

有机化学

习题解析

贾欣茹 杜福胜 田桂玲 编写
杜大明 何永克



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题解析/贾欣茹等编写. —北京:北京大学出版社,2005.2
ISBN 7-301-08141-3

I. 有… II. 贾… 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 128209 号

书 名: 有机化学习题解析

著作责任者: 贾欣茹 杜福胜 田桂玲 杜大明 何永克 编写

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-08141-3/O·0622

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752021

电子信箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字社 82715400

印 刷 者: 北京大学印刷厂

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 26.25 印张 650 千字

2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月第 1 次印刷

印 数: 0001~3000 册

定 价: 38.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,翻版必究

内 容 简 介

本书为北京大学生命科学学院及医学部用教材《有机化学》(蒋硕健、丁有骏、李明谦等编著,第二版,北京大学出版社)的配套教材。全书分为 18 章,并附有英文命名简介、简写符号及相关词汇英汉对照。每章由内容提要、例题解析、习题与解答等三部分组成,以利于学生课后复习巩固、启发解题思路、提高分析问题与解决问题的能力。本书编选的习题与《有机化学》原书不完全雷同,它们分为基础知识性的、带有一定综合性的和综合性的三种类型,并特别选择了一些与生命科学及医学科学相关的习题,以供不同程度与要求的读者选用。

本书适合于非化学专业的读者,特别是生命科学与医学类专业学生使用。本书可作为教学参考书,也适合于自学有机化学的读者参考。

序

“有机化学习题解析”一书,作为“有机化学”(蒋硕健、丁有骏、李明谦等编著,第二版,北京大学出版社)的配套教材出版,是一件可喜可庆的事。该书是由贾欣茹、田桂玲教授,杜福胜、杜大明、何永克副教授等在审视了前十几年教学中所用有机化学习题后,结合她(他)们近几年教学实践的体会编写而成的。全书共分为18章,每章均由三部分组成,即:重点内容提要(帮助学生回忆该章主要内容);例题解析(指出解题的思维方法、所用基本知识,启发学生综合应用所学相关知识);习题(供学生课后复习与练习使用)与习题解答(供学生作完习题后检查)。

有机化学习题在有机化学教学中的重要地位正如我国已故著名有机化学家邢其毅教授生前所指出的:“基础有机化学课程的教学水平很大程度可以在习题质量上反映出来。一道有水平的习题能将学生学过的各种知识巧妙地结合起来,可以引导学生将所学知识融会贯通,通过习题让学生了解理论知识是如何应用于实际的,提高学生解决实际问题的能力。”这说明有机化学习题是整个有机化学教学中的重要环节。作习题是训练学生能力的有效途径之一。因此,该书的出版将有利于教学水平与质量的提高。

该书内容既注重了有机化学基础知识(如化合物的命名、结构、性质等)性习题对学生的训练,又突出了各种化学知识的综合运用性习题对学生解决实际问题能力的训练。所以书中习题分为基础的、带有一定综合性的和综合性较强的三类,可供不同程度与不同要求的读者选用。书中还特别选择了一些与生命科学、医学科学相关的习题,以供这些学科的学生参考。

该书是一本好的教学与自学参考书。不仅可供学习生命科学和医学科学的本科学生使用,也可供农业院校、其他医学院校以及师范院校相关专业的学生使用,或作为教学参考书。

蒋硕健

二零零四年九月于北大

前 言

有机化学是生命科学、医学科学本科学生的一门重要的基础课。在长期的教学实践中,我们体会到,一本概括性强、内容丰富的习题集对于学生理解和巩固课堂所讲授的内容、掌握和灵活运用有机化学基础知识、提高分析问题和解决问题的能力是十分重要和必不可少的。本书正是秉承这一宗旨,参照生命与医学学科有机化学教学大纲的要求而编写的。

本书共分为 18 章,并附有英文命名简介、简写符号及相关词汇英汉对照。每章的内容分为内容提要、例题解析、习题与解答。习题的编写以有机化学教科书(蒋硕健、丁有骏、李明谦编,第二版,北京大学出版社)中各章习题为基础,并结合近几年的教学实践对原有习题进行了一些删减与补充,按照由浅入深,由简到难的原则编排,每章都有一些具有一定难度的题目,以满足不同层次学生的需求。在习题与解答部分对于一些题目的难点都作了相关的提示,以期达到举一反三的目的。为了使学生更加明确有机化学知识与生命科学、医学的紧密联系,本书在各章的习题中注意加入了一些与这些学科相关的题目。特别是有机合成设计一章,收集了各种不同药物、药物中间体的合成题目,可作为综合性习题课使用。也为感兴趣的学生进一步学习提供了参考。应该指出的是,合成题目的答案常常不是惟一的,期待读者作出更合理、更可取的答案。

本书第一至第六章由贾欣茹教授编写;第七、八、九及第十八章由杜福胜副教授编写;第十、十二、十四章由杜大明副教授编写;第十三、十五、十六章由田桂玲教授编写;第十一、十七章和英文命名简介由何永克副教授编写。全书由李明谦教授审阅。在编写此书的过程中,参考了部分国内外相关的教材(见附录中的参考书目)。

本书的编写与出版是在大量前人工作的基础上完成的。作者在此向蒋硕健教授、李明谦教授、杨福良教授、黄祖琇教授、丁有骏教授及诸多同仁致以深深的敬意并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中存在的错误与谬误恳请读者批评指正。

作 者

二零零四年八月于北大

目 录

第一章 绪论	(1)
内容提要.....	(1)
例题解析.....	(2)
习题与解答.....	(3)
第二章 烷烃与环烷烃	(10)
内容提要	(10)
例题解析	(14)
习题与解答	(16)
第三章 对映异构	(25)
内容提要	(25)
例题解析	(28)
习题与解答	(30)
第四章 卤代烃	(42)
内容提要	(42)
例题解析	(49)
习题与解答	(51)
第五章 烯烃、双烯烃与炔烃	(65)
内容提要	(65)
例题解析	(72)
习题与解答	(75)
第六章 芳香烃	(89)
内容提要	(89)
例题解析	(95)
习题与解答	(97)
第七章 核磁共振与红外光谱	(115)
内容提要.....	(115)
例题解析.....	(123)
习题与解答.....	(127)
第八章 醇、醚、酚	(142)
内容提要.....	(142)
例题解析.....	(148)

习题与解答	(152)
第九章 醛、酮、醌	(169)
内容提要	(169)
例题解析	(175)
习题与解答	(179)
第十章 羧酸及其衍生物	(202)
内容提要	(202)
例题解析	(207)
习题与解答	(210)
第十一章 胺	(227)
内容提要	(227)
例题解析	(231)
习题与解答	(234)
第十二章 杂环化合物	(253)
内容提要	(253)
例题解析	(259)
习题与解答	(262)
第十三章 有机合成设计	(273)
内容提要	(273)
例题解析	(274)
习题与解答	(278)
第十四章 碳水化合物	(300)
内容提要	(300)
例题解析	(304)
习题与解答	(306)
第十五章 氨基酸,肽和蛋白质	(316)
内容提要	(316)
例题解析	(321)
习题与解答	(323)
第十六章 萜类与甾族化合物	(336)
内容提要	(336)
例题解析	(340)
习题与解答	(342)
第十七章 周环反应	(354)
内容提要	(354)
例题解析	(357)
习题与解答	(360)
第十八章 紫外光谱和质谱	(370)
内容提要	(370)

例题解析.....	(376)
习题与解答.....	(378)
附 录	(385)
英文命名简介.....	(385)
简写符号.....	(405)
相关词汇英汉对照.....	(408)
参考书目	(409)

第一章

结 论

内 容 提 要

(一) 有机化学的定义

有机化学是研究碳化合物的化学。——Gmelin (1848)
有机化学是研究含碳化合物的结构、性能与合成的科学。

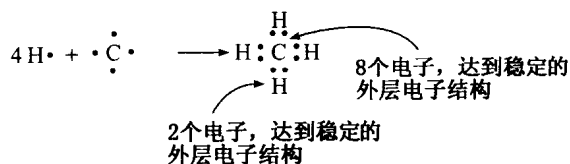
(二) 有机化合物的特征

- (1) 一般都含有碳原子(CO、CO₂、H₂CO₃ 等除外)。
- (2) 种类、数目繁多。
- (3) 碳原子可以形成比较稳定的共价键(包括直链、支链、环状、单键、双键、三键等)。
- (4) 易燃(最终燃烧产物为CO₂和水),熔点低,难溶于水。
- (5) 反应速度慢,易发生副反应。

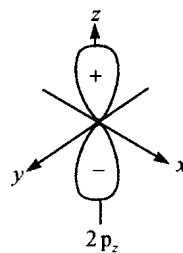
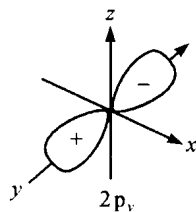
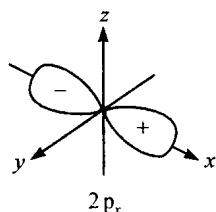
(三) 有机化合物的结构

- (1) 碳原子以四价与氢或其他原子形成共价键。
- (2) 碳原子可以互相结合形成共价单、双、三键。
- (3) 共价键的饱和性、方向性和极性。

饱和性 如果一个原子的未成对电子已经配对形成稳定的外层电子结构,就不能再与其他的未成对电子配对。例如:



方向性 由于原子轨道有一定的方向性和一定的形状,在形成分子轨道时,需要按一定的方向重叠才能满足最大的重叠交盖,所以形成的分子轨道是有方向性的。这也就决定了共价键的方向性。



(4) 杂化轨道

- sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道
- σ 轨道或 σ 键

沿键轴方向电子云重叠而形成的轨道,电子云沿键轴呈圆柱形对称分布,称为 σ 轨道或 σ 键。由于 σ 键是呈轴对称的,成键的 2 个原子以 2 个核间连线为轴进行旋转不会损坏原子轨道的重叠,因此 σ 键是可以旋转的。

(5) 共价键的四种表示方法: 电子式(路易斯式)、蛛网式、缩写式、键线式。

(四) 有机化合物的分类方法及其反应类型

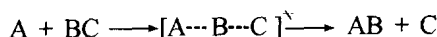
有机化合物的分类方法	有机化合物的反应类型
(1) 按骨架分类	(1) 异裂反应
(2) 按官能团分类	(2) 均裂反应
	(3) 周环反应

(五) 过渡态理论与 Hammond 假定

1. 过渡态

它是人们假想在反应过程中,从分子碰撞到产物形成,旧的键逐步断裂分开,新的键逐步形成,中间要经过的一个状态,它的势能最高。

过渡态一般表示为:



2. Hammond 假定

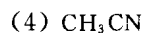
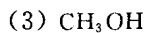
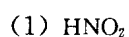
在简单的一步反应中,该步过渡态的结构、能量较类似于势能接近一边的化合物或中间体。

(六) 酸碱概念

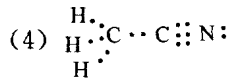
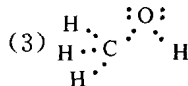
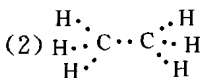
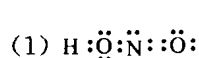
1. Brønsted-Lowry 酸碱理论
2. Lewis 酸碱理论

例题解析

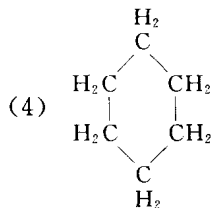
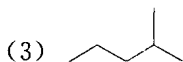
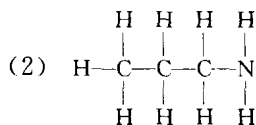
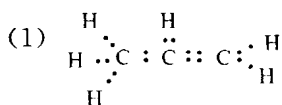
例题 1 写出下列化合物的电子式。



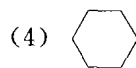
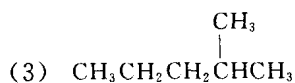
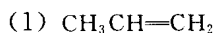
解:



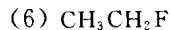
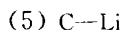
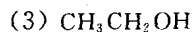
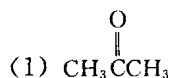
例题 2 写出下列化合物的缩写式或键线式。



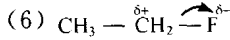
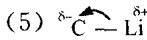
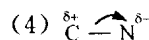
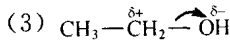
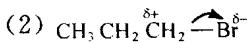
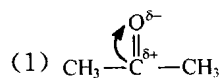
解:



例题 3 指出下列化合物或化学键的极性,标明电荷偏移的位置。



解:



例题 4 比较下列化合物的酸碱性大小。

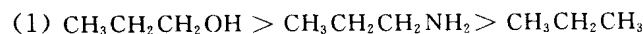
(1) 下列化合物的酸性大小:



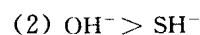
(2) 下列化合物的碱性大小:



解:



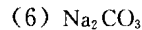
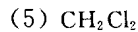
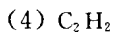
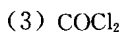
同一周期原子,其酸性由左向右依次升高。

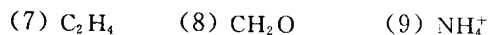


同一主族原子,其酸性由上向下依次升高,其共轭碱的碱性依次降低。

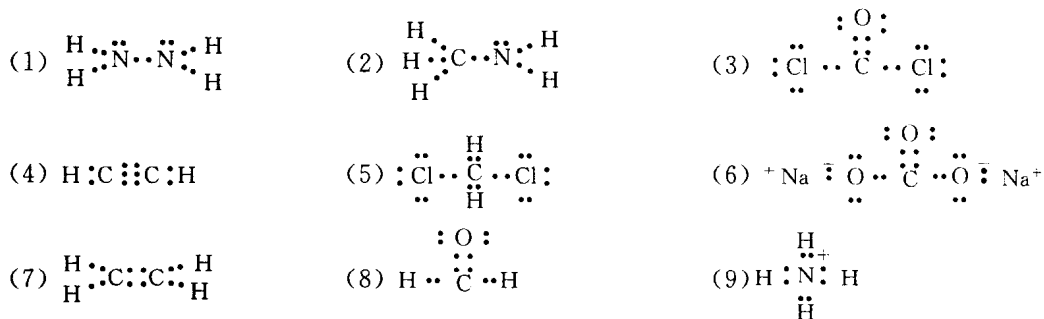
习 题 与 解 答

1. 假定下列化合物是完全共价的,每个原子(除氢外)的外层都是完整的八电子体以及两个原子可共享一对以上电子,试写出它们的简单电子结构式。





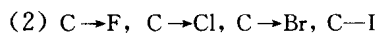
解:



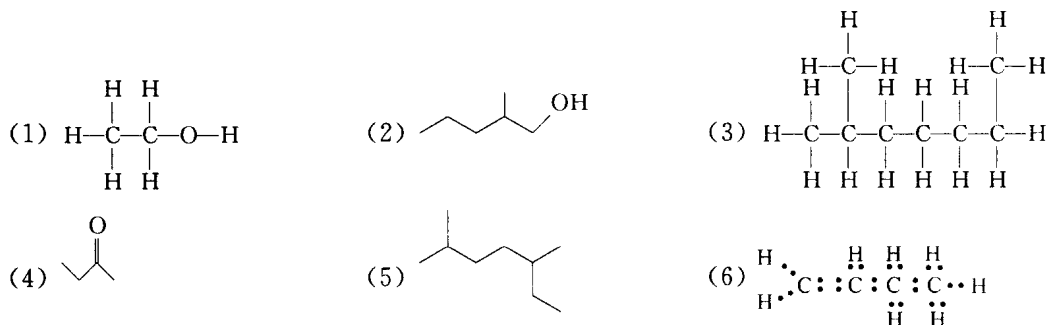
2. 将下列共价键按极性大小排列(用箭头表示电子偏移的方向)。



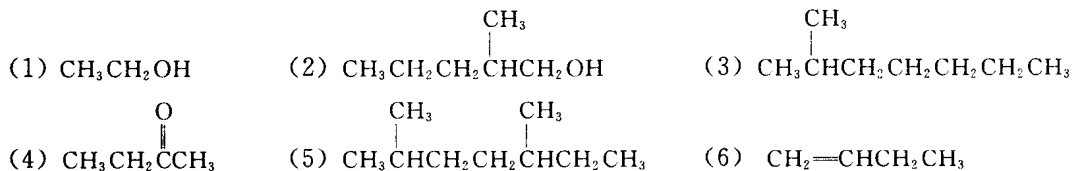
解:



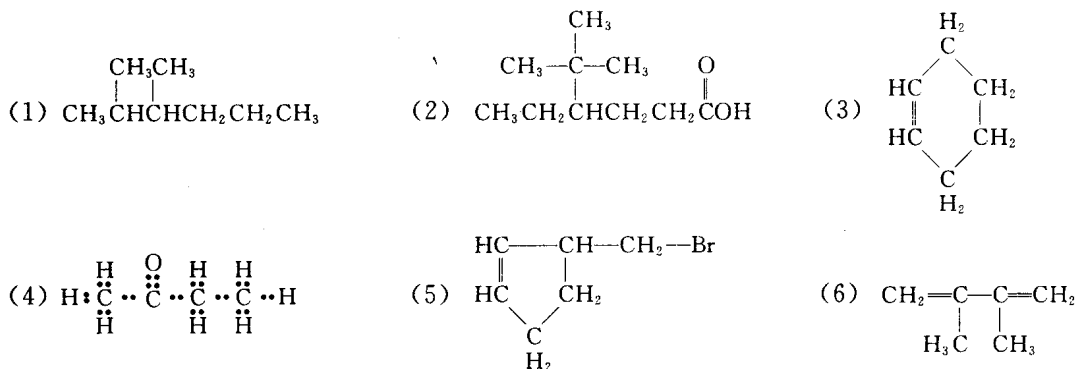
3. 写出下列各化合物的缩写式。

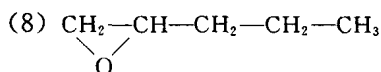
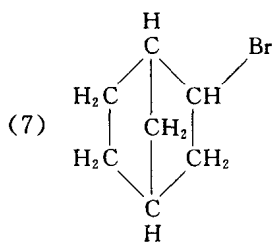


解:

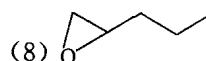
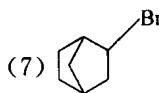
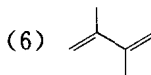
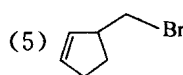
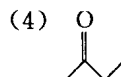
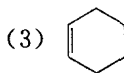
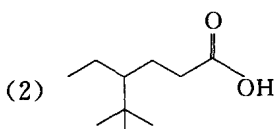
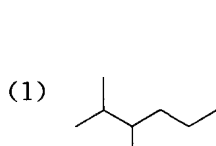


4. 写出下列化合物的键线式。





解:



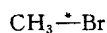
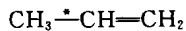
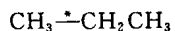
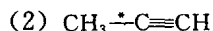
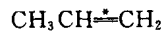
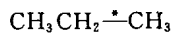
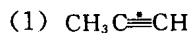
5. N—F 键的极性比 N—H 键的极性大,但 NF_3 的偶极矩却比 NH_3 小,请说明原因,并画出其分子的立体形状与偶极矩的方向 (NH_3 , $\mu = 5.003 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 1.5 \text{ D}$; NF_3 , $\mu = 0.667 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 0.2 \text{ D}$)^①。

解:

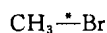
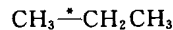
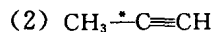
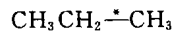
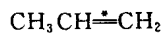
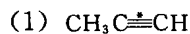
在 NH_3 分子中, N—H 键的偶极矩方向为 $\text{N} \leftarrow \text{H}$, 因此引起整个分子的极性增加。而在 NF_3 分子中, 由于 F 的电负性大, N—F 键的偶极矩方向为 $\text{N} \rightarrow \text{F}$, 因此能抵消 N 上孤对电子的作用, 使得分子极性减小。



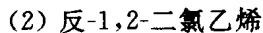
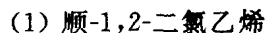
6. 将下列化合物中标有“*”的碳碳键,按照键长增加排列其顺序。



解:



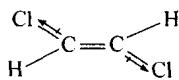
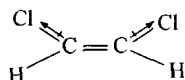
7. 预测下列化合物的极性大小。



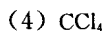
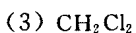
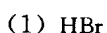
^① 1 D (Debye) $\triangleq 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。

解:

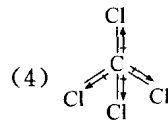
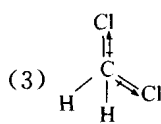
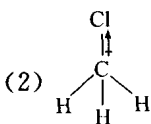
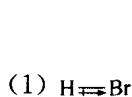
顺-1,2-二氯乙烯的偶极矩大于反-1,2-二氯乙烯。因为顺-1,2-二氯乙烯分子中2个C—Cl键的偶极矩方向使分子极性加强。而反-1,2-二氯乙烯分子中2个C—Cl键的偶极矩方向相反,使分子极性减弱。



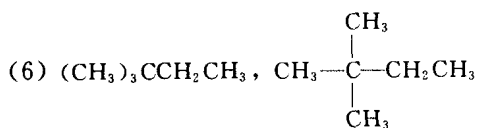
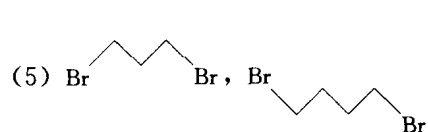
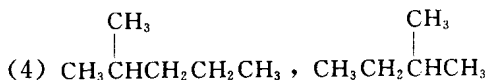
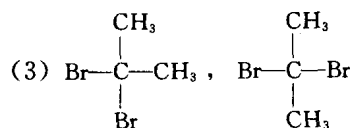
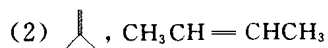
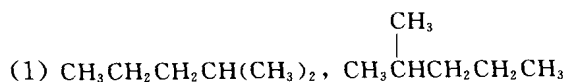
8. 指出下列化合物中各化学键的偶极矩方向。



解:



9. 比较下列各组化合物,说明它们分别是同一化合物或不同的化合物。



解:

(1) 同一化合物

(2) 不同化合物

(3) 同一化合物

(4) 不同化合物

(5) 不同化合物

(6) 同一化合物

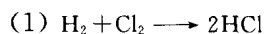
10. 比较 sp³、sp²、sp 杂化轨道,简述其特点。

解:

杂化轨道	形状	键角	C—H 键键长	特征键	
				键长	键能
sp ³	正四面体	≈109°28'	0.110 nm	C—C 0.154 nm	347 kJ·mol ⁻¹
sp ²	平面结构	≈120°	0.108 nm	C=C 0.134 nm	611 kJ·mol ⁻¹
sp	直线型	≈180°	0.106 nm	C≡C 0.120 nm	837 kJ·mol ⁻¹

由于在 sp³、sp²、sp 杂化轨道中所含 s 成分不同,形成杂化轨道的碳原子即表现出不同的电负性。sp 杂化轨道中 s 成分多,原子核对电子的束缚力较强,因此 sp 杂化轨道吸引电子的能力较强,具有较强的电负性。不同杂化轨道的电负性顺序如下: sp > sp² > sp³。

11. 计算下列反应的反应热。

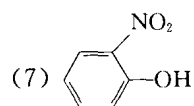
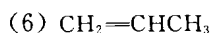
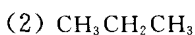
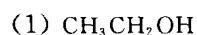


解:

$$(1) \Delta H = 2 \times (-431) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - [-435 + (-243)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

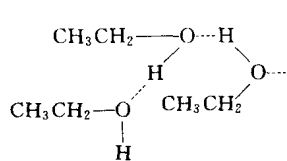
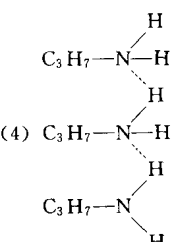
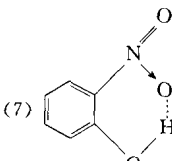
$$(2) \Delta H = \{ [5 \times (-415.5) + 1 \times (-347) + 1 \times (-285) + 1 \times (-364)] - [6 \times (-415.5) \\ + 1 \times (-347) + 1 \times (-192)] \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -41.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 下列化合物中,哪些可以形成氢键?

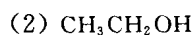


解:

不能形成氢键的: (2), (3), (5), (6); 其他情况见下表。

可以形成分子间氢键的: (1), (4)	可以形成分子内氢键的: (7)
$(1) \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}\cdots\text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 	$(4) \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ 
	$(7) \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)(\text{OH})$ 

13. 预测下列化合物在水中的溶解度大小,解释为什么?



解:

化合物	在水中的溶解度	解 释
(1) CH_3CH_3	几乎不溶于水	非极性分子
(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	与水无限混溶	可与水形成氢键,因而相互缔合而溶解。
(3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	2.2 g/100g 水	分子中的烃基较大,其范德华力增大,同时烃基对羟基有掩蔽作用,阻碍与水形成氢键,因此溶解度降低。

14. 乙烷的沸点(液体沸腾的温度)为 -88.5°C ,乙醇的沸点是 78.3°C ,乙二醇的沸点高达 197°C 。请解释这是为什么?

解:

乙烷是非极性分子,分子间作用力较弱,因此沸点低。乙醇分子间可以形成氢键,所以沸点高。乙二醇有两个羟基可形成氢键,因此沸点更高。

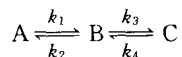
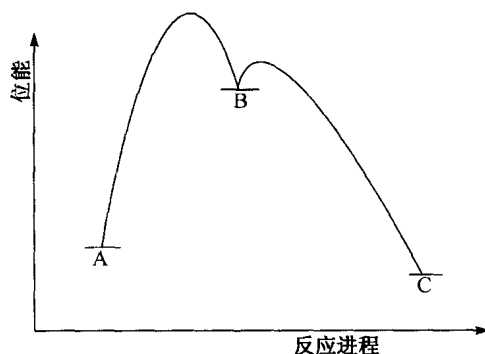
15. 分析下列两步反应,并从右边位能图判断:

(1) 反应有几个过渡状态? 哪一个对反应速度影响最大?

(2) 正确排出 k_1, k_2, k_3, k_4 的大小顺序。

(3) 整个反应从 A 到 C 是放热,还是吸热?

(4) B, C 两个产物中哪一个比较不稳定,为什么?



解:

(1) 反应有两个过渡状态。A—B 间过渡态对反应影响最大。

(2) $k_3 > k_2 > k_4 > k_1$ 。

(3) 放热反应。

(4) B 不稳定,因为它是中间体。

16. 指出下列化合物中,哪些是酸,哪些是碱,并扼要说明理由。

(1) CH_3OH (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (3) BF_3 (4) AlCl_3 (5) ZnCl_2 (6) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

(7) H^+ (8) NH_3 (9) SnCl_4 (10) H_2O (11) $\text{HC}\equiv\text{C}^-$

解:

酸: $\text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{ZnCl}_2, (\text{CH}_3)_3\text{C}^+, \text{H}^+, \text{SnCl}_4, \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ 。因为酸是供给质子的化合物。

酸是电子对的接受体。

碱: $\text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{NH}_3, \text{HC}\equiv\text{C}^-, \text{H}_2\text{O}$ 。因为碱是接受质子的化合物。碱是电子对的给予体。

17. 比较下列各对化合物酸性大小。

(1) $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{CH}_3\text{COOH}$

(2) $\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{CH}_3\text{OH}$

(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

(4) $\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$

解:

(1) $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$

(2) $\text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{NH}_2$

(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

(4) $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3$

18. 写出下列碱的共轭酸。

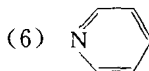
(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

(2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$

(3) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$

(4) CH_3COO^-

(5) H_2O



解:

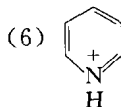
(1) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}^+\text{H}$

(2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(3) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{H}_2$

(4) CH_3COOH

(5) H_3O^+



19. 指出下列化合物的名称及所含官能基的词头(作为取代基时)名称。

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

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

(3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$