

21世纪化学规划教材

基础课系列

基础有机化学 (第4版) 习题解析

裴伟伟 裴 坚 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



21 世纪化学规划教材·基础课系列

基础有机化学 (第 4 版)

习题解析

裴伟伟 裴 坚 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学(第4版)习题解析/裴伟伟, 裴坚编著. —北京: 北京大学出版社, 2018. 1
(21世纪化学规划教材·基础课系列)

ISBN 978-7-301-29133-7

I. ①基… II. ①裴… ②裴… III. ①有机化学—高等学校—题解 IV. ①O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 327515 号

书 名 基础有机化学(第4版)习题解析
JICHU YOUJI HUAXUE (DI-SI BAN) XITI JIEXI

著作责任者 裴伟伟 裴 坚 编著

责任编辑 郑月娥

标准书号 ISBN 978-7-301-29133-7

出版发行 北京大学出版社

地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址 <http://www.pup.cn> 新浪微博: @北京大学出版社

电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn

电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347

印刷者 北京大学印刷厂

经 销 者 新华书店

889 毫米 × 1194 毫米 16 开本 30.5 印张 800 千字

2018 年 1 月第 1 版 2018 年 5 月第 3 次印刷

定 价 75.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

前 言

本书是与邢其毅、裴伟伟、徐瑞秋、裴坚等编著的《基础有机化学》(第4版)配套的习题集,既可以与教材配套使用,也可以单独使用。

编写本配套习题集旨在协助读者在学习过程中深入了解有机化学反应的基本规律,巩固所学习的知识点和内容,检验自己的学习效果。实际上,做习题是训练学生各种能力的有效途径之一,不仅能促进思考,还能指出不足甚至找到专业知识的空白。解题重在思考、推理和分析,它的基本价值在于解决问题过程的智力训练,因此,使用习题集的最好方法是先自己解题,再去核对答案,或者对已作了努力而仍未解决的问题去寻求解释。

本习题集共27章,各章由内容提要 and 习题解析两部分组成。“内容提要”的编排与第4版教材的章节一致,用极简的语言突出概述教材中的基本概念和知识点,以帮助学习者复习概念、梳理思路、掌握知识的重点和要点。“习题解析”包括习题和答案,所有的习题与教材的习题基本一致,分两类,一类是基本题,旨在帮助学生理解所学的基本知识,大多放在教材章节各内容层次中;另一类是综合训练题,大多集中在教材章末。随着有机化学学科的快速发展,有机化学的教学目的已不仅仅是简单的知识传输和接受,还应让学习者了解有机化学的发展脉络、当前的研究重点和后续的发展方向,因此,本书中也包含了若干与科研相关的习题,使学习者能更为准确地去理解科学发展的规律,使从事科学研究的工作者能更为清楚每一个时代的科学家们思考问题和解决问题的方式。

本书第1~13章由裴伟伟编写,第14~27章由裴坚编写。本书在录入过程中得到了许多北大化学学院本科生的帮助,第14~27章的习题答案由柳晗宇、陆作雨等同学帮助完成,在此特表感谢。此外,本书的责任编辑郑月娥副编审为此书的出版做了许多细致的工作,感谢她为本书出版付出的艰辛劳动。

本书难免会有疏漏和不当之处,敬请读者批评指正。

编者

2017年12月于北京大学化学学院

目 录

第 1 章	绪论	1
第 2 章	有机化合物的分类 表示方式 命名	7
第 3 章	立体化学	25
第 4 章	烷烃 自由基取代反应	42
第 5 章	紫外光谱 红外光谱 核磁共振和质谱	52
第 6 章	卤代烃 饱和碳原子上的亲核取代反应 β -消除反应	79
第 7 章	醇和醚	100
第 8 章	烯烃 炔烃 加成反应(一)	126
第 9 章	共轭烯烃 周环反应	156
第 10 章	醛和酮 加成反应(二)	180
第 11 章	羧酸	212
第 12 章	羧酸衍生物 酰基碳上的亲核取代反应	229
第 13 章	缩合反应	253
第 14 章	脂肪胺	282
第 15 章	苯 芳烃 芳香性	308
第 16 章	芳环上的取代反应	321
第 17 章	烷基苯衍生物 酚 醌	341
第 18 章	含氮芳香化合物 芳炔	362
第 19 章	杂环化合物	380
第 20 章	糖类化合物	406
第 21 章	氨基酸、多肽、蛋白质以及核酸	423
第 22 章	脂类、萜类和甾族化合物	435
第 23 章	氧化反应	451
第 24 章	重排反应	457
第 25 章	过渡金属催化的有机反应	466
第 26 章	有机合成与逆合成分析	471
第 27 章	化学文献与网络检索	479

1

第 1 章

绪 论

基础有机化学课程是高等学校化学及相关专业的重要基础课之一。它主要介绍有机化学的基本概念和基本原理,有机化合物的基本反应、基本合成方法及其结构测定。通过学习,使读者能运用所学知识解决一些有机化学的问题,并逐步掌握有机化学研究中分析问题和解决问题的思路和方法,为今后更深入的专业学习打下良好的基础。本章概述有机化学的定义、有机化合物的特点和结构要点、化学键的概念和类别、酸碱理论。

内 容 提 要

1.1

有机化学和有机化合物的特性

有机化学是研究碳化合物的化学。它的产生和发展与人类的生活、生产有密切的关系。有机化合物具有分子组成复杂、容易燃烧、熔点低、难溶于水、反应速率比较慢和副反应较多等特点。

1.2

结构概念和结构理论

有机化学的结构概念和结构理论是在不断探索与思考中逐渐建立起来的。它的主要内容有:(1) 碳原子是四价的;(2) 碳原子不但能与其他原子结合成键,还能自相结合成键;(3) 分子不是原子的简单堆积,而是通过复杂的化学结合力按一定的顺序结合起来的,这种原子之间的相互关系及结合方式即为化合物的分子结构;(4) 碳原子具有四面体模型,有机分子具有一定的立体形象。

1.3

化学键

将分子中的原子结合在一起的作用力称为化学键。有三种典型的化学键:离子键、共价键和金属键。(1) 依靠正、负离子间的静电引力形成的化学键是离子键;(2) 两个或多个原子通过共用电子对而形成的化学键是共价键,共价键有方向性和饱和性,共价键有键长、键能和键角;(3) 金属原子的价电子脱离原子核的束缚,变为自由电子,自由电子与金属正离子互相吸引,使原子紧密堆积起来形成金属晶体,这种使金属原子结合成金属晶体的化学键称为金属键,金属键无方向性和饱和性。

酸碱的概念

有下列酸碱理论：(1) 酸碱电离理论。其要点是：凡在水溶液中能电离并释放出 H^+ 的物质叫酸；能电离并释放出 OH^- 的物质叫碱。(2) 酸碱的溶剂理论。其要点是：能生成和溶剂相同的正离子者为酸，能生成和溶剂相同的负离子者为碱。(3) 酸碱的质子理论。其要点是：酸是质子的给予体，碱是质子的接受体。(4) 酸碱的电子理论。其要点是：酸是电子的接受体，碱是电子的给予体。(5) 软硬酸碱理论。其要点是：体积小、正电荷数高、可极化性低的中心原子称为硬酸，反之为软酸；将电负性高、可极化性低、难被氧化的配位原子称为硬碱，反之为软碱。并提出“硬亲硬，软亲软”的经验规则。

习题解析

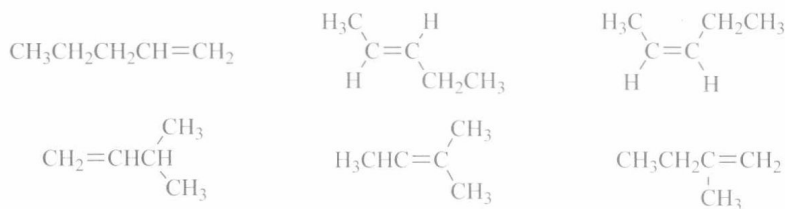
习题 1-1 写出符合下列分子式的链形化合物的同分异构体。

(i) C_4H_{10} (ii) C_5H_{10}

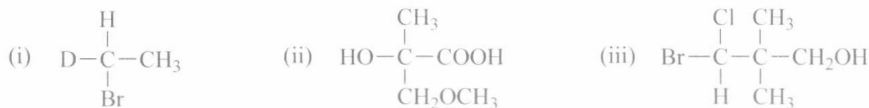
答 (i) C_4H_{10} 符合链烷烃的通式 C_nH_{2n+2} ，所以分子式为 C_4H_{10} 的所有链形烷烃均符合题意要求。共有 2 个同分异构体，结构简式如下：



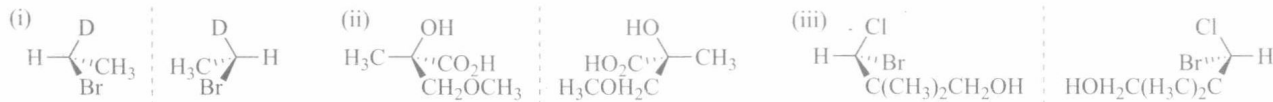
(ii) C_5H_{10} 符合链形单烯烃的通式 C_nH_{2n} ，所以分子式为 C_5H_{10} 的所有链形单烯烃均符合题意要求，共有 6 个同分异构体，结构简式如下：



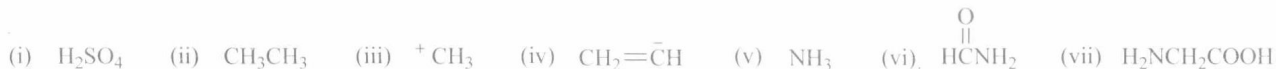
习题 1-2 用伞形式表达下列化合物的两个立体异构体。



答 题中每一个化合物均含有一个手性碳原子，因此每个化合物均可写出一对对映体，即有两个立体异构体：



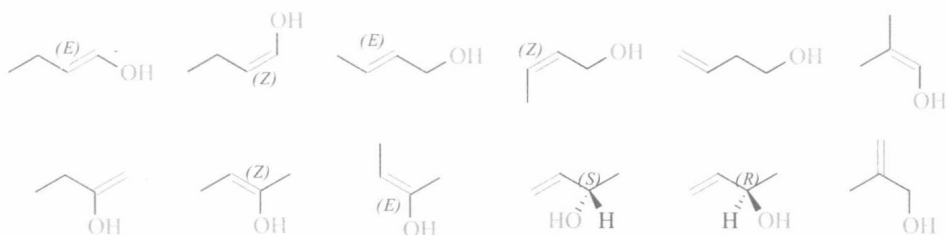
习题 1-3 写出下列分子或离子的一个可能的 Lewis 结构式，若有孤对电子，请用黑点标明。



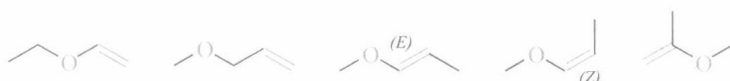
习题 1-12

写出所有分子式为 C_4H_8O 且含碳碳双键的同分异构体。

答 分子式为 C_4H_8O , 只有一个不饱和度, 因为 $C=C$ 双键消耗一个不饱和度, 所以在同分异构体中不可能有环, 也不可能含有 $C=O$ 双键, 即符合题意的化合物是链形的烯醇或烯醚类化合物。烯醇类化合物有以下 12 个:

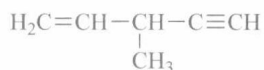


烯醚类化合物有以下 5 个:

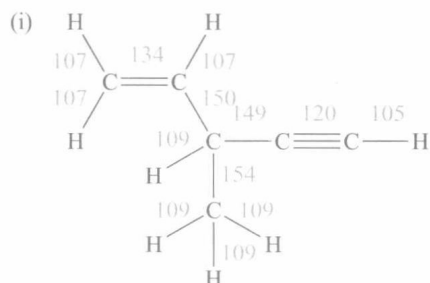


习题 1-13

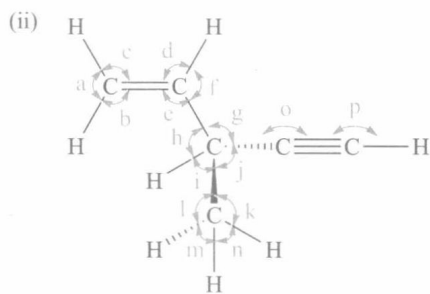
对下列化合物, (i) 根据教材表 1-3, 推测分子中各碳氢键和各碳碳键的键长数据(近似值); (ii) 根据教材表 1-4, 推测分子中各键角的数据(从左至右排列)(近似值); (iii) 根据教材表 1-5, 表 1-6 推测分子中各碳氢键和各碳碳键的键解离能数据(近似值)。



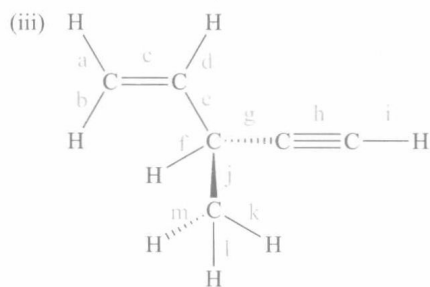
答



单位: pm



a, f $116^\circ \pm 2^\circ$
 b, c, d, e $122^\circ \pm 2^\circ$
 g, h, i, j, k, l, m, n $\approx 109^\circ 28'$
 o, p 180°



a, b, d 460.2
 c 347.3×2
 e, g 418.4
 f, k, l, m 410.0
 h 347.3×3
 i 464.2
 j 309.6

单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

习题 1-14

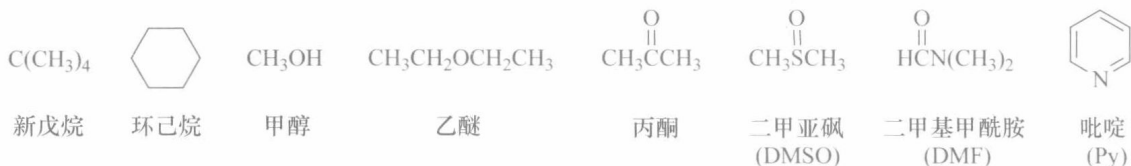
回答下列问题:

(i) 在下列反应中, H_2SO_4 是酸还是碱? 为什么?



(ii) 为什么 CH_3NH_2 的碱性比 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}_2$ 强?

(iii) 下列常用溶剂中, 哪些可以看做 Lewis 碱性溶剂? 为什么?



(iv) 在下列反应中, 哪个反应物是 Lewis 酸? 哪个反应物是 Lewis 碱?



答 (i) H_2SO_4 是酸, 因为它在反应中提供 H^+ 。

(ii) 由于在 CH_3NH_2 中, CH_3 具有给电子诱导效应和给电子超共轭效应, 而在 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}_2$ 中, $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$ 具有吸电子诱导效应和吸电子共轭效应, 因此 CH_3NH_2 中的氮原子比 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CNH}_2$ 中的氮原子提供孤对电子的能力更强, 也即 CH_3NH_2 具有更强的碱性。

(iii) Lewis 酸碱电子理论认为: 凡是能给出电子对的分子、离子或原子团都是碱, 所以在所提供的溶剂中, 甲醇、乙醚、丙酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、吡啶均可看做碱性溶剂。

(iv) 在上面的反应中, Br_2 是 Lewis 酸, 苯是 Lewis 碱。

有机化合物的分类 表示方式 命名

有机化合物数目繁多,掌握有机化合物的分类、系统命名及其表达方式是学习有机化合物的第一步。

内容提要

2.1

有机化合物的分类

有机化合物有两种主要的分类方法。按碳架分类,各类化合物的关系如下:



按官能团分类,有机化合物可分为:烷烃(母体,无官能团)、烯烃、炔烃、卤代烃、醇、酚、硫醇、硫酚、醚、醛、酮、磺酸、羧酸、酰卤、酸酐、酯、酰胺、胺、亚胺、硝基化合物、亚硝基化合物、腈等。

2.2

有机化合物的表示方式

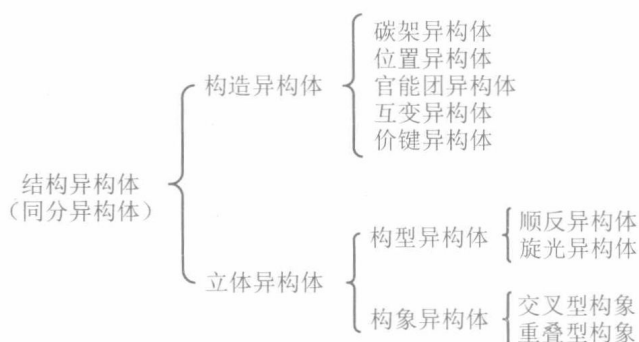
分子中,原子的连接次序和键合性质叫构造。表达分子构造的化学式叫构造式。构造式有 Lewis 结构式、蛛网式、结构简式和键线式四种表达方式。不仅表示分子中各原子的连接次序和键合性质,还表示原子在空间排列的化学式称为立体结构式,有伞形式、锯架式、Newman 投影式和 Fischer 投影式。其中表达伞形式的规定是:处于纸面上的键用实线表示,用虚楔形线表示伸向纸面里的键,用实楔形线表示伸向纸面外的键。

2.3

有机化合物的同分异构体

在有机化学中,具有相同分子式而具有不同结构的现象称为同分异构现象。具有相同分子式而结构不同的化合物互称为同分异构体,也称为结构异构体。同分异构体可以划分成各种类

型,它们的关系如下:



有机化合物的命名

有机化合物有各种命名方法,最重要的是系统命名法。IUPAC命名法是国际通用的系统命名法;CCS命名法是中文的系统命名法,它是中国化学会结合IUPAC命名原则和我国文字特点制定的。

2.4

烷烃的命名

学习烷烃的命名必须正确理解和掌握如下基本知识:(1)直链烷烃、支链烷烃、环烷烃、桥环烷烃、螺环烷烃的定义;(2)直链烷烃的名称;(3)碳原子的级;(4)烷基的命名规则和名称;(5)顺序规则;(6)有机化合物系统名称的基本格式;(7)烷烃的系统命名原则和步骤;(8)烷烃的普通命名法、烷烃的衍生物命名法和烷烃的俗名;(9)桥环烷烃的命名原则和步骤;(10)螺环烷烃的命名原则和步骤。

2.5

烯烃和炔烃的命名

学习烯烃和炔烃的命名必须先掌握烷烃的命名,在此基础上,还必须正确理解和掌握如下基本知识:(1)烯基、炔基、亚基的定义和命名;(2)用顺序规则确定手性碳的*R*、*S*构型和碳碳双键的*Z*、*E*构型;(3)单烯烃和单炔烃的命名原则和步骤;(4)多烯烃和多炔烃的命名原则和步骤。

2.6

芳香烃的命名

在学习烷烃、烯烃和炔烃命名的基础上,芳香烃的命名还必须掌握如下基本知识:(1)单环芳烃的定义和命名原则;(2)多环芳烃的定义和命名原则;(3)多苯代脂烃的定义和命名原则;(4)联苯型化合物的定义和命名原则;(5)稠环芳烃的定义、基本母环的结构、名称、编号和命名原则;(6)非苯芳烃的定义,轮烯的定义和命名原则。

2.7

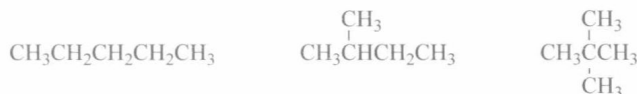
烃衍生物的系统命名

须掌握如下基本知识:(1)烃衍生物的定义;(2)常见官能团的词头、词尾名称;(3)单官能团化合物的命名原则和步骤;(4)多官能团化合物的命名原则和步骤。

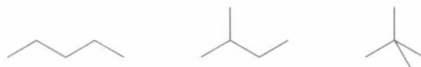
习题解析

习题 2-1 用键线式和结构简式写出 C_5H_{12} , C_6H_{14} 的所有构造异构体。

答 C_5H_{12} 的构造异构体有 3 个。其结构简式表达如下：



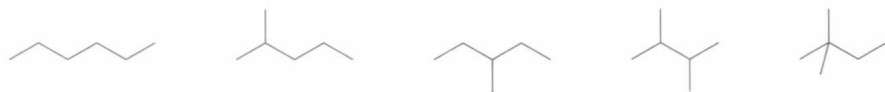
其键线式表达如下：



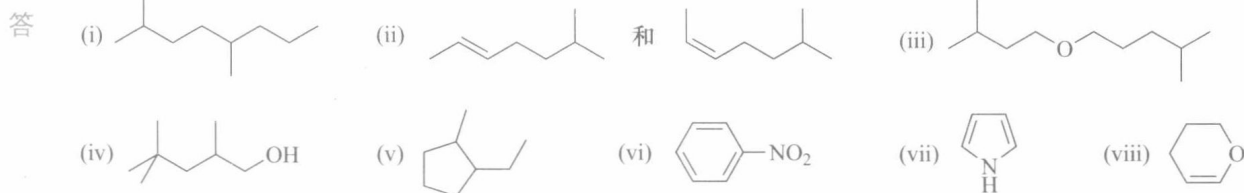
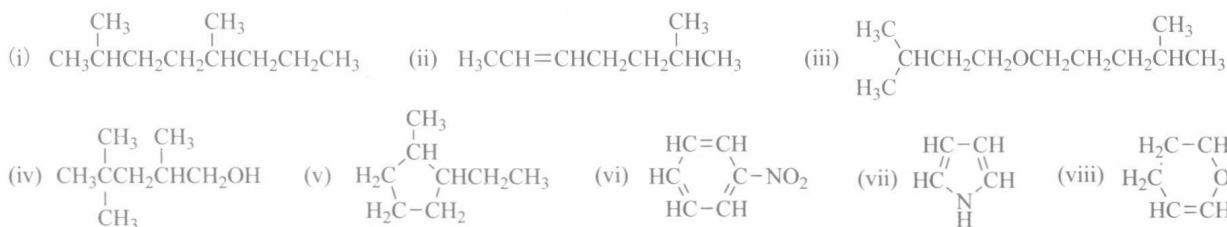
C_6H_{14} 的构造异构体有 5 个。其结构简式表达如下：



其键线式表达如下：

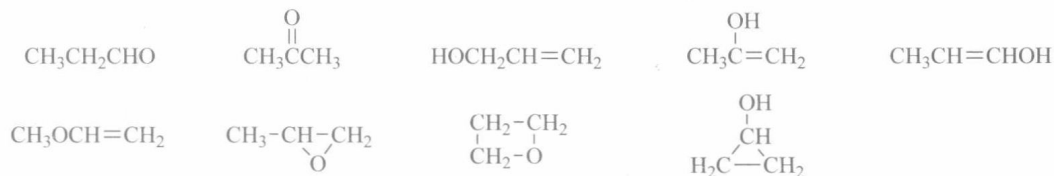


习题 2-2 将下列化合物改写成键线式。



习题 2-3 写出分子式为 C_3H_6O 的所有的构造异构体。

答 共有 9 个构造异构体。其结构简式如下：



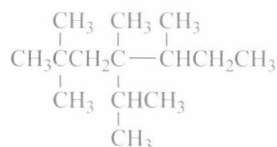
习题 2-4 写出分子式为 C_3H_9N 的所有的构造异构体。

答 共有 4 个构造异构体。其结构简式如下：

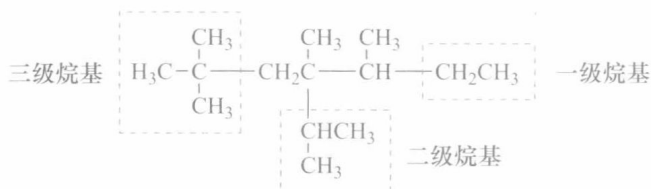


习题 2-5

在下列构造式中,指出有几个一级碳原子、二级碳原子、三级碳原子和四级碳原子,并用虚线圈出一级烷基、二级烷基和三级烷基各一个。



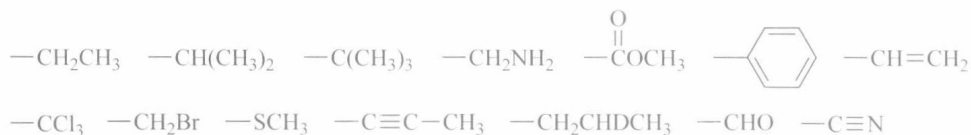
答 共有 8 个一级碳原子,2 个二级碳原子,2 个三级碳原子,2 个四级碳原子。



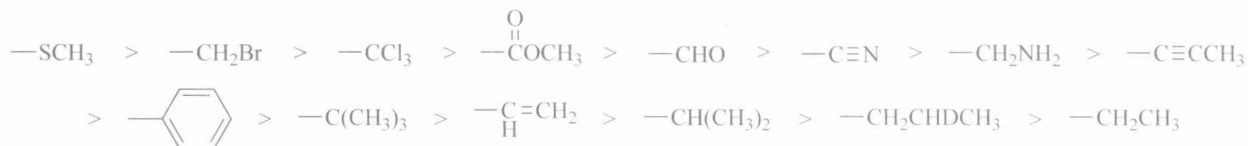
注:也可圈出别的烷基,只要符合定义,均算对。

习题 2-6

将下列基团按顺序规则由大到小排列:

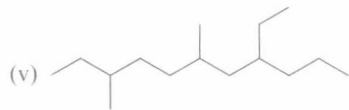
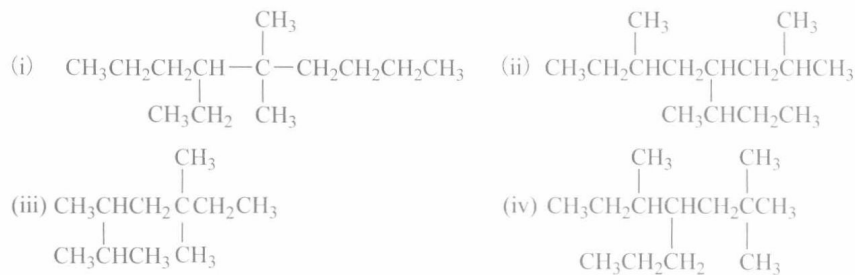


答



习题 2-7

请写出下列化合物的中、英文系统名称。



答 (i) 5,5-二甲基-4-乙基壬烷 4-ethyl-5,5-dimethylnonane
(ii) 2,6-二甲基-4-(1-甲基丙基)辛烷 2,6-dimethyl-4-(1-methylpropyl)octane
(iii) 2,3,5,5-四甲基庚烷 2,3,5,5-tetramethylheptane
(iv) 2,2,5-三甲基-4-丙基庚烷 2,2,5-trimethyl-4-propylheptane
(v) 3,6-二甲基-8-乙基十一烷 8-ethyl-3,6-dimethylundecane
(vi) 3-甲基-3-乙基庚烷 3-ethyl-3-methylheptane

习题 2-8

写出庚烷的各种构造异构体,用中英文系统命名法命名,并指出在这些化合物中,1°,2°,3°,4°碳原

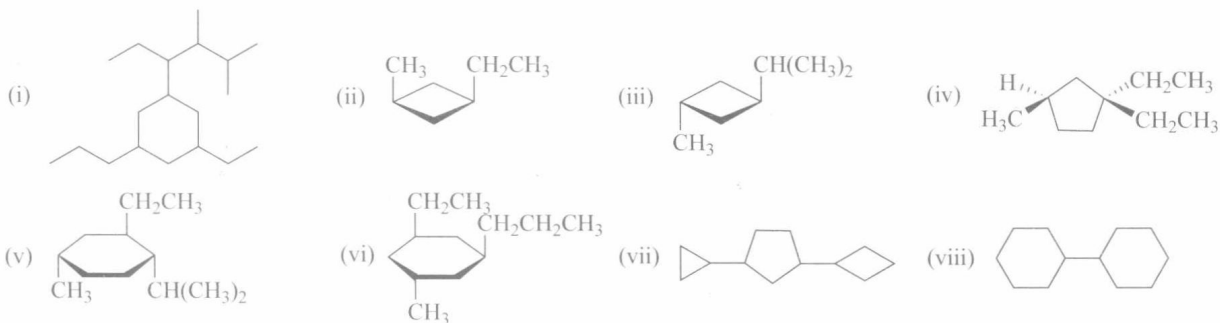
子各有几个。若有丙基、异丙基、正丁基、二级丁基、异丁基、三级丁基,请各圈出一个。

答

	各构造异构体的键线式	命名	1° C 个数	2° C 个数	3° C 个数	4° C 个数
(i)	正丁基 正丙基	正庚烷 <i>n</i> -heptane	2	5	0	0
(ii)	异丙基	2-甲基己烷 2-methylhexane	3	3	1	0
(iii)	二级丁基	3-甲基己烷 3-methylhexane	3	3	1	0
(iv)	三级丁基	2,2-二甲基戊烷 2,2-dimethylpentane	4	2	0	1
(v)		2,2,3-三甲基丁烷 2,2,3-trimethylbutane	5	0	1	1
(vi)		3,3-二甲基戊烷 3,3-dimethylpentane	4	2	0	1
(vii)		2,3-二甲基戊烷 2,3-dimethylpentane	4	1	2	0
(viii)	异丁基	2,4-二甲基戊烷 2,4-dimethylpentane	4	1	2	0
(ix)		3-乙基戊烷 3-ethylpentane	3	3	1	0

习题 2-9

写出下列化合物的中英文名称。



答

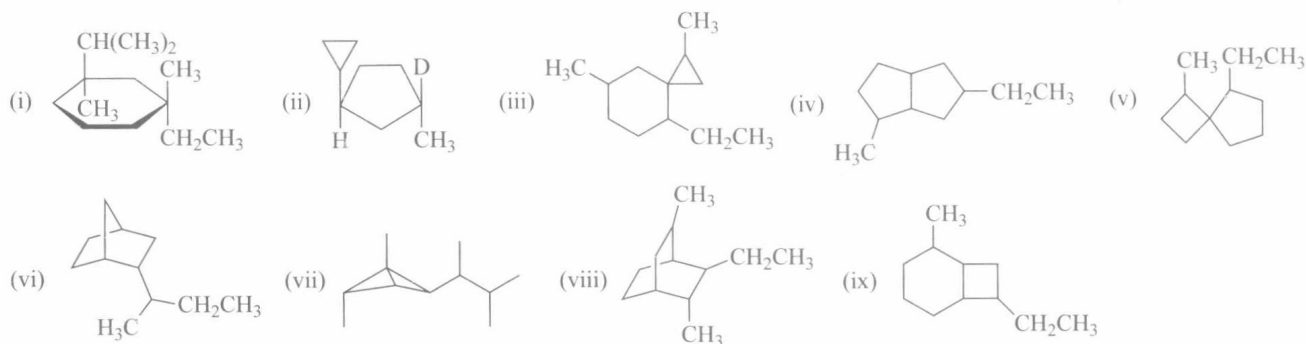
(i) 1-乙基-3-丙基-5-(2,3-二甲基-1-乙基)丁基环己烷 1-ethyl-5-(1-ethyl-2,3-dimethyl)butyl-3-propylcyclohexane

(ii) 顺-1-甲基-3-乙基环丁烷 *cis*-3-ethyl-1-methylcyclobutane

- (iii) 反-1-甲基-3-异丙基环丁烷 *trans*-3-isopropyl-1-methylcyclobutane
 (iv) (*R*)-3-甲基-1,1-二乙基环戊烷 (*R*)-1,1-diethyl-3-methylcyclopentane
 (v) (1*S*,2*R*,4*S*)-4-甲基-2-乙基-1-异丙基环己烷 (1*S*,2*R*,4*S*)-2-ethyl-1-isopropyl-4-methylcyclohexane
 (vi) (1*R*,3*R*,5*S*)-1-甲基-3-乙基-5-丙基环己烷 (1*R*,3*R*,5*S*)-1-ethyl-3-methyl-5-propylcyclohexane
 (vii) 1-环丙基-3-环丁基环戊烷 1-cyclobutyl-3-cyclopropylcyclopentane
 (viii) 环己基环己烷 cyclohexylcyclohexane

习题 2-10

用中英文命名下列化合物[(iii)至(ix)不要求写构型]。



- 答 (i) (1*R*,3*R*)-1,3-二甲基-1-乙基-3-异丙基环己烷 (1*R*,3*R*)-1-ethyl-1,3-dimethyl-3-isopropylcyclohexane
 (ii) (1*S*,3*S*)-1-氘-1-甲基-3-环丙基环戊烷 (1*S*,3*S*)-1-*D*-3-cyclopropyl-1-methylcyclopentane
 (iii) 1,7-二甲基-4-乙基螺[2.5]辛烷 4-ethyl-1,7-dimethylspiro[2.5]octane
 (iv) 2-甲基-7-乙基二环[3.3.0]辛烷 7-ethyl-2-methylbicyclo[3.3.0]octane
 (v) 1-甲基-5-乙基螺[3.4]辛烷 5-ethyl-1-methylspiro[3.4]octane
 (vi) 2-(1-甲基)丙基二环[2.2.1]庚烷 2-(1-methyl)propylbicyclo[2.2.1]heptane
 (vii) 1,2-二甲基-4-(1,2-二甲基)丙基二环[1.1.0]丁烷 1,2-dimethyl-4-(1,2-dimethyl)propylbicyclo[1.1.0]butane
 (viii) 2,5-二甲基-3-乙基二环[2.2.2]辛烷 3-ethyl-2,5-dimethylbicyclo[2.2.2]octane
 (ix) 2-甲基-7-乙基二环[4.2.0]辛烷 7-ethyl-2-methylbicyclo[4.2.0]octane

习题 2-11

- (i) 写出分子式为 C_4H_8 的所有同分异构体;
 (ii) 写出下列化合物的立体异构体:



(iii) 用中英文系统命名法命名(i)、(ii)中的所有化合物。

答 (i) 共有 6 个同分异构体, 结构如下所示:



(ii) (a) 有一对几何异构体:

