

大学基础课化学类习题精解丛书

# 有机化学习题精解

(下册)

冯骏材 丁景范 吴琳 编著

科学出版社

1 1 1  
2  
大学基础课化学类习题精解丛书

# 有机化学习题精解

(下册)

冯骏材 丁景范 吴琳 编著

科学出版社

1999

## 内 容 简 介

本书根据现行有机化学教学大纲的要求,根据国内外常见的通用有机化学教材内容编写而成,所选习题典型、全面,有利于加强学生对有机化学基本概念的理解,及对基本理论和基本方法的掌握,所有习题均给出详细解答,便于学生自学。本书是其中的下册,书末还附有有机化学试题若干套,可供读者综合复习参考。

本书适合于高校化学系的本科生和教师使用,也可供报考研究生复习参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题精解(下册)/冯骏材等编著. --北京:科学出版社, 1999

(大学基础课化学类习题精解丛书)

ISBN 7-03-007404-1

I. 有… II. 冯… III. 有机化学-高等学校-解题 IV. O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 13245 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1999 年 8 月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1999 年 8 月第一次印刷 印张:14 5/8

印数:1—5 100 字数:383 000

定价: 22.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

《大学基础课化学类习题精解丛书》编委会

总策划人:唐任寰 胡华强

编委:

无机化学习题精解:唐任寰 (北京大学)  
(上、下册) 胡少文 (北京大学)  
廖宝凉 (北京大学)  
兰雁华 (北京大学)  
李东风 (华中师范大学)  
周井炎 (华中理工大学)

有机化学习题精解:冯骏材 (南京大学)  
(上、下册) 丁景范 (山西大学)  
吴琳 (南京大学)

物理化学习题精解:王文清 (北京大学)  
(上、下册) 高宏成 (北京大学)  
沈兴海 (北京大学)

定量分析习题精解:潘祖亭 (武汉大学)  
曾百肇 (武汉大学)

仪器分析习题精解:赵文宽 (武汉大学)

## 序

我国将开始全面实施《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》，按照新的专业方案，实现课程结构和教学内容的整合、优化，编写出版一批高水平、高质量的教材来。其目标就是转变教育思想，改革人才培养模式，实现教学内容、课程体系、教学方法和手段的现代化，形成和建立有中国特色高等教育的教学内容和课程体系。

演算习题是学习中的重要环节，是课堂和课本所学知识的初步应用与实践，通过演算和思考，不仅能考查对知识的理解和运用程度，巩固书本知识，而且培养了科学的思维方法和解题能力。在学习中，若仅是为了完成作业、应付考试，或舍身于题海，则会徒然劳多益少，趣味索然。反之，若能直取主题，举一反三，便可收事半功倍之效，心旷神怡。

本套丛书共分 8 卷，是从大学主干基础课的四大化学：无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等课程中精选得来，包括了综合性大学、高等院校理科和应用化学类本科生从一年级至四年级的基本知识和能力运算。各书每章在简明扼要的基本知识或主要公式后，针对性挑选系列练习题，对每题均给出解题思路、方法和步骤，使同学能加深对相关章节知识的理解和掌握，以及运用知识之灵活性，并便于读者随时翻阅，不致在解题过程中因噎废食，半途而废。

约请参加本套丛书编写的有北京大学、南京大学、武汉大学、华中理工大学和华中师范大学等长期在教学第一线从事基础教学和科学研究的教师们，他们积累有丰富的教学经验和科研成果，相得益彰，并且深入同学实际，循循善诱。不管教育内容和课程体系作如何的更动调整，集四大化学的精选题解都具有提纲挈领的功

力,因其中筛选以千计的题条几囊括了化学类题海之精英,包含各类题型和不同层面的难度及其变化。融会贯通的结果将熟能生巧,并对其他“高、精、尖”难题迎刃而解。工欲善其事,必先利其器。从历年来综合性大学、高等院校理科化学专业及应用化学专业本科生、研究生和出国留学人员的沙场战绩中证明,本套丛书将是对他们十分有用而必备的学习工具书。

我们对北京大学、南京大学、武汉大学、华中理工大学、华中师范大学和科学出版社等有关领导给予的大力支持和积极帮助深表感谢。

鉴于首次组织著名大学的化学教授和专家们分别执写基础化学课目,虽经认真磋商和校核,仍难免存在错误和不妥之处,还望专家和读者们不吝赐教和指正,以便我们今后工作中加以改进,不胜感谢。

唐任寰

于北京大学燕园

1999年5月

## 前 言

有机化学是大学本科的一门重要基础课,我们根据有机化学的特点,在教学过程中紧紧抓住“读、听、写、议”四个环节,注重学习方法,举一反三的能力,推理能力和自我拓宽知识面等能力的培养,取得了较好的效果。这里的“写”就是要动手,不仅仅是要求完成一定量的作业,做好笔记,写好总结,更主要是要求把“写”当作进一步巩固和提高有机化学学习效果的手段。我们根据有机化学的教学要求,组织编写了这本习题详解,其目的也是为了使读者有更多的机会通过习题的训练,在思维方法和能力上有所提高。同时在解题时,我们除在书写上尽量规范以外,还在不少地方提供了解题的思路,起到了辅导的作用。

本书的习题来源主要靠教学的积累、继承和收集,部分习题根据文献资料和教学要求作了适当的改造和编辑。全书由冯骏材(南京大学),丁景范(山西大学),吴琳(南京大学)分工编写,并经过多次讨论修改而成,最后由冯骏材统稿。

由于习题的解题方法必须与教学进展相衔接,所以有的题解方法未必是最恰当的方法,然而在相应的章节中应该是合理的。

各章在习题前的“基本内容”具有内容摘要和总结的性质,然而由于各章的内容、重点各异,采用了几种不同的编写规格,目的是让读者在有机化学的学习中根据自己学习的具体情况作自我总结时参考。如果读者在有机化学的各章学习后,通过总结,能在头脑中留下一个条理十分清晰的轮廓是十分有益的。

限于编者的水平及成稿仓促,再加上习题及解答的复核工作量相当大,尽管编者尽了很大的努力来避免错误,但错误和不妥之处在所难免,编者恳切希望读者批评指正。

本书编写过程中得到两校同行老师们的支持和鼓励,并提出

不少宝贵意见,在此致以衷心感谢。

编者

1999年1月于南京大学化学楼



# 目 录

前言	
第十章	醛和酮..... 1
第十一章	羧酸及其衍生物 ..... 74
第十二章	胺及其它含氮化合物..... 163
第十三章	杂环化合物..... 238
第十四章	碳水化合物..... 295
第十五章	氨基酸和多肽..... 317
第十六章	周环反应..... 338
第十七章	有机合成..... 362
第十八章	有机化学能力测试题..... 395
主要参考资料	..... 456

# 第十章 醛 和 酮

## 基本内容

### 1. 醛、酮的结构

羰基是醛、酮的官能团,具 $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ 结构,羰基碳以  $sp^2$  杂化分别与氧原子及其他两原子(碳原子或氢原子)成键,呈平面结构。羰基为极性不饱和键,碳原子带部分正电荷,容易受亲核试剂的进攻,起亲核加成反应。

### 2. 醛、酮的反应

#### (1) 羰基上的亲核加成

a. 加 HCN。为平衡反应;生成相应的氰醇,水解可以得到相应的  $\alpha$ -羟基酸。是增长一个碳链的反应。只有醛、脂肪族甲基酮及小于  $C_8$  的环酮加 HCN 时,平衡常数  $K > 1$ 。

b. 加  $\text{NaHSO}_3$ ,生成相应的  $\alpha$ -羟基磺酸钠,溶于水,但不溶于饱和的  $\text{NaHSO}_3$  溶液。可被酸或碱分解,能用于相应醛、酮的分离和纯化,反应的限制与加 HCN 相同,所以还可用于相应醛、酮的区别鉴定。加成产物还可用于间接制备相应的氰醇。

c. 加 Grignard 试剂。可以用于不同类型醇的制备,是合成叔醇特别有效的方法。

d. 加 ROH。在无水酸催化下能经半缩醛(酮)生成缩醛(酮),反应可逆,缩醛和缩酮具醚链结构,对碱稳定,在酸性水溶液中能分解出原来的醛酮,在有机合成中用于羰基的保护。

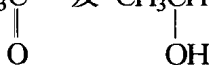
e. 加  $\text{H}_2\text{NOH}$ ,  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ ,  $\text{ArNHNH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{NNHCONH}_2$ ,  $\text{ArNH}_2$  等。分别生成肟,脞,缩氨脲,亚胺等。肟,脞,缩氨脲等可用于醛酮的鉴定,肟还可以用于醛酮的分离和纯化及酰胺的制备。

影响羰基亲核加成的因素主要有电性影响和位阻影响。

羰基加成反应的立体化学主要与醛、酮分子中羰基所在面的对称性和亲核试剂是否具有手性有关。

## (2) 醛酮的酮-烯醇平衡引起的反应

a.  $\alpha$ -碳原子上的卤化反应。反应在酸或碱催化下通过烯醇进行。酸催化下容易停留在一卤化的阶段,碱催化往往得到多卤化产物,甲基酮经多卤化,产物发生碳链的断裂。生成卤仿和少一个碳原子的羧酸。碘仿反应可以用于  $\text{CH}_3\text{C}-$  及  $\text{CH}_3\text{CH}-$  的鉴定。



定。

b. 羟醛缩合反应。在酸或碱催化下,一分子醛(酮)以烯醇或烯醇负离子对另一分子醛(酮)的亲核加成,生成碳链成倍增加的 $\beta$ -羟基醛(酮)或 $\alpha, \beta$ -不饱和醛(酮)。两分子都为具有 $\alpha$ -氢的醛酮,起上述反应,得到混合物。一分子具有 $\alpha$ -氢,另一分子不具有 $\alpha$ -氢的两不同醛酮可以起交错的羟醛缩合反应,具有制备意义。

羟醛缩合是增长碳链的反应,可以用于 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物, $\alpha, \beta$ -不饱和醇,1,3-二醇,饱和醇及酮的制备。

## (3) $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮的加成反应

$\alpha, \beta$ -不饱和醛酮是羰基与碳-碳双键形成的共轭体系,可以发生1,2-及1,4-共轭的亲核加成。

与烷基锂反应主要得到1,2-加成产物。

与二烷基铜锂反应主要得到1,4-加成产物。

与Grignard试剂反应往往得到1,2-及1,4-加成产物的混合物,其产物主要受 $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮和Grignard试剂的体积大小、镁试剂的纯度及催化剂等因素的影响。

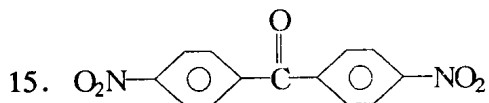
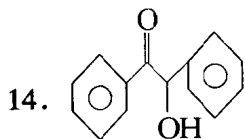
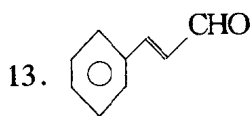
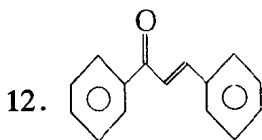
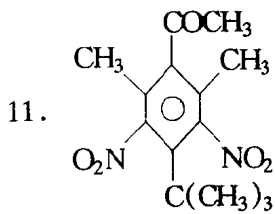
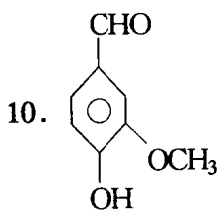
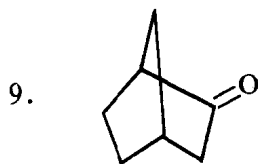
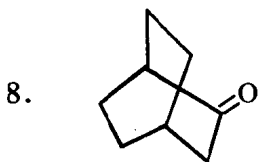
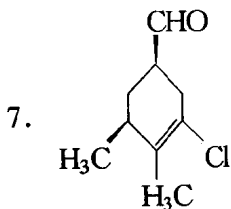
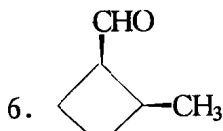
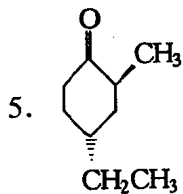
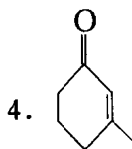
与烯醇负离子发生1,4-共轭加成反应,生成1,5-二羰基化合物(称Michael反应)。

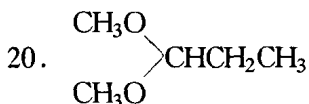
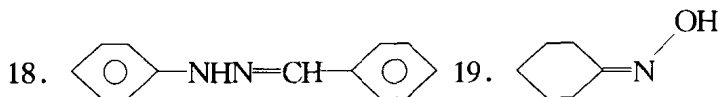
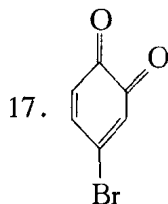
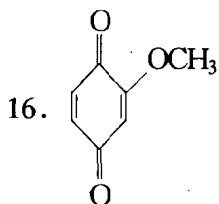
## (4) 醛酮的氧化和还原

### a. 氧化

醛比酮容易被氧化,醛氧化生成相应的羧酸,酮在强烈氧化条







- 解**
- 1,2,2-二甲基-3-戊酮
  - 2,5-乙基-7-辛烯醛
  - 4-甲基-7-氧代辛醛 (分子中有不同羰基存在时,除选定作为主官能团的羰基外,其余羰基可用“氧代”来表示)
  - 3-甲基-2-环己烯酮
  - (2*S*,4*R*)-2-甲基-4-乙基环己酮 (用顺反表示并不能区分对映异构体,必须用*R/S*标明碳原子的绝对构型)
  - (1*R*,2*S*)-2-甲基环戊甲醛
  - (3*S*,5*S*)-2,3-二甲基-5-甲酰基-1-氯环己烯 (若分子中取代较多较复杂时,也可将醛基作为取代基来命名)
  - 二环[2.2.2]-2-辛酮
  - (1*S*,4*R*)-二环[2.2.1]-2-庚酮 (由于分子中无对称元素,必须标出桥头碳原子的绝对构型以便与其对映体相区别)。
  - 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛
  - 2,6-二甲基-4-叔丁基-3,5-二硝基苯乙酮
  - (*E*)-1,3-二苯基丙烯酮 (需标明双键的构型和苯基取代的位置)
  - (*E*)-3-苯基丙烯醛
  - 1,2-二苯基-2-羟基乙酮

15. 4,4'-二硝基二苯甲酮

16. 2-甲氧基-1,4-苯醌(由于苯醌有异构体,所以需标出分子中羰基的位置)。

17. 4-溴-1,2-苯醌

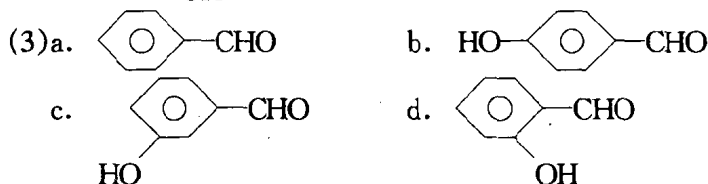
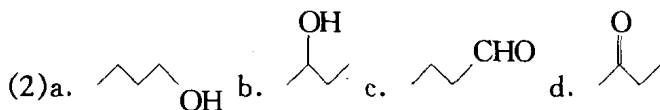
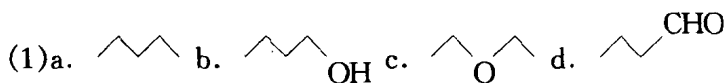
18. 苯甲醛苯腙(当羰基化合物与肼类化合物生成腙时,根据醛酮的名称称之为“某醛某腙”或“某酮某腙”)

19. 环己酮肟(当羰基化合物与羟胺形成肟时,根据所用醛酮的名称称之为“某醛肟”或“某酮肟”)

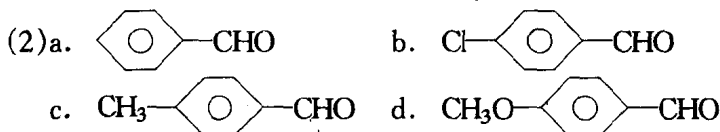
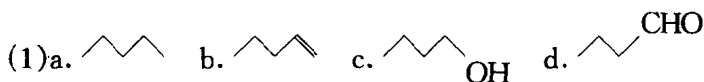
20. 1,1-二甲氧基丙烷(对缩醛或缩酮,通常视为烷氧基取代化合物)。

10-2 按题意给出正确答案:

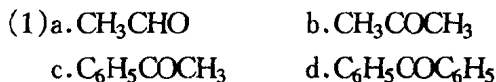
1. 将下列各组化合物按沸点由高到低排列成序:

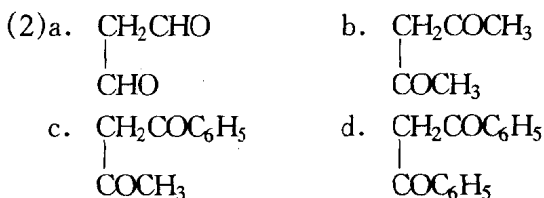


2. 将下列各组化合物按偶极矩由大到小排列成序:



3. 将下列各组化合物按其  $pK_a$  值由大到小排列成序:





解 1. (1)  $b > d > c > a$  (醇分子之间有氢键作用, 沸点最高, 其余化合物极性越弱, 沸点越低)

(2)  $a > b > c > d$  (除了氢键作用外, 分子支链越多, 相互之间作用力越小, 沸点越低)

(3)  $b > c > d > a$  (分子中由于羟基能形成氢键, 沸点较高, 化合物 d 由于能形成分子内氢键, 沸点较低, 化合物 b 由于极性最强, 沸点最高)

2. (1)  $d > c > b > a$  (b 中双键碳原子为  $sp^2$  杂化, 电负性比  $sp^3$  杂化碳原子要大, d 中由于  $\sigma$  键和  $\pi$  键电子都偏向氧原子, 偶极矩最大)

(2)  $d > c > a > b$  (分子偶极矩是分子中各取代基偶极的矢量和)

3. (1)  $d > c > b > a$  (羰基的缺电子程度不同, 其对  $\alpha$ -质子的活化程度也不相同, 在化合物 d 中无  $\alpha$  质子, 故  $pK_a$  值最高)

(2)  $d > c > b > a$

10-3 比较醛、酮异构体的燃烧热, 可看到通常情况下酮比醛更稳定(二者能量差约为  $20 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 以丙醛和丙酮为例加以说明。

解 在醛、酮分子中, 由于羰基的  $\sigma$  键电子云和  $\pi$  键电子云均偏向氧原子, 使得羰基碳原子缺电子程度较高, 分子稳定性下降。在丙酮分子中, 由于甲基中碳原子为  $sp^3$  杂化, 与羰基碳原子的  $sp^2$  杂化相比,  $s$  成分较低, 对电子的吸引力不如  $sp^2$  碳原子强; 另一方面, 甲基还有超共轭效应。这两种因素都表现为弱的供电子性质, 由于甲基的供电子作用, 降低



了羰基碳的缺电子程度,从而提高了分子的稳定性。而在丙醛中,由于只有一个烷基产生类似的供电子作用,故分子的稳定性比相应的酮低。

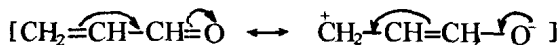
**10-4** 甲醛、乙醛和丙酮的偶极矩分别为 2.27D、2.72D、2.85D,而相应的甲醇、乙醇、异丙醇的偶极矩却分别为 1.7D, 1.7D, 1.6D,试解释为何羰基碳原子上甲基取代越多分子的偶极矩越大。

**解** 在醛、酮分子中,羰基碳原子以  $sp^2$  杂化轨道与其它原子形成  $\sigma$  键,再以  $p$  轨道与氧原子形成  $\pi$  键,由于乙醛、丙酮分子中甲基的超共轭效应,表现为弱的给电子性质,另外甲基碳原子为  $sp^3$  杂化,与羰基碳原子  $sp^2$  杂化相比具较弱的电负性,两种因素均使甲基带上部分正电荷,使甲基碳与羰基碳之间产生一个新的偶极,从而增大整个分子的偶极矩,故取代越多,偶极矩越大。而在相对应的醇分子中,这两种因素均不存在,故取代基增加后,分子的偶极矩并不随之增大。

**10-5** 虽然-CHO 和 -Br 都表现为吸电子基团,但实验结果表明,丙烯醛的偶极矩大于丙醛,而溴乙烯的偶极矩却小于溴乙烷,试给出合理的解释。

**解** 在溴乙烷分子中,溴与乙基之间由于电负性差异,溴表现出吸电子的诱导效应,而在溴乙烯分子中,除了上述诱导效应外,溴与乙烯基之间还存在  $p-\pi$  共轭作用,即:

$[\text{CH}_2=\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\overset{-}{\text{Br}} \leftrightarrow \overset{-}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\overset{-}{\text{Br}}]$ , 表现为给电子的共轭效应,由于诱导效应与共轭效应的方向相反,故使溴乙烯的偶极矩比溴乙烷的偶极矩要小。在丙烯醛分子中,除了醛基的诱导效应外,醛基与乙烯基存在  $\pi-\pi$  共轭作用,即:



其共轭效应与诱导效应方向相同,所以丙烯醛的偶极矩大于丙醛的偶极矩。