

有机化学

习题及解答

下 册

湖南师范学院化学系

有机化学教研室

湖南师范学院印

一九八一年五月

说 明

本书是“有机化学习题及解答”上册的续续，本书对教材中个别问题或习题，由于我们理解不够，不能全面解答，题解也只能供参考。例如问题17—5，习题13—6，15—6(1)③，19—3，19—6(2)，19—8，20—1(7)，20—2(2)，20—3(3)(4)，21—1，21—7，21—8等。

本书上印出后，受到不少同志的关心和帮助，提供了不少宝贵意见，特表示感谢。同时把上册的部份刊正表列于本书之后。由于我们经验不足，水平有限，特表示谦意，欢迎同志们续续批评指正。

湖南师范学院化学系

有机化学教研室

1981年5月

目 录

第十三章	羧酸.....	(1)
第十四章	羧酸衍生物.....	(11)
第十五章	含氮化合物.....	(27)
第十六章	含硫和含磷有机化合物.....	(51)
第十七章	元素有机化合物.....	(61)
第十八章	杂环化合物.....	(77)
第十九章	碳水化合物.....	(81)
第二十章	蛋白质和核酸.....	(117)
第二十一章	酯源化合物.....	(132)
第二十二章	合成高分子化合物.....	(146)
第二十三章	分子轨道对称守恒规则的应用.....	(159)
	上册刊正表.....	(170)

第十三章 羧 酸

问题 13—1. 试估计下列化合物沸点的高低：丁烷、乙醚、丁醇、丁酸。

解：沸点高低顺序为：

丁酸 > 丁醇 > 乙醚 > 丁烷。

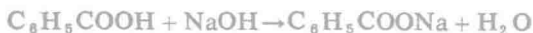
问题 13—2. 为什么 5 个碳原子以上的醇、酮、羧酸在水中溶解度变得很小？

解：醇、酮、羧酸等在水中的溶解性决定于极性基团 $-\text{OH}$ 、 >C=O 、 $-\text{COOH}$ 与水分子之间的作用力，随着分子量的增加，这些极性基团在整个分子中所占的比例愈来愈小，它与水分子间的作用力也愈来愈小（还会产生空间阻碍），所以在水中的溶解度变得很小。

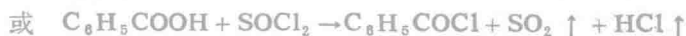
问题 13—3. 写出反应方程式，指出苯甲酸如何变成：

(1) 苯甲酸钠，(2) 苯甲酰氯，(3) 苯甲酸丙酯。

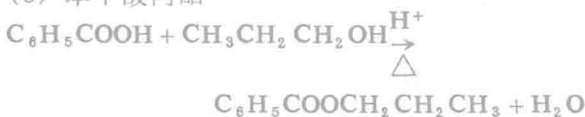
解：(1) 苯甲酸钠



(2) 苯甲酰氯

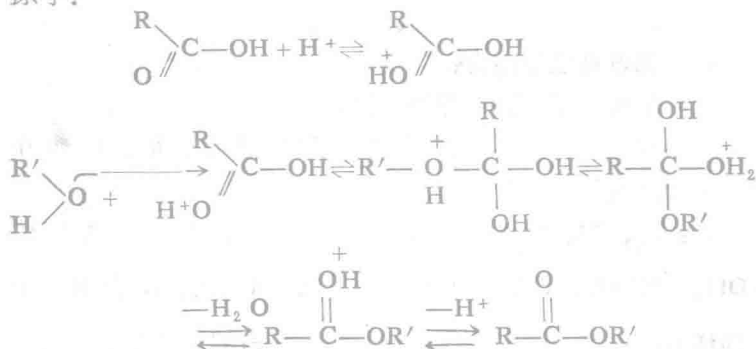


(3) 苯甲酸丙酯

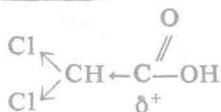


问题13—4. 为什么二氯醋酸与甲醇酯化速度比乙酸快?

解: 因乙酸的酯化反应是酰氧键断裂, 醇进攻羧基中的碳原子:



当 CH_3 中的氢被氯取代后, 由于氯的吸电子诱导效应, 使羧基中碳原子上正电荷增加



从而有利于亲核试剂(甲醇)的进攻, 所以酯化速度加快。

问题13—5. 二摩尔的乙酸和一摩尔的乙醇酯化时, 根据平衡常数 ($K=4$) 计算乙酸乙酯的最高产率, 并指出增加某一反应物的浓度对产品的得率有何影响?

解: 设此反应在平衡时的最高产率为 x , 根据下面平衡反应可以计算出其最高产率。



$$k = \frac{[x][x]}{[2-x][1-x]} = \frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4$$

$$x^2 = 4(2-x)(1-x)$$

$$3x^2 - 12x + 8 = 0$$

$$x_1 = 3.1547 \text{ (非本题解)}$$

$$x_2 = 0.8452$$

因此, 此时乙酸乙酯的最高产率为 84.52%, 则增加平衡反应中某一反应物的浓度可使产物的产率提高。此反应中醇和酸由等摩尔比到某一反应物浓度增加一倍时, 产率由 66.6% 提高到 84.52%。

问题13—6. 比较下列两组化合物的酸性强弱:

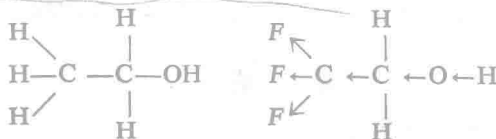


解: 酸性强弱顺序为:



问题13—7. 说明乙醇对PH试纸呈中性, 而 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 对PH试纸呈酸性。

解: 在 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中, 由于氟原子的很强的吸电子诱导效应, 使 $\text{O}-\text{H}$ 键中的电子对强烈地偏移到氧原子一边, 使氢能以质子 H^+ 的方式离解, 因而对PH试纸呈酸性。

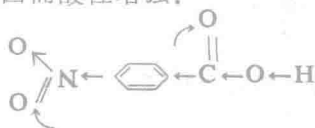


问题13—8。解释下列现象：

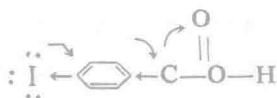
(1) 对硝基苯甲酸比苯甲酸的酸性强；

(2) 间碘苯甲酸比对碘苯甲酸的酸性强。

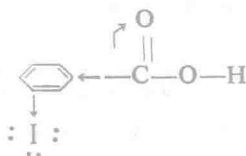
解：(1) 因对硝基苯甲酸中，硝基对苯环发生静态诱导效和静态共轭效应，且两者的方向是一致的，使苯环的电子云密度下降，因而影响到羧基中 $\text{O}-\text{H}$ 键上的电子对也偏移向氧原子一边，因而酸性增强：



(2) 碘代苯甲酸分子中同样存在诱导效应和共轭效应。在对碘苯甲酸分子中，碘原子对苯甲酸有使其酸性增强的诱导效应和使其酸性减弱的共轭效应：



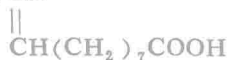
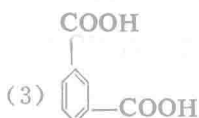
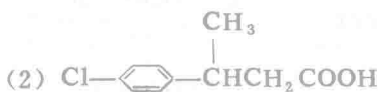
而在间碘苯甲酸分子中，碘原子有对苯甲酸酸性增强的诱导效应，因碘原子在间位，共轭效应受到阻碍，同时间位离羧基较近，因而诱导效应较强：



故总的结果是间碘苯甲酸的酸性比对碘苯甲酸的酸性强。

习 题

1. 命名下列化合物：



解：(1) 3-甲基丁酸；

(2) 3-对氯苯基丁酸；

(3) 间苯二甲酸；

(4) 十八二烯-9,12-酸。(亚油酸)。

2. 试以方程式表示乙酸与下列试剂的反应：

(1) 乙醇 (2) 三氯化磷 (3) 五氯化磷

(4) 氨 (5) 碱石灰热熔

解：(1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

(2) $3\text{CH}_3\text{COOH} + \text{PCl}_3 \rightarrow 3\text{CH}_3\text{COCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$

(3) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$

(4) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4$

(5) $\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{NaOH} \xrightarrow[\text{热熔}]{\text{CaO}} \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

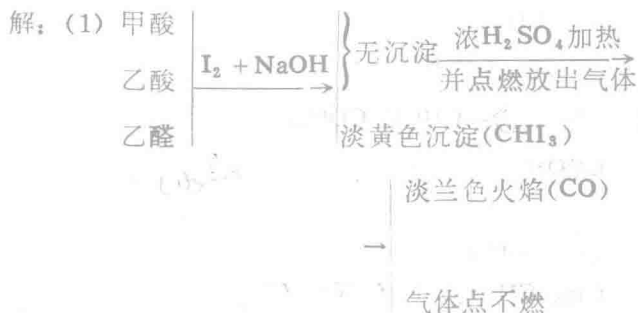
3. 区别下列各组化合物：

(1) 甲酸、乙酸和乙醛；

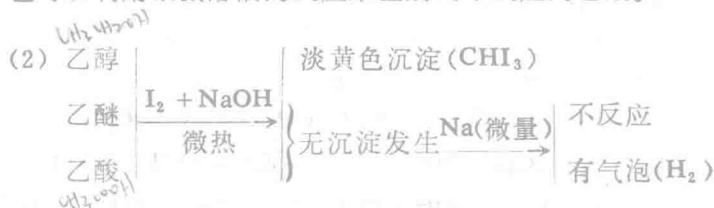
(2) 乙醇、乙醚和乙酸；

(3) 乙酸、草酸、丙二酸；

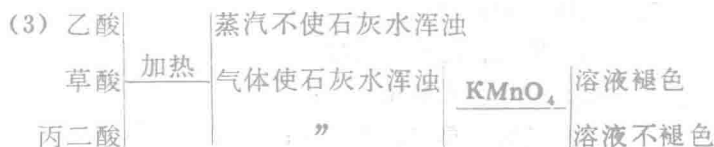
(4) 丙二酸、丁二酸、己二酸



也可以利用银氨溶液的反应来鉴别出不反应的乙酸。

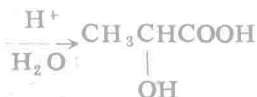
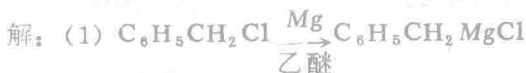
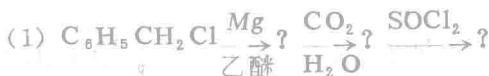


以外, 还可以根据乙酸与碳酸钠作用放出气泡 (二氧化碳)、与乙醇在酸催化作用下产生酯的香味来鉴别出乙酸。也可利用乙醚不溶于水而另外两者溶于水来区别。



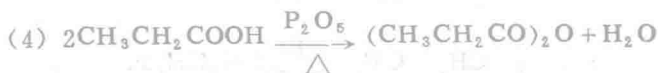
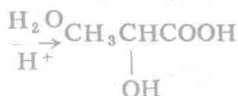
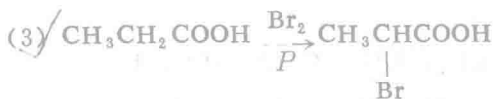
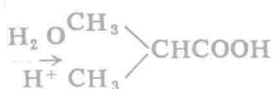
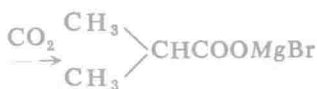
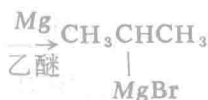
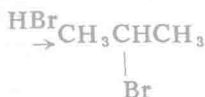
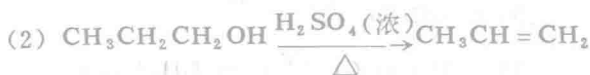
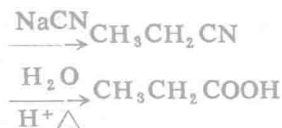
(4) 丁二酸	加热	气体不能使石灰水浑浊
丙二酸		气体使石灰水浑浊, 水吸收液无酮反应。
己二酸		气体使石灰水浑浊, 水吸收液有酮的反应。

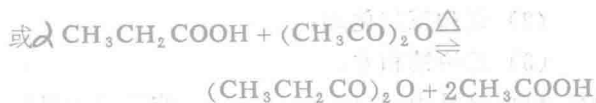
4. 指出下列反应的主要产物:



5. 完成下列方程式:







6. 化合物甲、乙、丙的分子式都是 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^*$ ，甲与碳酸钠作用放出二氧化碳，乙和丙不能，但在氢氧化钠溶液中加热后可水解，在乙的水解液蒸馏出的液体有碘仿反应，试推测甲、乙、丙的结构。

解：*此题分子式原文是 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ，我们认为可能有错，故改为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ 。因为：

甲与碳酸钠作用放出二氧化碳，一定是有机酸，根据分子式是丙酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

乙和丙不发生上述反应，则不是有机酸。但在氢氧化钠溶液中加热可以水解，则乙和丙是酯， $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ 的酯有：甲酸乙酯 HCOOC_2H_5 和乙酸甲酯 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 。这两个酯中只有甲酸乙酯水解后蒸出的馏液中所含的乙醇能发生碘仿反应。因此甲、乙、丙的结构如下：

甲为丙酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

乙为甲酸乙酯 HCOOC_2H_5

丙为乙酸甲酯 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$

7. 指出下列反应中的酸和碱。

(1) 二甲醚和无水三氯化铝；

(2) 氨和三氟化硼;

(3) 乙炔钠和水。

解: 根据路易斯酸碱理论: 电子对的接受体是酸, 电子对的给予体是碱。 因此:

(1) 二甲醚是碱, 无水三氯化铝是酸;

(2) 氨是碱, 三氟化硼是酸;

(3) 乙炔钠是碱, 水是酸。

8. 按照酸性的降低次序排列下列化合物:

(1) 乙炔、氨、水;

(2) 乙醇、乙酸、环戊二烯、乙炔。

解: (1) 水 > 乙炔 > 氨

PK_a 15.7 26 36

(2) 乙酸 > 环戊二烯 > 乙醇 > 乙炔

PK_a 4.76 14 17 26

9. 按照碱性的降低次序排列下列离子:

(1) CH_3^- 、 CH_3O^- 、 $\text{CH}\equiv\text{C}^-$;

(2) CH_3O^- 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$

解: (1) $\text{CH}_3^- > \text{HC}\equiv\text{C}^- > \text{CH}_3\text{O}^-$

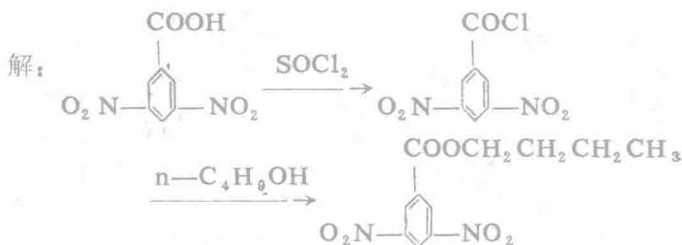
PK_a 40 26 15.5

(2) $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^- > (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^- > \text{CH}_3\text{O}^-$

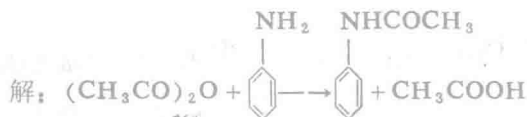
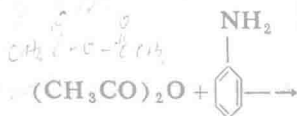
PK_a 19 18 15.5

第十四章 羧酸衍生物

问题14—1. 写出反应的产物:



问题14—2. 完成下述反应:

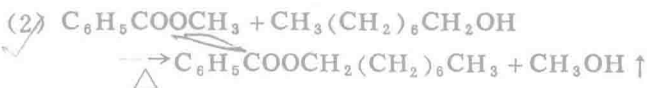


问题14—3. 完成下列反应:

(1) 苯甲酸 $\rightarrow$ 苯甲酸乙酯

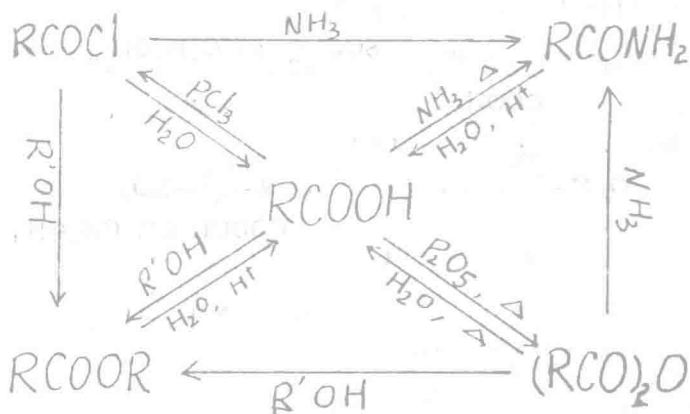
(2) 苯甲酸甲酯 $\rightarrow$ 苯甲酸辛酯



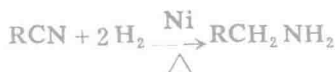
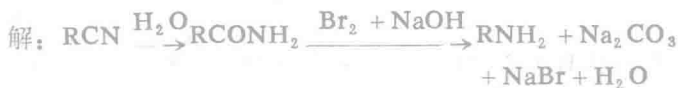


问题14—4. 试总结酸、酰卤、酸酐、酯、酰胺之间的相互转变关系。

解:



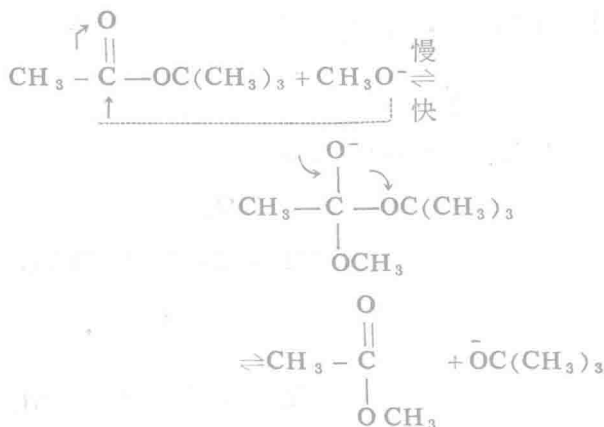
问题14—5. 试写出由 RCN 变成 RCH_2NH 和 RNH_2 的合成路线。



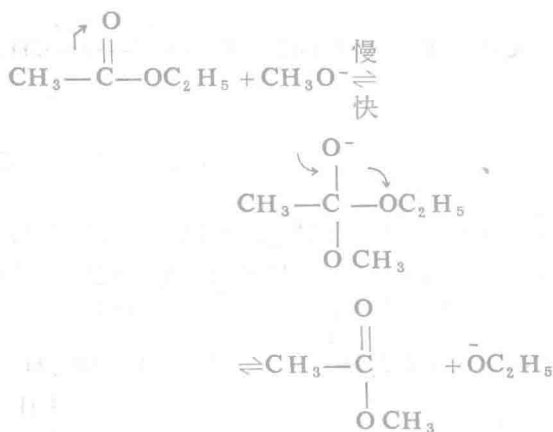
问题14—6. 甲醇溶液中用 CH_3ONa 催化, 乙酸叔丁酯转变成乙酸甲酯的速度只有乙酸乙酯在同样条件下转变成乙酸甲酯的 $1/10$, 而在稀盐酸的甲醇溶液中乙酸叔丁酯迅速转变成甲基叔丁基醚和醋酸, 而乙酸乙酯只能很慢的变成乙醇和乙酸甲

酯。写出合理的历程来解释上述现象。

解：酯的碱性水解历程类似于 S_N2 ，是酰氧键断裂的加成消除过程，因此在碱性 (CH_3ONa) 条件下的酯交换过程为：



而



由于前一反应中叔丁基的排电子诱导效应和空间效应大于后一反应中的乙基，所以前一反应中 CH_3O^- 的进攻较难，其中间体也难以形成，因而其生成乙酸甲酯的迅速比后一反应慢。

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 || \\
 \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OC}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[\text{快}]{\text{快}} \\
 \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{H} \end{array} \\
 \xrightleftharpoons[\text{快}]{\text{慢}} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{OH} \end{array} + \text{C}^+(\text{CH}_3)_3 \\
 \xrightleftharpoons[\text{慢}]{\text{快}} (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{O}^+ - \text{CH}_3 \\
 \xrightleftharpoons[\text{快}]{\text{快}} (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 + \text{H}^+
 \end{array}$$
$$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3-\overset{+\text{OH}}{\parallel}\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$$

$$\xrightleftharpoons{\text{CH}_3\text{OH}} \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\underset{+\text{OCH}_3}{\mid}}}\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$$