

高等学校学习辅导与习题精解丛书

有机化学习题精解

廖 慧 编

062-44
9

中国建筑工业出版社

CHINA ARCHITECTURE & BUILDING PRESS

O62-44
29

高等学校学习辅导与习题精解丛书

有机化学习题精解

廖 慧 编

中国建筑工业出版社,

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学习题精解/廖慧编. —北京: 中国建筑工业出版社, 2005

高等学校学习辅导与习题精解丛书

ISBN 7-112-07377-4

I. 有... II. 廖... 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 (2005) 第 039313 号

高等学校学习辅导与习题精解丛书

有机化学习题精解

廖 慧 编

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店总店科技发行所发行

北京市彩桥印刷厂印刷

*

开本: 787×960 毫米 1/16 印张: 9% 字数: 240 千字

2005 年 7 月第一版 2005 年 7 月第一次印刷

印数: 1—3 000 册 定价: 14.00 元

ISBN 7-112-07377-4

(13331)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

本社网址: <http://www.china-abp.com.cn>

网上书店: <http://www.china-building.com.cn>

本书是高等学校“有机化学”课程的教学参考书。

全书对有机化合物的结构表征，烃，烃的卤素衍生物，醇、酚、醚，醛和酮，羧酸及羧酸衍生物，含硫有机化合物，含氮有机化合物，杂环化合物，碳水化合物，氨基酸、蛋白质等 11 章内容做了内容提要，对各章编选的习题做了解答，对典型的有一定难度的习题做了解析。本书精选了两套试题并做出了参考答案。

本书可供高等学校给水排水工程、环境工程、城市燃气、建筑材料工程等专业的在校本科生、考研究生使用，也可供电大、远程教学及自学考试人员参考，还可作为教师的教学参考书。

* * *

责任编辑：齐庆梅 牛 松

责任设计：崔兰萍

责任校对：刘 梅 关 健

前 言

本书是高等学校“有机化学”课程的教学参考书。

全书包括三部分内容：

一、内容提要——简单阐述了各章内容要点。

二、习题解析——对各章中编选的习题做出解答，对一些典型的、有一定难度的习题做了解题思路的阐述，有利于引导学生深入思考，提高分析问题和解决问题的能力。

三、模拟试题——精心编选了二套试题，每份试题都给出了参考答案。

本书出版过程得到了中国建筑工业出版社教材中心的大力支持，编者特表示谢意。

在编写过程中，参考了许多文献，引用了其中的文字，特此向原书作者表示感谢。

本书编写过程中，承薛彦山担任缮写，武正正担任校稿工作，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2005年

于河北建筑工程学院

目 录

第一章 有机化合物的结构表征	1
内容提要	1
习题解析	3
第二章 烃	6
内容提要	6
习题解析	11
第三章 烃的卤素衍生物	41
内容提要	41
习题解析	42
第四章 醇、酚、醚	50
内容提要	50
习题解析	52
第五章 醛和酮	63
内容提要	63
习题解析	65
第六章 羧酸及羧酸衍生物	77
内容提要	77
习题解析	79
第七章 含硫有机化合物	88
内容提要	88
习题解析	90
第八章 含氮有机化合物	93
内容提要	93
习题解析	98
第九章 杂环化合物	109
内容提要	109

习题解析	112
第十章 碳水化合物	115
内容提要	115
习题解析	118
第十一章 氨基酸 蛋白质	123
内容提要	123
习题解析	124
模拟试题（一）	127
模拟试题（一） 参考答案	132
模拟试题（二）	138
模拟试题（二） 参考答案	143
参考文献	148

第一章 有机化合物的结构表征

内 容 提 要

研究或鉴定一个有机化合物的结构，需对该化合物进行结构表征。其基本程序是：化合物的分离提纯、元素定性、定量分析、测定相对分子质量、确定分子式、确定化合物可能的构造式、化合物的结构表征。实际工作中这些操作过程有时是交叉进行的。

化合物的结构表征常用方法有三种：物理常数测定法、化学法和近代物理方法。

近代物理方法是用仪器测定有机化合物的各种波谱，确定其结构，现已构成了有机化合物的波谱学。常用波谱数据有：

1. 红外光谱 (IR)

(1) $3700\sim 3200\text{cm}^{-1}$ N—H、O—H (N—H 的波数高于 O—H，氢键缔合波数低于游离波数)

(2) $3300\sim 2800\text{cm}^{-1}$ C—H [以 3000cm^{-1} 为界，高于 3000cm^{-1} 为 C—H (不饱和)，低于 3000cm^{-1} 为 C—H (饱和)]

(3) 约 2200cm^{-1} C≡N, C≡C (中等强度，尖峰)

(4) $1900\sim 1650\text{cm}^{-1}$ C=O (干扰少，吸收强，酮羰基在 1715cm^{-1} 左右出峰)

1) 不同羰基的大致吸收峰位置如下：

化合物	酸酐	酰氯	酯	醛	酮	羧酸	酰胺
波数/ cm^{-1}	约 1830、约 1770	约 1790	约 1740	约 1730	约 1715	约 1710	约 1680

2) -I 效应、环张力等使 C=O 的波数升高；共轭效应使 C=O 的波数降低。

化合物	苯乙酮	丙酮	环己酮	环丁酮	环丙酮
波数/ cm^{-1}	1680	1715	1710	1780	1810

(5) $1650\sim 1600\text{cm}^{-1}$ C=C (越不对称，吸收越强)

(6) 1600、1500、1580、1460 cm^{-1} 苯环 (苯环伸缩振动)

(7) 1500cm^{-1} 以下单键区：

约 1380cm^{-1} : CH_3 (诊断价值高); 1450cm^{-1} : CH_2 、 CH_3 ;
有价值的 C—O 波数:

化合物	1°ROH	1°ROH	1°ROH	ArOH
波数(C—O)/ cm^{-1}	1050	1100	1150	1230

(8) 1000cm^{-1} 以下, 苯环及双键上 C—H 面外摇摆振动

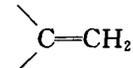
1) 苯环上五氢相连 (一元取代) $700, 750\text{cm}^{-1}$

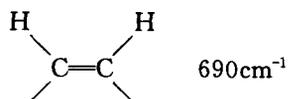
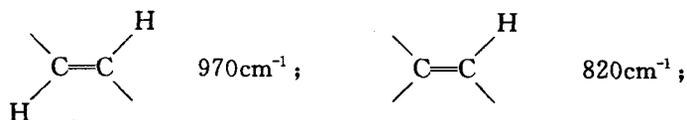
2) 苯环上四氢相连 (邻二取代) 750cm^{-1}

3) 苯环上三氢相连 (间二取代) $700, 780\text{cm}^{-1}$

4) 苯环上二氢相连 (对二取代) 830cm^{-1}

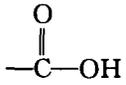
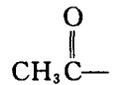
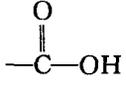
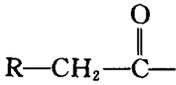
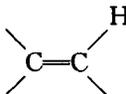
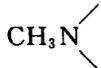
5) 孤立氢 880cm^{-1}

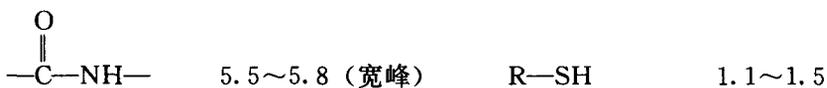
6) 双键上 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $990, 910\text{cm}^{-1}$;  910cm^{-1} ;



2. 核磁共振谱 (^1H -NMR)

常见质子的化学位移数值

结构	δ/ppm	结构	δ/ppm
	10~11		约 2.1
	8~10		约 2.3
Ar—H	约 7.2		约 1.8
	4.3~6.4		约 2.5
$\text{CH}_3\text{O}-$	约 3.7	RCH_3 (饱和)	约 0.9
$-\text{CH}_2\text{O}-$	约 4.0	R_2CH_2 (饱和)	约 1.3
	约 3.0	R_3CH (饱和)	约 1.5



习题解析

1. 化合物 A、B 的分子式均为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ ， $^1\text{H-NMR}$ 显示
 化合物 A： $\delta=2.2$ (五重峰，2H)， $\delta=3.7$ (三重峰，4H)
 化合物 B： $\delta=2.4$ (单峰，6H)

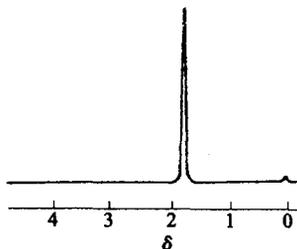
请推测化合物 A、B 的结构式。

解：化合物 A 的结构式： $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

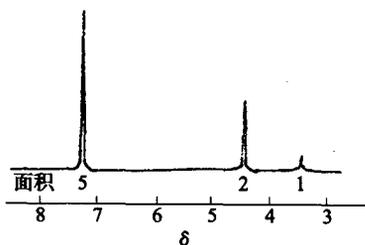
化合物 B 的结构式： $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$

2. 根据 $^1\text{H-NMR}$ 谱图推测下列化合物的结构。

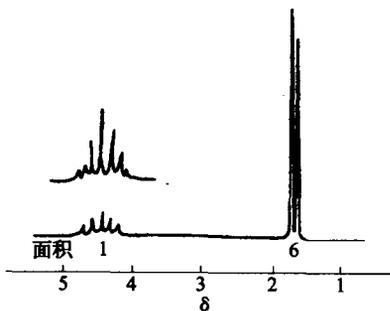
(1) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$



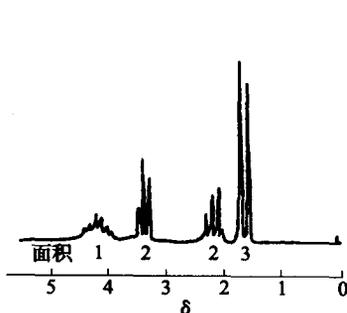
(2) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$



(3) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$



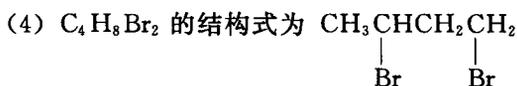
(4) $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$



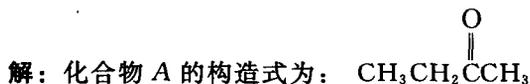
解：(1) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 的结构式为 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$

(2) $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 的结构式为 $-\text{CH}_2\text{OH}$

(3) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的结构式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$

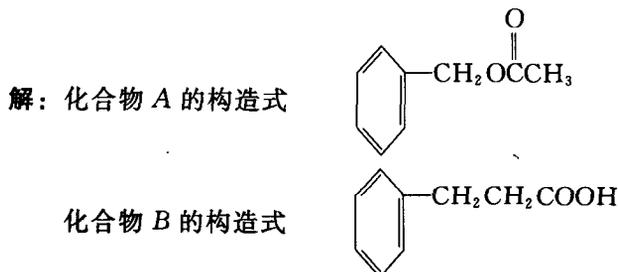


3. 化合物 A 的分子式为 C_4H_8O , 其 IR 谱显示在 $1715cm^{-1}$ 处有强吸收峰; 其 ^1H-NMR 谱显示: 单峰 (3H), 四重峰 (2H), 三重峰 3H。写出化合物 A 的构造式。

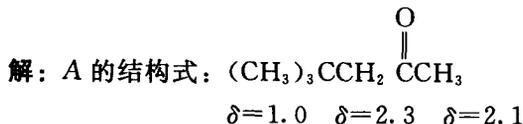


4. 化合物 A、B 的分子式均为 $C_9H_{10}O_2$ 。化合物 A 的 IR 谱图显示: $1742cm^{-1}$, $1232cm^{-1}$, $1028cm^{-1}$, $764cm^{-1}$, $690cm^{-1}$ 处有特征峰; ^1H-NMR 谱显示: $\delta=2.02$ (单峰, 3H), $\delta=5.03$ (单峰, 2H), $\delta=7.26$ (单峰, 5H)。

化合物 B 的 ^1H-NMR 谱显示: $\delta=2.7$ (三重峰, 2H), $\delta=3.2$ (三重峰, 2H), $\delta=7.38$ (单峰, 5H), $\delta=10.09$ (单峰, 1H), 试推测 A、B 的构造式。

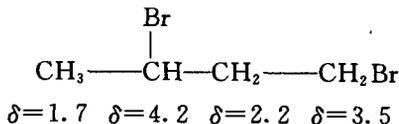


5. 化合物 A 分子式 $C_7H_{14}O$, IR 谱图显示 $1710cm^{-1}$ 处有强吸收峰, ^1H-NMR 有 3 个单峰, $\delta=1.0$ 、 $\delta=2.1$ 、 $\delta=2.3$, 其峰面积之比为 9:3:2, 试推测化合物 A 的结构, 并指出 ^1H-NMR 的归属。



6. 化合物 $C_4H_8Br_2$ 的 ^1H-NMR 谱图显示: $\delta=1.7$ (双重峰, 3H); $\delta=2.2$ (四重峰, 2H); $\delta=3.5$ (三重峰, 2H); $\delta=4.2$ (四重峰, 1H)。试写出该化合物的构造式, 并指出各峰的归属。

解: 该化合物的构造式:



7. 根据光谱数据, 推测下列各化合物的构造。

(1) 分子式: $C_9H_{11}Br$

NMR 谱: $\delta=2.15$ (多重峰, 2H), $\delta=2.75$ (三重峰, 2H),
 $\delta=3.38$ (三重峰, 2H), $\delta=7.22$ (多重峰, 5H)。

(2) 分子式: $C_9H_{10}O$

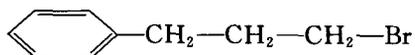
IR 谱: 1705cm^{-1} 强吸收峰

NMR 谱: $\delta=2.0$ (单峰, 3H), $\delta=3.5$ (单峰, 2H), $\delta=7.1$ (多重峰, 5H)。

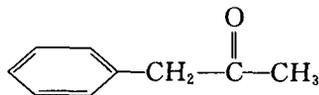
(3) 分子式: $C_{10}H_{14}$

NMR 谱: $\delta=8.0$ (单峰), $\delta=1.0$ (单峰), 强度比为 5 : 9。

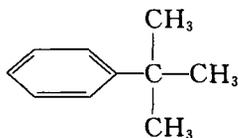
解: (1) $C_9H_{11}Br$ 的结构式:



(2) $C_9H_{10}O$ 的结构式:



(3) $C_{10}H_{14}$ 的结构式:

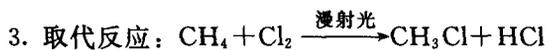
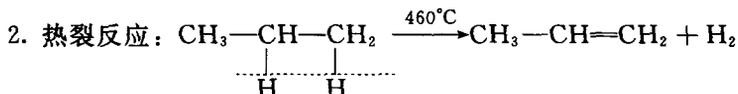
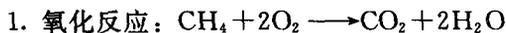


第二章 烃

内容提要

一、烷烃

烷烃的化学性质不活泼，尤其是直链烷烃。它与大多数试剂如强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂及金属钠等都不起反应，或者反应速率缓慢。但是在适当的温度、压力和催化剂的条件下，也可与一些试剂反应。主要有：氧化、热裂和取代等反应。

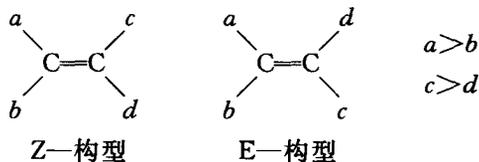


烷烃中的氢原子的反应活泼顺序为 $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$ 。

烷烃的氧化、热裂和取代反应都是自由基反应。自由基反应大多可被高温、光、过氧化物所引发，一般在气相或非极性溶剂中进行。

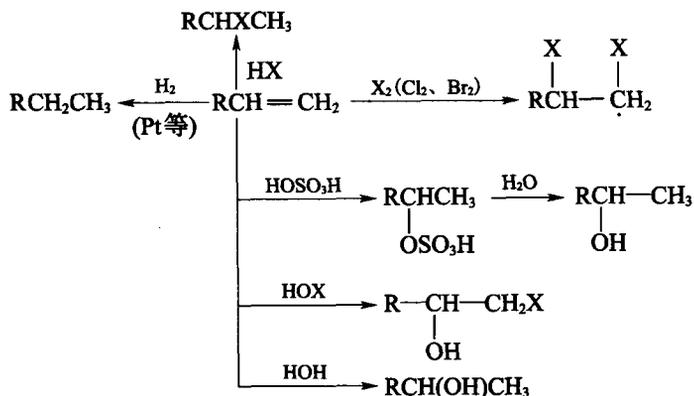
二、烯烃

烯烃有构造异构和顺反异构。构造异构的命名要选含双键的最长碳链为主链，编号时使双键位次尽可能小。顺反异构则根据次序规则命名：



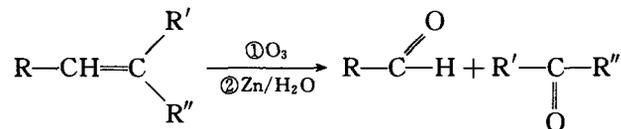
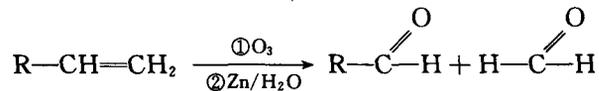
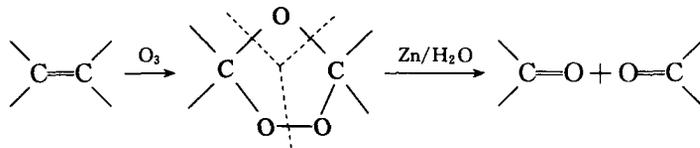
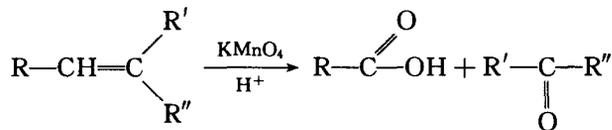
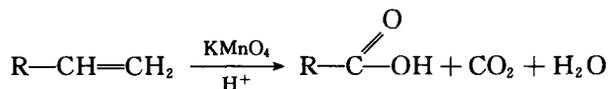
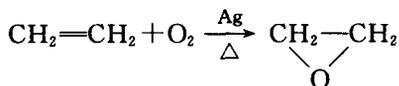
烯烃有加成、氧化和聚合反应， $\alpha\text{-H}$ 有取代反应。

1. 加成反应

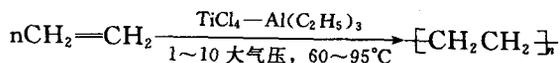


马尔科夫尼可夫 (Markovnikov) 规则：当 HB (B = X⁻、OSO₃H⁻、OH⁻) 与不对称烯烃加成时，H 加在含氢较多的双键碳原子上。

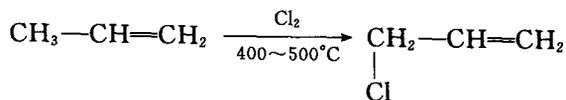
2. 氧化反应



3. 聚合反应



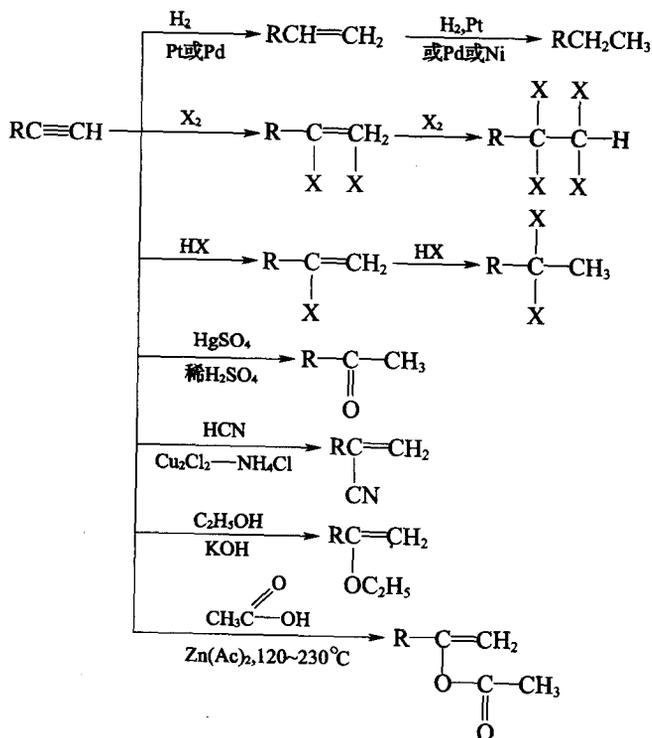
4. α -H 取代反应



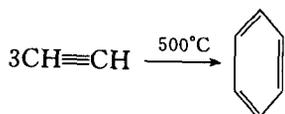
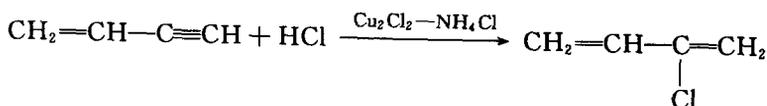
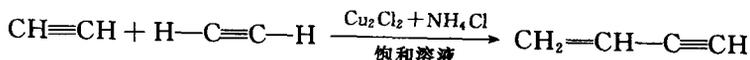
三、炔烃

炔烃有加成、聚合、氧化和活泼氢反应。

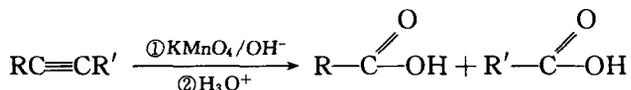
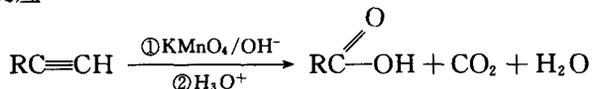
1. 加成反应



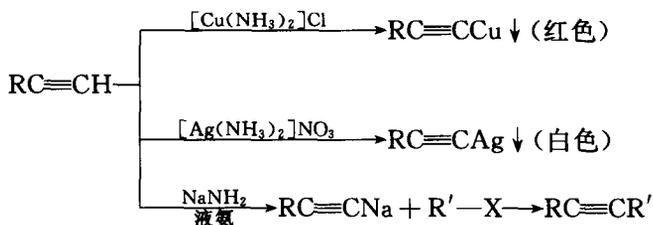
2. 聚合反应



3. 氧化反应

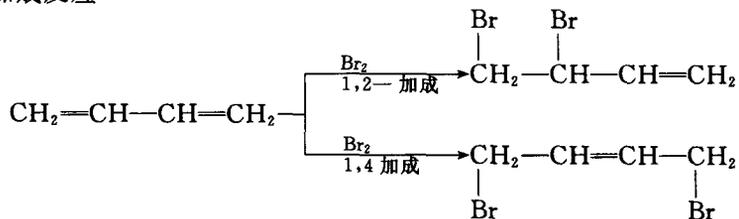


4. 活泼氢反应

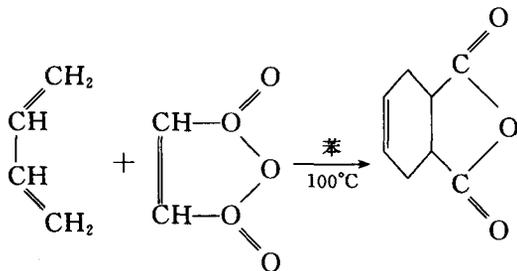


四、共轭二烯烃

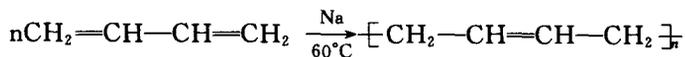
1. 加成反应



2. 双烯合成



3. 聚合反应



五、环烷烃

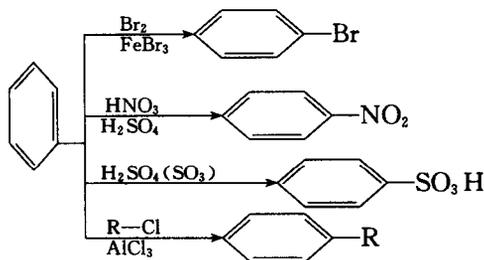
环烷烃有构造异构（环的大小和取代基的位置不同）和顺反异构（两个取代基在环平面的同侧者为顺式，在异侧者为反式。）

大环烷烃的性质与烷烃相似，小环烷烃与烯烃相似，可与 H_2 、 Br_2 、 HX 加成。

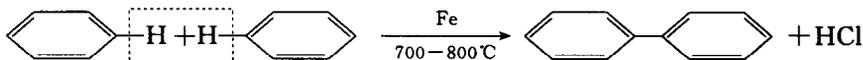
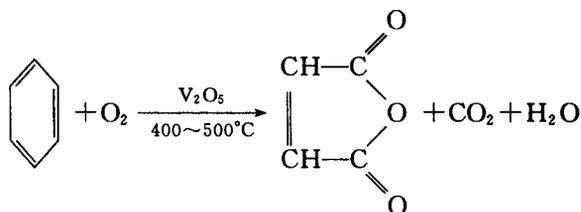
六、芳香烃

(一) 苯环上的反应

1. 取代反应

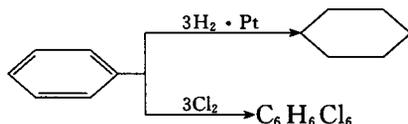


2. 氧化反应



(脱氢反应, 也属氧化反应)

3. 加成反应



(二) 苯环侧链上 α -H 的反应

