

有机化学习题集

—内容提要、习题、解答

(下)

武汉大学化学系有机教研室

一九八一年九月

目 录

下 册

参 考 答 案

第一章 烷烃	1
第二章 烯烃	12
第三章 炔烃和二烯烃	25
第四章 脂环烃	37
第五章 立体化学	59
第六章 苯及其衍生物	90
第七章 卤代烃	117
第八章 醇	135
第九章 酚、醌	161
第十章 醚和环氧化合物	183
第十一章 醛和酮	202
第十二章 羧酸	236
第十三章 羧酸衍生物	256
第十四章 两个不同官能团的化合物	281
第十五章 脂肪族含氮化合物	302
第十六章 芳香族含氮化合物	327
第十七章 多环芳烃和非苯芳烃	355
第十八章 杂环化合物	379
第十九章 碳水化合物	404
第二十章 萜类、甾体化合物、植物碱	431
第二十一章 氨基酸和蛋白质	448
第二十二章 周环反应	466
第二十三章 有机光化学	487
第二十四章 有机合成	501

附 录

I	增长碳链的方法.....	547
II	缩短碳链的方法.....	553
III	还原剂对不同官能团的活性.....	556
IV	脂肪族各类化合物相互关系.....	558
V	芳环上官能团转化表一、表二.....	559
VI	参考书.....	560

参 考 答 案

第一章 烷 烃

1.1 (1) 2,3-二甲基丁烷

(2) 2,5-二甲基-3,4-二乙基己烷

(3) 3-甲基-3-乙基戊烷

(4) 2,2,4-三甲基戊烷

(5) 3,4¹-二甲基-4-乙基庚烷 (或 3-甲基-4-异丙基庚烷)

(6) 2,6-二甲基-3,6-二乙基辛烷

(7) 6-(3-甲基戊基)-3,9-二甲基十一烷

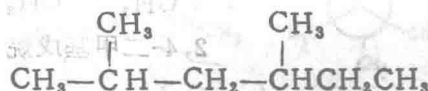
(1) 含 4 个伯碳原子, 2 个叔碳原子。

(2) 含 6 个伯碳原子, 2 个仲碳原子, 4 个叔碳原子。

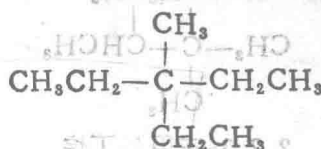
(3) 含 4 个伯碳原子, 3 个仲碳原子, 一个季碳原子。

(4) 含 5 个伯碳原子, 1 个仲碳原子, 1 个叔碳原子, 1 个季碳原子。

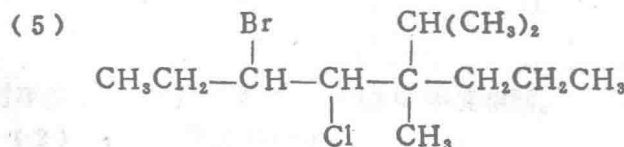
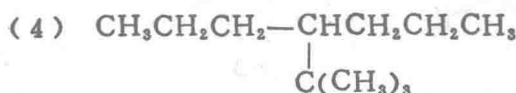
1.2 (1)

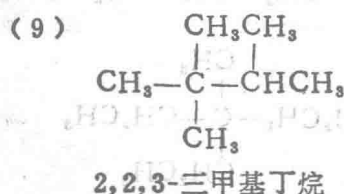
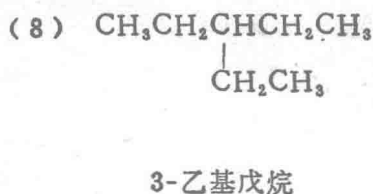
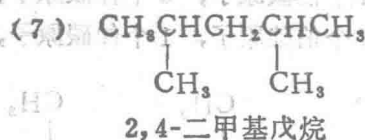
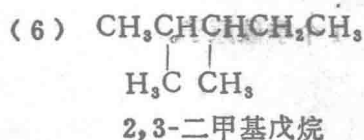
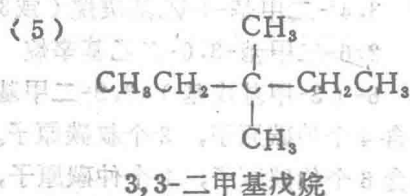
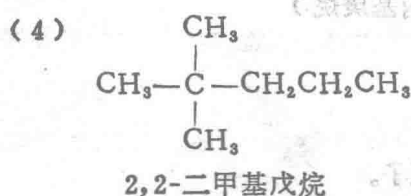
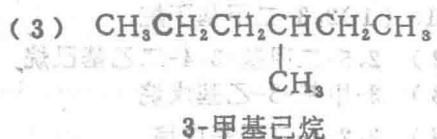
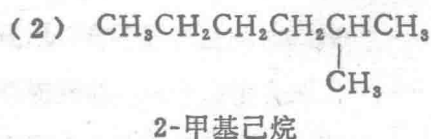
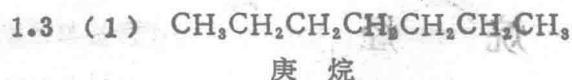
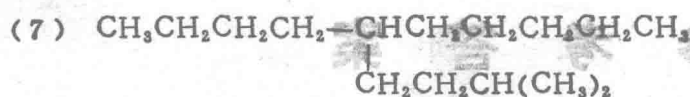
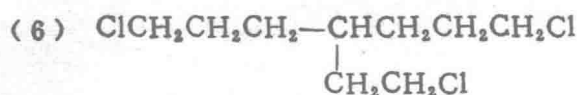


(2)



(3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_3 \end{array}$





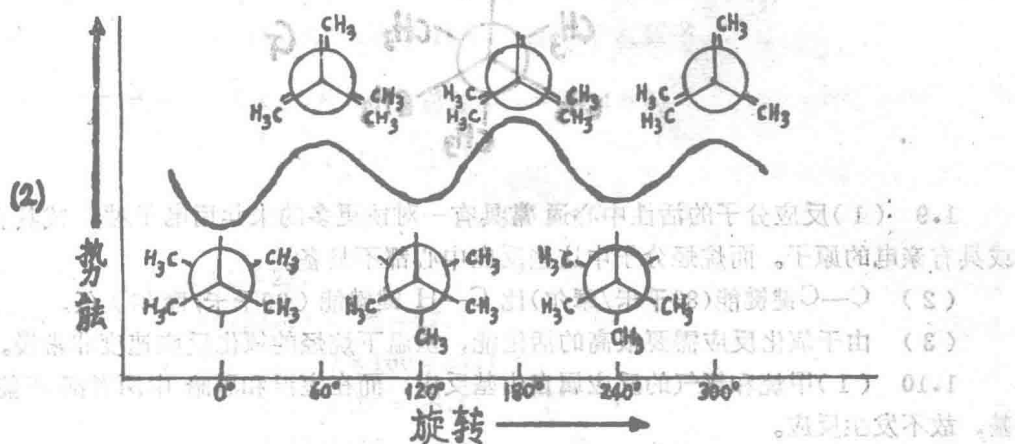
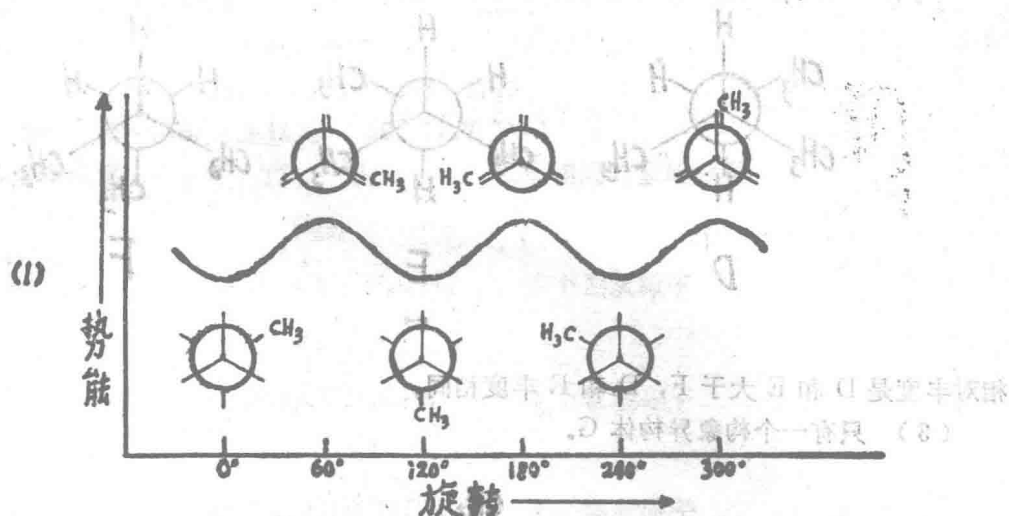
其中(1)、(2)含有正丁基, (2)、(7)含有异丁基, (3)、(6)含有另丁基, (4)、(9)含有特丁基。

1.4 只代表2个化合物。(1)、(3)、(6)和(2)、(4)、(5)分别代表同一个化合物。

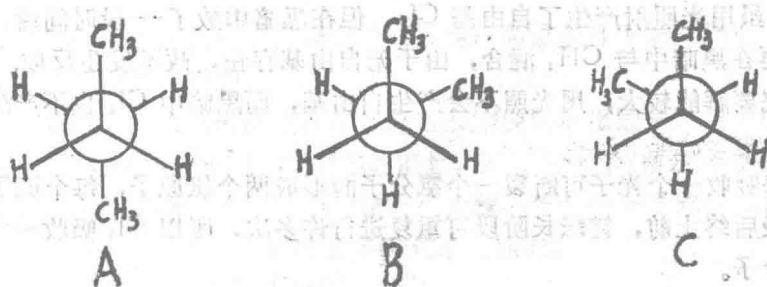
1.5 (1) 略

(2) (a) > (d) > (c) > (f) > (e) > (b)。

1.6 略。

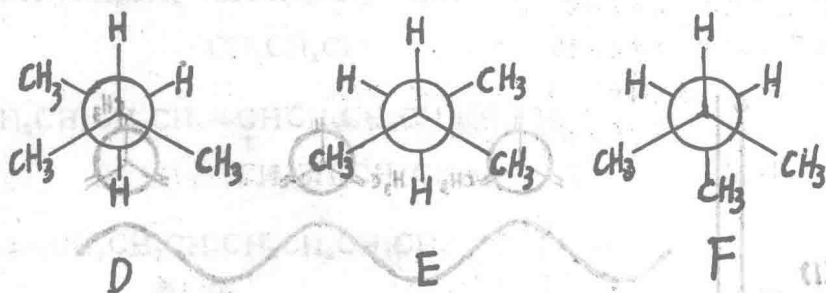


1.8 (1) 有三个构象异构体:



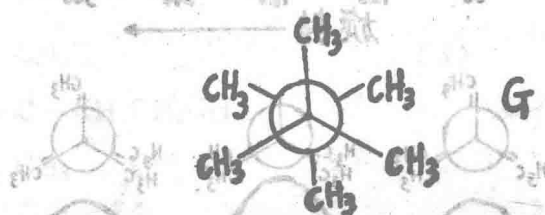
相对丰度是 A 大于 B 和 C, B 和 C 丰度相同。

(2) 有三个构象异构体:



相对丰度是 D 和 E 大于 F, D 和 E 丰度相同。

(3) 只有一个构象异构体 G。



1.9 (1) 反应分子的活性中心通常具有一对或更多的未共用电子对, 或具有极性键, 或具有亲电的原子。而烷烃分子中这些反应中心都不具备。

(2) C—C 键键能(83千卡/摩尔)比 C—H 键键能(99千卡/摩尔)低。

(3) 由于氧化反应需要很高的活化能, 室温下烷烃的氧化反应速度非常慢。

1.10 (1) 甲烷和氯气的反应属自由基反应, 而在室温和黑暗中两者都不能产生自由基, 故不发生反应。

(2) Cl_2 先用照射时产生了自由基 $\text{Cl}\cdot$, 迅速在黑暗与 CH_4 混合, $\text{Cl}\cdot$ 还来不及相互结合, 而与 CH_4 产生链锁反应得到氯化产物。

(3) 热和光一样, 能够提供能量, 使氯分子的共价键断裂, 产生自由基 $\text{Cl}\cdot$ 而引发反应得到氯化产物。

(4) Cl_2 虽用光照射产生了自由基 $\text{Cl}\cdot$, 但在黑暗中放了一段时间后, $\text{Cl}\cdot$ 重新结合成 Cl_2 分子, 再在黑暗中与 CH_4 混合, 由于无自由基存在, 故不发生反应。

(5) 甲烷离解能较大, 用光照不会产生自由基, 而黑暗中 Cl_2 也不产生自由基, 故不发生反应。

(6) 因每吸收一个光子可断裂一个氯分子而形成两个氯原子, 每个原子引起一个反应链, 每个链在最后终止前, 链增长阶段可重复进行许多次, 所以 Cl_2 吸收一个光子, 就能产生许多氯甲烷分子。

1.11 (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3$

丁烷中有 6 个伯氢和 4 个仲氢原子

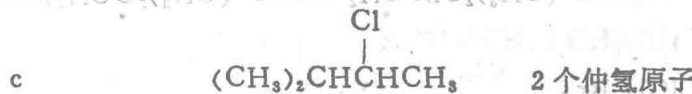
伯氢总的反应速率 = $6 \times 1 = 6$

仲氢总的反应速率 = $4 \times 4 = 16$

所以伯氢取代的相对产量 = $[6/(6+16)] \times 100 = 27.3$

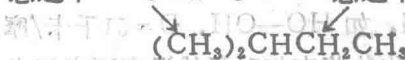
仲氢取代的相对产量 = $[16/(6+16)] \times 100 = 72.7$

(2) 反应位置 产物 位置相同的氢的数量



总速率 a = $6 \times 1 = 6$

总速率 c = $2 \times 4 = 8$



总速率 b = $1 \times 5.1 = 5.1$

总速率 d = $3 \times 1 = 3$

总的反应速率 = $6 + 5.1 + 8 + 3 = 22.1$

所以相对产量

a = $(6/22.1) \times 100 = 27.1$

b = $(5.1/22.1) \times 100 = 23.1$

c = $(8/22.1) \times 100 = 36.2$

d = $(3/22.1) \times 100 = 13.6$

1.12 (1) 2,3-二甲基丁烷

(2) 正己烷, 2,2-二甲基丁烷

(3) 3-甲基戊烷

(4) 2-甲基戊烷

(5) 6.

1.13 低温下烷烃的溴化反应具有较大的选择性; 高温条件下能得到足够高的动能, 从而进攻 1° 及 2° 氢的分子的数目增加。

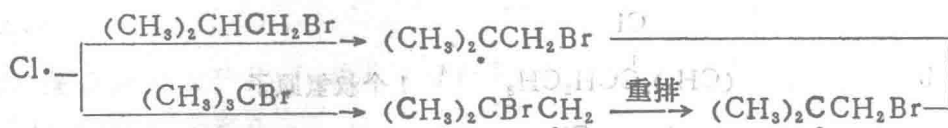
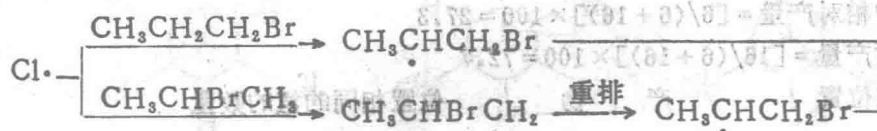
1.14 说明烷烃的自由基氯化反应比溴化反应所需要的活化能低, 溴主要与 3° 氢反应。

1.15 断裂 C—H 键需要102千卡/摩尔的能量, 所以70千卡/摩尔不能断裂 C—H 键, 甲烷的离解不能作为引发步骤。最后一步为链终止步骤, 与一个光子能引发几千个甲烷分子的事实不符合, 所以 $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot$ 作为链终止步骤是不合理的。

1.16 (1) CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

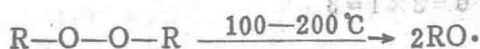
(2) 反应停留在 CH_3Cl 相当困难, 当等克分子的 CH_4 与 Cl_2 反应时, 得到4种产物的混合物, 但用过量的 CH_4 时, CH_3Cl 的产率将大大增加, 因为 $\text{Cl}\cdot$ 与 CH_4 分子碰撞频率增加了。

1.17 发生了重排。通过 Br 的迁移，最初形成的1°自由基转变成较稳定的2°或3°自由基；



虽然烷基自由基很难通过卤素或烷基的迁移而发生重排，但似乎很清楚，它们能够通过卤素的迁移而重排。

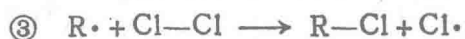
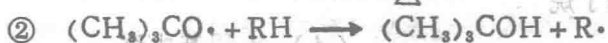
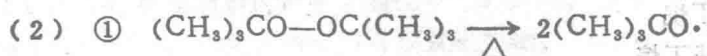
1.18 (1) 因为 O—O 单键特别弱，如 HO—OH, $D = 51$ 千卡/摩尔； $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O—OCH}_3$, $D = 44$ 千卡/摩尔。这意味着过氧化物将在相对低的温度下离解成自由基。如：



另一方面，O—H 单键很强（如 HO—H, $D = 119$ 千卡/摩尔），这意味着下面的反应将是高度放热的，

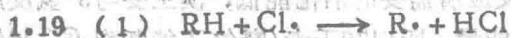


故过氧化物是有效的自由基引发剂。

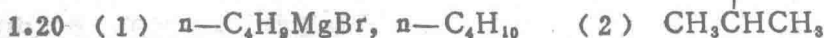


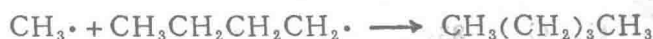
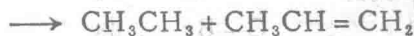
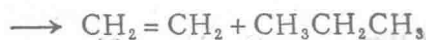
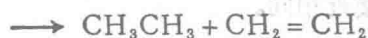
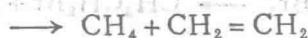
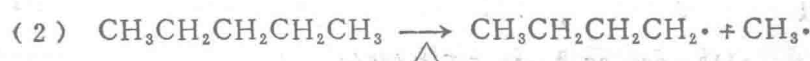
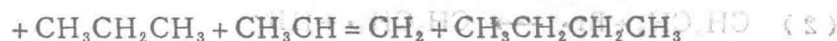
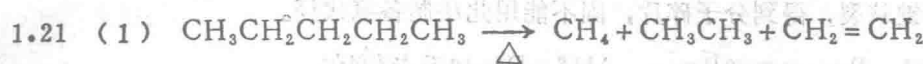
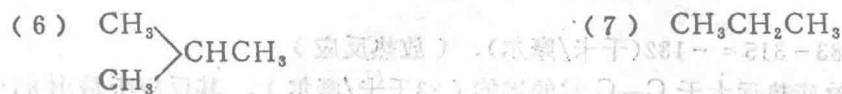
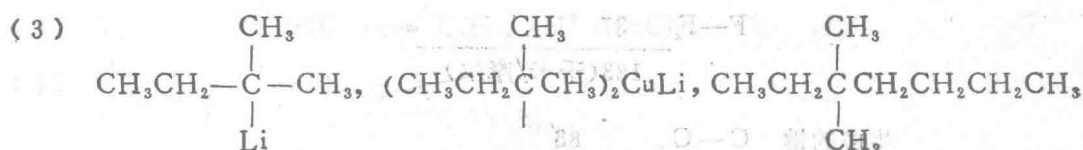
链增长阶段

再③、④、③、④等。

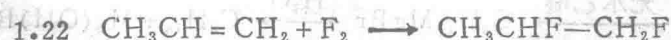


(2) 是伯氢原子的9.8倍。





注意：由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ 再化合也可以得到较长碳链的烷烃，但以生成分子量较小的烷烃和烯烃为主。



破裂的键：C=C 146



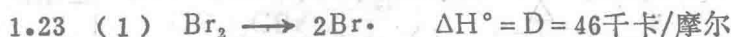
183(千卡/摩尔)



315(千卡/摩尔)

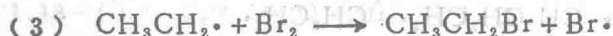
因此反应的 $\Delta H^\circ = 183 - 315 = -132$ (千卡/摩尔), (放热反应)

因丙烯与 F_2 的反应热远大于 $\text{C}-\text{C}$ 键的键能(83千卡/摩尔), 其反应所放出的热量足以使 $\text{C}-\text{C}$ 键破裂, 得到分子碎片, 固不能用此法制备氟代烃。

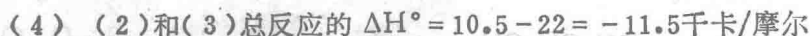


这个反应包括断裂一个 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$ 键($D = 98$ 千卡/摩尔)和生成一个 $\text{H}-\text{Br}$ 键($D = 87.5$ 千卡/摩尔)。所以

$$\Delta H^\circ = 98 - 87.5 = 10.5 \text{ 千卡/摩尔}$$

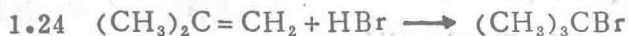


$$\Delta H^\circ = D(\text{Br}-\text{Br}) - D(\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}) = 46 - 68 = -22 \text{ 千卡/摩尔}$$



$$-20.2 \quad 7.4 \quad -15.2 \quad -8.7 \text{ (生成热)}$$

$\Delta H^\circ = 11.1$ 千卡/摩尔。这两个值接近相同。

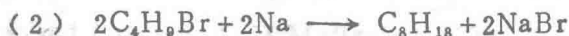
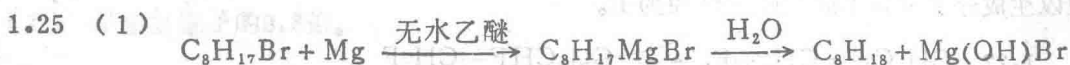


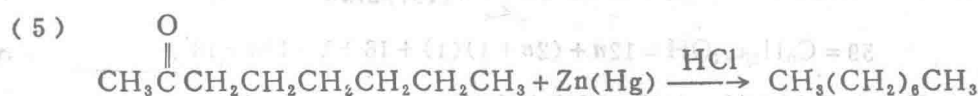
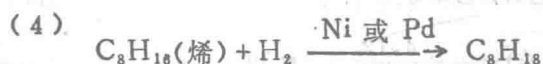
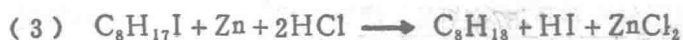
234(千卡/摩尔)



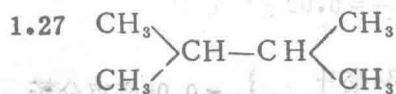
250(千卡/摩尔)

$234 - 250 = -16$ (千卡/摩尔)。放热反应。





1.26 40.6克。



1.28 由它的元素含量 $83.8 + 16.3 = 100.1$ 可知，它是一碳氢化合物，其碳氢的相于数目为：

$$C: 83.8 \div 12 = 6.98 \approx 7$$

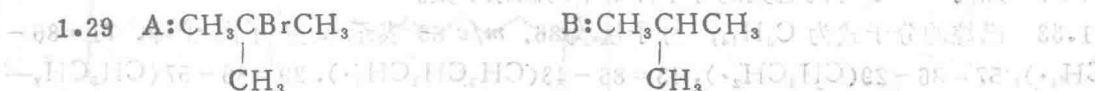
$$H: 16.3 \div 1 = 16.3 \approx 16$$

此化合物的经验式可能为 C_7H_{16} ，式量为 100。根据经验式算出各元素的百分含量为：

$$C: 84\%, \quad H: 16\%$$

把它们与上面的分析值比较，在实验误差允许范围内。

根据测得的分子量可知，此化合物的分子式即为 C_7H_{16} 。分子量与实验值的误差在允许范围内。



1.30 由计算可知：5.17毫克样品含碳为2.81毫克，含氢为0.47毫克，含氧为1.89毫克，其百分组成为：含 C 54.4%，含 H 9.0%，含 O 36.5%。各种原子的相对数目为：

$$\left. \begin{array}{l} C: 54.4 \div 12 = 4.53 \\ H: 9 \div 1 = 9 \\ O: 36.5 \div 16 = 2.28 \end{array} \right\} \times \frac{1}{2.28} = \left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 4 \\ 1 \end{array} \right.$$

因此该化合物的经验式为 C_2H_4O ，式量为44。由分子量88可知，该化合物的分子式为 $C_4H_8O_2$ 。

1.31 放出的气体为 CH_4 ，它由下面的反应形成：



由于甲醇的克分子数与反应放出的甲烷的克分子数相同，且 CH_3OH 的分子量为 32，故：

$$\text{甲醇的重量} = \frac{1.04 \text{ 毫升}}{22.4 \text{ 毫升/毫克分子}} \times 32 \text{ 毫克/毫克分子} = 1.49 \text{ 毫克}$$

(2)

$$\text{醇的毫克分子数} = \frac{1.57 \text{ 毫升}}{22.4 \text{ 毫升/毫克分子}}$$

$$\text{醇的分子量(毫克/毫克分子)} = \frac{4.12}{1.57/22.4} = 59$$

$$59 = C_n H_{2n+1} OH = 12n + (2n+1)(1) + 16 + 1 = 14n + 18$$

$n=3$ 。分子式为 C_3H_7OH ，它是正丙醇或异丙醇。

(3)

$$\text{醇的毫克分子数} = \frac{1.79 \text{ 毫克}}{90 \text{ 毫克/毫克分子}} = 0.02 \text{ 毫克分子}$$

$$0.02 \text{ 毫克分子醇共产生甲烷的毫克分子数} = \frac{1.34 \text{ 毫升}}{22.4 \text{ 毫升/毫克分子}} = 0.06 \text{ 毫克分子}$$

故每个醇分子含 3 个活泼 H，即含 3 个 $-OH$ 基。

$$90 = C_n H_{2n-1} (OH)_3 = 12n + (2n-1)(1) + (16+1)(3) = 14n + 50$$

$$n=3。原醇为 CH_2-CH-CH_2$$



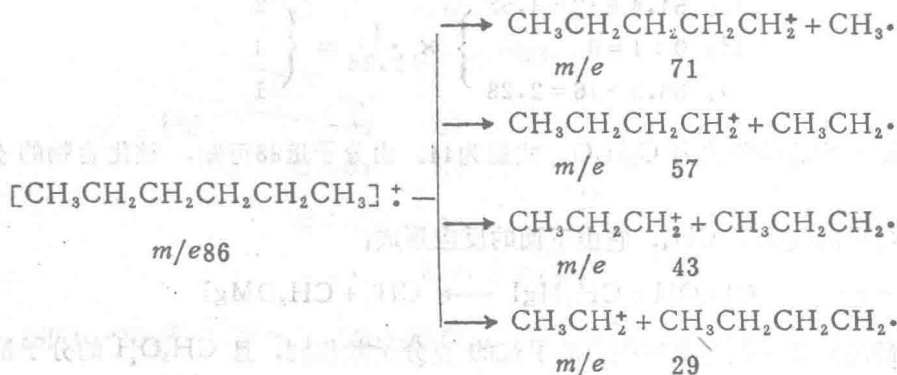
1.32 (1) 乙烷的分子式为 C_2H_6 ，所以 $M+1$ 峰的相对丰度为：

$$2 \times 1.08 + 6 \times 0.16 = 2.26$$

(2) 丙烷：3.37；丁烷：4.48；戊烷：5.59。

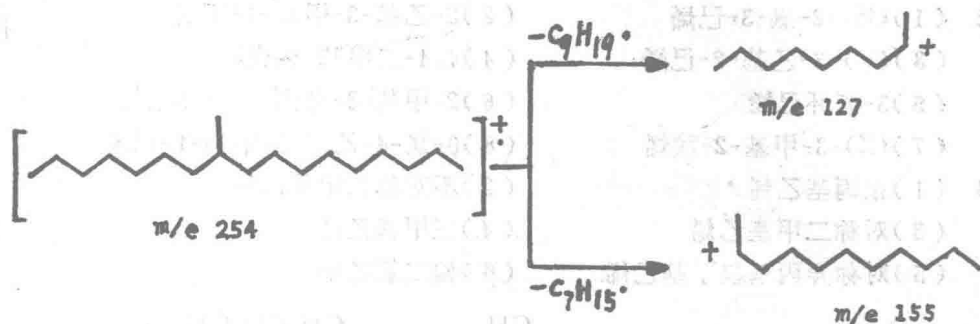
(3) 烃的 $M+1$ 峰的值大约等于分子中的碳原子数。

1.33 己烷的分子式为 C_6H_{14} ，分子量为 86。 m/e 86 表示其分子离子峰， $71 = 86 - 15(CH_3\cdot)$ ， $57 = 86 - 29(CH_3CH_2\cdot)$ ， $43 = 86 - 43(CH_3CH_2CH_2\cdot)$ ， $29 = 86 - 57(CH_3CH_2-CH_2CH_2\cdot)$ 。即是：



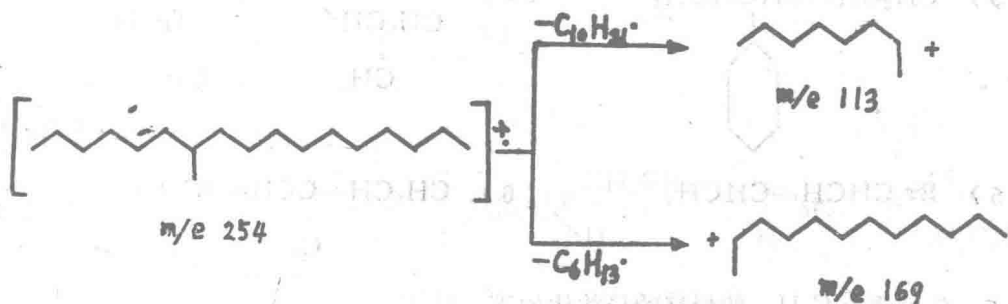
1.34 在这两个谱图中， M^+ 是 254，相应地分子式可能为 $C_{20}H_{14}$ ， $C_{16}H_{26}$ 或 $C_{18}H_{38}$ 。 M^+ 峰相当弱，表示它应是一个饱和的结构， $C_{18}H_{38}$ 。

无环的烷烃主要在支化点碎裂，因为这样可得到较稳定的正碳离子。前面的一个谱图分别在 m/e 127 和 m/e 155 处呈现出特别的碎片，相当于减去了 $127(C_9H_{19})$ 和 $99(C_7H_{15})$ 。这两种碎片总计为 $C_{16}H_{34}$ ，剩下 C_2H_4 ，即 $CH_3\text{CH}$ 。这相当于在 C-8 处有一个单独的 CH_3 支链的十七烷。。



小的 M-15 峰，相当于减少一个 CH_3 。

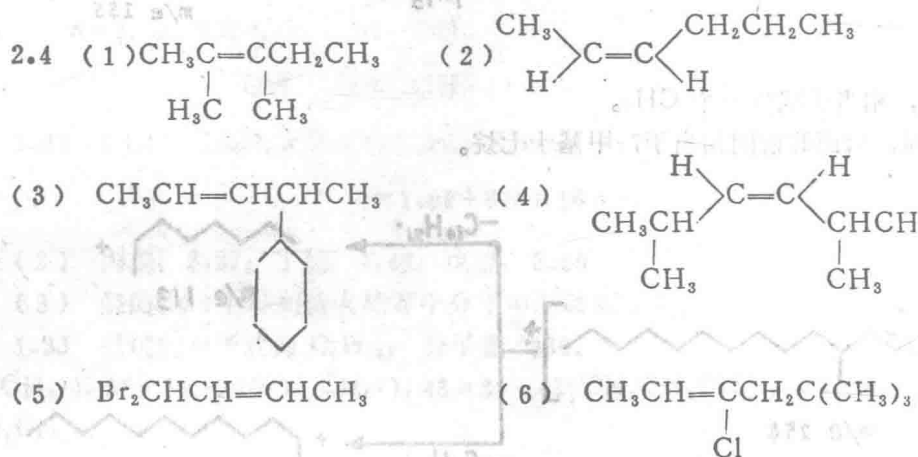
同样的道理，后面的谱图相当于 7-甲基十七烷。



第二章 烯 烃

1.1 略。

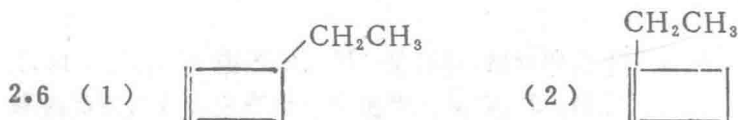
- 2.2 (1)(E)-2-氯-3-己烯 (2)2-乙基-3-甲基-1-丁烯
 (3)(E)-3-乙基-2-己烯 (4)4,4-二甲基-1-戊烯
 (5)3-氯环己烯 (6)2-甲基-3-烯丙基-1-环己烯
 (7)(Z)-3-甲基-2-戊烯 (8)6-氯-4-乙基-5-甲基-1-己烯
- 2.3 (1)正丙基乙烯 (2)不对称二甲基乙烯
 (3)对称二甲基乙烯 (4)三甲基乙烯
 (5)对称异丙基叔丁基乙烯 (6)偏二氯乙烯

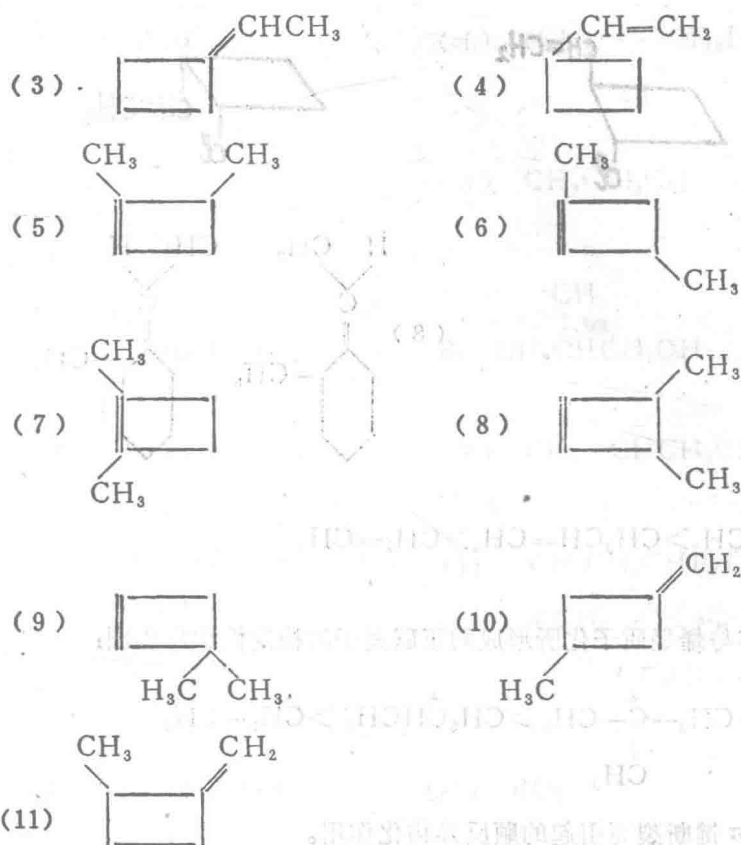


2.5 分子式为 C_5H_{10} 的烯烃的异构体如下：

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

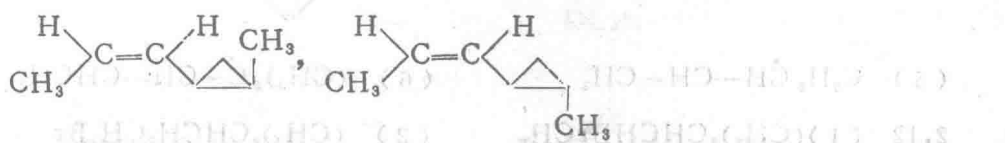
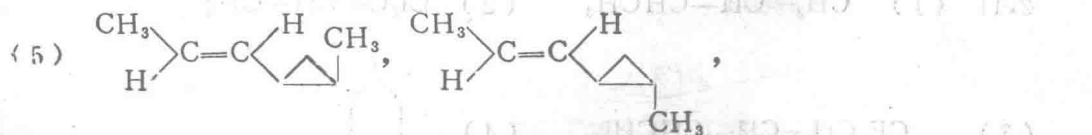
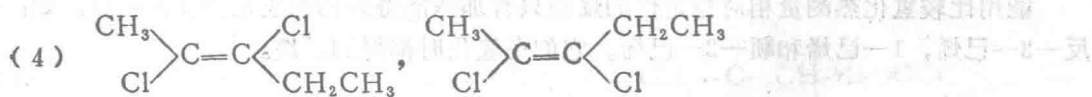
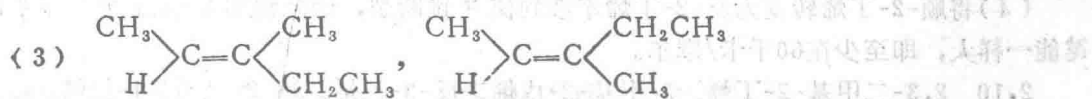
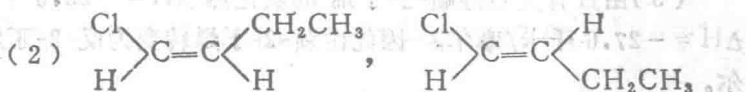
其中在(1)和(5)中含有乙烯基；(2)中含有丙烯基；(1)中含有烯丙基；(3)中含有异丙烯基；(4)中含有2-甲丙烯基。(2)有顺反异构体。



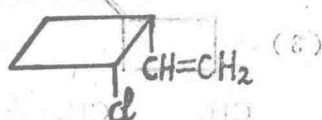
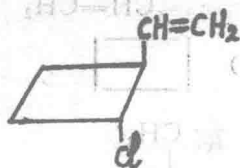


只有(8)有顺反异构体。

2.7 (1) 无

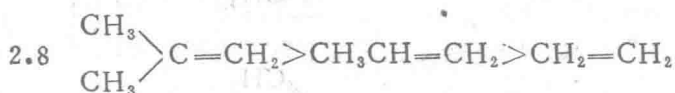
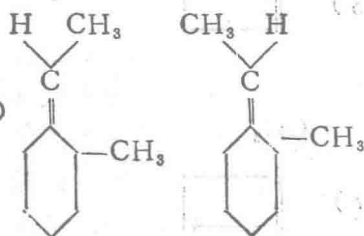


(6)

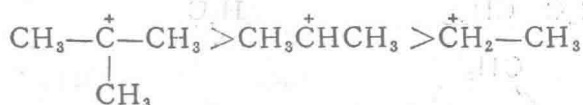


(7) 无

(8)



它们的反应性次序与烯烃质子化所形成的正碳离子的稳定性次序相同:



2.9 (1) 发生由 π 键断裂而引起的顺反异构化作用。

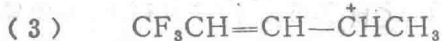
(2) 反式异构体占优势, 因为它比顺式异构体更稳定。

(3) 由查有关表得顺-2-丁烯的氢化热 $\Delta H = -28.6$ 千卡/摩尔, 反-2-丁烯的氢化热 $\Delta H = -27.6$ 千卡/摩尔。因此由顺-2-丁烯转变为反-2-丁烯的反应热 $\Delta H = -1.0$ 千卡/摩尔。

(4) 将顺-2-丁烯转变为反-2-丁烯牵涉到使 π 键断裂, 因此预期 E 活化能至少与 π 键的键能一样大, 即至少在 60 千卡/摩尔。

2.10 2,3-二甲基-2-丁烯 > 2-甲基-2-戊烯 > 反-3-己烯 > 顺-2-己烯 > 1-己烯。

能用比较氢化热测量相对稳定性的烯烃只有那些能得到相同氢化产物的烯烃。如: 反-3-己烯, 1-己烯和顺-2-己烯。它们在氢化时都得到己烷。



(4)

