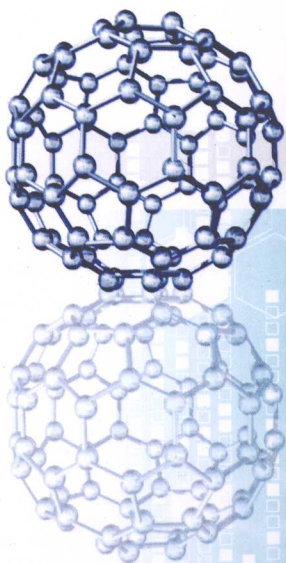


21 世纪高等医药院校药学辅导教材

供药学、中药学、药物制剂、制药工程等专业用

有机化学 学习与解题指南

周雯 彭松 主编



华中科技大学出版社
<http://www.hustp.com>

21 世纪高等医药院校药学辅导教材

供药学、中药学、药物制剂、制药工程等专业用

有机化学学习与解题指南

主 编 周 雯 彭 松

编 委 (以姓氏笔画为序)

王传林 石 磊 沈 琤

张舜波 高永生

华中科技大学出版社

中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习与解题指南/周 雯 彭 松 主编. —武汉:华中科技大学出版社,
2009 年 9 月

ISBN 978-7-5609-5555-1

I. 有… II. ①周… ②彭… III. 有机化学-医学院校-教学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 124685 号

有机化学学习与解题指南

周 雯 彭 松 主编

策划编辑:胡章成

责任编辑:王晓琼

责任校对:汪世红

封面设计:潘 群

责任监印:周冶超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:华中科技大学惠友文印中心

印 刷:仙桃市新华印刷有限责任公司

开本:710mm×1000mm 1/16

印张:11

字数:205 000

版次:2009 年 9 月第 1 版

印次:2009 年 9 月第 1 次印刷

定价:18.00 元

ISBN 978-7-5609-5555-1/O · 495

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

前 言

本书是根据倪沛洲主编《有机化学》第6版教材的教学大纲编写而成的。本书的内容由各章的基本要求、知识要点、习题和参考答案四个部分组成。

基本要求:概括说明按教学大纲要求各章应掌握和了解的内容。

知识要点:依据教材内容,简明阐述各章知识要点,总结各章应掌握的基本理论、化合物的结构特点、命名原则、理化性质、相关应用和重要的反应历程及反应规律等。

习题:根据各章教学要求,精心编写各种类型的习题。

参考答案:对所有习题给出相应解题模式及参考答案。

本书在编写过程中,力争最大限度地反映本课程的教学要求,按教学大纲编写内容,便于读者学习。书中各章习题题型多样,知识重点突出,内容难易程度、考察能力层次及知识覆盖面分配合理。有基本的测试题,也有思考性、综合性较强的测试题。以便帮助读者更好地掌握本门课程的主要知识,提高读者的解题能力和自学能力。

本书可供药学、中药学、药物制剂和制药工程等专业的学生学习,也可作为相关教师教学的辅导教材和参考书。

在编写过程中,每位编者都付出了辛勤劳动,在此表示感谢。本书的编写得到了华中科技大学出版社的鼓励、支持和帮助,在此表示衷心感谢。

限于编者的水平有限和时间仓促,书中难免有不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编 者

2009年5月

于湖北中医学院

目 录

第一章 绪论	(1)
基本要求	(1)
知识要点	(1)
习题	(2)
参考答案	(3)
第二章 烷烃和环烷烃 自由基取代反应	(4)
基本要求	(4)
知识要点	(4)
习题	(6)
参考答案	(8)
第三章 立体化学基础	(10)
基本要求	(10)
知识要点	(10)
习题	(15)
参考答案	(18)
第四章 卤代烃 亲核取代反应	(20)
基本要求	(20)
知识要点	(20)
习题	(27)
参考答案	(31)
第五章 醇和醚	(36)
基本要求	(36)
知识要点	(36)
习题	(38)
参考答案	(43)
第六章 烯烃 亲电加成 自由基加成	(47)
基本要求	(47)
知识要点	(47)
习题	(50)
参考答案	(52)

第七章 炔烃和二烯烃 离域键	(54)
基本要求	(54)
知识要点	(54)
习题	(58)
参考答案	(59)
第八章 芳烃 芳核上的亲电取代反应	(62)
基本要求	(62)
知识要点	(62)
习题	(65)
参考答案	(67)
第九章 醛和酮 亲核加成反应	(71)
基本要求	(71)
知识要点	(71)
习题	(74)
参考答案	(79)
第十章 酚和醌	(85)
基本要求	(85)
知识要点	(85)
习题	(87)
参考答案	(90)
第十一章 羧酸和取代羧酸 亲核加成-消除反应	(95)
基本要求	(95)
知识要点	(95)
习题	(97)
参考答案	(99)
第十二章 羧酸衍生物	(104)
基本要求	(104)
知识要点	(104)
习题	(106)
参考答案	(108)
第十三章 碳负离子的反应	(112)
基本要求	(112)
知识要点	(112)
习题	(116)
参考答案	(117)

第十四章 含氮有机化合物	(122)
基本要求	(122)
知识要点	(122)
习题	(126)
参考答案	(128)
第十五章 杂环化合物	(133)
基本要求	(133)
知识要点	(133)
习题	(135)
参考答案	(137)
第十六章 氨基酸、多肽、蛋白质和酶	(141)
基本要求	(141)
知识要点	(141)
习题	(142)
参考答案	(145)
第十七章 糖类和核酸	(147)
基本要求	(147)
知识要点	(147)
习题	(147)
参考答案	(150)
第十八章 砷类和甾族化合物	(155)
基本要求	(155)
知识要点	(155)
习题	(155)
参考答案	(157)
第十九章 周环反应	(161)
基本要求	(161)
知识要点	(161)
习题	(162)
参考答案	(164)

第一章 绪 论

基 本 要 求

- (1) 了解有机化学学科发展的概况。
- (2) 熟悉有关化学键的基本概念;熟悉有关酸碱的理论;熟悉常见官能团的结构和名称。
- (3) 理解有机化合物的特性。
- (4) 掌握有机化合物和有机化学的定义;掌握表示有机化合物结构的缩写式和键线式的书写。

知 识 要 点

1. 有机化学及其任务

2. 有机化合物及其特性

3. 有关化学键的基本概念

离子键 共价键 配位键 原子轨道 电子云 价键理论 杂化轨道理论 分子轨道理论 键参数(键能、键长、键角) 共价键的极性 共价键的均裂和异裂

4. 表示有机化合物结构的化学式

(1) 表示构造的化学式。

蛛网式:把分子中所有的化学键都画出来。

结构简式(缩写式):常用。

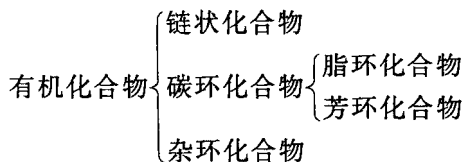
键线式:在环状化合物中常用。

(2) 路易斯结构式:又称电子式。

(3) 立体结构式:又称伞形式,表示立体结构。

5. 有机化合物的分类

(1) 按碳架分类:



(2) 按官能团分类:(略)

官能团又称功能基,是指决定某一类化合物主要理化性质的原子或原子团。

6. 有关酸碱的基本概念

(1) 酸碱理论:电离理论、质子理论、电子理论。

(2) 共轭关系及共轭酸碱对。

(3) 酸碱强度的表示方法。

(4) 酸碱强度与结构的关系。

7. 有机化合物结构的测定

(1) 红外光谱(IR): 主要用来鉴定分子中的官能团。

(2) 核磁共振(NMR): 用来测定有机化合物的结构。

(3) 质谱(MS): 提供被测化合物的相对分子质量, 推测分子可能的结构。

习 题

1. 选择题。

(1) 下列化合物属于有机化合物的是()。

A. H_2CO_3 B. CH_3COOH C. NaCl D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ E. CH_4

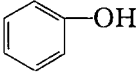
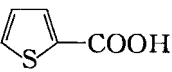
(2) 根据电负性, 下列共价键的极性最大的是()。

A. $\text{C}-\text{Cl}$ B. $\text{C}-\text{O}$ C. $\text{C}-\text{H}$ D. $\text{C}-\text{N}$ E. $\text{C}-\text{S}$

(3) 下列有机化合物中与 CH_3OCH_3 具有相似性质的是()。

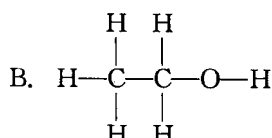
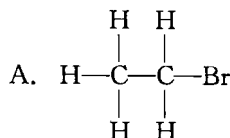
A. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ D. CH_3COCH_3

(4) 下列化合物中属于脂肪化合物(链状化合物)的是()。

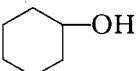
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ C.  D. 

2. 问答题。

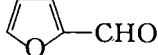
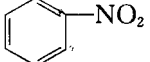
(1) 下列化合物中哪些共价键易发生异裂反应?



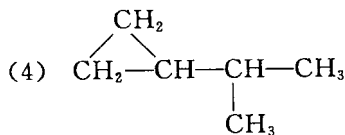
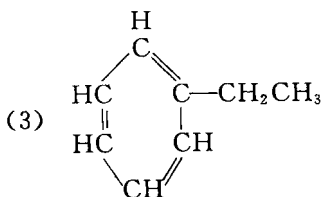
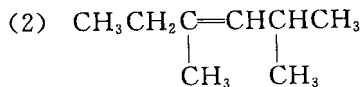
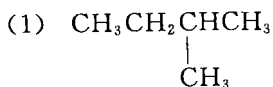
(2) 按官能团分类法, 下列有机化合物各含什么官能团?

A. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ B. $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$ C. 
D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ E. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ F. CH_3NH_2

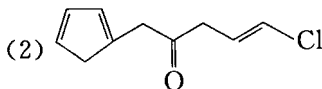
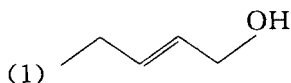
(3) 按碳架分类法, 下列有机化合物各属于哪一类化合物?

A. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ B. 
C.  D. 

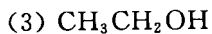
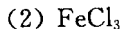
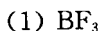
3. 将下列化合物改写为键线式。



4. 将下列键线式改为缩写式。



5. 下列化合物中, 哪些是路易斯酸? 哪些是路易斯碱?



参 考 答 案

1. 解 (1) B, D, E

(2) B

(3) C

(4) A, B

2. 解 (1) A. C—Br

B. C—O, O—H

(2) A. 碳碳双键

B. 醛基

C. 羟基

D. 羧基

E. 卤原子

F. 氨基

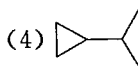
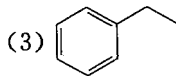
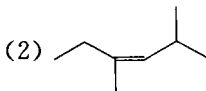
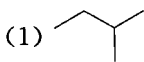
(3) A. 链状化合物

B. 杂环化合物

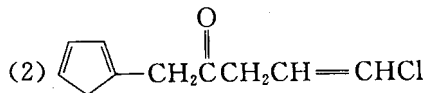
C. 脂环族化合物

D. 芳香族化合物

3. 解



4. 解



5. 解

(1), (2) 是路易斯酸。(3), (4) 是路易斯碱。

第二章 烷烃和环烷烃 自由基取代反应

基本要求

- (1) 了解烷烃的制备方法;了解烷烃的氧化和燃烧反应、热裂反应。
- (2) 理解烷烃、环烷烃的结构及杂化轨道理论;理解自由基取代反应的机理;理解卤代反应的区域选择性与卤素的种类及氢原子结构类型的关系。
- (3) 熟悉烷烃的普通命名法;熟悉单环环烷烃的稳定性与环大小的关系。
- (4) 掌握烷烃、单环环烷烃同分异构体的书写及环己烷椅式构象的正确书写;掌握烷烃、环烷烃系统命名法;掌握小环环烷烃的化学性质及开环规律。

知识要点

1. 重要概念

同分异构及同分异构体 构造异构 碳架异构 伯、仲、叔、季碳原子 伯、仲、叔氢原子 同系列 同系物 桥环 螺环 构象 优势构象 角张力 扭转张力 活性中间体 自由基 自由基取代反应

2. 结构

烷烃是只含碳和氢两种元素的饱和烃,其通式为 C_nH_{2n+2} ,碳原子采取 sp^3 杂化,分子中的 C—C 键和 C—H 键都是 σ 键,键角接近 109.5° 。

甲烷分子呈四面体结构,其他烷烃分子中碳原子有类似的立体结构。

环烷烃与链烷烃一样,分子中只有 C—C 和 C—H σ 键,由于环的存在,分子中氢的数目要比相应的链烷烃少,单环环烷烃的通式为 C_nH_{2n} 。

大环和中环环烷烃的结构与链烷烃相似,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 键间不能保持正常的键角,有角张力,形成 C—C 键的两个 sp^3 杂化轨道,不能在成键的两个原子核的连线上最大重叠,形成了弯键,键能小。因此小环环烷烃的稳定性差,化学性质较活泼。

3. 同分异构现象

有机化合物中,具有相同的分子式而结构和性质不同的现象称为同分异构现象。具有同分异构现象的有机化合物之间互为同分异构体,如单环环烷烃与单烯烃即为同分异构体。

含四个碳原子以上的链烷烃和环烷烃中,碳原子间就可能有不同的连接顺序,因此存在碳架异构(属于构造异构)。

4. 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) 乙烷和正丁烷的构象

围绕乙烷 C—C σ 键旋转可产生两种典型构象,即重叠式构象和交叉式构象,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, 其中, 对位交叉式构象是优势构象。

2) 环己烷的构象

环己烷的椅式构象中六个碳原子不都在同一平面内。转动环己烷椅式构象的碳原子, 其构象发生变化, 经半椅式和扭船式变成船式构象。环己烷船式构象没有角张力, 但有因氢原子空间位置拥挤而引起的扭转张力。环己烷的椅式构象没有角张力和扭转张力, 势能较低, 为优势构象。

环己烷的椅式构象的每个碳原子上有两个 $C-H$ σ 键, 一个与环的对称轴平行, 称为竖键(又称直立键或 α 键)。另一个伸向环外, 称为横键(又称平伏键或 e 键)。对多元取代的环己烷, 一般来说最稳定的构象应是 e 键取代基最多的椅式构象, 尤其是较大的取代基应以 e 键与环相连为最稳定。

3) 环丙烷、环丁烷和环戊烷的构象

环丙烷的三个碳原子在同一平面上, 有角张力和扭转张力。

环丁烷的四个碳原子不在同一平面上, 呈折叠式排列, 称其为蝶式构象。有角张力和扭转张力, 但比环丙烷小。

环戊烷几乎没有角张力, 但有扭转张力, 它的优势构象为信封式构象。

5. 命名

1) 烷烃的命名

(1) 普通命名法: 十个碳原子以内的烷烃, 根据碳原子数命名为“甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸烷”; 十个碳原子以上的烷烃命名为“十几烷”, 用正、异、新来区别不同的碳架异构体。

(2) 系统命名法: ①主链的选择。选最长碳链为主链, 根据碳原子数命名为某烷。等长碳链时选择取代基(支链)多的为主链。②主链的编号。从最靠近取代基的一端用 1, 2, 3……数字对主链编号, 有多个取代基时, 应使取代基的位次和最小。③取代基的名称及优先顺序。甲基 (CH_3-) < 乙基 (CH_3CH_2-) < 丙基 ($CH_3CH_2CH_2-$) < 丁基 ($CH_3CH_2CH_2CH_2-$) < 异丁基 [$(CH_3)_2CHCH_2-$] < 异丙基 [$(CH_3)_2CH-$] < 叔丁基 [$(CH_3)_3C-$]。④命名顺序。按取代基在前、母体在后的顺序写出烷烃的名称, 有几个相同取代基时其名称并在一起, 其数目用汉字表示。有几种不同取代基时按次序规则, 优先的基团后列出。⑤复杂取代基作为支链命名时, 从其与主链相连的碳原子开始编号, 其名称可放在括号内或者用带撇的数字表明支链的编号。

2) 环烷烃的命名

根据成环碳原子数称为“环某烷”。环上碳原子的编号, 取代基的名称、数目和位次等表示方法, 原则上与链烷烃相似。当环上取代基较复杂时可把环作为取代基, 按链烷烃命名。

3) 桥环化合物的命名

最重要的桥环脂环烃是二环,母体部分要反映出环上碳原子的总数、独立环数、每个环上的碳原子数(写在方括号内,均不计桥头碳原子),有取代基或官能团时,编号从一个桥头碳原子开始,沿大环编号到第二个桥头碳原子,再沿小环回到第一个桥头碳原子。取代基的位次尽量小。命名顺序为:取代基的位次及名称-二环 $[a.b.c]$ 某烃。其中, a 是大环环碳数(除桥碳), b 是小环环碳数(除桥碳), c 是两个桥碳之间的碳原子数。

4) 螺环化合物的命名

重点掌握一螺脂环烃的命名。母体部分要反映出螺环环上的碳原子总数、每个环上的碳原子数(写在方括号内,不包括螺碳原子)。有取代基或官能团时,编号从小环的螺碳原子旁的一个碳原子开始编,经过螺碳再编大环,并使取代基的位次较小。命名顺序为:取代基位次及名称-螺 $[a.b]$ 某烃。其中, a 是小环环碳数(除螺碳), b 是大环环碳数(除螺碳)。

6. 烷烃和环烷烃的物理性质

烷烃和环烷烃的熔点、沸点与分子间作用力密切相关,其变化有一定规律,随相对分子质量增大而递增。同分异构体的沸点,直链的烷烃比含支链的烷烃高。

7. 烷烃和环烷烃的化学性质

烷烃的结构特点决定了它的化学性质不活泼,在通常条件下,对酸、碱和氧化剂表现出稳定性,在一定条件下可发生氧化、裂解和卤代反应。

卤代反应通式: $R-H + X_2 \longrightarrow R-X + H-X$

反应条件:光照或加热。

反应产物:一般为卤代物的混合物,不易分离,故该反应在应用上受到一定的限制。

反应机理:自由基链反应。形成烷基自由基的一步是其反应速率的决定步骤。

卤素的相对活性: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ 。

不同类型氢的相对活性(当 X_2 种类相同时):叔 $C-H$ (3°) $>$ 仲 $C-H$ (2°) $>$ 伯 $C-H$ (1°) $>$ CH_3-H 。

不同自由基的相对稳定性:叔丁基自由基(3°) $>$ 异丙基自由基(2°) $>$ 乙基自由基(1°) $>$ $\cdot CH_3$ 。

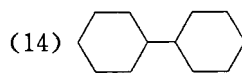
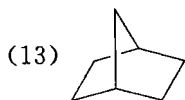
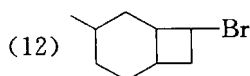
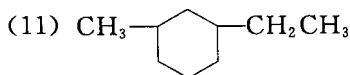
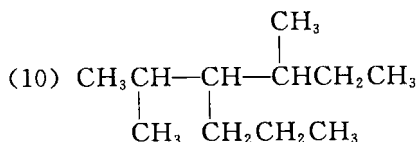
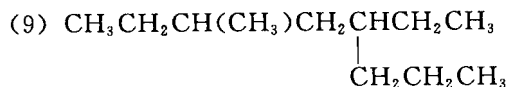
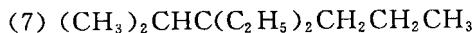
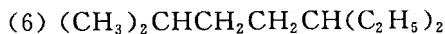
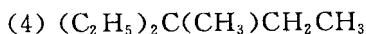
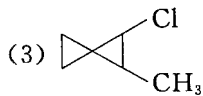
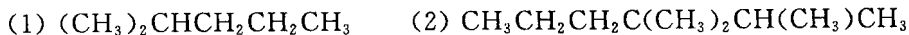
卤素的选择性:溴代 $>$ 氯代。试剂越不活泼,在竞争反应中选择性越强,这是有机反应的一般规律。

8. 小环环烷烃的特殊反应

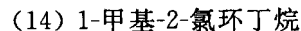
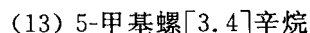
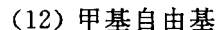
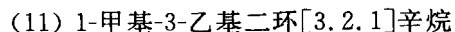
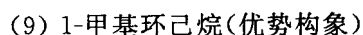
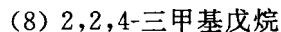
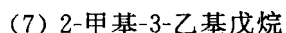
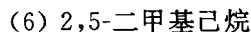
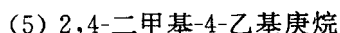
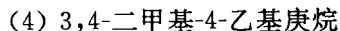
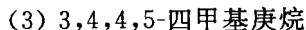
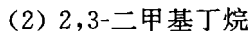
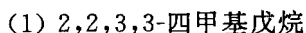
与烷烃类似,小环环烷烃可发生氧化、热裂和卤代反应。但小环环烷烃上的 $C-C\sigma$ 键易断裂,易与 H_2 、 X_2 、 HX 等发生加成反应。不对称小环环烷烃与 HX 加成反应的方向性问题与烯烃的加成反应类似。

习 题

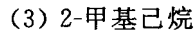
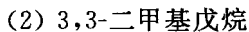
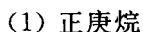
1. 用系统命名法命名下列化合物。



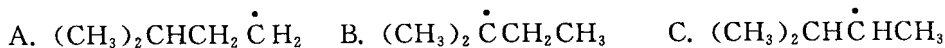
2. 写出下列化合物的构造式。



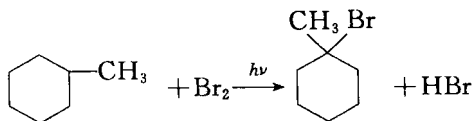
3. 不要查表,试将下列烷烃按沸点降低的次序排列。



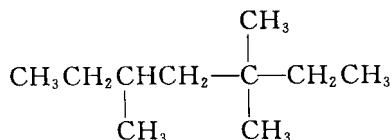
4. 按稳定性由大到小顺序排列下列自由基。



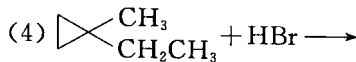
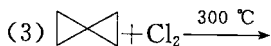
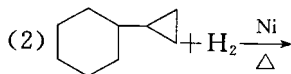
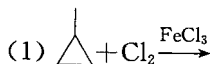
5. 写出下列反应的反应机理。



6. 指出化合物中各碳原子类型。



7. 完成下列反应式。



8. 结构推导题。

(1) 化学式为 C₇H₁₄ 的饱和烃, 只含有一个伯碳原子, 试写出该化合物所有的结构式并命名(用键线式表达)。

(2) 化合物 A(C₆H₁₂), 在室温下不能使 KMnO₄ 溶液褪色, 与氢溴酸发生加成反应得 B, A 氢化后得 3-甲基戊烷, 请写出 A 和 B 的结构式和反应式(用键线式表达)。

参考答案

1. 解 (1) 2-甲基戊烷

(2) 2,3,3-三甲基己烷

(3) 1-甲基-2-氯螺[2.2]戊烷

(4) 3-甲基-3-乙基戊烷

(5) 2,2,4,4-四甲基戊烷

(6) 2-甲基-5-乙基庚烷

(7) 2-甲基-3,3-二乙基己烷

(8) 2,3,5-三甲基-5-乙基庚烷

(9) 3-甲基-5-乙基辛烷

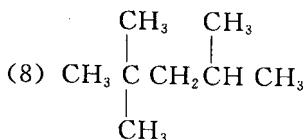
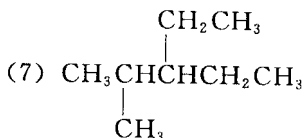
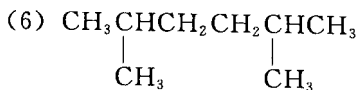
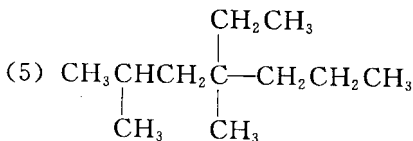
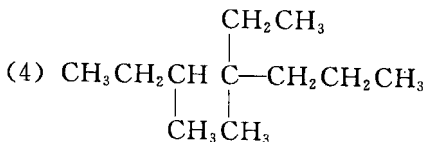
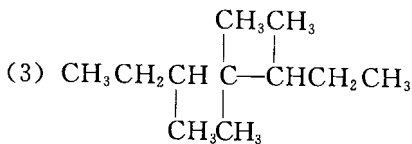
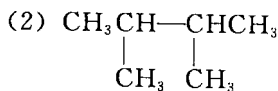
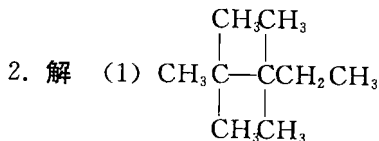
(10) 2,4-二甲基-3-丙基己烷

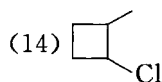
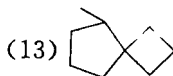
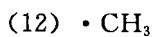
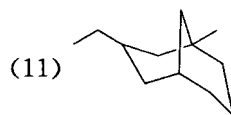
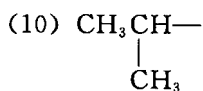
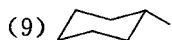
(11) 1-甲基-3-乙基环己烷

(12) 3-甲基-8-溴二环[4.2.0]辛烷

(13) 二环[2.2.1]庚烷

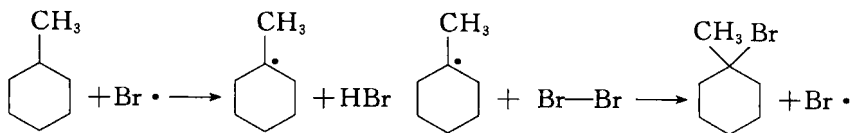
(14) 环己基环己烷





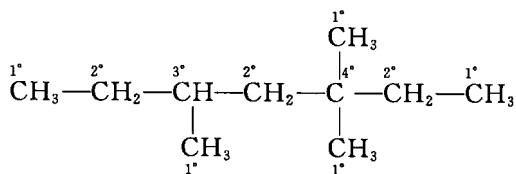
3. 解 (1) > (3) > (2)

4. 解 B > C > A

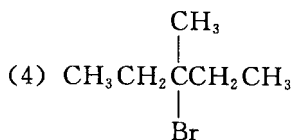
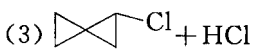
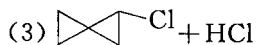
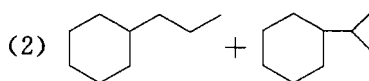
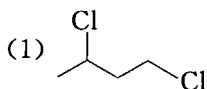
5. 解 $\text{Br}-\text{Br} \xrightarrow{h\nu} 2\text{Br}\cdot$ 

链终止(略)

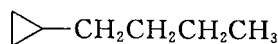
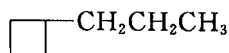
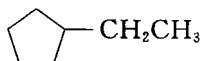
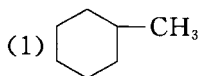
6. 解



7. 解



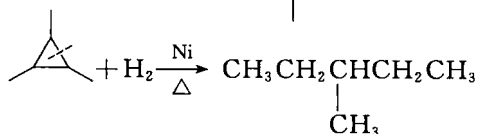
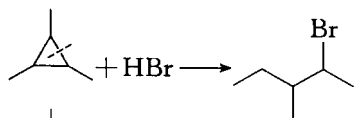
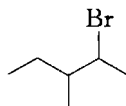
8. 解



(2) A.



B.



第三章 立体化学基础

基本要求

(1) 掌握次序规则;掌握立体结构的费歇尔投影式, R/S 构型表示法和旋光异构的相关概念;熟悉取代环烷烃的顺反异构和取代环己烷的优势构象。

(2) 熟悉费歇尔投影式与纽曼投影式、锯架式之间的互换;掌握旋光度测定和比旋光度的计算;掌握 D/L 构型表示法,取代环烷烃的对映异构和烷烃卤代反应的立体化学。

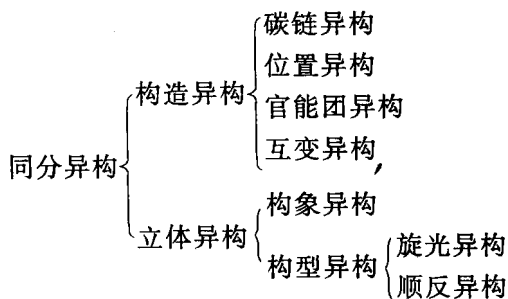
(3) 了解对映异构体生理活性的差异,外消旋体的拆分;掌握含两个手性碳化合物的赤型/苏型构型表示法;掌握其他不含手性碳原子的对映异构;掌握手性碳上构型的变化。

知识要点

1. 简介

立体化学(stereochemistry)是研究分子中原子或原子团在空间的排布以及不同的空间排布对化合物理化性质的影响。

有机化合物异构现象的关系可表示如下:



同分异构:具有相同分子式而化学结构不同的分子。

构造异构:分子中原子或原子团相互连接的方式或次序不同而产生的同分异构现象。

立体异构:分子构造相同,但分子中原子或原子团在三维空间中的排列方式不同而引起的一类异构。

构型异构:分子内原子或原子团在“空间”的固定排列方式不同所引起。

构象异构:由于单键的旋转或扭曲造成分子中原子或原子团在空间的不同排列的现象。构象异构不涉及化学键的断裂和生成。

2. 立体结构的平面表示方法

常用的表示方法有:锯架式、纽曼投影式、费歇尔投影式、楔形式。立体化学中最