

高等学校教学参考书

有机化学习题集

王常有 乔本志 郝文义 合编

化学工业出版社



高等学校教学参考书

有机化学习题集

王常有 乔本志 郝文义 合编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题集/王常有等编. —北京:化学工业出版社, 1987. 8(1995 重印)

高等学校教学参考书

ISBN 7-5025-1509-7

I. 有… I. 王… II. 有机化学-习题-高等学校-教学参考资料 IV. 062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 15808 号

出版发行 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里 3 号)

社长 俸培宗 总编辑 蔡剑秋

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 三河科教印刷包装集团

装 订 三河市前程装订厂

版 次 1987 年 8 月第 1 版

印 次 1995 年 10 月第 2 次印刷

开 本 787×1092 1/16

印 张 39

字 数 984 千字

印 数 7871—11870

定 价 39.80 元

前 言

为了适应理科和工科高等学校有机化学教学的需要,根据现行教材编写大纲和全国统编教材精神,结合编者多年的教学实践,并参考国外近年广泛应用的大学教科书编写了这本《有机化学习题集》。

着眼于帮助读者掌握有机化学的基础理论和知识,扩大视野,提高自学和解题能力,本书在编写上力求保持学科内容的系统性和内在联系。全书包括两大部分:第一部分为基础知识和解题方法,列出若干典型题例和解题思路分析,以启发读者的思考和训练解题方法;第二部分为习题和解答共分29章,前十七章是有机化学的基本内容,第十八章至二十八章为热力学、动力学和反应历程,第二十九章为波谱学。共汇集了1149个难度不同的题目,包括4165个问题,供读者选作。对超出该章范围,但在学习了后续章节以后即可完成的习题约184个,均以★号标明;对于那些超出教学大纲、涉及后续课程或其他学科的难度较大为数不多的问题,则以★★号标明。凡有星号的习题均排在各章的末尾,供学有余力的读者习作。书中习题部分地给出了答案或详细解答。没有给出答案或只作了部分解答的习题是留给读者自行完成的。

书中引用的各种数据大多选自不同版本的外文图书。为保持数据的原有测量精度,以及一些公式中的惯用系数,本书的单位制仍沿用厘米·克·秒制而未换算成国际单位制,例如化学热量单位仍用卡或千卡,压力单位仍用大气压或毫米汞柱,浓度仍采用当量等。如果读者需要,可根据有关规定进行相应的单位换算。本书可作为高等学校化学系和化工类有关专业学生的习题用书,也可供大、中学校教师及广大有机化学爱好者参考。

在本书的编写过程中,承蒙全国高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组的支持和推荐;波谱学一章承蒙中国科学院煤炭化学研究所陈邦杰副研究员审核指正;全部书稿最后由北京大学张滂教授和北京化工学院张黯教授主审并提出许多宝贵意见,在此一并致谢。

担任全书编写工作的有:王常有、乔本志和郝文义同志;参加部分章节编写工作的有:雷衣庆、袁毅范、杨金兰和林国有同志。太原工业大学有机化学教研室的青年同志承担了全书的绘图和缮写等工作。

本书在脱稿前虽几经审核修改,但由于时间仓促,水平所限,错误和不妥之处在所难免,请读者指正。

编 者

1984年11月

内 容 简 介

本书是根据高等学校教学大纲和教材结合编者多年的教学实践、并参考国外广泛应用的大学教科书编写的。全书分两部分：第一部分为基础知识和解题方法；第二部分为习题和解答。共分二十九章。前十七章是有机化学的基本内容，第十八章至二十八章为热力学、动力学和反应历程，最后一章为波谱学，共收集了 1149 个题目，包括 4165 个问题。各章习题由浅入深，超出教学大纲或难度较大的题目列在章末，以★标出，供学有余力的学生学习参考，书中附有答案，具有一定难度的题目则给出提示或做出详细解答。书末附有附录 11 个和主要参考书目。

本书可作为大专院校化学系和化工类有关专业学生的习题用书，也可供工程技术人员、大、中学青年教师参考。

目 录

前言

第一部分 基础知识和解题方法

一、化合物的结构式和同分异构现象	1
二、有机化合物的系统命名	12
三、反应产物和试剂	19
四、化合物结构式的推导	36
五、有机合成	50

第二部分 习题和解答

第一章 绪论	65
习题	65
解答	270
第二章 烷烃	68
习题	68
解答	273
第三章 烯烃	71
习题	71
解答	280
第四章 炔烃和二烯烃	78
习题	78
解答	291
第五章 脂环烃	81
习题	81
解答	299
第六章 芳香烃	84
习题	84
解答	303
第七章 卤代烃	92
习题	92
解答	321
第八章 醇 酚 醚	101
习题	101
解答	334
第九章 醛 酮 醌	109
习题	109
解答	348

第十章 羧酸及其衍生物 羟基酸和羰基酸	117
习题	117
解答	366
第十一章 含氮化合物	130
习题	130
解答	396
第十二章 杂环化合物	142
习题	142
解答	420
第十三章 立体化学	147
习题	147
解答	427
第十四章 碳水化合物	159
习题	159
解答	442
第十五章 氨基酸 蛋白质 核酸	163
习题	163
解答	451
第十六章 高分子化合物	168
习题	168
解答	466
第十七章 有机金属化合物	170
习题	170
解答	471
第十八章 物理性质、化学活性和分子结构的关系	176
习题	176
解答	479
第十九章 饱和碳原子上的亲核取代反应	181
习题	181
解答	484
第二十章 重键的亲电加成反应	189
习题	189
解答	493
第二十一章 消除反应	192
习题	192
解答	497
第二十二章 芳香化合物的亲电取代反应	198
习题	198
解答	503
第二十三章 羰基的亲核加成反应	206

习题	206
解答	514
第二十四章 羰基的亲核取代反应	211
习题	211
解答	518
第二十五章 分子重排反应	218
习题	218
解答	525
第二十六章 氧化和还原	226
习题	226
解答	536
第二十七章 化学反应热力学及动力学	231
习题	231
解答	540
第二十八章 协同反应	235
习题	235
解答	545
第二十九章 波谱学	240
习题	240
解答	550
附录1. 有机物分子(或离子)相对稳定性的预测	573
附录2. 对于若干芳香族取代反应的限制	575
附录3. 生成热 ΔH_f^0	577
附录4. 键的离解能 $DH: A-B$ 键	580
附录5. 平均键能	581
附录6. 酸性和碱性	582
附录7. 质子的化学位移	587
附录8. 红外光谱	588
A. 伸缩频率特征	588
B. 常用 C—H 离开平面的弯曲振动数据	588
C. 羰基伸缩振动一览	589
附录9. 符号和缩写	590
附录10. 官能团制备一览	592
1. 缩醛和缩酮	592
2. 酸酐	592
3. 酰卤	592
4. 醇	592
5. 醛	593
6. 烷烃与芳烃	594
7. 烯烃	595

8. 炔烃	597
9. 酰胺	597
10. 胺	597
11. 叠氮化物	598
12. 羧酸	599
13. 烯胺	600
14. 酯	600
15. 醚	600
16. 卤素化合物	601
17. 亚胺及其衍生物	602
18. 酮	603
19. 腈	604
20. 硝基化合物	605
21. 有机金属化合物	605
22. 酚	606
23. 含硫化合物	606
C—C 键的生成	607
1. 醇酮缩合	607
2. 烯烃加成	607
3. 含碳酸的烃基化	608
4. 羰基缩合反应	609
5. 氰化物反应	610
6. Grignard 和有关的有机金属化合物的反应	610
芳烃上 C—C 键的生成	611
附录11. 烯烃亲电加成试剂	613
主要参考书目	614

第一部分 基础知识和解题方法

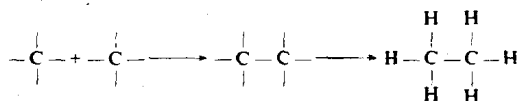
学习有机化学既要深刻理解,更需要掌握并应用它的各种知识和规律。有机化学的学习方法可以总结成下面的公式:理解——记忆——应用。从少数“典型反应”和简单规律出发,可以引伸出在自然界中实际观察到的大量化学变化。基于这种认识,首先就要严密地研究有机化学反应的基本特点,其次要把大量的经验材料系统化,并迅速把它们运用到新的领域中去。进行这种训练的有效方法之一就是做有机化学习题。

下面结合实例对各种类型习题的解题方法做一扼要介绍。

一、化合物的结构式和同分异构现象

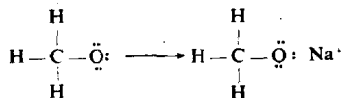
1. 书写正确的结构式

写正确结构式的方法是将分子中的C、O、S、N、X等以适当数目的键连结成一个骨架,然后把一价原子连结到骨架上。例如,分子式为 C_2H_6 的化合物的结构式,可按下述步骤写出:

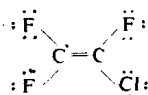


如果将碳原子用双键连结起来,必有剩余的氢原子,因此这种可能性是不存在的。

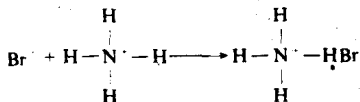
如果分子式中存在金属原子,则把金属原子当作正离子,然后按上述方法把其余的原子组合成负离子,最后将正离子以离子键的形式连结于骨架上。例如, CH_3ONa 的结构式可按下述方法写出:



如果骨架所需的一价原子数超过分子式中的一价原子数,则需要将骨架中一定数量的单键改为双键或叁键。例如,分子式为 C_2F_3Cl 的化合物的结构式:



通常将卤原子或氧原子(或硫、氮原子)作为负离子,把其余的部分作为正离子,并与负离子相结合。例如, NH_4Br 的结构式可以这样写出:

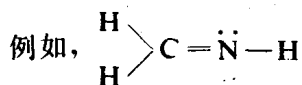


为了保证书写出的结构式正确无误,在写出结构式之后,通常要从三个方面进行复核。

- (1) 八隅体复核 每个原子的外围应有八个电子(氢原子的外围为一对电子)。
- (2) 原子复核 结构式中各种原子的数目必须与分子式相符。
- (3) 电子复核 结构式中的价电子总数,等于分子式中各个原子的价电子总数减去结

构式上的净电荷。

$$\text{结构式中价电子总数} = \text{分子式中各原子 - 结构式上的净电荷} \\ (\text{共价键数} \times 2 + \text{未共用电子对数} \times 2) \quad \text{的价电子总数} \quad (\text{离子的电荷数})$$



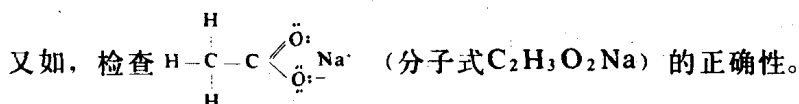
原子的价电子数 = $3 \times 1 (\text{H}) + 4 (\text{C}) + 5 (\text{N}) = 12$, 结构式上的净电荷 = 0。因此,

结构式中的电子总数为 $12 - 0 = 12$

核实 $5 (\text{共价键数}) \times 2 (\text{每个价键的电子数}) = 10$

$1 (\text{未共用电子对数}) \times 2 (\text{每个未共用电子对的电子数}) = 2$

总计 12(电子), 核实无误。



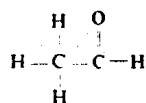
原子的价电子数 = $3 \times 1 (\text{H}) + 2 \times 4 (\text{C}) + 2 \times 6 (\text{O}) + 1 \times 1 (\text{Na}) = 24$

结构式上的净电荷 = $(+1) + (-1) = 0$

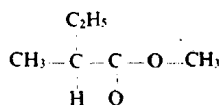
结构式中的电子总数为 $24 - 0 = 24$

核实: $7 \times 2 + 5 \times 2 = 24$, 核实无误。

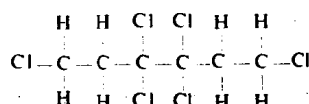
前面写出的是展开的结构式。通常为了方便, 采用缩写结构式。例如, 可以把



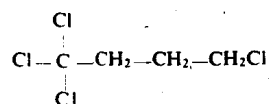
缩写成 CH_3CHO ;



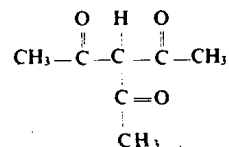
缩写成 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCOOCH}_3$;



缩写成 $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2)_2$;



缩写成 $\text{CCl}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$;

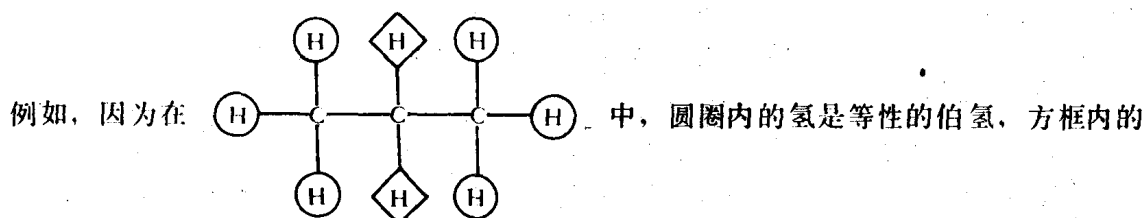


缩写成 $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{CH}$ 等。

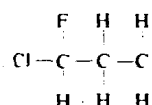
2. 同分异构现象——结构异构及异构体的推导

同分异构现象就是由数目相同、种类也相同的原子或基团组成性质迥然不同的分子。异构体的数目随着分子中原子数目的增加而迅速增多。这种同分异构叫做“结构异构”。

通常, 在推导一个分子式的异构体时, 为了能剔出重复的异构体, 必须能够辨认哪些结构式是相同的, 哪些是不同的。



$\text{F}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ 和



代表同一结构。然而，在 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 中的两个开键是不等性的，无论使它

们怎样围绕 C—C 键旋转或将整个分子调换方向，都不能使二者重合，所以 $\text{CH}_3-\overset{\text{F}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ 和

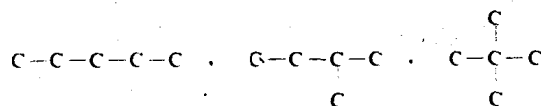
$\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{F}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ 为两种不同的结构。

下面具体讨论结构异构体的推导方法和步骤：

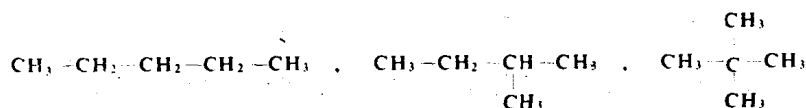
(1) 仅含碳原子和一价原子的化合物异构体

如果分子式仅含碳原子和一价原子 (H、X 等)，它的异构体可通过下面三个步骤写出：即组成全部可能的碳骨架，把一价原子连结到所有可能的位置上，剔除重复的结构。

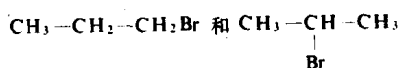
应当怎样确立所有可能的碳骨架呢？首先把所有的碳原子连成一条直链，随后是组成少一个碳原子的直链，并把另一个碳原子作为支链，安置到直链的所有可能的碳原子上，然后用两个碳原子作为支链，依此类推。例如，由 C_5H_{12} 可以组成三种碳骨架：



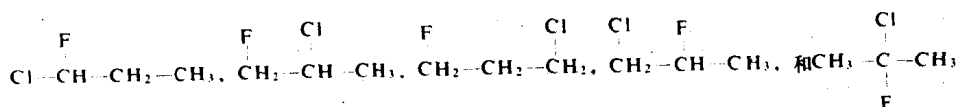
每个碳骨架上的开键连结上 H，则得到三种异构体的结构式：



如果有两种以上的一价原子时，同一骨架由于所连一价原子的位置不同而产生异构体。例如 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 有两种异构体：



$\text{C}_3\text{H}_6\text{FCl}$ 则有五种异构体：



(2) 含有碳原子、一价原子和两价 (或三价) 原子的化合物异构体

当分子中含有一个两价或三价原子 (O、S、N 或 P) 时，异构体的结构式可按下述方法推导：

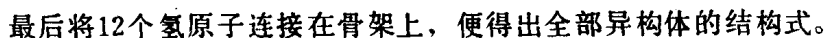
a. 把碳原子按各种可能分成两组 (当存在一个 O 或 S 时)，或分成三组 (当存在一个 N

b. 将各种碳骨架连结到O、S、N或P原子上，以构成完整的骨架；

c. 将一价原子以所有可能的方式连结在骨架上。

例如, $C_5H_{12}O$ 的所有异构体的结构式可推导如下:

首先组成五个碳原子相互直接连结的所有可能的碳骨架，然后把五个碳原子分成两组，各组成所有可能的碳骨架；将上述各种碳骨架分别与氧原子相连，组成完整的骨架：



(3) 不饱和数 (Δ) 的使用

在推导异构体的结构式时,搞清楚在分子中是否存在重键和存在多少重键是很有帮助的。 Δ 是分子中不饱和单元(双键的不饱和数为1,叁键的不饱和数为2)的总数。环的不饱和数和双键相同。因此,

$$\Delta = \text{双键数} + \text{环数} + 2 \times \text{叁键数}$$

$$\Delta = \frac{\sum_i n_i (V_i - 2) + 2}{2}$$

式中的 n_i 为元素 i 的原子数。 V_i 为元素 i 的原子价。上述公式可以简化成下面的形式:

$$\Delta = C + 1 - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} + \frac{N}{2}$$

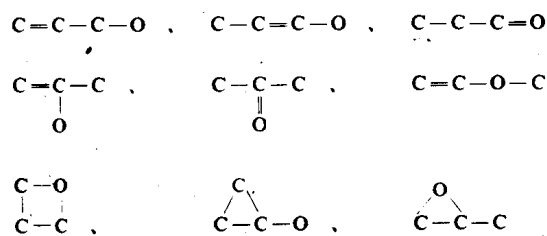
此处，C、H、X和N分别为分子式中碳、氢、卤素和氮的原子数。

例如, $C_6H_7N_3OBr_2$

$$\Delta = 6 + 1 - \frac{7}{2} - \frac{2}{2} + \frac{3}{2} = 4$$

又如，苯 C_6H_6 $\Delta = 6 + 1 - \frac{6}{2} = 4$

下面以 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 为例推导其所有可能的结构式。因为 $\Delta = 3 + 1 - \frac{6}{2} - 0 + 0 = 1$ ，表明分子中有一个双键或一个环。所以，由 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 可导出下列骨架：



在每个骨架上联结上 6 个氢原子，则可写出全部异构体的结构式。

如果 Δ 为负值，则说明分子中包含有一个或数个离子键； $\Delta = 0$ ，可以是含有一个离子键同时含有一个双键或环的化合物。在这种情况下，能担负一个负电荷的原子通常是 X 或 O（S 或 N 较少见）；担负正电荷的通常是金属原子、N、P、O 或 S。带正电荷的这几种原子的价键数是：

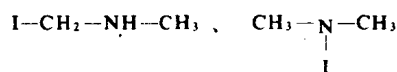
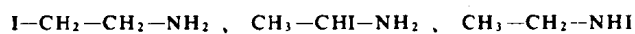


下面以 $\text{C}_2\text{H}_6\text{NI}$ 为例说明异构体的推导方法：

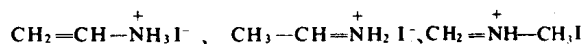
$$\Delta = 2 + 1 - \frac{6}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$$

$\Delta = 0$ ，有三种可能性：

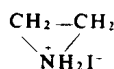
a. 无环或重键，可推导出五种异构体：



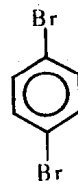
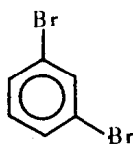
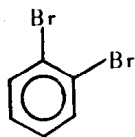
b. 有一个双键和一个离子键（负离子为 I^- ，正离子为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ ），可推导出三种异构体：



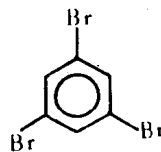
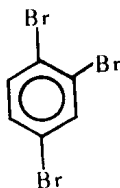
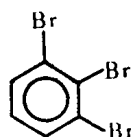
c. 有一个环和一个离子键，则只有一种结构：



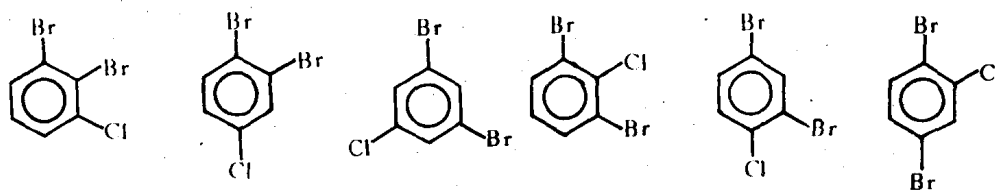
芳香族化合物的异构体比脂肪族化合物少得多，苯的二元取代物只有三种异构体：



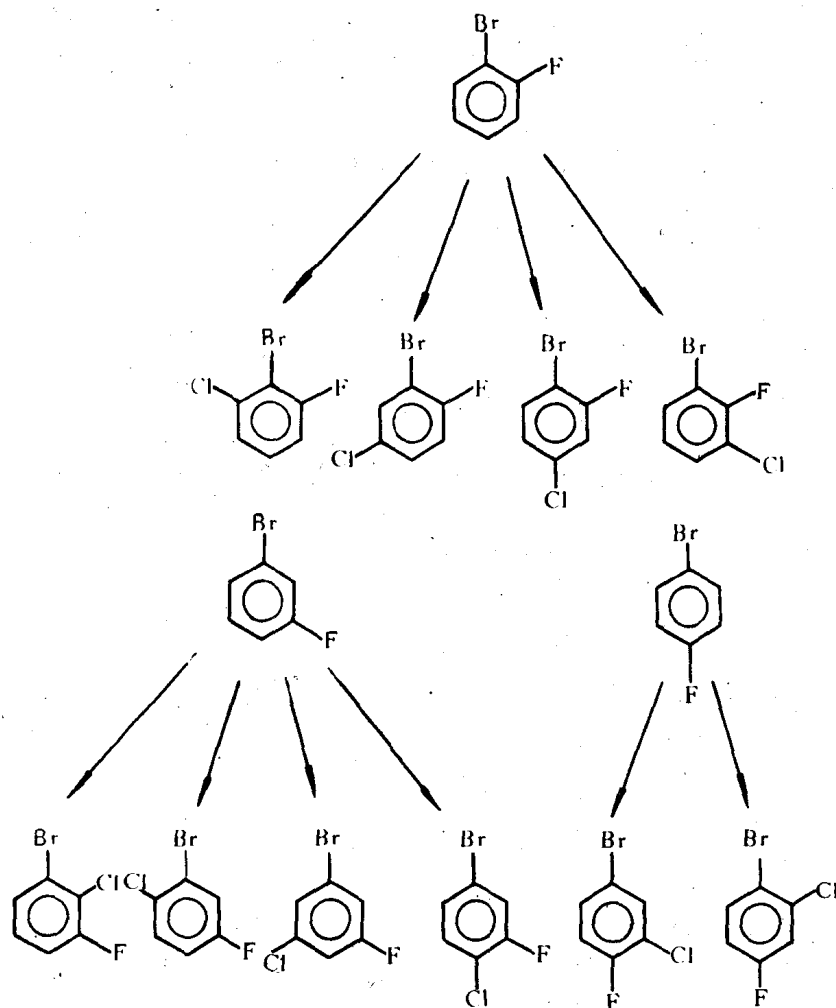
苯的三元取代物的异构体数目决定于取代基的种类。如果三个取代基相同，则只有三种：



但是若有两种取代基，则有六种：



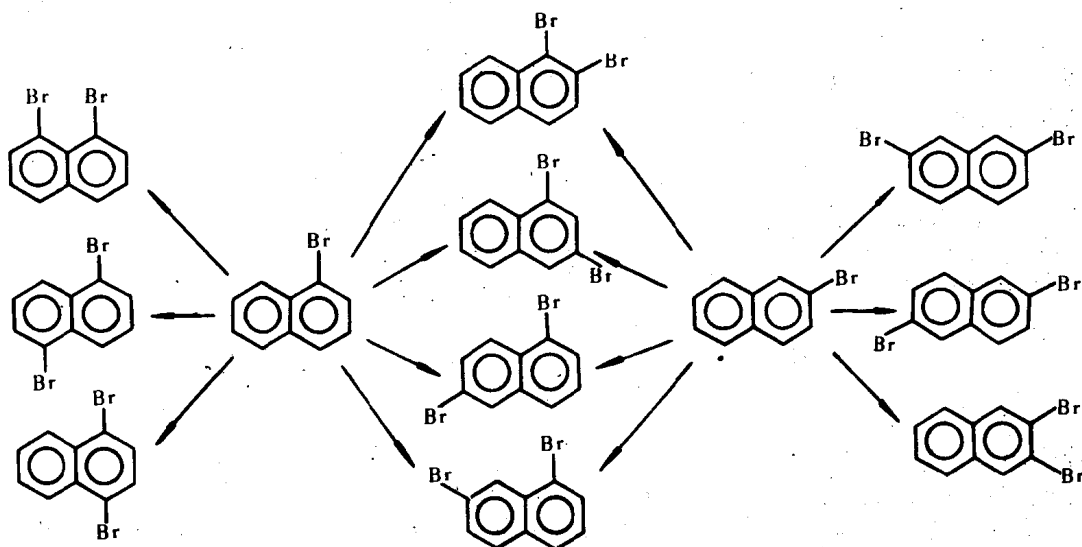
如果三个取代基互不相同，则有十种异构体，例如 C_6H_3FClBr 的所有异构体可按下面的方法推导：



至于萘，因为环上所有的位置不尽相同，因此，一元取代物就有两种：



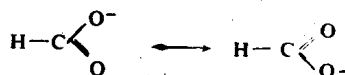
萘的二元取代物（两个取代基相同）有十种异构体。例如二溴萘的所有异构体可按下面的方法推导：



3. 书写完整的共振杂化结构

(1) 共振杂化结构

某些分子、离子或游离基不能用某个单一的结构来解释其各种性质（能量值、键长、化学性能）时，我们只好用两个以至两个以上的结构式的平均式来代替通常的单一结构式。例如，甲酸根离子 HCO_2^- ，就不能用单一的路易斯式 $\text{H}-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{O} \end{matrix}$ 表示。因为在上式中有一个 $\text{C}-\text{O}$ （键长1.43埃）和一个 $\text{C}=\text{O}$ （键长1.20埃），而实际测得的甲酸根离子中的两个氧原子和碳原子之间的距离都是1.26埃，即表明甲酸根离子中并无真正的 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 。所以只能用下面的两个平均式表示：

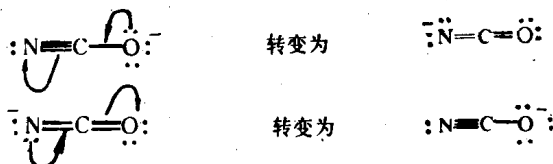


这个平均化的过程称做共振。这些组合结构被称做共振杂化结构。用于平均化的这些单一结构式被称做极限结构。

但是，并不是说这种分子、离子或游离基一会儿是这个极限结构，一会儿又是另一个极限结构；也不是一半是这个极限结构，而另一半又是那个极限结构；而是各个极限式之间的中间物。

需要用共振杂化描述的化合物具有以下特点：分子中原子在骨架上的位置不变，而能写出的仅仅是电子所处位置不同的两种或两种以上的结构式。这些结构是不能单独存在的，所有这些结构只对应一个化合物。它们的分子具有由极限结构平均化得来的共振杂化结构。

例如，结构 (a) $:\text{N}=\text{C}-\ddot{\text{O}}:^-$ 与 (b) $^-\text{:}\ddot{\text{N}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}:$ 之间的差别，仅在于两个电子对的位置不同。其中之一通过移动两个电子对（用弯箭头表示）而转变为另一种：



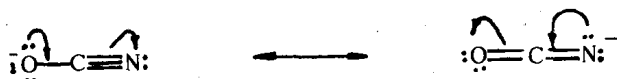
这些结构同某些正离子（例如 Na^+ ）在一起则相当于一个完整的化合物，而且事实上已知具有这些电子数和这种电子结构的化合物只有一种，即氰酸钠。

通过这两个结构的对比, 我们看到共振杂化结构的特征在于分子、离子或游离基中的电子可以发生离域。这种电子离域不仅在未共用的电子对和重键之间可以发生, 而且在重键和相邻碳原子的空轨道之间也能发生。例如:



共振杂化结构的标准表示方法是用双向箭头连结极限结构[●]。

有时加上一些弯箭头来指明一个极限结构转变为另一个极限结构的电子位移:



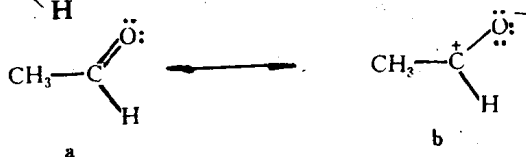
具体地说, $\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{N:} \longleftrightarrow \text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{N}}\text{:}$ 的涵义如下: O—C键是介于单键和双键之间的中间状态(键长为单键和双键的中间值); C—N键是介于双键和叁键之间的中间状态(键长为双键和叁键的中间值); 一个单位负电荷部分被氧承担, 另一部分被氮承担。

极限结构式越稳定, 它对共振杂化结构的贡献就越大。目前尚不能定量地加以描述, 但利用稳定性标准[附录1]可以做出近似的判断。

如果一个极限结构的稳定性远远超过所有其余的结构, 在大多数场合, 这个最稳定的结构本身就是分子的共振描述。在许多场合不必把分子写成共振杂化结构, 最适宜的经验法则是:

- 不稳定指数[附录1](Stability defect)为4或多于4的结构, 通常可以忽略。
- 不稳定指数比最稳定结构大3或4个单位的结构, 在大多数场合被略去(例如写化学反应方程式时), 但欲预测化合物结构式的稳定性时, 则必须将这种结构式包含于共振杂化之中。
- 不稳定指数为2或少于2的结构, 应该包括进来, 并写出这种极限结构。

例如, 分子 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ 具有下列共振杂化结构:

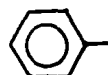


极限结构 a 不具有不稳定指数, 结构 b 具有不稳定指数。在大多数场合, 仅写出 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ 。

但为了说明其稳定性和反应活性时, 则要写出全部的极限结构。可以认为真实的杂化分子的碳氧双键带有少量单键的特性, 并且在 C 和 O 上分别带有部分正电荷和部分负电荷。

(2) 识别共振杂化分子的方法

分子中的电子给予体和电子接受体(表1)以一个单键连结起来时, 它们之间就可以发生共振作用。如果给予体把一对电子给予接受体, 就产生了一个新的极限结构, 并同原先的结构一起形成了共振杂化结构。

>C=C< 和  既可作为电子给予体, 又可作为电子接受体。

● 双向箭头($\longleftrightarrow$)和方向相反的两个箭头($\rightleftharpoons$)涵义不同。后者表示两个结构可以互变的动态平衡。