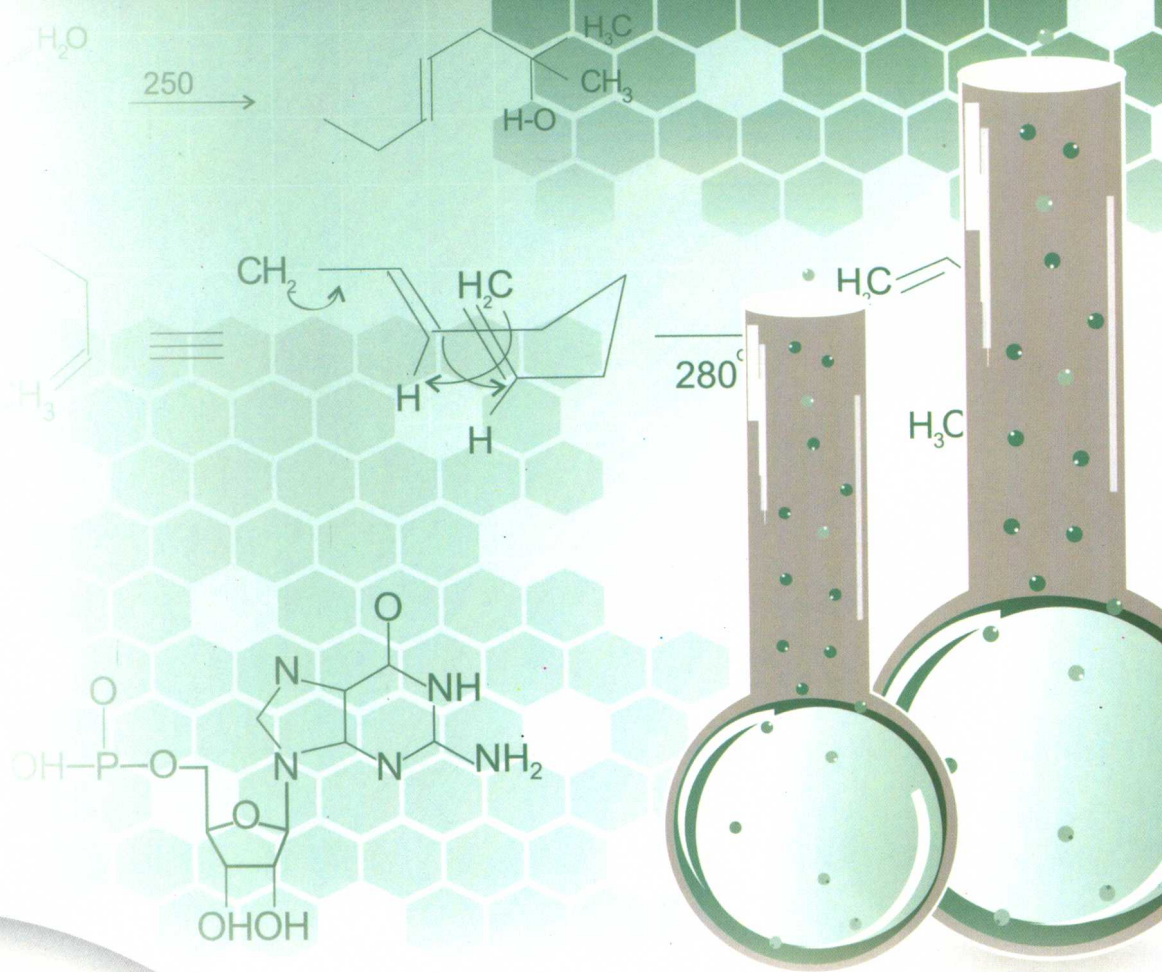




有机化学学习指导

YOUJI HUAXUE
XUEXI ZHIDAO

主编 · 安琼 陈冬生



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

有机化学学习指导

主 编 安 琼 陈冬生

参 编 刘家言 张 明

 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 / 安琼, 陈冬生主编. —南京 :
东南大学出版社, 2019. 1

ISBN 978-7-5641-8296-0

I. ①有… II. ①安… ①陈… III. ①有机化学—
医学院校—教学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 024667 号

有机化学学习指导

出版发行 东南大学出版社
地 址 南京市四牌楼 2 号 邮编: 210096
出 版 人 江建中
网 址 <http://www.seupress.com>
经 销 全国各地新华书店
印 刷 兴化印刷有限责任公司
开 本 787mm×1092 mm 1/16
印 张 10.75
字 数 257 千字
版 次 2019 年 1 月第 1 版
印 次 2019 年 1 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5641-8296-0
定 价 32.00 元

(本社图书若有印装质量问题, 请直接与营销部联系, 电话: 025-83791830)

前 言

有机化学是高等医学院校本科教学的一门重要基础课,由于其内容丰富,知识体系庞杂,往往使初学者不易抓住重点。编者在有机化学的教学实践中体会到:通过习题的内容来反映各章的重点和要求,通过解题的过程让学生了解、掌握和灵活运用所学知识,从而提高分析问题和解决问题的能力,这是一个很有效的教学方法。

为了有助于学生加深理解和牢固掌握所学内容,同时在教学上有选择余地,故本书所列习题较多,但既注意了一定的深度和广度,又控制了所选内容原则上不超出大纲的范围。全书共 18 章:绪论,烷烃及环烷烃,烯烃,炔烃和二烯烃,芳香烃,对映异构,卤代烃,醇、酚、醚、醛、酮,羧酸和取代羧酸,羧酸衍生物,羟酸衍生物涉及碳负离子的反应及在合成中的应用,胺,协同反应,杂环化合物,糖类,脂类,氨基酸、多肽和蛋白质。每章内容分为三个部分:第一部分为知识点总结,主要对各章节内容进行简明扼要的叙述和归纳;第二部分为复习题,题型主要包括选择题、命名题、反应题、推断题和机理题,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;第三部分为参考答案。本书还提供了四套综合测试,有助于学生在学期末进行复习巩固和自我测试。

编辑习题、解析思路、整理正确答案是一项长期的、艰苦的工作,要想编写一本内容丰富、形式多样、富有启发性的习题集更非易事。编者虽有此良好愿望,但限于水平有限,离上述要求还有一定差距。期盼本书能为广大医学生和读者学习有机化学提供导航性帮助。我们诚恳欢迎广大师生和读者对本书的错误或不妥之处提出批评和建议。

编 者
2019 年 2 月

目 录

第一章 绪论	1
知识点总结	1
复习题	3
参考答案	5
第二章 烷烃及环烷烃	7
知识点总结	7
第一节 烷烃	7
第二节 脂环烃	9
复习题	11
参考答案	15
第三章 烯烃	17
知识点总结	17
复习题	21
参考答案	24
第四章 炔烃和二烯烃	26
知识点总结	26
第一节 炔烃	26
第二节 二烯烃	28
第三节 共轭效应	29
复习题	30
参考答案	33
第五章 芳香烃	35
知识点总结	35
复习题	38
参考答案	42
第六章 对映异构	44
知识点总结	44
复习题	46

参考答案	48
第七章 卤代烃	49
知识点总结	49
复习题	52
参考答案	57
第八章 醇、酚、醚	59
知识点总结	59
第一节 醇	59
第二节 酚	61
第三节 醚	61
复习题	62
参考答案	67
第九章 醛、酮	69
知识点总结	69
复习题	73
参考答案	77
第十章 羧酸和取代羧酸	79
知识点总结	79
第一节 羧酸	79
第二节 取代羧酸	81
复习题	82
参考答案	87
第十一章 羧酸衍生物	89
知识点总结	89
复习题	92
参考答案	95
第十二章 羧酸衍生物涉及碳负离子的反应及在合成中的应用	97
知识点总结	97
复习题	98
参考答案	101
第十三章 胺	104
知识点总结	104
第一节 胺	104

第二节 重氮化合物和偶氮化合物	109
复习题	110
参考答案	114
第十四章 协同反应	118
知识点总结	118
复习题	120
参考答案	121
第十五章 杂环化合物	122
复习题	123
参考答案	125
第十六章 糖类	126
知识点总结	126
复习题	128
参考答案	129
第十七章 脂类	130
知识点总结	130
复习题	131
参考答案	132
第十八章 氨基酸、多肽和蛋白质	133
知识点总结	133
复习题	134
参考答案	135
综合练习一	136
综合练习二	144
综合练习三	150
综合练习四	156

第一章 绪 论

知识点总结

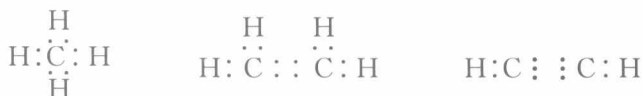
一、有机化学的研究对象

1. 有机化合物是指碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物。有机化学是研究有机化合物组成、结构、性质、合成方法及变化规律的学科。

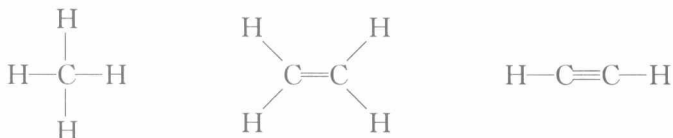
2. 有机化合物具有分子组成复杂、同分异构现象普遍、容易燃烧、难溶于水而易溶于有机溶剂、熔沸点低、反应速率较慢、反应复杂、副反应多等特点。

二、有机物结构的表示方法

1. Lewis 电子式:用电子对表示共价键结构的化学式。书写规则:八隅律。



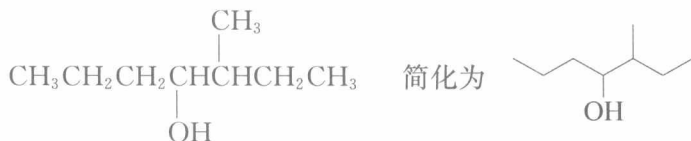
2. 结构式:用一根短横线代表一对共用电子对。



也可以用简略式书写:



3. 键线式:省略所有的碳、氢原子,每一个端点和折角都表示一个碳原子,官能团不能省略。



三、共价键的一些基本概念

(一) 杂化轨道理论

在有机化合物中,碳并不直接以原子轨道参与形成共价键,而是先杂化,后成键。碳原子有 3 种杂化形式: sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化。 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° 。

(二) 共价键的键参数

1. 键长:形成共价键的两个原子核间距离。键长:单键>双键>三键。

同一类型的共价键的键长在不同的化合物中可能稍有区别。



↑
0.153 0 nm



↑
0.151 0 nm

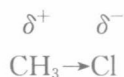


↑
0.145 6 nm

2. 键角: 两个共价键之间的夹角。

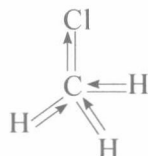
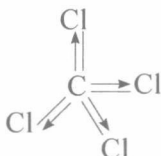
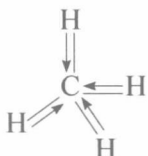
3. 键能: 键能越大, 键越牢固。

4. 键矩: 正、负电荷中心的电荷(e)与正负电荷中心之间的距离(d)的乘积称为键矩。计算公式为 $\mu = e \cdot d$ 。键矩是用来衡量键极性的物理量, 为一矢量, 有方向性, 通常规定其方向由正到负, 用箭头表示。例如:



两个相同的原子组成的键键矩为零, 两个不相同的原子组成的键均有键矩。

5. 偶极矩: 多原子分子各键的键矩向量和就是该分子的偶极矩。例如:



甲烷和四氯化碳是对称分子, 各键矩向量和为零, 故为非极性分子。氯甲烷分子中 C—Cl 键矩未被抵消, $\mu = 1.94\text{D}$, 为极性分子。所以, 键的极性和分子的极性是不相同的。

(三) 共价键的断裂

1. 均裂: 成键的一对电子平均分给两个原子或原子团。



$\text{A}\cdot$ 称为自由基, 或称为游离基。例如, $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 分别叫甲基自由基和乙基自由基, 通式用 $\text{R}\cdot$ 表示。经过均裂生成自由基的反应称为自由基反应, 一般在光、热或过氧化物作用下进行。

2. 异裂: 异裂生成正离子和负离子, 有两种异裂:



例如, CH_3^+ 、 CH_3^- 等用通式 R^+ 、 R^- 表示。经过异裂生成离子的反应称为离子型反应, 一般在酸、碱作用下进行。除了自由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)。

3. 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 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ 。若 A 为有机物, B 为无机物, 则一般称 B 为进攻试剂, 称 A 为底物; 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。

在离子型反应中, 进攻试剂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。亲电试剂则是缺电子试剂(正离子试剂),如 H^+ 、 Br^+ 、 NO_2^+ 、 R_3C^+ 等。

四、有机酸碱理论

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”的含义对于有机反应的学习,尤其是反应机理的理解非常有用。迄今为止,以下两种酸碱的概念是被人们普遍接受的:

1. Brønsted-Lowry 酸碱质子理论的要点:酸是质子(H^+)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。

2. Lewis 酸碱电子理论的要点:酸是电子对的接受体,碱是电子对的给予体。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。

五、有机化合物的分类和官能团

1. 按碳架分类

按碳架可分为开链化合物、碳环化合物(脂环化合物、芳香族化合物)、杂环化合物。

2. 按官能团分类

官能团(functional groups)是决定某类化合物的主要性质的原子、原子团或特殊结构。显然,含有相同官能团的有机化合物具有相似的化学性质。在今后的学习中,我们将以官能团为主线,分别学习烷烯炔、芳烃、卤代烃、醇酚醚、醛酮、羧酸及羧酸衍生物、胺、糖类、脂类、氨基酸及蛋白质等各个章节的知识。

复习题

一、判断题

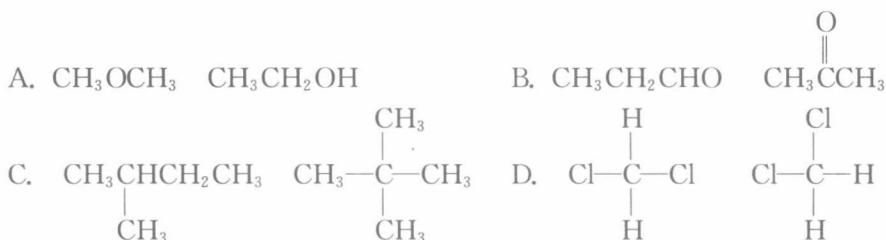
1. sp^3 杂化轨道的空间构型是正四面体。 ()
2. 键的极性大小主要取决于成键原子的电负性之差。 ()
3. C—X 键的极性大小顺序为 $\text{C—F} > \text{C—Cl} > \text{C—Br} > \text{C—I}$ 。 ()
4. C—Cl 键具有强的极性,因此 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 和 CCl_4 分子的极性也依次增强。 ()
5. 共价键断裂的基本方式有两种(均裂和异裂),因此与之对应的反应类型也只有两种(自由基反应和离子型反应)。 ()
6. 只要是相同的化学键,即使处在不同的化学环境中,其键长一定相同。 ()
7. 路易斯酸碱理论认为能接受电子对的物质是酸,能给出电子对的物质是碱。 ()
8. 有机化合物分子中发生化学反应的主要结构部位是官能团。 ()

二、选择题

1. 有机化合物的准确定义为 ()

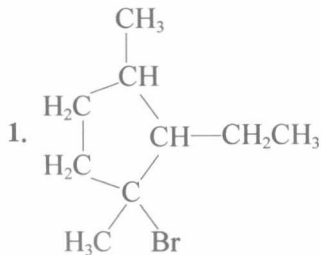
A. 来自动植物的化合物	B. 人工合成的化合物
C. 含碳的化合物	D. 碳氢化合物及其衍生物

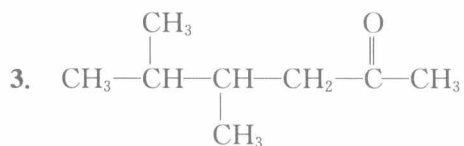
2. 大多数有机化合物的结构中,都是以_____结合。 ()
 A. 离子键 B. 共价键 C. 配位键 D. 氢键
3. 下列物质中属于 Lewis 碱的是 ()
 A. CH_3^+ B. CH_3NH_2 C. NO_2^+ D. FeBr_3
4. 下列物质中属于 Lewis 酸的是 ()
 A. AlCl_3 B. CH_3NH_2 C. CN^- D. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
5. 下列碳原子的杂化状态仅为 sp^2 的化合物是 ()
 A.  B. -CH₃ C. -CH=CH₂
 D. -CH=CH₂ E. -C≡CH
6. 某化合物的相对分子质量为 60,经化学分析含 C 40.1%,H 6.7%,剩下的为氧元素,此化合物的分子式为 ()
 A. C_4H_{12} B. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ C. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ D. CH_2O
7. 下列说法错误的是 ()
 A. 由均裂而发生的反应叫做自由基反应
 B. 极性键有利于异裂
 C. 光照、高温条件下有利于均裂
 D. 过氧化物存在时有利于异裂
8. 指出下列各组化合物中,不属于同分异构体的是 ()



9. 下列化合物中,带“*”键键长最短的是 ()
 A. $\text{CH}_3-\overset{*}{\text{C}}-\text{CH}_3$ B. $\text{CH}_3-\overset{*}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 C. $\text{CH}_3-\overset{*}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}$ D. $\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{*}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 E. $\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{*}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH}$
10. 下列化合物中,属于非极性分子的是 ()
 A. HBr B. CO_2 C. CHCl_3
 D. CH_3OCH_3 E. CH_3OH

三、将下列结构简式改写为键线式





四、下列化合物的化学键都为共价键,而且外层价电子都达到稳定的电子层结构,同时原子间可以共用一对以上的电子。试写出这些化合物的 Lewis 结构式



参考答案

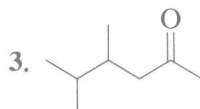
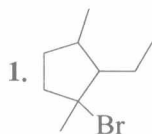
一、判断题

1. $\checkmark$ 2. $\checkmark$ 3. $\checkmark$ 4. $\times$ 5. $\times$ 6. $\times$ 7. $\checkmark$ 8. $\checkmark$

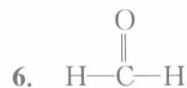
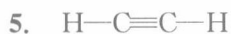
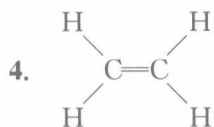
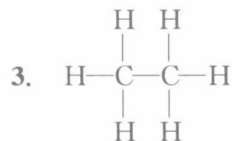
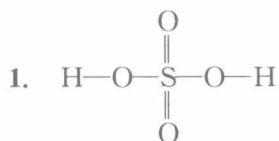
二、选择题

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

三、将下列结构简式改写为键线式



四、下列化合物的化学键都为共价键,而且外层价电子都达到稳定的电子层结构,同时原子间可以共用一对以上的电子。试写出这些化合物的 Lewis 结构式



(陈冬生)

第二章 烷烃及环烷烃

知识点总结

第一节 烷 烃

由碳和氢两种元素组成的饱和烃称为烷烃,通式为 $C_n H_{2n+2}$ 。

一、烷烃的同分异构现象

甲烷、乙烷和丙烷没有同分异构体,从丁烷开始产生同分异构体。

碳链异构体:因为碳原子的连接顺序不同而产生的同分异构体。

二、烷烃的结构

烷烃中所有的碳原子都是 sp^3 杂化,分子中只有稳定的 $C-C\sigma$ 和 $C-H\sigma$ 键,甲烷分子是正四面体构型。4 个氢原子占据正四面体的四个顶点,碳原子核处在正四面体的中心,四个碳氢键的键长完全相等,所有键角均为 $109^\circ 28'$ 。

σ 键的特点:(1) 重叠程度大,不容易断裂,性质不活泼。

(2) 能围绕其对称轴进行自由旋转。

三、烷烃的命名

碳原子的类型:伯碳原子(一级)是指跟另外一个碳原子相连接的碳原子。

仲碳原子、叔碳原子、季碳原子依次类推。

1. 普通命名法

(1) 含有 10 个或 10 个以下碳原子的直链烷烃,用天干顺序甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸 10 个字分别表示碳原子的数目,后面加烷字。

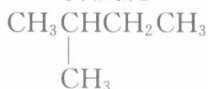
(2) 含有 10 个以上碳原子的直链烷烃,用小写中文数字表示碳原子的数目。

(3) 对于含有支链的简单烷烃,则在某烷前面加上正、异、新加以区别。

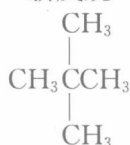
如: 正戊烷



异戊烷



新戊烷



2. 系统命名法

烷基:烷烃分子去掉一个氢原子后余下的部分,常用 R—表示。

常见的烷基有:

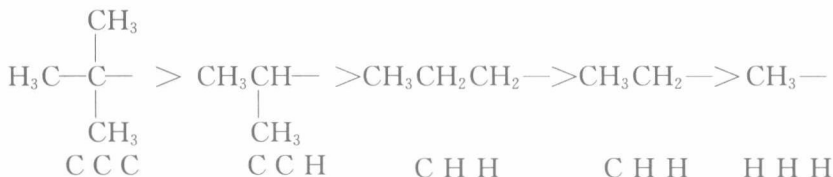
CH_3-	甲基	$\text{Me}-$	CH_3CH_2-	乙基	$\text{Et}-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	(正)丙基	$n\text{-Pr}-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丙基	$i\text{-Pr}-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	(正)丁基	$n\text{-Bu}-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	仲丁基	$s\text{-Bu}-$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丁基	$i\text{-Bu}-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔丁基	$t\text{-Bu}-$

命名次序规则如下:

(1) 原子序数大者优先(顺序规则的核心)



(2) 向下延伸,逐个比较:



(3) 遇到双键或三键时,则当作两个或三个单键看待。(重键化单)



对于结构复杂的烷烃,则按以下步骤命名:

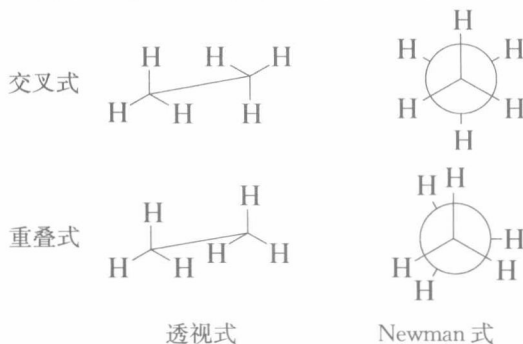
- ① 选主链。选最长碳链,且含取代基最多。
- ② 编号。从靠近取代基最近的一端开始编号,使取代基的编号依次最小。
- ③ 写出取代基位次和名称。优基置后,同基合并。
- ④ 支链上有小取代基时应和名称一起放在括号内。

四、烷烃的构象

1. 乙烷的构象

构象:有一定构造的分子通过单键的旋转,形成各原子或原子团的空间排列。

乙烷的许多构象中,交叉式构象、重叠式构象是两种极限的构象。

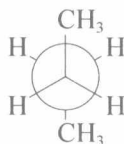


交叉式构象中三对氢原子距离最远,能量最低,最稳定;重叠式构象中三对氢原子的

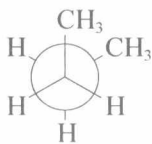
距离最近,能量最高,最不稳定。

2. 正丁烷的构象

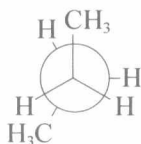
正丁烷以 C_2-C_3 单键旋转时也有许多不同的构象,但以下四种是主要构象:



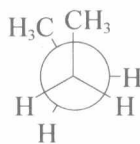
对位交叉式



邻位交叉式



部分重叠式



全重叠式

稳定性:对位交叉式>邻位交叉式>部分重叠式>全重叠式。

五、物理性质

1. 状态:在常温常压下, $C_1\sim C_4$ 的直链烷烃是气体, $C_5\sim C_{16}$ 的是液体, C_{17} 以上是固体。

2. 沸点:① 直链烷烃的沸点随相对分子质量的增加而有规律地升高。② 相同相对分子质量的烷烃,支链越多,沸点越低。

3. 熔点:① 直链烷烃的熔点也是随相对分子质量的增加而逐渐升高。② 相同相对分子质量的烷烃,对称性越高,熔点越高。

4. 溶解度:烷烃是非极性分子,又不具备形成氢键的结构条件,所以不溶于水,而易溶于非极性的或弱极性的有机溶剂中。

5. 密度:烷烃是在所有有机化合物中密度最小的一类化合物。无论是液体还是固体,烷烃的密度均比水小。随着相对分子质量的增大,烷烃的密度也逐渐增大。

六、化学性质

烷烃是非极性分子,分子中的碳碳键或碳氢键是非极性 or 弱极性的 σ 键,因此在常温下烷烃是不活泼的,它们与强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂及活泼金属都不发生反应。

1. 氧化反应:烷烃很容易燃烧,燃烧时发出光并放出大量的热,生成 CO_2 和 H_2O 。

2. 取代反应:卤代反应是烷烃分子中的氢原子被卤素原子取代的反应。

将甲烷与氯气混合,在漫射光或适当加热的条件下,甲烷分子中的氢原子能逐个被氯原子取代,得到一氯甲烷、二氯甲烷、氯仿和四氯化碳的混合物。

(1) 对于同一烷烃,实验证明叔氢原子最容易被取代,伯氢原子最难被取代。

(2) 甲烷的卤代反应机理为自由基取代反应,这种反应的特点是反应过程中形成一个自由基。其反应过程一般经历链引发、链增长、链终止 3 个阶段。

(3) 自由基稳定性顺序: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > -CH_3$ 。

第二节 脂环烃

一、分类和命名

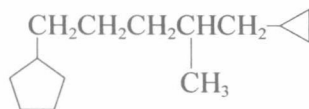
1. 单环脂环烃的命名:根据成环碳原子数称为“某”烷,并在某烷前面加“环”字,叫环某烷。环上带有支链时,一般以环为母体、支链为取代基进行命名。

若环上有不饱和键时,编号从不饱和碳原子开始,并通过不饱和键编号。

环上取代基比较复杂时,环烃部分也可以作为取代基来命名。



1-甲基-4-异丙基环己烷

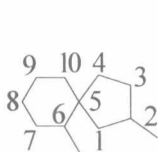


2-甲基-1-环丙基-5-环戊基戊烷

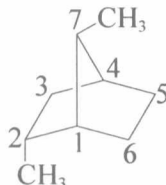
2. 螺环烃的命名:螺环中碳原子总数称为螺某烃。在螺字后面用一方括号,在方括号内用阿拉伯数字标明每个环上除螺原子以外的碳原子数,小环数字排在前面,大环数字排在后面,数字之间用圆点隔开。

3. 桥环烃的命名:命名时以二环(双环)为词头,后面用方括号,按照桥碳原子由多到少的顺序标明各桥碳原子数,写在方括号内(桥头碳原子除外),各数字之间用圆点隔开,再根据桥环中碳原子总数称为某烷。

桥环烃编号是从一个桥头碳原子开始,沿最长的桥路编到另一个桥头碳原子,再沿次长桥编回桥头碳原子,最后编短桥并使取代基的位次较小。



2,6-二甲基螺[4.5]癸烷



2,7-二甲基双环[2.2.1]庚烷

二、化学性质

1. 卤代反应(一般是五元环、六元环)

在高温或紫外线作用下,脂环烃上的氢原子可以被卤素取代而生成卤代脂环烃。

2. 氧化反应

环烷烃与烷烃相似,在通常条件下不易发生氧化反应,在室温下它不与高锰酸钾水溶液反应,因此这可作为环烷烃与烯烃、炔烃的鉴别反应。

3. 加成反应

小环(三元环、四元环)容易与氢气、卤素、卤化氢等试剂发生加成反应。反应时环破裂,所以称为开环反应。

(1) 加氢:在催化剂作用下,环烷烃加一分子氢生成烷烃。

(2) 加卤素:三元环在常温下就可以与卤素发生加成反应,四元环需要加热。

(3) 加卤化氢:环丙烷及其衍生物很容易与卤化氢发生加成反应而开环。环丙烷衍生物加 HX 时, H 加在含氢较多的碳原子上, X 加在含氢较少的碳原子上。

三、环己烷的构象

1. 在环己烷的构象中,最稳定的构象是椅式构象,在椅式构象中,所有键角都接近正四面体键角,所有相邻两个碳原子上所连接的氢原子都处于交叉式构象。

2. 在环己烷的椅式构象中,12 个碳氢键根据其取向不同分为 a 键和 e 键,可以通过翻环作用实现 a 键和 e 键的互换。

3. 取代环己烷优势构象的判断:

(1) 处于 e 键上的取代基越多越稳定。

(2) 大基团尽可能位于 e 键上的构象为稳定构象。