



袁履冰 编

有机化学 辅导习题集

辽宁教育出版社

有机化学辅导习题集

袁履冰 编

辽宁教育出版社

一九八七年·沈阳

有机化学辅导习题集

袁履冰 编

辽宁教育出版社出版 辽宁省新华书店发行
(沈阳市南京街6段1里2号) 沈阳新华印刷厂印刷

字数: 200,000 开本: $787 \times 1092^{1/32}$ 印张: $8^{3/8}$

印数: 1—5,000

1987年5月第1版

1987年5月第1次印刷

责任编辑: 周广东

责任校对: 理 广

封面设计: 曹太文

插 图: 赵 军

统一书号: 7371·298

定价: 1.60 元

前 言

近年来, 有机化学的教学重点已经深入到基本原理的规律性内容方面, 学生如果能紧紧抓住和理解这些基本原理和规律, 便可奠定一个牢固的基础, 提高自学能力。通过历年来的教学实践, 我们深感, 有必要给学生提供一套有一定广度和深度的“辅导性”习题, 使学生通过完成这些习题以补充课堂学习之不足, 并检验自己的掌握程度和理解能力。为此, 我们参考了英国 D.C. Nonhebel 和 W.E. Watts 1971 年所编的《Tutorial Problems in Organic Chemistry》(《有机化学辅导习题集》)、美国 A.P. Ryles, K. Smith 和 R.S. Ward 1982 年所编《Worked Examples in Essential Organic Chemistry》(《基础有机化学作业题》) 以及日本漆宏 1978 年所著的《有机化学演习》等书刊, 适当补充我们在教学过程中搜集的一部分习题, 汇编成这本《有机化学辅导习题集》, 以添补目前国内现行有机化学习题参考书之不足。

鉴于学生的负荷不能过重, 所以本书篇幅不宜太大, 尽量做到“少而精”, 编入的题目都经过精心选择, 共 255 道, 很多习题是国内现行教材中所没有的。

全书包括四个部分共十三章, 第一部分有机化学基本原

理（第一至第四章），第二部分有机化学反应（第五、第六章），第三部分复杂有机化合物（第七至第十章），第四部分有机化学应用问题（第十一至第十三章）。各章中习题的编排由浅至深，大多数属于基础有机化学内容，也有一些属于高等有机化学内容。难度大的习题用星号标出，在初学时可以删去。各题皆有参考答案，附于各章之后。有的答案详细些，为了讲清道理，起到“辅导”的作用，便于学生举一反三；有的则简略些，这样可能有助于启发学生的独立思考。书末附有必要的附录，以备查考。

期望本书的出版对在大专院校里学习有机化学的学生及研究生们衡量自己是否掌握了教学计划的要求会有所帮助，也希望对从事有机化学工作及正在有机化学方面进行深造的自学读者是一本有用的参考书。

编者

1986年于大连工学院

目 录

第一部分 有机化学基本原理

第一章 有机化合物的命名法.....	1
第一章解答.....	2
第二章 有机分子的价键及物性.....	3
(一) 价键理论.....	3
(二) 波谱性质.....	5
第二章解答.....	8
第三章 有机分子中的电子理论.....	14
(一) 电负性.....	14
(二) 酸碱性.....	14
(三) 活性中间体.....	16
(四) 芳香性.....	16
第三章解答.....	17
第四章 有机分子中的立体化学.....	26
(一) 立体异构.....	26
(二) 立体效应.....	29
第四章解答.....	30

第二部分 有机化学反应

第五章 有机化合物的反应	36
(一) 脂肪族烃类化合物	36
(二) 芳香族化合物	40
(三) 有机卤化物	41
(四) 醇、酚和醚	44
(五) 羰基化合物	46
(六) 含氮化合物	49
(七) 多官能化合物	52
第五章解答	56
第六章 有机反应历程	99
(一) 加成反应	99
(二) 消去反应	102
(三) 饱和碳上的取代反应	104
(四) 酸碱催化反应	108
(五) 芳香取代反应	110
(六) 分子重排反应	112
(七) 周环反应	115
(八) 氧化还原反应	118
第六章解答	120

第三部分 复杂有机化合物

第七章 多环化合物	165
第七章解答	166

第八章 杂环化合物	170
第八章解答	175
第九章 碳水化合物	188
第九章解答	192
第十章 蛋白质和核酸	197
第十章解答	201

第四部分 有机化学应用问题

第十一章 异构体的化学鉴别	204
第十一章解答	206
第十二章 有机合成法	208
(一) 工业有机合成	208
(二) 有机合成法	210
第十二章解答	214
第十三章 有机化合物的结构推导	228
(一) 用化学方法推导结构	228
(二) 用物理方法推导结构	237
第十三章解答	240

附录

一、元素的电负性 (Pauling值)	251
二、键离解能	251
三、各种氢原子的化学位移值	252
四、各种基团的红外光谱吸收带	253
五、紫外吸收光谱	254
六、常用符号	255

第一部分

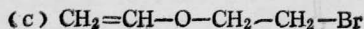
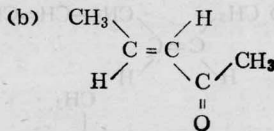
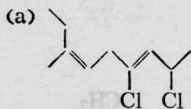
有机化学基本原理

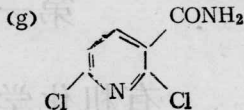
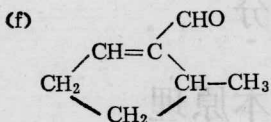
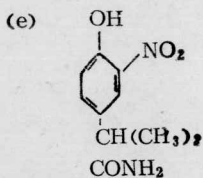
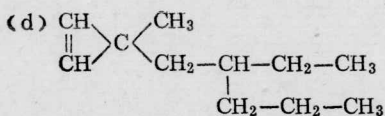
第一章 有机化合物的命名法

1. 写出下列各个化合物的结构式:

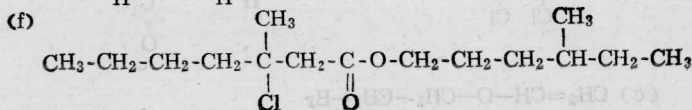
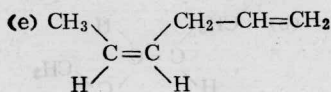
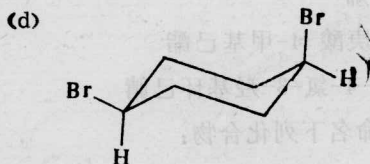
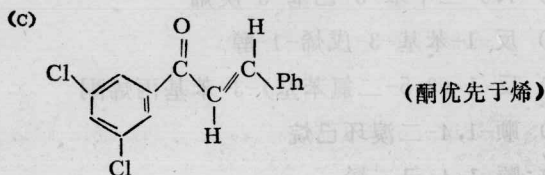
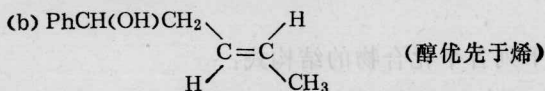
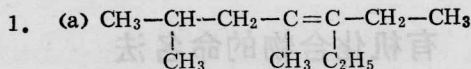
- (a) 4,6-二甲基-3-乙基-3-庚烯
- (b) 反-1-苯基-3-戊烯-1-醇
- (c) 反-1-(3,5-二氯苯基)-3-苯基丙烯酮
- (d) 顺-1,4-二溴环己烷
- (e) 顺-1,4-己二烯
- (f) 3-氯-3-甲基庚酸-4-甲基己酯
- (g) (1R,3R,4S)-4-氯-3-羟基环己腈

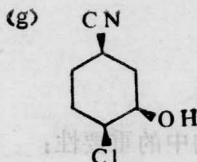
2. 用 IUPAC 命名法命名下列化合物:





第一章解答



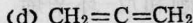
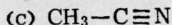
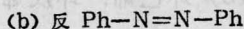
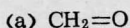


2. (a) (Z,Z)-2,4-二氯-7-甲基-3,6-壬二烯
 (b) (E)-3-戊烯-2-酮
 (c) 2-溴乙基乙烯基醚
 (d) 3-(2-乙基戊基)-3-甲基环丙烯
 (e) 2-硝基-4-异丙基苯酚
 (f) 1-甲酰基-5-甲基环戊烯
 (g) 2,6-二氯吡啶-3-甲酰胺

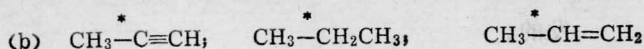
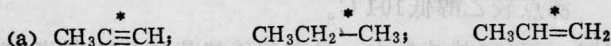
第二章 有机分子的价键及物性

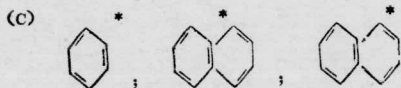
(一) 价键理论

3. 画出下列化合物有关的成键轨道和电子结构草图, 指出预期的键角:

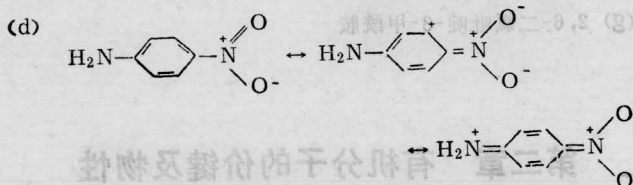
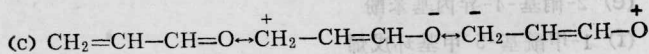
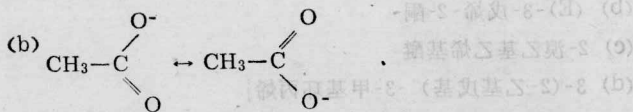
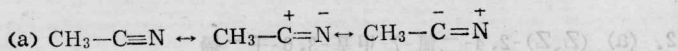


4. 对指定的碳碳键按键长增加的次序排列下列各组化合物:





5. 说明各共振式在下列共振杂化结构中的重要性:



6. 试讨论环丁烷、环戊烷和环己烷的燃烧热分别为2743、3317和3949 kJ/mol。

7. 按氢化热增加的顺序排列下列各组化合物:

(a) 1-丁烯; 顺-2-丁烯; 反-2-丁烯

(b) 环己烯; 环戊烯

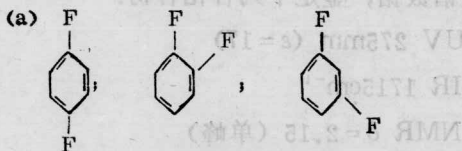
* (c) 顺和反-环辛烯

8. 说明下列现象:

(a) 乙醇和二甲醚的分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 而二甲醚的沸点较乙醇低 101°C 。

(b) 三种硝基苯酚中, 只有邻硝基苯酚是随水蒸汽挥发的。

9. 判断下列两组分子有无极性，并比较它们的极性大小：



(b) CH_4 ; CH_3Cl ; CH_2Cl_2 ; CHCl_3

10. 解释下列化合物的偶极矩：

(a) 对硝基苯胺 $\mu = 6.2\text{D}$ ，比从其官能团单独计算值 (5.2D) 大。

(b) 吡咯的 $\mu = 1.80\text{D}$ ，吡啶的 $\mu = 2.25\text{D}$ ，为什么它们的极性方向相反？

(二) 波谱性质

11. 对各组指定的键按伸缩振动频率增加的次序排列：

(a) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, $\text{PhCH}_2-\text{CH}_3$, $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ (碳—碳)

(b) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$; $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NCH}_3$; CH_3-NH_2 (碳—氮)

(c) CH_3OCH_3 ; CO ; HCHO (碳—氧)

12. 解析下列红外光谱：

(a) 2-丁烯醛的羰基伸缩振动频率比丁醛低

(b) 顺-1,2-二苯基乙烯的红外光谱含有一个 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收，而在反式异构体的光谱中却没有

13. 2,2,5,5-四甲基己烷-3,4-二醇，以外消旋体和内消旋体存在。有一种形式的红外光谱含有二个羟基伸缩振动

吸收,而另一种只给出一个吸收峰。

14. 用给定的光波谱数据, 鉴定下列各化合物:

(a) C_3H_6O UV 275nm ($\epsilon = 17$)

IR 1715cm^{-1}

NMR $\delta = 2.15$ (单峰)

(b) C_3H_6O UV 无极大值 $> 210\text{nm}$

IR 1080cm^{-1}

NMR $\delta = 4.75$ (三重峰, 4H);

2.75 (五重峰, 2H), $J = 7.1\text{Hz}$

(c) C_3H_7N UV 无极大值 $> 200\text{nm}$

IR 2273cm^{-1}

NMR $\delta = 2.82$ (七重峰, 1H);

1.33 (双峰, 6H), $J = 6.7\text{Hz}$

(d) C_3H_7NO UV 219nm ($\epsilon = 60$)

IR 3413, 3236, 1667cm^{-1}

NMR $\delta = 6.50$ (宽单峰, 2H);

2.25 (四重峰, 2H); 1.10

(三重峰, 3H); $J = 7.5\text{Hz}$

(e) $C_9H_{10}O$ UV 260nm ($\epsilon = 365$); 285nm ($\epsilon = 80$)

IR 1720cm^{-1}

NMR $\delta = 7.2$ (多重峰, 5H);

3.6 (单峰, 2H); 2.1 (单峰, 3H)

(f) C_3H_7NO UV 222nm ($\epsilon = 80$)

IR 1660cm^{-1}

NMR $\delta = 8.06$ (单峰, 1H);

2.94 (单峰, 3H); 2.80 (单峰, 3H)。

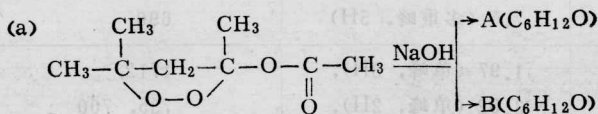
在110°C时, $\delta = 2.94$ 和2.80单峰结合, 在 $\delta = 2.87$ 得到一个新的六质子单峰

(g) $C_8H_8O_2$ UV 270nm ($\epsilon = 420$)

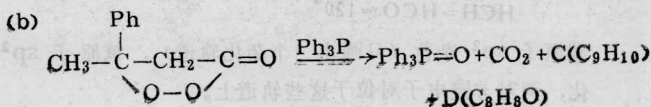
IR 1725cm^{-1}

NMR $\delta = 11.95$ (单峰, 1H); 7.21 (单峰 5H); 3.53 (单峰, 2H)。当 D_2O 加到这种溶液里时在 $\delta = 11.95$ 位置的单峰消失

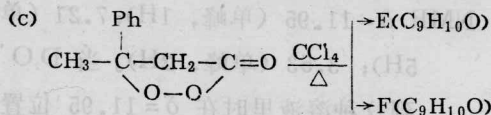
15. 鉴定下列生成物的结构:



	NMR(δ)	IR(cm^{-1})
A	1.07 (单峰, 9H) 2.01 (单峰, 3H)	2941 1730
B	0.87 (双峰, 6H) 2.00 (单峰, 3H) 2.18 (双峰, 2H)	2941 1709



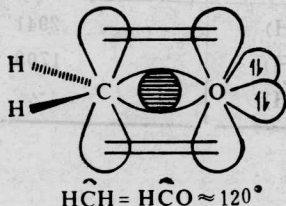
	NMR(δ)	IR(cm^{-1})
C	2.10 (单峰, 3H), 5.00 (多峰, 1H), 5.30 (多峰, 1H), 7.20 (多峰, 5H)	1439, 890, 779, 703
D	2.44 (单峰, 3H), 7.5 (多重峰, 5H)	1695, 1259, 360, 688



	NMR(δ)	IR(cm^{-1})
E	1.17 (三重峰, 3H), 2.88 (四重峰, 2H), 7.5 (多重峰, 5H)	1683, 1215, 949, 745, 690
F	1.97 (单峰, 3H), 3.52 (单峰, 2H), 7.16 (单峰, 5H)	1712, 735, 700

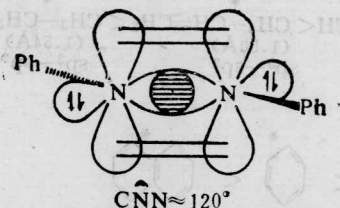
第二章解答

3. (a)



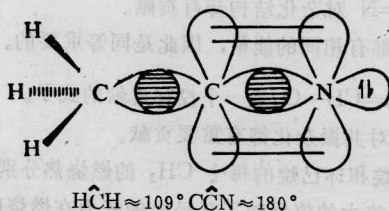
碳原子 sp^2 杂化 (只画出一个杂化轨道), 氧原子 sp^2 杂化, 两对非键电子对位于这些轨道上。

(b)



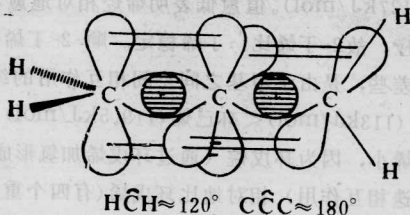
氮原子 sp^2 杂化（每个氮只画出二个杂化轨道），在各个氮上一对非键电子对位于这些杂化轨道中的一个轨道上。

(c)



甲基碳原子 sp^3 杂化（只画出一个杂化轨道），氰基碳原子 sp 杂化，氮原子 sp 杂化，非键电子对位于这些杂化轨道中的一个轨道上。 π 键只画出一个，另一个位于与此平面垂直的平面上。

(d)



两端碳原子 sp^2 杂化（只画出一个杂化轨道），中心碳原子 sp 杂化。 CH_2 基团的平面是相互垂直的。

4.

(a)

