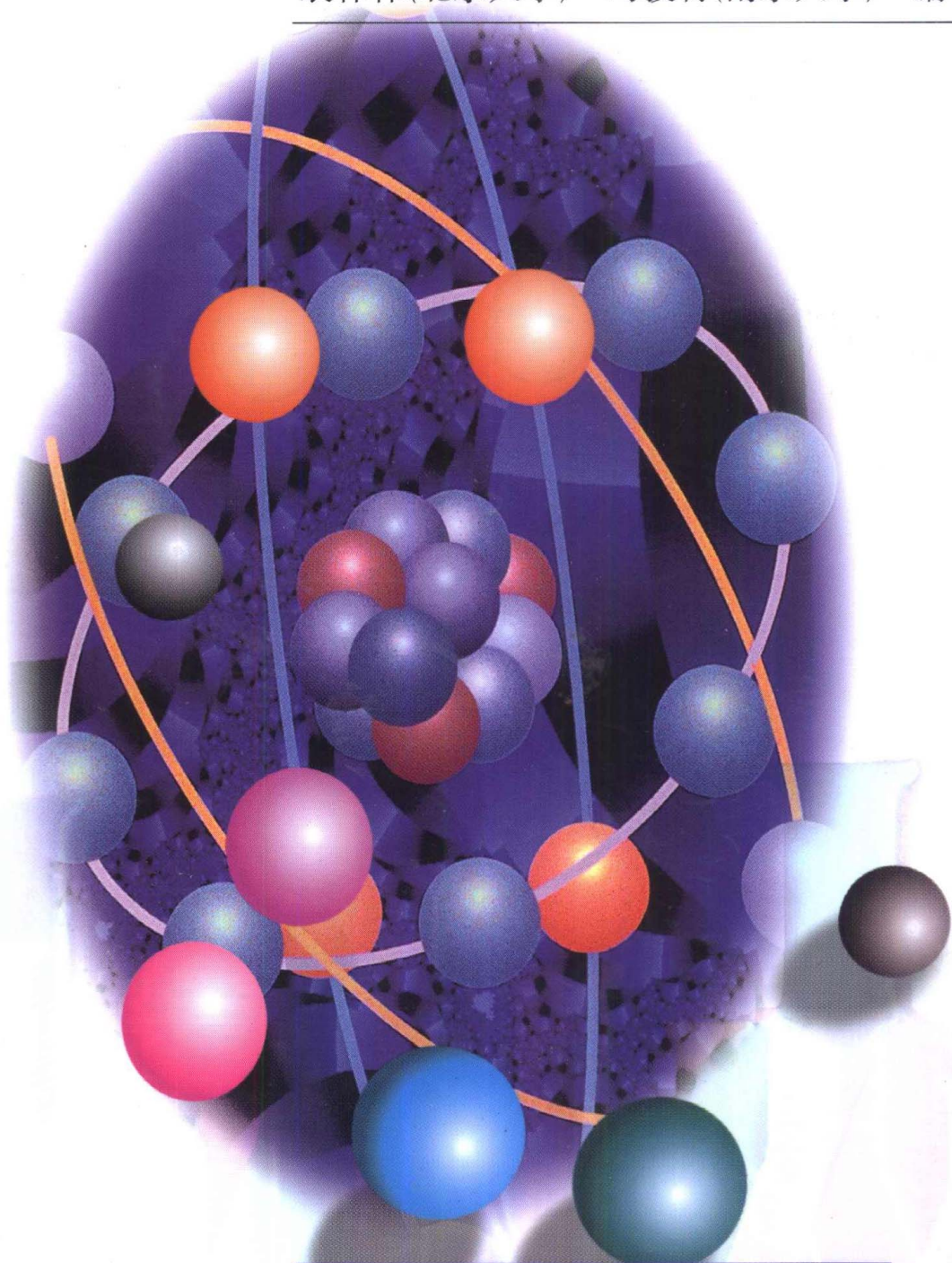


有机化学 例题与习题

——题解及水平测试

裴伟伟(北京大学) 冯骏材(南京大学) 编



高等教育出版社

8

有机化学例题与习题

——题解及水平测试

裴伟伟 (北京大学) 编
冯骏材 (南京大学)

高等教育出版社

内 容 提 要

全书按教学内容的相关性划分为十二章,每章包括内容提要、实例分析、习题及解答三部分。另外还选编了本科生学习期间的考题 8 套和研究生入学考题 2 套,并都给出了解题思路及答案。

本书对化学系本科生学习期间复习有机化学有很好的指导作用,对考研究生也是一本好的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学例题与习题——题解及水平测试/裴伟伟,
冯骏材编. —北京:高等教育出版社, 2002.6

ISBN 7-04-010502-0

I. 有… II. ①裴… ②冯… III. 有机化学-高等
学校-习题 IV. 062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 098213 号

责任编辑	秦凤英	封面设计	于文燕	责任绘图	尹文君
版式设计	周顺银	责任校对	康晓燕	责任印制	孔 源

有机化学例题与习题——题解及水平测试

裴伟伟 冯骏材 编

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

传 真 010—64014048

购书热线 010—64054588

免费咨询 800—810—0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 河北新华印刷一厂

开 本 787×1092 1/16

印 张 34.5

字 数 850 000

版 次 2002 年 6 月第 1 版

印 次 2002 年 6 月第 1 次印刷

定 价 46.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

前 言

在长期的教学实践中,我们深深地体会到:欲使学生深入透彻地理解有机化学的课程内容,熟练地掌握该课程的基本知识去解决实际问题,解题训练是必不可少的。提供一些习题,介绍一些解题的思路和方法,引导学生顺利地进入训练状态,这是我们编写此书的目的。

全书按教学大纲的要求和教学内容的相关性划分单元,分十二章。第一章至第六章、本科生学习期间考题(一)至(四)由南京大学冯骏材编写;第七章至第十二章、本科生学习期间考题(五)至(八)由北京大学裴伟伟编写。每章有内容提要、实例分析、习题及解答三部分。内容提要概述有机化学重要知识点。实例分析作为解题示例,展现思考、推理和分析的过程。题型有命名、完成反应式、合成、机理和测结构。练习题的题型略有增加,为了适应各种教学要求,题目有难有易,有些有一定的综合性。大多数练习题给出了启发性的引导,所有的题目均有答案。答案仅起核对作用,有的解也不一定是最好的,读者还可以进一步推敲。实例分析和练习题训练,旨在帮助学生规范解题时的书写格式,建立较为合理的解题思路,提高解题技巧。书末附有有机化学试题若干套,选自北京大学和南京大学的有机化学试卷。透过这些试卷,学生可以进一步领会有机化学课程的教学要求,也可用它们进行自测。

解题过程能集知识学习、能力训练和水平测试于一体,因此使用本书最好的方法是在看答案前,读者自己去作各种解题尝试。解题受挫,可以发现问题,及时进行补充学习,会使知识更加全面。同一个习题,切入点不同,解题方法也可能有异,经分析、对比,若能发现异途同归的内在联系,会使知识更加深化。在进行合成设计时,你可能会为自己提出更加合理、简便,切实可行的路线而兴奋,这时,解题就成了一种十分有趣的智力游戏,它会使得你对有机化学产生极大的兴趣和热情。我们很希望能与读者交流这方面的体会。

收集材料、编辑习题、剖析思路、作出合理的答案是一项很艰苦的工作,要想编著一本汇集学科课程精华的有水平、有创建的习题集更非易事。虽然作者有作好此事的愿望,但限于水平,与上述要求存在很大差距,书中还可能存在疏漏和错误,敬请读者批评指正。

编者

于 2001 年 5 月

目 录

第一部分 内容提要 实例分析 练习题

第一章 有机化合物的命名	1
第二章 同分异构体和静态立体化学	25
第三章 烷、烯、炔	52
第四章 芳烃和芳香杂环化合物	97
第五章 卤代烃、醇、醚	136
第六章 醛和酮	185
第七章 羧酸和羧酸衍生物	228
第八章 酚 醌	292
第九章 胺及其相关含氮化合物	323
第十章 周环反应	372
第十一章 生物分子:糖、氨基酸、多肽、蛋白质、核酸、类脂、萜类、甾族和生物碱	394
第十二章 有机合成	422

第二部分 考题选编

一、本科生测试题	475
二、研究生入学考试试题选	537

第一部分 内容提要 实例分析 练习题

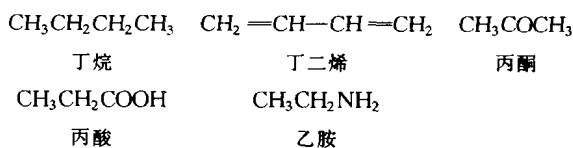
第一章 有机化合物的命名

内 容 提 要

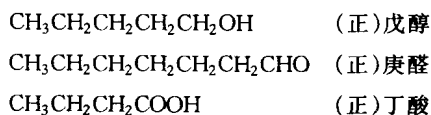
在基础有机化学教学中,掌握好有机化合物的命名是相当重要的。目前有机化合物已达二千一百多万种,其命名法可分为俗名、普通命名、衍生物命名和系统命名,这里主要介绍普通命名法和系统命名法。

一、普通命名法

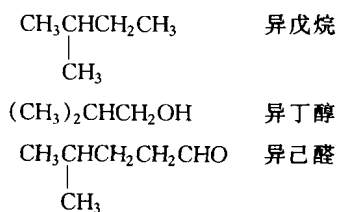
1. 有机化合物的主碳链在 10 个碳原子以下的,用天干甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示碳原子数,大于 10 个碳原子的用汉数字十一,十二,十三……等表示,然后再在其后加上该有机化合物的类别名,即构成其普通命名法的名称。例如:

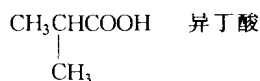


2. 用正、异、新、伯、仲、叔、季等来表示某些特定的碳架异构。对不含支链的直链烃和官能团在链上的直链化合物,用正某某表示,书写时“正”字可以省去。例如:

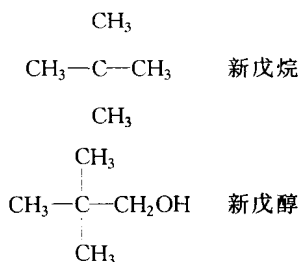


凡末端具有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 结构,并无其他支链的链烃及官能团位于另一链端的化合物,用异某某表示。例如:

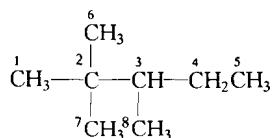




凡末端具有 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ —结构,仅含 5~6 个碳原子的化合物,用新某某表示。例如:

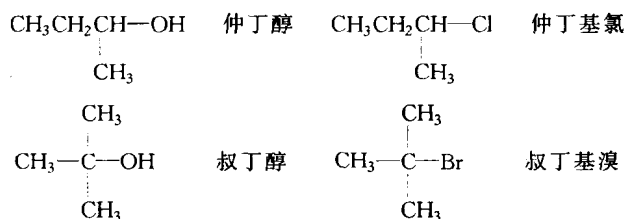


在普通命名法中,还经常用伯、仲、叔、季或一级、二级、三级、四级来表示分子中碳原子所处的状态,例如:

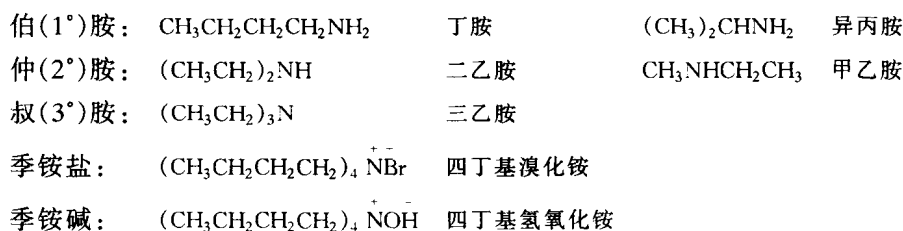


其中 C_1 、 C_5 、 C_6 、 C_7 和 C_8 因它们分别只与一个碳原子相连,称为伯(一级)碳原子, C_4 因它与两个碳原子相连,称为仲(二级)碳原子,依次类推, C_3 为叔(三级)碳原子, C_2 为季(四级)碳原子。因此,在醇及卤代烃中,常根据羟基及卤素所连碳原子的状态,分别称为伯(一级),仲(二级),叔(三级)醇及伯(一

级)、仲(二级)、叔(三级)卤代烃。又因具有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdots\text{CH}-$ 和 $\text{CH}_3\cdots\text{C}-$ 结构的基分别称为仲某基和叔某基,所以下列醇和卤代烃可分别命名为:



这里必须说明,伯、仲、叔、季在胺类化合物中的意义与前面讲的不一样。在胺中是指氮原子上连有一个、二个、三个、四个烃基时,分别代表的是伯(一级)胺、仲(二级)胺、叔(三级)胺及季铵盐或季铵碱。例如:



二、系统命名法

中国的系统命名法是根据 IUPAC 命名原则,在考虑了普通命名法中的基本名称和中国的文字特点后,制定的命名法则。

1. 常见取代基的名称

常见的一价基有:

$-\text{CH}_3$ 甲基	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 乙基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 丙基	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 异丙基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 丁基
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 异丁基	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 仲丁基	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 叔丁基	$-\text{C}_6\text{H}_5$ 苯基	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 苄基
$-\text{CH}=\text{CH}_2$ 乙烯基	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 烯丙基	$-\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 丙烯基	$-\text{C}\equiv\text{CH}$ 乙炔基	
$-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 炔丙基	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 丙炔基	$-\text{COCH}_3$ 乙酰基	$-\text{NH}_2$ 氨基	

常见的二价基有:

$=\text{CH}_2$ 亚甲基	$=\text{CHCH}_3$ 亚乙基	$=\text{CHC}_6\text{H}_5$ 亚苄基	$=\text{NH}$ 亚氨基
-----------------------	-------------------------	----------------------------------	---------------------

2. 化合物母体名称的选择

对于多官能团化合物,选择哪一个官能团作为化合物母体的名称,必须遵循如下的顺序原则:

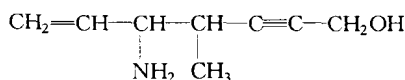
优先顺序	基团	作官能团母体名	作取代基名
1	$-\text{COOH}$	羧酸	羧基
2	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸	磺基
3	$-\text{COOR}$	酯	烃氧羰基
4	$-\text{COX}$	酰卤	卤甲酰基
5	$-\text{CONH}_2$	酰胺	氨基甲酰基
6	$-\text{CN}$	腈	氰基
7	$-\text{CHO}$	醛	甲酰基
8	$-\text{C}=\text{O}$ O	酮	酮基、氧代
9	$-\text{OH}$	醇、酚	羟基
10	$-\text{NH}_2$	胺	氨基
11	$-\text{OR}$	醚	烃氧基
12	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔	炔基
13	$-\text{CH}=\text{CH}-$	烯	烯基
14	$-\text{R}$		烃基

而 $-\text{X}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 等只作为取代基出现在命名中,分别称为卤素、硝基、亚硝基。

3. 母体化合物主碳链的选择

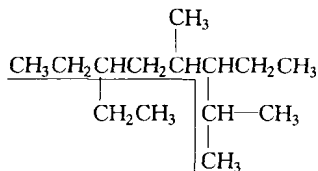
在母体化合物的名称选定以后,主碳链的选择应是包含母体主官能团及尽可能多地包含更多其

他官能团(命名时作取代基)的最长碳链作为主链,例如:



母体化合物是醇,主碳链应是包含羟基、烯键和炔键在内的含7个碳原子的最长碳链。

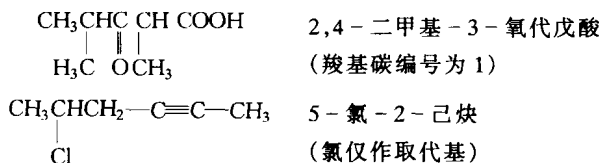
当有两条以上的最长碳链可供选择时,应选择支链数目多的为主碳链。例如:



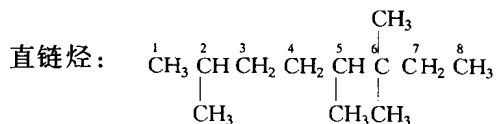
具有两条含8个碳原子的碳链可供选择,应选择支链最多(四个支链)的八碳链为主链(如图所示)。

4. 主碳链碳原子的编号

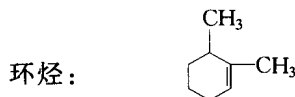
在给主碳链编号时,应使主官能团所属碳原子或主官能团所连碳原子的编号尽可能的小,例如:



对于仅含多取代基的烃类化合物,应从最靠取代基的一端开始编号,也即从最先遇到的取代基给予最小编号的位次,这称最低系列原则。例如:



应从链的左端向右端编号。命名为2,5,6,6-四甲基辛烷。

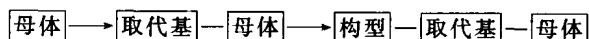


命名为1,6-二甲基-1-环己烯。

对于具有特殊编号法则的母体化合物,不在这里讨论。

5. 命名的书写原则

通常的思路为:

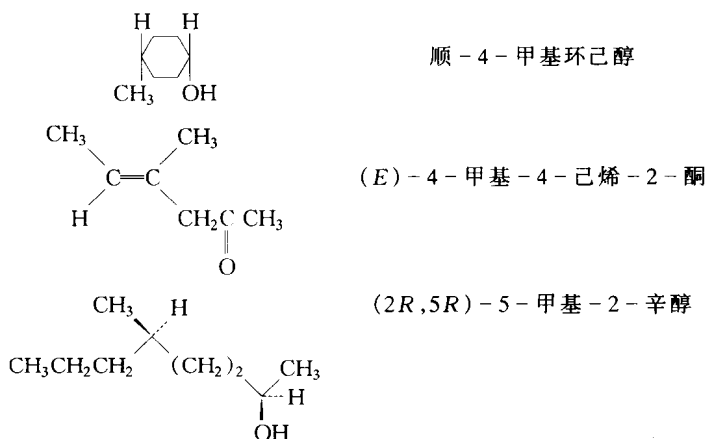


母体按上述母体选择原则确定,必要时还需标出母体官能团的位次。

母体前面是各取代基书写的位置,相同取代基必须合并写出,并用汉文数字表示其数目,各取代基标出其位次。在各阿拉伯数字之间必须用逗号隔开,阿拉伯数字与汉字之间必须用半字格短横隔

开,取代基书写的先后顺序按次序规则,优先基团后出现的方法处理(次序规则的讨论见第6节)。

构型包括顺反异构,光学活性构型。构型标记放在名称的最前面,顺反异构可以用“顺”“反”或“*E*”“*Z*”表示,旋光化合物可以用“*R*”“*S*”表示其构型(构型的详细讨论见第二章)。例如:



6. 次序规则(sequence rule)

次序规则是将原子或原子团按一定法则排列成序的规则。在系统命名法中,取代基排列的先后顺序、顺反构型的确定、手性化合物的构型等都是根据次序规则,按照一定的方法确定的。

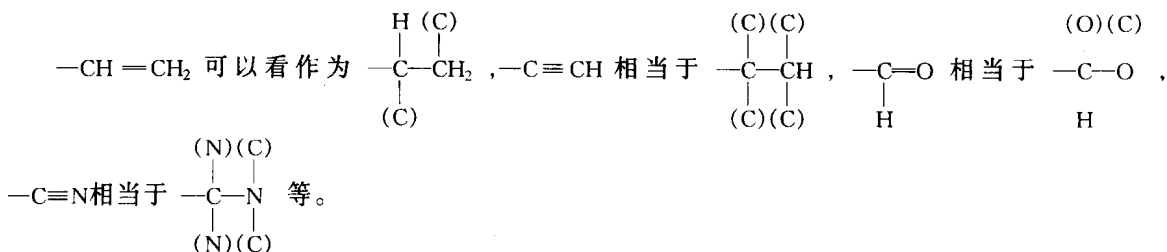
次序规则的要点如下:

(1) 将原子或原子团游离价所在的原子按原子序数大小排列,原子序数大的原子优先于原子序数小的原子。例如 $\text{Br} > \text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H}$ 。

(2) 对同位素元素,则按相对原子质量大的优先于相对原子质量小的排列。例如 $\text{T} > \text{D} > \text{H}$ 。

(3) 对于多原子基团,如果游离价所在原子相同,则把与它们相连的其他原子也按原子序数排列,再依次逐个比较它们的优先顺序,并可依次外延,直到可比较出它们的顺序为止。例如 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 与 $-\text{CHF}_2$,因游离价所在原子相同,然后将与碳原子相连的原子按原子序数排列,在 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中为 $-\text{C}(\text{Cl}, \text{H}, \text{H})$,在 $-\text{CHF}_2$ 中为 $-\text{C}(\text{F}, \text{F}, \text{H})$,由于原子序数 Cl 比 F 大,所以 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 优先于 $-\text{CHF}_2$ 。对于 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 与 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,由于游离价原子上都为 $-\text{C}(\text{C}, \text{H}, \text{H})$,再外延比较第二个碳原子所连原子的情况,前者为 $\text{C}(\text{C}, \text{H}, \text{H})$,后者为 $\text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{H})$,因括号中第二个原子的原子序数是 C 比 H 大,所以 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 优先于 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。

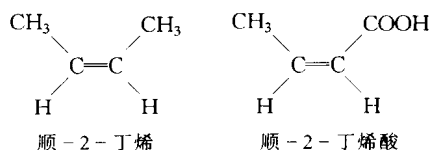
(4) 对于含重键如双键或叁键的基团,可以把它认为是与两个或三个相同的原子相连。例如:



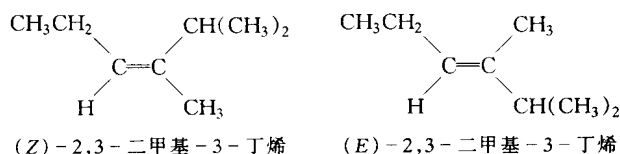
7. 构型标记

(1) 顺反异构 顺反异构主要是指烯烃中的顺反异构和取代环烷烃中的顺反异构。

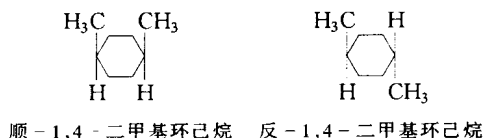
凡碳碳双键两碳原子上所连相同基团,在双键的同一边时,称为顺式,反之称为反式。例如:



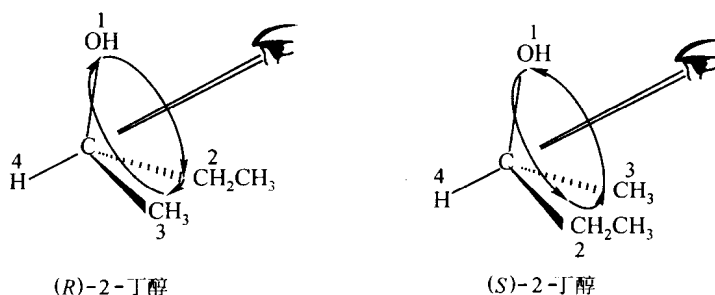
当不能用顺、反来区别其异构体时,可以用 *E* 或 *Z* 来表示异构体的构型。若双键两碳原子上所连的“优先”基团在双键同一边时,称 *Z* 构型,反之为 *E* 构型。*E*, *Z* 和顺、反之间没有必然的联系。例如:



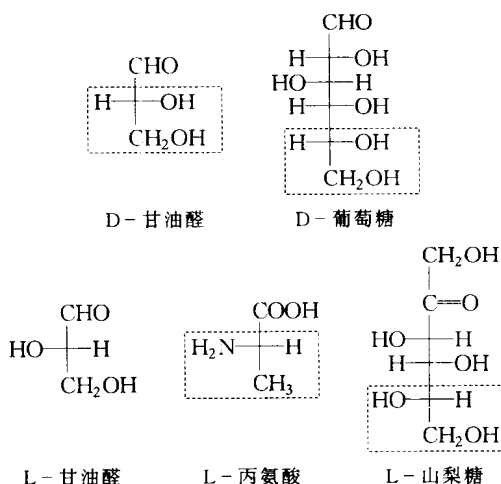
在取代环烷烃中,顺式异构体是指取代基在环的同一边,若分布在环的两边则为反式异构体,例如:



(2) 对映异构 对映异构体的构型用 *R* 或 *S* 标记,以含一个不对称碳原子的化合物为例,把与不对称碳原子相连的四个基团按次序规则排序,将优先顺序最小的基团置于观察者的最远处,这时其余三个基团按次序是顺时针排列的为 *R* 构型,反之为 *S* 构型。例如 $\text{CH}_3\overset{*}{\text{CH}}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$:



D, L 是以甘油醛的构型为参照,相对比较而得到的相对构型表示法,目前仍在糖类化合物、氨基酸等少数情况下使用。例如:

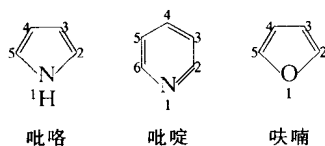


糖与氨基酸通常用俗名,用D、L表示其相对构型。

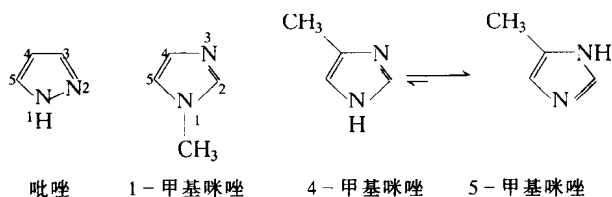
三、杂环化合物的命名与编号

杂环化合物的命名较复杂,母环的名称通常采用音译的方法,用相应的汉字前加“口”字表示。母环的编号一般有如下规则:

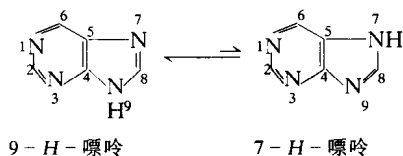
1. 单杂原子的简单杂环,从杂原子开始进行编号:例如:



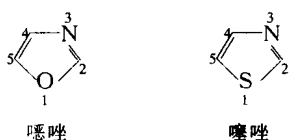
2. 多杂原子的杂环,从连有氢原子或取代基的杂原子开始进行编号。例如:



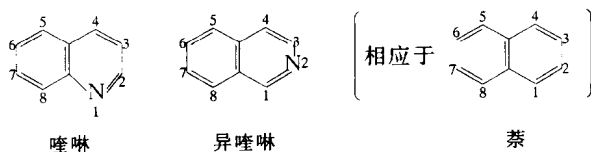
但对于有特定编号的杂环例外,例如:



在单环中,对含多个不同杂原子(如氮、氧、硫)的杂环,其编号顺序为氧→硫→氮。例如:



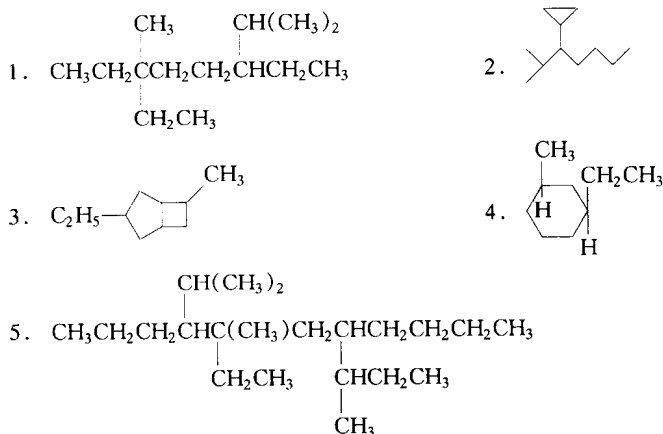
3. 有与相应稠环芳烃相对应的稠杂环,参照相应的稠环芳烃编号。例如:



其他还有许多具有特殊结构母体的化合物,各有特殊的命名和编号方式,读者可参阅相应的参考资料。

实例分析

[实例一] 将下列烷烃用系统命名法命名:



解: 1. 2,6-二甲基-3,6-二乙基辛烷。

最长碳链有两条:一条上有4个支链,另一条上有3个支链,取支链多的为母体主链。

2. 2-甲基-3-环丙基庚烷。

环烷烃所连烷基较复杂时,可以把环烷烃作为链状烷烃的取代基来命名。

3. 6-甲基-3-乙基二环[3.2.0]庚烷。

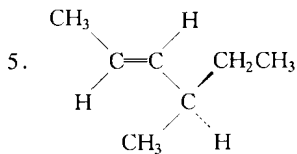
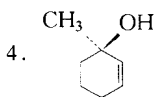
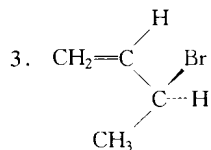
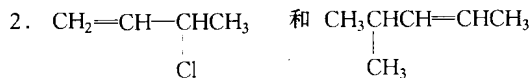
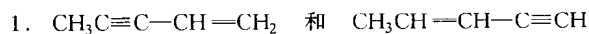
桥环化合物的两个桥头原则上都可以作为编号的起点,并遵循先大环后小环的顺序,选择时尽可能使桥环上的取代基编号要小。

4. (1*R*,3*S*)-1-甲基-3-乙基环己烷。

如用顺反异构表示其构型则可以写出互为对映体的两个结构式,而用*R*、*S*表示构型只能写出唯一的结构,所以这命名更确切。

5. 5-甲基-5-乙基-4-异丙基-7-仲丁基十一烷或5-甲基-5-乙基-4-(1-甲基乙基)-7-(1-甲基丙基)十一烷。由于异丙基、仲丁基等这种属普通命名的基团已被系统命名法所吸收和认可,所以两种命名作为系统命名都对,但显然前者要简单得多。

[实例二] 将下列化合物用系统命名法命名:



解: 1. 1-戊烯-3-炔, 3-戊烯-1-炔。

当分子同时含有烯键和炔键时,应选择含有烯键和炔键的最长碳链为主链,编号从靠近链端的不饱和键(双键或叁键)的一端开始。在遇到烯键和炔键编号相同时,优先使烯键取得较小的位次。

2. 3-氯-1-丁烯, 4-甲基-2-戊烯。

烯键是官能团,尽可能使烯键的编号要小。

3. (3S)-3-溴-1-丁烯。

C_3 是手性碳原子,在给定构型时,必须在名称前把构型标出(与上题 3-氯-1-丁烯比较)。

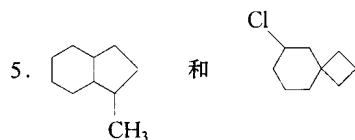
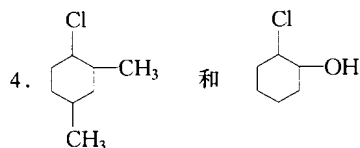
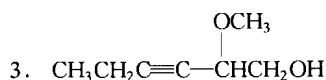
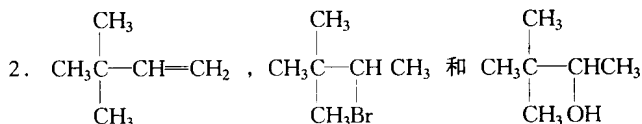
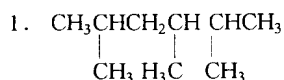
4. (R)-1-甲基-2-环己烯-1-醇。

具有烯键和醇羟基两个官能团,以醇为母体。

5. (2E,4R)-4-甲基-2-己烯。

在烯键和手性碳的构型都给定时,命名时要分别标出。

【实例三】 将下列化合物用系统命名法命名:



解: 1. 2,3,5-三甲基己烷。

2. 3,3-二甲基-1-丁烯, 2,2-二甲基-3-溴丁烷

3,3-二甲基-2-丁醇。

烯键和羟基都是官能团,它们的编号要小,而溴仍是取代基。

3. 2-甲氧基-3-己炔-1-醇。

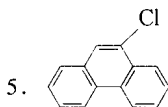
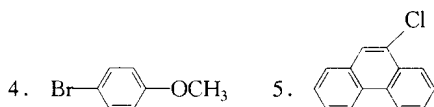
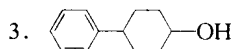
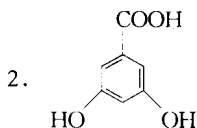
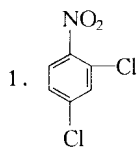
在醇羟基、醚键、炔键三个官能团并存时,以醇为母体,以包括尽量多的官能团的最长碳链为主碳链。

4. 1,5-二甲基-2-氯环己烷,2-氯环己醇。

5. 7-甲基二环[4.3.0]壬烷,6-氯螺[3.5]壬烷

螺环的命名是从与螺原子相邻的小环碳原子开始编号,先小环,经螺原子再到大环。

〔实例四〕 将下列芳香族化合物用系统命名法命名。



解: 1. 1-硝基-2,4-二氯苯。

以苯为母体,硝基和氯都是取代基。

2. 3,5-二羟基苯甲酸。

以苯甲酸为母体。

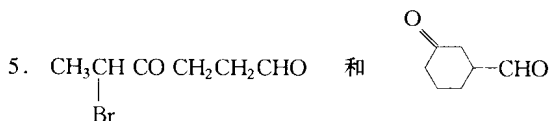
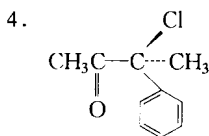
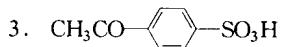
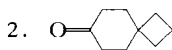
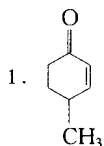
3. 4-苯基-1-环己醇。

4. 4-溴苯甲醚。

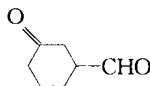
5. 9-氯菲。

萘、蒽、菲等稠环芳烃都有其特定的编号方式,取代在完全等同的位置时,以较小的编号为准。

〔实例五〕 将下列含羰基的化合物用系统命名法命名。



和



解: 1. 4-甲基-2-环己烯-1-酮。

2. 螺[3.5]壬-7-酮。

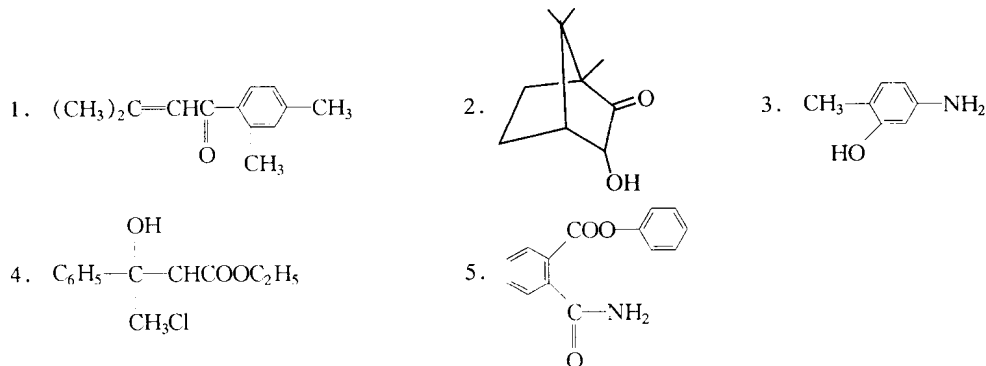
3. 4-乙酰基苯磺酸。

4. (S)-3-苯基-3-氯-2-丁酮。

5. 4-氧代-5-溴己醛, 3-甲酰基环己酮。

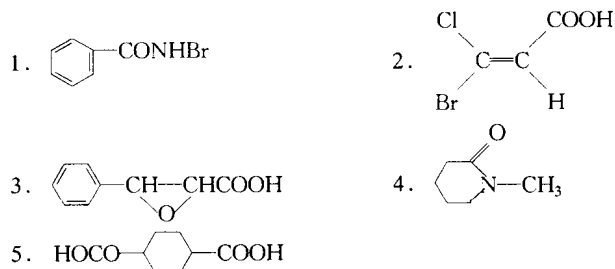
羰基在不作母体时,把氧作为取代基时用氧代表示。

〔实例六〕 将下列多官能团化合物命名。

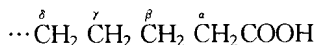


解： 1. 3-甲基-1-(2,4-二甲基苯基)-2-丁烯-1-酮。
 2. 1,7,7-三甲基-3-羟基二环[2.2.1]-2-庚酮。
 3. 4-甲基-3-氨基苯酚。
 4. 3-苯基-3-羟基-2-氯丁酸乙酯。
 5. 2-氨基甲酰基苯甲酸苯酯。作为母体化合物,酯优先于酰胺。

〔实例七〕 用系统命名法命名下列化合物。

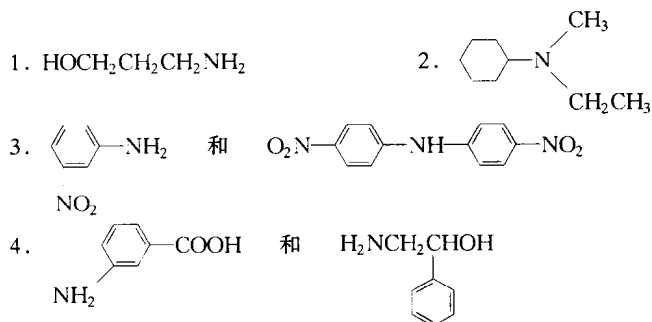


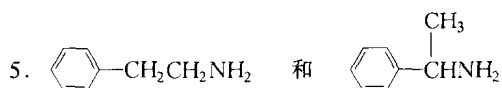
解： 1. N-溴代苯甲酰胺。 2. (E)-3-氯-3-溴丙烯酸。
 3. 3-苯基-2,3-环氧丙酸。 4. N-甲基-δ-戊内酰胺。
 链状羧酸也可以用希腊字母 $\alpha, \beta, \gamma, \delta \cdots$ 等来表示相应的碳原子。例如：



5. 1,4-环己基二羧酸。

〔实例八〕 将下列含氮化合物用系统命名法命名。





解 1. 3-氨基丙醇。以醇为母体,氨基作为取代基。

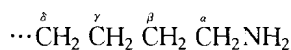
2. *N*-甲基-*N*-乙基环己胺。*N* 原子上的取代基在命名时必须一一标出。不同取代基仍按照次序规则,优先基团后列出的原则书写。

3. 3-硝基苯胺, 4,4'-二硝基二苯胺。

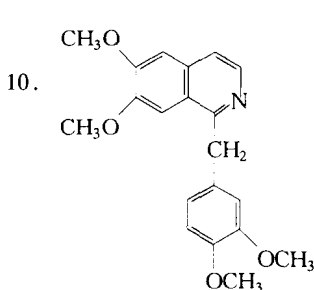
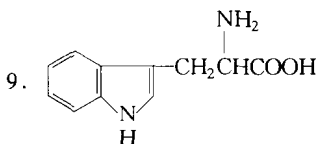
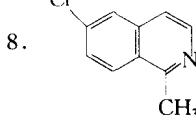
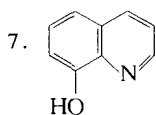
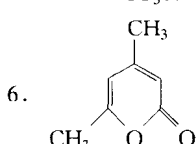
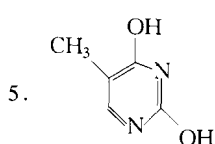
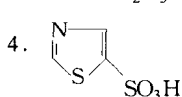
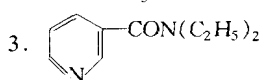
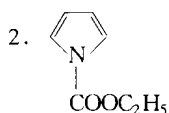
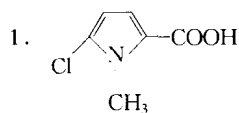
4. 3-氨基苯甲酸, 1-苯基-2-氨基乙醇。

5. β -苯基乙胺, α -苯基乙胺。

链状胺类化合物,也可以用希腊字母 $\alpha, \beta, \gamma, \delta \cdots$ 等来表示相应碳原子,例如:



[实例九] 将下列杂环化合物用系统命名法命名。



- 解:**
- | | |
|-------------------------------------|-------------------|
| 1. 1-甲基-5-氯-2-吡咯甲酸。 | 2. 1-吡咯甲酸乙酯。 |
| 3. <i>N,N</i> -二乙基-3-吡啶甲酰胺。 | 4. 5-噻唑磺酸。 |
| 5. 5-甲基-2,4-二羟基嘧啶。 | 6. 4,6-二甲基-2-吡喃酮。 |
| 7. 8-羟基喹啉。 | 8. 1-甲基-6-氯异喹啉。 |
| 9. α -氨基- β -(3-吲哚)丙酸。 | |
| 10. 1-(3,4-二甲氧基苯甲基)-6,7-二甲氧基异喹啉。 | |