



卫生部“十一五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会规划教材

全国高等学校配套教材·供临床药学专业用

有机化学 学习指导与习题集

主 编 董陆陆



人民卫生出版社

卫生部“十一五”规划教材
全国高等医药教材建设研究会规划教材
全国高等学校配套教材
供临床药学专业用

有机化学 学习指导与习题集

主 编 董陆陆

主 审 宋宏锐

编 者 (以姓氏笔画为序)

宋宏锐 (沈阳药科大学)

李柱来 (福建医科大学)

张丽娟 (沈阳药科大学)

周和平 (咸宁学院药学院)

赵 红 (广东药学院)

项光亚 (华中科技大学同济医学院)

董陆陆 (哈尔滨医科大学)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指导与习题集/董陆陆主编. —北京: 人民卫生出版社, 2007. 8

ISBN 978-7-117-08986-9

I. 有… II. 董… 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 (2007) 第 105808 号

有机化学学习指导与习题集

主 编: 董陆陆

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-67616688)

地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编: 100078

网 址: <http://www.pmph.com>

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 北京市顺义兴华印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 14.5

字 数: 329 千字

版 次: 2007 年 8 月第 1 版 2007 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-08986-9/R · 8987

定 价: 21.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

前 言

本书是卫生部“十一五”规划教材临床药学专业《有机化学》的配套教材。全书的编排顺序与《有机化学》相同，共分十七章，内容包括绪论、烷烃和环烷烃、立体化学基础、烯烃炔烃和二烯烃、芳香烃、卤代烃、醇和醚、醛和酮、酚和醌、羧酸和取代羧酸、羧酸衍生物、类脂化合物、有机含氮化合物、杂环化合物、糖类、核苷和核苷酸、氨基酸多肽和蛋白质。各章基本由下列几部分组成：

1. 内容提要 概括本章所涉及的基本内容，包括各类化合物的命名原则、结构特点、理化性质及相关应用等。

2. 例题解析 选择有代表性的问题给予详细解答，帮助学生加深对重点内容的掌握和理解。

3. 习题 作为教材练习题和课后习题的补充，使学生有更多的练习机会。

4. 参考答案 包括教材练习题、教材习题和本书习题答案，以备学生自我检查学习效果。

为便于学生进行综合复习，本书最后选编六套模拟试卷。

参加本书编写的有沈阳药科大学宋宏锐（第一、第十二章）；广东药学院赵红（第二、第六章）；华中科技大学同济医学院项光亚（第三、第四章）；哈尔滨医科大学董陆陆（第五、第九章）；沈阳药科大学张丽娟（第七、第十三、第十四章）；福建医科大学李柱来（第八、第十、第十一章）；咸宁学院药学院周和平（第十五、十六、十七章）。

在本书的编写过程中，得到了人民卫生出版社相关人士的多方指导和帮助，也得到了各参编院校的大力支持，在此一并表示深深的谢意。

限于编者水平，书中难免欠妥之处，恳请广大读者批评指正。

编 者

2007年6月

目 录

第一章 绪论	1
一、内容提要	1
二、参考答案	1
(一) 教材练习题参考答案	1
(二) 教材习题参考答案	2
第二章 烷烃和环烷烃	3
一、内容提要	3
二、例题解析	8
三、习题	10
四、参考答案	12
(一) 教材练习题参考答案	12
(二) 教材习题参考答案	13
(三) 本书习题参考答案	15
第三章 立体化学基础	17
一、内容提要	17
二、例题解析	20
三、习题	22
四、参考答案	25
(一) 教材练习题参考答案	25
(二) 教材习题参考答案	26
(三) 本书习题参考答案	27
第四章 烯烃、炔烃和二烯烃	30
一、内容提要	30
二、例题解析	38
三、习题	41
四、参考答案	44
(一) 教材练习题参考答案	44
(二) 教材习题参考答案	45

(三) 本书习题参考答案	47
第五章 芳香烃	51
一、内容提要	51
二、例题解析	53
三、习题	55
四、参考答案	56
(一) 教材练习题参考答案	56
(二) 教材习题参考答案	58
(三) 本书习题参考答案	61
第六章 卤代烃	63
一、内容提要	63
二、例题解析	67
三、习题	70
四、参考答案	73
(一) 教材练习题参考答案	73
(二) 教材习题参考答案	74
(三) 本书习题参考答案	76
第七章 醇和醚	80
一、内容提要	80
二、例题解析	84
三、习题	86
四、参考答案	89
(一) 教材练习题参考答案	89
(二) 教材习题参考答案	90
(三) 本书习题参考答案	91
第八章 醛和酮	94
一、内容提要	94
二、例题解析	100
三、习题	104
四、参考答案	107
(一) 教材练习题参考答案	107
(二) 教材习题参考答案	108
(三) 本书习题参考答案	111

第九章 酚和醌	114
一、内容提要.....	114
二、例题解析.....	117
三、习题.....	119
四、参考答案.....	120
(一) 教材练习题参考答案.....	120
(二) 教材习题参考答案.....	121
(三) 本书习题参考答案.....	122
第十章 羧酸和取代羧酸	124
一、内容提要.....	124
二、例题解析.....	126
三、习题.....	129
四、参考答案.....	131
(一) 教材练习题参考答案.....	131
(二) 教材习题参考答案.....	133
(三) 本书习题参考答案.....	134
第十一章 羧酸衍生物	138
一、内容提要.....	138
二、例题解析.....	141
三、习题.....	143
四、参考答案.....	145
(一) 教材练习题参考答案.....	145
(二) 教材习题参考答案.....	146
(三) 本书习题参考答案.....	148
第十二章 类脂化合物	151
一、内容提要.....	151
二、例题解析.....	153
三、参考答案.....	153
教材习题参考答案.....	153
第十三章 有机含氮化合物	156
一、内容提要.....	156
二、例题解析.....	161

三、习题	163
四、参考答案	165
(一) 教材练习题参考答案	165
(二) 教材习题参考答案	167
(三) 本书习题参考答案	167
第十四章 杂环化合物	171
一、内容提要	171
二、例题解析	175
三、习题	177
四、参考答案	180
(一) 教材练习题参考答案	180
(二) 教材习题参考答案	182
(三) 本书习题参考答案	183
第十五章 糖类	187
一、内容提要	187
二、参考答案	188
教材习题参考答案	188
第十六章 核酸	190
一、内容提要	190
二、参考答案	192
教材习题参考答案	192
第十七章 氨基酸、多肽和蛋白质	194
一、内容提要	194
二、参考答案	195
教材习题参考答案	195
有机化学模拟试题 (1)	196
有机化学模拟试题 (2)	200
有机化学模拟试题 (3)	205
有机化学模拟试题 (4)	210
有机化学模拟试题 (5)	213
有机化学模拟试题 (6)	218

第一章 绪 论

一、内 容 提 要

有机化学:是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、应用以及有关理论的科学。

有机化合物:是指除一氧化碳、二氧化碳和简单的碳酸盐之外的所有的含碳化合物。

有机化合物的特点:①分子组成及结构复杂;②容易燃烧;③熔点低;④难溶于水;⑤反应速度慢、产物复杂。

共价键和有机化合物的结构主要包括以下内容:价键的概念、共价键的形成、价键理论、电子配对法、 σ 键(σ bond)和 π 键(π bond)。

共价键具有两个重要的性质:饱和性、方向性。

轨道杂化: sp^3 杂化轨道、 sp^2 杂化轨道和 sp 杂化轨道;各杂化形式中轨道间的夹角。

描述共价键的几个参数:键长、键的离解能和键能、键角、键的极性和分子的极性、偶极矩。

共价键的断裂和有机反应的类型:共价键的断裂存在两种方式—均裂和异裂。

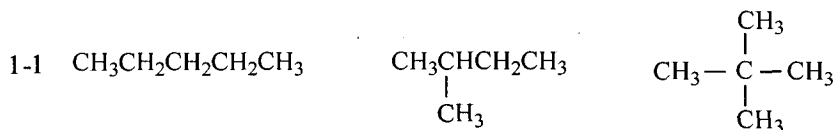
有机反应的类型:共价键均裂所引发的自由基反应;由共价键的异裂生成碳正离子或碳负离子所引发的离子型反应。离子型反应又根据反应试剂是亲电试剂还是亲核试剂,分为亲电反应和亲核反应。除上述两类反应外,还有一种反应,在其反应过程中旧键的断裂和新键的生成是同时进行的,无活性中间体生成,这类反应称为协同反应。

有机酸碱的概念:勃朗斯德酸碱;路易斯酸碱又称电子酸碱。

有机化合物结构确定方法:质谱法、红外光谱法、紫外光谱法、核磁共振光谱法的基本介绍。

二、参 考 答 案

(一) 教材练习题参考答案



1-2 (1) 因为甲烷、乙烯和乙炔中的碳原子分别为 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化,随

着杂化轨道中 s 成分的比例增加,轨道电子云离核更近,因而 C—H 键长相应缩短。

(2) 与上相同的原因,随杂化轨道中 s 成分增加,C—C 键长变短。



1-4 1. 极性分子,偶极方向朝向两碳氧键偶极矩的合力方向。

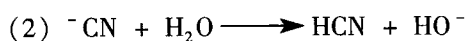
2. 非极性。

3. 极性分子,偶极朝向两碳氯键合力方向。

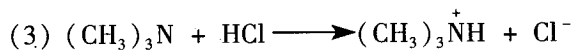
4. 非极性。



碱 酸



碱 酸 酸 碱



碱 酸 酸 碱

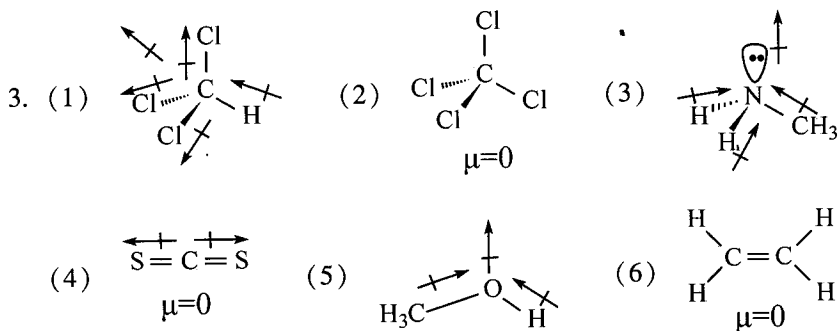
1-6 78[M];79[M+1]

1-7 烷烃

(二) 教材习题参考答案

1. 共价键的两个重要性质是其饱和性和方向性。饱和性决定了有机物分子中各原子都有一定的“价”。例如氧为二价,碳为四价。方向性决定了有机物分子的三维空间形状,如甲烷是正四面体的。

2. 与无机化合物比较,有机化合物结构复杂、熔点低、易燃烧、难溶于水、反应复杂。



4. (1)、(4)和(6)是酸;(2)和(3)是碱;(5)既可以是酸也可以是碱。

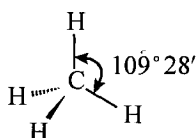
5. (1)用紫外较合适;(2)和(3)用红外较合适。

6. A 为: CH_3OCH_3 ; B 为: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

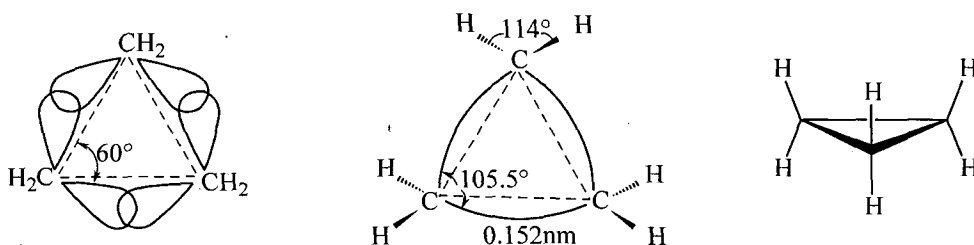
第二章 烷烃和环烷烃

一、内容提要

1. 烷烃和环烷烃的结构特点 烷烃是只含 C 和 H 两种元素的饱和烃, 通式为 C_nH_{2n+2} 。碳原子采用 sp^3 杂化, 4 个 sp^3 杂化轨道两两夹角为 $109^\circ 28'$, 即 4 个 sp^3 杂化轨道指向以碳原子为中心的四面体的四个顶点, 与碳原子相连的四个原子或原子团处在四面体的四个顶点上。甲烷分子呈正四面体结构, 分子中的四个 C—H 键完全等同, 键长是 0.109nm , 键角为 $109^\circ 28'$ 。其他烷烃分子中碳原子有类似的立体结构。甲烷分子的立体结构如下图所示:



单环环烷烃的通式为 C_nH_{2n} 。根据环烷烃的构象分析得知, 环烷烃除环丙烷的成环碳原子不得不处于一个平面外, 环丁烷以上的环烷烃成环碳原子都不在一个平面上。小环环烷烃由于几何形状的限制, 环上的 C—C 键不能保持正常的键角, 存在角张力。环丙烷分子中, 相邻两个碳上的两个氢原子彼此成重叠式, 具有很大的张力。碳原子的 sp^3 杂化轨道不能沿键轴方向最大程度地重叠, 碳碳之间只得形成弯曲键, 键能较小。由于重叠程度较少, 使电子云分布在连接两个碳原子的直线的�外侧, 提供了被亲电试剂 (Br_2 、 HBr 等) 进攻的位置, 从而具有一定的烯烃的性质, 并易开环。



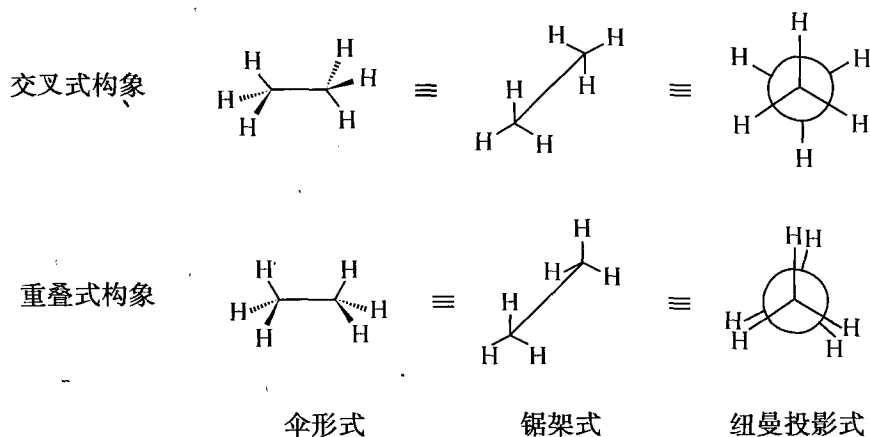
环丁烷的结构与环丙烷相似, 碳-碳键也是弯曲的, 只是弯曲的程度小一些, 且碳原

子不都在一个平面上,张力减小,较环丙烷稍稳定些。中环烷烃的成环碳原子都不在一平面内,环是折叠的。根据燃烧热数据可看出,从五元环到七元环的化合物在能量上是比较稳定的。大环烷烃的结构与开链烷烃类似。

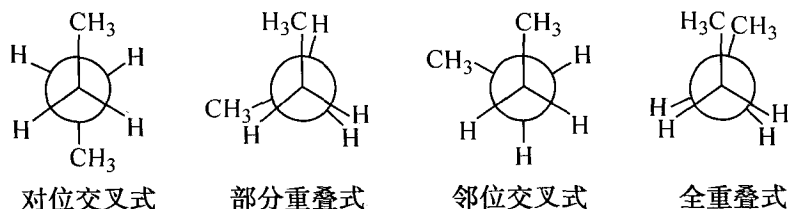
2. 烷烃和环烷烃的同分异构现象 含四个或四个以上碳原子的烷烃和环烷烃由于碳原子之间可以有不同的连接顺序,即产生了构造异构。由于环的结构限制,二取代的环烷烃还存在顺反异构。

烷烃分子的 σ 键可以自由旋转,围绕 σ 键旋转而产生的分子中原子在空间的不同排布形象称为构象。一个分子围绕某一个 σ 键旋转而得到的构象有无数种,但比较典型的极限式构象只有几种。

围绕乙烷的 C—C σ 键旋转可产生两种极限式构象,即重叠式构象和交叉式构象,交叉式构象是优势构象。

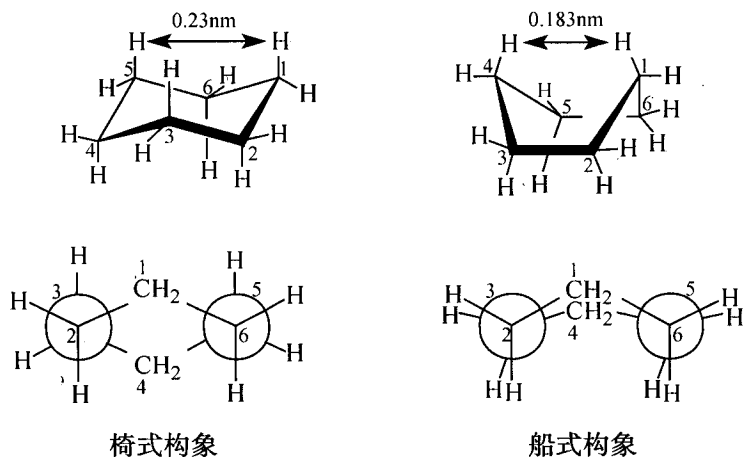


围绕丁烷的 C₂—C₃ 键旋转可产生四种极限式构象。



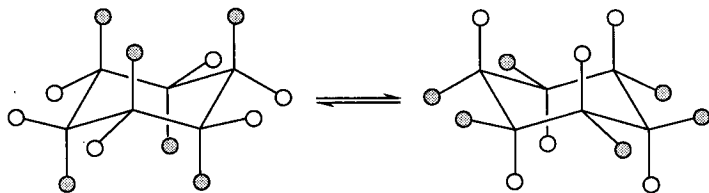
这四种极限式构象的稳定性次序是:对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。对位交叉式是优势构象。

环己烷最具代表性的构象有两个,即椅式构象和船式构象。在环己烷的所有构象中,能量最低,稳定性最高的构象是椅式构象。因为椅式构象中所有的键角都接近正四面体夹角 $109^{\circ}28'$,所有相邻的两个碳原子所连的氢原子都处于交叉式构象。而船式构象中两个船底碳碳键上存在四对重叠的氢原子,引起扭转张力。此外,两个船头碳上有伸向环内侧的两个氢原子,它们相距较近,远小于两个氢原子的范德华半径之和,非键斥力较大,造成船式构象能量升高,稳定性较差。环己烷的椅式构象和船式构象表示如下:



环己烷的椅式构象和船式构象在室温下可以互相转变,但由于椅式构象能量低,所以室温时的环己烷主要以椅式构象存在,因此椅式构象是环己烷的优势构象。

在环己烷的椅式构象中,每个碳原子上都有两个C—H键,其中一个与环的对称轴平行,叫直立键(a键),另一个伸向环外,叫平伏键(e键)。环己烷通过环内碳碳单键的旋转,可从一种椅式构象转变成另一种椅式构象。翻环后,环上原来的直立键全部变成了平伏键,而原来的平伏键全部变成了直立键,但相对于环平面的指向不会改变。

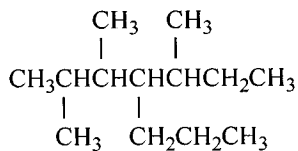


3. 烷烃和环烷烃的系统命名法 烷烃的命名是有机物命名的基础。烷烃的系统命名法的具体内容包括:

(1) 选择一条最长的碳链作主链,以此作为“母体烷烃”,按其碳原子数称为某烷。若有等长碳链可作主链时,则应选择含取代基较多者为主链。

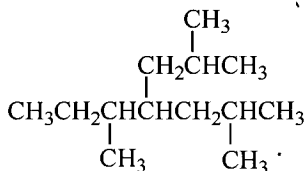
(2) 从靠近取代基的一端开始将主链碳原子编号。若主链两端等距离处含有支链时,则编号从第三个取代基近端开始。

(3) 按取代基在前、母体名称在后的顺序写出全名。各取代基的位次都应标出,表示各位次的数字间用“,”隔开。取代基的位次与名称之间用连字符连接起来。相同的取代基要合并但位次及个数必须分别标出。取代基的先后次序按次序规则较优基团后列出。例如:



2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

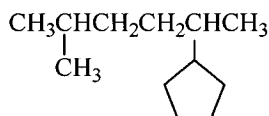
(4) 含复杂支链烷烃及复杂支链的命名方法与命名烷烃类似,但选烃基最长链时,应从与主链直接相连的那个碳原子开始,这条长链的编号也要从该碳原子开始,然后将复杂支链的名称作为一个整体放在括号内,括号外冠以该基在主链的位次。如不采用括号,则可用带撇的阿拉伯数字表示支链上取代基的位次。例如:



2,5-二甲基-4-(2-甲基丙基)庚烷

2,5-二甲基-4-2'-甲基丙基庚烷

环烷烃的命名:根据成环碳原子数称作环某烷,环上碳原子的编号及取代基的位次等的表示方法与烷烃类似。当环上的取代基较复杂时,则把环作为取代基。



2-甲基-5-环戊基己烷

4. 烷烃和环烷烃的化学性质 在通常情况下,烷烃对酸、碱、氧化剂和还原剂表现出很大的稳定性,化学性质不活泼。但在一定条件下,烷烃可发生氧化、裂解和卤代反应。

烷烃的卤代反应按自由基链锁反应机理进行。包括链引发、链增长和链终止三个阶段。

卤素相同时,不同类型氢的相对活性次序: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$

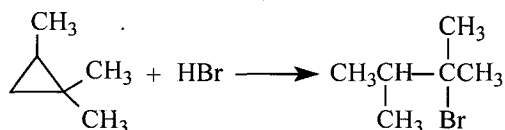
卤素的相对反应活性: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。

溴代和氯代中三种氢的活性差别不一样。在氯代反应和溴代反应中,叔、仲、伯三种氢的相对活性比分别为:

	3°H	:	2°H	:	1°H
氯代反应	5	:	3.8	:	1
溴代反应	1600	:	82	:	1

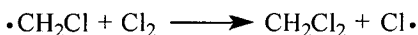
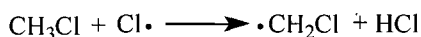
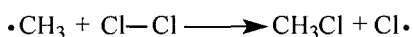
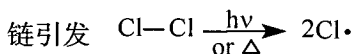
即活性低的试剂溴比活性高的试剂氯在反应中有更高的选择性。活性小的试剂有较强的选择性是有机反应中常见的现象。了解和掌握烷烃氯代和溴代反应活性的大小以及对不同类型氢的选择性大小,对如何恰当地选择烷烃卤代反应的试剂具有指导意义。

环烷烃中,小环的化学性质类似于烯烃,易开环加成,如加氢、加卤素、加卤化氢等。当烷基取代的环丙烷与卤化氢反应时,环的断裂发生在取代基最多和取代基最少的碳原子之间。加成时,氢加到含氢多的碳原子上,卤素加到含氢少的碳原子上。例如:

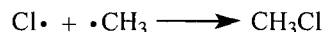
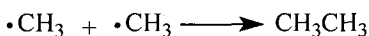
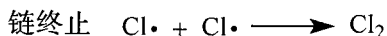


普通环以上的环烷烃性质类似于烷烃。在光照下,环烷烃发生自由基取代反应。

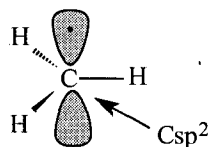
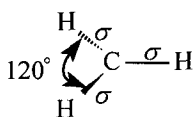
5. 烷烃卤代反应的反应机理 烷烃和卤素在光照(hv)或加热的条件下,烷烃分子中的氢原子被卤素取代。烷烃卤代反应主要是氯代和溴代,反应按自由基取代反应机理进行。通过共价键均裂,产生自由基活性中间体而进行的反应叫自由基型反应,又称自由基链反应,包括链引发、链增长和链终止三个阶段。



.....



6. 自由基的结构 甲基自由基中所有原子在同一平面上。碳原子以三个 sp^2 杂化轨道分别与氢的 $1s$ 轨道重叠形成三个 σ 键,碳原子上未参与杂化的 p 轨道与三个 σ 键所在的平面垂直, p 轨道有一个电子。

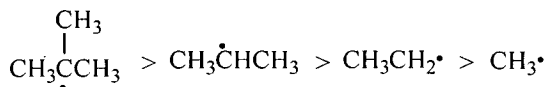


其他简单烷基自由基的结构与甲基自由基类似。

7. 不同类型氢的反应活性和自由基的稳定性 通过许多烷烃卤代反应的研究表明,不同类型氢的反应活性顺序为: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$ 。在自由基取代反应中,卤素取代的位置决定于产生活性中间体自由基的稳定性,自由基越稳定则越容易产生,反应速率就越快。烷基自由基的稳定性次序为: $3^\circ\text{R}\cdot > 2^\circ\text{R}\cdot > 1^\circ\text{R}\cdot > \text{CH}_3\cdot$ 。这可从烷烃 $\text{C}-\text{H}$ 键均裂时解离能的大小得到解释。例如:甲烷和乙烷均裂一个 $\text{C}-\text{H}$ 键分别生成甲基和乙基自由基,丙烷仲碳上的 $\text{C}-\text{H}$ 键和异丁烷叔碳上的 $\text{C}-\text{H}$ 键均裂分别生成异丙基和叔丁基自由基,这些 $\text{C}-\text{H}$ 的解离能大小的次序如下:

	CH_3-H	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$
解离能(kJ/mol)	435.4	410.3	397.4	380.9

C—H键的解离能越大,就意味着均裂时所需的能量越多,生成的烷基自由基其内能就越高,越不稳定。故自由基相对稳定性有如下次序:

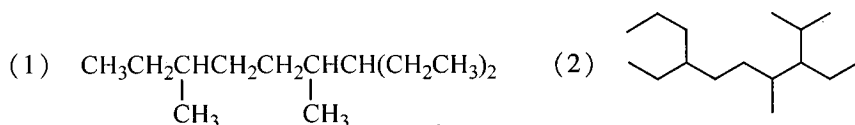


即: $3^\circ\text{R}\cdot > 2^\circ\text{R}\cdot > 1^\circ\text{R}\cdot > \cdot\text{CH}_3$

从烷基自由基相对稳定性次序中可看出,烷基对自由基有稳定的作用,中心碳原子所连烷基越多,相应自由基越稳定。

二、例题解析

【例题1】用系统命名法命名下列化合物。

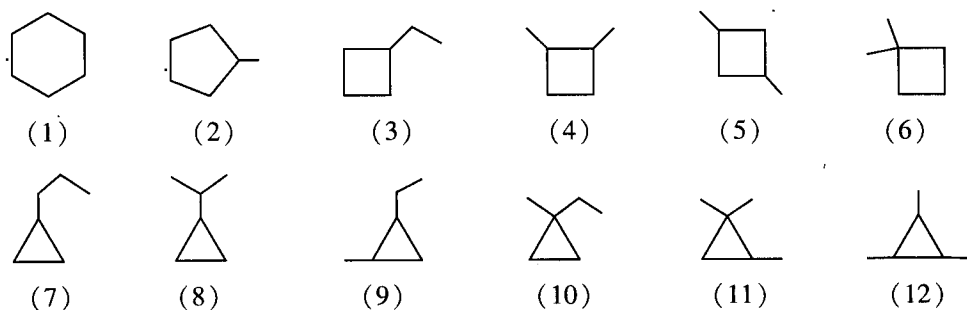


解:要严格按系统命名法命名。对缩写的形式及键线式表示形式要清楚,取代基位次及数目均要写全,最后可检查一下总的碳数以防漏掉取代基。

(1) 4,7-二甲基-3-乙基壬烷 (2) 2,4-二甲基-3,7-二乙基癸烷

【例题2】写出分子式为 C_6H_{12} 的单环环烷烃的所有构造异构体,指出哪些二取代物有顺反异构并用结构式表示出来。

解:写环烷烃的构造异构体与写烷烃的构造异构体类似。先从大到小写出不同的环碳数的环烷烃,然后把剩下的碳作为环上的取代基,这里同样也要考虑取代基的种类以及取代基之间的相对位置。



其中(4)(5)(9)三个二取代物有顺反异构。

