

YOUJI
HUAXUE
XITITI

有机化学习题集

马世昌 刘谦光

陕西科学技术出版社

有机化学习题集

马世昌 刘谦光

陕西科学技术出版社

有机化学习题集

马世昌 刘谦光

陕西科学技术出版社出版

(西安北大街 131 号)

陕西省新华书店发行 国营五二三厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 30.5 字数 690,000

1983 年 4 月第 1 版 1984 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—13,000

统一书号: 7202·72 定价: 3.50 元

前 言

有机化学是高等理科、师范院校化学系的一门基础理论课，它的基本任务在于使学生掌握从事化学研究和教学工作所必备的有机化学基础理论、基本知识和基本技能，培养学生辩证唯物主义世界观和方法论，以及使学生具备分析问题和解决问题的初步能力。

为了完成上述基本任务，除了课堂讲授和化学实验外，解答习题是一个很重要的方面。通过解题，既能深化和巩固课堂所学知识，又能学会应用所学知识解决实际问题，对提高本课程的教学质量起着很重要的作用。为此，我们根据1978年全国高等学校理科有机化学审稿会师范院校组编写的有机化学教学大纲（试行草案）的内容顺序，参照南京大学化学系有机化学教研室所编《有机化学》和国内外部分有机化学教科书，编写了这本有机化学习题集。

本习题集共分十二章，内容包括烃、烃的各类衍生物、元素有机化合物、立体异构、测定有机化合物结构的物理方法、有机反应进程、天然产物及高分子化合物。在各章中均列有重要概念、解法提要、题解和练习题四部分。

重要概念简要地概括了该章教学内容中的基础理论和基本知识，以便读者在解题前能重温该章重要概念，检查自己对这些概念的掌握情况，为解题作好必要的准备。

解法提要简述了解答该章各类习题时所遵循的原则、方法技巧及注意事项。

题解共451例，通过解答，读者可以熟习各类习题解题的具体方法、步骤和一般规则，提高自己的解题技能和技巧。

练习题共选编了326题，分别列于各章题解之后，供读者选作。附录一中附有部分练习题的答案，供读者参考。“测定有机化合物结构的物理方法”一章之前有关光谱解析方面的题解和练习题，均注有“*”号。

本习题集可供高等院校化学、化工系学生和从事教学、科研工作的有关人员使用。

本习题集是我们在教学之余，根据教学需要，收集了一些资料和选择了部分国内外教科书上的习题汇编而成的。完稿后，在西北大学曹居久教授组织和指导下，经刘源发副教授、赵广印、李仲杰同志审阅，在此谨致谢意。

由于我们水平有限，经验不足，加之时间仓促，缺点错误在所难免，敬希广大读者批评指正。

编 者

1983年3月

目 录

前 言

第一章 烃..... (1)

重要概念..... (1)

解法提要..... (4)

题解..... (7)

练习题..... (58)

第二章 卤代烃..... (67)

重要概念..... (67)

解法提要..... (68)

题解..... (69)

练习题..... (89)

第三章 烃的含氧衍生物..... (93)

重要概念..... (93)

解法提要..... (96)

题解..... (97)

练习题..... (171)

第四章 含氮化合物..... (184)

重要概念..... (184)

解法提要..... (186)

题解..... (187)

练习题..... (222)

第五章 含硫含磷化合物..... (227)

重要概念..... (227)

解法提要..... (229)

题解..... (229)

练习题..... (244)

第六章 元素有机化合物..... (247)

重要概念..... (247)

解法提要..... (248)

题解..... (248)

练习题..... (263)

第七章 立体异构..... (266)

重要概念..... (266)

解法提要..... (266)

题解..... (267)

练习题..... (296)

第八章 测定有机化合物结构的

物理方法..... (300)

重要概念..... (300)

解法提要..... (307)

题解..... (311)

练习题..... (337)

第九章 有机反应进程..... (341)

重要概念..... (341)

解法提要..... (342)

题解..... (343)

练习题..... (361)

第十章 碳水化合物、蛋白质和

核酸..... (363)

重要概念..... (363)

解法提要..... (364)

题解..... (365)

练习题..... (398)

第十一章 杂环化合物和萜、甾..... (401)

重要概念..... (401)

解法提要..... (401)

题解..... (402)

练习题..... (426)

第十二章 高分子化合物..... (430)

重要概念..... (430)

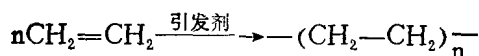
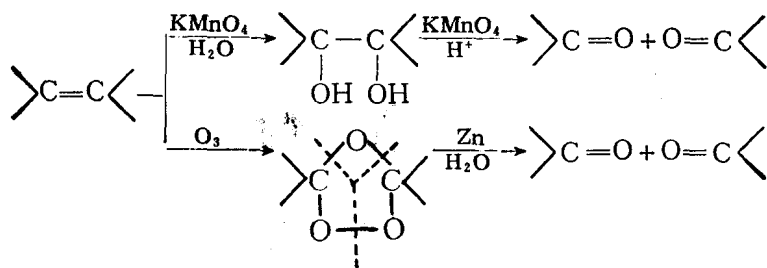
解法提要..... (430)

题解..... (431)

练习题..... (442)

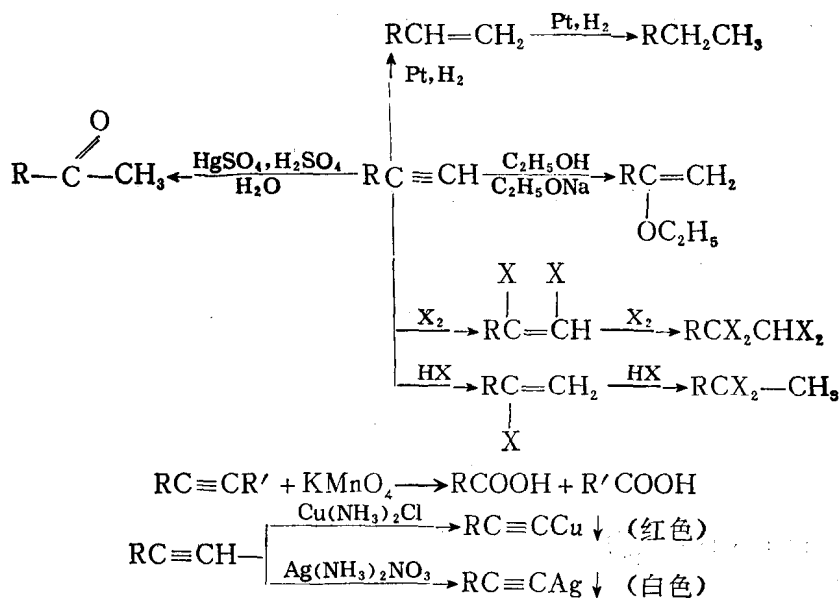
附录一 部分练习题答案..... (443)

附录二 有关物理常数..... (475)



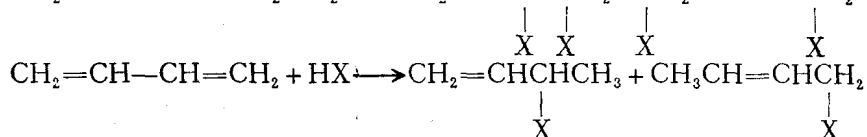
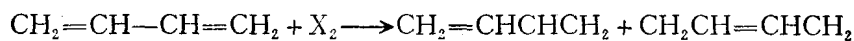
三、炔烃

炔烃有加成和氧化反应，并能生成炔化物：



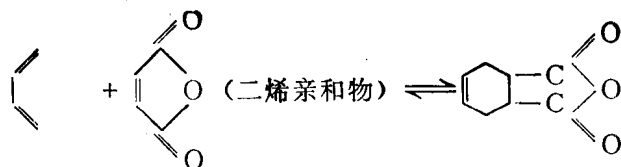
四、共轭二烯烃

1. 加 X_2 (Cl_2, Br_2) 和 HX ：



低温下主要为 1,2-加成产物，温度升高或在催化剂作用下生成 1,2-和 1,4-加成物的平衡混合物，其中 1,4-加成物较多。

2. 狄尔斯—阿尔德 (Diels—Alder) 反应：



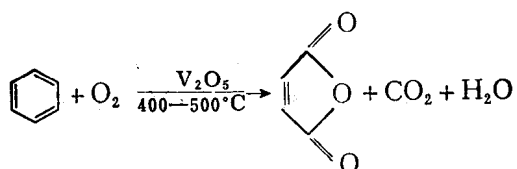
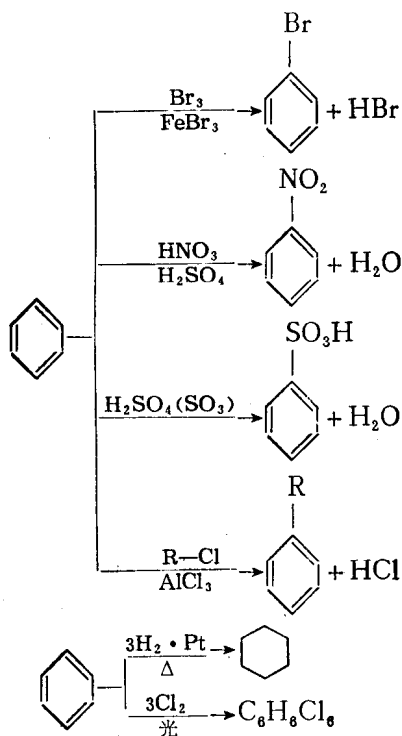
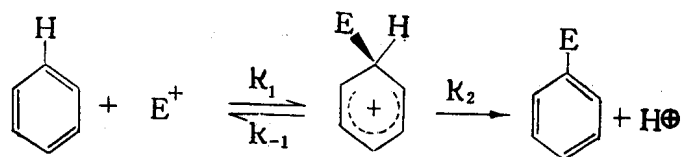
五、环烷烃

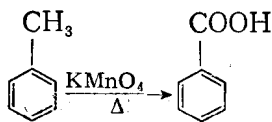
环烷烃有构造异构（环的大小和取代基的位置不同）和顺反异构（两个取代基在环平面的同侧者为顺式，在异侧者为反式）。

大环烷烃的化学反应与烷烃相似，对一般试剂表现得不活泼，小环烷烃与烯烃相似，易与 X_2 、 HX 加成开环。

六、芳烃

1. 苯及其同系物的反应：苯环上易起亲电取代反应，在特殊条件下，可起加成反应。烷基苯的支链可氧化成羧基，在剧烈氧化条件下，苯环破裂。其反应是：





2. 苯环上取代反应的定位规律：环上原有的取代基决定新导入取代基的位置。

第一类取代基（邻、对位定位基）（O- + P- > 60%）：—NR₂，—NH₂，—OH，—OR，—OC(=O)R，—R，—X 等。

第二类取代基（间位定位基）（m- > 40%）：[⊕]—NR₃，—CF₃，—NO₂，—SO₃H，—COOH，—COOR 等。

第一类取代基除卤素外，均使苯环活化，第二类取代基和卤素使苯环钝化。

3. 萘的反应与苯相似，可发生取代、加成和氧化等反应，比苯更容易进行。

解 法 提 要

一、异构体构造式的推写

1. 开链烃可以烷烃为基础推写。烷烃构造异构体的推写方法是：

- (1) 写出最长的碳链；
- (2) 写出少一个碳原子的直链作为主链，把余下的这一碳原子作为侧链加在主链上，并依次移动位置，重复的除外；
- (3) 写出少两个碳原子的直链为主链，把余下的两个碳原子当作一个或分成两个侧链加在主链上，并依次移动位置，消去重复者。其余依次类推。
- (4) 在各碳链上加上氢原子，使碳满足四价，就得到该烷烃可能的异构体的构造式。

烯烃和炔烃的构造异构体的推导，除变动碳-碳双键和碳-碳叁键的位置外，其它与烷烃的相同。二烯烃则要变动其两个碳-碳双键的位置，消去重复结构。

2. 脂环烃的构造异构体，由于碳环的大小（最小是三碳环）不同，环内含有双键或叁键和碳环上连接的侧链长短、数目和位置的不同而产生不同的异构体。环烷烃的构造式可按以下方法推写：

- (1) 写出与分子式中碳原子数目相同的最大碳环；
- (2) 写出少一个碳原子的碳环，把余下的一个碳原子作为烷基连在碳环上；
- (3) 写出少两个碳原子的碳环，把余下的两个碳原子作为一个或分成两个烷基连在碳环上。两个烷基可连在碳环的同一碳上，也可分别连在碳环的两个碳原子上。其余依次类推。

3. 单环芳烃异构体的产生主要是由于芳环上所连烃基的大小、数目和位置的不同，其推写方法为：

- (1) 除苯环的六个碳原子外，所余碳原子作为烃基连在苯环上；
- (2) 若所余碳原子数为两个，可把它作为一个或分成两个烃基连在苯环上，这两个烃基可分别连在环的邻、间和对位上；

(3) 若所余的碳原子数为三个, 可把这三个碳原子作为一个或分成两个不同烷基或三个相同烷基连在苯环上, 三个烷基可分别以连、偏和对称三种不同的位置连在苯环上。其余依次类推。

推写构造异构体的构造式时, 总的应该注意下列两个问题:

a. 根据化合物的分子式, 利用通式确定它可能属于哪一类化合物(见表 1—1)。

b. 要明确哪些不同类型的烃互为构造异构体, 以便不重不漏地写出同一分子式的所有异构体的构造式。

表 1—1 各类烃的通式

化 合 物 名 称	通 式
烷 烃	C_nH_{2n+2} $n \geq 1$
烯 烃	C_nH_{2n} $n \geq 2$
炔 烃	C_nH_{2n-2} $n \geq 2$
二 烯 烃	C_nH_{2n-2} $n \geq 3$
环 烷 烃	C_nH_{2n} $n \geq 3$
环 烯 烃	C_nH_{2n-2} $n \geq 3$
环 炔 烃 (或环二烯烃)	C_nH_{2n-4} $n \geq 3$
单 环 芳 烃	C_nH_{2n-6} $n \geq 6$

由表 1—1 知: 烯烃和环烷烃的通式一样, 它们互为异构体。同样, 炔烃、二烯烃和环烯烃互为异构体, 环炔烃和环二烯烃互为异构体。

二、烃的分离和提纯

分离和提纯有机化合物的方法有: 蒸馏、萃取、洗涤、过滤、重结晶、升华、干燥和色谱分离等(参看第三章“解法提要”)。

三、烃的分析鉴别

分析鉴别烃的主要依据是它们的性质。利用各类烃的主要性质和化学反应, 尤其是它们之间的不同点, 采用筛选或逐步淘汰的方法, 就可以将它们一一鉴别出来。

四、推导有机化合物构造式的化学方法

先求其实验式, 测定分子量, 再求出它的分子式, 进一步根据该化合物的性质与反应加以推论, 确定其构造式。

1. 实验式(最简式)的导出:

(1) 由分析实验的测定结果, 算出化合物中各元素的百分组成。

碳和氢的含量可用燃烧法求出。有机化合物燃烧分解后的产物(CO_2 和 H_2O) 可定量地收集。根据燃烧后生成的 CO_2 和 H_2O 的重量, 可按下式求出碳和氢的百分含量:

$$\text{碳的重量} = CO_2 \text{ 的重量} \times \frac{12 \text{ (碳的原子量)}}{44 \text{ (} CO_2 \text{ 的分子量)}}$$

$$\text{氢的重量} = \text{H}_2\text{O的重量} \times \frac{2(\text{氢的分子量})}{18(\text{水的分子量})}$$

$$\text{样品中碳的百分含量} = \frac{\text{碳的重量}}{\text{样品的重量}} \times 100\%$$

$$\text{样品中氢的百分含量} = \frac{\text{氢的重量}}{\text{样品的重量}} \times 100\%$$

$$\text{样品中氧的百分含量} = 100\% - \text{其它元素的百分含量的总和}$$

(2) 由各元素的百分含量求出化合物中各元素的摩尔数的最简整数比，也就是各原子数的最简整数比。

(3) 把各元素的整数分别写在该元素符号的右下角，即得该化合物的实验式。

2. 分子量的测定：化合物分子量一般可用以下四种方法测定。

(1) 气体的相对密度法：

$$M = 2D_H \text{ 或 } M = 29D_A$$

D_H 和 D_A 分别为某物质对氢气和空气的相对密度。

(2) 气体的摩尔体积法（蒸气密度法）：

此法适用于测定气体或易气化的液体的分子量。方法是在一定的温度和压力下，把测定了体积的某气态物质称重，计算其在标准状况下占据 22.4 升体积的克数。

$$M = 22.4 \times d \text{ (d 为 1 升气体重)}$$

(3) 沸点升高和冰点降低法：

此法适用于高温时，才能气化的固体或液体化合物的分子量的测定。一个溶解的物质会使一种溶剂的沸点升高或冰点下降，其程度（数值）直接取决于溶解物质的分子与全部分子的数目之比。

$$M(\text{分子量}) = \frac{K \times W}{\Delta t \times G} \times 1000$$

Δt 是溶剂的沸点升高或冰点下降的数值；

W 是溶质的重量（克）；

G 是溶剂的重量（克）；

常数 K 是 1 摩尔物质溶于 1000 克溶剂中所产生的沸点升高或冰点下降的数值。溶剂不同， K 值也随之不同。

表 1—2 几种常用溶剂的 K 值

化 合 物 (溶 剂)	沸 点 升 高 法 K 值	冰 点 下 降 法 K 值
乙醇	1.150	5.000
苯	2.670	
醚	2.100	
丙酮	1.670	1.860
水	0.520	
樟脑		
		40.00

(4) 韦克陶迈尔 (Victor Meyer) 法:

此法适用于高温气化后不发生分解的液态物质的分子量测定。方法是:取一定重量的液态物质,加热使之蒸发,测它的体积。将所得蒸汽的体积换算成标准状况下的体积,并求出该蒸气每 22.4 升之重量,此值就是该气态物质的分子量。因为物质在液态时的分子量与在气态时的分子量相同,所以求得该气态物质的分子量,也就是气化后不分解的液态物质的分子量。

$$V_1 : V_2 = \begin{cases} T_1 : T_2 \\ P_2 : P_1 \\ W_1 : M \end{cases}$$

$$\therefore M(\text{分子量}) = \frac{V_2 P_2 T_1 W_1}{V_1 P_1 T_2}$$

式中, V_1 = 所得蒸气的体积;

$V_2 = 22400\text{ml}$;

P_1 = (大气压 - 蒸气压);

$P_2 = 760$ 毫米汞柱;

T_1 = 取蒸气时的绝对温度;

$T_2 = 273^\circ\text{C}$;

W_1 = 所取样品的重量。

3. 分子式的确定:

实验式式量的整数倍与化合物的分子量相一致。

(实验式的式量) $\times$ 分子量

用 n 之值乘此实验式中各元素的角号,即得该化合物的分子式。

4. 根据有机化合物的分子式和化学性质,可确定其构造式。

五、反应热、氢化热的计算

反应热、氢化热可根据反应中焓的变化(ΔH),即反应产物的生成焓与反应物的生成焓之间的差值求得。当两者的差值为“负”时,反应是放热的;为“正”时反应是吸热的。

反应产物与反应物的生成焓分别等于各该化合物内各个键的键能之总和。

六、休克 (Hückel) 规则

在单环体系中 π 电子数目为 $4m + 2$ 时,环具有芳香性。

题 解 (90 个)

一、构造异构体的写法和命名 (1—17)

1. 写出 C_6H_{14} 各种异构体的构造式,并用甲烷的衍生物法和系统命名法命名。

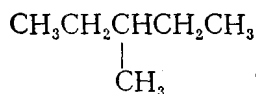
【解】

C_6H_{14} 符合通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, 属于烷烃,其异构体的构造式和名称如下:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 己烷

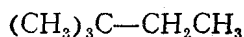
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 二甲基-正丙基甲烷

2-甲基戊烷



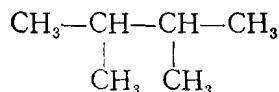
甲基-二乙基甲烷

3-甲基戊烷



三甲基-乙基甲烷

2,2-二甲基丁烷

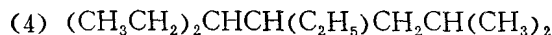
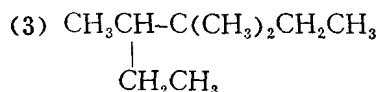
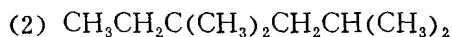
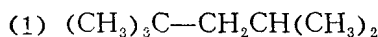


二甲基-异丙基甲烷

2,3-二甲基丁烷

〔注〕：以上各异构体的名称，前者为甲烷衍生物法命名，后者为系统命名法命名。

2. 用系统命名法命名下列各化合物，并指出各化合物中的 1° 、 2° 、 3° 和 4° 碳原子的数目。



【解】

(1) 2,2,4-三甲基戊烷，有 5 个 1° 碳原子 (CH_3-)，1 个 2° 碳原子 ($-\text{CH}_2-$)，1 个 3° 碳原子 ($-\text{CH}-$) 和 1 个 4° 碳原子 ($-\text{C}-$)。

(2) 2,4,4-三甲基己烷，有 5 个 1° 碳原子，2 个 2° 碳原子，1 个 3° 碳原子和 1 个 4° 碳原子。

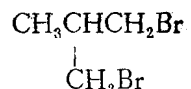
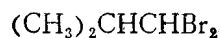
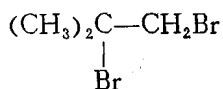
(3) 3,3,4-三甲基己烷，有 5 个 1° 碳原子，2 个 2° 碳原子，1 个 3° 碳原子和 1 个 4° 碳原子。

(4) 2-甲基-4,5-二乙基庚烷，有 5 个 1° 碳原子，4 个 2° 碳原子和 3 个 3° 碳原子。

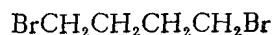
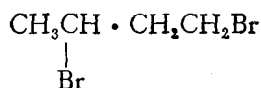
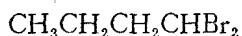
3. 写出异丁烷和正丁烷所有可能的二溴代衍生物的构造式。

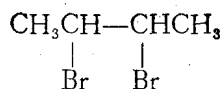
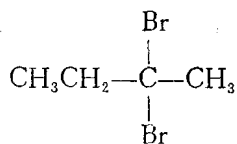
【解】

(1) 二溴异丁烷的可能构造式有：



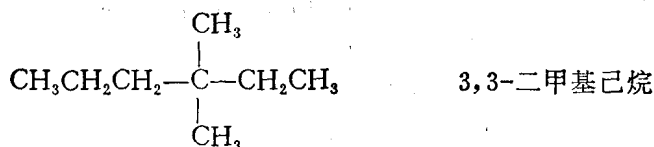
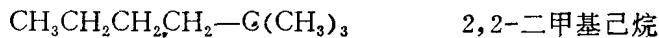
(2) 二溴正丁烷的可能构造式有：





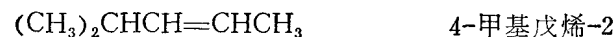
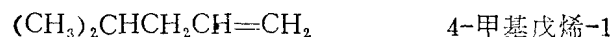
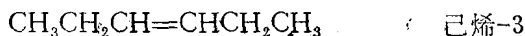
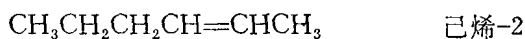
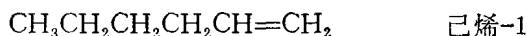
4. 从庚烷的异构体 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 可以衍生出哪些辛烷? 并用系统命名法命名。

【解】



5. 写出分子式为 C_6H_{12} 烯烃的各异构体的构造式, 用系统命名法命名, 并与相应的烷烃比较构造异构体的数目。

【解】



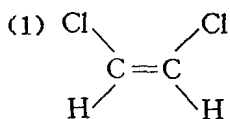
含 6 个碳原子的烷烃有五个构造异构体（见题 1），而含 6 个碳原子的烯烃则有 13 个构造异构体，因为烯烃有双键位置异构，而烷烃则没有。

6. 下列化合物中哪些有顺反异构体？写出它们的构型式和名称。

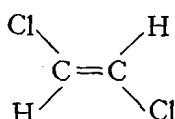
- (1) $\text{CHCl}=\text{CHCl}$
- (2) $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- (4) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- (5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- (6) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

【解】

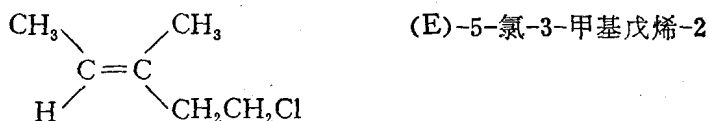
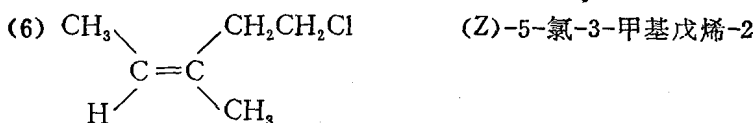
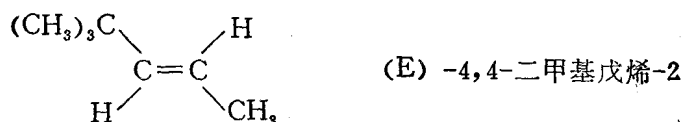
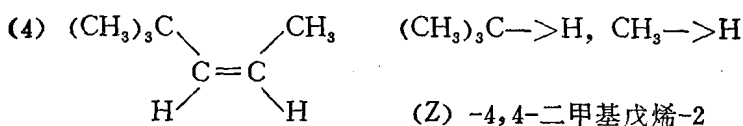
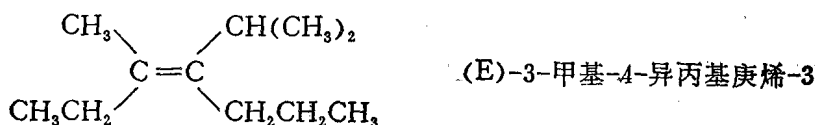
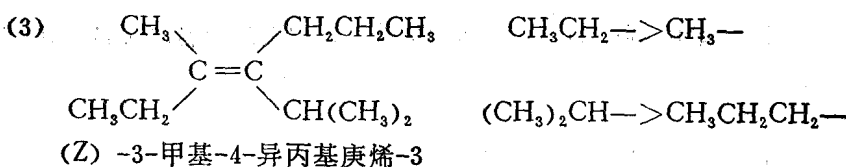
式 (2) 和 (5) 无顺反异构，其余四个都有，它们的构型式和名称如下：



(Z) -1,2-二氯乙烯



(E) -1,2-二氯乙烯



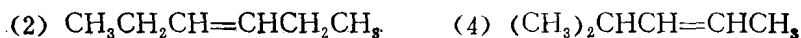
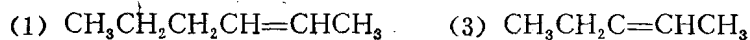
7. 哪些己烯有顺反异构体？写出它们的构型式和名称。

【解】

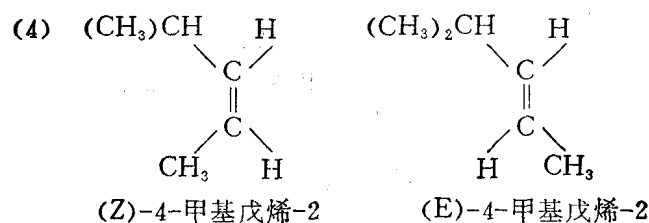
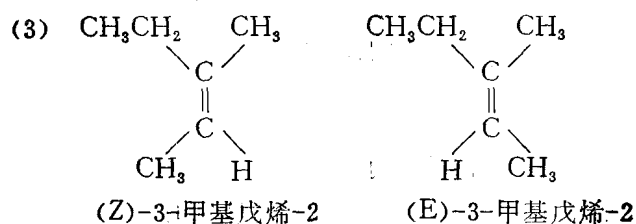
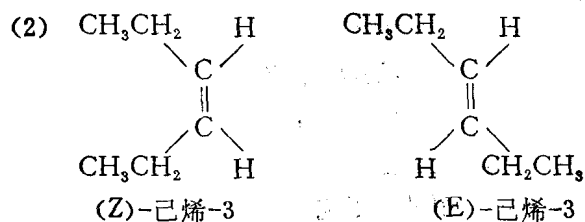
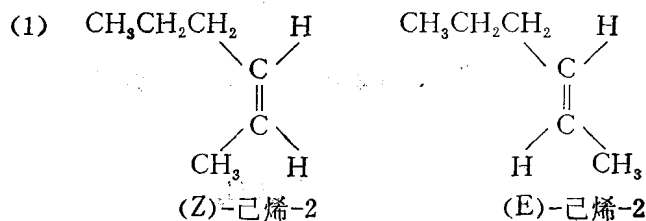
在己烯的 13 种异构体（由题 5 知）中，不论碳-碳双键在链端或在链中，只要双键

相连的两个碳原子中有一个连有两个相同的取代基（H或烷基）者，均无顺反异构体。

己烯中有顺反异构体者为：



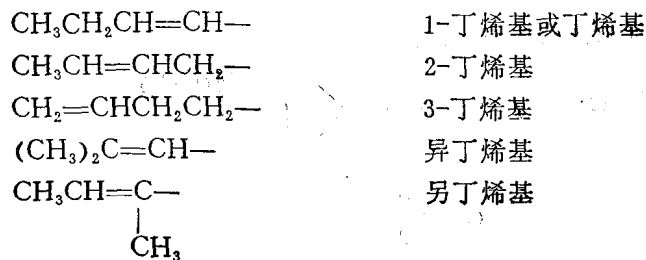
它们的构型式和名称如下：



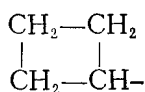
8. 写出符合于化学式为 C_4H_7 的一价烃基的构造式和名称。

【解】

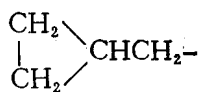
化学式 C_4H_7 符合通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ，它代表烯基和环烷基，因此应包括这两种烃基的异构基，其中属于烯基的异构基有：



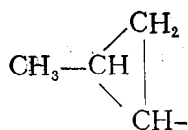
属于环烷烃基的异构基有：



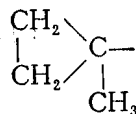
环丁基



环丙基-甲基



2-甲基环丙基



1-甲基环丙基

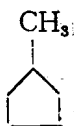
9. 写出 C_6H_{12} 所代表的各异构环烷烃的构造式和名称。

【解】

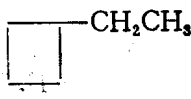
分子式为 C_6H_{12} 的环烷烃，可以有六碳环、五碳环、四碳环和三碳环的不同异构体，它们的构造式和名称如下：



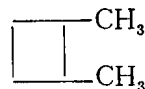
环己烷



甲基环戊烷



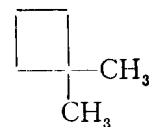
乙基环丁烷



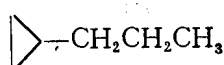
1,2-二甲基环丁烷



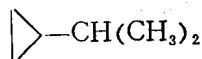
1,3-二甲基环丁烷



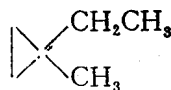
1,1-二甲基环丁烷



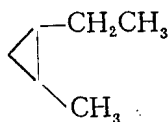
丙基环丙烷



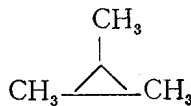
异丙基环丙烷



1-甲基-1-乙基环丙烷



1-甲基-2-乙基环丙烷



1,2,3-三甲基环丙烷



1,1,2-三甲基环丙烷

10. 写出下列化合物顺反异构体的构型式和名称。

