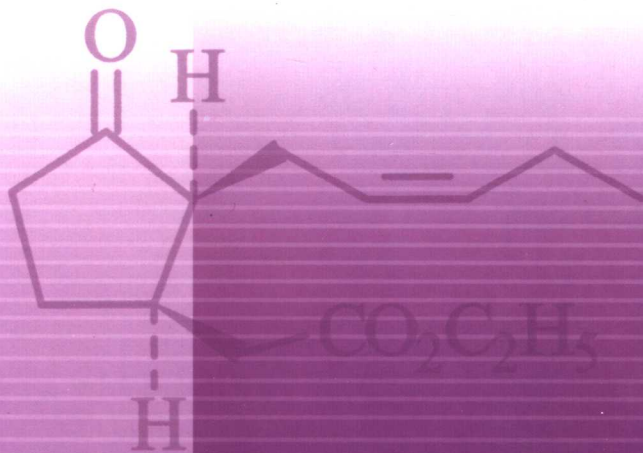


张力学 © 主编

大学有机化学基础

习题与考研题解



大学有机化学基础

习题与考研题解

张力学 ◎ 主编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

大学有机化学基础习题与考研题解/张力学主编. —上海:华东理工大学出版社, 2006. 6

ISBN 7 - 5628 - 1894 - 0

I. 大... II. 张... III. 有机化学—高等学校—习题 IV. O62 - 44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 047401 号

封面上的分子结构式茉莉酮酸甲酯是茉莉花的主香成分,其对映异构体和另两个非对映异构体则是无臭或仅有很淡的茉莉花香味的。

大学有机化学基础习题与考研题解

.....

主 编 / 张力学

责任编辑 / 陈新征

封面设计 / 王晓迪

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www. hdlgpress. com. cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787×1092 1/16

印 张 / 25.25

字 数 / 613 千字

版 次 / 2006 年 6 月第 1 版

印 次 / 2006 年 6 月第 1 次

印 数 / 1—4050 册

书 号 / ISBN 7 - 5628 - 1894 - 0/O · 170

定 价 / 34.50 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社储运部调换)

内 容 提 要

本书由两篇组成。第一篇是习题详解,对荣国斌主编的教材《大学有机化学基础(第二版)》全部习题作了详尽解答,重视释疑解难和归纳,有助于读者拓展课本知识,形成知识体系,在各种考试中游刃有余。第二篇是有机化学考研试题与解答,从中国科学院与一些重点大学的历年考研题中精选出约 400 道题,分选择题和简答题、完成反应式题、机理题、合成题、结构推断题五大类型列出,给出参考答案,以利于读者有针对性地复习和自我检测。本书可作为《大学有机化学基础(第二版)》的配套用书,供理工农医与师范院校师生使用,也可供有志报考研究生者作为有机化学复习用书。

前 言

习题教学是有机化学整个教学过程的重要环节。我们在多年有机化学教学中对此深有体会。近5年我们选用荣国斌教授编著的《大学有机化学基础》作为教材,该书内容丰富,特别新颖,很受学生喜爱。该书习题量大,对国内外著名教材的题目兼收并蓄,如羧酸酸性强弱比较就列出20多道习题,很多题目给人耳目一新的感觉。现在国内教科书大都有配套的习题解答,学生纷纷要求该书也配有习题解答;另外,我们20余年来辅导学生考研积累了丰富的资料,有很多心得,就萌生了将习题解答和考研真题(含参考答案)合并编写一本书的想法,得到了华东理工大学出版社和荣国斌教授的鼎力支持,终于如愿出版本书。

本书由两篇组成。第一篇是习题详解,有以下特点:

(1) 解答详尽,如有的方程式题标出机理,合成题给出多种路线,结构推断题逐步分析,便于读者自学。

(2) 重视释疑解难,拓展课本知识。

(3) 注意归纳,让读者触类旁通,形成知识体系。

(4) 除解答《大学有机化学基础(第二版)》全书题目外,补充了一些经典题目,帮助读者提高解题能力,使之在各种考试中游刃有余。

第二篇是有机化学考研试题与解答。这部分分为5章:选择题和简答题、完成反应式题、机理题、合成题、结构推断题。该部分题目系从中国科学院和一些重点大学历年考研试题中精选出来,每道题给出参考答案,以便于读者有针对性地复习和自我检测。中科院考题涉及面广,对报考各高校和研究所的考生都有参考价值。因此本书对广大读者学习有机化学、复习迎考都是十分有意义的。

不管是习题还是考研真题,编者给出的答案往往是众多答案中的一种,仅供参考。编者欢迎读者提出更胜一筹的解答。

本书由温州大学张力学主编。参加第一篇编写的为吴华悦(1至2章)、钟平(3至4章)、张兴国(5至6章)、张小红(7至8章)、黄小波(9至10章)、刘妙昌(11至12章)、张力学(13至25章),第二篇由张力学编写。全书由张力学统稿。

限于编者水平,书中差错在所难免,敬祈读者批评指正。

编 者·

2006年4月

目 录

第一篇 《大学有机化学基础(第二版)》习题详解	(1)
1 有机结构理论和有机反应方程式	(3)
2 烷烃和环烷烃	(16)
3 立体化学	(27)
4 质谱	(36)
5 烯烃	(40)
6 紫外-可见吸收光谱和红外吸收光谱	(55)
7 炔烃	(61)
8 核磁共振谱	(68)
9 苯系芳香族化合物和芳香性	(74)
10 苯的化学反应	(82)
11 杂环化合物	(89)
12 卤代烃	(104)
13 醇和酚	(122)
14 醚和环氧化物	(135)
15 醛和酮	(142)
16 羧酸	(171)
17 羧酸衍生物	(183)
18 含氮化合物	(202)
19 周环反应	(226)
20 糖	(234)
21 氨基酸、肽和蛋白质	(248)
22 核酸	(257)
23 类脂化合物	(259)
24 代谢有机化学	(266)
25 有机合成设计	(269)
第二篇 有机化学考研试题与解答	(277)
一、选择题与简答题	(279)
二、完成反应式题	(304)
三、机理题	(331)
四、合成题	(358)
五、结构推断题	(380)

第一篇

大学有机化学基础

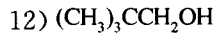
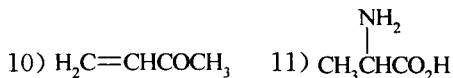
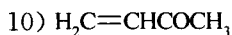
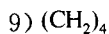
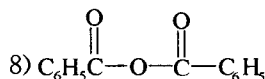
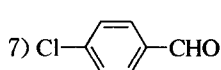
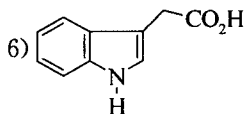
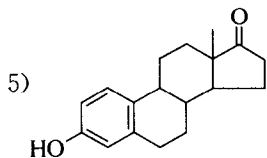
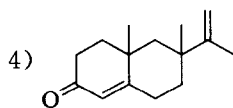
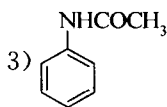
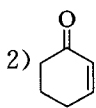
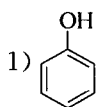
习题详解

(第二版)



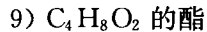
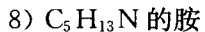
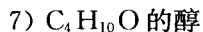
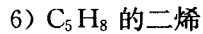
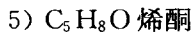
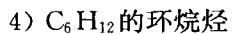
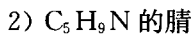
有机结构理论和有机反应方程式

1-1 指出下列每个分子中存在的官能团类型。

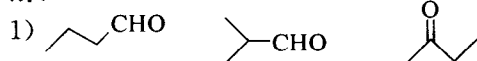


解: 1) 羟基, 苯环 2) 羰基, 双键 3) 苯环, 酰氨基 4) 羰基, 双键 5) 羟基, 苯环, 羰基 6) 羧基, 芳杂环(吲哚环) 7) 苯环, 醛基, 卤素 8) 酸酐基, 苯环 9) 无 10) 双键, 羰基 11) 氨基, 羧基 12) 羟基

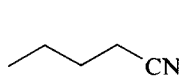
1-2 给出符合要求的各个分子式所代表的结构式。



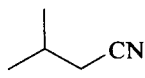
解:



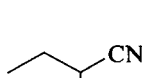
2) 4种丁基分别连CN, 为



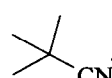
A



B



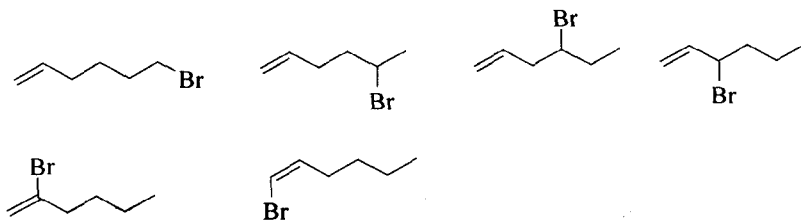
C



D

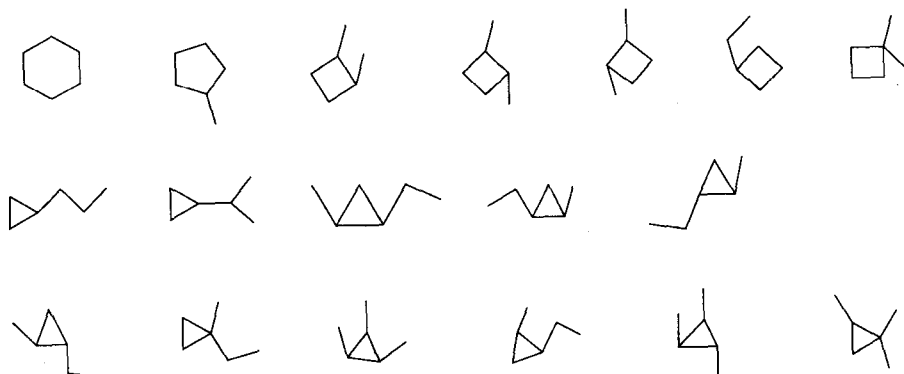
第三章将学到 C 有对映异构体, 以下大多仅写构造异构体, 不涉及立体异构体。

3)

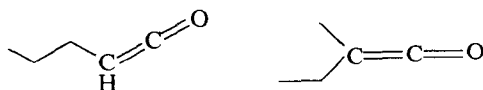


双键位置可移动, 羟基还可有支链, 故有很多合乎要求的结构式。

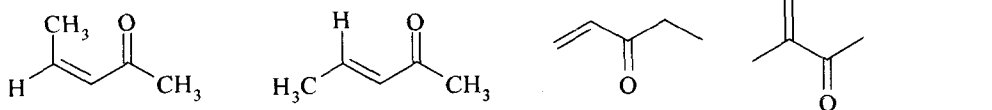
4) 从环己烷到取代环丙烷, 再加上立体异构体, 有:



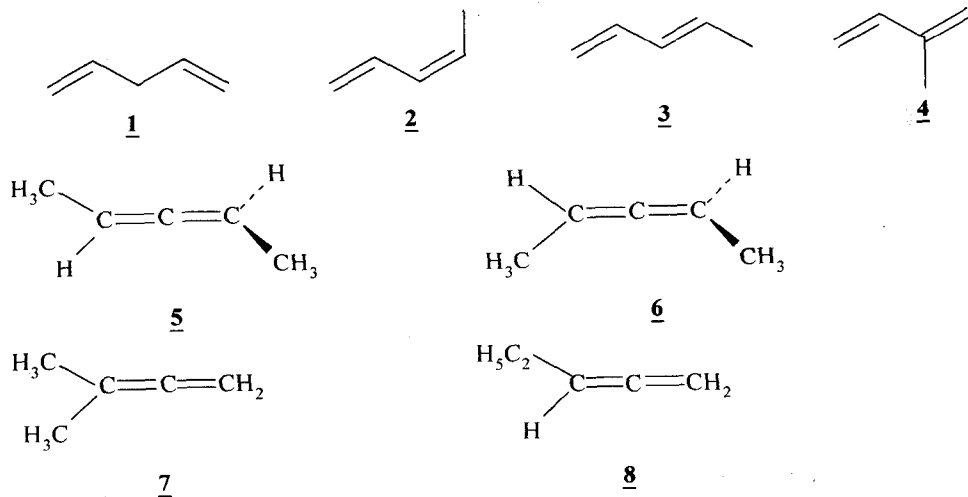
5) $C=C=O$ 类化合物叫烯酮。



分子中同时有烯键与酮羰基的化合物还有:

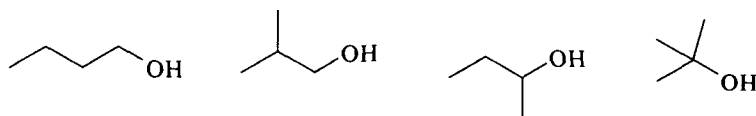


6)

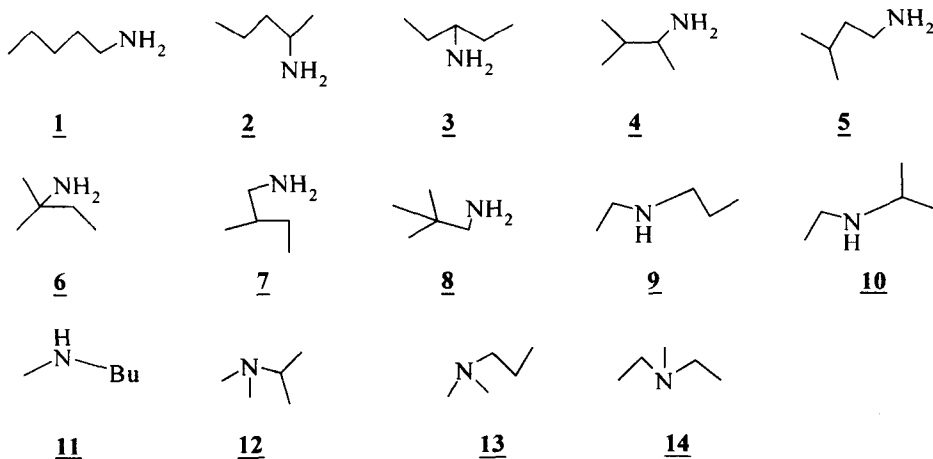


5、6、7、8 为累积二烯烃；2、3、4 为共轭二烯烃，1 为孤立二烯烃。已含立体异构体。

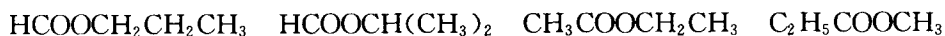
7) 4 种丁基分别连羟基，与 2) 类似。



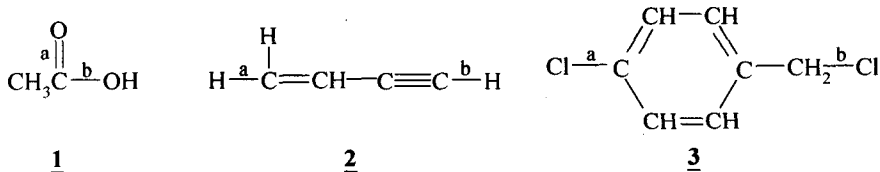
8) 伯仲叔胺均可，很多。1 至 8 是伯胺，9 至 11 是仲胺(11 的 Bu 基有 4 种)，12 至 14 是叔胺。



9) 酸有三种：甲酸、乙酸、丙酸，醇的部分相应连着丙基或异丙基、乙基、甲基。



1-3 在下列各个化合物中标出的两根键中哪个更短，为什么？

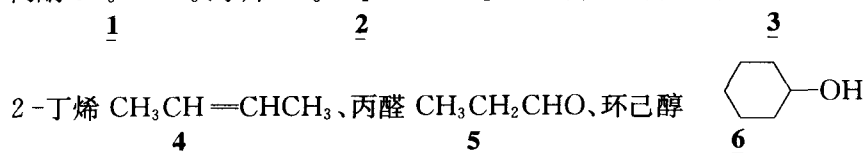


解：1 $a < b$ 。 2 $b < a$ 。 3 $a < b$ 。

如果键两端原子相同，则键长为三键 $<$ 双键 $<$ 单键。该规律的本质是看原子杂化状态。
 $\text{C}(sp^2 \text{ 杂化})-\text{H}$ 比 $\text{C}(sp^3 \text{ 杂化})-\text{H}$ 短， $\text{C}(sp^2 \text{ 杂化})-\text{Cl}$ 比 $\text{C}(sp^3 \text{ 杂化})-\text{Cl}$ 短。

1-4 下列 6 个化合物中哪些是同分异构体？各含有什么官能团？

丙酮 CH_3COCH_3 、丁烯 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、4-己烯-2-醇 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

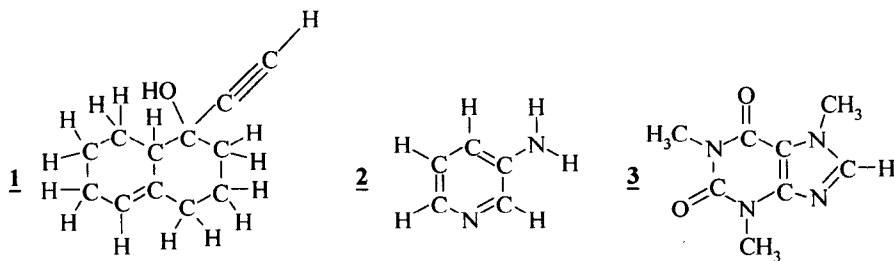


解: 1, 5; 2, 4; 3, 6 分别是同分异构体。

1, 5 都有羰基; 2, 4 都有双键; 3, 6 都有羟基, 3 还有双键。

1-5 指出:

- 1) 化合物 1 中以 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化的碳原子, 非极性的键和极性的键, 何者极性最大?
- 2) 化合物 2 中 C—N—H 和 C—N—C 的键角及两个氮原子的杂化态。
- 3) 咖啡因分子 3 的 Lewis 电子结构式, 环上各个原子的杂化状态, 可能存在的未成键电子和分子中存在的 σ 键及 π 键。

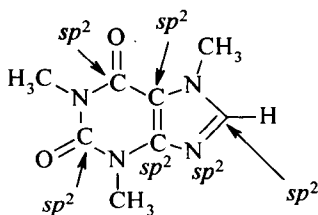


解: 1) 炔键两个碳 sp 杂化, 烯键两个碳 sp^2 杂化, 其余碳 sp^3 杂化。

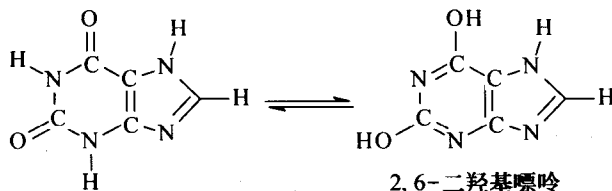
碳-氧和炔碳-氢、氧-氢键极性。碳碳三键键能最大。O—H 键极性最强。

2) $\angle CNH=109^\circ$, sp^3 ; $\angle CNC=120^\circ$, sp^2 。

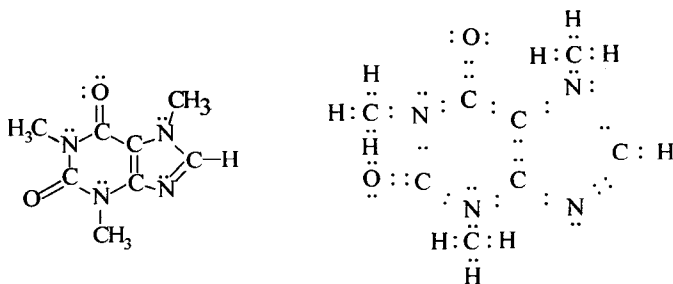
3) 双键碳氮、碳氧的碳、氮是 sp^2 杂化。



两个环上已标明 6 个原子 sp^2 杂化; 当两个环共平面时, 其他三个氮原子也是 sp^2 杂化的。如



另三个氮原子上虽然连甲基, 但环上原子仍共平面, 可认为都是 sp^2 杂化。



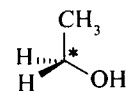
单键是 σ 键,双键分别为 σ 键和 π 键。氮一对孤对电子,氧两对孤对电子,电子式见上页。

1-6 指出:

- 1) CH_3OCH_3 中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的键角和氧原子的杂化态;
- 2) CH_3NH_2 中 $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 的键角和氮原子的杂化态;
- 3) $\text{CH}_3^*\text{CH}_2\text{OH}$ 中以 $*$ C为中心的空间线键结构式;
- 4) NaOCH_3 中的共价键和离子键。

解: 1) 脂肪醚 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 112° , sp^3 杂化;

2) $\text{C}-\text{N}-\text{H}$ 112.9° , sp^3 杂化;

3)  $*$ C 有两种可能,一种表示 C-14,一种表示手性碳。本题属于前者。

4) 甲醇钠共价键是 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}$, 离子键是 O^-Na^+ 。

1-7 下面各组分子中哪根标出的键极性更大? 用 δ 指出键的极性及其相对强弱。

- 1) $\text{HO}-\text{CH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_3$; 2) $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{H}-\text{Cl}$; 3) $\text{H}_3\text{C}-\text{Li}$ 和 $\text{HO}-\text{Li}$

解: 1) $\overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_3 > \text{H}_3\text{C}-\overset{\delta+}{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$ 2) $\overset{\delta-}{\text{H}_3\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{H}} < \overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}}$

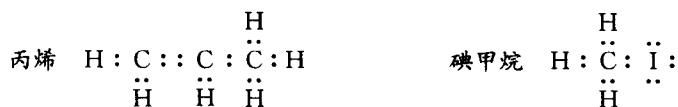
3) $\overset{\delta-}{\text{H}_3\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{Li}} < \overset{\delta-}{\text{O}}-\overset{\delta+}{\text{Li}}$

注:部分正负电荷的符号 δ 是与+、-并排的,即 $\delta+(\delta-)$ 的+(-)不标在 δ 的右上角。

键的极性大小由两端原子电负性差值决定,差值越大,键极性越大。类似题目为判断分子有无极性,标出偶极矩方向。

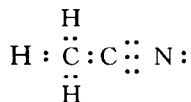
1-8 解释:

- 1) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ 的偶极矩比 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 小; CH_3F 的偶极矩比 CH_3Cl 小。
- 2) CH_3OH 中 $\text{O}-\text{H}$ 键上的氢比 $\text{C}-\text{H}$ 键上的氢活泼。
- 3) 用分子轨道理论能解释氧气有顺磁性(即有自旋相同的未配对电子存在),而共价键理论却难以说明。
- 4) NaCl 溶于水而不溶于乙醚。
- 5) 甲醇 CH_3OH 比丁醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 在水中的溶解性大。
- 6) NF_3 的极性和碱性比 NH_3 小。
- 7) 比 H_3O^+ 强的酸是强酸,强酸的共轭碱是弱碱,弱酸的共轭碱一定是强碱吗?
- 8) 丙烷、氯乙烷和乙醇的分子大小和形状相仿,但沸点分别为 -42°C 、 12°C 和 78°C 。

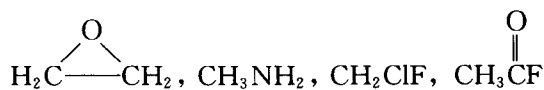


1-10 给出乙腈 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ 的 Lewis 电子结构式, 氮原子上各有多少成键电子和未成键电子? 两个碳原子各处于什么杂化态?

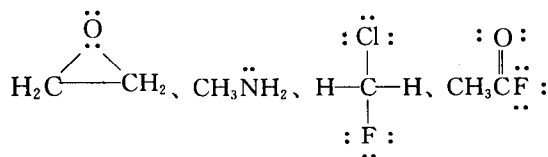
解: 氮上三个成键电子, 一对未成键电子, 甲基、氰基碳分别为 sp^3 、 sp 杂化。



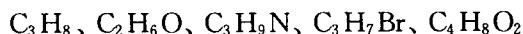
1-11 指出下列 Kekulé 分子结构式中某些原子上存在的非键电子:



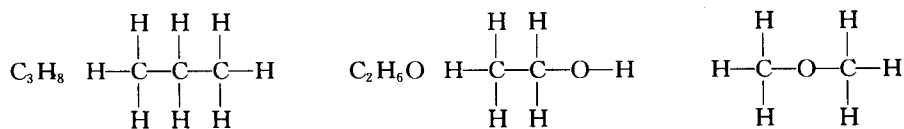
解: 环氧乙烷的氧上两对, 甲胺氮上一对, 氟氯甲烷的氟氯各三对, 乙酰氟的氧两对、氟三对。



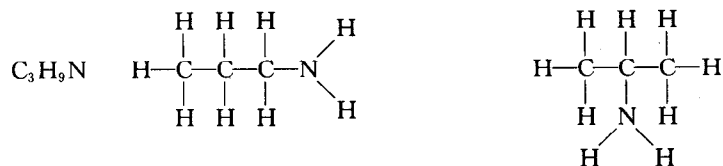
1-12 写出符合下列各分子式的各种 Kekulé 结构式。

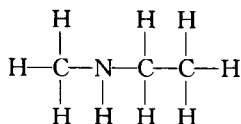
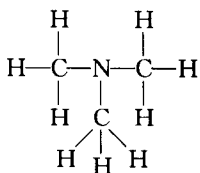


解: C_3H_8 只一种, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 有乙醇、二甲醚两种。

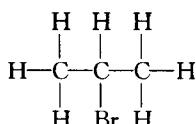
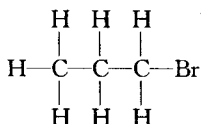


$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ 有丙胺、2-丙胺、甲乙胺、三甲胺。

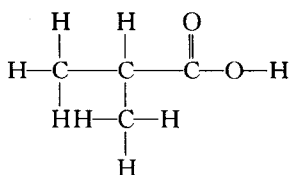
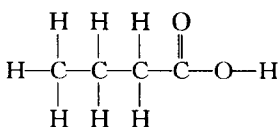




$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 有 1-溴丙烷、2-溴丙烷。

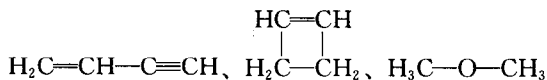


$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 有酸和酯,酯见习题 1-2 中 9),酸为丁酸、异丁酸;有 1,2-环丁二醇,1,3-环丁二醇,1-甲基-1,2-环丙二醇,3-甲基-1,2-环丙二醇以及有碳环的二醚、1,4-二氧六环,1,2-二氧六环,1,3-二氧六环,有碳氧五元、四元、三元环的;环内的氧可有一或两个。还有烃基含双键的二元醇(醚)、有羟基的醚(注意羟基不与 $\text{C}=\text{C}$ 相连);还有醛酮羰基与羟基(或醚键氧原子)隔开的化合物,如 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (除酸类外结构式略)。



10

1-13 下列分子中的各个键是以何种杂化轨道重叠而成的?



解: 1) 乙烯基乙炔两个烯碳 sp^2 , 两个炔碳 sp 。

2) 环丁烯两个烯碳 sp^2 , 其余两个碳 sp^3 。

3) 二甲醚的碳 sp^3 。

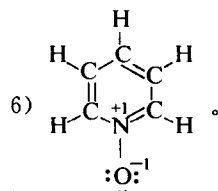
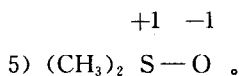
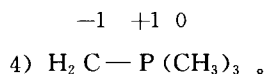
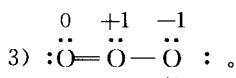
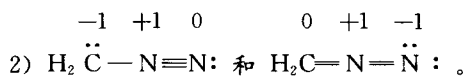
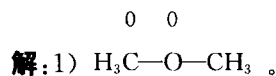
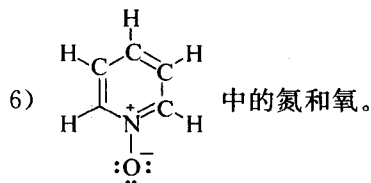
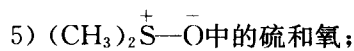
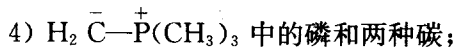
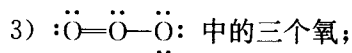
1-14 丙二烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 分子中有两个相邻的双键,指出这两种碳原子的杂化状态。

解: 两头碳是 sp^2 , 中间碳是 sp 杂化。

1-15 给出下列各个分子中所指定的原子上的形式电荷。

1) $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ 中的碳和氧;

2) $\text{H}_2\ddot{\text{C}}-\text{N}\equiv\text{N}:$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\ddot{\text{N}}:$ 中的碳和两个氮;



题目中 2)、3) 指定原子上有带正负电荷的一般会标出。如果题目标出来了, 答题就很方便, 没标电荷的形式电荷为零, 标“+”的形式电荷为 +1, 标“-”的形式电荷为 -1。

看指定原子是电中性的还是带电荷的公式如下:

形式电荷值 = 应有价电子数 - 成键电子数的一半 (键的数目) - 非键电子数。非键电子即未成键电子、孤对电子、未共享电子。

(1) 氮原子

连三个价键一定是电中性的; 连四个价键一定带 1 个正电荷; 连两个价键有两种可能, 1 个正电荷或 1 个负电荷。

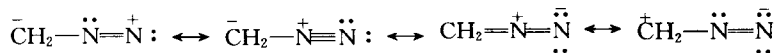
(2) 氧原子

氧原子连两个价键一定是电中性的; 连三个价键一定带 1 个正电荷; 连一个价键可能带 1 个正电荷也可能带 1 个负电荷。

(3) 碳原子

碳原子连四个价键一定是电中性的; 连三个价键可正可负。

例如重氮甲烷的表示法:



简单的时候一看就知道, 不用算。看是否符合八隅体或计算形式电荷, 都要用到未成键电子。

1-16 将下列各化合物分为 Lewis 酸和 Lewis 碱两部分, 指出各个分子中可能存在的未成键电子。

