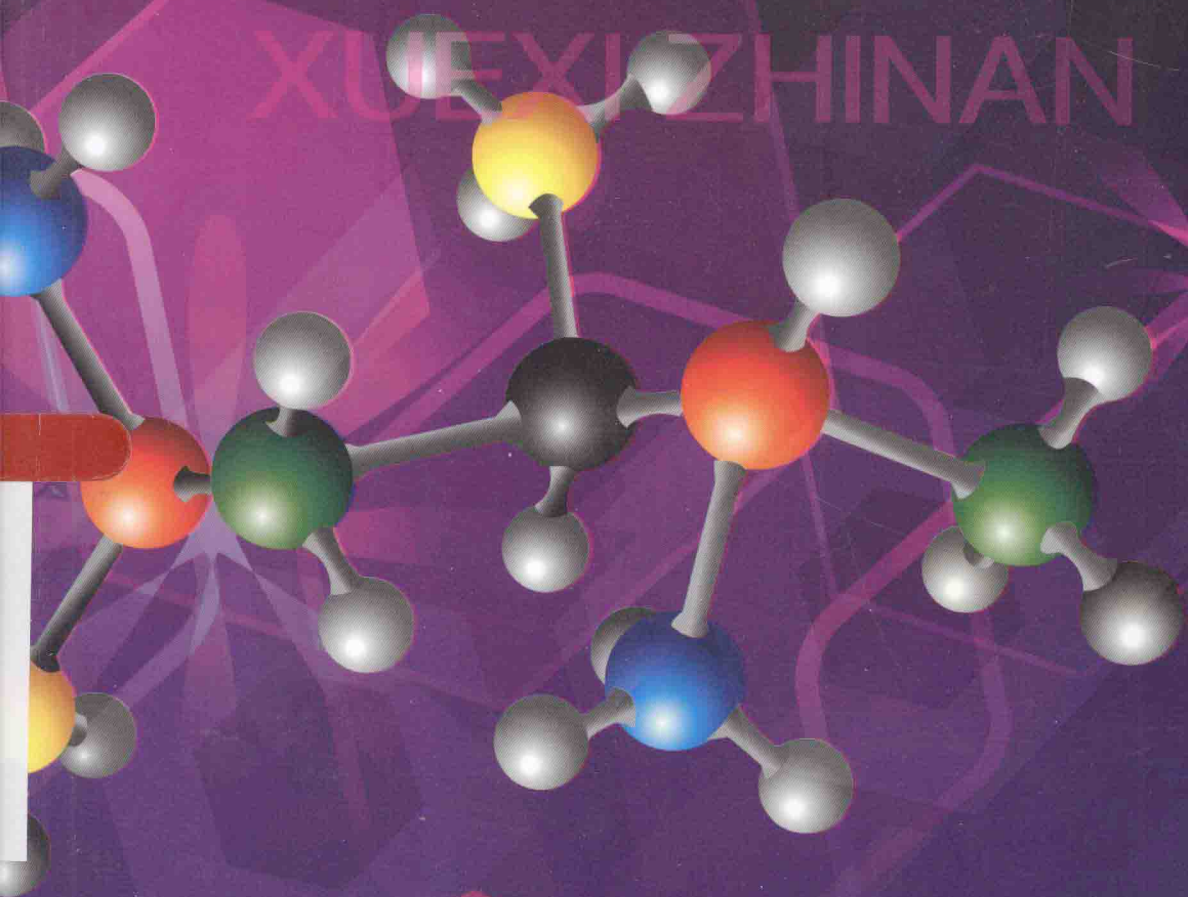


普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学学习指南

杨大伟 主编 付颖寰 副主编

YOUJI HUAXUE
XUEXI ZHINAN



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

有机化学习指南

杨大伟 主 编

付颖寰 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是一本高等院校有机化学课程的教学指导书。全书共十八章，内容包括绪论、烃类化合物、含氧化合物、含氮化合物、杂环化合物、碳水化合物和氨基酸等，涵盖了有机化学课程的各个部分。每章有简明扼要的内容介绍、明确的知识点、大量的例题与解答。附录部分为模拟试题与考研试题。

本书可作为高等学校工科专业有机化学课程的学习辅导书，也可作为其他相关专业的有机化学课程的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习指南/杨大伟主编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 1
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-19014-7

I. ①有… II. ①杨… III. ①有机化学-高等学校-自学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 274560 号

责任编辑: 满悦芝 石磊
责任校对: 徐贞珍

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 张辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装订: 三河市新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19¼ 字数 485 千字 2014 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.90 元

版权所有 违者必究

前言

有机化学是化学、化工、轻工、生物、食品等专业大学生必修的一门重要的基础课程。由于其内容多、知识点不好掌握等特点，在此课程的学习上，学生对于如何理解有机化学的基本原理、知识要点、合成过程中的应用技巧等问题经常会产生一些困惑。为此，为了方便学生对基本知识和基本理论的理解。我校有机化学教研室编写了这本教学指导书。

本书共分为十八章，每章的内容结构如下。

本章学习重点与难点以及必须掌握的内容：这一结构的目的是为了帮助读者了解要学习的重点内容与主要知识点。

基本内容纲要：这一结构的目的是阐述本章的基本内容，对其中的重点和难点问题进行总结性的解释与剖析，有利于帮助读者掌握各章内容的基本原理与反应的基本规律。

例题解析：配置了部分典型的例题，帮助读者掌握有机化学的学习脉络，在分析例题的同时提高分析问题和解决问题的能力。

习题及习题解答：习题部分内容包括有机化合物的命名、写出结构式、回答问题、完成反应、反应机理和有机合成与推导结构六部分。此部分既有常见的习题来加强读者对基础课程的学习，又有相对难度较大的习题来满足读者对更深层次的追求。习题解答除了给出答案外，又做了解题提示，在提示中给出相应的解题思路。

书末附录内容包括模拟试题一、模拟试题二、研究生考研试题等三部分内容。

本书由杨大伟主编。第九~十三章由杨大伟编写；第一章、第十四章、第十七章、第十八章以及附录3由李明慧编写；第三章、第四章、第六章、第八章以及附录1由付颖寰编写；第五章由杨义编写；第二章、第七章以及附录2由郭宏编写；第十五、十六章由侯传金编写。

本书在编写过程中得到了大连工业大学有机化学教研室各位教师的大力支持，编者再次向关心和支持本书编写工作的同仁表示衷心的感谢。

限于编者的水平，书中不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2014年2月于大连工业大学

目 录

第一章 绪 论	1
【本章学习重点与难点】	1
【基本内容纲要】	1
【内容概要】	1
一、有机化合物和有机化学	1
二、构造式的表示方法	1
三、结构理论	1
四、共价键的属性	2
五、有机反应的类型和有机化合物的分类	3
六、分子间作用力	3
七、酸碱概念	3
【例题解析】	4
【习题】	6
【习题解答】	8
第二章 饱和烃：烷烃和环烷烃	11
【本章学习重点与难点】	11
【基本内容纲要】	11
【内容概要】	11
一、烷烃的命名	11
二、烷烃的结构	13
三、烷烃的物理性质	13
四、烷烃的化学性质	14
五、环烷烃的分类和命名	15
六、环烷烃的结构	16
七、环烷烃的物理性质	17
八、环烷烃的化学性质	17
【例题解析】	17
【习题】	20
【习题解答】	22
第三章 不饱和烃：烯烃和炔烃	25
【本章学习重点与难点】	25
【基本内容纲要】	25
【内容概要】	25
一、烯烃和炔烃的命名	25

二、烯烃和炔烃的结构	26
三、烯烃和炔烃的物理性质	27
四、烯烃和炔烃的化学性质	27
【例题解析】	33
【习题】	40
【习题解答】	44
第四章 二烯烃 共轭体系 共振论	49
【本章学习重点与难点】	49
【基本内容纲要】	49
【内容概要】	49
一、二烯烃的分类和命名	49
二、共轭二烯烃的结构和共轭效应	49
三、共轭二烯烃的化学性质	51
【例题解析】	54
【习题】	58
【习题解答】	61
第五章 芳烃 芳香性	65
【本章学习重点与难点】	65
【基本内容纲要】	65
【内容概要】	65
一、单环芳烃及多官能团化合物的命名	65
二、苯的结构及单环芳烃的化学性质与反应机理	65
三、萘的结构及其化学性质	67
四、芳香性及休克尔规则	68
【例题解析】	69
【习题】	73
【习题解答】	77
第六章 立体化学	83
【本章学习重点与难点】	83
【基本内容纲要】	83
【内容概要】	83
一、手性和对称性	83
二、构型表示法	84
三、构型标记法	84
四、具有两个手性碳原子的对映异构	86
五、不含手性中心化合物的对映异构	86
【例题解析】	87
【习题】	89

【习题解答】	91
第七章 卤代烃 相转移催化反应 邻基效应	93
【本章学习重点与难点】	93
【基本内容纲要】	93
【内容概要】	93
一、分类	93
二、命名	93
三、结构特征	93
四、物理性质	93
五、脂肪族卤代烃化学性质	94
六、芳卤化合物的化学性质	98
七、卤代烃的制备方法	98
【例题解析】	99
【习题】	103
【习题解答】	108
第八章 有机化合物的波谱分析	114
【本章学习重点与难点】	114
【基本内容纲要】	114
【内容概要】	114
一、有机化合物的结构和吸收光谱	114
二、红外吸收光谱 (IR 谱)	114
三、核磁共振谱 (NMR 谱)	115
【例题解析】	116
【习题】	118
【习题解答】	119
第九章 醇和酚	121
【本章学习重点与难点】	121
【基本内容纲要】	121
【内容概要】	121
一、醇和酚的命名	121
二、醇和酚的结构及物理性质	121
三、醇的化学性质	122
四、酚的化学性质	123
五、醇和酚的制备	124
【例题解析】	124
【习题】	129
【习题解答】	133
第十章 醚和环氧化合物	137

【本章学习重点与难点】	137
【基本内容纲要】	137
【内容概要】	137
一、醚和环氧化合物的结构与命名	137
二、醚和环氧化合物的物理性质	137
三、醚的化学性质	137
四、环氧化合物的化学性质	138
【例题解析】	138
【习题】	141
【习题解答】	142
第十一章 醛、酮和醌	145
【本章学习重点与难点】	145
【基本内容纲要】	145
【内容概要】	145
一、醛、酮和醌的结构与命名	145
二、醛、酮的物理性质	145
三、醛、酮的化学性质	146
四、醛酮的制备方法	147
【例题解析】	148
【习题】	151
【习题解答】	154
第十二章 羧酸	159
【本章学习重点与难点】	159
【基本内容纲要】	159
【内容概要】	159
一、羧酸的结构	159
二、羧酸的物理性质和命名	159
三、羧酸的化学性质	160
【例题解析】	161
【习题】	165
【习题解答】	168
第十三章 羧酸衍生物	172
【本章学习重点与难点】	172
【基本内容纲要】	172
【内容概要】	172
一、羧酸衍生物的结构、物理性质和命名	172
二、羧酸衍生物的亲核取代（加成-消除）反应机理	173
三、羧酸衍生物的化学性质	173

【例题解析】	174
【习题】	176
【习题解答】	178
第十四章 β-二羰基化合物	182
【本章学习重点与难点】	182
【基本内容纲要】	182
【内容概要】	182
一、乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯的制备	182
二、乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯的结构（酮式-烯醇式互变异构）	182
三、乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯的性质	183
四、乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在合成中的应用	183
【例题解析】	186
【习题】	188
【习题解答】	191
第十五章 有机含氮化合物	199
【本章学习重点与难点】	199
【基本内容纲要】	199
【内容概要】	199
一、命名	199
二、结构	199
三、物理性质	200
四、化学性质	200
五、胺类的制备方法	202
【例题解析】	203
【习题】	206
【习题解答】	209
第十六章 杂环化合物	216
【本章学习重点与难点】	216
【基本内容纲要】	216
【内容概要】	216
一、命名	216
二、结构与芳香性	216
三、化学性质	217
【例题解析】	218
【习题】	221
【习题解答】	223
第十七章 碳水化合物	226
【本章学习重点与难点】	226

【基本内容纲要】	226
【内容概要】	226
一、单糖的结构	226
二、单糖的化学性质	228
三、低聚糖	229
四、多糖	229
【例题解析】	229
【习题】	231
【习题解答】	232
第十八章 氨基酸、蛋白质和核酸	236
【本章学习重点与难点】	236
【基本内容纲要】	236
【内容概要】	236
一、氨基酸	236
二、肽和多肽	237
三、蛋白质 *	238
四、核酸 *	238
【例题解析】	238
【习题】	241
【习题解答】	244
附录 1	250
模拟试题一（上学期）	250
模拟试题二（上学期）	252
模拟试题三（上学期）	253
模拟试题四（上学期）	255
模拟试题一（上学期） 参考答案	257
模拟试题二（上学期） 参考答案	259
模拟试题三（上学期） 参考答案	260
模拟试题四（上学期） 参考答案	262
附录 2	265
模拟试题一（下学期）	265
模拟试题二（下学期）	267
模拟试题三（下学期）	269
模拟试题四（下学期）	272
模拟试题一（下学期） 参考答案	273
模拟试题二（下学期） 参考答案	274
模拟试题三（下学期） 参考答案	276
模拟试题四（下学期） 参考答案	278

附录3 硕士研究生入学考试试题 280

 硕士研究生入学考试试题（一） 280

 硕士研究生入学考试试题（二） 282

 硕士研究生入学考试试题（三） 284

 硕士研究生入学考试试题（一） 参考答案 287

 硕士研究生入学考试试题（二） 参考答案 289

 硕士研究生入学考试试题（三） 参考答案 292

参考文献 296

第一章 绪 论

【本章学习重点与难点】

重点：有机结构理论——价键理论、杂化轨道理论、分子轨道理论。

难点：分子轨道理论。

【基本内容纲要】

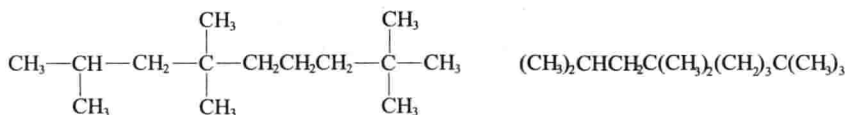
1. 有机化合物和有机化学的一般概念。
2. 共价键的形成（价键理论、杂化轨道理论、分子轨道理论）。
3. 共价键的属性（键长、键角、键能、键的极性）。
4. 有机反应类型和有机化合物的分类。

【内容概要】

一、有机化合物和有机化学

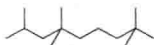
- (1) 有机化合物 碳氢化合物及其衍生物。
- (2) 有机化学 研究有机化合物的化学，是研究有机化合物的组成、结构、性质、合成方法及其变化规律的科学。
- (3) 有机化合物的特点 “数量多、易燃烧、熔点低、难溶于水、反应速度慢”。

二、构造式的表示方法



短线构造式

构造简式



键线式

（线段的每一个端点、折点和交叉点都代表一个碳原子）

三、结构理论

1. 价键理论（valence bond theory，简称 VB）

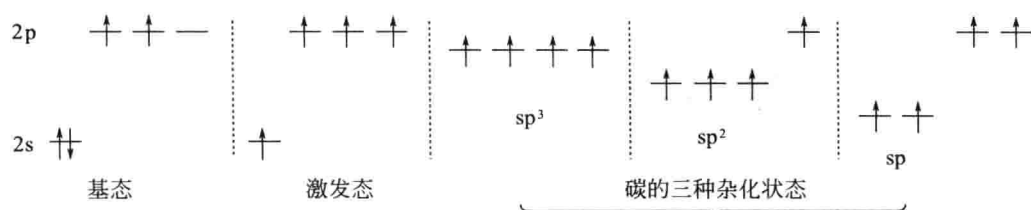
价键理论是以定域的观点为基础的，其基本要点如下。

- (1) 共价键的形成 彼此接近的两原子均有未成对电子，且自旋方向相反。
- (2) 共价键的饱和性 每一个共价键含有两个电子。
- (3) 共价键的方向性 沿电子云最大重叠的方向成键。

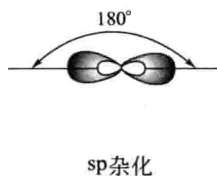
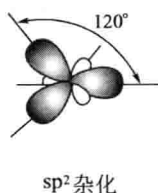
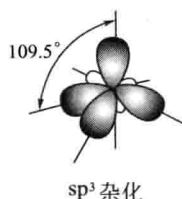
2. 杂化轨道理论（hybridized orbital theory）

在形成多原子分子的过程中，中心原子的若干能量相近的原子轨道重新组合，形成一组新的轨道，这个过程叫做轨道的杂化，产生的新轨道叫做杂化轨道。

以碳原子为例：



三种杂化轨道的形状：



杂化的一般原则如下。

(1) 只有能量相近的轨道才能进行有效的杂化，形成杂化轨道。

(2) 参加杂化的轨道数目 = 新形成的杂化轨道数目 (即杂化前后轨道数不变)。

(3) 多数杂化轨道的形状相似，均为一头大、一头小，但不同杂化轨道的“丰满”程度不同，通常是杂化轨道的 s 成分越多，“丰满”程度越大。

(4) 不同杂化轨道有不同的空间取向，其空间取向取决于参与杂化的轨道数目，即 sp^3 杂化轨道为四面体构型， sp^2 杂化轨道为三角形构型，而 sp 杂化轨道为直线形构型。

(5) 杂化轨道的电负性不同。s 成分越多，电负性越大。即 $s > sp > sp^2 > sp^3 > p$

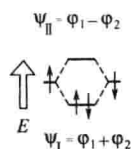
3. 分子轨道理论 (molecular orbital theory, 简称 MO)

关键在于电子在整个分子中运动的状态函数的求解，现在通常用原子轨道线性组合法 (linear combination of atomic orbital 简称 LCAO 法) 求出近似解。

分子轨道理论是以离域的观点为基础的，其基本要点是：

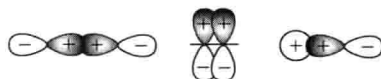
原子轨道数目 = 形成的分子轨道数目

如，两个原子轨道可组成两个分子轨道，即：



轨道成键的三个原则如下。

(1) 对称性匹配原则 轨道的位相 (即符号) 相同，才能匹配成键。



(2) 能量接近原则 轨道能量接近才能有效成键。

(3) 最大重叠原则 轨道重叠程度越大，形成的共价键越牢固。

四、共价键的属性

键长、键角、键能和键的极性是共价键的属性。其中：

1. 键能

双原子分子——键能 = 键的离解能。

多原子分子——各键离解能总和的平均值。

2. 键的极性和极化性

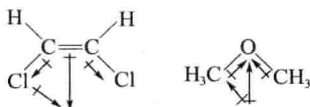
键的极性用偶极矩来衡量,极化性是在电场的作用下键轨道的变形性。

相同原子形成的共价键—— $\mu=0$

不同原子形成的共价键—— $\mu=qd$

偶极矩是一个向量,具有大小和方向,箭头指向共价键的负端

多原子分子的偶极矩=分子中各键偶极矩的向量和(矢量和)。



五、有机反应的类型和有机化合物的分类

1. 有机反应的类型

$X\cdot + Y\cdot \rightarrow X\cdot + Y\cdot$ 由共价键的均裂引发的反应,为自由基反应。

具有未共用电子对的原子或基团,称为自由基或游离基

$X\colon + Y\cdot \rightarrow X^+ + Y^{\cdot -}$
 $X\colon + Y\cdot \rightarrow X^{\cdot -} + Y^+$ } 由共价键的异裂引发的反应,为离子型反应。

2. 有机化合物的分类

分类方法

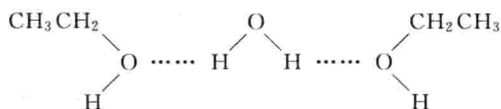
- 按碳架分类
 - 开链化合物——分子中碳原子连接成链状
 - 脂环族化合物——分子中碳原子连接成环状
 - 芳香族化合物——分子中通常都含有苯环
 - 杂环化合物——成环原子除碳外,还含有 O、N、S 等杂原子
- 按官能团分类——烷烃、烯烃、炔烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸……

六、分子间作用力

偶极-偶极相互作用——极性分子间的一种相互吸引作用,其作用力的强度随极性分子间的距离增大而减弱,随极性分子偶极矩的增大而增强。

色散力(又称 London 力)——非极性分子间一种很弱的相互吸引作用。其作用力的强度随分子量的增加而增大。

氢键——是一种很强的偶极-偶极相互作用。形成氢键应具备的条件:一是要有一个电负性大且有孤对电子的原子;二是要有一个与电负性大的原子相连的氢原子。



上述三种分子间力,就其强度而言:氢键 $\gg$ 偶极-偶极吸引力 $>$ 色散力。

七、酸碱概念

1. Brønsted 酸碱理论

按 Brønsted 的定义:能提供质子的分子或离子是酸,其强度取决于提供质子的倾向,容易提供质子的为强酸,反之,为弱酸;能接受质子的分子或离子是碱,其强度取决于接受质子的倾向,容易接受质子的为强碱,反之,为弱碱。

2. Lewis 酸碱理论

按 Lewis 的定义:能接受未共用电子对的分子或离子为 Lewis 酸,其结构特征是具有空轨道原子的分子或离子;能给出电子对的分子或离子为 Lewis 碱,其结构特征是具有未共用

电子对原子的分子或离子。

3. 软硬酸碱原理

对外层电子抓得紧的酸和碱称为硬酸硬碱；反之，则称为软酸软碱。

硬酸作为电子接受体具有：原子体积大、所带正电荷多、电负性较大、可极化性小的特点；而软酸则相反。

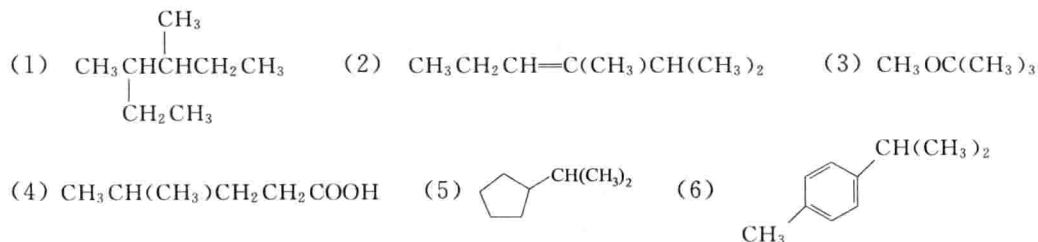
硬碱作为电子给予体具有：电负性大、可极化性小、不易被氧化的特点；而软碱则相反。

值得注意的是：受所带电荷、中心原子所连基团等因素的影响，一个原子的软硬度并不是固定不变的。如： Fe^{3+} 是硬酸，而 Fe^{2+} 则是交界酸； BF_3 是硬酸， $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 是交界酸，而 BH_3 则是软酸； NH_3 是硬碱，而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 则为交界碱等。

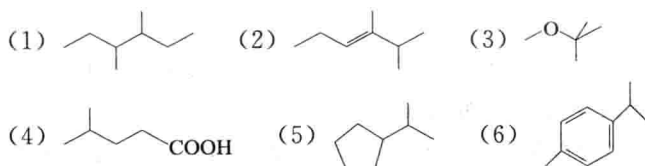
软硬酸碱原理——“硬亲硬，软亲软，软硬交界就不管”。

【例题解析】

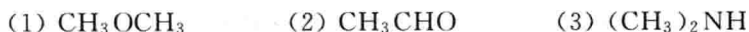
【例 1】写出下列化合物的键线式结构。



〔解题提示〕写键线式结构值得注意的是——键线式的每个端点、折点和交叉点都代表一个碳原子。

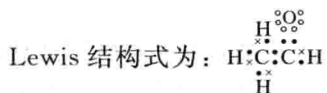
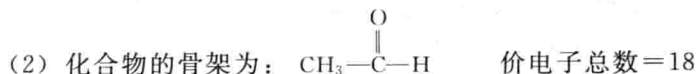
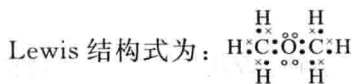
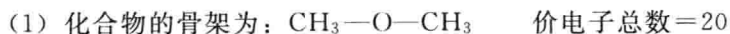


【例 2】写出下列化合物的 Lewis 结构式。



〔解题提示〕写 Lewis 结构式的基本程序是：①确定所给化合物是否是以共价键连接；②审视所给化合物的骨架；③计算价电子总数，按“八隅规律”将电子填入碳架中。

上述化合物均以共价键连接；化合物的骨架可根据所给化合物分子式和结构式来确定；价电子总数确定的原则是：共用电子数和未共用电子数的总和 = 构成该分子的中性原子价电子数的总和。



Lewis 结构式为: $\begin{array}{ccccc} & \text{H} & & \text{H} & \\ & \times & & \times & \\ \text{H} & \times & \text{C} & \times & \text{N} & \times & \text{C} & \times & \text{H} \\ & \times & & \times & & \times & & \times & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \end{array}$

(1) —S—H (2) $\equiv\text{C—N=}$ (3) $\equiv\text{C—F}$ (4) $\equiv\text{C—P=}$ (5) $=\text{P—F}$

(1) $\overset{\delta^-}{\text{S}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$ (2) $\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{N}}$ (3) $\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{F}}$ (4) $\overset{\delta^-}{\text{C}}=\overset{\delta^+}{\text{P}}$ (5) $\overset{\delta^+}{\text{P}}=\overset{\delta^-}{\text{F}}$

(1) HBr (2) ICl (3) I₂ (4) CH₂Cl₂ (5) CHCl₃

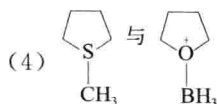
(6) CH_3OH (7) CH_3OCH_3 (8) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (9) CF_2Cl_2

(1) $\text{H}-\text{Br}$ $\xrightarrow{+}$ (2) $\text{I}-\text{Cl}$ $\xrightarrow{+}$ (3) $\mu=0$ (4)  (5) 

(6)  (7)  (8)  (9) 

$$\overset{\delta^-}{\text{O}}=\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$$
$$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \diagup \text{O} \diagdown \text{H} \\ \cdot\cdot \end{array} \quad \uparrow$$
$$\begin{array}{ccc} \delta^+ \text{H} & & \delta^- \text{O} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \cdots \text{Na}^+ \\ & / & \diagdown \\ \delta^+ \text{H} & & \end{array} \quad \begin{array}{ccc} & \delta^- \text{O} & \\ & / & \diagdown \\ \delta^+ \text{H} & & \text{H} \cdots \text{Cl}^- \\ & \diagup & / \end{array}$$

【例 7】用“软硬酸碱原理”分析判断下列各组化合物中哪个稳定？



[解题提示] (1) 前者(硬酸-硬碱); (2) 前者(硬酸-硬碱);

(3) 前者(软酸-软碱); (4) 前者(软酸-软碱)。

【例8】某化合物含碳49.3%、氢9.6%、氮19.2%，测得相对分子质量为146，试计算该化合物的分子式。

[解题提示] 由题可知，化合物质量分数为C49.3%、H9.6%、N19.2%。用100减去各元素质量分数的总和，即为O的质量分数。

$$\text{O的质量分数} = [100 - (49.3 + 9.6 + 19.2)]\% = 21.9\%$$

用各元素的质量分数除以相应的相对原子质量，所得商值即得到各元素原子数目的比例。

$$\text{C 为 } \frac{49.3}{12.01} = 4.10 \quad \text{H 为 } \frac{9.6}{1.008} = 9.52 \quad \text{N 为 } \frac{19.2}{14.01} = 1.37$$

$$\text{O 为 } \frac{21.9}{16} = 1.37$$

因原子数目必须是整数，因此将所得的商值分别除以其中最小的商值，即得到各元素最简单的整数比。

$$\text{C 为 } \frac{4.10}{1.37} = 2.99 \approx 3 \quad \text{H 为 } \frac{9.52}{1.37} = 6.95 \approx 7 \quad \text{N} = \text{O} = \frac{1.37}{1.37} = 1$$

$$\text{即 C : H : N : O} = 3 : 7 : 1 : 1$$

故该化合物的实验式为： $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 。

用测得的相对分子质量除以实验式量，则可确定该化合物的分子式。

$$\frac{146}{12.01 \times 3 + 1.008 \times 7 + 14.01 + 16} = \frac{146}{73.1} \approx 2$$

故该化合物的分子式为： $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ 。

【习题】

一、基本概念

1. 填空题

- (1) 有机化合物是含_____的化合物，也是碳氢化合物及其_____。有机化合物中除_____和_____两种元素外，有的还含有_____、_____、_____或_____等常见元素。
- (2) 大多数有机化合物具有以下特性：容易_____、_____较低、难溶于_____和_____慢且_____多。
- (3) 用元素符号表示化合物分子中各元素_____比例关系的式子，称为实验式。
- (4) 表示分子中原子间_____的化学式称为构造式。
- (5) 有机化合物分子中比较_____、容易发生_____并能反映某类有机化合物_____的原子或基团称为_____。
- (6) 共价键的断裂有_____和_____两种方式。共价键断裂时，成键的一对电子_____分给两个成键_____，这种断裂方式称为均裂。均裂产生的具有_____电子的原子或基团，