



21世纪高等院校经典教材同步辅导
ERSHIYI SHIJI GAODENG YUANXIAO JINGDIAN JIAOCITONG BUFUDAO

与徐寿昌主编《有机化学》(第二版)配套

有机化学

全程导学及习题全解

主编 赵宝辉



- ◆ 知识归纳 梳理主线重点难点
- ◆ 习题详解 精确解答教材习题
- ◆ 提高练习 巩固知识迈向更高



中国时代经济出版社
China Modern Economic Publishing House



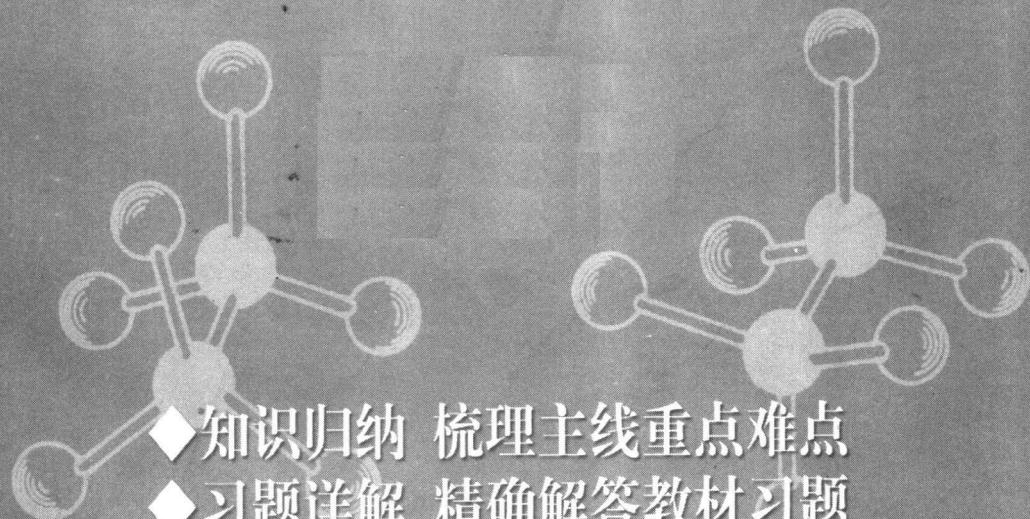
21世纪高等院校经典教材同步辅导
ERSHIYISHIJI GAODENG YUANXIAO JINGDIAN JIAOCAIT

与徐寿昌主编《有机化学》(第二版)配套

有机化学

全程导学及习题全解

主编 赵宝辉



中国时代经济出版社
China Modern Economic Publishing House

图书在版编目(CIP)数据

有机化学全程导学及习题全解 / 赵宝辉主编.

—北京：中国时代经济出版社，2007.9

(21世纪高等院校经典教材同步辅导)

ISBN 978-7-80221-371-5

I . 有... II . 赵... III . 有机化学—高等学校—教学参考资料

IV . 062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 104192 号

有机化学全程导学及习题全解

赵宝辉 主编

出版者	中国时代经济出版社
地 址	北京东城区东四十条 24 号 青蓝大厦 11 层东办公区
邮 编	100007
电 话	(010)68320825 (发行部) (010)88361317 (邮购)
传 真	(010)68320634
发 行	各地新华书店
印 刷	北京鑫海达印刷有限公司
开 本	787 × 1092 1/16
版 次	2007 年 9 月第 1 版
印 次	2007 年 9 月第 1 次印刷
印 张	20.75
字 数	350 千字
印 数	1~5000 册
定 价	25.00 元
书 号	ISBN 978-7-80221-371-5

版权所有 侵权必究

前　　言

本书是与徐寿昌主编的《有机化学》（第二版）配套的习题参考书。该书共分二十章，每章均由内容提要与学习重点、典型例题分析及习题全解三部分组成。在每章的内容提要与学习重点部分中对本章的主要内容进行简要总结，使读者对各章节的内容有一个十分清晰的轮廓，帮助读者理解和掌握知识要点。典型例题分析部分与各章基本内容同步，例题解答中力求介绍解题思路和解题技巧，旨在提高读者的分析问题和解决问题的能力，并起到复习、巩固、拓宽、贯通的作用。由于有机化学的答案不是唯一的，尤其鉴别、分离及有机合成题等，因此各章例题及习题解答部分仅作为读者学习参考，不一定是最佳答案，读者可以自己进一步推敲，只要解题过程合理，答案就是正确的。

南开大学李晨曦教授、肖贵斌博士、任怡、王丽、天津科技大学查瑞涛博士、天津医科大学吴红颖及天津理工大学陆燕博士等对本书的编写提出了许多宝贵意见，在此表示衷心的感谢。对《有机化学》（第二版）教材作者徐寿昌老师表示衷心的感谢。

限于编者水平，书中不妥和错误之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编　　者

2007年6月

目 录

第一章 有机化合物的结构和性质	(1)
内容提要与学习重点	(1)
典型例题分析	(2)
第二章 烷烃	(4)
内容提要与学习重点	(4)
典型例题分析	(5)
习题全解	(7)
第三章 烯烃	(16)
内容提要与学习重点	(16)
典型例题分析	(18)
习题全解	(24)
第四章 炔烃 二烯烃 红外光谱	(32)
内容提要与学习重点	(32)
典型例题分析	(34)
习题全解	(41)
第五章 脂环烃	(49)
内容提要与学习重点	(49)
典型例题分析	(51)
习题全解	(56)

第六章 单环芳烃	(63)
内容提要与学习重点	(63)
典型例题分析	(65)
习题全解	(71)
第七章 多环芳烃和非苯芳烃	(82)
内容提要与学习重点	(82)
典型例题分析	(85)
习题全解	(89)
第八章 立体化学	(94)
内容提要与学习重点	(94)
典型例题分析	(95)
习题全解	(102)
第九章 卤代烃	(111)
内容提要与学习重点	(111)
典型例题分析	(114)
习题全解	(119)
第十章 醇和醚	(135)
内容提要与学习重点	(135)
典型例题分析	(137)
习题全解	(144)
第十一章 酚和醌	(161)
内容提要与学习重点	(161)
典型例题分析	(162)
习题全解	(167)
第十二章 醛和酮 核磁共振谱	(176)
内容提要与学习重点	(176)
典型例题分析	(178)

习题全解	(184)
第十三章 羧酸及其衍生物	(196)
内容提要与学习重点	(196)
典型例题分析	(198)
习题全解	(205)
第十四章 β-二羰基化合物	(218)
内容提要与学习重点	(218)
典型例题分析	(219)
习题全解	(224)
第十五章 硝基化合物和胺	(233)
内容提要与学习重点	(233)
典型例题分析	(236)
习题全解	(242)
第十六章 重氮化合物和偶氮化合物	(253)
内容提要与学习重点	(253)
典型例题分析	(255)
习题全解	(263)
第十七章 杂环化合物	(276)
内容提要与学习重点	(276)
典型例题分析	(279)
习题全解	(284)
第十八章 碳水化合物	(290)
内容提要与学习重点	(290)
典型例题分析	(292)
习题全解	(296)
第十九章 氨基酸 蛋白质 核酸	(303)
内容提要与学习重点	(303)

典型例题分析	(305)
习题全解	(311)
第二十章 元素有机化合物	(314)
内容提要与学习重点	(314)
典型例题分析	(314)
习题全解	(318)

第一章 有机化合物的结构和性质

内容提要与学习重点

1. 有机化合物和有机化学

有机化合物的主要特征是它们都含有碳原子，即都是碳化合物，有机化学就是研究碳化合物的化学。

2. 有机化合物的特点

(1) 有机化合物在结构上的主要特点为同分异构现象。有机化合物的分子式相同而结构相异，因而其性质也各异的不同化合物，称为同分异构体，这种现象叫做同分异构现象。

(2) 有机化合物性质上的特点：① 大多数有机化合物都可以燃烧；② 一般有机化合物的热稳定性比较差，受热分解；③ 许多有机化合物在常温下是气体或液体。常温下是固体的有机化合物，它们的熔点一般也比较低；④ 一般有机化合物难溶或不溶于水；⑤ 一般有机化学反应都比较慢，通常要以加热、加催化剂或光照等手段加速反应进行；⑥ 有机反应往往不是单一的反应，反应物之间同时并行若干不同的反应，可以得到几种产物。

3. 有机化合物中的共价键

(1) 由于碳原子核对外层四个价电子有一定的控制能力，当碳原子和其他元素形成化合物时，它不易获得或失去价电子，而是和其他的元素各提供一个电子而形成两个原子共有的电子对，即形成把两个原子结合在一起的化学键，这种化学键叫做共价键。

(2) 由一对共用电子的点来表示的一个共价键的结构式，叫做路易斯结构式。如果将这一对电子的点改用一根短划线来表示一个共价键，这种结构式叫做凯库勒结构式。

(3) 共价键理论主要包括价键理论和分子轨道理论。

4. 有机化合物中的共价键的性质

(1) 键长 形成共价键的两个原子的原子核之间，保持一定的距离，这个距离叫做键长(键距)。

(2) 键角 共价键之间的夹角，叫做键角。

(3) 键能 键能是指多原子分子中同种共价键均裂时每个键所需的平均能量。键的离解能是指断裂或形成一个共价键所消耗或放出的能量，这是每根键的一种特性。键能可表示两个原子结合的稳定程度：结合得越牢固，键的强度越大，断裂时所需的能量也越大。

(4) 键的极性 对于相同的原子形成的共价键来说，成键电子云是对称分布在两个原子之

间的,这种共价键没有极性,称为非极性共价键;当两个不同的原子结合形成共价键时,由于这两个原子对价电子的引力不同,使一个原子带部分负电,而另一个原子则带有部分正电,这种由于电子云的不完全对称而呈现极性的共价键叫做极性共价键。元素的电负性相差越大,共价键的极性也越大。共价键的极性大小可以用偶极距来表示。

5. 共价键的断裂

有机化合物发生化学反应是一部分共价键的断裂和形成的过程。共价键的断裂方式有两种:

- (1) 均裂 两个原子之间的共用电子对均匀分裂,两个原子各保留一个电子,这种断裂方式称为共价键的均裂。这种断裂方式生成自由基活性中间体,进行自由基型反应。
- (2) 异裂 两个原子之间的共用电子对完全转移到其中一个原子上,这种断裂方式称为共价键的异裂。这种断裂方式生成带正电或带负电的离子活性中间体,进行离子型反应。

6. 有机化学中的酸碱概念

- (1) 布伦斯特酸碱定义 凡是能给出质子的叫做酸,凡是能与质子结合的叫做碱。
- (2) 路易斯酸碱定义 凡是能接受外来电子对的叫做酸,凡是能给予电子对的叫做碱。

7. 有机化合物的分类

有机化合物可以按碳链分类和按官能团分类。

典型例题分析

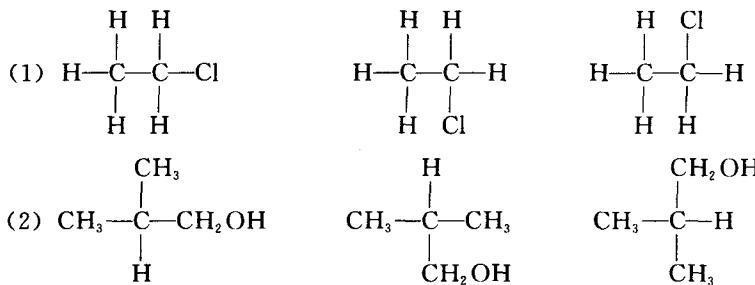
【例 1】 有机化合物中原子之间主要以共价键结合,为什么?

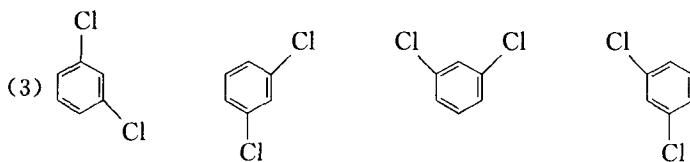
【答】 有机化合物是以碳原子结合的碳链为母体的,而碳元素本身电负性适中,在和其他原子结合时,不易得到或失去电子而形成离子键,而是在两个原子之间形成共用电子对,即共价键。

【例 2】 键能和键的离解能是否为同一概念?如果不是,其区别是什么?

【答】 对双原子分子,键能和键的离解能是一致的。对于多原子来说,键能和键的离解能是有区别的,键能是同类键的离解能的平均值。

【例 3】 下列各组结构式是否代表同一种化合物?



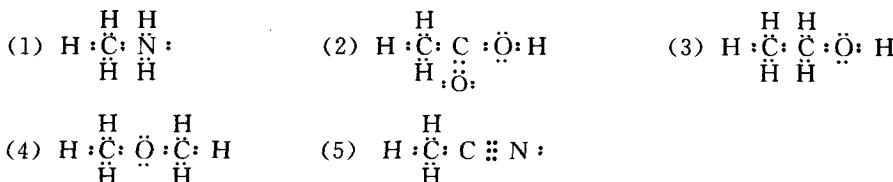


【答】 (1)、(2)、(3)各组结构式代表同一种化合物。

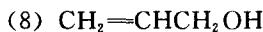
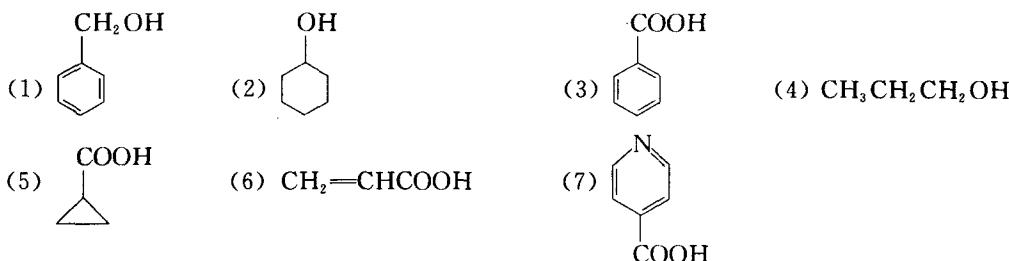
【例 4】 写出下列化合物可能的路易斯结构式。

- (1) CH_3NH_2 (2) CH_3COOH (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (4) CH_3OCH_3 (5) CH_3CN

【答】



【例 5】 下列化合物根据官能团划分,哪些属于同一类化合物? 称作何种化合物? 按碳链划分,哪些属于同属一族? 为何族?



【答】 按官能团划分:(1)、(2)、(4)、(8)为醇;(3)、(5)、(6)、(7)为羧酸。按碳链划分:(2)、(4)、(6)、(8)为脂肪族;(1)、(3)为芳香族;(7)为杂环族。

【例 6】 下列化合物中偶极距为零的选项是哪个?

- (1) H_2O (2) CBr_4 (3) I_2 (4) CHCl_3 (5) HBr (6) NH_3 (7) CH_3I

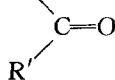
【答】 (2) 和 (3)

【例 7】 画出下列官能团的结构式。

- (1) 羟基 (2) 氨基 (3) 氯基 (4) 醛基 (5) 酮基 (6) 羧基

【答】

- (1) $-\text{OH}$ (2) $-\text{NH}_2$ (3) $-\text{Cl}$ (4) $-\text{CHO}$ (5) $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R}' \end{array}$ (6) $-\text{COOH}$



第二章 烷 烃

内容提要与学习重点

1. 烷烃的结构

(1) 烷烃只含有碳和氢两种元素, 碳与碳以单键相连, 其余碳价完全为氢所饱和。烷烃也称作饱和烃。烷烃通式为 $C_n H_{2n+2}$ 。

(2) 烷烃分子中的碳原子, 按照它们所连碳原子的数目的不同, 可以分为四类: 只连有一个碳原子的称为伯碳原子(第一碳原子), 标记为“ 1° ”; 连有两个碳原子的称为仲碳原子(第二碳原子), 标记为“ 2° ”; 连有三个碳原子的称为叔碳原子(第三碳原子), 标记为“ 3° ”; 连有四个碳原子的称为季碳原子(第四碳原子), 标记为“ 4° ”。与伯、仲、叔、季碳原子相连的氢原子, 分别称为伯、仲、叔、季氢原子。

(3) 烷烃碳原子之间通过 σ 键连接, 由于 σ 键的自由旋转, 形成的分子中各原子或取代基在空间的不同排布, 这种各原子在空间的不同排布方式称为构象。分子的构象可以用纽曼投影式和透视式表示。

2. 烷烃的命名

烷烃的系统命名法是采用 IUPAC 命名规则, 结合我国文字特点而制订的。

(1) 直链烷烃按碳原子数命名, 碳原子数在十以内的, 依次用天干(甲、乙、丙、丁、戊等)来代表碳原子数, 在十以上的直接用中文数字来表明碳原子的数目。

(2) 带支链的烷烃可以看作直链烷烃的烷基衍生物。

① 选择一个最长的碳链为主链, 命名为某烷, 将构造式较短的作为支链, 看作取代基。

② 从最接近取代基的主链一端开始, 将主链碳原子用阿拉伯数字编号, 把取代基的位次和名称写在母体名称之前, 表示取代基位次的阿拉伯数字和汉字之间加一短横。

③ 命名取代基时, 把它们的母体链上的位次作为取代基的前缀。同一主链上如有几个相同的取代基, 取代基的位次号数应逐个注明, 阿拉伯数字之间用逗号隔开。取代基的个数用中文数字表示。如含有几个不同的取代基, 按其复杂程度依次列出, 简单的取代基放在前面, 复杂的取代基放在后面。如主链碳原子有两种编号, 应使取代基的位次之和最小。

④ 如有等长的碳链均可作主链时, 应选择取代基较多的为主链。

3. 烷烃的物理化学性质

(1) 烷烃的物理性质

① 沸点 随烷烃的相对分子质量的增加, 分子间的作用力增加, 其沸点相应的升高; 同数碳

原子的构造异构体中,分子的支链越多,则沸点越低。

② 熔点 烷烃熔点变化规律基本上也随分子相对质量的增加而增加。熔点一般随着分子对称性的增加而升高,但偶数碳原子烷烃的熔点比相邻奇数碳原子的熔点高。

③ 相对密度 烷烃的相对密度也随着相对分子质量的增加而增加,最后接近于 0.8 左右。

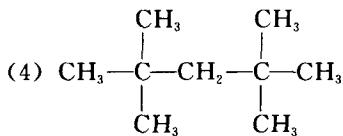
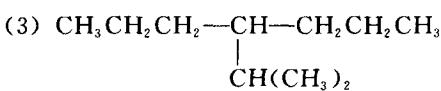
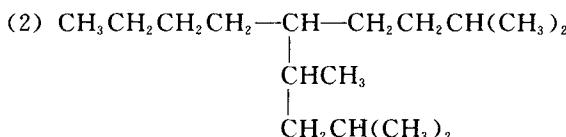
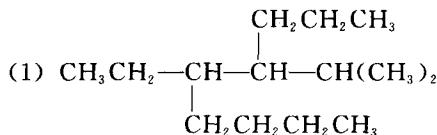
④ 溶解度 烷烃为非极性分子,与水不互溶。易溶于非极性溶剂。

(2) 烷烃的化学性质

烷烃是一类对许多化学试剂不活泼的有机化合物。在室温下不和强酸、强碱、强氧化剂及还原剂等发生化学反应。但在一定的条件下,例如高温、高压、光照或催化剂的影响下,烷烃可能发生化学反应,如氧化反应、异构化反应、裂化反应、取代反应等。

典型例题分析

【例 1】 用系统命名法命名下列化合物。

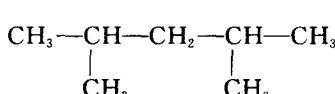
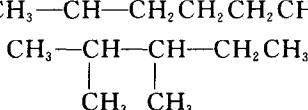
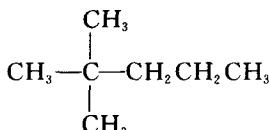
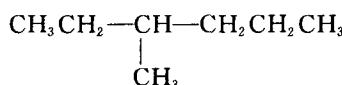


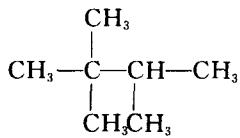
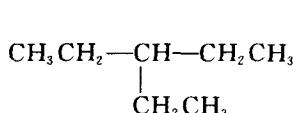
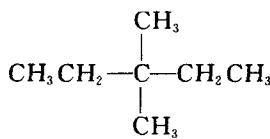
【答】 (1) 5-乙基-4-异丙基壬烷 (2) 2,4,8-三甲基-5-丁基壬烷 (3) 4-异丙基庚烷

(4) 2,2,4,4-四甲基戊烷

【例 2】 写出分子式为 C_7H_{16} 的同分异构体的构造式。

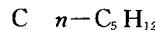
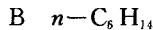
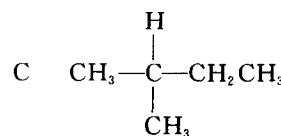
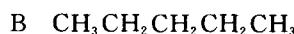
【答】 同分异构体共 9 种, 分别如下:



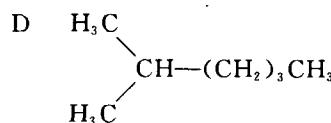
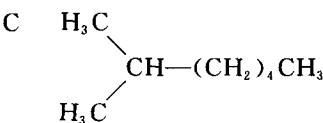
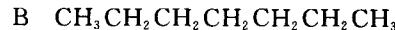
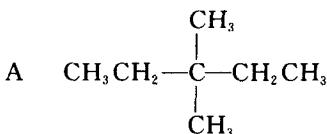


【例 3】 比较下列各组化合物的指定性质。

(1) 熔点



(2) 沸点

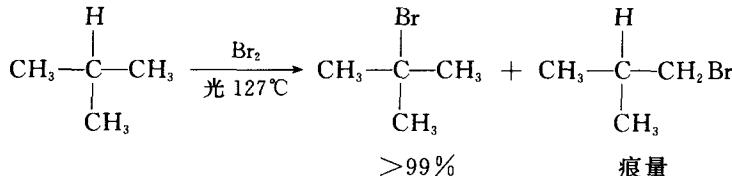


【答】

(1) ① A>B>C ② A>B>C

(2) C>B>D>A>E

【例 4】 试分析以下化学反应中, 影响产物组成的主要因素, 是几率因素还是氢的活泼性?



【答】 决定烷烃发生卤代反应产物的因素有几率因素、氢的活泼性以及卤素的活性等。从反应物的结构看, 如果几率因素起决定作用的话, 溴原子应该取代甲基上的氢原子, 主要产物应该是 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ 。而从产物看并不是这个结果, 因此溴代反应中, 氢的活泼性起了决定作用, 氢的活泼性为叔氢>仲氢>伯氢, 叔氢的高活泼性有利于溴原子取代反应, 即决定该反

应产物的主要因素为氢的活性。

【例 5】 在甲烷的氯代反应中,下列化合物哪些不能产生?

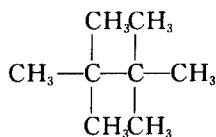
- (1) 氯化氢 (2) 四氯化碳 (3) 乙烷 (4) 氢气 (5) 三氯甲烷

【答】 (4) 氢气。

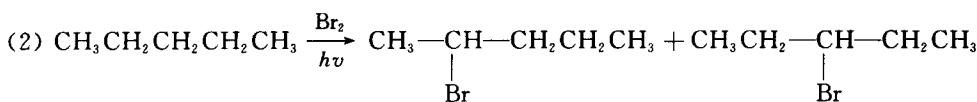
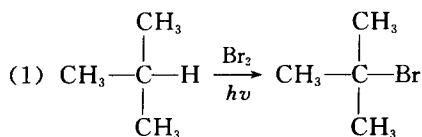
【例 6】 某烷烃相对分子质量为 114,在光照下与氯气发生反应,仅能得到一种一氯化产物,请推测该烷烃的结构式。

【答】 烷烃的通式为 C_nH_{2n+2} ,由相对分子质量可知,即 $12n+2n+2=114$, $n=8$ 。

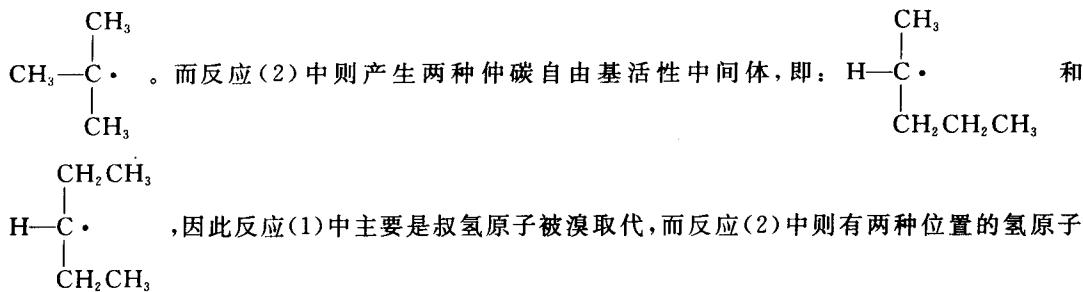
该烷烃与氯气反应只能得到一种一氯化物,所以此烷烃应该是一对称结构,因此推测该烷烃的结构式为:



【例 7】 试解释下列反应。

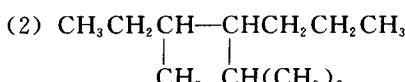
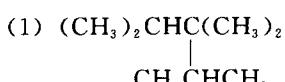


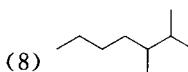
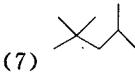
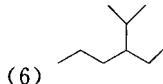
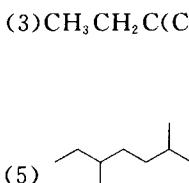
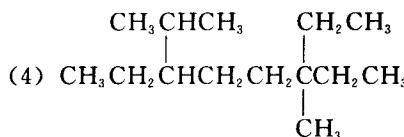
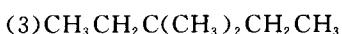
【答】 烷烃的卤代反应是自由基反应历程。自由基活性中间体的稳定性次序为叔>仲>伯,越稳定的自由基活性中间体越容易生成。在反应(1)中生成较稳定的叔碳自由基,即



习题全解

1. 用系统命名法命名下列化合物:



**【解】**

(1) 2,3,3,4-四甲基戊烷

(2) 3-甲基-4-异丙基庚烷

(3) 3,3-二甲基戊烷

(4) 2,6-二甲基-3,6-二乙基辛烷

(5) 2,5-二甲基庚烷

(6) 2-甲基-3-乙基己烷

(7) 2,2,4-三甲基戊烷

(8) 2-甲基-3-乙基庚烷

2. 试写出下列各化合物的构造式:

(1) 2,2,3,3-四甲基戊烷

(2) 2,3-二甲基庚烷

(3) 2,2,4-三甲基戊烷

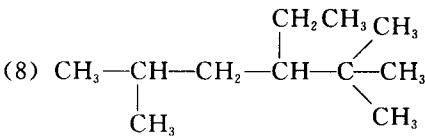
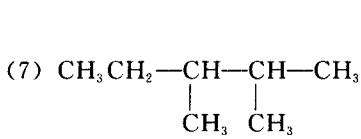
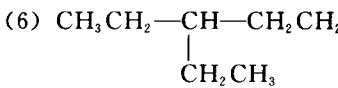
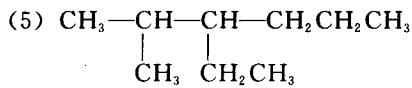
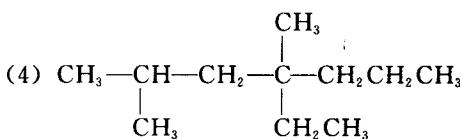
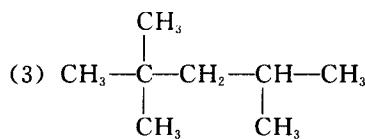
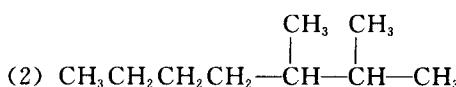
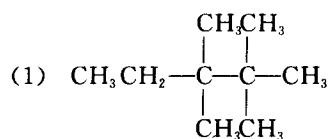
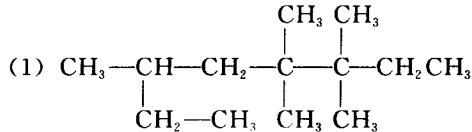
(4) 2,4-二甲基-4-乙基庚烷

(5) 2-甲基-3-乙基己烷

(6) 三乙基甲烷

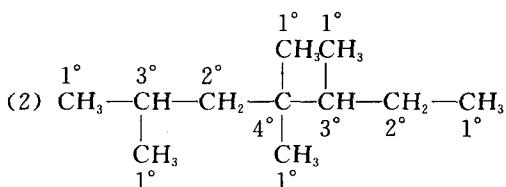
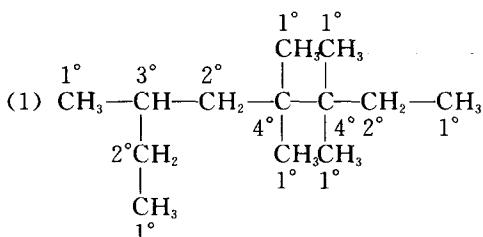
(7) 甲基乙基异丙基甲烷

(8) 乙基异丁基叔丁基甲烷

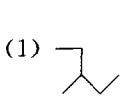
【解】**3.** 用不同符号标出下列化合物中伯、仲、叔、季碳原子:



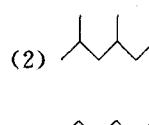
【解】



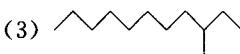
4. 下列各化合物的系统命名对吗？如有错的话，指出错在哪里？试正确命名之。



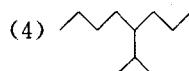
2-乙基丁烷



2,4-2 甲基己烷



3-甲基十二烷



4-丙基庚烷



4-二甲基辛烷



1,1,1-三甲基-3-甲基戊烷

【解】

(1) 错误。应该选择最长的碳链作为主链。改为：3-甲基戊烷。

(2) 错误。取代基的总数目应该用中文数字表示。改为：2,4-二甲基己烷。

(3) 错误。主链碳原子数为十一。改为：3-甲基十一烷。

(4) 错误。主链和取代基命名错误。改为：4-异丙基辛烷。

(5) 错误。相同的取代基的位次都要标注。改为：4,4-二甲基辛烷。

(6) 错误。主链选择错误，相同的取代基要合并。改为：2,2,4-三甲基己烷。

5. 不要查表试将下列烃类化合物按沸点降低的次序排列。

(1) 2,3-二甲戊烷

(2) 正庚烷

(3) 2-甲基庚烷

(4) 正戊烷

(5) 2-甲基乙烷

【解】 烷烃类化合物的沸点随相对分子质量的增加而升高；同数碳原子的烷烃，分子中支链越多，沸点越低。

按沸点降低的次序排列为：(3)>(2)>(5)>(1)>(4)。

6. 作出下列各化合物位能对旋转角度的曲线，只考虑所列出的键的旋转，并用纽曼投影式表示出能峰、能谷的构象。

(1) CH_3-CH_3

(2) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_3$