

YOU JI HUA XUE

XI TI

JIE DA LI

有机化学习题解答集

〔英〕 I. L. 芬纳尔著

王清 陈良琬 王勤娜 译

化学工业出版社

本书共收集415个题目,包括1200个问题。作者对所列出的每个问题都作了详细的讨论和解答,其内容具有一定的深度和广度,使读者能够深入理解和系统掌握有机化学的基本内容及其应用。

本书可供高等院校化学、化工和其它有关专业的师生以及从事有机化学工作的科技人员阅读参考。

I. L. Finar
**PROBLEMS AND THEIR SOLUTION IN
ORGANIC CHEMISTRY**

Longman Group Limited, 1973

有机化学习题解答集

[英] I. L. 芬纳尔 著

王清 陈良琬 王勤娜 译

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $14^{1/2}$ 字数384千字印数1 32,110

1983年10月北京第1版1983年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3438定价1.80元

译 者 的 话

为了适应广大读者的需要,译出了这本有机化学习题解答集。学习有机化学,解题是一个重要的环节。通过解题可以加深对所学知识的理解和应用。

本书的特点是内容广泛,题目类型比较全面,作者对问题的解答采取分析讨论的方式,提出解答问题的思考方法。对一个问题用几种不同的方法进行解答,并比较其优缺点,以利于提高读者解题的能力。全书按照题目的类型编排目录,便于读者查阅和选择。

本书由陈良珑、王清校订。由于译者水平所限,译文中错误在所难免,望读者批评指正。

1981年8月

目 录

	问题	解答
第一章 结构的确定	1	77
计算: 1,2,3,9; 物理方法: 4,5,6,7,8。		
第二章 分子的性质	2	81
酸和碱: 6,9; 计算: 7,8; 能量图: 4; 物理方法: 3,5; 其它: 1,2。		
第三章 烷烃	3	86
计算: 1,4; 完成反应式: 3; 命名: 2; 物理方法: 6,7; 立体化学: 5; 推测结构: 4。		
第四章 烯烃和炔烃	5	92
计算: 9,17,19; 能量图: 2,11,14; 完成反应式: 22,24; 历程: 8,12,13,16,18; 命名: 1,20; 物理方法: 15,21,25, 26; 立体化学: 4,23; 推测结构: 1,7,12,15,19,21; 合成: 3,7; 其它: 5,6,10。		
第五章 烷烃的卤素衍生物	8	105
计算: 6; 能量图: 11; 完成反应式: 8; 历程: 4,5,7, 10,11; 命名: 1; 物理方法: 2,13,14,15; 立体化学: 3, 12; 推测结构: 2,7,9,13。		
第六章 一元醇	10	112
酸和碱: 4; 能量图: 2; 完成反应式: 13,14; 历程: 2, 5,7,8,9,12; 命名: 1; 物理方法: 15,16; 推测结构: 9, 10,13; 合成: 2,3,5,6,8,11,17。		
第七章 醚	12	122
完成反应式: 3; 历程: 1,2,3,5; 物理方法: 4,6; 立体 化学: 1; 推测结构: 4; 合成: 2,5。		
第八章 醛和酮	13	124
计算: 6; 能量图: 3; 完成反应式: 10,11; 历程: 4,9,		

问题	解答
11; 物理方法: 7,8,12; 推测结构: 7,8; 合成: 1,2,5。	
第九章 饱和一元羧酸	15 139
计算: 5; 能量图: 6; 完成反应式: 4; 历程: 2,7; 物理方法: 9,10,11; 合成: 1,3,8。	
第十章 多羰基化合物	17 148
能量图: 1; 完成反应式: 8; 历程: 2,5; 物理方法: 3,10; 推测结构: 3,10; 合成: 2,4,6,7,9。	
第十一章 多元醇	18 155
完成反应式: 3; 历程: 4,6; 命名: 1; 物理方法: 7,8; 推测结构: 2,4,8; 合成: 5; 其它: 2。	
第十二章 不饱和醇、醚、羰基化合物和羧酸	20 159
计算: 6; 完成反应式: 1; 历程: 4,5,10,11; 物理方法: 2,3; 推测结构: 2; 合成: 8,9,12; 其它: 7。	
第十三章 含氮化合物	22 167
完成反应式: 6,11,15; 历程: 3,5,7,8,10,12,14; 命名: 1; 物理方法: 9,16,18,19; 推测结构: 12,14; 合成: 4,10,12,13,14,17; 其它: 2。	
第十四章 脂肪族硫、磷、硅和硼化合物	25 180
完成反应式: 2,6,9,12,15; 历程: 1,4,13; 命名: 3,7,10,11; 物理方法: 16; 推测结构: 16; 合成: 5,8,14。	
第十五章 有机金属化合物	29 192
完成反应式: 2,8; 历程: 1,5,6,11; 推测结构: 9,10; 合成: 1,3,4,6,7,12。	
第十六章 饱和二元羧酸	31 204
完成反应式: 2; 历程: 4,6; 命名: 1; 物理方法: 6,7,8; 推测结构: 6,7,8; 合成: 3,5。	
第十七章 羟基酸、立体化学、不饱和二元羧酸	33 211
计算: 9,14; 完成反应式: 2,3,7,8,10,12; 历程: 2,3,7,11,13; 命名: 6; 立体化学: 1,2,3,4,5,7,10,11,14; 推测结构: 14,15。	
第十八章 碳水化合物	36 229
完成反应式: 5,8; 历程: 7; 立体化学: 4,6,10,11; 推	

测结构: 1,2,12,13,14; 合成: 3,9。

第十九章 脂环化合物

38 247

计算: 20; 完成反应式: 4,16,29; 历程: 6,7,10,12,15,17,19,21,26,28,30; 物理方法: 2,8,17,18,22; 立体化学: 2,9,11,12,13,14,15,17,18,19,21,22,26,27,28,30; 推测结构: 3,7,18,22,26,30; 合成: 1,5,23,24,25,27。

第二十章 单环芳烃

43 276

酸和碱: 7; 计算: 15,16; 完成反应式: 8; 历程: 5,7,10,12,13,14,17,18,20; 命名: 1; 物理方法: 2,21,22; 推测结构: 2; 合成: 3,4,9; 其它: 6,11,19。

第二十一章 芳香族卤化物

46 292

完成反应式: 4,7,8,15; 历程: 5,6,7,8,9,10,11,12,13,14; 命名: 1; 物理方法: 16; 推测结构: 1,12; 合成: 2,3。

第二十二章 芳香族硝基化合物

49 308

能量图: 2; 完成反应式: 6; 历程: 1,5,8,9; 物理方法: 4,10; 推测结构: 7; 合成: 3。

第二十三章 芳胺

51 325

酸和碱: 5; 能量图: 1; 完成反应式: 6; 历程: 2,3,4,7,9; 物理方法: 10,11; 推测结构: 10; 合成: 8。

第二十四章 重氮盐及其有关化合物

53 340

计算: 5; 完成反应式: 6; 历程: 1,3; 合成: 3,4。

第二十五章 芳香族磺酸

55 350

完成反应式: 2; 历程: 1,3,4; 合成: 5。

第二十六章 酚和醌

57 354

酸和碱: 3,7; 完成反应式: 9; 历程: 6,10,13; 物理方法: 1,8,11,14; 推测结构: 6; 合成: 12; 其它: 2,4,5。

第二十七章 芳醇、芳醛和芳酮

60 368

酸和碱: 1,3; 完成反应式: 2; 历程: 7,8,9,14; 物理方法: 1,15,16; 推测结构: 1,11,13; 合成: 4,5,6,10,12。

第二十八章 芳香族羧酸

62 383

完成反应式: 2; 历程: 1,6; 推测结构: 3; 合成: 4,5,

	问题	解答
7.		
第二十九章 多环芳烃及其衍生物	64	394
酸和碱: 7; 完成反应式: 5; 历程: 3,4,6,8,10,11,14; 物理方法: 13; 合成: 2,9,12,15,16; 其它: 1。		
第三十章 杂环化合物	67	413
酸和碱: 14; 完成反应式: 2,8,12; 历程: 1,3,4,5,6,7, 9,10; 命名: 15,16; 推测结构: 7,11,17,18; 合成: 11,13。		
第三十一章 染料和光化学	72	437
完成反应式: 9,12; 历程: 11,13,14,17,18; 物理方法: 1, 2, 3,4,6,7; 立体化学: 2, 5, 16; 推测结构: 1,15; 合 成: 10; 其它: 8。		
附录		
表1. 一些常见的碎片		
表2. 一些共价键的键能		
表3. 特征的质子化学位移		

第一章 结构的确定

1. 计算 $C_{14}H_{14}N_2O_4S$ 、 C_8H_9NO 、 $C_8H_8ClNO_2S$ 和 $C_{15}H_9BrO_2$ 中各元素的百分组成。

2. 由给出的元素分析数据计算下列化合物的经验式：

	C %	H %	Br %	Cl %	N %	S %
(i)	40.1	6.7				
(ii)	42.6	3.5			20	
(iii)	73.8	5.3			16.4	
(iv)	60.6	4.8			11.8	9.0
(v)	51.2	4.0	21.35		14.95	
(vi)	24.3	4.0		71.7		

3. 胱氨酸的硫含量为 26.7%。此胱氨酸含有两个硫原子，求其分子量？

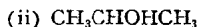
4. 在核磁共振谱 (NMR Spectra) 中，预测下列化合物会有多少个质子信号？

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| (i) $ClCH_2CH_2Cl$; | (ii) CH_3OCH_3 ; |
| (iii) $CH_3OC_2H_5$; | (iv) $CH_3CHClC_2H_5$; |
| (v) CH_3COCH_3 ; | (vi) CH_3CH_2CHO ; |
| (vii) $CH_3CO_2CH_3$; | (viii) $(CH_3)_2CHCH_2Br$; |
| (ix) $CH_3CH(OCH_3)CH_2CH_2OH$. | |

5. 给出下列各个化合物的：(a) 信号数和它们的相对强度，(b) 各个信号的多重性和各组分的相对强度；(c) 信号相对于四甲基硅烷 (TMS) 的磁场位置。

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| (i) CH_3OCH_2Cl ; | (ii) CH_3CHO ; |
| (iii) $BrCH_2CHBr_2$; | (iv) $CHCl_2CHBr_2$; |
| (v) $CD_3CH_2CH_3$; | |

6. 在痕量酸存在下, 下列化合物会有多少个信号?

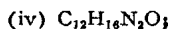
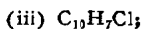


根据裂分简单原理, 计算各个信号的多重性。如果一个多重峰的组分能发生重叠, 其中哪些信号会产生这种重叠? 这时信号数、多重性以及各个信号中组分的相对强度会是怎样的? 积分曲线所指出的比例是怎样的?

7. 根据 ^1H 和 ^{12}C , 对以下得自乙醇的碎片离子: m/e 25, 26, 28, 42, 提出分子式。

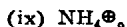
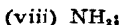
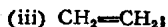
8. 得自 CBrCl_3 的离子, 其最高质量为 167。请予以讨论。

9. 计算下列化合物的双键当量(double bond equivalents):

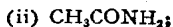


第二章 分子的性质

1. 画出下列各物质的电子结构(价电子的), 指出键的类型和分子的几何形状:



2. 写出下列化合物的价键(V. B.)结构和分子轨道(M. O.)结构:



3. 下列化合物中哪些化合物具有偶极矩? 并加以评论。 Br_2 , HI , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , CH_3OH , CH_3OCH_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, H_2O , CH_4 , CO_2 , BrCl , BF_3 , CH_3COCH_3 。

4. 画出一个三步反应的能量(曲线)图。

(i) 第一步最慢, 最后一步最快;

(ii) 第一步最快, 最后一步最慢;

(iii) 第二步最慢, 最后一步最快。

5. 氢卤酸键长的次序为: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$; 解释氢卤酸偶极矩的次序为 $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ 的原因。

6. 排出四种卤素离子碱性降低的顺序, 并解释原因。

7. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta H^\ominus = -802.5 \text{ 千焦/摩 } (-191.8 \text{ 千卡/摩})$$

$$\Delta G^\ominus = -800.8 \text{ 千焦/摩 } (-191.4 \text{ 千卡/摩})$$

求 $\Delta S^\ominus$ 值? 并对此值加以评论。

8. 计算 25°C 时下列反应平衡混合物的百分组成。

$\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$	$\Delta H_f^\ominus$ 千焦	$S^\ominus$ 焦耳/K
A	-24.27	246.4
B	-25.44	252.3

9. 将 pK_a 值为 6.3、4.7、9.5、-2.1、15.8 的各酸按酸性增强的次序进行排列。将 pK_b 值为 8.1、4.2、16、10、25 的碱和 pK_b 值为 7、11.4、9.2、4.7、12.8 的碱按碱性增强的次序进行排列。

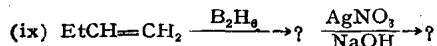
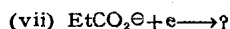
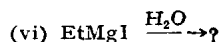
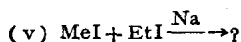
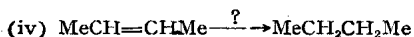
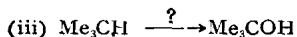
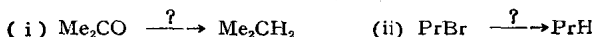
第三章 烷 烃

1. 正丁烷的 $\Delta G_f^\ominus$ 是 -15.69 千焦/摩, 异丁烷的 $\Delta G_f^\ominus$ 是 -17.99 千焦/摩。把 1 克分子的正丁烷加热到平衡后(在催化剂存

在下), 计算混合物中正丁烷和异丁烷的克分子数。

2. 写出分子式为 C_6H_{14} 的所有可能的结构, 并用 IUPAC^① 系统命名法命名。再指出每个异构体中的伯、仲、叔、季碳原子数。

3. 完成下列反应式:



4. 某烷烃的分子量为 72, 只有一种一氯化产物, 此烷烃的结构式为何?

5. 画出下列化合物的重叠式和交叉式的纽曼 (Newman) 投影式:

(a) 乙醇; (b) 1-溴-2-氯乙烷;

(c) 丙烷; (d) 1,2-二溴丙烷。

6. 表中列出 A、B、C 的若干碎片离子及其相对丰度。A、B、C 是分子式为 C_5H_{12} 的异构体, 它们的结构为何? 并说明理由。

m/e	15	27	29	39	41	42	43	44	56	57	58	72
A %	?	41	46	21	68	87	100	33	17	55	24	6
B %	—	34	25	14	41	59	100	34	—	13	6	9
C %	5.3	15	—	13	42	—	—	—	—	100	44	—

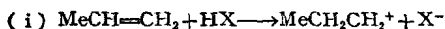
① IUPAC 为 International Union of Pure and Applied Chemistry (国际纯粹和应用化学联合会) 的缩写。——译者注

7. 预计 $\text{MeCHBrCH}_2\text{Br}$ 的 NMR 谱有多少个信号? 并说明理由。

第四章 烯烃和炔烃

1. 写出戊烯异构体的结构式 (不包括立体异构体), 并用 IUPAC 系统命名法命名。给出每个戊烯异构体经臭氧分解后形成产物的结构。

2. 画出下列反应的能量图, 并说明理由。



3. 用伯德 (Boord) 合成法如何制备下列化合物:

(i) 2-丁烯; (ii) 3-己烯。

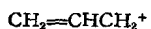
4. 写出下列化合物的几何异构体:

(i) 正戊烯; (ii) 异戊烯;

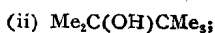
(iii) 一溴丙烯。

5. 能否由测定氢化热比较 1-戊烯, 顺 2-戊烯, 反 2-戊烯 和 3-甲基-1-丁烯的稳定性? 假如不能, 为什么? 用什么方法可以比较?

6. 将下列正碳离子按稳定性增大的次序排列, 并说明理由。

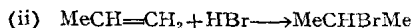
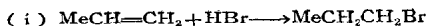


7. 预测下列化合物能得到什么烯烃? 给出实验条件。



8. HCl 与 3,3-二甲基-1-丁烯加成得到两种氯代烷异构体, 解释其原因。

9. 由键能 (附表 2) 估计下列反应的 $\Delta H^\ominus$:



从 $\Delta H^\ominus$ 值可以预测什么? 这些预测是否正确? 如果不正确, 为什么? 在什么实验条件下此反应式是正确的?

10. 将下列烯烃按稳定性增加的次序排列, 并说明理由。



11. 画出下列反应的能量图:

(i) 乙烯在有催化剂和无催化剂的条件下加氢; (ii) 顺2-丁烯和反2-丁烯催化加氢。

12. 异丁烯在 H_2SO_4 存在下形成两种 C_4H_8 烯异构体的混合物, 写出反应式。用化学方法如何区别这两种异构体?

13. 写出1-丁烯在少量过氧化苯甲酰存在下与以下化合物作用的反应式, 并说明理由。



14. 画出HI与丙烯加成反应的能量图, 并对图加以解释。

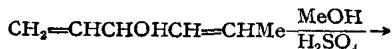
15. 化合物A (C, 88.9%; H, 11.1%) 分子量54, 催化加氢得到B (C, 82.8%; H, 17.2%)。A的红外光谱 (i. r. spectrum) 在 2240cm^{-1} 附近有条吸收带。A的结构为何?

16. 讨论下列反应的反应历程:



17. 顺2-丁烯的 $\Delta G_f^\ominus$ 为65.86千焦/摩, 反2-丁烯的 $\Delta G_f^\ominus$ 为62.97千焦/摩。求 25°C 平衡混合物的K值。 25°C 时任一异构体是否都能形成这个平衡混合物? 请加以讨论。

18. 解释下列反应过程:



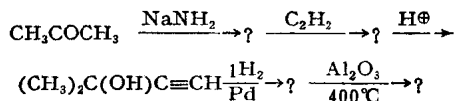
19. 化合物A (C, 87.10%; H, 12.8%), 催化还原得到B

(C, 84.1%; H, 15.9%)。A用臭氧分解得到乙酸、丙酮和乙酰乙酸 (MeCOCO_2H)。A和B为何种化合物?

20. 写出己炔的异构体, 并用IUPAC命名法命名。

21. 如何区别乙烷、乙烯和乙炔: (i) 用化学方法; (ii) 用 i. r. 谱; (iii) 用NMR谱。

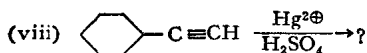
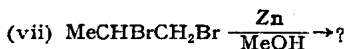
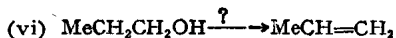
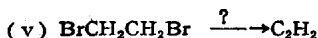
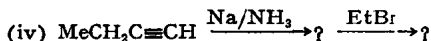
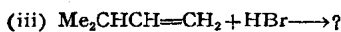
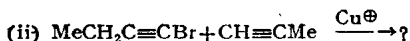
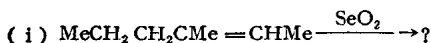
22. 完成下列反应式:



23. 指出以下化合物的几何形状:

(i) 1-丁炔; (ii) 2-丁炔; (iii) 2-庚烯-5-炔。

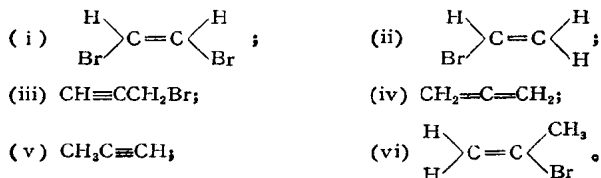
24. 完成下列反应式, 并加以必要的评论。



25. 表中列出由三种甲基1-戊烯、A、B和C给出的某些质谱峰。推测A、B和C的结构, 并说明理由。

m/e	27	28	29	41	42	43	55	56	57	69	84
A(%)	48	7	40	79	21	7.5	100	39	—	71	30
B(%)	35	8	28	80	29	8	43	100	44	36	31
C(%)	33	4	6	72	33	100	8	44	20	13	11

26. 预计下列化合物有多少个NMR信号? 若信号不是单峰, 用(m)指出:



第五章 烷烃的卤素衍生物

1. 写出 (i) 丁烷; (ii) 异丁烷的所有二氯衍生物结构式, 并用IUPAC命名法命名。

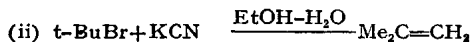
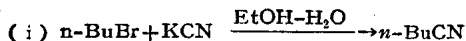
2. 鉴别1,1-二氯乙烷和1,2-二氯乙烷:

(i) 用化学方法; (ii) 用一种物理方法。

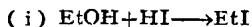
3. 画出下列化合物所有可能的立体异构体:



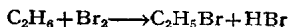
4. 解释以下反应:



5. 解释以下反应:



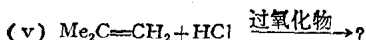
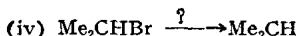
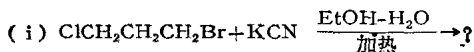
6. 计算以下反应的 $\Delta H^\ominus$:



此反应在热力学上是否有利？如果有利，它能否在暗处室温下进行？若不能进行，为什么？

7. 用浓盐酸处理 $\text{Me}_3\text{CCH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{Me}_3\text{CCHOHMe}$ 得到相同的两个烷基氯异构体。这两个异构体的结构是什么？并给以解释。

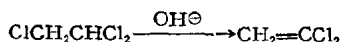
8. 完成下列反应式：



A B C

A、B、C 的结构为何？哪一个是主要的？（假定按 E2 历程）。

10. 讨论反应：

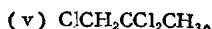
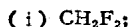


11. 解释在 NaI 存在下，乙醇水溶液中 n-BuCl 水解被加速的原因，并画出催化和不催化反应的能量图。

12. 最简单的有旋光性的烷烃结构是什么？

13. 化合物 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ 的 NMR 谱显示两个信号，一个是双重峰另一个是五重峰。此化合物的结构为何？

14. 阐明下列化合物在 NMR 谱中的信号数和它们的多重性。



15. 表中列出了 A 和 B 这两个直链卤代烷异构体在质谱中的某些峰。其中之一是伯卤代烷，它的结构为何？说明理由。