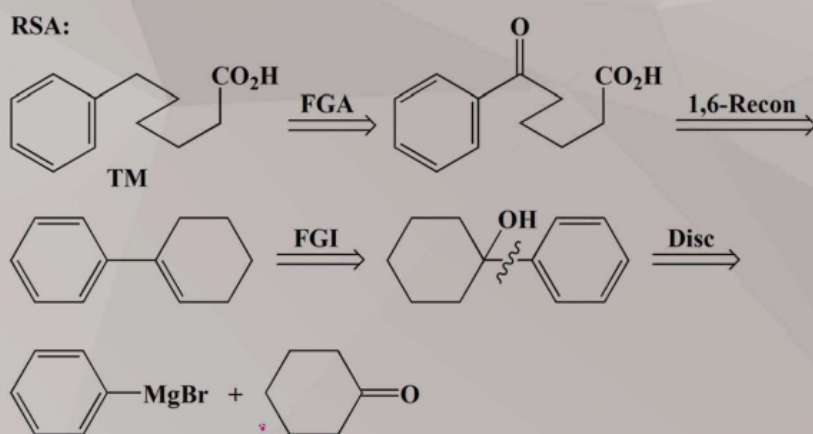


高等学校规划教材

有机化学 习题与解答

Organic Chemistry *Problems and Solutions*

刘庆俭 编著



内 容 提 要

本书是《有机化学》(上、下册,刘庆俭编著,同济大学出版社,2018)的习题与解答。

全书分两部分,前半部分是15章的问题与习题,包括饱和烃、立体化学、不饱和烃、波谱解析、芳香烃、卤代烃、醇酚醚、醛酮醌、羧酸及其衍生物、含氮化合物、含硫化合物、元素与金属有机化合物、杂环化合物、生物分子和周环反应;后半部分是解答。

本书增加了少量合成设计、完成反应与建议机理,简单介绍了逆合成分析的概念并给出部分合成题的逆合成分析应用。

希望本书能为读者学习有机化学提供帮助。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题与解答/刘庆俭编著. — 上海: 同济大学出版社, 2020.8

ISBN 978-7-5608-9446-1

I. ①有… II. ①刘… III. ①有机化学—高等学校—题解 IV. ①O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2020)第 156291 号

有机化学习题与解答

刘庆俭 编著

责任编辑 张智中 责任校对 徐春莲 封面设计 钱如潺

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn
(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)
经 销 全国各地新华书店
排 版 南京文脉图文设计制作有限公司
印 刷 大丰科星印刷有限责任公司
开 本 787 mm×1092 mm 1/16
印 张 17.25
字 数 431 000
版 次 2020 年 8 月第 1 版 2020 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5608-9446-1

定 价 52.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

前 言

本书是《有机化学》(上、下册,刘庆俭编著,同济大学出版社,2018)的习题与解答。

全书分两部分,前半部分是15章的问题与习题,包括饱和烃、立体化学、不饱和烃、波谱解析、芳香烃、卤代烃、醇酚醚、醛酮醌、羧酸及其衍生物、含氮化合物、含硫化合物、元素与金属有机化合物、杂环化合物、生物分子和周环反应,后半部分是解答。

本书增加了少量合成设计、完成反应与建议机理。在第14章生物分子14.4天然产物中增加了Wagner-Meerwein重排反应。书中简单介绍了逆合成分析的概念并给出部分合成题的逆合成分析应用。本解答修正了原问题与习题中的错误。

关于解答,合成或转化题,部分给出的是行文式各步反应试剂、条件等,据此读者可写出各步合成反应式。结构推导题,若是系列化合物,大多只给出主题或母体化合物的结构,由此读者可写出其余结构。

要想学好有机化学这门课,适当的练习是十分必要的。实际上,解题训练是学生熟练掌握课程内容的有效途径,也是在培养学生分析问题与解决问题的能力。

读者应先自己动手去练习解题,周密地思考,仔细地推演,认真地解析,多方尝试,完整解答。然后再看本书的解答并与之对比。若有不同,请不要轻易否定你自己的解答,应该分析、研究,看看不同点在哪里,为什么不同。或许你的解答更合理、更可取。我希望看到这种状况,并愿意与你交流。练习解题中遇到困难是正常的,发现问题,解决问题,及时查找补习交流,这样你的知识就增加了、深化了,你也就进步了。在设计合成时,你可能会为自己提出更加合理、简便、切实可行的路线而兴奋,这时,解题就成了一种十分有趣的智力游戏,这会对你对有机化学产生极大的兴趣和热情。我希望看到这一点。

有些问题,尤其是有机合成,不存在唯一的、正确的答案,只有合适、合理与科学与否。所以我用的是“解答”而不是“答案”。

希望本书能为读者学习有机化学提供帮助,更希望,你喜欢有机化学。

感谢学校、化学化工与材料科学学院的支持与资助。

感谢我的学生和研究生。

限于作者水平,疏漏、不妥甚至错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

刘庆俭

山东师范大学

泉城济南

2019年12月10日

目 录

前言

问题与习题

上册.....	3
导论.....	4
第 1 章 烷烃——饱和烃	4
第 2 章 立体化学.....	6
第 3 章 不饱和烃.....	8
3.1 烯烃	8
3.2 炔烃	16
第 4 章 有机化合物波谱解析	18
第 5 章 芳香烃	24
第 6 章 卤代烃	30
第 7 章 醇酚醚	41
下册	57
第 8 章 醛酮醌	58
第 9 章 羧酸及其衍生物	80
第 10 章 含氮化合物	100
第 11 章 含硫化合物	112
第 12 章 元素与金属有机化合物	113
第 13 章 杂环化合物	115
第 14 章 生物分子	117
14.1 糖	117
14.2 氨基酸、肽与蛋白质	118
14.3 核酸	119
14.4 天然产物——类脂、萜类、甾体与生物碱	120
第 15 章 周环反应	121

解 答

上册	127
导论	127
第 1 章 烷烃——饱和烃	127
第 2 章 立体化学	129
第 3 章 不饱和烃	131
3.1 烯烃	131
3.2 炔烃	139
第 4 章 有机化合物波谱解析	142
第 5 章 芳香烃	144
第 6 章 卤代烃	152
第 7 章 醇酚醚	161
下册	177
第 8 章 醛酮醌	177
第 9 章 羧酸及其衍生物	200
第 10 章 含氮化合物	228
第 11 章 含硫化合物	245
第 12 章 元素与金属有机化合物	248
第 13 章 杂环化合物	251
第 14 章 生物分子	254
14.1 糖	254
14.2 氨基酸、肽与蛋白质	258
14.3 核酸	264
14.4 天然产物——类脂、萜类、甾体与生物碱	265
第 15 章 周环反应	266



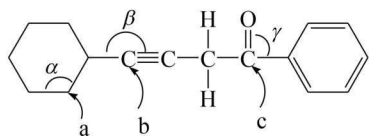
**问题
与
习题**

上册

导 论

习题

一、考虑下述结构,回答:



(1) 指出碳原子 a、b 和 c 的杂化状态.

(2) 预估键角 α 、 β 和 γ .

二、胰岛素的质谱显示分子离子峰为 5 734, 含硫 3.4%. 问胰岛素分子中含多少硫原子?

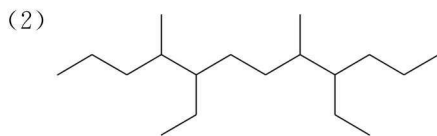
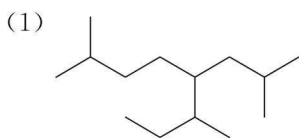
三、指示剂 MO 元素分析, C 51.4%, H 4.3%, N 12.8%, S 9.8%, Na 7.0%. 给出该指示剂的实验式.

四、消炎镇痛药 B 元素分析, C 75.7%, H 8.8%, 质谱显示分子离子峰为 206.28. 给出其分子式.

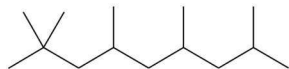
五、生物碱 M 元素分析, C 71.6%, H 6.7%, N 4.9%. 质谱显示其分子离子峰为 285.34. 给出其分子式.

第 1 章 烷烃——饱和烃

问题 1 给出系统命名

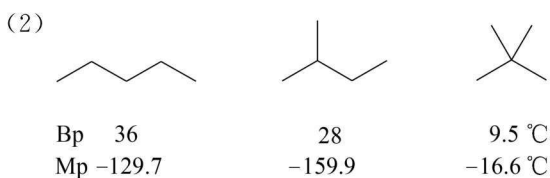
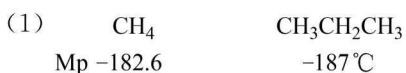


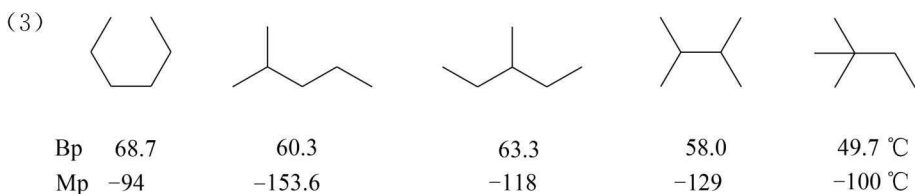
问题 2 指出化合物所含碳、氢原子的类别:



问题 3 用模型验证以上事实.

问题 4 讨论以下实验事实:





问题 5 解释甲烷氯化反应现象：

- (1) 甲烷和氯气混合在室温或黑暗中长期放置而不反应.
- (2) 将氯气光照,然后迅速在黑暗中与甲烷混合,可以得到氯化产物.
- (3) 将氯气光照后在黑暗中放置一段时间再与甲烷混合,得不到氯化产物.
- (4) 将甲烷光照,在黑暗中与氯气混合,得不到氯化产物.
- (5) 甲烷和氯气在光照下反应,每吸收一个光子产生许多氯代甲烷分子.
- (6) 甲烷和氯气通常需要加热到 250 °C 以上才反应,但若加入微量(0.02%~0.1%)四乙基铅,反应在 140 °C 就能发生.为什么? 已知 Cl-Cl 与 C-Pb 键的键能分别是 242 和 205 kJ/mol.
- (7) 甲烷和氯气反应,产物中检测到乙烷的氯代物.
- (8) 当甲烷和氯气反应的体系中有氧时,在氧消耗完之前,没有取代产物生成.仅当不再有氧时,反应才正常进行,即反应有延迟期.

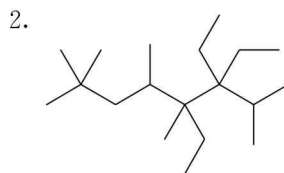
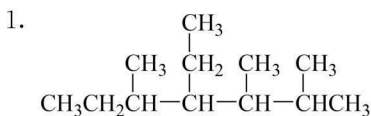
问题 6 解释以下实验事实：

等当量的甲烷和乙烷混合物与氯气在一定的条件下进行一氯代反应,发现产物中氯甲烷与氯乙烷之比为 1 : 400.试解释之;据此判断,甲自由基与乙自由基,哪一个较稳定?

问题 7 如何解释烷烃伯仲叔氢的卤代反应活性?

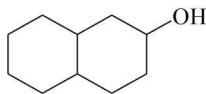
习题

一、系统命名

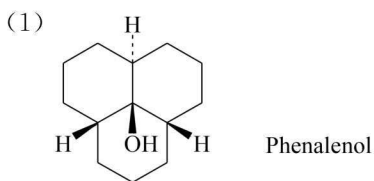


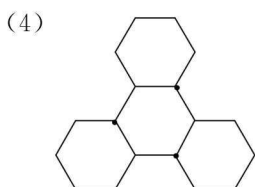
二、给出构象

1. 画出可能的构象.

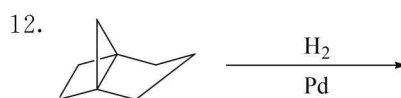
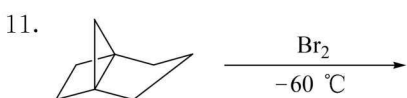
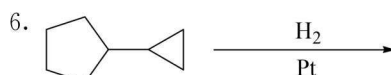
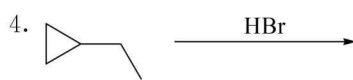
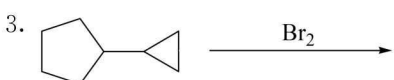
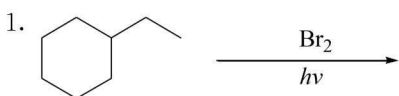


2. 画出稳定构象.



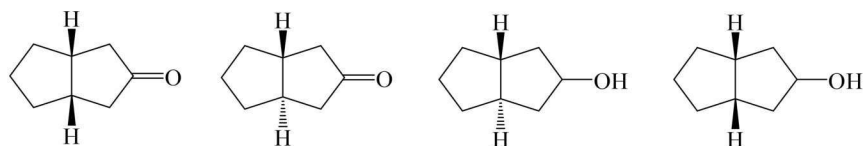
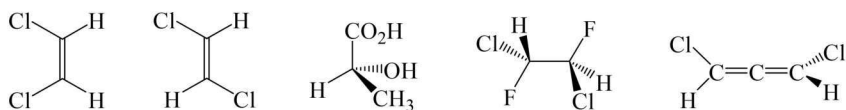


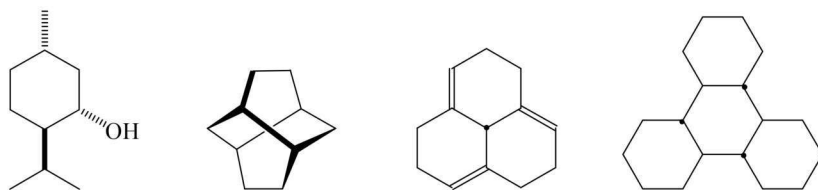
三、完成反应



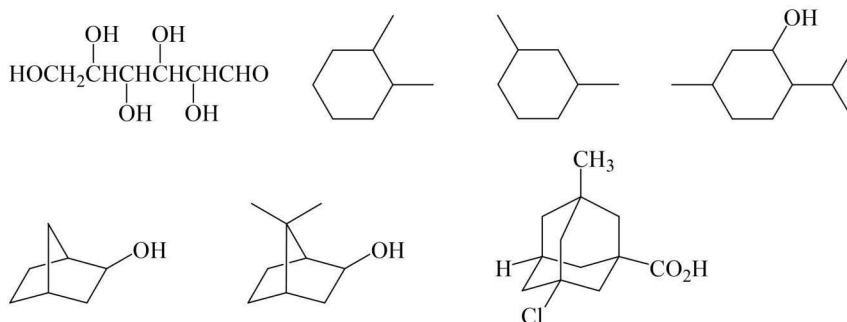
第2章 立体化学

问题 1 判断下列分子的对称性,具有何种对称元素? 有无手性?

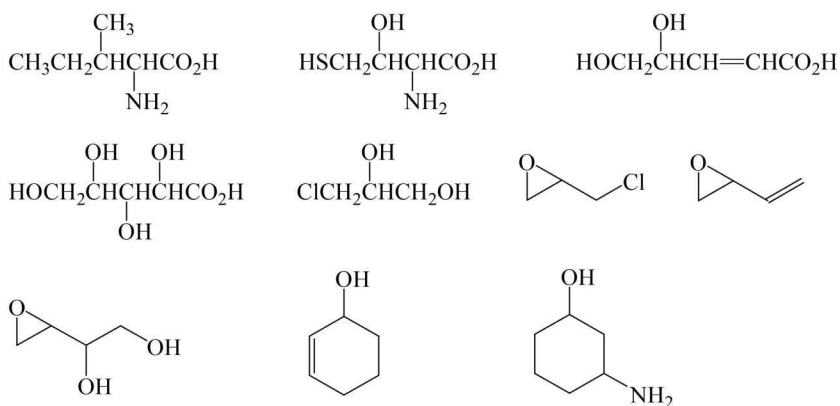




问题2 下列分子有无手性碳原子?



问题3 有多少个立体异构体?

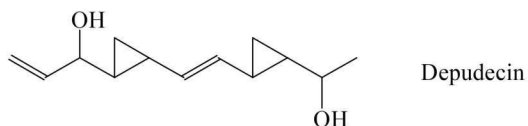


习题

一、下列分子各有多少个立体异构体? 标定其 R/S.

-
-
-
-
-
-

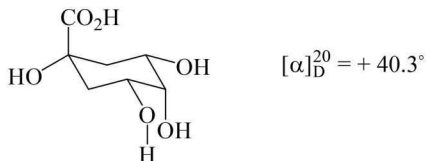
二、Depudecin(组蛋白脱乙酰酶抑制剂,分离自真菌,已经合成)有几个手性碳原子? 有多少立体异构体?



三、菌霉素 (Mycomycin, a natural antibiotics, isolated from the bacterium *Nocardia acidophilus*, $[\alpha]_D = -130^\circ$) 理论上有多少立体异构体?

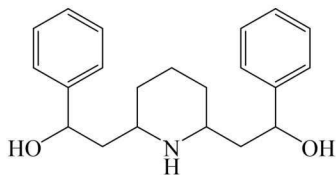


四、有人曾提出 Cordyceptic acid 的结构如下:



这个结构是不可能的,为什么?

五、山梗烷啶分离自印度烟叶,已被用作戒烟剂,没有旋光性,也不能拆分,应具有何种可能的立体结构?



六、1,2-二氯乙烷的偶极矩随温度变化如下:

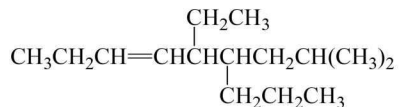
t (K)	223	248	273	298	323
μ (D)	1.13	1.21	1.30	1.36	1.42

为什么?

第3章 不饱和烃

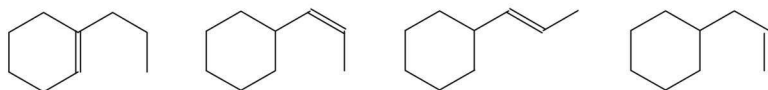
3.1 烯 烃

问题 1 下述化合物有多少个立体异构体? 分别命名.

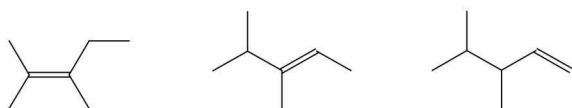


问题 2 回答问题:

(1) 分别按照氢化热(从大到小)和相对稳定性(从稳定到不稳定)排序.



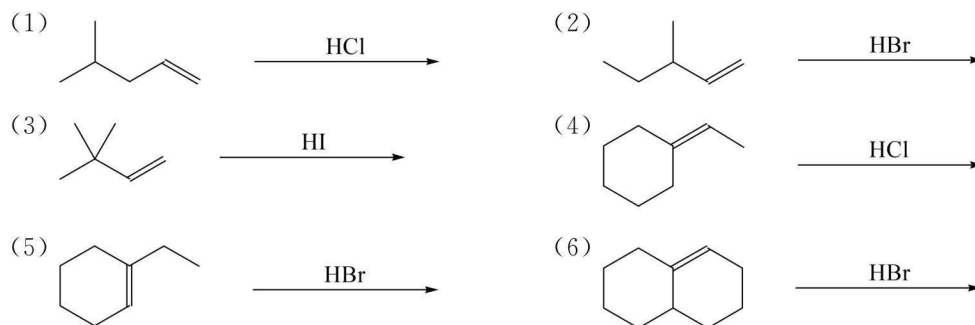
(2) 按照燃烧热(从大到小)和相对稳定性(从稳定到不稳定)排序。



(3) 哪一个较稳定?

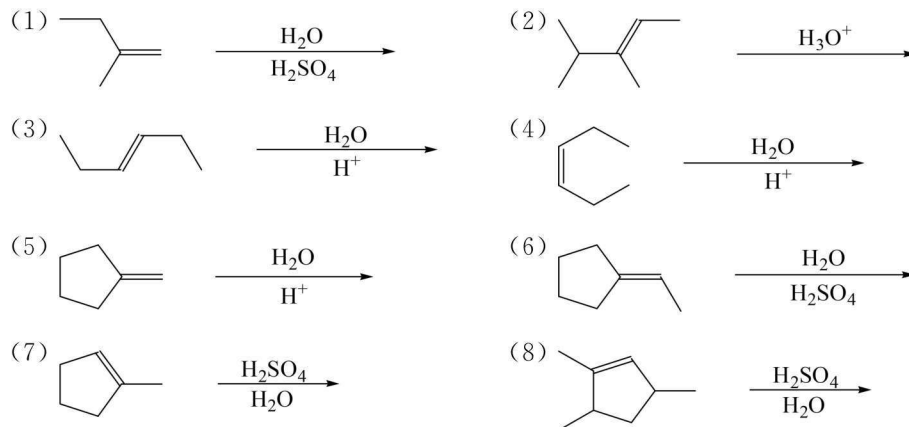


问题3 完成反应:



问题4 如何除去环己烷中微量的烯烃?

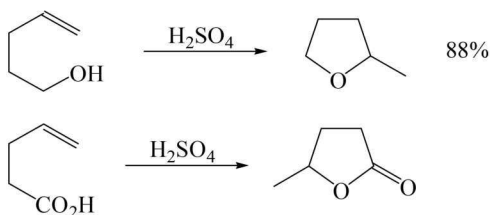
问题5 完成反应:



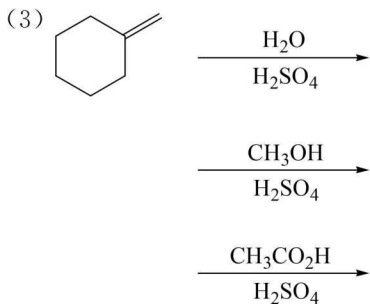
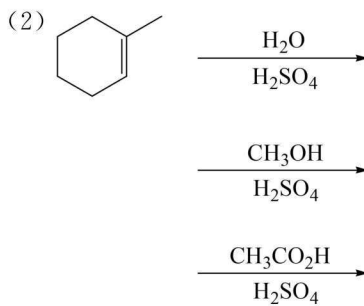
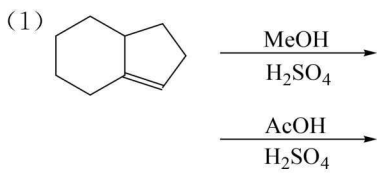
问题6 如何制备乙基叔丁基醚(ETBE)?

问题7 建议机理

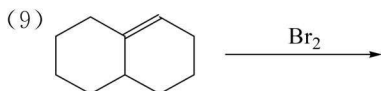
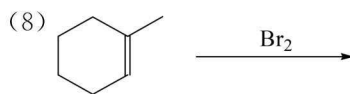
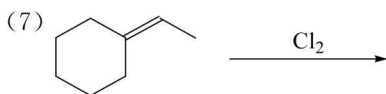
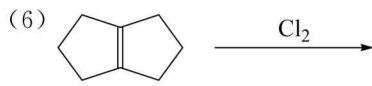
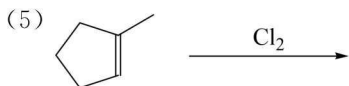
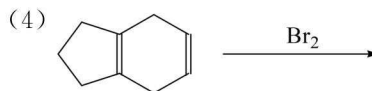
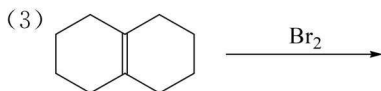
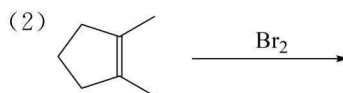
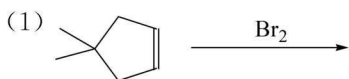
双官能团分子,位置适当,可发生内反应,下面就是两个例子,给出反应机理.



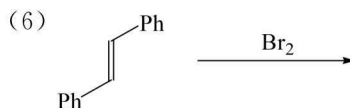
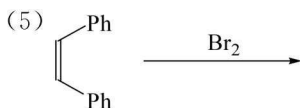
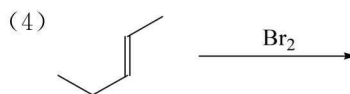
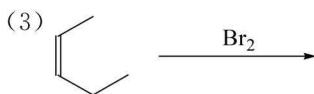
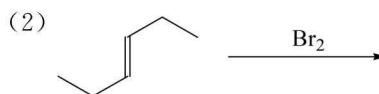
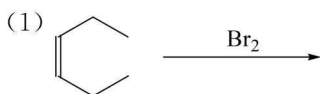
问题 8 完成反应



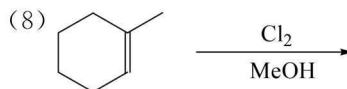
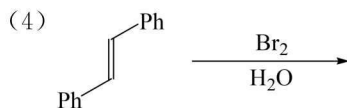
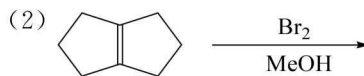
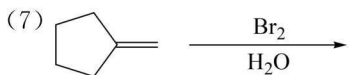
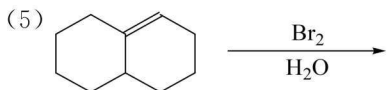
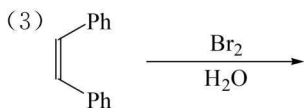
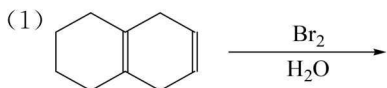
问题 9 完成反应



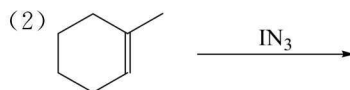
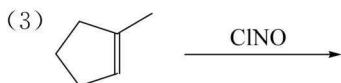
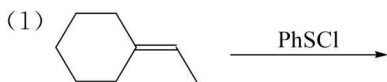
问题 10 完成反应



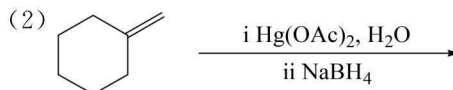
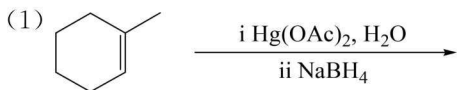
问题 11 完成反应



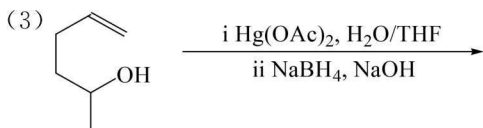
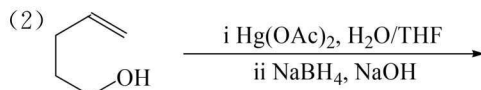
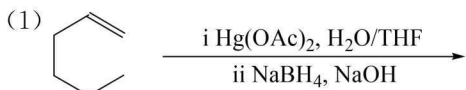
问题 12 完成反应



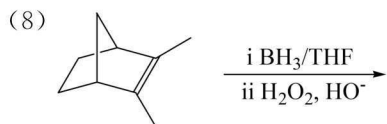
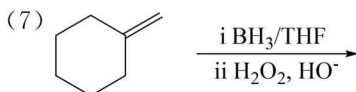
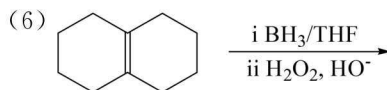
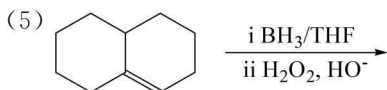
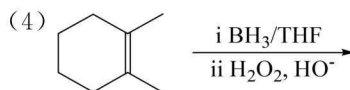
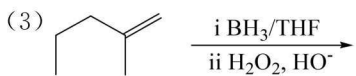
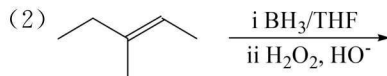
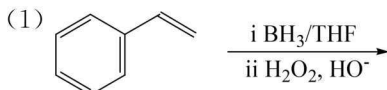
问题 13 完成反应



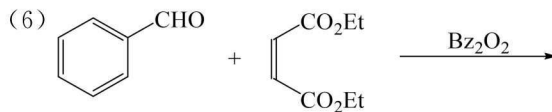
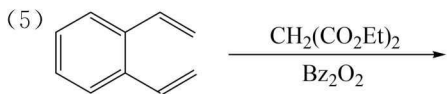
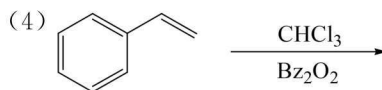
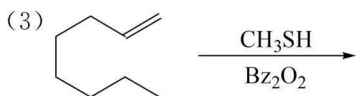
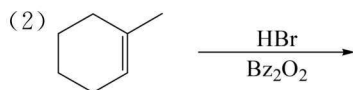
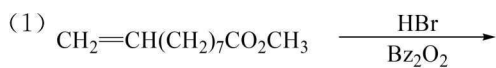
问题 14 完成反应



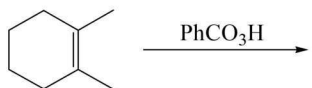
问题 15 完成反应



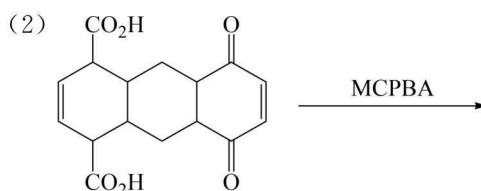
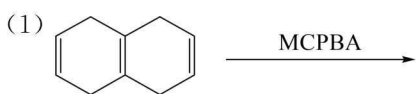
问题 16 完成反应



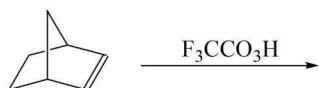
问题 17 完成反应



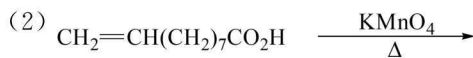
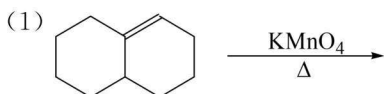
问题 18 完成反应



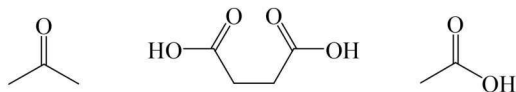
问题 19 完成反应



问题 20 完成反应



问题 21 某烯烃经高锰酸钾氧化后得到如下产物,试推断该烯烃的结构.



问题 22 给出反应物的结构

