

高等学校教学用书

# 有机化学

## 习题精选与解答

任玉杰 主编



化学工业出版社  
教材出版中心

高等学校教学用书

# 有机化学习题精选与解答

任玉杰 主编

任玉杰 郑世红 编写  
高建宝 奚关根



化学工业出版社  
教材出版中心

· 北 京 ·

**图书在版编目 (CIP) 数据**

有机化学习题精选与解答/任玉杰主编. —北京:  
化学工业出版社, 2006.6  
高等学校教学用书  
ISBN 7-5025-8745-4

I. 有… II. 任… III. 有机化学-高等学校-解  
题 IV. 062-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 061832 号

---

高等学校教学用书  
**有机化学习题精选与解答**

任玉杰 主编

任玉杰 郑世红 高建宝 奚关根 编写

责任编辑: 刘俊之 宋林青

文字编辑: 林 丹

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于 兵

\*

化学工业出版社 出版发行  
教 材 出 版 中 心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

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

\*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19¼ 字数 488 千字

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8745-4

定 价: 29.80 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

有机化学由于其内容丰富，反应复杂，往往会使初学者感到困惑。要想学好有机化学除了使学生掌握和理解所学的基本理论和知识外，最简单而有效的办法就是多做习题，本书的编写旨在通过每章的学习指导、典型例题解析，使学生能够对所学的基本理论和知识进一步加深理解，通过精选的习题练习，使学生达到复习、巩固和灵活运用所学有机化学基本知识的作用。

本书编有单元测试题，便于学生对自己的学习情况及时进行自我检查。为方便学生进行综合复习，在该书的第三部分内容中还选编了模拟的期末考试试题及参考答案。书中还收录了最近两年工科院校硕士研究生有机化学入学试题及参考答案，供学生在考研时参考。因此，本书不仅是一本配套的教学参考书，更是一本有机化学的学习指导和习题辅导书，可供各工科高等院校相关专业师生参考使用。

本书包括三部分内容。第一部分：精选有机化学例题、习题与解答，包含十三章，每章有学习指导、例题、习题及习题参考答案；第二部分：配套有机化学习题与解答，对应钱旭红教授主编的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学》（第二版）教材课后习题，本书习题的顺序与教材相同，习题附有解答。第三部分：考题选编，包括有机化学上、下学期的模拟试卷及参考答案各2套，以及近年的考研试题与参考答案3套。

参加本书编写的人员有郑世红、任玉杰、高建宝、奚关根。全书由任玉杰主编，由任玉杰、郑世红通读定稿。感谢华东理工大学有机化学教研组有关老师在本书编写过程中给予的支持。本书编写过程中参考了许多相关书籍，在此也对这些书籍的作者表示感谢。

限于编者水平，难免存在错误和疏漏，敬请各位同仁和读者不吝赐教和指正。

任玉杰

2006年4月于华东理工大学

# 目 录

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第一部分 有机化学学习指导、例题、习题与解答 | 1   |
| 第一章 脂肪烃                | 3   |
| 第二章 脂环烃                | 14  |
| 单元测试题 (I)              | 19  |
| 参考答案 (I)               | 21  |
| 第三章 对映异构               | 24  |
| 第四章 光谱在有机化学中的应用        | 30  |
| 第五章 芳烃                 | 37  |
| 第六章 卤代烃                | 51  |
| 第七章 醇、酚、醚              | 61  |
| 单元测试题 (II)             | 73  |
| 参考答案 (II)              | 75  |
| 第八章 醛和酮                | 78  |
| 第九章 羧酸及其衍生物            | 92  |
| 第十章 含氮有机化合物            | 111 |
| 单元测试题 (III)            | 129 |
| 参考答案 (III)             | 132 |
| 第十一章 元素有机化合物           | 136 |
| 第十二章 杂环化合物             | 144 |
| 第十三章 生命有机化学            | 157 |
| 单元测试题 (IV)             | 175 |
| 参考答案 (IV)              | 177 |
| 第二部分 配套《有机化学》第二版习题与解答  | 181 |
| 第三部分 考题选编              | 269 |
| 第一章 本科生期末考试试题选         | 271 |
| 第二章 研究生入学考试试题选         | 289 |
| 参考文献                   | 302 |

# **第一部分**

有机化学学习指导、例题、习题与解答



# 第一章 脂 肪 烃

## 一、学习指导

脂肪烃主要包括烷烃、烯烃、炔烃和共轭二烯烃（孤立二烯烃性质与烯烃相似，累积二烯烃性质不稳定）。

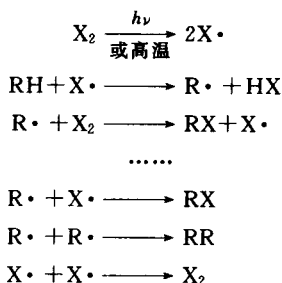
### 1. 烷烃

烷烃分子中的所有碳原子都是饱和的（四价），分子中每个碳原子都以  $sp^3$  杂化轨道成键（四面体形结构），分子中存在两种  $\sigma$  键： $sp^3-s$  和  $sp^3-sp^3$ 。

由饱和碳原子所组成的烷烃，化学性质较为惰性，必须在较高的反应条件下（如高温、光照、燃烧等），才能发生自由基取代反应或氧化反应。

烷烃在高温或光照下，能与  $Cl_2$  或  $Br_2$  发生自由基取代反应；与  $F_2$  反应非常剧烈而难以控制；与  $I_2$  难以反应，因为反应生成的另一产物  $HI$  对碘代烷有强烈的还原作用。

烷烃的自由基取代反应可以得到一卤代物，二卤代物，……，多卤代物，通常可以利用烷烃与卤素的原料配比或烷烃与卤代烃之间的沸点差异控制卤代物的生成形式。



卤素与烷烃的反应活性为  $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ 。

### 2. 烯烃

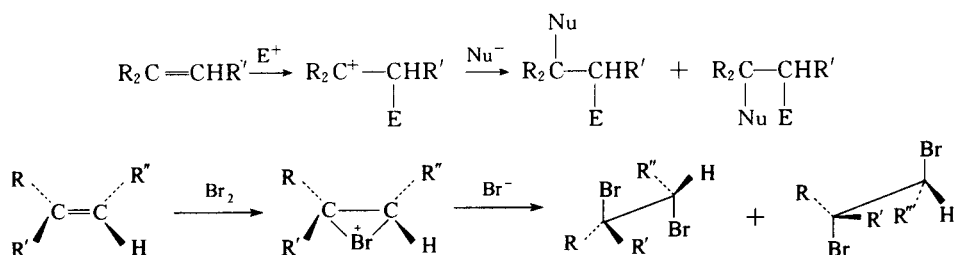
烯烃分子中含有碳碳不饱和双键，两个双键碳原子以  $sp^2$  杂化轨道成键（平面形结构），分子中存在  $\pi$  键（ $p-p$ ）和  $\sigma$  键（ $sp^2-s$ ， $sp^2-sp^2$ ， $sp^2-sp^3$  以及  $sp^3-sp^3$ ， $sp^3-s$ ）。

烯烃分子中含有不饱和碳碳双键，因  $\pi$  键的键能较低，成键电子受原子核的束缚较弱，容易发生亲电加成反应和双键的氧化反应；因受双键原子的电子效应影响，烯烃也易发生  $\alpha-H$  自由基取代反应。

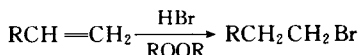
烯烃与氢的加成反应必须在  $Pt$ 、 $Pd$ 、 $Ni$  等催化剂存在下进行，反应是顺式加氢方式，得到饱和烷烃。

烯烃可以与亲电试剂作用发生亲电加成反应，常见的亲电试剂为卤素、卤化氢、硫酸、次卤酸等。不对称烯烃的亲电加成产物取向遵循 Markovnikov 规则。烯烃与溴的亲电加成以反式加成为主，在与其他亲电试剂的加成反应中反式加成产物稍占优。

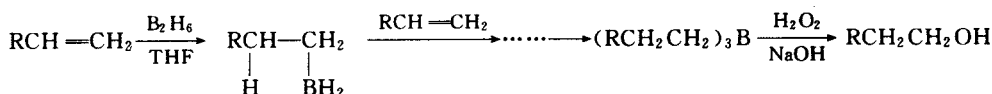




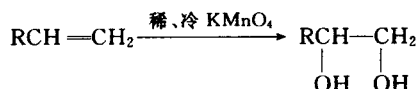
烯烃的自由基加成反应主要在烯烃与 HBr 之间发生, 反应必须在过氧化物存在或光照条件下进行, 加成取向是反 Markovnikov 规则; 烯烃与 HCl 不能经历自由基加成历程, 仅能得到亲电加成产物。



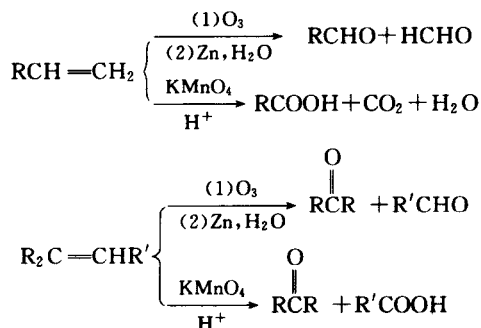
烯烃经硼氢化氧化反应可以得到反 Markovnikov 加水产物, 其中烯烃与硼烷加成是顺式加成。



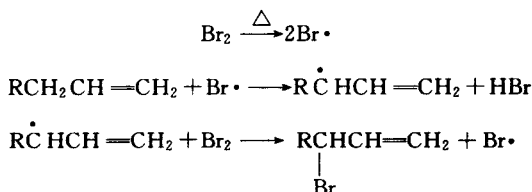
烯烃与稀、冷  $KMnO_4$  反应, 得到顺式加成产物邻二元醇, 若使用  $OsO_4$  也得到相同产物。



烯烃与  $O_3$  反应经还原水解和与  $KMnO_4$  氧化反应, 生成的产物与烯烃的结构有关, 根据产物可以用来推测烯烃的结构 (不能区分烯烃的顺反异构)。



烯烃在高温条件下与  $Br_2$  或  $Cl_2$  反应, 得到  $\alpha$ -H 被卤代的产物。反应为自由基取代类型, 因反应中间体烯丙基自由基有很好的稳定性而使反应得以进行。此外, 使用 *N*-溴代丁二酰亚胺 (NBS) 也能得到烯烃  $\alpha$ -H 被溴代的产物。



在烯烃的一系列反应中, 具有立体选择性的反应为催化加氢、与  $Br_2$  亲电加成、硼氢

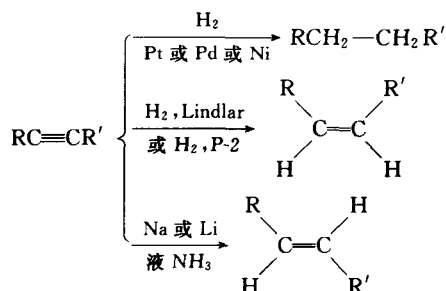
化氧化、与烯而冷的  $\text{KMnO}_4$  加成。

### 3. 炔烃

炔烃分子中含有碳碳不饱和叁键，两个叁键碳原子以  $\text{sp}$  杂化轨道成键（直线形结构），分子中存在  $\pi$  键（ $\text{p-p}$ ）和  $\sigma$  键（ $\text{sp-s}$ ， $\text{sp-sp}$ ， $\text{sp-sp}^3$  以及  $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ ， $\text{sp}^3\text{-s}$ ）。

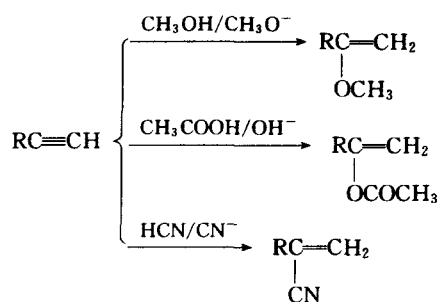
炔烃分子中含有不饱和碳碳叁键，因其不饱和成键碳原子以  $\text{sp}$  杂化形式成键，较多的  $\text{s}$  成分（与烷烃、烯烃比较），使原子核对核外成键电子有较强的束缚能力（与烯烃比较），导致炔烃的亲电加成活性比烯烃弱，而亲核加成活性比烯烃强。

炔烃与  $\text{H}_2$  的加成依据不同的条件，可以得到不同程度的加氢产物。在  $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ni}$  催化下，主要得到完全加氢的烷烃；在 Lindlar 催化剂或  $\text{P-2}$  催化剂（ $\text{Ni}_2\text{B}$ ）存在下，主要得到部分加氢的顺式烯烃；在  $\text{Na}$  或  $\text{Li}$  于液  $\text{NH}_3$  下反应，主要得到部分加氢的反式烯烃。

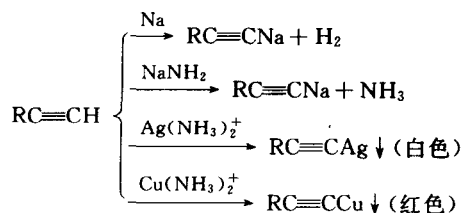


炔烃与烯烃的亲电加成反应相似，但由于炔烃分子中叁键为两个  $\pi$  键组，在与亲电试剂进行加成时，可以得到一分子加成产物和两分子加成产物。若分子为烯炔时，亲电加成反应优先发生在双键碳原子上。

炔烃可以发生亲核加成反应，通常可以与甲醇、乙酸、氢氰酸等加成。



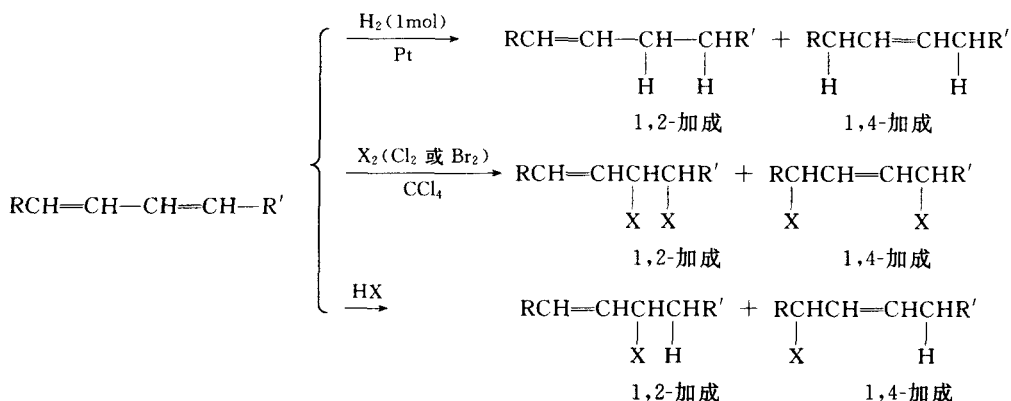
末端炔烃上的炔氢因其  $\sigma$  键有较强的极性（ $\text{sp-s}$   $\sigma$  键，电负性有较大差异），而显示出一定的酸性，能与  $\text{Na}$  或  $\text{NaNH}_2$  作用得到炔钠（很好的亲核试剂）；也能与  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  或  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  反应得到有色沉淀，可用于炔烃的鉴别。



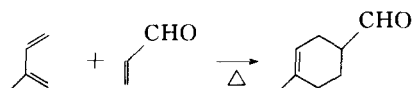
#### 4. 共轭二烯烃

共轭二烯烃分子中含有两个相邻共轭的碳碳不饱和双键 ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 四个不饱和碳原子及其所连接的原子或基团处于同一平面中。

共轭二烯烃除了具有一般烯烃的化学性质之外, 还存在一些较为特殊的反应方式。



Diels-Alder 反应是共轭二烯与不饱和烃在加热条件下发生的周环反应。生成六元环, 反应为顺式加成, 以生成邻对位取代六元环为主, 亲二烯体分子中含有强的吸电子基, 对反应有利。

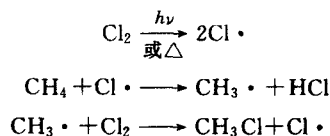


## 二、例 题

**【例题 1-1】** 试用自由基反应机理解释甲烷氯代反应观察到的现象。

- ① 甲烷与氯气的混合物, 在室温下黑暗处长期放置不反应。
- ② 将氯气先用光照射, 然后迅速在黑暗处与甲烷混合, 能得到氯化产物。
- ③ 在黑暗处, 将甲烷与氯气的混合物加热到  $250^\circ\text{C}$  以上, 能得到氯化产物。
- ④ 氯气用光照射后, 在黑暗中处置一段时间, 再与甲烷混合, 不能发生氯化反应。
- ⑤ 先用光照射甲烷, 再立即与氯气在黑暗处混合, 不发生反应。

解答: 甲烷氯化自由基历程如下:



① 由于反应发生必须基于氯自由基的产生, 当将甲烷和氯气放于黑暗条件下混合时, 不能产生氯自由基, 导致氯代反应不能发生。

② 氯气经光照射后产生氯自由基, 氯自由基有很强的反应活性, 立即与甲烷混合能通过自由基取代历程得到氯代产物。

③ 将反应混合物加热到  $250^\circ\text{C}$  以上, 氯气可发生共价键的均裂, 生成氯自由基, 使反应得以发生。

④ 氯气用光照射后,生成氯自由基,因其有很高的反应活性,存在时间很短(能发生自由基间的碰撞生成分子,能与空气中的氧结合而失去活性),放置一段时间后,氯自由基不复存在,反应无法进行。

⑤ 由于甲烷分子中的 C—H 键能较强,光照条件下不能生成自由基,所以甲烷氯代反应不能发生。

**【例题 1-2】** 下列化合物中熔点最高的是 ( ), 沸点最高的是 ( )。

- (a) 3-甲基庚烷      (b) 正辛烷      (c) 2,2,3,3-四甲基丁烷  
(d) 2,3-二甲基己烷

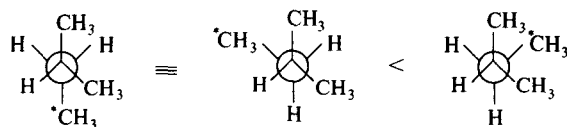
**解答:** 烷烃化合物的沸点主要与分子间的范德华力有关。分子间作用力强,沸点高,直链烷烃通常比相同摩尔质量的支链烷烃有较高的沸点,因为直链烷烃有较大的分子接触面。

烷烃化合物的熔点不但与分子间的作用力有关,而且与分子的对称性有关。对称性好的分子,其晶格排列比较紧密,分子间引力大,熔点相应较高。

熔点最高的是 2,2,3,3-四甲基丁烷(对称性最好);沸点最高的是正辛烷(直链烷烃)。

**【例题 1-3】** 画出 2-甲基丁烷交叉式构象式,并比较它们能量的高低。

**解答:** 用 Newman 投影式可以较好地表达出烷烃的构象,2-甲基丁烷有三种交叉式构象,它们的能量关系为:



— $\cdot\text{CH}_3$  处于两个大基团 ( $-\text{CH}_3$ ) 之间,受到的扭转张力比处于  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{H}$  之间大,所以能量较高。

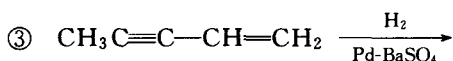
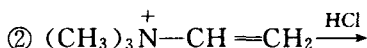
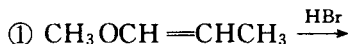
**【例题 1-4】** 下列烯烃与 HBr 发生加成反应,试按反应活性的大小顺序排列。

- (a)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$       (b)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$       (c)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$   
(d)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCl}$

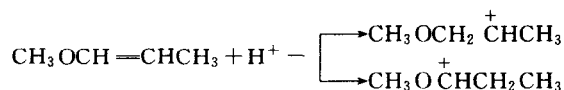
**解答:** 反应按亲电加成历程进行,反应物烯烃双键碳原子电子云密度高低对反应速率有直接影响。双键碳原子上的甲基为供电子基,甲基越多,双键电子云密度越高,对亲电加成反应越有利;氯原子直接与双键碳相连,是强的吸电子基,导致双键碳原子电子云密度降低,对亲电加成反应不利。

亲电加成反应活性: (b) > (a) > (c) > (d)。

**【例题 1-5】** 完成下列反应:

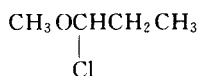


**解答:** ① 反应为亲电加成历程:

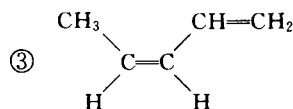


中间体  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}^+\text{CH}_2\text{CH}_3 \longleftrightarrow \text{CH}_3-\text{O}^+=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  存在共振结构,而使中间

体的稳定性比  $\text{CH}_3\text{OCH}^+\text{CHCH}_3$  好，导致最终反应产物为



②  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 。产物为反马氏加成。原因是马氏加成中间体为  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}^+\text{CH}_3$ ，两个正电荷处于相邻位置，极不稳定，不易生成；而反马氏加成中间体  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ ，两个正电荷相距稍远，稳定性稍有增加，由此主要得到反马氏加成产物。

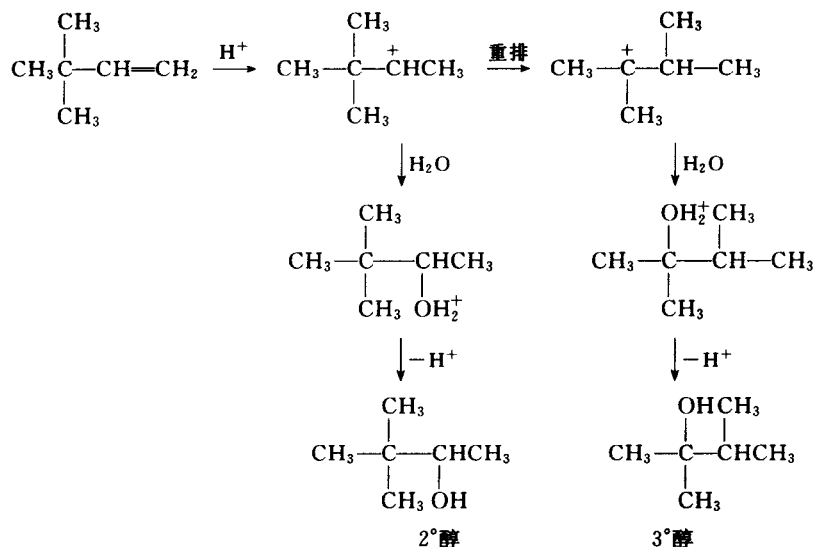


。反应选用在 Lindlar 催化剂条件下加氢气，得到顺式加氢

产物；若选用 Na 或 Li 在液氨条件下化学还原，则得到反式加氢产物。

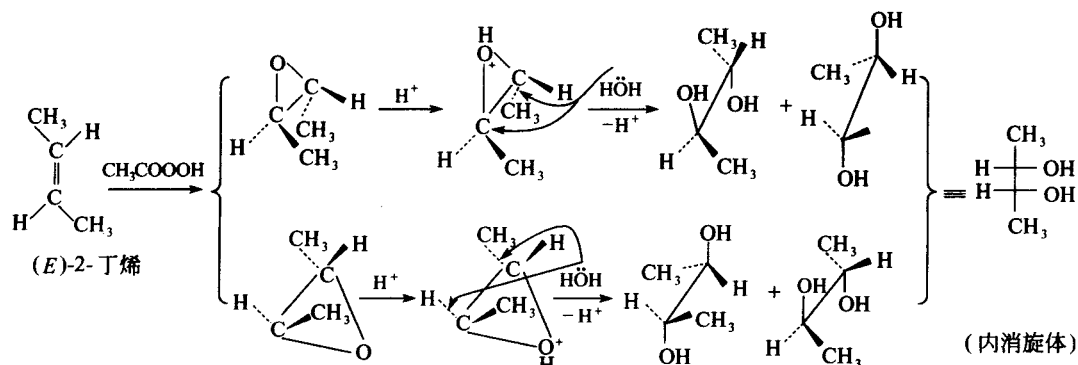
**【例题 1-6】** 3,3-二甲基-1-丁烯经酸催化加水，其产物为一个三级醇和一个二级醇的混合物，没有一级醇产生。请用反应式说明。

**解答：** 烯烃在酸催化下加水反应是一个亲电加成历程，加成方式符合马氏规则。



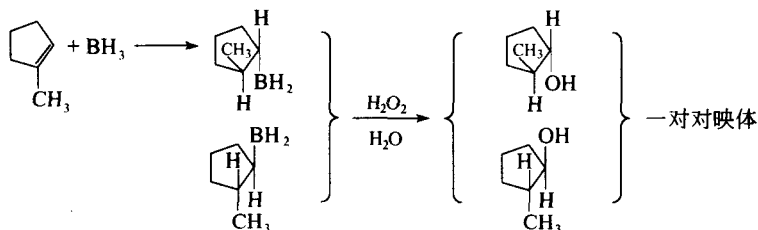
**【例题 1-7】** 写出 (E)-2-丁烯与过氧乙酸作用，然后酸性水解的立体化学过程。

**解答：** 过氧乙酸氧化烯烃首先得到环氧化物，环氧化物酸性开环为反式加成产物。



**【例题 1-8】** 写出由 1-甲基环戊烯经硼氢化氧化反应后的产物。

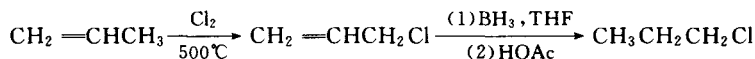
解答：烯烃与硼烷的加成是顺式加成，得到的产物有立体选择性。



【例题 1-9】 由丙烯制备：

- ① 1-氯丙烷    ② 己烷    ③ 2-甲基戊烷

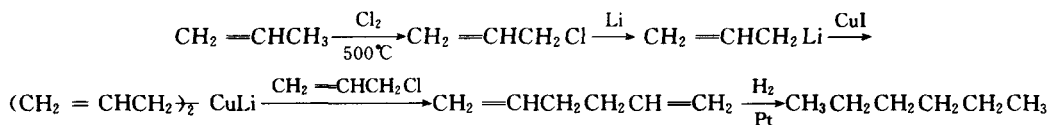
解答：① 利用烯烃  $\alpha$ -H 在高温下卤代反应制取  $\alpha$ -氯代丙烯，然后利用硼烷还原反应得到 1-氯丙烷（不能使用催化加氢还原，因为卤素会发生脱卤，得到丙烷）。



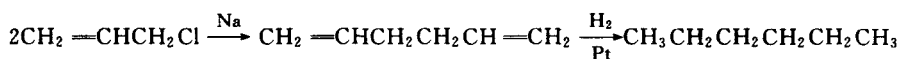
也不能通过先还原得到丙烷，再光照卤代制取产物，因为丙烷分子中有两种不同的氢，氯代反应选择性差，将得到两种产物的混合物。

② 原料丙烯是 3 个碳原子的分子，而已烷是六个碳原子的分子，可以通过两分子增碳反应来制取（Corey-House 合成法或 Wurtz 反应）。

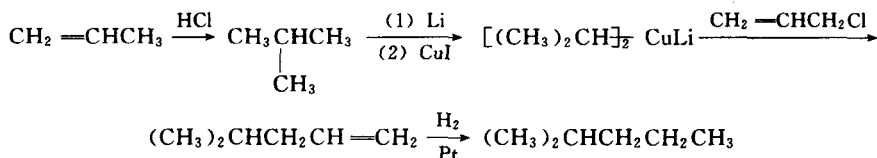
Corey-House 合成法



Wurtz 反应（仅适用于制取对称烷烃）



③ 可采用 Corey-House 合成法制取（最后一步采用伯卤烷更有利）

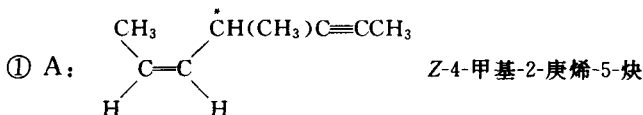


【例题 1-10】 旋光性化合物 A ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ )，经催化加氢得到非手性分子 B ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ )；A 不能与  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  反应生成沉淀；A 在 Lindlar 催化剂下加氢得到非手性分子 C ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$ )。

① 推测 A、B、C 的结构，并给予命名。

② 如果 A 与 Na/液  $\text{NH}_3$  反应，所得产物是否有旋光性？

解答：不饱和度为 3，催化加氢后得到饱和烷烃 B，说明分子为开链烃；A 能发生 Lindlar 催化加氢，说明分子中有一个不饱和叁键；另外，由于完全催化加氢后，手性分子 A 转化为非手性分子 B，说明炔基、烯基与手性碳处于对称位置（碳架相同）；由于 C 为非手性分子，那么烯基是顺式异构体；A 不能与  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  反应，则炔基叁键不处于末端。



B:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  4-甲基庚烷

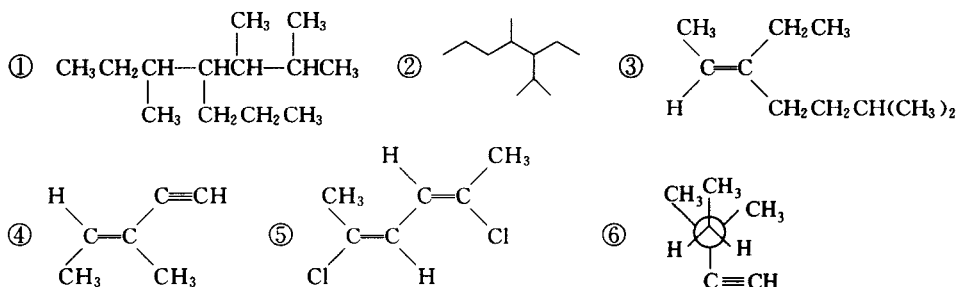


C:  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{CH}(\text{CH}_3) & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & \text{C}=\text{C} & & \text{C}=\text{C} & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$  Z,Z-4-甲基-2,5-庚二烯

②  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{CH}(\text{CH}_3) & & \text{H} \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & \text{C}=\text{C} & & \text{C}=\text{C} & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$  有旋光性

### 三、习 题

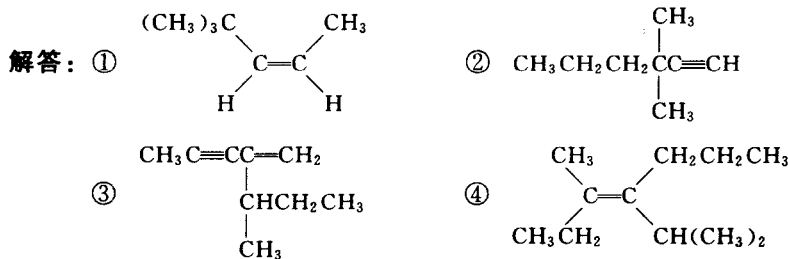
【习题 1-1】 用系统命名法命名下列化合物。



解答: ① 2,3,5-三甲基-4-丙基-庚烷 ② 2,4-二甲基-3-乙基庚烷  
③ (E)-6-甲基-3-乙基-2-庚烯 ④ (E)-3-甲基-3-戊烯-1-炔  
⑤ 2(Z), 4(E)-2,5-二氯-2,4-己二烯 ⑥ 3,3-二甲基-1-戊炔

【习题 1-2】 写出下列化合物的结构。

① 顺-4-甲基-2-戊烯 ② 3,3-二甲基-1-己炔  
③ 2-仲丁基-1-戊烯-3-炔 ④ (Z)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯



【习题 1-3】 排列下列基团的优先次序。

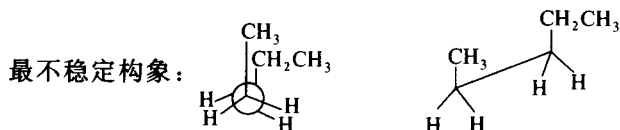
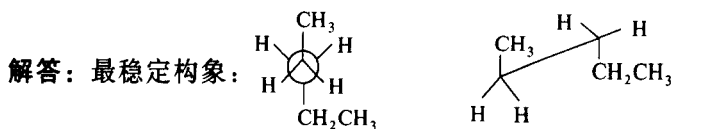
①  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$

②  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{NH}_2$

解答: ①  $-\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{OH}$

②  $-\text{NO}_2 > -\text{NH}_2 > -\text{C}\equiv\text{N} > -\text{CH}_2\text{NH}_2$

【习题 1-4】 写出围绕戊烷  $\text{C}_2 \sim \text{C}_3$   $\sigma$  键旋转的最稳定构象和最不稳定构象。用 Newman 投影式和透视式表示。



【习题 1-5】 下列各组化合物属于哪类异构。

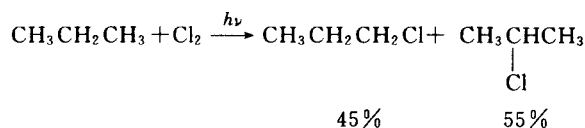
- ① 3-己烯和 2-己烯
- ② (Z)-2-己烯和 (E)-2-己烯
- ③ 2-甲基-2-丁烯和 1-戊烯

解答：① 官能团位置异构

② 顺反异构

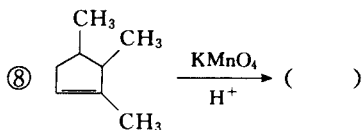
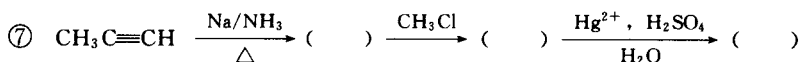
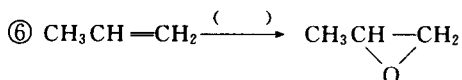
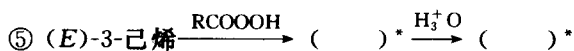
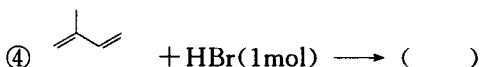
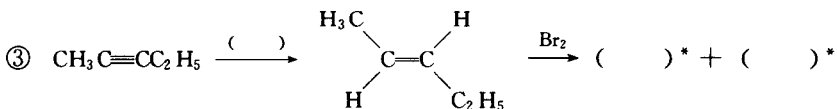
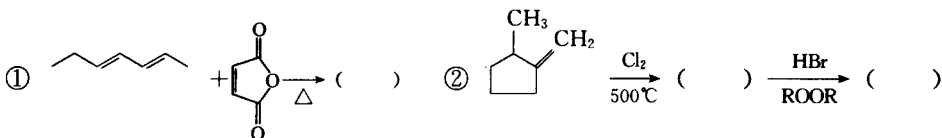
③ 碳架异构

【习题 1-6】 写出下列反应的活性中间体，并指出反应机理类型。



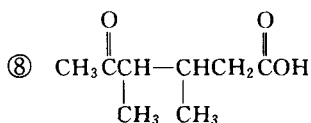
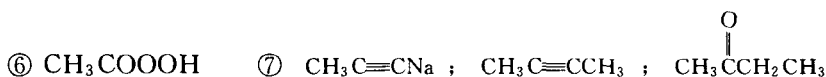
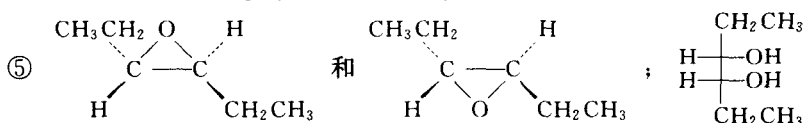
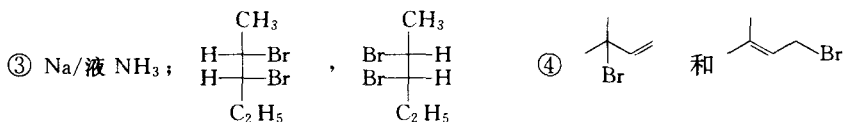
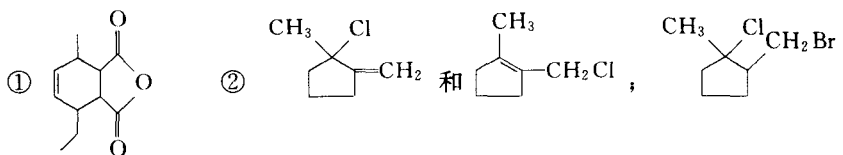
解答： $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  和  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ ；自由基取代

【习题 1-7】 完成下列反应（带\* 的写出构型）。





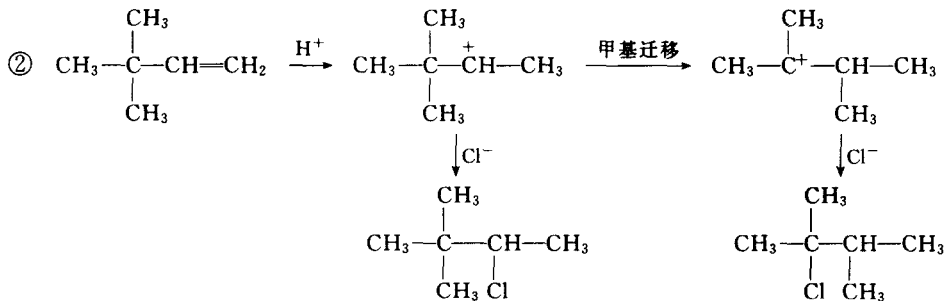
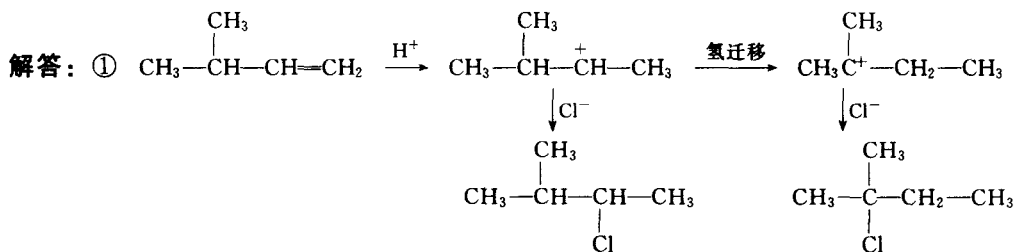
解答:



【习题 1-8】 用反应机理解释:

① 3-甲基-1-丁烯与  $\text{HCl}$  加成时得到两种产物, 分别为 2-氯-3-甲基丁烷和 2-氯-2-甲基丁烷。

② 3,3-二甲基-1-丁烯与  $\text{HCl}$  加成时, 得到两种产物, 分别为 3-氯-2,2-二甲基丁烷和 2-氯-2,3-二甲基丁烷。



【习题 1-9】 异丁烯溶于含有强酸的甲醇中, 有叔丁基甲基醚生成, 写出反应机理并解释。

