



YOUJI HUAXUE TIYAO YU XITI JINGJIE

有机化学提要 与习题精解

王永梅 庞美丽 王桂林 吕 键 / 著



南开大学出版社

有机化学提要与习题精解

王永梅 庞美丽 王桂林 吕键 编著

南开大学出版社

天津



图书在版编目(CIP)数据

有机化学提要与习题精解 / 王永梅等编著. —天津:
南开大学出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-310-03905-0

I. ①有… II. ①王… III. ①有机化学—高等学校—
自学参考资料 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 094134 号

版权所有 侵权必究

南开大学出版社出版发行

出版人:孙克强

地址:天津市南开区卫津路 94 号 邮政编码:300071

营销部电话:(022)23508339 23500755

营销部传真:(022)23508542 邮购部电话:(022)23502200

*

天津市蓟县宏图印务有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

2013 年 1 月第 1 版 2013 年 1 月第 1 次印刷

260×185 毫米 16 开本 25.75 印张 2 插页 648 千字

定价:40.00 元

如遇图书印装质量问题,请与本社营销部联系调换,电话:(022)23507125

前 言

近年来有机化学在理论、前沿领域的研究应用方面都有了迅速发展，相应的教学改革也在不断深化，为了配合有机化学教学的需要，我们编写了《有机化学提要与习题精解》一书，目的在于加强学生对新教材的理解，帮助学生巩固基础知识，开阔思路，提高灵活运用所学知识分析问题、解决问题的能力，进而促进有机化学教学质量的不断提高。

本书共分为 22 章，每章由提要、例题和习题（及答案）组成。提要由复习要点、新概念、新知识等部分组成。复习要点概括总结了每章内容，提纲挈领，利于学生复习和总结；新概念部分以词汇（中英文对照）形式表达了每章的新内容，简明扼要，为提高学生专业英语阅读水平打下基础；新知识补充了与书本内容有关的新内容，丰富课本的内容，扩展了学生的知识面，利于学生素质及创新意识的培养。根据每章内容需要略有差别，如有的章节增加了必须掌握的重要反应机理及官能团的检测方法。例题部分精选了与每章的重点和难点有关的典型题目作为示范，指出反应中必须的注意事项；并在必要时归纳有关的解题规律，达到前后知识系统化的目的，可帮助学生解决学习中遇到的困难，既引导学生的解题思路，又便于教师备课时使用。在习题部分，我们精选的习题包括：为巩固学生所学知识必要的练习题；从国内外优秀教材及知名大学（如伯克利等）考题中选取的题目，从不同的角度扩大学生的知识面，帮助学生了解、掌握所学知识；综合性较强、灵活性较高的练习；从文献中选取的题目，让学生了解所学知识在实际中的应用，培养学生理论联系实际分析问题、解决问题的能力。在每章习题后面附有习题答案，有机化学习题的答案常常不止一种，尤其是合成题，所以这些解答仅供参考。

近代物理分析方法有很快的发展，有机化合物结构测定的重要性也日显突出，因此在内容上我们有一定的加强，在对光谱的分析方面我们也有典型的例题及细致的分析，帮助学生提高分析谱图的能力，并配合来源于实际的习题加以巩固。本书系统地介绍了各类有机化合物的英文命名法，并选用了适当的习题加以巩固；还有一些与有机化学有关的生物方向上的发展内容，提供有机化学发展的动向。

本书既适用于化学及化学相关专业本科生、研究生的学习，又适合作为相关高校教师的参考书。

本书由南开大学化学学院王永梅教授、庞美丽副教授、博士生吕健，天津师范大学王桂林教授编写。南开大学出版社编辑也为本书提出了有益的建议，为本书的顺利出版作出了重要贡献。

限于编者水平，书中不妥和错误之处在所难免，恳请读者批评指正，互相探讨，共同提高。我们的联系邮箱是：ymw@nankai.edu.cn。

编者
2011.12

内容提要

本书共分为 22 章，每章由提要、例题及习题精选组成，每章后附有习题答案。全书在提要中的新知识介绍，丰富了课本的内容，扩展了学生的知识面；例题部分精选了每章关键的问题，及时地归纳有关的解题规律，并结合前后章节选用综合的习题，达到前后知识系统化的目的，可帮助学生解决学习中遇到的困难，既引导学生的解题思路，又便于教师备课时使用；在习题部分，从文献中选取的题目较多，让学生了解所学知识在实际中的应用，培养学生理论联系实际分析问题、解决问题的能力；在光谱分析方面也有典型的例题和练习，利于学生实际能力的培养。另外，还系统地介绍了各类有机化合物的英文命名法，为提高学生专业英语阅读水平打下基础，同时选用了适当的习题加以巩固。

本书可供化学及化学相关专业本科生、研究生及大学教师使用。

目 录

第一章 绪论	1
第二章 烷烃	3
第三章 脂环烃	12
第四章 烯烃	17
第五章 炔烃和二烯烃	33
第六章 芳香烃	44
第七章 立体化学	63
第八章 卤代烃	78
第九章 醇和酚	103
第十章 醚和环氧化合物	127
第十一章 醛和酮	138
第十二章 核磁共振和质谱	174
第十三章 红外与紫外光谱	191
第十四章 羧酸	213
第十五章 羧酸衍生物	227
第十六章 羧酸衍生物涉及碳负离子的反应及在合成中的应用	254
第十七章 胺	280
第十八章 协同反应	315
第十九章 碳水化合物	334
第二十章 杂环化合物	354
第二十一章 氨基酸、多肽及核酸	376
第二十二章 脂肪、萜、甾族化合物	392

第一章 绪 论

一、复习要点

1. 共价键：(1) 共价键的属性（键长、键能、键角）；(2) 路易斯结构的画法，不饱和度的计算；(3) 共价键与分子极性的关系（偶极矩）。
2. 价键理论：(1) 电子配对理论；(2) 分子轨道理论；(3) 杂化轨道理论。
3. 酸碱理论：(1) 勃朗斯台—洛瑞（Brönsted-Lowry）质子酸碱理论，共轭酸碱理论；(2) 路易斯(Lewis)电子酸碱理论；(3) 软硬酸碱理论(the Hard and Soft Acids and Bases Theory, HSAB)。
4. 有机化合物和有机化学反应的一般特点（与无机化合物和无机化学反应相区别）。
5. 有机化合物的分类（依据官能团进行分类）。
6. 有机化合物的研究手段（各种化学手段及波谱手段）。

二、新概念

八隅体规则(Octet Rule)，离子键(Ionic Bond)，共价键(Covalent Bond)，孤对电子(Lone Pair)，键长(Bond Length)，键角(Bond Angle)，键能(Bond Energy)，键偶极矩(Bond Dipole Moment)，分子轨道理论(Molecular Orbitals Theory, MO)，杂化轨道理论(Hybridized Orbitals Theory)

三、例题

例1 根据如下键离解能数据，计算反应 $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$ 的 ΔH ，并预测反应平衡的趋向。键离解能数据：C—H (427 kJ/mol)，I—I (151 kJ/mol)，C—I (222 kJ/mol)，H—I (297 kJ/mol)。

解 键断裂吸收的能量为+427 kJ/mol (C—H) 和+151 kJ/mol (I—I)，吸收的总能量为 $427+151=+578$ kJ/mol。键形成放出的能量为-222 kJ/mol (C—I) 和-297 kJ/mol (H—I)，放出的总能量为 $-222+(-297)=-519$ kJ/mol。该反应的 $\Delta H=+578$ kJ/mol-519 kJ/mol=+59 kJ/mol。因 $\Delta H>0$ ，故总反应是吸热反应，反应不能自发向右进行，平衡偏向逆反应方向。

例2 已知 CO_2 的偶极矩 $\mu=0\text{D}$ ， H_2O 的偶极矩 $\mu=1.84\text{D}$ ，判断这两个分子的几何形状。

解 在 CO_2 分子中，O 原子的电负性比 C 原子大，两个 O=C 键均为极性键。分子的 $\mu=0\text{D}$ 说明分子为对称结构，几何构型应该为直线型，只有这样才能使两个键偶极矩相互抵消。

在 H_2O 分子中，O 原子的电负性比 H 原子大，两个 O—H 键均为极性键。分子的 $\mu=1.84\text{D}$ ，存在一个净偶极矩，说明分子应为弯曲 V 字形结构。



例3 下列分子中，哪些分子中具有极性键？哪些是极性分子？

F_2 HF BrCl CH_4 $CHCl_3$ CH_3OH

解 具有极性键的分子：HF, BrCl, CH_4 , $CHCl_3$, CH_3OH ；极性分子：HF, BrCl, $CHCl_3$, CH_3OH 。

例4 下列物质中哪些是两性酸碱物质？写出相应的共轭酸碱结构。

(1) H_2O (2) NH_3 (3) NH_4^+ (4) Cl^- (5) HCO_3^- (6) HF

解 (1) 是，共轭酸 H_3O^+ ，共轭碱 OH^- ；(2) 是，共轭酸 NH_4^+ ，共轭碱 NH_2^- ；(3) 不是，共轭碱 NH_3 ，不能接受 H^+ ，无共轭酸；(4) 不是，共轭酸 HCl，不能提供 H^+ ，无共轭碱；(5) 是，共轭酸 H_2CO_3 ，共轭碱 CO_3^{2-} ；(6) 是，共轭酸 H_2F^+ ，共轭碱 F^- 。

第二章 烷 烃

一、复习要点

1. 烷烃结构特点及结构与性质的关系。
2. 烷烃的命名（中、英文的 IUPAC 命名）。
3. 烷烃的构象（正确掌握几种构象的表达形式）。
4. 烷烃的物理性质（了解影响沸点及熔点的因素）。
5. 烷烃的化学性质（卤代、氧化、热裂）。
6. 卤代反应的机理及影响反应活性的因素。

二、新概念

烷烃（Alkane），构象（Conformation），构造异构（Constitutional Isomerism），中间体（Intermediate），过渡态（Transition State），自由基（Free Radical），自由基反应（Free Radical Reaction），反应机理（Reaction Mechanism）

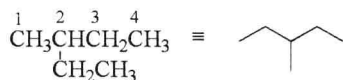
三、例题

例 1 写出分子式为 C_6H_{14} 的烷烃的所有构造异构体。

解

主链碳数	构造式	键线式	备注
6	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$		直链烃
5	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$		一个甲基，在主链不同位置
	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$		
4	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$		两个甲基，在主链不同位置
	$CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_3$		

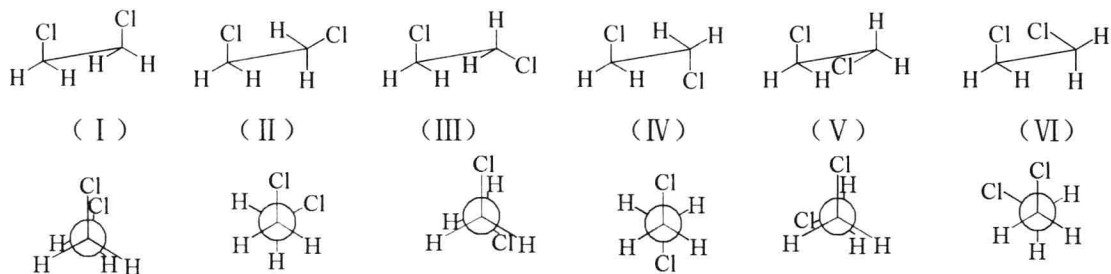
注意：侧链的碳数应小于其在主链的位次。因此在 C_4 的烷中不能有 2 位的乙基侧链：



度的降低而减小。

温度 T (K)	223	248	273	298	323
偶极矩 D	1.13	1.21	1.30	1.36	1.42

解



其中 (II) 和 (VI) 能量相等, (III) 和 (V) 能量相等, 但为两种不同的构象, 对位交叉式最稳定。

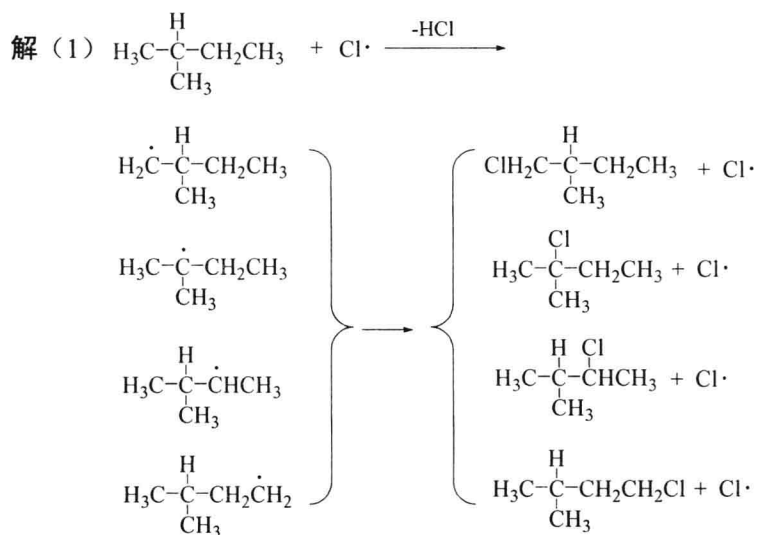
在常温下, 1,2-二氯乙烷是各种构象的平衡混合物, 各种构象可依靠分子热运动的能量克服其能垒而相互转变。但在低温时, 占优势的构象是能量最低的对位交叉构象 (IV), 其对称性最好, 偶极矩最小 (为零), 而随温度的升高, 其他能量较高的构象比例增加, 从构象式可以看出, 它们的偶极矩均大于对位交叉式, 能量最高的全重叠式偶极矩也最大 (I)。所以, 偶极矩必然随温度降低而减少。

例 5 (1) 2-甲基丁烷的氯代得一氯代产物的混合物 (多氯代产物除外), 其比例为 2-甲基-1-氯丁烷 (28%), 2-甲基-2-氯丁烷 (23%), 2-甲基-3-氯丁烷 (35%), 3-甲基-1-氯丁烷 (14%)。试说明这些产物是如何形成的, 并计算伯氢、仲氢、叔氢的相对活性。

(2) 已知 C-H 键对于溴原子的相对反应活性有如下比例关系, 伯:仲:叔 = 1:82:1 600, 计算 2-甲基丁烷溴代时各种一溴代物的百分数。

(3) 解释从氯代和溴代所得到的不同结果。

(4) 推测氟代反应的选择性。



相对活性即相对速率与氢个数之比, 即:

伯氢 : 仲氢 : 叔氢 = [(28+14)/9] : (35/2) : (23/1) = 1 : 3.8 : 5

(2) 整个反应活性总和 (总反应速率) = $9 \times 1 + 2 \times 82 + 1 \times 1600 = 1773$

各种产物的百分数: $\frac{\text{分速率}}{\text{总速率}} = \frac{\text{相对活性} \times \text{氢个数}}{\text{各分速率之和}}$

$$\text{BrCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3 : \frac{1 \times 6}{1773} \times 100\% = 0.34\%$$

$$\underset{\text{Br}}{(\text{CH}_3)_2\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3 : \frac{1600 \times 2}{1773} \times 100\% = 90.24\%$$

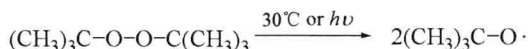
$$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CHCH}_3 : \frac{82 \times 2}{1773} \times 100 = 9.25\%$$

$$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br} : \frac{1 \times 3}{1773} \times 100\% = 0.17\%$$

(3) Cl·比 Br·更活泼, 反应所需要活化能较低, 过渡态更接近于反应物, 因此, 不同类型的氢反应的活化能差别小, 产物受几率因素影响较大。Br·的活性较小, 过渡态接近于自由基中间体, 伯、仲、叔 3 种自由基能量有一定差别(分别为 410 kJ/mol、390 kJ/mol、381 kJ/mol), 因此, 反应活化能差别大, 溴选择性强, 决定产物的因素通常是各种 H 的活化差别。

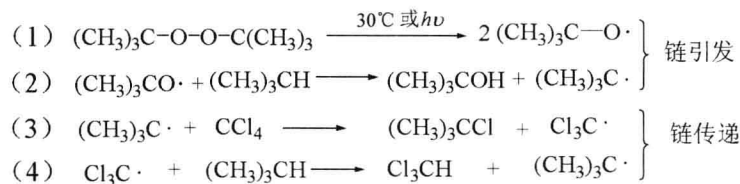
(4) 氟原子活性比氯大, 因此选择性比氯差, 抽提一级氢原子和三级氢原子的比为 1 : 1.4。

例 6 叔丁基过氧化物是一种稳定而便于操作的液体, 可作为一个方便的自由基来源:



叔丁烷和 CCl_4 的混合物在 $130^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 时十分稳定, 假如加入少量叔丁基过氧化物就会发生反应, 主要生成叔丁基氯和氯仿, 同时也得到少量的叔丁醇, 其量相当于所加的过氧化物。试写出这个反应的可能机理的所有步骤。

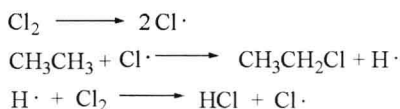
解



然后 (3)、(4), (3)、(4) 重复。

例 7 (1) 写出乙烷氯代的反应机理。

(2) 1940 年以前人们设想乙烷氯代反应机理包括下列步骤:

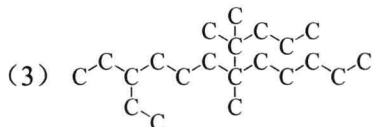
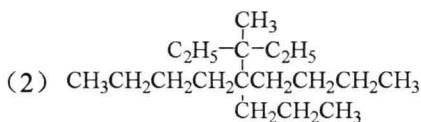
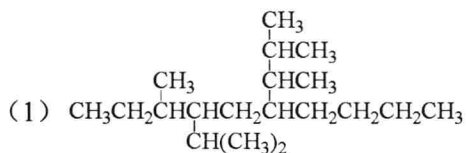


① 计算这些步骤中每步的 ΔH 。

② 为什么这个机理作为普遍接受的机理似乎可能性很小?

(3) 乙烷氯代反应中有少量乙烯产生, 这说明了什么问题?

2.6 下面化合物具有复杂的侧链，请给出正确的（中、英）命名。



2.7 (1) 标出 2,2,4-三甲基戊烷中相应的碳和氢是几级碳和几级氢；(2) 写出将上述烷烃进行一氯代反应时得到的全部产物的构造式。

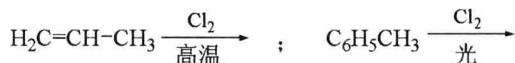
2.8 不要查表，试将下列烷烃按沸点降低的次序排列：(1) 3,3-二甲基戊烷；(2) 正庚烷；(3) 2-甲基庚烷；(4) 2-甲基己烷；(5) 正戊烷。并指出排列顺序的一般原则。



2.9 某些高级烷烃的氯代反应能被用于实验室制备氯代烷，例如新戊烷制备新戊基氯，由环己烷制备氯代环己烷。试问：(1) 这些化合物的何种结构特征使这种制备方法成为可能？(2) 你能否再举出一个具有上述结构特征的化合物吗？

2.10 如果形成一种自由基比形成另一种自由基需要的能量少，这只能意味着相对于形成自由基的母体烷烃的一种自由基比另一种自由基含有较少的能量，也就是说更稳定一些。求：

(1) 根据键离解能数据，排列下述自由基的稳定性： $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\cdot$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot$ 。键离解能数据如下 (kJ/mol)： CH_3-H , 435； $\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$, 410； $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$, 397； $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$, 381； $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$, 461； $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$, 368； $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$, 360。

(2) 根据 (1) 的结论，预测下列反应的主要产物：



(3) 比较  与  的稳定性，说明自由基的稳定性还与什么有关。

2.11 写出下列化合物一氯代物及一溴代物的构造式，并估算它们的相对产率：(1) 丁烷；(2) 2,2,4-三甲基戊烷（参考本章例 4）。

2.12 六苯基乙烷为白色固体物质，当溶于乙醚中时，溶液呈黄色，若迅速地振荡则由于与空气接触而颜色消失，过几分钟后黄色又出现，试解释此现象。

2.13 具有 $-\text{O}-\text{O}-$ 单键的化合物叫做过氧化物，它常常被用作自由基链反应的引发剂，考查有关的键能数据： $\text{RO}-\text{OR}$ 197 kJ/mol， $\text{O}-\text{H}$ 464 kJ/mol， $\text{C}-\text{H}$ （平均）415.5 kJ/mol。说明为什么过氧化物是一种特别有效的自由基引发剂。

2.14 用透视式和纽曼式画出下列化合物的极限构象式：(1) 异戊烷；(2) 1,2-二溴乙烷。

2.15 考虑两步反应： $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B} \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} \text{C}$ ，它的反应过程能量关系如图 1-1。问：

- (1) 整个反应 $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 是放热反应还是吸热反应？
- (2) 标出过渡状态，哪一个过渡状态决定反应速度？

(3) 下列哪一个速度常数大小顺序正确?

- A. $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$ B. $k_2 > k_3 > k_1 > k_4$
 C. $k_4 > k_1 > k_3 > k_2$ D. $k_3 > k_2 > k_4 > k_1$

(4) 哪一个是最稳定的化合物?

(5) 哪一个是最不稳定的化合物?

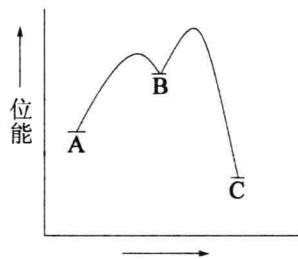


图1-1 反应进程

2.16 定性画出溴与乙烷反应生成溴乙烷的反应进程图。标明反应物、中间体、过渡态的结构及其相应位置，并指出反应决速步骤。

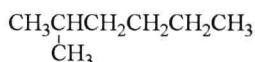
五、习题参考答案

2.1



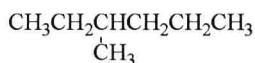
庚烷

heptane



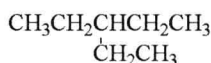
2-甲基己烷

2-methylhexane



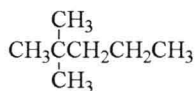
3-甲基己烷

3-methylhexane



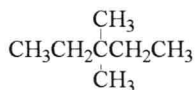
3-乙基戊烷

3-ethylpentane



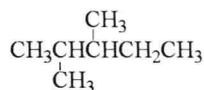
2,2-二甲基戊烷

2,2-dimethylpentane



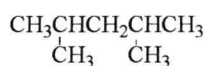
3,3-二甲基戊烷

3,3-dimethylpentane



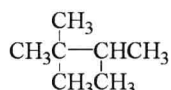
2,3-二甲基戊烷

2,3-dimethylpentane



2,4-二甲基戊烷

2,4-dimethylpentane



2,2,3-三甲基丁烷

2,2,3-trimethylbutane

2.2

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (3) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (4) $(\text{CH}_3)_4\text{C}$
 CH_3

2.3

- (1) CH_3CH_2- (2) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ (3) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$
 (4) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (5) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ (6) CH_3-

2.4

- (1) 2-甲基丁烷 2-methylbutane 错误：没选最长的碳链为主链。
 (2) 3-甲基庚烷 3-methylheptane 错误：没选最长的碳链为主链。
 (3) 2-甲基丙烷 2-methylpropane 错误：系统命名中不采用正、异、新的词头。
 (4) 2-甲基戊烷 2-methylpentane 错误：没选最长的碳链为主链。
 (5) 2,3-二甲基戊烷 2,3-dimethylpentane 错误：应从靠近取代基最近的一端起编号。

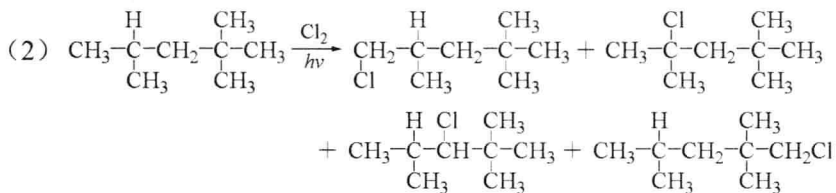
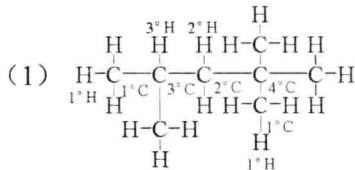
2.5

- (1) 3-甲基己烷 3-methylhexane
 (2) 2,6-二甲基-3,6-二乙基辛烷 3,6-diethyl-2,6-dimethyloctane
 (3) 2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷 2,3,5-trimethyl-4-propylheptane
 (4) 2,4-二甲基戊烷 2,4-dimethylpentane
 (5) 2,7,9-三甲基-6-(2'-甲基丙基)十一烷 2,7,9-trimethyl-6-(2'-methylpropyl)undecane
 (6) 3,5,5,6-四甲基-3-乙基壬烷 3-ethyl-3,5,5,6-tetramethylnonane

2.6

- (1) 3-甲基-4-异丙基-6-(1',2'-二甲基丙基)癸烷
 6-(1',2'-dimethylpropyl)-4-isopropyl-3-methyldecane
 (2) 5-乙基-5-(1'-甲基-1'-乙基丙基)壬烷 5-ethyl-5-(1'-ethyl-1'-methylpropyl)nonane
 (3) 7-甲基-3-乙基-7-(1',1'-二甲基丁基)十二烷 7-(1',1'-dimethylbutyl)-3-ethyl-7-methyldodecane

2.7

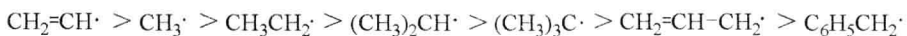


2.8 (3) > (2) > (4) > (1) > (5)

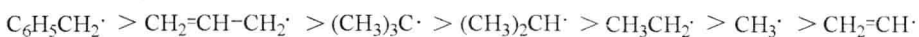
首先根据分子量大小顺序排列。分子量大的沸点高；分子量相同，分支少，沸点高。

2.9 (1) 这些化合物分子中的全部氢都是等同的。因此，在使用过量烷烃的情况下，可以良好的产率制得一卤代烷。(2) 环丁烷、乙烷



2.10 (1) 根据键能数据可以看出，自由基能量高低次序大致如下：



所以自由基稳定性顺序为：



- (2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$

- (3)  比  稳定。由于空间障碍使自由基活性降低，说明其活性还与空间因素

