

高校经典教材同步辅导丛书
配套高教版·邢其毅等主编

九章丛书

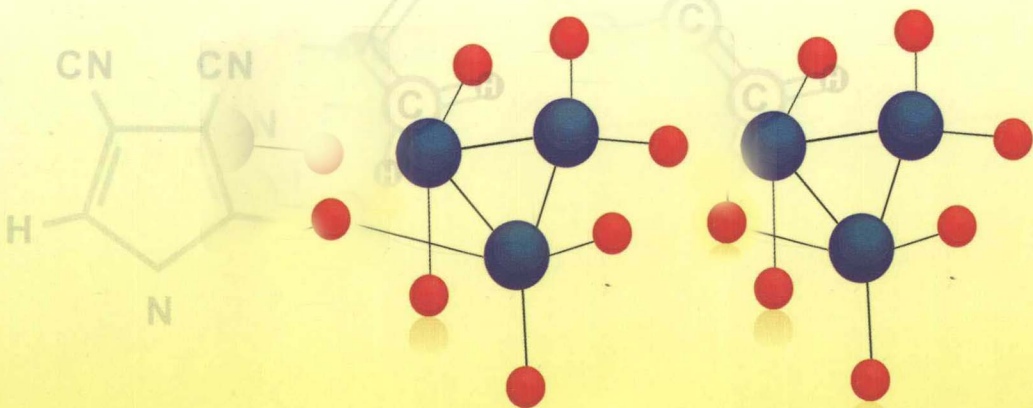
基础有机化学

(第三版·上册)

同步辅导及习题全解

主 编 苏志平

- ◆ 知识点窍 ◆ 逻辑推理 ◆ 习题全解
- ◆ 全真考题 ◆ 名师执笔 ◆ 题型归类



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

新版

高校经典教材同步辅导丛书

基础有机化学(第三版·上册)

同步辅导及习题全解

主 编 苏志平



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

编 委 会

(排名不分先后)

程丽园	李国哲	陈有志	苏昭平
郑利伟	罗彦辉	邢艳伟	范家畅
孙立群	李云龙	刘 岩	崔永君
高泽全	于克夫	尹泉生	林国栋
黄 河	李思琦	刘 闯	侯朝阳

前 言

“基础有机化学”是化学、生物、制药专业重要的课程之一,也是许多专业研究生入学考试的必考科目。很多学生在学习中存在一定困难,不能将课上学习的理论与实际问题联系起来,出现“课上能听懂,作业不会做”的现象。本书集多位资深教授的经验于一体,针对读者的常见困惑,引导学生把理论知识与实际问题、习题紧密地联系起来,举一反三,既巩固了理论知识,又提高了解题能力。

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。考虑到读者的不同情况,本辅导书以教材内容为依据,对教材的主要内容、基本公式进行了知识点归纳,并对教材的课后习题进行了全面解答。我们在内容上作了以下安排:

1. 知识点归纳:对每章知识点做了简练概括,梳理了各知识点之间的脉络联系,使读者在各章学习过程中目标明确、有的放矢。

2. 典型例题与解题技巧:精选各类题型,涵盖本章多数知识点,对题目进行深入详细的讨论和分析,并引导学生思考问题,拓展思路。

3. 课后习题全解:教材中课后习题丰富、类型多样,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。我们对教材课后的全部习题给出了详细解答。

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

编者

2010年12月

目 录

第一章 绪 论	1
知识点归纳	1
典型例题与解题技巧	3
课后习题全解	4
第二章 有机化合物的分类 表示方式 命名	12
知识点归纳	12
典型例题与解题技巧	13
课后习题全解	15
第三章 立体化学	41
知识点归纳	41
典型例题与解题技巧	43
课后习题全解	44
第四章 烷烃 自由基取代反应	65
知识点归纳	65
典型例题与解题技巧	66
课后习题全解	68
第五章 紫外光谱 红外光谱 核磁共振和质谱	78
知识点归纳	78
典型例题与解题技巧	82
课后习题全解	85
第六章 脂肪族饱和碳原子上的亲核取代反应 β -消除反应	120
知识点归纳	120
典型例题与解题技巧	122
课后习题全解	124
第七章 卤代烃 有机金属化合物	140
知识点归纳	140
典型例题与解题技巧	141

课后习题全解	143
第八章 烯烃 亲电加成 自由基加成 共轭加成	154
知识点归纳	154
典型例题与解题技巧	156
课后习题全解	158
第九章 炔 烃	189
知识点归纳	189
典型例题与解题技巧	191
课后习题全解	193
第十章 醇和醚	204
知识点归纳	204
典型例题与解题技巧	207
课后习题全解	210
第十一章 苯和芳香烃 芳香亲电取代反应	241
知识点归纳	241
典型例题与解题技巧	243
课后习题全解	245
第十二章 醛和酮 亲核加成 共轭加成	266
知识点归纳	266
典型例题与解题技巧	269
课后习题全解	272
第十三章 羧 酸	300
知识点归纳	300
典型例题与解题技巧	302
课后习题全解	303

第一章

绪论

知识点归纳

一、有机化合物的特性

有机物具有与无机物不同的性能:①分子组成复杂;②容易燃烧;③熔点低,一般在 400℃ 以下;④难溶于水;⑤反应速率比较慢;⑥副反应较多等。

二、结构概念和结构理论

1. Kekulé A(凯库勒)及 Couper A(古柏尔)的两个重要基本规则

- (1)碳原子是四价的。
- (2)碳原子自相结合成键。

2. 结构的概念

分子不是原子的简单堆积,而是通过复杂的化学结合力按一定的顺序排列起来的,这种原子之间的相互关系及结合方式就是该化合物的化学结构。

3. 有机化合物结构的几种表示方法

有机化合物结构的 3 种表示方法:构造式、球棍模型、伞形式。

三、化学键

1. 原子核外电子的排布规律

- (1)Pauli 不相容原理:每个轨道最多只能容纳两个电子,且自旋相反配对。
- (2)能量最低原理:电子尽可能占据能量最低的轨道,原子轨道离核越近,受核的静电吸引力越大,能量也越低,故轨道能级顺序是 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s$ 。
- (3)洪特规则:有几个简并轨道(能量相等的轨道)而又无足够的电子填充时,必须在几个简并轨道逐一地各填充一个自旋平行的电子后才能容纳第二个电子。

2. 化学键

- (1)化学键的概念。

将分子中的原子结合在一起的作用力称为化学键。

(2) 化学键的类型。

①离子键:依靠正、负离子间的静电引力而形成的化学键称为离子键,离子键无方向性和饱和性,它的强度与正、负离子所带的电价成正比,与正、负离子间的距离成反比。

②金属键:使金属原子结合成金属晶体的化学键称为金属键,金属键无方向性和饱和性。

③电子云重叠越多,形成的键越强,即共价键的键能与原子轨道重叠程度成正比,因此要尽可能在电子云密度最大的地方重叠,这就是共价键的方向性。

④能量相近的原子轨道可进行杂化,组成能量相等的杂化轨道。

3. 价键理论的局限性

只能用来表示两个原子相互作用而形成的共价键,即分子中的价电子是被定域在一定的化学键的两个原子核区域内运动(电子定域),因此对单键、双键交替出现的多原子分子形成的共价键(共轭双键)就无法形象地表示,出现的现象也无法解释。

4. 分子轨道理论

(1) 分子轨道理论的内容。

①分子中电子的各种运动状态,即分子轨道,用波函数(状态函数) φ 表示。分子轨道也有不同能级,每一轨道也只能容纳两个自旋相反的电子,电子也是首先占据能量最低的轨道,按能量的增高,依次排上去。

②按照分子轨道理论,原子轨道的数目与形成的分子轨道数目是相等的,分子轨道是由原子轨道线性组合而成的,形成成键轨道和反键轨道,其中成键轨道的能量较原子轨道的能量高,反键轨道的能量较原子轨道的能量低。

③原子轨道组成分子轨道还必须具备能量相近、电子云最大重叠、对称性相同三个条件。

(2) 与价键理论的关系。

与价键理论不同的是,分子轨道理论认为在有些多原子分子中,共价键的电子不局限在两个原子核区域内运动,即电子可以离域,这样有些用价键理论难以解释的问题用分子轨道理论可以解释。但在解释定位效应等方面价键理论又比分子轨道理论方便。因此这两种理论目前都在使用,并互为补充。

5. 共价键的键长、键能、键角

(1)键长:形成共价键的两个原子核间的平均距离称为共价键的键长。

(2)键角:分子内同一原子形成的两个化学键之间的夹角称为键角。

(3)键解离能和平均键能:断裂或形成分子中某一个键所消耗或放出的能量称为键解离能。标准状况下,双原子分子的键解离能就是它的键能;对于多原子分子,某一种键的键能就是分子中该类键的平均键解离能——平均键能。

四、酸碱的概念

1. 碱电离理论

理论要点:凡在水溶液中能电离并释放出 H^+ 的物质叫酸,能电离出 OH^- 的物质叫碱。

2. 碱溶剂理论

理论要点:能生成与溶剂相同的正离子者为酸,能生成和溶剂相同的负离子者为碱。

3. 酸碱质子理论

该理论又称勃朗斯特-劳里质子理论,其要点是:酸是质子的给予体,碱是质子的接受体。

一个酸释放质子后就变成它的共轭碱,一个碱结合质子后就变成它的共轭酸。

在 25℃ 时,酸的解离常数 K_a 与其共轭碱的解离常数 K_b (或碱的解离常数 K_b 与其共轭酸的解离常数 K_a) 间有如下关系:

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}, \quad pK_a + pK_b = 14$$

其中,强酸的共轭碱为弱碱,弱酸的共轭碱为强碱;强碱的共轭酸为弱酸,弱碱的共轭酸为强酸。

4. 酸碱电子理论

酸碱电子理论又称路易斯(Lewis)酸碱理论,其要点是:酸是电子的接受体,碱是电子的给予体。酸碱反应是酸从碱中接受一对电子,形成配价键,得到一个加合物。实际上 Lewis 酸是亲电试剂, Lewis 碱是亲核试剂。

5. 软硬酸碱概念

1963 年, Pearson R G (皮尔逊)在前人工作的基础上提出了软硬酸碱的概念。它将体积小、正电荷数高、可极化性低的中心原子称做硬酸,体积大、正电荷数低、可极化性高的中心原子称做软酸。将电负性高、极化性低、难被氧化的配位原子称为硬碱,反之为软碱。并提出“硬亲硬、软亲软”的经验规则。

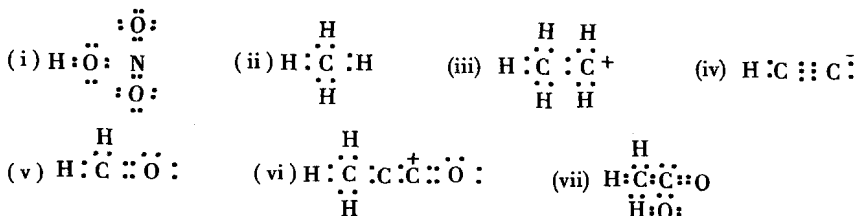
典型例题与解题技巧

例 1 写出下列分子或离子的一个或几个可能的 Lewis 结构式,如有孤电子对,请用黑点标明。

- (i) HNO_3 (ii) CH_4 (iii) C_2H_5^+ (iv) $\text{HC}\equiv\text{C}^-$ (v) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (vi) $\text{C}_2\text{H}_3\text{C}^+=\text{O}$
(vii) CH_3COO^-

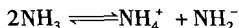
【逻辑推理】 在 Lewis 结构式中,用黑点表示电子,两个原子之间的一对电子表示共价单键。

【解题过程】



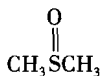
例 2 回答下列问题:

- (i) 在下列反应中,液 NH_3 是酸还是碱? 为什么?

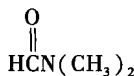


(ii) 为什么 NH_3 的碱性比 H_2O 强?

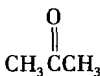
(iii) 为什么下列四种溶剂都可以看做是 Lewis 碱性溶剂?



二甲亚砜
(DMSO)



二甲基甲酰胺
(DMF)

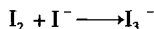


丙酮



吡啶
(Py)

(iv) 在下列反应中, 哪个反应物是 Lewis 酸? 哪个反应物是 Lewis 碱? 试分析该反应易于发生的原因。



【解题过程】 (i) NH_3 既是酸, 又是碱。因为一分子液氨提供孤电子对参与反应, 所以是碱, 而另一个分子液氨接受了一对电子, 所以同时又是酸。

(ii) NH_3 的氮上有孤电子对, H_2O 的氧上也有孤电子对, 但 N 的电负性为 3.1, 氧的电负性为 3.5, 亦即氧对电子的吸引力大于氮, 氮上的孤电子对比氧上的孤电子对更易给出, 所以 NH_3 的碱性比 H_2O 的碱性强。

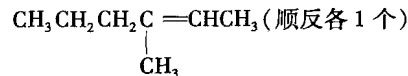
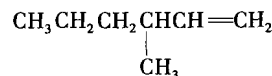
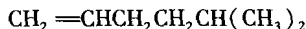
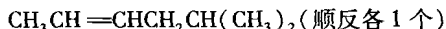
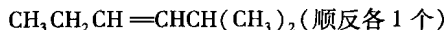
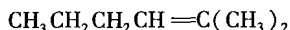
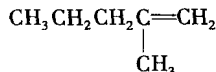
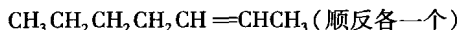
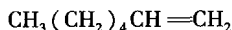
(iii) 根据 Lewis 酸碱电子理论: 凡是能给出电子对的分子、离子或原子团都是碱。上述四种溶剂中都有可供利用的电子对, 所以这四种溶剂都可以看做是 Lewis 碱性溶剂。

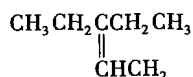
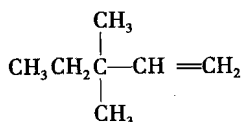
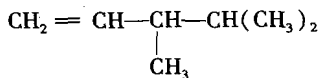
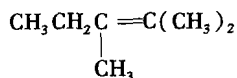
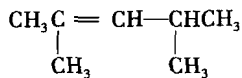
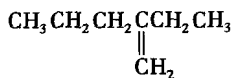
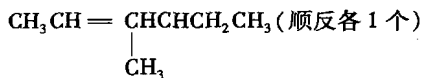
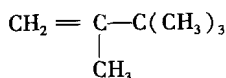
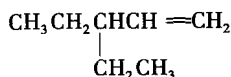
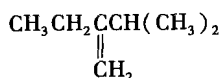
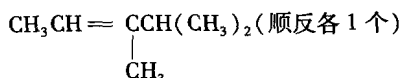
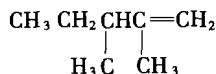
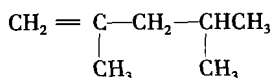
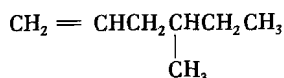
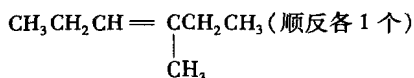
(iv) I^- 可提供电子对, 是典型的 Lewis 碱, 而 I_2 虽然是闭壳层分子, 但其反键轨道的能级很低, 从而可以作为空轨道而接受电子, 即 I_2 显示了 Lewis 的酸性, 所以 I_2 与 I^- 易于发生反应。

课后习题全解

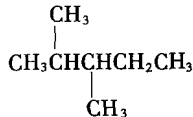
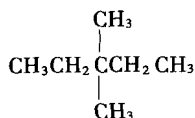
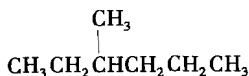
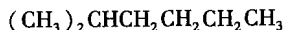
习题 1-1 异构体是指原子组成相同但结构不同的化学式, 它是按照双键、取代基的位置以及主链中碳原子的个数来依次写出。

【解题过程】 (i) C_7H_{14} 符合链形单烯烃的通式 C_nH_{2n} , 所以分子式为 C_7H_{14} 的所有链形单烯烃均符合题意要求, 共有 36 个链形碳架异构体, 结构式如下:

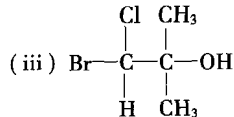
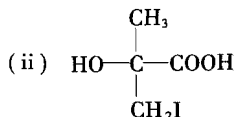
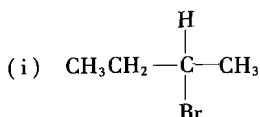




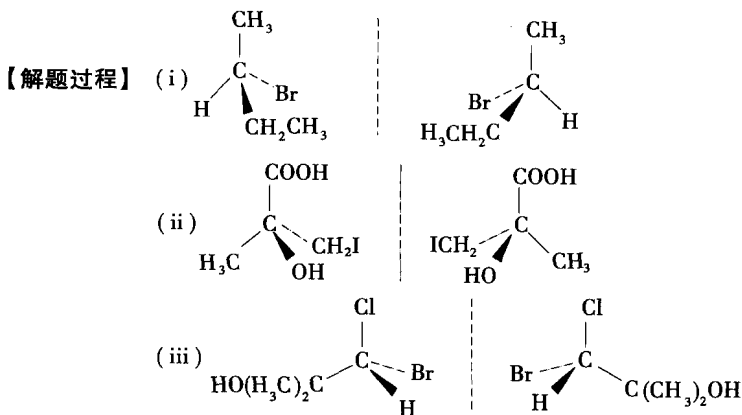
(ii) B_7H_{16} 符合链形烷烃的通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 所以分子式为 C_7H_{16} 的所有链形烷烃均符合题意要求, 共有 9 个链形碳架异构体, 结构式如下:



习题 1-2 用伞形式表达下列化合物的两个立体异构体。

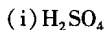


【逻辑推理】 题中每一个化合物分子都含有一个手性碳,因此每个化合物均有两个立体异构体。

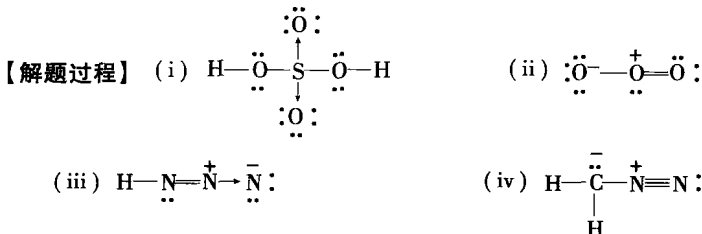


习题 1-3 略,答案见例 1。

习题 1-4 根据八隅规则,在下列结构式上用黑点标明所有的孤电子对。



【逻辑推理】 氢外层具有两电子的惰性气体氦的构型,氟、碳外层具有八电子氖的构型,称为“八隅规则”。标明孤电子对即把 Lewis 结构式中的一对成键电子用一短线表示即可。



习题 1-5 下列化合物中,哪些是离子化合物? 哪些是极性化合物? 哪些是非极性化合物?



【解题过程】 离子化合物有 NaCl , LiBr ; 极性化合物有 CH_3Cl , CH_3OH ; 非极性化合物有 Cl_2 , CH_4 , CH_3CH_3 。

习题 1-6 结合表 1-1 中的数据回答下列问题:

(i) 甲烷、乙烯、乙炔中的 C—H 键键长为什么不同?

(ii) 烷烃、烯烃、炔烃中的碳碳键键长为什么不同?

(iii) 卤甲烷中的碳卤键的键长为什么不同?

表 1-1 一些共价键的键长(单位:pm)

化合物	键	键长	化合物	键	键长	化合物	键	键长	化合物	键	键长
甲烷	C—H	109	烷烃	C—C	154	三甲胺	C—N	147	氟甲烷	C—F	142
乙烯	C—H	107	烷烃	C=C	134	尿素	C—N	137	氯甲烷	C—Cl	177
乙烯	C—H	105	炔烃	C≡C	120	乙腈	C≡N	115	溴甲烷	C—Br	194
苯	C—H	108	乙腈	C—C	149	甲醚	C—O	144	碘甲烷	C—I	213
硫脲	C=S	164	丙烯	C—C	150	甲醛	C=O	121	氯乙烷	C—Cl	169

【解题过程】 (i) 甲烷中碳为 sp^3 杂化, 乙烯中碳为 sp^2 杂化, 乙炔中碳为 sp 杂化。由于杂化方式不同, 则碳原子半径就不同, C—H 键键长也就不同。

(ii) 烷烃中碳碳键为单键, 烯烃中碳碳键为双键, 炔烃中碳碳键为三键, 碳碳单键比碳碳双键长, 而碳碳双键又比碳碳三键长。

(iii) 不同的卤甲烷中因卤原子半径不同, 故其碳卤键键长也不同。

习题 1-7 结合表 1-2 中的数据回答下列问题:

(i) 哪些化合物分子中的原子都在同一平面中?

(ii) 哪些化合物分子中的原子都在一条直线上?

(iii) 哪些化合物分子中的原子处在两个相互垂直的平面中?

(iv) 哪些化合物分子中的碳原子都是 sp^3 杂化轨道?

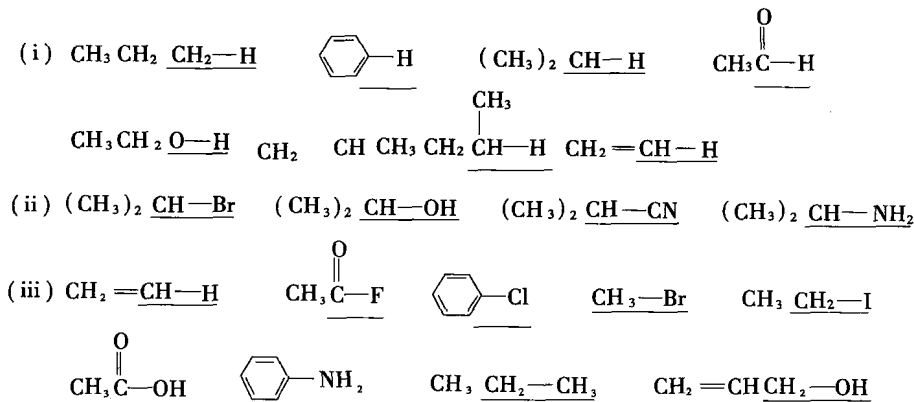
表 1-2 键角

化合物	角	键角	化合物	角	键角
甲烷	$\angle HCH$	$109^\circ 28'$	丙二烯	$\angle CCC$	180°
乙烯	$\angle HCC$	$122^\circ \pm 2$	苯	$\angle CCH$	120°
	$\angle HCH$	$116^\circ \pm 2$	环己烷	$\angle CCC$	$109^\circ 28'$
乙炔	$\angle HCC$	180°			

【逻辑推理】 本题考查了键角和分子的几何形状, 对于特殊的键角需要理解记忆。

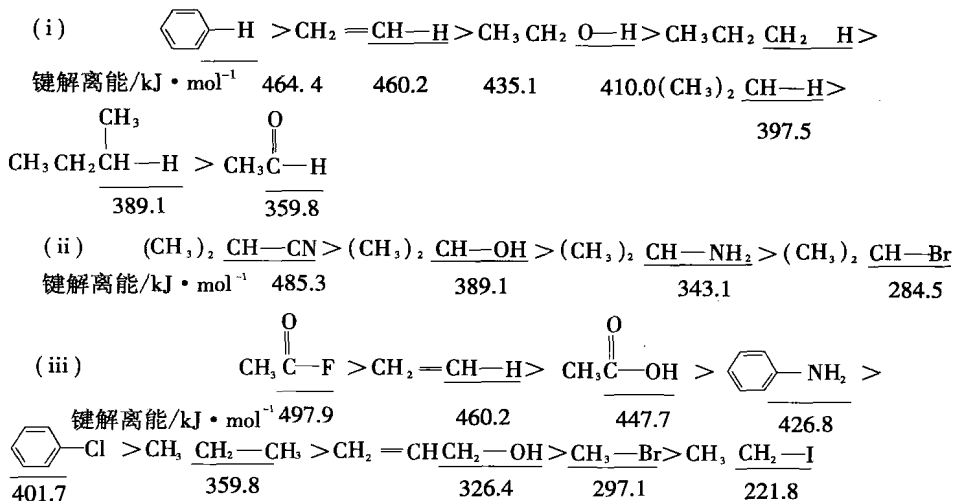
- 【解题过程】 (i) 乙烯, 乙炔, 苯 (ii) 乙炔
(iii) 丙二烯 (iv) 甲烷, 环己烷

习题 1-8 将下列各组化合物按键解离能(只考虑下划线的键)由大到小的顺序排列。



【逻辑推理】 化合物中键越稳定, 越不容易断裂, 则键解离能越大。

【解题过程】



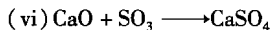
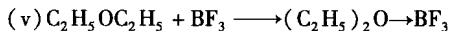
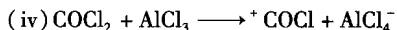
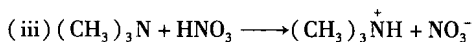
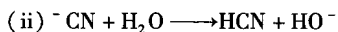
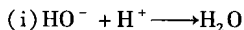
习题 1-9 按酸碱的质子论, 下列化合物哪些为酸? 哪些为碱? 哪些既能为酸, 又能为碱?



【逻辑推理】 该题考查了对酸碱质子理论的理解, 理论认为酸是质子的给予体, 碱是质子的接受体。

【解题过程】 HI , NH_4^+ , HClO_4 为酸; NH_2OH , SO_4^{2-} , I^- 和 CN^- 为碱; H_2O , HCO_2^- 和 HS^- 既能作为酸, 又能作为碱。

习题 1-10 按酸碱的电子论, 在下列方程中, 哪个反应物是酸? 哪个反应物是碱?



【逻辑推理】 酸碱电子理论认为酸是电子的接受体,碱是电子的给予体。

【解题过程】 (i) H^+ 为酸, HO^- 为碱;

(ii) H_2O 为酸, ^-CN 为碱;

(iii) HNO_3 为酸, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 为碱;

(iv) AlCl_3 为酸, COCl_2 为碱;

(v) BF_3 为酸, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 为碱;

(vi) SO_3 为酸, CaO 为碱。

习题 1-11 下面是 10 位诺贝尔化学奖获得者。请问:他们各是哪国科学家? 分别于哪一年获诺贝尔化学奖? 获奖的原因是什么?

(i) Emil Fischer

(ii) Victor Grignard

(iii) A Dolf Windaus

(iv) Sir Walter Haworth

(v) Sir Robert Robinson

(vi) Otto Diels

(vii) Giulio Natta

(viii) Luis Federico Leloir

(ix) Roald Hoffmann

(x) Alan Gmac Diarmld

【解题过程】 (i) Emil Fischer:德国有机化学家,1902 年获诺贝尔奖,获奖原因:合成糖和嘌呤衍生物。

(ii) Victor Grignard:德国有机化学家,1912 年获诺贝尔奖,获奖原因:发明 Grignard 试剂和对有机合成的贡献。

(iii) A Dolf Windaus:德国化学家,1928 年获诺贝尔奖,获奖原因:发现维生素 D_2 。

(iv) Sir Walter Haworth:英国化学家,1937 年获诺贝尔奖,获奖原因:糖类化学、维生素化学研究成果。

(v) Sir Robert Robinson:英国化学家,1947 年获诺贝尔奖,获奖原因:生物碱和其他植物制品研究成果。

(vi) Otto Diels:德国化学家,1950 年获诺贝尔奖,获奖原因:发现双烯合成反应。

(vii) Giulio Natta:意大利化学家,1963 年获诺贝尔奖,获奖原因:提出立体有择聚合理论。

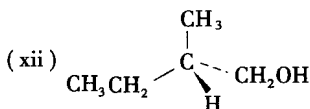
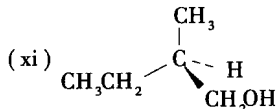
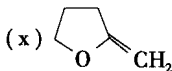
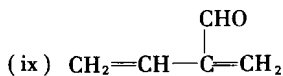
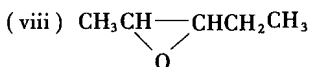
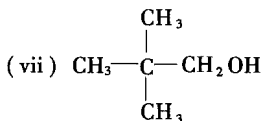
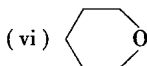
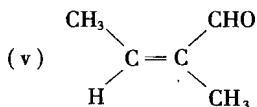
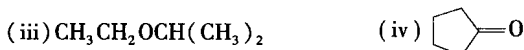
(viii) Luis Federico Leloir:阿根廷生物化学家,1970 年获诺贝尔奖,获奖原因:研究生物化学而取得许多重要成果。

(ix) Roald Hoffmann:美国化学家,1981 年获诺贝尔奖,获奖原因:提出了分子轨道对称守恒理论。

(x) Alan Gmac Diarmid:美国化学家,2000 年获诺贝尔奖,获奖原因:成功开发了导电性高分子

材料。

习题 1-12 下列 12 个有机化合物,哪些互为同分异构体?



【逻辑推理】 同分异构体是具有相同的分子式但结构式不同的化合物。

【解题过程】 (i), (ii), (vi), (viii) 互为同分异构体, 分子式均为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$;

(iii), (vii), (xi), (xii) 互为同分异构体, 分子式均为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$;

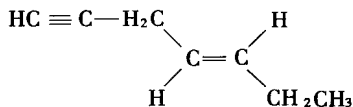
(iv), (v), (x) 互为同分异构体, 分子式均为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$;

(ix) 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$, 没有同分异构体。

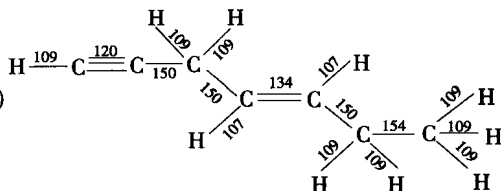
习题 1-13 (i) 根据教材表 1-3 推测下面化合物分子中各碳氢键和各碳碳键的键长数据(近似值)。

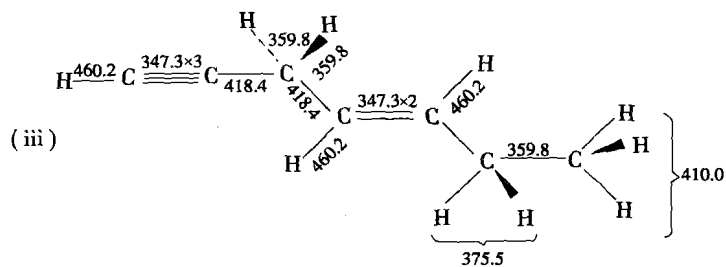
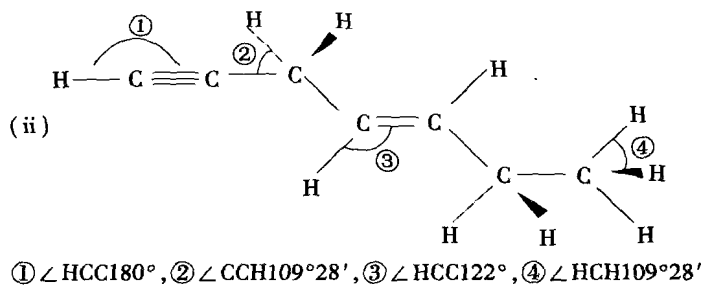
(ii) 根据教材表 1-4 推测下面化合物分子中各键角的数据(从左至右排列)(近似值)。

(iii) 根据教材表 1-5 推测下面化合物分子中各碳氢键和各碳碳键的键解离能数据(近似值)。



【解题过程】 (i)





习题 1-14 略, 答案见例 2。