

有机化学学习指导

张英群, 刘汉兰 主编

高等教育出版社

内容提要

本书是傅建熙主编的高等农林院校面向 21 世纪课程教材《有机化学》的辅助教材,是根据高等农林院校本科化学系列课程教学改革的要求而编写的。全书共分 15 章,每章含内容提要、例题、习题及习题答案 4 部分。书中附有阶段自测题、总复习参考资料等,书后编入部分高等农林院校近年考研试题及参考答案。

可供农林水高校各专业选作辅助教材,也可供相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 张英群,刘汉兰主编. —北京:高等教育出版社,2002.12

ISBN 7 - 04 - 011585 - 9

. 有 张 ... 刘 有机化学 - 高等学校 - 教学参考资料 .062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 076554 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100009	网 址	http:// www hep .edu .cn
传 真	010 - 64014048		http:// www hep .com .cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷			
开 本	787 × 960 1/16	版 次	年 月第 版
印 张	16	印 次	年 月第 次印刷
字 数	300 000	定 价	17 .10 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

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》。行为人将承担相应的民事责任和行政责任,构成犯罪的,将被依法追究刑事责任。社会各界人士如发现上述侵权行为,希望及时举报,本社将奖励举报有功人员。

现公布举报电话及通讯地址:

电 话:(010)84043279 13801081108

传 真:(010)64033424

E - mail: dd@hep.com.cn

地 址:北京市东城区沙滩后街55号

邮 编:100009

责任编辑	吕庆娟
封面设计	张楠
责任绘图	朱静
版式设计	陆瑞红
责任校对	朱惠芳
责任印制	

编写委员会成员

主 编 张英群 刘汉兰
副主编 王 春 江 洪 刘卉闵 赵永金
编 委 (按姓氏笔划为序)
王 春 江 洪 刘卉闵 刘汉兰
李炳奇 杨旭哲 张曙生 张冬暖
张英群 赵永金
主 审 李贵深

序

本书是根据面向 21 世纪高等农林院校本科化学系列课程教学改革的要求,以培养学生独立分析问题和解决问题能力的需要,同时配合傅建熙主编的面向 21 世纪课程教材《有机化学》的内容而编写的。本书可作为农、林、牧、渔、水等院校和其他生物学科各专业本科生的教材,也可作为农、林、牧、渔、水科技工作者及函授生的自修用书。

本书以培养学生的科学思维能力为目标,使学生对所学的基本理论和基本知识进一步地加深理解,并起到复习、巩固和灵活运用所学有机化学基本知识的作用。

本书以傅建熙主编《有机化学》教材为基点,并按该教材章节的顺序进行编排。

每章开始均有内容提要。围绕每章的基本内容选编了各种类型具有代表性的例题,通过典型例题的示范,使学生对各种类型习题的解题方法和步骤更加清晰和规范。

每章编有一定量的习题,类型包括命名、写结构式、完成反应式、制备、选择填空、判别是非、化合物性质比较、分离提纯、鉴别、推证结构等。通过习题训练,使学生对所学基本知识的理解更加巩固和深化,有助于提高学生综合运用所学基本知识解决实际问题的能力。每章习题后均给出了参考答案。

本书编有阶段自测题,以便于学生对自己的学习情况及时进行自我检查,并可参阅参考答案自我评定成绩;为便于学生进行综合复习,书中编有总复习参考资料。复习资料按专题分类形式系统地总结了《有机化学》教材的主要内容;书后收录了部分高等农林院校近年来硕士研究生有机化学考试试题及参考答案,供学生考研时参考。

本书由河北农业大学、华中农业大学、中国农业大学和石河子大学四所院校参加编写。初稿完成后,由张英群、刘汉兰两位同志通读、修改,并由李贵深教授审阅定稿。本书的编写,得到傅建熙教授的热情鼓励和指导。在编写和出版过程中,河北农业大学、华中农业大学等院校领导以及化学系的同志们给予了大力的支持和帮助。在此一并表示衷心的感谢。

限于编者水平,书中难免有不妥或错误之处,请各位读者批评指正。

编者

2002 年 7 月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 波谱法在有机化学中的应用	7
第三章 开链烃	17
第四章 环烃	29
阶段自测题(一)	42
参考答案	45
第五章 旋光异构	47
第六章 卤代烃	54
第七章 醇、酚、醚	70
第八章 醛、酮、醌	83
阶段自测题(二)	94
参考答案	97
第九章 羧酸、羧酸衍生物及取代酸	100
第十章 含氮有机化合物	111
第十一章 含硫和含磷有机化合物	123
阶段自测题(三)	127
参考答案	130
第十二章 杂环化合物和生物碱	134
第十三章 碳水化合物	142
第十四章 氨基酸、蛋白质和核酸	159
第十五章 油脂和类脂化合物	167
阶段自测题(四)	174
参考答案	179
总复习参考资料	183
硕士研究生有机化学入学考试试题(一)	222
硕士研究生有机化学入学考试试题答案(一)	226
硕士研究生有机化学入学考试试题(二)	230
硕士研究生有机化学入学考试试题答案(二)	234
硕士研究生有机化学入学考试试题(三)	238
硕士研究生有机化学入学考试试题答案(三)	240

硕士研究生有机化学入学考试试题(四)	243
硕士研究生有机化学入学考试试题答案(四)	246

第一章 绪 论

内 容 提 要

有机化学主要研究对象是有机化合物,有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。有机化学是研究烃及其衍生物的组成、结构、性质、制备及其变化规律的学科,它和农业科学有着密切的关系。

与无机化合物相比,有机化合物一般具有如下特性:数量庞大,结构复杂,普遍存在着同分异构现象;易燃烧;熔沸点低,熔点一般在 400 以下;大多数难溶于水,易溶于有机溶剂;不导电;反应速率慢,反应复杂,副反应多,产率低。

有机化合物的分类方法有两种:一种是按分子中碳原子的连接方式即碳架分为链状化合物、碳环化合物和杂环化合物;另一种是按分子中的官能团分类,官能团决定着化合物的主要性质。通常将两种方法结合起来使用。

路易斯结构是用共价结合的外层电子表示的电子结构式。在有机化合物分子中,原子主要以共价键结合。目前解释共价键本质的理论学说有共价理论、分子轨道理论和杂化轨道理论。共价键按共用电子对的数目不同可分为单键、双键和叁键;按成键的原子轨道的重叠方向不同可分为 σ 键、 π 键。两个原子轨道“头碰头”重叠形成 σ 键,它比较稳定,不易断裂,可自由旋转。两个原子轨道“肩并肩”重叠形成 π 键,它比较活泼,易断裂,不能自由旋转,必须与 σ 键并存。

共价键的属性包括键长、键角、键能、键的极性等,是阐述有机化合物结构性质的基础。键的极性和极化性是决定键的化学性质的重要因素。分子间力包括范德华力和氢键作用力,分子间力影响物质的沸点、熔点及溶解度等物理性质。

共价键不仅具有方向性,还具有饱和性,因而组成有机分子各原子之间连接次序和排布方式可以不同,分子则具有一定的立体形状。通常用 Kekule 模型和 Stuart 模型表示有机分子的结构。书写时用透视式或 Fischer 投影式表示有机分子的立体结构。

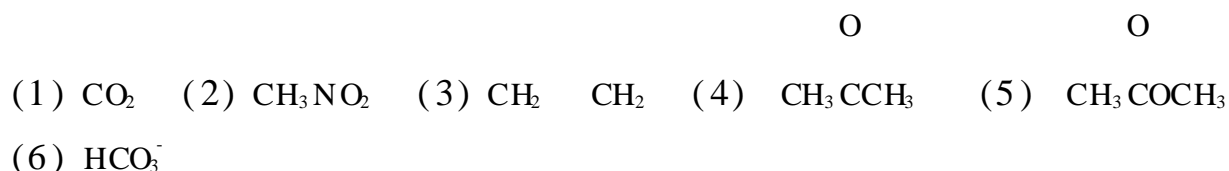
确定有机化合物结构的步骤和方法:首先将未知物分离与纯化,测定物理常数;进行元素定性、定量分析、光谱分析;确定实验式和分子式;测定结构式。

有机反应涉及旧键的断裂和新键的形成,键的断裂有两种方式,均裂和异裂;均裂指在有机反应中键均匀的分裂成两个中性碎片,生成自由基活性中间体,进行自由基型反应。异裂指在有机反应中键非均匀的分裂成两个带相反电荷的碎片,生成的是正离子和负离子中间体,进行离子型反应。

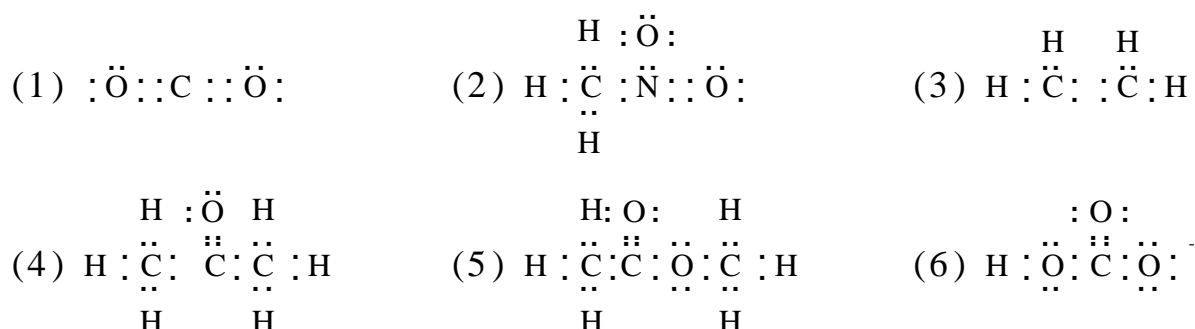
目前广泛应用于有机化学的两种酸碱理论是 Brønsted 酸碱理论和 Lewis 酸碱理论。前者认为酸是质子的给予体,碱是质子的接受体;后者认为酸是电子的接受体,碱是电子的给予体。

例 题

【例题 1】 写出下列化合物的路易斯电子式



【解】



【例题 2】 甲基橙是一种酸的钠盐,其相对分子质量是 300 ~ 350,含碳 51.4%,氢 4.3%,氧 14.7%,氮 12.8%,硫 9.8%,钠 7.0%。试求甲基橙的实验式和分子式(化学式)。

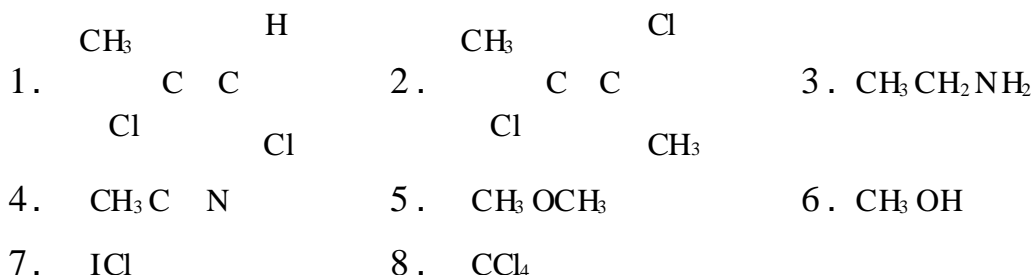
【解】

从元素周期表可知碳、氢、氧、氮、硫、钠原子的相对原子质量分别为 12.01, 1.008, 15.99, 14.01, 32.06, 22.99。则甲基橙各元素原子数目比为:

$$\begin{aligned} \text{C H O N S Na} &= \frac{51.4}{12.01} \quad \frac{4.3}{1.008} \quad \frac{14.7}{15.99} \quad \frac{12.8}{14.01} \quad \frac{9.8}{32.06} \quad \frac{7}{22.99} \\ &= 14 \quad 14 \quad 3 \quad 3 \quad 1 \quad 1 \end{aligned}$$

所以甲基橙的实验式为: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{S Na}$, 实验式式量为: 327, 因为该化合物的相对分子质量为 300 ~ 350, 所以甲基橙的分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{S Na}$

【例题 3】 下列化合物有无偶极距(极性)? 若有, 标明方向。



【解】

H₂O 的 $\mu = 1.84 \text{ C} \cdot \text{m}$, 不为零, 说明了 O—H 键的极性没有相互抵消, 因此的键角不可能为 180° , 不在一条直线上, 而是弯曲的:

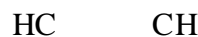
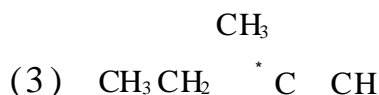
CO₂ 的 $\mu = 0$, 说明 C—O 键的极性相互抵消, 因此, CO₂ 是直线形的, 即为:

习 题

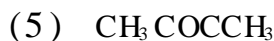
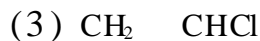
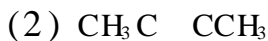
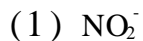
1. 一个化合物含碳 49.3%, 氢 9.6%, 氮 19.2%, 除了氧以外化合物中不含有其他元素, 测得相对分子质量为 146。推算该化合物的化学式。

2. 称取某含碳、氢、氧元素的有机物样品 23.60 mg, 经燃烧分析法测得 CO₂ 为 45.12 mg, H₂O 为 27.69 mg, 试推算该有机物的实验式。

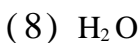
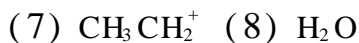
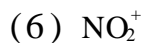
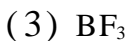
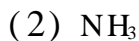
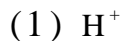
3. 指出下列化合物中标有 * 的碳原子的杂化方式 (sp^3 , sp^2 , sp)。



4. 写出下列化合物的路易斯电子式

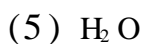
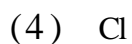
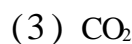
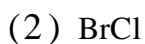


5. 指出下列化合物或离子哪些是路易斯酸, 哪些是路易斯碱。



6. 比较下列离子的碱性强弱顺序(由强到弱): F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻。

7. 用 δ^+ 表示出下列各分子中的共价键的极性, 并指出哪些是极性分子, 哪些是非极性分子。



5. 路易斯酸是:(1)、(3)、(4)、(6)、(7)

路易斯碱是:(2)、(5)、(8)

6. $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

7. (1) (2)

(3) (4)

$\mu = 0$

$\mu = 0$

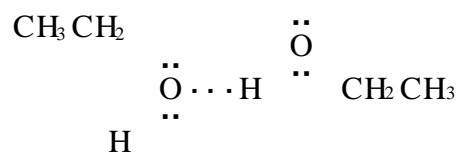
(5) (6)

(1)、(2)、(5)、(6)是极性分子,(3)、(4)是非极性分子。

8.

(1) 分子间力越大,沸点越高。要从极性和相对分子质量两个方面考虑。只有 CH_3Cl 是极性的,因此它的沸点最高。 CH_4 的相对分子质量(16)比 C_2 (71)低,因此它的沸点较低。

(2) 两者都是极性分子,都有偶极 - 偶极吸引力,但乙醇分子间能形成分子间氢键,使乙醇分子连在一起不易逸出,所以沸点高。



(3) 化合物 $(CH_3)_3N$ 在水中的溶解度比 $(CH_3)_2NH$ 和 CH_3NH_2 均小,因为氮原子被 3 个甲基包围后与水形成氢键的能力降低。

第二章 波谱法在有机化学中的应用

内 容 提 要

光谱学性质常用来确定分子和离子的结构。特别重要的光谱包括紫外吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振谱和质谱。

不同类型的分子能量,例如电子能、振动能、核自旋能都是量子化的。也就是说,只有某些确定的能量状态是允许的。分子在适当波长的电磁辐射即光子(能量量子化)的作用下可以从基态跃迁到激发态。

电磁波谱范围	激发类型	光子波长
远紫外(UV)	电子跃迁	100 ~ 200 nm
近紫外(UV)	电子跃迁	200 ~ 400 nm
可见光	电子跃迁	400 ~ 800 nm
红外(IR)	分子振动能级跃迁	2.5 ~ 3.5 μm
无线电波	自旋(电子或原子核)	1m

1. 紫外光谱(UV)

紫外吸收光谱是由分子中价电子运动能级的跃迁而引起的吸收光谱,也称为电子光谱。它广泛应用于有机物的定性、定量分析,特别是对具有共轭体系化合物的鉴定。常见发色团的特征吸收峰列于表 2 - 1。

表 2 - 1 常见发色团的特征吸收峰

发色团	化合物	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}} / \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	溶剂
C=C	乙烯	165	15 000	蒸汽
		193	10 000	
C=C	2-辛炔	195	2100	庚烷
		223	160	
C=O	丙酮	188	900	己烷
		279	15	
—COOH	丙醛	292	21	异辛烷
	乙酸	208	32	95%乙醇
—NO ₂	硝基甲烷	201	5000	甲醇
—CONH ₂	乙酰胺	220	63	水

续表

发色团	化合物	λ_{\max}/nm	$\epsilon_{\max}/\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	溶剂
N N	偶氮甲烷	338	4	95% 乙醇
C C C C	1,3 - 丁二烯	217	21 000	正己烷
C N	乙腈	167	弱	气态

2. 红外光谱(IR)

红外光谱是物质分子吸收红外光后,使分子的振动能级发生跃迁,即分子中原子间位置的变化,所产生的分子吸收光谱,也称为分子振动光谱。它可用来推断未知化合物的结构,检验化合物的纯度及测定含量等。重要官能团的红外光谱特征吸收频率列于表 2 - 2。

表 2 - 2 重要官能团的红外特征吸收频率

化学键	振动方式	$/\text{cm}^{-1}$	强度
C—H	烷烃(伸缩)	3000 ~ 2850	m - s
	—CH ₃ (弯曲)	~ 1450 ~ 1375	m
	—CH ₂ (弯曲)	1430 ~ 1470	m
	CH ₃ (弯曲)	1370, 1385	m
	CH	1170	m
	CH ₃	1370	s
	C—CH ₃ (弯曲)	1395	m
	CH ₃		
	烯烃(伸缩)	3080 ~ 3020	m
	(弯曲)	700 ~ 1000	s
	炔烃(伸缩)	~ 3300	s
芳烃(伸缩)		3100 ~ 3000	s
	(弯曲)	700 ~ 1000	s
	醛	2800 ~ 2700	w
C C	烯烃	1680 ~ 1620	m
	芳烃	1600 ~ 1450	s
C C	炔烃	2200 ~ 2100	m
C O	醛、酮、酯	1750 ~ 1690	s
	羧酸	1725 ~ 1700	s
	酰胺	1690 ~ 1630	s
	酰氯	1820 ~ 1770	s
C—O	醇、醚、酯	1400 ~ 1050	s

化学键	振动方式	/ cm^{-1}	强度
O—H	醇、酚		
	(游离)	3650 ~ 3600	s
	(氢键)	3600 ~ 3200	s
	羧酸	3000 ~ 2500	s
N—H	胺, 酰胺	3300 ~ 3500	m
NO ₂	硝基	1340, 1500	s
C—N	腈	2260 ~ 2210	m
C—X	氟	1400 ~ 1000	s
	氯	800 ~ 600	s
	溴	< 600	s

3. 核磁共振谱(NMR)

核磁共振谱是具有奇数质子或中子(如 H^1 、 C^{13} 等)的原子核吸收无线电波而产生自旋跃迁所得到的吸收光谱。目前,应用最广泛的为质子核磁共振(PMR),它最重要的用途是确证有机物的分子结构,也可用来研究反应历程、确定异构体及测定化合物的含量等。常见基团中氢的化学位移列于表 2-3。

表 2-3 常见基团中质子化学位移

质子类型			质子类型		
四甲基硅烷:	TMS	0			
环丙烷:	H	0.2	羰基: H	C O	2.7 ~ 2.0
伯:	R—CH ₃	0.9		C H	
仲:	R ₂ CH ₂	1.3	炔属 H:	C C H	3 ~ 2
叔:	R ₃ CH	1.5	苜位 H:	苜 C H	3 ~ 2.2
烯丙型:	C C CH ₃	1.7			
碘化物: H	I C H	4.0 ~ 2.0	醚: H	R O C H	4.0 ~ 3.3
酯: 与 C O 相连的 H	H C C O OR	2.2 ~ 2.0	溴化物	Br C H	4 ~ 2.5
羧酸: H	H C C O OH	2.6 ~ 2.0	氯化物	Cl C H	4 ~ 3
			醇	HO C H	5.9 ~ 4.6