



有机化学 同步辅导

高教·第三版 / 师范类用书

主编 蔺彬彬 车文实

哈尔滨工业大学出版社

高等学校教材同步辅导系列

有机化学 同步辅导

(高教·第三版/师范类用书)

主 编 蔺彬彬 车文实

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书与高等教育出版社出版的《有机化学》(曾昭琼)紧密配合,深化教材知识内容,突出教材重点,对书中的问题与习题做出了详细的分析与解答,有助于学生解决学习中遇到的困难,具有习题集的功能;同时本书又自成体系,适当拓宽知识面,知识点与习题融会贯通,提高灵活运用和综合分析能力,与《有机化学》相辅相成。

本书可作为高等师范院校化学专业教师和学生用书,也可供化工、材料、生物、环境各专业人员使用,还可供广大自学考试和相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学同步辅导/蔺彬彬主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2004. 2

ISBN 7-5603-1984-X

I. 有... II. 蔺... III. 有机化学-高等学校-自学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 004615 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

印 刷 肇东粮食印刷厂

开 本 850×1168 1/32 印张 15.375 字数 400 千字

版 次 2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-1984-X/O·160

印 数 1~5 000

定 价 18.00 元

前 言

有机化学是高等师范院校化学专业的一门重要的基础理论课。编者在多年的教学实践中深深体会到,准确而灵活地解答习题是学好有机化学的重要环节。通过对习题的思考和解答,能够帮助学生巩固知识、拓宽思路,提高灵活运用所学知识的能力,有助于培养学生的分析解决问题能力和创新能力。

本书与高等教育出版社出版的《有机化学》(曾昭琼)紧密配合,深化教材知识内容,突出教材重点,对书中的问题与习题做出了详细的分析与解答,有助于学生解决学习中遇到的困难,具有习题集的功能;同时本书又自成体系,适当拓宽知识面,知识点与习题融会贯通,提高灵活运用和综合分析能力,与《有机化学》相辅相成。

全书共分二十二章,每章内容分五个部分,第一章、第十八章、第二十一章除外。

一、学习重点——依据教学大纲,明确教学目标。

二、基本内容——对本章的知识进行了扼要的归纳、总结和必要的解释分析,以帮助学生巩固知识,辨析概念。

三、典型例题解析——选择具有代表性的习题,侧重于解题方法和思路的训练,对于易出现的问题进行分析、辨析,提高学生分析问题、解决问题的能力。

四、基础知识测试题及解答——使学生加深对教材的理解和知识的灵活运用。

五、教材同步习题全解——对《有机化学》一书的全部习题给出了解答。目的是为了更方便读者对照和分析。

本书在编写过程中参考了国内外近期出版的相关书籍与文献,收集一些习题并做了适当的改动和编辑,也有一些是编者在教学实践中自编的习题。由于编者水平有限,书中难免存在错误和不妥之处,恳请广大读者与同行批评指正。

本书由蔺彬彬、车文实主编,李晓丰、郭双林、孙晶、乔成利、尤广田、张加民、杨佳盛、李艳文、王霞为本书的编写做了大量的工作。在编写过程中得到了许多同行和哈尔滨工业大学出版社的大力支持,在此表示衷心的感谢。

编 者
2004.1

目 录

第一章 绪论	(1)
一、学习重点	(1)
二、基本内容	(1)
三、典型例题解析	(6)
四、教材同步习题全解	(8)
第二章 烷烃	(11)
一、学习重点	(11)
二、基本内容	(11)
三、典型例题解析	(16)
四、基础知识测试题及解答	(19)
五、教材同步习题全解	(23)
第三章 单烯烃	(37)
一、学习重点	(37)
二、基本内容	(37)
三、典型例题解析	(43)
四、基础知识测试题及解答	(47)
五、教材同步习题全解	(50)
第四章 炔烃和二烯烃	(59)
一、学习重点	(59)
二、基本内容	(59)
三、典型例题解析	(63)

四、基础知识测试题及解答	(68)
五、教材同步习题全解	(70)
第五章 脂环烃	(81)
一、学习重点	(81)
二、基本内容	(81)
三、典型例题解析	(84)
四、基础知识测试题及解答	(90)
五、教材同步习题全解	(92)
第六章 对映异构	(102)
一、学习重点	(102)
二、基本内容	(102)
三、典型例题解析	(106)
四、基础知识测试题及解答	(112)
五、教材同步习题全解	(118)
第七章 芳烃	(133)
一、学习重点	(133)
二、基本内容	(133)
三、典型例题解析	(135)
四、基础知识测试题及解答	(141)
五、教材同步习题全解	(145)
第八章 现代物理实验方法的应用	(158)
一、学习重点	(158)
二、基本内容	(158)
三、典型例题解析	(161)

四、基础知识测试题及解答	(164)
五、教材同步习题全解	(166)
第九章 卤代烃	(181)
一、学习重点	(181)
二、基本内容	(181)
三、典型例题解析	(184)
四、基础知识测试题及解答	(189)
五、教材同步习题全解	(193)
第十章 醇、酚、醚	(215)
一、学习重点	(215)
二、基本内容	(215)
三、典型例题解析	(220)
四、基础知识测试题及解答	(225)
五、教材同步习题全解	(232)
第十一章 醛和酮	(257)
一、学习重点	(257)
二、基本内容	(257)
三、典型例题解析	(261)
四、基础知识测试题及解答	(267)
五、教材同步习题全解	(272)
第十二章 羧酸	(290)
一、学习重点	(290)
二、基本内容	(290)
三、典型例题解析	(293)

四、基础知识测试题及解答	(296)
五、教材同步习题全解	(298)
第十三章 羧酸衍生物	(305)
一、学习重点	(305)
二、基本内容	(305)
三、典型例题解析	(309)
四、基础知识测试题及解答	(316)
五、教材同步习题全解	(320)
第十四章 含氮有机化合物	(329)
一、学习重点	(329)
二、基本内容	(329)
三、典型例题解析	(334)
四、基础知识测试题及解答	(340)
五、教材同步习题全解	(345)
第十五章 含硫和含磷有机化合物	(357)
一、学习重点	(357)
二、基本内容	(357)
三、典型例题解析	(359)
四、基础知识测试题及解答	(361)
五、教材同步习题全解	(368)
第十六章 元素有机化合物	(375)
一、学习重点	(375)
二、基本内容	(375)
三、典型例题解析	(377)
· IV ·	

四、基础知识测试题及解答	(379)
五、教材同步习题全解	(382)
第十七章 周环反应	(388)
一、学习重点	(388)
二、基本内容	(388)
三、典型例题解析	(390)
四、基础知识测试题及解答	(394)
五、教材同步习题全解	(396)
第十八章 杂环化合物	(402)
一、学习重点	(402)
二、基本内容	(402)
三、典型例题解析	(407)
四、教材同步习题全解	(411)
第十九章 碳水化合物	(419)
一、学习重点	(419)
二、基本内容	(419)
三、典型例题解析	(423)
四、基础知识测试题及解答	(426)
五、教材同步习题全解	(430)
第二十章 蛋白质和核酸	(444)
一、学习重点	(444)
二、基本内容	(444)
三、典型例题解析	(448)
四、基础知识测试题及解答	(451)

五、教材同步习题全解	(453)
第二十一章 萜类和甾族化合物	(462)
一、学习重点	(462)
二、基本内容	(462)
三、典型例题解析	(463)
四、教材同步习题全解	(465)
第二十二章 合成高分子化合物	(472)
一、学习重点	(472)
二、基本内容	(472)
三、典型例题解析	(473)
四、基础知识测试题及解答	(476)
五、教材同步习题全解	(479)

第一章

绪 论

一、学习重点

1. 掌握有机化合物与有机化学的含义及有机化合物的特点。
2. 掌握共价键的一些基本概念。
3. 掌握有机化合物的结构与有机化合物物理性质、化学性质的关系。
4. 掌握共价键的断裂方式及反应类型。
5. 掌握有机酸碱理论。

二、基本内容

(一) 有机化合物的定义

有机化合物是指含碳氢的化合物及其衍生物。有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其相互转化的一门科学。

与典型的无机化合物相比,有机化合物具有如下特点:数目庞大,分子组成复杂;多数容易燃烧;熔点、沸点低;难溶于水,易溶于有机溶剂;反应速率较慢;反应复杂、副反应多。

(二) 有机结构理论

1. 价键理论

价键的形成可看做是原子轨道的重叠或电子配对的结果。共价键具有方向性和饱和性。饱和性是指原子的价键数目等于它的未成键的电子数;方向性是指成键时尽可能使原子轨道得到最大的重叠。方向性和饱和性决定了分子的组成及形状。

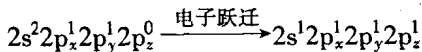
2. 原子轨道理论

原子轨道是波函数 Ψ 的图像。 Ψ 是描写原子核外电子运动状态的数学函数式,可以粗略地把 Ψ 看做是在 x, y, z 三维空间里能找到电子的一个区域。

原子轨道有 s, p, d, f, g 等不同类型。它们的形状、大小各不相同。不同能量的电子分占不同类型轨道。原子核外的电子排布遵循鲍里不相容原理、能量最低原理和洪特规则。

3. 杂化轨道理论

碳原子基态时的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$, 因此碳原子应为两价,但有机化合物中的碳原子总是四价的,这是因为碳原子在成键时,能量相近的 $2s$ 轨道中的一个电子跃迁到 $2p_z$ 轨道中。



此结果解释了碳原子四价问题,但无法解释甲烷分子中四个 C—H 键相同的结果。杂化轨道理论做出了合理的解释。有机化合物中常见的杂化轨道类型有三种。

(1) sp^3 杂化轨道:一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道“混合”后再重新分配,形成四个能量相等的杂化轨道,称为 sp^3 杂化轨道。四个 sp^3 杂化轨道在空间的排布,是以碳原子为中心,四个轨道分别指向正四面体的四个顶点,轨道间夹角为 109.5° 。空间构型为正四面体。

(2) sp^2 杂化轨道:一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道“混合”后再重新分配,形成三个能量相等的杂化轨道,称为 sp^2 杂化轨道。三个轨道对称地分布在碳原子的周围,且处于同一平面上,对称轴之间的夹角为 120° 。空间构型为平面正三角形。

(3) sp 杂化轨道:一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道“混合”后再重新分配,形成两个能量相等的杂化轨道,称为 sp 杂化轨道。轨道间夹角为 180° 。空间构型为直线型。

4. 分子轨道理论

分子轨道是电子在整个分子中运动的状态函数,常用 Ψ 表示。分子轨道理论认为,成键电子不再定域于两个成键原子之间。而是在整个分子内运动,是离域的。分子轨道可以看做是原子轨道的线性组合。两个原子轨道可以组合成两个分子轨道,波相相同的原子轨道重叠能有效成键,得到一个成键分子轨道;波相不相同的原子轨道重叠不能有效成键,得到一个反键分子轨道。

几种典型的分子轨道如图 1-1 所示,其中 σ 和 π 表示成键轨道, σ^* 和 π^* 表示反键轨道。

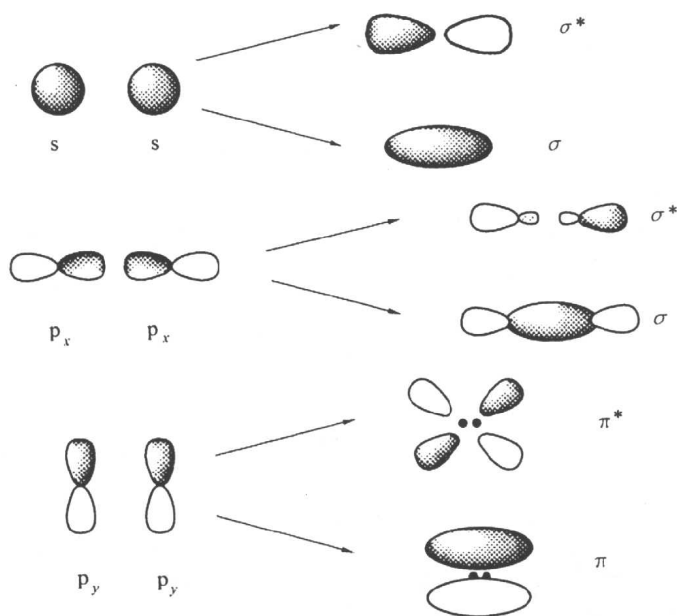


图 1-1 分子轨道示意图

(1) σ 键与 π 键: 原子轨道沿着轨道的对称轴方向“头碰头”相互重叠所形成的键叫 σ 键(见图 1-2)。

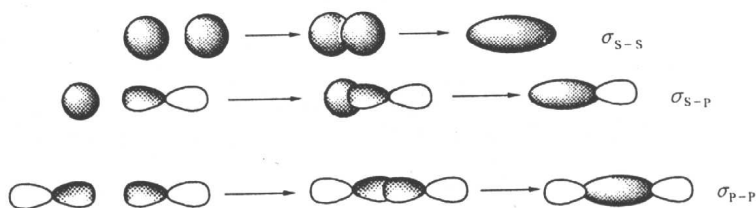


图 1-2 σ 键示意图

(2) σ 键的特点: 电子云对称分布于键轴周围, 可以自由旋

转。两个原子之间只形成一个 σ 键。

有两个 p 轨道彼此平行“肩并肩”重叠所形成的键叫 π 键(见图 1-3)。

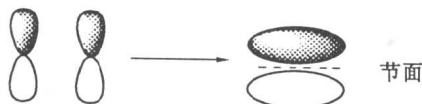


图 1-3 π 键示意图

(3) π 键的特点:电子云分布于键轴上下,不能自由旋转。两个原子之间能形成一个 π 键或两个 π 键。

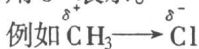
5. 共价键参数

(1) 键长:形成共价键的两个原子之间存在着一定的吸引力和排斥力,使原子核之间保持着一定的距离,这个距离称为键长。一定的共价键的键长是一定的。

(2) 键角:两价以上的原子与其他原子成键时,两个共价键之间的夹角称为键角。键角的大小随着分子结构的不同而有所改变,键角反映了分子的空间结构。

(3) 键能:形成共价键的过程中体系释放出的能量,或共价键断裂过程中体系所吸收的能量。气态的双原子分子键能就是键的解离能。多原子分子的键能与键的解离能并不完全一致,是指同一类的共价键的解离能的平均值。键能的大小反映了共价键的强度,通常键能越大则键越牢固。

(4) 键的极性:电负性不同的原子结合形成共价键,由于正、负电荷中心不重合产生极性。极性共价键中电负性较大的原子带有部分负电荷,电负性较小的带有部分正电荷,前者用 δ^- 表示,后者用 δ^+ 表示。



分子的极性是各个化学键极性的矢量和($\mu = qd$)。 μ 越大分子的极性越强。对多原子分子来说,有极性键并不一定是极性分子。

6. 分子间力

分子间较弱的作用力,它是决定物质物理性质的重要因素。

偶极-偶极作用力:极性分子间正极、负极的相互吸引。

范德华力:分子间的一种弱的作用力,包括取向力、诱导力和

色散力。非极性分子之间只有色散力,极性与非极性分子之间有诱导力和色散力,极性分子之间有取向力、诱导力和色散力。

氢键:当氢原子与一个原子半径较小,而电负性又很大,并带有未共用电子对的原子相结合时,可以形成氢键,其中氢以共价键与一个原子结合,又以静电力与另一个原子结合。

以上三种力的相对强度:氢键 > 偶极 - 偶极作用力 > 范德华力。

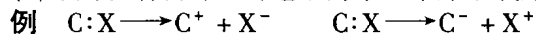
7. 共价键断裂方式

(1) 均裂:断裂时一对电子平均分给两个原子或原子团。



均裂生成的带单电子的原子或原子团称为自由基或游离基。由自由基参与的反应称为自由基反应,一般在光或热的作用下进行。

(2) 异裂:断裂时一对电子为某一个原子或原子团占有。



碳正离子

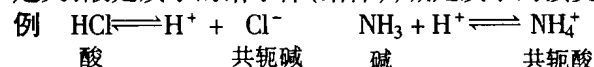
碳负离子

共价键异裂产生碳正离子或碳负离子。经过离子中间体所进行的反应称为离子型反应,一般在酸、碱或极性物质催化下进行。

8. 酸碱理论

勃朗斯德酸碱理论

定义:酸是质子的给予体(给体),碱是质子的接受体(受体)。

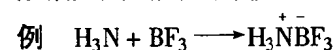


一个酸释放质子后产生的酸根,即为该酸的共轭碱;一个碱与质子结合后形成的质子化物,即为该碱的共轭酸。

路易斯酸碱理论

定义:酸是电子的接受体;碱是电子的给予体。

酸碱反应是酸从碱接受一对电子,形成配价键,得到一个加合物。

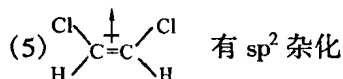
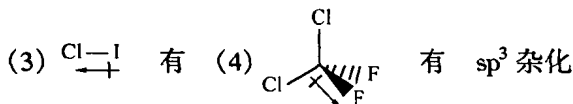
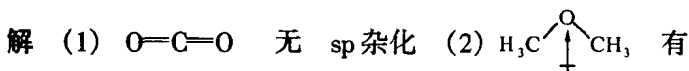
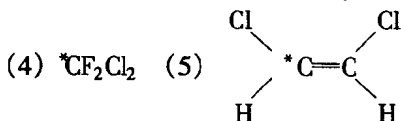
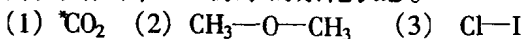


路易斯酸是亲电试剂,路易斯碱是亲核试剂。路易斯酸具有下列几种类型:可以接受电子的分子如 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $ZnCl_2$ 、 $FeCl_3$ 等;金属离子如 Li^+ 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 等;正离子如 R^+ 、 RCO^+ 、 Br^+ 、 N^+ 、 O_2^+ 、 H^+ 等。路易斯碱具有下列几种类型:具有未共享电子对原子的化合物如 NH_3 、 RNH_2 、 ROR 、 $RCH=O$ 、 $R_2C=O$ 、 RSH 等;负离子

如 X^- 、 OH^- 、 RO^- 、 SH^- 、 R^- 等;烯或芳香化合物等。

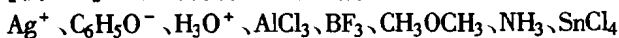
三、典型例题解析

【例 1-1】 判断下列化合物有无偶极矩? 如有指出分子的偶极方向,并指出带“*”原子的杂化状态。



提示 含极性键并不一定是极性分子,要看分子中正负电荷中心是否重合。

【例 1-2】 下列物种哪些是路易斯酸? 哪些是路易斯碱?



解 路易斯酸是: Ag^+ 、 H_3O^+ 、 AlCl_3 、 BF_3 、 SnCl_4

路易斯碱是: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 、 CH_3OCH_3 、 NH_3

提示 酸是电子的接受体;碱是电子的给予体。

【例 1-3】 解释下列化合物沸点上升次序的原因。



解 (1) CH_3Cl 是极性分子,存在较强的偶极-偶极作用力, Cl_2 和 CH_4 为非极性分子,分子间存在较弱的范德华力,但 Cl_2 的相对分子质量较 CH_4 的大,范德华力要强。因此有题中给的结果。

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 与 CH_3OH 存在分子间氢键, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的相对分子质量比 CH_3OH 的大, CH_3OCH_3 没有分子间氢键。因此有题中

给的结果。

(3) 相对分子质量大的沸点高。因此有题中给的结果。

提示 从相对分子质量、分子极性、存在什么类型的分子间力三方面考虑。后两方面相等时,沸点随相对分子质量增大而升高。

【例 1-4】 根据下列化合物中各原子的原子轨道,写出所形成的化学键类型。

(1) CH_3Cl (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (3) CH_3OH

(4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (5) $\text{HC}\equiv\text{CH}$

解 (1) $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s\sigma$ 键、 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{Cl}_p\sigma$ 键

(2) $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s\sigma$ 键、 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}\sigma$ 键、 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{N}_{\text{sp}^3}\sigma$ 键、 $\text{N}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s\sigma$ 键

(3) $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s\sigma$ 键、 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{O}_{\text{sp}^3}\sigma$ 键、 $\text{O}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s\sigma$ 键

(4) 双键上 $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}_s\sigma$ 键、饱和碳上 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}_s\sigma$ 键、 $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^2}\sigma$ 键、 $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}\sigma$ 键、 $\text{C}_p-\text{C}_p\pi$ 键,

(5) $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}_s\sigma$ 键、 $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}\sigma$ 键、 $\text{C}_p-\text{C}_p\pi$ 键。

提示 从原子的杂化状态,成键方式分析。

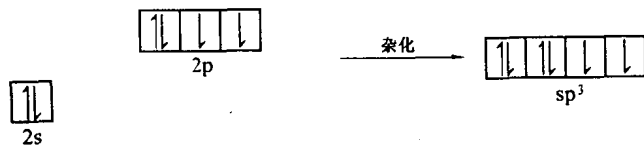
【例 1-5】 按能量递减的顺序排列 s、p 轨道和三种类型的 sp 杂化轨道。

解 $p > \text{sp}^3 > \text{sp}^2 > \text{sp} > s$

提示 轨道的 s 成分越大,则能量越低。

【例 1-6】 水分子键角为 105° 。氧原子用哪种类型原子轨道与氢原子形成两个等价的 σ 键? 为什么这个键角小于 109.5° 。

解 氧原子在基态时核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, 有两个简并轨道 $2p_y$ 、 $2p_z$ 可以与氢原子形成两个等价的共价键,如果氧原子使用了这两个原子轨道,那么键角应为 90° ,即 y 轴与 z 轴间的夹角,而键角实际为 105° ,接近 109.5° ,故可以认为氧原子实际采用了 sp^3 杂化轨道来成键,即



4 个 sp^3 杂化轨道,有两个与氢原子的 s 轨道形成 σ 键,另外两个被未共用的孤对电子所占据,它们对 O—H σ 键产生斥力,而导致键角收缩,小于 109.5° 。