



普通高等教育“十五”国家级规划教材配套辅导

基础有机化学

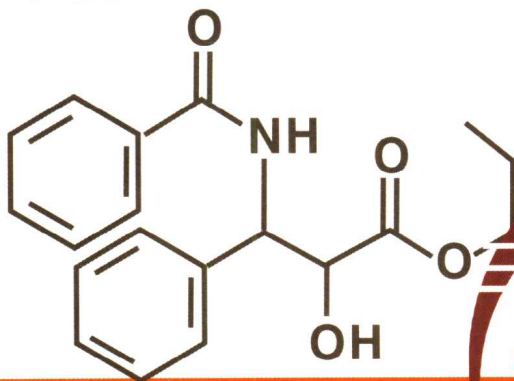
[第三版]

上册

习题精解

官仕龙 主编

邢其毅等主编《基础有机化学》第三版上册同步辅导



知识串讲 考点点睛
题型解法 一一归纳
课后习题 详尽解答



西南交通大学出版社
[Http://press.swjtu.edu.cn](http://press.swjtu.edu.cn)

高等教育“十五”国家级规划教材配套辅导

基础有机化学 【第三版】

上册 习题精解

官仕龙 主编

西南交通大学出版社

· 成都 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

基础有机化学习题精解/官仕龙主编. —成都: 西南
交通大学出版社, 2006. 8

ISBN 7-81104-372-6

I. 基... II. 官... III. 有机化学-高等学校-解
题 IV. 062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 070457 号

基础有机化学(第三版)习题精解

(上册)

官仕龙 主编

*

责任编辑 万 方

特邀编辑 李芳芳

封面设计 晨 芳

西南交通大学出版社出版发行

(成都二环路北一段 111 号 邮政编吗: 610031 发行部电话: 028-87600533)

<http://press.swjtu.edu.cn>

武汉武铁印刷厂印刷

*

成品尺寸: 170mm×230mm 印张: 25.5

字数: 497 千字 印数: 1—5 000

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 7-81104-372-6

定价: 28.00 元

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562



前 言

有机化学是化学、化工及制药等相关专业的一门重要基础课程，也是高等院校和科研院所相关专业硕士研究生招生考试的必考课程。邢其毅院士等主编的《基础有机化学》(第三版)是国内为数不多的优秀教材之一，书内配有大量的习题，这些习题针对性强，涉及知识面广。通过习题演练，可以快速强化知识结构，提高对知识的掌握程度，从而达到融汇贯通、灵活运用之目的。

《基础有机化学习题精解》(上册)是以《基础有机化学》(第三版，上册)为蓝本，与之相配套的辅导书。全书共分13章，每章节分别包括知识速览、典型题解和习题精解三部分。

知识速览部分对章节知识进行了归纳和总结，使之简明扼要、重点突出，便于学生快速浏览、梳理和掌握知识链条。典型题解部分引入的例题都是近年来各高校考研的经典原题，题解详细而具体，便于启迪思维，提高解题能力。习题精解部分对教材中的习题进行了一一的解答，便于学生比对和参考。

本书编写过程中参考了《基础有机化学》教材及相关的辅导书，在此向原作者表示衷心的感谢。

本书既可作为各类高等院校相关专业学生学习有机化学时的参考辅导用书，也可作为有志于考研的读者备考时复习参考。

由于编者水平有限，加之时间仓促，错误及不妥之处在所难免，谨请读者批评与指正。

编 者

2006年6月

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 知识速览	1
1.2 典型题解	4
1.3 习题精解	4
第 2 章 有机化合物的分类 表示方式 命名	14
2.1 知识速览	14
2.2 典型题解	19
2.3 习题精解	20
第 3 章 立体化学	51
3.1 知识速览	51
3.2 典型题解	55
3.3 习题精解	55
第 4 章 烷烃 自由基取代反应	79
4.1 知识速览	79
4.2 典型题解	82
4.3 习题精解	83
第 5 章 紫外光谱 红外光谱 核磁共振和质谱	94
5.1 知识速览	94
5.2 典型题解	100
5.3 习题精解	102
第 6 章 脂肪族饱和碳原子上的亲核取代反应 β -消除反应	145
6.1 知识速览	145
6.2 典型题解	151
6.3 习题精解	152

第7章 卤代烃 有机金属化合物	169
7.1 知识速览	169
7.2 典型题解	175
7.3 习题精解	177
第8章 烯烃 亲电加成 自由基加成 共轭加成	192
8.1 知识速览	192
8.2 典型题解	199
8.3 习题精解	201
第9章 炔 烃	230
9.1 知识速览	230
9.2 典型题解	233
9.3 习题精解	234
第10章 醇和醚	248
10.1 知识速览	248
10.2 典型题解	258
10.3 习题精解	258
第11章 苯和芳香烃 芳香亲电取代反应	293
11.1 知识速览	293
11.2 典型题解	301
11.3 习题精解	302
第12章 醛和酮 亲核加成 共轭加成	328
12.1 知识速览	328
12.2 典型题解	339
12.3 习题精解	339
第13章 羧 酸	371
13.1 知识速览	371
13.2 典型题解	376
13.3 习题精解	376



第1章 绪论

1.1 知识速览

1.1.1 有机化合物的特性

有机化合物(简称有机物)具有与无机物不同的特性:①分子组成复杂;②容易燃烧;③熔点低,一般在 400°C 以下;④一般难溶于水;⑤反应速率较慢;⑥副反应较多等。

1.1.2 结构概念和结构理论

① Kekulé A 及 Couper A 的两个重要基本规则:碳原子是四价的;碳原子自相结合成键。

② 注意有机物结构的几种表示方法:构造式、球棍模型、伞形式。

③ 有关概念:分子式相同而结构不同的现象称为同分异构现象(isomerism),把两个或两个以上具有相同组成的物质称为同分异构体(isomer)。

1.1.3 化学键

1. 原子核外电子的排布规律

① 保里不相容原理(Pauli exclusion principle):每个轨道最多只能容纳两个电子,且自旋相反配对。

② 能量最低原理(principle of lowest energy):电子尽可能占据能量最低的轨道。原子轨道离核越近,受核的静电引力越大,故轨道能级顺序是 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s$ 。

③ 洪特规则(Hund rule):有几个简并轨道(能量相等的轨道)而又无足够多的电子填充时,必须在几个简并轨道逐一地各填充一个自旋平行的电子后,才能容纳第二个电子。

2. 化学键

典型的化学键有三种:离子键(ion bond)、共价键(covalent bond)和

金属键 (metallic bond)。

① 离子键：依靠正、负离子间的静电引力而形成的化学键称为离子键。离子键无方向性和饱和性。离子键的强度与正、负离子所带的电价成正比，与正、负离子间的距离成反比。

② 金属键：使金属原子结合成金属晶体的化学键称为金属键。金属键无方向性和饱和性。

③ 共价键：两个和多个原子通过共用电子对而形成的化学键称为共价键。共价键有方向性和饱和性。

3. 价键理论

① 若两个原子各有一个未成对电子且自旋相反，就可偶合配对，成为一个共价键；若两个原子各有两个或三个未成对电子，就可以形成双键或三键。原子的未成对电子数就是它的价数。

② 如果一个原子的未成对电子已经配对，就不能再与其他原子的未成对电子配对——这就是共价键的饱和性。

③ 电子云重叠越多，形成的键越强，即共价键的键能与原子轨道重叠程度成正比，因此要尽可能在电子云密度最大的地方重叠——这就是共价键的方向性。

④ 能量相近的原子轨道可进行杂化，组成能量相等的杂化轨道 (hybridized orbital)。

4. 分子轨道理论

① 分子轨道也有不同的能级，每一轨道也只能容纳两个自旋相反的电子，电子首先占据能量最低的轨道。

② 分子轨道的数目与参与形成分子轨道的原子轨道数目相等。两个原子轨道组成两个分子轨道，其中一个分子轨道是由两个原子轨道的波函数相加组成——称为成键轨道；另一个分子轨道是由两个原子轨道的波函数相减组成——称为反键轨道。成键轨道的能量较两个原子轨道的能量低，而反键轨道的能量较两个原子轨道的能量高。

③ 原子轨道组成分子轨道必须具有能量相近、电子云最大重叠以及对称性相同三个条件。

5. 共价键的键长 键能 键角

① 键长：形成共价键的两个原子核间的平均距离称为共价键的键长 (length of covalent bond)。

② 键角：分子内同一原子形成的两个化学键之间的夹角称为键角 (bond angle)。

③ 键解离能和平均键能：断裂或形成分子中某一个键所消耗或放出的能

量称为键解离能。标准状况下，双原子分子的键解离能就是它的键能；对于多原子分子，某一种键的键能就是分子中该类键的平均键解离能——平均键能。

1.1.4 酸碱的概念

近代的酸碱理论主要有：酸碱电离理论、酸碱溶剂理论、酸碱质子理论、酸碱电子理论和软硬酸碱概念。

1. 酸碱电离理论 (ionization theory of acid and base)

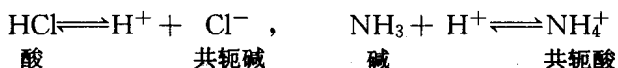
该理论的要点是：凡在水溶液中能电离并释放出 H^+ 的物质叫酸，能电离并放出 HO^- 的物质叫碱。

2. 酸碱溶剂理论 (sovent of acid and base)

该理论的要点是：能生成与溶剂相同的正离子者为酸，能生成与溶剂相同的负离子者为碱。

3. 酸碱质子理论 (proton theory of acid and base)

酸碱质子理论又称为勃朗斯特-劳里 (Brönsted-Lowry) 质子理论，其要点是：酸是质子的给予体，碱是质子的接受体。如



一个酸释放质子后就变成它的共轭碱 (conjugate base)，一个碱与质子结合后就变成它的共轭酸 (conjugate acid)。

在 $25^\circ C$ 时，酸的解离常数 K_a 与其共轭碱的解离常数 K_b (或碱的解离常数 K_b 与其共轭酸的解离常数 K_a) 间有如下关系

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}, \quad pK_a + pK_b = 14$$

强酸的共轭碱为弱碱，弱酸的共轭碱为强碱；强碱的共轭酸为弱酸，弱碱的共轭酸为强酸。

4. 酸碱电子理论 (electron theory of acid and base)

酸碱电子理论又称路易斯 (Lewis) 酸碱理论，其要点是：酸是电子的接受体，碱是电子的给予体。酸碱反应是酸从碱接受一对电子，形成配价键，得到一个加合物。实际上 Lewis 酸是亲电试剂，Lewis 碱是亲核试剂。

作为 Lewis 酸，可以是接受电子的分子，如 BF_3 ， $AlCl_3$ ， $SnCl_4$ ， $ZnCl_2$ ， $FeCl_3$ 等；也可以是金属离子，如 Li^+ ， Ag^+ ， Cu^{2+} 等；还可以是正离子，如 R^+ ， $R-\overset{+}{C}=O$ ， Br^+ 等。

作为 Lewis 碱，可以是具有未共享电子对原子的化合物，如氨、有机胺、醇、醚、醛、酮、硫醇等；也可以是负离子，如 X^- ， HO^- ， RO^- 等；还可以是烯烃和芳香化合物等。

5. 软硬酸碱概念 (theory of hard and soft acid and base)

将体积小、正电荷数高、可极化性低的中心原子称为硬酸；体积大、正电荷数低、可极化性高的中心原子称为软酸。将电负性高、极化性低、难被氧化的配位原子称为硬碱；电负性低、极化性高、易被氧化的配位原子称为软碱。“硬亲硬，软亲软”。

1.2 典型题解

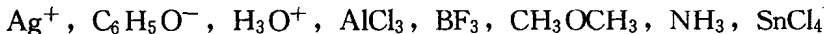
例 1 按碱性增强的顺序排列以下各化合物。



解 (B) > (A) > (C)

解题思路 根据路易斯酸碱理论，碱是电子的给予体，上述碳负离子中，越容易给予电子的，其碱性就越强。饱和碳为 sp^3 杂化，双键碳为 sp^2 杂化，三键碳为 sp 杂化，杂化轨道中含 s 成分越多，则吸引电子能力越强，碳负离子稳定性越强，越不易给出电子，其碱性就越弱。

例 2 下列物种哪些是路易斯酸？哪些是路易斯碱？



解 Ag^+ , H_3O^+ , AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 是路易斯酸。

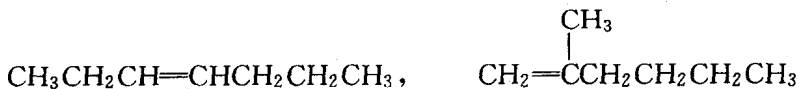
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, CH_3OCH_3 , NH_3 是路易斯碱。

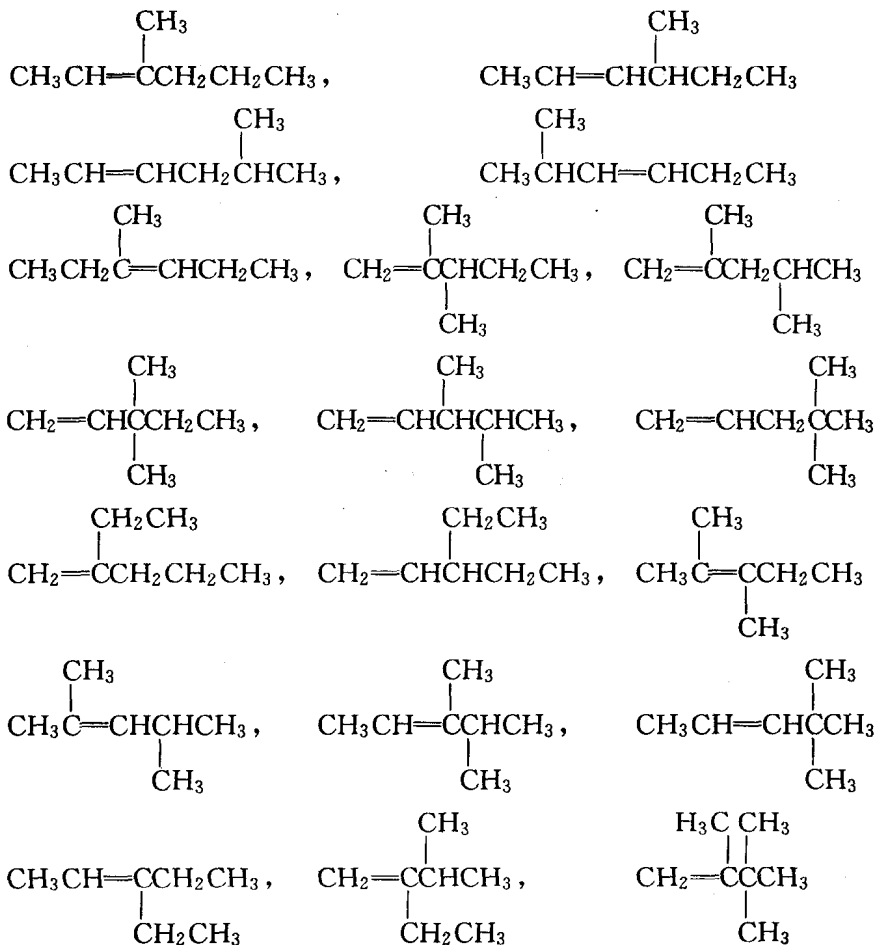
解题思路 Lewis 酸是电子的接受体，Lewis 碱是电子的给予体。

1.3 习题精解

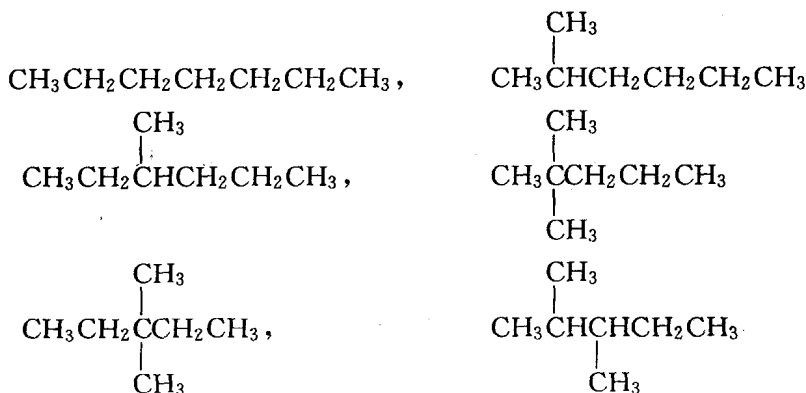
习题 1-1 写出 C_7H_{14} , C_7H_{16} 的链形碳架异构体。

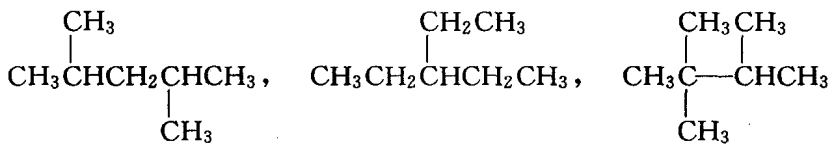
解 C_7H_{14} 的链形碳架异构体有 27 个：



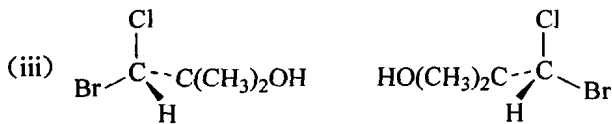
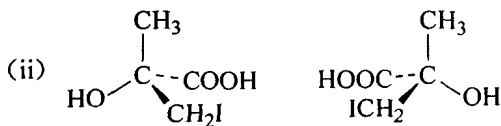
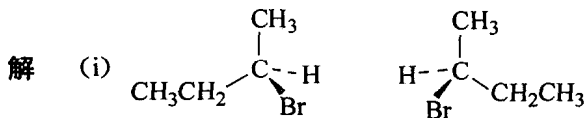
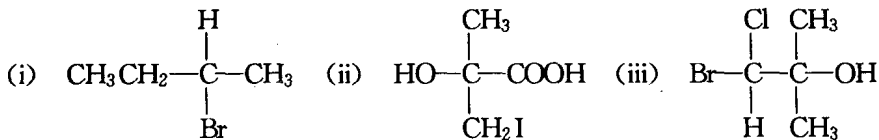


C_7H_{16} 的链形碳架异构体有9个:

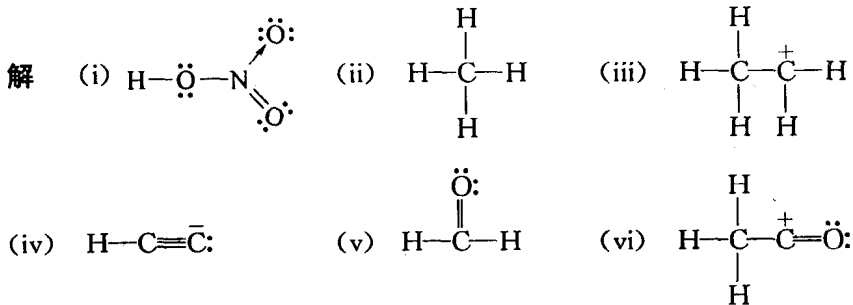
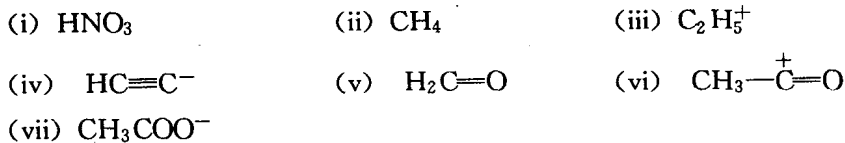


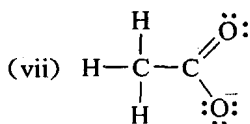


习题 1—2 用伞形式表达下列化合物的两个立体异构体。

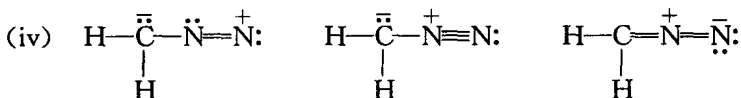
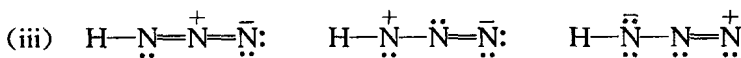
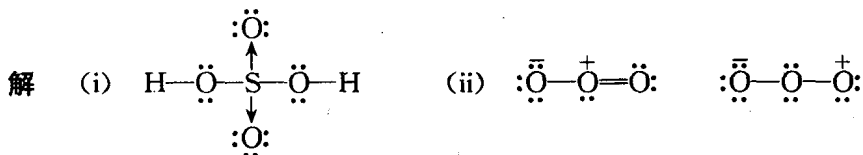
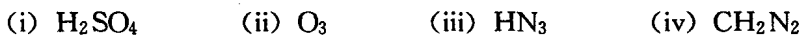


习题 1—3 写出下列分子或离子的一个或几个可能的 Lewis 结构式，如有孤电子对，请用黑点标明。

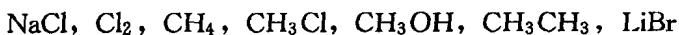




习题 1—4 根据八隅规则, 在下列结构式上用黑点标明所有的孤电子对。



习题 1—5 下列化合物中, 哪些是离子化合物? 哪些是极性化合物? 哪些是非极性化合物?



解 NaCl , LiBr 是离子化合物; CH_3Cl , CH_3OH 是极性化合物; Cl_2 , CH_4 , CH_3CH_3 是非极性化合物。

习题 1—6 结合表 1—1 中的数据回答下列问题:

(i) 甲烷、乙烯、乙炔中的 C—H 键键长为什么不同?

(ii) 烷烃、烯烃、炔烃中的碳碳键键长为什么不同?

(iii) 卤甲烷中的碳卤键的键长为什么不同?

表 1—1 一些共价键的键长 (单位: pm)

化合物	键	键长	化合物	键	键长	化合物	键	键长	化合物	键	键长
甲烷	C—H	109	烷烃	C—C	154	三甲胺	C—N	147	氟甲烷	C—F	142
乙烯	C—H	107	烯烃	C=C	134	尿素	C—N	137	氯甲烷	C—Cl	177
乙炔	C—H	105	炔烃	C≡C	120	乙腈	C≡N	115	溴甲烷	C—Br	194
苯	C—H	108	乙腈	C—C	149	甲醚	C—O	144	碘甲烷	C—I	213
硫脲	C=S	164	丙烯	C—C	150	甲醛	C=O	121	氯乙烷	C—Cl	169

解 (i) 甲烷、乙烯、乙炔中碳原子的杂化方式不同, 甲烷中碳为 sp^3 杂化, 乙烯中碳为 sp^2 杂化, 乙炔中碳为 sp 杂化。杂化方式不同, 则碳原子半径就不同, C—H 键键长也就不同。

(ii) 烷烃中碳碳键为单键, 烯烃中碳碳键为双键, 炔烃中碳碳键为三键, 碳碳单键比碳碳双键长, 而碳碳双键又比碳碳三键长。

(iii) 不同的卤甲烷中因卤原子半径不同, 故其碳卤键键长也不同。

习题 1—7 结合表 1—2 中的数据回答下列问题:

- (i) 哪些化合物分子中的原子都在同一平面中?
 (ii) 哪些化合物分子中的原子都在一条直线上?
 (iii) 哪些化合物分子中的原子处在两个相互垂直的平面中?
 (iv) 哪些化合物分子中的碳原子都是 sp^3 杂化轨道?

表 1—2 键 角

化合物	角	键角	化合物	角	键角
甲烷	$\angle HCH$	$109^\circ 28'$	丙二烯	$\angle CCC$	180°
乙烯	$\angle HCC$	$122^\circ \pm 2$	苯	$\angle CCH$	120°
	$\angle HCH$	$116^\circ \pm 2$	环己烷	$\angle CCC$	$109^\circ 28'$
乙炔	$\angle HCC$	180°			

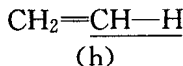
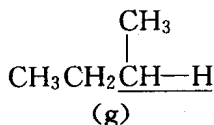
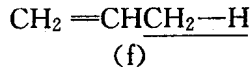
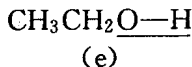
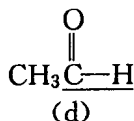
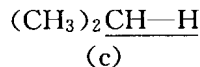
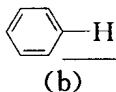
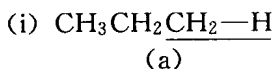
解 (i) 乙炔、乙烯、苯分子中的原子都在同一平面中。

(ii) 乙炔分子中的原子都在一条直线上。

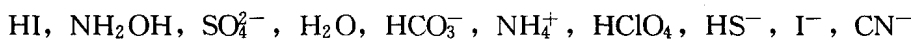
(iii) 丙二烯分子中的原子处在两个相互垂直的平面中。

(iv) 甲烷、环己烷分子中的碳原子都是 sp^3 杂化轨道。

习题 1—8 将下列各组化合物按键解离能由大到小排列成序。

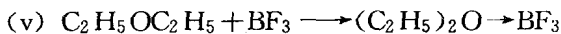
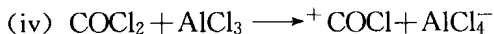
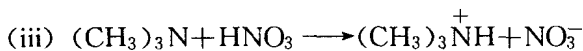
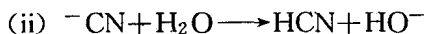


习题 1—9 按酸碱的质子论, 下列化合物哪些为酸? 哪些为碱? 哪些既能为酸, 又能为碱?



解 按酸碱的质子论, 酸是质子的给予体, 碱是质子的接受体。HI, NH_4^+ , HClO_4 为酸; SO_4^{2-} , NH_2OH , I^- , CN^- 为碱; H_2O , HCO_3^- , HS^- 既能为酸, 又能为碱。

习题 1—10 按酸碱的电子论, 在下列方程中, 哪个反应物是酸? 哪个反应物是碱?



解 (i) H^+ 为酸, HO^- 为碱。

(ii) H_2O 为酸, ^-CN 为碱。

(iii) HNO_3 为酸, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 为碱。

(iv) AlCl_3 为酸, COCl_2 为碱。

(v) BF_3 为酸, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 为碱。

(vi) SO_3 为酸, CaO 为碱。

习题 1—11 下面是 10 位诺贝尔化学奖获得者。请问: 他们各是哪国科学家? 分别于哪一年获诺贝尔化学奖? 获奖的原因是什么?

(i) Emil Fischer

(ii) Victor Grignard

(iii) A Dolf Windaus

(iv) Sir Walter Haworth

(v) Sir Robert Robinson

(vi) Otto Diels

(vii) Giulio Natta

(viii) Luis Federico Leloir

(ix) Roald Hoffmann

(x) Alan Gmac Diarmid

解 (i) Emil Fischer: 德国有机化学家, 1902 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 合成糖和嘌呤衍生物。

(ii) Victor Grignard: 德国有机化学家, 1912 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 发明 Grignard 试剂和对有机合成的贡献。

(iii) A Dolf Windaus: 德国化学家, 1928 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 发

现维生素 D₂。

(iv) Sir Walter Haworth: 英国化学家, 1937 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 糖类化学、维生素化学研究成果。

(v) Sir Robert Robinson: 英国化学家, 1947 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 生物碱和其他植物制品研究成果。

(vi) Otto Diels: 德国化学家, 1950 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 发现双烯合成反应。

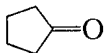

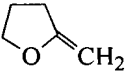
(vii) Giulio Natta: 意大利化学家, 1963 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 提出立体有择聚合理论。

(viii) Luis Federico Leloir: 阿根廷生物化学家, 1970 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 研究生物化学取得许多重要成果。

(ix) Roald Hoffmann: 美国化学家, 1981 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 提出了分子轨道对称守恒理论。

(x) Alan Gmac Diarmid: 美国化学家, 2000 年获诺贝尔奖, 获奖原因: 成功开发了导电性高分子材料。

习题 1—12 下列 12 个有机化合物, 哪些互为同分异构体?

- | | |
|--|--|
| (i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ | (ii) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH} \end{array}$ |
| (iii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ | (iv)  |
| (v) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CHO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | (vi)  |
| (vii) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | (viii) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$ |
| (ix) $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ | (x)  |
| (xi) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ | (xii) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$ |

解 (i) 与 (ii), (vi), (viii) 互为同分异构体; (iii) 与 (vii), (xi),