

■ 普通高等教育“十一五”国家级规划教材 辅导丛书
■ 全国高等农林院校“十一五”规划教材

有机化学

YOUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

学习指导

蔡敬杰 尹立辉 主编



南开大学出版社

有机化学学习指导

蔡敬杰 尹立辉 主编

欢迎对号 再版对号

西安路出书局 天津路

图书号：天津路

南开大学出版社

天津

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 蔡敬杰, 尹立辉主编. —天津: 南开大学出版社, 2009. 6

ISBN 978-7-310-03148-1

I. 有… II. ①蔡…②尹… III. 有机化学—高等学校—
教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 070286 号

版权所有 侵权必究

南开大学出版社出版发行

出版人: 肖占鹏

地址: 天津市南开区卫津路 94 号 邮政编码: 300071

营销部电话: (022)23508339 23500755

营销部传真: (022)23508542 邮购部电话: (022)23502200

*

河北昌黎太阳红彩色印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

2009 年 6 月第 1 版 2009 年 6 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 16 开本 15.75 印张 400 千字

定价: 29.00 元

如遇图书印装质量问题, 请与本社营销部联系调换, 电话: (022)23507125

前言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材及全国高等农林院校“十一五”规划教材《有机化学》(夏百根、黄乾明主编,中国农业出版社出版)的配套辅导书。是按照我国《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》的基本要求,并结合学生的实际学习情况而编写的。参编教师具有多年的教学经验,同时借鉴了国内同类教材的优点,使本书力求内容翔实、重点突出、难点解析清楚、针对性和指导性强。本书既可以作为学生学习的指导教材,也可以作为教师教学的参考用书。

本书由三部分组成:

1. 按章划分指导性内容

这部分为全书的主体,包括以下内容:

(1) 基本要求

指明每一章的教学要求和教学重点、难点,帮助同学对全章内容有一个整体的把握。

(2) 内容提要

重点突出,难点解析清楚是内容提要的特点。从物质的组成和结构特征分析入手,应用相关的知识理论,对物质的主要物理性质和化学性质给予指导性说明和解释,有利于学生更好的掌握。

(3) 例题解析

精选了有代表性、综合性强及有一定难度的例题,给予了详细解答。对于知识点给予重点说明,对学生确立解题思路,提高解题能力有很大帮助。

(4) 自测题

结合考试的常见题型,选择适量的练习题,使学生在做练习的过程中加强对知识点的理解和掌握。

(5) 自测题参考答案

2. 总复习资料

对全书主要内容进行了归纳总结,对指导学生综合复习和考研复习有一定的指导作用。主要包括:

(1) 有机化合物的同分异构现象;(2) 有机化合物的命名;(3) 有机反应历程和主要反应类型;(4) 有机化合物的鉴别;(5) 电子效应。

3. 书后习题参考答案

参加本书编写的教师来自天津农学院基础科学系,分别是(按章节顺序):李宗桓(第一章),尹立辉(第二、六章),潘虹(第三、十章),徐晓萍(第四、七章),明媚(第五、十三章),李萍(第八、九章),许艳玲(第十一章),赵鹏英(第十二章),王湛(第十四章),闫宗兰(第十五章);蔡敬杰(总复习资料)。本教材由蔡敬杰、尹立辉主编,由蔡敬杰最后

定稿。

本书在编写过程中参阅了大量教科书和学习指导书，在此对相关书籍的作者表示感谢。本书在编写的同时得到相关领导和部门以及南开大学出版社的大力支持，在此一并表示感谢。天津农学院的张孝义老师对本书的出版做了大量的组织和协调工作，我们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编者

2008年12月于天津

目 录

第一章 绪论	1
[本章基本要求]	1
[本章内容提要]	1
[例题解析]	3
[自测题]	4
[自测题参考答案]	4
第二章 烷烃和环烷烃	5
[本章基本要求]	5
[本章内容提要]	5
一、基本概念	5
二、烷烃和环烷烃的结构特征及异构现象	6
三、系统命名法	6
四、烷烃和环烷烃的主要化学性质	7
[例题解析]	7
[自测题]	8
[自测题参考答案]	11
第三章 烯烃、炔烃和二烯烃	13
[本章基本要求]	13
[本章内容提要]	13
[例题解析]	18
[自测题]	21
[自测题参考答案]	23
第四章 芳香烃	28
[本章基本要求]	28
[本章内容提要]	28
[例题解析]	31
[自测题]	33
[自测题参考答案]	35
第五章 旋光异构	40
[本章基本要求]	40
[本章内容提要]	40
一、旋光性物质和比旋光度	40

二、分子的手性与旋光异构	41
三、旋光异构现象	41
四、旋光异构体构型的表示方法——费歇尔 (Fischer) 投影式	41
五、手性碳构型的标记方法	41
六、含两个手性碳原子化合物的旋光异构	42
七、不含手性碳的旋光活性物质	42
八、外消旋体的拆分	42
[例题解析]	42
[自测题]	46
[自测题参考答案]	48
第六章 卤代烃	49
[本章基本要求]	49
[本章内容提要]	49
一、卤代烃的命名	49
二、卤代烃的结构特点及化学性质	49
[例题解析]	52
[自测题]	54
[自测题参考答案]	56
第七章 醇、酚、醚	59
[本章基本要求]	59
[本章内容提要]	59
[例题解析]	63
[自测题]	69
[自测题参考答案]	72
第八章 醛、酮、醌	76
[本章基本要求]	76
[本章内容提要]	76
一、羰基化合物的命名	76
二、羰基的结构	76
三、羰基化合物的性质	77
四、羰基化合物的几种制备方法	80
[例题解析]	80
[自测题]	84
[自测题参考答案]	87
第九章 羧酸及其衍生物和取代酸	93
[本章基本要求]	93
[本章内容提要]	93
一、羧酸及其衍生物的命名	93
二、羧基结构	93

三、羧酸及其衍生物和取代酸的性质	94
四、羧酸的几种制备方法	96
[例题解析]	96
[自测题]	101
[自测题参考答案]	104
第十章 含氮和磷有机化合物	108
[本章基本要求]	108
[本章内容提要]	108
一、胺的命名	108
二、胺的结构	108
三、胺的性质	109
四、胺的几种制备方法	112
五、含磷有机化合物的主要类型	112
[例题解析]	112
[自测题]	114
[自测题参考答案]	116
第十一章 杂环化合物和生物碱	119
[本章基本要求]	119
[本章内容提要]	119
[例题解析]	121
[自测题]	122
[自测题参考答案]	124
第十二章 油脂和类脂化合物	126
[本章基本要求]	126
[本章内容提要]	126
[例题解析]	128
[自测题]	130
[自测题参考答案]	130
第十三章 碳水化合物	132
[本章基本要求]	132
[本章内容提要]	132
[例题解析]	135
[自测题]	137
[自测题参考答案]	138
第十四章 蛋白质和核酸	140
[本章基本要求]	140
[本章内容提要]	140
[例题解析]	142
[自测题]	143

第一章 绪论

[本章基本要求]

1. 理解有机化合物和有机化学等基本概念。了解有机化合物的组成、结构和性质；了解有机化学在农业科学、生命科学中的重要作用。
2. 了解学习有机化学的基本方法。
3. 熟悉共价键理论和共价键的属性。
4. 熟悉有机化学中的酸碱理论。
5. 了解有机化合物的分类方法。

[本章内容提要]

1. 有机化学及其研究对象

有机化学是化学学科中的一个重要组成部分，是与人类的生产和生活、与自然界的一切生命活动有着密切关系的一门学科。有机化学研究对象是有机化合物。人们把从生物体中获得的和人工合成的、组成和性质相近的一大类化合物统称为有机化合物。有机化学主要研究有机化合物的形成、存在、变化的过程，研究它们的结构与其各种性质之间的关系。

2. 有机化合物的组成和结构上的特点

几乎所有的有机化合物都含有碳元素和氢元素。此外，很多有机化合物还含有氧、氮、硫、磷、卤素等元素。碳是最基本的元素，由它构成有机化合物的基本骨架。

在有机化合物中，碳是四价的，碳和碳之间相连，形成碳链或碳环。也可以和以上提到的各元素相连，形成各种不同类型的有机化合物。

3. 有机化合物化学性质上的特点

- (1) 绝大多数可以燃烧；
- (2) 熔点、沸点较低；
- (3) 多数难溶或不溶于水，易溶于有机溶剂；
- (4) 多数有机反应速度较慢，常需要加热或加催化剂帮助反应进行；
- (5) 有机反应产物复杂，除了有主产物外，还有很多副产物。

4. 有机化合物的分类

- (1) 按碳骨架分类：链状化合物，环状化合物（其中又包括脂肪环、芳香环和杂环）。
- (2) 按官能团分类：官能团是决定化合物主要性质的原子、原子团或特征结构。

5. 共价键和共价键的属性

共价键的形成可以看成是原子轨道的重叠和这两个原子轨道中的电子配对的结果。如果

原子最外层的轨道中有未成对的电子, 那么这个原子就可以和其他具有未成对电子的原子形成化学键。由于是 2 个原子各提供 1 个电子形成的化学键, 因此称为共价键。

共价键具有饱和性和方向性。一个原子的未成对电子与另一个原子的未成对电子配对成键后, 就不能再与其他未成对电子配对成键, 所以共价键有饱和性。原子轨道重叠遵守最大重叠原理, 即原子轨道沿键轴方向重叠程度最大, 形成的共价键最牢固, 所以共价键具有方向性。

共价键的属性:

(1) 键长 形成共价键的两个原子间存在着一定的吸引力, 使它们相互靠近, 形成化学键, 但又存在一定的斥力, 使它们分开, 保持一定的距离, 这个距离就是键长。

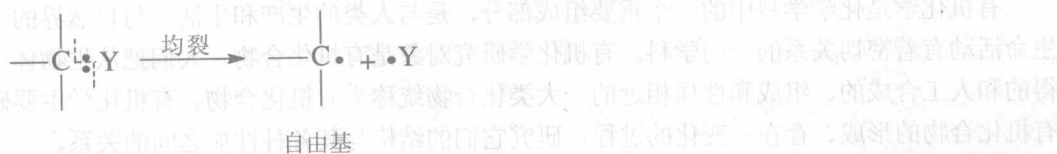
(2) 键角 分子中相邻两个共价键之间的夹角称为键角。

(3) 键离解能 当 A、B 两个原子形成共价键时, 会放出能量。使一个共价键断裂, 则要吸收能量。同一共价键的这两个能量是相等的, 这就是共价键的键离解能。

(4) 键的极性 共价键可以由两个电负性不同的原子提供电子来形成。这样形成的共价键, 其电子不会均匀分布在两个原子之间, 而是靠近电负性较大的原子, 因此使整个键的电子密度不均衡, 导致该共价键产生极性。键的极性是以键的偶极矩来衡量的。偶极矩的单位是 $C \cdot m$ 。偶极矩是一个向量, 用箭头 \rightarrow 表示电子偏移的方向, 箭头指向电负性较大的原子。

6. 共价键的断裂方式

均裂: 共价键断裂时, 共用电子对平均分给两个成键原子, 形成具有单电子的原子或基团, 称为游离基或自由基, 这种断裂称为均裂。



异裂: 共价键断裂时, 共用电子对完全归属于某一成键原子或基团, 形成正离子和负离子, 这种断裂称为异裂。



有机化学反应中, 共价键发生均裂的反应, 属于自由基反应。共价键发生异裂的反应, 属于离子型反应。

7. 有机化学中的酸碱概念

布朗斯特酸碱理论: 该理论认为任何能够给出质子 (H^+) 的化合物 (分子或离子) 都属于酸; 任何能够接受质子的化合物 (分子或离子) 都属于碱。布朗斯特酸碱理论通常用于说明物质的酸碱性和酸碱度的相对强弱。

路易斯酸碱理论: 该理论认为, 任何能够接受电子对的分子或离子都称为酸, 作为亲电试剂, 引起的反应叫亲电反应。任何能够提供电子对的分子或离子都是碱, 作为亲核试剂, 引起的反应叫亲核反应。路易斯酸碱理论通常用于解释亲电反应和亲核反应。

8. 研究有机化合物的一般方法

(1) 分离纯化 所研究的物质无论是合成的, 还是存在于天然动植物中的, 它必然和其他物质混杂在一起, 要研究它就必须将它分离出来, 并达到应有的纯度。分离纯化的方法有很多, 常用的有蒸馏(包括分馏、减压蒸馏和水蒸汽蒸馏等)、重结晶、萃取、色谱分离、升华, 等等。

(2) 纯度鉴定 分离纯化后的物质要进行纯度鉴定, 通常利用测定被提纯物的物理常数来判定, 如熔点、沸点、密度、折射率等方法来鉴定。

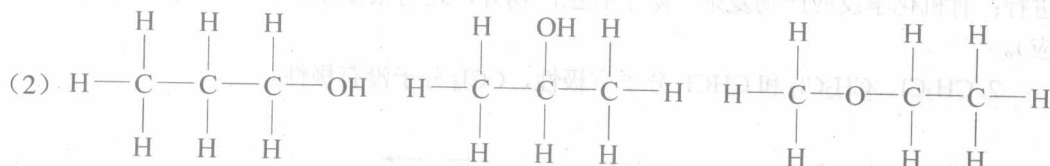
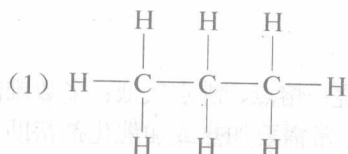
(3) 实验式和分子式的确定 首先要确定被测物质的元素组成, 可以通过元素分析来确定该化合物的元素组成, 还可以确定各元素的重量比, 得出实验式; 然后通过测定分子量, 确定分子式。

[例题解析]

【例 1】根据碳是四价, 氢是一价, 氧是二价, 把下列分子式写成任何一种可能的构造式。



【解】



【例 2】区别键的离解能和键能这两个概念。

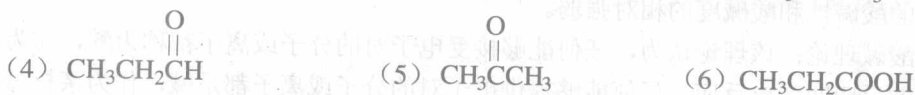
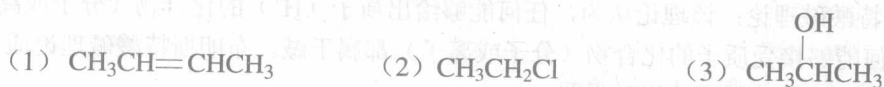
【解】键的离解能: 使 1 摩尔 A-B 双原子分子(气态)解离为原子(气态)时所需要的能量。

键能: 当 A 和 B 两个原子(气态)结合生成 A-B 分子(气态)时放出的能量。

在双原子分子, 键的解离能就是键能。

在多原子分子中, 键离解能是指断裂一个给定化学键所需的能量, 而键能则是断裂同类型共价键中的一个键所需的平均能量。

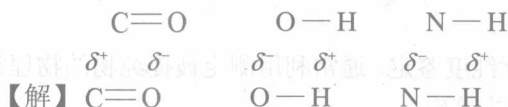
【例 3】指出下列各化合物所含官能团的名称。



【解】(1) 双键 (2) 氯 (3) 羟基 (4) 羰基 (醛基)

(5) 羰基 (酮基) (6) 羧基 (7) 氨基 (8) 叁键

【例 4】根据电负性数据, 用 δ^+ 和 δ^- 标明下列键中带部分正电荷和部分负电荷的原子。



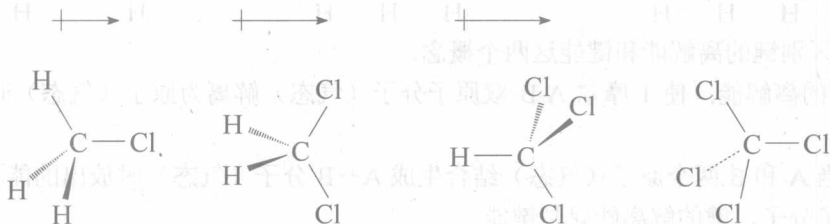
[自测题]

1. 有机化合物化学性质上的特点是什么?
2. CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 和 CCl_4 分子是否有极性? 如果有, 用 \rightarrow 标出偶极矩方向。
3. 有机化合物按碳骨架分类, 可分为哪几种化合物?
4. 简述布朗斯特酸碱理论和路易斯酸碱理论。

[自测题参考答案]

1. 有机化合物化学性质上的特点是: 绝大多数可以燃烧; 熔点、沸点较低; 多数难溶或不溶于水, 易溶于有机溶剂; 多数有机化学反应速度较慢, 常需要加热或加催化剂帮助反应进行; 有机化学反应产物复杂, 除了有主产物外, 还有很多副产物 (主反应同时伴随有副反应)。

2. CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 分子有极性, CCl_4 分子没有极性。



3. 有机化合物按碳骨架分类, 可分为链状化合物和环状化合物, 其中环状化合物又包括脂肪族化合物、芳香族化合物和杂环化合物。

4. 布朗斯特酸碱理论: 该理论认为, 任何能够给出质子 (H^+) 的化合物 (分子或离子) 都属于酸; 任何能够接受质子的化合物 (分子或离子) 都属于碱。布朗斯特酸碱理论通常用于说明物质的酸碱性和酸碱度的相对强弱。

路易斯酸碱理论: 该理论认为, 任何能够接受电子对的分子或离子都称为酸, 作为亲电试剂, 引起的反应叫亲电反应。任何能够提供电子对的分子或离子都是碱, 作为亲核试剂, 引起的反应叫亲核反应。路易斯酸碱理论通常用于解释亲电反应和亲核反应。

第二章 烷烃和环烷烃

[本章基本要求]

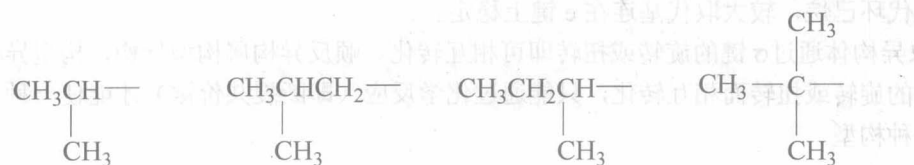
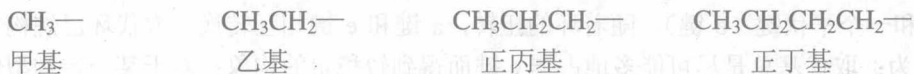
1. 理解并掌握烷烃的异构现象、碳原子和氢原子的类型以及烷基的概念。
2. 掌握普通命名法和系统命名法，熟练掌握最低系列原则和次序规则，能熟练命名烷烃、环烷烃。
3. 了解同系物沸点、熔点等物理性质的变化规律。
4. 熟悉烷烃中碳原子的杂化方式，掌握 σ 键的形成及构象异构现象产生的原因和特点，能准确绘出简单链烷烃的典型构象并能判断优势构象。
5. 掌握环己烷的顺反异构和构象异构。掌握一元、二元及多取代环己烷典型构象并能判断优势构象。
6. 熟练掌握烷烃、环烷烃的化学性质。
7. 掌握不同类型游离基的稳定顺序，了解烷烃的游离基取代反应历程。

[本章内容提要]

一、基本概念

1. 碳原子和氢原子的类型：按照碳原子上直接相连的其他碳原子的数目可分为伯（1°）碳原子、仲（2°）碳原子、叔（3°）碳原子、季（4°）碳原子四种类型，与相应碳原子直接相连的氢原子称为伯（1°）、仲（2°）、叔（3°）氢原子。不同类型的碳原子和氢原子在化学反应中表现的活性不同。

2. 烷基：烷烃分子中去掉一个氢原子剩下的部分称为烷基。常见的烷基有：



3. 自由基：又称游离基，是具有单电子的原子或基团。它是一种活泼的反应中间体。碳自由基的稳定顺序是 $3^\circ\text{C}\cdot > 2^\circ\text{C}\cdot > 1^\circ\text{C}\cdot > \text{CH}_3\cdot$ 。产生游离基的条件是光照、高温或游离基

引发剂（如过氧化物，偶氮化合物等）。

4. 次序规则：它是为了确定分子构型而制定的关于如何判断基团大小的基本规则。

(1) 先比较取代基与主链（或环、双键等）直接相连的原子的原子序数。原子序数大者，则该取代基为大基团（优先基团）。

(2) 若取代基与主链相连的原子的原子序数相同，则比较其次相连原子的原子序数，大者为大基团（优先基团）。

(3) 含有双键或叁键的基团，可看作是用单键连有两个或三个相同的原子或原子团。如下列烃基大小顺序：



二、烷烃和环烷烃的结构特征及异构现象

1. 烷烃中每个碳原子均采取 sp^3 杂化，分子中只存在碳碳 σ 键和碳氢 σ 键。碳原子为四面体构型，键角为 $109^\circ 28'$ ，是非常稳定的结构。所以烷烃不易发生化学反应。

2. 环烷烃中的碳原子也是 sp^3 杂化，但键角与环的大小有关。环的稳定性与角张力（由于键角偏离正常键角而引起）和扭转张力（由于环上各原子相互重叠而引起）有关。环越小，这两种力越大，环烷烃越不稳定。五元环，六元环结构稳定。所以小环容易开环而发生加成反应，普通环不易开环，只能发生取代反应。

3. 分子中各原子或基团相互结合的顺序和连接方式不同而引起的异构称构造异构，如正丁烷与异丁烷。

4. 在环烷烃分子中由于环限制了碳碳 σ 键的旋转，当环上两个或两个以上碳原子分别连有取代基时，便产生不同的空间构型，这种异构称为顺反异构。若两个碳原子所连的相同基团在环平面同侧，称为顺式，反之称为反式。

5. 由于以 σ 单键相连接的两个碳原子可围绕键轴旋转，从而造成分子中的各原子或基团呈不同的空间排布，由此引起的异构称为构象异构。不同的构象其能量不同，该构象在整个体系中所占比例也不同，最稳定构象所占比例最大，称优势构象。化合物实质上是以优势构象为主的各个构象异构体的平衡混合物。类似乙烷的有机分子有两种典型构象：交叉式和重叠式，交叉式为优势构象。类似丁烷的有机分子有四种典型构象，其稳定顺序为：对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。其中对位交叉式为优势构象。环己烷有两种典型构象：椅式和船式，其中椅式为优势构象。在环己烷的椅式构象中每个碳原子都有一个直立键（a 键）和一个平伏键（e 键），随着环的扭转，a 键和 e 键相互转换。取代环己烷构象的稳定性规律为：取代基总是尽可能多地占据 e 键而得到较稳定的构象；对于某一定构型的二元或多元取代环己烷，较大取代基连在 e 键上稳定。

6. 构象异构体通过 σ 键的旋转或扭转即可相互转化。顺反异构属构型异构，构型异构体不能通过键的旋转或扭转而相互转化，只能通过化学反应（即断裂共价键）才能使一种构型转化为另一种构型。

三、系统命名法

1. 烷烃的命名：(1) 选主链，选择最长碳链为主链（母体）；若最长碳链不只一个时，则选择取代基较多者为主链。(2) 编号，从靠近取代基一端开始，若有几种可能时，遵循“最

低序列”原则。(3) 定名称, 按先取代基后母体顺序命名, 取代基出现次序则遵循优先基团后出现的原则。其他各类有机化合物的命名都是以烷烃的命名为基础。

2. 单环烷烃的命名: (1) 以碳环为母体, 侧链为取代基; (2) 编号时满足取代基位次最小; (3) 如环上连有多个不同基团时, 则遵循“次序规则”并标记其顺反构型。(4) 更复杂的取代环烷烃, 碳环可作为取代基命名。

3. 螺环烃、稠环烃和桥环烃的命名将在例题中介绍。

四、烷烃和环烷烃的主要化学性质

1. 氧化反应

2. 烷烃和环烷烃的卤代反应

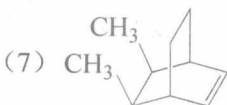
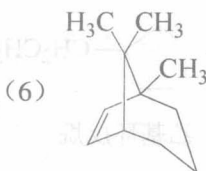
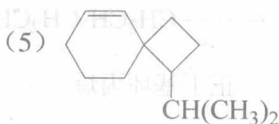
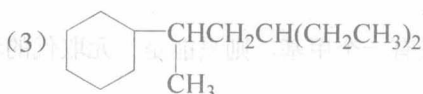
卤代反应为自由基链式反应, 四种不同卤素反应活性为: 氟 > 氯 > 溴 > 碘。通常卤代指氯代和溴代。不同类型氢的卤代活性次序为: 叔氢 > 仲氢 > 伯氢 > 甲烷氢。

3. 小环烷烃的开环加成反应

三元环和四元环存在较大的张力, 容易开环, 发生催化加氢、加卤素、加卤化氢等反应。

[例题解析]

【例 1】用系统命名法命名下列化合物。



【解】

(1) 2, 2, 6-三甲基庚烷

(2) 4-甲基-2-乙基-1-异丙基环己烷

(3) 4-乙基-2-环己基己烷

(4) 反-1-甲基-4-异丙基环己烷

(5) 1-异丙基螺[3.5]-5-壬烯 (编号总是从与螺原子直接相连的小环碳原子开始, 有取代基时遵循“最低序列”原则)

(6) 1, 8, 8-三甲基二环[3.2.1]-6-辛烯 (编号总是从桥头碳开始, 经最长桥 → 次长桥 → 最短桥)

(7) 5, 6-二甲基二环[2.2.2]-2-辛烯 (最长桥与次长桥等长, 从靠近官能团的桥头碳开始编号)

(8) 二环[3.3.0]辛烷 (最短桥上没有桥原子时应以“0”计)

【例 2】写出下列化合物的优势构象。

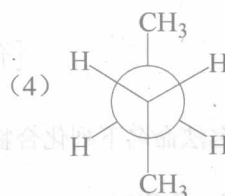
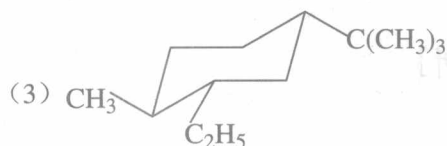
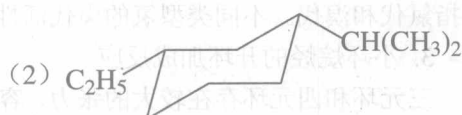
(1) 反-1-甲基-4-叔丁基环己烷

(2) 顺-1-乙基-3-异丙基环己烷

(3) 1-甲基-2-乙基-4-叔丁基环己烷

(4) 正丁烷绕 C₂-C₃ 键旋转

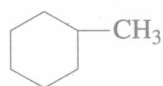
【解】



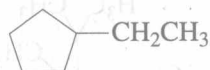
【例 3】某分子式为 C₇H₁₄ 的饱和烃, 分子中只含一个甲基, 试写出该化合物的所有构造式并命名之。

【解】

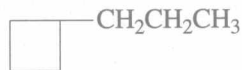
根据分子式可知该化合物应为环烷烃; 分子中只有一个甲基, 则只能是一元取代的环烷烃。由此可知该化合物可能的构造式为:



甲基环己烷



乙基环戊烷



正丙基环丁烷



正丁基环丙烷

[自测题]

一、命名下列化合物

