

普通高等教育国家级规划教材（农林类）配套辅助教材

有机化学

● 学习指导

YOUJIHUAXUE XUEXI ZHIDAO

李铁汉◎主编



兰州大学出版社

普通高等教育国家级规划教材（农林类）配套辅助教材

有机化学

学习指导



主 编 李铁汉

副主编 梁慧光 乔海军

编 者（以姓氏笔画为序）

乔海军 杨 晰 杨继涛 李铁汉

张志霞 梁慧光 薛华丽



兰州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/李铁汉主编. —兰州:兰州
大学出版社, 2011. 4
ISBN 978-7-311-03666-9

I. ①有… II. ①李… 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(2011)第 060595 号

策划编辑 陈红升
责任编辑 龚 静 陈红升
封面设计 管军伟

书 名	有机化学学习指导
作 者	李铁汉 主编
出版发行	兰州大学出版社 (地址:兰州市天水南路 222 号 730000)
电 话	0931-8912613(总编办公室) 0931-8617156(营销中心) 0931-8914298(读者服务部)
网 址	http://www.onbook.com.cn
电子信箱	press@lzu.edu.cn
印 刷	兰州德辉印刷有限责任公司
开 本	787×1092 1/16
印 张	20.25
字 数	520 千
版 次	2011 年 8 月第 1 版
印 次	2011 年 8 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-311-03666-9
定 价	39.80 元

(图书若有破损、缺页、掉页可随时与本社联系)

前言

本书是普通高等教育国家级规划教材《有机化学》(夏百根、黄乾明主编,中国农业出版社)的配套辅助教材。

有机化学是高等农业院校重要基础课程之一。近年来,随着有机化学学科的迅速发展,高等农林院校有机化学教学改革不断深入,有机化学教学面临的问题日益凸显,如课程基本内容丰富、知识点广泛、系统性强但学时不足,导致学生对基础知识掌握较差,理论联系实际意识淡薄,实际解决问题能力匮乏等。为克服有机化学教学中的问题,弥补课堂教学的不足,帮助学生解决自学和复习过程中遇到的主要问题,我们组织编写了《有机化学学习指导》一书。

本书凝聚了我校一线教师多年的教学经验,旨在帮助学生梳理有机化学基础知识和提高解决问题的能力。全书共分为四个部分:第一部分为单元复习(共十五章),每章由学习要求和目标、重点和难点、知识点内容提要、典型例题、自测题及参考答案组成。章节编排次序与夏百根、黄乾明主编的《有机化学》教材相同,在总结各章知识点的基础上,详细解读各章重点和难点内容。典型例题在提出解题思路 and 技巧的基础上,具体分析解题方法,给出正确答案,并筛选了能够反映各章重点内容的自测题,帮助学生巩固和提高所学知识。第二部分共五个专题,分别为有机化合物的命名、电子效应及其应用、有机化合物的鉴别、分离和提纯、有机合成及结构推断。通过专题总结,进行综合交叉式复习,有利于学生对有机化学知识融会贯通和系统化。第三部分为本科生期末考试模拟试题、硕士研究生入学考试模拟试题及参考答案,其中许多是近几年本科生期末考试及研究生入学考试真题。主要是为了帮助学生考前复习,拓宽思路,提高其综合分析和解决问题的能力。第四部分附录提供了夏百根、黄乾明主编的《有机化学》各章课后习题的参考答案,以便学生做完习题后参考。

参加本教材(以章节为序)编写的人员有:杨晰(第1、2、9章和专题2)、薛华丽(第3、4、12章和专题5)、乔海军(第5、6章、专题1和考研模拟试题1)、张志霞(第7、8章和专题3)、梁慧光(第10、11章和本科期末模拟试题)、李铁汉(第13章、考研模拟试题3)、杨继涛(第14、15章和考研模拟试题2)。习题参考答案、模拟试题参考答案均由编写各章及模拟试题的相关教师提供。全部内容由李铁汉统稿,巩海鹏校对。

在本教材编写和出版过程中，得到了编者所在学校领导、教研室其他同仁及相关部门人员的大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

本教材可作为高等农林院校相关专业学生学习和硕士研究生入学考试复习的指导用书。限于编者的水平，书中错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2011 年 1 月 5 日

目 录

第一部分 单元复习

第一章 绪论	3
1.1 学习要求和目标	3
1.2 重点和难点	3
1.3 知识点内容提要	3
1.4 典型例题及解析	9
1.5 自测题	12
1.6 自测题参考答案	12
第二章 烷烃和环烷烃	14
2.1 学习要求和目标	14
2.2 重点和难点	14
2.3 知识点内容提要	14
2.4 典型例题及解析	17
2.5 自测题	20
2.6 自测题参考答案	21
第三章 烯烃、炔烃和二烯烃	23
3.1 学习要求和目标	23
3.2 重点和难点	23
3.3 知识点内容提要	23
3.4 典型例题及解析	28
3.5 自测题	32
3.6 自测题参考答案	34
第四章 芳香烃	38
4.1 学习要求和目标	38

4.2	重点和难点	38
4.3	知识点内容提要	38
4.4	典型例题及解析	42
4.5	自测题	45
4.6	自测题参考答案	48
第五章	旋光异构	53
5.1	学习要求和目标	53
5.2	重点和难点	53
5.3	知识点内容提要	53
5.4	典型例题及解析	57
5.5	自测题	59
5.6	自测题参考答案	61
第六章	卤代烃	63
6.1	学习要求和目标	63
6.2	重点和难点	63
6.3	知识点内容提要	63
6.4	典型例题及解析	66
6.5	自测题	67
6.6	自测题参考答案	70
第七章	醇、酚、醚	72
7.1	学习要求和目标	72
7.2	重点和难点	72
7.3	知识点内容提要	72
7.4	典型例题及解析	76
7.5	自测题	80
7.6	自测题参考答案	83
第八章	醛、酮、醌	88
8.1	学习要求和目标	88
8.2	重点和难点	88
8.3	知识点内容提要	88
8.4	典型例题及解析	91
8.5	自测题	95
8.6	自测题参考答案	97

第九章 羧酸及其衍生物和取代酸	103
9.1 学习要求和目标	103
9.2 重点和难点	103
9.3 知识点内容提要	103
9.4 典型例题及解析	109
9.5 自测题	123
9.6 自测题参考答案	127
第十章 含氮和含磷有机化合物	131
10.1 学习要求和目标	131
10.2 重点和难点	131
10.3 知识点内容提要	131
10.4 典型例题及解析	135
10.5 自测题	138
10.6 自测题参考答案	140
第十一章 杂环化合物和生物碱	144
11.1 学习要求和目标	144
11.2 重点和难点	144
11.3 知识点内容提要	144
11.4 典型例题及解析	145
11.5 自测题	147
11.6 自测题参考答案	148
第十二章 油脂和类脂化合物	151
12.1 学习要求和目标	151
12.2 知识点内容提要	151
12.3 典型例题及解析	153
12.4 自测题	154
12.5 自测题参考答案	155
第十三章 碳水化合物	156
13.1 学习要求和目标	156
13.2 重点和难点	156
13.3 知识点内容提要	156
13.4 典型例题及解析	160

13.5 自测题	163
13.6 自测题参考答案	166
第十四章 蛋白质和核酸	169
14.1 学习要求和目标	169
14.2 重点和难点	169
14.3 知识点内容提要	169
14.4 典型例题及解析	170
14.5 自测题	172
14.6 自测题参考答案	173
第十五章 波谱知识简介	174
15.1 学习要求和目标	174
15.2 重点和难点	174
15.3 知识点内容提要	174
15.4 自测题	176
15.5 自测题参考答案	177

第二部分 专题

专题一 有机化合物的命名	181
1.1 普通命名法和俗名简介	181
1.2 基的命名	182
1.3 衍生物命名法	183
1.4 系统命名法	184
1.5 练习题参考答案	197
专题二 电子效应及其应用	199
2.1 电子效应	199
2.2 电子效应的应用	202
2.3 典型例题及解析	207
2.4 练习题	212
2.5 练习题参考答案	213
专题三 有机化合物的鉴别、分离和提纯	216
3.1 概述	216
3.2 各类有机化合物的鉴别方法总结	216

3.3 典型例题及解析	218
3.4 练习题	222
3.5 练习题参考答案	223
专题四 有机合成	226
4.1 概述	226
4.2 重点方法与策略	226
4.3 练习题	229
4.4 练习题参考答案	230
专题五 结构推断	232
5.1 方法和策略	232
5.2 练习题	237
5.3 练习题参考答案	239

第三部分 模拟试题

本科有机化学模拟试题	245
本科有机化学模拟试题 I	245
本科有机化学模拟试题 II	249
本科有机化学模拟试题 III	253
农学类硕士研究生入学考试模拟试题	256
硕士研究生入学考试模拟试题 I	256
硕士研究生入学考试模拟试题 II	258
硕士研究生入学考试模拟试题 III	260
本科有机化学模拟试题参考答案	264
本科有机化学模拟试题 I 参考答案	264
本科有机化学模拟试题 II 参考答案	266
本科有机化学模拟试题 III 参考答案	268
农学类硕士研究生入学考试模拟试题参考答案	270
硕士研究生入学考试模拟试题 I 参考答案	270
硕士研究生入学考试模拟试题 II 参考答案	272
硕士研究生入学考试模拟试题 III 参考答案	273

第四部分 附录

教材习题(练习册)参考答案	279
第一章 绪论	279
第二章 烷烃和环烷烃	280
第三章 烯烃、炔烃和二烯烃	283
第四章 芳香烃	287
第五章 旋光异构	290
第六章 卤代烃	291
第七章 醇、酚、醚	294
第八章 醛、酮、醌	297
第九章 羧酸及其衍生物和取代酸	301
第十章 含氮和含磷有机化合物	305
第十一章 杂环化合物和生物碱	307
第十二章 油脂及类脂化合物	309
第十三章 碳水化合物	310
第十四章 蛋白质与核酸	313
主要参考文献	316

单元复习

第一部分

第一章 绪 论

1.1 学习要求和目标

- 1.熟悉有机化合物和有机化学的基本概念。
- 2.了解有机化合物的组成、结构和性质上的特点,掌握结构和性质之间的关系。
- 3.熟悉共价键的价键理论。
- 4.熟悉有机化学中的酸碱理论。
- 5.了解有机化学的分类方法。

1.2 重点和难点

重点: 有机化合物的一般特点,化学键和分子结构,共价键的属性,共价键的断裂。

难点: 对化学键和分子结构实际情况的理解。

1.3 知识点内容提要

1.3.1 有机化学与有机化合物

(1) 有机化学: 有机化学是研究有机化合物的存在、组成、结构、性质、变化规律和应用的一门科学。

(2) 有机化合物: 有机化合物是指烃类化合物及其衍生物。烃类化合物是指含有碳和氢两种元素的化合物; 烃的衍生物是指在分子中除了碳和氢两种元素外, 还含有其他元素(如氧、硫、氮、磷、卤素和少量金属元素) 的化合物。

1.3.2 有机化合物的结构和性质特点

(1) 物理性质方面特点:

①挥发性大, 熔点、沸点低——许多有机化合物在常温下是气体、液体。常温下为固体的有机物, 它们的熔点一般很低, 超过 300 °C 的有机物很少。

②水溶性差(大多不溶或难溶于水, 易溶于有机溶剂), 一般有机化合物的极性较弱或完全没有极性, 而水是强极性溶剂, 因此一般有机化合物难溶或不溶于水。

(2) 化学性质方面的特点:

①易燃烧。

②热稳定性差, 易受热分解(许多化合物在 200~300 °C 就分解)。

③反应速度慢。

④反应复杂, 副反应多。

1.3.3 共价键理论

(1) 价键理论

价键理论三个要点:

①定域性: 自旋反平行的两个电子绕核做高速运动, 属于成键原子共同所有, 电子对在两核之间出现的几率最大。

②饱和性: 每个原子成键的总数或以单键连接的原子数目是一定的。原子中的成单电子数决定成键总数。

③方向性: 原子轨道有一定的方向性, 与相连原子轨道重叠成键要满足最大重叠条件。因此, 一个原子与周围原子形成共价键有一定的角度。

(2) 杂化轨道理论

①杂化与杂化轨道: 杂化是指在形成分子时, 由于原子间的相互影响, 若干不同类型而能量相近的原子轨道混合起来, 重新组合成一组新轨道的过程, 形成的新轨道称为杂化轨道。

②孤立的原子不可能发生杂化, 杂化只有在形成分子的过程中才会发生。

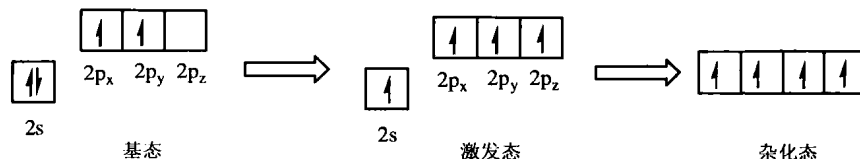
③在杂化前后, 原子轨道的数目保持不变。

④条件不同, 杂化轨道类型可能不同。

(3) 碳原子的杂化

①饱和碳原子的 sp^3 杂化

CH_4 分子的结构经实验测知为正四面体结构, 四个 C—H 键均等同, 键角为 $109^\circ 28'$ 。价键理论认为: 甲烷碳原子的外层电子首先发生电子跃迁, 由 $2s^2 2p^2$ 变成 $2s^1 2p^3$, 再经过杂化, 形成四个相等的杂化轨道。

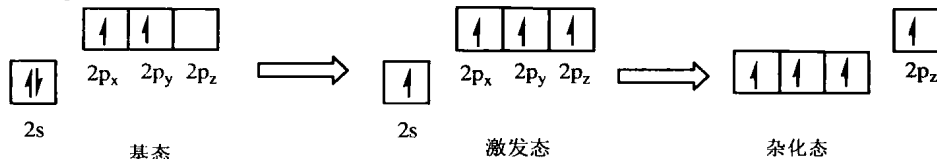


由于是一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化, 所以称为 sp^3 杂化。 sp^3 杂化轨道的构型是碳原子处在四面体的中心, 四个杂化轨道指向四面体的顶点。其中, 每一个 sp^3 杂化轨道都含有 $1/4s$ 轨道和 $3/4p$ 轨道的成分。四个 sp^3 杂化轨道成键时, 都是以杂化轨道比较大的一头与氢原子的成键轨道重叠形成四个 σ 键。据理论推算, 键角为 $109^\circ 28'$, 表明 CH_4 分子为正四面体结构。

饱和烃中的碳原子均为 sp^3 杂化的四面体构型, 其 C—C 单键是碳的 sp^3 杂化轨道与另一个碳的 sp^3 杂化轨道形成的, C—H 单键是碳的 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道形成的。

②双键碳原子的 sp^2 杂化

实验测知乙烯分子具有平面结构, 键角为 120° 。价键理论认为: 乙烯分子中的碳原子的外层电子首先发生电子跃迁, 由 $2s^2 2p^2$ 变成 $2s^1 2p^3$, 再经过杂化, 形成三个相等的杂化轨道。由于是一个 s 轨道和两个 p 轨道杂化, 所以称为 sp^2 杂化, 其中每一个 sp^2 杂化轨道都含有 $1/3s$ 轨道和 $2/3p$ 轨道的成分。 $2p_z$ 轨道未参与杂化。



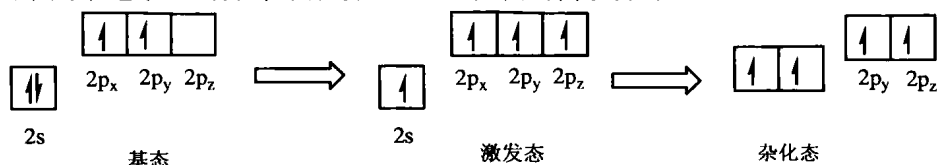
sp^2 杂化轨道的形状和 sp^3 杂化轨道的形状类似。只是由于其所含的 s 轨道和 p 轨道成分不同, 表现在形状的“肥瘦”上有所差异。成键时, 都是以杂化轨道比较大的一头与 H 原子的成键轨道重叠而形成 σ 键。据理论计算, 键角为 120° , 且在同一平面上。

每个碳中有一个未参与杂化的 P_z 轨道, 它与三个 sp^2 杂化轨道所在平面垂直, 碳原子的 sp^2 杂化轨道与另一个碳原子的 sp^2 杂化轨道沿各自的对称轴方向重叠, 形成 $C-C \sigma$ 键, 两个 P_z 轨道互相靠近, 从侧面互相重叠, 形成 π 键。四个氢原子的 s 轨道沿着两个碳原子剩下的四个 sp^2 杂化轨道对称轴方向与之重叠, 形成四个 $C-H \sigma$ 键, 即构成乙烯分子。显然, π 键是垂直于四个 $C-H$ 键和一个 $C-C$ 键的所在平面的, π 键的电子云易流动, 如果两个碳原子绕 $C-C \sigma$ 键轴转动, π 键将破裂。

③叁键碳原子的 sp 杂化

乙炔分子为直线型分子, 键角为 180° 。价键理论认为: 乙炔分子中的碳原子的外层电子首先发生跃迁, 由 $2s^2 2p^2$ 变成 $2s^1 2p^3$, 再经过杂化, 形成两个相同的杂化轨道。由于是一个 s 轨道和一个 p 轨道杂化, 所以称为 sp 杂化, 其中, 每一个 sp 杂化轨道都含有 $1/2s$ 轨道和 $1/2p$ 轨道的成分。 $2P_z$ 和 $2P_y$ 轨道未参与杂化。

两个 sp 杂化轨道都垂直于 P_z 和 P_y 轨道所在平面, P_z 和 P_y 轨道仍然保持互相垂直。两个碳原子的 sp 杂化轨道沿着各自的对称轴互相重叠, 形成 $C-C \sigma$ 键, 同时, 两个 P_y 轨道和两个 P_z 轨道也分别从侧面重叠, 形成两个互相垂直的 π 键。剩下的两个 sp 杂化轨道分别与两个氢原子的 s 轨道形成两个 $C-H \sigma$ 键, 即构成乙炔分子。在乙炔分子中, 两个互相垂直的 π 键中四个电子云的分布形成绕 $C-C \sigma$ 键轴的筒状分布。



CO_2 、丙二烯的中间碳也属于 sp 杂化, 其构型为直线型。杂化轨道和分子构型的关系见下表。

杂化轨道类型	s 成分	电负性	构型	典型分子或官能团
sp^3	1/4	小	四面体	饱和碳, NH_3 , H_2O
sp^2	1/3	较小	平面	烯键碳, 碳正离子, 自由基, $C=O$, $N=N$, $C=N$
sp	1/2	大	直线	炔键碳, CN , CNS , $O=C=O$, $C=C=C$

应当注意的是, 杂化轨道有利于形成 σ 键, 难于形成 π 键, 所以杂化轨道又称 σ 轨道, 而 p 轨道又称为 π 轨道; 杂化轨道一般都参加成键或填有孤对电子, 空轨道是不发生杂化的; 在多重键中, 只有 σ 轨道是参加杂化的, 其余轨道不参加杂化。

有机化学中的许多中间体也是通过杂化轨道键合形成的, 如碳正离子 (sp^2 杂化)、碳自由基 (sp^2 杂化)。

1.3.4 σ 键和 π 键

共价键具有方向性。按照成键的方向不同, 分为 σ 键和 π 键。 σ 键和 π 键是两类重要的共价键。

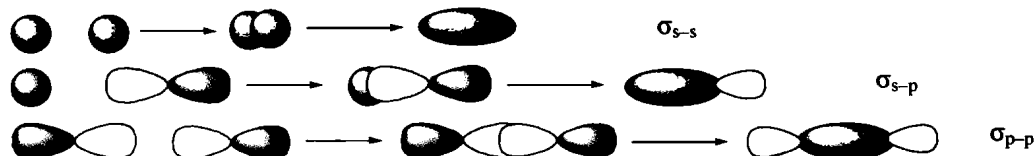
(1) σ 键: 沿着对称轴的方向以“头碰头”的方式相互重叠形成的键为 σ 键。

①成键特点:

- a. “头碰头”成键, 电子云近似圆柱分布;
- b. σ 键可以自由旋转;
- c. σ 键较稳定, 存在于一切共价键中。

因此, 只含 σ 键的化合物化学性质比较稳定。

②成键形式:



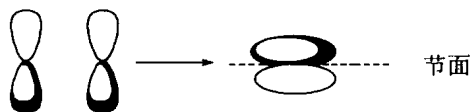
(2) π 键: 未杂化的 p 轨道可以“肩并肩”平行重叠成键, 形成 π 键。

①成键特点:

- a. “肩并肩”成键;
- b. 电子云重叠程度不及 σ 键, 比较活泼;
- c. π 键不能单独存在, 必须与 σ 键共存;
- d. π 键不能自由旋转。

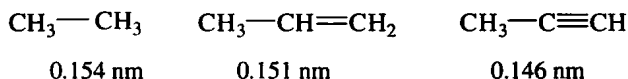
因此, 具有 π 键的化合物化学性质比较活泼。

②成键形式:



(3) 共价键的属性

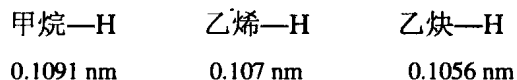
①键长: 分子中两个成键原子的核间平衡距离称为键长。形成共价键的两个原子之间存在着一定的吸引力和排斥力, 使原子核之间保持一定的距离, 这个距离叫键长。同一类型的共价键的键长在不同的化合物中可能稍有差别。因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的, 而是相互影响的。例如:



共价键的键长在饱和化合物中变化很小。例如不同类型的化合物中, $\text{H}-\text{C}$ 键键长接近 0.109 nm。例如:



原子轨道的杂化状态对键长有显著的影响。例如:



②键角: 分子中同一原子形成的两个化学键间的夹角称为键角 (有助于了解分子的空间构型)。在不同的化合物分子中, 相同的原子形成的键角也有差别, 这是分子中各原子或基团相互影响的结果。

③键能: 键能是指在 298 K 和 100 kPa 条件下, 气体分子断开 1 mol 化学键所需的能量。