

● 21世纪高等学校辅导教材

# 有机化学

## 题解

聂进 马敬中 主编

研  
考  
四  
库

华中科技大学出版社

HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY PRESS

21 世纪高等学校辅导教材

# 有机化学题解

主 编 聂 进 马敬中

副主编 (以姓氏笔画为序)

陈世清 张瑞华 林惠珊 庞金兴

郑建华 钦传光

编 者 (以姓氏笔画为序)

马敬中 陈世清 张正波 张瑞华

林惠珊 庞金兴 郑建华 钦传光

聂 进 强 敏

华中科技大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学题解 ~~马敬中~~ 马敬中 主编  
武汉:华中科技大学出版社,2001年8月  
ISBN 7-5609-2466-2

- I. 有…  
II. ① 聂… ② 马…  
III. 有机化学-高等学校-解题  
IV. ~~Q62-44~~

有机化学题解

聂进 马敬中 主编

责任编辑:周芬娜  
责任校对:蔡晓璐

封面设计:周莉 秦茹  
责任监印:张正林

出版发行:华中科技大学出版社

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87545012

经 销:新华书店湖北发行所

承 排:华中科技大学惠友科技文印中心  
·印 刷:武汉市科普教育印刷厂

开本:850×1168 1/32 印张:18.5 字数:447 000  
·版次:2001年8月第1版 印次:2001年8月第1次印刷 印数:1-6 000  
ISBN 7-5609-2466-2/O · 230 定价:22.80元

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

## 内 容 简 介

本书是高等院校有机化学的习题解析与学习指导书。它是根据教育部对高等院校有机化学课程教学的基本要求，集近十所高等院校多年从事有机化学课程教学的教师的丰富教学经验编写而成的。

本书共分十六章，前十五章每章由知识要点、例题解析、习题精粹和习题精粹解答四大模块组成。知识要点部分对每章所涉及的重要基本概念和基础知识进行了系统的归纳，并用图示对重要的有机化学反应作了概括；例题解析部分则围绕各章的重点、难点精选例题，试图通过对这些例题的解答和分析，使学生掌握解题的主要方法和技巧；习题精粹及习题精粹解答供学生练习用。书中的例题和习题是从现行教科书中精心筛选出来的，具有典型性、代表性。第十六章编写了若干套有机化学模拟试题和研究生入学考试模拟试题，以便于学生能测试自己对有机化学掌握的程度。

本书可供工科、农科、医科以及理科等高等院校的教师、学生作为有机化学课程的教学参考书，也可供大专、成教、函授、电大、职大类学生作有机化学参考书。此外对于学生备考有机化学的各种结业考试、研究生入学考试，本书具有实用价值。

# 前 言

随着面向 21 世纪化学教学改革地进行, 有关有机化学的教学内容、教学方法等改革也在不断地深入。在大学有机化学课程的学习中, 要求学生能很好地理解和掌握有机化学的基础知识和基本原理, 并能融会贯通和熟练应用。我们编写这本《有机化学题解》, 就是为了适应当前教改形势的需要, 帮助学生巩固基础知识, 拓宽思路, 提高灵活运用所学知识的能力, 进而达到提高有机化学的教学质量的目的。

本书共分十六章, 前十五章每章由知识要点、例题解析、习题精粹和习题精粹解答四部分组成。知识要点部分对每章所涉及的重要基本概念和基础知识进行了系统的归纳, 并用图示对重要的有机化学反应作了概括, 以利于学生复习和总结; 例题解析部分围绕各章的重点、难点精选例题, 并试图通过对这些例题的解答和分析, 使学生掌握解题的主要方法和思路, 以达到举一反三的目的; 习题精粹及其解答是供学生练习用的, 以便学生检查对所学知识掌握的程度。第十六章编写了若干套有机化学模拟试题和研究生入学考试模拟试题, 并附有参考解答, 以便于学生能全面测试自己对有机化学的掌握程度。

本书在内容上具有以下特点:

1. 各章节的内容在编排上均依照学习规律, 按由浅入深、由易到难的顺序编排。特别注重学生对有机化学基础知识、基本理论的掌握和练习。

2. 编者根据多年的教学经验, 针对学生在学习常遇到的疑难问题, 从现行教科书中(如徐寿昌编《有机化学》, 高鸿宾编《有机化学》, 胡宏纹编《有机化学》, 邢其毅等编《有机化学》, 汪小兰编《有机化学》等)收集了大量的题型, 这些题型具有典型性、代表性, 通过对这些例题的解析和习题的解答, 将有助于学生克服学习中可能遇到的困难。

3. 有机化学习题特别是合成题的解答常常不限于一种，本书在有关的例题解析中，注意了提供若干不同的参考解答，以拓宽学生解题的思路和分析解决问题的能力。

4. 有机化学实验是有机化学学习的一个重要方面，本书将有机化学实验中需要掌握的重要基本操作、理论和常见问题编成一章，以供学生复习，这特别对拟考研的学生会有所帮助。

参加本书编写的作者都是武汉市各高校不同学科长期从事基础有机化学教学、经验丰富的教师，这不仅使得大家在教学上可以取长补短、相互学习，也使得本书具有较广泛的适用性，可适用于不同专业、不同层次读者的需要。本书既可供工、农、医以及理科等学科的学生使用，也可作为这些学生考研的参考书，还可供大专、函授、电大、职大等类学生的课外参考。

本书由华中科技大学、华中农业大学、中国地质大学、武汉理工大学、湖北工学院、武汉化工学院、武汉科技大学和武汉工业学院等学校共同编写。参编者有庞金兴（1、2、3章），张瑞华（4、5章），郑建华（6、12章），马敬中（7、8章），陈世清（9、10章），钦传光（11、13章），聂进、张正波（14、16章），强敏、林惠珊（15章）。全书由聂进、马敬中统稿和定稿。

本书的出版得到华中科技大学出版社的大力支持，在此表示感谢。

限于编者水平，错误和不当之处，恳请读者予以批评指正。

编者

2001年5月

## 华中科技大学出版社读者信息反馈卡

非常感谢您使用我社出版的教参。为了提高服务质量、出版水平，更好地为您服务，我们准备了此卡。卡中所提供的信息将作为我们改进工作的依据，所涉及的个人资料将予以保密。

### 个人资料

姓名：\_\_\_\_\_ 单位：\_\_\_\_\_

通讯地址：\_\_\_\_\_

1. 学历： 博士  硕士  本科  高职  专科  其他

2. 职业： 学生  教师  技术主管  干部  其他

### 购书行为

1. 购书用途： 教学参考  自学  应考  其他

2. 购书原因： 教师指定  他人推荐  宣传资料  前言及内容简介  
 目录索引  作者  出版社  部分章节内容  
 内容编排  内容有特色  价格  其他

3. 学习时数（作教参）： 120  100  80  64  54  36  其他

### 对所购书的评价

所购书名：\_\_\_\_\_

1. 封面： 满意  基本满意  不太满意  不满意

2. 印装： 满意  基本满意  不太满意  不满意

3. 内容： 满意  基本满意  不太满意  不满意

4. 文字： 满意  基本满意  不太满意  不满意

### 改进意见与建议

1. 您认为本书有哪些地方需要改进？

a. 哪些章节需要精简？\_\_\_\_\_

b. 哪些内容需要更新？\_\_\_\_\_

c. 哪些内容需要增补？\_\_\_\_\_

2. 希望与建议

a. 您希望获得什么样的服务？

b. 您现在最需要什么教材及教辅？

c. 您有什么好的教材及教辅需要出版？

请将此卡寄至：

4 3 0 0 7 4

湖北武汉市 华中科技大学出版社

周 芬 娜 （收）

E-mail: zfn@263.net; fnzhou@public.wh.hb.cn

Tel: 027-87540030-404; 027-87543126

# 目 录

第一章 饱和脂肪烃.....	(1)
知识要点.....	(1)
例题解析.....	(6)
习题精粹.....	(14)
习题精粹解答.....	(15)
第二章 不饱和脂肪烃.....	(19)
知识要点.....	(19)
例题解析.....	(26)
习题精粹.....	(40)
习题精粹解答.....	(42)
第三章 芳烃.....	(46)
知识要点.....	(46)
例题解析.....	(55)
习题精粹.....	(71)
习题精粹解答.....	(75)
第四章 卤代烃.....	(81)
知识要点.....	(81)
例题解析.....	(84)
习题精粹.....	(99)
习题精粹解答.....	(103)
第五章 醇、酚、醚.....	(109)
知识要点.....	(109)
例题解析.....	(114)
习题精粹.....	(131)
习题精粹解答.....	(134)



第六章 立体化学.....	(141)
知识要点.....	(141)
例题解析.....	(144)
习题精粹.....	(150)
习题精粹解答.....	(154)
第七章 醛、酮、醌.....	(159)
知识要点.....	(159)
例题解析.....	(162)
习题精粹.....	(188)
习题精粹解答.....	(191)
第八章 羧酸及其衍生物.....	(199)
知识要点.....	(199)
例题解析.....	(203)
习题精粹.....	(233)
习题精粹解答.....	(236)
第九章 含氮化合物.....	(242)
知识要点.....	(242)
例题解析.....	(251)
习题精粹.....	(276)
习题精粹解答.....	(282)
第十章 杂环化合物.....	(294)
知识要点.....	(294)
例题解析.....	(299)
习题精粹.....	(308)
习题精粹解答.....	(309)
第十一章 生命物质基础.....	(313)
知识要点.....	(313)
例题解析.....	(315)

习题精粹.....	(335)
习题精粹解答.....	(339)
第十二章 波谱分析.....	(348)
知识要点.....	(348)
例题解析.....	(353)
习题精粹.....	(360)
习题精粹解答.....	(368)
第十三章 有机合成.....	(372)
知识要点.....	(372)
例题解析.....	(380)
习题精粹.....	(397)
习题精粹解答.....	(400)
第十四章 周环反应.....	(415)
知识要点.....	(415)
例题解析.....	(418)
习题精粹.....	(424)
习题精粹解答.....	(429)
第十五章 有机化学实验.....	(433)
知识要点.....	(433)
例题解析.....	(443)
习题精粹.....	(454)
习题精粹解答.....	(456)
第十六章 有机化学模拟试题.....	(460)
有机化学习题 (一)(附参考解答).....	(460)
有机化学习题 (二)(附参考解答).....	(466)
有机化学习题 (三)(附参考解答).....	(471)
有机化学习题 (四)(附参考解答).....	(476)
有机化学习题 (五)(附参考解答).....	(482)

有机化学试题(六)(附参考解答).....	(489)
硕士研究生入学考试模拟试题一(附参考解答).....	(496)
硕士研究生入学考试模拟试题二(附参考解答).....	(507)
硕士研究生入学考试模拟试题三(附参考解答).....	(515)
硕士研究生入学考试模拟试题四(附参考解答).....	(522)
硕士研究生入学考试模拟试题五(附参考解答).....	(531)
硕士研究生入学考试模拟试题六(附参考解答).....	(542)
硕士研究生入学考试模拟试题七(附参考解答).....	(550)
硕士研究生入学考试模拟试题八(附参考解答).....	(561)
硕士研究生入学考试模拟试题九(附参考解答).....	(571)
主要参考文献.....	(580)

# 第一章 饱和脂肪烃

## 知识要点

### 1. 命名原则

#### (1) 烷烃命名

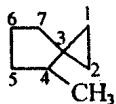
a. 选择最长碳链为主链；b. 最长碳链不止一个时选择取代基较多者为主链；c. 编号时从最靠近取代基一端开始；d. 按先取代基后母体顺序命名，取代基出现次序则遵循优先基团后出现的原则。

#### (2) 单环烷烃命名

a. 以碳环为母体、侧链为取代基命名；b. 编号时满足取代基位次最小；c. 如环上有多个碳原子连有不同基团，则遵循“次序规则”并标记其顺反异构。

#### (3) 螺环烷烃命名

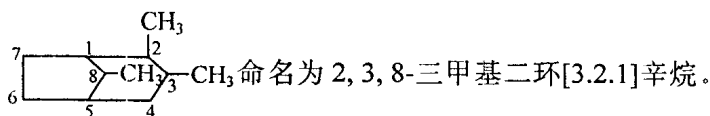
a. 根据成环碳原子数确定母体，叫螺[m.n]某烷；b. 按由小到大的次序确定各环碳原子个数；c. 编号从连接在螺原子上的碳原子开始，先小环后大环，且取代基位次最小。例如，



命名为 4-甲基-螺[2.4]庚烷。

#### (4) 桥环烷烃命名

a. 根据成环碳原子数确定母体；b. 按由大到小的顺序确定各环碳原子个数；c. 编号从桥头碳开始，先大桥后小桥，且满足取代基位次最小。例如：



## 2. 结构特征

### (1) 烷烃结构

开链烷烃通式为  $C_nH_{2n+2}$ 。每个碳原子以一个  $s$  轨道和三个  $p$  轨道杂化，形成四个相同的  $sp^3$  杂化轨道，每个杂化轨道分别与氢原子的  $s$  轨道或另一碳原子的  $sp^3$  杂化轨道重叠，构成 C—H 或 C—C  $\sigma$  键，形成以碳原子为中心的四面体构型，键角接近  $109^\circ 28'$ ，结构稳定。

### (2) 烷烃构象

由于以  $\sigma$  单键相连接的两碳原子可围绕键轴旋转，从而引起分子中的各原子或基团在空间的不同排列方式，这种排列方式称为构象。常用透视式和 Newmann(纽曼)投影式来表示构象。不同构象异构体由于各原子或基团的空间相对位置不同，其对应的能量高低也不同，各原子间相对重叠程度越小则能量越低，越稳定，该构象在整个分子中所占比例也越大。最稳定构象是完全交叉式，最不稳定构象是完全重叠式，构象间迅速互变，以最稳定构象为主，也称为优势构象。

### (3) 环烷烃结构

环烷烃中碳原子也是以  $sp^3$  杂化形式成键，由于形成环，分子式比同碳数开链烷烃少 2 个 H。环的大小不同，键角也不同。由于键角偏离正常键角而引起的张力叫角张力，由于环上各原子间相互重叠而引起的张力叫扭转张力，环烷烃的稳定性主要与角张力和扭转张力有关，角张力和扭转张力越大，环烷烃越不稳定。因此，三元环中各碳原子处于同一平面，角张力最大，最不稳定，而其它多元环中各碳原子不在同一平面上，角张力较小，稳定性较好。一般三元环易发生开环反应，而五元以上的环不易发生开环反应。

### (4) 环己烷构象

环己烷的C—C—C键角基本保持  $109^{\circ}28'$ ，较为稳定的构象为折叠的椅式构象和船式构象。椅式构象中相邻碳上的C—H键都是交叉式的，故为一无张力环；船式构象中部分相邻碳上的C—H键有重叠，能量较高，较不稳定；平衡时以椅式构象为主，占99.9%以上。

### (5) 取代环己烷构象

椅式环己烷中C—H键分为两类。第一类叫做直立键或  $a$  键，其与分子的对称轴平行；第二类叫做平伏键或  $e$  键，其与  $a$  键的夹角接近  $109^{\circ}28'$ 。取代基优先取代  $e$  键；当环上有不同取代基时，较大取代基连在  $e$  键上稳定。

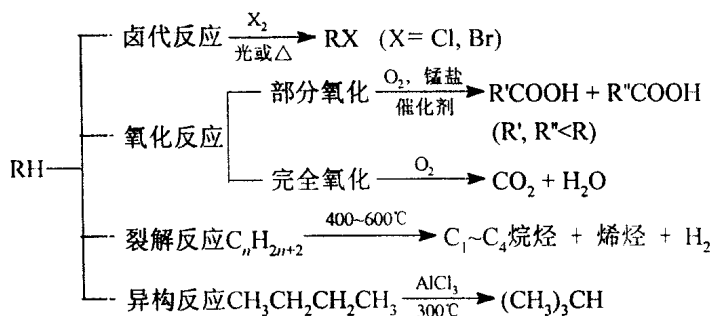
### (6) 桥环烃和螺环烃

桥环烃是共用两个或多个碳原子的多环烃，共同碳原子为桥头，两桥头之间为桥链，桥链可以是碳链，也可以是一个键。

螺环烃是两个环共用一个碳原子的多环烃，所共用碳原子为螺原子。

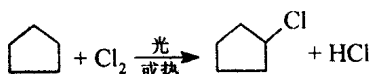
## 3. 化学性质

### (1) 开链烷烃



### (2) 环烷烃

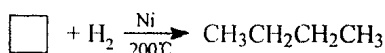
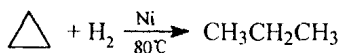
#### ① 取代反应



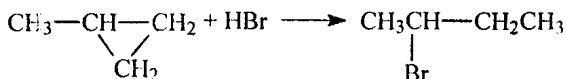
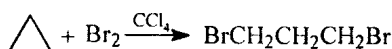
#### ② 小环开环反应(加成反应)

小环化合物(特别是三元环)不稳定, 与  $H_2$ 、 $HX$ 、 $X_2$  等试剂作用可发生开环反应。

a. 催化加氢



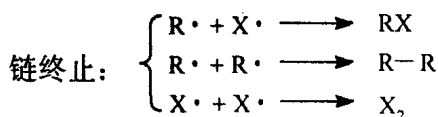
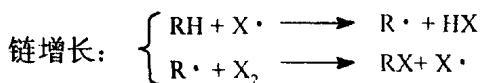
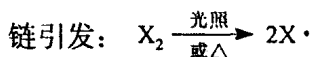
b. 加卤素、卤化氢



四个碳及以上的碳环常温下不发生此反应; 三元碳环的破裂发生在含氢最多和含氢最少的碳原子间, 且卤原子加在含氢少的碳原子上。

#### 4. 自由基取代反应机理

自由基反应, 通常是指有机分子在反应中共价键发生均裂, 产生的碎片各带一个成单电子, 称为自由基活性中间体, 有自由基产生的反应即为自由基反应。自由基反应机理为一链锁反应, 主要包括: 链引发, 链传递(或链增长)和链终止(双自由基歧化或结合)三个阶段。以烷烃取代为例:

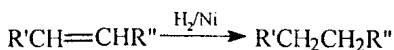


在反应过程中生成的自由基越稳定, 则越易生成, 反应速度也越快。烷基自由基的相对稳定性为: 叔碳自由基 > 仲碳自由基 > 伯碳自由基 > 甲基自由基。

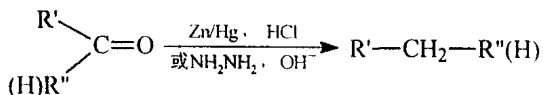
## 5. 制备方法

### (1) 不涉及碳架改变的反应

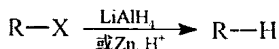
#### ① 不饱和烃的催化加氢



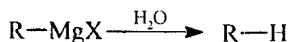
#### ② 醛、酮还原



#### ③ 卤代烷还原

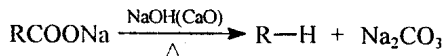


#### ④ 利用格林(Grignard)试剂分解

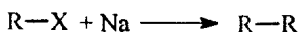


### (2) 碳架发生变化的反应

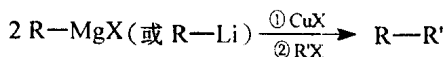
#### ① 羧酸盐热解



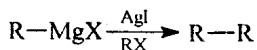
#### ② Würtz 合成



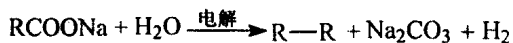
#### ③ Corey—House 偶联合成



#### ④ 利用格林试剂合成



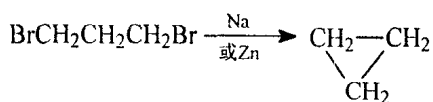
#### ⑤ Kolbe 电解合成



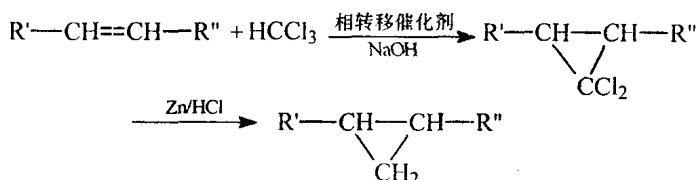
### (3) 成环反应

#### ① 由二卤代物合成

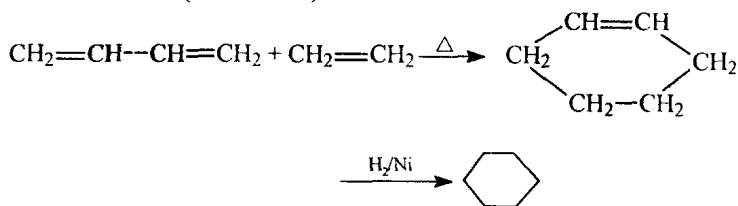




② 卡宾与双键加成反应



③ 双烯合成(Diels-Alder)反应



## 例题解析

[题 1] 用系统命名法命名下列化合物:

