

有机化学问题和解答方法

—按照莫里森·博伊德的教科书—

A.D.BAKER · R.ENGEL 著

黑野昌庸·中平靖弘 译

郭福林 孙爱春 转译

(内部资料)

浙江师范学院化学系

· 1 9 8 3 ·

原 序 摘 译

本书的意图是想和莫里森有机化学教科书并列使用。

有机化学的基本知识和基础理论的练习主要依赖于教科书。本书是要密切配合有机化学学习过程中出现的各种各样的概念来解决问题。

本书以试题的形式构成。所有问题都作了正确解答，特别对问题的核心进行了深入的剖析，提出解答的方法和步骤。有些解答注出参考于“莫里森有机化学（第三版）”的确切之处。同时在目录栏里还列出各类试题对应于教科书的章节。

有机化学各个部分是相互联系的。为了教学上的方便，常常按官能团体系进行各章讨论。事实上，完全把它们分割开来在有机化学学习上是不现实的。本书的问题就反映了它们之间的相互依赖性。特别是第一部的“最终试题”及以后的各组试题其倾向性更明显。

著者的目的，首先，通过解答有机化学的基本理论和反应中的典型练习，起到既复习又汇总的作用。第二，书中附有各种问题的详细解答方法，它将能提高我们在实际化学工作中的解题技能技巧。第三，进一步理解各种形式的物理数据和有机化学中各个课题之间的相互关系。最后，书中的每一题是以试题的形式提出，又要求在限定的时间内完成，这给学生造成解题的紧迫感，有利于提高他们的解题速度和独立解题的能力。

各类试题后面都附有详细的正确解答，但是，要求学生只有经过较长时间（指定时间的3倍）的思考后，才能看这个正

确答案。对有些较难的问题最好先详细消化教科书中相应的有关章节，再努力求解。如果过早地看正确解答，则仅得到表面的知识，而学不到解答有机化学问题所必需的手段和方法。所以，正确使用这本习题集，对于学习有机化学以及在实际应用方面一定会起着重要作用。

就一般而言，好的试题一定包含各种难易程度的问题，它能够鉴别学生的能力。有机化学的最终实施是实验室，试题如何写还要看它在实验室里能否实现，如果不能实现或无现实意义，则试题无论怎么写也几乎是没有意义的。

A.D.BAKER

R.ENGEL

转译者的话

本书是由 A.D.BAKER·R.ENGEL 根据 [美] R.T.莫里森·R.N.博伊德所著《有机化学》第三版的内容编著。又由 [日] 黑野昌庸·中平靖弘译成日文版。全书共分 (一)(二) 两部分, 各相应于一般大学有机化学教科书上、下两册内容。每一部分为四组问题, 每组问题又分为 A、B、C, 最后一组是综合题。全书包括结构与性质, 烷烃, 芳烃, 立体化学等三十六章, 共选编了142道题和详细解答方法。

本书的内容基本上按照“莫里森有机化学(第3版)”安排, 但对其他有机教科书也有效。

多年来, 莫里森《有机化学》逐渐成为大家所欢迎的教科书。目前, 国内不少院校在使用统编教材的同时, 把它作为主要参考书, 甚至作为教材。为配合有机化学的教学, 我们认为《有机化学问题和解答方法》一书和以往见到的有机化学习题解不同, 在分析问题和解题方法方面有独到之处, 无论对老师和学生在学习上都有指导作用, 所以我们进行转译工作。

由于译者水平和印刷条件有限, 译文会有不少错误和不当之处, 恳请读者指正。

转译者

目 录

第 一 部

试 题 1 A	1~5*	(1)
解 答		(3)
试 题 1 B	1~5	(10)
解 答		(11)
试 题 1 C	1~5	(19)
解 答		(20)
试 题 2 A	6~10	(25)
解 答		(26)
试 题 2 B	6~10	(31)
解 答		(32)
试 题 2 C	6~10	(38)
解 答		(39)
试 题 3 A	11~16	(45)
解 答		(47)
试 题 3 B	11~16	(52)
解 答		(54)
试 题 3 C	11~16	(60)
解 答		(62)
最终试题 A	1~16	(67)
解 答		(70)
最终试题 B	1~16	(80)
解 答		(83)
最终试题 C	1~16	(92)
解 答		(96)

第二部

试 题 1 A	16~20*	(108)
解 答		(109)
试 题 1 B	16~20	(115)
解 答		(116)
试 题 1 C	16~20	(120)
解 答		(121)
试 题 2 A	21~24,26	(126)
解 答		(127)
试 题 2 B	21~24,26	(134)
解 答		(135)
试 题 2 C	21~24,26	(141)
解 答		(142)
试 题 3 A	27,29,31	(147)
解 答	34,36	(148)
试 题 3 B	27,29,31	(155)
解 答	34,36	(156)
试 题 3 C	27,28,31	(161)
解 答	34,36	(162)
最终试题A	16~36	(169)
解 答		(171)
最终试题B	16~36	(177)
解 答		(180)
最终试题C	16~36	(189)
解 答		(192)

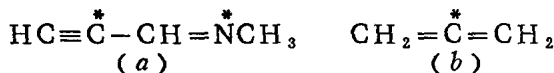
* 这栏数字对应于“莫里森有机化学(第3版)”的章数

第 一 部

试题 1 A (1 小时)

问题 1 指出下列各分子中存在的 σ 键和 π 键的数目以及带星号原子的杂化状态, 并画出这些分子的几何构型。

(12 分钟)



问题 2 燃烧某有机化合物 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ 2.69 mg, 可得 CO_2 5.20 mg 及 H_2O 3.20 mg. 已知这化合物的分子量约为 45g/mol. 求这个化合物的分子式。

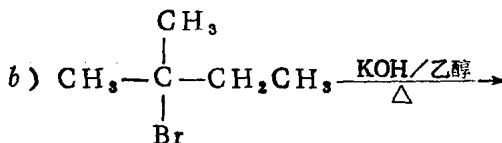
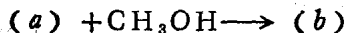
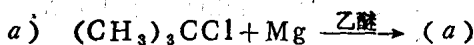
(10 分钟)

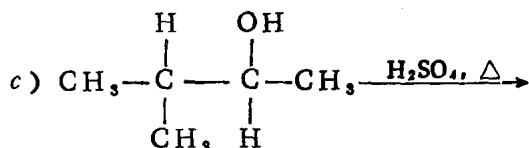
问题 3 试提出以 2-氯-2-甲基丁烷和氯乙烷为原料, 另加必要的无机试剂和溶媒, 合成 3,3-二甲基戊烷的方法。

(6 分钟)

问题 4 写出下列各反应的主要生成物 (有机化合物) 的名称, 并扼要说明其生成机理。

(10 分钟)



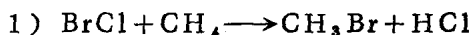


问题 5 用 Newman 投影式表示下列构象：a) 正丁烷的歪扭式构象；b) 2,2,5,5-四甲基己烷最稳定的构象。

注：仅考虑绕中心碳原子，即 b) 中绕 $\text{C}_3 - \text{C}_4$ 键的构象。

(10分钟)

问题 6 一氯化溴 BrCl 和甲烷以游离基链锁反应机理进行。按下列反应方程式生成两种一卤化物。



键的离解能如下表所示：(kcal/mol)

$\text{CH}_3 - \text{H}$	104	$\text{H} - \text{Cl}$	103
$\text{CH}_3 - \text{Cl}$	84	$\text{H} - \text{Br}$	88
$\text{CH}_3 - \text{Br}$	70	$\text{Br} - \text{Cl}$	52

a) 试计算反应 1) 和反应 2) 的 ΔH 值，并指出哪一个反应所放的热量。

b) 用反应式表示这些反应的链引发阶段。

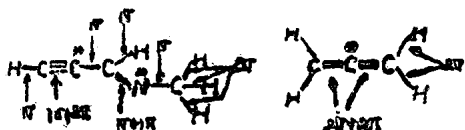
c) 计算反应 1)、2) 的链增长阶段的 ΔH 值。这时，可不考虑生成多卤化物过程。

d) 试比较生成 HCl 的反应初速度和生成 HBr 的反应初速度的快慢，并分别加以说明。

(12分钟)

试题 1 A 解答

解答 1



共计：9 个 σ 键

3 个 π 键

共计：6 个 σ 键

2 个 π 键

解答这种问题时，有一点必须明确，即无论那两个相邻原子之间必定存在一个 σ 键，除此之外都是 π 键。

关于这个问题的后半部分，有必要指出下列一般的思考规则，即认为在有机化合物里， π 键只是纯粹的 p 轨道间重叠的结果，而不是杂化轨道间的重叠。如，分子 (a)，带星号的碳原子连有 2 个 π 键，说明这个碳原子的 2 个 p 轨道已被使用。因此，只留下一个 p 轨道参与轨道杂化，形成 2 个 sp 杂化轨道，分别和相邻的两个碳原子形成 2 个 $C-C \sigma$ 键。

(a) 的带星氮原子连有 1 个 π 键，因此，这个氮原子的 1 个 p 轨道已被使用，结果留下 2 个 p 轨道参与杂化，形成 3 个 sp^2 杂化轨道，其中 1 个被氮的一对孤对电子所占有，另外 2 个分别与 2 个相邻的碳原子形成 σ 键。

分子 (b) 中，中心碳原子连有 2 个 π 键（分别与末端碳相连），由于 2 个 p 轨道已被使用，仅留下 1 个 p 轨道，所以它的杂化方式是 sp 。

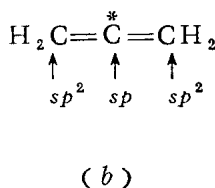
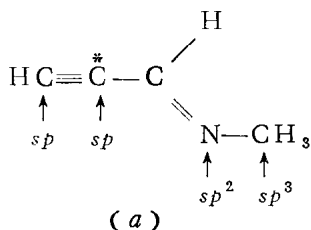
为了决定分子的几何构型，必须了解杂化轨道的成份与几何构型的关系：

sp 直线型

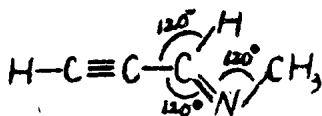
sp^2 正三角型

sp^3 正四面体型

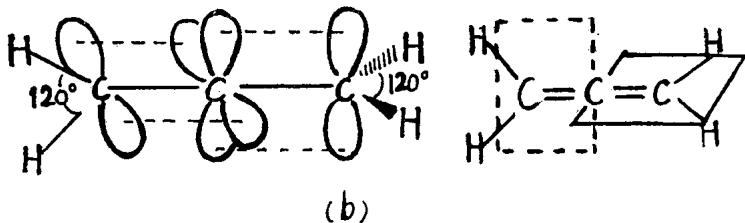
(a) 和 (b) 中, 就其中几个原子的杂化状态, 归纳如下:



因此, (a) 的几何构型为:



关于 (b) 有一点必须注意, 即中心碳原子为了与相邻的 2 个碳原子形成 π 键, 则这 2 个 π 键一定相互垂直, 这是由于形成 2 个 π 键的 p 轨道本身互成直角的关系。这样, 使得 2 个二重键体系互成直角。



解答 2 试料中的碳和氢最后全部变成 CO_2 、 H_2O 。因此, (试料中碳的摩尔数) = (生成 CO_2 的摩尔数); (试料中氢的摩尔数) = (生成 H_2O 的摩尔数) $\times 2$ 。(注意: H_2O 1 摩

尔含H原子 2 摩尔，而所有氢都来自试料）。

因此，首先应计算存在于最初试料中的碳原子和氢原子的摩尔数。

$$\begin{aligned}\text{C 摩尔数} &= \frac{\text{C } 1 \text{ mol}}{\text{CO}_2 \text{ 摩尔数}} \times 5.20 \text{ mg CO}_2 \times \frac{\text{CO}_2 1 \text{ mol}}{\text{CO}_2 44.0 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \\ &= 1.18 \times 10^{-4} \text{ mol C}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{H 摩尔数} &= \frac{\text{H } 2 \text{ mol}}{\text{H}_2\text{O 摩尔数}} \times 3.20 \text{ mg H}_2\text{O} \times \frac{\text{H}_2\text{O } 1 \text{ mol}}{\text{H}_2\text{O } 18.0 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \\ &= 3.55 \times 10^{-4} \text{ mol H}\end{aligned}$$

接着计算试料中氧的重量。它可由试料的重量减去碳和氢的总重量得到。

$$\begin{aligned}\text{C 原子的重量} &= 1.18 \times 10^{-4} \text{ mol C} \times \frac{12.0 \text{ g C}}{\text{mol C}} \\ &= 1.42 \times 10^{-3} \text{ g C}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{H 原子的重量} &= 3.55 \times 10^{-4} \text{ mol H} \times \frac{1.0 \text{ g H}}{\text{mol H}} \\ &= 3.55 \times 10^{-4} \text{ g H}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{C 和 H 的总重量} &= (1.42 \times 10^{-3} \text{ g}) + (3.55 \times 10^{-4} \text{ g}) \\ &= 1.78 \times 10^{-3} \text{ g}\end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned}\text{试料中氧的重量} &= (2.69 \times 10^{-3} \text{ g}) - (1.78 \times 10^{-3} \text{ g}) \\ &= 9.1 \times 10^{-4} \text{ g}\end{aligned}$$

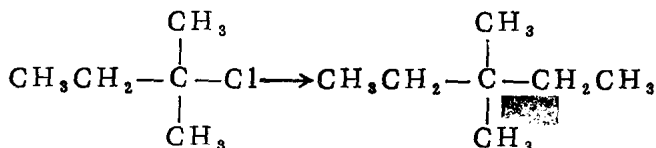
$$\text{O 的摩尔数} = \frac{9.1 \times 10^{-4} \text{ g}}{16.0 \text{ g/mol O}} = 5.7 \times 10^{-5} \text{ mol O}$$

同除最少值 (5.7×10^{-5})，可得三者的最小比值为：

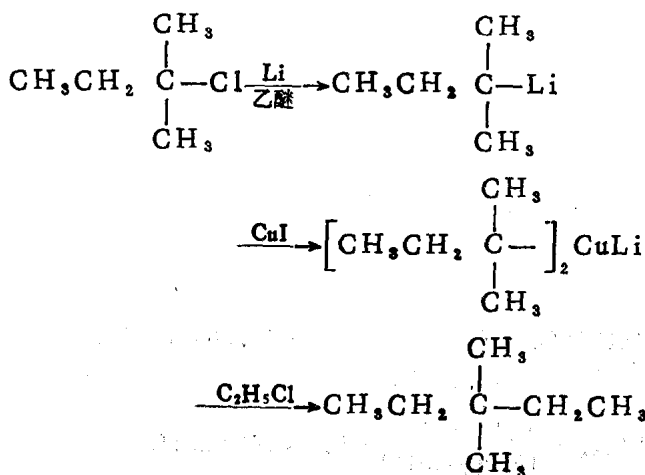
$$\begin{aligned}\text{C} : \text{H} : \text{O} &= \frac{1.18 \times 10^{-4}}{5.7 \times 10^{-5}} : \frac{3.55 \times 10^{-4}}{5.7 \times 10^{-5}} : \frac{5.7 \times 10^{-5}}{5.7 \times 10^{-5}} \\ &= 2 : 6 : 1\end{aligned}$$

这样，该化合物的实验式为 C_2H_6O ，由于分子量约为45，所以这个实验式就是它的分子式。

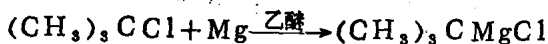
解答 3 因为起始物 2-氯-2-甲基丁烷和合成产物 3,3-二甲基戊烷有着共同的结构单位 $CH_3CH_2C(CH_3)_2$ 。所以需要进行下列转变：



这里，问题的关键是设法使 $C-Cl$ 键变成 $C-C_2H_5$ 键。由于氯乙烷是可使用的试剂之一，所以这一转变可通过 Corey-House 路线来实行。



解答 4 a) 叔丁基氯和 Mg /乙醚反应，可得相应的 Grignard 试剂：

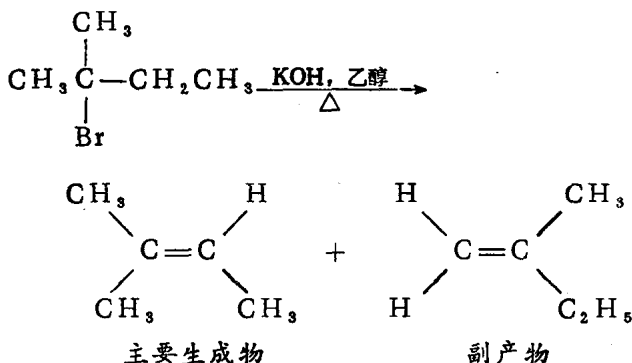


Grignard 试剂被分子中含有同氧结合的活泼氢化合物分

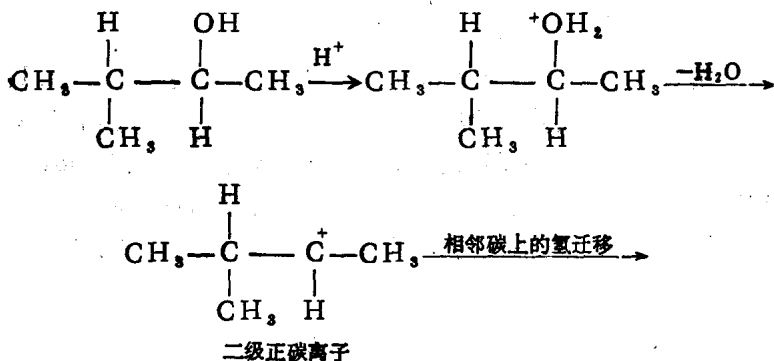
解，生成对应烷烃。

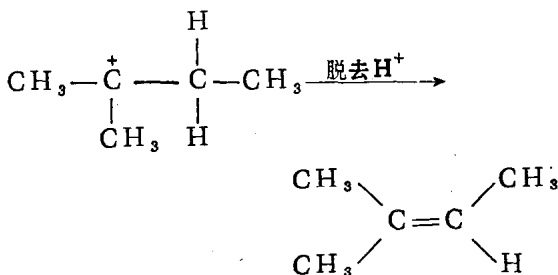


b) 卤代烷和 KOH/乙醇 加热，脱卤化氢，生成链烯。
非对称的卤代烷能生成链烯的混合物，但一般，优先生成含有较多烷基取代的链烯。

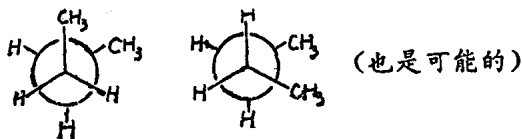


c) 醇用热的硫酸处理，一般要脱去水分子生成链烯。这个反应的可能机理是先形成正碳离子中间体，再发生重排反应。本题所指定的醇即属于这种场合。

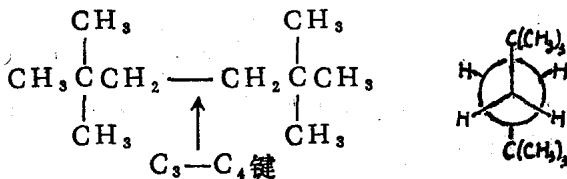




解答 5 a) 正丁烷的歪扭构象可表示为:



b) 2,2,5,5-四甲基己烷的最稳定构象是下列构象 (关于 $\text{C}_3 - \text{C}_4$ 键投影)。



体积大的叔丁基尽可能相互远离。

解答 6 a) 在反应 1), $\text{Br} - \text{Cl}$ 键均裂需要 52 千卡/mol, 要使 $\text{CH}_3 - \text{H}$ 键均裂需 104 千卡/mol。另外, 同时形成 $\text{CH}_3 - \text{Br}$ 键、 $\text{H} - \text{Cl}$ 键时, 分别要放出 70 千卡/mol、103 千卡/mol 的能量。这样, 键均裂时被消耗的总的能量为 156 千卡/mol, 成键时所放出的总的能量为 173 千卡/mol。因此, 这个反应放出的热量为

$$\Delta H(\text{反应 1}) = -17 \text{ kcal/mol}$$

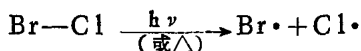
(注: 负 ΔH 值表示放热反应)

同理，可求得反应 2) 所放出的热量为：

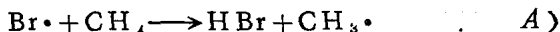
$$\Delta H = (+52 + 104 - 84 - 88) = -16 \text{ kcal/mol}$$

可知，反应 1) 的放热量比反应 2) 稍大。

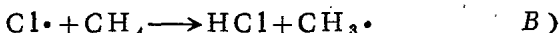
b) 反应 1) 和反应 2) 的链引发阶段都是 Br—Cl 键均裂阶段。



c) 反应 1) 的链增长阶段：



$$\Delta H = (104 - 88) = 16 \text{ kcal/mol}$$

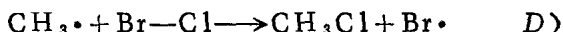


$$\Delta H = (104 - 103) = 1 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = (52 - 70) = -18 \text{ kcal/mol}$$

反应 2) 的链增长阶段，最初的两个反应 [A), B)] 同上，接着



$$\Delta H = (52 - 84) = -32 \text{ kcal/mol}$$

d) 可知链增长阶段 A 和 B 是吸热的，C 和 D 是放热的。所以步骤 A、B 较难进行，成为控制反应速率的关键性步骤（见莫里森有机化学（上）（第 3 版），p. 76）。由于 B 的吸热程度比 A 少，所以 B 较快进行。显然，形成 HCl 要比形成 HBr 来得快。

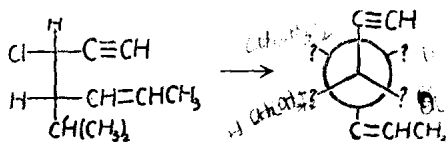
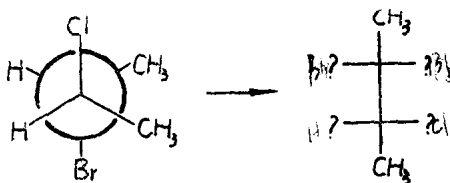
试题 1 B (1 小时)

问题 1 用 Lewis 电子式正确表示下列各化合物的电子结构。如果有重要的共振结构也请写出。a) BrCN ;
b) NO_2^- (7 分钟)

问题 2 室温下, 烷烃和氯反应时, 1°H 、 2°H 及 3°H 的相对反应活性比为 $1.0 : 3.8 : 5.0$ 。试预测在室温光照下, 2,3,4-三甲基戊烷和氯反应时, 期待生成的所有一氯化物的比值。 (15 分钟)

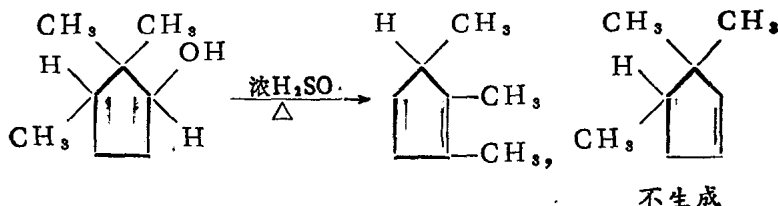
问题 3 画出正戊烷的各种可能构象的能量图(以“相对能量”和“旋转角”为坐标轴), 并用 Newman 投影式表示出 $0 \sim 360^\circ$ 旋转角间的全部极大点和极小点所对应的构象(仅考虑绕 C_2-C_3 键旋转)。 (15 分钟)

问题 4 试完成以下所示的 Newman 投影式和 Fischer (“十字型”) 投影式间的变换, 并用 R 或 S 标定所有“十字型”中心的碳原子。 (8 分钟)

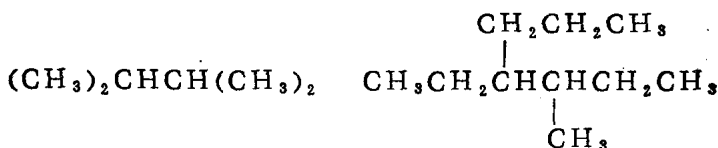


问题 5 试回答下列诸问题。 (15 分钟)

a) 说明下列反应。



b) 给出下列化合物的 IUPAC 名称。



(1)

(2)

c) 写出 (E)-及 (Z)-1,2-二氯乙烯的结构式。推想哪一个化合物的沸点高，并加以说明。

试题 1 B 解答

解答 1 要求写出 Lewis 电子结构式时，通常按下列步骤进行。下面以 BrCN 和 NO_2 为例加以说明。

a) BrCN

步骤 1 算出化合物分子中所有原子的价电子的总和。各个原子的价电子数由该原子在周期表中的族数决定。

C		4
N		5
Br		7
共		16

步骤 2 把步骤 1 算得的全部价电子分配在各原子周围，满足八隅体结构。因为相邻的两个原子间至少存在一对电子，