

高等医药院校教材《有机化学》第三版

学 习 指 南

罗一鸣 刘世勤 编
尹鲁生 范俊源

湖南医科大学有机物化教研室

重 印 说 明

实践证明，明确重点要求，并在复习教材内容的基础上及时完成习题是学好有机化学的有效方法。为了配合《有机化学》（高等医药院校教材，第三版）的学习，我室于1992年编写了《有机化学学习指南》，与教材配套使用，深受广大学生欢迎。今在采纳部分教师和学生意见的基础上，进行修订重印。

修订后的《学习指南》，内容仍然包括三个部分：一是每章重点，使学生主次分明，目标明确，积极主动地学习；二是习题和部分问题的答案，以便学生在独立完成习题之后，进行参考核对；三是自测题及答案，供学生在复习后能自我了解对所学基本概念、各类有机化合物的命名、结构特征、化学性质和制备方法等掌握的程度，并为期末考试做一次有效的演习。

本《指南》原系全室教师集体编写，罗一鸣、刘世勤、李长寿任主编。这次重印，在原基础上进行了全面的修订和校核，其分工为：罗一鸣（第四、五、六、八章和自测题一、二），刘世勤（第二、三、七章和自测题四），尹鲁生（第一、十三、十四、十五、十六、十八章和自测题三），范俊源（第九、十、十一、十二章及自测题五），并由罗一鸣进行总校、汇总整理付印。

鉴于水平所限，缺点和错误之处，望不吝赐教。

修 订 者

1993. 2. 9

目 录

第一部分 重点要求及问题习题解答

第一章 绪论	(1)
第二章 烷烃	(3)
第三章 烯烃和炔烃	(5)
第四章 环烃	(6)
第五章 顺反异构和对映异构	(9)
第六章 卤代烃	(13)
第七章 有机化学中的波谱方法	(16)
第八章 醇、酚、醚	(17)
第九章 醛、酮、醌	(22)
第十章 羧酸及其衍生物	(25)
第十一章 取代羧酸	(28)
第十二章 含氮和含硫有机化合物	(31)
第十三章 杂环化合物	(35)
第十四章 脂类	(36)
第十五章 碳水化合物	(36)
第十六章 氨基酸和肽	(38)
第十八章 天然有机化合物	(41)

第二部分 综合自测题及参考答案

一、选择题	(42)
二、命名与写结构式	(45)
三、写出反应的主要产物	(46)
四、推结构	(47)
五、制备	(49)

自测题参考答案

第一章 绪 论

重点要求

有机物与有机化学的概念。有机物的性质和结构特点。共价键的参数，键的极化度。共价键的断裂与有机反应类型。共振杂化体的概念。

问题解答

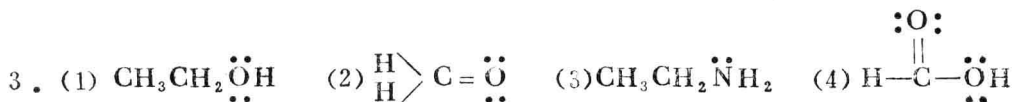
1—1 共价键的形成是成键的两个原子的未成对电子，其自旋方向相反时，相互配对，无电子得失而是共用。它有饱和性和方向性。离子键的形成是由于两个成键原子的电负性相差大，其一方失去外层电子成正离子；另一方得到电子成负离子，正离子和负离子相互靠静电引力吸引，有电子的得失，它无饱和性和方向性。

1—2 三种杂化轨道的形成都需经过原子吸收能量成激发态，能量相近的原子轨道重新混合起来组成新的原子轨道即杂化这种过程的。碳原子的1个S轨道与3个P轨道混合叫 SP^3 杂化，有4个 SP^3 杂化轨道，其能量相等，空间构型为正四面体，轨道夹角为 $109^\circ 28'$ ，每个 SP^3 杂化轨道含 $\frac{1}{4}$ 的S轨道成分， $\frac{3}{4}$ 的P轨道成分。碳原子的1个S轨道与2个P轨道杂化称 SP^2 杂化，有3个 SP^2 杂化轨道，剩下一个P轨道未杂化，空间构型是平面三角形，轨道夹角互为 120° ，每个 SP^2 杂化轨道含 $\frac{2}{3}$ S轨道成分， $\frac{1}{3}$ P轨道成分。碳原子的1个S轨道与1个P轨道杂化叫 SP 杂化，有2个 SP 杂化轨道，轨道夹角互为 180° ，空间构型为直线形，尚有 P_y 和 P_z 未杂化。 SP^3 ， SP^2 ， SP 三种杂化轨道的形状都是葫芦形，一头大一头小，既反映出S成分又反映出P成分。

1—3 原子轨道是单中心的，分子轨道是多中心的，原子轨道在共价键理论中，把成键的电子对只局限于成键原子间，没把分子看成一个整体，有局限性。分子轨道以离域观点来说明分子的整体性，是原子轨道的线性组合。

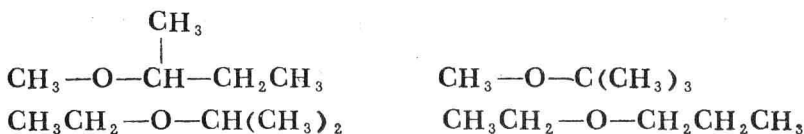
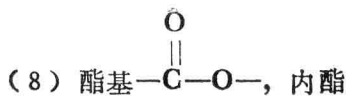
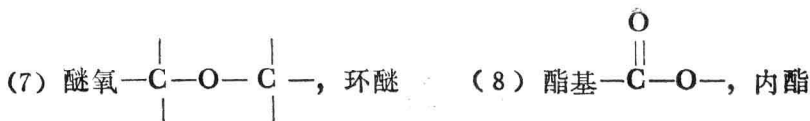
1—5 有形状、颜色、比重、mp、bp、折光率、旋光性等物理性质，但两者差别大。有机反应复杂，有主反应和副反应，反应产物多为混合物，所以必须分离和纯化。

习题解答 (P20—21)



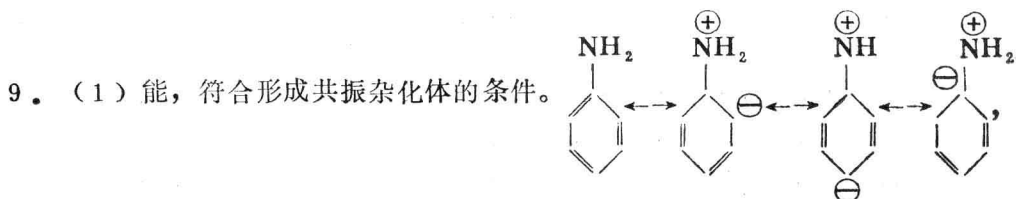
4. 极性是静态的，永久的，决定于成键两原子的电负性大小，而极化是动态的，暂时的，决定于成键原子电子云流动性的大小。电负性 $F > Cl > Br > I$ ，所以极性 $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$ ，电子云流动性 $I > Br > Cl > F$ ，因原子半径 $I > Br > Cl > F$ ，核对外层电子的吸引力随原子半径的减小而增大。所以，极化性 $C-I > C-Br > C-Cl > C-F$ 。

5. (1) 烯键 $>C=C<$ ，单烯烃 (2) 酚羟基 $-OH$ ，二元酚
(3) 醛基 $-CHO$ ，醛 (4) 醇羟基 $-OH$ ，多元醇
(5) 羧基 $-COOH$ ，芳香族羧酸 (6) 酮基 $>C=O$ ，酮



7. 凡结构式中只含有单键的碳为 sp^3 杂化, 而含有一个双键的碳为 sp^2 杂化, 含有一个叁键的碳(或一个碳上含有两个双键的)则为 sp 杂化。

8. 极性分子 HCl , CH_3CH_2Cl , CH_3OH , 非极性分子 CH_3CH_3 , CO_2 。



NH_3 无共振, 孤对电子在 N 上, 氨中氢被苯环取代, 苯胺通过共振把 $\ddot{N}H_2$ 上电子贡献给苯环。

(2) 不能, 一般分子与游离基之间不产生共振。

10. (1) 共振杂化体: 是单一物质, 只有一个结构, 不是几个极限式的混合物, 也不是几个结构相互平衡的体系, 共振杂化体既能表达电子在分子结构中的离域状态, 又能解释化合物分子的性质、特征。它通过共振结构式(或极限式或正则结构)的共振产生。所谓共振是指电子密度在一处的减小, 而另一处对应增加的意思或电子离域的意思。

共振结构式: 彼此共振的共振结构式, (碳为四价, 价电子层的电子不超过8个) 不具客观真实性, 只能表达定域键的电子状态, 不能描述化合物全部性质。

例如: 苯的共振杂化体是 $\bigcirc$, 它比任何一个共振结构都稳定。(见书P.7)

(2) 键矩 μ 是成键两原子正、负电荷中心的荷电量(q)与正负电荷中心间距离 d 的乘积 $\mu = q \cdot d$

分子偶极矩是分子中各个键键矩的向量和, 对称分子的偶极矩为零。

(3) 当共价键异裂时, 共用电子对被键合原子的某一方获得, 而产生正、负离子的反应称为离子型反应。与无机离子反应主要区别在于: 前者通常发生于极性分子中, 以键的异裂方式进行。后者通常在溶液中形成瞬间的离子交换。

(4) 正碳离子是: 含有一个只带六个电子碳原子的原子团如 $\overset{\oplus}{CH_3}$, $CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C^{\oplus}}$, 负

碳离子: 含有一个带一对未成键电子的碳原子的原子团如 $\ominus CH_3$, $HC \equiv C^{\ominus}$ 等。游离基: 至少有一个未配对电子的原子或原子团。如 $Cl\cdot$, $CH_3\cdot$, $(CH_3)_3C\cdot$ 等。

第二章 烷 烃

重点要求

烷烃的命名及结构特征 (σ键特点)。伯、仲、叔、季碳原子。乙烷与正丁烷的构象。烷烃的卤代反应及游离基反应的特征。

问题解答

2-1 5个异构体

2-2 代表同一化合物的是 (1)、(3)、(4)

2-3 (1) 异己烷 (2) 异庚烷

2-4 ① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, ② $\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2-$, ③ $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$,

$$\textcircled{4} \text{CH}_3 \underset{\textstyle |}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3, \quad \textcircled{5} (\text{CH}_3 \text{CH}_2)_2 \text{CH} -, \quad \textcircled{6} (\text{CH}_3)_2 \text{CH} \overset{\textstyle |}{\text{CH}} \text{CH}_3, \quad \textcircled{7} \text{CH}_3 \text{CH}_2$$

$$- \underset{\textstyle |}{\text{CH}} \text{CH}_2 -, \quad \textcircled{8} (\text{CH}_3)_2 \underset{\textstyle |}{\text{C}} \text{CH}_2 \text{CH}_3$$

$$\text{CH}_3$$

2-5 ①和②略 ③

$$\begin{array}{ccccccccccc} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} & (\text{骨架}) \\ | \\ & \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ & \text{C} \end{array}$$

2-6 ΔH (反应热) = $\Sigma E_{\text{键断裂}} - \Sigma E_{\text{键生成}}$, 以乙烷与氯气在光照下反应生成氯乙烷为例,

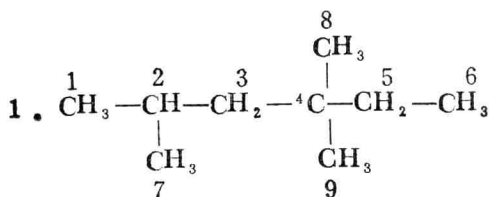
链引发: $\text{①C1—C1} \xrightarrow{\text{光}} 2\text{C1}\cdot$
242.7

$$\text{链增长: } \text{②Cl}\cdot + \underset{415.3}{\text{CH}_3\text{CH}_3} \rightarrow \underset{431.0}{\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot} + \text{HCl}$$
$$\textcircled{3} \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{Cl}-\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$$

242.7
340.7

$$\begin{aligned}\Delta H &= (242.7 + 415.3 + 242.7) - (431.0 + 340.7) \\ &= 900.7 - 771.7 = -129.0 \text{ (KJ/mol)}\end{aligned}$$

习题解答 (P 39—40)



伯碳为 1, 6, 7, 8, 9

仲碳为 3, 5

叔碳为 2

季碳为 4

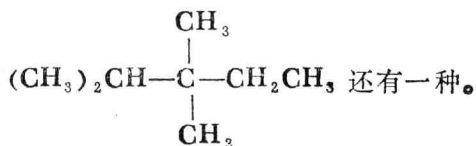
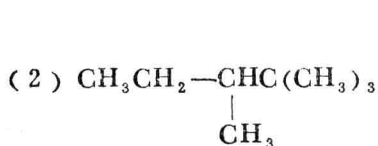
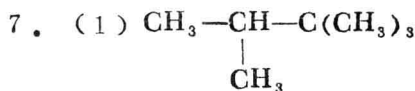
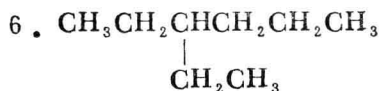
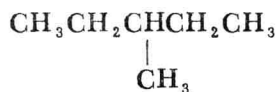
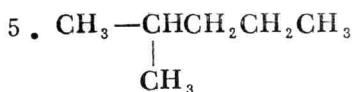
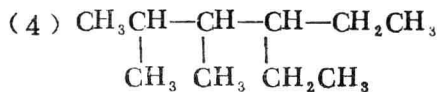
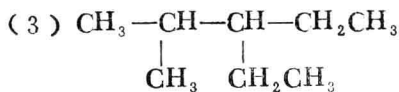
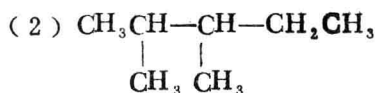
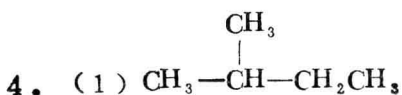
2. 1°C 3 个, 2°C 3 个, 3°C 1 个。

3. (1) 2-甲基丁烷 (异戊烷)

(2) 3-乙基戊烷

(3) 3, 3, 4-三甲基己烷

(4) 2, 3-二甲基戊烷



8. (1) 和 (2) 可参看书 P.34, P.35 和问题 2—6 解答。(3) 不可能的原因是生成 $\text{CH}_3\cdot$ 需有碳碳键断裂, 能量高, 该反应中无 $\text{CH}_3\cdot$ 生成。

9. (1) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

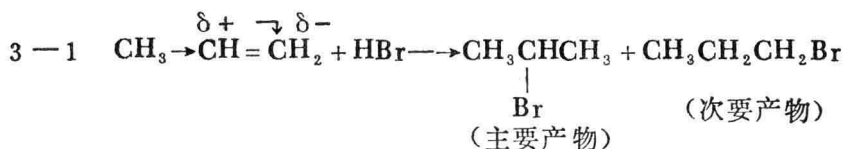
10. 据所示键两碳原子上所连氢原子和烃基, 仿照书 P.27 的图 2—4 作图。

第三章 烯烃和炔烃

重点要求

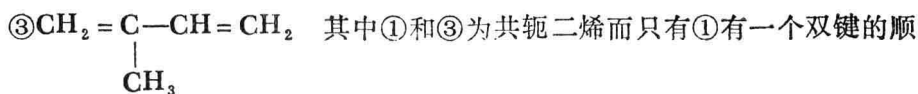
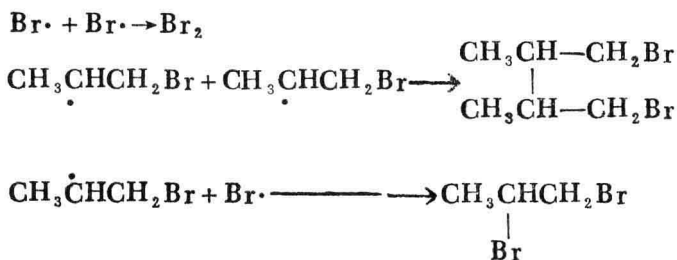
烯烃、炔烃的命名， π 键特点和叁键特征。烯烃的顺反异构。烯烃、二烯烃的亲电加成反应，马氏加成规则。诱导效应与共轭效应。烯和炔的氧化（与 KMnO_4 溶液反应）。

问题解答

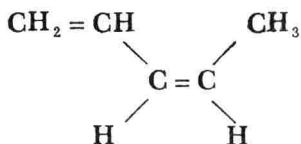


是不对称烯烃与不对称试剂的亲电加成反应。

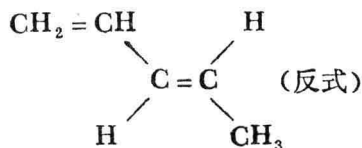
3-2 可能的链终止是：自由基单电子配对成分子。



反异构体:



(顺式)，



习题解答 (P 57—58)

1. (1) 提示: 直链烯烃 3 个, 含一个甲基侧链烯烃 6 个, 含两个甲基侧链的烯烃 3 个, 含一个乙基侧链烯烃 1 个。没有考虑顺反异构。

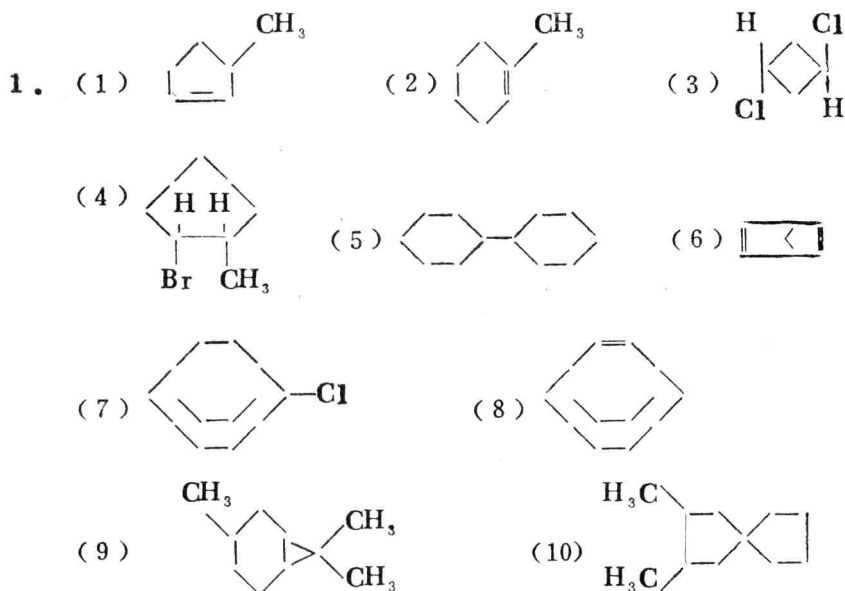
(2) 提示: 两个二烯烃, 两个炔烃。

3. (3) 3-乙基-1, 5-己二炔 (4) 1, 7-辛二烯-4-炔

(5) 3-异丙基-1, 3, 5-己三烯

4—6 苯若发生加成反应，稳定的环状共轭体系则被破坏，导致分子内能升高。而对于甲苯，由于甲基的供电子诱导或 σ - π 共轭效应，使苯环电子云密度增大，特别是邻、对位。

习题解答 (P89—91)



2. 稳定性: (2) > (1); (3) > (4)

3. 共有十六个异构体 (含顺反异构)，其中六员环一个，五员环一个，四员环六个，三员环八个。结构式与名称略。根据拜耳张力学说及热化学实验数据，六员环最稳定，三员环最不稳定。

4. (1) 用溴的四氯化碳溶液。使之褪色者为环丙烷，丙烷不反应。

(2) 用 KMnO_4 溶液，使之褪色者为丙烯，环丙烷不反应。

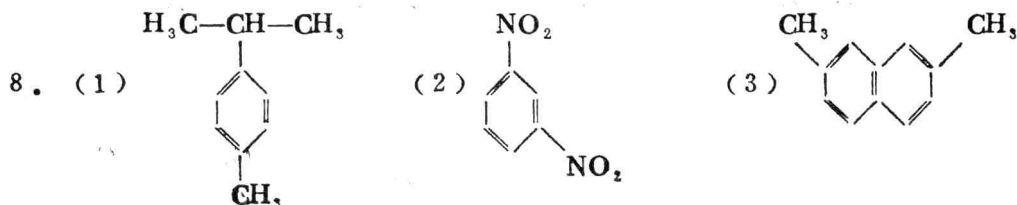
(3) 用溴的四氯化碳溶液，常温下，避光，易褪色者为 1, 2-二甲基环丙烷，环戊烷难反应。

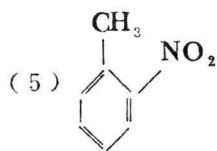
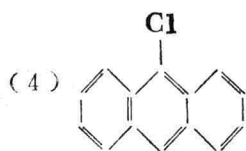
(4) 用高锰酸钾溶液，环戊烯易反应，环戊烷不反应。或使溴水褪色者为环戊烯。

(5) 用硝酸银氨溶液，1-戊炔生成白色沉淀，环戊烯不反应。

5. 樟脑的碳架属于双环单萜类，胆固醇的碳架属于稠环脂烃中的甾族类。

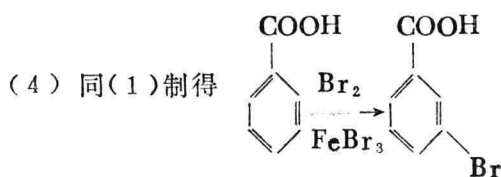
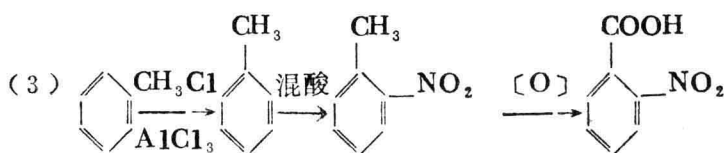
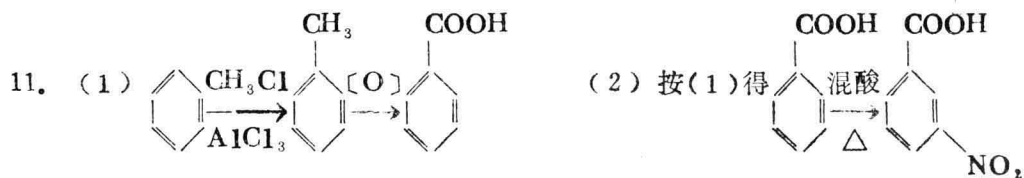
7. (2)、(4)、(6)、(8) 有芳香性，因所有原子共平面，且 π 电子数符合 $(4n+2)$ 规则。(1) (3) (5) (7) 无芳香性。



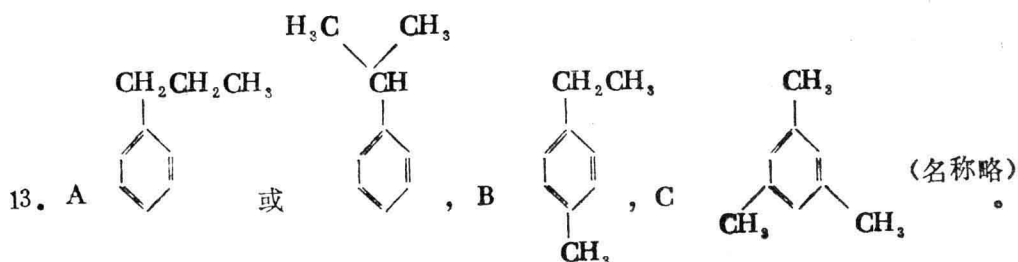
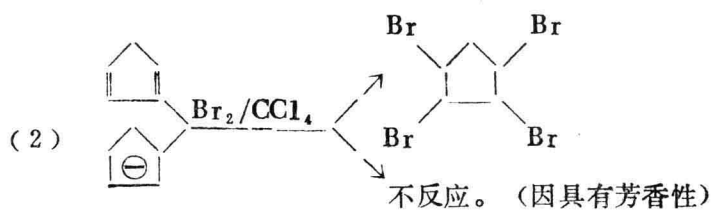
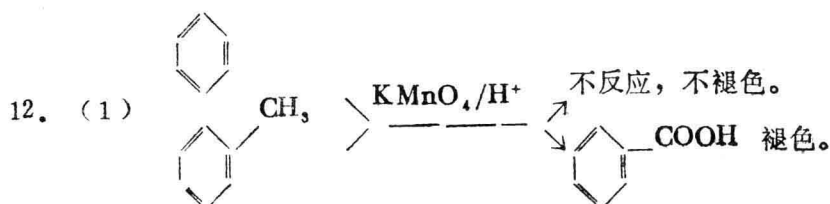


9. (1) α -萘磺酸 (2) 溴化苄 (3) 均三硝基苯 (4) 四氢化萘
(5) 9, 10-硝基蒽

10. 见教材 P 78



合成路线的理论根据是苯环上亲电取代的定位法则。



14. 见教材 P75—76

15. 符合 $(4n+2)$ 个 π 电子数, 成环原子共平面的共轭环烃有芳香性 (易取代, 难加成, 难氧化), 而不具芳香性的环状化合物则环烷似烷, 环烯似烯。

第五章 顺反异构和对映异构

重点要求

产生顺反异构体的条件, 优先顺序规则, Z、E 构型命名法, D、L 和 R、S 构型命名法。手性碳、手性分子, 对称面、对称中心, 旋光度、比旋光度, 对映体、非对映体, 内消旋体、外消旋体的概念, 顺、反-2-丁烯的反式加成。立体专一性反应和立体选择性反应的特征。

问题解答

5—1 (2) (3) 和 (4) 有顺反异构, 结构式略。

5—2 有四个。编号从羧基碳开始, 其构型为顺, 顺; 反, 反; 顺, 反; 反, 顺。(结构式略)。

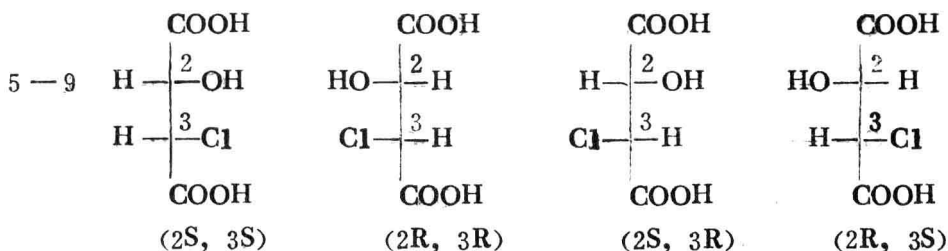
5—3 (1) (Z)-1-氯-1-溴-1-丁烯 (2) (Z)-1-氯-2-溴-1-碘丙烯
(3) (Z)-4-甲基-3-乙基-2-氯-2-戊烯

5—4 (1) (E) 或顺-3-甲基-4-乙基-3-庚烯
(2) (Z) 或反-1, 2-二氯-1-溴乙烯

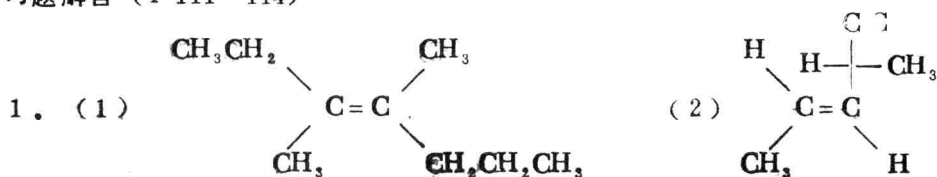
5—5 (2) (3) 具有手性。5—6 见教材 P27 构象 I 与 V, 它们属于构象对映体, 室温下不能分离。

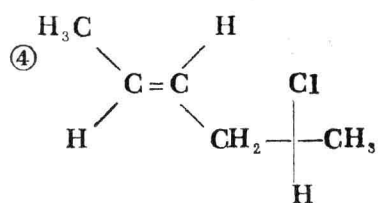
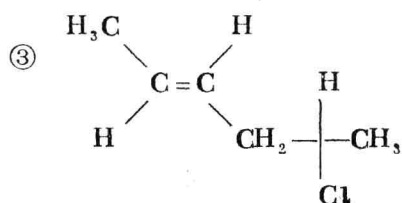
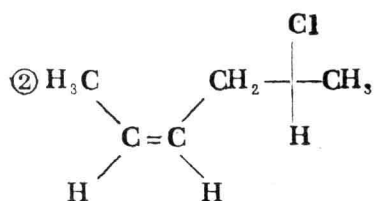
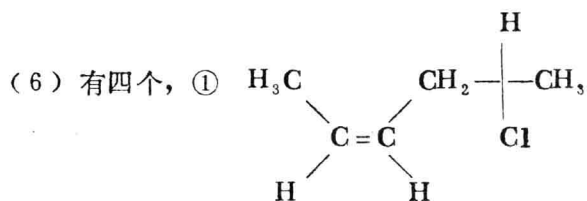
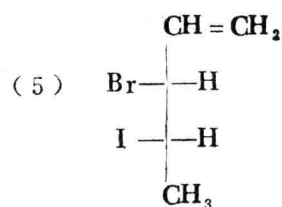
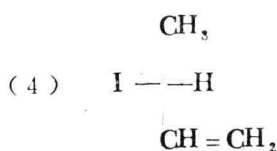
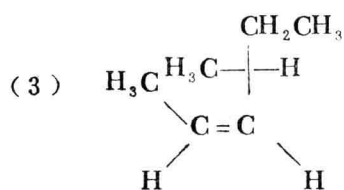
$$5-7 \quad (1) \quad [\alpha]_D^{20} = \frac{-4.64^\circ}{1 \times \frac{5}{100}} = -92.8^\circ$$

$$(2) \quad \alpha_D^{20} = +66^\circ \times \frac{6}{300} \times 1 = +1.32^\circ$$



习题解答 (P 111—114)





2. (1) (E)-3-甲基-3-庚烯

(2) (R)-3-溴-1-丁烯

(3) (Z)-(S)-4-溴-2-戊烯

(4) (3R, 4R)-3-溴-4-碘-1-戊烯

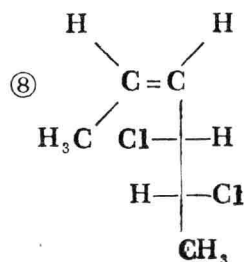
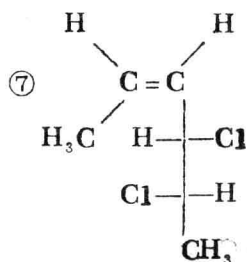
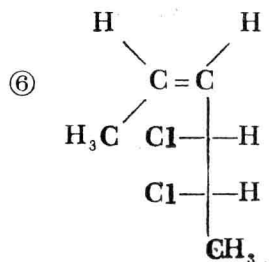
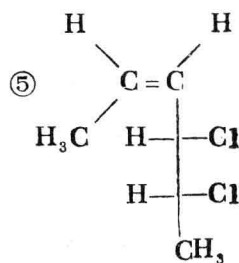
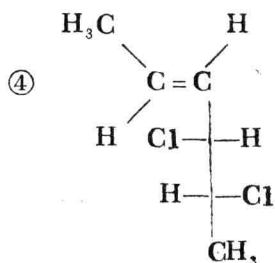
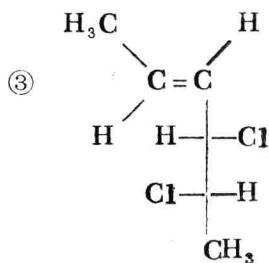
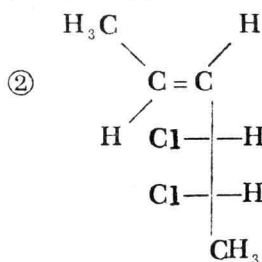
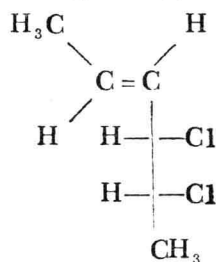
(5) ① (Z)-(R)-5-氯-2-己烯

② (Z)-(S)-5-氯-2-己烯

(3) (E)-(R)-5-氯-2-己烯

④ (E)-(S)-5-氯-2-己烯

3. (1) 构型①



名 称:

① (E)-(4S, 5R)-4, 5-二氯-2-己烯

③ (E)-(4S, 5S)-4, 5-二氯-2-己烯

⑤ (Z)-(4S, 5R)-同上

⑦ (Z)-(4S, 5S)-同上

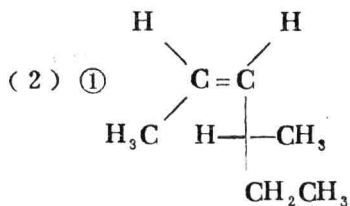
② (E)-(4R, 5S)-4, 5-二氯-2-己烯

④ (E)-(4R, 5R)-4, 5-二氯-2-己烯

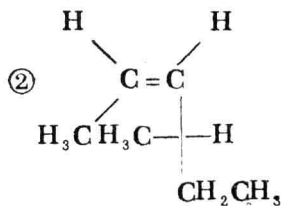
⑥ (Z)-(4R, 5S)-同上

⑧ (Z)-(4R, 5R)-同上

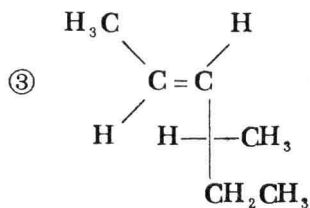
其中①与②, ③与④, ⑤与⑥, ⑦与⑧互为对映异构体; ①与⑤, ②与⑥, ③与⑦, ④与⑧互为顺反异构体。



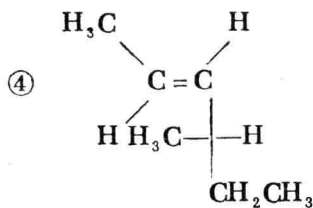
(Z)-(R)-4-甲基-2-己烯



(Z)-(S)-4-甲基-2-己烯

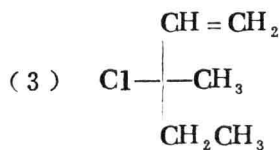


(E)-(R)-4-甲基-2-己烯

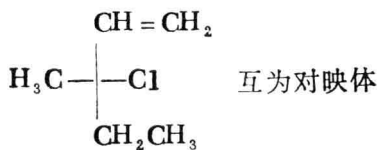


(E)-(S)-4-甲基-2-己烯

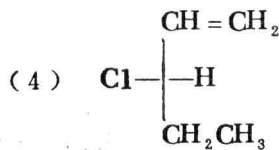
其中①与②, ③与④互为对映体; ①与③, ②与④互为顺反异构体。



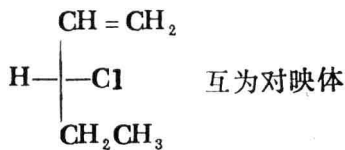
(S)-3-甲基-3-氯-1-戊烯



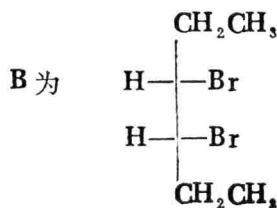
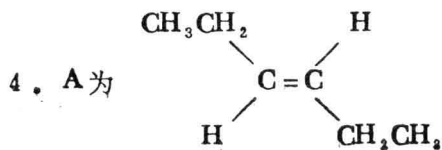
(R)-3-甲基-3-氯-1-戊烯



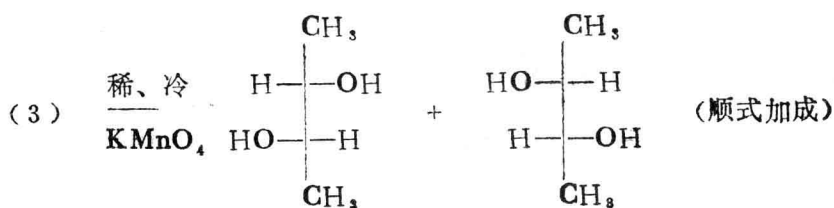
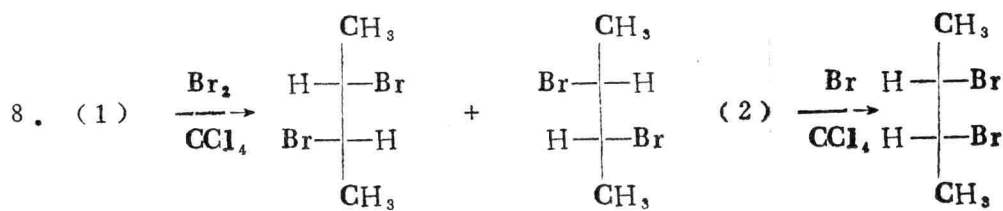
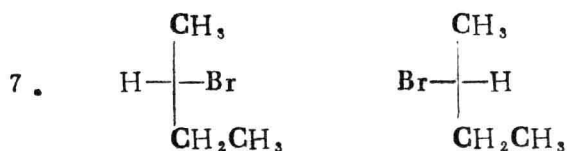
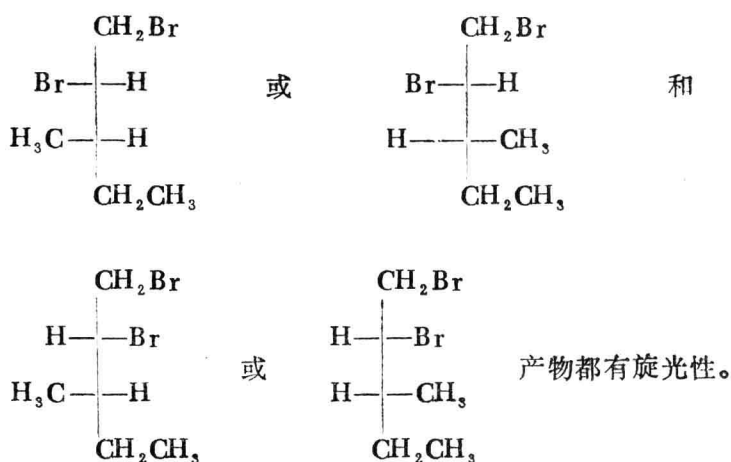
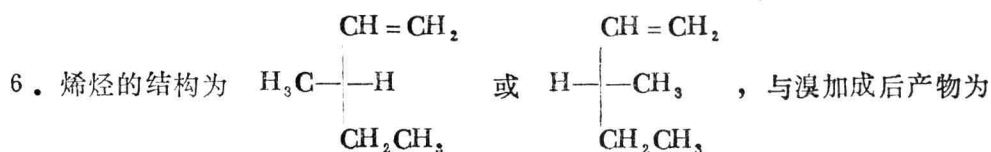
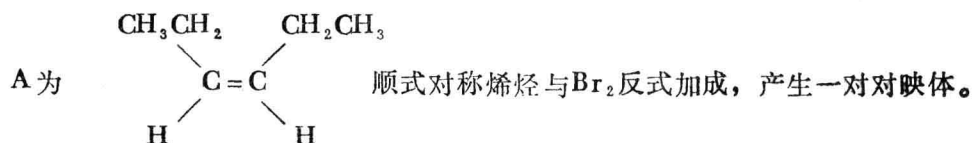
(S)-3-氯-1-戊烯

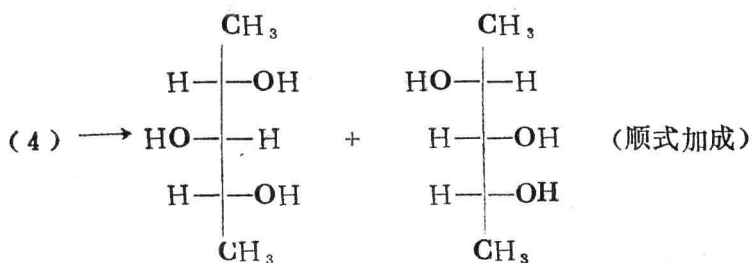


(R)-3-氯-1-戊烯



提示: A 在光催化下与 Br_2 反应生成烯丙基型游离基, $(-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-)$, 此中间体相对稳定。反式对称的烯烃与 Br_2 发生反式加成, 得内消旋体。





9. (1) 不相等, 互为对映体。(2) 不相等, 互为非对映体。(3) 不相等, 互为非对映体。(4) 相等。

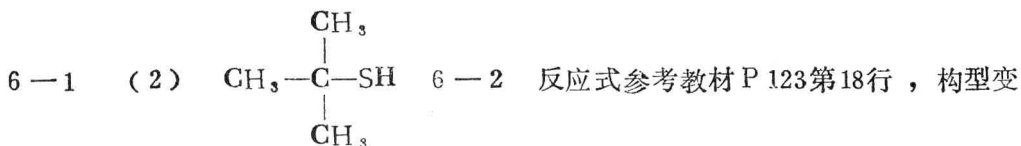
10. ⑤ b. d

第六章 卤代烃

重点要求

卤代烃的命名, 一卤代烷的亲核取代及 S_N1 、 S_N2 反应历程; 消除反应及扎依采夫规则。格氏试剂及有机锂化物的生成。不同类型卤代烃的亲核取代活性。各级正碳离子的稳定性。

问题解答



为R, 旋光方向与S构型相反。

6-3 反应活性 (3) > (1) > (2)

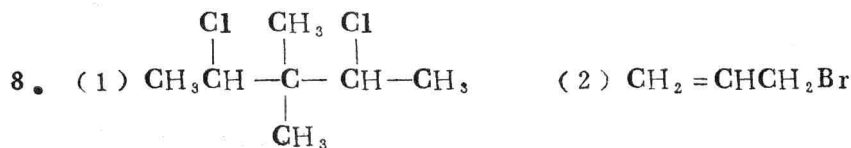
习题解答 (P 131—132)

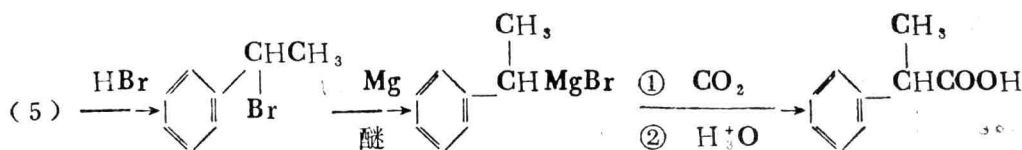
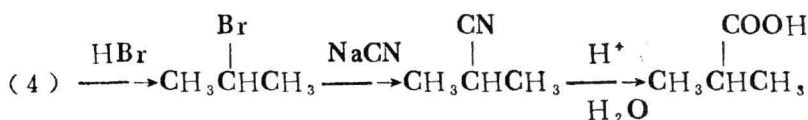
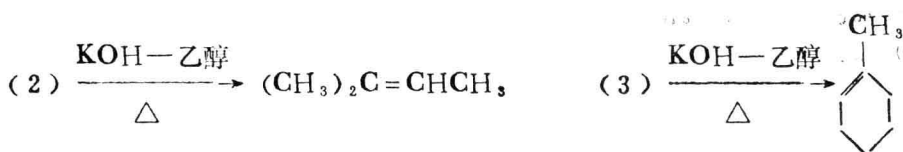
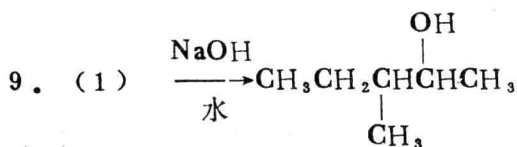
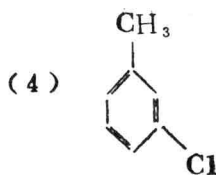
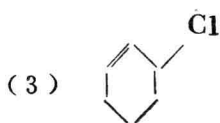
4. 空助效应、斥电子诱导效应、 $\sigma - \text{P}$ 超共轭效应。

5. 2-溴-2-甲基丁烷消除溴化氢后, 主要产物为2-甲基-2-丁烯, 由于有9个 $\alpha - \text{C} - \text{H}$ 键可与 π 键发生 $\sigma - \pi$ 超共轭, 分子比较稳定。

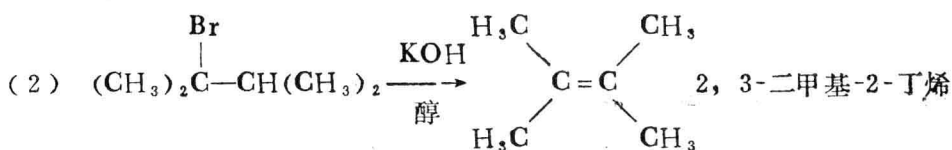
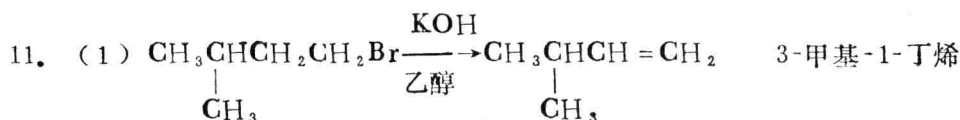
7. (1) 2, 3, 3-三甲基-1-溴戊烷 (2) 3-氯-1, 1-二溴丁烷

(3) 4-甲基-5-碘-2-戊烯 (4) 1-甲基-6-氯-2-溴萘





10. (1) $\text{S}_{\text{N}}2$, (2) $\text{S}_{\text{N}}1$, (3) $\text{S}_{\text{N}}2$, (4) $\text{S}_{\text{N}}1$, (5) $\text{S}_{\text{N}}2$



(3) 无 β -H, 不发生 β 消除。

12. (1) 不反应, (2) 不反应

