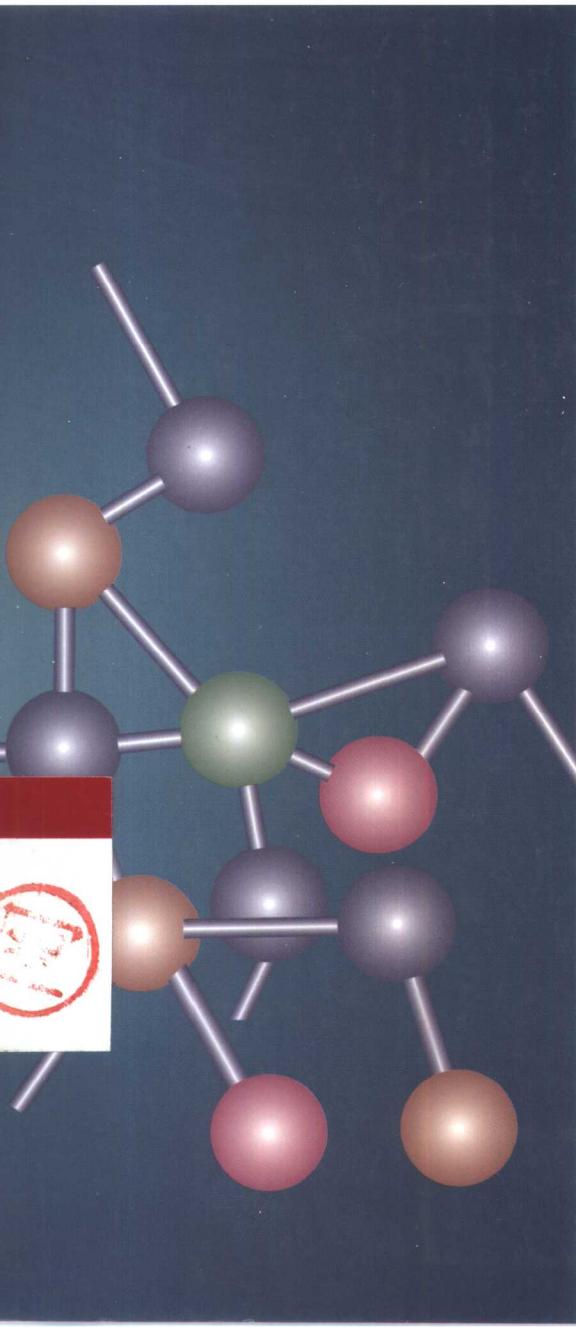


大学基础化学类习题精解丛书

有机化学

习题精解

刘群 主编



师范类

科学出版社

大学基础课化学类习题精解丛书
(师范类)

有机化学习题精解

刘群 主编
马学兵 副主编

科学出版社
2001

内 容 简 介

《大学基础课化学类习题精解丛书》(师范类)是一套结合最新教改要求和实际教学情况、配合高等师范院校化学专业教学的参考教材。本套丛书包括《物理化学习题精解》、《有机化学习题精解》、《无机化学习题精解》和《分析化学习题精解》等,共四册。其特点是:(1)针对师范类化学专业学生;(2)具有普适性、实用性和趣味性;(3)采用最新的国家标准;(4)对学生的日常学习和报考研究生均有重要的参考价值。

本书由 20 章和 3 套综合练习题组成。每章包括三部分:一、基本内容,依据教学大纲,简要阐述本章内容;二、重点与难点,进一步阐述本章的难点和重点;三、精选题及其解,是本书的精华所在。精选的题目中基本题与提高题各占一半,强调典型性、实用性、趣味性,而且均有解答。综合练习题的编写是本书的一大特色,书中的综合练习题从有关学校的期末考试和研究生入学考试题目中精选,无论是对学习本专业课程还是对参加研究生考试均有重要的参考价值。

本书可作为高等师范院校化学和应用化学专业学生学习和报考研究生的参考教材,对理工科化学化工专业学生、中学化学老师等亦有参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题精解/刘群主编. —北京:科学出版社,2001

(大学基础课化学类习题精解丛书·师范类)

ISBN 7-03-009527-8

I . 有… II . 刘… III . 有机化学-高等学校:师范学校-解题
IV . O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 040815 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕉 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2001 年 9 月第一次印刷 印张:19 1/4

印数:1—5 000 字数:365 000

定价:28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(北燕))

《大学基础课化学类习题精解丛书》(师范类)
编 委 会

主 编：朱传征

副 主 编：周光明 李和兴 刘 群

策 划：刘俊来

编 委：(以姓氏笔画为序)

卢文庆 包建春 孙闻东 朱凯汉

李星华 竺际舜 周益明 袁 若

黄如丹 褚 莹 蔡冀英

参编单位：华东师范大学 西南师范大学

东北师范大学 上海师范大学

南京师范大学 华南师范大学

四川师范大学 浙江师范大学

序

我国正全面实施《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》,为了适应新的专业调整方案和满足迅速变化的社会需求,我国高等教育战线上的许多老师都付出了艰苦而富有创造性的劳动,从而涌现出一批具有高水平的教学改革成果。其目标是转变教育思想,改革人才培养模式,实现教学内容、课程体系、教学方法、教学手段的现代化,形成和建立有中国特色的高等教育的教学内容和课程体系。

练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和实践,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,而且能培养科学的思维方法和解题能力。在充分调查研究的基础上,《大学基础课化学类习题精解丛书》(师范类)编委会于 2000 年 11 月在上海师范大学召开会议,就本套丛书的定位、特色、编写原则、编写分工等进行了充分而深入的讨论,并达成如下共识:

1. 本套丛书要针对师范类化学专业学生的特点。众所周知,师范生将来大多是从事教育工作,他们要有“传道、解惑、授业”的本领,必须“学高为师,身正为范”。为帮助我国越来越多的师范学生提高学习效果,使其具有更加符合社会需求的知识结构和知识层次,我们认为这套针对师范学生特点的习题解答类教学辅导书将会有对他们非常好的帮助。

2. 本套丛书所精选的习题具有典型性、代表性、趣味性、实用性、普适性,并在解答中体现“精解”的特点。力求对读者掌握每门学科的特点和研究方法有所帮助,并在科学思维方式上有所突破,使其既有丰富的想象力,善于进行发散性思维,习惯于寻找各种解法和答案,又善于进行收敛性思维,能够做出最优化的选择。

3. 本套丛书不仅能够对学生的日常学习起到很好的帮助作用,而且对报考研究生也有很好的参考作用。尤其是在“综合练习题”的设置上,我们充分考虑到了读者的各种需求,力求体现三个层次:普通师范院校期末考试试题—重点师范院校期末考试试题—重点师范院校硕士研究生考试试题。

4. 本套丛书的每章由三个部分组成:

一、基本内容。本部分依据教学大纲,简明扼要地阐述本章的基本内容,清晰、实用,力求使读者一目了然,起到提纲挈领的作用。

二、重点与难点。本部分具体提出各章的重点要求,并对其中的难点和易混淆、疏漏之处及时给予提醒,同时还适当拓宽、增加了提高方面的内容,激励学生进

一步探究。

三、精选题及其解。本部分是全书的重点和精华。精选题中基本题和提高题各半。有题必有解,对难度较大的习题在给出解答的同时还注意解题思路的阐述,多种解法的比较,错误的分析等,以利于引导读者开拓思路,培养科学的思维方法,强化解题能力。

在上述共识的基础上,编委会决定本套丛书由无机化学、有机化学、物理化学、分析化学四门课程组成,一门课程一本书。经过编委会卓有成效的工作,华东师范大学、西南师范大学、东北师范大学、上海师范大学、南京师范大学、华南师范大学、四川师范大学、浙江师范大学等八所师范大学中长期从事教学工作的教师参加了编写工作。参加编写工作的老师都有丰富的教学经验和科研成果,对教和学两个方面的规律进行了探索和总结,编写的内容力求有针对性,切合师范类学生的实际情况,因而无论是对在校学生还是刚刚踏上教学岗位的青年教师,都有很好的参考价值。

本套丛书是集体智慧的结晶,在此我们感谢所有参编单位和科学出版社有关领导所给予的大力支持和积极帮助。

鉴于首次组织八所师范大学的众多老师编写针对师范类化学系学生的化学主干课程习题解答辅导书,虽然已经多次讨论并认真校核,仍难免存在不妥甚至错误之处,敬请各位专家和读者批评指正,以便在重印时补充改正。

《大学基础课化学类习题精解丛书》(师范类)

编 委 会

2001年3月

前　　言

练习题是学好有机化学的重要环节。熟能生巧，通过练习题可对所学的知识加深理解。用好所学知识是一种重要的能力。练习题强调的是运用知识的能力，在这个过程中，要注意培养自己独立思考问题、解决问题和掌握规律的能力。学习是一个循序渐进的过程，通过知识的积累与贯穿、才能更加深刻地理解知识间的连结和规律。有了好的基础才能厚积薄发，遇到新的问题才能有思路、有信心。

除了实用性，作为一门学科，有机化学还体现出很强的实践性和规律性。这种实践性不仅包括动手做实验的能力，还应体现出对知识掌握的熟练程度。从某种意义上讲，做习题时不要完全依赖书中给出的答案。例如合成题，所给出的答案往往是多种解法中的一种，也许你的解法更好。有了新的或好的想法最好将其写出来，然后再仔细推敲、比较和优化。现今，新的合成试剂和合成方法层出不穷，你的某些想法也许在将来就能成为现实。

习题的编写是一项要求很高的工作，所选的习题均要有实证作为依据。习题的解答有一定的任意性，有些解法尚需要由实验来检验，这就是有机化学的实践性所在。应当提倡学生经常阅读一些有关的期刊和杂志，这对提高学生吸收新知识和提高学习能力将有很大的帮助。

在编写过程中，我们努力按照丛书编委会的要求进行编写、统稿和定稿。本书由东北师范大学刘群任主编，西南师范大学马学兵任副主编。参加本书编写工作的还有西南师范大学李龙芹、徐岚和陈静容。感谢东北师范大学、西南师范大学和科学出版社的有关领导在成书过程中所给予的大力支持和积极帮助。

由于编者水平所限和时间仓促，难免存在错误和疏漏，甚至谬误之处，敬请各位同仁和读者不吝赐教和指正。

编　　者
2001年3月

目 录

第一章 烷烃.....	(1)
第二章 单烯烃	(10)
第三章 炔烃和二烯烃	(26)
第四章 脂环烃	(43)
第五章 对映异构	(55)
第六章 芳烃	(70)
第七章 有机化合物结构的波谱分析	(87)
第八章 卤代烃	(98)
第九章 醇、酚、醚.....	(115)
第十章 醛和酮.....	(139)
第十一章 羧酸.....	(156)
第十二章 羧酸衍生物.....	(168)
第十三章 含氮有机化合物.....	(187)
第十四章 含硫和含磷有机化合物.....	(209)
第十五章 周环反应.....	(219)
第十六章 杂环化合物.....	(231)
第十七章 碳水化合物.....	(241)
第十八章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸.....	(256)
第十九章 菌类和甾族化合物.....	(266)
第二十章 合成高分子化合物.....	(272)
综合练习题(一).....	(278)
综合练习题(二).....	(287)
综合练习题(三).....	(294)

第一章 烷 烃

一、基本内容

(一) 定义及命名法

只含碳和氢两种元素且分子中只存在单键的饱和烃称为烷烃。

除简单的烷烃可以用普通命名法外,主要是掌握系统命名法,系统命名法的原则如下:

(1) 选取主链:选择最长的碳链作为母体,称为某烷。当有一种以上的碳链可供选择时,应选择碳链上支链(支链可视为取代基)最多的碳链作母体。

(2) 主链编号:编号的原则是从最靠近取代基的一端开始依次用阿拉伯数字编号,位次和取代基之间要用半字线“-”连接。当首先出现的取代基所连碳原子的编号相同时,则尽可能使连有较多取代基的碳原子的编号最小,如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 应命名为 3,3-二甲基-4-乙基己烷。主链上碳原子的编号有几种可能时,则采取“最低系列”的编号方法,即逐个比较两种编号中取代基位次的数字,最先遇到位次较低者,定为“最低系列”,如 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 命名为 2,3,5-三甲基己烷。

(3) 取代基的名称写在母体名称之前,取代基的排列次序按“优先次序规则”排列,将较优的基团后列出。

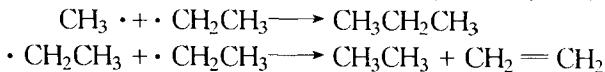
(二) 反应

烷烃在常温下与强酸(如浓硫酸、浓硝酸),强碱(如熔化的氢氧化钠),强氧化剂(如重铬酸钾、高锰酸钾),强还原剂(如锌加盐酸、钠加乙醇)等都不起反应或反应速度很慢。但在适当的温度、压力和催化剂的作用下可以起反应。

(1) 烷烃的燃烧:烷烃完全燃烧生成二氧化碳和水,同时放出大量的热。反应的通式为



(2) 烷烃的热解:烷烃热解时,碳-碳或碳-氢键断裂,生成含有未配对电子的烷基自由基,烷基自由基的反应活性很高,寿命很短,可发生如下反应:



(3) 烷烃的卤化

烷烃的卤化产物通常是混合物。

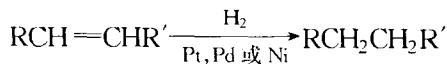
反应活性, X : $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ 通常不反应

$H: 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

(三) 制备

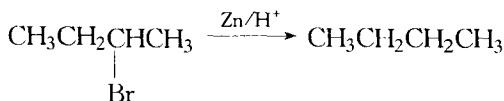
烷烃的主要工业来源为石油和天然气。在科学的研究中需要纯粹的烷烃时,一般由如下一些方法制备。

(1) 烯烃还原:

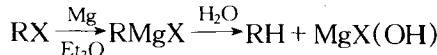


(2) 卤代烃还原

(i) 用金属和酸还原, 如



(ii) 通过形成镁、锂的金属有机化合物, 然后再水解:



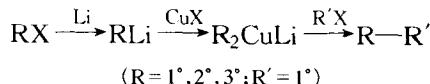
(iii) 四氢铝锂还原。

(3) Wurtz 反应:



(一般常用伯溴代烷或伯碘代烷, 特别适合于高级烷烃的制备)

(4) 卤代烷与二烷基铜锂的偶联:



二、重点与难点

(一) 重点

- (1) 烷烃的系统命名及同分异构现象;
- (2) 烷烃的结构与相应的物理性质如熔点、沸点、溶解度等之间的关系;
- (3) 烷烃的构象: 透视式和纽曼投影式的写法及各构象之间的能量关系;
- (4) 烷烃卤化的自由基反应机理及各类自由基的相对稳定性。

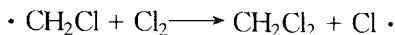
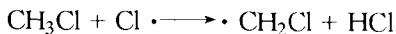
(二) 难点

(1) 烷烃卤化的自由基反应机理

反应机理(以甲烷氯代为例):

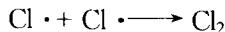


产生的一氯甲烷再与氯自由基作用,生成二氯甲烷:



如此循环可得到三氯甲烷和四氯化碳。

链的终止:反应过程中自由基还可以互相结合形成稳定化合物从而使反应终止,如:

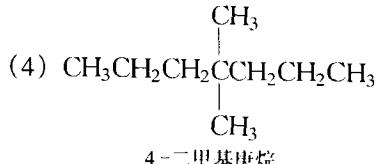
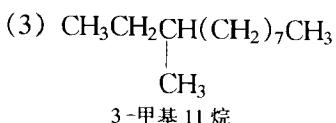
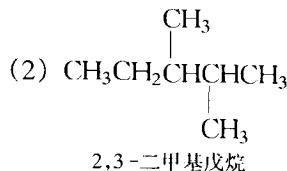
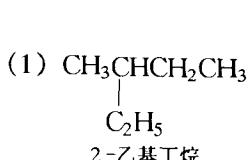


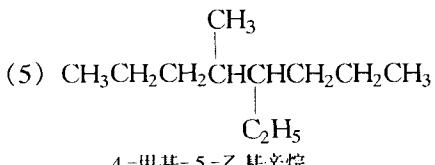
较复杂的烷烃卤代时,各种不同的氢被取代,从而生成不同的产物,有三种因素决定产物的相对比例:①概率因素;②氢原子的活泼性;③卤素的活泼性;氯的活泼性较大,但选择性差,对3°,2°,1°类型氢的活泼性为5:4:1,受概率影响较大;溴的活泼性较小,但选择性较强,对3°,2°,1°类型氢的活泼性为1600:82:1。

(2) 烷烃的构象:透视式和纽曼投影式的写法及各构象之间的能量关系。

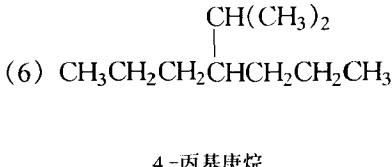
三、精选题及其解

1-1 下列烷烃的系统命名中,哪些命名应给予更正?





4-甲基-5-乙基辛烷



4-丙基庚烷

- 解 (1) 应为 3-甲基戊烷 (2) 应为 2,3-二甲基戊烷 (3) 3-甲基十一烷
 (4) 4,4-二甲基庚烷 (5) 正确 (6) 应为 4-异丙基庚烷。

1-2 写出下列烷基的名称及常用符号:

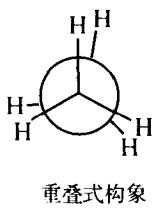
- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (2) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
 (4) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$ (5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (6) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$

- 解 (1) 丙基 *n*-Pr (2) 异丙基 *i*-Pr (3) 丁基 *n*-Bu (4) 异丁基 *i*-Bu
 (5) 仲丁基 *s*-Bu (6) 叔丁基 *t*-Bu

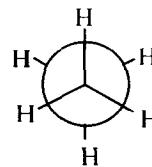
1-3 用纽曼投影式画出乙烷的重叠式构象和交叉式构象, 并回答下列问题:

- (1) 乙烷的重叠式构象和交叉式构象是乙烷的仅有的两种构象吗?
 (2) 室温下乙烷的优势构象是哪一种? 为什么?
 (3) 温度升高时构象会发生什么变化?

解 乙烷的重叠式构象和交叉式构象如下:



重叠式构象



交叉式构象

(1) 乙烷的重叠式构象和交叉式构象不是乙烷仅有的两种构象, 它们仅是乙烷的两个极端构象, 介于它们二者之间还有无数个中间状态的构象。

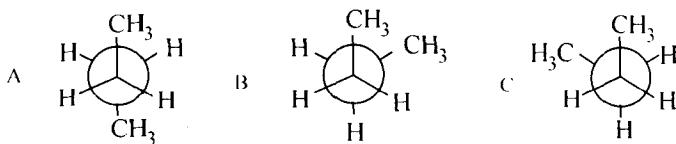
(2) 室温下乙烷的优势构象是交叉式构象。在 C—C 键旋转的过程中, 相邻碳原子上 C—H 键的电子云互相排斥, 交叉式中两个碳原子上的 C—H 键相距最远, 排斥力最小。因此, 该构象体系的能量最低, 稳定性增加, 为乙烷的优势构象。

(3) 分子在不停地运动, 温度越高, C—C 键旋转的速度越快, 重叠式等能量较高的构象出现的概率增加。

1-4 用纽曼投影式画出下列化合物的交叉式构象, 并比较其稳定性:

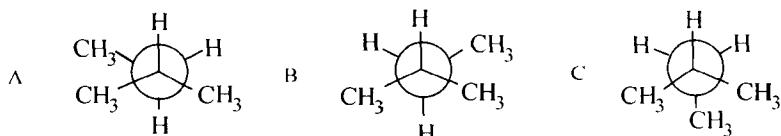
- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

解 (1)



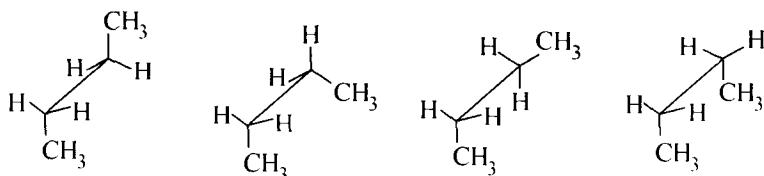
稳定性 A>B,C; B,C 的稳定性相同。

(2)

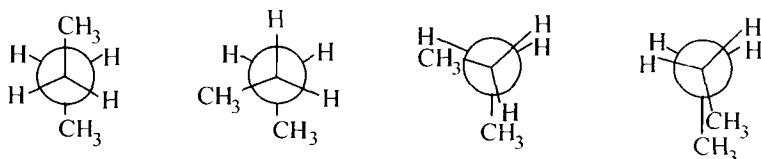


稳定性 A,B>C; A,B 的稳定性相同。

1-5 将下列透视式改写成相应的纽曼投影式:



解



1-6 回答下列问题:

- (1) 为什么烷烃不活泼?
- (2) 解释直链烷烃的沸点随分子量的增加而增加, 支链烷烃的沸点比碳数相同的直链烷烃小。
- (3) 有机过氧化物(含—O—O—键)和偶氮化合物常被作为自由基反应的引发剂, 请说明原由。

解

- (1) 烷烃分子中只含有 C—C 和 C—H σ 键, 且 C—C 和 C—H 的键能大, 因而烷烃分子比较稳定, 其化学性质不活泼。
- (2) 烷烃分子是非极性分子, 分子中碳原子和氢原子越多, 色散力越大, 因此直链烷烃的沸点随分子量的增加而增加。有支链的分子由于支链的阻

碍,分子间不能紧密地靠在一起,因此带支链的烷烃分子间的色散力比直链烷烃的小,沸点也相应地低一些。

(3) 一般来说,键的均裂能在 $168\sim 210\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,这样的键断裂需要 $200\sim 400^\circ\text{C}$,这些键包括 $\text{Br}-\text{Br}$ 、 $\text{O}-\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键。均裂能在 $126\sim 168\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,这些键包括 $-\text{O}-\text{O}-$ 键和 $-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}$ 键等,如 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 分子中 $-\text{O}-\text{O}-$ 键的离解能为 $155\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,受热时较易裂解为自由基,从而引发自由基反应。

- 1-7** 烷烃分子中,伯、仲、叔氢溴代的相对活性为 $1:82:1600$,试预测(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和(2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 在一溴化时所得到的异构体的比例。

解 烷烃卤代时,各种不同的氢被取代,从而生成不同的产物,有三种因素决定产物的相对比例:概率因素,氢原子的活泼性,卤素的活泼性。

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子中有两类不同化学环境的氢原子,可得两种一溴化异构体,其产物的比例为

$$1\text{-溴丁烷}:2\text{-溴丁烷} = (1 \times 6):(4 \times 82) = 3:164$$

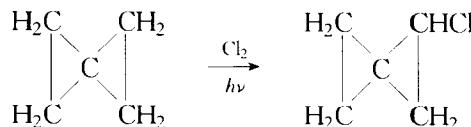
(2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 分子在一溴化时可得两种一溴化异构体,其产物的比例为

$$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}:(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_3 = (9 \times 1):(1 \times 1600) = 9:1600$$

- 1-8** 甲烷与甲苯的自由基溴化反应,何者比较容易进行?试讨论之。

解 一般来说,生成自由基中间体的一步是控速步骤,自由基越稳定,所需活化能越低,反应速度越快。苄基自由基由于苯环对自由基的稳定作用而比甲基自由基稳定得多,所以甲苯的溴化反应比较容易进行。

- 1-9** 螺戊烷在光照条件下用氯进行氯化是制备氯代螺戊烷的最好方法:



(1) 解释在该反应条件下,为什么氯化是制备这一化合物的如此有用的方法?

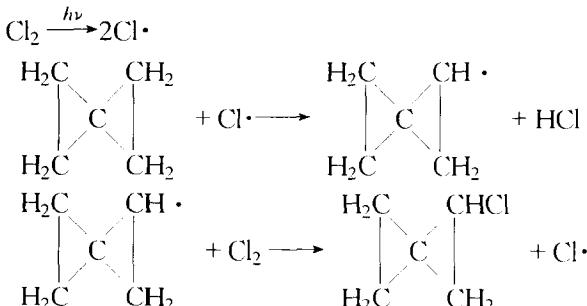
(2) 写出反应历程。

解 (1) 在该反应条件下螺戊烷的氯化为自由基反应,生成自由基中间体:

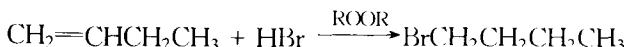


自由基(I)的构型为平面型或近似于平面型;中心碳原子为sp²杂化,未参与杂化的p轨道只有一个未配对电子并垂直三个sp²杂化轨道,并被另一个环丙烷的弯曲键所稳定,活化能低,反应速度快,是制备该化合物有效的方法。

(2) 该反应的反应机理为

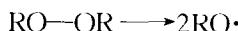


- 1-10 20世纪30年代美国化学家Kharach等对烯丙基溴与溴化氢的加成反应进行了深入的研究。他们发现在此反应混合物中加入痕量的有机过氧化物,能使加成反应在几小时内完成,并得到反马氏加成产物。反应式如下:



请用不同类型自由基的稳定性对该反应的结果给予一个合理的解释。

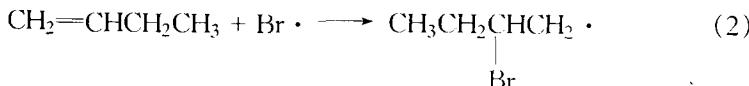
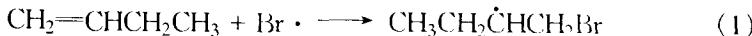
- 解 有机过氧化物中—O—O—键的离解能为146~209 kJ·mol⁻¹,加热时容易裂解而产生自由基:



RO·自由基从溴化氢分子中夺取一个氢原子,从而生成一个溴原子:



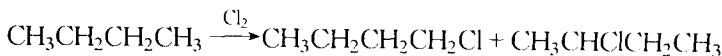
溴原子加在烯烃的碳-碳双键上,生成烷基自由基:



Br

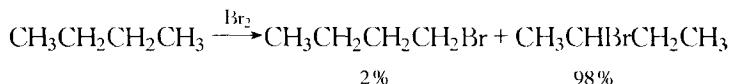
由于自由基的稳定性为:R₃C·>R₂CH·>RCH₂·,所以溴原子按(1)途径进行反应,总是加在含氢较多的碳原子上,生成稳定的自由基。从而得到反马氏加成产物。

- 1-11 正丁烷分别进行氯化和溴化,其产物的组成很不一样,试解释之。



28%

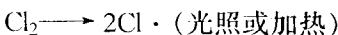
72%



解 这是由于氯化和溴化的选择性和活性不一样的结果。室温下氯化时，氯对叔、仲、伯氢原子的相对活性为 5:4:1，而溴化时为 1600:82:1，即溴化的选择性非常高，故正丁烷溴化时有 98% 的 2-溴丁烷。

1-12 曾有人将等量甲烷和氯的混合气体通过弧光灯照射，产物经冷凝后分析，发现其中含 20% 乙烷氯化物。即使用很纯的甲烷作原料，也得到乙烷的氯化物。扩大实验的规模还可以分离出更高级的烷烃氯化物。请解释产生这一现象的原因。

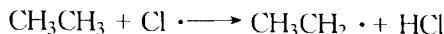
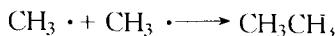
解 甲烷和氯的混合气体在弧光灯照射下的反应机理如下：



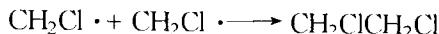
产生的一氯甲烷再与氯自由基作用，生成二氯甲烷：



该反应生成的自由基 $\text{CH}_3\cdot$ 和 $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot$ 可能发生如下反应而生成氯乙烷或更高级的氯化物：

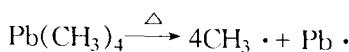


...



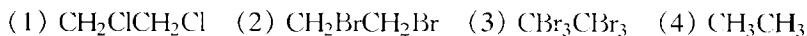
1-13 甲烷和氯的反应通常在光照或必须在加热至 250℃ 时才开始发生反应，但在无光照条件下，加入少量 (0.02%) 的四甲基铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3)_4]$ ，则加热至 140℃，氯化反应即可顺利进行。试用反应机理进行解释。

解 四甲基铅 $[\text{Pb}(\text{CH}_3)_4]$ 在加热的情况下，易发生 Pb—C 键的断裂而引发如下的反应过程：



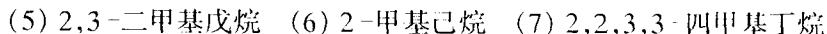
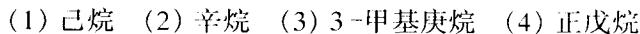
循环进行,反应即可顺利进行。

- 1-14 假定取代基的体积是 Br>Cl>H,试将下列化合物按照 C—C 键旋转时需要克服的能量的大小次序排列。



解 (3)>(2)>(1)>(4)

- 1-15 将下列化合物的沸点按由高到低的顺序排列,然后与手册核对。



解 (2)>(3)>(6)>(5)>(1)>(7)>(4)