

目 录

第一篇 内容提要 and 习题精解

一、绪论	1
1. 重要概念及术语	1
2. 问题解答	1
二、烷烃	2
1. 重要概念及术语	2
2. 重要的反应	2
3. 问题解答	3
4. 习题精解	5
三、环烷烃	8
1. 重要概念及术语	8
2. 重要的反应	8
3. 问题解答	9
4. 习题精解	12
四、对映异构	13
1. 重要概念及术语	13
2. 问题解答	13
3. 习题精解	18
五、卤代烷	22
1. 重要概念及术语	22
2. 重要的制备反应	22

3. 重要的化学反应·····	22
4. 问题解答·····	24
5. 习题精解·····	26
六、烯烃·····	28
1. 重要概念及术语·····	28
2. 重要的制备反应·····	29
3. 重要的化学反应·····	29
4. 问题解答·····	31
5. 习题精解·····	36
七、炔烃和二烯烃·····	42
1. 重要概念及术语·····	42
2. 重要的制备反应·····	42
3. 重要的化学性质·····	43
4. 问题解答·····	44
5. 习题精解·····	50
八、芳烃·····	51
1. 重要概念及术语·····	51
2. 重要的化学性质·····	51
3. 问题解答·····	54
4. 习题精解·····	59
九、核磁共振谱、红外光谱和质谱·····	64
1. 重要概念及术语·····	64
2. 问题解答·····	65
3. 习题精解·····	67
十、醇和酚·····	69
1. 重要概念及术语·····	69
2. 重要的制备反应·····	69

3. 重要的化学反应	70
4. 问题解答	73
5. 习题精解	82
十一、醚	88
1. 重要概念及术语	88
2. 重要的制备反应	88
3. 重要的化学性质	88
4. 问题解答	90
5. 习题精解	94
十二、醛酮	99
1. 重要概念及术语	99
2. 重要的制备反应	99
3. 重要的化学性质	100
4. 问题解答	102
5. 习题精解	109
十三、不饱和醛酮及取代醛酮	119
1. 重要概念及术语	119
2. 重要的制备反应	119
3. 重要的化学性质	121
4. 问题解答	124
5. 习题精解	124
十四、羧酸	130
1. 重要概念及术语	130
2. 重要的制备反应	130
3. 重要的化学性质	131
4. 问题解答	132
5. 习题精解	137

十五、羧酸衍生物	143
1. 重要概念及术语	143
2. 重要的制备反应	143
3. 重要的化学性质	144
4. 问题解答	147
5. 习题精解	154
十六、不饱和羧酸和取代羧酸	162
1. 重要概念及术语	162
2. 重要的制备反应	162
3. 重要的化学性质	164
4. 问题解答	169
5. 习题精解	175
十七、胺	179
1. 重要概念及术语	179
2. 重要的制备反应	179
3. 重要的化学性质	181
4. 问题解答	186
5. 习题精解	193
十八、其他含氮化合物	197
1. 重要概念及术语	197
2. 重要的制备反应	197
3. 重要的化学性质	198
4. 问题解答	201
5. 习题精解	206
十九、含硫、磷和硅的化合物	208
1. 重要概念及术语	208
2. 重要的制备反应和化学性质	208

3. 问题解答	211
二十、杂环化合物	212
1. 重要概念及术语	212
2. 重要的制备反应	212
3. 重要的化学性质	214
二十一、碳水化合物	218
1. 重要概念及术语	218
2. 重要的化学性质	218
3. 问题解答	222
4. 习题精解	228
二十二、氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	232
1. 重要概念及术语	232
2. 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	232
3. 氨基酸的合成(以亮氨酸为例)	232
4. 氨基酸的性质	233
5. 肽链的结构	233
6. 蛋白质的结构和性质	234
7. 核酸的结构和分类	234
二十三、类脂、萜类化合物、甾族化合物和生物碱	237
1. 重要概念及术语	237
2. 分类	237
二十四、周环反应	238
1. 重要概念及术语	238
2. 问题解答	238
二十五、 ^{13}C 核磁共振谱	243
1. 重要概念及术语	243
2. 问题解答	243

二十六、有机合成	248
1. 重要概念及术语	248
2. 常见的合成方法	248
3. 习题精解	248

第二篇 重点和难点解析

一 有机化合物的系统命名法	253
二 有机化合物的酸碱性	260
三 有机化学反应机理	265
四 立体化学	297
五 有机化合物的分离、鉴别和提纯	309
六 有机化合物的结构推测	314
七 有机合成	329

第一篇 内容提要和习题精解

1 绪 论

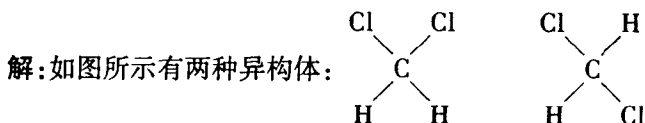
1.1 重要概念及术语

有机化合物,凯库勒结构式,路易斯结构式,离子键和共价键,原子轨道和分子轨道,价键理论,分子轨道理论,杂化轨道理论。

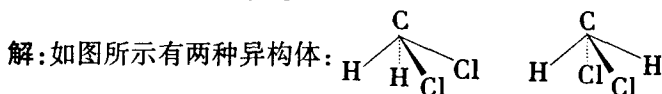
1.2 问题解答

问题 1.1 略

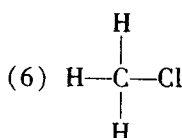
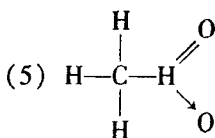
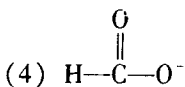
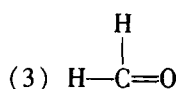
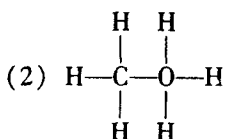
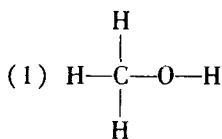
问题 1.2 如碳原子的四个价排列在一个平面上,即碳原子位于正方形的中心,四个价指向正方形的四个顶点,CH₂Cl₂可能有几种异构体?



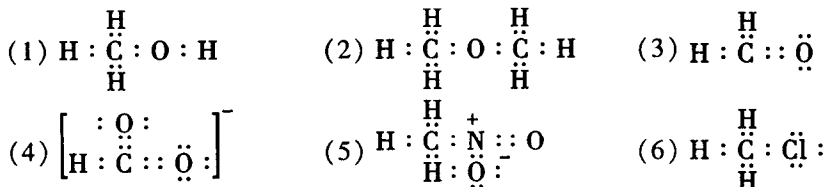
问题 1.3 如碳原子具有金字塔结构,即碳原子位于金字塔的尖端,四个价的方向与金字塔的棱边相同,CH₂Cl₂可能有几种异构体?



问题 1.4 将下列凯库勒式改写成路易斯式。



解:用电子对表示共价键的结构式称为路易斯结构式。书写路易斯结构式时要把所有的价电子都表示出来。周期表第二周期元素的每一个原子周围最多只能有8个电子。共价键上的电子分属于所连接的两个原子,孤电子对则属于某一个原子,这样计算出来的每一个原子周围的电子总数与原子状态的原子比较,如果少一个电子,就在元素符号上加一个正号,多一个电子则加一个负号,表示形成电荷。



问题 1.5 算出下列化合物的经验式。

(1) C 38.7%, H 9.7%, O 51.6%

(2) C 33.6%, H 5.6%, O 49.6%

(3) C 77.3%, H 6.7%, O 16.8%

解:经验式表示化合物中各种原子的最小整数比,可以由各元素的百分含量算出。把各元素的百分数用相应元素的原子量去除,就得出各元素原子数目的比例。将所得的商用这些商数中最小的一个去除,就得出各原子的最小整数比。

(1)	百分含量	摩尔数	最小整数比
C	38.7	$\frac{38.7}{12.01} = 3.22$	$\frac{3.22}{3.22} = 1$
H	9.7	$\frac{9.7}{1.008} = 9.62$	$\frac{9.62}{3.22} = 3$
O	51.6	$\frac{51.6}{16.00} = 3.22$	$\frac{3.22}{3.22} = 1$

经验式: CH_3O

同理可算出(2)和(3)的经验式分别为 CH_2O 和 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$

2 烷 烃

2.1 重要概念及术语

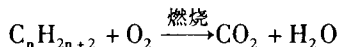
烷,烷烃,烷基,伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子,伯、仲、叔自由基,习惯命名法,衍生物命名法,系统命名法,构造异构、构象及构象异构,透视式、投影式,分子的位能和扭转角,自由基反应,反应机理。

2.2 重要的反应

烷烃在常温下与强酸,强碱,强氧化剂,强还原剂等都不起反应或反应速度很慢,但

在适当的温度、压力和催化剂的作用下可以起反应。

2.2.1 烷烃的燃烧:烷烃完全燃烧生成二氧化碳和水同时放出大量的热。反应的通式如下:

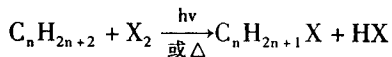


纯粹的烷烃完全燃烧所放出的热称为燃烧热。含同数碳原子的烷烃异构体中,直链烷烃的燃烧热最大,支链越多,燃烧热越小,稳定性越好。

2.2.2 热解反应:烷烃热解时,碳—碳或碳—氢键断裂,生成含有未配对电子的烷基自由基,烷基自由基的反应活性很高,寿命很短,可互相结合生成稳定的烷烃分子或反应生成烷烃和烯烃分子。

共价键裂解生成原子或自由基的反应中焓的变化称为键裂解能。

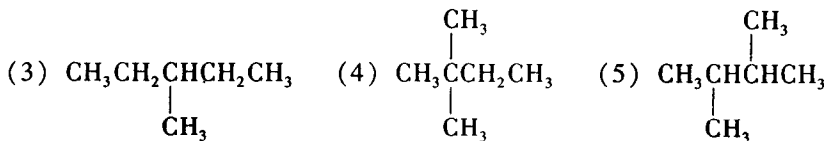
2.2.3 卤化反应:在光照或加热条件下,烷烃可与卤素反应生成各卤代产物的混合物,氟化反应太剧烈,碘化在室温下无明显反应。



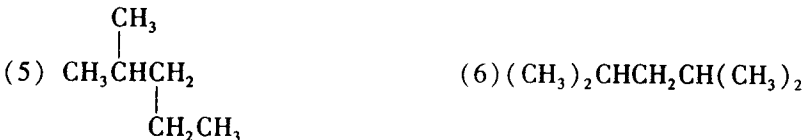
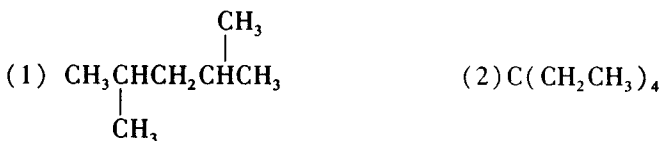
2.3 问题解答

问题 2.1 写出己烷 C_6H_{14} 的五种异构体的构造式。

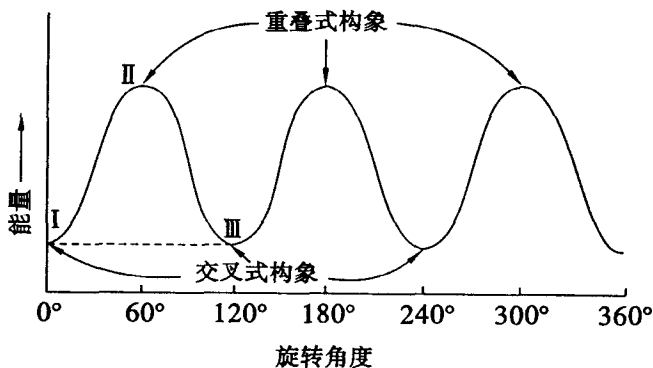
解:(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



问题 2.2 下列构造式中哪些代表同一化合物?



其能量曲线的形状为:



重叠式位于能量曲线上的峰顶,而交叉式位于谷底。

问题 2.7 略

问题 2.8 解释甲烷氯化反应中观察到的现象。

- (1) 甲烷和氯气的混合物在室温下和黑暗中可以长期保存而不起反应。
- (2) 将氯气先用光照射,然后迅速在黑暗中与甲烷混合,可以得到氯化产物。
- (3) 将氯气用光照射后在黑暗中放一段时期再与甲烷混合,不发生氯化反应。
- (4) 将氯气先用光照射后,在黑暗中与氯气混合,不发生氯化反应。
- (5) 甲烷和氯气在光照下起反应时,每吸收一个光子产生许多氯化甲烷分子。

解:(1) 甲烷和氯气的反应属自由基反应,而在室温和黑暗中都不能产生自由基,故不能反应。

(2) Cl_2 先用光照射时产生了氯自由基,在黑暗中氯自由基可与甲烷迅速混合,氯自由基还来不及相互结合,而与甲烷反应生成氯化产物。

(3) Cl_2 先用光照射时产生了氯自由基,但在黑暗中放置一段时间后,氯自由基重新结合成 Cl_2 分子,再在黑暗中与甲烷混合,由于无自由基存在,故不发生反应。

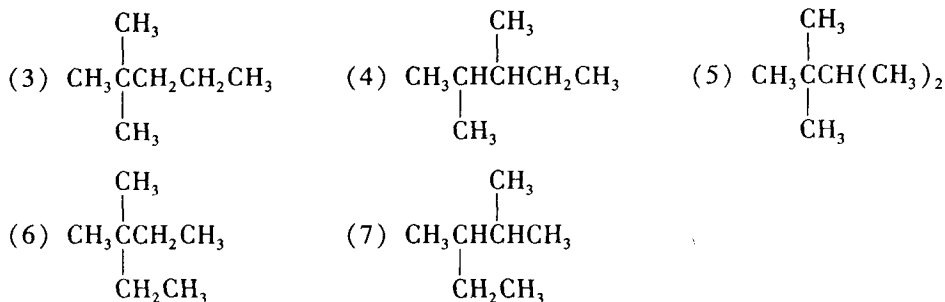
(4) 甲烷离解能较大,用光照不会产生自由基,而 Cl_2 黑暗中也不产生自由基,故不发生反应。

(5) 因每吸收一个光子可断裂一个氯分子而形成两个氯原子,每个原子引起一个反应链,每个链在最后终止前,链增长阶段可重复进行许多次,所以 Cl_2 吸收一个光子,应能产生许多氯甲烷分子。

2.4 习题精解

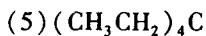
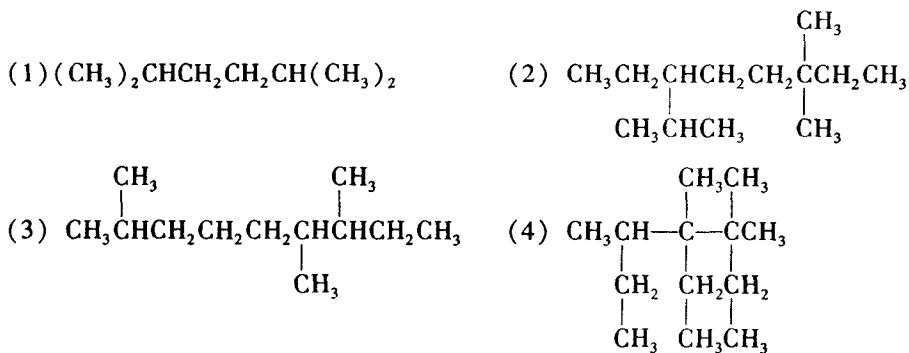
1. 写出分子式为 C_7H_{16} 的烷烃的各种异构体的构造式,并用系统命名法命名。

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$



解:(1)庚烷; (2)2-甲基己烷; (3)2,2-二甲基戊烷; (4)2,3-二甲基戊烷; (5)2,2,3-三甲基丁烷; (6)2-甲基-2-乙基-丁烷; (7)2-甲基-3-乙基丁烷

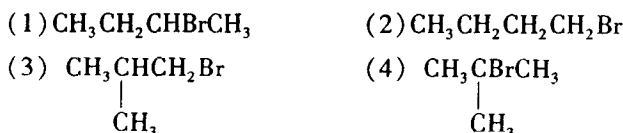
2. 将下列化合物用系统命名法命名。



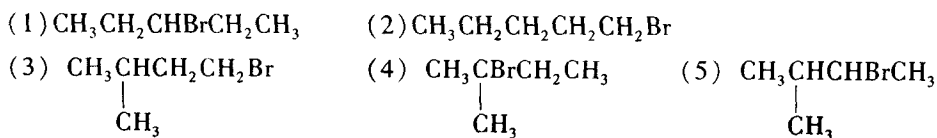
解:(1)2,5-二甲基己烷 (2)2,6,6-三甲基-3-乙基-辛烷 (3)3,4,8-三甲基壬烷 (4)3,3,4,5-四甲基-4,5-二乙基-庚烷 (5)3,3-二乙基戊烷

3. 将烷烃中的氢原子用溴取代,得到通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ 的一溴化物。试写出 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ 的所有构造异构体。

解: $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 的所有构造异构体如下:

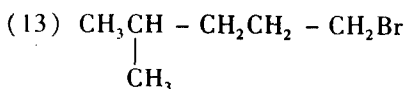
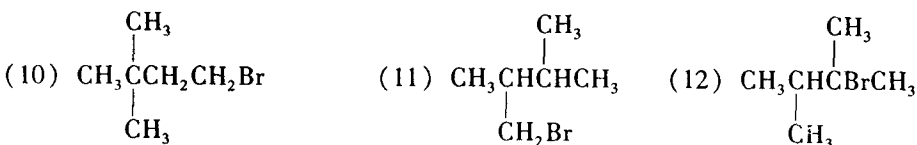
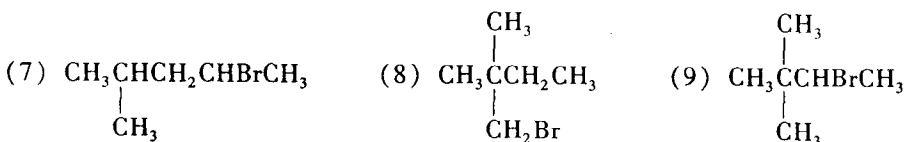
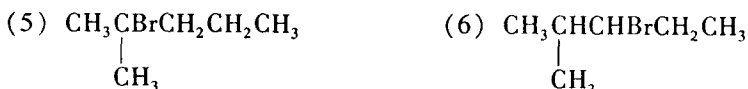
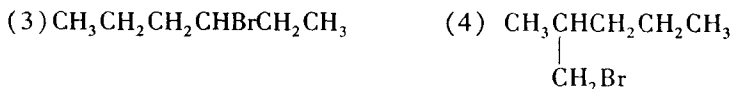


$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ 的所有构造异构体如下:

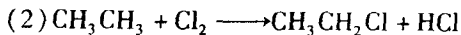
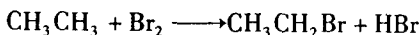
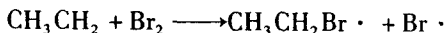
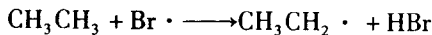
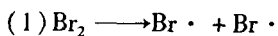




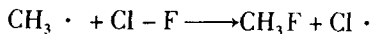
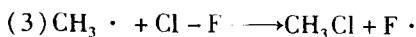
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ 的所有构造异构体如下:



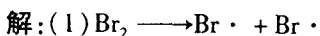
4. 利用键裂解能计算下列反应的 ΔH^\ominus



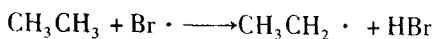
后一个反应在室温下不能进行,为什么?



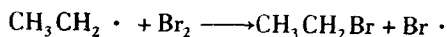
$$\Delta H_f^\ominus(\text{Cl} - \text{F}) = -51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



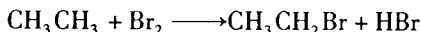
$$\Delta H^\ominus = 193.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



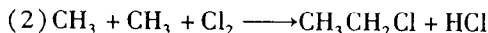
$$\Delta H^\ominus = 410.3 - 366.3 = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



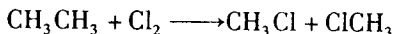
$$\Delta H^{\ominus} = 193.9 - 284.7 = \sum \exists -90.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^{\ominus} = 410.3 + 193.9 - 284.7 - 366.3 = -46.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

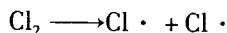


$$\Delta H^{\ominus} = 410.3 + 242.6 - 334.9 - 432.1 = -114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

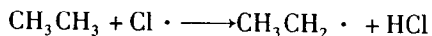


$$\Delta H^{\ominus} = 410.3 + 242.6 - 355.9 \times 2 = -58.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

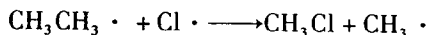
后一个反应的反应机理为



$$\Delta H^{\ominus} = 242.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

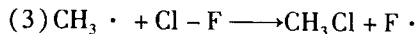


$$\Delta H^{\ominus} = 410.3 - 132.1 = -21.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

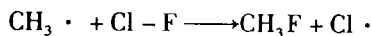


$$\Delta H^{\ominus} = 376.8 - 355.9 = 20.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应的活化能很大,只能按前式进行。



$$\Delta H^{\ominus} = 51.1 - 355.9 = 304.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^{\ominus} = 51.1 - 451 = -409.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 环烷烃

3.1 重要概念及术语

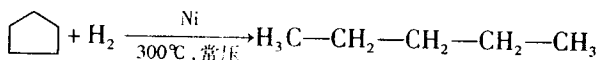
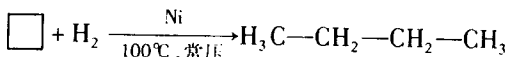
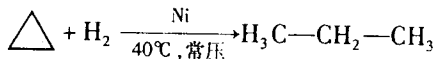
环烷烃,螺环烃,桥环烃,弯曲键,角张力,重叠张力,顺反异构,环己烷的椅式构象和船式构象,构象分析,平伏键(e键)和直立键(a键)

3.2 重要的反应

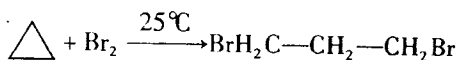
环烷烃的反应与烷烃相似。含三元环和四元环的小环化合物有一些特殊的性质,它们容易开环生成开链化合物。

3.2.1 加成反应

3.2.1.1 加氢

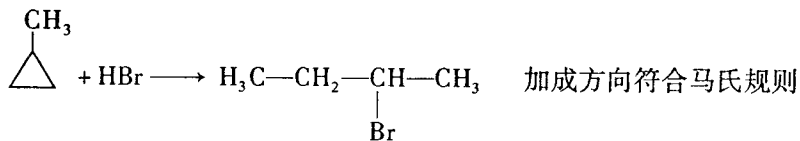
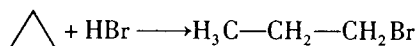


3.2.1.2 加卤素



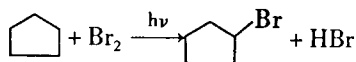
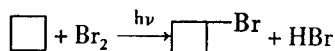
环丁烷、环戊烷等环烷烃室温下与卤素不发生加成反应。

3.2.1.3 加卤化氢



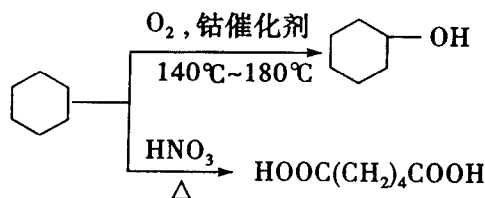
环丁烷、环戊烷等环烷烃与卤化氢不发生加成反应。

3.2.2 取代反应(与开链烷烃性质相似)



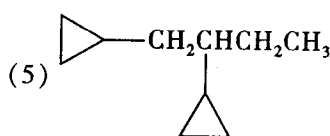
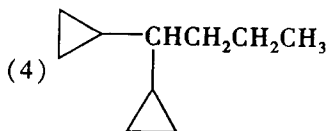
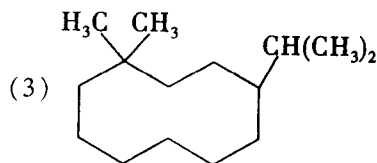
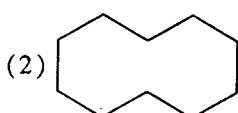
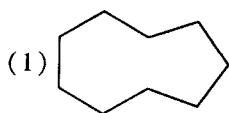
3.2.3 氧化

环烷烃对一般氧化剂(如高锰酸钾等)稳定,但在剧烈条件下可被氧化。



3.3 问题解答

问题 3.1 写出下列化合物的名称。



解:(1)环壬烷 (2)环癸烷 (3)1,1-二甲基-4-异丙基环癸烷 (4)1,1-二环丙基丁烷 (5)1,2-二环丙基丁烷

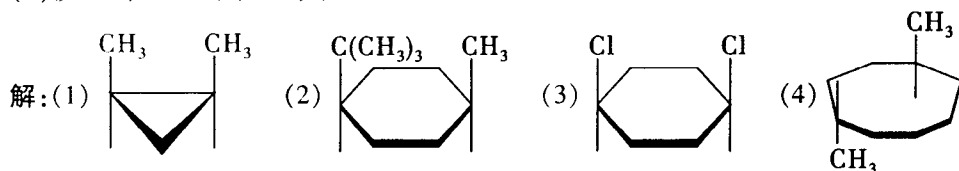
问题 3.2 写出下列化合物的结构式。

(1)顺-1,2-二甲基环丙烷

(2)顺-1-甲基-4-叔丁基环己烷

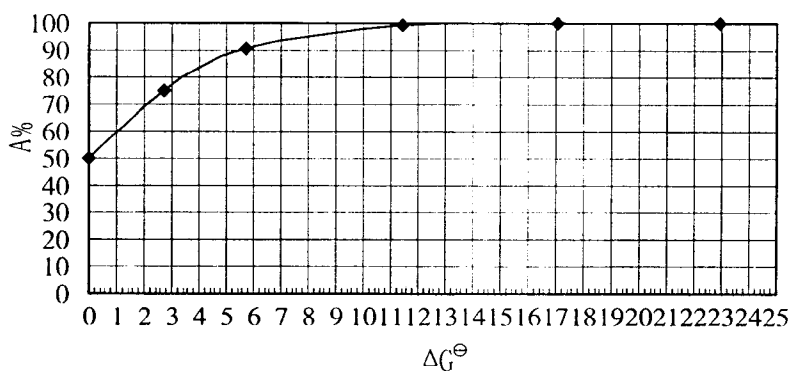
(3) 顺-1,4-二氯环己烷

(4) 反-1,4-二甲基环辛烷



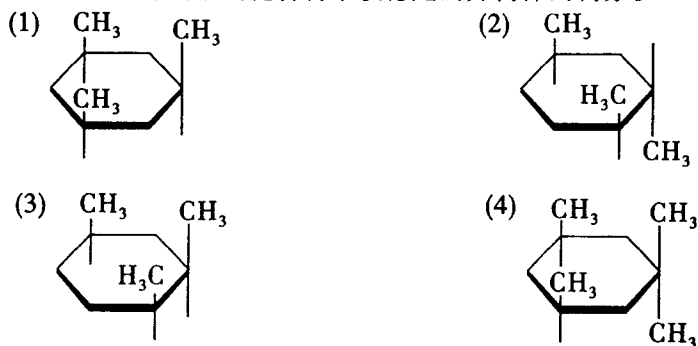
问题 3.3 以 $A \rightleftharpoons B$ 平衡中 ΔG^\ominus 为横坐标, A 的百分数为纵坐标作图。根据表 3.3 中的 ΔG_{ae}^\ominus 值从曲线上读出一氯环己烷中 *e* 氯构象的含量。

解:

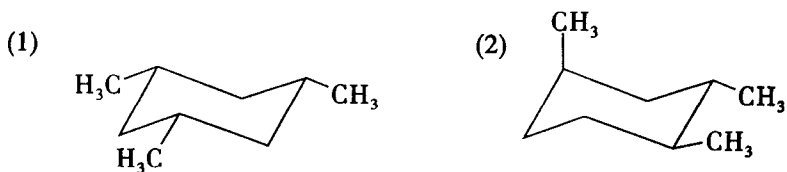


由图中可以读出一氯环己烷的 $\Delta G_{ae}^\ominus = 1.79$, 在表中查得 A% 为 67%, 所以 *e* 氯构象的含量约为 67%。

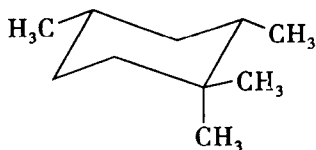
问题 3.4 写出下列化合物中较稳定的异构体的构象。



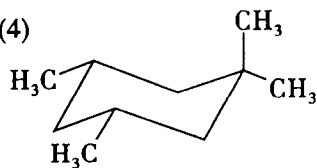
解:



(3)



(4)



问题 3.5 写出下列化合物较稳定的构象。

(1) 反-1-甲基-2-叔丁基环己烷,

(2) 反-1-甲基-3-叔丁基环己烷,

(3) 反-1-甲基-4-叔丁基环己烷,

(4) 顺-1-甲基-4-叔丁基环己烷。

解:

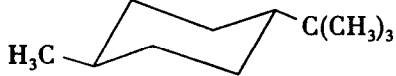
(1)



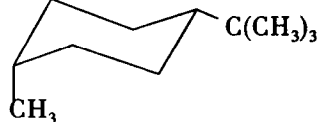
(2)



(3)



(4)



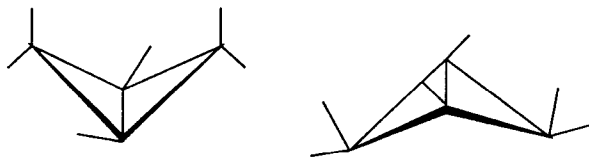
问题 3.6 下列化合物有没有顺反异构体?

(1) 二环[1.1.0]丁烷

(2) 二环[2.1.0]戊烷

(3) 二环[2.2.0]己烷

解:(1) 二环[1.1.0]丁烷只有顺式构型:



(2) 二环[2.1.0]戊烷只有顺式构型:

