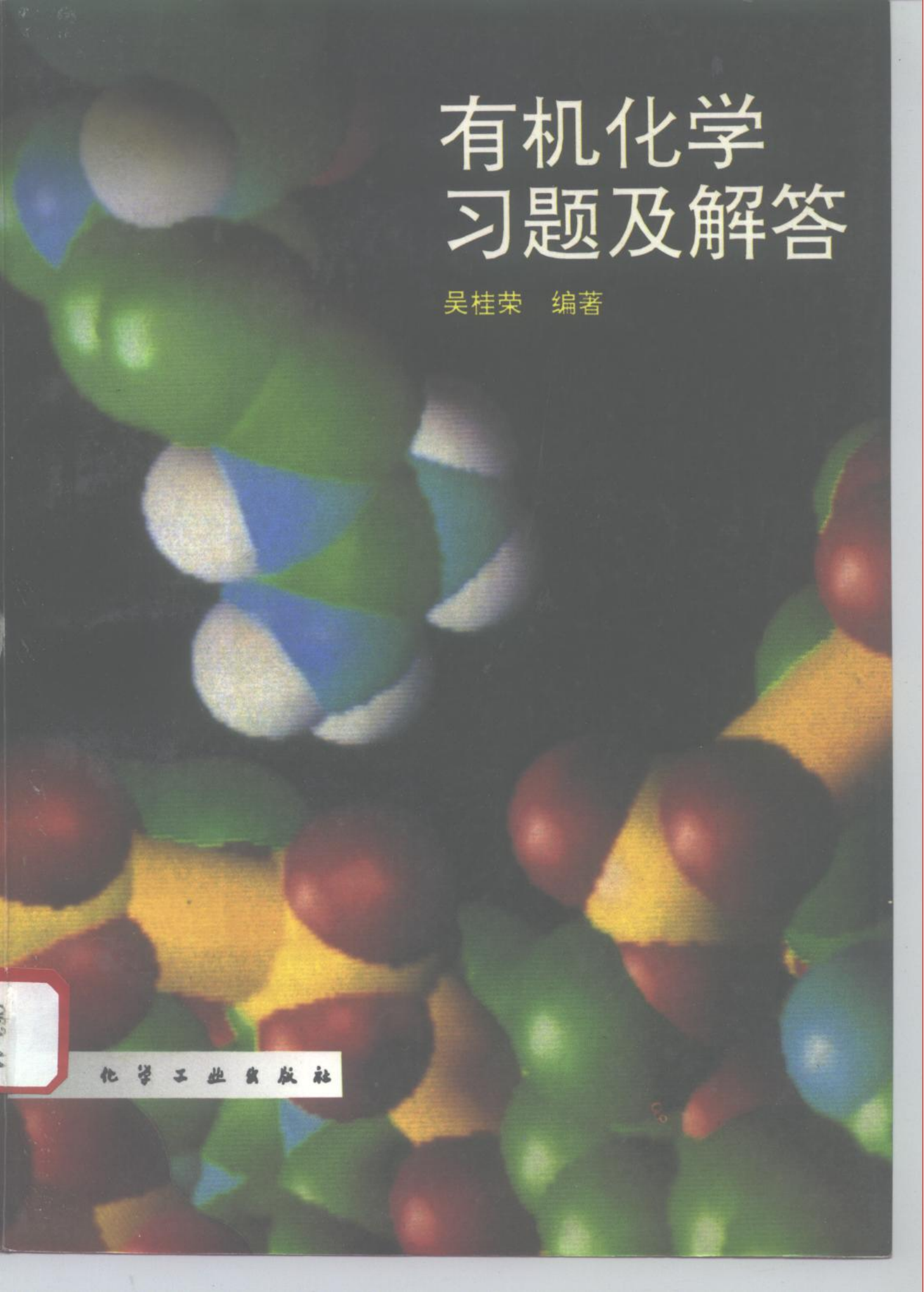




有机化学 习题及解答

吴桂荣 编著

化学工业出版社

有机化学习题及解答

吴桂荣 编著

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题及解答/吴桂荣编著. —北京:化学工业出版社,1995.8

ISBN 7-5025-1217-9

I. 有… II. 吴… III. 有机化学-习题 IV. 062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 02596 号

出版发行:化学工业出版社

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

社长:俸培宗 总编辑:蔡剑秋

经 销:新华书店北京发行所
印 刷:北京昌平百善印刷厂
装 订:北京昌平百善印刷厂
版 次:1995 年 8 月第 1 版
版 次:1995 年 8 月第 1 次印刷
开 本:787×1092 1/16
印 张:14 1/2
字 数:350 千字
印 数:1—5000
定 价:15.00 元

前 言

在教学中发现,初学有机化学的人总有难学之感,即“听得懂,记不住,不会做题”。为了提高学生的学习兴趣,配合理论授课,使学生在有限的时间内快速消化和掌握有机化学的基本内容,作者曾编写了辅导性习题集,在教学中试用了多年。后应广大同学的要求,对内容进行了补充,改变了编排方式,定名为《有机化学习题及解答》。近几年,一边在教学中使用,一边在本系报考研究生的青年教师和应届毕业生中试用,效果甚好。

根据对同学学习有机化学时的心理状态、学习方法、困难所在的考察以及对其他同类习题集的分析,本书特别注意突出以下几点。

1. 编排方式简单 以命名写结构、完成反应方程式、按要求回答问题、合成及推断结构的方式揭示教科书中最基本的内容。

2. 内容和要求明确 以反应方程式为主线,循序渐进,重点在于对基本反应的应用,强化记忆。

3. 辅导性解答 各章节都给出了归纳性、解疑性、参考性的答案,对于容易忽略和混淆的问题给予重笔解释。

4. 系统全面,难度适中 各章节都从最基本的内容开始,适当复习和运用前面学过的知识。有些题目较难,但未超出教科书范围。增加了综合练习题和附录,附录中简要介绍了常见人名反应。

本书对正在学习有机化学的学生有开拓解题思路、解答疑难、提高学习效率的作用。对学过有机化学的朋友,特别是报考研究生的朋友,有系统、全面复习有机化学的作用。作者愿本书成为年青朋友的好帮手。希望使用者提出宝贵意见。

本书得到了吉林大学化学系张玉山教授的认真审校和指正,在此表示最衷心的感谢。

编者

1994. 7.

目 录

第一章 绪论.....	1
解答.....	1
第二章 脂肪烃.....	3
第一节 烷烃.....	3
第二节 烯烃.....	4
第三节 炔烃和二烯烃.....	6
解答.....	8
第三章 脂环烃(包括周环反应)	17
解答	19
第四章 芳香烃	22
解答	24
第五章 卤烃	31
解答	34
第六章 醇、酚、醚	38
第一节 醇	38
第二节 酚及芳香取代定位规律的应用	40
第三节 醚类及环氧化合物	43
解答	44
第七章 羰基化合物(醛、酮、醌)	57
解答	62
第八章 羧酸及取代羧酸	70
解答	73
第九章 羧酸衍生物及 α -H 的反应	80
解答	86
第十章 立体化学	94
解答	99
第十一章 有机含氮化合物.....	107
解答.....	115
第十二章 杂环化合物.....	129
解答.....	134
第十三章 糖类化合物.....	147
解答.....	149
第十四章 萜类及甾体化合物.....	156
解答.....	158

第十五章 波谱学	165
第一节 红外吸收光谱(IR)	165
第二节 核磁共振谱(NMR)	166
第三节 紫外吸收光谱(UV)	168
第四节 质谱(MS)及综合解析	169
解答.....	172
第十六章 综合练习	186
解答.....	191
附录 常见有机人名反应简介(按英文字母顺序)	202
参考文献	225

第一章 绪 论

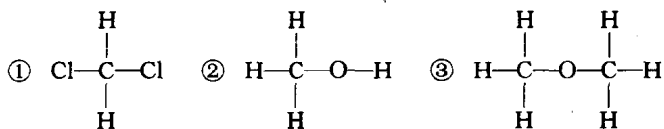
1. 写出下列化合物的电子结构式。

- ① NaI ② Na₂S ③ MgBr₂ ④ NH₄Cl ⑤ NF₃ ⑥ PCl₃ ⑦ C₃H₈
 ⑧ C₃H₆ ⑨ C₃H₄ ⑩ CF₄

2. 根据碳原子是 4 价的、氧原子是 2 价的、氮原子是 3 价的, 确定下列分子中哪个是可能的? 哪个是不可能的?

- ① C₅H₈ ② C₆H₈ ③ C₇H₈O ④ C₃H₆O ⑤ C₄H₁₂N ⑥ C₄H₈NO
 ⑦ C₄H₄ ⑧ BCl₃

3. 用箭头表示下列结构中键的极性, 并指出分子的偶极矩为什么不等于零?



4. 写出所有分子式为 C₃H₆O 的化合物。

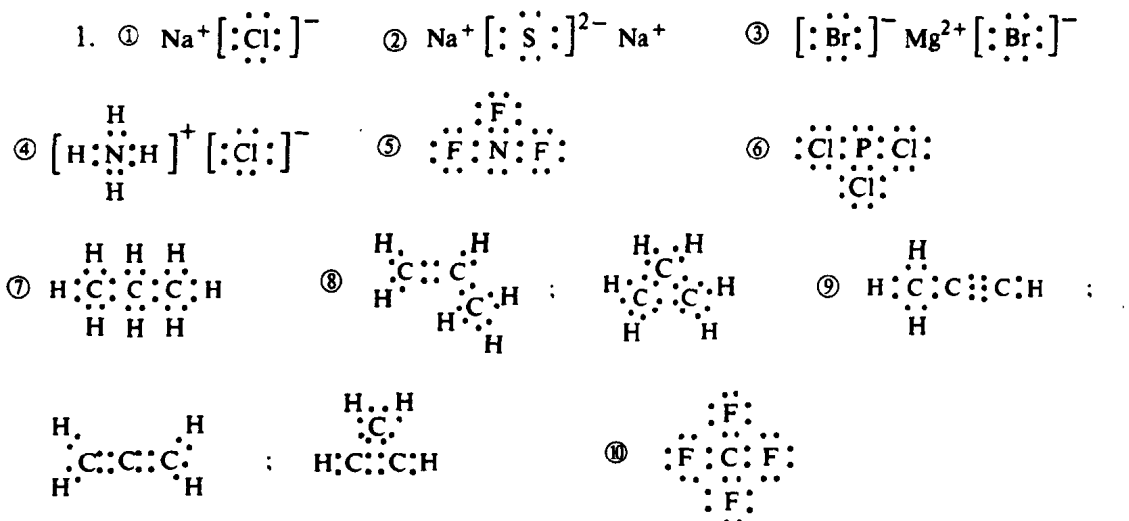
5. 解释下列名词:

- ① 键长 ② 键能 ③ 键角

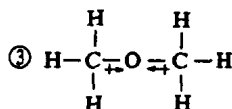
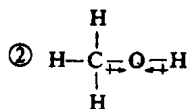
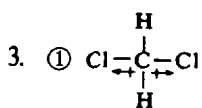
6. 某化合物只含有碳、氢, 其百分含量分别为 87.8% 和 12.2%, 求该物质的实验式、分子式。

7. 称取某样品 5.2mg, 经燃烧后形成 15.95mg CO₂、7.66mg 水, 求出此化合物的实验式。

解 答

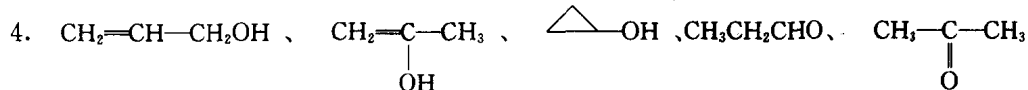


2. 可能的有 C₃H₆O、C₅H₈、C₄H₄。



Cl—C—Cl 的键角约为 109° , 偶极矩向量和不等于零

C—O—H 和 C—O—C 的键角约为 105° , 偶极矩向量和不等于零, 分子有极性



5. 键长是构成化学键的两个原子间的距离。例如甲烷中 C—H 键的平均键长为 0.109nm 。

键能是在使气体双原子分子的键断裂、形成中性原子或原子团时所吸收的能量。多原子分子共价键断裂所吸收的能量称为平均键能。例如：醇中 C—O 的键能为 364kJ/mol , 醚中 C—O 的键能为 347.2kJ/mol 。

键角是一个原子与两个原子或原子团形成的两个共价键在空间的夹角。例如： sp^3 杂化碳构成的化合物为正四面体 $\left(\begin{array}{c} & & \\ & \text{C} & \\ & & \end{array} \right)$, 键角为 $109^\circ 28'$ 。

6. $\frac{\text{C 的百分含量}}{\text{C 的原子量}} = \frac{87.8}{12.01} \approx 7.3$; $\frac{\text{H 的百分含量}}{\text{H 的原子量}} = \frac{12.2}{1.008} \approx 12.2$
 $7.3 : 12.2 \approx 1 : 1.67 \approx 3 : 5$

实验式： C_3H_5 ；分子式可能为 C_6H_{10} 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ 等。

7. 化合物的实验式为 C_7H_{16} 。计算方法如下：

$$\text{C}\% = \frac{\text{CO}_2 \text{ 实际重量}}{\text{CO}_2 \text{ 分子量}} \times \frac{\text{碳原子量}}{\text{样品重量}} \times 100\% = \frac{15.95 \times 12}{44 \times 5.2} \times 100\% = 83.7\%$$

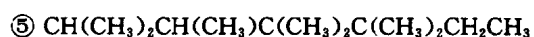
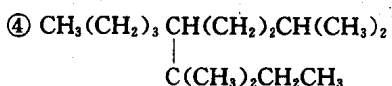
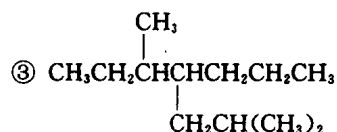
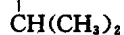
$$\text{H}\% = \frac{\text{H}_2\text{O 的实际重量}}{\text{H}_2\text{O 的分子量}} \times \frac{\text{水分子中氢的重量}}{\text{样品重量}} \times 100\% = \frac{7.66 \times 2}{18 \times 5.2} \times 100\% = 16.4\%$$

$$\text{C} : \text{H} = \frac{\text{C}\%}{\text{碳原子量}} : \frac{\text{H}\%}{\text{氢原子量}} = \frac{83.7}{12} : \frac{16.4}{1} = 7 : 16$$

第二章 脂肪 烃

第一节 烷 烃

1. 命名或写出结构。



⑥ 异庚烷

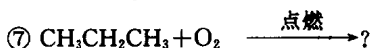
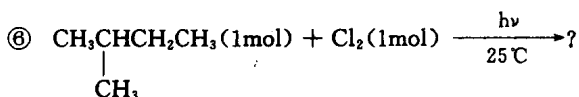
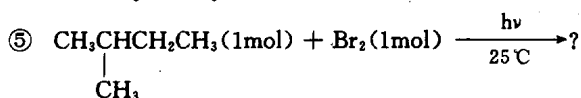
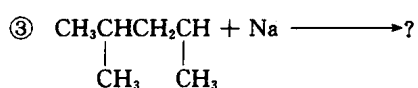
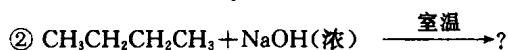
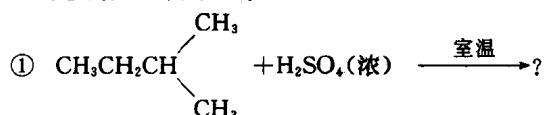
⑦ 新戊烷

⑧ 异丁基仲丁基正戊基甲烷

⑨ 二甲基乙基异丙基甲烷

⑩ 5-(3'-甲基丁基)十一烷

2. 完成反应方程式。



3. 按要求回答问题。

① 写出 C_6H_{14} 各异构体的结构式, 用系统命名法命名, 并指出伯、仲、叔、季碳原子。

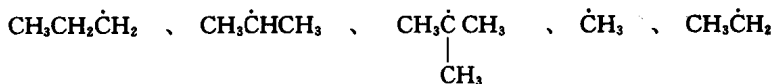
② 不查表将下列化合物的沸点由高到低排列成序。

(a) *n*-戊烷、*i*-戊烷、新戊烷

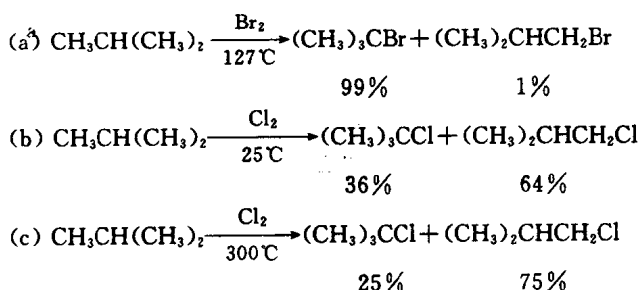
(b) 乙烷、*n*-丁烷、甲烷、丙烷、*n*-己烷

(c) *n*-庚烷、2-甲基庚烷、*n*-戊烷、2-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷

③ 将下列游离基按稳定性大小排列成序。



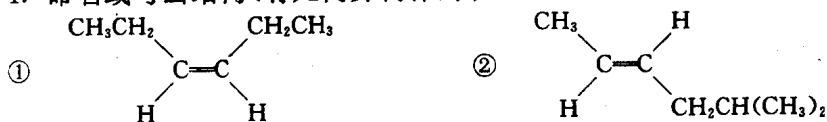
④ 对下列反应结果作出合理解释。



- ⑤ 画出丁烷的 Newman 投影式(以 C_2-C_3 键为轴),并按稳定性大小排列。
 ⑥ 写出只含有一个 $sp^3-sp^3\sigma$ 键的化合物。
 ⑦ 用 Newman 投影式表示新戊烷的交叉式。
 ⑧ 写出一个不含亚甲基($-\text{CH}_2-$)的丁烷。
 ⑨ 写出一个含7个碳原子的烷烃,分子中有3组等性氢,它们的比值为6:1:1。

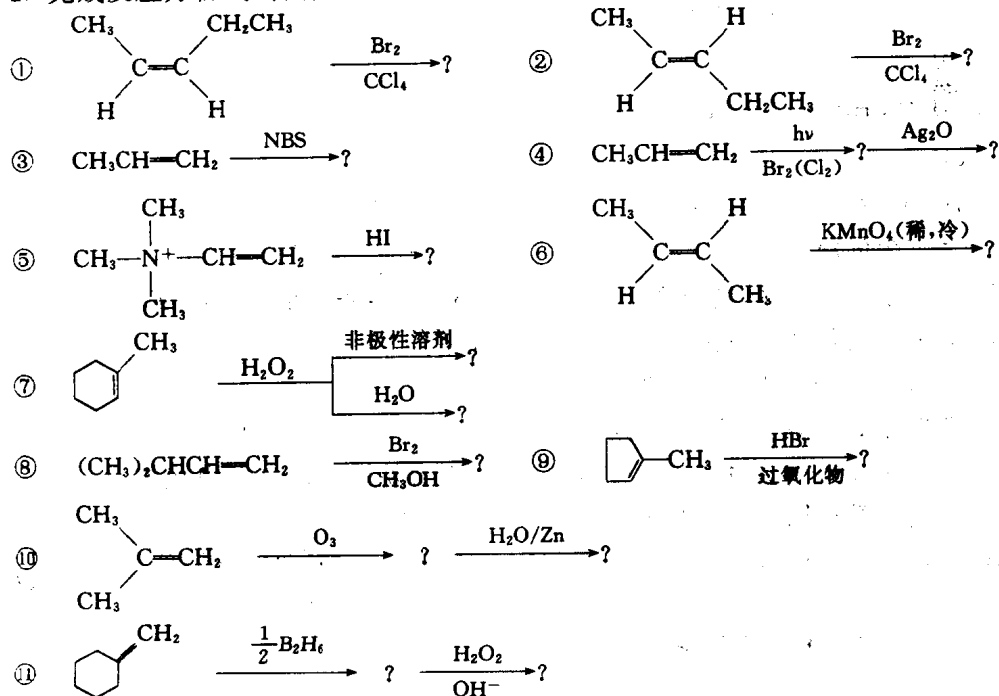
第二节 烯 烃

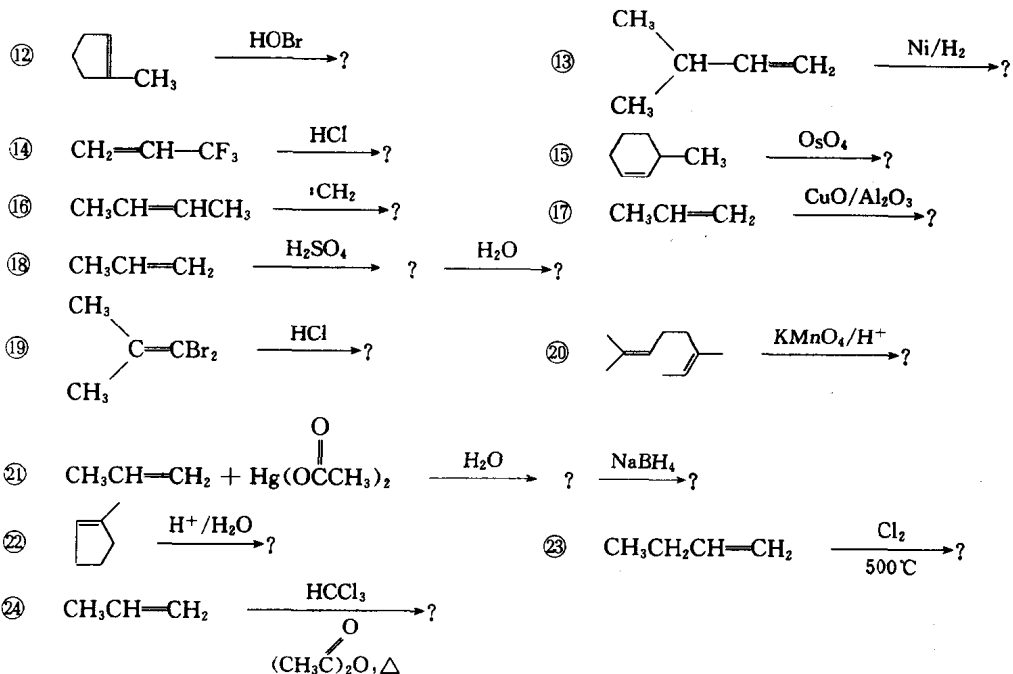
1. 命名或写出结构(有几何异构体的说明构型)。



- ⑤ 2-甲基-2-丁烯 ⑥ 顺-2-丁烯
 ⑦ 3-甲基-1,4-环己二烯 ⑧ 4-甲基环戊烯
 ⑨ E-1,4-二氯-3-甲基-2-戊烯 ⑩ 反-1-氟-2-溴乙烯

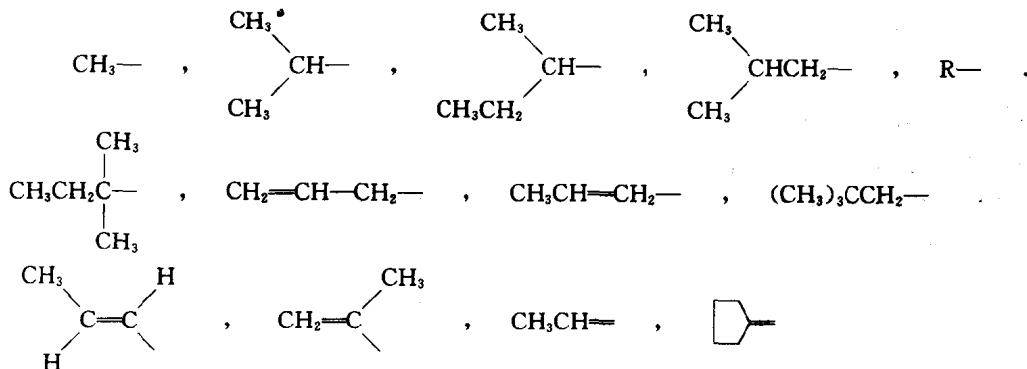
2. 完成反应方程式(若有立体化学产物,写出立体结构)。



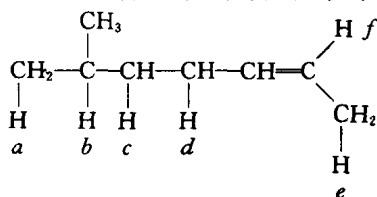


3. 按要求回答问题。

① 命名下列各基。



② 排列下面化合物中氢的活性顺序。

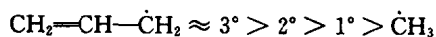


③ 写出分子量为100,同时含有1°、3°、4°碳原子的烷烃的结构。

④ 写出1-乙基-2-异戊基乙烯的结构。

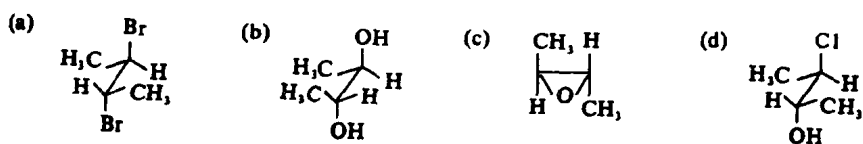
⑤ 4,4-二甲基-2-戊烯的顺式异构体比反式异构体能量高16kJ/mol,请作出理论解释。

⑥ 说明游离基的稳定性有下列次序的原因。

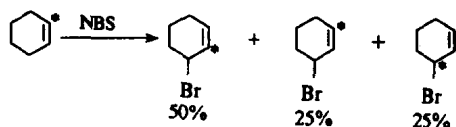


⑦ 为什么 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$ 的稳定性大于 $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, 而 $\text{F}_3\text{CCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 的稳定性大于 $\text{F}_3\text{C}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$?

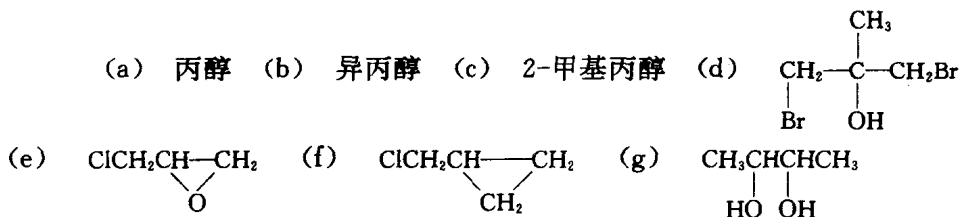
⑧ 2-丁烯通过不同的反应生成下列化合物,写出各产物对应的2-丁烯的构型及反应式。



⑨ 解释下列反应结果 (* 表示 ^{14}C)。



4. 用 $\text{C} \leq 4$ 的烯烃和必要的无机试剂合成下列化合物。



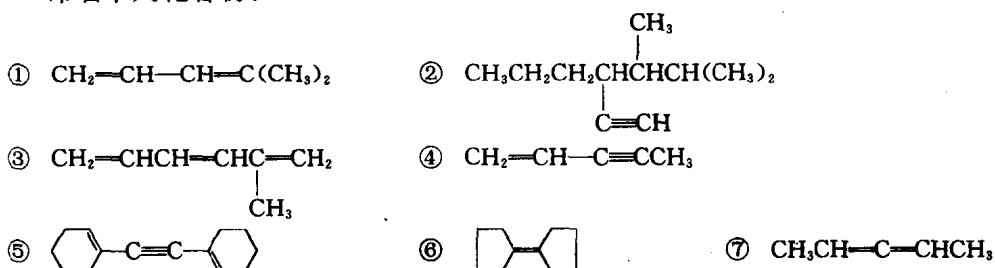
5. 推断结构。

① 某烯烃 A 经酸性高锰酸钾氧化后, 获得 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 HCOOH ; 另一个烯烃 B 经同样处理后得到 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ 。请写出烯烃 A、B 的结构。

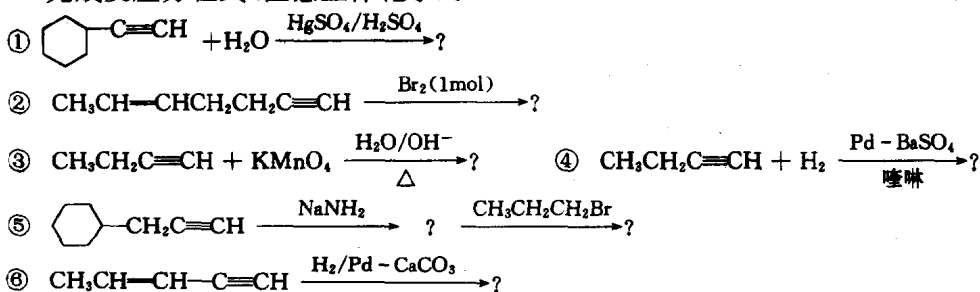
② 化合物 A 的分子式为 C_7H_{12} 。它与高锰酸钾溶液回流, 在反应液中只得到 。A 经酸处理可得化合物 B, B 可使 Br_2 褪色生成 C, C 与 $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 液反应生成 D, D 经氧化得丁二酸和丙酮酸。B 经氧化得 6-氨基庚酸。请写出化合物 A 的结构式, 并用反应式证明所推断的结构是正确的。

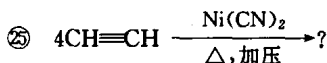
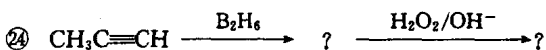
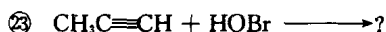
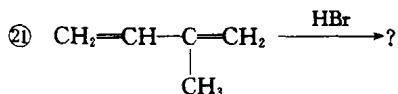
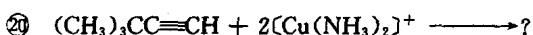
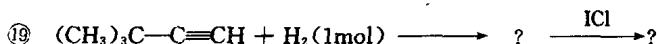
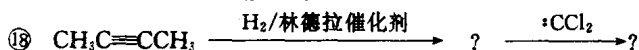
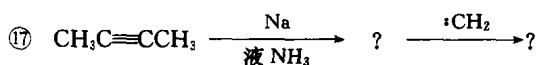
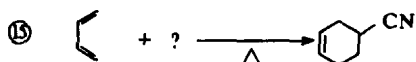
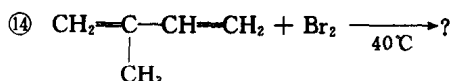
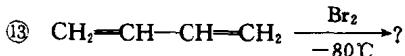
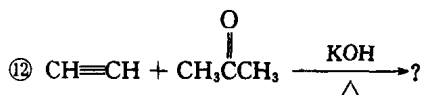
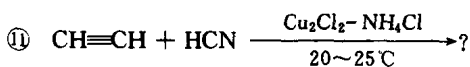
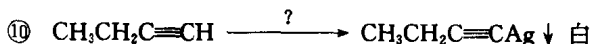
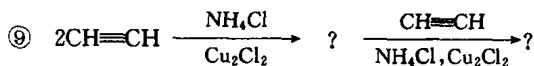
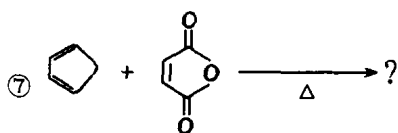
第三节 炔烃和二烯烃

1. 命名下列化合物。



2. 完成反应方程式(注意立体化学)。





3. 按要求回答问题。

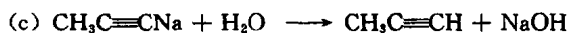
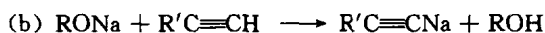
① 用化学方法区别下列两组化合物：

(a) 戊烷 , 1-戊烯 , 1-戊炔

(b) 2-戊炔 , 1,3-戊二烯 , 环戊烯

② 写出经臭氧化后得 HCHO 、 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}\text{CHO}$ 产物的原不饱和化合物的结构。

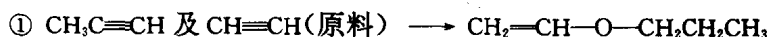
③ 根据化合物的酸碱性,判断下列反应能否发生?



④ 写出环戊二烯正离子的所有共振极限式。

⑤ 共轭二烯的1,2加成和1,4加成的产量受什么因素的影响?以1,3-丁二烯与 HBr 加成反应为例,解释热力学控制和动力学控制反应。

4. 完成下列合成反应。



⑤ 生成 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

⑥ 可能的产物有 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ，氯代选择性较差。

⑦ 生成 CO_2 、 H_2O 。

3. ① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 正(n)-己烷，
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 2-甲基戊烷，
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3-甲基戊烷

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 2,2-二甲基丁烷，
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 2,3-二甲基丁烷

② (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$ 同分异构体中，支链越多、沸点

越低。

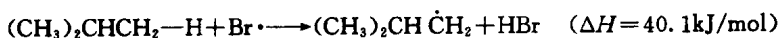
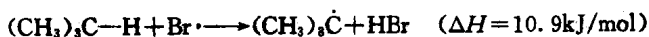
(b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_4$ 分子量越小，沸点越低。

(c) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 > (\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 > (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 >$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 先看分子量大小，再比较支链多少。

③ $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot > (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H} > \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \dot{\text{C}}\text{H}_3$

④ (a) 异丁烷溴代反应的第一步是吸热的，溴游离基进攻伯 C—H 键比进攻叔 C—H 键所需的能量稍多，因此进攻优先发生在叔 C—H 键上。

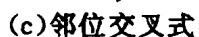
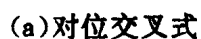


(b) 氯代时，氯游离基在伯 C—H、叔 C—H 两处的进攻均为放热反应，因而反应的选择性较差。

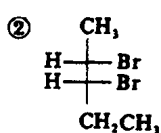
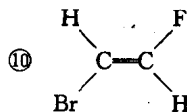
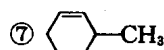
$$25^\circ\text{C} \text{ 氯代相对活性 } \frac{\text{叔 C-H}}{\text{伯 C-H}} = \frac{36}{64/9} = 5$$

$$300^\circ\text{C} \text{ 氯代相对活性 } \frac{\text{叔 C-H}}{\text{伯 C-H}} = \frac{25}{75/9} = 3$$

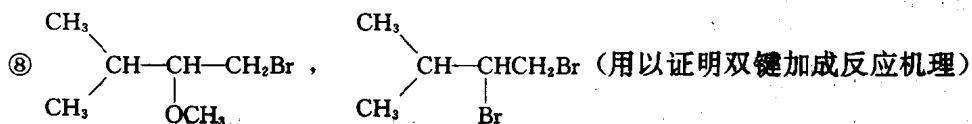
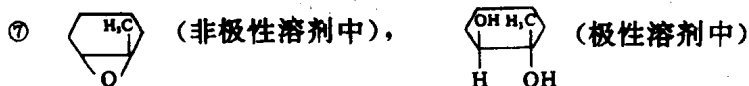
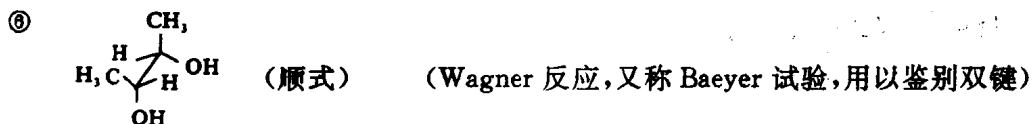
(c) 在较高温度下，分子具有较高能量、需要较高能量的反应比率增加(选择性变差)，即叔 C—H 的相对活性降低。在异丁烷中有 9 个伯氢，仅有 1 个叔氢，故产物分配更接近于统计数字 [10% $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ + 90% $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$]。

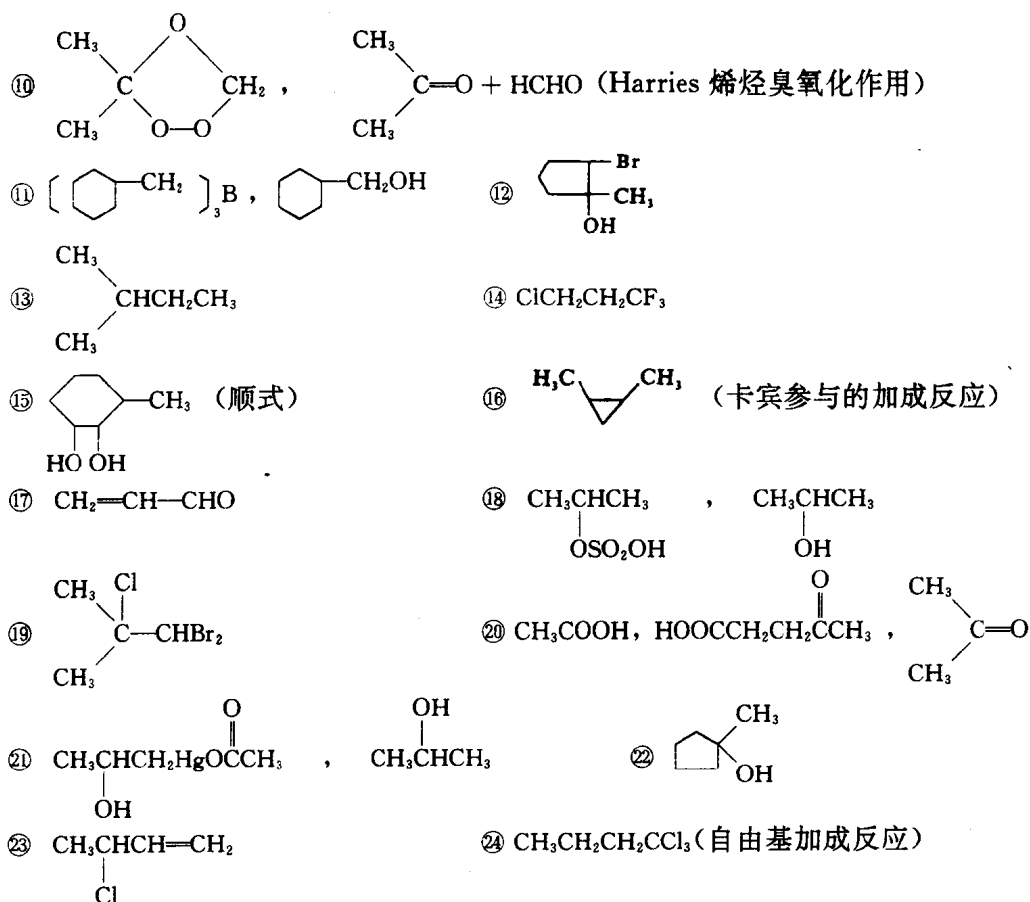
[illegible]

1. ① 顺-3-己烯 ② 反-5-甲基-2-己烯 ③ 2-甲基-1-戊烯 ④ 3-乙基-1-戊烯



④ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{Br(Cl)} \end{array}, \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br(Cl)} \quad \text{O} \end{array}$ ⑤ $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$





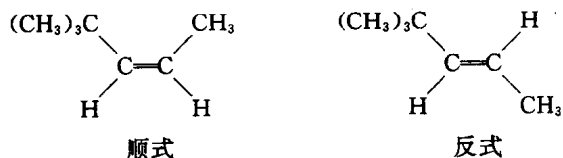
3. ① 甲基、异丙基、仲丁基、异丁基、烷基、1,1-二甲基丙基(叔戊基)、烯丙基、丙烯基、新戊基、反丙烯基、1-甲基-1-乙炔基、乙叉基或亚乙基、亚环戊基

② $d > e > b > c > a > f$ (2° 烯丙氢 $> 1^\circ$ 烯丙氢)

③ $12n + 2n + 2 = 100$, $n = 7$, 结构式为 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
式中, n 为碳数; 12为碳的原子量; $2n + 2$ 为化合物中所含氢的重量。

④ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

⑤ 4,4-二甲基-2-戊烯的结构为



顺式结构中, 叔丁基与甲基在空间位于双键的同侧, 较接近, 相互间有较大的排斥力, 所以能量高(即不如反式稳定)。

⑥ 游离基具有得电子的倾向, 分子中凡是有满足这一要求的因素存在, 均可使游离基的稳定性增大。 $p-\pi$ 共轭效应使得烯丙游离基稳定。烷基是斥电子基团, 游离基所在碳原子上连接的烷基越多越稳定。

