

全国高等学校配套教材

供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

有机化学 学习指导与习题集

主 编 夏淑贞

全国高等学校配套教材
供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

有机化学学习指导与习题集

主 编 夏淑贞

副主编 庞 华

编 者 (以姓氏笔画为序)

邓 健 (南华大学化学化工学院)
叶 玲 (首都医科大学)
刘俊义 (北京大学医学部)
刘晓冬 (吉林大学化学学院)
吕以仙 (北京大学医学部)
李柱来 (福建医科大学)
余 瑜 (重庆医科大学)
张静夏 (中山大学药学院)
张喜轩 (中国医科大学)
张鲁雁 (上海复旦大学化学系)
陆 阳 (上海交通大学医学院)
罗美明 (四川大学化学学院)
庞 华 (山东大学化学学院)
聂 进 (华中科技大学化学与化工系)
夏淑贞 (华中科技大学化学与化工系)

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指导与习题集/夏淑贞主编. —北京: 人民卫生出版社, 2008. 5

ISBN 978-7-117-10079-3

I. 有… II. 夏… 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 (2008) 第 043790 号

有机化学学习指导与习题集

主 编: 夏淑贞

出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-67616688)

地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编: 100078

网 址: <http://www.pmph.com>

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 北京市顺义兴华印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 12.5

字 数: 288 千字

版 次: 2008 年 5 月第 1 版 2008 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-10079-3/R·10080

定 价: 18.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

前 言

根据全国高等医药教材建设研究会和卫生部教材办公室对高等学校临床医学专业五年制第七轮规划教材修订的要求，我们编写了《有机化学学习指导与习题集》，本书是吕以仙主编《有机化学》（第7版）的配套教材。每章由以下五个部分组成：

一、基本要求

根据教学大纲，概括说明各章应掌握、熟悉和了解的内容，便于学生明确本章学习目的。

二、总结

以精练的语言总结各章应掌握的基本概念、基本理论和各类化合物的主要反应，并对本章应掌握的重点内容以粗体字突出，使学生对本章内容一目了然。

三、重点和难点

对每章的重点和难点进行提炼和总结，便于学生掌握和学习。

四、复习题

紧扣《有机化学》（第7版）内容，补充相当数量的习题，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。

五、参考答案

各章复习题的参考答案均放在各章后，供学生参考。值得注意的是，有些题（如鉴别题、合成题、推导结构题等）的答案不是惟一的，学生在做题时，不要受参考答案的束缚，充分独立思考，根据基本原理，找出正确答案。

另外，在第六、十二、十九章后各有一套阶段性测试题，所选题目针对前几章的内容，有利于学生学完一个阶段后进行归纳总结和自我测试。在测试题的最后附有本

套题的参考答案。

在书末附有六套综合测试题，其内容涵盖了全书应掌握、熟悉的基本概念和基本理论，题目具有相应广度和深度，综合性较强。供学生期末复习参考，并对有机化学掌握的程度进行自我评价。每套题的最后也附有参考答案。

限于编者的水平，书中的错误或欠妥之处，诚恳读者批评指正。

编者

2008年3月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 烷烃和环烷烃	5
第三章 烯烃和炔烃	10
第四章 芳香烃	19
第五章 立体化学基础：手性分子	27
第六章 卤代烃	32
阶段性测试题（一）	37
第七章 醇、硫醇和酚	47
第八章 醚和环氧化合物	54
第九章 醛和酮	58
第十章 羧酸和取代羧酸	66
第十一章 羧酸衍生物	73
第十二章 胺和生物碱	81
阶段性测试题（二）	90
第十三章 有机波谱学基础	98
第十四章 杂环化合物和维生素	105
第十五章 糖类	109
第十六章 脂类	116
第十七章 氨基酸、多肽和蛋白质	124
第十八章 核酸	130
第十九章 代谢途径中的辅酶	133
阶段性测试题（三）	136
综合测试题（一）	142
综合测试题（二）	150
综合测试题（三）	159
综合测试题（四）	166
综合测试题（五）	177
综合测试题（六）	186

第一章

绪 论

一、基本要求

掌握 碳原子的三种杂化类型 (sp^3 、 sp^2 、 sp) 及其特点;

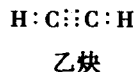
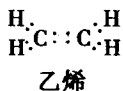
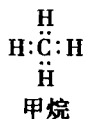
熟悉 判断有机化合物分子极性的方法和分子间的作用力、共轭酸碱和 Lewis 酸碱的概念, 会书写一般有机化合物简化 Lewis 结构式;

了解 分子轨道理论和共振的含义、有机化合物分类和主要的功能基及反应类型、确定结构式的步骤与方法。

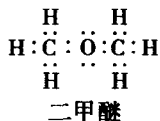
二、总 结

含碳的化合物称为有机化合物 (CO 、 CO_2 和碳酸以及碳酸盐等除外)。有机化合物分子中, 原子间主要是以共价键相结合。共价键具有键长、键角、键能等属性。共价键的属性主要取决于成键原子的杂化类型。

由共享电子对形成的化学键称为共价键。用电子对表示共价键结构的化学式称为 Lewis 结构式。书写 Lewis 结构式要遵循八隅律的规则, 即分子中每一个形成共价键的原子, 其价电子层要满足八个电子 (氢原子例外, 其价电子层为 2 个电子)。例如, 甲烷、乙烯、乙炔分子中的每一个“C”原子的价电子层都为 8 个电子, “H”原子的价电子层为 2 个电子。



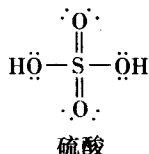
对于书写含有孤对电子的化合物分子的 Lewis 结构式, 同样要符合八隅律的规则。例如, 二甲醚分子中的“H”原子的价电子层为 2 个电子, “C”和“O”的价电子层均为 8 个电子, 其中“O”包括 2 对孤对电子。



Lewis 结构式的书写一般只要求写出简化的 Lewis 结构式，即直接标出化合物分子中含有的孤对电子。例如，乙醇和二甲醚分子的简化 Lewis 结构式如下：



大多数化合物的 Lewis 结构式都符合八隅律的规则，但也有例外的。例如，硫酸就是一个例外的实例。硫酸的 Lewis 结构式如下：



从硫酸的 Lewis 结构式中可看出，硫酸分子中的“S”原子其价电子层接纳了 12 个电子，即共享 6 对电子。这是由于硫原子位于周期表中的第三周期，有 d 轨道，能参与成键。

碳原子有 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化方式， sp^3 杂化碳呈正四面体形状，夹角均为 $109^\circ 28'$ ； sp^2 杂化碳的三个 sp^2 杂化轨道处于同一平面，其夹角均为 120° ； sp 杂化碳的两个 sp 杂化轨道呈直线形，夹角为 180° 。在有机化合物中，碳原子是以杂化轨道参与形成键。

键的极性大小取决于成键的两个原子的电负性的大小，两者差值越大，键的极性就越大。一般有机分子的极性不仅取决于键的极性，还取决于各个键的方向，即分子的形状。分子的极性大小直接影响其沸点、熔点及溶解度等物理性质和化学性质。通常分子的极性大小用分子的电偶极矩 (μ) 表示，分子的电偶极矩是分子中每个键电偶极矩的向量和。分子的电偶极矩越大，分子的极性越大，反之，分子的极性越小。当分子的 $\mu=0$ 时，则为非极性分子。

有机化合物分子间的作用力主要是偶极-偶极作用力。一个分子的偶极正端与另一分子的偶极负端之间的吸引力，称为偶极-偶极作用力。在后面的第九章（醛和酮）可见到典型的偶极-偶极作用力。当一种化合物分子中包含氢原子与一个电负性很强，又具有孤对电子的原子（常见的有 O、N、F 等）结合的部分，在液态时，这种化合物分子间有很强的吸引力，这种吸引力称为氢键（约 21kJ/mol ）。氢键是一种特别强的偶极-偶极作用力。非极性分子能产生瞬时偶极。瞬时偶极之间的作用力又称为范德华力。这种作用力比较弱，但在构成细胞膜中起着不可替代的作用。有机化合物分子间的作用力大小，不仅影响化合物的沸点、熔点及溶解度等物理性质，还直接影响到蛋白质、核酸等大分子的空间“形象”和生理功能。

有机反应可以看做是“酸”和“碱”之间的中和反应，因此，掌握“酸”和“碱”的含义对于学习有机反应，尤其是理解反应机制，非常有用。迄今为止，学习了两种酸碱的概念：Bronsted-Lowry 酸是能给出质子 (H^+) 的物质，Bronsted-Lowry 碱是能接受质子的物质。Lewis 酸是能接受一对电子形成共价键的物质，例如， AlCl_3 、 FeBr_3 、 ZnCl_2 等都属于 Lewis 酸；Lewis 碱是能提供一对电子形成共价键的物质，例如，乙醚 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)、乙醇和氨等都可看做是 Lewis 碱。

什么情况下需要用几个共振式或共振杂化体表述化合物的结构呢？当某一个化合物单一的 Lewis 结构式不能体现该化合物分子的真实结构，又不能用以说明它具有的特殊的化学性质，类似于这种情况下就需要几个共振式或共振杂化体表述化合物的结构，阐述特殊的性质。例如，1,3-丁二烯的特殊的化学性质（第三章）和苯的结构（第四章）等内容用共振的概念表述，就比较容易理解。

单一的共振式不能代表实际化合物分子或离子的真实结构，只是在理论上存在。因此，千万不要将单一的共振式看做是化合物分子的真实结构。其真实结构要用两个或两个以上只是电子位置不同的 Lewis 结构式（共振式）表示，或者共振杂化体表述。

书写同一个化合物分子或离子的不同共振式时，务必注意：所有原子的相对位置不变，只有电子的位置改变；要用双箭头，“ \longleftrightarrow ”连接共振式。

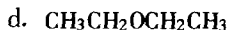
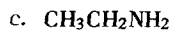
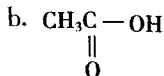
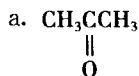
三、重点和难点

重点：碳原子的 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化轨道。

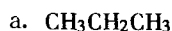
难点：Lewis 结构式的书写和共振结构。

四、复习题

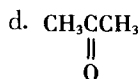
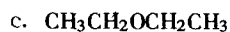
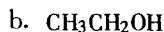
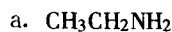
1. 写出下列化合物分子的 Lewis 结构式（或标出孤对电子）。



2. 分别指出下列三个化合物分子中每一个碳原子的杂化类型及每个键角的值。

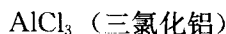
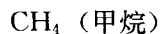


3. 下列哪几种化合物能形成分子间氢键？



4. 写出氯乙烷中碳氯键的异裂和均裂的化学反应式。

5. 下列哪个化合物能与氯负离子结合？

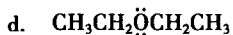
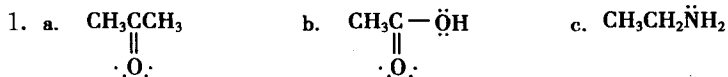


6. 下列苯的结构式，不能代表苯的真实结构。X-衍射和波谱等证实了苯分子中所有的碳-碳键都相等，均为 139pm，试用苯的共振式和共振杂化体标出苯的真实结构。

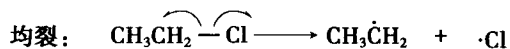
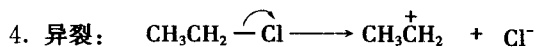


苯

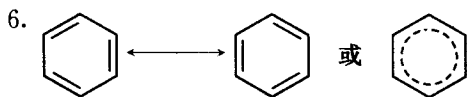
五、参考答案



2. a. 碳为 sp^3 杂化；键角均为 $109^\circ 28'$
 b. 所有碳都是 sp^2 杂化；所有键角都接近 120°
 c. 两个碳都是 sp 杂化；键角 180°
 3. a 和 b 能形成分子间氢键；c 和 d 不能。



5. 三氯化铝能与氯负离子结合，因为，三氯化铝是 Lewis 酸，氯负离子为 Lewis 碱。两者能发生酸碱中和反应。



(吕以仙)

第二章

烷烃和环烷烃

一、基本要求

掌握 烷烃及环烷烃的系统命名法；烷烃及环己烷的构象异构现象，能熟练运用锯架式和 Newman 投影式表示其构象；烷烃的自由基反应及各类氢原子的反应活性；环丙烷的开环加成反应。

熟悉 烷烃的自由基反应机制。

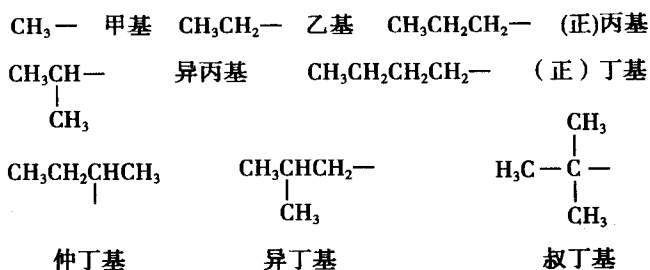
了解 影响环张力的因素，自由基在医学中的用途。

二、总结

(一) 烷烃

1. 烷烃的命名

(1) 常见的烷基



烷烃中的碳原子可分为伯、仲、叔、季碳原子，伯、仲、叔碳原子上的氢原子，分别称为伯、仲、叔氢原子。

(2) 烷烃的系统命名法简介

1) 选择含有取代基最多的连续的最长碳链为主链（母体烷烃），根据主链碳原子数目的多少，称为某烷；

2) 从靠近取代基的一端开始将主链碳原子编号；

3) 按照“优先基团后列出”的原则将取代基位置、数目和名称写在母体前面。

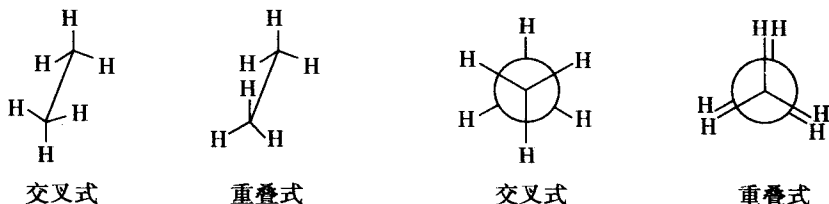
2. 烷烃的结构及构象异构

(1) 烷烃的结构：在烷烃中所有碳原子均采用 sp^3 杂化，呈现四面体构型。各原子之间都以单键 (σ 键) 相连，各原子间的键角接近 $109^\circ 28'$ 。分子可以绕着 C—C σ 键自由旋转。

(2) 构象异构：由于碳碳单键的旋转，导致分子中原子或原子团在空间的不同排列方式称为构象。由此产生的异构体称为构象异构体。构象异构体的分子构造相同，但其空间排列取向不同，因此构象异构是立体异构中的一种。

1) 产生原因：形成 C—C σ 键的两个碳原子可以绕着 σ 键自由旋转。

2) 乙烷的两种特殊构象

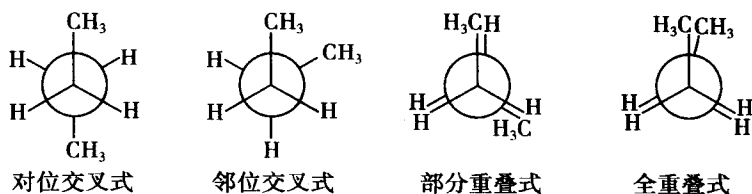


锯架式

Newman投影式

稳定性：交叉式 (优势构象) > 重叠式。

3) 丁烷的四种特殊构象



稳定性：对位交叉式 (优势构象) > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。

3. 烷烃的化学性质——自由基卤代反应 烷烃化合物只含有 σ 键，化学性质非常稳定，但在光照或加热的条件下可以发生自由基卤代反应。影响自由基卤代反应的因素：

(1) C—H 键的离解能：C—H 键的离解能决定卤代速度，化学键越牢固，离解能越大，相应的氢越难解离，反应活性越低，生成的自由基越不稳定，反应速度越慢。

离解能： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H} > (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H} > (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$

各级氢的反应活性： $1^\circ\text{H} < 2^\circ\text{H} < 3^\circ\text{H}$

自由基的稳定性： $\text{CH}_3 \cdot < 1^\circ\text{C} \cdot < 2^\circ\text{C} \cdot < 3^\circ\text{C} \cdot$

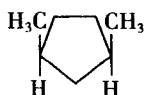
(2) 卤素的影响： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ，烷烃的卤代一般是指氯代和溴代反应。氯代反应的活性较高，反应的选择性较差，而溴代反应则相反。

(二) 环烷烃

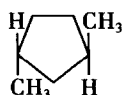
1. 环烷烃的命名 简单环烷烃的命名在同数碳原子的链状烷烃的名称前加“环”字。英文命名则加词头 *cyclo-*。环碳原子的编号，应使环上取代基的位置最小。当环上有复杂取代基时，可将环作为取代基命名。

环烷烃碳环的 C—C 单键，因受环的限制而不能自由旋转，存在顺、反两种异构体，两个取代基位于环同侧的，称为顺式异构体；位于环异侧的，则称为反式异构

体。例如：



顺-1, 3-二甲基环戊烷



反-1, 3-二甲基环戊烷

2. 影响环烷稳定的因素 环烷烃的稳定性与环内角张力的大小有关，当环内角张力大时，环的稳定性较差，环内角张力小时，环较稳定；环的角张力与环的几何角度有关，当环的几何角度与碳原子的杂化轨道角度之间有较大偏差时，会存在较大的角张力。

环烷烃稳定性的排列顺序是：环己烷 > 环戊烷 > 环丁烷 > 环丙烷。

3. 环烷烃的化学性质 环烷烃与链状烷烃的化学性质很相似，能发生自由基取代反应，与酸、碱、氧化剂和还原剂（如金属钠）等一般都不起反应。环丙烷、环丁烷能与 H_2 、 X_2 、 HX 发生开环加成反应，而其他环烷烃难发生开环加成反应。环丙烷在室温下就可发生开环反应，而环丁烷要在加热情况下才发生开环反应。取代环丙烷发生开环加成的规律：从含氢较多和含氢较少的 C—C 键之间断裂，正电部分加在含氢较多的碳上，负电部分加在含氢较少的碳上。

4. 环己烷的构象

(1) 环己烷的特殊构象：船式和椅式构象为环己烷的两种典型构象，其中椅式为环己烷的稳定构象（优势构象）。在椅式构象中，12 条 C—H 键根据其取向不同分为 a 键和 e 键，通过翻环作用可实现 a 键和 e 键的互换。

(2) 取代环己烷的优势构象判断原则：

- 1) 取代基处于 e 键上的数目越多，构象越稳定；
- 2) 较大的取代基应尽可能位于 e 键上的构象为稳定构象。

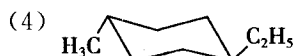
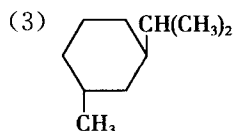
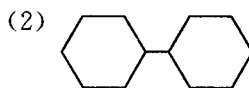
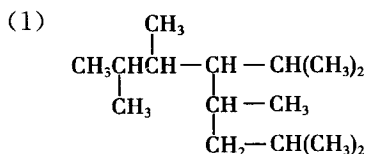
三、重点和难点

重点：烷烃及环烷烃的系统命名法；烷烃及环己烷的构象异构现象；烷烃的自由基反应及各类氢的反应活性；环丙烷的开环加成反应。

难点：烷烃及环己烷的构象异构现象及对构象稳定性的理解；烷烃自由基反应的机制。

四、复习题

1. 命名下列化合物。



2. 写出下列化合物的结构。

- (1) 顺-1-甲基-2-叔丁基环己烷 (平面式)
- (2) 1-甲基-1-异丙基环己烷 (构象式)
- (3) 2,4,7-三甲基-4-异丙基壬烷

3. 写出分子式为 C_7H_{16} , 并符合下列要求的构造式。

- (1) 含一个季碳和一个叔碳原子
- (2) 含两个仲碳原子和一个季碳原子

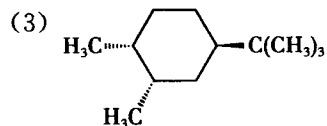
4. 按要求用 Newman 投影式画出下列化合物的构象式。

- (1) 1,2-二溴乙烷最不稳定的构象式
- (2) 1,1,2,2-四溴乙烷最稳定的构象式
- (3) 己烷围绕 C_3-C_4 键轴旋转时的最稳定的构象

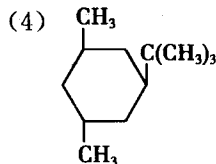
5. 写出 1-甲基-3-乙基环己烷顺反异构体的优势构象, 并排列其稳定性。

6. 写出下列化合物的优势构象。

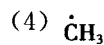
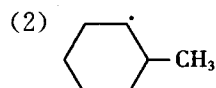
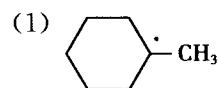
(1) 顺-1-氯-2-溴环己烷



(2) 反-1-甲基-4-叔丁基环己烷



7. 从大到小排列下列自由基的稳定性顺序。



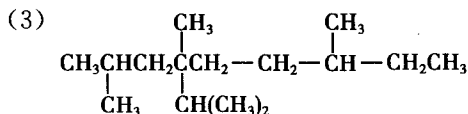
8. 以 C_6H_{14} 为原料, 哪种结构能满足下列要求。

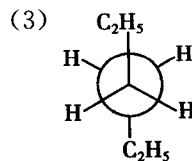
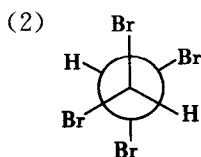
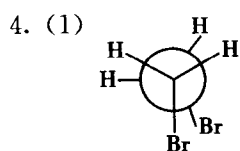
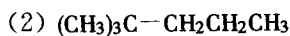
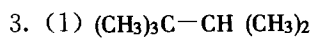
- (1) 2 个单溴产物
- (2) 3 个单溴产物
- (3) 4 个单溴产物
- (4) 5 个单溴产物

9. 预测化合物 $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$ 发生一溴取代的产物结构, 假设在 $127^\circ C$ 时 $3^\circ, 2^\circ, 1^\circ$ 氢原子的反应活性之比是 $1600:82:1$, 请预测所得产物的产率比例。

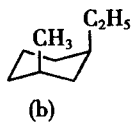
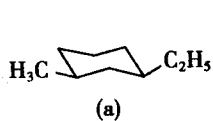
五、参考答案

1. (1) 2,3,5,7-四甲基-4-异丙基辛烷
- (2) 环己基环己烷
- (3) 反-1-甲基-3-异丙基环己烷
- (4) 反-1-甲基-4-乙基环己烷

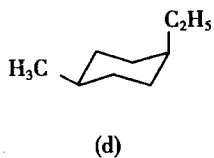
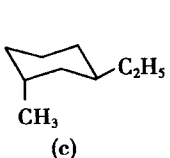




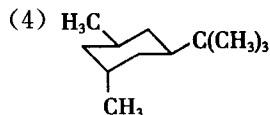
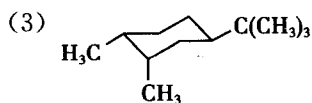
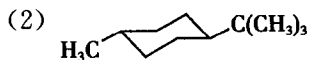
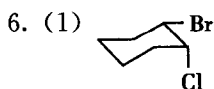
5. 顺式:



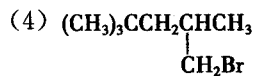
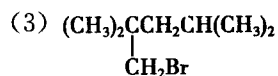
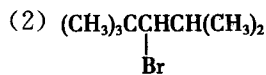
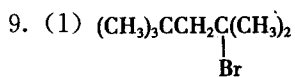
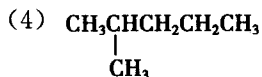
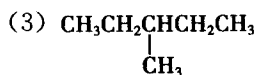
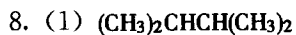
反式:



稳定性: (a) > (c) > (d) > (b)



7. (1) > (2) > (3) > (4)



(1) : (2) : (3) : (4) = 1600 : 164 : 9 : 6

(张静夏)

第三章

烯烃和炔烃

一、基本要求

掌握 烯烃、炔烃的结构特点和命名，烯烃的顺反异构，次序规则；烯烃的亲电加成反应及马尔可夫尼可夫规则、氧化反应；炔烃的加成反应、氧化反应、端基炔的酸性及金属炔化物的生成；诱导效应、共轭效应及其应用；共轭二烯烃的结构特点。

熟悉 烯烃亲电加成反应机制；共轭二烯加成反应特点。

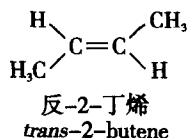
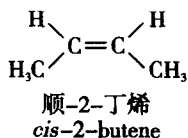
了解 烯烃、炔烃的物理性质，二烯烃的命名。

二、总 结

(一) 烯烃

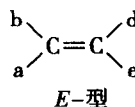
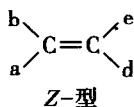
1. 烯烃的结构、异构现象和命名 烯烃中双键碳原子均属于 sp^2 杂化，碳碳双键由一个 σ 键和一个 π 键构成。由于 π 键的存在，碳碳双键不能自由旋转，故烯烃除了构造异构外，还存在顺反异构。

烯烃的命名包括普通命名法和系统命名法。对简单烯烃常用普通命名法命名，而复杂的烯烃采用系统命名法命名。系统命名法的主要原则是：选择含有双键在内的最长碳链为主链，按主链碳原子的数目命名为某烯，编号时首先考虑碳碳双键具有最低位次，如果双键处在分子中央，编号从靠近取代基一端开始。烯烃英文名称的词尾为“-ene”。顺反异构体的命名需在烯烃名称前加上表示构型的“顺”(cis)和“反”(trans)或 Z 和 E 加以区别。



两个双键碳原子上无相同的原子(或基团)的用 Z 和 E 加以区别。

Z-E 命名法是根据次序规则，如果用 a, b, d, e 分别表示双键碳上所连的原子或基团，当 $a > b$, $d > e$ 时，如下所示：



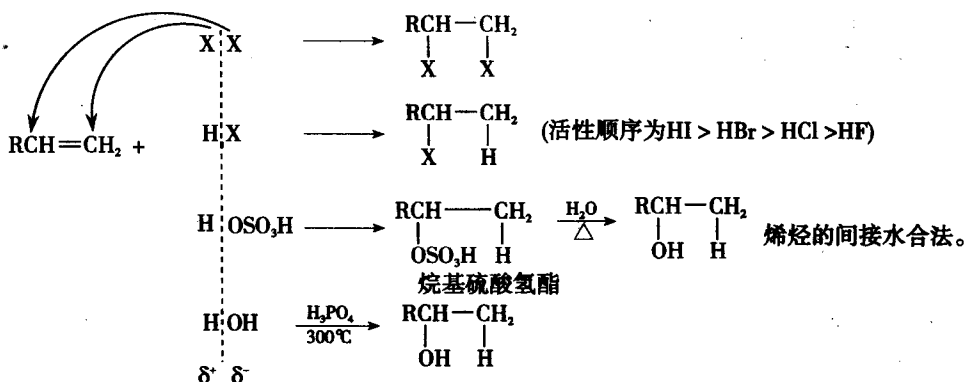
例如：



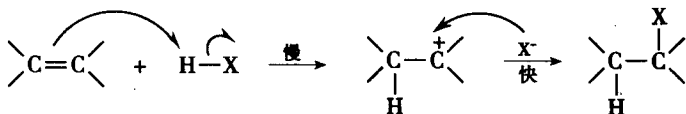
Z-E 构型命名法适用于所有具有顺反异构体的烯烃的命名。目前 Z-E 构型命名法与顺反构型命名法同时并用，但这两种命名法之间没有必然的对应关系。

2. 烯烃的化学性质

(1) 亲电加成反应：烯烃可与卤素、卤化氢、硫酸和水等亲电试剂发生亲电加成反应。

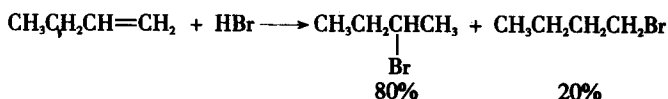


烯烃的亲电加成反应是分步进行的，反应的第一步是亲电试剂中带正电部分先进攻 π 键，生成正碳离子中间体，然后正碳离子中间体与亲电试剂中带负电部分结合，生成加成产物。例如：

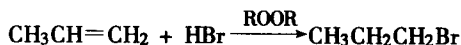


不对称烯烃与不对称试剂加成，遵守马尔可夫尼可夫规则，即：

不对称试剂（如 HX）与不对称烯烃加成时，不对称试剂中的带正电部分（如 H^+ ）总是加到双键中含氢较多的碳原子上，带负电部分（如 X^- ）加到双键中含氢较少的碳原子上。例如：



值得注意的是不对称烯烃与溴化氢加成，如有过氧化物（R-O-O-R）存在，主要生成反马尔可夫尼可夫规则的产物，因为这是自由基加成反应机制。



马尔可夫尼可夫规则可用诱导效应来解释。

诱导效应是有机化学中电子效应的一种，是由于分子中某原子（或原子团）的电负性不同而引起电子沿着键轴向某一方向移动。有吸电子诱导效应（-I 效应）和斥电子诱导效应（+I 效应）两类。诱导效应的特点是近程的、永久性的；诱导效应引