

· 全国高等学校配套教材
· 供药学类专业用

有机化学 学习指导

· 主编 王礼琛

 人民卫生出版社

供 药 学 类 专 业 用

ISBN 7-117-03979-5



9 787117 039796 >

定价：20.00 元

责任编辑 曹锦花

封面设计 赵京津

版式设计 何美玲

责任校对 杨丽琴

全国高等学校配套教材

供药学类专业用

有机化学学习指导

主 编 王礼琛

编 者 (以姓氏笔画为序)

王礼琛 (中国药科大学)

宋宏锐 (沈阳药科大学)

张佩瑛 (北京大学药学院)

吴秋业 (上海第二军医大学药学院)

陆 涛 (中国药科大学)

孟昭力 (山东大学药学院)

罗 智 (华中科技大学同济药学院)

郭 丽 (四川大学华西药学院)

薛德钧 (江西中医学院)

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指导/王礼琛主编. —北京:
人民卫生出版社, 2003.12
ISBN 7 - 117 - 03979 - 5

I. 有… II. 王… III. 有机化学 - 医学院校 - 自学
参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 104544 号

有机化学学习指导

主 编: 王礼琛
出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 67616688)
地 址: (100078) 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼
网 址: <http://www.pmph.com>
E - mail: pmph@pmph.com
印 刷: 三河市尚艺印装有限公司
经 销: 新华书店
开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 14.75
字 数: 342 千字
版 次: 2003 年 12 月第 1 版 2004 年 4 月第 1 版第 2 次印刷
标准书号: ISBN 7-117-03979-5/R·3980
定 价: 20.00 元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究
(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

内 容 简 介

本书共十九章，每章均以结构和性质为主线，对各章的内容进行归纳和小结，便于读者更好地掌握基本内容和重点内容；并通过典型例题或难题的解析，引导读者拓宽解题思路。为提高读者分析问题和解决问题的能力，每章都配有大量的习题，供读者演练。书中的所有习题均给出答案，便于读者自学。

本书可供高等学校医药、化学、化工等专业的本科生及教师使用，也可作供报考研究生者复习参考。

前 言

有机化学是高等学校本科教学的一门重要的基础课。演练习题是有机化学理论课教学中一个必不可少的环节。学生通过习题的演练,不仅能考察其对所学知识的理解和运用情况,而且对培养科学的思维方法有所帮助。

为了培养和提高学生分析问题和解决问题的能力,满足学生复习的要求,更好地配合使用倪沛洲教授主编的《有机化学》(卫生部规划教材第5版)教材,我们编写了以加强基本训练为主的《有机化学学习指导》一书,作为教学参考书。

本书在章次编排上与《有机化学》第5版教材同步。每章均由四部分组成:内容提要、解题示例、习题和参考答案(包括教材中的练习题和本书的习题参考答案)。“内容提要”对各类化合物的结构、性质、反应和制备方法进行简明扼要的归纳小结,突出重点。在“解题示例”中,通过典型例题的解析,提供学生解题思路,同时指出学生在学习中容易混淆的概念、常易出现的错误。在此基础上,配以大量的习题,供学生演练,以提高其解题能力和自学能力。

从作者多年教学经验中了解到,学生在解合成题时,往往缺少思路。为此,本书在第十二章还增写了有机合成的内容。对设计合成路线的过程中,经常需要考虑的问题以及常见的反应类型,从碳链增长、缩短、成环和官能团的转换等几方面进行了总结。

参加本书编写有中国药科大学、沈阳药科大学、北京大学药学院、山东大学药学院、江西中医学院、四川大学华西药学院、华中科技大学同济药学院、上海第二军医大学药学院8个院校的9位教授、副教授。限于编者的水平及时间仓促,书中难免有不妥之处,恳请读者批评指正。

王礼琛

2003年8月

目 录

第一章	绪论	1
√第二章	烷烃和环烷烃	10
√第三章	立体化学基础	22
√第四章	卤代烷	34
√第五章	醇和醚	43
√第六章	烯烃	55
√第七章	炔烃和二烯烃	67
√第八章	芳烃	79
√第九章	羰基化合物	97
√第十章	酚和醌	111
√第十一章	羧酸和取代羧酸	125
第十二章	羧酸衍生物	138
第十三章	有机含氮化合物	159
第十四章	杂环化合物	176
第十五章	周环反应	194
第十六章	氨基酸	207
第十七章	糖类	213
第十八章	核酸	220
第十九章	类脂	224

第一章 绪论

一、内容提要

(一) 有机化学学科发展概况和学习有机化学的重要性

(二) 与化学键有关的重要内容

离子键, 共价键, 配位键, 原子轨道, 电子云, 共价键的形成, 价键法(电子配对法), 杂化轨道理论, 碳原子的三种杂化状态, 分子轨道, 成键轨道, 反键轨道, 键长, 键角, 键能, 键的极性和极化度, 共价键的均裂和异裂。

这些内容是学习各类有机化合物的结构和反应的极为重要的基础。

(三) 有机化合物结构的表示

1. 凯库勒结构式 根据价键规则将化合物的分子式画成的结构式称凯库勒(Kekule)式, 它反映了分子中原子连接的顺序和方式即构造。最初是把分子中所有价键都画出, 现称其为蜘蛛式, 但书写麻烦, 占的篇幅大, 所以现在一般采用结构简式(又称缩写式)或键线式。

2. 路易斯结构式 路易斯(Lewis)结构式又称为电子式。将凯库勒结构式中的共价键用电子对表示, 比凯库勒结构式又进了一步。若分子中的原子上有未用电子, 亦要用电子对表示出来。

(四) 有机化合物结构的测定

无论是合成的还是从天然物中提取的有机化合物, 都要经仔细地分离提纯, 用元素定性和定量分析求出其经验式, 再根据其分子量得出分子式(现在用质谱可直接测得分子量和分子式)。结构式的测定可用化学法和波谱法, 两者配合使用。波谱法发展很快, 现一般用波谱法, 必要时用化学法配合。

1. 红外光谱(IR) 红外光谱图的官能团特征吸收峰区($4000 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 频区), 是确定有机化合物中是否含有某种化学键或基团的重要频区, 可以初步确定某化合物中是否含有某一种官能团。而 $1500 \sim 650\text{cm}^{-1}$ 的指纹区的吸收峰较密、较复杂。两个化合物是否相同, 不仅在功能基区的吸收峰完全吻合, 在指纹区范围内亦要完全一致。

2. 核磁共振(NMR) 氢原子核(^1H)的核磁共振简写为 $^1\text{HNMR}$ 。从一张 $^1\text{HNMR}$ 谱图可以得到以下几个方面的信息:①从吸收峰的组数可知该化合物有几种不同化学环境的氢核;②从各组峰的 δ 值(化学位移)可推测该氢核处的屏蔽效应的大小;③各组峰的面积比提示各组氢的比例;④每组氢的裂分数($n+1$ 规则)提示相邻氢核的数目。此外, 偶合常数(J)也是确定有机化合物结构的有意义的信息。

3. 质谱(MS) 可提供被测化合物的分子量, 并根据各碎片峰的质量差和丰度等推

测分子中可能含有哪些结构。高分辨质谱可以测定分子的精密质量, 并可根据分子的精密质量确定分子式。

(五) 有机酸碱的概念

1. 勃朗斯德酸碱理论 有机化学中的酸、碱一般指勃朗斯德所定义的酸、碱, 即质子给予体是酸, 质子接受体是碱。

除无机酸以外, 含 O—H 、 S—H 、 N—H 和 C—H 的有机化合物都可看作为酸。负离子(B^-)和具有未共用电子对的分子(B:)都可作为碱, 如:

$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ 、 $\text{R—}\ddot{\text{O}}\text{H}$ 。酸、碱的强度用 $\text{p}K_{\text{a}}$ 和 $\text{p}K_{\text{b}}$ 来表示(碱的强度亦常用其共轭酸的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 来表示)。

2. 路易斯酸碱理论 按此理论, 酸是电子的接受体, 碱是电子的给予体。路易斯(Lewis)酸的范围比勃朗斯特酸的范围更广, 除质子给予体外, 正离子、中心原子的价电子层缺电子的或有空轨道的分子如 BF_3 和 AlCl_3 都是路易斯酸。路易斯碱的范围和勃朗斯特碱的范围一致。一些路易斯酸常作为有机反应的催化剂, 很多有机反应可从路易斯酸碱间的反应来理解。

(六) 有机化合物的分类

1. 按碳架分类 按碳的骨架进行分类, 可分成链状化合物、碳环化合物(包括脂环族和芳香族两类)和杂环化合物。

2. 按官能团分类 有相同官能团的化合物有一些共同的理化性质, 一些常用的官能团见教材表 1-3。

二、例题解析

[例 1] 化合物 A 中 C、H、N、O 元素的百分含量分别为 41.4%、8.1%、32.2%、18.4%, 质谱测得其分子量为 174.2, 试求化合物 A 的分子式。

解: 首先根据各元素的百分含量求出它们的原子数值比:

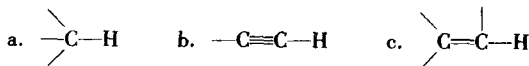
$$\frac{41.4}{12.01} : \frac{8.1}{1.008} : \frac{32.2}{14.01} : \frac{18.4}{16.00} = 3.45 : 8.04 : 2.3 : 1.15$$

$$\text{再求出四种元素原子的最小数值比: } \frac{3.45}{1.15} : \frac{8.04}{1.15} : \frac{2.3}{1.15} : \frac{1.15}{1.15} = 3 : 7 : 2 : 1$$

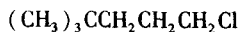
因此, 可得出化合物 A 可能的分子式为 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_n$, 根据分子量即可得 $n=2$ 。所以, 化合物 A 的分子式即为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ 。

[例 2] 根据题意回答问题。

(1) 下列 C—H 键在 IR 谱中哪一个吸收频率最高?



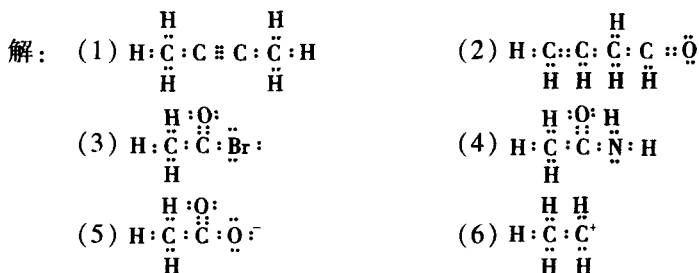
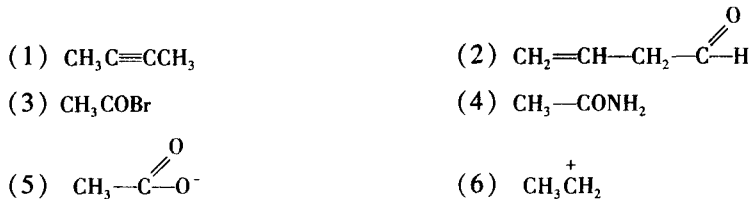
(2) 下列化合物有几种化学不等价质子?



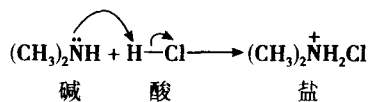
解: (1) 上述化合物在 IR 谱中的特征吸收频率分别为: $2960 \sim 2850\text{cm}^{-1}$ 、 3300cm^{-1} 、 $3100 \sim 3010\text{cm}^{-1}$, 所以 b 的特征吸收频率最高。

(2) 有 4 种。

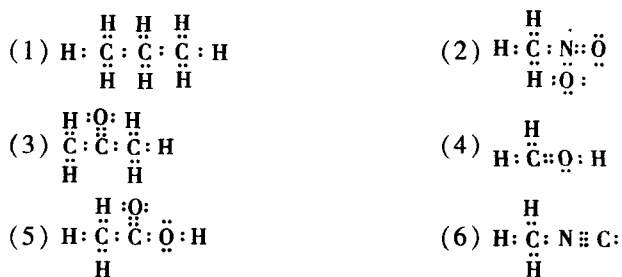
[例 3] 将下列化合物或离子改写为路易斯结构式。



注意写路易斯结构时,不要忘记把某原子上的未共用电子对标示出来,因有机官能团化合物的反应往往与未共用电子对有关。如:胺的碱性与氮上的一对未共用电子对有关。



[例 4] 下列路易斯结构中是否有正、负电荷,如有,试在该原子上标明。

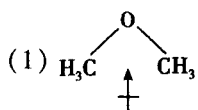


解:

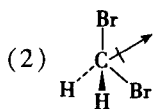


[例 5] 预测下列化合物的电偶极矩的方向:(1) CH_3OCH_3 ; (2) CH_2Br_2 ; (3) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 。

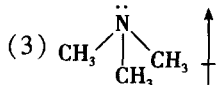
解:多原子分子的电偶极矩是各极性共价键电偶极矩的向量和,上述三个化合物的电偶极矩的方向如下:



氧以 sp^3 杂化轨道分别与两个 Csp^3 杂化轨道成键,键角近似水分子中的两个 O—H 键间的键角,分子电偶极矩的方向如左所示。



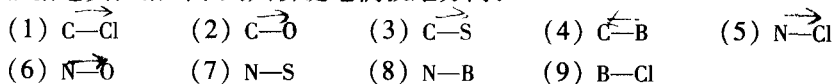
虽然碳是 sp^3 杂化, 是四面体形, 但二溴甲烷可看作是二个溴原子取代了甲烷分子中的两个氢, 结果使整个分子产生了偶极, 分子电偶极矩的方向如左所示。



氮原子也是 sp^3 杂化, 四个 sp^3 杂化轨道中, 有一个为电子对占据, 其它三个 sp^3 杂化轨道分别与 Csp^3 杂化轨道成键, 整个分子呈角锥形。分子电偶极矩方向如左所示。

三、习 题

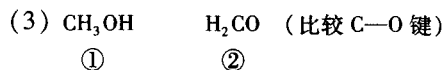
1. 根据电负性指出下列共价键电偶极矩方向:



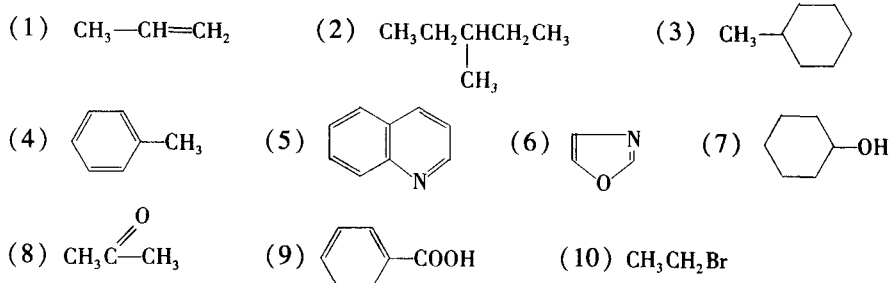
2. 写出下列化合物的电子结构式:



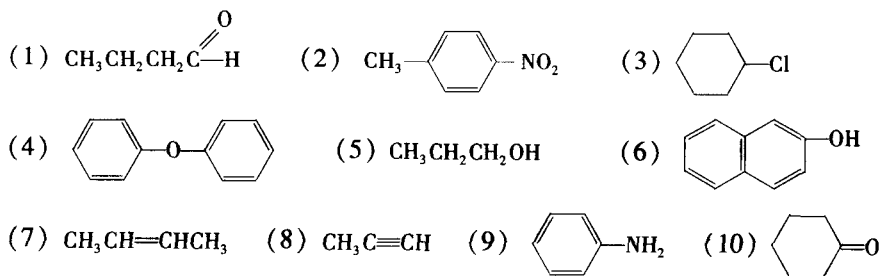
3. 将下列各组化合物按键长递减和键能递增排列成序:



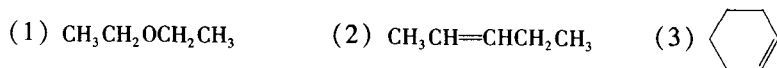
4. 按碳架分类法, 下列化合物各属于哪一类化合物?

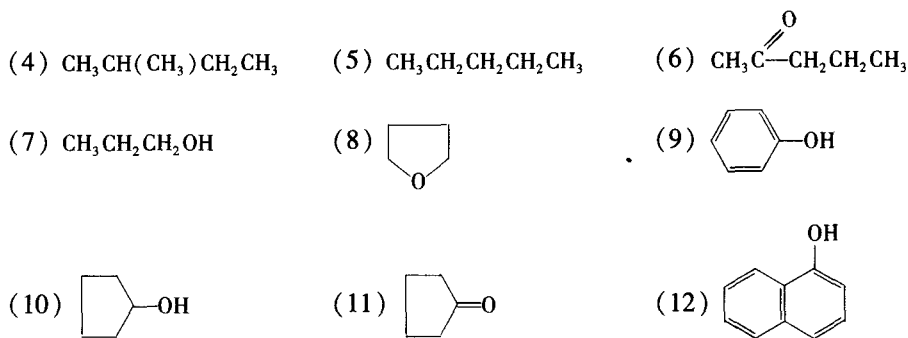


5. 按官能团分类法, 下列化合物各属于哪一类化合物, 并指出所含功能基。

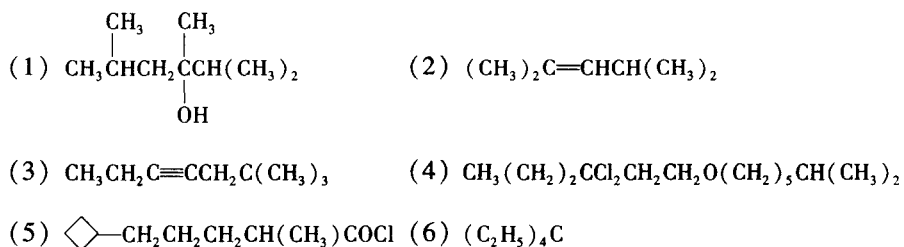


6. 下面哪些化合物具有相似的性质?

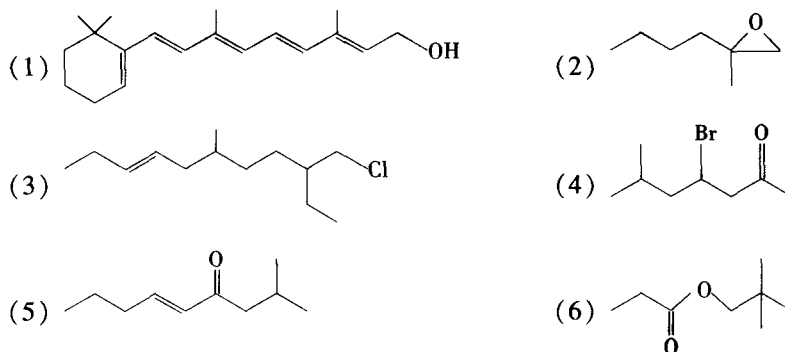




7. 将下列化合物改写为键线式:



8. 将下列键线式改为缩写式:



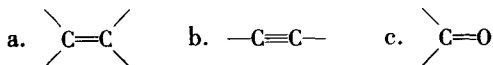
9. 写出 C_5H_{10} 的烯烃的构造异构体。

10. 下列化合物或离子中哪些带正或负电荷, 如有, 试标出。

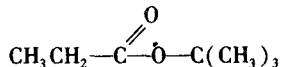


11. 根据题意回答问题。

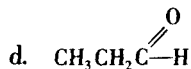
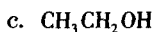
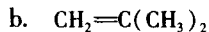
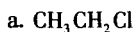
(1) 下列官能团在 IR 谱中哪一个吸收频率最高?



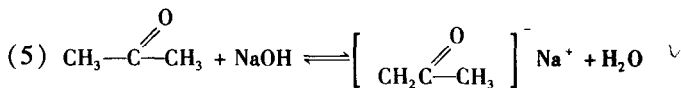
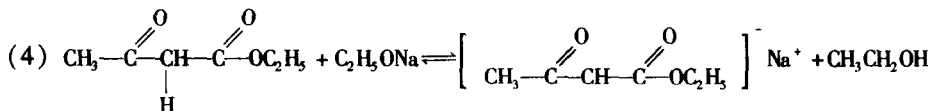
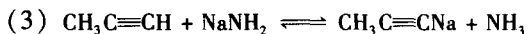
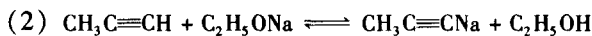
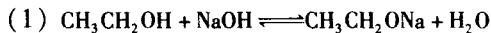
(2) 下列化合物有几种化学不等价质子?



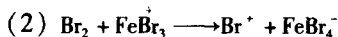
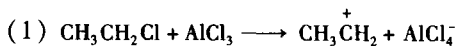
(3) 指出下列化合物在¹HNMR 谱中会出现几组吸收峰信号及裂分情况。



12. 从表 1-1 判断下列反应中哪些主要向生成物方向进行?



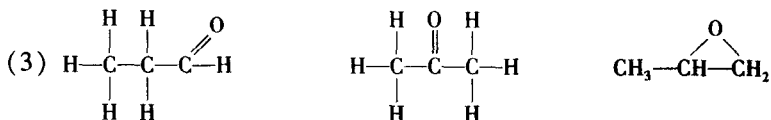
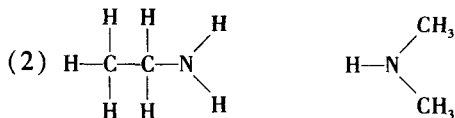
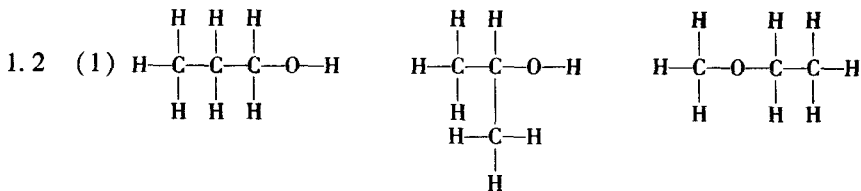
13. 下列两个反应中哪一个是路易斯酸, 哪一个是路易斯碱, 并用弯箭头表示反应中的电子转移。

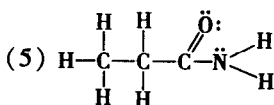
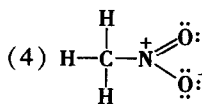
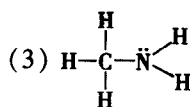
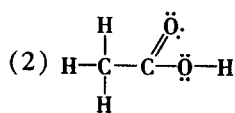
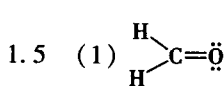
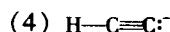
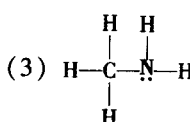
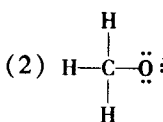
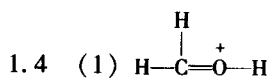
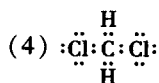
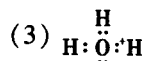
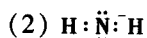
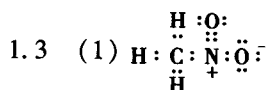
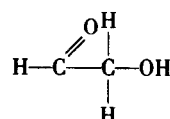
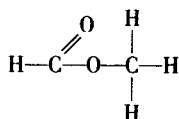
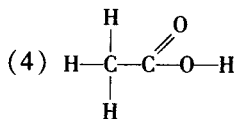
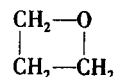
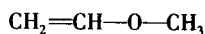
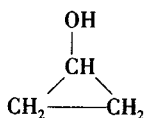
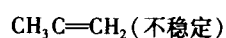
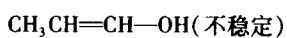
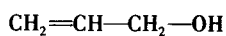


四、参考答案

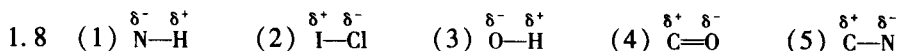
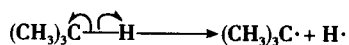
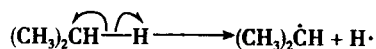
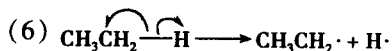
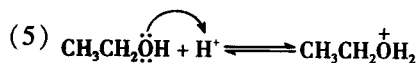
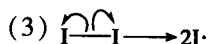
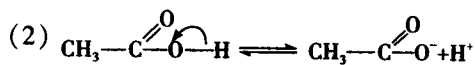
(一) 练习题参考答案

1.1 用灼烧试验灼烧该固体, 如不熔化, 是无机物; 如碳化变黑, 是有机化合物。

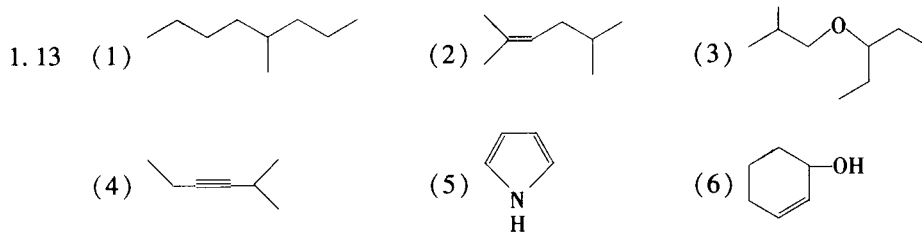




1.6 $a > b > c$

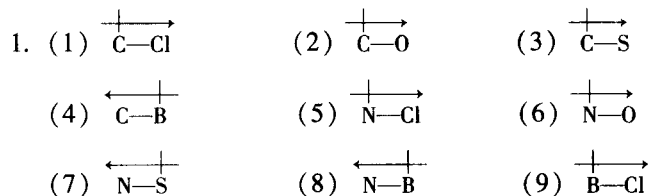


- 1.9 (1) 极性 $\text{H}-\text{Br} > \text{H}-\text{I}$
极化度 $\text{H}-\text{I} > \text{H}-\text{Br}$
- (2) $\text{O}-\text{H} > \text{S}-\text{H}$
 $\text{S}-\text{H} > \text{O}-\text{H}$

1.10 $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$ 1.11 含有 $\text{C}=\text{O}$ 1.12 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ 

1.14 (1)能 (2)能

(二) 习题参考答案



2. 略。

3. (1) 键长② > ③ > ① 键能① > ③ > ②
(2) 键长② > ③ > ① 键能① > ③ > ②
(3) 键长① > ② 键能② > ①

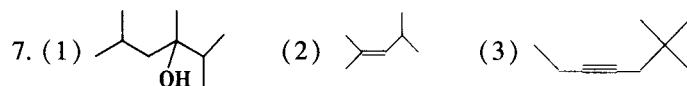
4. (1)、(2)、(3)、(7)、(8)和(10)属于脂肪族化合物, 其中(3)和(7)属脂肪族的环状化合物

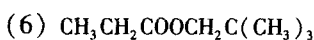
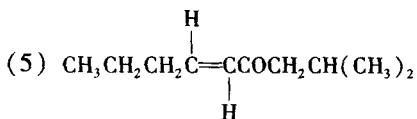
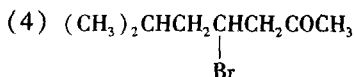
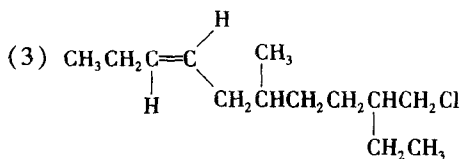
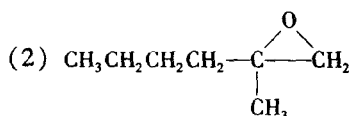
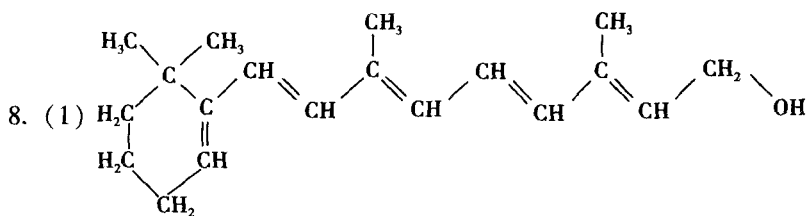
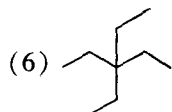
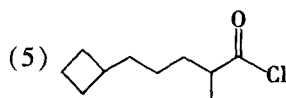
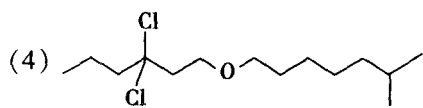
(4)和(9)属于芳香化合物

(5)和(6)属于芳杂环化合物

5. (1) 醛(醛基) (2) 硝基化合物(硝基) (3) 卤化烷(氯)
(4) 醚(醚基) (5) 醇(羟基) (6) 酚(酚羟基)
(7) 烯烃(烯键) (8) 炔烃(炔键) (9) 胺(氨基)
(10) 酮(酮基)

6. (1)和(8); (2)和(3); (4)和(5); (6)和(11);
(7)和(10); (9)和(12)



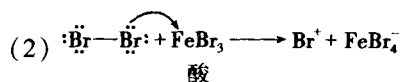


9. 略。

10. (4) 氧带负电荷, $\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}:^-$ (5) 碳带负电荷, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$

11. (1) b; (2) 三种; (3) a. 两组 (CH_2 四重峰, CH_3 三重峰); b. 两组 (CH_3 单峰, CH_2 单峰); c. 三组 (OH 单峰, CH_2 四重峰, CH_3 三重峰); d. 三组 (CHO 单峰, CH_2 四重峰, CH_3 三重峰)

12. (3) 和 (4)



第二章 烷烃和环烷烃

一、内容提要

(一) 重要概念

构造异构、碳架异构，伯、仲和叔碳原子，桥环和螺环化合物，顺反异构，构象，典型构象，优势(稳定)构象，扭转张力，角张力，范德华力，反应活性，活性中间体，自由基、过渡态、活化能、反应热，燃烧热，决定反应速度步骤。

(二) 结构

烷烃是只含有碳、氢两种元素的饱和烃，其通式为 C_nH_{2n+2} ，碳原子是 sp^3 杂化，分子中的 C—C 和 C—H 键都是 σ 键，键角接近 109.5° ， σ 键的电子云呈圆柱形，对称地分布在两个原子核之间，成键原子可以围绕 σ 键旋转。

甲烷分子呈正四面体结构，其它烷烃分子中碳原子有类似的立体结构。饱和碳原子上四个价键的空间分布，常用棒球模型或楔线式表示，后者较方便，是常用的一种方法。

环烷烃与烷烃一样，分子中只有单键(C—C 和 C—H 键)，但由于环的存在，分子中氢的数目要比相应的烷烃少。单环环烷烃的分子式为 C_nH_{2n} 。中环和大环环烷烃的结构和烷烃类似，但小环环烷烃(环丙烷和环丁烷)由于几何形状的限制，环上的 C—C 键间不能保持正常键角，有角张力；形成 C—C 键的两个 sp^3 杂化轨道不能在成键两个原子核的连线上重叠，形成了弯键，键能较小，因此它们的稳定性较小，化学性质较活泼。

(三) 同分异构现象

从含四个碳原子的烷烃和环烷烃开始，碳原子间就有不同的连接顺序，即存在碳架异构。单环环烷烃与单烯烃是同分异构体。

二取代环烷烃有顺反异构体，有的还有对映异构体。这两种异构现象都属于立体异构(见第三章)。

(四) 构象

围绕 σ 键旋转所产生的分子的各种立体形象称为构象。

1. 乙烷和丁烷的构象 围绕乙烷 C—C σ 键旋转可产生两种典型构象，即重叠式和交叉式构象，交叉式构象是优势构象。

围绕正丁烷的 C_2-C_3 σ 键旋转，可产生四种典型构象，它们的稳定性次序是：对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式，对位交叉式构象是优势构象。

2. 环己烷的构象 在环己烷的椅式构象中六个碳原子呈一高一低的排列，转动环己烷椅式构象的碳原子，其构象不断地变化，经半椅式和扭船式变成船式构象，船式构象中没有角张力，但有四对重叠氢引起的扭转张力。扭船式的扭转张力比船式稍小，半