




普通高等教育“十五”国家级规划教材

有机化学

学习指导

章维华 主编

 中国农业出版社



教育部颁布的《普通高中课程方案(实验)》

必修课程

学习指导

必修1 化学

人民教育出版社

普通高等教育“十五”国家级规划教材

有机化学学习指导

章维华 主编

中国农业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指导 / 章维华主编. —北京: 中国农业出版社, 2006. 8

普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 7-109-11091-5

I. 有... II. 章... III. 有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 085119 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人: 傅玉祥

责任编辑 王芳芳

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月北京第 1 次印刷

开本: 720mm×960mm 1/16 印张: 22.25

字数: 402 千字

定价: 28.50 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误, 请向出版社发行部调换)

前 言

有机化学学科的发展日新月异，高等学校有机化学的教学改革也在不断深入，有机化学教学面临的困难也日益凸显，如课程基本内容丰富、系统性强而学时不足，学科发展最新成果难以充分体现，导致学生基础原理及知识掌握较差，理论联系实际的意识淡薄，实际解决问题能力匮乏等。本书旨在提供一个自学途径，帮助学生自我巩固与提高，特别注重提供思路与方法，以促进学生自我培养并提高其应用基本原理与知识分析问题、解决问题的能力。

全书分为3个部分。第一部分为单元复习共16章，每章由知识要点、典型例题解析、单元练习及参考答案4部分组成。第二部分共3个专题，分别为有机合成、结构推导、有机物的分离和提纯。第三部分为研究生入学考试模拟试题及参考答案（共12套）。

本教材采用章节同步复习与专题综合复习两种形式，有利于学生将知识进行联系、比较并系统化，意在融合，从而贯通。

单元复习的编排与杨红主编的《有机化学》（第二版）教材相同，按章节总结，有利于学生初学时同步提高及系统复习使用，并提供杨红主编的《有机化学》（第二版）每章课后习题的参考答案。

单元复习分4部分，知识要点是每章重要知识的综合概括与提炼；典型例题解析通过精选例题，详细剖析题意，提供分析方法与解题思路，并引导学生拓宽视野，寻找其他解题方法；单元练习则囊括本章知识，供学生实践；提供参考答案以便学生参考对比，检查学习复习状况。

针对学生学习有机化学“看书都知道，做题都不记得”的困惑，通过专题总结，对有机化合物的化学性质及物理性质综合交叉式复习。如有机合成专题，首先总结各类常见有机化合物的制备反应，再介绍有机合成路线设计的基本思路及方法，继而通过精选代表性典型例题的解析，其中包括知识点考察分析、题意分析、解题思路分析等，归纳出参考答案，最后通过合成练习让学生实践，配以参考答案供学生对照。

第三部分为 12 套研究生入学考试模拟试题及参考答案。由参加编写的各校共同提供，内容均经精心筛选，来自于各校的课程考核、考研试题及全国其他重点高校的研究生入学考题。对所选考题，本书提供了详细参考答案，以供学生全面了解和掌握应试解题方法与技巧。

本书由南京农业大学、安徽农业大学、四川农业大学、安徽科技学院和华南热带农业大学 5 所学校的十几位教师共同编写。本书得以编写和出版，得到了编者所在学校领导、教研组其他同仁及相关部门人员的大力支持，在此谨致谢意。

在本书编写过程中，参考和借鉴了国内外诸多有机化学书籍，不胜枚举，在此一并表示感谢。

书中不妥、不当之处，敬请读者批评指正！

编 者

2006 年 4 月 28 日

主 编 章维华

副主编 葛惠民 邹 平 陈君平 黄丽琴

参编人员 (按姓氏笔画排序)

丁志杰 朱红梅 李国华 肖开恩

宋常春 张春永 张祖明 张袖丽

陈忠平 陈俊明 姚建国 褚明杰

主 审 杨 红

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十五”国家级规划教材《有机化学》(杨红主编,第二版)配套的学习指导书,也可以作为类似版本教材的教学参考书。

全书分为3部分。第一部分共16章,每章由知识要点、典型例题解析、单元练习及参考答案4部分组成。第二部分共3个专题,分别为有机合成、结构推导、有机物的分离和提纯。第三部分为12套研究生入学考试模拟试题及参考答案。另外,附录为《有机化学》(杨红主编,第二版)各章课后习题的参考答案。

本书可作为应用化学、生命科学、大农学等相关专业有机化学课程的教学辅导书,适用于不同教学要求的本科生使用,也适用于相关专业报考研究生的学生复习参考。

目 录

前言

第一部分 单元复习

第一章 绪论	2
第二章 饱和烃	10
第三章 不饱和烃	22
第四章 芳香烃	35
第五章 旋光异构	47
第六章 波谱学基础	55
第七章 卤代烃	69
第八章 醇、酚、醚	80
第九章 醛、酮、醌	92
第十章 羧酸及其衍生物	106
第十一章 取代酸	116
第十二章 含氮和含磷有机化合物	128
第十三章 杂环化合物和生物碱	141
第十四章 脂类化合物	149
第十五章 糖类	155
第十六章 氨基酸、蛋白质和核酸	167

第二部分 专 题

专题一 有机合成	178
专题二 结构推导	199
专题三 有机物的分离和提纯	214

第三部分 研究生入学考试模拟试题

研究生入学考试模拟试题 1	222
模拟试题 1 参考答案	225

目 录

研究生入学考试模拟试题 2	229
模拟试题 2 参考答案	232
研究生入学考试模拟试题 3	236
模拟试题 3 参考答案	240
研究生入学考试模拟试题 4	245
模拟试题 4 参考答案	247
研究生入学考试模拟试题 5	249
模拟试题 5 参考答案	253
研究生入学考试模拟试题 6	256
模拟试题 6 参考答案	259
研究生入学考试模拟试题 7	263
模拟试题 7 参考答案	266
研究生入学考试模拟试题 8	270
模拟试题 8 参考答案	273
研究生入学考试模拟试题 9	275
模拟试题 9 参考答案	276
研究生入学考试模拟试题 10	280
模拟试题 10 参考答案	283
研究生入学考试模拟试题 11	287
模拟试题 11 参考答案	291
研究生入学考试模拟试题 12	296
模拟试题 12 参考答案	300

附 录

《有机化学》(第二版) 课后习题参考答案	306
主要参考文献	348

1

第一部分

单元复习

第一章 绪 论

第一节 知识要点

有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物。仅由碳、氢两种元素组成的有机物称为烃，若还含有其他官能团，则称为烃的衍生物。有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

一、价键理论

1. 原子轨道 原子轨道是波函数的图像，是描述原子核外电子运动状态的数学函数式。原子轨道有 s、p、d、f、g 等不同类型，它们的形状、大小各不相同。与有机化合物相关的原子轨道有 s 轨道和 p 轨道。

2. 共价键 原子之间通过电子共用而形成的化学键称为共价键。有机化合物分子就是由各个原子以一定的次序通过共价键相互结合形成。

(1) 共价键有 σ 键和 π 键两种类型。 σ 键指两原子由各自原子轨道沿轨道对称轴方向重叠，各提供一个电子相互配对形成电子对，由两原子共用，并将两原子结合在一起。 π 键指两原子各提供一个 p 电子，通过各自所在的 p 轨道的平行侧面重叠、电子相互配对形成的化学键。

(2) 碳原子总是 4 价。碳原子的电子结构决定有机物化学键特征。碳原子的最外层有 4 个价电子，可以通过与其他元素的原子形成 4 个共价键达到稳定的电子构型。

(3) 共价键具有饱和性和方向性。饱和性是指形成共价键的数目等于核外未成对电子数，方向性是指成键时尽可能使电子云密度最大重叠。饱和性与方向性决定了分子的组成及形状。

3. 杂化轨道理论 有机化合物分子中的碳原子通过轨道杂化形成 4 个共价键，轨道杂化有 sp^3 、 sp^2 、 sp 3 种形式。 σ 键由杂化轨道形成，而 π 键的形成必须有 p 轨道（未杂化）参与，故只能是 sp^2 或 sp 杂化。

(1) sp^3 杂化轨道：1 个 s 轨道与 3 个 p 轨道组合，形成 4 个 sp^3 杂化轨道。若 4 个轨道成分相同，则是等性 sp^3 杂化，轨道间夹角为 $109^\circ 28'$ ，成键

后空间构型为正四面体；若 4 个轨道成分不同（如轨道上有孤对电子）则是不等性 sp^3 杂化。含有 1 对孤对电子的 sp^3 轨道空间构型为三角锥形，含 2 对孤对电子的 sp^3 轨道空间构型为 V 型。采用 sp^3 轨道杂化形式的碳原子没有 p 轨道，不能形成 π 键，只能形成 4 个 σ 键。

(2) sp^2 杂化轨道：1 个 s 轨道与 2 个 p 轨道组合，形成 3 个能量相等的 sp^2 轨道，轨道间夹角为 120° ，成键后空间构型为平面三角形。两个原子若均为 sp^2 杂化（都有一未杂化 p 轨道），在形成一个 σ 键的基础上，形成一个 π 键（通过 p 轨道侧面平行重叠）。

(3) sp 杂化轨道：1 个 s 轨道与 1 个 p 轨道组合，形成 2 个能量相等的 sp 轨道，轨道间夹角为 180° ，空间构型为直线形。 sp 杂化原子，有 2 个未杂化 p 轨道，可形成 2 个 π 键。

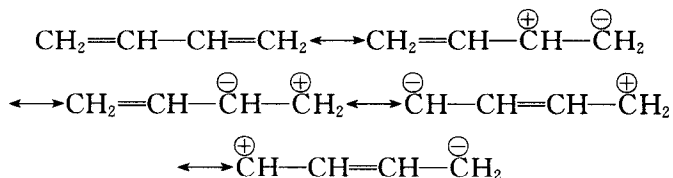
4. 价键理论 共价键的形成是由 2 个成键原子的原子轨道相互重叠，在重叠区域内，2 个原子轨道中自旋方向相反的 2 个单电子相互配对后为 2 原子共用而成化学键。成键后 2 个原子核通过与共用电子对的相互吸引而保持平衡，每个原子都因此形成稳定的八隅体电子结构。

价键理论的观点是成键电子处于成键原子之间，是定域的，适用于定域的非共轭体系。

二、共振论

价键理论对离域的共轭体系（分子），如 1,3-丁二烯的结构及其化学性质无法解释，共振论作为价键理论的补充，对离域的共轭体系能作出较合理解释，因其简洁、易于理解，能形象化地处理一些简单离域问题而在有机化学中应用广泛。

共振论的基本思想是用一系列经典价键理论结构式（不真实存在的结构式）来表达分子的真实结构信息，这种结构式在共振论中称为共振极限式。这些共振极限式叠加，便成为所谓的共振杂化体，由其来表达真实分子的各种特征，如 1,3-丁二烯的各种共振极限式：



共振极限式所代表的是各种极限结构（能量极限），而真实分子的结构是这些极限之中一切可能的结构，而能量更低的结构所占的比例更高，对真实结

构的贡献更大。很显然，真实分子的能量应低于任何一个共振极限式所表示的分子的能量。由1,3-丁二烯的共振极限式可解释1,3-丁二烯为什么能发生1,4-加成。

三、共价键的重要参数

1. 键长、键角和键能 形成共价键两原子的核间距离即为共价键的键长。共价键之间的夹角叫键角。键角反映了分子的空间结构。将两个用共价键连接起来的原子拆成原子状态时所需要吸收的能量称为键的离解能。形成共价键过程中放出的能量或共价键断裂过程中吸收的能量称为键能。在多原子分子中，多个同类型离解能总和的平均值为该种共价键的键能，即键能是键离解能的平均值。

2. 共价键的极性与极化性

(1) 电负性与极性：电负性不同的原子结合形成的共价键，由于正、负电荷中心不重合而产生极性。电负性较大的原子带有部分负电荷，用 δ^- 表示；电负性较小的原子带有部分正电荷，用 δ^+ 表示。极性方向用符号 $\overset{+}{|}\rightarrow$ 标出，箭头指向负端。如： $\overset{\text{CH}_3}{|}\overset{\ominus}{\text{—Cl}}$ 。键的极性大小用偶极矩(p_e) (单位为 $\text{C}\cdot\text{m}$)表示。极性共价键组成的双原子分子必然是极性分子，但极性键组成的多原子分子不一定是极性分子，其极性是各个化学键偶极矩的矢量和。

(2) 极化性：由于外电场(如极性试剂、极性溶剂)的影响，引起成键电子对偏移，从而改变键的极性，共价键的这种性质叫极化性。

四、分子间作用力

化学键是分子内部原子间的作用力，是决定分子化学性质的重要因素，分子间有较弱的作用力，它是决定分子物理性质的重要因素，从本质上讲，分子间作用力都是静电作用力，主要包括偶极-偶极作用力、范德华力和氢键，其相对强度：氢键 $>$ 偶极-偶极作用力 $>$ 范德华力。

五、共价键的断裂方式与反应类型

有机化学反应的本质是共价键的断裂和新共价键的形成。

(1) 共价键断裂的两种方式：均裂是共价键的一对电子平均分给两个成键原子或原子团，共价键均裂所产生的带单电子的原子或原子团称为自由基或游离基，有自由基参与的反应称为自由基反应，一般在光或热的作用下进行。异裂产生正离子或负离子，经过离子中间体所进行的反应称为离子型反应，一般

在酸、碱或极性物质催化下进行。

(2) 离子型反应的两种形式：根据反应试剂类型，离子型反应又可以分为亲核反应和亲电反应。由缺少电子的试剂（亲电试剂）进攻反应物中电子云密度较高部位所发生的反应称为亲电反应。由提供电子的反应试剂（亲核试剂）向反应物中电子云密度较低的部位进攻所发生的反应称为亲核反应。

六、有机化合物的酸碱理论

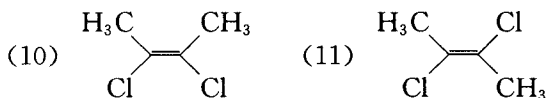
1. 布朗斯特质子理论 凡是能给出质子的物质称为酸，能与质子结合的物质称为碱。酸放出质子后即形成该酸的共轭碱，同样所有的碱也有着共轭酸。酸的强度就是它给出质子的倾向大小，酸越强它的共轭碱越弱。碱的强度就是它接受质子的倾向的大小，碱越强它的共轭酸越弱。

2. Lewis 电子理论 凡能接受外来电子对的分子或离子称为酸，而能够提供电子对的分子或离子则称为碱。有机化学反应中的亲电试剂都能看做是 Lewis 酸，亲核试剂则看做是 Lewis 碱。

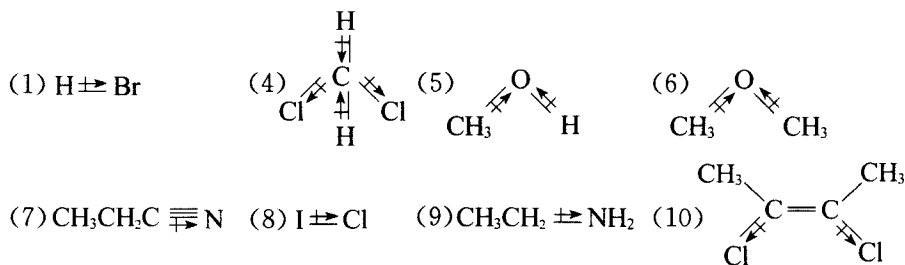
第二节 典型例题解析

例 1.1 判断下列化合物分子有无极性，如有，请标明方向：

- (1) HBr (2) I₂ (3) CCl₄ (4) CH₂Cl₂ (5) CH₃OH
 (6) CH₃OCH₃ (7) CH₃CH₂C≡N (8) ICl (9) CH₃CH₂NH₂



[解] 除(2)、(3)、(11)外，其余均有极性。

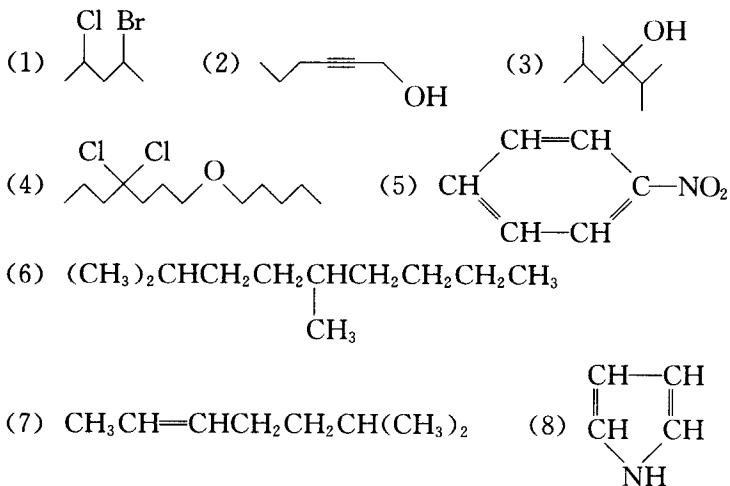


例 1.2 试解释 CCl₄ 的偶极矩 $p_e = 0 \text{ C} \cdot \text{m}$ ，而 H₂O 的 $p_e = 1.84 \text{ C} \cdot \text{m}$ 。

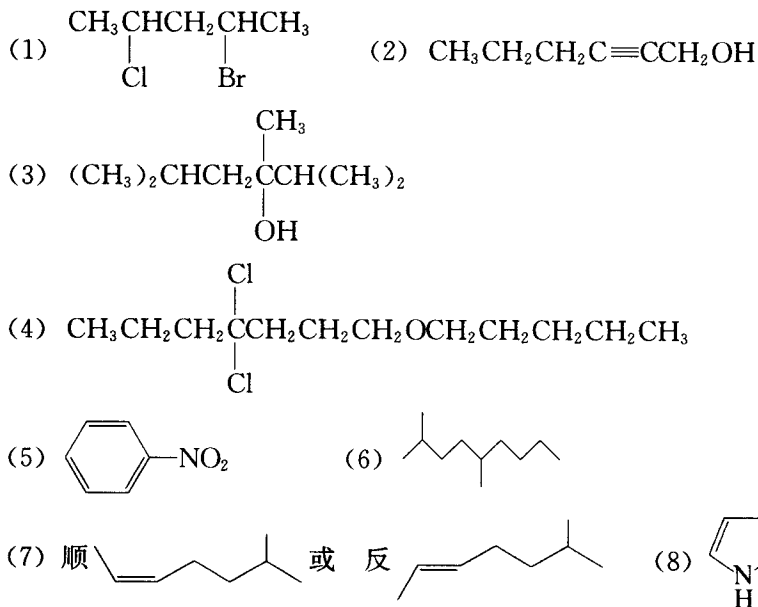
[解] 氯原子与碳原子相比电负性较大，碳原子带部分正电荷，氯原子带部分负电荷，而 CCl₄ 偶极矩为零，说明分子是正四面体，碳原子处于四面体

中心, 4 个氯原子处于正四面体的 4 个顶点, 4 个共价键指向正四面体的 4 个顶点, 这样 4 个碳氯键的极性相互抵消, $p_e = 0 \text{ C} \cdot \text{m}$ 。水的偶极矩 $p_e = 1.84 \text{ C} \cdot \text{m}$, 说明 O—H 极性不能相互抵消, 其键角不可能是 180° , 原子不在一条直线上, 而是弯曲的。

例 1.3 将下列化合物由键线式改写成结构简式或由结构简式改写成键线式。



[解]



例 1.4 某化合物元素分析值为 C(70.4%)、H(13.9%)，写出其实验式。

[解] 由化合物元素分析值可知氧的质量分数为 $(100 - 70.4 - 13.9)\% = 15.7\%$

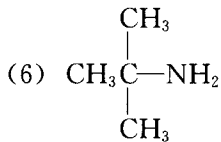
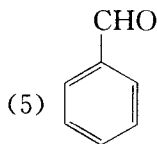
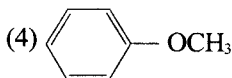
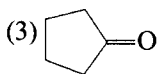
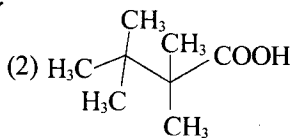
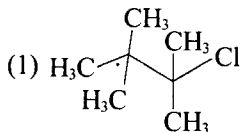
$$\text{则 } C : H : O = \frac{70.4}{12} : \frac{13.9}{1} : \frac{15.7}{16} = 6 : 14 : 1$$

故该化合物的实验式为 $C_6H_{14}O$ 。

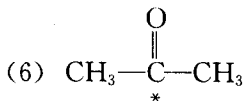
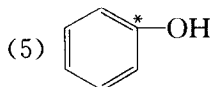
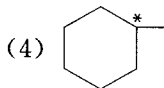
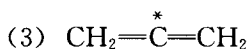
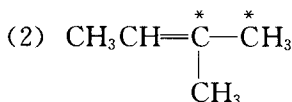
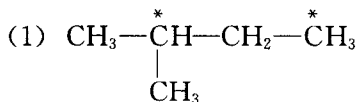
第三节 单元练习

1. 甲基橙是一种酸的钠盐，其相对分子质量为 300~350，含碳 51.4%、氢 4.3%、氧 14.7%、氮 12.8%、硫 9.8%、钠 7.0%。试求甲基橙的实验式和分子式。

2. 按照不同的碳架和官能团，分别指出下列化合物属于哪一类化合物。



3. 指出下列化合物中标有 * 的碳原子的杂化方式 (sp^3 、 sp^2 、 sp):



4. 解释下列化合物沸点上升次序:

(1) CH_4 沸点为 -161.5°C , Cl_2 沸点为 -34°C , CH_3Cl 沸点为 -24°C 。

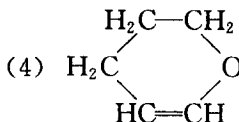
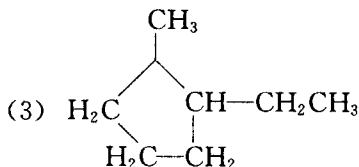
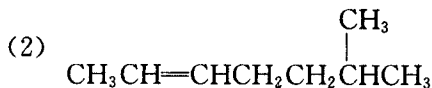
(2) 乙醇的沸点为 78.3°C , 它的同分异构体甲醚的沸点为 -24°C 。

5. 判断下列化合物哪些是 Lewis 酸, 哪些是 Lewis 碱?

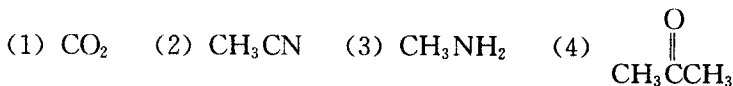
(1) H^+ (2) Br^+ (3) NO_2^+ (4) CH_3O^- (5) H_2O

(6) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ (7) AlCl_3 (8) BF_3 (9) ZnCl_2 (10) NH_3

6. 把下列化合物改写成键线式:



7. 写出下列化合物的 Lewis 电子式:



第四节 参考答案

1. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$

2.

(1) 脂肪族卤代烃 (2) 脂肪族羧酸 (3) 脂环族酮 (4) 芳香族醚

(5) 芳香族醛 (6) 脂肪族胺 (7) 炔烃 (8) 脂环醇

3. (1) sp^3 、 sp^3 (2) sp^2 、 sp^3 (3) sp (4) sp^3 (5) sp^2 (6) sp^2

4.

(1) CH_4 和 Cl_2 是非极性分子, CH_3Cl 是极性分子, 故前两者沸点低, 又 CH_4 的相对分子质量是 16, Cl_2 的相对分子质量是 71, 故前者沸点更低。

(2) 两者都是极性分子, 但乙醇分子间能形成分子间氢键, 而甲醚不能, 故乙醇沸点更高。

5. (1)、(2)、(3)、(6)、(7)、(8)、(9) 是 Lewis 酸 (4)、(5)、(10)