

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

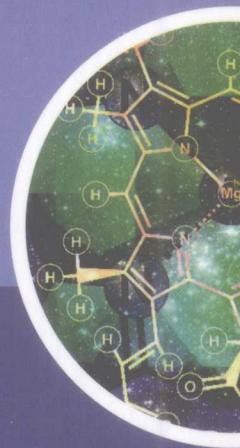
有机化学自学指导

(供生命科学及相关专业用)

(第二版)

主编 陈洪超

Organic Chemistry



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

有机化学自学指导

(供生命科学及相关专业用)

(第二版)

主编 陈洪超

高等教育出版社

内容简介

本书是与陈洪超主编并由高等教育出版社出版的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学》(第三版)配套的辅助教材。全书编排主线与《有机化学》(第三版)相呼应。每章第一部分为学习要求,讲明本章应掌握、熟悉和了解的内容;第二部分为本章要点,简明扼要地写明本章的内容提要;第三部分为主教材中插入的带有启发性问题的参考答案;第四部分为每章后的习题的参考答案。为了帮助学生自我检评学习效果,本书附有九套综合测试题及其参考答案。

本书可供高等学校生命科学各专业(医学、卫生、生物、农学、兽医、食品、酿造等专业)本科生使用,也可供相关专业选用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学自学指导/陈洪超主编. —2版. —北京:高等教育出版社,2009.5

供生命科学及相关专业用

ISBN 978-7-04-026282-7

I. 有… II. 陈… III. 有机化学—高等学校—自学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 041072 号

策划编辑	郭新华	责任编辑	董淑静	封面设计	张志	责任绘图	尹莉
版式设计	马敬茹	责任校对	王效珍	责任印制	毛斯璐		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京东君印刷有限公司

购书热线 010-58581118
免费咨询 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787×1092 1/16
印 张 13
字 数 310 000

版 次 2004 年 12 月第 1 版
2009 年 5 月第 2 版
印 次 2009 年 5 月第 1 次印刷
定 价 14.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 26282-00

参 编 人 员

主 编	陈洪超		
副主编	罗美明	苏 宇	徐 红
编 者	(以姓氏笔画为序)		
	王 驰	卢志云	江 波
	孙振贤	朱松磊	李映苓
	李发胜	李玉鹏	苏 宇
	陈洪超	罗 娟	罗美明
	胡春弟	赵华文	钟志成
	柳 波	徐 红	徐应淑
	郭蕴革	黄 燕	黄耀峰
	谢惠定	燕小梅	

前 言

有机化学所讲述的内容对低年级学生来说有些生疏,有看书了然、闭书盲然之感,为帮助学生适应大学的学习方法,编写了《有机化学自学指导》,供学生自学使用。

本书是配合陈洪超主编的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学》(第三版)的自学指导书,编排顺序与《有机化学》(第三版)一致。每章包括了“学习要求”,指明应“掌握”、“熟悉”和“了解”的内容;示范归纳各章内容,以引导学生学会抓纲、突出重点,培养善于分析、归纳问题的能力;各章有主教材插入的问题和章后习题的参考答案,供学生在复习的基础上,做完习题后自我评定用。

鉴别题选用不同的典型反应和产生特征现象(即产生气体、颜色、沉淀等),以巩固学生掌握各类化合物的典型性质;解合成题是培养学生综合应用所学化学知识的过程,设计出合理、简便、可行的合成路线,并通过几种合成路线的对比,发现异径同归的内在联系,对于提高学习有机化学的兴趣大有好处;综合测试题是总结知识的集累、解题技巧的测试和水平的体现,帮助学生进一步深化所学的知识。

参加本书编写的学校有:四川大学、昆明医学院、重庆医科大学、第三军医大学、大连医科大学、遵义医学院、川北医学院、贵阳医学院、徐州医学院、桂林医学院和咸宁学院。

本书编写过程中得到了参编单位和高等教育出版社的各级领导的支持、关心和厚爱;孙振贤教授无私奉献的精神、具体而耐心的指导和高度的责任感,激励着每一位参编者;罗美明教授做了大量而繁琐的编务工作,在此一并表示衷心的感谢。

由于我们的业务水平有限,书中不足或错误之处,诚恳地欢迎广大师生指正,以便重印或再版时纠正。

编 者

2009年2月于成都

目 录

第 1 章 绪论	1	7.3 问题参考答案	48
1.1 学习要求	1	7.4 习题参考答案	50
1.2 本章要点	1	第 8 章 醛、酮、醌	55
1.3 习题参考答案	2	8.1 学习要求	55
第 2 章 烷烃	5	8.2 本章要点	55
2.1 学习要求	5	8.3 问题参考答案	57
2.2 本章要点	5	8.4 习题参考答案	58
2.3 问题参考答案	7	第 9 章 羧酸和取代羧酸	64
2.4 习题参考答案	8	9.1 学习要求	64
第 3 章 烯烃 炔烃 二烯烃	11	9.2 本章要点	64
3.1 学习要求	11	9.3 问题参考答案	65
3.2 本章要点	11	9.4 习题参考答案	67
3.3 问题参考答案	13	第 10 章 胺和含磷有机化合物	71
3.4 习题参考答案	16	10.1 学习要求	71
第 4 章 环烃	20	10.2 本章要点	71
4.1 学习要求	20	10.3 问题参考答案	73
4.2 本章要点	20	10.4 习题参考答案	75
4.3 问题参考答案	21	第 11 章 羧酸衍生物	80
4.4 习题参考答案	23	11.1 学习要求	80
第 5 章 对映异构	29	11.2 本章要点	80
5.1 学习要求	29	11.3 问题参考答案	82
5.2 本章要点	29	11.4 习题参考答案	84
5.3 问题参考答案	30	第 12 章 杂环化合物	89
5.4 习题参考答案	32	12.1 学习要求	89
第 6 章 卤代烃	37	12.2 本章要点	89
6.1 学习要求	37	12.3 问题参考答案	90
6.2 本章要点	37	12.4 习题参考答案	91
6.3 问题参考答案	39	第 13 章 脂类和萜类化合物	95
6.4 习题参考答案	41	13.1 学习要求	95
第 7 章 醇、酚、醚	46	13.2 本章要点	95
7.1 学习要求	46	13.3 问题参考答案	97
7.2 本章要点	46	13.4 习题参考答案	98

第 14 章 糖类	102	第 18 章 生物材料简介	121
14.1 学习要求	102	18.1 学习要求	121
14.2 本章要点	102	18.2 本章要点	121
14.3 问题参考答案	103	18.3 习题参考答案	122
14.4 习题参考答案	104	第 19 章 波谱学基础	124
第 15 章 氨基酸、多肽和蛋白质	108	19.1 学习要求	124
15.1 学习要求	108	19.2 本章要点	124
15.2 本章要点	108	19.3 问题参考答案	125
15.3 问题参考答案	109	19.4 习题参考答案	126
15.4 习题参考答案	110	综合测试题(一)	130
第 16 章 核酸	114	综合测试题(二)	138
16.1 学习要求	114	综合测试题(三)	144
16.2 本章要点	114	综合测试题(四)	151
16.3 习题参考答案	115	综合测试题(五)	158
第 17 章 生物体内的化学变化(简介) ..	118	综合测试题(六)	166
17.1 学习要求	118	综合测试题(七)	174
17.2 本章要点	118	综合测试题(八)	181
17.3 习题参考答案	120	综合测试题(九)	191

第 1 章 绪 论

1.1 学 习 要 求

- (1) 掌握有机化合物分子中碳原子的三种杂化状态,共价键的形成、种类以及共价键参数。
- (2) 掌握有机化学反应的类型和酸碱概念。
- (3) 熟悉有机化合物的分类。
- (4) 了解有机化合物分子中共价键形成的分子轨道理论和共振论。

1.2 本 章 要 点

有机化合物是含碳的化合物,研究含碳化合物的化学称有机化学。有机化合物和无机化合物既有显著差异又相互关联,二者可以相互转变。

有机化合物分子中的化学键是共价键,共价键分为 σ 键和 π 键。 σ 键是两个相同或不不同的原子轨道沿轨道对称轴方向相互重叠而成; π 键是碳原子或其他原子未参与杂化的 p 轨道彼此平行侧面重叠而成。

碳原子的杂化理论能很好地解释共价键的形成和分子的空间构型。分子轨道理论认为:有机分子中的化学键是由构成化学键的原子轨道线性组合而成,分子轨道中的电子不定域。要形成分子轨道,原子轨道必须具备三个条件,即能量相近、方向性和对称性。

经典的价键理论不能解释一些有机化合物的结构、性质、反应产物,因此美国化学家 Pauling 提出了共振论。共振论认为:用经典价键结构式不能描述的有机化合物分子,可以用几个经典价键结构式组合的杂化体来描述化合物分子的真实结构。共振杂化体的共振结构必须符合:共振结构的原子的空间位置应不变位;共振结构必须符合 Lewis 电子结构式;共振结构未成对电子或电子对数应相同;参与共振的所有原子应在同一平面或近似同一平面。

共价键参数——键长、键能、键角和键的极性。

有机化学反应的基本类型——自由基反应和离子型反应。

有机化学中的酸碱理论分为质子理论和电子理论。质子理论认为能提供质子的化合物称为酸,能接受质子的化合物称为碱;电子理论认为能提供电子对的化合物称为碱,能接受电子对的化合物称为酸。绝大多数的有机化学反应都可以归纳为电子理论的酸碱反应。

有机化合物按其骨架可分为链状化合物、碳环化合物和杂环化合物,碳环化合物又可分为脂环化合物和芳香族化合物。按其官能团可分为烷,烯,炔,醇,酚,醚,醛,酮,醌和羧酸及其衍生物……

1.3 习题参考答案

1. 典型有机化合物和典型无机化合物性质有何不同？

答：典型有机化合物和典型无机化合物性质差异列表于下。

化合物性质类型	有机化合物	无机化合物
物理性质	熔点和沸点较低 难溶于水,易溶于有机溶剂 稳定性较差	熔点和沸点较高 较易溶于水,较难溶于有机溶剂 稳定性好
化学性质	较难发生化学反应,且反应速率慢,反应中常需加热或加催化剂等加速反应 绝大多数属共价键异裂的离子型反应和共价键均裂的自由基反应 副反应多,反应产物复杂,产物需分离纯化 反应产物收率较低	较易发生化学反应,且反应速率较快 绝大多数属离子键解离的离子型反应 反应产物较单一 反应产物收率较高

2. 指出下列各化合物分子中所含官能团的名称和化合物的类别。

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$

答：(1) $-\text{OH}$ 醇羟基 醇类

(2) $-\text{OH}$ 酚羟基 酚类

(3) $-\text{NH}_2$ 氨基 胺类

(4) $-\text{COOH}$ 羧基
 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 双键 } 不饱和酸

3. 写出下列各化合物可能的构造式,并指出其所属化合物的类型。

(1) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (2) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (3) $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (4) $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

答：(1) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 醇类

CH_3OCH_3 醚类

(2) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 醛类

CH_3COCH_3 酮类

(3) $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 胺类

(4) $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 羧酸类

4. 判断下列化合物分子中是否有偶极矩,若有用($\rightarrow$)标明极性的方向。

(1) CH_3Cl (2) CCl_4 (3) CH_3OCH_3 (4) CH_3OH

答：(1) $\text{CH}_3\rightarrow\text{Cl}$ (2) CCl_4 无

- 答：(1) 前者贡献大于后者，因前者碳为八隅体。
- (2) 前者贡献大于后者，因前者无电荷分离。
- (3) 后者贡献大于前者，因后者负电荷在电负性大的氮原子上。

(四川大学 陈洪超)

第 2 章 烷 烃

2.1 学 习 要 求

- (1) 掌握烷烃的结构特点,烷烃的碳链异构和构象异构,饱和碳原子的四种类型;
- (2) 掌握烷烃的系统命名原则、次序规则;
- (3) 掌握烷烃的卤代反应和反应机理,伯、仲、叔自由基稳定性顺序和伯、仲、叔氢反应活性顺序;
- (4) 熟悉烷烃的普通命名法;
- (5) 了解同系列、同系物和烷烃的物理性质及其变化特点。

2.2 本 章 要 点

2.2.1 烷烃的结构和异构现象

1. 烷烃的结构

烷烃中碳原子均为 sp^3 杂化, C—C σ 键都是通过 sp^3 杂化轨道沿键轴方向重叠形成, 余下的 sp^3 杂化轨道与氢原子 s 轨道重叠形成 C—H σ 键。

烷烃的组成通式为 C_nH_{2n+2} , 具有相似分子结构, 可以用同一组成通式表示的, 彼此相差一个 CH_2 或 n 个 CH_2 的一系列化合物组成同系列, 同系列中的各化合物互称同系物。

2. 烷烃的异构现象

烷烃有两种异构现象: 碳链异构和构象异构。

碳链异构: 由碳原子连接方式和顺序不同引起的异构, 属构造异构。

构象异构: C—C 单键绕键轴是可以自由旋转的, 使连在碳原子上的原子(或基团)相对位置发生改变在空间呈现不同的空间排布而产生的异构, 属于立体异构。乙烷的最典型的构象为重叠式和交叉式, 重叠式能量最高, 最不稳定, 交叉式能量最低, 是最稳定的构象(优势构象)。正丁烷有全重叠式、部分重叠式、邻位交叉式、对位交叉式 4 种典型构象, 其中全重叠式能量最高, 部分重叠式能量次之, 对位交叉式能量最低, 邻位交叉式介于部分重叠式与对位交叉式之间, 在室温各构象异构体可通过 C—C 键旋转迅速互变。

饱和碳原子分为: 1° (伯)碳原子、 2° (仲)碳原子、 3° (叔)碳原子和 4° (季)碳原子四种类型。氢原子分为: 伯氢($1^\circ H$)、仲氢($2^\circ H$)、叔氢($3^\circ H$)三种类型。

2.2.2 烷烃的命名

1. 普通命名法(仅适合于简单的烷烃)

直链烷烃,碳原子数在 10 个以下的,用天干法。含 11 个碳原子以上的用中文数字表示碳原子数,称某烷;2 位上有甲基的烷烃,用异、新等词头表示。

2. 系统命名法

(1) 烷基的命名 简单烷基名称为相应的烷+“基”,含 3 个以上碳原子的不同烷基,则以正、异、仲、叔等词头加以区别。

(2) 次序规则 用于比较原子或基团优先次序。其要点为:比较原子的原子序数,大者优先;若序数相同,则相对原子质量大者优先;若所比的原子相同,则比较连在该原子上的其他原子,若仍相同,则继续比较下一个原子……直到确定出优先次序为止。双键或三键,分别看成是与两个或三个相同原子相连。

(3) 系统命名原则(适于所有烷烃)

① 选主链。选最长碳链作主链,等长碳链,则选择含取代基最多者作主链,根据主链碳原子数称为某烷。

② 对主链编号。从靠近取代基一端开始对主链碳原子编号,如果两端等距离处连有取代基,则从离第三个取代基较近的一端开始或从取代基较不优先的一端开始。

③ 列出取代基。根据优先基团后列出的原则,在母体名称前依次列出取代基的位置、数目、名称。位置、数目之间用短线连接,表示位置的数字之间用“,”隔开,取代基数目用中文数字如二、三等表示。

2.2.3 化学性质

烷烃的性质特点是较稳定。

1. 氧化反应

在空气中燃烧,生成二氧化碳和水,并放出大量的热。在催化剂和高温下,可被空气或氧化剂氧化成各种含氧衍生物。

2. 卤代反应

(1) 卤代反应 在漫射光或高温下发生卤代反应,反应通常很难停留在一元取代阶段,得到的产物是卤代烷的混合物。

甲烷氯代反应机理:链的引发、链的增长和链的终止。

甲烷氯代反应的能量变化:反应经历了两个过渡态。随着甲烷与氯自由基接近,体系能量逐渐升高,形成甲烷-氯自由基过渡态时,能量达到最高,即位能曲线的第一个峰,随后甲基自由基形成,体系能量迅速降低,到达位能曲线的第一个谷。甲基自由基很快与氯分子反应,体系能量又逐渐升高,形成第二个过渡态,到达位能曲线的第二个峰,反应继续进行,体系能量迅速降低,最终生成产物。

(2) 自由基相对稳定性

自由基相对稳定性: $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} > (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} > \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \dot{\text{C}}\text{H}_3$ 。

氢原子活性顺序: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3-\text{H}$ 。

自由基中间体的相对稳定性决定卤代产物在混合产物中的比例。
不同种类氢原子的活性差异还与取代的卤素有关。

2.3 问题参考答案

问题 2.1 化合物 C_6H_{14} 和 C_6H_{12} 结构上有何不同?

答: C_6H_{14} 的化合物——碳原子按 sp^3 杂化, 分子中所有的键都是 σ 键, 分子结构为链状。

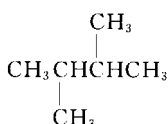
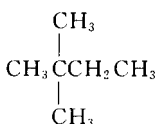
C_6H_{12} 的化合物——若碳原子按 sp^3 杂化, 分子中所有的键都是 σ 键, 分子呈环状; 若 C_6H_{12} 为链状化合物, 则分子中含一个碳碳双键。

问题 2.2 丙烷分子中三个碳原子在同一条直线上吗? 为什么?

答: 不在同一条直线上。因为碳原子按 sp^3 杂化, $C-C-C$ 键间的夹角接近 109.5° 。

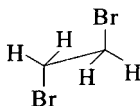
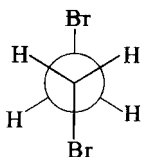
问题 2.3 写出 C_6H_{14} 的烷烃可能的碳链异构体。

答: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

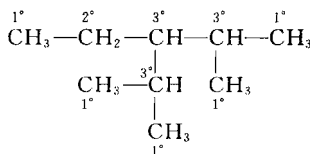
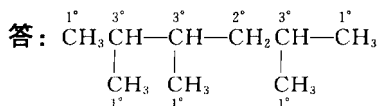
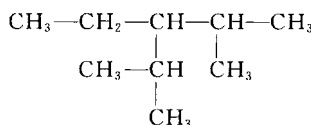
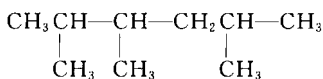


问题 2.4 分别画出 1,2-二溴乙烷优势构象的 Newman 投影式和透视式。

答:



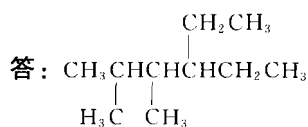
问题 2.5 用系统命名法命名下列化合物, 并标出各类碳原子的类型。



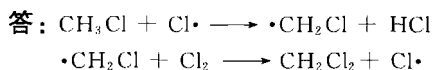
2,3,5-三甲基己烷

2,4-二甲基-3-乙基戊烷

问题 2.6 写出化合物 2,3-二甲基-4-乙基己烷的构造式。

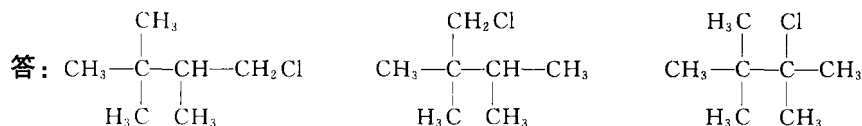


问题 2.7 试用氯代反应机理解释甲烷与氯(光照下)反应除生成一氯甲烷外,还有二氯甲烷等多氯代产物。若要得到高产率的一氯甲烷,应采取什么措施?



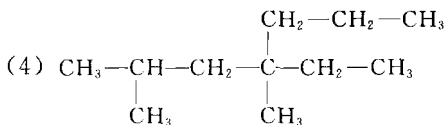
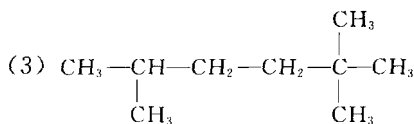
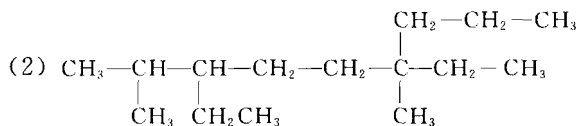
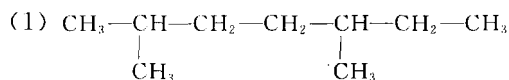
氯代产物继续与 $\text{Cl}\cdot$ 反应便可得到多氯代产物直至 CCl_4 。若要得到高产率的一氯甲烷,应增大甲烷的浓度。

问题 2.8 预测 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ 一氯代产物的异构体。



2.4 习题参考答案

1. 用系统命名法命名下列化合物。



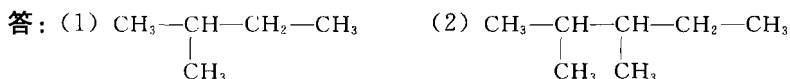
答: (1) 2,5-二甲基庚烷 (2) 2,6-二甲基-3,6-二乙基壬烷
(3) 2,2,5-三甲基己烷 (4) 2,4-二甲基-4-乙基庚烷

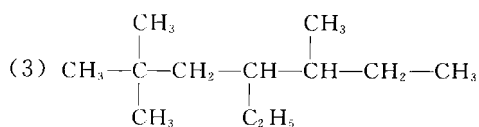
2. 写出下列化合物的构造式:

(1) 2-甲基丁烷

(2) 2,3-二甲基戊烷

(3) 2,2,5-三甲基-4-乙基庚烷

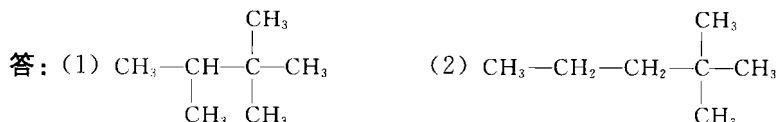




3. 写出分子式为 C_7H_{16} , 并符合下列要求的构造式:

(1) 含一个季碳原子和一个叔碳原子

(2) 含两个仲碳原子和一个季碳原子



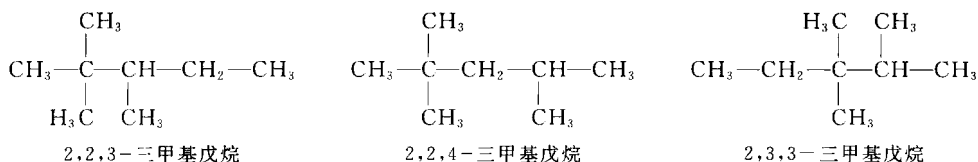
4. 某化合物相对分子质量为 114, 元素分析得知含 C 84.2%, H 15.8%, 试写出符合此条件, 含有伯、仲、叔、季碳原子的化合物构造式, 并用系统命名法命名。

答: 组成式中有

$$\text{C 的数目} = 114 \times 84.2\% \div 12 = 8$$

$$\text{H 的数目} = 114 \times 15.8\% = 18$$

即分子组成为 C_8H_{18} 。

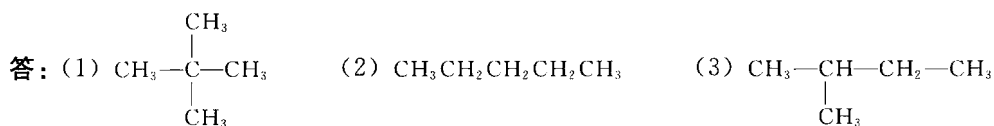


5. 分别写出能满足下列要求的 C_5H_{12} 的构造式:

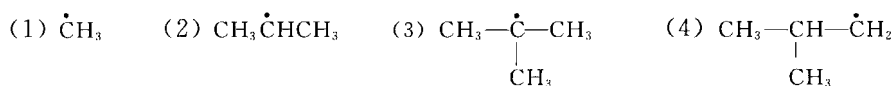
(1) 溴代反应得到 1 种单溴代物

(2) 溴代反应得到 3 种单溴代物

(3) 溴代反应得到 4 种单溴代物



6. 排列下列烷基自由基稳定性顺序:

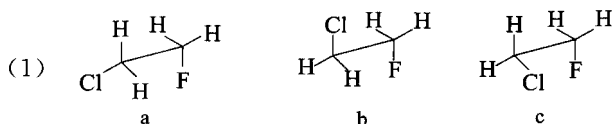


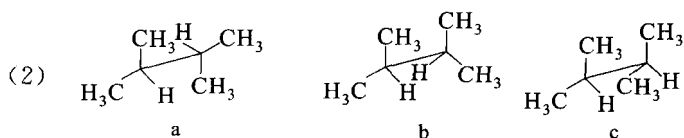
答: (3) > (2) > (4) > (1)。

7. 分子式为 C_5H_{12} 、无亚甲基的烷烃, 分子中 1°H , 2°H , 3°H 各有多少个?

答: 12 个 1°H ; 无 2°H , 3°H 。

8. 下列各组的三个透视式是否为同一构象? 若不是, 何者能量较低?



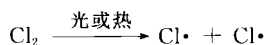


答：(1) 不是同一构象，b 能量较低。

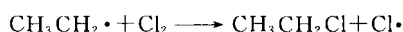
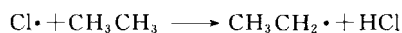
(2) 不是同一构象，a 能量较低。

9. $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光或热}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$ 的反应机理与甲烷氯代相似，试写出链的引发、增长、终止的各步反应。

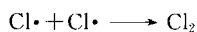
答：链的引发



链的增长



链的终止



10. 为什么在常温和黑暗中烷烃的氯代难以进行？

答：该反应必须有自由基，即活性中间体的产生，才能引发反应。在常温和黑暗中不具备产生自由基的条件。

(川北医学院 苏宇)