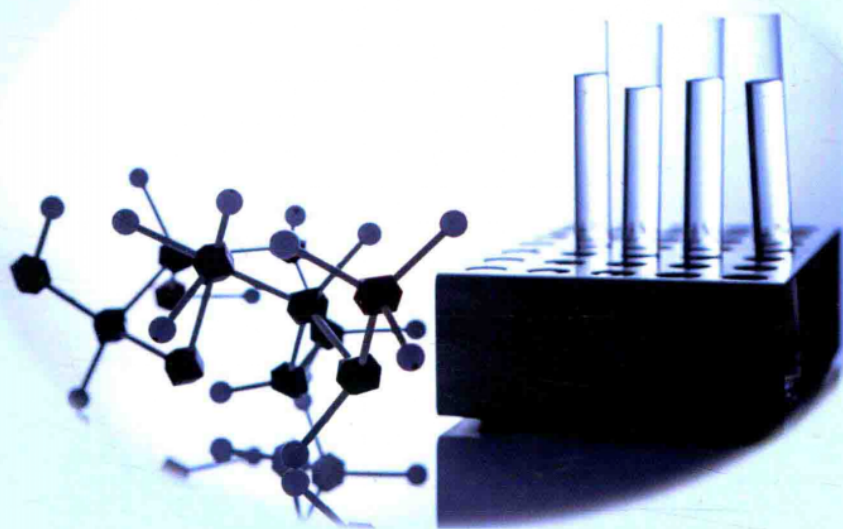


有机化学学习指导

Youjihuaxue Xuexi Zhidao

● 姜慧君 张振琴 主编



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

有机化学学习指导

 东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

· 南京 ·

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 姜慧君, 张振琴主编. — 南京 :
东南大学出版社, 2016. 7

ISBN 978-7-5641-6593-2

I. ①有… II. ①姜… ②张… III. ①有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 142607 号

有机化学学习指导

主 编 姜慧君 张振琴

责任编辑 陈潇潇

编辑邮箱 380542208@qq.com

出版发行 东南大学出版社

出 版 人 江建中

社 址 南京市四牌楼 2 号(邮编:210096)

网 址 <http://www.seupress.com>

电子邮箱 press@seupress.com

印 刷 南京玉河印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 7.25

字 数 250 千字

版 次 2016 年 7 月第 1 版 2016 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5641-6593-2

定 价 20.00 元

经 销 全国各地新华书店

发行热线 025-83790519 83791830

《有机化学学习指导》

编委会

主 编:姜慧君 张振琴

编 委 (按姓氏笔画为序):

朱 荔 何广武 张振琴 居一春 姜慧君

前 言

有机化学是医学专业一门重要的基础课,多年的教学经验告诉我们,学生对有机化学课程的理解并不困难,但对于所学知识的灵活运用常会遇到问题。多做习题、掌握解题技巧和解题思路是掌握和巩固有机化学知识、解决这一问题的有效方法之一。

本书是以我国现行医学院校使用的《有机化学》教材体系为依据,结合临床医学、儿科、检验、病理、预防等专业特点而编写的。全书共16章:绪论,烷烃和环烷烃,烯烃和炔烃,芳香烃,卤代烃,立体化学,醇、酚、醚,醛、酮、醌,羧酸与取代羧酸,羧酸衍生物,胺和生物碱,杂环化合物,糖类,脂类,氨基酸、多肽和蛋白质,核酸。每章内容分为三个部分:第一部分为小结,主要对有机化学内容进行简明扼要的叙述和归纳;第二部分为习题,包括选择题、命名题、反应题和推断题,题型多样,内容丰富,有助于学生开阔思路,提高解决实际问题的能力;第三部分为习题参考答案。本书还提供了期中测试和三套综合测试,有利于学生在学习的不同阶段进行自我测试。

本书作为一本指导性参考书,所收集的习题面比较广,部分习题有一定的难度,不仅适用于五年制医学各专业,也适用于“5+3”一体化医学专业,各专业的学生可根据情况作相应的取舍。

虽然编者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

2016年2月

目 录

第一章 绪论	(1)
小结	(1)
习题	(2)
参考答案	(4)
第二章 烷烃和环烷烃	(5)
小结	(5)
习题	(6)
参考答案	(8)
第三章 烯烃和炔烃	(10)
小结	(10)
习题	(11)
参考答案	(13)
第四章 芳香烃	(15)
小结	(15)
习题	(16)
参考答案	(19)
第五章 卤代烃	(22)
小结	(22)
习题	(23)
参考答案	(27)
第六章 立体化学	(29)
小结	(29)
习题	(30)
参考答案	(33)
第七章 醇、酚、醚	(34)
小结	(34)
习题	(35)
参考答案	(39)
第八章 醛、酮、醌	(41)
小结	(41)
习题	(42)
参考答案	(45)
期中测试	(47)
参考答案	(50)

第九章 羧酸与取代羧酸	(52)
小结	(52)
习题	(53)
参考答案	(56)
第十章 羧酸衍生物	(58)
小结	(58)
习题	(58)
参考答案	(61)
第十一章 胺和生物碱	(62)
小结	(62)
习题	(63)
参考答案	(66)
第十二章 杂环化合物	(68)
小结	(68)
习题	(68)
参考答案	(71)
第十三章 糖类	(73)
小结	(73)
习题	(74)
参考答案	(76)
第十四章 脂类	(78)
小结	(78)
习题	(78)
参考答案	(80)
第十五章 氨基酸、多肽和蛋白质	(81)
小结	(81)
习题	(82)
参考答案	(83)
第十六章 核酸	(85)
小结	(85)
习题	(85)
参考答案	(86)
综合测试题一	(87)
参考答案	(92)
综合测试题二	(94)
参考答案	(98)
综合测试题三	(100)
参考答案	(104)
附录 常见官能团的优先次序	(106)

第一章 绪 论

小 结

1. 现代有机化合物的定义为“碳氢化合物及其衍生物”。有机化学是研究有机化合物组成、结构、性质、合成、分离纯化以及伴随这些变化所发生的一系列现象的一门学科。

2. 绝大多数有机化合物是以共价键相结合的,其特性可归纳为:同分异构现象普遍存在、可以燃烧、熔点低、难溶于水而易溶于有机溶剂、反应慢且产物复杂等。但这些特点都是相对而言的。

3. 有机化合物有两种分类方法,即根据碳链骨架分类和根据官能团分类。

根据碳原子的连接方式可分为:开链化合物、碳环化合物(脂环族化合物和芳香族化合物)、杂环化合物。

官能团是体现有机化合物化学性质的基团,化合物的化学性质及一些物理性质是由分子中的官能团决定的,含有相同官能团的有机化合物具有相似的化学性质。研究有机化合物结构与性质的关系,是医学院校学习有机化学的首要任务。

4. 同分异构现象是有机化合物的重要特征。有机化合物结构的表示方式有很多种:蛛网式(Lewis 构造式)、构造简式(示性式)、键线式、立体结构式(如 Fischer 投影式、Newman 投影式)等。

5. 在价键理论的基础上发展起来的杂化轨道理论,是支持本书有机化学理论的基础,也是我们学习的重点。

有机化合物中常见的杂化轨道类型为 sp^3 杂化、 sp^2 杂化和 sp 杂化。

共价键的参数包含键能、键长、键角、键的极性和极化度等,这些参数决定了有机分子的结构特点和物理、化学性质。

分子的极性是各化学键极性的矢量和,通常用偶极矩表示。

分子间作用力的本质是静电作用力,主要包括:偶极-偶极作用力、范德华力(取向力、诱导力、色散力)和氢键。

6. 绝大多数的有机化学反应都与共价键的断裂和形成有关。共价键断裂的方式有两种:均裂与异裂。均裂后产生游离基(自由基),按均裂进行的反应叫做游离基反应;异裂后的产物为离子,按异裂进行的反应叫做离子型反应。除了游离基反应和离子型反应外,还有一大类反应称为协同反应(旧键断裂和新键形成在同一步骤中完成)。

共价键断裂后生成的碳正离子、碳负离子或碳游离基,都是非常活泼的反应中间体。

7. 在有机化学反应中,常把有机化学反应中的两个反应物分别称为进攻试剂和被作用物(底物),如 $A+B \rightarrow C+D$ 。若 A 为有机物, B 为无机物,则一般称 B 为进攻试剂(简称试剂),称 A 为被作用物或底物;若 A 与 B 均为有机物,情况就比较复杂,一般小分子以进攻试剂者居多。

进攻试剂在离子型反应中,一般分为亲核试剂和亲电试剂两种。由亲核试剂的进攻而引起的反应叫做亲核反应;由亲电试剂的进攻而引起的反应叫做亲电反应。

亲核试剂是一些能供给电子的试剂,如 ROH 、 NH_3 、 RNH_2 (氧、氮原子上含有孤对电子)、 OH^- 、 RO^- 、 Br^- 、 CN^- 等。亲电试剂则是一些缺电子试剂(正离子试剂),如 H^+ 、 Cl^+ 、 Br^+ 、 NO_2^+ 、 RN_2^+ 、 R_3C^+ 等。

8. 有机酸碱理论中的酸碱质子理论和酸碱电子理论

酸碱质子理论的要点:酸是质子的给予体,碱是质子的接受体。酸释放质子后就变成它的共轭碱,碱与质子结合后就变成它的共轭酸。强酸的共轭碱为弱碱,弱酸的共轭碱为强碱,反之亦然。

酸碱电子理论的要点:酸是电子的接受体,碱是电子的给予体。酸碱反应是酸从碱接受一对电子,形成配位键得到一个加合物。Lewis 酸是亲电试剂,Lewis 碱是亲核试剂。

习 题

一、单选题

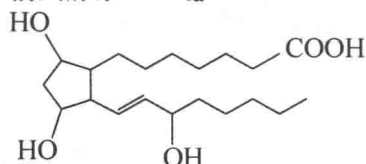
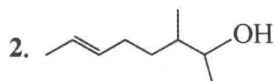
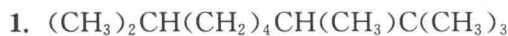
- 大多数有机化合物的结构中,都是以: ()
A. 配位键结合 B. 共价键结合 C. 离子键结合
D. 氢键结合 E. 非极性键结合
- 下列物质中属于亲电试剂的是: ()
A. H_2O B. NH_3 C. OH^-
D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ E. Br_2
- 下列有机化合物中,分子组成正确的是: ()
A. C_5H_{11} B. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}$ C. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
D. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}_2$ E. $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}$
- 下列基团中属于游离基的是: ()
A. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$ B. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ C. Br^-
D. C_6H_5^- E. $\text{CH}_3\cdot$
- 下列化合物为非极性分子的是: ()
A. CCl_4 B. HI C. CH_3OCH_3
D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ E. CH_3CHO
- 共价键(a) $\text{N}-\text{H}$, (b) $\text{C}-\text{H}$, (c) $\text{O}-\text{H}$, (d) $\text{F}-\text{H}$, 按键的极性由大到小排列顺序是: ()
A. (d) > (a) > (c) > (b) B. (b) > (a) > (c) > (d) C. (a) > (c) > (d) > (b)
D. (d) > (c) > (a) > (b) E. (c) > (b) > (a) > (d)
- 碳卤键(a) $\text{C}-\text{F}$, (b) $\text{C}-\text{Br}$, (c) $\text{C}-\text{Cl}$, (d) $\text{C}-\text{I}$, 按键的极化度的大小排列, 顺序正确的为: ()
A. (d) > (c) > (b) > (a) B. (d) > (b) > (c) > (a) C. (a) > (c) > (b) > (d)
D. (a) > (b) > (c) > (d) E. (c) > (b) > (d) > (a)

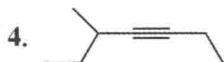
8. 下列物质中,能形成分子间氢键的是: ()
 A. CH_3OCH_3 B. C_6H_6 C. CH_3OH
 D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ E. $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
9. 下列物质中既可以作为 Lewis 酸,又可以作为 Lewis 碱的是: ()
 A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ B. AlCl_3 C. CH_3OCH_3
 D. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ E. CH_3^+
10. 已知甲基碳正离子为平面空间构型,其中碳原子的杂化状态为: ()
 A. sp 杂化 B. sp^2 杂化 C. sp^3 杂化
 D. sp^3 不等性杂化 E. 以上都不是

二、下列各组结构式中,每一组是否代表同一化合物?

1. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2. $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{Br}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Br} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
- 3.
4. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
- $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

三、将下列构造简式改写成键线式或将键线式写成构造简式





参考答案

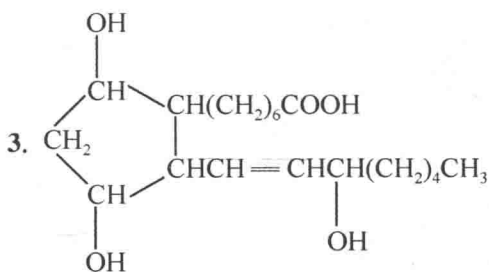
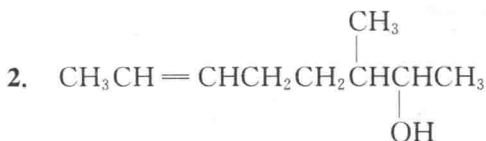
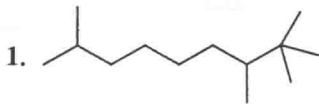
一、单选题

1. B 2. E 3. C 4. E 5. A 6. D 7. B 8. C 9. A 10. B

二、下列各组结构式中,每一组是否代表同一化合物?

各组结构式中,每一组的结构式看似不同,实际上代表同一化合物。

三、将下列构造简式改写成键线式或将键线式写成构造简式



(姜慧君)

第二章 烷烃和环烷烃

小 结

1. 烷烃和环烷烃中碳原子都采取 sp^3 杂化, 分子中所有的键均为 σ 键, 烷烃中键角接近 $109^\circ 28'$ 。环烷烃中三、四员环因环上原子数较少, 致使碳原子成键时, 杂化轨道不能沿着成键原子的连线重叠, 而是在连线的外侧重叠, 从而形成了弯曲的 C—C σ 键。

2. 烷烃的化学性质相当稳定, 一般情况下与强酸、强碱、常用氧化剂和还原剂均不反应。烷烃的主要化学性质是卤代反应, 属于自由基链反应, 一般包含链引发、链增长和链终止三个阶段, 最终得到的是多种卤代产物的混合物。

3. 环烷烃与烷烃类似, 可以发生自由基取代反应; 含 3~4 个碳原子的小环, 因环的张力较大, 容易开环, 可以发生加成反应; 环烷烃不能与酸性高锰酸钾溶液反应。

4. 普通命名法又称为习惯命名法, 主要适用于 5 个碳原子以下的烷烃命名; 系统命名法适用于所有有机化合物。

5. 次序规则要点: ①原子序数大的优先, 同位素质量数大的优先; ②如果直接相连原子的原子序数相同, 则比较第 2 个原子的原子序数, 以此类推; ③不饱和基团可看作是与两个或三个相同的原子相连。

6. 烷烃命名: 首先选最长碳链为主链, 若有多条碳链原子数相等, 应选择取代基最多的一条碳链为主链; 其次按照最低系列原则给主链编号(从靠近取代基一端开始编号, 若有不同编号方式, 选取次序规则中优先次序小的基团编号小的方式); 最后写出名称。

注意书写规范: 先写取代基后写母体(某烷), 主链碳数用天干(碳数不超过 10 个)或中文(碳数超过 10 个)表示; 先用阿拉伯数字标明取代基位次, 后写出其名称, 位次与名称间用半横线隔开; 不同取代基按优先顺序先小后大的顺序列出, 相同取代基合并, 位次间要用“,”隔开。

7. 环烷烃命名: 和烷烃类似, 只是母体名称改为“环某烷”; 当环上有取代基时, 连有取代基的或连有优先顺序小的取代基的碳原子为 1 号, 然后按“最低系列”原则决定编号方向。

8. 构象异构的产生是由于单键的旋转, 不同旋转角度对应不同构象, 常用 Newman 投影式或锯架式表示不同构象, 在各构象中能量最低的称为优势构象。

乙烷有两种典型构象: 交叉式(优势构象)和重叠式。

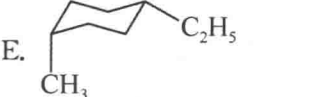
丁烷有四种典型构象: 对位交叉式(优势构象)、邻位交叉式、部分重叠式和全重叠式。

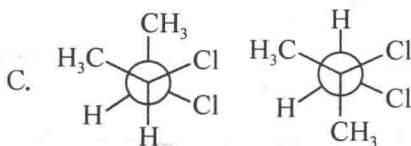
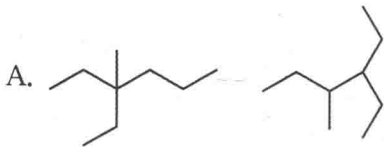
环己烷有两种典型构象: 椅式(优势构象)和船式。椅式构象中每个碳上有两个 C—H 键, 与对称轴平行的称为竖键(又称直立键, a 键), 与对称轴成 $\pm 109^\circ 28'$ 的称为横键(又

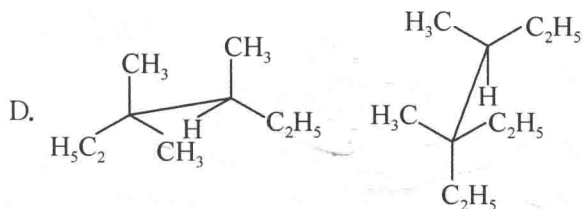
称平伏键, e 键)。一取代环己烷中 e 键取代的为优势构象, 多取代时, 取代基处于 e 键上的数目越多越稳定, 此外体积较大的基团在 e 键上能量较低。

习 题

一、单选题

1. sp^3 杂化轨道的夹角为: ()
 A. 180° B. 120° C. $109^\circ 28'$
 D. 90° E. 60°
2. 化合物 $CH_3CH_2CH(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH_3$ 的系统命名正确的是: ()
 A. 3,3-二甲基己烷 B. 3-甲基己烷 C. 4,4-二甲基己烷
 D. 3-甲基庚烷 E. 以上说法都不正确
3. 下列操作过程中, 哪一个可以得到氯代物: ()
 A. 甲烷和氯气的混合物放置在室温和黑暗中
 B. 将氯气先用光照射, 然后在黑暗中放置一段时间, 再与甲烷混合
 C. 将氯气先用光照射, 然后迅速在黑暗中与甲烷混合
 D. 将甲烷先用光照射, 然后在黑暗中放置一段时间, 再与氯气混合
 E. 将甲烷先用光照射, 然后迅速在黑暗中与氯气混合
4. 烷烃 C_5H_{12} 中一个 H 被氯原子取代后的产物共有多少种: ()
 A. 5 B. 4 C. 6
 D. 7 E. 8
5. 下列各式中, 哪个是顺式-1-甲基-4-乙基环己烷的优势构象: ()
 A.  B.  C. 
 D.  E. 
6. 鉴别丙烷和环丙烷可以选用下列试剂中的: ()
 A. $KMnO_4$ B. HBr C. HCl
 D. Br_2/H_2O E. Cl_2
7. 下列各组化合物是同一化合物的是: ()





E. 以上选项都不正确

8. 下列化合物中所有碳原子共平面的是：

()

A. 正戊烷

B. 丁烷

C. 2,3-二甲基戊烷

D. 环戊烷

E. 环丙烷

9. 下列化合物与 H_2/Ni 反应, 最活泼的是:

()

A. 环丙烷

B. 环丁烷

C. 环戊烷

D. 环己烷

E. 甲基环己烷

10. 下列自由基稳定性最高的是:

()

A. $\dot{C}H_3$

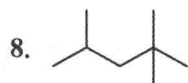
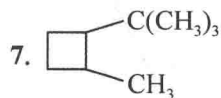
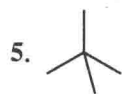
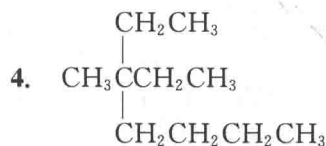
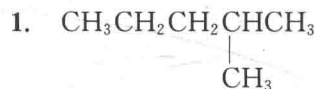
B. $\dot{C}(CH_3)_3$

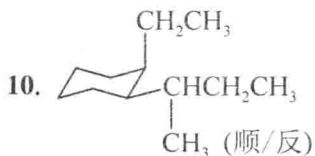
C. $\dot{C}H_2CH_3$

D. $\dot{C}H_2CH(CH_3)_2$

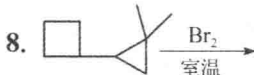
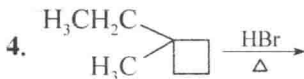
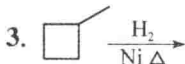
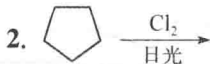
E. $\dot{C}H(CH_3)_2$

二、用系统命名法命名下列化合物





三、完成下列反应式



四、结构推导

1. 化合物 A 分子式为 C_6H_{14} , 进行溴代反应时, 可以生成两种一溴代产物 B 和 C。试写出 A、B 和 C 的可能结构。
2. 化合物 A 和 B 分子式都是 C_4H_8 , A 在室温下可与溴水反应生成 C, B 在室温下不可与溴水反应, B 只能在加热条件下与溴水反应生成 D, A 和 B 均不能与 KMnO_4/H^+ 反应。试写出 A、B、C 和 D 的可能结构。

参考答案

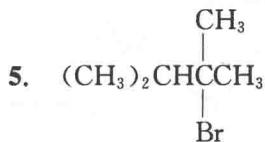
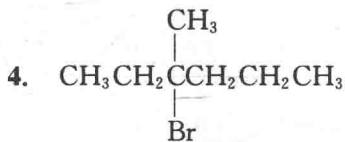
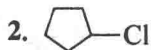
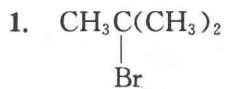
一、单选题

1. C 2. E 3. C 4. E 5. E 6. D 7. B 8. E 9. A 10. B

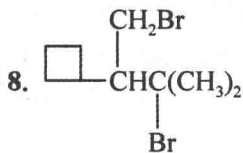
二、用系统命名法命名下列化合物

- | | |
|------------------|---------------------|
| 1. 2-甲基戊烷 | 2. 2,2,3-三甲基丁烷 |
| 3. 3-甲基-1-环丙基丁烷 | 4. 3-甲基-3-乙基庚烷 |
| 5. 2,2-二甲基丙烷 | 6. 1,1,2-三甲基环丙烷 |
| 7. 1-甲基-2-叔丁基环丁烷 | 8. 2,2,4-三甲基戊烷 |
| 9. 1-甲基-4-异丙基环己烷 | 10. 顺-1-乙基-2-仲丁基环己烷 |

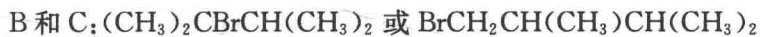
三、完成下列反应式



7. 不反应



四、结构推导



(朱 荔)

第三章 烯烃和炔烃

小 结

1. 碳碳双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成的,叁键则是由一个 σ 键和两个 π 键组成的。

2. 烯烃和炔烃的命名。

含有单官能团化合物命名原则为:

选主链:选取包含官能团在内的最长碳链为主链,其余参见第二章烷烃和环烷烃;

编号:从临近官能团一侧开始编号,使得官能团编号尽量小,其余参见第二章烷烃和环烷烃;

写出名称:先取代基后母体写出化合物的系统名称。

含有多官能团化合物命名原则为:

选择母体官能团:根据附录 I,选出较优先的官能团做母体官能团;

选主链:选取包含母体官能团在内的(如有可能尽量包含次官能团)最长碳链为主链,其余参照单官能团化合物命名原则;

编号:从临近母体官能团一侧开始编号,使得其编号尽量小,其余参照单官能团化合物命名原则;

写出名称:先取代基后母体(母体官能团一般放在最后)写出化合物的系统名称。

3. 烯烃和炔烃的主要化学反应是催化加氢、亲电加成和氧化反应。

亲电加成反应的取向一般遵循马氏规则——不对称底物(烯烃或炔烃)和不对称亲电试剂反应时,试剂中带正电荷的部分总是加到底物中带部分负电荷的碳原子上(马氏规则也可表述为反应总是倾向于生成稳定的碳正离子中间体)。但在过氧化物存在下,烯烃和炔烃与 HBr 发生自由基加成反应,产物是反马氏规则的。

烯烃和炔烃可以被高锰酸钾等强氧化剂氧化,可以利用高锰酸钾褪色等进行鉴别,也可以根据产物结构推断原来烯烃或炔烃的结构。

炔烃有些特殊反应:直接和叁键碳原子相连的氢原子具有一定的活性,可与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 或 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 反应生成炔盐,此反应也可用于鉴别;炔与水进行加成时,产物重排生成羰基化合物。

4. 诱导效应指的是因静电诱导作用而产生的碳链中碳原子上的电子云密度分布改变,分为 +I 效应和 -I 效应。凡电负性大于 H 者为吸电子基团,产生 -I 效应;凡电负性小于 H 者为供电子基团,产生 +I 效应。

诱导效应的特点是:沿着 σ 键传递;由近及远迅速减弱,3 个碳原子以后基本消失。

5. 二烯烃有三种类型:隔离二烯烃(两个双键相距超过一个碳原子,相互之间影响小,其性质类似于单烯烃);聚集二烯烃(两个双键连在同一个碳原子上,这类二烯烃不够