

高校经典教材同步辅导丛书
配套高教版·胡宏纹主编

教你用更多的自信面对未来!

一书两用
同步辅导+考研复习

有机化学

(第四版)

同步辅导及习题全解

主 编 陈洪明

新版

习题超全解

名师一线经验大汇集, 解题步骤超详细, 方法技巧最实用



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

高校经典教材同步辅导丛书

有机化学（第四版）同步辅导 及习题全解

主 编 陈洪明



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书是高等教育出版社出版的胡宏纹主编的《有机化学》(第四版)教材的配套辅导书。

《有机化学》(第四版)上册共 15 章:绪论、烷烃、环烷烃、对映异构、卤代烷、烯烃、炔烃和二烯烃、芳烃、核磁共振谱、红外光谱和质谱、醇和酚、醚、醛酮、羧酸、羧酸衍生物、胺;下册共 16 章:杂环化合物、糖类、氨基酸、多肽、蛋白质和核酸、类脂、萜类化合物和甾族化合物、酸和碱、立体化学、饱和碳原子上的亲核取代、消除反应、碳-碳重键的加成反应、芳环上的取代反应、羰基的亲核加成、自由基反应、重排反应、周环反应、氧化和还原、芳香性。本书按教材内容安排全书结构,各章均包括知识网络图、知识精要、历年考研真题评析、课后习题全解四部分内容,习题解答详细、思路清晰、逻辑性强。

本书可作为高等院校“有机化学”课程的辅导教材,也可作为研究生入学考试的复习资料,还可供教师备课命题参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学(第四版)同步辅导及习题全解 / 陈洪明
主编. — 北京:中国水利水电出版社, 2014.9
(高校经典教材同步辅导丛书)
ISBN 978-7-5170-2553-5

I. ①有… II. ①陈… 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(2014)第226469号

策划编辑:杨庆川

责任编辑:张玉玲

封面设计:李 佳

书 名	高校经典教材同步辅导丛书
作 者	有机化学(第四版)同步辅导及习题全解
出版发行	主 编 陈洪明 中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: mchannel@263.net (万水) sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)、82562819 (万水)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京万水电子信息有限公司
印 刷	北京正合鼎业印刷技术有限公司
规 格	170mm×227mm 16开本 18.5印张 478千字
版 次	2014年9月第1版 2014年9月第1次印刷
印 数	0001—5000册
定 价	27.80元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前言

胡宏纹主编的《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(第四版)同步辅导及习题全解》。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。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) **知识网络图**。以图表的形式概括各章知识点及其之间的联系,使读者对全章内容的脉络有一个清晰的认识。

(2) **知识精要**。串讲概念,总结性质和定理,使知识全面系统、便于掌握。

(3) **历年考研真题评析**。精选历年研究生入学考试中具有代表性的试题进行详细的解答,以开拓解题思路,使同学们能更好地掌握该课程的基本内容和解题方法。

(4) **课后习题全解**。教材中课后习题丰富、层次多样,对许多基础性问题从多个角度帮助学生理解基本概念和基本理论,促其掌握基本解题方法。我们对教材的课后习题给出了详细的解答。

由于时间仓促及编者水平有限,书中难免有疏漏之处,恳请各位同行和读者批评指正。

编者

2014年8月

目录

contents

第一章 绪论	1
知识精要	2
历年考研真题评析	6
第二章 烷烃	7
知识精要	8
历年考研真题评析	13
课后习题全解	14
第三章 环烷烃	17
知识精要	18
历年考研真题评析	22
课后习题全解	23
第四章 对映异构	24
知识精要	25
历年考研真题评析	29
课后习题全解	30
第五章 卤代烷	32
知识精要	33
历年考研真题评析	38
课后习题全解	38
第六章 烯烃	44
知识精要	45
历年考研真题评析	51
课后习题全解	52
第七章 炔烃和二烯烃	56
知识精要	57
历年考研真题评析	61
课后习题全解	63

目录

contents

第八章 芳烃	72
知识精要	73
历年考研真题评析	84
课后习题全解	85
第九章 核磁共振谱、红外光谱和质谱	95
知识精要	96
历年考研真题评析	99
课后习题全解	101
第十章 醇和酚	105
知识精要	107
历年考研真题评析	116
课后习题全解	118
第十一章 醚	122
知识精要	123
历年考研真题评析	127
课后习题全解	128
第十二章 醛酮	137
知识精要	138
历年考研真题评析	146
课后习题全解	148
第十三章 羧酸	160
知识精要	161
历年考研真题评析	165
课后习题全解	166
第十四章 羧酸衍生物	168
知识精要	169
历年考研真题评析	174
课后习题全解	175

目录

contents

第十五章 胺	184
知识精要	185
历年考研真题评析	191
课后习题全解	192
第十六章 杂环化合物	202
知识精要	203
历年考研真题评析	208
第十七章 糖类	210
知识精要	211
历年考研真题评析	214
第十八章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	215
知识精要	215
历年考研真题评析	219
第十九章 类脂、萜类化合物和甾族化合物	221
知识精要	221
历年考研真题评析	223
第二十章 酸和碱	224
知识精要	224
历年考研真题评析	228
第二十一章 立体化学	229
知识精要	229
历年考研真题评析	233
第二十二章 饱和碳原子上的亲核取代	237
知识精要	237
历年考研真题评析	241

目 录

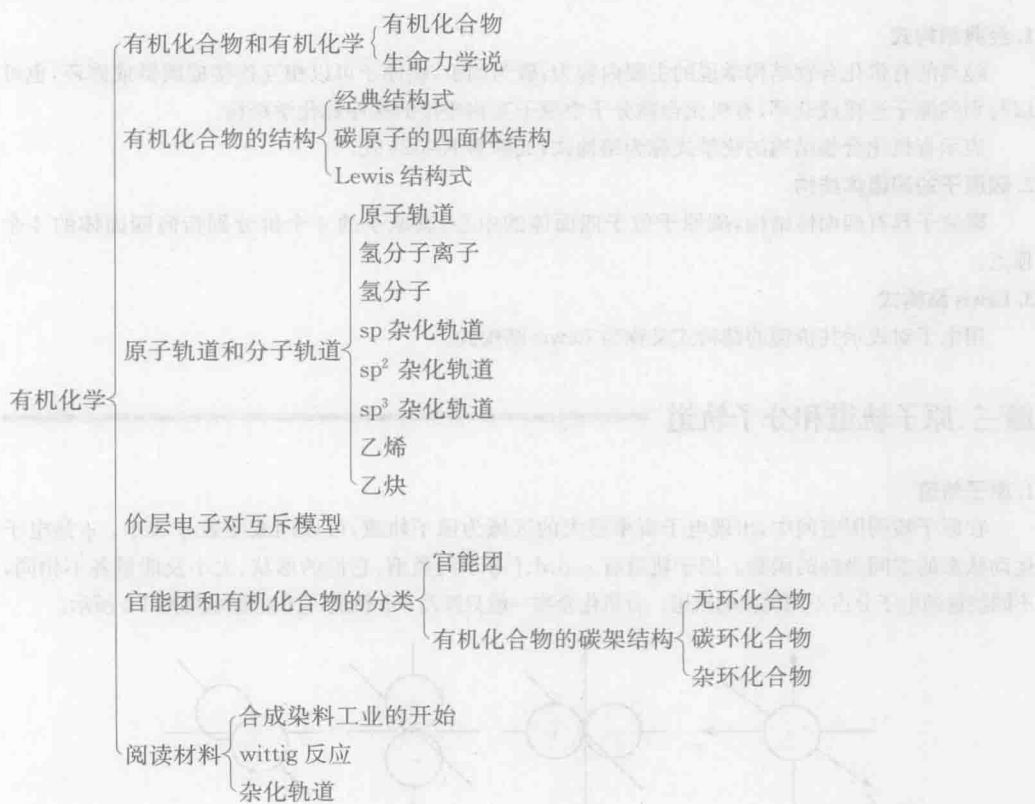
contents

第二十三章 消除反应	243
知识精要	243
历年考研真题评析	247
第二十四章 碳—碳重键的加成反应	249
知识精要	249
历年考研真题评析	254
第二十五章 芳环上的取代反应	255
知识精要	255
历年考研真题评析	257
第二十六章 羰基的亲核加成	258
知识精要	258
历年考研真题评析	262
第二十七章 自由基反应	264
知识精要	264
历年考研真题评析	267
第二十八章 重排反应	268
知识精要	268
第二十九章 周环反应	272
知识精要	272
历年考研真题评析	275
第三十章 氧化和还原	279
知识精要	279
历年考研真题评析	284
第三十一章 芳香性	285
知识精要	285
历年考研真题评析	287

第一章

绪 论

知识网络图



一、有机化合物和有机化学

有机化合物就是碳化合物,绝大多数有机化合物中都含有氢,有机化合物中除碳和氢以外,常见的元素还有氧、氮、卤素、硫和磷,有机化合物一般能燃烧,挥发性较大,固体有机化合物的熔点在 400°C 以下,常不溶于水,有机化合物的反应速率一般较慢,通常需要加热使反应加快,并常伴有副反应发生,产率低,有机化学就是碳化合物的化学。

18 世纪末随着生物学的发展,生命现象的复杂而有序令人震惊,在这种条件下出现了生命力学说,认为在生物体内存在着一种高于物理力和化学力的生命力。

二、有机化合物的结构

1. 经典结构式

经典的有机化合物结构学说的主要内容:碳为四价,碳原子可以相互连接成碳链或碳环,也可以与别的原子连接成杂环,有机化合物分子中原子互相连接的次序称化学结构。

表示有机化合物结构的化学式称为结构式,又称为 Kekulé 式。

2. 碳原子的四面体结构

碳原子具有四面体结构,碳原子位于四面体的中心,碳原子的 4 个价分别指向四面体的 4 个顶点。

3. Lewis 结构式

用电子对表示共价键的结构式又称为 Lewis 结构式。

三、原子轨道和分子轨道

1. 原子轨道

在原子核周围空间中,出现电子概率最大的区域为原子轨道,可以用波函数 ψ 表示。 ψ 是电子运动状态的空间坐标的函数。原子轨道有 s、p、d、f 等不同类型,它们的形状、大小及能量各不相同,不同能量的电子分占不同类型的轨道。有机化合物一般只涉及 s、p 轨道,它们的形状如图 1-1 所示。

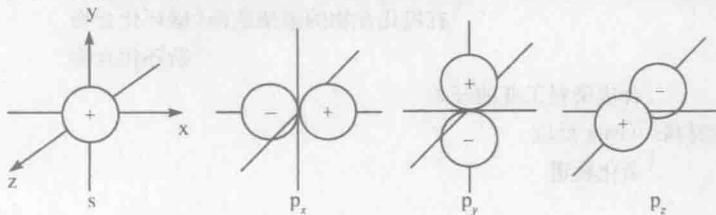


图 1-1 原子轨道示意图

2. 氢分子离子

氢分子离子 H_2^+ 只含有两个质子和一个电子,是最简单的分子,氢分子离子的波函数 ψ 可以近似地用 $1s_A$ 和 $1s_B$ 的线性组合表示:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B)$$

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B)$$

式中 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 为归一化因子(波函数必须经过归一化处理后才有物理意义)。

3. 氢分子

两个氢原子的 $1s$ 轨道互相重叠生成氢分子的轨道。

4. sp 杂化轨道

两个 sp 轨道对轴之间的夹角正好等于 180° ,如图 1-2 所示。

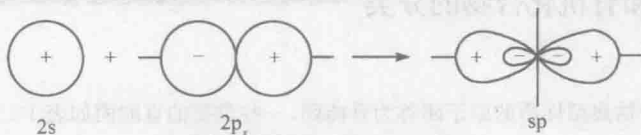


图 1-2 sp 杂化轨道

sp 杂化轨道比 s 轨道或 p 轨道有更强的方向性,可以同其他原子的原子轨道更有效地重叠。

5. sp^2 杂化轨道

一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道(例如一个 $2p_x$ 和一个 $2p_y$)进行线性组合,得到 3 个等同的方向性更强的 sp^2 轨道,如图 1-3 所示。

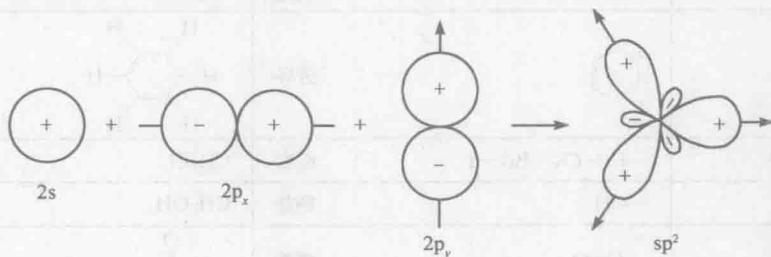


图 1-3 sp^2 杂化轨道

它们对称轴在同一平面内,彼此之间的夹角为 120° 。

6. sp^3 杂化轨道

碳原子的电子构型的 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。在价键法中是把一个电子由 $2s$ 激发到 $2p$ 轨道,然后将一个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道进行线性组合,得到 4 个等同的方向性更强的 sp^3 杂化轨道。 sp^3 杂化轨道的对称轴彼此之间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。

7. 乙烯

在乙烯分子中,所有的原子都在同一平面内,两个碳原子以 sp^2 杂化轨道互相重叠,并以 sp^2 杂化轨道分别与四个氢原子的 $1s$ 轨道相重叠,生成五个 σ 键:一个 C—C 键和四个 C—H 键,在两个碳原子上各剩下一个 $2p_z$ 轨道,它们可以组合成两个分子轨道,一个是成键轨道(π),另一个是反键轨道(π^*)。

8. 乙炔

在乙炔分子中两个碳原子和两个氢原子在同一条直线上。

四、价层电子对互斥模型

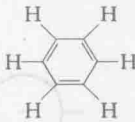
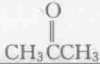
价层电子对互斥模型简称 VSEPR 模型,VSEPR 模型的基本假定是:决定中心原子立体结构(指共价键的方向)的首要因素是它的价电子层中,成键电子对及非成键电子对(即孤电子对)之间的相互作用。由于电子对之间的相互排斥,它们之间保持最大的平均距离。

五、官能团和有机化合物的分类

1. 官能团

决定一类化合物典型性质的原子团称为官能团,一些重要的官能团如表 1-1 所示。

表 1-1 一些重要的官能团

化合物的类别	官能团		实例	
烷烃	无		CH_4	甲烷
烯烃		烯键	$CH_2=CH_2$	乙烯
炔烃	$-C\equiv C-$	炔键	$HC\equiv CH$	乙炔
芳烃		芳环		苯
卤代烃	$-F, -Cl, -Br, -I$	卤素	CH_3Cl	氯甲烷
醇	$-OH$	羟基	CH_3OH	甲醇
醛或酮		羰基		丙酮
羧酸		羧基		醋酸
胺	$-NH_2$	氨基	CH_3NH_2	甲胺
		亚氨基	$(CH_3)_2NH$	二甲胺
			$(CH_3)_3N$	三甲胺
磺酸	$-SO_3H$	磺基	CH_3SO_3H	甲磺酸

2. 有机化合物的碳架结构

(1) 无环化合物

因为油脂含有这种开链结构,所以这类化合物又叫做脂肪族化合物。

(2) 碳环化合物

这类化合物分子中含有完全由碳原子组成的碳环。它又可以分为两类:①脂环族化合物,它们的性质与脂肪族化合物相似,因此叫做脂环族化合物;②芳香族化合物,芳香族化合物具有一些特殊的性质,大多数含有苯环。

(3) 杂环化合物

这类化合物分子中都含有由碳原子和其他原子组成的杂环。成环的原子除碳以外,都叫做杂原子。常见的杂原子为氧、硫和氮。

六、阅读材料

1. 合成染料工业的开始

Perkin 开创了合成染料这一新的工业领域。

2. Wittig 反应

一种能生成烯键的新反应。

3. 杂化轨道

杂化轨道由 s 轨道和 p 轨道线性组合而成。

sp^3 杂化轨道的波函数为

$$\psi_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y + d_1 p_z$$

$$\psi_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y + d_2 p_z$$

$$\psi_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y + d_3 p_z$$

$$\psi_4 = a_4 s + b_4 p_x + c_4 p_y + d_4 p_z$$

sp^2 杂化轨道的波函数为

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{2} p_z$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} s + \sqrt{2} (-p_x \cos 60^\circ + p_y \cos 30^\circ)$$

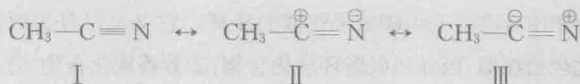
$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} s - \sqrt{2} (-p_x \cos 60^\circ - p_y \cos 30^\circ)$$

sp 杂化轨道的波函数为

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p_x) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (s - p_x)$$

历年考研真题评析

题1 (上海大学,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

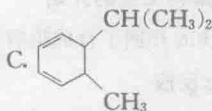
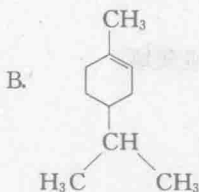
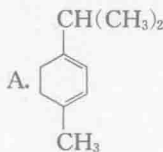
C. I式最小,II式最大

D. III式最大,II式次之,I式最小

分析 I式最稳定。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 选B。

题2 (大连理工大学,2006)下列化合物中,最稳定的是()。



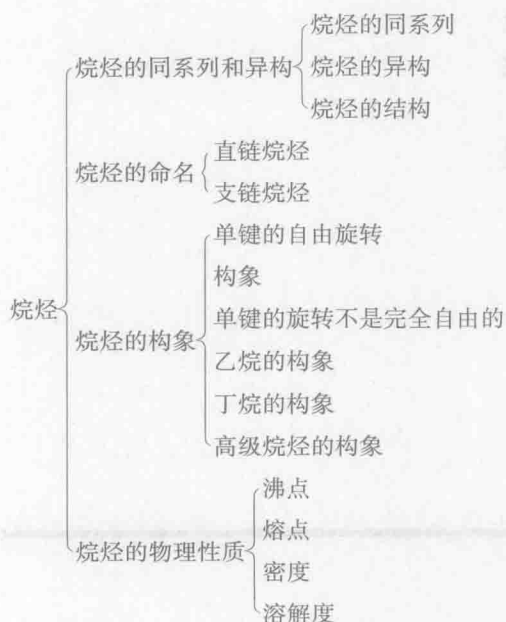
分析 存在双键与双键间的共轭作用、甲基与双键间的 $p-\pi$ 共轭作用。

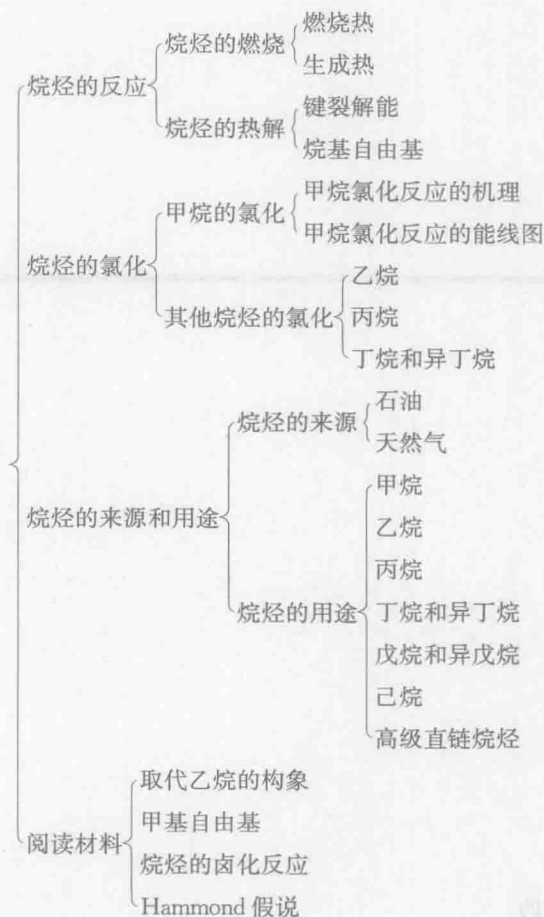
解 选A。

第二章

烷 烃

知识网络图





知识精要

一、烷烃的同系列和异构

1. 烷烃的同系列

(1) 同系列: 两个烷烃分子式间之差为 CH_2 或其倍数, 这些烷烃的性质也很相似, 这样的一系列化合物叫做同系列。同系列中的各个化合物彼此互称为同系物, CH_2 则叫做同系列的系差。

(2) 通式: 烷烃同系列的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

2. 烷烃的异构

分子中原子互相连接的方式和次序叫做构造,以前也叫做结构,烷烃的异构是由于分子中碳链不同而产生的,常用折线来表示烷烃的构造,折线的转折点和两端的两点都代表一个碳原子。

3. 烷烃的结构

烷烃分子中碳原子以 sp^3 杂化轨道互相重叠,生成碳—碳 σ 键,碳原子以 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道重叠,生成碳—氢 σ 键。

二、烷烃的命名

1. 直链烷烃

在系统命名法中,用烷字表示化合物属于烷烃同系列,在烷字前面将分子中所含碳原子的数目表示出来,碳原子从一个到十个依次用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示,十一个碳原子以上用汉字数字表示。

2. 支链烷烃

(1) 选择分子中最长的碳链作为主链,写出相当于主链的直链烷烃的名称,把它作为母体。

(2) 把支链当作取代基。

直链烷烃链端碳原子上去掉一个氢原子生成的基,叫做某(烃)基。

$CH_3CH_2 \cdots CH$ —型的基叫做仲某(烃)基



$(CH_3)_2CH \cdots CH_2$ —型的基叫做异某(烃)基



$CH_3CH_2 \cdots C$ —型的基叫做叔某(烃)基



$(CH_3)_3CCH_2$ —叫做新戊基

(3) 将主链上的碳原子编号,从离取代基最近的一端开始,将取代基的位置(用阿拉伯数字表示)和名称写在母体名称的前面(阿拉伯数字与汉字之间应加一短线“—”,读作位)。

(4) 在选择最长碳链作为主链时,若有两种可能,应选择取代基最多的碳链。

三、烷烃的构象

1. 单键的自由旋转

van't Hoff 在 1898 年明确提出了 C—C 单键围绕键轴自由旋转的概念。

2. 构象

由于围绕单键的旋转而产生的分子中原子在空间的不同排列方式称为构象。