

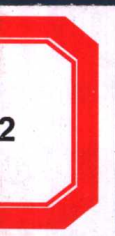
高等学校化学及化工类专业教学辅导用书

有机化学学习指导

王世润 郭艳玲 胡祥正 编著



DAODAOYOUJIHUAXUEXUEXIXIZHIDAO



南开大学出版社

高等学校化学及化工类专业通用教材

有机化学学习指导

王世润 郭艳玲 胡祥正 编著

南开大学出版社

天津

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 王世润, 郭艳玲, 胡祥正编著.
天津: 南开大学出版社, 2003. 2
ISBN 7-310-01890-7

I. 有... II. ①王... ②郭... ③胡... 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(2002)第 092359 号

出版发行 南开大学出版社
地址: 天津市南开区卫津路 94 号 邮编: 300071
营销部电话: (022)23508339 23500755
营销部传真: (022)23508542
邮购部电话: (022)23502200

出版人 肖占鹏
承 印 河北昌黎人民胶印厂印刷
经 销 全国各地新华书店
版 次 2003 年 2 月第 1 版
印 次 2003 年 2 月第 1 次印刷
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 14
字 数 347 千字
印 数 1—5000
定 价 22.00 元

前 言

有机化学是普通高等院校化工类各专业的重要基础课。由于其内容丰富，反应式多，灵活性大，使初学者感到不易抓住重点，遇到问题往往不知从何处着手解决。为了配合教学，帮助同学学习和复习，根据编者多年的教学经验，围绕教学大纲的基本要求，以加强基本知识、基本理论、基本反应为原则，以有机化合物的结构和性质之间的关系为主线，以培养学生分析和解决问题的能力为目标，我们组织编写了《有机化学学习指导》一书。

本书共十九章。各章的章节顺序按照许寿昌主编的《有机化学》教材章节编写。最后的附录介绍了有机化学的一套考题及其参考答案。

全书每一章由重点内容、化学性质图解、解题分析和习题及解答四部分组成。重点内容介绍每章应学习和掌握的基本概念和基本知识；掌握各类有机化合物的基本化学反应，是学生学习的重要内容之一，为此编写了有机化合物的化学性质图解；解题分析是通过对有代表性的例题的解析，帮助学生拓宽解题的思路，达到举一反三的目的；在上述基础上，配以大量习题供读者实际演练，以提高其分析和解决问题的能力。

参加本书编写的有天津科技大学王世润教授（编写第十六～十九章及附录）、郭艳玲副教授（编写第十～十五章）、胡祥正讲师（编写第一～九章）。在本书的编写过程中，天津科技大学从事有机化学的其他老师给予了帮助和支持，在此一并表示感谢。

限于编写水平，书中有错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

编 者
2002.7

目 录

第一章 有机化合物的结构和性质	1
一、重点内容	1
二、解题分析	2
三、习题及解答	3
第二章 烷烃	5
一、重点内容	5
二、烷烃的化学性质图解	6
三、解题分析	6
四、习题及解答	8
第三章 烯烃	13
一、重点内容	13
二、烯烃的化学性质图解	14
三、解题分析	15
四、习题及解答	16
第四章 炔烃 二烯烃	23
一、重点内容	23
二、共轭二烯烃和炔烃化学性质图解	24
三、解题分析	25
四、习题及解答	26
第五章 脂环烃	35
一、重点内容	35
二、脂环烃的化学性质图解	36
三、解题分析	37
四、习题及解答	38
第六章 单环芳烃	45
一、重点内容	45
二、单环芳烃化学性质图解	46
三、解题分析	47
四、习题及解答	49
第七章 多环芳烃和非苯芳烃	60
一、重点内容	60
二、多环芳烃化学性质图解	61

三、解题分析	61
四、习题及解答	63
第八章 立体化学	67
一、重点内容	67
二、解题分析	68
三、习题及解答	70
第九章 卤代烃	76
一、重点内容	76
二、卤代烃的化学性质图解	78
三、解题分析	79
四、习题及解答	81
第十章 醇和醚	91
一、重点内容	91
二、醇和醚化学性质图解	92
三、解题分析	93
四、习题及解答	95
第十一章 酚	103
一、重点内容	103
二、酚的化学性质图解	104
三、解题分析	104
四、习题及解答	106
第十二章 醛和酮 核磁共振谱	110
一、重点内容	110
二、醛、酮化学性质图解	111
三、解题分析	112
四、习题及解答	114
第十三章 羧酸及其衍生物	125
一、重点内容	125
二、羧酸及其衍生物化学性质图解	126
三、解题分析	127
四、习题及解答	129
第十四章 β-二羰基化合物	139
一、重点内容	139
二、丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯化学性质图解	140
三、解题分析	140
四、习题及解答	141
第十五章 硝基化合物和胺	148
一、重点内容	148
二、胺的化学性质图解	149
三、解题分析	150

四、习题及解答	153
第十六章 重氮化合物和偶氮化合物	161
一、重点内容	161
二、重氮盐的制备及其化学性质图解	162
三、解题分析	163
四、习题及解答	165
第十七章 杂环化合物	177
一、重点内容	177
二、呋喃、吡咯、噻吩和吡啶化学性质图解	178
三、解题分析	179
四、习题及解答	181
第十八章 碳水化合物	187
一、重点内容	187
二、单糖化学性质图解	188
三、解题分析	189
四、习题及解答	192
第十九章 氨基酸、蛋白质和核酸	198
一、重点内容	198
二、氨基酸化学性质图解	199
三、解题分析	200
四、习题及解答	201
附录 有机化学考试试题及参考答案	205

第一章 有机化合物的结构和性质

一、重点内容

1. 有机化合物的性质

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。与无机化合物相比，有机化合物具有如下特点：

(1) 结构上

同分异构现象普遍。同分异构使有机化合物的数目庞大。

(2) 性质上

①易燃，热稳定性差。

②熔点一般很低，许多有机化合物常温是气体或液体。

③一般的有机化合物极性较弱或完全没有极性。

④有机化合物之间的反应多是分子间反应，往往需要加热、光照或加入催化剂促使反应进行。

⑤有机反应往往不是单一的反应，常伴随副反应发生。

2. 有机化合物中的共价键性质

(1) 键长

形成共价键的两个原子的原子核之间的平均距离。

(2) 键角

一个两价以上的原子，与其他原子形成两个共价键之间的夹角。

(3) 键能

共价键离解时所吸收的能量叫解离能。多原子分子中，解离能的平均值叫键能。

(4) 键的极性和元素的电负性

一个元素吸引电子的能力叫做元素的电负性。当两个不同的原子结合成共价键时，由于两个原子对价电子的引力不一样，使一个原子带部分正电荷，另一个原子带部分负电荷。这种电子云不完全对称分布而使共价键具有极性。

双原子分子的极性由形成分子的两个原子的电负性决定；多原子分子的极性由分子中各共价键的极性和其在空间的分布共同决定。

3. 共价键的断裂方式

共价键有两种断裂方式:均裂和异裂。

(1) 均裂

共价键断裂时两个原子之间的共用电子对均匀分裂,两个原子各保留一个电子。

(2) 异裂

共价键断裂时,两个原子之间的电子对完全转移到其中一个原子上。通过均裂产生自由基而进行的反应叫自由基反应;通过异裂产生离子而进行的反应叫离子型反应。

4. 有机化合物的分类

(1) 按碳链分类

脂肪族化合物,脂环族化合物,芳香族化合物,杂环化合物等。

(2) 按官能团分类

烷烃,烯烃,炔烃,二烯烃,芳烃,卤代烃,醇,酚,醚,醛,酮,醌,羧酸,酯,酰胺,硝基化合物,胺等。

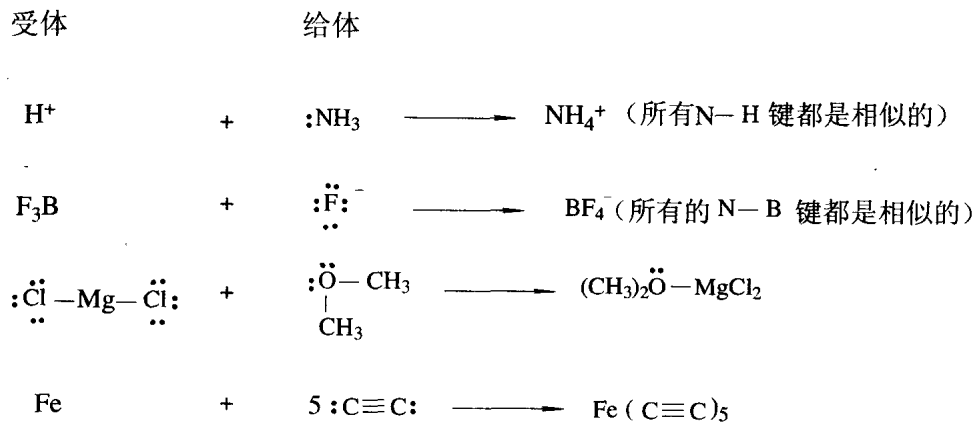
二、解题分析

例 1.1 将 H—F, H—O, H—C, H—N 按共价键极性排列。

解 极性共价键的极性大小取决于成键原子的电负性之差。电负性差越大,键的极性就越大。在上述四种键中,与 H 原子相连的原子的电负性由大到小的次序是 F>O>N>C,因此,上述四种键的极性由大到小的次序是: H—F>H—O>H—N>H—C。

例 1.2 下列分子和离子都可通过配位键来形成。写出每个分子和离子形成的方程式,并标明给体与受体:(1) NH_4^+ ; (2) BF_4^- ; (3) $(\text{CH}_3)_2\text{OMgCl}_2$; (4) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 。

解



注意每个产物中,至少有一种元素不是其正常共价数,这是典型配位共价键的特征。

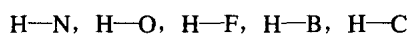
三、习题及解答

(一) 习题

1. 下列化合物哪些是离子型的? 哪些是非离子型的? 给出每一化合物简单的电子结构式。



2. 将下列共价键, 按成键极性大小排列成序。



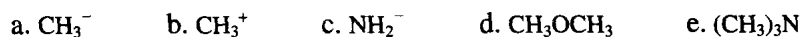
3. 已知 CO_2 的偶极矩为零, 请推测:

- a. 碳原子是以怎样的杂化轨道成键的?
b. CO_2 分子的几何形状怎样?

4. 讨论 NH_3 分子的结构:

- a. 假设氮原子以 sp^2 杂化, 请预测 NH_3 分子的偶极矩。
b. 现 NH_3 分子中的氮以 sp^3 杂化, 请画出 NH_3 分子的立体形状。

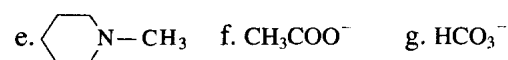
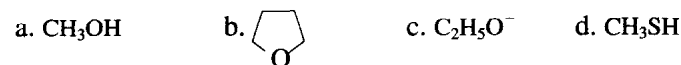
5. 预测下列化合物具有什么样的形状 (用图形表示)。



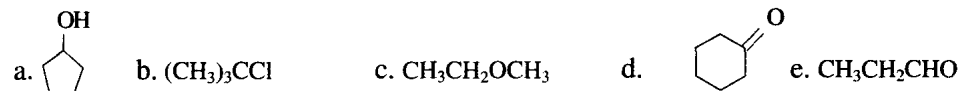
6. 预测下列各对化合物中, 哪个是较强的酸?

- a. CH_3OH 和 CH_3NH_2 b. CH_3OH 和 CH_3SH
c. H_3O^+ 和 NH_4^+ d. NH_4^+ 和 NH_3 e. H_2O 和 OH^-

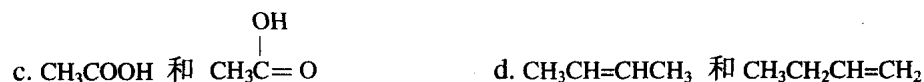
7. 写出下列碱的共轭酸。



8. 写出下列化合物官能团的名称, 并指出这些化合物各属于哪一类。



9. 下列各组结构中, 哪些代表同一化合物? 哪些代表不同化合物?

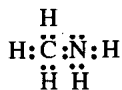
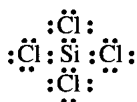
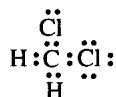


e. $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ f. $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 和 CH_3NCO

(二) 参考答案

1. 属于离子型化合物是: a, 其电子结构式为: $\text{Cl}^- - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$

属于非离子型化合物是: b、c、d、e, 它们的电子结构式分别为:

2. $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{O} > \text{H}-\text{N} > \text{H}-\text{C} > \text{B}-\text{H}$ 3. a. 以 sp 杂化轨道成键b. CO_2 分子是直线型的4. a. 平面分子 $\mu=0$

b. 四面体或对称三角锥体

5. a. 四面体 (或对称三角锥体)

b. 三角形

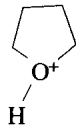
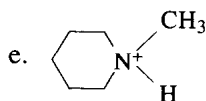
c. 四面体 (或对称三角锥体)

d. 三角形

e. 三角锥形

6. a. CH_3OH b. CH_3SH c. H_3^+O d. NH_4^+ e. H_2O 7. a. CH_3^+OH_2

b.

c. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ d. CH_3^+SH_2 f. CH_3COOH g. H_2CO_3

8. a. 羟基 醇类

b. 氯原子 卤代烃

c. 氧原子 醚类

d. 羰基 酮类

e. 醛基 醛类

f. 羧基 羧酸类

g. 碳碳双键 烯类

9. a、b、c、f 代表同一化合物

d、e 代表不同化合物

第二章 烷烃

一、重点内容

1. 烷烃的命名方法 (IUPAC 命名法)

(1) 直链烷烃

碳原子数在 10 以内的, 依次用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来表示碳原子数; 在 10 以上的直接用中文数字表明碳原子数。

(2) 带支链的烷烃

①选择主链 选择最长碳链作主链, 最长碳链不止一条时, 选择取代基较多者为主链;

②编号 从最靠近取代基一端开始编号, 若取代基离主链两端的距离相等, 则遵守取代基位次之和最小的原则;

③命名 按先取代基后母体顺序命名, 即把取代基的位置、数目、名称写在某烷烃之前, 取代基则按由小到大次序排列。

2. 烷烃的结构及 sp^3 杂化

开链烷烃的通式为 C_nH_{2n+2} , 每个碳原子以 1 个 s 轨道 3 个 p 轨道杂化, 形成 4 个相同的 sp^3 杂化轨道, 每个杂化轨道分别与氢原子的 s 轨道或另一个碳原子的 sp^3 杂化轨道重叠, 构成 C—H 或 C—C σ 键, 形成以碳原子为中心的四面体构型, 键角接近 109.5° , 结构稳定。

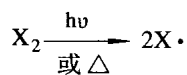
3. 乙烷及丁烷的构象

由于以 σ 单键相连接的两个碳原子可以围绕键轴旋转, 从而引起分子中各原子或基团在空间的不同排列方式, 这种排列方式叫构象。常用透视式或纽曼投影式来表示构象。不同构象异构体由于各原子或基团的空间相对位置不同, 其对应的能量高低也不同, 各原子间相对重叠程度越小则能量越低, 越稳定, 该构象在整个分子中所占的比例也越大。最稳定的构象是完全交叉式, 最不稳定的构象是完全重叠式, 构象间的迅速互变以优势构象为主。

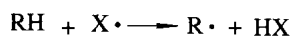
4. 自由基取代反应机理及自由基的稳定性比较

自由基反应, 通常是指有机分子在反应中共价键发生均裂, 产生的碎片各带一个成单电子, 称为自由基活性中间体, 有自由基产生的反应即为自由基反应。自由基反应机理为连锁反应, 主要包括链引发、链增长、链终止三个阶段。

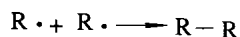
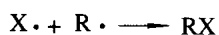
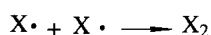
链引发



链增长

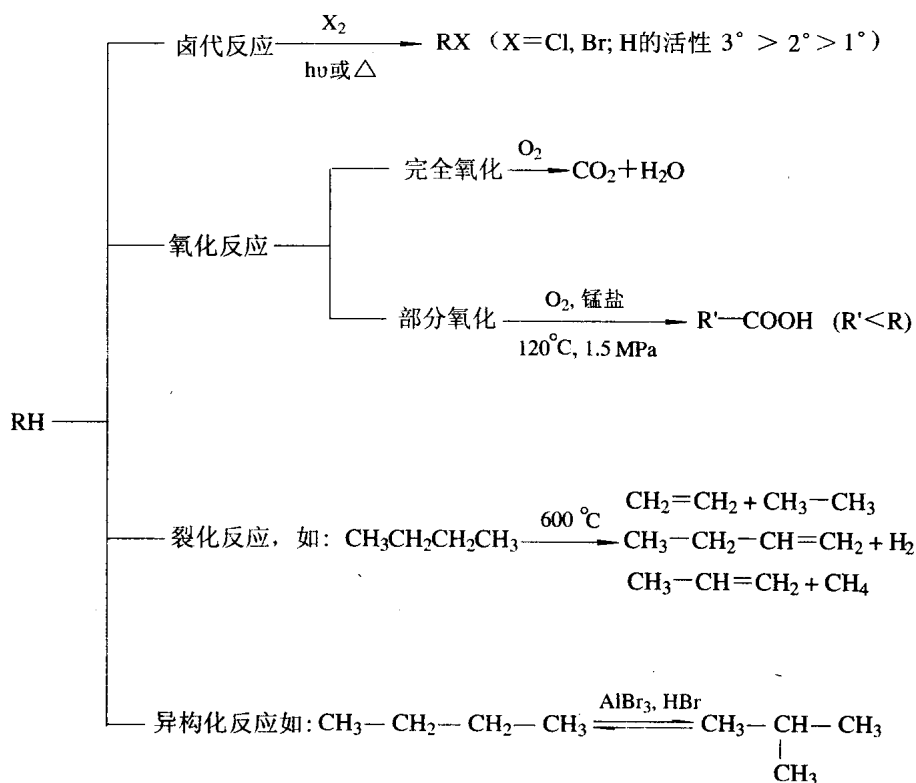


链终止



反应过程中生成的自由基越稳定，则越易生成，反应速度越快。烷基自由基的相对稳定性为：叔自由基 > 仲自由基 > 伯自由基 > 甲基自由基。

二、烷烃的化学性质图解



三、解题分析

例 2.1 化合物 $BrCH_2CH_2Br$ 有几种较为稳定的构象？哪一种构象更稳定？平衡体系中，哪一种构象其异构体含量较多，为什么？

解 有两种较为稳定的构象:



其中 (a) 最稳定。在平衡体系中 (a) 的含量最多, 因为两个较大的溴原子处在对位交叉位置, 使分子内 C—Br 键之间的排斥作用最小, 故最稳定, 含量较多。

例 2.2 写出烷烃 C_6H_{14} 所有的构造异构体。

解 烷烃的构造异构是由碳骨架不同造成的。烷烃的构造异构体, 除正碳烷烃外, 还包含有侧链的烷烃。在推导烷烃的构造异构体时, 要先确定主链上的碳原子数, 找出作侧链烷基可能的碳原子数, 侧链烷基可能的碳原子数小于主链位次, 再确定侧链烷基可能的种类, 进而找出侧链与主链相连的可能不同的构造位置。

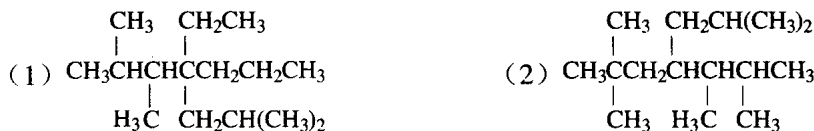
主链含有 6 个碳的构造式为: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

主链含有 5 个碳的构造式为: $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$
 $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

主链含有 4 个碳的构造式为: $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$
 $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$

综上, C_6H_{14} 有 5 个构造异构体。

例 2.3 用系统命名法命名下列化合物



解 写一个化合物的 IUPAC 名称时, 要遵守 IUPAC 命名原则。

在烷烃命名时首先要选好主链。初学者常把给定的直链作主链。不要被构造式及其简式的书写方式所迷惑。要把最长、取代基最多的碳链选作主链。其次是位次编号时, 要使取代基的位次编号之和最小。相同的取代基连接在同一碳原子上时, 它们的位次均要标出, 不应省略。相同的取代基合并时, 要标出个数, 最后给出取代基和母体的正确名称。

根据命名规则命名:

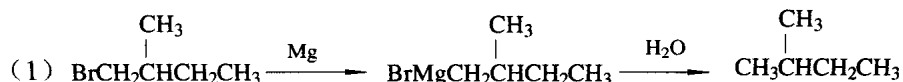
(1) 2,3,6-三甲基-4-乙基-4-正丙基庚烷

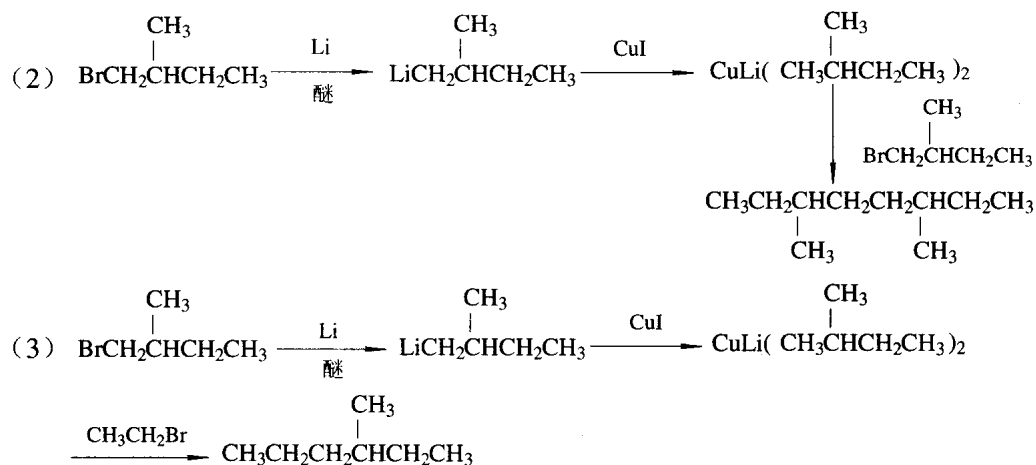
(2) 2,2,5,6-四甲基-4-异丁基庚烷

例 2.4 用 1-溴-2-甲基丁烷和其他需要的一碳或二碳化合物, 合成下列化合物。

(1) 2-甲基丁烷 (2) 3,6-二甲基辛烷 (3) 3-甲基己烷

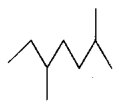
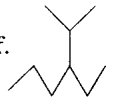

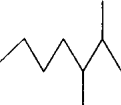
解











四、习题及解答

(一) 习题

- 试写出只含有一个甲基侧链，相对分子质量为 86 的烷烃的一切可能结构式。
- 用系统命名法命名下列化合物。
 - $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
- 试写出下列化合物的构造式
 - 
 - 
 - 
 - 
- 试写出下列化合物的构造式
 - 2,2,3,3-四甲基戊烷
 - 2,3-二甲基庚烷
 - 2,2,4-三甲基戊烷
 - 2,4-二甲基-4-乙基庚烷
 - 2-甲基-3-乙基己烷
 - 三乙基甲烷
 - 甲基乙基异丙基甲烷
 - 乙基异丁基叔丁基甲烷
- 用不同符号标出下列化合物中伯、仲、叔、季碳原子。
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
- 写出符合下列要求的各化合物的构造式。
 - 含有季碳、叔碳原子，相对分子质量最小的烷烃
 - 含有 4 个甲基侧链，相对分子质量为 114 的烷烃
 - 含有 1 个仲碳、1 个叔碳和 1 个季碳原子、相对分子质量最小的烷烃

6. 下列各化合物的系统命名对吗？如果有错的话，那么错在哪里？试正确命名之。

- a. 2,4-二甲基乙烷 
- b. 4-乙基己烷 
- c. 3-甲基十二烷 
- d. 4-丙基庚烷 
- e. 4-二甲基辛烷 
- f. 1,1,1-三甲基-3-甲基戊烷 

7. 不查表将下列烃类化合物按沸点降低的顺序排列。

- a. 2,3-二甲基戊烷 b. 正庚烷 c. 2-甲基庚烷
d. 正戊烷 e. 2-甲基己烷

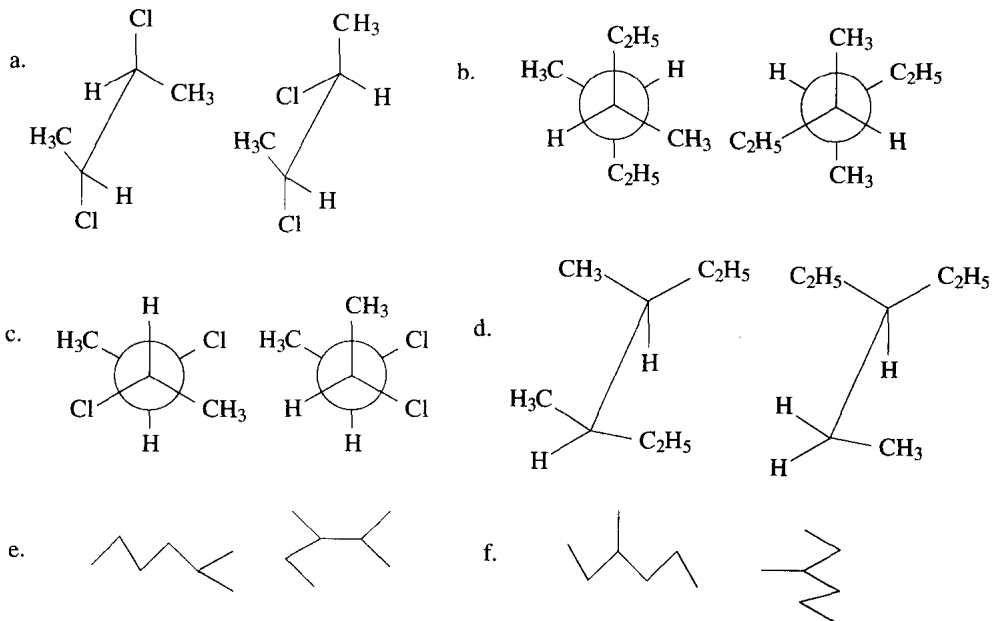
8. 命名下列各种烷基。

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_3$ c. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$
- d. $\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_3$ e. $\text{H}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ f. $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$

9. 用纽曼投影式写出 1,2-二溴乙烷的最稳定及最不稳定的构象，并写出该构象的名称。

10. 试写出乙烷卤代反应在光照下生成一氯乙烷的最可能的机理。

11. 下面各对化合物哪些是等同的？不等同的异构体属于哪种异构体？



12. 某烃的相对分子质量为 72, 氯化时, **A** 只得一种氯代产物, **B** 得三种一氯代产物, **C** 得四种一氯代产物, **D** 只有两种二氯代产物。分别写出 **A, B, C, D** 构造异构式。
13. 哪种相对分子质量为 100 碳单位的烷烃符合下列要求:
- 三种单氯代;
 - 六种单氯代物。
14. 哪一种或哪几种相对分子质量为 86 的烷烃有
- 两个一溴代物;
 - 三个一溴代物;
 - 四个一溴代物;
 - 五个一溴代物。
15. 50mL 乙烷、丙烷的混合物与过量的氧一起燃烧, 生成 130mLCO₂, 试计算混合物中丙烷的含量。

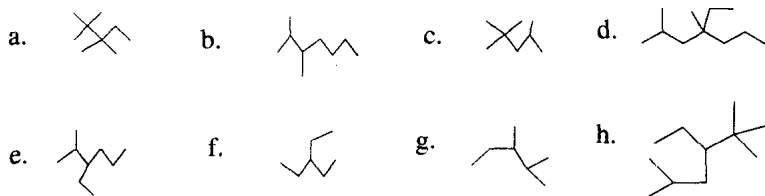
16. 反应 $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ 的历程与甲烷氯代相似,
- 写出链引发、链增长和链终止的各步反应式;
 - 计算链增长一步的反应热 (ΔH)。
17. 5 mol I₂ 和 1 mol CH₄ 在引发剂作用下, 反应结果应是下属产物中的哪一种?
- CH₃I
 - CH₂I₂
 - CHI₃
 - 无取代产物
18. 试将下列烷基自由基按稳定性大小排列成序:
- $\dot{\text{C}}\text{H}_3$
 - $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$
 - $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 - $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$

(二) 参考答案

1. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

2. a. 2,3,3,4-四甲基戊烷
 b. 3-甲基-4-异丙基庚烷
 c. 3,3-二甲基戊烷
 d. 2,6-二甲基-3,6-二乙基壬烷
 e. 2,5-二甲基庚烷
 f. 2-甲基-3-乙基己烷
 g. 2,2,4-三甲基戊烷
 h. 2-甲基-3-乙基庚烷

3.



4. a. $\overset{1^\circ}{\text{C}}\text{H}_3\overset{3^\circ}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\overset{2^\circ}{\text{C}}\text{H}_2\overset{1^\circ}{\text{C}}\text{H}_2\overset{4^\circ}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\overset{1^\circ}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\overset{2^\circ}{\text{C}}\text{H}_2\overset{1^\circ}{\text{C}}\text{H}_3$

b. $\overset{1^\circ}{\text{C}}\text{H}_3\overset{3^\circ}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)\overset{2^\circ}{\text{C}}\text{H}_2\overset{4^\circ}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\overset{3^\circ}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)\overset{2^\circ}{\text{C}}\text{H}_2\overset{1^\circ}{\text{C}}\text{H}_3$