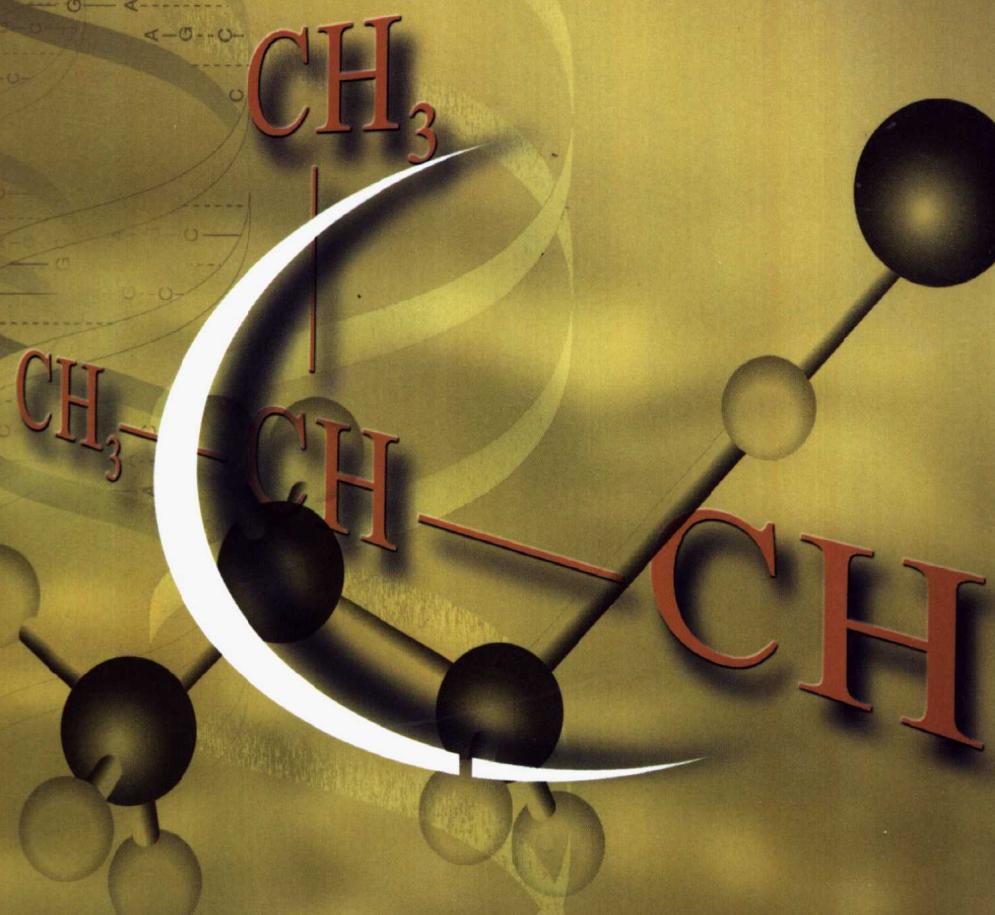


YOUJI HUAXUE XITIJIE

有机化学习题解

张宝申 庞美丽 编



南开大学出版社

有机化学习题解

张宝申 庞美丽 编

南开大学出版社
天津

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题解 / 张宝申, 庞美丽编. —天津: 南开大学出版社, 2004. 3
ISBN 7-310-02063-4

I . 有... II . ①张... ②庞... 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(2004)第 002492 号

出版发行 南开大学出版社

地址: 天津市南开区卫津路 94 号 邮编: 300071

营销部电话: (022)23508339 23500755

营销部传真: (022)23508542

邮购部电话: (022)23502200

出版人 肖占鹏

承 印 天津宝坻第二印刷厂印刷

经 销 全国各地新华书店

版 次 2004 年 3 月第 1 版

印 次 2004 年 3 月第 1 次印刷

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 14

字 数 352 千字

印 数 1—3000

定 价 22.00 元

前　　言

在使用王积涛、张宝申、王永梅、胡青梅所编《有机化学》的过程中，许多学生和教师向编者索要书后的习题答案。为满足读者的需求，我们特编写了这本《有机化学习题解》。为方便学生自学，加深对有机化学基本概念、基本理论、基本反应的理解，提高学生分析和解决问题的能力，作为“有机化学课程学习包”的一部分，本书将起到积极作用。

本书主要由四部分组成：第一部分为各章的要点，包括基本概念、基本理论和基本反应；第二部分为各章的习题；第三部分为各章相应习题答案；第四部分为综合练习及答案。综合练习题分为三组，每一组分别涉及不同的章节，根据学习的进度学生可适时选作。对于各章的习题及综合练习中某些题目可能存在多种解法，但我们在答案中只给出了一种，读者可选择其他解题方法。

限于编者的水平，书中难免会出现错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

本书中某些章节的习题答案，胡青梅教授和王永梅教授曾作过一些前期工作，在此表示感谢。

编　者

2003.10

目 录

第一部分 各章要点和习题

第一章 绪论.....	3
一、要点.....	3
二、习题.....	3
第二章 烷烃.....	5
一、要点.....	5
二、烷烃的反应.....	6
三、自由基卤代历程.....	6
四、习题.....	7
第三章 烯烃.....	8
一、要点.....	8
二、烯烃的反应.....	9
三、烯烃加成历程.....	10
四、烯烃的制备.....	11
五、习题.....	11
第四章 炔烃和二烯烃.....	13
一、要点.....	13
二、炔的反应.....	14
三、共轭双烯的反应.....	15
四、1,2 和 1,4 加成历程.....	15
五、炔的制备.....	15
六、习题.....	15
第五章 脂环烃.....	18
一、要点.....	18
二、脂环烃的反应.....	19
三、习题.....	19
第六章 芳烃.....	21
一、要点.....	21
二、苯及衍生物的反应.....	22
三、萘和其他稠环芳烃的反应.....	24
四、习题.....	25
第七章 立体化学.....	29
一、静态立体化学要点.....	29
二、反应中的立体化学要点.....	30

三、习题	32
第八章 卤代烃	35
一、要点	35
二、卤代烃的反应	36
三、亲核取代历程和立体化学	37
四、E2 消去反应历程和立体化学	37
五、习题	37
第九章 醇和酚	41
一、要点	41
二、醇和酚的主要反应	41
三、醇和酚的制备	43
四、习题	44
第十章 醚和环氧化合物	48
一、要点	48
二、醚的反应	48
三、环氧开环反应	48
四、醚和环氧化合物的制备	49
五、习题	49
第十一章 醛和酮	52
一、要点	52
二、醛酮的反应	53
三、醛酮加成的立体选择性反应	54
四、醛酮加成的重要历程	54
五、醛酮的制备	55
六、习题	56
第十二章 核磁共振和质谱	60
一、要点	60
二、习题	61
第十三章 红外与紫外光谱	67
一、要点	67
二、习题	67
第十四章 羧酸	72
一、要点	72
二、羧酸的反应	72
三、羟基被取代的历程（加成—消去）	73
四、羧酸的制备	73
五、习题	73
第十五章 羧酸衍生物	78
一、要点	78
二、羧酸衍生物的反应	78

三、不饱和碳上亲核取代历程（加成一消去）	79
四、羧酸衍生物的制备	80
五、习题	80
第十六章 羧酸衍生物涉及碳负离子的反应及在合成中的应用	84
一、要点	84
二、反应与合成	84
三、习题	86
第十七章 胺	89
一、要点	89
二、反应	90
三、Hofmann 重排历程	91
四、胺的制备	91
五、习题	91
第十八章 协同反应	98
一、要点	98
二、典型反应	98
三、习题	100
第十九章 碳水化合物（糖）	102
一、要点	102
二、反应	103
三、习题	104
第二十章 杂环化合物	107
一、要点	107
二、反应	107
三、杂环的合成	109
四、习题	110
第二十一章 氨基酸、蛋白质和核酸	113
一、要点	113
二、氨基酸的反应	114
三、氨基酸和多肽的合成	114
四、习题	115
第二十二章 脂肪、萜、甾族化合物	117
第二十三章 杂原子及金属有机化合物	118

第二部分 各章习题参考答案

第一章 绪论	123
第二章 烷烃	124
第三章 烯烃	126
第四章 快烃和二烯烃	128

第五章	脂环烃	131
第六章	芳烃	133
第七章	立体化学	136
第八章	卤代烃	140
第九章	醇和酚	143
第十章	醚和环氧化合物	147
第十一章	醛和酮	151
第十二章	核磁共振和质谱	156
第十三章	红外与紫外光谱	157
第十四章	羧酸	158
第十五章	羧酸衍生物	161
第十六章	羧酸衍生物涉及碳负离子的反应及在合成中的应用	164
第十七章	胺	169
第十八章	协同反应	175
第十九章	碳水化合物(糖)	176
第二十章	杂环化合物	179
第二十一章	氨基酸、蛋白质和核酸	182

第三部分 综合练习题及参考答案

一、综合练习题(I)	187
二、综合练习题(II)	190
三、综合练习题(III)	196
四、综合练习题(I) 参考答案	201
五、综合练习题(II) 参考答案	204
六、综合练习题(III) 参考答案	211

第一部分

各章要点和习题



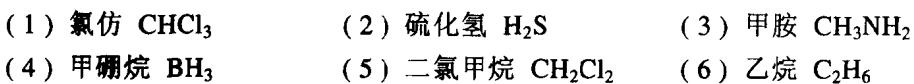
第一章 絮 论

一、要点

1. 碳的 sp^3 杂化轨道：碳的一个 s 轨道和 3 个 p 轨道杂化，生成能量相同的 4 个 sp^3 杂化轨道，4 个 sp^3 杂化轨道排布是以碳原子为中心的四面体形状。(1.2*)
2. 共价键：两个原子共用一对电子，这样的化学键叫共价键。
3. σ 键和 π 键：两个原子轨道沿轴向交盖生成的键叫 σ 键。 σ 键可由 s 轨道、p 轨道和杂化轨道生成。若 2 个 p 轨道轴向平行交盖则可生成 π 键。(1.2)
4. 极性共价键和极性分子：两个电负性不同的原子生成的共价键，价电子倾向于电负性大的原子一端，这种共价键叫极性共价键。极性共价键可使双原子分子正、负电荷分离，这样的分子为极性分子（如 HCl）。极性大小可用偶极矩表示。有极性键的多原子分子可能是极性分子（如 CH_3-Cl ），也可能是非极性分子（如 CO_2 和 CCl_4 ）。分子是否具有极性还与分子的结构有关。 CO_2 为直线型， CCl_4 为四面体构型。它们虽有极性键，但分子的负电中心和正电中心相重合。(1.3)
5. Brönsted 酸碱理论：提供质子的为酸，接受质子的为碱，这个理论简称质子酸碱理论。酸的强度用离解常数 K_a 或 pK_a 表示。 $pK_a = -\lg K_a$ 。一般 K_a 值越大或 pK_a 值越小，表明酸的强度越大。关于共轭酸碱概念，一般能离解质子的为共轭酸，质子离解后的基团叫共轭碱。一般较强的共轭酸，它的共轭碱一定是比较弱的。
6. Lewis 酸碱理论：反应中提供电子对的为碱，接受电子对的为酸。Lewis 酸碱理论扩大了酸碱范围。如醚与 BF_3 反应中，醚的氧提供了未共用电子对，称为 Lewis 碱；而不满足八隅体结构的 BF_3 接受了电子，称为 Lewis 酸。

二、习题

1. 写出下列化合物的共价键（用短线表示）并推出它们的方向。



2. 已知 σ 键是原子之间的轴向电子分布，具有圆柱状对称， π 键是 p 轨道的边缘交盖， π 键的对称性与 σ 键的对称性有何不同？

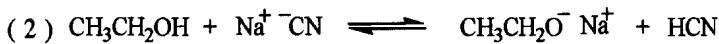
3. 丙烷 $CH_3CH_2CH_3$ 的分子形状按碳的四面体成键分布，试画出各原子的分布示意图。
4. 只有一种结合方式：2 个氢，1 个碳，1 个氧 (H_2CO)。试把分子中的电子画出来。
5. 丙烯 $CH_3CH=CH_2$ 的碳哪个是 sp^3 杂化，哪个是 sp^2 杂化？

* 该编号为教材中的章节。

6. 试写出丁二烯分子中的键型: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。
7. 试写出丙炔 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 中碳的杂化方式。你能想象 sp 杂化的形式吗?
8. 二氧化碳的偶极矩为零, 这是为什么? 如果 CO_2 遇水后形成 HCO_3^- 或 H_2CO_3 , 这时它们的偶极矩能保持为零吗? 碳酸分子为什么是酸性的?
9. 用 δ^+/δ^- 符号对下列化合物的极性作出判断。
- (1) $\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$ (2) $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ (3) $\text{H}_3\text{C}-\text{Li}$
 (4) $\text{H}_2\text{N}-\text{H}$ (5) $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ (6) $\text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$
10. H_2N^- 是一个比 OH^- 更强的碱, 对它们的共轭酸 NH_3 和 H_2O , 哪个更强? 为什么?
11. HCOOH 的 $\text{p}K_a=3.7$, 苦味酸的 $\text{p}K_a=0.3$, 哪一个酸性更强些? 你能画出苦味酸的结构吗? 苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的酸性比上述两者强还是弱?
12. 氨 (NH_3) 的 $\text{p}K_a=36$, 丙酮 (CH_3COCH_3) 的 $\text{p}K_a=20$, 下列可逆平衡往哪个方向为优先?



利用教材中表 1-1 中 $\text{p}K_a$ 的值, 预测下列反应的走向。



第二章 烷 烃

一、要点

1. 烷烃结构：烷烃中的碳为 sp^3 杂化轨道，它以 sp^3 杂化轨道分别与氢的 s 轨道或另一碳的 sp^3 杂化轨道轴向交盖生成 σ 键，因此烷烃所有碳保持四面体构型，多碳烷烃呈锯齿型。(2.1)

2. 同系列：若一系列化合物中相邻两个相差同一个结构单元，它们的化学性质相似，则把这一系列化合物称为同系列。一般同系列化合物可用同一个通式表示，如烷烃的通式为 C_nH_{2n+2} 。(2.2)

3. 构造异构和碳络异构：分子中原子连接顺序不同形成的异构体叫构造异构。在烷烃中，碳连接方式不同造成的异构叫碳络异构，如正丁烷和异丁烷，它属于构造异构的一种。(2.2)

4. 烷烃命名

(1) 普通命名：根据烷所含碳数，按天干“甲、乙、丙……”命名，十一烷开始，用数字加“烷”字命名。英文中烷烃叫 alkane，其词尾为“ane”，根据碳数不同，改变前缀。

(2) 烷基：烷烃中去掉一个氢，所剩部分为烷基($R-$) (英文名是将相应烷烃中词尾“ane”改为“yl”)。根据烷基碳骨架和基碳原子类型不同，用中文字“正”、“异”、“新”、“仲”、“叔”来区别，如正丁基、异丁基、新戊基、仲丁基、叔丁基。

(3) 系统命名：选具有支链最多的最长碳链为母体。编号遵循使取代基编号“依次最小”的原则。若从两端编号相同时，使按“顺序规则”比较非优基团编号最小(见第三章“烯烃”的要点)。名称组合是把取代基名在前，母体名置后，若有多个取代基时，非优基团在前。英文 IUPAC 命名母体选择和编号原则与中文命名相同，不同点是从两端编号取代基的位次相同时，是将取代基英文字头按字母表次序排列，靠前者编号最小，名称组合中取代基的排列顺序也按以上原则 (2.3)

5. 乙烷和丁烷构象：分子的瞬时形象叫构象，它可由 σ 键旋转而变化。烷烃构象常以透视式或纽曼投影式描述。乙烷由于 $C-C$ 键旋转可生成许多构象，其中一个能量最高的为重叠式，一个能量最低的为交叉式，这两种构象为乙烷特征构象。重叠式中非键氢原子距离太近，由于范德华斥力使能量较高；而交叉构象中非键氢原子之间的距离是范德华半径所允许的，能量较低。两个特征构象之外的其他构象能量处于两者之间。最能反映丁烷构象特点的是 C_2-C_3 间 σ 键旋转产生的四种特征构象，即反式交叉(对位交叉)、邻位交叉、反错重叠(部分重叠)、顺叠重叠(完全重叠)。这四种构象是以 C_2 和 C_3 上甲基相对位置为特征的。一般交叉式能量较低，重叠式能量较高。两个甲基处于同一平面顺位的叫顺叠重叠(完全重叠)，此时甲基上非键氢距离最近，能量最高；而两个甲基处于同一平面反位的叫反式交叉(对位交叉)，此时甲基上非键氢的距离较远，能量最低。(2.4)

6. 结构与物理性质关系：烷烃为非极性分子，分子间作用力为很小的色散力，因此克服这种力需要能量少，沸点低。直链烷烃随碳数增加，分子间作用力加大，沸点升高。烷烃支链越多，分子间作用力越小，沸点越低。熔点与分子间作用力、分子对称性和晶格排列紧密程度有关。由于烷烃分子间作用力小，所以熔点较低。对称的烷烃（如新戊烷）晶格排列相对紧密，熔点相对较高。偶数碳烷烃排列紧密，熔点较高。溶质和溶剂极性影响到它们分子间作用力，因此分子间作用力影响到溶解性，与溶剂极性相似的溶质易溶。由于烷烃是非极性的，因此溶于非极性或弱极性的溶剂而不溶于强极性的水。（2.3）

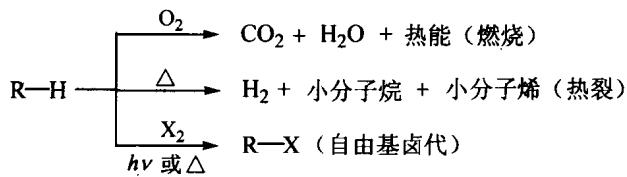
7. 自由基及稳定性：在光或热条件下，共价键发生均裂，生成带独电子的原子或原子基团，称做自由基。一般碳自由基为 sp^2 杂化，独电子处于 sp^2 杂化碳的 p 轨道上。自由基的稳定性与键的离解能有关，一般键的离解能越高，产生的自由基越不稳定。如烷烃中 C—H 键离解能由高到低为 $CH_3—H > RCH_2—H > R_2CH—H > R_3C—H$ ，所以自由基的稳定性为 $R_3C\cdot > R_2CH\cdot > RCH_2\cdot > CH_3\cdot$ 。（2.6）

8. 自由基反应历程：描述从反应物到产物的整个过程叫反应历程（反应机理）。它描述反应分几步完成，经过什么样的中间体或过渡态。若反应中间体为自由基，则这个历程（机理）叫自由基历程。自由基历程一般经过引发、链锁和终止阶段（如烷烃卤代）。（2.6）

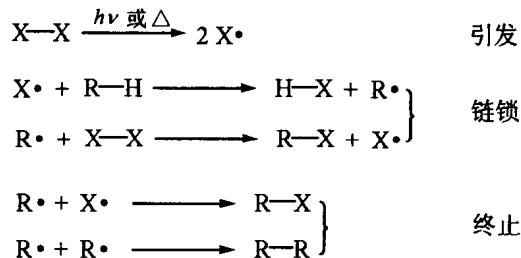
9. 反应进程图、过渡态和中间体：描述反应过程中反应物、过渡态、中间体和产物能量关系的图叫反应进程图。在反应中处于能量最高点的状态叫过渡态，它决定反应的活化能和反应速度。一般过渡态越稳定，活化能越低，反应速度越快。反应中发生键的断裂，产生的不很稳定的活性基团，如自由基、正离子、负离子等叫活性中间体。它们在反应中是确定存在的，可通过仪器或其他手段检测。（2.6）

10. 卤代选择性：烷烃中不同种类碳上的氢（伯、仲、叔碳上的氢）卤代反应速度不同，因此卤代有选择性。卤代反应中卤素自由基从不同碳上索取氢原子，产生不同碳自由基。我们知道自由基稳定性叔>仲>伯，因此卤代选择性顺序亦为叔碳氢>仲碳氢>伯碳氢。（2.6）

二、烷烃的反应



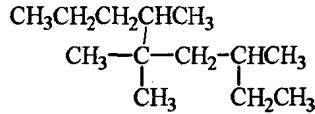
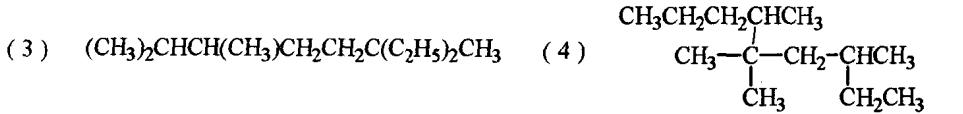
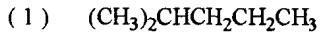
三、自由基卤代历程



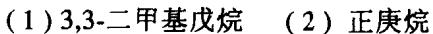
四、习题

1. 写出庚烷的同分异构体的构造式，用系统命名法命名（汉英对照）。

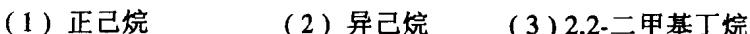
2. 写出下列化合物的汉英对照的名称。



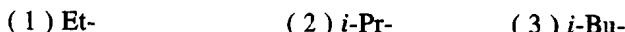
3. 不要查表，试将下列烃类化合物按沸点降低的次序排列。



4. 写出下列化合物一氯代时的全部产物的构造式及比例。

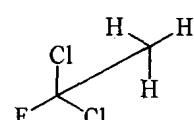
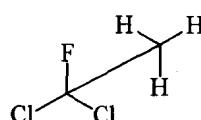
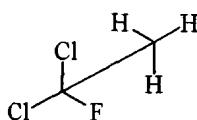


5. 写出下列各取代基的构造式。

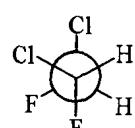
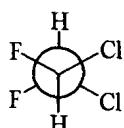


6. 写出乙烷氯代的自由基历程。

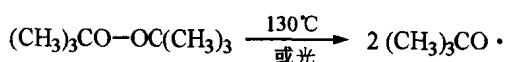
7. (1) 把下列三个透视式写成纽曼投影式，它们是不是相同的构象？



(2) 把下列纽曼投影式写成透视式，它们是不是相同的物质？



8. 叔丁基过氧化物是一个稳定而便于操作的液体，可作为一个方便的自由基来源：



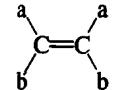
异丁烷和 CCl_4 的混合物在 $130^\circ C \sim 140^\circ C$ 时十分稳定。假如加入少量的叔丁基过氧化物就会发生反应，主要生成叔丁基氯和氯仿，同时也有少量的叔丁醇 $(CH_3)_3COH$ ，其量相当于所加的过氧化物。试写出这个反应可能机理的所有步骤。

第三章 烯 烃

一、要点

1. 乙烯结构：杂化轨道理论指出烯碳为 sp^2 杂化，三个 sp^2 杂化轨道中的两个分别和两个氢 s 轨道轴向交盖成 σ 键，另一个 sp^2 杂化轨道与另一碳的 sp^2 杂化轨道轴向交盖成 σ 键。两个烯碳的 p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道平面，彼此平行交盖生成 π 键，这说明乙烯所有原子同处同一平面。物理方法测定结果也证实乙烯为一平面结构。此外，乙烯的 π 键还常常用分子轨道描述。乙烯的两个 p 原子轨道进行线性组合得到两个 π 分子轨道 ($\psi_1=\varphi_1+\varphi_2$; $\psi_2=\varphi_1-\varphi_2$)，一个为成键轨道 (π)，另一个为反键轨道 (π^*)。 π 电子占据能量较低的成键轨道。(3.1)

2. 烯烃的构造异构和几何异构：烯烃的构造异构包括 ① 碳络异构；② 因双键位置不同而造成的官能团位置异构；③ 与环烷烃的异构。几何异构不是构造异构，它是因空间排布

不同引起的立体异构的一种。当烯碳分别连有不同基团时 () 则有几何异构。(3.1)

3. 烯烃命名：烯的系统命名法规则是选含有双键的最长碳链为母体，编号时首先要使烯碳编号最小，在此基础上照顾取代基。英文名称是把相应碳数烷烃名词尾的“ane”变为“ene”。(3.2)

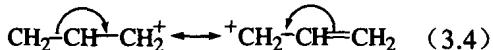
4. 几何异构标记和顺序规则：几何异构可用顺、反标记法，也可用 Z、E 标记。Z、E 标记法是按照顺序规则，分别比较两个烯碳所连基团的原子序优先顺序。若两个相对优先的基团在同侧为 Z，在异侧为 E。(顺序规则) ① 比较烯碳直接相连元素，元素原子序数大的为优先基团；② 若烯碳直接相连元素相同，再比较该元素所连基团的原子优先顺序；③ 碳碳双键和三键可看作分别与两个碳和三个碳相连；④ 同位素重者优于轻者。(3.2)

5. 电子效应和碳正离子稳定性：电子效应包括诱导效应、共轭效应和超共轭效应。诱导

效应是由极性键存在使分子的其他 σ 键电子发生偏移的现象 ($CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow Cl$)。引起诱导效应的基团有拉电子基（如 $-X$, $-CX_3$, $-N^+R_3$ 等）和给电子基（如 H_3C^- , R^- 等），它们都可使分子中其他 σ 键发生偏移。 p 轨道或 π 轨道平行交盖使电子发生离域的现象叫共轭效应 ($p-p$, $p-\pi$, $\pi-\pi$)。 p 轨道或 π 轨道与相邻 $C-H$ σ 键发生平行交盖使电子部分离域的现象叫超共轭 ($p-\sigma_{C-H}$ 或 $\pi-\sigma_{C-H}$)。共轭或超共轭均可分散电荷，使体系能量降低，稳定性增加。

碳正离子结构为 sp^2 杂化，所以碳正离子为平面构型，在碳正离子中碳的 p 轨道为空轨道。

碳正离子稳定性为 $R_3C^+ > R_2CH^+ > RCH_2^+ > CH_3^+$ ，这是由于受它所连的基团电子效应影响所致。叔碳正离子连有三个烃基，通过给电子诱导效应降低其能量；同时叔碳正离子 p 轨道与相连三个烃基的 C—H 键超共轭也分散正电荷，降低碳正离子能量，使叔碳正离子最稳定。不难理解，仲碳正离子比伯碳正离子稳定。而烯丙基碳正离子比正丙基碳正离子稳定得多 ($CH_2=CH-CH_2^+ > CH_3CH_2CH_2^+$) 是由于烯丙基 π 轨道与碳正离子空 p 轨道平行交盖发生 $p-\pi$ 共轭的结果。由于这种共轭使正电荷分散而降低了体系能量。

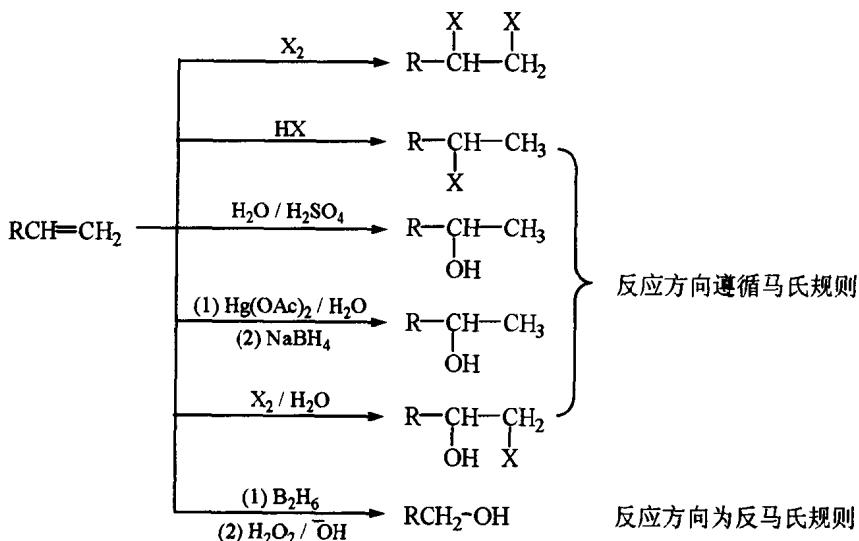


6. 马氏规则的解释：马氏规则的本质是反应速度的问题，正性基团加在含氢较多的碳上反应速度快，因此加成主要按此方向进行。而正性基团进攻不同碳的速度又取决于生成碳正离子的稳定性，一般加在含氢较多的碳上生成的碳正离子较为稳定，因此烯加成一般遵循马氏规则。若烯碳连有拉电子基团时，加成方向则是反马氏规则的。它的解释仍然是应用碳正离子稳定性的比较。(3.4)

7. 氢化热和烯烃的稳定性：烯的催化氢化一般为放热反应，氢化中放热越少说明烯烃内能越低，热力学稳定性越好。烯烃热力学稳定性 $R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > RCH=CHR > RCH=CH_2 > CH_2=CH_2$ ；反 $RCH=CHR >$ 顺 $RCH=CHR$ 。从结构上解释是烃基越多 $\pi-\sigma_{C-H}$ 共轭（超共轭）越好，稳定性越高；顺式 $RCH=CHR$ 之所以比反式 $RCH=CHR$ 稳定性差是由于体积效应影响到了 $\pi-\sigma_{C-H}$ 超共轭。(3.4)

二、烯烃的反应

1. 亲电加成



2. 聚合

