



有机化学

「(高教·第二版)」

全析精解

许国根 许萍萍 编

西北工业大学出版社

金析丛书

有机化学
(高教 第二版)
全 析 精 解

许国根 许萍萍 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书按照胡宏纹主编的《有机化学》(第二版)教材的章节顺序,分别介绍了教学要求、知识要点、常考题型分析等内容,另外给出了教材习题的全部详细解答。附录提供了课程模拟试题和硕士研究生入学考试试题,供读者检验学习效果和应考练习时参考。

本书可作为理工科学生学习有机化学课程的教学参考书,也可作为备考相关专业硕士研究生及大专、成教、函授、电大、职大等化学相关专业学生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学全析精解/许国根,许萍萍编. —西安:西北工业大学出版社,2006.6

(全析丛书)

ISBN 7-5612-2097-9

I. 有… II. ①许…②许… 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(2006)第 064591 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电话:(029)88493844 88491757

网址:www.nwpup.com

印刷者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开本:850 mm×1 168 mm 1/32

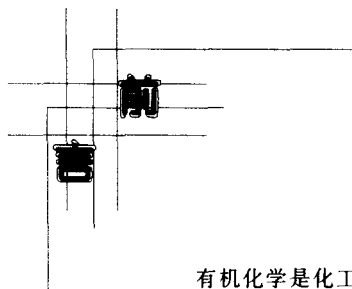
印张:19.75

字数:656 千字

版次:2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月第 1 次印刷

印数:1~5 000 册

定价:26.00 元



有机化学是化工、生命科学、医学、农学、环保专业的一门重要基础课。多年的教学经验告诉我们,学生对有机化学课程的理解可能并不很困难,但对于所学知识的实际运用就会遇到问题。多解习题,掌握解题技巧和解题思路无疑是掌握和巩固有机化学知识,解决易学难精困惑的有效方法之一,对于初学者,这一点尤为突出。基于这个目的,根据目前教学改革的发展趋势,以高等教育出版社出版的胡宏纹主编的《有机化学》(第二版)为模板,结合编者多年的教学实践经验,我们编写了本书。

本书按照胡宏纹主编的《有机化学》(第二版)的章节顺序编写,每章均设4个知识板块:内容点睛、常考题型、习题精解、补充练习题。内容点睛由教学要求、知识要点、重点难点3部分组成,以期用较少的篇幅帮助读者(本科生、专科生、函授生、自考生等)理解和掌握有机化学的基本内容和基本理论;常考题型部分选择了有机化学中具有代表性的例题,对其进行较详细的分析,归纳出解题思路与方法,目的是启发学生思维,提高学生灵活应用基础知识解题的能力;习题精解部分给出了《有机化学》(胡宏纹,第二版)教材各章节中全部习题的详细解答,为读者学习和教师授课提供方便;补充练习题部分则精选了适量的练习题,并附有参考解答,以便读者检验自己对所学知识的掌握程度。习题精解和补充练习题主要是从现行教科书中精心筛选出来的,具有典型性和代表性。

本书虽是以《有机化学》(胡宏纹,第二版)为模板,但对使用其他版本《有机化学》教材进行学习的读者也具有重要的参考价

2 有机化学全析精解

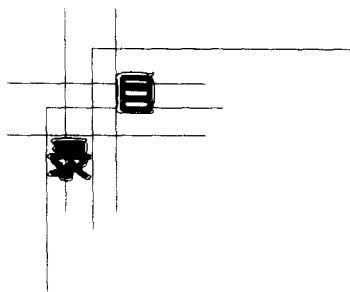
值。通过本书的学习,不仅仅使读者掌握《有机化学》(胡宏纹,第二版)教学的内容,更主要的是帮助学生全面理解和掌握有机化学课程的教学内容,如能达到这一点,会使编者觉得欣慰。

在本书的编写过程中,得到了西北工业大学出版社的大力支持和积极帮助,在此表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在错误和疏漏之处,敬请各位读者不吝赐教和指正。

编 者

2006 年 3 月



第 1 章 绪论	1
1.1 内容点睛	1
1.2 常考题型	6
1.3 习题精解	7
第 2 章 烷烃	9
2.1 内容点睛	9
2.2 常考题型	13
2.3 习题精解	17
2.4 补充练习题	24
第 3 章 环烷烃	26
3.1 内容点睛	26
3.2 常考题型	31
3.3 习题精解	35
3.4 补充练习题	38
第 4 章 对映异构	40
4.1 内容点睛	40
4.2 常考题型	44
4.3 习题精解	50
4.4 补充练习题	58
第 5 章 卤代烷	60
5.1 内容点睛	60
5.2 常考题型	67
5.3 习题精解	73
5.4 补充练习题	77

II 有机化学全析精解

第6章 烯烃	79
6.1 内容点睛	79
6.2 常考题型	85
6.3 习题精解	90
6.4 补充练习题	99
第7章 炔烃和二烯烃	101
7.1 内容点睛	101
7.2 常考题型	108
7.3 习题精解	113
7.4 补充练习题	123
第8章 芳烃	126
8.1 内容点睛	126
8.2 常考题型	135
8.3 习题精解	143
8.4 补充练习题	156
第9章 核磁共振、红外光谱和质谱	160
9.1 内容点睛	160
9.2 常考题型	164
9.3 习题精解	172
第10章 醇和酚	175
10.1 内容点睛	175
10.2 常考题型	183
10.3 习题精解	190
10.4 补充练习题	207
第11章 醚	211
11.1 内容点睛	211
11.2 常考题型	215
11.3 习题精解	219
11.4 补充练习题	229
第12章 醛、酮	231
12.1 内容点睛	231
12.2 常考题型	240

12.3	习题精解	250
12.4	补充练习题	266
第 13 章	不饱和醛酮及取代醛酮	269
13.1	内容点睛	269
13.2	常考题型	276
13.3	习题精解	278
13.4	补充练习题	284
第 14 章	羧酸	287
14.1	内容点睛	287
14.2	常考题型	291
14.3	习题精解	301
14.4	补充练习题	311
第 15 章	羧酸衍生物	315
15.1	内容点睛	315
15.2	常考题型	322
15.3	习题精解	331
15.4	补充练习题	345
第 16 章	不饱和羧酸和取代羧酸	348
16.1	内容点睛	348
16.2	常考题型	360
16.3	习题精解	366
16.4	补充练习题	377
第 17 章	胺	380
17.1	内容点睛	380
17.2	常考题型	389
17.3	习题精解	397
17.4	补充练习题	410
第 18 章	其他含氮化合物	415
18.1	内容点睛	415
18.2	常考题型	422
18.3	习题精解	434
18.4	补充练习题	446

IV 有机化学全析精解

第 19 章 含硫、磷和硅的化合物	450
19.1 内容点睛	450
19.2 常考题型	457
19.3 习题精解	462
19.4 补充练习题	463
第 20 章 杂环化合物	466
20.1 内容点睛	466
20.2 常考题型	475
第 21 章 碳水化合物	484
21.1 内容点睛	484
21.2 常考题型	490
21.3 习题精解	497
21.4 补充练习题	505
第 22 章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	508
22.1 内容点睛	508
22.2 常考题型	519
22.3 习题精解	525
22.4 补充练习题	527
第 23 章 类酯、萜类化合物、甾族化合物和生物碱	530
23.1 内容点睛	530
23.2 常考题型	534
第 24 章 周环反应	539
24.1 内容点睛	539
24.2 常考题型	542
24.3 习题精解	547
24.4 补充练习题	551
第 25 章 ^{13}C 核磁共振谱	553
25.1 内容点睛	553
25.2 常考题型	554
第 26 章 有机合成	559
26.1 内容点睛	559

26.2 常考题型	570
26.3 习题精解	579
26.4 补充练习题	586
附录一 课程考试模拟题	589
模拟试题(一)	589
模拟试题(一)参考答案	592
模拟试题(二)	596
模拟试题(二)参考答案	598
模拟试题(三)	602
模拟试题(三)参考答案	604
附录二 研究生入学考试试题	610
试题(一)(南京大学)	610
试题(一)(南京大学)参考答案	611
试题(二)(中国科学技术大学)	613
试题(二)(中国科学技术大学)参考答案	618

第1章

绪论

1.1 内容点睛

一、教学要求

- (1) 掌握有机化合物与有机化学的定义、有机化合物的类型及特点。
- (2) 掌握有机化合物的结构特点,熟悉共价键的性质及其意义。
- (3) 熟悉有机化合物的结构测定方法。

二、知识要点

1. 有机化合物及其特点

有机化合物是指含碳的化合物或碳氢化合物及其衍生物。组成有机化合物的主要元素有 C, H, O, N, S, P, X(卤素)等。根据其结构特征,有机化合物具有以下特点:多数有机物易燃烧,易受热分解;许多有机物在常温下是气体,常温下为固体的则熔点较低;极性较弱或完全没有极性,不易溶于水;参与的化学反应速率较慢,并常伴有副反应发生。

有机化学是研究有机物(包括人工合成物及天然产物)的组成、结构、性质及其相互转化的一门学科。

2. 有机化合物的结构

有机化合物是组成分子的若干原子在分子内按一定的顺序和结合方式连接而形成不同的化合物。原子间的连接顺序和方式称为结构。

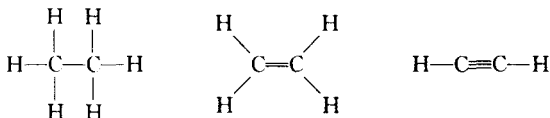
有机化合物的结构可以根据 19 世纪中叶 A. Kekule, A. Couper, A. M. Butleroff, J. H. Vant Hoff, J. A. LeBel 等提出的经典理论写出。

其要点如下:

- (1) 有机化合物中的碳元素总是四价的,其他元素都有各自的化合价,如氢正一价,氧负二价,氮正三价,卤素负一价。

2 有机化学全析精解

(2) 碳原子间可以彼此以单键、双键或三键结合。



(3) 饱和碳原子具有正四面体结构。以甲烷为例,它的碳原子位于正四面体的中心,四个氢位于正四面体的四个顶角上,C—H 键间的夹角为 109.5° (见图 1-1)。

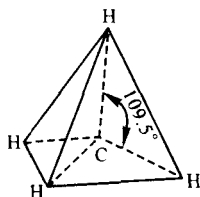


图 1-1 甲烷结构示意图

原子间的这种排列关系也可以用如图 1-2 所示的楔形立体结构式,或 Newman 投影式等表示。

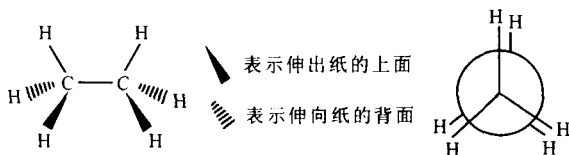


图 1-2 有机物楔形结构图和 Newman 投影式

(4) 分子结构决定分子性质,性质反映结构。

3. 原子轨道

在原子核周围空间中,出现电子的概率最大的区域为原子轨道,可以用波函数 φ 表示。 φ 是电子运动状态的空间坐标的函数。

原子轨道有 s, p, d, f 等不同类型,它们的形状、大小及能量各不相同,不同能量的电子分占不同类型的轨道。有机化合物一般只涉及 s, p 轨道,它们的形状如图 1-3 所示。

在排布原子核外的电子时,应遵循以下三条规则:

(1) 最低能量原理:电子的分布将尽可能使体系的能量最低,即优先占满低

能量轨道后再依序占据次低能级。

(2) 泡利(Pauli)不相容原理: 每个原子轨道最多只能容纳两个自旋相反的电子, 用符号 $\uparrow \downarrow$ 表示。

(3) 亨特(Hund)规则: 在相同能级的等价轨道(例如 3 个 p 轨道, 5 个 d 轨道等)上分布的电子, 在未成对以前, 将尽可能占据不同的轨道, 且自旋平行。

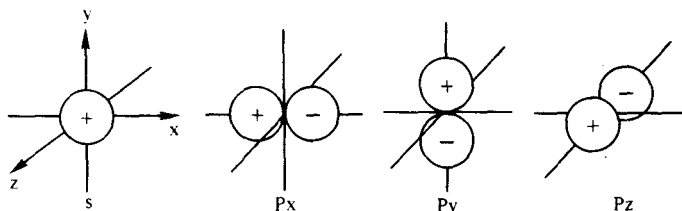


图 1-3 原子轨道示意图

4. 分子轨道、共价键

分子中的电子如同在孤立的原子中一样, 也占据着轨道, 而且几乎完全遵循同样的规则。

两个原子轨道通过交叠形成一个分子轨道, 这个轨道围绕于两个核的周围, 笼罩着两个原子, 从而形成一个共价键。

两个原子轨道交叠时可形成两种分子轨道。符号相同的原子轨道交叠时产生一个成键分子轨道, 符号相反原子轨道交叠时则产生一个反键分子轨道。成键轨道中, 两个原子间电子密度较高。因此, 成键轨道比单独的原子轨道能量低, 稳定性大。而反键轨道由于原子间出现节面, 能量较高而稳定性小。图 1-4 为分子轨道示意图。

原子轨道重叠时, 可以有两种方式重叠而形成两种共价键, 即 σ 键和 π 键。原子轨道沿着轨道的对称轴的方向互相交叠(顶端交叠)时产生 σ 分子轨道, 所形成的键叫 σ 键, 其相应的反键分子轨道用 σ^* 表示。成键原子核之间的联结线称为键轴, 其长度即为键长。两个平行的 p 轨道侧面交叠时形成 π 键或 π^* 键(见图 1-5)。

单键是 σ 键, 双键则由一个 σ 键和一个 π 键组成, 叁键则由一个 σ 键和两个 π 键组成。

有机化合物中常见的化学键除共价键, 还有离子键和配价键(配位键)。离子键是由正负离子通过强烈的静电引力而形成的化学键, 一般形成离子键的

4 有机化学全析精解

个元素的电负性相差 1.7 以上。配价键是特殊的共价键,它由给予体提供成键的电子对,接受体提供空轨道接纳成键的电子对而形成。

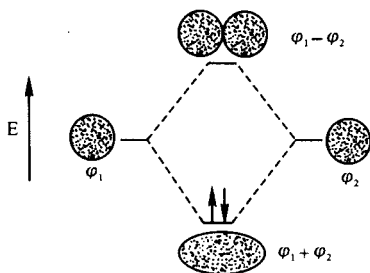


图 1-4 分子轨道示意图

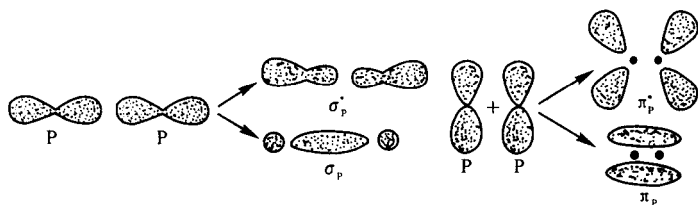


图 1-5 σ 键和 π 键

共价键的结构可以用电子对表示,称之为路易斯结构式。书写路易斯结构式时要把所有的价电子都表示出来。

5. 杂化轨道

甲烷(CH_4)分子中的四个 C—H 键都相同,因此,碳原子在形成甲烷时必须提供四个能量相同的原子轨道才能形成这四个相同的 σ 键。碳原子这四个相等的原子轨道被认为是由一个 2s 和三个 3p 轨道混杂(杂化)而成的。杂化后这四个轨道称为 sp^3 杂化轨道。

除了 sp^3 杂化以外,碳还可以进行 sp^2 和 sp 杂化。 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道的夹角和几何形状可总结如表 1.1 所示。

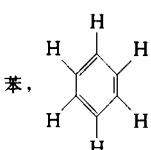
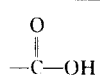
6. 有机化合物的官能团及分类

有机化合物的数目众多,种类也很多。作为某一类化合物,它们具有一些共同的性质,因为它们具有共同的基团——官能团。所谓的官能团是决定一类化合物典型性质的原子团。一些重要官能团的名称见表 1.2。

表 1.1 杂化轨道参数

杂化形成	轨道的夹角	几何形状	剩余轨道数
sp^3	109.5°	正四面体	0
sp^2	120°	正三角形	1
sp	180°	直线形	2

表 1.2 一些重要的官能团

化合物的类别	官能团	实例
烷烃	无	甲烷, CH_4
烯烃	 烯键	乙烯, $CH_2=CH_2$
炔烃	$-C\equiv C-$ 炔键	乙炔, $HC\equiv CH$
芳烃	芳环	苯, 
卤代烃	$-F, -Cl, -Br, -I$ 卤素	氯甲烷, CH_3Cl
醇	$-OH$ 羟基	甲醇, CH_3OH
醛或酮	 羰基	丙酮, $CH_3C(=O)CH_3$
羧酸	 羧基	甲酸, $H-C(=O)OH$
胺	$-NH_2$ 氨基 $-NH-$ 或亚氨基	甲胺, CH_3NH_2
磺酸	$-SO_3H$ 磺酸基	甲磺酸, CH_3SO_3H

为了研究方便,一般将有机化合物分门别类。分类的方法有很多种,最直接也是最常见的是按官能团分类。

三、重点与难点

重点:

(1)经典结构理论反映了原子间的结合方式及组成,它可以解释有机化合物广泛存在的同分异构现象及空间构型。

(2)原子轨道和分子轨道是描述原子和分子中电子运动状态的波函数,它代表的是电子在核外某区域出现的概率大小,而不是一般意义上的“轨道”。

(3)原子轨道重叠形成分子轨道时,有 σ 键和 π 键两种形式, σ 键是以“头碰头”, π 键是以“肩并肩”的形式结合而成的。

(4)在有机化合物中,碳原子一般以杂化轨道参与成键,杂化轨道有 sp^3 , sp^2 和 sp 等形式。

(5)有机化合物的种类很多,一般以其官能团进行分类。

难点:

(1)有机化合物的空间构型。

(2)原子轨道、分子轨道概念。

(3) σ 键和 π 键等概念。

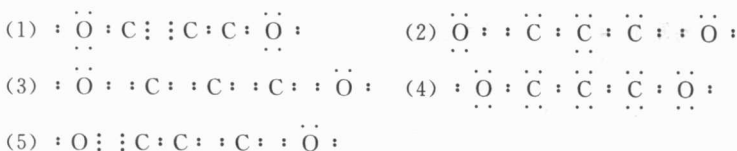
1.2 常考题型

例 1-1 与无机物相比,为什么有机物的熔点、沸点较低,水溶性较差?

解 这是由它们的结构特点所决定。无机物一般为离子晶体,晶体中正、负离子以静电互相作用;而有机物是共价分子,它的单位结构是分子。分子间的作用力为范德华力,比静电作用力要弱得多。因此,无机物的熔点和沸点一般都比较高,而有机物则较低。

水是极性、介电常数大的液体,而有机物是以共价键结合的分子,一般呈非极性或弱极性,因此,根据“相似相溶”原则,有机物一般不溶于水,除非结构中含有极性较大的官能团。

例 1-2 近来查明,二氧化碳(C_3O_2)是金星大气层的一个组成部分。下列诸式中哪一个是基态二氧化碳的电子结构式?



解 在上述的二氧化三碳路易斯结构式中,只有式(c)的碳为四价且氧全为二价,符合化学价键经典理论。

例 1-3 下列结构中带“*”原子杂化状态为 sp^2 的有哪几个?



解 根据 sp^2 杂化的特点及上述构造式可知,选项(1)和(4)带“*”原子为 sp^2 杂化。

1.3 习题精解

问题 1-1 用棍球模型证明: CHCl_3 , CH_2Cl_2 和 CHCl_3 都只有一种。

解 根据图 1-6 这三种化合物的立体结构,可知这三个化合物都具有对称面,所以,它们只能有一种。

问题 1-2 如碳原子的四个价排列在一个平面上,即碳原子位于正方形的中心,四个价指向正方形的四个顶点, CH_2Cl_2 可能有几种异构体?

解 有两种异构体,其结构如下:

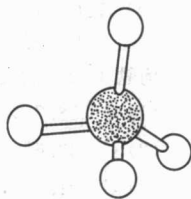


图 1-6

问题 1-3 如碳原子具有金字塔结构,即碳原子位于金字塔的尖端,四个价的方向与金字塔的棱边相同, CH_2Cl_2 可能有几种异构体?

解 有两种异构体,其结构如下:

