

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

有机化学学习 指南与练习

(第二版)

谷文祥 董先明 尹立辉 编



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

有机化学学习指南与练习

(第二版)

谷文祥 董先明 尹立辉 编

科学出版社

北 京

0991782

内 容 简 介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学(第三版)》(谷文祥等,科学出版社,2012年)配套的学习指导书。

本书主要由两大部分组成:第一部分包含各章的知识要点、单元练习、典型题精解,综合练习题及参考答案,研究生入学考试模拟试题及参考答案。单元练习学生可在听课和理解的基础上自行完成。典型题精解部分对解题方法、解题思路和解题技巧进行了阐述。本书还编写了综合练习题,并给出了参考答案,便于学生复习和自我检查。第二部分为《有机化学(第三版)》各章习题的参考答案。

本书作为有机化学的学习指导书,可供生命科学、农林院校等相关专业的学生使用,也适用于学生自学和考研复习参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指南与练习/谷文祥,董先明,尹立辉编.—2版.—北京:科学出版社,2012

(普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材)

ISBN 978-7-03-035666-6

I. ①有… II. ①谷…②董…③尹… III. ①有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 228290 号

责任编辑:赵晓霞 责任校对:宋玲玲

责任印制:陶磊 封面设计:迷藏书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

信浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012年9月第 二 版 印张:8 3/4

2012年9月第七次印刷 字数:190 000

定价:20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学(第三版)》(谷文祥等,科学出版社,2012年)配套的学习指导书。全书包括两大部分,第一部分为各章的知识要点、单元练习、典型题精解,综合练习题及参考答案,研究生入学考试模拟试题及参考答案。其中知识要点的归纳和总结,可以使學生掌握所学章节的基本要点,以提高學生分析问题的能力。单元练习要求學生在复习已学内容的基础上独立完成,培养學生解决问题的能力,加深对教学内容的理解和记忆。典型题精解对比较经典的一些问题和解题方法、解题思路和解题技巧进行阐述,指导學生完成作业,并对学习内容有更为深刻的理解。综合练习题为近年来期末考试或补考试题,对于學生全面复习考试具有参考价值。第二部分为《有机化学(第三版)》各章习题的参考答案。

本书由华南农业大学谷文祥教授制订编写大纲,并修编第1、4、15章,禹筱元教授修编第2、13章,罗颖副教授修编3、8章,潘虹讲师修编第5章,李萍讲师修编第6章,明媚讲师修编第7章,徐晓萍讲师修编第9章,董先明教授修编第10、12、17章;天津农学院尹立辉副教授修编第11章,李春远副教授修编14、16章。

在本书编写过程中,得到了华南农业大学理学院有机化学教研室全体老师的支持与帮助,并提出了不少宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免会出现疏漏和不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编 者

2012年2月

第一版前言

本书为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”《有机化学(第二版)》(谷文祥,科学出版社,2007)配套的学习指导书。全书分为两大部分,第一部分包括知识要点、单元练习、典型题精解和综合习题及参考答案。知识要点和单元练习由学生在听课后理解的基础上自行完成,其中知识要点的归纳和总结,可以训练学生的阅读理解能力,同时掌握所学章节的基本要点。单元练习要求学生在复习已学内容的基础上独立完成,培养学生分析解决问题的能力,加深对教学内容的理解和记忆。这两方面的内容均在书上直接完成,减少作业的不规范性,便于学生总结复习。各章典型题精解对比较经典的一些问题的解题方法、解题思路和解题技巧进行阐述,指导学生完成作业并对学习内容有更深刻的理解。综合习题为近年来期末考试或补考试题,对于学生全面复习考试具有参考价值,同时附参考答案,便于学生自检。第二部分为《有机化学(第二版)》(谷文祥,科学出版社,2007)课后习题参考答案。

本书由谷文祥教授制定编写大纲,并编写前言和第1、3、4、5、9章;禹筱元讲师编写第2、6章;杨卓鸿副教授编写第7、8章;董先明副教授编写第10、12、16章;张淑婷副教授编写第11、13章;赵颖讲师编写第14、15章;第17章由董先明、赵颖共同编写;教材课后练习题参考答案由各章编写教师分别负责。

本书编写过程中,得到了华南农业大学理学院有机化学教研室全体老师的支持与帮助,并提出了不少宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免会有错误和不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编 者

2006年11月

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 知识要点	1
1.1.1 有机化合物的特点	1
1.1.2 现代化学键理论	1
1.1.3 共价键的断裂和有机反应类型	1
1.1.4 有机化合物酸碱理论	2
1.2 单元练习	2
1.3 典型题精解	2
第 2 章 烷烃	4
2.1 知识要点	4
2.1.1 烷烃的结构	4
2.1.2 烷烃的系统命名规则	4
2.1.3 烷烃的构象	4
2.1.4 烷烃的化学性质	4
2.2 单元练习	5
2.3 典型题精解	5
第 3 章 烯烃和红外光谱	7
3.1 知识要点	7
3.1.1 烯烃的结构与命名	7
3.1.2 烯烃的主要化学性质	7
3.1.3 常见官能团的红外光谱波数	9
3.2 单元练习	10
3.3 典型题精解	11
第 4 章 炔烃、共轭二烯烃和紫外光谱	13
4.1 知识要点	13
4.1.1 炔烃的结构与命名	13
4.1.2 炔烃的性质	13
4.1.3 共轭二烯烃	13
4.1.4 诱导效应和共轭效应	14
4.2 单元练习	14
4.3 典型题精解	15

第 5 章 脂环烃	18
5.1 知识要点	18
5.1.1 脂环烃分类和命名	18
5.1.2 环烷烃的结构与化学性质	18
5.2 单元练习	19
5.3 典型题精解	20
第 6 章 芳香烃	22
6.1 知识要点	22
6.1.1 芳香烃的命名	22
6.1.2 苯的结构	22
6.1.3 单环芳烃的化学性质	22
6.1.4 苯环上亲电取代反应的活性和定位效应	22
6.1.5 休克尔规则	22
6.2 单元练习	23
6.3 典型题精解	23
第 7 章 对映异构	26
7.1 知识要点	26
7.1.1 名词与概念	26
7.1.2 构型表示的方法	26
7.1.3 只含一个手性碳原子化合物的旋光异构与构型标记的方法	27
7.1.4 含两个手性碳原子化合物的旋光异构	27
7.1.5 不含手性碳原子化合物的旋光异构	27
7.2 单元练习	27
7.3 典型题精解	28
第 8 章 卤代烃	31
8.1 知识要点	31
8.1.1 卤代烃的命名	31
8.1.2 卤代烃的化学性质	31
8.1.3 卤代烃化学结构与活性的关系	31
8.2 单元练习	32
8.3 典型题精解	33
第 9 章 醇、酚、醚	36
9.1 知识要点	36
9.1.1 醇	36
9.1.2 酚	37
9.1.3 醚	37
9.2 单元练习	38
9.3 典型题精解	39

第 10 章 核磁共振谱	42
10.1 知识要点	42
10.1.1 核磁共振谱的基本原理	42
10.1.2 核磁共振质子谱的主要参数	42
10.1.3 化学等价与 $(n+1)$ 规则	42
10.1.4 解析步骤	42
10.2 单元练习	43
10.3 典型题精解	43
第 11 章 醛和酮	45
11.1 知识要点	45
11.1.1 命名	45
11.1.2 亲核加成反应机理与反应活性	45
11.1.3 醛酮的主要化学反应	45
11.2 单元练习	47
11.3 典型题精解	48
第 12 章 羧酸、羧酸衍生物和质谱	51
12.1 知识要点	51
12.1.1 羧酸及其衍生物的命名	51
12.1.2 羧酸及其衍生物的化学性质	51
12.1.3 质谱	53
12.2 单元练习	53
12.3 典型题精解	54
第 13 章 胺及其衍生物	58
13.1 知识要点	58
13.1.1 胺的命名	58
13.1.2 胺的结构	58
13.1.3 胺的碱性	58
13.1.4 胺的化学性质	58
13.2 单元练习	60
13.3 典型题精解	61
第 14 章 糖类	63
14.1 知识要点	63
14.1.1 单糖的结构	63
14.1.2 单糖的化学性质	63
14.1.3 二糖的结构与性质	64
14.1.4 淀粉和纤维素的结构	64
14.2 单元练习	65
14.3 典型题精解	66

第 15 章 杂环化合物	70
15.1 知识要点	70
15.1.1 杂环化合物的分类与命名	70
15.1.2 杂环化合物的结构特征	70
15.1.3 杂环化合物的反应	70
15.1.4 生物碱	71
15.2 单元练习	71
15.3 典型题精解	72
第 16 章 氨基酸、蛋白质和核酸	74
16.1 知识要点	74
16.1.1 氨基酸	74
16.1.2 蛋白质	74
16.1.3 酶的结构与性质	74
16.1.4 核酸的组成、结构	75
16.2 单元练习	75
16.3 典型题精解	75
综合练习题及参考答案	77
综合练习题(Ⅰ)	77
综合练习题(Ⅱ)	80
综合练习题(Ⅲ)	85
综合练习题(Ⅳ)	88
综合练习题参考答案	91
研究生入学考试模拟试题及参考答案	98
研究生入学考试模拟试题(Ⅰ)	98
研究生入学考试模拟试题(Ⅱ)	101
研究生入学考试模拟试题(Ⅲ)	103
研究生入学考试模拟试题参考答案	106
《有机化学(第三版)》习题参考答案	111
参考文献	131

第 1 章 绪 论

1.1 知 识 要 点

1.1.1 有机化合物的特点

有机化合物可燃烧、熔点低、难溶于水、有机反应速度慢、反应复杂、副产物多。

1.1.2 现代化学键理论

1) 原子轨道

一个电子在原子核外空间最可能出现的区域称为原子轨道。核外电子的分布遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪德规则。

2) 分子轨道

原子轨道的线性组合称为分子轨道。分子轨道的数目等于组成分子轨道的原子轨道数,比原子轨道能量低的轨道称为成键轨道,反之为反键轨道。

3) 共价键的基本性质

通过电子的共享而形成的化学键称为共价键。

(1) 共价键的极性。由于形成共价键的原子对电子的吸引力不同,电子云在两个原子之间不对称分布,因此共价键有极性,这样的共价键称为极性共价键。若原子对电子的吸引力相同,就会形成非极性共价键。

(2) 共价键的键长、键角和键能。键长是指原子核之间的平均距离。键长受多种因素的影响,即使是同一种共价键在不同的化合物中也会有差别。键角是指每两个共价键之间的夹角。甲烷的每个 C—H 键之间的夹角是 $109^{\circ}28'$ 。键能是指共价键断裂过程中吸收的能量。键能越大,键越牢固不容易断裂;键能越小,键越容易断裂。

(3) 共价键的类型。共价键分为单键、双键等,按成键轨道方向的不同又可分为 σ 键和 π 键。

4) 杂化轨道理论

杂化是指原子成键时,参与原子成键的若干个能级相近的电子轨道相互“混杂”,组成一个新的轨道。

理论要点 只有能量相近的原子轨道才能进行杂化,且只有在形成分子的过程中才能进行杂化,杂化轨道的成键能力比原来未杂化的轨道的成键能力强,形成的化学键键能大。杂化轨道的数目是参加杂化轨道的原子轨道的总数。杂化轨道成键时要满足化学键间最小排斥力原理。杂化轨道的类型与空间构型有关。

1.1.3 共价键的断裂和有机反应类型

共价键的断裂分为均裂和异裂。均裂:共用电子对平均分配给两个成键原子或者原子团。生成游离基。游离基反应一般在光照或加热的条件下发生。异裂:成键电子完全

转移给成键的某一方。异裂的产物:正离子和负离子,反应一般在酸碱或极性物质的催化下进行。

1.1.4 有机化合物酸碱理论

酸碱质子理论:酸是能释放质子的物质,碱是能接受质子的物质。

酸碱电子理论:酸是在反应过程中能接受电子对的物质,碱是在反应过程中能够给出电子对的物质。

1.2 单元练习

1. 价键理论和分子轨道理论的主要区别是什么?
2. 元素定量分析表明某有机化合物的相对分子质量为 78,实验式 CH ,它的分子式是什么?
3. 共价键有哪几种断裂方式?各发生什么样的反应?
4. 根据生活实际,简述有机化学的作用与用途。

1.3 典型题精解

1. 某化合物元素分析值为 $\text{C}(70.4\%)$, $\text{H}(13.9\%)$,请写出实验式。

解 由化合物元素分析值可知氧的质量分数为

$$(100 - 70.4 - 13.9)\% = 15.7\%$$

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

故该化合物的实验式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ 。

2. 预测下列各对物质的酸性相对强弱。

- | | | |
|--|---|-------------------------------------|
| (1) H_3O^+ 和 NH_4^+ | (2) H_3O^+ 和 H_2O | (3) NH_4^+ 和 NH_3 |
| (4) H_2S 和 HS^- | (5) H_2O 和 OH^- | |

解 (1) $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{NH}_4^+$ (2) $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_2\text{O}$ (3) $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3$
(4) $\text{H}_2\text{S} > \text{HS}^-$ (5) $\text{H}_2\text{O} > \text{OH}^-$

3. 下列物种哪些是亲电试剂? 哪些是亲核试剂?

H^+ , Cl^+ , H_2O , CN^- , RCH_2^- , RNH_3^+ , NO_2^+ , $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, OH^- , NH_2^- , NH_3 , RO^-

解 根据酸碱理论,能接受电子对的为酸,是亲电试剂,所以 H^+ 、 Cl^+ 、 RNH_3^+ 、 NO_2^+ 、 $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$ 是亲电试剂;能给出电子对的为碱,是亲核试剂,所以 H_2O 、 CN^- 、 RCH_2^- 、 OH^- 、 NH_2^- 、 NH_3 、 RO^- 是亲核试剂。

4. 碳原子核外及氢原子核外各有几个电子?它们是怎样分布的?画出它们的轨道形状。当四个氢原子与一个碳原子结合成甲烷(CH_4)时,碳原子核外有几个电子是用来与氢原子成键的?画出它们的轨道形状及甲烷分子的形状。

解 碳原子核外有六个电子,氢原子核外有一个电子,碳原子以核外 $2s^2 2p^2$ 上的四个电子与氢原子 $1s$ 轨道成键,其中 s 轨道的形状为圆球形, p 轨道的形状为哑铃形,分别

第 2 章 烷 烃

2.1 知 识 要 点

2.1.1 烷烃的结构

1) 烷烃碳原子的杂化

sp^3 。

2) 构造异构

分子式相同而结构式不同的化合物称为同分异构体,这种现象称为同分异构。同分异构是有机化合物中的一种普遍现象。

3) 碳氢的类型

直接与一个、两个、三个或四个碳与原子相连的碳原子分别称为伯、仲、叔和季碳原子,用 $1^\circ C$ 、 $2^\circ C$ 、 $3^\circ C$ 、 $4^\circ C$ 表示;同样,把伯、仲、叔碳原子连接的氢原子分别称为伯、仲、叔氢原子,也可用 $1^\circ H$ 、 $2^\circ H$ 、 $3^\circ H$ 表示。

2.1.2 烷烃的系统命名规则

系统命名分为三步:一选,二编,三配基。

(1) 选母体:碳链最长,取代最多。

(2) 编号:位次最低(最低系列原则)。

(3) 配基:先小后大(优先基团后列出),同基合并。

2.1.3 烷烃的构象

构象是指在一定构造的分子中的原子或原子团通过单键旋转而产生的不同空间排列形式。烷烃以 C—C 单键自由旋转可以产生无数种构象。交叉式构象和重叠式构象为乙烷的两种典型构象,其交叉式构象为优势构象。

2.1.4 烷烃的化学性质

1) 卤代反应和烷烃的自由基取代机理

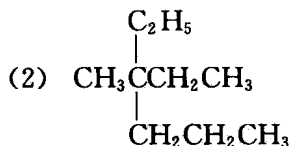
烷烃的卤代反应是按游离基历程(自由基取代机理)进行的。以甲烷为例,烷烃的氯代反应历程经历了链的引发、链的增长、链的终止三个阶段。

2) 烷基游离基的稳定性(不同 H 原子的活泼性)

烷基游离基的稳定性的次序为: $3^\circ C > 2^\circ C > 1^\circ C > CH_3\cdot$, 所以卤代时,烷基氢的活泼性为 $3^\circ H > 2^\circ H > 1^\circ H > CH_4$ 。

2.2 单元练习

1. 用系统命名法命名下列化合物。



2. 写出相对分子质量为 114, 同时含有 1° 、 2° 、 3° 、 4° 碳的烷烃的构造式。

3. 写出下列化合物的结构式, 如其名称与系统命名原则不符, 请予以改正。

(1) 3,3-二甲基丁烷

(2) 3,4-二甲基-3-乙基戊烷

(3) 2-叔丁基-4,5-二甲基己烷

4. 相对分子质量为 72 的烷烃进行高温氯代反应, 根据氯代产物的不同, 推测各种烷烃的结构式。

(1) 只生成 1 种一氯代产物

(2) 可生成 3 种不同的一氯代产物

(3) 生成 4 种不同的一氯代产物

(4) 只生成 2 种二氯代产物

5. 写出 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的优势构象。

2.3 典型题精解

1. 请解释: (1) 为什么烷烃不活泼? (2) 为什么在烷烃高温热解过程中, 断裂的是 C—C 键而不是 C—H 键? (3) 虽然烷烃的燃烧是一个强烈的放热反应过程, 但是这个反应并不在室温下发生。

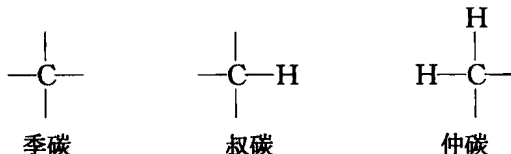
解 (1) 分子中的反应活性部位通常有一对或者两对未共用电子、一个极性键、一个缺电子原子或者有一个可扩张的八隅体的原子, 而烷烃没有这些, 所以不活泼。

(2) C—C 键的能量 ($\Delta H = +347\text{kJ/mol}$) 比 C—H 键的能量 ($\Delta H = +414\text{kJ/mol}$) 低。

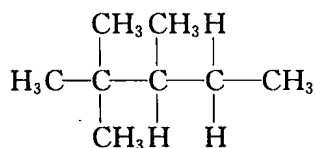
(3) 由于反应的 ΔH 非常高, 所以在室温下该反应进行得非常慢。

2. 写出分子中仅含有 1 个季碳原子、1 个叔碳原子、1 个仲碳原子及多个伯碳原子的最简单的烷烃的可能异构体。

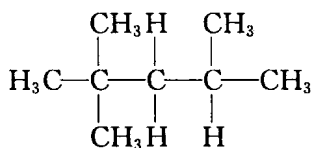
解 根据季碳、叔碳、仲碳原子的定义, 必须具有如下的状态:



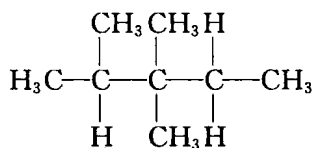
其中游离价表示必须与其他碳原子相连, 要符合最简单烷烃的要求, 首先它们之间必须互相连接, 剩余的游离价再用最小的烷基(甲基)饱和, 因此其相应的烷烃为



2,2,3-三甲基戊烷



2,2,4-三甲基戊烷



2,2,3-三甲基戊烷

3. (1) 列出由① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和② $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 得到的一溴取代物。(2) 判断每种情况下组成占主要数量的异构体。

解 (1) 分子中有两种 H 原子, 因而每一种化合物都可能有两种异构体。

① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$; ② $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_3$ 。

(2) 一般来说, 溴取代的 H 原子的反应活性顺序为: $3^\circ(1600) > 2^\circ(82) > 1^\circ(1)$ 。所以, 在决定溴代产物的产率中, 反应活性不同的影响可以完全掩盖概率因素的影响。①中 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ 是通过取代 2°H 原子形成的; ②中 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_3$ 是通过取代 3°H 原子形成的, 故它们为主要异构体。

第3章 烯烃和红外光谱

3.1 知识要点

3.1.1 烯烃的结构与命名

1) 烯烃碳原子的杂化与烯烃的结构

烯烃分子中含有 sp^2 杂化的碳原子,这样的两个碳原子各用一个 sp^2 轨道相互结合形成一个碳碳 σ 键,而每个碳原子的其余两个 sp^2 轨道分别与原子(或基团)A 和 B 结合形成 C—A、C—B σ 键。两个碳原子上各保留一个电子在 p 轨道中。由于碳原子的三个 sp^2 杂化轨道同处在一个平面上,而其 p 轨道与此平面垂直,两个 p 轨道相互平行时,体系的能量较低,两个 p 轨道可以最大限度地重叠形成 π 键,产生含有碳碳双键的稳定分子。

2) 烯烃的系统命名、顺反异构、Z/E 标记法与次序规则

烯烃的系统命名:①先找出含双键的最长碳链,把它作为主链,并按主链中所含碳原子数把该化合物命名为某烯;②主链编号时需从离双键近的一端开始,使双键碳原子编号较小;③要用阿拉伯数标明双键的位置,并写在烯的名称前面,取代基所在碳原子的编号写在取代基之前,取代基也写在某烯之前;④超过十个碳原子时,烯前要加碳字;⑤顺反异构的顺、反字样写在全名的最前边。

顺反异构指的是若 $C=C$ 两个碳原子所连原子或基团彼此有相同者,在双键同一侧称为顺式构型,在相反的一侧称为反式构型。对于 $C=C$ 两个碳上没有相同的原子或基团的可用 Z、E 的方法表示,即按顺序规则, $C=C$ 两个碳原子上的原子序数大的原子(或基团)在双键同一侧的称为 Z 型;在异侧的称为 E 型。

3.1.2 烯烃的主要化学性质

1) 亲电加成反应

两个或多个分子相互作用,生成一个加成产物的反应称为加成反应。通过化学键断裂产生的带正电的原子或基团进攻不饱和键而发生的加成反应称为亲电加成反应。亲电加成反应可以按照“碳正离子中间体机理”、“环鎓离子中间体机理”、“离子对中间体机理”和“三中心过渡态机理”四种途径进行。

(1) 加氢。在催化剂存在的情况下,烯烃加氢生成饱和化合物。

(2) 加卤素、卤化氢和水。烯烃可以和卤素、卤化氢进行加成。不对称烯烃和不对称试剂加成时,总是向生成稳定碳正离子中间体的方向进行。

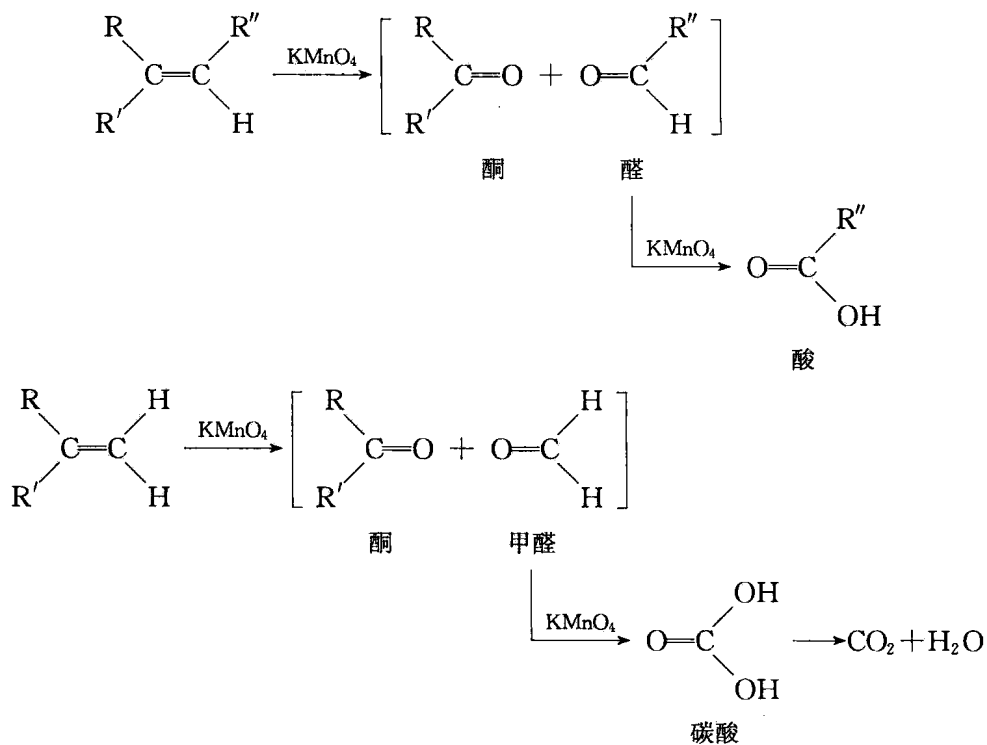
2) 反马氏加成

当反应混合物中有过氧化物存在时,烯烃与 HBr 加成按游离基反应机理进行,生成反马氏规则产物。

3) 氧化反应

(1) 高锰酸钾氧化。用稀 $KMnO_4$ 的中性或碱性溶液在较低温度下氧化烯烃,产物

是邻二醇；如果用浓度较大的 KMnO_4 的酸性溶液，结果是得到双键断裂产物。 KMnO_4 氧化烯烃的简单记忆法：



(2) 臭氧氧化。将含有 O_3 的空气通入烯烃的溶液(如 CCl_4 溶液)中，产物中有醛和 H_2O_2 ，所以醛可能被氧化，使产物复杂化。加入 Zn 粉可防止醛被 H_2O_2 氧化。烯烃臭氧氧化反应的意义：从产物推出原来的烯烃的结构。

