

 全国中医药行业高等教育“**十二五**”规划教材



全国高等中医药院校规划教材(第九版)

配套教学用书

有机化学

习题集

(第三版)

主编 林 辉

全国百佳图书出版单位

中国中医药出版社

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材 配套教学用书
全国高等中医药院校规划教材(第九版)

有机化学习题集

(第三版)

主 编 林 辉 (广州中医药大学)

副主编 彭 松 (湖北中医药大学)

武雪芬 (河南中医学院)

张淑蓉 (山西中医学院)

安 飏 (上海中医药大学)

陈胡兰 (成都中医药大学)

李熙灿 (广州中医药大学)

陈 晖 (甘肃中医学院)

中国中医药出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学习题集/林辉主编. —北京: 中国中医药出版社, 2013. 12

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材配套教学用书

ISBN 978-7-5132-1715-6

I. ①有… II. ①林… III. ①有机化学-高等学校-习题集 IV. ①062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013) 第 269210 号

中国中医药出版社出版

北京市朝阳区北三环东路 28 号易亨大厦 16 层

邮政编码 100013

传真 010 64405750

北京时代华都印刷有限公司印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 15.25 字数 336 千字

2013 年 12 月第 3 版 2013 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5132-1715-6

*

定价 25.00 元

网址 www.cptcm.com

如有印装质量问题请与本社出版部调换

版权专有 侵权必究

社长热线 010 64405720

购书热线 010 64065415 010 64065413

书店网址 csln.net/qksd/

官方微博 <http://e.weibo.com/cptcm>

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材
全国高等中医药院校规划教材(第九版) 配套教学用书

《有机化学习题集》编委会

主 编 林 辉 (广州中医药大学)

副主编 彭 松 (湖北中医药大学)

武雪芬 (河南中医学院)

张淑蓉 (山西中医学院)

安 邠 (上海中医药大学)

陈胡兰 (成都中医药大学)

李熙灿 (广州中医药大学)

陈 晖 (甘肃中医学院)

编 委 (以姓氏笔画为序)

万屏南 (江西中医药大学)

牛丽颖 (河北中医学院)

毛近隆 (山东中医药大学)

方 方 (安徽中医药大学)

邓仕任 (辽宁中医药大学)

苏 进 (北京中医药大学)

杨武德 (贵阳中医学院)

李 玲 (湖南中医药大学)

余宇燕 (福建中医药大学)

张 拴 (陕西中医学院)

张立剑 (黑龙江中医药大学)

林玉萍 (云南中医学院)

房 方 (南京中医药大学)

赵 红 (广东药学院)

钟益宁 (广西中医药大学)

高 颖 (长春中医药大学)

前 言

为了全面贯彻落实《国家中长期教育改革和规划纲要（2010 - 2020 年）》、《教育部关于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》和《中医药事业发展“十二五”规划》，依据中医药行业人才培养需求和全国各高等中医药院校教育教学改革新发展，在国家中医药管理局人事教育司的主持下，由国家中医药管理局教材办公室、全国中医药高等教育学会教材建设研究会组织编写的“全国中医药行业高等教育‘十二五’规划教材”（即“全国高等中医药院校规划教材”第九版）出版后，我们组织原教材编委会编写了与上述规划教材配套的教学用书——习题集，目的是使学生对已学过的知识，以习题形式进行复习、巩固和强化，也为学生自我测试学习效果、参加考试提供便利。

习题集所命习题范围与现行全国高等中医药院校本科教学大纲一致，与各规划教材内容一致。习题覆盖教材的全部知识点，对必须熟悉、掌握的“三基”知识和重点内容以变换题型的方法予以强化。内容编排与相应教材的章、节一致，方便学生同步练习，也便于与教材配套复习。题型与各院校各学科现行考试题型一致，同时注意涵盖国家执业中医师、中西医结合医师资格考试题型。命题要求科学、严谨、规范，注意提高学生分析问题、解决问题的能力，临床课程更重视临床能力的培养。为方便学生全面测试学习效果，每章节后均附有参考答案。

本套习题集供高等中医药院校本科生、成人教育学生、执业医师资格考试人员及其他学习中医药人员与教材配套学习和应考复习使用。学习者通过对上述教材的学习和本套习题集的习题练习，可全面掌握各学科的知识技能，顺利通过课程考试和执业医师资格考试，为从事中医药工作打下坚实的基础。

由于考试命题是一项科学性、规范化要求很高的工作，随着教材和教学内容的不断更新与发展，恳请各高等中医药院校师生在使用本套习题集时，不断总结经验，提出宝贵的修改意见，以使本套习题集不断修订提高，更好地适应本科教学和各种考试的需要。

编写说明

本习题集是全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材《有机化学》的配套教学用书。

有机化学是中药类相关专业的重要基础课。作为重要基础课，它不仅要求学生熟悉其基本内容，同时，还要求学生在后续的各门课程中能灵活应用。而本习题集无疑可以加深理解，增强思维，开拓思路以及培养学生解决问题的能力。因此，本习题集是中药及相关专业有机化学教学中不可或缺的教学配套书。

本习题集章节按《有机化学》教材的编排顺序编写。每章包括习题和解答两部分：习题数量及难度与有机化学教学的基本要求相吻合；而解答部分以引导学生的解题思路为目的，详尽地给出了参考答案。当然，有些习题可能存在多种解题途径，但限于篇幅，本书只给出其中之一供参考，同时希望学生能作各种解题尝试。

本习题集的题型多种多样，大致包括选择题、命名题、鉴别题、推断题、完成反应式、合成题等有机化学的传统题型。同时，在最后部分提供了四套综合试题，一方面可以对自己的学习效果进行考核，另一方面可以增强应对考试的能力。

总之，本习题集紧扣教学，难度适中，题量丰富，题型多样。它不仅适用于中药相关专业的学生，同样也适用于其他有志于学习《有机化学》的广大读者。

由于编者的水平和能力有限，错误和疏漏在所难免，恳请广大师生和读者提出宝贵意见，以便再版时修订。

《有机化学习题集》编委会
2013年10月

目 录

第一章 绪论	1
习题	1
参考答案	1
第二章 有机化合物的化学键	4
习题	4
参考答案	6
第三章 烷烃	10
习题	10
参考答案	12
第四章 烯烃	16
习题	16
参考答案	19
第五章 炔烃和二烯烃	23
习题	23
参考答案	25
第六章 脂环烃	29
习题	29
参考答案	30
第七章 芳香烃	33
习题	33
参考答案	38
第八章 旋光异构	47
习题	47
参考答案	52
第九章 卤代烃	58
习题	58
参考答案	65
第十章 醇、酚、醚	75
习题	75
参考答案	81

第十一章 醛、酮、醌	91
习题	91
参考答案	96
第十二章 羧酸及羧酸衍生物	103
习题	103
参考答案	109
第十三章 取代羧酸	119
习题	119
参考答案	122
第十四章 含氮有机化合物	129
习题	129
参考答案	136
第十五章 氨基酸、多肽、蛋白质	150
习题	150
参考答案	152
第十六章 杂环化合物	157
习题	157
参考答案	164
第十七章 糖类化合物	171
习题	171
参考答案	174
第十八章 萜类和甾体化合物	181
习题	181
参考答案	190
综合试题一	198
试题	198
参考答案	202
综合试题二	207
试题	207
参考答案	210
综合试题三	215
试题	215
参考答案	217
综合试题四	222
试题	222
参考答案	229

第一章 绪 论

习 题

1. 简述有机化合物的特点。
2. 简述最早人工合成的有机物及其合成反应。
3. 常用哪些技术手段来鉴定有机物的结构?
4. 试用蛛网式、结构简式和键线式表达 3-甲基己烷的结构。
5. 无机化学与有机化学在化学反应方面有何差异?
6. 无机物和有机物在结构方面有何差异?
7. 无机物和有机物在存在形式上有何差异?
8. 无机物和有机物在溶解性方面有何差异?
9. 哪些物理常数可为有机物的鉴定提供有益信息?
10. 何谓元素定性分析?
11. 为什么要进行元素定量分析?
12. 分子式能否视作某一物质的表达式? 为什么?
13. 哪些有机物可以进行紫外分析?
14. 为什么有机化学是药学专业的重要基础课?
15. 简述中药专业与有机化学的相关性。

参 考 答 案

1.
 - (1) 可燃性。大部分有机物可燃, 仅少部分不可燃。
 - (2) 低沸点、低熔点。
 - (3) 独特的溶解性。根据各自的结构特点, 分别溶于各种不同的溶剂。
 - (4) 反应速度慢。大部分有机反应速度较慢, 仅少部分反应速度快。
 - (5) 副反应多、反应产物复杂。
 - (6) 组成和结构复杂。可由多种元素组成各种分子和高分子化合物, 异构现象十分普遍。

(7)有机化合物的多功能性。一个化合物可以含有多种官能团,从而显示多种特征反应;在生物活性上也可显示多种不同的活性。

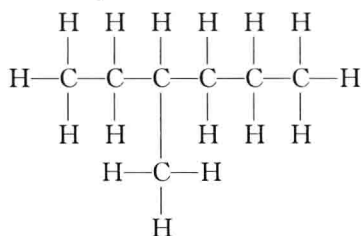
2.

最早人工合成的有机物是尿素。可由氰酸钾和氯化铵反应得氰酸铵,再通过简单加热即可合成尿素。

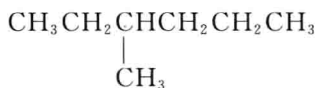
3.

紫外吸收光谱;红外吸收光谱; ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱;质谱;X-Ray 结晶衍射等。

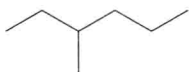
4.



(蛛网式)



(结构简式)



(键线式)

5.

前者因大多是以离子反应为主,故反应速度快。后者通常要经过分子间多个步骤或中间体,才使反应得以完成,从而导致反应速度慢。有机化学反应过程较复杂,因而常易出现各种副反应以及产生许多不同的产物。

6.

无机化合物结构简单,通常分子式即可作为其表达式。而有机化合物则因其存在普遍的同分异构现象,并且随着结构化学和立体化学的发展,化合物的结构变得复杂和精细。

7.

由于无机物大部分以离子键结合,分子间引力较强,排列紧密而有序,因此以固体形式存在较多。有机物绝大部分以共价键结合,分子间的引力较弱,加之分子形状复杂,排列无序,因此其存在的形式较为多样化,有气态、液态、固态、胶体等。

8.

无机物多以离子键结合,一般都易溶于水。有机物以共价键结合,极性较小,大多不易溶于水,通常是根据其各自特征溶于各种不同的溶剂,有相似者相溶之说。

9.

有机物的沸点、熔点、折光率以及它们的色谱特征,如比移值、保留值、相对保留值等都是物质固有的性质,可据此作为鉴定的有益信息。随着波谱和质谱技术的发展,目前有

机化合物的鉴定已愈来愈依靠这些技术。

10.

元素定性分析是指通过一定的方法对化合物的元素组成进行分析的过程,通过元素的定性分析,可以了解化合物的元素组成,这些在其结构分析鉴定时是十分重要的信息。

11.

通过元素的定量分析可为确定有机物的实验式提供依据,并为其分子式的建立奠定基础。

12.

有机物存在极为普遍的同分异构现象,因此分子式不能作为某一物质的代表式,只有结构式才能代表某个物质。

13.

具有共轭体系的有机物可以进行紫外分析。因为它们的 π 电子可以在近紫外区中吸收某特定波长的能量,产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的电子跃迁,所形成的紫外吸收光谱是有机物结构分析的依据。

14.

(1)药物中绝大部分都是有机化合物。

(2)药效和药理学都是针对有机物展开研究的。

(3)药物分析的对象都是以有机物为对象。

(4)药代动力学研究更是以有机物为对象。

(5)药物标准的建立、药物质量的控制也都是以有机物为主要对象。

(6)开展有机合成是新药研制的重要手段。

(7)药学专业所开设的许多专业基础课和专业课都是以有机化学作为其前期课程。

15.

(1)中药所含的各种成分,特别是有效成分,绝大部分是有机物。

(2)中药药理和中药的药代动力学无论是其研究对象或是研究设计等都离不开有机物的研究。

(3)中药现代化中所关注的热点,中药制剂工艺、剂型、中药标准及质量控制、质量标准等都与有机物密切相关,其中有些可认为是有机化学的分支课程。

(4)中药专业中的许多课程包括中药化学、中药鉴定、中药药理、中药分析、中药制剂以及相关的基础课都与有机物相关。

第二章 有机化合物的化学键

习 题

1. 选择题:

(1) 依照分子轨道学说, 由原子轨道组成分子轨道所需遵循的原则是:

- A. 能量相近原则
- B. 最大重叠原则
- C. 对称性原则
- D. 电子配对原则

(2) 下列化合物中, 沸点最高的是:

- A. CH_3CH_3
- B. CH_3OH
- C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- D. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

(3) 碘溶解在丙酮中不显紫色, 是因为两者之间形成了:

- A. 氢键
- B. 电荷转移络合物
- C. 包合物
- D. 胶团

(4) 丙烯分子中存在的电性效应是:

- A. 诱导效应
- B. $\pi-\pi$ 共轭效应
- C. $p-\pi$ 共轭效应
- D. $\sigma-\pi$ 超共轭效应

(5) 下列关于键能正确的说法是:

- A. 键能是共价键强度的量度
- B. 对于双原子分子而言, 其键能就是该键的离解能
- C. 对于多原子分子而言, 其键能则是断裂分子中相同类型共价键所需能量的均值
- D. 键能越大, 表明所形成的键越牢固

(6) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ 分子中碳原子的杂化方式有:

- A. sp^2
- B. sp^3
- C. sp^4
- D. sp

(7) 下列说法中错误的是:

- A. 价键理论认为共价键是由两个自旋方向相反的电子配对形成的
- B. 分子轨道理论以形成共价键的电子是分布在整个分子之中的观点为着眼点
- C. 共振论是描述电子离域的一种简便方法
- D. 共振论是对分子轨道理论的一种补充和发展

(8) 下列化合物中偶极矩为零的是:

A. H_2O

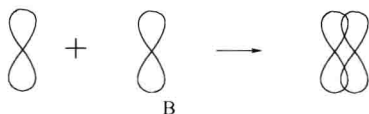
B. HF

C. CCl_4

D. CH_3OH

2. 共价键的形成本质可用哪两种理论来解释? 这两种理论的着眼点有何不同?

3. 两个 p 轨道能以下列 A 或者 B 的方式重叠形成 π 键或 σ 键, 哪一种重叠方式形成 π 键? 哪一种重叠方式形成 σ 键? 如何区分两者?



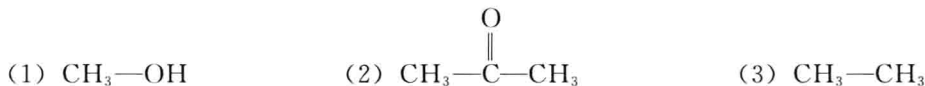
4. 有机化合物分子中常见的轨道杂化方式有哪些?

5. 可用以反映共价键本质和特性的参数有哪些?

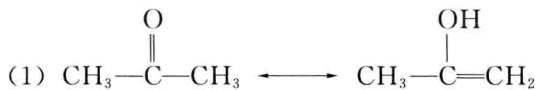
6. 名词解释:

(1) 化学键 (2) 共振结构式 (3) 电性效应 (4) 诱导效应 (5) 共轭效应
(6) 超共轭效应 (7) 氢键 (8) 电荷转移络合物 (9) 包合物 (10) 离域电子

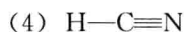
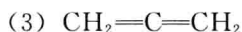
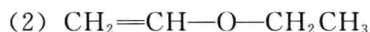
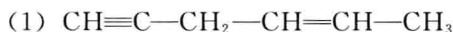
7. 下列何种纯物质在液体状态下可形成氢键? 在液体状态下不形成氢键的物质中, 何者可在水中形成氢键?



8. 依据共振论, 判断下列各式中哪些是错误的?

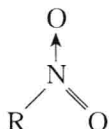


9. 指出下列化合物中各原子的杂化轨道类型(氢原子除外):



10. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 的沸点分别为 78°C 和 34.6°C , 试解释原因。

11. 硝基化合物结构式的一种表示方法如下:



物理实验结果表明:两个氮氧键的键长相等,既不同于 $\text{N}-\text{O}$ 单键,也不同于 $\text{N}=\text{O}$ 双键,试用共振论解释这种情况。

12. 指出下列分子中存在的共轭体系类型:

(1) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$

13. 填空:

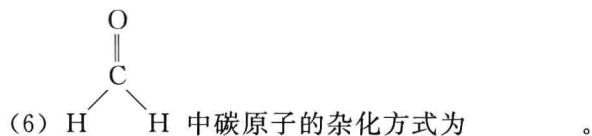
(1) 以叁键连接的两个碳原子之间的电子总数为_____。

(2) 通过原子间电子转移所形成的化学键为_____。

(3) 形状像哑铃的原子轨道是_____。

(4) 甲烷分子中的四个共价键均为_____键。

(5) sp^3 杂化轨道的空间形状为_____。



参 考 答 案

1.

(1) ABC (2) C (3) B (4) AD (5) ABCD (6) ABD (7) D (8) C

2.

价键理论和分子轨道理论。价键理论认为共价键是由两个自旋方向相反的电子配对形成的,分子中的价电子被定域在两个成键原子之间的区域内。分子轨道理论则是以形成共价键的电子是分布在整个分子之中这样的观点为着眼点,考虑到了全部原子轨道之间的相互作用。

3.

依照原子轨道重叠的方式不同,化合物分子中的共价键可分为 π 键(B)和 σ 键(A)两种类型。

σ 键中原子轨道沿键轴方向,以“头碰头”的方式发生重叠。其特点是:在键轴方向上进行最大程度的重叠,可以自由旋转,形成的价键比较牢固。

原子轨道从侧面以“肩并肩”的方式重叠交盖所形成的共价键称为 π 键。 π 键的特点是:在 σ 键的基础上构建,因而只能与 σ 键共存;不能自由旋转,重叠程度小,不牢固,易断裂,是化学反应易发生的部位。

4.

有机化合物分子中常见的杂化方式有： sp^3 杂化（如乙烷中的碳原子）、 sp^2 杂化（如乙烯中的碳原子）和 sp 杂化（如乙炔中的碳原子）。详见教材相关章节。

5.

反映共价键本质和特性的参数有键能、键长和键角等。

6.

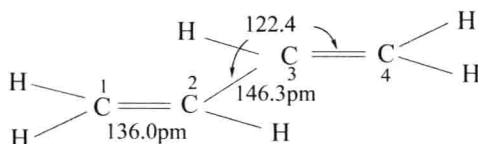
(1) 化学键：化合物分子中，相邻原子（两个或多个）间的相互作用称为化学键。

(2) 共振结构式：根据共振的理论，一个分子、离子或自由基如按价键理论可写成两个或更多个仅在电子排布上不同的结构式，并以不同的几率不断地出现，这些结构式即称为共振结构式。

(3) 电性效应：有机化合物分子中，影响电子分布的诱导效应、共轭效应等统称为电性效应。

(4) 诱导效应：在共价键中，由于成键原子（或基团）的电负性不相同，使得共价键两端或整个分子的正负电荷分配不平衡，导致电子云向一侧成键原子方向偏移的现象，称为诱导效应。

(5) 共轭效应：1,3-丁二烯是共轭体系简单而典型的代表，其分子结构如下图所示：

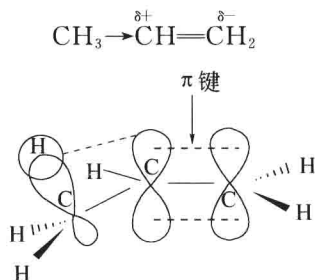


1,3-丁二烯分子中，四个碳原子均为 sp^2 杂化，除形成位于同一平面的三个 C—C σ 键和六个 C—H σ 键之外，每个碳原子上还有一个未参与杂化的 p 电子，在垂直于 σ 键的平面上，侧面平行重叠形成两个 π 键。这种 p 轨道之间的重叠不仅仅限于 C_1 与 C_2 、 C_3 与 C_4 之间， C_2 与 C_3 间也发生了一定程度的重叠。这种重叠方式的结果是每一对 p 电子不只是被两个碳原子所吸引，而是被四个碳原子所吸引。 π 电子则有更大的活动范围，它分布在整个分子中而不是局限于相邻的两个原子之间。此时 1,3-丁二烯分子中发生了一些物理性质和化学性质的改变，如键长平均化（乙烷和乙烯分子中 C—C 键和 C=C 键的键长分别为 154 pm 和 134 pm，而 1,3-丁二烯分子中，C—C 键的键长为 146 pm，C=C 键的键长为 136 pm，其双键要长于一般的单键，单键要短于一般的单键）、内能降低以及折光率增高等。像这种由于分子中共轭体系的存在致使分子中电子发生平均化的效应，称为共轭效应，也称为电子离域效应（常用 C 表示）。

(6) 超共轭效应：碳氢 σ 键与 π 键之间发生电子离域形成的 σ - π 共轭体系是一种超共轭体系，由超共轭体系引发的电性效应，称为“超共轭效应”（hyperconjugative effect）。产生超共轭效应的原因与 C—H 键的性质及碳原子的杂化方式有关，以丙烯为例说明。

丙烯分子甲基碳原子有四个 sp^3 杂化轨道，其中三个轨道与氢原子的 1s 轨道重叠形成 C—H σ 键，一个轨道与双键碳原子的一个 sp^2 杂化轨道形成 C—C σ 键。C—H 键中

由于氢原子很小,对电子云的引力很弱,它们与 π 键或 p 轨道相连时,C—H 键的电子云会向双键或 p 轨道偏移,电子发生一定程度的离域,由于 C—H 键电子云与 p 轨道间并不完全平行,故这种电子离域的程度较小。丙烯分子中的甲基表现出的超共轭效应导致双键发生极化。



超共轭效应的强弱与分子中和 π 键发生共轭的 C—H 键的数目有关。参与共轭的 C—H 键数目越多,则发生的超共轭效应也越强。

除了 σ - π 超共轭体系之外,分子中还存在 σ -p 超共轭,C—H σ 键与相邻原子上的 p 轨道发生超共轭。总的说来,超共轭效应所起的影响比共轭效应小得多,在物理或化学性质上的表现不如共轭效应明显,但它在解释某些化合物的现象时,仍有着十分重要的作用。

(7)氢键:在化合物分子中,当氢原子和电负性很强而半径很小的原子(如 N、O、F 等)以共价键结合时,两原子的共用电子对强烈地偏向于强电负性的原子,“裸露”出氢原子核。此时如果氢原子附近存在含未成键孤对电子的原子或基团,例如 N、O、F 或 —OH、—COOH、—NO₂、—NO、—CONH₂ 等,它们之间便会相互靠近、相互吸引,这种静电吸引作用称为氢键。

(8)电荷转移络合物:是电荷从一个化合物分子转移到另一个化合物分子所形成的一种键能很弱的络合物。

(9)包合物:是一类由主体分子和客体分子作用形成的独特形式的络合物,又称为包藏物、加合物或包含物。在包合物中,主体分子通常具有或能够形成一较大空腔的晶格,它可以容纳客体分子而将其包含在内。当二者靠近时,客体分子便可以进入此空腔形成包合物。

(10)离域电子:指化合物分子中,离开原有的区域,在更大的范围内运动的电子。

7.

在液体状态下可形成氢键者:(1)、(5)。

在液体状态下不形成氢键、但在水中可形成氢键者:(2)、(4)。

8.

(1)错。原子的相对位置发生了改变。

(3)错。未成对电子数不同。

9.

(1)叁键两端碳原子是 sp 杂化,双键两端碳原子是 sp^2 杂化,其他碳原子为 sp^3 杂化。

(2) 双键两端碳原子是 sp^2 杂化, 其他碳原子为 sp^3 杂化, 氧原子为 sp^3 杂化。

(3) 两端碳原子是 sp^2 杂化, 中间碳原子是 sp 杂化。

(4) 碳原子和氮原子均为 sp 杂化。

(5) 所有碳原子均为 sp^3 杂化。

(6) 苯环上碳原子均为 sp^2 杂化, 甲基碳为 sp^3 杂化。

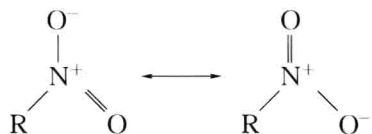
注: 碳原子的杂化状态可以由碳原子连接的 π 键数确定, 连接一个 π 键的碳原子是 sp^2 杂化, 连接二个 π 键的碳原子是 sp 杂化, 没有连接 π 键的碳原子是 sp^3 杂化。

10.

CH_3CH_2OH 分子间能形成氢键缔合, 增加了分子间的作用力, 故沸点要高于不能形成分子间氢键的 CH_3OCH_3 。

11.

硝基化合物中存在着以下共振结构:



12.

(1) σ, π -超共轭体系; (2) π, π -共轭体系; (3) p, π -共轭体系。

13.

(1) 6 个; (2) 离子键; (3) p 轨道; (4) σ 键; (5) 正四面体; (6) sp^2 杂化。