



高等学校教材经典同步辅导丛书化学类

配高教社《有机化学》(第四版) 高鸿宾 主编

有机化学

高鸿宾 第四版

同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心

丛书主编 清华大学 何联毅

本书主编 清华大学 宋 波

◆紧扣教材 ◆知识精讲 ◆习题全解
◆应试必备 ◆联系考研 ◆网络增值

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书是高等教育出版社出版,高鸿宾主编的《有机化学》(第四版)教材的配套辅导书。全书由课程学习指南、知识点归纳、典型例题与解题技巧、历年考研真题评析、课后习题全解及考研考试指导等部分组成,旨在帮助读者掌握知识要点,学会分析问题和解决问题的方法技巧,并且提高学习能力及应试能力。

本书可供高等院校有机化学课程的同步辅导使用,也可作为研究生入学考试的复习资料,同时可供本专业教师及相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学同步辅导及习题全解/宋波主编. —徐州:

中国矿业大学出版社, 2006. 8

(高等学校教材经典同步辅导丛书)

ISBN 7 81107 400 1

I. 有… II. 宋… III. 有机化学—高等学校—教学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 086925 号

书 名 有机化学同步辅导及习题全解

主 编 宋 波

责任编辑 罗 浩

选题策划 孙怀东

特约编辑 王丽娜

出版发行 中国矿业大学出版社

印 刷 北京市昌平百善印刷厂

经 销 新华书店

开 本 787×1092 1/16 本册印张 20.25 本册字数 525 千字

印 次 2007 年 8 月第 1 版第 2 次印刷

总 定 价 119.40 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

高等学校教材

经典同步辅导丛书编委会

主 任：清 华 大 学 王 飞

副主任：清 华 大 学 夏应龙

清 华 大 学 倪铭辰

中国矿业大学 李瑞华

编 委 (按姓氏笔画排序):

于志慧 王丽娜 王 焯 甘 露

师文玉 吕现杰 朱凤琴 刘胜志

刘淑红 孙怀东 严奇荣 杨 涛

李 丰 李凤军 李 冰 李 波

李南木 李炳颖 李 娜 李晓光

李晓炜 李 娟 李雅平 李燕平

时虎平 何联毅 邹绍荣 宋 波

张旭东 张守臣 张鹏林 张 慧

陈晓东 范亮宇 孟庆芬 涂兰敬

《有机化学》是化学专业重要的课程之一,也是报考该类专业硕士研究生的考试课程。高鸿宾主编的《有机化学》(第四版)以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点成为这门课程的经典教材,被全国许多院校采用。

为了帮助读者更好地学习这门课程,掌握更多的知识,我们根据多年的教学经验编写了这本与此教材配套的《有机化学同步辅导及习题全解》(第四版)。本书旨在使广大读者理解基本概念,掌握基本知识,学会基本解题方法与解题技巧,进而提高应试能力。本书作为一种辅助性的教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性的特点。

考虑到《有机化学》这门课程的特点,我们在内容上作了以下安排:

1. 课程学习指南 从该课程的知识体系出发,对各个章节在全书的位置,以及与其他章节的联系作了简明扼要的阐述,使学习更有重点。

2. 知识点归纳 串讲概念,总结性质和定理,使知识全面系统,便于掌握。

3. 典型例题与解题技巧 精选各类题型,涵盖本章所有重要知识点,对题目进行深入、详细地讨论和分析,并引导学生思考问题,能够举一反三、拓展思路。

4. 历年考研真题评析 精选历年名校考研真题并进行深入地讲解。

5. 课后习题全解 给出了高鸿宾主编的《有机化学》(第四版)各章习题的答案。我们不仅给出了详细的解题过程,而且对有难度或综合性较强的习题做了分析和小结,从而更好地帮助学生理解掌握每一知识点。

6. 考研考试指导 首先归纳了本课程的考研考点,然后精选了清华大学等名校的最新考研考试试题并给出了参考答案,以帮助学生顺利通过相关考试。

本书在编写时参考了大量的优秀教材和权威考题。在此,谨向有关作者和所选考试、考研试题的命题人以及对本书的出版给予帮助和指导的所有老师、同仁表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,本书难免出现不妥之处,恳请广大读者批评指正。

联系我们

华腾教育网:

<http://www.huatengedu.com.cn>

电子邮件:

huateng@huatengedu.com

华腾教育教学与研究中心

目 录

CONTENTS

课程学习指南	1
第一章 绪论	3
知识点归纳	3
典型例题与解题技巧	5
历年考研真题评析	7
课后习题全解	9
第二章 饱和烃:烷烃和环烷烃	12
知识点归纳	12
典型例题与解题技巧	14
历年考研真题评析	17
课后习题全解	18
第三章 不饱和烃:烯烃和炔烃	22
知识点归纳	22
典型例题与解题技巧	27
历年考研真题评析	30
课后习题全解	33
第四章 二烯烃 共轭体系 共振论	44
知识点归纳	44
典型例题与解题技巧	47
历年考研真题评析	51
课后习题全解	53

第五章 芳烃 芳香性	59
知识点归纳	59
典型例题与解题技巧	63
历年考研真题评析	66
课后习题全解	69
第六章 立体化学	80
知识点归纳	80
典型例题与解题技巧	81
历年考研真题评析	86
课后习题全解	88
第七章 卤代烃 相转移催化反应 邻基效应	94
知识点归纳	94
典型例题与解题技巧	97
历年考研真题评析	104
课后习题全解	106
第八章 有机化合物的波谱分析	119
知识点归纳	119
典型例题与解题技巧	120
历年考研真题评析	126
课后习题全解	130
第九章 醇和酚	133
知识点归纳	133
典型例题与解题技巧	136
历年考研真题评析	140
课后习题全解	143
第十章 醚和环氧化物	149
知识点归纳	149
典型例题与解题技巧	151
历年考研真题评析	154

课后习题全解·····	156
第十一章 醛、酮和醌	161
知识点归纳·····	161
典型例题与解题技巧·····	164
历年考研真题评析·····	168
课后习题全解·····	171
第十二章 羧酸	184
知识点归纳·····	184
典型例题与解题技巧·····	186
历年考研真题评析·····	190
课后习题全解·····	192
第十三章 羧酸衍生物	199
知识点归纳·····	199
典型例题与解题技巧·····	201
历年考研真题评析·····	204
课后习题全解·····	206
第十四章 β-二羰基化合物	214
知识点归纳·····	214
典型例题与解题技巧·····	215
历年考研真题评析·····	222
课后习题全解·····	224
第十五章 有机含氮化合物	230
知识点归纳·····	230
典型例题与解题技巧·····	233
历年考研真题评析·····	237
课后习题全解·····	239
第十六章 有机含硫、含磷和含硅化合物	249
知识点归纳·····	249
典型例题与解题技巧·····	250

历年考研真题评析·····	252
课后习题全解·····	254
第十七章 杂环化合物 ·····	256
知识点归纳·····	256
典型例题与解题技巧·····	258
历年考研真题评析·····	261
课后习题全解·····	262
第十八章 类脂类 ·····	268
知识点归纳·····	268
典型例题与解题技巧·····	270
历年考研真题评析·····	271
课后习题全解·····	273
第十九章 碳水化合物 ·····	276
知识点归纳·····	276
典型例题与解题技巧·····	278
历年考研真题评析·····	281
课后习题全解·····	281
第二十章 氨基酸、蛋白质和核酸 ·····	287
知识点归纳·····	287
典型例题与解题技巧·····	288
历年考研真题评析·····	291
课后习题全解·····	292
考研考试指导 ·····	296
考研考点归纳·····	296
清华大学 2007 年考研试题·····	297
参考答案·····	300
清华大学 2006 年期末试题·····	302
参考答案·····	305

课程学习指南

有机化学是化学化工类各专业如化学、制药、材料、印染等必修的一门主干技术基础课程,又是学习后续专业课程如有机合成设计、有机合成单元反应、精细有机合成等的重要基础,也是化工类各专业研究生入学考试的必考科目之一。

学习有机化学的目的是掌握有机化合物的基本性质及有机化学的基本原理和规律,特别是各有机化合物的合成及化学反应要重点掌握;进而发现和解决在化学反应中遇到的实际问题,同时也为后续专业课程的学习打下基础。

有机化学是基础化学学科的组成之一,在学习有机化学课程之前,中学化学知识要牢固掌握。另外,有机化学还与其他化学学科有交叉与重叠,如生物化学、波谱分析、高分子化学、材料化学、结构化学、立体化学等。有机化学还是进行各种化学研究的基础,无论工科学生还是理科学生都需牢固掌握有机化学知识。

有机化学课程共分二十章内容,以官能团为主线,脂肪族与芳香族分开编写,以使结构清晰,便于学生系统学习。第一章绪论主要介绍有机化学的研究对象及一些基本理论。第二章到第四章主要包括各种脂肪烃的命名、性质、制备等。第五章介绍芳香族化合物的性质及反应机理。第六章包括立体化学的知识。第七章介绍卤代烃的性质、制备及一些有机反应机理。第八章讲述了波谱分析的原理及应用。第九章到第十四章讲解了各种烃类衍生物的性质及制备方法。第十五章到第十七章介绍了含杂原子(氧除外)的化合物的结构特征及性质。第十八章到二十章介绍的是与生物化学有关的一些化合物的知识,这三章旨在了解,不是重点。

有机化学的研究对象是有机化合物,它是一门基础化学学科,与我们的日常生活紧密相连,理论性和实践性都很强。为了学好这门课,建议在学习过程中按以下方法学习:

1. 掌握各官能团的基本性质及制备方法。
2. 注意前后联系,掌握各衍生物之间的转化关系。
3. 掌握基本的反应机理,举一反三。
4. 认真进行实验,发现并解决问题。
5. 反复练习,熟能生巧。
6. 一定要抽出合适的时间去记忆知识。

同时,为了帮助学生在考研及期末考试中取得好成绩,我们提出以下建议:

1. 认真做课后习题,巩固知识。
2. 善于观察实验现象,化抽象为具体。
3. 一些重要化学试剂的性质及常见人名反应要牢牢记住。
4. 多与老师、同学讨论、交流,不懂的知识一定要弄清楚搞明白。
5. 有机化学是一门很有趣的学科,一定要保持良好的兴趣,才能深入研究,有所收获。

第一章

绪论

III 知识点归纳

一、有机化合物及其特性

有机化学主要研究对象是有机化合物,有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。

与无机化合物相比,有机化合物一般具有如下特性:数量庞大,结构复杂,普遍存在着同分异构现象;易燃烧;熔沸点低,熔点一般在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下;大多数难溶于水,易溶于有机溶剂;不导电;反应速率慢,反应复杂,副反应多,产率低。

二、分子结构和结构式

分子是由组成分子的原子按照一定的排列顺序,相互影响相互作用而结合在一起的整体,这种排列顺序和相互关系称为分子结构。

分子结构通常用结构式表示。结构式是表示分子结构的化学式,一般使用的结构式有短线式、缩简式和键线式三种。

分子结构通常包括组成分子的原子彼此之间的连接顺序,以及各原子在空间的相对位置,即分子结构包括分子的构造、构型和构象。

三、共价键

在有机化合物分子中,原子主要以共价键结合。

1. 共价键的形成

目前解释共价键本质的理论学说有价键理论、杂化轨道理论和分子轨道理论。

(1)价键理论 共价键的形成是由于成键原子的原子轨道(从电子云的概念讲也可以说是电子云)相互交盖的结果。

(2)杂化轨道理论 如前所述,原子能够通过共用未成对电子彼此成键,每个键包含两个自旋反平行的电子。

杂化轨道理论认为,虽然孤立的碳原子的外层(价电子层)电子构型是 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$,但碳原子生成键形成分子时,首先吸收能量, $2s$ 轨道中的一个电子跃迁到空的 $2p_z$ 轨道中,形成 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (激发态),然后外层能量相近的 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道进行杂化(混合后再重新分

配),组成能量相等的几个新轨道,称为杂化轨道。杂化轨道的数目和参与杂化的原子轨道的数目相同,每个杂化轨道中有一个未成对电子,故能与含有未成对电子的轨道成键。

(3) 分子轨道理论

分子轨道理论认为,电子从原子轨道进入分子的成键轨道,形成化学键,使体系的能量降低,形成稳定分子。

2. 共价键的属性

包括键长、键角、键能、键的极性、偶极矩等,是阐述有机化合物结构性质的基础。键的极性和极化性是决定键的化学性质的重要因素。分子间力包括范德华力和氢键作用力,分子间力影响物质的沸点、熔点及溶解度等物理性质。

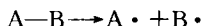
3. 诱导效应

由于分子内成键原子的电负性不同,而引起分子中电子云密度分布不均匀,且这种影响沿分子链静电诱导地传递下去,这种分子内原子间相互影响的电子效应,称为诱导效应(inductive effect),常用 I 表示。

4. 共价键的断裂

(1) 均裂反应

键断裂时成键的一对电子平均分给两上原子或基团,如



均裂时生成的原子或原子团带有一个单电子,称为自由基。这类反应一般是在光、热或自由基引发剂作用下进行的。这种分子经过均裂而发生的反应称为自由基反应。自由基反应的特点是没有明显的溶剂效应,酸、碱等催化剂对反应没有明显的影响,反应有诱导期,加一些能与自由基偶合的物质,反应可被停止。

(2) 异裂反应

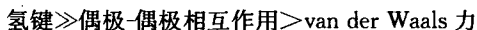
键断裂时原来一对成键电子为某一原子或基团所占有,如



生成正离子和负离子,反应往往是在酸、碱或极性物质催化下进行的,这种经过异裂生成离子的反应称为离子型反应。

四、分子间的作用力

偶极-偶极相互作用, van der Waals 力和氢键均属于分子间力。作用力的强弱是不同的,其吸引力的大小顺序为:



五、酸碱的概念

目前广泛应用于有机化学的两种酸碱理论是 Brønsted 酸碱理论和 Lewis 酸碱理论。前者认为酸是质子的给予体,碱是质子的接受体;后者认为酸是电子对的接受体,碱是电子对的给予体。

六、有机化合物的分类

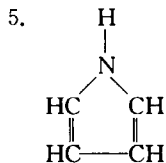
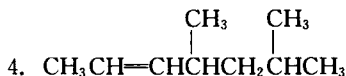
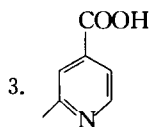
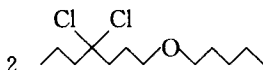
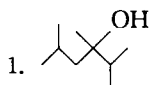
有机化合物的分类方法有两种:一种是按分子中碳原子的连接方式即碳架分为链状化合

物、碳环化合物和杂环化合物；一种是按分子中的官能团分类，官能团决定着化合物的主要性质。通常将两种方法结合起来使用。

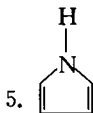
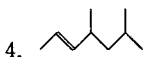
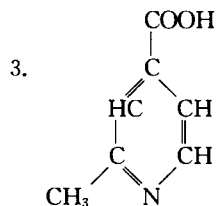
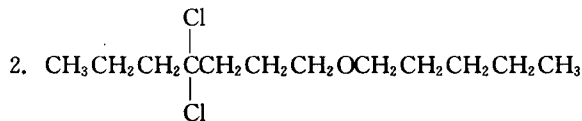
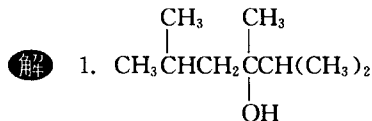
官能团是指分子中比较活泼而容易发生反应的原子或基团，它常常决定着化合物的主要性质，反映着化合物的主要特征。

典型例题与解题技巧

例 1 将下列化合物由短线式改写成结构简式或由结构简式改写成短线式。



【分析】 本题考查结构简式和短线式的写法。

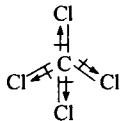


例 2 CCl_4 的偶极矩 $\mu=0 \text{ C} \cdot \text{m}$, CO_2 的偶极矩 $\mu=0 \text{ C} \cdot \text{m}$, 而 H_2O 的偶极矩 $\mu=1.84 \text{ C} \cdot \text{m}$ 。试判断 CCl_4 、 CO_2 和 H_2O 的立体形状大致是怎样的？

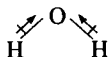
【分析】 本题考查共价键的极性以及偶极矩 ($\mu=q \cdot d$) 的应用。

解 氯原子与碳原子比较，其电负性较大，碳氯键应发生如下极化：

$\delta^+ \text{C} - \delta^- \text{Cl}$, CCl_4 的偶极矩 $\mu=0$, 则必然是正四面体构型, 碳原子处于正四面体中心, 4 个氯处于正四面体的 4 个顶点, 4 个键指向正四面体的 4 个顶点, 这样才能使 4 个碳氯键的极性相互抵消, 使 $\mu=0$ 。



H_2O 的偶极矩 $\mu=1.84 \text{ C} \cdot \text{m}$, 不为零, 说明了 $\delta^- \text{O} - \delta^+ \text{H}$ 键的极性没有相互抵消, 因此 $\text{H} \rightleftharpoons \text{O} \rightleftharpoons \text{H}$ 的键角不可能为 180° , 不在一条直线上, 而是弯曲的。



CO_2 的偶极矩 $\mu=0$, 说明 $\delta^+ \text{C} = \delta^- \text{O}$ 键的极性相互抵消。因此, CO_2 是直线形的, 即为 $\text{O} \rightleftharpoons \text{C} \rightleftharpoons \text{O}$ 。

例 3 正丁醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 的沸点 (117.3°C) 比它的同分异构体乙醚 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) 的沸点 (34.5°C) 高得多, 但两者在水中的溶解度均约为 $8 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水, 试解释之。

【分析】 本题考查键能的概念及各种键对其性质的影响。

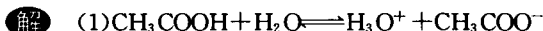
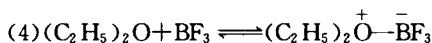
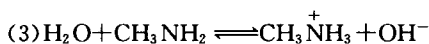
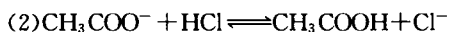
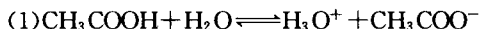
角 2 正丁醇分子间能形成氢键, 故沸点高。而乙醚则否, 故沸点低。两者均能与水形成氢键, 但烃基的存在对氢键的形成有一定影响, 由于两者烃基的总碳氢原子数相同, 影响相近, 故在水中的溶解度相近。

例 4 矿物油(相对分子质量较大的烃的混合物)能够溶于正己烷, 但不溶于乙醇和水, 试解释之。

【分析】 本题考查分子间的作用力以及非极性分子和极性分子的区别。

角 4 矿物油和正己烷均为非极性分子, 其分子间的作用力均很弱, 因此它们容易相互渗透而溶解。而乙醇和水均为极性分子, 其各自分子之间的吸引力是很强的氢键。大多数非极性分子(如烃类等)不能克服这种氢键, 因此不能与乙醇或水相互渗透而溶解。

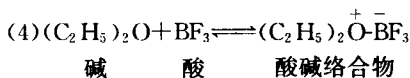
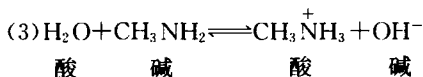
例 5 下列各反应均可以看成是酸和碱的反应, 试注明哪些化合物是酸? 哪些化合物是碱?



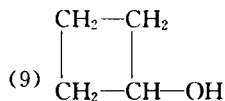
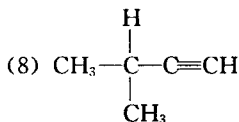
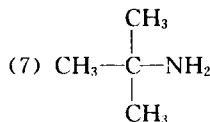
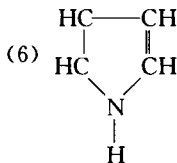
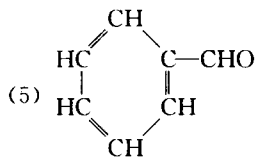
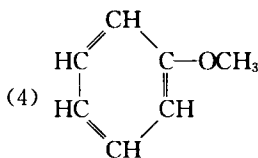
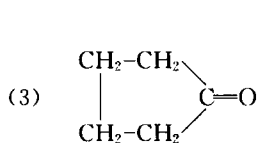
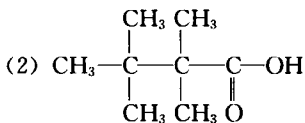
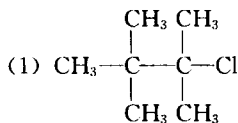
酸 碱 酸 碱



碱 酸 酸 碱



例 6 按照不同的碳架和官能团,分别指出下列化合物是属于哪一族、哪一类化合物。



解 (1)脂肪族,卤代烷

(2)脂肪族,羧酸

(3)脂环(族),酮

(4)芳香族,醚

(5)芳香族,醛

(6)杂环(族),吡咯

(7)脂肪族,胺

(8)脂肪族,炔

(9)脂环(族),醇

历年考研真题评析

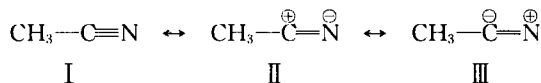
题 1 (武汉大学,2005)按碱性增强的顺序排列以下各化合物:



【分析】 碳负离子越不稳定,则碱性越强。双键碳为 sp^2 杂化,三键碳为 sp 杂化,而饱和碳为 sp^3 杂化,杂化轨道中含 s 成分越多,则吸引电子能力越强,其碳负离子越稳定,碱性越弱。

解 碱性: (C) > (A) > (B)

题 2 (上海交通大学, 2006) 共振杂化结构



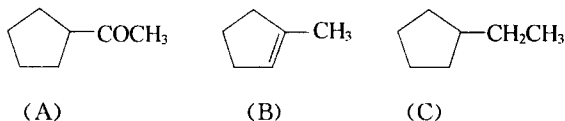
对稳定性贡献大小是()。

- (A) I, II, III 式等同
 (B) I 式最大, II 式次之, III 式最小
 (C) I 式最小, II 式最大
 (D) III 式最大, II 式次之, I 式最小

【分析】 I 式最稳定共价键结合完整, 是饱和的。II 式中电负性大的氮原子带负电荷, 较之氮原子带正电荷的 III 更稳定。

解 (B)

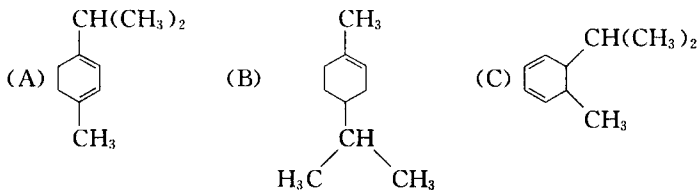
题 3 (中山大学, 2005) 下列化合物中画线 H 原子的酸性哪个最大? ()



【分析】 (A) 中羰基是吸电子基, 其 α -H 有一定的酸性, A 中 $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ 是吸电子基团, 容易失去 H^+ , 而 B 中的环有双键, 产生共轭效应更稳定, 酸性大小顺序为: $\text{A} > \text{C} > \text{B}$ 。

解 (A)

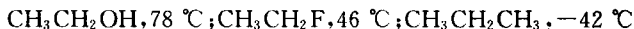
题 4 (大连理工大学, 2006) 下列化合物中, 最稳定的是()。



【分析】 (A) 存在双键与双键间的共轭作用, 甲基与双键间的 p - π 共轭作用。因此, 邻间比对位更不稳定。

解 (A)

题 5 (中山大学, 2005) 解释下列化合物的沸点为何高低不同?



【分析】 物质的沸点与分子间的作用力大小有关, 作用力越大, 沸点则越高。

解 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 分子间存在较强的氢键, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 为极性分子, 分子间存在偶极-偶极相互作用, 而 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子间只存在范德华力, 故 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 沸点最高, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ 沸点次之, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 沸点最低。