


# 有机化学学习指导

高教·有机化学

姜文凤 陈宏博/编



 大连理工大学出版社

# 有机化学学习指导

姜文凤 陈宏博 编

大连理工大学出版社

© 姜文凤,陈宏博 2002

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 姜文凤,陈宏博编. —大连:大连理工大学出版社, 2002.9(2003.3重印)

ISBN 7-5611-2180-6

I. 有… II. ①姜… ②陈… 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(2001)第 050521 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市凌水河 邮政编码:116024

电话:0411-4708842 传真:0411-4701466 邮购:0411-4707955

E-mail: dutp@mail.dlptt.ln.cn URL: http://www.dutp.com.cn

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

---

幅面尺寸:140mm×203mm 印张:14.125 字数:457千字

印数:6 001 ~ 12 000

2002年9月第1版 2003年3月第2次印刷

---

责任编辑:张 凤

责任校对:肖 鹏

封面设计:王福刚

---

定 价:19.80元

# 前 言

本书是与面向 21 世纪课程教材《有机化学》(袁履冰主编)配套的教学参考书,也可以作为其他版本教材的学习指导书。

全书共分为 17 章,每章内容结构如下:

·内容概要·——通过结构与性质的关系概括和总结了本章的基本内容,并针对本章的重点、难点及读者容易遇到的问题进行了详细讲解,旨在帮助读者理解和掌握有机反应的特征和规律。这对于学好有机化学至关重要。

·同步例题·——为使读者更好地学习和掌握各章的基本内容,配置了同步典型例题。这些例题突出了教学基本要求和重点内容,例题讲解力求介绍解题思路、解题技巧,目的在于提高读者分析解决问题的能力;并起到复习、巩固、拓宽的作用。

·习题全解·——给出了《有机化学》(袁履冰主编)各章所附的全部习题及解答。

附录部分包括模拟试题 11 套,各类有机化合物的主要制备方法及鉴别方法。

本书第 1 章至第 8 章由陈宏博编写,第 9 章至第 17 章、附录 2、附录 3 由姜文凤编写,附录 1 由二人共同完成。

书中错误、疏漏在所难免,恳请广大读者及专家批评指正。

编 者  
于大连理工大学  
2002.9

# 目 录

第1章 绪论	1
内容概要	1
同步例题	4
习题全解	8
第2章 有机化合物的分类及命名	12
内容概要	12
同步例题	13
习题全解	16
第3章 有机化合物的同分异构现象	27
内容概要	27
同步例题	33
习题全解	37
第4章 有机化合物的结构表征	46
内容概要	46
同步例题	52
习题全解	57
第5章 饱和烃	62
内容概要	62
同步例题	64
习题全解	68

<b>第 6 章 不饱和烃</b> .....	75
内容概要 .....	75
同步例题 .....	86
习题全解 .....	98
<b>第 7 章 芳香烃</b> .....	111
内容概要 .....	111
同步例题 .....	116
习题全解 .....	129
<b>第 8 章 卤代烃</b> .....	137
内容概要 .....	137
同步例题 .....	146
习题全解 .....	158
<b>第 9 章 醇、酚、醚</b> .....	168
内容概要 .....	168
同步例题 .....	175
习题全解 .....	181
<b>第 10 章 醛、酮、醌</b> .....	193
内容概要 .....	193
同步例题 .....	200
习题全解 .....	211
<b>第 11 章 羧酸及其衍生物</b> .....	225
内容概要 .....	225
同步例题 .....	233
习题全解 .....	243
<b>第 12 章 有机含氮化合物</b> .....	259
内容概要 .....	259
同步例题 .....	266
习题全解 .....	274

第 13 章 杂环化合物 .....	293
内容概要 .....	293
同步例题 .....	299
习题全解 .....	306
第 14 章 糖类化合物 .....	316
内容概要 .....	316
同步例题 .....	321
习题全解 .....	323
第 15 章 氨基酸、蛋白质及核酸 .....	331
内容概要 .....	331
同步例题 .....	334
习题全解 .....	337
第 16 章 类脂 .....	344
内容概要 .....	344
同步例题 .....	347
习题全解 .....	349
第 17 章 生物碱、萜类及甾族化合物 .....	352
内容概要 .....	352
同步例题 .....	354
习题全解 .....	356
附录 1 模拟试题 .....	361
附录 2 有机化合物的鉴别 .....	419
附录 3 各类有机化合物主要制备方法 .....	430

# 第1章 绪论

## ● 内容概要 ●

### 一、基本概念和术语

#### 1. 有机化学(Organic Chemistry)

有机化学是研究有机化合物的来源、组成、结构、性质、变化规律和应用的科学。

#### 2. 有机化合物(Organic Compound)

有机化合物是指烃类化合物及其衍生物。烃类化合物指含有碳和氢两种元素的化合物；烃的衍生物是指在分子组成中除了碳和氢两种元素外，还含有其他元素的化合物(主要为非金属元素，如：N、S、P、X、Si等)。有机化合物中，分子内各原子之间主要是以共价键相连的。(在有机金属化合物中的碳金属键可以是离子键)。

#### 3. 原子轨道

原子中，核外电子的运动状态称原子轨道；原子轨道以波函数  $\phi$  表示( $\phi$  是核外电子运动轨迹的空间坐标的函数)。原子轨道有方向性、饱和性，不同的原子轨道具有不同的能级。 $\phi^2$  与电子云的密度成正比；电子云密度是指电子在原子核外的某一空间区域内出现的几率密度。

原子轨道用于描述原子的结构，即原子核外电子的运动状态；碳原子的核外电子运动状态(也称电子构型)为： $1s^2 2s^2 2p^2 (2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0)$ 。

#### 4. 分子轨道

分子中电子的运动状态称为分子轨道；分子轨道用波函数  $\psi$  表示。分子轨道有一定的能量，不同的分子轨道有不同的能级，分子轨道也有方向性和饱和性。

分子轨道波函数  $\psi$  是由原子轨道  $\phi$  的线性组合得出的。组成分子轨道



的各原子轨道在能量上是相近的,对称性应相同,并能最大程度地相互重叠。分子轨道中的成键轨道能量低于相应的原子轨道能量,分子轨道中的反键轨道能量高于相应的原子轨道。

### 5. 分子结构

分子是由组成它的原子按一定的相互排列顺序,通过化学键(力)相互作用相互影响而构成的整体;分子中这种原子相互结合的排列顺序和相互关系,称为分子结构。

### 6. 结构式

表示分子结构的化学式称结构式,结构式不但可描述分子中各原子相互结合的次序和成键状态,还可以体现分子几何形状。只表示分子中原子间相互连接顺序的化学式叫做构造式。构造式有路易斯式、短线式、缩简式、键线式四种,后两者常用。

### 7. 价键理论

共价键的形成是由两个成键原子的原子轨道相互交盖,在交盖区域内,两个原子轨道中自旋反平行的两个单电子相互配对并为两原子所共有而成键;由此对成键的两个原子核形成引力使两原子保持一平衡距离,每个原子都形成稳定电子结构。

价键理论认为成键电子处于成键原子之间,是定域的(分子轨道理论认为成键电子不定域在两个成键原子之间,而是在整个分子内运动,是离域的)。

### 8. 诱导效应

由极性键的诱导作用而产生的在价键链中成键电子偏移并传递的现象称为诱导效应(inductive effect);简称 I 效应。诱导效应在共价键上的体现随着传递的共价键数的增多而减弱。

由分子中固有的极性键所表现出的诱导效应叫静态诱导效应。由外电场对分子或离子的作用而产生的键的极化所表现出来的诱导效应叫做动态诱导效应。

诱导效应是分子或离子中原子之间互相影响的一种电子效应。

## 二、共价键

由共用电子对在成键两原子之间形成的化学键,叫做共价键。

1. 在有机化合物中,构成分子的各个原子以一定的次序通过共价键相互结合起来。

2. 共价键的类型主要有  $\sigma$  键和  $\pi$  键。

两个原子各提供一个价电子沿各自所在成键轨道的轴向区域相互配对(轨道重叠),并为两个原子同时共有;此为  $\sigma$  键。

两个原子各提供一个 p 电子,且以各自所在 p 轨道轴平行的方式相互配对(p 轨道平行交盖),并为两个原子同时共有;此为  $\pi$  键。

d 电子及 d 轨道也可形成  $\pi$  键,形成  $\pi$  键的一对电子也可以是由一个原子提供。

3. 有机化合物中可形成共价键的元素主要有: C、H、O、N、X、S、P、Si 等。

4. 碳原子是四价的。碳原子的电子结构为:  $1s^2 2s^2 2p^2$  ( $2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0$ ), 价电子层有四个电子,即  $2s^2 2p^2$ 。在烷烃中碳原子是  $sp^3$  杂化,构型为四面体;在烯烃中,形成双键的碳原子是  $sp^2$  杂化,构型为平面三角;在炔烃中,形成叁键的碳原子是  $sp$  杂化,构型为直线型。

5. 形成单键的两个原子,可以绕键轴旋转;形成双键的两个原子,不能绕其  $\sigma$  键轴旋转,否则  $\pi$  键将被破坏。

6. 共价键的基本属性有:键长、键角、键能、键矩(键的极性)。

7. 共价键在外界条件影响下发生键矩变化的性质叫做共价键的极化性。键矩是矢量,分子的极性是分子内所有化学键的键矩矢量之和。

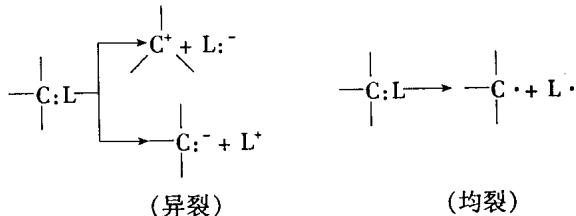
8. 共价键极性的大小( $\mu = q \cdot d$ )主要取决于成键两原子之间的分离电荷距离和电荷量,这又与原子半径和元素的电负性大小有关。

9. 共价键的键能和键长的大小可反映出该化学键的强度;而键角可以反映出分子(或离子、自由基)结构的空想形象;键矩和键的极化性可反映出分子发生相应的化学变化的活性,并且影响到分子的物理性质。

10. 等性杂化的碳原子,其电负性大小为:  $sp > sp^2 > sp^3$ ; 其成键能力为:  $sp > sp^2 > sp^3$ ; 杂化轨道长度有:  $sp < sp^2 < sp^3$ 。

11. 共价键的断裂和反应类型

共价键主要有均裂和异裂两种方式

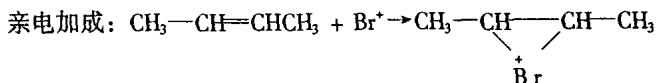
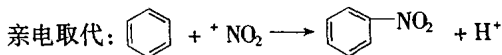
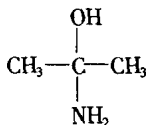
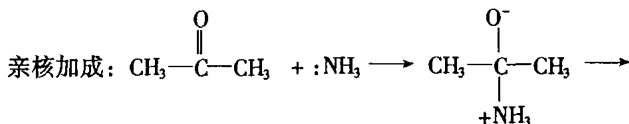
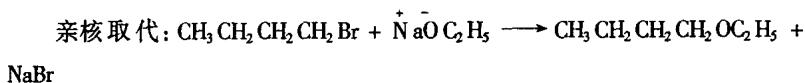


异裂导致离子型反应发生,有亲电、亲核两类。均裂导致自由基型反应

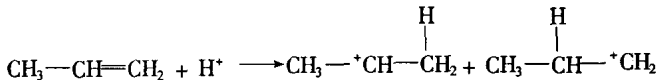
● 有机化学学习指导

发生,也可以进行协同反应和电环化反应(有的协同反应中,不是发生共价键的均裂)。

12. 在形成共价键的化学变化中,给电子的试剂与底物的缺电子碳原子成键,则称为亲核反应(有加成和取代两类),该试剂为亲核(性)试剂。若缺电子试剂与富电子碳原子成键,则称为亲电反应(有加成和取代两类),该试剂为亲电(性)试剂。如:



从酸碱概念看,酸性试剂(亲电)参与的反应可生成碳正离子中间体;如:

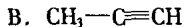
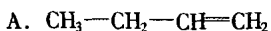


碱性试剂参与的反应可生成碳负离子中间体;如:



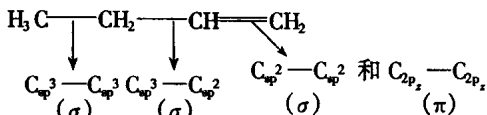
● 同步例题 ●

例1 指出下列化合物中各个碳原子的杂化状态,标明构成每个碳碳键的原子轨道。

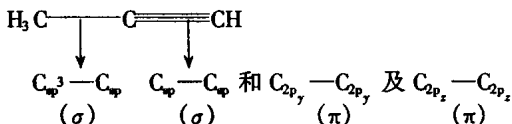




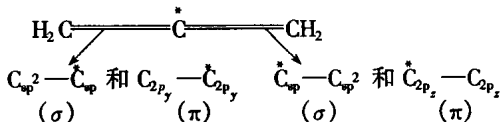
解析 A. 在化合物  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  中,  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  的碳原子是  $\text{sp}^3$  杂化, 双键碳是  $\text{sp}^2$  杂化。碳碳键的构成为



B. 在化合物  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$  中,  $\text{CH}_3$  中碳是  $\text{sp}^3$  杂化,  $\text{C}\equiv\text{C}$  中的两个碳是  $\text{sp}$  杂化。碳碳键的构成为



C. 在化合物  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  中,  $\text{CH}_2$  中的碳为  $\text{sp}^2$  杂化,  $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$  为  $\text{sp}$  杂化, 碳碳键的构成为



例2 回答下列问题。

(1) 排列 C—H 键的极性大小次序

- A.  $\text{CH}_3\text{F}$     B.  $\text{CH}_3\text{Cl}$     C.  $\text{CH}_3\text{Br}$     D.  $\text{CH}_3\text{I}$

(2) 排列化合物的极性大小次序

- A.  $\text{H}_3\text{CCl}$     B.  $\text{H}_2\text{CCl}_2$     C.  $\text{HCCl}_3$     D.  $\text{CCl}_4$

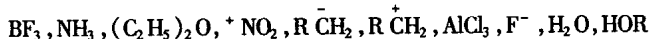
(3) 排列化合物酸性大小次序

- A.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$     B.  $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$   
C.  $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$     D.  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

(4) 比较离子的稳定性:

- A.  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\oplus$  和  $(\text{CF}_3)_3\text{C}^\oplus$     B.  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\ominus$  和  $(\text{CF}_3)_3\text{C}^\ominus$

(5) 下列物种中哪个是路易斯酸? 哪个是路易斯碱?



解析 (1) 卤元素的电负性越大, 单卤代甲烷中的 C—H 极性越大, 是诱



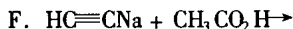
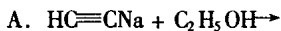
碱;产物是碳负离子。

B. 亲电加成反应(离子型);试剂  $\text{Cl}^+$  是亲电试剂,属路易斯酸;产物是碳正离子。

C. 酸碱中和反应(离子型);试剂  $\text{NaNH}_2$  是强碱,反应物  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  有弱酸性,产物丙炔钠可看作盐。

D. 取代反应(自由基型),试剂  $\cdot\text{Br}$  是自由基,产物  $\cdot\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$  也是自由基。

例4 试完成下列反应,写出有关反应产物。



解析 A. 生成  $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaOC}_2\text{H}_5$

B. 生成  $\text{HC}\equiv\text{CLi} + \text{CH}_4$

C. 生成  $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2$

D. 不反应

E. 生成  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{NaOH}$

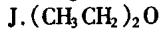
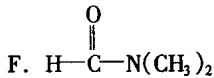
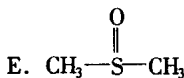
F. 生成  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$

根据化合物的酸性强弱来判断上述反应是否能发生及生成什么产物。

有酸性强弱次序:

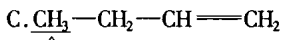
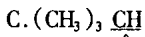


例5 下列各化合物哪个属于质子极性溶剂?



**解析** 质子极性溶剂可发生电离并生成质子  $H^+$ 。所以上述各物质中, A、B、C 为质子极性溶剂。

**例 6\*** 根据键能大小判断下列化合物在指定位置生成碳自由基的难易次序。



**解析** 共价键均裂生成自由基的反应是否易进行, 取决于键能的大小及生成的自由基的稳定性高低。C—H 键能越小, 生成的碳自由基稳定性越大, 则生成该自由基就越容易。上述两组化合物在指定位置生成碳自由基的容易次序为



## ● 习题全解 ●

**1-1** 扼要解释下列术语:

- (1) 有机化合物    (2) 共价键    (3) 键能    (4) 键长  
 (5) 键角    (6) 极性键    (7) 构造式    (8)  $\sigma$  键  
 (9)  $\pi$  键    (10) 均裂    (11) 异裂    (12) 活泼中间体

(13) 亲电试剂    (14) 亲核试剂    (15) 静态诱导效应    (16) 动态诱导效应

**答** (1) 有机化合物是含碳的化合物, 是碳氢化合物及其衍生物。

(2) 带有单个电子的两个原子, 通过电子对的共用形成的化学键叫做共价键。

(3) 1 mol 双原子分子(气态) 离解成原子(气态) 时所吸收的能量叫做键能。

1 mol 多原子分子(气态) 完全离解成原子(气态) 时所吸收的能量即为该分子所有共价键键能总和。如果这些共价键是同类型的, 则每一个共价键键能即为键能总和除以共价键数。

(4) 由共价键连接起来的两个原子的核间距离叫做共价键键长。

(5) 分子中由同一个原子所形成的两个共价键之间的夹角叫做键角。

(6) 两原子之间的成键电子对不是分布在电中性位置时, 则形成了极性键。一般的离子键、配价键、极性共价键等都属于极性键。

(7)表示分子中原子间相互连接的顺序的式子称为分子的构造式。

(8)当两原子间的成键电子处于成键的 $\sigma$ 轨道上时,属于相同位相的原子轨道重叠,则两原子核间的电子云密度最大,形成的分子轨道能量低,这样构成的键称为 $\sigma$ 键

(9)当两原子间的成键电子处于成键的 $\pi$ 轨道上时,两个位相相同的原子轨道进行侧面重叠,形成的分子轨道能量降低,形成 $\pi$ 键。

(10)共价键断裂时,成键的一对电子平均分给成键的两个原子或基团,生成带有单电子的原子或基团,称为均裂。

(11)共价键断裂时,成键的一对电子被成键原子或基团之一全部占有,生成正离子、负离子或者分子,称为异裂。

(12)在有机反应中生成的活性高,但又比活化络合物(过渡态)相对稳定的中间物种称为活性中间体,又叫做反应中间体。

(13)对电子有结构上的明显的亲和力,在反应中是电子对的接受体,此为亲电试剂;亲电试剂一般为具有空轨道的中性分子或正离子,属 Lewis 酸。

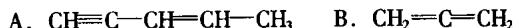
(14)对原子核有结构上的明显的亲和力,在反应中是电子对的给予体,此为亲核试剂;亲核试剂一般为具有未共用电子对的中性分子或负离子,属 Lewis 碱。

(15)、(16):在分子中因某一原子或原子团的电负性而引起分子中成键电子云分布发生变化,进而引起分子性质变化的效应叫做诱导效应。

由化学键固有的极性键所导致的诱导效应称为静态诱导效应;在化学反应过程中由于外电场的影响产生的键的极化所表现出来的诱导效应属于动态诱导效应。

1-2 根据化学键的杂化理论回答下列各题:

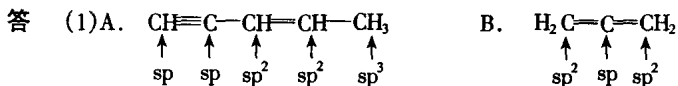
(1)指出下列化合物中各碳原子的轨道杂化状态。



(2)解释下列数据为何有差异。

化合物	键	键长/nm	键能/( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	0.110	410
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} =\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	0.108	422
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\equiv\text{C}-\text{H}$	0.106	460





(2) 由于乙烷、乙烯、乙炔中的 C—H 键分别是由碳原子的  $\text{sp}^3$ 、 $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}$  杂化轨道与氢原子的 s 轨道相互重叠形成的  $\sigma$  键；s 成分多的杂化碳原子与氢原子的成键能力强(电负性也大)，所以键长较短，键能较大。

1-3 回答下列各题：

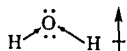
(1) 虽然 HCl 键长(0.127nm)比 HF 的(0.092nm)长，但它的偶极矩却比较小(HCl 为  $3.44 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ ，HF 为  $5.84 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ )，如何解释这个事实？

(2)  $\text{CO}_2$  的偶极矩  $\mu = 0$ ，而  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\mu = 6.14 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ ，试判断  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子的立体形状。

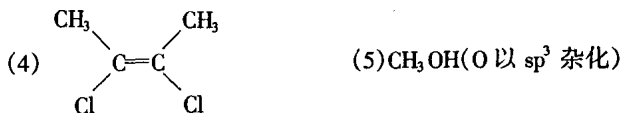
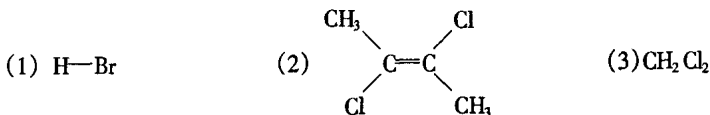
答 (1) 偶极矩的表达式为： $\mu = q \cdot d$ 。F 的电负性比 Cl 大，虽然  $d$  比较小，但  $q$  却比较大，因此有 HF 的极性大于 HCl 的极性。

(2) 由于有电负性大小次序为： $\text{O} > \text{C}$ ，所以氧碳键的极化方式为： $\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\oplus}{\text{C}}$ ，而  $\text{CO}_2$  的  $\mu = 0$ ，所以  $\text{CO}_2$  只有呈直线型结构时，才能有  $\mu = 0$  的结果。即  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

在  $\text{H}_2\text{O}$  分子中， $\mu = 6.14 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$ ，这表明水中的  $\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\oplus}{\text{H}}$  键极性没有相互抵消；因此，水分子不会是直线型的，而应有一定的立体结构和键角：



1-4 下列化合物是否有极性？若有，试以  $\rightarrow$  标明偶极矩方向。



(6)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ (O 以  $\text{sp}^3$  杂化)

答 (1) 有， $\text{H} \rightarrow \text{Br}$       (2) 无极性