

一流学校 一流老师 一流资源



三一丛书

# 有机化学

要点与解题

唐玉海 主编



西安交通大学出版社  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

西安交大教学资源文库 三一丛书

# 有机化学

## 要点与解题

唐玉海 主编

西安交通大学出版社

## 内容简介

本书为大学本科有机化学课程的学习辅导教材。内容覆盖理、工、医、农、师范类有机化学教学大纲要求的基本概念、基本理论和基本方法。全书包括有机化学基础知识,链烃,环烃,对映异构,卤代烃,醇、酚、醚,醛、酮、醌,羧酸、取代羧酸、羧酸衍生物,含氮、硫和磷的有机化合物,杂环化合物,脂类,糖类化合物,氨基酸、蛋白质和核酸,有机波谱知识等共14章。每章又分为基本知识点、重点与难点、典型题解析和自我检测题四部分,附录为自我检测题参考答案、硕士研究生入学考试试题及其参考答案。

本书可作为理、工、医、农、师范类专业学生学习有机化学的辅导教材使用,也可供报考研究生的考生和从事有机化学教学的教师参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化学要点与解题/唐玉海主编. —西安:西安交通大学出版社,2006.8

(西安交大教学资源文库.三一丛书)

ISBN 7-5605-2254-8

I. 有... II. 唐... III. 有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第076859号

|      |  |
|------|--|
| 书 名  | 有机化学要点与解题  |
| 主 编  | 唐玉海  |
| 出版发行 | 西安交通大学出版社  |
| 地 址  | 西安市兴庆南路25号(邮编:710049)                                      |
| 电 话  | (029)82668315 82669096(总编办)<br>(029)82668357 82667874(发行部) |
| 印 刷  | 陕西丰源印务有限公司   |
| 字 数  | 400千字  |
| 开 本  | 880mm×1230mm 1/32  |
| 插 页  | 1  |
| 印 张  | 10.875   |
| 版 次  | 2006年8月第1版 2006年9月第2次印刷                                    |
| 书 号  | ISBN 7-5605-2254-8/O·247                                   |
| 定 价  | 16.00元   |

版权所有 侵权必究

# 丛书总序

为了使普通高等学校理、工、医类等专业的的大学生更好地学习、掌握基础课和专业基础课知识,我们组织出版了这套“三一”丛书,目的就是提供一流的学习资源,使大家共享一流教师的教学经验和教学成果,为今后的学习打下良好的基础。

西安交通大学是国内仅有的几所具有百年历史的高等学府,是首批进入国家“211工程”建设的七所大学之一,1999年被国家确定为我国中西部地区惟一所以建设世界知名高水平大学为目标的学校。西安交大历来重视本科生教学,1996年成为全国首家本科教学评估为优秀的大学。学校拥有国家级、省部级、校级教学名师数十名,具有丰富的、一流的教学资源。本丛书均由西安交通大学长期在教学一线主讲的教授、副教授主编,他们具有丰富的基础课、专业基础课教学和辅导经验。丛书作者们在长期的教学实践中,深深了解学生在学习基础课、专业基础课时的难点和疑点之所在,对如何使学生更有效地学习、掌握课程的基本知识和解题技巧进行了深入的探索和研究,并将成果体现于书中。

本丛书针对中少学时课程的特点和教学要求,以普通高等学校的学生为主要对象,不拘泥于某一本教材,而是将有特色和使用量较大的各种版本的教材加以归纳总结,取其精华,自成一體。书中对课程的基本内容、研究对象、教学要求、学习方法、解题思路进行了全面、系统的总结和提炼,按基本知识点、重点与难点、典型题解析、自我检测题等环

节进行编排。本丛书既可单独使用,也可与其他教材配合使用。

我们衷心希望本丛书成为您大学基础课和专业基础课学习阶段的良师益友,帮助您克服困难,进入大学学习的自由王国,并祝您早日成为国家的栋梁之材!

在学习使用过程中,您如果发现书中有不妥之处或有好的建议,敬请批评指正并反馈给我们,我们会进一步改进自己的工作,力争使您满意。

真诚感谢您使用西安交大版图书。

西安交大出版社网址:<http://press.xjtu.edu.cn>

<http://www.xjtupress.com>

理工医事业部信箱: [jdjgy31@126.com](mailto:jdjgy31@126.com)

**西安交通大学出版社**

2006年6月

# 前 言

有机化学是化学、化工、医学、药学、生命科学和农学等专业本科生的一门重要基础课,多年的有机化学教学实践证明,学生对有机化学课程知识的理解并不感到有多么困难,但在所学知识的综合运用方面常遇到问题。衡量学生对一门课程学习得如何的最重要的标志就是考核他们运用所学理论知识去解决问题的能力,试题练习是通向掌握和运用理论知识的桥梁,尤其是基础课。只有通过大量的练习,才能逐渐对本门课程的体系和知识结构形成逻辑思维过程,通过综合训练有助于学生巩固理论知识,使所学知识逐渐趋于系统化、网络化,直至成为永久性知识。随着我国高等教育的快速发展,本科生的迅速增加,尤其是国内非重点大学,教育资源相对缺乏,有机化学学习辅导教材适合此类学生的较少,有些综合辅导教材难度较大,学生难以阅读与掌握,解决这些问题正是本书编写的初衷。

本书是以我国现行大学本科使用的《有机化学》教材体系为依据,结合化学、化工、医学、生命科学和农学等专业特点而编写的,可与理科、工科、医科、师范类《有机化学》教材配套使用。全书共分14章:有机化学基础知识,链烃,环烃,对映异构,卤代烃,醇、酚、醚,醛、酮、醌,羧酸、取代羧酸、羧酸衍生物,含氮、硫和磷的有机化合物,杂环化合物,脂类,糖类化合物,氨基酸、蛋白质和核酸,有机波谱知识。每章内容分为四部分:第一部分为基本知识点,主要是根据教育部化学教学指导委员会关于有机化学教学基本要求提出的;第二部分为重点与难点,主要是根据教学大纲要求,对有机化学内容进行重点性的总结和归纳;第三部分为典型题解析,对典型例题进行较详细的解析,特别是对综合性例题进行剖析,目的是启发学生思维,提高学生解题和灵活应用所学理论知识的能力;第四部分为自我检测题,读者可根据自己的实际情况选择

性检测自己对所学内容的掌握程度。附录为自我检测题参考答案和研究生入学考试试题及参考答案,供读者作为自我检测和考试参考。

本书作为一本辅导教材,所编写的内容和所收集的例题面比较宽,部分例题有一定的难度,目的是为了使学生能通过本书的学习得到一些课外补充内容,各学校各专业学生情况不同,可根据各自实际情况作相应的取舍,本书也可作为攻读硕士研究生的考生复习和从事有机化学教学的教师教学参考之用。

本书由唐玉海(西安交通大学)、刘晓冬(吉林大学)、武世界(兰州大学)、姚丽(青岛大学)、龙盛京(广西医科大学)、陈其秀(内蒙古医学院)、徐敏(淮海工学院)、秦志强(长治医学院)、木合塔尔·吐尔洪(新疆喀什师范学院)等教授和副教授合作编写而成。本书在编写过程中得到了许多从事有机化学教学的同仁的大力支持,在此一并致谢。

虽然编者和主编对本书做了大量工作,但由于水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,望同行和广大读者不吝赐教。

编者

2006年5月

# 目 录

## 丛书总序

## 前 言

### 第 1 章 有机化学基础知识

- 1.1 基本知识点 ..... (1)
- 1.2 重点与难点 ..... (1)
- 1.3 典型题解析 ..... (10)
- 1.4 自我检测题 ..... (16)

### 第 2 章 链烃

- 2.1 基本知识点 ..... (18)
- 2.2 重点与难点 ..... (18)
- 2.3 典型题解析 ..... (33)
- 2.4 自我检测题 ..... (52)

### 第 3 章 环烃

- 3.1 基本知识点 ..... (55)
- 3.2 重点与难点 ..... (55)
- 3.3 典型题解析 ..... (60)
- 3.4 自我检测题 ..... (75)

### 第 4 章 对映异构

- 4.1 基本知识点 ..... (77)
- 4.2 重点与难点 ..... (77)
- 4.3 典型题解析 ..... (81)
- 4.4 自我检测题 ..... (90)

### 第 5 章 卤代烃

- 5.1 基本知识点 ..... (92)
- 5.2 重点与难点 ..... (92)
- 5.3 典型题解析 ..... (98)



|                          |       |       |
|--------------------------|-------|-------|
| 5.4                      | 自我检测题 | (111) |
| <b>第6章 醇、酚、醚</b>         |       |       |
| 6.1                      | 基本知识点 | (114) |
| 6.2                      | 重点与难点 | (114) |
| 6.3                      | 典型题解析 | (120) |
| 6.4                      | 自我检测题 | (139) |
| <b>第7章 醛、酮、醌</b>         |       |       |
| 7.1                      | 基本知识点 | (142) |
| 7.2                      | 重点与难点 | (142) |
| 7.3                      | 典型题解析 | (148) |
| 7.4                      | 自我检测题 | (157) |
| <b>第8章 羧酸、取代羧酸、羧酸衍生物</b> |       |       |
| 8.1                      | 基本知识点 | (159) |
| 8.2                      | 重点与难点 | (159) |
| 8.3                      | 典型题解析 | (168) |
| 8.4                      | 自我检测题 | (192) |
| <b>第9章 含氮、硫和磷的有机化合物</b>  |       |       |
| 9.1                      | 基本知识点 | (195) |
| 9.2                      | 重点与难点 | (195) |
| 9.3                      | 典型题解析 | (203) |
| 9.4                      | 自我检测题 | (211) |
| <b>第10章 杂环化合物</b>        |       |       |
| 10.1                     | 基本知识点 | (213) |
| 10.2                     | 重点与难点 | (213) |
| 10.3                     | 典型题解析 | (219) |
| 10.4                     | 自我检测题 | (223) |
| <b>第11章 脂类</b>           |       |       |
| 11.1                     | 基本知识点 | (225) |
| 11.2                     | 重点与难点 | (225) |
| 11.3                     | 典型题解析 | (232) |
| 11.4                     | 自我检测题 | (238) |

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| <b>第 12 章 糖类化合物</b>               |       |
| 12.1 基本知识点 .....                  | (240) |
| 12.2 重点与难点 .....                  | (243) |
| 12.3 典型题解析 .....                  | (243) |
| 12.4 自我检测题 .....                  | (256) |
| <b>第 13 章 氨基酸、蛋白质和核酸</b>          |       |
| 13.1 基本知识点 .....                  | (258) |
| 13.2 重点与难点 .....                  | (258) |
| 13.3 典型题解析 .....                  | (268) |
| 13.4 自我检测题 .....                  | (278) |
| <b>第 14 章 有机波谱知识</b>              |       |
| 14.1 基本知识点 .....                  | (280) |
| 14.2 重点与难点 .....                  | (280) |
| 14.3 典型题解析 .....                  | (282) |
| 14.4 自我检测题 .....                  | (290) |
| <b>附录 I 自我检测题参考答案</b> .....       | (292) |
| <b>附录 II 研究生入学考试试题及参考答案</b> ..... | (319) |
| <b>参考文献</b> .....                 | (336) |

# 第 1 章 有机化学基础知识

## 1.1 基本知识点

- 有机化合物与有机化学的定义、有机化合物的特点。
- 有机化合物的结构特点,共价键的性质及其意义。分子间作用力。
- 共价键的断裂方式与有机反应类型、有机反应中间体。
- 有机化合物常见的分类方法。

## 1.2 重点与难点

### 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包括 C、H、O、N、S、P、X(卤素)。

仅由碳、氢两种元素组成的有机物称为烃,若还含有其他官能团,则称为烃的衍生物。

有机化学是研究有机物的组成、结构、性质及其相互转化的一门学科。与无机物相比,有机物具有以下特点:多数有机物易燃烧;熔点低;化学反应速率慢,副反应多;难溶于水,易溶于有机溶剂。

有机物的以上特点都是由其结构特征所决定的。

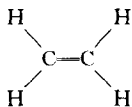
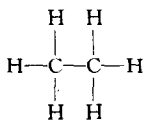
### 2. 经典结构理论

组成分子的若干原子在分子内是按一定的顺序和结合方式连接的,这种排列和结合方式称为结构。

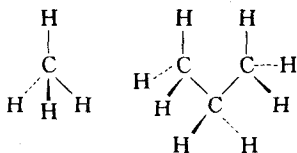
19 世纪中叶,由凯库勒(A. Kekulé)、库柏尔(A. Couper)、布特列洛夫(A. M. Buteleroff)、范特荷夫(J. H. van't Hoff)、勒贝尔(J. A. Le Bel)等提出的经典结构理论要点如下:

(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,如氢一价、氧二价、氮三价、卤素一价。

(2) 碳原子间可以彼此以单键、双键或叁键结合。例如:



(3) 饱和碳原子具有正四面体结构：



(4) 分子结构决定分子性质，性质反映结构。

根据上述要点，就可以依分子式写出化合物的可能结构。经典结构理论反映了原子间的结合方式及组成，但是无法说明为什么原子要以一定比例结合。

### 3. 原子轨道

原子轨道是波函数  $\Psi$  的图像。 $\Psi$  是描写原子核外电子运动状态的数学函数式，可以粗略地把  $\Psi$  看作是在  $x, y, z$  三维空间里能找到电子的一个区域。

原子轨道有  $s, p, d, f, g$  等不同类型。它们的形状、大小各不相同。不同能量的电子分占不同类型轨道。与有机化合物密切相关的主要是  $s$  轨道和  $p$  轨道（见图 1-1）。每个  $p$  轨道都是由两瓣组成，分别代表波函数  $\Psi$  的不同相位，原子核处于两瓣之间。原子核外的电子排布遵循鲍里 (W. Pauli) 不相容原理、能量最低原理和洪特

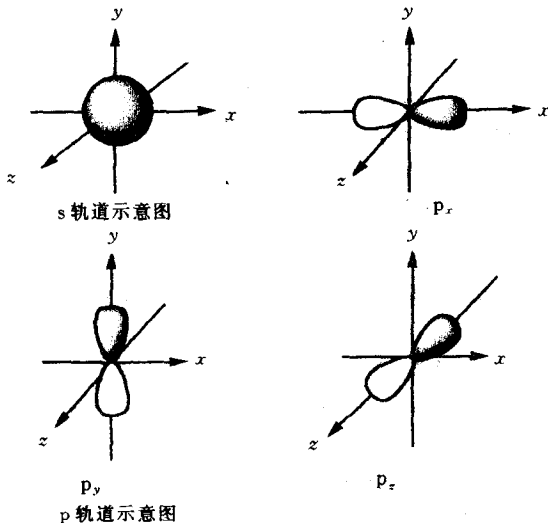
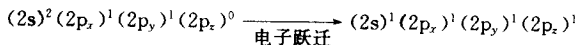


图 1-1 原子轨道示意图

(F. Hund)规则,即任何一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。电子首先占据能量最低的轨道,当此轨道填满后,才依次占据能量较高的轨道。当有几个能量相等的轨道时,电子将尽可能以自旋平行的方向分占不同的轨道。

#### 4. 杂化轨道

根据原子核外电子排布规律,碳原子轨道中的电子以  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)^0$  形式排布,有两个未成对电子应该是二价的。但有机化合物中的碳总是四价的,这是因为发生了电子跃迁。



基态

激发态

此结果虽然解释了碳四价问题,但无法解释甲烷中四个 C—H 键相同的结果。杂化轨道理论对此作了合理的解释。有机化合物中常见的杂化轨道类型为  $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp$  轨道。

$sp^3$  杂化轨道:一个 s 轨道与三个 p 轨道“混合”,形成四个  $sp^3$  杂化轨道,若四个轨道成分相同,则是等性的  $sp^3$  杂化,轨道间夹角为  $109.5^\circ$ ,成键后空间构型为正四面体(如  $CH_4$ );若四个轨道成分不同(如轨道上有孤对电子存在)则是不等性  $sp^3$  杂化。含有一个孤电子对的  $sp^3$  轨道的空间构型为三角锥形(如  $NH_3$  分子);含有两个孤电子对的  $sp^3$  轨道空间构型为 V 型(如  $H_2O$  分子)。

$sp^2$  杂化轨道:一个 s 轨道与两个 p 轨道“混合”,形成三个能量相等的  $sp^2$  轨道,轨道间夹角为  $120^\circ$ ,成键后空间构型为平面三角形。

$sp$  杂化轨道:一个 s 轨道与一个 p 轨道“混合”,形成两个能量相等的  $sp$  轨道,轨道间夹角为  $180^\circ$ ,空间构型为直线形。

甲烷碳原子采取  $sp^3$  杂化轨道形成四个等同的  $C_{sp^3}-H$  共价键。

#### 5. 分子轨道

分子轨道描述的是分子中的电子的运动状态,用波函数  $\Psi$  表示。分子轨道可以看作是原子轨道的线性组合。两个原子轨道组合可以形成两个分子轨道:波相相同的原子轨道重叠能有效成键,得到一个成键分子轨道(见图 1-2);波相不同的原子轨道重叠不能有效成键,得到的是反键分子轨道(见图 1-3)。

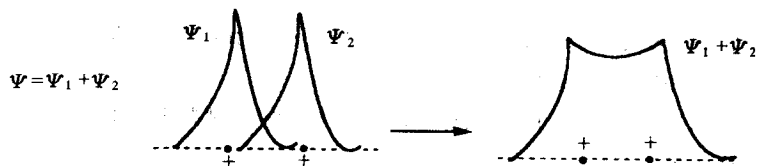


图 1-2 成键轨道

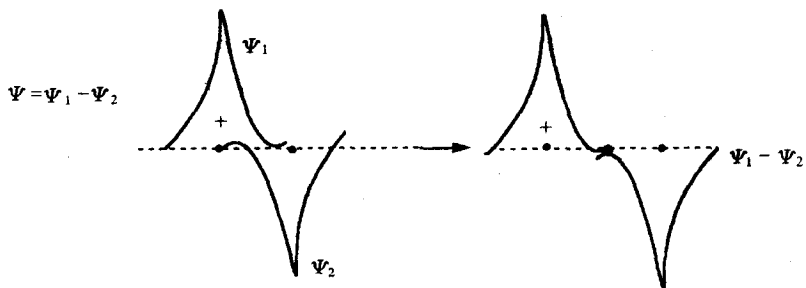


图 1-3 反键轨道

(1) 几种典型的分子轨道 如图 1-4 所示,其中  $\sigma^*$  和  $\pi^*$  表示反键轨道,  $\sigma$  和  $\pi$  表示成键轨道。

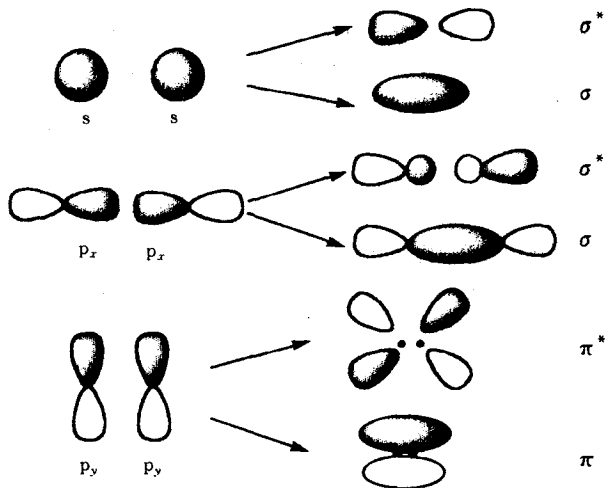


图 1-4 分子轨道示意图

成键轨道中两原子核间电子云密度较高,因此成键轨道的能量比单独的原子轨道能量低,稳定性大。反键轨道中两原子核间电子云密度稀疏,反键轨道的能量比单独的原子轨道能量高,稳定性差。

(2)  $\sigma$  键与  $\pi$  键 原子轨道沿着轨道的对称轴方向“头对头”相互重叠所形成的键叫  $\sigma$  键(见图 1-5)。

$\sigma$  键特点:电子云对称分布于键轴周围,可以自由旋转。两个原子间只能形成一个

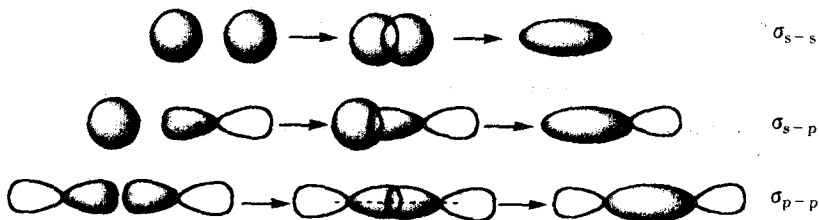


图 1-5  $\sigma$  键示意图

$\sigma$  键。

由两个 p 轨道彼此平行“肩并肩”重叠所形成的键叫  $\pi$  键(见图 1-6)。

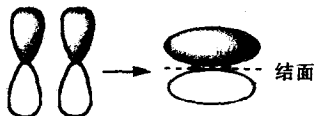


图 1-6  $\pi$  键示意图

$\pi$  键特点:电子云分布于键轴上下,不能自由旋转,键能小。两个原子间可以形成一个或两个  $\pi$  键。

## 6. 共价键

有机化合物是碳化合物,碳原子的电子结构决定有机物化学键特征。碳原子的最外层有四个价电子,可以通过与其他元素的原子形成共价键达到稳定的电子构型。共价键具有方向性和饱和性。方向性是指成键时尽可能使电子云密度最大重叠;饱和性是指形成共价键的数目等于原子核外未成对电子数。方向性和饱和性决定了分子的组成及形状。

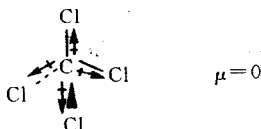
## 7. 共价键的极性与极化性

(1) 电负性 分子中成键原子吸引电子的相对能力用电负性表示。电负性越大,吸引和保持电子的能力越大。常见元素的电负性为:F(4.0)、O(3.5)、Cl(3.2)、N(3.1)、Br(2.9)、I(2.7)、C(2.6)、S(2.5)、H(2.2)。

(2) 极性 电负性不同的原子结合形成共价键,由于正、负电荷中心不重合产生极性。极性共价键中电负性较大的原子带有部分负电荷,用  $\delta^-$  表示;电负性较小的原子相对地带有部分正电荷,用  $\delta^+$  表示。极性方向用符号  $\text{+} \longrightarrow$  标出,箭头指向负端。例如



对于双原子分子来说,含有极性共价键的分子必然是极性分子;但对多原子分子来说,含有极性键并不一定是极性分子。分子的极性是各个化学键极性的矢量和。分子的极性大小用偶极矩  $\mu$  (单位为  $C \cdot m$ ) 表示,它的值等于正电荷和负电荷中心的距离  $d$  (单位为  $m$ ) 与电荷  $q$  (单位为  $C$ ) 的乘积,  $\mu = q \cdot d$ 。例如:



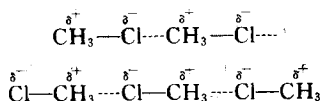
(3) 极化性 由于外电场(极性试剂、极性溶剂等)的影响,引起成键电子对偏移,从而改变键的极性。共价键的这种性质叫做极化性。极化性的大小与价电子的活动性有关。成键原子对核外价电子的束缚能力越弱,极化性越强。

极性是由成键原子电负性差异引起的,是分子固有的,是永久性的;极化性是由外电场引起的,一旦外电场消失,极化性即不存在,所以极化性是暂时的。

## 8. 分子间作用力

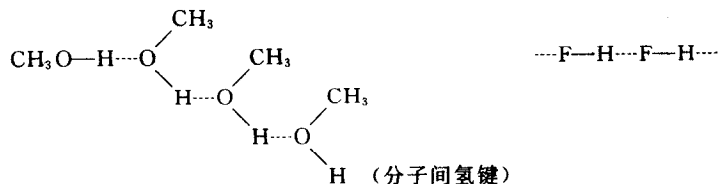
化学键是分子内部原子间的作用力,是决定分子化学性质的重要因素。分子间有较弱的作用力(比键能小一个数量级),它是决定分子物理性质的重要因素。从本质上讲,分子间的作用力都是静电作用力,主要包括如下三种力。

(1) 偶极-偶极作用力 极性分子间正极、负极的相互吸引。例如:

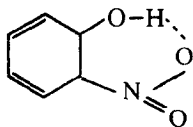


(2) 范德华力 分子间的一种弱的作用力,包括取向力、诱导力和色散力,就其本质来说是一种静电引力。非极性分子之间只有色散力,极性与非极性分子之间有诱导力和色散力,极性分子之间有取向力、诱导力和色散力。

(3) 氢键 当氢原子与一个原子半径较小,而电负性又很强,并带有未共享电子对的原子(O、F、N等)相结合时,可以形成氢键。其中氢以共价键与一个原子结合,又以纯粹的静电力与另一原子结合。例如:







(分子内氢键)

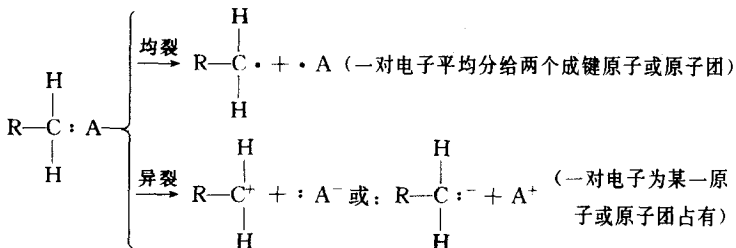
以上三种力的相对强度: 氢键 > 偶极-偶极作用力 > 范德华力。

## 9. 氧化值(ON)

有机化合物是共价化合物, 反应过程中并无电子得失, 可用氧化值来说明氧化还原反应。氧化值指的是共价键中电子对的偏移数目, 并规定: 在共价键结合的两原子中, 电负性较大的元素氧化值为负, 电负性较小的氧化值为正。相同原子结合时的氧化值为零, 氢的氧化值为+1, 氧的氧化值为-2。化合物分子中各元素的氧化值代数和为零。据此可以计算出反应前后某一元素氧化值的改变情况。氧化值升高, 该元素被氧化; 氧化值降低, 该元素被还原。

## 10. 共价键的断裂方式与反应类型

(1) 键的断裂方式与反应类型 有机化合物化学反应的发生必然涉及共价键的断裂。共价键的断裂有均裂和异裂两种类型。



共价键均裂所产生的带单电子的原子或原子团称为自由基或游离基。有自由基参与的反应称为自由基反应。一般在光或热的作用下进行。

共价键异裂产生碳正离子或碳负离子。经过离子中间体所进行的反应称为离子型反应, 一般在酸、碱或极性物质催化下进行。

根据反应试剂类型, 离子型反应又可分为亲核反应和亲电反应。

亲电反应: 由缺少电子的试剂进攻反应物(底物)中电子云密度较高部位所发生的反应称为亲电反应。这类试剂很需要电子, 称为亲电试剂, 一般为 Lewis 酸。

亲核反应: 反应试剂能供给电子的称为亲核试剂, 一般为 Lewis 碱。由亲核试剂进攻底物中电子云密度较低部位所发生的反应称为亲核反应。例如: