
电子云的分布情况	(1) σ 电子云集中于两原子核的连线上,呈圆柱形分布。 (2) σ 键有一个对称轴,轴上电子云密度最大。	(1) π 电子云分布在 σ 键所在平面的上下两方,呈块状分布。 (2)只有对称面,对称面上电子云密度最小($=0$)。
键的性质	(1)键能较大。 (2)以 σ 键连接的两原子可相对自由旋转。 (3)键的可极化度较小。	(1)键能较小。 (2)以 π 键连接的两原子不可相对自由旋转。 (3)键的可极化度较大。

【例4】对下列共价键,标出各原子上部分电荷(δ^+ 、 δ^-)的符号(不考虑其他电子效应)

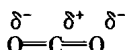


【例5】 CO_2 的偶极矩 $\mu = 0$, 而 H_2O 的偶极矩 $\mu = 6.14 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。试判断 CO_2 和 H_2O 分子大致的立体形状。

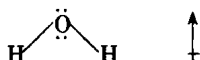
解 氧原子的电负性比碳大, 因此碳氧键的极化情况为



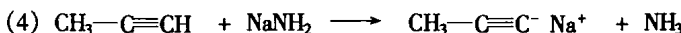
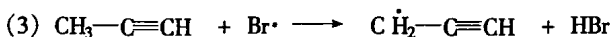
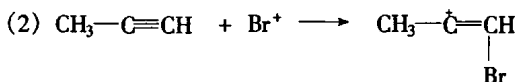
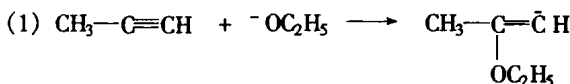
在 CO_2 分子中, $\mu = 0$, 说明两个碳氧键的极性彼此相互抵消, 因此 CO_2 分子只能是直线型结构。



在 H_2O 分子中, 既然 $\mu \neq 0$, 说明两个氧氢键之间极性并没有相互抵消, 因此 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的键角不能是 180° , 不在一条直线上, 就必然是曲折的。



【例6】 试说明下列反应的反应类型及试剂的性质。



解 (1) 离子型反应(亲核加成); CH_3O^- 为亲核试剂, 属于 Lewis 碱; 产物为碳负离子。

(2) 离子型反应(亲电加成); Br^+ 为亲电试剂, 属于 Lewis 酸; 产物为碳正离子。

(3) 自由基型反应(取代反应); $\text{Br}\cdot$ 为自由基试剂; 产物之一也是自由基 ($\cdot\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$)。

(4) 离子型反应(酸碱反应); 试剂 NaNH_2 为强碱, 而反应物丙炔则为弱酸; 产物 ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+$) 可看做是盐。

【习题及解答】

1-1 扼要解释下列术语。

(1) 有机化合物 (2) 共价键 (3) 键能 (4) 键长 (5) 键角

- (6)极性键 (7)构造式 (8) σ 键 (9) π 键 (10)均裂
 (11)异裂 (12)活泼中间体 (13)亲电试剂 (14)亲核试剂
 (15)静态诱导效应 (16)动态诱导效应

答 (1)有机化合物是含碳的化合物,即碳氢化合物及其衍生物。

(2)带有单个电子的两个原子,经电子对的共用形成的化学键叫共价键。

(3)由原子形成共价键所放出的能量或共价键断裂成两个原子所需吸收的能量称为键能,对于双原子分子而言,共价键的解离能即是键能,而对于多原子分子而言,键能等于相同各键解离能的平均值。

(4)形成共价键的两个原子核之间距离称为键长(键距)。

(5)两价以上的原子在与至少两个原子成键时,键与键之间的夹角称为键角。

(6)两原子之间的成键电子对不是分布在电中性位置时,则形成了极性键。一般的离子键、配价键、极性共价键等都属于极性键。

(7)表示分子中原子间相互连接的顺序的式子称为分子的构造式。

(8)当两原子间的成键电子处于成键的 σ 轨道上时,属于相同位相的原子轨道重叠,则两原子核间的电子云密度最大,形成的分子轨道能量最低,这样构成的键称为 σ 键。

(9)当两原子间的成键电子处于成键的 π 轨道上时,两个位相相同的原子轨道进行侧面重叠,形成的分子轨道能量降低,形成 π 键。

(10)共价键断裂时,成键的一对电子平均分给成键的两个原子或基团,生成带有单电子的原子或基团,称为均裂。

(11)共价键断裂时,成键的一对电子被成键原子或基团之一全部占有,生成正离子、负离子或者分子,称为异裂。

(12)在有机反应中生成的活性高,但又比活化络合物(过渡态)相对稳定的中间体物种称为活性中间体,又叫做反应中间体。

(13)对电子有结构上的明显的亲和力,在反应中是电子对的接收体,此为亲电试剂;亲电试剂一般为具有空轨道的中性分子或正离子,属于 Lewis 酸。

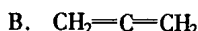
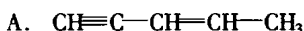
(14)对原子核有结构上明显的亲和力,在反应中是电子对的给予体,此为亲核试剂;其一般为具有未共用电子对的中性分子或负离子,属于 Lewis 碱。

(15)、(16)在分子中因某一原子或原子团的电负性而引起分子中成键电子云分布发生变化,进而引起分子性质变化的效应叫做诱导效应。

由化学键固有的极性键所导致的诱导效应称为静态诱导效应;在化学反应过程中由于外电场的影响产生的键的极化所表现出来的诱导效应属于动态诱导效应。

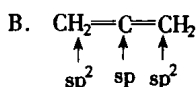
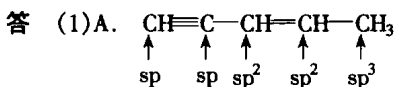
1-2 根据化学键的杂化理论回答下列问题。

(1)指出下列化合物中各碳原子的轨道杂化状态。



(2)解释下列数据为何有差异:

化合物	键	键长/nm	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CH_3-CH_3	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	0.110	410
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	0.108	422
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\begin{array}{c} \equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$	0.106	460



(2)由于乙烷、乙烯、乙炔中的 C—H 键分别是由碳原子的 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道与氢原子的 s 轨道重叠形成的 σ 键,杂化轨道中所含的 s 成分为 $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$,s 成分多的杂化轨道与氢原子成键能力强,键长短,键能大。因此出现上述实验数据的差异。

1-3 回答下列各题。

(1)显然 HCl 键长(0.127 nm)比 HF(0.092 nm)的长,但它的偶极矩却比较小(HCl 为 $3.44 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$, HF 为 $5.84 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$),如何解释这个事实?

(2) CO_2 的偶极矩 $\mu = 0$,而 H_2O 的 $\mu = 6.14 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$,试判断 CO_2 和 H_2O 分子的立体形状。

答 (1)偶极矩 $\mu = q \cdot d$, F 的电负性比 Cl 大,虽然 d 比较小,但 q 却比较大,因此 HF 的 μ 仍然较 HCl 的 μ 大。

(2)氧原子与碳原子比较,其电负性较大,故碳氧键应如下极化:

