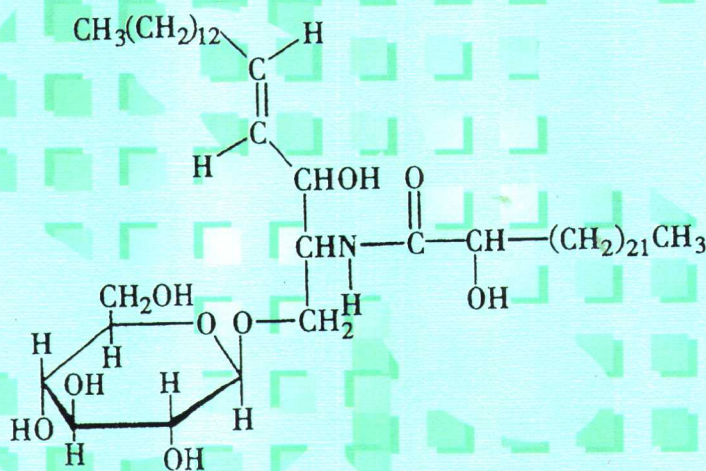


21 世纪大学课程辅导丛书

有机化学

辅导及典型题解析

唐玉海 主编



西安交通大学出版社

063-72
-7

21 世纪大学课程辅导丛书

有 机 化 学

辅导及典型题解析

唐玉海 主编

西安交通大学出版社
·西安·

内 容 简 介

本书为面向 21 世纪课程教材《有机化学》的学习辅导书。内容覆盖教学大纲要求的基本概念、基本理论和基本方法,部分内容有所扩充。全书包括绪论,链烃,环烃,对映异构,卤代烃,醇 酚 醚,醛 酮 醌,羧酸 取代羧酸 羧酸衍生物,胺和含硫、磷有机化合物,杂环化合物,脂类,糖,氨基酸 蛋白质和核酸,有机合成,有机波谱知识共 15 章。每章又分基本要求、基本知识点、典型例题分析和自测题四部分,附录为近两年来西安交通大学有机化学期末考试题,以及自测题和考试题的参考答案。

本书可作为理、工、医、农等专业学生学习有机化学的学习辅导书,也可供报考研究生的考生和从事有机化学教学的教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学辅导及典型题解析/唐玉海主编. —西安:
西安交通大学出版社, 2002. 2
(21 世纪大学课程辅导丛书)

ISBN 7 - 5605 - 1447 - 2

I. 有… II. 唐… III. 有机化学-高等学校-解
题 IV. 062 - 44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 074878 号

*

西安交通大学出版社出版发行

(西安市兴庆南路 25 号 邮政编码:710049 电话:(029)2668315)

陕西省轻工印刷厂印装

各地新华书店经销

*

开本:787 mm×1 092 mm 1/16 印张:19.25 字数:468 千字

2002 年 2 月第 1 版 2002 年 2 月第 1 次印刷

印数:0 001~4 000 定价:22.00 元

发行科电话:(029)2668357,2667874

前 言

有机化学是一门重要的基础课,多年的教学经验告诉我们,学生对有机化学课程的理解可能并不很困难,但对于所学知识的实际运用常会遇到问题。多解习题、掌握解题技巧和解题思路无疑是掌握和巩固有机化学知识、解决这一问题的有效方法之一,对于初学者,这一点特别明显,本书正是针对这种情况而编写的。

本书是以我国现行综合性大学使用的《有机化学》教材体系为依据,结合医学、化工、生命科学和农学等专业特点而编写。全书共分 15 章:绪论、链烃、环烃、对映异构、卤代烃、醇 酚 醚、醛 酮 醌、羧酸 取代羧酸 羧酸衍生物、胺和含硫 磷有机化合物、杂环化合物、脂类、糖、氨基酸 蛋白质和核酸、有机合成、有机波谱知识。每章内容为四个部分:第一部分为基本要求,主要是根据教学大纲的要求提出的;第二部分为基本知识点,主要对有机化学内容进行简明扼要的叙述和归纳;第三部分为典型例题分析,对典型例题进行了较详细的分析,目的是启发学生思维、提高学生解题和灵活应用能力;第四部分为自测题,读者可根据自己的实际情况,选择性检测自己对所学内容的掌握程度。附录为近两年来本科生的考试题和参考答案,供读者作为自测模拟考试参考。

本书作为一本指导性参考书,所收集例题的面比较宽,部分例题有一定的难度,目的是为了使学能过本书的学习得到一些课外补充内容,各专业学生可根据各自情况作相应的取舍,本书也可供攻读硕士研究生的考生复习之用。

本书由西安交通大学等三所高校的唐玉海、靳菊情、杨荫康、李映玲、黄燕、黄桂宽、李宝山等七位教授和副教授合作编写而成。本书在编写过程中得到许多从事有机化学教学的同仁的大力支持和协助,在此一并致谢。

虽然编者及主编对本书做了大量工作,但由于水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,望同行和广大读者不吝赐教。

编者

2001 年 12 月



唐玉海 西安交通大学理学院化学系主任、副教授，全国医学化学学会理事。主要从事有机化学教学和科研工作，主编和参编《有机化学》、《有机化学实验》等教材和教学参考书 12 部，发表论文 30 多篇，承担省、部级科研和教改项目多项。

有机化学

辅导及典型题解析



注 意

- 1 借书到期请即送还。
- 2 请勿在书上批改圈点，折角。
- 3 借去图书如有污损遗失等情形须照章赔偿。

北京卡片商店 0701

目 录

前 言

第1章 绪论

1.1 基本要求	(1)
1.2 基本知识点	(1)
1.3 典型例题分析	(6)
1.4 自测题	(12)

第2章 链烃

2.1 基本要求	(13)
2.2 基本知识点	(13)
2.3 典型例题分析	(26)
2.4 自测题	(44)

第3章 环烃

3.1 基本要求	(46)
3.2 基本知识点	(46)
3.3 典型例题分析	(50)
3.4 自测题	(63)

第4章 对映异构

4.1 基本要求	(64)
4.2 基本知识点	(64)
4.3 典型例题分析	(68)
4.4 自测题	(74)

第5章 卤代烃

5.1 基本要求	(77)
5.2 基本知识点	(77)
5.3 典型例题分析	(81)
5.4 自测题	(91)

第6章 醇 酚 醚

6.1 基本要求	(93)
----------------	------

6.2	基本知识点	(93)
6.3	典型例题分析	(98)
6.4	自测题	(117)
第7章 醛 酮 醌		
7.1	基本要求	(119)
7.2	基本知识点	(119)
7.3	典型例题分析	(125)
7.4	自测题	(136)
第8章 羧酸 取代羧酸 羧酸衍生物		
8.1	基本要求	(139)
8.2	基本知识点	(139)
8.3	典型例题分析	(146)
8.4	自测题	(167)
第9章 胺和含硫、磷有机化合物		
9.1	基本要求	(169)
9.2	基本知识点	(169)
9.3	典型例题分析	(175)
9.4	自测题	(183)
第10章 杂环化合物		
10.1	基本要求	(185)
10.2	基本知识点	(185)
10.3	典型例题分析	(189)
10.4	自测题	(194)
第11章 脂类		
11.1	基本要求	(196)
11.2	基本知识点	(196)
11.3	典型例题分析	(201)
11.4	自测题	(206)
第12章 糖		
12.1	基本要求	(208)
12.2	基本知识点	(208)
12.3	典型例题分析	(211)
12.4	自测题	(221)

第13章 氨基酸 蛋白质 核酸

13.1 基本要求	(223)
13.2 基本知识点	(223)
13.3 典型例题分析	(231)
13.4 自测题	(238)

第14章 有机合成

14.1 基本要求	(240)
14.2 基本知识点	(240)
14.3 典型例题分析	(247)
14.4 自测题	(255)

第15章 有机波谱知识

15.1 基本要求	(256)
15.2 基本知识点	(256)
15.3 典型例题分析	(258)
15.4 自测题	(264)

附录 I 试卷(二份)	(266)
-------------	-------

附录 II 自测题参考答案	(274)
---------------	-------

附录 III 考试题参考答案	(295)
----------------	-------

第1章 绪论

1.1 基本要求

- 掌握有机化合物与有机化学的定义、有机化合物的特点。
- 掌握有机化合物结构特点,熟悉共价键的性质及其意义。根据有机化合物的价键特征分析分子间作用力,进一步理解有机化合物特点。
- 掌握共价键的断裂方式与有机反应类型、有机反应中间体。

1.2 基本知识点

1. 有机化合物及其特点

有机化合物是指含碳的化合物或碳、氢化合物及其衍生物。组成有机化合物的主要元素包括 C, H, O, N, S, P, X(卤素)。

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物的组成、结构、性质及其相互转化的一门学科。与无机物相比,有机物具有以下特点:多数有机物易燃烧;熔点低;化学反应速率慢,副反应多;难溶于水,易溶于有机溶剂。

有机物的以上特点都是由其结构特征所决定的。

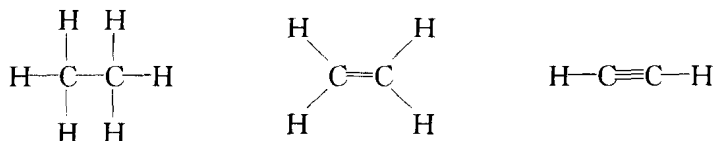
2. 经典结构理论

组成分子的若干原子在分子内是按一定的顺序和结合方式连接着的,这种排列和结合方式称为结构。

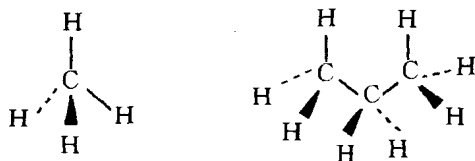
19 世纪中叶,由凯库勒(A. Kekulé)、库珀尔(A. Couper)、布特列洛夫(A. M. Butleroff)、范特荷夫(J. H. van't Hoff)、勒贝尔(J. A. Le Bel)等提出的经典结构理论要点如下:

(1) 有机化合物中的碳元素总是四价的,其他元素都有各自的化合价,如氢一价、氧二价、氮三价、卤素一价。

(2) 碳原子间可以彼此以单键、双键或叁键结合。例如:



(3) 饱和碳原子具有正四面体结构:



(4) 分子结构决定分子性质,性质反映结构。

根据上述要点,就可以依分子式写出化合物的可能结构。经典结构理论反映了原子间的结合方式及组成,但无法说明为什么要以一定比例结合。

3. 原子轨道

原子轨道是波函数 Ψ 的图像。 Ψ 是描写原子核外电子运动状态的数学函数式,可以粗略地把 Ψ 看作是在 x, y, z 三维空间里能找到电子的一个区域。

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。不同能量的电子分占不同类型轨道。与有机化合物密切相关的是 s 轨道和 p 轨道(见图 1-1)。每个 p 轨道都是由

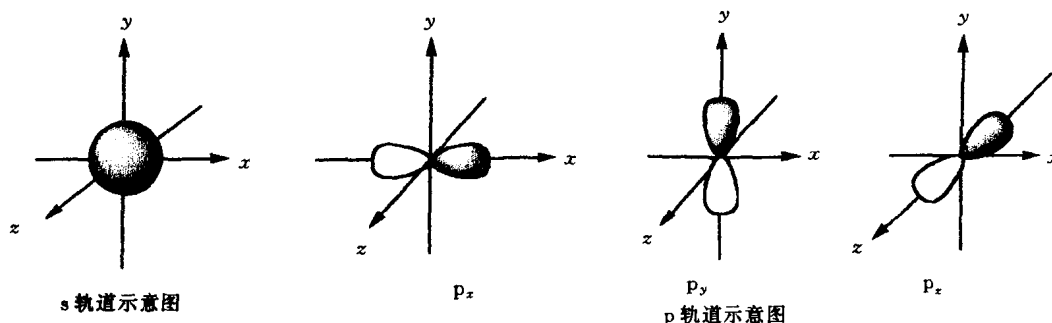
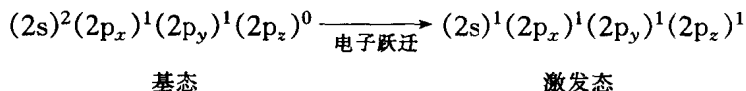


图 1-1 原子轨道示意图

两瓣组成,分别代表波函数 Ψ 的不同相位,原子核处于两瓣之间。原子核外的电子排布遵循鲍里(W. Pauli)不相容原理、能量最低原理和洪特(F. Hund)规则,即任何一个原子轨道最多只能容纳两个自旋相反的电子,用符号 $\uparrow \downarrow$ 表示。电子首先占据能量最低的轨道,当此轨道填满后,才依次占据能量较高的轨道。当有几个能量相等的轨道时,电子将尽可能以自旋平行的方向分占不同的轨道。

4. 杂化轨道

根据原子核外电子排布规律,碳原子轨道中的电子以 $(1s)^2, (2s)^2, (2p_x)^1, (2p_y)^1, (2p_z)^0$ 形式排布,有两个未成对电子应该是两价的。但有机化合物中的碳总是四价的,这是因为发生了电子跃迁。



此结果虽然解释了碳四价问题,但无法解释甲烷中四个 C—H 键相同的结果。杂化轨道理论对此作了合理的解释。有机化合物中常见的杂化轨道类型为 sp^3, sp^2, sp 轨道。

sp^3 杂化轨道:一个 s 轨道与三个 p 轨道“混合”,形成四个 sp^3 杂化轨道,若四个轨道成分相同,则是等性的 sp^3 杂化,轨道间夹角为 109.5° ,成键后空间构型为正四面体(如 CH_4);若四个轨道成分不同(如轨道上有孤对电子存在)则是不等性 sp^3 杂化。含有一个孤电子对的 sp^3 轨道的空间构型为三角锥形(如 NH_3 分子);含有两个孤电子对的 sp^3 轨道空间构型为 V 型(如 H_2O 分子)。

sp^2 杂化轨道:一个 s 轨道与两个 p 轨道“混合”,形成三个能量相等的 sp^2 轨道,轨道间夹角为 120° ,成键后空间构型为平面三角形。

sp 杂化轨道:一个 s 轨道与一个 p 轨道“混合”,形成两个能量相等的 sp 轨道,轨道间夹角为 180° ,空间构型为直线形。

甲烷碳原子采取 sp^3 杂化轨道形成四个等同的 $C_{sp^3}-H_s$ 共价键。

5. 分子轨道

分子轨道描述的是分子中的电子的运动状态,用波函数 Ψ 表示。分子轨道可以看作是原子轨道的线性组合。两个原子轨道组合可以形成两个分子轨道:波相相同的原子轨道重叠能有效成键,得到一个成键分子轨道(见图 1-2);波相不同的原子轨道重叠不能有效成键,得到的是反键分子轨道(见图 1-3)。

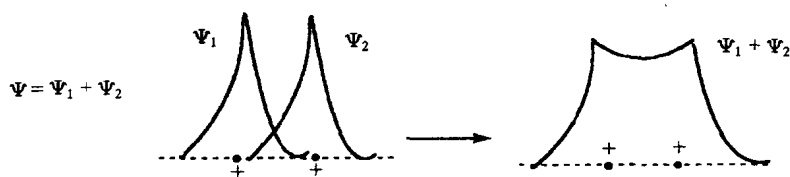


图 1-2 成键轨道

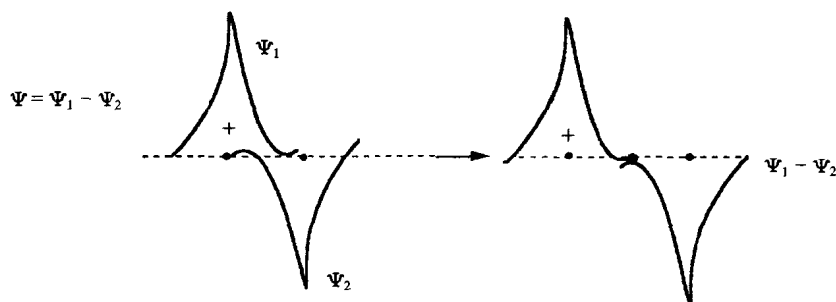


图 1-3 反键轨道

(1) 几种典型的分子轨道 如图 1-4 所示,其中 σ^* 和 π^* 表示反键轨道, σ 和 π 表示成键轨道。

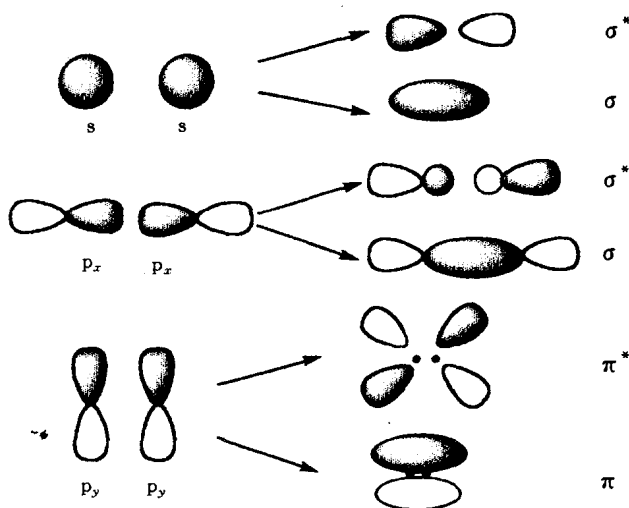


图 1-4 分子轨道示意图

成键轨道中两原子核间电子云密度较高,因此成键轨道的能量比单独的原子轨道能量低,稳定性大。反键轨道中两原子核间电子云密度稀疏,反键轨道的能量比单独的原子轨道能量高,稳定性差。

(2) σ 键与 π 键 原子轨道沿着轨道的对称轴方向“头对头”相互重叠所形成的键叫 σ 键(见图 1-5)。

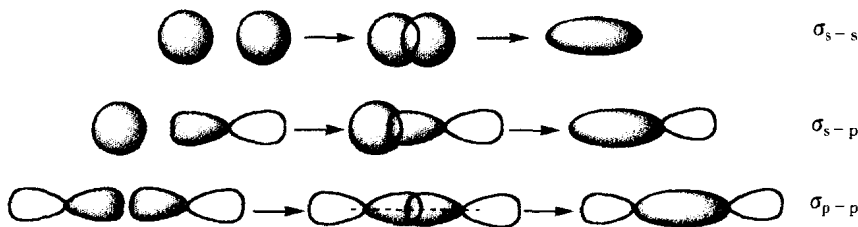


图 1-5 σ 键示意图

σ 键特点:电子云对称分布于键轴周围,可以自由旋转。两个原子间只能形成一个 σ 键。由两个 p 轨道彼此平行“肩并肩”重叠所形成的键叫 π 键(见图 1-6)。

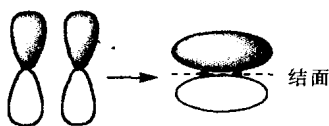


图 1-6 π 键示意图

π 键特点:电子云分布于键轴上下,不能自由旋转,键能小。两个原子间可以形成一个或两个 π 键。

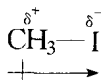
6. 共价键

有机化合物是碳化合物,碳原子的电子结构决定有机物化学键特征。碳原子的最外层有四个价电子,可以通过与其他元素的原子形成共价键达到稳定的电子构型。共价键具有方向性和饱和性。方向性是指成键时尽可能使电子云密度最大重叠;饱和性是指形成共价键的数目等于原子核外未成对电子数。方向性和饱和性决定了分子的组成及形状。

7. 共价键的极性与极化性

(1) 电负性 分子中成键原子吸引电子的相对能力用电负性表示。电负性越大,吸引和保持电子的能力越大。常见元素的电负性为:F(4.0),O(3.5),Cl(3.0),N(3.0),Br(2.9),S(2.5),C(2.6),I(2.5),H(2.1)。

(2) 极性 电负性不同的原子结合形成共价键,由于正、负电荷中心不重合产生极性。极性共价键中电负性较大的原子带有部分负电荷,用 δ^- 表示;电负性较小的原子相对地带有部分正电荷,用 δ^+ 表示。极性方向用符号 $\text{+} \longrightarrow$ 标出,箭头指向负端。例如



对于双原子分子来说,含有极性共价键的分子必然是极性分子;但对多原子分子来说,含有极性键并不一定是极性分子。分子的极性是各个化学键极性的矢量和。分子的极性大小用

偶极矩 μ (单位为 $\text{C}\cdot\text{m}$) 表示, 它的值等于正电荷和负电荷中心的距离 d (单位为 m) 与电荷 q (单位为 C) 的乘积, $\mu = q \cdot d$ 。例如:



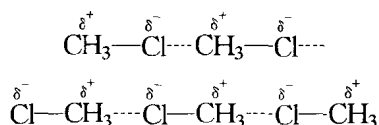
(3) 极化性 由于外电场(极性试剂、极性溶剂等)的影响, 引起成键电子对偏移, 从而改变键的极性。共价键的这种性质叫做极化性。极化性的大小与价电子的活动性有关。成键原子对核外价电子的束缚能力越弱, 极化性越强。

极性是由成键原子电负性差异引起的, 是分子固有的, 是永久性的; 极化性是由外电场引起的, 一旦外电场消失, 极化性即不存在, 所以极化性是暂时的。

8. 分子间作用力

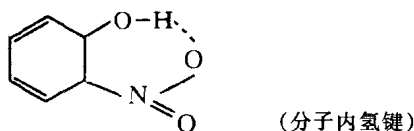
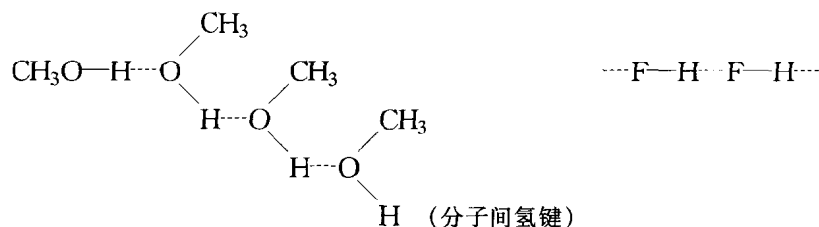
化学键是分子内部原子间的作用力, 是决定分子化学性质的重要因素。分子间有较弱的作用力(比键能小一个数量级), 它是决定分子物理性质的重要因素。从本质上讲, 分子间的作用力都是静电作用力, 主要包括如下三种力。

(1) 偶极-偶极作用力 极性分子间正极、负极的相互吸引。例如:



(2) 范德华力 分子间的一种弱的作用力, 包括取向力、诱导力和色散力, 就其本质来说是一种静电引力。非极性分子之间只有色散力, 极性与非极性分子之间有诱导力和色散力, 极性分子之间有取向力、诱导力和色散力。

(3) 氢键 当氢原子与一个原子半径较小, 而电负性又很强, 并带有未共享电子对的原子(O, F, N 等)相结合时, 可以形成氢键。其中氢以共价键与一个原子结合, 又以纯粹的静电力与另一原子结合。例如:



以上三种力的相对强度: 氢键 > 偶极-偶极作用力 > 范德华力。

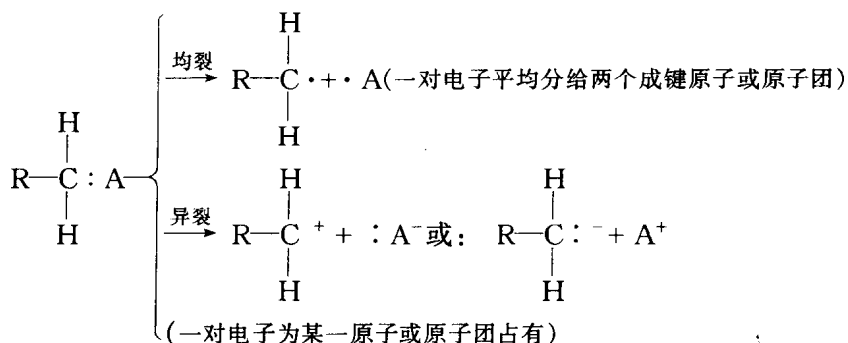
9. 氧化值(ON)

有机化合物是共价化合物, 反应过程中并无电子得失, 可用氧化值来说明氧化还原反应。

氧化值指的是共价键中电子对的偏移数目,并规定:在共价键结合的两原子中,电负性较大的元素氧化值为负,电负性较小的氧化值为正。相同原子结合时的氧化值为零,氢的氧化值为+1,氧的氧化值为-2。化合物分子中各元素的氧化值代数和为零。据此可以计算出反应前后某一元素氧化值的改变情况。氧化值升高,该元素被氧化;氧化值降低,该元素被还原。

10. 共价键的断裂方式与反应类型

(1) 键的断裂方式与反应类型 有机化合物化学反应的发生必然涉及共价键的断裂。共价键的断裂有均裂和异裂两种类型。



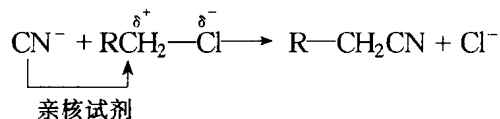
共价键均裂所产生的带单电子的原子或原子团称为自由基或游离基。有自由基参与的反应称为自由基反应。一般在光或热的作用下进行。

共价键异裂产生正碳离子或负碳离子。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。

根据反应试剂类型,离子型反应又可分为亲核反应和亲电反应。

亲电反应:由缺少电子的试剂进攻反应物(底物)中电子云密度较高部位所发生的反应称为亲电反应。这类试剂很需要电子,称为亲电试剂,一般为 Lewis 酸。

亲核反应:反应试剂能供给电子的称为亲核试剂,一般为 Lewis 碱。由亲核试剂进攻底物中电子云密度较低部位所发生的反应称为亲核反应。例:



(2) 反应机理 反应机理也称反应历程。研究的是一个化学反应发生所经“历”的“程”。包括旧的化学键如何断裂,新键如何形成,有什么样的中间体参与以及反应条件起什么作用等一系列问题。通过对反应历程的研究,有助于深刻理解和记忆反应,解释反应中出现的现象,能动地控制和改造反应,并对新的反应提出预见性的推测。

反应历程是根据大量实验事实作出的理论推导或假设,其目的是为了说明事实。

1.3 典型例题分析

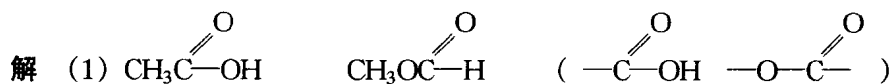
例 1-1 写出下列化合物的可能结构式,并指出所含的官能团。

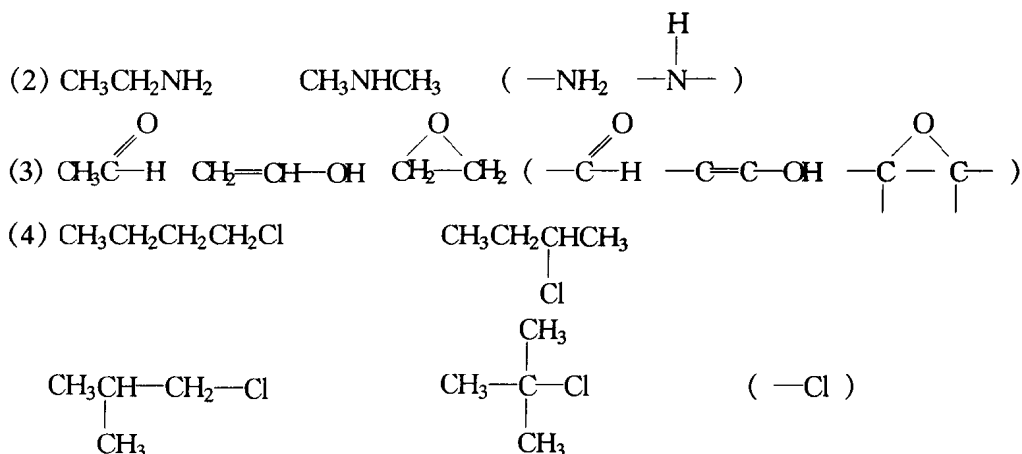
(1) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

(2) $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$

(3) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

(4) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$





注释 依据经典结构理论要点。

例 1-2 用氧原子取代正己烷中一个 CH_2 基团后得到醚类化合物,写出这类化合物的可能结构。

解 正己烷结构式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 醚类结构: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

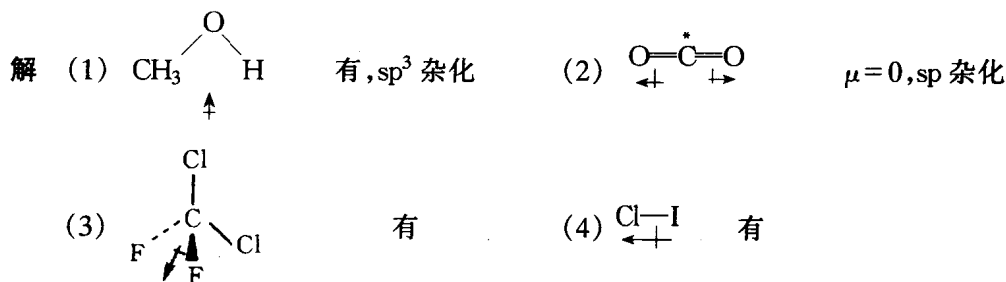
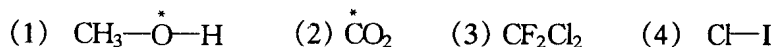
注释 主要分析正己烷中 CH_2 的种类。有两种类型的 CH_2 , 所以得到两种醚。

例 1-3 $\text{C}-\text{X}$ 键的极性大小次序是 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$; 而 $\text{C}-\text{X}$ 键的极化性大小次序是 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$, 为什么?

解 因为键的极性大小是由成键原子的电负性差异大小决定的, 电负性差越大, 键的极性越大。X 的电负性大小次序为 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, 所以 $\text{C}-\text{X}$ 键的电负性差大小次序为 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$, 故 $\text{C}-\text{X}$ 键的极性大小次序是 $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{I}$ 。而键的极化性反映的是成键原子核外价电子的活性大小, 与成键原子对价电子的约束能力有关。原子半径越大, 对电子的约束力越小, 极化性就越大。因为碘的原子半径最大, 氟的原子半径最小, 所以 $\text{C}-\text{X}$ 键的极化性大小次序是 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$ 。

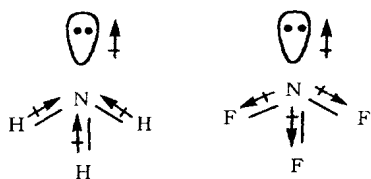
注释 关键是要搞清楚键的极性和极化性的产生原因、影响因素。

例 1-4 下列化合物有无偶极矩? 如有, 指出分子的偶极方向, 并指出带“*”原子的杂化状态。



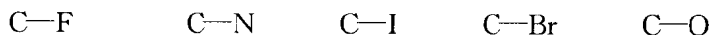
例 1-5 三氟化氮(NF_3)和氨(NH_3)分子中的 N 都是 sp^3 杂化状态, 分子形状为三角锥形, 且 $\text{N}-\text{F}$ 键与 $\text{N}-\text{H}$ 键的电负性差相近, 为什么 NF_3 的极性比 NH_3 的极性小?

解



N—F 键中偶极矩方向为 $\xrightarrow{+}$, N—H 键中偶极矩方向为 $\xleftarrow{+}$;前者能抵消孤对电子对 N 的影响,后者则加强这个影响,使分子极性增大。所以 NF_3 的极性比 NH_3 的极性小。

例 1-6 将下列共价键按极性大小排列成序。



(各元素电负性: C 为 2.6 F 为 4.0 N 为 3.0 I 为 2.6 Br 为 2.9 O 为 3.5)

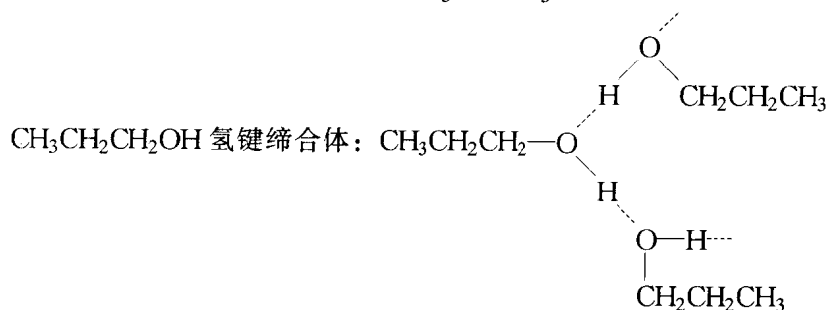
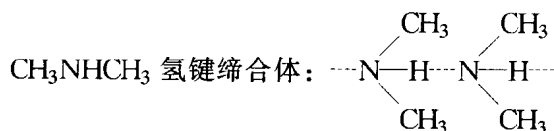
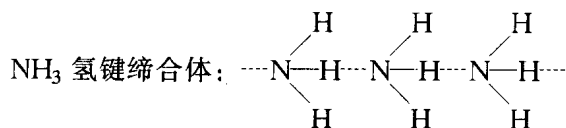
解 C—F > C—O > C—N > C—Br > C—I。

注释 成键原子电负性差越大,键的极性越大。

例 1-7 下列化合物是否存在氢键缔合体,如有请用结构图式表示。

- (1) NH_3 (2) C_6H_6 (3) CH_3NHCH_3
(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (5) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$

解 (1), (3) 和 (4) 有氢键存在, (2) 和 (5) 无氢键存在。



例 1-8 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)与甲醚(CH_3OCH_3)互为同分异构体,为什么室温下乙醇为液体而甲醚为气体?

解 乙醇与甲醚分子组成相同,且二者都是极性分子,存在偶极—偶极作用力;但乙醇分子中羟基可以形成分子间氢键,使乙醇分子缔合在一起,不易逸出;而甲醚分子间不形成氢键,分子间作用力小,易逸出。

注释 分子的状态是由分子间作用力强弱决定的。作用力强,分子聚集程度大,一般呈固