

科学版

大学化学学习题精解系列

有机化学 习题精解

(上)

(第二版)

冯骏材 丁景范 吴琳 编著

- ◆ 简述基本概念与原理
- ◆ 精选国内外典型试题
- ◆ 传授解题思路与技巧
- ◆ 课程学习与考研复习的理想读物



科学出版社

www.sciencep.com

大学化学习题精解系列

有机化学习题精解(上)

(第二版)

冯骏材 丁景范 吴琳 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为《大学化学习题精解系列》之一,是原《大学基础课化学类习题精解丛书》之《有机化学习题精解(上)》的第二版。

本书是根据现行有机化学教学大纲的要求,按照国内外通用的有机化学教材内容,在第一版的基础上修订编写而成。全书分上、下两册,本书是上册,包括烷烃和环烷烃,对映异构,卤代烷,烯烃,炔烃与二烯烃,芳烃,波谱学和有机结构,醇、酚、醚,醛和酮,共九章。所有习题均给出详细参考解答,便于学生自学。

本书可作为高等院校化学、化学工程与工艺、生物化学、环境化学、药学、医学、材料等有关专业本科生和硕士研究生备考者的参考用书,也可供从事有机化学教学的教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题精解(上)/冯骏材,丁景范,吴琳编著.—2版.—北京:科学出版社,2009

大学化学习题精解系列

ISBN 978-7-03-022036-3

I. 有… II. ①冯… ②丁… ③吴… III. 有机化学—高等学校—解题
IV. O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 101628 号

责任编辑:胡华强 丁 里 王志欣 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京市安泰印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1999 年 8 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009 年 1 月第 二 版 印张: 19 3/4

2009 年 1 月第八次印刷 字数: 372 000

印数: 28 601—32 100

定价: 30.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈安泰〉)

《大学化学习题精解系列》
原《大学基础课化学类习题精解丛书》

编委会

总策划人：唐任寰 胡华强

编委：

- 无机化学习题精解：唐任寰（北京大学）
（上、下册） 胡少文（北京大学）
廖宝凉（华中科技大学）
兰雁华（华中科技大学）
李东风（华中师范大学）
周井炎（华中科技大学）
吴映辉（华中科技大学）
- 有机化学习题精解：冯骏材（南京大学）
（上、下册） 丁景范（山西大学）
吴琳（南京大学）
- 物理化学习题精解：王文清（北京大学）
（上、下册） 高宏成（北京大学）
沈兴海（北京大学）
- 定量分析习题精解：潘祖亭（武汉大学）
曾百肇（武汉大学）
- 仪器分析习题精解：赵文宽（武汉大学）
胡胜水（武汉大学）

序

我国将开始全面实施《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》，按照新的专业方案，实现课程结构和教学内容的整合、优化，编写出版一批高水平、高质量的教材来。其目标就是转变教育思想，改革人才培养模式，实现教学内容、课程体系、教学方法和手段的现代化，形成和建立有中国特色高等教育的教学内容和课程体系。

演算习题是学习中的重要环节，是课堂和课本所学知识的初步应用与实践，通过演算和思考，不仅能考查对知识的理解和运用程度，巩固书本知识，而且培养了科学的思维方法和解题能力。在学习中，若仅是为了完成作业、应付考试，或舍身于题海，则会徒然劳多益少，趣味索然。反之，若能直取主题，举一反三，便可收事半功倍之效，心旷神怡。

本套丛书共分 8 卷，是从大学主干基础课的四大化学：无机化学、有机化学、物理化学和分析化学等课程中精选得来，包括了综合性大学、高等院校理科和应用化学类本科生从一年级至四年级的基本知识和能力运算。各书每章在简明扼要的基本知识或主要公式后，针对性挑选系列练习题，对每题均给出解题思路、方法和步骤，使同学能加深对相关章节知识的理解和掌握，以及运用知识之灵活性，并便于读者随时翻阅，不致在解题过程中因噎废食，半途而废。

约请参加本套丛书编写的有北京大学、南京大学、武汉大学、华中科技大学和华中师范大学等长期在教学第一线从事基础教学和科学研究的教师们，他们积累了丰富的教学经验和科研成果，相得益彰，并且深入同学实际，循循善诱。不管教育内容和课程体系做如何的更改调整，集四大化学的精选题解都具有提纲挈领的功力，因其中筛选以千计的题条几囊括了化学类题海之精英，包含各类题型和不同层面的难度及其变化。融会贯通的结果将熟能生巧，并对其他“高、精、尖”难题迎刃而解。工欲善其事，必先利其器。历年来综合性大学、高等院校理科化学专业及应用化学专业本科生、研究生和出国留学人员的沙场战绩证明，本套丛书将是对他们十分有用并必备的学习工具。

我们对北京大学、南京大学、武汉大学、华中科技大学、华中师范大学和科学出版社等有关领导给予的大力支持和积极帮助深表感谢。

鉴于首次组织著名大学的化学教授和专家们分别执写基础化学课目，虽经认真磋商和校核，仍难免存在错误和不妥之处，还望专家和读者们不吝赐教和指正，以便我们今后工作中加以改进，不胜感谢。

唐任寰

1999 年 5 月于北京大学燕园

第二版前言

本书是根据现行有机化学教学大纲的要求,按照国内外通用的有机化学教材内容,在第一版的基础上修订编写而成。编写本书时较好地处理了结构与性质、机理与反应的关系,阐述了反应中的区域选择性和立体选择性、合成中的官能团转换和碳架的建立,强调了不同类型化合物之间反应机理的相似性和它们的内在联系。相对于第一版而言,本书丰富了各章的内容提要,较为详尽地叙述和总结了各章的主要内容,包括各类化合物的结构、性质、反应和机理、合成方法等,可起到帮助学生学习和总结的作用。本书还增加了解题示例,并给出了详细的解题思路和方法,帮助读者提高解题的能力和正确性。本书所选习题典型、全面,有利于学生加强对有机化学基本概念的理解以及对基本理论和基本方法的掌握。所有习题均给出详细参考解答,便于学生自学。

本书对第一版中的习题作了调整和删减,尽可能地符合教学的基本要求,在掌握各类有机化合物的结构、性质、反应和机理等基本要求的基础上,培养学生举一反三的能力。

全书由冯骏材(南京大学)、丁景范(山西大学)、吴琳(南京大学)分工编写修订,最后由冯骏材统稿。

编写过程中纠正了第一版习题和解答中的错误,并为此诚恳地向读者表示歉意。同时还要感谢使用过第一版并提出不少宝贵意见的老师和学生。本书尽力避免不必要的错误,欢迎读者批评指正,发现的错误将在重印给予纠正。

编 者

2008年5月于南京大学

第一版前言

有机化学是大学本科的一门重要基础课,我们根据有机化学的特点,在教学过程中紧紧抓住“读、听、写、议”四个环节,注重学习方法,举一反三的能力,推理能力和自我拓宽知识面等能力的培养,取得了较好的效果。这里的“写”就是要动手,不仅仅是要求完成一定量的作业,做好笔记,写好总结,更主要是要求把“写”当作进一步巩固和提高有机化学学习效果的手段。我们根据有机化学的教学要求,组织编写了这本习题详解,其目的也是为了使读者有更多的机会通过习题的训练,在思维方法和能力上有所提高。同时在解题时,我们除在书写上尽量规范以外,还在不少地方提供了解题的思路,起到了辅导的作用。

本书的习题来源主要靠教学的积累、继承和收集,部分习题根据文献资料 and 教学要求作了适当的改造和编辑。全书由冯骏材(南京大学),丁景范(山西大学),吴琳(南京大学)分工编写,并经多次讨论修改而成,最后由冯骏材统稿。

由于习题的解题方法必须与教学进展相衔接,所以有的题解方法未必是最恰当的方法,然而在相应的章节中应该是合理的。

各章在习题前的“基本内容”具有内容提要和总结的性质,然而由于各章的内容、重点各异,采用了几种不同的编写规格,目的是让读者在有机化学的学习中根据自己学习的具体情况作自我总结时参考。如果读者在有机化学的各章学习后,通过总结,能在头脑中留下一个条理十分清晰的轮廓是十分有益的。

限于编者的水平及成稿仓促,再加上习题及解答的复核工作量相当大,尽管编者尽了很大的努力来避免错误,但错误和不妥之处在所难免,编者恳切希望读者批评指正。

本书编写过程中得到两校同行老师们的支持和鼓励,并提出不少宝贵意见,在此致以衷心感谢。

编 者

1999年1月于南京大学化学楼

目 录

序

第二版前言

第一版前言

第一章 烷烃和环烷烃	1
第二章 对映异构	27
第三章 卤代烷	49
第四章 烯烃	72
第五章 炔烃与二烯烃	101
第六章 芳烃	124
第七章 波谱学和有机结构	163
第八章 醇、酚、醚	208
第九章 醛和酮	244

第一章 烷烃和环烷烃

一、内容提要

1. 烷烃和环烷烃结构的特征

烷烃和环烷烃都是只含碳和氢两种元素的有机化合物。烷烃的通式为 C_nH_{2n+2} ，单环环烷烃的通式为 C_nH_{2n} 。它们都是饱和烃。

在烷烃和环烷烃中，碳原子以 sp^3 杂化轨道分别与氢原子的 s 轨道和另一个碳原子的 sp^3 杂化轨道交盖，构成碳-氢 σ 键和碳-碳 σ 键。在烷烃中，键角接近 $109^\circ 28'$ 。甲烷具有正四面体的结构，直链烷烃的碳链呈锯齿形结构。在环烷烃中，除小环外，五~七元环、大多数中环及大环中的键角也接近正常键角。

2. 烷烃的异构

烷烃的异构是由于分子中碳原子的连接顺序不同而引起的，由碳原子的连接顺序不同而产生的异构称为构造异构。

异构体的推导是先写出不带支链的最长碳链为碳架，然后依次写出少一个、两个等碳原子的碳链。碳原子的最长碳链为碳架，而把少下来的一个、两个等碳原子作为支链依次写在相应碳架的不同碳原子上，从而构成不同的异构体，最后用氢原子将碳原子的化合价饱和。

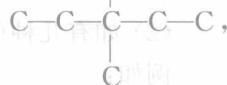
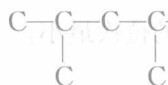
例如，推导分子式为 C_7H_{16} 的烷烃的构造异构体可按如下步骤进行：

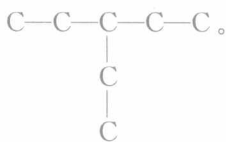
第一步：写出 $C-C-C-C-C-C-C$ 主碳架。

第二步：写出六碳的主碳架 $C-C-C-C-C-C$ ，然后以一个 C 为支链，依次连在上述的主碳架上，得到 $C-C-C-C-C-C$ ， $C-C-C-C-C-C$ 。



第三步：写出五碳的主碳架 $C-C-C-C-C$ ，先固定一个碳原子在 C_2 上，然后将另一个碳原子依次连在主碳架上，得到 $C-C-C-C-C$ ， $C-C-C-C-C$ ，



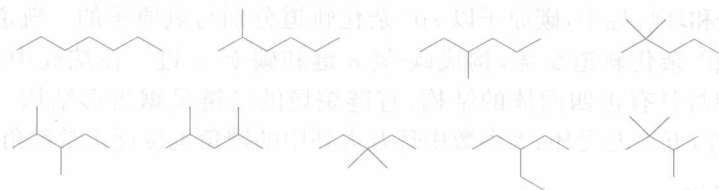


第四步:写出四碳的主碳架 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$, 先分别固定两个碳原子在 C_2 上, 然

后把剩下的一个碳原子连上, 从而得到 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$, 共得到九个异构体。

第五步:用氢原子使上述各式中碳原子的化合价饱和。

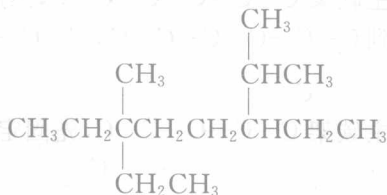
上述各异构体可以用键线式简写如下:



3. 烷烃的命名

链状烷烃的命名原则如下:

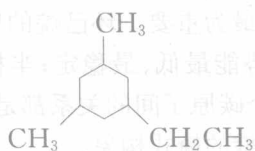
- (1) 选择最长的碳链为主链, 称为某烷。
- (2) 如有两条或两条以上最长碳链可供选择时, 优先选择取代基多的碳链为主链。
- (3) 主链的编号原则是从最靠近取代基的一端开始。
- (4) 按先取代基、后母体的顺序命名。取代基出现的顺序按优先基团后出现的原则。例如:



2,6-二甲基-3,6-二乙基辛烷

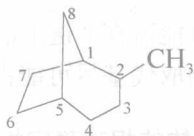
环烷烃的命名原则如下:

- (1) 对于简单的单环环烷烃, 通常将单环作为母体, 取代基的编号遵循最低系列原则。
 - (2) 如有几种可能的编号, 选择顺序规则中顺序最小的基团编的位次最小。
- 例如:



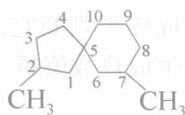
1,3-二甲基-5-乙基环己烷

(3) 桥环化合物以桥环上碳原子总数称桥环的母体烷烃。桥环上的取代基列在母体的前面。桥环烃的编号有固定的顺序,从一个桥头开始,经最长的桥编到第二个桥头,然后沿次长的桥编到第一个桥头,再依次从更短的桥编下去。当编号可以选择时,应尽量选择使取代基的位次小。例如:



应命名为 2-甲基二环[3.2.1]辛烷,而不是 4-甲基二环[3.2.1]辛烷。方括号中的数字为碳桥上的碳原子数,中间用小圆点隔开。

(4) 螺环化合物以螺环上碳原子总数称螺环的母体烷烃,螺环上的取代基列在母体的前面。螺环烃的编号有固定的顺序,从小环靠近螺原子的碳原子开始编号,编到螺原子时即完成小环的编号,然后沿着大环编下去。当编号可以选择时,应尽量选择使取代基的位次小。例如:

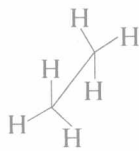


应命名为 2,7-二甲基螺[4.5]癸烷,而不是 3,7-二甲基螺[4.5]癸烷或其他。方括号中的数字为螺原子外的环上的碳原子数,中间用小圆点隔开。

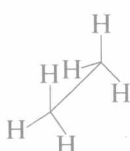
4. 烷烃和环烷烃的构象

在烷烃中由于 σ 键的旋转,导致原子或原子团在空间的排列不同,这样产生的异构称为构象异构,构象异构是无限的。在乙烷的无数构象中,势能最高、最不稳定的是重叠式构象,势能最低、最稳定的是交叉式构象,它们可以用锯架式或纽曼(Newman)投影式分别表示如下:

锯架式

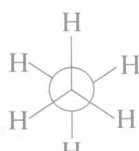


交叉式

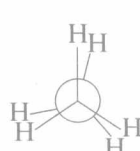


重叠式

纽曼投影式



交叉式



重叠式

环烷烃中以环己烷的构象最为重要。环己烷的典型构象有船式、椅式、半椅式和扭船式。其中,椅式构象的势能最低、最稳定;半椅式构象的势能最高、最不稳定。在椅式构象中,每相邻两个碳原子间的关系都是邻位交叉式构象,所以可以从乙烷的交叉式构象推导出环己烷的椅式构象。



只有正确地写出环己烷的构象,才能写好有两个或三个环己烷稠合的化合物的各个构象。

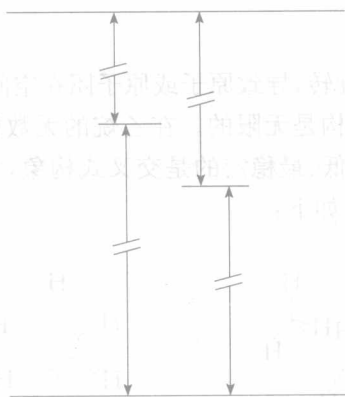
对于取代环烷烃,取代基尽可能占在 e 键上的构象是稳定构象;对于不同取代基的取代环烷烃,体积相对较大的取代基尽可能占在 e 键上的构象是稳定构象。

5. 烷烃的燃烧热和生成热与异构体的相对稳定性

对于同分异构体,它们的势能并不完全相同,即它们的相对稳定性不同。但由于同分异构体彻底燃烧后的结果是一样的,因此它们的势能不同,燃烧后放出的热量也不同,即它们的燃烧热不同。势能较低的,相对较稳定,燃烧热较小;相反,势能较高的,相对较不稳定,燃烧热较大,这就是燃烧热与异构体相对稳定性之间的关系。

对于同分异构体,也可以用生成热来判断它们的相对稳定性。因为生成同分异构体的原子及原子数相同,所以生成热数值越小(对于负值即负的越多),异构体越稳定。

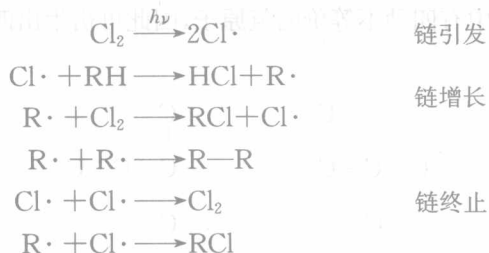
相应地,同样可以根据同分异构体的相对稳定性来判断它们燃烧热及生成热的相对大小,示意图如下:



同分异构体的稳定性(势能)与燃烧热和生成热的关系示意图

6. 烷烃卤化的自由基反应机理

烷烃与卤素反应生成卤代烃,反应按自由基反应机理进行。首先,卤素在光、热或化学引发剂作用下生成卤素自由基,然后与烷烃反应生成卤代烃。自由基反应机理通常经过链引发、链增长、链终止三个主要阶段。



自由基的稳定性顺序为叔碳自由基 > 仲碳自由基 > 伯碳自由基。所以,烷烃发生自由基取代反应时氢的活性顺序为叔氢 > 仲氢 > 伯氢。

7. 小环环烷烃的张力和化学反应

小环环烷烃具有较大的环张力,产生张力的主要因素有非键作用、键长的变化、键角的变化和扭转角的变化,其能量分别表示为 E_{nb} 、 E_l 、 E_θ 、 E_ϕ 。

环丙烷的张力最大,容易与氢、溴、溴化氢等发生加成反应,得到相应的开环产物。

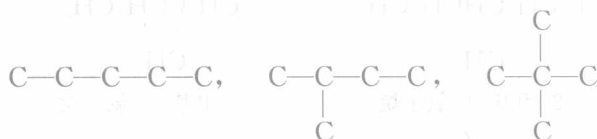
环丁烷的张力比环丙烷小,开环反应不如环丙烷容易,与溴能发生取代反应。

环丙烷对氧化剂高锰酸钾稳定。

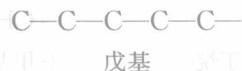
二、解 题 示 例

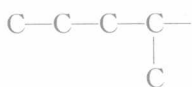
【例 1-1】写出含五个碳原子的可能开链烷基($\text{C}_5\text{H}_{11}-$),并用系统命名法命名。

解 首先写出含五个碳原子的碳架异构,然后关键是找出各碳架异构中不等价的氢原子,从而可以得到不同的烷基。

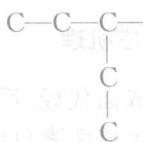


在 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 中有三种不等价的氢原子,因此可衍生出三种相同碳架的烷基:





1-甲基丁基

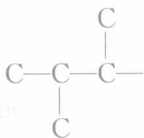


1-乙基丙基

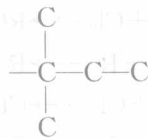
在 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 中有四种不等价的氢原子, 因此可衍生出四种相同碳架的烷基:



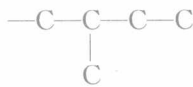
3-甲基丁基



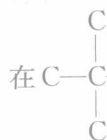
1,2-二甲基丙基



1,1-二甲基丙基



2-甲基丁基



在 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 中都为等价的氢原子, 所以只有一种烷基, 即 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ (2,2-



二甲基丙基)。

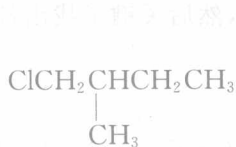
因此, 含五个碳原子的开链烷基共八个。侧链作为取代基, 其编号是从游离价碳原子开始的。

【例 1-2】 写出 2-甲基丁烷和 2,2,4-三甲基戊烷的可能一氯取代物的结构式, 并用系统命名法命名。

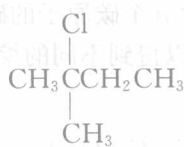
解 2-甲基丁烷的构造式为



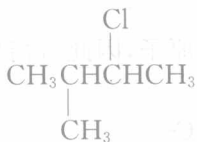
分子中具有四种不等价的氢原子, 所以氯取代时可以生成四种不同的一氯取代物:



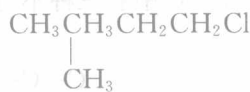
2-甲基-1-氯丁烷



2-甲基-2-氯丁烷

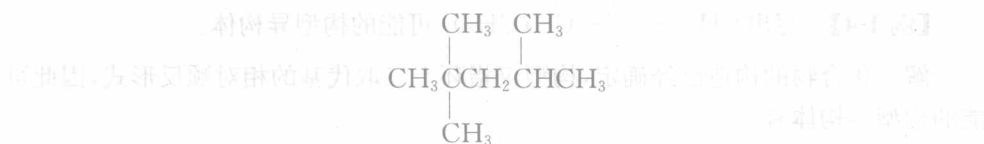


2-甲基-3-氯丁烷

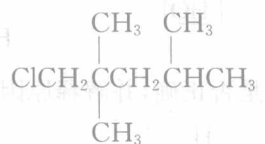


3-甲基-1-氯丁烷

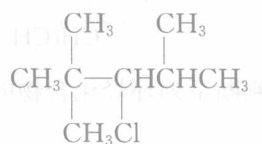
2,2,4-三甲基戊烷的构造式为



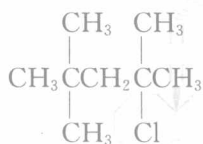
分子中也具有四种不等价的氢原子,同样可以生成四种不同的一氯取代物:



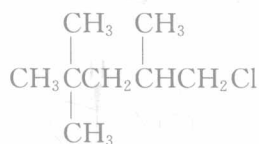
2,2,4-三甲基-1-氯戊烷



2,2,4-三甲基-3-氯戊烷



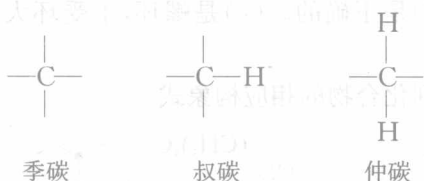
2,2,4-三甲基-4-氯戊烷



2,4,4-三甲基-1-氯戊烷

【例 1-3】 写出分子中仅含一个季碳原子、一个叔碳原子和一个仲碳原子及多个伯碳原子的最简单的烷烃的可能异构体。

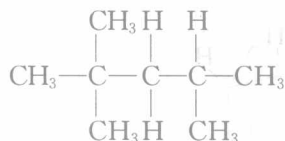
解 根据季碳、叔碳和仲碳的定义,异构体必须具有如下特征:



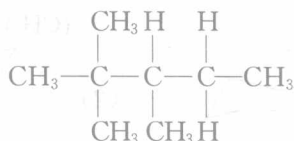
其中游离价表示必须与其他碳原子相连接。在构造上要符合最简单烷烃的要求,首先它们之间必须互相连接,然后剩余的游离价用最小的烷基(甲基)饱和。季、叔、仲碳互相连接时有如下三种方式:

季—仲—叔 季—叔—仲 叔—季—仲

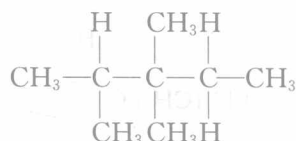
因此,相应的烷烃为



2,2,4-三甲基戊烷



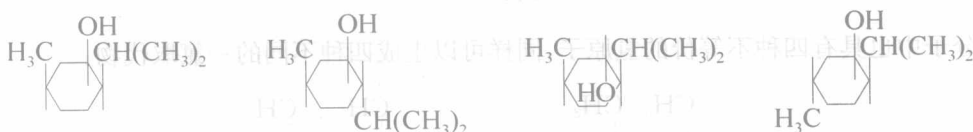
2,2,3-三甲基戊烷



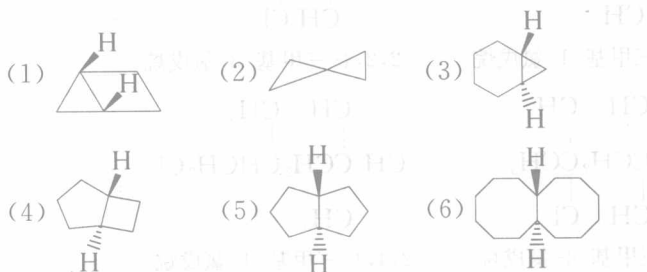
2,3,3-三甲基戊烷

【例 1-4】 写出 $\text{CH}_3\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ 可能的构型异构体。

解 化合物的构造已经确定, 构型仅指环上三取代基的相对顺反形式, 因此可能的构型异构体有

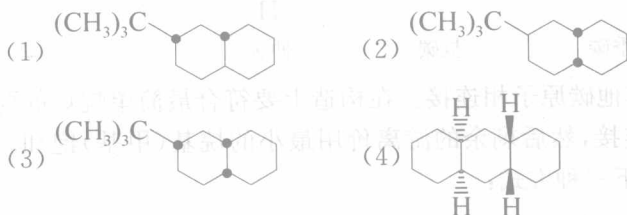


【例 1-5】 判断下列环烃化合物的结构是否正确, 并解释原因。

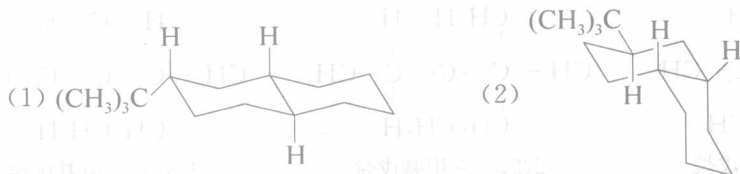


解 其中(3)和(4)是错误的, 它们分别是由三元环与六元环及四元环与五元环以反式稠合在一起, 这在立体结构上是做不到的。而顺式稠合却不受环大小的影响, 所以(1)是正确的。(5)和(6)都是由两个较大的环以反式稠合, 在立体结构上是做得到的, 所以它们是正确的。(2)是螺环, 不受环大小的影响, 所以也是正确的。

【例 1-6】 写出下列化合物的相应构象式。



解 这里黑点仅表示 H 靠近观察者的投影, 或者指向环平面上方的 H。明确这个意义后, 再根据相应构型写出其构象式就不容易写错, 因此有



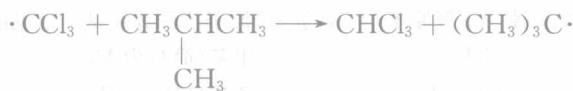
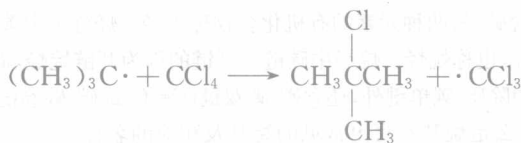
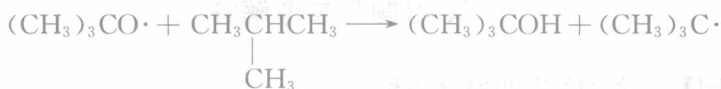


【例 1-7】 如何解释环丙烷中氢的酸性比丙烷中氢的酸性大?

解 这必须要从它们的成键轨道情况来分析。原子轨道沿着键轴方向从正面交盖能达到最大程度的交盖,这样构成的 σ 键也最强。丙烷中的碳-碳 σ 键和碳-氢 σ 键就是分别由两个碳原子以 sp^3 杂化轨道正面交盖及由碳原子以 sp^3 杂化轨道和氢原子的 s 轨道从正面交盖而成的。而在环丙烷中,由于必须由三个碳原子组成共平面的三元环,因此环上碳原子不可能按正常的 sp^3 杂化轨道沿键轴方向从正面互相交盖成键,而必定要在交盖重叠时偏离键轴,形成弯曲形的键,称为香蕉键。这时键角也不可能是正常的 $109^\circ 28'$,这势必产生角张力,为了尽可能减小角张力,碳原子在形成碳环的轨道中具有较大成分的 p 轨道特征,而在形成环外的 $\text{C}-\text{H}$ 中,碳原子却具有较大成分的 s 轨道特征,其 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 键角也增至 114° 。在 $\text{C}-\text{H}$ 键中,碳原子所用杂化轨道中的 s 成分增大,则该碳原子上氢的酸性增强,所以环丙烷中氢的酸性要比丙烷中氢的酸性大。

【例 1-8】 叔丁基过氧化物 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ 可以作为烷烃自由基反应的引发剂。在叔丁基过氧化物存在下,将 2-甲基丙烷和四氯化碳混合,并加热至 $130\sim 140^\circ\text{C}$,得到 2-甲基-2-氯丙烷和三氯甲烷。试根据上述实验事实提出合理的反应机理。

解 过氧化物中的氧-氧键较弱,容易在受热的情况下发生均裂,生成烷氧基自由基,从而引发自由基链反应。



【例 1-9】 简单讨论甲基自由基的结构,并画出示意图。

解 甲基自由基中碳原子外层有 7 个电子,其中有 6 个电子占在碳原子的 sp^2