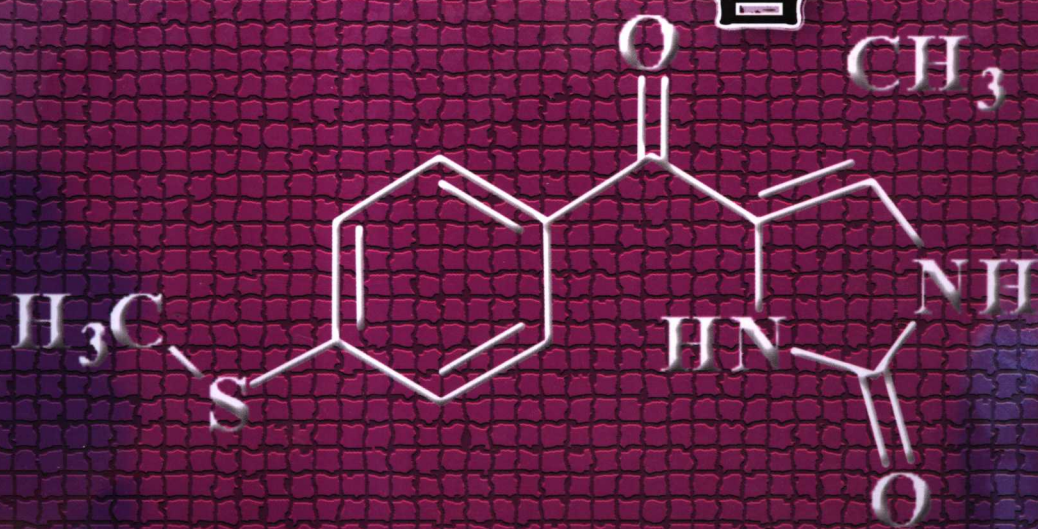




高等教育『十一五』规划教材

贾洪斌
◎ 编

有机化学 学习指导和习题及解答



科学出版社
www.sciencep.com

高等教育“十一五”规划教材

有机化学习指导和 习题及解答

贾洪斌 编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是《有机化学》一书的配套教材,提供了原书中所有习题的答案。为了便于学生复习,本书增加了部分练习题,这些练习题选自全国各重点院校历年的有机化学研究生考试试题,书后相应地给出了参考答案。书中补充了原教材未提及的杂环化合物、碳水化合物、氨基酸和多肽、萜类化合物和甾族化合物等内容,同时对《有机化学》一书进行了勘误。

本书可供本科生学习时参考,尤其对准备考研的学生具有指导作用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导和习题及解答/贾洪斌编. —北京:科学出版社,2007
(高等教育“十一五”规划教材)

ISBN 978-7-03-018695-9

I. 有… II. 贾… III. 有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 032247 号

责任编辑:沈力匀 韩尔立/责任校对:赵 燕

责任印制:吕春珉/封面设计:东方人华平面设计部

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>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2007年3月第一次印刷 印张:15 1/4

印数:1—3 000 字数:370 000

定价:20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

销售部电话 010-62136131 编辑部电话 010-62135235

前 言

本书是《有机化学》一书的学习指导书，内容包括原书中应掌握的主要知识点、习题的解答、400 多道常见类型的复习题及其答案。特别值得一提的是，为了弥补原书中有些内容没有出现的不足，本书中做了补充，包括第 15 章杂环化合物，第 16 章碳水化合物，第 17 章氨基酸、多肽、蛋白质和核酸，以及第 18 章萜类和甾族化合物四章内容，写法比原书详尽，常见、主要的知识点比原书简洁，结构清晰，足以满足复习考研的同学在这方面的需要；本科在读学生也可以轻松地学习了解这些内容。

书中的练习题都是经过精心选择的，既覆盖了有机化学基础课中的基本知识点，又具有很强的实用性，绝大部分选自历年的研究生考试试题，但有的多步题做了拆解，以便于本科在校学生学习复习之用。仔细研读本书定会觉出它的价值。

对于练习题的解答没有采用传统学习指导的全解的做法，而是每道题给出一些必要的提示和分析，目的在于给学生留出一个思考的空间，以期在提示的基础上经过自己的思考写出正确的答案。只有自己独立完成，才能对知识点有必要的掌握，而全解的结果会使相当一部分学生养成不分析问题的习惯，对学习习惯的培养是没有好处的。也许有的使用者认为这样会不方便，但作者认为，与一个好的学习习惯的养成相比，这点所谓的不方便是完全值得的。

书中最后给出了《有机化学》一书中存在问题的勘误表，算是作者对读者的致歉吧。

本书的练习题在多年的教学和考研辅导中收到了很好的效果，不少同学也都提出了好的建议。由于作者水平有限，时间匆忙，书中不妥之处在所难免，希望读者在使用中批评指正，也可与作者沟通：jhb541008@163.com，在此首先表示感谢。

目 录

第 1 部分	各章要点和习题	1
第 1 章	绪论	3
第 2 章	烷烃	4
第 3 章	立体化学	7
第 4 章	单烯烃	11
第 5 章	脂环烃	17
第 6 章	炔烃和二烯烃	21
第 7 章	卤代烃	27
第 8 章	芳香烃	32
第 9 章	醇、酚和醚	42
第 10 章	醛和酮	54
第 11 章	羧酸	67
第 12 章	羧酸衍生物	72
第 13 章	含氮化合物	78
第 14 章	周环反应	87
第 15 章	杂环化合物	91
第 16 章	碳水化合物	102
第 17 章	氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	109
第 18 章	萜类和甾族化合物	118
第 2 部分	习题解答	123
第 3 部分	复习题及答案	181
	反应题	183
	选择题	193
	鉴别题	202
	合成题	205
	机理题	211
	推测结构题	216
	复习题答案	221

第 1 部分

各章要点和习题

第 1 章

绪 论

本章要点

了解有机化学发展各阶段的代表人物;了解有机化学的研究内容和研究方法,包括有机化合物的分离提纯(液体化合物用蒸馏;固体混合物用重结晶、升华等)、纯物质结构的测定(元素分析确定分子式、构造式的确定);了解化合物结构测定的常用光谱,包括红外光谱(主要用于测定是哪一类化合物,含有什么样的官能团等)、核磁共振谱(要能够根据吸收位置以及裂分形式推测简单有机化合物的结构)以及紫外光谱(判断一个化合物是否是共轭体系)。主要掌握各类化合物的特征吸收。

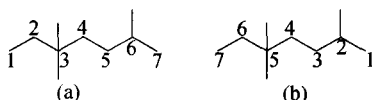
第 2 章

烷 烃

本章要点

1. 命名

掌握最低系列原则：最先遇到取代基的编号顺序为最低系列；如有选择给较小的取代基以较小的编号。取代基的列出顺序由大到小排列。例如：



在(a)中取代基的编号为3,3,6,而在(b)中为2,5,5。按照最低系列原则,(b)的编号是对的。

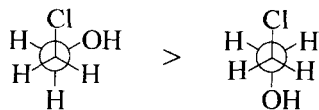
2. 构造、构象及其稳定性

构造：是指分子中原子之间的连接顺序。烷烃采取的是 sp^3 杂化,为四面体构型;从丁烷开始呈锯齿状排布;可用锯架式表示。

构象：由于单键的旋转,一个化合物在不同的时间可呈现不同的空间形象,这些不同的形象称为该化合物的构象。可用锯架式或 Newmann 投影式表示。一般来讲构象体的稳定性顺序为：

对位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式; 主要掌握乙烷的构象和丁烷的各种典型构象及相对稳定性。

能够形成分子内氢键时,邻位交叉比对位交叉稳定些,例如:



但如果是溴乙醇就是对位交叉式稳定,因为溴的电负性不足以形成氢键。

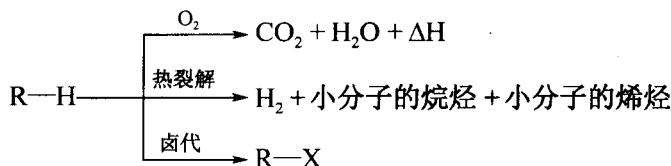
3. 物理性质

物理性质主要是指沸点的变化规律:

首先是相对分子质量的大小:相对分子质量大的沸点高;相对分子质量相同时,直链烷烃的沸点大于支链的异构体,考虑的因素是分子间作用力。

再就是熔点:相对分子质量大熔点高;相对分子质量相同的各异构体中直链烷烃的熔点大于支链的,但分支很对称的熔点反倒高,如戊烷的各异构体中,新戊烷的熔点最高。

9. 烷烃常见的反应



10. 卤代反应机理

- (1) $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cl}\cdot$
- (2) $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$
- (3) $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$
- (4) $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{Cl}_2$
- (5) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$
- (6) $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物:

- (1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- (2) $\text{C}(\text{CH}_3)_4$
- (3) $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- (4) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCHMeCH}_2\text{CH}_3$

2. 写出下列化合物的结构式:

- (1) 2-甲基-3-氯己烷
- (2) 2,3,4-三甲基戊烷
- (3) 2-甲基-1,4-二溴丁烷
- (4) 2,2-二甲基戊烷
- (5) 4-异丙基庚烷

3. 不用查表,将下列化合物按沸点由高到低排列:

戊烷、己烷、2,3-二甲基丁烷

4. 为什么油船发生泄漏后在海面上形成浮油?

5. 为什么乙烷的 C—C σ -键的旋转不是完全自由的?

6. 用合适的方法制备下列化合物:

- (1) 由 2-溴丙烷制备 2-氘代丙烷。
- (2) 用 1-溴和 2-溴丙烷制备 2-甲基戊烷。
- (3) 用 $^{14}\text{CH}_3\text{I}$ 为唯一碳原合成 $^{14}\text{CH}_3\text{ }^{14}\text{CH}_2\text{ }^{14}\text{CH}_3$ 。

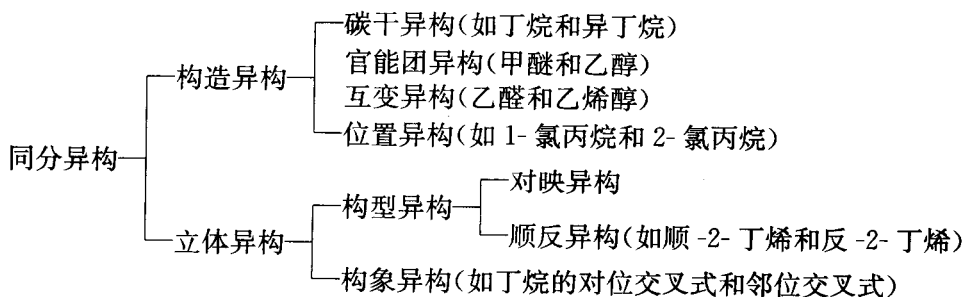
7. 叔丁基过氧化物是一种常用的自由基引发剂。当把它加到 2-甲基丙烷和四氯化碳中并在 130~140℃ 反应时,产生 2-氯-2-甲基丙烷和氯仿。写出反应的机理。

第 3 章

立体化学

本章要点

1. 异构体的分类



2. 对映异构

分子中原子之间的连接顺序相同但空间排布方向不同的异构体叫做对映异构体,二者的关系为实物与镜像的关系;它们可使平面偏振光发生旋转,故又叫旋光异构体;对映体的物理性质、化学性质相同,只是旋光性不同。

3. 比旋光度

浓度为每毫升含 1g 旋光性物质的溶液,在 10cm 长的盛液管中测得的旋光度称为该物质的比旋光度。像一个物质的熔点、沸点一样,比旋光度为旋光性物质特有的物理常数。其定义为:

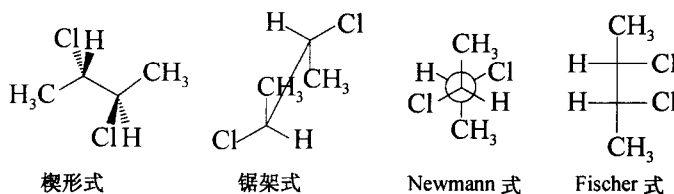
$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l(\text{dm}) \times c(\text{g/mL})}$$

4. 对称因素与手性

判断一个化合物是否有手性主要看分子中是否有对称面或对称中心,有对称面或对称中心的分子为对称的分子,没有手性;若没有这两个对称因素之一,则为非对称分子,就是有手性的;含一个手性碳的分子一定是手性的,含两个及两个以上手性碳的分子不一定是手性的,要看分子是否有对称因素。

5. 构型表示法及相互转化

可采用楔形式、锯架式、Newmann 投影式和 Fischer 投影式:



要掌握 Fischer 投影式的规定(规定碳链在竖键上,横键在前、竖键在后;可在纸面上旋转 180° ,但不能旋转 90° ;固定一个基团不动,其他三个基团依次交换位置构型不变,两个基团交换变为对映体)以及与其他构型式之间的转换。

6. 构型的标记

了解次序规则;掌握常见基团的大小次序:

$-I, -Br, -Cl, (-SO_2R, -SR, -SH), -F$ (这些都是按照原子序数排列) $> -O$ ($-OCOR, -OR, -OH$) (比的是 O 上所连原子的大小) $> -N$ ($-NO_2, -NR_2, -NHCOR, -NHR, -NH_2$) (比的是 N 上所连的基团或原子的大小) $> -C$ ($-COCl, -CO_2R, -CO_2H, -COR, -CHO, -CR_2OH, -CHROH, -CH_2OH, -C_6H_5, -C\equiv CH, t-Bu, -CH=CH_2, -CHMe_2, -CH_2CH_2CH_3, -CH_2CH_3$) $> -D, -H$

要掌握对映体构型的标记,会判断一个化合物是否旋光;会比较几个式子之间的关系(与给定的化合物的结构是相同、对映还是非对映)。

7. 非对映异构

不呈镜像关系的立体异构体叫做非对映异构体,分子中有两个或两个以上手性中心时,就有非对映异构体。非对映体的物理性质不同,化学性质相似,但由于分子中原子或原子团的空间距离不等,故与同一试剂反应时的反应速度不等。

8. 赤式和苏式

两个最大基团在同一侧的称为赤式(erythro form),在两侧的称为苏式(threo form);对含两个相同手性碳的化合物来讲,两个最大基团在同侧(赤式)时,两个手性碳构型相反,在两侧(苏式)则构型相同。

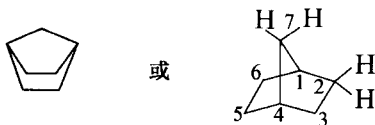
9. 环状化合物的立体化学

环状化合物的立体化学,分为以下几种情况:

二取代的:两个取代基相同的,顺式不旋光,为内消旋体;反式的旋光,为外消旋体;两个取代基不同的,不论顺反都旋光,对映体个数符合 2^n 原则。

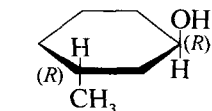
偶数碳环:只在对角位置上取代的,不论取代基是否相同,也不论顺反,都不旋光,这个对角就是分子的对称面。

桥环化合物:以降冰片烷为例

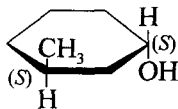


除7-位以外的任何一个碳上取代都导致旋光;由于环的僵化,对映体个数减半。

环状化合物的立体化学表示:可用顺反,也可用R/S标记,但前者是指一对顺反,而后者指确定的一个化合物。例如:



反-3-甲基环己醇
(1R,3R)-3-甲基环己醇



反-3-甲基环己醇
(1S,3S)-3-甲基环己醇

10. 不含手性碳化合物的立体化学

不含手性碳化合物的立体化学,分为以下几种情况:

丙二烯型和螺环型:丙二烯中间的碳原子为 sp 杂化,所以两端的双键碳相互垂直。因此两端都是不对称取代的,旋光;含有偶数个累积双键的化合物讨论旋光异构,而含有奇数个累积双键的则只讨论顺反异构;螺环型的情况与丙二烯的情况相同。

环外烯型:环外烯端碳上不对称取代的,如果环的任意碳原子被取代就产生旋光,因为双键平面与取代基所在碳的两个不同基团相互垂直。

联苯型:联苯的四个邻位若分别不对称,则由于位阻排斥,两个环互呈一定角度或垂直,即没有对称因素,产生旋光性;有时两个环上分别只有一个较大基团(通常为指叔丁基、二甲氨基和碘)也会产生旋光。

11. 外消旋体的拆分

对映体的生理活性和作用是不同的,而很多合成反应所得到的产物多是外消旋的,或不是旋光纯的,需要拆分成单一的异构体。可利用非对映体物理性质不同的特点,用一个旋光纯的化合物与外消旋体形成非对映体,然后采取重结晶(对固体而言)或分馏(对液体而言)进行拆分。

12. 旋光纯度

外消旋混合物中R/S体等量,因而 $[\alpha]$ 为零。但如果二者不等量则 $[\alpha]$ 不为零。此时可计算混合物中R或S的百分含量。

$$\text{O. P.} = \frac{\text{样品实测的比旋光度}}{\text{纯对映体的比旋光度}} \times 100\%$$



习 题

1. 请回答以下问题:

(1) 构造异构和立体异构有什么差别?

(2) 什么是构型?

2. 开链分子的构象与构型的区别是什么?

3. 碳正离子或自由基的中心碳可以是手性中心吗?为什么?

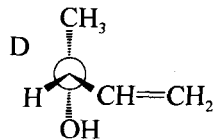
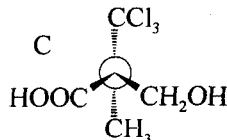
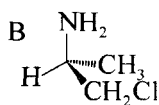
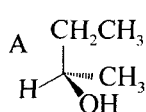
4. 写出最简单的手性结构:

(1) 烷烃

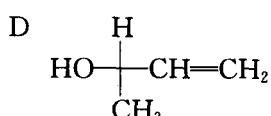
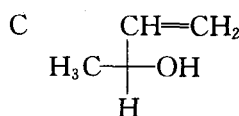
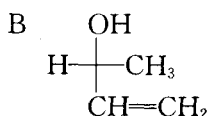
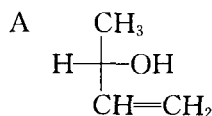
(2) 烯烃

(3) 炔烃的结构式

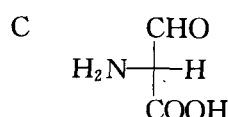
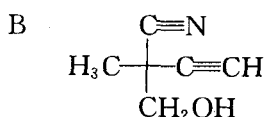
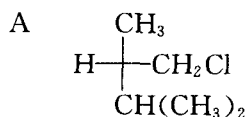
5. 用 R/S 标记法标记下列化合物:



6. 用 R/S 法标记下列化合物 A; 指出 B、C 和 D 与 A 是相同还是对映体。



7. 标出下列化合物的 R/S 构型。



8. 标出 1,3-二溴-2-甲基丁烷各立体异构体的 R/S 构型。

9. 按要求画出 *meso*-2,3-丁二醇的构造:

(1) 有一个对称面的 Fischer 投影式;

(2) 分两种情况写出锯架式: a. 重叠式构象; b. 交叉式构象。

10. 碳上氯代的六氢吡啶有多少种异构体(包括构造异构和立体异构)? 画出这些异构体并标明其立体化学。

第 4 章

单 烯 烃

本章要点

1. 烯烃的结构

烯烃的碳原子为 sp^2 杂化, 分子为平面型; 若双键两端都发生不对称取代, 则会产生顺反异构。

2. 烯烃的命名

双键是烯烃分子的官能团, 应从靠近双键的一端开始编号; 有选择时从靠近取代基一侧开始, 如 2-甲基-3-己烯就不能叫做 5-甲基-3-己烯。

立体化学的标记: 两端双键碳上有相同基团时可采用顺/反标记, 没有相同基团时采用 Z/E 标记: 两个较大基团在同一侧时为 (Z)-式, 在两侧为 (E)-式。

3. 烯烃的光谱性质

最重要的为 IR 和 ^1H NMR 谱。IR 中 $> 3000\text{cm}^{-1}$ 表示有不饱和 C—H 键、 1640cm^{-1} 为 C=C 的吸收、 $1000\sim 900\text{cm}^{-1}$ 的吸收用于确定双键的取代情况: 990cm^{-1} 和 910cm^{-1} 两个吸收为一取代、 1000cm^{-1} 附近一个吸收为反式二取代、 900cm^{-1} 附近一个吸收为端二取代; ^1H NMR 谱中 $=\text{C}-\text{H}$ 的吸收在 $4\sim 6\text{ppm}$ 之间、 $=\text{C}-\text{CH}_3$ 的吸收在 1.7ppm 左右。

4. 烯烃加成中的立体化学

催化加氢: 为表面吸附过程, 所以为顺式。

加卤素: (尤其是加溴和碘) 是反式共平面的立体专一反应: 从顺式烯烃经反反式加成得到反式的一对立体异构体, 从反式的烯烃经反式加成得到顺式的一对立体异构体; 已有一个手性中心的烯烃将得到两个非对映体。

硼氢化-氧化合成醇: 顺式四元环状过渡态, 如果双键上有取代基, 那它与形成的羟基一定互处反式。

加 HX: 原则上也是反式过程, 尤其环己烯及其衍生物的反式加成立体特征更为明显。

5. 区位选择性

加 HX 等不对称试剂时, 亲电部分加到含氢较多的双键碳上, 亲核部分加到含氢较少的双键碳上, 即遵循 Markovnikov 规则; 加 HBr 时如果有过氧化物存在, 则遵循反 Markovnikov 规则。

如果有两个取代程度不同的双键,加 1mol HX 或 X_2 时是有选择性的:优先加到取代较多的双键上:双键上取代越多,越容易发生亲电加成反应。

6. 电子效应和中间体的稳定性

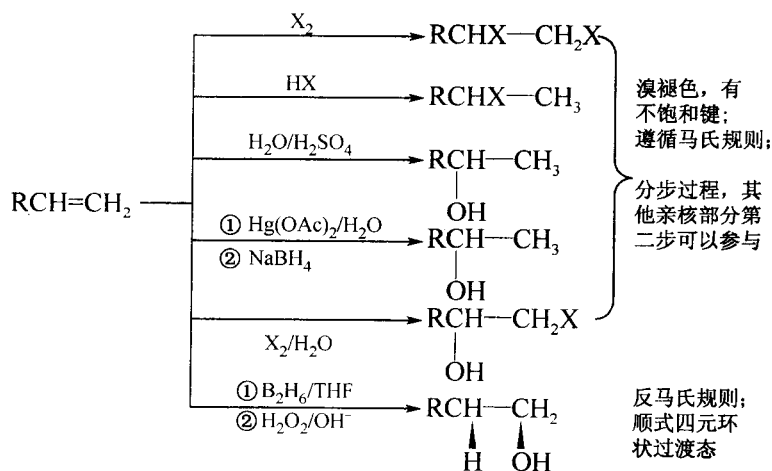
电子效应包括诱导效应和共轭效应。前者是由成键原子的电负性不同使化学键产生极性所导致的电子云的偏移,包括卤素等电负性造成的吸电子的 $-I$ 效应和烷基由超共轭所导致的 $+I$ 效应;后者包括中间体正离子、负离子或自由基的 p -轨道与不饱和键之间产生的 $p-\pi$ 共轭和双键与双键之间的 $\pi-\pi$ 共轭;共轭和超共轭都可使电荷分散或电子离域,所以都是使体系变得稳定。

7. 氢化热和烯烃的稳定性

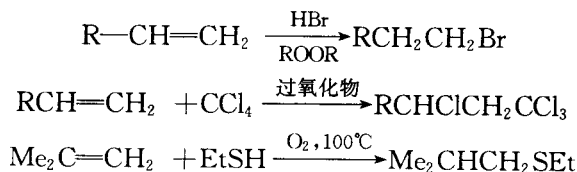
氢化热是烯烃加氢时放出的热量,放出的热越少,说明烯烃越稳定;烯烃的稳定性与双键上取代的程度有关,取代越多越稳定,而与取代基的性质关系不大;反式烯烃比顺式烯烃稳定。

8. 单烯烃的化学反应

亲电加成:



自由基加成反应:



α -H 的自由基取代反应:

