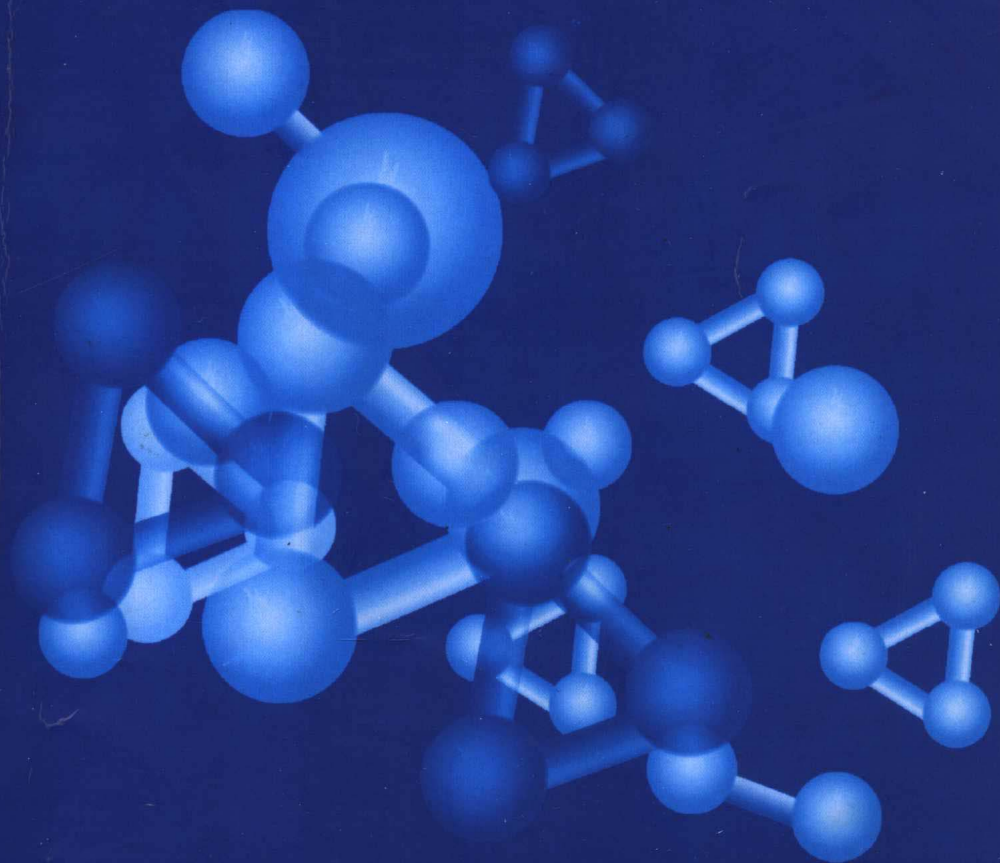


有机化学学习指导

YOUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

■主 编 张群正
■副主编 王晓玲 徐家业

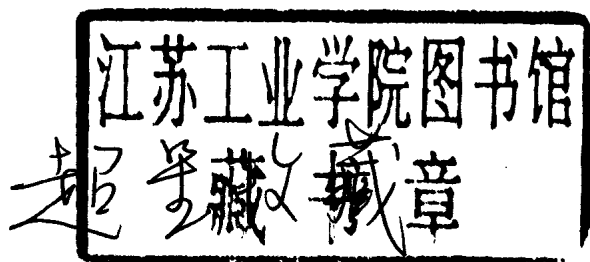


西安地图出版社

有机化学学习指导

主 编 张群正

副主编 王晓玲 徐家业



张群正

2008.5.15

西安地图出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指导/张群正主编. —西安: 西安地图出版社,
2004.6

ISBN 7-80670-634-8

I. 有... II. 张... 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 (2004) 第 041733 号

有机化学学习指导

张群正 主编

西安地图出版社出版发行

(西安市友谊东路 334 号 邮政编码 710054)

新华书店经销 煤炭科学研究总院西安分院印刷厂印刷

850 毫米×1168 毫米 1/32 开本 12.5 印张 325 千字

2004 年 6 月第 1 版 2004 年 6 月第 1 次印刷

印数 0001—2000

ISBN 7-80670-634-8/O · 11

定价: 22.00 元

前 言

随着高等院校教学改革的深化,有机化学课程教学改革也势在必行。工科化工类专业有机化学课程的特点是学时少、内容多,学生在学习过程中抓不住重点,记忆不牢固,对一些综合性的习题更是无从下手。高校扩招后,学生有机化学的成绩很不理想,令人担忧。为了帮助学生加强和巩固有机化学的基本概念、基础知识,引导其掌握正确的学习方法、准确抓住课程的重点,并对所学知识在理解的基础上能灵活应用,我们编写了这本学习指导书。

本书以教材《有机化学》(高鸿宾主编,面向二十一世纪课程教材)为主线,按章编写。每一章又分五个部分:本章学习要求、本章基本内容、典型例题解析、习题以及习题答案或提示。在“本章学习要求”中,按教学大纲的要求把该章的内容分为三个层次:掌握、理解和了解,并提出该章的重点和难点。在“本章基本内容”中,对该章的重要内容作了简单的概括,旨在对教材内容起复习作用。在“典型例题解析”中,对所精选的习题提出了详细的分析思路和解题思路,以使学生在思维方式和解题能力上有所提高。在“习题”中,补充了一些难度适中的习题,并列出了《有机化学》(徐寿昌主编)的绝大部分习题(因为有些院校使用该教材),并对少量习题作了适当的修改。对于《有机化学》

(徐寿昌主编)没有列出的习题,大多是与《有机化学》(高鸿宾主编)重复的习题。习题答案或提示与习题分为两部分,目的是让学生自己先完成习题,再核对答案(合成题的答案不是唯一的),以便检查自己对知识的掌握程度。部分合成题和推断结构题列出了非常详细的解题思路和解题步骤,以便学生知道解题时该如何入手。书中附有三套模拟试题(第一套是期中考试题),学生可用作自测题或用于正式考试前的摸底考试。

本书可作为工科高等院校本、专科生有机化学课程的教学辅导书,也可作为研究生入学考试、自学考试等的复习参考书。

本书第一、第五、第八、第十二、第十三、第十四章由张群正编写;第三、第九、第十、第十一章由王晓玲编写;第七、第十六、第十七章由徐家业编写;第四、第十五、第十八、第十九章由尹小红编写;第二、第六章由张科良编写。模拟试题由张群正、王晓玲、徐家业共同完成。全书由张群正统稿。

由于编者水平所限,加之时间紧迫,因此指导书中的不妥甚至错误之处在所难免,衷心希望各位专家、老师和同学不吝指正。

编者

2004年2月

目 录

第一章 绪论	1
一、本章学习要求.....	1
二、本章基本内容.....	1
三、典型例题解析.....	3
四、习题.....	4
五、习题答案或提示.....	5
第二章 饱和烃（烷烃）	8
一、本章学习要求.....	8
二、本章基本内容.....	8
三、典型例题解析.....	11
四、习题.....	12
五、习题答案或提示.....	16
第三章 不饱和烃	22
一、本章学习要求.....	22
二、本章基本内容.....	22
三、典型例题解析.....	27
四、习题.....	31
五、习题答案或提示.....	35
第四章 二烯烃和共轭体系	48
一、本章学习要求.....	48

二、本章基本内容·····	48
三、典型例题解析·····	51
四、习题·····	53
五、习题答案或提示·····	55
第五章 对映异构·····	62
一、本章学习要求·····	62
二、本章基本内容·····	62
三、典型例题解析·····	65
四、习题·····	66
五、习题答案或提示·····	71
第六章 脂环烃·····	79
一、本章学习要求·····	79
二、本章基本内容·····	79
三、典型例题解析·····	82
四、习题·····	83
五、习题答案或提示·····	85
第七章 有机化合物的波谱分析·····	92
一、本章学习要求·····	92
二、本章基本内容·····	92
三、典型例题解析·····	96
四、习题·····	98
五、习题答案或提示·····	99

第八章 脂肪族卤代烃	101
一、本章学习要求.....	101
二、本章基本内容.....	101
三、典型例题解析.....	104
四、习题.....	106
五、习题答案或提示.....	111
第九章 醇和醚	123
一、本章学习要求.....	123
二、本章基本内容.....	123
三、典型例题解析.....	128
四、习题.....	133
五、习题答案或提示.....	140
第十章 芳烃 芳香性	155
一、本章学习要求.....	155
二、本章基本内容.....	155
三、典型例题解析.....	159
四、习题.....	163
五、习题答案或提示.....	169
第十一章 芳卤化合物和芳磺酸	186
一、本章学习要求.....	186
二、本章基本内容.....	186
三、典型例题解析.....	189

四、习题·····	191
五、习题答案或提示·····	192
第十二章 酚和醌·····	200
一、本章学习要求·····	200
二、本章基本内容·····	200
三、典型例题解析·····	203
四、习题·····	205
五、习题答案或提示·····	209
第十三章 醛和酮·····	219
一、本章学习要求·····	219
二、本章基本内容·····	219
三、典型例题解析·····	224
四、习题·····	228
五、习题答案或提示·····	233
第十四章 羧酸·····	246
一、本章学习要求·····	246
二、本章基本内容·····	246
三、典型例题解析·····	249
四、习题·····	250
五、习题答案或提示·····	257
第十五章 羧酸衍生物·····	271
一、本章学习要求·····	271

二、本章基本内容·····	271
三、典型例题解析·····	274
四、习题·····	276
五、习题答案或提示·····	277
第十六章 β-二羰基化合物和有机合成 ·····	282
一、本章学习要求·····	282
二、本章基本内容·····	282
三、典型例题解析·····	286
四、习题·····	287
五、习题答案或提示·····	290
第十七章 有机含氮化合物 ·····	305
一、本章学习要求·····	305
二、本章基本内容·····	305
三、典型例题解析·····	316
四、习题·····	317
五、习题答案或提示·····	325
第十八章 杂环化合物 ·····	347
一、本章学习要求·····	347
二、本章基本内容·····	347
三、典型例题解析·····	351
四、习题·····	352
五、习题答案或提示·····	355

第十九章 碳水化合物	364
一、本章学习要求.....	364
二、本章基本内容.....	364
三、典型例题解析.....	368
四、习题.....	369
五、习题答案或提示.....	371
模拟试题	377

第一章 绪 论

一、本章学习要求

(1) 了解有机化学及有机化合物的定义、学习任务及研究对象。

(2) 掌握以下基本概念：分子结构、构造、均裂、异裂、自由基、中间体、诱导效应、官能团。

(3) 理解共价键的形成和属性。

(4) 本章重点：均裂和异裂、有机反应类型、诱导效应。难点：分子轨道理论。

二、本章基本内容

(一) 有机化合物和有机化学

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。但碳本身和一些简单的碳化合物，如碳酸盐、碳的氧化物和金属氰化物等被看作是无机化合物。有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成及其应用的学科。

(二) 有机化合物的特点

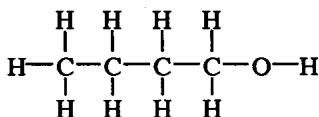
有机化合物的结构特点是有同分异构现象，故有机化合物的数量庞大。与无机化合物相比，它的性质特点是易燃烧、熔点和沸点低、难溶于水、反应速度慢、反应复杂。

(三) 分子结构和构造式

分子是由组成的原子按照一定的排列顺序，相互影响相互作用而结合在一起的整体，这种排列顺序和相互关系称为分子结构。

分子结构包括分子的构造、构型和构象。分子中原子间相互

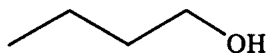
连接的次序称为构造。表示分子构造的化学式称为构造式，构造式常用短线式、缩简式、键线式、Lewis 电子式等表示。例如，正丁醇的四种构造式可表示为：



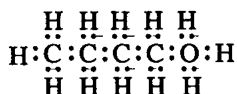
短线式



缩简式



键线式



Lewis电子式

(四) 共价键

1. 共价键的形成

共价键形成的理论解释有多种，其中常用的有价键理论和分子轨道理论。

这两种理论的区别在于：价键理论认为成键电子处于成键原子之间，是定域的；分子轨道理论认为成键电子不再定域于两个成键原子之间，而是在整个分子内运动，是离域的。

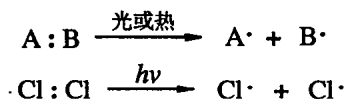
2. 共价键的属性

共价键的属性可用键长、键能、键角、键的极性等物理量来表征。键能反映了共价键的强度，通常键能越大键越牢固。键角反映了分子的空间结构。共价键的极性用偶极矩 (μ) 来度量， μ 是电荷与正负电荷中心之间距离的乘积 ($\mu = q \cdot d$)，单位为 $\text{C} \cdot \text{m}$ 。 μ 为矢量，常用 $\rightarrow$ 箭头表示。 $\mu = 0$ 的分子是非极性分子， $\mu \neq 0$ 的分子是极性分子。 μ 越大，分子的极性越强。

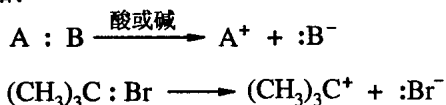
3. 共价键的断裂方式和有机反应类型

(1) 共价键的断裂方式 共价键的断裂有两种方式——均裂和异裂。均裂是成键的一对电子平均分给两个成键原子或基团。

例如:



异裂是成键的一对电子完全为成键原子中的一个原子或基团所占有。例如:



(2) 有机反应类型 均裂产生具有未成对电子的原子或基团, 称为自由基或游离基, 异裂的结果产生了正、负离子。自由基和正、负离子都是在反应过程中暂时生成的、瞬间存在的活性基团, 称为中间体。由自由基中间体引起的反应称为自由基反应; 由共价键异裂产生正、负离子而进行的反应, 称为离子反应。有机反应多数属于自由基反应或离子反应, 还有一类反应无活性中间体存在, 反应中旧键的断裂和新键的生成同时进行, 称为协同反应。

三、典型例题解析

例 1.1 燃烧樟脑 0.0132g, 得到 CO_2 0.0382g, H_2O 0.0126g, 经定量分析得知, 除含 C、H、O 外, 不含其他元素, 请计算它的实验式。

解: 0.0132g 樟脑中碳原子为: $0.038 \times \frac{1}{44.01} = 8.68 \times 10^{-4}$

氢原子为: $0.0126 \times \frac{1}{18.01} \times 2 = 1.40 \times 10^{-3}$

氧原子为:

$$\begin{aligned} &(0.0132 - 8.68 \times 10^{-4} \times 12.01 - 1.4 \times 10^{-3} \times 1.008) \div 16 \\ &= 8.53 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\text{C}:\text{H}:\text{O} = (8.68 \times 10^{-4}) : (1.40 \times 10^{-3}) : (8.53 \times 10^{-5})$$

$$\approx 10:16:1$$

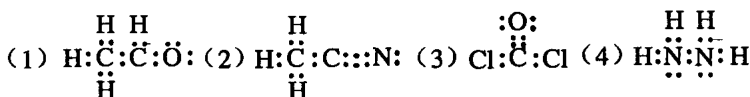
所以樟脑的实验式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 。

例 1.2 写出下列化合物的 Lewis 电子式。

(1) CH_3CHO (2) CH_3CN (3) COCl_2 (光气)

(4) N_2H_4 (胍)

解



例 1.3 NH_3 和 NF_3 在四面体的第四个角上都有一对未共用电子, 而且 N 与 F 之间和 N 与 H 之间的电负性差基本相同 (N 与 F 差 1.0, N 与 H 差 0.9), 但 NH_3 的偶极矩 ($4.87 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$) 为什么比 NF_3 的偶极矩 ($0.80 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$) 大得多?

解: NF_3 和 NH_3 分子的空间构型均为三角锥形, 如图 1.1 所示。

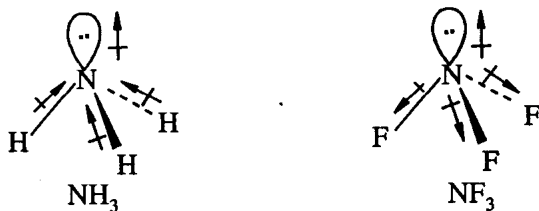


图 1.1 NH_3 和 NF_3 分子的空间构型

N—F 键中偶极矩方向为 $\text{N}^{\oplus} \rightarrow \text{F}$, 而 N—H 中则为以下形式: $\text{H}^{\oplus} \rightarrow \text{N}$ 。前者能抵消未共用电子对对 N 的影响, 后者则加强这个影响。所以 NH_3 的偶极矩比 NF_3 的偶极矩大得多。

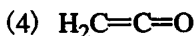
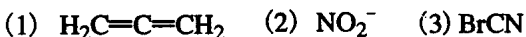
四、习题

(一) 补充习题

1. 吗啡的元素分析值为: C 71.6%, H 6.7%, N 4.9%。写出吗啡的实验式。

2. 燃烧某有机化合物 $C_xH_yO_z$ 2.69 mg, 可得 CO_2 5.20 mg 及 H_2O 3.2 mg。已知化合物的相对分子质量约为 45。求这个化合物的分子式。

3. 写出下列化合物正确的 Lewis 电子式。



4. 虽然 HCl 键长 (0.127mm) 比 HF (0.092mm) 的长, 但它的偶极矩 ($3.44 \times 10^{-30} C \cdot m$) 却比 HF 的偶极矩 ($5.84 \times 10^{-30} C \cdot m$) 小, 请解释这个事实。

5. CO_2 的偶极矩 $\mu = 0$, 而 H_2O 的 $\mu = 6.14 \times 10^{-30} C \cdot m$ 。试判断 CO_2 和 H_2O 分子的空间构型。

(二)《有机化学》(高鸿宾主编, 第三版, 高教出版社, 1999) 部分习题 (略)

五、部分习题答案或提示

(一) 补充习题答案或提示

1. C、H、N 质量分数和小于 100%, 所以吗啡中还含有氧, 氧的质量分数 (w) 为: $100\% - 71.6\% - 6.7\% - 4.9\% = 16.8\%$ 。

$$C:H:O:N = \frac{71.6}{12.01} : \frac{6.7}{1.008} : \frac{16.8}{16} : \frac{4.9}{14.007} \approx 17:19:3:1$$

所以, 吗啡的实验式为 $C_{17}H_{19}O_3N$ 。

$$2. x = \frac{5.20 \times \frac{1}{44.01}}{2.69} \times 100\% = 4.39 \times 10^{-2}$$

$$y = \frac{3.20 \times \frac{1}{18.02} \times 2}{2.69} \times 100\% = 1.32 \times 10^{-1}$$

$$z = (100\% - 4.39\% \times 12.01 - 13.20\% \times 1.008) \times \frac{1}{16}$$

$$= 2.12 \times 10^{-2}$$

$$x : y : z = (4.39 \times 10^{-2}) : (1.32 \times 10^{-1}) : (2.12 \times 10^{-2})$$

$$\approx 2 : 6 : 1$$

所以, 这个化合物的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。

3. (1) 和 (4) 略。(2) $\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{O}}:$ (3) $:\ddot{\text{Br}}::\text{C}::\ddot{\text{N}}$

4. 偶极矩 $\mu = q \times d$ 。因为 F 的电负性比 Cl 大, 虽然 HF 的 d 比 HCl 的小, 但 q 却比较大, 所以 HF 的偶极矩比 HCl 的大。

5. 氧原子电负性大于碳原子, 碳氧键的偶极矩为:

CO_2 分子中 $\mu = 0$, 分子只能呈直线型结构, 才能使两个碳氧键的偶极矩相互抵消而使 $\mu = 0$ 。而 H_2O 分子中 $\mu \neq 0$, 说明两个氢氧键的偶极矩没有相互抵消, 因此 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角不可能为 180° , 不在一条直线上, 而是弯曲的, H_2O 分子呈 V 型结构。

(二)《有机化学》(高鸿宾主编, 第三版, 高教出版社, 1999) 部分习题答案或提示

1. 略。

2. (1)、(4)、(5)、(6) 为极性分子; (2)、(3) 为非极性分子。

3. (1) 脂肪族卤代烃 (2) 脂肪族羧酸 (3) 脂环族
(4) 芳香族醚 (5) 芳香族醛 (6) 杂环化合物
(7) 脂肪族胺 (8) 炔烃 (9) 脂环族醇

4. 按官能团区分: (1)、(3)、(4)、(8) 为醇; (2)、(5)、(6)、(7)、(9) 为羧酸。按碳架区分: (1)、(2) 属于芳香族; (3)、(6)、(8)、(9) 属于脂肪族; (4)、(5) 属于脂环族; (7) 属于杂环化合物。