

EXERCISE COURSE IN ORGANIC CHEMISTRY

有机化学 习题课教程

主编 周年琛 李新

 苏州大学出版社

有机化学习题课教程

周年琛 李 新 主 编

苏州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题课教程/周年琛,李新主编. —苏州:苏州大学出版社,2009.3
ISBN 978-7-81137-227-4

I. 有… II. ①周…②李… III. 有机化学—高等学校—习题 IV. O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 033115 号

有机化学习题课教程

周年琛 李 新 主编

责任编辑 陈孝康

苏州大学出版社出版发行

(地址:苏州市干将东路 200 号 邮编:215021)

宜兴文化印刷厂印装

(地址:宜兴市南漕镇 邮编:214217)

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 14.25 字数 347 千

2009 年 3 月第 1 版 2009 年 3 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-81137-227-4 定价:21.50 元

苏州大学版图书若有印装错误,本社负责调换

苏州大学出版社营销部 电话:0512-67258835

苏州大学出版社网址 <http://www.sudapress.com>

《有机化学习题课教程》编委会

主 编 周年琛 李 新
编 委 虞 虹 陈维一 张振江
邱丽华 李 敏

前 言

为了便于读者对《有机化学》教材的学习,我们编写了与教材配套的《有机化学习题课教程》一书。本书的章节顺序与教材一致,每章的内容包括“目的要求”、“本章要点”、“例题解析”、“习题”和“习题参考答案”。另外,书后附有三套有机化学水平测试题。

(1) “目的要求”: 概括说明按教学大纲的要求,学生应该掌握或了解的有关内容。

(2) “本章要点”: 按教学大纲的要求,概括了每章的重要内容,供学生学习或复习时参考。

(3) “例题解析”: 精选了典型例题作详细的解题示范,使难懂和容易混淆的概念变得较为清晰。

(4) “习题”和“习题参考答案”: 与教材各章后的习题基本相同,是针对各章内容并经过筛选的具有代表性的习题。所有习题附有参考答案,供学生学习和复习时参考。

(5) 有机化学水平测试题: 共三套水平测试卷。第一、二套与有机化学试题库的题型、题量和难度相似,都是根据教学大纲和考试要求编写的,第三套难度稍大些。所有试题均有参考答案。

苏州大学材料与化学化工学部的郎建平教授、倪沛红教授对本书的编写给予了热情的关心和支持。本书的出版得到了苏州大学材化部公共化学与教育系、高分子化学与物理研究所和其他部门师生的支持和帮助,还得到了苏州大学出版社陈孝康、周建兰等老师的大力支持,在此一并致谢。

由于作者水平有限,再加之时间比较仓促,书中肯定存在错误和不当之处,恳请读者批评和指正。

编 者
2009 年 3 月

目 录

第一章 绪论

一、目的要求	(1)
二、本章要点	(1)
三、例题解析	(4)
四、习题	(7)
五、习题参考答案	(8)

第二章 饱和脂肪烃

一、目的要求	(10)
二、本章要点	(10)
三、例题解析	(13)
四、习题	(16)
五、习题参考答案	(18)

第三章 不饱和脂肪烃

一、目的要求	(21)
二、本章要点	(21)
三、例题解析	(26)
四、习题	(30)
五、习题参考答案	(32)

第四章 芳香烃

一、目的要求	(36)
二、本章要点	(36)
三、例题解析	(40)
四、习题	(45)
五、习题参考答案	(47)

第五章 对映异构

一、目的要求	(51)
二、本章要点	(51)
三、例题解析	(55)
四、习题	(59)
五、习题参考答案	(62)

第六章 卤代烃

一、目的要求	(67)
二、本章要点	(67)

三、例题解析	(71)
四、习题	(74)
五、习题参考答案	(77)
第七章 醇、酚、醚	
一、目的要求	(80)
二、本章要点	(80)
三、例题解析	(84)
四、习题	(88)
五、习题参考答案	(91)
第八章 醛、酮、醌	
一、目的要求	(95)
二、本章要点	(95)
三、例题解析	(98)
四、习题	(101)
五、习题参考答案	(104)
第九章 羧酸和取代羧酸	
一、目的要求	(108)
二、本章要点	(108)
三、例题解析	(112)
四、习题	(117)
五、习题参考答案	(118)
第十章 羧酸衍生物	
一、目的要求	(121)
二、本章要点	(121)
三、例题解析	(125)
四、习题	(129)
五、习题参考答案	(131)
第十一章 含氮有机化合物	
一、目的要求	(136)
二、本章要点	(136)
三、例题解析	(140)
四、习题	(143)
五、习题参考答案	(146)
第十二章 杂环化合物和生物碱	
一、目的要求	(150)
二、本章要点	(150)
三、例题解析	(153)
四、习题	(157)
五、习题参考答案	(159)

第十三章 萜类和甾族化合物

一、目的要求	(161)
二、本章要点	(161)
三、例题解析	(165)
四、习题	(167)
五、习题参考答案	(167)

第十四章 糖类

一、目的要求	(169)
二、本章要点	(169)
三、例题解析	(172)
四、习题	(176)
五、习题参考答案	(178)

第十五章 氨基酸、蛋白质

一、目的要求	(185)
二、本章要点	(185)
三、例题解析	(188)
四、习题	(191)
五、习题参考答案	(192)

第十六章 波谱基础

一、目的要求	(194)
二、本章要点	(194)
三、例题解析	(197)
四、习题	(198)
五、习题参考答案	(199)

有机化学水平测试卷(一) (200)

参考答案	(203)
------------	-------

有机化学水平测试卷(二) (206)

参考答案	(209)
------------	-------

有机化学水平测试卷(三) (211)

参考答案	(214)
------------	-------

第一章

绪 论



一、目的要求

1. 掌握有机化学和有机化合物的概念。
2. 了解有机化合物的一般特性。
3. 掌握有机化合物的分类、构造和构型的概念。
4. 了解共价键理论及其属性。
5. 掌握有机化学反应的基本类型和反应中间体。
6. 了解研究有机化合物的一般步骤。
7. 了解有机化学中的酸碱理论。



二、本章要点

1. 有机化学和有机化合物的概念

有机化合物是指烃类化合物及其衍生物。有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成、变化,以及伴随这些变化所发生的一系列现象的一门学科。

2. 有机化合物的一般特性

有机化合物的一般特性是:能燃烧;热稳定性差,受热易分解;大多数为非极性或极性较弱的化合物,难溶于水;有机化学反应一般较慢并常伴有副产物生成。

3. 有机化合物的分类

- (1) 按碳链骨架分类:
- | | |
|---|--------|
| { | 开链族化合物 |
| | 碳环族化合物 |
| | 杂环族化合物 |

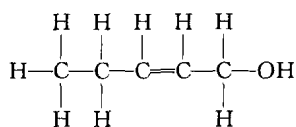
- (2) 根据官能团分类(表 1-1):

表 1-1 一些重要官能团的结构和名称

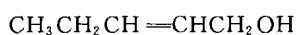
官能团	名 称	官能团	名 称
$C=C$	双键	$-O-$	醚键
$C\equiv C$	叁键	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O- \end{array}$	酯键
$-X$	卤素	$-NH_2$	氨基
$-OH$	羟基	$-NO_2$	硝基
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$	醛基	$-CN$	氰基
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	羰基	$-SH$	巯基
$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$	羧基	$-S-S-$	二硫键
		$-SO_3H$	磺酸基

4. 有机分子的构造和构型

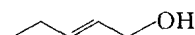
分子中原子间的连接顺序和方式称为分子的构造。表示分子中各原子的连接顺序和方式的化学式叫构造式(也叫结构式)。用短横线(—)表示共价键的构造式叫价键式。只表示官能团结构特点的化学式叫结构简式。结构简式较为常用。当结构复杂或为环状结构时,还采用更简单的键线式表示。键线式的骨架中不标出碳和氢的元素符号,键线的始端、末端、折角均表示碳原子,线上若不标明其他元素,就认为它是被氢原子所饱和。假若碳和其他原子或官能团相连,则必须写出。例如,2-戊烯-1-醇的价键式、结构简式和键线式可表示如下:



价键式

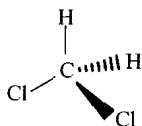


结构简式



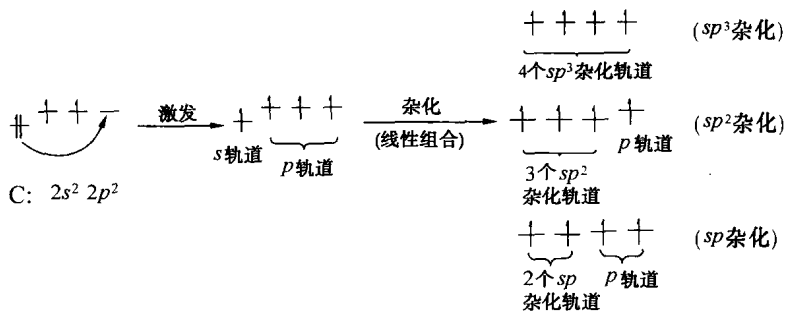
键线式

分子中原子的空间排布(不论线型、面型或体型)统称分子构型,或叫立体结构。例如,二氯甲烷的立体结构可表示如下:



5. 杂化轨道理论

碳原子经激发,其原子轨道发生了能量的重新组合,形成能量等同的新轨道。这种重新组合的过程称为“杂化”,产生的新轨道称为杂化轨道。碳原子的三种杂化形式如下:



6. 共价键的属性

共价键的属性是指共价键的重要参数,主要有键长、键角、键能、键的极性和极化。

键长: 形成共价键的两个原子核之间的距离。

键角: 连在同一原子上的两个共价键之间的夹角。

键能: 由双原子组成的气态分子分解为气态原子所需要的能量。对于双原子分子,键的离解能就是键能。对于多原子分子,共价键的键能是指断裂分子中全部同类共价键所需要离解能的平均值。

7. 键的极性和极化

共价键分为极性共价键和非极性共价键。成键原子之间的电子云均匀地分布在两核之间,这样的共价键没有极性,称为非极性共价键。成键原子之间的电子云不是均匀地分布在两核之间,而是偏向电负性大的原子一边,使一个原子带有部分正电荷,另一个原子带有部分负电荷,这样的共价键具有极性,称为极性共价键。

键的极性,取决于两个成键原子的电负性之差,电负性差值越大,键的极性越大。例如, C—X 键的极性大小顺序为: C—F > C—Cl > C—Br > C—I。

在外界电场影响下发生键的极性改变的现象,称为键的极化。共价键极化的难易程度称为极化度。键的极化难易与原子核对最外层电子云的吸引能力有关,原子核对最外层电子云的吸引能力越强,键的极化越困难;反之,则键的极化越容易。例如, C—X 键的极化度大小顺序为: C—I > C—Br > C—Cl > C—F。

键的极性是永久的现象,键的极化是暂时现象,外界电场消失,键的极化也消失。

8. 共价键的断裂方式和有机反应的基本类型

共价键的断裂方式分为均裂和异裂。

均裂: 两个原子之间的一对共用电子均匀分裂,两个原子各得到一个电子,生成两个带单电子的自由基。发生共价键均裂的反应称为自由基反应。发生自由基反应的条件一般是键合原子的电负性相差不大,在光照、高温或自由基的引发剂(如过氧化物)作用下进行。

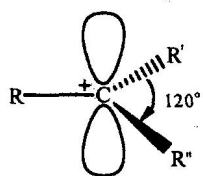
异裂: 两个原子间的一对共用电子由一个原子或基团独得成负离子,另一个原子或基团则缺一个电子而成正离子。由共价键异裂而进行的反应叫做离子型反应。发生离子型反应的条件一般是键合的两个原子电负性相差较大,在酸、碱或极性物质的作用下进行。

有机化学反应的基本类型: ① 自由基反应; ② 离子型反应; ③ 周环反应。

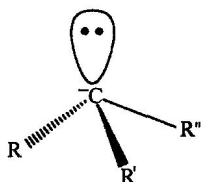
9. 有机反应的中间体

有机反应的中间体有: 碳正离子、碳负离子和自由基等。碳正离子中带正电荷的碳原子以及自由基中带单个电子的碳原子都是 sp^2 杂化,其几何构型都是平面构型。简单的碳

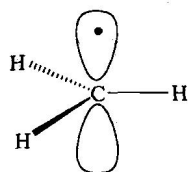
负离子一般以 sp^3 杂化, 其几何构型为三角锥型。但碳负离子有时也以 sp^2 杂化出现(如环戊二烯碳负离子等), 则几何构型是平面构型。碳正离子、碳负离子和甲基自由基的构型如下:



碳正离子(sp^2 杂化)



碳负离子(sp^3 杂化)



甲基自由基(sp^2 杂化)

10. 有机化学中的酸碱理论

(1) 布朗斯特酸碱质子理论。

布朗斯特酸碱质子理论认为: 凡是能给出质子的分子或离子都是酸; 凡是能与质子结合分子或离子都是碱。酸失去质子, 剩余的基团就是这个酸的共轭碱; 碱得到质子, 生成的物质就是这个碱的共轭酸。

(2) 路易斯酸碱电子理论。

路易斯酸碱电子理论认为: 酸是能接受外来电子对的电子接受体, 碱是能给出电子对的电子给予体。酸碱反应的实质是酸从碱中接受一对电子。

路易斯酸一般至少有一个原子具有空轨道, 具有接受电子对的能力。例如, $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 Li^+ 、 Ag^+ 、 H^+ 等都是路易斯酸。路易斯碱至少含有一对未共用电子对, 具有给予电子对的能力。例如, H_2O 、 NH_3 、 ROH 、 X^- 、 OH^- 、 RO^- 等都是路易斯碱。



三、例题解析

[例 1] 解释下列术语:

- (1) 均裂 (2) 异裂 (3) 活性中间体 (4) 路易斯酸 (5) 路易斯碱

解:

(1) 均裂: 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, 此共价键断裂的方式称为均裂。

(2) 异裂: 共价键断裂时, 成键的一对电子被其中一个成键原子或基团全部占有, 该原子或基团成负离子, 另一个原子或基团则缺一个电子而成正离子, 此共价键断裂的方式称为异裂。

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

(4) 路易斯酸: 具有空轨道并具有接受电子对能力的分子或正离子。

(5) 路易斯碱: 至少含有一对未共用电子对, 具有给予电子对能力的分子或负离子。

[例 2] 排列下列分子中 C—H 键的极性大小次序:



解:

极性大小次序为: $A > B > C > D$ 。

卤元素的电负性越大,一卤代甲烷中的 C—H 键的极性越大。卤元素的电负性大小次序为: $F > Cl > Br > I$ 。

[例 3] 下列物质中哪些是路易斯酸? 哪些是路易斯碱?

$BF_3, NH_3, (C_2H_5)_2O, ^+NO_2, R^-CH_2, R^+CH_2, AlCl_3, F^-, H_2O, HOR$

解:

路易斯酸: $BF_3, ^+NO_2, R^+CH_2, AlCl_3$

路易斯碱: $NH_3, (C_2H_5)_2O, R^-CH_2, F^-$

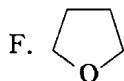
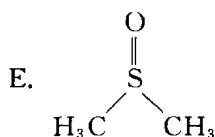
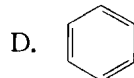
H_2O 和 HOR 既是路易斯酸, 又是路易斯碱。例如, 在水形成的氢键中, 氧原子是路易斯碱, 而氢原子是路易斯酸。醇也可形成氢键。

[例 4] 下列各化合物中哪些属于极性溶剂? 哪些属于质子性极性溶剂?

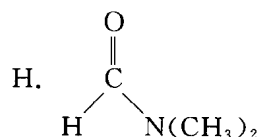
A. H_2O

B. HCO_2H

C. CH_3OH



G. $HCCl_3$

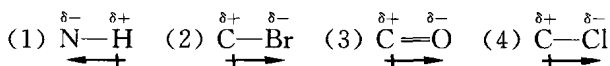


解: 极性溶剂为分子有极性的溶剂。苯的结构高度对称, 电子云平均分布, 所以苯是非极性溶剂。上述化合物中除苯外, 其余都是极性溶剂。质子性极性溶剂为可发生电离并生成质子的极性溶剂。水、羧酸和甲醇中都含有羟基, 可以电离出质子, 属于质子性极性溶剂。所以 A、B、C 为质子性极性溶剂。

[例 5] 用 δ^- 和 δ^+ 表示下列极性共价键各原子上所带的电荷, 并指出共价键偶极矩的方向。

(1) $N-H$ (2) $C-Br$ (3) $C=O$ (4) $C-Cl$

解:

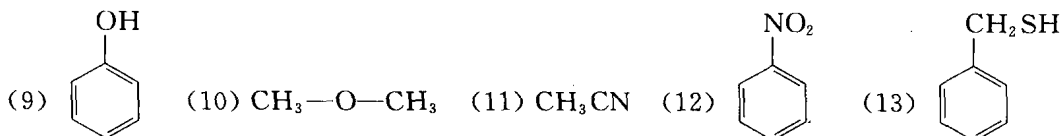
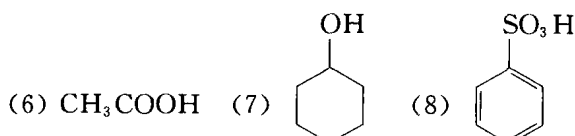
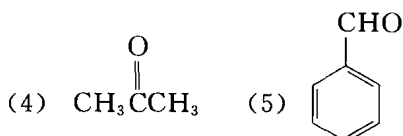


在极性共价键中, 共用电子对偏向于电负性较大的原子, 因此该原子带部分负电荷, 而另一个原子则带部分正电荷。

“ $\longleftrightarrow$ ” 表示偶极矩的方向, 箭头指向带负电荷原子的一端。

[例 6] 按官能团分类, 下列化合物属于哪一种类型? 指出官能团的名称。

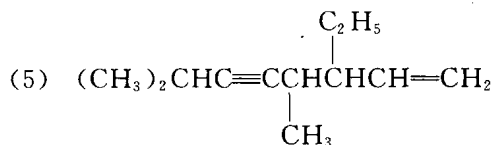
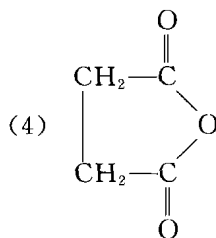
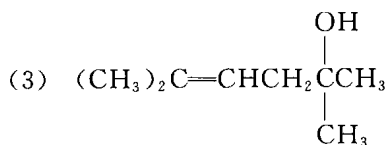
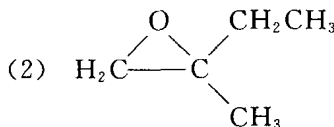
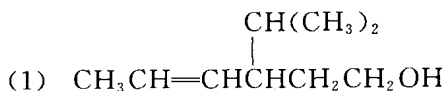
(1) $CH_3C(=CH_2)CH(C_2H_5)CH_2CH_3$ (2) $CH_3C\equiv C-CH_2-CH_3$ (3) CH_3CH_2Br



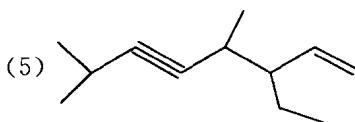
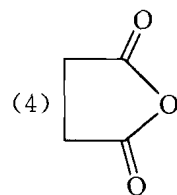
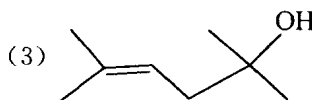
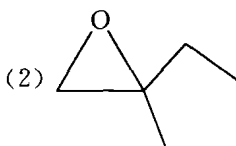
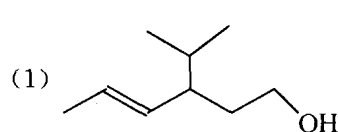
解:

- (1) 烯烃, 碳碳双键。(2) 炔烃, 碳碳叁键。(3) 卤代烃, 溴原子。(4) 酮, 羰基。
 (5) 醛, 醛基。(6) 羧酸, 羧基。(7) 醇, 醇羟基。(8) 磺酸, 磺酸基。(9) 酚, 酚羟基。
 (10) 醚, 醚键。(11) 腈, 氰基。(12) 硝基化合物, 硝基。(13) 硫醇, 巯基。

[例 7] 把下列结构简式改写成键线式。



解:



键线式的骨架中不标出碳和氢的元素符号, 键线的始端、末端、折角均表示碳原子。官能团在键线式中必须写出。上述结构中的氧原子(醚键)、羟基、羰基、碳碳双键和碳碳叁键均属于官能团, 在键线式中必须要标出。改写后, 再检查一下碳链的骨架和官能团的位置是否正确。

[例 8] 为何 C—X 键的极性大小顺序为 $\text{C—F} > \text{C—Cl} > \text{C—Br} > \text{C—I}$, 而 C—X 键的极化度大小顺序为 $\text{C—I} > \text{C—Br} > \text{C—Cl} > \text{C—F}$?

解: 键的极性, 决定于两个成键原子的电负性, 电负性相差越大, 键的极性就越大。由于卤原子的电负性大小顺序为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, 所以, C—X 键的极性大小顺序为 $\text{C—F} > \text{C—Cl} > \text{C—Br} > \text{C—I}$ 。键的极化度与成键原子的体积有关, 即与原子核对最外层电子云的吸引能力有关。原子核对最外层电子云吸引能力越强, 键的极化越困难; 反之, 则键的极化越容易。键极化的难易程度称为极化度。在同一族中, 原子半径越大, 最外层电子云受原子

核的束缚力越小,极化度越大。由于卤原子的半径大小顺序为 $I > Br > Cl > F$, 所以, $C-X$ 键的极化度大小顺序为 $C-I > C-Br > C-Cl > C-F$ 。



四、习 题

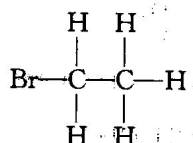
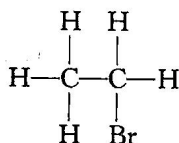
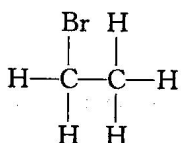
1. 解释有机化合物的含义及其特点。

2. 名词解释:

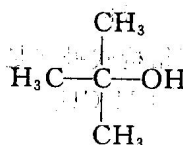
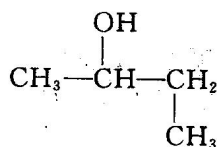
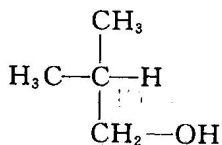
- (1) 键长 (2) 键能 (3) 键角 (4) 极性 (5) 偶极矩
 (6) 极化 (7) 均裂 (8) 异裂 (9) 自由基 (10) 碳正离子
 (11) 碳负离子 (12) 亲电试剂 (13) 亲核试剂 (14) 亲电反应 (15) 亲核反应
 (16) 离子型反应 (17) 自由基型反应

3. 下列各组结构式是代表同一化合物, 还是代表不同化合物?

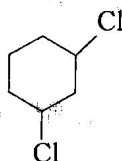
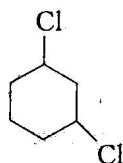
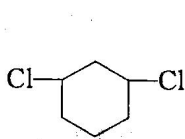
(1)



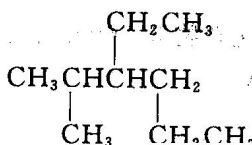
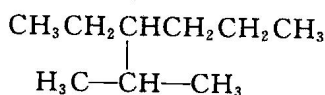
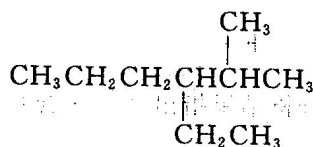
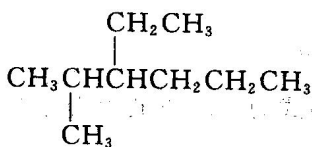
(2)



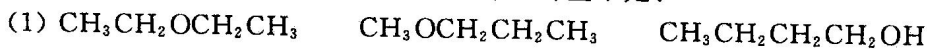
(3)

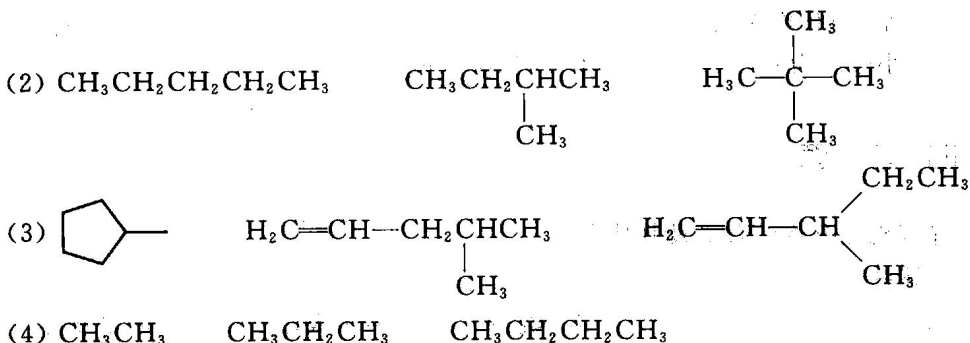


(4)

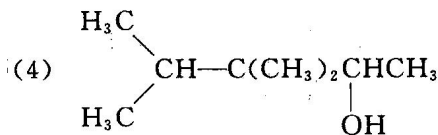
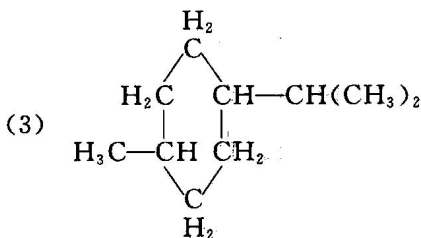
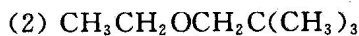
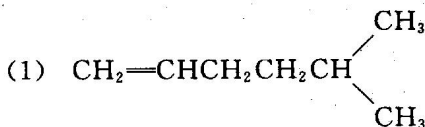


4. 下列各组化合物中哪些是同分异构体? 哪些不是?

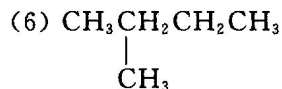
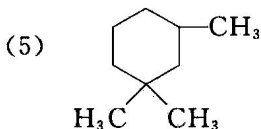
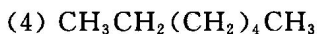
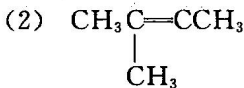




5. 把下列结构简式改写成键线式。



6. a) 下列结构式哪些是对的? 哪些是错的?



b) 下列有机化合物的偶极矩, 哪些等于零? 哪些不等于零? 指出不等于零的化合物的偶极矩方向。



c) 元素定量分析结果指出某一化合物的实验式为 CH , 测得其分子量为 78, 写出它的分子式。

d) 将某一有机化合物 3.26mg 完全燃烧, 得到 4.74mg 的二氧化碳和 1.92mg 的水。求此化合物的实验式。



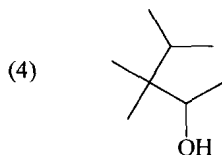
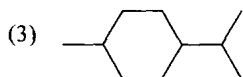
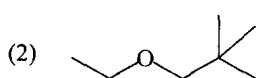
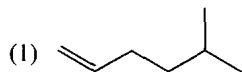
五、习题参考答案

1. 略 2. 略

3. 代表同一化合物的是(1),(3),(4); 不是同一化合物的是(2)。

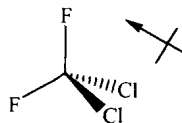
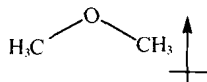
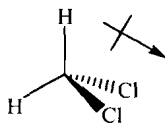
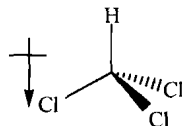
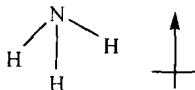
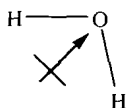
4. 同分异构体: (1), (2), (3); 非同分异构体: (4)。

5.



6. a) (1), (2), (3), (6) 错; (4), (5) 对。

b) $\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$, Cl_3CCCl_3 的偶极矩等于零。



c) C_6H_6 。

d) 实验式: C_2H_4 。