

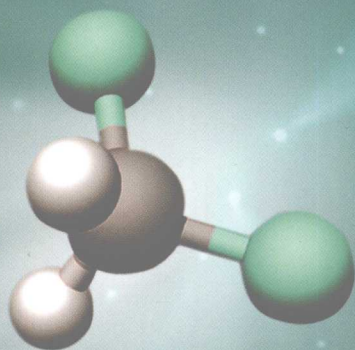


普通高等学校“十一五”规划教材·配套习题集

高等有机化学

习题精解

魏荣宝 阮伟祥 主编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

普通高等学校“十一五”规划教材·配套习题集

高等有机化学习题精解

魏荣宝 阮伟祥 主编

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书精选了近年来出版的国内外高等有机化学习题及国内重点院校考研试题精粹。对有机化学中的规律进行了总结,提出了新的、简易的解题方法,试图使学生通过对复杂化合物的命名、反应机理和典型反应的学习,掌握有机化学的内在联系,摆脱死记硬背的烦恼。不仅适合研究生学习使用,而且是考研和参加奥赛学生很好的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学习题精解/魏荣宝,阮伟祥主编. —北京:
国防工业出版社,2008.6
普通高等学校“十一五”规划教材·配套习题集
ISBN 978-7-118-05611-2

I. 高... II. ①魏...②阮... III. 有机化学—高等
学校—习题 IV. 062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 026171 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

新艺印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 19½ 字数 446 千字

2008 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 32.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422
发行传真:(010)68411535

发行邮购:(010)68414474
发行业务:(010)68472764

前 言

高等有机化学是高等学校理工农医类专业高年级学生和研究生的必修课程。在基础有机化学的基础上,高等有机化学对有机化学中的结构、反应机理、合成艺术进一步深入、系统地讨论,使学生继续深化有机化学的学习。据中国化学会报道,截至2006年11月5日,人类已知结构的化合物已达30 168 385种,其中绝大多数是有机化合物。如今有机化学已发展成为包括物理有机化学、有机合成化学、天然产物有机化学、有机化学生物学、金属有机化学、药物有机化学、农药有机化学、有机新材料化学、有机分离分析化学等学科相互交叉、相互包容的基础科学。

本书是中国高等教育学会“十一五”教育科学研究规划课题(06AII0030013)“在有机化学教学中加强学生创新能力的培养的改革与实践”研究成果之一。

习题主要选自国内重点高校近年来的考研涉及的高等有机化学内容的试题;Neil Isaacs, *Physical Organic Chemistry* (影印版)中的习题;March, *Advanced Organic Chemistry* (影印版)中的习题;Carey, *Advanced Organic Chemistry* (影印版)中的习题以及作者出版的《高等有机化学》中的习题。本书能使读者更好地理解 and 掌握高等有机化学的知识,不断提高发现问题、提出问题的能力和分析问题、解决问题的本领。

本书主要特点是:注意规律性总结;用新的方法讲解经典的知识;选择有代表性的习题进行深入讲解;不仅给出正确答案,而且配有详细的解题思路和解题技巧以及学生易错的想法;一些习题是第一次出现在高等有机化学习题中,如螺共轭效应等。作者希望同学将做习题看成是一次学习新的知识的机会,通过做习题,达到知识的积累和更新。

习题中包括作者总结的换元法计算异构体的个数;D-A反应的1,2,3,4,5,6规律;3,3- σ 迁移中的3,3断裂,1,1相连,双键移位规律;氧化数法判断有机基团的顺序;氧化数法确定氧化还原滴定结果;烯烃芳香性的简单判断法;有机N的碱性规律;硝基对苯环基团活性的影响规律;消除反应中的ABCDE规律;取代苯环上氢 $^1\text{H-NMR}$ 裂分规律;手性轴化合物 $^1\text{H-NMR}$ 裂分规律;用数字1,2,3,4代替基团简易判断RS的方法;加成与取代反应中的邻位效应;异头效应与环的稳定性等20条有机化学中的规律。

全书共分13章。第1章至第12章每章均有典型的习题、习题讲解及参考答案和思考题(有文献参考)。第13章是精选的160个反应方程式精解。

感谢中国工程院院士、著名有机化学专家、南开大学李正名教授对本书的指导。

著名有机化学家、南开大学王积涛教授曾对本书的部分习题提出过宝贵意见,一些习题还亲自作了修改,恩师的谆谆教诲,永远铭记在心,终身难忘。作者愿将此书献给尊敬的导师,以寄托永久的思念。

本书在编写过程中,参考了大量国内外专家、学者的文献资料和出版的书刊,深表谢

意。参加本书编写的有魏荣宝教授、阮伟祥教授以及何旭斌、欧其、梁娅、孟明、汪仁良、朱敬鑫、丁益良、冯汲、杨日升等。研究生张杰、陈苏战、李洪波、刘秀明、郭金晶、刘博、刘洋、张大为、李文丽、张富、李鸿琳参加了文献查阅和习题演做工作。全书由魏荣宝教授统稿和定稿。

由于我们水平有限，书中难免有不足之处，恳请读者批评指正。

编者

2007. 7. 25

目 录

第1章 基本知识	1
1.1 共价键和结构	1
1.1.1 关于有机化学中的符号	1
练习题 1	2
1.1.2 关于偶极矩	2
练习题 2	3
1.1.3 氢键	6
练习题 3	7
1.1.4 异构	10
1.1.5 电荷转移络合物	11
练习题 4	13
思考题	14
1.2 有机化学中的电子效应、空间效应、异头效应和螺共轭效应	14
1.2.1 场效应	14
1.2.2 空间效应	16
1.2.3 烷基的诱导效应与超共轭效应	18
练习题 5	20
练习题 6	25
思考题	29
1.2.4 异头效应	30
练习题 7	43
思考题	46
1.2.5 螺共轭效应	47
1.3 氧化还原反应	50
1.3.1 不饱和醛酮酸的选择性还原	50
1.3.2 氧化还原滴定结果的处理	51
1.3.3 烷基苯的氧化反应	52
1.3.4 不对称酮的氧化反应	52
1.3.5 HIO_4 与 1,2-二醇的反应	52
1.3.6 缩醛氢的氧化反应	53
练习题 8	55

思考题	56
1.4 复杂有机物命名	56
1.4.1 基的命名	56
练习题 9	57
1.4.2 系统命名与 IUPAC 的区别和联系	57
练习题 10	58
1.4.3 美国化学文摘中的命名原则	58
1.4.4 多取代环己烷的命名	58
练习题 11	59
1.4.5 关于螺环化合物的命名	61
1.4.6 关于桥环化合物的命名	65
1.4.7 关于杯芳烃化合物的命名	67
1.4.8 关于冠醚化合物的命名	68
1.4.9 用换元方法命名复杂有机化合物	68
练习题 12	69
思考题	70
1.5 复杂有机物的 NMR 谱解析技巧	71
1.5.1 取代苯的裂分模型	71
1.5.2 手性因素的影响	76
1.5.3 顺反异构的影响	79
练习题 13	79
思考题	81
1.6 有机酸碱	82
练习题 14	84
思考题	85
1.7 芳香性	85
练习题 15	91
练习题 16	97
思考题	99
1.8 反应机理及研究方法	100
练习题 17	102
思考题	103

第2章 立体化学

105

2.1 基本概念	105
2.1.1 关于分子式、结构式(构造式、构型式、构象式)	105
练习题 18	105
2.1.2 费塞尔投影式与纽曼式的互换	106

2.1.3 环己烷类化合物构象式的写法	107
2.1.4 关于非对称和不对称	108
练习题 19	108
2.1.5 关于假手性碳	108
2.1.6 四甲基环辛四烯是否是手性分子	109
2.1.7 关于 cis,trans 与 syn,anti 的含义	110
2.1.8 关于 ee 值和 de 值的定义	110
2.1.9 关于比旋光度大于 360° 的问题	110
2.2 RS 构型的标记	110
2.2.1 简单 RS 构型的标记	110
2.2.2 氧化数与顺序规则	111
2.2.3 关于顺序规则中的同位素规定	113
2.2.4 关于顺序规则中 R>S, Z>E 的修订	113
2.2.5 碳杂双键中的顺序规则	114
2.2.6 用氧化数法弥补 Cahn-Ingold-Prelog 规则缺欠的建议	116
练习题 20	116
2.3 关于手性轴化合物的命名	117
练习题 21	121
2.4 螺烷类化合物的立体异构	122
练习题 22	122
2.5 关于手性面化合物构型的标定	125
练习题 23	125
思考题	127
第 3 章 有机活性中间体	129
练习题 24	131
思考题	133
第 4 章 亲电加成反应	135
4.1 反应机理	135
4.2 关于二烯烃的 1,4 加成与 1,2 加成	136
练习题 25	136
思考题	140
第 5 章 亲电取代反应	141
5.1 关于对烷基化反应的限制问题	141

5.2 萘的亲核亲电反应	142
5.3 关于用大基团堵位的问题	142
5.4 烷基苯的亲电反应机理	143
5.5 非苯酚或苯胺类化合物的偶联反应	144
5.6 偶联反应的副反应	144
练习题 26	145
思考题	146

第 6 章 亲核加成反应 147

练习题 27	150
思考题	156

第 7 章 亲核取代反应 158

7.1 关于丙二酸二乙酯和乙酰乙酸乙酯与卤代烃反应的限制	158
7.2 关于邻位参与的问题	158
7.3 关于 S_N2' 的反应	160
7.4 三元环交换反应	161
7.5 关于羧酸酯的反应	161
练习题 28	164
思考题	170

第 8 章 自由基的反应 175

8.1 HBr 的过氧化效应	175
8.2 自由基的 1,5 和 1,6 迁移反应	176
练习题 29	176
思考题	183

第 9 章 消除反应 184

9.1 关于反式消除	184
9.2 叔卤代烃碱性介质中的消除反应	185
9.3 关于马氏、反马氏, 扎氏、反扎氏规则的热力学统一	185
9.4 二卤化物的消除反应	187
9.5 开环消除反应	187
9.6 1,4 消除反应	188
练习题 30	189

思考题	191
第 10 章 有机光化学	193
练习题 31	193
思考题	194
第 11 章 周环反应	196
11.1 电环化反应	196
11.2 环加成反应	197
练习题 32	200
思考题	209
第 12 章 分子重排反应	211
12.1 亲核取代反应中的重排	211
12.2 克莱森重排和考普重排	212
练习题 33	215
思考题	218
第 13 章 160 个反应方程式精解	223
参考文献	301

第1章 基本知识

新的解题技巧摘要

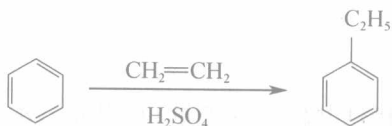
- ① 异构体数量的简单判断法;
- ② 烷基的拉电子诱导效应;
- ③ 异头效应及应用;
- ④ 氧化数法处理氧化还原滴定结果;
- ⑤ 苯环上的 H 裂分处理成 AMX 简单 NMR 谱的方法;
- ⑥ 换元法命名复杂化合物;
- ⑦ 缩醛氢的氧化反应;
- ⑧ 手性因素对 CH_2 基团 NMR 谱的影响;
- ⑨ 杂化形式与 N 的碱性;
- ⑩ 烯烃类的芳香性、非芳香性、反芳香性、同芳香性及反同芳香性的判断

1.1 共价键和结构

1.1.1 关于有机化学中的符号

(1) 有机化学中的箭头、等号。

→ 单箭头表示反应趋势,常在未配平的反应方程式中使用,例如:



⇌ 双箭头表示可逆反应,例如:



═ 等号表示反应定量完成,在有机化学反应中使用较少。例如:



↔ 单双尖头表示共振,例如:



(2) 有机化学中的圆点(.)和逗号(,)。

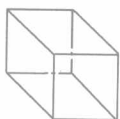
“.”表示原子的个数,“,”表示原子的位置。例如:



(3) 有机化学中的短横“-”。在写名称时,中文与其他文字之间要使用“-”相隔;中文叙述中的阿拉伯数字要用英文法输入,如 1,2-二甲基苯,不能写成 1,2-二甲基苯。

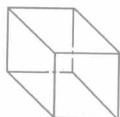
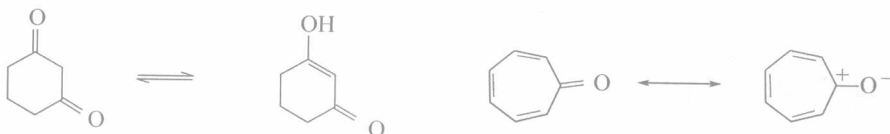
练习题 1

指出下列各种表示式的错误:



五环 [4,2,0,0^{2,5},0^{3,8},0^{4,7}] 辛烷

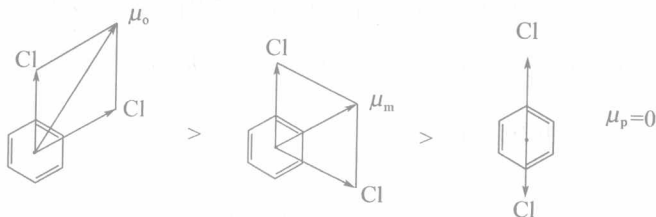
解:



五环 [4,2,0,0^{2,5},0^{3,8},0^{4,7}] 辛烷

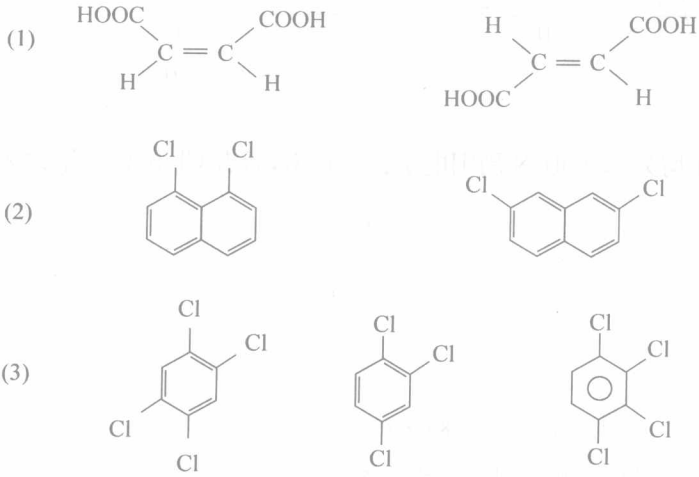
1.1.2 关于偶极矩

偶极矩是有机分子中各极性共价键的矢量和,用 μ 表示, $\mu = q \times d$, 其方向用箭头表示,箭头指向电负性较大的方向。偶极矩的单位为库·米(C·m)(旧的单位是德拜,1 德拜 = 3.336×10^{-30} 库·米),利用平行四边形法则,可定性描述出偶极矩的大小。例如:设 C—Cl 键的偶极矩为单位长,则可定性比较出邻、间、对二氯苯的偶极矩。

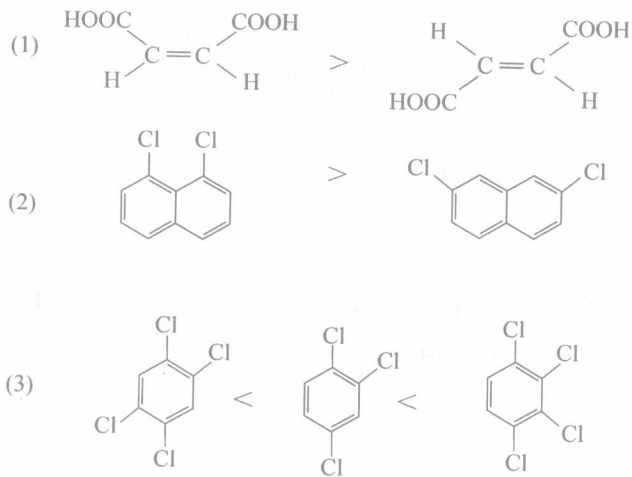


练习题 2

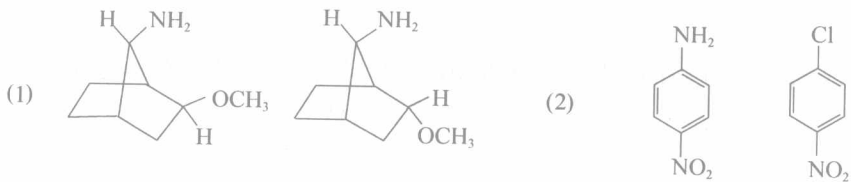
1. 判断偶极矩大小。



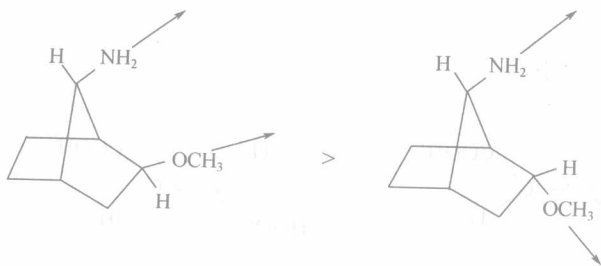
解:



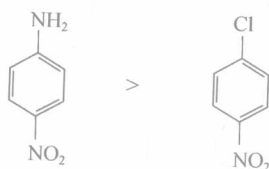
2. 判断偶极矩大小。



解: (1) 中前者偶极方向相同, 后者偶极方向相背。



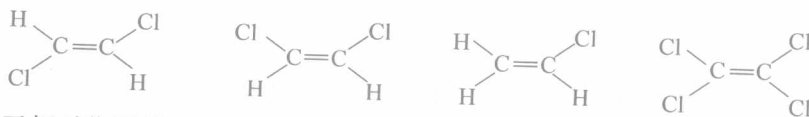
(2) N, Cl 的电负性均为 3.0, 但 N 周围电子云较致密, 后者 Cl 电子云密度较松散。



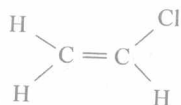
$$12 \times 10^{-30}$$

$$8.9 \times 10^{-30}$$

3. 1,1,2-三氯乙烯的偶极矩和下列物质哪个相似? (上海大学 2003 年硕士研究生入学考题)

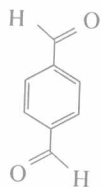


解: 由于相对位置的两个氯作用抵消, 所以相当于 1-氯乙烯。

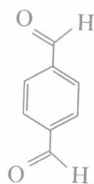


4. 对苯二甲醛其偶极矩为 7.9×10^{-30} 库·米, 而不是 0, 为什么?

解: 对苯二甲醛应有两个构型异构体 A 和 B, 其中 A 的偶极矩为 0, B 的偶极矩不为 0, 既然测得的偶极矩为 7.9×10^{-30} , 说明其异构体中 B 占有一定的量。

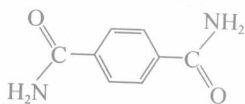


A

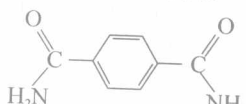


B

同理, 对苯二甲酰胺的偶极矩也不是 0, 说明其异构体中 B 占有一定的量。

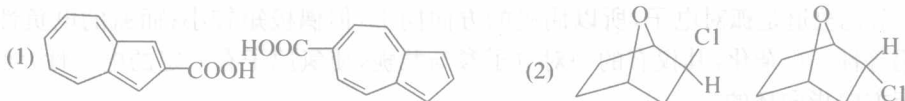


A

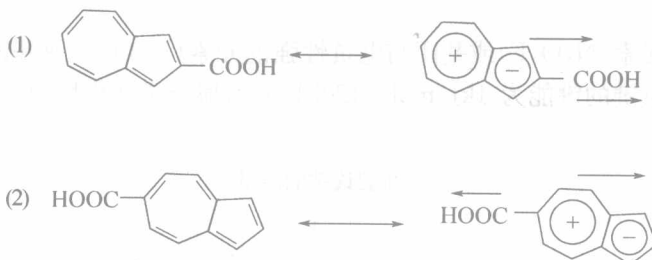


B

5. 比较偶极矩。

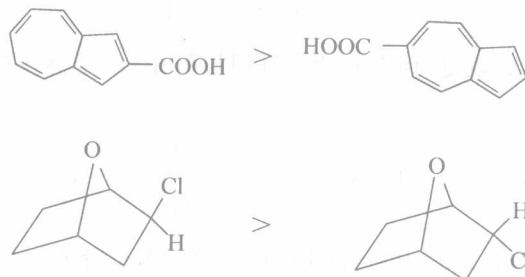


解:



前者为同向;后者为相反向。

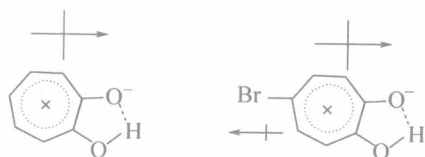
所以



6. 羟基庚酮的偶极矩为 1.2×10^{-29} , 而溴代的羟基庚酮的偶极矩为 6.9×10^{-30} , 为什么?



解:



7. 呋喃的偶极矩小于吡咯的偶极矩且方向相反,为什么?

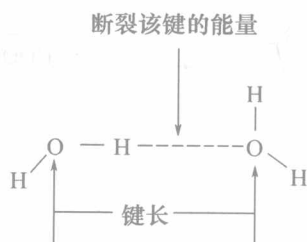


解:呋喃和吡咯的 O 和 N 均为 sp^2 杂化,使环上电子云密度升高,所以两化合物的偶

极矩均不大。由于氧的电负性为 3.5 且采用不等性 sp^2 杂化,其一对电子参与共轭,另一个 sp^2 杂化轨道是孤对电子,所以偶极的方向向下,但偶极矩较小;而氮的电负性为 3.0 且采用等性 sp^2 杂化,其仅有的一对电子参与共轭,使氢原子有一定的电正性,使吡咯的偶极矩方向指向环的方向。

1.1.3 氢键

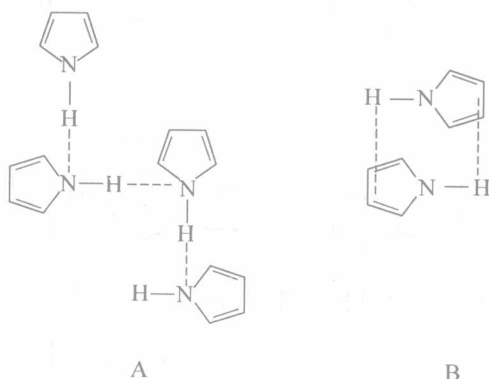
电负性强的元素(N,O,F)或基团与电负性强的元素(N,O,F)或基团上的 H 之间形成的键为氢键。氢键的键能为 $4\text{kJ/mol}\sim 120\text{kJ/mol}$,属分子间作用力,其键长、键能表示如下:



C—H 键一般不形成氢键,但在 CHCl_3 和 HCN 中,由于 N,Cl 的影响,也可以形成较弱的氢键。例如:



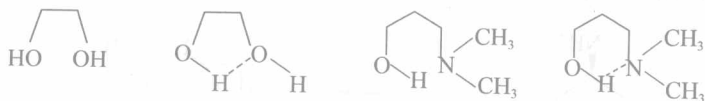
电子云密度大的芳香环与电负性强的元素(N,O,F)上的 H 也可形成氢键。呋喃、吡咯和噻吩是最重要的 5 元杂环化合物,相对分子质量分别为 68,67,84;沸点为 $31.4\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ }^\circ\text{C}$, $84.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。呋喃和吡咯相对分子质量相近,但吡咯的沸点比呋喃高近 $99\text{ }^\circ\text{C}$,比相对分子质量大的噻吩高 $46\text{ }^\circ\text{C}$ 。原因是吡咯可形成分子间氢键,而呋喃和噻吩不能形成分子间氢键。吡咯分子间的两种氢键已被 IR 和 NMR 所证实。



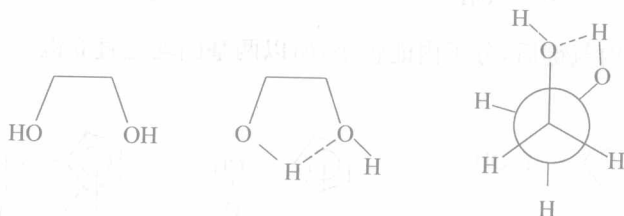
其中 B 是氢原子与电子云密度大的吡咯环形成氢键。

氢键具有饱和性和方向性,即电负性强的元素(N,O,F)上的 H 只能与一个电负性强的元素(N,O,F)形成氢键;形成氢键的三元素在一条直线上时氢键最稳定。如能形成五元环或六元环,可形成分子内氢键。电负性强的元素(N,O,F)上的 H 到电负性强的元

素(N,O,F)之间相隔五个原子,形成五元环;相隔六个原子形成六元环。例如:



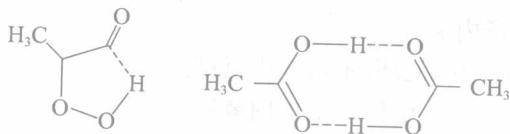
由于分子内氢键的影响,占优势的构象应为具有分子内氢键的构象,如乙二醇:



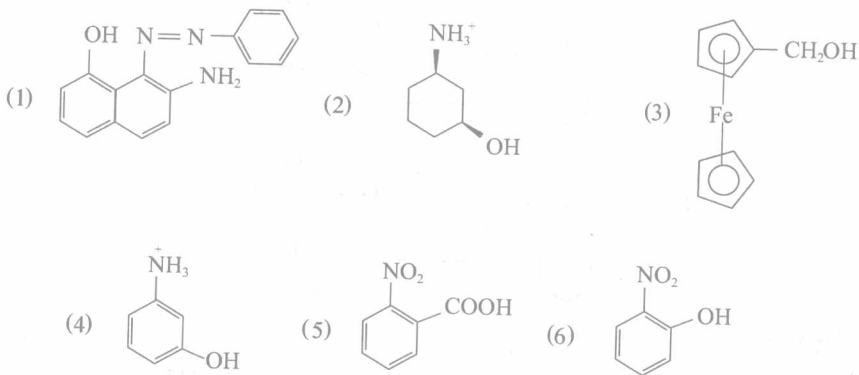
练习题 3

1. 过氧乙酸的酸性比乙酸弱,沸点也低于乙酸,为什么?

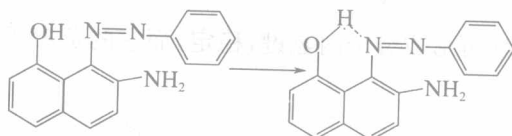
解:过氧乙酸的酸性比乙酸弱,沸点也低于乙酸,主要是由于它可形成分子内氢键,而乙酸是形成分子间氢键。



2. 下列分子哪些可以形成分子内氢键?



解:(1)



由于羟基参与形成分子内氢键,环上的电子云密度下降,不易与重氮盐发生偶联反应。

