

有机化学
提要习题学

李如松 季立才
陈彰评 张治民
杨廷贤 编



CH

武汉大学出版社

有机化学提要与习题

李如松 季立才 杨廷贤 编
陈彰评 张治民
吴 萱 阶 审 校

武汉大学出版社

内 容 简 介

本书较系统地概括了各类有机化合物的结构特点、化学性质、制备方法及重要的有机化学理论。共收集了一千多道习题，并附有题解，以便帮助读者加深理解和掌握有机化学基本概念和基本理论。

本书可供综合性大学、高等师范学院化学系及农、林、工、医等院校 有关专业 师生参考，亦可供从事有机化学的工作者查阅。

有 机 化 学 提 要 与 习 题

李如松 李英才 张治民 杨廷贤 编

吴荃阶 审校

*

武汉大学出版社出版

(武昌珞珈山)

湖北省新华书店发行 武汉大学印刷厂印刷

*

787×1092毫米 1/16 33.5印张 插页：6 开1页 803千字

1984年10月第1版 1984年10月第1次印刷

印数：1~10,000

统一书号：13279·7 定价：4.80 元

编 者 的 话

在有机化学教学中,我们感到如有一本概括基础有机化学主要内容和各类习题的参考书,无论对教师、学生和自学者来说都是有益的。因为它将不仅有助于加深理解、巩固和运用有机化学的基本知识和基础理论,而且有助于开阔思路,提高分析问题和解决问题的能力。为此,我们在收集国内外有关有机化学书刊材料的基础上,结合教学实践,编成本书。

全书共分二十五章,章节顺序是按官能团体系编排的。每章包括内容提要、习题和解答三个部分。内容提要概括了有机化学的基本概念、基础理论、各类化合物的结构特征、化学性质(多以表格列出)及其制备方法。叙述力求简明扼要,突出重点,便于复习和查阅。习题来源于国内外各种书刊和研究生入学试题,以及编者结合教学实践而编写的题目。习题由浅入深,对少数易解或概念性习题未予解答;对类型相似的习题只给出了有代表性的答案;对难度较大的习题,解答较为详细。应当指出的是由于解题方法往往不止一种,读者还可以选定其它方法。

在书末有七个附录,其中包括1981、1982年中国派遣赴美留学的化学研究生项目(简称CGP)有机化学试题及解答,供读者参阅。

本书可供综合性大学、高等师范院校化学系以及医、工、农、林等院校有关专业师生参考,也可供其他有机化学工作者和自学有机化学的读者查阅。

在编写过程中,得到叶峤、徐汉生、周梅初、陶文田、吴成泰等老师的热情支持和帮助,邹健同志为本书绘制了图表,在此,我们一并表示衷心的感谢。

如果本书能对读者有所裨益的话,则是编者莫大的欣慰。但由于我们水平有限,时间仓促,书中缺点错误在所难免,诚恳希望读者批评和指正。

编 者

一九八二年九月

目 录

第一章 烷烃.....	1
第二章 烯烃.....	10
第三章 炔烃和二烯烃.....	23
第四章 脂环烃.....	35
第五章 立体化学.....	48
第六章 苯及其衍生物.....	74
第七章 卤代烃.....	96
第八章 醇.....	117
第九章 酚、醌.....	139
第十章 醚和环氧化合物.....	156
第十一章 醛和酮.....	171
第十二章 羧酸.....	205
第十三章 羧酸衍生物.....	225
第十四章 两个不同官能团的化合物.....	252
第十五章 脂肪族含氮化合物.....	273
第十六章 芳香族含氮化合物.....	297
第十七章 元素有机化合物.....	318
第十八章 非苯芳烃和多环芳烃.....	332
第十九章 杂环化合物.....	349
第二十章 碳水化合物.....	370
第二十一章 萜类、甾族化合物、植物碱.....	387
第二十二章 氨基酸和蛋白质.....	404
第二十三章 周环反应.....	422
第二十四章 有机光化学.....	442

第廿五章 有机合成.....	458
附 录.....	498
I 增长碳链的常用方法.....	498
II 缩短碳链的常用方法.....	503
III 还原剂对不同官能团的活性.....	505
IV 脂肪族各类化合物相互关系.....	506
V 芳环上官能团相互转化.....	插页
VI 1981年 CGP 有机化学试题及解答.....	507
VII 1982年 CGP 有机化学试题及解答.....	516
主要参考书.....	527
缩 写.....	528

第一章 烷 烃

内 容 提 要

一、烷烃的结构特征

1. 碳原子的轨道特点

碳原子最外层电子排布为 $2s^2 \cdot 2p_x^1 \cdot 2p_y^1 \cdot 2p_z^0$ 。碳原子成键时，一个 s 电子激发到 $2p_z$ 轨道上，然后 s 轨道与 p 轨道混合组成杂化轨道、其杂化轨道的特点如表1-1所示，

表 1-1 碳原子的杂化轨道

杂化方式	杂化轨道种类及其数目	代表符号	方位	角 度	特 性		轨道范围 相对于 $s=1$
					% s	% p	
一个 s 轨道与一个 p 轨道杂化	两个 sp 轨道	$(sp)^2$	直线型	180°	50	50	1.93
一个 s 轨道与二个 p 轨道杂化	三个 sp^2 轨道	$(sp^2)^3$	平 面 三角型	120°	$33\frac{1}{3}$	$66\frac{2}{3}$	1.99
一个 s 轨道与三个 p 轨道杂化	四个 sp^3 轨道	$(sp^3)^4$	四面体	109.5°	25	75	2.00

由上表可知，碳原子杂化后的原子轨道，随 s 成份的增加范围却缩小，因而形成的C—C键的长度也随着变短。如C—C(sp^3-sp^3)键长为 $1.54\text{\AA}$ ；C=C(sp^2-sp^2)键长为 $1.34\text{\AA}$ ；C≡C($sp-sp$)键长为 $1.20\text{\AA}$ 。

2. 烷烃的结构特征

烷烃仅由碳氢两种元素组成，可用通式 C_nH_{2n+2} 表示。碳原子以 sp^3 杂化轨道成键，形成以键轴为对称轴的 σ 键。由于 sp^3 轨道之间的角度是 109.5° ，由此而形成的化学键键角也应是 109.5° 。实际上只有对称取代的烷烃如甲烷、新戊烷才有这样的键角。大多数的开链烷烃的键角在 111° 到 113° 之间。键角的增加是由于氢原子之间非键排斥作用的结果。

3. 烷烃的构象

由于成键原子围绕C—C单键自由旋转，分子中各原子在空间有无数种排列方式，这种排列方式称构象。如以Newman投影式表示乙烷的分子，则各种原子的相互位置及能量变化如图1-1所示。从能量最低的交叉式，经中间态到能量最高的重叠式约需 3Kcal/mol 的

能量。这种能量叫扭曲能或旋转能。在室温下，分子间的碰撞足以提供旋转能，因而不同的构象迅速互变而难以分离。以较大的基团取代氢原子，各构象异构体之间的能量差则增大。

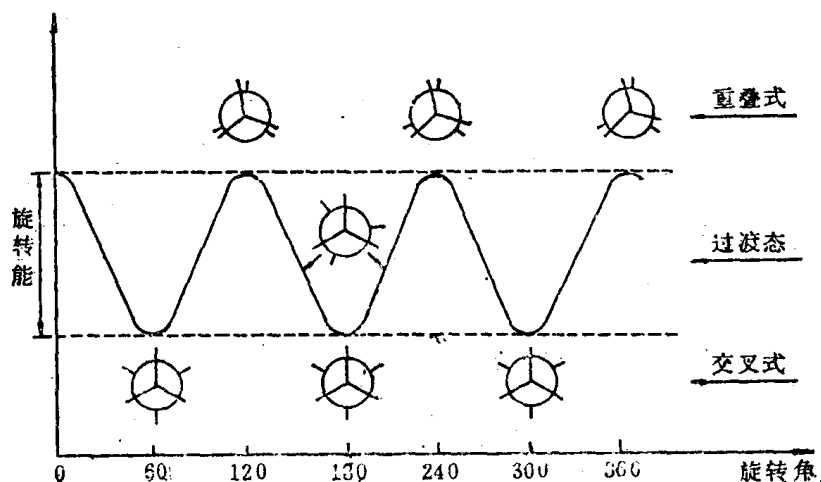
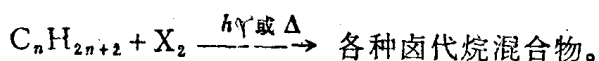


图 1-1 乙烷构象异构体及相对能量

二、烷烃化学性质

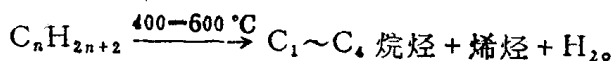
由于烷烃分子为非离子型、非极性分子，且其中原子的价电子层充满着共用电子对，因而其化学行为表现为惰性。但在供给能量（如光照、加热等）或催化剂的存在下，烷烃也能发生某些反应。反应时，一般是共价键均裂成自由基、发生自由基反应。如

1. 卤化反应



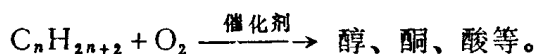
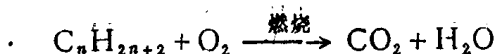
直接氟化，反应太猛烈。直接碘化，在一般条件下比较困难，而且反应是可逆的。但在氧化剂存在下，反应可以进行到底。在卤化反应中有实际意义的是氯化反应。烷烃中不同的碳原子起卤化反应的速度也不同： $3^\circ C > 2^\circ C > 1^\circ C$ ，其中 Cl 对伯、仲、叔氢的反应速度分别是 1:4:5；而 Br 对伯、仲、叔氢的反应速度分别为 1:100:2000。高温反应选择性降低，低温反应选择性增高。

2. 裂解



产物分布主要决定于烷烃的构造，裂解时的压力及催化剂存在与否。该反应可用于制备基本化工原料，提高轻质油品的产量和质量。

3. 氧化反应

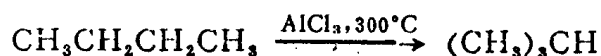


4. 磺化及氯磺化反应



5. 硝化反应得各种硝基取代烷烃

6. 异构化反应



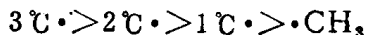
三、碳自由基及自由基反应

1. 结构特点及与反应性关系

形成碳自由基的碳原子一般以 sp^2 杂化轨道成键，未成对的单电子填充在 p 轨道上。影响自由基稳定性及反应性的主要因素是：

(1) 未成对电子离域的程度：离域程度越大，自由基中心电子自旋密度越低，反应性也就越差。

(2) 立体效应：自由基中心原子周围的大原子团阻碍反应物分子或自由基的接近，从而大大降低自由基的反应活性。由于超共轭效应，烷基自由基的相对稳定性为：



(3) 形状：某些自由基因为构造上的限制，而不能获得平面构型，稳定性降低。

2. 自由基的产生及其反应

某一反应所需要的自由基，通常可由两种方法产生：(1) 热裂反应物分子或使反应物分子氧化还原得到自由基；(2) 热解或光解某些引发剂，如过氧化物等而产生自由基。该自由基与反应物分子作用，产生反应所希望的自由基。

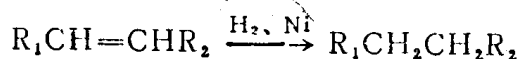
根据自由基的构造不同，反应性有很大差别。一般能起：碎裂和重排反应，偶联和歧化反应，氧化还原，取代反应，加成反应，芳基化等。酸碱的存在或溶剂的极性对自由基反应影响不大。过氧化物中有容易均裂的 $-O-O-$ 键，因而能作为自由基的引发剂，促进和加速反应。氧或过氧化氢等能与自由基结合，消耗反应中的游离基，因而能阻止或终止自由基反应的进行。典型的自由基反应，如烷烃的卤化、烯烃的加成、烯烃的聚合等为链锁反应。链锁反应包括链引发、链增长、链终止三个步骤。

链锁反应

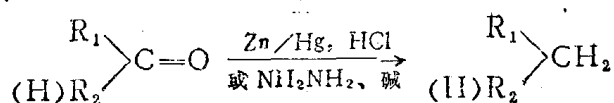
四、烷烃的制备

烷烃的主要来源是石油、天然气。在实验室中，也可通过一些化学方法来制。

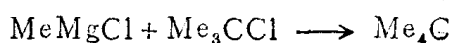
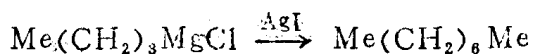
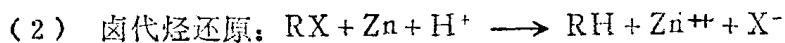
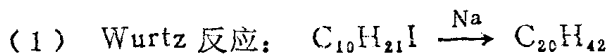
1. 不饱和烃的催化加氢



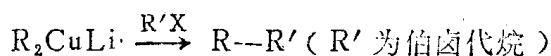
2. 醛、酮的还原



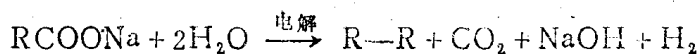
3. 通过卤代烃制备



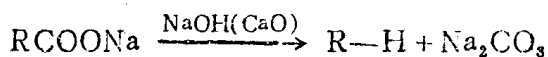
(4) 烷基铜锂与卤代烃偶联



4. Kolbe 电解合成

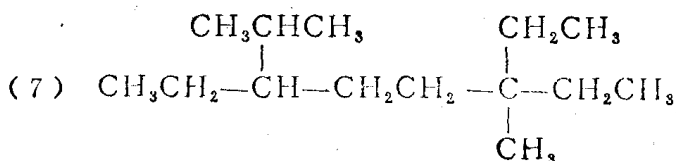
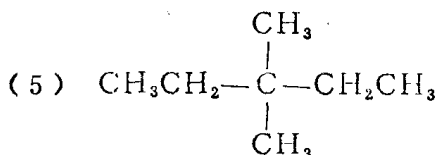
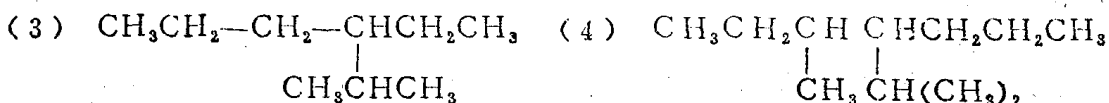
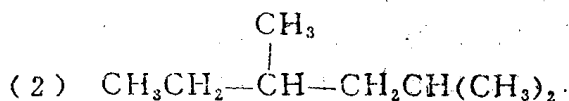
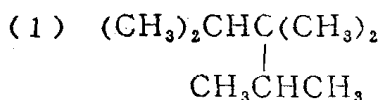


5. 羧酸盐热解



习 题

1.1 用系统命名法命名下列化合物, 并指出在(1)、(2)、(3)、(4)这四个化合物中各包含几个伯、仲、叔、季碳原子。



1.2 写出下列化合物的构造式:

- (1) 3-甲基-3-乙基戊烷
- (2) 3,4,5-三甲基-4-异丙基庚烷
- (3) 4-(1,1-二甲基乙基)庚烷
- (4) 5-(3-甲基丁基)癸烷
- (5) 6-溴-5-氯-4-异丙基-4-甲基辛烷

1.3 写出分子式为 C_7H_{16} 的各异构体的构造式, 并用系统命名法命名。同时指出哪些含有正丁基、异丁基、另丁基、特丁基?

1.4 (1) 试述烷烃的熔点和沸点变化规律, 并简要解释其原因。

(2) 将下列化合物按沸点降低次序排列:

$a > b > e > f > d > c$

(a) 辛烷 δ

(b) 3-甲基庚烷 δ

(c) 己烷 e

(d) 2,3-二甲基戊烷 γ

(e) 2,2,3,3-四甲基丁烷

(f) 2-甲基己烷 γ

1.5 说明下述每一个化合物有多少个构象异构体(只考虑围绕用横线表示的键的旋转), 写出它们的 Newman 投影式, 并指出各异构体的相对含量。

(1) $CH_3CH_2-CH_2CH_3$

(2) $(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$

(3) $(CH_3)_2CH-CH_2CH_3$

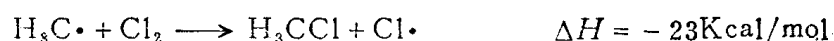
1.6 试解释甲烷氯化反应观察到的现象:

- (1) 甲烷和氯气的混合物, 在室温下黑暗处长期放置不起反应。
- (2) 将氯气先用光照射, 然后迅速在黑暗中与甲烷混合能得到氯化产物。
- (3) 在黑暗中, 甲烷与氯气的混合物加热到 $250^\circ C$ 以上能得到氯化产物。
- (4) 氯气用光照射后, 在暗处放置一段时间再与甲烷混合, 不发生氯化反应。
- (5) 先用光照射甲烷, 再立即与氯气在黑暗中混合, 不发生反应。

1.7 写出(1)丁烷; (2)2-甲基丁烷一氯代所有产物的构造式, 并计算它们的相对含量。(已知伯、仲、叔氢原子在氯化反应中被取代的相对速度是 $1:4:5$)

1.8 试解释低温下, 支链烷烃用光照射进行溴化反应主要得到 3° 溴代烷; 高温下则得到大量的 1° 和 2° 溴代烷及少量的 3° 溴代烷。

1.9 引发甲烷氯化的光能为 $70 Kcal/mol$ 说明下列解释甲烷氯化反应的历程是否合理?



1.10 无论是正丙基溴或异丙基溴进行自由基氯化反应, 都得到1-溴-2-氯丙烷; 异丁基溴和叔丁基溴都产生1-溴-2-氯-2-甲基丙烷, 试解释其原因。

析 $3^\circ C\cdot > 2^\circ C\cdot > 1^\circ C\cdot$

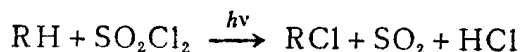
所以 $CH_3CHBrCH_2\cdot$ 会转变成较稳定的 $CH_3\dot{C}HCH_2Br$

1.11 自由基反应中, 常加入一些引发剂以促使反应顺利进行, 说明:

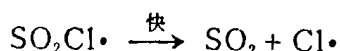
(1) 过氧化物为什么常作为引发剂;

(2) 二叔丁氧基过氧化物 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 引发烷烃卤化的历程。

1.12 烷烃和磺酰氯的混合物用光或过氧化物引发时发生氯化反应:



(1) 如果引发阶段是: $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{SO}_2\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot$

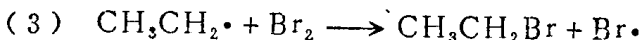
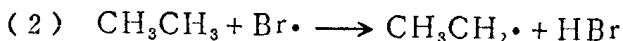
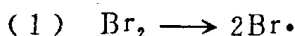


试写出反应步骤。

(2) 2,3-二甲基丁烷和磺酰氯的混合物在光照下生成38%的1-氯-2,3-二甲基丁烷和62%的2-氯-2,3-二甲基丁烷, 计算叔氢原子的相对反应速度。

1.13 用共价键键能计算反应: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHF}-\text{CH}_2\text{F}$ 的 ΔH° , 说明为什么不能用此法直接制备氟代烃?

1.14 先用共价键的离解能(D)计算下列反应的 ΔH° ; 再用生成热计算: $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{HBr}$ 的 ΔH°



(4) 由(2)、(3)两步反应计算乙烷溴化的总 ΔH° ,

1.15 判断下列反应是吸热还是放热反应?



1.16 将100克甲烷转变为一氯甲烷, 产率为40%, 一氯甲烷与金属钠作用得到乙烷, 产率为50%, 乙烷溴化得到溴乙烷, 产率为60%, 问最后能得到多少克溴乙烷?

1.17 某烷烃分子式为 C_6H_{14} , 光照下氯化只得到两种一氯代产物。其中一种能在乙醇中很快起溶剂化分解反应, 而另一种很慢, 试推测此烷烃的构造式。

1.18 某挥发性液体由石油分馏而得, 经元素分析得知: C 83.8%, H 16.3%, 试推测其经验式。如果测得其分子量为101, 求它的分子式。

解 答

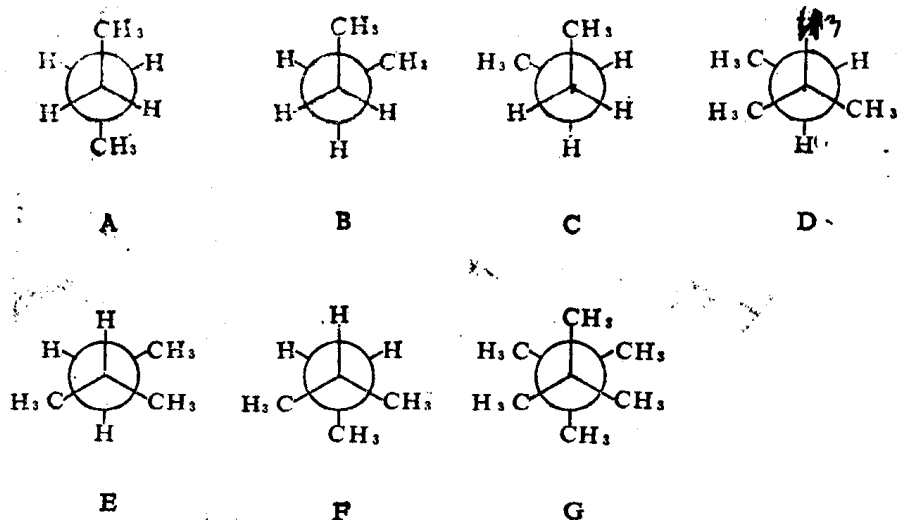
1.3 共有9种异构体。

1.4 (2) 沸点由高到低的顺序是: $a > d > c > f > e > b$

1.5 (1) 能得三种构象异构体, 如 A、B、C 所示, 其中 A 含量多于 B、C, B、C 含量相同。

(2) 三种构象异构体, 如 D、E、F 所示。其中 D、E 含量相同, F 含量较少。

(3) 只得 G 一种构象。



1.6 (1) 甲烷和氯气的反应属自由基反应，室温、黑暗中不能产生自由基，故不发生反应。

(2) Cl_2 先用光照，产生氯自由基 $\text{Cl}\cdot$ ，迅速在黑暗中与 CH_4 混和， $\text{Cl}\cdot$ 来不及相互结合，可与 CH_4 产生连锁反应得到氯化产物。

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

(4) Cl_2 通过光照射虽产生了自由基 $\text{Cl}\cdot$ ，但在黑暗中经过一段时间后，又重新结合成 Cl_2 分子。 Cl_2 分子再与甲烷混合时，由于无自由基存在，也无产生自由基的条件，故不发生反应。

(5) 甲烷离解能较大，光照不足以产生自由基；黑暗中 Cl_2 也不能产生自由基，故不发生反应。

1.7 (2) 各产物及相对百分含量如下表所示：

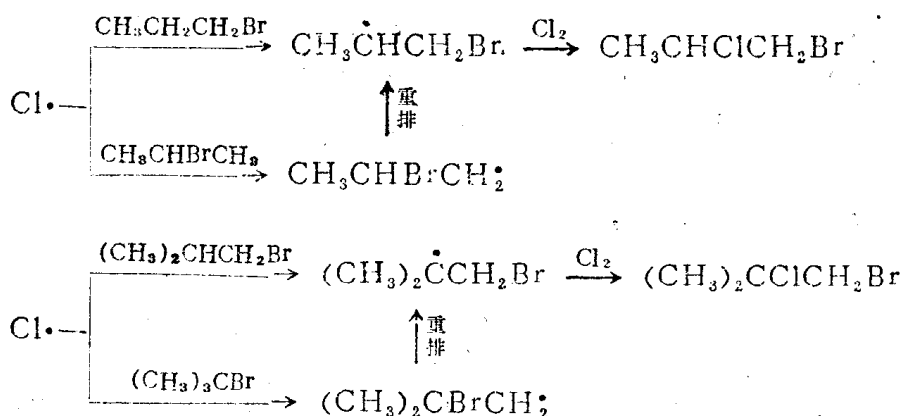
产 物	氢的种类及数目	反应速率	相对含量
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	6 个 1°H	6×1	27.1
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	1 个 3°H	1×5	23.1
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCHCH}_3 \end{array}$	2 个 2°H	2×4	36.1
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	3 个 1°H	3×1	13.6

1.8 低温能量低，只能与活泼的 3°H 反应，因而选择性高，高温分子有足够高的动能，不仅能与活泼的 3°H 反应，而且可与 1° 、 2°H 反应，在速度相差不大时， 1° 、 2° 溴代烷显著增加。

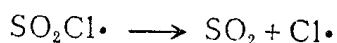
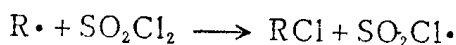
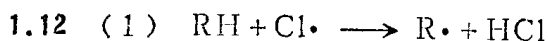
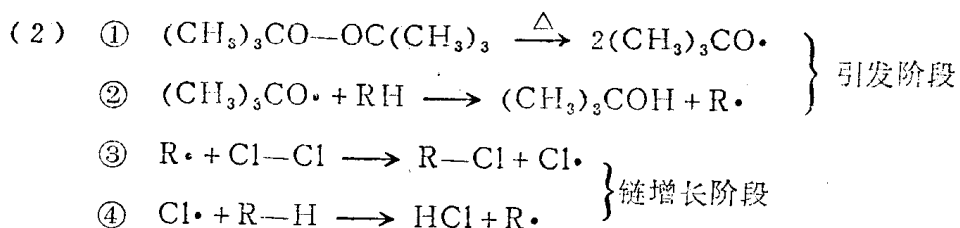
1.9 从所列历程知, 反应引发步骤:

$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot$ 活化能是102Kcal/mol, 所列三步历程, 说明每产生一个游离基, 只能得到一个氯甲烷分子, 此两条与活化能 70Kcal/mol 不符, 同时与一个光子能引发几千个甲烷分子反应不符。

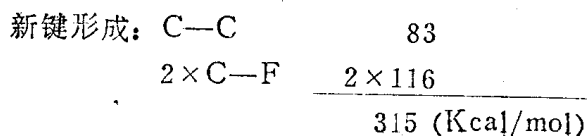
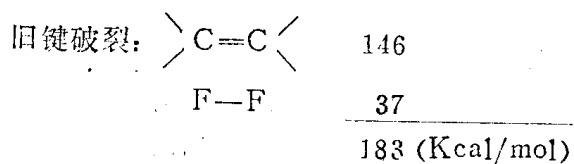
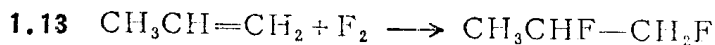
1.10 如下方程式所示, 最初形成的1°自由基通过 Br 的迁移转变成较稳定的2°或3°自由基, 因而有如题目所说情况发生:



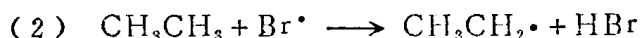
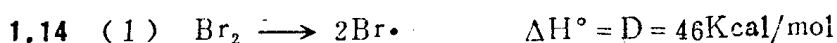
1.11 (1) 过氧化物中, O—O 单键特别弱, 如 HO—OH, 离解能为 51Kcal/mol; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O—OCH}_3$ 离解能为 44Kcal/mol, 因而易均裂产生自由基, 以致引发反应。



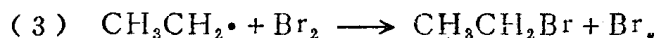
(2) 叔氢原子为伯氢原子反应速度的 9 倍。



$\Delta H^\circ = 183 - 315 = -132(\text{Kcal/mol})$ (放热反应), 可见反应时放出的能量远大于 C—C 键能 83Kcal/mol , 因而使 C—C 键断裂, 得到分子碎片。所以不能用此法直接制备氟代烃。

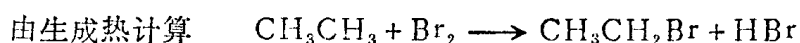


反应热为断裂 C—H 键和生成 H—Br 键的代数和, $\Delta H^\circ = 98 - 87.5 = 10.5(\text{Kcal/mol})$



反应热为断裂 Br—Br 键和生成 C—Br 键的代数和, $\Delta H^\circ = 46 - 68 = -22(\text{Kcal/mol})$

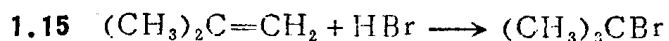
(4) $\Delta H^\circ_{\text{总}} = 10.5 - 22 = -11.5(\text{Kcal/mol})$



生成热 $\begin{array}{cccc} -20.2 & 7.4 & -15.2 & -8.7 \end{array}$

$\Delta H^\circ_{\text{总}} = (-8.7 - 15.2) - (-20.2 + 7.4) = -11.1(\text{Kcal/mol})$

从上面的计算可以看出, 由键离解能计算与生成热计算的反应热大致相同。



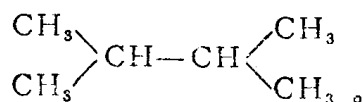
H—Br	88	C—H	99
C=C	146	C—Br	68
	234 (Kcal/mol)	C—C	83
			250 (Kcal/mol)

$\Delta H^\circ = 234 - 250 = -16(\text{Kcal/mol})$

所以反应是放热反应。

1.16 40.6克溴乙烷

1.17 生成两种氯化物, 说明分子中含有两种不同的氢。其中 3° 氯代烃易进行溶剂化分解反应, 1° 氯代烃则较慢, 所以化合物构造式是



1.18 由元素分析知: $83.8 + 16.3 = 100.1$

该烃仅含 C、H 两元素, C、H 的相对数目为:

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

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

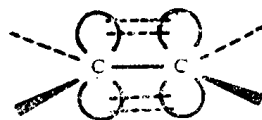
故经验式为 C_7H_{16} 。由分子量为 101 知, 该化合物的分子式为 C_7H_{16} 。

第二章 烯 烃

内 容 提 要

一、烯烃的结构特征

烯烃具有碳碳双键 ($>C=C<$)。双键上碳原子以 sp^2 杂化轨道分别形成三个 σ 键并处在同一平面, 每个碳原子还有一个 p 轨道垂直于该平面并相互重叠形成 π 键。 π 键电子云重叠程度比 σ 键小, 其分布不像 σ 键那样集中在两个碳原子核连线上, 而是分布在平面的上下方。碳原子对它束缚力较小, 在外电场影响下, 容易极化继而破裂。因此烯烃反应活性较烷烃高。能发生加成、氧化、聚合等反应 (参见表 2-1)。



二、Z、E 命名法

由于碳碳双键不能自由旋转, 当双键碳上连有不同原子或取代基时就产生顺反异构体。IUPAC 建议用 *Z*、*E* 命名来表示烯烃的构型。构型是 *Z* 或 *E* 则是由“次序规则”决定。“次序规则”就是把各种取代基按先后次序排列的规则。它的内容总的说来有两点:

1. 当双键碳原子上所连的取代基是原子时, 原子序数大的原子优先于原子序数小的原子。同位素原子相比较, 质量大的优先于质量小的, 如 D 比 H 优先。

2. 当双键碳原子上连的取代基是原子团时, 首先比较第一个原子的原子序数。若第一个原子相同, 再顺次比较与第一个原子相连原子的原子序数。如第二个原子相同, 再比较第三个原子, 依此类推。如果原子团中含有双键或叁键, 则看作二个或三个单键。原子团中含有支链时, 先比较主支链 (即原子序数大的原子所在的支链)。若主支链相同, 再比较次支链。孤对电子原子序数为零, 算作最小基团, 排在最后。

常见的原子及原子团的次序排列如下: $-I$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SR$ 、 $-SH$ 、 $-F$ 、 $-OCOR$ 、 $-OR$ 、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-NO$ 、 $-NHCOR$ 、 $-NHR$ 、 $-NH_2$ 、 $-CCl_3$ 、 $-COCl$ 、 $-COOR$ 、 $-COOH$ 、 $-CONH_2$ 、 $-COCH_3$ 、 $-CHO$ 、 $-CH_2OH$ 、 C_6H_5- 、 $-C\equiv CH$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2-$ 、 CH_3CH_2- 、 $-CH_3$ 、 D 、 H 、 $:$ (孤对电子)

如在烯烃中连有四个原子或基团的次序是: $a > b$, $c > d$ 则有

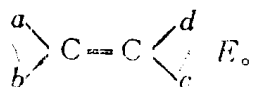
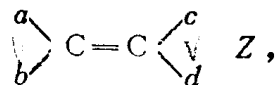


表2-1 烯烃的反应

