

高等学校教学用书

有机化学 解题技巧

文献 郭保国 杜美菊 主编

北京师范大学出版社

高等学校教学用书

有机化学解题技巧

赵文献 郭保国 杜美菊 主编

北京师范大学出版社

副主编 （以姓氏笔划为序）

张永新 张国安 李建平 金庆峰 林纪辰 郭鸿文
黄建华

作者 （以姓氏笔划为序）

王如定	王承业	邓和秋	毛燕梅	包秀云	孙占怀
吕守茂	刘清福	刘聚胜	杜美菊	李忠	李伟华
李建平	张永新	张国安	张淑娴	张湛赋	杨珈
杨中祥	杨风龄	孟双明	郑玉范	金庆峰	林纪辰
林沛和	赵文献	赵明根	郝南明	陶文成	郭保国
郭鸿文	黄丹	黄建华	曹钊	曹克广	曹建国
梁鸿	符国富	谢国豪	盛恩宏	彭大权	彭学垣

（京）新登字160号

高等学校教学用书

有机化学解题技巧

赵文献 郭保国 杜美菊 主编

北京师范大学出版社出版

河南第一新华印刷厂印刷

850×1168毫米 大32开本 17印张 450千字

1993年6月第1版 1993年6月第1次印刷

印数 1—12500册

书号ISBN7-303-02282-1/0·167 定价8.00元

序 言

有机化学同其它自然科学一样，其任务有二：一是认识世界，二是改造世界。有机化学是其它很多学科的基础，故理、工、农、医等各类院校的许多专业均开设有机化学课程。

对于人类已积累起来的知识和理论，我们要相信，但不能迷信，不相信则无法继承，迷信则不能创新。对于有机化学已有的知识和理论，也应抱同样的态度，首先是相信，是学习，是继承。了解其全貌和实质，掌握其精髓，然后是发扬光大，改进、完善和创新。

有机化学的教与学也有三个相互关联的重要环节，讲授、实验和练习。多做练习无疑是掌握有机化学的基本知识和理论、提高分析问题和解决问题能力、发展学生智力所不可缺少的手段。就目前情况而言，可供讲授和实验的教材都有许多种，但可供做练习或习题课的合适教材却没有，因此，《有机化学解题技巧》一书的出版，正弥补了这种不足，将对有机化学的教与学起到重要的作用。

这本书每章均对基本概念和基础知识给予了概括的介绍，对各种解题技巧进行了讨论，并举例加以说明，也提供了大量的练习题供练习用，且附有答案，选取的练习题，均具有典型性、代表性，由易到难，循序渐进，故该书也便于自学。

现有的教科书就其编写而言，有的是独著，有的是集体编写，二者各有其优缺点，前者文字和风格统一，但局限于一人之见，往往失之于偏颇，后者能集思广益，但难以做到文字和风格的统一。本书系三十余所院校的教师集体编写，在文字和风格上

比较统一，实属难能可贵。

一本教材能否被广泛采用，其寿命是长是短，首先在于它的创新性和实用性，在于它的特色，还在于它能否跟上时代的步伐，在不断地修改、完善和提高。衷心祝愿这本书能在图书的百花园中长开不谢，芬芳永住。

蔡 崑

92.5.于河南新乡

编 者 的 话

《有机化学解题技巧》是根据国家教委师范教育司领导的指示和要求,结合当前各类本、专科《有机化学》教学的需要,由多所大学、学院、师专、教院化学系、化工系、化生系等长期在第一线任教的有丰富教学经验的教师,根据自己多年来教学的体会编写的具有自身特色和风格的教科书,是主要讲解解答有机化学习题技巧和方法的书。

《有机化学》是各类本、专科院校化学、化工、生物等专业必修的基础课程。该课程难教难学是我们共同的体会。我们认为其原因是:(i) 课程本身的特点:实践性很强,说理性较高,内容浩瀚;注重基本概念和解题技巧,而这种技巧是散现在教材中,学生感到不易把握。(ii) 内容多、课时少,主讲教师不可能针对各类疑难问题展开详述。

在多年的教学实践中我们体验到,要掌握有机化学的基础知识、基本概念和基础理论,提高分析问题和解决问题的能力,多做习题无疑是不可缺少的手段。按照国家教委一九八九年四月下达的教学大纲“教学建议”中“认真上好习题课,组织好课堂讨论,帮助学生掌握学习有机化学的规律,提高学生自学、书写和口头表达能力”的精神,各校不同程度地开设了习题课。然而,长期以来,因没有合适的习题课教材,时讲时停,起不到应有的作用。为此,我们结合有机化学教学的实际,经众多编者反复修改、补充,编著了此书。旨在给学生一把打开学习《有机化学》的钥匙。如果真的能成为一把钥匙,我们将感到欣慰。

学生对大学有机化学课程的理解可能并不困难,但对于所学

知识的实际运用则经常会遇到问题。多解习题无疑是掌握和巩固有机化学知识，从而解决上述问题的有效方法之一。对于初学者来说，这一点尤为重要。解答习题，不仅能训练学生分析与解决问题的能力，还能帮助他们巩固和加深对基本概念和理论的理解，是学好有机化学的必由之路。因此，历来为人们所重视。但是根据编者多年来的教学经验，相当一部分同学不能灵活运用已掌握的知识进行解题，尤其是碰到难题就手足无措，不知如何“下手”。这些同学对解答有机化学习题缺乏应有的技巧。实践证明，单纯依靠有机化学知识的堆积，而不掌握解题技巧是不行的。本书是针对这一情况而编著的。目的在于为读者提供一种解答有机化学习题的方法和技巧。提高解题速度和准确性，提高教学质量，起到抛砖引玉的作用。

本书比较全面地分析、总结了各类有机化学习题的解题方法和技巧。书中对各种解题技巧分别进行了讨论，并举例加以说明，有利于教与学；有习题，供练习运用；有参考答案，便于自学；各章后均编配有单元测试题和参考答案供读者选用。书后附有全国部分省市上、下学期有机化学期末考试题和参考答案，供读者复习时参考。

本书可作为各类本、专科开设《有机化学》课程院校的习题课教课书。也供高校青年教师、科技人员及报考硕士研究生的同志们参考。同时亦是本、专科函授学员自学《有机化学》的良师益友。

本书按官能团体系编排，共分二十一章。所涉及的内容，主要是依据国家教委颁发的综合性大学、师范院校《有机化学教学大纲》的内容和要求，参考近年国内外通用教材中的习题而编著的。其中绝大部分内容已在各编者所在院校的教学中使用。为了教学的方便，每章开始对本章的目的要求，有关基本概念、基础知识，均予概括介绍。例题、练习题的选取，尽量有典型性，代

表性，内容力求由浅入深，循序渐进。需要指出的是，由于有机反应的复杂性，答案可能有多个。我们给出的并不是唯一的，解法也不一定是最佳的。只是供读者学习参考。

除主编单位外，参加本书编著的单位有：郑州大学，河南师范大学，中州大学，河南医科大学，河南职业技术师院，西安联大师范学院，南阳师专，许昌师专，驻马店师专，商丘教育学院，商丘农专，河北承德石油高等专科学校，邢台师专，沧州师专，衡水师专，新疆建设兵团师专，咸宁师专，四川重庆师专，内蒙古包头师专，海拉尔师专，吉林延边师专，湖南娄底师专，郴州师专，海南通什师专，山西雁北师专，江苏盐城师专，南通师专，浙江丹山师专，甘肃庆阳师专，云南文山师专，黑龙江呼兰师专，江西吉安师专，江西上饶师专，安徽巢湖师专，山西忻州师专。（排名不分先后）

本书的编著结构并非与任何有机教材的结构都相适应的。但是根据编者多年来的经验，用此书配合以下四种有机化学教本（该书包括四种教本对应章节的所有习题类型）还算比较满意。

东北师大等五院校合编：《有机化学》高教育出版社，第二版；

汪小兰：《有机化学》高教育出版社，第二版；

蔡崑等编：《有机化学》河南大学出版社；

谷亨杰等编：《有机化学》高教育出版社。

在本书的编著过程中，得到了我国有机化学家，河南师范大学化学系蔡崑教授的热情鼓励和指教，并亲自为本书写了“序”。也得到了国家教委师范教育司领导及主编单位——商丘师专化生系领导、校领导的大力支持和帮助，在此深表感谢。

限于水平，书中不妥之处，敬希广大读者批评指正。

作者

一九九二年五月

目 录

编者的话	(1)
第一章 烷烃	(1)
§1.1 目的要求	(1)
§1.2 内容小结	(1)
§1.3 学生作业中常见问题分析	(2)
§1.4 各类习题解析	(3)
§1.5 本章测试题	(8)
§1.6 本章课堂练习题、测试题参考答案	(9)
第二章 单烯烃	(13)
第三章 炔烃和二烯烃	(29)
第四章 脂环烃	(49)
第五章 对映异构	(65)
第六章 芳烃	(82)
第七章 光谱鉴定	(112)
第八章 卤代烃	(131)
第九章 醇、酚、醚	(159)
第十章 醛和酮	(194)
第十一章 羧酸	(229)
第十二章 羧酸衍生物	(256)
第十三章 含氮化合物	(282)
第十四章 含硫和含磷有机化合物	(326)

第十五章	元素有机化合物	(334)
第十六章	周环反应	(339)
第十七章	杂环化合物	(345)
第十八章	碳水化合物	(363)
第十九章	氨基酸和蛋白质	(392)
第二十章	萜类和甾族化合物	(406)
第二十一章	合成高分子化合物	(412)
全国部分省市上、下学期有机化学期末考试题		
和参考答案		(428)

第一章 烷 烃

1-1 目的要求:

1. 重点掌握烷烃的系统命名法,并能熟练地由名称写出结构式。
2. 掌握同分异构现象并能熟练地推写出烷烃的各种同分异构体
3. 能用分子间力的观点解释烷烃的沸点、熔点的变化规律。
4. 掌握烷烃的卤代反应——游离基反应的条件、历程及游离基的稳定性。
5. 能用纽曼投影式写出烷烃的不同构象并能比较其各种构象的稳定性。

1-2 内容小结:

1. 烷烃的异构现象是由于分子中碳链不同而产生的,因此按一定的方法写出不同的碳链即可得到烷烃的各种异构体。推写异构体时常用简式表示。

2. 烷烃的系统命名法

(1) 选择一个最长的碳链作主链,支链作取代基,据主链所含碳原子数称某烷。

若有等长碳链可作主链时,则应选择含支链较多者为主链。

(2) 从距支链最近端将主链碳原子编号。

若主链两端等距离含有支链时,则编号从距第三个取代基近端开始。

(3) 名字书写时,取代基在前,主链名在后。写取代基时,要连同其位次。相同的取代基要合并但位次及个数必须写明。先

后顺序是小基团在前，大基团在后。位次与基团间及基团与基团间均需加短横线“—”。

(4) 取代基的名称多用普通名，只有很复杂的取代基才用系统名称。

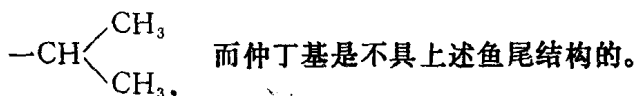
3. 烷烃分子的 σ 键可以自由旋转，由于 σ 键的旋转而产生的分子间原子在空间的不同排布形象叫构象，构象有无数种，但常写几种极限式。在各种构象中基团或原子相距较远时能量低而稳定，在纽曼投影式中，以对位交叉式为最稳定。

4. 烷烃中只含有较稳定的 C—C σ 键和 C—H σ 键，所以烷烃表现出很大的稳定性。烷烃的卤代反应，是在光照下发生的游离基取代反应。其历程包括：引发、传递及终止三个阶段，各种不同 H 的卤代活性为 $3^\circ\text{—H} > 2^\circ\text{—H} > 1^\circ\text{—H}$ ，这是由相应的游离基的稳定性决定的。但卤代产物的多少，不仅决定于该类氢的活性还决定于同类 H 的数目。

1-3 学生作业中常见问题分析：

1. 异丁基和仲丁基混淆。

分析：这类错误的产生是有些同学没有掌握常见烷基的名称。另外异某基具有鱼尾结构的特点，即至少要含有异丙基结构



2. 主链选择与编号易出现错误。

分析：这类错误的成因是不细心、不认真产生的。主链选择时遇有等长链或缩写或碳链写曲折时，一不小心即会出错。而编号时的错误多出现于多取代基的情况。

3. 推写同分异构体时，易遗漏。

分析：这类错误主要是没有掌握异构体推导的逻辑推理方

法,书写时无规律造成的。

4. 比较烷烃沸点的高低错误。

分析:这类错误是没有掌握沸点随分子量增大而增加,只有同分异构体时,才随支链增多而降低。错误认为正庚烷的沸点高于2,3-二甲基己烷。

5. 不能正确预测各种卤代产物的多少。

分析:卤代产物的多少不仅决定于各类H的活泼性,而且还与同类H的数目有关,大多数错误是由忽视了后者而造成的。

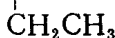
6. 书写游离基历程的错误。

分析:这类错误一是因没有掌握发生的条件,二是没能写出各种可能生成的游离基和产物。

1-4 各类习题解析:

一、命名

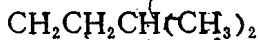
例 1 写出 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 的系统名称:



(1) 分析与解题技巧:解这类题时要严格按命名法则命名,但对于出现一端带有异丙基和乙基时,主链一定选在异丙基上。另外对缩写的形式要清晰。取代基位次及数目均要写全,最后可检查一下总的碳数以防漏掉取代基。

(2) 解答:2,5-二甲基-3-乙基己烷。

(3) 练习题 1. 用系统命名法命名:



① $\text{CH}_3\text{CHCH}-\text{CH}_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ② $\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$

$$\begin{array}{cc} \text{CH}_2\text{CH}_3 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

例 2 用甲烷衍生物命名法命名: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

(1) 分析:该命名法是以甲烷为母体。将其余碳均作为取代

基，各取代基按由小到大顺序写出即可。

(2) 解答：二甲基乙基甲烷。

✓ (3) 解题技巧：用衍生物命名法命名时，原则上结构式的任一个碳均可作母体，但若中心碳即母体选不好时，将给命名带来困难。作这类题的技巧是选取一个支链较多的碳为母体，这样可以使取代基简化，方便命名。

(4) 练习题：2. 用甲烷衍生物法命名：

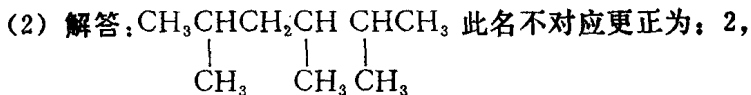


二：由名称或限定条件写结构式：

例 3 写出2、4、5-三甲基己烷的结构式，该名称是否符合系统命名法，不符时请更正。

(1) 解题方法和技巧：

解这类题的方法为先写出母体碳链，然后连上取代基，最后将不足四价的碳均加上氢。但更方便的方法是，在写母体时，除有取代基碳外，其余均写为饱和碳即四价碳，而后将取代基连于空下的位置上即可。最后按写出的结构式用系统命名法命名，以检验原名称是否对，不对时，给以更正。



3, 5-三甲基己烷。

(3) 练习题 3. 写出下列物质的结构式：

① 2, 2, 3, 3-四甲基丁烷

② 2-甲基-3-乙基-4-正丁基十一烷。

例 4 写出分子量为72，只含有 1°—C 和 4°—C 的烷烃的结构式。

(1) 分析与解题技巧：

解这类题首先必须由烷烃通式据分子量求出分子式，而后据题中条件写出结构式，为了确定作题的正确性，最后要检验一下。

(2) 解答：由 C_nH_{2n+2} 得 $12n+2n+2=72$

即 $n=5$ 、该烷烃分子式为 C_5H_{12} 。因只含有 $1^\circ-C$ 和 $4^\circ-C$ ，故其结构式为 $C(CH_3)_4$ 。

(3) 练习题 4:

① 写出分子量为 58，仅含 $1^\circ-H$ 和 $2^\circ-H$ 的烷烃结构式。

② 写出由两个乙基和一个异丙基构成的烷烃的结构式。

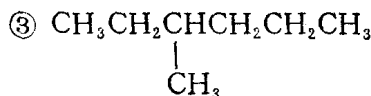
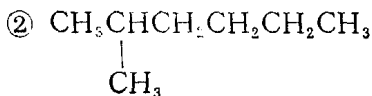
三、推导同分异构体。

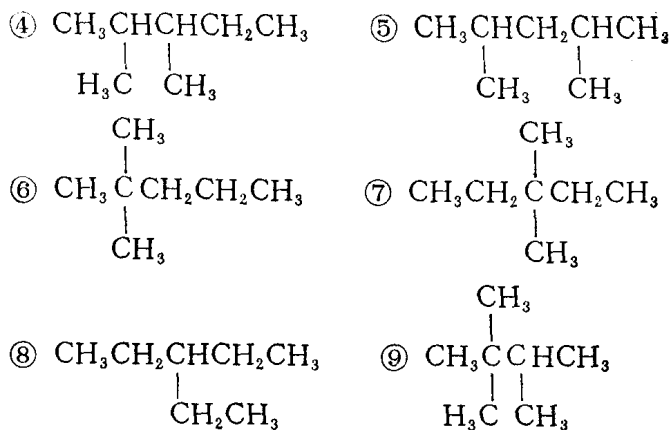
例 5 试写出庚烷(C_7H_{16})所有的同分异构体的结构式。

(1) 分析与解题技巧:

烷烃的同分异构体只有碳干异构，推写的具体方法是先写出最长的碳链得主链为最长的异构体，而后写出少一个碳的主链，将余下的一个碳作为取代基，依次分别连于不同主链碳上，即可得出主链少一个碳的各种异构体。然后再写出少 2 个碳的主链，将少写的 2 个碳作为 2 个取代基依次分别连于不同主链碳上及同一主链碳上，再将少写的 2 个碳作为一个取代基分别连于主链碳上即可得到主链少 2 个碳的异构体。依次写下去即可得到所有的异构体。但需注意，这种逻辑推写法，在后写的异构体中新形成的主链均少于前一类的主链碳数。另外为避免重复每一异构体可给一系统名称，只要名称不重复，结构式就不会重复，这样不仅检验了同分异构体是否有重复，同时练习了系统命名法。

(2) 解答：① $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$





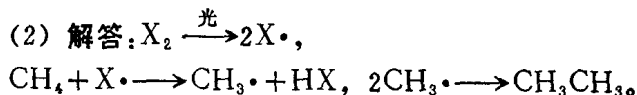
(3) 练习题 5:

写出分子式为 C_6H_{14} 的所有同分异构体的结构式。

四、关于卤代反应:

例 6 用反应历程解释甲烷光照卤代时,为什么有少量乙烷生成?

1) 分析: 要求用反应历程解释,则首先必须对甲烷卤代的游离基历程很熟练,而乙烷是由于甲基游离基的双基偶合而生成的。



(3) 解题方法和技巧:

解这类题除掌握历程外,还要掌握反应条件如光照、高温只在反应的开始阶段诱发反应。而中间的传递阶段是决定主要产物生成的,最后终止步骤是产生付反应产物的主要步骤。

(4) 练习题 6:

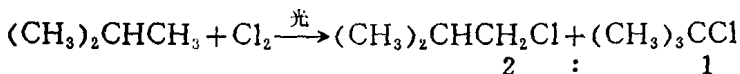
写出甲烷光照溴代的反应历程。

例 7 写出异丁烷光照的一氯代产物及大概比例。

(1) 分析与解题技巧:

烷烃光照的一氯代产物决定于烷烃中氢的种类，即有几种不等性的氢原子则可能生成几种一氯代产物，而产物比例的大小，主要决定于各类氢的相对活性也即生成的相应游离基的稳定性，还决定于各类氢的数目。在异丁烷中只有伯氢和叔氢，按活泼性比较，前者比后者为 1:4.5、而氢的数目，前者有 9 个，后者只有 1 个，故产物中的比例前者比后者为 2:1。

(2) 解答：



3) 练习题 7:

试比较异戊烷所形成的各种游离基的稳定性。

五、烷烃的物理性质：

例 8 按沸点由高到低顺序排列下列物质：①壬烷。②2-甲基辛烷 ③3,3,4-三甲基庚烷 ④辛烷 ⑤2-甲基庚烷。⑥2,3-二甲基己烷

(1) 分析与解题方法和技巧：

在非极性的烷烃中，分子间力只有色散力。而色散力是随分子量增大而递升的，故沸点也递升。色散力微弱是近距离力，所以在同分异构体中随支链增多而递减，则沸点也递减。

(2) 解答：③3,3,4-三甲基庚烷 > ①壬烷 > ②2-甲基辛烷 > ④辛烷 > ⑤2-甲基庚烷 > ⑥2,3-二甲基己烷。

(3) 练习题 8:

不查表、排出下列烷烃沸点的高低次序：

- | | |
|---|--|
| a. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | b. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ |
| c. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ | d. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ |
| e. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ | |

六、关于烷烃的构象：

例 9 用纽曼投影式表示出戊烷绕 $\text{C}_2\sim\text{C}_3\sigma$ 键旋转的最稳定