

高等医药院校药学主要课程复习指南丛书

一册在手，复习无忧
药学生不可错过的学习好帮手！

总主编 谭毓治

有机 化学

YOUJI HUAXUE FUXI ZHINAN

复习指南



主编 关丽

- 线条架构：形式新颖，便于记忆
- 学习要点：重点难点，一目了然
- 知识地图：全新设计，思路明晰
- 助记图表：提纲挈领，尽在掌握
- 精选习题：各类考点全包括

天津出版传媒集团



天津科技翻译出版有限公司

高等医药院校药学主要课程复习指南丛书

有机化学复习指南

主 编 关 丽

副主编 王秀珍 陈传兵



天津出版传媒集团

◆ 天津科技翻译出版有限公司



北航

C1713700

062-42
47

图书在版编目(CIP)数据

有机化学复习指南 / 关丽主编. —天津: 天津科技翻译出版有限公司, 2014. 1

(高等医药院校药学主要课程复习指南丛书)

ISBN 978-7-5433-3312-3

I. ①有… II. ①关… III. ①有机化学—医学院校—教学参考资料
IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 242731 号

出 版: 天津科技翻译出版有限公司

出 版 人: 刘 庆

地 址: 天津市南开区白堤路 244 号

邮政编码: 300192

电 话: 022-87894896

传 真: 022-87895650

网 址: www.tsttpc.com

印 刷: 天津泰宇印务有限公司

发 行: 全国新华书店

版本记录: 787×1092 16 开本 10 印张 200 千字

2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷

定价: 21.80 元

(如发现印装问题, 可与出版社调换)

《高等医药院校药学主要课程复习指南丛书》

编委会名单

总 主 编 谭毓治

编 委 (按姓名汉语拼音顺序排序)

陈传兵	高金波	关 丽	郭丽冰
李晓芳	平欲晖	戚雪勇	宋丽华
谭毓治	王 静	王秀珍	温金莲
易 军	张万金	张燕梅	周玖瑶

《有机化学复习指南》

编者名单

主 编 关 丽

副主编 王秀珍 陈传兵

编 者 (按姓名汉语拼音排序)

陈传兵(广州中医药大学)

关 丽(广东药学院)

李银涛(长治医学院)

牛 奔(大连医科大学)

万屏南(江西中医药大学)

王秀珍(广东药学院)

前 言

在日常教学活动中,总有同学说有机化学真难,要掌握并应用它非常不容易。事实确实如此。有机化学的知识点比较多,而部分章节内容间的联系并不是很紧密,所以又给人以零散的感觉。但只要方法正确,学好有机化学也并非难事。在教学中,我们经常鼓励学生在课后,特别是每一章学习结束后,及时归纳总结、提炼知识点,将课本中十几页、甚至几十页的内容“浓缩”在几页纸上,复习时既能节省时间又可以提高学习效率。再辅以一定量的课后练习,学好有机化学也就比较容易了。我们根据多年来从事有机化学的教学经验以及有机化学的教学要求编写了本书,希望能为读者提供一定参考。

全书共 17 章,每章内容分为四个部分:学习要点、经典习题、知识地图和习题参考答案。“学习要点”是对每章的知识点提出要求,通过结构与性质的关系,概括和归纳了本章的基本理论和基本反应,并对重点和难点内容进行了标示,以便于读者理解和掌握有机化学反应的规律及特点。“经典习题”为具有代表性的习题,希望通过练习能启发学生的思维、提高解题能力,以达到巩固和拓宽知识的目的。“知识地图”是对本章内容的集中概览,以图表的形式列出,比较形象地反映了本章知识点及相互间的关系,能帮助学生进一步掌握本章学习内容,这也是本书的突出特色之一。“习题参考答案”旨在供学生练习之后进行自检。

本书的编写分工如下:关丽负责第 1 章、第 3 章和第 12 章;牛奔负责第 2 章、第 13 章和第 16 章;王秀珍负责第 4 章、第 10 章和第 15 章;陈传兵负责第 5 章、第 7 章和第 9 章;李银涛负责第 6 章、第 8 章和第 14 章;万屏南负责第 11 章和第 17 章。本书编写过程中还得到了广东药学院陈琳老师及有机化学教研室同事的帮助,在此一并表示感谢。

编者

2013 年 10 月

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 烷烃和环烷烃	(4)
第三章 烯烃	(12)
第四章 炔烃和二烯烃	(21)
第五章 立体化学基础	(29)
第六章 芳香烃	(38)
第七章 卤代烃	(49)
第八章 醇酚醚	(59)
第九章 醛和酮	(71)
第十章 羧酸和取代羧酸	(84)
第十一章 羧酸衍生物	(92)
第十二章 碳负离子的反应	(102)
第十三章 有机含氮化合物	(111)
第十四章 杂环化合物	(122)
第十五章 糖类	(131)
第十六章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	(137)
第十七章 萜类和甾族化合物	(143)
参考文献	(150)

第一章 绪 论

本章基本内容包括有机化合物和有机化学的定义,有机化合物的结构理论,共价键的参数与断裂,酸碱理论及有机化合物的分类与表示方法。重点内容是有机化合物的杂化轨道理论、共价键的参数及路易斯酸碱理论。

学习要点

1. 杂化轨道理论▲ 元素的原子在成键时变成激发态,能量相近的原子轨道重新组合成为杂化轨道。杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道数目。杂化轨道的方向性更强,更易成键。

表 1-1 碳原子的杂化方式及相关属性

杂化方式	轨道组成	轨道间夹角	共价键类型	形成分子的形状
sp^3 杂化	1 个 s + 3 个 p	109.5°	σ / 单键	四面体形
sp^2 杂化	1 个 s + 2 个 p	120°	$\sigma + \pi$ / 双键	平面形
sp 杂化	1 个 s + 1 个 p	180°	$\sigma + 2\pi$ / 三键	线形

2. 共价键的参数▲

键长→化学键稳定性的指标之一(键长越长,越易极化)

键角→反应分子的立体形状

键能→衡量共价键强度(键能越大,键越牢固) { 双原子分子: 键能=离解能
多原子分子: 键能=离解能平均值

键的极性→由电负性不同引起,以偶极矩衡量

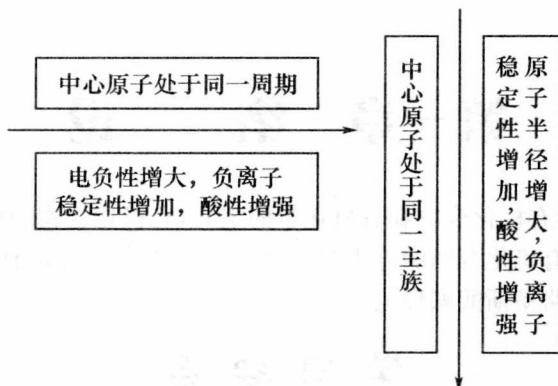
键的可极化性→成键原子体积越大,电负性越小,则键的可极化性越大,越易发生反应

3. 酸碱理论▲

表 1-2 各种酸碱理论的比较

酸碱理论	酸碱定义		特点
	酸	碱	
阿累尼乌斯电离理论	电离出质子	电离出氢氧负离子	较大局限性
勃朗斯德质子理论	质子给予体	质子接受体	共轭酸碱
路易斯电子理论	电子接受体	电子给予体	酸碱范围极大扩大

4. 酸性强度与结构的关系▲▲ 物质的酸性主要取决于其解离出 H^+ 后所产生的负离子(共轭碱)的稳定性。负离子越稳定,则该酸的酸性越强。



经典习题

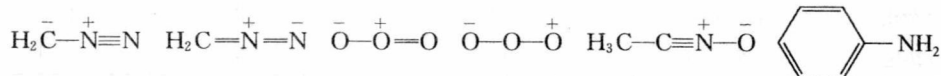
1. 指出下列化合物中碳原子的杂化状态:

(1) CH_3OH (2) $\text{CH}_3\text{—CN}$ (3) CH_3COOH (4) CH_3NH_2

2. 写出下列化合物的路易斯结构式:

(1) CH_3NO_2 (2) H_2S (3) HCN (4) COCl_2 (5) C_2H_2 (6) NaBr

3. 根据八隅体规则, 用黑点标出下列结构式中所有的孤对电子:



4. 选择题:

(1) 下列结构中, 不属于路易斯酸的是:

A. ZnCl_2 B. Ag^+ C. RO^- D. BF_3

(2) 下列物质中, 不属于路易斯碱的是:

A. RSH B. Cu^{2+} C. NH_3 D. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

(3) 下列化合物中, 属于非极性分子的是:

A. H_2O B. CH_2Cl_2 C. CH_3OCH_3 D. CCl_4

(4) 下列共价键中, 在外电场作用下最易极化的是:

A. C—I B. C—O C. C—F D. C—S

5. 判断题:

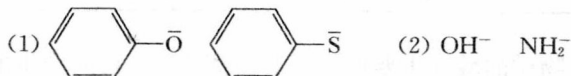
(1) 有机化合物中, 键能和离解能是一致的, 没有差别。

(2) 价键理论和分子轨道理论的主要区别在于价键理论所描述的成键电子是定域的, 而分子轨道理论是以离域观点为基础的。

(3) 分子中无极性共价键, 但整个分子可能有偶极矩。

(4) 分子中有极性共价键, 但整个分子可能无偶极矩。

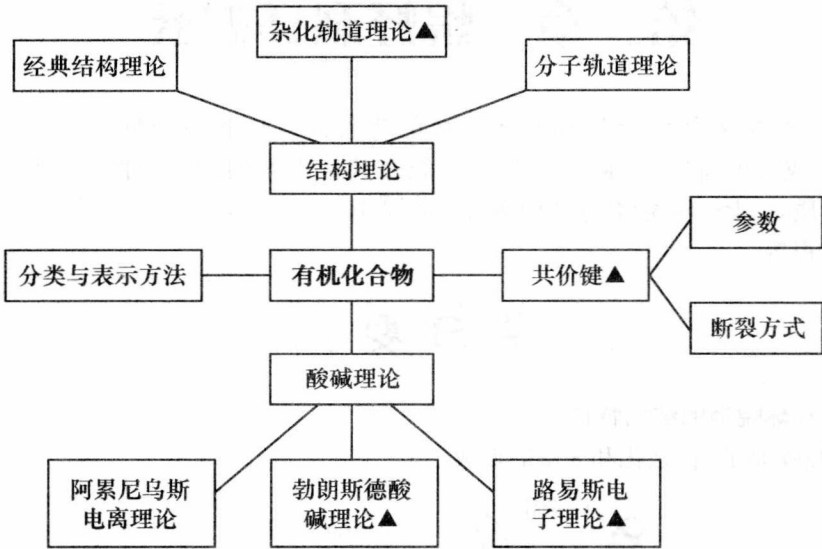
6. 比较下列负离子的稳定性:



7. 下列化合物有偶极矩吗? 若有, 请标明其方向。

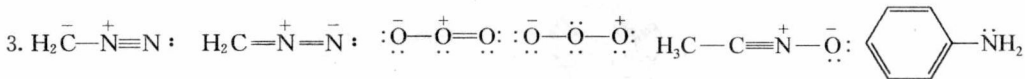
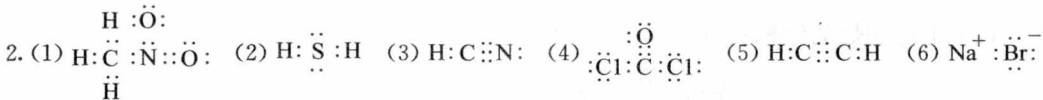
BF_3 HCN CH_2Cl_2 HCHO

◆◆◆◆◆ 知识地图 ◆◆◆◆◆



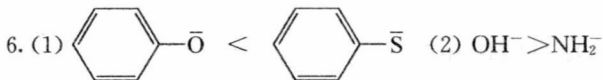
习题参考答案

1. (1) sp^3 (2) $CH_3 sp^3, CN sp$ (3) $CH_3 sp^3, COOH sp^2$ (4) sp^3

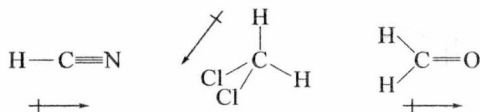


4. (1) C (2) B (3) D (4) A

5. (1) 错 (2) 对 (3) 错 (4) 对



7. BF_3 偶极矩为 0



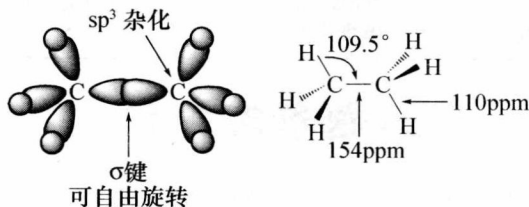
第二章 烷烃和环烷烃

本章学习中需熟练掌握烷烃和环烷烃的普通命名法和 IUPAC 命名法,碳原子的 sp^3 杂化及其成键的特征,掌握烷烃与环烷烃及其衍生物的构象;理解烷烃和环烷烃的主要化学性质,烷烃、环烷烃的异构现象;掌握小环烷烃的特殊化学反应;了解烷烃的卤代反应历程等。

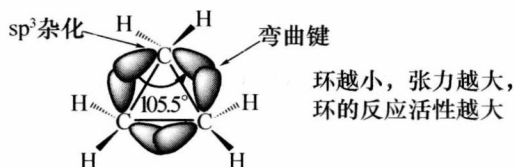
学习要点

1. 烷烃和环烷烃的结构特征

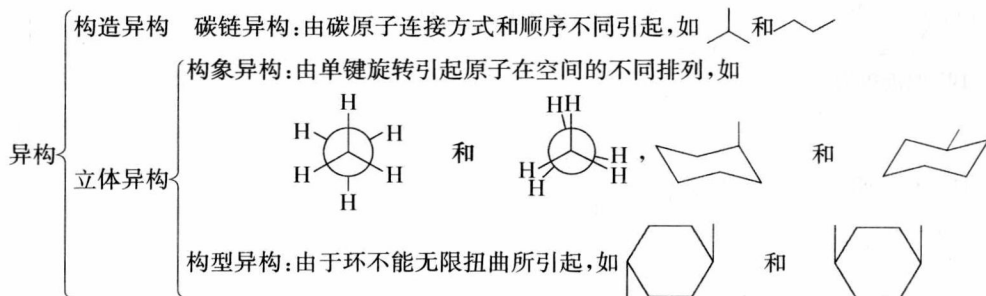
(1) 烷烃碳原子 sp^3 杂化和 σ 键的形成



(2) 小环烷烃的结构特征

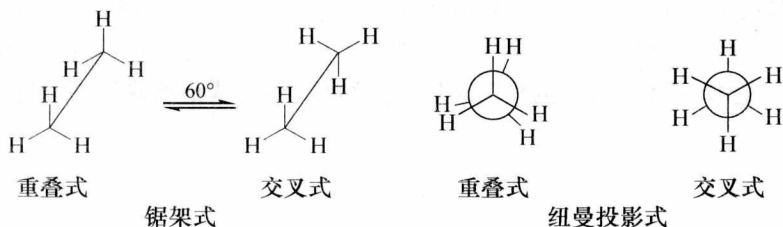


(3) 异构现象

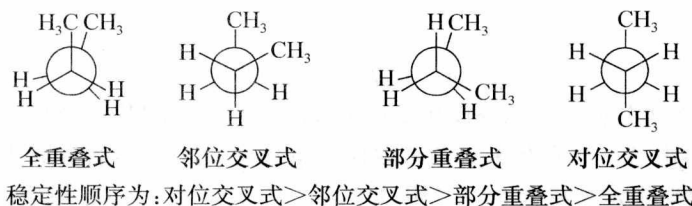


2. 构象 由于围绕键旋转所产生的分子的各种立体形象称为构象。

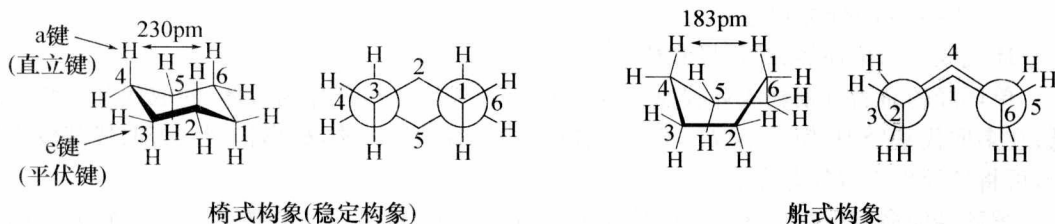
(1) 构象式的表达



(2) 丁烷的构象



(3) 环己烷的构象



环己烷的椅式构象中,任何两个相邻的 C—H 键间都处于交叉式,既没有扭转张力也没有角张力,又是无张力环,是环己烷众多构象中最稳定的。椅式构象中有两种类型的 C—H 键,分别称为 a 键和 e 键。经过翻环以后,环上原来的 a 键全部变为 e 键,原来的 e 键则全部变为 a 键。

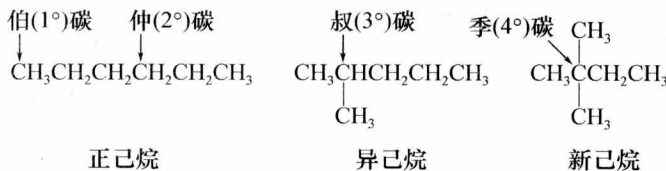
船式构象中, C₂ 与 C₃、C₅ 与 C₆ 之间的碳氢为重叠式构象,引起扭转张力;同时,由于旗杆氢间的距离较小而产生跨环张力,因此不如椅式构象稳定。

3. 烷烃和环烷烃的命名 ▲▲▲

(1) 烷烃的命名

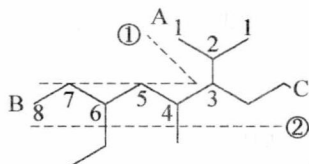
① 普通命名法(仅适合于简单的烷烃)

直链烷烃,碳原子数在 10 个以下的,用天干法,称为“正某烷”。含十一个碳原子以上的用中文数字表示碳原子数。碳链一末端带异丙基,其他部分无支链的烷烃,按碳原子数称为“异某烷”。碳链一端有叔丁基,其他部分无支链的烷烃称为“新某烷”。根据碳原子所连的其他碳原子的数目,将碳原子分为伯、仲、叔、季四类碳原子,也可依次表示为 1°、2°、3°、4° 碳原子。



②系统命名法

系统命名法是根据国际上通用的 IUPAC 命名原则并结合我国文字特点拟定的,烷烃的系统命名主要内容:“链要长”——选择含碳原子最多的碳链作为主链;“基要多”——有几条等长碳链时,选择取代基最多的作为主链;“系数低”——从距离取代基最近的一端开始编号。例如:



2,4-二甲基-3,6-二乙基辛烷

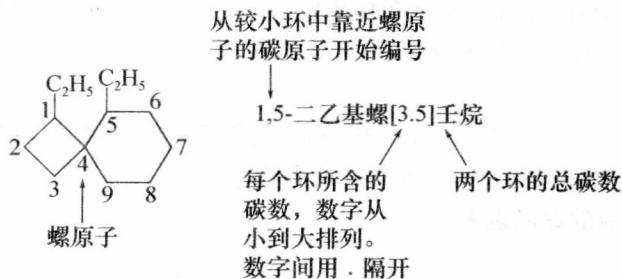
选主链有两个等长碳链①A→B和②B→C,链①有4个取代基,链②只有3个,所以选①做主链;编号时由A→B或B→A,前者取代基数为2、3、4、6,后者取代基为3、5、6、7,选系数低A→B编号;确定名称为2,4-二甲基-3,6-二乙基辛烷。注意,最后的取代基和母体名称之间不加短横线。

(2) 环烷烃的分类和命名

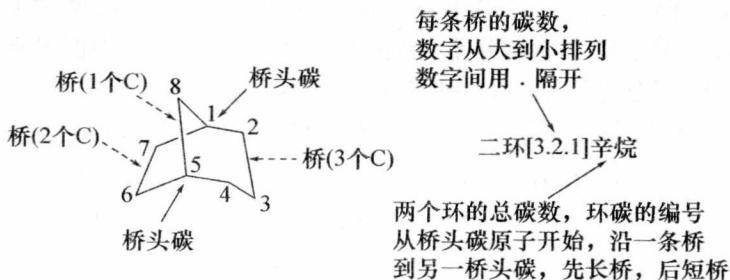
环烷烃分为单环烃、螺环烃和桥环烃。

单环烃的命名可根据成环碳原子数称为“环某烷”,并以环作为母体,使取代基数尽量低;在多取代基烷中,使较小取代基数较低;如果有顺反异构,标出构型。若取代基较为复杂,可将环烃作为取代基命名。

螺环烃的命名可根据螺环上碳原子的总数目称为“螺某烷”,并按照由小环到大环的顺序给环上碳原子编号,在方括号内标出每个环中的碳数(不包括螺原子)。



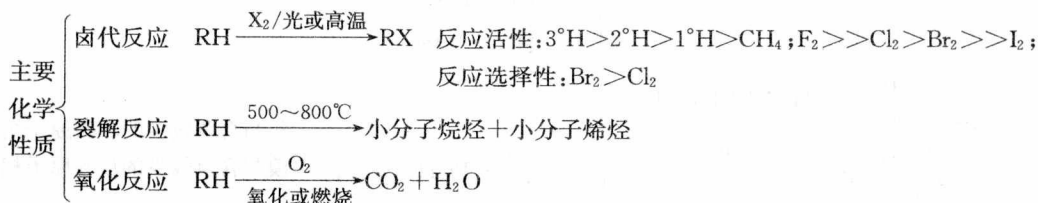
桥环烃的命名从桥头碳开始,按照先长桥后短桥的顺序给环上碳原子编号,每条桥上的碳原子数写在方括号内(均不计桥头碳原子)。



4. 烷烃和环烷烃的物理性质 烷烃和环烷烃的熔点和沸点等物理性质主要与分子间的吸引力密切相关,一般随着分子量的增大呈现递增现象。同分异构体中,直链异构体的沸点比含支链的高;同碳原子数的环烷比开链烷沸点高。

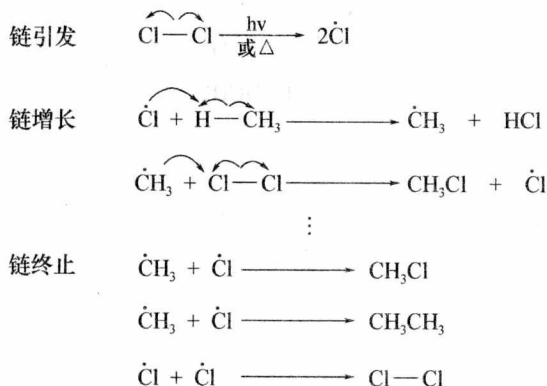
5. 烷烃和环烷烃的化学性质▲

(1) 烷烃



① 自由基链锁反应机制

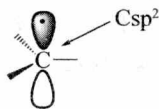
在光或高温下发生卤代反应,反应通常很难停留在一元取代阶段,得到的产物是卤代烷的混合物,反应为自由基链锁反应机制。



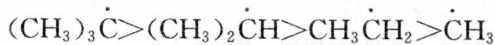
② 氢的相对反应活性▲

氢原子活性顺序: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3-\text{H}$ 。不同种类氢原子的活性差异还与取代的卤素有关。卤素的活性: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。

③ 自由基的结构及相对稳定性▲▲



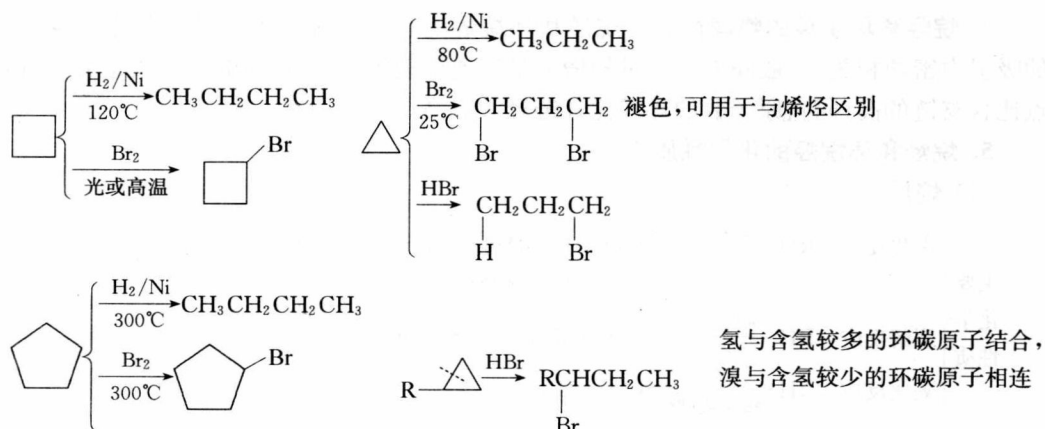
自由基相对稳定性:



自由基中间体的相对稳定性决定了卤代物在混合产物中的比例。

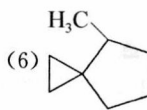
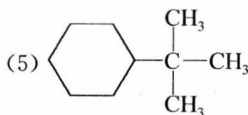
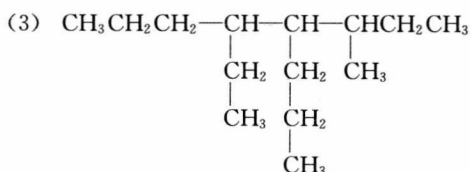
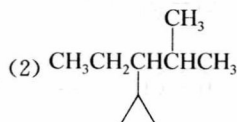
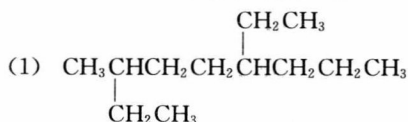
(2) 小环烷烃▲▲

在环烷烃中,常见的五元环、六元环的价键结构和化学性质与烷烃类似;而小环(三元环和四元环)性质活泼,易与 H_2 、 HX 、 X_2 等试剂发生开环反应,但一般不易发生氧化反应。开环时一般断裂的是取代基最多和取代基最少的碳碳键。



经典习题

1. 根据系统命名法命名下列化合物:



2. 写出结构式:

(1) 2-甲基-3-乙基-3-环己基己烷

(2) 1,7-二乙基螺[3.5]壬烷

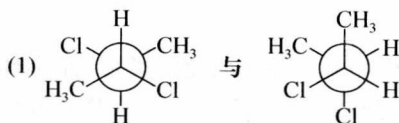
(3) 2,4-二甲基-4-乙基庚烷

(4) 1,2,8-三甲基二环[3.2.1]辛烷

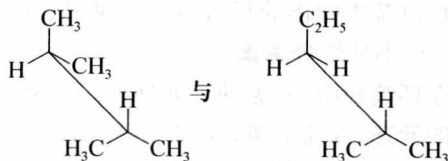
(5) 反-1,3-二乙基环戊烷

(6) 1-甲基-3-环丙基环戊烷

3. 下面各对化合物是构造异构还是构象异构?

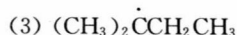
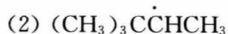


(2)

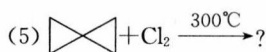
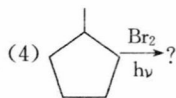
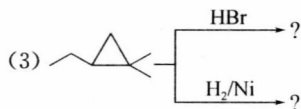
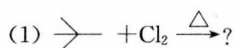


4. 写出化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 绕 C_1-C_2 的 σ 键旋转时典型构象的 Newman 投影式, 并比较稳定性。

5. 试将下列烷基自由基按稳定顺序排列:



6. 完成下列反应式:



7. 用化学方法区分环丙烷与环戊烷。

8. 写出分子式为 C_7H_{16} , 并符合下列要求的构造式:

(1) 含一个季碳原子和一个叔碳原子 (2) 含两个仲碳原子和一个季碳原子

9. 下列化合物按沸点降低的顺序排列:

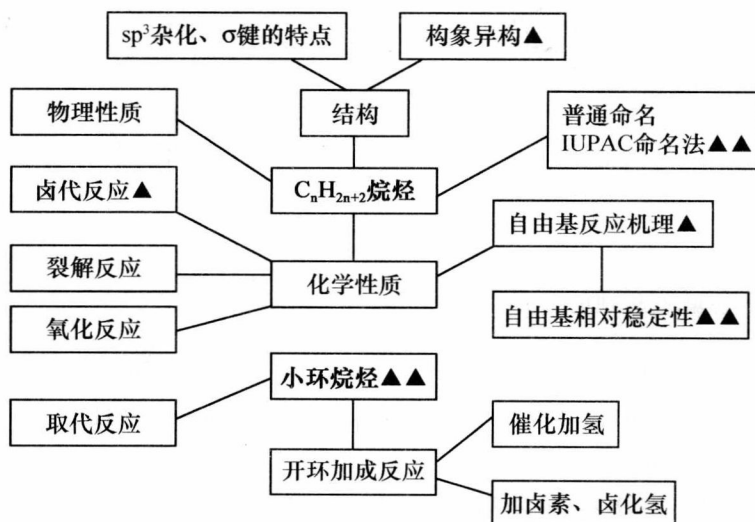
- (1) 丁烷 (2) 己烷 (3) 3-甲基戊烷
 (4) 2-甲基丁烷 (5) 2,3-二甲基丁烷 (6) 环己烷

10. 某环烃的分子式为 C_7H_{14} , 只含 1 个 1° 碳原子, 写出可能的结构式并命名。

11. 环己烷与氯在光或热条件下, 生成一氯环己烷的反应是自由基链反应。写出链引发、链增长、链终止的三步反应式。

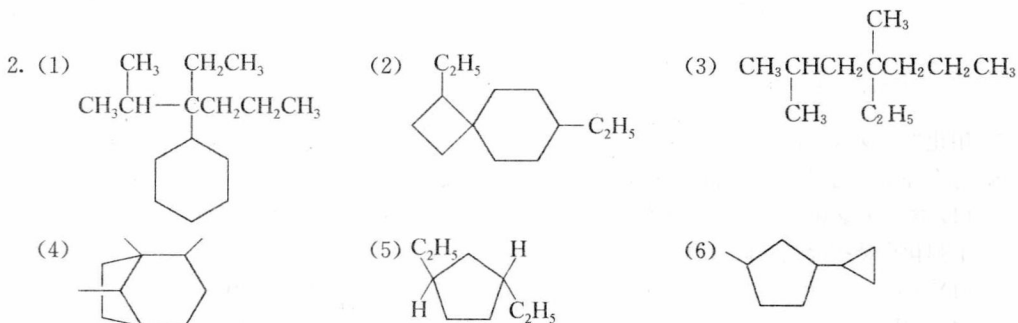
12. 化合物 A 的分子式为 C_6H_{12} , 室温下能使溴水褪色, 但不能使 $KMnO_4$ 溶液褪色, 与 HBr 反应得到化合物 B($C_6H_{13}Br$), A 氢化得到 2,3-二甲基丁烷, 写出 A、B 的结构式及各步反应式。

知识地图

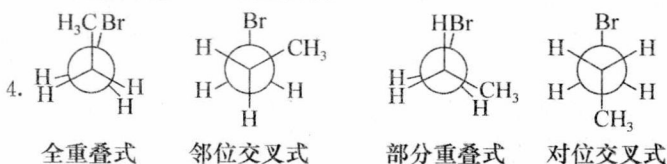


习题参考答案

1. (1) 3-甲基-6-乙基壬烷 (2) 2-甲基-3-环丙基戊烷
 (3) 3-甲基-5-乙基-4-丙基辛烷 (4) 2,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷
 (5) 叔丁基环己烷 (6) 4-甲基螺[2.4]庚烷

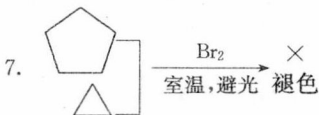
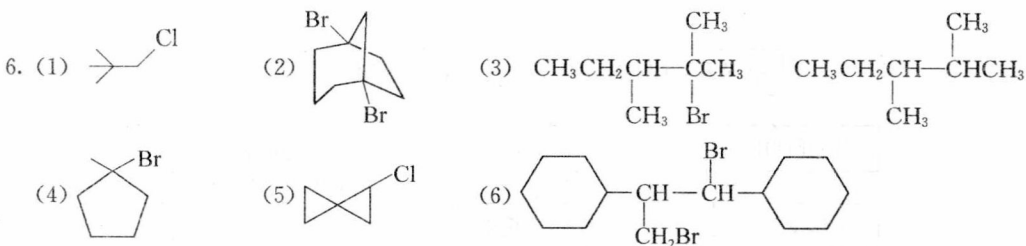


3. (1) 构象异构 (2) 构造异构



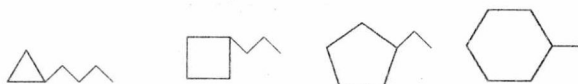
稳定性顺序为: 对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式

5. (3) > (2) > (1)



9. (6) > (2) > (3) > (5) > (4) > (1)

10.



正丁基环丙烷 正丙基环丁烷 乙基环戊烷 甲基环己烷

11. 链引发 $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$