

医学基础系列教材

YIXUE JICHU XILIE JIAOCAI

有机化学

学习指南

YOUJI HUAXUE XUEXI ZHINAN

主编 陈洪超 主审 孙振贤



四川大学出版社

高等医学院校教材

(供医学、卫生类专业用)

有机化学学习指南

主 编：陈洪超

副主编：李映苓 卿笑天

主 审：孙振贤

编 者：(以编写顺序为序)

孙振贤(四川大学)

李映苓(昆明医学院)

蒋举兴(昆明医学院)

钟志成(四川大学)

何 俊(四川大学)

苏 宇(川北医学院)

卿笑天(川北医学院)

罗 娟(四川大学)

陈洪超(四川大学)

杜 军(泸州医学院)

柳 波(昆明医学院)

冉 利(川北医学院)

龚考才(泸州医学院)

黄 燕(昆明医学院)

成 丽(四川大学)

四川大学出版社

责任编辑:胡兴戎
责任校对:卢志云
封面设计:罗 光
责任印制:李 平

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指南 / 陈洪超主编. —成都: 四川大学出版社, 2003.12

ISBN 7-5614-2716-6

I. 有... II. 陈... 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(2003)第 099618 号

书名 有机化学学习指南

主 编 陈洪超
出 版 四川大学出版社
地 址 成都市一环路南一段 24 号 (610065)
印 刷 成都宏明印刷厂
发 行 四川大学出版社
开 本 787mm×1 092mm 1/16
印 张 10.75
字 数 254 千字
版 次 2003 年 12 月第 1 版
印 次 2004 年 8 月第 2 次印刷
印 数 3 001~8 000 册
定 价 15.00 元

◆ 读者邮购本书,请与本社发行科
联系。电 话:85408408/85401670/
85408023 邮政编码:610065

◆ 本社图书如有印装质量问题,请
寄回出版社调换。

版权所有◆侵权必究
此书无本社防伪标识一律不准销售

◆ 网址: www.scupress.com.cn

前 言

《有机化学学习指南》一书是由陈洪超教授主编、孙振贤教授主审、四川大学出版社出版的《有机化学》的配套用书。为了帮助学生加深理解和巩固课堂所学到的基本概念、基础知识和基本理论，引导学生自学时更好地掌握各章的重点、难点和要求，我们编写了此书。教材中插入的问题和每章习题都紧扣教材讲授的内容。学生可通过思考问题和解答习题达到巩固所学知识，利用所学知识解决有机化学中的问题和认识生命过程中的化学问题之目的。

《有机化学学习指南》编排系统与《有机化学》教材相同。每章第一部分为学习要求，第二部分为本章要点，第三部分为教材中插入问题的参考答案，第四部分为章后习题的参考答案。为了帮助学生自我检查学习效果，书末有5套综合测试题，并附有参考答案。

本书编写过程中得到了参编单位和四川大学出版社各级领导的鼓励和支持，孙振贤教授在编写的全过程中给予了热心的指导和审订，王娟和罗娟同志在文稿的整理和编排上付出了辛勤的劳动，借此表示衷心的感谢。

由于业务水平有限，书中错误难免，敬请同仁和广大师生指正。

编 者
2003年5月于成都

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 开链烃	(3)
一、学习要求	(3)
二、本章要点	(3)
三、问题参考答案	(6)
四、习题参考答案	(8)
第三章 环烃	(13)
一、学习要求	(13)
二、本章要点	(13)
三、问题参考答案	(14)
四、习题参考答案	(16)
第四章 对映异构	(22)
一、学习要求	(22)
二、本章要点	(22)
三、问题参考答案	(23)
四、习题参考答案	(24)
第五章 卤代烃	(28)
一、学习要求	(28)
二、本章要点	(28)
三、问题参考答案	(29)
四、习题参考答案	(30)
第六章 醇、酚和醚	(34)
一、学习要求	(34)
二、本章要点	(34)
三、问题参考答案	(37)
四、习题参考答案	(39)
第七章 醛、酮和醌	(42)
一、学习要求	(42)
二、本章要点	(42)
三、问题参考答案	(44)

四、习题参考答案	(45)
第八章 羧酸及其衍生物	(51)
一、学习要求	(51)
二、本章要点	(51)
三、问题参考答案	(53)
四、习题参考答案	(56)
第九章 羟基酸和酮酸	(60)
一、学习要求	(60)
二、本章要点	(60)
三、问题参考答案	(61)
四、习题参考答案	(62)
第十章 含氮与含磷化合物	(67)
一、学习要求	(67)
二、本章要点	(67)
三、问题参考答案	(70)
四、习题参考答案	(71)
第十一章 杂环化合物	(75)
一、学习要求	(75)
二、本章要点	(75)
三、问题参考答案	(80)
四、习题参考答案	(81)
第十二章 脂类	(84)
一、学习要求	(84)
二、本章要点	(84)
三、问题参考答案	(84)
四、习题参考答案	(85)
第十三章 糖类	(88)
一、学习要求	(88)
二、本章要点	(88)
三、问题参考答案	(88)
四、习题参考答案	(89)
第十四章 蛋白质和核酸	(95)
一、学习要求	(95)
二、本章要点	(95)
三、问题参考答案	(98)
四、习题参考答案	(99)

第十五章 医用高分子	(103)
一、学习要求	(103)
二、本章要点	(103)
三、习题参考答案	(103)
综合练习题 (一)	(106)
综合练习题 (一) 参考答案	(112)
综合练习题 (二)	(114)
综合练习题 (二) 参考答案	(120)
综合练习题 (三)	(125)
综合练习题 (三) 参考答案	(131)
综合练习题 (四)	(136)
综合练习题 (四) 参考答案	(148)
综合练习题 (五)	(152)
综合练习题 (五) 参考答案	(159)

第一章 绪 论

1. 典型有机化合物和典型无机化合物的性质有何不同？

解：在物理性质方面：典型有机化合物的熔点、沸点低；许多有机化合物难溶于水，易溶于有机溶剂。在化学性质方面：有机物化合物对热的稳定性小，往往受热燃烧而分解；有机物化合物的反应速度较慢，一般需要光照、催化剂或加热等方法加速反应的进行；有机物化合物的反应产物常是复杂的混合物，需要进一步分离和纯化。

2. 指出下列各化合物分子中所含官能团的名称和化合物的类别。

解：(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $-\text{OH}$ 醇羟基 醇类

(2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ $-\text{OH}$ 酚羟基 酚类

(3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $-\text{NH}_2$ 氨基 胺类

(4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ $-\text{COOH}$ 羧基 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 双键 不饱和酸

3. 写出下列各化合物可能的结构式，并指出其所属化合物的类型。

(1) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (2) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3) $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (4) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

解：(1) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 醇类 CH_3OCH_3 醚类

(2) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 醛类 CH_3COCH_3 酮类
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 烯醇类

(3) $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 胺类

(4) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 羧酸类
 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 酯类

4. 下列化合物分子中有无偶极矩，若有，用($\longrightarrow$)标明极性的方向。

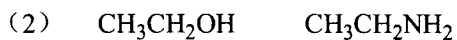
(1) CH_3Cl (2) CCl_4 (3) CH_3OCH_3 (4) CH_3OH

解：(1) $\text{CH}_3\longrightarrow\text{Cl}$ (2) CCl_4 无 (3) $\text{CCH}_3\longrightarrow\text{O}\longleftarrow\text{CH}_3$ (4) $\text{CH}_3\longrightarrow\text{O}\longleftarrow\text{H}$

5. 比较下列各组化合物中 C 与 X, O, N 键的极性大小。

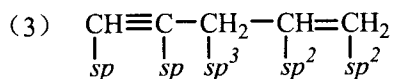
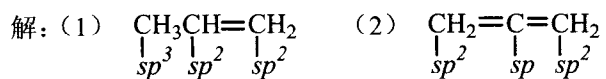
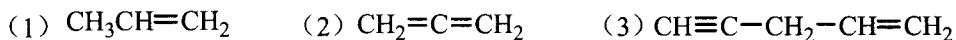
(1) CH_3Cl CH_3F CH_3Br

解： $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br}$



解: $\text{C}-\text{O} > \text{C}-\text{N}$

6. 指出下列各化合物分子中碳原子的杂化状态。



(四川大学 孙振贤)

第二章 开链烃

一、学习要求

1. 掌握烷烃、烯烃、炔烃的结构、异构现象和命名。
2. 掌握烷烃、烯烃、炔烃的重要化学性质。
3. 掌握共轭二烯烃的结构特点及共轭加成反应。
4. 熟悉自由基反应机制和亲电加成反应机制。
5. 熟悉诱导效应和共轭效应的概念及应用。

二、本章要点

由碳和氢两种元素组成的化合物称烃。烃是最基础、最重要的有机化合物。烃可分为开链烃（链烃）和闭链烃（环烃）两大类。开链烃又可分为饱和烃和不饱和烃。

（一）烷烃

1. 碳原子为 sp^3 杂化，分子中只含 σ 键的链烃化合物称为烷烃，通式为 C_nH_{2n+2} ，常用 $R-H$ 表示。

2. σ 键是成键轨道沿轨道对称轴方向重叠形成的化学键。其特点是电子云重叠程度大且对键轴呈圆柱形分布，密集于两原子核间； σ 键较稳定，极化度小；成键原子可沿键轴“自由”旋转。

3. 烷烃的构造异构为碳链骨架不同而引起的碳链异构。烷烃的立体异构为分子绕碳碳 σ 键旋转时在空间呈现不同立体形象而产生的构象异构。在乙烷的 2 种典型构象式中，重叠式最不稳定，交叉式最稳定，这称优势构象。正丁烷 4 种典型构象式稳定性大小顺序为：对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。

4. 烷烃系统命名法的要点是：选择含侧链最多的连续最长的碳链为主链，确定母体名称；从靠近侧链一端对主链碳编号；将取代基的位次、数目和名称写在母体名称前，相同的取代基合并，不同的取代基遵循“基团优先次序高者后列”的原则排序。

5. 次序规则的要点为：将原子的优先次序直接比较原子序数，原子序数大者优先次序高，原子序数小者优先次序低；原子序数相同的同位素，质量重者优先次序高。基团的优先次序则首先比较键合原子的原子序数，原子序数大者优先次序高；键合原子相同时，顺延比较与键合原子相连的其他原子，直至比较出优先次序为止。含有双键或叁键基团的优先次序可视双键为两次与某一原子相连，其余以此类推。

6. 物理性质：常温下 $C_1 \sim C_4$ 的正烷烃为气体， $C_5 \sim C_{16}$ 的正烷烃为液体， C_{17} 以上的正烷烃为固体。烷烃同系物熔点、沸点、密度等随分子质量增加呈现规律性变化。

7. 化学性质: 烷烃在一般情况下不与强酸、强碱、强氧化剂等反应, 在光照或高温或过氧化物存在下可发生一些化学反应。最重要的是在光照或高温条件下的卤代反应, 常见的为氯代反应和溴代反应。卤代反应产物为各种卤代烷烃的混合物。除甲烷外, 其他烷烃卤代反应时卤素取代的位置与氢原子的类型有关。烷烃中不同类型氢的活性大小顺序为 $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$ 。

烷烃的卤代反应机制是典型的自由基反应。自由基反应分为链引发、链增长和链终止 3 个阶段。链引发需要供给较高能量产生卤素自由基, 启动反应; 链增长中形成稳定的烷基自由基是决定总反应速率的一步。不同烷基自由基稳定性顺序为: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \cdot\text{CH}_3$ 。

(二) 烯烃

1. 分子中含 $\text{C}=\text{C}$ 双键的链烃称为烯烃, 通式为 C_nH_{2n} 。双键碳原子为 sp^2 杂化, $\text{C}=\text{C}$ 双键由 1 个 σ 键和 1 个 π 键构成。

2. π 键是相互平行的 p 轨道侧面重叠形成的化学键。其特点是电子云重叠程度较小且呈块状对称分布在分子平面的上方和下方, 离核较远; π 键较不稳定, 极化度较大; 成键原子不可沿键轴“自由”旋转。

3. 烯烃的构造异构除碳链异构外, 由于分子中 $\text{C}=\text{C}$ 双键位置不同还具有位置异构。双键碳上各连有不不同的原子或基团的烯烃具有顺反异构。烯烃的顺反异构是因双键不能旋转而产生的立体异构。

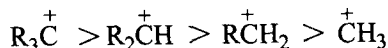
4. 烯烃系统命名法: 选择含双键的最长连续碳链为主链; 从靠近 $\text{C}=\text{C}$ 双键一端对主链碳编号; 用较小的阿拉伯数字标示双键位置, 若 $\text{C}=\text{C}$ 双键在分子主链中央, 则从靠近侧链一端编号。烯烃的顺反异构体还要用顺/反 (*cis/trans*) 或 *Z/E* 构型标记法标记出构型。

5. 物理性质: 常温下, $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的烯烃为气体, $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ 的烯烃为液体, C_{18} 以上的烯烃为固体。烯烃的熔点、沸点随分子质量增加而升高, 沸点略比相应烷烃低。烯烃难溶于水而易溶于有机溶剂, 且可溶于浓硫酸中。

6. 化学性质: 由其官能团 $\text{C}=\text{C}$ 双键决定。易发生加成、氧化、聚合等反应。

(1) 加成反应: 分子中的 π 键断裂, 试剂中的 2 个一价原子或原子团分别加到相邻的 2 个碳原子上, 生成饱和度增加的新化合物的反应称为加成反应。

烯烃与氢发生催化加成反应, 与卤素、卤化氢、水、含氧无机酸等发生亲电加成反应。亲电加成反应分两步完成, 生成碳正离子中间体是决定反应速率的关键一步。因此, 亲电加成反应的趋向是以形成较稳定的碳正离子中间体决定反应的主要产物。烷基碳正离子稳定性顺序为:



(2) 氧化反应: 烯烃与碱性 KMnO_4 稀冷溶液作用, 断裂双键中的 π 键生成邻二醇。与酸性高锰酸钾溶液作用, 双键中的 π 键、 σ 键相继断裂, 根据双键碳原子上连接的基团不同, 得到酮、酸、二氧化碳等不同产物。常利用反应前后 KMnO_4 的紫红色的改变来检验烯烃。

(3) 聚合反应: 烯烃能在一定条件下以游离基或离子型发生多个相同(或相似)分

子间自身加成反应, 形成相对分子质量很大的聚合物。

7. 诱导效应: 由于成键原子电负性不同引起键的极性改变, 并通过静电引力沿 σ 键由近及远依次传递, 致使分子的电子云密度分布发生改变的现象称诱导效应, 亦称 I 效应。该效应是短程效应, 随碳链增长而迅速减弱。电负性比氢大的原子或基团为吸电子基, 引起的诱导效应称为吸电子诱导效应, 常以 $-I$ 效应表示; 电负性比氢小的原子或基团为斥电子基, 引起的诱导效应称为斥电子诱导效应, 用 $+I$ 效应表示。

(三) 炔烃

1. 分子中含 $C\equiv C$ 叁键的链烃称为炔烃, 通式为 C_nH_{2n-2} 。叁键碳原子为 sp 杂化, $C\equiv C$ 叁键由 1 个 σ 键和 2 个 π 键构成。

2. 与同碳数烯烃比较, 炔烃的异构体数目相对较少。

3. 炔烃系统命名是选择含叁键的最长碳链为主链, 根据主链碳数称其为“某炔”, 并将叁键位置标示在炔烃名称前面。

4. 物理性质: 炔烃的熔点和沸点都随分子质量的增加而升高。常温下, $C_2\sim C_4$ 的炔烃为气体, $C_5\sim C_{15}$ 的炔烃为液体, C_{15} 以上的炔烃为固体。同碳数的炔烃, $C\equiv C$ 叁键在中间的比 $C\equiv C$ 叁键在末端的沸点、熔点都高。

5. 化学性质: 炔烃类似烯烃, 在 $C\equiv C$ 叁键上可发生催化加氢及亲电性加成、氧化、聚合等反应, 只是炔烃中的 π 键比烯烃中的牢固, 故反应不如烯烃活泼。末端炔烃还可发生炔炔的生成反应。

(四) 二烯烃

1. 二烯烃是指分子中含 2 个 $C=C$ 双键的烯烃。二烯烃具有碳链异构、位置异构及顺反异构。分子中因 2 个 $C=C$ 双键位置不同而具有共轭二烯烃、聚集二烯烃和隔离二烯烃 3 种异构体。

2. 二烯烃的系统命名原则与烯烃相似, 只是选主链时应包括 2 个双键, 母体名称为“某二烯”, 并将双键碳位标示在母体名称前面。

3. 共轭二烯烃的结构: 2 个 $C=C$ 双键间仅隔 1 个单键, 双键碳原子都为 sp^2 杂化, 各碳原子之间以 sp^2 杂化轨道沿键轴方向发生重叠, 形成 Csp^2-Csp^2 σ 键; 每个碳原子上未杂化的 p 轨道相互平行, 侧面重叠, 形成以 4 个碳原子为中心, 包含 4 个 p 轨道的大 π 键, 称为共轭 π 键。 π 电子不是定域而是离域的, 结果分子中电子云密度分布趋于平均化, 表现在键长平均化, 体系电荷分散, 导致内能降低, 分子稳定性增加。1,3-丁二烯是最简单、最典型的共轭二烯烃。

4. 共轭二烯烃的化学性质: 与单烯烃相似, 能与亲电试剂发生亲电加成, 也可被氧化剂氧化等。但由于共轭二烯烃分子中有共轭 π 键, 因此与亲电试剂发生加成反应时, 可随反应条件不同得到 1,2-或 1,4-两种取向不同的加成产物。

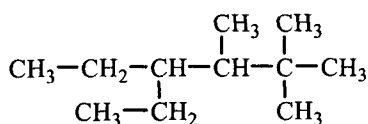
5. 共轭体系: 含有共轭 π 键的体系称共轭体系。根据形成共轭 π 键的类型不同, 共轭体系有 $\pi-\pi$ 共轭、 $p-\pi$ 共轭。

6. 共轭效应: 存在于共轭体系中的电子效应, 即 π 电子离域对分子的影响。这种影响可传递至整个共轭 π 键, 且不随共轭双键的长短而减弱。共轭效应和诱导效应在产生的

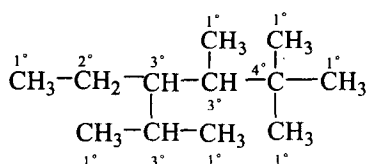
原因、作用的方式及导致的结果上都不相同。

三、问题参考答案

问题 2-1 指出下面分子中各碳原子的类型(伯、仲、叔、季):



解:



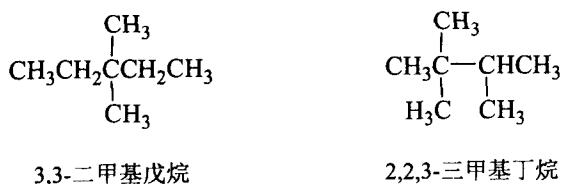
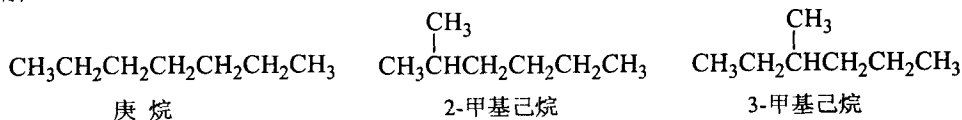
问题 2-2 试应用次序规则排列下列基团的优先次序。

—OH, —CH=CH₂, —SH, —NH₂, —COOH, —CHO

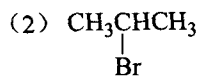
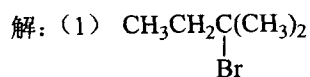
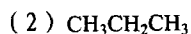
解: 优先次序为: —SH, —OH, —NH₂, —COOH, —CHO, —CH=CH₂

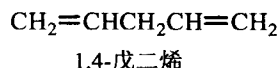
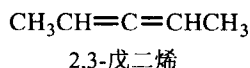
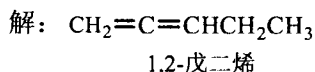
问题 2-3 写出分子组成为 C₇H₁₆ 的烷烃的可能构造异构体, 并用系统命名法命名。

解:

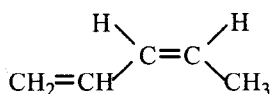


问题 2-4 写出下列化合物在光照条件下一溴代的主要产物。



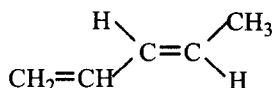


1,3-戊二烯



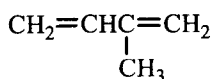
顺-1,3-戊二烯

Z-1,3-戊二烯

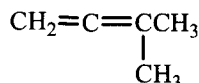


反-1,3-戊二烯

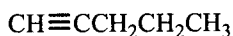
E-1,3-戊二烯



2-甲基-1,3-丁二烯



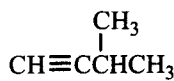
3-甲基-1,2-丁二烯



1-戊炔



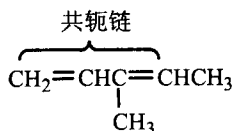
2-戊炔



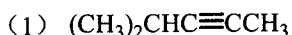
3-甲基-1-戊炔

问题 2-11 3-甲基-1,3-戊二烯的结构体系是否为共轭体系?若是,请指出共轭链。

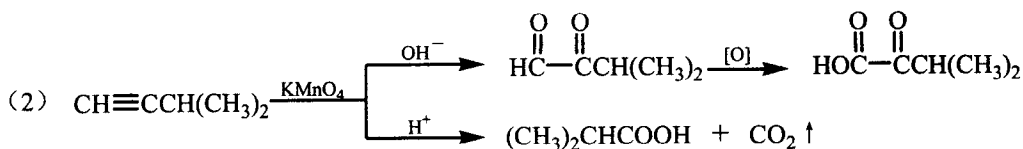
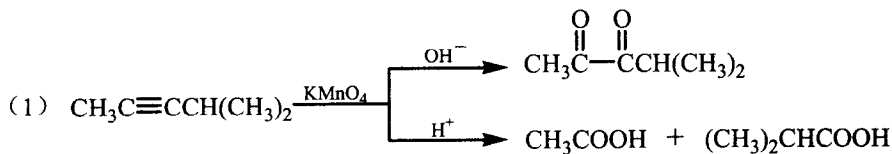
解: 是共轭体系。



问题 2-12 分别写出下列化合物与碱性 KMnO_4 和酸性 KMnO_4 作用的产物。

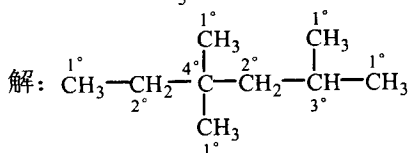
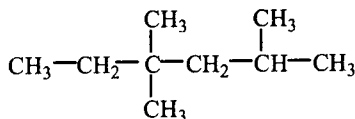


解:

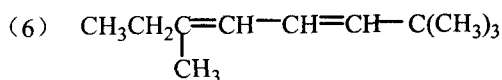
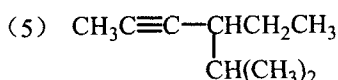
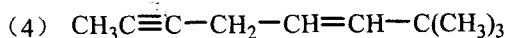
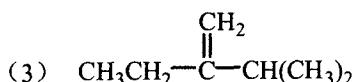
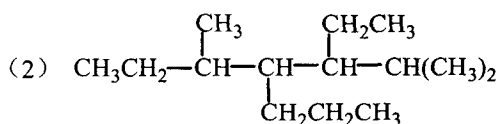
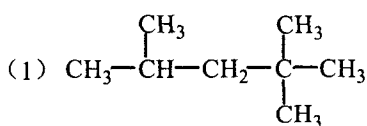


四、习题参考答案

1. 指出下面化合物中各碳原子的类型(伯、仲、叔、季)。



2. 用系统命名法命名下列化合物:



解: (1) 2,2,4-三甲基戊烷

(2) 2,5-二甲基-3-乙基-4-丙基庚烷

(3) 3-甲基-2-乙基-1-丁烯

(4) 7,7-二甲基-5-辛烯-2-炔

(5) 5-甲基-4-乙基-2-己炔

(6) 2,2,6-三甲基-3,5-辛二烯

3. 写出下列化合物的构造式:

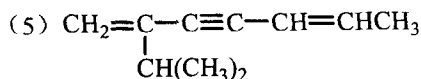
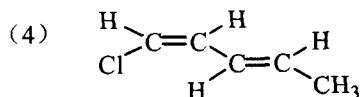
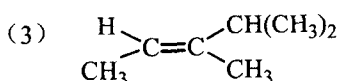
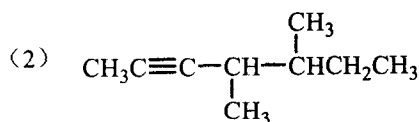
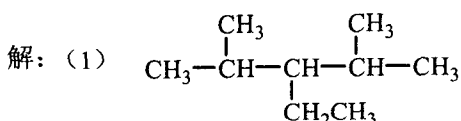
(1) 2,4-二甲基-3-乙基戊烷

(2) 4,5-二甲基-2-庚炔

(3) 顺-3,4-二甲基-2-戊烯

(4) 1Z,3E-1-氯-1,3-戊二烯

(5) 2-异丙基-1,5-庚二烯-3-炔

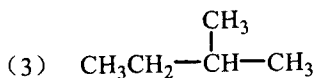
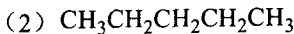
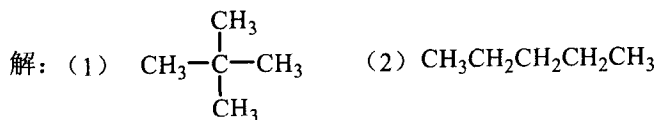


4. 写出分子组成为 C_5H_{12} 并满足下列条件的构造式:

(1) 一个单溴代物

(2) 3 个单溴代物

(3) 4 个单溴代物



5. 何谓诱导效应和共轭效应? 试比较它们的特点。

解: 由成键原子电负性不同引起键的极性改变, 并通过静电引力沿分子链由近及远依次传递, 致使分子的电子云密度分布发生改变的现象称诱导效应。

在共轭体系中, 由于 π 电子离域而引起的原子间的相互影响称共轭效应。

诱导效应和共轭效应的主要特点

	诱导效应	共轭效应
产生原因	成键原子电负性不同	共轭 π 键形成, π 电子离域
作用方式	通过 σ 电子沿分子链传递, 随碳链增长 效应迅速减弱	通过 π 电子离域沿共轭链传递, 效应 强弱不受共轭链长短影响
导致结果	分子发生极化	π 电子云的离域化, 键长趋于平均化, 体系稳定。受外界影响出现交替极化

6. 完成下列化学反应式:

