



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
普通高等教育“十三五”规划教材

有机化学学习 指南与练习

(第三版)

董先明 杨卓鸿 罗颖 编



科学出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
普通高等教育“十三五”规划教材

有机化学学习指南与练习

(第三版)

董先明 杨卓鸿 罗颖 编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《有机化学(第四版)》(董先明等,科学出版社,2017)配套的学习指导书。

本书主要由两大部分组成:第一部分包含各章的知识要点、单元练习、典型题精解、综合练习题及参考答案。知识要点是对各章重要有机化学知识的总结与归纳;单元练习是学生在复习已学内容的基础上独立完成的课外作业;典型题精解对有机化学的解题方法、解题思路和解题技巧进行了阐述;综合练习题及其参考答案部分便于学生复习和自我检查。第二部分为《有机化学(第四版)》教材各章问题和课后习题的参考答案。

本书作为有机化学的学习指导书,可供农林院校的生命科学、农学、林学等相关专业的学生使用,也适用于学生自学和考研复习参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指南与练习/董先明,杨卓鸿,罗颖编.—3版.—北京:科学出版社,2017.2

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材·普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-03-051645-9

I. ①有… II. ①董…②杨…③罗… III. ①有机化学-高等学校-教材
IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 009095 号

责任编辑:赵晓霞 周岳峰 / 责任校对:何艳萍

责任印制:赵 博 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

天津新科印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年3月第一版 开本:787×1092 1/16

2012年9月第二版 印张:8 1/4

2017年2月第三版 字数:190 000

2017年2月第十次印刷

定价:29.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第三版前言

本书为《有机化学(第四版)》(董先明等,科学出版社,2017)配套的学习指导书。本书包括两大部分,第一部分为各章知识要点、单元练习、典型题精解、综合练习题及参考答案。通过对各章知识要点的归纳和总结,学生可以掌握所学章节的重要有机化学基础知识,同时提高理解和记忆能力;单元练习要求学生在复习已学内容的基础上独立完成,培养学生分析和解决问题的能力,进一步加深对教学内容的理解和记忆;各章的典型题精解主要对一些比较重要的有机化学问题和解题方法、解题思路和解题技巧进行阐述,指导学生完成作业并使其对学习内容有更为深刻的理解。综合练习题为近年来的期末考试试题,对于学生全面复习和考试具有参考价值。第二部分为《有机化学(第四版)》教材各章问题和课后习题参考答案。

本书由董先明教授制定编写大纲,并修编第1章、第11章和综合练习题及参考答案,杨卓鸿教授修编第2章和第4章,禹筱元教授修编第3章和第5章,罗颖副教授修编第6章和第7章,李春远副教授修编第8章,汤日元教授修编第9章和第14章,张淑婷副教授修编第10章,徐莉副教授修编第12章和第13章,丁唯嘉讲师修编第15章。

在本书的修编过程中,得到了华南农业大学材料与能源学院有机化学教研室和有机化学教学团队全体教师的大力支持与帮助,他们提出了许多宝贵意见;在第二版修编过程中担任主编的谷文祥教授提出了指导意见;还得到了“有机化学”省级精品资源共享课建设项目的资助,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免会出现疏漏和不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编者

2016年10月

第二版前言

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学(第三版)》(谷文祥等,科学出版社,2012)配套的学习指导书。全书包括两大部分,第一部分为各章的知识要点、单元练习、典型题精解,综合练习题及参考答案,研究生入学考试模拟试题及参考答案。通过对各章知识要点的归纳和总结,可以使学生掌握所学章节的基本要点,以提高学生分析问题的能力;单元练习要求学生在复习已学内容的基础上独立完成,培养学生解决问题的能力,加深对教学内容的理解和记忆;典型题精解对比较经典的一些问题和解题方法、解题思路和解题技巧进行阐述,指导学生完成作业,并使其对学习内容有更为深刻的理解。综合练习题为近年来期末考试或补考试题,对于学生全面复习考试具有参考价值。第二部分为《有机化学(第三版)》各章习题的参考答案。

本书由华南农业大学谷文祥教授制定编写大纲,并修编第1、4、15章,禹筱元教授修编第2、13章,罗颖副教授修编第3、8章,潘虹讲师修编第5章,李萍讲师修编第6章,明媚讲师修编第7章,徐晓萍讲师修编第9章,董先明教授修编第10、12、17章;天津农学院尹立辉副教授修编第11章,李春远副教授修编第14、16章。

在本书编写过程中,得到了华南农业大学理学院有机化学教研室全体教师的支持与帮助,并提出了不少宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免会出现疏漏和不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编者
2012年2月

第一版前言

本书为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”《有机化学(第二版)》(谷文祥,科学出版社,2007)配套的学习指导书。全书分为两大部分,第一部分包括知识要点、单元练习、典型题精解和综合习题及参考答案。知识要点和单元练习由学生在听课后理解的基础上自行完成,其中知识要点的归纳和总结,可以训练学生的阅读理解能力,同时掌握所学章节的基本要点;单元练习要求学生在复习已学内容的基础上独立完成,培养学生分析解决问题的能力,加深对教学内容的理解和记忆。这两方面的内容均在书上直接完成,减少作业的不规范性,便于学生总结复习;各章典型题精解对比较经典的一些问题的解题方法、解题思路和解题技巧进行阐述,指导学生完成作业并使其对学习内容有更为深刻的理解;综合习题为近年来期末考试或补考试题,对于学生全面复习考试具有参考价值,同时附参考答案,便于学生自检。第二部分为《有机化学(第二版)》(谷文祥,科学出版社,2007)课后习题参考答案。

本书由谷文祥教授制定编写大纲,并编写前言和第1、3、4、5、9章;禹筱元讲师编写第2、6章;杨卓鸿副教授编写第7、8章;董先明副教授编写第10、12、16章;张淑婷副教授编写第11、13章;赵颖讲师编写第14、15章;第17章由董先明、赵颖共同编写;教材课后练习题参考答案由各章编写教师分别负责。

本书编写过程中,得到了华南农业大学理学院有机化学教研室全体教师的支持与帮助,并提出了不少宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免会有错误和不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编者

2006年11月

目 录

第三版前言	
第二版前言	
第一版前言	
第 1 章 绪论	1
第 2 章 烷烃	4
第 3 章 烯烃和红外光谱	7
第 4 章 炔烃、共轭二烯烃和紫外光谱	13
第 5 章 脂环烃	18
第 6 章 芳香烃	22
第 7 章 对映异构	27
第 8 章 卤代烃	32
第 9 章 醇、酚、醚	37
第 10 章 醛、酮和核磁共振谱	43
第 11 章 羧酸、羧酸衍生物和质谱	51
第 12 章 胺及其衍生物	58
第 13 章 碳水化合物	63
第 14 章 杂环化合物	69
第 15 章 氨基酸、蛋白质和核酸	73
综合练习题及参考答案	76
《有机化学(第四版)》问题参考答案	91
《有机化学(第四版)》习题参考答案	104
参考文献	122

第 1 章 绪 论

1.1 知识要点

1.1.1 有机化合物的特点

有机化合物可燃烧、熔点和沸点低、难溶于水、反应速率慢、反应复杂、副产物多。其特点可用五个字概括：“多、燃、低、难、慢”。

1.1.2 现代化学键理论

1) 原子轨道

一个电子在原子核外空间最可能出现的区域称为原子轨道。核外电子的分布遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪德规则。

2) 分子轨道

原子轨道的线性组合称为分子轨道。分子轨道的数目等于组成分子轨道的原子轨道数，比原子轨道能量低的称为成键轨道，反之为反键轨道。

3) 共价键的基本性质

通过电子的共享而形成的化学键称为共价键。

(1) 共价键的极性。由于形成共价键的原子对电子的吸引力不同，电子云在两个原子之间不对称分布，因此共价键有极性，这样的共价键称为极性共价键。若原子对电子的吸引力相同，就会形成非极性共价键。

(2) 共价键的键长、键角和键能。

(3) 共价键的类型。按成键轨道方向的不同可分为 σ 键(俗称“头碰头”)和 π 键(俗称“肩并肩”)，可形成单键、双键、叁键等。

4) 杂化轨道理论

杂化是指原子成键时，参与原子成键的若干个能级相近的电子轨道相互“混杂”，组成一个新的轨道。

理论要点 只有能量相近的原子轨道才能进行杂化，且只有在形成分子的过程中才能进行杂化。杂化轨道的成键能力比原来未杂化的轨道的成键能力强，形成的化学键键能大。杂化轨道的数目是参与杂化的原子轨道的总数。杂化轨道成键时要满足化学键间最小排斥力原理。杂化轨道的类型与空间构型有关。

1.1.3 共价键的断裂和有机反应类型

共价键的断裂分为均裂和异裂。均裂：共用电子对平均分配给两个成键原子或原子团，即生成游离基。游离基反应一般在光和热的条件下发生。异裂：成键电子完全转移给成键的某一方。异裂的产物：正离子和负离子，反应一般在酸碱或极性物质的催化下进行。

1.1.4 有机化合物酸碱理论

酸碱质子理论:酸是能释放质子的物质,碱是能接受质子的物质。

酸碱电子理论:酸是在反应过程中能接受电子对的物质,碱是在反应过程中能够给出电子对的物质。

1.2 单元练习

1. 价键理论和杂化轨道理论的主要区别是什么?
2. 经元素分析表明某有机化合物由碳和氢元素组成,其中碳的质量分数为 86.2%,氢为 13.8%,经质谱分析测定其相对分子质量为 70,它的分子式是什么?
3. 共价键有哪几种断裂方式?各发生什么样的反应?
4. 根据酸碱质子理论,下列物质哪些是酸?哪些是碱?哪些既是酸又是碱?



1.3 典型题精解

1. 某化合物包含 C、H 和 O,经元素分析分别为 C(70.4%)、H(13.9%),写出其实验式。

解 由化合物元素分析可知氧的质量分数为

$$(100 - 70.4 - 13.9)\% = 15.7\%$$

则 C : H : O = (70.4/12) : (13.9/1) : (15.7/16) = 6 : 14 : 1

故该化合物的实验式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 。

2. 预测下列各对物质的酸性相对强弱。



解 (1) $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{NH}_4^+$ (2) $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3$



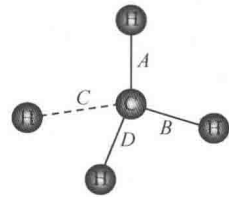
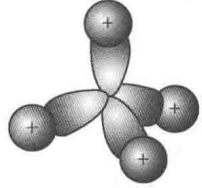
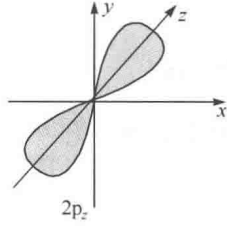
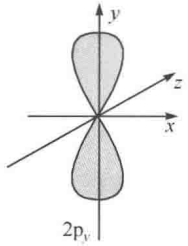
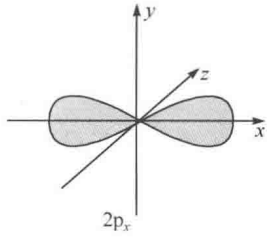
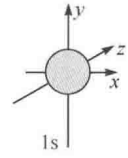
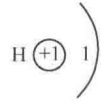
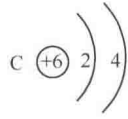
3. 下列物种哪些是亲电试剂?哪些是亲核试剂?



解 根据酸碱理论,能接受电子的为酸,是亲电试剂,所以 H^+ 、 Cl^+ 、 RNH_3^+ 、 NO_2^+ 、 $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ 是亲电试剂;能给出电子的为碱,是亲核试剂,所以 H_2O 、 CN^- 、 RCH_2^- 、 OH^- 、 NH_2^- 、 NH_3 、 RO^- 为亲核试剂。

4. 碳原子核外及氢原子核外各有几个电子?它们是怎样分布的?画出它们的轨道形状。当 4 个氢原子与 1 个碳原子结合成甲烷(CH_4)时,碳原子核外有几个电子是用来与氢原子成键的?画出它们的轨道形状及甲烷分子的形状。

解 碳原子核外有 6 个电子,氢原子核外有 1 个电子,碳原子以核外 $2s^2 2p^2$ 上的 4 个电子与氢原子 $1s$ 轨道成键,其中 s 轨道的形状为圆球形, p 轨道的形状为哑铃形,分别画出如下:



第 2 章 烷 炷

2.1 知识要点

2.1.1 烷炷的结构

1) 烷炷碳原子的杂化

sp^3 。

2) 构造异构

分子式相同而结构式不同的化合物称为同分异构体,这种现象称为同分异构。同分异构是有机化合物中一种普遍现象。

3) 碳氢的类型

直接与一个、两个、三个或四个碳原子相连的碳原子分别称为伯、仲、叔和季碳原子,用 $1^\circ C$ 、 $2^\circ C$ 、 $3^\circ C$ 、 $4^\circ C$ 表示;同样,把伯、仲、叔碳原子连接的氢原子分别称为伯、仲、叔氢原子,也可用 $1^\circ H$ 、 $2^\circ H$ 、 $3^\circ H$ 表示氢。

2.1.2 烷炷的系统命名规则

系统命名分为三步:一选、二编、三配基。

(1) 选母体:碳链最长,取代最多。

(2) 编号:位次最低(最低系列原则)。

(3) 配基:先小后大(优先基团后列出),同基合并。

2.1.3 烷炷的构象

构象是指在一定构造的分子中的原子或原子团通过单键旋转而产生的不同空间排列形式。烷炷以 C—C 单键自由旋转可以产生无数种构象。交叉式构象和重叠式构象为乙炷的两种典型构象。交叉式构象为优势构象。

2.1.4 烷炷的化学性质

1) 卤代反应和烷炷的自由基取代机理

烷炷的卤代反应是按自由基历程(游离基取代机理)进行的。以甲烷为例,烷炷的氯代反应历程经历了链的引发、链的增长、链的终止三个阶段。

2) 烷基自由基的稳定性(不同 H 原子的活泼性)

烷基自由基的稳定性的次序为 $3^\circ C > 2^\circ C > 1^\circ C > \cdot CH_3$, 所以卤代时,烷基氢的活性为 $3^\circ H > 2^\circ H > 1^\circ H > CH_4$ 。

2.2 单元练习

1. 用系统命名法命名下列化合物。



2. 写出相对分子质量为 114, 同时含有 1° 、 2° 、 3° 、 4° 碳的烷烃的构造式。

3. 写出下列化合物的结构式, 如其名称与系统命名原则不符, 请予以改正。

(1) 3,3-二甲基丁烷

(2) 3,4-二甲基-3-乙基戊烷

(3) 2-叔丁基-4,5-二甲基己烷

4. 相对分子质量为 72 的烷烃进行高温氯代反应, 根据氯代产物的不同, 推测各种烷烃的结构式。

(1) 只生成 1 种一氯代产物

(2) 可生成 3 种不同的一氯代产物

(3) 生成 4 种不同的一氯代产物

(4) 只生成 2 种二氯代产物

5. 写出 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的优势构象。

2.3 典型题精解

1. 请解释: (1) 为什么烷烃不活泼? (2) 为什么在烷烃高温裂解过程中, 断裂的是 C—C 键而不是 C—H 键? (3) 虽然烷烃的燃烧是一个强烈的放热反应过程, 但是这个反应并不在室温下发生。

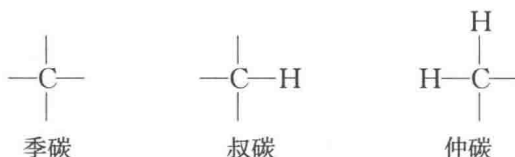
解 (1) 分子中的反应活性部位通常有一对或者两对未共用电子、一个极性键、一个缺电子原子或者有一个可扩张的八隅体的原子, 而烷烃没有这些, 所以不活泼。

(2) C—C 键的能量 ($\Delta H = +347\text{kJ/mol}$) 比 C—H 键的能量 ($\Delta H = +414\text{kJ/mol}$) 低。

(3) 由于反应的 ΔH 非常高, 所以在室温下该反应非常慢。

2. 写出分子中仅含有 1 个季碳原子、1 个叔碳原子、1 个仲碳原子及多个伯碳原子的最简单的烷烃的可能异构体。

解 根据季碳、叔碳、仲碳原子的定义, 必须具有如下状态:



其中游离价表示必须与其他碳原子相连, 要符合最简单烷烃的要求, 首先它们之间必须互相连接, 剩余的游离价再用最小的烷基(甲基)饱和, 因此其相应的烷烃为



3. (1) 列出由① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和② $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 得到的一溴取代物。

(2) 判断每种情况下组成占主要数量的异构体。

解 (1) 分子中有两种 H 原子, 因而每一种化合物都可能有两种异构体。

① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$; ② $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_3$ 。

(2) 一般来说, 溴取代的 H 原子的反应活性顺序为 $3^\circ(1600) > 2^\circ(82) > 1^\circ(1)$ 。所以, 在决定溴代产物的产率中, 反应活性不同的影响可以完全掩盖概率因素的影响。①中 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ 是通过取代 2°H 原子形成的; ②中 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_3$ 是通过取代 3°H 原子形成的, 故它们为主要异构体。

第 3 章 烯烃和红外光谱

3.1 知识要点

3.1.1 烯烃的结构与命名

1) 烯烃碳原子的杂化与烯烃的结构

烯烃分子中含有 sp^2 杂化的碳原子, 这样的两个碳原子彼此各用一个 sp^2 轨道相互结合形成一个 C—C σ 键, 每个碳原子的其余两个 sp^2 轨道分别与原子(或基团)A 和 B 结合形成 C—A、C—B σ 键。两个碳原子上各保留一个电子在 p 轨道中。由于碳原子的三个 sp^2 杂化轨道同处在一个平面上, 而其 p 轨道与此平面垂直, 两个 p 轨道相互平行时, 体系的能量较低, 两个 p 轨道可以最大限度地重叠形成 π 键, 产生含有碳碳双键的稳定分子。

2) 烯烃的系统命名、顺反异构、Z/E 标记法与次序规则

烯烃的系统命名: ①先找出含双键的最长碳链, 把它作为主链, 并按主链中所含碳原子数把该化合物命名为某烯; ②主链编号时需从离双键近的一端开始, 使双键碳原子编号较小; ③要用阿拉伯数字标明双键的位置, 并写在烯的名称前面; 取代基所在碳原子的编号写在取代基之前, 取代基也写在某烯之前; ④超过十个碳原子时, 烯前要加碳字; ⑤顺反异构的顺、反字样写在全名的最前边。

顺反异构指的是若两个双键碳原子所连原子或基团彼此有相同者, 在双键同一侧称为顺式构型, 在相反的一侧为反式构型。顺反异构体特别对于双键的两个碳上没有相同的原子或基团的可用 Z、E 的方法表示, 即按次序规则, 两个双键碳原子上的两个原子序数大的原子(或基团)在双键同一侧的称为 Z 型; 在异侧的称为 E 型。

3.1.2 烯烃的主要化学性质

1) 亲电加成反应

两个或多个分子相互作用, 生成一个加成产物的反应称为加成反应。通过化学键异裂产生的带正电的原子或基团进攻不饱和键而发生的加成反应称为亲电加成反应。亲电加成反应可以按照“碳正离子中间体机理”、“环鎓离子中间体机理”、“离子对中间体机理”和“三中心过渡态机理”四种途径进行。

(1) 加氢。在催化剂存在的情况下, 烯烃加氢生成饱和化合物。

(2) 加卤素、卤化氢和水。烯烃可以与卤素、卤化氢进行加成。不对称烯烃和不对称试剂加成时, 总是向生成稳定碳正离子中间体的方向进行。

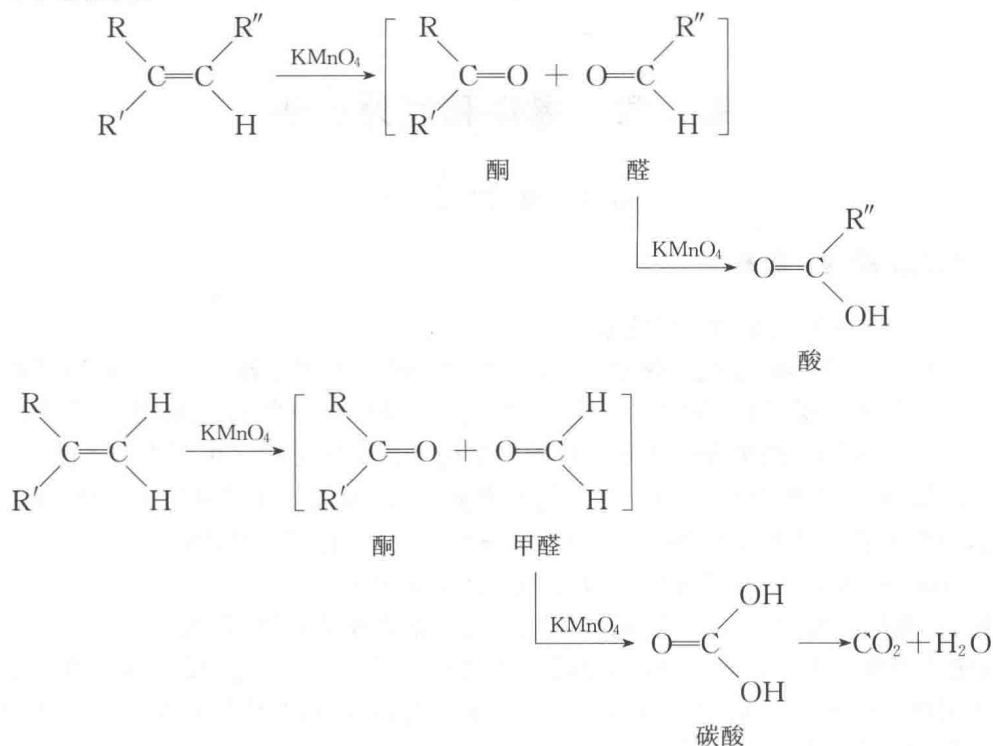
2) 反马氏加成

当反应混合物中有过氧化物存在时, 烯烃与 HBr 加成按游离基反应机理进行, 生成反马氏规则产物。

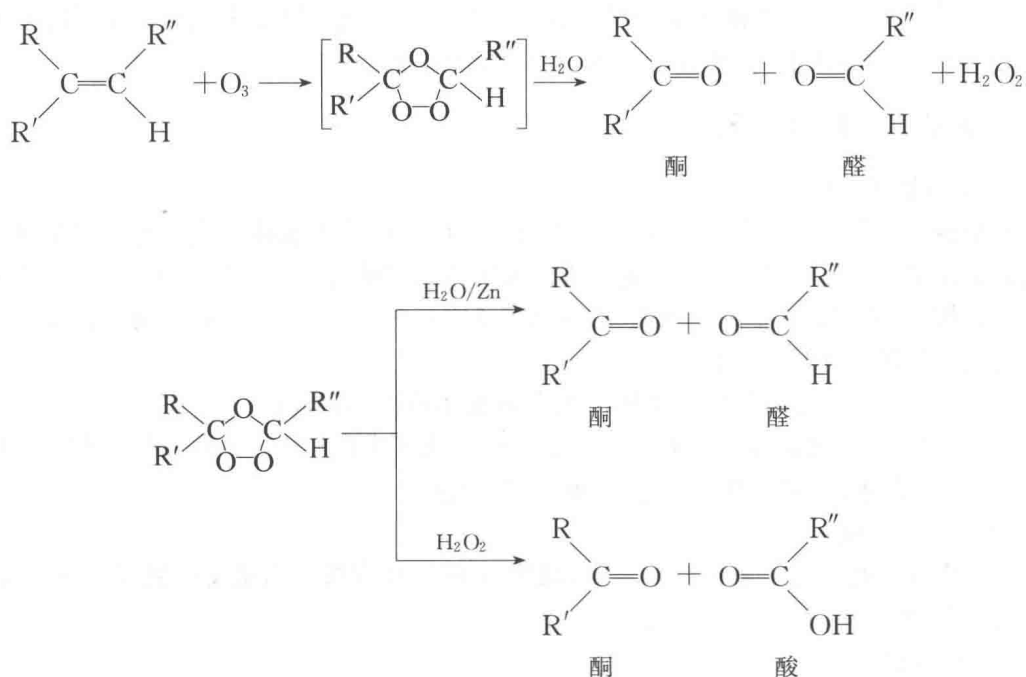
3) 氧化反应

(1) 高锰酸钾氧化。用稀 $KMnO_4$ 的中性或碱性溶液在较低温度下氧化烯烃, 产物是邻二醇; 如果用浓度较大的 $KMnO_4$ 的酸性溶液结果是得到双键断裂产物。 $KMnO_4$ 氧化烯

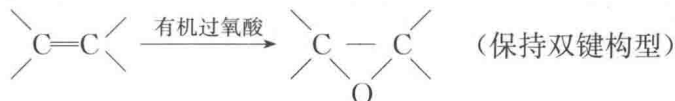
烃的简单记忆法:



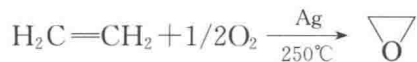
(2) 臭氧氧化。将含有 O_3 的空气通入烯烃的溶液(如 CCl_4 溶液)中,产物中有醛又有 H_2O_2 , 所以醛可能被氧化,使产物复杂化。加入锌粉可防止醛被 H_2O_2 氧化。烯烃臭氧氧化反应的意义:可从产物推出原来的烯烃的结构。



(3) 环氧化反应。

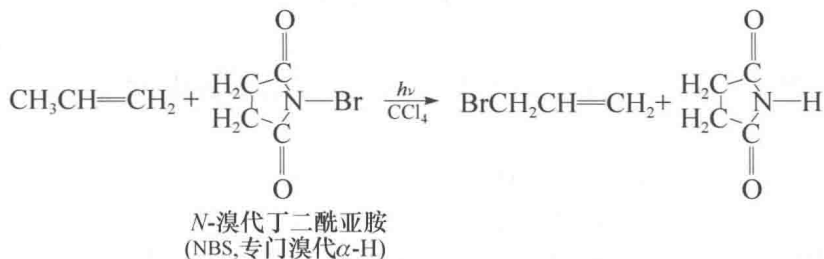
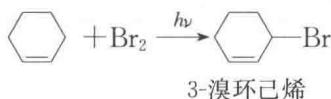
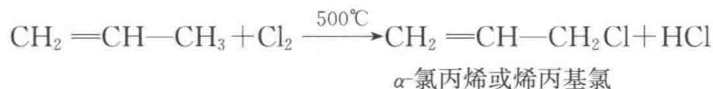


(4) 催化氧化。催化氧化是工业上最常用的氧化方法,产物大多是重要的化工原料。



4) α -氢的反应

α -氢受双键的影响,有特殊的活泼性。在高温或光照的条件下,烯烃的 α -H 可被卤素原子取代。烯烃的 α -卤代反应为自由基反应,因为在光和热的情况下,有利于自由基的产生。例如



3.1.3 常见官能团的红外光谱数据

详见表中一些基团红外吸收的特征频率。

一些基团红外吸收的特征频率

化合物类型	基团及振动方式	频率范围/ cm^{-1}
烷烃	C—H(伸缩)	2960~2850(s)
	(弯曲)	1740~1350(s)
烯烃	=C—H(伸缩)	3080~3020(m)
	(弯曲)	1100~675(s)
	C=C(伸缩)	1680~1640(v)
芳烃	=C—H(伸缩)	3100~3000(m)
	(弯曲)	870~675(s)
	C=C(伸缩)	1600, 1500(v)
炔烃	$\equiv\text{C}-\text{H}$ (伸缩)	3300(s)
	C $\equiv\text{C}$ (伸缩)	2260~2100(v)
醇、醚、羧酸、酯	C—O(伸缩)	1300~1080(s)

化合物类型	基团及振动方式	频率范围/cm ⁻¹
醛、酮、羧酸、酯	C=O(伸缩)	1760~1690(s)
一元醇、酚(游离)	O—H(伸缩)	3640~3610(v)
(缔合)	O—H(伸缩)	3600~3200(w)
羧酸	O—H(伸缩)	3300~2500(w)
胺、酰胺	N—H(伸缩)	3500~3300(w)
	(NH ₂)	3500~3300(m)
	(弯曲)	1650~1590(s)
	C—N(伸缩)	1360~1180(s)
腈	HC≡N(伸缩)	2260~2210(v)
硝基化合物	—NO ₂ (伸缩)	1560~1515(s)
	(弯曲)	1380~1345(s)

3.2 单元练习

1. 写出烯烃 C₆H₁₂ 所有的同分异构体及其系统命名的名称, 并指出哪些有顺反异构体。

2. 写出下列各基团或化合物的构造式。

(1) 乙烯基

(2) 丙烯基

(3) 烯丙基

(4) 异丙烯基

(5) 顺-4-甲基-2-戊烯

(6) (E)-3,4-二甲基-3-庚烯

(7) (Z)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

3. 某化合物的分子式为 C₅H₁₀, 能吸收 1mol 氢气, 与酸性高锰酸钾溶液反应, 只生成 1mol 的含 4 个碳原子的酸, 但经臭氧氧化还原水解后, 得到两个不同的醛。试推测其可能的构造式, 这个化合物有无顺反异构体存在?

4. 某烃 C₆H₁₂ 能使溴水褪色, 能溶于浓硫酸, 催化氢化得正己烷, 用过量的高锰酸钾溶液使其氧化, 得到两个羧酸的混合物, 写出此烃的构造式, 并用反应式表示每步反应。

5. 完成下列各反应式(把正确答案填在题中括号内)。

