



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

有机化学学习指导

■ 姜文凤 高占先 编著



高等教育出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

有机化学学习指导

姜文凤 高占先 编著

高等教育出版社

ISBN 7-04-018111-1
定价：28.00元

内容提要

本书是高占先主编的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学》(第二版)的配套参考书。全书章次与教材同步。每章设有学习重点、专题讨论与拓展、例题解析、自我提升和习题解答五个专题。最后增加一章各类官能团有机化合物制备方法总结。形式新颖,内容丰富,特点鲜明。全书重在强化对有机化学的基本理论、基本概念的理解与应用,指导如何学习有机化学,如何学好有机化学,为培养读者终身学习的能力奠定基础。本书难度可取舍。

本书不仅可与《有机化学》(第二版)配套使用,也可供学习有机化学课程和考研的学生及相关专业的师生、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/姜文凤,高占先编著. —北京:高等教育出版社,2007.8

ISBN 978-7-04-021934-0

I. 有... II. ①姜... ②高... 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 098194 号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 岳廷陆 封面设计 于文燕 责任绘图 尹 莉
版式设计 张 岚 责任校对 刘 莉 责任印制 韩 刚

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landaco.com
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司		http://www.landaco.com.cn
印 刷	廊坊市文峰档案文化用品有限公司	畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	2007年8月第1版
印 张	22	印 次	2007年8月第1次印刷
字 数	410 000	定 价	25.30元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 21934-00

前 言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材高占先主编的《有机化学》(第二版)的立体化教材之一。该系列教材是“国家精品课程”教材建设和高等教育出版社“高等教育百门精品课程教材建设计划”精品项目的研究成果。每本的内容及作用各有重点,相互支撑相互辅助。

本书的章次与教材同步,最后增加一章各类官能团化合物制备方法总结。每章包括五个专题:学习重点、专题讨论与拓展、例题解析、自我提升和习题解答。学习重点专题只列出该章重要知识点名称;专题讨论与拓展是将教材中前后相关的内容集中分析、对比讨论,对某些基本理论、基本概念给予适当扩充;例题解析给出各类习题解题思路、方法与各种方法的评述;自我提升是一些难度较大的题目,供读者研究讨论,只给提示、参考答案;习题解答是将教材中的习题进行分析、给出详细的解答,并指出做习题应用的知识点。这些内容可以指导读者如何学习有机化学,如何学好有机化学,即指导学习教材和参考教材的哪些内容和学好这些内容的方法。本书没有替代教材、替代参考教材的作用。

本书的内容设计是以有机化学的基本理论、基本概念为基础,强化有机化合物的结构与性质关系;强化对基本理论的理解;强化对基本概念的应用;强化有机化学思维方法;强化对实际问题的分析、解决能力。本书另一特点是设计了一些主观题目,扩展读者的思维空间和总结表达能力,弥补只有客观题目的缺欠。

在有机化学教学实践中体会到,做习题是学好有机化学的重要方法之一。通过解题可以掌握重要知识点的内容,灵活运用所学知识,提高分析问题、解决问题的能力。做习题时分析清楚习题的目的要求,针对性地认真写好每一步答案。在写反应式时,写清催化剂的作用、化学键断裂方式、电子转移方向、中间体结构、空间位阻、反应控制步骤、溶剂作用、产物结构等,甚至考虑可能的副产物等。同一道习题,思维方法不同,会有不同的切入点,可能运用不同的解题方法。有时“换位”思考是必要的。做习题不要过于追求习题的数量,重要的是对所做习题的真正理解,举一反三。有些习题答案不是唯一的,本书给出的答案不一定是科学合理的,特别是有机合成和一些应用性题目更是如此。愿读者展开研究、讨论得到科学合理的答案。这种研究、讨论的过程也是创新意识培养的过程。

本书带*号的内容可供不同专业、不同层次的读者取舍。由于每道习题都有原题,因此本书不仅与《有机化学》第二版配套,也可以与其它教材配套,甚至

可直接使用某些内容。

大连理工大学国家精品课程建设的师生对本书的某些内容进行了教学实践；高等教育出版社的策划编辑翟怡、责任编辑岳延陆对本书的出版付出了辛勤的劳动。所有这些工作使得本书得以顺利出版，作者表示衷心的感谢。

本书的目标是在培养读者终身学习能力方面起到应有的作用，想法是美好的。在撰写过程中深感力不从心，时间紧迫，水平有限。错误与不当之处在所难免，望读者批评指正，提出更好的编写见解，以利再版时修正。

编 者

2007年4月于大连理工大学

目 录

第 1 章 结构与性能概论	1	专题讨论与拓展	47
学习重点	1	四大谱联合运用表征有机化 合物结构	47
专题讨论与拓展	1	例题解析	47
化学键、中间体、试剂、溶剂、化合 物的酸碱性和反应控制	1	自我提升	51
例题解析	4	自我提升参考答案	52
自我提升	7	习题解答	52
自我提升参考答案	8	第 5 章 饱和烃	59
习题解答	8	学习重点	59
第 2 章 分类与命名	15	专题讨论与拓展	59
学习重点	15	1. 烷烃化学性质不活泼, 主要发 生自由基型反应	59
专题讨论与拓展	15	2. 碳自由基活泼中间体	60
1. 关于官能团的讨论	15	例题解析	62
2. 系统命名法与 IUPAC 命 名法	15	自我提升	67
例题解析	16	自我提升参考答案	68
自我提升	17	习题解答	69
自我提升参考答案	18	第 6 章 不饱和烃	76
习题解答	18	学习重点	76
第 3 章 同分异构现象	30	专题讨论与拓展	77
学习重点	30	1. 烯烃与质子酸的亲电加成 反应	77
专题讨论与拓展	30	2. 烯烃的稳定性与化学反应 活泼性	78
1. 结构与旋光性关系	30	3. Diels-Alder 反应	78
2. 同分异构现象的新发展	30	例题解析	79
3. 环烷烃衍生物的构型与构象	31	自我提升	89
例题解析	32	自我提升参考答案	90
自我提升	34	习题解答	93
自我提升参考答案	35	第 7 章 芳香烃	105
习题解答	36	学习重点	105
第 4 章 结构的表征	47		
学习重点	47		

专题讨论与拓展	105	第 10 章 醛、酮、醌	177
1. 动力学控制、热力学控制		学习重点	177
产物	105	专题讨论与拓展	177
2. 有机化学反应中的电子		1. 烯醇负离子的稳定性与	
效应	107	反应性	177
例题解析	110	2. 膦叶立德(Wittig 试剂及	
自我提升	114	反应)	181
自我提升参考答案	115	例题解析	184
习题解答	116	自我提升	191
第 8 章 卤代烃	126	自我提升参考答案	193
学习重点	126	习题解答	195
专题讨论与拓展	126	第 11 章 羧酸及其衍生物	207
1. 亲核试剂的亲核性与碱性 ..	126	学习重点	207
2. 苯的取代反应与卤苯的取		专题讨论与拓展	207
代反应	127	1. 醇、醛(酮)和羧酸(及其衍生	
3. 活泼中间体卡宾	128	物)的亲核反应	207
4. 芳炔活泼中间体	129	2. 羟醛缩合与酯缩合反应	209
例题解析	131	3. 碳负离子活泼中间体	209
自我提升	135	4. α -H 的酸性及应用	214
自我提升参考答案	136	例题解析	217
习题解答	137	自我提升	222
第 9 章 醇、酚、醚	150	自我提升参考答案	224
学习重点	150	习题解答	225
专题讨论与拓展	150	第 12 章 有机含氮化合物	240
1. 醇与亚硫酸酐反应的机理 ..	150	学习重点	240
2. 卤烃、醇、醚、酚的取代		专题讨论与拓展	241
反应	152	1. 异氰酸酯与烯酮	241
3. 醇羟基的弱碱性	152	2. 氮烯活泼中间体	241
4. 取代环丙烷与取代环氧乙		3. Grignard 试剂(金属有机化	
烷的开环加成反应	153	合物)的性质与制备	242
5. 碳正离子活泼中间体	154	例题解析	245
6. 发现冠醚之谜	156	自我提升	250
例题解析	158	自我提升参考答案	251
自我提升	160	习题解答	252
自我提升参考答案	162	第 13 章 杂环化合物	269
习题解答	164	学习重点	269

专题讨论与拓展	269	例题解析	303
芳香性	269	自我提升	304
例题解析	271	自我提升参考答案	305
自我提升	274	习题解答	306
自我提升参考答案	275	第 16 章 类脂、萜、甾族化合物	
习题解答	276	及生物碱	312
第 14 章 糖	287	学习重点	312
学习重点	287	专题讨论与拓展	312
专题讨论与拓展	287	生物柴油(可再生性能源)	312
1. 糖与醛、酮、醇化合物	287	例题解析	313
2. 有机化学反应中的烯醇- 酮重排反应	287	自我提升	314
例题解析	290	自我提升参考答案	315
自我提升	292	习题解答	315
自我提升参考答案	293	第 17 章 有机合成基础	322
习题解答	294	习题解答	322
第 15 章 氨基酸、蛋白质及		第 18 章 绿色有机合成	332
核酸	301	习题解答	332
学习重点	301	第 19 章 各类官能团有机化合物	
专题讨论与拓展	301	制备方法总结	333
有机化合物中氢键的作用	301		

第 1 章 结构与性能概论

►► 学习重点

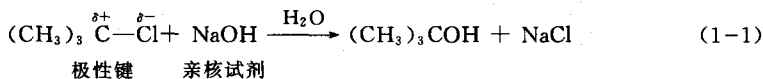
1. 有机化合物及有机化合物的性质
2. 共价键理论
 - ① 价键法、分子轨道法和共振论的基本内容,以及它们之间的关系;
 - ② 碳原子的杂化轨道 sp^3 , sp^2 , sp 的形成、形状、能量、成键方式;
 - ③ 极性共价键的传递——诱导效应;
 - ④ 给电子基、吸电子基及其给、吸电子能力相对强弱。
3. 有机反应
 - ① 反应中间体:碳正离子、碳负离子、碳自由基的产生,构型及稳定性;
 - ② 反应试剂:亲电试剂、亲核试剂,以及它们的相对强度;
 - ③ 动力学控制、热力学控制的概念;
 - ④ 极性溶剂、非极性溶剂、质子溶剂、非质子溶剂及溶剂化作用。
4. 有机酸碱
 - ① 质子酸碱及其相对性,酸碱相对强度顺序;
 - ② Lewis 酸碱:酸碱的相对强度顺序;
 - ③ Lewis 酸碱与亲电试剂、亲核试剂。

►► 专题讨论与拓展

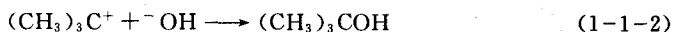
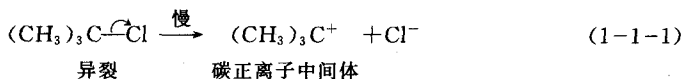
化学键、中间体、试剂、溶剂、化合物的酸碱性和反应控制

在有机化合物的化学反应中,影响因素主要是有机化合物的结构、试剂的性质和溶剂的作用。有机化合物化学键的性质(极性键、非极性键)是决定反应的本质。在反应中,极性键常常是异裂形成碳正离子(R^+)活泼中间体或碳负离子(R^-)活泼中间体,能与它们反应的试剂必然不同,易形成 R^- 的有机化合物必然

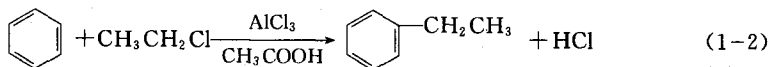
是要求亲电试剂与之反应；易形成 R^+ 的有机化合物必然是要求亲核试剂与之反应。例如：



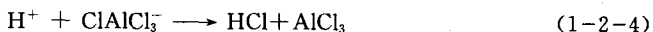
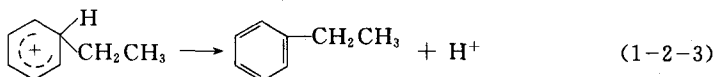
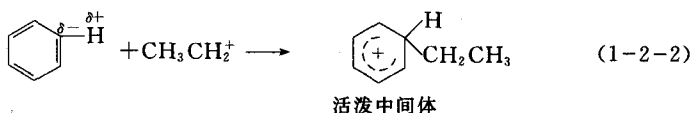
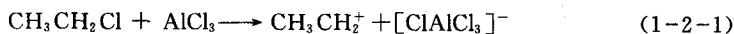
反应是分步进行的：



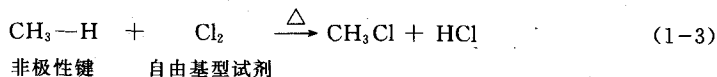
又如：



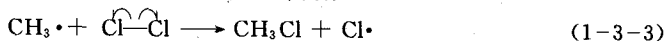
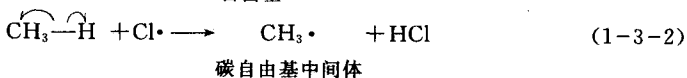
反应也是分步进行的：



有机化合物的非极性键常常是均裂形成碳自由基活泼中间体，该自由基必然要求与自由基型试剂反应。例如：



反应分步进行：

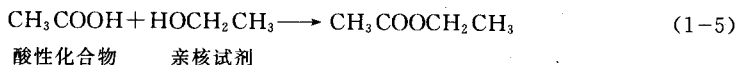
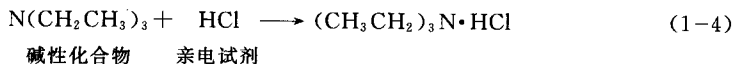


反应(1-3-2)，(1-3-3)连续不断地反应下去，直到自由基死亡。

溶剂在化学反应中起到“推波助澜”的作用。反应(1-1)和(1-2)是离子型反应,需要极性溶剂。极性溶剂有两个作用,一是与极性键通过偶极-偶极或离子-偶极作用使极性键进一步极化或促进极性键异裂;第二个作用是通过溶剂化作用稳定生成的 R^+ , R^- 或反应过渡态,从而促进反应进行。反应(1-1)常是水作溶剂,反应(1-2)常用乙酸作溶剂,都是极性溶剂。反应(1-3)是自由基型反应,常是在气相、液相或非极性溶剂中反应。非极性溶剂化学性质比较稳定,也有利于非极性的有机化合物、试剂和生成的 $R\cdot$ 中间体分散其中。

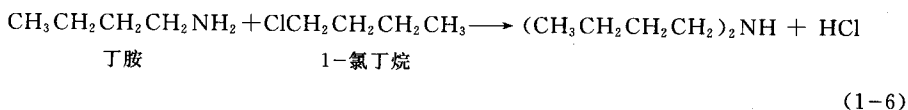
化合物的酸碱性对反应也很重要。试剂的亲核性、亲电性与化合物的酸碱性有关,一般情况下, Lewis 碱是亲核试剂, Lewis 酸是亲电试剂。

有机化合物的酸碱性决定需要什么试剂与之反应。常常是碱性化合物需要亲电试剂与之反应;酸性化合物需要亲核试剂与之反应。例如:



常由化合物的酸碱性决定所需要的催化剂。如在反应(1-2)中, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 有碱性, AlCl_3 是酸可作催化剂生成 $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2(\text{ClAlCl}_3)^-$, 增强了 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 的亲电性,加快了反应的速率。

在有些反应中,反应物和试剂是相对的。如反应(1-6):



若将丁胺看成是反应物,1-氯丁烷是亲电试剂;若将1-氯丁烷看成反应物,那么丁胺就是亲核试剂。

如果把有机化合物看成是酸或碱,那么反应(1-6)就是酸(1-氯丁烷)与碱(丁胺)之间的反应。

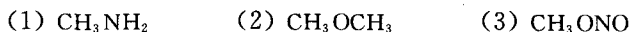
在有些书上,还把反应(1-6)看成是亲电试剂和亲核试剂之间的反应。

在有机反应中,还有一个重要问题就是反应控制问题。在反应(1-1)中,除生成醇外,还有烯烃生成。反应(1-1-1)最慢,是速率控制步骤。最终能得到多少醇是由反应(1-1-1)的反应速率决定的。通常把这种反应称为动力学控制反应。

总之,有机化合物的结构、试剂的性质、溶剂的作用、反应物产量的多少是每一个有机化学反应都要遇到的问题。这里仅是一个初步的讨论,在后续章节中,将逐步详细地展开讨论。

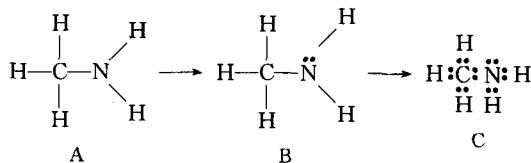
► 例题解析

例 1 写出下列化合物的 Lewis 结构式:



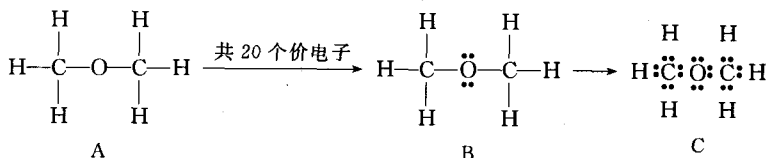
解析: (1) CH_3NH_2

先给出部分 Lewis 结构式(A), 分子中有 6 个键, 12 个电子, 而 CH_3NH_2 中应有 14 个价电子, 故需要再填入 2 个电子并让每个原子都满足“八隅律”的要求。式 A 中 C 和 H 已经合乎八隅律, 而 N 需要 2 个电子才能满足八隅律的要求(式 B)。 CH_3NH_2 的完整 Lewis 结构式为 C:

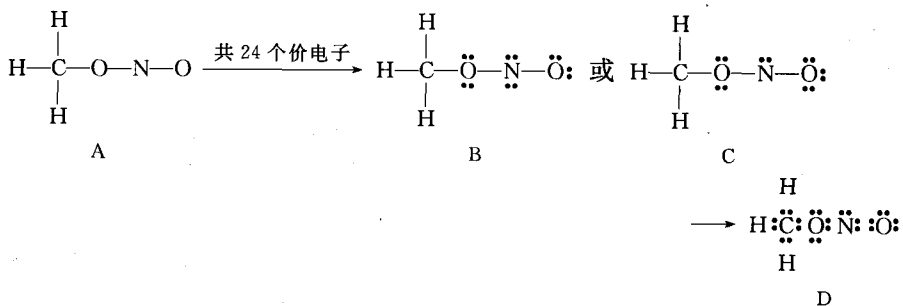


(2) CH_3OCH_3

按上述方法 CH_3OCH_3 的 Lewis 结构式为 C:



(3) CH_3ONO 的 Lewis 结构式为 D:

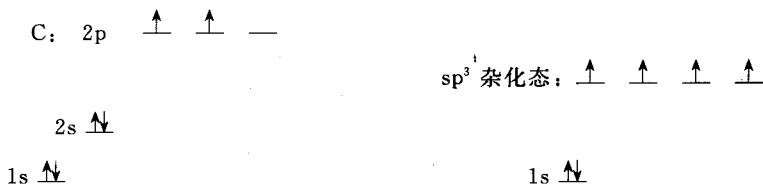


B 中氧原子只有 6 个电子, C 中 N 原子只有 6 个电子, 均不符合八隅律的要求, 只能利用与相邻原子共享电子即形成双键的形式来满足八隅律 ($\text{CH}_3-\text{O}=\text{N}=\text{O}$), 因此式 D 是 CH_3ONO 最稳定的 Lewis 结构式。

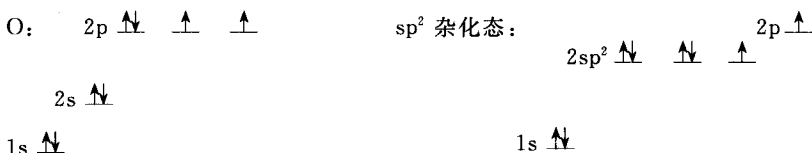
例 2 按能级的高低对碳原子、 sp^3 杂化态的碳原子、氧原子、 sp^2 杂化态的

氧原子轨道中的电子进行排列。

解析：碳原子的原子序数为 6：



氧原子的原子序数为 8：



例 3 判断下画线原子的杂化状态。

- (1) $CH_3\underline{C}H_2OH$ (2) $CH_3CH_2\underline{N}H_2$ (3) $CH_3-\underline{O}-CH_3$
- (4) $H_3C-\underline{C}-CH_3$ (5) $CH_3C\underline{=N}$
- \parallel
 O

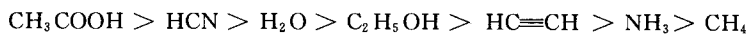
解析：

题号	杂化原子	σ 键的数目	+	未共享电子对的数目	=杂化轨道数目	杂化态
(1)	C	4		0	4	sp^3
(2)	N	3		1	4	sp^3
(3)	O	2		2	4	sp^3
(4)	O	1		2	3	sp^2
(5)	N	1		1	2	sp

例 4 下列反应能否进行，如能反应，请写出产物。

- $HC\equiv CH + NaNH_2 \rightarrow$
- $HC\equiv CNa + H_2O \rightarrow$
- $HC\equiv CNa + CH_3COOH \rightarrow$
- $HC\equiv CNa + C_2H_5OH \rightarrow$
- $HC\equiv CH + NaCN \rightarrow$
- $HC\equiv CH + CH_3Li \rightarrow$

解析：化合物的酸性由强至弱的顺序为



强酸能把弱酸从其盐中置换出来。

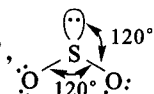
- (1) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3$
- (2) $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaOH}$
- (3) $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CH}_3\text{COONa}$
- (4) $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$
- (5) 不反应, 因为酸性 $\text{HC}\equiv\text{CH} < \text{HCN}$ 。
- (6) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CH}_3\text{Li} \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CLi} + \text{CH}_4$

例5 解释下列现象。

- (1) H—Cl 键长(0.127 nm)比 H—F 键长(0.092 nm)长, 但它的偶极矩却比较小。
- (2) CO_2 是非极性分子而 SO_2 是极性分子($\mu = 5.33 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)。
- (3) NH_3 的偶极矩($\mu = 4.9 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)比 NF_3 的偶极矩($\mu = 0.8 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)大。

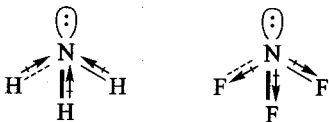
解析: (1) 偶极矩 $\mu = q \cdot d$, F 的电负性比 Cl 大, 虽然 d 比较小, 但 q 却比较大, 因此 HF 的 μ 仍然较 HCl 的 μ 大。

(2) 分子的偶极矩与分子的构型有关, 偶极矩是矢量。 CO_2 分子中 C 为 sp 杂化, 是直线形结构, 两个 C—O 键的极性相反彼此相互抵消($\mu = 0$), 为非极性

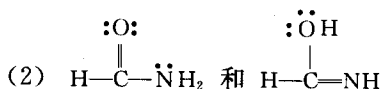
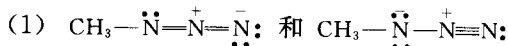
分子; SO_2 中 S 为 sp^2 杂化, O—S—O 键角为 120° ,  , 两个 S—O 键极

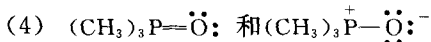
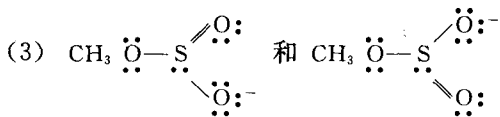
性不能相互抵消, 故分子有极性。

(3) NH_3 分子中 N 为 sp^3 杂化, 角锥形结构, 三个 N—H 键的键矩方向指向 N, 与 N 的未共享电子对方向一致; 而在 NF_3 分子中, N 也为 sp^3 杂化, 角锥形结构, 但三个 N—F 键的键矩方向指向 F, 与 N 上未共享电子对的方向相反, 相互抵消的结果使 NF_3 的偶极矩很小。



例6 下列各组结构式中, 哪一组可以用共振符号“ \longleftrightarrow ”表示? 哪一组用平衡符号“ \rightleftharpoons ”表示?





解析: (1)、(3)、(4)可以用“ \longleftrightarrow ”表示,因为它们符合共振式书写规则,电子对动,核不动;满足 Lewis 结构式要求。

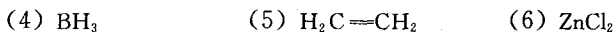
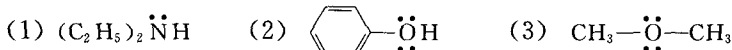
(2) 是互变异构,用“ \rightleftharpoons ”表示。核发生了改变,不是共振关系。

自我提升

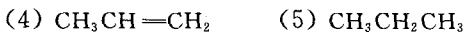
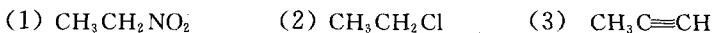
1. 比较下列化合物的键能大小:



2. 下列化合物哪些属于 Lewis 酸? 哪些属于 Lewis 碱?



3. 比较下列化合物的极性:

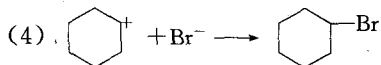
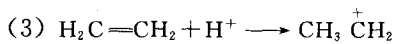
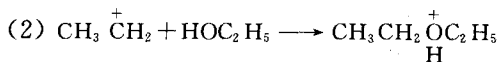
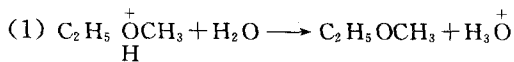


4. 甲醛的偶极矩($\mu=7.49 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)比 CH_3F 的偶极矩($\mu=5.97 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$)更大? 为什么?

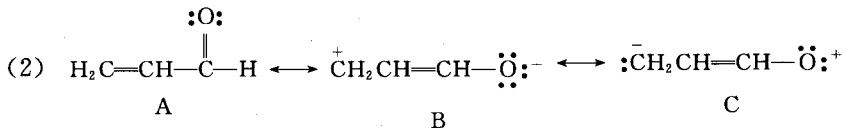
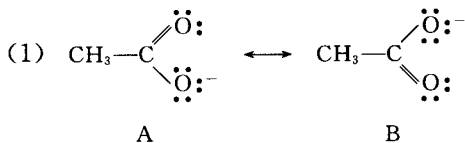
5. 比较离子的稳定性:



6. 指出下面反应物中的酸和碱:



7. 指出下列各组共振结构对该共振杂化体相对贡献的大小顺序:



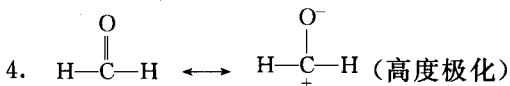
自我提升参考答案

1. (3) > (4) > (2) > (1)

2. Lewis 酸: (4), (6), (7)

Lewis 碱: (1), (2), (3), (5), (8)

3. (1) > (2) > (3) > (4) > (5)



5. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > (\text{CF}_3)_3\text{C}^+$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}^- < (\text{CF}_3)_3\text{C}^-$

6. (1) 酸 $\text{C}_2\text{H}_5\overset{+}{\text{O}}\text{CH}_3$ 碱 H_2O (2) 酸 $\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ 碱 HOC_2H_5

(3) 酸 H^+ 碱 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (4) 酸 C_6H_6^+ 碱 Br^-

7. (1) A=B(等价结构, 贡献相等)

(2) A > B > C

习题解答

1-1 扼要解释下列术语。

(1) 有机化合物

(2) 键能、键的解离能

(3) 键长

(4) 极性键

(5) σ 键

(6) π 键

(7) 活性中间体

(8) 亲电试剂

(9) 诱导效应

(10) Lewis 碱

(11) 溶剂化作用

(12) 亲核试剂

(13) 动力学控制反应

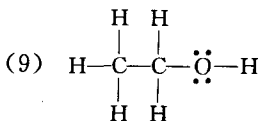
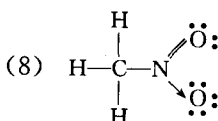
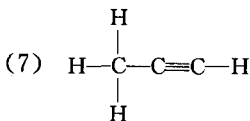
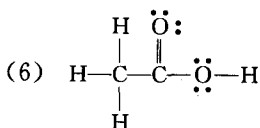
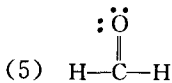
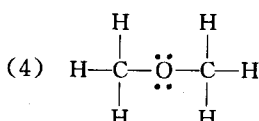
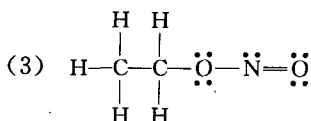
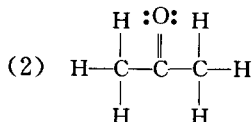
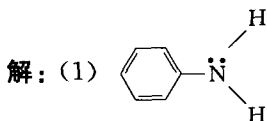
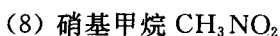
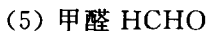
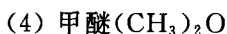
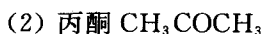
(14) 热力学控制反应

解：略。

1-2 简述处理化学键的价键法、分子轨道法和共振论。

解：简单地说,用 Lewis 的电子配对法处理共价键,形成共价键的一对电子局限在成键两原子间的定域观点处理化学键的理论称为价键法(理论)。通过复杂的量子力学运算处理共价键,形成共价键的电子分布在整个分子间,不限于两个成键原子间的非定域观点处理化学键的理论,称为分子轨道法(理论)。共振论是用几个经典的 Lewis 的结构式表示一个电子离域体系的化学键的方法,是价键法的发展,在价键法和分子轨道法间起到“桥梁”作用。

1-3 写出下列化合物短线构造式。如有孤对电子,请用黑点标明。



[知识点] 有机化合物构造式的书写方法。

1-4 杂化对键的稳定有何影响? 按能量递增的顺序排列 s, p, sp, sp^2, sp^3 轨道。并画出这些轨道的形状。