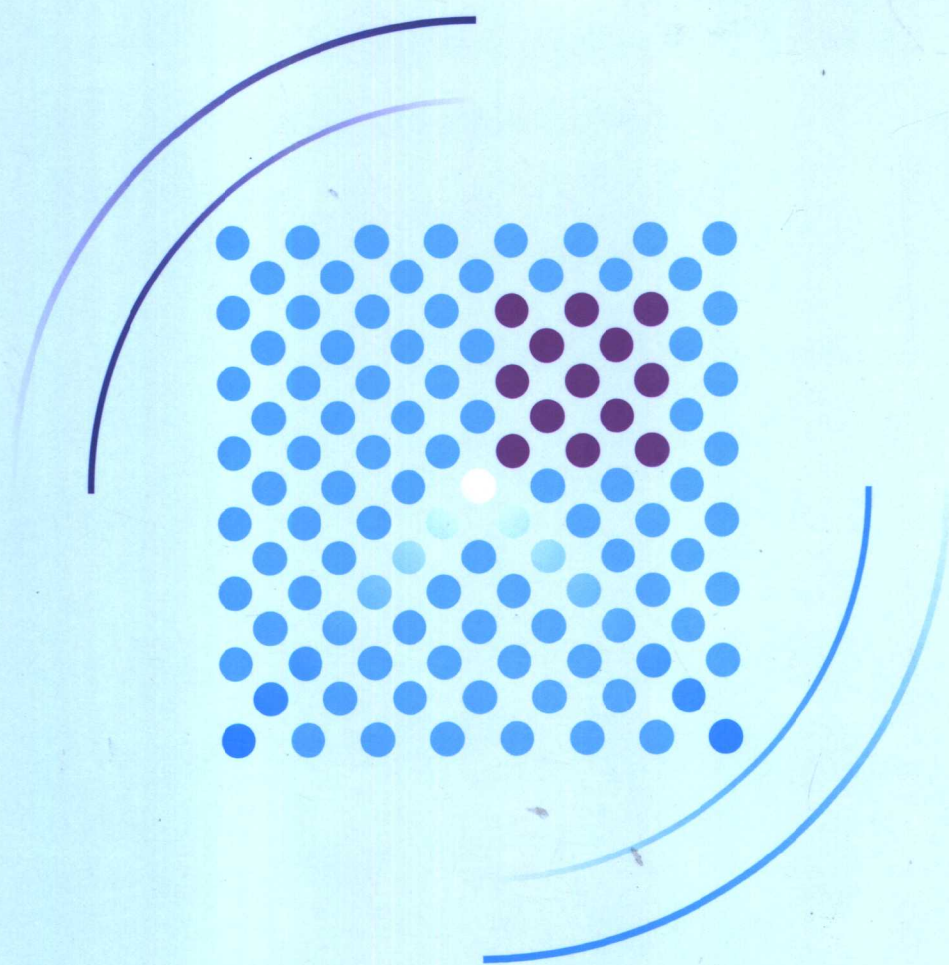


简明基础有机化学—— 重点归类习题精选与解答

主编 张 岐 林 强



原子能出版社

062-1-
4

简明基础有机化学

—重点归类、习题精选与解答

主编 张 岐 林 强

编写 张 岐 林 强 屈淑玉 尹学琼 陈泽林

原子能出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

简明基础有机化学—重点归类、习题精选与解答 / 张岐, 林强主编.

—北京: 原子能出版社, 2001.6

ISBN 7-5022-2412-2

I. 简… II. ①张… ②林… III. 有机化学—高等学校—教学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 032321 号

内 容 简 介

本书按常见的通用有机化学教科书的顺序编排, 共二十二章。每一章分三个部分: 第一部分为应掌握的基本概念; 第二部分习题精选; 第三部分习题参考解答。

重点与概要部分指出了学生应理解、掌握的基本知识点 (包括反应机理), 学生可围绕这些基本知识点展开复习, 同时为方便记忆, 对相应类型化合物的制备与性质 (反应) 进行了归纳总结; 而反应机理则在相应的习题与解答中得以体现。

本书供各大专院校化学及相关专业学生、考研者参考使用。

原子能出版社出版 发行

责任编辑: 张 梅

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

北京朝阳科普印刷厂印刷 新华书店经销

开本: 787×1092mm1/16 印张 16.375 字数 400 千字

2001 年 12 月北京第 1 版 2001 年 12 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—800

定 价: 48.00 元

前 言

教授和学习有机化学课程的师生几乎都有这样的共识：要学好有机化学必须在理解的基础上学会灵活应用，这样才能做到融会贯通。对大多数学生而言，理解并不困难，但要很好掌握和巩固这些知识，最简单、最有效的方法是多做习题。本书的编写旨在通过这套练习，达到较好掌握、巩固有机化学知识的目的。

本书按常规有机化学教科书编排，共二十二章。每一章分三个部分：(I)应掌握的基本概念；(II)习题；(III)习题参考解答。在(I)中重点指出学生应理解、掌握的基本知识点（包括反应机理）和相应类型化合物的制备与性质(反应)。为简单明了，基本知识点未作进一步的展开；但作为对所学内容的归纳总结，(I)中给出了相应类型化合物的制备与性质；反应机理可在解答相关的习题中得到加深理解。

编者在教学基础上收集、参考了大量国家重点院校、国外院校和考研的习题，涉及面较宽，部分习题难度较大，使用时可作必要的取舍。

在编写过程中，袁承业院士、韩才元教授提出了许多宝贵意见，在此表示衷心的感谢。由于编者水平所限，难免有不妥甚至谬误之处，恳请有关专家与读者批评指正。

编 者

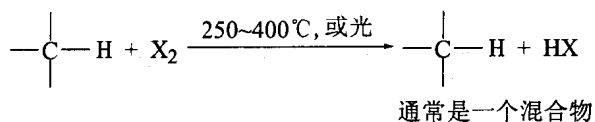
2001年2月18日于海南大学

目 录

第一章 烷烃	
I 重点与概要	1
II 习题部分	2
III 参考解答	3
第二章 烯烃	
I 重点与概要	7
II 习题部分	9
III 参考解答	12
第三章 环烷烃	
I 重点与概要	18
II 习题部分	19
III 参考解答	20
第四章 炔烃	
I 重点与概要	24
II 习题部分	25
III 参考解答	26
第五章 共轭双烯与紫外光谱	
I 重点与概要	29
II 习题部分	30
III 参考解答	31
第六章 核磁共振谱与红外光谱	
I 重点与概念	36
II 习题部分	37
III 参考解答	39
第七章 苯及同系物	
I 重点与概念	42
II 习题部分	45
III 参考解答	49
第八章 立体化学	
I 重点与概念	56
II 习题部分	57
III 参考解答	60
第九章 卤代烷、亲核取代与消去反应	
I 重点与概要	65
II 习题部分	66

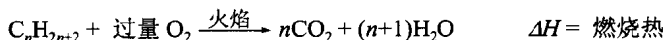
III 参考解答	71
第十章 醇	
I 重点与概念	79
II 习题部分	82
III 参考解答	84
第十一章 酚	
I 来源与性质	88
II 习题部分	90
III 参考解答	92
第十二章 醚	
I 重点与概念	96
II 习题部分	97
III 参考解答	102
第十三章 醛和酮	
I 重点与概念	105
II 习题部分	110
III 参考解答	115
第十四章 羧酸与羧酸衍生物	
I 重点与概念	124
II 习题部分	132
III 参考解答	138
第十五章 双官能团化合物	
I 应掌握的基本概念	149
II 习题部分	149
III 参考解答	157
第十六章 含氮化合物	
I 重点与概念	171
II 习题部分	175
III 参考解答	181
第十七章 多核芳烃及非苯芳烃	
I 概念、制备与性质	195
II 习题部分	199
III 参考解答	202
第十八章 杂环化合物	
I 应掌握的重要概念、来源与性质	209
II 习题部分	212
III 参考解答	215
第十九章 周环反应	
I 应掌握的基本概念	222

II 习题部分	222
III 参考解答	224
第二十章 碳水化合物	
I 应掌握的基本概念	227
II 习题部分	227
III 参考解答	229
第二十一章 氨基酸和蛋白质	
I 应掌握的基本概念	235
II 习题部分	235
III 参考解答	237
第二十二章 萜类和甾族化合物	
I 应掌握的基本概念	242
II 习题部分	242
III 参考解答	244
附表	248

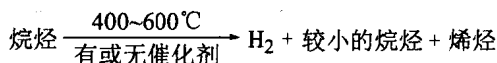


反应活性 $\text{X}_2: \text{Cl}_2 > \text{Br}_2$
 $\text{H}: 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3-\text{H}$

3.2 燃烧



3.3 热解(裂化)

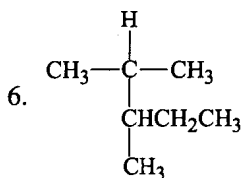
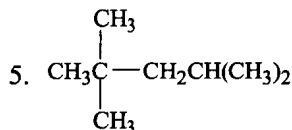
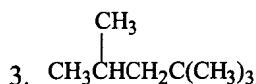
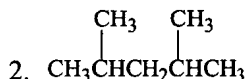


II 习题部分

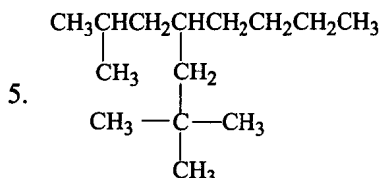
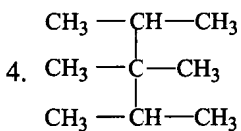
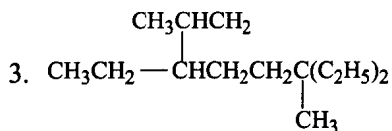
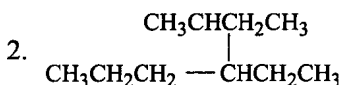
1-1 写出庚烷(C_7H_{16})所有可能的异构体的构造式。

用 IUPAC 命名, 指出其中称为“异”及“新”庚烷的异构体。

1-2 下列构造中, 哪些代表同一烷烃?



1-3 用 IUPAC 命名下列化合物:



标出该小题分子中的碳原子级数

1-4 写出下列化合物的构造式

- 3,4,5-三甲基-4-异丙基庚烷
- 2,4-二甲基-5-仲丁基壬烷
- 6,6-二甲基-5(1,2,2-三甲丙基)十二烷

4. 四甲基丁烷

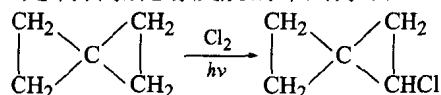
1-5 不用查表, 指出下列各对化合物, 哪一个具有较高的沸点?

1. 正己烷与异己烷; 2. 正戊烷与新戊烷; 3. 己烷与庚烷; 4. 乙烷与氯乙烷。

1-6 分子量为 72 的烷烃，哪一种符合：

1. 只生成一种一氯化物; 2. 生成三种不同的一氯化物; 3. 生成四种不同的一氯化物;
4. 只生成两种二氯化物。

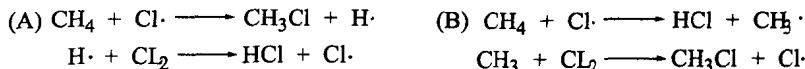
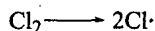
1-7 螺戊烷光照下的氯化反应是制备氯化螺戊烷的常用方法:



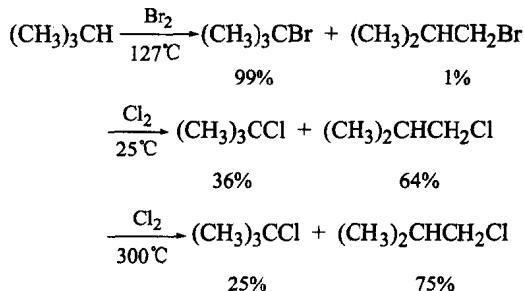
1. 为什么在这种情况下氯化反应是一种可行的制备方法?
2. 写出此氯化反应的反应机理。

1-8 利用键能数据, 计算下面 A 和 B 两种甲烷氯化反应历程中, 每一种链扩展反应的 ΔH 。

估计这两种历程，哪一种在能量上更为有利？



1-9 异丁烷进行卤化反应得到如下结果，试给出一个合理的解释。



1-10 画出 2-甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2,2,3,3-四甲基丁烷绕 C_2-C_3 旋转的近似势能曲线图, 并表明其中占优势的构象。

1-11 1,2-二氯乙烷在不同溫度下的偶極矩如下:

T (K)	223	248	273	298	323
偶极矩(μ)	1.13	1.21	1.30	1.36	1.42

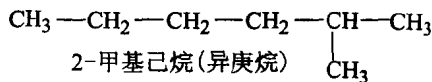
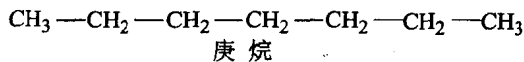
(己烷溶液)

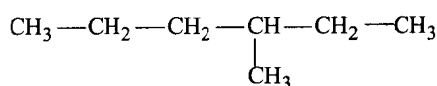
即偶极矩随着温度降低而减少，为什么？

1-12 100 ml 甲烷、乙烷混合气体完全燃烧后得 150 ml 二氧化碳(两种气体在同温、同压下测量), 请计算原混合气体中甲烷、乙烷分别所占的体积。

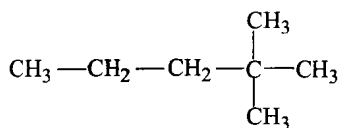
III 参考解答

1-1 共有九种:

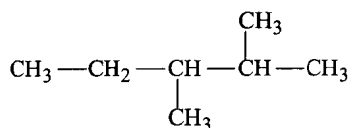




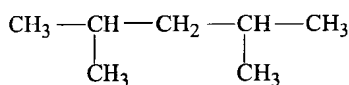
3-甲基庚烷



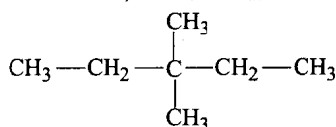
2,2-二甲基戊烷(新庚烷)



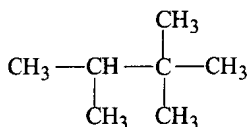
2,3-二甲基戊烷



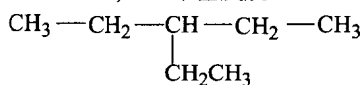
2,4-二甲基戊烷



3,3-二甲基戊烷



2,2,3-三甲基丁烷

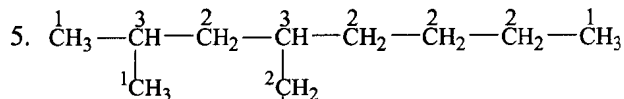


3-乙基戊烷

1-2 1 和 6 2,3-二甲基戊烷; 2 和 4 2,4-二甲基戊烷; 3 和 5 2,2,4-三甲基戊烷

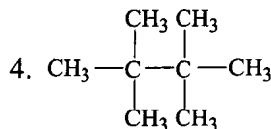
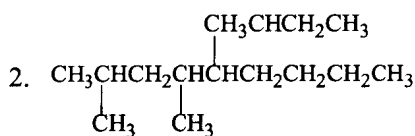
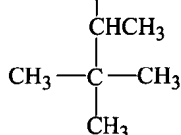
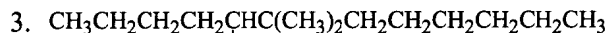
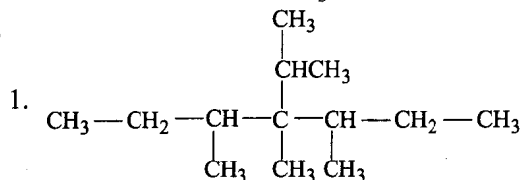
1-3 1. 3-甲基-3-乙基戊烷; 2. 3-甲基-4-乙基庚烷;

3. 3-甲基-3-乙基-6-异丙基辛烷; 4. 2,3,3,4-四甲基戊烷



$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ 2,2-二甲基-4(2-甲丙基)辛烷

1-4



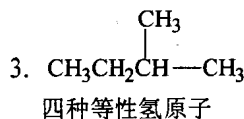
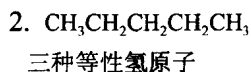
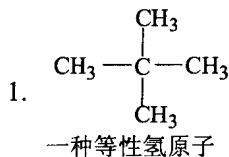
1-5 1. 正己烷 支链烷烃比正构烷烃具有较低的沸点

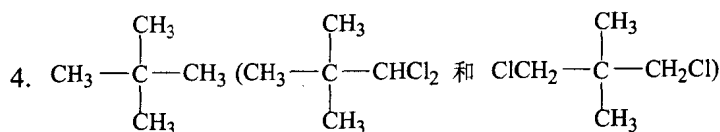
2. 正戊烷 支链烷烃比正构烷烃具有较低的沸点

3. 庚烷 沸点随分子量而增加

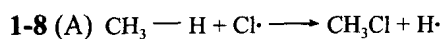
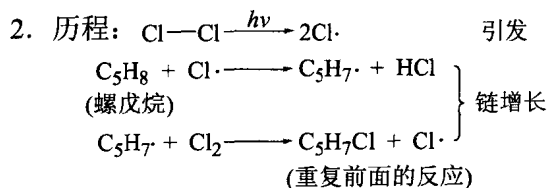
4. 氯乙烷 杂原子具有较高的分子量和较大的极性

1-6

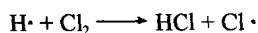




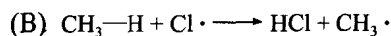
1-7 1. 螺戊烷只有一种等性氢，故只生成一种一氯化物，少量二氯化物可借蒸馏加以除去。



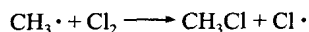
$$\Delta H = 435.4 - 339.1 = +96.3 \text{ kJ/mol (较强的吸热反应)}$$



$$\Delta H = 242.8 - 431.2 = -188.4 \text{ kJ/mol (放热反应)}$$



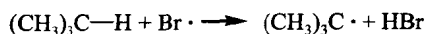
$$\Delta H = 435.4 - 431.2 = +4.2 \text{ kJ/mol (较弱的吸热反应)}$$



$$\Delta H = 242.8 - 33.5 = -96.3 \text{ kJ/mol (放热反应)}$$

第一步是决定反应速度的步骤，从 ΔH 数据可见：(A)的第一步是较强的吸热反应，活化能最低不小于 96.3 kJ/mol。(B)的第一步则很弱，吸热反应活化能仅为 16.7 kJ/mol，故反应按第二种历程进行。

1-9 解：异丁烷的溴化反应第一步是吸热反应，进攻伯-H 比进攻叔-H 的吸热反应更强烈。



$$\Delta H = +11 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = +40 \text{ kJ/mol}$$

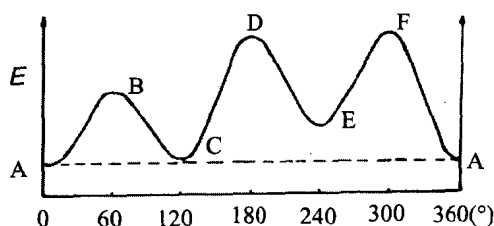
故溴化首先发生在叔-H 上，氯化时，进攻两个位置都是放热反应，故反应选择性要小得多。

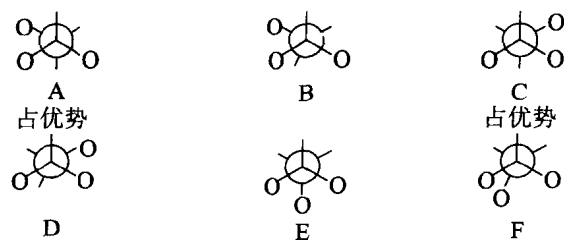
25°C 时，相对活性： $\frac{\text{叔-H}}{\text{伯-H}} = \frac{36}{64/9} \approx 5$

300°C 时，相对活性： $\frac{\text{叔-H}}{\text{伯-H}} = \frac{25}{75/9} \approx 3$

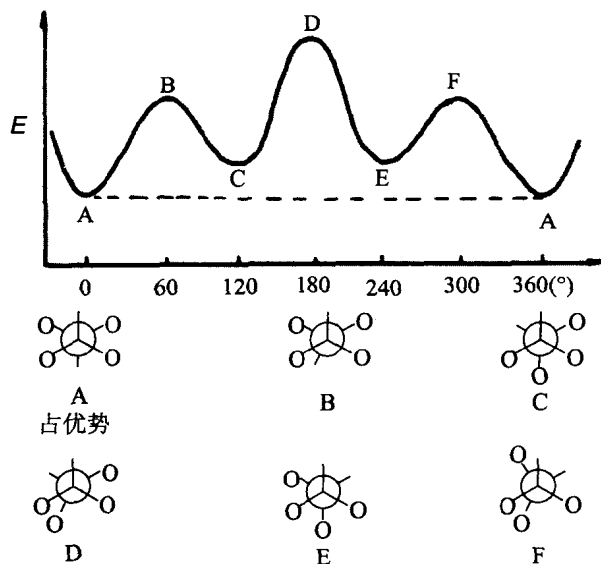
高温下，分子本身具有更高的能量，故高能态反应的百分率增加，产物的分配更接近统计规律[10% $(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ + 90% $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$]

1-10 2-甲基丁烷

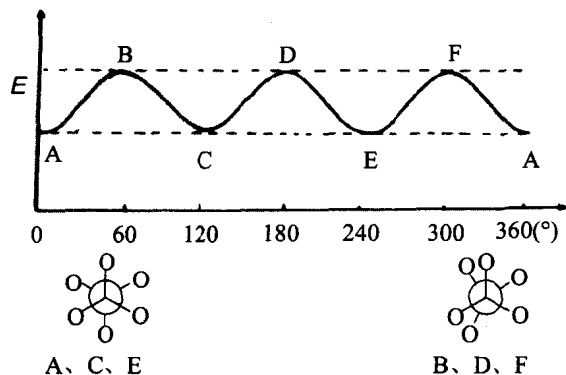




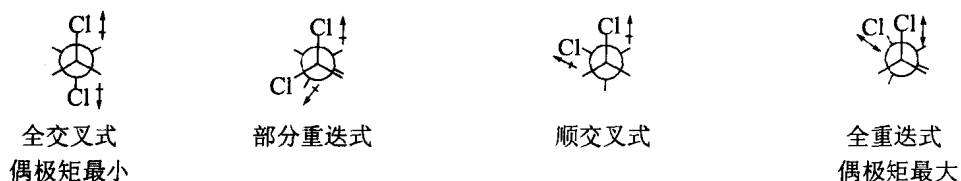
2,3-二甲基丁烷



2,2,3,3-四甲基丁烷



1-11 温度降低，分子的热运动减弱，1,2-二氯乙烷较稳定的构象全交叉式在 1,2-二氯乙烷中占的比例越来越大，全交叉式 C-Cl 键偶极矩的大小相等，方向相反，抵消的结果使偶极矩降低。



1-12 各占 50%，因为 100 ml 甲烷产生 100 ml CO_2 ，100 ml 乙烷产生 200 ml CO_2 ，二者产生 CO_2 的体积之比为 1:2。

第二章 烯 烃

I 重点与概要

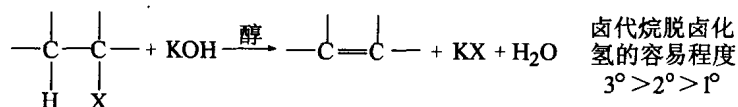
Ia 应掌握的基本概念

- | | | |
|--|------------------------|----------|
| 1. 亲电试剂与亲电加成 | 5. 硼氢化反应 | 9. 氢化热 |
| 2. 不饱和烃的 Baeyer 试验(KMnO ₄ 试验) | 6. 定序规则(Sequence rule) | 10. 正碳离子 |
| 3. 环氧化反应 | 7. Markovnikov 规则 | |
| 4. 臭氧化反应 | 8. 过氧化物效应 | |

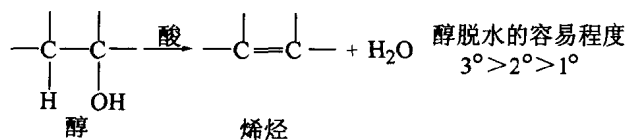
Ib 制备与性质

1 烯烃的制法

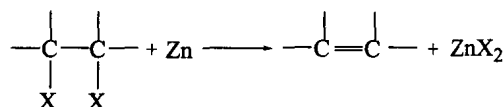
1.1 卤代烷的脱卤化氢



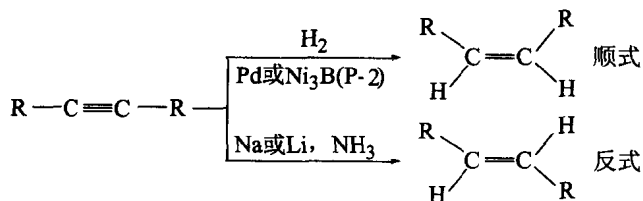
1.2 醇的脱水



1.3 邻二卤代物的脱卤

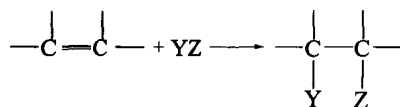


1.4 炔烃的还原

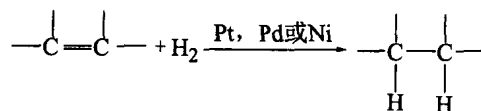


2 烯烃的反应

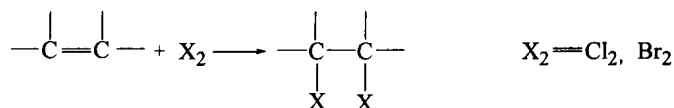
2.1 加成反应



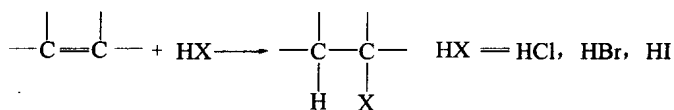
2.1.1 加氢(催化氢化)



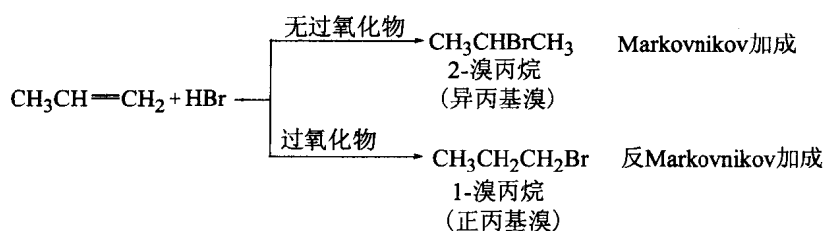
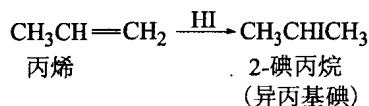
2.1.2 加卤素



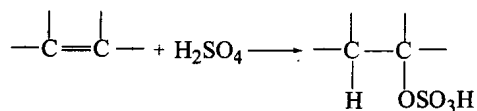
2.1.3 加卤化氢



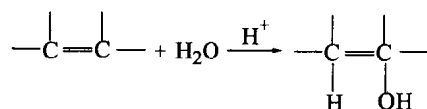
例:



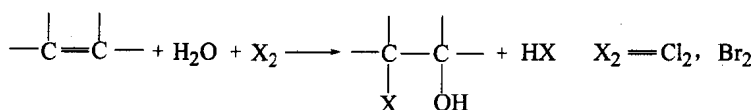
2.1.4 加硫酸



2.1.5 加水(水合作用)



2.1.6 卤醇的形成

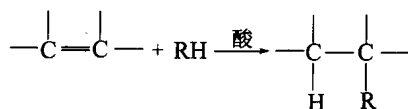


2.1.7 二聚反应

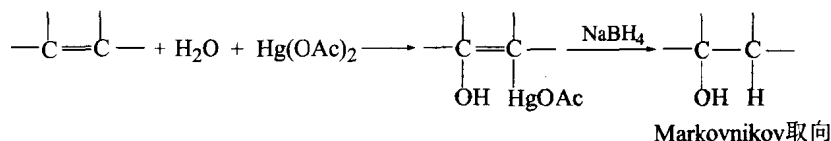
例:



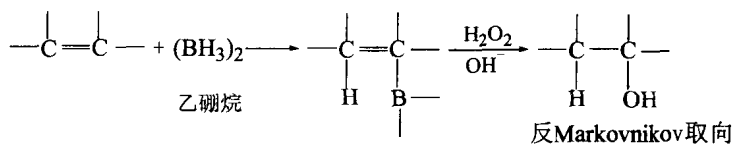
2.1.8 烷基化反应



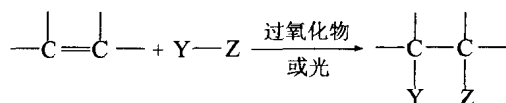
2.1.9 羟汞化-脱汞化反应



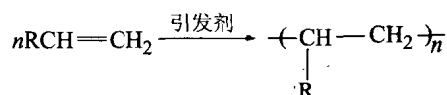
2.1.10 硼氢化-氧化反应



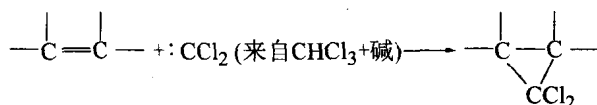
2.1.11 与游离基的加成



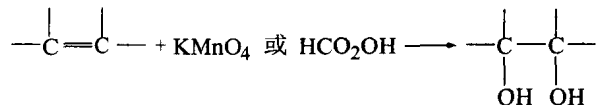
2.1.12 聚合反应



2.1.13 与卡宾的加成

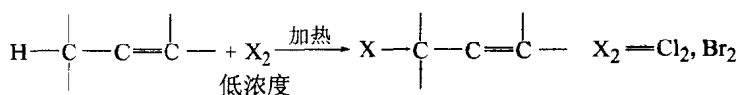


2.1.14 羟基化反应(邻二醇的形成)



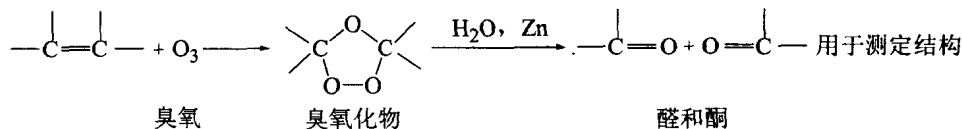
2.2 取代反应

2.2.1 卤代反应(烯丙基型取代反应)



2.3 开裂反应

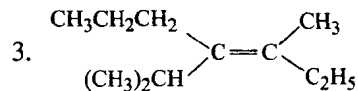
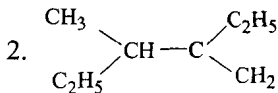
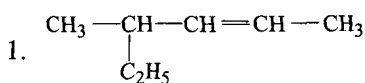
2.3.1 臭氧分解

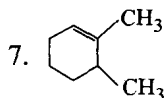
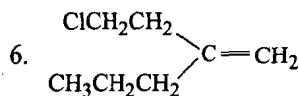
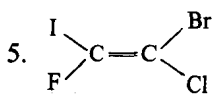
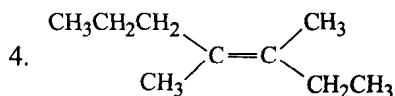


II 习题部分

2-1 写出分子式为 C_6H_{12} 所有烯烃异构体的构造式, 并指出其中哪些异构体存在着顺反异构。

2-2 命名下列化合物, 对立体异构体, 应用“顺”、“反”或“Z”、“E”表明构型。





2-3 写出下列化合物的结构式

1. (Z)-3-乙基-2-庚烯
2. (E)-3-甲基-2-庚烯
3. (Z)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯
4. 3,5,5-三甲基环己烯

2-4 将下列烯烃按稳定性自大到小的顺序排列, 并指出用氢化热可比较其中哪几个烯烃的相对稳定性。

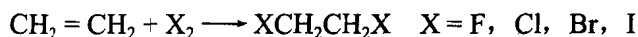
- 反-3-己烯 1-己烯 2-甲基-2-戊烯
顺-2-己烯 2,3-二甲基-2-丁烯

2-5 写出 3-甲基-2-戊烯与下列试剂作用所得产物的结构与名称:

1. H_2 / Pt
2. $\text{NH}_2\text{NH}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$
3. $\text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}$
4. 冷而稀的 KMnO_4
5. 热而浓的 KMnO_4
6. $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{OsO}_4$ (催化量)
7. Br_2 的稀甲醇溶液
8. (1) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 水溶液 (2) $\text{NaBH}_4 / \text{OH}^-$
9. (1) B_2H_6 (2) $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{OH}^-$
10. (1) O_3 (2) Zn 粉/醋酸水溶液
11. $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$
12. HBr
13. HBr / 过氧化物

2-6 写出 1-甲基环己烯与上述试剂反应产物的结构, 必要时表明产物的立体构型。

2-7 用共价键的键能计算下列反应的 ΔH :



并与 C—C 键的键能比较, 说明为什么不能用此反应制备氟化物。

2-8 下表左栏为烃类分子式, 右栏为烃类臭氧化-还原水解产物。试推测烃类的结构。

烃 类	产 物
C_5H_8	$\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{O}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OCH}(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$