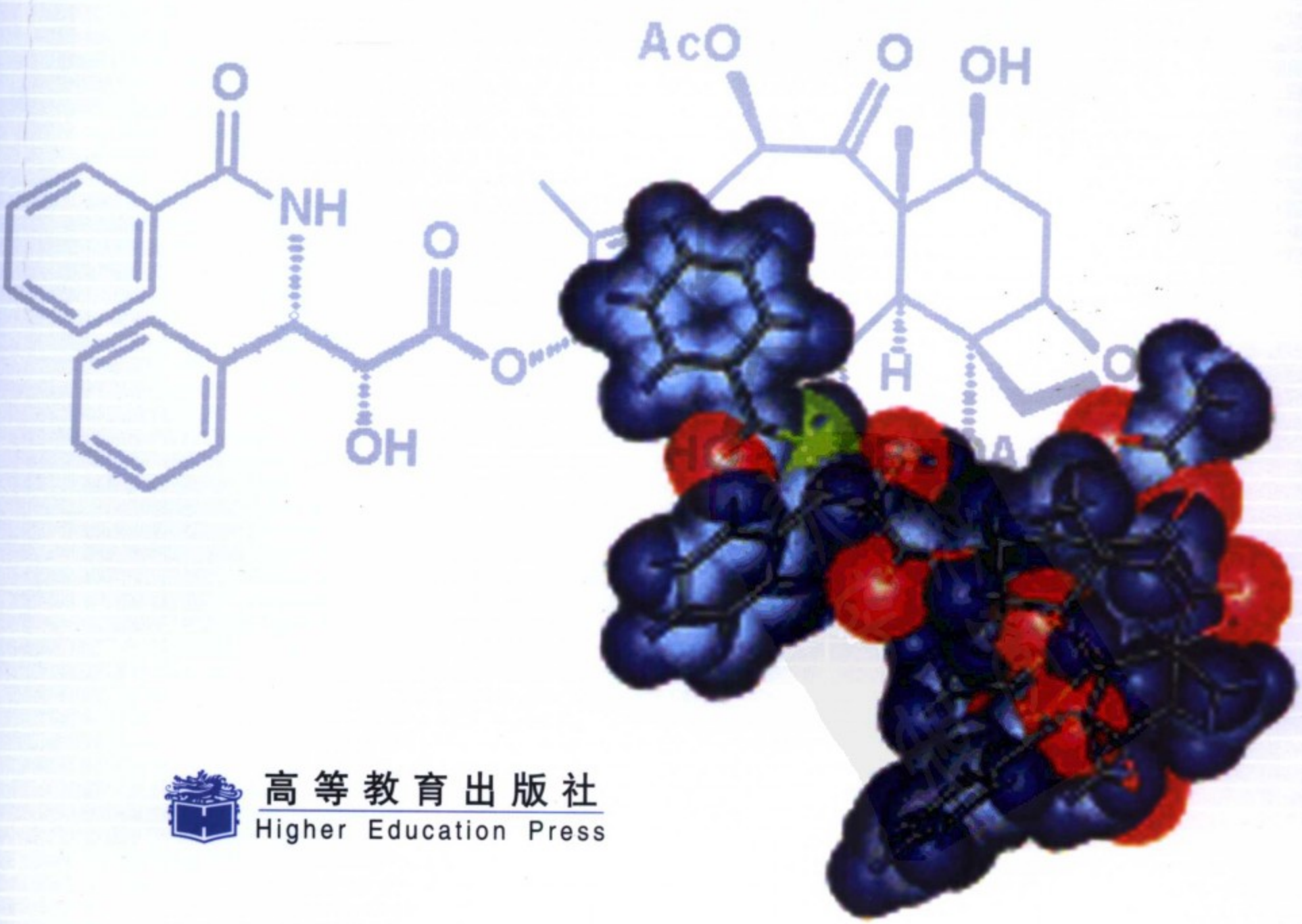
普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

基础有机化学

习题解析

裴伟伟 编



高等教育出版社
Higher Education Press







ISBN 7-04-019580-1

9 787040 195804 >

定价 43.60 元

普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

基础有机化学习题解析

裴伟伟　编

高等教育出版社

内容提要

本书是邢其毅、裴伟伟等编普通高等教育“十五”国家级规划教材《基础有机化学》(第3版)的辅助教材。全书由习题解答、考题选编两部分组成。习题解答与教材的习题基本配套,有些习题做了适当调整,变换成了该题的类似题。每一道题由题目、答案和考核内容组成。希望通过对这些习题的分析和解答,使读者在更好地了解有机化学的知识结构、了解解题的基本思路及解题的正确书写格式方面有所启发。考题选编部分由解题示例、考卷选编和自测题三个层次组成,希望通过考题练习让学生了解考题的格式、题型及深度,进一步领会有机化学课程的教学要求,也便于学生自测。

本书可与《基础有机化学》(第3版)配套使用,也可作为参考书供学习有机化学课程和考研的学生以及相关专业的教师选用。

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学习题解析/裴伟伟编. —北京:高等教育出版社,2006.5

ISBN 7-04-019580-1

Ⅰ.基... Ⅱ.裴... Ⅲ.有机化学-高等学校-解题 Ⅳ.O62-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第032510号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 秦凤英 封面设计 于文燕 责任绘图 尹文军
版式设计 马静如 责任校对 金 辉 责任印制 宋克学

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 高等教育出版社印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 42.5
字 数 1 050 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 http://www.hep.edu.cn
http://www.hep.com.cn
网上订购 http://www.landraco.com
http://www.landraco.com.cn
畅想教育 http://www.widedu.com

版 次 2006年5月第1版
印 次 2006年5月第1次印刷
定 价 43.60元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 19580-00

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传　　真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号
高等教育出版社打击盗版办公室

邮　　编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

前　言

本书是为配合邢其毅、裴伟伟、徐瑞秋、裴坚四人编写的《基础有机化学》第三版而编写的。全书由习题和解答、考题选编两部分组成。习题和解答部分的章次编排与《基础有机化学》第三版同步，书中的习题大部分与第三版教材相同，有些习题作了适当调整，变换成了该题的类似题，这样做的目的是希望读者看了辅助教材的答案，再做《基础有机化学》上的习题，可以多一次练习的机会。每一道题由题目、答案和考核内容组成。考核内容阐明了教学重点和教学要求。考题选编部分又分解题示例、考卷选编和自测题三个层次。解题示例的题目绝大部分选自历年的有机化学考卷。题型有选择题、填空题、结构和命名题、静态立体化学题、完成反应式题、反应机理题、测结构题和合成题。每道题均含题目、答案、简单说明或分析。希望通过对这些考题的分析、解答，使读者在了解有机化学的重要知识点，建立解题的基本思路，提高解题技巧和养成解题的正确书写格式方面有些启发。考卷选编是本科生学习期间的一套完整考题。目的是让学生了解考题的格式、常见题型及难度要求。自测题选择了六份考卷，不给答案，供读者自测用。

在有机化学的教学实践中，编者体会到：通过习题的内容来反映各章的重点和要求，通过解题的过程让学生了解、掌握和灵活运用所学知识、提高分析问题和解决问题的能力是一个很有效的教学方法。因此，使用本书的最好方法是读者首先自己去做各种解题尝试，然后再核对答案。有些有机习题的答案是唯一的，有些有机习题的答案不一定是唯一的。在进行有机合成时，你可能会提出比答案更合理、更简便、更切实可行的合成路线。同一道习题，切入点不同，解题方法也可能不同，希望读者能在解题过程中对有机化学产生兴趣，编者很愿意与大家交流。

作者在撰写本书的过程中，得到了高等教育出版社“高等教育百门精品课程教材建设计划”的资助，也得到了北京大学教务处和化学学院领导的关心和帮助。高等教育出版社岳延陆编审从本书的策划、编写到出版自始至终给予了高度的重视、关心和支持。责任编辑秦凤英的高度责任心和丰富的经验为本书的顺利出版作出了重要贡献。作者向他们致以最诚挚、最衷心的感谢。作者在撰写本书的过程中，还得到了徐瑞秋教授和唐恢同教授的指导、关心和帮助。作者也向他们表示由衷的感谢。

编辑习题、解析思路、写出正确答案是一项艰苦的工作，要想编写一本内容丰富、形式多样、富有启发性的习题集更非易事。作者虽有此良好愿望，但限于水平，离上述要求有很大差距。书中还可能存在疏漏和错误，敬请读者批评指正，以便在有机会再版时得以更正。

编　者

2006 年 3 月于北京

目　录

第一部分　习题和解答

第 1 章　绪论 …… 3
第 2 章　有机化合物的分类　表示方式　命名 …… 10
第 3 章　立体化学 …… 34
第 4 章　烷烃　自由基取代反应 …… 57
第 5 章　紫外光谱　红外光谱　核磁共振和质谱 …… 70
第 6 章　脂肪族饱和碳原子上的亲核取代反应　β-消除反应 …… 114
第 7 章　卤代烃　有机金属化合物 …… 133
第 8 章　烯烃　亲电加成　自由基加成　共轭加成 …… 149
第 9 章　炔烃 …… 182
第 10 章　醇和醚 …… 198
第 11 章　苯和芳香烃　芳香亲电取代反应 …… 236
第 12 章　醛和酮　亲核加成　共轭加成 …… 269
第 13 章　羧酸 …… 311
第 14 章　羧酸衍生物　酰基碳上的亲核取代反应 …… 339
第 15 章　碳负离子　缩合反应 …… 373
第 16 章　周环反应 …… 418
第 17 章　胺 …… 438
第 18 章　含氮芳香化合物　芳香亲核取代反应 …… 462
第 19 章　酚和醌 …… 491
第 20 章　杂环化合物 …… 521
第 21 章　单糖、寡糖和多糖 …… 560
第 22 章　氨基酸　多肽　蛋白质　酶和核酸 …… 580
第 23 章　萜类化合物　甾族化合物和生物碱 …… 592

第二部分　考题选编

（一）考题选编和解题示例 …… 605
（二）考卷选编 …… 637
（三）自测题 …… 662

第一部分

习题和解答

第1章 绪 论

习题 1-1 写出(i) C_7H_{14},(ii) C_7H_{16}的链形碳架异构体。

[答案] (i) C_7H_{14}符合链形单烯烃的通式 C_nH_{2n},所以分子式为 C_7H_{14}的所有链形单烯烃均符合题意要求,共有 36 个链形碳架异构体。结构式如下:

$CH_3(CH_2)_4CH=CH_2$

$CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_2CH_3$(顺反各 1 个)

$CH_3CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2$

$CH_3CH=CHCH_2CH(CH_3)_2$(顺反各 1 个)

$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H=CH_2$

$CH_3CH_2CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_2CH_3$(顺反各 1 个)

$CH_2=CHCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$

$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$

$CH_3CH_2\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{C}}H\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$

$CH_3CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH(CH_3)_2$(顺反各 1 个)

$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\|}{C}}CH(CH_3)_2$

$CH_2=CHCH_2C(CH_3)_3$

$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-C(CH_3)_3$

$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{C}}HCH=CH_2$

$CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_3$(顺反各一个)

$CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$

$CH_3CH_2CH=CHCH(CH_3)_2$(顺反各 1 个)

$CH_2=CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$

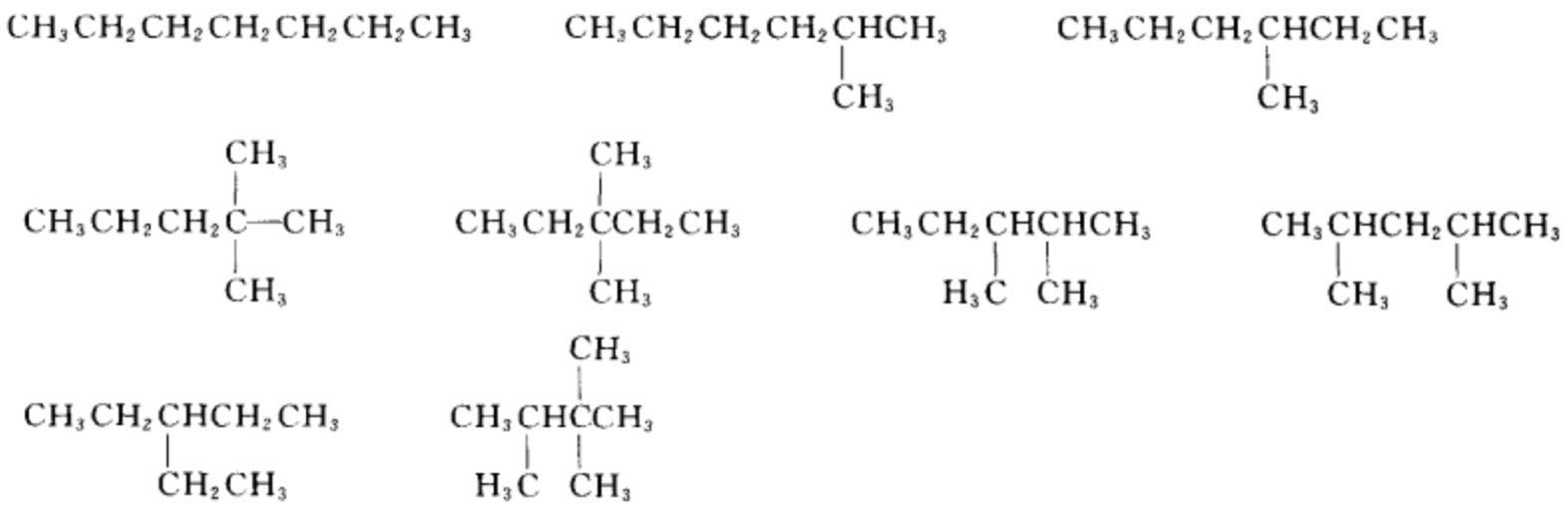
$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CHCH_3$(顺反各 1 个)

$CH_3CH=CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$(顺反各 1 个)

$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{\|}{C}}CH_2CH_3$

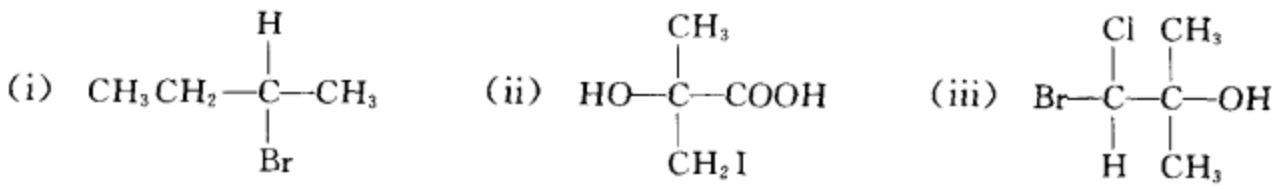
$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CHCH_3$
$\quad\quad\quad

要求，共有 9 个链形碳架异构体。结构式如下：

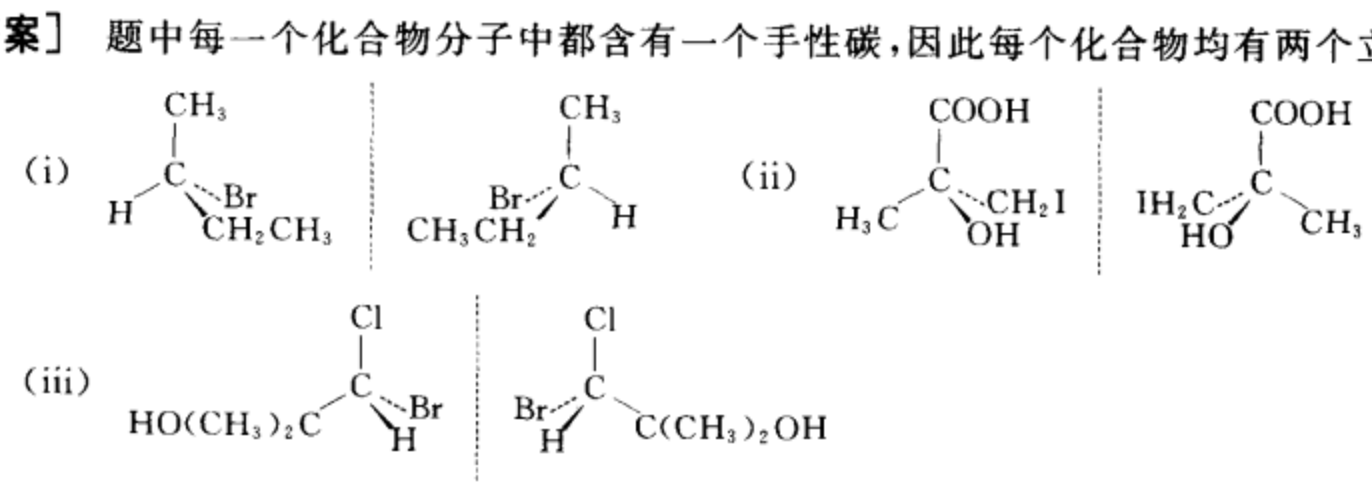


[考核内容] (1) 根据分子式判别化合物的类型；(2) 碳架异构体的概念；(3) 写碳架异构体的技巧。

习题 1-2 用伞形式表达下列化合物的立体异构体。



[答案] 题中每一个化合物分子中都含有一个手性碳，因此每个化合物均有两个立体异构体。



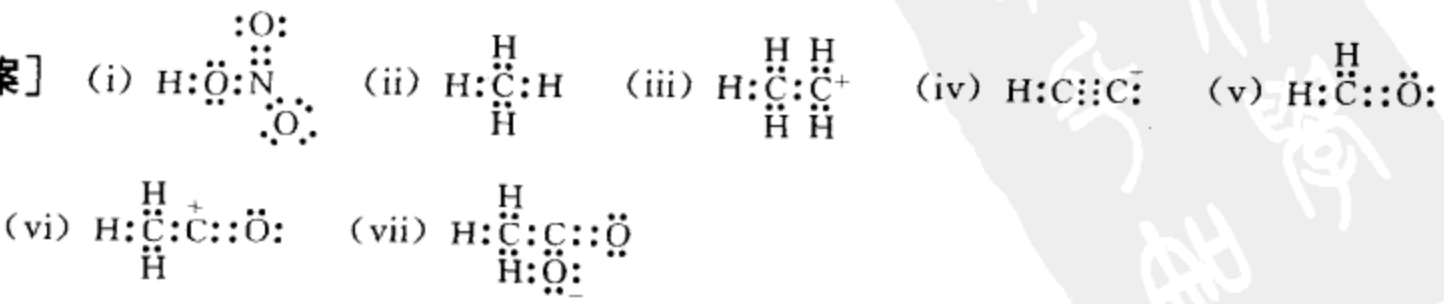
[考核内容] (1) 立体异构体的概念；(2) 用伞形表达式表达立体异构体。

习题 1-3 写出下列分子或离子的一个或几个可能的 Lewis 结构式，如有孤电子对，请用黑点标明。

(i) HNO_3 (ii) CH_4 (iii) $C_2H_5^+$ (iv) $HC{\equiv}C^-$ (v) $H_2C{=}O$ (vi) $CH_3{-}\overset{+}{C}{=}O$

(vii) CH_3COO^-

[答案]



[考核内容] Lewis 结构式的概念：用价电子(即共价结合的外层电子)表示的电子结构式称为

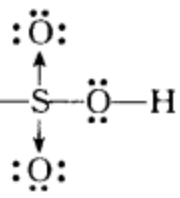
Lewis 结构式。在 Lewis 结构式中，用黑点表示电子，两个原子之间的一对电子表示共价单键。

习题 1-4　根据八隅规则，在下列结构式上用黑点标明所有的孤电子对。

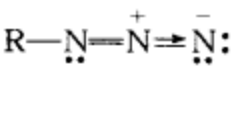
(i) H_2SO_4(硫酸)　　(ii) RN_3(叠氮化物)

(iii) R_2COCH_2(羰基叶立德)　　(iv) RCN_2(腈亚胺)

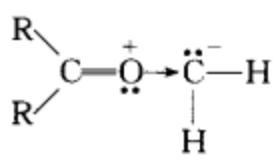
[答案]　(i)



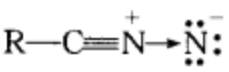
(ii)



(iii)



(iv)



[考核内容]　"八隅规则"的概念，即原子的外层具有惰性气体的电子构型。1916 年 Lewis G N 提出，原子的外层电子可以通过配对成键，而形成一种稳定的惰性气体的电子构型。即氢外层需具有两电子的惰性气体氦的构型，而其它原子需具有八电子的惰性气体氖的构型。

习题 1-5　下列化合物中，哪些是离子化合物？哪些是极性化合物？哪些是非极性化合物？

$NaCl$，Cl_2，CH_4，CH_3Cl，CH_3OH，CH_3CH_3，$LiBr$

[答案]　离子化合物：　$NaCl$，$LiBr$

极性化合物：　CH_3Cl，CH_3OH

非极性化合物：　Cl_2，CH_4，CH_3CH_3

[考核内容]　离子化合物、极性化合物、非极性化合物的概念。

习题 1-6　结合教材表 1-3 中的数据回答下列问题：

(i) 甲烷、乙烯、乙炔中的 C—H 键键长为什么不同？

(ii) 乙烷、乙烯、乙炔中的 C—C 键键长为什么不同？

(iii) 氟甲烷、氯甲烷、溴甲烷和碘甲烷中碳卤键的键长为什么不同？

[答案]　(i) 甲烷的 C—H 键是 C_{sp^3}—H_s 成键，乙烯的 C—H 键是 C_{sp^2}—H_s 成键，乙炔的 C—H 键是 C_{sp}—H_s 成键。由于碳的杂化轨道中 s 成分的含量不同，使碳的电负性有所不同(含 s 成分多的电负性大)。电负性大的碳对电子对的吸引力大，相应的碳氢键的键长会短一些。所以甲烷的碳氢键键长为 109 pm，乙烯的碳氢键键长为 107 pm，乙炔碳氢键的键长为 105 pm。

(ii) 乙烷是碳碳单键(C_{sp^3}—C_{sp^3} σ 键)，乙烯是碳碳双键(C_{sp^2}—C_{sp^2} σ 键和 C_p—C_p π 键)，乙炔是碳碳三键(C_{sp}—C_{sp} σ 键和两个 C_p—C_p π 键)，由于键级不同，且形成 σ 键的碳的杂化轨道也不同，所以它们的键长不相等。

(iii) 在 CH_3F，CH_3Cl，CH_3Br，CH_3I 中，由于 F，Cl，Br，I 的电负性不同，原子半径也不同，所以碳卤键的键长不相等。

[考核内容]　影响共价键键长的因素。

习题 1-7　结合教材表 1-4 的数据回答下列问题。

(i) 哪些化合物分子中的原子都在同一平面中？

(ii) 哪些化合物分子中的原子都在一条直线上?

(iii) 哪些化合物分子中的原子处在两个相互垂直的平面中?

(iv) 哪些化合物分子中的碳原子都是 sp^3 杂化轨道?

[答案] (i) 乙烯　乙炔　苯　　(ii) 乙炔　　(iii) 丙二烯　　(iv) 甲烷　环己烷

[考核内容] 键角和分子的几何形状。

习题 1-8 将下列各组化合物按键解离能(只考虑有下画线的键)由大到小的顺序排列。

(i) $CH_3CH_2\underline{CH_2-H}$　　$\underline{\bigcirc-H}$　　$(CH_3)_2\underline{CH-H}$　　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underline{-H}$　　$CH_3CH_2\underline{O-H}$

$CH_3CH_2\underline{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-H}$　　$CH_2=\underline{CH-H}$

(ii) $(CH_3)_2\underline{CH-Br}$　　$(CH_3)_2\underline{CH-OH}$　　$(CH_3)_2\underline{CH-CN}$　　$(CH_3)_2\underline{CH-NH_2}$

(iii) $CH_2=\underline{CH-H}$　　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underline{-F}$　　$\underline{\bigcirc-Cl}$　　$\underline{CH_3-Br}$　　$CH_3\underline{CH_2-I}$　　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underline{-OH}$

$\underline{\bigcirc-NH_2}$　　$CH_3\underline{CH_2-CH_3}$　　$CH_2=CH\underline{CH_2-OH}$

[答案] (i) $\underline{\bigcirc-H} > CH_2=\underline{CH-H} > CH_3CH_2\underline{O-H} > CH_3CH_2\underline{CH_2-H} > (CH_3)_2\underline{CH-H} >$

键解离能/kJ·mol^{-1}	464.4	460.2	435.1	410.0	397.5

$CH_3CH_2\underline{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-H} > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underline{-H}$

389.1　　359.8

(ii) $(CH_3)_2\underline{CH-CN} > (CH_3)_2\underline{CH-OH} > (CH_3)_2\underline{CH-NH_2} > (CH_3)_2\underline{CH-Br}$

键解离能/kJ·mol^{-1}	485.3	389.1	343.1	284.5

(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underline{-F} > CH_2=\underline{CH-H} > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underline{-OH} > \underline{\bigcirc-NH_2} > \underline{\bigcirc-Cl} >$

键解离能/kJ·mol^{-1}	497.9	460.2	447.7	426.8	401.7

$CH_3\underline{CH_2-CH_3} > CH_2=CH\underline{CH_2-OH} > \underline{CH_3-Br} > CH_3\underline{CH_2-I}$

359.8　　326.4　　297.1　　221.8

[考核内容] 键解离能的概念。

习题 1-9 按酸碱的质子论,下列化合物哪些为酸? 哪些为碱? 哪些既能为酸,又能为碱?

HI　NH_2OH　SO_4^{2-}　H_2O　HCO_3^-　NH_4^+　$HClO_4$　HS^-　I^-　CN^-

[答案] HI, NH_4^+, $HClO_4$ 可作为酸; NH_2OH, SO_4^{2-}, I^- 和 CN^- 可作为碱; H_2O, HCO_3^- 和 HS^- 既能作为酸,又能作为碱。

[考核内容] 酸碱的质子理论。

习题 1-10　按酸碱的电子论，在下列反应方程式中，哪个反应物是酸？哪个反应物是碱？

(i) $HO^- + H^+ \longrightarrow H_2O$

(ii) $^-CN + H_2O \longrightarrow HCN + HO^-$

(iii) $(CH_3)_3N + HNO_3 \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}H + NO_3^-$

(iv) $COCl_2 + AlCl_3 \longrightarrow {}^+COCl + AlCl_4^-$

(v) $C_2H_5OC_2H_5 + BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3$

(vi) $CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO_4$

[答案]　(i) HO^- 是碱，H^+ 是酸　　(ii) ^-CN 是碱，H_2O 是酸

(iii) $(CH_3)_3N$ 是碱，HNO_3 是酸　　(iv) $COCl_2$ 是碱，$AlCl_3$ 是酸

(v) $C_2H_5OC_2H_5$ 是碱，BF_3 是酸　　(vi) CaO 是碱，SO_3 是酸

[考核内容]　酸碱的电子理论。

习题 1-11　下面是 10 位诺贝尔化学奖获得者。请问：他们各是哪国科学家(以获奖时的国籍为准)？分别于哪一年获诺贝尔化学奖？获奖的原因是什么？

(i) Emil Fischer　　(ii) victor Grignard

(iii) Adolf Windaus　　(iv) Sir Walter Haworth

(v) Sir Robert Robinson　　(vi) Otto Diels

(vii) Giulio Natta　　(viii) Luis Federico Leloir

(ix) Roald Hoffmann　　(x) Alan G macDiarmid

[答案]　(i) 德国科学家，1902 年获奖，因在研究糖和嘌呤衍生物的合成方面做出贡献而获奖。

(ii) 法国科学家，1912 年获奖，因发现用镁作有机反应的试剂而获奖。

(iii) 德国科学家，1928 年获奖，因在研究胆固醇的组成及其与维生素的关系方面做出贡献而获奖。

(iv) 英国科学家，1937 年获奖，因在研究碳水化合物和维生素 C 方面做出贡献而获奖。

(v) 英国科学家，1947 年获奖，因在研究生物碱和其它植物制品方面做出贡献而获奖。

(vi) 德国科学家，1950 年获奖，因发现双烯合成而获奖。

(vii) 意大利科学家，1963 年获奖，因在研究乙烯和丙烯的催化聚合方面做出贡献而获奖。

(viii) 阿根廷科学家，1970 年获奖。因发现糖、核苷酸及其在碳水化合物生物合成中的作用而获奖。

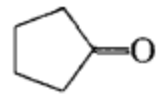
(ix) 美国科学家，1981 年获奖，因提出“分子轨道对称守恒原理”而获奖。

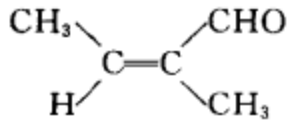
(x) 美国科学家，2000 年获奖，因发展了电导聚合物而获奖。

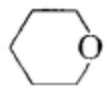
[考核内容]　化学历史和化学知识。

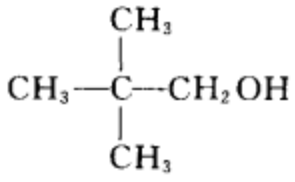
习题 1-12　下列 12 个有机化合物，哪些互为同分异构体？

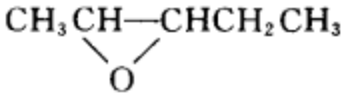
(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$　　(ii) $CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CHCH_2OH$

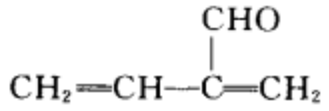
(iii) $CH_3CH_2OCH(CH_3)_2$　　(iv) 

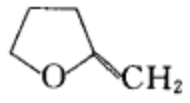
(v) 

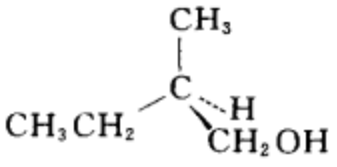
(vi) 

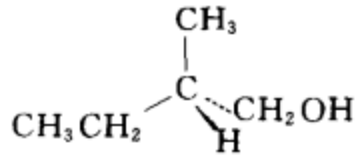
(vii) 

(viii) 

(ix) 

(x) 

(xi) 

(xii) 

[答案] (i),(ii),(vi),(viii)互为同分异构体,分子式均为 $C_5H_{10}O$。

(iii),(vii),(xi),(xii)互为同分异构体,分子式均为 $C_5H_{12}O$。

(iv),(v),(x)互为同分异构体,分子式均为 C_5H_8O。

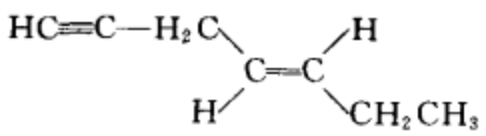
(ix)的分子式为 C_5H_6O,没有同分异构体。

[考核内容] 同分异构体的概念。

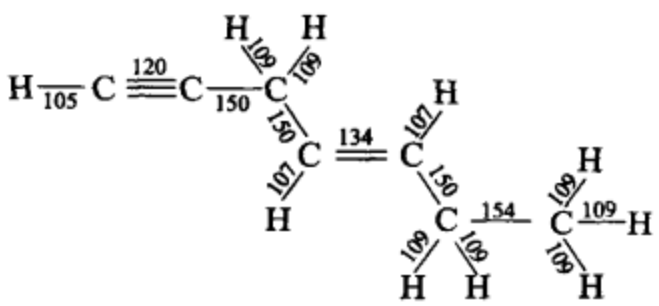
习题 1-13 (i) 根据教材表 1-3,推测下面化合物分子中各碳氢键和各碳碳键的键长数据(近似值)。

(ii) 根据教材表 1-4,推测下面化合物分子中各键角的数据(从左至右排列)(近似值)。

(iii) 根据教材表 1-5,推测下面化合物分子中各碳氢键和各碳碳键的键解离能数据(近似值)。

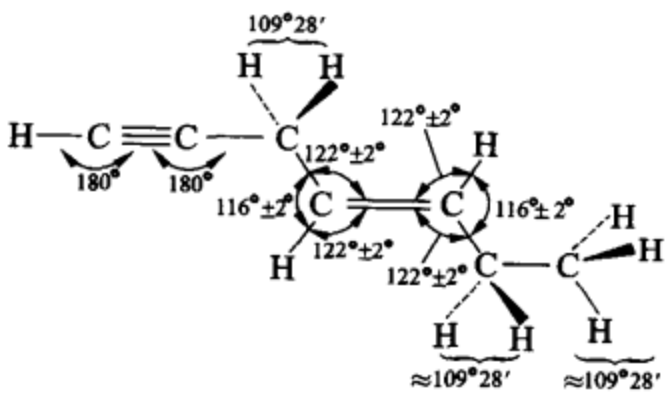


[答案] (i)

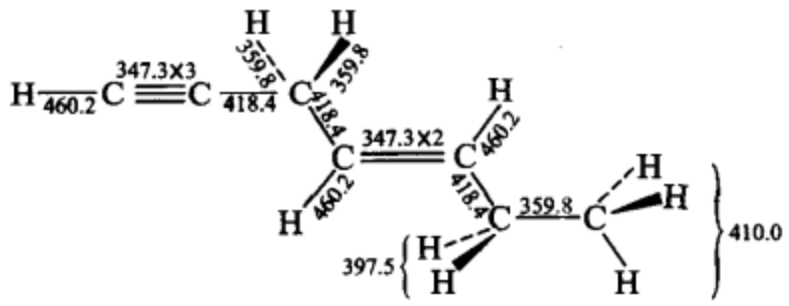


单位:pm

(ii)



(iii)



单位：$kJ \cdot mol^{-1}$

[考核内容] 共价键的键长、键角和键解离能的概念。

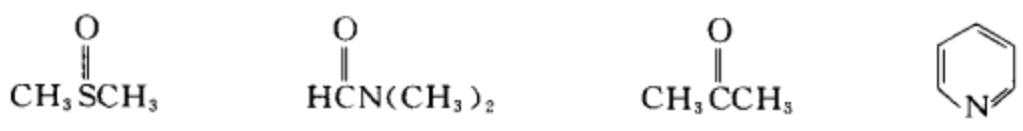
习题 1-14 回答下列问题：

(i) 在下列反应中，液 NH_3 是酸还是碱？为什么？

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

(ii) 为什么 NH_3 的碱性比 H_2O 强？

(iii) 为什么下列四种溶剂都可以看做是 Lewis 碱性溶剂？



二甲亚砜 (DMSO)　　二甲基甲酰胺 (DMF)　　丙酮　　吡啶 (py)

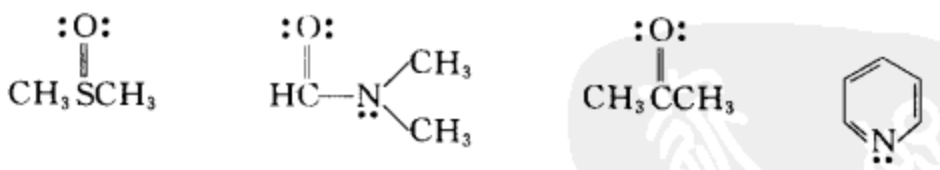
(iv) 在下列反应中，哪个反应物是 Lewis 酸？哪个反应物是 Lewis 碱？试分析该反应易于发生的原因。

$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

[答案] (i) NH_3 既是酸，又是碱。因为一分子液氨提供孤电子对参与反应，所以是碱，而另一分子液氨接受了一对电子，所以是酸。

(ii) NH_3 的氮上有孤电子对，H_2O 的氧上也有孤电子对，但 N 的电负性为 3.1，氧的电负性为 3.5，也即氧对电子的吸引力大于氮，氮上的孤电子对比氧上的孤电子对更易给出，所以 NH_3 的碱性比 H_2O 的碱性强。

(iii) Lewis 的酸碱电子论认为：凡是能接受电子对的分子、离子或原子团都是酸，凡是能给出电子对的分子、离子或原子团都是碱。上述四种溶剂中都有可供利用的电子对。如下所示：



所以这四种溶剂可以看作是 Lewis 碱性溶剂。

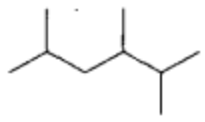
(iv) I^- 可提供电子对，是典型的 Lewis 碱。而 I_2 虽然是闭壳层分子，但其反键轨道的能级很低，从而可以作为空轨道而接受电子，即 I_2 显示了 Lewis 酸性，所以 I_2 与 I^- 易于发生反应。

[考核内容] 酸碱的电子理论。

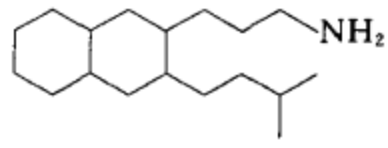
第2章　有机化合物的分类　表示方式　命名

习题 2-1　将下列化合物由键线式改写成结构简式。

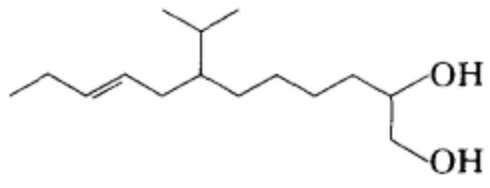
(i)



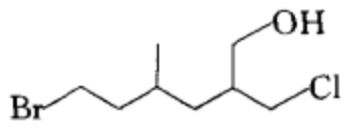
(ii)



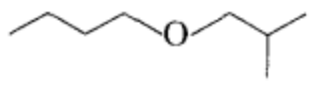
(iii)



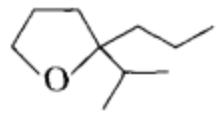
(iv)



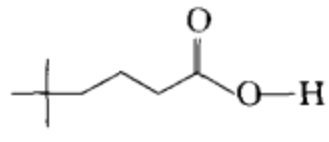
(v)



(vi)



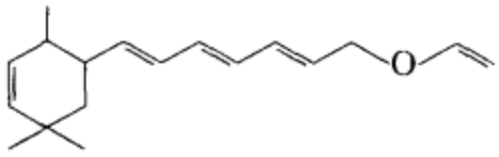
(vii)



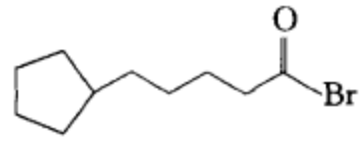
(viii)



(ix)

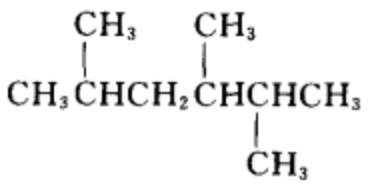


(x)

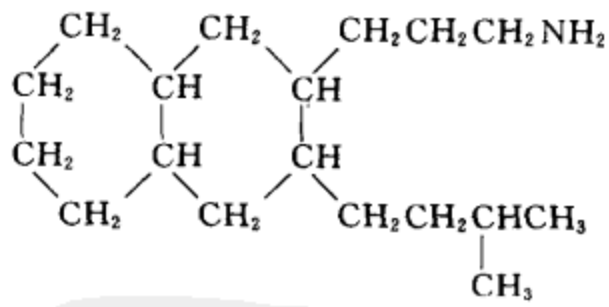


[答案]

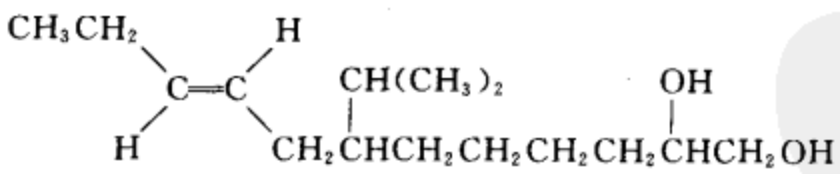
(i)



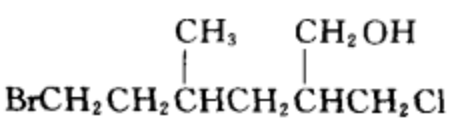
(ii)



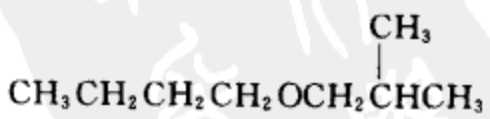
(iii)



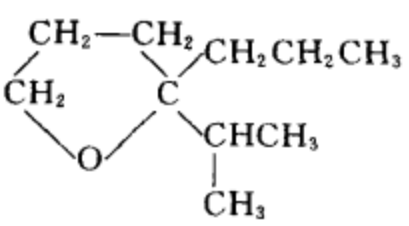
(iv)



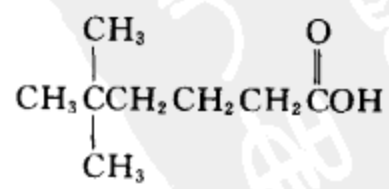
(v)



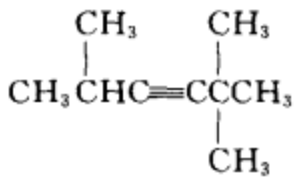
(vi)



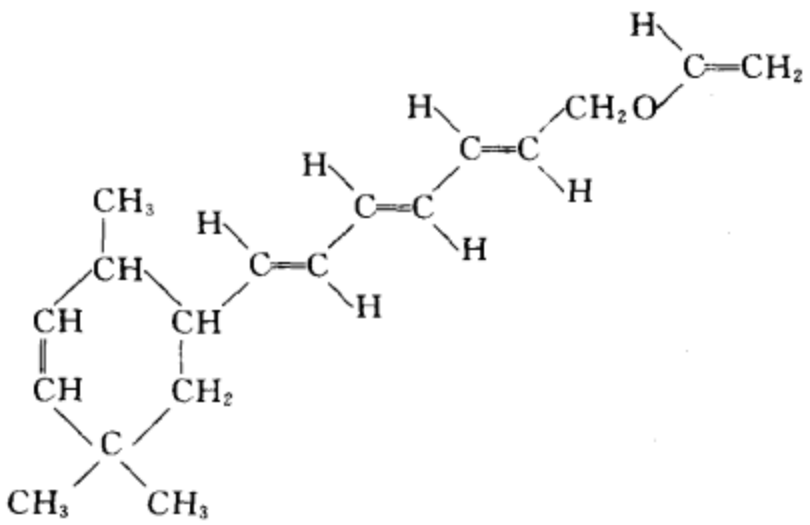
(vii)



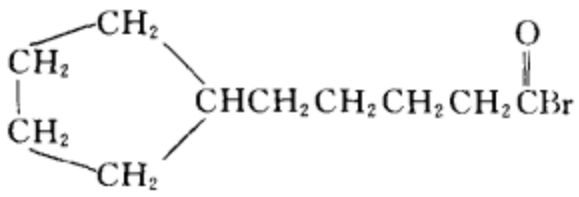
(viii)



(ix)



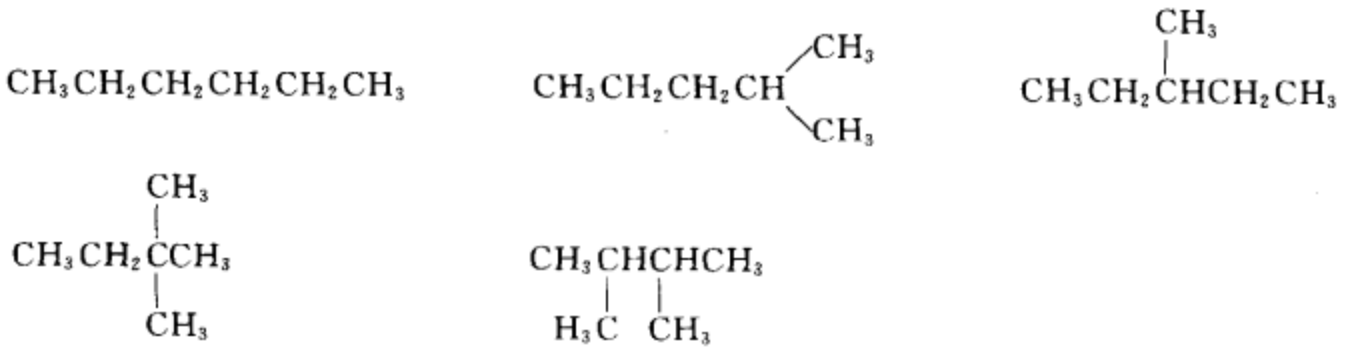
(x)



[考核内容] 有机化合物的表达方式。

习题 2-2 写出分子式为 C_6H_{14} 的所有的构造异构体。

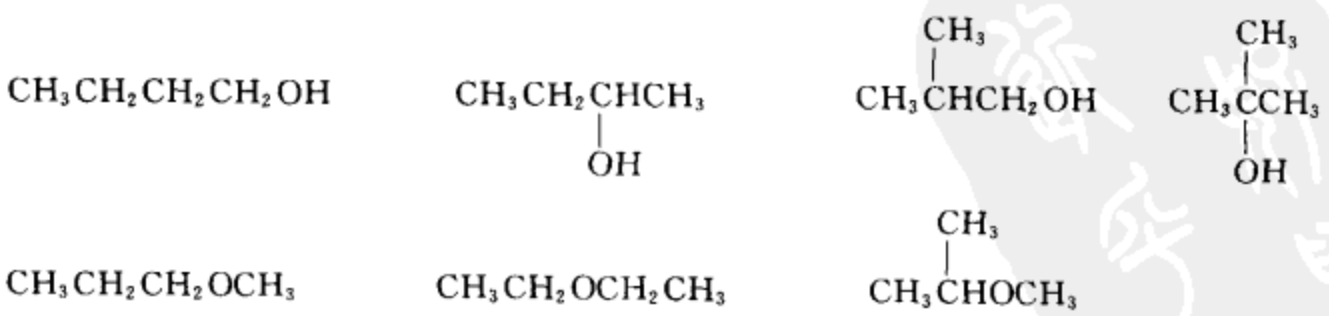
[答案]



[考核内容] 构造异构体的概念。

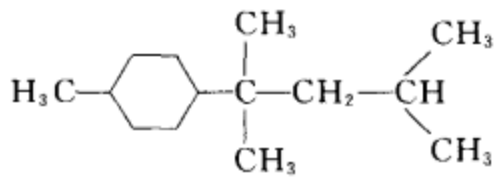
习题 2-3 写出分子式为 $C_4H_{10}O$ 的所有的构造异构体。

[答案]



[考核内容] 构造异构体的概念。

习题 2-4 下列构造式中有几个一级碳原子？几个二级碳原子？几个三级碳原子？几个四级碳原子？



[答案]　有五个一级碳原子，五个二级碳原子，三个三级碳原子，一个四级碳原子。

[考核内容]　一级、二级、三级、四级碳原子的概念。

习题 2-5　将下列基团按顺序规则由大到小的顺序排列：

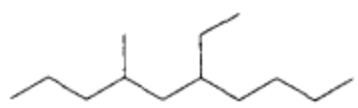
$-CH_3$，$-CH(CH_3)_2$，$-CH_2SH$，$-CH_2NHCH_3$，$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHCH_3$，$-CClBr_2$，$-CH_2I$，$-OCH_3$，$-CH_2CH_2D$，$-CHDCH_2CH_3$

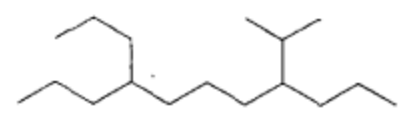
[答案]

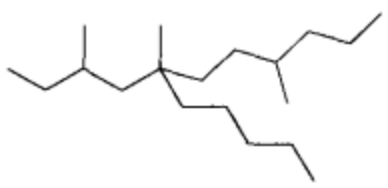
$-OCH_3 > -CH_2I > -CClBr_2 > -CH_2SH > -\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHCH_3 > -CH_2NHCH_3 > -CH(CH_3)_2 > -CHDCH_2CH_3 > -CH_2CH_2D > -CH_3$

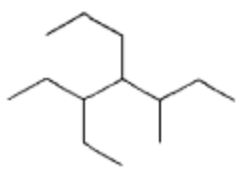
[考核内容]　顺序规则。

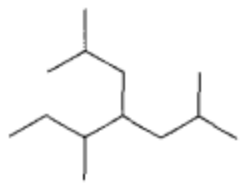
习题 2-6　请写出下列化合物的中、英文系统名称。

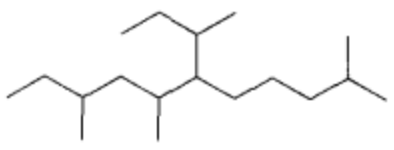
(i)　 

(ii)　 

(iii)　 

(iv)　 

(v)　 

(vi)　 

[答案]

(i) 4－甲基－6－乙基癸烷　　6－ethyl－4－methyldecane

(ii) 4－丙基－8－异丙基十一烷　　4－isopropyl－8－propylundecane

(iii) 4,7－二甲基－7－(2－甲基丁基)十二烷　　4,7－dimethyl－7－(2－methylbutyl)dodecane

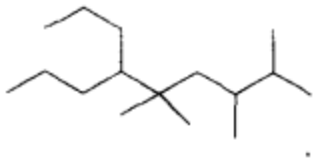
(iv) 3－甲基－5－乙基－4－丙基庚烷　　3－ethyl－5－methyl－4－propylheptane

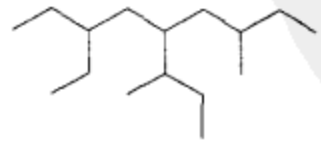
(v) 2,5－二甲基－4－异丁基庚烷　　4－isobutyl－2,5－dimethylheptane

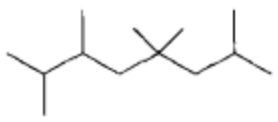
(vi) 2,7,9－三甲基－6－二级丁基十一烷　　6－secbutyl－2,7,9－trimethylundecane

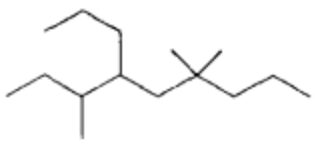
[考核内容]　烷烃的中、英文系统命名。

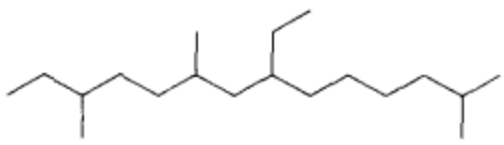
习题 2-7　用 IUPAC 命名法(中、英文)命名下列化合物，并指出 1°,2°,3°,4°碳原子，如有丙基、异丙基、正丁基、二级丁基、异丁基、三级丁基请圈出。

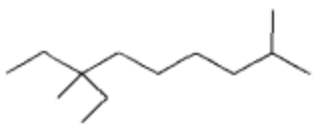
(i)　 

(ii)　 

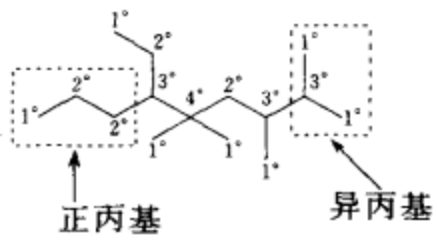
(iii) 

(iv) 

(v) 

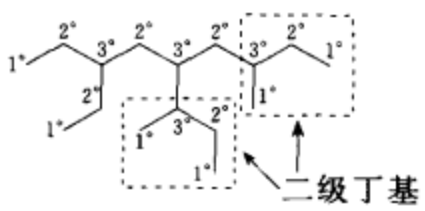
(vi) 

[答案]

(i) 

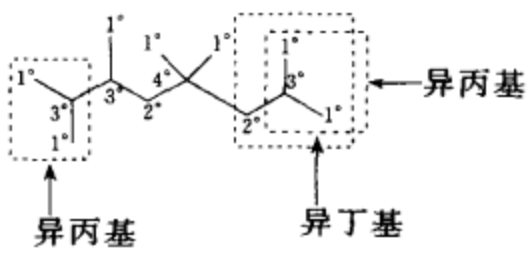
2,3,5,5－四甲基－6－乙基壬烷

6－ethyl－2,3,5,5－tetramethylnonane

(ii) 

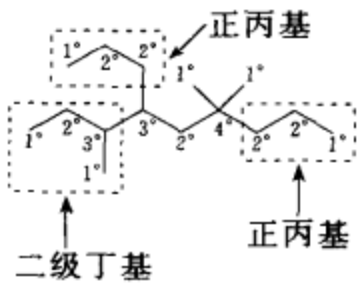
3－甲基－7－乙基－5－二级丁基壬烷

5－secbutyl－3－ethyl－7－methylnonane

(iii) 

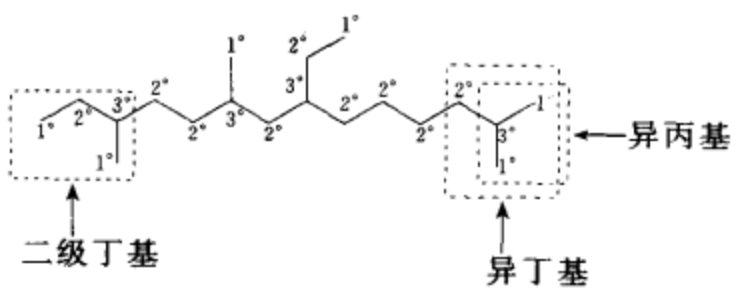
2,3,5,5,7－五甲基辛烷

2,3,5,5,7－pentamethyloctane

(iv) 

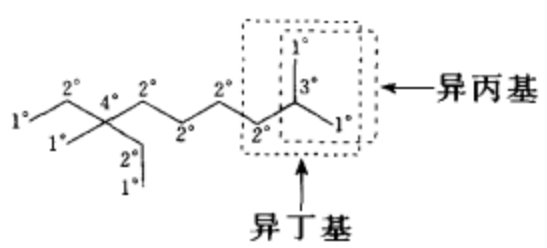
3,6,6－三甲基－4－丙基壬烷

3,6,6－trimethyl－4－propylnonane

(v) 

2,9,12－三甲基－7－乙基十四烷

7－ethyl－2,9,12－trimethyltetradecane

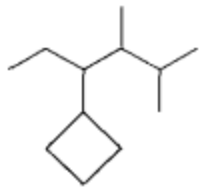
(vi) 

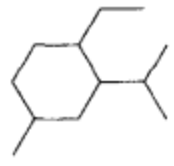
2,7－二甲基－7－乙基壬烷

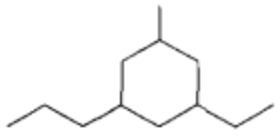
7－ethyl－2,7－dimethylnonane

[考核内容] (1) 烷烃的中、英文系统命名;(2) 正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、二级丁基、三级丁基的概念;(3) 1°,2°,3°,4°碳的概念。

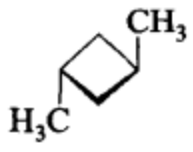
习题 2-8　写出下列化合物的中、英文名称。

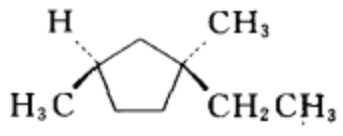
(i) 

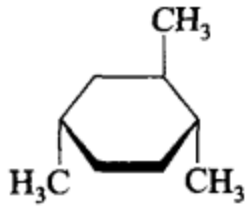
(ii) 

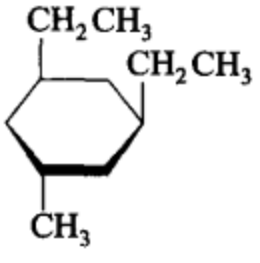
(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

[**答案**] (i) 2,3-二甲基-4-环丁基己烷　　4-cyclobutyl-2,3-dimethylhexane

(ii) 4-甲基-1-乙基-2-异丙基环己烷　　1-ethyl-2-isopropyl-4-methylcyclohexane

(iii) 1-甲基-3-乙基-5-丙基环己烷　　1-ethyl-3-methyl-5-propylcyclohexane

(iv) 顺-1,3-二甲基环丁烷　　*cis*-1,3-dimethylcyclobutane

(v) 反-1,3-二甲基环丁烷　　*trans*-1,3-dimethylcyclobutane

(vi) (1*S*,3*R*)-1,3-二甲基-1-乙基环戊烷

(1*S*,3*R*)-1-ethyl-1,3-dimethylcyclopentane

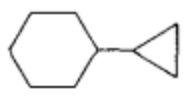
(vii) (1*R*,2*R*,4*S*)-1,2,4-三甲基环己烷　　(1*R*,2*R*,4*S*)-1,2,4-trimethylcyclohexane

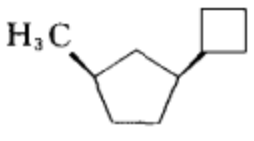
(viii) *r*-1,1-甲基-反-3,反-5-二乙基环己烷

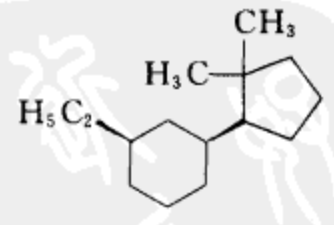
r-1,1,*cis*-3-diethyl-*trans*-5-methylcyclohexane

[**考核内容**] 环烷烃的中、英文系统命名。

习题 2-9　当分子中有大环和小环时，常以大环作为母体，小环作取代基，根据这一原则写出下列化合物的中、英文名称。

(i) 

(ii) 

(iii) 

[**答案**] (i) 环丙基环己烷　　cyclopropylcyclohexane

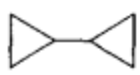
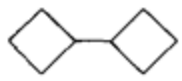
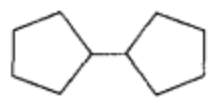
(ii) (1*R*,3*S*)-1-甲基-3-环丁基环戊烷　　(1*S*,3*R*)-1-cyclobutyl-3-methylcyclopentane

(iii) (1*R*,3*S*)-1-乙基-3-(2,2-二甲基环戊基)环己烷

(1*S*,3*R*)-1-(2,2-dimethylcyclopentyl)-3-ethylcyclohexane

[**考核内容**] 多环烷烃的中、英文系统命名。

习题 2-10　若分子是两个相同的环连接在一起形成的，可以用联(bi)＋环烷烃的名称来命名，根据这一原则，写出下列化合物的中、英文名称。

(i)  　(ii)  　(iii) 

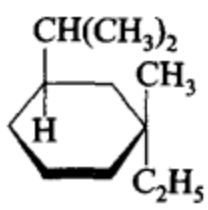
[答案]　(i) 联环丙烷　　bicyclopropane

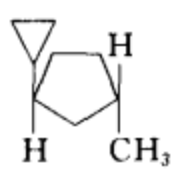
(ii) 联环丁烷　　bicyclobutane

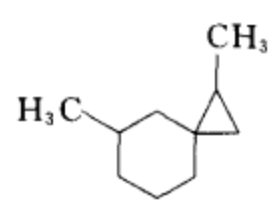
(iii) 联环戊烷　　bicyclopentane

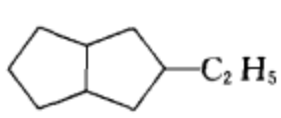
[考核内容]　联环烷烃的中、英文名称。

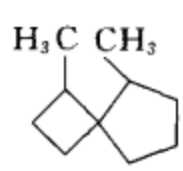
习题 2-11　用中、英文命名下列化合物：

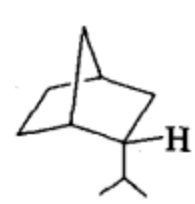
(i) 

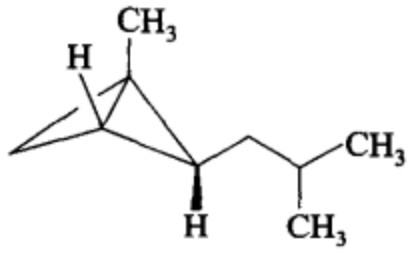
(ii) 

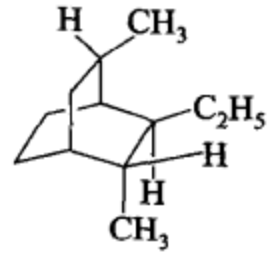
(iii) 

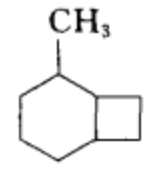
(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

(ix) 

[答案]　(i) (1*R*,3*R*)－1－甲基－1－乙基－3－异丙基环己烷

(1*R*,3*R*)－1－ethyl－3－isopropyl－1－methylcyclohexane

(ii) (1*S*,3*S*) －1－甲基－3－环丙基环戊烷

(1*S*,3*S*)－1－cyclopropyl－3－methylcyclopentane

(iii) 1,5－二甲基螺[2.5]辛烷　　1,5－dimethylspiro[2.5]octane

(iv) 3－乙基二环[3.3.0]辛烷　　3－ethylbicyclo[3.3.0]octane

(v) 1,5－二甲基螺[3.4]辛烷　　1,5－dimethylspiro[3.4]octane

(vi) (1*R*,2*R*,4*S*)－2－异丙基二环[2.2.1]庚烷

(1*R*,2*R*,4*S*)－2－isopropylbicyclo[2.2.1]heptane

(vii) (1*S*,2*S*,3*S*)－1－甲基－2－异丁基二环[1.1.0]丁烷

(1*S*,2*S*,3*S*)－2－isobutyl－1－methylbicyclo[1.1.0]butane

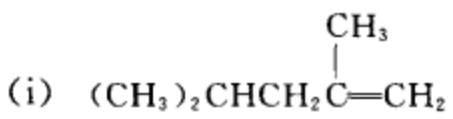
(viii) (1*S*,2*R*,3*S*,4*S*,5*R*)－2,5－二甲基－3－乙基二环[2.2.2]辛烷

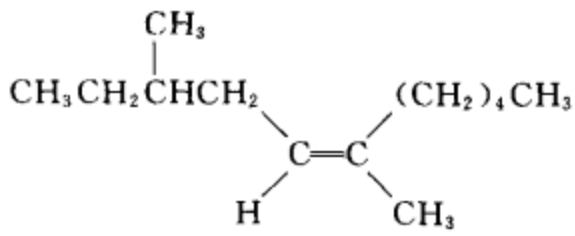
(1*S*,2*R*,3*S*,4*S*,5*R*)－3－ethyl－2,5－dimethylbicyclo[2.2.2]octane

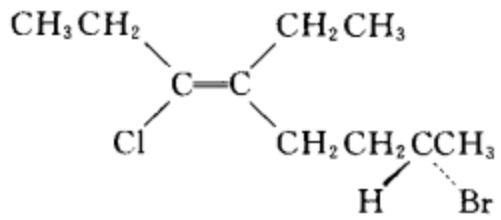
(ix) 2－甲基二环[4.2.0]辛烷　　2－methylbicyclo[4.2.0]octane

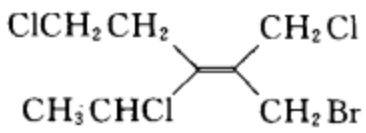
[考核内容]　各种环烷烃的中、英文系统命名。

习题 2-12　用 IUPAC 命名下列化合物(用中、英文)。

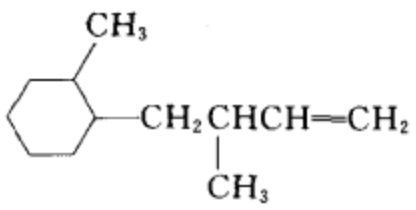
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) $CH_2{=}CHCH_2I$

(vi) 

[答案]　(i) 2,4-二甲基-1-戊烯　　2,4-dimethyl-1-pentene

(或 2,4-二甲基戊-1-烯　　2,4-dimethylpent-1-ene)

(ii) (*Z*)-3,6-二甲基-5-十一烯　　(*Z*)-3,6-dimethyl-5-undecene

[或(*Z*)-3,6-二甲基十一-5-烯　　(*Z*)-3,6-dimethylundec-5-ene]

(iii) (7*S*,3*Z*)-4-乙基-3-氯-7-溴-3-辛烯

(7*S*,3*Z*)-7-bromo-3-chloro-4-ethyl-3-octene

[或(7*S*,3*Z*)-4-乙基-3-氯-7-溴辛-3-烯

(7*S*,3*Z*)-7-bromo-3-chloro-4-ethyloct-3-ene]

(iv) (*Z*)-3-氯乙基-2-溴甲基-1,4-二氯-2-戊烯

(*Z*)-1-bromo-4-chloro-3-chloroethyl-2-chloromethyl-2-pentene

[或(*Z*)-3-氯乙基-2-溴甲基-1,4-二氯戊-2-烯

(*Z*)-1-bromo-4-chloro-3-chloroethyl-2-chloromethylpent-2-ene]

请注意:本小题中文命名和英文命名所选主链不同。

(v) 3-碘-1-丙烯　　3-iodo-1-propene

(或 3-碘丙-1-烯　　3-iodo prop-1-ene)

(vi) 3-甲基-4-(2-甲基环己基)-1-丁烯

3-methyl-4-(2-methylcyclohexyl)-1-butene

[或 3-甲基-4-(2-甲基环己基)丁-1-烯

3-methyl-4-(2-methylcyclohexyl)but-1-ene]

[考核内容]　烯烃的系统命名。

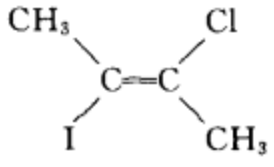
注:在系统命名中,以前规定官能团的编号写在母体名称前(见本题的答案),现在的命名规则规定官能团的编号写在官能团特征字尾前(见本题括号内的答案),在近期出版的教科书中,两种用法均有人选用。本书在后面的习题中采用第一种方法。

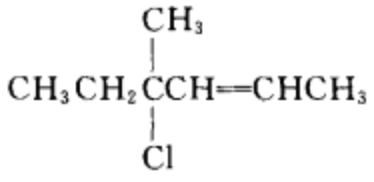
习题 2-13　写出下列化合物或基的构造式:

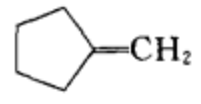
(i) (*E*)-2-氯-3-碘-2-丁烯　　(ii) 4-甲基-4-氯-2-己烯

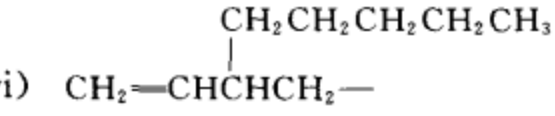
(iii) 亚甲基环戊烷　　(iv) 异丁烯基

(v) 2-戊烯基　　(vi) 2-戊基-3-丁烯基

[答案] (i) 

(ii) 

(iii) 

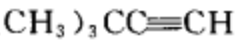
(iv) 

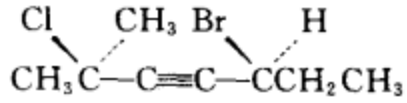
(v)

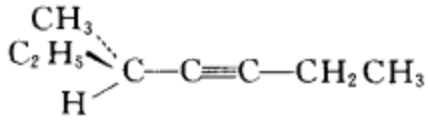
(vi)

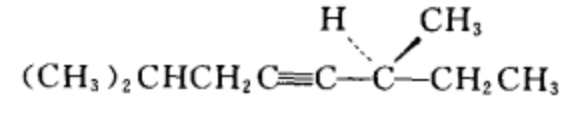
[考核内容] 烯烃和烯基的结构和命名。

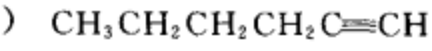
习题 2-14 用中、英文命名下列化合物或基：

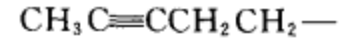
(i) 

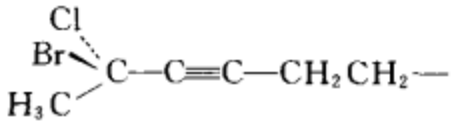
(ii) 

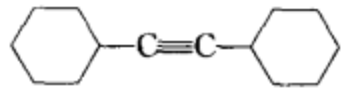
(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

[答案] (i) 3,3-二甲基-1-丁炔　　3,3-dimethyl-1-butyne

(ii) (*S*)-2-甲基-2-氯-5-溴-3-庚炔　　(*S*)-5-bromo-2-chloro-2-methyl-3-heptyne

(iii) (*R*)-5-甲基-3-庚炔　　(*R*)-5-methyl-3-heptyne

(iv) (*S*)-2,6-二甲基-4-辛炔　　(*S*)-2,6-dimethyl-4-octyne

(v) 1-己炔　　1-hexyne

(vi) 3-戊炔基　　3-pentynyl

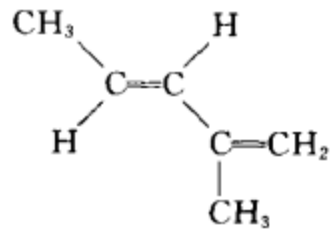
(vii) (*R*)-5-氯-5-溴-3-己炔基　　(*R*)-5-bromo-5-chloro-3-hexynyl

(viii) 1,2-二环己基乙炔　　1,2-dicyclohexylethyne

[考核内容] 炔烃和炔基的中、英文命名。

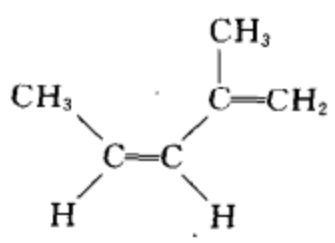
习题 2-15 写出分子式符合 C_6H_{10} 带有甲基支链的所有共轭二烯烃的同分异构体及这些同分异构体的中、英文系统名称。

[答案] 一共有 6 个符合题意的同分异构体，它们的结构式和中、英文系统命名如下：



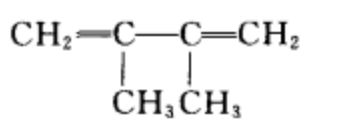
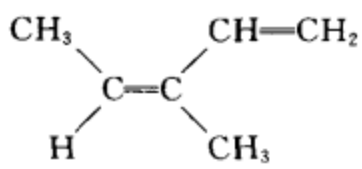
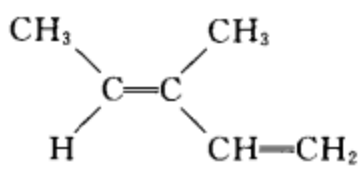
(*E*)-2-甲基-1,3-戊二烯

(*E*)-2-methyl-1,3-pentadiene



(*Z*)-2-甲基-1,3-戊二烯

(*Z*)-2-methyl-1,3-pentadiene

$CH_2=CH-CH=C(CH_3)_2$	4-甲基-1,3-戊二烯	4-methyl-1,3-pentadiene
	2,3-二甲基-1,3-丁二烯	2,3-dimethyl-1,3-butadiene
	(*Z*)-3-甲基-1,3-戊二烯	(*Z*)-3-methyl-1,3-pentadiene
	(*E*)-3-甲基-1,3-戊二烯	(*E*)-3-methyl-1,3-pentadiene

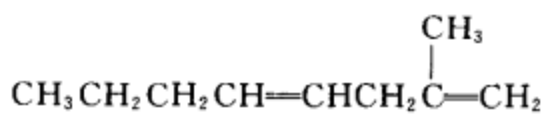
[考核内容] (1) 同分异构体的概念;(2) 烯烃的中、英文系统命名。

习题 2-16 写出下列二烯烃的构造式,它们分别是哪种类型的二烯烃?

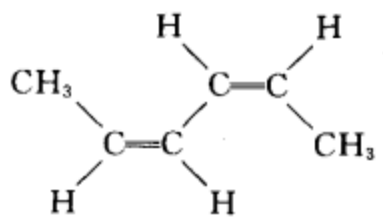
(i) 2-甲基-1,4-辛二烯　　(ii) (2*Z*,4*Z*)-2,4-己二烯

(iii) 1,2-戊二烯　　(iv) 3,5-癸二烯

[答案]

(i) 

(孤立二烯烃)

(ii) 

(共轭二烯烃)

(iii) $CH_3CH_2CH{=}C{=}CH_2$

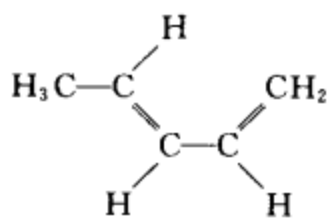
(累积二烯烃)

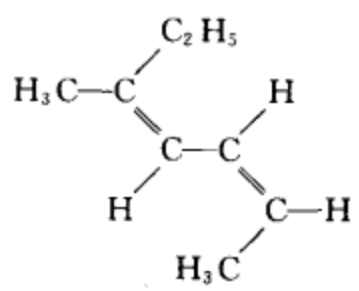
(iv) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CHCH{=}CHCH_2CH_3$

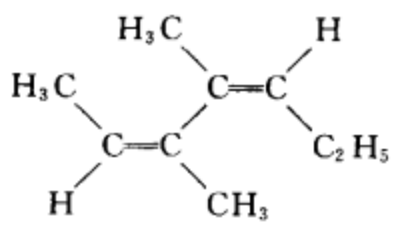
(共轭二烯烃)

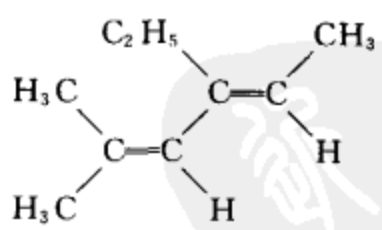
[考核内容] (1) 烯烃的结构和命名;(2) 二烯烃的分类。

习题 2-17 应用 IUPAC 规则,写出下列化合物的中、英文系统名称。

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

注:根据顺序规则,在同样条件下,基团列出顺序,*R* 与 *S*,*R* 优先;*Z* 与 *E*,*Z* 优先;顺与反,顺优先。

[答案] (i) (*E*)-1,3-戊二烯　　(*E*)-1,3-pentadiene

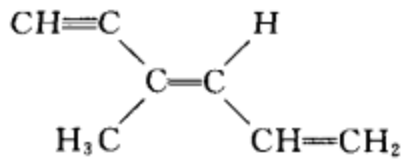
(ii) (2*Z*,4*Z*)-5-甲基-2,4-庚二烯　　(2*Z*,4*Z*)-5-methyl-2,4-heptadiene

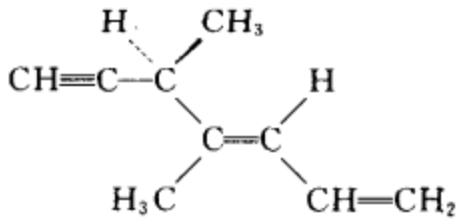
(iii) (2*Z*,4*Z*)-3,4-二甲基-2,4-庚二烯　　(2*Z*,4*Z*)-3,4-dimethyl-2,4-heptadiene

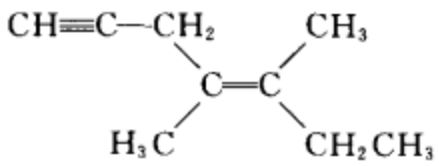
(iv) (*E*)-2-甲基-4-乙基-2,4-己二烯　　(*E*)-4-ethyl-2-methyl-2,4-hexadiene

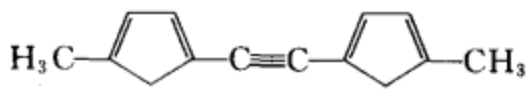
[考核内容] 二烯烃的中、英文系统命名。

习题 2-18　应用 IUPAC 规则，用中、英文命名下列化合物：

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

[答案]　(i) (*E*)-4-甲基-1,3-己二烯-5-炔　(*E*)-4-methyl-1,3-hexadien-5-yne

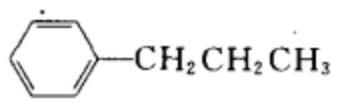
(ii) (5*S*,3*E*)-4,5-二甲基-1,3-庚二烯-6-炔　(5*S*,3*E*)-4,5-dimethyl-1,3-heptadien-6-yne

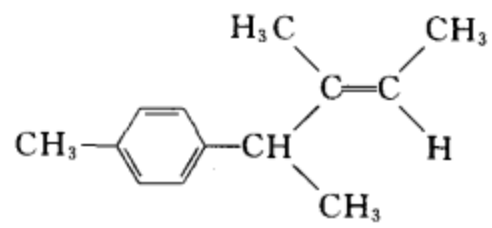
(iii) (*E*)-4,5-二甲基-4-庚烯-1-炔　(*E*)-4,5-dimethyl-4-hepten-1-yne

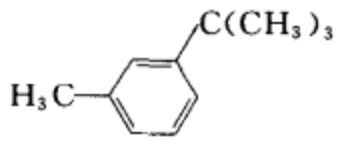
(iv) 1,2-二(4-甲基-1,3-环戊二烯基)乙炔　1,2-bi(4-methyl-1,3-cyclopentadienyl) ethyne

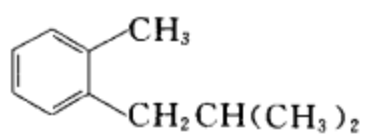
[考核内容]　烯炔的中、英文系统命名。

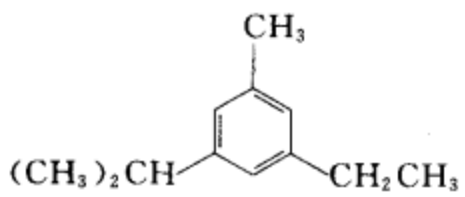
习题 2-19　写出下列化合物的中、英文名称。

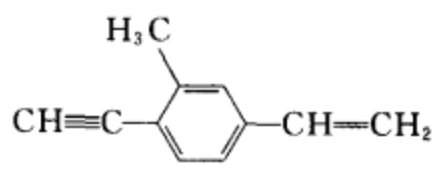
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

[答案]　(i) 正丙苯　propylbenzene

(ii) (*E*)-3-甲基-4-对甲苯基-2-戊烯　(*E*)-3-methyl-4-*p*-methylphenyl-2-pentene

(iii) 间三级丁基甲苯　*m* -tertbutyltoluene

(iv) 邻异丁基甲苯　*o*-isobutyltoluene

(v) 3-乙基-5-异丙基甲苯　3-ethyl-5-isopropyltoluene

(vi) 3-甲基-4-乙炔基苯乙烯　4-ethynyl-3-methylphenylethene

[考核内容]　芳烃的中、英文命名。

习题 2-20　写出下列化合物的构造式和中文名称。

(i) 1-phenylhexane

(ii) 4-isopropyl-*o*-xylene

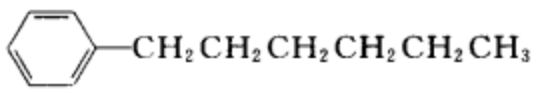
(iii) 2-tertbutylmesitylene

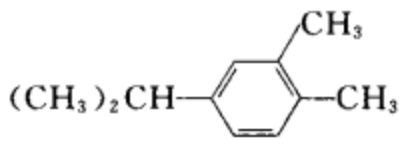
(iv) 3-ethyl-4-benzylheptane

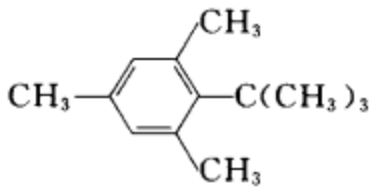
(v) 2,3-diethyl-1-*p*-methylphenyl-1-octene

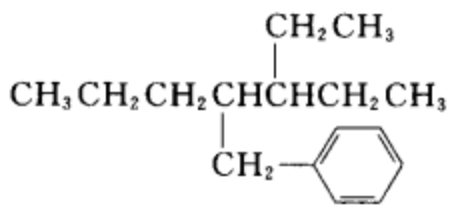
(vi) 3-phenyl-1-butyne

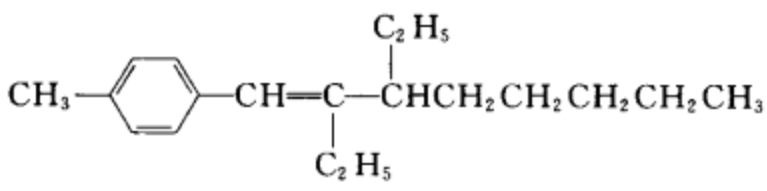
[答案]

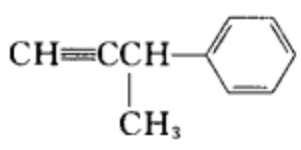
(i)  　1-苯基己烷

(ii)  　4-异丙基邻二甲苯

(iii)  　2-三级丁基-1,3,5-三甲苯

(iv)  　3-乙基-4-苄基庚烷

(v)  　2,3-二乙基-1-对甲苯基-1-辛烯

(vi)  　3-苯基-1-丁炔

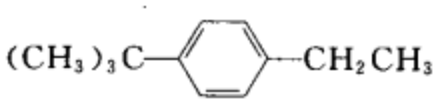
[考核内容]　芳烃的结构和中、英文命名。

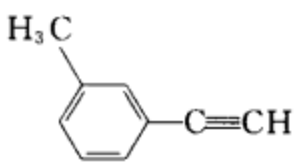
习题 2-21　写出下列化合物的构造式。

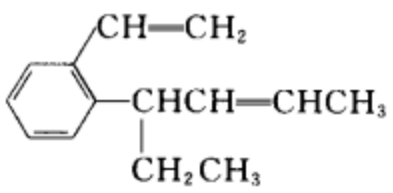
(i) 对乙基三级丁苯　　(ii) 间甲苯乙炔

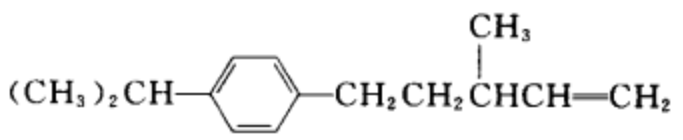
(iii) 4-邻乙烯基苯基-2-己烯　　(iv) 3-甲基-5-对异丙基苯基-1-戊烯

[答案]

(i) 

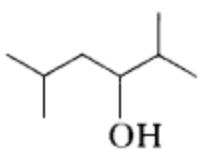
(ii) 

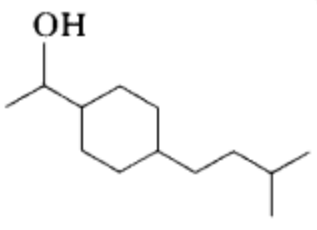
(iii) 

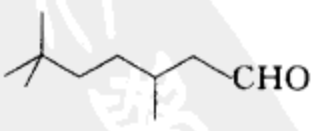
(iv) 

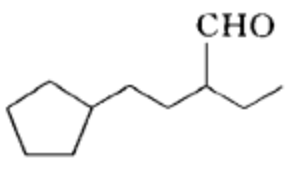
[考核内容]　不饱和烃的结构和命名。

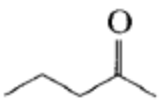
习题 2-22　用 IUPAC 命名法命名下列化合物(用中、英文)。

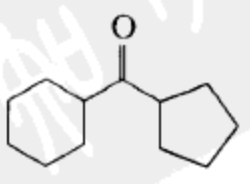
(i) 

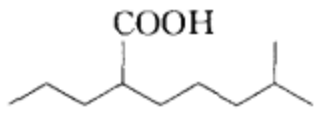
(ii) 

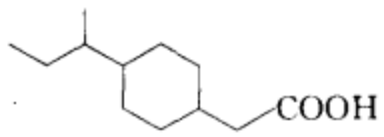
(iii) 

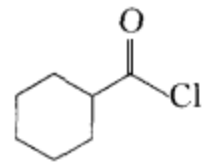
(iv) 

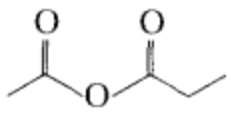
(v) 

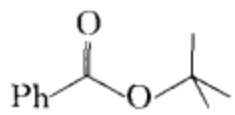
(vi) 

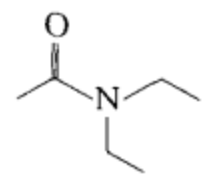
(vii) 

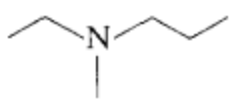
(viii) 

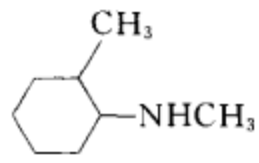
(ix) 

(x) 

(xi) 

(xii) 

(xiii) 

(xiv) 

[答案] (i) 2,5－二甲基－3－己醇　　2,5－dimethyl－3－hexanol

(ii) 1－(4－异戊基环己基)－1－乙醇　　1－(4－isopentylcyclohexyl)－1－ethanol

(iii) 3,6,6－三甲基庚醛　　3,6,6－trimethylheptanal

(iv) 2－乙基－4－环戊基丁醛　　4－cyclopentyl－2－ethylbutanal

(v) 2－戊酮　　2－pentanone

(vi) 环戊基环己基酮　　cyclohexylcyclopentyl ketone

(vii) 6－甲基－2－丙基庚酸　　6－methyl－2－propylheptanoic acid

(viii) 2－(4－二级丁基环己基)乙酸　　2－(4－secbutylcyclohexyl)ethanoic acid

(ix) 环己基甲酰氯　　cyclohexyl methanoyl chloride

(x) 乙酸丙酸酐　　ethanoic propanoic anhydride

(xi) 苯甲酸三级丁酯　　tertbutyl benzoate

(xii) *N*,*N*－二乙基乙酰胺　　*N*,*N*－diethylethanamide

(xiii) 甲基 乙基 丙基胺　　ethyl methyl propylamine

(xiv) 1－甲基－2－甲氨基环己烷　　1－methyl－2－methylaminocyclohexane

[考核内容] 各类芳香化合物的中、英文命名。

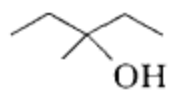
习题 2-23 写出下列化合物的键线式和英文名称。

(i) 3－甲基－3－戊醇　　(ii) 2,2－二甲基－3－异丙基己醛　　(iii) 2－甲基－3－辛酮

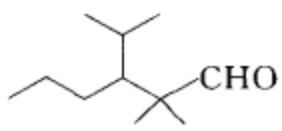
(iv) 环丙基甲酸　　(v) 2,3－二乙基戊酸　　(vi) 乙酸环己酯

(vii) 三乙胺　　(viii) 丁酰溴　　(ix) 甲丁酐

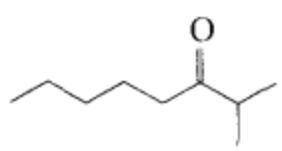
(x) *N*,2－二甲基戊酰胺

[答案] (i) 

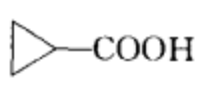
3－methyl－3－pentanol

(ii) 

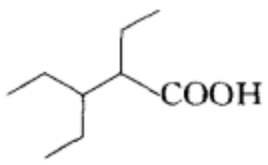
3－isopropyl－2,2－dimethylhexanal

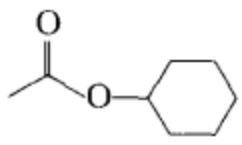
(iii) 

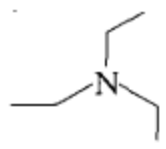
2－methyl－3－octanone

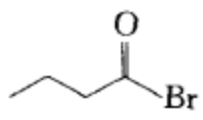
(iv) 

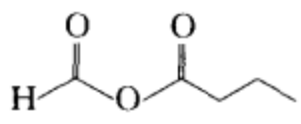
cyclopropyl formic acid
(或 cyclopropyl methanoic acid)

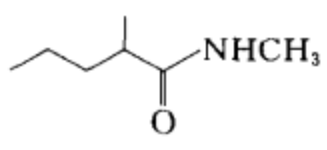
(v)  　2,3-diethylpentanoic acid

(vi)  　cyclohexyl acetate

(vii)  　triethylamine

(viii)  　butanoyl bromide

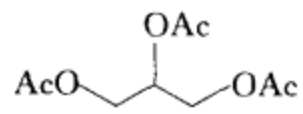
(ix)  　formic butanoic anhydride

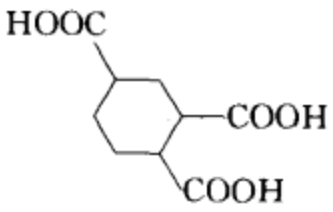
(x)  　*N*,2-dimethyl pentanamide

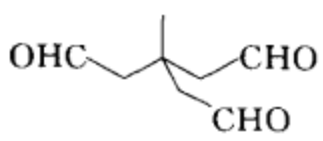
[考核内容] (1) 用键线式表达有机化合物的结构;(2) 各类官能团化合物的英文命名。

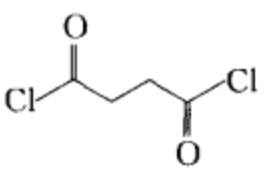
习题 2-24　用 IUPAC 命名法命名下列化合物(中英文)。

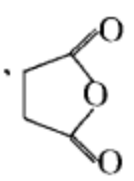
(i) 

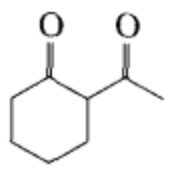
(ii) 

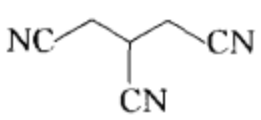
(iii) 

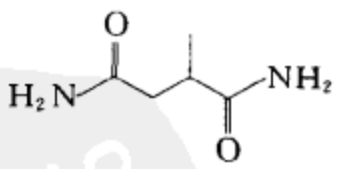
(iv) 

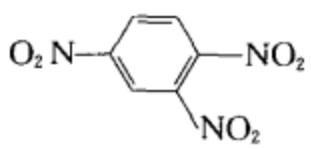
(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

(ix) 

(x) 

[答案] (i) 2,2-二羟甲基-1,3-丙二醇　2,2-dihydroxymethyl-1,3-propanediol

(ii) 三乙酸甘油酯　glycerol triacetate

(iii) 环己烷-1,2,4-三羧酸　cyclohexane-1,2,4-tricarboxylic acid

(iv) 3-甲基-3-甲酰甲基戊二醛　3-formylmethyl-3-methyl pentanedial

(v) 丁二酰氯　butanedioyl dichloride

(vi) 丁二酸酐　　butanedioic anhydride

(vii) 2-乙酰基环己酮　　2-acetocyclohexanone

(viii) 3-氰基戊二腈　　3-cynopentanedinitrile

(ix) 2-甲基丁二酰胺　　2-methyl butanediamide

(x) 1,2,4-三硝基苯　　1,2,4-trinitrobenzene

[考核内容] 多官能团化合物的中、英文系统命名。

习题 2-25 在分子式为 $C_6H_{10}O_3$ 的构造异构体中任选 15 个，写出它们的结构简式，并用中、英文系统命名法命名之。

[答案] (i) $HOCH_2CH_2CH_2CH{=}CHCOOH$

6-羟基-2-己烯酸

6-hydroxy-2-hexenoic acid

(ii) $HOCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CHO$

6-羟基-5-氧代己醛

6-hydroxy-5-oxohexanal

(iii) $CH_3OCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH{=}CHOCH_3$

1,4-二甲氧基-3-丁烯-2-酮

1,4-dimethoxy-3-buten-2-one

(iv) $HC{\equiv}CCH_2OCH_2\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_2OH$

1-*O*-炔丙基-1,2,3-丙三醇

1-*O*-(2-propyl)-1,2,3-propanetriol

(v) $HOCH_2CH{=}CH\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_2CH_3$

4-羟基-2-丁烯酸乙酯

ethyl 4-hydroxy-2-butenoate

(vi) $CH_3OCH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CHO$

5-甲氧基-3-氧代戊醛

5-methoxy-3-oxopentanal

(vii) $OHCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$

己醛酸

6-oxohexanoic acid(or hexanal acid)

(viii) $HOCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_2CH_2CH{=}CH_2$

2-羟基乙酸-3-丁烯酯

3-butenyl 2-hydroxyacetate

(ix) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$

丙酸酐

propanoic anhydride

(x) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_2CH_3$

乙酰乙酸乙酯

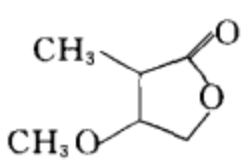
ethyl acetoacetate

(xi) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_3$

乙酰丙酸甲酯

methyl acetopropanoate

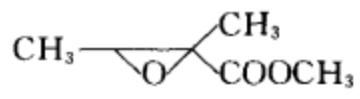
(xii)



2-甲基-3-甲氧基-γ-丁内酯

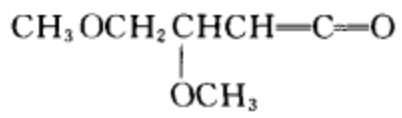
2-methyl-3-methoxy-γ-butanolide

(or 2-methyl-3-methoxy-γ-butyrolactone)

(xiii) 

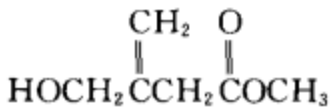
2-甲基-2,3-环氧丁酸甲酯

methyl 2,3-epoxy-2-methylbutanolide

(xiv) 

3,4-二甲氧基-1-丁烯-1-酮

3,4-dimethoxy-1-buten-1-one

(xv) 

3-亚甲基-4-羟基丁酸甲酯

methyl 4-hydroxy-3-methylidenebutanoate

注:以上答案仅供读者参考。本题是发散题,练习者完全可以写出其它不同的答案。

[考核内容] (1) 同分异构体的概念、分类和书写技巧;(2) 各种官能团化合物的结构表达;(3) 多官能团化合物的中、英文系统命名。

习题 2-26 写出下列化合物的结构简式:

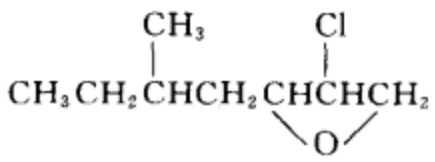
(i) 5-甲基-1,3-环氧-2-氯庚烷

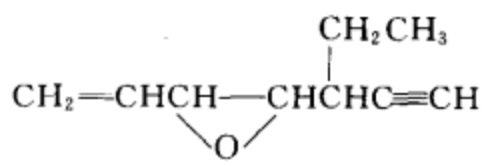
(ii) 5-乙基-3,4-环氧-1-庚烯-6-炔

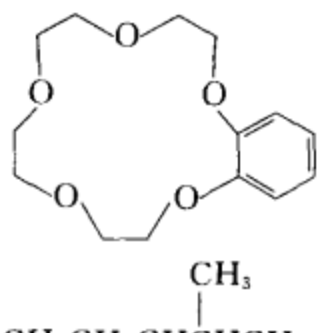
(iii) 苯并-15-冠-5

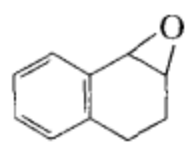
(iv) 1,2-epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene

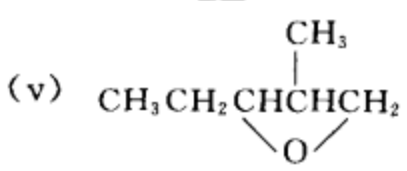
(v) 1,3-epoxy-2-methylpentane

[答案] (i) 

(ii) 

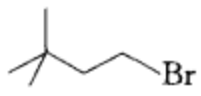
(iii) 

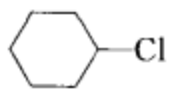
(iv) 

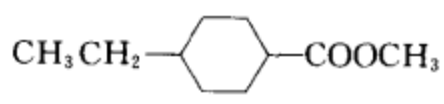
(v) 

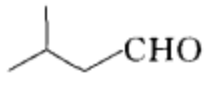
[考核内容] 环醚和冠醚的命名。

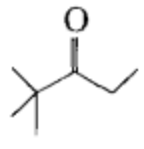
习题 2-27 用普通命名法命名下列化合物(用中、英文)。

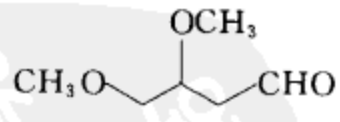
(i) 

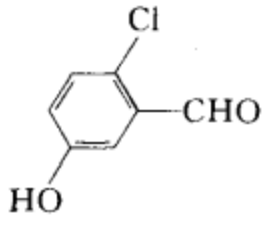
(ii) 

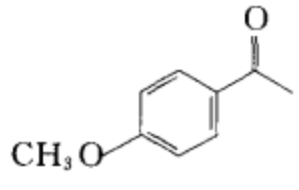
(iii) 

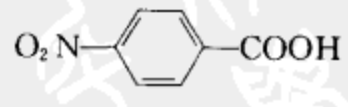
(iv) 

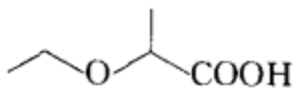
(v) 

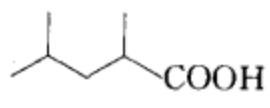
(vi) 

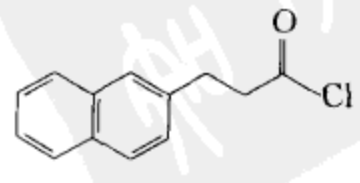
(vii) 

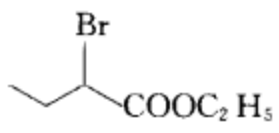
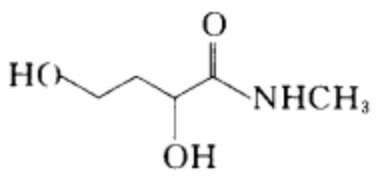
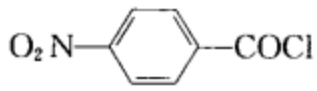
(viii) 

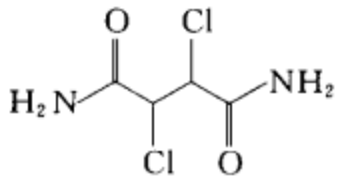
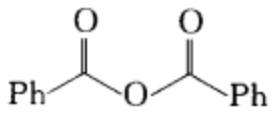
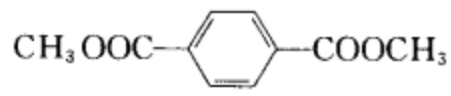
(ix) 

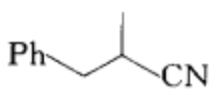
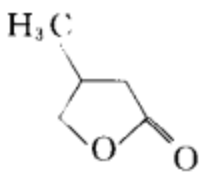
(x) 

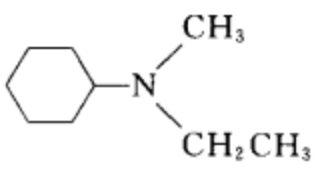
(xi) 

(xii) 

(xiii)  　(xiv)  　(xv) 

(xvi)  　(xvii)  　(xviii) 

(xix)  　(xx)  　(xxi) $(C_2H_5)_2NH$

(xxii) 

[答案] (i) 新己基溴　neohexyl bromide

(ii) 环己基氯　cyclohexyl chloride

(iii) 对乙基环己基甲酸甲酯　methyl *p*－ethylcyclohexylformate

(iv) β－甲基丁醛　β－methyl butanaldehyde

(v) α,α－二甲基－3－戊酮　α,α－dimethyl－3－pentanone

(vi) β,γ－二甲氧基丁醛　β,γ－dimethoxybutanaldehyde

(vii) 2－氯－5－羟基苯甲醛　2－chloro－5－hydroxybenzenaldehyde

(viii) 对甲氧基苯乙酮　*p*－methoxyacetophenone

(ix) 对硝基苯甲酸　*p*－nitrobenzoic acid

(x) α－乙氧基丙酸(或 α－乙氧基初油酸)　α－ethoxypropionic acid

(xi) α,γ－二甲基缬草酸　α,γ－dimethylvaleric acid

(xii) β－萘丙酰氯　β－naphethalene propanoyl chloride

(xiii) α－溴代酪酸乙酯　ethyl α－bromobutyrate

(xiv) *N*－甲基－α,γ－二羟基丁酰胺　α,γ－dihydroxy－*N*－methylbutyramide

(xv) 对硝基苯甲酰氯　*p*－nitrobenzoyl chloride

(xvi) 2,3－二氯丁二酰胺　2,3－dichloro succinamide

(xvii) 苯甲酸酐　benzoic anhydride

(xviii) 对苯二甲酸二甲酯　dimethyl *p*－phthalate

(xix) 2－甲基－3－苯基丙腈　2－methyl－3－phenylpropanonitrile

(xx) β－甲基－γ－丁内酯　β－methyl－γ－butyrolactone

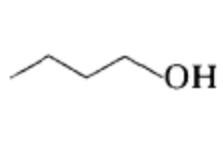
(xxi) 二乙胺　diethylamine

(xxii) 甲基乙基环己基胺　ethyl methyl cyclohexyl amine

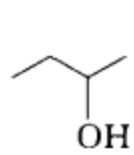
[考核内容] 各类官能团化合物的普通命名法。

习题 2-28 用键线式写出分子式为 $C_4H_{10}O$ 的所有同分异构体的结构式，并用普通命名法命名这些化合物(用中、英文)。

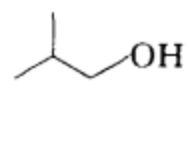
[答案]



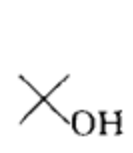
正丁醇
n－butanol



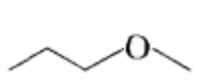
二级丁醇
sec－butanol



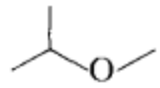
异丁醇
isobutanol



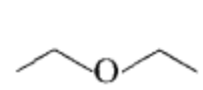
三级丁醇
tert－butanol



甲基丙基醚
methyl propylether



甲基异丙基醚
isopropyl methyl ether

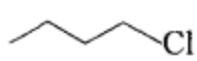


二乙醚
(di)ethyl ether

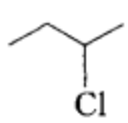
[考核内容]　(1) 同分异构体的概念;(2) 用键线式表达有机结构;(3) 醇和醚的普通命名法。

习题 2-29　用键线式写出分子式为 C_4H_9Cl 的所有同分异构体,并用普通命名法命名这些化合物(用中、英文)。

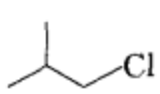
[答案]



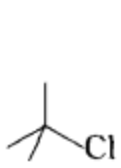
正丁基氯　　*n*－butyl chloride



二级丁基氯　　*sec*－butyl chloride



异丁基氯　　*iso*－butyl chloride

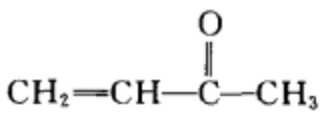


三级丁基氯　　*tert*－butyl chloride

[考核内容]　(1) 同分异构体的概念;(2) 用键线式表达有机结构;(3) 卤代烃的普通命名法。

习题 2-30　写出分子式为 C_4H_6O 且不含累积双键的所有同分异构体的结构简式,并用系统命名法命名这些化合物(用中、英文)。

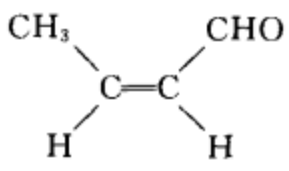
[答案]



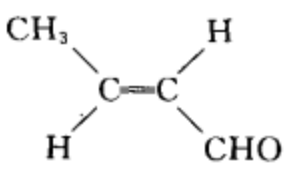
3－丁烯酮　　3－butenone



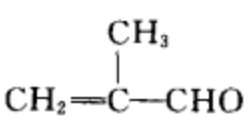
3－丁烯醛　　3－butenal



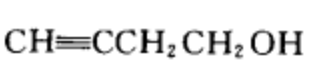
(*Z*)－2－丁烯醛　　(*Z*)－2－butenal



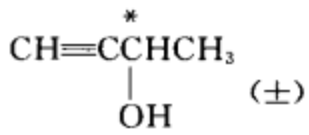
(*E*)－2－丁烯醛　　(*E*)－2－butenal



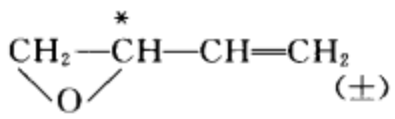
2－甲基丙烯醛　　2－methylpropenal

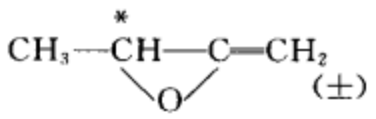


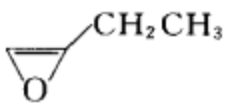
3－丁炔－1－醇　　3－butynyl－1－ol

 　(±)　(*R*)或(*S*)-3-丁炔-2-醇　3-butynyl-2-ol

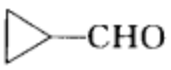
$CH_3C{\equiv}CCH_2OH$　2-丁炔-1-醇　2-butynyl-1-ol

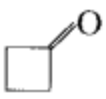
 　(±)　(*R*)或(*S*)-乙烯基环氧乙烷　vinylepoxyethane

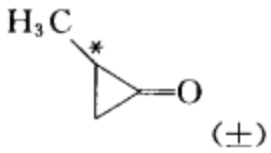
 　(±)　(*R*)或(*S*)-1-甲基-2-亚甲基环氧乙烷　1-methyl-2-methylene epoxyethane

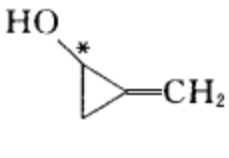
 　乙基环氧乙烯　ethylepoxyethene

 　1,2-二甲基环氧乙烯　1,2-dimethyl epoxyethene

 　环丙基甲醛　cyclopropyl formal

 　环丁酮　cyclobutanone

 　(±)　(*R*)或(*S*)-2-甲基环丙酮　2-methylcyclopropanone

 　(±)　(*R*)或(*S*)-2-亚甲基环丙醇　2-methylidenecyclopropanol

注 1：上述异构体中，用(±)标记的为一对对映体。

注 2：本题仅从同分异构体的概念出发来写结构式，上述异构体是否全都存在尚待查证。

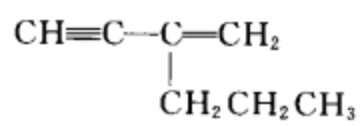
[考核内容] (1) 同分异构体的概念；(2) 化合物结构简式的表达；(3) 各类化合物的中、英文系统命名。

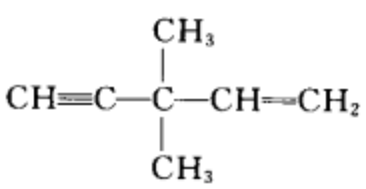
习题 2-31　写出符合下列要求的同分异构体，并用系统命名法命名这些化合物(用中、英文)。

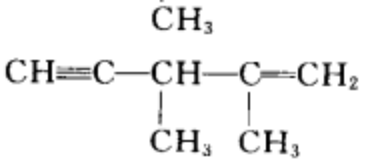
(i) 分子式为 C_7H_{10}　(ii) 链形结构且主链不超过五个碳

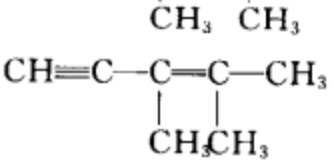
(iii) 分子中只能有一个双键　(iv) 侧链上不含官能团

[答案]

 　2-丙基-1-丁烯-3-炔　2-propyl-1-buten-3-yne

 　3,3-二甲基-1-戊烯-4-炔　3,3-dimethyl-1-penten-4-yne

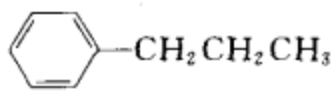
 　2,3-二甲基-1-戊烯-4-炔　2,3-dimethyl-1-penten-4-yne

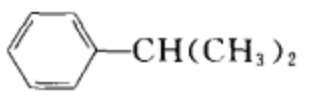
 　3,4-二甲基-3-戊烯-1-炔　3,4-dimethyl-3-penten-1-yne

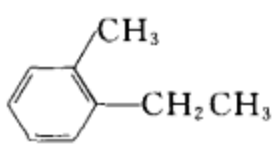
[考核内容] (1) 同分异构体的概念和书写技巧;(2) 烯炔的中、英文系统命名。

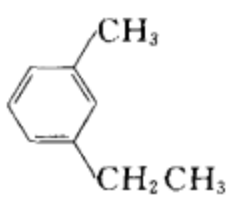
习题 2-32 写出分子式为 C_9H_{12} 的所有芳香烃的结构简式,并用系统命名法命名这些化合物(用中、英文)。

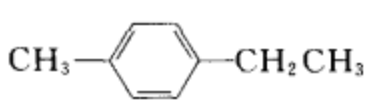
[答案]

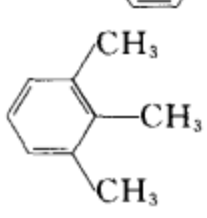
 　正丙苯　propylbenzene

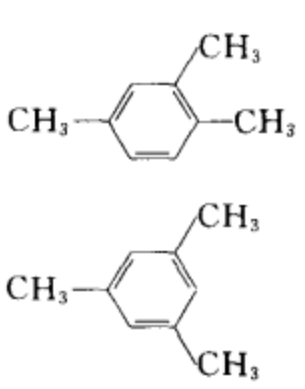
 　异丙苯　isopropylbenzene

 　1-甲基-2-乙基苯　1-ethyl-2-methylbenzene

 　1-甲基-3-乙基苯　1-ethyl-3-methylbenzene

 　1-甲基-4-乙基苯　1-ethyl-4-methylbenzene

 　1,2,3-三甲苯　1,2,3-trimethylbenzene

 　1,2,4-三甲苯　1,2,4-trimethylbenzene

　1,3,5-三甲苯　1,3,5-trimethylbenzene

[考核内容] (1) 芳香烃的同分异构体;(2) 芳香烃的中、英文系统命名。

习题 2-33 写出各种二甲基环己烷的结构简式及它们的中、英文系统命名。

[答案]

 　1,1-二甲基环己烷　1,1-dimethylcyclohexane

 　顺-1,2-二甲基环己烷　*cis*-1,2-dimethylcyclohexane

 　(1*R*,2*R*)-1,2-二甲基环己烷　(1*R*,2*R*)-1,2-dimethylcyclohexane

 　(1*S*,2*S*)-1,2-二甲基环己烷　(1*S*,2*S*)-1,2-dimethylcyclohexane

 　顺-1,3-二甲基环己烷　*cis*-1,3-dimethylcyclohexane

 　(1*R*,3*R*)-1,3-二甲基环己烷　(1*R*,3*R*)-1,3-dimethylhexane

 　(1*S*,3*S*)-1,3-二甲基环己烷　(1*S*,3*S*)-1,3-dimethylhexane

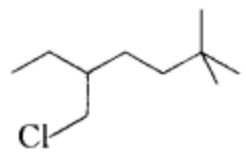
 　顺-1,4-二甲基环己烷　*cis*-1,4-dimethylhexane

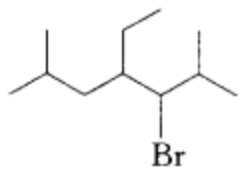
 　反-1,4-二甲基环己烷　*trans*-1,4-dimethylhexane

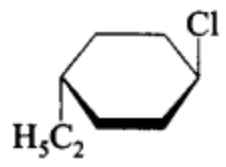
注：当分子有对称面时，可以用顺、反来表示环烷烃的构型，当分子中没有对称面时，要用 *R*,*S* 来表示环烷烃中不对称碳原子的构型。

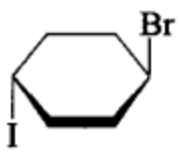
[考核内容] (1) 二取代环己烷的各种同分异构体；(2) 环烷烃顺反异构体和旋光异构体的确定；(3) 环烷烃的中、英文系统命名。

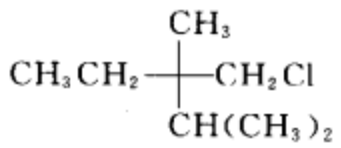
习题 2-34　用 IUPAC 命名法命名下列化合物。

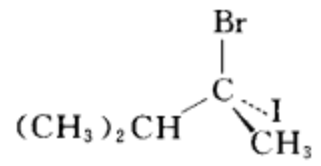
(i) 

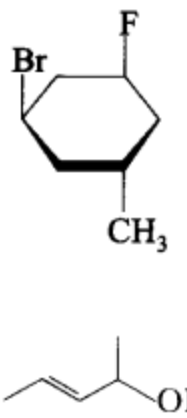
(ii) 

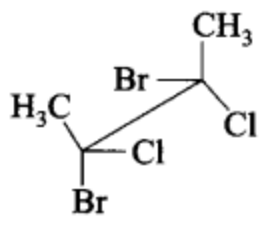
(iii) 

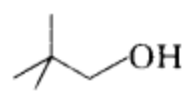
(iv) 

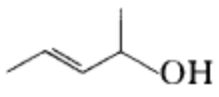
(v) 

(vi) 

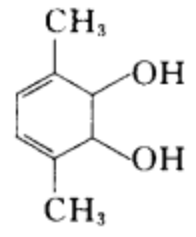
(vii) 

(viii) 

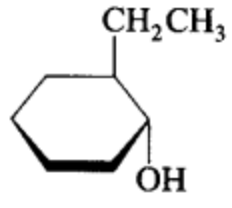
(ix) 

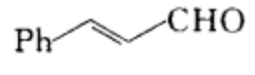
(x) 

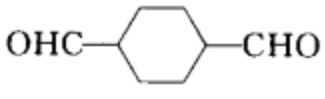
(xi) 

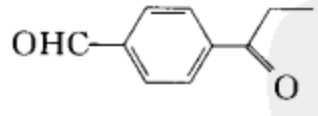
(xii) 

(xiii) 

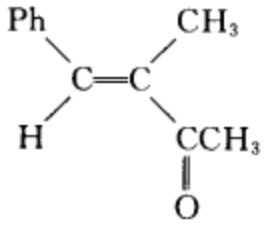
(xiv) 

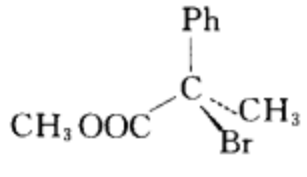
(xv) 

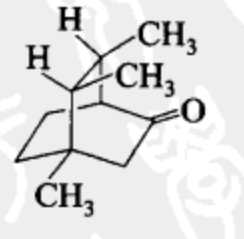
(xvi) 

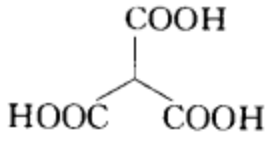
(xvii) 

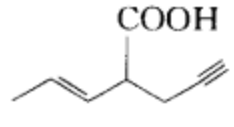
(xviii) 

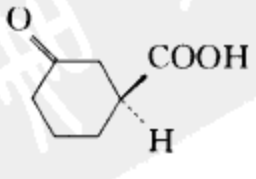
(xix) 

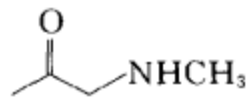
(xx) 

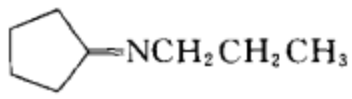
(xxi) 

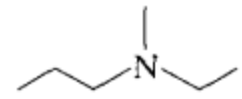
(xxii) 

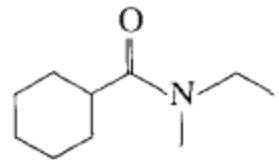
(xxiii) 

(xxiv) 

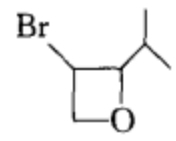
(xxv) 

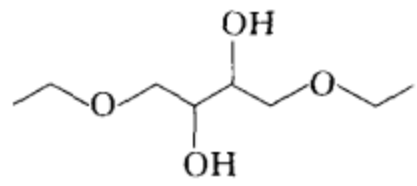
(xxvi) 

(xxvii) 

(xxviii) 

(xxix) 

(xxx) 

(xxxi) 

[答案] (i) 2,2-二甲基-5-氯甲基庚烷　　5-chloromethyl-2,2-dimethylheptane

(ii) 2,6-二甲基-4-乙基-3-溴庚烷　　3-bromo-4-ethyl-2,6-dimethylheptane

(iii) 反-1-乙基-4-氯环己烷　　*trans*-1-chloro-4-ethylcyclohexane

(iv) 反-1-溴-4-碘环己烷　　*trans*-1-bromo-4-iodocyclohexane

(v) (*R*)-2,3-二甲基-3-氯甲基戊烷　　(*R*)-3-chloromethyl-2,3-dimethylpentane

(vi) (*R*)-3-甲基-2-溴-2-碘丁烷　　(*R*)-2-bromo-2-iodo-3-methylbutane

(vii) (1*S*,3*S*,5*R*)-1-甲基-3-氟-5-溴环己烷

(1*R*,3*S*,5*S*)-1-bromo-3-fluoro-5-methylcyclohexane

(viii) (2*R*,3*S*)-2,3-二氯-2,3-二溴丁烷　　(2*R*,3*S*)-2,3-dibromo-2,3-dichlorobutane

(ix) 2,2-二甲基-1-丙醇　　2,2-dimethyl-1-propanol

(x) 3-戊烯-2-醇　　3-penten-2-ol

(xi) 5-甲基-3-己炔-1-醇　　5-methyl-3-hexyn-1-ol

(xii) 3,6-二甲基-3,5-环己二烯-1,2-二醇

3,6-dimethyl-3,5-cyclohexadiene-1,2-diol

(xiii) 3,5-辛二炔-1,8-二醇　　3,5-octadiyne-1,8-diol

(xiv) (1*R*,2*R*)-2-乙基环己醇　　(1*R*,2*R*)-2-ethylcyclohexanol

(xv) 3-苯基丙烯醛　　3-phenylpropenal

(xvi) 环己烷-1,4-二醛　　cyclohexane-1,4-dicarboxaldehyde

(xvii) *p*-丙酰基苯甲醛　　*p*-propanoylbenzaldehyde

(xviii) 螺[4.5]-8-辛酮　　spiro[4.5]-8-octanone

(xix) 3-甲基-4-苯基-3-丁烯-2-酮　　3-methyl-4-phenyl-3-buten-2-one

(xx) (*R*)-2-苯基-2-溴丙酸甲酯　　methyl-2-bromo-2-phenylpropanoate

(xxi) (1*S*,4*S*,5*S*,6*R*)-4,5,6-三甲基二环[2.2.2]-2-辛酮

(1*S*,4*S*,5*S*,6*R*)-4,5,6-trimethylbicyclo[2.2.2]-2-octanone

(xxii) 甲烷三羧酸　　methanetricarboxylic acid

(xxiii) (*E*)-2-炔丙基-3-戊烯酸　　(*E*)-2-(2-propynyl)-3-pentanolic acid

(xxiv) (*S*)-(3-氧代环己基)甲酸　　(*S*)-(3-oxocyclohexyl)formic acid

(xxv) 甲氨基丙酮　　methylacetone

(xxvi) *N*-环戊亚基正丙胺　　*N*-cyclopentylidenepropylamine

(xxvii) N-甲基-N-乙基丙胺　　N-ethyl-N-methylpropylamine

(xxviii) N-甲基-N-乙基环己基甲酰胺　　N-ethyl-N-methylcyclohexylmethamide

(xxix) 甲基氯乙基醚　　chloroethyl methyl ether

(xxx) 4-甲基-1,3-环氧基-2-溴戊烷　　2-bromo-1,3-epoxy-4-methylpentane

(xxxi) 1,4-二乙氧基-2,3-丁二醇　　1,4-diethoxy-2,3-butanediol

[考核内容] 各种有机化合物的中、英文系统命名。

习题 2-35 写出下列化合物的构造式。

(i) (*R*)-2-甲基-4-溴壬烷　　(ii) (2*R*,3*R*)-2-氯-3-碘戊烷

(iii) (4*S*,5*R*)-4-乙基-5-异丙基-1-氯癸烷

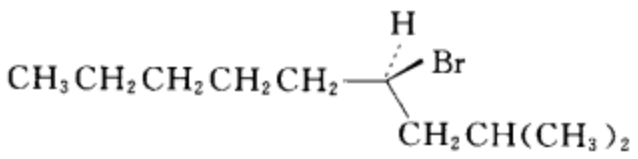
(iv) (1*S*,3*S*)-1,3-二氯环己烷　　(v) (3*S*,4*R*)-3-甲基-4-羟基戊醛

(vi) (3*R*)-3-甲基-4-氧代戊酸　　(vii) α-甲基顺丁烯二酸酐

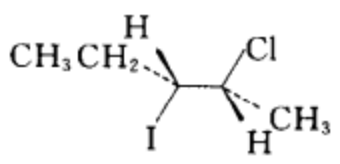
(viii) (*R*)-β-甲基丁内酯　　(ix) N-乙基丁二酰亚胺

(x) (1*S*,4*R*)-4-甲酰基-3-氧代环己-1-甲酸

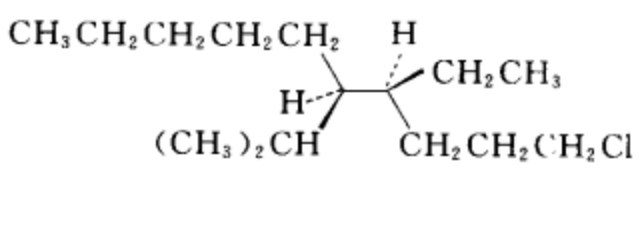
[答案] (i)



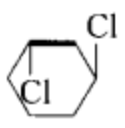
(ii)



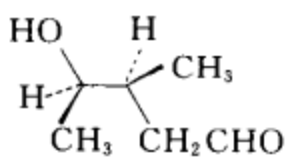
(iii)



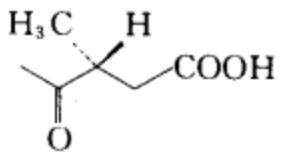
(iv)



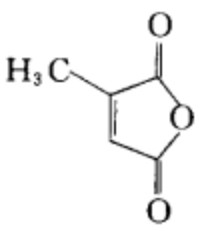
(v)



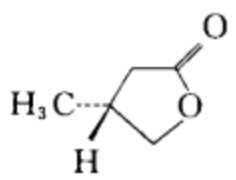
(vi)



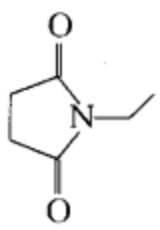
(vii)



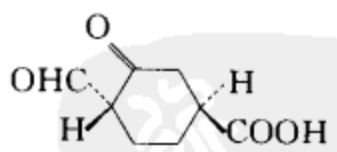
(viii)



(ix)



(x)



[考核内容] (1) 名称和结构的对应关系;(2) 结构式的正确表达。

习题 2-36 写出下列化合物的构造式,并用中文命名。

(i) (*S*)-1-chloro-3-methylhexane

(ii) (3*R*,5*S*)-3-bromo-5-methylheptane

(iii) *trans*-1-chloro-4-chloromethylcyclohexane

(iv) (2*R*,3*S*)-2-chloro-3-ethylhexane

(v) ethyl 2-methylidene valerate

(vi) acetonitrile

(vii) *N*-methyl-*N*′-vinylbutanediamide

(viii) propenenitrile

(ix) heptanedioyl dichloride

(x) glycol diacetate

(xi) monoethyl oxalate

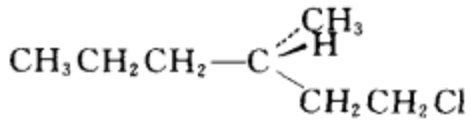
(xii) 3-benzoyloxypropionic acid

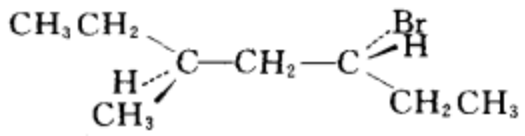
(xiii) 1-methoxy-4-(1-propenyl)benzene

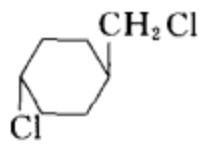
(xiv) 1,2,3-triethoxypropane

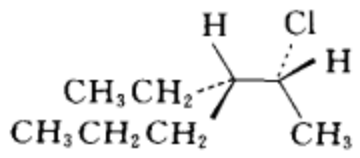
(xv) 1-ethoxy-4-methoxybenzene

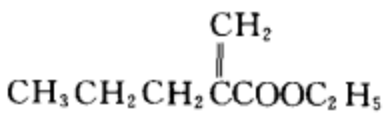
(xvi) 1-ethoxymethyl-4-methoxynaphthalene

[答案] (i)  　(*S*)-3-甲基-1-氯己烷

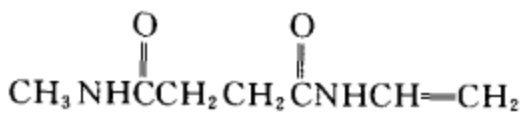
(ii)  　(3*S*,5*R*)-3-甲基-5-溴庚烷

(iii)  　反-1-氯甲基-4-氯环己烷

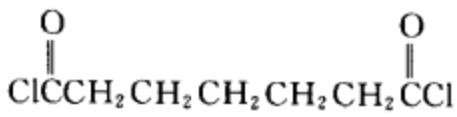
(iv)  　(2*R*,3*S*)-3-乙基-2-氯己烷

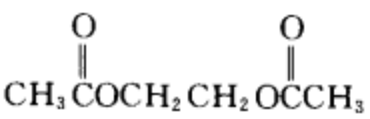
(v)  　2-亚甲基戊酸乙酯

(vi) CH_3CN　乙腈

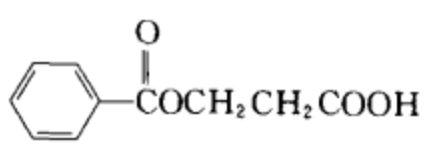
(vii)  　*N*-甲基-*N*′-乙烯基丁二酰胺

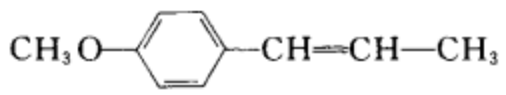
(viii) $CH_2{=}CHCN$　丙烯腈

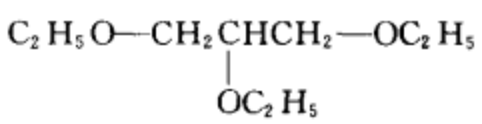
(ix)  　庚二酰氯

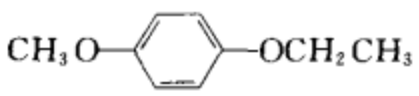
(x)  　乙二醇二乙酸酯

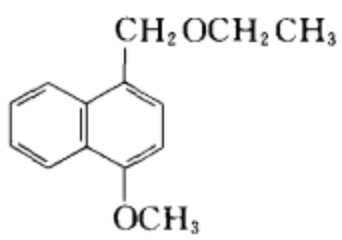
(xi) $HOOC—COOC_2H_5$　草酸单乙酯

(xii)  　3-苯甲酰氧基丙酸

(xiii)  　　1-甲氧基-4-丙烯基苯

(xiv)  　　1,2,3-三乙氧基丙烷

(xv)  　　1-甲氧基-4-乙氧基苯

(xvi)  　　1-乙氧甲基-4-甲氧基萘

[考核内容] (1) 名称和结构的对应关系;(2) 结构式的正确表达。

第3章　立体化学

习题 3-1　请用球棍模型画出下列化合物的立体结构。

(i) $(CH_3)_4C$

(ii) $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$

(iii) $CH_3C{\equiv}CCH_3$

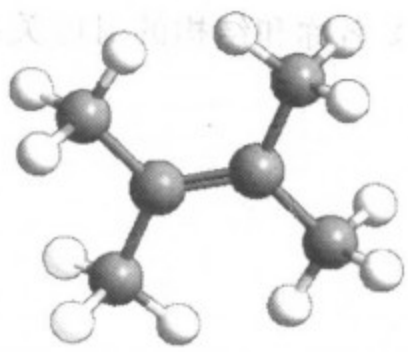
(iv) $(CH_3)_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}C(CH_3)_2$

[答案]

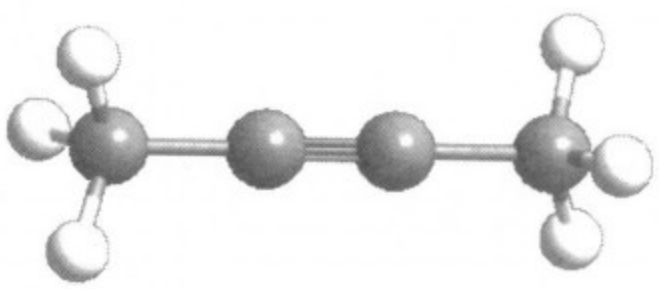
(i)



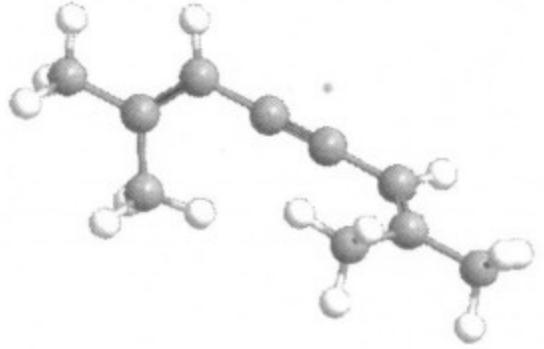
(ii)



(iii)



(iv)

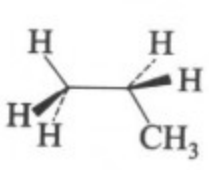


[考核内容]　使用化学软件绘制化合物的立体结构。

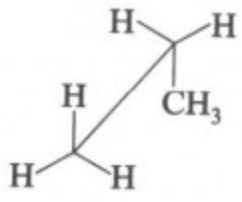
习题 3-2　请用伞形式、锯架式和 Newman 式画出丙烷的极限构象。

[答案]　丙烷有交叉式和重叠式两种极限构象。

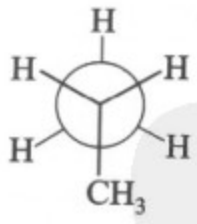
交叉式构象：



伞形式

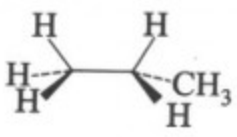


锯架式

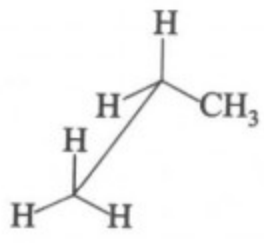


Newman式

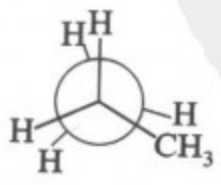
重叠式构象



伞形式



锯架式



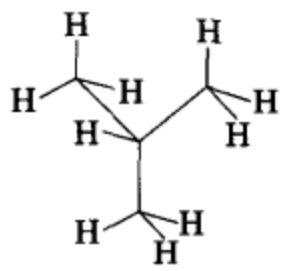
Newman式

[考核内容] (1) 有机化合物立体结构的表达方式：伞形式、Newman 式和锯架式的画法；(2) 构象、极限构象、交叉式构象和重叠式构象的概念。

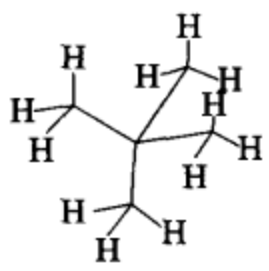
习题 3-3　用锯架式画出下列分子的优势构象式：

(i) 异丁烷　　(ii) 新戊烷　　(iii) 3-甲基戊烷　　(iv) 2,4-二甲基己烷

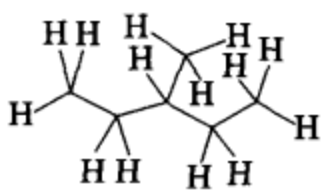
[答案] (i)



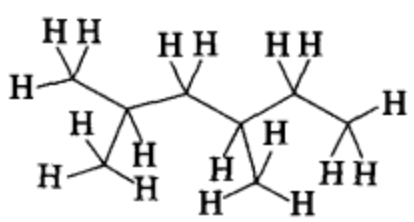
(ii)



(iii)



(iv)



本题要求画优势构象式，因此任何一根碳碳键所连的基团都处于对位交叉构象。

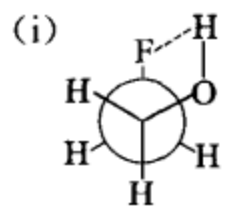
[考核内容] (1) 优势构象的概念；(2) 用锯架式绘制多碳烷烃的优势构象式。

习题 3-4　用 Newman 式画出下列分子的优势构象式：

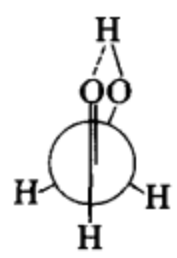
(i) 2-氟乙醇　　(ii) 2-羟基乙醛

[答案] 在构象分布中，大多数有机分子都以对位交叉构象为主要的存在形式。但当邻位交叉构象可以形成分子内氢键时，由于氢键的形成会降低构象的能量，这类分子主要以邻位交叉构象形式存在。所以本题的答案为：

(i)



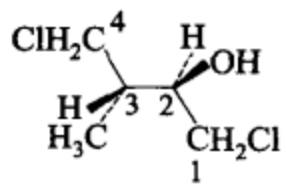
(ii)



[考核内容] (1) 优势构象的概念；(2) 氢键与优势构象的关系；(3) Newman 式的画法。

习题 3-5　用伞形式画出(2*R*,3*S*)-3-甲基-1,4-二氯-2-丁醇的优势构象式(只考虑 C(2)—C(3)键的旋转)。

[答案]



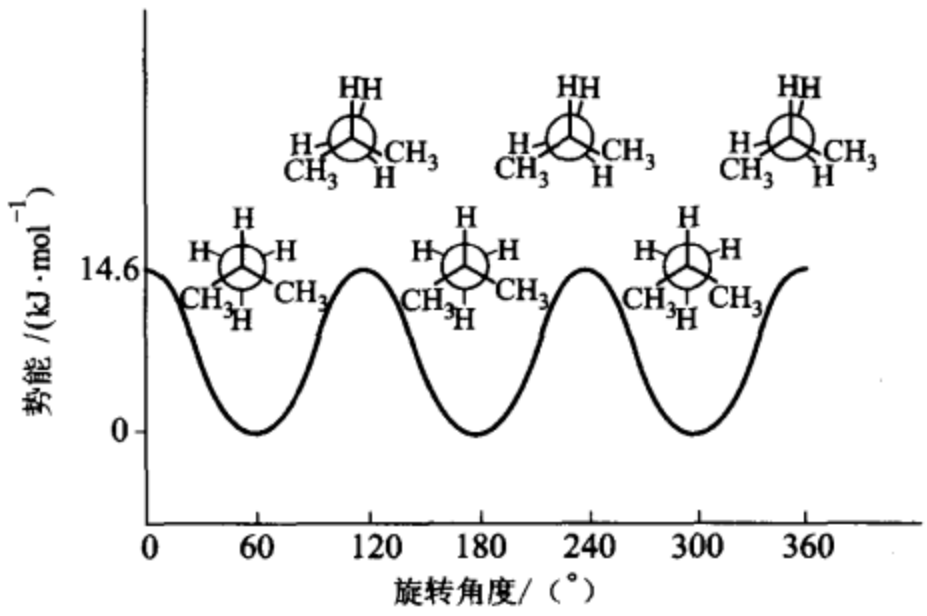
因为题目只要求考虑 C(2)—C(3)键的旋转，因此只要画出该键旋转时两个大基团处于对位交叉位置即可。如果题目不作上述限定，那就要求任何一个碳碳键都旋转到最稳定的状态，一般情况以对位交叉为主，有氢键处要考虑氢键对构象稳定性的影响，题目的难度会大大提高。

[考核内容] (1) 根据名称写出结构；(2) *R*,*S* 的概念；(3) 优势构象的概念；(4) 伞形式的

画法。

习题 3-6　画出以异丁烷分子中某根 C—C 键为轴旋转 360°时各种构象的势能关系图。

[答案]



异丁烷构象的势能关系图

C—H 与 C—H 重叠的能量为 4 kJ·mol^{-1}，C—H 与 C—CH_3 重叠的能量为5.3 kJ·mol^{-1}，在重叠型的构象中，有一个 C—H、C—H 重叠，两个 C—H、C—CH_3 重叠，所以重叠型构象和交叉型构象的能差为 14.6 kJ·mol^{-1}。

[考核内容]　(1) 异丁烷分子的结构；(2) 构象势能关系图的绘制。

习题 3-7　请分析：环丙烷内能升高是由哪几种因素造成的？

[答案]　环丙烷内能升高是由以下几种因素造成的。

(1) 由于两个氢原子之间的距离小于 von der Waals 半径之和，所以产生排斥力，造成内能升高。

(2) 由于轨道没有按轴向重叠，导致键长缩短，电子云重叠减少，使内能升高。

(3) 由于键角不符合 sp^3 杂化的角度而引起角张力，使内能升高。

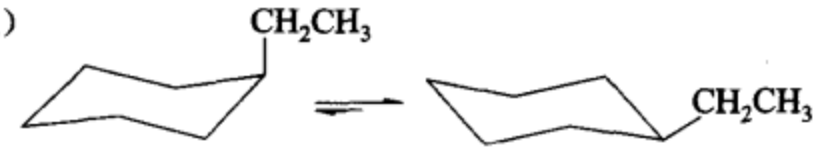
(4) 由于为全重叠构象，键与键之间的电子云也会产生排斥，使内能升高。

[考核内容]　结构与分子稳定性的关系。

习题 3-8　写出下列化合物椅型稳定构象的一对构象转换体，计算(i) 中直键取代与平键取代的平衡常数 K 及百分含量(25 ℃)。

(i) 乙基环已烷　　(ii) 溴代环已烷　　(iii) 环已醇

[答案]　(i)



乙基取直键取代和平键取代的势能差为 −7.5 kJ·mol^{-1}，

所以　　$\Delta G = -RT\ln K = -(8.31\times10^{-3}\ \text{kJ·mol}^{-1}\text{·K}^{-1})\times 298\ \text{K}\times\ln K$

$$K=20.66$$

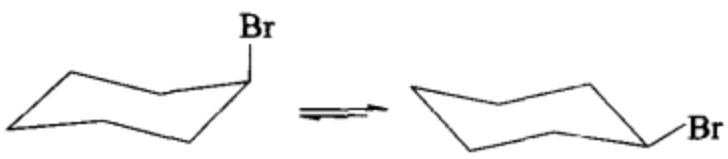
又因为　　$K=$[平键构象]/[直键构象]$=20.66:1$

所以　　$[\text{平键构象}]=\dfrac{20.66}{20.66+1}\times100\%\approx95.4\%$

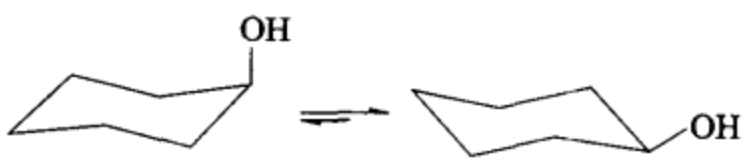
$$[\text{直键构象}]=\frac{1}{20.66+1}\times100\%\approx4.6\%$$

答 (i)中的平衡常数 K 为 20.66，直键构象的含量为 4.6%，平键构象的含量为 95.4%。

(ii)



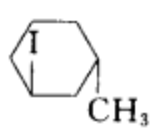
(iii)



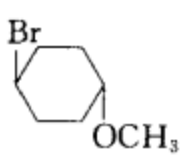
[考核内容] (1) 构象转换体的概念；(2) 构象分布的概念和计算。

习题 3-9　写出下列化合物椅型构象的一对构象转换体，指出哪一个是优势构象，估算它们的势能差。

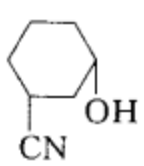
(i)



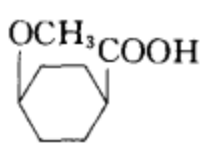
(ii)



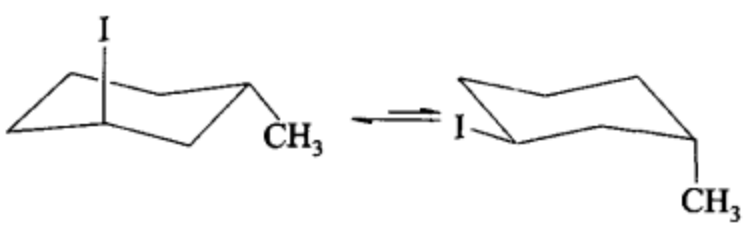
(iii)



(iv)



[答案] (i)



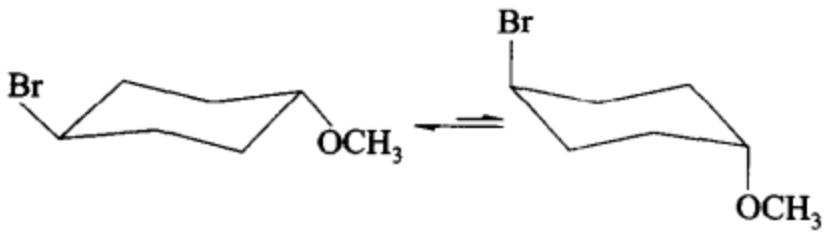
碘直立取代和平伏取代的势能差为 1.7 kJ·mol^{-1}

甲基直立取代和平伏取代的势能差为 7.1 kJ·mol^{-1}

7.1 kJ·mol^{-1} − 1.7 kJ·mol^{-1} = 5.4 kJ·mol^{-1}

左式比右式稳定，所以左式是优势构象。

(ii)



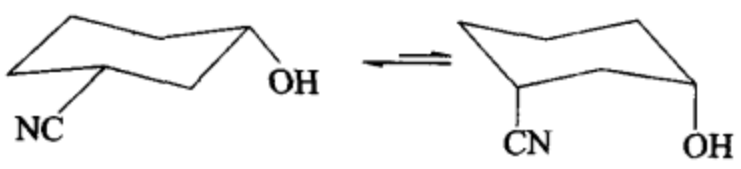
溴直立取代和平伏取代的势能差为 1.7 kJ·mol^{-1}

甲氧基直立取代和平伏取代的势能差为 2.9 kJ·mol^{-1}

1.7 kJ·mol^{-1} + 2.9 kJ·mol^{-1} = 4.6 kJ·mol^{-1}

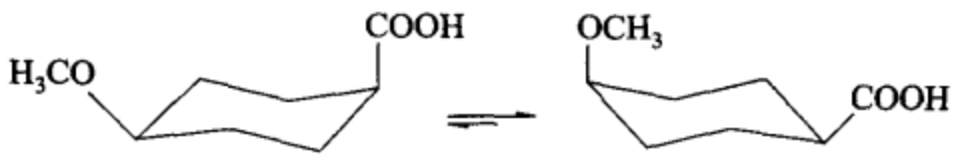
左式比右式稳定，所以左式是优势构象。

(iii)



氰基直立取代和平伏取代的势能差为 0.8 kJ·mol^{-1}
羟基直立取代和平伏取代的势能差为 3.3 kJ·mol^{-1}
0.8 kJ·mol^{-1} + 3.3 kJ·mol^{-1} = 4.1 kJ·mol^{-1}
左式比右式稳定，所以左式是优势构象。

(iv)

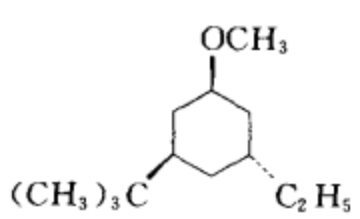


甲氧基直立取代和平伏取代的势能差为 2.9 kJ·mol^{-1}
羧基直立取代和平伏取代的势能差为 5.0 kJ·mol^{-1}
5.0 kJ·mol^{-1} − 2.9 kJ·mol^{-1} = 2.1 kJ·mol^{-1}
右式比左式稳定，所以右式是优势构象。

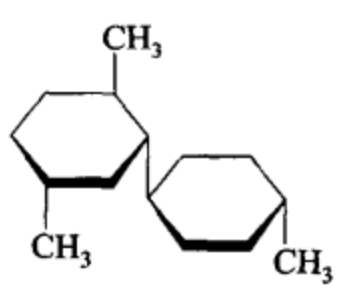
[考核内容] (1) 椅型构象、构象转换和优势构象的概念；(2) 估算构象转换体势能差的方法。

习题 3-10 画出下列化合物的优势构象：

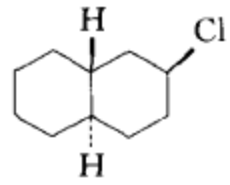
(i)



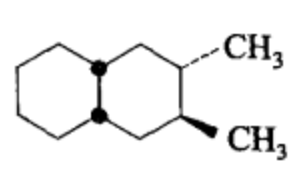
(ii)



(iii)



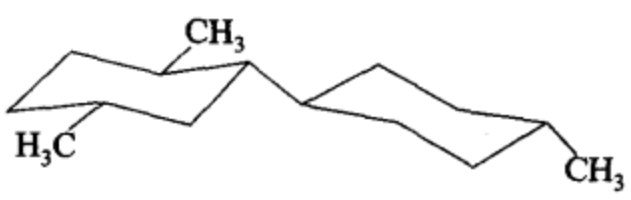
(iv)



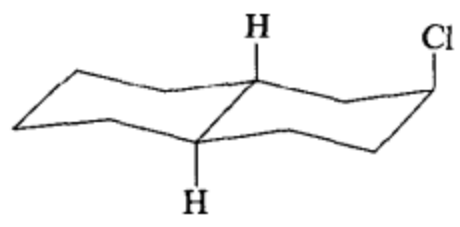
[答案] (i)



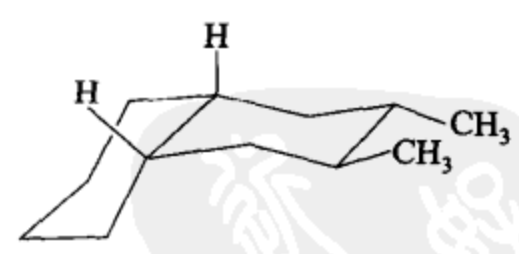
(ii)



(iii)



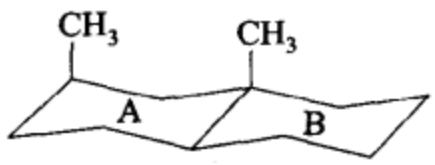
(iv)

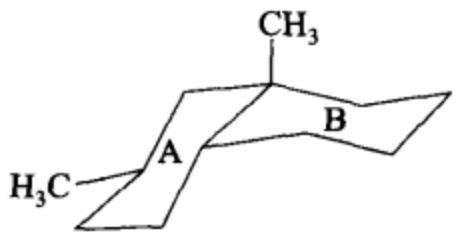


六元环必须取椅型构象，在保证取代基构型不发生变化情况下，让尽可能多的大的取代基取平伏键。

[考核内容] (1) 环己烷、顺十氢化萘和反十氢化萘构象的画法；(2) Hassel 规则；(3) Barton 规则；(4) 将平面式改写为构象式；(5) 优势构象的概念和表达。

习题 3-11 比较下列两个化合物的稳定性。(提示：计算甲基对两个环的作用，再考虑顺和反十氢化萘的稳定性。)

(i) 

(ii) 

[答案] 本题讨论两个化合物的相对稳定性。将反十氢化萘的能量假设为0,作为比较的标准。

(i)的能量计算:(i)的母体为反十氢化萘,只需考虑两个甲基对环的影响。

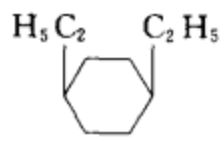
(i)中有两个直立的甲基,其中一个甲基对A环有两个邻交叉作用,对B环无影响;另一个甲基对A环和B环均有两个邻交叉作用。所以两个甲基总共对环产生6个邻交叉作用,使体系升高能量:$6\times3.8\ kJ\cdot mol^{-1}=22.8\ kJ\cdot mol^{-1}$。另外,两个甲基的非键连作用还会产生$7.6\ kJ\cdot mol^{-1}$的能量。所以(i)式的总能量为$22.8\ kJ\cdot mol^{-1}+7.6\ kJ\cdot mol^{-1}=30.4\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(ii)的能量计算:(ii)的母体为顺十氢化萘,顺十氢化萘比反十氢化萘高$11.4\ kJ\cdot mol^{-1}$的能量。(ii)中也有两个甲基,两个甲基均处在A环的平伏键,其中一个甲基处在B环的直立键,所以总共只产生两个邻交叉,使体系升高$2\times3.8\ kJ\cdot mol^{-1}=7.6\ kJ\cdot mol^{-1}$的能量,再加上母环比反十氢化萘高的$11.4\ kJ\cdot mol^{-1}$能量,体系的总能量为$19.0\ kJ\cdot mol^{-1}$。

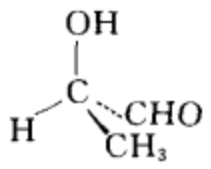
结论:(ii)式比(i)式稳定,两者的能差为$30.4\ kJ\cdot mol^{-1}-19.0\ kJ\cdot mol^{-1}=11.4\ kJ\cdot mol^{-1}$。

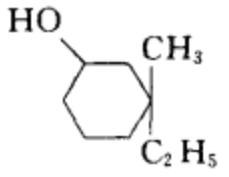
[考核内容] 取代十氢化萘的能量分析和能量计算。

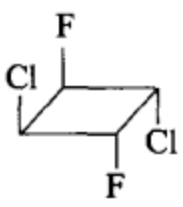
习题3-12 请通过判断分子的对称因素来确定下列分子是否有手性。

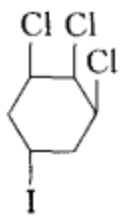
(i) 

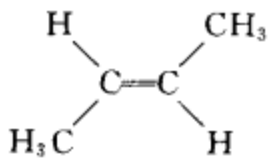
(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

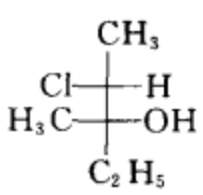
(viii) $CH_2{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)_2$

[答案] (i),(ii),(vi),(vii),(viii)均有对称面,分子无手性。(v)有对称中心,分子无手性。

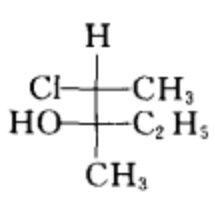
(iii)和(iv)分子中既无对称面,又无对称中心(也没有S_n轴),是手性分子。

[考核内容] 分子结构的对称因素和分子手性的关系。

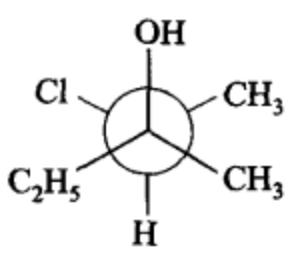
习题3-13 写出下列四式的关系,并标明分子中不对称碳原子的构型。



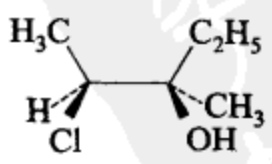
(A)



(B)

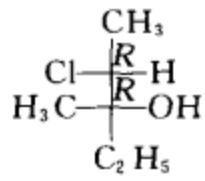


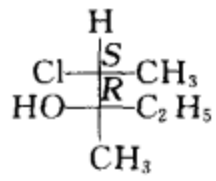
(C)

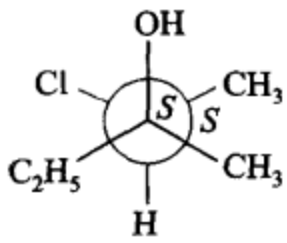


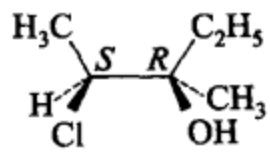
(D)

[答案] 不对称碳原子的构型已标在下面的式中。


(A)


(B)


(C)


(D)

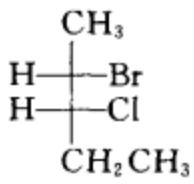
(A)与(B),(A)与(D),(B)与(C),(C)与(D)均为非对映体。

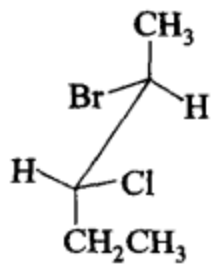
(A)与(C)互为对映体。(B)与(D)是相同化合物。

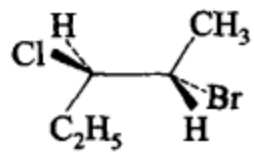
[考核内容] (1) *R* 构型、*S* 构型的判断;(2) 对映体、非对映体的概念。

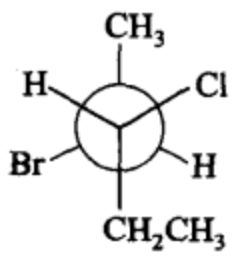
习题 3-14 写出(2*S*,3*R*)-3-氯-2-溴戊烷的 Fischer 投影式,并写出其优势构象的锯架式、伞形式、Newman 式。

[答案]


Fischer投影式

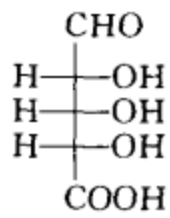

锯架式


伞形式

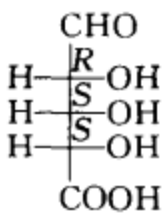

Newman式

[考核内容] (1) *R*、*S* 构型的判断;(2) 根据名称写出结构;(3) Fischer 投影式、锯架式、伞形式和 Newman 式的正确表达和互相转换。

习题 3-15 下面的分子中有几个手性碳原子?每个手性碳原子的构型是什么?该分子有几个旋光异构体?其中有几对对映体?每一个化合物有几个非对映体?

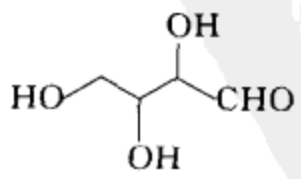


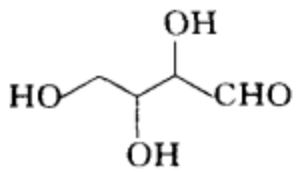
[答案]



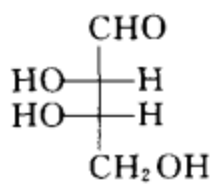
分子中有三个手性碳原子,它们的构型已在左边式子中表明。因为是三个不相同的手性碳原子,所以应有 $2^3=8$ 个旋光异构体。共有四对对映体。每一个化合物有 6 个非对映体。

[考核内容] (1) 手性碳的概念和判别手性碳的依据;(2) 手性碳原子的个数和旋光异构体数目的关系;(3) 对映体和非对映体的概念及判断。

习题 3-16 在含有两个不对称碳原子的分子的 Fischer 投影式中,两个不对称碳原子的相同基团在同一侧,称为赤式,在异侧称为苏式。请写出  的所有旋光异构体的 Fischer 投影式及其系统命名。并指出哪些旋光异构体互为对映体,哪些为非对映体,哪些是赤式,哪些是苏式?

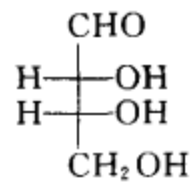
[答案]　化合物  分子中有两个不相同的手性碳原子，应该有四个旋光异构体。

它们的 Fischer 投影式及其系统命名如下所示：



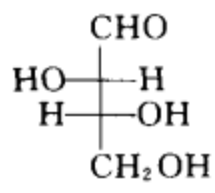
(i)

(2*S*,3*S*)-2,3,4-三羟基丁醛



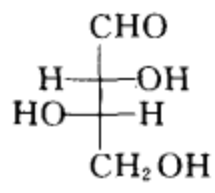
(ii)

(2*R*,3*R*)-2,3,4-三羟基丁醛



(iii)

(2*S*,3*R*)-2,3,4-三羟基丁醛



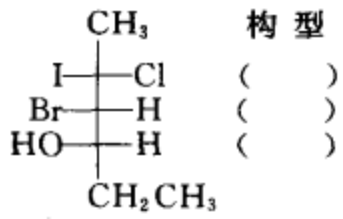
(iv)

(2*R*,3*S*)-2,3,4-三羟基丁醛

(i)和(ii)、(iii)和(iv)是两对映体。(i)和(iii)、(i)和(iv)、(ii)和(iii)、(ii)和(iv)为非对映体。(i)和(ii)均为赤式，(iii)和(iv)均为苏式。

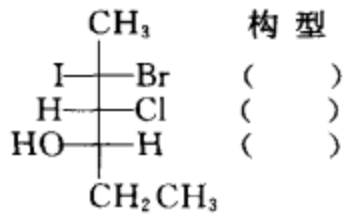
[考核内容]　(1) 手性碳原子数目和旋光异构体数目的关系；(2) 多官能团化合物的系统命名；(3) 对映体、非对映、赤式和苏式的概念；(4) Fischer 投影式的正确表达。

习题 3-17　指出下列分子中不对称碳原子的构型，并指出(A)，(B)，(C)，(D)，(E)之间的关系。



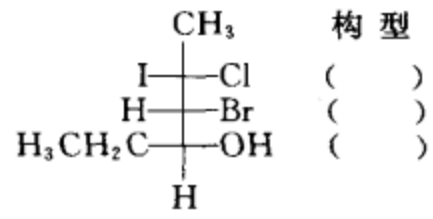
构型 (　)(　)(　)

(A)



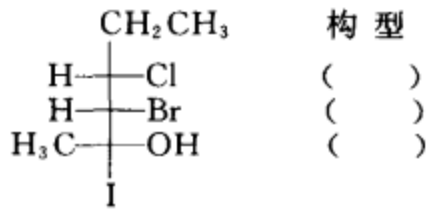
构型 (　)(　)(　)

(B)



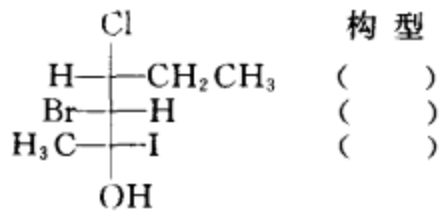
构型 (　)(　)(　)

(C)



构型 (　)(　)(　)

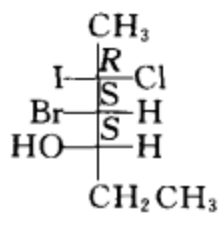
(D)



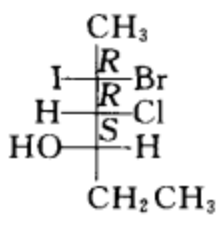
构型 (　)(　)(　)

(E)

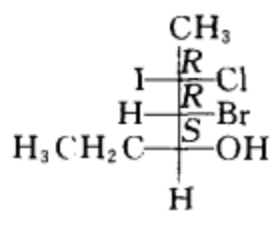
[答案]　不对称碳原子的构型已标在下面的式子中。



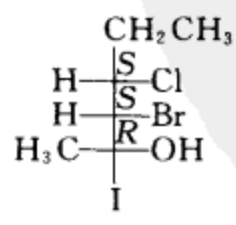
(A)



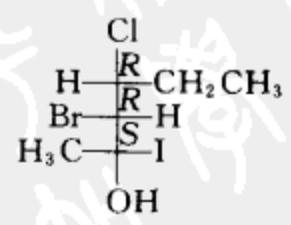
(B)



(C)



(D)



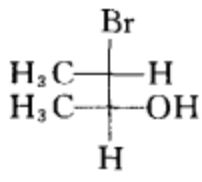
(E)

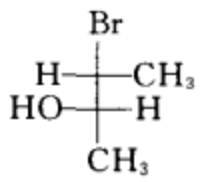
(A)，(B)，(C)，(D)和(E)分子式相同($C_6H_{11}BrClIO$)，结构不同，互为同分异构体。在同分

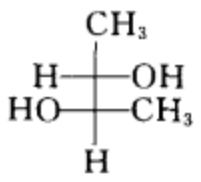
异构体的分类中，(A)与(B)，(A)与(D)，(A)与(E)，(B)与(C)，(B)与(D)，(B)与(E)，(C)与(D)，(C)与(E)互为位置异构体。(A)与(C)是旋光异构体，在旋光异构体的分类中，它们属于非对映体，也是 C-4 差向异构体。(D)和(E)也是旋光异构体，并且互为对映体。

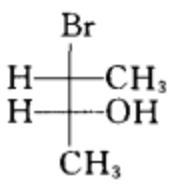
[考核内容] (1) 同分异构体的概念及其分类和互相关系；(2) *R*,*S* 构型的判断。

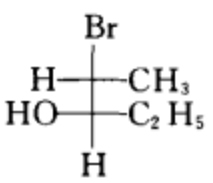
习题 3-18 用中、英文写出下列各化合物的系统名称。指出(A)与(B)，(C)，(D)，(E)的关系，并指出哪个化合物不是手性分子，为什么？


(A)


(B)


(C)


(D)


(E)

[答案] (A) (2*S*,3*S*)-3-溴-2-丁醇 (2*S*,3*S*)-3-bromo-2-butanol

(B) (2*S*,3*R*)-3-溴-2-丁醇 (2*S*,3*R*)-3-bromo-2-butanol

(C) (2*R*,3*S*)-2,3-丁二醇 (2*R*,3*S*)-2,3-butanediol

(D) (2*R*,3*R*)-3-溴-2-丁醇 (2*R*,3*R*)-3-bromo-2-butanol

(E) (2*R*,3*R*)-2-溴-3-戊醇 (2*R*,3*R*)-2-bromo-3-pentanol

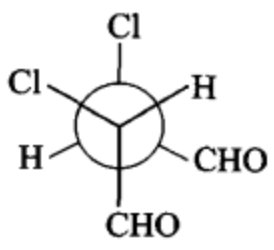
(A)，(B)，(D)分子式相同、结构不同，互为同分异构体。在同分异构体的分类中，它们属于旋光异构体，其中，(A)与(B)互为 C-3 差向异构体，(A)与(D)互为对映体。

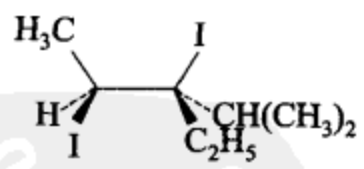
(A)，(B)，(D)与(C)、(E)，(C)与(E)分子式不同，是完全不相同的化合物。

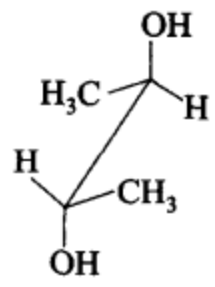
在上述五个化合物中，只有(C)有对称面，不是手性分子[若用构象分析，(C)也没有旋光，但内涵不同]。

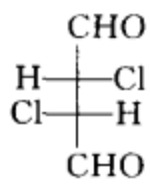
[考核内容] (1) 化合物的中、英文系统命名；(2) 同分异构体的分类及各类异构体的定义和互相关系。

习题 3-19 将下列各式改为 Fischer 投影式，用中、英文写出下列化合物的系统名称，并判别哪个分子是非手性的，阐明原因。

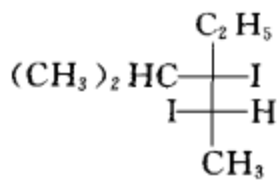

(A)


(B)

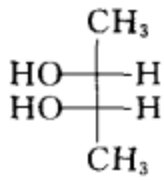

(C)

[答案] (A)  (2*S*,3*S*)-2,3-二氯丁二醛

(2*S*,3*S*)-2,3-dichloro butanedial

(B)  (3*R*,4*S*)-2-甲基-3-乙基-3,4-二碘戊烷

(2*S*,3*R*)-3-ethyl-2,3-diiodo-4-methyl pentane

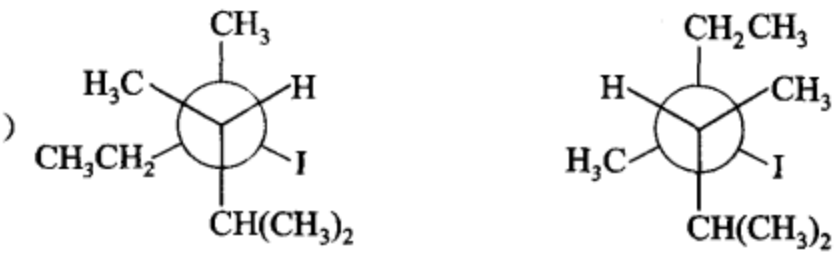
(C) 
(2*R*,3*S*)-2,3-丁二醇
(2*R*,3*S*)-2,3-butanediol

从 Fischer 投影式分析，化合物(C)有对称面，是非手性分子。从构象式分析，(C)是内消旋体和外消旋体的混合物。

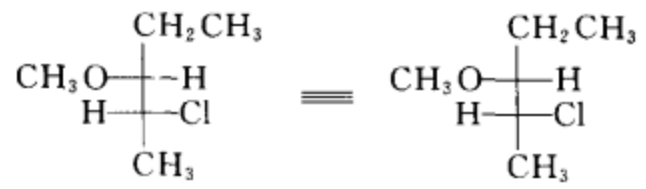
[**考核内容**] (1) Fischer 投影式、Newman 式、伞形式和锯架式的互相转换；(2) 化合物的中、英文系统命名；(3) 手性化合物的判别和分析。

习题 3-20 将下列组中各化合物改写成 Fischer 投影式，判断它们的关系，分别写出每一个化合物的一个差向异构体。

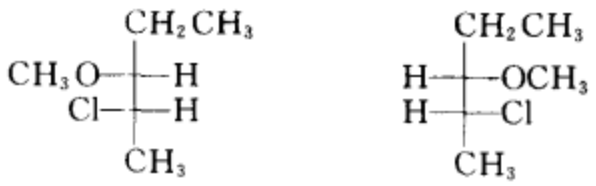
(i) 

(ii) 

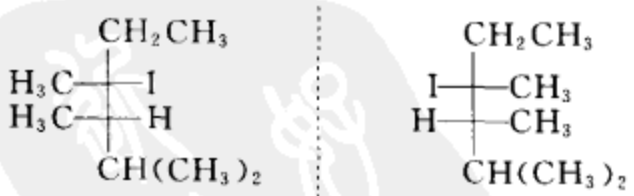
[**答案**] (i) 中两个结构的 Fischer 投影式如下所示：



从 Fischer 投影式清楚看出，它们是完全相同的化合物。该化合物的差向异构式可以是下面任何一个结构。



(ii) 中两个结构的 Fischer 投影式如下所示：

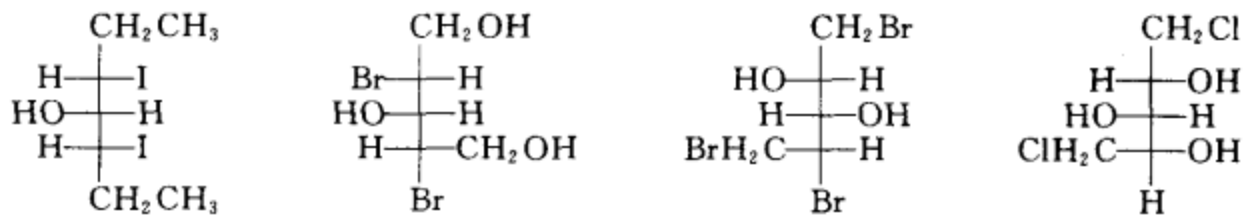


从 Fischer 投影式可以看出，它们是一对对映体。它们的差向异构体可以是下面任何一个结构。

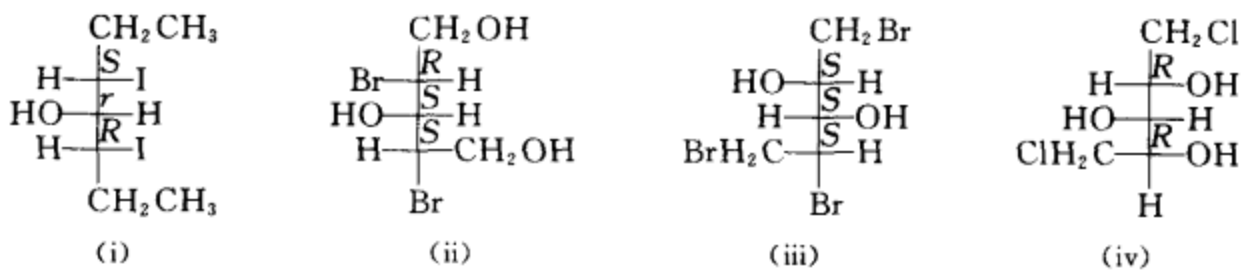


[考核内容]　(1) 伞形式、Newman 式和 Fischer 投影式的互相转换;(2) 对映体、差向异构体的概念。

习题 3-21　判断下列化合物是否有光活性？请标明不对称碳原子的构型。



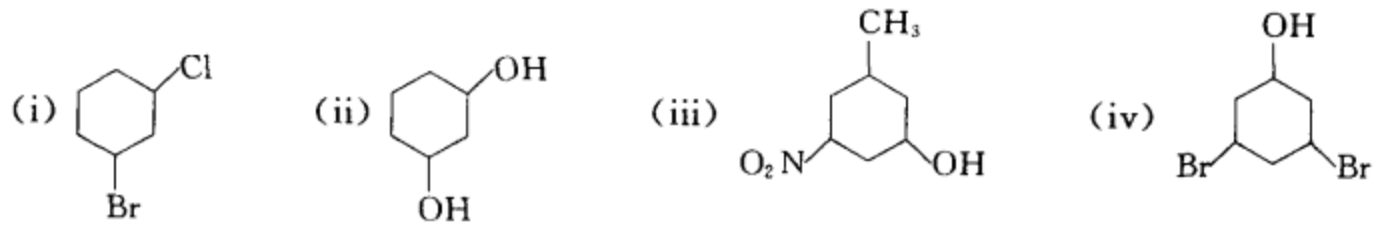
[答案]　化合物中不对称碳原子的构型已在下面的式子中标明。



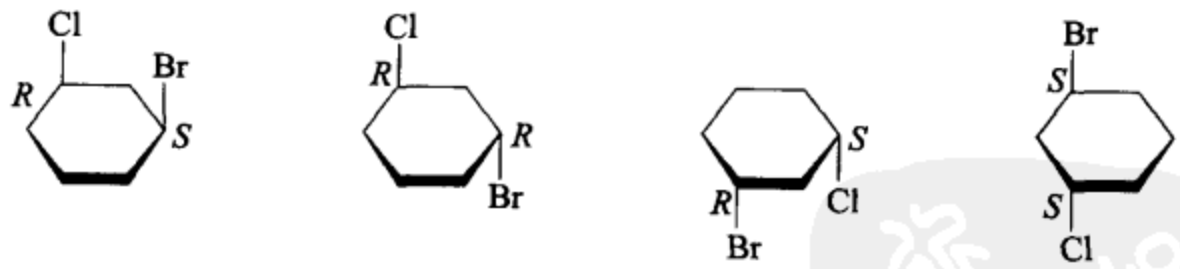
(i) 有对称面,无光活性。(ii) 有对称面,无光活性。(iii) 无对称面,无对称中心,有光活性。(iv) 无对称面,无对称中心,是手性分子,有光活性。

[考核内容]　(1) *R* 构型和 *S* 构型的判断;(2) 假不对称碳原子构型的判断和标记方法;(3) 手性分子的判别。

习题 3-22　写出下列化合物的立体异构体,标明不对称碳原子的构型,并用中、英文命名。

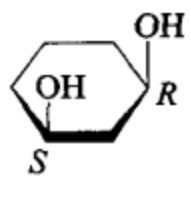
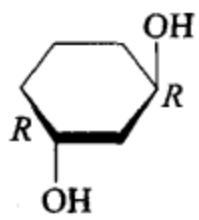
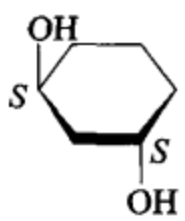


[答案]　(i) 有两个不相同的手性碳原子,应有四个旋光异构体(旋光异构体数目等于 2^n)。它们的结构和分子中手性碳原子的构型如下所示:



中文名称	英文名称
(A) (1*R*,3*S*)-1-氯-3-溴环己烷	(1*S*,3*R*)-1-bromo-3-chlorocyclohexane
(B) (1*R*,3*R*)-1-氯-3-溴环己烷	(1*R*,3*R*)-1-bromo-3-chlorocyclohexane
(C) (1*S*,3*R*)-1-氯-3-溴环己烷	(1*R*,3*S*)-1-bromo-3-chlorocyclohexane
(D) (1*S*,3*S*)-1-氯-3-溴环己烷	(1*S*,3*S*)-1-bromo-3-chlorocyclohexane

(ii) 有两个相同的手性碳原子,有三个旋光异构体(旋光异构体数目少于 2^n)。它们的结构和分子中手性碳原子的构型如下所示:

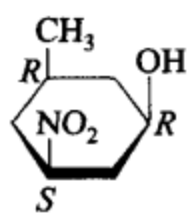




(A)是内消旋体
(B)、(C)是一对对映体

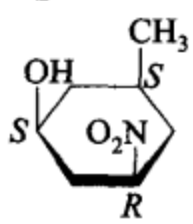
(A) (B) (C)

中文名称	英文名称
(A) (1*R*,3*S*)-1,3-环己二醇	(1*R*,3*S*)-1,3-cyclohexanediol
(B) (1*R*,3*R*)-1,3-环己二醇	(1*R*,3*R*)-1,3-cyclohexanediol
(C) (1*S*,3*S*)-1,3-环己二醇	(1*S*,3*S*)-1,3-cyclohexanediol

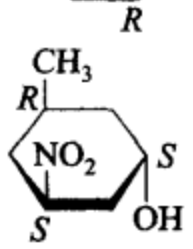
(iii) 有三个不相同的手性碳原子，应有八个旋光异构体(旋光异构体的数目等于 2^n)。它们的结构和分子中手性碳原子的构型如下所示：



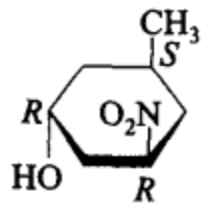
(1*R*,3*R*,5*S*)-3-甲基-5-硝基环己醇
(1*R*,3*R*,5*S*)-3-methyl-5-nitrocyclohexanol



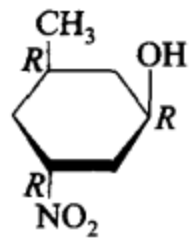
(1*S*,3*S*,5*R*)-3-甲基-5-硝基环己醇
(1*S*,3*S*,5*R*)-3-methyl-5-nitrocyclohexanol



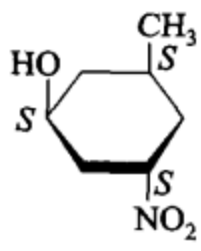
(1*S*,3*R*,5*S*)-3-甲基-5-硝基环己醇
(1*S*,3*R*,5*S*)-3-methyl-5-nitrocyclohexanol



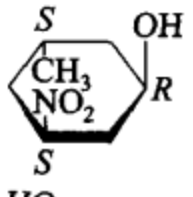
(1*R*,3*S*,5*R*)-3-甲基-5-硝基环己醇
(1*R*,3*S*,5*R*)-3-methyl-5-nitrocyclohexanol



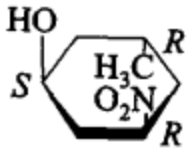
(1*R*,3*R*,5*R*)-3-甲基-5-硝基环己醇
(1*R*,3*R*,5*R*)-3-methyl-5-nitrocyclohexanol



(1*S*,3*S*,5*S*)-3-甲基-5-硝基环己醇
(1*S*,3*S*,5*S*)-3-methyl-5-nitrocyclohexanol

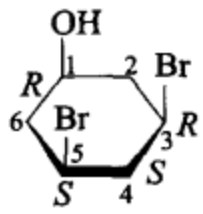


(1*R*,3*S*,5*S*)-3-甲基-5-硝基环己醇
(1*R*,3*S*,5*S*)-3-methyl-5-nitrocyclohexanol



(1*S*,3*R*,5*R*)-3-甲基-5-硝基环己醇
(1*S*,3*R*,5*R*)-3-methyl-5-nitrocyclohexanol

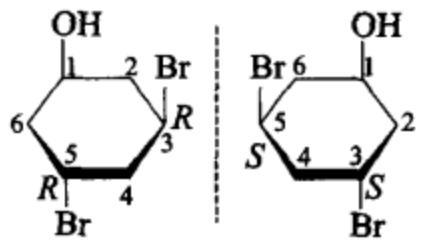
(iv) 有两个相同的手性碳原子和一个假不对称碳原子，有四个旋光异构体。它们的结构和分子中手性碳原子的构型如下所示：



(A)

C-3、C-5 构型不同，C-1 是手性碳原子。

整个分子有对称面，无手性。



(B)　(C)

C-3、C-5 构型相同，C-1 不是手性碳原子。

整个分子既无对称面，又无对称中心，是手性分子。

(B)与(C)互为对映体。



(D)

C-3、C-5 构型不同，C-1 是手性碳原子。

整个分子有对称面，无手性。

	中文名称	英文名称
(A)	*r*-1，顺-3，顺-5-二溴环己醇*1	*r*-1，*cis*-3，*cis*-5-dibromocyclohexanol
(B)	(3*R*，5*R*)-3，5-二溴环己醇*2	(3*R*，5*R*)-3，5-dibromocyclohexanol
(C)	(3*S*，5*S*)-3，5-二溴环己醇*2	(3*S*，5*S*)-3，5-dibromocyclohexanol
(D)	*r*-1，反-3，反-5-二溴环己醇*1	*r*-1，*trans*-3，*trans*-5-dibromocyclohexanol

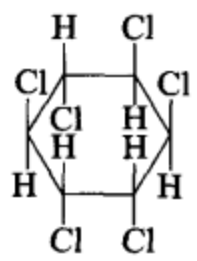
*1 分子中有对称面，用顺、反构型标记法命名，

*2 分子中没有对称面，用 *R*，*S* 构型标记法命名。

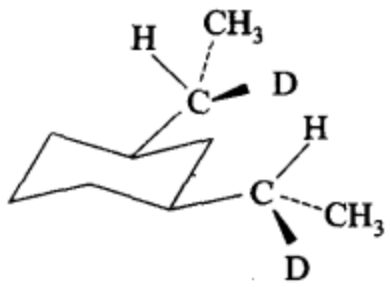
[考核内容] (1) 多官能团化合物的中、英文系统命名；(2) 顺、反构型或 *R*，*S* 构型的确定；(3) 分子中手性碳原子的数目和旋光异构体数目的关系；(4) 内消旋体、假不对称碳原子的概念；(5) 手性分子判断的依据。

习题 3-23　指出下列化合物有否光活性？

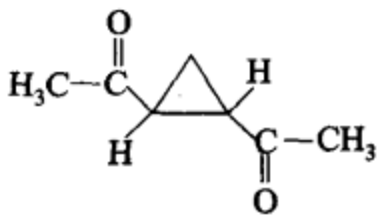
(i)



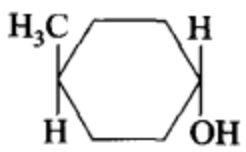
(ii)



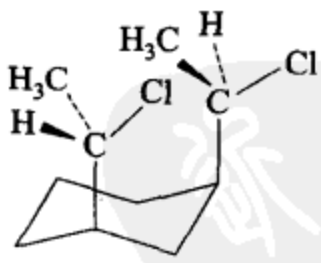
(iii)



(iv)



(v)



[答案] (i) 无对称面，无对称中心，有光活性。

(ii) 无对称面，无对称中心，有光活性。

(iii) 无对称面，无对称中心，有光活性。

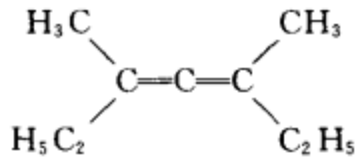
(iv) 有对称面，无光活性。

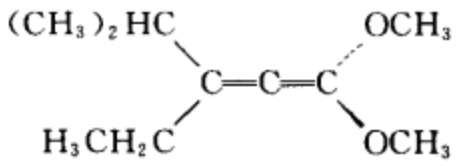
(v) 有对称面，无光活性。

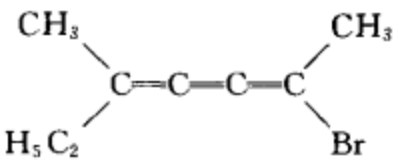
[考核内容] 判断化合物有无光活性：依据和分析。

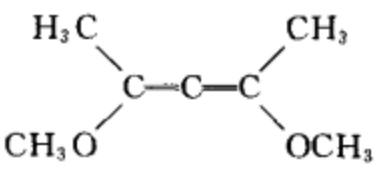
注：具有反轴(S_n)的分子不是手性分子。具有对称面的分子必然有 1 阶反轴，皆 S_1 = 镜面对称。具有对称中心的分子必然有 2 阶反轴，皆 S_2 = 中心对称。在有机化合物中，绝大多数情况下，没有对称面、对称中心和 S_4 反轴的分子都有手性。基础课中，只要求到用对称面和对称中心来判断。

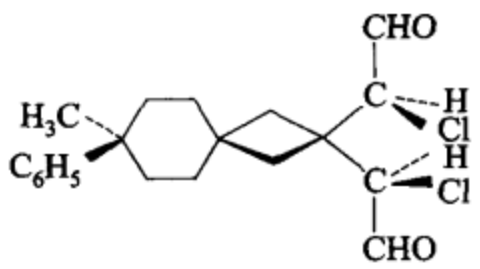
习题 3-24　指出下列化合物有无光活性：

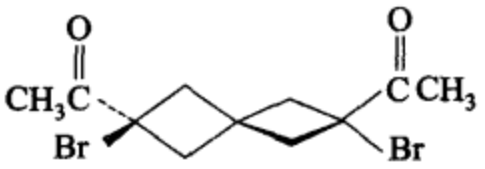
(i) 

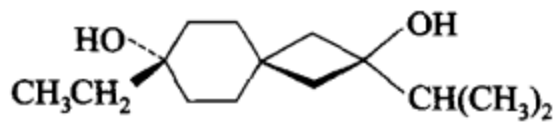
(ii) 

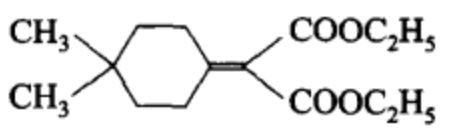
(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

[答案]　(i) 既无对称面，又无对称中心，有光活性。

(ii) 有对称面，无光活性。

(iii) 有对称面，无光活性。

(iv) 既无对称面，又无对称中心，有光活性。

(v) 有对称面，无光活性。

(vi) 既无对称面，又无对称中心，有光活性。

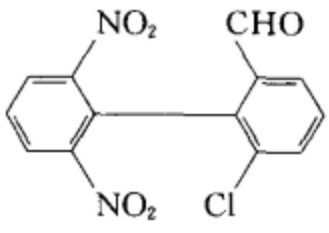
(vii) 既无对称面，又无对称中心，有光活性。

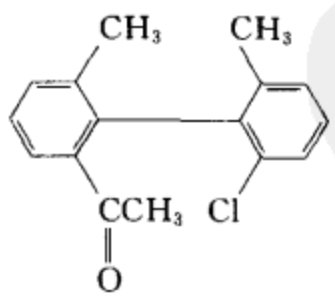
(viii) 有对称面，无光活性。

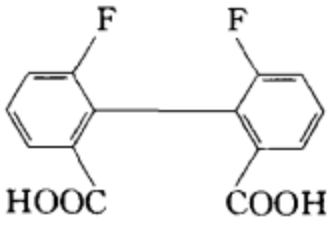
[考核内容]　判断化合物有无光活性：依据和分析。

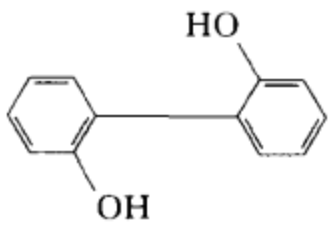
注：本题中的化合物均为具有累积双键或螺环化合物，在分析其有无光活性时请注意碳原子的杂化状态。

习题 3-25　下列化合物是否有光活性？

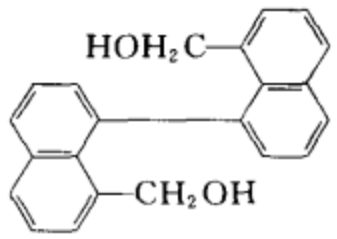
(i) 

(ii) 

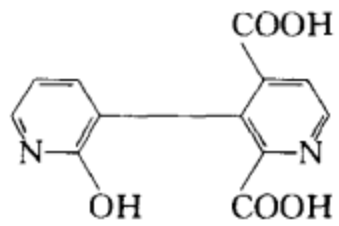
(iii) 

(iv) 

(v)



(vi)



[答案] (i) 有对称面，无光活性。

(ii) 无对称面，无对称中心，连接两个芳环的单键旋转受阻有光活性。

(iii) 无对称面，无对称中心，连接两个芳环的单键旋转受阻，有光活性。

(iv) 虽无对称面和无对称中心，但单键可以自由旋转，无光活性。

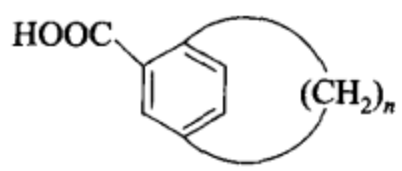
(v) 无对称面和无对称中心，连接两个芳环的单键旋转受阻，有光活性。

(vi) 无对称面，又无对称中心，连接两个芳环的单键旋转受阻，有光活性。

[考核内容] 判断化合物有无光活性：依据和分析。

注：本题中的化合物均为联苯型化合物，在分析分子有无光活性时要考虑环的对称性情况、取代基是否相同和连接芳环的单键是否能自由旋转。

习题 3-26 具有下列结构的分子，当 $n=8$ 时，可析解到一对稳定的光活性异构体。当 $n=9$ 时，在室温时可析解到一对光活性体，纯旋光化合物在 95.5 ℃放置 7 h 24 min，体系的旋光度变为 0。当 $n=10$ 时，在室温时未析解到光活性异构体。



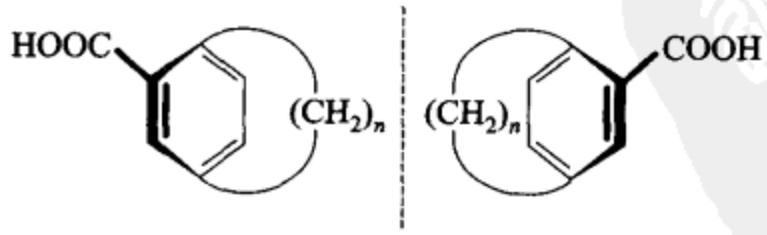
解释上述实验事实并画出 $n\leqslant 8$ 时，分子的一对对映体。

[答案] $n=8$ 时，把手太短，$C_{芳}$—H 和 $C_{芳}$—COOH 均无法穿过把手，因旋转受阻，分子又无对称面和无对称中心，所以可以析解到一对稳定的光活性异构体。

$n=9$ 时，在室温 $C_{芳}$—H 和 $C_{芳}$—COOH 仍无法穿过把手，在 95.5 ℃时，分子内能升高，$C_{芳}$—H 能穿过把手，但速度很慢，所以需要放置适当的时间才能消旋。

$n=10$ 时，把手进一步扩大，$C_{芳}$—H 在室温时也能穿过把手，所以在室温未析解到一对光活性异构体。

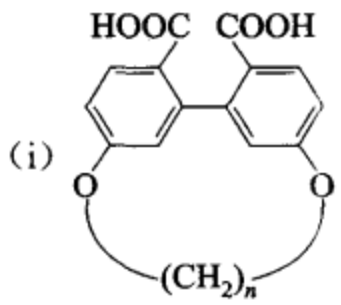
在 $n\leqslant 8$ 时，分子的一对光活性异构体如下所示：

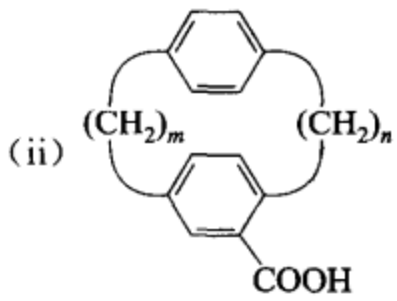


[考核内容] 判断一对把手型光活性异构体能否析解：依据和分析。

注　若一对对映体通过单键旋转可以穿过把手互相转换，就无法析解到光活性异构体。

习题 3-27 随着 n、m 由小至大，化合物(i)和(ii)的旋光性会发生什么变化？为什么？

(i) 

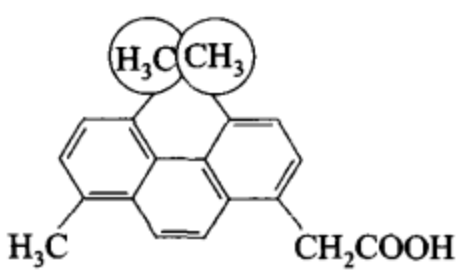
(ii) 

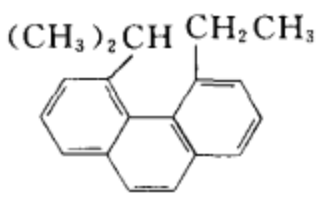
[答案] (i) 随着 n 的逐渐增大，旋光性逐渐减弱，最后消旋。产生上述现象的原因是随着把手圈的增大，苯环及取代羧基可以自由穿越把手，一对对映体之间可以互相转换，最后达到等量和消旋。

(ii) 随着 m 和 n 的逐渐增大，旋光性逐渐减弱，最后消旋。理由同(i)。

[考核内容] 判断把手型光活体能否消旋：依据和分析。

习题 3-28 指出下面化合物有无光活性：

(i) 

(ii) 

(iii) 

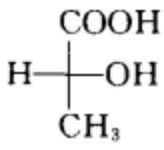
[答案] (i)和(ii)分子内都有一个扭曲的面，所以有光活性。

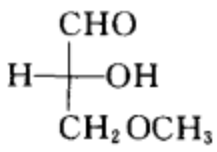
(iii)具有平面对称性，无光活性。

[考核内容] 判断化合物是否具有手性面的旋光异构体。

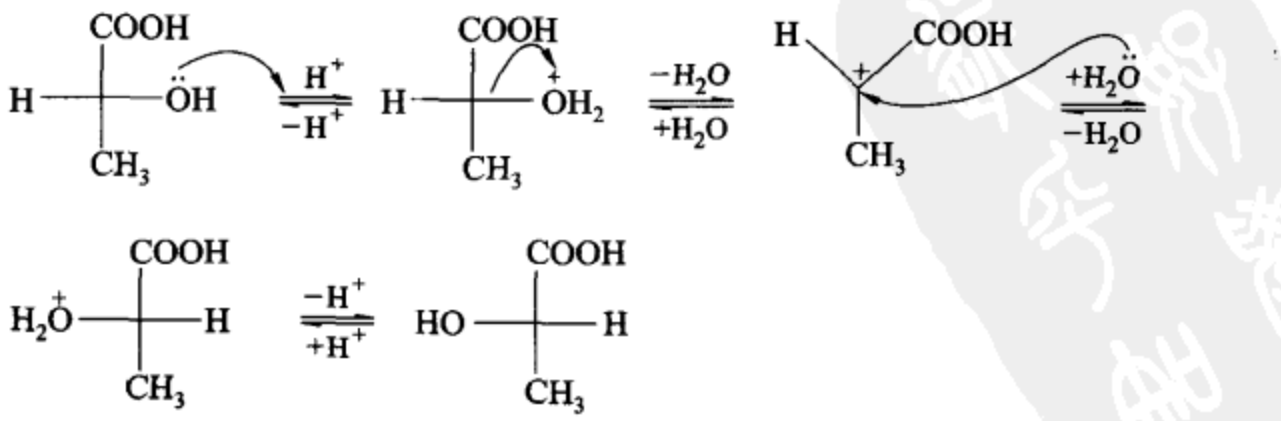
注　有些分子虽然不含有手性原子，但分子内存在一个扭曲的面，从而使分子呈现一种螺旋状的结构，由于螺旋有左手螺旋和右手螺旋，互为对映体，所以该类分子也会表现出旋光性。这种因分子内存在扭曲的面而产生的旋光异构体称为含手性面的旋光异构体。

习题 3-29 写出：

(i)  在酸催化作用下发生外消旋化的过程：

(ii)  在碱作用下发生外消旋化的过程。

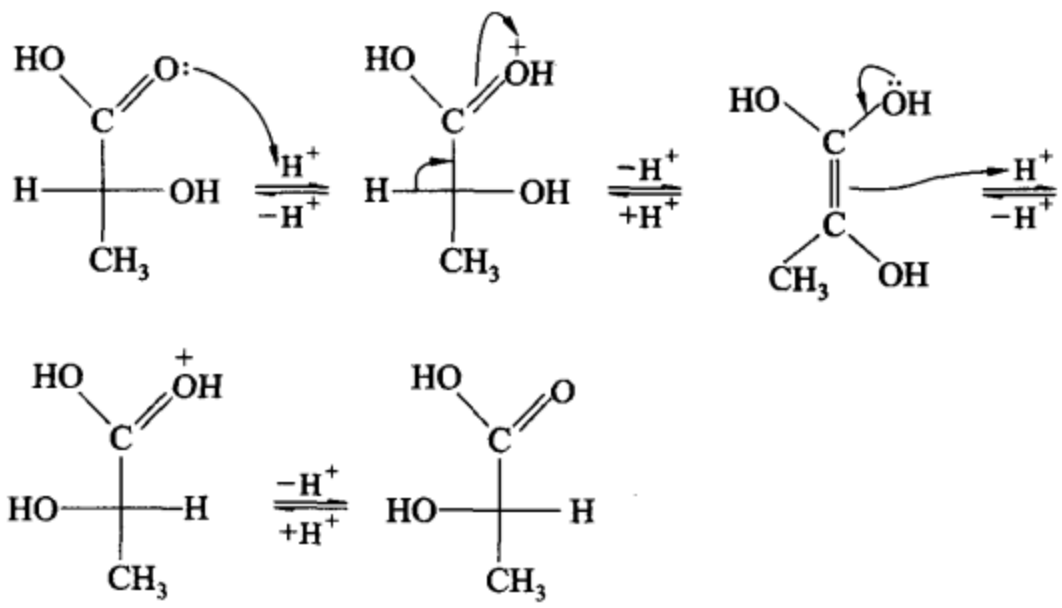
[答案] (i) 解一



说明：*1 式中的箭头表示正向反应的电子流向。

＊2 碳正离子可以从平面的这一侧也可以从平面的另一侧与 H_2O 结合。

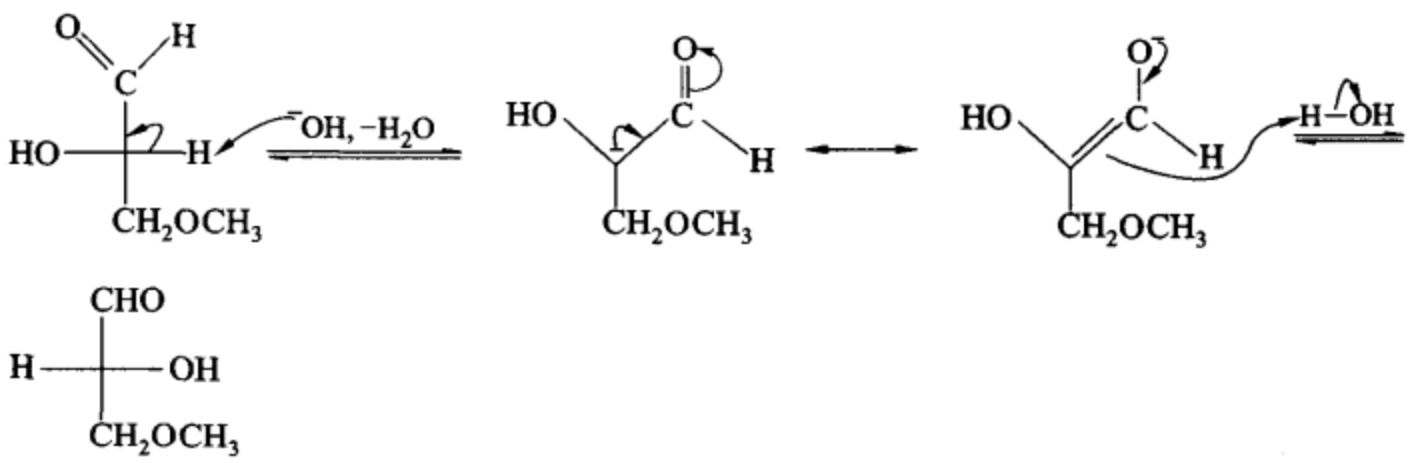
解二



说明：＊1 式中的箭头表示正向反应的电子流向。

＊2 双键碳可以从平面的这一侧也可以从平面的另一侧与 H^+ 结合。

(ii)



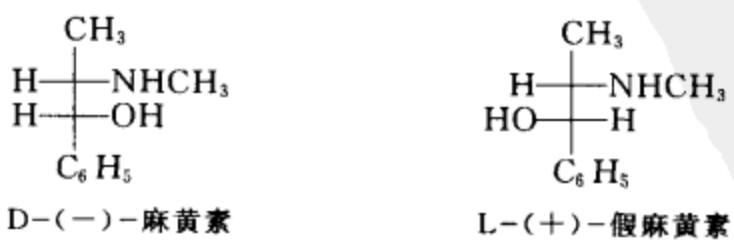
说明：＊1 式中箭头表示正向反应的电子流向。

＊2 双键可以从平面这一侧，也可以从平面另一侧与水中的 H^+ 结合。

[考核内容]　(1) 经碳正离子中间体转变构型；(2) 经烯醇化转变构型。

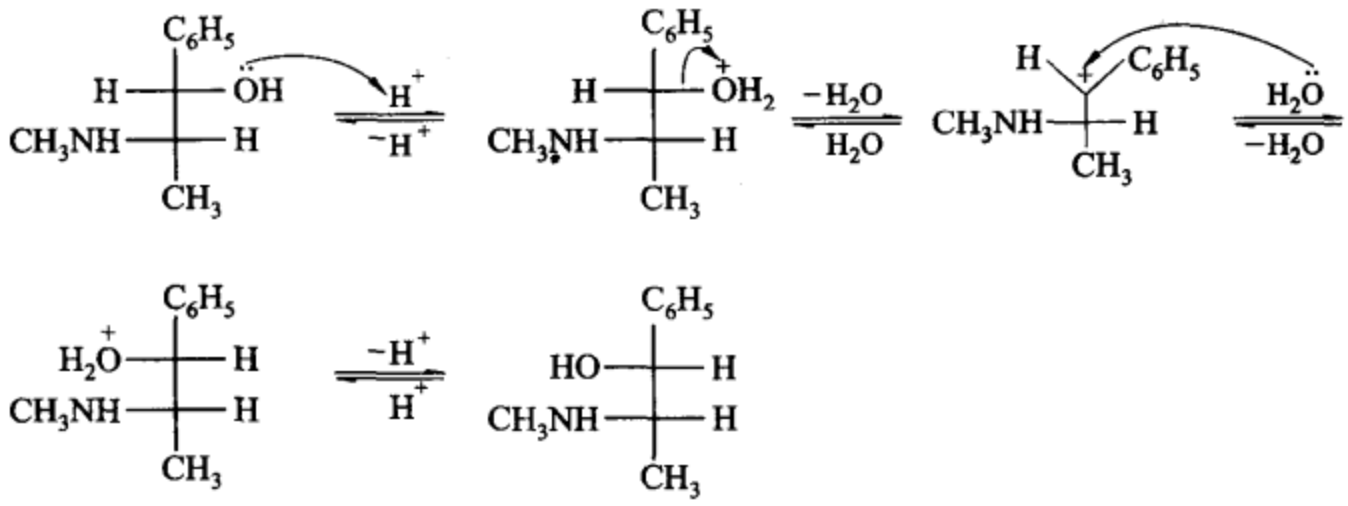
习题 3-30　D-(－)-麻黄素的学名为(1*R*,2*S*)-1-苯基-2-甲氨基-1-丙醇，L-(＋)-假麻黄素的学名为(1*S*,2*S*)-1-苯基-2-甲氨基-1-丙醇。D-(－)-麻黄素具有强心、舒张支气管、治疗哮喘病等药效，而 L-(＋)-假麻黄素的药效仅为 D-(－)-麻黄素的 1/5。请设计一条将 L-(＋)-假麻黄素转变为 D-(－)-麻黄素的反应路线。

[答案]　D-(－)-麻黄素和 L-(＋)-假麻黄素的结构式如下：



D-(－)-麻黄素　　L-(＋)-假麻黄素

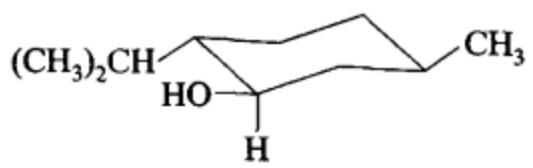
它们的结构差别仅仅在于连有羟基的手性碳构型不同，因此可以通过碳正离子中间体转变构型。转变过程如下所示：



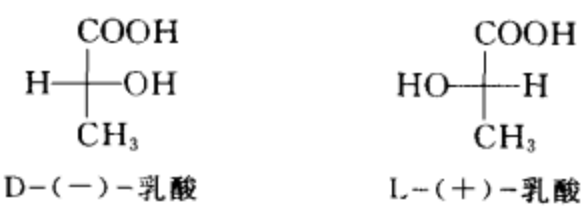
[考核内容]　(1) 根据中文名称写出结构式;(2) 分析手性碳的结构特征,设计消旋化的路线。

习题 3-31　写出乳酸薄荷酯所有的光活性异构体,用构象式表示之。

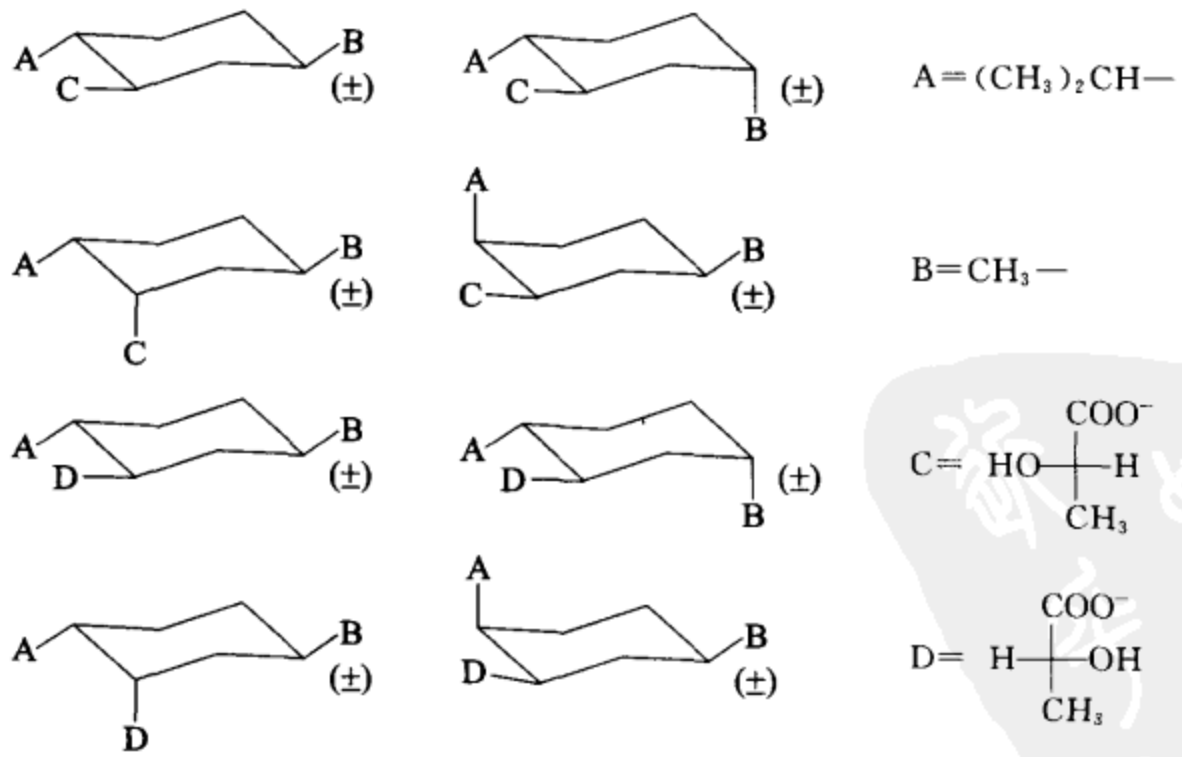
[答案]　天然的(－)-薄荷醇的结构式如下:



该分子中有三个不同的手性碳,可以形成八个旋光异构体。乳酸分子中有一个手性碳,有D-(－)-乳酸和L-(＋)-乳酸两种:



因此一共可以形成16种乳酸薄荷酯。它们的构象式如下所示:



[考核内容]　(1) 手性碳原子的数目和旋光异构体数目的关系;(2) 环已烷衍生物的构象式。

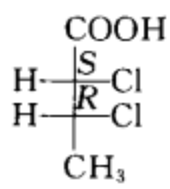
习题 3-32　用 Fischer 投影式表达下列化合物的立体异构体。标明分子中手性碳原子的构型,

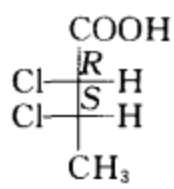
并指出各立体异构体彼此间的关系。

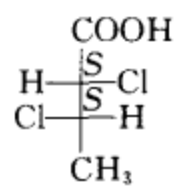
(i) 2,3-二氯丁酸　　(ii) 2,3-二羟基丁二酸

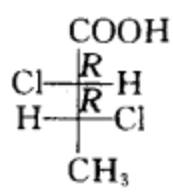
(iii) 2-羟基苯乙酸乙酯　　(iv) 3-羟基-2-戊酮

[答案] (i)


(A)

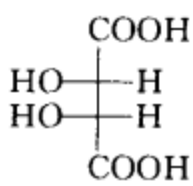

(B)

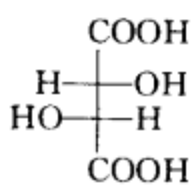

(C)

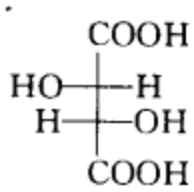

(D)

有四个立体异构体。(A)与(B)、(C)与(D)互为对映体。(A)与(C)、(A)与(D)、(B)与(C)、(B)与(D)互为非对映体,也互为差向异构体。

(ii)

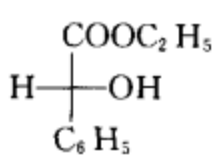

(A)

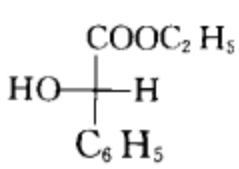

(B)


(C)

有三个立体异构体。(A)是内消旋体,(B)和(C)互为对映体,(A)与(B)、(A)与(C)互为非对映体,也互为差向异构体。

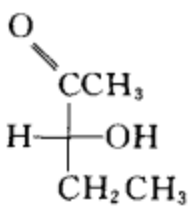
(iii)

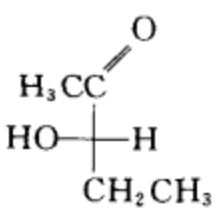

(A)


(B)

有两个立体异构体。(A) 和(B) 互为对映体。

(iv)

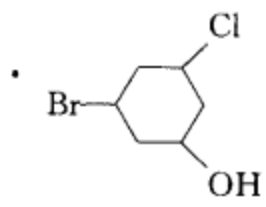

(A)


(B)

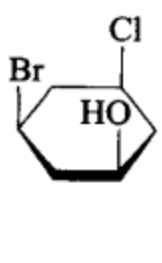
有两个立体异构体。它们互为对映体。

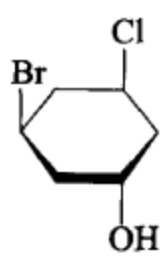
[考核内容] (1) 根据名称写出结构;(2) 手性碳原子和旋光异构体的关系;(3) 对映体、非对映体、差向异构体的概念;(4) Fischer 投影式的表达。

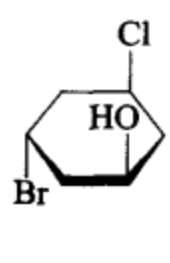
习题 3-33　写出下面化合物的所有旋光异构体,其中哪些化合物互为差向异构体?

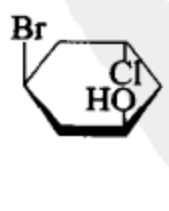


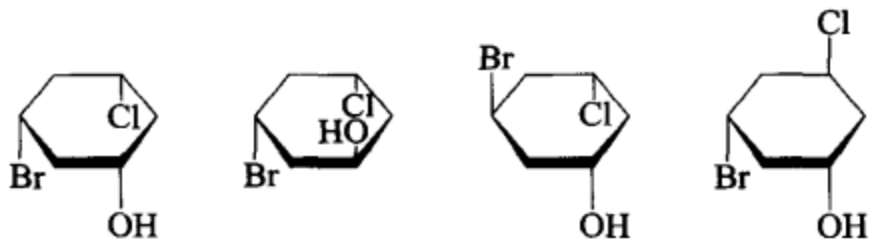
[答案]


(A)


(B)


(C)


(D)



(E)　(F)　(G)　(H)

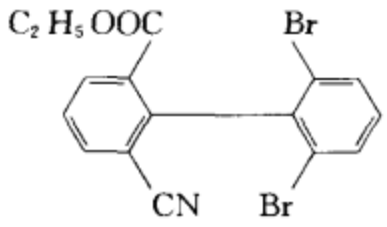
(A)与(E),(B)与(F),(C)与(G),(D)与(H)互为对映体。

(A)与(B)、(C)、(D),(E)与(F)、(G)、(H),(B)与(G)、(H),(C)与(F)、(H),(D)与(G)、(F)互为差向异构体。

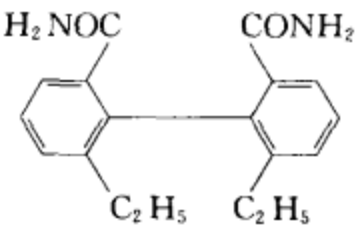
[考核内容]　旋光异构体、对映体和差向异构体的概念。

习题 3-34　下列联苯衍生物哪一个有可能拆分为光活性对映体?

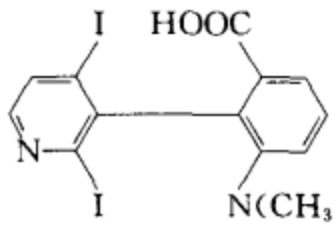
(i)



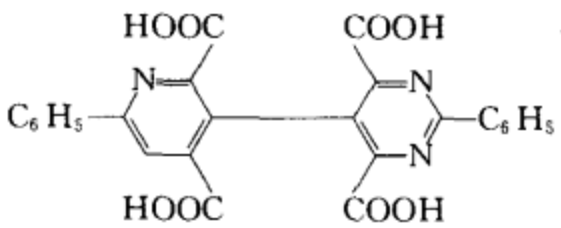
(ii)



(iii)



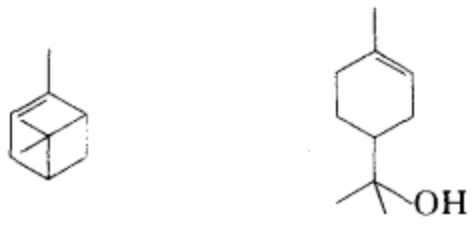
(iv)



[答案]　(ii)、(iii)能拆分,(i)、(iv)不能拆分。因为分子中有对称面,不是手性分子。

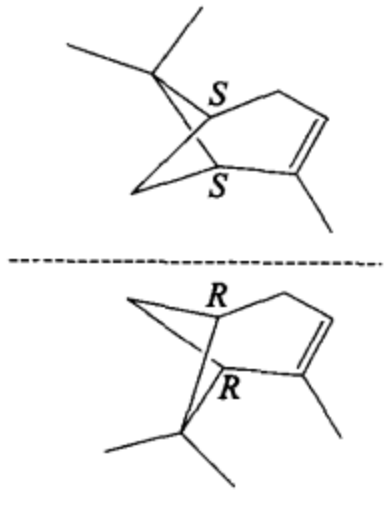
[考核内容]　手性分子的判别。

习题 3-35　α-蒎烯和萜品醇具有下列的结构,它们的分子中各有几个不对称碳原子?有几个光活性异构体存在?写出这些光活性异构体的结构式(或构象式),并标明手性碳原子的构型。

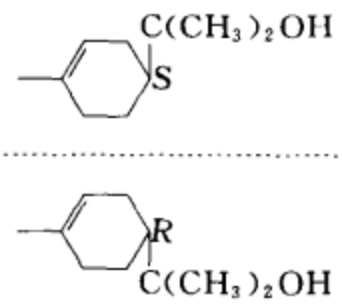


α-蒎烯　　萜品醇

[答案]　α-蒎烯有两个手性碳原子,但由于桥连的原因,两个手性碳原子的构型必须同时改变,所以只能产生两个光活性异构体。它们互为对映体。

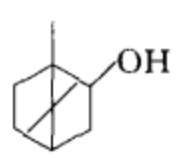


萜品醇只有一个手性碳原子，只能产生两个光活性异构体。它们互为对映体。

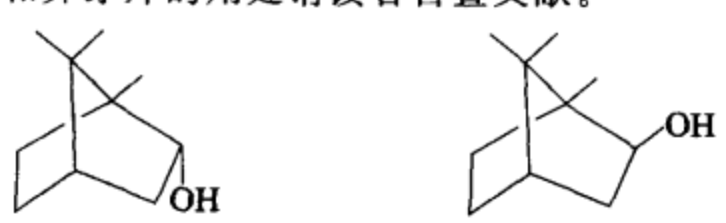


[考核内容]　(1) 分析结构，确定旋光异构体的数目；(2) 确定 *R*，*S* 构型。

习题 3-36　茨醇具有下列结构，写出它所有的光活性异构体。并指出这些异构体中哪一个化合物的俗名称为冰片，哪一个为异冰片？它们各有什么用处？（自查文献）



[答案]　分子中有三个手性碳原子，其中有两个手性碳原子互相制约，所以只能写出四个旋光异构体。冰片的结构如(i)式所示，异冰片的结构如(ii)式所示。另外两个异构体分别是(i)和(ii)的对映体。关于冰片和异冰片的用处请读者自查文献。

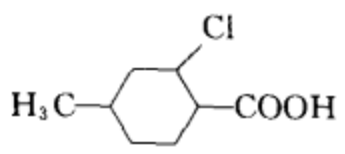


(i)　　(ii)

[考核内容]　手性碳原子的数目、结构特征和旋光异构体的关系。

习题 3-37　4-甲基-2-氯环己烷羧酸有多少可能的旋光异构体？画出一对最稳定的构象式。

[答案]　4-甲基-2-氯环己烷羧酸的构造式如下：

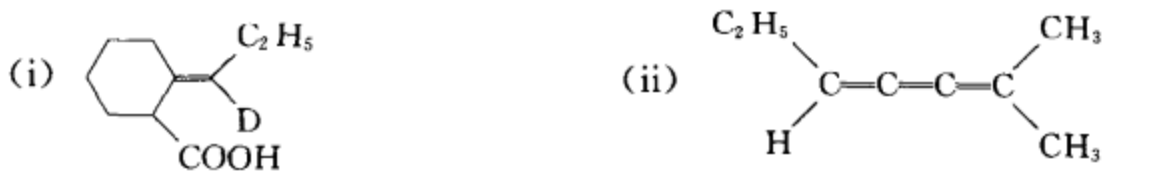


因为分子中有三个不同的手性碳原子，一共有 8 个旋光异构体。其中一对具有最稳定构象式的旋光异构体如下所示：

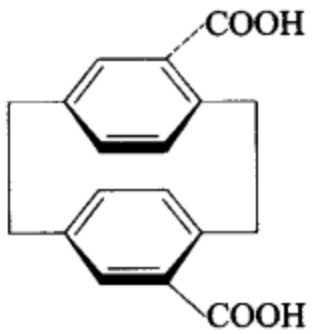


[考核内容]　(1) 手性碳原子数目和旋光异构体数目的关系；(2) 环己烷衍生物的构象式的画法；(3) 稳定构象式的概念。

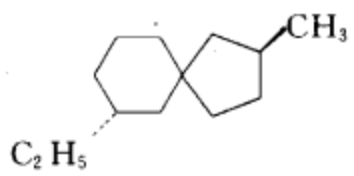
习题 3-38　下列化合物能否拆分为光活性对映体？



(iii)



(iv)



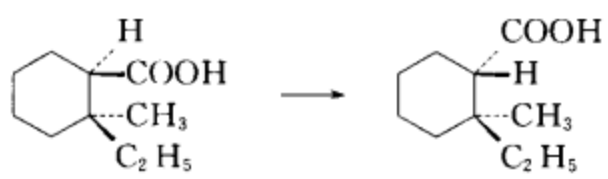
[答案] (i)、(iv) 没有对称面，也没有对称中心，能拆分出光活性异构体。

(ii) 有对称面，没有光活性异构体。

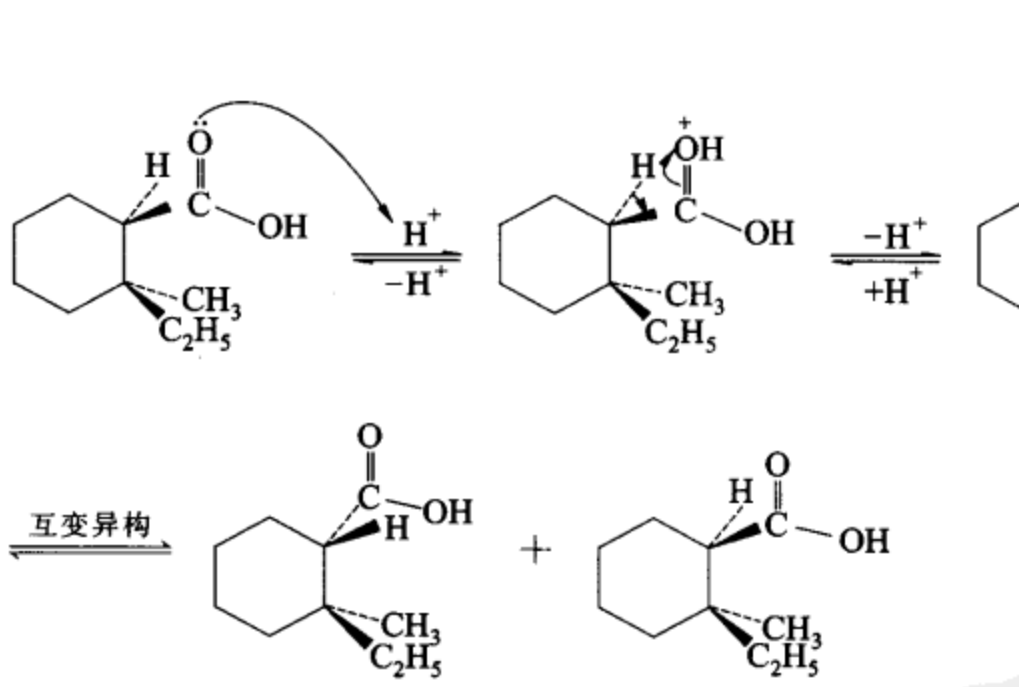
(iii) 没有对称面，没有对称中心，把手太小，一对对映体无法通过单键的旋转互相转换，所以能拆分出光活性异构体。

[考核内容] 手性分子的判断和一对对映体能否互相转换的判断。

习题 3-39 写出下列转化过程。



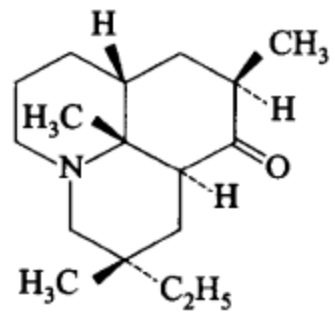
[答案]



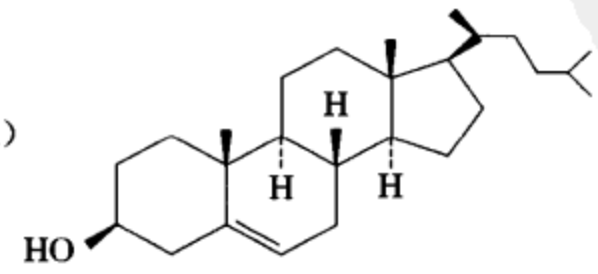
[考核内容] 在酸性条件下通过烯醇化过程实现差向异构化。

习题 3-40 写出下列两个化合物的构象式。

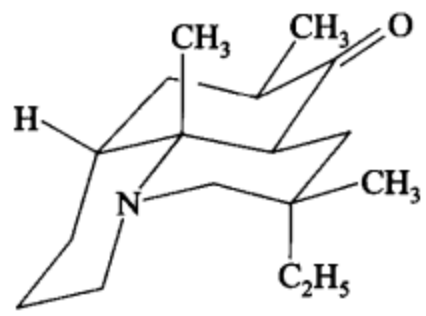
(i)



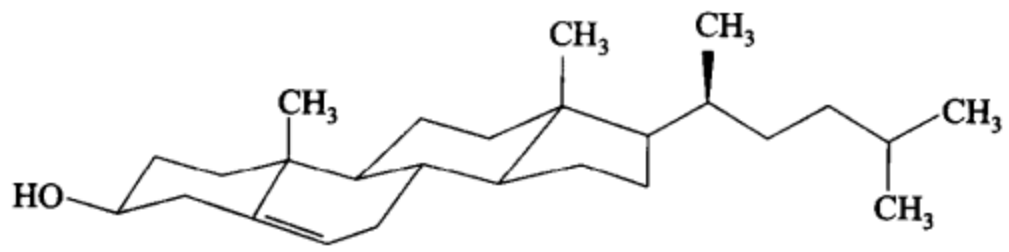
(ii)



[答案] (i)



(ii)



[考核内容] 多环化合物构象式的画法。

第4章　烷烃　自由基取代反应

习题 4-1　查阅下列化合物的沸点，将它们按大小排列成序，并对此作出解释。

(i) $CH_3CH_2CH_3$，$CH_3CH_2CH_2Cl$，$CH_3CH_2CH_2Br$，$CH_3CH_2CH_2I$

(ii) 正辛烷、异辛烷、2,2,3-三甲基戊烷、环辛烷

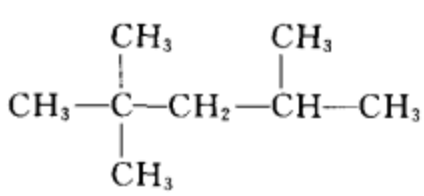
[答案] (i)

	$CH_3CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2Cl$	$CH_3CH_2CH_2Br$	$CH_3CH_2CH_2I$
相对分子质量	44	78.5	122.9	169.9
沸点	−42.2 ℃	46.6 ℃	71.6 ℃	102.5 ℃

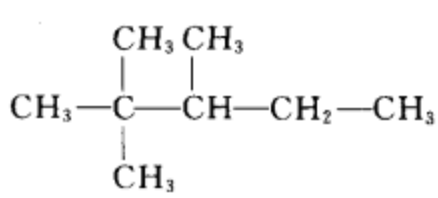
沸点依次升高

化合物沸点的高低取决于分子间的作用力。从 $CH_3CH_2CH_3$ 至 $CH_3CH_2CH_2I$，相对分子质量依次增大，分子的可极化性也依次增大，这导致分子的接触面积增大，偶极-偶极的作用力增大，所以沸点也依次升高。

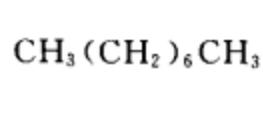
(ii)



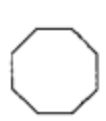
(异辛烷)



(2,2,3-三甲基戊烷)



(正辛烷)



环辛烷

沸点	99.3 ℃	109.8 ℃	125.8 ℃	150 ℃

沸点依次升高

分子间的作用力与分子间的接触面积有关，接触面积大，分子间的作用也大。上述四个化合物均为八碳化合物，前三个化合物相对分子质量相同，环辛烷比它们少两个氢原子，差别也不大。但这四个化合物结构不同，第一个化合物有三个甲基叉链，位置又较分散，分子无法紧密排列，接触面积最小；第二个化合物其次；正辛烷无叉链，分子排列较前两个化合物紧密，分子间接触面积增大；由链形转变为环形，分子活动的自由度降低，排列更为紧密，所以这四个化合物分子间的作用力依次增大，沸点也依次增大。

[考核内容] (1) 分子间作用力与沸点的关系；(2) 相对分子质量、分子结构和分子间作用力的关系；(3) "异"辛烷的结构与其它异烷烃的结构特点不同。

习题 4-2　化合物 A 转变为化合物 B 时的焓变为 $-7\ kJ\cdot mol^{-1}$(25 ℃)，如 $\Delta S^{\ominus}$ 可忽略不变，请计算平衡常数 K，并指出 A 与 B 的摩尔分数。

[答案] 因为由 A 转变为 B 的 $\Delta H^{\ominus}$ 为 $-7\ kJ\cdot mol^{-1}$(25 ℃)，且 $\Delta S^{\ominus}$ 可忽略不计，所以：

$$\Delta H^{\ominus} = T\Delta S^{\ominus} - RT\ln K \approx -RT\ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{RT} = \frac{7\ kJ\cdot mol^{-1}}{8.314\times10^{-3}\ kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times(273+25)K} = 2.825\ 34$$

$$K=16.87$$

又因为
$$\begin{cases} x_B/x_A=K=16.87 \\ x_B+x_A=1 \end{cases}$$

解之得　　$x_A=5.6\%$　　$x_B=1-5.6\%=94.4\%$

答：平衡常数 $K=16.87$。A 的摩尔分数为 5.6%，B 的摩尔分数为 94.4%。

[考核内容] (1) 平衡常数的计算；(2) 平衡常数与生成物浓度、反应物浓度的关系。

习题 4-3　下列反应在某温度的反应速率常数 $k=4.8\times10^{-6}\ mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}$，请根据已给的浓度计算反应速率。

$$CH_3Cl+OH^- \longrightarrow CH_3OH+Cl^-$$

(i) 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3Cl 和 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ OH^-

(ii) 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3Cl 和 0.001 $mol\cdot L^{-1}$ OH^-

(iii) 0.001 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3Cl 和 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ OH^-

[答案] (i) $v=k[CH_3Cl][HO^-]=4.8\times10^{-6}\ mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}\times0.1\ mol\cdot L^{-1}\times0.1\ mol\cdot L^{-1}$
$=4.8\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

(ii) $v=k[CH_3Cl][HO^-]=4.8\times10^{-6}\ mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}\times0.01\ mol\cdot L^{-1}\times0.001\ mol\cdot L^{-1}$
$=4.8\times10^{-11}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

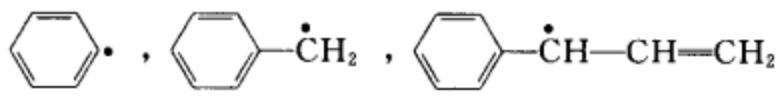
(iii) $v=k[CHCl_3][HO^-]=4.8\times10^{-6}\ mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}\times0.001\ mol\cdot L^{-1}\times0.01\ mol\cdot L^{-1}$
$=4.8\times10^{-11}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$

答：(i)的反应速率为$4.8\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$，(ii)和(iii)的反应速率均为$4.8\times10^{-11}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$。

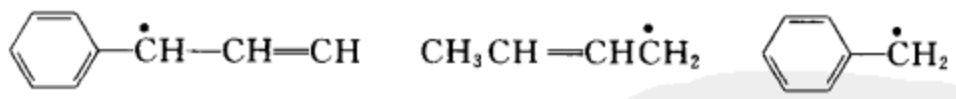
[考核内容] 反应速率与反应物浓度的关系。

习题 4-4　将下列自由基按稳定性顺序由大到小排列。

$CH_3CH_2CH_2\cdot$，$CH_3\dot{C}HCH_3$，$CH_3CH_2\dot{C}(CH_3)_2$，$\cdot CH_3$，$CH_3CH=CH\dot{C}H_2$

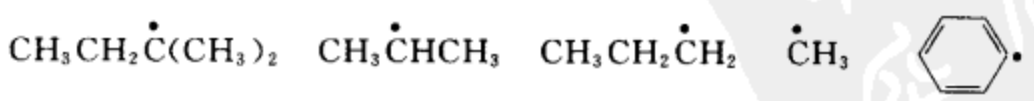


[答案]



键解离能/ $kJ\cdot mol^{-1}$　　359.8　　368.2

键解离能升高，自由基的稳定性依次降低



键解离能/ $kJ\cdot mol^{-1}$　　389.1　397.5　410.0　439.3　464.4

键解离能升高，自由基的稳定性依次降低

共价键均裂时吸收的能量称为键解离能。如果忽略母体烃之间的能量差别，就可以根据键解离能来判别自由基的稳定性。键解离能越小，自由基越稳定。在上面排在首位的

 ，因为既是烯丙型自由基，又是苯甲型自由基，离域范围很大，所以比单纯的烯丙型自由基和单纯的苯甲型自由基更稳定。

[考核内容] (1) 键解离能的概念；(2) 自由基稳定性与键解离能的关系。

习题 4-5　溶剂的极性、酸或碱性催化剂对自由基反应有无影响？为什么？

[答案] 没有影响。因为自由基反应是由于键均裂产生自由基而引起的，而溶剂的极性、酸性催化剂、碱性催化剂利于键的异裂，而对键的均裂没有影响，所以对自由基反应也不会产生影响。

[考核内容] (1) 自由基反应的本质；(2) 影响自由基反应的因素。

习题 4-6　写出新戊烷在光作用下溴化产生溴代新戊烷的反应机理。

[答案] 新戊烷在光作用下溴化产生溴代新戊烷的反应机理如下：

链引发：　$Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br\cdot$

链传递：　$(CH_3)_4C + Br\cdot \longrightarrow (CH_3)_3C\dot{C}H_2$

$(CH_3)_3C\dot{C}H_2 + Br_2 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2Br + Br\cdot$

链终止：　$Br\cdot + Br\cdot \longrightarrow Br_2$

$Br\cdot + (CH_3)_3C\dot{C}H_2 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2Br$

$(CH_3)_3C\dot{C}H_2 + (CH_3)_3C\dot{C}H_2 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2CH_2C(CH_3)_3$

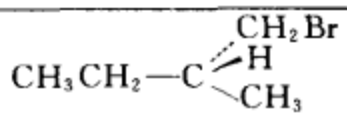
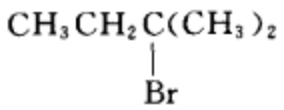
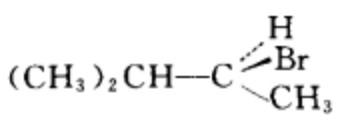
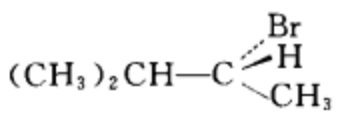
[考核内容] 自由基取代反应的机理。

习题 4-7　写出 $C_5H_{11}Br$ 的所有可能异构体的结构式(如有构型问题，须用伞形式表示)，写出每个异构体的中、英文系统名称。并指出与溴原子相连的碳原子的级数。

[答案]

结构式	中文系统名称	英文系统名称	与溴相连的碳原子的级
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$	1-溴戊烷	1-bromopentane	一级碳
$CH_3CH_2CH_2-C(CH_3)(H)(Br)$	(*S*)-2-溴戊烷	(*S*)-2-bromopentane	二级碳
$CH_3CH_2CH_2-C(H)(CH_3)(Br)$	(*R*)-2-溴戊烷	(*R*)-2-bromopentane	二级碳
$CH_3CH_2CH(Br)CH_2CH_3$	3-溴戊烷	3-bromopentane	二级碳
$CH_3CH_2-C(H)(CH_2Br)(CH_3)$	(*S*)-2-甲基-1-溴丁烷	(*S*)-1-bromo-2-methylbutane	一级碳

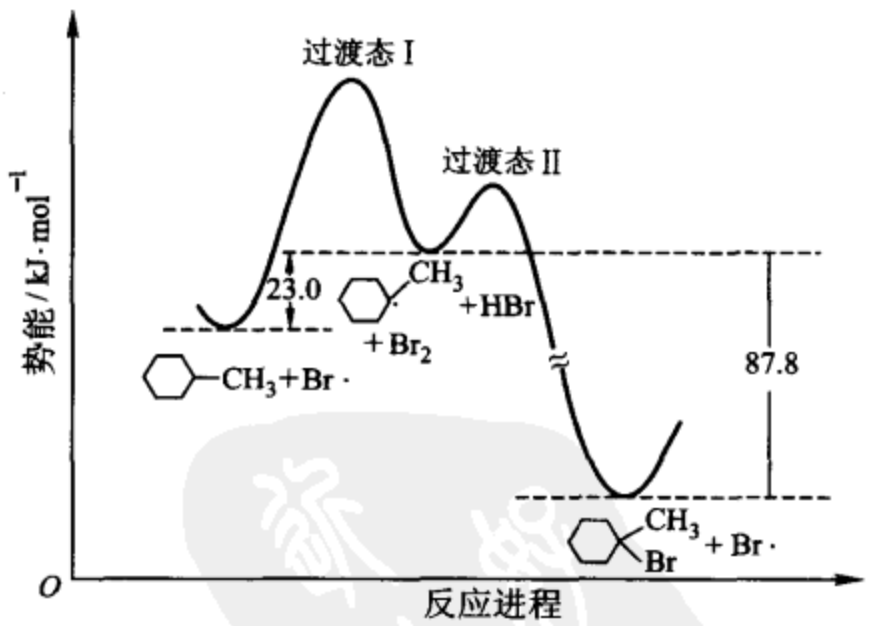
续表

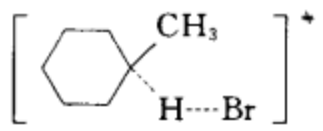
结构式	中文系统名称	英文系统名称	与溴相连的碳原子的级
	(*R*)-2-甲基-1-溴丁烷	(*R*)-1-bromo-2-methylbutane	一级碳
	2-甲基-2-溴丁烷	2-bromo-2-methylbutane	三级碳
	(*S*)-2-甲基-3-溴丁烷	(*S*)-2-bromo-3-methylbutane	二级碳
	(*R*)-2-甲基-3-溴丁烷	(*R*)-2-bromo-3-methylbutane	二级碳
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$	3-甲基-1-溴丁烷	1-bromo-3-methylbutane	一级碳
$(CH_3)_3CCH_2Br$	2,2-二甲基-1-溴丙烷	1-bromo-2,2-dimethylpropane	一级碳

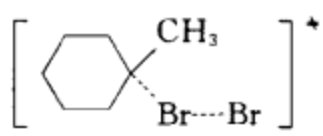
[考核内容] (1) 同分异构体的概念和写异构体的技巧;(2) 结构简式的表达和立体结构的伞形式表达;(3) 溴代烷的中文系统命名和英文系统命名;(4) 碳原子的级。

习题 4-8 定性画出溴与甲基环己烷反应生成 1-甲基-1-溴代环己烷链传递反应阶段的反应势能变化图。标明反应物、中间体、生成物、过渡态的结构及其相应位置,并指出反应的速控步是哪一步。(溴的键解离能 192.5 $kJ\cdot mol^{-1}$,三级碳氢键的键解离能 389.1 $kJ\cdot mol^{-1}$。)

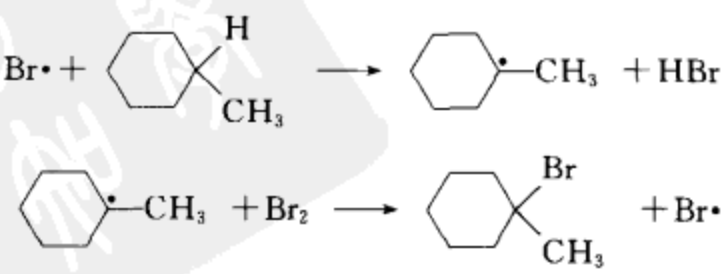
[答案]



过渡态 I： 

过渡态 II： 

第一步反应是速控步

链传递阶段的反应式为： 

在第一步反应中，因为三级碳氢键的键解离能为 389.1 kJ·mol^{-1}，HBr 的键能为 366.1 kJ·mol^{-1}（参见《基础有机化学》第三版中的表 1-5），所以：

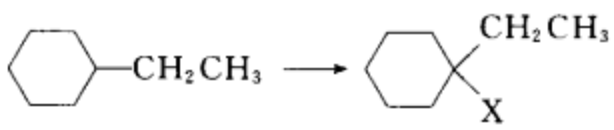
$$\Delta H_1 = (389.1 - 366.1)\ \text{kJ·mol}^{-1} = 23.0\ \text{kJ·mol}^{-1}\text{（反应 1 为吸热反应）}$$

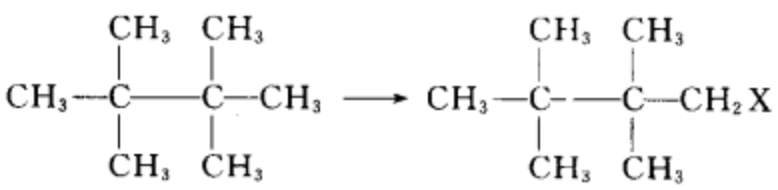
在第二步反应中，因为溴分子的键解离能为 192.5 kJ·mol^{-1}，而三级碳溴键的键解离能约为 280.3～336.8 kJ·mol^{-1}（根据《基础有机化学》第三版中的表 1-6 估算）。所以：

$$\Delta H_2 \approx (192.5 - 280.3)\ \text{kJ·mol}^{-1} = -87.8\ \text{kJ·mol}^{-1}\text{（反应 2 为放热反应）}$$

[考核内容] 根据反应式和实验数据绘制反应势能图。

习题 4-9 在下列反应中，选用 Cl_2 或 Br_2 哪一种卤化试剂比较合适，为什么？

(i) 

(ii) 

[答案] (i) 反应物中有 1°H，2°H，3°H，要求卤原子取代 3°H，因此要使用选择性好的试剂，溴化反应选择性高，且为 $v_{3°H} > v_{2°H} > v_{1°H}$，所以，该反应要选用 Br_2 为卤化试剂。

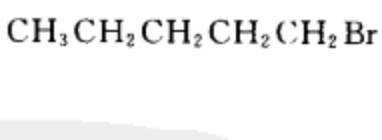
(ii) 反应物中所有的 H 都是等同的，不必考虑选择性问题。因为氯化反应的速率比溴化反应的速率快，所以选用 Cl_2 为卤化试剂。

[考核内容] 在烷烃的自由基取代反应中，溴化比氯化选择性好，氯化比溴化反应速率快。

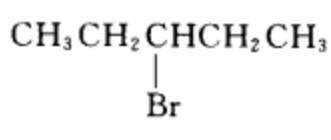
习题 4-10 下列反应可以得到几种一溴取代物（包括立体异构体）？假如 1 级氢和 2 级氢的反应速率比为 1∶82。请估算各种产物的相对含量？

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{\text{光，}Br_2}$$

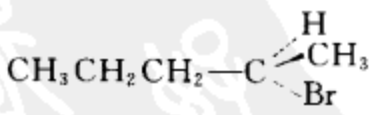
[答案] 反应后可以得到四种一溴取代物。它们的结构简式如下：



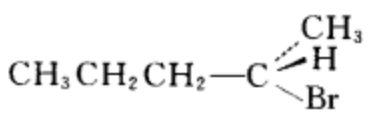
(A)



(B)

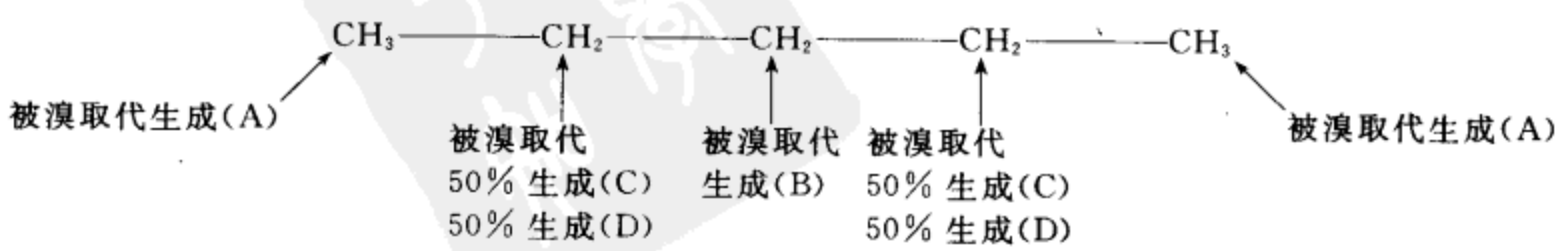


(C)



(D)

下图是反应物中的氢与取代产物(A)，(B)，(C)，(D)的关系：



图示说明：反应物分子中共有 12 个 H，生成 A 的概率是 6/12，生成 B 的概率是 2/12，生成(C)和(D)的概率也各为 2/12。同时考虑反应速率的影响和氢数目的影响，四种产物的比例应为

$$(A):(B):(C):(D)=6:2\times82:4\times82\times50\%:4\times82\times50\%=3:82:82:82$$

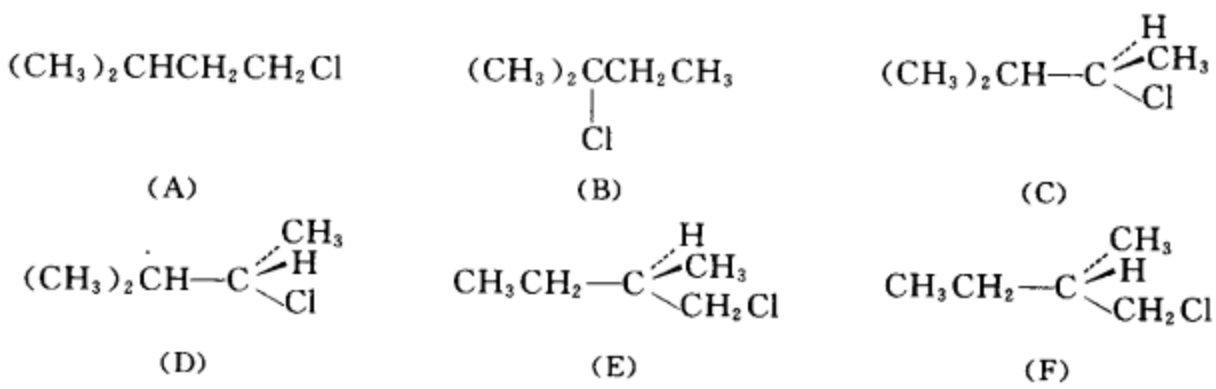
它们的质量分数应为：$w_A=\frac{3}{249}\times100\%=1.21\%$

$$w_B=w_C=w_D=\frac{82}{249}\times100\%=32.93\%$$

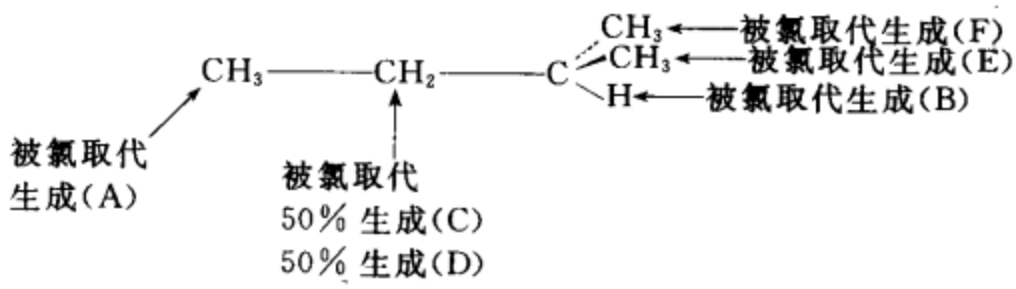
[考核内容] 生成概率和反应速率对产物比例的影响。

习题 4-11 异戊烷在某条件下氯化生成一氯代产物时，可生成六种可能的异构体(包括立体异构体)。请写出这六种异构体的结构式。若在反应中，1 级氢、2 级氢和 3 级氢的反应速率比为 1∶2.5∶4。请估算这六种异构体的相对百分含量？

[答案] 六种一氯代产物的结构简式如下：



反应物中的氢与取代产物(A)，(B)，(C)，(D)，(E)，(F)的关系如下图所示：



同时考虑反应速率的影响和氢数目的影响，六种产物的比例应为

$$(A):(B):(C):(D):(E):(F)=3\times1:1\times4:1\times2\times50\%\times2.5:1\times2\times50\%\times2.5:3\times1:3\times1$$
$$=3:4:2.5:2.5:3:3$$

这六种异构体的质量分数分别为

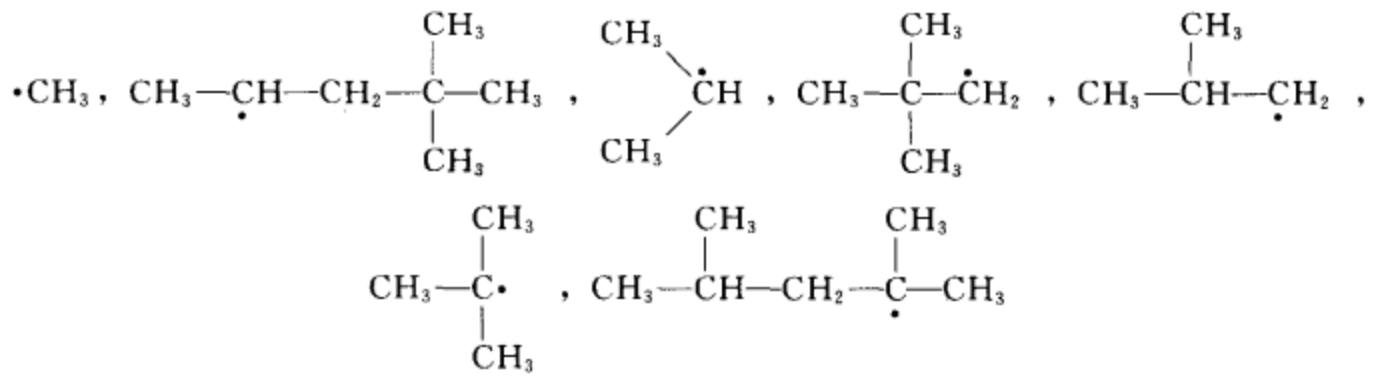
$$w_A=w_E=w_F=\frac{3}{3+4+2.5+2.5+3+3}=\frac{3}{18}=16.7\%$$

$$w_B=\frac{4}{18}=22.2\%\quad w_C=w_D=\frac{2.5}{18}=13.9\%$$

[考核内容] (1) 同分异构体的概念；(2) 生成概率和反应速率对产物比例的影响。

习题 4-12 2,2,4-三甲基戊烷中有四种 C—C 键，在热裂反应中，可形成哪些自由基(一次断裂)？根据键解离能，推算哪一种键优先断裂。

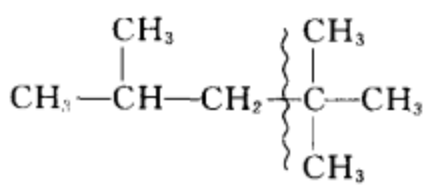
[答案]　2,2,4-三甲基戊烷经一次断裂可形成下列自由基：



共价键均裂时吸收的能量称为键解离能，键解离能越小，形成的自由基越稳定。根据键解离能数据已判定自由基的稳定性排序为：

$$3°C\cdot > 2°C\cdot > 1°C\cdot > \dot{C}H_3$$

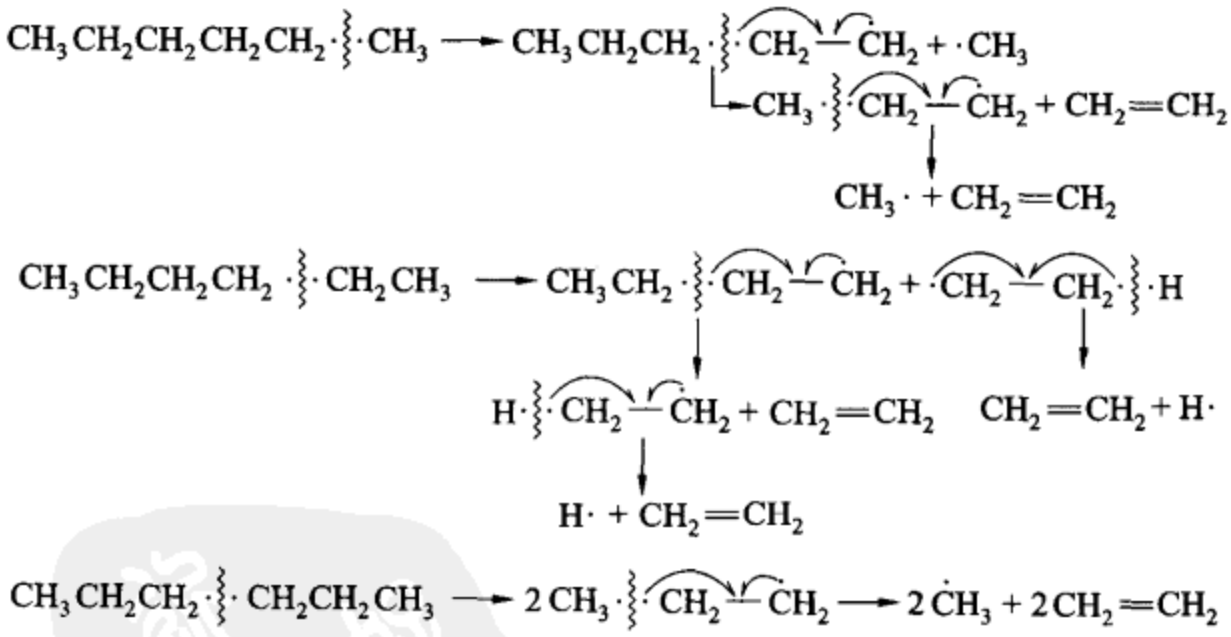
因此可以推断 2,2,4-三甲基戊烷中用波纹线切断的那根碳碳键优先断裂。



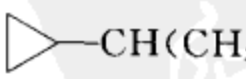
[考核内容]　(1) 自由基的稳定性；(2) 键解离能与自由基稳定性的关系。

习题 4-13　用反应式写出己烷热裂的过程。

[答案]



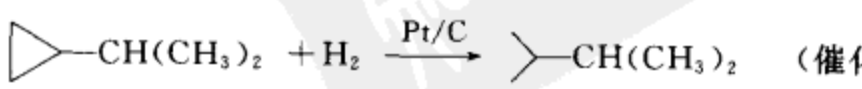
[考核内容]　烷烃的热裂。

习题 4-14　写出  在下列条件下的反应方程式：

(i) H_2, Pt/C, 加热　　(ii) 燃烧

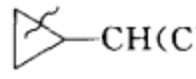
(iii) Br_2, 室温　　(iv) Cl_2, $FeCl_3$

(v) HI　　(vi) Br_2, $h\nu$

[答案]　(i)  　(催化氢化应在空阻小的地方发生)

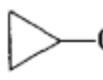
(ii)  $+O_2 \xrightarrow{燃烧} 6CO_2+6H_2O$ (有机物燃烧都生成 CO_2 和 H_2O)

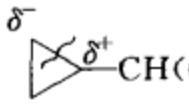
(iii)  $+Br_2 \xrightarrow{室温} BrCH_2CH_2\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH(CH_3)_2$

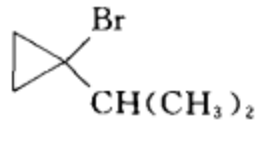
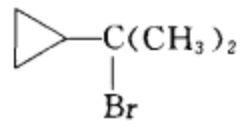
(取代环丙烷和 Br_2 的开环反应是离子型反应,因此极性大的环键首先断裂 )

(iv)  $+Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} ClCH_2CH_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}HCH(CH_3)_2$

(理由同(iii))

(v)  $+HI \longrightarrow CH_3CH_2\overset{I}{\overset{|}{C}}HCH(CH_3)_2$

(取代环丙烷和 HI 的开环反应是离子型反应,因此极性大的环键首先断裂,而且 H^+ 加在电负性的碳上,I^- 加成电正性的碳上。 )

(vi)  $+Br_2 \xrightarrow{h\nu}$  + 

(溴与烷烃发生自由基取代反应时,反应有选择性,溴化反应速率为 $v_{3°H} > v_{2°H} > v_{1°H}$。)

[考核内容] 三元环的开环反应和自由基取代反应。

习题 4-15 写出 C_7H_{16} 的所有同分异构体及系统命名。查阅它们的沸点,并按沸点的高低将它们排列成序和对此排列顺序作出分析。

[答案] 一共有 11 个同分异构体。它们的结构和系统命名如下所示:

结构式	中文系统名称	英文系统名称
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	正庚烷	heptane
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	2-甲基己烷	2-methylhexane
$CH_3CH_2CH_2-\overset{CH_3}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{C}}(H)-CH_2CH_3$	(*R*)-3-甲基己烷	(*R*)-3-methylhexane
$CH_3CH_2CH_2-\overset{H}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{C}}(CH_3)-CH_2CH_3$	(*S*)-3-甲基己烷	(*S*)-3-methylhexane
$(CH_3)_2CH-\overset{H}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{C}}(CH_3)-CH_2CH_3$	(*S*)-2,3-二甲基戊烷	(*S*)-2,3-dimethylpentane
$(CH_3)_2CH-\overset{CH_3}{\overset{\diagup\!\!\diagdown}{C}}(H)-CH_2CH_3$	(*R*)-2,3-二甲基戊烷	(*R*)-2,3-dimethylpentane
$(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_3)_2$	2,4-二甲基戊烷	2,4-dimethylpentane
$CH_3CH_2CH_2C(CH_3)_3$	2,2-二甲基戊烷	2,2-dimethylpentane
$(CH_3CH_2)_2C(CH_3)_2$	3,3-二甲基戊烷	3,3-dimethylpentane
$(CH_3CH_2)_3CH$	3-乙基戊烷	3-ethylpentane
$(CH_3)_2CHC(CH_3)_3$	2,2,3-三甲基丁烷	2,2,3-trimethylbutane

沸点和沸点排序讨论从略。

[考核内容]　(1) 同分异构体;(2) 烷烃的中、英文系统命名。

习题 4-16　查阅十五烷、十六烷、十七烷、十八烷和十九烷的熔点,按熔点的高低将它们排列成序,并对此作出分析。

[答案]

	十五烷	十六烷	十七烷	十八烷	十九烷
相对分子质量	212	226	240	254	268
熔点	10 ℃	18.1 ℃	22.0 ℃	28.0 ℃	32.0 ℃

随着相对分子质量的增加,熔点增高,双碳烷烃比单碳烷烃增值大。

固体分子的熔点与分子间的作用力有关,分子间作用力越大,熔点越高。随着相对分子质量的增加,分子运动所需的能量增加,分子间的接触面增大,相互作用力也随之增大,所以熔点升高。

固体分子熔点的高低还与分子在晶格中的排列有关。分子对称性高,排列比较整齐,分子间吸引力大,熔点就高。X 射线衍射方法证明:固体正烷烃晶体为锯齿形,在单数碳原子齿状链中,两端碳原子处在同侧,碳链之间排列不够紧密。双数碳原子齿状链中,两端碳原子处在异侧,碳链之间排列比较紧密,因此分子之间的相互作用力比较大,所以随着相对分子质量的增加,双碳烷烃比单碳烷烃的熔点增值高。

[考核内容]　(1) 分子间作用力与熔点的关系;(2) 相对分子质量、分子结构及分子在晶格中的排列与分子间作用力的关系。

习题 4-17　150 mL 甲烷、乙烷混合气体完全燃烧后得 200 mL 二氧化碳(两种气体在同样温度、压力下测量)。请计算原混合气体中甲烷、乙烷分别所占体积。

[答案]　甲烷燃烧的反应方程式为

$$CH_4 + 2O_2 \xlongequal{} CO_2 + 2H_2O$$

乙烷燃烧的反应方程式为

$$2CH_3CH_3 + 7O_2 \xlongequal{} 4CO_2 + 6H_2O$$

设在混合气体中甲烷占 x mL,乙烷占(150 − x) mL,根据上面的反应式可知,燃烧时,1 体积甲烷产生 1 体积二氧化碳,而 1 体积乙烷产生 2 体积二氧化碳,则可列出下面的等式:

$$x + 2(150 - x) = 200 \qquad x = 100$$

答:在原混合气体中,甲烷占 100 mL,乙烷占 50 mL。

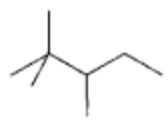
[考核内容]　(1) 烷烃燃烧的反应方程式;(2) 简单计算。

习题 4-18　辛烷值是衡量抗爆性能的标准。辛烷值越高,抗爆性能越 ____①____;与异辛烷抗爆性能相当的汽油,其辛烷值为 ____②____;与正庚烷抗爆性能相当的汽油,其辛烷值为 ____③____;如果某种汽油的辛烷值为 68,则它的抗爆性能与 ____④____ 和 ____⑤____ 组成的混合物的抗爆性能相当。

[答案]　① 强　② 100　③ 0　④ 68%的异辛烷　⑤ 32%的正庚烷

(注:④⑤可互换)

[考核内容]　常识。

习题 4-19  可以生成哪几种类型的自由基？写出它们的结构简式，按稳定性由大到小的顺序排列（只考虑碳键的一次裂解）。

[答案] 自由基稳定性由大到小的排列顺序为

$$\underset{\text{3°碳自由基}}{(CH_3)_2\dot{C}CHCH_2CH_3} > \underset{\text{3°碳自由基}}{(CH_3)_3C\cdot} > \underset{\text{2°碳自由基}}{(CH_3)_3C\dot{C}HCH_2CH_3} > \underset{\text{2°碳自由基}}{(CH_3)_3C\dot{C}HCH_3} > \underset{\text{2°碳自由基}}{CH_3CH_2\dot{C}HCH_3} >$$

$$\underset{\text{1°碳自由基}}{(CH_3)_3CCH\dot{C}H_2} > \underset{\text{1°碳自由基}}{CH_3\dot{C}H_2} > \underset{\text{甲基自由基}}{\dot{C}H_3}$$

共价键均裂时吸收的能量称为键解离能。键解离能越小，形成的自由基越稳定。从实验测出的键解离能数据已归纳出自由基稳定性的规律：

3°碳自由基>2°碳自由基>1°碳自由基>甲基自由基

碳自由基上只有七个电子，离八隅体结构少一个电子，可看作是一个缺电子体系，所以在同级碳上，连有给电子基团越多，所连基团的给电子能力越大，碳自由基越稳定。

[考核内容] (1) 共价键的均裂；(2) 自由基的稳定性。

习题 4-20 写出分子式为 C_6H_{14} 的所有同分异构体的构造式。指出其中含一级碳原子最多的、含二级碳原子最少（不能为 0）和没有三级碳原子的同分异构体。该异构体有几种一氯取代产物？

[答案] 有 5 个同分异构体。它们的结构简式如下：

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$　　$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$　　$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$

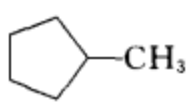
$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_3$　　$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCHCH_3$

$\quad\quad\quad

性碳原子和立体异构体的概念。

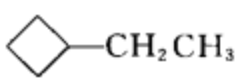
习题 4-21　分子式为 C_6H_{12} 且只含一个一级碳原子的饱和烃有几个？写出它们的结构简式并用中、英文命名之。

[答案]　符合题意要求的饱和烃有三个。它们的结构简式和名称如下：



甲基环戊烷

methylcyclopentane



乙基环丁烷

ethylcyclobutane



丙基环丙烷

propylcycloprapane

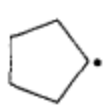
C_6H_{12} 符合通式 C_nH_{2n}，该通式是单烯烃或单环烷烃的通式。因为题目要求是饱和烃，所以只能是环烷烃。分子中只能含一个一级碳原子，所以环上只能有一个直链取代基。所以只能写出上面的三个结构式。

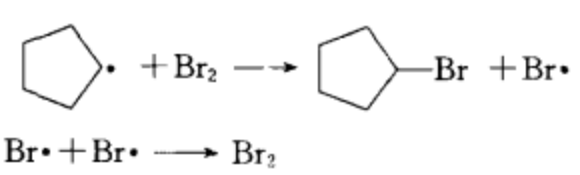
[考核内容]　(1) 单环烷烃的通式；(2) 饱和烃的概念；(3) 一级碳原子的概念；(4) 碳架异构体；(5) 单环烷烃的中、英文命名。

习题 4-22　写出由环戊烷生成一溴代环戊烷的反应机理并绘制与链传递阶段对应的反应势能图(草图)。

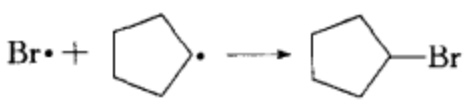
[答案]

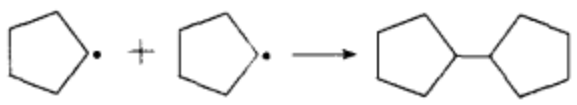
链引发：　$Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br\cdot$

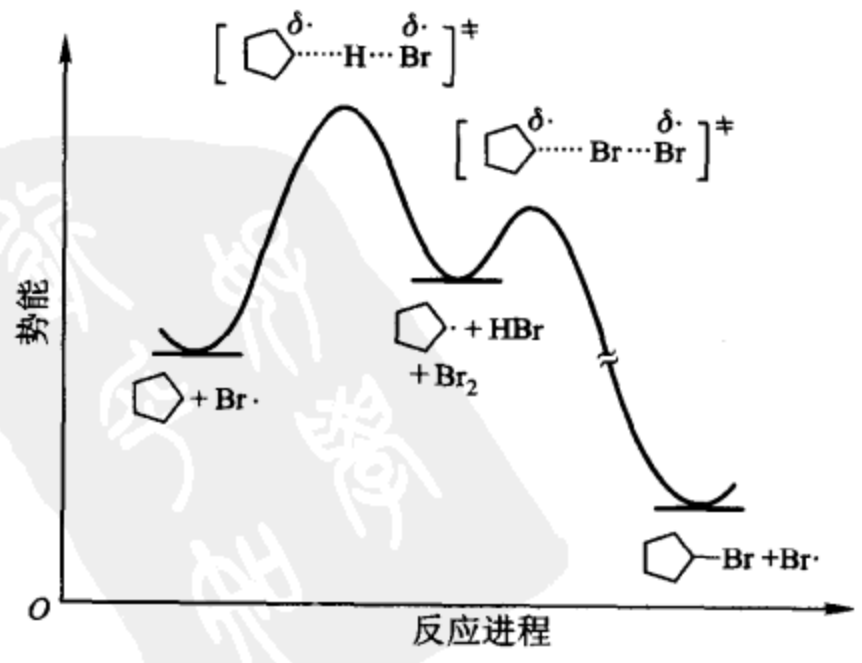
链传递：　$Br\cdot +$  $\longrightarrow$  $+ HBr$



链终止：　$Br\cdot + Br\cdot \longrightarrow Br_2$

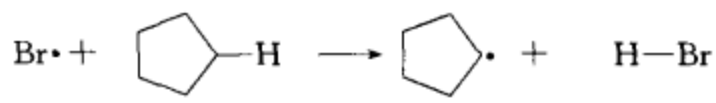






自由基取代反应包括链引发(产生自由基)、链传递(消灭一个自由基同时又产生一个自由基)和链终止(消灭自由基)三个阶段。

在链传递的两步反应中,第一步是吸热反应:



键均裂吸收约 397.5 kJ·mol^{-1}　　键形成放出 366.1 kJ·mol^{-1}

第二步是放热反应:

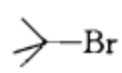


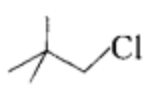
键均裂吸收 197.5 kJ·mol^{-1}　　键形成放出 约 282.4 kJ·mol^{-1}

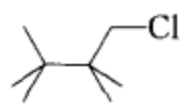
根据上述数据可绘制反应势能图的草图。

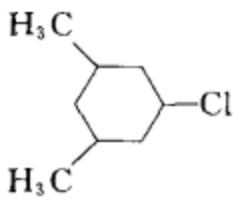
[考核内容] (1) 自由基取代反应的共性;(2) 反应势能图的内涵、组成和绘制;(3) 反应热的估算。

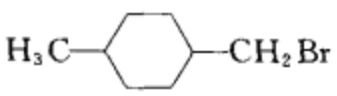
习题 4-23 下列哪些化合物适合用烷烃的卤化反应来制备?哪些化合物不适合用烷烃的卤化反应来制备?为什么?

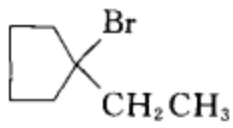
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

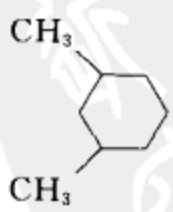
(v) 

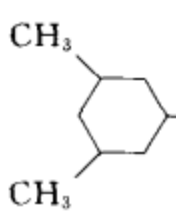
(vi) 

[答案] (i) 可以用$(CH_3)_3CH$的溴化来制备。因为分子中 1°H : 3°H = 9 : 1,溴化时 $v_{3°H}$: $v_{1°H}$ ≈ 1600 : 1,综合两种因素,$(CH_3)_3CBr$ 的理论产率应为 $\frac{1600}{1600+9}\approx 99\%$。所以可用此方法来制备。

(ii) 可以用 $C(CH_3)_4$ 的氯化来制备。因为反应物分子中只有一种氢,不管取代哪一个氢原子,产物都是相同的。

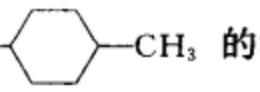
(iii) 可以用$(CH_3)_3C—C(CH_3)_3$ 的氯化来制备。理由同(ii)。

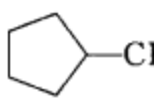
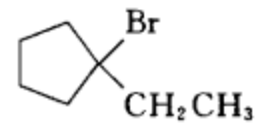
(iv) 不适合用 

的氯化来制备。因为分子中 1°H : 2°H : 3°H = 6 : 8 : 2,而只有两个 2°H 的取代可以生成目标产物,氯化时,$v_{3°H}$: $v_{2°H}$: $v_{1°H}$ = 5 : 3 : 1,综合两种因素, 

的理论产率应为 $\frac{2\times 3}{2\times 5+8\times 3+6\times 1}=15\%$。产率太低,而且反应体系为各种

一氯取代烷的混合物，难以分离提纯，所以不宜用此法制备。

(v) 不适合用  的溴化来制备。因为反应物分子中 1°H∶2°H∶3°H＝6∶8∶2，溴化时 $v_{1°H}$∶$v_{2°H}$∶$v_{3°H}$＝1∶82∶1 600，综合两种因素目标产物的理论产率为 $\frac{6\times1}{6\times1+8\times82+2\times1\,600}\times100\%=0.16\%$ 产率太低，所以不适用。

(vi) 可以用  来制备，但产率不高，因为反应物分子中 1°H∶2°H∶3°H＝3∶10∶1，溴化时 $v_{1°H}$∶$v_{2°H}$∶$v_{3°H}$＝1∶82∶1 600，综合两种因素，产物  的理论产率为 $\frac{1\,600\times1}{3\times1+82\times10+1\,600}=66\%$。

[考核内容]　烷烃卤化反应的选择性。

习题 4-24　请查阅相关文献，谈谈最近 10 年石油化工发展的概况(请读者自己答题)。

第5章　紫外光谱　红外光谱　核磁共振和质谱

习题 5-1　某电子跃迁需要吸收 3.5 eV 的能量，它跃迁时，应该吸收波长多少纳米的光？

[答案]　$\lambda=\dfrac{4.136\times10^{-15}\ \text{eV}\cdot\text{s}\times2.998\times10^{10}\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}}{3.5\ \text{eV}}=3.543\times10^{-5}\ \text{cm}=354.3\ \text{nm}$

该电子跃迁时，应吸收 354.3 nm 波长的光。

[考核内容]　电子跃迁时吸收光波长的计算。

习题 5-2　异戊二烯能发生哪些电子跃迁？最易发生的是哪一种跃迁？为什么？

[答案]　异戊二烯能发生 $\sigma\rightarrow\sigma^*$，$\sigma\rightarrow\pi^*$，$\pi\rightarrow\sigma^*$ 和 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的电子跃迁，最易发生的是 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的电子跃迁。因为在上述四种跃迁中，$\pi\rightarrow\pi^*$ 的跃迁能量最小。

[考核内容]　(1) 根据分子的结构分析分子能发生哪些电子跃迁；(2) 跃迁类型与跃迁能量的关系。

习题 5-3　什么是 N→V 跃迁、N→Q 跃迁和 N→R 跃迁？

[答案]　电子的跃迁可以分成三种类型：基态成键轨道上的电子跃迁到激发态的反键轨道称为 N→V 跃迁，如 $\sigma\rightarrow\sigma^*$，$\pi\rightarrow\pi^*$ 的跃迁。杂原子的孤对电子向反键轨道的跃迁称为 N→Q 跃迁，如 $n\rightarrow\sigma^*$，$n\rightarrow\pi^*$ 的跃迁。还有一种 N→R 跃迁，这是 σ 键电子逐步激发到各个高能级轨道上，最后变成分子离子的跃迁，发生在高真空紫外的远端。

[考核内容]　N→V 跃迁、N→Q 跃迁和 N→R 跃迁的概念。

习题 5-4　丁烯酮能发生什么电子跃迁？

[答案]　丁烯酮能发生 $\sigma\rightarrow\sigma^*$，$\sigma\rightarrow\pi^*$，$\pi\rightarrow\sigma^*$，$\pi\rightarrow\pi^*$，$n\rightarrow\sigma^*$ 和 $n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁。

[考核内容]　根据分子的结构分析分子能发生哪些电子跃迁。

习题 5-5　在一般情况下，紫外光谱绘制的吸收带大都是宽带，而当紫外光谱在惰性溶剂的稀溶液或气态中测定时，则图谱的吸收峰上会出锯齿状的形状，请解释上述现象。

[答案]　电子跃迁的能级差为 1～20 eV，而分子振动的能级差为 0.05～1 eV，转动能级的能级差小于 0.05 eV，都远低于电子跃迁的能级差，因此，当电子能级改变时，振动能级和转动能级也不可避免地会有变化，即电子光谱中不但包括电子跃迁产生的谱线，也有振动谱线和转动谱线，分辨率不高的仪器测出的谱图，由于各种谱线密集在一起，往往只看到一个较宽的吸收带。但当紫外光谱在惰性溶剂的稀溶液或气态中测定时，图谱中能看到振动吸收峰表现出的锯齿状的精细结构，这就是图谱由宽峰转变成带锯齿状结构的原因。

[考核内容]　紫外光谱的形状。

习题 5-6　CH_3Cl，CH_3Br，CH_3I 中，哪一个化合物能在紫外吸收光谱图中看到吸收峰？

[答案]　波长在 200～400 nm 称为近紫外区，一般的紫外光谱是指这一区域的吸收光谱。

CH_3Cl 的最大吸收峰为 172 nm(小于 200 nm),所以在紫外光谱图中看不到吸收峰。CH_3Br 的最大吸收峰为 204 nm,CH_3I 的最大吸收峰为 358 nm,均大于 200 nm,可以在近紫外区看到不强的吸收峰。

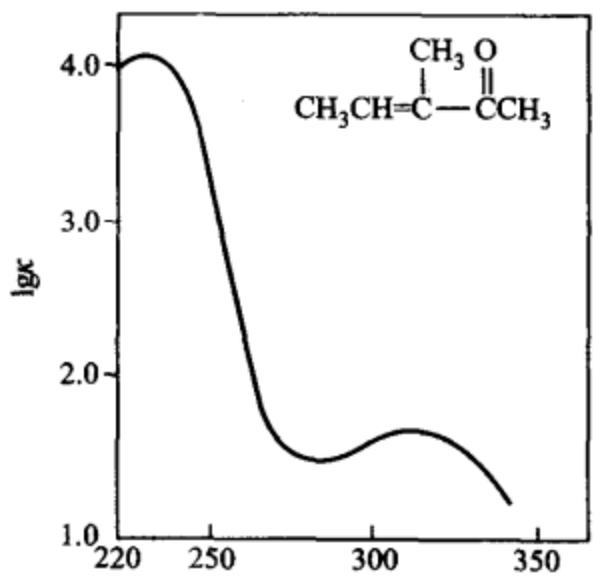
[考核内容]　(1) 紫外光谱的吸收区域;(2) CH_3Cl,CH_3Br,CH_3I 的最大吸收峰的位置。

习题 5-7　列举四种可用作测定紫外光谱的溶剂,并简单阐明理由。

[答案]　环己烷、乙腈、乙醇、水可用作测定紫外光谱的溶剂。因为它们基本上在近紫外区不产生吸收,不会干扰测定。

[考核内容]　(1) 紫外光谱的吸收区域;(2) 测定紫外光谱时常用的溶剂。

习题 5-8　下面是 3-甲基-3-戊烯-2-酮的紫外吸收光谱图(在乙醇中测定)。请指出其最大吸收波长各在什么位置?并指出这些吸收带各相应于 3-甲基-3-戊烯-2-酮的什么跃迁?



3-甲基-3-戊烯-2-酮的紫外吸收光谱(在乙醇中)

[答案]　在 229.5 nm 处有一吸收峰,它与分子中 C═C—C═O 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁相对应。

在 310 nm 处有一吸收峰,它与分子中 C═C—C═O 的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁相对应。

[考核内容]　分析紫外光谱图,指出吸收峰和结构的对应关系。

习题 5-9　下面三组 λ_{max}/nm(κ)数据各与乙烯、1,3-丁二烯、1,3,5-己三烯哪个化合物相对应?

(i) 285(35 000)　　(ii) 185(10 000)　　(iii) 217(21 000)

[答案]　(i) 与 1,3,5-己三烯相对应,(ii) 与乙烯相对应,(iii) 与 1,3-丁二烯相对应。因为随着共轭体系的增大,吸收峰的波长向长波方向移动。

[考核内容]　共轭体系的范围与吸收峰波长的关系。

习题 5-10　丙酮和 2-丁烯醛各有几个跃迁吸收带?它们的最大吸收波长各在什么位置?分别与哪个跃迁相对应?

[答案]　丙酮:两个跃迁吸收带　λ_{max}=279 nm(15)　与 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁相对应

λ_{max}=150 nm　与 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁相对应

2-丁烯醛：两个跃迁吸收带　$\lambda_{max}=321(20)$　与 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁相对应

$\lambda_{max}=217(16\,000)$　与 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁相对应

[考核内容] (1) 分析化合物跃迁的类型；(2) 跃迁类型与吸收带最大吸收波长位置的相对应关系。

习题 5-11　苯、萘和蒽的紫外吸收光谱的相同和不同点各是什么？

[答案] 相同处：苯、萘和蒽均为环状的共轭体系，所以它们都有三个吸收带。

不同处：共轭体系的大小不同，蒽最大、萘其次、苯最小，因此吸收带的位置不同。苯的带Ⅰ在真空紫外区，带Ⅱ、带Ⅲ在近紫外区。萘和蒽因共轭体系比苯大，它们的带Ⅰ、带Ⅱ和带Ⅲ都在近紫外区。

[考核内容] 芳香化合物紫外光谱的共性。

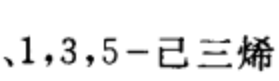
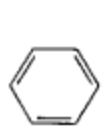
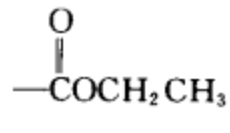
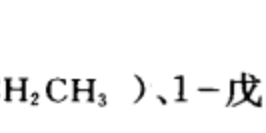
习题 5-12　甲胺的最低能量跃迁是什么跃迁？相应的最大吸收波长是多少？请判断甲胺是否有生色基？

[答案] 甲胺的最低能量跃迁是 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁，其 λ_{max} 是 215 nm，已进入近紫外区。甲胺的生色基是—NH_2。

[考核内容] 判断化合物的最低能量跃迁和生色基。

习题 5-13　化合物：环己烷、碘甲烷、甲醚、2-丁酮、1,3,5-己三烯、溴乙烷、庚烷、甲苯、乙酸乙酯、甲醇、1-戊炔-3-酮、硝基乙烷中哪些有生色基？它们的生色基各是什么？

[答案] 下列化合物有生色基，括号内写的是它们的生色基。

CH_3I(—I)、2-丁酮()、1,3,5-己三烯()、溴乙烷(—Br)、甲苯()、乙酸乙酯()、1-戊炔-3-酮()、硝基乙烷(—NO_2)

[考核内容] 生色基的概念。

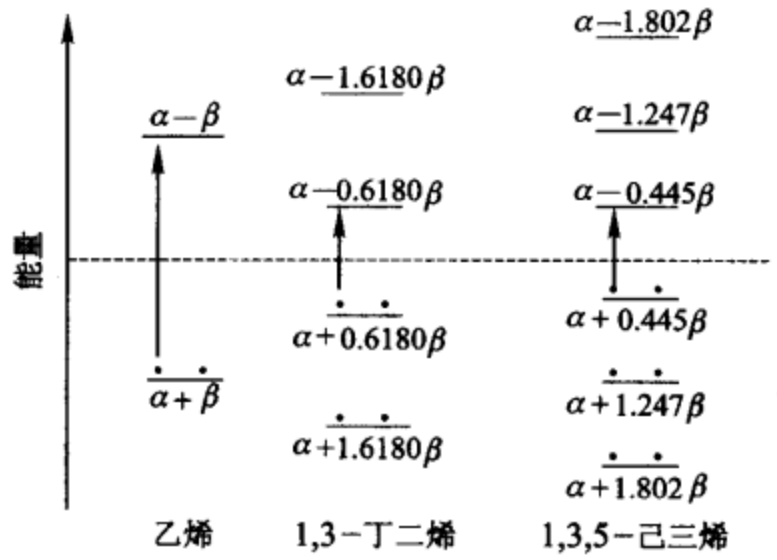
习题 5-14　用氯逐个替代 1,3-丁二烯中的氢，紫外光谱会发生什么变化？为什么？氯在这里起什么作用？

[答案] 用氯逐个替代 1,3-丁二烯中的氢，紫外吸收峰会向长波方向移动。因为氯上的非键电子会与 π 电子共轭，即形成 p—π 共轭，使电子活动范围增大，吸收向长波方向位移，并使颜色加深。氯在这里是助色基，起助色效应。

[考核内容] 助色基和助色效应。

习题 5-15　当体系的共轭双键增多时，紫外光谱图会发生什么变化？阐明发生变化的原因。

[答案] 当体系的共轭双键增多时，吸收光会向长波方向移动，即发生红移现象。吸收的强度也会明显增强。这是因为共轭体系越大，电子最高占有轨道和最低空轨道之间的能差越小，跃迁时的能量也就小。



乙烯、1,3−丁二烯、1,3,5−己三烯的 π 分子轨道的能级

因为跃迁能量与波长的关系式是 $\Delta E=\frac{h}{\lambda}$，所以随着共轭体系的增大，吸收光谱向长波方向移动。由于跃迁能量变小，跃迁的概率就会增大，所以吸收强度也会明显增大。

[考核内容]　共轭体系的范围大小与紫外光谱图的关系。

习题 5−16　苯与苯甲腈的 $\lambda^{\mathrm{II}}(\kappa)$ 和 $\lambda^{\mathrm{III}}(\kappa)$ 是否相同？为什么？

[答案]　苯与苯甲腈的 $\lambda^{\mathrm{II}}(\kappa)$ 和 $\lambda^{\mathrm{III}}(\kappa)$ 不相同。因为 CN 与苯环能发生共轭，所以苯甲腈的带Ⅱ、带Ⅲ均向长波方向移动，跃迁概率也增大。

[考核内容]　共轭体系的范围大小与吸收光波长及跃迁概率的关系。

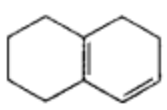
习题 5−17　若分别在环己烷及水中测定丙酮的紫外吸收光谱，这两张紫外光谱的 $n\rightarrow\pi^*$ 吸收带会有什么区别？

[答案]　丙酮在环己烷中测定的 $n\rightarrow\pi^*$ 吸收带为 $\lambda_{max}=279$ nm($\kappa=22$)。而在水中测定时，吸收峰会向短波方向移动，跃迁概率也将减小。(原因：在水中，丙酮羰基上的氧会发生质子化，质子化后的氧原子增加了吸电子的能力，致使 n 轨道上的电子更靠近原子核并使能量降低，即使丙酮基态分子的 n 轨道能量降低，从而使 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁能量增大，所以，吸收峰由长波向短波方向移动，跃迁概率减小。)

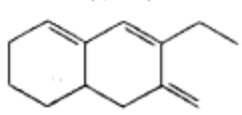
[考核内容]　测定时所用溶剂对化合物紫外吸收光谱的影响。

习题 5−18　估算下列化合物紫外吸收的 λ_{max} 值(乙醇溶剂)。

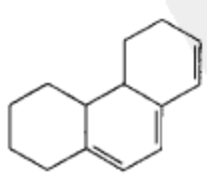
(i)



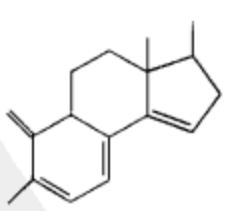
(ii)



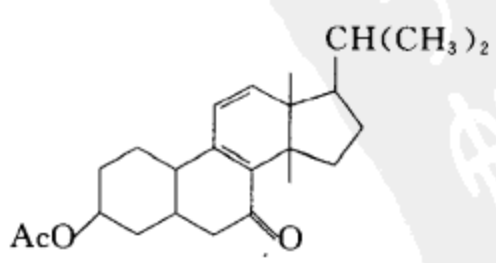
(iii)



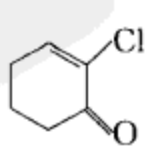
(iv)



(v)



(vi)



[答案]

(i) λ_{max}=217 nm(母体)+36 nm(环内双烯)+4×5 nm(取代基)=273 nm

(ii) λ_{max}=217 nm(母体)+30 nm(延伸双键)+2×5 nm(环外双键)+4×5 nm(取代基)
=277 nm

(iii) λ_{max}=217 nm(母体)+36 nm(环内双烯)+30 nm(延伸双键)
+2×5 nm(环外双键)+4×5 nm(取代基)=313 nm

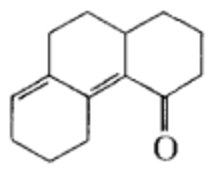
(iv) λ_{max}=217 nm(母体)+36 nm(环内双烯)+2×30 nm(延伸双键)
+3×5 nm(环外双键)+5×5 nm(取代基)=353 nm

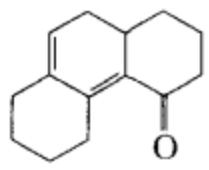
(v) λ_{max}=215 nm(母体)+36 nm(环内双烯)+30 nm(延伸双键)
+10 nm(α-取代)+12 nm(β-取代)+18 nm(δ-取代)=321 nm

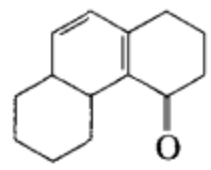
(vi) λ_{max}=215 nm(母体)+15 nm(Cl 取代)+12 nm(β-取代)=242 nm

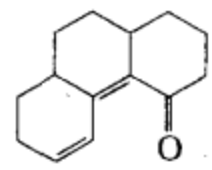
[考核内容] 应用 Woodward-Fieser 规则估算共轭体系化合物的紫外吸收 λ_{max} 的位置。

习题 5-19 下列化合物的 λ_{max} 分别为 320 nm,357 nm,324 nm,295 nm(乙醇)。试问这些实验数据分别与哪个化合物符合?

A 

B 

C 

D 

[答案] A: λ_{max}=215 nm(母体)+30 nm(延伸双键)+3×5 nm(环外双键)
+10 nm(α-取代)+12 nm(β-取代)+18×2 nm(γ,δ-取代)=318 nm

B: λ_{max}=215 nm(母体)+30 nm(延伸双键)+36 nm(环内双烯)
+3×5 nm(环外双键)+10 nm(α-取代)+12 nm(β-取代)+18×2 nm(γ,δ-取代)
=354 nm

C: λ_{max}=215 nm(母体)+36 nm(环内双烯)+30 nm(延伸双键)
+10 nm(α-取代)+12 nm(β-取代)+18 nm(δ-取代)=321 nm

D: λ_{max}=215 nm(母体)+30 nm(延伸双键)+2×5(环外双键)
+10 nm(α-取代)+12 nm(β-取代)+18 nm(δ-取代)=295 nm

对比估算值和实验数据,判断:A 的 λ_{max}=320 nm,B 的 λ_{max}=357 nm,C 的 λ_{max}=324 nm,D 的 λ_{max}=295 nm

[考核内容] 应用 Woodward-Fieser 规则估算共轭体系化合物的紫外吸收 λ_{max} 的位置,并与实验值对比。

习题 5-20 你能否用紫外光谱来鉴别下列二组异构体?

(i) 

(ii) 

[答案]　应用 Woodward-Fieser 规则估算化合物的 λ_{max}，若两个化合物的 λ_{max} 有区别，就可以用紫外光谱来鉴别。

(i) 第一个化合物

$$\lambda_{max}=217\ \text{nm}(\text{母体})+36\ \text{nm}(\text{环内双烯})+5\times2\ \text{nm}(\text{环外双键})+30\times2\ \text{nm}(\text{延伸双键})+5\times5(\text{取代基})=348\ \text{nm}$$

第二个化合物

$$\lambda_{max}=217\ \text{nm}(\text{母体})+36\times2\ \text{nm}(\text{环内双烯})+30\times2\ \text{nm}(\text{延伸双键})+5\ \text{nm}(\text{环外双键})+5\times6\ \text{nm}(\text{取代基})=384\ \text{nm}$$

可以用紫外光谱来鉴别这两个化合物。

(ii) 第一个化合物

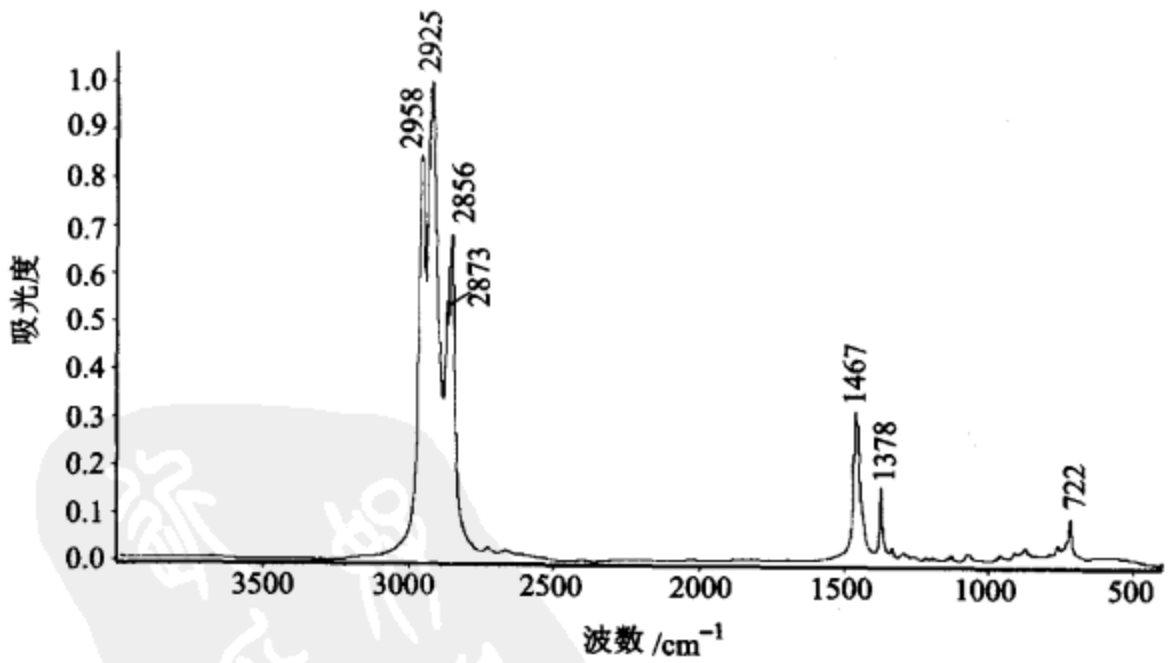
$$\lambda_{max}=215\ \text{nm}(\text{母体})+36\ \text{nm}(\text{环内双烯})+30\times3\ \text{nm}(\text{延伸双键})+5\times3(\text{环外双键})+18\times4\ \text{nm}(\gamma\text{位以后的取代基})=428\ \text{nm}$$

第二个化合物

$$\lambda_{max}=215\ \text{nm}(\text{母体})+36\ \text{nm}(\text{环内双烯})+30\times3\ \text{nm}(\text{延伸双键})+5\times3(\text{环外双键})+12\ \text{nm}(\beta\text{-取代})+18\times3\ \text{nm}(\gamma\text{位以后的取代基})=422\ \text{nm}$$

两个化合物紫外光谱最大吸收峰位置的差别较小，不适宜用紫外光谱来鉴别这两个化合物。

习题 5-21　下面是正辛烷的红外光谱图，请指出其主要红外吸收峰的归属。

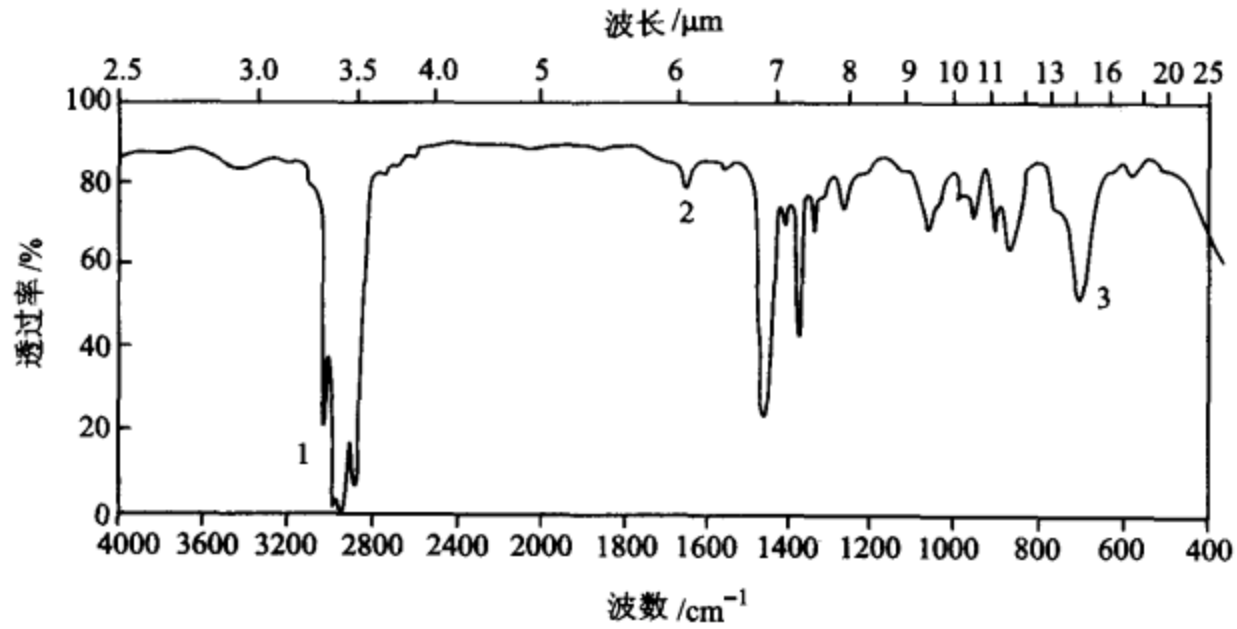


[答案]　在 2 958 cm^{-1} 处的吸收峰为 C--H 伸缩振动，在 1 467 cm^{-1} 处的吸收峰为 CH_2 的 C—H 弯曲振动；在 1 378 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—H 弯曲振动；在 722 cm^{-1} 处的吸收峰为 $CH_3(CH_2)_6CH_3$ 的面内摇摆振动。

[考核内容]　剖析红外光谱图。

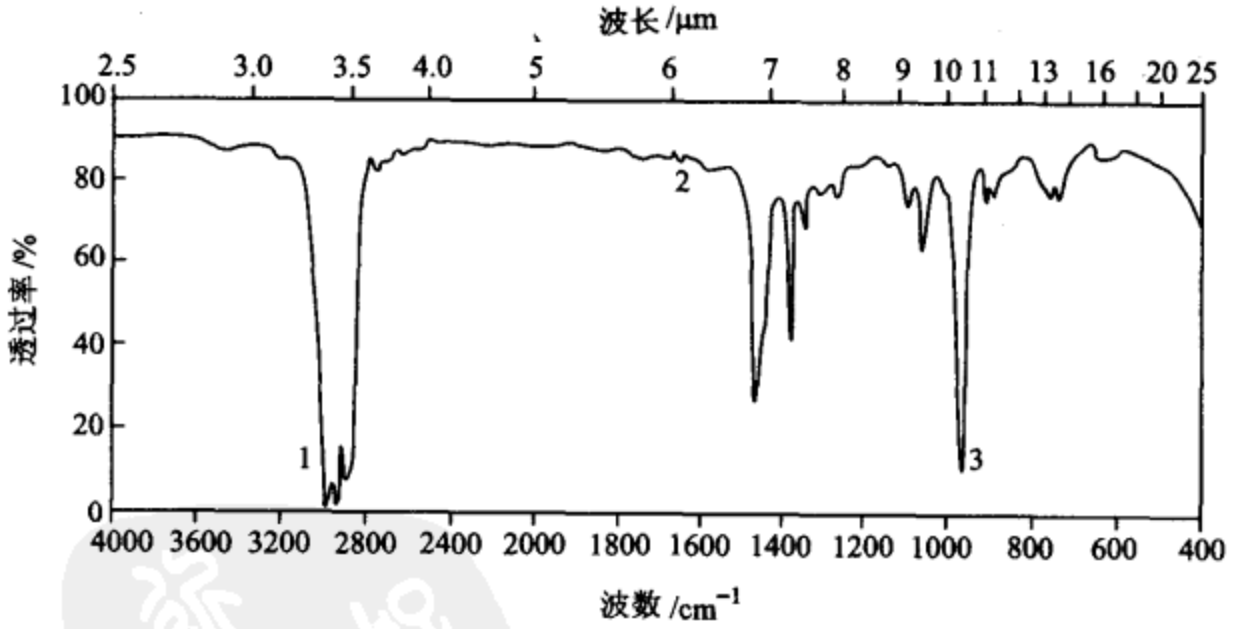
习题 5-22　查阅相关文献，找出顺-4-辛烯和反-4-辛烯的红外光谱图，指出这两张图的主要吸收峰的归属及这两张图谱的区别。

[答案]　顺-4-辛烯的红外光谱图如下所示：



图中　1 归属于═C—H 伸缩振动，2 归属于 C═C 伸缩振动，3 即 730～650 cm^{-1} 范围内有一宽峰为═C—H 的面外摇摆振动。

反-4-辛烯的红外光谱图如下所示：

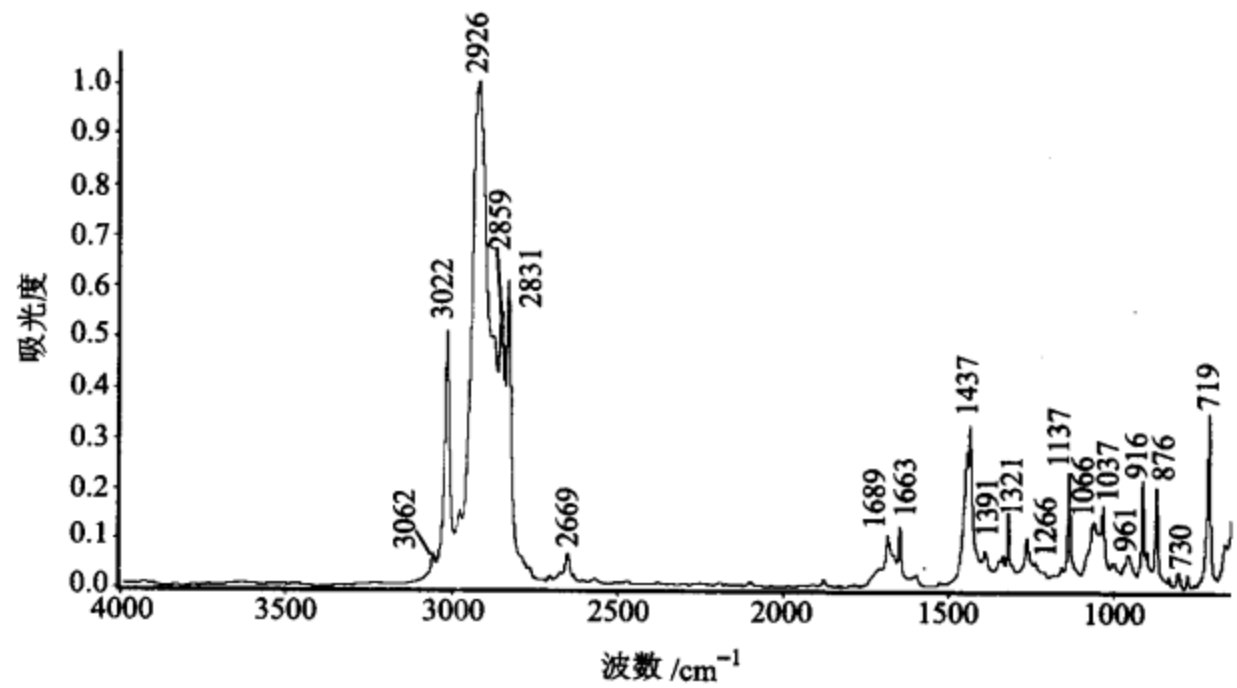


图中　1 归属于═C—H 伸缩振动，2 归属于 C═C 伸缩振动，3 即 980 cm^{-1} 附近为═C—H 的面外摇摆振动。

这两张图谱的主要区别是═C—H 的面外摇摆振动位置不同。顺-4-辛烯在 730～650 cm^{-1} 范围内有吸收峰，而反-4-辛烯在 980 cm^{-1} 附近有吸收峰。

[考核内容]　红外图谱的查阅和剖析。

习题 5-23　下面是环己烯的红外光谱图，指出图中主要吸收峰的归属。

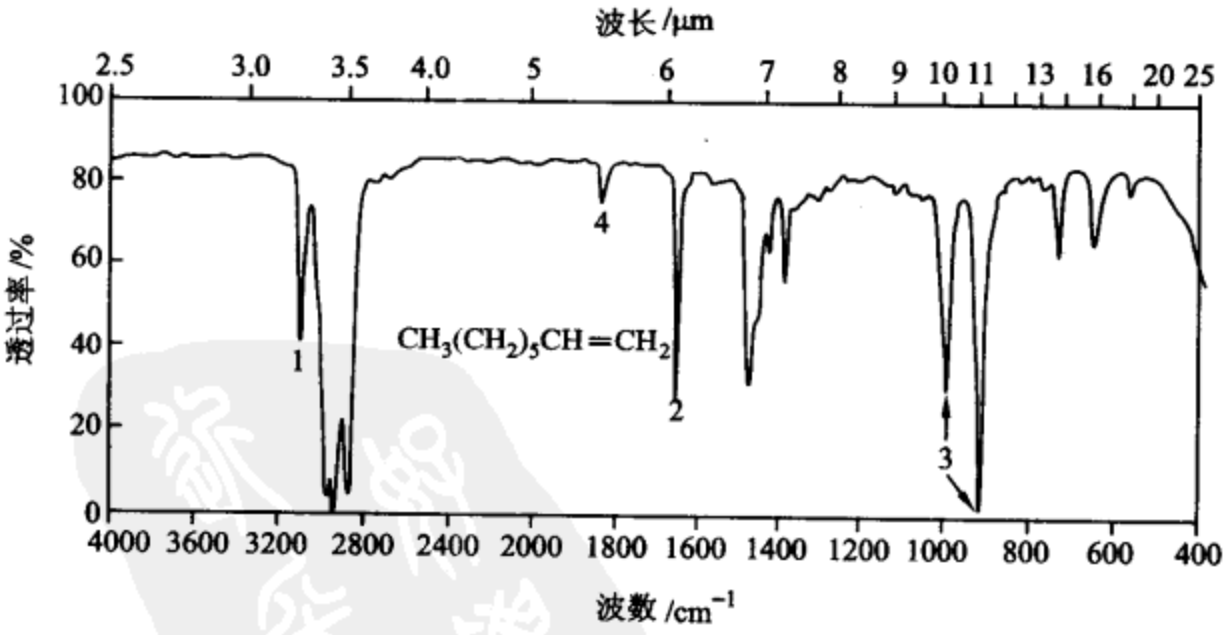


[答案]　在 3 062 cm^{-1}处的峰为═C—H 的伸缩振动吸收峰，在 1 663 cm^{-1}处的峰为C ═C伸缩振动的吸收峰。在 730 cm^{-1}处的峰为 *Z* 型═C—H 面外摇摆振动的吸收峰。（其余为烷基的吸收峰，不再一一指出）。

[考核内容]　烯烃特征吸收峰的辨认。

习题 5-24　推测 1-辛烯的红外光谱图中应该出现哪几个主要红外吸收峰，并指出这些峰的归属？

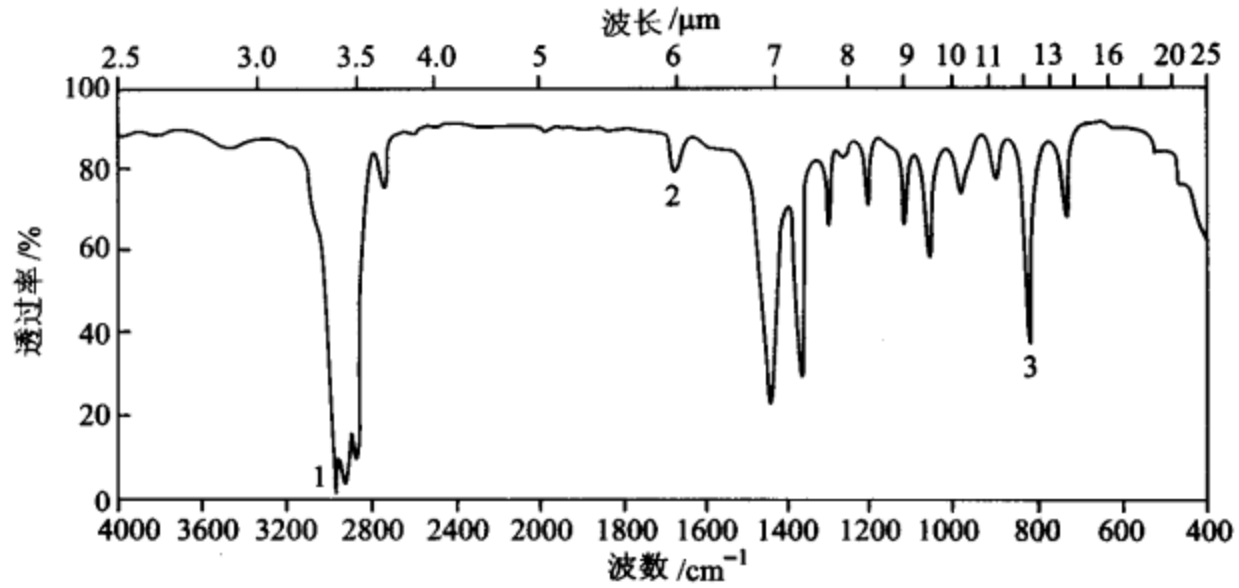
[答案]　1-辛烯为末端烯烃，应在 3 010～3 100 cm^{-1}处出现═C—H 伸缩振动吸收峰，在 1 645 cm^{-1}附近出现 C ═C 伸缩振动吸收峰，在 995～915 cm^{-1}和 985～910 cm^{-1}范围内出现两个═C—H的面外摇摆振动吸峰，在 1 830 cm^{-1}处应出现一个倍频峰。1-辛烯的红外光谱图如下所示。



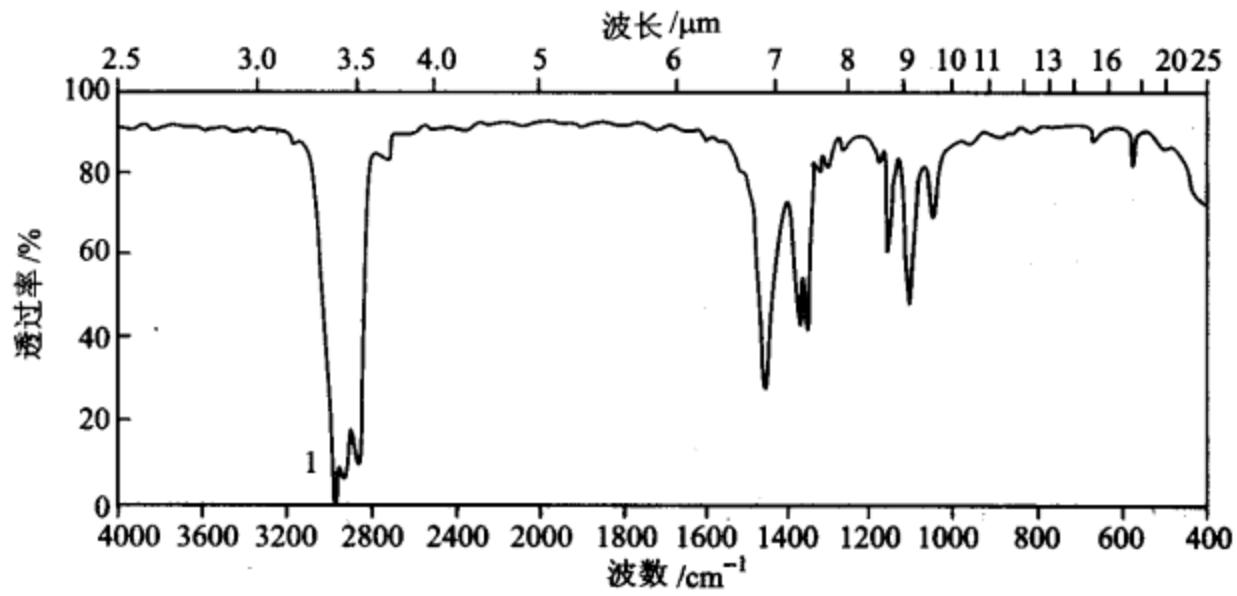
[考核内容]　末端烯烃的特征吸收峰。

习题 5-25　推测 2-甲基-2-戊烯和 2,3,4-三甲基-2-戊烯的红外光谱图有哪些相似之处？有哪些不同之处？简单阐明理由。

[答案]　2-甲基-2-戊烯的红外光谱图如下所示：



2,3,4－三甲基－2－戊烯的红外光谱图如下所示：

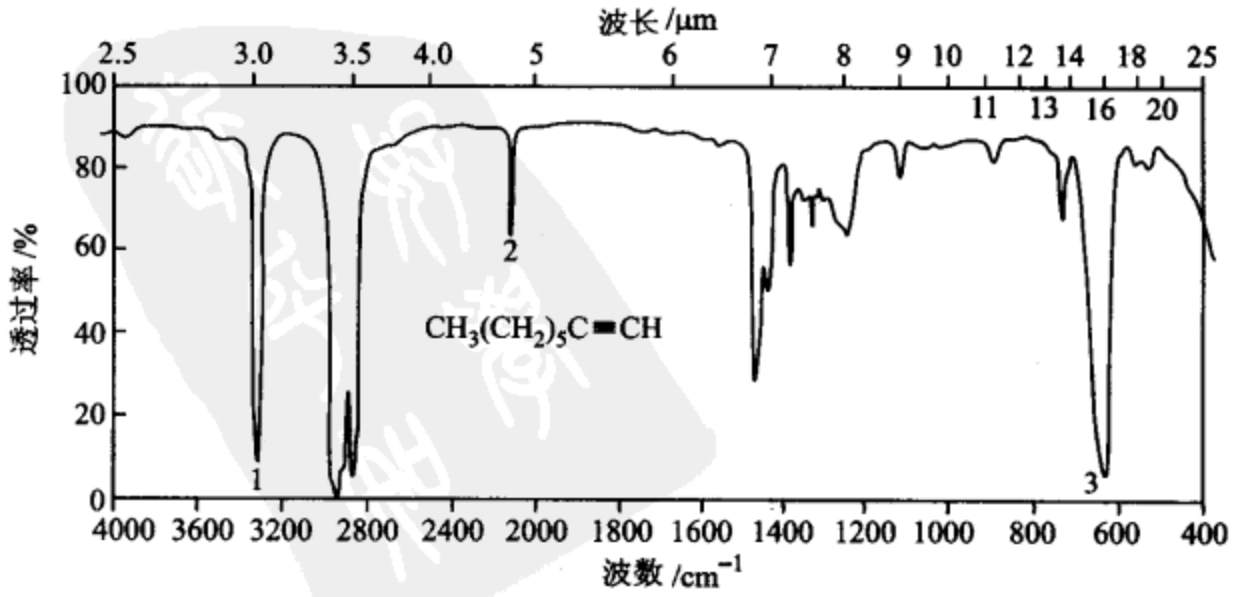


2－甲基－2－戊烯属于三取代烯烃，图中 1 为═C—H 伸缩振动吸收峰，2 为 C ═C 伸缩振动吸收峰和 3 为═C—H 面外摇摆振动吸收峰。

2,3,4－三甲基－2－戊烯属于四取代烯烃，与 2－甲基－2－戊烯相比，C ═C 伸缩振动吸收峰和═C—H 面外摇摆振动吸收峰消失。

[考核内容]　三取代烯烃和四取代烯烃红外光谱图的区别。

习题 5-26　下图是 1－辛炔的红外光谱图。请指出图中各主要峰的归属。



[答案]　图中 1 为≡C—H 伸缩振动吸收峰，2 为 C≡C 伸缩振动吸收峰，3 为≡C—H 弯曲振动吸收峰。

[考核内容]　末端炔烃红外光谱的特征吸收峰。

习题 5-27　1-己炔在 3 305 cm^{-1}，2 110 cm^{-1}，620 cm^{-1} 处有吸收峰。指出这三个吸收峰的归属。

[答案]　在 1-己炔中，3 305 cm^{-1} 为≡C—H 伸缩振动吸收峰，2 110 cm^{-1} 为 C≡C 伸缩振动吸收峰，620 cm^{-1} 处为≡C—H 面外弯曲振动吸收峰。

[考核内容]　末端炔烃红外光谱的特征吸收峰。

习题 5-28　为什么 2-辛炔的 C≡C 键的伸缩振动吸收以及≡C—H 的弯曲振动吸收强度都比 1-辛炔大为降低？

[答案]　因为 2-辛炔比 1-辛炔对称性强，偶极变化小，力常数减小。

[考核内容]　影响红外吸收强度的因素。

习题 5-29　判别下面四张图谱哪张代表甲苯？哪张代表间二甲苯？哪张代表邻二甲苯？哪张代表对二甲苯？简单阐明理由并指出其主要峰的归属。

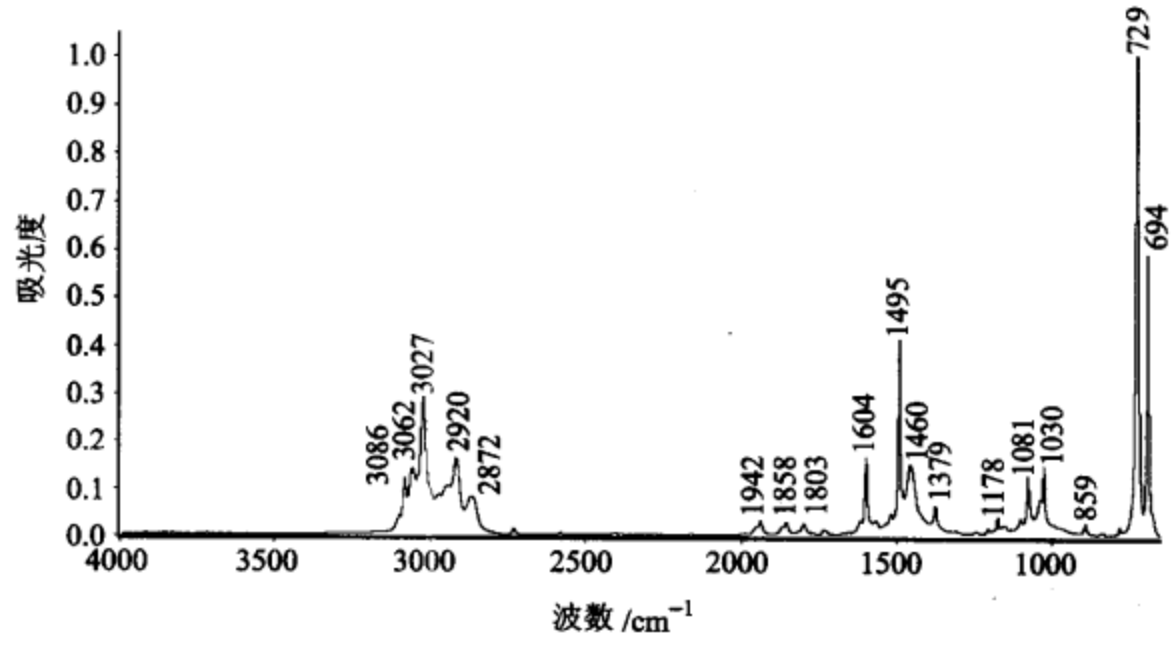


图 1

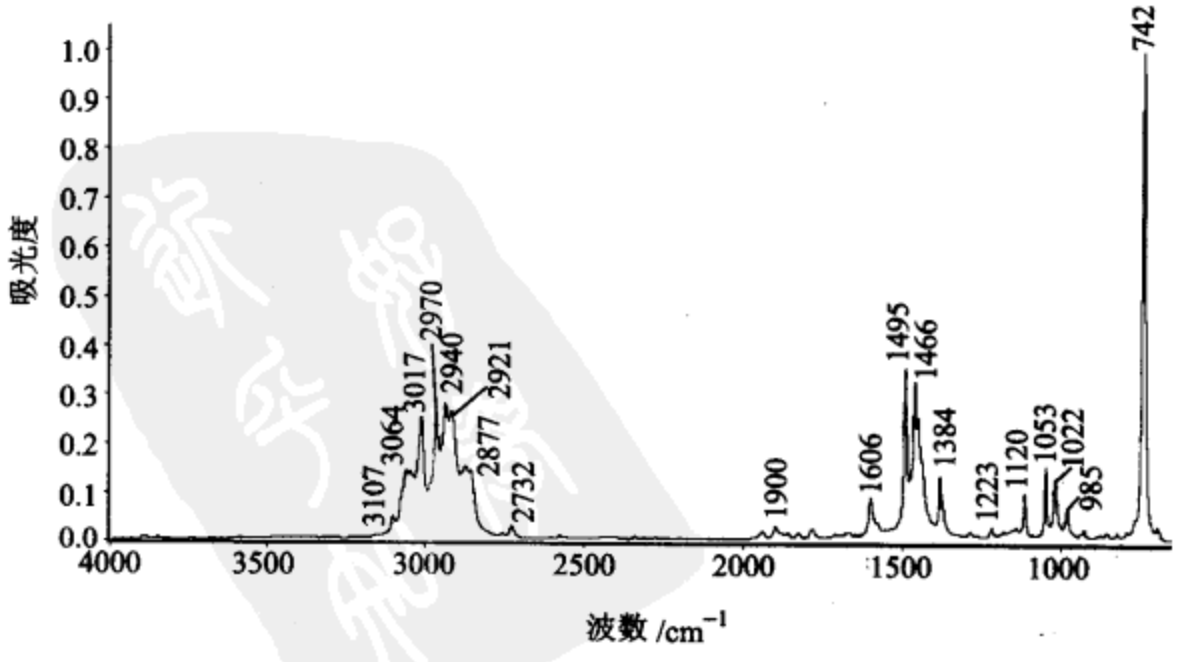


图 2

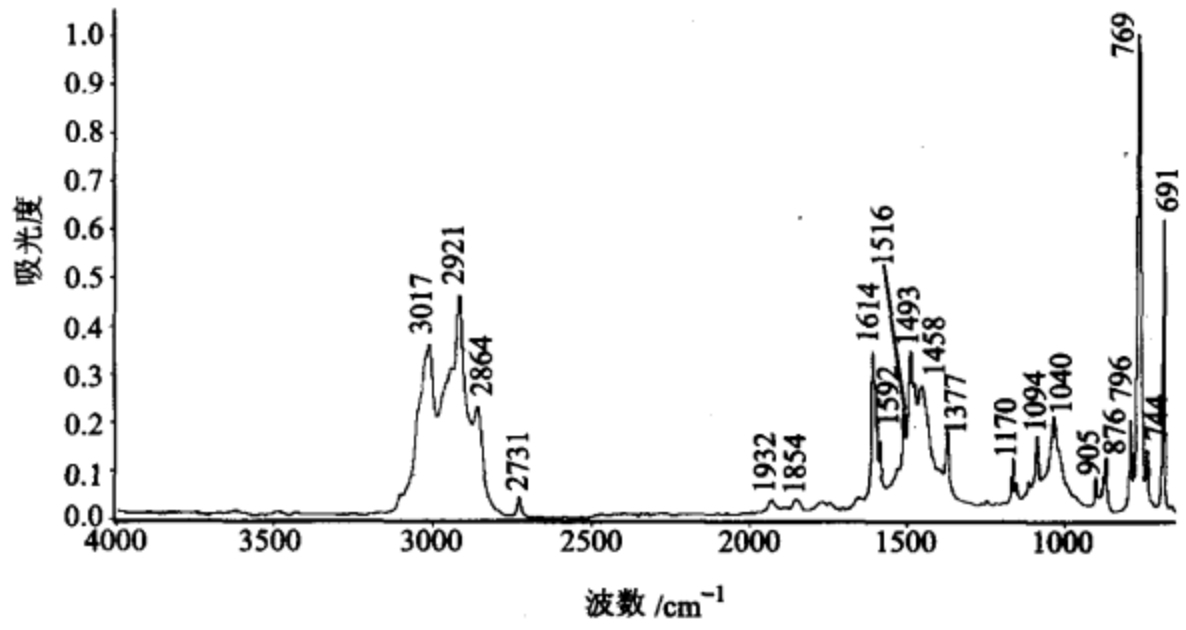


图 3

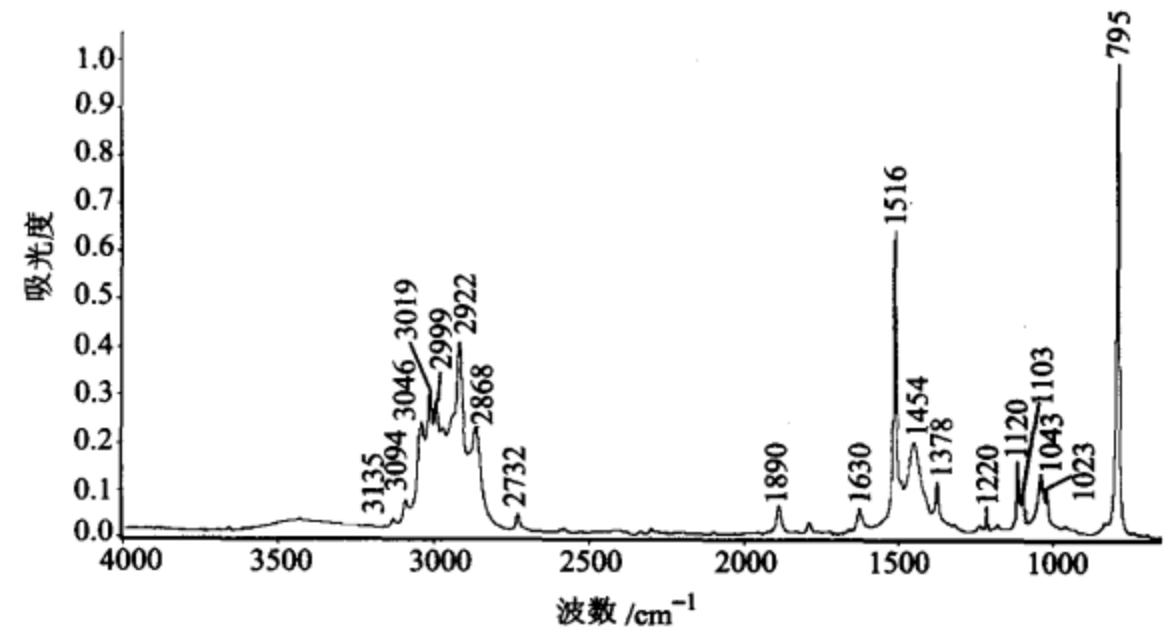


图 4

[答案] 图 1 为甲苯的红外光谱图，图 2 为邻二甲苯的红外光谱图，图 3 为间二甲苯的红外光谱图，图 4 为对二甲苯的红外光谱图。这四个化合物都属于单环芳烃，单环芳烃的 C═C 伸缩振动吸收在 1 600 cm^{-1}，1 580 cm^{-1}，1 500 cm^{-1}和 1 450 cm^{-1}附近有 4 个吸收峰。尤其是 1 500 cm^{-1}和1 600 cm^{-1}附近的两个吸收峰对于确定芳环结构十分有用，这也是这四张图谱的共性。这四张图谱的区别在于指纹区不同。甲苯为一取代苯，在 729 cm^{-1}，694 cm^{-1}处有两个强的吸收峰；邻二甲苯在 742 cm^{-1}有一个强的吸收峰；间二甲苯在 769 cm^{-1}有一个强的吸收峰，在 691 cm^{-1}有一个中等强度的吸收峰；而对二甲苯则在 795 cm^{-1}处有一强吸收峰。这与一取代苯、邻二取代苯、间二取代苯、对二取代苯的特征完全符合。所以根据峰的数目和峰的位置可以区别它们。此外，在 2 000～1 660 cm^{-1}泛频区，它们的峰形也不相同，这也是一个区别的依据。（峰形参见教材 178 页）。

[考核内容] (1) 单环芳烃红外光谱的共性；(2) 一取代芳烃、邻二取代芳烃、间二取代芳烃和对二取代芳烃在红外图谱指纹区的区别。

习题 5-30 下面是丙烯醇、2-丙醇、正丁醇和乙醚的红外图谱。请指出每张图谱各代表哪个化合物？并说明作出判断的依据。

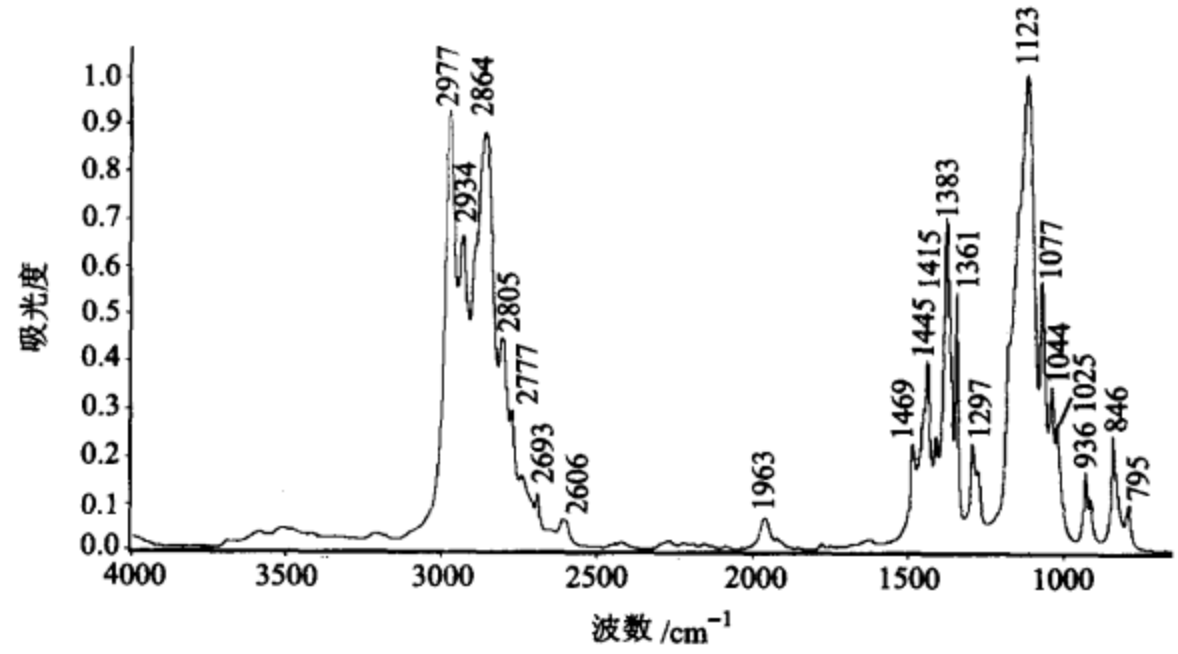

吸光度
波数 /cm⁻¹
2977
2864
2934
2805
2777
2693
2606
1963
1469
1445
1415
1383
1361
1297
1123
1077
1044
1025
936
846
795

图 1

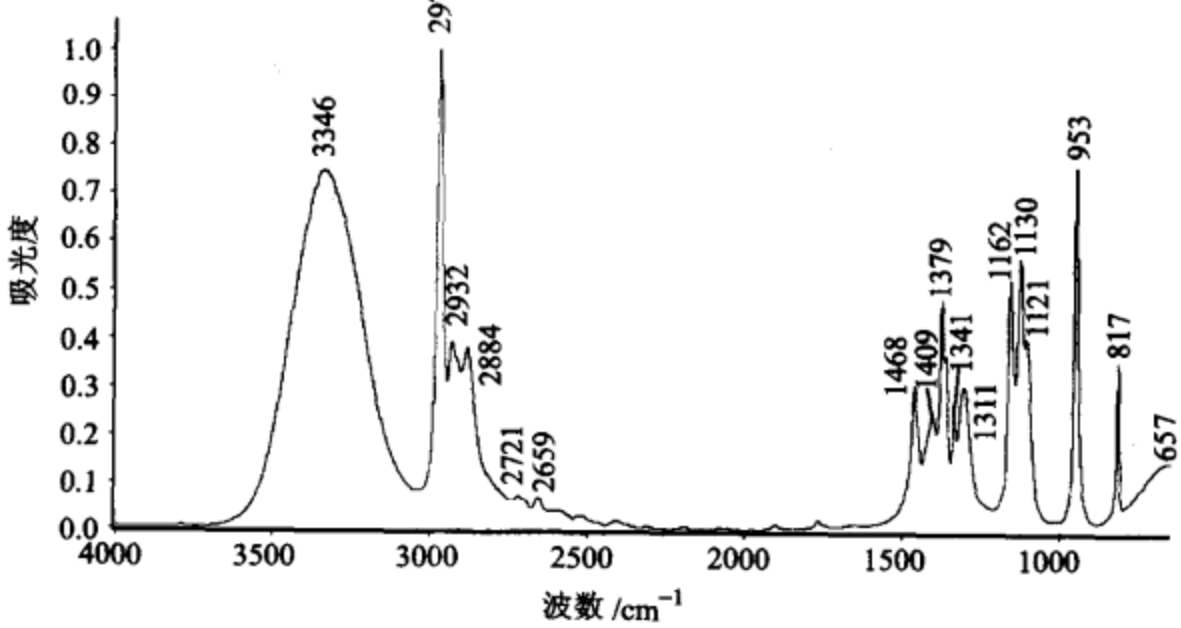

吸光度
波数 /cm⁻¹
3346
2970
2932
2884
2721
2659
1468
1409
1379
1341
1311
1162
1130
1121
953
817
657

图 2

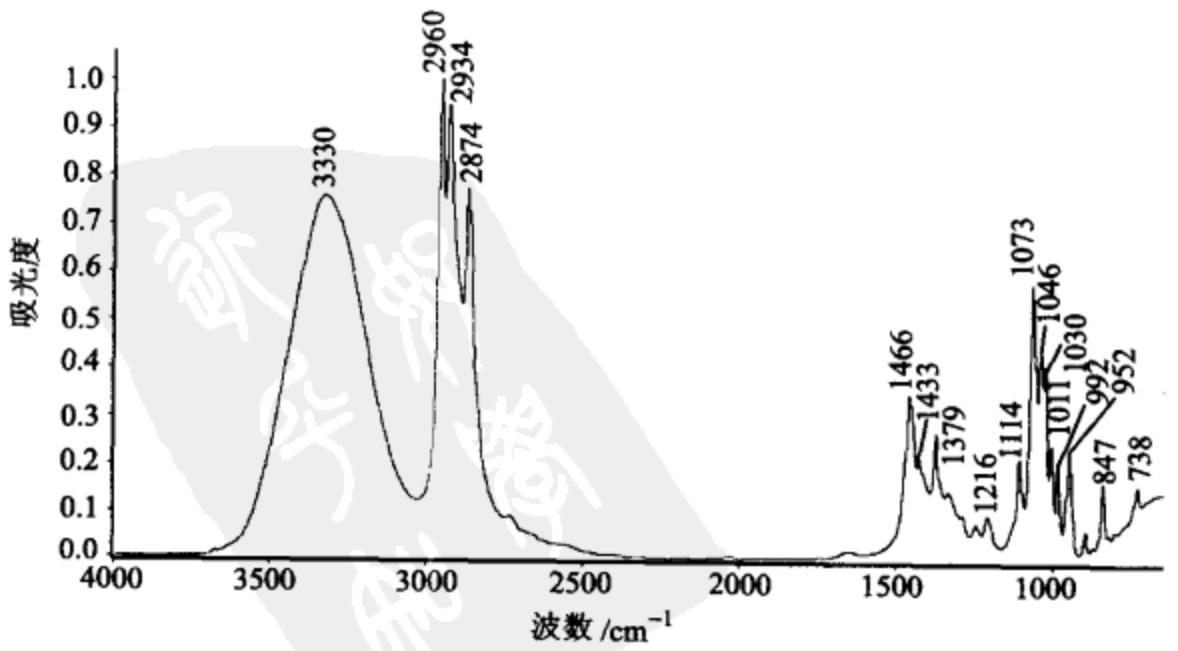

吸光度
波数 /cm⁻¹
3330
2960
2934
2874
1466
1433
1379
1216
1114
1073
1046
1030
1011
992
952
847
738

图 3

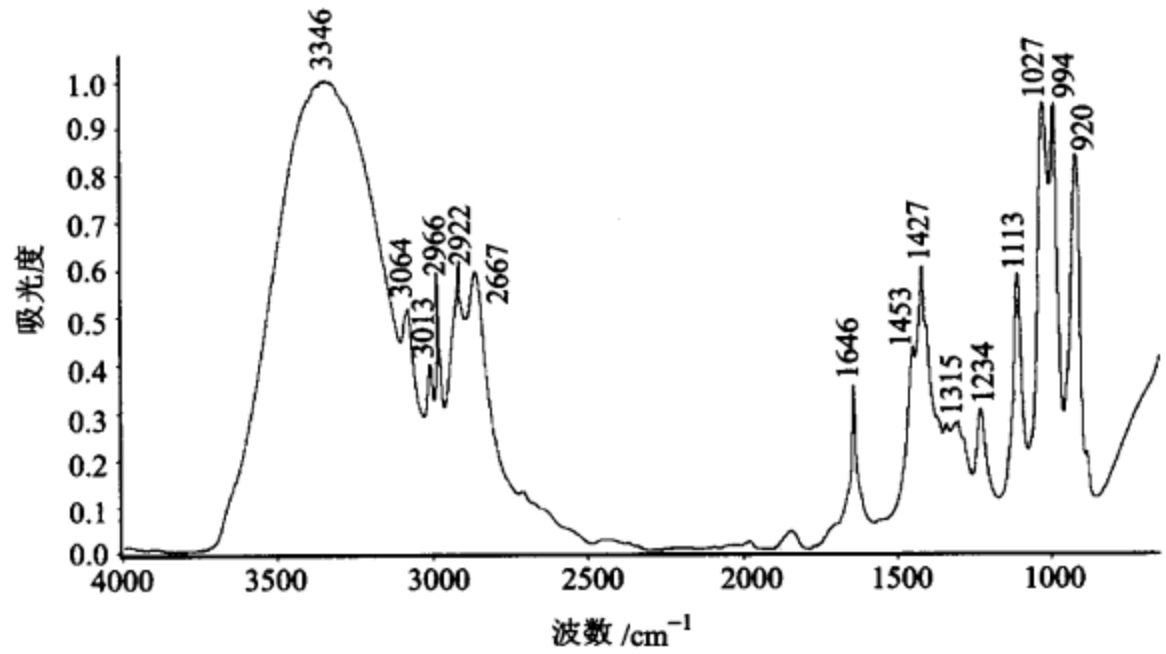


图 4

[**答案**] 图 1 是乙醚的红外图谱，图 2 是异丙醇的红外图谱，图 3 是正丁醇的红外图谱，图 4 是丙烯醇的红外图谱。乙醚图谱中有 1 123 cm^{-1} 的 C—O 伸缩振动吸收峰。异丙醇图谱中在 3 346 cm^{-1} 处有羟基的缔合峰，在 1 379 cm^{-1} 处有异丙基的裂分峰，在 1 130 cm^{-1} 处有 C—O 伸缩振动吸收峰。正丁醇图谱中，在 3 330 cm^{-1} 处有羟基的缔合峰，在 1 466 cm^{-1} 处有 CH_2 的弯曲振动吸收峰，在 1 379 cm^{-1} 处有 CH_3 的弯曲振动吸收峰，还在 1 073 cm^{-1} 处有 C—O 伸缩振动吸收峰。丙烯醇图谱中在 3 346 cm^{-1} 处有羟基的缔合峰，在 1 646 cm^{-1} 处有 C═C 伸缩振动吸收峰，在 1 113 cm^{-1} 处有 C—O 拉伸振动吸收峰。根据四张图谱主要吸收峰的差异可以区别它们。

[**考核内容**] 醚、正丁醇、异丙醇、烯醇在红外图谱上的区别。

习题 5-31 指出下面哪张红外光谱图是 3-羟基苯甲醛的？哪一张红外光谱图是苯丙酮的？阐明作出判断的理由。

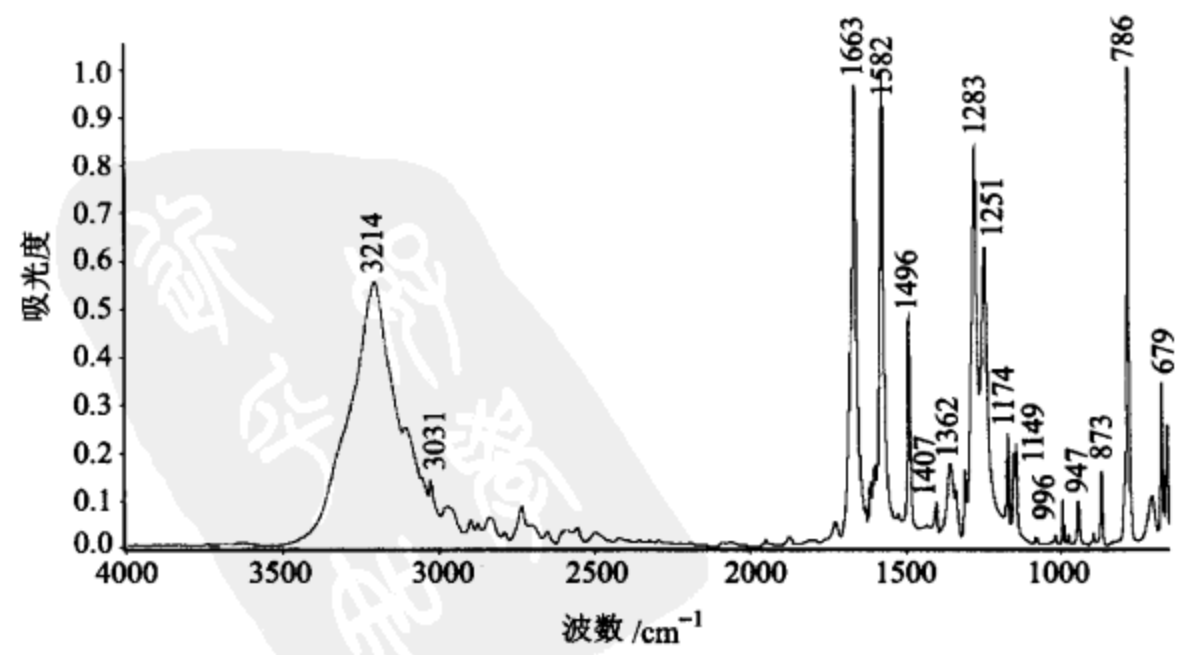


图 1

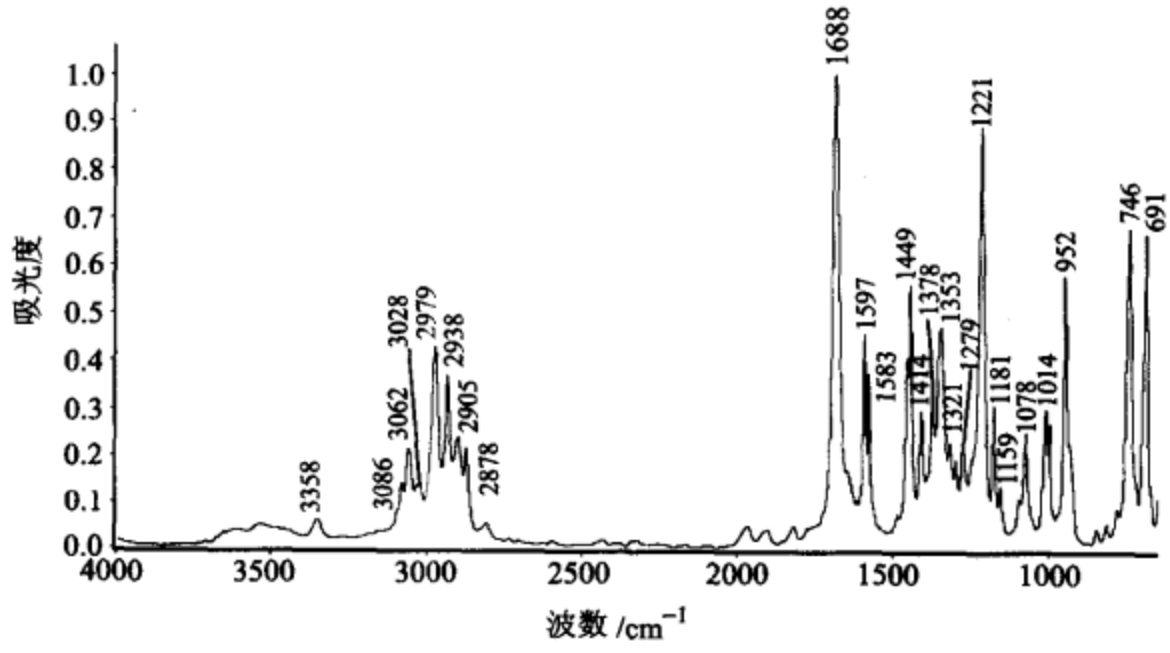


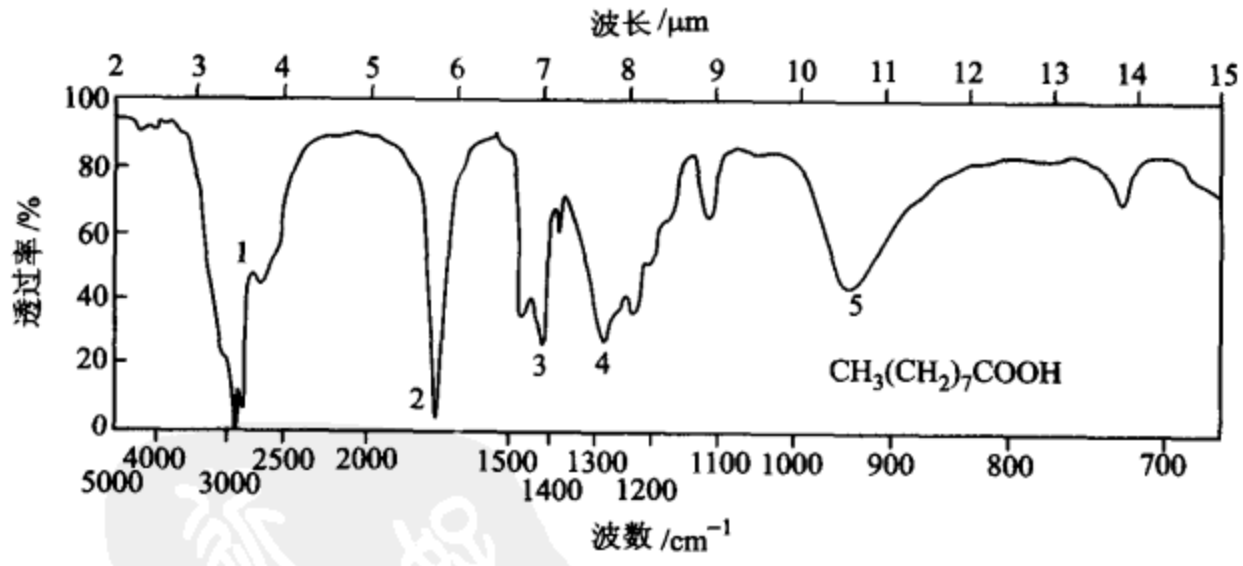
图 2

[答案] 图 1 是 3-羟基苯甲醛的红外光谱图，图 2 是苯丙酮的红外光谱图。因为在图 1 中既有羟基的缔合吸收峰(3 214 cm^{-1})，又有羰基的吸收峰(1 663 cm^{-1})，和 2 720 cm^{-1}附近醛基的特征吸收峰；而在图 2 中，无羟基的缔合吸收峰，，也无 2 720 cm^{-1}处的吸收峰，只有羰基的1 688 cm^{-1}处的吸收峰。

[考核内容] 羟基、醛基和酮羰基的红外特征吸收峰。

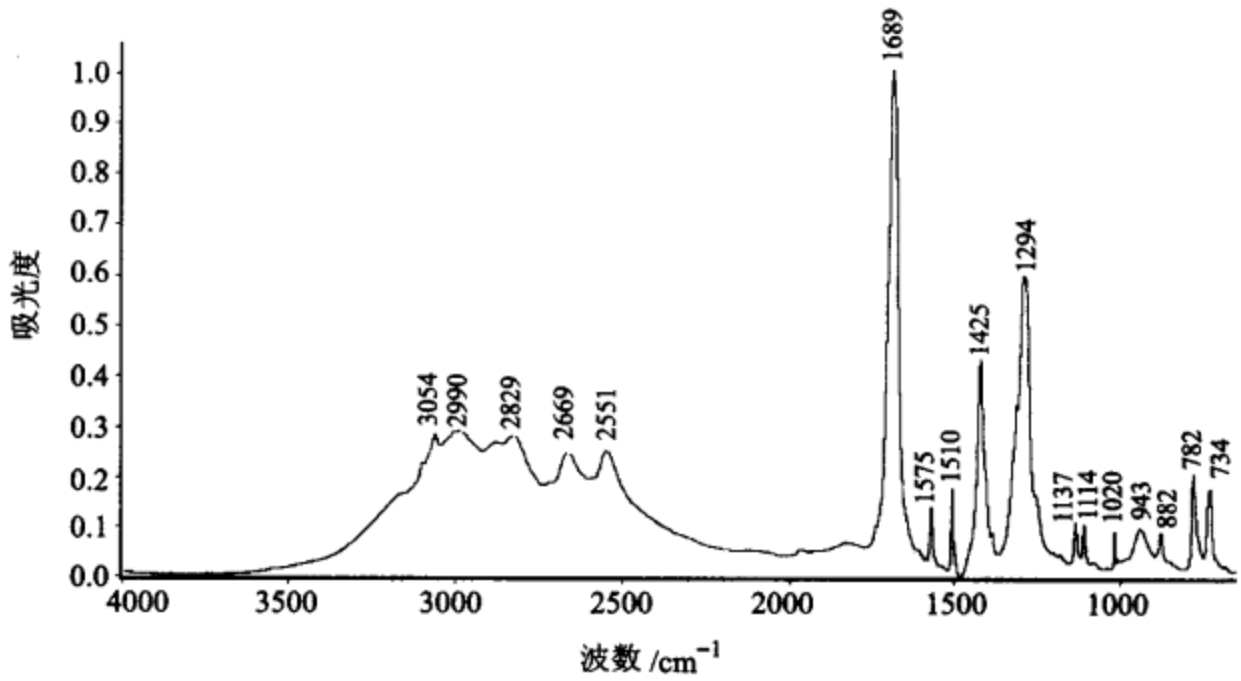
习题 5-32 查阅正壬酸的红外光谱图，并指出图中主要吸收峰的归属。

[答案] 正壬酸的红外光谱图及图中主要吸收峰的归属如下所示：



1 为 O—H 的伸缩振动，2 为 C═O 的伸缩振动，
3，5 为 O—H 的弯曲振动，4 为 C—O 的伸缩振动

习题 5-33 下图是对苯二甲酸的红外光谱图，请指出图中主要吸收峰的归属。



[答案] 在 2 551～3 054 cm^{-1}范围内有大的羟基缔合峰，在 1 689 cm^{-1}处有羰基吸收峰。

[考核内容] 羧酸红外光谱的特征。

习题 5-34 指出下面两张图谱哪一张代表顺丁烯二酸？哪一张代表反丁烯二酸？简单阐明理由。

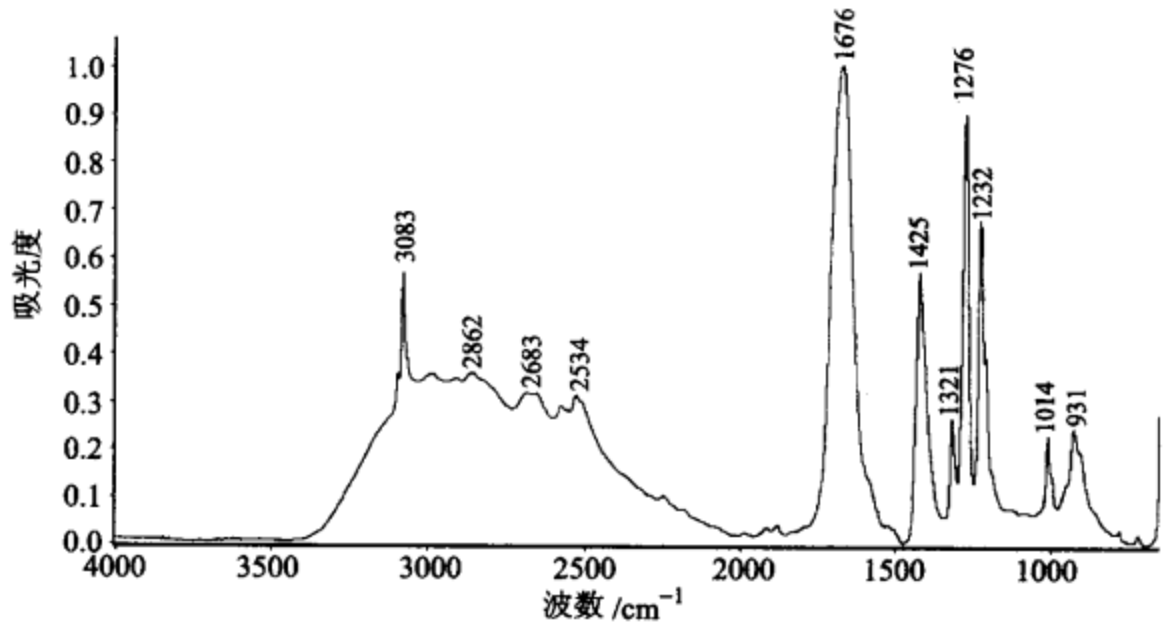


图 1

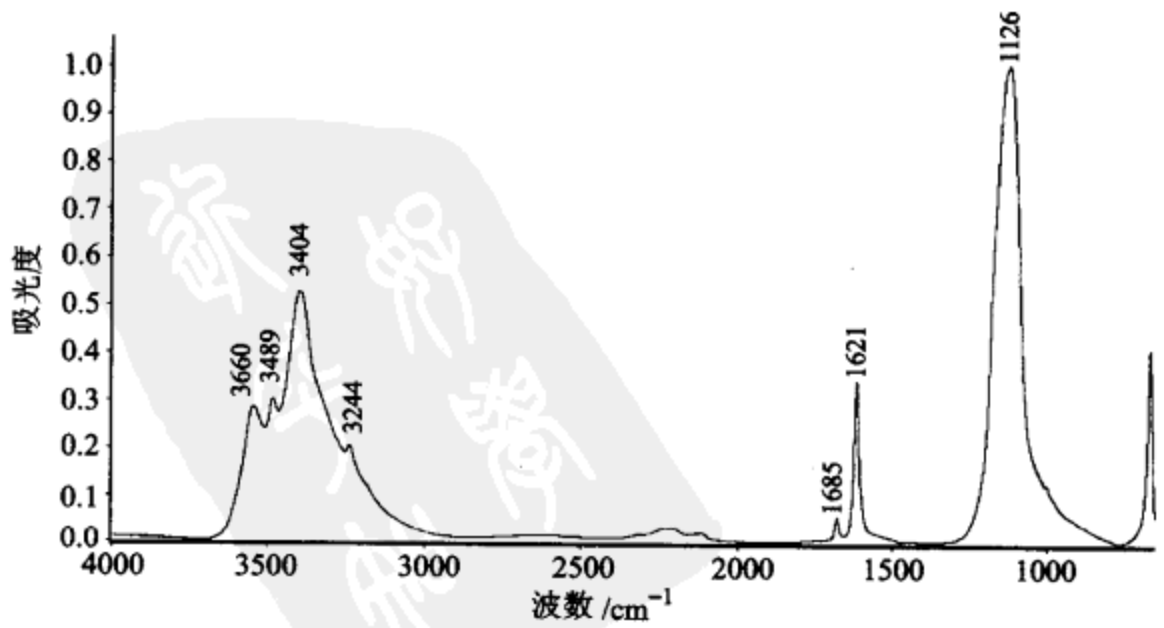


图 2

[答案] 图 1 是反丁烯二酸的红外光谱图，图 2 是顺丁烯二酸的红外光谱图。因为在图 1 中，在 900～1 000 cm^{-1} 区内有一个反式烯烃的特征吸收峰(931 cm^{-1})，而在图 2 中没有，这是烯烃顺反异构体的主要区别。

[考核内容] 烯烃顺反异构体在红外光谱图上的区别。

习题 5-35 对甲苯甲腈的红外吸收光谱的数据为：σ/cm^{-1} = 3 030(弱)，2 920(弱)，2 217(中)，1 607(强)，1 508(强)，1 450(弱)，817(强)。请指出上述各峰的归属。

[答案] 3 030 cm^{-1} 处为苯环的 C—H 拉伸振动吸收峰，2 920 cm^{-1} 处为 CH_3 的 C—H 拉伸振动吸收峰。2 217 cm^{-1} 处为 C≡N 的拉伸振动吸收峰，1 607 cm^{-1}，1 508 cm^{-1}，1 450 cm^{-1} 处为苯环 C═C 拉伸振动吸收峰。817 cm^{-1} 处为 1,4-二取代苯的 C—H 弯曲振动吸收峰。

[考核内容] (1) 对二取代苯的红外特征吸收峰；(2) —C≡N 的红外特征吸收峰。

习题 5-36 下面是乙酸乙酯、3-氯丙酰氯、己内酰胺的红外光谱图。请指出每张图谱所代表的化合物名称，并指出各图谱中主要吸收峰的归属。

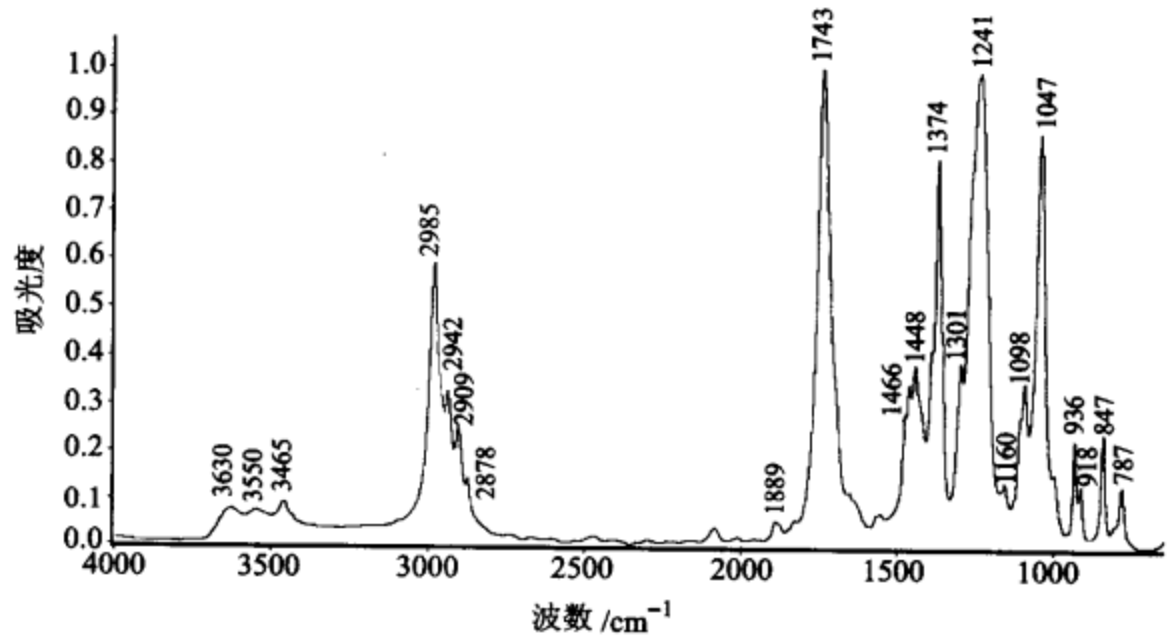


图 1

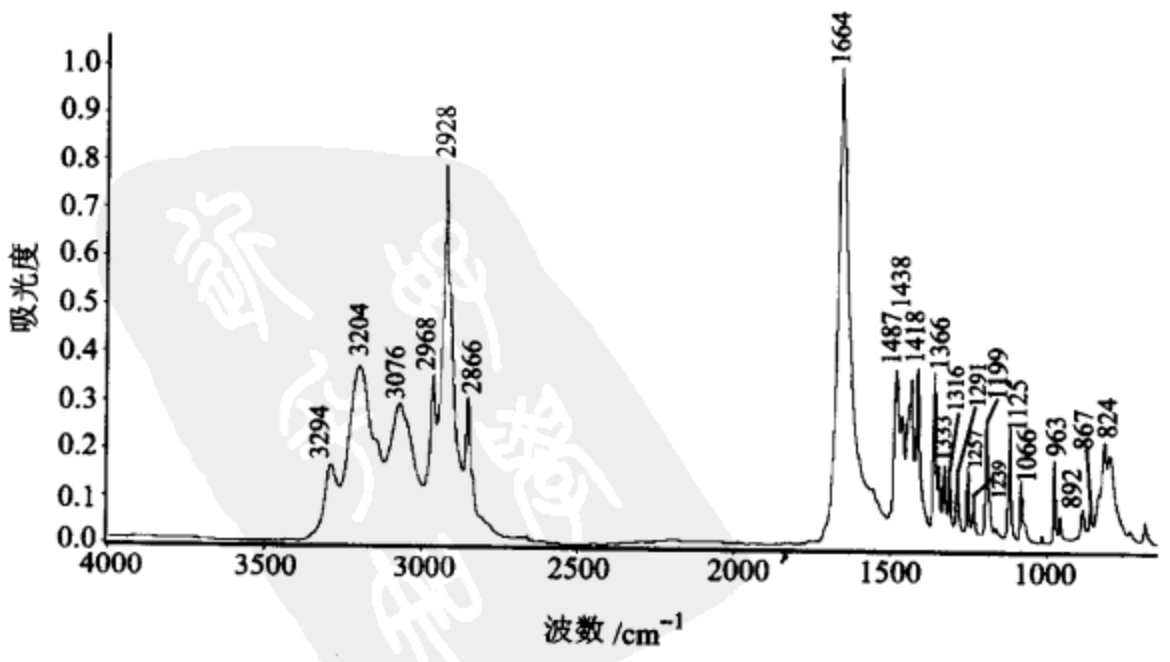


图 2

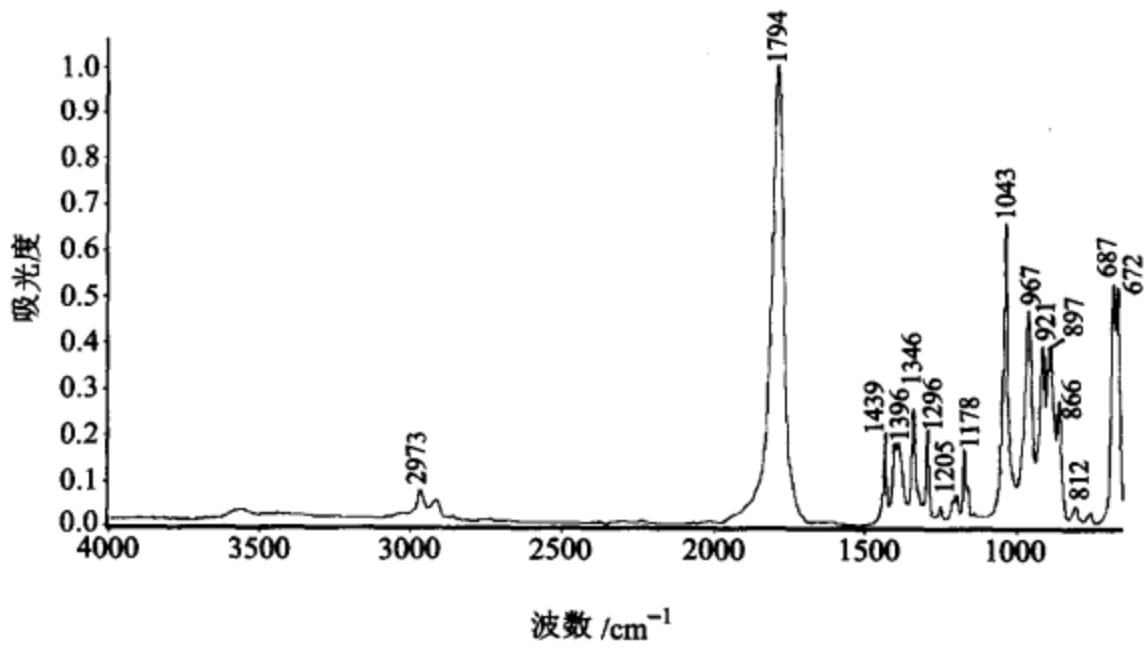
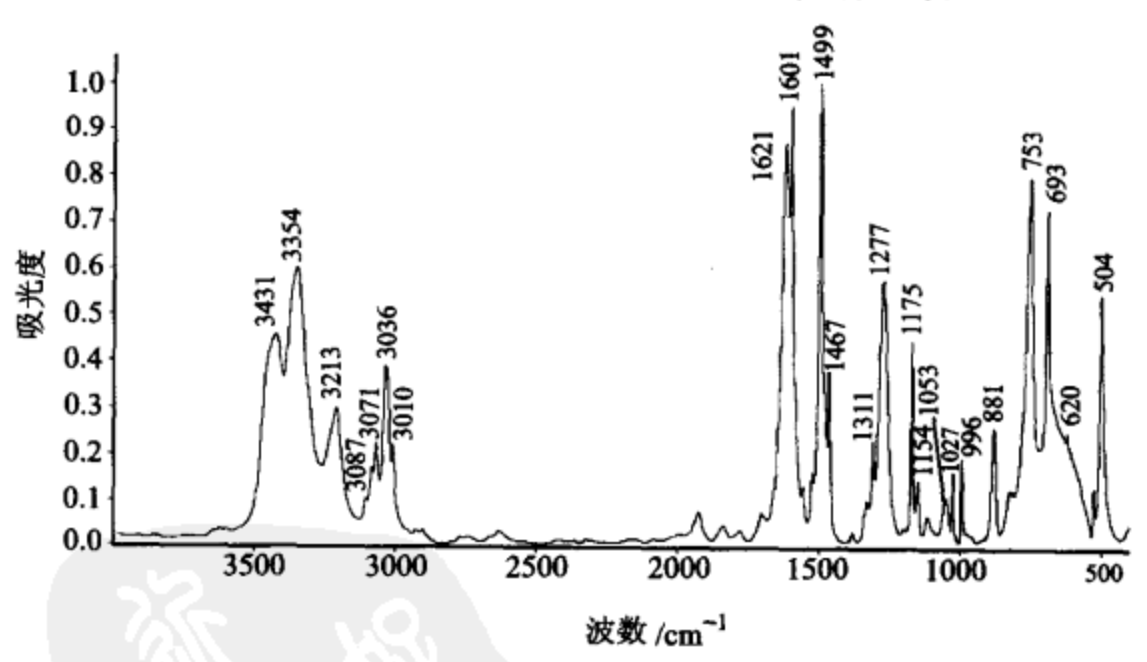


图 3

[答案]　图 1 是乙酸乙酯的红外光谱图，图 2 是己内酰胺的红外光谱图，图 3 是 3－氯丙酰氯的红外光谱图。判别的主要依据是羰基的吸收峰位置不同。酰胺的羰基吸收峰通常在 1 690～1 650 cm^{-1}范围内，图 2 的羰基吸收峰在 1 661 cm^{-1}处，所以是己内酰胺的红外图谱。酯羰基的吸收峰在 1 735 cm^{-1}附近，图 1 的羰基吸收峰在 1 743 cm^{-1}处，所以是乙酸乙酯的红外图谱。酰氯羰基的吸收峰在 1 800 cm^{-1}附近，图 3 的羰基吸收峰在 1 794 cm^{-1}处，所以是 3－氯丙酰氯的红外光谱图。

[考核内容]　在红外图谱中各类羰基化合物的羰基吸收峰的位置。

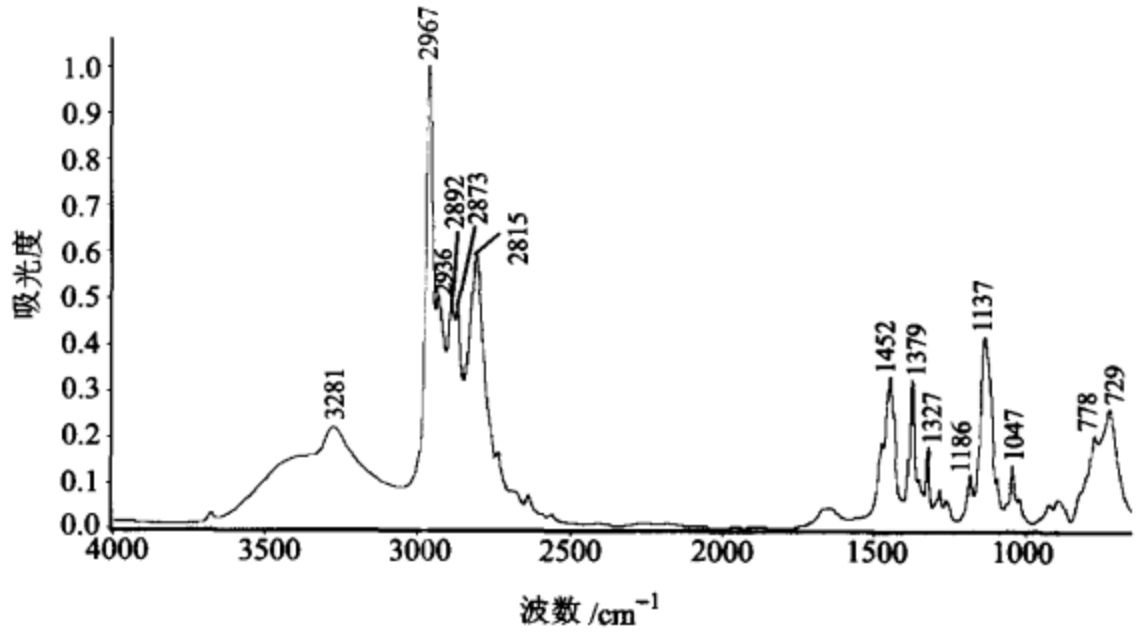
习题 5－37　下面是苯胺的红外光谱图，请指出图中主要吸收峰的归属。



[答案]　苯胺是一级胺，应在 3 490～3 400 cm^{-1}（缔合向低波数位移不超过 100 cm^{-1}）有两个 N—H 伸缩振动吸收峰，本红外光谱图中在 3 431 cm^{-1}，3 354 cm^{-1}处有两个吸收峰，符合上述特征。一级胺在 1 650～1 590 cm^{-1}处还应有 N—H 弯曲振动吸收峰，本红外图谱在 1 621 cm^{-1}有强吸收峰，符合上述特征。此外，图中还有苯环的 1 601 cm^{-1}，1 499 cm^{-1}的特征吸收峰和一取代苯的 763 cm^{-1}和 693 cm^{-1}的特征吸收峰。

[考核内容]　芳香一级胺红外光谱的主要特征。

习题 5－38　下面是二乙胺的红外光谱图，请指出图中主要吸收峰的归属。



[答案]　二乙胺是二级胺。在 3 281 cm^{-1} 有 N—H 的伸缩振动吸收峰，在 729 cm^{-1} 有 N—H 的弯曲振动吸收峰。

[考核内容]　二级胺的红外特征吸收峰。

习题 5-39　为什么丙二酸和丁二酸的羰基都有两个吸收峰？

$HOOCCH_2COOH$　　$\sigma_{C=O}$ 1 740 cm^{-1}　1 710 cm^{-1}

$HOOCCH_2CH_2COOH$　　$\sigma_{C=O}$ 1 780 cm^{-1}　1 700 cm^{-1}

[答案]　两个振动频率很接近的邻近基团会产生相互作用而使谱线一分为二，一个高于正常频率，一个低于正常频率，这种基团间的相互作用称为振动偶合。丙二酸和丁二酸的羰基都有两个吸收峰是因为发生了振动的偶合。

[考核内容]　振动偶合。

习题 5-40　已知苯甲酰卤羰基的基频是 1 774 cm^{-1}，碳碳弯曲振动的频率是 880～860 cm^{-1}，为什么在图谱上却出现了 1 773 cm^{-1} 和 1 736 cm^{-1} 两个羰基的吸收峰？

[答案]　因为苯甲酰卤是芳香酰卤，芳香酰卤在 1 785～1 765 cm^{-1} 区域有两个强的吸收峰，波数较高的是 C═O 的伸缩振动吸收峰。波数较低的是芳环与 C═O 之间的 C—C 伸缩振动的弱倍频峰，该倍频峰处于强峰附近而被强化。所以苯甲酰卤在图谱上有两个羰基的吸收峰。

[考核内容]　Fermi 共振。

习题 5-41　游离羧酸 C═O 的吸收频率为 1 760 cm^{-1} 左右，而羧酸二聚体的 C═O 吸收频率为 1 700 cm^{-1} 左右，试阐明理由。

[答案]　二聚体中的 C═O 因形成氢键而使键的力常数减弱，所以吸收频率从 1 760 cm^{-1} 变为 1 700 cm^{-1}。

[考核内容]　力常数和吸收频率的关系。

习题 5-42　对各类化合物重要官能团的特征吸收峰的情况进行归纳总结，然后完成下面的表格。

化合物类型	重要官能团	吸收峰频率/cm^{-1}	吸收强度

[答案]

表 1 烃类化合物的特征吸收峰

吸收峰 / 振动 / 化合物	C—H 拉伸（或伸缩）	C═C，C≡C，C═C—C═C 苯环（拉伸或伸缩）	C—H 弯曲
烷烃	2 960～2 850 cm^{-1}		—CH_2—，1 460 cm^{-1} —CH_3，1 380 cm^{-1} 异丙基，两个等强度的峰 三级丁基，两个不等强度的峰
烯烃		1 680～1 620 cm^{-1}（强）	1 000～800 cm^{-1}
	>3 000 cm^{-1}（中）	$RCH═CH_2$ 1 645 cm^{-1}（中）	910～905 cm^{-1}（强） 995～985 cm^{-1}（强）
	3 100～3 010 cm^{-1}	$R_2C═CH_2$ 1 653 cm^{-1}（中） 顺 RCH═CHR 1 650 cm^{-1}（中） 反 RCH═CHR 1 675 cm^{-1}（弱）	895～885 cm^{-1}（强） 730～650 cm^{-1}（弱且宽） 980～965 cm^{-1}（强）
		三取代 1 680 cm^{-1}（中-弱）	840～790 cm^{-1}（强）
	四取代 无	四取代 1 670 cm^{-1}（弱-无）	无
共轭烯烃	与烯烃同	向底波数位移，变宽	与烯烃同
炔烃	3 310～3 300 cm^{-1} 较强	一取代 2 140～2 100 cm^{-1}（弱） 非对称二取代 2 260～2 190 cm^{-1}（弱） 对称 无	700～600 cm^{-1}（强）
芳烃	3 110～3 010 cm^{-1}（中）	1 600 cm^{-1}（中） 1 580 cm^{-1}（弱） 1 500 cm^{-1}（强） 1 450 cm^{-1}（弱-无）	670 cm^{-1}（弱） 倍频 2 000～1 650 cm^{-1}
取代芳烃	同芳烃	同芳烃	一取代 770～730 cm^{-1}， 710～690 cm^{-1}（强） 二取代 邻：770～735 cm^{-1}（强） 间：810～750 cm^{-1}（强） 710～690 cm^{-1}（中） 对：833～810 cm^{-1}（强） 泛频 2 000～1 660 cm^{-1}

表 2 官能团化合物的特征吸收峰

类 别	键和官能团	拉 伸	说 明
R—X	C—F	1 350～1 100 cm^{-1}（强）	不明显
	C—Cl	750～700 cm^{-1}（中）	
	C—Br	700～500 cm^{-1}（中）	
	C—I	610～685 cm^{-1}（中）	

续表

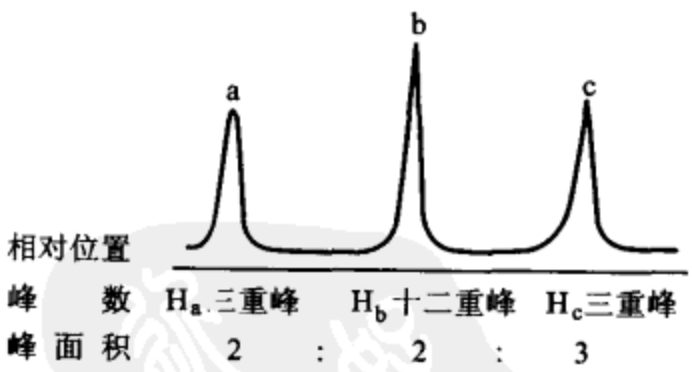
类　别	键和官能团	拉　伸	说　明
醇、酚、醚	—OH	游离　3 650～3 500 cm^{-1} 缔合 3 400～3 200 cm^{-1}(宽峰)	
	C—O	1 200～1 000 cm^{-1}	不特征
醛、酮	C═O R—CHO	1 750～1 680 cm^{-1} 2 720 cm^{-1}	
羧酸	C═O	1 770～1 750 cm^{-1}(缔合时在 1 710 cm^{-1})	
	OH	气相在 3 550 cm^{-1},液固缔合时在 3 000～2 500 cm^{-1}(宽峰)	
酰卤	C═O	1 800 cm^{-1}	
酸酐	C═O	1 860～1 800 cm^{-1}　1 800～1 750 cm^{-1}	
酯	C═O	1 735 cm^{-1}	
酰胺	C═O NH_2	1 690～1 650 cm^{-1} 3 520,3 380 cm^{-1}(游离)缔合降低 100	
腈	C≡N	2 260～2 210 cm^{-1}	
胺	RNH_2　NH_2 R_2NH　NH	3 500～3 400 cm^{-1}(游离)缔合降低 100 3 500～3 300 cm^{-1}(游离)缔合降低 100	

[考核内容]　各类化合物的红外特征吸收峰。

习题 5-43　用草图表示 $CH_3CH_2CH_2NO_2$ 的三类质子在核磁共振图谱中的相对位置,并简单阐明理由。

[答案]

$$\overset{\delta\delta\delta+}{CH_3}\overset{c}{\text{---}}\overset{\delta\delta-}{CH_2}\overset{b}{\text{---}}\overset{\delta+}{CH_2}\overset{a}{\text{---}}NO_2$$

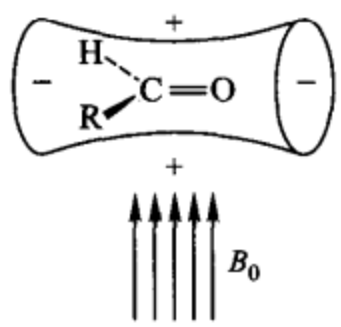


H_a,H_b,H_c 三类质子在核磁共振谱中的相对位置如上图所示。在硝基丙烷中,NO_2 具有吸电子诱导效应,它能减少 H_a,H_b 和 H_c 周围的电子云密度,使质子氢向低场移动。由于诱导效应迅速减弱,所以不同的氢向低场移动的程度是不同的。与 NO_2 相距最近的 H_a 受影响最大,H_b 其次,距离最远的 H_c 受影响最小,所以 H_a 的吸收峰在最低场,H_b 适中,H_c 在最高场。

[考核内容]　电子效应对化合物 ^1H-NMR 谱的影响。

习题 5-44　在核磁共振图中,醛基上的 H 的处于低场还是高场? 为什么?

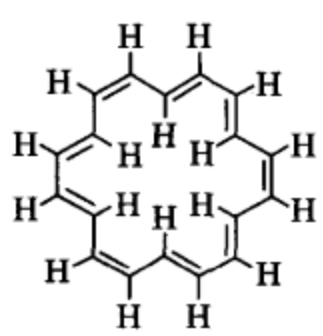
[答案]　醛基上的氢处于低场，其化学位移值大约在 $\delta_{8\sim10}$。



这是因为醛基上的氢正好处于去屏蔽区（如上图所示），所以化学位移在低场。

[考核内容]　羰基的磁各向异性效应。

习题 5-45　写出下面化合物的学名。该化合物是否有芳香性？用简便的方法予以证明。

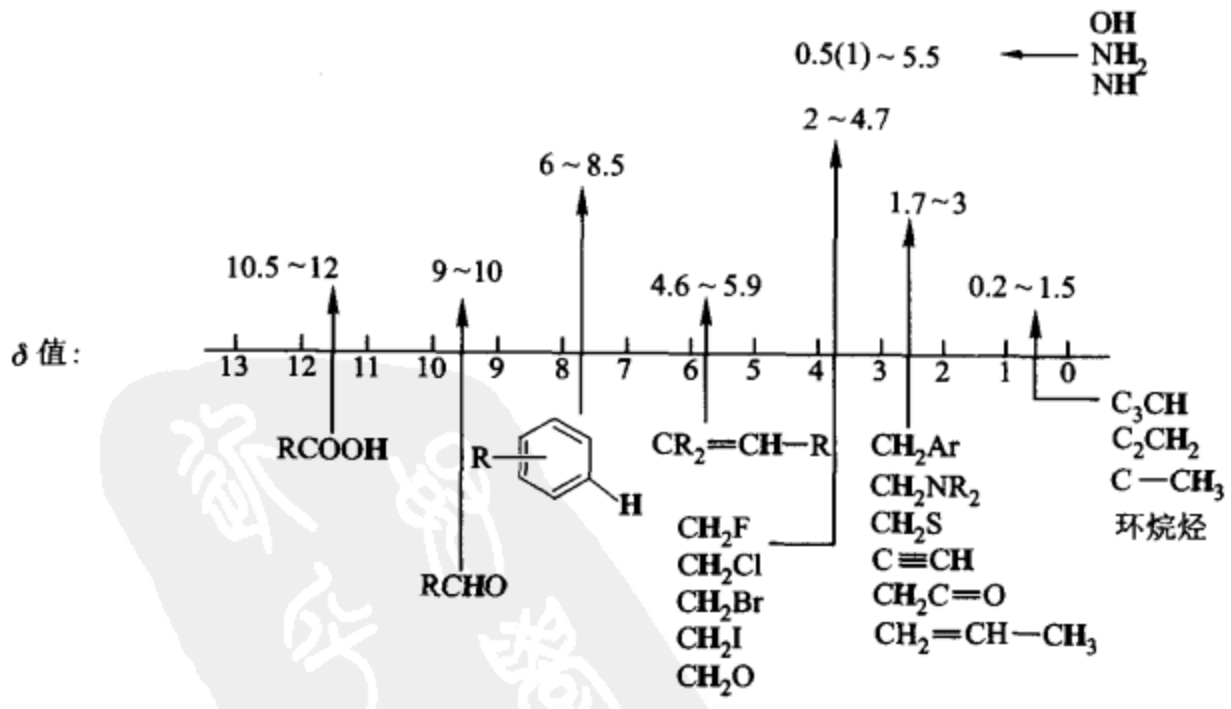


[答案]　该化合物的名称是[18]轮烯，具有芳香性。^{1}H-NMR 表明其环内氢的化学位移的 δ 值为 −2.99，而环外氢的 δ 值为 9.28。这与芳香性的特征相符。

[考核内容]　(1) 轮烯的命名；(2) 芳香化合物 ^{1}H-NMR 谱的特点。

习题 5-46　请将教材中的表 5-15 改为图示形式。

[答案]



特征质子的化学位移值

[考核内容]　特征质子的化学位移。

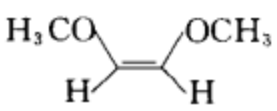
习题 5-47　烯氢的化学位移也可以用下面的公式来近似估算：

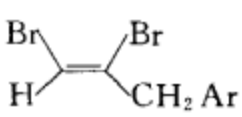
$$\delta_{C-C-H}=5.25+Z_{同}+Z_{顺}+Z_{反}$$

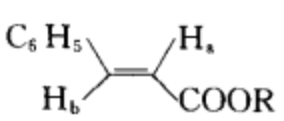
下表列出了一些取代基对烯氢化学位移的影响值。

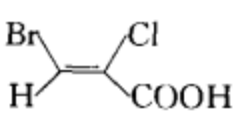
取代基(A—)	$Z_{同}$	$Z_{顺}$	$Z_{反}$	取代基(A—)	$Z_{同}$	$Z_{顺}$	$Z_{反}$
R—	0.44	−0.26	−0.29	RCOO—	2.09	−0.40	−0.67
—C=C—	0.98	−0.04	−0.21	OHC—	1.03	0.97	1.21
—C≡C—	0.50	0.35	0.10	RCO—	1.10	1.13	0.81
Ar—	1.35	0.37	−0.10	HOOC—	1.00	1.35	0.74
$ArCH_2$—	1.05	−0.29	−0.32	ROOC—	0.84	1.15	0.56
F—	1.03	−0.89	−1.19	ClCO—	1.10	1.41	0.19
Cl—	1.00	0.19	0.03	>NCO—	1.37	0.93	0.35
Br—	1.04	0.40	0.55	R_2N—	0.69	−1.19	−1.31
I—	1.14	0.81	0.88	$>NCH_2$—	0.66	−0.05	−0.23
RO—	1.38	−1.06	−1.28	NC—	0.23	0.78	0.58

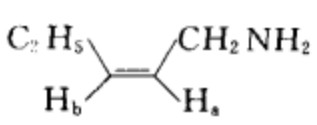
请应用公式和表中的数据计算下列化合物中烯氢的化学位移值。

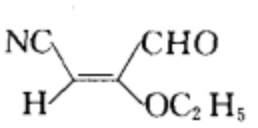
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

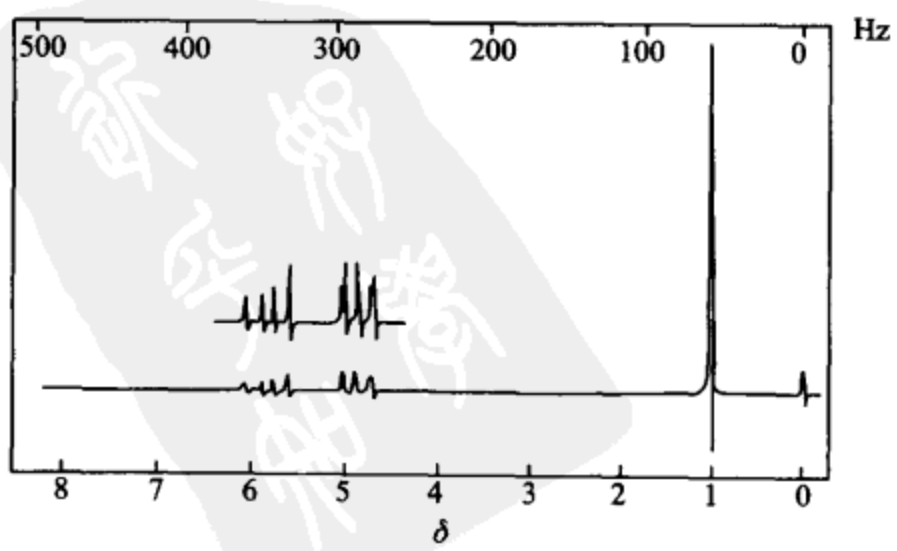
[答案] (i) $\delta_H=5.35$　(ii) $\delta_H=6.55$　(iii) $\delta_{H_a}=6.46$　$\delta_{H_b}=7.75$

(iv) $\delta_H=7.67$　(v) $\delta_{H_a}=5.62$，$\delta_{H_b}=5.46$　(vi) $\delta_H=5.63$

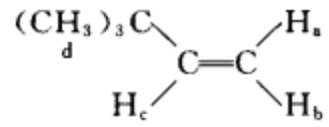
[考核内容] 用公式近似估算烯 H 的化学位移值。

习题 5-48 查阅和分析 3,3-二甲基-1-丁烯的核磁共振氢谱，指出该化合物中有几组峰？请按化学位移值由大到小的次序排列，并阐明理由。

[答案] 3,3-二甲基-1-丁烯的核磁共振氢谱如下所示：



该化合物的核磁共振谱中有四组吸收峰。



9 个 H_d 处于 $\delta=1$ 处，为单峰。根据烯氢化学位移的估算公式可以推测：

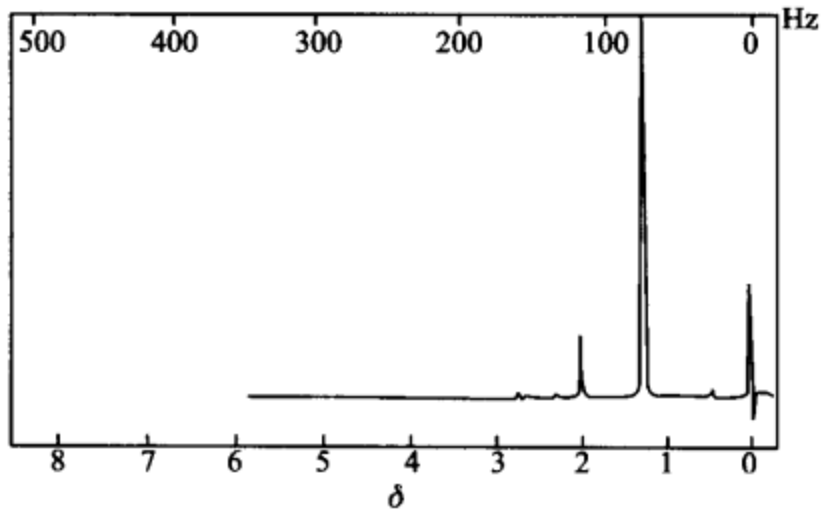
$$\delta_{H_a} \approx 5.25-0.26=4.99$$
$$\delta_{H_b} \approx 5.25-0.29=4.96$$
$$\delta_{H_c} \approx 5.25+0.44=5.69$$

所以四种氢的化学位移值由大至小的排序为 δ_{H_c}，δ_{H_a}，δ_{H_b}，δ_{H_d}。

[考核内容] (1) 化合物氢谱的查阅；(2) 化合物氢谱的简单分析。

习题 5-49 查阅和分析 3,3-二甲基-1-丁炔的核磁共振谱，指出该化合物中有几组峰？请按化学位移值由大到小的次序排列，并阐明理由。

[答案] 3,3-二甲基-1-丁炔的核磁共振谱如下所示：



该化合物的核磁共振谱中有两个吸收峰，炔基氢在 $\delta=2$ 左右，9 个甲基上的氢在 $\delta=1$ 左右。这是因为炔基对炔基氢和甲基氢的化学位移都有影响，但影响大小不同。炔基氢直接连在三键碳上，影响较大。离炔基较远的甲基氢影响较小。

[考核内容] 电子效应对 H 化学位移的影响。

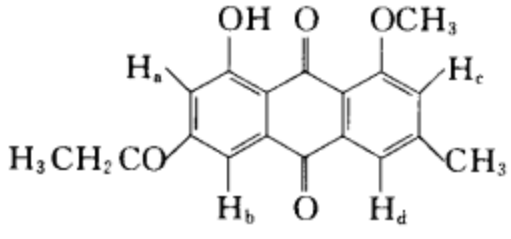
习题 5-50 芳环氢的化学位移也可以用经验公式 $\delta=7.27-\sum S$ 来进行估算。$\sum S$ 表示所有取代基对芳氢化学位移的影响。下表列出了取代基对苯基芳氢影响的 S 值。

取代基	$S_{邻}$	$S_{间}$	$S_{对}$	取代基	$S_{邻}$	$S_{间}$	$S_{对}$
CH_3—	0.17	0.09	0.18	F—	0.30	0.02	0.22
CH_3CH_2—	0.15	0.06	0.18	Cl—	−0.02	−0.06	0.04
$(CH_3)_2CH$—	0.14	0.09	0.18	Br—	−0.22	−0.13	0.03
$(CH_3)_3C$—	−0.01	−0.10	0.24	I—	−0.40	−0.26	0.03
RCH═CH—	−0.13	−0.03	−0.13	HO—	0.50	0.14	0.4
$HOCH_2$—	0.1	0.1	0.1	CH_3O—	0.43	0.09	0.37
Cl_3C—	−0.8	−0.2	−0.2	OHC—	−0.58	−0.21	−0.27

续表

取代基	$S_{邻}$	$S_{间}$	$S_{对}$	取代基	$S_{邻}$	$S_{间}$	$S_{对}$
—$COCH_3$	−0.64	−0.09	−0.30	NC—	−0.27	−0.11	−0.3
HOOC—	−0.8	−0.14	−0.2	O_2N—	−0.95	−0.17	−0.33
—COCl	−0.83	−0.16	−0.3	H_2N—	0.75	0.24	0.63
CH_3OOC—	−0.74	−0.07	−0.20	$(CH_3)_2N$—	0.60	0.10	0.62
CH_3COO—	0.21	0.02		CH_3CONH—	−0.31	−0.06	

请应用公式和表中的数据计算下面化合物芳环氢的化学位移值。



[答案]　分子中有四个环上氢，它们的化学位移值估算如下：

$\delta_{H_a}=7.27-0.43-0.17-(-0.09)-(-0.3)=7.06$　（实测 7.10）

$\delta_{H_b}=7.27-0.17-(-0.64)-(-0.09)-0.37=7.46$　（实测 7.65）

$\delta_{H_c}=7.27-0.43-(-0.64)-(-0.09)-0.4=7.17$　（实测 7.30）

$\delta_{H_d}=7.27-0.50-0.43-(-0.09)-(-0.3)=6.73$　（实测 6.70）

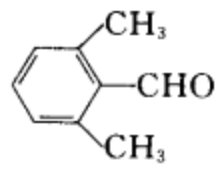
[考核内容]　芳环上氢化学位移的估算。

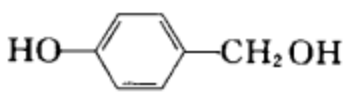
习题 5-51　分别将下列每个化合物中的质子按化学位移值由大到小的次序排列成序。

(i) CH_3CH_2CHO　　(ii) $ClCH_2COOH$

(iii) F_2CHCH_2Cl　　(iv) $CH_3COOCH_2CH_3$

(v) $(CH_3)_2CHCH_2Br$　　(vi) $CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$

(vii) 

(viii) 

[答案]

(i) $\underset{c}{CH_3}-\underset{b}{CH_2}-\underset{a}{CHO}$　　化学位移值由大到小的排序为：$H_a>H_b>H_c$

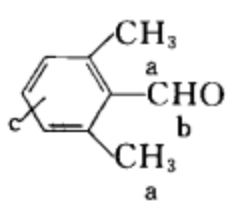
(ii) $\underset{b}{Cl-CH_2}-\underset{a}{COOH}$　　$H_a>H_b$

(iii) $\underset{b}{F_2CH}-\underset{a}{CH_2Cl}$　　$H_b>H_a$

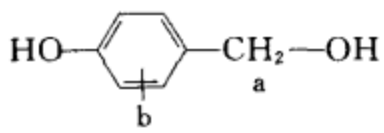
(iv) $\underset{c}{CH_3}-\underset{b}{COOCH_2}-\underset{a}{CH_3}$　　$H_b>H_c>H_a$

(v) $\underset{c}{(CH_3)_2CH}-\underset{a}{CH_2Br}$　　$H_a>H_b>H_c$

(vi) $\underset{d}{CH_3}\underset{c}{CH_2}\underset{b}{S}\underset{a}{CH_2}-CH_2-OH$　　$H_a>H_b>H_c>H_d$　HO 氢不定

(vii) 

　　$H_b>H_c>H_a$

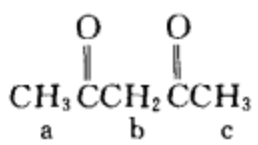
(viii)  　　$H_b > H_a$　羟基氢不定

[考核内容] 电子效应对化学位移值的影响。

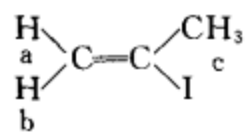
习题 5-52　下列化合物中，哪些质子可以互相偶合？

(i) $\underset{a}{(CH_3)_3}\underset{b}{C}\underset{c}{H(CH_3)_2}$

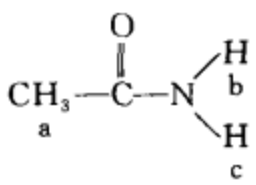
(ii) $\underset{a}{CH_3}\underset{b}{CBr_2}\underset{c}{CH_2}\underset{c}{CH_3}$

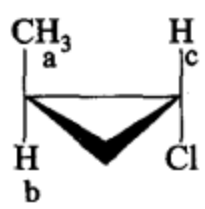
(iii) 

(iv) $\underset{a}{CH_3}\underset{b}{COO}\underset{c}{CH(CH_3)_2}$

(v) 

(vi) $\underset{a}{ClCH_2}\underset{b}{CHCl}\underset{a}{CH_2Cl}$

(vii) 

(viii) 

[答案] (i) H_b 与 H_c 可以互相偶合　　(ii) H_b 与 H_c 可以互相偶合

(iii) H_a，H_b，H_c 均不偶合　　(iv) H_b 与 H_c 可以互相偶合

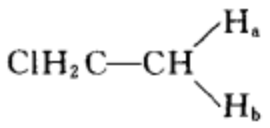
(v) H_a 与 H_b 可以互相偶合　H_a 与 H_c 可以互相偶合　H_b 与 H_c 可以互相偶合

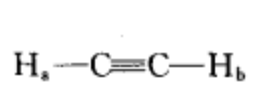
(vi) H_a 与 H_b 可以互相偶合　　(vii) H_b 与 H_c 之间可以互相偶合

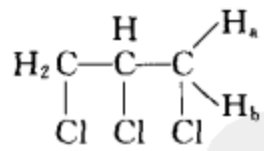
(viii) H_a 与 H_b 可以互相偶合　H_b 与 H_c 可以互相偶合

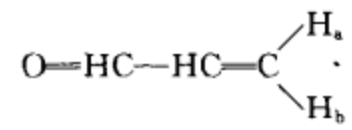
[考核内容] 判别哪些质子之间可以互相偶合裂分。

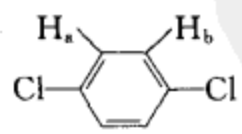
习题 5-53　下列化合物中的 H_a 与 H_b 哪些是磁不等价的？

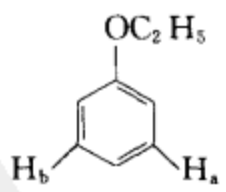
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

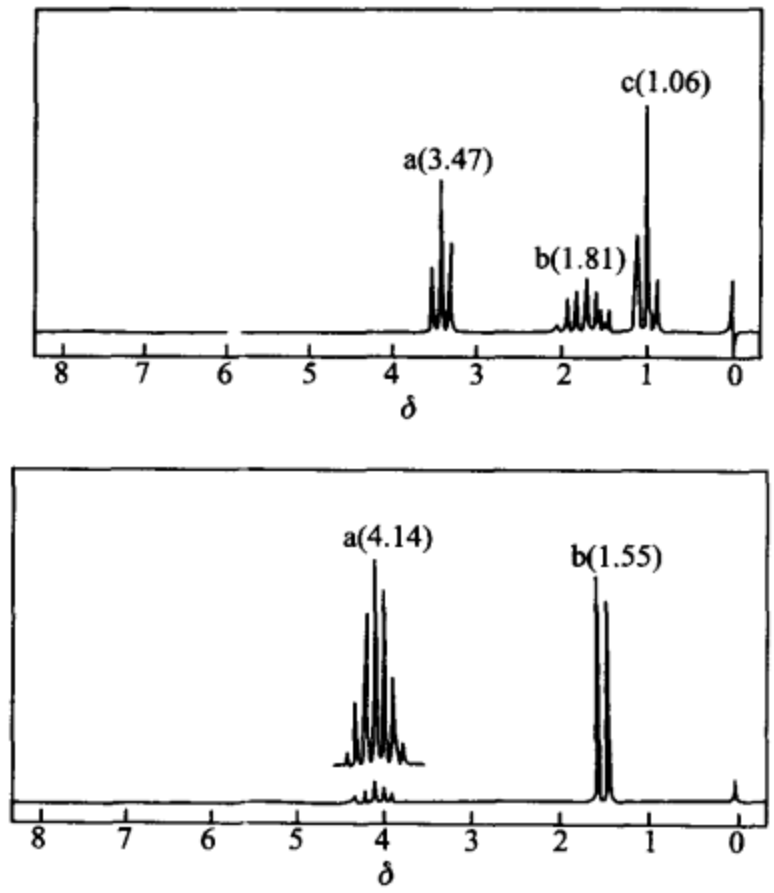
(v) 

(vi) 

[答案] (i)(ii)磁等价　　(iii)，(iv)，(v)，(vi)磁不等价。

[考核内容] 磁等价的概念。

习题 5-54　请指出下面两种图谱中哪一张是 1-氯丙烷的核磁共振谱？哪一张是 2-氯丙烷的核磁共振谱？判别图谱中各组峰的归属和提出判别的依据。

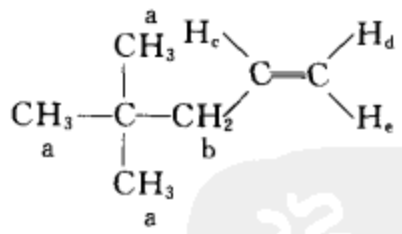


[答案] 上图是 1－氯丙烷，下图是 2－氯丙烷。因为在 $\underset{c}{CH_3}—\underset{b}{CH_2}—\underset{a}{CH_2}—Cl$ 中，应有 H_a，H_b，H_c 三组峰，根据裂分规律，H_a 为三重峰，H_b 为十二重峰，H_c 为三重峰。化学位移值为 $H_a > H_b > H_c$，与上图情况相符。在 $\underset{b}{CH_3}—\underset{a}{\underset{|}{CH}}—\underset{b}{CH_3}$（$Cl$ 连在 CH 上）中，只有 H_a、H_b 两组峰，根据偶合裂分规律，H_a 应为七重峰，H_b 应为二重峰，化学位移值 $H_a > H_b$，这与下图情况相符。

[考核内容] 图谱的简单分析和各组峰的归属。

习题 5－55 请分析 4,4－二甲基－1－戊烯和 4,4－二甲基－1－戊炔的 ^1H－NMR 中各有几组峰？并指出它们的裂分情况。

[答案]

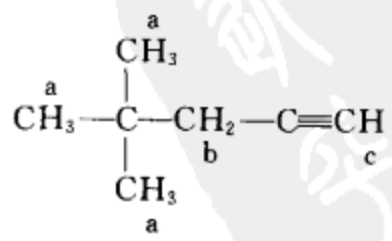


4,4－二甲基－1－戊烯有五组峰

H_a 为单峰(9 个 H)，H_b 为八重峰(2H)

H_c 为十二重峰(1H)，H_d 为十二重峰(1H)

H_e 为十二重峰(1H)



4,4－二甲基－1－戊炔有三组峰。

H_a 为单峰(9 个 H)，H_b 为二重峰(2H)

H_c 为三重峰(1H)

[考核内容] (1) 分析分子中有几组不等性质子；(2) 不等性质子之间的偶合裂分情况。

习题 5－56 下面分别是 1－苯基－1－丙醇、对甲氧基苯甲醛、乙酸乙酯和烯丙基溴的 ^1H－NMR 图谱，指出每个化合物所对应的图谱，并指出图中各峰的归属。

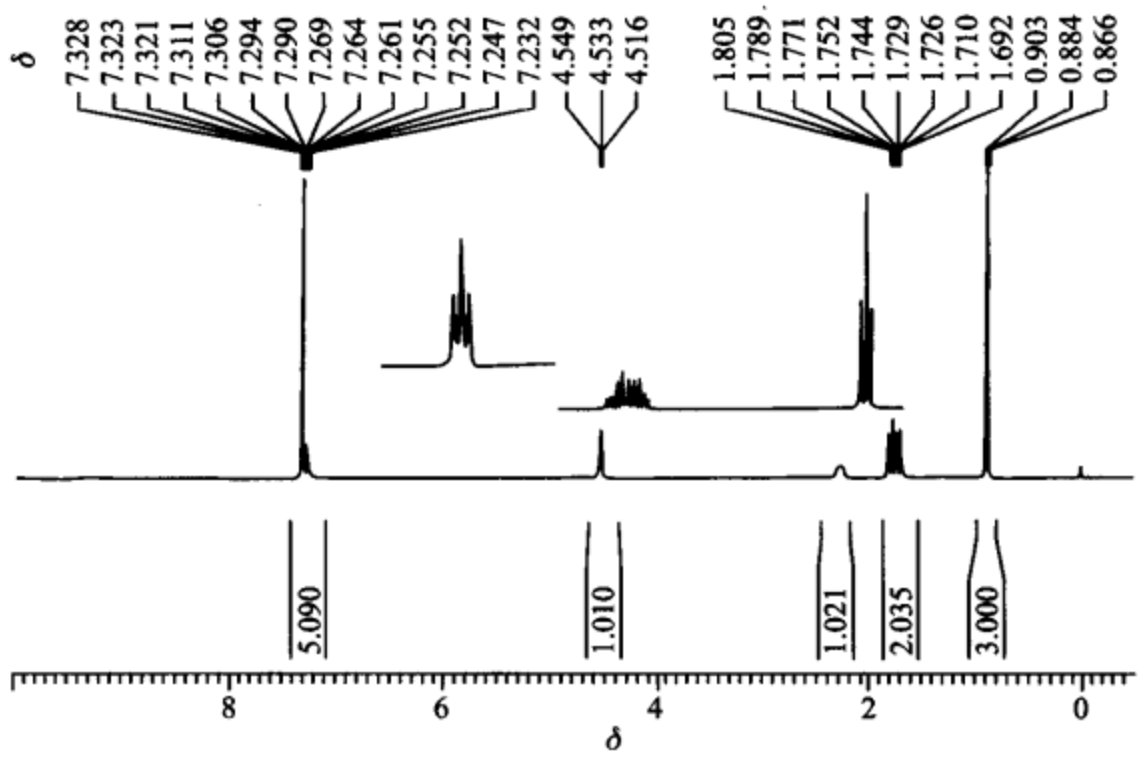

δ
7.328
7.323
7.321
7.311
7.306
7.294
7.290
7.269
7.264
7.261
7.255
7.252
7.247
7.232
4.549
4.533
4.516
1.805
1.789
1.771
1.752
1.744
1.729
1.726
1.710
1.692
0.903
0.884
0.866
5.090
1.010
1.021
2.035
3.000
8
6
4
2
0
δ

图 1

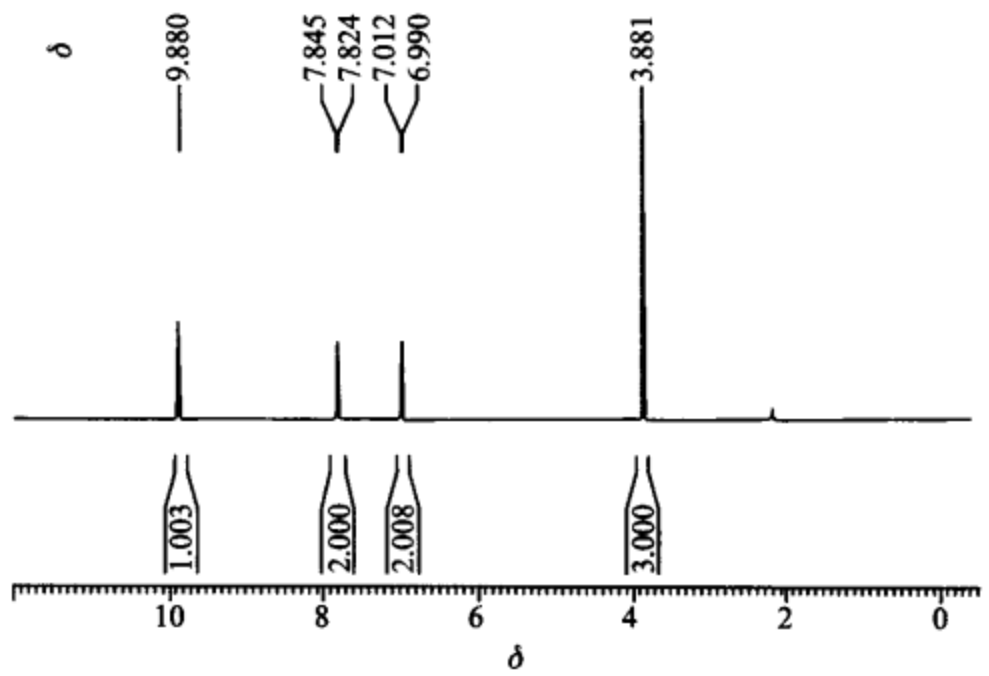

δ
9.880
7.845
7.824
7.012
6.990
3.881
1.003
2.000
2.008
3.000
10
8
6
4
2
0
δ

图 2

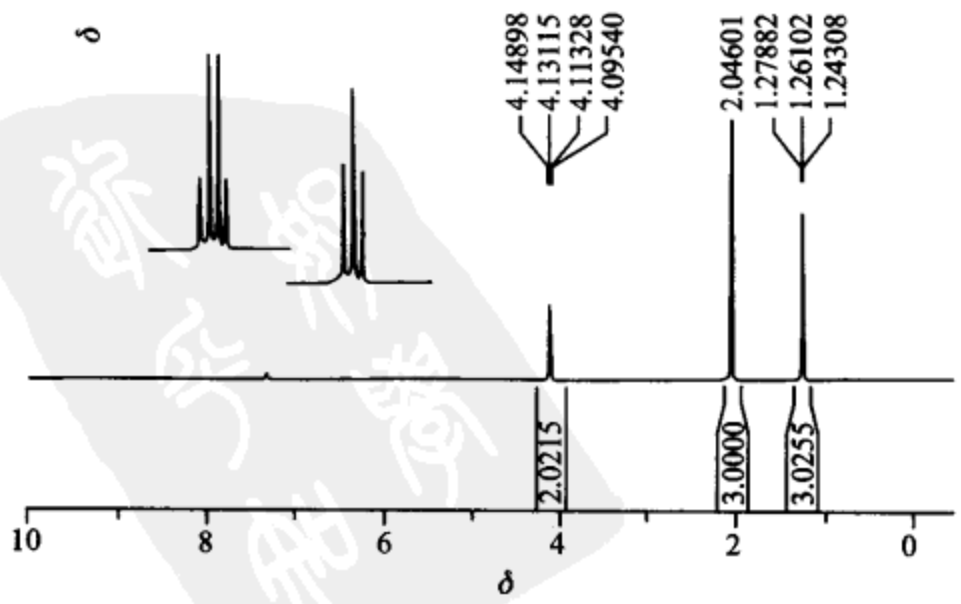

δ
4.14898
4.13115
4.11328
4.09540
2.04601
1.27882
1.26102
1.24308
2.0215
3.0000
3.0255
10
8
6
4
2
0
δ

图 3

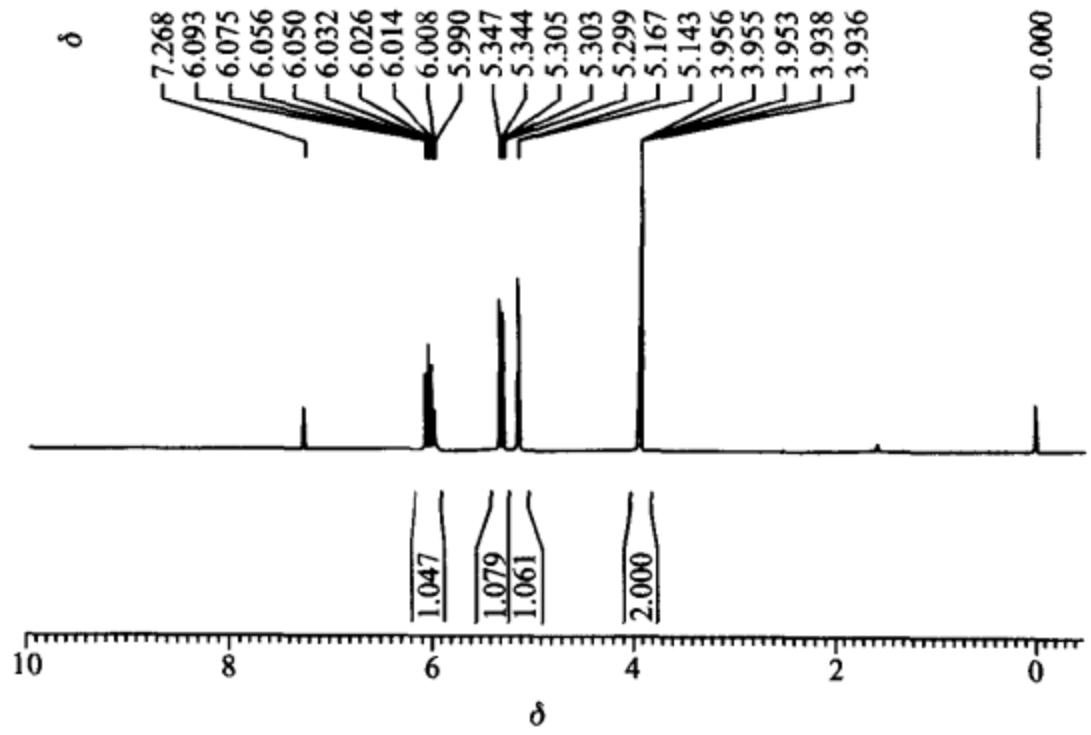


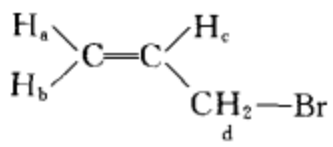
图 4

[答案] 图 1 为 1－苯基－1－丙醇的核磁共振氢谱。化学位移值 δ 为 7.29 左右的峰是苯环上氢的吸收峰；δ 为 4.53 的吸收峰是与羟基相连的碳上的氢的吸收峰；δ 为 2.3 左右的吸收峰是羟基氢的吸收峰。δ 为 1.729 左右的峰是 CH_2 上氢的吸收峰。为 0.884 左右的峰是 CH_3 上氢的吸收峰。

图 2 是对甲氧基苯甲醛的核磁共振氢谱。化学位移值 δ 为 9.880 的峰是醛基氢的吸收峰，δ 为 6.990 至 7.845 之间的峰为苯环氢的吸收峰。为 3.881 的峰是甲基氢的吸收峰。

图 3 是乙酸乙酯的核磁共振氢谱。化学位移 δ 为 4.095～4.149 的峰是 CH_2 上氢的吸收峰；δ 为 2.046 的峰是与羰基相连的 CH_3 上氢的吸收峰；δ 为 1.243～1.279 的峰是与 CH_2 相连的 CH_3 上氢的吸收峰。

图 4 是烯丙基溴的核磁共振氢谱。



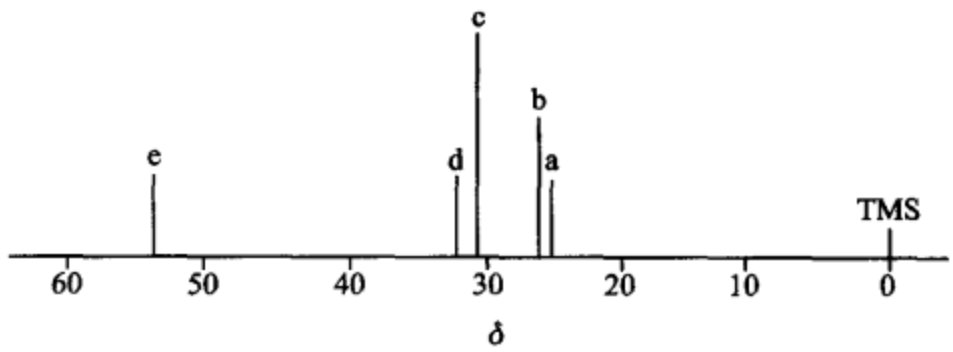
化学位移值 δ 为 5.990～6.093 的峰是 H_c 的吸收峰；δ 为 5.167～5.534 的峰是 H_b 的吸收峰；δ 为 5.147 左右的峰为 H_a 的吸收峰。δ 为 3.936～3.956 的峰是 H_d 的吸收峰。

[考核内容] 简单 ^1H－NMR 谱的解析。

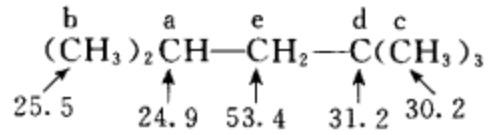
习题 5－57 下图是辛烷的同分异构体Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ中某一个的 $^{13}C\{^1H\}$ 谱。请判断该谱图与哪个结构式相符？为什么？谱图中强度较大的峰是 c 峰还是 b 峰？它们分别代表分子中哪类碳？为什么？

Ⅰ $(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_2CH_3$　　Ⅱ $(CH_3)_3CCH(CH_3)CH_2CH_3$

Ⅲ $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$　　Ⅳ $(CH_3)_3CC(CH_3)_3$



[答案]　该谱图与Ⅲ的结构相符。因为Ⅲ中有 5 种不等性碳，与图谱一致。而Ⅰ、Ⅱ均有 6 种不等性碳，Ⅳ有 2 种不等性碳，与图谱不符。谱图中强度较大的峰是 c 峰。各个峰的归属如下所示



[考核内容]　简单^{13}C－NMR 谱的解析。

习题 5－58　下面分别是 1－苯基－1－丙醇、对甲氧基苯甲醛、乙酸乙酯和烯丙基溴的^{13}C－NMR 图谱，指出每个化合物所对应的图谱，并指出图中各峰的归属（其中 δ_{77} 附近的峰为溶剂峰）。

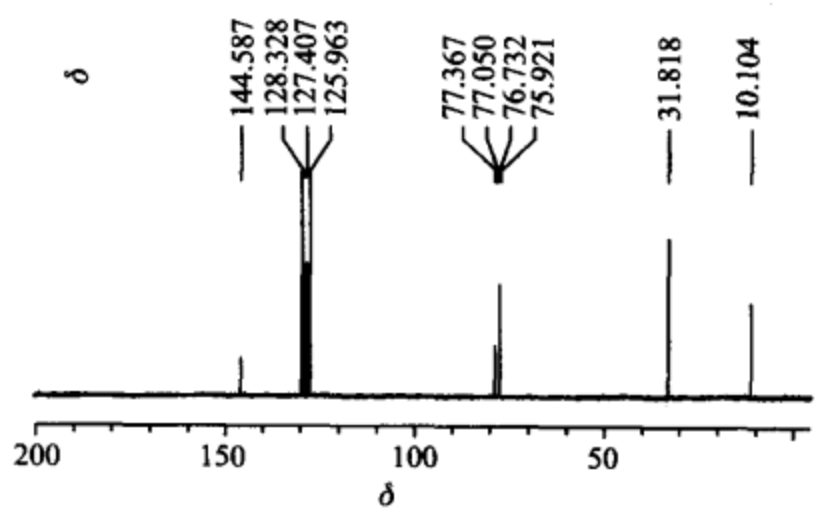


图 1

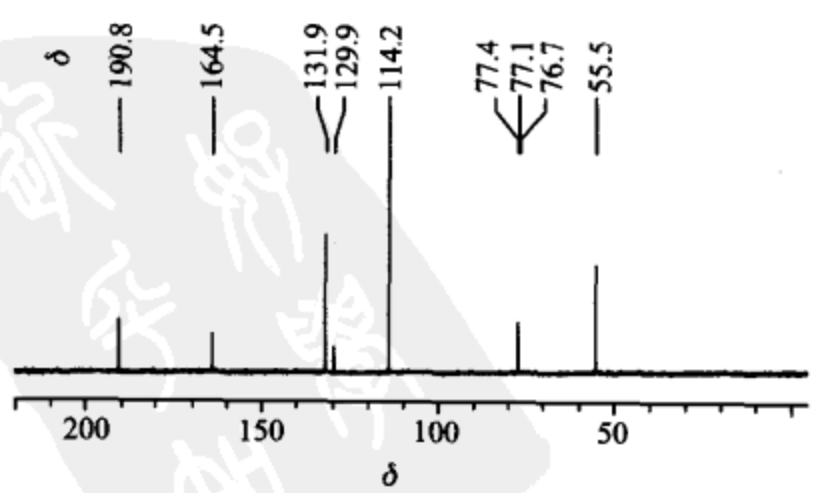


图 2

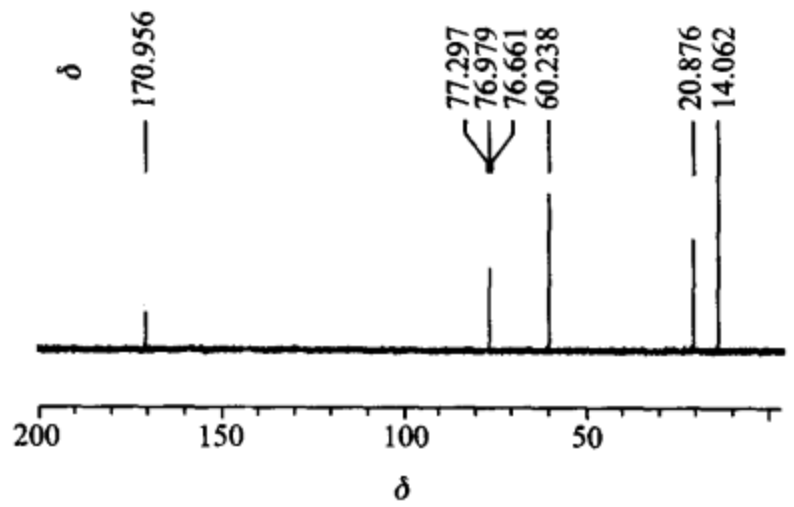


图 3

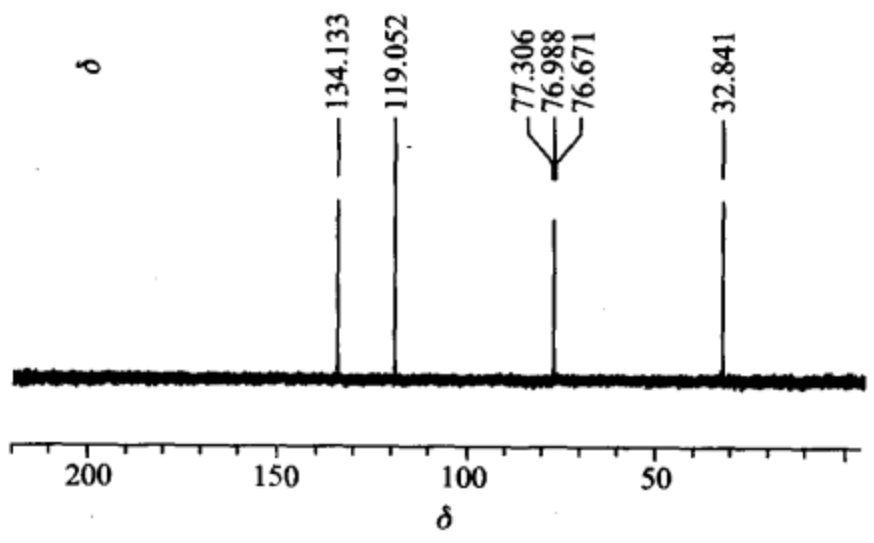


图 4

[**答案**]　图 1 是 1-苯基-1-丙醇的^{13}C-NMR 图谱，图 2 是对甲氧基苯甲醛的^{13}C-NMR 图谱，图 3 是乙酸乙酯的^{13}C-NMR 图谱，图 4 是烯丙基溴的^{13}C-NMR 图谱。（峰的归属读者自己完成。）

[**考核内容**]　简单^{13}C-NMR 谱的解析。

习题 5-59　下面是 5-甲基-2-异丙基苯酚的各种 NMR 谱。请分析这些图谱给出了哪些结构信息。

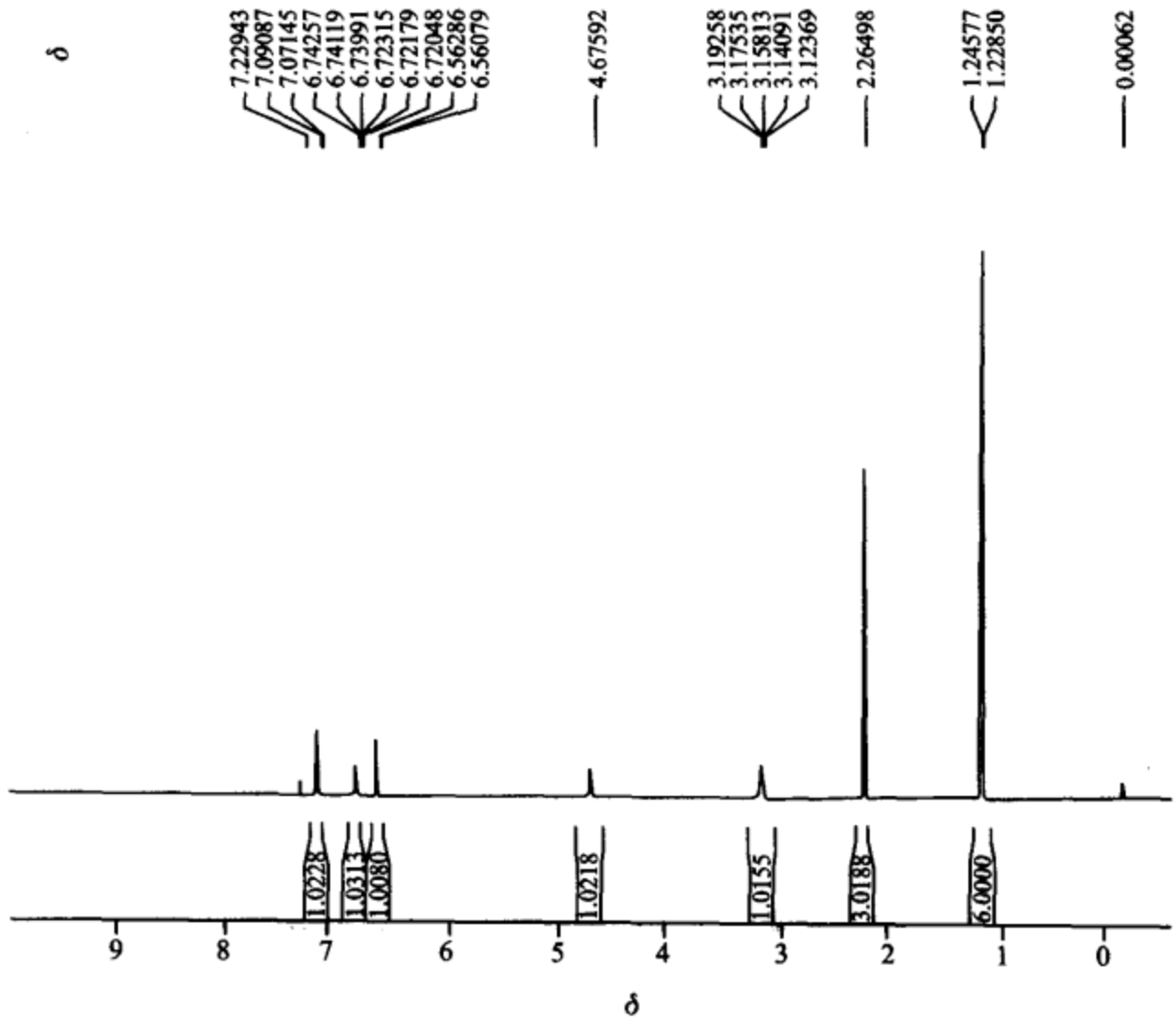


图 1　5－甲基－2－异丙基苯酚的^{1}H－NMR 谱图

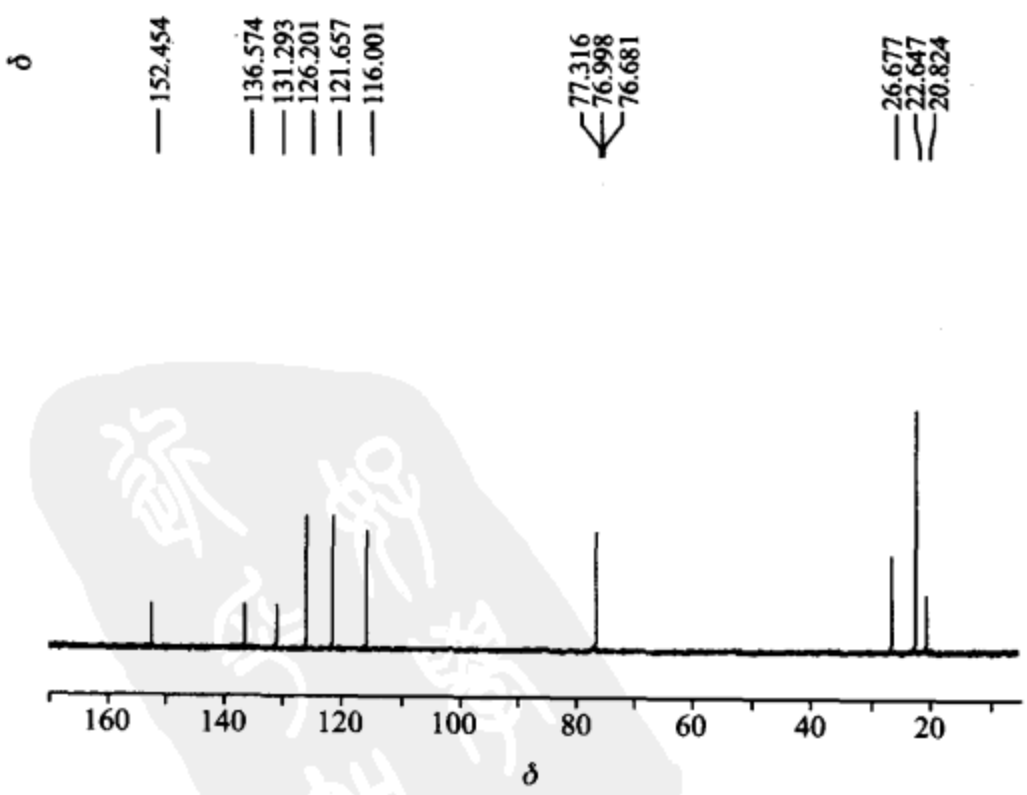


图 2　5－甲基－2－异丙基苯酚的^{13}C－NMR 谱图

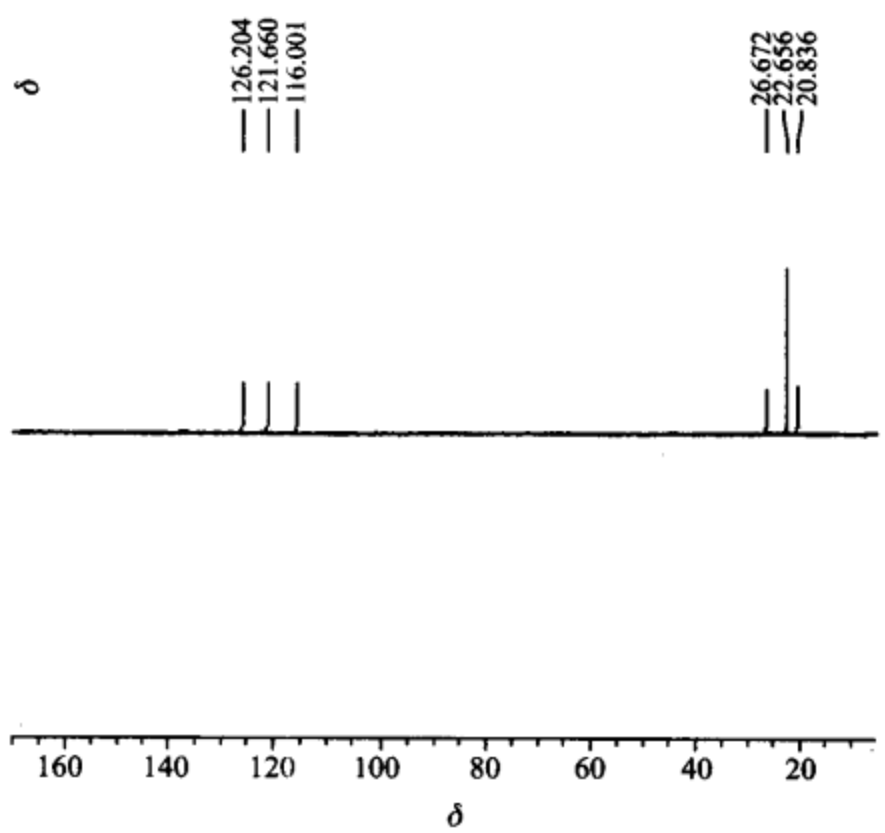


图 3　5－甲基－2－异丙基苯酚的 DEPT(135°)谱图

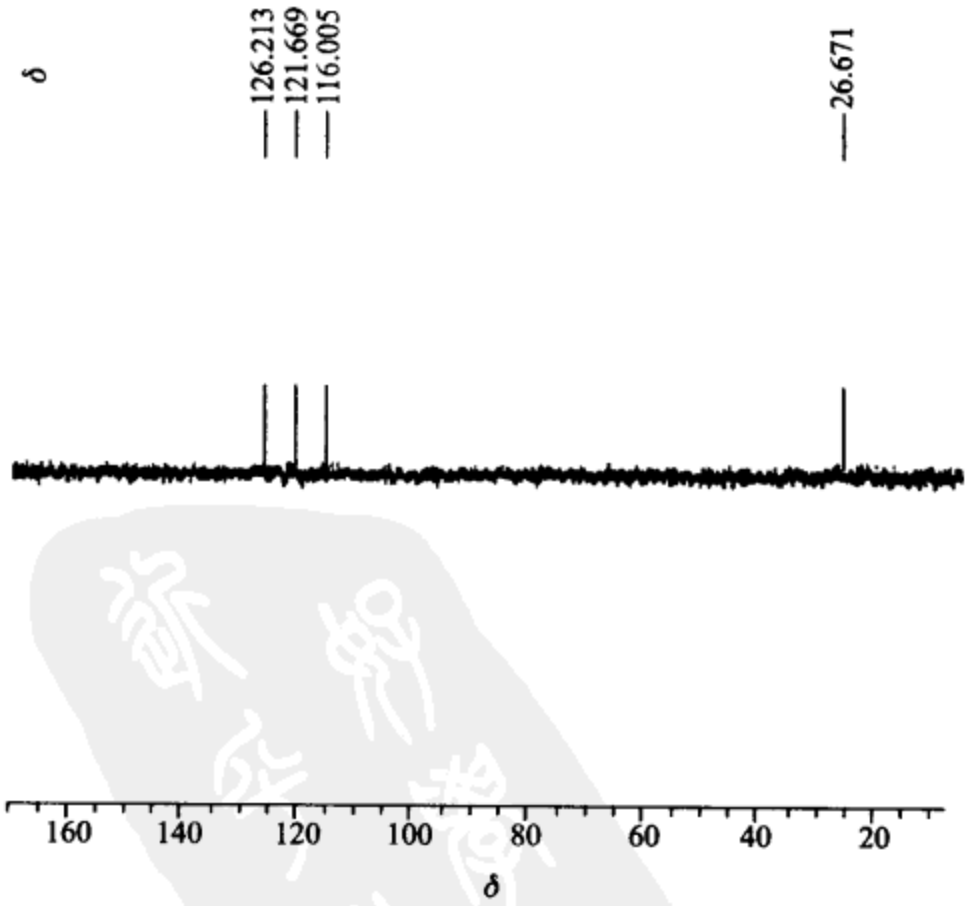


图 4　5－甲基－2－异丙基苯酚的 DEPT(90°)谱图

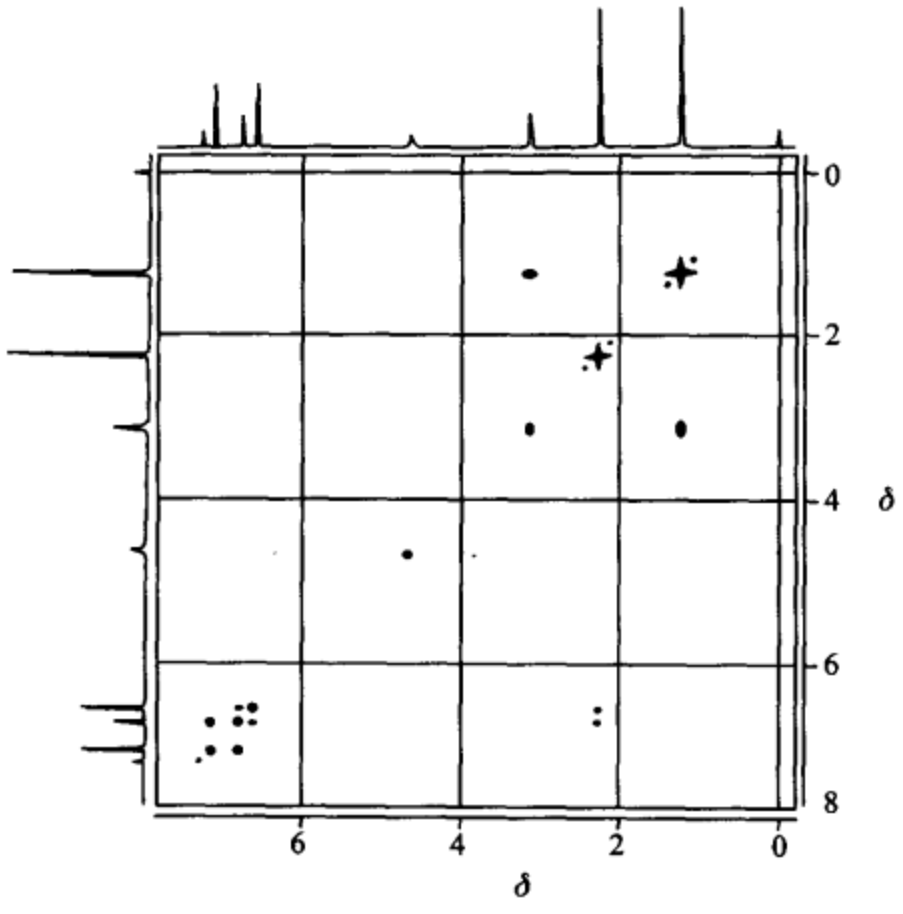


图 5　5-甲基-2-异丙基苯酚的$^{1}H-^{1}H$ 二维谱

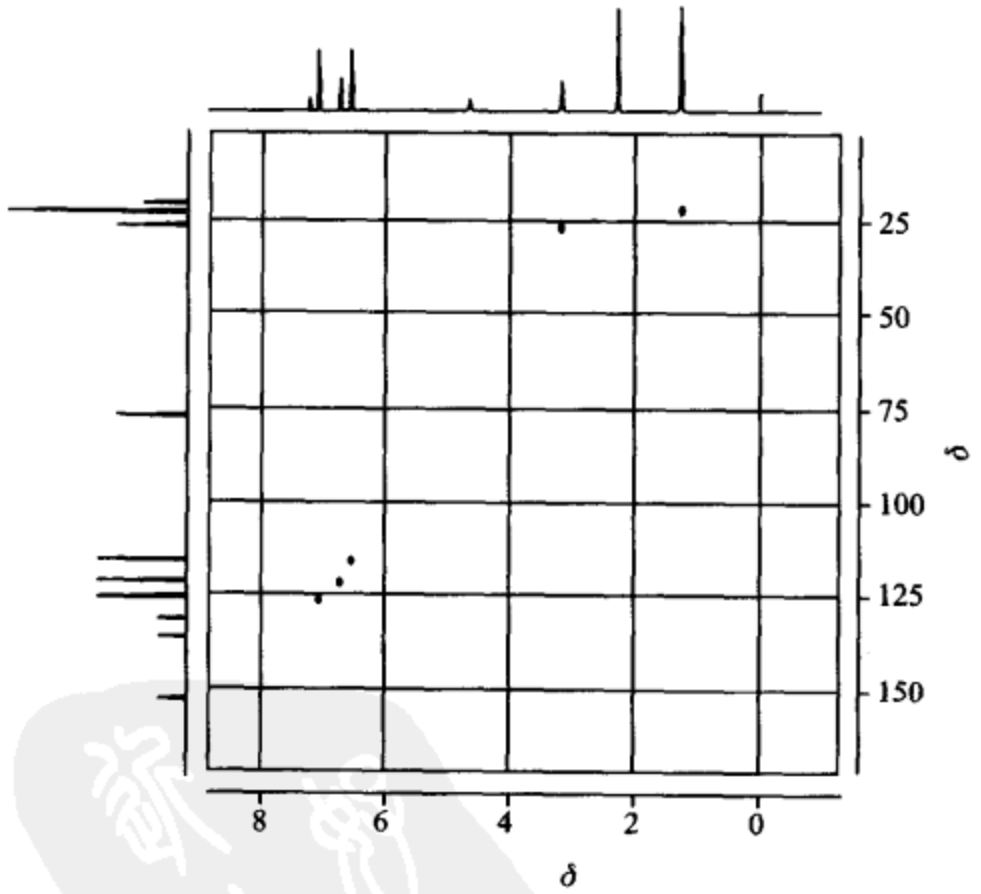


图 6　5-甲基-2-异丙基苯酚的$^{1}H-^{13}C$ 二维谱

[答案]　图 1 表明：该化合物有七种不等性质子。δ 为 1.228 50～1.245 77 的双峰是异丙基中的两个甲基上的 6 个 H 的峰；δ 为 2.264 98 的单峰是连在苯环 5 位碳上甲基的 3 个 H 的峰；δ 为3.123 69～3.192 58 的多重峰是异丙基的 CH 上 1 个氢的峰；δ 为 4.675 92 的单峰是羟基氢的峰；δ 为 6.560 79～7.229 43 处的多重峰是苯环上 3 个氢的峰。

图 2 表明：该化合物分子中有九种不等性的碳核。根据^{13}C 的化学位移可以初步确定：δ 为 20.824 的峰是连在苯环 5 位上甲基碳核的峰；δ 为 22.647 的峰是异丙基上两个甲基碳核的峰；δ 为 26.677 的峰是异丙基 CH 的碳核的峰；δ 为 116.001～152.454 的 6 个峰是苯环六种不同碳核的峰。

图 3 是 DEPT(135°)谱，主要用来识别一级、二级、三级和四级碳原子。在 DEPT(135°)谱中，一级碳原子($-CH_3$)、三级碳原子($\rangle CH$)为向上的峰，二级碳原子($\rangle CH_2$)为向下的峰，没有四级碳原子。因此该谱图表明：在 5-甲基-2-异丙基苯酚中，一级、三级碳原子的总数为三。没有二级碳原子。将$^{13}C\{H\}$-NMR 谱中的九个峰减去 DEPT(135°)谱中的四个峰，可知该化合物有三种四级碳原子，这三种四级碳原子与$^{13}C\{H\}$-NMR 谱中 δ 为 131.293，136.574 和 152.454 的峰相对应。

图 4 是 DEPT(90°)谱，主要用来识别三级碳原子($\rangle CH$)。在 DEPT(90°)谱中，每个峰代表一种三级碳原子，因此该谱图表明：5-甲基-2-异丙基苯酚有四种三级碳。δ 为 26.667 的峰是异丙基上三级碳核的峰，其余三个峰为苯环上三种不同三级碳核的峰。

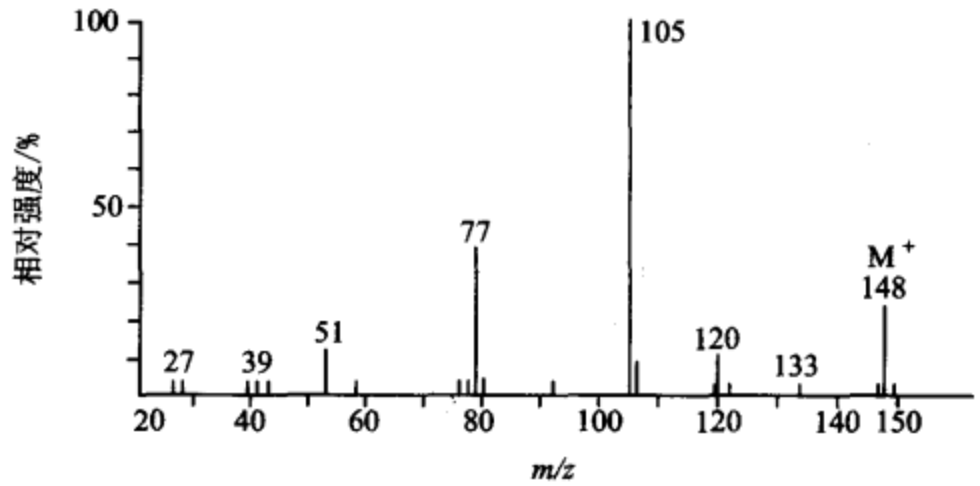
图 5 显示了$^{1}H-^{1}H$ 的偶合关系。谱图中的二维坐标都是^{1}H 的化学位移。处于对角线上的信号和一维氢谱提供的化学位移是一致的。处于对角线外的信号称为交叉峰，它指示了有哪些氢核之间存在偶合关系。从交叉峰出发，分别画水平线和垂直线，它们与对角线产生两个交点，两个交点所对应的两个质子之间存在偶合关系。在该图谱中有四个交叉点，它们分别指示了异丙基上的甲基氢与 CH 上的氢的偶合关系，苯环 C-5 上的甲基氢与苯环 C-6 上的氢的偶合关系，苯环 C-5 上甲基氢与苯环 C-4 上氢的偶合关系以及苯环 C-3 上氢与 C-4 上氢的偶合关系。至此，除图 1 中已确定的氢的化学位移值外，苯环上三个氢的化学位移值也能确定。δ 为 6.560 79～6.562 86 的二重峰为苯环 C-6 上氢的峰，δ 为 6.720 48～6.742 57 的多重峰为苯环 C-4 氢的峰。δ 为 7.071 45～7.090 87 的峰为苯环 C-3 氢的峰。

图 6 显示了$^{13}C-^{1}H$ 的偶合关系。谱图中的二维坐标分别是^{1}H 的化学位移和^{13}C 的化学位移。图中的点指示了哪些碳核和氢核之间存在偶合关系，从点出发，分别画水平线和垂直线，即可找出存在偶合关系的质子和碳。在该图谱中有六个点，它们清楚地指示了处于 δ 为 1.228 50～1.245 77 的六个氢与处于 δ 为 22.647 的碳相连，处于 δ 为 2.264 98 的三个氢与处于 δ 为 20.824 的碳相连，处于 δ 为 3.123 69～3.192 58 的一个氢与处于 δ 为 26.677 的碳相连，处于 δ 为 6.560 79～6.562 86 的氢与处于 δ 为 116.001 的碳相连。处于 δ 为 6.720 48～6.742 57 的氢与处于 δ 为 121.657 的碳相连。处于 δ 为 7.071 45～7.090 87 的氢与处于 δ 为 131.293 的碳相连。

二维谱对于鉴定复杂分子的结构十分有用。

[考核内容] 应用氢谱、碳谱和二维谱鉴定分子结构。

习题 5-60 苯丁酮的质谱图如下，它的基峰的质荷比是多少？



苯丁酮的质谱图

[答案] 苯丁酮基峰的质荷比是 105。

[考核内容] 基峰和质荷比的概念。

习题 5-61 将苯丁酮的质谱图改写成质谱表。

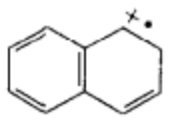
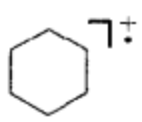
[答案]

苯丁酮的质谱表

m/z	27	39	51	77	105	120	133	148
相对强度/%	4	4	13	50	100	13	3	26

[考核内容] 质谱表的表达。

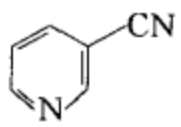
习题 5-62 写出 3-己烯、2-丁酮、萘、环己烷的分子离子峰。

[答案] $CH_3CH_2CH\overset{+\cdot}{-}CHCH_2CH_3$　$CH_3CH_2C(=O^{+\cdot})CH_3$　  　 

[考核内容] 分子离子峰的概念，分子离子峰的表达。

习题 5-63 下列化合物的分子离子峰的质荷比是偶数还是奇数？

(i) CH_3Br　(ii) CH_3NO_2　(iii) CH_3CH_2OH

(iv) $(CH_3)_2NH$　(v) $CH_3OCH_2CH_2NHCH_3$　(vi) 

[答案] (i)，(iii)，(vi)是偶数，(ii)，(iv)，(v)是奇数。

[考核内容] 氮规则。

习题 5-64 写出 CH_3Cl 的分子离子峰及与之相对应的同位素离子峰。

[答案] CH_3Cl 的分子离子峰是 $CH_3Cl^{+\cdot}$。与分子离子峰相对应的同位素离子峰有：

$^{13}CH_3Cl^{+\cdot}$　$CDH_2Cl^{+\cdot}$　$CD_2HCl^{+\cdot}$　$CD_3Cl^{+\cdot}$　$^{13}CDH_2Cl^{+\cdot}$

$^{13}CD_2HCl^{+\cdot}$　$^{13}CD_3Cl^{+\cdot}$　$CH_3^{37}Cl^{+\cdot}$　$^{13}CH_3^{37}Cl^{+\cdot}$　$CDH_2^{37}Cl^{+\cdot}$

$CD_2H^{37}Cl$　$CD_3^{37}Cl^{+\cdot}$　$^{13}CDH_2^{37}Cl$　$^{13}CD_2H^{37}Cl$　$^{13}CD_3^{37}Cl$

[考核内容] 分子离子峰和同位素离子峰的定义和表达。

习题 5-65　NH_3 的质谱中出现了 $M+1$ 的峰，M 峰和 $M+1$ 峰的强度比是多少(只考虑氮的同位素)。

[答案]　应用 $(A+B)^n$ 公式计算。因为 NH_3 中只有一个氮原子，$n=1$，所以 M 与 $M+1$ 的比即为同位素的丰度比，即 $M:M+1=99.64:0.36$

[考核内容]　同位素天然丰度比与质谱中同位素离子峰相对强度的关系。

习题 5-66　$CHBr_3$ 中会出现哪些特征的同位素离子峰？它们的强度比是多少？

[答案]　会出现 $M+2$，$M+4$，$M+6$ 的同位素离子峰。它们的强度比可用 $(50.537+49.463)^3$ 的展开式来计算，即

$$M:M+2:M+4:M+6=50.537^3:3\times50.537^2\times49.463:3\times50.537\times49.463^2:49.463^3$$

[考核内容]　同位素天然丰度比与质谱中同位素离子峰相对强度的关系。

习题 5-67　2-甲基-2-丁醇的质谱数据如下：

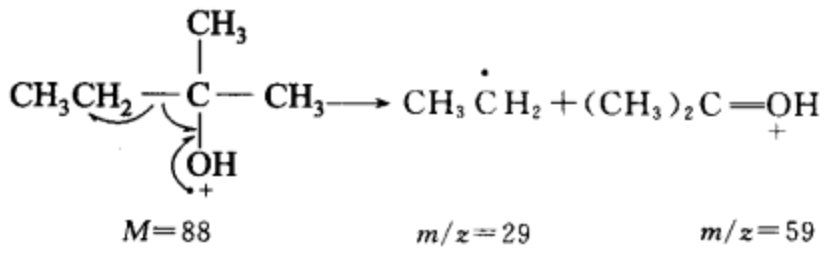
m/z	55	59	73	87	88
相对强度/%	28	100	54	3	0.8

(i) 它的分子离子峰的相对强度是多少？

(ii) 基准峰的质荷比是多少？该离子峰是怎样产生的？写出裂解过程。

[答案]　(i) 2-甲基-2-丁醇的分子离子峰的相对强度为 0.8。

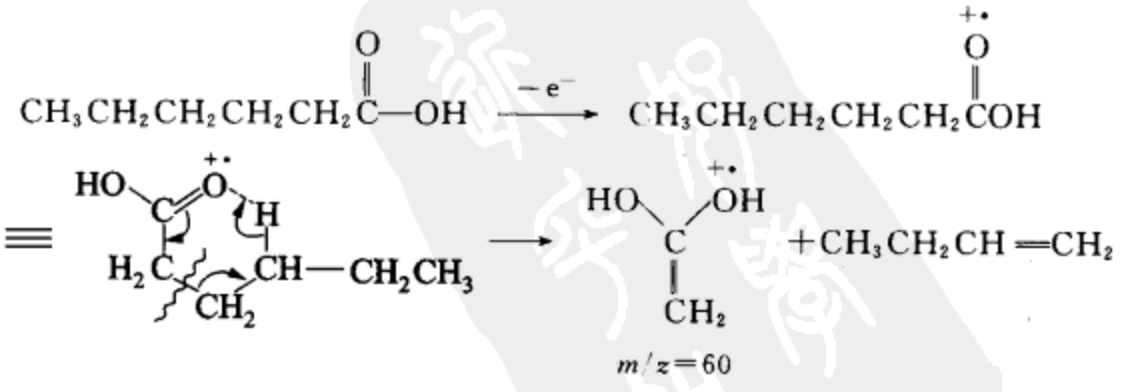
(ii) 基准峰的质荷比为 59，$M=88$，$M-59=88-59=29$，应裂解除去乙基碎片，裂解过程为：



[考核内容]　(1) 分子离子峰及其相对强度；(2) 基准峰及其相对强度；(3) 裂解过程。

习题 5-68　写出由己酸产生 $m/z=60$ 峰的裂解过程，该过程属于什么类型的裂解？

[答案]



该过程称为 Mclafferty 重排裂解。是脂肪羧酸及其酯常见的一种裂解过程。

[考核内容]　Mclafferty 重排裂解。

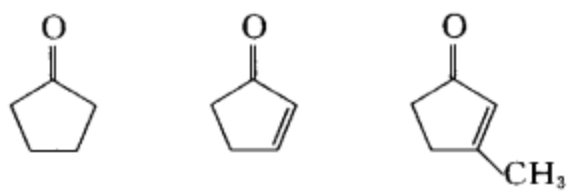
习题 5-69　指出下列哪些化合物的紫外吸收波长最长，并按顺序排列：

(i) $CH_2=CHCH_2CH=CHOCH_3$　$CH_2=CHCH=CHOCH_3$　$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$

(ii)



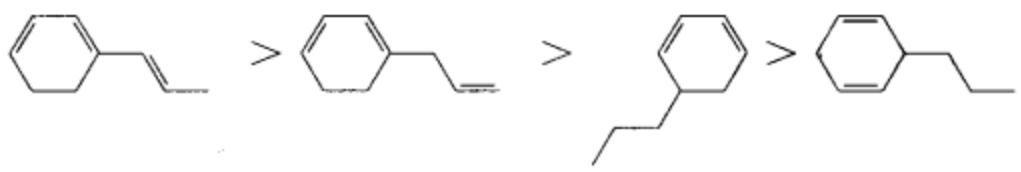
(iii)



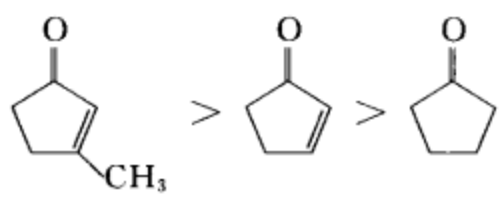
[答案]　各组化合物中，紫外吸收波长的排序为：

(i) $CH_2=CHCH=CHOCH_3>CH_2=CHCH_2CH=CHOCH_3>CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$

(ii)



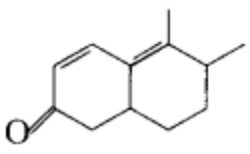
(iii)



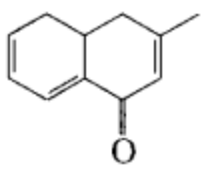
[考核内容]　(1) 结构和紫外吸收波长的关系；(2) Woodward-Fieser 规则。

习题 5-70　应用 Woodward-Fieser 规则，计算下列化合物大致在什么波长吸收。

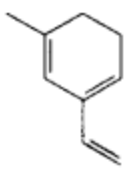
(i)



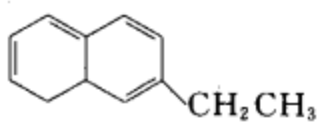
(ii)



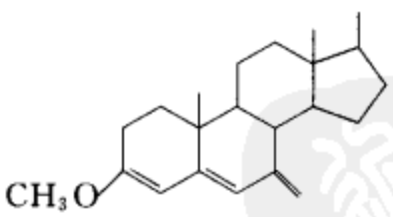
(iii)



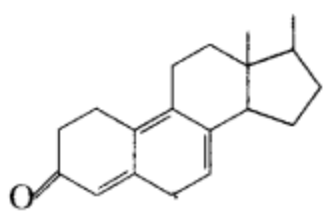
(iv)



(v)



(vi)



[答案]　(i) λ_{max} = 215 nm(母体) + 30 nm(延伸双键) + 5 nm(环外双键)
+ 18×3 nm(γ,δ-取代) = 304 nm

(ii) λ_{max} = 215 nm(母体) + 36 nm(环内双键) + 30×2 nm(延伸双键)
+ 5 nm(环外双键) + 10 nm(α-取代) + 12×2 nm(β-取代) + 18 nm(δ-取代)
= 368 nm

(iii) λ_{max} = 217 nm(母体) + 36 nm(环内双键) + 30 nm(延伸双键)
+ 5×3 nm(取代烷基) = 298 nm

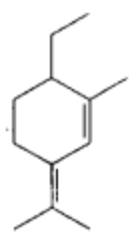
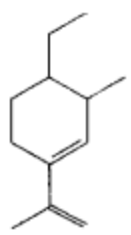
(iv) λ_{max} = 217 nm(母体) + 36×2 nm(环内双键) + 30×2 nm(延伸双键)
+ 5 nm(环外双键) + 4×5 nm(取代烷基) = 374 nm

(v) λ_{max} = 217 nm(母体) + 30 nm(延伸双键) + 5×2 nm(环外双键)
+ 6 nm(RO 取代) + 5×3 nm(烷基取代) = 278 nm

(vi) λ_{max} = 215 nm(母体) + 36 nm(环内双键) + 30×2 nm(延伸双键)
+ 5×4 nm(环外双键) + 12 nm(β-取代) + 18×4 nm(γ 等取代) = 415 nm

[考核内容] Woodward-Fieser 规则

习题 5-71 请用两种简便方法鉴别下列化合物：

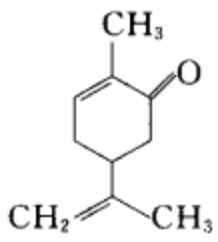
(i)  　(ii) 

[答案] 方法一：采用 Diels-Alder 反应，(i)是 *s*-反式双烯，不能发生 D-A 反应，(ii)是 *s*-顺式双烯，能发生 D-A 反应。

方法二：采用紫外光谱法鉴别。先应用 Woodward-Fieser 规则计算这两个化合物的最大吸收峰的位置。$\lambda_{max}^{(i)}$ = 244 nm　$\lambda_{max}^{(ii)}$ = 229 nm。然后分别做这两个化合物的紫外光谱，进行核对比较，即可将这两个化合物鉴别出来。

[考核内容] (1) *s*-顺式双烯和 *s*-反式双烯的区别；(2) D-A 反应；(3) 紫外光谱在鉴别不同共轭体系中的应用。

习题 5-72 香芹酮的结构简式如下所示：



根据结构简式回答下列问题：

(i) 香芹酮的紫外光谱图中应有几个吸收峰？各对应于什么跃迁？

(ii) 应用经验规则估算香芹酮最大吸收峰的位置。

[答案] (i) 有两个吸收峰，一个吸收峰与 C═C—C═O 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁相对应，另一个与 C═C—C═O 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁相对应。

(ii) λ_{max} = 215 nm(母体) + 10 nm(α-取代) + 12 nm(β-取代) = 237 nm

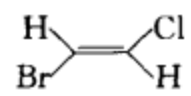
[考核内容] (1) 结构和紫外光谱吸收峰的关系；(2) Woodward-Fieser 规则

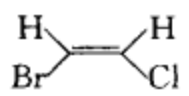
习题 5-73 查阅十二个单官能团四碳有机物的红外光谱(化合物的官能团均不相同)，并对这些谱图作出分析。

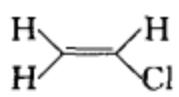
[答案] 略，读者自己完成。

习题 5-74 在下列每个化合物的分子中，各有多少组不等性的质子？

(i) $(CH_3CH_2)_2NH$　　(ii) $(CH_3)_2CHCH_2OCH_3$

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) $HOCH_2CH_2I$

(vii) $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_3$　　(viii) $(CH_3)_3CCH_2CH_2Cl$

[答案] (i) 3 组　(ii) 4 组　(iii) 2 组　(iv) 2 组　(v) 3 组　(vi) 3 组　(vii) 6 组(苯环上的氢看作一组)　(viii) 3 组

[考核内容] 等性质子。

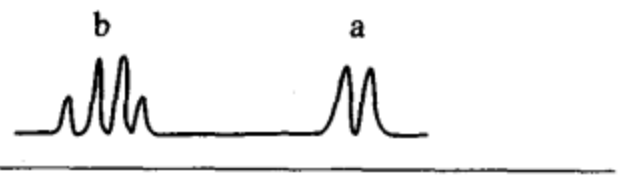
习题 5-75　粗略绘出下列各化合物的共振图谱,并指出每组峰的偶合情形和 δ 值的大致位置。

(i) CH_3CHCl_2　(ii) CH_3CH_2CHO　(iii) $ClCH_2COOH$　(iv) $(CH_3)_2CClCH_2Cl$

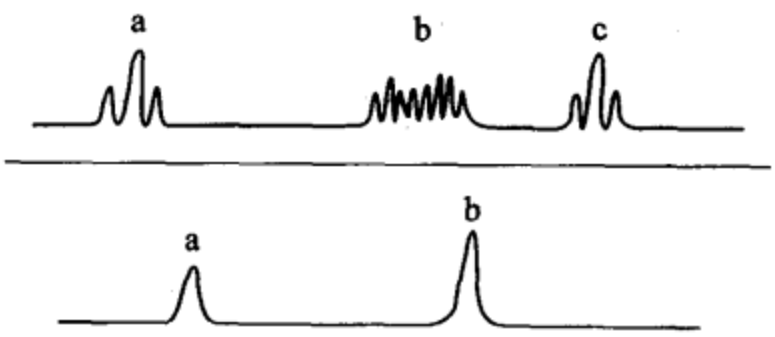
(v) $HCOOCH_2CH_3$　(vi) $C_6H_5C(CH_3)_3$　(vii) $C_6H_5CH_2OCH_3$　(viii) $(CH_3CH_2)_2C{=}O$

[答案]

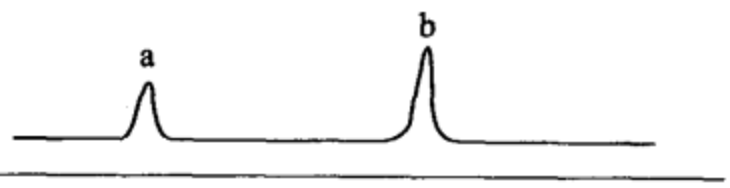
(i) $\underset{a}{CH_3}-\underset{b}{CHCl_2}$



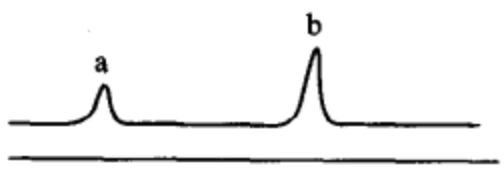
(ii) $\underset{c}{CH_3}-\underset{b}{CH_2}-\underset{a}{CHO}$



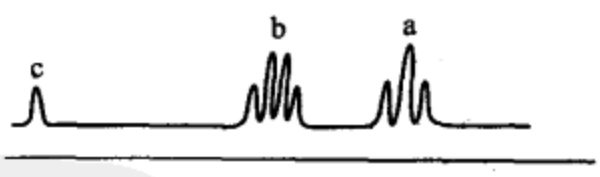
(iii) $\underset{b}{ClCH_2}-\underset{a}{COOH}$



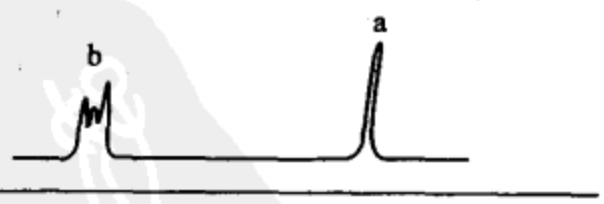
(iv) $(\underset{b}{CH_3})_2\overset{Cl}{\overset{|}{\underset{}{C}}}-\underset{a}{CH_2Cl}$



(v) $\underset{c}{HC}(=O)-O\underset{b}{CH_2}\underset{a}{CH_3}$

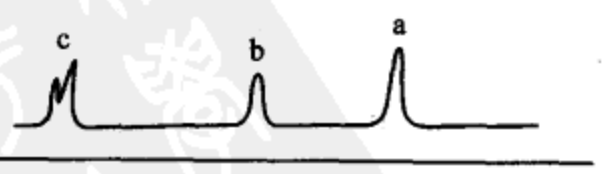


(vi) $\underset{b}{C_6H_5}-\underset{a}{C(CH_3)_3}$



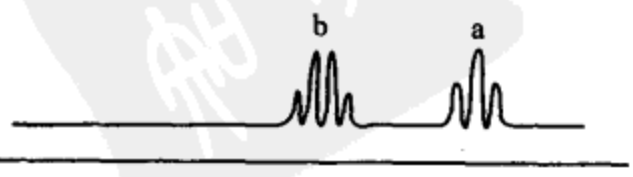
苯环上氢的峰形不清楚

(vii) $\underset{c}{C_6H_5}-\underset{b}{CH_2}-O-\underset{a}{CH_3}$



苯环上氢的峰形不清楚

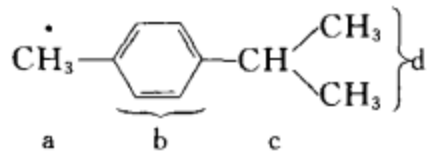
(viii) $\underset{a}{CH_3}\underset{b}{CH_2}\overset{O}{\overset{\|}{\underset{}{C}}}\underset{b}{CH_2}\underset{a}{CH_3}$



[考核内容]　化学位移和偶合裂分。

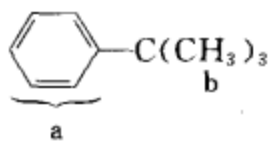
习题 5-76　从结构分析出发，指出对异丙基甲苯、三级丁基苯和异丙基苯在核磁共振谱图上可能有什么不同？

[答案]



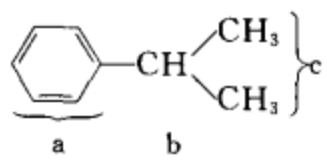
有 H_a，H_b，H_c，H_d 四组峰

H_a 是单峰(3H)，H_b(4H)，H_c 七重峰(1H)，H_d 二重峰(6H)



有 H_a，H_b 两组峰

H_b 单峰(9H)　H_a(5H)



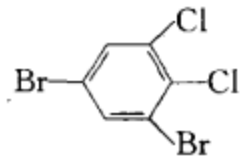
有 H_a，H_b，H_c 三组峰

H_a(5H)，H_b 七重峰(1H)，H_c 二重峰(6H)

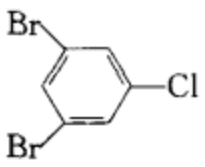
[考核内容]　不等性质子，偶合裂分。

习题 5-77　苯间位氢的偶合常数约为 2.5 Hz，在三卤代苯或四卤代苯中，找出两个偶合常数约为 2.5 Hz 的化合物。

[答案]　(i)



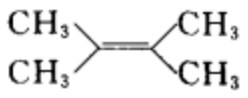
(ii)



[考核内容]　苯环上的不等性质子，偶合裂分。

习题 5-78　写出所有分子式为 C_6H_{12}，其核磁共振谱中只有一个单峰的化合物的构造式。

[答案]　有两个：(i)

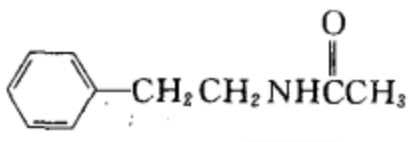


(ii)

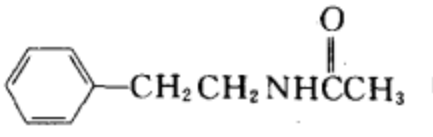


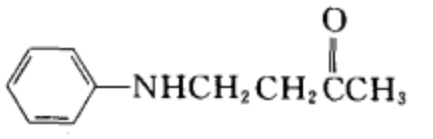
[考核内容]　分子的对称性和等性质子的关系。

习题 5-79　讨论下面两个化合物的核磁共振谱会有什么不同？





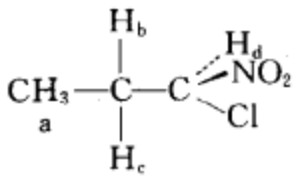
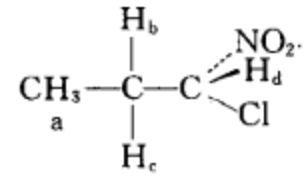
[答案]　最大的区别是 N 上氢的化学位移值不同。在化合物 

中，H 在酰胺的氮上，通常化学位移值 δ 为 5～9.4，而在化合物 

中，H 在胺的氮上，通常胺氮上的氢的化学位移值 δ 为 0.5～5。

[考核内容]　特征质子的化学位移值。

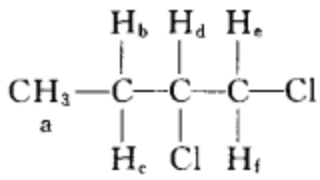
习题 5-80　一个硝基化合物，其分子式为 $C_3H_6ClNO_2$，其核磁共振谱中有两个四重峰，在 $\delta=2.3$ 处有两个十六重峰。试推测它的结构和解释各组峰的归属。

[答案]　化合物的结构式为  或 

H_a，H_d 均为四重峰，H_b 和 H_c 均为十六重峰。

[考核内容]　不等性质子，化学位移，偶合裂分。

习题 5-81　1,2-二氯丁烷有几组不等性质子？

[答案]　 

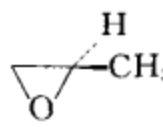
有 H_a，H_b，H_c，H_d，H_e，H_f 六组不等性质子。（与手性碳相连的 CH_2 上的两个 H 是不等性的）

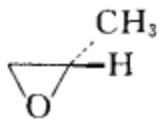
[考核内容]　不等性质子。

习题 5-82　写出分子式为 C_3H_6O 的所有同分异构体的结构简式，并指出这些化合物的 ^1H-NMR 中各有几组峰？

[答案]　共有七种化合物。它们的结构和在 ^1H-NMR 谱中的峰数目如下所示：

(1)  　有二组峰

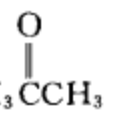
(2)  　有四组峰

(3)  　有四组峰

(4) $HO-CH_2-CH=CH_2$　有五组峰

(5) $CH_3OCH=CH_2$　有四组峰

(6) CH_3CH_2CHO　有三组峰

(7)  　有一组峰

[考核内容]　(1) 同分异构体；(2) 不等性质子和吸收峰的数目。

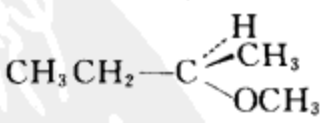
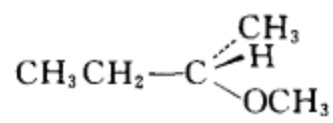
习题 5-83　写出符合要求的结构式：

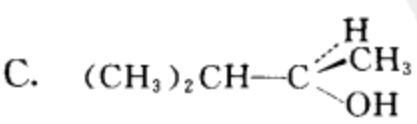
A. 分子式为 $C_4H_{10}O$，与金属钠不发生反应，^1H-NMR 中只有两组峰，它们分别是三重峰和四重峰。

B. 分子式为 $C_5H_{12}O$，与金属钠不发生反应，有旋光，^1H-NMR 中有六组峰。

C. 分子式为 $C_5H_{12}O$，与金属钠反应可放出氢气，能发生碘仿反应，其 ^1H-NMR 谱中有五组峰：$\delta=0.9$（二重峰 6H），$\delta=1.1$（二重峰 3H），$\delta=1.6$（多重峰 1H），$\delta=2.6$（单峰 1H），$\delta=3.5$（多重峰 1H）。

[答案]　A. $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

B.  或 

C. 

[考核内容]　(1) 不等性质子和特征质子的化学位移值；(2) 醇的反应；(3) 发生碘仿反应的结构特征；(4) 手性碳和旋光性；(5) 推测结构的能力。

习题 5-84　写出下列化合物的分子离子峰及这些分子离子的断裂方式。

(i) $(CH_3CH_2)_3CH$　　(ii) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$

(iii) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$　　(iv) $CH_3CH_2CH_2NHCH_2$—⬡

(v) $C_6H_5\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_2C_6H_5$　　(vi) ⬡(O)—C_2H_5

[答案]

(i) 分子离子峰　$(CH_3CH_2)_3CH^{\urcorner+\cdot}$

断裂方式　$(CH_3CH_2)_3CH^{\urcorner+\cdot} \longrightarrow CH_3\dot{C}H_2 + \underset{+}{\overset{\displaystyle CH_2CH_3}{\overset{|}{C}}}HCH_2CH_3$

(ii) 分子离子峰　$CH_3CH_2\overset{\displaystyle +\cdot OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$

断裂方式

$$CH_3CH_2\overset{\displaystyle +\cdot OH}{\overset{|}{C}}HCH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_3\dot{C}H_2 + CH_3CH{=}\overset{+}{O}H \\ \dot{C}H_3 + CH_3CH_2CH{=}\overset{+}{O}H \end{cases}$$

(iii) 分子离子峰　$CH_3CH_2-\overset{+\cdot}{O}-CH_2CH_2CH_3$

断裂方式

$$CH_3CH_2-\overset{+\cdot}{O}-CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow \begin{cases} \dot{C}H_3 + CH_2{=}\overset{+}{O}-CH_2CH_2CH_3 \\ CH_3CH_2-\overset{+}{O}{=}CH_2 + CH_3\dot{C}H_2 \end{cases}$$

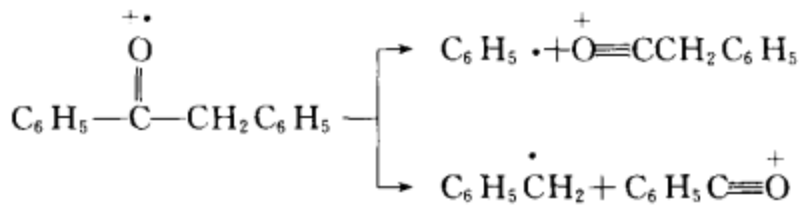
(iv) 分子离子峰　$CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle H}{\overset{+\cdot}{\underset{|}{N}}}-CH_2$—⬡

断裂方式

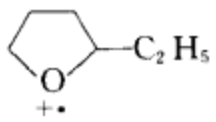
$$CH_3CH_2CH_2-\underset{\displaystyle H}{\overset{+\cdot}{\underset{|}{N}}}-CH_2\text{—⬡} \longrightarrow \begin{cases} \text{⬡}\cdot + CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle H}{\overset{+}{\underset{|}{N}}}{=}CH_2 \\ CH_3\dot{C}H_2 + CH_2{=}\underset{\displaystyle H}{\overset{+}{\underset{|}{N}}}-CH_2\text{—⬡} \end{cases}$$

(v) 分子离子峰　$C_6H_5-\overset{\displaystyle +\cdot O}{\overset{\|}{C}}-CH_2C_6H_5$

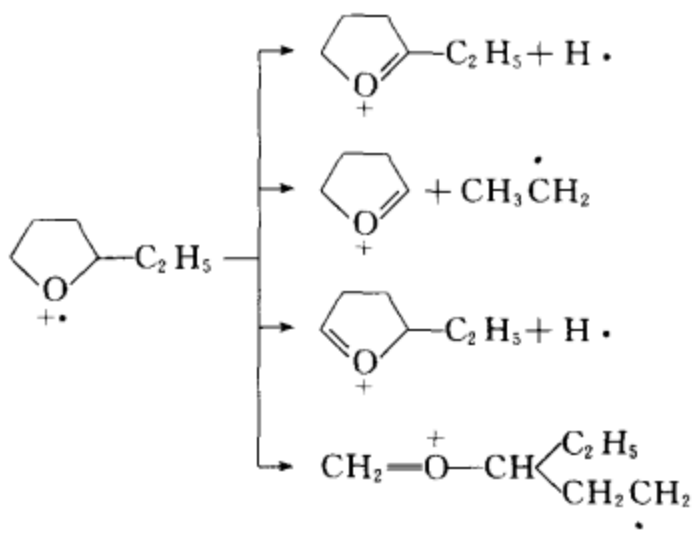
断裂方式



(vi) 分子离子峰



断裂方式



[考核内容] (1) 分子离子峰的表达;(2) 各种分子离子峰的裂解。

习题 5-85 写出下列各化合物的分子断裂时,生成的最稳定离子的结构。

(i) $HOCH_2CHOH$ 的 CH_2CH_3 取代

(ii) $CH_3CH(OH)-C(CH_3)_2(OH)$

(iii) $CH_3CH(OCH_3)CH_2OH$

(iv) $CH_3CH(OCH_3)-CHCH_2CH_3$

[答案] (i) $CH_3CH_2CH=\overset{+}{O}H$　　(ii) $(CH_3)_2C=\overset{+}{O}H$

(iii) $CH_3CH=\overset{+}{O}CH_3$　　(iv) $CH_3CH_2CH=\overset{+}{O}CH_3$

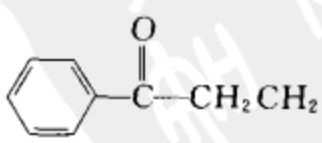
[考核内容] (1) 分子离子的裂解方式;(2) 碎片离子的稳定性。

习题 5-86 某化合物的分子式为 $C_{10}H_{12}O$。该化合物的红外图谱在 1 700 cm^{-1} 附近有一个很强的吸收峰,但在 2 720 cm^{-1} 附近没有吸收峰。该化合物的 ^1H-NMR 有 4 组峰,这些峰所含的质子比为 5∶2∶2∶3,其中有一组峰的化学位移在 $\delta=7$ 附近。该化合物的质谱表明:在 m/z 148,133,120,105,77,51 和 39 处有碎片离子峰。

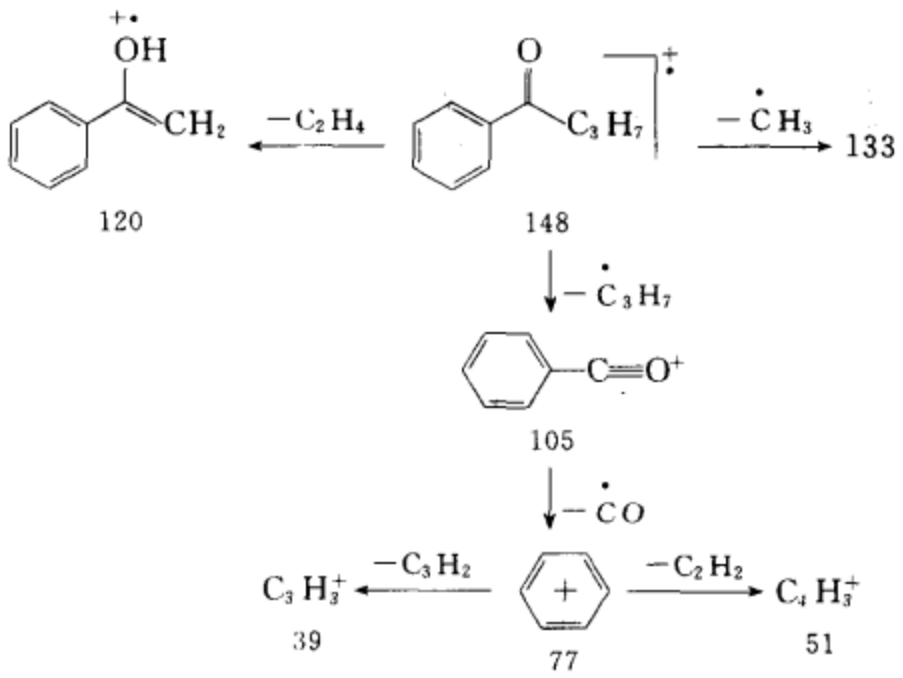
(i) 写出该化合物的结构式。

(ii) 写出该化合物产生碎片离子的断裂过程。

[分析] 分子式表明 $\Omega=5$,IR 表明分子中有酮羰基,碎片离子表明分子中有苯环,^1H-NMR 表明是一取代苯。

[答案] (i) 化合物的结构式为  。

(ii) 该化合物的断裂方式如下所示。



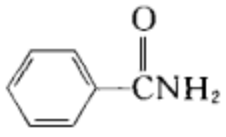
[考核内容] (1) IR 光谱中醛、酮的区别;(2) 根据分子式计算不饱和度;(3) 不等性质子和 ^{1}H−NMR中的峰数目;(4) 酮的裂解方式。

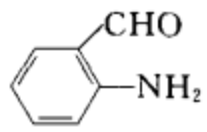
习题 5−87　五种同分异构体 A,B,C,D,E 均为芳香化合物,分子式是 C_7H_7ON。其中 A 的质谱在 m/z 121,105,77,51 处有较强的峰。

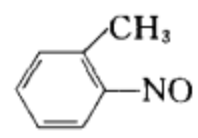
(i) 写出符合要求的 A,B,C,D,E 的结构简式。

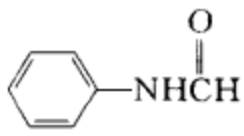
(ii) 写出 A 产生这些离子的断裂方式。

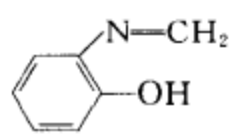
(注:本题是发散题,凡符合题意要求的答案都算合理答案。)

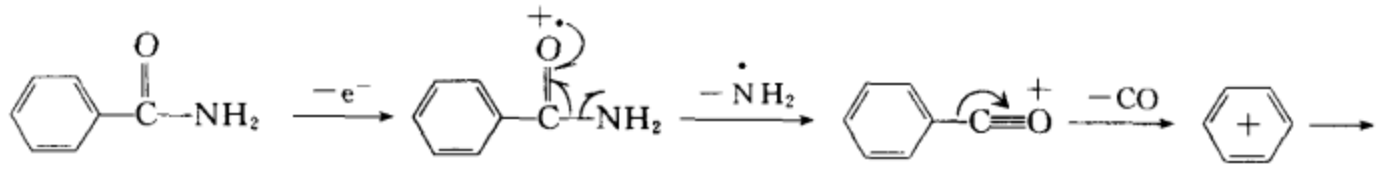
[答案] (i) (A) 

(B) 

(C) 

(D) 

(E) 

(ii) 

$C_4H_3^+ + HC{\equiv}CH$

m/z 51

[考核内容] (1) 同分异构体的概念和应用;(2) 酰胺的裂解方式。

第6章　脂肪族饱和碳原子上的亲核取代反应 β-消除反应

习题 6-1　根据下列实验数据判断：与羧基相连的基团的诱导效应是吸电子的还是给电子的？并将它们按吸电子诱导效应（或给电子诱导效应）由大到小的顺序排列。

(i) FCH_2COOH　　$ClCH_2COOH$　　$BrCH_2COOH$　　ICH_2COOH

pK_a值　2.66　　2.86　　2.90　　3.18

(ii) $HC{\equiv}CCH_2COOH$　　$H_2C{=}CHCH_2COOH$　　$C_6H_5CH_2COOH$　　CH_3COCH_2COOH

pK_a值　3.32　　4.35　　4.31　　3.58

(iii) $HOOCCH_2COOH$　　$H_5C_2OOCCH_2COOH$

pK_a值　2.85　　3.35

(iv) $O{\leftarrow}NCH_2COOH$　　$CH_3S(=O)_2CH_2COOH$　　$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2COOH$

pK_a值　1.68　　2.36　　1.83

[答案]　乙酸的 pK_a 值为 4.74，本题中所有羧酸的 pK_a 值均小于 4.74，所以所有与羧基相连的基团的诱导效应都是吸电子的。各组中基团吸电子诱导效应由大至小的排列顺序是：

(i) $FCH_2- > ClCH_2- > BrCH_2- > ICH_2-$

(ii) $HC{\equiv}CCH_2- > CH_3C(=O)CH_2- > C_6H_5CH_2- > H_2C{=}CHCH_2-$

(iii) $HOOCCH_2- > C_2H_5OOCCH_2-$

(iv) $O_2NCH_2- > (CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2- > CH_3SO_2CH_2-$

（判别的依据：pK_a 越小，羧酸的酸性越强，则与羧基相连的取代基吸电子能力越强。）

[考核内容]　(1) 取代基的电子效应；(2) 羧酸的酸性与 pK_a 值的关系。

习题 6-2　请分析下列画线基团的电子效应，并用箭头表示。

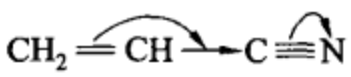
(i) $CH_2{=}CH-\underline{C{\equiv}N}$　　(ii) $CH_2{=}CH-\underline{NO_2}$

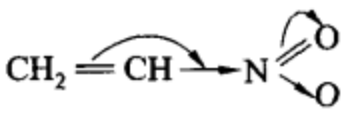
(iii) $CH_2{=}CH-\underline{NH_2}$　　(iv) $CH_2{=}CH-\underline{NHC(=O)CH_3}$

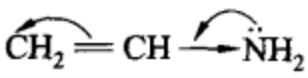
(v) $CH_2{=}CH-\underline{OCH_3}$　　(vi) $CH_2{=}CH-\underline{OC(=O)CH_3}$

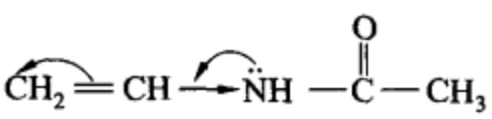
(vii) $CH_2{=}CH-\underline{C(=O)Cl}$　　(viii) $CH_2{=}CH-\underline{Cl}$

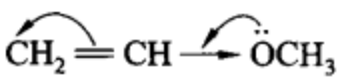
(ix) $CH_2{=}CH-\underline{CH_3}$　　(x) $CH_2{=}CH-\underline{\overset{+}{N}H_3}$

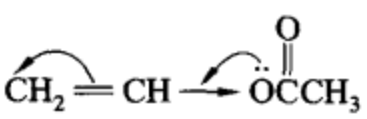
[答案] (i)  　—C≡N 具有吸电子诱导效应和吸电子共轭效应。

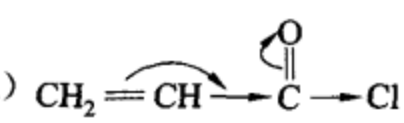
(ii)  　$-NO_2$ 具有吸电子诱导效应和吸电子共轭效应。

(iii)  　$-NH_2$ 具有吸电子诱导效应和给电子共轭效应。

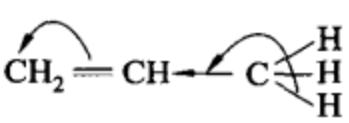
(iv)  　$-NHCCH_3$ 具有吸电子诱导效应和给电子共轭效应。

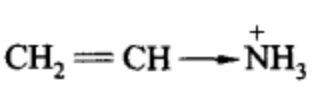
(v)  　$-OCH_3$ 具有吸电子诱导效应和给电子共轭效应。

(vi)  　$-OCCH_3$ 具有吸电子诱导效应和给电子共轭效应。

(vii)  　$-CCl$ 具有吸电子诱导效应和吸电子共轭效应。

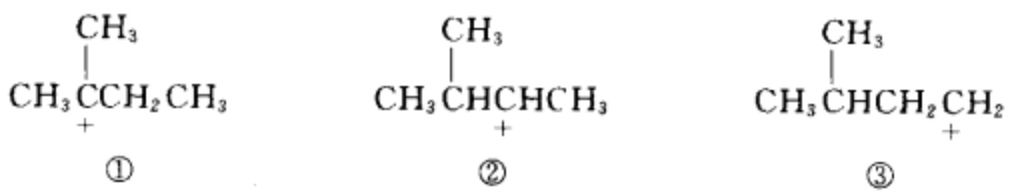
(viii)  　—Cl 具有吸电子诱导效应和给电子共轭效应。

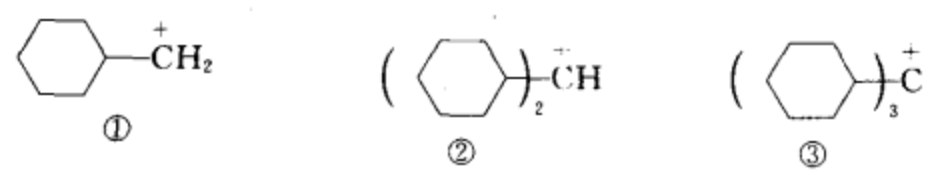
(ix)  　$-CH_3$ 具有给电子诱导效应和给电子超共轭效应。

(x)  　$-\overset{+}{N}H_3$ 具有吸电子诱导效应。

[考核内容] 基团的电子效应。

习题 6-3　将下列各组的碳正离子按稳定性由大到小的顺序排列。

(i) 

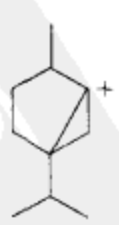
(ii) 

(iii) 

[答案] (i) ①>②>③　(ii) ③>②>①　(iii) ①>②

[考核内容] 影响碳正离子稳定性的因素。

习题 6-4　将下列碳正离子按稳定性大小排序，并简单阐明按此排序的原因。

(i)  　(ii)  　(iii) 

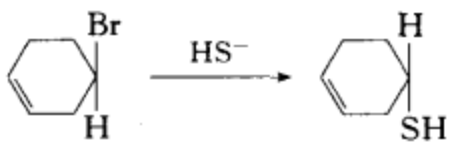
[答案] 稳定性排序为：(ii)>(i)>(iii)因为随着结构刚性的增大，越难形成平面型的碳正离子。(虽然(i)(ii)(iii)均为 3°碳正离子，但(ii)不受环的制约，(i)受六元环的制约，(iii)既受

六元环的制约，又受三元环的制约，所以它们的稳定性不同）

[考核内容]　影响碳正离子稳定性的因素。

习题 6-5　请判断在下列反应中，哪些反应发生了 Walden 转换？

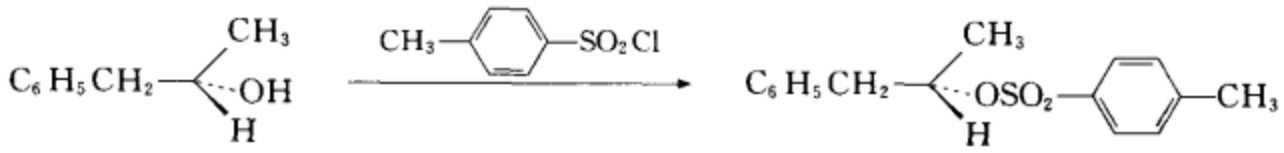
(i)

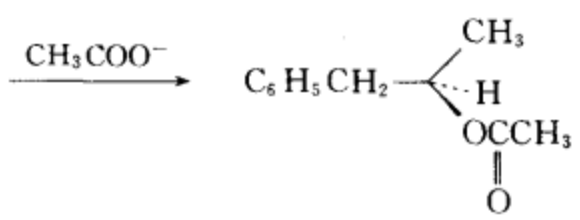


(ii)

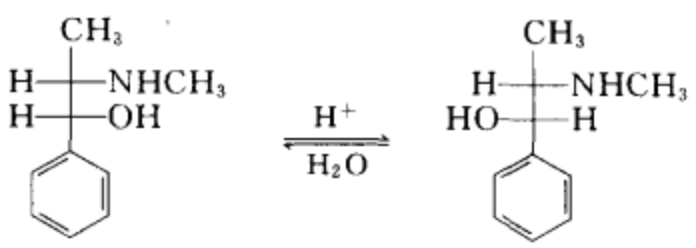


(iii)





(iv)



[答案]　(i)、(ii)、(iii)的第二步反应、(iv)均发生了 Walden 转换。

[考核内容]　(1) Walden 转换的概念；(2) *R*、*S* 构型的判别。

习题 6-6　$(CH_3)_2CHBr$ 在体积分数 80% 乙醇的水溶液中，于 55 ℃进行水解，请计算在反应进行到全部完成的 1/2，2/3，3/4，4/5 时的反应速率。[$(CH_3)_2CHBr$ 的一级反应速率常数为 $0.24\times10^5 s^{-1}$]

[答案]　设 $(CH_3)_2CHBr$ 的初始浓度为 c_0，当反应进行到全部反应完成的 1/2 时，$V_{1/2}=0.24\times10^5\times\frac{1}{2}c_0\times s^{-1}$。同理：$V_{2/3}=0.24\times10^5\times2/3c_0\times s^{-1}$，$V_{3/4}=0.24\times10^5\times3/4c_0\times s^{-1}$，$V_{4/5}=0.24\times10^5\times\frac{4}{5}c_0\times s^{-1}$。

[考核内容]　反应速率与反应物浓度的关系。

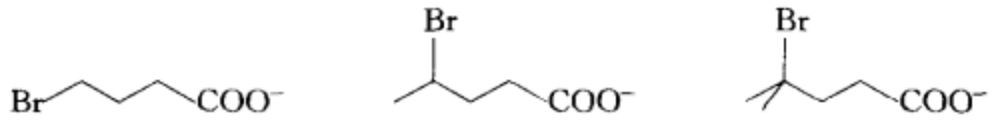
习题 6-7　下列各组中，哪一个化合物更容易发生分子内的 S_N2 反应？请按成环反应的难易排列顺序。

(i)



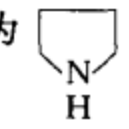
(ii)



(iii) 

[答案] (i) 发生分子内 S_N2 反应由易至难的排序为：



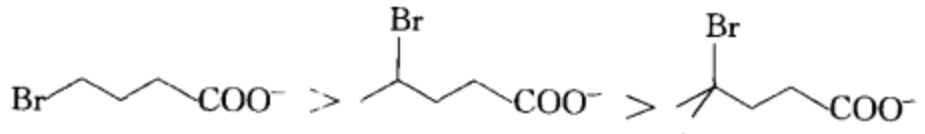
虽然这三个分子发生分子内 S_N2 反应时进攻基团均为 $R\ddot{N}H_2$，形成的产物均为  ，但在反应过程中，离去基团的离去能力是不同的，I^- 最易离去，Br^- 其次，Cl^- 最不易离去。所以排序如上所示。

(ii) 发生分子内 S_N2 反应由易至难的排序为

$$BrCH_2CH{=}CHCH_2O^- > BrCH_2CH_2CH{=}CHO^- > BrCH{=}CHCH_2CH_2O^-$$

虽然这三个分子发生分子内 S_N2 反应时，进攻基团都是 RO^-，离去基团都是 Br^-，但前者的溴为烯丙型溴，碳溴键易异裂，居中的溴是 1°碳上的溴，碳溴键的异裂能力较前者小，后者是乙烯型溴，由于溴上的孤电子对与双键共轭，碳溴键最不易异裂，所以反应的排序如上所示。

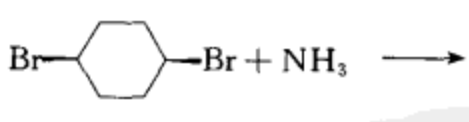
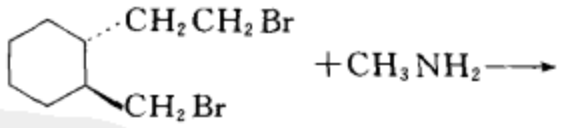
(iii) 发生分子内 S_N2 反应由易至难的排序为



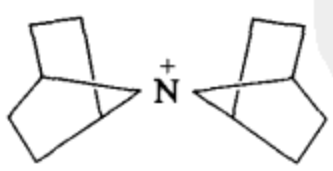
三个化合物发生分子内 S_N2 反应时均形成五元环，进攻基团和离去基团也均相同，但反应时空阻不同，空阻越小对 S_N2 反应越有利，所以反应的排序如上所示。实际上 3°RX 的取代反应主要是按 S_N1 的机理进行的。

[考核内容] S_N2 的反应机理和影响分子内 S_N2 反应速率的因素。

习题 6-8　完成下列反应：

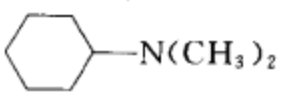
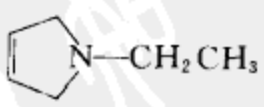
(i)  　(ii) 

[答案]

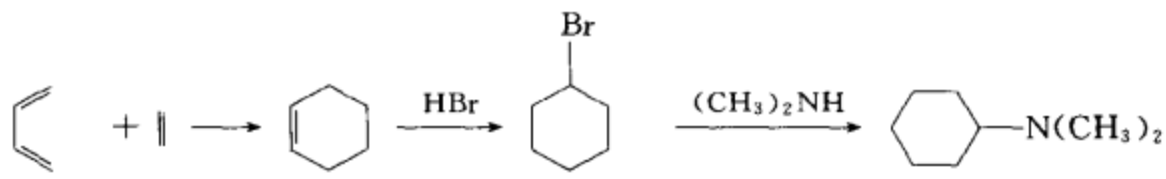
(i)  　(ii) 

[考核内容] (1) 卤代烃与氨或胺的亲核取代反应；(2) 产物与六元环的构象。

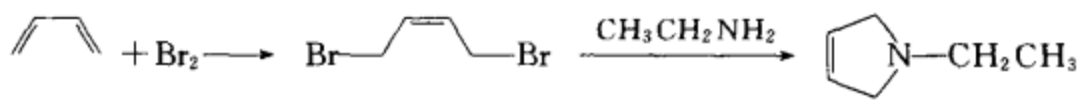
习题 6-9　选用不超过四个碳的烯烃为起始原料合成下列化合物。

(i)  　(ii) 

[答案] (i)



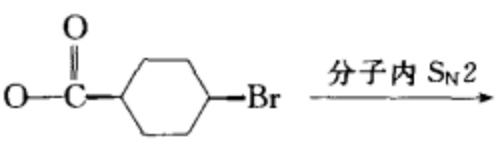
(ii)



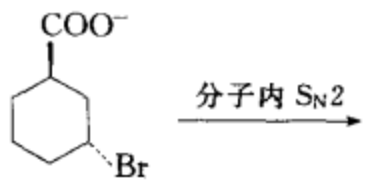
[考核内容] 卤代烃的合成和卤代烃的亲核取代反应。

习题 6-10 完成下列反应，并将它们按反应难易排列成序，简单阐明理由。

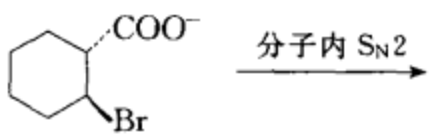
(i)



(ii)

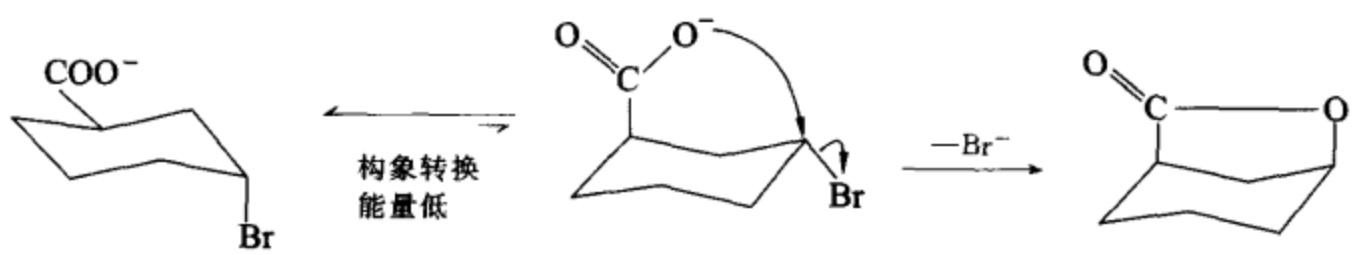


(iii)

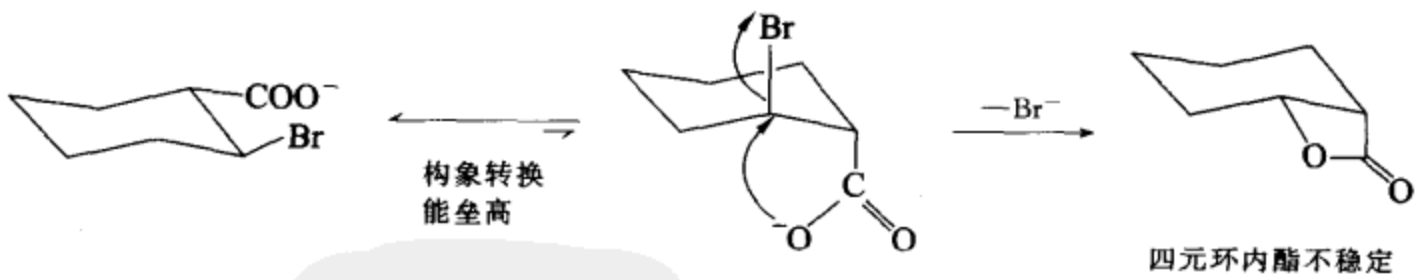


[答案] (i) 由于构型和构象的原因，进攻基团无法从离去基团的反面进攻中心碳原子，所以分子内 S_N2 反应无法进行。

(ii) 按下式所示进行反应：



(iii) 按下式所示进行反应：



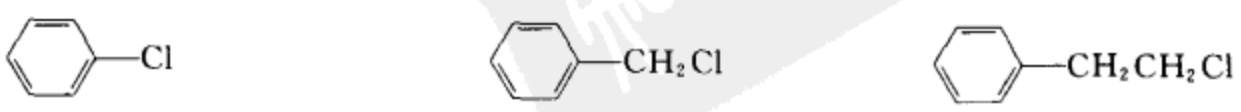
从(ii)、(iii)的反应进程可以看出，无论从动力学角度还是从热力学角度分析，(ii)均比(iii)易于进行反应。

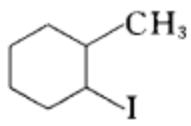
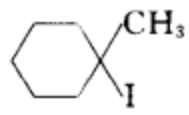
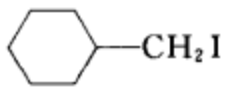
[考核内容] 分子内 S_N2 反应。

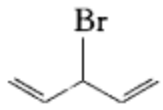
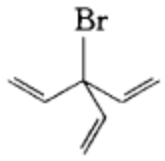
习题 6-11 将下列各组中的化合物按进行 S_N1 反应由易至难的次序排列成序。

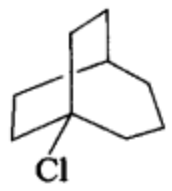
(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$　　$CH_3CH_2\underset{Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$　　$(CH_3)_3CCl$

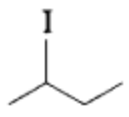
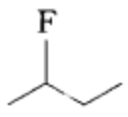
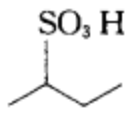
(ii)



(iii)   

(iv)   

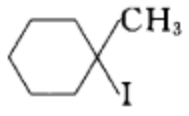
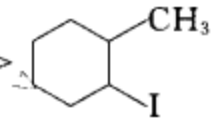
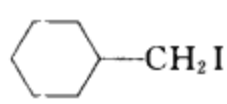
(v)   

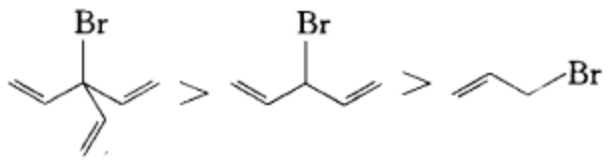
(vi)   

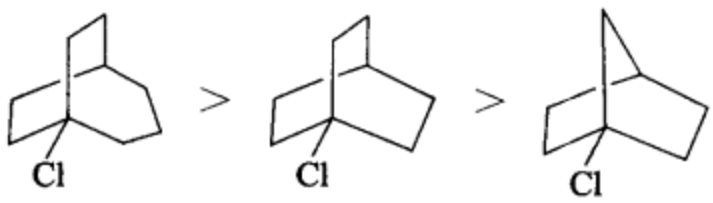
[答案] S_N1 反应的速控步是碳正离子形成的一步，稳定的碳正离子最易形成。

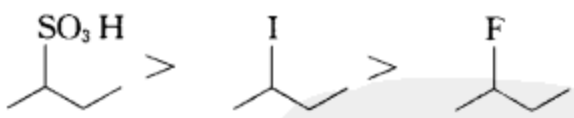
(i) $(CH_3)_3CCl > CH_3CH_2\overset{\overset{Cl}{|}}{C}HCH_3 > CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ （因为 3°碳正离子最易形成，1°碳正离子最难形成）

(ii) > > （苯甲型碳正离子最易形成，苯型碳正离子最不稳定，最难形成。）

(iii)  >  >  （理由同(i)）

(iv)  （能形成最大离域体系的碳正离子最稳定，最易形成。）

(v)  （刚性越大的分子越难形成碳正离子。）

(vi)  （碳架相同时，离去基团越易离去，碳正离子越易形成。）

[考核内容] (1) S_N1 反应的反应机理；(2) 影响碳正离子稳定性的因素。

习题 6-12　下面的反应在(i)、(ii)、(iii)哪种情况中进行对得到目标化合物最有利，请简单阐明理由。

$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3COCH_2CH_3$$

(i) 在乙醇中溶剂解　　(ii) C_2H_5ONa—C_2H_5OH　　(iii) C_2H_5ONa+石油醚

[答案] 由于 3°RX 在碱性条件下易发生消除反应，所以欲得到取代产物，在(i)的反应条件下进行较为有利。

[考核内容] 取代反应和消除反应的并存和竞争。

习题 6-13　从原子结构出发，分析说明 I^- 的碱性比 F^- 的碱性弱。

[答案]　碘的原子半径大，负电荷比较分散，负电荷越分散越稳定，越不易与质子反应。而氟的原子半径小，负电荷比较集中，负电荷越集中越易于质子反应。所以可以判断 I^- 的碱性比 F^- 弱。

习题 6-14　判别下列反应哪些能发生？哪些不能？能发生的写出主要产物，不能发生的阐明理由。

(i) $(CH_3)_3COH+CH_3O^- \longrightarrow$

(ii) $CH_3CH_2F+Br^- \longrightarrow$

(iii) $CH_3CH_2OSO_2$-C$_6$H$_4$- $+CH_3COO^- \longrightarrow$

(iv) $CH_3CH_2CN+Br^- \longrightarrow$

(v) $CH_3CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3+Cl^- \longrightarrow$

(vi) $CH_3CH_2Br+N_3^- \longrightarrow$

[答案]　(i) 不易发生。因为 CH_3O^- 是比 HO^- 更强的碱。

(ii)(iv) 不能。因为相对于 Br^- 而言，F^-、CN^- 是不好的离去基团。

(iii) 能发生，产物是 CH_3COO-C$_6$H$_4$- $+CH_3CH_2OSO_2^-$。因为 $CH_3CH_2OSO_2^-$ 是好的离去基团。

(v) 能发生，产物是 $CH_3CH_2Cl+N(CH_3)_3$。因为 $N(CH_3)_3$ 是中性分子，比 Cl^- 稳定，更易离去。

(vi) 能发生，产物是 $CH_3CH_2N_3+Br^-$。因为 N_3^- 比 Br^- 亲核性强。

[考核内容]　影响亲核取代反应方向的因素。

习题 6-15　将下列试剂按亲核性由大到小的顺序排列，并简单阐明理由。

$$RO^-, ArO^-, ROH, HO^-, H_2O, RCOO^-$$

[答案]　试剂的亲核性主要取决于其碱性和可极化性两个因素。由于进攻原子均为氧原子，可极化性相同，所以只要考虑碱性强弱的因素。碱性强的亲核性也强。因此各试剂亲核性的排序为：

$$RO^- > HO^- > ArO^- > RCOO^- > ROH > H_2O$$

[考核内容]　(1) 影响亲核性强弱的因素；(2) 可极化性的概念；(3) 试剂碱性强弱的判断。

习题 6-16　下列试剂与 CH_3CH_2Br 在质子溶剂中发生亲核取代反应，请将它们按反应速率由大到小的次序排列，并简单阐明理由。

(i) $(CH_3)_2CHCH_2O^-$, $(CH_3)_2CHCH_2S^-$, $(CH_3)_2CHCH_2\bar{C}H_2$, $(CH_3)_2CHCH_2\bar{N}H$

(ii) HO^-, CH_3O^-, $CH_3CH_2O^-$, $(CH_3)_2CHO^-$, $(CH_3)_3CO^-$, $C_6H_5O^-$, $CH_3CH_2COO^-$

[答案]　(i) $(CH_3)_2CHCH_2S^- > (CH_3)_2CHCH_2\bar{C}H_2 > (CH_3)_2CHCH_2\bar{N}H > (CH_3)_2CHCH_2O^-$

在质子溶剂中，试剂的亲核性与可极化性一致。因为可极化性 $RS^- > R\bar{C}H_2 > R\bar{N}H > RO^-$，

所以这些试剂的亲核性按上面的顺序排列。

(ii) 亲核性：

$$CH_3O^- > CH_3CH_2O^- > (CH_3)_2CHO^- > (CH_3)_3CO^- > HO^- > C_6H_5O^- > CH_3CH_2COO^-$$

碱性增大，但由于空阻也增大，亲核性反而降低。这说明：除碱性和可极化性外，有时试剂的空间因素也会影响它们的亲核性。

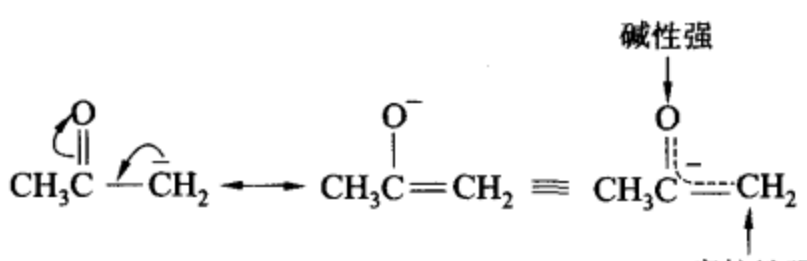
由于共轭，氧上的负电荷分散，碱性减弱，所以亲核性也减弱。

由于羰基的吸电子作用，碱性减弱，亲核性也减弱。

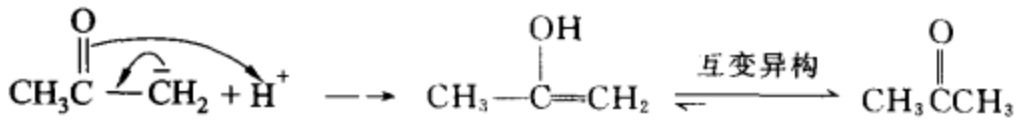
[考核内容]　判别和分析试剂亲核性的强弱。

习题 6-17　请分析 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{-}{C}H_2$ 是不是两位负离子？并写出该负离子(i)在质子溶剂中，(ii)在非质子溶剂中与 CH_3CH_2Br 反应的产物，并提出合理的解释。

[答案]　由于存在一个共轭体系，碳上的负电荷可以分散到氧上，致使碳端和氧端都能发生反应，所以 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{-}{C}H_2$ 是两位负离子。



该负离子的氧端碱性强，所以在质子溶剂中，主要是氧夺取质子。



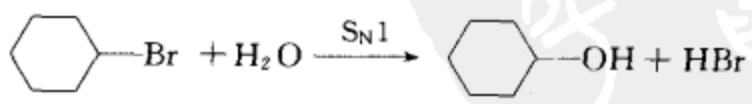
在非质子溶剂中，主要是亲核性强的碳端去进攻卤代烃的中心碳原子。



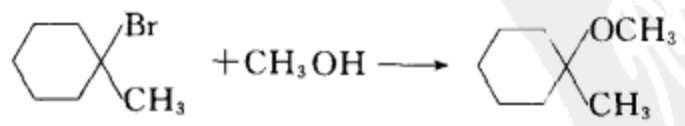
[考核内容]　两位负离子的反应性分析。

习题 6-18　下列反应在极性溶剂中进行有利还是在偶极溶剂中进行有利？简单阐明判别依据。

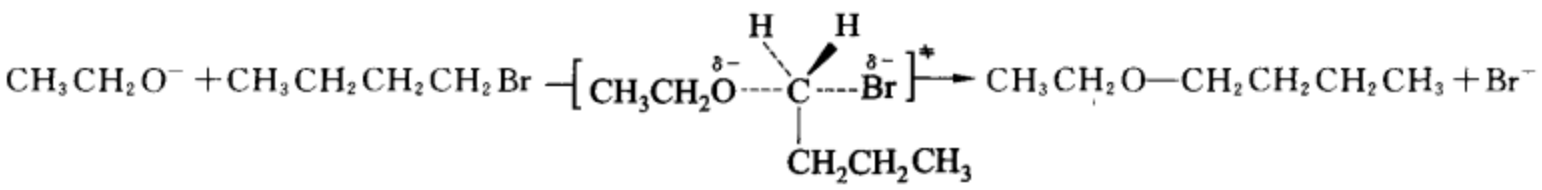
(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br + CH_3CH_2ONa \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3 + NaBr$

(ii) 

(iii) $(CH_3)_2CHBr + HS^- \longrightarrow (CH_3)_2CHSH + Br^-$

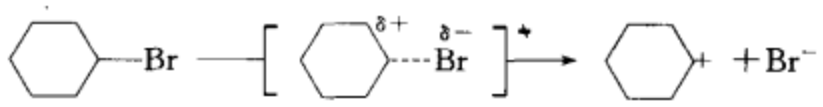
(iv) 

[答案] (i) 1°RX 与醇钠主要发生 S_N2 反应。



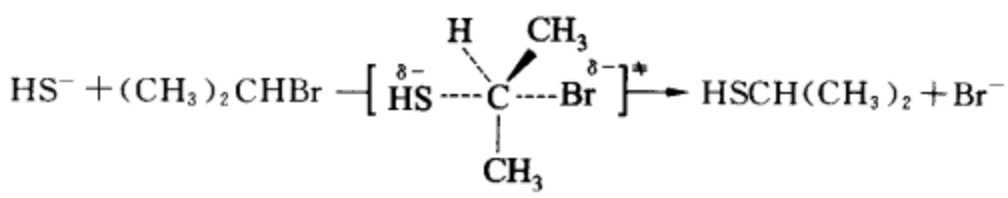
形成过渡态时极性减小，所以反应在偶极溶剂中进行较为有利。

(ii) 2°RX 的溶剂解为 S_N1 反应。反应的速控步为碳卤键的异裂：



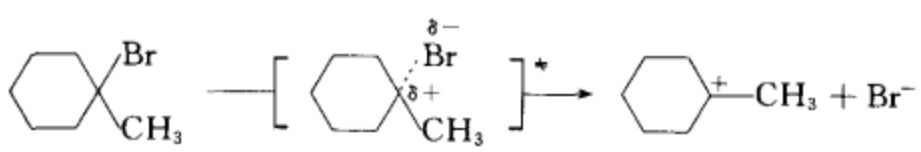
形成过渡态时极性增大，所以反应在极性溶剂中进行较为有利。

(iii) 2°RX 遇强亲核性试剂主要发生 S_N2 反应。



形成过渡态时极性减小，所以反应在偶极溶剂中进行有利。

(iv) 3°RX 的溶剂解为 S_N1 反应。反应的速控步为碳卤键的异裂：



形成过渡态时极性增大，反应在极性溶剂中进行较为有利。

[考核内容] 溶剂对 S_N1、S_N2 反应的影响。

习题 6-19 完成下列反应的反应式，写出相应的反应机理。

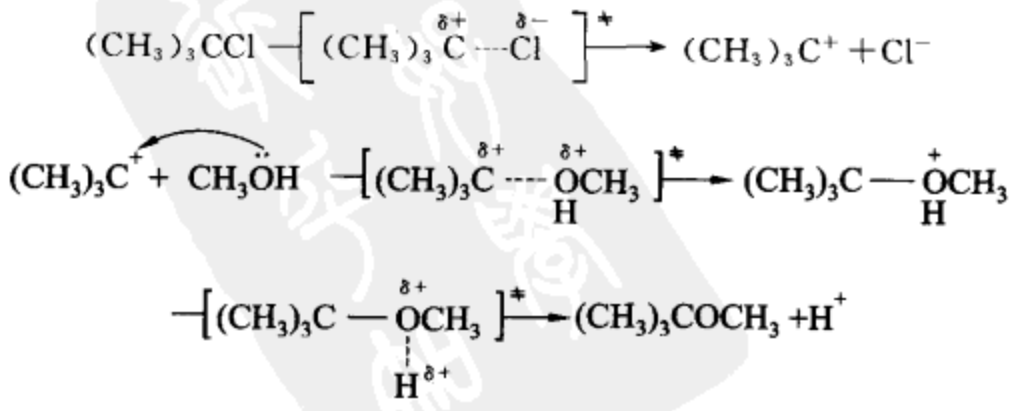
$$(CH_3)_3CCl+CH_3OH \longrightarrow$$

若用乙醇代替甲醇进行反应，反应速率是增大还是减小？为什么？

[答案] 反应式：

$$(CH_3)_3CCl+CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_3COCH_3+HCl \quad (S_N1\ 反应)$$

反应机理：



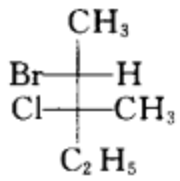
若用乙醇代替甲醇，反应速率减小，因为该反应为 S_N1 反应，溶剂的极性减小，对速控步过

渡态的形成不利，而乙醇的极性比甲醇小，所以反应速率减小。

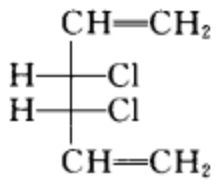
（乙醇的介电常数为 24.6，偶极矩为 5.63×10^{-30} C·m；甲醇的介电常数为 32.7，偶极矩为 5.67×10^{-30} C·m）

[考核内容] （1）3°RX 溶剂解的反应机理；（2）溶剂的极性对 S_N1 反应的影响。

习题 6-20 完成下列反应式，写出主要产物和该产物的中、英文名称。

(i) 

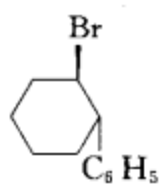
$\xrightarrow{KOH-C_2H_5OH}$

(ii) 

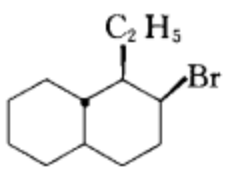
$\xrightarrow{KOH-C_2H_5OH}$

(iii) 

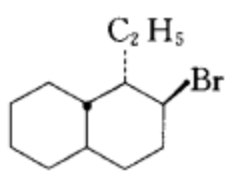
$\xrightarrow{KOH-C_2H_5OH}$

(iv) 

$\xrightarrow{KOH-C_2H_5OH}$

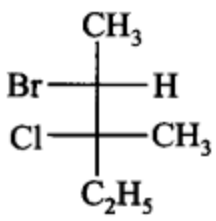
(v) 

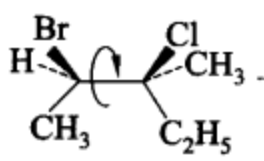
$\xrightarrow{KOH-C_2H_5OH}$

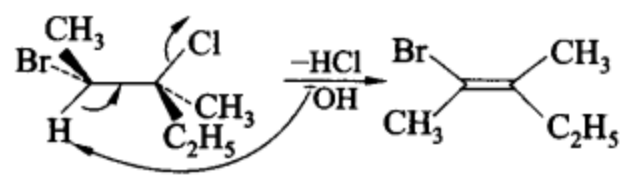
(vi) 

$\xrightarrow{KOH-C_2H_5OH}$

[答案]

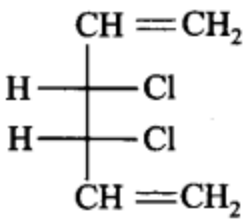
(i) 

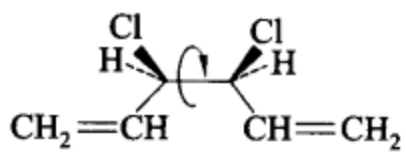
≡ 

→ 

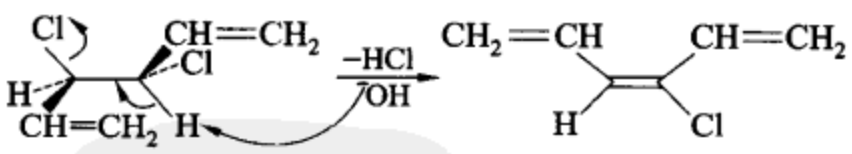
(2*E*)-3-甲基-2-溴-2-戊烯

(2*E*)-2-bromo-3-methyl-2-pentene

(ii) 

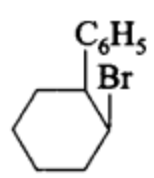
≡ 

→



(3*E*)-3-氯-1,3,5-己三烯

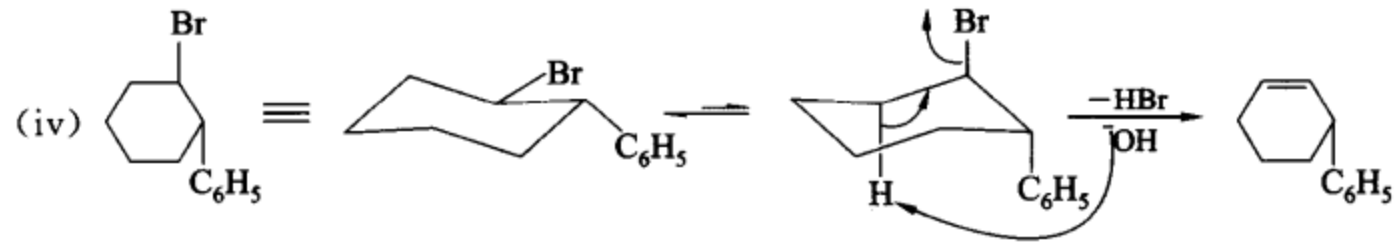
(3*E*)-3-chloro-1,3,5-hexatriene

(iii) 

≡ 

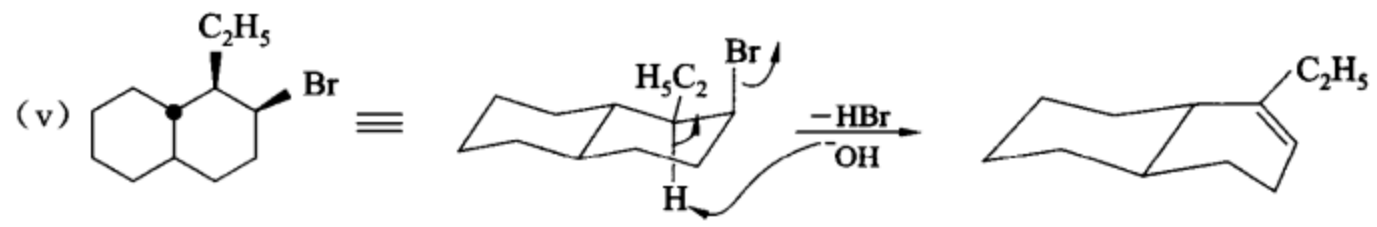
1-苯基环己烯

1-phenylcyclohexene

(iv) 

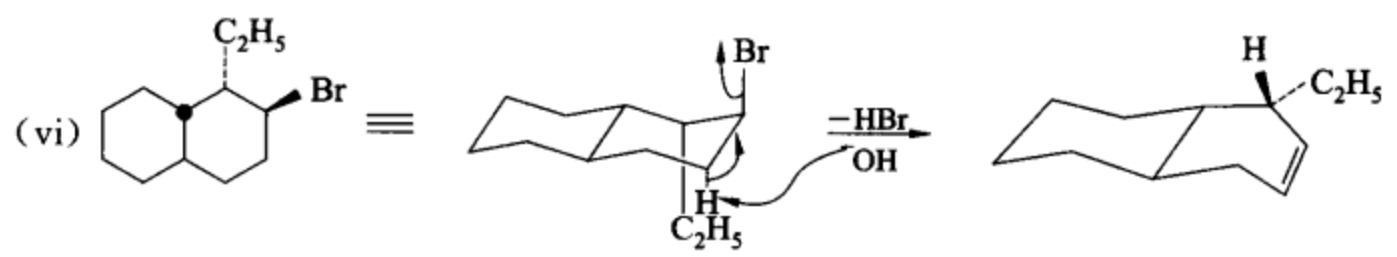
(3*R*)−3−苯基环己烯

(3*R*)−3−phenylcyclohexene

(v) 

2−乙基二环[4.4.0]−2−癸烯

2−ethylbicyclo[4.4.0]−2−decene

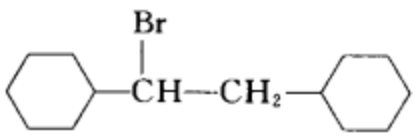
(vi) 

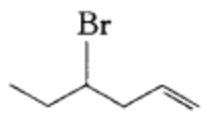
(2*S*)−2−乙基二环[4.4.0]−3−癸烯

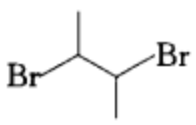
(2*S*)−2−ethylbicyclo[4.4.0]−3−decene

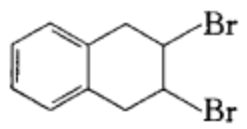
[考核内容] (1) 卤代烃在碱作用下的 E2 消除，区域选择性和立体选择性；(2) 构象对消除反应的影响；(3) 烯烃和桥环化合物的命名。

习题 6−21　写出下列化合物在 *t*−BuOK/*t*−BuOH 作用下的主要产物。

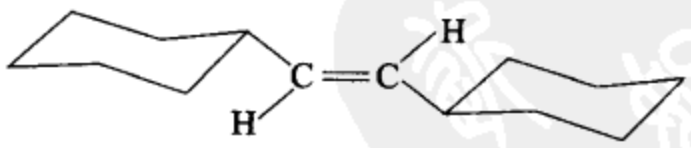
(i) 

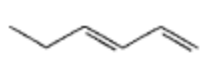
(ii) 

(iii) 

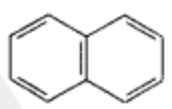
(iv) 

[答案]

(i) 

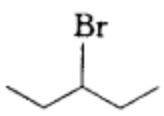
(ii) 

(iii)

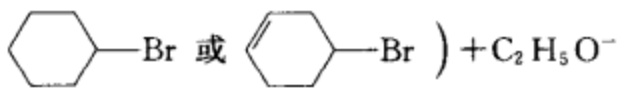
(iv) 

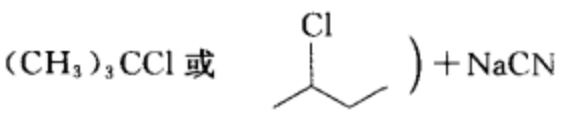
[考核内容]　卤代烃的消除反应。

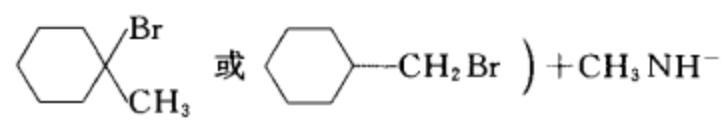
习题 6−22　括号中哪一种试剂或哪一种反应物给出消除/取代的比值大？为什么？

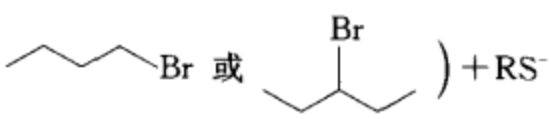
(i) 

+(HO^- 或 $C_2H_5O^-$)

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

[答案] (i) 选用碱性强的 $C_2H_5O^-$ 为试剂。因为消除的是酸，碱性越强，对消除酸越有利。

(ii) 选用 为反应物，因为该反应物消除 HBr 后生成稳定的共轭体系。

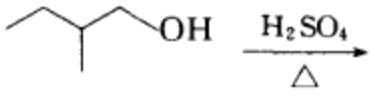
(iii) 选用 $(CH_3)_3CCl$ 为反应物，因为 3°RX 比 2°RX 易发生消除反应。

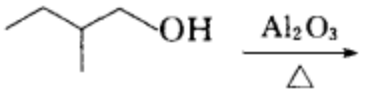
(iv) 选用 为反应物，因为 3°RX 比 1°RX 易发生消除反应。

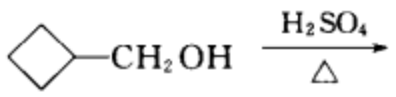
(v) 选用 为反应物，因为 2°RX 比 1°RX 易发生消除反应。

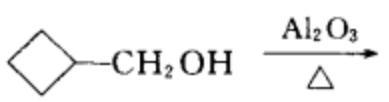
[考核内容] 影响消除反应的因素。

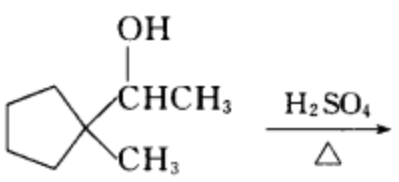
习题 6-23　完成下列反应，写出主要产物。

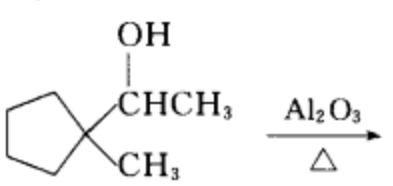
(i) 

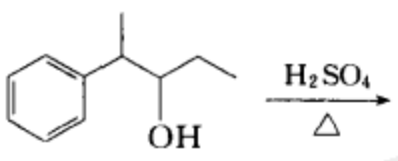
(ii) 

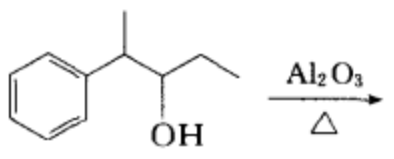
(iii) 

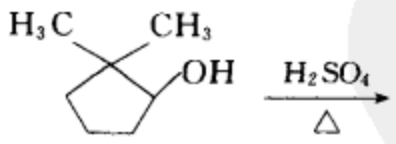
(iv) 

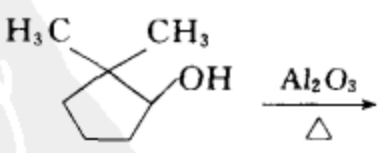
(v) 

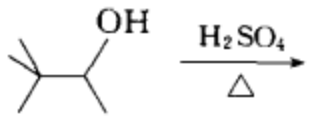
(vi) 

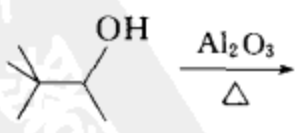
(vii) 

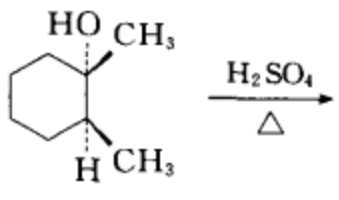
(viii) 

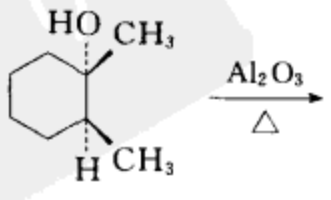
(ix) 

(x) 

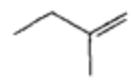
(xi) 

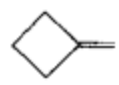
(xii) 

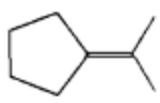
(xiii) 

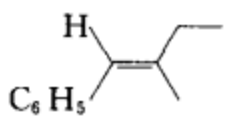
(xiv) 

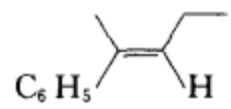
[答案]

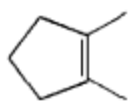
(i)  　(ii) 

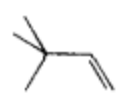
(iii)  　(iv) 

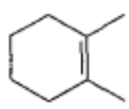
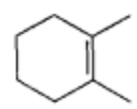
(v)  　(vi) 

(vii) 

(viii) 

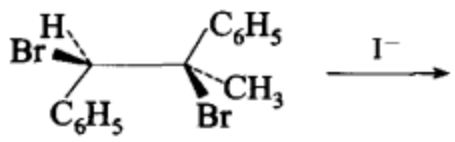
(ix)  　(x) 

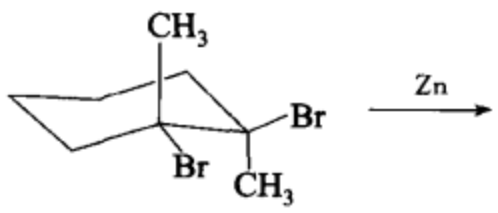
(xi)  　(xii) 

(xiii)  　(xiv) 

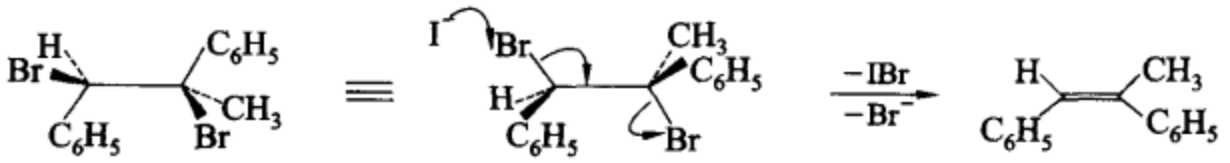
[考核内容]　不同的酸性催化剂对醇失水反应的影响。

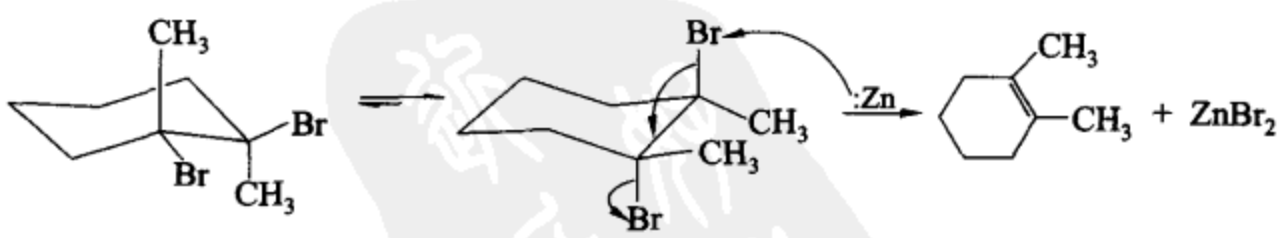
习题 6-24　完成反应式，并写出相应的反应机理。

(i) 

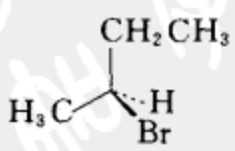
(ii) 

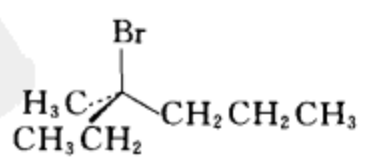
[答案]

(i) I^- + 

(ii) 

[考核内容]　邻二卤代烷失卤素的 Elcb 机理。

习题 6-25　分别写出(1) CH_3CH_2Br，(2) 

，(3) 

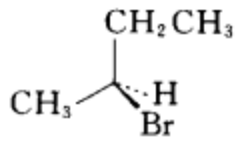
与下列试剂反应的主要产物。

(i) C_2H_5ONa　(ii) NaCN　(iii) CH_3SNa　(iv) CH_3NH_2　(v) C_2H_5OH

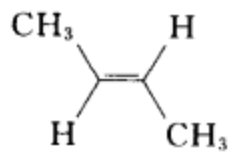
[答案] CH_3CH_2Br 与上面各试剂反应的产物如下：

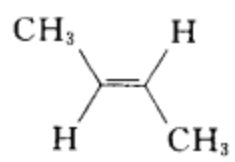
(i) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$　(ii) CH_3CH_2CN　(iii) $CH_3CH_2SCH_3$　(iv) $CH_3CH_2NHCH_3$

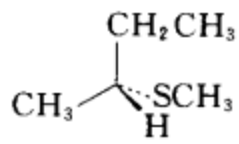
(v) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

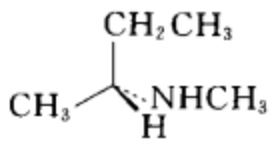


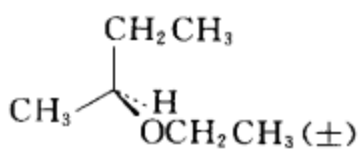
与各试剂反应的产物如下：

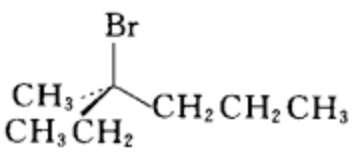
(i) 

(ii) 

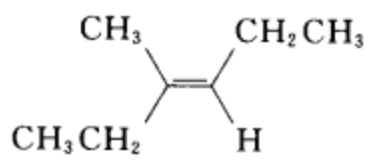
(iii) 

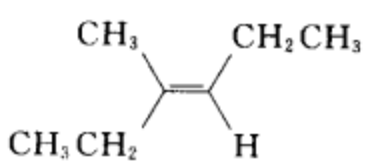
(iv) 

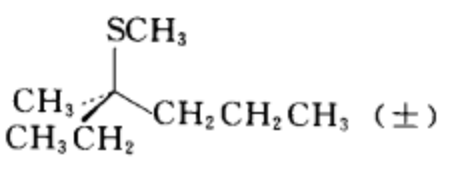
(v) 



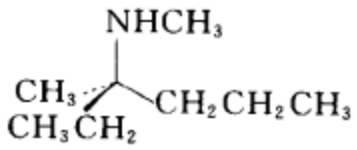
与各试剂反应的产物如下：

(i) 

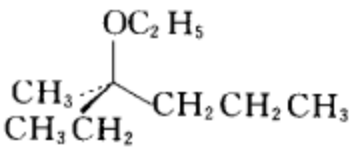
(ii) 

(iii) 

(±)

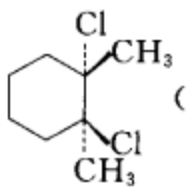
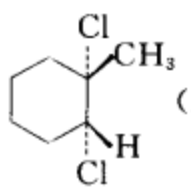
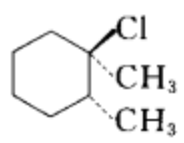
(iv) 

(±)

(v) 

(±)

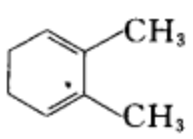
[考核内容] 1° RX，2° RX，3° RX 的反应性比较，取代反应和消除反应的竞争。

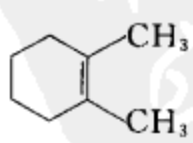
习题 6-26　判断化合物  　(A)  　(B)  　(C) 与下列试剂能否发生反应？

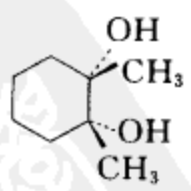
如能发生，写出反应的主要产物。

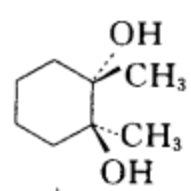
(i) NaOH　(ii) Zn　(iii) H_2O　(iv) C_2H_5OH

[答案] A 的反应情况：

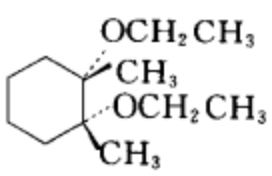
(i) 

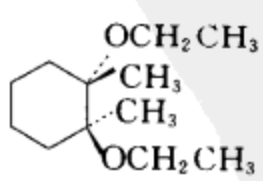
(ii) 

(iii) 



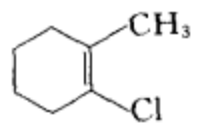
(及其对映体)

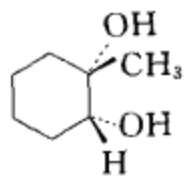
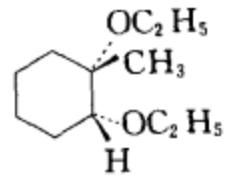
(iv) 



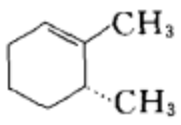
(及其对映体)

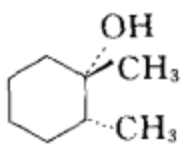
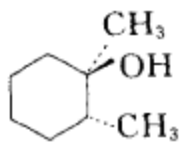
B 的反应情况：

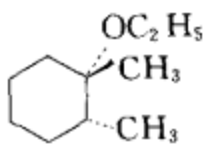
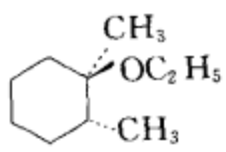
(i) 

(ii) 不能反应　(iii)  (产物为四种旋光异构体的混合物)　(iv)  (产物为四种旋光异构体的混合物)

C 的反应情况：

(i)  　(ii) 不能反应

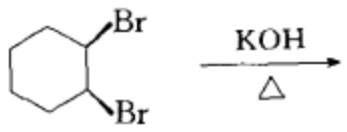
(iii)  

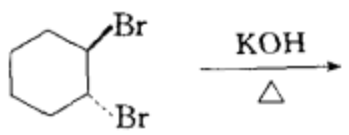
(iv)  

[考核内容] (1) E2 消除反应的立体化学；(2) 构型、构象对卤代环己烷消除反应的影响。(3) 消除反应和取代反应的竞争。

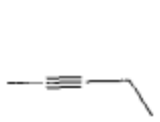
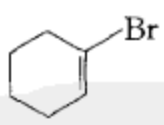
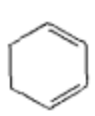
习题 6-27　完成下列反应，讨论它们的异同点。

(i)

(ii) 

(iii) 

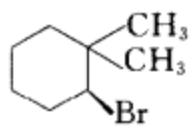
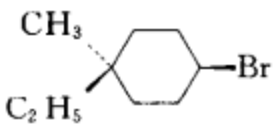
[答案]

(i)  　(ii)  　(iii) 

卤代烃在碱作用下的消除反应是按 E2 机理进行的。即发生反式共平面消除。(i)、(ii)、(iii)的消除机理都是相同的。但(i)的反应物为链式邻二卤代烃，由于单键可以自由旋转，连有溴的碳上的氢又最活泼，最易消去，所以最后生成炔烃。(ii)和(iii)是六元环上的邻二卤代烃，由于成环单键的旋转受环的制约，Br 只能与反式共平面的氢发生消除反应，所以(ii)生成一溴环己烯。(iii)生成共轭的环己二烯。

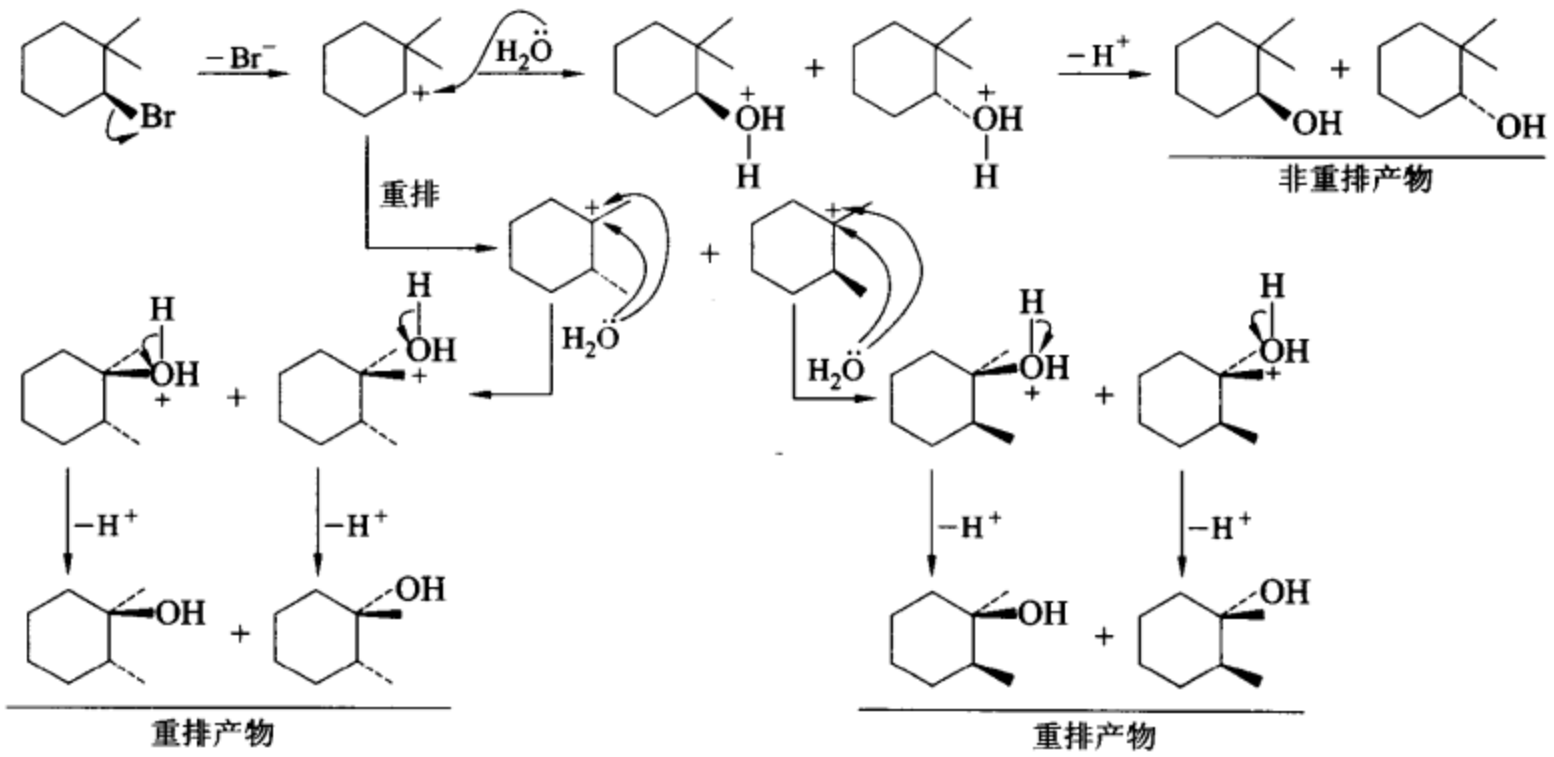
[考核内容] (1) E2 消除的反应机理和立体选择性；(2) 链状邻二卤代烃和环状邻二卤代烃在 E2 反应中的区别。

习题 6-28　完成下列反应，写出相应的反应机理。这两个反应的主要区别是什么？

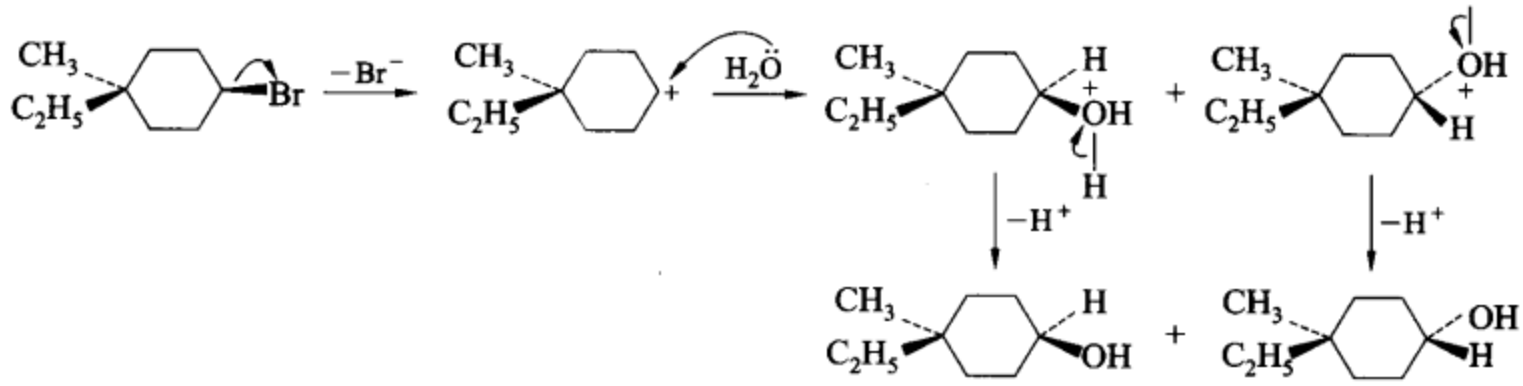
(i)  水-丙酮 ⟶　(ii)  水-丙酮 ⟶

[答案]

(i)



(ii)



这两个反应的主要区别是：(i)的主要产物是重排产物，而(ii)不发生重排。

[考核内容] (1) 卤代烃的溶剂解及溶剂解的反应机理；(2) 碳架结构对反应进程的影响。

习题 6-29　以 CH_3CH_2Br 为起始原料制备：

(i) CH_3CH_2CN　　(ii) $CH_3CH_2N(CH_3)_2$　　(iii) CH_3CH_2OH

(iv) $CH_3CH_2SCH_3$　　(v) $CH_3CH_2OC_2H_5$　　(vi) $CH_3COOCH_2CH_3$

[答案]

(i) $CH_3CH_2Br + NaCN \longrightarrow CH_3CH_2CN + NaBr$

(ii) $CH_3CH_2Br + (CH_3)_2NH \longrightarrow CH_3CH_2N(CH_3)_2 + HBr$

(iii) $CH_3CH_2Br + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2OH + NaBr$

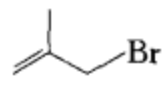
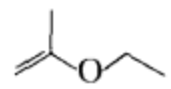
(iv) $CH_3CH_2Br + NaSCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2SCH_3 + NaBr$

(v) $CH_3CH_2Br + C_2H_5ONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + NaBr$

(vi) $CH_3CH_2Br + CH_3C(=O)ONa \longrightarrow CH_3C(=O)OCH_2CH_3 + NaBr$

[考核内容] 卤代烷的亲核取代反应及其在合成中的应用。

习题 6-30 以$(CH_3)_3CH$为起始原料制备：

(i) $(CH_3)_3COH$　(ii)  　(iii)  　(iv) 

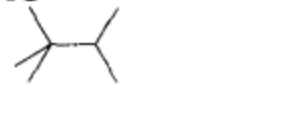
[答案]

$$(CH_3)_3CH \xrightarrow[h\nu]{Br_2} (CH_3)_3CBr$$

(i) $(CH_3)_3CBr + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + HBr$

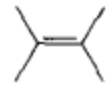
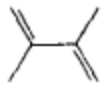
(ii) $(CH_3)_3CBr \xrightarrow[EtOH]{NaOH} (CH_3)_2C{=}CH_2 + NaBr + H_2O$

(iii) $CH_2{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_2{=}C(CH_3)CH_2Br$

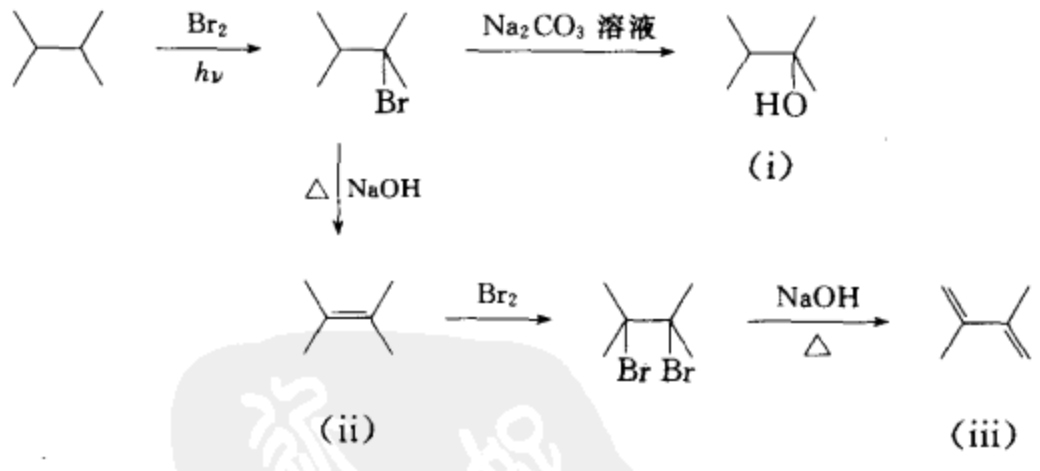
(iv) 

[考核内容] 卤代烃的制备及卤代烃在有机合成中的应用。

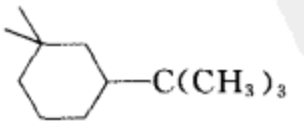
习题 6-31 以 为起始原料合成：

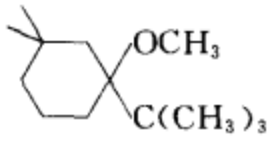
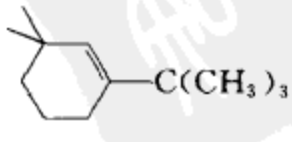
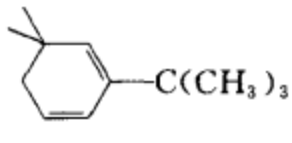
(i) 　(ii)  　(iii) 

[答案]

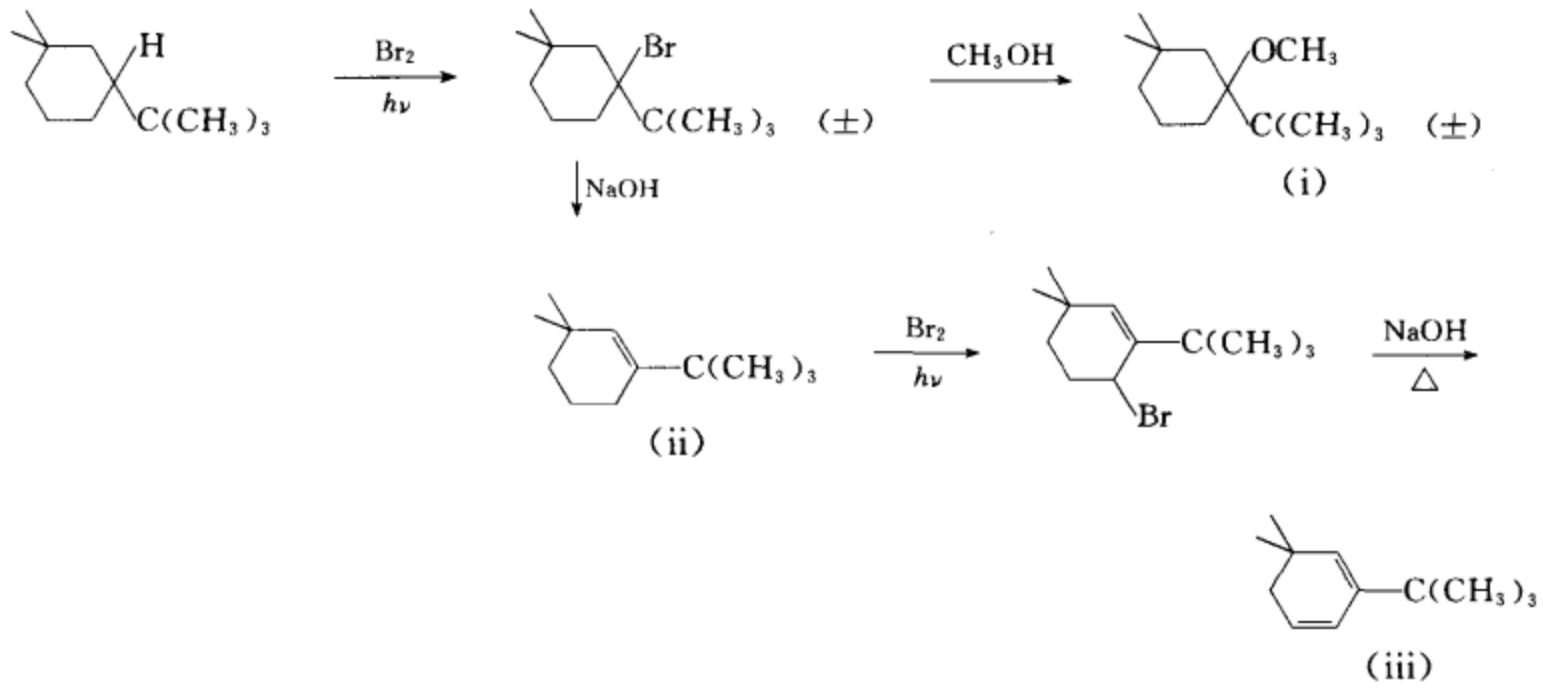


[考核内容] (1) 烃的溴化反应及其区域选择性；(2) 卤代烃在合成中的应用。

习题 6-32 用  制备：

(i)  　(ii)  　(iii) 

[答案]



[考核内容]　(1) 烃的溴化反应及其区域选择性;(2) 卤代烃在合成中的应用。

习题 6-33　根据下列图示推断 A,B,C,D,E,F,G,H 的结构式。

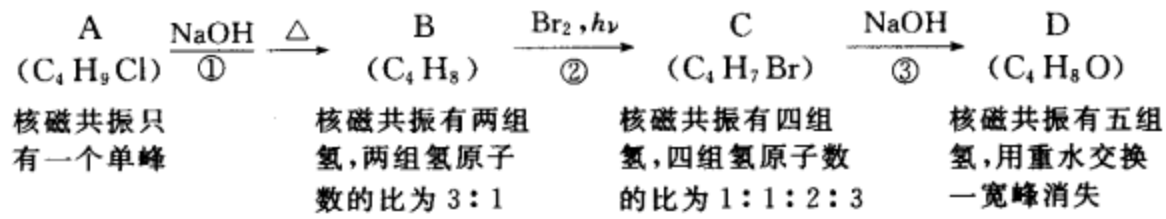
[答案]

说明:(1) 本题的 G、H 结构通过写反应式即可推出,为容易得分部分。

(2) 根据 A 的分子式可以计算出 A 的不饱和度为 1。根据 A $\xrightarrow{Br_2,h\nu}$ B $\xrightarrow{NaOH}$ C+ 可知 A 具六元环架结构,由此可以确定 A 的结构为 。由 A 的结构和根据各反应的反应条件即可推出其它各化合物的结构。

[考核内容]　(1) 逻辑推理和分析能力;(2) 烷烃的溴化反应和反应的区域选择性;(3) 卤代烃的消除反应和取代反应;(4) 烯烃的加溴反应及反应的立体化学。

习题 6-34　请根据下述信息推测 A,B,C,D 的结构式和各反应的反应类别。



[答案]

(A) $(CH_3)_3CCl$　(B) $CH_3C(CH_3)=CH_2$　(C) $BrCH_2C(CH_3)=CH_2$　(D) $HOCH_2C(CH_3)=CH_2$

① 消除反应　②自由基取代反应　③ 亲核取代反应

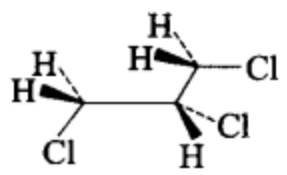
[考核内容] (1) 根据分子式、^{1}H NMR 吸收峰数和各峰的氢原子比确定化合物的结构；(2) 根据反应物和反应条件确定反应类别和产物。

第7章　卤代烃　有机金属化合物

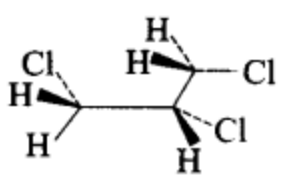
习题 7-1　1,2,3-三氯丙烷有几种稳定的构象式？用伞形式表达它们，并指出其中哪一个是优势构象？

（考虑两根碳碳键都旋转的情况）

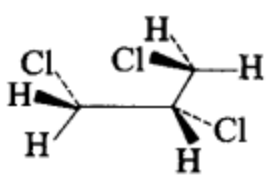
[答案]　有下列稳定构象式，其中(i)是优势构象式。



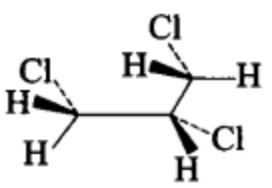
(i)



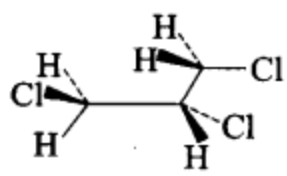
(ii)



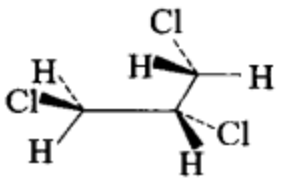
(iii)



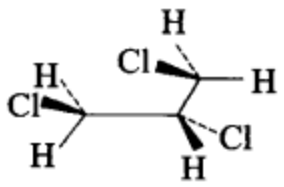
(iv)



(v)



(vi)



(vii)

[考核内容]　(1) 立体结构的表达方式；(2) 稳定构象和优势构象的概念。

习题 7-2　按常规推测下列各组化合物的沸点由高到低的排列顺序，并简述按此排列的理由。

(i) CH_3I, CH_3Br, CH_3Cl, CH_3F

(ii) $CH_3CH_2CH_2Cl$, $CH_3CH_2CHCl_2$, $CH_3CH_2CCl_3$

(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$, $(CH_3)_2CHCH_2Cl$, $(CH_3)_3CCl$

[答案]

(i) $CH_3I > CH_3Br > CH_3Cl > CH_3F$

依据：相对分子质量越大，分子间作用力越大，沸点越高。

(ii) $CH_3CH_2CCl_3 > CH_3CH_2CHCl_2 > CH_3CH_2CH_2Cl$

依据：相对分子质量越大，分子的极性越大，分子间的作用力就越大，沸点就越高。

(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl > (CH_3)_2CHCH_2Cl > (CH_3)_3CCl$

依据：相对分子质量相同时，分子中叉链多的不易接近，分子间作用力小，所以叉链越多，沸点越低。

[考核内容]　影响化合物沸点高低的因素。

习题 7-3　将习题 7-2 中的各组化合物按极性由大至小排序，并简述按此排序的理由。

[答案]　(i) 极性由大到小的排序为

$$CH_3F > CH_3Cl > CH_3Br > CH_3I$$

因为电负性 F>Cl>Br>I，所以 C—X 键的电子对偏向于 X 原子的程度是 C—F 最大，C—I 最小。

(ii) 极性由大到小的排序为

$$CH_3CH_2CCl_3 > CH_3CH_2CHCl_2 > CH_3CH_2CH_2Cl$$

因为同一碳上连的氯原子数越多，吸电子作用越大，分子的极性也越大。

(iii) 在溶液中极性由大到小的排序为

$$(CH_3)_3CCl > (CH_3)_2CHCH_2Cl > CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$$

因为在溶液中，烷基的推电子作用为

$$(CH_3)_3C- > (CH_3)_2CHCH_2- > CH_3CH_2CH_2CH_2-$$

而烷基的推电子作用越大，分子的极性就越大。

[考核内容] 电子效应对分子极性的影响。

习题 7-4 写出 CH_3CH_2Br 转变为(i)甲(基)乙(基)醚，(ii)乙酸乙酯，(iii)溴化四乙铵，(iv)硝酸乙酯，(v)硝基乙烷，(vi) 丙腈，(vii)2-戊炔，(viii)乙基丙二酸二甲酯的反应方程式。

[答案]

(i) $CH_3CH_2Br + CH_3ONa \xrightarrow{CH_3OH} CH_3CH_2OCH_3 + NaBr$

(ii) $CH_3CH_2Br + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + NaBr$

(iii) $4CH_3CH_2Br + NH_3 \longrightarrow (CH_3CH_2)_4\overset{+}{N}Br^- + 3HBr$

(iv) $CH_3CH_2Br + NaONO_2 \longrightarrow CH_3CH_2ONO_2 + NaBr$

(v) $CH_3CH_2Br + NaNO_2 \longrightarrow CH_3CH_2NO_2 + NaBr$

(vi) $CH_3CH_2Br + NaCN \longrightarrow CH_3CH_2CN + NaBr$

(vii) $CH_3CH_2Br + CH_3C{\equiv}CNa \longrightarrow CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3 + NaBr$

(viii) $CH_3CH_2Br + NaCH(COOCH_3)_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH(COOCH_3)_2 + NaBr$

[考核内容] 卤代烷的亲核取代反应。

习题 7-5 比较下列各组中两个反应的速率大小，并阐明理由。

(i) $CH_3CH_2Br + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + HBr$

$CH_3CH_2Br + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH + NaBr$

(ii) $CH_3CH_2Br + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + HBr$

$CH_3CH_2Br + C_2H_5ONa \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + NaBr$

[答案] (i) 第二个反应比第一个反应快，因为 HO^- 的亲核性比 H_2O 大。

(ii) 第二个反应比第一个反应快，因为 $CH_3CH_2O^-$ 的亲核性比 CH_3CH_2OH 大。

[考核内容] (1) 试剂亲核性强弱的判断；(2) 试剂亲核性强弱对亲核取代反应速率的影响。

习题 7-6 回答下列问题：

(i) 具有相同卤原子的卤代烃，其亲核取代的反应速率为什么是 3°>2°>1°。

(ii) 为什么苯甲型和烯丙型卤代烃与硝酸银能迅速发生反应，而苯型和乙烯型卤代烃则不易发生此反应？

(iii) 二氯甲烷、氯仿能不能与硝酸银的乙醇溶液发生反应？为什么？

[答案] (i) 卤代烃的亲核取代反应可以按 S_N1 机理进行，也可以按 S_N2 机理进行。在 S_N1 反应中，由于 3° RX 的碳卤键最易断裂，3° C^+ 最稳定，所以 $v_{3°\,RX} > v_{2°\,RX} > v_{1°\,RX}$。在 S_N2 反应中，由

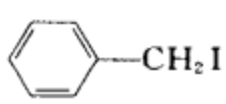
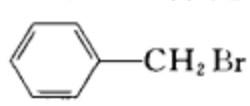
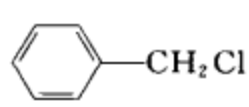
于 1° RX 的中心碳原子周围空阻最小，最易受亲核试剂进攻。所以 $v_{1°\,RX} > v_{2°\,RX} > v_{3°\,RX}$。一般情况下，$S_N1$ 的反应速率快于 S_N2 的反应速率，所以综合的结果是 3° RX 反应最快，2° RX 反应速率次之，1° RX 反应速率最慢。

(ii) 在 S_N1 反应中，苯甲型卤代烃和烯丙型卤代烃形成的碳正离子因离域而稳定；在 S_N2 反应中，苯甲型卤代烃和烯丙型卤代烃形成的过渡态也因离域而能量较低，所以这两类卤代烃不管以哪种机理进行反应，都能与硝酸银迅速发生反应。苯型和乙烯型卤代烃中，由于卤原子和碳碳不饱和键的共轭，使 C—X 键具有一定程度的双键性质，较一般的 C—X 键难以断裂，所以不易发生反应。

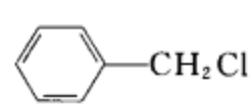
(iii) 二氯甲烷的碳原子上连有两个氯原子，一个氯原子的吸电子作用将使同碳上另一根碳卤键更难以发生异裂，所以不与硝酸银的乙醇溶液发生作用。氯仿的碳原子上连有三个氯原子，两个氯原子的吸电子作用将使同碳上另一根碳卤键更难以发生异裂，所以也不能与硝酸银的乙醇溶液发生反应。

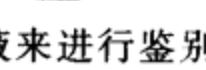
[考核内容] 卤代烃中烃基的结构对卤代烃亲核取代反应速率的影响。

习题 7-7 请用简便的方法鉴别下列各化合物。

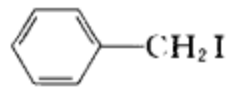
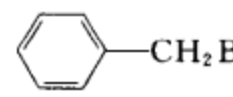
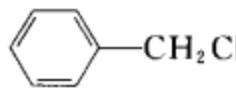
(i)   

(ii) CH_3I　$CHCl_3$　CH_3CH_2Br　$(CH_3)_2CHBr$　$(CH_3)_3CCl$

(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$　$CH_3CH_2CH(CH_3)Cl$　$(CH_3)_3CCl$　 

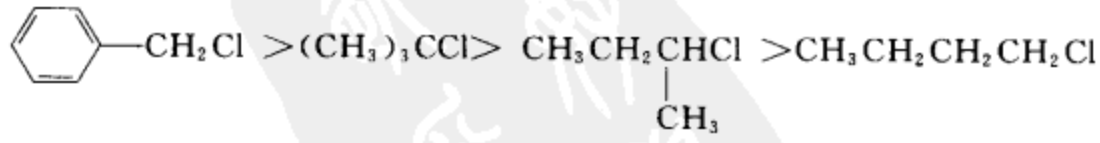
$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$　 

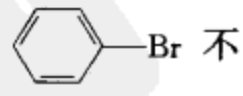
[答案] 用 $AgNO_3$ 的乙醇溶液来进行鉴别。

(i) 加 $AgNO_3$ 乙醇溶液后，  立即反应出现黄色 AgI↓，  也很快反应出现浅黄色 AgBr↓，  反应后出现白色 AgCl↓。（三个反应的速率虽有差别，但均很快，主要根据沉淀物的颜色来区分。）

(ii) CH_3I 与 $AgNO_3$ 反应后产生黄色 AgI 沉淀；CH_3CH_2Br 和 $(CH_3)_2CHBr$ 与 $AgNO_3$ 反应后产生浅黄色 AgBr 沉淀，但 $(CH_3)_2CHBr$ 的反应速率快于 CH_3CH_2Br 的反应速率；$(CH_3)_3CCl$ 与 $AgNO_3$ 反应后产生白色 AgCl 沉淀；$CHCl_3$ 不发生反应。根据反应速率和反应中产生的沉淀物颜色可以鉴别这五种化合物。

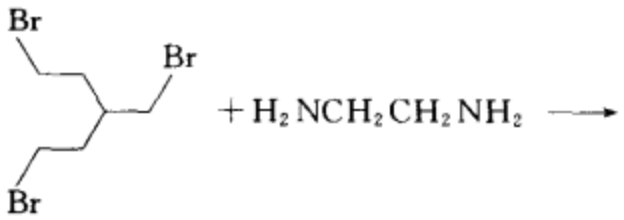
(iii) 氯代烃与 $AgNO_3$ 反应产生白色沉淀。反应速率为：

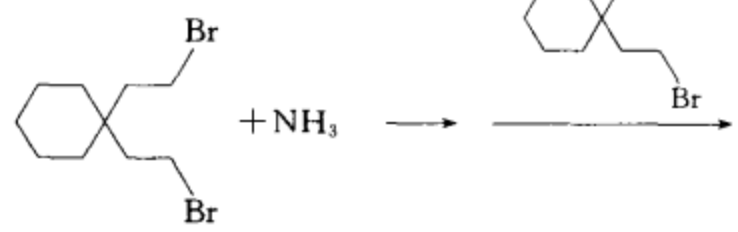


$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ 与 $AgNO_3$ 反应后产生黄色沉淀。  不易反应。根据反应速率和反应中产生的沉淀物颜色可以鉴别这六种化合物。

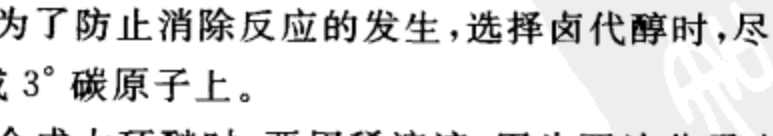
[考核内容] 各种卤代烃的活性比较。

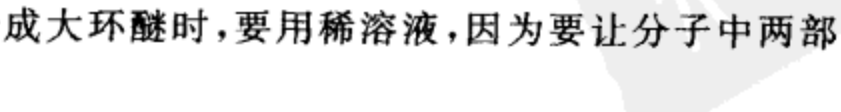
习题 7-8　完成下列反应，写出主要产物。

(i) 

(ii) 

[答案]

(i) 

(ii) 

[考核内容]　多卤代烃与胺的亲核取代反应。

习题 7-9　请选用合适的卤代醇制备下列环醚：

(i) 　(ii) 　(iii) 　(iv)

[答案]

(i)

(ii)

(iii)

(iv)

说明：① 上面四个化合物的合成均为两步反应，首先是发生酸碱反应，生成 RO^-，然后 RO^- 经分子内的 S_N2 反应生成环醚。

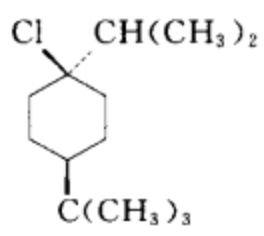
② 为了防止消除反应的发生，选择卤代醇时，尽量让卤原子连在 1°碳原子上，羟基可以连在 2°或 3° 碳原子上。

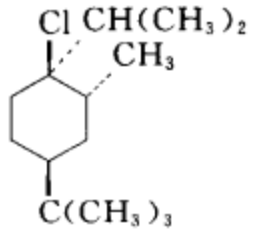
③ 合成大环醚时，要用稀溶液，因为要让分子中两部分发生反应，首先要让它们碰撞接触。

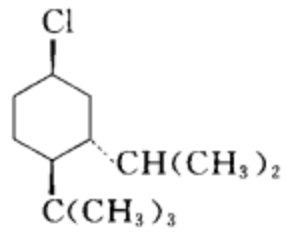
合成大环醚时，两端的接触比较困难，若在浓溶液中进行反应，分子间的碰撞会更容易，而将溶液稀释后，可以减少分子间的接触而增加分子内两部分接触的机会。

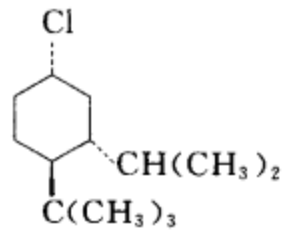
[考核内容] (1) 酸碱反应和分子内的 S_N2 反应；(2) 卤代醇在合成环醚中的作用。

习题 7-10 比较化合物(A)、(B)、(C)进行 S_N2 反应的速率快慢，并阐明理由。比较化合物(C)、(D)进行 S_N1 反应速率的快慢，并阐明理由。


(A)


(B)

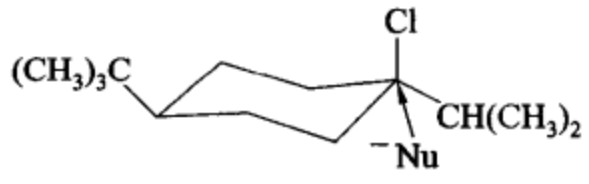

(C)

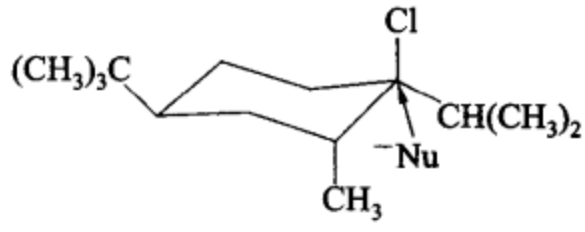

(D)

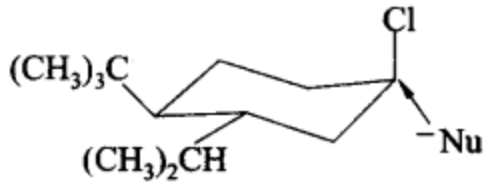
[答案]

(A)、(B)、(C)进行 S_N2 反应时的速率快慢为：(C)＞(A)＞(B)。

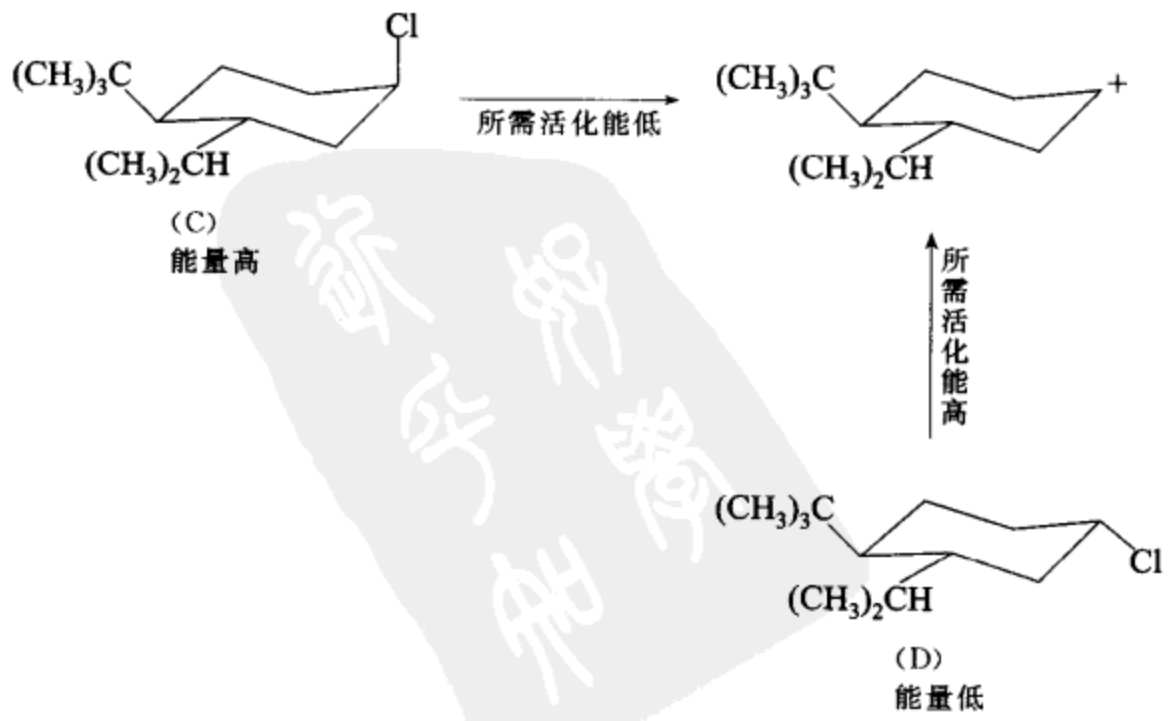
对下面的构象式进行分析可以看出：(C)的空阻最小，最容易受到亲核试剂的进攻和形成过渡态。而(B)的空阻最大，最不易受到试剂的进攻。


(A)


(B)


(C)

(C)和(D)进行 S_N1 反应时的速率快慢为(C)＞(D)。因为(C)的能量比(D)高，但在 S_N1 反应中，它们生成的中间体是相同的，由于速控步的过渡态结构与中间体近似，则它们的过渡态结构也应该是接近相同的。所以由能量高的(C)形成过渡态所需的活化能小，由能量低的(D)形成过渡态所需的活化能大，即(C)的反应速率比(D)快。



[考核内容] (1) 过渡态理论;(2) 反应速率与活化能的关系。

习题 7-11　用$(CH_3)_3CBr$代替CH_3CH_2Br分别与习题 7-4 中所用的各种试剂反应,各得到什么产物?CH_3CH_2Br和$(CH_3)_3CBr$在上述反应系列中有什么区别?产生区别的原因是什么?

[答案]

(i) $(CH_3)_3CBr+CH_3ONa \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2+CH_3OH+NaBr$

(ii) $(CH_3)_3CBr+CH_3COONa \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2+CH_3COOH+NaBr$

(iii) $(CH_3)_3CBr+NH_3 \longrightarrow [(CH_3)_3\overset{+}{C}NH_3]Br^-$

(iv) $(CH_3)_3CBr+NaONO_2 \longrightarrow (CH_3)_3CONO_2+NaBr$

(v) $(CH_3)_3CBr+NaNO_2 \longrightarrow (CH_3)_3CNO_2+NaBr$

(vi) $(CH_3)_3CBr+NaCN \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2+NaBr+HCN$

(vii) $(CH_3)_3CBr+CH_3C{\equiv}CNa \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2+CH_3C{\equiv}CH+NaBr$

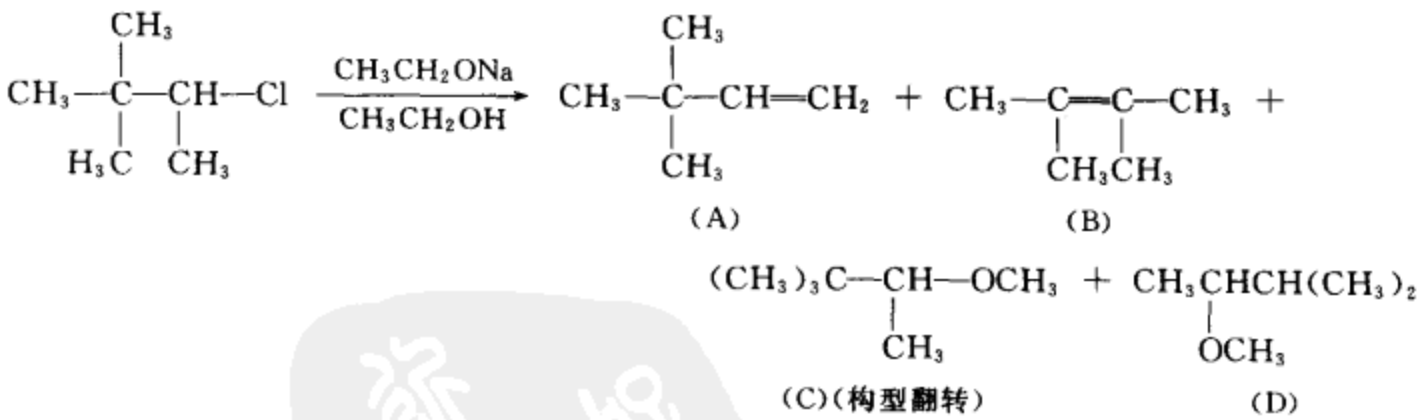
(viii) $(CH_3)_3CBr+NaCH(COOCH_3)_2 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2+CH_2(COOC_2H_5)_2+NaBr$

由于各亲核试剂既具有碱性,又具有亲核性,而当碱性强时,三级溴丁烷更易发生消除反应。因为 3° RX 空阻比 1° RX 大,但可供消除的 β-H 比 1° RX 多,所以 3° RX 比 1° RX 易发生消除反应。

[考核内容] (1) 3° RX 的亲核取代反应和消除反应;(2) 烃基的结构对取代反应和消除反应竞争的影响。

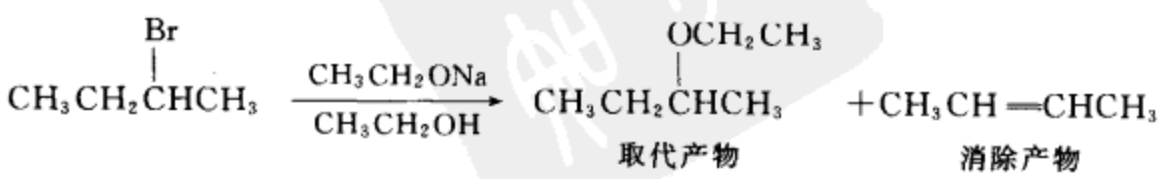
习题 7-12　选用合适的卤代烃为底物,选用 NaOH 的水溶液或CH_3CH_2ONa的乙醇溶液为反应试剂,设计若干下实验,证明:(i) 在反应体系中 S_N1,S_N2,E1 和 E2 反应共存,(ii) 提高反应温度,有利于消除反应;(iii) 增加碱的强度和碱的浓度,有利于 E2 反应,(iv) 3° RX 比 1° RX更易发生 E2 反应。

[答案] (i) 进行下面的实验:



对产物进行分离提纯,并作出鉴定。有(A)表明有 E2 消除,有(B)表明有 E1 消除,有(C)表明有 S_N2 反应,有(D)表明有 S_N1 反应。若四种产物均有,则说明在反应体系中,四种反应共存。

(ii) 进行下面的实验:



在不同的温度下进行反应，然后通过气相色谱测在不同温度下反应时两种产物的比例，随着反应温度的升高，消除产物的比例应该提高。由此可证明，提高反应温度有利于消除反应。

(iii) 采用与(ii)相同的反应，让反应在不同强度的碱或同一种碱，但不同浓度条件下进行，然后用气相色谱法测两种产物的比例，可以发现，碱越强，碱的浓度越大，消除产物的比例越大。

(iv) 分别以$(CH_3)_3CBr$或$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$为原料，用浓度相同的某碱为试剂进行反应，分别测这两种反应体系中取代产物和消除产物的比例。可以发现，三级溴丁烷为原料的反应体系中，消除产物的含量高。

[考核内容] (1) 影响亲核取代反应和消除反应竞争的因素；(2) 实验与理论的关系。

习题 7-13 用中、英文命名下列化合物：

(i) $(CH_3)_2CHK$　　(ii) $CH_3CH_2CH_2Cu$

(iii) $(CH_3)_3SiCl$　　(iv) $(C_2H_5)_2Mg$

(v) $[(CH_3)_2CH]_2Zn$　　(vi) C_6H_5MgBr

[答案] (i) 异丙基钾(isopropylpotassium)　(ii) 丙基铜(propylcopper)

(iii) 三甲基氯硅烷(trimethyl chloro-silicane)　(iv) 二乙基镁(diethylmagnesium)

(v) 二异丙基锌(diisopropylzinc)　(vi) 溴化苯基镁(phenylmagnesium bromide)

[考核内容] 有机金属化合物的中、英文命名。

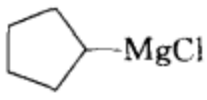
习题 7-14 写出下列化合物的构造式。

(i) cyclopentylmagnesium chloride　　(ii) dibutylcadmium

(iii) methyltriethylsilane　　(iv) 2-methylpentylmercuric bromide

(v) triethylalumium　　(vi) diisopropylzinc

[答案]

(i) 

(ii) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Cd$

(iii) $CH_3Si(CH_2CH_3)_3$

(iv) $CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2HgBr$

(v) $Al(CH_2CH_3)_3$

(vi) $[(CH_3)_2CH]_2Zn$

[考核内容] 有机金属化合物的构造式。

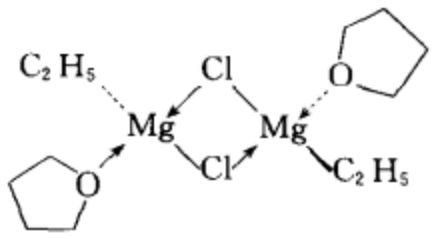
习题 7-15 写出下列化合物的结构式。

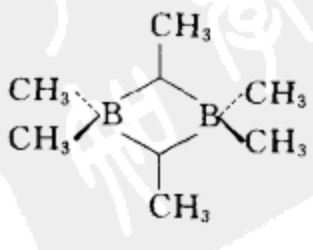
(i) 氯化乙基镁与四氢呋喃的配位络合物

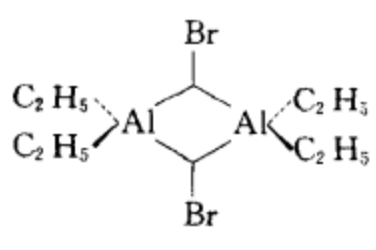
(ii) 甲硼烷的二聚体

(iii) 二乙基溴化铝的二聚体

[答案]

(i) 

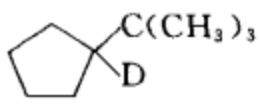
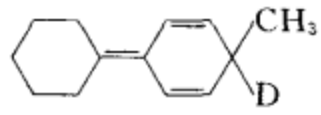
(ii) 

(iii) 

[考核内容] (1) 三中心两电子键的概念;(2) 有机金属化合物的结构。

习题 7-16 如何从相应的烷烃、环烷烃或环烯烃来制备下列化合物?

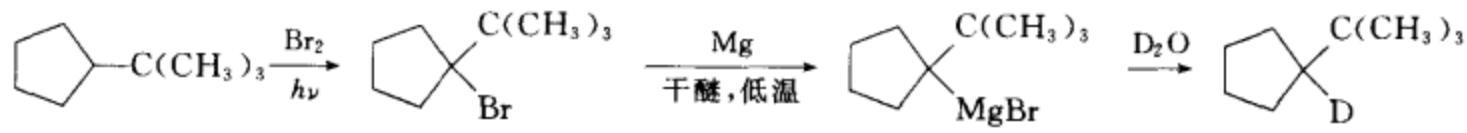
(i) $(CH_3CH_2)_3CD$　　(ii) $(CH_3)_3CCHCH_3$（D）

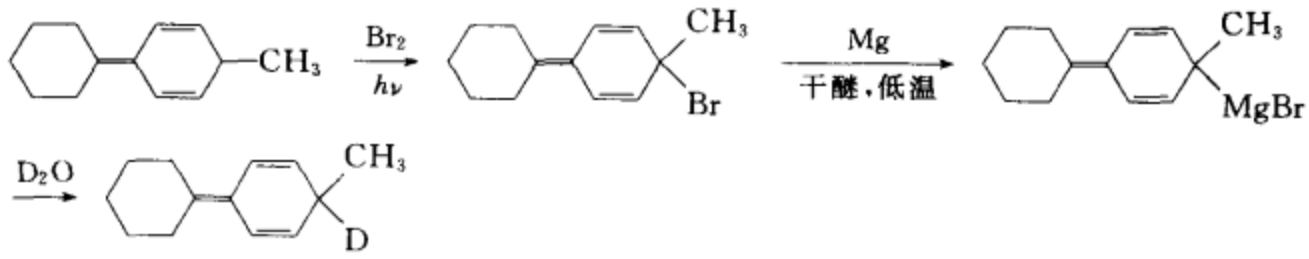
(iii)  　　(iv) 

[答案]

(i) $(CH_3CH_2)_3CH \xrightarrow[h\nu]{Br_2} (CH_3CH_2)_3CBr \xrightarrow[\text{干醚,低温}]{Mg} (CH_3CH_2)_3CMgBr \xrightarrow{D_2O} (CH_3CH_2)_3CD$

(ii) $(CH_3)_3CCH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} (CH_3)_3CCHCH_3(Br) \xrightarrow[\text{干醚,低温}]{Mg} (CH_3)_3CCHCH_3(MgBr) \xrightarrow{D_2O} (CH_3)_3CCHCH_3(D)$

(iii) 

(iv) 

说明:因为溴化反应的选择性高于氯化反应的选择性,所以此题的卤化反应全部选择溴化。

[考核内容] (1) 卤化反应的区域选择性;(2) 格氏试剂的制备;(3) 在分子中引入重氢的方法。

习题 7-17 (i) 请设计一组反应来证明下列金属元素的电负性由大至小的排列顺序为:Hg>Cd>Al>Mg。

(ii) 请将 Li,H,Zn 按电负性由大至小的顺序排序,并阐明理由。

[答案]

(i) $3(C_2H_5)_2Mg+2AlCl_3 \rightleftharpoons 2(C_2H_5)_3Al+3MgCl_2$

$2(C_2H_5)_3Al+3CdCl_2 \rightleftharpoons 3(C_2H_5)_2Cd+2AlCl_3$

$(C_2H_5)_2Cd+HgCl_2 \rightleftharpoons (C_2H_5)_2Hg+CdCl_2$

测定上边三个反应的平衡常数均为 $K>1$,说明反应均有利于正向进行,因为氯离子更易与正电性大的金属结合,所以从第一个反应式知 Al 的电负性大于 Mg,从第二个反应式知 Cd 的电负性大于 Al,从第三个反应式知 Hg 的电负性大于 Cd。总的结论是 Hg>Cd>Al>Mg。

(ii) Li,H,Zn 的电负性排序为 H>Zn>Li。这从下面的反应中可以获证:

$C_2H_5Li+H_2O \longrightarrow C_2H_6+LiOH$　　HO^- 更易与电正性大的 Li^+ 结合

$2C_2H_5Li+ZnCl_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2Zn+2LiCl$　　Cl^- 更易与电正性大的 Li^+ 结合

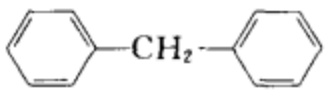
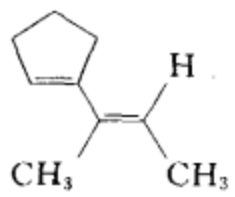
$(C_2H_5)_2Zn+HCl \longrightarrow ZnCl_2+C_2H_6$　　Cl^- 更易与电正性大的 Zn^{2+} 结合

第一个反应式说明 H 的电负性大于 Li,第二个反应式说明 Zn 的电负性大于 Li,第三个反应式说明 H 的电负性大于 Zn。总的结论是上述三种元素的电负性排序为 H>Zn>Li。

[考核内容] (1) 利用交换反应制备有机金属化合物;(2) 交换反应能否进行的判别。

习题 7-18　用基本化工原料和合适的无机试剂制备下列化合物。

(i) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$　　(ii) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)=CH_2$

(iii)  　　(iv) 

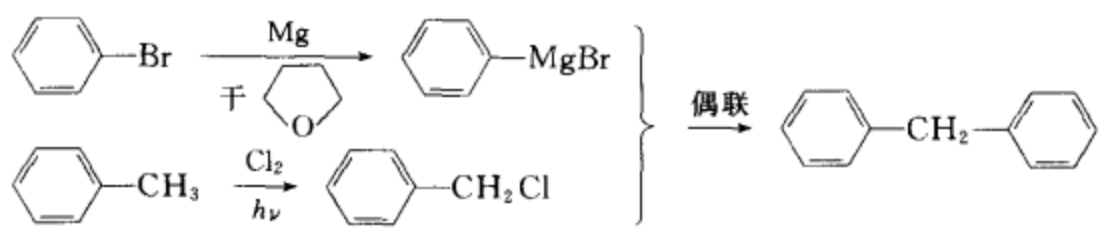
[答案]

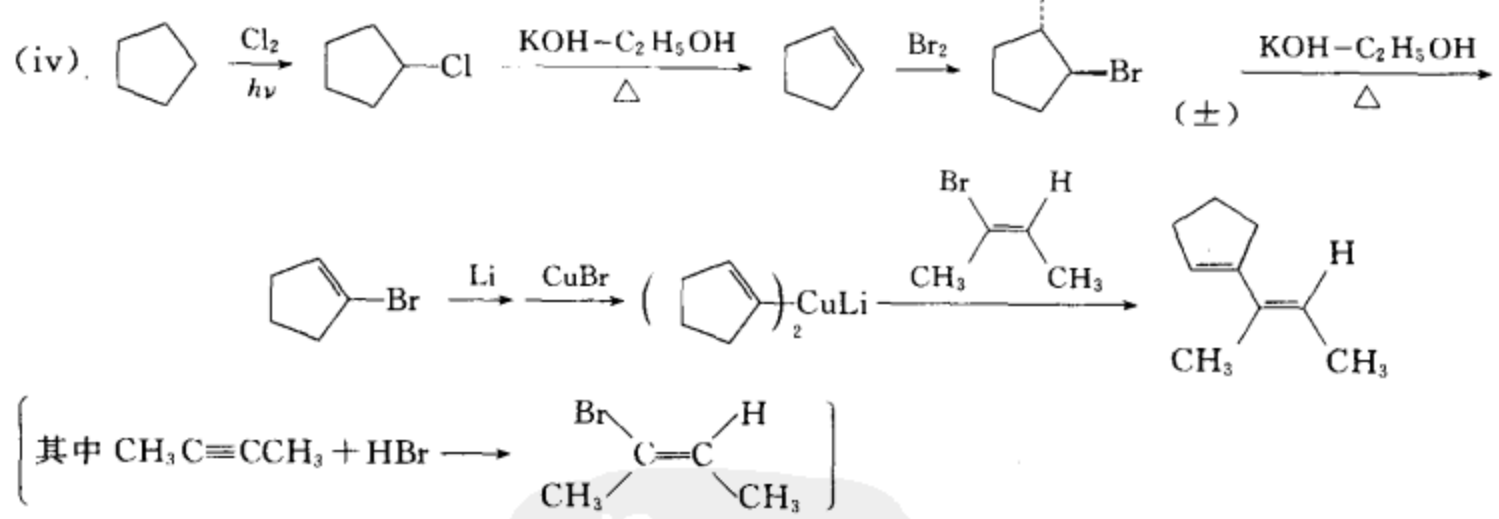
(i) $2(CH_3)_2C=CH_2+2HBr \xrightarrow{h\nu} 2(CH_3)_2CHCH_2Br \xrightarrow{2Na} (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2+2NaBr$

(ii) $(CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow[h\nu]{HBr} (CH_3)_3CBr \xrightarrow[\text{干醚,低温}]{Mg} (CH_3)_3CMgBr$

$(CH_3)_2C=CH_2 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_2=C(CH_3)CH_2Br$

$\Big\}$ 偶联 $\longrightarrow (CH_3)_3CCH_2C(CH_3)=CH_2$

(iii) 

(iv) 

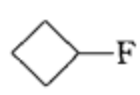
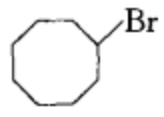
[考核内容] 卤代烃的普通命名法。

习题 7-20 写出下列化合物的构造式：

(i) 二级丁基氯　　(ii) 异丙基碘

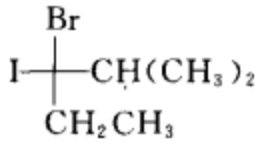
(iii) 环丁基氟　　(iv) 环辛基溴

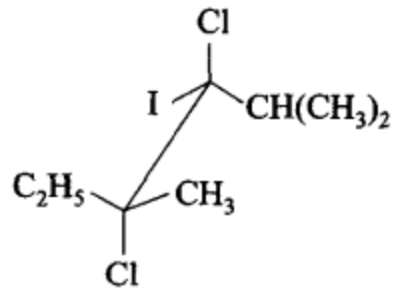
[答案]

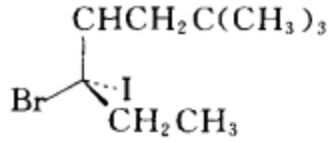
(i) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3$　(ii) $(CH_3)_2CHI$　(iii)  　(iv) 

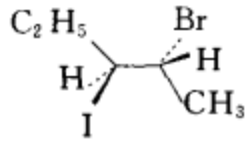
[考核内容] 卤代烃的结构和命名。

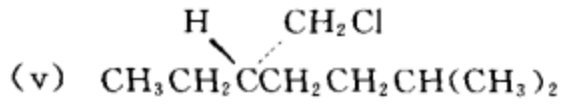
习题 7-21 用中、英文系统命名法命名下列化合物：

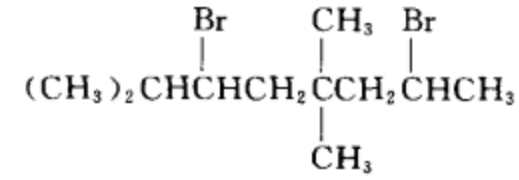
(i) 

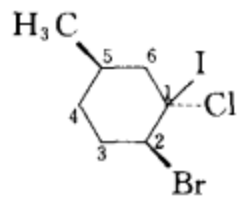
(ii) 

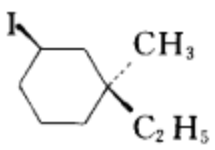
(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

[答案] (i) (*R*)-2-甲基-3-溴-3-碘戊烷[(*R*)-3-bromo-3-Iodo-2-methylpentane]

(ii) (3*R*,4*R*)-2,4-二甲基-3,4-二氯-3-碘己烷

[(3*R*,4*R*)-3,4-dichloro-3-Iodo-2,4-dimethylhexane]

(iii) (*S*)-2,2-二甲基-5-溴-5-碘庚烷

[(*S*)-5-bromo-5-Iodo-2,2-dimethylheptane]

(iv) (2*R*,3*S*)-2-溴-3-碘戊烷

[(2*R*,3*S*)-2-bromo-3-iodopentane]

(v) (5*S*)-2-甲基-5-氯甲基庚烷

[(5*S*)-5-chloromethyl-2-methylheptane]

(vi) 2,5,5-三甲基-3,7-二溴辛烷

[3,7-dibromo-2,5,5-trimethyloctane]

(vii) (1*R*,2*S*,5*R*)-5-甲基-1-氯-2-溴-1-碘环己烷

[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-bromo-1-chloro-1-iodo-5-methylcyclohexane]

(viii) (1*S*,3*R*)-1-甲基-1-乙基-3-碘环己烷

[(1*S*,3*R*)-1-ethyl-3-iodo-1-methylcyclohexane]

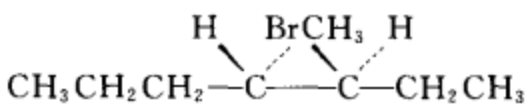
[考核内容] 卤代烃的中、英文系统命名。

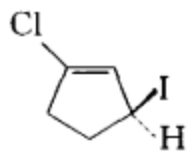
习题 7-22 写出下列化合物的结构式。

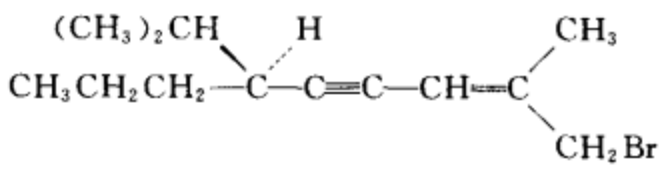
(i) (3*S*,4*S*)-3-甲基-4-溴庚烷　　(ii) (3*S*)-1-氯-3-碘环戊烯

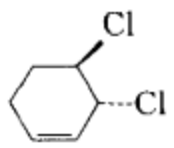
(iii) (6*S*)-2-甲基-6-异丙基-1-溴-2-壬烯-4-炔　　(iv) (3*S*,4*R*)-3,4-二氯环己烯

[答案]

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

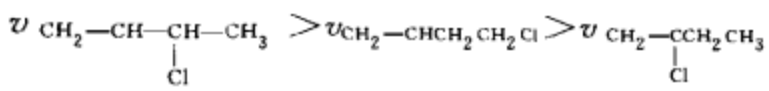
[考核内容] (1) 卤代烃的结构式；(2) 多官能团化合物的命名及名称和结构的对应关系。

习题 7-23 请比较下列各组化合物进行 S_N2 反应时的反应速率和进行 S_N1 反应时的反应速率，简单阐明判断速率快慢的依据。

(i) 2-氯-1-丁烯，3-氯-1-丁烯，4-氯-1-丁烯

(ii) 1-环己基-2-溴乙烷，1-环己基-1-溴乙烷，1-乙基-1-溴环己烷

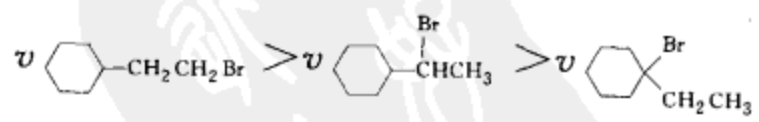
[答案] (i) S_N2 反应速率和 S_N1 反应速率均为



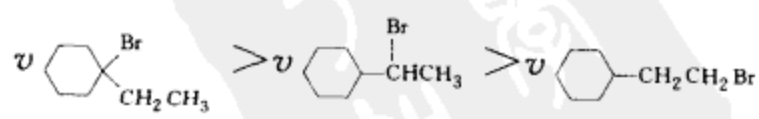
(A)　　(B)　　(C)

因为在 S_N2 反应中，过渡态的稳定性为 $A_{过} > B_{过} > C_{过}$。在 S_N1 反应中，中间体碳正离子的稳定性也为 $CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 > CH_2{=}CHCH_2\overset{+}{C}H_2 > CH_2{=}\underset{+}{C}CH_2CH_3$。而速控步的过渡态的结构与碳正离子结构近似，所以速控步过渡态的稳定性也为：$A_{过} > B_{过} > C_{过}$。过渡态能量低，活化能就小，反应速率就快。所以反应速率的排序如上所示。

(ii) 在 S_N2 反应中，中心碳原子的空阻越大，反应速率越慢，所以 S_N2 的反应速率为：



在 S_N1 反应，碳正离子越稳定，越易形成，所以 S_N1 的反应速率为



[考核内容] (1) S_N1 反应和 S_N2 反应的反应机理；(2) 影响反应速率的因素；(3) 过渡态稳定性的分析和碳正离子稳定性的分析。

习题 7-24　判断在下列各组中，哪一个亲核取代反应的速率更快？并简单阐明理由。

(i) $(CH_3)_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}CH_2CH_3 + C_2H_5OH \xrightarrow[S_N1]{\triangle} (CH_3)_2\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}}CH_2CH_3 + HCl$

$(CH_3)_2CH\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3 + C_2H_5OH \xrightarrow[S_N1]{\triangle} (CH_3)_2CH\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{C}}HCH_3 + HCl$

(ii) $CH_3CH_2CH_2Br + HN\bigcirc \longrightarrow \left[CH_3CH_2CH_2-\overset{+}{N}\bigcirc \right] Br^-$

$(CH_3)_2CHBr + HN\bigcirc \longrightarrow \left[(CH_3)_2CH-\overset{+}{N}\bigcirc \right] Br^-$

(iii) $(CH_3)_2CHCH_2I + NaSCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2SCH_3 + NaI$

$(CH_3)_2CHCH_2I + NaOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2OCH_3 + NaI$

(iv) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + NaCN \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CN + NaCl$

$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + NaCN \longrightarrow GH_3CH_2CH_2CH_2NC + NaCl$

(v) $CH_3CH_2OSO_2O\bigcirc + CH_3CH_2ONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + {}^-OSO_2O\bigcirc$

$CH_3CH_2Cl + CH_3CH_2ONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + NaCl$

(vi) $CH_3I + CH_3NH_2 \xrightarrow{C_2H_5OH} (CH_3)_2\overset{+}{N}H_2I^-$

$CH_3I + CH_3NH_2 \xrightarrow{HCN(CH_3)_2} (CH_3)_2\overset{+}{N}H_2I^-$

[答案]　(i) 第一个反应速率快，因为 3° RCl 比 2° RCl 更易发生 S_N1 反应。

(ii) 第一个反应速率快，因为 1° RBr 比 2° RBr 空阻小，更易发生 S_N2 反应。

(iii) 第一个反应速率快，因为 $^-SCH_3$ 的亲核性比 $^-OCH_3$ 的亲核性强，试剂的亲核性强对 S_N2 反应有利。

(iv) 第一个反应速率快，因为 ^-CN 是两位负离子，碳端的亲核性比氮端强，更易发生 S_N2 反应。

(v) 第一个反应速率快，因为 $^-OSO_2O\bigcirc$ 是比 Cl^- 更好的离去基团。

(vi) 第二个反应速率快，因为 CH_3CH_2OH 是质子溶剂，$HC(=O)N(CH_3)_2$ 是偶极溶剂，后者对 S_N2 反应较为有利。

[考核内容]　影响 S_N1 反应速率和影响 S_N2 反应速率的因素。

习题 7-25　某卤代烃 A 的中心碳原子为手性碳原子，请根据下面的叙述判断反应体系中发生了什么反应。

(i) A 在乙醇中反应，得到一对外消旋体。

(ii) A 在 NaCN 的 H_2O-EtOH 混合溶剂中反应，只得到一构型翻转的产物。

(iii) 反应过程中只有一个过渡态，产物是烯烃。

(iv) 产物为碳架发生变化的烯烃。

(v) 碱的浓度越大，温度越高，反应速率越快，产率越高。

(vi) 反应过程中有三个过渡态，产物有两种构型。

(vii) 溶剂的极性越强，对反应越有利。

(viii) 构型翻转的产物多于构型保持的产物。

(ix) 进攻试剂亲核性的强弱对反应无影响。

(x) 在偶极溶剂中反应更为有利。

[答案] (i) S_N1 反应(溶剂解反应)　(ii) S_N2 反应

(iii) E2 反应　(iv) E1 反应

(v) E2 反应　(vi) S_N1 反应(溶剂解反应)

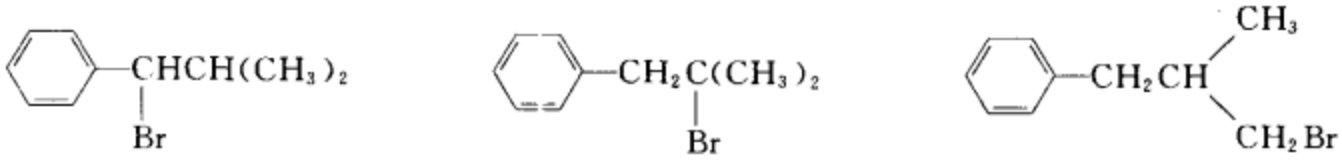
(vii) S_N1 反应或 E1 反应　(viii) 离子对机理、S_N1 反应

(ix) S_N1 或 E1 反应　(x) S_N2 反应

[考核内容] (1) S_N1，S_N2，E1，E2，温斯坦离子对机理及反应中的立体化学。(2) 影响 S_N1，S_N2，E1，E2 反应的因素。

习题 7-26 (i) 写出 C_4H_9Br 的同分异构体，判断它们在乙醇中溶剂解的反应速率大小，并简单阐述判断的理由。

(ii) 试比较下列化合物在 $KOH-C_2H_5OH$ 溶液中发生消除反应的速率大小(只比较生成主要产物的速率大小)，并阐明判断的依据。



[答案] (i) 有 4 个同分异构体。它们在乙醇中溶剂解的反应速率由大至小的排序如下所示：

$$(CH_3)_3CBr > CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 > CH_3CH_2CH_2CH_2Br \approx (CH_3)_2CHCH_2Br$$

判断的依据是：(1) 溶解反应为 S_N1 反应。(2) 总反应的反应速率取决于 C—Br 键异裂的难易，3° C—Br 键的异裂相对容易一些，1° C—Br 键的异裂最困难。(3) 反应速率与碳正离子的稳定性也有关。它们的稳定性排序为：$3°\ C^+ > 2°\ C^+ > 1°\ C^+$。

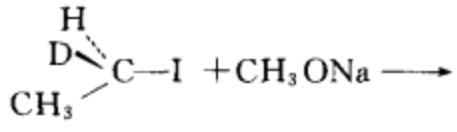
(ii) 发生消除反应的速率为

(A)　(B)　(C)

判别的依据是：β-H 的活性，β-H 的数目和消除产物的稳定性。在 A 中，有两个苯甲位的 H 参与消除，产物形成的双键与苯环共轭，所以反应速率最大。在 B 中，只有 1 个 3° H 参与消除，H 的活性与数目均不如 A。但产物形成的双键与苯环共轭，与 A 的产物相同。在 C 中，只有 1 个 3° H 参与消除，且产物中新形成的双键与苯环不共轭。综合考虑各种因素得出上述判断。

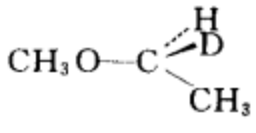
[考核内容]　(1) 烃基结构对 S_N1 反应速率的影响;(2) 烃基结构对消除反应速率的影响。

习题 7-27　完成下列反应,写出主要产物和相应的反应机理。

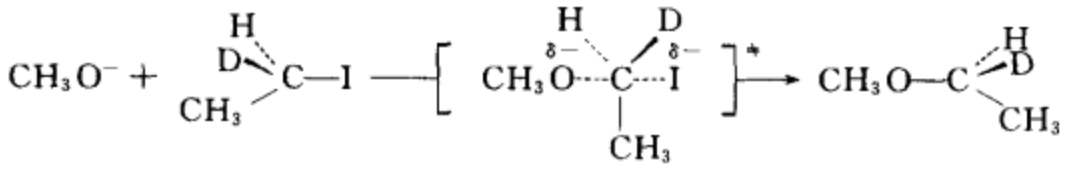
(i) 

(ii) $(CH_3)_3CBr + H_2O \xrightarrow{\text{溶剂解}}$

(iii) $C_6H_5CH_2CH_2Br \xrightarrow[\triangle]{C_2H_5ONa-C_2H_5OH}$

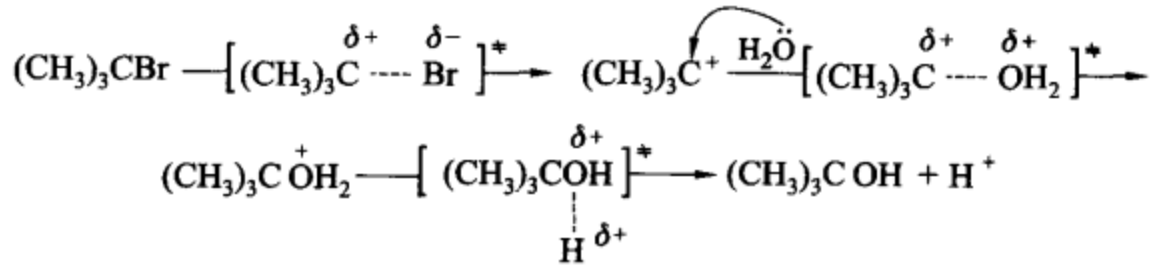
[答案]　(i) 产物　 

反应机理:



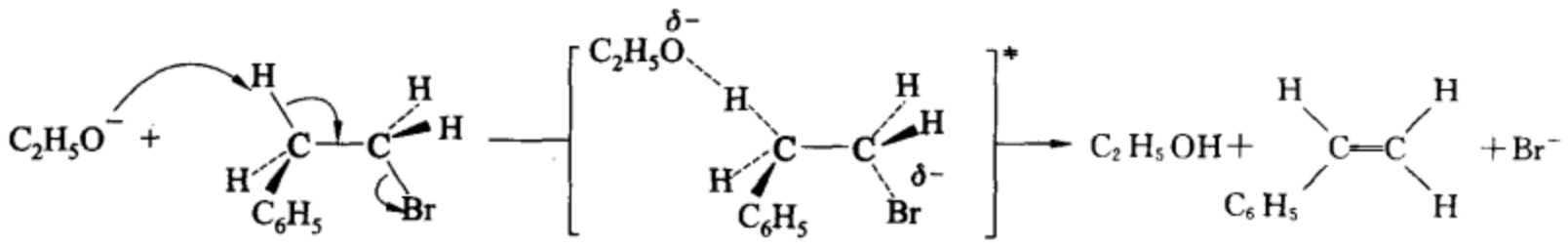
(ii) 产物　$(CH_3)_3COH$

反应机理:



(iii) 产物　$C_6H_5CH{=}CH_2$

反应机理:



[考核内容]　S_N2, S_N1, E2 的反应机理。

习题 7-28　比较下列各组反应,按消除产物在总产物中的比例由大至小排列成序。

(i) 三级溴丁烷与下列试剂反应:

(a) CH_3CH_2ONa　　(b) $(CH_3)_3COK$　　(c) C_6H_5SNa

(ii) 异丙基氯与下列试剂反应:

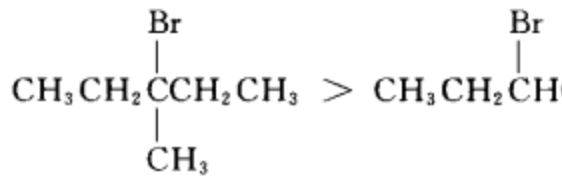
(a) CH_3ONa　　(b) CH_3SNa　　(c) C_6H_5ONa

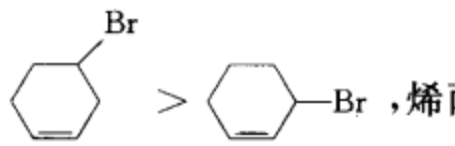
(iii) 2-溴戊烷,2-甲基-2-溴戊烷分别与 NaCN 反应

(iv) 3-溴环己烯和 4-溴环己烯分别在 $C_2H_5ONa-C_2H_5OH$ 中反应。

[答案]　(i) (b)>(a)>(c)　碱性越强,消除产物比例越大。

(ii) (a)＞(b)＞(c)　碱性越强，消除产物比例越大。

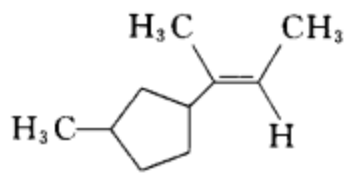
(iii)  ，3° RX 比 2° RX 易消除。

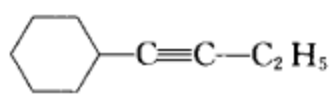
(iv)  ，烯丙位的氢比 2° H 活泼，更易发生消除反应。

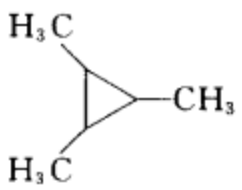
[考核内容] 影响消除反应的各种因素。

习题 7-29　用六个碳和六个碳以下的卤代烃和必要的无机试剂为原料合成下列化合物。

(i) $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2CH_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$

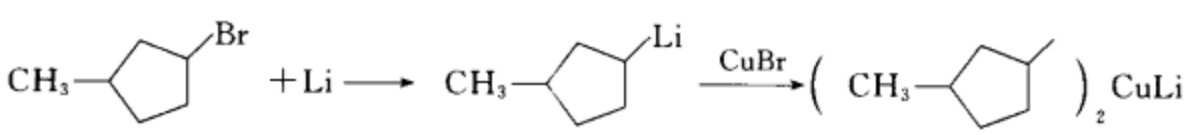
(ii) 

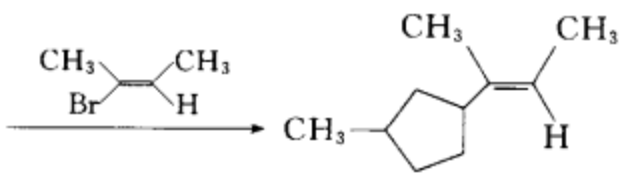
(iii) 

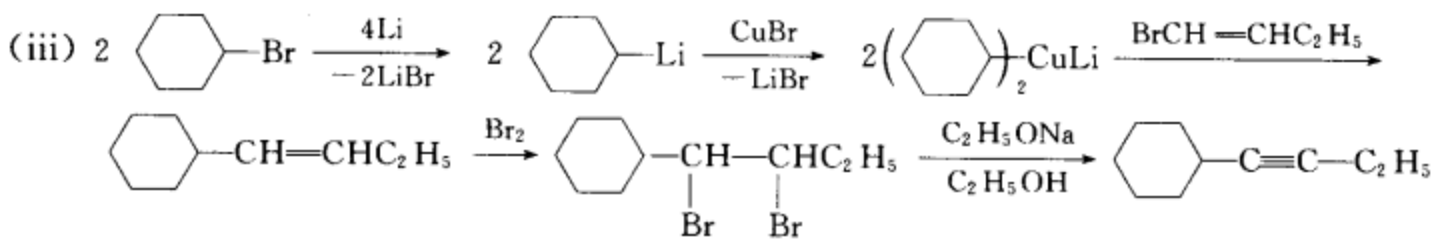
(iv) 

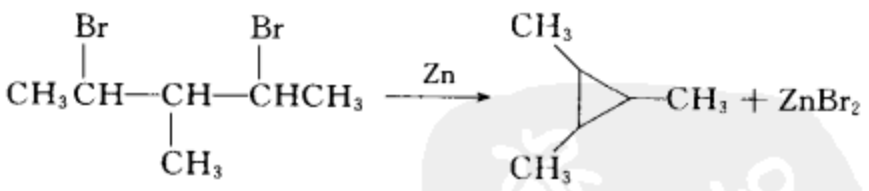
[答案]

(i) $2(CH_3)_2C{=}CHCH_2Br+2Na \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2CH{=}C(CH_3)_2$

(ii) 



(iii) 

(iv) 

[考核内容] 有机金属化合物和卤代烃的偶联反应在有机合成中的应用。

习题 7-30　用简单方法鉴别下列各组化合物。

(i) 新戊基溴、新戊基氯、新戊基碘

(ii) 1-氯丁烷，1,1-二氯丁烷，1,1,1-三氯丁烷

(iii) 3-(1-溴乙基)环己烯，3-(2-溴乙基)环己烯

(iv) 3-溴-1-戊烯，1-溴戊烷

[答案] (i) 用 $AgNO_3$ 乙醇溶液检验。滴加试剂后，立即出现黄色沉淀的是碘化物。温热几分

钟后出现浅黄色沉淀的是溴化物。较长时间加热出现白色沉淀的是氯化物。

(ii) 用 $AgNO_3$ 乙醇溶液检验。滴加试剂然后加热，出现白色沉淀的是 1-氯丁烷，不出现沉淀的是 1,1-二氯丁烷和 1,1,1-三氯丁烷。然后再比较 1,1-二氯丁烷和 1,1,1-三氯丁烷的密度，密度小的是 1,1-二氯丁烷。

(iii) 用 $AgNO_3$ 乙醇溶液检验。滴加试剂后立即出现黄色沉淀的是 3-(1-溴乙基)环己烯，稍后或温热后出现黄色沉淀的是 3-(2-溴乙基)环己烯。

(iv) 用溴的四氯化碳溶液鉴别。滴加试剂后，使溴的四氯化碳溶液褪色的是 3-溴-1-戊烯。不能使溴的四氯化碳溶液褪色的是 1-溴戊烷。

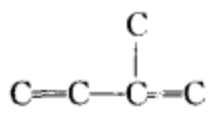
[考核内容] 卤代烃和烯烃的鉴别。

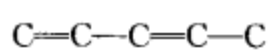
第8章　烯烃　亲电加成　自由基加成　共轭加成

习题 8-1　写出分子式为 C_5H_6ClBr 和具有共轭结构的所有链形化合物的同分异构体及它们的中、英文系统命名。

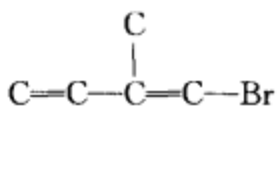
[答案]　解题思路阐述如下：

5 个碳原子的共轭体系只可能有两种碳架结构。

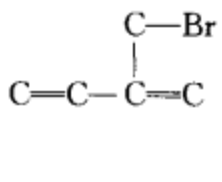




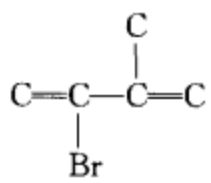
然后将溴原子分别连接在某碳原子上。第一种碳架只有 4 种连接方式，第二种碳架有 5 种连接方式，所以一共可以写出 9 种连接的方式。



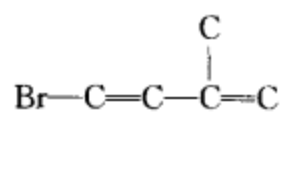
(i)



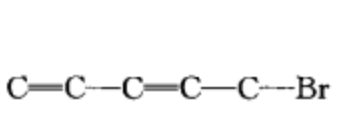
(ii)



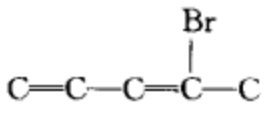
(iii)



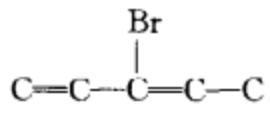
(iv)



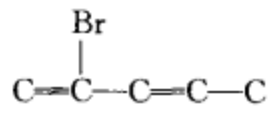
(v)



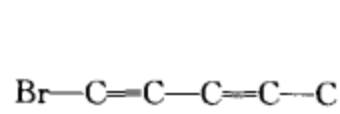
(vi)



(vii)

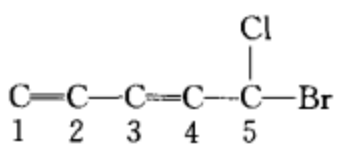


(viii)



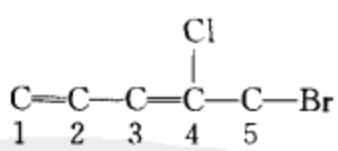
(ix)

接着再考虑将氯原子加到每种结构中的情况和分子的构型问题。以(v)为例说明如下：在(v)中，氯有 5 种连接方式，每种连接方式中还有构型变化问题。



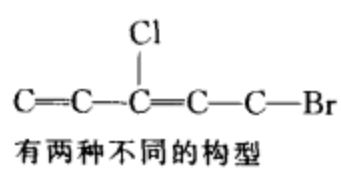
有四种不同的构型

它们分别为：(3*Z*,5*R*)、(3*Z*,5*S*)、(3*E*,5*R*)、(3*E*,5*S*)



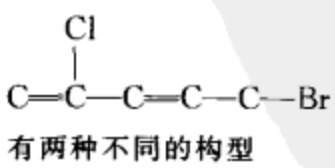
有两种不同的构型

它们分别是：(3*Z*)、(3*E*)



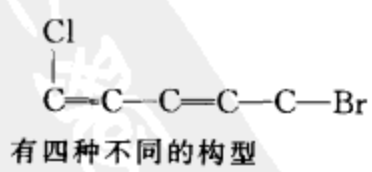
有两种不同的构型

它们分别是：(3*Z*)、(3*E*)



有两种不同的构型

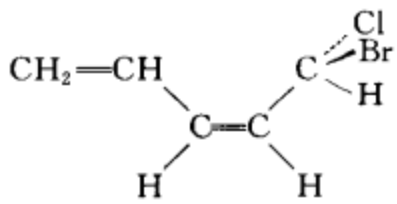
它们分别是：(3*Z*)、(3*E*)



有四种不同的构型

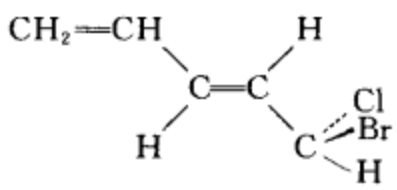
它们分别是：(1*Z*,3*Z*)、(1*Z*,3*E*)、(1*E*,3*Z*)、(1*E*,3*E*)

即(v)的骨架可写出 14 种同分异构体，它们的结构式和中英、文名称如下所示：



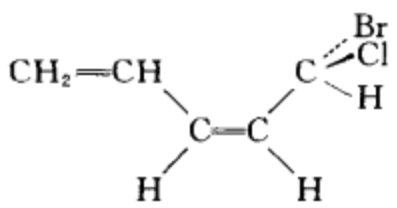
(5*S*,3*Z*)-5-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(5*S*,3*Z*)-5-bromo-5-chloro-1,3-pentadiene



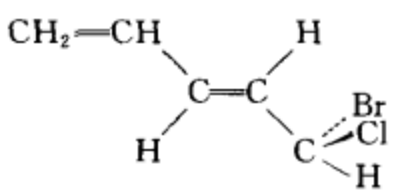
(5*S*,3*E*)-5-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(5*S*,3*E*)-5-bromo-5-chloro-1,3-pentadiene



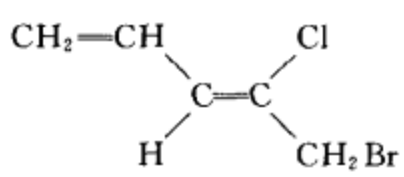
(5*R*,3*Z*)-5-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(5*R*,3*Z*)-5-bromo-5-chloro-1,3-pentadiene



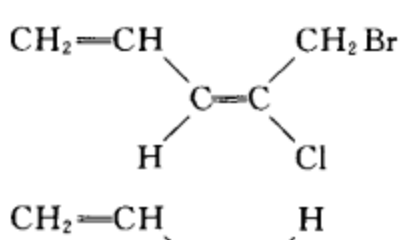
(5*R*,3*E*)-5-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(5*R*,3*E*)-5-bromo-5-chloro-1,3-pentadiene



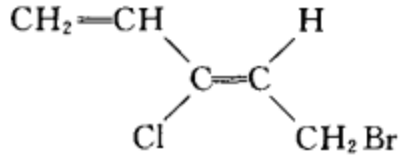
(3*Z*)-4-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(3*Z*)-5-bromo-4-chloro-1,3-pentadiene



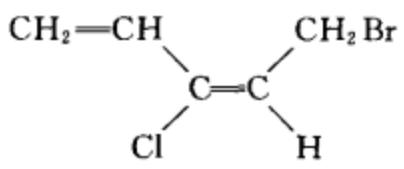
(3*E*)-4-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(3*E*)-5-bromo-4-chloro-1,3-pentadiene



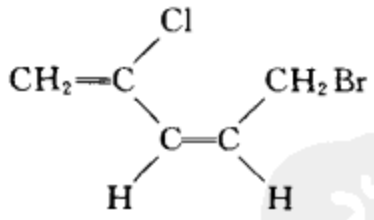
(3*Z*)-3-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(3*Z*)-5-bromo-3-chloro-1,3-pentadiene



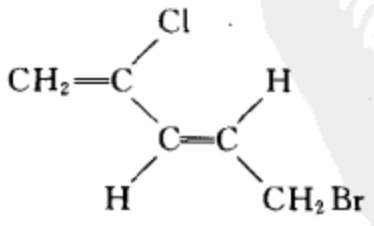
(3*E*)-3-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(3*E*)-5-bromo-3-chloro-1,3-pentadiene



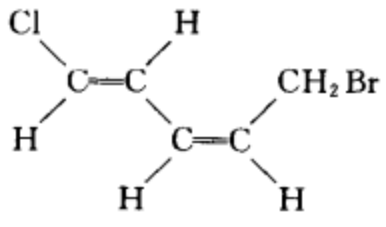
(3*Z*)-2-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(3*Z*)-5-bromo-2-chloro-1,3-pentadiene



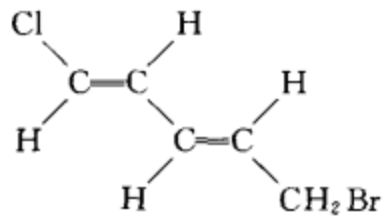
(3*E*)-2-氯-5-溴-1,3-戊二烯

(3*E*)-5-bromo-2-chloro-1,3-pentadiene

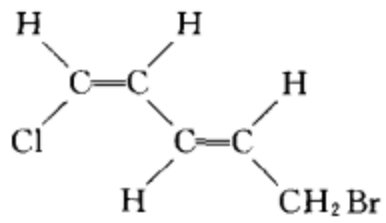


(1*E*,3*Z*)-1-氯-5-溴-1,3-戊二烯

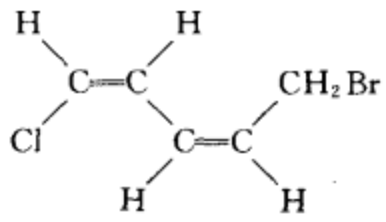
(1*E*,3*Z*)-5-bromo-1-chloro-1,3-pentadiene



(1*E*,3*E*)-1-氯-5-溴-1,3-戊二烯
(1*E*,3*E*)-5-bromo-1-chloro-1,3-pentadiene



(1*Z*,3*E*)-1-氯-5-溴-1,3-戊二烯
(1*Z*,3*E*)-5-bromo-1-chloro-1,3-pentadiene



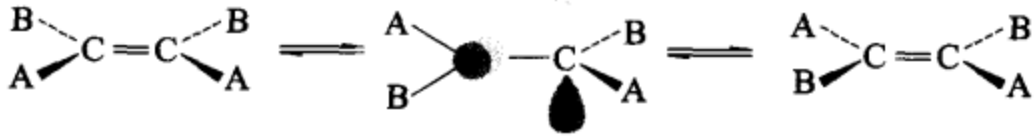
(1*Z*,3*Z*)-1-氯-5-溴-1,3-戊二烯
(1*Z*,3*Z*)-5-bromo-1-chloro-1,3-pentadiene

写其它结构的分析思路是一致的，读者自己完成。

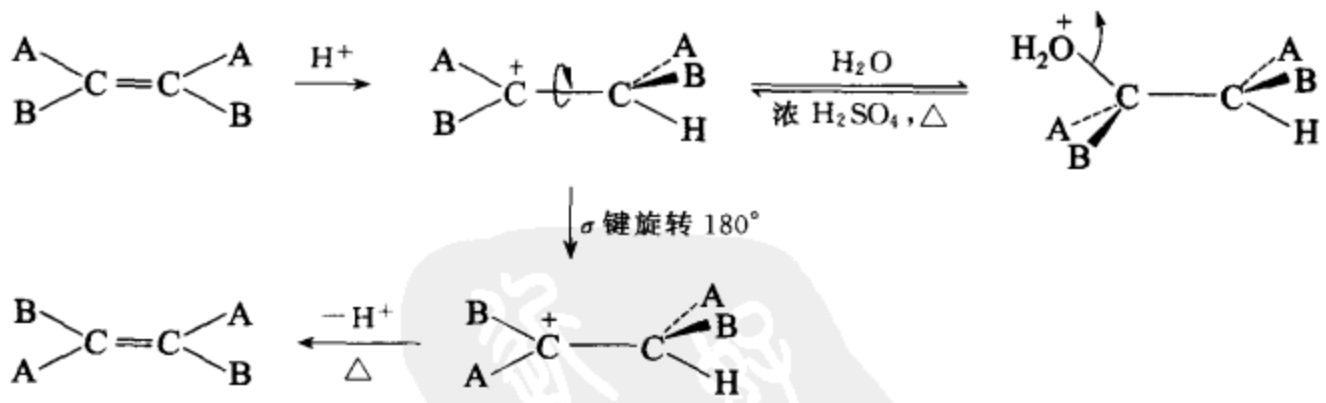
[**考核内容**] (1) 同分异构体及相关的各种概念；(2) 写同分异构体的基本思路。

习题 8-2 烯烃的顺反异构体在一定条件下可以互相转化，请设想一种使顺反异构体转化的方法，写出相应的反应式并阐明理由。

[**答案**] 欲使烯烃的顺反异构体互相转化，首先必须破坏 π 键，让 σ 键旋转 180 °，然后再生成双键。



光、热、自由基引发、化学试剂的作用均能使顺反异构体互相转化，下面是酸催化使双键构型转化的实例。

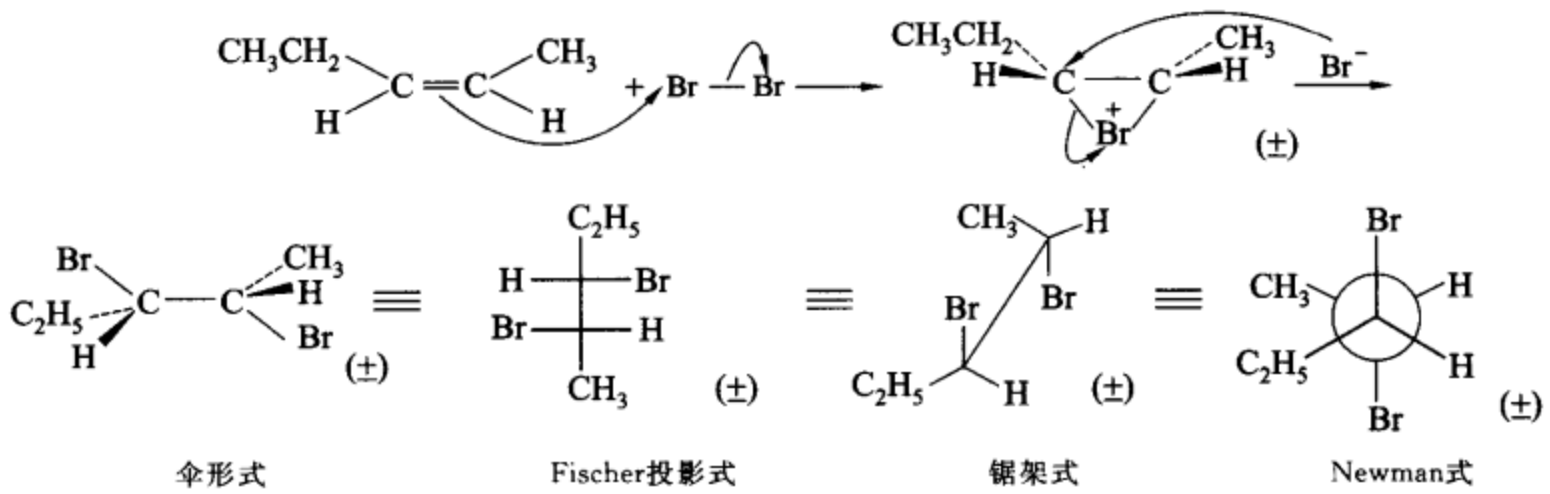


烯烃在稀的酸性水溶液中加水生成醇，醇在浓 H_2SO_4 中加热失水又生成烯烃，这两个可逆反应均经过碳正离子中间体，若正反应形成的碳正离子的 σ 键旋转 180°后再经逆向反应生成烯烃即可实现双键构型的转化。

[**考核内容**] (1) 烯烃的加水反应和醇的失水反应；(2) 双键的构型转化。

习题 8-3 写出溴与(*Z*)-2-戊烯加成的主要产物及相应的反应机理，分别用伞形式、锯架式、Newman 式和 Fischer 投影式来表示主要产物，该主要产物是苏型的还是赤型的？

[答案]

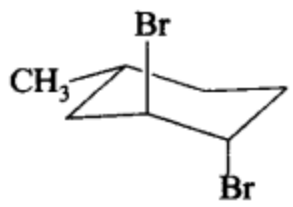


该产物是苏型结构。

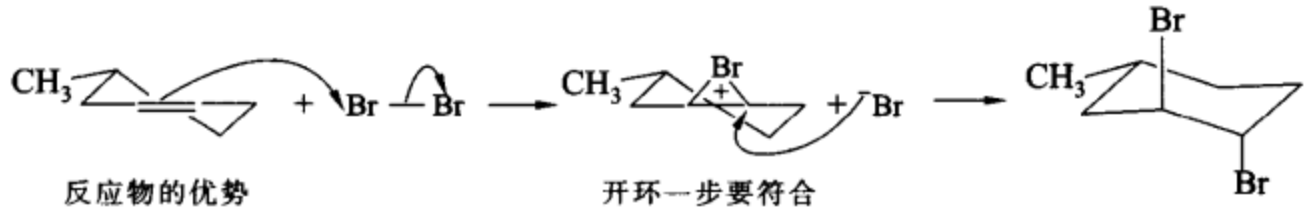
[考核内容]　(1) 烯烃的加溴反应;(2) 烯烃亲电加成的环正离子中间体机理及反应机理的正确表达;(3) 伞形式、锯架式、Newman 式和 Fischer 投影式的概念、表达方式和这些表达式的互相转换;(4) 苏型和赤型的概念。

习题 8-4　写出(*R*)-4-甲基环己烯和溴加成的主要产物,并简述原因。

[答案]　主要产物



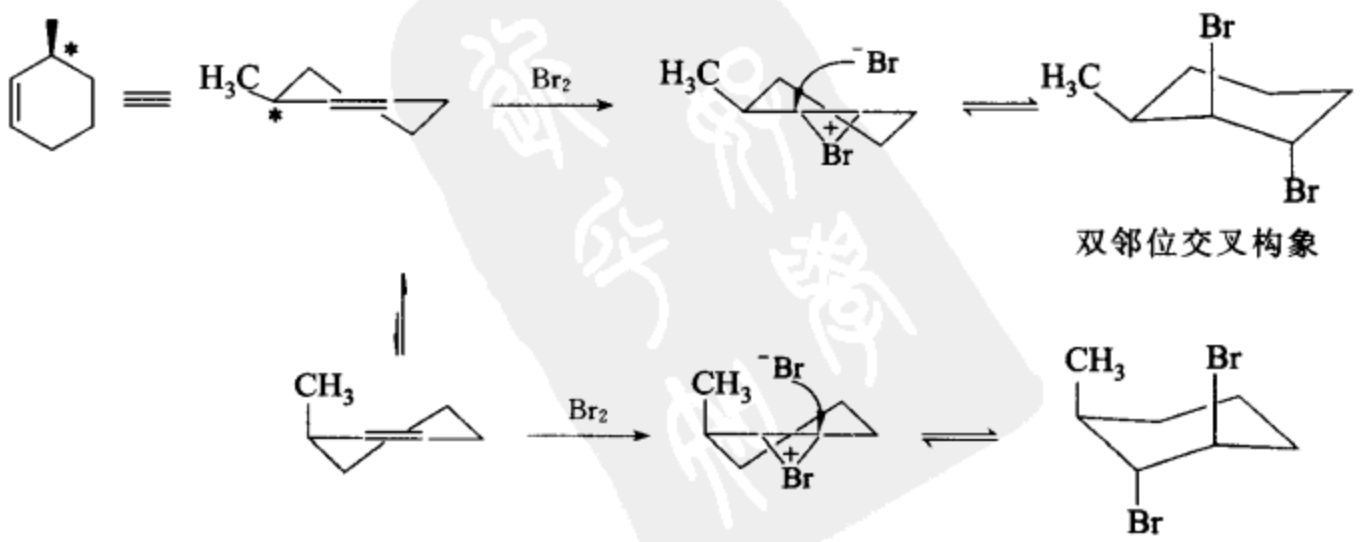
反应机理及简单说明:

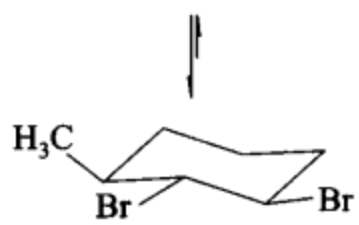


[考核内容]　(1) 根据中文名称正确写出结构式;(2) 取代环己烯的优势构象及其表达;(3) 烯烃加溴的反应机理;(4) 构象最小改变原理。

习题 8-5　写出(*S*)-3-甲基环己烯和溴加成的主要产物,并简述原因。

[答案]



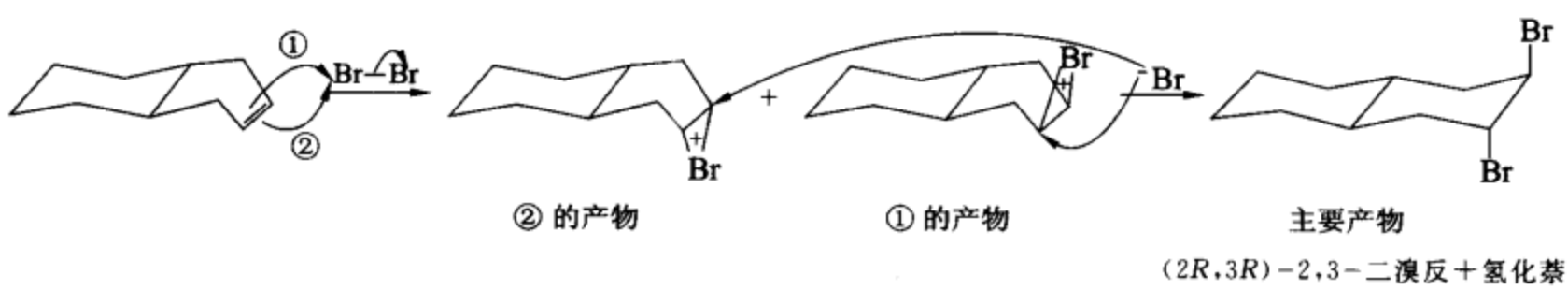


若以优势构象作为反应构象进行加溴反应，得到的产物具有双邻位交叉构象，这是一种能量很高的禁阻构象。因此，实际上是优势构象的构象转换体作为反应构象，最后得到热力学稳定产物。

[考核内容] (1),(2),(3),(4)同上题；(5) 双邻位交叉构象的概念；(6) 反应方向的控制。

习题 8-6 写出反型双环[4.4.0]-3-癸烯和溴加成的反应机理、主要产物和产物的普通命名的名称。

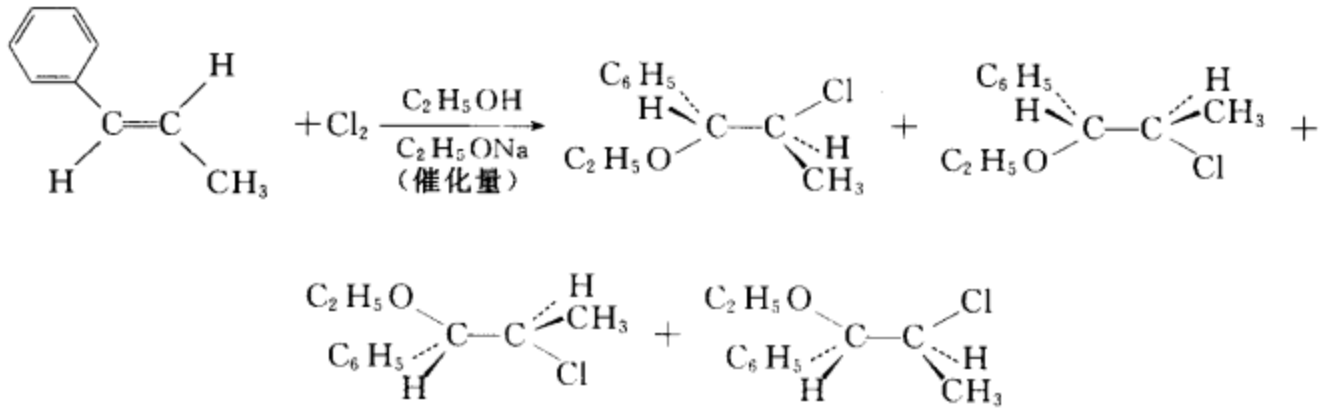
[答案]



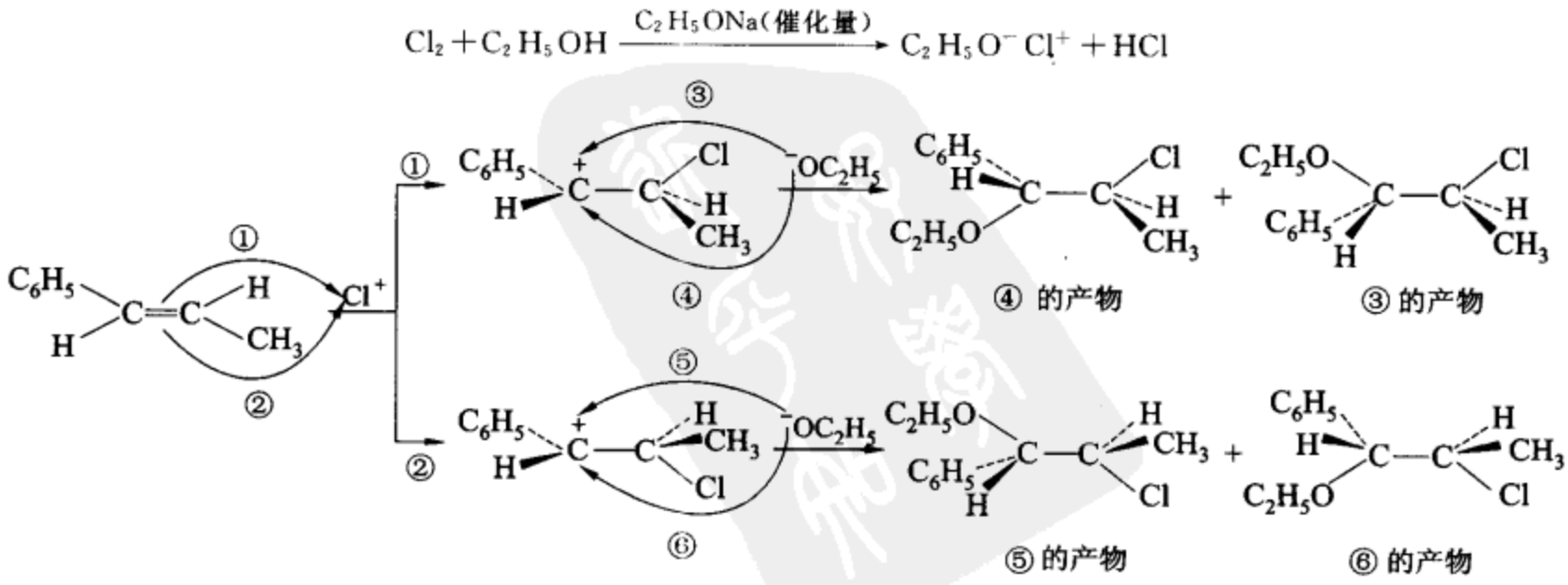
(2*R*,3*R*)-2,3-二溴反+氢化萘

[考核内容] (1) 桥环化合物的命名；(2) 烯烃和溴加成的机理；(3) 构象最小改变原理。

习题 8-7 请为下面的实验事实提出合理的反应机理。

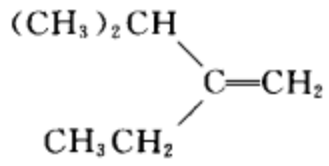


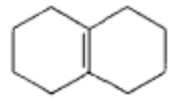
[答案]



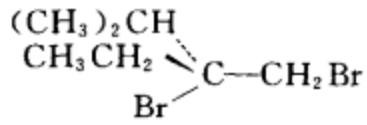
[考核内容]　烯烃亲电加成的碳正离子机理。

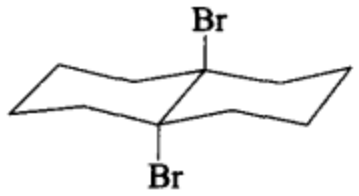
习题 8-8　写出下列化合物与溴的加成产物。

(i) 

(ii) 

[答案]

(i)  　(±)

(ii) 

[考核内容]　烯烃与溴加成的反应机理和立体选择规律。

习题 8-9　为什么在一般情况下，氯对烯烃的加成反应是通过环正离子中间体机理进行的？而氯与 1-苯基丙烯类化合物加成时，反应主要经碳正离子或离子对中间体机理进行？

[答案]　烯烃与氯加成时，若环正离子较易形成，反应按环正离子机理进行。大多数烯烃是按此机理与氯加成的。但当碳碳双键与苯环共轭时，由于形成碳正离子的正电荷能与苯环共轭而趋于稳定，碳正离子更容易形成，因此，此时反应主要按碳正离子机理或离子对中间体机理进行。

[考核内容]　反应物的结构对反应机理的影响。

习题 8-10　完成下列反应式，写出主要产物，并指出下列反应中哪个反应最易进行，哪个反应最不易进行。

(i) $(CH_3)_2CHCH{=}CH_2 + HCl \longrightarrow$　　(ii) $CF_3CH{=}CCl_2 + HCl \longrightarrow$

(iii) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_3 + HBr \longrightarrow$　　(iv) $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH{-}CHCH_3 + HBr \longrightarrow$

(v) $CH_3CH_2OCH{=}CHCH_3 + HI \longrightarrow$　　(vi) $CH_3CH{=}CHCl + HI \longrightarrow$

[答案]

(i) $(CH_3)_2CHCHCH_3$（Cl）　(±)

(ii) $CF_3CH_2CCl_3$　（由于两个双键碳均与强吸电子基团相连，双键碳上的电子云密度降低，所以亲电取代反应最不易进行。）

(iii) $CH_3CH_2CH_2CHCH_3$（Br）　(±)　+　$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$（Br）

(iv) $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CHCH_3$（Br）　(±)　（有一个双键碳与正电性基团相连，使双键碳上的电子云密度降低，所以亲电加成反应很难进行。）

(v) $CH_3CH_2OCHCH_2CH_3$（I）　(±)　（由于两个双键碳均与给电子基团相连，双键碳上电子云密度最高，所以反应最易进行。）

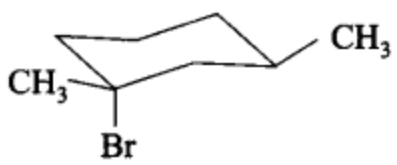
(vi) CH_3CH_2CHCl（I）　(±)

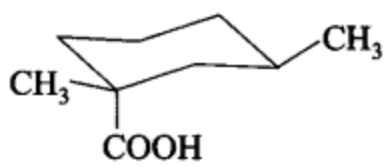
[考核内容] (1) 取代基综合电子效应的分析;(2) 烯烃亲电加成反应的区域选择性。

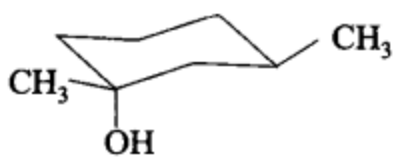
习题 8-11 写出下列试剂与(*R*)-1,3-二甲基环己烯反应的主要产物,并写出这些产物的优势构象式。

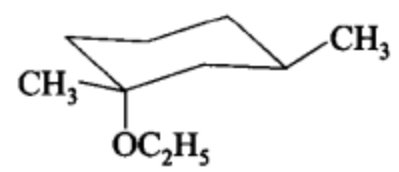
(i) HBr　(ii) HCOOH　(iii) H_2O,H^+　(iv) C_2H_5OH,H^+

[答案]

(i) 

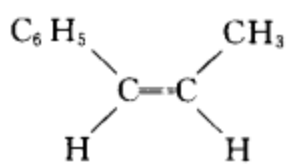
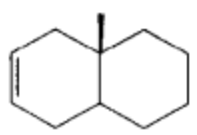
(ii) 

(iii) 

(iv) 

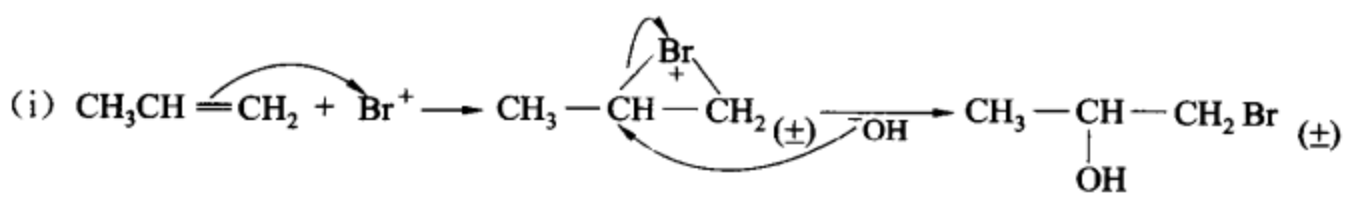
[考核内容] (1) 烯烃亲电加成的区域选择性;(2) 取代环己烷的优势构象式。

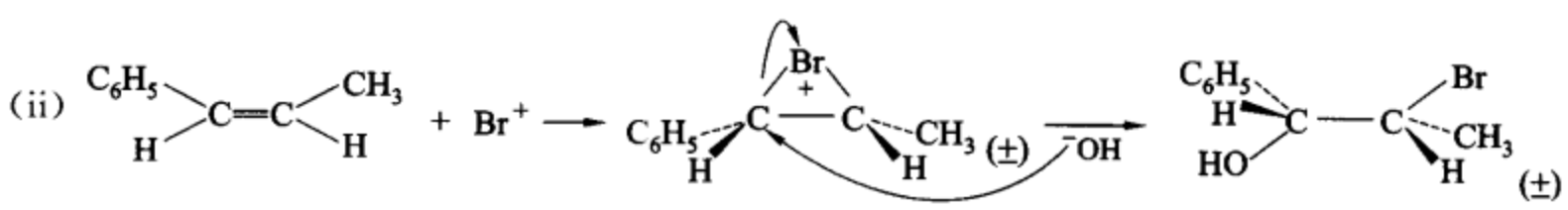
习题 8-12 写出溴在氢氧化钠的稀水溶液中与下列化合物反应的反应机理(经过环正离子中间体)。

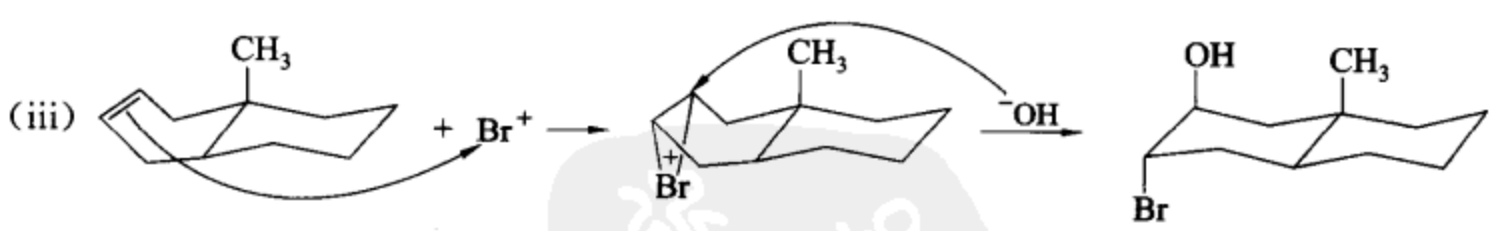
(i) $CH_3CH=CH_2$　(ii)  　(iii) 

[答案]

$$Br_2+H_2O \xrightarrow{HO^-(\text{催化量})} HBr+HO^-Br^+$$

(i) 

(ii) 

(iii) 

[考核内容] 烯烃与次卤酸的亲电加成,区域选择性和立体选择性。

习题 8-13 完成下列两个反应,写出反应(i)的反应机理和画出相应的反应势能图。判断反应(i)和(ii)哪一个反应的速率快并简要阐明理由。

(i) $CH_3CH_2CH=CH_2+HBr \xrightarrow[h\nu]{\text{过氧化物}}$

(ii) $(CH_3)_2C=CH_2+HBr \xrightarrow[h\nu]{\text{过氧化物}}$

[答案] (i)的产物　$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$　(ii)的反应产物　$(CH_3)_2CHCH_2Br$

(i)的反应机理

链引发　$PhC(=O)-O-O-C(=O)Ph \longrightarrow 2PhCO\cdot$

$HBr + PhCO\cdot \longrightarrow PhCOH + Br\cdot$

链转移　$CH_3CH_2CH=CH_2 + Br\cdot \longrightarrow CH_3CH_2\dot{C}HCH_2Br$

$CH_3CH_2\dot{C}HCH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Br + Br\cdot$

链终止(略)

(i)链转移阶段的反应势能图

链转移第一步：碳碳 π 键均裂吸收能量　263.6 kJ·mol^{-1}

碳溴 σ 键形成放出能量　284.5 kJ·mol^{-1}

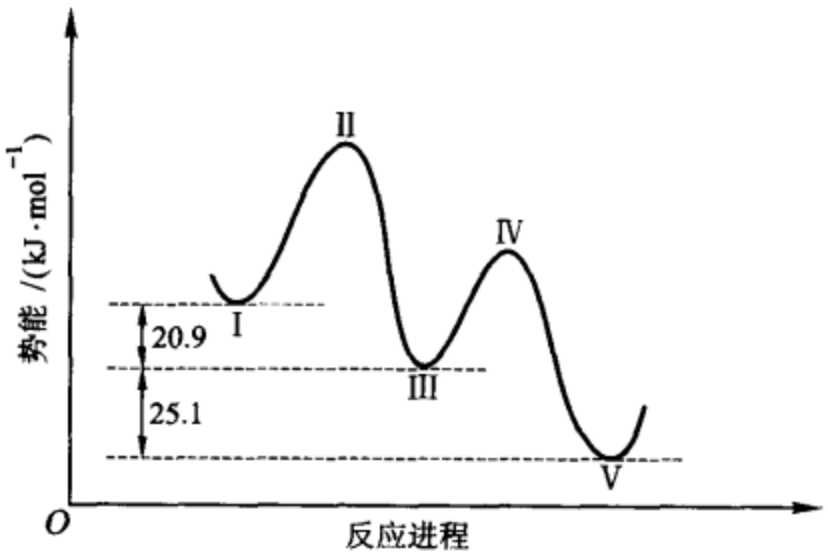
所以该步反应为放热反应。放热　284.5 kJ·mol^{-1} − 263.6 kJ·mol^{-1} = 20.9 kJ·mol^{-1}

链转移第二步：碳氢键形成放出能量　389.1 kJ·mol^{-1}

氢溴键断裂需要能量　364.0 kJ·mol^{-1}

所以该步反应也是放热反应。放热　389.1 kJ·mol^{-1} − 364.0 kJ·mol^{-1} = 25.1 kJ·mol^{-1}

相应的势能图如下



溴自由基与 1-丁烯反应的势能变化示意图

Ⅰ：$CH_3CH_2CH=CH_2 + Br\cdot$

Ⅱ $\left[CH_3CH_2\overset{\delta\cdot}{C}H\cdots CH_2\cdots\overset{\delta\cdot}{Br} \right]^{\neq}$

Ⅲ $CH_3CH_2\dot{C}HCH_2Br + HBr$

Ⅳ $\left[CH_3CH_2\overset{\delta\cdot}{C}HCH_2Br \cdots H\cdots\overset{\delta\cdot}{Br} \right]^{\neq}$

Ⅴ $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$

(ii)的反应速率比(i)快。因为 $(CH_3)_2\dot{C}CH_2Br$ 比 $CH_3CH_2\dot{C}HCH_2Br$ 稳定，相应过渡态的能量较低，活化能较小，所以反应速率相对较快。

[考核内容]　(1) 烯烃与 HBr 的自由基加成反应、反应机理和反应势能图；(2) 自由基的稳定性比较；(3) 过渡态理论和哈蒙特假设。

习题 8-14　Cl_3CBr 在过氧化物的作用下能生成几种自由基？哪一种自由基最易形成？为什么？

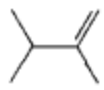
[答案]　能生成两种自由基：$Cl_3C\cdot$ 和 $Cl_2\dot{C}Br$。

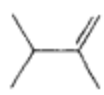
$Cl_3C\cdot$ 更容易形成。原因是(1) C—Br 键的键解离能为 284.5 kJ·mol^{-1}，C—Cl 键的键解离能为 339.0 kJ·mol^{-1}。所以 C—Br 键更易均裂。(2) 在 $Cl_3C\cdot$ 中，存在三个 Cl 原子和 C 自由基的 p-p 共轭，在 $Cl_2\dot{C}Br$ 中，存在两个 Cl 原子、一个 Br 原子和 C 自由基的 p-p 共轭。

因为碳是第二周期的原子，氯是第三周期的原子，溴是第四周期的原子，所以碳与氯的共轭比碳与溴的共轭更稳定，即 $Cl_3C\cdot$ 比 $Cl_2\dot{C}Br$ 更稳定。鉴于以上两点可以推知 $Cl_3C\cdot$ 比 $Cl_2\dot{C}Br$ 更易形成。

[考核内容]　(1) 键解离能的概念；(2) 碳自由基稳定性的分析。

习题 8-15　预测下列反应的主要产物：

(i)  $+HBr\longrightarrow$

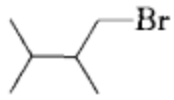
(ii)  $+HBr\xrightarrow{ROOR}$

(iii) $Cl_2C{=}CH_2+CHCl_3\xrightarrow{ROOR}$

(iv) $CH_3CH{=}CH_2+ICBr_3\xrightarrow{ROOR}$

[答案]

(i) 

(ii) 

(iii) $Cl_2CHCH_2CCl_3$

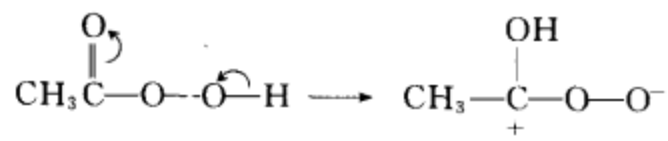
(iv) $CH_3\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}HCH_2CBr_3$

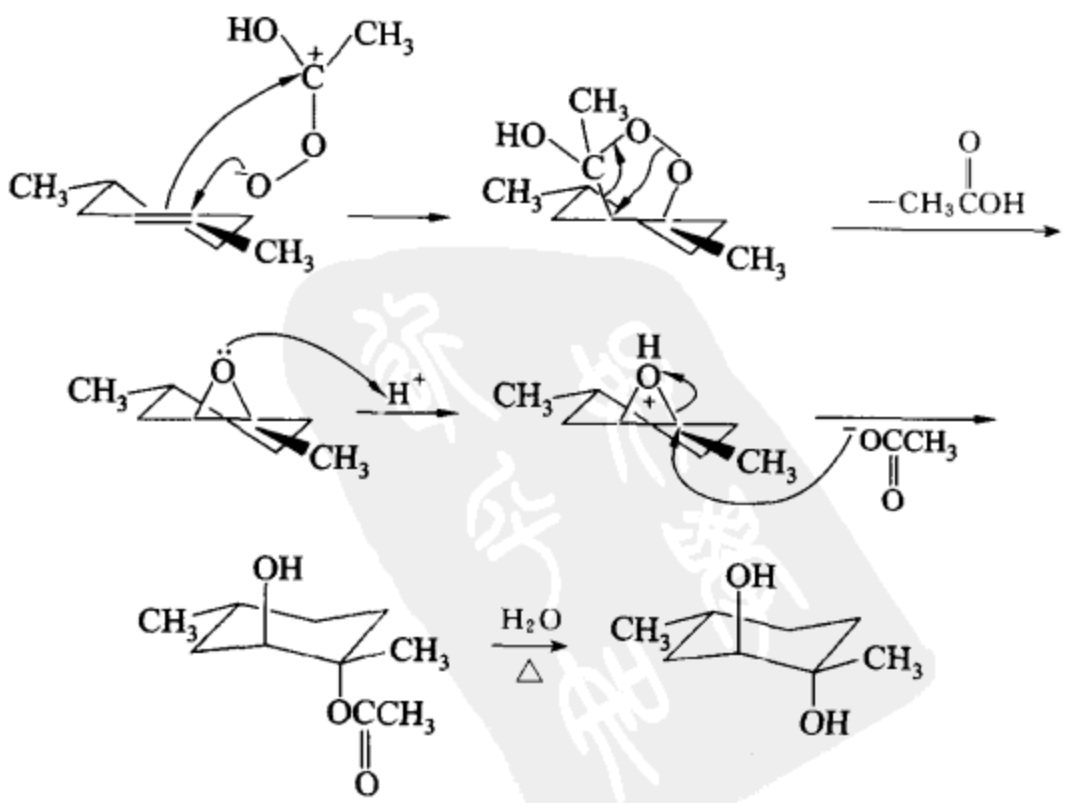
(iii)的说明：在 $HCCl_3$ 中，碳氢键的键解离能比碳氯键的大，但从自由基的稳定性来分析，$Cl_3C\cdot > H\dot{C}Cl_2$，所以 $CHCl_3$ 在光照下产生 $H\cdot$ 和 $Cl_3C\cdot$。

[考核内容]　(1) 烯烃亲电加成和自由基加成的区域选择性；(2) 自由基稳定性的分析。

习题 8-16　写出(*R*)-1,4-二甲基环己烯与过乙酸反应及其水解的立体化学过程(用构象式描述)。

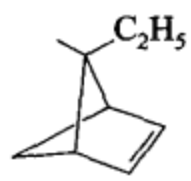
[答案]



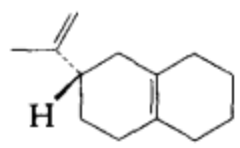


[考核内容] (1) 烯烃的环氧化反应及其机理;(2) 环氧化合物的开环反应及其机理。

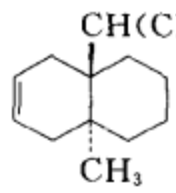
习题 8-17 下列反应中,反应物的摩尔比均为 1∶1,请用构象式表示各反应的主要产物。

(i) 

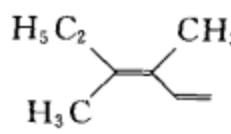
$+CH_3CO_3H \xrightarrow{Na_2CO_3}$

(ii) 

$\xrightarrow[Na_2CO_3]{CH_3CO_3H}$

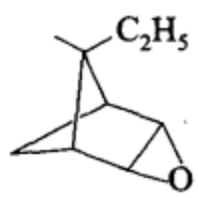
(iii) 

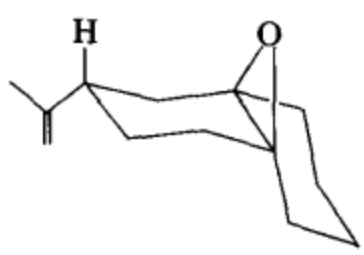
$\xrightarrow[Na_2CO_3]{CH_3CO_3H}$

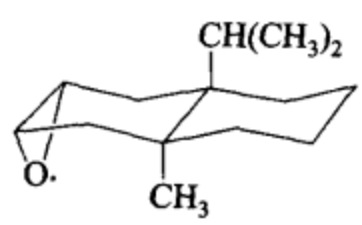
(iv) 

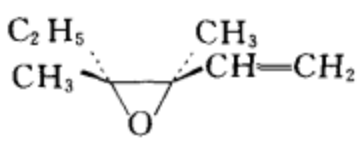
$\xrightarrow[Na_2CO_3]{CH_3CO_3H}$? $\xrightarrow[H_2O]{H^+}$

[答案]

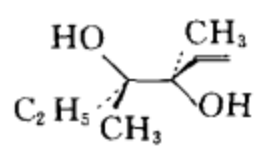
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(±),



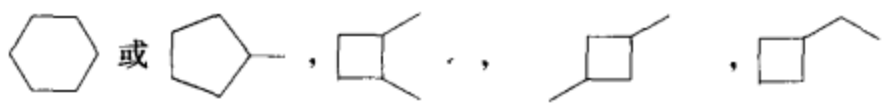
(±)

[考核内容] 烯烃的环氧化反应。

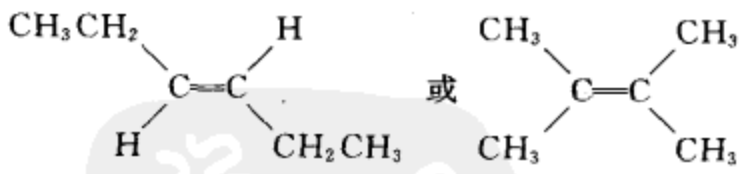
习题 8-18 A、B 均为分子式为 C_6H_{12} 的化合物,A 与 $KMnO_4$ 和溴的四氯化碳溶液均不发生反应。B 经臭氧化分解反应后只生成一种产物 C(C_3H_6O),B 与溴的四氯化碳溶液反应只生成一种化合物 D($C_6H_{12}Br_2$)。A,B,C,D 均是对称的分子,请写出 A,B,C,D 可能的结构式。

[答案]

A 的可能结构为



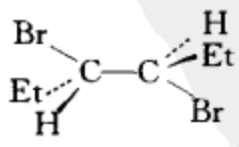
B 的可能结构为



C 的可能结构为

CH_3CH_2CHO 或 $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

D 的可能结构为

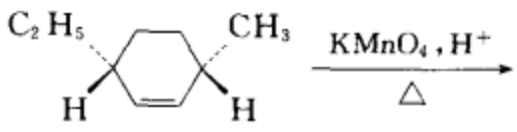


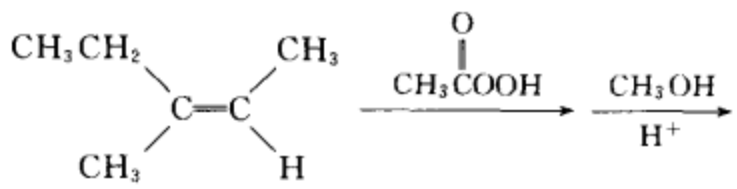
或 $(CH_3)_2\overset{Br}{\underset{|}{C}}-\overset{Br}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$

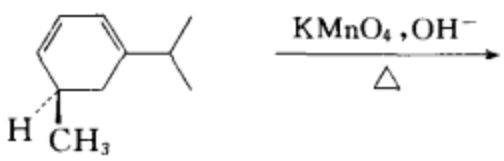
[考核内容] (1) 烷烃的性质;(2) 烯烃的性质;(3) 对称分子的概念;(4) 同分异构体的概念;

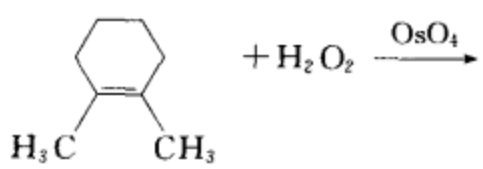
(5) 将各种信息与结构关联的能力。

习题 8-19　完成下列反应，写出主要产物。

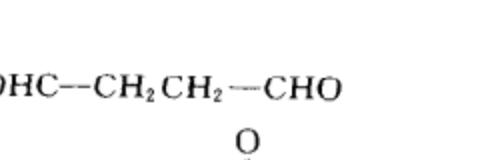
(i) 

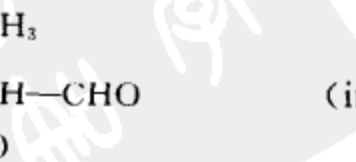
(ii) 

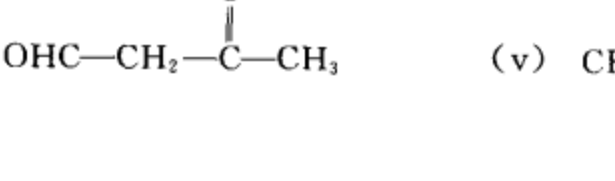
(iii) 

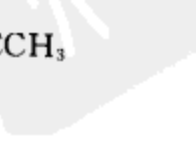
(iv) 

[答案]

(i) 

(ii)  (±)

(iii) 

(iv) 

[考核内容]　烯烃的氧化。

习题 8-20　完成下列反应，写出主要产物。

(i)

(ii)

(iii)

(iv)

[答案]

(i)

(ii)

(iii)

(iv)

[考核内容]　烯烃的臭氧化－分解反应。

习题 8-21　化合物 A 的分子式为 C_9H_{16}，A 经臭氧化然后再用锌和 H_2O 处理后可得甲醛、甲乙酮和 B，请写出所有符合上述条件的 A、B 可能的结构。

[答案]　B 有 5 种可能的结构。分析如下：甲醛和甲乙酮只能在分子的两端，去掉五个碳原子后，B 应为含两个羰基的四碳化合物。符合此要求的 B 的可能结构有下面 5 种：

(i)

(ii)

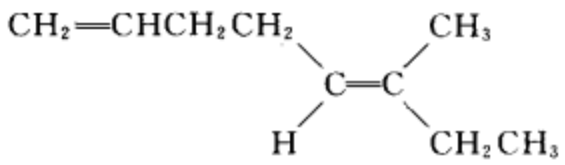
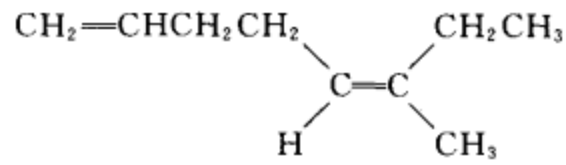
(iii)

(iv)

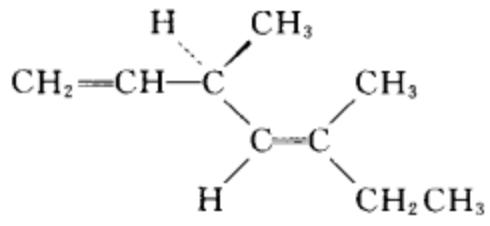
(v)

A 有 16 种可能的结构。分析如下：

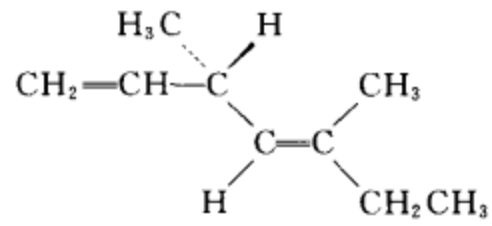
将(i)插入甲醛和甲乙酮之间，可得到一对顺、反异构体。

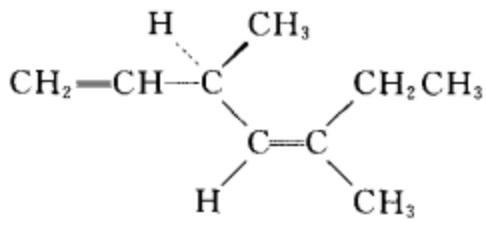
将(ii)插入甲醛和甲乙酮之间可得(*R*,*Z*)、(*R*,*E*)、(*S*,*E*)和 (*S*,*Z*)四种同分异构体。



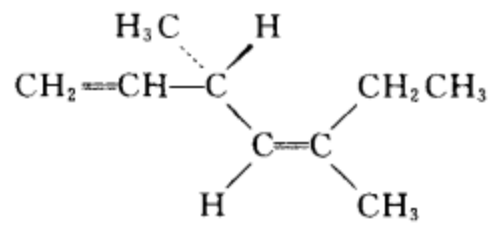
(*R*,*E*)



(*S*,*E*)

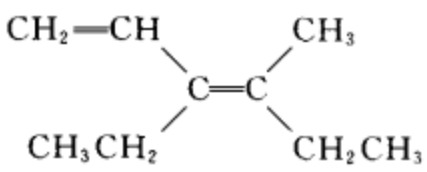
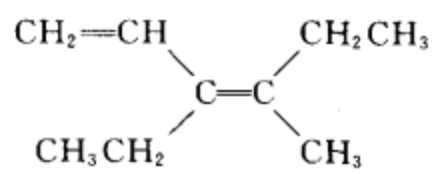


(*R*,*Z*)

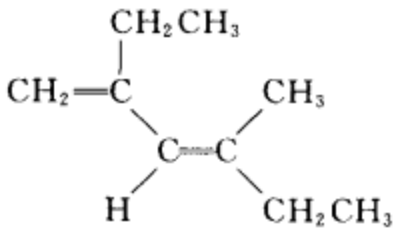
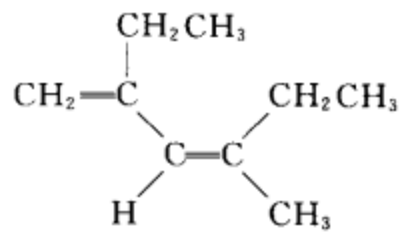


(*S*,*Z*)

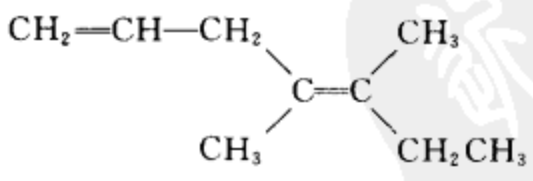
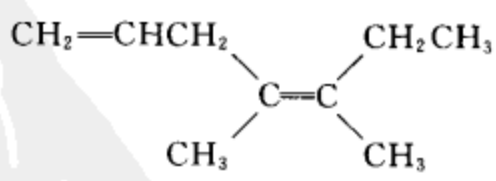
(iii) 有两种插入甲醛和甲乙酮之间的方法，一种方法是醛羰基与醛羰基对接，酮羰基与酮羰基对接，可得到一对顺、反异构体：

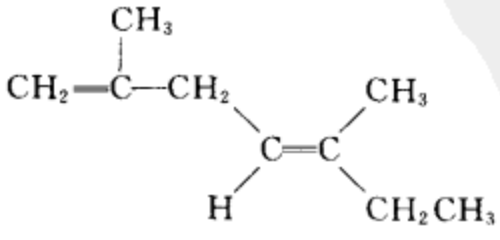
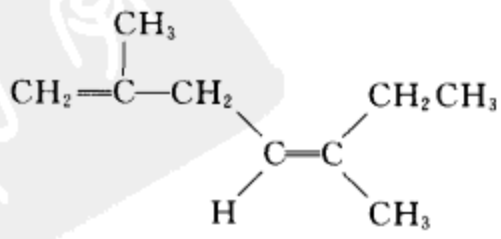
另一种方法是醛羰基与酮羰基对接。也得到一对顺、反异构体。

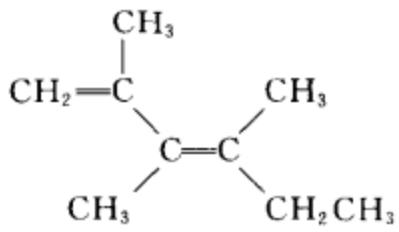
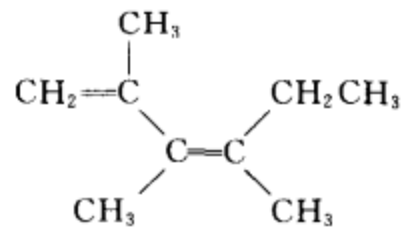
(iv) 也有两种插入甲醛和甲乙酮之间的方法。一种是醛羰基互相对接、酮羰基相互对接，可得到一对顺、反异构体：

另一种是醛羰基与酮羰基互相对接，也可得到一对顺、反异构体：

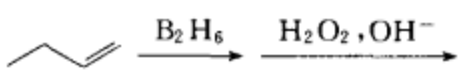



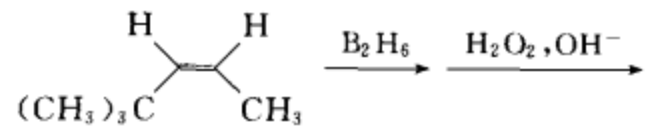
将(v)插入甲醛和甲乙酮之间可得一对顺、反异构体。

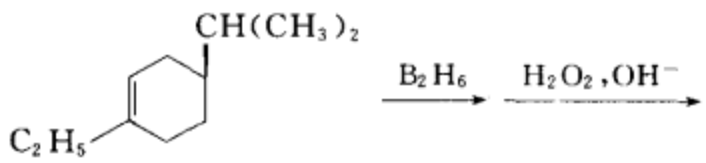



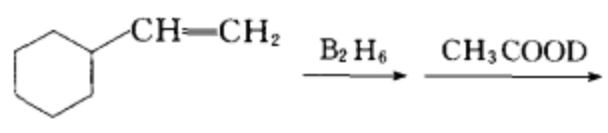
[考核内容] (1) 烯烃的臭氧化-分解反应;(2) 同分异构体的分类和各类同分异构体的含义;(3) 写同分异构体的思路和技巧;(4) 将各种信息与结构关联的能力。

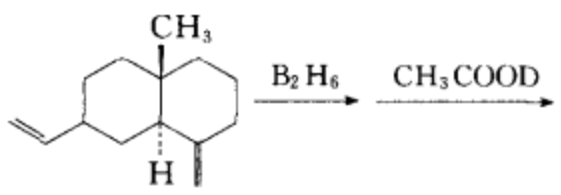
习题 8-22 完成下列反应,写出主要产物:(环状化合物用构象式表示)

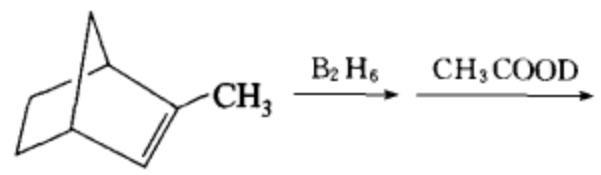
(i) 

(ii) 

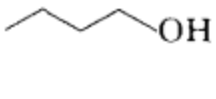
(iii) 

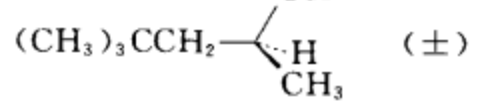
(iv) 

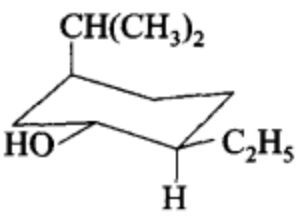
(v) 

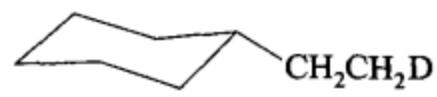
(vi) 

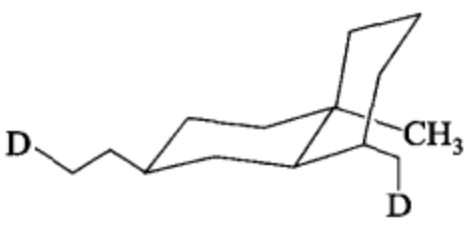
[答案]

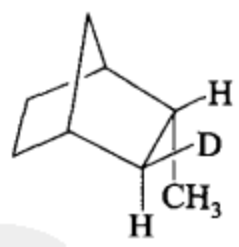
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

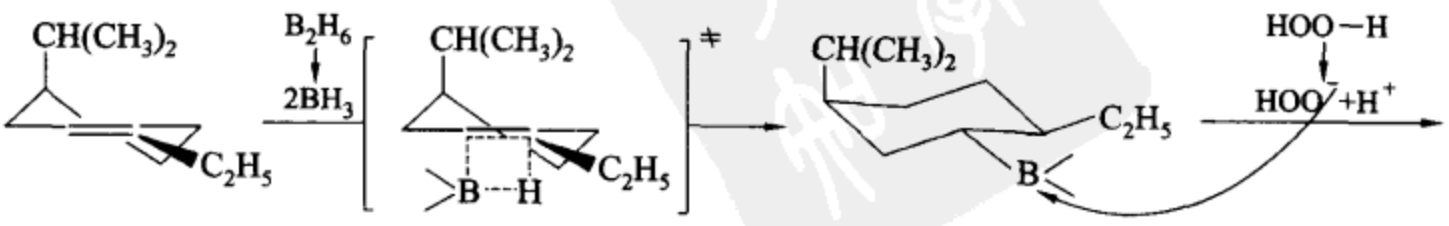
(v) 

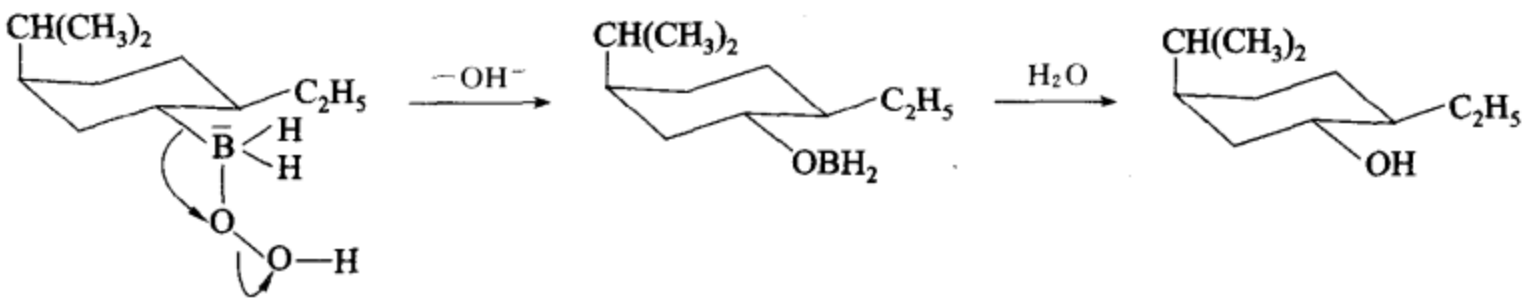
(vi) 

[考核内容] (1) 烯烃的硼氢化-氧化反应,反应的区域选择性和立体选择性;(2) 烯烃的硼氢化-还原反应,反应的区域选择性和立体选择性;(3) 环状化合物的构象表达式。

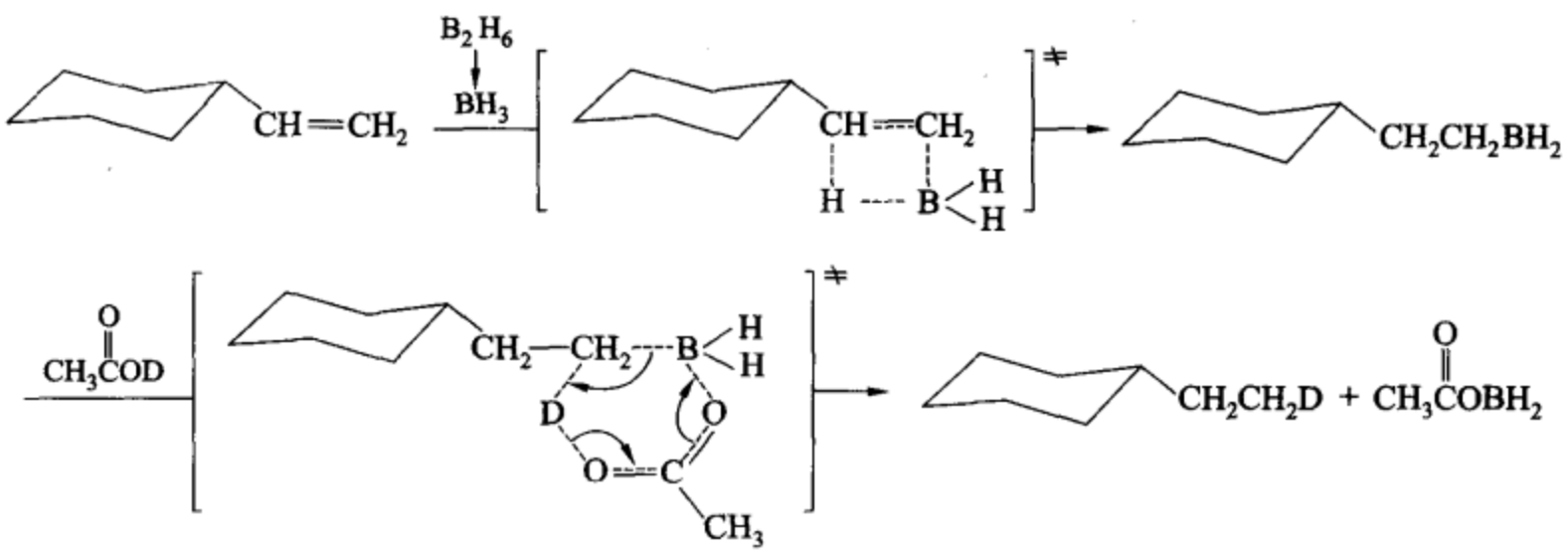
习题 8-23 写出 8-22 题中(iii)、(iv)的反应机理,并加以解释。

[答案] 8-22(iii)的反应机理如下所示:



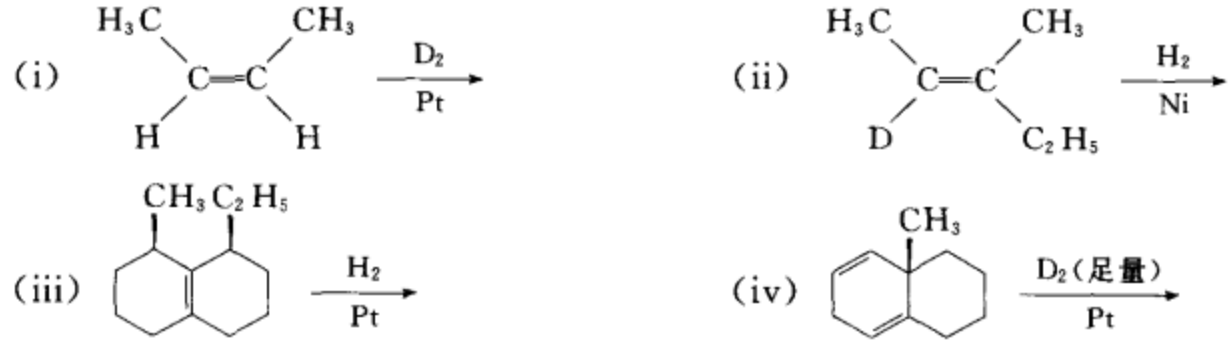


8-22(iv)的反应机理如下所示：

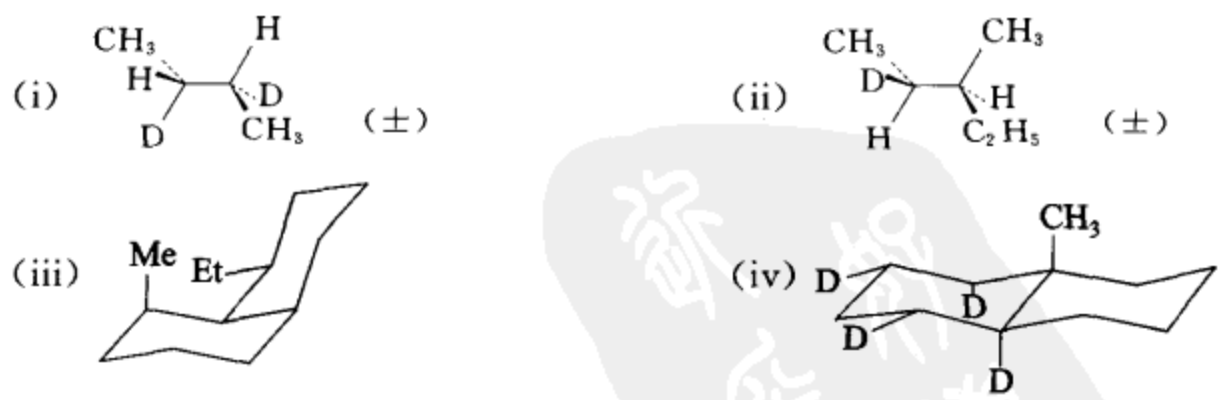


[考核内容]　(1) 烯烃硼氢化-氧化的反应机理；(2) 烯烃硼氢化-还原的反应机理。

习题 8-24　完成下列反应，写出主要产物及其构型(用楔形键与虚线表示)。

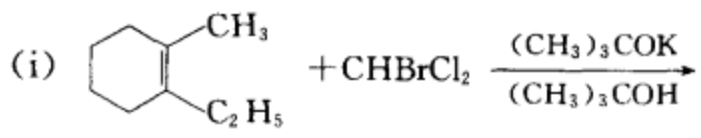


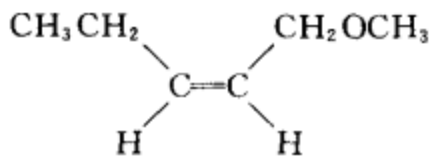
[答案]



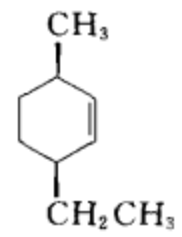
[考核内容]　烯烃的催化加氢反应，反应的立体选择性。

习题 8-25　完成下列反应，写出主要产物。

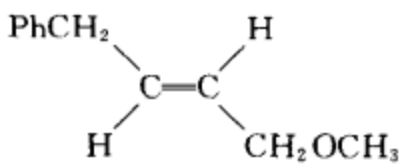


(ii) 

$+CHF_2Br \xrightarrow[(CH_3)_3COH]{(CH_3)_3COK}$

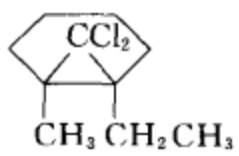
(iii) 

$+CHCl_3 \xrightarrow[(CH_3)_3COH]{(CH_3)_3COK}$

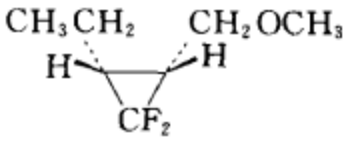
(iv) 

$+CH_2I_2 \xrightarrow[\text{乙醚}]{Zn(Cu)}$

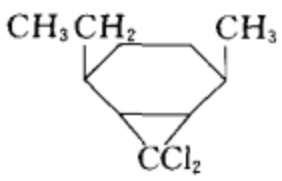
[答案]

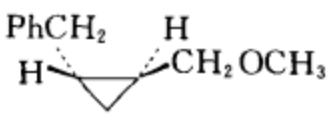
(i) 

(±)

(ii) 

(±)

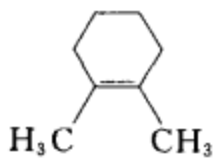
(iii) 

(iv) 

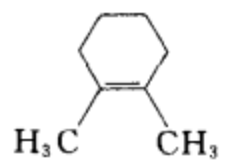
(±)

[考核内容] (1) 卡宾的制备和卡宾的反应;(2) 类卡宾的制备和类卡宾的反应。

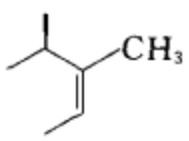
习题 8-26 完成下列反应,写出主要产物(取代反应只写一卤代产物)。

(i) 

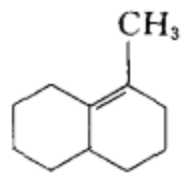
$\xrightarrow[500\sim600\ ℃]{Cl_2}$

(ii) 

$\xrightarrow[\text{室温}]{Cl_2}$

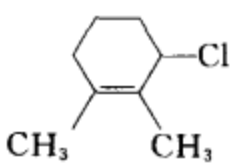
(iii) 

$\xrightarrow[CCl_4,\triangle]{NBS,(PhCOO)_2}$

(iv) 

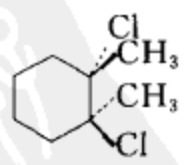
$\xrightarrow[500\sim600\ ℃]{Br_2}$

[答案]

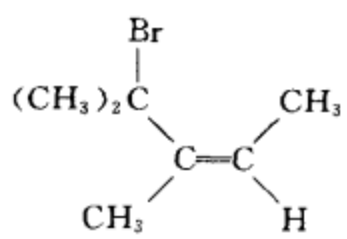
(i) 

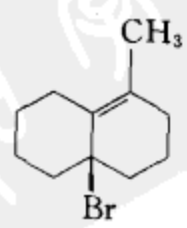
(±) + 

(±)

(ii) 

(±)

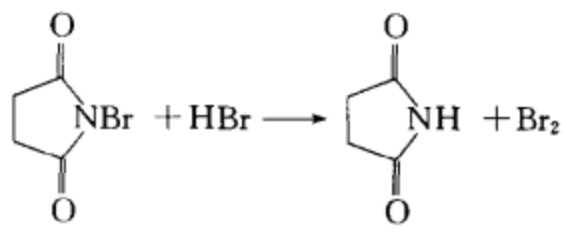
(iii) 

(iv) 

[考核内容] (1) 烯烃与卤素的加成反应，反应的立体化学；(2) 烯烃的 α－卤代、自由基的稳定性；(3) NBS 试剂的应用。

习题 8-27 写出 1－己烯用 NBS 在过氧化苯甲酰引发下于 CCl_4 中反应的反应机理，产物的结构和产物的中、英文名称。

[答案] 反应机理如下：



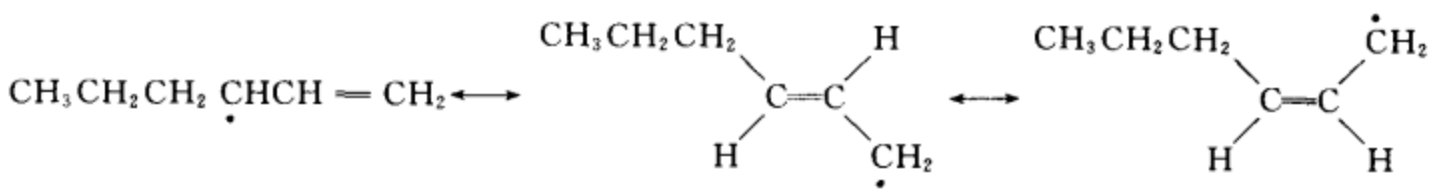
链引发　$(PhCOO)_2 \xrightarrow{\triangle} 2PhCOO\cdot$

$PhCOO\cdot \xrightarrow{\text{自发分解}} Ph\cdot + CO_2$

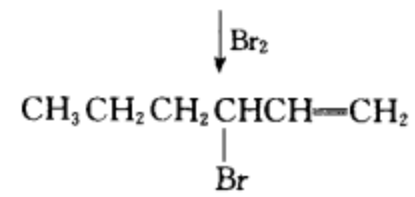
$Ph\cdot + Br_2 \longrightarrow PhBr + Br\cdot$

链转移

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2 + Br\cdot \longrightarrow$

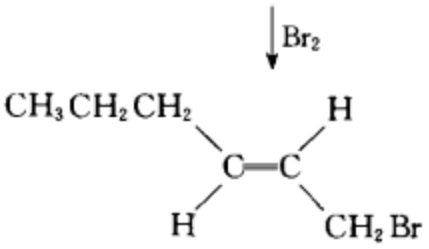


产物结构：



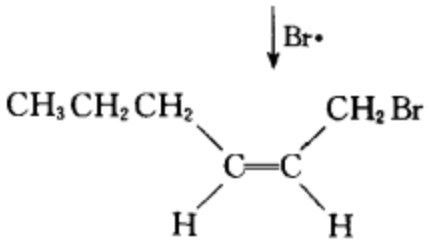
产物名称：(*R*)或(*S*)－3－溴－1－己烯

(*R*)或(*S*)－3－bromo－1－hexene



(*E*)－1－溴－2－己烯

(*E*)－1－bromo－2－hexene



(*Z*)－1－溴－2－己烯

(*Z*)－1－bromo－2－hexene

[考核内容] (1) 烯烃 α－卤代的反应机理；(2) 烯丙型自由基的共振式；(3) 卤代烯烃的命名。

习题 8-28 回答下列问题：

(1) 为什么烯烃和溴在低温、液相时发生加成反应，而在高温或光照、气相时发生取代反应？

(2) 为什么烯烃和 HBr 在光照条件下得自由基加成产物，而烯烃和 Br_2 在光照条件下得自由基取代产物？

[答案] (1) 烯烃与溴的加成反应是离子型反应，烯烃与溴的取代反应是自由基型反应。在低温液相时，溴分子被邻近的其它溴分子极化产生溴正离子，溴正离子作为亲电试剂进攻碳碳双键，所以发生亲电加成反应。在高温气相时，溴分子之间离得比较远，不容易产生溴正离子，但高温可以使溴分子的键发生均裂，产生溴自由基，所以主要发生自由基取代反应。

(2) 在 HBr 反应体系中，在光照条件下发生反应的情况以丙烯为例说明如下：

$$HBr \xrightarrow{h\nu} H\cdot + Br\cdot$$

$$Br\cdot + CH_3-CH=CH_2 \begin{cases} \xrightarrow{\text{加成}} CH_3\dot{C}HCH_2Br \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2Br + Br\cdot \\ \xrightarrow{\text{取代}} \cdot CH_2-CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH=CH_2 + Br\cdot \end{cases}$$

上面的式子表明：反应既可以按加成的途径进行，又能按取代的途径进行，而且取代时能产生更为稳定的烯丙基型自由基，但由于体系中存在大量的 HBr，产生的烯丙基自由基又可以重新生成丙烯，即取代反应是可逆的。而在此酸性条件下，加成反应是不可逆的，所以最终得到的是加成产物。

在 Br_2 体系中，在光照条件下发生反应的情况以丙烯为例说明如下：

$$Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2Br\cdot$$

$$Br\cdot + CH_3CH=CH_2 \begin{cases} \xrightarrow{\text{加成}} CH_3\dot{C}HCH_2Br \xrightarrow{Br_2} CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2Br + Br\cdot \\ \xrightarrow{\text{取代}} \cdot CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} BrCH_2CH=CH_2 + Br\cdot \end{cases}$$

上式表明：反应既能按加成的途径又能按取代的途径进行。但由于按取代途径进行时产生更为稳定的自由基，所以反应主要按取代途径进行。

[考核内容] (1) 烯烃加 HBr、加 Br_2 反应的机理；(2) 烯烃 α-卤代的反应机理；(3) 在不同反应条件或不同反应体系中，两种不同反应竞争的分析。

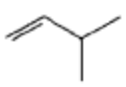
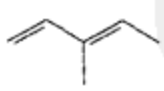
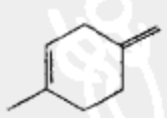
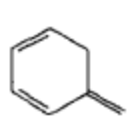
习题 8-29　1,3-丁二烯在合适的条件下可以发生自身的聚合，产生一个高分子长链化合物。试问，这一反应是与 1,3-丁二烯的什么特性相联系的？

$$\underset{1\ 2\ 3\ 4}{H_2C=CH-CH=CH_2} + n\underset{1\ 2\ 3\ 4}{(H_2C=CH-CH=CH_2)} + \underset{1\ 2\ 3\ 4}{H_2C=CH-CH=CH_2} \xrightarrow[\text{聚合}]{\text{引发剂}} -H_2C-CH=CH-CH_2\!\left(\!CH_2-CH=CH-CH_2\!\right)_n\!CH_2-CH=CH-CH_2-$$

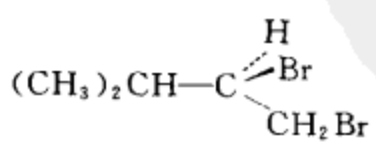
[答案]　与 1,3-丁二烯是一个共轭双烯，能发生 1,4-共轭加成的性质相联系的。

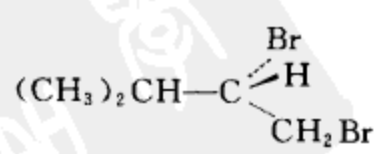
[考核内容]　共轭双烯的性质。

习题 8-30　下列化合物与等物质的量的 Br_2 发生加成反应时，可能得到哪些产物？

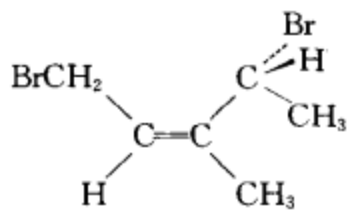
(i)  　(ii)  　(iii)  　(iv) 

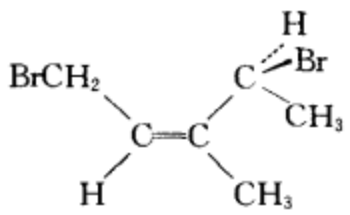
[答案]　(i) 可能产生两种产物

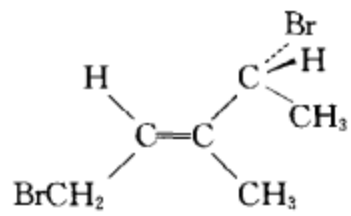


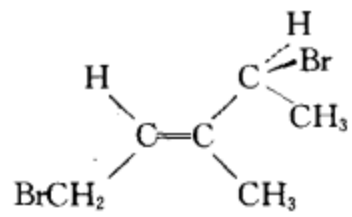


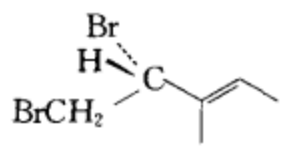
(ii) 可能产生八种产物（四种 1,4-加成产物，四种 1,2-加成产物）

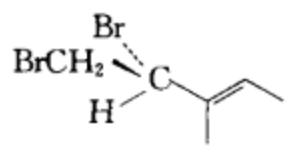

(*R*,*Z*)构型

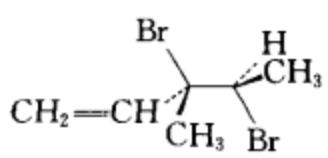

(*S*,*Z*)构型

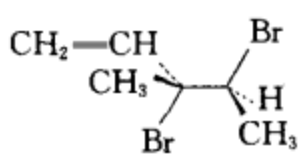

(*R*,*E*)构型


(*S*,*E*)构型

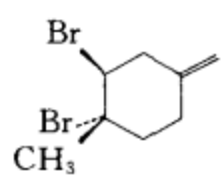


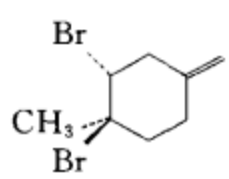


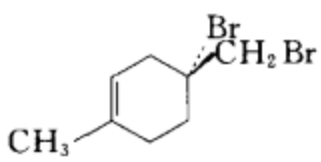


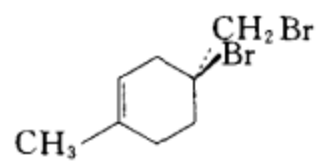


(iii) 有四种可能的产物





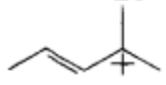


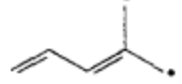


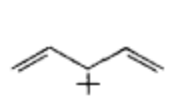
(iv) 有六种 1,2－加成产物、六种 1,4－加成产物和两种 1,6－加成产物(共计十四种)。结构略。

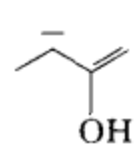
[考核内容] (1) 共轭烯烃的加成反应和各种加成反应的机理;(2) 旋光异构体和顺、反异构体。

习题 8-31 下列分子中各存在哪些类型的共轭?

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

[答案]

(i) π－p 共轭、π－σ 超共轭、p－σ 超共轭、p－p 共轭

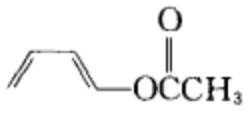
(ii) π－π 共轭、p－π 共轭

(iii) π－p 共轭

(iv) p－π 共轭、p－σ 超共轭

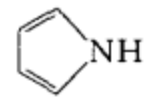
[考核内容] 各种共轭效应。

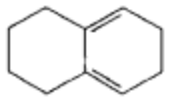
习题 8-32 下列双烯体哪些能进行 Diels－Alder 反应? 哪些不能? 为什么?

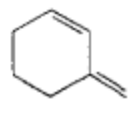
(i) 

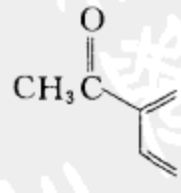
(ii) 

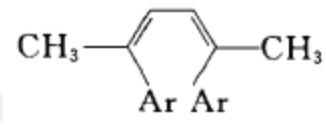
(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

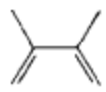
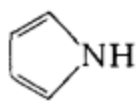
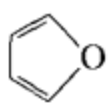
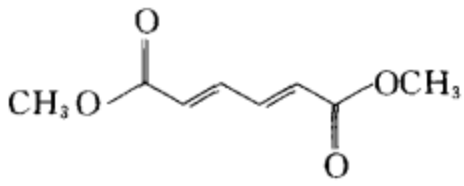
[答案] (i),(ii),(iv),(v),(vii)能发生 Diels－Alder 反应。

(iii),(vi),(viii)不能发生。[因为(iii)是苯的结构,不易破坏,(vi)*s*－反,不能发生,(viii)空

阻太大]。

[考核内容] Diels-Alder 反应对双烯体的要求。

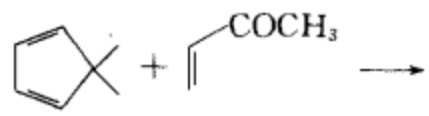
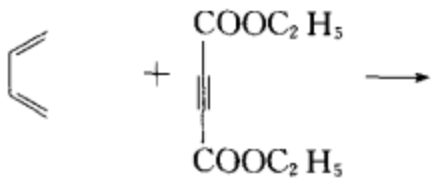
习题 8-33 下列化合物都能与 $CH_3—CH=CH_2$ 发生 Diels-Alder 反应，请将它们按反应速率的大小排列成序。(考虑正常的 Diels-Alder 反应)

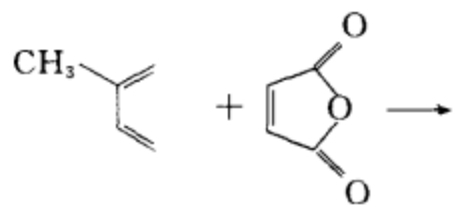
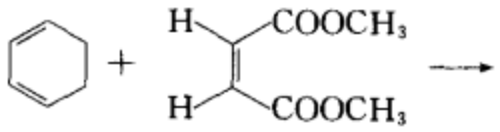
(i)  　(ii)  　(iii)  　(iv) 

[答案] (ii)>(iii)>(i)>(iv)。

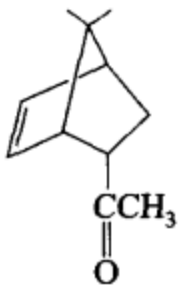
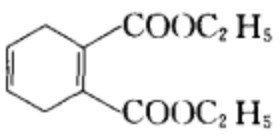
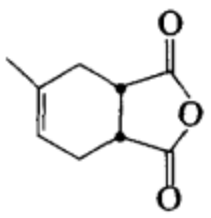
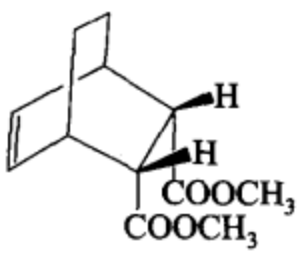
[考核内容] (1) Diels-Alder 反应的分类(正常的 D-A 反应、反常的 D-A 反应、中间的 D-A 反应)；(2) 取代基的电子效应对双烯体发生 D-A 反应难易的影响。

习题 8-34 完成下列反应式：

(i)  　(ii) 

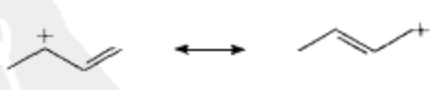
(iii)  　(iv) 

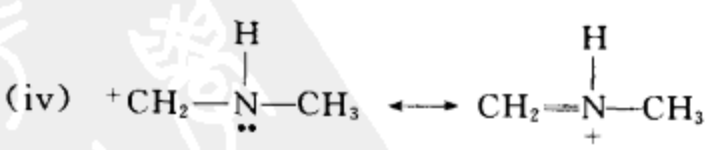
[答案]

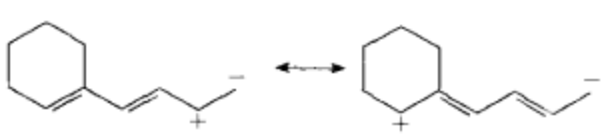
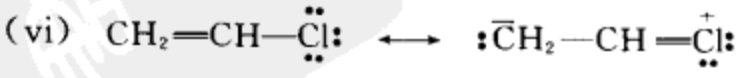
(i)  　(±)　(ii)  　(iii)  　(iv) 

[考核内容] Diels-Alder 反应，反应的立体选择性。

习题 8-35 下列各对极限式中，哪一个极限式代表的极限结构贡献较大？阐明理由。

(i)  　(ii) 

(iii)  　(iv) 

(v)  　(vi) 

[答案]　判别原则：稳定的共振极限式贡献较大。

(i) 右边＞左边　　(左边结构的负电荷比右边结构的负电荷集中，所以右边的式子更稳定。)

(ii) 左边＞右边　　(左边结构的正电荷较为分散，更稳定一些。)

(iii) 右边＞左边　　(负电荷在电负性较大的氧原子上比在碳原子上更稳定。)

(iv) 左边＞右边　　(正电荷在电负性较小的碳原子上比在氮原子上更稳定。)

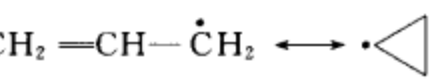
(v) 左边＞右边　　(正负电荷越分离越不稳定。)

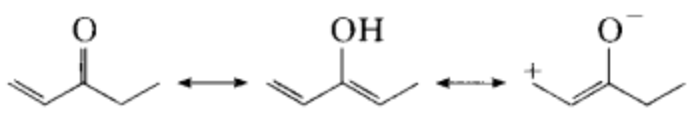
(vi) 左边＞右边　　(不带电荷的共振式比带电荷的共振式稳定。)

[考核内容]　极限式的稳定性分析。

习题 8-36　下列极限式中，哪个式子是错误的？为什么？

(i) $CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2-\dot{C}H-\dot{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH=CH_2$

(ii) $CH_2=CH-\dot{C}H_2 \longleftrightarrow$  $\longleftrightarrow \dot{C}H_2-CH=CH_2$

(iii) 

(iv) $R-\ddot{N}-N=\overset{+}{N}: \longleftrightarrow R-\ddot{N}^{-}-\overset{+}{N}\equiv N: \longleftrightarrow R-N=N\equiv N:$

[答案]　(i) 中间的式子是错误的，因为它含有的孤电子数与其它共振式不一致。

(ii) 中间的式子是错误的，因为它的碳架与其它共振式不一致。

(iii) 中间的式子是错误的，因为该式子中有一个氢原子的位置与其它式子不一致。

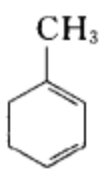
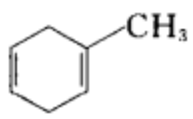
(iv) 最后的式子不对，因为在该式子中有一个氮原子不符合八隅体规则。

[考核内容]　写共振极限式的原则要求。

习题 8-37　判别下列各对化合物中哪一个化合物更稳定？为什么？

(i) 1-甲基-1,3-环己二烯，1-甲基-1,4-环己二烯　(ii) 4-甲基-2,4-庚二烯，4-甲基-2,5-庚二烯

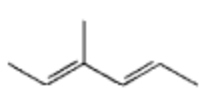
[答案]

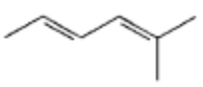
(i)  比  更稳定。因为前者是共轭双烯，后者是孤立双烯，共轭双烯因离域比孤立双烯更稳定。

(ii) $CH_3CH_2CH=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH-CH_3$ 比 $CH_3CH=CH\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCH=CHCH_3$ 更稳定。理由同(i)。

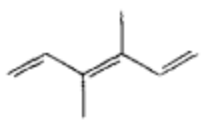
[考核内容]　共轭双烯和孤立双烯的稳定性。

习题 8-38　下列反应生成的主要产物是什么？

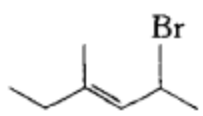
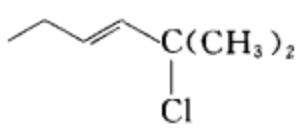
(i)  $+HBr(1\ mol) \xrightarrow{无过氧化物}$

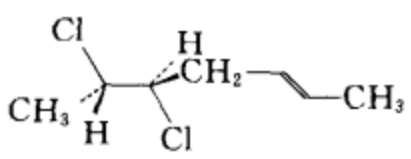
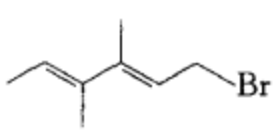
(ii)  $+HCl(1\ mol) \longrightarrow$

(iii)  $+Cl_2$(1 mol) ⟶

(iv)  +HBr(1 mol) ⟶

[答案] 主要生成共轭加成的产物。

(i)  (±)　　(ii) 

(iii)  (±)　　(iv) 

[考核内容] (1) 共轭烯烃的共轭加成;(2) 烯烃亲电加成的区域选择性。

习题 8-39 (i) 列出(*Z*)-2-丁烯、(*E*)-2-丁烯、(*Z*)-2-戊烯、(*E*)-2-戊烯、(*Z*)-1,3-戊二烯、(*E*)-1,3-戊二烯、(*Z*)-1,2-二氯乙烯、(*E*)-1,2-二氯乙烯的沸点数据并讨论顺反异构体在沸点方面的变化规律。

(ii) 列出(*Z*)-2-丁烯、(*E*)-2-丁烯、(*Z*)-1,2-二氯乙烯、(*E*)-1,2-二氯乙烯的偶极矩数据并讨论顺反异构体在偶极矩方面的变化规律。

(iii) 偶极矩和沸点之间有什么关系?

[答案]

(i)	(*Z*)-2-丁烯	(*E*)-2-丁烯	(*Z*)-2-戊烯	(*E*)-2-戊烯
沸点	4 ℃	1 ℃	37 ℃	36 ℃
	(*Z*)-1,3-戊二烯	(*E*)-1,3-戊二烯	(*Z*)-1,2-二氯乙烯	(*E*)-1,2-二氯乙烯
	−44 ℃	−42 ℃	60 ℃	48 ℃

在单烯烃中,*Z* 型结构的烯烃比相应的 *E* 型烯烃的沸点高。

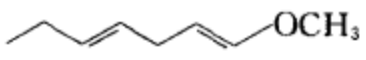
(ii)	(*Z*)-2-丁烯	(*E*)-2-丁烯	(*Z*)-1,2-二氯乙烯	(*E*)-1,2-二氯乙烯
偶极矩	1.100×10^{-30} C·m	0 C·m	6.167×10^{-30} C·m	0 C·m

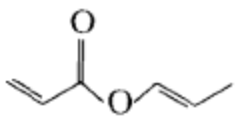
在单烯烃中,*Z* 型结构烯烃的偶极矩比相应的 *E* 型烯烃的大,而且对称的 *E* 型烯烃的偶极矩等于 0。

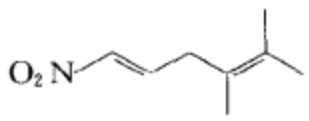
(iii) 一般来讲,偶极大的沸点高。顺反异构体的偶极矩差别越大,沸点差别也越大。

[考核内容] 烯烃结构和其物理常数的关系。

习题 8-40 若下列各化合物只与 1 mol Br_2 发生加成反应,试预测它们的主要产物,并简述理由。写出这些产物的中、英文名称。

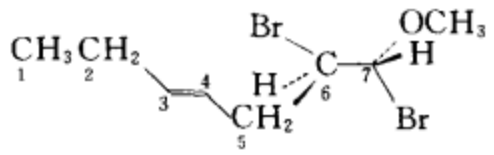
(i)  　　(ii) 

(iii)  　　(iv) 

(v) 

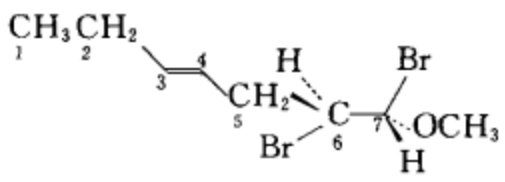
(vi) 

[答案] 在电子云密度高的双键上发生加溴反应。

(i) 

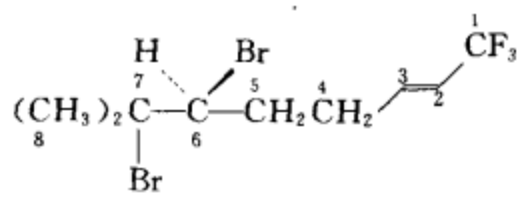
(6*R*,7*S*,3*E*)-7-甲氧基-6,7-二溴-3-庚烯

(6*R*,7*S*,3*E*)-6,7-dibromo-7-methoxy-3-heptene



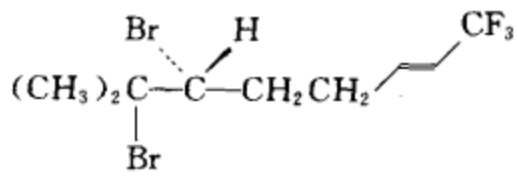
(6*S*,7*R*,3*E*)-7-甲氧基-6,7-二溴-3-庚烯

(6*S*,7*R*,3*E*)-6,7-dibromo-7-methoxy-3-heptene

(ii) 

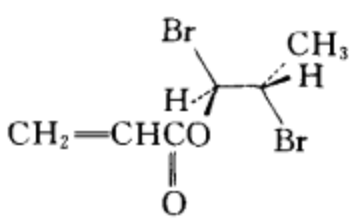
(6*S*,2*E*)-7-甲基-1,1,1-三氟-6,7-二溴-2-辛烯

(6*S*,2*E*)-6,7-dibromo-1,1,1-trifluoro-7-methyl-2-octene



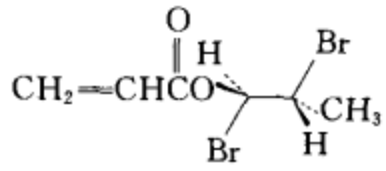
(6*R*,2*E*)-7-甲基-1,1,1-三氟-6,7-二溴-2-辛烯

(6*R*,2*E*)-6,7-dibromo-1,1,1-trifluoro-7-methyl-2-octene

(iii) 

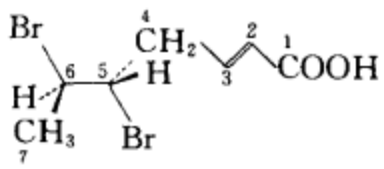
丙烯酸[(1*S*,2*S*)-1,2-二溴]丙酯

[(1*S*,2*S*)-1,2-dibromo]propyl acrylate



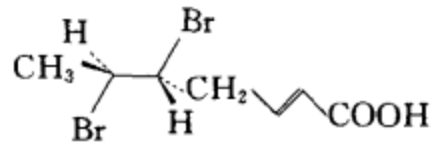
丙烯酸[(1*R*,2*R*)-1,2-二溴]丙酯

[(1*R*,2*R*)-1,2-dibromo]propyl acrylate

(iv) 

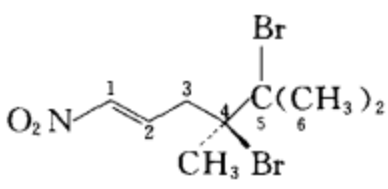
(5*S*,6*R*,2*E*)-5,6-二溴-2-庚烯酸

(5*S*,6*R*,2*E*)-5,6-dibromo-2-heptenoic acid



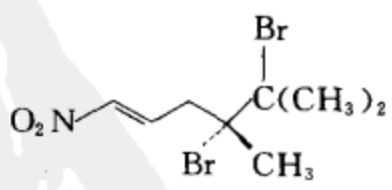
(5*R*,6*S*,2*E*)-5,6-二溴-2-庚烯酸

(5*R*,6*S*,2*E*)-5,6-dibromo-2-heptenoic acid

(v) 

(4*S*,1*E*)-4,5-二甲基-1-硝基-4,5-二溴-1-己烯

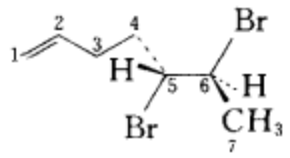
(4*S*,1*E*)-4,5-dibromo-4,5-dimethyl-1-nitro-1-hexene



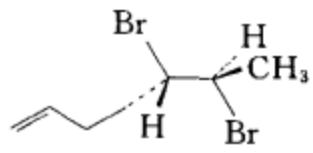
(4*R*,1*E*)-4,5-二甲基-1-硝基-4,5-二溴-1-己烯

(4*R*,1*E*)-4,5-dibromo-4,5-dimethyl-1-nitro-1-hexene

(vi)



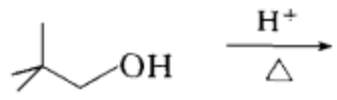
(5*R*,6*S*)-5,6-二溴-1-庚烯
(5*R*,6*S*)-5,6-dibromo-1-heptene

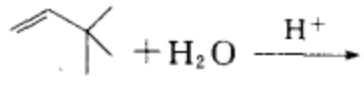


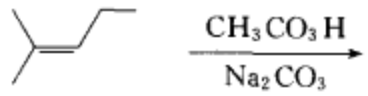
(5*S*,6*R*)-5,6-二溴-1-庚烯
(5*S*,6*R*)-5,6-dibromo-1-heptene

[考核内容] (1) 双烯烃与 1 mol Br_2 加成时，反应的区域选择性和立体选择性；(2) 多官能团化合物的中、英文命名。

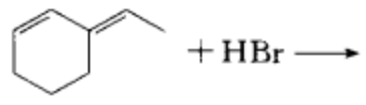
习题 8-41 写出下列反应的主要产物及与反应(i)、(ii)相应的反应机理(注意产物的立体构型)。

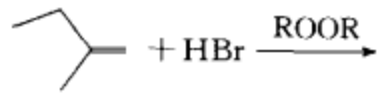
(i) 

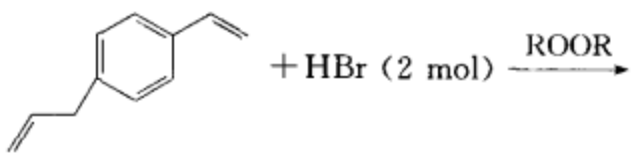
(ii) 

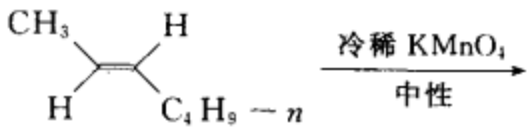
(iii) 

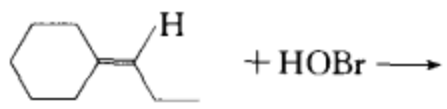
(iv) $CH_3O-CH=CH_2 + ICl \longrightarrow$

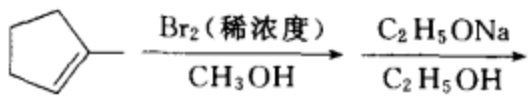
(v) 

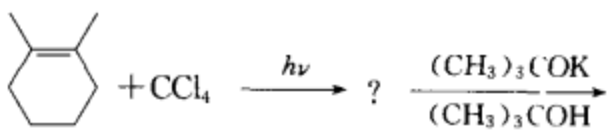
(vi) 

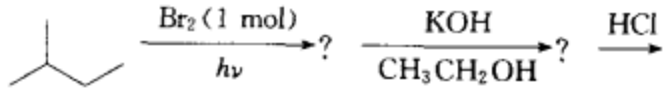
(vii) 

(viii) 

(ix) 

(x) 

(xi) 

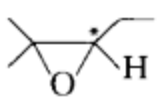
(xii) 

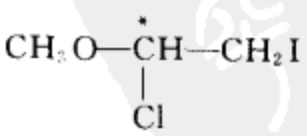
[答案] (i) 反应机理

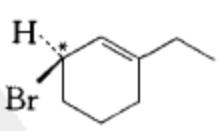


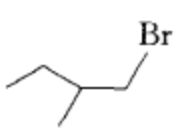
(ii) 反应机理

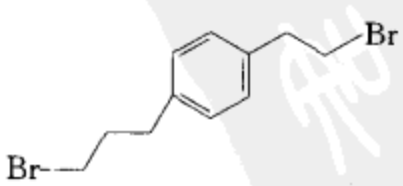


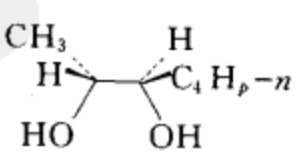
(iii)  (±)

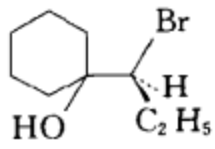
(iv)  (±)

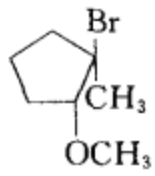
(v)  (±)

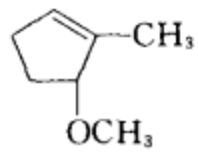
(vi)  (±)

(vii) 

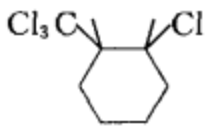
(viii)  (±)

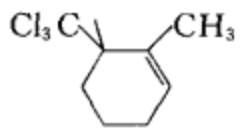
(ix) 

(±)　(x) 

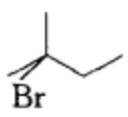
(±)， 

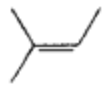
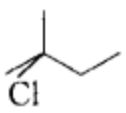
(±)

(xi) 

(±)(±)， 

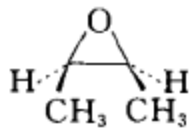
(±)

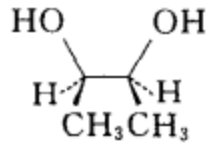
(xii) 

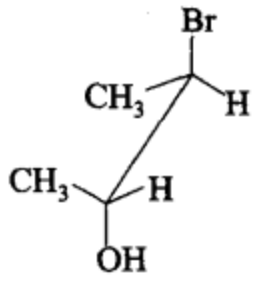
， 


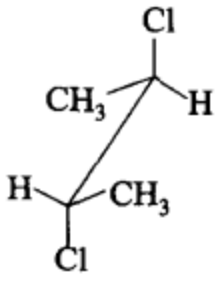
[考核内容]　(1) 烯烃的制备；(2) 烯烃的各种反应及相关规律。

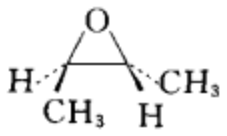
习题 8-42　以(*Z*)-2-丁烯为起始原料，选用其它合适试剂制备下列化合物。

(i) 

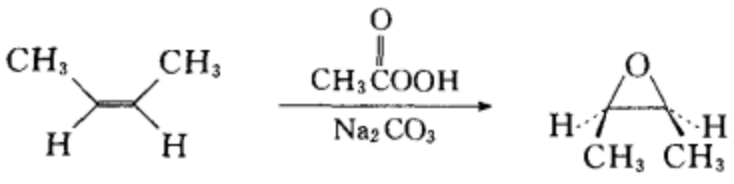
(ii) 

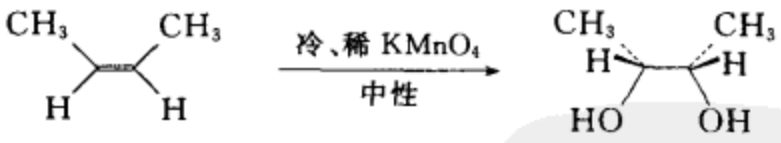
(iii) 

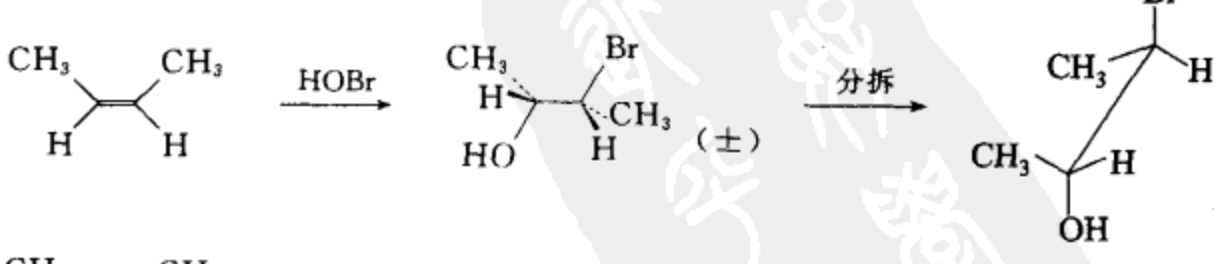
(iv) 

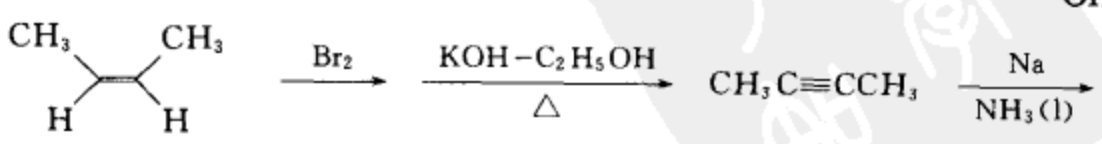
(v) 

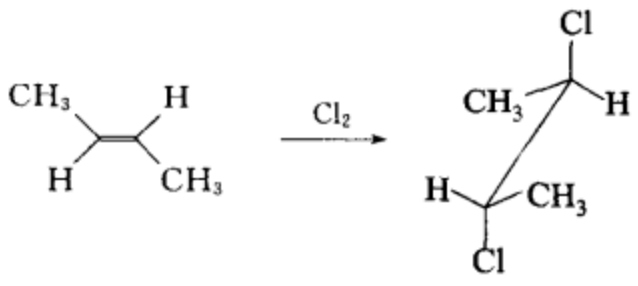
[答案]

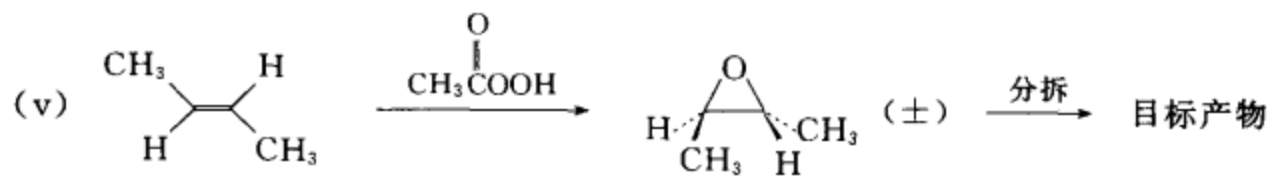
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 



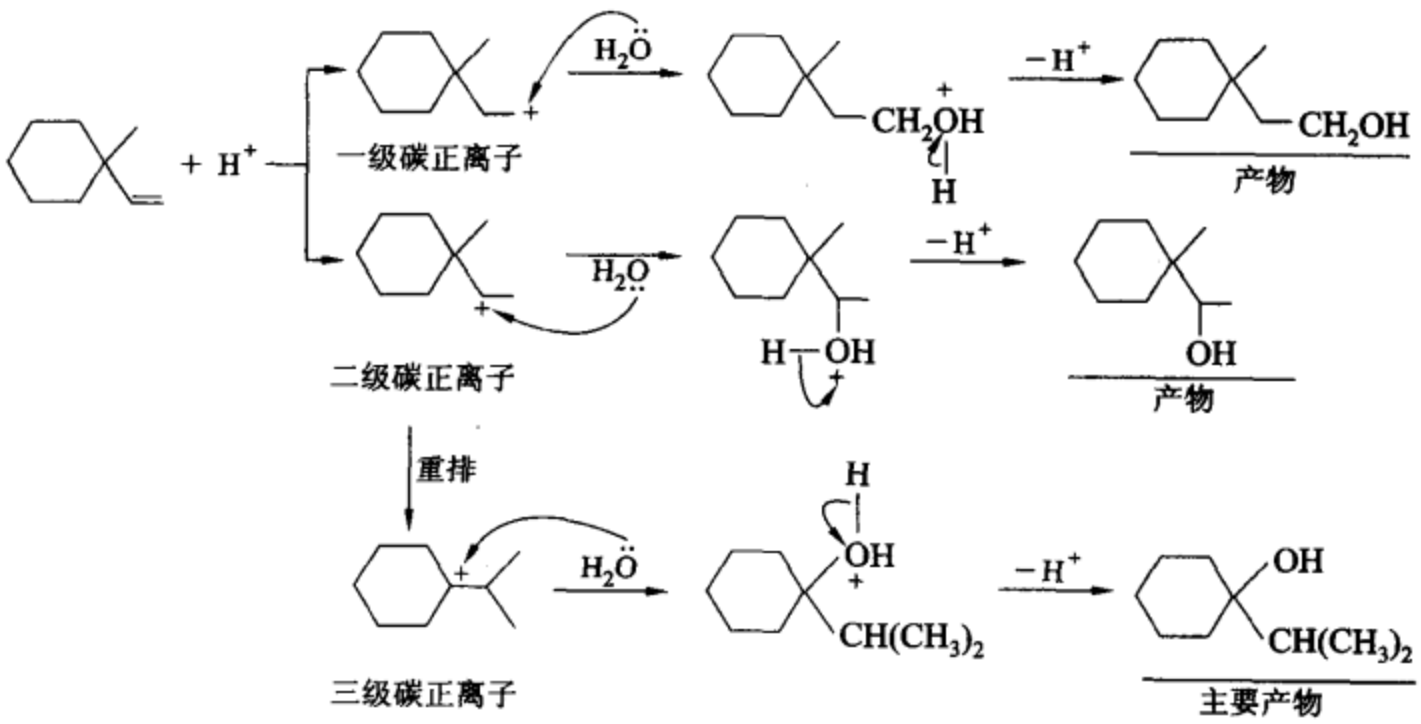


[考核内容]　(1) 烯烃和炔烃的反应，反应的立体选择性及在合成上的应用；(2) 化合物立体结构的表达。

习题 8-43　在下列反应体系中可以得到几种产物醇？哪一种是主要产物？为什么？



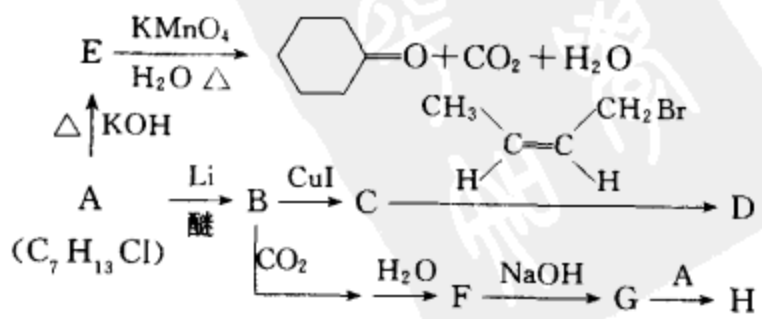
[答案]

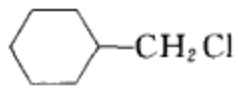
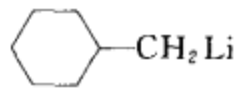
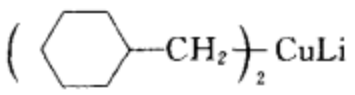


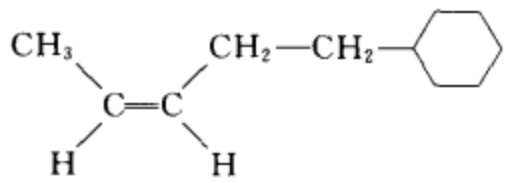
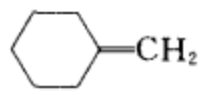
可以得到三种产物醇，其中重排产物为主要产物。因为碳正离子的稳定性为 $3°C^+ > 2°C^+ > 1°C^+$。在烯烃加 H^+ 一步，主要得到 $2°C^+$，而 $2°C^+$ 会很快重排成更为稳定的 $3°C^+$。所以最后主要得到重排产物。

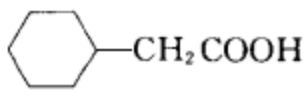
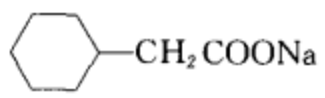
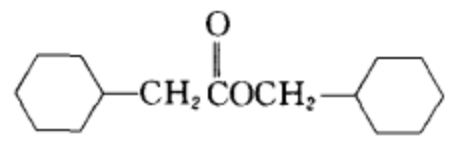
[考核内容]　(1) 烯烃加 H_2O 的反应机理，马氏规则；(2) 碳正离子的稳定性，碳正离子重排。

习题 8-44　请根据下面提供的信息推测 A，B，C，D，E，F，G 和 H 的构造式。并指出各步反应的反应类别。



[答案]　A  　B  　C 

D  　E 

F  　G  　H 

解本题的突破口是 E。

A→B　卤代烃制金属有机化合物的反应

B→C　有机锂制二烃基铜锂的反应

C→D　偶联反应

A→E　E2 反应

B→F　亲核加成、酸碱反应

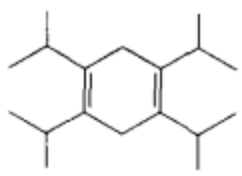
F→G　酸碱反应

G→H　亲核取代反应

[考核内容]　(1) 将分子式、各种反应与结构进行关联的能力;(2) 熟悉各种反应。

习题 8-45　化合物 A 的分子式为 $C_{18}H_{32}$,在催化剂作用下 1 mol A 可与 2 mol 氢加成。该化合物经臭氧化-分解反应后只得到 2,6-二甲基-3,5-庚二酮,请推测其构造式。试分析该化合物的 ^1H NMR 中有几组峰?各组峰之间的氢原子个数比为多少?

[答案]　分析:A 的分子式为 $C_{18}H_{32}$,则 A 的不饱和度为 3,因为 1 mol A 催化加氢只吸收 2 mol H_2,说明 A 有两个碳碳双键和一个环,A 经臭氧化-分解反应只得一种分子,说明 A 是一个对称的分子。根据分解产物很容易推出 A 的结构。

A 的构造式为 

A 的 ^1H NMR 有 3 组峰　24 H 二重峰,4 H 七重峰,4 H 单峰。

[考核内容]　(1) 将分子式和化学性质的信息与结构特征关联的能力;(2) 等性质子和非等性质子,偶合裂分规律。

习题 8-46　化合物 A 的分子式为 $C_{15}H_{22}$,1 mol A 催化氢化最多只能吸收 4 mol H_2,产物为 1-正丁基-2-(1,2-二甲丙基)环己烷,A 经臭氧氧化,然后再用 Zn、H_2O 处理得 1 分子丙醛、1 分子丙酮、1 分子丙二醛酮和 1 分子己醛-4,5-二酮。试推测 A 可能的结构。

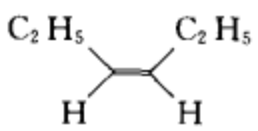
[答案]　A 可能的结构如下所示:



解题思路：首先根据产物 1－正丁基－2－(1,2－二甲丙基)环己烷确定 A 的骨架，然后根据臭氧化－分解产物确定双键的位置。

[考核内容]　(1) 烯烃的催化加氢反应；(2) 烯烃的臭氧化－分解反应；(3) 结构信息和结构特征关联的能力。

习题 8－47　完成下列反应式并写出相应的反应机理。对比这两组反应，讨论它们的异同点。

(i) 

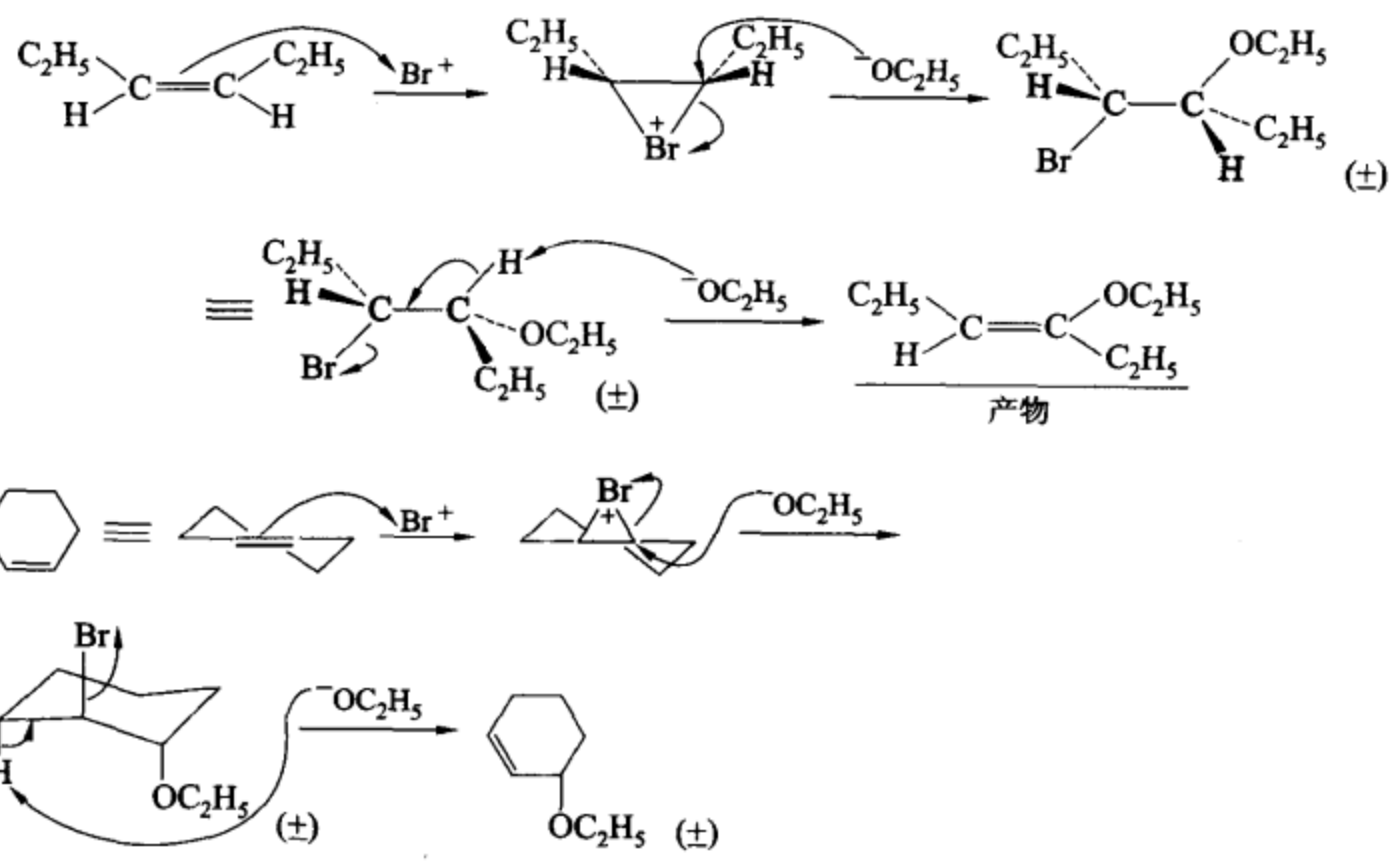
$+Br_2+C_2H_5OH \xrightarrow{C_2H_5ONa(催化量)} ? \xrightarrow[\triangle]{C_2H_5ONa-C_2H_5OH} ?$

(ii) 
$+Br_2+C_2H_5OH \xrightarrow{C_2H_5ONa(催化量)} ? \xrightarrow[\triangle]{C_2H_5ONa-C_2H_5OH}$

[答案]

$$Br_2+C_2H_5OH \xrightarrow{C_2H_5ONa(催)} HBr+C_2H_5O^-Br^+$$

(i) 反应机理



两组反应的相同点：(1) C═C 双键与 C_2H_5OBr 的加成反应均经环正离子中间体机理完成。(2) 中间产物消 HBr 反应均按 E2 机理完成。

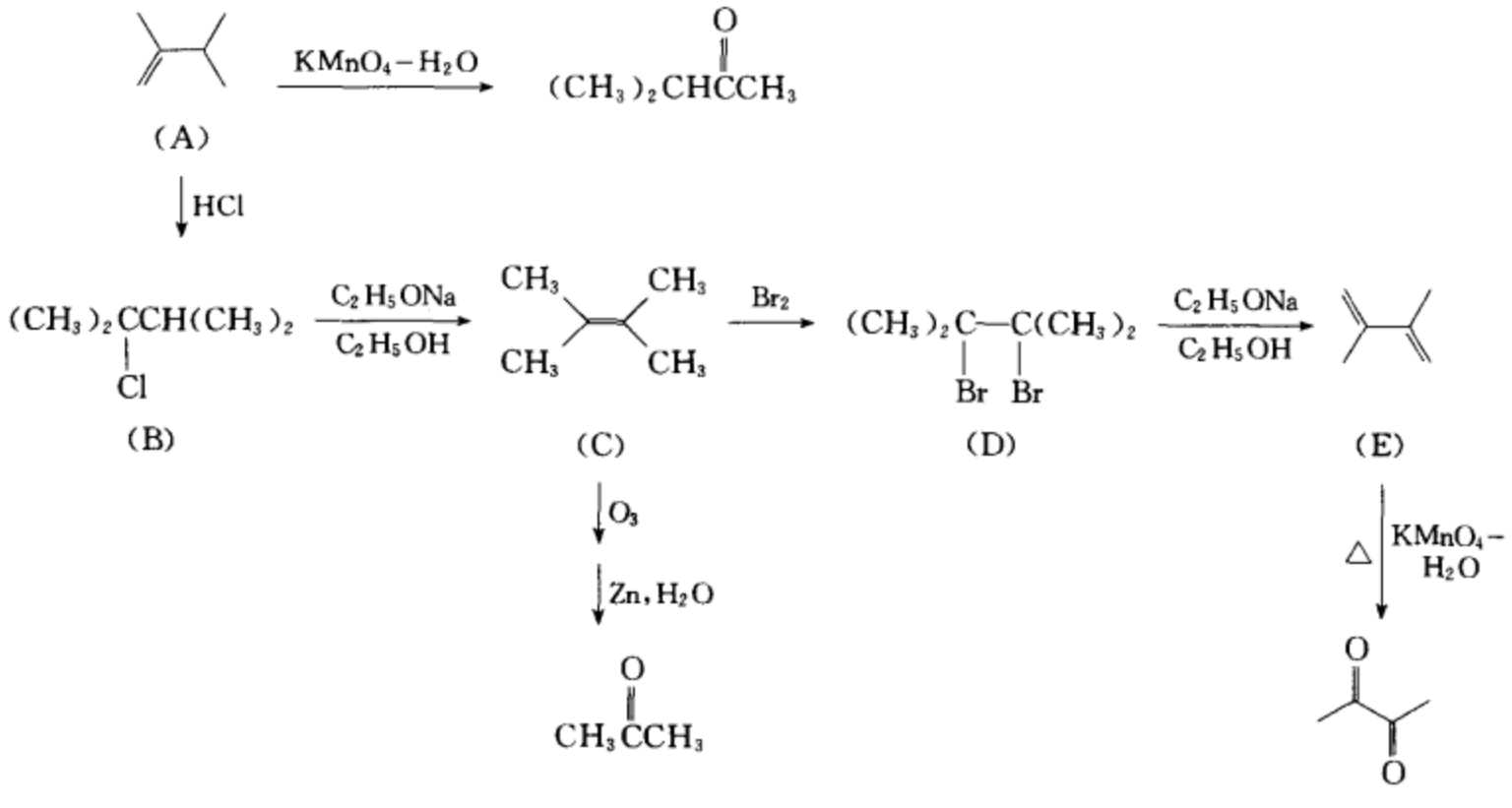
两组反应的不同点：(1) 加 C_2H_5OBr 一步，链形化合物只考虑反式开环，环形化合物除考虑反式开环外，还要考虑符合构象最小改变原理。(2) 由于链形化合物的单键可以自由旋转，而环形化合物的单键旋转是受环限制的，因此在发生 E2 消除时，为了满足反式共平面消除的要求，这两个消除反应的区域选择性是不同的。

[考核内容]　(1) 烯烃加 C_2H_5OBr 的反应机理，反应的立体化学要求；(2) 卤代烃消卤化氢的 E2 反应机理，反应的立体化学要求；(3) 链形化合物和环形化合物在上述两个反应中的区别。

习题 8－48　化合物 A 的分子式为 C_6H_{12}，在 $KMnO_4-H_2O$ 中加热回流，在反应液中只有 3－甲

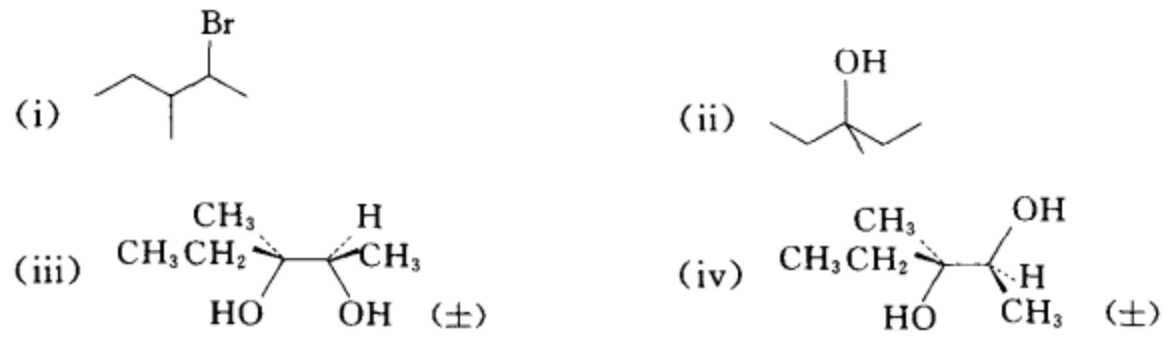
基-2-丁酮，A 与 HCl 作用得 B，B 在 $C_2H_5ONa—C_2H_5OH$ 溶液中反应得 C，C 使 Br_2 褪色生成 D，D 用 $C_2H_5ONa—C_2H_5OH$ 处理，生成 E，E 在 $KMnO_4-H_2O$ 中加热回流得 2,3-丁二酮，C 用 O_3 反应后再用 H_2O、Zn 处理得丙酮。请写出化合物 A 的构造式，并用反应式说明所推测的结构是正确的。

[答案]

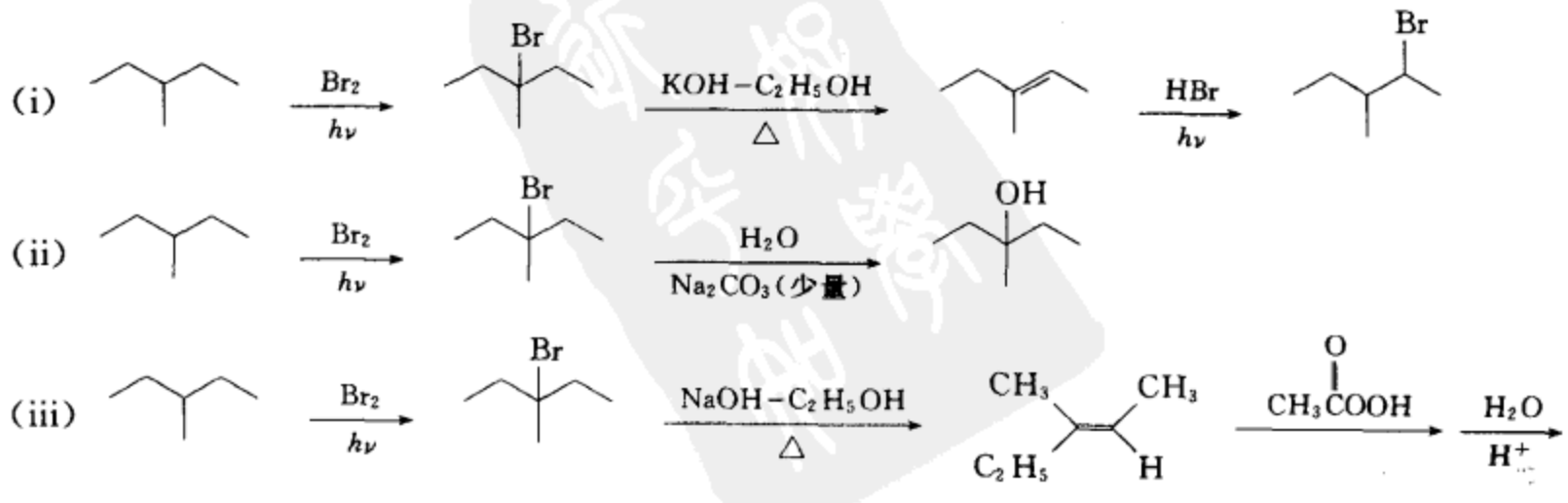


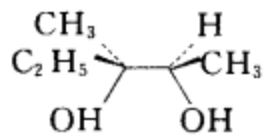
[考核内容]　(1) 分子式，化学反应信息、实验现象信息与结构特征关联的能力和分析、推理能力；(2) 烯烃的制备；(3) 烯烃的加成反应和氧化反应；(4) 结构和名称的对应关系。

习题 8-49　用 3-甲基戊烷为原料合成下列化合物：

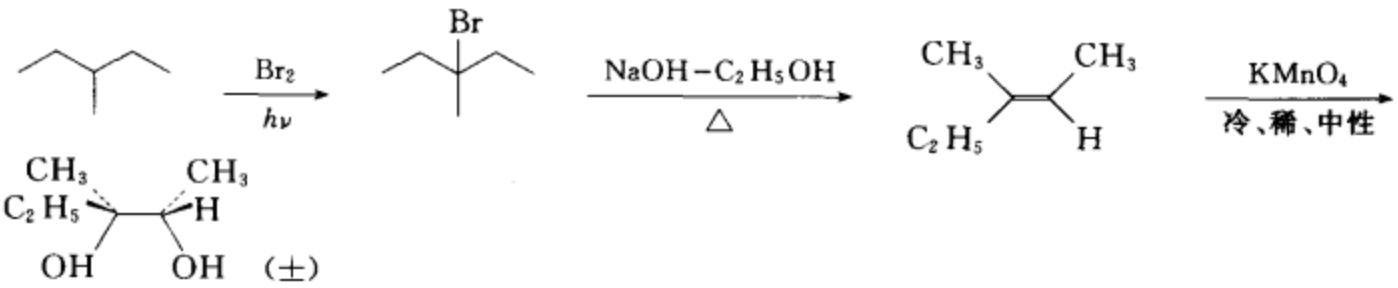


[答案]





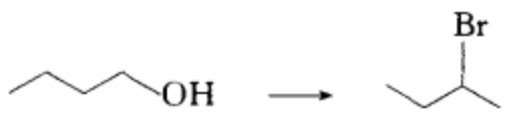
(iv)



[**考核内容**] (1) 烷烃的溴化，溴化反应的选择性；(2) 3°RX 的 E2 消除反应和 S_N1 反应的竞争，用反应条件控制反应方向；(3) 烯烃与 HBr 的加成，反应条件和反应的区域选择性；(4) 由烯烃制邻二醇，反应途径和反应的立体选择性。

习题 8-50　从指定原料合成指定化合物，写出各步反应所需的试剂、反应条件和相应的反应类别。

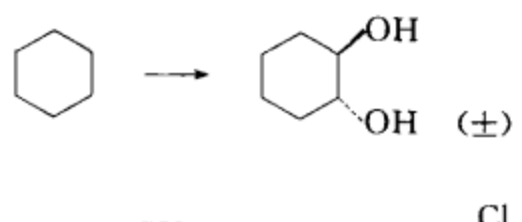
(i)



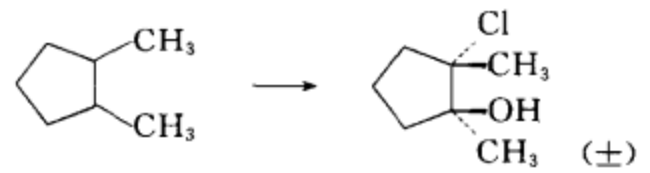
(ii)



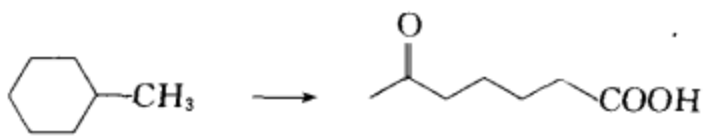
(iii)



(iv)

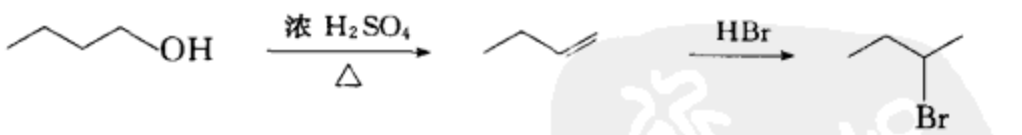


(v)



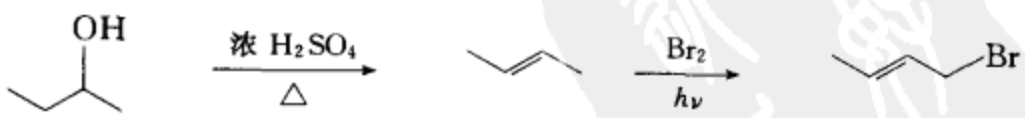
[**答案**]

(i)



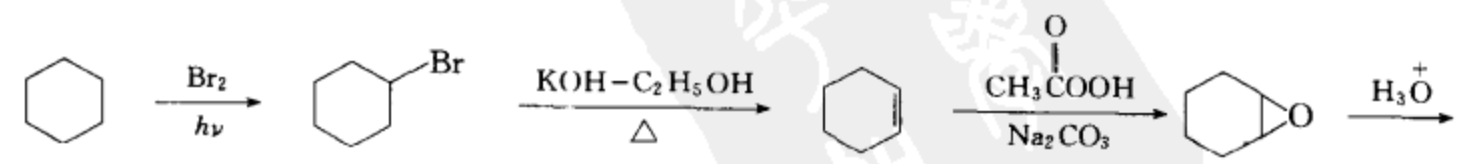
(E1 反应，亲电加成反应)

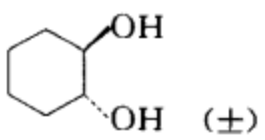
(ii)



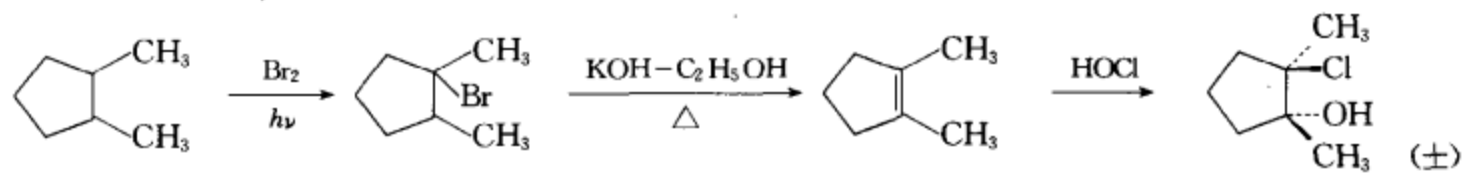
(E1 反应，自由基取代反应)

(iii)



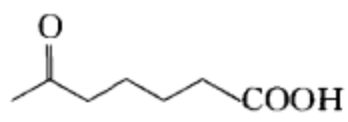


(自由基取代反应，E2 反应，烯烃的环氧化反应，环氧化合物的酸性开环反应)

(iv) 

(自由基取代反应;E2 反应,烯烃的亲电加成反应)

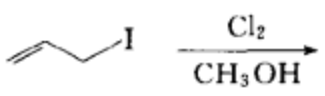
(v) 

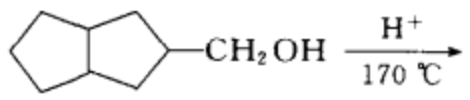


(自由基取代反应,E2 反应,烯烃的氧化反应)

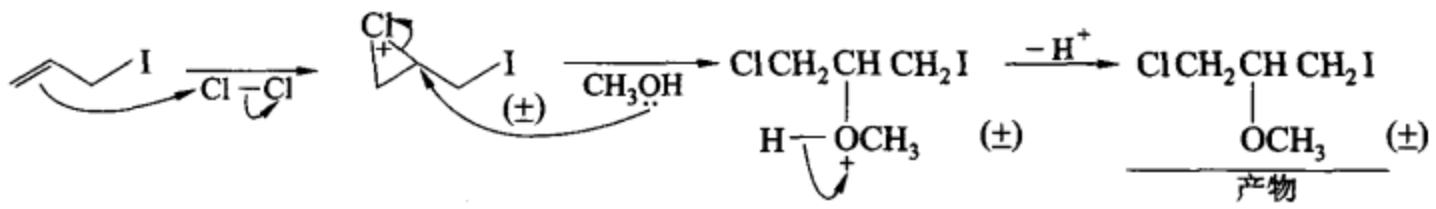
[考核内容] (1) 烷烃的溴化,溴化反应的区域选择性;(2) 醇的 E1 反应;(3) 卤代烃的 E2 反应;(4) 烯烃的亲电加成反应,区域选择性和立体选择性;(5) 烯烃的氧化,反应途径和产物的关系;(6) 官能团的互相转换,技巧及在合成中的应用。

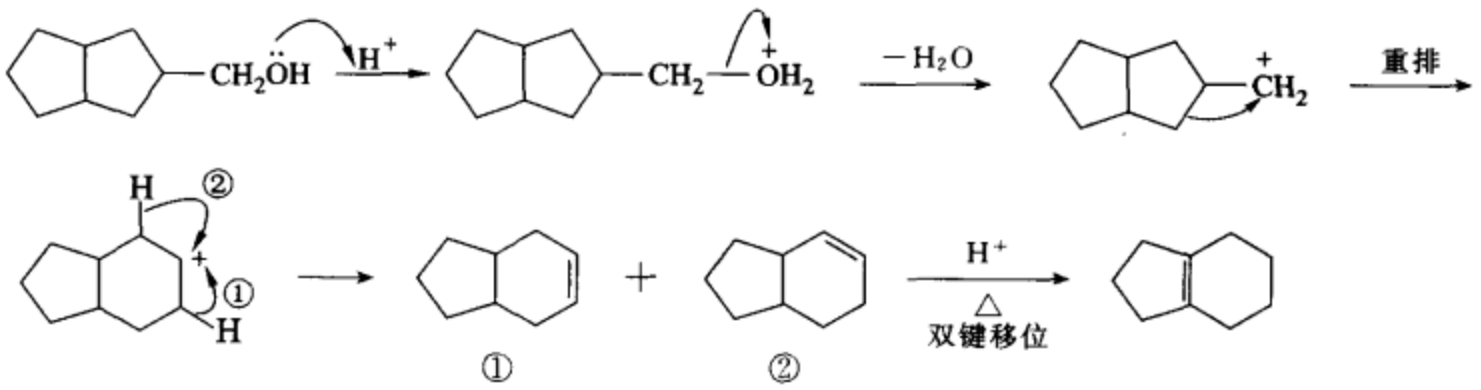
习题 8-51　写出下列反应的主要反应产物及相应的反应机理。

(i) 

(ii) 

[答案]

(i) 

(ii) 

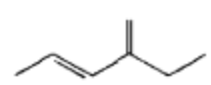
(最后得到那种产物,与反应条件和反应时间有关)

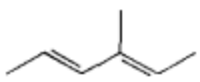
[考核内容] (1) 烯烃的加成反应,环正离子机理;(2) 醇失水制烯烃,E1 反应机理,碳正离子的稳定性和重排;(3) 在酸性条件下双键的移位。

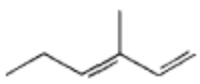
习题 8-52　写出所有符合下列要求的(*E*)-4-甲基-1,3-己二烯(A)的同分异构体及其中、英文系统命名。

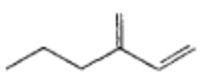
(i) 碳架与 A 相同　　(ii) 共轭烯烃　　(iii) 若存在 *Z*,*E* 构型,只要 *E* 构型烯烃

[答案]　有四个符合要求的同分异构体

(1)  　(*E*)-2-乙基-1,3-戊二烯　(*E*)-2-ethyl-1,3-pentadiene

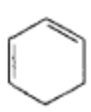
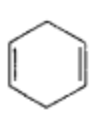
(2)  　(2*E*,4*E*)-3-甲基-2,4-己二烯　(2*E*,4*E*)-3-methyl-2,4-hexadiene

(3)  　(3*E*)-3-甲基-1,3-己二烯　(3*E*)-3-methyl-1,3-hexadiene

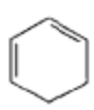
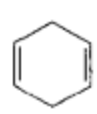
(4)  　2-丙基-1,4-丁二烯　2-propyl-1,4-butadiene

[考核内容] (1) 同分异构体的概念;(2) 共轭烯烃的概念;(3) *Z*,*E* 构型的概念;(4) 烯烃的中、英文命名。

习题 8-53　比较下列两个化合物,指出它们在结构、物理性质和化学性质上会有什么主要差别。

(i)  　(ii) 

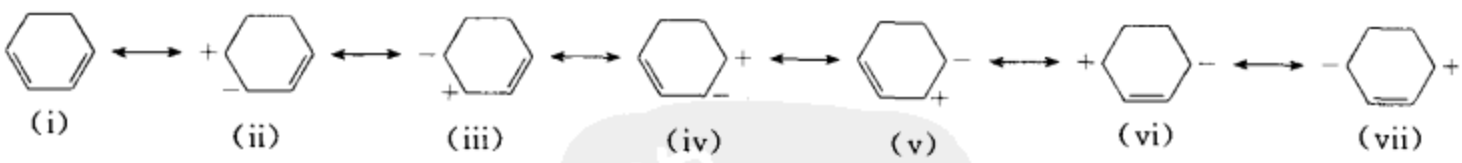
[答案]

		
(1) 结构	共轭部分键长平均化 六个碳原子共平面	不存在键长平均化 六个碳原子不是共平面结构
(2) 物理性质	吸收光谱向长波方向移动 极化率增大 折射率增大	无左边的变化
(3) 化学性质	既能发生 1,2-加成, 又能发生 1,4-加成	只能发生 1,2-加成

[考核内容] 共轭双烯和孤立双烯的区别。

习题 8-54　写出 1,3-环己二烯的极限式,按它们对共振杂化体的贡献大小排列成序,并指出哪些极限式是等价的?

[答案] 共有七个极限式。如下所示:

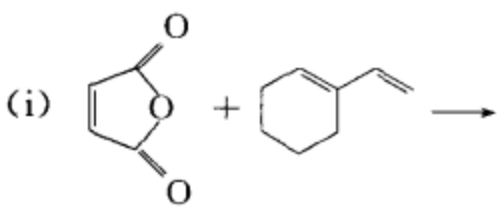


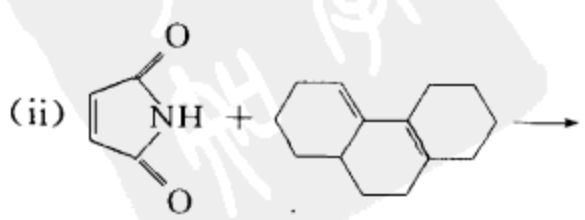
(i) 对共振杂化体的贡献最大。

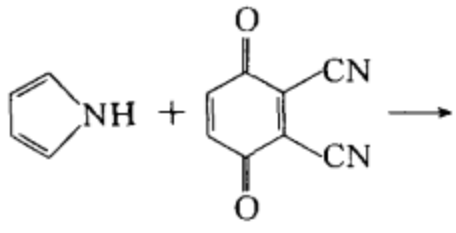
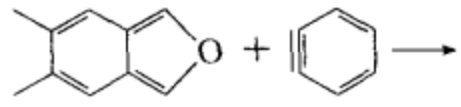
(ii),(iii),(iv),(v)等价,贡献其次。(vi),(vii)等价,贡献最小。

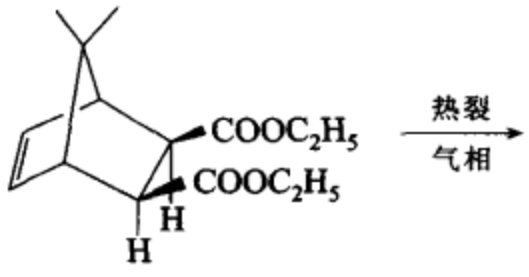
[考核内容] (1) 写共振极限式;(2) 共振极限结构的稳定性分析和对杂化体的贡献。

习题 8-55　下列反应哪些是能进行的?写出它们的产物。

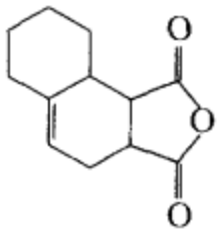
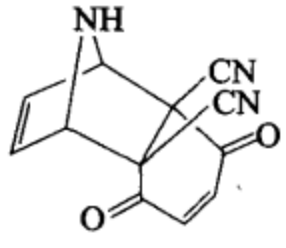
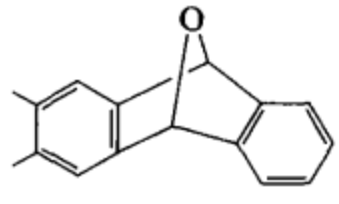
(i) 

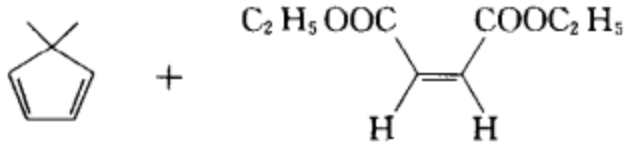
(ii) 

(iii)  (iv) 

(v) 

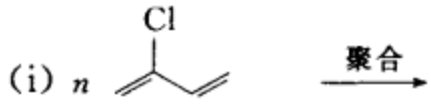
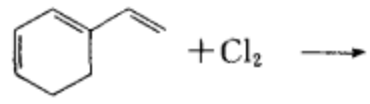
[答案] (ii)不能发生反应。(i),(iii),(iv),(v)均能进行,它们的产物为

(i)  (iii)  (iv) 

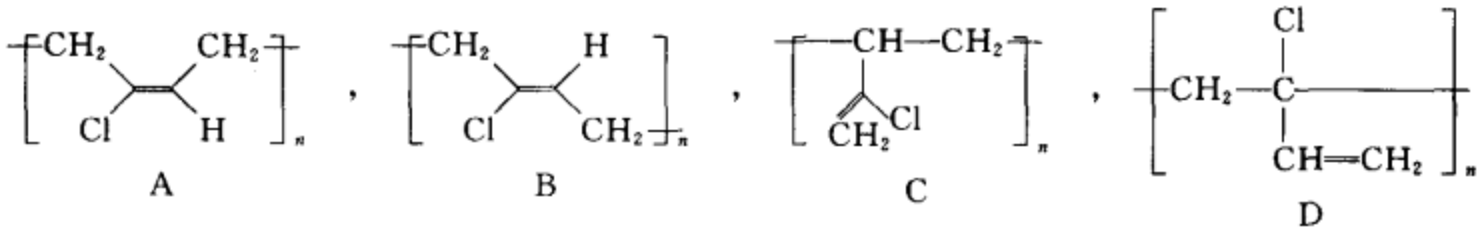
(v) 

[考核内容] Diels－Alder 反应。

习题 8－56　写出下列反应的各种可能的产物,你认为哪种产物是主要产物? 为什么?

(i)  (ii) 

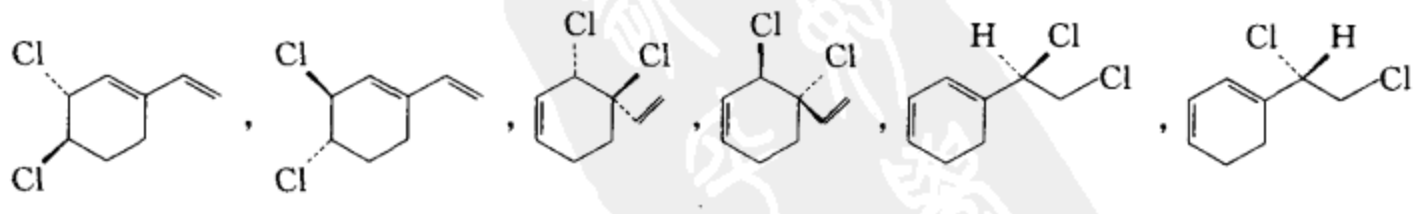
[答案]

(i) 

A　B　C　D

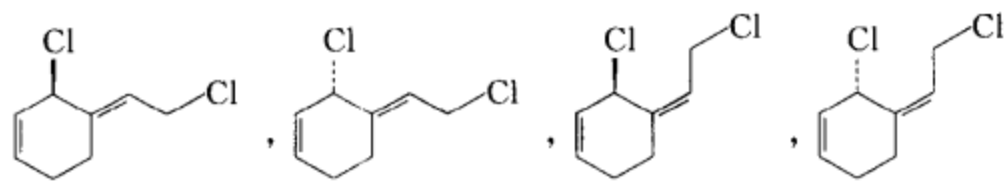
有 A,B,C,D 四种可能的聚合物。其中 B 为主要产物,因为① 1,4－共轭加成比较容易发生;② 产物中两个大基团均处于反位,空间结构比较合理,产物比较稳定。

(ii) 共有 6 种 1,2－加成产物,它们的结构如下:

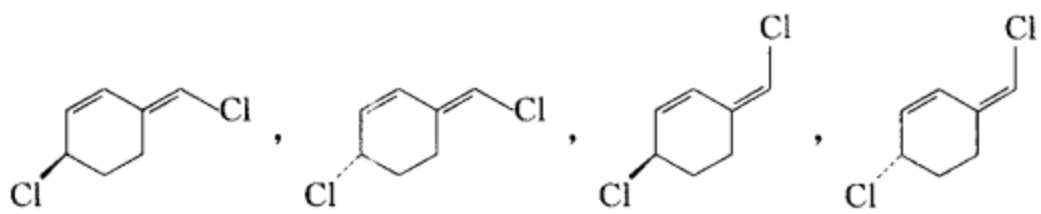


共有 8 种 1,4－加成产物,它们的结构如下:





共有 4 种 1,6－加成产物，它们的结构如下：



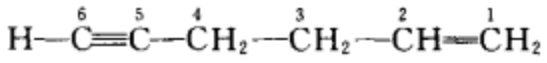
其中，1,6－加成产物应是主要产物，因为① 1,6－加成反应较易发生，② 1,6－加成产物中仍具有共轭体系，产物较稳定。

[考核内容] 共轭体系的加成反应。

第9章 炔 烃

习题 9-1 (i) 请将下面分子中的碳碳键按键长由大到小的次序排列，并阐明理由。

(ii) 请将下面分子中的碳氢键按键长由大到小的次序排列，并阐明理由。



[答案] (i) 碳碳键的键长排列次序如下所示：

$$C(3)—C(4) > C(2)—C(3) > C(4)—C(5) > C(1)—C(2) > C(5)—C(6)$$

判别的依据是：单键 > 双键 > 三键。

在碳碳单键中，$sp^3—sp^3 > sp^3—sp^2 > sp^3—sp$

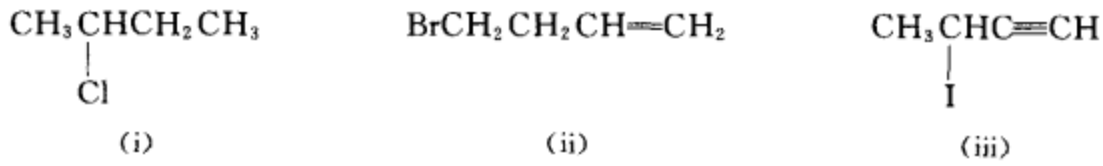
(ii) 碳氢键的键长排列次序如下所示：

$$C(3)—H=C(4)—H > C(2)—H=C(1)—H > C(6)—H$$

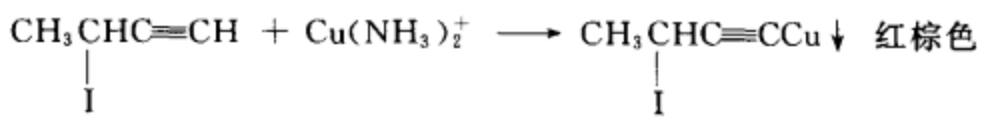
判别的依据是：$C_{sp^3}—H > C_{sp^2}—H > C_{sp}—H$

[考核内容] 单键、双键、三键对键长的影响；轨道杂化对键长的影响。

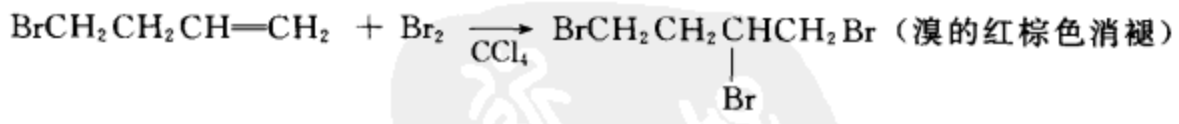
习题 9-2 设计两种简单的方法鉴别下列化合物：



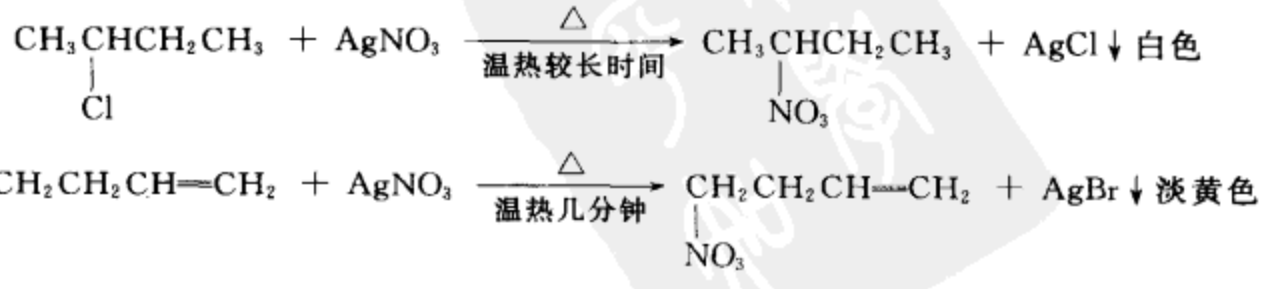
[答案] 方法一：利用 $Cu(NH_3)_2^+$ 检出末端炔烃(iii)。[(i)、(ii)不反应]



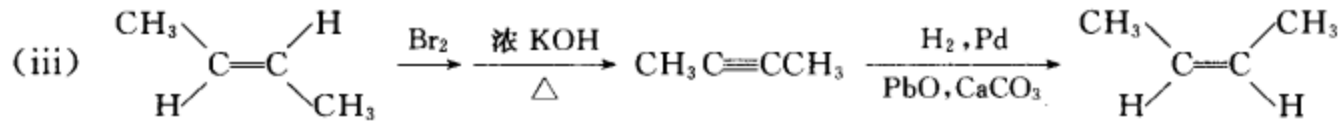
再利用溴的四氯化碳溶液区别(i)和(ii)。[(i)不反应]



方法二：利用硝酸银溶液区别



$$CH_3CHC{\equiv}CH + AgNO_3 \longrightarrow \underset{NO_3}{CH_3CHC{\equiv}CH} + AgI\downarrow \text{黄色(立即反应)}$$
$$\quad\quad\quad

(iii) 

(*E*)-2-丁烯　　(*Z*)-2-丁烯

[考核内容] (1) 由炔烃制备 *Z* 型烯烃和 *E* 型烯烃;(2) *Z* 型烯烃和 *E* 型烯烃的互相转换。

习题 9-5　(i) 写出分子式为 C_4H_6 且不含累积双键和环的所有同分异构体。

(ii) 选用合适的试剂鉴别这些同分异构体。

[答案] (i) 分子式为 C_4H_6,说明分子的不饱和度为 2,因为分子中不含累积双键和环,所以符合上述所有要求的化合物只能是共轭双烯和炔烃。共有三个符合要求的同分异构体。

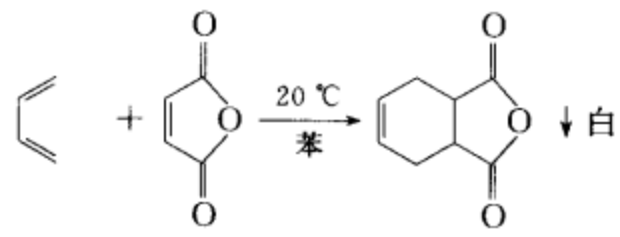
$$CH_3—C\equiv C—CH_3\ ,\ CH_3CH_2C\equiv CH\ ,\ CH_2=CH—CH=CH_2$$

(ii) 先用银氨溶液或亚铜氨溶液检出末端炔烃:

$$CH_3CH_2C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]^+ \longrightarrow CH_3CH_2C\equiv CAg\downarrow \text{白色}$$

$$CH_3CH_2C\equiv CH + [Cu(NH_3)_2]^+ \longrightarrow CH_3CH_2C\equiv CCu\downarrow \text{红棕色}$$

非末端炔烃和共轭双烯不发生上述反应。再用 D-A 反应检出共轭双烯。1,3-丁二烯与顺丁烯二酸酐反应会生成白色沉淀,而炔烃不发生类似反应。



[考核内容] 末端炔烃和共轭双烯的鉴别。

习题 9-6　(i) 为什么 $HC\equiv C—CH_2—CH=CH_2$ 与 1 mol Br_2 加成时,是碳碳双键首先与溴加成,而 $HC\equiv C—CH=CH_2$ 与 1 mol Br_2 加成时,却是碳碳三键首先与溴加成?

(ii) $HC\equiv C—CH=CH_2$ 与 2 mol Br_2 加成,生成什么产物?

[答案] (i) 在 $HC\equiv C—CH_2—CH=CH_2$ 中,碳碳三键和碳碳双键都是孤立的,三键中的 π 键受控于 sp 杂化的碳原子,双键中的 π 键受控于 sp^2 杂化的碳原子。由于 sp 杂化的碳原子的电负性比 sp^2 杂化的碳原子的电负性大,因此亲电加成反应更易在碳碳双键上发生。所以在 $HC\equiv C—CH_2—CH=CH_2$ 中,双键首先与溴加成。

在 $HC\equiv C—CH=CH_2$ 中,碳碳三键的一个 π 键和碳碳双键的 π 键是共轭的,另一个 π 键是不共轭的,由于共轭体系比较稳定,所以不共轭的 π 键首先与 Br_2 发生亲电加成。

(ii) 第 1 mol Br_2 与炔键加成,生成 1,2-二溴取代的共轭双烯。第 2 mol Br_2 与共轭双烯发生 1,4-加成,生成 1,1,2,4-四溴-2-丁烯。反应式如下:

$$HC\equiv C—CH=CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH=\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}—CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} Br_2CH—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=CH—CH_2Br$$

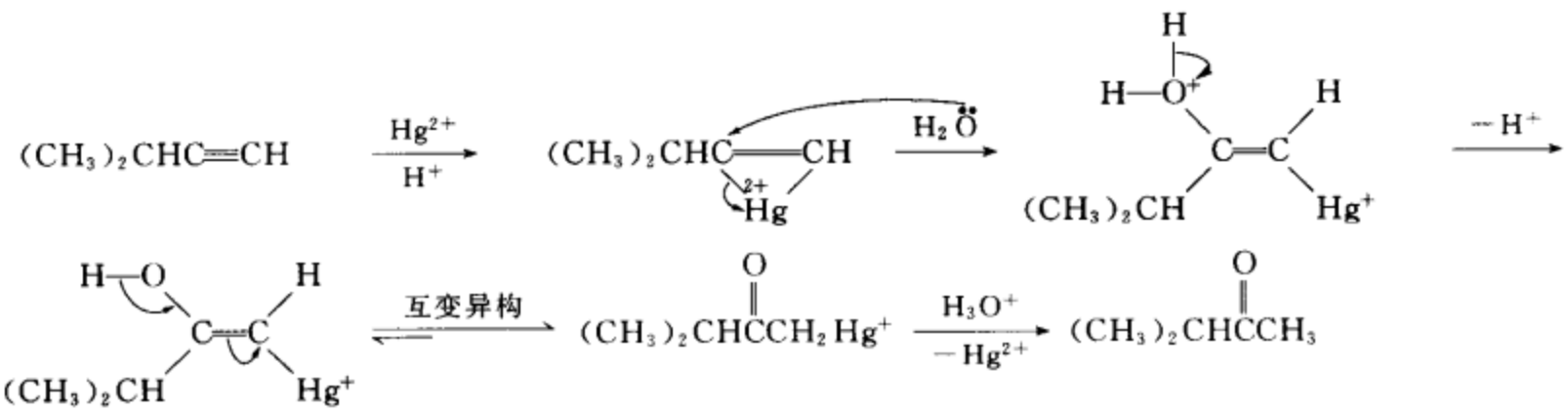
[考核内容] 烯炔类化合物加溴反应区域选择性的分析。

习题 9-7　完成下列反应式,并写出相应的反应机理。

$$(CH_3)_2CHC{\equiv}CH \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O,H^+}$$

[答案] 产物：$(CH_3)_2CHC(=O)CH_3$

反应机理：



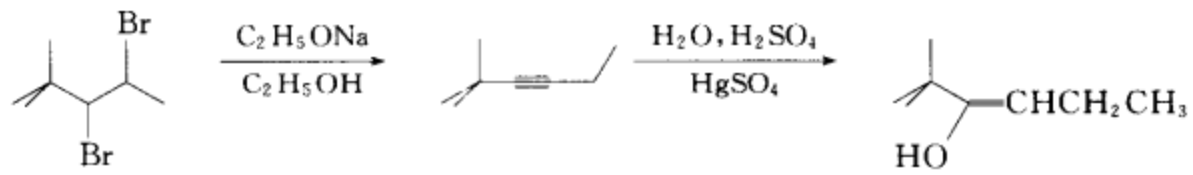
[考核内容] 炔烃的加水反应。

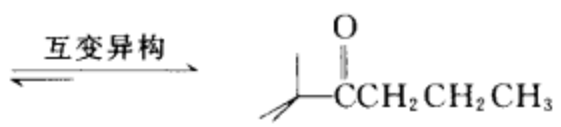
习题 9-8 完成下列转换：

(i)

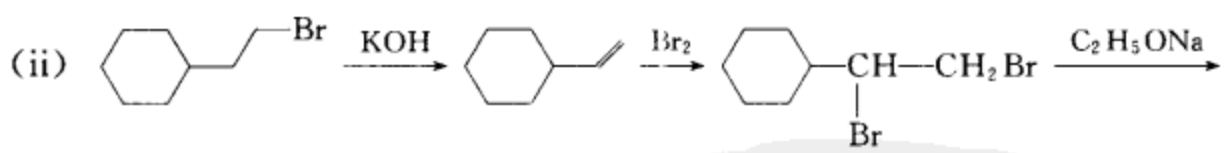
(ii)

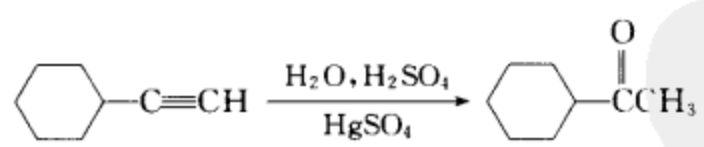
[答案] (i)





(ii)

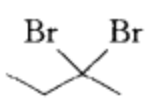




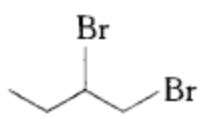
[考核内容] (1) E2 消除和炔烃的加水反应；(2) 烯醇式和酮式的互变异构。

习题 9-9 完成下列转换：

(i) $CH_3CH_2C{\equiv}CH \longrightarrow$



(ii) $CH_3CH_2C{\equiv}CH \longrightarrow$

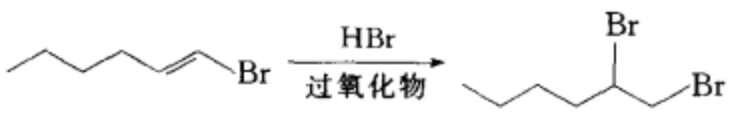


[答案]　(i)　$CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2\overset{\overset{Br}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2\overset{\overset{Br}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}CH_3$

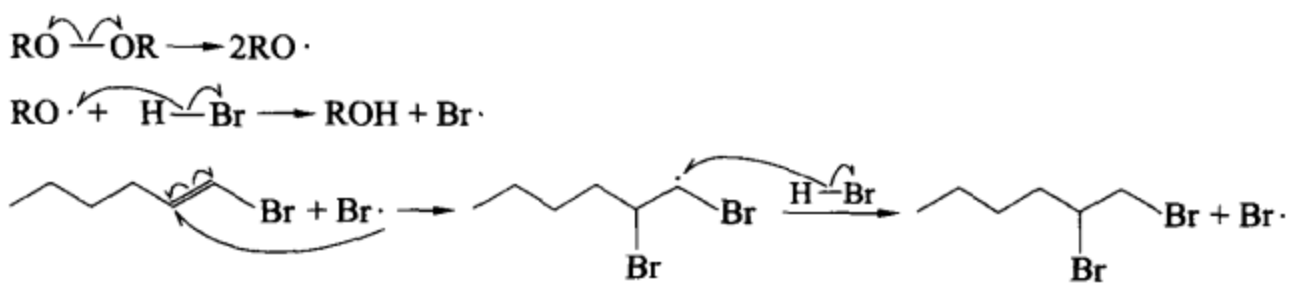
(ii)　$CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[h\nu]{HBr} CH_3CH_2CH{=}CHBr \xrightarrow[h\nu]{HBr} CH_3CH_2\underset{\underset{Br}{|}}{CH}CH_2Br$

[考核内容]　(1) 炔烃与 HBr 的亲电加成反应和反应的区域选择性;(2) 炔烃与 HBr 的自由基加成反应和反应的区域选择性。

习题 9-10　写出下列反应的反应机理。



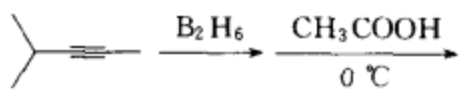
[答案]

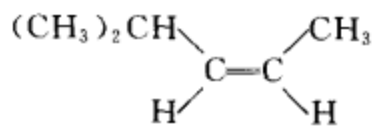


[考核内容]　(1) 乙烯型溴化物与 HBr 自由基加成反应的反应机理;(2) 自由基稳定性的分析。

习题 9-11　完成下列反应,写出主要产物。

(i)　$(CH_3)_3CC{\equiv}CH \xrightarrow[OH^-]{B_2H_6 \quad H_2O_2}$

(ii)　 

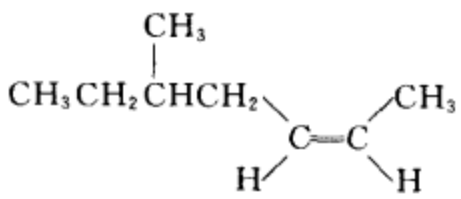
[答案]　(i) $(CH_3)_3CCH_2CHO$　　(ii)　 

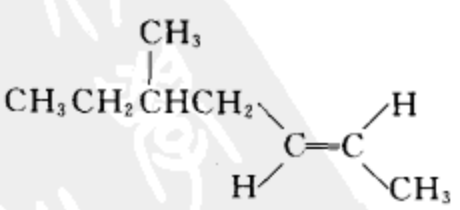
[考核内容]　(1) 炔烃的硼氢化-氧化反应和反应的区域选择性;(2) 炔烃的硼氢化-还原反应和反应的立体选择性。

习题 9-12　用不超过四个碳的烯烃为原料制备下列化合物。

(i) $(CH_3)_3CCH_2CH_2CHO$

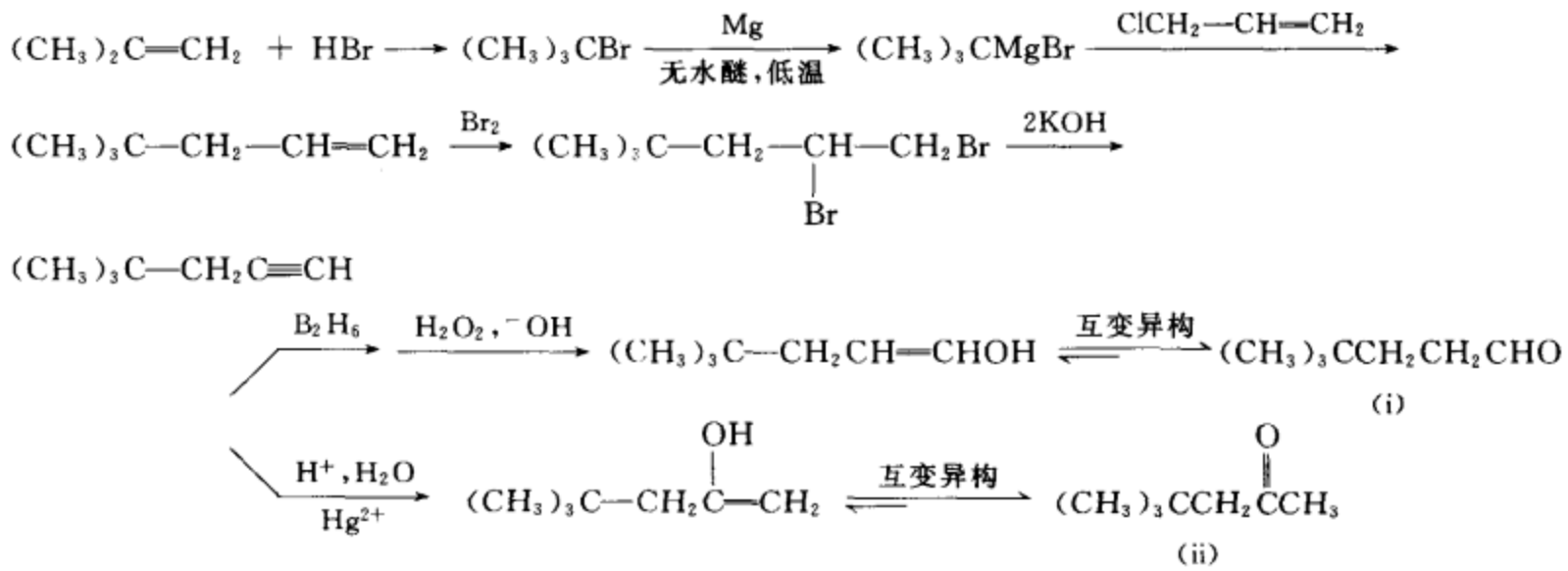
(ii)　$(CH_3)_3CCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

(iii)　 

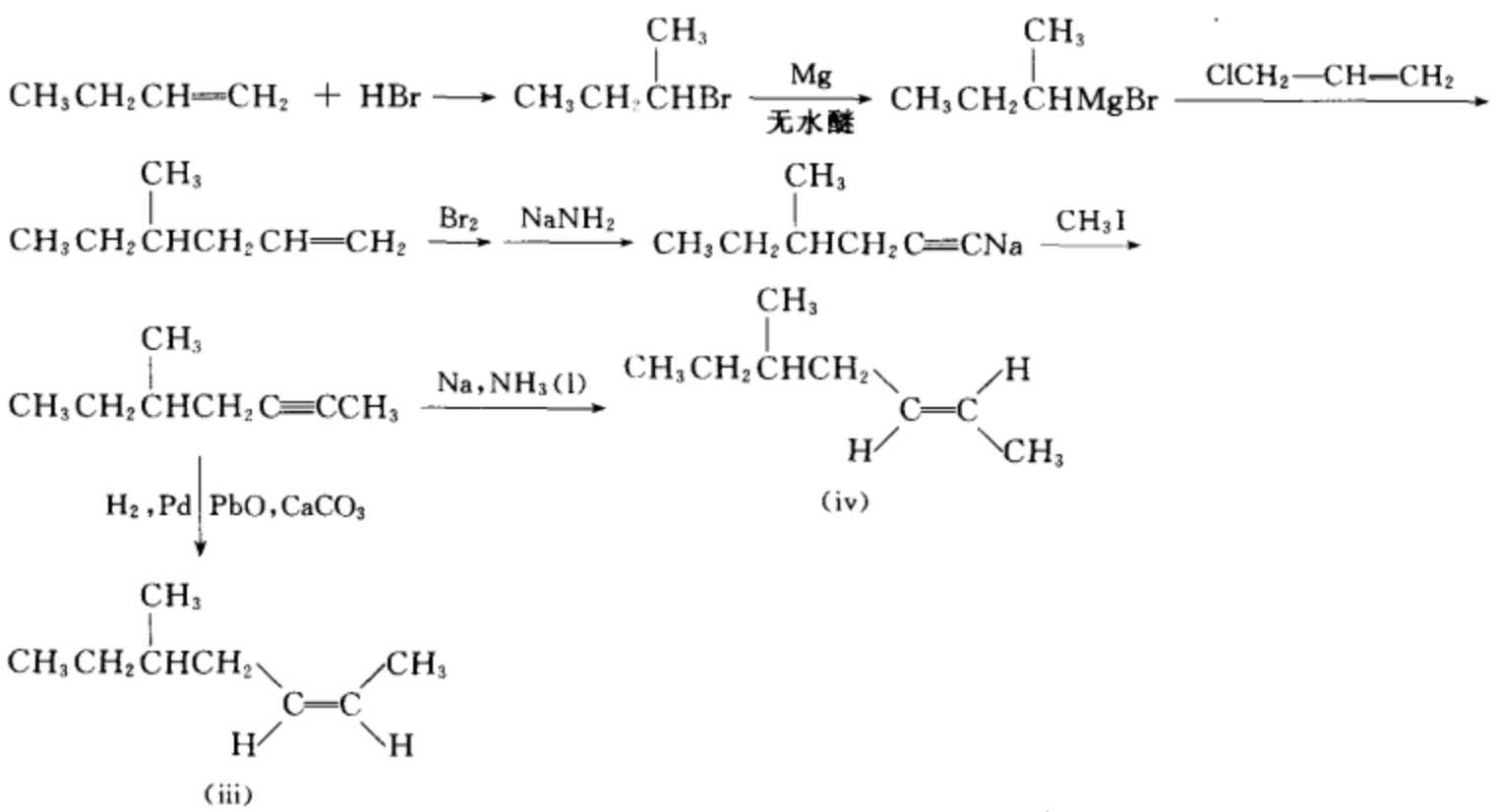
(iv)　 

[答案]　(i)和(ii):

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} ClCH_2{-}CH{=}CH_2$$

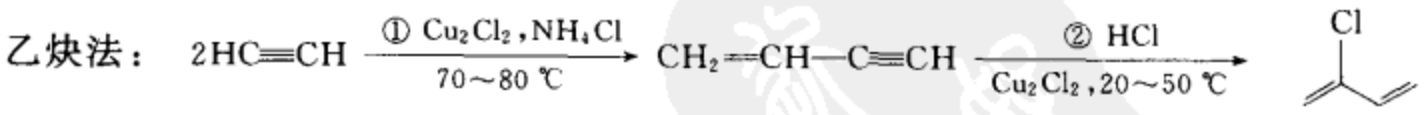


(iii)和(iv)

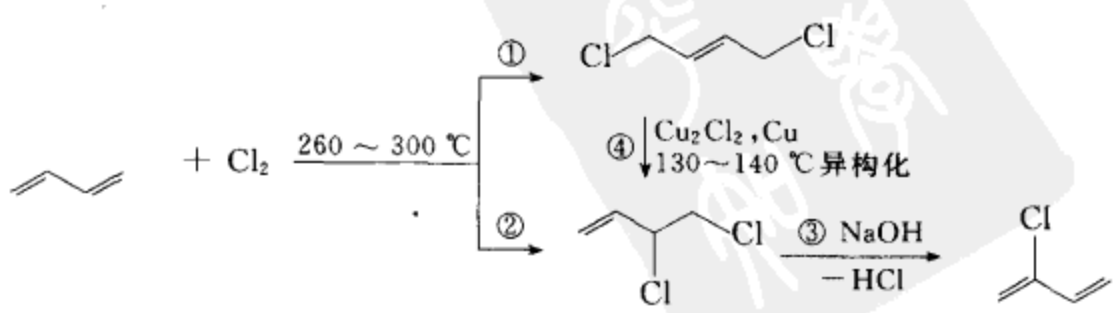


[考核内容]　(1) 合成设计能力;(2) 格氏试剂的偶联反应;(3) 炔烃加水的区域选择性;(4) 炔烃加氢的立体选择性。

习题 9-13　单体氯丁二烯有乙炔法和丁二烯氯化法两种工业生产方法,反应过程如下:



丁二烯氯化法:



(i) 请写出这两种工业生产方法中各步反应的类别。

(ii) 查阅相关文献，对比分析这两种生产方法的特点。

[答案] (i) 乙炔法：① 乙炔的二聚反应　② 炔烃的亲电加成反应

丁二烯氯化法：① 亲电的 1,4－共轭加成　② 亲电的 1,2－加成

③ E2 消除反应　④ 异构化反应

(ii) 读者自己完成

[考核内容] (1) 了解工业生产；(2) 熟悉反应类别。

习题 9-14　请以丁炔为例，阐明氢氧化钾(或氢氧化钠)醇溶液使末端炔键向碳链中间位移，而氨基钠使三键移向末端的原因。

[答案] 1－丁炔和 2－丁炔的互相转换过程实际上是酸碱反应的平衡过程。具体如下所示：

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + B^- \rightleftharpoons CH_3\overset{\curvearrowleft}{C}{\equiv}C\overset{\curvearrowleft}{-}CH_2 + HB \rightleftharpoons CH_3CH{=}C{=}CH_2 + B^- \rightleftharpoons$$

$$CH_3\overset{\curvearrowleft}{CH}{=}C\overset{\curvearrowleft}{=}CH + HB \rightleftharpoons CH_3CH_2C{\equiv}CH + B^- \rightleftharpoons CH_3CH_2C{\equiv}C^- + HBr$$

平衡朝哪一方向移动取决于所用碱的强度。由于

酸性：$C_2H_5OH > CH_3CH_2C{\equiv}CH > NH_3$

碱性：$^-NH_2 > CH_3CH_2C{\equiv}C^- > C_2H_5O^-$

所以在下述反应中，平衡对生成物有利。

$$\underset{\text{强酸}}{CH_3CH_2C{\equiv}CH} + \underset{\text{强碱}}{NaNH_2} \longrightarrow \underset{\text{弱碱}}{CH_3CH_2C{\equiv}CNa}\downarrow + \underset{\text{弱酸}}{NH_3}$$

又由于 $CH_3CH_2C{\equiv}CNa$ 在体系中形成沉淀，所以整个体系中平衡由 2－丁炔移向 1－丁炔。

而在下述反应中，平衡对反应物有利

$$C_2H_5ONa + CH_3CH_2C{\equiv}CH \rightleftharpoons CH_3CH_2C{\equiv}CNa + C_2H_5OH$$

因此整个反应由 1－丁炔移向 2－丁炔。

[考核内容] 三键移位和酸碱平衡。

习题 9-15　用丙炔为唯一有机原料合成下列化合物。

(i) $CH_3-C{\equiv}C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH_2$　　(ii) $CH_3-C{\equiv}C-CH_2CH_2CH_2-C{\equiv}C-CH_3$

[答案] (i)

$$CH_3-C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[Hg^{2+}]{H^+} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH_2 \overset{\text{互变异构}}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}CH_3$$

$$CH_3-C{\equiv}CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3-C{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}CH_3} CH_3-C{\equiv}C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle O^-}{\overset{\displaystyle |}{C}}}CH_3 \xrightarrow{H_2O}$$

$$CH_3-C{\equiv}C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{C}}}-CH_3 \xrightarrow[\triangle]{Al_2O_3} CH_3-C{\equiv}C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH_2$$

(ii) $CH_3—C{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow[PbO,CaCO_3]{Pd} CH_3—CH{=}CH_2 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} BrCH_2—CH{=}CH_2 \xrightarrow[h\nu]{HBr}$

$BrCH_2—CH_2—CH_2Br$

$2\ CH_3—C{\equiv}CH + 2NaNH_2 \longrightarrow 2\ CH_3—C{\equiv}CNa \xrightarrow{BrCH_2CH_2CH_2Br} CH_3C{\equiv}CCH_2CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$

[考核内容] 丙炔的反应和丙炔在有机合成中的应用。

习题 9-16 用丙烯为唯一的有机原料合成下列化合物。

(i) 1-己炔　(ii) 2-己炔　(iii) 3-己炔

[答案]

(i) $CH_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{h\nu} CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[无水醚]{Mg} CH_3CH_2CH_2MgBr$

$CH_3CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} BrCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2MgBr} CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CH_2$

$\xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2Br \xrightarrow{NaNH_2} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$

(ii) $CH_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{h\nu} CH_3CH_2CH_2Br$

$CH_3CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2Br \xrightarrow{KOH} CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} CH_3C{\equiv}CNa$

$\xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Br} CH_3C{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$

(iii) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{H_2O,Zn} CH_3CHO + CH_2O$

$CH_3CHO \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br$

$CH_2O \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3OH \xrightarrow{HI} CH_3I \xrightarrow[无水醚]{Mg} CH_3MgI$

$CH_2{=}CHCH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2{=}CH—CH_2Cl \xrightarrow{CH_3MgI} CH_2{=}CH—CH_2CH_3$

$\xrightarrow{Br_2} BrCH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \xrightarrow{NaNH_2} NaC{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2Br} CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$

[考核内容] (1) 丙烯的反应和丙烯在有机合成中的应用;(2) 炔烃的合成。

习题 9-17 以 1-丁炔为起始原料合成:① 丁醛② 丁酮③ 1-丁醇④ 2-丁醇⑤ 1-溴丁烷⑥ 2-溴丁烷⑦ 2-丁烯⑧ 2-丁炔

[答案]

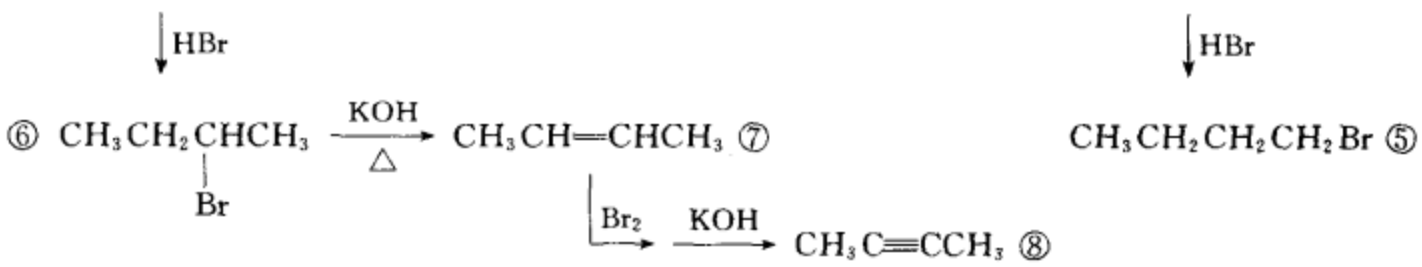
② $CH_3CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xleftarrow[Hg^{2+}]{H_2O,H^+} CH_3CH_2C{\equiv}CH_3 \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow{H_2O_2,HO^-} CH_3CH_2CH_2CHO$ ①

$\downarrow H_2,Pd$

④ $CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$

$\downarrow H_2,Pd$

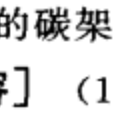
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ ③



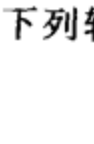
[考核内容] 官能团的互相转换。

习题 9-18 完成下列反应，写出反应机理，讨论这两个反应的异同点并分析原因。

(i) $CH_3CH{=}CHCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH}$

(ii)  $+ Br_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH}$

[答案] (i) $CH_3CH{=}CHCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH} CH_3C{\equiv}CCH_3$

(ii) $+ Br_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH}$ 

(i) 的反应机理

(ii) 的反应机理

(i)(ii)反应机理的相同点：加溴都通过环正离子中间体机理完成。消去卤化氢都通过 E2 机理完成。

(i)(ii)反应的不同点：(i) 中的加溴产物由于 C(2)—C(3)键能自由旋转，消除两分子卤化氢后生成炔烃。(ii)中的反应物受环的制约，单键不能完全自由旋转，反应时还要充分考虑构象的稳定性，加溴要考虑构象最小改变原理，消去卤化氢时要考虑反式共平面消除和不能破坏环的碳架，所以消除两分子卤化氢后生成共轭双烯烃。

[考核内容] (1) 烯烃加溴反应的机理；(2) 构象最小改变原理；(3) E2 反应机理，环状化合物和链状化合物在发生 E2 反应中的区别。

习题 9-19 设计合理路线，完成下列转换。

(i) 1-丁烯 ⟶ 3,5-辛二炔

(ii) 3,3-二甲基-2-溴戊烷 ⟶ 3,3,8,8-四甲基-4,6-癸二炔

[答案] (i) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2Br \xrightarrow{NaNH_2} CH_3CH_2C{\equiv}CNa \xrightarrow{H_2O}$

$CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2^+} CH_3CH_2C{\equiv}CCu \xrightarrow{\langle O\rangle} CH_3CH_2C{\equiv}C{-}C{\equiv}CCH_2CH_3$

(ii) $CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3Br){-}CHCH_3 \xrightarrow{KOH} CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3){-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3Br){-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2 \xrightarrow{NaNH_2} \xrightarrow{H_2O}$

$CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2^+} CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3){-}C{\equiv}CCu \xrightarrow{\langle O\rangle} CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3){-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(CH_3)CH_2CH_3$

[考核内容] (1) 名称和结构的对应关系;(2) 烯键与炔键的转换;(3) 炔基铜的氧化偶联反应。

习题 9-20 写出下式中 A,B,C,D,E 各化合物的构造式。

$$A \xrightarrow{Br_2} B+C \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH(足量)} D \xrightarrow[NH_3(l)]{Na} A \xrightarrow[H^+]{H_2O} H{-}\overset{\displaystyle C(CH_3)_3}{\overset{|}{C}}(OH){-}CH_2CH_3 \ (\pm)$$

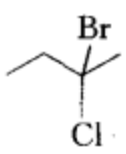
$$D \xrightarrow[PbO,CaCO_3]{H_2,Pd} E \xrightarrow[H^+]{H_2O}$$

[答案] (A) $(CH_3)_3C(H)C{=}C(H)CH_3$　　(B)和 (C) $(CH_3)_3CH(Br)C(H)(Br)CH_3$ (±)

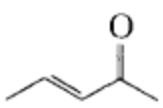
(D) $(CH_3)_3CC{\equiv}CCH_3$　　(E) $(CH_3)_3C(H)C{=}C(H)CH_3$

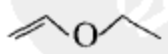
[考核内容] (1) 逆向推理能力;(2) 烯、炔、卤代烃和醇的互相转换。

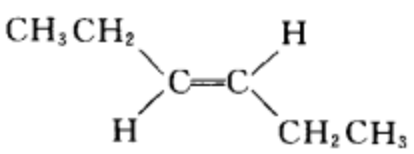
习题 9-21 用不超过两个碳的有机物和必要的无机试剂为原料合成下列化合物。

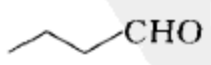
(i)  (±)

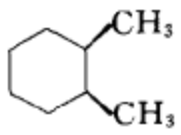
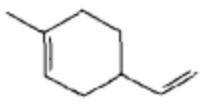
(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

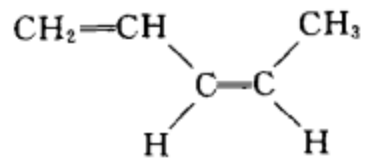
(vii)  　　(viii) 

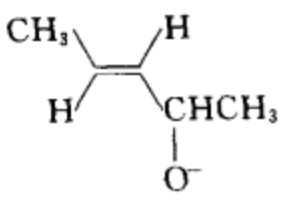
[答案]

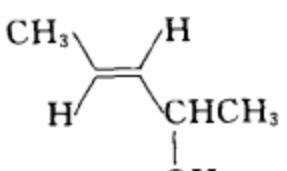
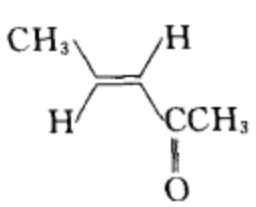
(i) $HC{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{C_2H_5Br} CH{\equiv}C{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{HCl} CH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}{-}CH_2CH_3$

$\xrightarrow{HBr} CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}}}CH_2CH_3$ (±)

(ii) $HC{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3I} HC{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{NaNH_2} NaC{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{CH_3CHO}$

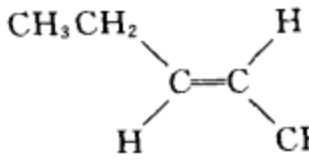
$\xrightarrow{H_2O} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H{-}C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[PbO,CaCO_3]{H_2,Pd}$ 

(iii) 由(ii)得 $CH_3C{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3CHO} CH_3C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{Na,NH_3(l)}$ 

$\xrightarrow{H_2O}$  $\xrightarrow{CrO_3\cdot 吡啶}$ 

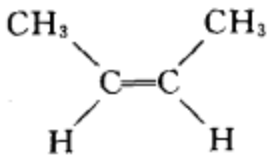
(iv) $HC{\equiv}CH + C_2H_5OH \xrightarrow[150\sim180\ ℃,0.1\sim1.5\ MPa]{碱} CH_2{=}CH{-}OC_2H_5$

(v) $HC{\equiv}CH + 2NaNH_2 \longrightarrow NaC{\equiv}CNa \xrightarrow{2CH_3CH_2Br} CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow{Na,NH_3(l)}$

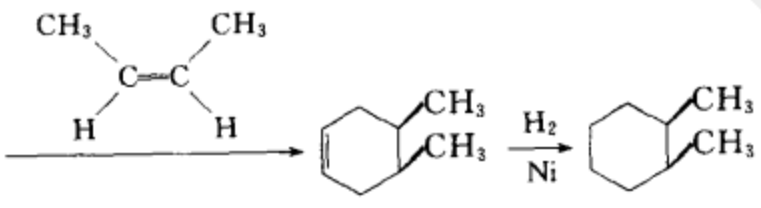


(vi) $HC{\equiv}CH \xrightarrow[矿物油]{NaNH_2} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3CH_2Br} HC{\equiv}CCH_2CH_3 \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow[HO^-]{H_2O_2}$

$HOCH{=}CHCH_2CH_3 \overset{互变异构}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2CH_2CHO$

(vii) $HC{\equiv}CH \xrightarrow[矿物油]{NaNH_2} NaC{\equiv}CNa \xrightarrow{2CH_3I} CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[PbO,CaCO_3]{H_2,Pd}$ 

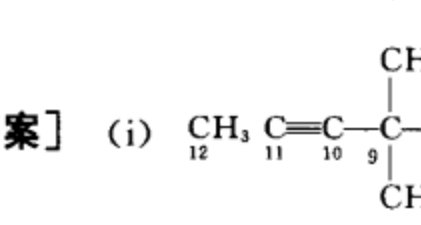
$2\ HC{\equiv}CH \xrightarrow[70\sim80\ ℃]{CuCl_2,NH_4Cl} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[PbO,CaCO_3]{H_2,Pd} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$



(viii) $HC{\equiv}CH + NaNH_2 \xrightarrow{矿物油} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3I} HC{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O,H^+} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

$\xrightarrow[HC{\equiv}CH]{KOH} \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}C{\equiv}CH \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[PbO,CaCO_3]{H_2,Pd} CH_2{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$

（产物要提纯）



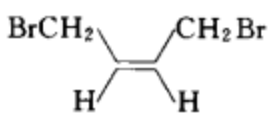
[考核内容]　利用简单的工业原料构建各种碳架的化合物。

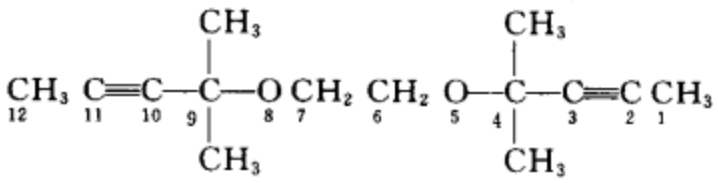
习题 9-22　完成下列反应，并写出产物的中、英文名称。

(i) $2\ CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[矿物油]{2NaNH_2} 2\ CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{BrCH_2CH_2Br}$

(ii) $CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[矿物油]{NaNH_2} \xrightarrow{CH_2O} \xrightarrow{ClCH_2CH{=}CH_2}$

(iii) $2\ CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[矿物油]{2\ NaNH_2} \xrightarrow{BrCH_2CH_2Br} \xrightarrow[PbO,CaCO_3]{2H_2,Pd}$

(iv) $2\ CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[矿物油]{2\ NaNH_2}$  $\xrightarrow{(足量)Na,NH_3(l)}$

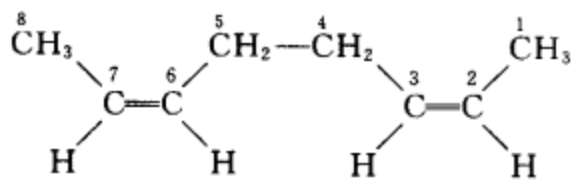
[答案]　(i) 

4,4,9,9-四甲基-5,8-二氧(杂)*-2,10-十二二炔(*杂字可省)

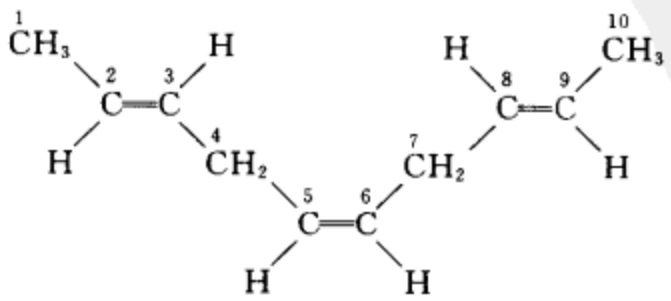
4,4,9,9-tetramethyl-5,8-dioxa-2,10-dodecadiyne

(ii) $CH_3C{\equiv}CCH_2OCH_2CH{=}CH_2$　烯丙基 2-丁炔基醚

allyl 2-butynyl ether

(iii)  　(2*Z*,6*Z*)-2,6-辛二烯

(2*Z*,6*Z*)-2,6-octadiene

(iv)  　(2*E*,5*Z*,8*E*)-2,5,8-癸三烯

(2*E*,5*Z*,8*E*)-2,5,8-decatriene

[考核内容]　(1) 末端炔烃的反应；(2) 烯炔的命名。

习题 9-23　根据化合物的酸碱性，判断 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 能否与下列各个碱发生反应。

(i) $NaNH_2$　　(ii) C_2H_5ONa　　(iii) NaOH　　(iv) $NaHCO_3$

[答案]　(i) 能反应

$$CH_3CH_2C{\equiv}CH + NaNH_2 \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CNa + NH_3$$

(因为 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 的酸性比 NH_3 的酸性强)

(ii)(iii)(iv)不能反应

$$CH_3CH_2C{\equiv}CH + C_2H_5ONa \not\longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CNa + C_2H_5OH$$

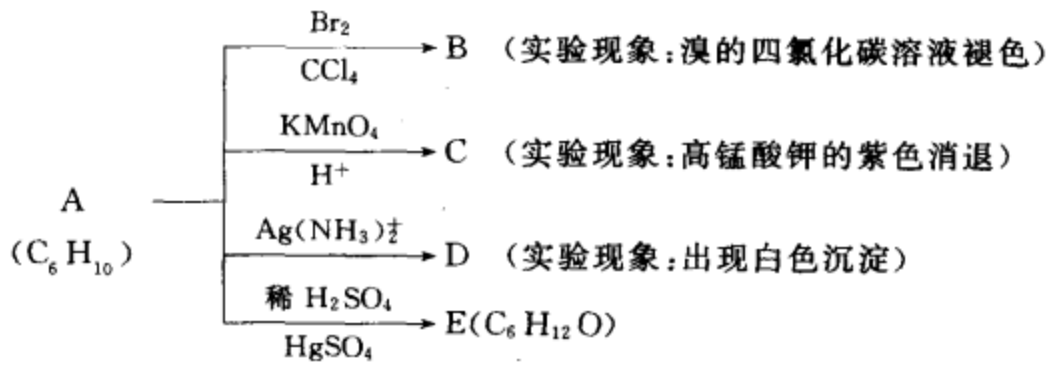
$$CH_3CH_2C{\equiv}CH + NaOH \not\longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CNa + H_2O$$

$$CH_3CH_2C{\equiv}CH + NaHCO_3 \not\longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CNa + H_2CO_3 \hookrightarrow H_2O+CO_2$$

(因为 C_2H_5OH，H_2O，H_2CO_3 的酸性都比 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 的酸性强)

[考核内容]　酸碱反应和酸碱反应平衡的移动。

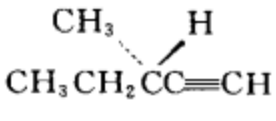
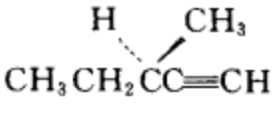
习题 9-24　根据下面提供的信息回答问题。



(i) 写出符合上述要求的所有可能的 A 的构造式及其中、英文命名。

(ii) 在上述构造式代表的化合物中，哪一个化合物的 ^1H NMR 谱只有两单峰？写出它在上面反应中的反应式。

[答案]　(i) 有下面五个可能的构造式：

$CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$	1-己炔	1-hexyne
$(CH_3)_2CHCH_2C{\equiv}CH$	4-甲基-1-戊炔	4-methyl-1-pentyne
	(*S*)-3-甲基-1-戊炔	(*S*)-3-methyl-1-pentyne
	(*R*)-3-甲基-1-戊炔	(*R*)-3-methyl-1-pentyne
$(CH_3)_3CC{\equiv}CH$	3,3-二甲基-1-丁炔	3,3-dimethyl-1-butyne

(ii) 在上述化合物中，$(CH_3)_3CC{\equiv}CH$ 的 ^1H NMR 谱只有两个单峰。

反应式如下：

$$(CH_3)_3CC{\equiv}CH + 2Br_2 \longrightarrow (CH_3)_2\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CHBr_2$$

$$(CH_3)_3CC{\equiv}CH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} (CH_3)_3CCOOH + HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$$

$$(CH_3)_3CC{\equiv}CH + Ag(NH_3)_2^+ \longrightarrow (CH_3)_3CC{\equiv}CAg\downarrow + NH_4^+ + NH_3$$

$$(CH_3)_3CC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[Hg^{2+}]{H^+} (CH_3)_3C\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

[考核内容] (1) 末端炔烃的反应和相应的实验现象;(2) 同分异构体的概念;(3) 炔烃的中、英文系统命名。

习题 9-25 化合物 A 和 B 的相对分子质量均为 68,且具有相同的碳架结构。A 能使溴的四氯化碳溶液褪色,与$[Cu(NH_3)_2]^+$反应产生红棕色沉淀,用酸性高锰酸钾热溶液氧化放出二氧化碳和生成异丁酸。B 不与$[Cu(NH_3)_2]^+$反应,但也能使溴的四氯化碳溶液褪色,B 与 1 mol Br_2反应可得到六种产物。请写出 A 与 B 的结构式及有关反应的反应式。

[答案] A:$(CH_3)_2CHC{\equiv}CH$

有关反应:

$$(CH_3)_2CHC{\equiv}CH + 2Br_2 \longrightarrow (CH_3)_2CH\overset{Br}{\overset{|}{C}}\overset{Br}{\overset{|}{C}}HBr_2$$

$$(CH_3)_2CHC{\equiv}CH + [Cu(NH_3)_2]^+ \longrightarrow (CH_3)_2CHC{\equiv}CCu\downarrow \text{红棕色}$$

$$(CH_3)_2CHC{\equiv}CH \xrightarrow[H^+,\triangle]{KMnO_4} (CH_3)_2CHCOOH + HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$$

B:$CH_2{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$

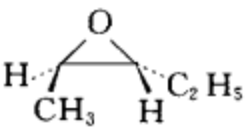
有关反应:

$$CH_2{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \quad (R \text{ 或 } S) + CH_2{=}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH_2Br \quad (R \text{ 或 } S) +$$

$$BrCH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CHCH_2Br \quad (\text{顺或反})$$

[考核内容] (1) 末端炔烃的反应;(2) 共轭双烯的反应;(3) 同分异构体的概念。

习题 9-26 从指定原料合成指定化合物:

(i) 从 2-戊炔合成  (±) 和  (±)

(ii) 从 1,2-二苯基乙烷合成内消旋 1,2-二苯基-1,2-二溴乙烷。

(iii) 从 1,2-二苯基乙烷合成外消旋 1,2-二苯基-1,2-二溴乙烷。

[答案]

(i) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3$ → (Na, $NH_3(l)$) → (H, CH_3CH_2)(H, CH_3)C=C 顺式 → (RCOOH, Na_2CO_3) → (±)

(i) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3$ → (H_2, Pd, PbO, $CaCO_3$) → (CH_3CH_2, H)(H, CH_3)C=C 反式 → (RCOOH, Na_2CO_3) → (±)

(ii) $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ → (Br_2, $h\nu$) → $C_6H_5-CH(Br)-CH_2-C_6H_5$ → (KOH, C_2H_5OH) → (H, C_6H_5)C=C(H, C_6H_5) 反式

→ (Br_2) → (Br, H)(H, C_6H_5)C–C(H, Br)(C_6H_5, H) ≡ (H, Br)(H, Br)C–C(C_6H_5, C_6H_5) 内消旋体

(iii) $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ → (Br_2, $h\nu$) → (KOH, C_2H_5OH) → (H, C_6H_5)C=C 顺式 → (Br_2) → (KOH, C_2H_5OH) → $C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$

→ (H_2, Pd, PbO, $BaSO_4$) → (C_6H_5, H)C=C 反式 → (Br_2) → (Br, C_6H_5)(H, Br)C–C 反式 (±) ≡ (H, Br)(Br, H)C–C 反式 (±)

外消旋体

[考核内容] (1) 烯烃与溴的加成反应及机理;(2) 烯烃的环氧化反应及机理;(3) 卤代烃的 E2 消除反应及机理;(4) 反应中的立体化学问题。

习题 9-27　写出符合下面要求的 A 所有可能的结构简式。

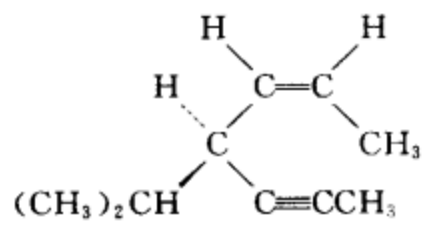
没有旋光性的化合物(C) ← (H_2, Pd, PbO, $CaCO_3$) — 旋光化合物(A) $C_{10}H_{16}$ — ($3H_2$, Pt) → 没有旋光性的化合物(B)

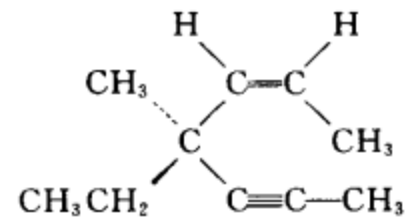
旋光化合物(A) → (Na, $NH_3(l)$) → 旋光性化合物(D) $C_{10}H_{18}$

[答案] A 有下列四种可能的结构式:

(H, H)C=C 顺式(H, CH_2CH_3)C(CH_3)($C{\equiv}CCH_2CH_3$)

(H, H)C=C 顺式(H, CH_3)C($CH_3CH_2CH_2$)($C{\equiv}CCH_3$)





[考核内容]　(1) 手性碳原子和旋光化合物；(2) 炔烃的加氢反应及反应中的立体选择性；(3) 分析信息与结构关系的能力；(4) 同分异构体的概念。

第10章 醇 和 醚

习题 10-1 低级醇的熔点和沸点比碳原子数相同的烷烃的熔点和沸点高得多，请加以解释。

[答案] 因为醇分子间可以形成氢键而呈缔合态。醇在固态时，缔合较为牢固，液态时，有缔合的分子，也有游离的分子，固态醇转化为液态醇，除克服一般的分子间作用力外，还要克服部分氢键，所以熔点比碳原子数相同的碳氢化合物熔点高。在气态时，醇分子彼此相距甚远，各个醇分子单独存在，由液态转变为气态，也需要克服缔合状醇分子氢键的作用力，所以沸点也比碳原子数相同的碳氢化合物的沸点高。高级醇中羟基在整个分子中所占比例逐渐减小，这种差别也越来越小。

[考核内容] 氢键对化合物熔点和沸点的影响。

习题 10-2 (i) 比较正丙醇、正丁醇和正戊醇的沸点高低，并对实验数据加以解释。

(ii) 比较正戊醇、异戊醇、环戊醇和新戊醇的沸点高低，并对实验数据加以解释。

(iii) 比较异戊烷、异丙基氯、异丁醇和 1,3-丙二醇的沸点高低，并对实验数据加以解释。

(iv) 结合(i)、(ii)、(iii)归纳影响沸点的因素有哪些？

[答案] (i) 正丙醇(bp 97.2 ℃)、正丁醇(bp 117.8 ℃)、正戊醇(bp 138.0 ℃)

说明：随着醇分子的相对分子质量增大，分子间的 Vander Waals 吸引力也增大，所以沸点逐渐升高。

(ii) 正戊醇(bp 138.0 ℃)、异戊醇(bp 131.5 ℃)、新戊二醇(bp 210 ℃)、环戊醇(bp 140 ℃)

说明：上述分子均为五碳醇。新戊二醇分子中有两个羟基，分子的缔合作用因氢键的增加而增大，所以沸点最高。正戊醇、异戊醇和环戊醇相对分子质量相同和相近，沸点因结构不同而异。环戊醇的分子排列较正戊醇更有规律和更紧密，所以分子间作用力大一些，沸点也比正戊醇和异戊醇高。异戊醇有分叉，分子最不易接近，分子间的作用力也相对最小，所以在四个醇中，沸点最低。

(iii) 异戊烷(bp 27.9 ℃，相对分子质量 72)，非极性分子。

异丙基氯(bp 34.8 ℃，相对分子质量 74)，极性分子，分子间有偶极-偶极相互作用。

异丁醇(bp 107.9 ℃，相对分子质量 74)，极性分子，分子间能形成氢键。

1,3-丙二醇(bp 215 ℃，相对分子质量 76)，极性分子，分子中有两个羟基，都能形成氢键。

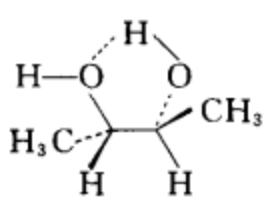
说明：上述四个化合物相对分子质量相近，但分子间作用力不同。氢键因引起分子间缔合，对分子间作用力贡献很大，所以 1,3-丙二醇沸点最高，异丁醇次之。偶极-偶极相互作用对分子间作用力的贡献其次，所以异丙基氯的沸点比正戊烷高，比醇小。

(iv) 影响沸点的因素有：(1) 相对分子质量大小；(2) 分子极性的大小；(3) 分子的结构形状；(4) 分子间能否形成氢键。

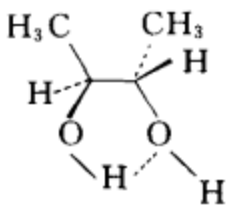
[考核内容] (1) 查阅化合物的物理常数；(2) 分析结构与沸点的关系；(3) 影响沸点高低的因素。

习题 10-3 请分别用伞形式、锯架式、Newman 式画出(*S*,*S*)-2,3-丁二醇的各稳定构象式，判断其中哪个构象为优势构象(以 C(2)—C(3)键为旋转轴)，并阐明确定优势构象的理由。

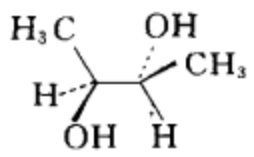
[答案]



(A)
两个甲基处于对交叉
能形成分子内氢键



(B)
两个甲基处于邻交叉
能形成分子内氢键



(C)
两个甲基处于邻交叉，
两个羟基处于对交叉，
不能形成分子内氢键

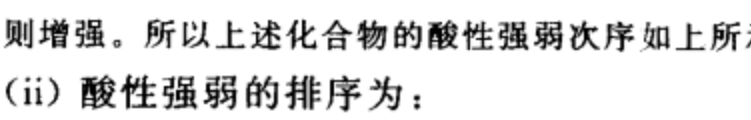
所以(A)是优势构象式。(Newman 式和锯架式的图略，由读者自己画)

[考核内容] (1) 结构和名称的对映关系；(2) 用伞形式、锯架式、Newman 式画分子的立体结构；(3) 稳定构象和优势构象的概念。

习题 10-4 将下列化合物按酸性由大到小排列成序，并阐明按此排列的理由。

(i) $(CH_3)_2CH\overset{+}{O}H_2$，$C_2H_5\overset{+}{O}H_2$，$(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2$，$CH_3CH_2CH_2\overset{+}{O}H_2$，$(CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{O}H_2$

(ii) $CH_3CH_2CH_2OH$，$CH_3C{\equiv}CH$，$CH_3CH_2CH_3$，$CH_3CH{=}CH_2$，FCH_2CH_2OH，$BrCH_2CH_2OH$，

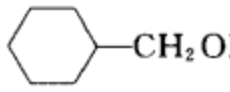
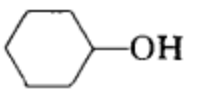


[答案] (i) 酸性强弱的排序为：

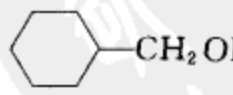
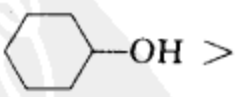
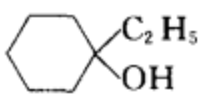
$$(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2 > (CH_3)_2CH\overset{+}{O}H_2 > (CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{O}H_2 > CH_3CH_2CH_2\overset{+}{O}H_2 > CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2$$

说明：各类醇的共轭酸在水中酸性的强弱取决于它们在水中的稳定性，共轭酸的空间位阻小，与水形成氢键而溶剂化的程度大，正电荷就越分散，则该共轭酸就越稳定。其质子就不易离去，酸性就小。反之，酸性则增强。所以上述化合物的酸性强弱次序如上所示。

(ii) 酸性强弱的排序为：

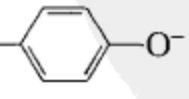
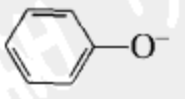
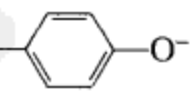
$FCH_2CH_2OH > BrCH_2CH_2OH > CH_3CH_2CH_2OH >$  $>$  $>$

 $> CH_3C{\equiv}CH > CH_3CH{=}CH_2 > CH_3CH_2CH_3$

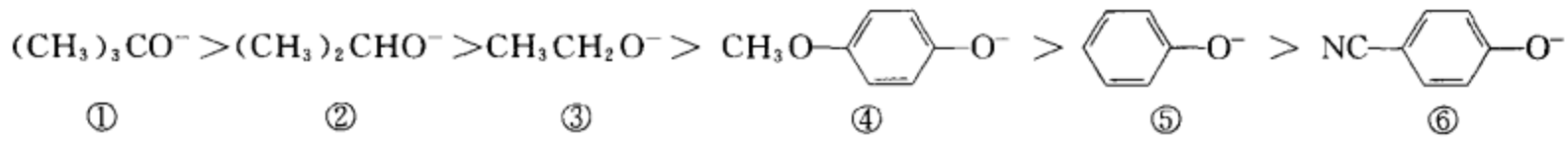
说明：醇的酸性均比烷、烯、炔强，因为氧与氢的电负性差值比碳与氢的电负性差值大，所以羟基上的氢更易离去。烷、烯、炔的酸性排序与碳的杂道杂化方式有关，因为杂化轨道中 s 成分越大，碳的电负性越大，所以末端炔烃的酸性比末端烯烃强，烷烃最弱。醇的酸性强弱受电子效应和空间效应的影响而有差别，例如由于吸电子能力 F>Br>CH_3，所以酸性 $FCH_2CH_2OH > BrCH_2CH_2OH > CH_3CH_2CH_2OH$。空阻大的羟基上的氢不易离去，即使 H^+ 离去后形成的 RO^- 也由于空阻，负电荷不易通过溶剂化而分散，所以酸性比空阻小的醇小。例如酸性 $CH_3CH_2CH_2OH >$  $>$  $>$  。

[考核内容] 有机物酸性强弱的判断和分析。

习题 10-5 将下列化合物按碱性由大到小排列成序，并阐明按此排列的理由。

$(CH_3)_2CHO^-$，$(CH_3)_3CO^-$，$CH_3CH_2O^-$，  ，  ， 

[答案] 碱性由大至小的排序为



说明：(1) 烷基具有给电子能力，芳基与 O^- 共轭时由于离域可以接纳电子，氧上的电子云密度越大碱性越大，所以①②③的碱性大于④⑤⑥。

(2) 在①②③中，给电子能力为 $(CH_3)_3C-$ > $(CH_3)_2CH-$ > CH_3CH_2- 所以碱性排序为①>②>③

(3) 在④⑤⑥中，由于 CH_3O- 是给电子基团，NC— 是吸电子基团，即④中的负电荷最不易分散，⑥中的负电荷最易分散，所以碱性排序为④>⑤>⑥。

[考核内容] 有机物碱性强弱的判断和分析。

习题 10-6 完成并配平下面的反应方程式，实验室中，经常将这两个反应结合使用来制备什么试剂？

$$C_2H_5OH + Mg \longrightarrow A + H_2\uparrow$$
$$A + H_2O \longrightarrow B + MgO$$

[答案]

$$2C_2H_5OH + Mg = (C_2H_5O)_2Mg + H_2\uparrow$$
$$(C_2H_5O)_2Mg + H_2O = 2C_2H_5OH + MgO$$

上述两个反应可以在同一体系内完成。将两个反应结合起来，去掉反应前后相同的部分，可以看出，这两个反应的结合可以除去乙醇中的少量水，所以可用来制备无水乙醇。

[考核内容] (1) 醇羟基的酸性；(2) 无水乙醇的制备。

习题 10-7 完成下面的方程式，查阅相关资料，为产物提供合适的用处。

(i) $(CH_3)_3COH + K \longrightarrow$ _____ $+ H_2\uparrow$

(ii) $(CH_3)_2CHOH + Al \longrightarrow$ _____ $+ H_2\uparrow$

[答案] (i) $2(CH_3)_3COH + 2K = 2(CH_3)_3COK + H_2\uparrow$

(ii) $6(CH_3)_2CHOH + 2Al = 2[(CH_3)_2CHO]_3Al + 3H_2\uparrow$

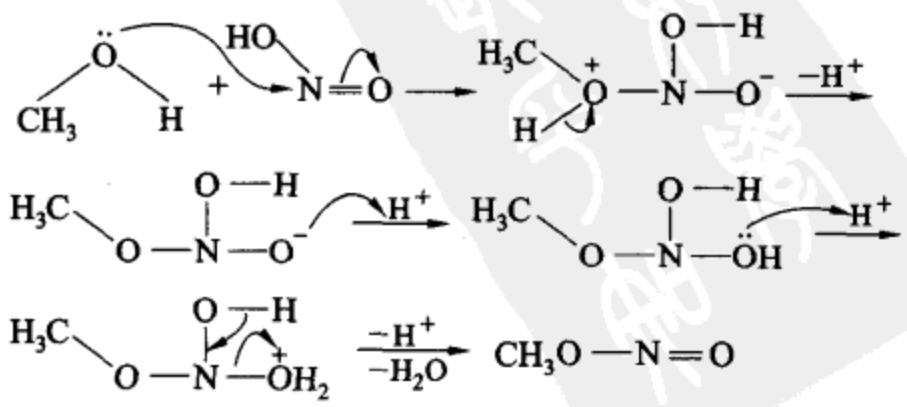
$(CH_3)_3COK$ 是实验室常用的强碱性试剂。

$[(CH_3)_2CHO]_3Al$ 是二级醇和相对应的酮互相转变时常用的一个氧化还原的催化剂。(其它用处读者自查)

[考核内容] (1) 醇羟基中氢的活性；(2) 常用有机试剂的应用。

习题 10-8 请为甲醇与亚硝酸反应生成亚硝酸酯提出一个合理的反应机理。

[答案]



[考核内容]　根据醇与硝酸反应的反应机理，推测醇与亚硝酸反应的机理——考查举一反三的能力。

习题 10-9　完成下列反应方程式：

(i) $CH_3-C_6H_4-SO_3H \xrightarrow{PCl_5} \xrightarrow{C_2H_5OH}$

(ii) $H_2SO_4 \xrightarrow[C_2H_5OH]{H^+} \xrightarrow[H^+]{HOCH_2CH_2OH}$

(iii) $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH) + 3HNO_2 \longrightarrow$

[答案]

(i) $CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$，$CH_3-C_6H_4-SO_2OC_2H_5$

(ii) $HOSO_2OC_2H_5$，$C_2H_5OSO_2OCH_2CH_2OSO_2OC_2H_5$

(iii) $O_2NOCH_2-CH(ONO_2)-CH_2ONO_2$

[考核内容]　无机酸酯的形成。

习题 10-10　1°醇与硫酸可以发生三种反应，请以乙醇为例，推测这三种反应可能的反应机理。（仅是一种假设，真实的机理必须有实验事实证明）。

$$C_2H_5OH + \underset{98\%}{HOSO_2OH} \begin{cases} \xrightarrow{<100\ ^\circ C} CH_3CH_2OSO_3H \\ \xrightarrow{140\ ^\circ C} CH_3CH_2OCH_2CH_3 \\ \xrightarrow{>160\ ^\circ C} CH_2{=}CH_2 \end{cases}$$

[答案]　反应：

$$C_2H_5OH + HOSO_2OH \xrightarrow{<100\ ^\circ C} CH_3CH_2OSO_3H$$

可能的反应机理：

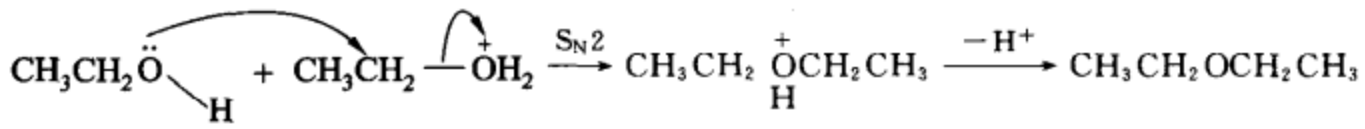
$$CH_3CH_2\ddot{O}H + HO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OH \longrightarrow HO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-\overset{+}{O}HCH_2CH_3 \xrightarrow{-H^+} HO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-OCH_2CH_3$$

反应：

$$C_2H_5OH \xrightarrow[140\ ^\circ C]{H_2SO_4(98\%)} CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

可能的反应机理：

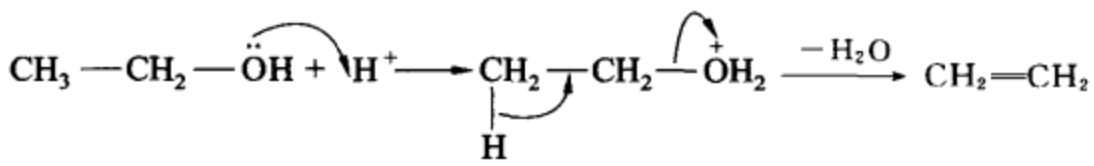
$$CH_3CH_2\ddot{O}H \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2-\overset{+}{O}H_2$$



反应：

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[>160\ ℃]{H^+} CH_2{=}CH_2$$

可能的反应机理：



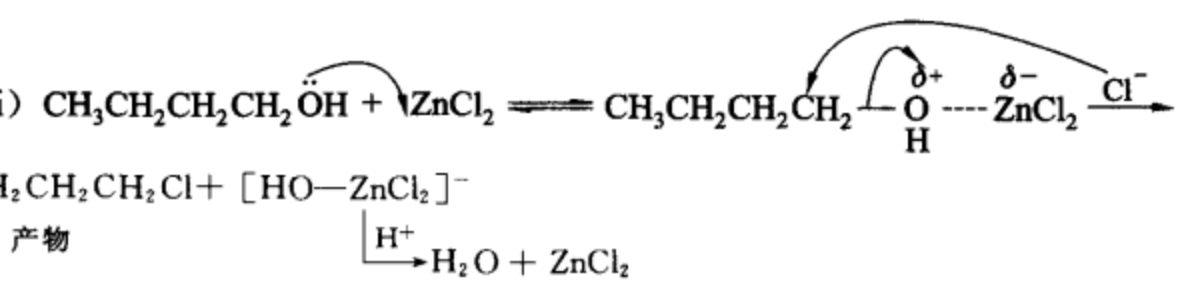
[考核内容] (1) 醇和硫酸形成硫酸氢酯的反应；(2) 醇分子间失水形成醚的反应；(3) 醇分子内失水形成烯的反应；(4) 应用所学知识对反应机理作出推测。

习题 10-11　请写出下列反应的产物和相应的反应机理。

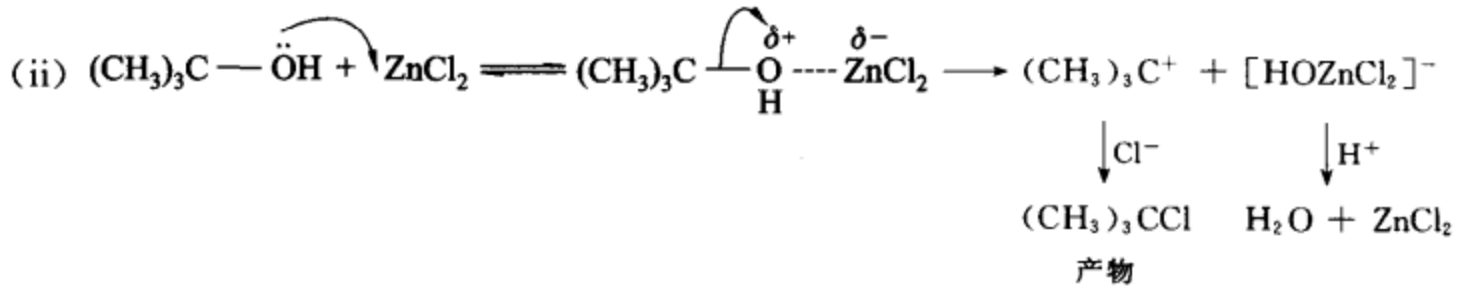
(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HCl(浓) \xrightarrow{ZnCl_2}$

(ii) $(CH_3)_3COH + HCl(浓) \xrightarrow{ZnCl_2}$

[答案] (i)



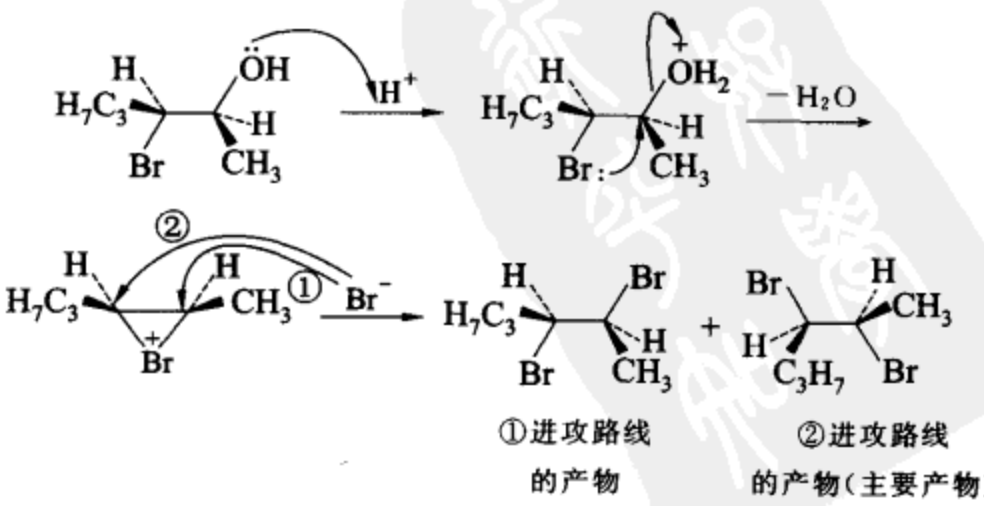
(ii)



[考核内容] (1) 醇转变成卤代烃的反应；(2) S_N1 机理和 S_N2 机理。

习题 10-12　请写出(2*S*,3*S*)-3-溴-2-己醇和氢溴酸反应的产物、反应机理，并指出反应过程中立体化学的特点。

[答案]

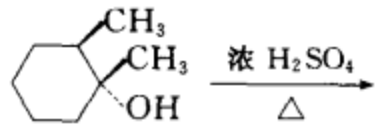


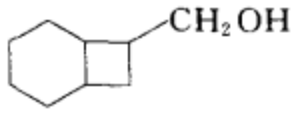
反应过程中的立体化学特点是：(1) 邻基参与一步是分子内的 S_N2 反应，与羟基相连的手性碳在该步反应中构型翻转。(2) 环溴正离子开环一步也是 S_N2 反应，受进攻的碳反应后构型翻转。(3) 可以得到两个产物，互为对映体。

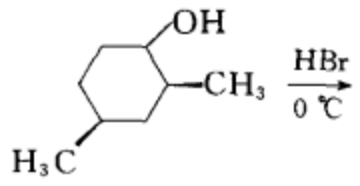
[考核内容] (1) 醇转变成卤代烃的反应；(2) S_N2 机理及 S_N2 反应的立体化学特点；(3) 邻基参与的概念；(4) 对映体的概念。

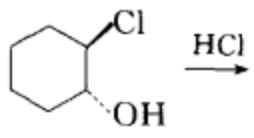
习题 10-13　完成下列反应，并写出相应的反应机理。

(i) $(CH_3)_3CCH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4,\triangle]{HBr}$

(ii)  $\xrightarrow[\triangle]{\text{浓 } H_2SO_4}$

(iii)  $\xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4}$

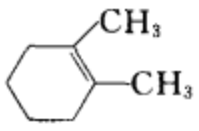
(iv)  $\xrightarrow[0\ ℃]{HBr}$

(v)  $\xrightarrow{HCl}$

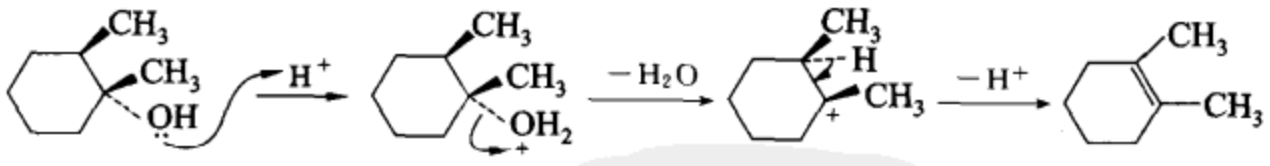
[答案] (i) 产物 $(CH_3)_2\overset{\overset{Br}{|}}{C}CH_2CH_3$

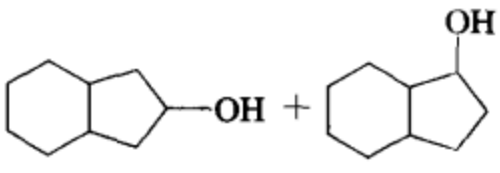
反应机理：

$$(CH_3)_3CCH_2\ddot{O}H \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}CH_2 - \overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2\overset{+}{C} - CH_2CH_3 \xrightarrow{Br^-} (CH_3)_2\overset{\overset{Br}{|}}{C} - CH_2CH_3$$

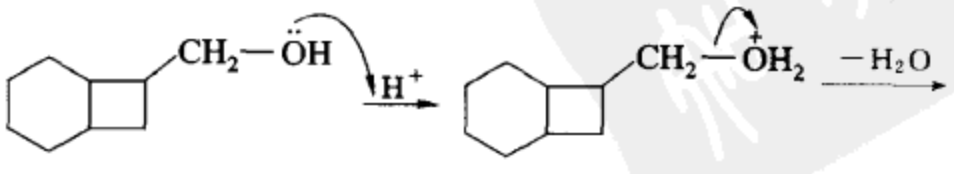
(ii) 产物 

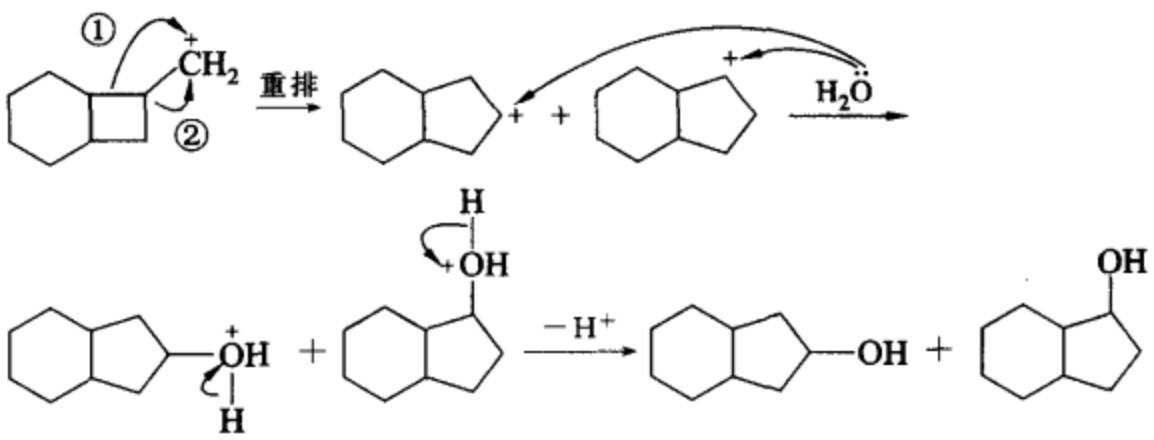
反应机理：



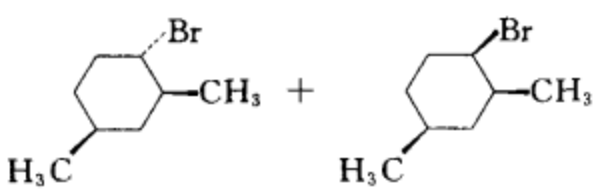
(iii) 产物 

反应机理：

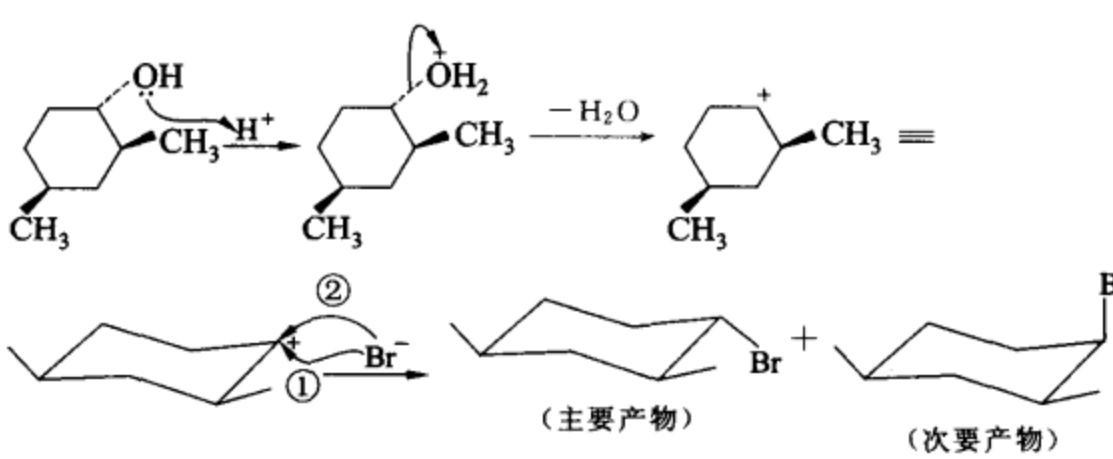




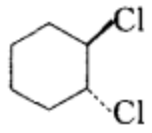
(iv) 产物



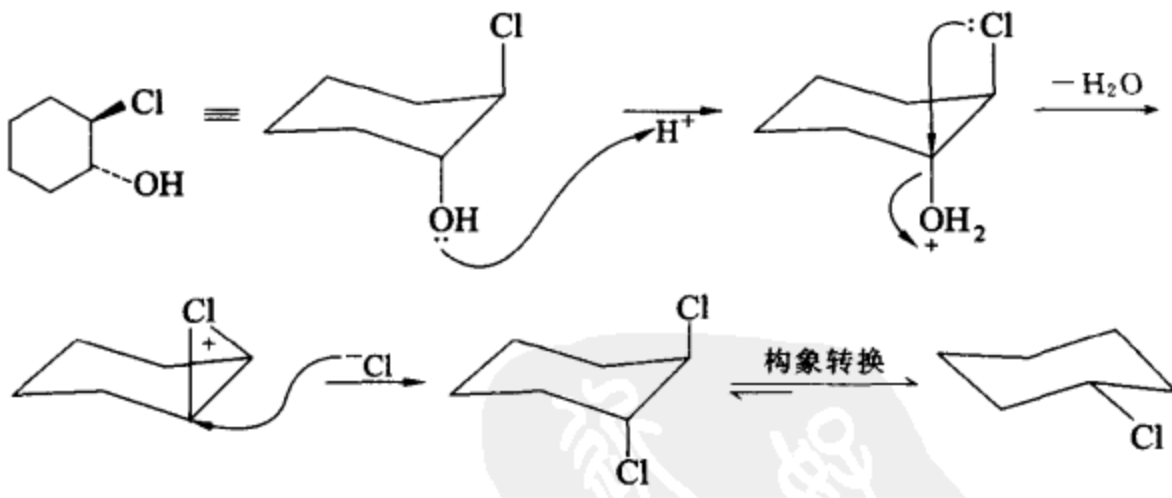
反应机理：



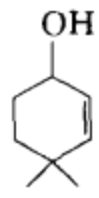
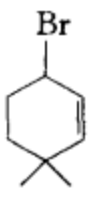
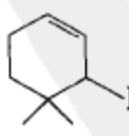
(v) 产物。



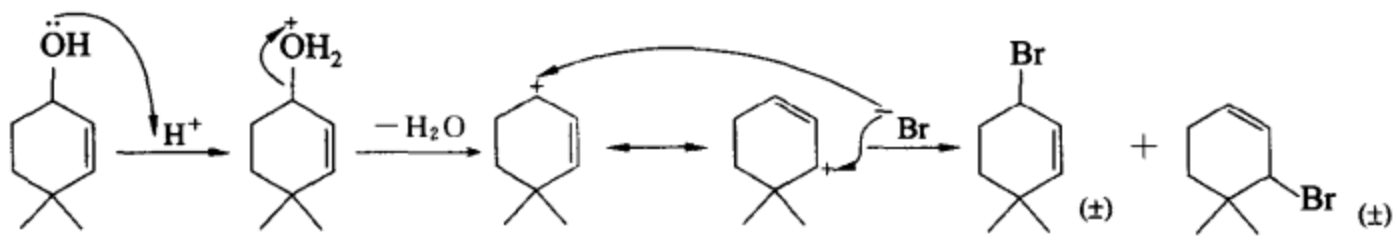
反应机理：



[考核内容]　(1) 醇的取代反应和醇的消除反应；(2) 碳正离子的稳定性和碳正离子重排；(3) 构象稳定性、构象最小改变原理。

习题 10-14　  与氢溴酸反应，得  (±) 和  (±) 的混合物，请提出一个合理的解释。

[答案]



[考核内容]　(1) 醇在酸催化下失去羟基形成碳正离子;(2) 写共振式;(3) 碳正离子的结构特点。

习题 10-15　判断下列两组醇与氢溴酸进行 S_N1 反应的相对速率,并简单阐明理由。

(i)　$CH_3—CH=CH—CH_2OH$　　$NC—CH=CH—CH_2OH$　　$CH_3O—CH=CH—CH_2OH$

$Cl—CH=CH—CH_2OH$

(ii)　$CH_3—CH=CH—CH_2CH_2OH$　　$CH_3—CH=CH—CH_2OH$　　$CH_3—CH=CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—OH$

$$CH_3—CH=CH—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}—OH$$

[答案]　(i)　$CH_3O—CH=CH—CH_2OH > CH_3—CH=CH—CH_2OH > Cl—CH=CH—CH_2OH > NC—CH=CH—CH_2OH$

在 S_N1 反应中,速控步是碳氧键异裂,羟基带着一对电子离去,所以给电子取代基对加速反应有利,吸电子取代基则对反应不利。在上述四个化合物中,CH_3O 和 CH_3 起给电子作用,给电子能力 $CH_3O—>CH_3—$。Cl 和 CN 起吸电子作用,吸电子能力—CN>—Cl。所以 S_N1 反应速率按上述顺序排列。

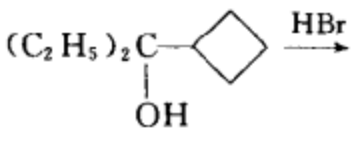
(ii)　$CH_3—CH=CH—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}—OH$ (既是烯丙型醇,又是3°醇)　>　$CH_3—CH=CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—OH$ (既是烯丙型醇,又是2°醇)　>　$CH_3—CH=CH—CH_2OH$ (既是烯丙型醇,又是1°醇)　>

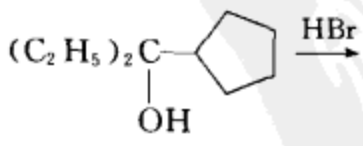
$CH_3CH=CH—CH_2CH_2OH$ (是1°醇)

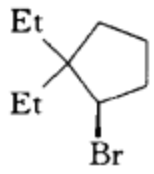
在上述四个化合物中,与羟基相连的烃基给电子能力逐渐降低,在羟基离去后形成的碳正离子稳定性逐渐降低,所以 S_N1 的反应速率也逐渐降低。

[考核内容]　(1) 取代基的电子效应的分析;(2) 碳正离子稳定性的分析和判断;(3) S_N1 反应的定义、机理和速控步。

习题 10-16　完成下列反应,并为它们提供可能的合理的反应机理和画出相应的反应势能图。(草图)

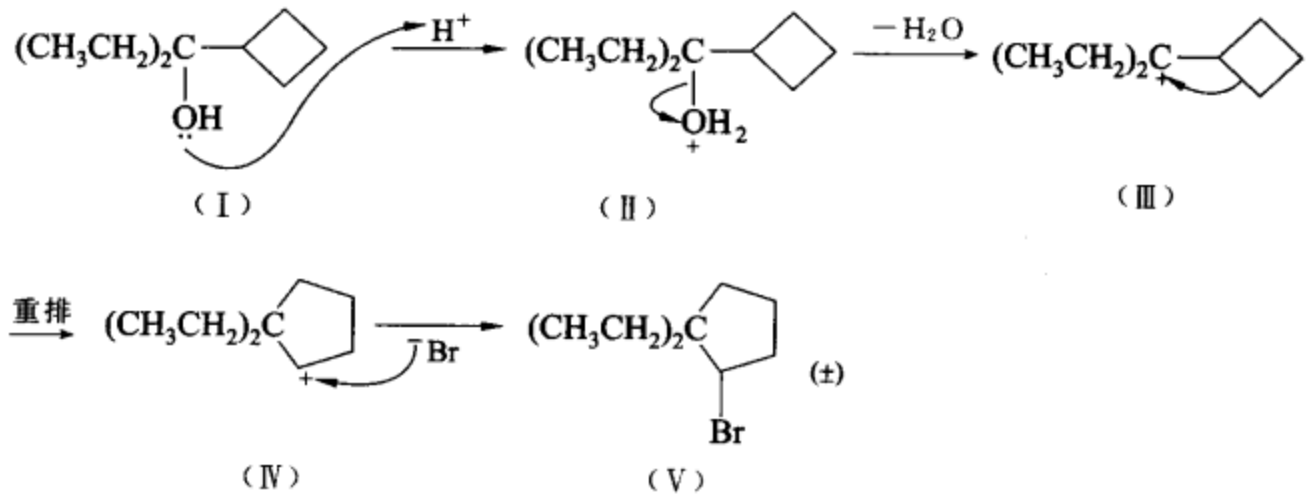
(i)　 

(ii)　 

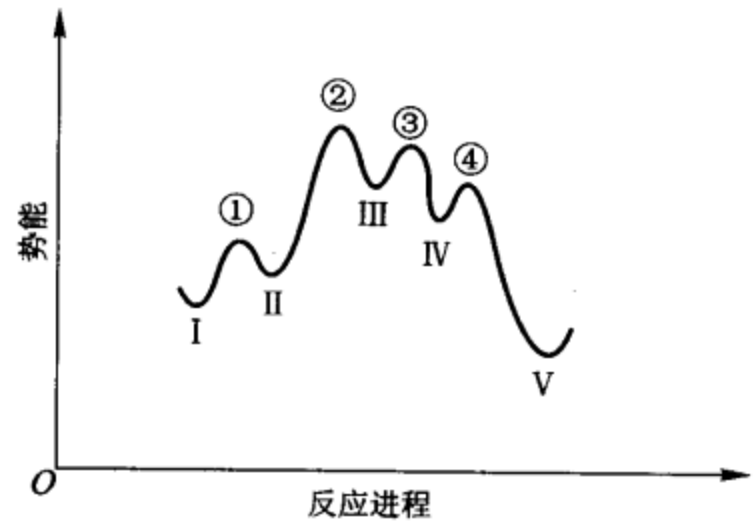
[答案] (i) 产物 

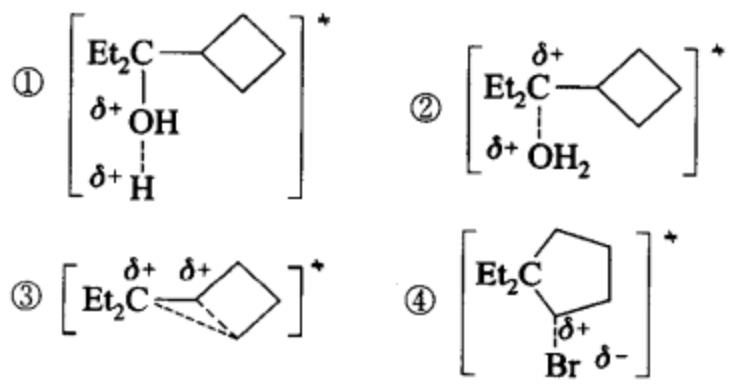
(±)

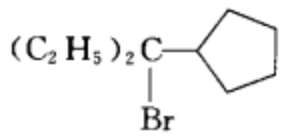
反应机理：



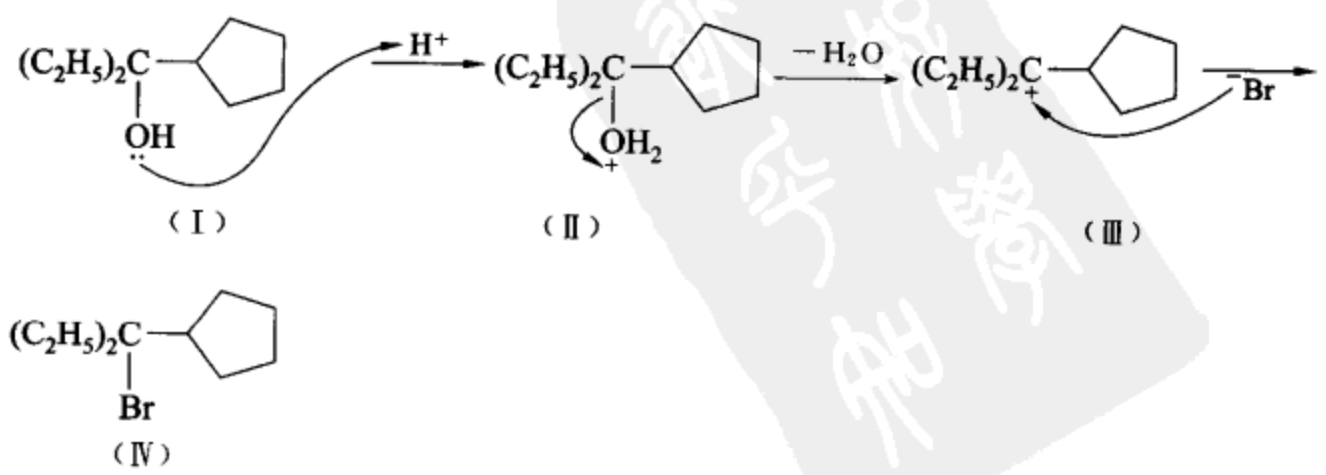
.相应的反应势能图(草图)

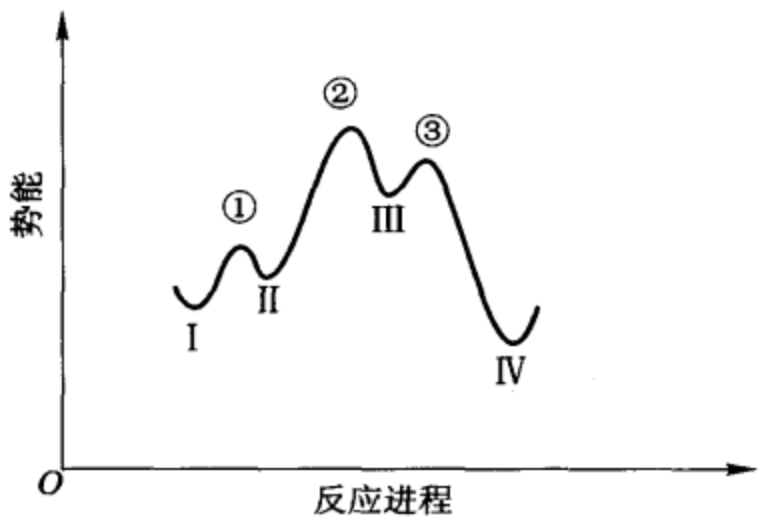


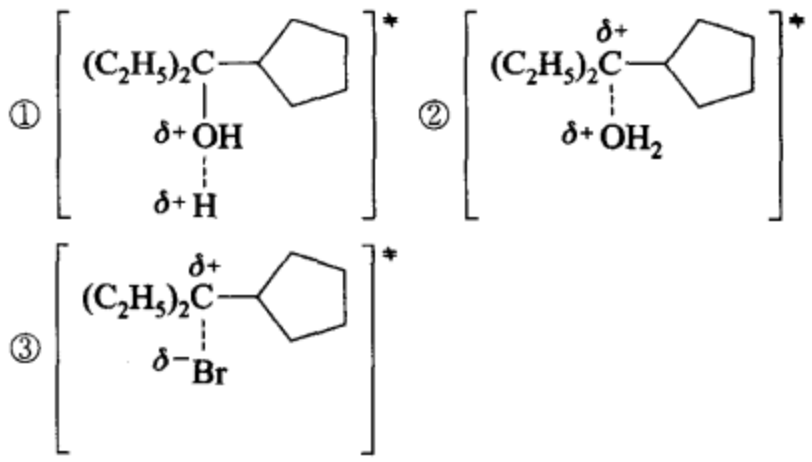


(ii) 产物 

反应机理：







[**考核内容**]　(1) S_N1 反应机理;(2) 碳正离子的稳定性、碳环的稳定性和碳正离子重排的推动力;(3) 反应势能图的内涵,绘制方式;(4) 过渡态的概念和表达。

习题 10-17　完成下列反应方程式,并指出反应按哪种机理进行。

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2}$

(ii) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \xrightarrow{P+I}$

(iii) $C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow[0\ ℃]{浓\ HCl}$

(iv) $CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2OH \xrightarrow{HBr}$

[**答案**]　(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ (S_N2)　　(ii) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$ (S_N1+S_N2)

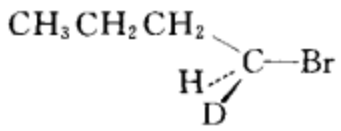
(iii) $C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$ (S_N1)　　(iv) $CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$ (S_N1 有重排)

[**考核内容**]　(1) 醇转变为卤代烃的反应;(2) S_N1 机理和 S_N2 机理;(3) 重排和重排的推动力。

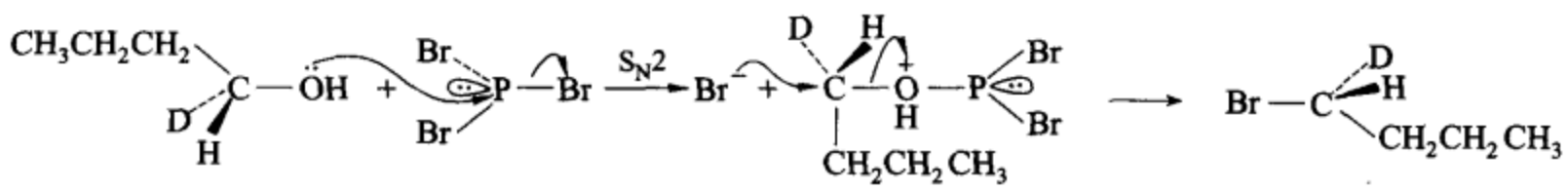
习题 10-18　写出下列反应的主要产物和反应机理,并对反应中的立体化学问题进行讨论。

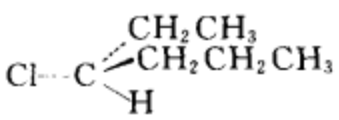
(i) $CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle D}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH + PBr_3 \longrightarrow$

(ii) $CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3CH_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH + SOCl_2 \xrightarrow{吡啶}$

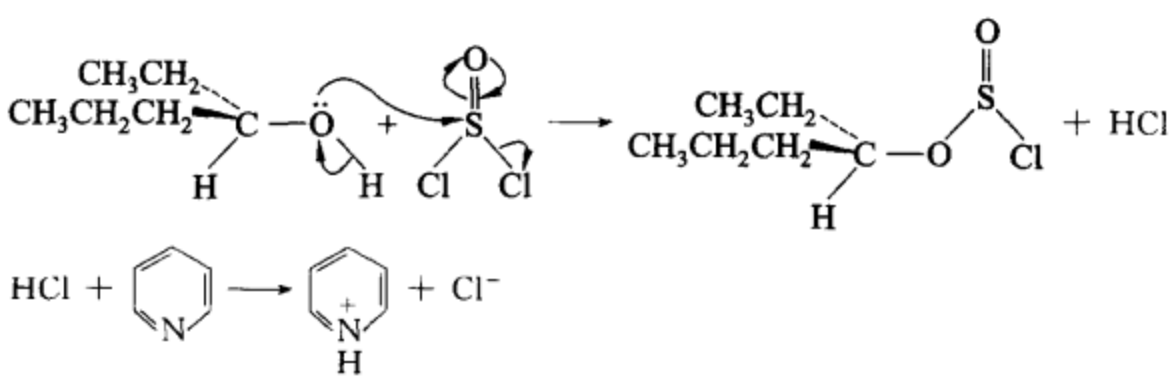
[答案] (i) 产物 

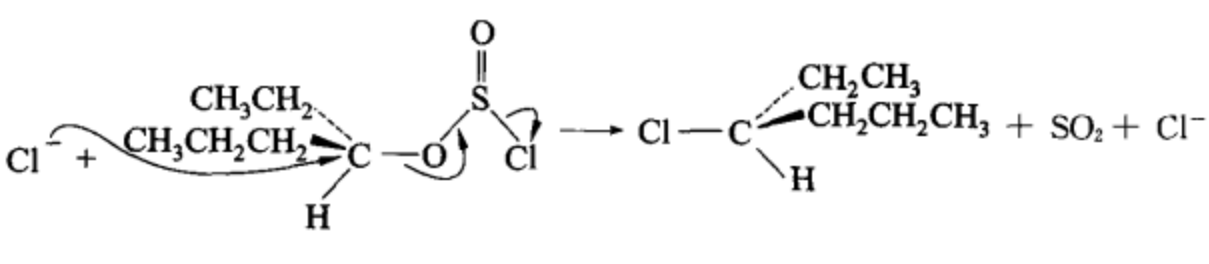
反应机理：



(ii) 产物： 

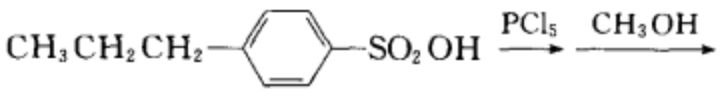
反应机理：

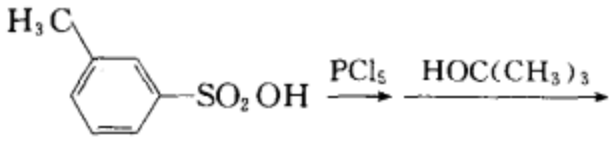


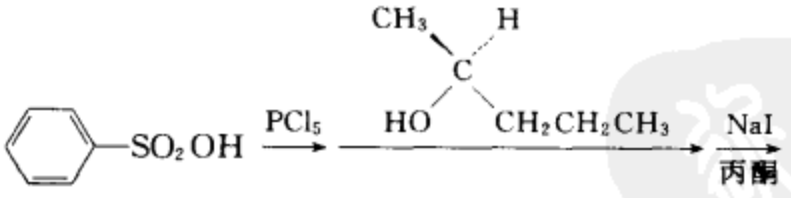


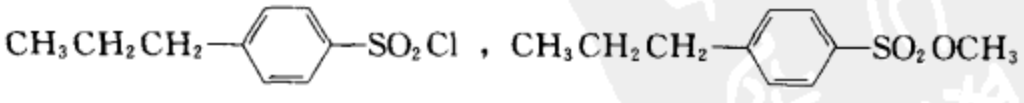
[考核内容] 醇和无机酰卤的反应及相应的反应机理。

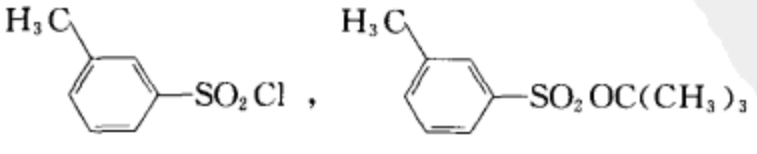
习题 10-19 完成下列反应式。

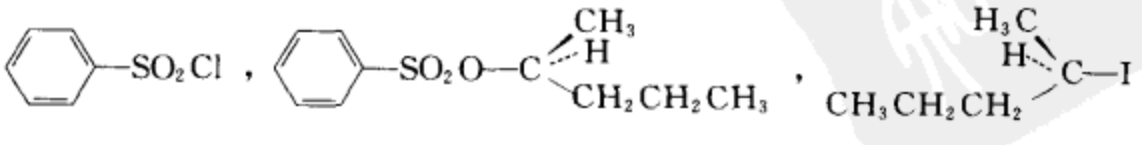
(i) 

(ii) 

(iii) 

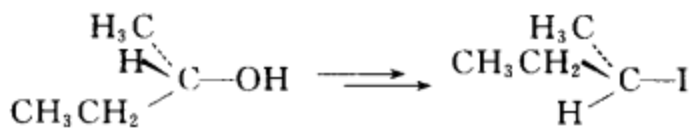
[答案] (i) 

(ii) 

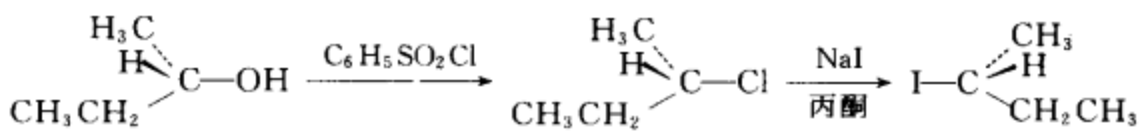
(iii) 

[考核内容]　磺酰氯的制备和磺酰氯在由醇制卤代烃中的应用。

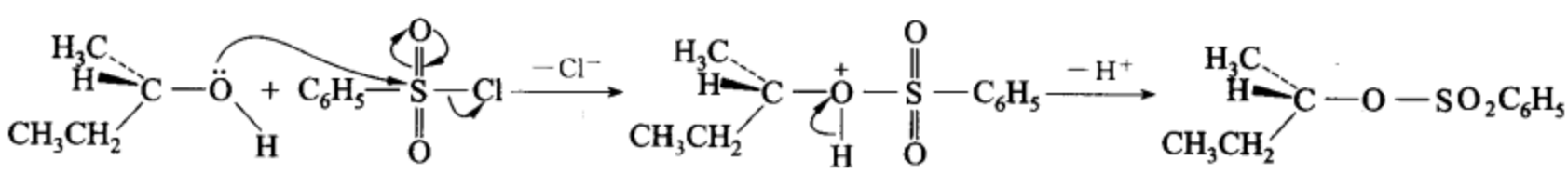
习题 10-20　设计合适的路线，完成下列转换和写出相应的反应机理。

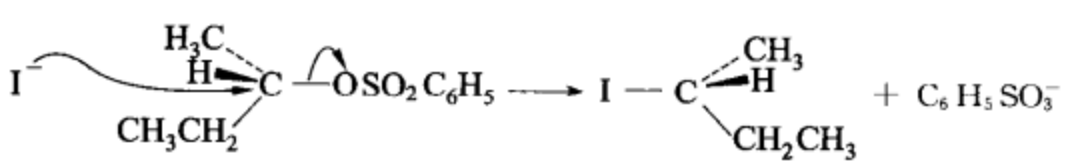


[答案]　合成路线：



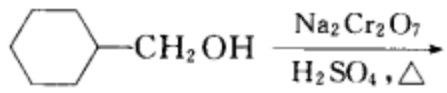
反应机理：

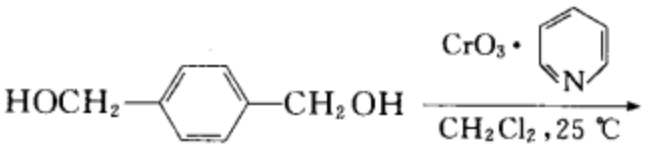


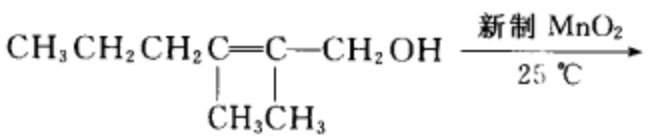


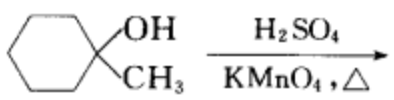
[考核内容]　设计合理的反应途径，保证二级醇羟基被碘原子取代时，中心碳原子的构型翻转。

习题 10-21　完成反应式，写出主要产物。

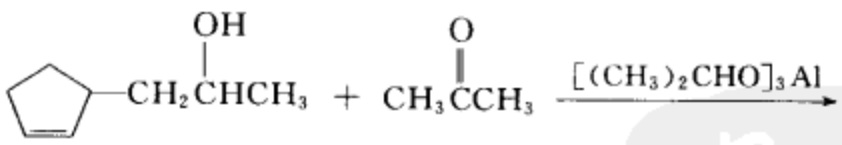
(i) 

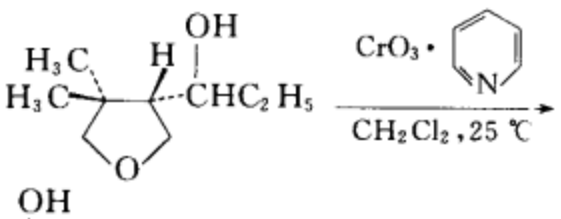
(ii) 

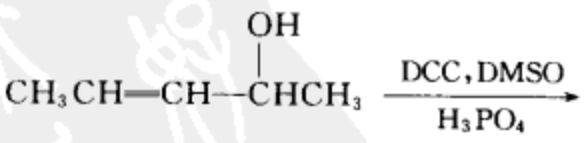
(iii) 

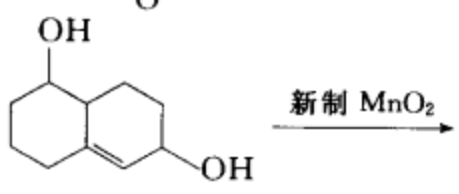
(iv) 

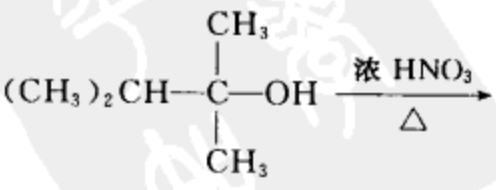
(v) 

(vi) 

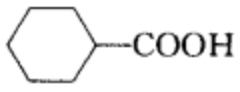
(vii) 

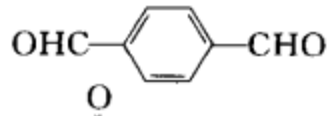
(viii) 

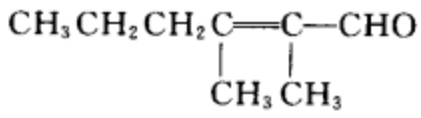
(ix) 

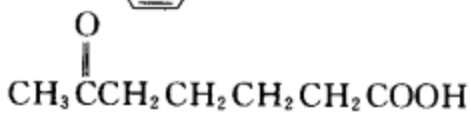
(x) 

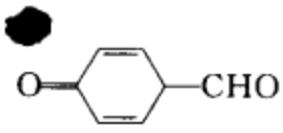
[答案]

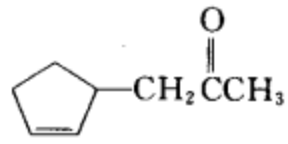
(i) 

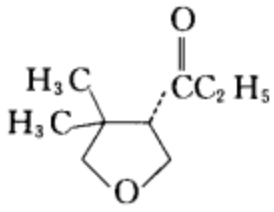
(ii) 

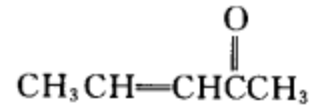
(iii) 

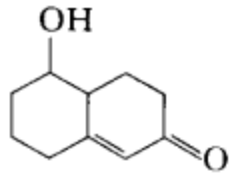
(iv) 

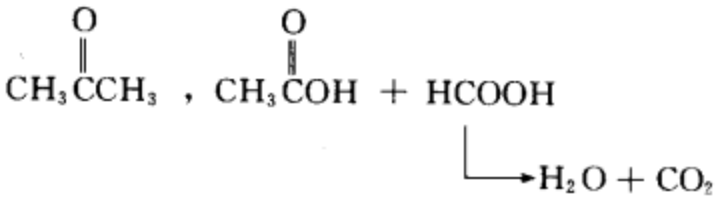
(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

(ix) 

(x) 

[考核内容]　(1) 醇的氧化反应;(2) 不同氧化剂的氧化特点和选择性。

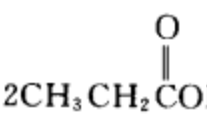
习题 10-22　用高碘酸的水溶液与下列化合物反应,请写出产物的结构和高碘酸的用量(按氧化 1 mol 反应物计)。

(i) 丙三醇　(ii) 1,2,3,4,5,6-环己六醇　(iii) 3,4-己二酮　(iv) 2-氨基环己醇

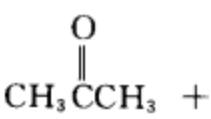
(v) 2-羟基异丁酸　(vi) 3-氨基-2-丁酮

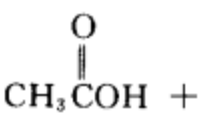
[答案]　(i) $2CH_2O + HCOOH$　(用 2 mol 高碘酸)

(ii) $6HCOOH$　(用 6 mol 高碘酸)

(iii)  　(用 1 mol 高碘酸)

(iv) $HN{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_2CHO$　(用 1 mol 高碘酸)

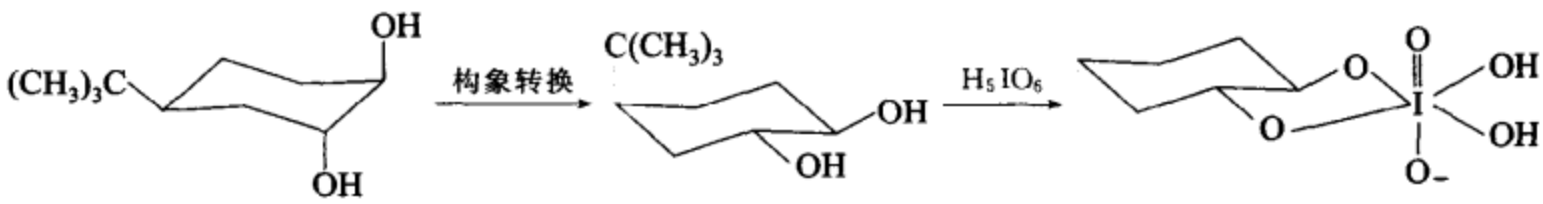
(v)  　(用 1 mol 高碘酸)

(vi)  　(用 1 mol 高碘酸)

[考核内容]　(1) 邻二醇、α-羟基酸、α-二酮、α-氨基醇、α-氨基酮等用高碘酸氧化的反应;(2) 命名和结构的对应关系。

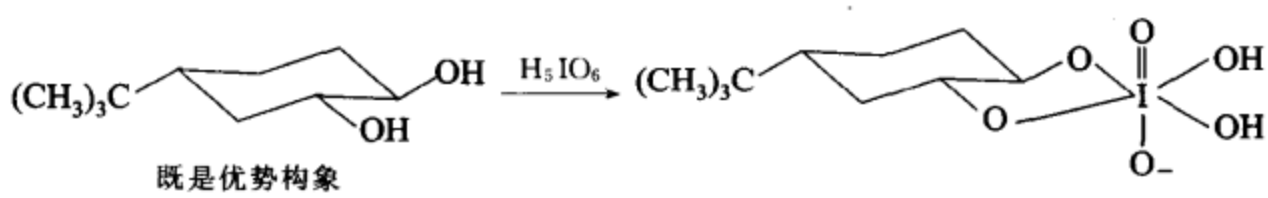
习题 10-23　(1*R*,2*R*,4*S*)-4-叔丁基-1,2-环己二醇和(1*R*,2*R*,4*R*)-4-叔丁基-1,2-环己二醇分别与高碘酸发生氧化反应,哪个反应速率快?为什么?

[答案]　(1*R*,2*R*,4*S*)-4-叔丁基-1,2-环己二醇的反应速率较慢,因为它的优势构象不是反应构象,需要通过构象转换(这需要能量)才能与高碘酸反应。反应过程如下:



优势构象　　反应构象

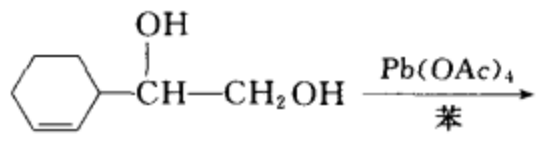
(1*R*,2*R*,4*R*)-4-叔丁基-1,2-环己二醇的反应速率较快,因为它的优势构象就是反应构象,不需要经构象转换就能发生反应。

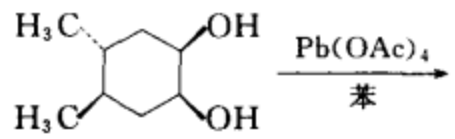


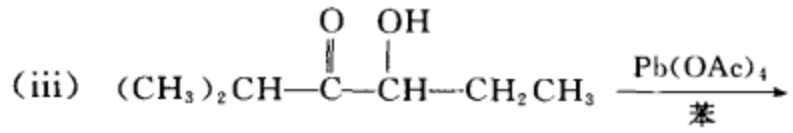
既是优势构象
又是反应构象

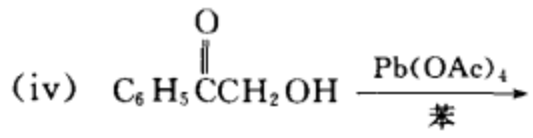
[考核内容] (1) 优势构象、反应构象、构象转换等概念;(2) 高碘酸与邻二醇反应的反应机理;(3) 取代基取直立键和取平伏键的势能差。

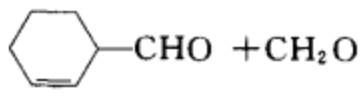
习题 10-24　完成下列反应式,写出主要产物:

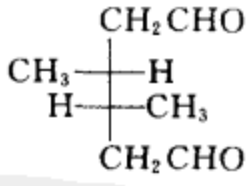
(i) 

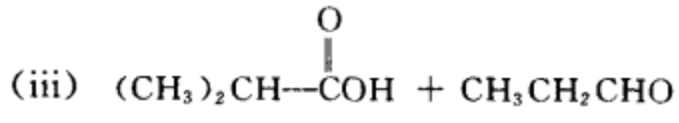
(ii) 

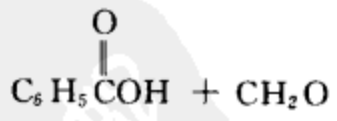
(iii) 

(iv) 

[答案] (i) 

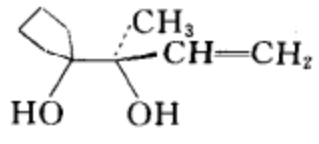
(ii) 

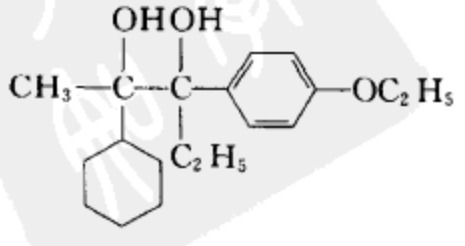
(iii) 

(iv) 

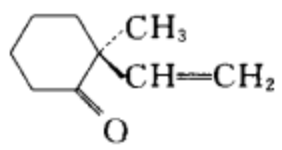
[考核内容] 邻二醇用四醋酸铅氧化的反应。

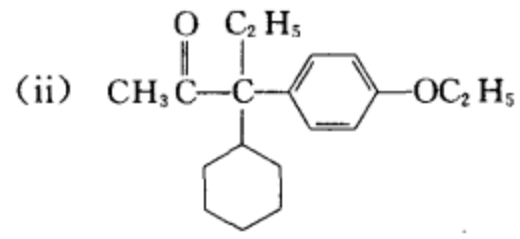
习题 10-25　写出下列化合物在酸作用下的重排产物。

(i) 

(ii) 

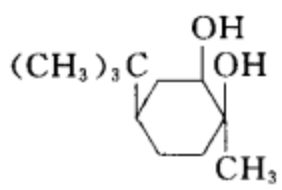
[答案]

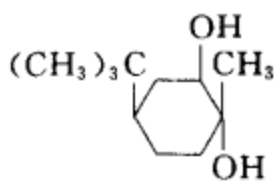
(i) 

(ii) 

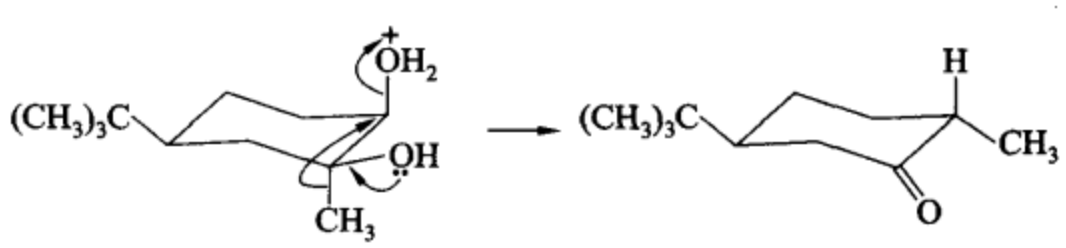
[考核内容]　频哪醇重排的反应机理。

习题 10-26　比较下列两个化合物在酸作用下发生重排反应，哪一个化合物反应快，为什么？

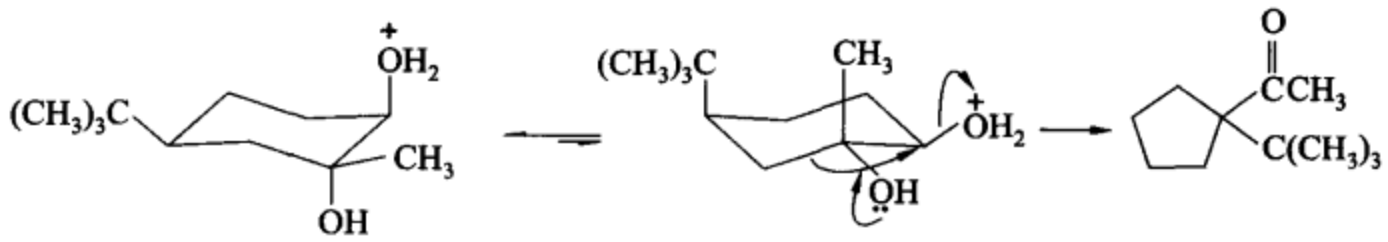
(i) 

(ii) 

[答案]　(i) 的反应速率快。因为在(i)的优势构象中，迁移基团甲基处于羟基——离去基团的反位。所以重排很快。反应如下所示：



(ii) 的反应速率慢。因为在(ii)的优势构象中，迁移基团不处于羟基——离去基团的反位，必须发生构象转换，才能发生反应，但转换能量较高，所以重排反应速率慢。重排过程如下所示：



[考核内容]　(1) 频哪醇重排的反应机理；(2) 优势构象和构象转换的概念。

习题 10-27　请总结一下，用格氏试剂制备 1° ROH，2° ROH，3° ROH 时各有哪几种组合方式。

[答案]　格氏试剂与甲醛或环氧乙烷反应可制备 1°醇。

格氏试剂与醛(甲醛除外)、一取代环氧乙烷或甲酸酯反应可制备 2°醇。(制备对称的二级醇选用甲酸酯为原料较好。)

格氏试剂与酮、酰卤或酯(甲酸酯除外)反应可制备 3°醇。(制备有两个烃基相同的三级醇选用酯或酰卤为原料较好。)

[考核内容]　用格氏试剂制备 1° ROH、2° ROH 和 3° ROH 的方法总结。

习题 10-28　欲用格氏试剂与含氧有机化合物为原料来制备 2-甲基-4-庚醇。请问，共有多少种组合方式？哪一种组合最好？为什么？

[答案]　可以有四种组合方式：

(i) $CH_3CH_2CH_2CHO + BrMgCH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_2CH(CH_3)_2$

(ii) $CH_3CH_2CH_2MgBr + OHCCH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH(OH)CHCH_2CH(CH_3)_2$

(iii) $CH_3CH_2MgBr + \underset{O}{\triangle}CH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_2CHCH_2CH(CH_3)_2$

(iv) $CH_3CH_2CH_2\underset{O}{\underset{\diagdown\diagup}{CH}}CH_2 + BrMgCH(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CHCH_2CH(OH)CH(CH_3)_2$

第一种组合比较好，因为原料比较易得。

[考核内容] 应用格氏试剂制备 2° ROH 的逆向推导。

习题 10-29 欲用格氏试剂与酮反应来制备 2-苯基-2-戊醇，共有几种方法可供选择？哪种方法的原料比较易得。

[答案] 可以有三种组合方式，如下所示：

(i) $CH_3CH_2CH_2C(=O)CH_3 + C_6H_5MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2C(OH)(CH_3)C_6H_5$

(ii) $C_6H_5C(=O)CH_2CH_2CH_3 + CH_3MgI \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2C(OH)(CH_3)C_6H_5$

(iii) $C_6H_5C(=O)CH_3 + CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2C(OH)(CH_3)C_6H_5$

第三种组合的原料比较易得。

[考核内容] 应用格氏试剂制备 3° ROH 的逆向推导。

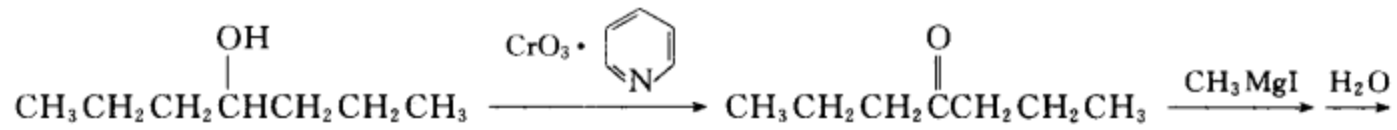
习题 10-30 用不超过四个碳原子的有机化合物为原料，设计四条不同的合成路线合成 4-甲基-3-庚烯，并对这些路线的优劣作出分析和评价。

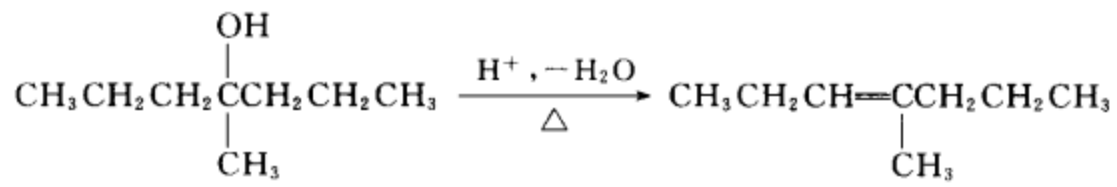
[答案] 四条设计路线如下所示：

(i) $CH_3CH_2CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3COC_2H_5} \xrightarrow{H_2O}$

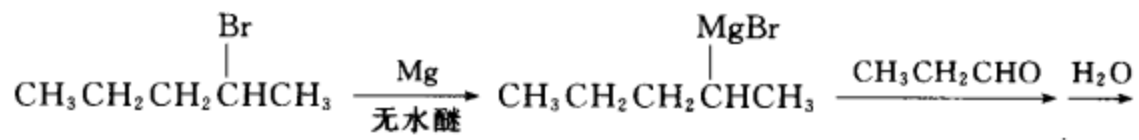
$CH_3CH_2CH_2C(OH)(CH_3)CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{H^+,\,-H_2O} CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

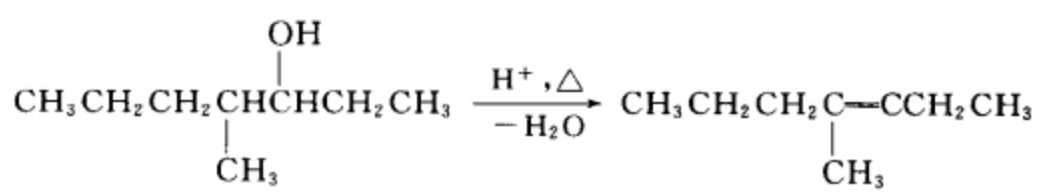
(ii) $CH_3CH_2CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2CHO} \xrightarrow{H_2O}$



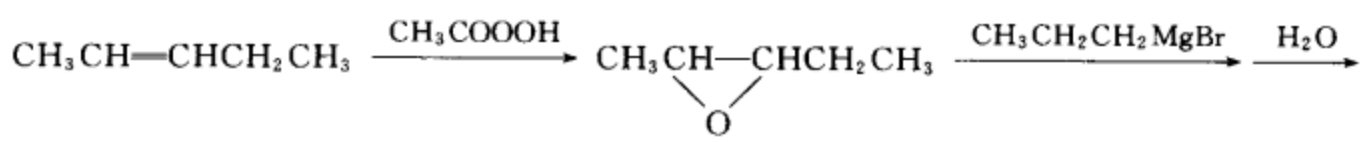


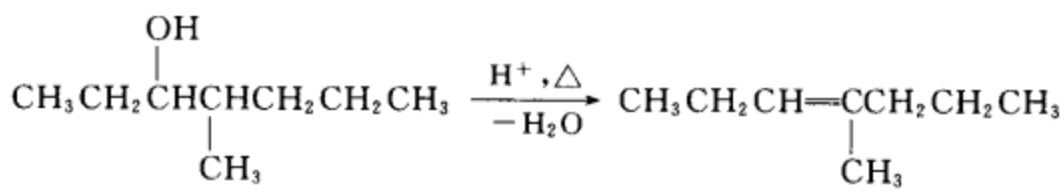
(iii) $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3CHO} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CHCH_3 \xrightarrow{HBr}$





(iv) $CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3CH_2CHO} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CHCH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{H^+,-H_2O}$





以上合成路线中，路线(i)原料易得，方法简便，步骤少，产物比较单一，是最佳选择。路线(ii)步骤较路线(i)多，但总体设计也还合理，产物也比较单一。路线(iii)在最后一步可能会得到两种不同的烯烃，没有路线(ii)好。路线(iv)在环氧化合物开环一步和最后失水一步都会有不同产物产生，不是好的合成路线。

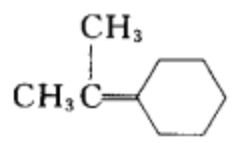
[考核内容]　(1) 烯烃的制备；(2) 合成设计的基本思路和分析。

习题 10-31　用苯、甲苯、环己烷及不超过三个碳原子的有机物和必要的无机试剂合成下列化合物。

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(ii) $CH_3CH_2CHC(CH_3)_3$（OH）

(iii)



(iv) $(CH_3)_2CHCH_2CCH(CH_3)_2$（O）

[答案]　(i) $CH_3CH_2CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{\text{环氧乙烷}} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(ii) $CH_3I + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} CH_3MgI \xrightarrow{CH_3CCH_3} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3COH \xrightarrow[0\,℃]{HBr} (CH_3)_3CBr \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg}$

$(CH_3)_3CMgBr \xrightarrow{CH_3CH_2CHO} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3CCHCH_2CH_3$

(iii) 环己烷 $\xrightarrow[h\nu]{Cl_2}$ 氯环己烷 $\xrightarrow{NaOH}$ 环己醇 $\xrightarrow{CrO_3\cdot吡啶}$ 环己酮

CH_3CHCH_3（Br 在中间碳）$\xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} (CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow{\text{环己酮}} \xrightarrow{H_2O}$ 1-异丙基-1-环己醇 $\xrightarrow[-H_2O]{H^+,\triangle}$ 异丙叉环己烷

(iv) $(CH_3)_2CHBr + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} (CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow{\text{环氧乙烷}} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$

$\xrightarrow{Al_2O_3} (CH_3)_2CHCH{=}CH_2 \xrightarrow{CH_3COOH}$ 环氧化物 $\xrightarrow{(CH_3)_2CHMgBr}$

$\xrightarrow{H_2O}$ 2,5-二甲基-3-己醇 $\xrightarrow{CrO_3\cdot吡啶}$ 2,5-二甲基-3-己酮

[考核内容]　(1) 合成设计；(2) 碳架组建和官能团转换的熟练应用。

习题 10-32　完成下列反应式：

(i) 对氨基苯乙酮 $+ CH_3CH_2MgBr \longrightarrow$

(ii) $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CCH_3$（末端为 O）$+$ 对溴苯基溴化镁 $\longrightarrow$

(iii) $CH_3COCH_2CH_2OH + CH_3MgI \longrightarrow$

(iv) $CH_3OCCH_2CH_2COH$（两个 O）$+ CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr \longrightarrow$

[答案]

(i) 对氨基苯乙酮 $+ CH_3CH_2MgBr \longrightarrow CH_3CH_3 +$ 对乙酰基苯胺基溴化镁

(ii) $HC{\equiv}CCH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + \bigcirc\!\!-MgBr \longrightarrow BrMgC{\equiv}CCH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + \bigcirc$

(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_2OH + CH_3MgI \longrightarrow CH_4\uparrow + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_2OMgI$

(iv) $CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr \longrightarrow CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OMgBr + CH_3CH_2CH_2CH_3$

[考核内容] 格氏试剂与活泼氢化合物的反应。

习题 10-33 某有机物的乙醚提取液为无色透明的液体，设计一种方法来证明该提取液中是否含有少量水。

[答案] 取少量液体放一试管中，然后加入无水硫酸铜，若溶液变蓝说明体系中有水。

[考核内容] 检验体系中是否含有微量水的简便方法。

习题 10-34 写出下列反应的产物和相应的反应机理名称。

(i) $CH_3CH_2OCH_3 + HBr(48\%过量) \longrightarrow$　　(ii) $CH_3CH_2OC(CH_3)_3 + HBr(48\%过量) \longrightarrow$

(iii) $+ HBr(48\%过量) \longrightarrow$　　(iv) $+ HBr$

[答案]

(i) $CH_3CH_2\ddot{O}H + H^+ \xrightarrow[形成锌盐]{} CH_3CH_2\overset{+}{\underset{H}{O}}CH_3 \xrightarrow[S_N2]{Br^-} CH_3CH_2OH + CH_3Br$

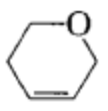
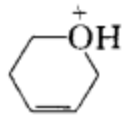
CH_3CH_2OH 形成锌盐 $\downarrow H^+$；CH_3Br 为产物

$CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow[S_N2]{Br^-} CH_3CH_2Br$（产物）

(ii) $CH_2CH_2OC(CH_3)_3 + H^+ \xrightarrow[形成锌盐]{} CH_3CH_2\overset{+}{\underset{H}{O}}C(CH_3)_3 \xrightarrow[S_N1]{} CH_3CH_2OH + (CH_3)_3C^+$

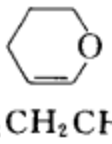
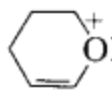
CH_3CH_2OH 形成锌盐 $\downarrow H^+$；$(CH_3)_3C^+ \downarrow Br^-$

$CH_3CH_2Br \xleftarrow[S_N2]{Br^-} CH_3CH_2\overset{+}{O}H_2$　　$(CH_3)_3CBr$

(iii)  $\xrightarrow[形成锌盐]{H^+}$  $\xrightarrow[S_N1]{} {}^+CH_2CH{=}CHCH_2CH_2OH \xrightarrow{Br^-}$

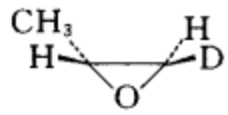
$BrCH_2CH{=}CHCH_2CH_2OH \xrightarrow[形成锌盐]{H^+} BrCH_2OH{=}CHCH_2CH_2CH_2\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow[S_N2]{Br^-}$

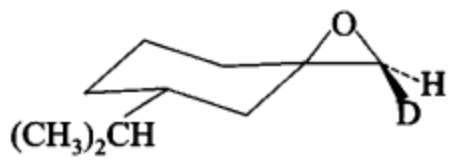
$BrCH_2CH{=}CHCH_2CH_2Br \xrightarrow[亲电加成]{H^+} BrCH_2CH_2\overset{+}{C}HCH_2CH_2Br \xrightarrow{Br^-} BrCH_2CH_2\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2Br$

(iv)  $\xrightarrow[形成锌盐]{H^+}$  $\xrightarrow[S_N2]{Br^-} BrCH_2CH_2CH_2CH{=}CH{-}OH \overset{互变异构}{\rightleftharpoons}$

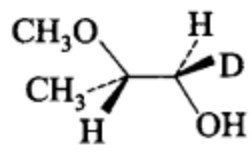
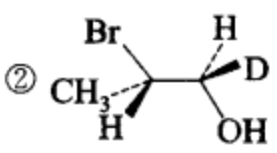
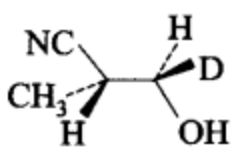
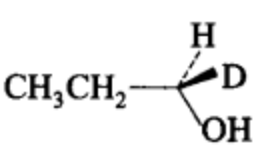
$BrCH_2CH_2CH_2CH_2CHO$

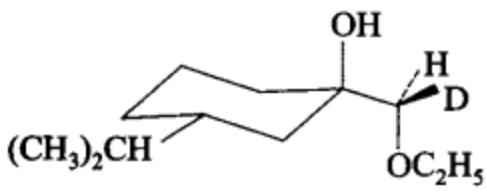
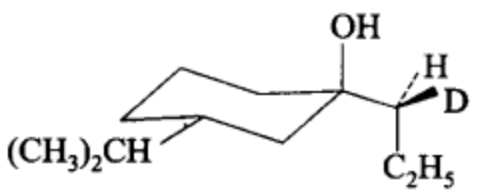
[考核内容] (1) 醚与浓氢卤酸的反应；(2) 碳正离子的稳定性；(3) S_N1、S_N2 反应；(4) 亲电加成反应及反应的区域选择性；(5) 烯醇和醛酮的互变异构。

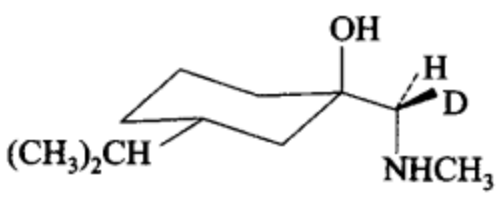
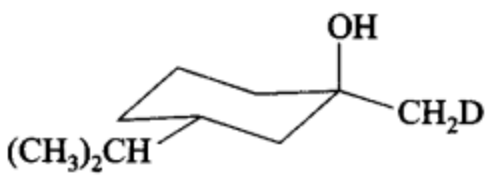
习题 10-35　(i) 写出  分别与下列试剂：① H^+，C_2H_5OH　② HBr　③ HCN　④ B_2H_6，然后 H_2O 反应后的反应产物。

(ii) 写出  分别与下列试剂：① C_2H_5OH，C_2H_5ONa（催化量）；② CH_3CH_2MgBr，然后 H_2O；③ CH_3NH_2；④ $LiAlH_4$，然后 H_2O 反应后的反应产物。

[答案]

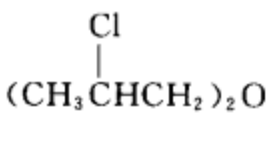
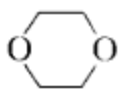
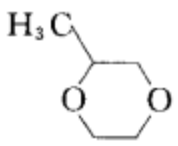
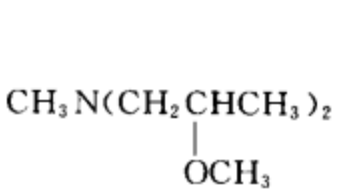
(i) ①  　②  　③  　④ 

(ii) ①  　② 

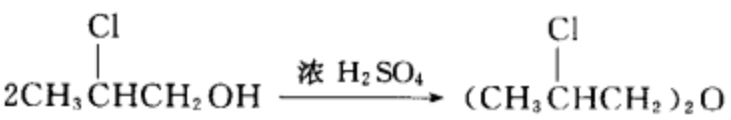
③  　④ 

[考核内容]　(1) 1,2-环氧化合物的酸性开环，区域选择性和立体选择性；(2) 1,2-环氧化合物的碱性开环、区域选择性和立体选择性。

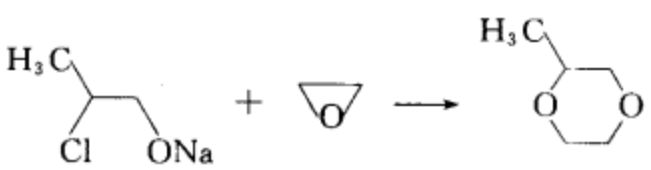
习题 10-36　用不超过三个碳原子的有机化合物及其它必要的试剂合成下列化合物。

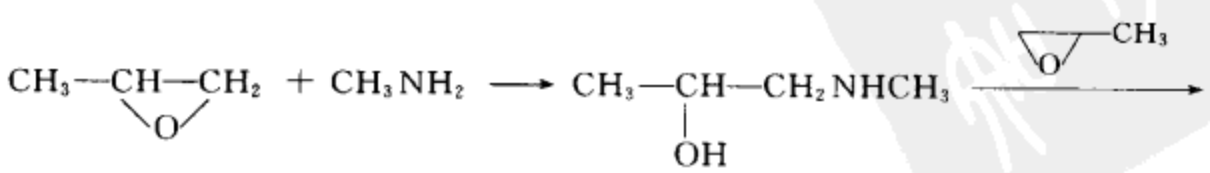
(i)  　(ii)  　(iii)  　(iv) 

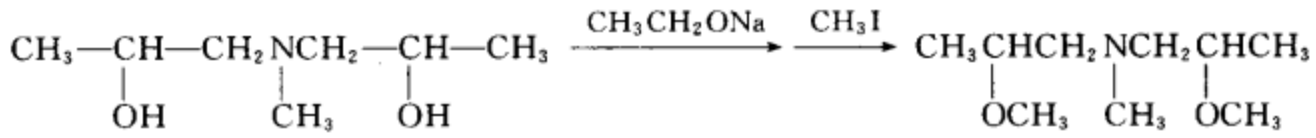
[答案]

(i) 

(ii) 

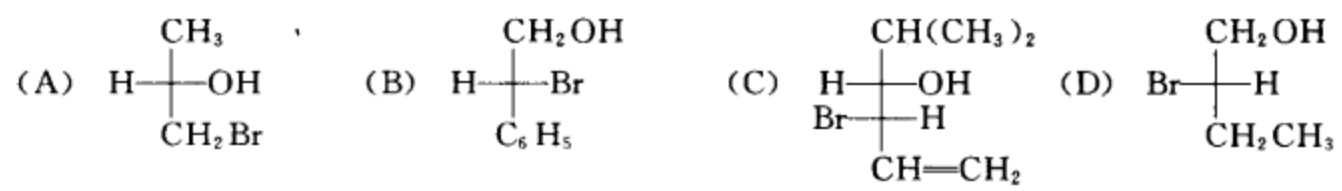
(iii) 

(iv) 

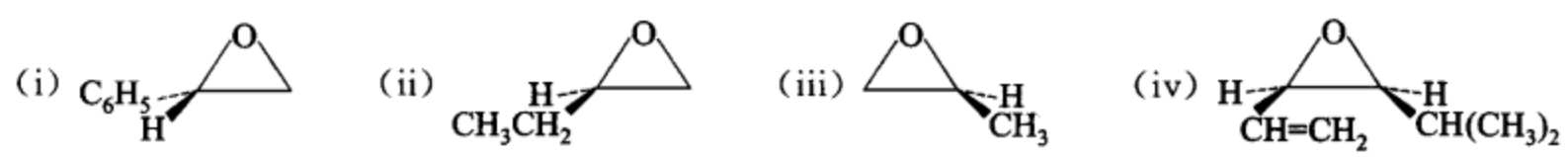


[考核内容]　醚的制备。

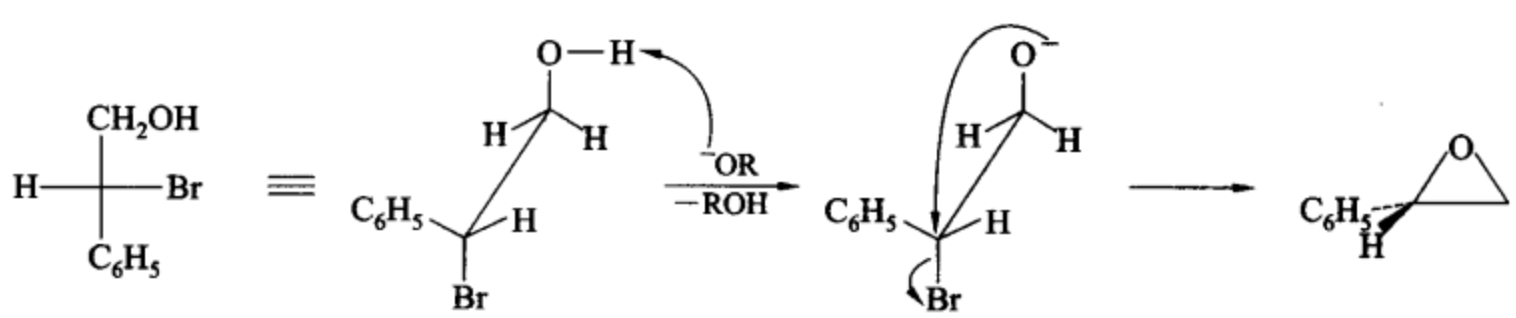
习题 10-37　选用下面四种化合物中的任一种为起始原料。



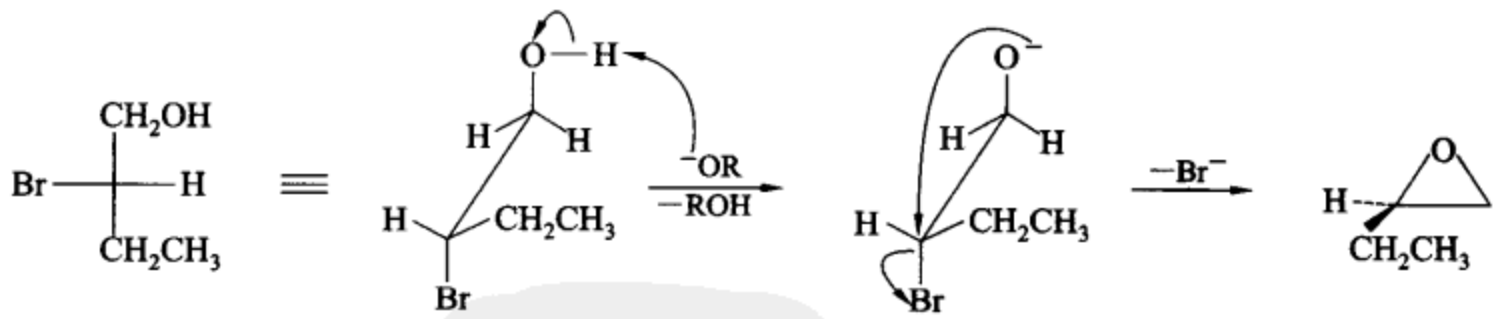
和其它合适试剂制备下列目标化合物，并写出反应过程。



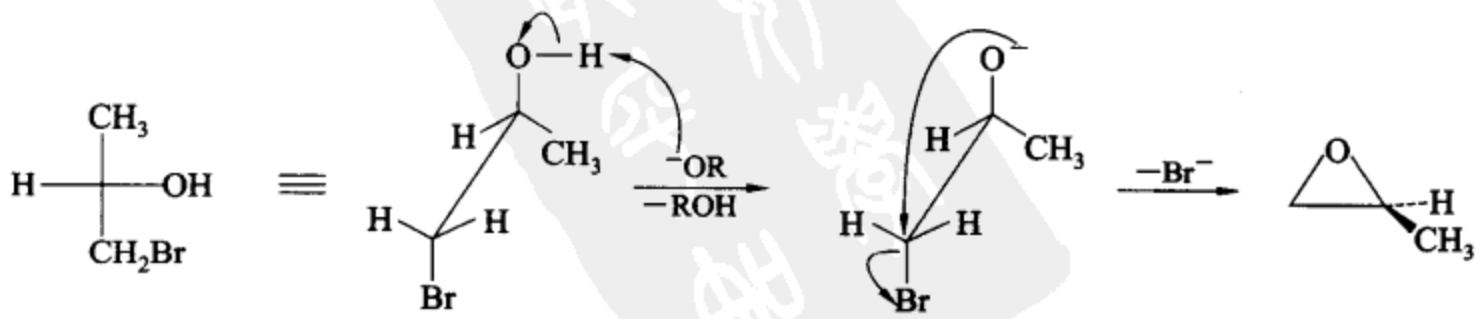
[答案]　(i) 选用 B 为起始原料



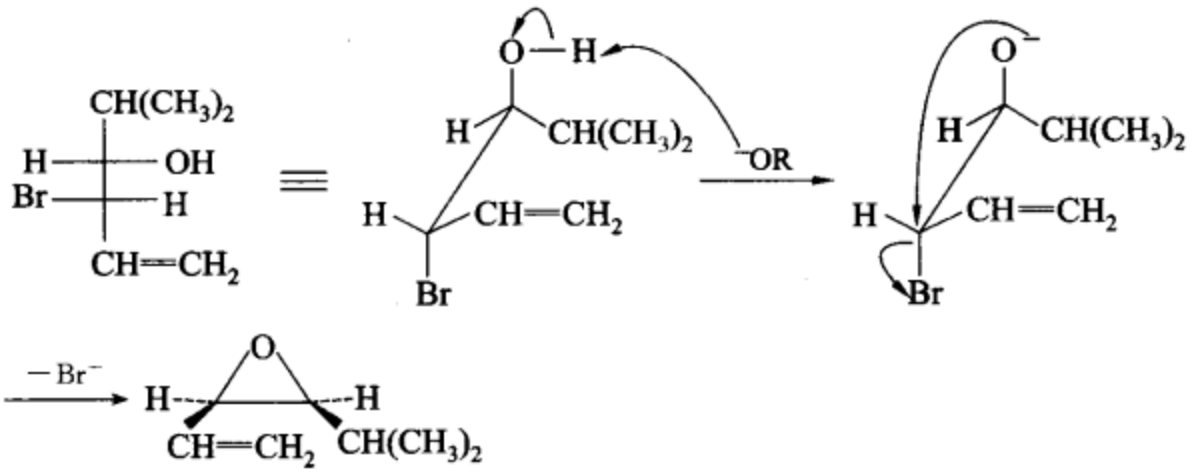
(ii) 选用 D 为起始原料



(iii) 选用 A 为起始原料



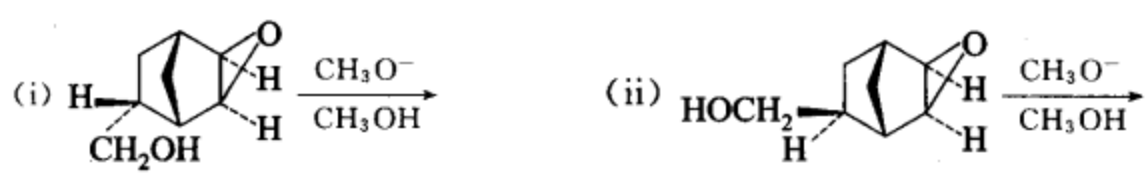
(iv) 选用 C 为起始原料



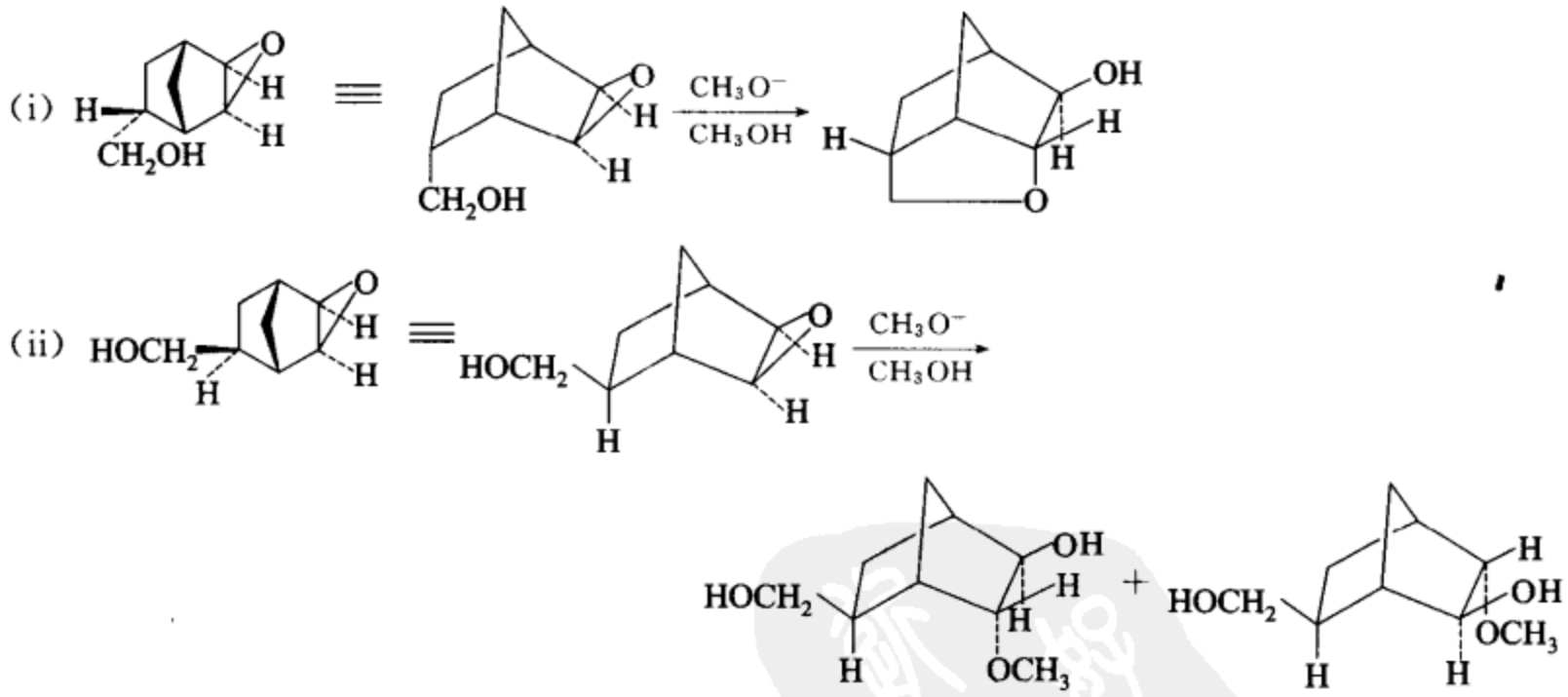
说明：对比起始原料和目标化合物的结构可以发现如下情况：① 原料均为 β-溴代醇，目标化合物均为 1,2-环氧化合物。② 原料失去 1 分子 HBr 即可得到目标化合物，所以可选用一合适的碱为反应试剂。③ 当羟基与 Br 处于反式共平面的位置时，经分子内的 S_N2 反应，可得到满足立体化学要求的目标化合物。由①②③可以推测：上述目标化合物可通过分子内的 Williamson 反应来合成。

[考核内容]　(1) 原料和产物的结构对比分析；(2) 共性问题的归纳总结；(3) 1,2-环氧化合物的合成和 Willamson 反应。

习题 10-38　完成下列反应，并指出这两个反应有什么不同。



[答案]

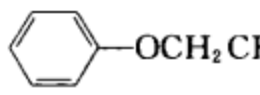
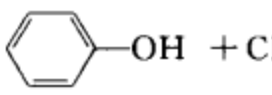
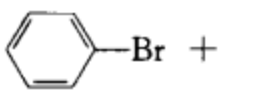


在(i)中，由于羟甲基的空间位阻，甲氧基无法进攻 1,2-环氧化合物的环碳原子，结果是甲氧基夺去醇羟基上的氢，经分子内的 S_N2 反应，生成开环产物。

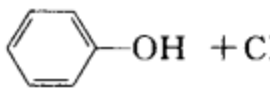
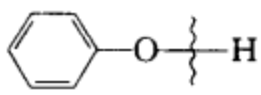
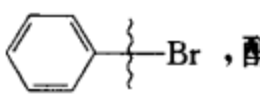
在(ii)中，甲氧基负离子可以直接进攻环碳原子生成开环产物，因为有两个进攻位点，所以得到两种产物。

[考核内容]　(1) 从平面式改写成构象式；(2) 环氧化合物的开环反应；(3) 结构对反应方向的影响。

习题 10-39　为合成指定的目标化合物选择合适的原料组合，并阐明理由。

(i) 目标化合物  ，原料组合  $+CH_3CH_2CH_2Br$ 或  $+CH_3CH_2CH_2OH$

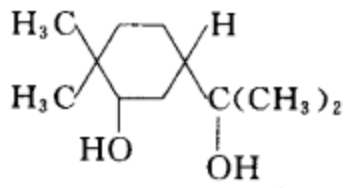
(ii) 目标化合物 $(CH_3)_3COCH_2CH_3$，原料组合 $(CH_3)_3CO^- + CH_3CH_2Br$ 或 $(CH_3)_3CBr + CH_3CH_2O^-$

[答案]　(i) 前面的原料组合  $+CH_3CH_2CH_2Br$ 比较合适。因为使用该组原料组合，在反应中需要断裂的键是  和 $CH_3CH_2CH_2$—Br，这两种键的断裂很容易做到。若用后面的原料组合，在反应中要断裂的键是 $CH_3CH_2CH_2O$—H 和  —Br，醇羟基的氢氧键不如酚羟基的氢氧键易于断裂，而在溴苯中，由于 Br 与苯环共轭，C—Br 键的断裂也比 $CH_3CH_2CH_2$—Br 中 C—Br 键的断裂困难，所以前面的原料组合合适。

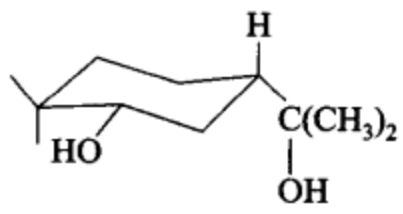
(ii) 前面的组合 $(CH_3)_3CO^- + CH_3CH_2Br$ 比后面的组合 $(CH_3)_3CBr + CH_3CH_2O^-$ 合理。因为在后面的组合中，三级溴丁烷遇碱更容易发生消除反应。

[考核内容]　(1) 醇和酚的结构区别，溴苯和脂肪 1° RBr 结构的区别；(2) Williamson 反应的机理；(3) 取代反应和消除反应的竞争及原料组合对反应方向的影响。

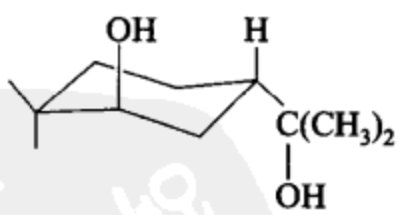
习题 10-40　写出下面化合物的立体异构体以及它们的优势构象，并指出哪一个立体异构体可以失水成醚，用反应式表达成醚反应。



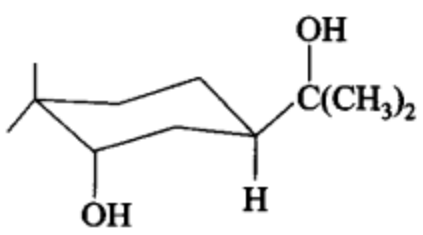
[答案]　分子中有两个手性碳，可以写出四个立体异构体。这四个立体异构体的优势构象式如下所示：



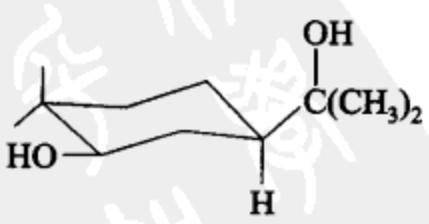
(Ⅰ)



(Ⅱ)

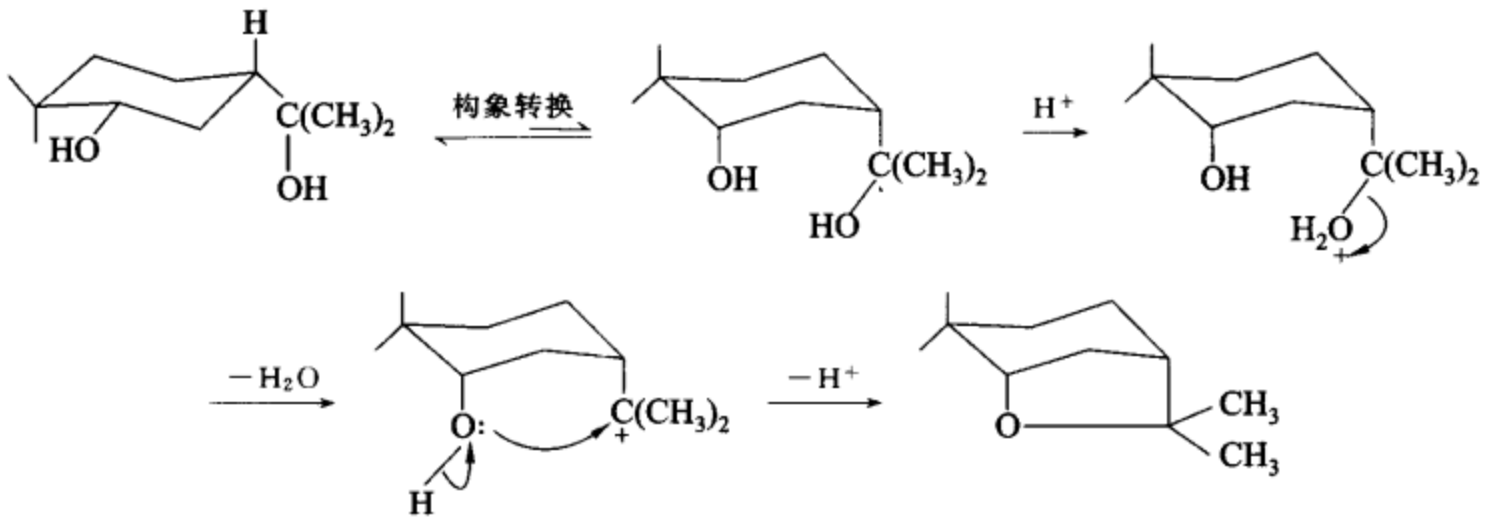


(Ⅲ)



(Ⅳ)

其中(Ⅰ)、(Ⅳ)两个立体异构体可以失水成醚，以(i)为例表达如下：



(Ⅳ)的情况类似。

[考核内容] (1) 手性碳原子和立体异构体;(2) 构象和构象的稳定性;(3) 醇失水生成醚的反应机理。

习题 10-41 写出下列化合物在浓硫酸作用下脱水成醚的可能产物,并指出产物是经过什么机理形成的。

(i) $CH_3OH + CH_3CH_2OH$　　(ii) $CH_2{=}CH{-}CH_2OH + CH_3OH$

(iii) $(CH_3)_3COH + CH_3OH$

[答案] 可能的产物有:

(i) $CH_3OCH_3 + CH_3CH_2OCH_3 + CH_3CH_2OCH_2CH_3$(三个产物均是经 S_N2 反应机理形成的)

(ii) $CH_2{=}CH{-}CH_2OCH_2{-}CH{=}CH_2$ + $CH_2{=}CH{-}CH_2OCH_3$ + CH_3OCH_3

经S_N1反应机理形成　　经S_N1反应机理形成　　经S_N2反应机理形成

(iii) $(CH_3)_3COCH_3$ + $(CH_3)_3COC(CH_3)_3$ + CH_3OCH_3

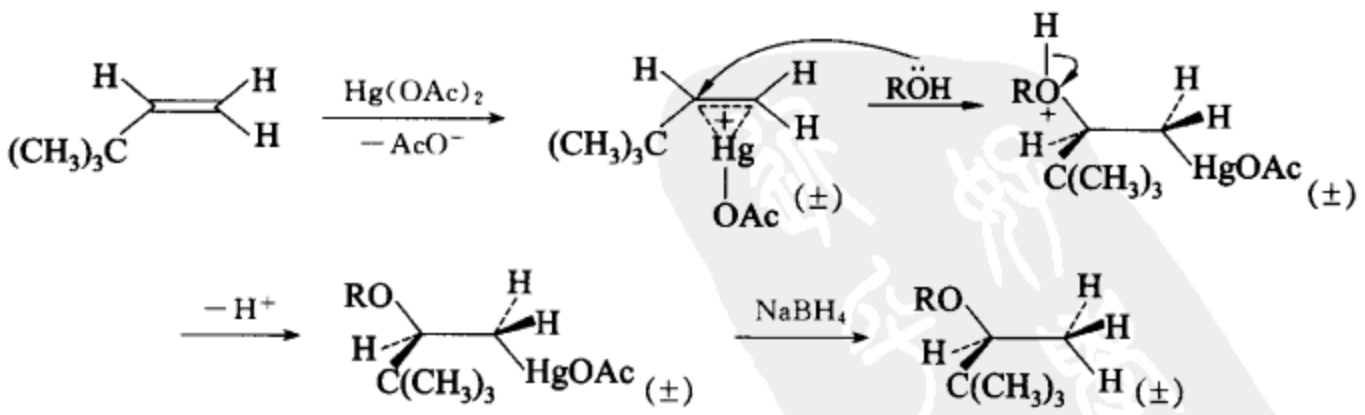
经S_N1反应机理形成　　经S_N1反应机理形成　　经S_N2反应机理形成

(无法分离得到)

[考核内容] (1) 醇脱水生成醚的反应和反应机理;(2) 醇的结构和反应机理的关系。

习题 10-42 结合 $(CH_3)_3CCH{=}CH_2$,写出烯烃烷氧汞化-去汞法的还原机理。

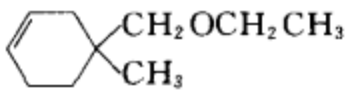
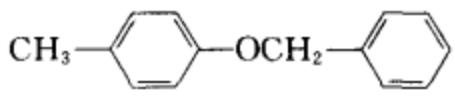
[答案]



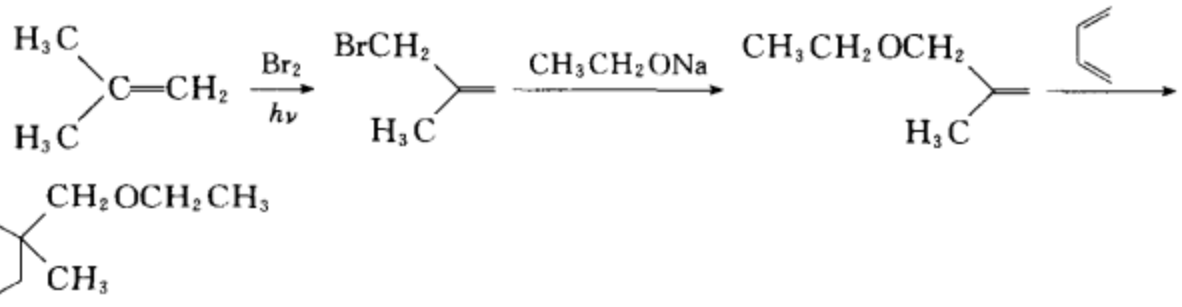
烯烃的烷氧汞化-去汞法是制备醚的一种方法,反应的区域选择性符合 Zaitsev 规则,反应的立体选择性为反式加成。

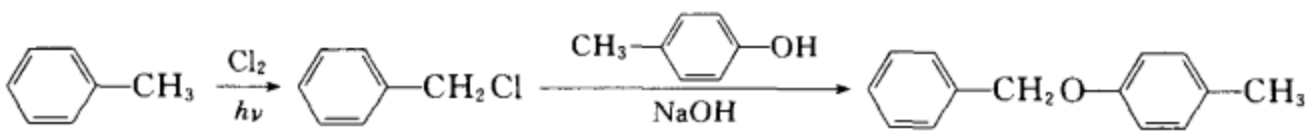
[考核内容] 烯烃烷氧汞化-去汞法的反应、反应机理、区域选择性和立体选择性。

习题 10-43　用甲苯、对甲苯酚及不超过 4 个碳原子的有机化合物合成下列化合物：

(i)  　　(ii) 

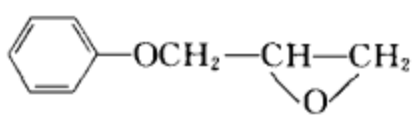
[答案]

(i) 

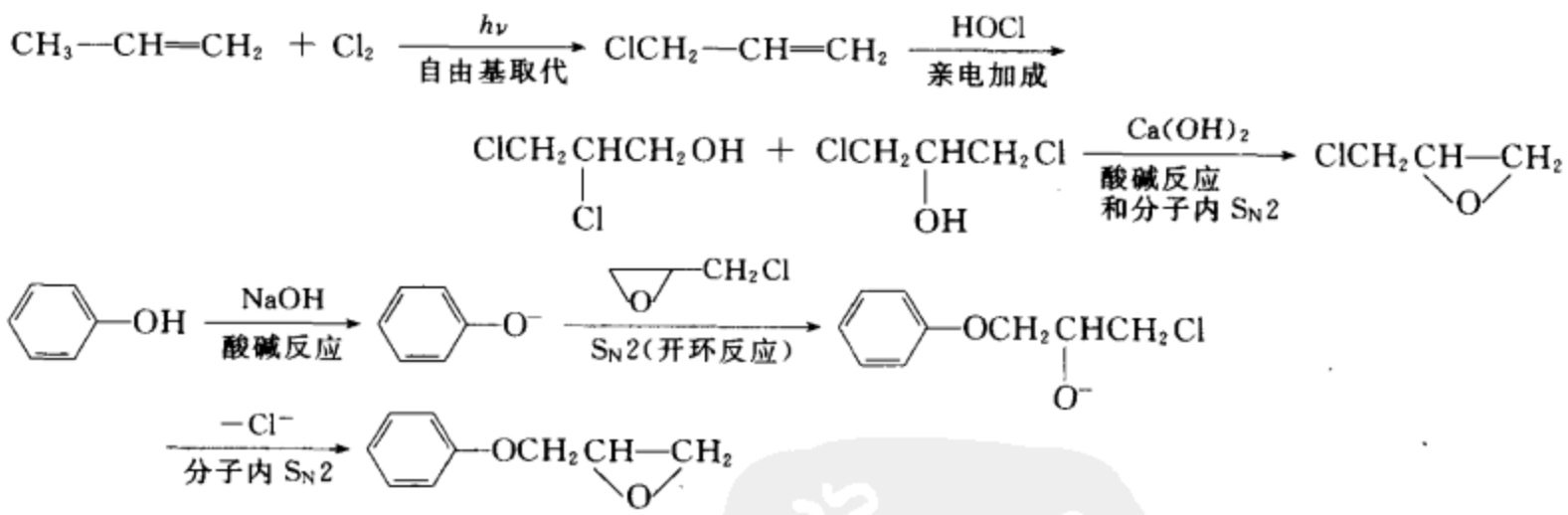
(ii) 

[考核内容]　(1) 苯甲型和烯丙型卤化物的制备；(2) 由醇制醚和由酚制醚的区别；(3) D-A 反应。

习题 10-44　用丙烯和苯酚为基本原料及选择合适的无机试剂制备下面的化合物。并写出合成路线中每一步反应的名称。



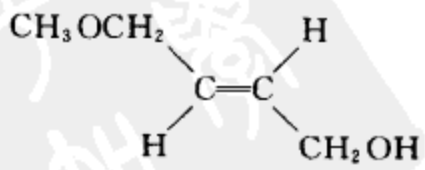
[答案]



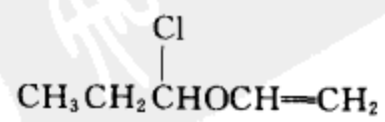
[考核内容]　(1) 合成设计能力；(2) 反应类别的识别。

习题 10-45　用中、英文命名下列化合物：

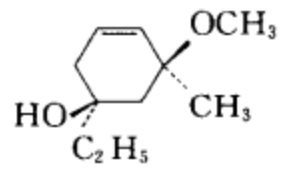
(i) $C_6H_5C{\equiv}CCH_2OH$

(ii) 

(iii) $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$

(iv) 

(v) $ClCH_2OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2Br$

(vi) 

[答案] (i) 3-苯基炔丙醇　3-phenyl-2-propyn-1-ol

(ii) (*E*)-4-甲氧基-2-丁烯-1-醇　(*E*)-4-methoxy-2-buten-1-ol

(iii) 二甲氧乙基醚　dimethoxyethyl ether

(iv) (1-氯丙氧基)乙烯　1-chloropropoxyethene

(v) 1-(3-氯甲氧基丙氧基)-4-溴丁烷

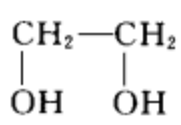
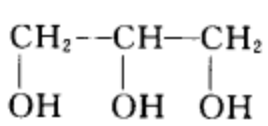
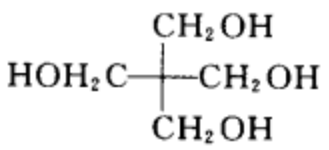
1-bromo-4-(3-chloromethoxypropoxy)butane

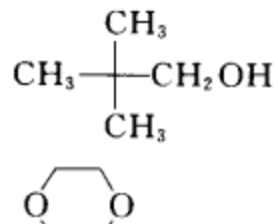
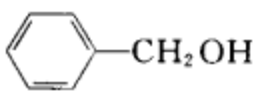
(vi) (1*S*,5*S*)-5-甲基-1-乙基-5-甲氧基-3-环己烯-1-醇

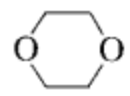
(1*S*,5*S*)-1-ethyl-5-methyl-5-methoxy-3-cyclohexen-1-ol

[考核内容] 醇、醚及多官能团化合物的命名。

习题 10-46　判别下列化合物哪些能与水混溶？哪些不能与水混溶？

(i)  　(ii)  　(iii) 

(iv)  　(v)  　(vi) $ClCH_2CH_2OH$

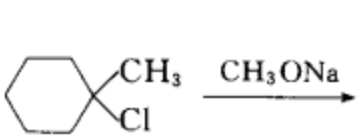
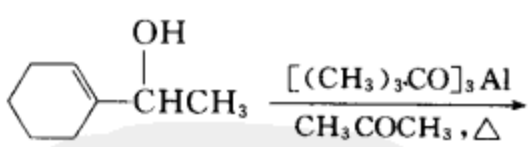
(vii)  　(viii) $CH_3OCH_2CH_2OH$　(ix) $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$

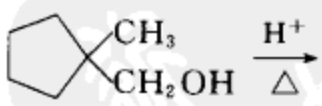
(x) $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$

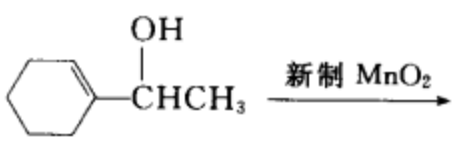
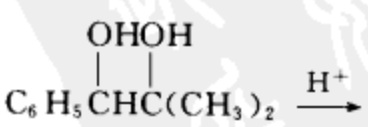
[答案] (i)、(ii)、(iii)、(vi)、(vii)、(viii)能与水混溶，(iv)、(v)、(ix)、(x)不能与水混溶。

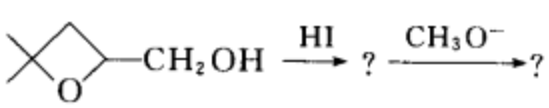
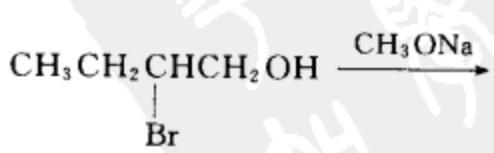
[考核内容] 影响溶解度的因素。

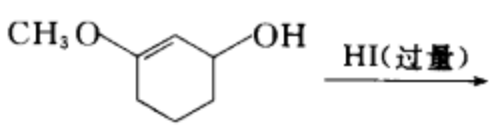
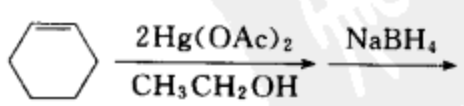
习题 10-47　完成下列反应，写出主要产物。

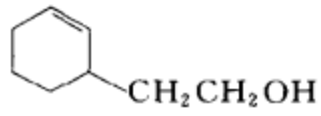
(i)  　(ii) 

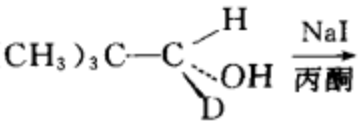
(iii) $(CH_3)_3COCH_3 \xrightarrow{O_2}$　(iv) 

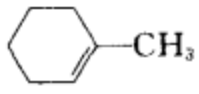
(v)  　(vi) 

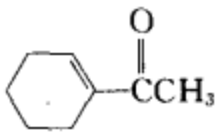
(vii)  　(viii) 

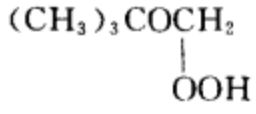
(ix)  　(x) 

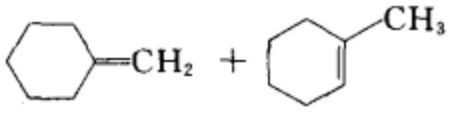
(xi) 

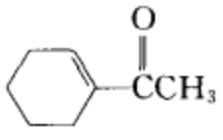
(xii) 

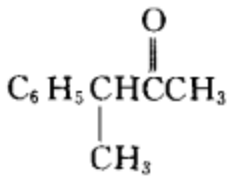
[答案] (i) 

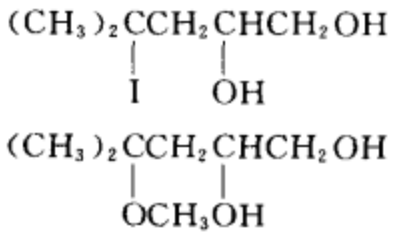
(ii) 

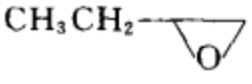
(iii) 

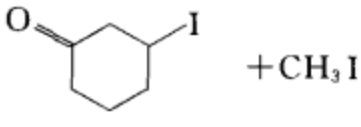
(iv) 

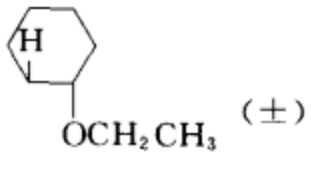
(v) 

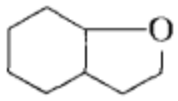
(vi) 

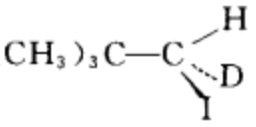
(vii) 

(viii) 

(ix) 

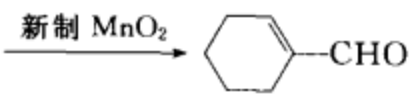
(x) 

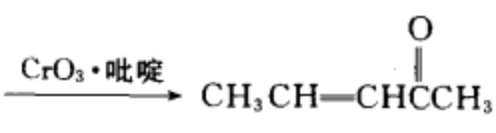
(xi) 

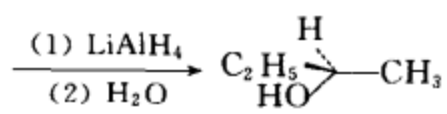
(xii) 

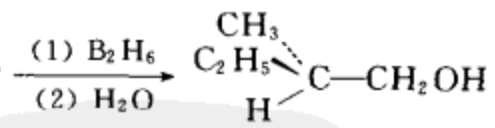
[考核内容] 醇、醚的化学性质。

习题 10-48 选择适当的原料，完成下列反应：

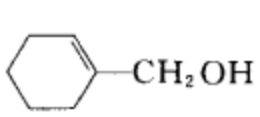
(i) ? 

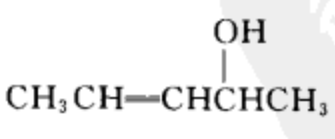
(ii) ? 

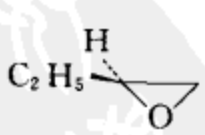
(iii) ? 

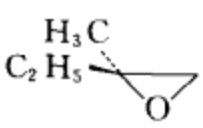
(iv) ? 

[答案]

(i) 

(ii) 

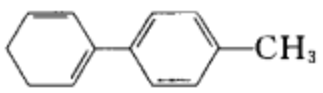
(iii) 

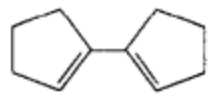
(iv) 

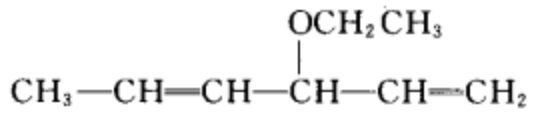
[考核内容] (1) 不饱和醇的氧化；(2) 1,2-环氧化合物的开环反应。

习题 10-49 用对溴甲苯、环戊烷和不超过四个碳原子的有机化合物及必要的无机试剂合成下

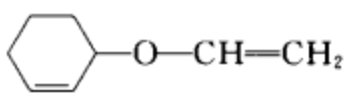
列化合物。

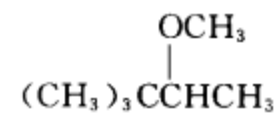
(i) 

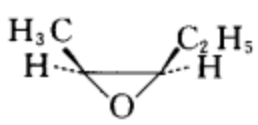
(ii) 

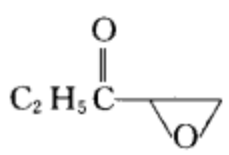
(iii) 

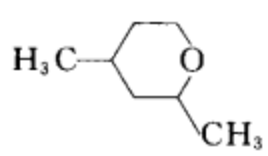
(iv) 

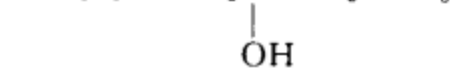
(v) 

(vi) 

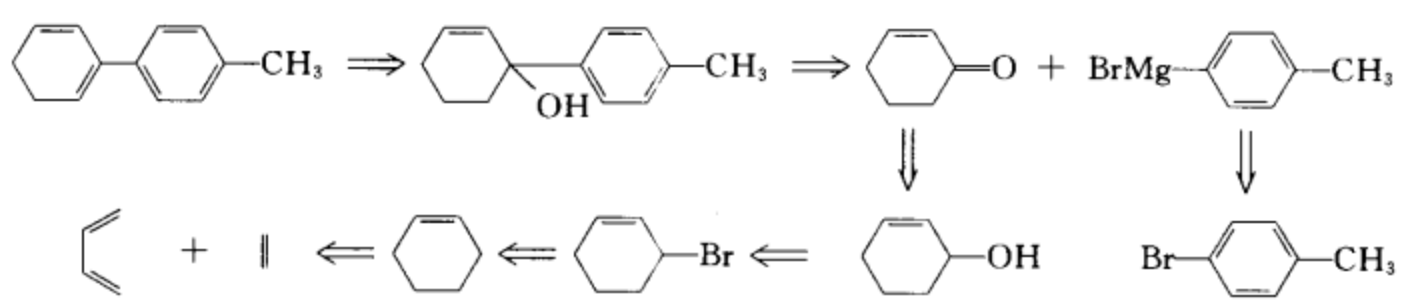
(vii) 

(viii) 

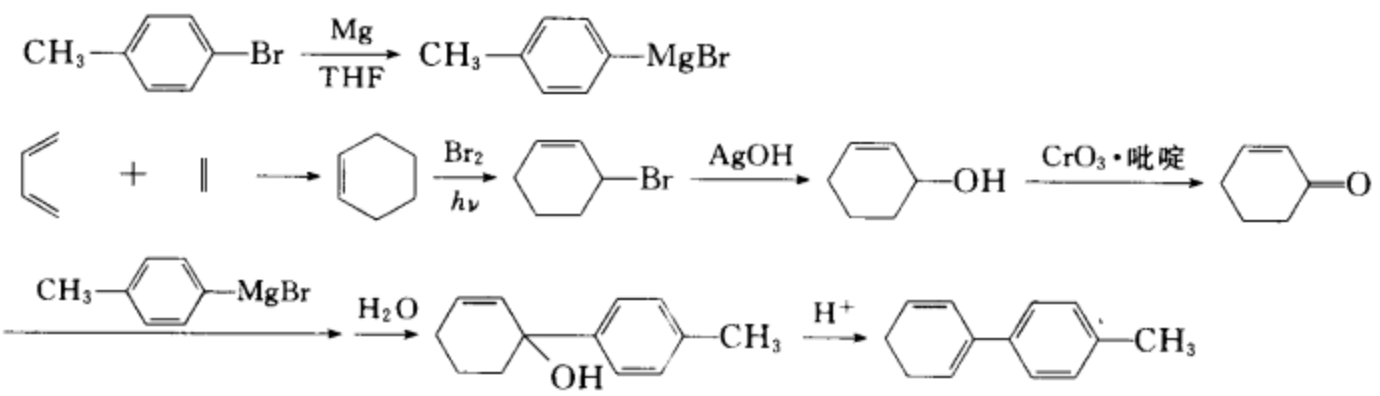
(ix) 

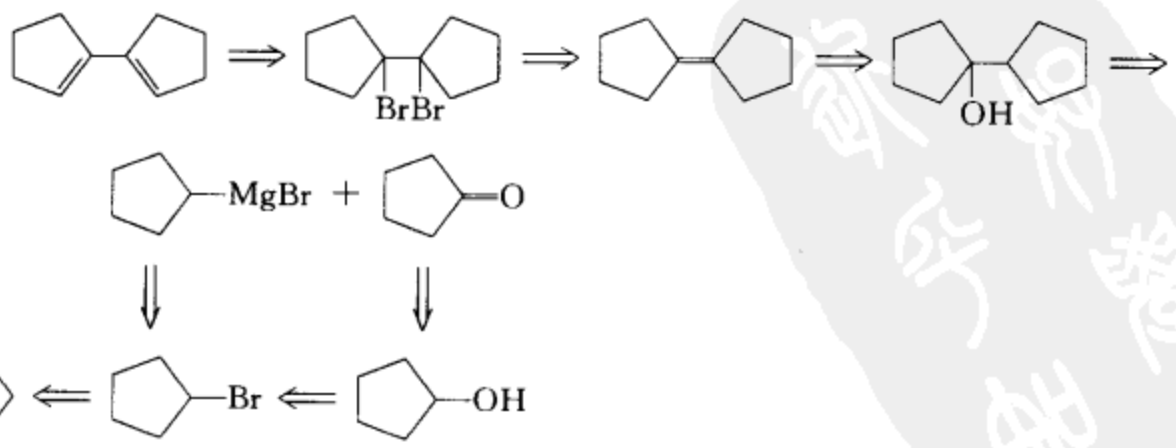
(x) 

[答案] (i) 逆合成分析：

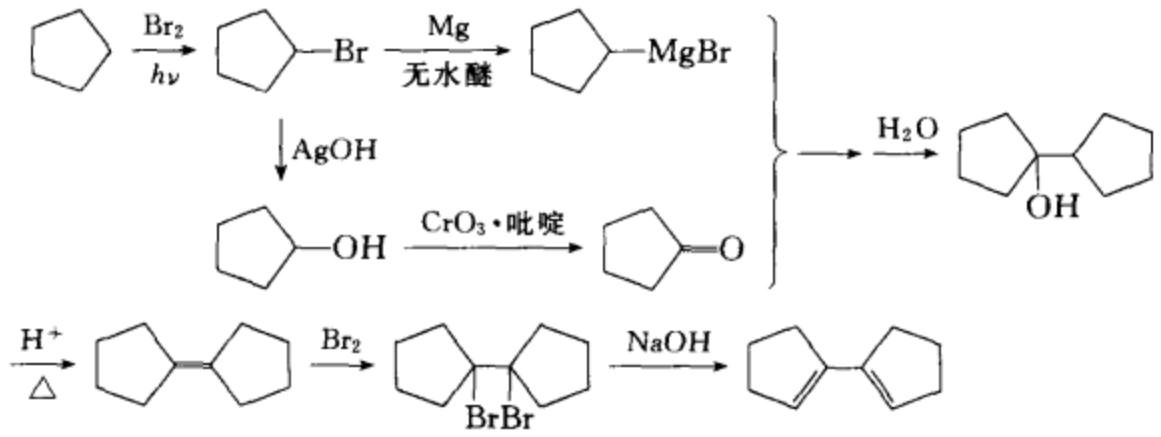


合成路线：

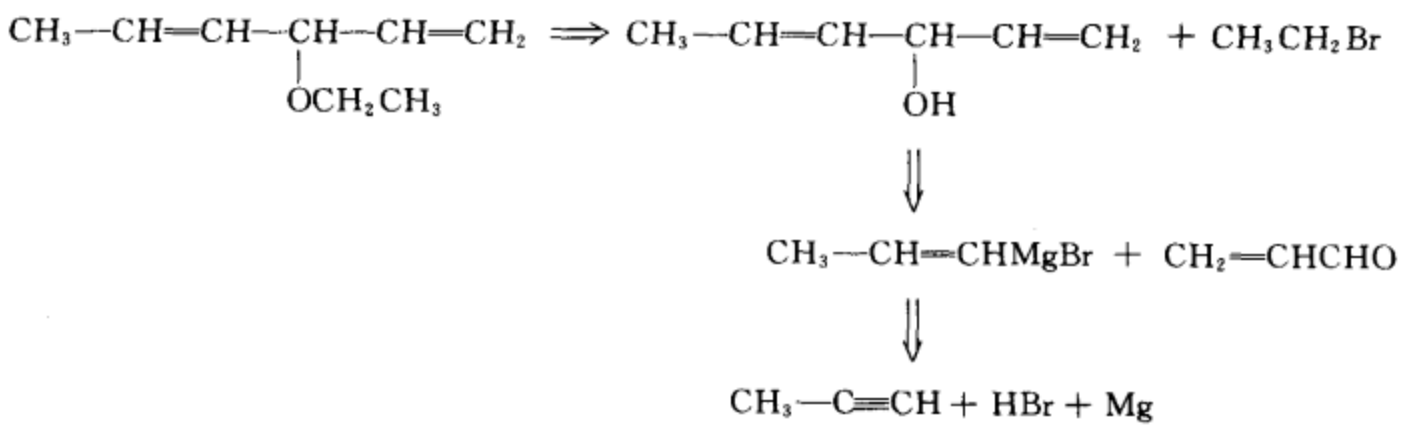


(ii) 

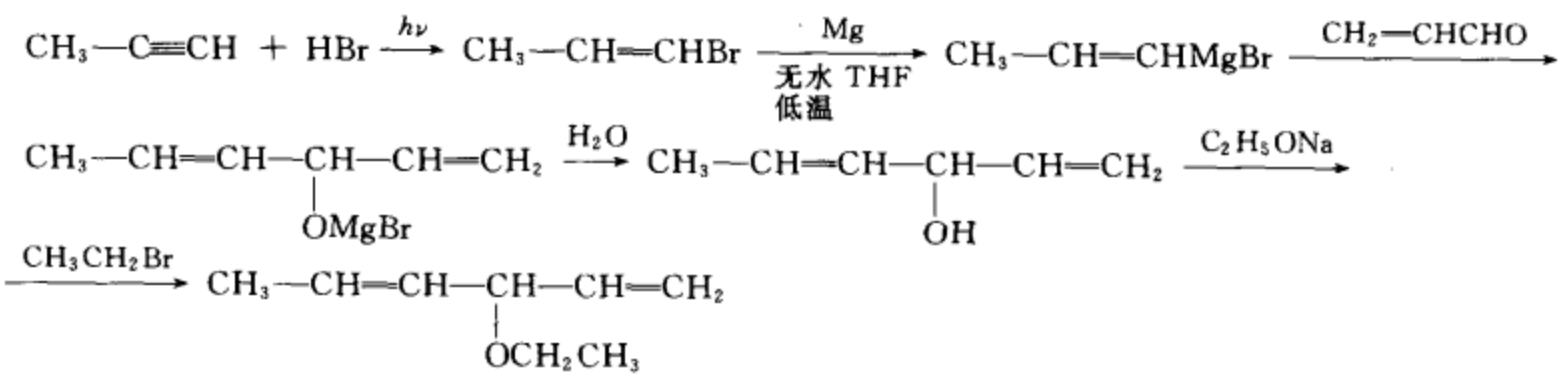
合成路线：



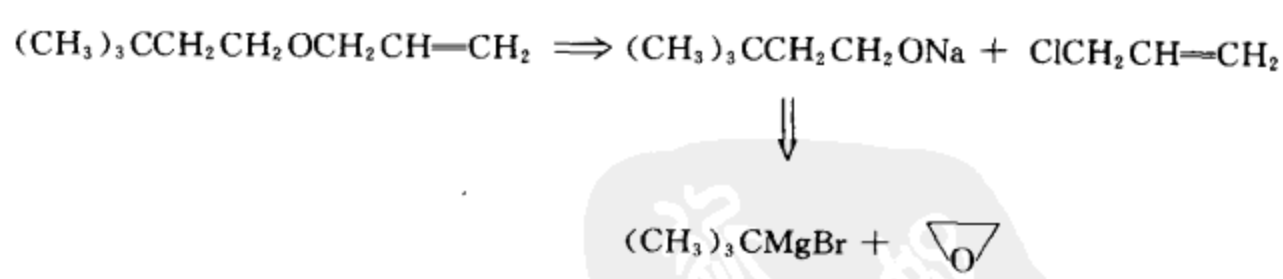
(iii) 逆合成分析



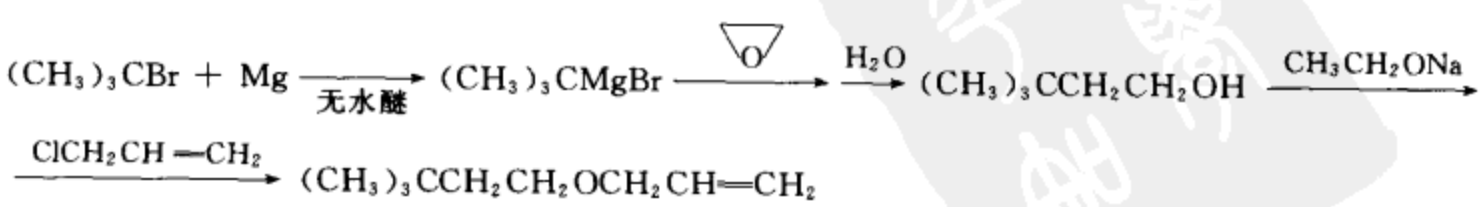
合成路线：



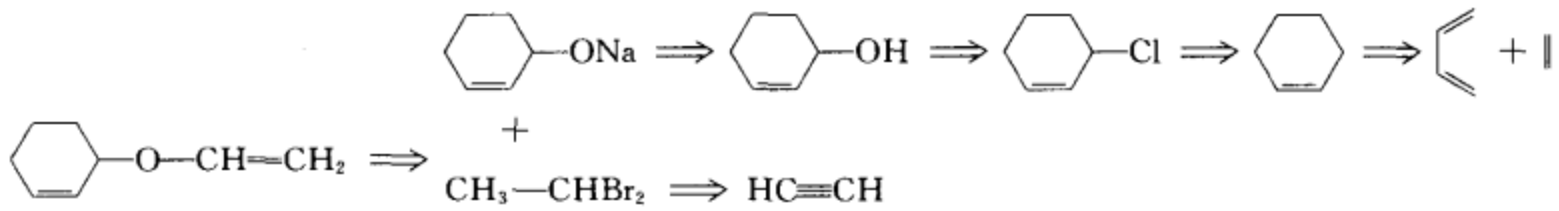
(iv) 逆合成分析



合成路线：

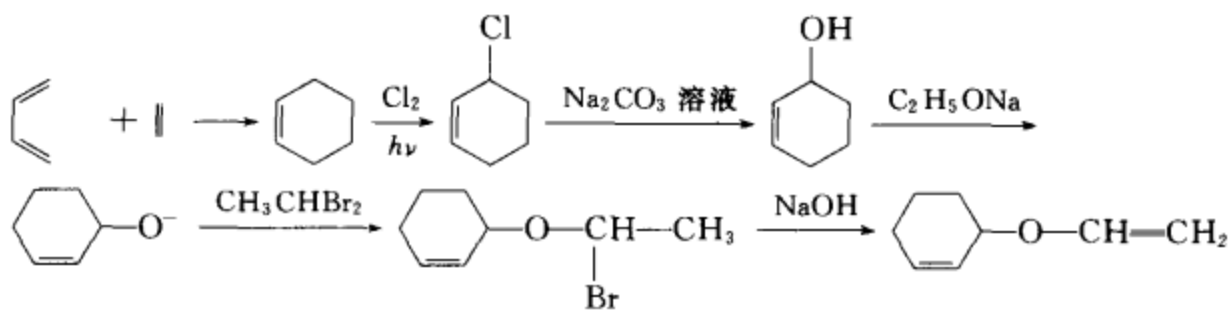


(v) 逆合成分析



合成路线：

$$HC{\equiv}CH + 2HBr \longrightarrow CH_3CHBr_2$$



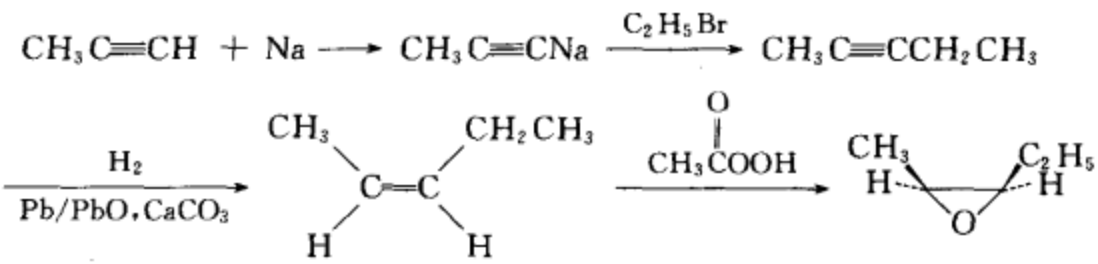
说明：在成醚一步不能用 ，因为 $BrCH{=}CH_2$ 不能发生 S_N2 反应，也不容易形成 $^+CH{=}CH_2$。

(vi) 逆合成分析

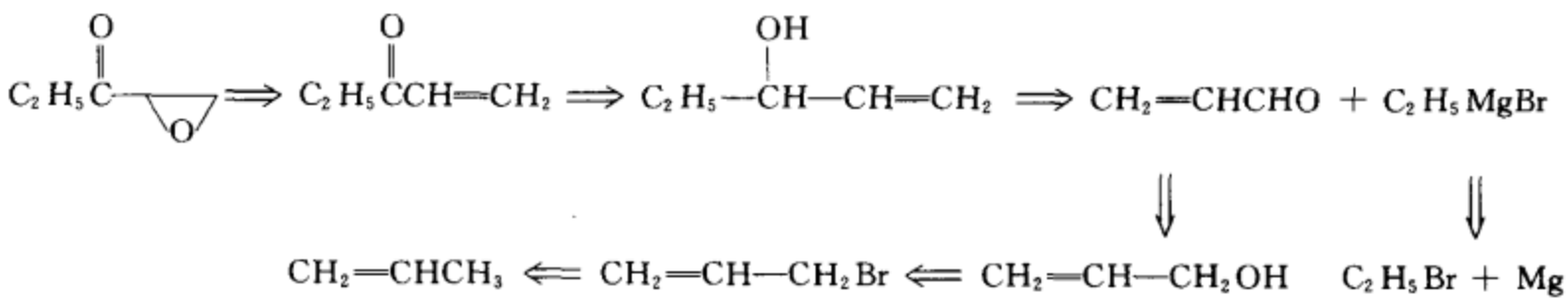
合成路线：

(vii) 逆合成分析

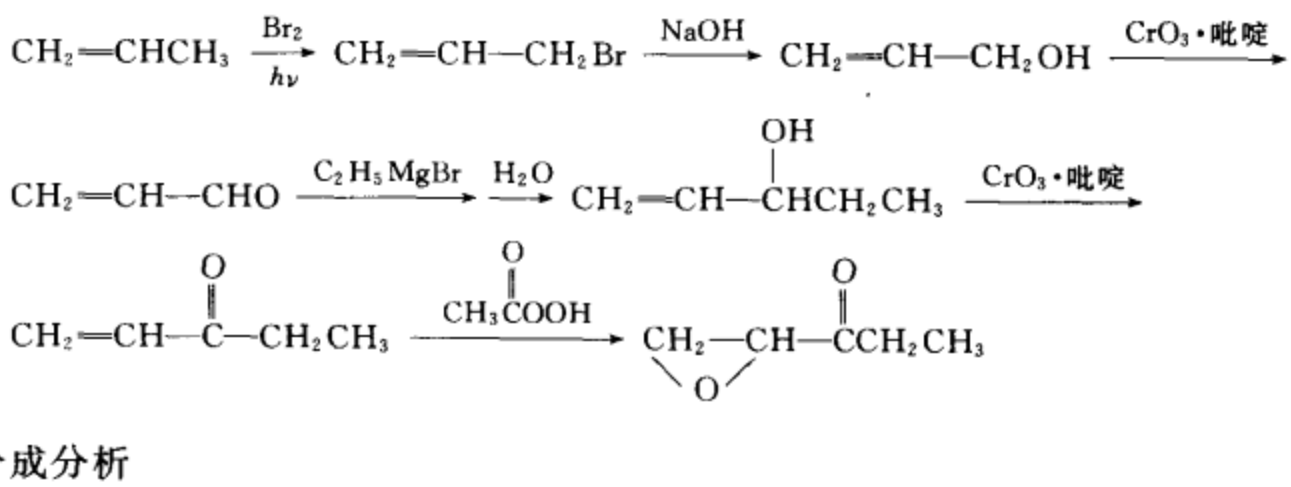
合成路线：



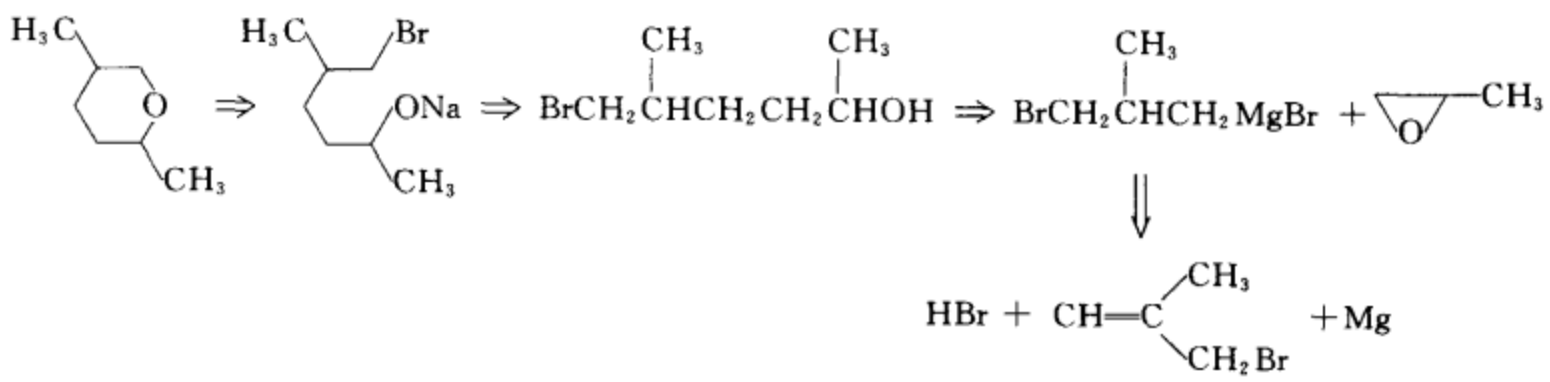
(viii) 逆合成分析



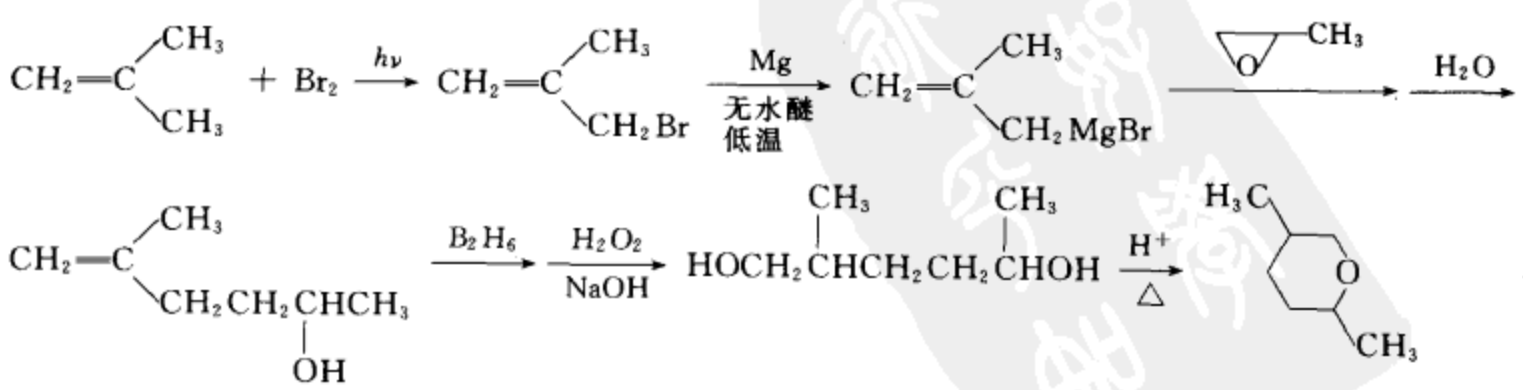
合成路线



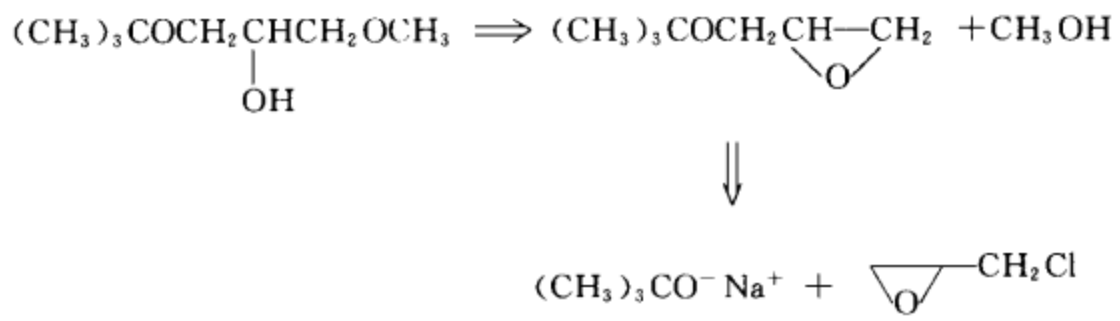
(ix) 逆合成分析



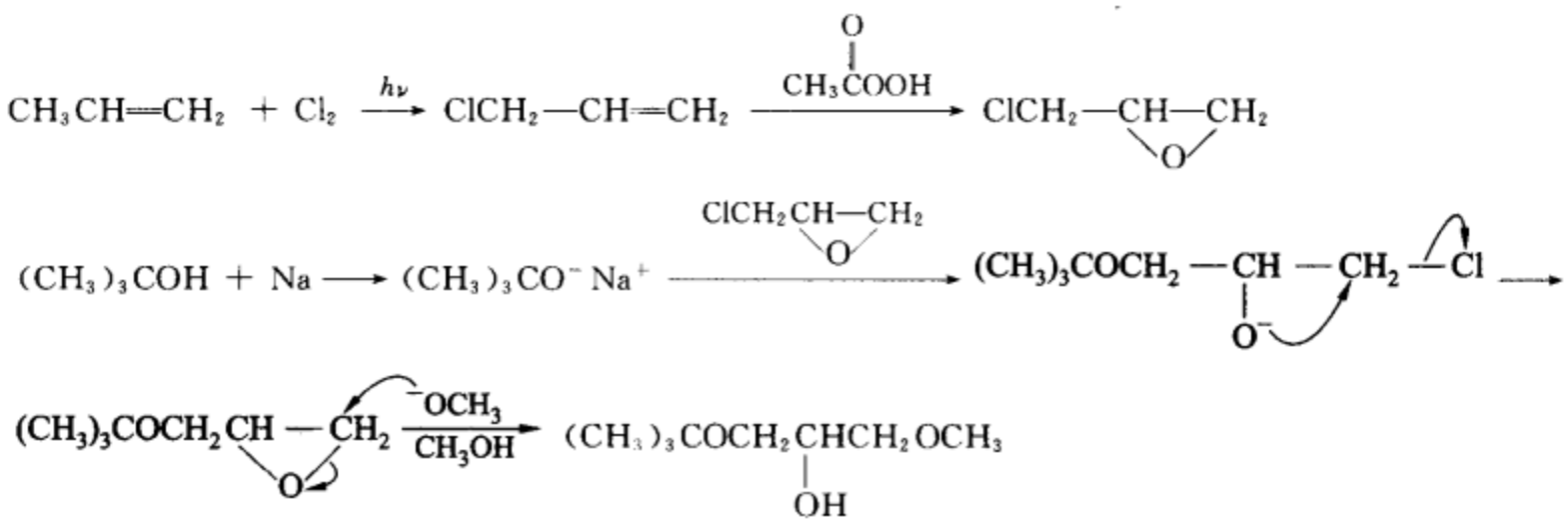
合成路线



(x) 逆合成分析

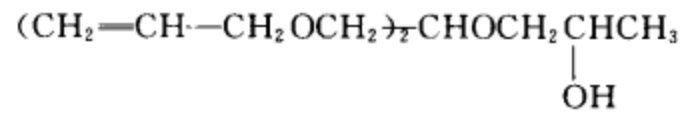


合成设计：

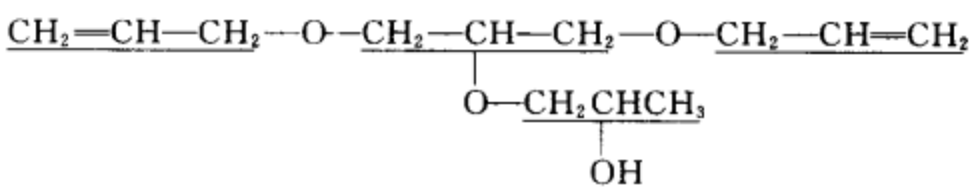


[考核内容] (1) 逆向推理能力和合成设计能力；(2) 官能团转换和碳架组建的方法；(3) 醇和醚的合成及在有机合成中的应用。

习题 10-50　请用丙烯为有机原料，选用合适的无机试剂合成：

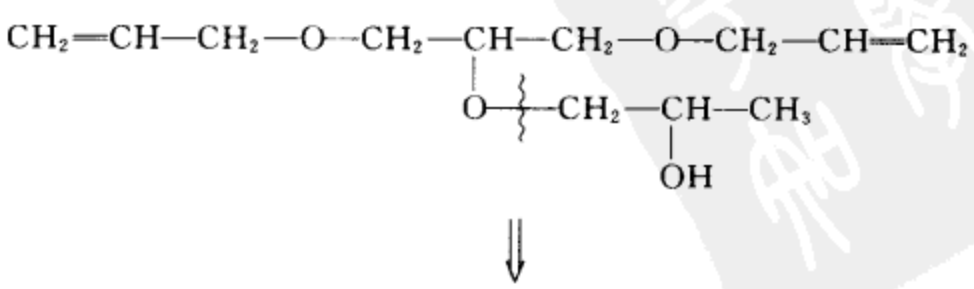


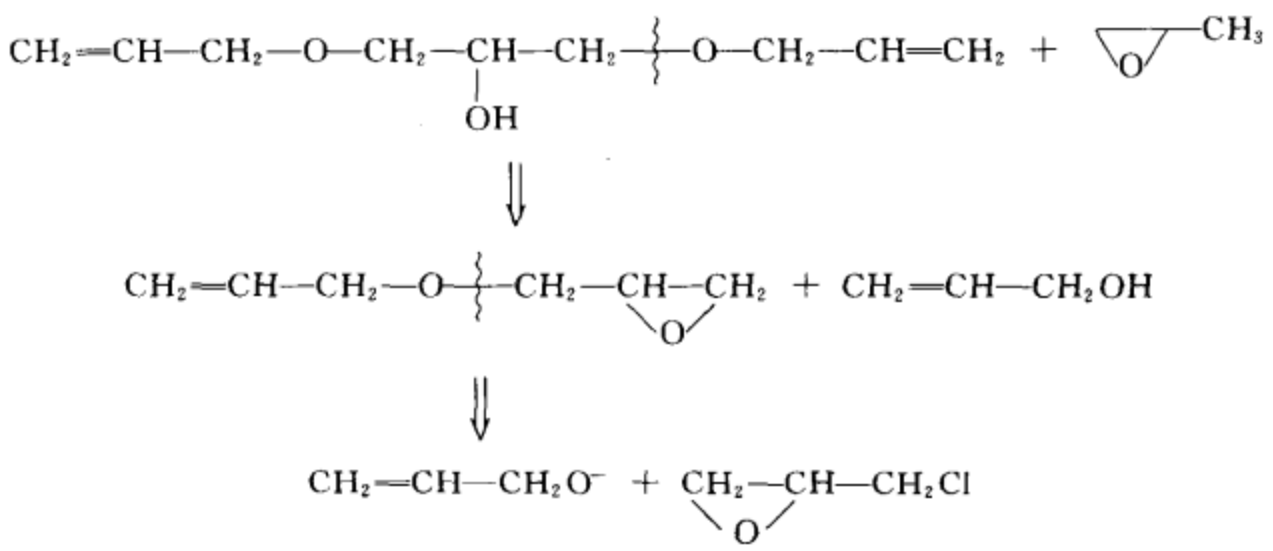
[答案] 分析：将目标化合物完全展开可以清楚看出它是由四个丙烯单位通过氧原子连接起来的。



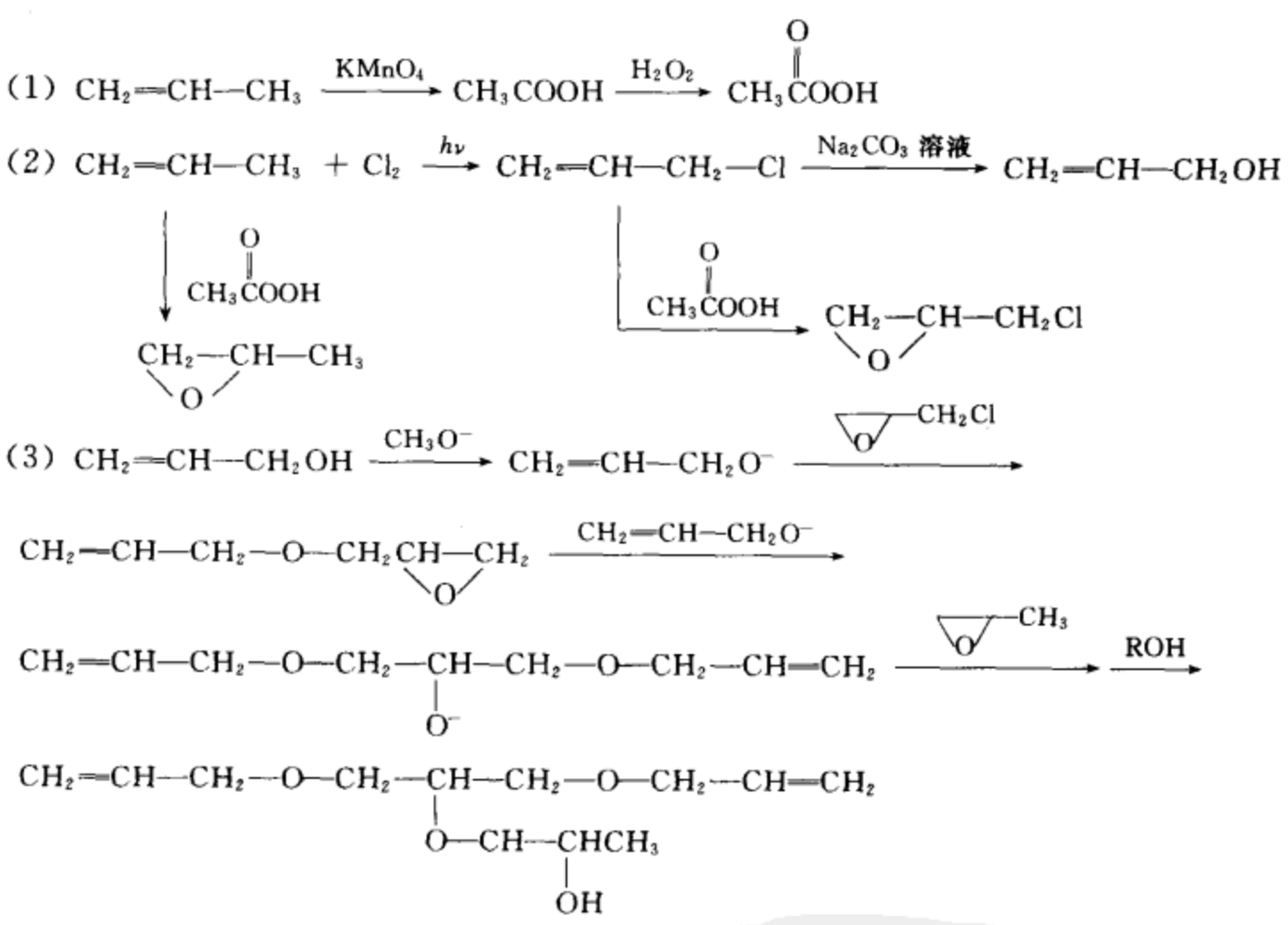
其中两个丙烯单位只有一个末端碳与氧原子相连，而另两个丙烯单位 1,2-碳原子均与氧相连，由此可以推想：目标化合物可以通过 Williamson 反应和 1,2-环氧化合物的开环反应来合成。

逆合成分析：





合成路线：

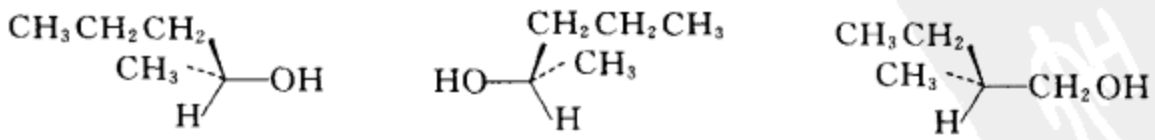


[考核内容]　(1) 分析目标化合物的基本结构组成；(2) 多元醚的合成设计。

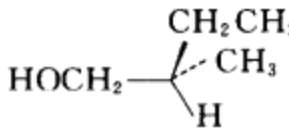
习题 10-51　(i) 写出分子式为 $C_5H_{12}O$ 的所有手性醇的结构式和中文名称。

(ii) 写出其中(*R*)-手性醇和 HBr 发生取代反应的反应方程式。并阐明反应过程中的立体化学问题。

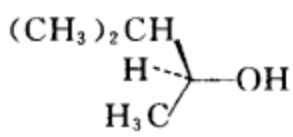
[答案]　(i) 符合要求的手性醇有：



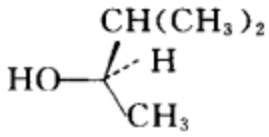
(*R*)-2-戊醇　　(*S*)-2-戊醇　　(*R*)-2-甲基-1-丁醇



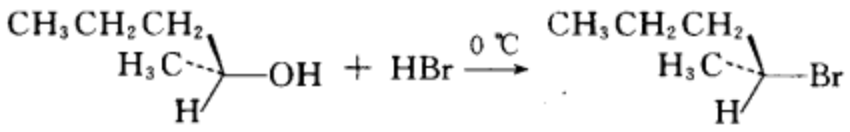
(S)-2-甲基-1-丁醇



(S)-3-甲基-2-丁醇

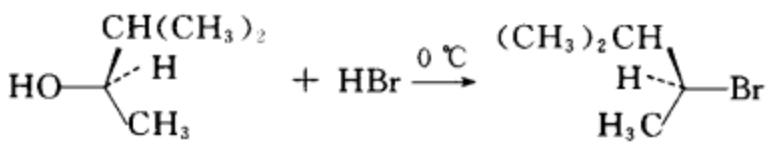


(R)-3-甲基-2-丁醇

(ii) 

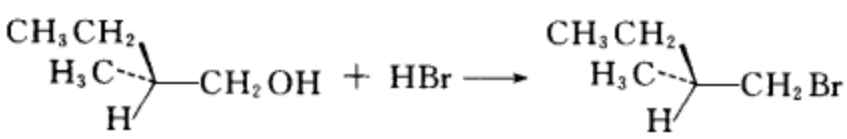
(±)

因为反应物是二级醇，反应按 S_N1 机理进行，中间产生碳正离子，Br^- 可以从碳正离子两侧进攻，且概率相等，所以产物为外消旋体。



(±)

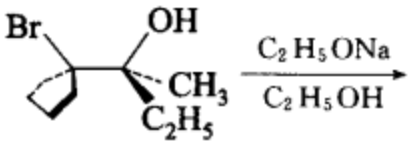
反应中的立体化学问题与上例相同。

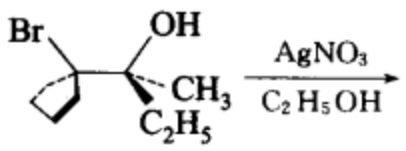


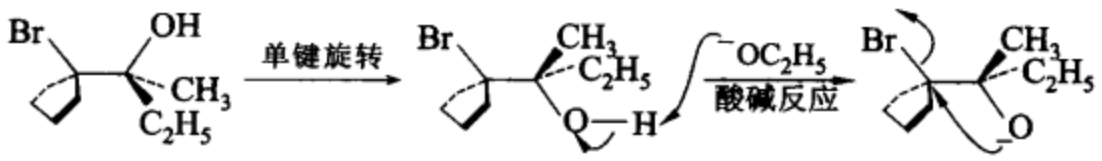
反应物是一级醇，反应按 S_N2 机理进行，但由于中心碳原子不是手性碳，反应物中的手性碳在反应中四根键均未断裂，所以产物的构型保持不变。

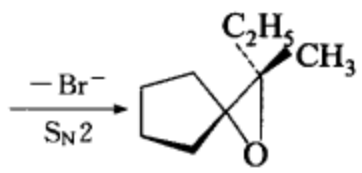
[考核内容] (1) 同分异构体、手性醇、*R*、*S* 构型、S_N1 机理和 S_N2 机理等。(2) 反应物结构和反应机理的关系；(3) 反应中的立体化学问题。

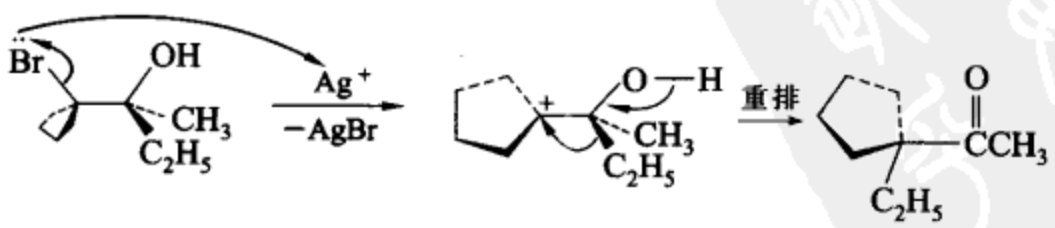
习题 10-52　完成反应式，并为反应提供可能的、合理的、分步的反应机理。

(i) 

(ii) 

[答案] (i) 



(ii) 

[考核内容] (1) 酸碱反应；(2) 分子内 S_N2 反应；(3) 卤化银的沉淀反应；(4) 频哪醇重排反应。

习题 10-53　(i) 写出分子式为 $C_4H_{10}O$ 的所有同分异构体。

(ii) 写出这些同分异构体的中、英文名称。

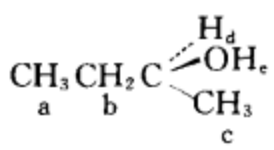
(iii) 指出在^{1}H NMR 中，每个化合物有几组峰及每组峰的裂分情况。

[答案] 有 8 个同分异构体。

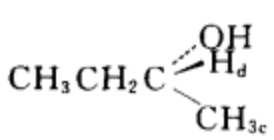
(1) $\underset{a}{CH_3}\underset{b}{CH_2}\underset{c}{CH_2}\underset{d}{CH_2}\underset{e}{OH}$　　正丁醇　　*n*-butanol

5 组峰：H_a(3H，三重峰) H_b(2H，十二重峰) H_c(2H，九重峰) H_d(2H，三重峰) H_e(1H，宽单峰)

(注：没有考虑活泼氢的偶合裂分)

(2)  　　(*S*)-二级丁醇　　(*S*)-2-butanol

6 组峰：H_a(3H，四重峰)　H_{b_1}(1H，十六重峰)　H_{b_2}(1H，十六重峰)　H_c(3H，二重峰)　H_d(1H，十二重峰)　H_e(1H，宽单峰)

(3)  　　(*R*)-二级丁醇　(*R*)-2-buxanol　^{1}H NMR 与(2)类同。

(4) $\underset{a}{(CH_3)_3}\underset{b}{COH}$　　2-甲基-2-丙醇　　2-methyl-2-propanol

2 组峰：H_a(9H，单峰)，　H_b(1H，单峰)

(5) $\underset{a}{(CH_3)_2}\underset{b}{CH}\underset{c}{CH_2}\underset{d}{OH}$　　2-甲基-1-丙醇　　2-methyl-1-propanol

4 组峰：H_a(6H，一重峰)　H_b(1H，二十一重峰)　H_c(2H，二重峰)　H_d(1H，宽单峰)

(6) $\underset{a}{CH_3}\underset{b}{CH_2}\underset{c}{CH_2}\underset{d}{OCH_3}$　　甲基丙基醚　　methylpropylether

4 组峰：H_a(3H，三重峰)，H_b(2H，十二重峰)，H_c(2H，三重峰)，H_d(3H，单峰)

(7) $\underset{a}{(CH_3)_2}\underset{b}{CH}\underset{c}{OCH_3}$　　甲基异丙基醚　　isopropyl methyl ether

3 组峰：H_a(6H，二重峰)，H_b(1H，七重峰)，H_c(3H，单峰)

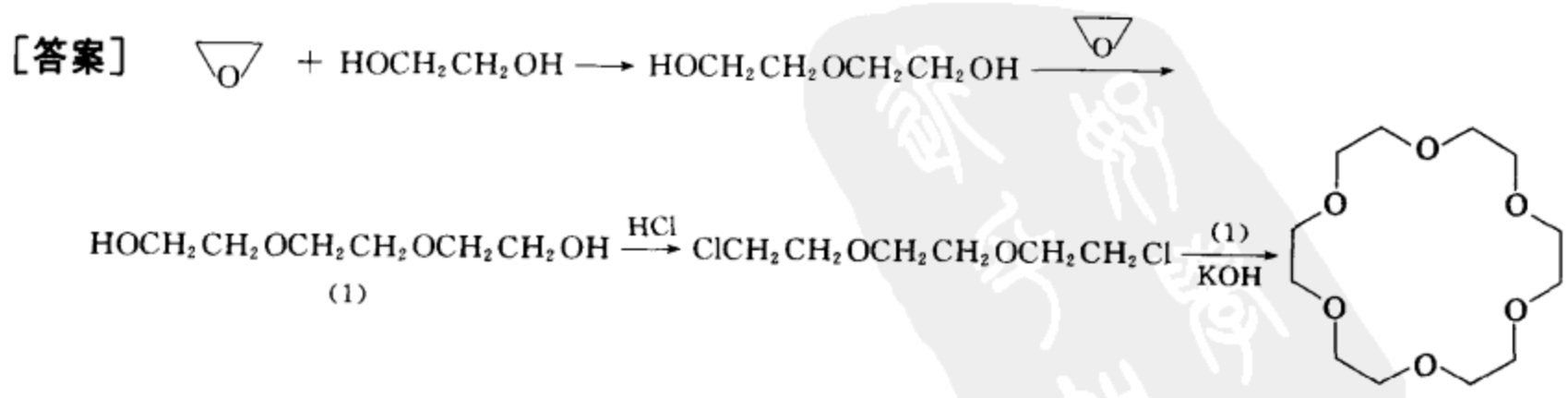
(8) $\underset{a}{CH_3}\underset{b}{CH_2}O\underset{b}{CH_2}\underset{a}{CH_3}$　　乙醚

2 组峰：H_a(6H，三重峰)，H_b(4H，四重峰)

[考核内容] (1) 同分异构体；(2) 有机化合物的中、英文命名；(3) ^{1}H NMR 谱的偶合裂分。

习题 10-54　请用简单化合物为起始原料，设计合成 18-冠-6。

[答案]



[考核内容] 冠醚的合成。

习题 10-55　(i) 请根据下列信息推测 A 的结构简式。

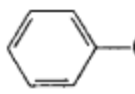
$$(R)\text{-}2\text{-丁醇} \xleftarrow[H_2O]{LiAlH_4} A(C_4H_8O) \xrightarrow[H_2O]{B_2H_6} \text{正丁醇}$$

A 与溴的四氯化碳溶液不发生褪色反应；

A 与金属钠不发生反应；

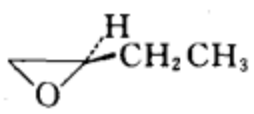
A 的^{1}H NMR 有 6 组峰。

(ii) 写出 A 与① HCN　② CH_3OH, H^+　③ CH_3CH_2MgBr，然后 H_2O

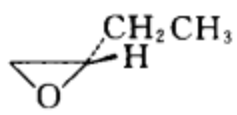
④  反应的反应方程式。

[答案] (i) 分析思路：

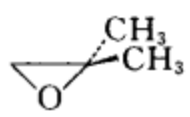
(1) 根据 A 的分子式可求出 A 的不饱和度为 1。(2) A 与溴的四氯化碳溶液不发生褪色反应，所以 A 不是烯。(3) A 不与金属钠反应，所以 A 不是醇。(4) A 的^{1}H NMR 有 6 组峰，则 A 不可能是醛、酮。综合上述分析及 A 能与 B_2H_6 和 $LiAlH_4$ 反应生成醇，可推测 A 是一个环氧化合物。符合分子式 C_4H_8O 的 1,2-环氧化合物有下列几种结构：



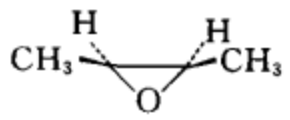
(Ⅰ)



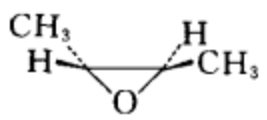
(Ⅱ)=A



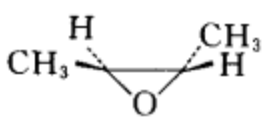
(Ⅲ)



(Ⅳ)

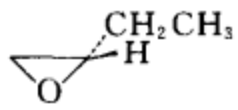


(Ⅴ)

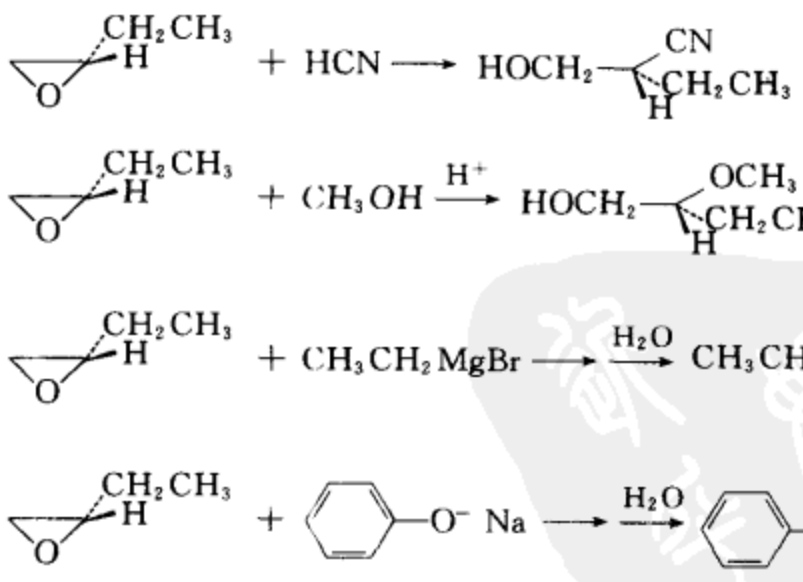


(Ⅵ)

但符合^{1}H NMR 数据的只有(Ⅰ)和(Ⅱ)。其中只有(Ⅱ)与 $LiAlH_4$，然后 H_2O 反应能生成 (*R*)-2-丁醇。

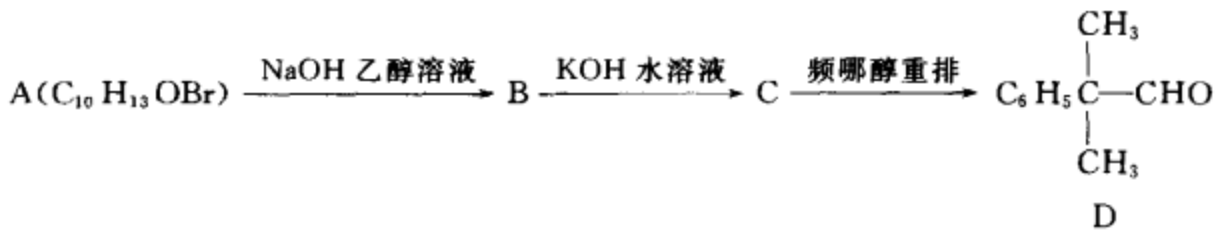
结论：A 的结构式是 

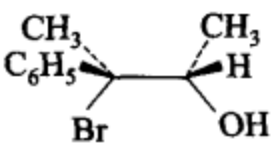
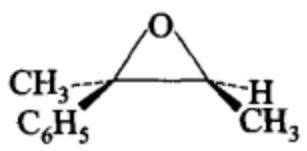
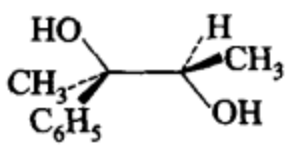
(ii) A 的四个反应方程式如下：



[考核内容] (1) 分析和推理能力；(2) 对化合物^{1}H NMR 谱的吸收峰的分析；(3) 同分异构体的概念；(4) 1,2-环氧化合物的酸性开环、碱性开环、开环反应的区域选择性和立体选择性。

习题 10-56　请根据下列信息推测 A,B,C 的结构简式：



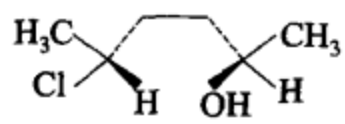
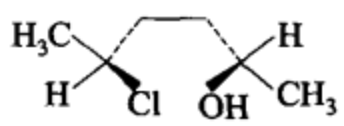
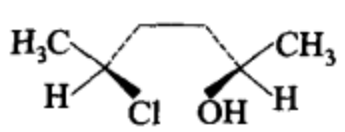
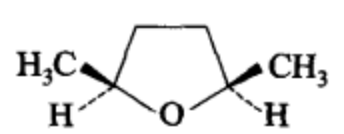
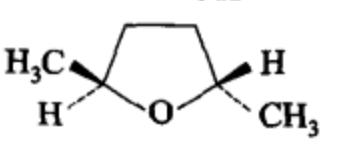
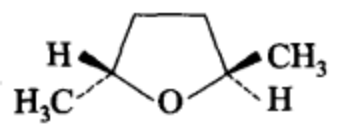
[答案] (A)  (B)  (C) 

本题还可以写出其它答案，请读者思考。

[考核内容] (1) 逆向分析和推理能力；(2) 酸碱反应、分子内的 S_N2 反应、环氧化合物的开环反应和频哪醇重排反应。

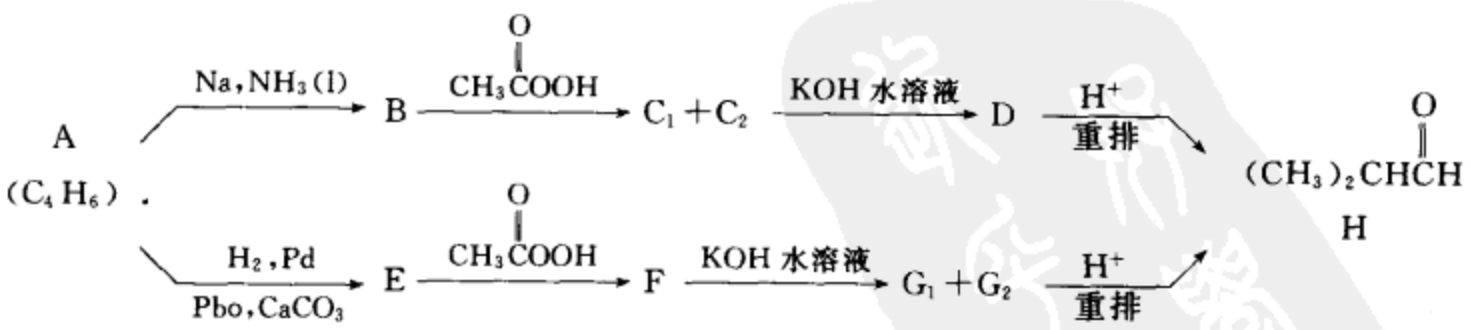
习题 10-57 化合物 A，B，C，D 均是分子式为 $C_6H_{13}OCl$ 的直链有机化合物，且互为旋光异构体。它们的 ^1H NMR 均有 9 组峰，各组峰的氢原子数之比为 3∶3∶1∶1∶1∶1∶1∶1∶1。其中有一宽峰在重水交换下消失。将 A，B，C，D 分别在氢氧化钾的乙醇溶液中反应，A、B 得到相同的产物 E，无光活性。C 得到产物 F，有光活性，D 得到产物 G，也有光活性。E，F，G 均为分子式为 $C_6H_{12}O$ 的五元环状化合物。请写出 A，B，C，D，E，F，G 的结构式和相应的反应方程式。

[答案] (反应方程式略)

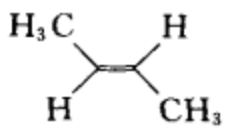
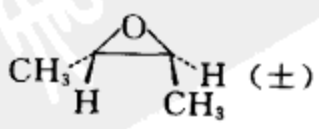
(A) 
(B) 
(C) 
(D) 
(E) 
(F) 
(G) 

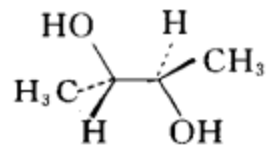
[考核内容] (1) 手性碳和旋光异构体；(2) 化合物在 ^1H NMR 谱中的峰数分析；(3) 分子内的 S_N2 反应和 S_N2 反应的立体化学特点。

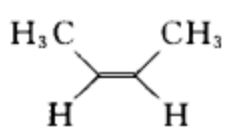
习题 10-58 请根据下列信息推测 A，B，C_1，C_2，D，E，F，G_1 和 G_2 的结构式：

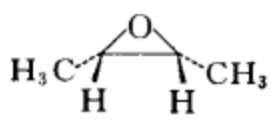


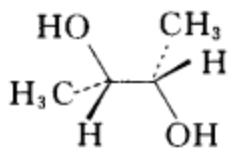
C_1，C_2；G_1，G_2 是两对对映体；D，F 均是内消旋体。

[答案] (A) $CH_3C{\equiv}CCH_3$　(B)  　(C_1 和 C_2)  (±)

D 

E 

F 

G_1 和 G_2  (±)

[考核内容] (1) 正向推理和逆向推理相结合的能力;(2) 对映体、外消旋体、内消旋体的概念;(3) 炔烃的还原、烯烃的环氧化、环氧化合物的开环和频哪醇重排。

第11章　苯和芳香烃　芳香亲电取代反应

习题 11-1　在历史上苯有哪几种有代表性的表达式？现在表达苯的方式有哪几种？

[答案]　自 1825 年英国物理学家和化学家 Farady M 首次从照明气中分离出苯后，科学家提出了各种有关苯结构式的假设：其中比较有代表性的苯的结构式有：



Kekulé 式
Kekulé(凯库勒)
1865 年提出



双环结构式
Dewar(杜瓦)
1866—1867 年提出



棱形结构式
Ladenburg(拉敦保格)
1869 年提出



向心结构式
Armstrong(阿姆斯特朗)
Baeyer(拜耳)1887—1888 年提出



对位键结构式
Claus(克劳斯)
1888 年提出



余价结构式
Thiele(悌勒)
1899 年提出

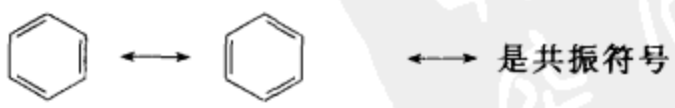
以上六种表达式，除 Kekulé 式外，其余五种现已不再使用。现在已知 Dewar 苯是一个十分活泼的环烯烃，即二环[2.2.0]-2,5-己二烯。棱形结构式也称为棱晶烷，性质也十分活泼。它们都是苯的价键异构体，不能代表苯的结构。

现在苯的表达式有：(1) 价键式(即 Kekulé 式)  ，(2) 分子轨道理论提出的离域式  ，(3) 共振式  ，(4) 自旋偶合价键理论的表达式  。

[考核内容]　苯的各种表达方式。

习题 11-2　共振论和自旋偶合价键理论对苯的表达有什么本质上的区别？

[答案]　共振论认为苯是客观存在的，但目前尚不能用一个经典的价键结构式来表达。苯的实际结构介于 Kekulé 结构Ⅰ和 Kekulé 结构Ⅱ之间，因此用这两个结构的共振来表达。而 Kekulé 结构(Ⅰ)和 Kekulé 结构(Ⅱ)实际上是不存在的。



(Ⅰ)　(Ⅱ)

自旋偶合价键理论认为：两种定域的 Kekulé 结构是一对“电子互变异构体”，电子互变异构体代表化合物分子的微观结构，不可析离。从微观角度看，化合物可以是多结构的，即一种化合物可能有几种微观结构。我们通常说的分子结构是分子的宏观结构，一种化合物分子

只能有一种宏观结构，因此，宏观结构是多种微观结构混合的平衡结构。苯实际上是两种微观结构(Kekulé 结构)混合的平衡结构。按电子自旋价键理论，苯可以用下面的式子来表示：



符号 ⇠⇢ 表示一个化合物分子的两个电子分布不同的微观结构之间的互变，既不同于 ⇌，也不同于 ⟷ 。

[考核内容] (1) 共振论的含义及对苯的表达；(2) 自旋偶合价键理论的含义及对苯的表达。

习题 11-3　苯的芳香性体现在哪些方面？

[答案] 体现在以下几个方面：

(1) 从结构上看，苯具有平面的环状结构，键长完全平均化。

(2) 具有很高的 C/H 比值，即碳氢比为 1。

(3) 苯具有特殊的稳定性：环己烯的氢化热 $\Delta H = 119.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，1,3-环己二烯的氢化热 $\Delta H = 232\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$（由于其共轭双键增加了其稳定性）。而苯的氢化热 $\Delta H = 208.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。1,3-环己二烯失去两个氢变成苯时，不但不吸热，反而放出少量的热量。这说明：苯比相应的环己三烯要稳定得多(环己三烯实际上并不存在)。

(4) 从性质上看，苯难于氧化和加成，而易于发生亲电取代反应。

(5) 从光谱特征看，苯环上的氢处于核磁共振的低场。

上述特点说明了苯具有典型的芳香特征。

[考核内容] (1) 芳香性的概念；(2) 苯芳香性的分析

习题 11-4　什么是共振能？苯的共振能是多少？

[答案] 共振论认为苯共振于两个 Kekulé 结构(Ⅰ)和(Ⅱ)之间。



(Ⅰ)　　(Ⅱ)

(Ⅰ)与(Ⅱ)是两个能量很低、稳定性等同的极限结构，它们之间的共振引起的稳定作用是很大的，因此杂化体苯的能量比极限结构低得多，共振论将极限结构的能量与杂化体的能量之差称为共振能，计算公式如下：

共振能＝极限结构的能量－杂化体的能量

实际上，苯的共振能也可借助氢化热来估算，苯的极限结构与环己三烯相当，环己三烯实际上是不存在的，它的氢化热用环己烯氢化热的三倍代替，其值是 $3\times119.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 357.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，杂化体苯的氢化热是 $208.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，所以苯的共振能为 $149.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

[考核内容] (1) 共振能的概念；(2) 苯共振能的计算。

习题 11-5　什么是离域能？苯的离域能是多少？

[答案] 分子轨道理论将围绕三个或三个以上原子的分子轨道称为离域分子轨道，由它们形成的化学键称为离域键，电子的离域会使体系的能量降低，降低的能量称为离域能，离域能可

以用下面的公式进行计算：

$$\text{离域能}=\text{离域的 } E_\pi-\text{定域的 } E_\pi$$

苯的 6 个 π 电子如不发生离域，相当于三个乙烯的 E_π，即 $E_\pi=3\times(2\alpha+2\beta)=6\alpha+6\beta$。而实验表明：苯的 E_π 为 $6\alpha+8\beta$。与 6 个 π 电子处在三个孤立的 π 轨道中的能量 $6\alpha+6\beta$ 相比，离域能是 2β，所以苯很稳定。

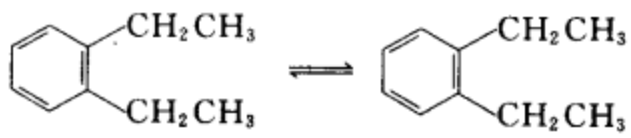
[考核内容] (1)离域的概念；(2) 苯离域能的计算。

习题 11-6 若某邻二取代苯经臭氧化-分解反应后生成下列三种物质。这三种物质的结构和比例如下所示：

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CHO : OHC-CHO : CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 = 2:3:1$$

请推测该邻二取代苯的结构简式。

[答案] 该邻二取代苯的结构简式为：

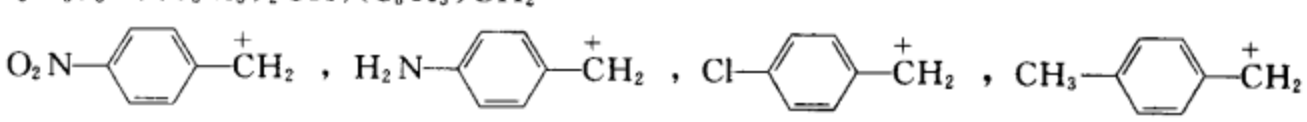


[考核内容] (1) 臭氧化-分解反应；(2) 苯的摆动双键学说。

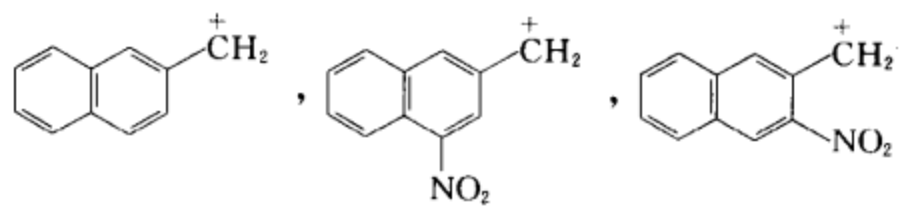
习题 11-7 将下列各组中的碳正离子按稳定性从强到弱的次序排列：

(i) $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}$，$(C_6H_5)_2\overset{+}{C}H$，$(C_6H_5)\overset{+}{C}H_2$

(ii)

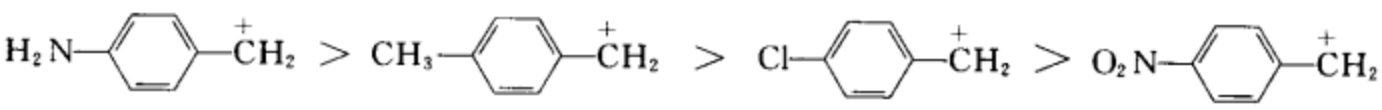


(iii)



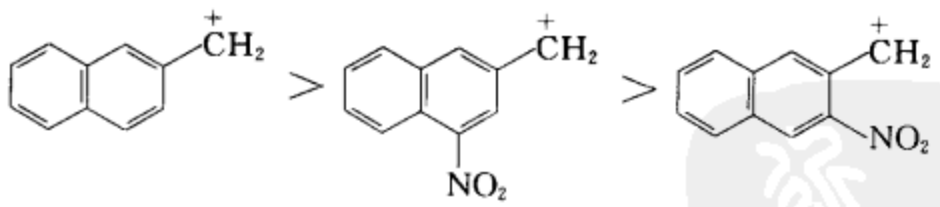
[答案] (i) $(C_6H_5)_3\overset{+}{C}>(C_6H_5)_2\overset{+}{C}H>C_6H_5\overset{+}{C}H_2$　离域体系越大越稳定

(ii)



吸电子基团使碳正离子趋于更不稳定，给电子基团使碳正离子趋于稳定。

(iii)



吸电子基团使碳正离子趋于不稳定，邻位硝基比间位硝基吸电子更强。

[考核内容] 取代基的电子效应对碳正离子稳定性的影响。

习题 11-8 按稳定性从强到弱将下列自由基排序。

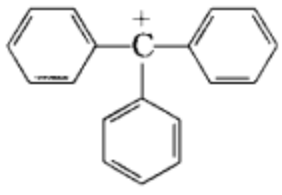
$(C_6H_5)_3\dot{C}$，$C_6H_5\dot{C}H_2$，$CH_3CH_2\dot{C}H_2$，$CH_3\dot{C}H_2$

[答案] $(C_6H_5)_3\dot{C}>C_6H_5\dot{C}H_2>CH_3CH_2\dot{C}H_2>CH_3\dot{C}H_2$

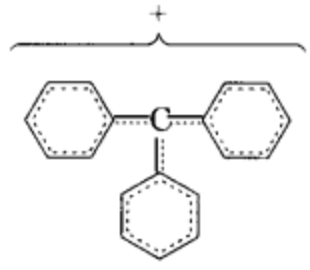
[考核内容] 取代基的电子效应对碳自由基稳定性的影响。

习题 11-9　写出三苯甲基正离子最稳定的极限式和它的离域式。

[答案]



三苯甲基正离子最稳定的极限式
（保持了三个完整的苯环）

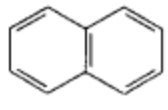


三苯甲基正离子的离域式

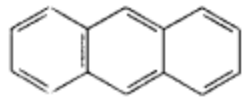
[考核内容]（1）共振极限式的书写和稳定性分析；（2）共轭体系的碳正离子离域式的书写。

习题 11-10　写出萘、菲、蒽最稳定的极限结构式：

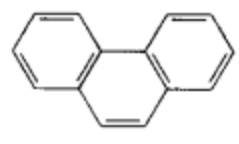
[答案]



萘



蒽



菲

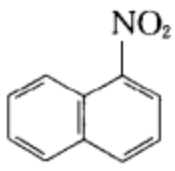
在极限式中，完整苯环结构越多的极限式越稳定。

[考核内容]　稠环体系共振极限式的书写和稳定性分析。

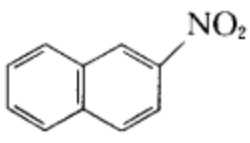
习题 11-11　写出(i) 所有一硝基萘的结构简式和中英文名称，

(ii) 所有一元蒽磺酸的结构简式和中英文名称。

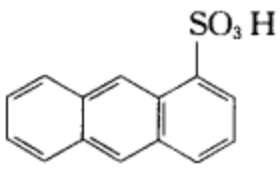
[答案]

(i) 

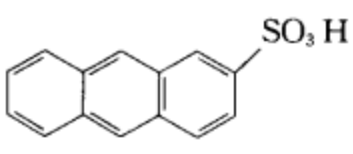
α-硝基萘　α-nitronaphthalene



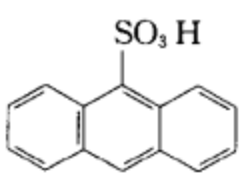
β-硝基萘　β-nitronaphthalene

(ii) 

α-蒽磺酸　anthracene-α-sulfonic acid



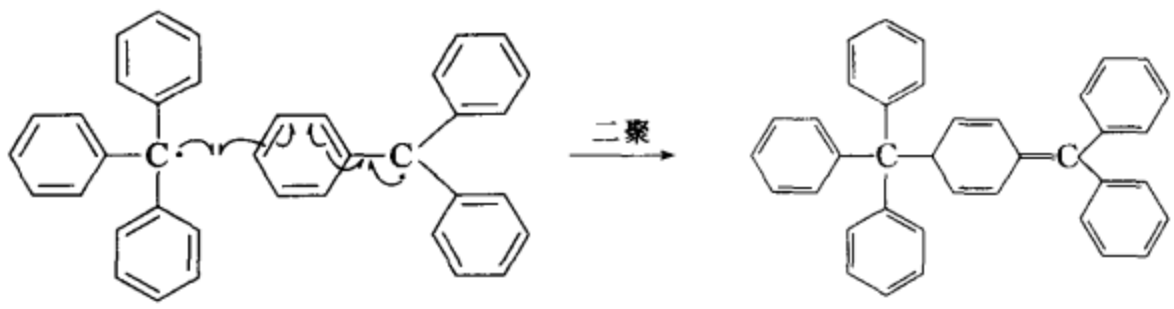
β-蒽磺酸　anthracene-β-sulfonic acid



γ-蒽磺酸　anthracene-γ-sulfonic acid

[考核内容]（1）稠环化合物的命名；（2）稠环化合物的同分异构体。

习题 11-12　写出三苯甲基自由基形成二聚体时电子转移的方向。



三苯甲基自由基　三苯甲基自由基　　三苯甲基自由基的二聚体

[考核内容] (1) 三苯甲基自由基的结构式;(2) 三苯甲基自由基二聚的机理。

习题 11-13　写出下列化合物的结构简式:

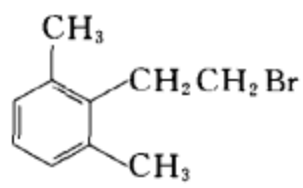
(i) 2-(2-bromoethyl)-1,3-dimethylbenzene

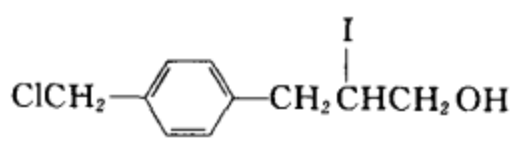
(ii) 3-(4-chloromethylphenyl)-2-iodo-1-propanol

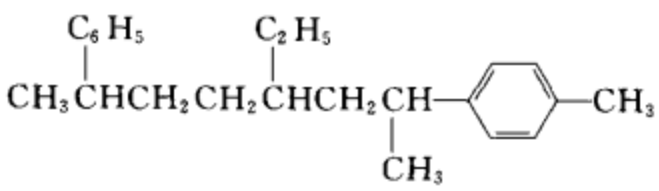
(iii) 4-ethyl-2-(*p*-methylphenyl)-7-phenyloctane

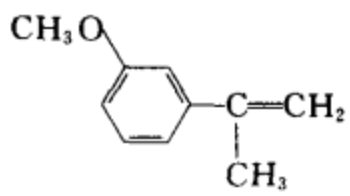
(iv) 1-isopropenyl-3-methoxybenzene

[答案]

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

[考核内容] 芳香化合物的结构和命名。

习题 11-14　请解答以下问题:

(i) 为什么苯乙烯的沸点比乙苯高?

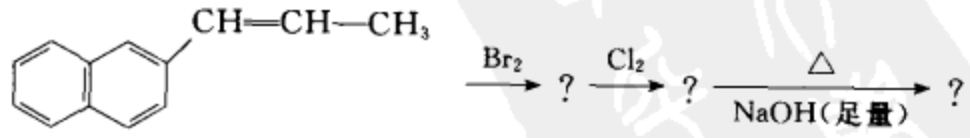
(ii) 为什么苯乙炔的熔点比乙苯高?

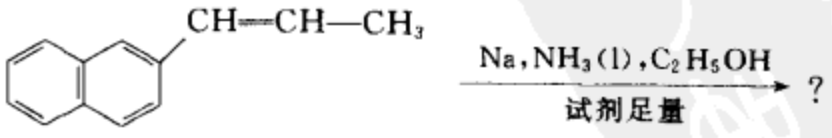
[答案] (i) 因为苯乙烯分子比乙苯分子更易极化,导致分子间作用力比乙苯大,所以沸点也相应升高。

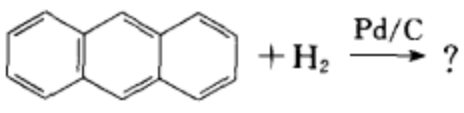
(ii) 因为苯乙炔分子中的乙炔基为线形结构,因此苯乙炔的分子间排列比乙苯更为紧密,导致熔点相应升高。

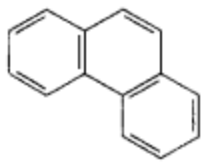
[考核内容] 分子结构对熔点、沸点的影响。

习题 11-15　完成下列反应方程式:

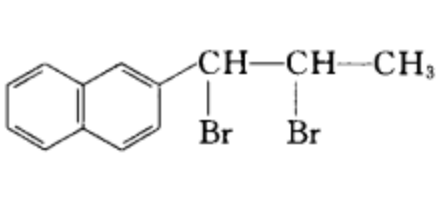
(i) 

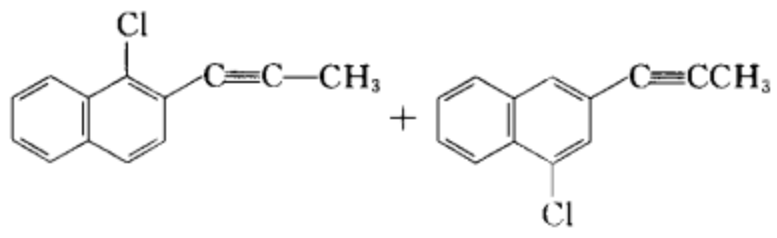
(ii) 

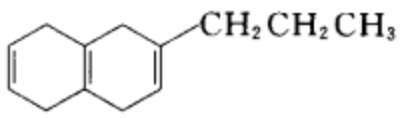
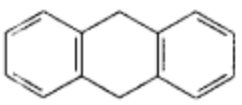
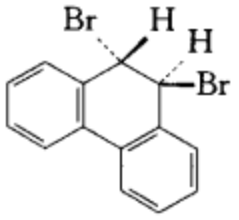
(iii) 

(iv)  $+Br_2 \longrightarrow$

[答案]

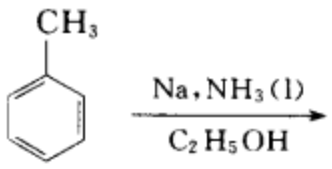
(i) 

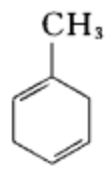


(ii)  　(iii)  　(iv)  　(±)

[考核内容] 萘、蒽、菲的反应。

习题 11-16　完成反应式并写出下列反应的反应机理：

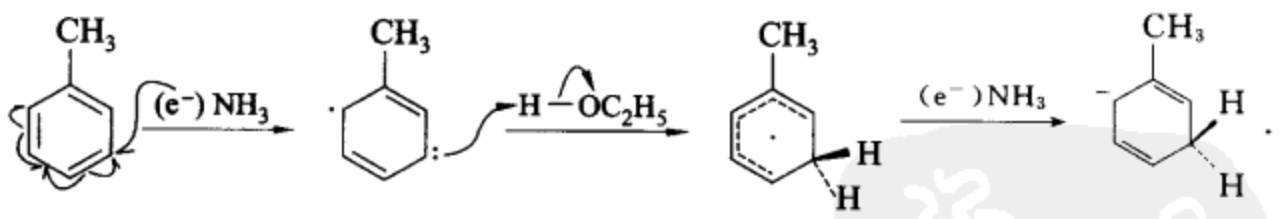


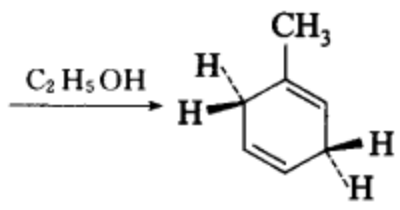
[答案] 产物 

反应机理：

$$Na + NH_3(l) \longrightarrow Na^+ + (e^-)NH_3$$

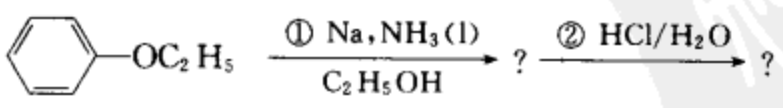
（溶剂化电子）

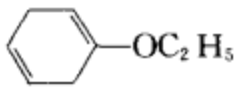
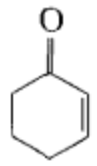




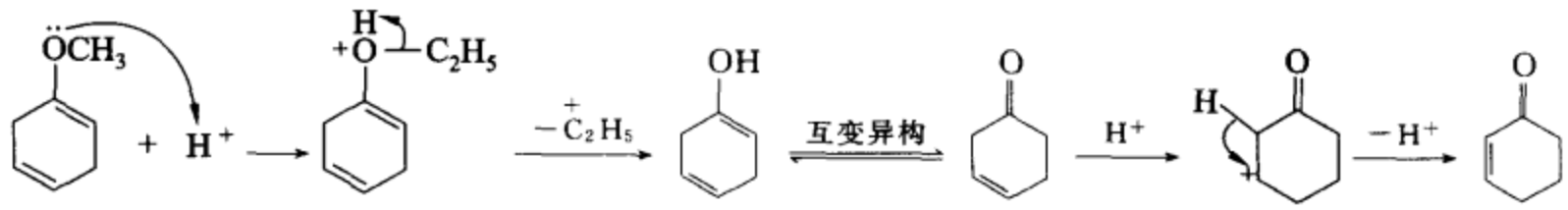
[考核内容] Birch 还原及其反应机理。

习题 11-17　完成下列反应式并写出反应②的反应机理。



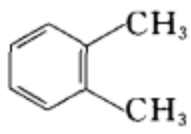
[答案]　产物：①  　② 

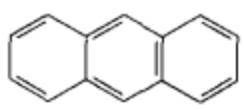
②的反应机理

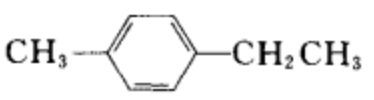


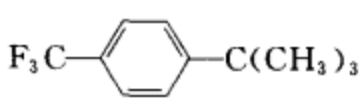
[考核内容]　(1) Birch 还原；(2) 烯醚被氢卤酸分解的反应机理；(3) 由芳香醚转换成脂肪族化合物的方法。

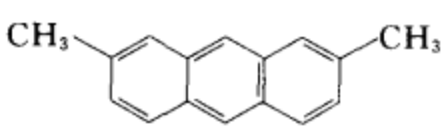
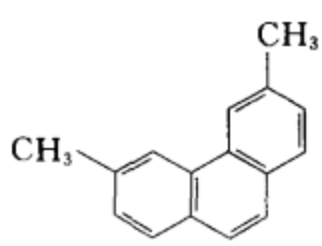
习题 11-18　完成下列反应式：

(i)  $\xrightarrow[400\sim500\ ℃]{V_2O_5}$?

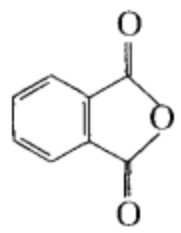
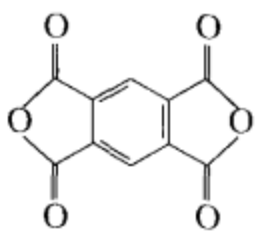
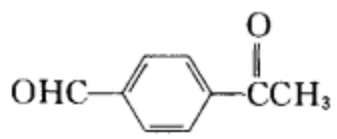
(ii)  $\xrightarrow[400\sim500\ ℃]{V_2O_5}$?

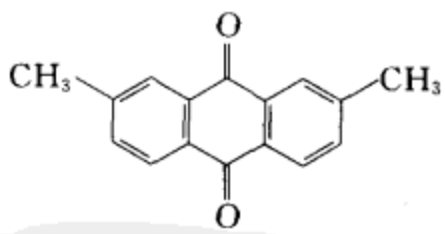
(iii)  $\xrightarrow{新制\ MnO_2}$?

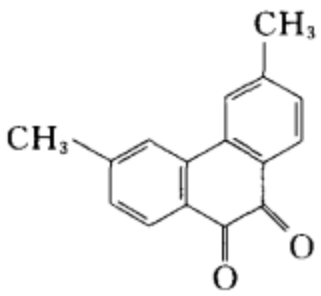
(iv)  $\xrightarrow[高温]{V_2O_5}$?

(v)  $\xrightarrow{CrO_3/HOAc}$ (vi)  $\xrightarrow{CrO_3/HOAc}$

[答案]

(i)  　(ii)  　(iii) 

(iv) $F_3C—COOH + (CH_3)_3CCOOH$　(v) 

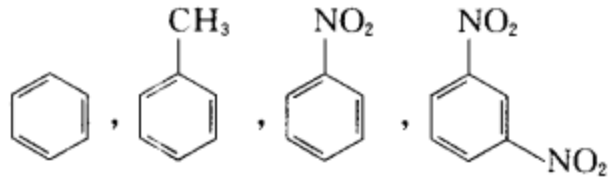
(vi) 

[考核内容]　芳香化合物的氧化反应。

习题 11-19　回答下列问题：

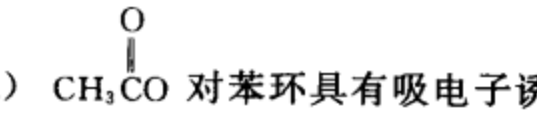
(i) 从苯硝化的反应机理分析，$^+NO_2$ 是什么试剂？苯的硝化反应是什么类型的反应？为什么？

(ii) 从苯的硝化和 TNT 的生产情况，请对下列化合物的硝化反应的难易作出排序：

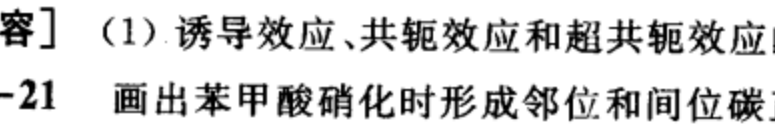


[答案] (i) 苯硝化反应的机理如下所示：

① $HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3^+O + 2HSO_4^- + {}^+NO_2$

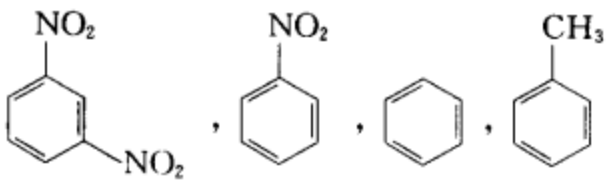
② 

中间体碳正离子

③ 

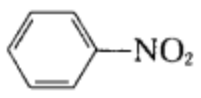
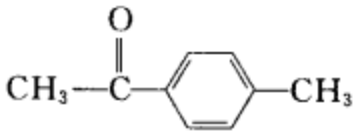
从反应机理可知：② 是速控步。在②中，带正电的 $^+NO_2$ 接近苯环的 π 电子云，继而发起进攻，打开一个 π 键，所以 $^+NO_2$ 是一个亲电试剂。反应是亲电的。因为反应的最终结果是硝基取代了氢，所以该反应为芳香亲电取代反应。

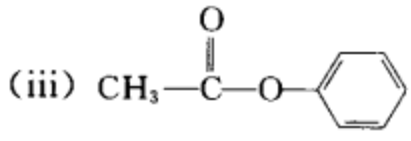
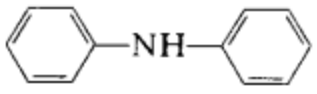
(ii) 分析实验条件可知，硝化反应由难至易的排序为：



[考核内容] (1) 苯硝化反应的机理；(2) 根据实验条件分析取代基团对硝化反应难易的影响。

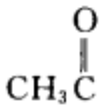
习题 11-20　请分析在下列四个化合物中，取代基对苯环各有什么电子效应？

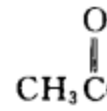
(i)  　(ii) 

(iii)  　(iv) 

[答案] (i) NO_2 对苯环具有吸电子诱导效应和吸电子共轭效应。

(ii) CH_3 对苯环具有弱的超共轭效应(超共轭效应是给电子的)。

 对苯环具有吸电子诱导效应和吸电子共轭效应。

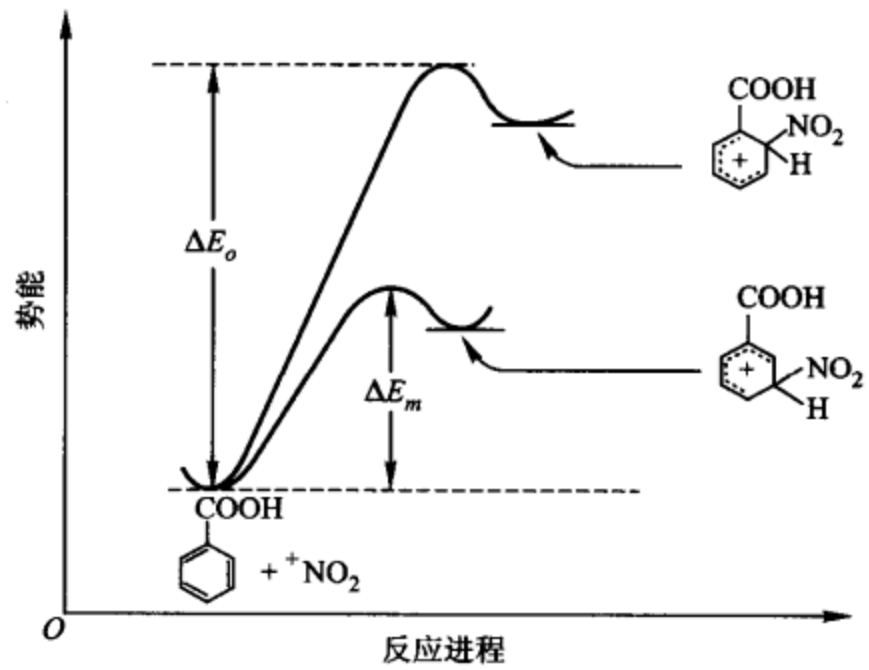
 对苯环具有吸电子诱导效应和给电子共轭效应。

(iv) NH 对两个苯环均有吸电子诱导效应和给电子共轭效应。

[考核内容] (1) 诱导效应、共轭效应和超共轭效应的概念；(2) 对取代基电子效应的分析。

习题 11-21　画出苯甲酸硝化时形成邻位和间位碳正离子中间体的相对能量关系示意图。

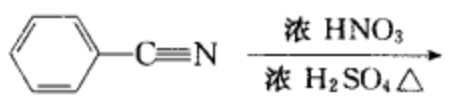
[答案]

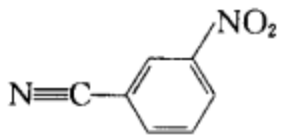


苯甲酸硝化形成邻、间中间体碳正离子的相对能量关系示意图

[考核内容]　(1) 反应势能图的画法;(2) 苯甲酸硝化的反应机理和定位规则。

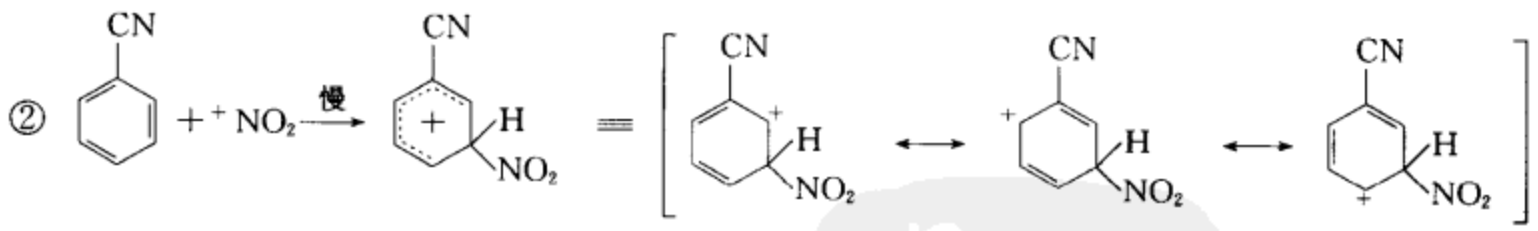
习题 11-22　写出下列反应的主要产物和反应机理(中间体碳正离子的离域式和极限式均须写出)。

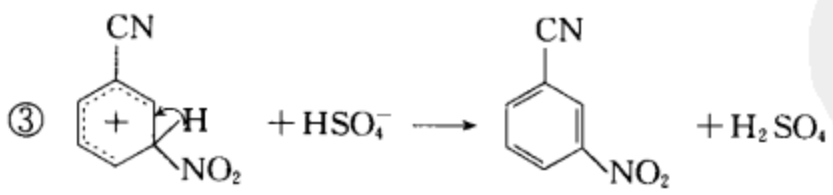


[答案]　产物　 

反应机理:

① $HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3^+O + 2HSO_4^- + {}^{+}NO_2$

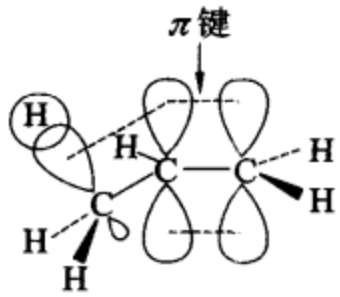
② 

③ 

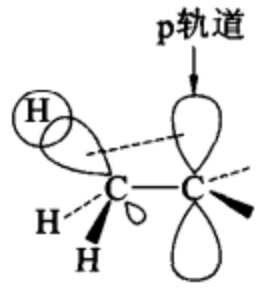
[考核内容]　(1) 硝化反应的机理;(2) CN 是间位定位基。

习题 11-23　甲苯硝化的主要产物是邻硝基甲苯和对硝基甲苯,而三氯甲基苯硝化的主要产物是间硝基三氯甲基苯。请对上述情况作出分析。

[答案]　当 C—H σ 键与 π 键(或 p 轨道)处于共轭位置时,也会产生电子的离域现象,这种 C—H 键 σ 电子的离域现象叫做超共轭效应。在超共轭效应中,C—H 键是给电子的。



σ-π超共轭



σ-p超共轭

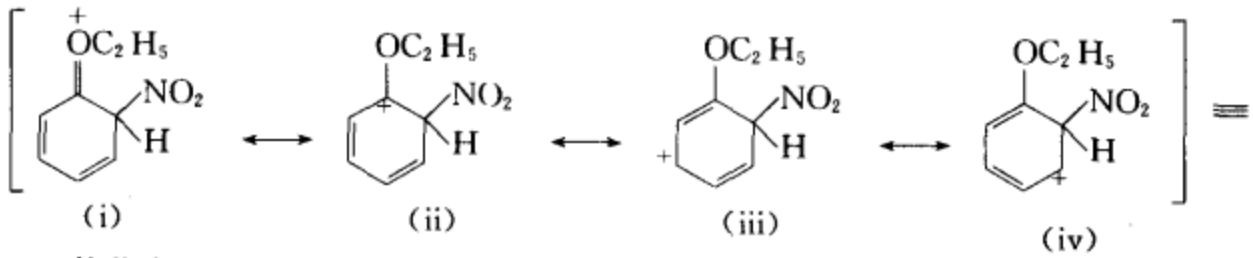
在甲苯中，甲基上的三根 C—H 键都能与苯环上的 π 电子产生超共轭效应，其结果是甲基对苯环有微弱的给电子作用，并使甲基邻、对位的电子云密度高于间位的电子云密度，因此在亲电取代反应中，甲苯主要得邻、对位取代产物。（甲苯硝化主要得邻、对位产物，也可以从反应中间体碳正离子的极限式来分析，参见教材 p467～468。）而在三氯甲基苯中，三根 C—Cl 键代替了原来的 C—H 键，不再存在超共轭效应，由于氯的电负性较碳的大，三氯甲基具有吸电子的诱导效应，它不仅降低了苯环的电子云密度，还使三氯甲基邻对位的电子云密度比间位的电子云密度更低，因此在亲电取代反应中，三氯甲基苯主要得间位取代产物。

[考核内容]　(1) 甲基的定位效应及对甲基定位效应的分析；(2) 三氯甲基的定位效应及对三氯甲基定位效应的分析。

习题 11-24　苯乙醚硝化时主要得邻硝基苯乙醚和对硝基苯乙醚，而苯乙酮硝化时主要得间硝基苯乙酮。请对上述情况作出分析和说明。

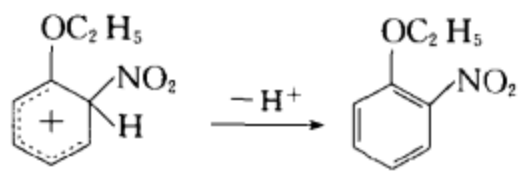
[答案]　苯乙醚硝化主要得邻、对位产物，这可以从反应中间体碳正离子的极限式来分析：

邻位进攻：

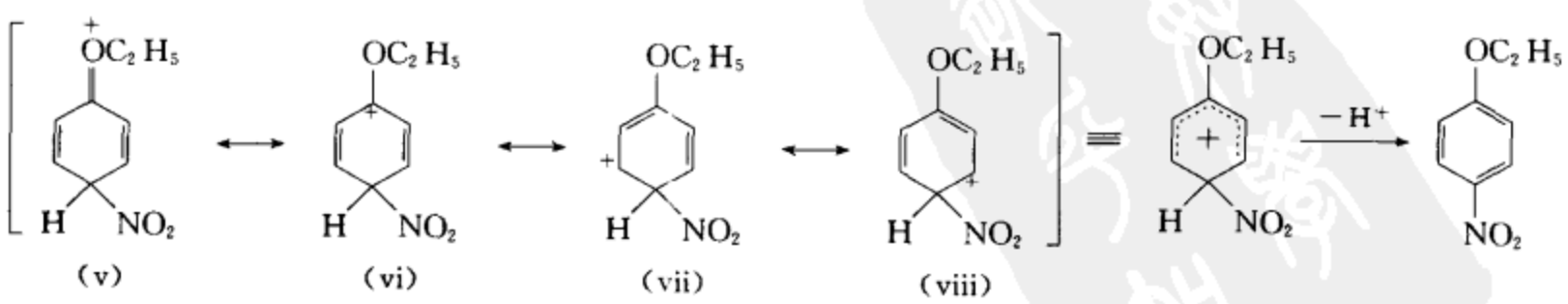


(i)　(ii)　(iii)　(iv)

较稳定



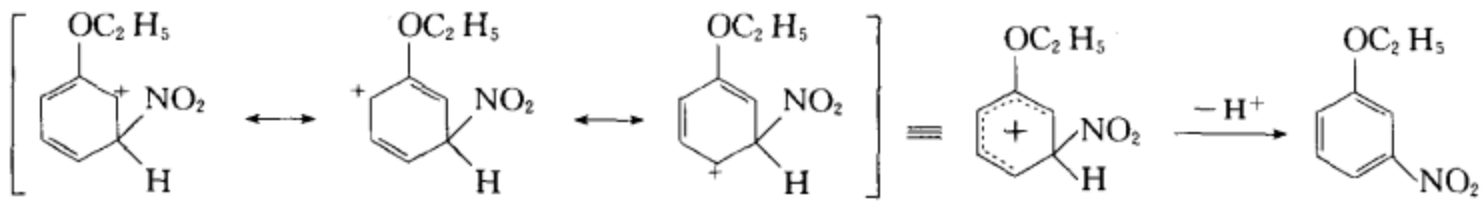
对位进攻：



(v)　(vi)　(vii)　(viii)

较稳定

间位进攻：

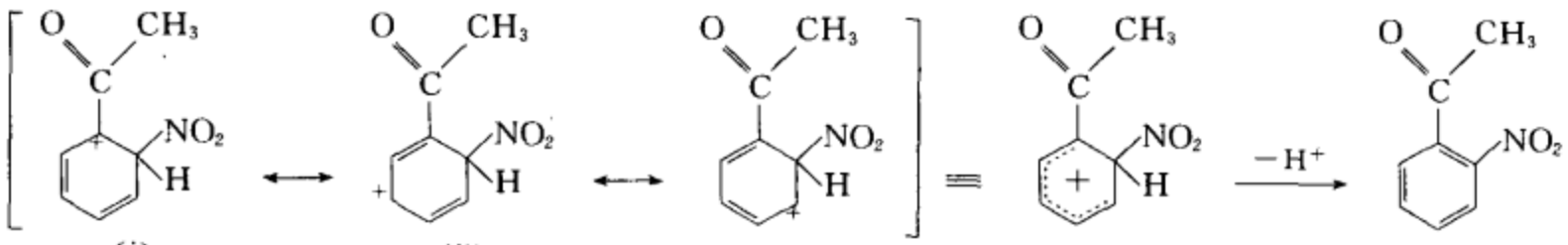


(ix)　　(x)　　(xi)

硝基正离子从乙氧基的邻、对位进攻苯环时，参与形成中间体碳正离子的极限结构(i)，(v)中，所有的原子都满足八隅体结构，因此该极限结构能量相对较低，形成相应的碳正离子杂化体所需的过渡态势能也较低。而间位进攻时，没有这样的极限结构参与形成中间体碳正离子的共振，所以苯乙醚硝化时优先生成邻、对位取代产物。

苯乙酮硝化时主要得间硝基苯乙酮，这也可以从反应中间体碳正离子的极限式来分析：

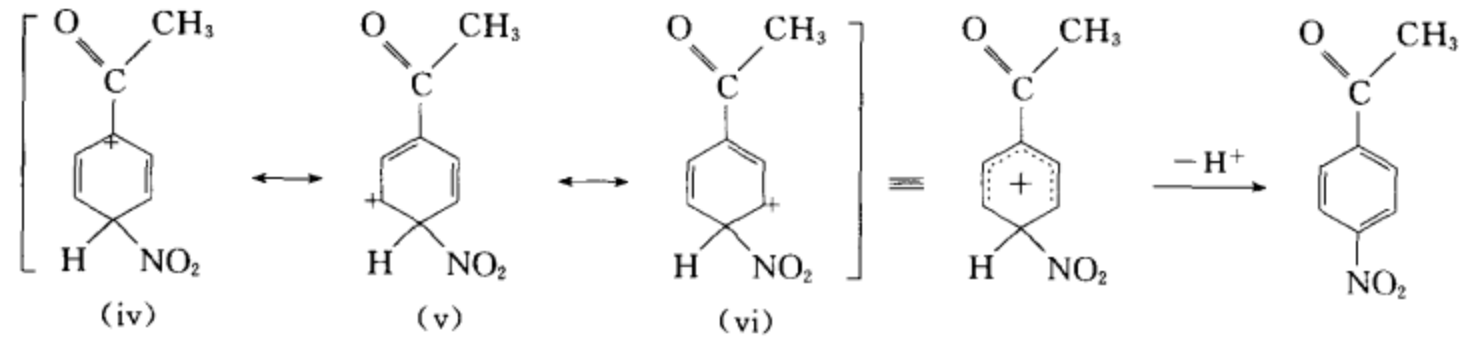
邻位进攻：



(i)　　(ii)　　(iii)

特别不稳定

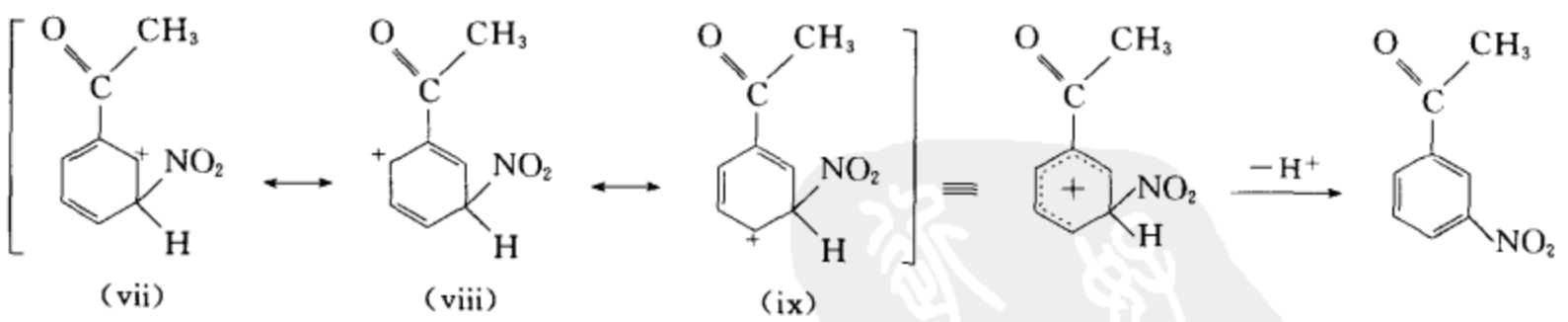
对位进攻：



(iv)　　(v)　　(vi)

特别不稳定

间位进攻：



(vii)　　(viii)　　(ix)

亲电试剂从硝基的邻位或对位进攻苯环时，各有一个特别不稳定的极限结构(i)或(iv)参与形成中间体碳正离子的共振。导致(i)，(iv)不稳定是因为：(i)，(iv)中各有一个带正电荷的碳原子直接和吸电子的基团相连，能量很高，很不稳定，由它参与形成的碳正离子的相应的过渡态势能一定也很高。如果亲电试剂在间位进攻，没有这样特别不稳定的极限式存在，所以苯乙酮硝化时主要得间位取代的产物。

[考核内容]　(1) 芳香亲电取代反应中，中间体碳正离子的离域式和共振极限式的书写和稳定

性分析；(2) 取代基的定位效应和中间体碳正离子稳定性的关系。

习题 11-25　比较下列各组中反应速率常数的大小：

(i) 异丙苯的对位硝化和间位硝化

(ii) 苯乙醚的硝化和苯甲腈的硝化

(iii) 苯甲酸的对位硝化和苯甲酸的间位硝化

(iv) 苯胺的硝化和乙酰苯胺的硝化

[答案]　速率常数的大小次序为

(i) 异丙苯的对位硝化＞异丙苯的间位硝化

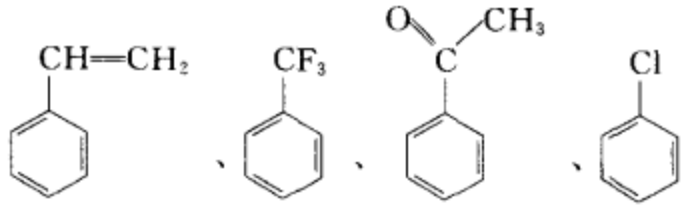
(ii) 苯乙醚的硝化＞苯甲腈的硝化

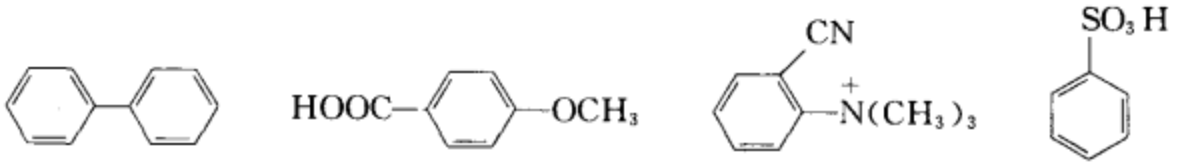
(iii) 苯甲酸的间位硝化＞苯甲酸的对位硝化

(iv) 苯胺的硝化＞乙酰苯胺的硝化

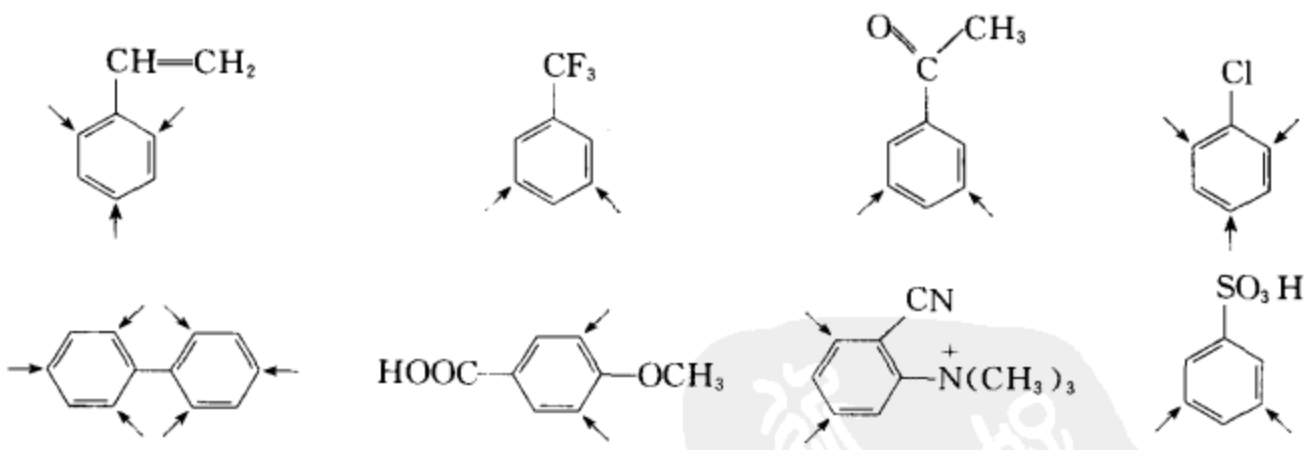
[考核内容]　(1) 在芳香亲电取代反应中，强活化基团、中等强度的活化基团、钝化基团对反应速率的影响；(2) 苯环上有活化基团的芳香亲电取代反应中，反应位置与反应速率的关系；(3) 苯环上有钝化基团的芳香亲电取代反应中，反应位置与反应速率的关系。

习题 11-26　用箭头表示发生下列硝化反应时硝基进入苯环的位置。



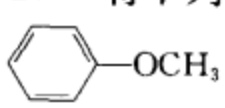


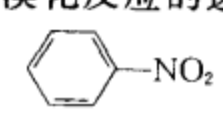
[答案]

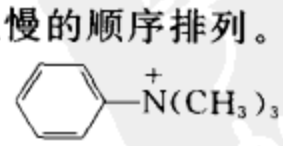


[考核内容]　(1) 单个取代基的定位效应；(2) 当苯环上有多个取代基时，取代基综合定位的经验规律。

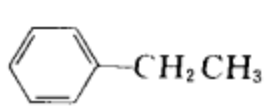
习题 11-27　将下列化合物按溴化反应的速率由快至慢的顺序排列。

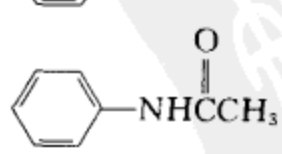
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

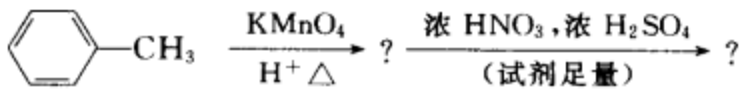
(v) 

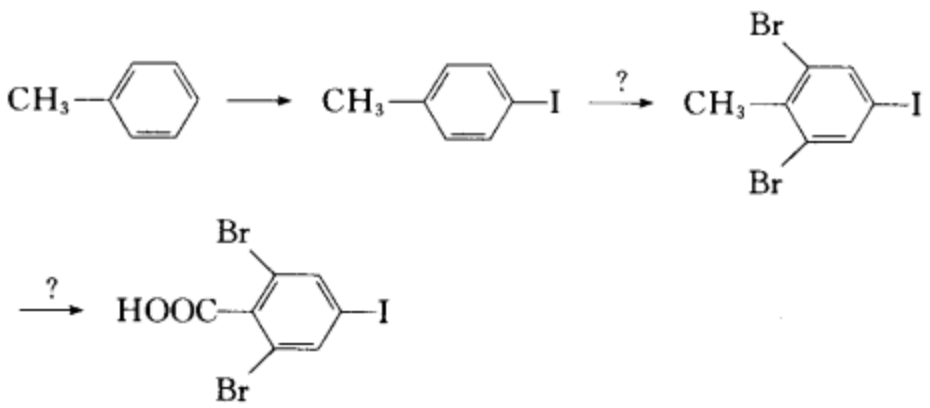
(vi) 

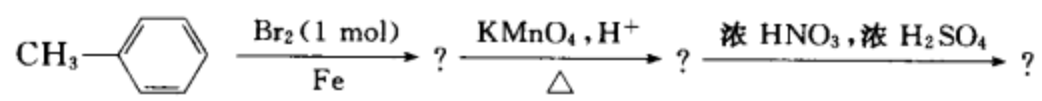
[答案] (i)>(vi)>(v)>(iv)>(ii)>(iii)

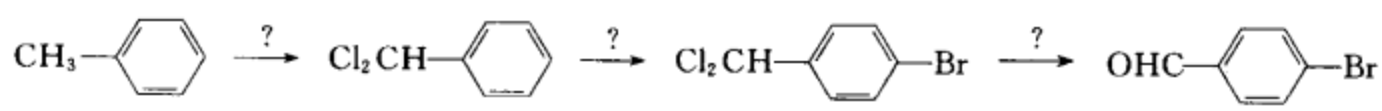
[考核内容] 取代基的电子效应对反应速率的影响。

习题 11-28 完成下列反应式：

(i) 

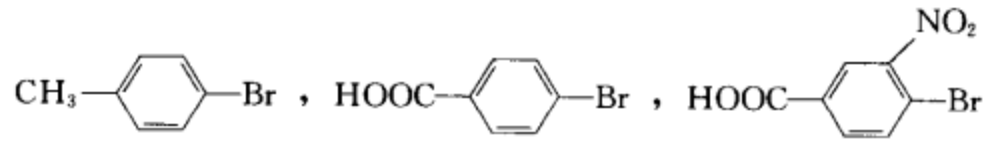
(ii) 

(iii) 

(iv) 

[答案] (i)

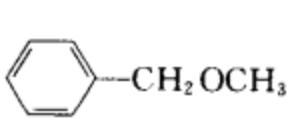
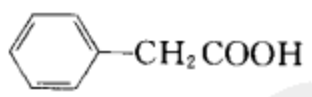
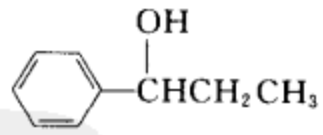
(ii) ICl，　Br_2，Fe，　$KMnO_4$　H^+　△

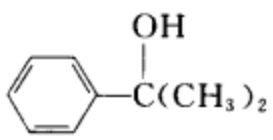
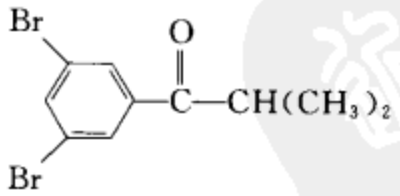
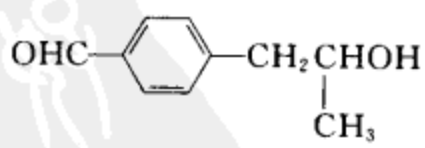
(iii) 

(iv) Cl_2，$h\nu$，Br_2　Fe，NaOH 溶液

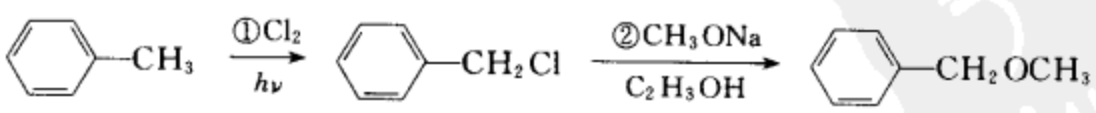
[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应，取代基的定位效应；(2) 芳香环侧链的氧化反应和自由基取代反应；(3) 卤代烃的亲核取代反应。

习题 11-29 以苯或甲苯为起始原料合成下列化合物，写出各步反应的类型。

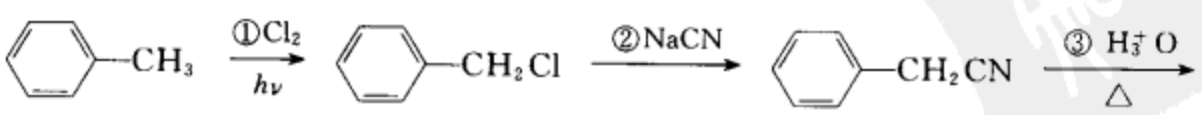
(i)  　(ii)  　(iii) 

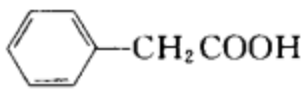
(iv)  　(v)  　(vi) 

[答案]

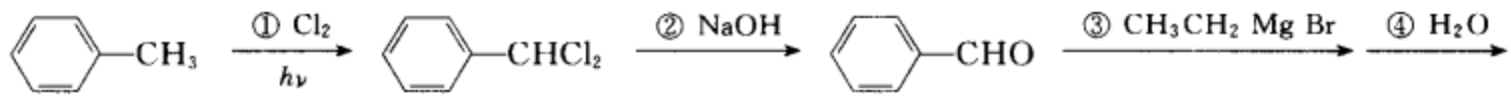
(i) 

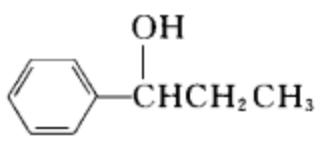
① 自由基取代反应　② 亲核取代反应

(ii) 

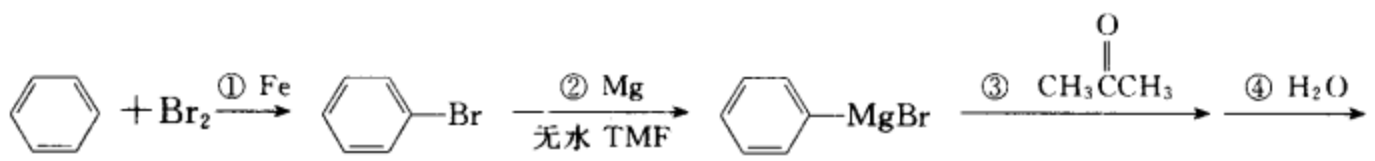


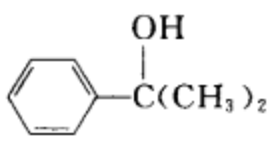
① 自由基取代反应　② 亲核取代反应　③ 腈的水解反应

(iii) 

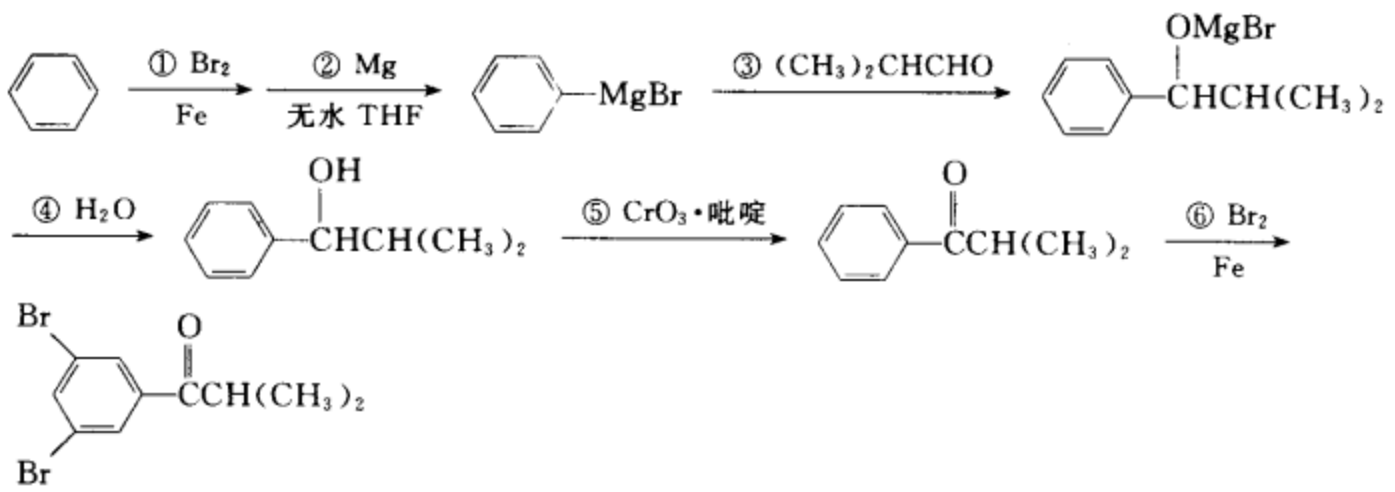


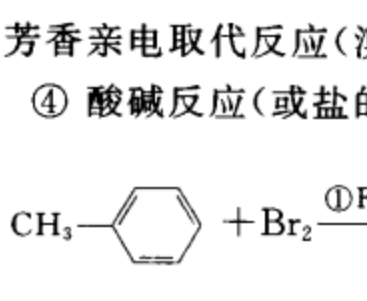
① 自由基取代反应　② 亲核取代反应. 然后偕二醇失水　③ 格氏试剂对酮的亲核加成　④ 酸碱反应

(iv) 

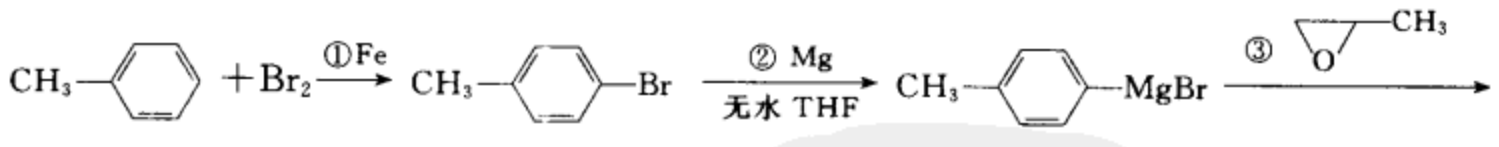


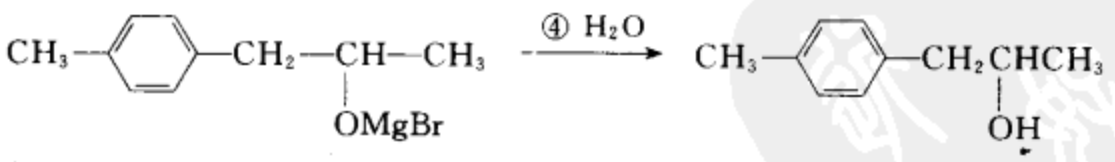
① 芳香亲电取代反应(溴化反应)　② 格氏试剂的制备　③ 格氏试剂对酮的亲核加成　④ 酸碱反应

(v) 



①⑥ 芳香亲电取代反应(溴化反应)　② 制格氏试剂的反应　③ 格氏试剂与醛的亲核加成反应　④ 酸碱反应(或盐的水解反应)　⑤ 氧化反应

(vi) 



① 芳香亲电取代反应(溴化反应)　② 制格氏试剂的反应　③ 格氏试剂对环氧化合物的碱性开环反应(亲核取代)　④ 酸碱反应(或盐的水解反应)

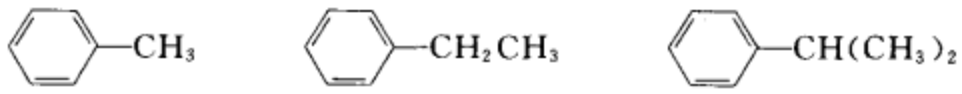
[考核内容] (1) 自由基取代反应，亲核取代反应，芳香亲电取代反应；(2) 格氏试剂的制备及格氏试剂的反应；(3) 醇的氧化反应；(4) 腈的水解反应。

习题 11-30　回答下列问题：

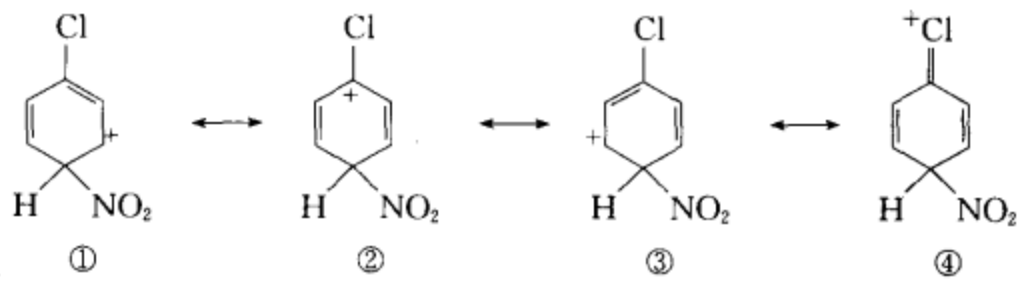
(i) 用苯酚制对溴苯酚时为什么选用 CS_2 为溶剂？

(ii) 用苯胺制对溴苯胺时为什么先将氨基乙酰化？

(iii) 下面三个化合物在光照下溴化时的主要溴化产物是什么？为什么？



(iv) 下面几个极限式哪一个极限式最稳定？哪一个极限式最不稳定？为什么？



[答案] (i) 羟基是一个强的活化基团，在室温下向苯酚溶液中滴加浓溴水，很快就有三溴苯酚的白色沉淀产生，因此要制备对溴苯酚，就要降低苯酚的反应活性，使用 CS_2 为反应溶剂，有两个作用：① 让反应在低温下进行(CS_2 是低沸点溶剂)。② 惰性溶剂在这里可以起稀释作用，使反应易于控制在一元阶段。

(ii) 氨基是一个强的邻对位定位基团，乙酰氨基是一个中等强度的邻对位定位基团，苯胺直接溴化很容易生成 2,4,6-三溴苯胺，经乙酰化后，一是降低了基团的活化能力，二是增大了取代基的空间位阻，便于溴化反应控制在一元阶段，溴化完成后，再通过水解，除去乙酰基。

(iii) 三个化合物的主要溴化产物分别是：



因为光照下的溴化反应是自由基取代反应，而苯甲型自由基是最稳定的自由基，因此溴化反应主要在苯甲位发生。

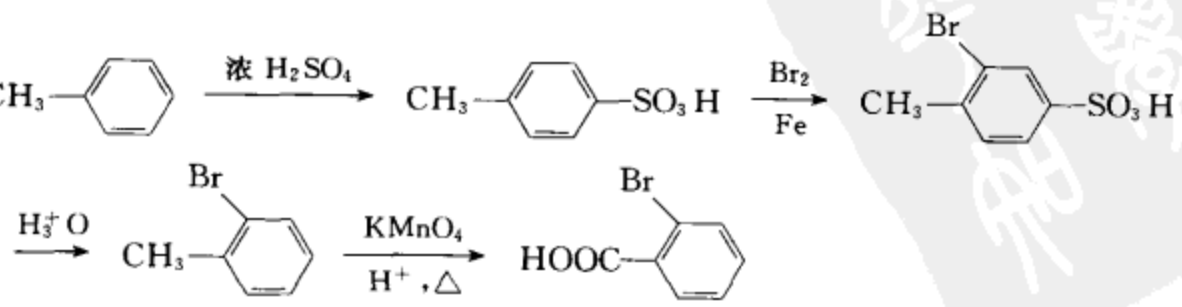
(iv) 这四个极限式中，④最稳定。因为在④中，所有的原子都满足八隅体结构。②最不稳定。因为在②中，碳正离子与氯原子相连，氯的诱导效应是吸电子的，共轭效应是给电子的，而且吸电子诱导效应大于给电子共轭效应，所以它使碳正离子的正电荷更加集中，因此该极限式最不稳定。

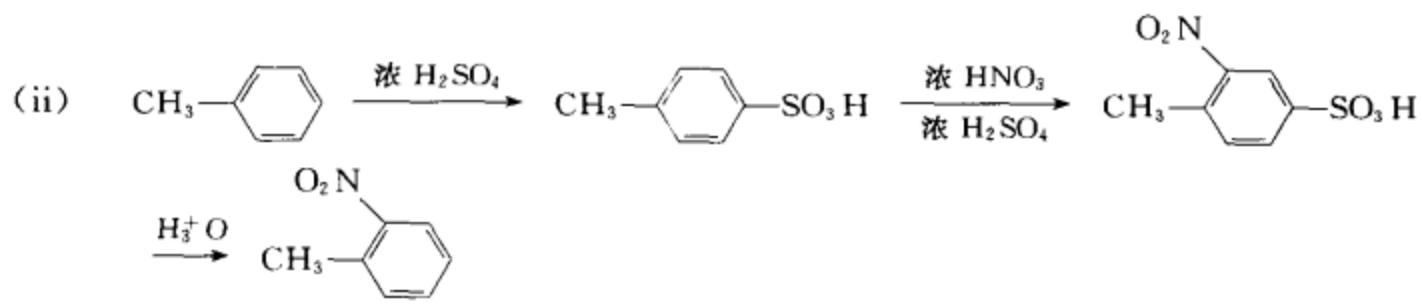
[考核内容] (1) 溶剂对苯酚芳香亲电取代反应的影响；(2) 在芳香亲电取代反应中，降低氨基活性的方法；(3) 在自由基取代反应中，溴化反应的区域选择性和自由基稳定性的关系；(4) 分析共振极限式的稳定性。

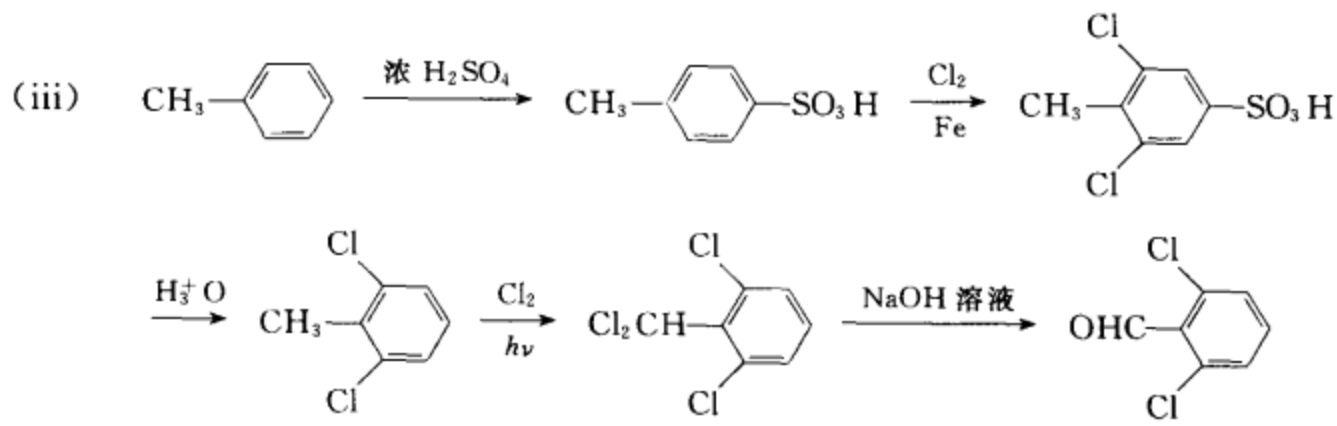
习题 11-31　以甲苯为原料合成下列化合物。

(i) 邻溴苯甲酸　　(ii) 邻硝基甲苯　　(iii) 2,6-二氯苯甲醛

[答案]

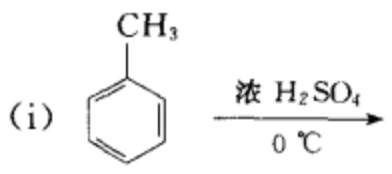


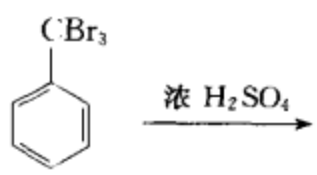
(ii) 

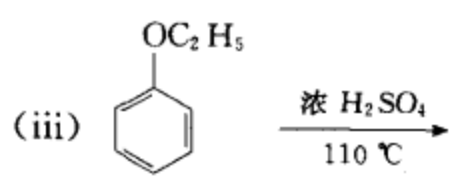
(iii) 

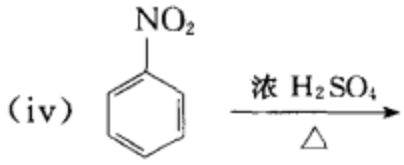
[考核内容] (1) 磺化反应和磺化反应的可逆性;(2) 取代基的定位效应;(3) 磺化反应在有机合成中的应用。

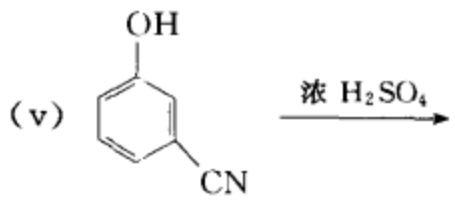
习题 11-32　完成下列反应式:

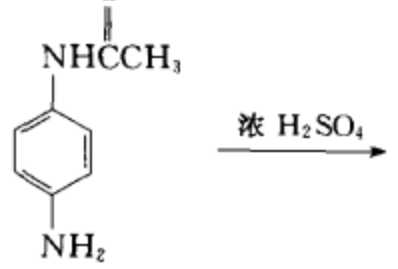
(i) 

(ii) 

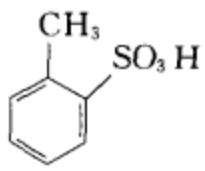
(iii) 

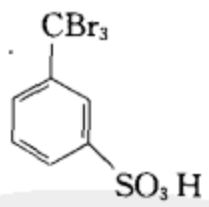
(iv) 

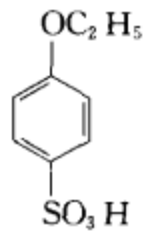
(v) 

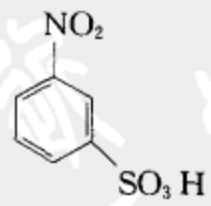
(vi) 

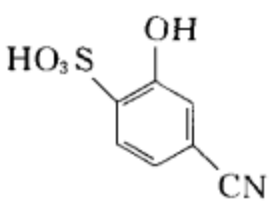
[答案]

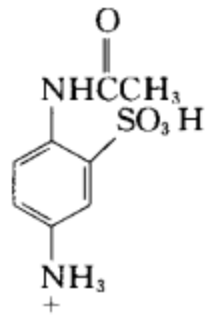
(i)  　(在低温下主要得动力学产物)

(ii)  　(CBr_3 是间位定位基)

(iii)  　(在高温下,主要得热力学产物)

(iv)  　(硝基是间位定位基)

(v)  　(当两个取代基的定位效应不一致时,间位定位基服从于邻对位定位基,两个间位基团之间的位置不易发生取代反应。)

(vi) 

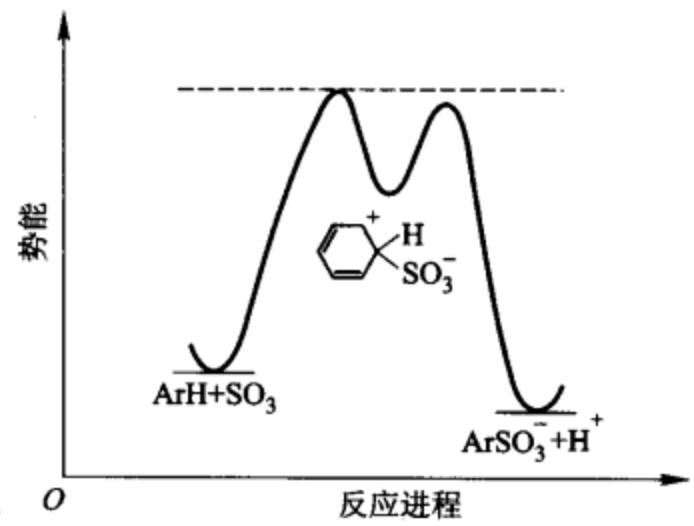
（在浓酸中，$-NH_2$ 首先发生成盐反应生成 $-\overset{+}{N}H_3$，$-\overset{+}{N}H_3$ 是间位定位基）

[考核内容] (1) 磺化反应，动力学产物和热力学产物；(2) 取代基的定位效应，多取代苯定位的经验规律；(3) $-NH_2$ 是强邻对位定位基，$-NHCCH_3$（$-NHC(=O)CH_3$）是中等强度的邻对位定位基，$-\overset{+}{N}H_3$ 是间位定位基。

习题 11-33　磺化反应是可逆反应，通过什么条件来控制反应的方向性？

[答案] (1) 从正逆磺化反应的能量变化示意图可以看出：提高反应温度对逆向反应有利。

(2) 硫酸的浓度大，不利于 SO_3 的离去，所以硫酸的浓溶液有利于正反应的进行，而硫酸的稀溶液有利于逆反应的进行。



正逆磺化反应的能量变化示意图

[考核内容] (1) 磺化反应的机理；(2) 磺化反应的反应势能图；(3) 根据反应机理和反应势能图判断如何控制可逆反应的方向。

习题 11-34　下列哪些化合物能在通常情况下发生傅-克反应？哪些不能发生？

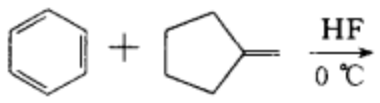
(i) C_6H_5CN　　(ii) $C_6H_5CH(CH_3)_2$　　(iii) C_6H_5CHO

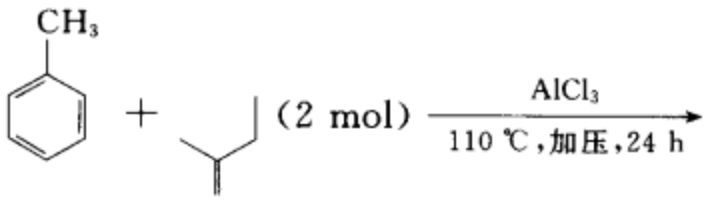
(iv) $C_6H_5CF_3$　　(v) $C_6H_5CH_2OH$　　(vi) $C_6H_5N(CH_3)_2$

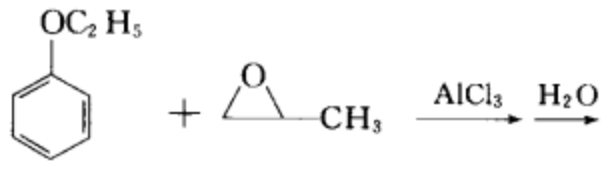
[答案] (i)，(iii)，(iv) 不能发生傅-克反应；(ii)，(v)，(vi) 能发生傅-克反应

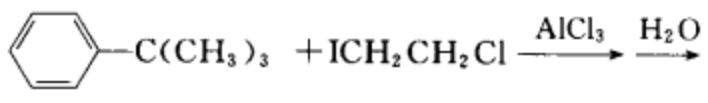
[考核内容] 发生傅-克反应的条件。

习题 11-35　完成下列反应式：

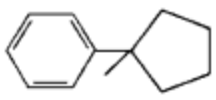
(i) 

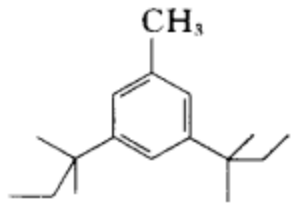
(ii) 

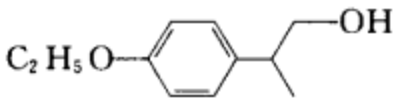
(iii) 

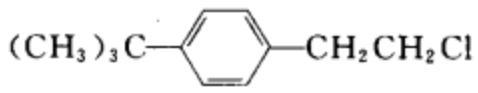
(iv) 

[答案]

(i) 

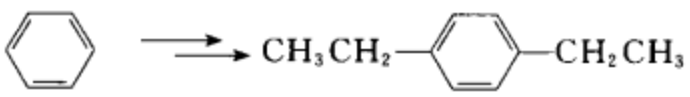
(ii) 

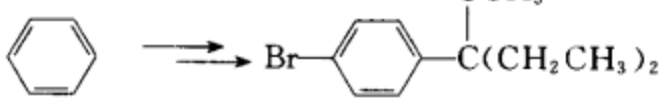
(iii) 

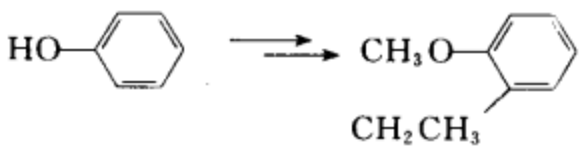
(iv) 

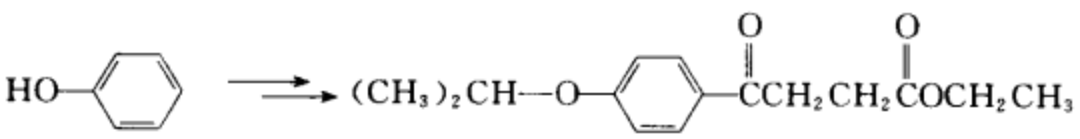
[考核内容]　傅－克烷基化反应。

习题 11－36　完成下列转换：

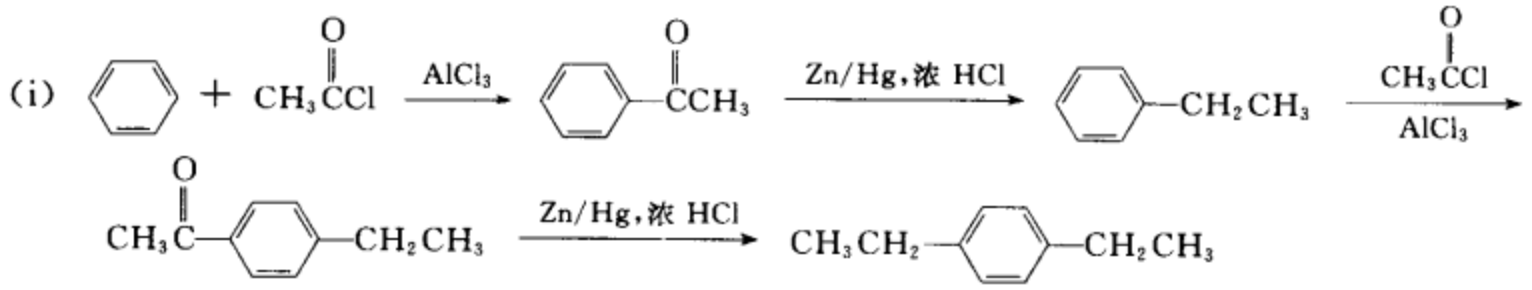
(i) 

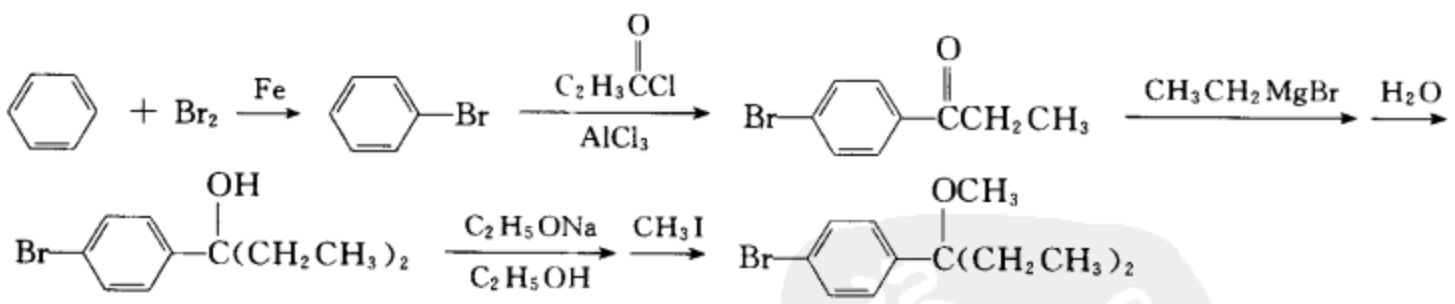
(ii) 

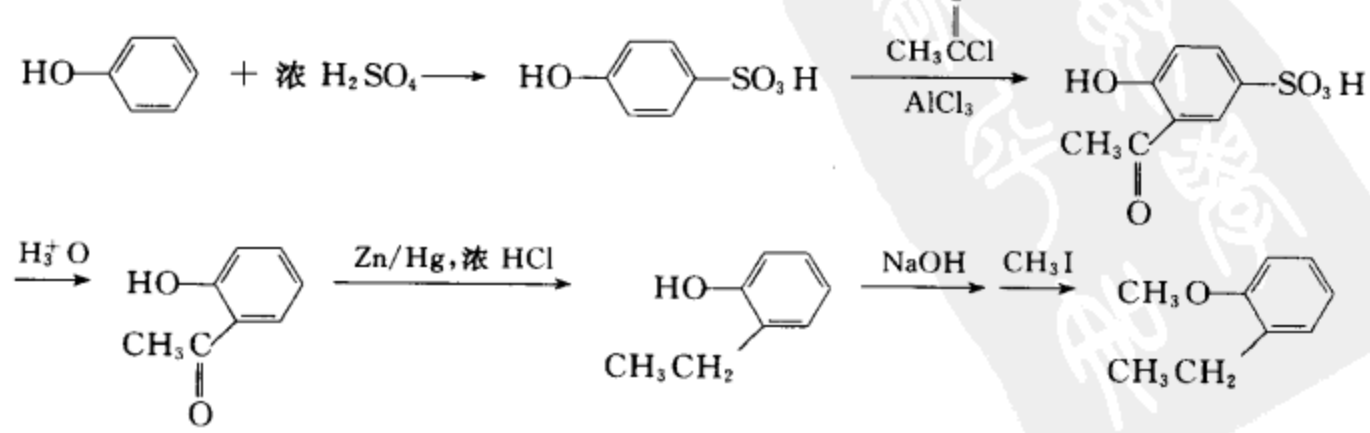
(iii) 

(iv) 

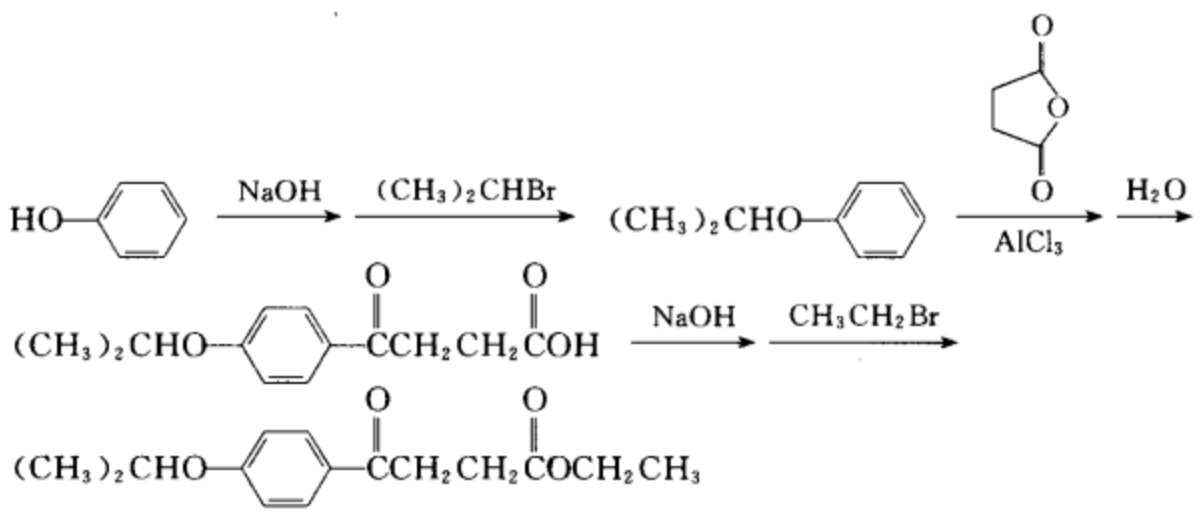
[答案]

(i) 

(ii) 

(iii) 

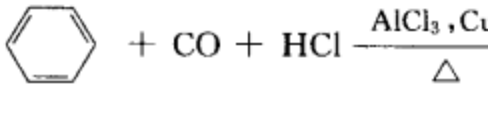
(iv)



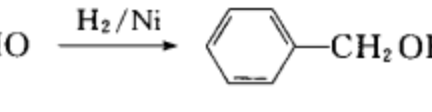
[考核内容] 傅-克酰基化反应及其在合成中的作用。

习题 11-37 以苯为起始原料合成下列化合物。

(i)



(ii)



(iii)

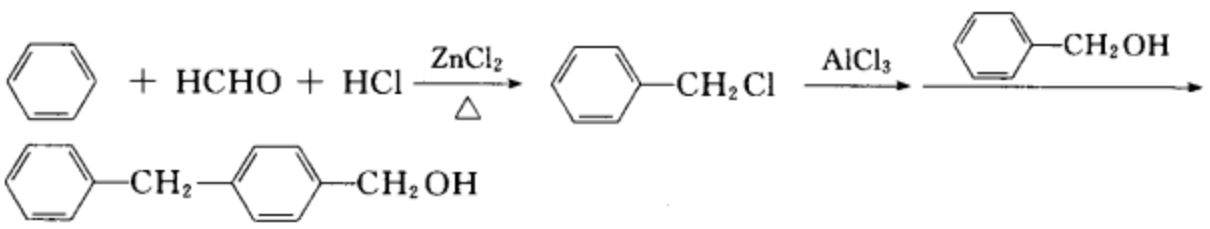
(iv)

(v)

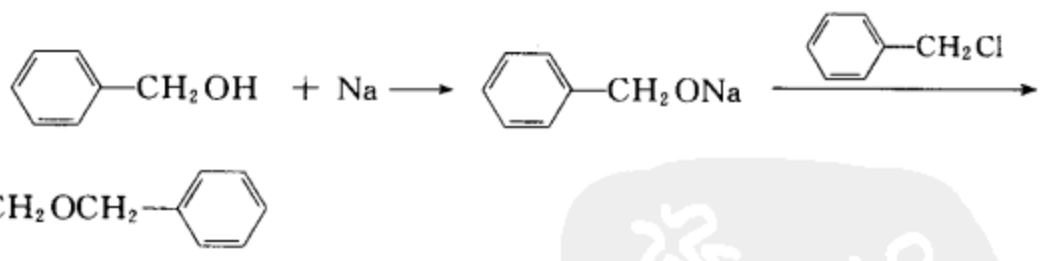
[答案]

(i)

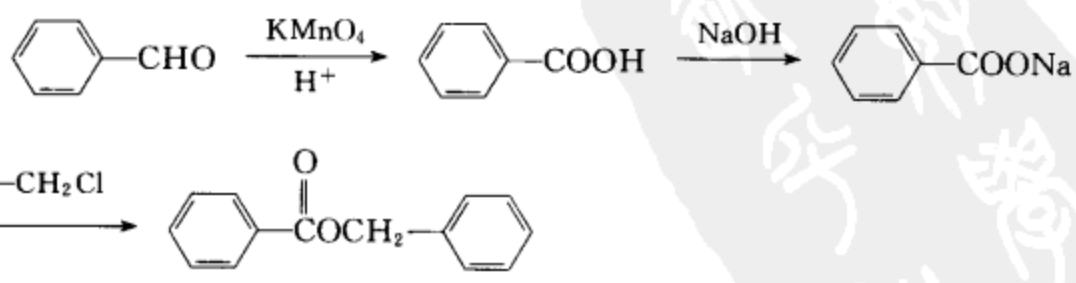




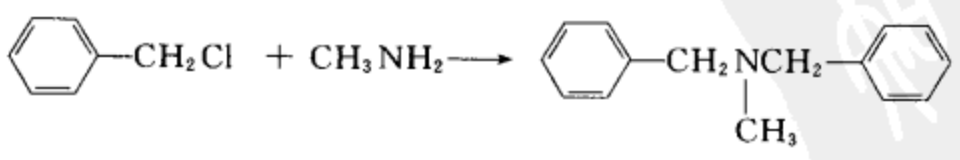
(ii) 从(i)得

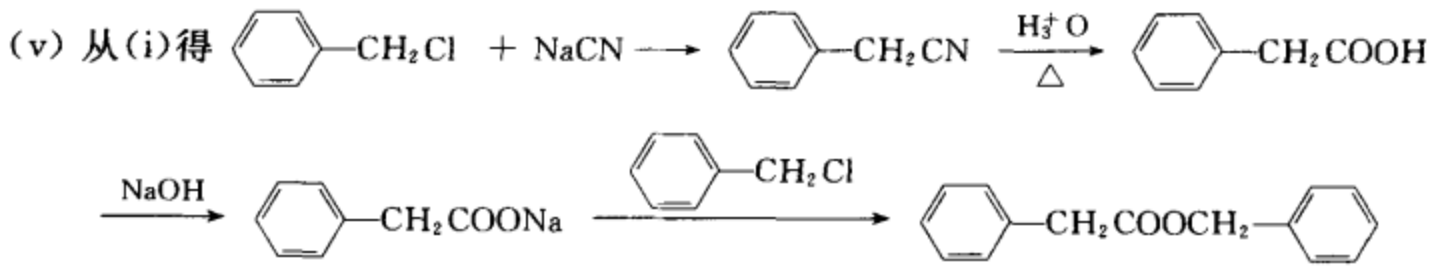


(iii) 从(i)得



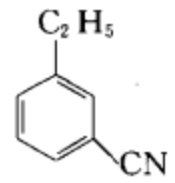
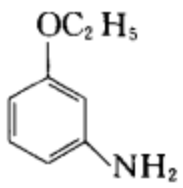
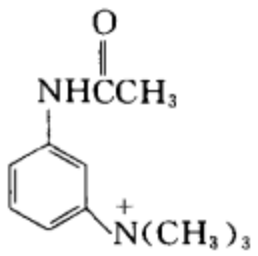
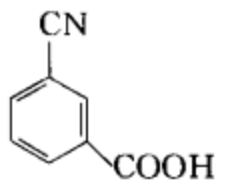
(iv) 从(i)得 2

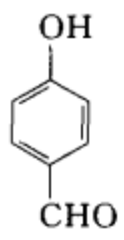
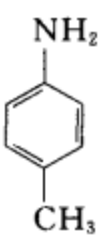
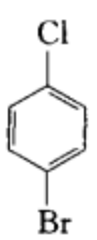
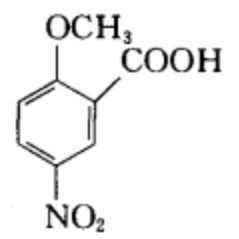


(v) 从(i)得 

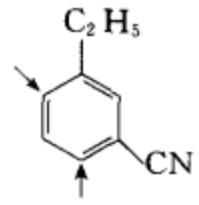
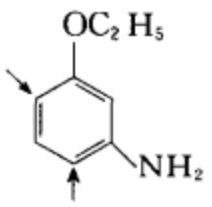
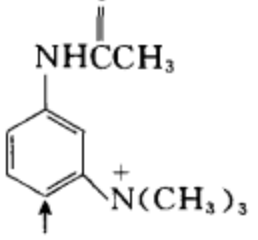
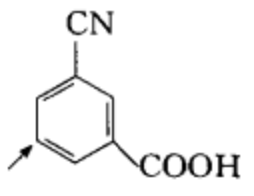
[考核内容]　(1) 氯甲基化反应及其在有机合成中的应用;(2) Gattermann－Koch 反应及其在有机合成中的应用。

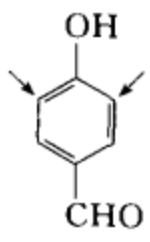
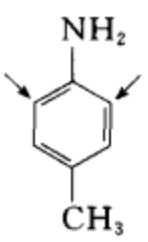
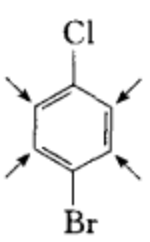
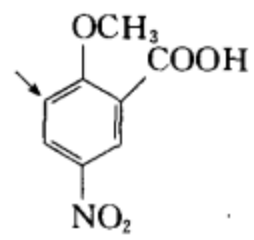
习题 11－38　用箭头表示新进入基团主要进入苯环的哪个位置?

(i)  　(ii)  　(iii)  　(iv) 

(v)  　(vi)  　(vii)  　(viii) 

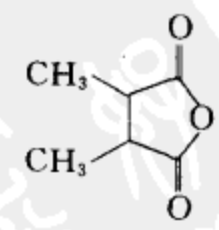
[答案]

(i)  　(ii)  　(iii)  　(iv) 

(v)  　(vi)  　(vii)  　(viii) 

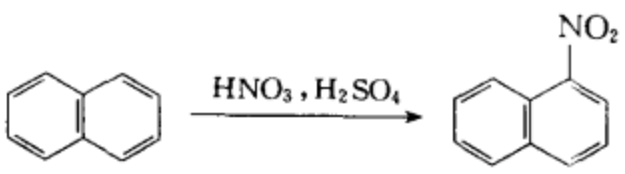
[考核内容]　多元取代苯定位的经验规律。

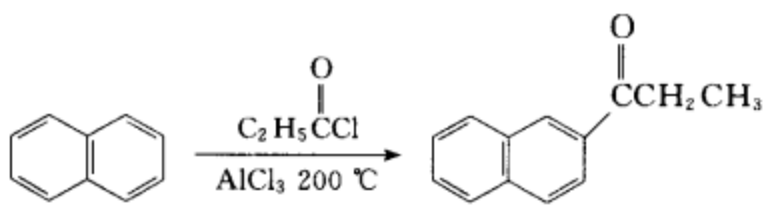
习题 11－39　分别写出萘和 1－甲氧基萘与下列试剂反应时的反应方程式。

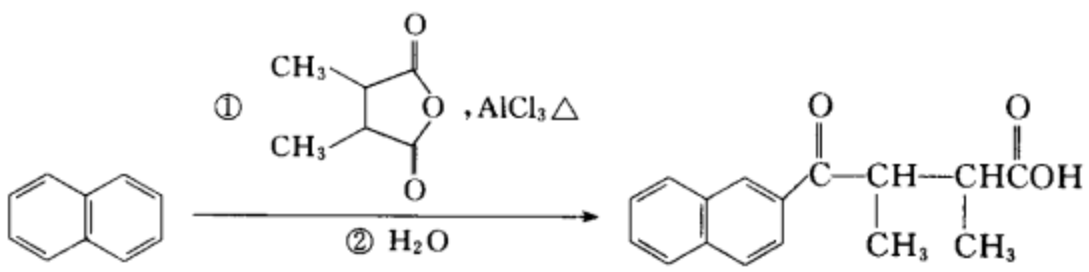
(i) HNO_3, H_2SO_4　(ii) $C_2H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$, $AlCl_3$, 200 ℃　(iii)  $AlCl_3$, >150 ℃

(iv) Cl_2, $FeCl_3$　(v) 浓 H_2SO_4, 160 ℃

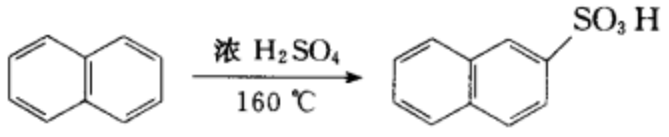
[答案]　萘的反应式

(i) 

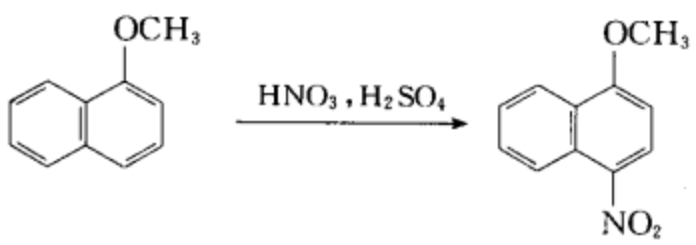
(ii) 

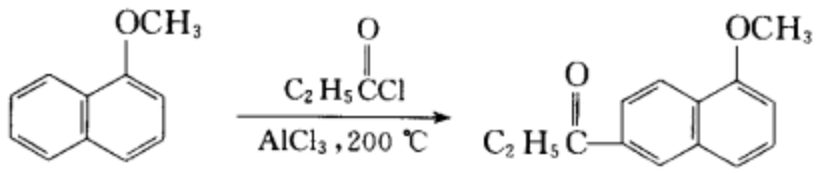
(iii) 

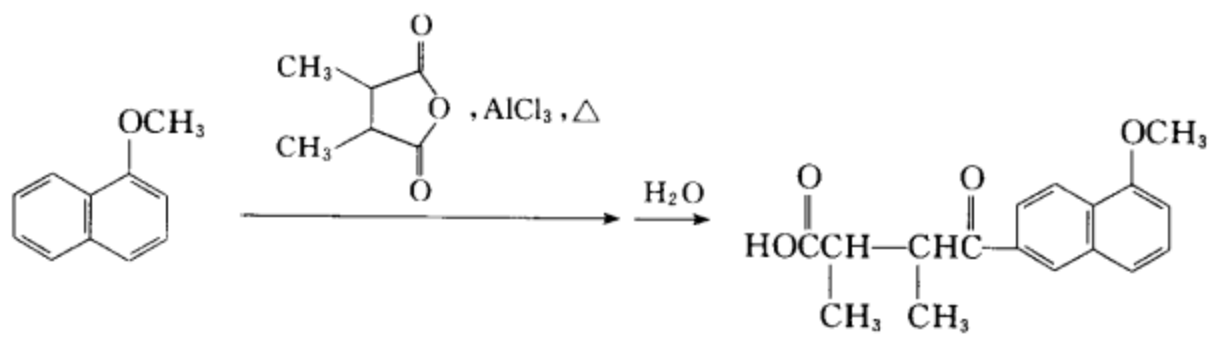
(iv) 

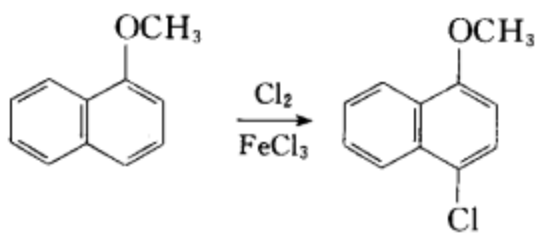
(v) 

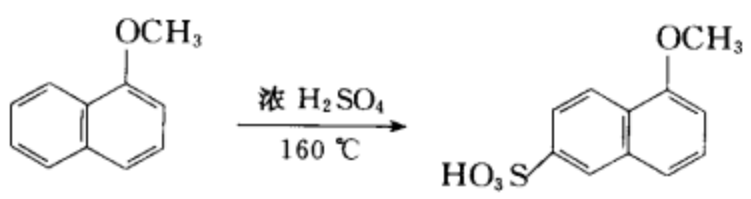
1－甲氧基萘的反应式

(i) 

(ii) 

(iii) 

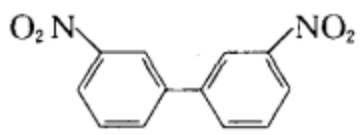
(iv) 

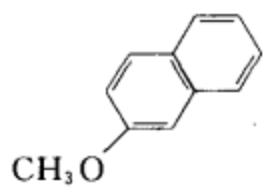
(v) 

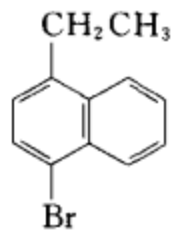
[考核内容] (1) 萘的亲电取代反应，热力学控制和动力学控制；(2) 一取代萘的亲电取代反

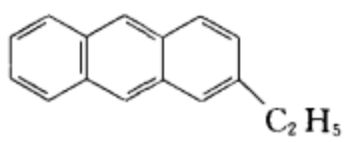
应，热力学控制和动力学控制。

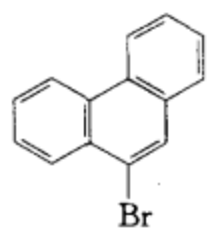
习题 11-40　选用三苯-萘和苯酚为起始原料合成下列化合物。

(i) 

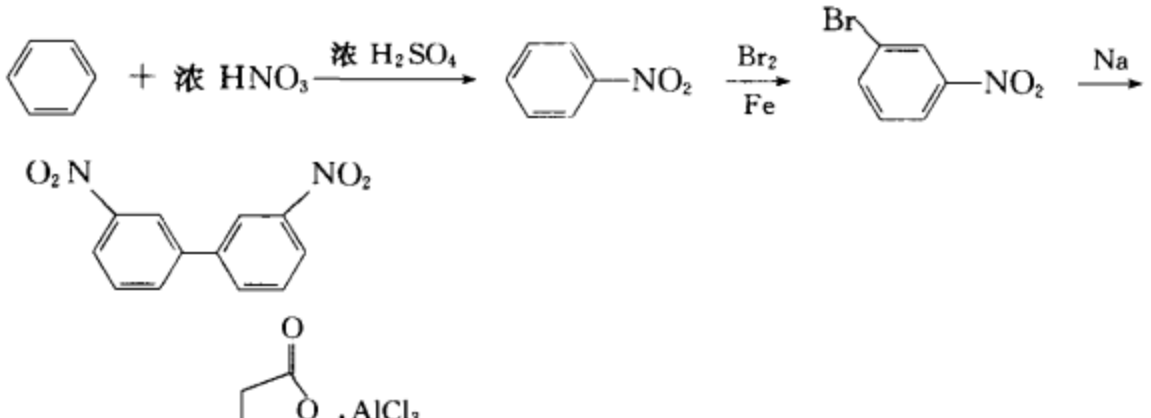
(ii) 

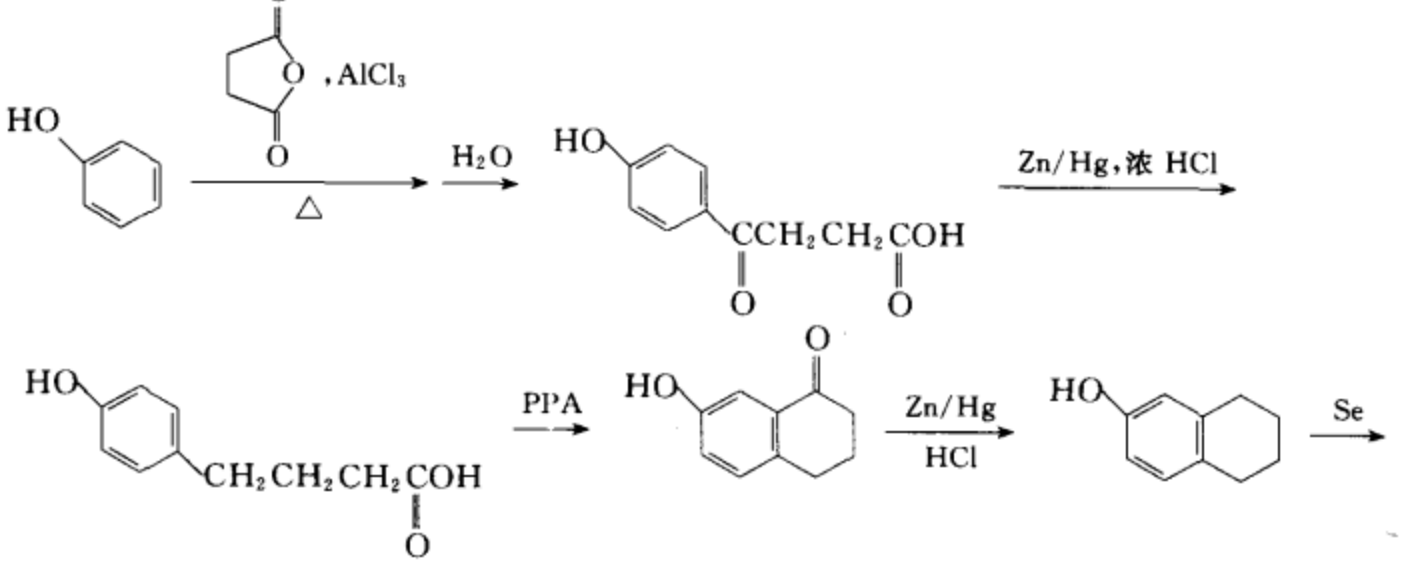
(iii) 

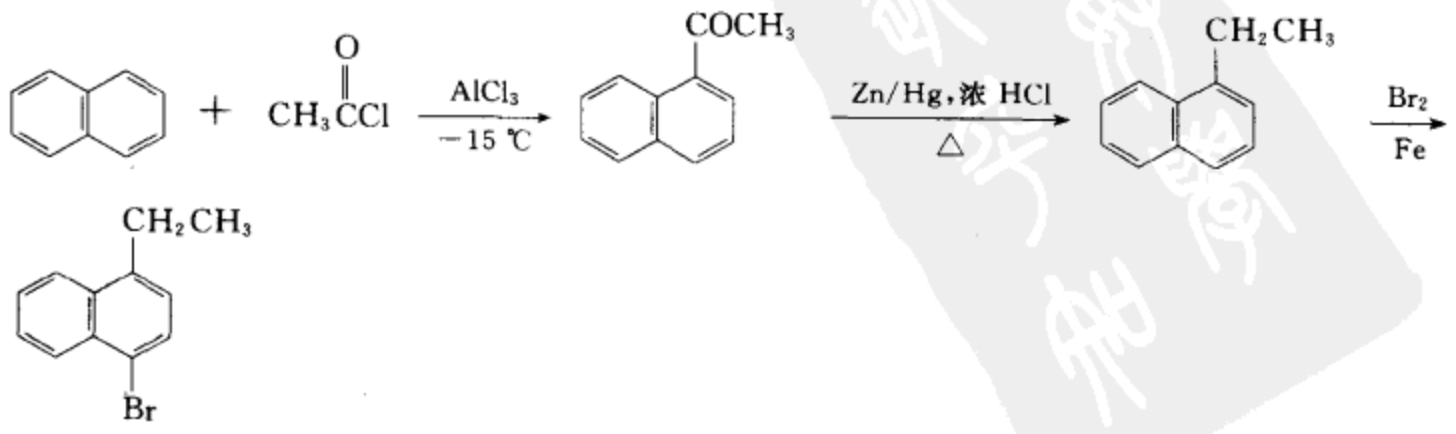
(iv) 

(v) 

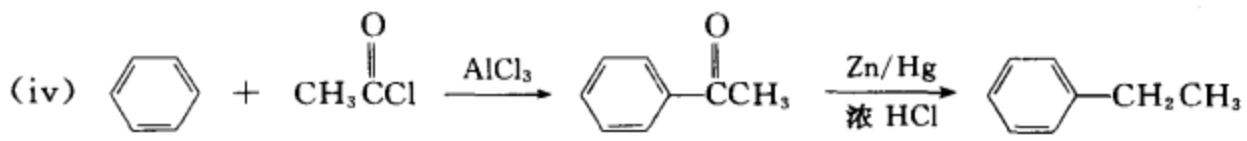
[答案]

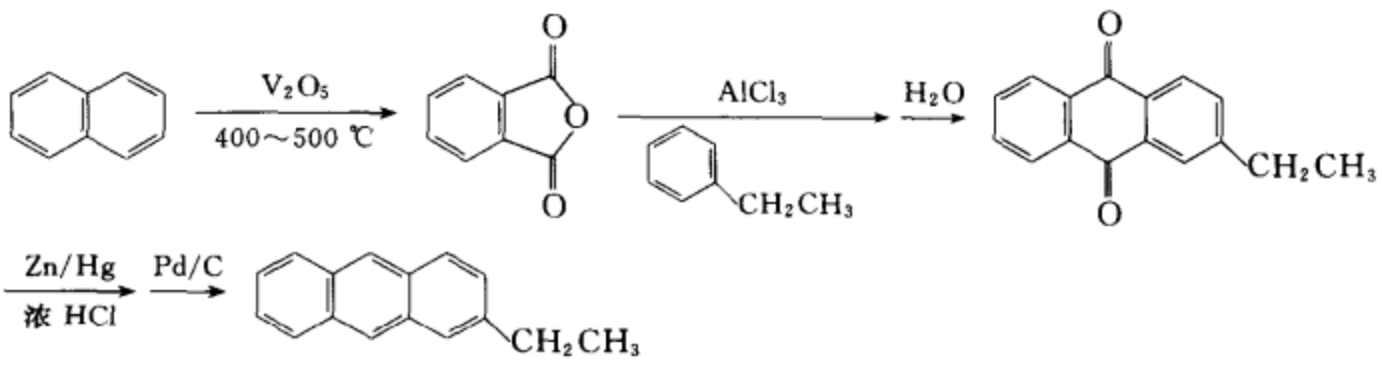
(i) 

(ii) 

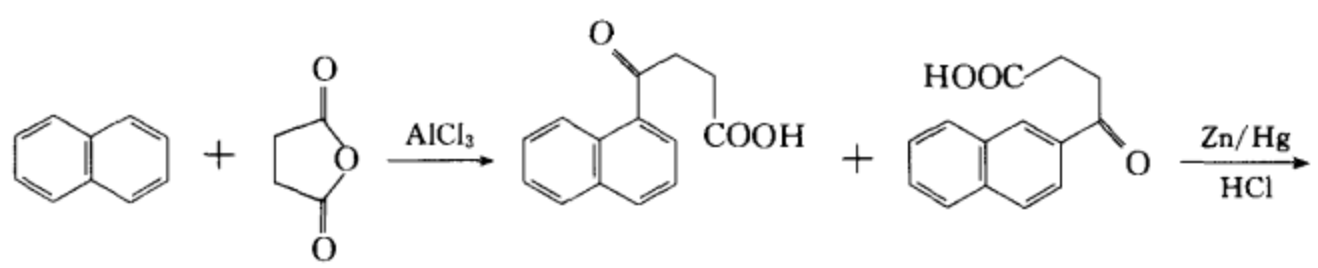
(iii) 

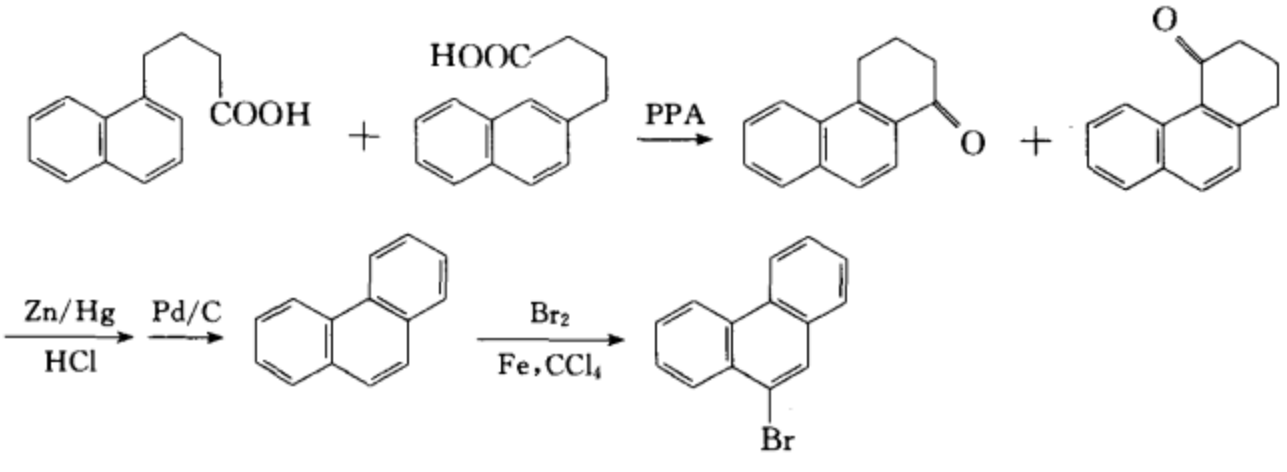
(iv)





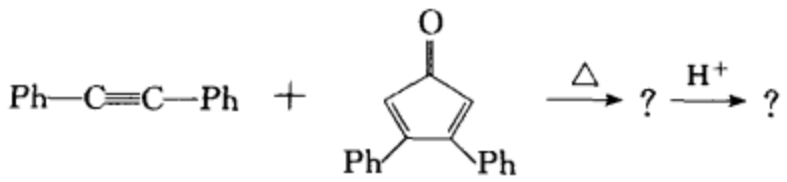
(v)



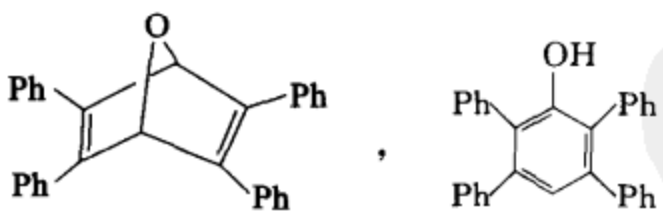


[考核内容] 多环芳烃的合成。

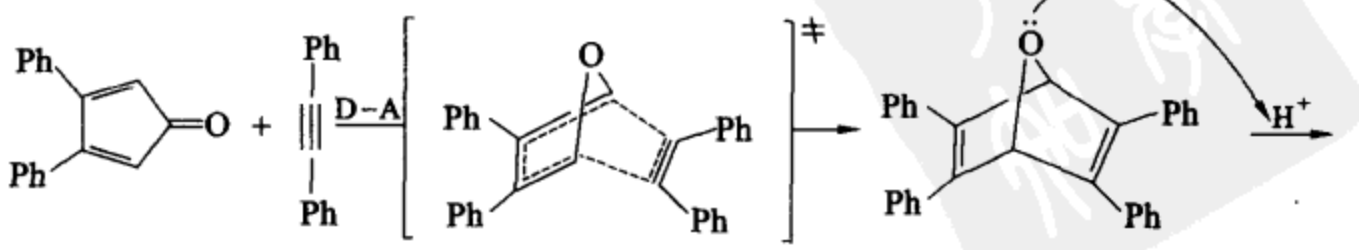
习题 11-41 完成反应式，并写出相应的反应机理。

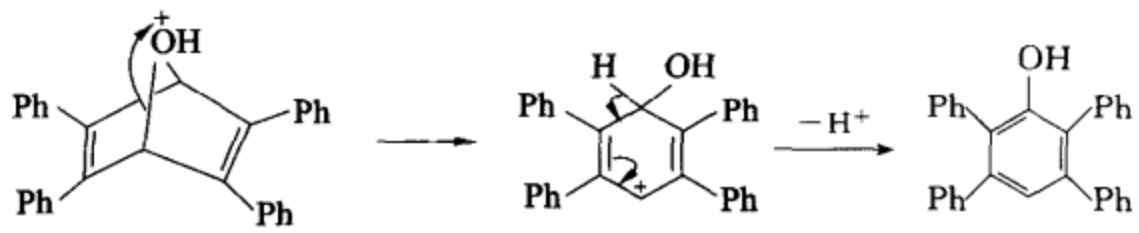


[答案] 产物



反应机理

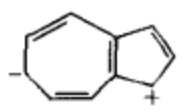




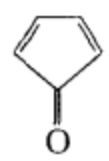
[考核内容] (1) Diels-Alder 反应;(2) 经重排芳构化。

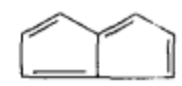
习题 11-42　根据 Hückel 规则,判别下列化合物哪些具有芳香性?

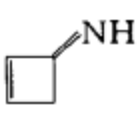
(i) 

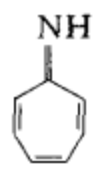
(ii) 

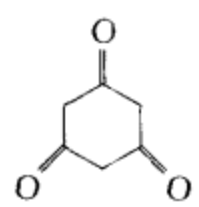
(iii) 

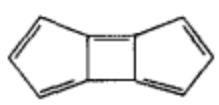
(iv) 

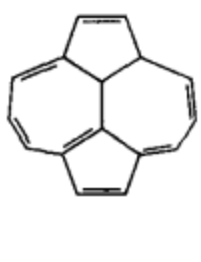
(v) 

(vi) 

(vii) 

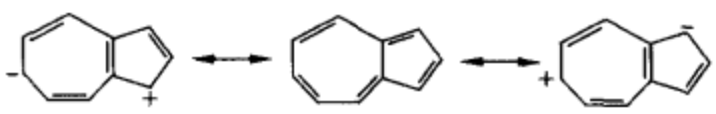
(viii) 

(ix) 

(x) 

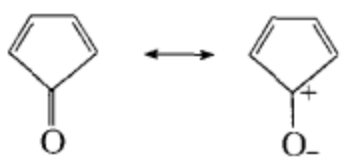
[答案]

(i)  　没有芳香性

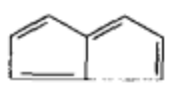
(ii) 

(iii) 

具有芳香性

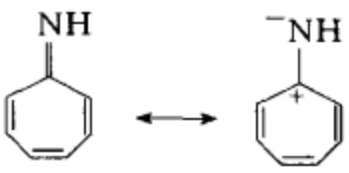
(iv) 

没有芳香性

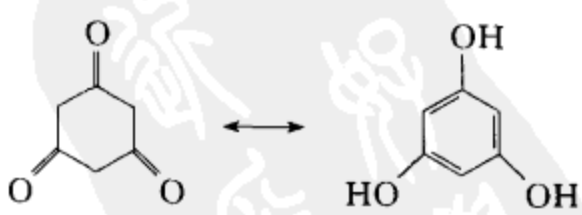
(v)  　没有芳香性

(vi) 

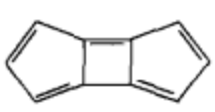
没有芳香性

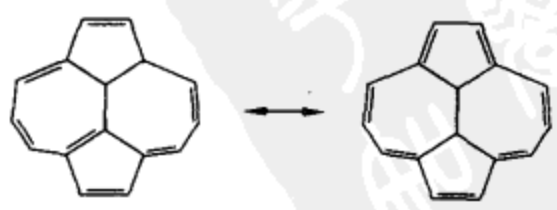
(vii) 

有芳香性

(viii) 

有芳香性

(ix)  　有芳香性

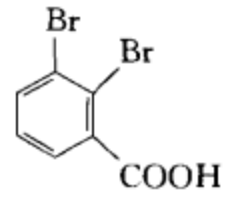
(x)  　有芳香性

[考核内容] 用 Hückel 规则判断化合物的芳香性。

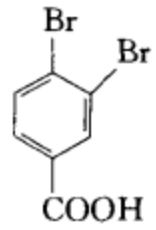
习题 11-43　写出(i) 二溴苯甲酸　(ii) 氯代萘磺酸的同分异构体及它们的名称。

[答案]

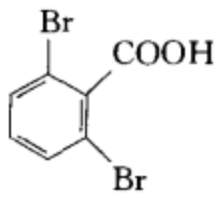
(i)



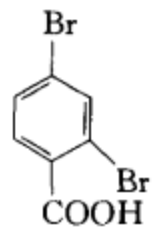
2,3-二溴苯甲酸



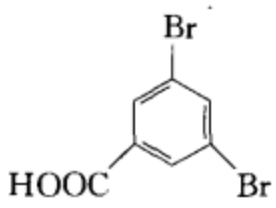
3,4-二溴苯甲酸



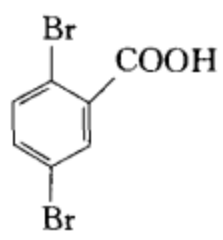
2,6-二溴苯甲酸



2,4-二溴苯甲酸

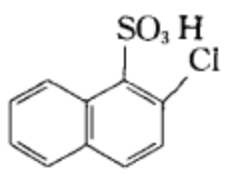


3,5-二溴苯甲酸

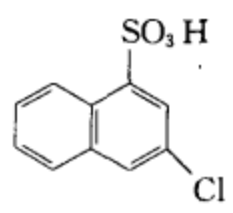


2,5-二溴苯甲酸

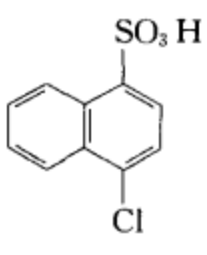
(ii)



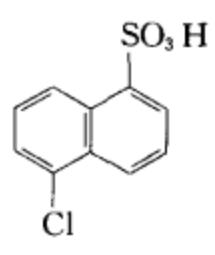
2-氯-1-萘磺酸



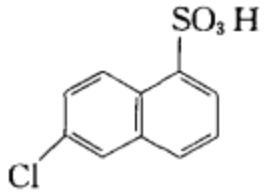
3-氯-1-萘磺酸



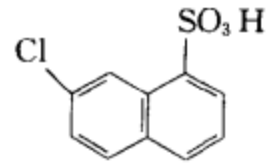
4-氯-1-萘磺酸



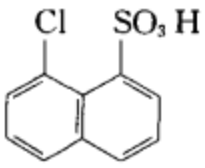
5-氯-1-萘磺酸



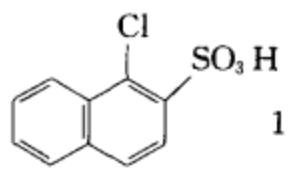
6-氯-1-萘磺酸



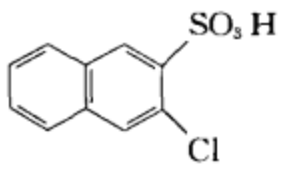
7-氯-1-萘磺酸



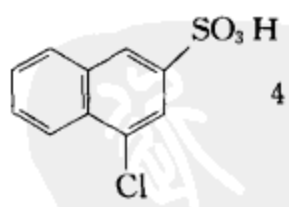
8-氯-1-萘磺酸



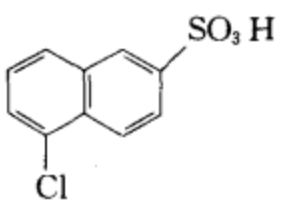
1-氯-2-萘磺酸



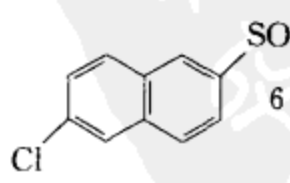
3-氯-2-萘磺酸



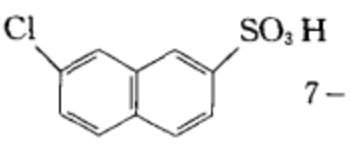
4-氯-2-萘磺酸



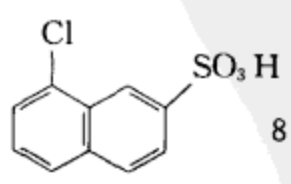
5-氯-2-萘磺酸



6-氯-2-萘磺酸



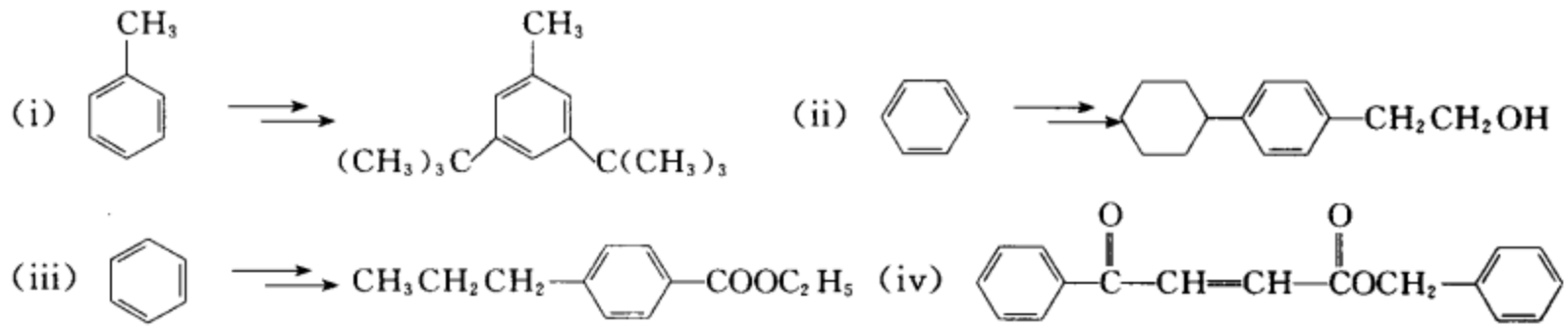
7-氯-2-萘磺酸



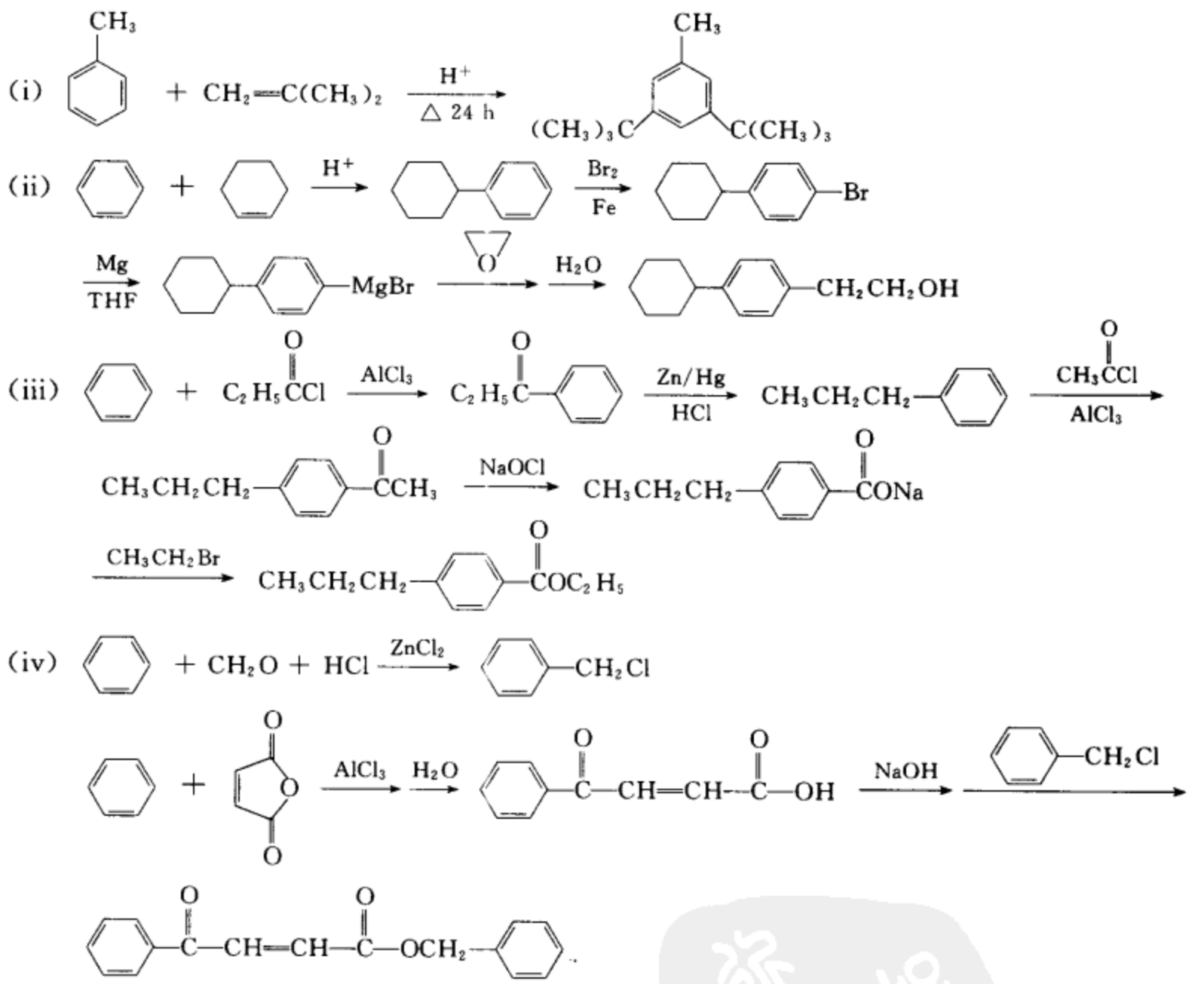
8-氯-2-萘磺酸

[考核内容] (1) 同分异构体;(2) 芳香化合物的结构和命名。

习题 11-44　完成下列转换:

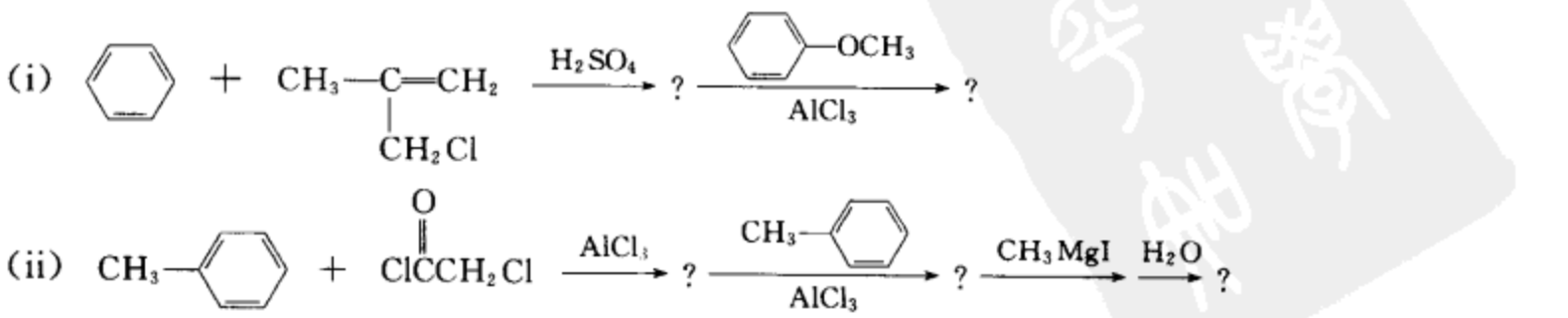


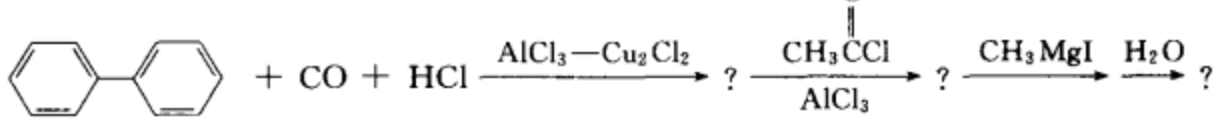
[答案]

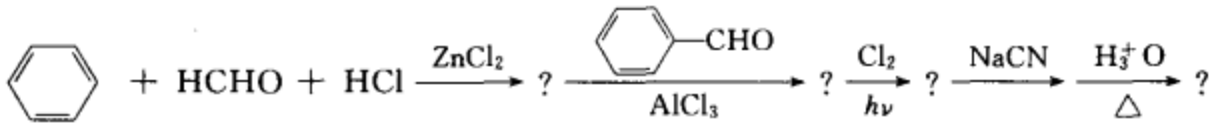


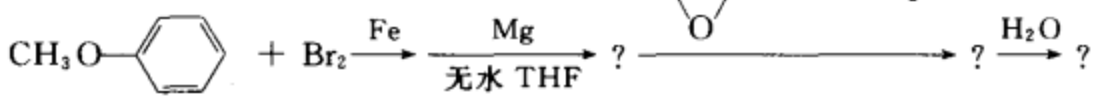
[考核内容] 芳香化合物的合成。

习题 11-45　完成下列反应式:

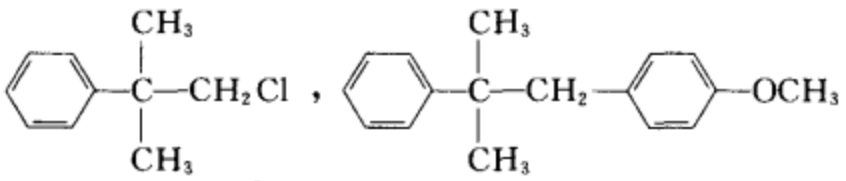


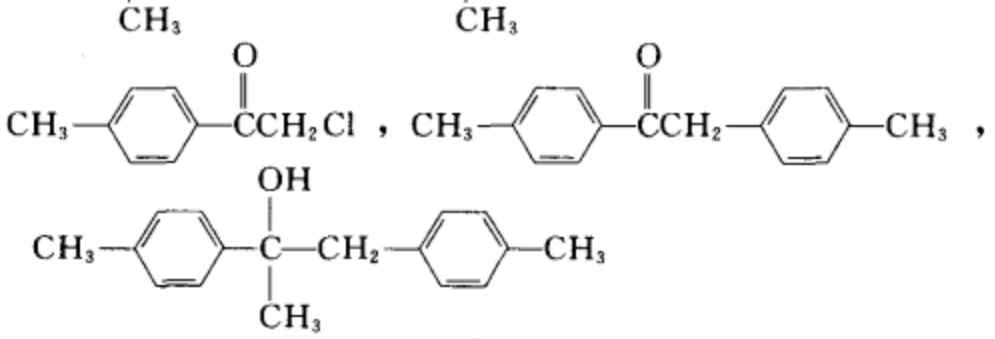
(iii) 

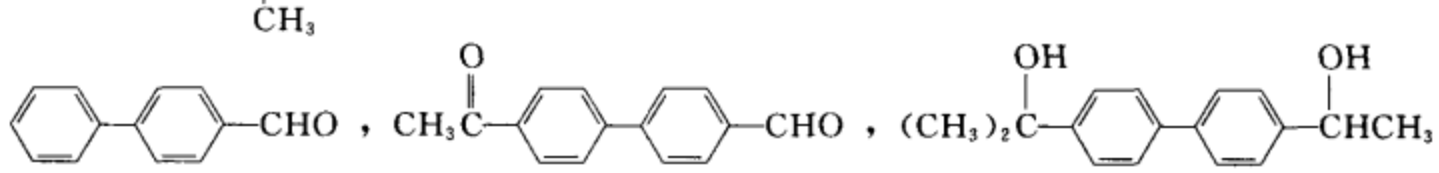
(iv) 

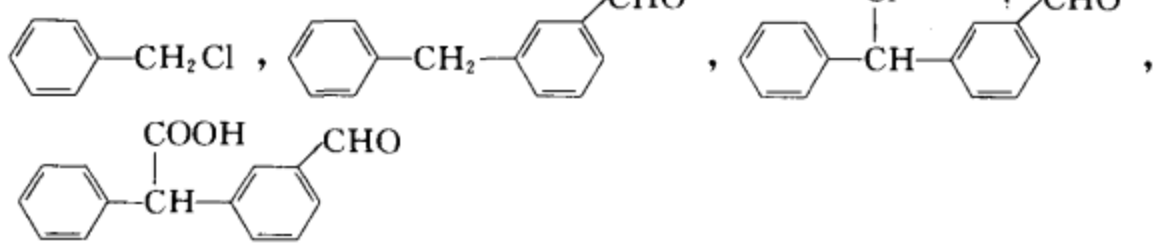
(v) 

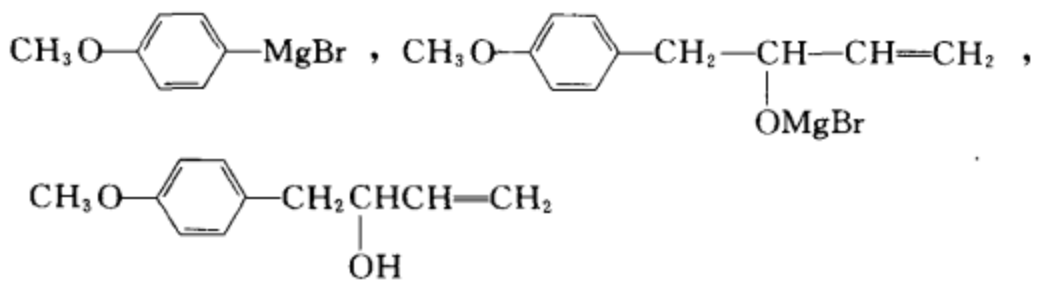
[答案]

(i) 

(ii) 

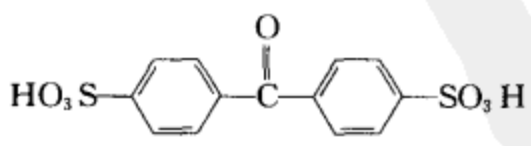
(iii) 

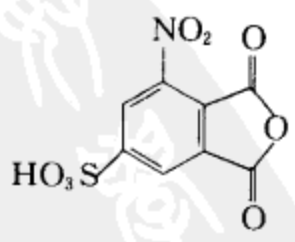
(iv) 

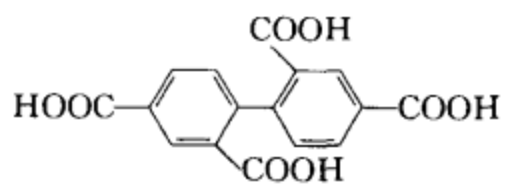
(v) 

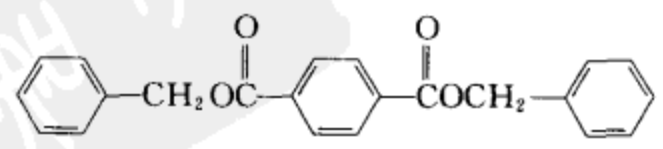
[考核内容]　(1) 芳香亲电取代反应;(2) 格氏试剂的反应;(3) 亲核取代反应。

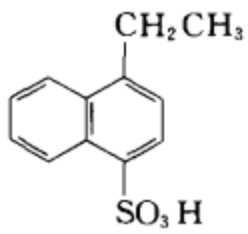
习题 11-46　选用三苯一萘为起始原料合成:

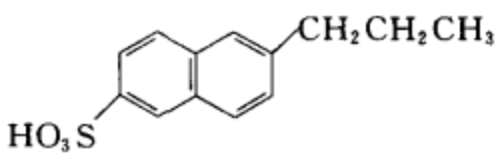
(i) 

(ii) 

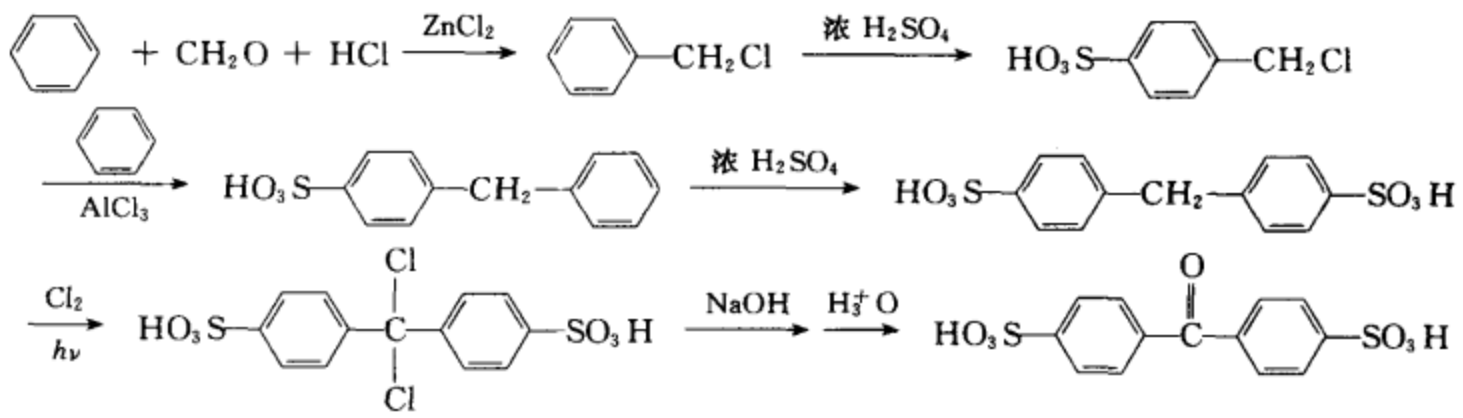
(iii) 

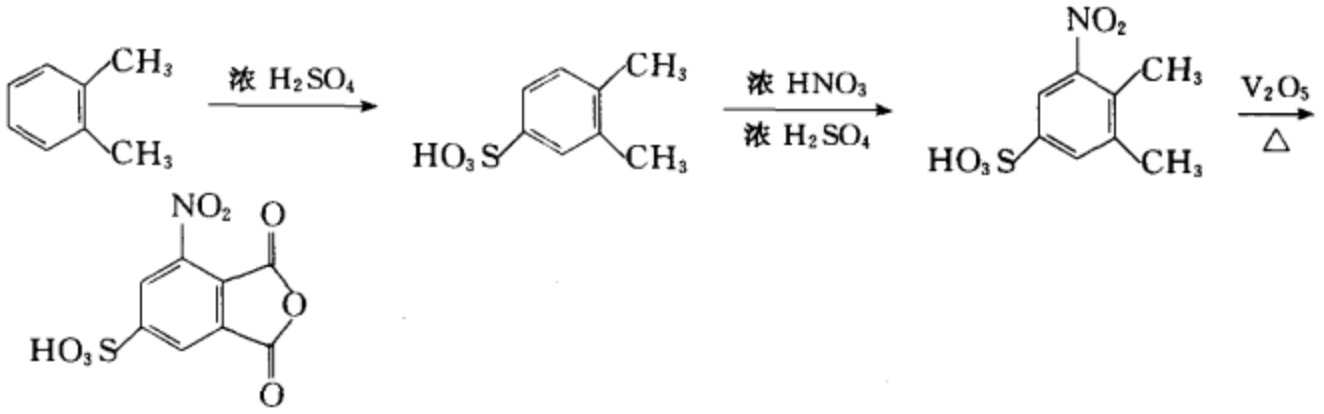
(iv) 

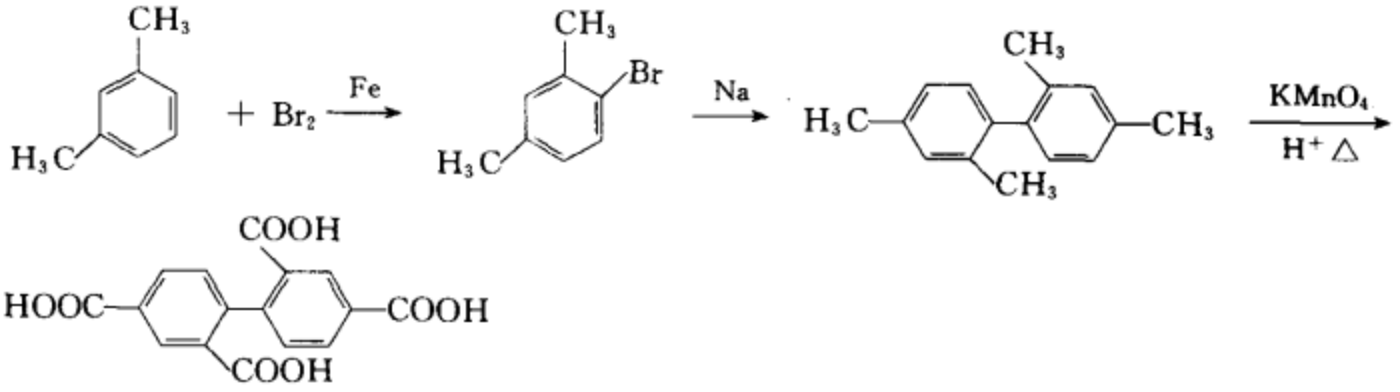
(v) 

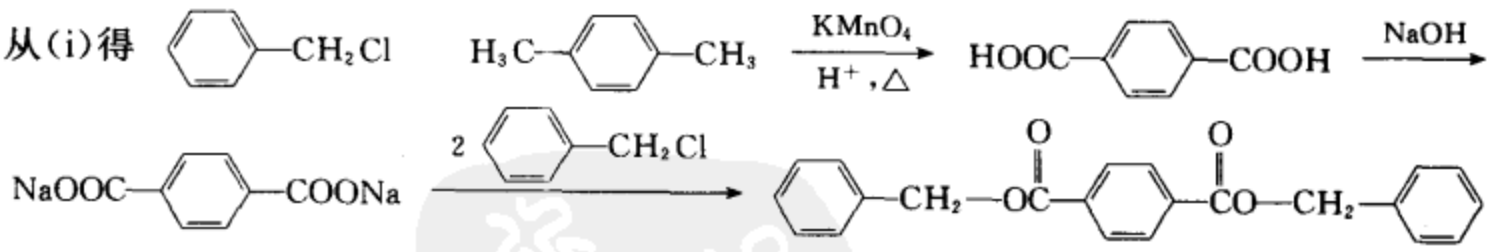
(vi) 

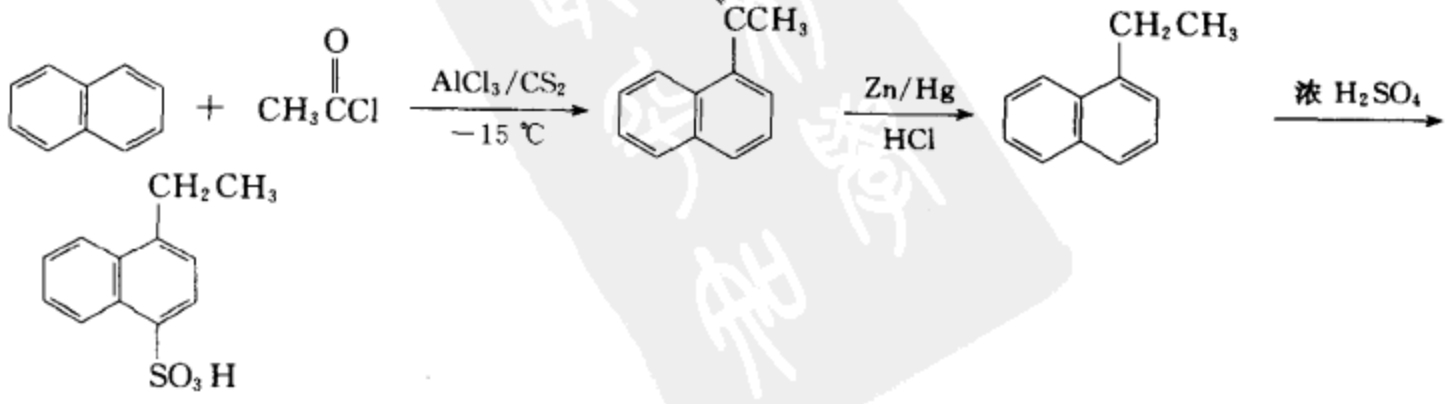
[答案]

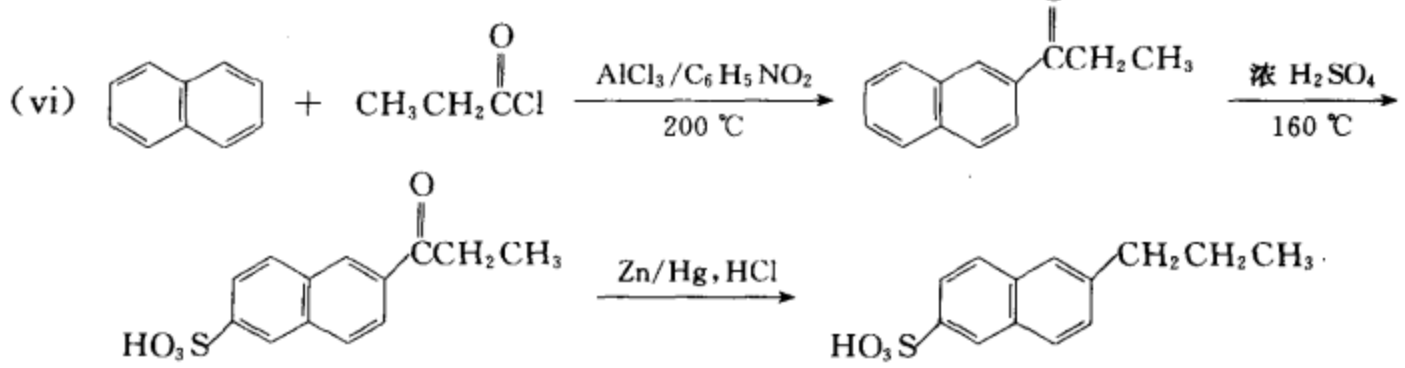
(i) 

(ii) 

(iii) 

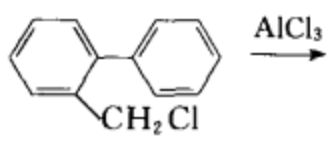
(iv) 从(i)得 

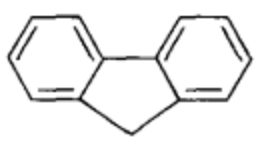
(v) 

(vi) 

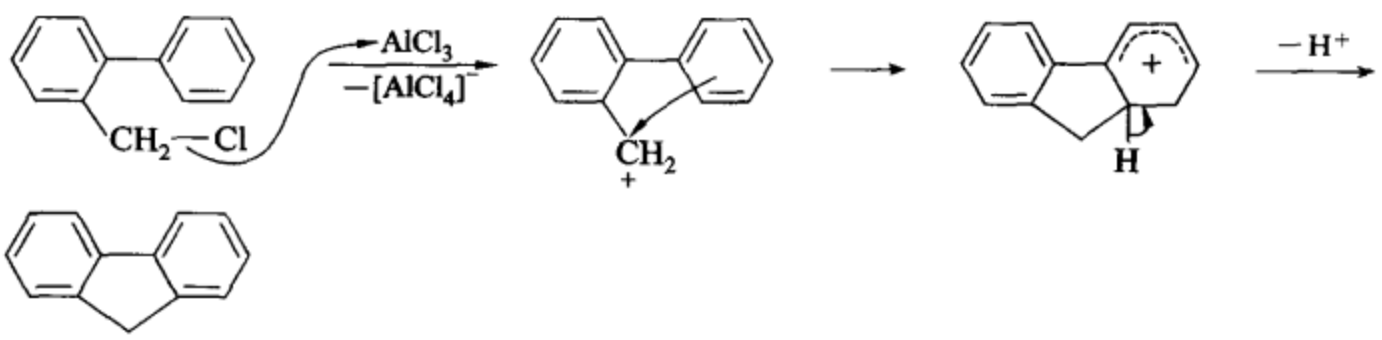
[考核内容]　芳香化合物的合成。

习题 11-47　完成下列反应和写出相应的反应机理。



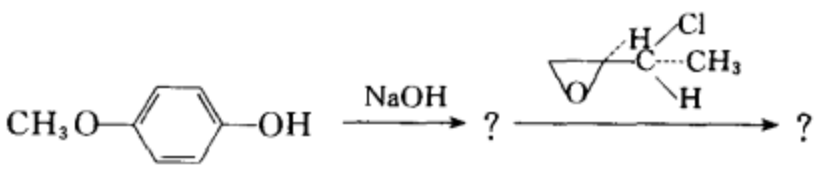
[答案]　产物 

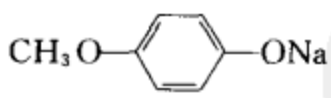
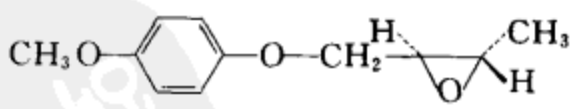
反应机理



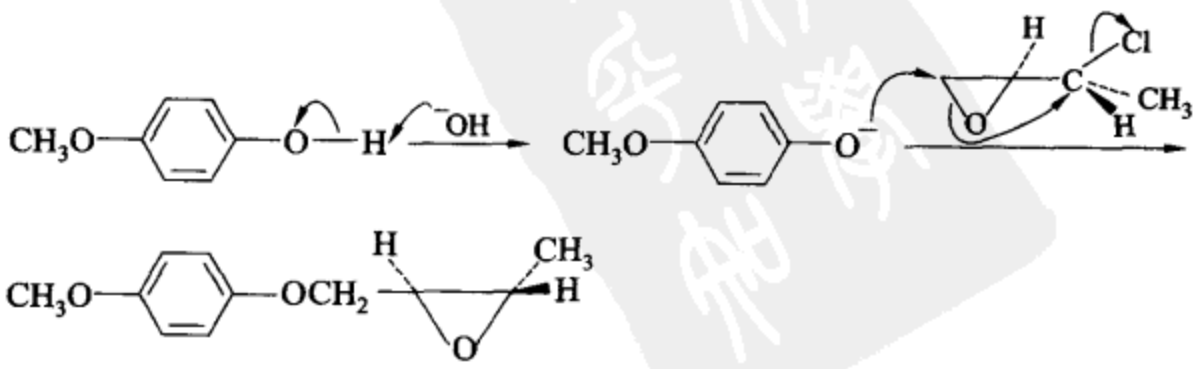
[考核内容]　傅-克烷基化反应和反应机理。

习题 11-48　完成下列反应并写出相应的反应机理。



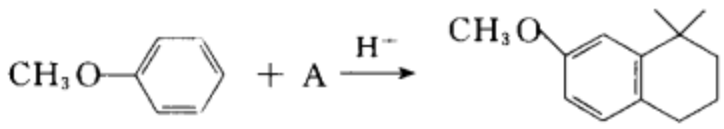
[答案]　中间产物：  　产物 

反应机理：

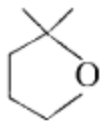


[考核内容]　(1)酚的酸性;(2) 环氧化合物的碱性开环反应;(3) 分子内的 S_N2 反应。

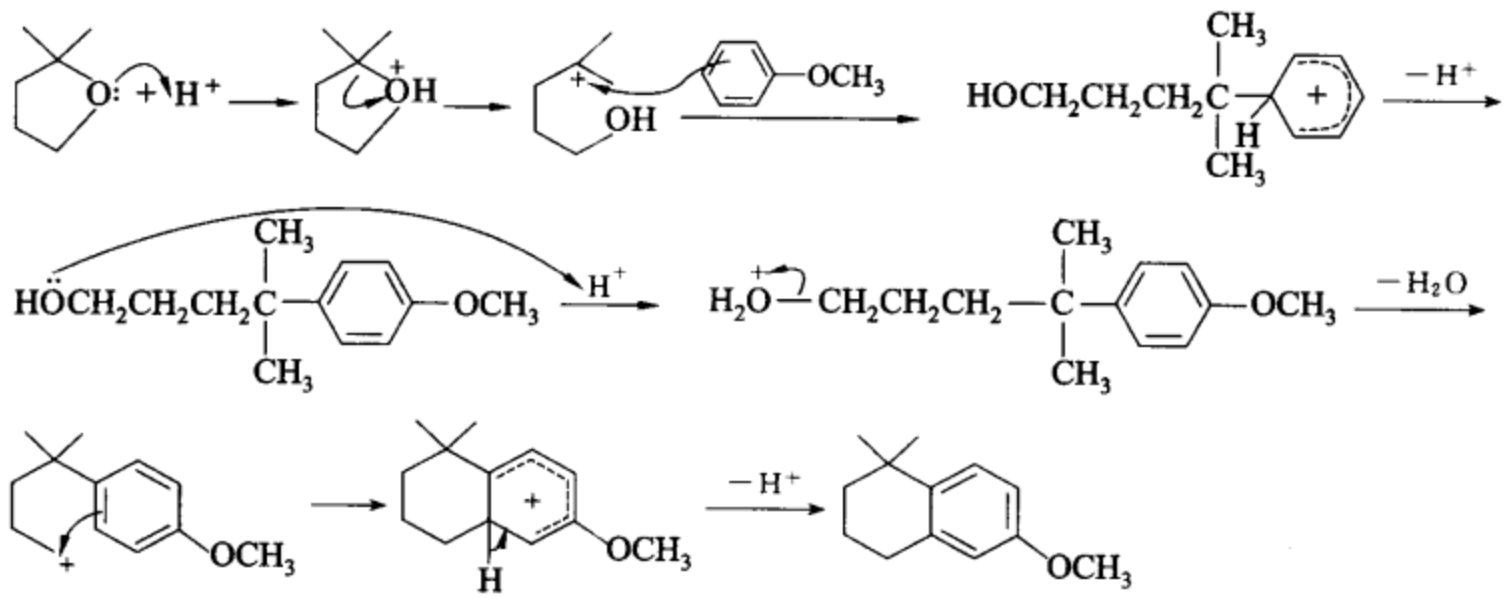
习题 11-49　为下列反应式中的 A 提出两种合理的结构,并写出相应的反应机理。



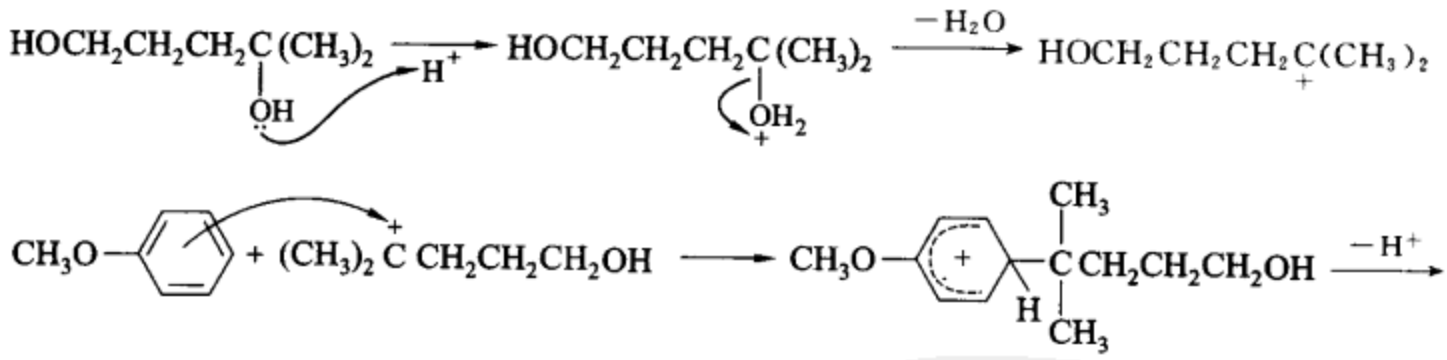
[答案]

A 的两种可能的结构分别为:①　  　②　$HOCH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2$（OH）

A 是①时相应的反应机理为



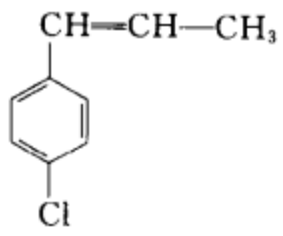
A 是②时相应的反应机理为

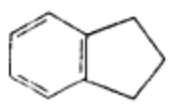


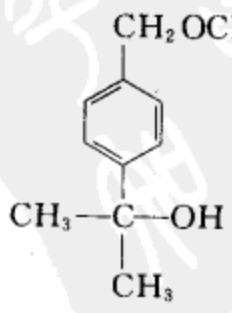
…(后面的过程与上面相同)

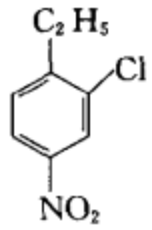
[考核内容]　(1) 烷氧基的定位效应;(2) 傅-克烷基化反应的机理;(3) 常用的烷基化试剂及相应的反应条件;(4) 碳正离子的稳定性。

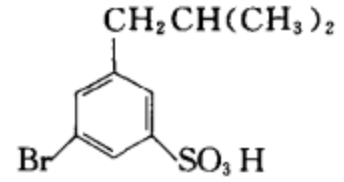
习题 11-50　用苯为起始原料合成下列化合物:

(i) 

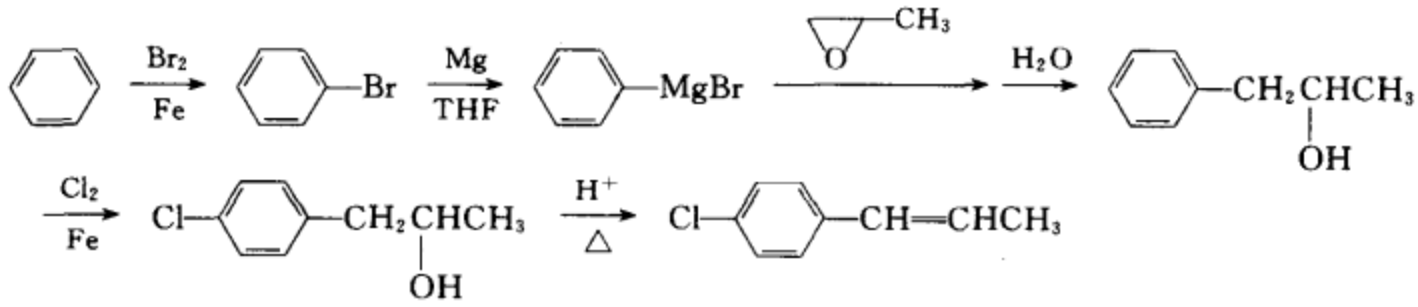
(ii) 

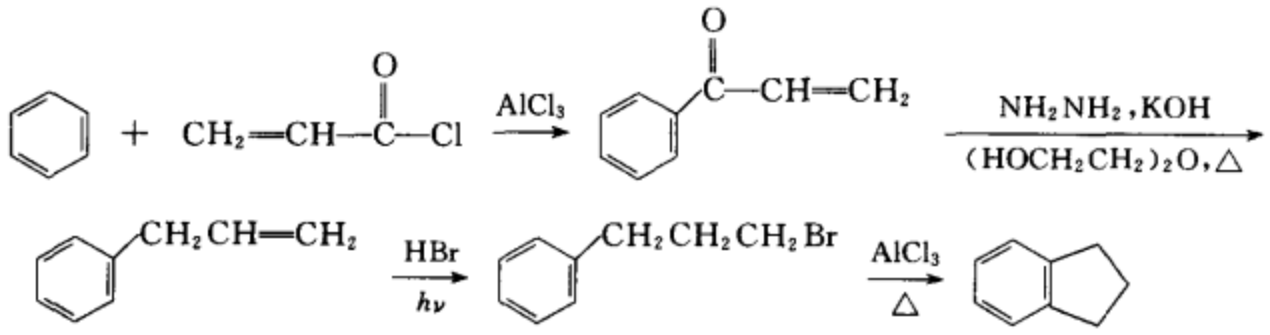
(iii) 

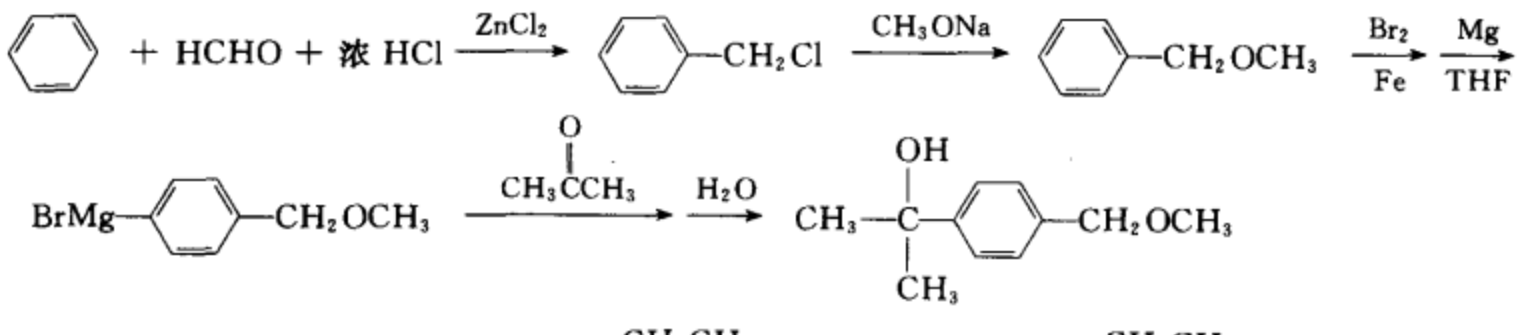
(iv) 

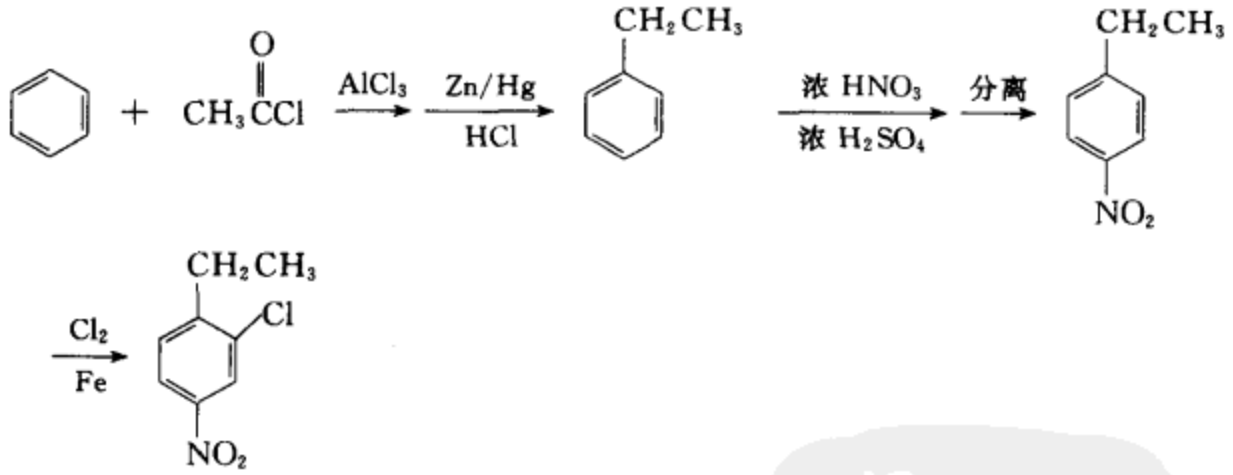
(v) 

[答案]

(i) 

(ii) 

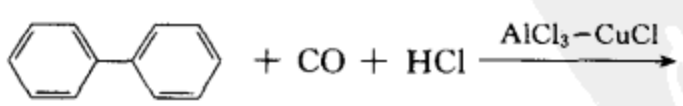
(iii) 

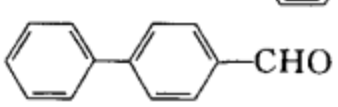
(iv) 

(v) 

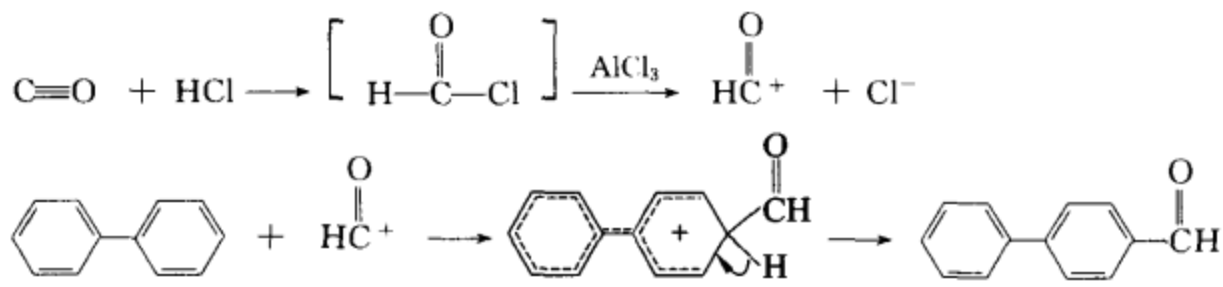
[考核内容]　(1) 取代基的定位效应;(2) 芳香化合物的合成。

习题 11-51　完成下列反应式,并提出合理的反应机理。



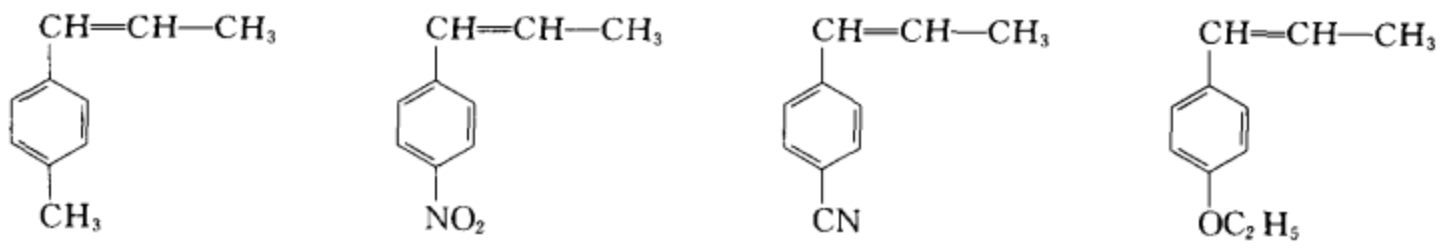
[答案]　产物 

反应机理：

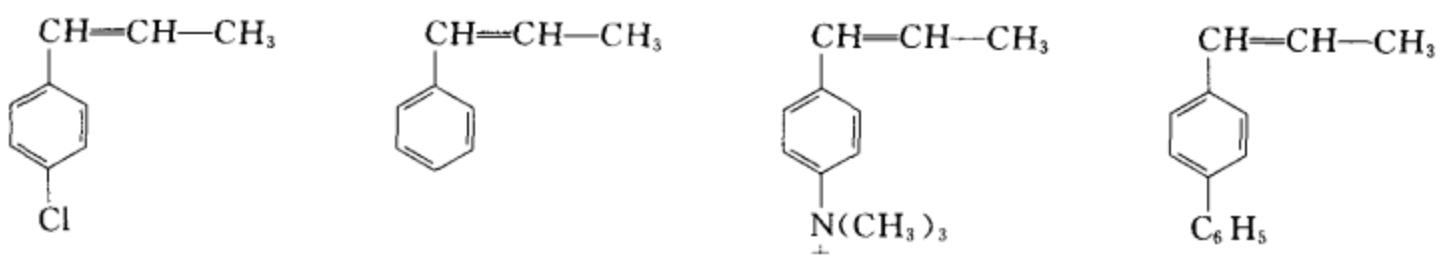


[考核内容] Gattermann－Koch 反应及其反应机理。

习题 11－52　请将下列化合物按与 HCl 发生加成反应的速率由快至慢排列成序。



(i)　(ii)　(iii)　(iv)



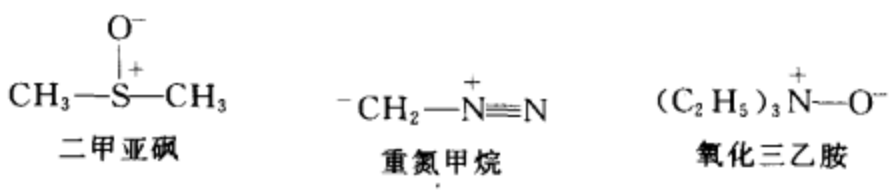
(v)　(vi)　(vii)　(viii)

[答案] 反应速率由快至慢的排序为：

(iv)＞(viii)＞(i)＞(vi)＞(v)＞(iii)＞(ii)＞(vii)

[考核内容] (1) 亲电加成反应；(2) 取代基的电子效应。

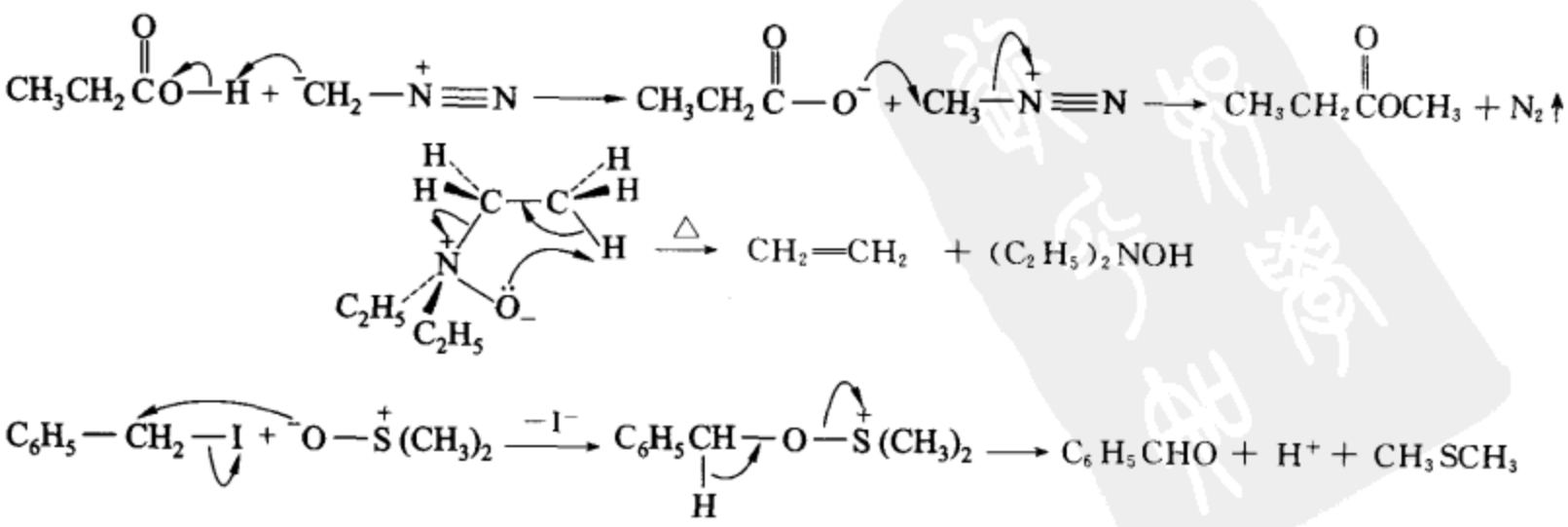
习题 11－53　请分析下列三个化合物具有什么共同特点。



二甲亚砜　　重氮甲烷　　氧化三乙胺

[答案] 这三个化合物都有很好的亲核性或碱性，并具有一个好的离去基团。

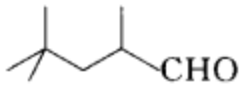
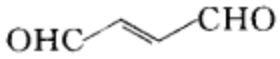
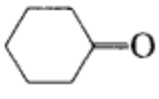
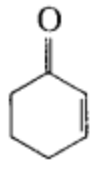
例如：

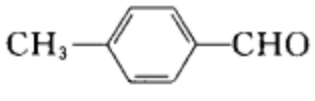
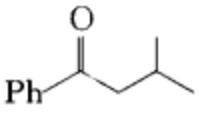
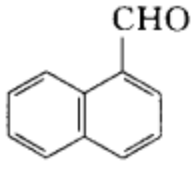
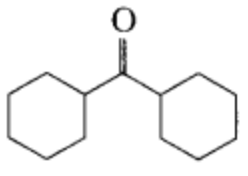


[考核内容] (1) 亲核性或碱性的判别;(2) 离去基团离去能力的判别;(3) 对化合物构效关系的分析和判断。

第12章　醛和酮　亲核加成　共轭加成

习题 12-1　指出下列化合物各属于哪类醛、酮，并写出它们的中、英文系统名称。

(i)  　(ii)  　(iii)  　(iv) 

(v)  　(vi)  　(vii)  　(viii) 

[答案]　(i) 2,4,4-三甲基戊醛　2,4,4-trimethylpentanal　(脂肪、饱和、一元醛)

(ii) 2-丁烯二醛　2-butenedial　(脂肪、不饱和、二元醛)

(iii) 环己酮 cyclohexanal　(脂肪、饱和、一元酮，对称酮)

(iv) 2-环己烯酮　2-cyclohexenone　(脂肪、不饱和、一元酮，不对称酮)

(v) 对甲基苯甲醛　*p*-methylbenzal　(芳香一元醛)

(vi) 3-甲基-1-苯基-1-丁酮　3-methyl-1-phenyl-1-butanone　(芳香一元酮，不对称酮)

(vii) α-萘甲醛　α-naphthaldehyde　(芳香一元醛)

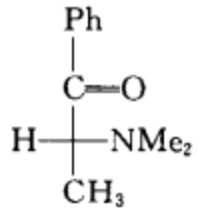
(viii) 二环己基甲酮　dicyclohexyl ketone　(脂肪、饱和、一元酮，对称酮)

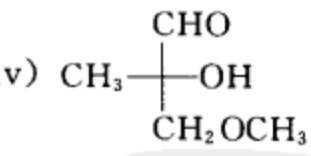
[考核内容]　醛、酮的分类和中、英文系统命名。

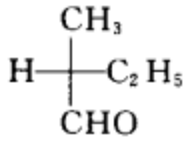
习题 12-2　预测下列反应的主要产物：

(i) (*S*)-2-甲基戊醛与溴化苄基镁

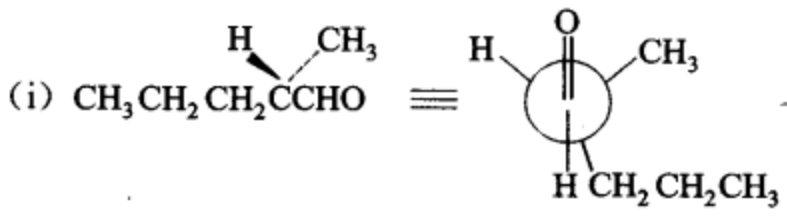
(ii) (*S*)-2-乙基环己酮与溴化乙基镁

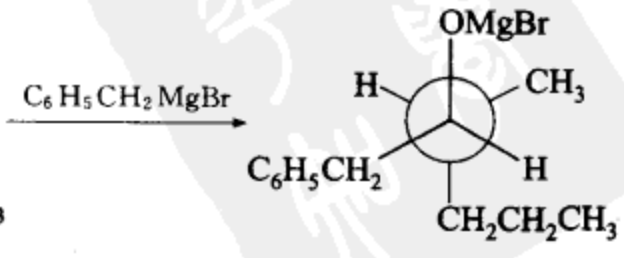
(iii)  与 p-ClC_6H_4MgBr

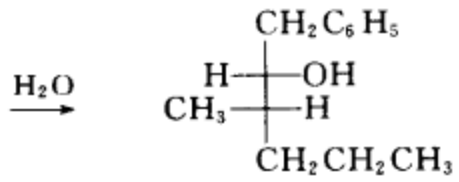
(iv)  与 HCN

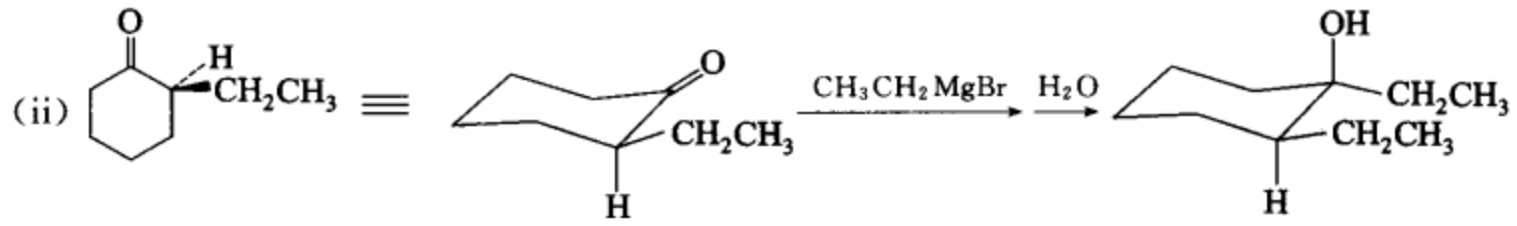
(v)  与 CH_3MgI

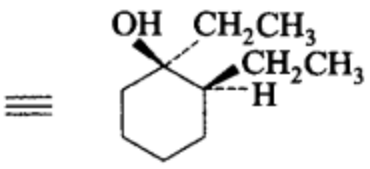
[答案]

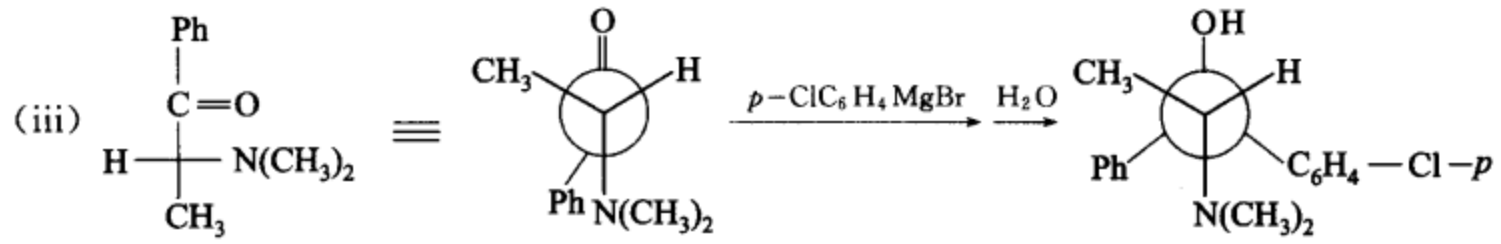
(i) 

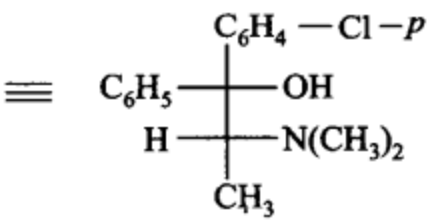
(ii) 



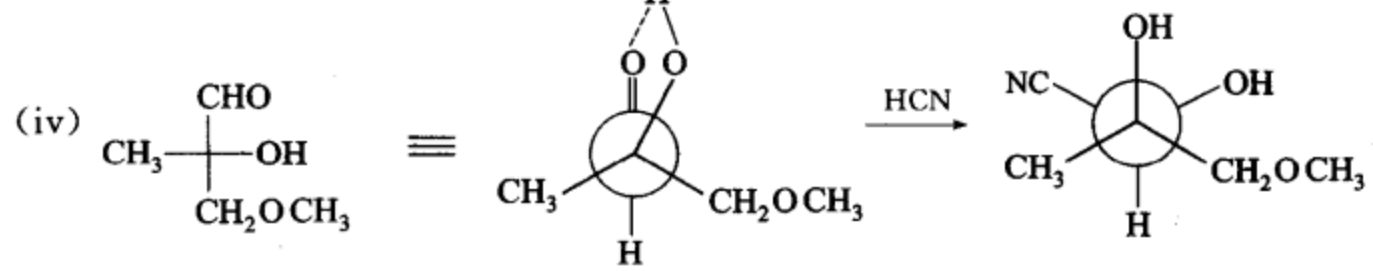


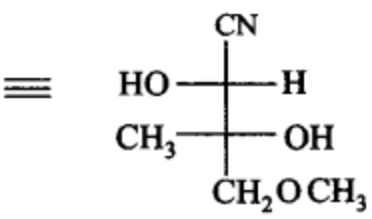


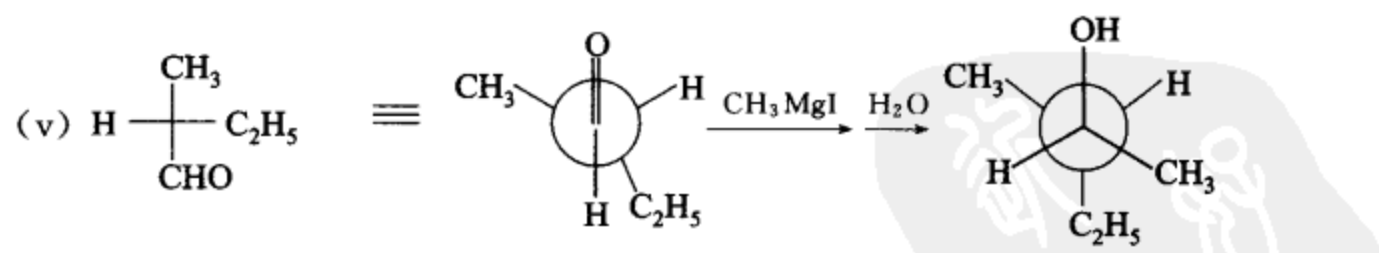


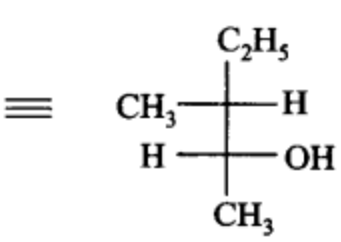


H



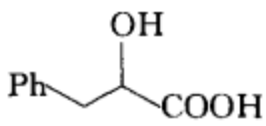
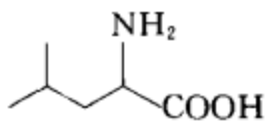
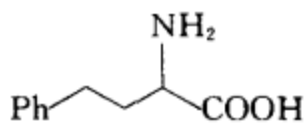




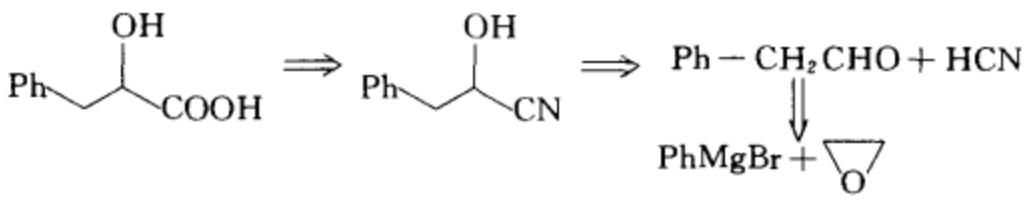


[考核内容] (1) 立体结构的表达方式和各种表达式的互相转换;(2) 格氏试剂与醛、酮亲核加成的立体选择性,Cram 规则一和 Cram 规则二。

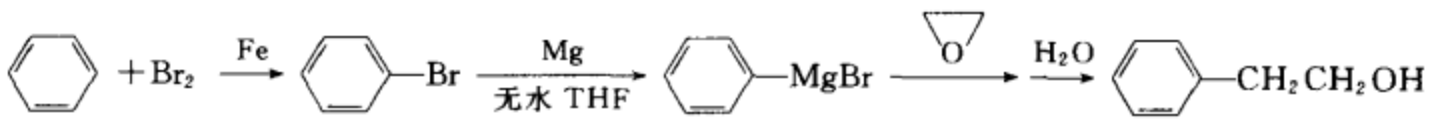
习题 12-3　用苯及不超过三个碳原子的有机物及必要的有机、无机试剂合成：

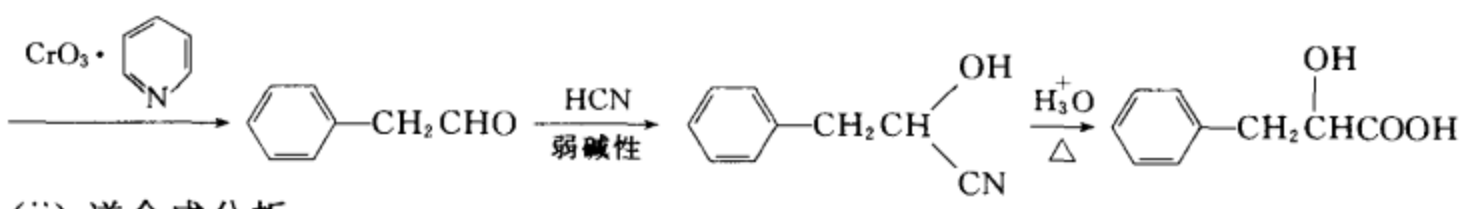
(i)  　(ii)  　(iii) 

[答案]　(i) 逆合成分析

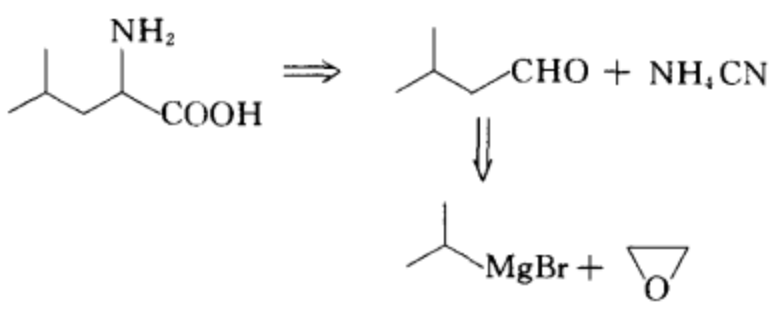


合成设计：

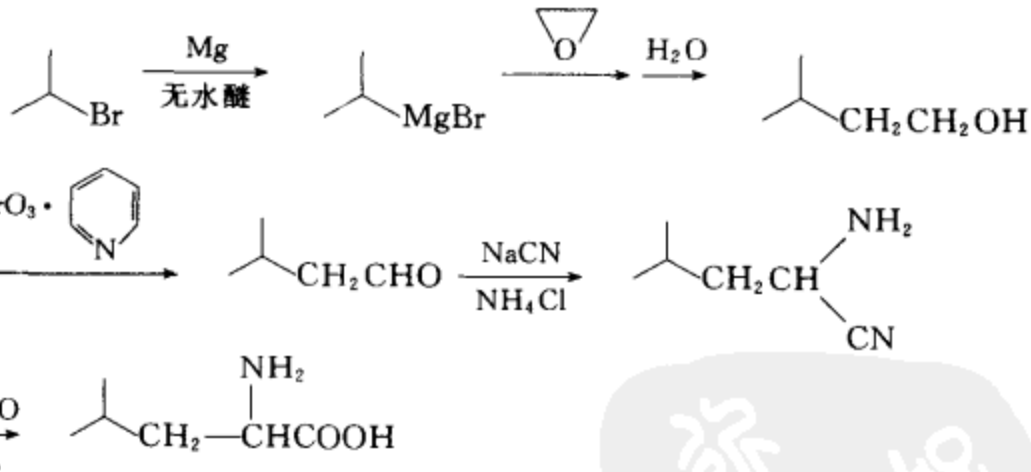




(ii) 逆合成分析

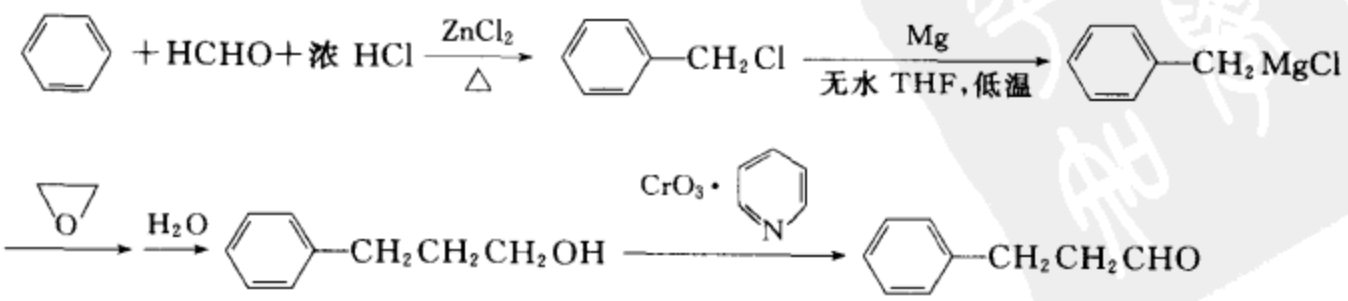


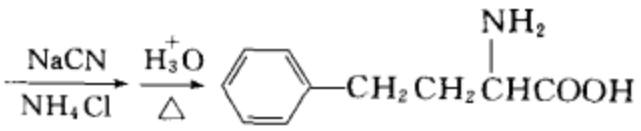
合成设计：



(iii) 逆合成分析与(ii)类似

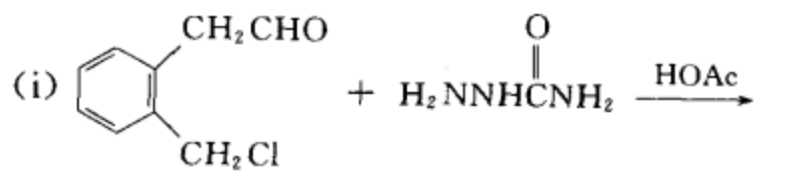
合成设计：

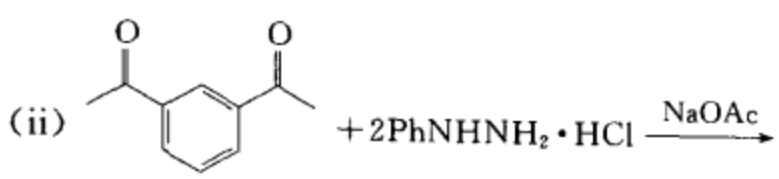


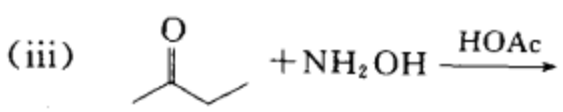


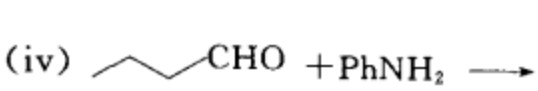
[考核内容] (1) α-羟基酸、α-氨基酸的合成;(2) 在碳链上增加一个碳、增加两个碳的方法。

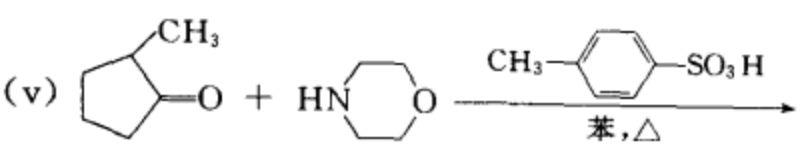
习题 12-4 完成下列反应,写出主要产物。

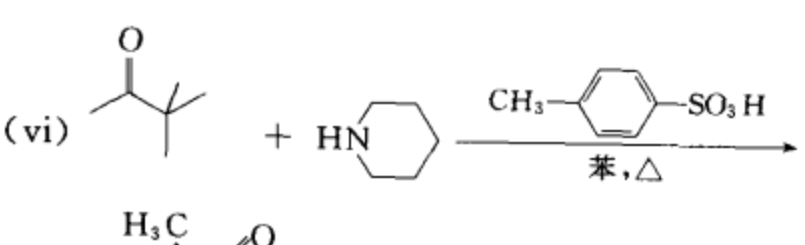


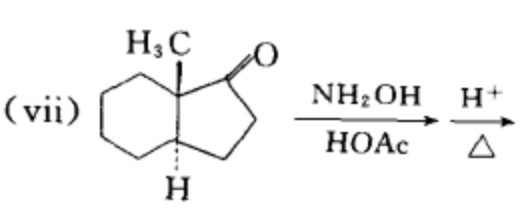


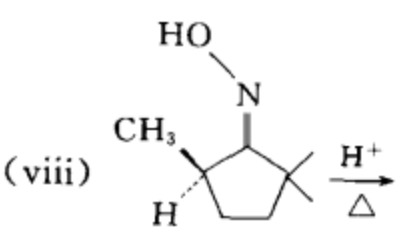




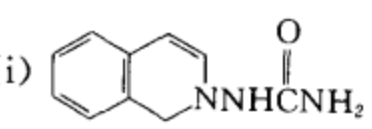


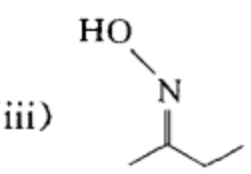


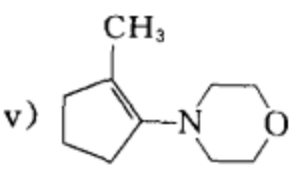


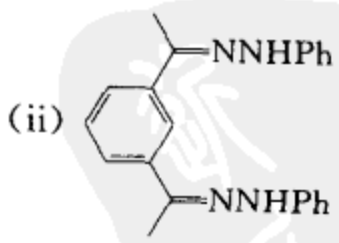


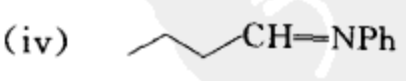
[答案]

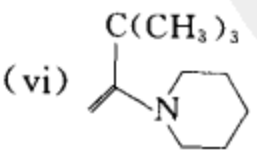




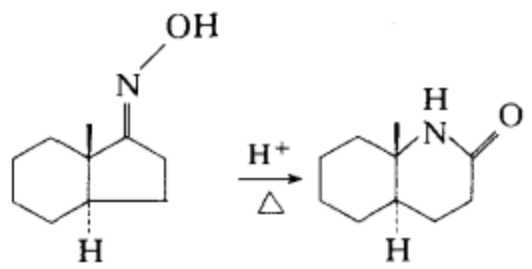




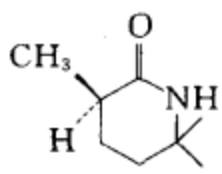




(vii)

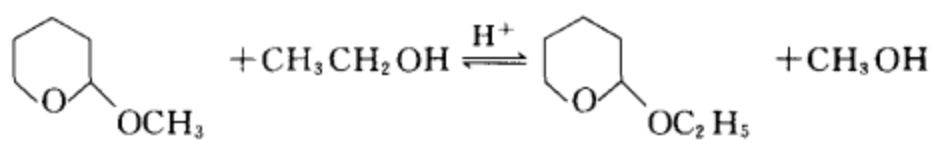


(viii)

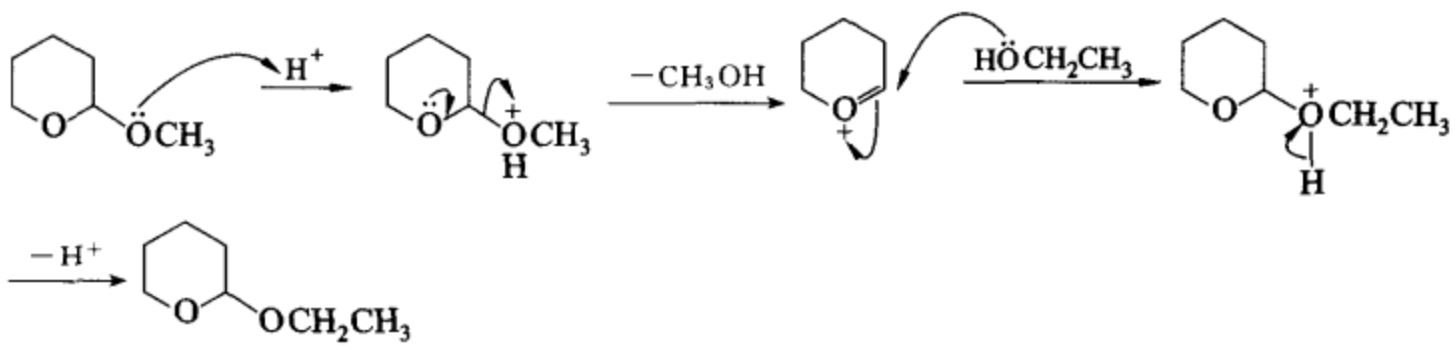


[考核内容] (1) 醛、酮与氨和氨衍生物的反应；(2) Beckmann 重排

习题 12-5　写出下列反应的反应机理：

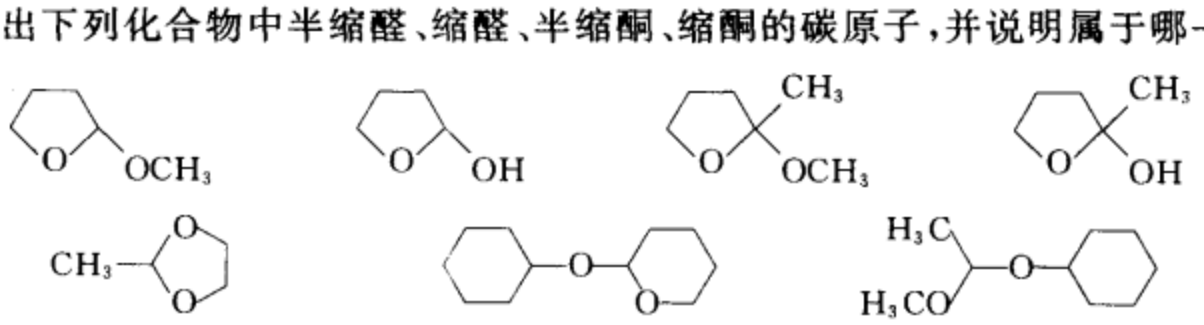


[答案]

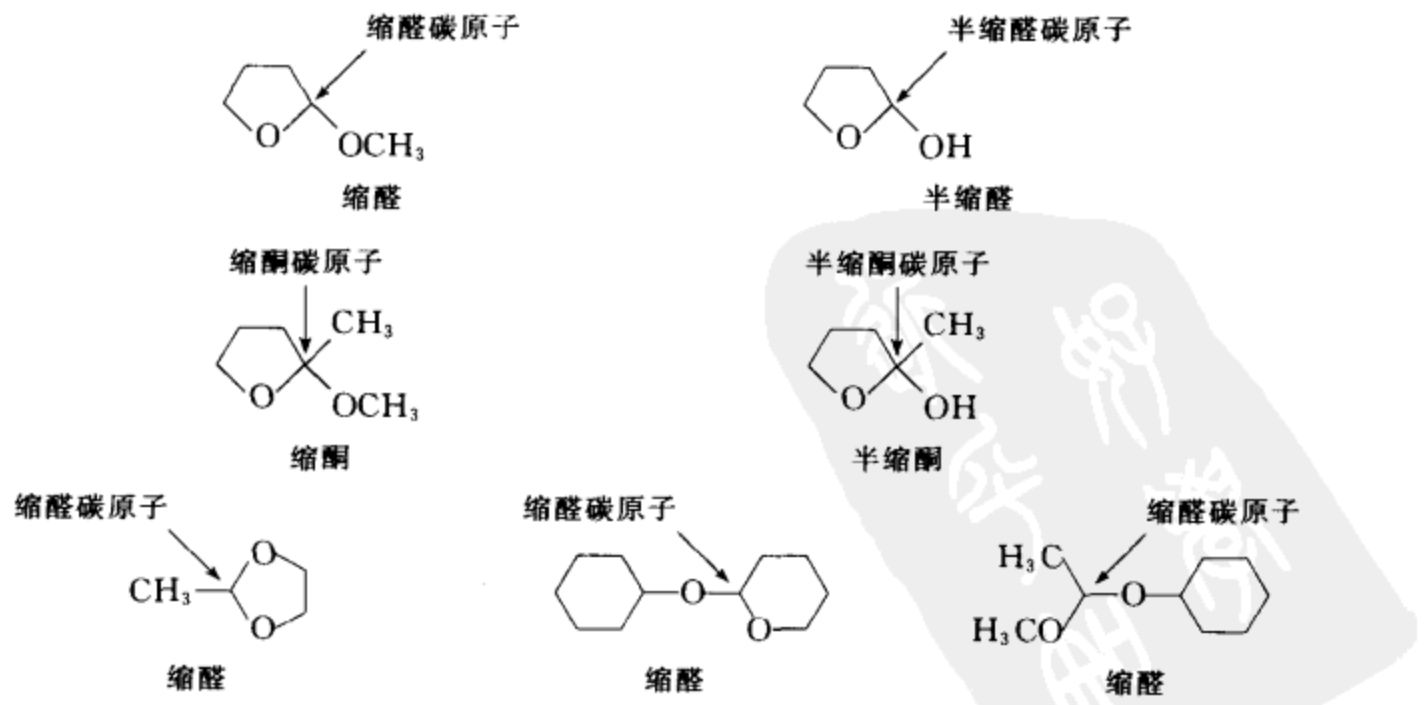


[考核内容] 醛、酮形成缩醛、缩酮以及其逆反应的反应机理。

习题 12-6　指出下列化合物中半缩醛、缩醛、半缩酮、缩酮的碳原子，并说明属于哪一种。

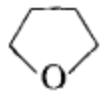
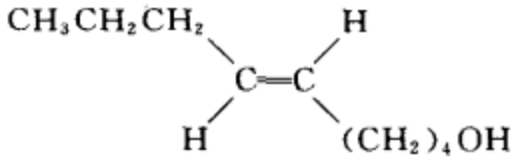


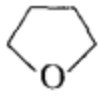
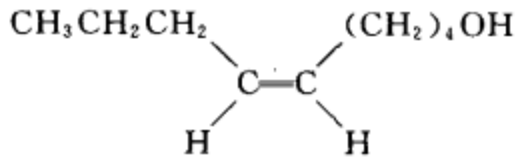
[答案]

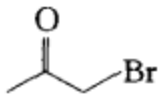
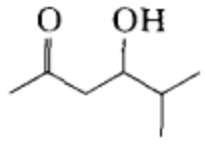


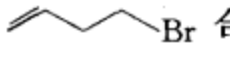
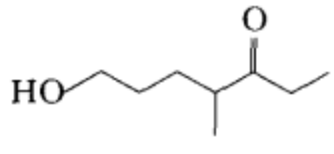
[考核内容] 缩醛、半缩醛的概念。

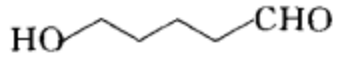
习题 12-7　从指定原料出发，用四个碳以下的有机物及合适的无机试剂合成：

(i) 从  合成 

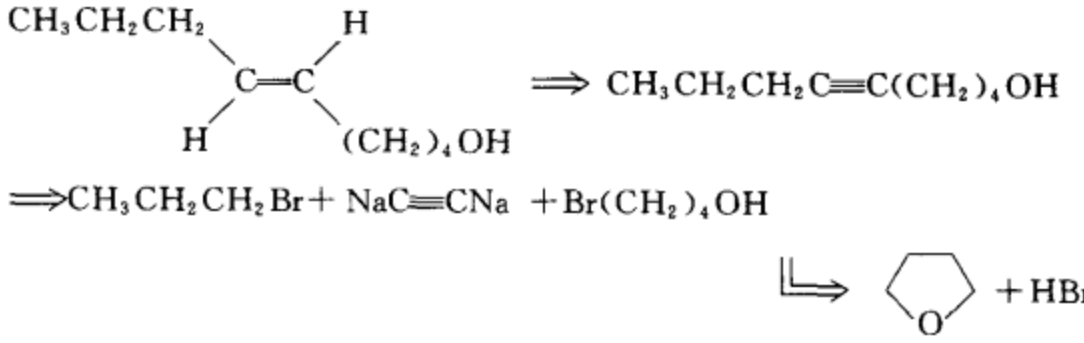
(ii) 从  合成 

(iii) 从  合成 

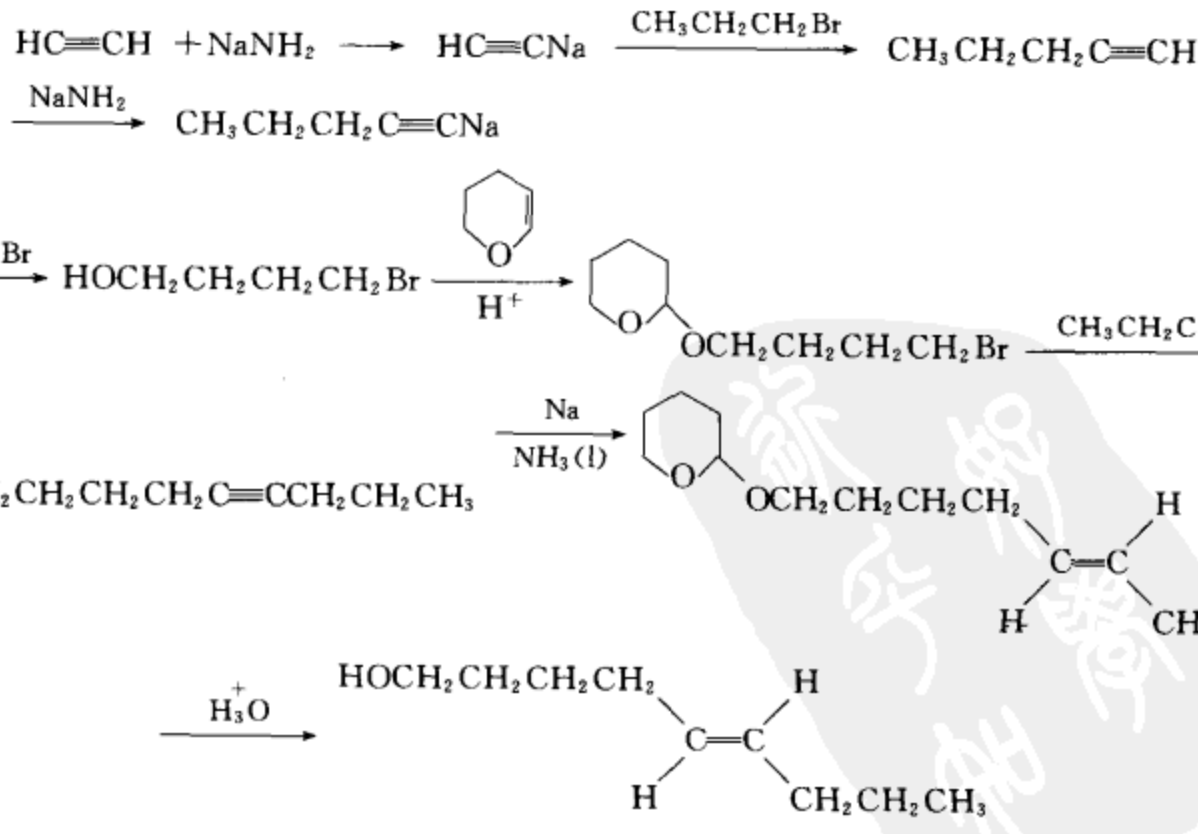
(iv) 从  合成 

(v) 从 $CH_2{=}CHCHO$ 合成 

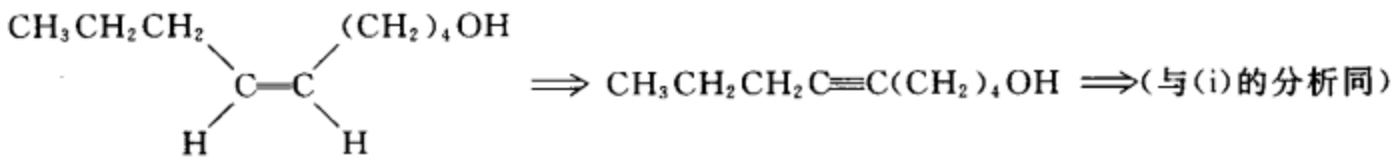
[答案]　(i) 逆合成分析



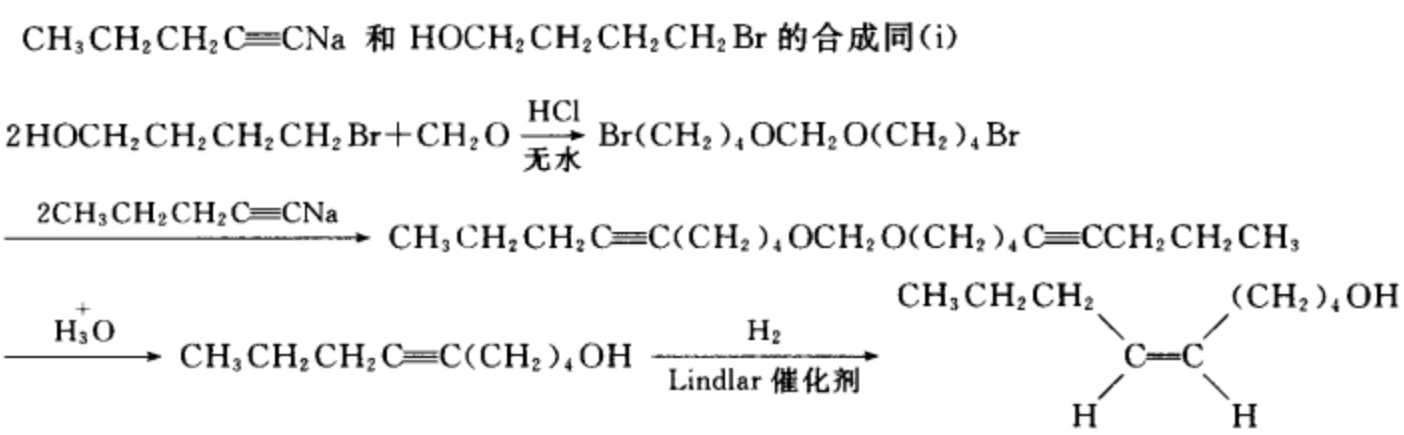
合成设计：



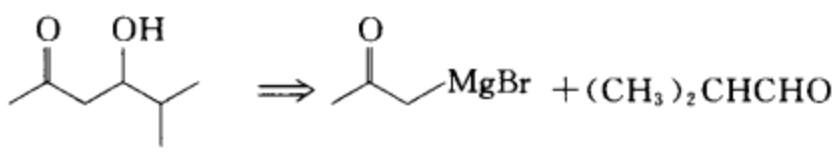
(ii) 逆合成分析



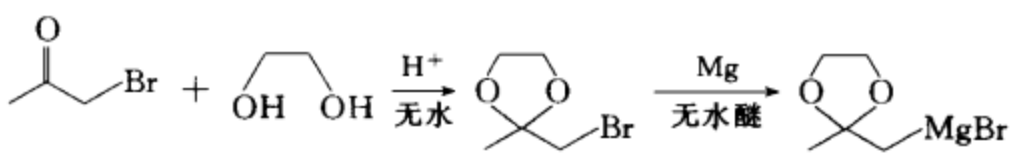
合成设计：

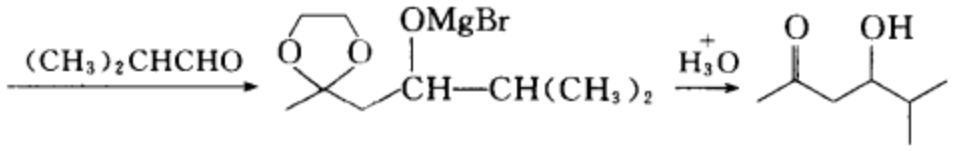


(iii) 逆合成分析

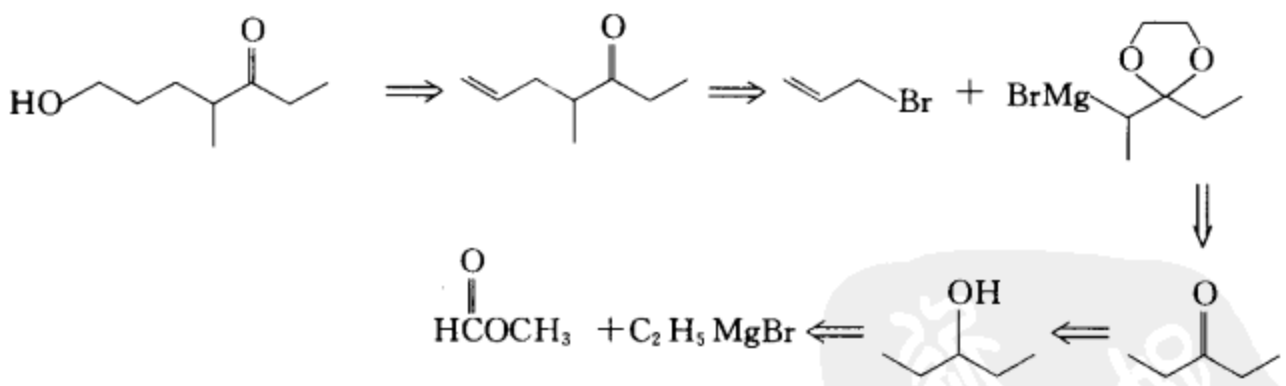


合成设计：

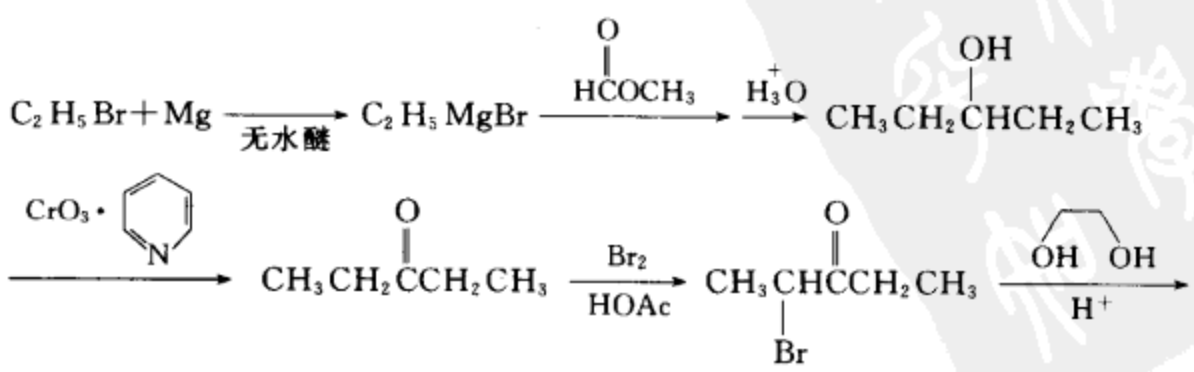


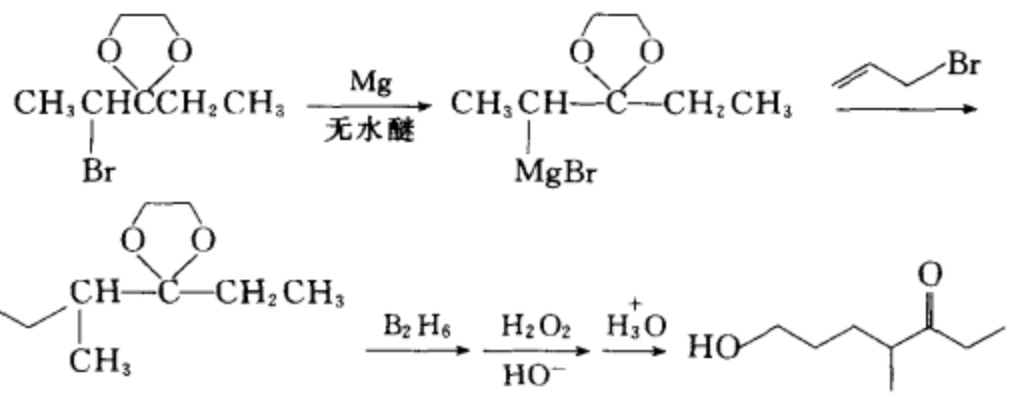


(iv) 逆合成分析

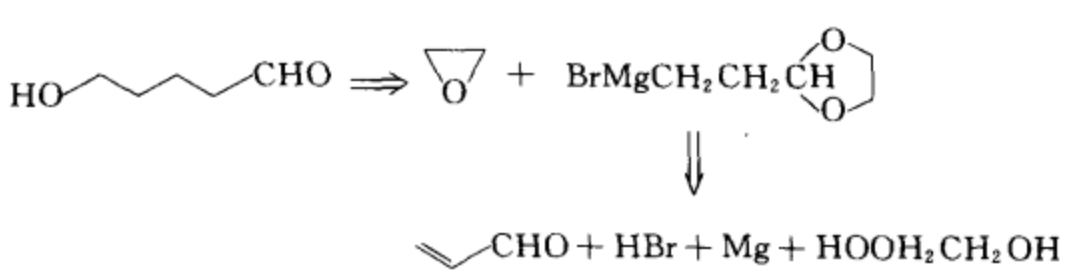


合成设计：

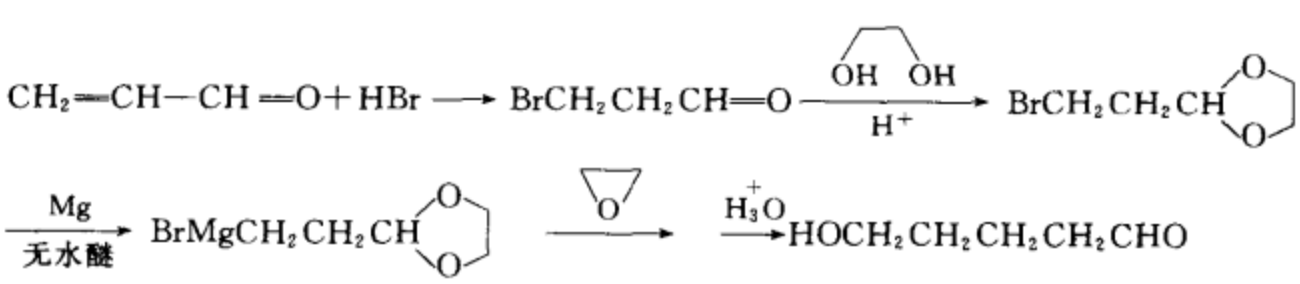




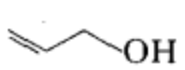
(v) 逆合成分析

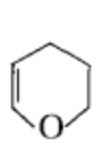


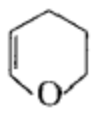
合成设计：

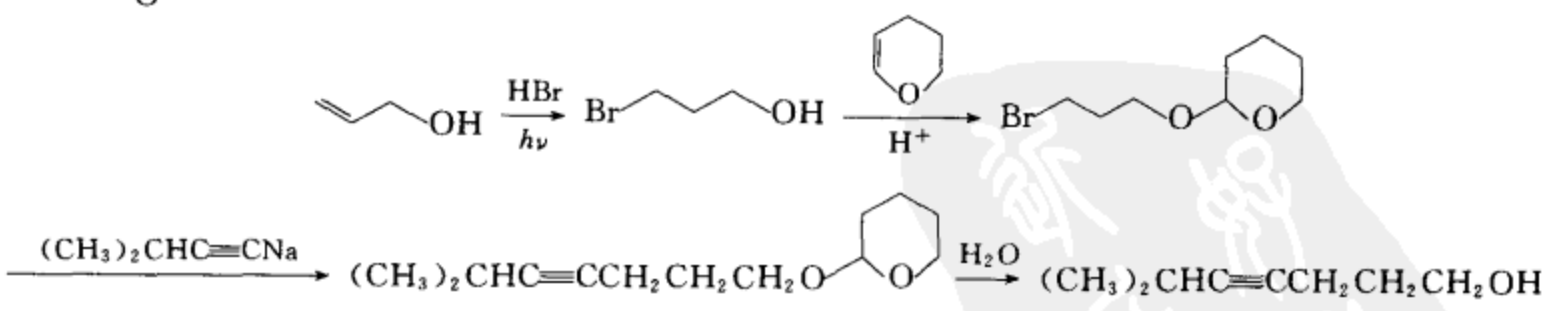


[考核内容] (1) 逆合成分析和合成设计能力；(2) 合成中的立体选择性；(3) 合成中的官能团保护。

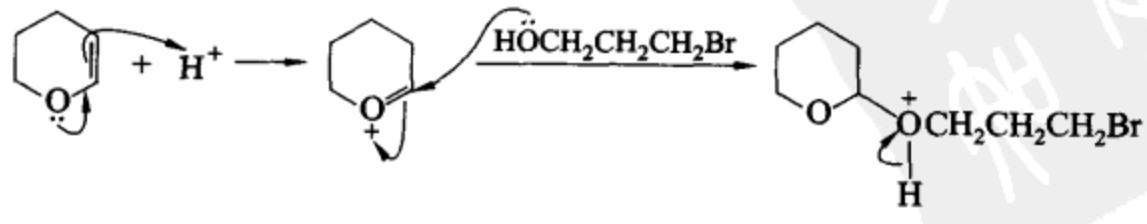
习题 12-8　从  与 $(CH_3)_2CHC{\equiv}CNa$ 合成 $(CH_3)_2CHC{\equiv}CCH_2CH_2CH_2OH$ 时，需要保护醇羟基。请选用两个合适的化合物来作醇羟基的保护基，写出合成的每一个步骤和写出上保护基一步的反应机理，并阐明这两个化合物能做保护基的理由。

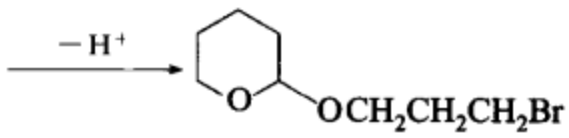
[答案]　可以选用  或 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 来保护醇羟基。

选用  做保护基的合成路线如下：

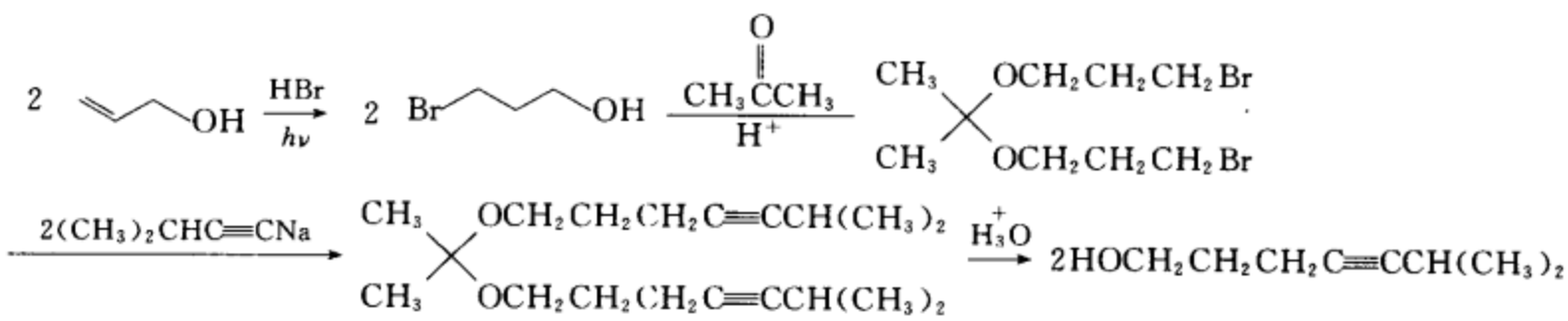


其中上保护基的反应机理如下：

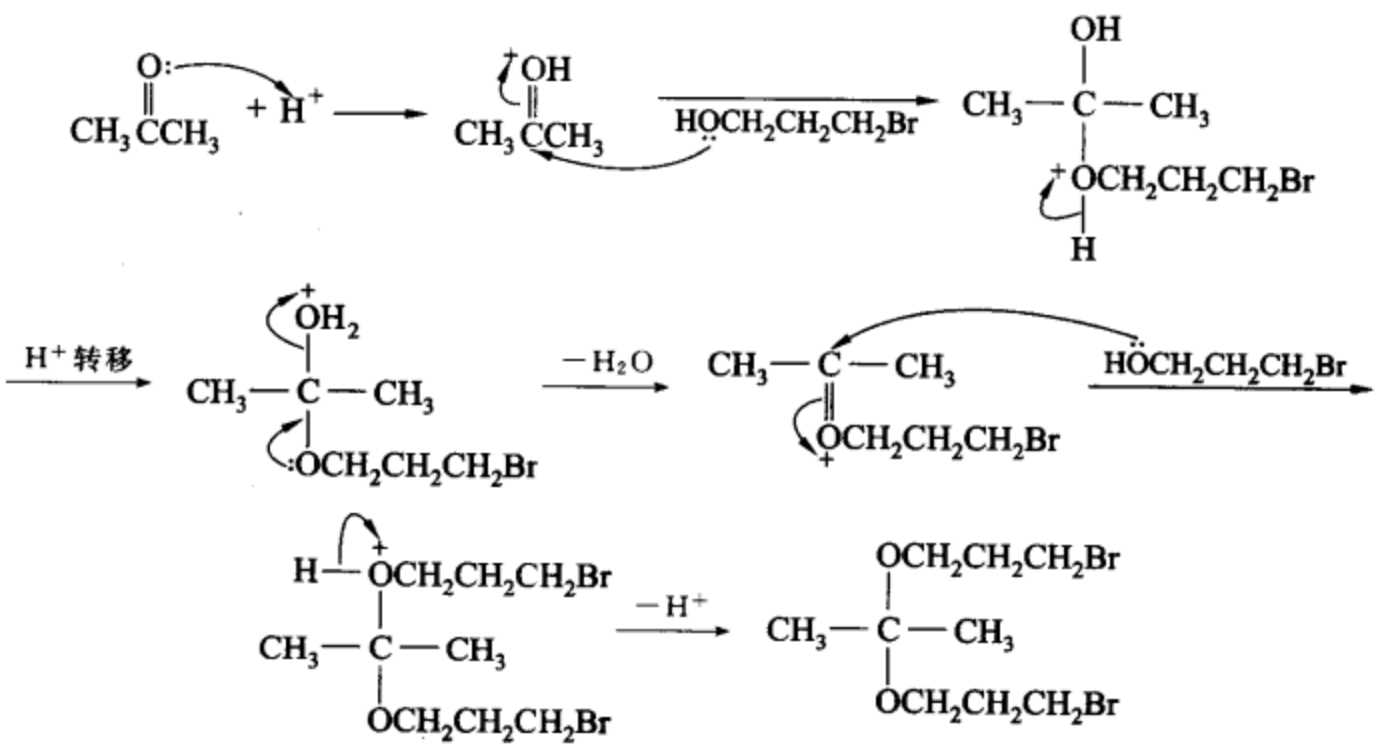




选用 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 做保护基的合成路线如下：



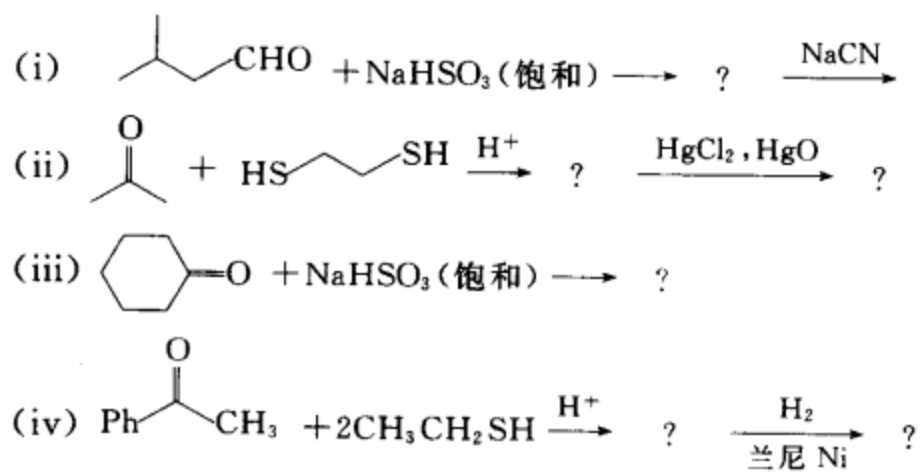
上保护基的反应机理如下



这两个化合物能作保护基的原因是：① 在无水的酸性条件下都能形成缩酮或缩醛，② 炔基钠和卤代烃在碱性条件下偶联时缩醛和缩酮都是稳定的，③ 在偶联反应结束后，可以很容易把保护基脱去。

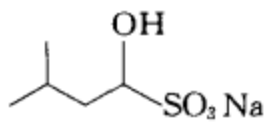
[考核内容]　(1) 在反应中羟基的保护；(2) 形成缩醛、缩酮的方法和相应的反应机理。

习题 12-9　完成反应式，写出各步的主要产物及其名称。

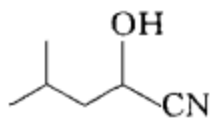


[答案]

(i)

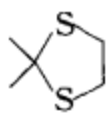


异戊醛亚硫酸氢钠加成物

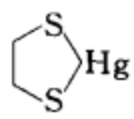


4－甲基－2－羟基戊腈

(ii)

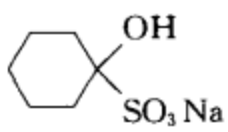


2,2－二甲基－1,3－二硫杂环戊烷



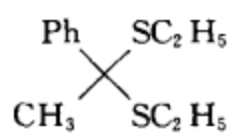
乙二硫醇汞

(iii)

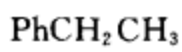


环己酮亚硫酸氢钠加成物

(iv)



苯乙酮缩二乙硫醇



乙苯

[考核内容]　(1) 醛、酮的亲核加成反应;(2) 醛、酮加成产物的命名。

习题 12－10　查阅下列化合物的沸点并提出分离提纯这些化合物的合理方案。

$CH_3(CH_2)_3CHO$, CH_3CH_2OH, $CH_3(CH_2)_2CH{=}CH_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$

[答案]

$CH_3(CH_2)_3CHO$　(bp 103 ℃)　　CH_3CH_2OH　(bp 78.3 ℃)

$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$　(bp 30 ℃)　　$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$　(bp 78.4 ℃)

先利用沸点的差异,采用蒸馏的方法进行分离。1－丁烯首先蒸出,然后是乙醇和氯代正丁烷的混合物,最后的馏分是戊醛。

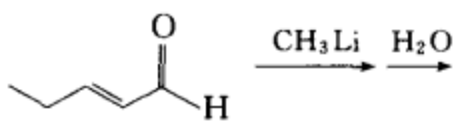
然后利用乙醇和氯代正丁烷在水中的溶解度不同(乙醇能与水混溶,氯代正丁烷不溶),用水将乙醇从混合物中分离出来。用浓硫酸洗去氯代正丁烷中残留的乙醇,分出,用水洗涤残留的酸,氯代正丁烷经蒸馏提纯。

乙醇和水的混合物可通过蒸馏分开,蒸出物为普通乙醇,若需无水乙醇,将普通乙醇按制无水乙醇的常规操作方法处理即可。

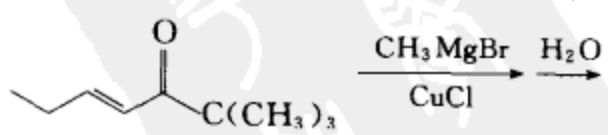
[考核内容]　化合物的分离提纯。

习题 12－11　完成下列反应,写出主要产物,并指出此反应是亲核加成还是亲电加成,1,2－加成还是 1,4－加成。

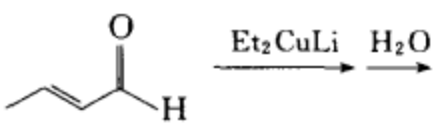
(i)



(ii)

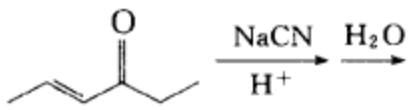


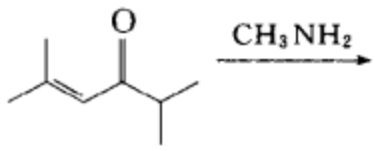
(iii)

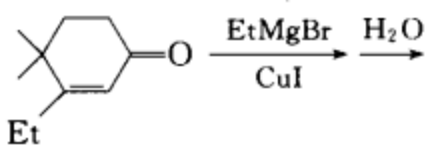


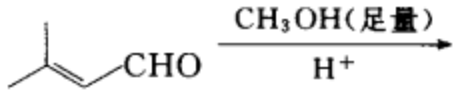
(iv)



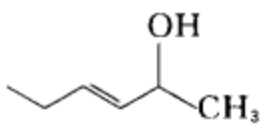
(v) 

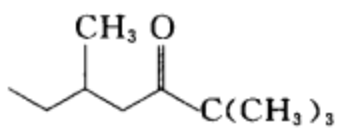
(vi) 

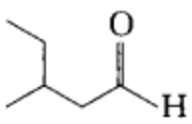
(vii) 

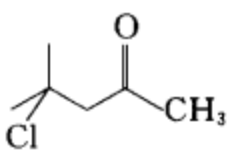
(viii) 

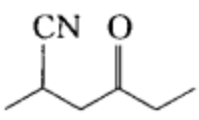
[答案]

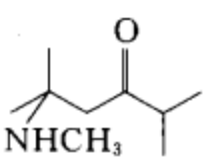
(i)  　(亲核加成,1,2-加成)

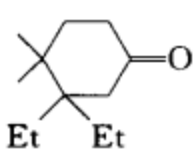
(ii)  　(亲核加成,1,4-加成)

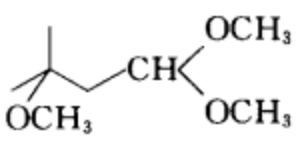
(iii)  　(亲核加成,1,4-加成)

(iv)  　(亲核加成,1,4-加成)

(v)  　(亲核加成,1,4-加成)

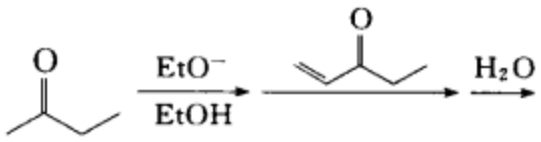
(vi)  　(亲核加成,1,4-加成)

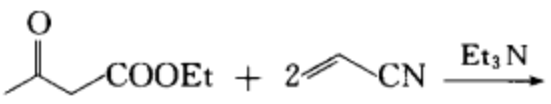
(vii)  　(亲核加成,1,4-加成)

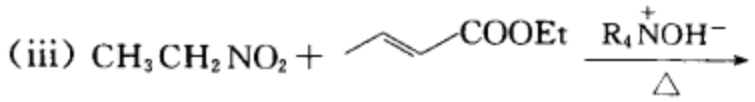
(viii)  　(亲核加成,1,4-加成)

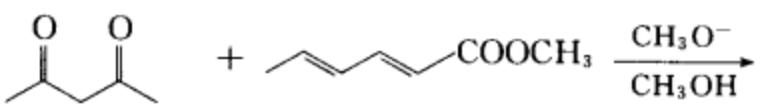
[考核内容]　α、β-不饱和醛、酮的加成反应。

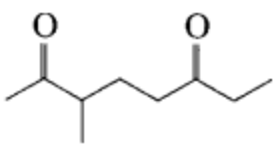
习题 12-12　写出下列反应的主要产物及相应的反应机理。

(i) 

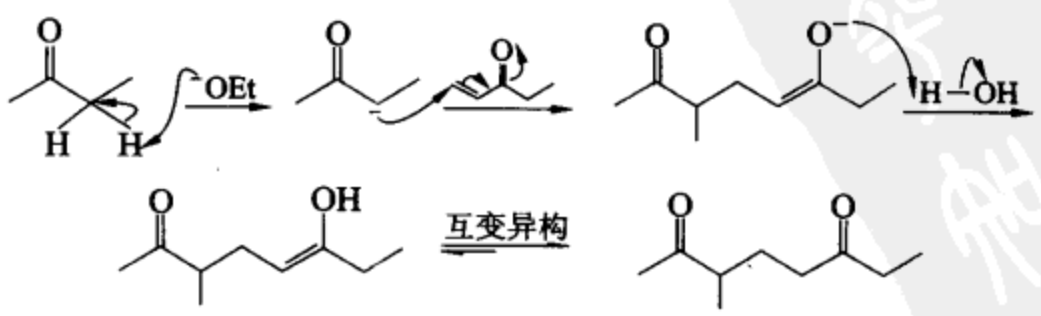
(ii) 

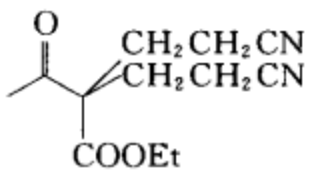
(iii) 

(iv) 

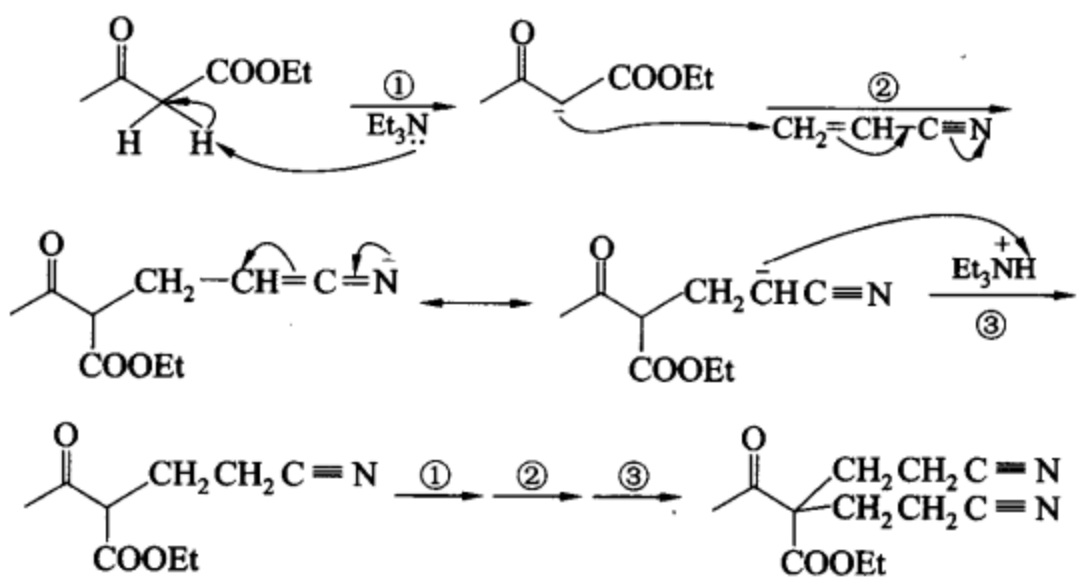
[答案]　(i) 产物 

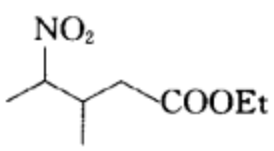
反应机理：



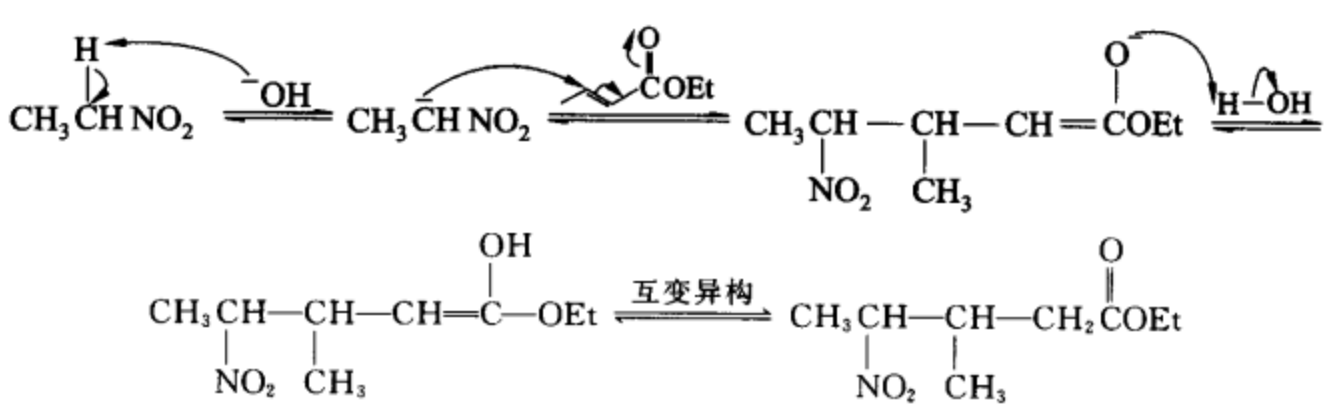
(ii) 产物 

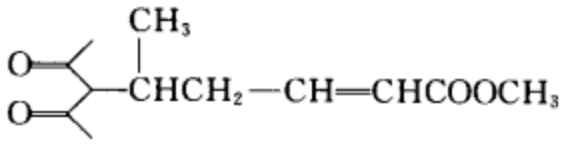
反应机理：



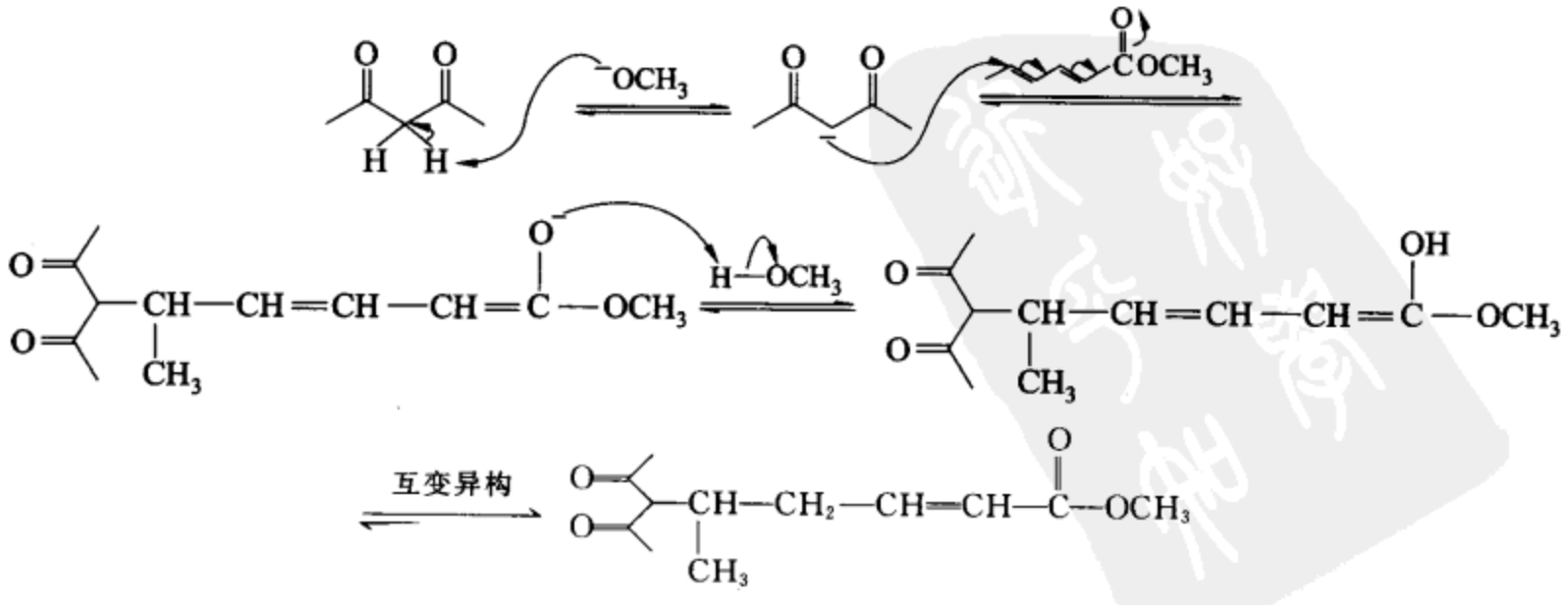
(iii) 产物 

反应机理：



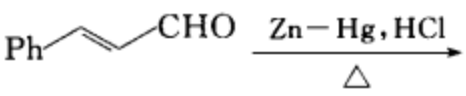
(iv) 产物 

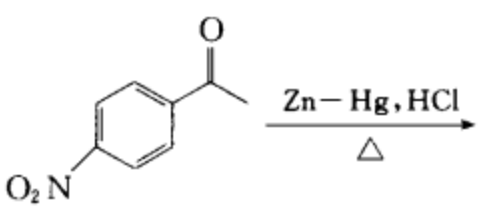
反应机理：

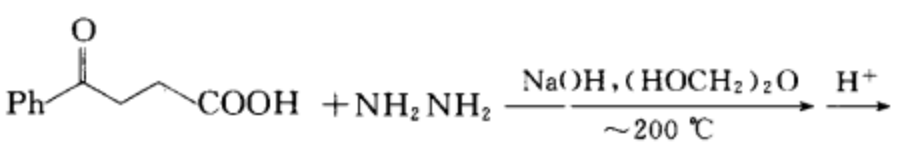


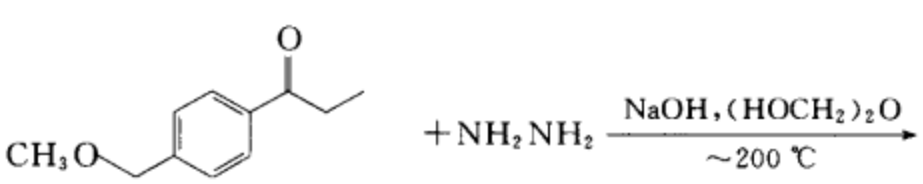
[考核内容] Michael 加成反应。

习题 12-13　完成下列反应，写出主要产物：

(i) 

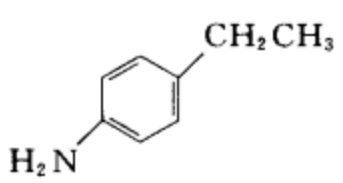
(ii) 

(iii) 

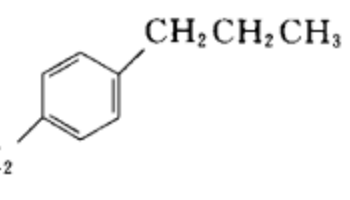
(iv) 

[答案]

(i) $PhCH_2CH_2CH_3$

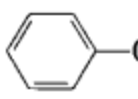
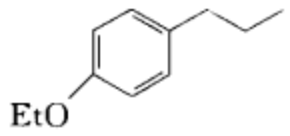
(ii) 

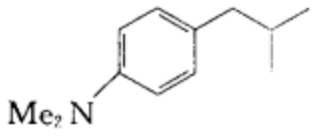
(iii) $PhCH_2CH_2CH_2COOH$

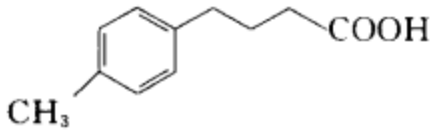
(iv) 

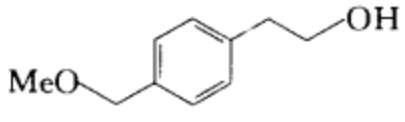
[考核内容] Clemmensen 还原法和 Wolff L-Kishner-Huang minlon 还原法。

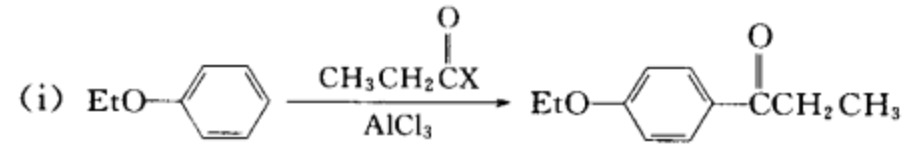
习题 12-14　从指定原料出发，用必要的有机及无机试剂合成：

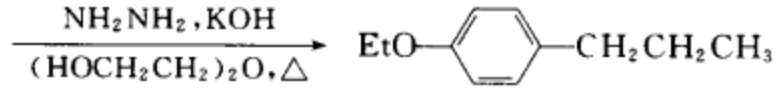
(i) 由  合成 

(ii) 由 $PhNMe_2$ 合成 

(iii) 由甲苯合成 

(iv) 由 $PhCH_2Cl$ 合成 

[答案] (i) 



(ii) $(CH_3)_2N$—C$_6$H$_4$— $\xrightarrow[AlCl_3]{(CH_3)_2CHCCl}$ $(CH_3)_2N$—C$_6$H$_4$—C(=O)CH$(CH_3)_2$ $\xrightarrow[(HOCH_2CH_2)_2O,\triangle]{NH_2NH_2,KOH}$ $(CH_3)_2N$—C$_6$H$_4$—$CH_2CH(CH_3)_2$

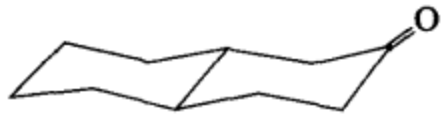
(iii) CH_3—C$_6$H$_4$— + 丁二酸酐 $\xrightarrow[②\ H_2O]{①\ AlCl_3}$ CH_3—C$_6$H$_4$—C(=O)CH_2CH_2C(=O)OH $\xrightarrow[浓\ HCl]{Zn-Hg}$ CH_3—C$_6$H$_4$—$CH_2CH_2CH_2COOH$

(iv) C$_6$H$_5$—CH_2Cl $+CH_3O^-Na^+$ ⟶ CH_3OCH_2—C$_6$H$_5$ $\xrightarrow[Fe]{Br_2}$ CH_3OCH_2—C$_6$H$_4$—Br

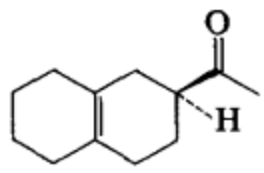
$\xrightarrow[无水\ THF]{Mg}$ CH_3OCH_2—C$_6$H$_4$—MgBr $\xrightarrow{环氧乙烷}$ $\xrightarrow{H_2O}$ CH_3OCH_2—C$_6$H$_4$—CH_2CH_2OH

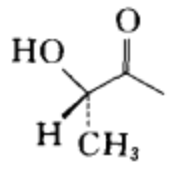
[考核内容]　在苯环上引入碳链的方法。

习题 12-15　完成下列反应，写出主要产物(注意立体构型)

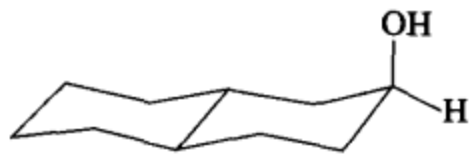
(i)  $\xrightarrow[HOAc,HCl,25\ ℃]{H_2,Pt,0.3\ MPa}$

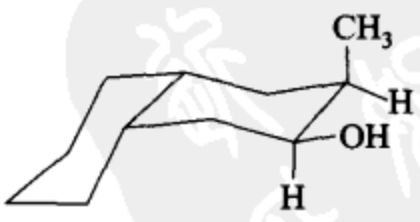
(ii)  $\xrightarrow[EtOH,25\ ℃]{H_2,Pt}$

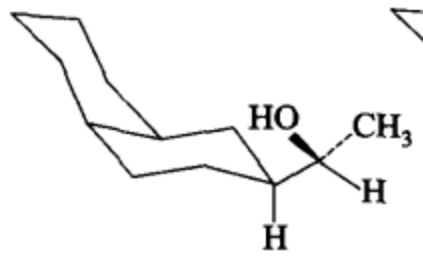
(iii)  $\xrightarrow[EtOH,少量\ NaOH]{Pt,2\ mol\ H_2}$

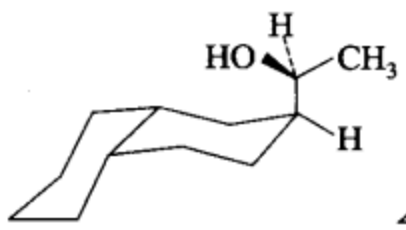
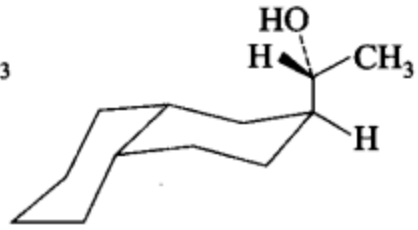
(iv)  $\xrightarrow[Ni]{H_2}$

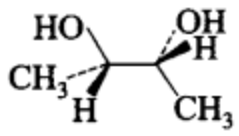
[答案]

(i) 

(ii) 

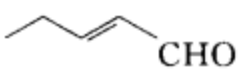
(iii) 

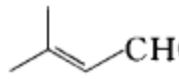



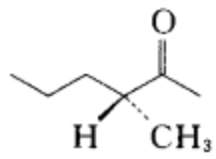
(iv) 

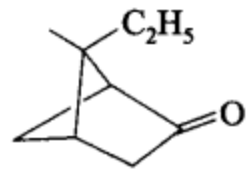
[考核内容] 酮的催化氢化和反应的立体选择性。

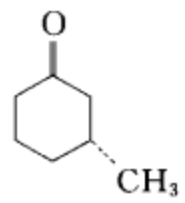
习题 12-16 预测下列反应的主要产物：

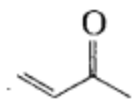
(i)  $+H_2$(1 mol) $\xrightarrow{Ni}$

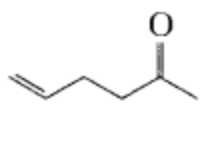
(ii)  $\xrightarrow{LiAlH_4}$ $\xrightarrow{H_2O}$

(iii)  $\xrightarrow{LiAlH_4}$ $\xrightarrow{H_2O}$

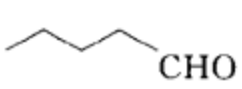
(iv)  $\xrightarrow{LiAlH_4}$ $\xrightarrow{H_2O}$

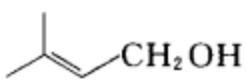
(v)  $\xrightarrow{LiAlH_4}$ $\xrightarrow{H_2O}$

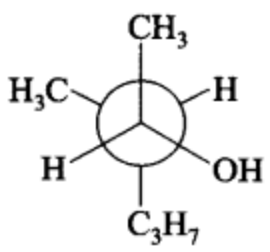
(vi)  $\xrightarrow{B_2H_6}$ $\xrightarrow[NaOH]{H_2O_2}$

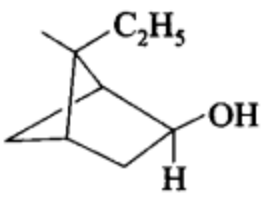
(vii)  $\xrightarrow{[(CH_3)_2CHO]_3Al}$

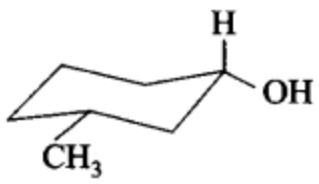
[答案]

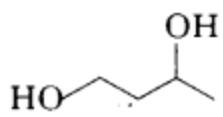
(i) 

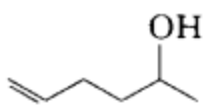
(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi)  (±)

(vii)  (±)

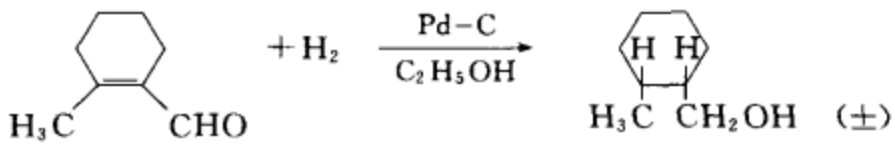
[考核内容] 醛、酮的还原反应、还原反应的区域选择性和立体选择性。

习题 12-17 (i) 写出 2-甲基-1-环己烯甲醛分别与下列试剂反应的反应式：① H_2(足量)，Pd-C，C_2H_5OH。② $LiAlH_4$(足量)，乙醚；然后 H_2O。

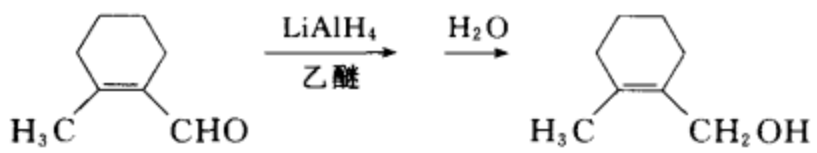
(ii) 写出 2-乙基环己酮分别与下列试剂反应的反应方程式：① Mg，苯；然后水；H^+。

② $NaBH_4$，C_2H_5OH；然后 H_2O。

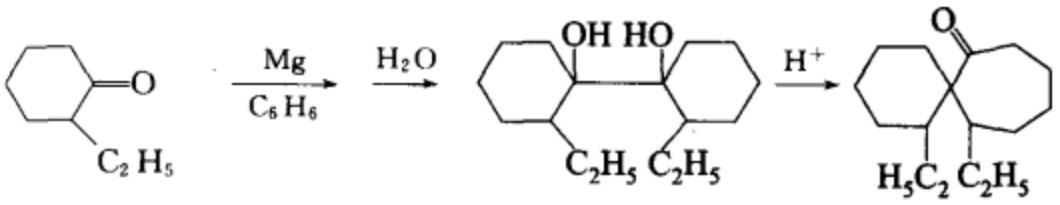
[答案] (i) ①



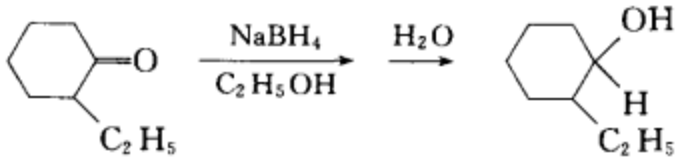
②



(ii) ①



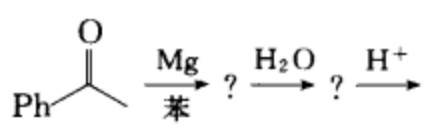
②



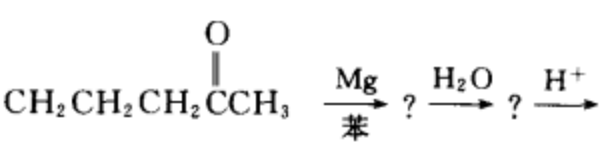
[考核内容] (1) 醛、酮的各种还原反应及反应的适用范围；(2) 频哪醇重排。

习题 12-18　完成下列反应，写出主要产物：

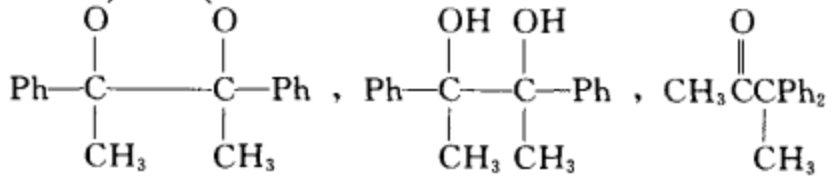
(i)



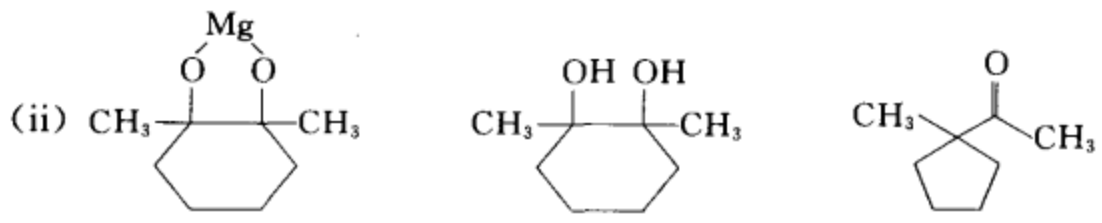
(ii)



[答案] (i)



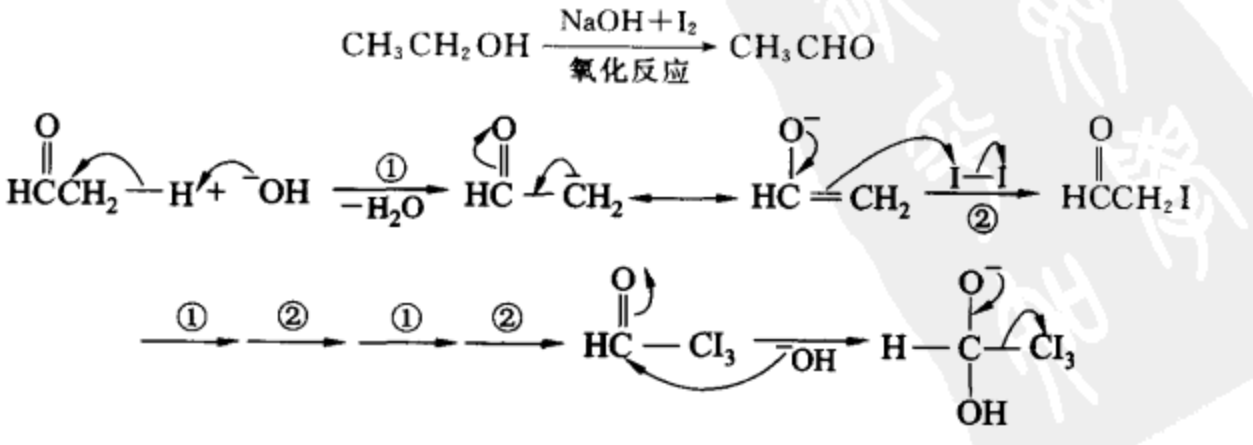
(ii)

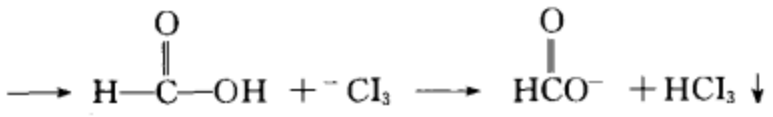


[考核内容] (1) 酮的双分子还原；(2) 频哪醇重排。

习题 12-19　请写出乙醇发生碘仿反应的反应机理。

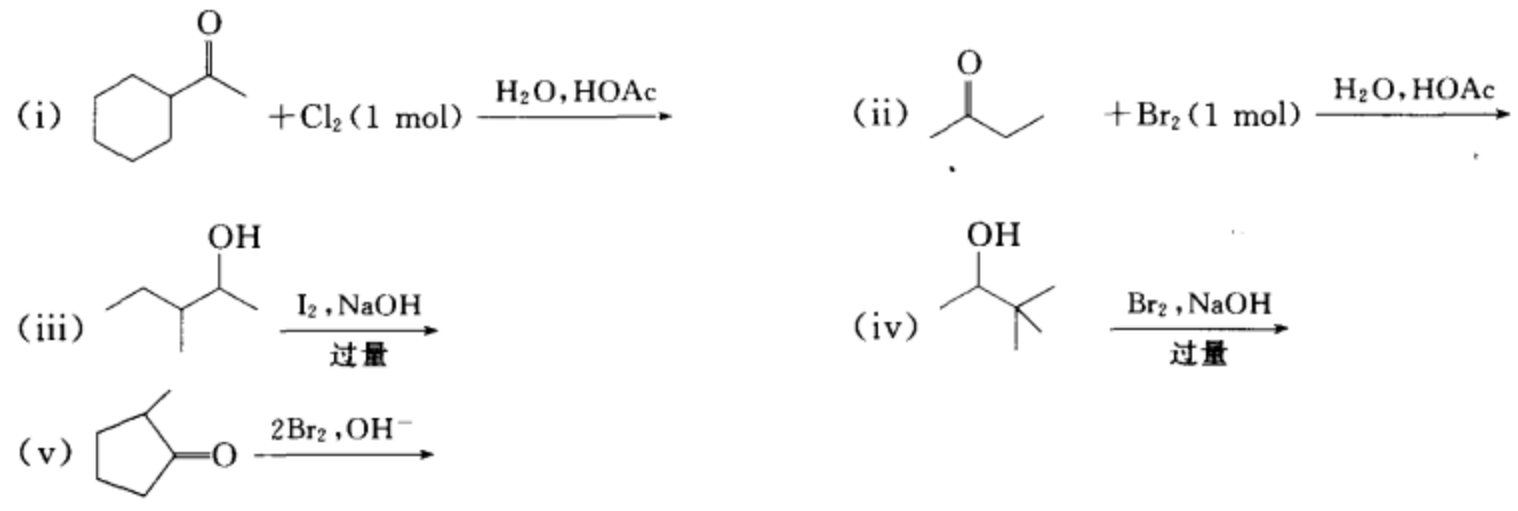
[答案]



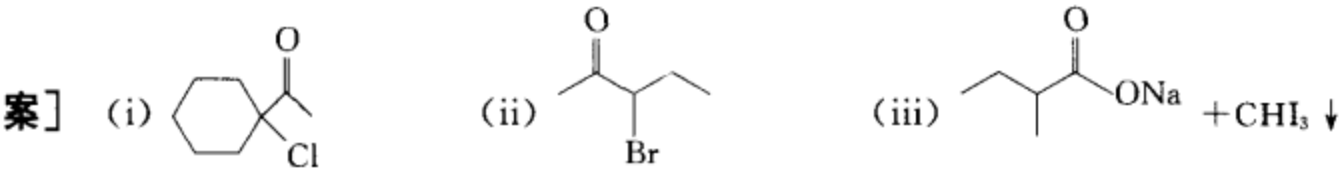


[考核内容] (1) 乙醇的氧化反应;(2) 碘仿反应的机理。

习题 12-20　完成下列反应,写出主要产物:



[答案]

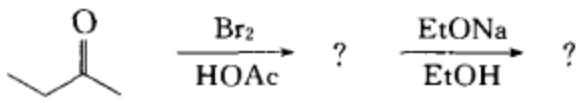


(iv) $(CH_3)_3CCONa + CHBr_3$

(v) $Br_2CHCH_2CH_2CHCO^-$（CH_3）

[考核内容] (1) 酮 α-H 卤化的区域选择性;(2) 碘仿反应。

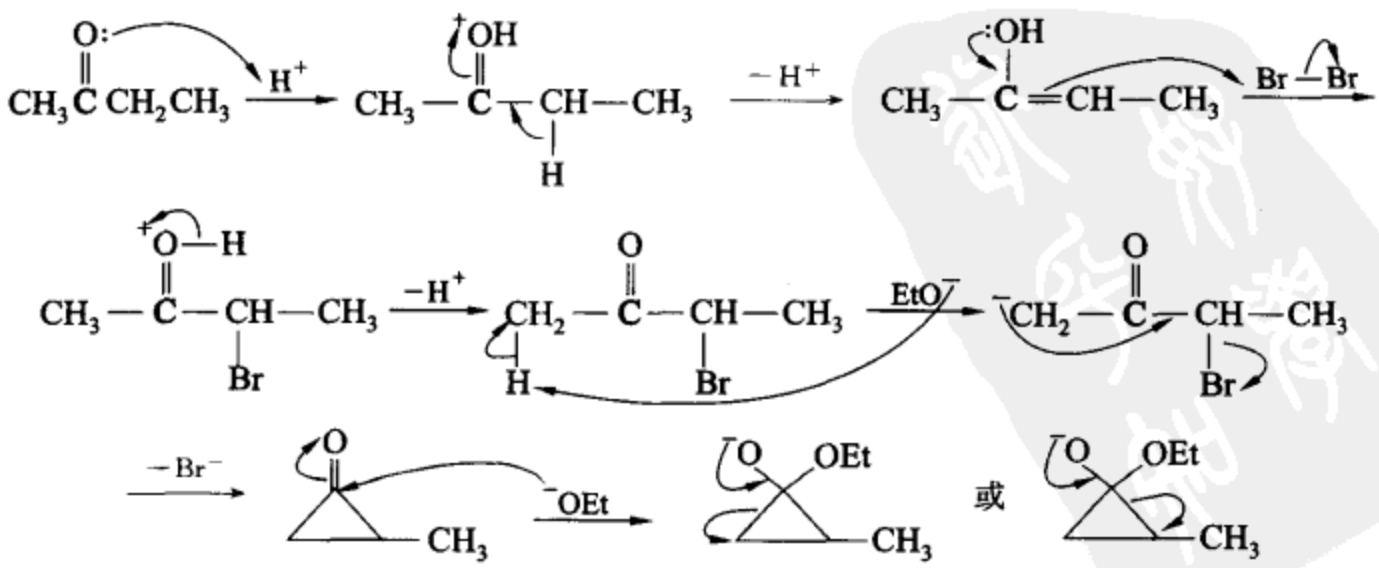
习题 12-21　写出下面反应的主要产物及相应的反应机理。

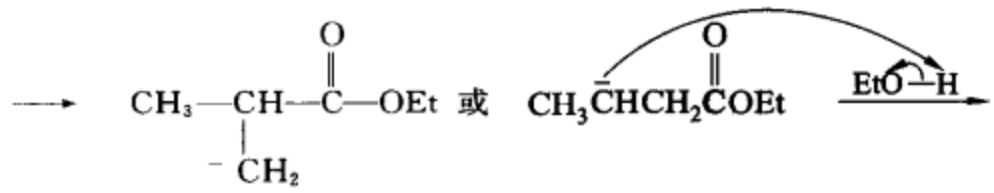


[答案]

产物　（Ⅰ）CH_3CCHCH_3（Br）　（Ⅱ）$(CH_3)_2CHCOEt$ 或 $CH_3CH_2CH_2COEt$

反应机理:

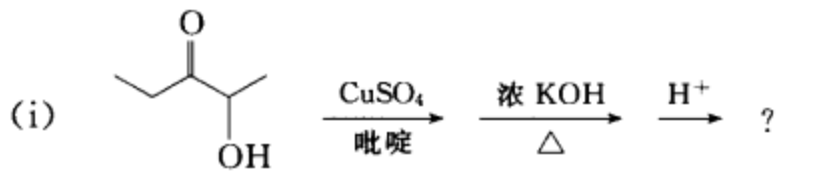


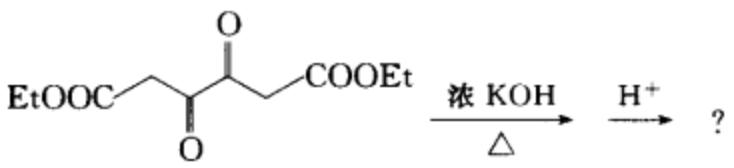


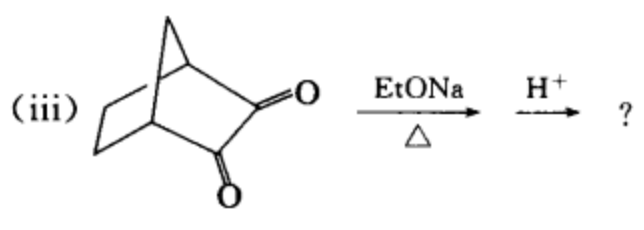


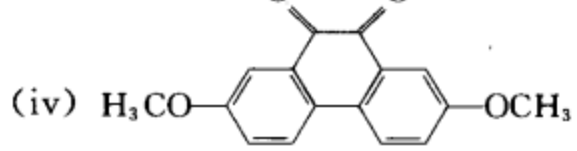
[考核内容]　(1) 酮的 α-卤代及其区域选择性;(2) Favorski 重排。

习题 12-22　完成下列反应,写出主要产物:

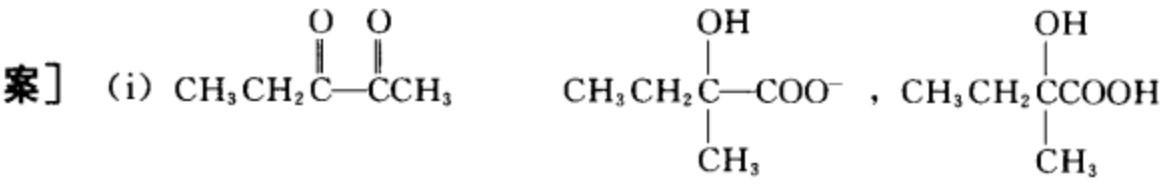




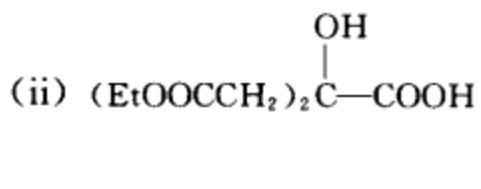




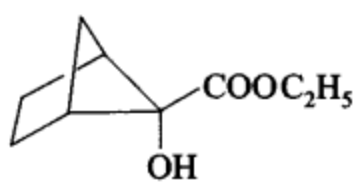
[答案]　(i)



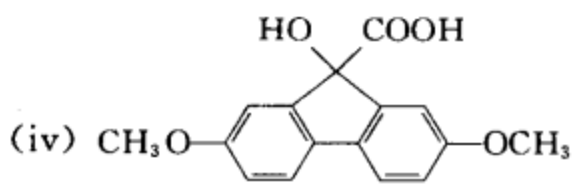
(ii)



(iii)

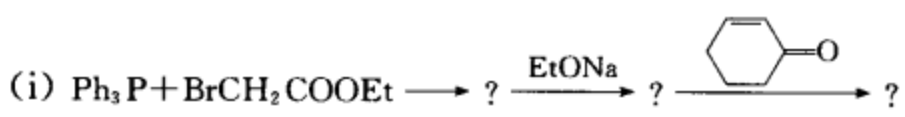


(iv)

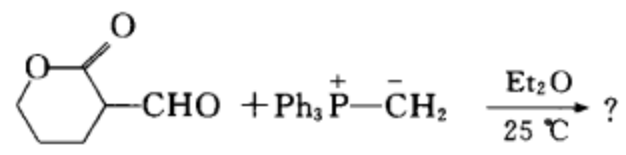


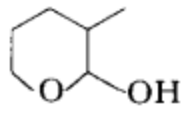
[考核内容]　Favorski 重排。

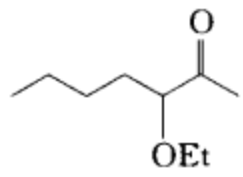
习题 12-23　完成下列反应,写出主要产物:

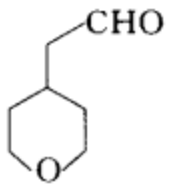


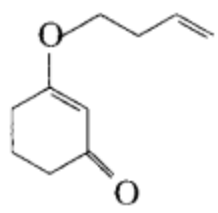
(ii)

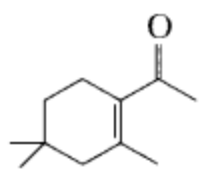


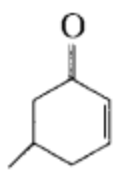
(iii)  $\xrightarrow{Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HCOOMe}$?

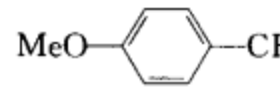
(iv)  $\xrightarrow[t-BuO^-,THF]{(i-PrO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}\overset{-}{C}HCOOEt}$?

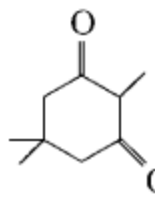
(v)  $\xrightarrow{(MeO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}\overset{-}{C}HCOOMe}$?

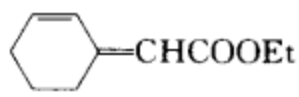
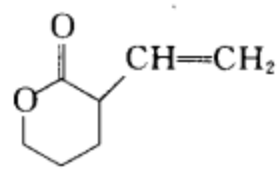
(vi)  $\xrightarrow{Et_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}\overset{-}{C}HCN}$?

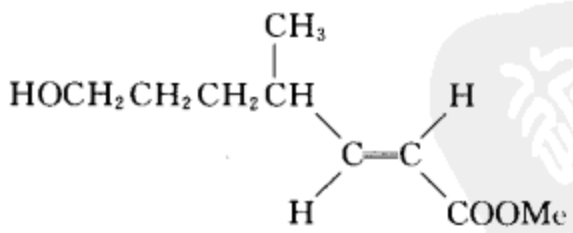
(vii)  $\xrightarrow{(EtO)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}\overset{-}{C}HCOOMe}$?

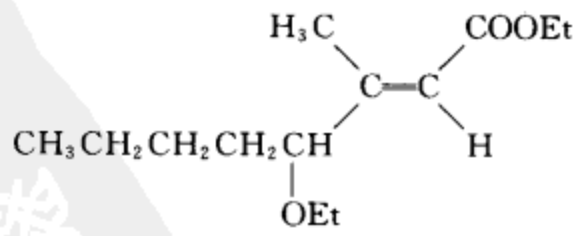
(viii)  $+Ar_2\overset{+}{S}-\overset{-}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{DMF,C_6H_6}$?

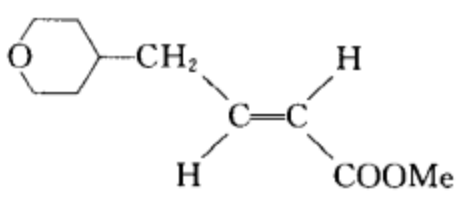
(ix)  $\xrightarrow[25\,℃]{DMSO}$

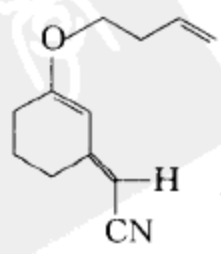
(x)  $+ BrCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{-}{C}H-\overset{+}{P}Ph_3 \xrightarrow[DMF]{NaH}$?

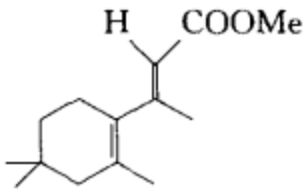
[答案] (i) $Ph_3\overset{+}{P}CH_2COOEt$, $Ph_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HCOOEt$,  　(ii) 

(iii) 

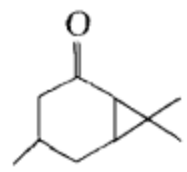
(iv) 

(v) 

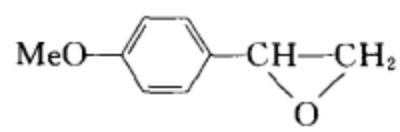
(vi) 

(vii) 

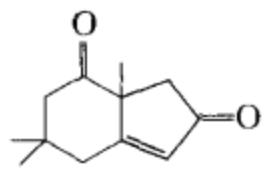
(iii)～(vii)*E* 型产物为主

(viii) 

(α、β-不饱和酮和硫叶立德反应生成环丙烷衍生物。)

(ix) 

(醛和硫叶立德反应生成环氧乙烷衍生物。)

(x) 

(羰基发生 Wittig 反应，α 碳发生亲核取代反应。)

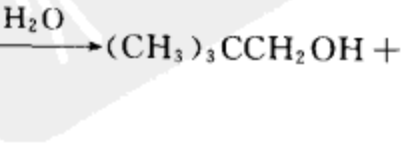
[考核内容] (1) Wittig 试剂的制备；(2) Wittig 反应和 Wittig-Horner 反应的区域选择性和立体选择性；(3) 硫叶立德的反应。

习题 12-24 选用合适的原料经一步 Wittig 反应合成下列化合物。

(i) 

(ii)

(iii)

(iv) 

[答案]

(i) $PhCH_2CH_2CH_2CHO + Ph_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HCH_2CH_2CH_3$

(ii) $+Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HCOOEt$

(iii) $2Ph_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}H_2 + OHCCH_2CH_2CH_2CHO$

(iv) $2Ph_3\overset{+}{P}\overset{-}{C}HCOOEt + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

[考核内容] Wittig 反应。

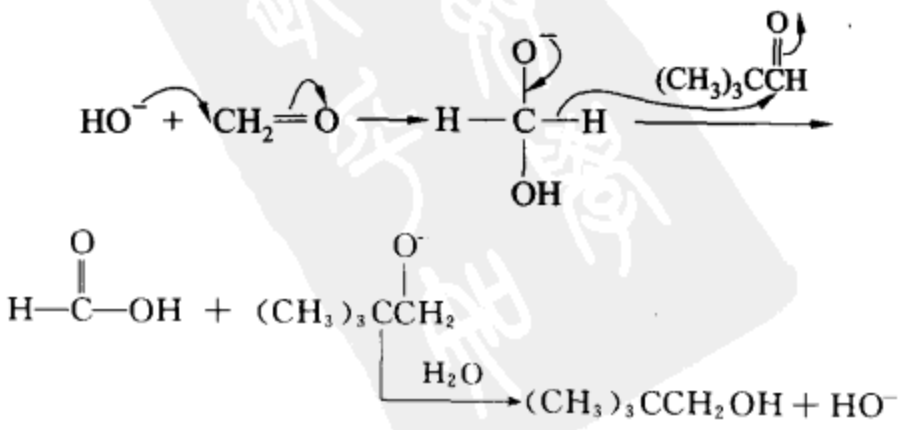
习题 12-25 写出下列反应的主要产物及相应的反应机理。

$$(CH_3)_3CCHO + CH_2O \xrightarrow{\text{浓 } OH^-}$$

[答案]

产物 $(CH_3)_3CCH_2OH + HCOOH$

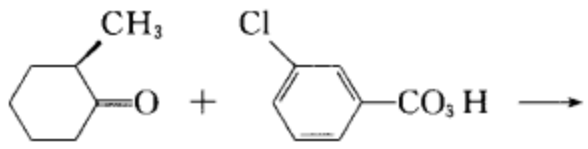
反应机理：

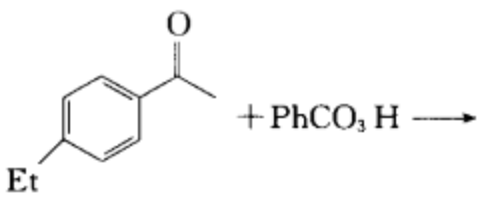


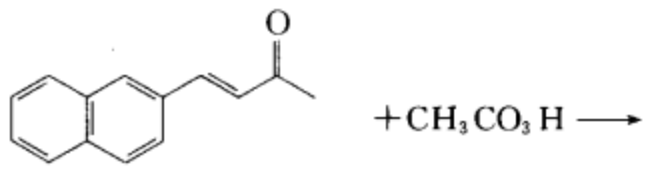
在醛类化合物中，甲醛的还原性最强，所以在有甲醛参加的 Cannizzaro 反应中，甲醛总是还原剂，其自身被氧化成甲酸。

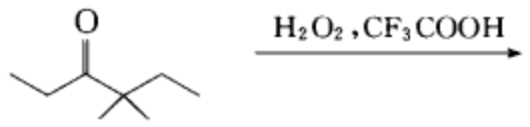
[考核内容] Cannizzaro 反应。

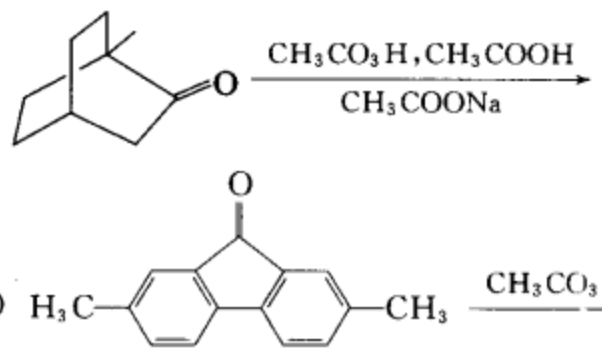
习题 12-26　完成下列反应，写出主要产物。

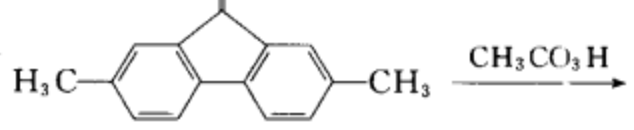
(i) 

(ii) 

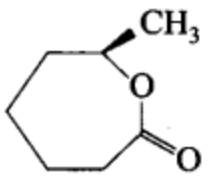
(iii) 

(iv) 

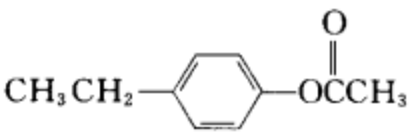
(v) 

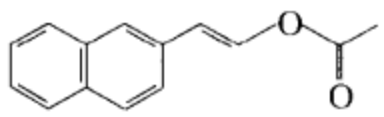
(vi) 

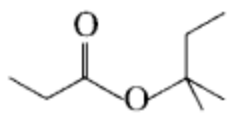
[答案]

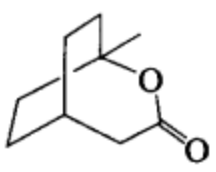
(i) 

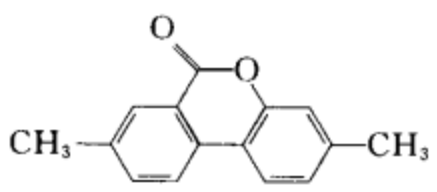
（在 Baeyer-Villiger 氧化重排中，如迁移基团是手性碳，则迁移前后，手性碳构型不变；Baeyer-Villiger 氧化重排常用于由环酮来合成内酯。）

(ii)  　（芳基比甲基更容易迁移。）

(iii) 

(iv)  　（三级碳比一级碳更易于迁移。）

(v) 

(vi) 

[考核内容] Baeyer-Villiger 氧化重排：区域选择性、立体选择性和合成应用。

习题 12-27　请用简单的方法鉴别下列化合物。

(i) CH_3CH_2CHO　　(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$　　(iii) $CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$　　(iv) $CH_3CH_2CH_2Cl$

[答案] 应选用操作简便，实验现象明显的鉴别方法。

用碘仿反应将四个化合物分成两组：

$$CH_3CH_2CHO + NaOI \longrightarrow 无\ CHI_3\downarrow 生成$$

$$CH_3CH_2CH_2Cl + NaOI \longrightarrow 无\ CHI_3\downarrow 生成$$

$$CH_3\overset{O}{\overset{|}{C}}CH_3 + NaOI \longrightarrow 有\ CHI_3\downarrow 生成$$

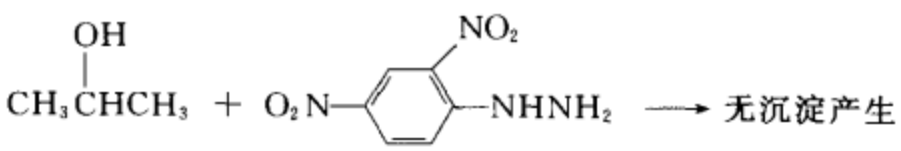
$$CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3 + NaOI \longrightarrow 有\ CHI_3\downarrow 生成$$

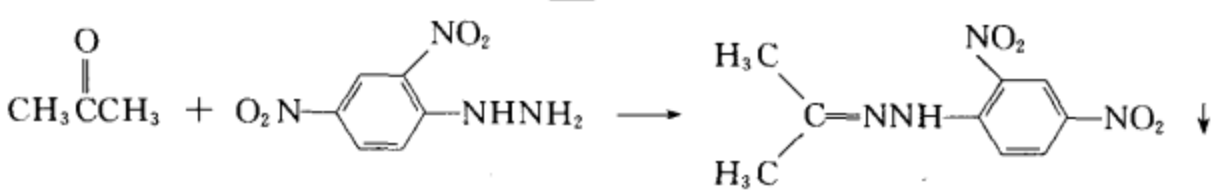
用 $AgNO_3$ 溶液区分丙醛和氯丙烷：

$$CH_3CH_2CHO + AgNO_3 \longrightarrow 无沉淀出现$$

$$CH_3CH_2CH_2Cl + AgNO_3 \longrightarrow 有\ AgCl\downarrow 白色沉淀产生$$

用 2,4-二硝基苯肼区分丙醇和丙酮：



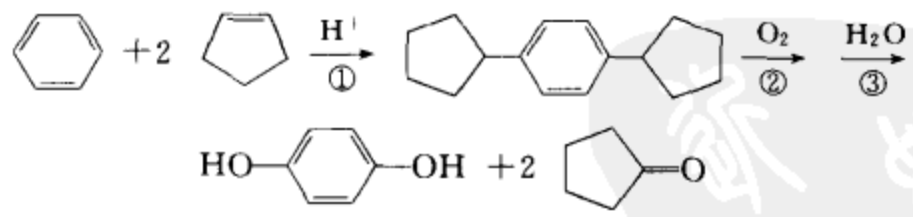


[考核内容] 醛、甲基酮、某-2-醇和卤代烃的鉴别方法。

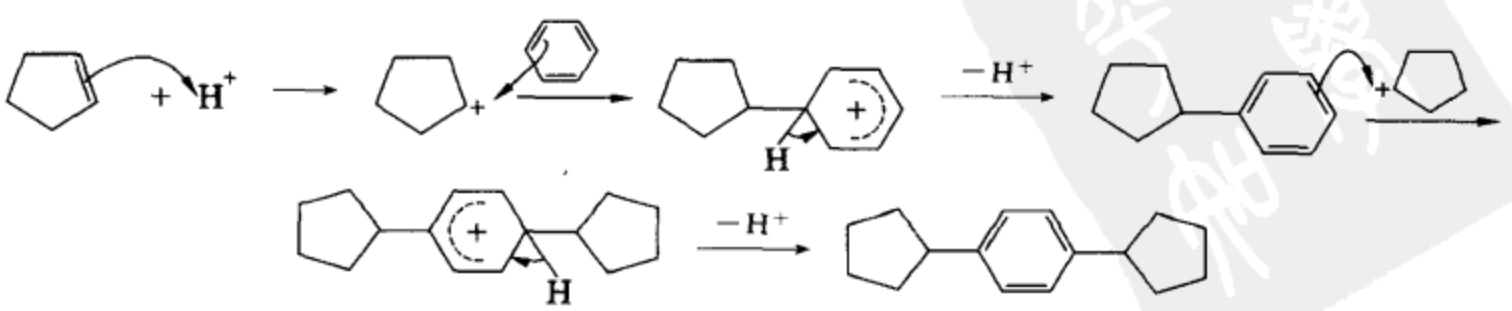
习题 12-28　请用苯和环戊烯为原料合成对苯二酚和环戊酮，并写出其反应机理。

[答案] 本题与用苯和丙烯制备异丙苯，然后通过异丙苯氧化重排合成苯酚和丙酮的思路是完全一致的。

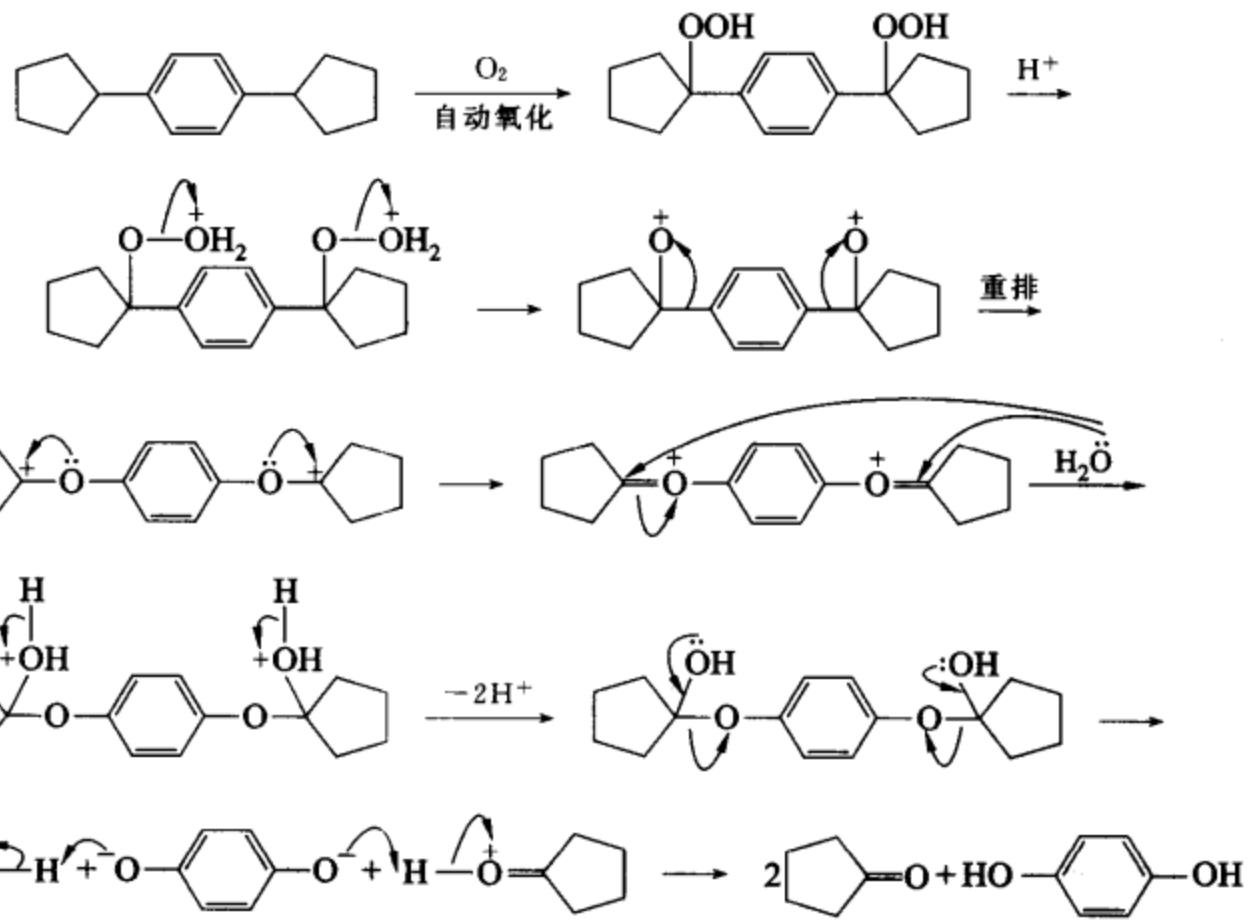
反应式：



①的反应机理：



②和③的反应机理：

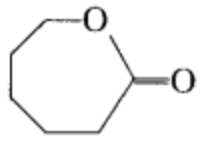


[考核内容] (1) 傅氏烷基化反应及其反应机理；(2) 异丙苯氧化重排的反应机理；(3) 举一反三的能力。

习题 12-29　以苯、乙烯、乙炔和丙烯为起始原料，选用其它合适试剂合成：

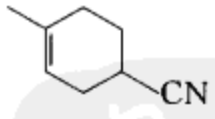
(i) $CH_3CH_2CH_2C(OH)(CH_3)CH_2CH_3$

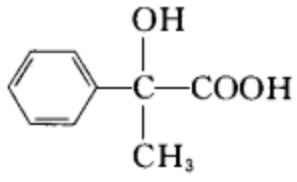
(ii) 

(iii) 

(iv) $CH_3CH_2CH_2$-C$_6$H$_4$-$CH_2CH_2CH_3$

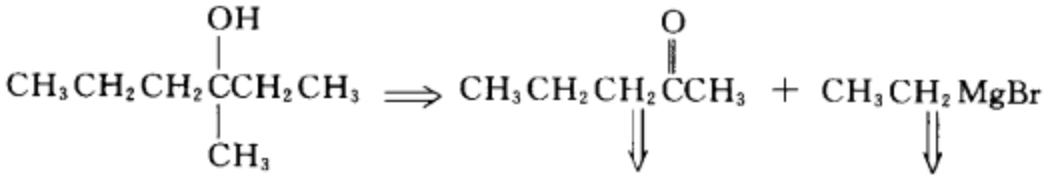
(v) $CH_3CH_2CH_2$、CH_2CH_2OH、H、H 围绕 C=C

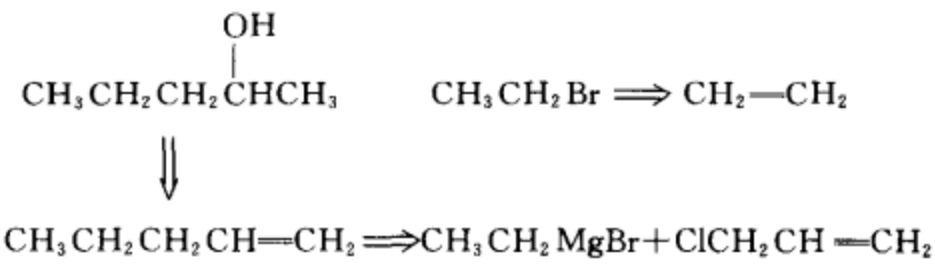
(vi) 

(vii) 

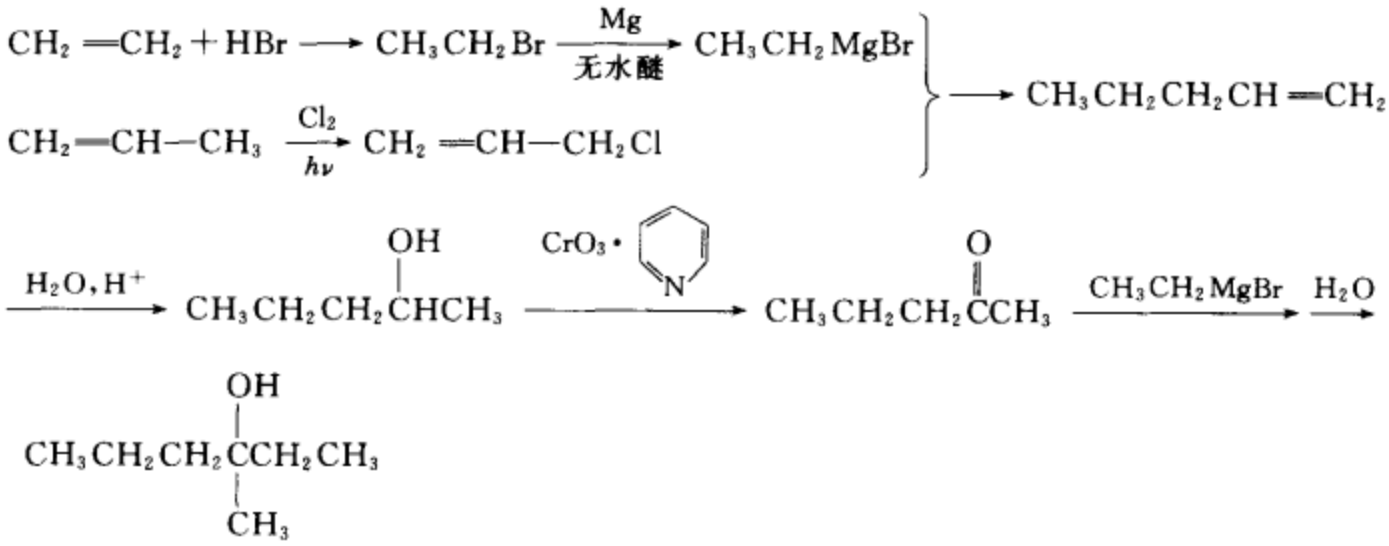
(viii) $(CH_3)_3CCCH_3$（O）

[答案] (i) 逆合成分析



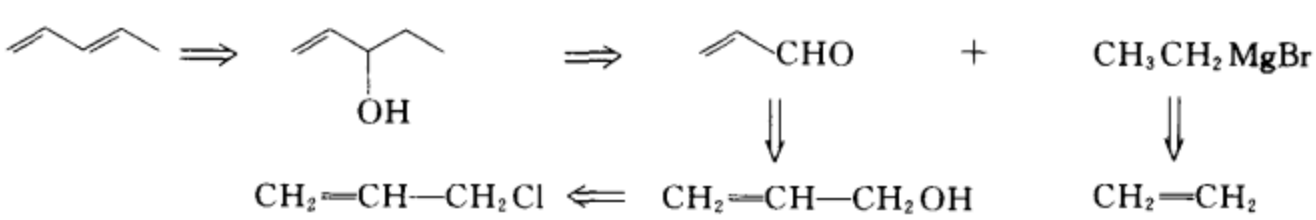


合成设计：

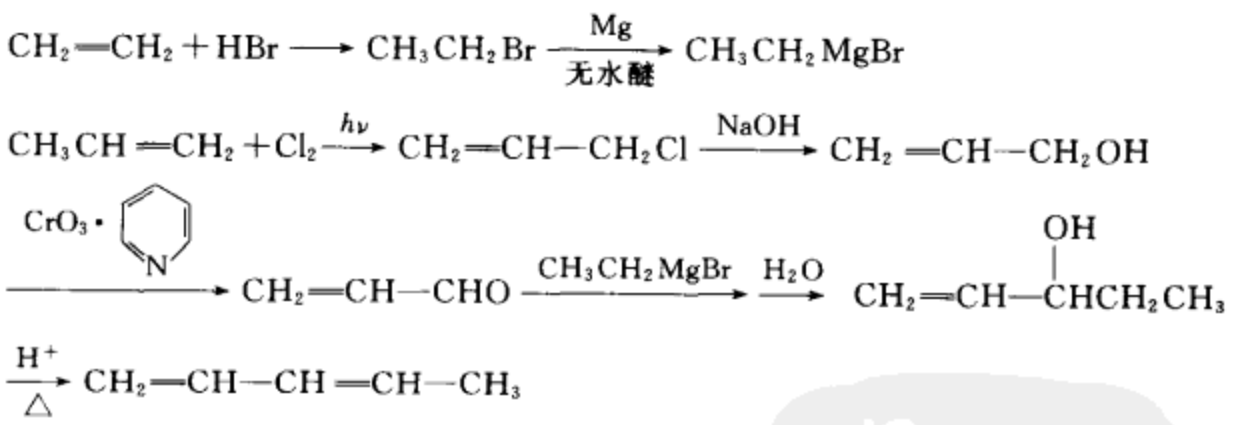


（通过金属有机化合物的偶联反应和亲核加成反应完成碳架的组建，二级醇温和氧化生成酮。）

(ii) 逆合成分析

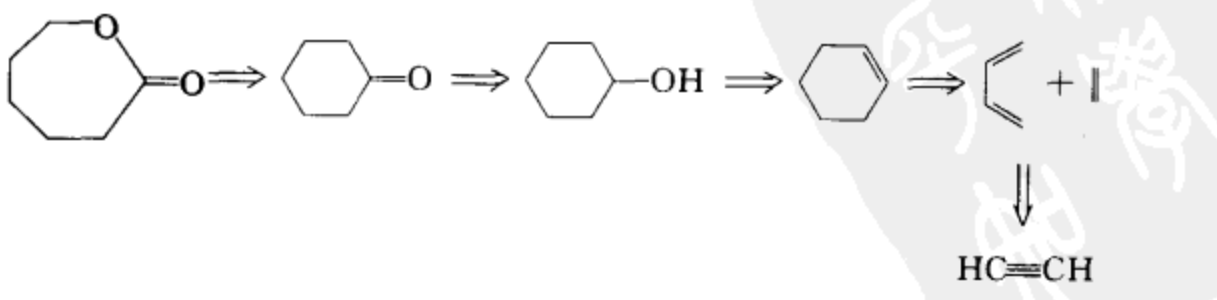


合成设计：

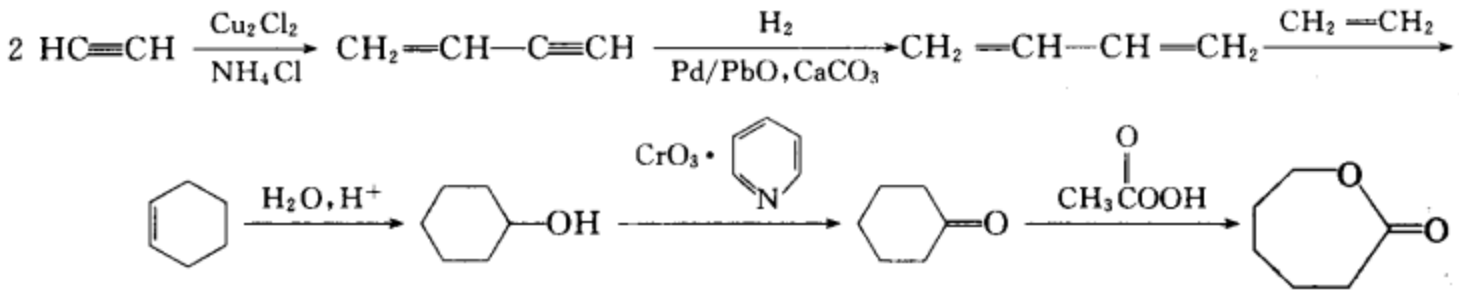


（通过格氏试剂的亲核加成反应完成碳架的组建，卤代烃、醇、醛及碳碳双键等官能团的互相转换。）

(iii) 逆合成分析

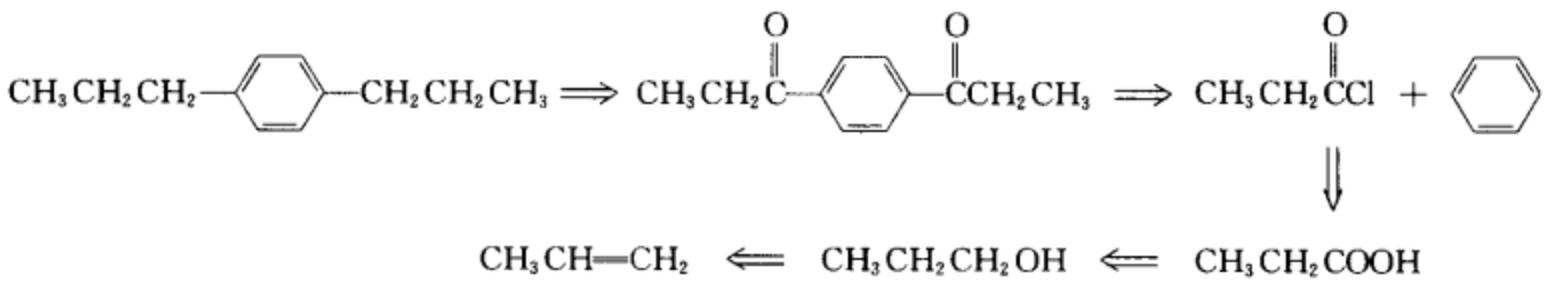


合成设计：

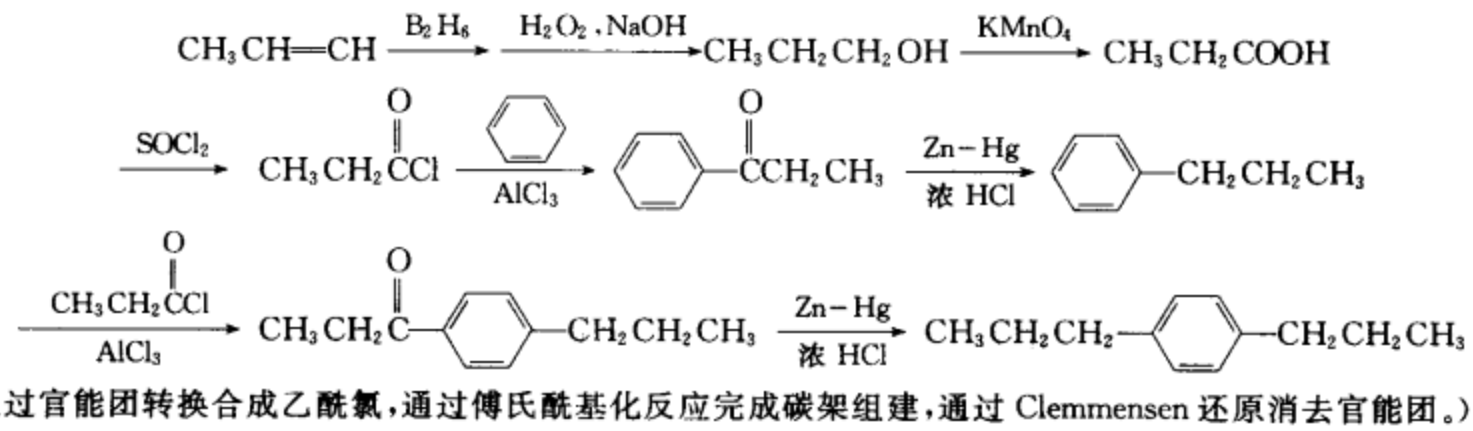


（通过乙炔的二聚和 D-A 反应完成碳架的组建，通过官能团转换实现烯，醇、酮的转变，通过氧化由环酮转变成内酯。）

（iv）逆合成分析

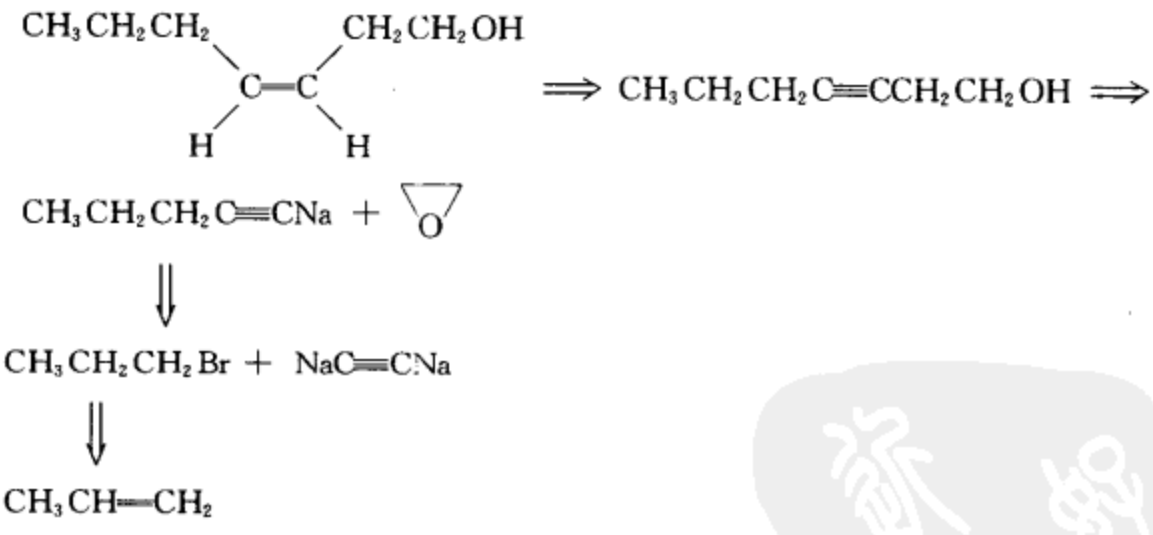


合成设计

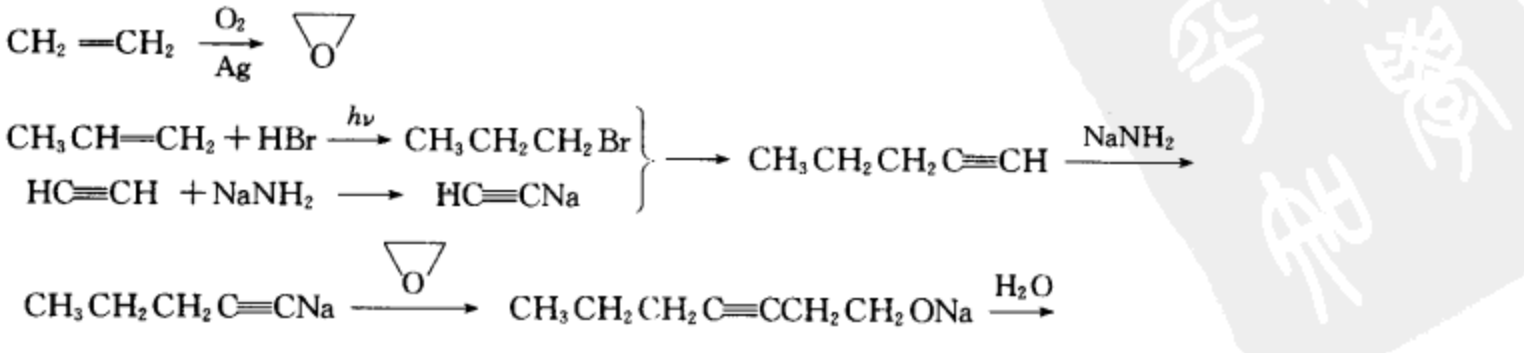


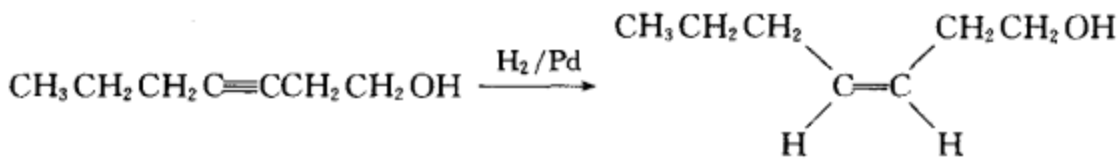
（通过官能团转换合成乙酰氯，通过傅氏酰基化反应完成碳架组建，通过 Clemmensen 还原消去官能团。）

（v）逆合成分析



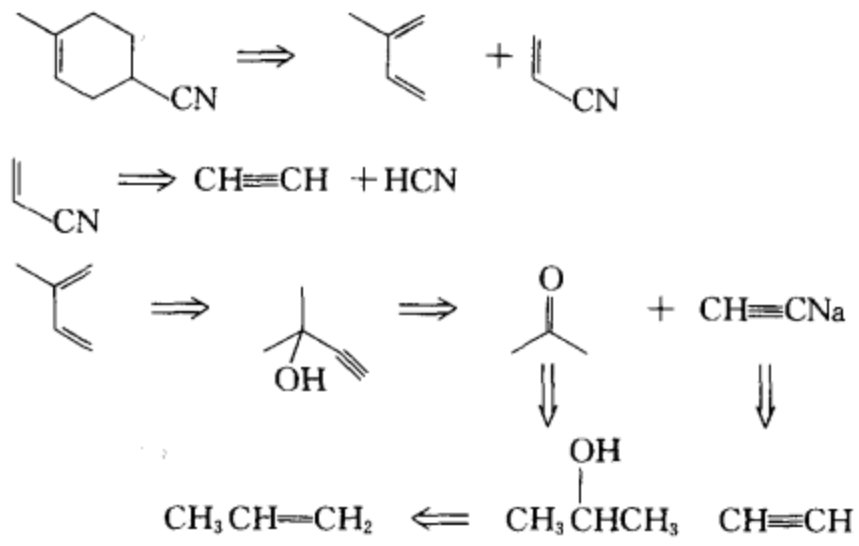
合成设计：



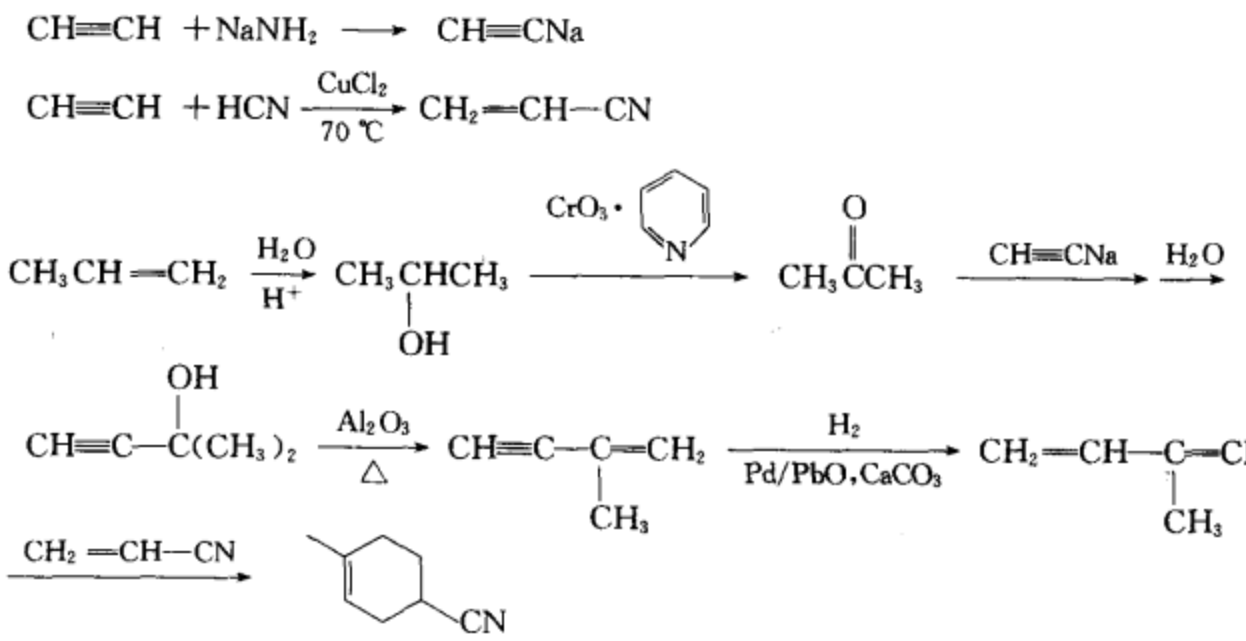


（经炔基钠的偶联反应和亲核取代反应完成碳架的组建。通过催化氢化完成顺式加氢。）

（vi）逆合成分析

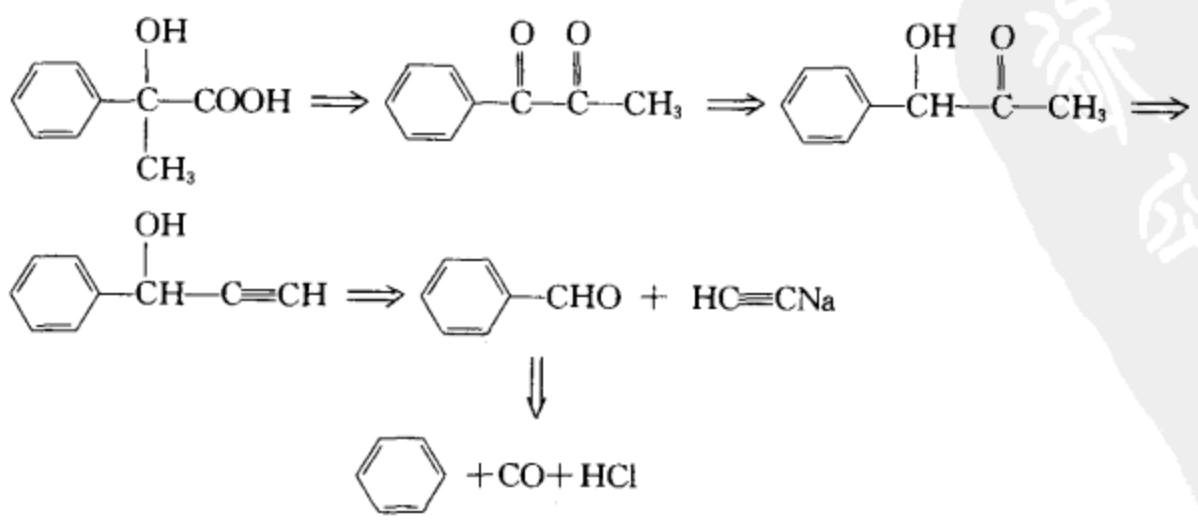


合成设计：

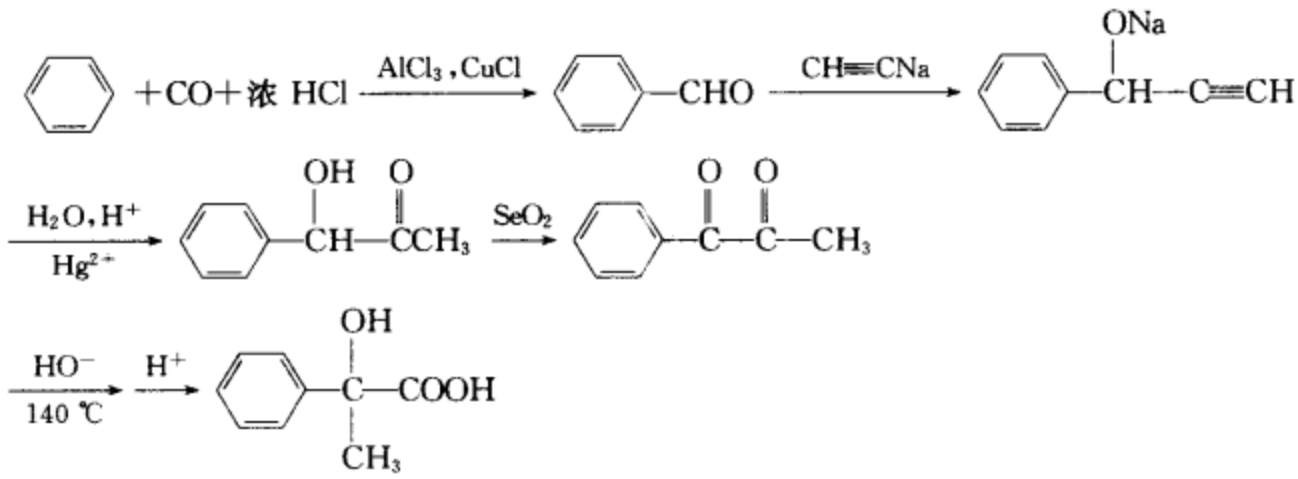


（经 HCN 对 CH≡CH 的亲核加成、炔基钠对丙酮的亲核加成和 D-A 反应完成碳架的组建。炔、烯、醇、酮的互相转换。）

（vii）逆合成分析

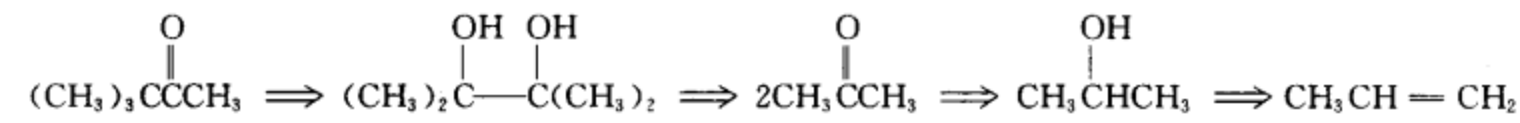


合成设计：

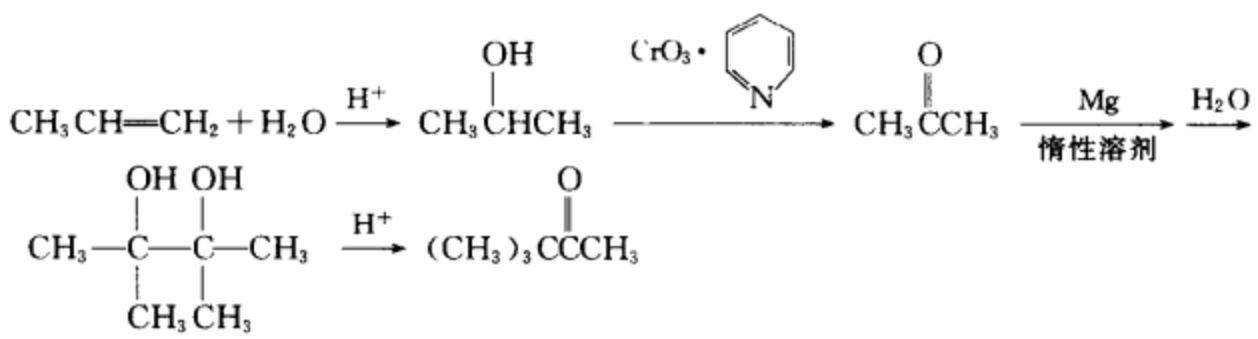


（经 Gattermenn－Koch 反应、炔基钠对醛的亲核加成和二苯乙醇酸的重排反应完成碳架组建。）

(viii) 逆合成分析



合成设计：

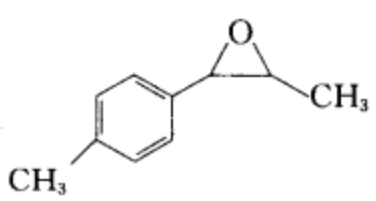


（经酮的双分子还原和频哪醇重排完成碳架组建。）

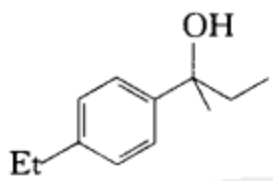
[考核内容]　(1) 应用各种反应组建分子碳架；(2) 完成官能团互相转换；(3) 建立逆合成分析思路和合成设计方法。

习题 12－30　用甲苯、乙苯、萘、1－乙基萘及其它必要的有机、无机试剂合成：

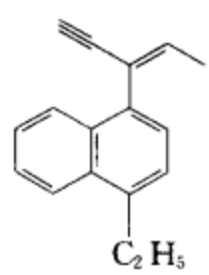
(i)



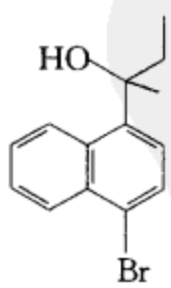
(ii)



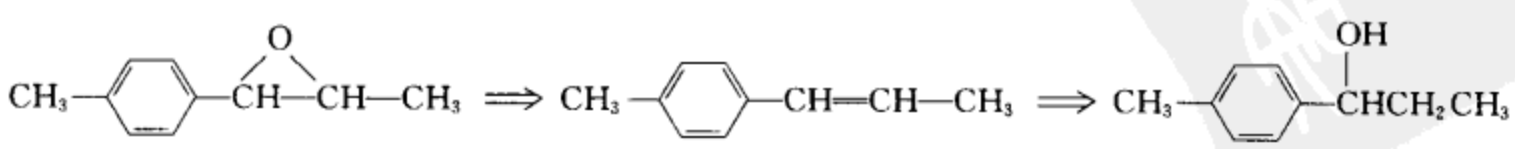
(iii)

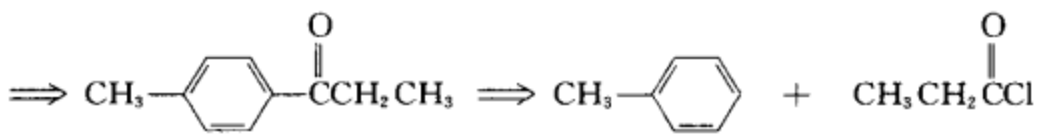


(iv)

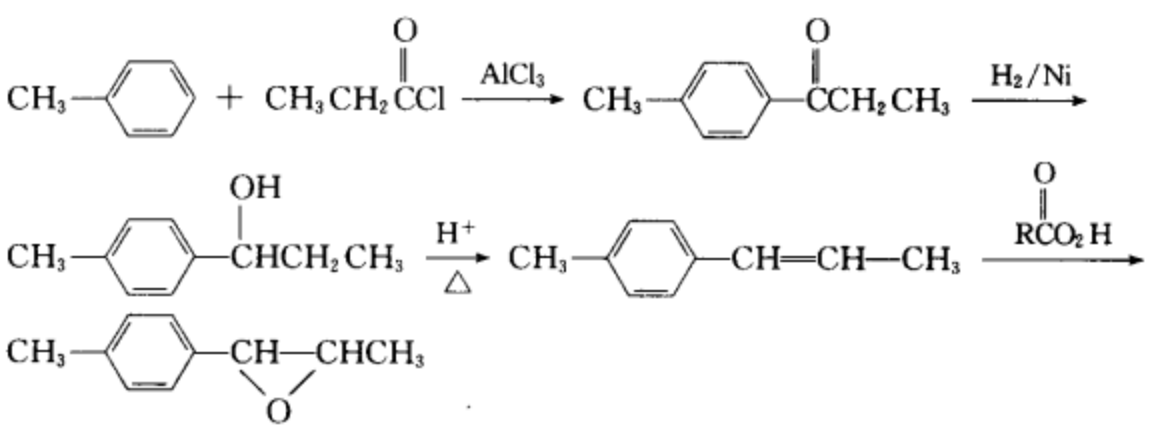


[答案]　(i) 逆合成分析

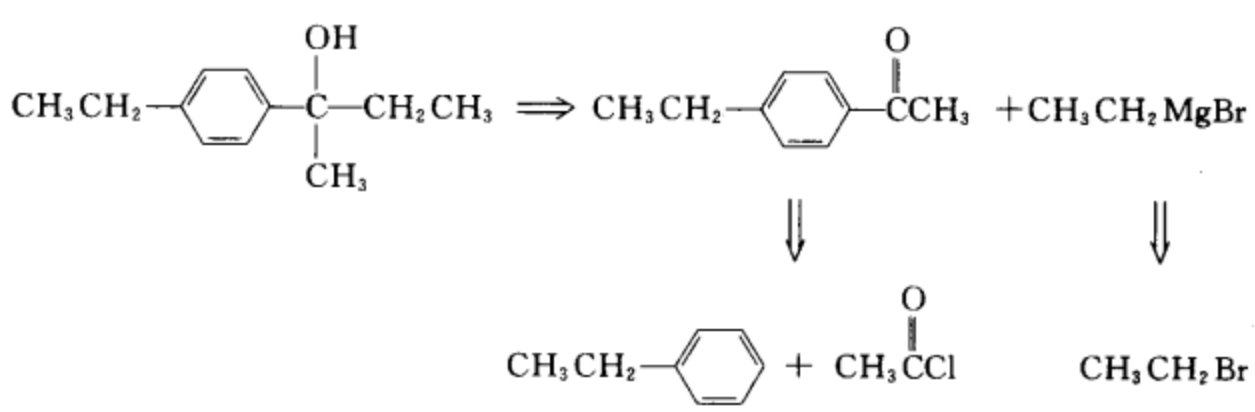




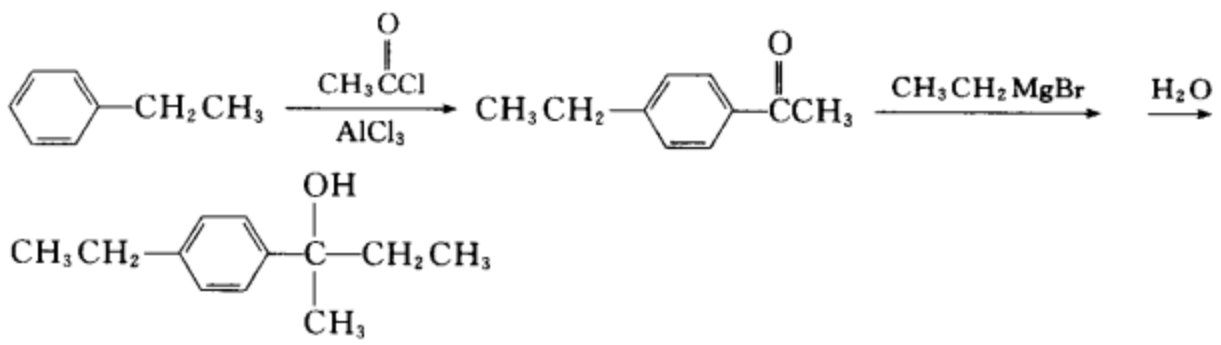
合成设计：



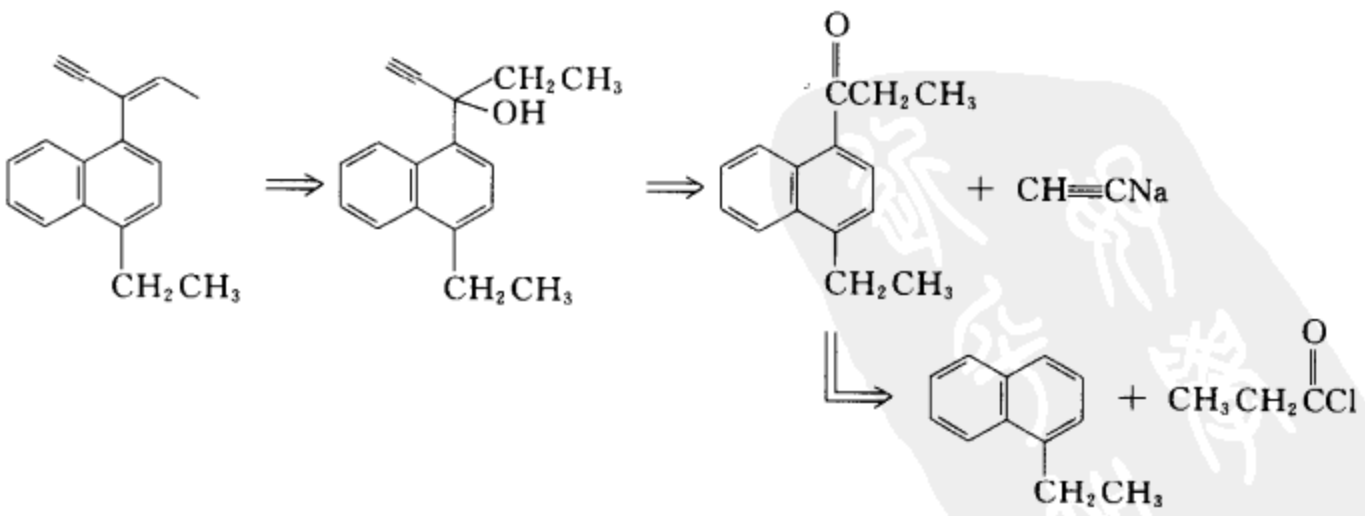
(ii) 逆合成分析



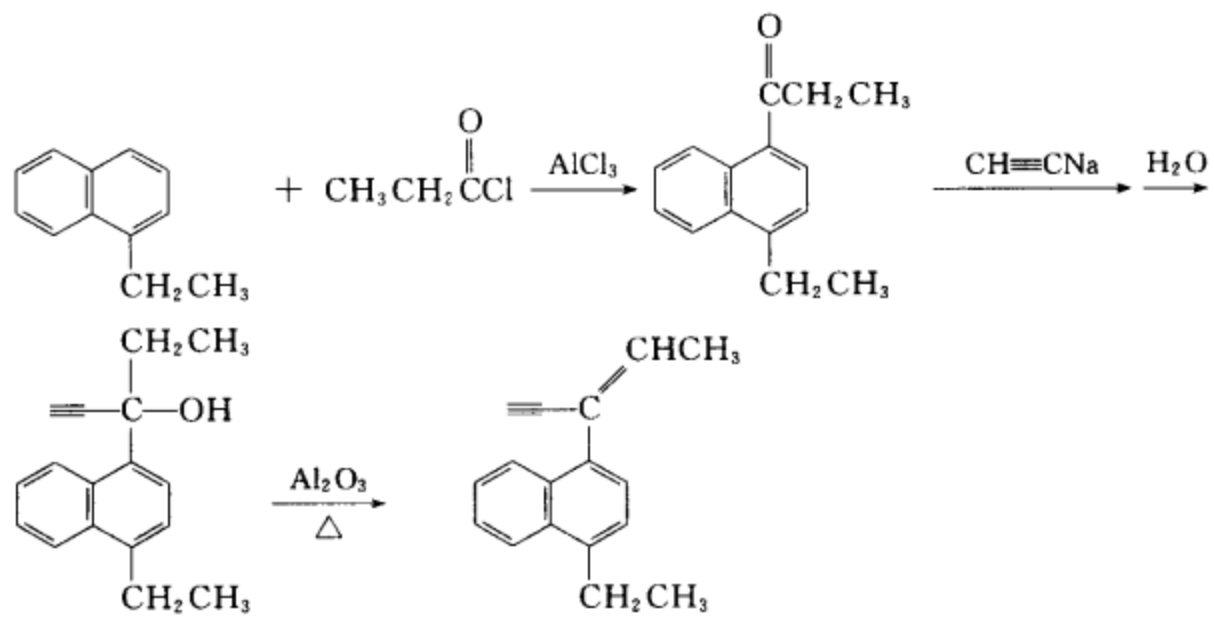
合成设计：



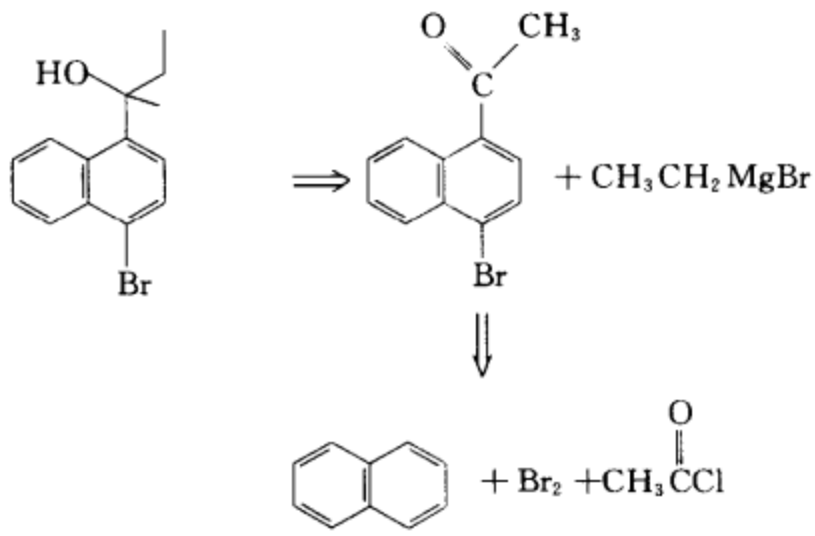
(iii) 逆合成分析



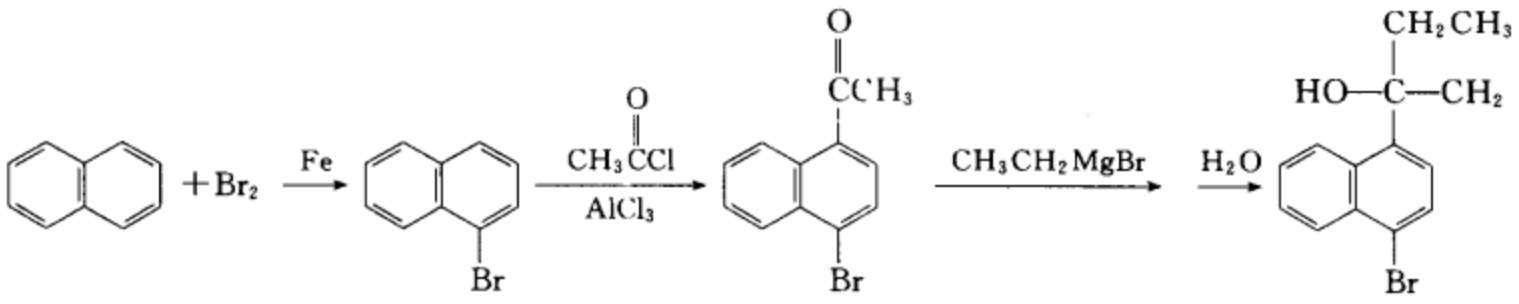
合成设计：



(iv) 逆合成分析

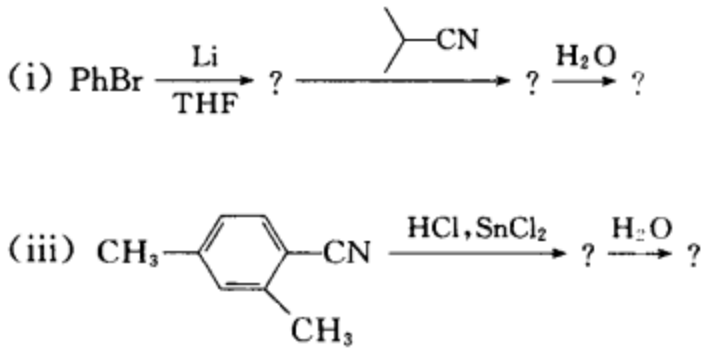


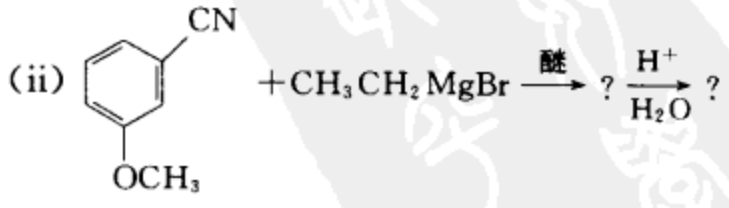
合成设计：



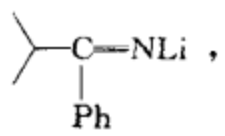
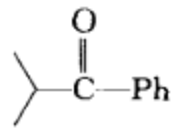
[考核内容] (1) 通过傅氏酰基化反应和有机金属化合物与羰基的加成反应组建分子碳架；
(2) 通过氧化、还原、消除反应、芳香亲电取代反应和亲核加成反应实现官能团的转换；
(3) 芳香酮的合成和芳香酮在合成上的应用。

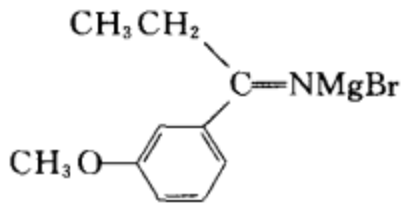
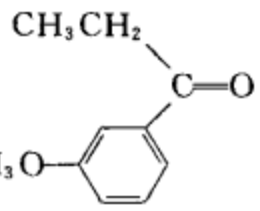
习题 12-31　完成下列反应，写出主要产物：

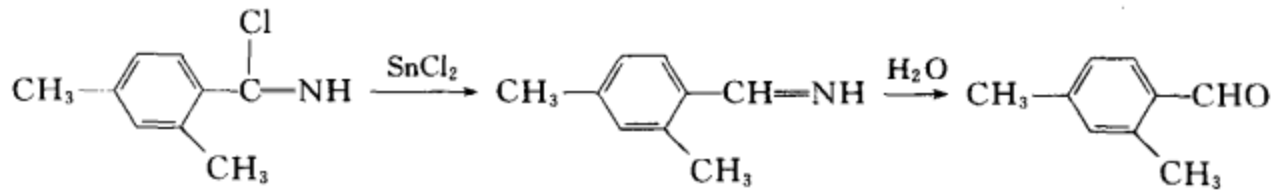




[答案]

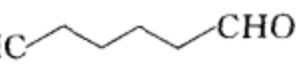
(i) PhLi,  , 

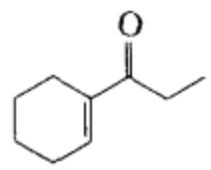
(ii)  , 

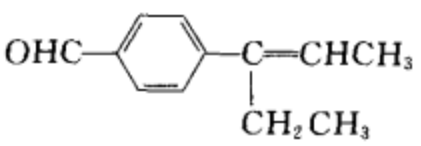
(iii) 

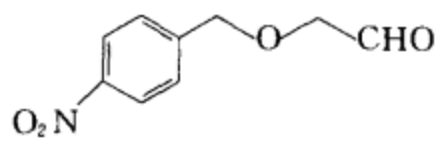
[考核内容]　用腈合成醛、酮类化合物。

习题 12-32　从指定原料及必要的无机及有机试剂合成指定化合物：

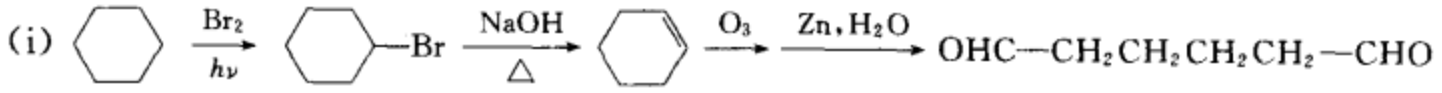
(i) 从环已烷合成 

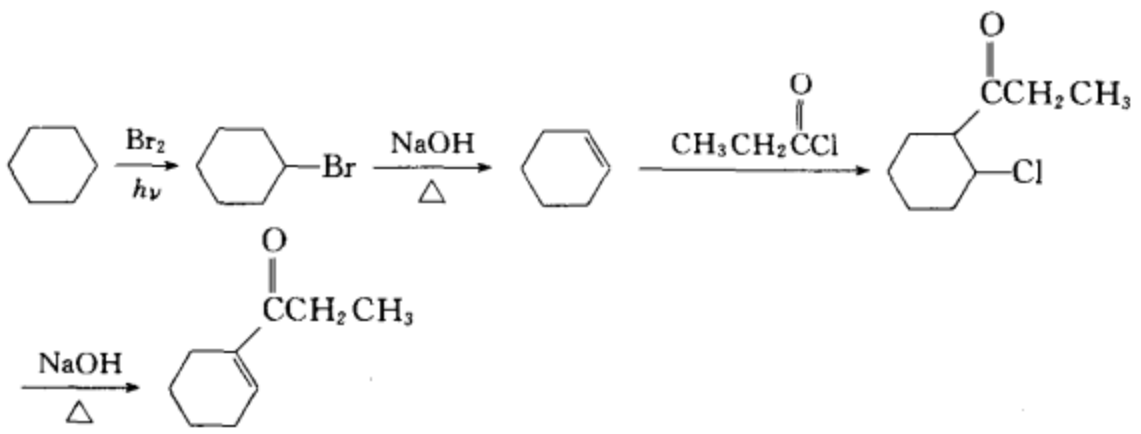
(ii) 从环已烷合成 

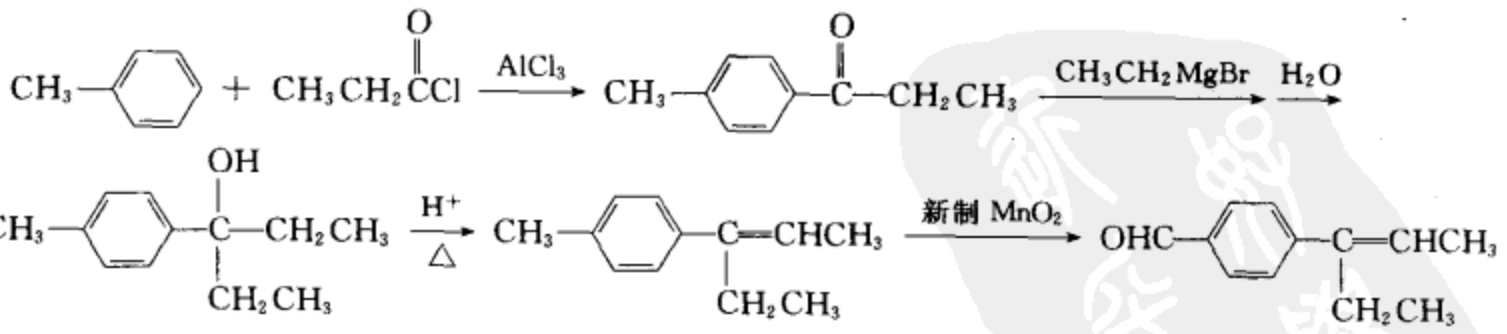
(iii) 从甲苯合成 

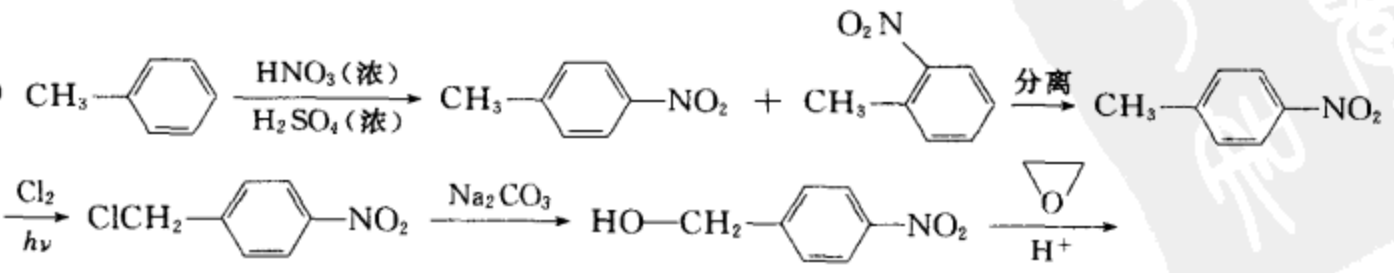
(iv) 从甲苯合成 

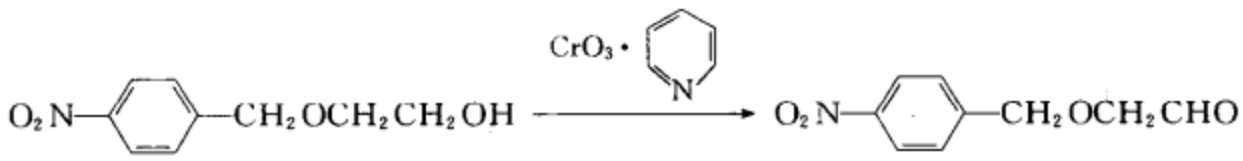
[答案]

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 



[考核内容]　(1) 逆合成分析(读者自己完成)和合成设计能力;(2) 醛、酮的合成。

习题 12-33　(i) 写出所有分子式为 C_4H_8O 的醛和酮的构造式及其中、英文系统命名的名称。

(ii) 分子式为 $C_5H_{10}O$ 的醛有几个? 其中有几个旋光异构体? 写出它们的结构简式和中、英文名称。

(iii) 分子式为 $C_6H_{12}O$ 的酮有几个? 其中有几个旋光异构体? 写出它们的结构简式和中、英文名称。

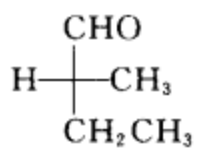
[答案]

(i) $CH_3CH_2CH_2CHO$　　$(CH_3)_2CHCHO$　　$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$

丁醛　　2-甲基丙醛　　2-丁酮

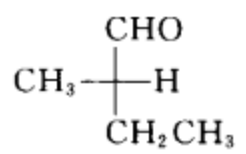
butanal　　2-methylpropanal　　2-butanone

(ii) 分子式为 $C_5H_{10}O$ 的醛有五个,其中有两个是旋光异构体。它们的结构式和中、英文名称如下所示:



(*R*)-2-甲基丁醛

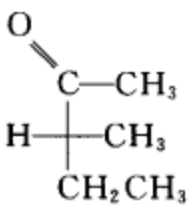
(*R*)-2-methylbutanal



(*S*)-2-甲基丁醛

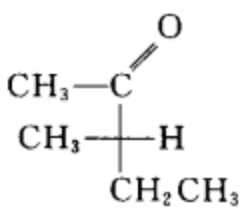
(*S*)-2-methylbutanal

(iii) 分子式为 $C_6H_{12}O$ 的酮有七个,其中有两个是旋光异构体。它们的结构式和中、英文名称如下所示:



(*R*)-3-甲基-2-戊酮

(*R*)-3-methyl-2-pentanone



(*S*)-3-甲基-2-戊酮

(*S*)-3-methyl-2-pentanone

[考核内容]　(1) 同分异构体的概念,旋光异构体的概念;(2) 醛、酮的中、英文系统命名。

习题 12-34　丙酮、丙烯醛与下列试剂有无反应,如有请写出反应式。

(i) 乙硼烷　(ii) 乙二醇+盐酸乙醚溶液　(iii) 羟胺　(iv) 氧气　(v) 硼氢化钠　(vi) 亚硫酸氢钠　(vii) 锌汞齐,浓盐酸　(viii) 肼,氢氧化钾　(ix) 银氨络离子的碱性溶液　(x) 异丙醇铝

[答案]　丙酮不发生自动氧化反应和银镜反应,其它反应均能发生,反应式如下:

(i) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow[H_2O,THF,25\,℃]{B_2H_6,\ H_2O_2,NaOH} CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_3$

(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{盐酸乙醚溶液}} (CH_3)_2C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown$

(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + NH_2OH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}N{-}OH$

(v) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{NaBH_4} CH_3{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}H{-}CH_3$

(vi) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + NaHSO_3 \longrightarrow (CH_3)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}{-}SO_3Na$

(vii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[\text{浓盐酸}]{Zn-Hg} CH_3CH_2CH_3$

(viii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[(HOCH_2CH_2)_2O,\triangle]{NH_2NH_2,KOH} CH_3CH_2CH_3$

(x) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + [(CH_3)_2CHO]_3Al \longrightarrow [(CH_3)_2CHO]_3Al + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

$[(CH_3)_2CHO]_3Al \xrightarrow{H_2O} \overset{OH}{\overset{|}{CH_3CH}}CH_3$

丙烯醛与下列试剂均能发生反应，反应式如下：

(i) $CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow[H_2O,THF,25\,℃]{H_2O_2,NaOH} CH_3{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}H{-}CH_2OH$

(ii) $CH_2{=}CH{-}CHO + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{\text{盐酸乙醚溶液}} CH_2{=}CH{-}CH\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown$

(iii) $CH_2{=}CH{-}CHO + NH_2OH \longrightarrow HONH{-}CH_2CH_2CHO$(如 NH_2OH 过量还可继续反应)

(iv) $CH_2{=}CH{-}CHO + O_2 \xrightarrow{\text{自动氧化}} CH_2{=}CH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OOH$（未考虑进一步反应的情况）

(v) $CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{NaBH_4} CH_2{=}CH{-}CH_2OH$

(vi) $CH_2{=}CH{-}CHO + NaHSO_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}H{-}SO_3Na$

(vii) $CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{Zn-Hg,\text{浓盐酸}} CH_3CH_2CH_2OH$

(viii) $CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow[(HOCH_2CH_2O)_2,\triangle]{NH_2NH_2,KOH} CH_2{=}CH{-}CH_3$

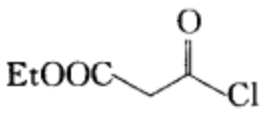
(ix) $CH_2{=}CH{-}CHO + [Ag(NH_4)_2]^+OH^- \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COOH + Ag\downarrow$

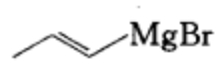
(x) $CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{[(CH_3)_2CHO]_3Al} [CH_2{=}CH{-}CH_2O]_3Al \xrightarrow{H_2O}$

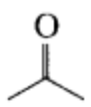
$CH_2{=}CH{-}CH_2OH$　（在此碱性条件下，醛有可能发生其它副反应。）

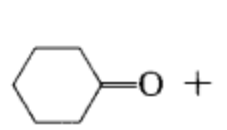
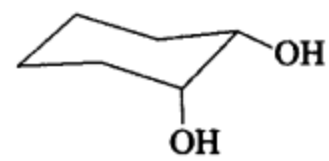
[考核内容]　(1) 酮的化学性质;(2) α、β-不饱和醛的化学性质。

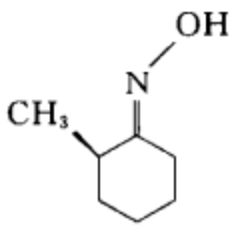
习题 12-35　完成下列反应,写出主要产物。

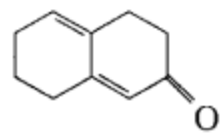
(i)  $+(CH_3)_2CuLi \xrightarrow[\text{低温}]{\text{醚}}$

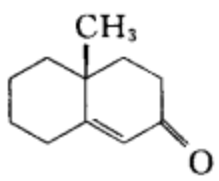
(ii) PhCHO+  $\xrightarrow{THF}\xrightarrow[H_2O]{NH_4Cl}$

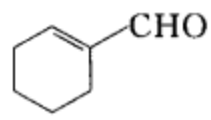
(iii)  $+$  $\xrightarrow{KOH}$

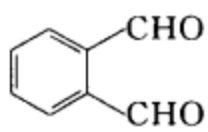
(iv)  $+$  $\xrightarrow{HCl(气)}$

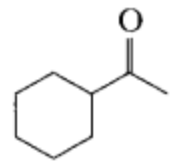
(v)  $\xrightarrow{H_2SO_4}$

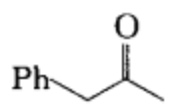
(vi)  $+H_2(1\ mol) \xrightarrow{Pd}$

(vii)  $+CH_3MgI \xrightarrow{CuI} \xrightarrow{H_2O}$

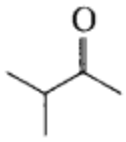
(viii)  $+(CH_3)_2CuLi \xrightarrow[\text{低温}]{\text{醚}} \xrightarrow{H_2O}$

(ix)  $+CH_2O(\text{过量}) \xrightarrow{\text{浓 HO}^-}$

(x)  $+Br_2 \xrightarrow{NaOH}$

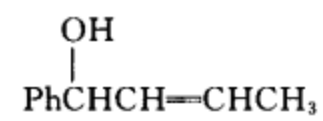
(xi)  $+Br_2 \xrightarrow{HOAc}$

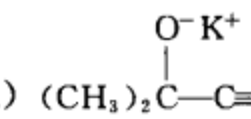
(xii) $(CH_3)_3CCHO+Ag(NH_3)_2^+ \longrightarrow$

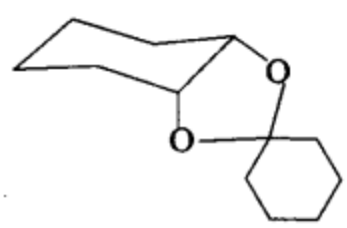
(xiii)  $\xrightarrow{CF_3CO_2H,\ H_2O_2}$

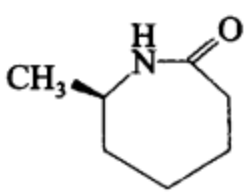
[答案]

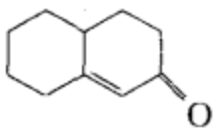
(i)  　(与酰卤反应速率快,与酯反应速率很慢,所以控制合适条件,可以有选择性地进行反应。)

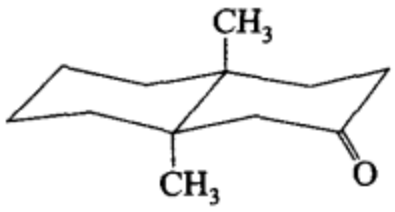
(ii) 

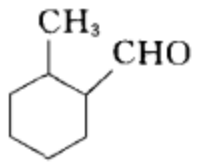
(iii)  　(末端炔烃先发生成盐反应,然后再发生亲核加成。)

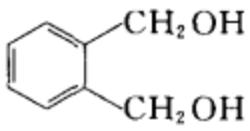
(iv) 

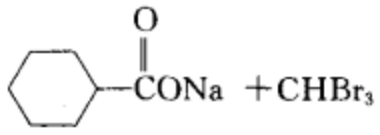
(v)  　(Beckmann 重排、区域选择性和立体选择性。)

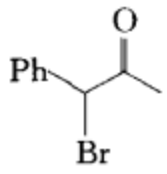
(vi)  　（如果有足量的氢气，所有的不饱和键都能被还原。）

(vii)  　（在 CuI 的催化作用，以 1,4－共轭加成为主。）

(viii)  　（二烃基铜锂与 α、β－不饱和醛反应，以 1,4－共轭加成为主。）

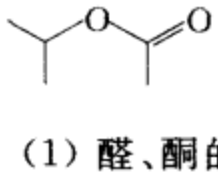
(ix)  　+2HCOONa　（在有甲醛存在的 Cannizzaro 反应中，甲醛总是还原剂。）

(x) 

(xi) 

（注意不对称酮发生 α－卤代反应的区域选择性规律。）

(xii) $(CH_3)_3CCOO^-\overset{+}{N}H_4$

(xiii)  　（注意 Baeyer－Villiger 氧化重排的区域选择性。）

[考核内容]　(1) 醛、酮的各种性质；(2) 金属有机化合物的亲核加成反应和 1,4－共轭加成反应。

习题 12－36　用苯、甲苯、环己烷和不超过三个碳的有机物和适当的无机试剂合成下列化合物。

(i) 正己醇　　(ii) 2－甲基－4－庚醇

(iii) 3,3－二苯基－2－丁酮　　(iv) 4,4－二(对甲苯基)－3－己酮

(v) 丁酮缩乙二醇　　(vi) 环己酮缩二乙醇

[答案]

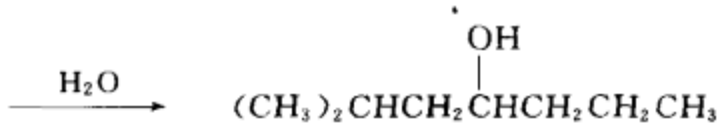
(i) $CH_3CH_2Br+Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{\text{环氧乙烷}} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

$\xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} \xrightarrow{\text{环氧乙烷}} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(用小分子化合物合成长链 1°醇)

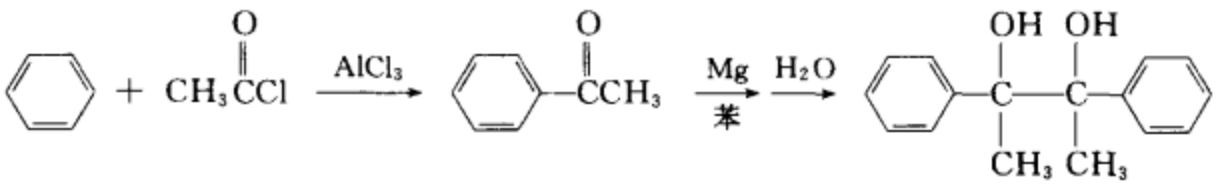
(ii) $(CH_3)_2CHBr+Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} (CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow{\text{环氧乙烷}} \xrightarrow{H_2O}$

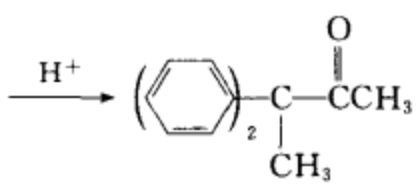
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot\text{吡啶}} (CH_3)_2CHCH_2CHO \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2MgBr}$



（用小分子化合物合成高级 2°醇）

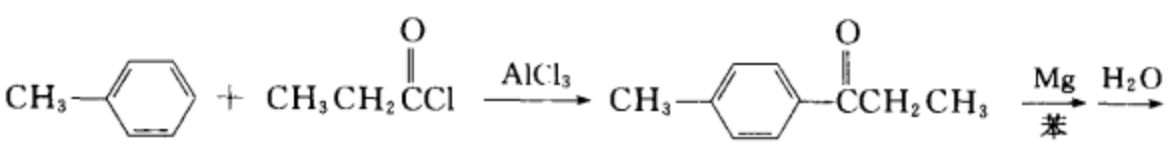
(iii)

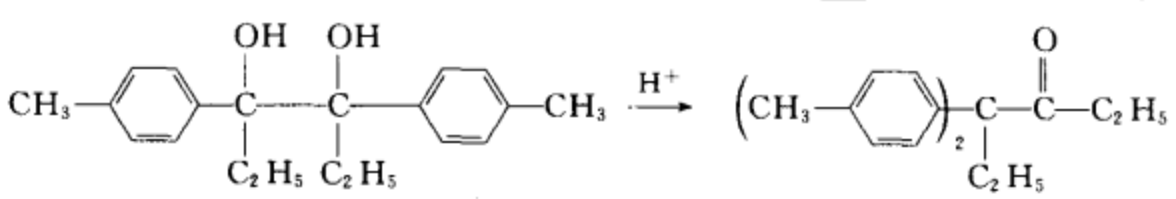




（用小分子化合物合成复杂酮）

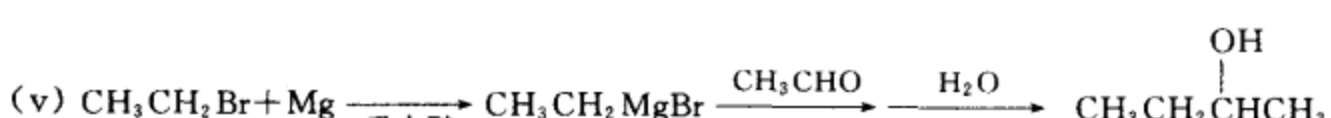
(iv)

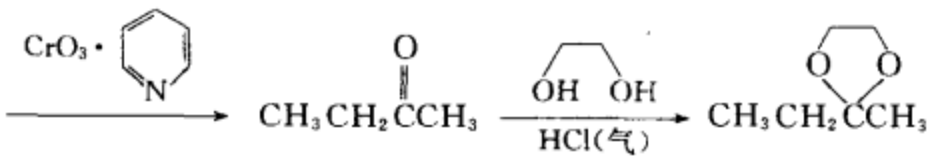




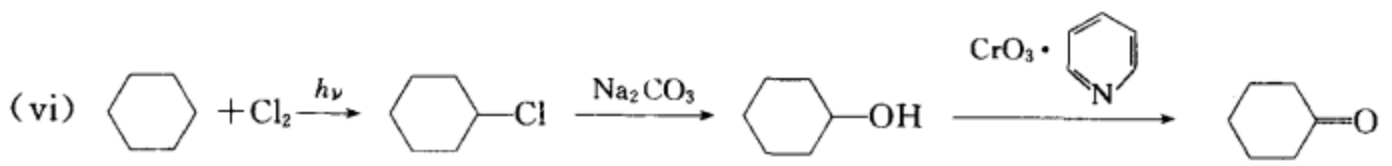
（用小分子化合物合成复杂酮）

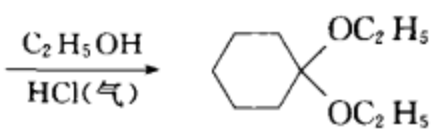
(v)





(vi)

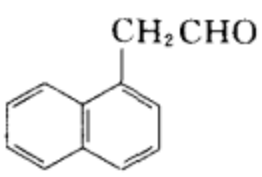


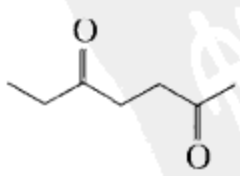


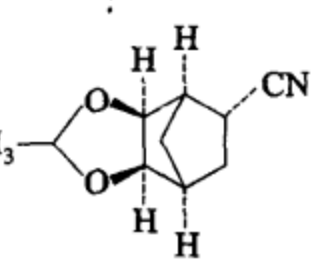
（缩酮的制备）

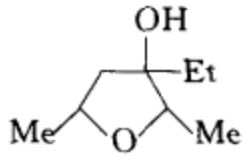
[考核内容] (1) 学会用常用的简单化工原料合成较复杂分子；(2) 有机金属化合物的亲核加成在构建分子碳架中的作用；(3) 频哪醇重排反应及在合成中的应用；(4) 缩酮的命名。

习题 12-37　由指定原料及必要的试剂合成下列化合物：

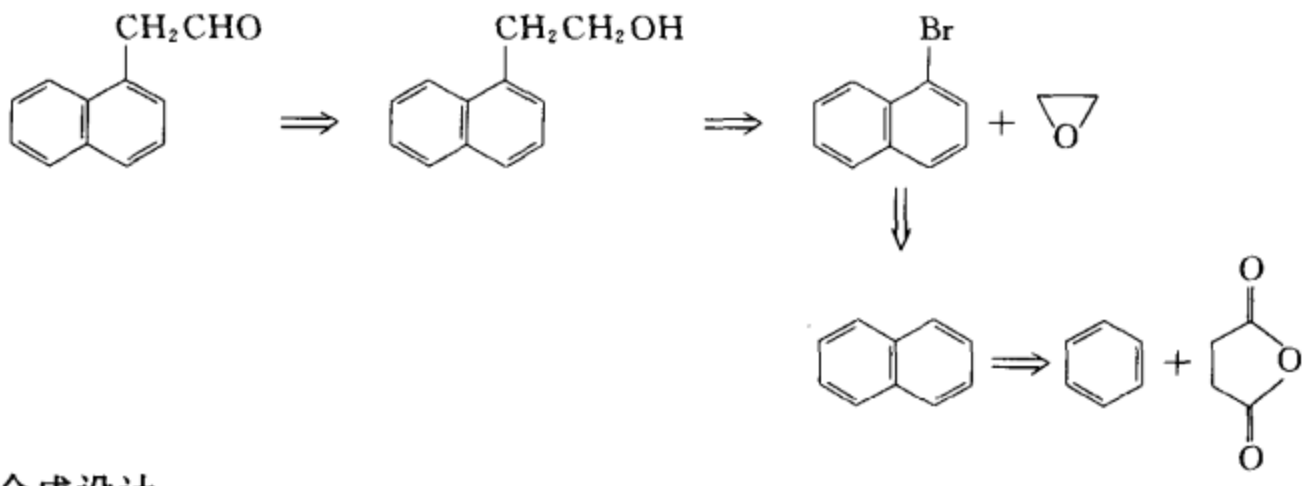
(i) 由苯及不超过四个碳原子的化合物合成 

(ii) 由 $BrCH_2CH_2CHO$ 和不超过三个碳原子的化合物合成 

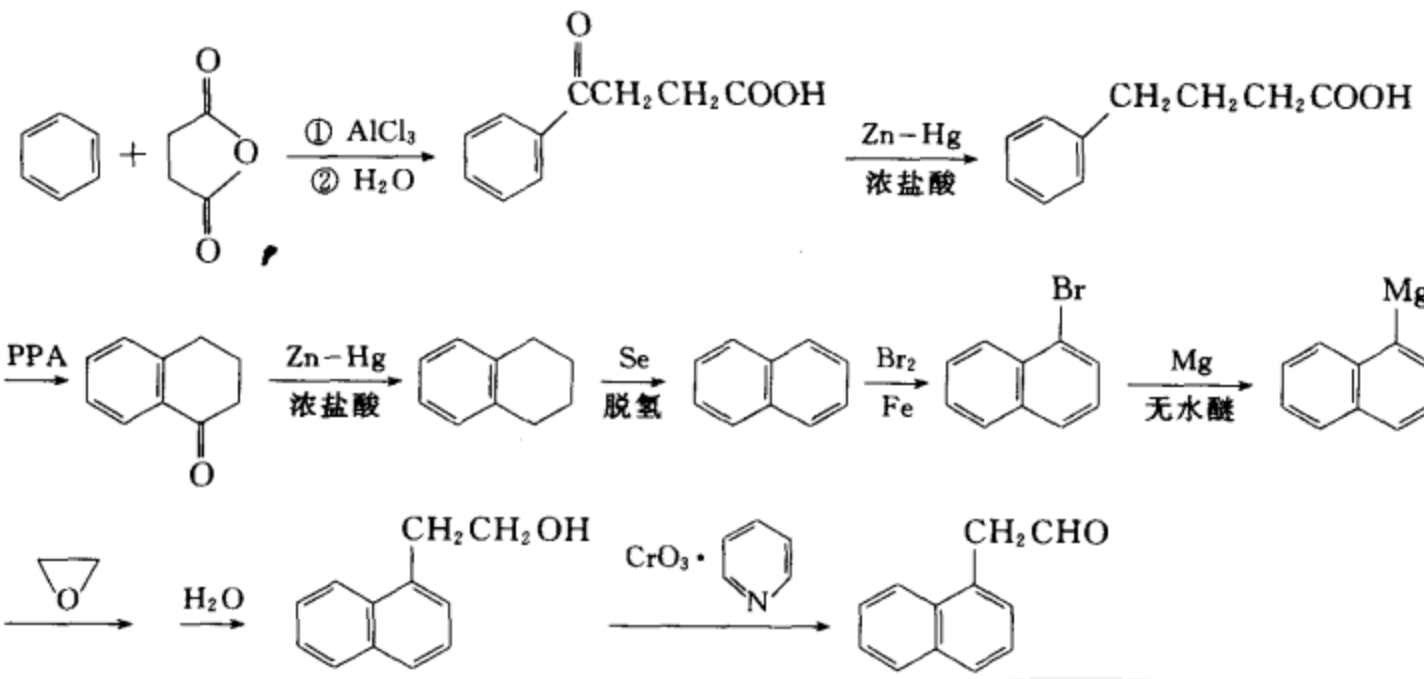
(iii) 由环戊二烯和不超过三个碳原子的化合物合成 

(iv) 用不超过三个碳原子的化合物合成 

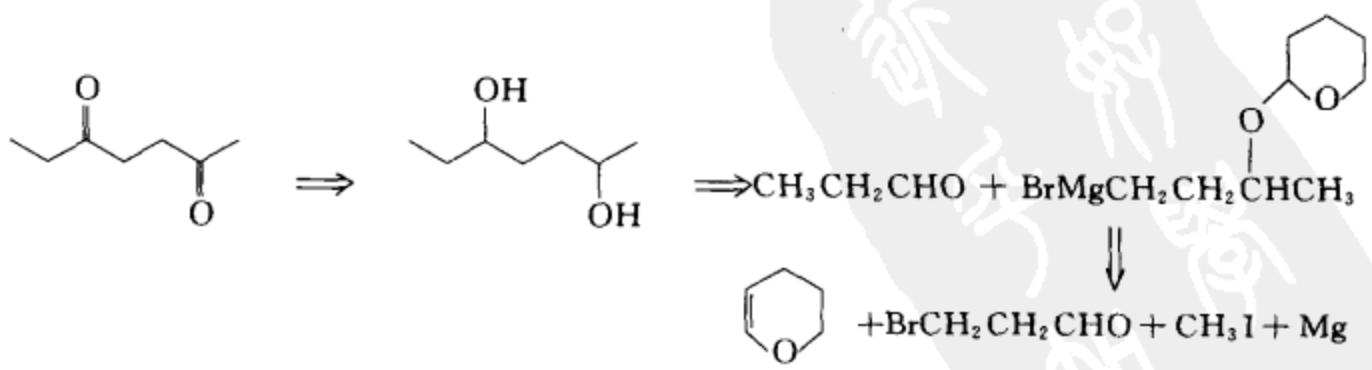
[答案] (i) 逆合成分析



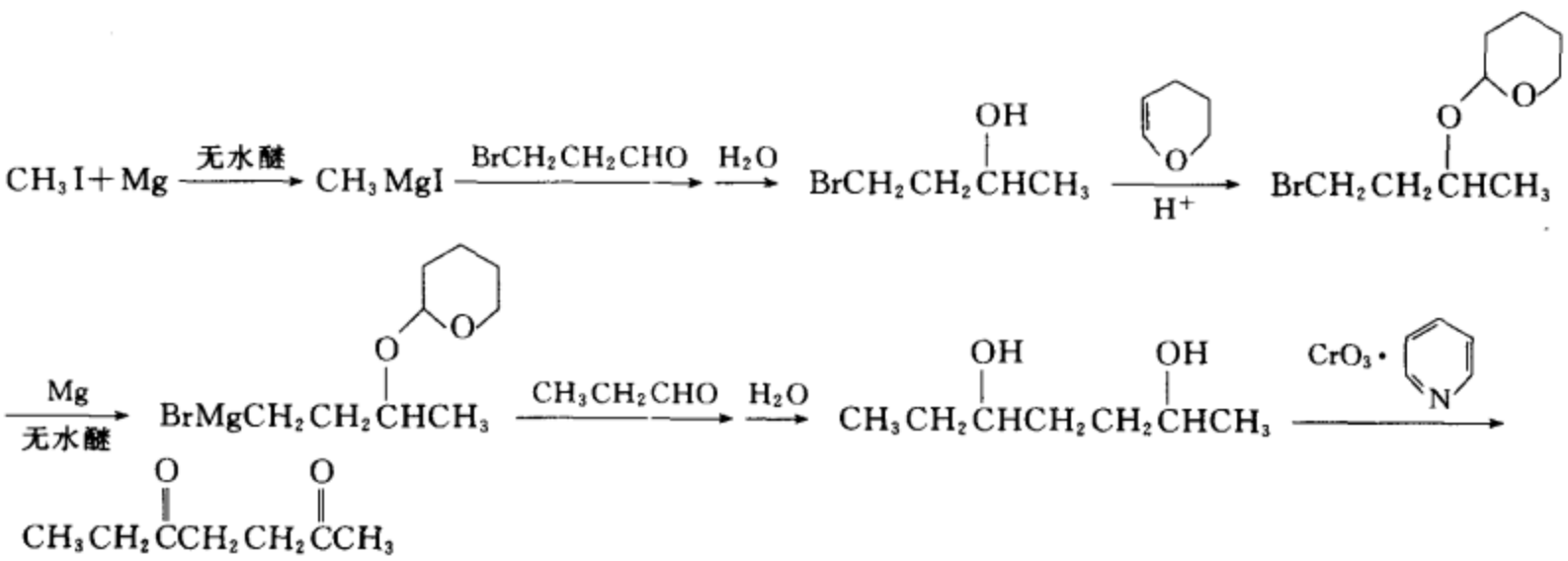
合成设计：



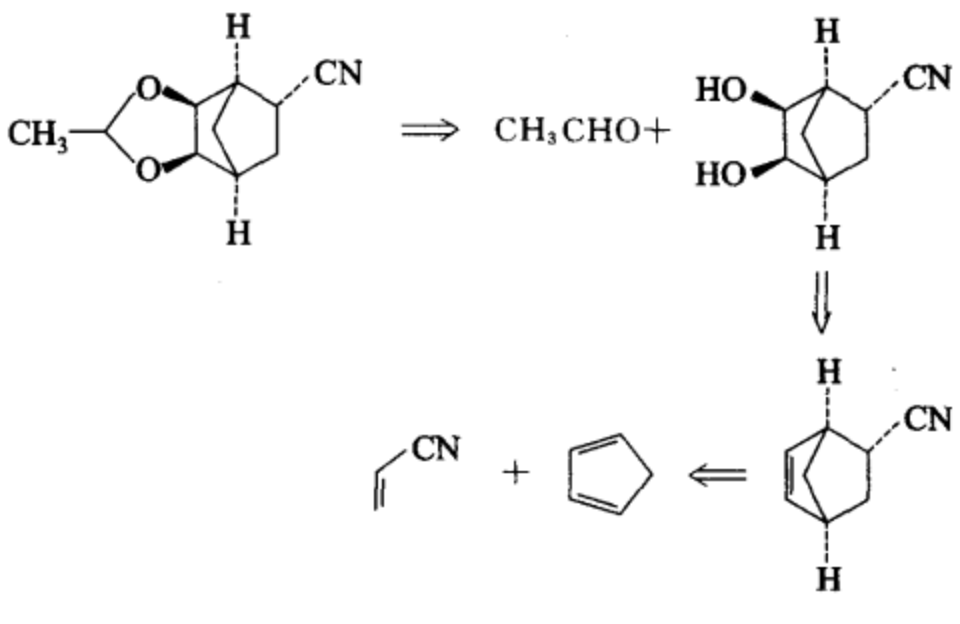
(ii) 逆合成分析



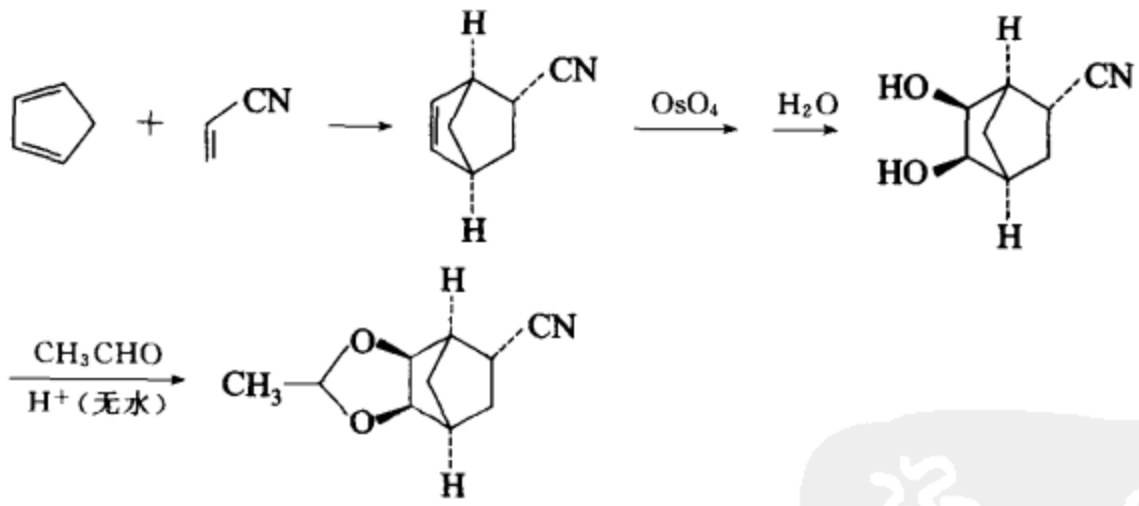
合成设计：



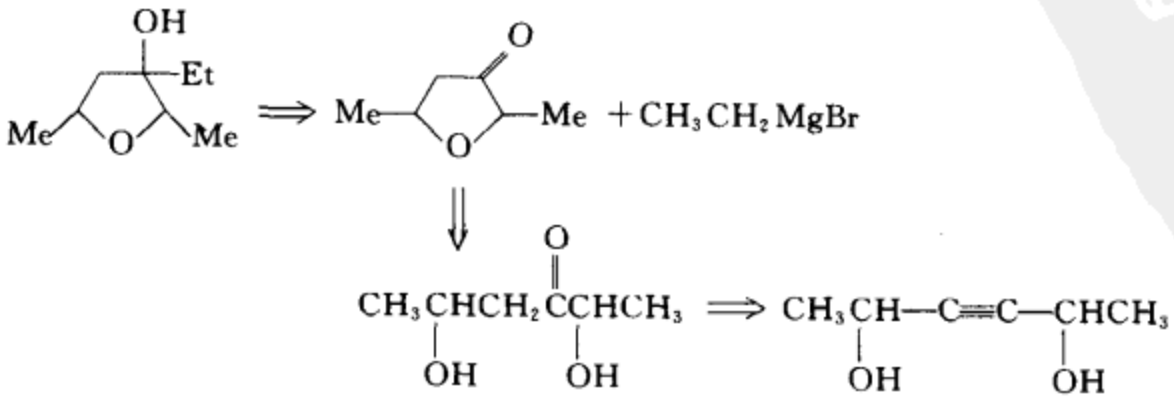
(iii) 逆合成分析



合成设计：



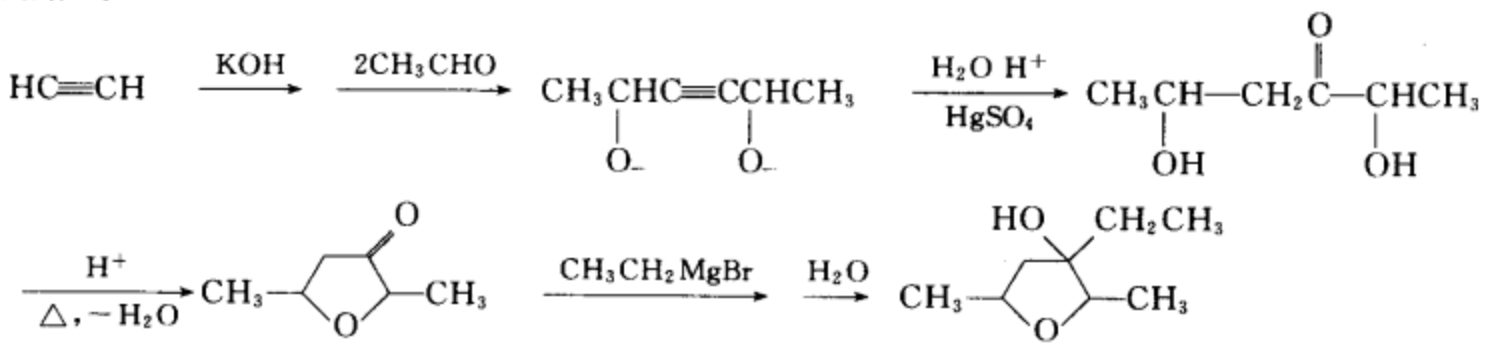
(iv) 逆合成分析





$2CH_3CHO + HC{\equiv}CH$

合成路线：



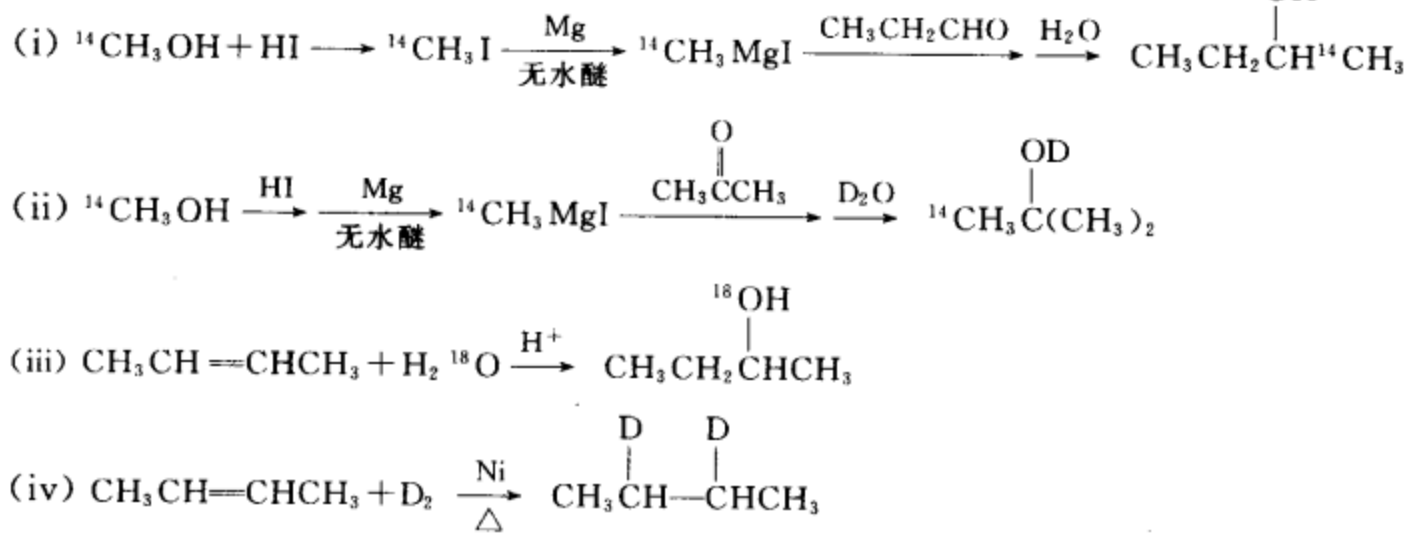
[考核内容]　(1) 逆合成分析的能力；(2) 灵活运用所学反应，通过各种组合，构建目标分子的能力；(3) 合成中的官能团保护；(4) 合成中的立体化学要求。

习题 12-38　利用 D_2，D_2O，$^{14}CH_3OH$，H_2O^{18} 为 D，^{14}C，^{18}O 的来源，选用合适的原料，合成标记化合物：

(i) $^{14}CH_3CH(OH)CH_2CH_3$　　(ii) $^{14}CH_3C(OD)(CH_3)_2$

(iii) $CH_3CH_2CH(^{18}OH)CH_3$　　(iv) $CH_3CHDCHDCH_3$

[答案]



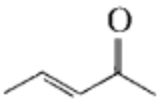
(i) $^{14}CH_3OH + HI \longrightarrow {}^{14}CH_3I \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} {}^{14}CH_3MgI \xrightarrow{CH_3CH_2CHO} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH(^{14}CH_3)OH$

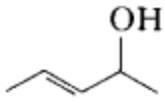
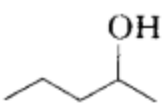
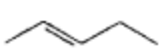
(ii) $^{14}CH_3OH \xrightarrow{HI} \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} {}^{14}CH_3MgI \xrightarrow{CH_3CCH_3(=O)} \xrightarrow{D_2O} {}^{14}CH_3C(OD)(CH_3)_2$

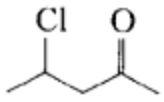
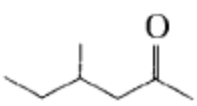
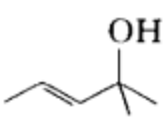
(iii) $CH_3CH{=}CHCH_3 + H_2{}^{18}O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2CH(^{18}OH)CH_3$

(iv) $CH_3CH{=}CHCH_3 + D_2 \xrightarrow[\triangle]{Ni} CH_3CHD{-}CHDCH_3$

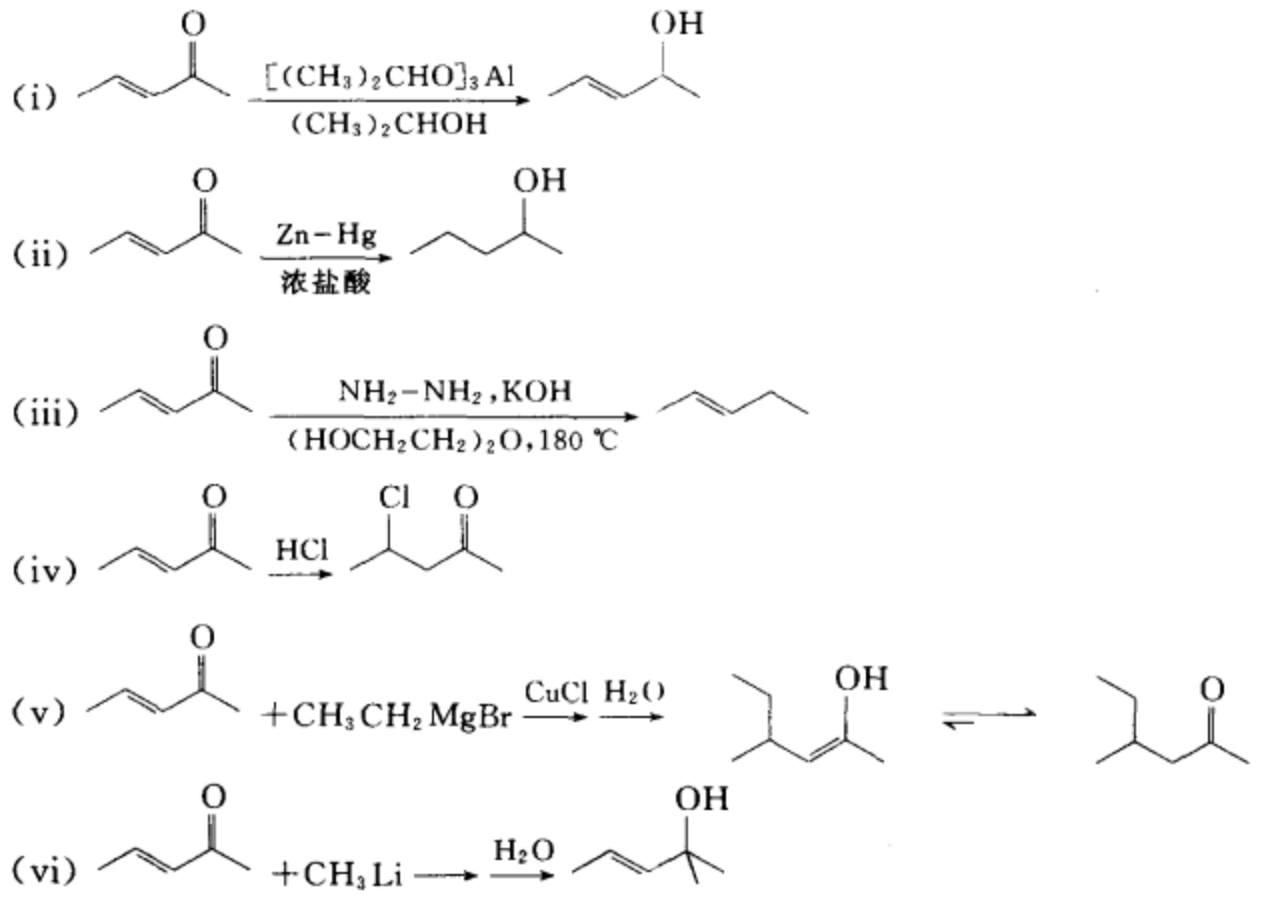
[考核内容]　合成同位素标记化合物。

习题 12-39　用简便方法将  转变成：

(i)  　(ii)  　(iii) 

(iv)  　(v)  　(vi) 

[答案]



[考核内容] (1) α,β−不饱和酮的还原反应及一般规律;(2) α,β−不饱和酮与金属有机化合物的反应及一般规律。

习题 12−40　写出丙醛和 1,2−环氧丙烷分别在合适的条件下与下列试剂反应的反应方程式。

(i) C_2H_5MgBr,然后加水　(ii) CH_3OH(足量),H^+　(iii) NH_3　(iv) HCN

[答案] 丙醛的反应:

(i) $CH_3CH_2CHO+CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$

(ii) $CH_3CH_2CHO+2CH_3OH \xrightarrow[(无水)]{H^+} CH_3CH_2CH(OCH_3)_2$

(iii) $CH_3CH_2CHO+NH_3 \xrightarrow{弱酸} CH_3CH_2CH{=}NH$

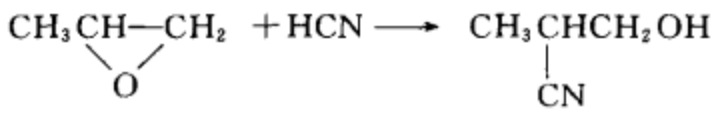
(iv) $CH_3CH_2CHO+HCN \xrightarrow{弱碱} CH_3CH_2CH(OH)CN$ (±)

1,2−环氧丙烷的反应:(原料没有标明构型,所以也未涉及构型。)

(i) $CH_3CH(O)CH_2 + CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_3$

(ii) $CH_3CH(O)CH_2 + CH_3OH \xrightarrow{H^+} CH_3CH(OCH_3)CH_2OH$

(iii) $CH_3CH(O)CH_2 + NH_3 \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2NH_2$

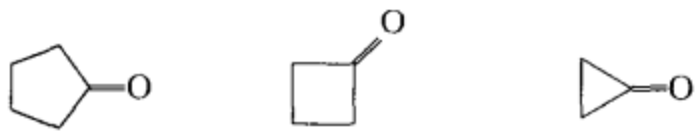
(iv) 

[考核内容]　(1) 醛的反应;(2) 1,2-环氧丙烷的反应。

习题 12-41　将下列各组化合物按羰基活性排列成序,并简单阐明理由。

(i) CH_3CH_2CHO　　PhCHO　　Cl_3CCH_2CHO

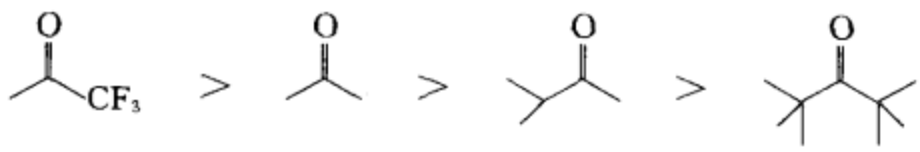
(ii) 

(iii) 

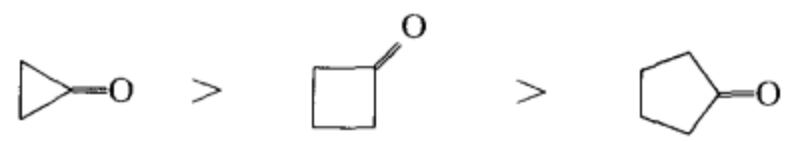
[答案]

(i) $Cl_3CCH_2CHO > CH_3CH_2CHO > PhCHO$

羰基碳的正电性越大,羰基就越活泼。Cl_3C—的吸电子作用使羰基碳的正电性增大,所以 Cl_3CCH_2CHO 的活性最好,Ph—与羰基共轭,使羰基碳的正电性分散,所以 PhCHO 活性最差。

(ii) 

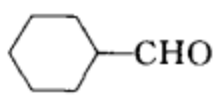
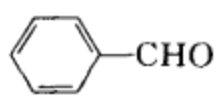
CF_3 具有强吸电子能力,使羰基碳的正电性增大,所以活性最好。甲基有微弱的给电子作用,会降低羰基碳的正电性,另外,随着甲基的增多,还增大了羰基周围的空阻,使试剂进攻羰基碳越来越困难。

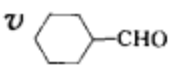
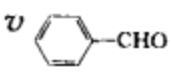
(iii) 

三元环的张力最大,四元环次之,五元环最稳定。羰基发生反应后,羰基碳由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化,对减少三元环的张力最为有利,所以三元环酮最易反应。

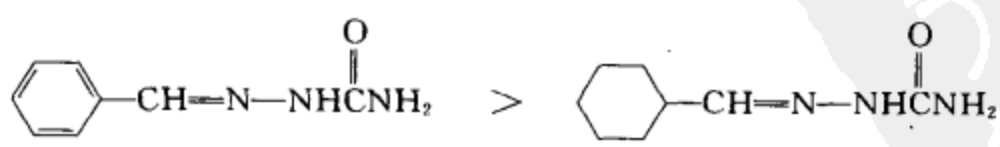
[考核内容]　取代基的电子效应、空间效应和环张力对羰基活性的影响。

习题 12-42　判别下列化合物与氨基脲反应的速率快慢及生成产物的稳定性。简述原因。

(i)  　　(ii) 

[答案]　反应速率:v  > v 

因为苯甲醛中的羰基与苯环共轭降低了活性。

产物的稳定性: 

因为共轭体系越大,产物越稳定。

[考核内容]　共轭结构对化合物稳定性的影响

习题 12-43　A 和 B 的分子式均为 $C_8H_{14}O$，A 能发生碘仿反应，B 不能。B 能发生银镜反应，而 A 不能。A、B 分别经臭氧化-分解反应后均得到 2-丁酮和化合物 C，C 既能发生碘仿反应又能发生银镜反应。请推测 A，B，C 的构造式。

[答案]

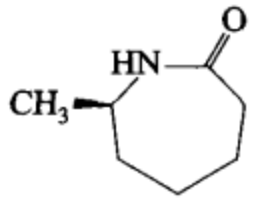
$$A(C_8H_{14}O)\xrightarrow{O_3}\xrightarrow{Zn-H_2O}CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3+C$$

$$B(C_8H_{14}O)\xrightarrow{O_3}\xrightarrow{Zn-H_2O}CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3+C$$

所以 C 应该是 4 碳化合物。C 能发生碘仿反应，应有 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 基团，C 能发生银镜反应，应有—CHO，还有一个碳要把这两个基团连接在一起，所以只能是—CH_2—。由此推断 C 的结构为 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CHO$。C 用醛基与 2-丁酮结合得 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH=C(CH_2CH_3)(CH_3)$，能发生碘仿反应，所以为 A。C 用酮羰基与 2-丁酮结合，得 $CH_3CH_2C(CH_3)=C(CH_3)CH_2CHO$ 能发生银镜反应，所以为 B。

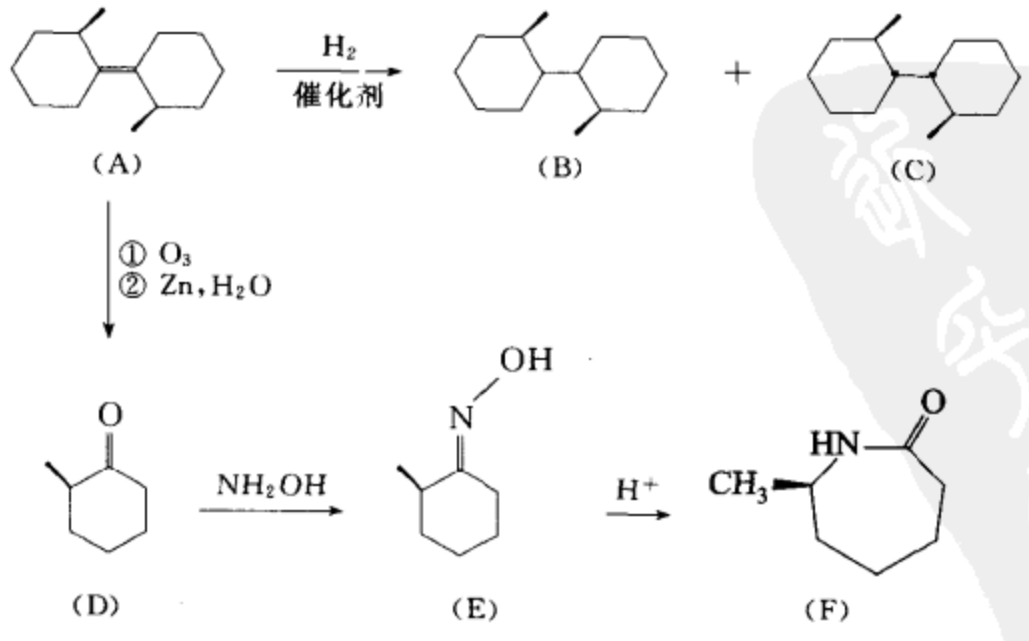
[考核内容]　(1) 碘仿反应与结构的关系；(2) 银镜反应与结构的关系；(3) 臭氧化-分解反应；(4) 推断结构的能力。

习题 12-44　有一光活性化合物 A，分子式为 $C_{14}H_{24}$，A 经催化氢化得到两个均具有光活性的同分异构体 B 和 C，A 经臭氧化-分解反应只得到一种光活性化合物 D，分子式为 $C_7H_{12}O$，D 能与羟胺反应生成 E，E 在酸性条件下会转变成化合物 F，F 的结构简式为



请推测 A，B，C，D，E 的结构简式，并写出上述各步的反应方程式。

[答案]　本题以 F 为解题的突破口，逐步倒推，即可得出 A，B，C，D，E 的全部结构。



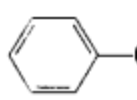
[考核内容] (1) 臭氧化-分解反应;(2) 催化加氢反应;(3) Beckmann 重排反应;(4) 形成肟的反应;(5) 推断结构的能力。

第13章　羧　　酸

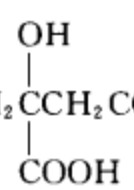
习题 13-1　通过查阅资料，列举与人类生活密切相关的一元饱和脂肪酸、一元不饱和脂肪酸、芳香羧酸、二元羧酸、多元羧酸各一种，并简单阐明它们在人们日常生活中的用途。

[答案]　一元饱和羧酸：乙酸（又名醋酸），CH_3COOH，是食用醋的主要成分，也可用做杀菌剂。

一元不饱和羧酸：亚油酸，$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$，用于制肥皂，在医药上用于治疗动脉硬化症。

芳香羧酸：苯甲酸（又名安息香酸），  ，苯甲酸和它的钠盐是食品的重要防腐剂。

二元羧酸：草酸，HOOC—COOH，可除去衣物上的墨水斑点和铁锈。

多元羧酸：柠檬酸，  ，广泛用于食品工业，如饮料、糖果等。

[考核内容]　有机化合物和生活的关系（一些常识）。

习题 13-2　将下列化合物按沸点由大至小排列。讨论相对分子质量、结构和沸点的关系。

$HCOOH$　　CH_3COOH　　CH_3CH_2COOH

CH_3OH　　CH_3CH_2OH　　$HOCH_2CH_2OH$　　$CH_3CH_2CH_2OH$　　$(CH_3)_2CHOH$

[答案]

	$HOCH_2CH_2OH$	C_2H_5COOH	CH_3COOH	$HCOOH$
分子式	$C_2H_6O_2$	$C_3H_6O_2$	$C_2H_4O_2$	CH_2O_2
相对分子质量	62	74	60	46
沸点	197 ℃	141 ℃	118 ℃	101 ℃
	以多聚体的形式存在	以二聚体的形式存在，所以要按二倍相对分子质量分析		

	$CH_3CH_2CH_2OH$	$(CH_3)_2CHOH$	CH_3CH_2OH	CH_3OH
分子式	C_3H_8O	C_3H_8O	C_2H_6O	CH_4O
相对分子质量	60	60	46	32
沸点	97.2 ℃	82.3 ℃	78.4 ℃	64.7 ℃
	以单体存在，但汽化时要克服分子间氢键			

说明：化合物的沸点取决于分子间作用力，分子间作用力有取向力、诱导力和色散力三种。一般情况下，色散力往往是主要的。由于色散力与分子的变形性有关，相对分子质量大的分子变形性大，色散力强，所以沸点随相对分子质量的增大而升高。有的分子能在分子间形成氢键，其液态和气态均以多聚体的形式存在，此时应按其二聚体的相对分子质量来分析其沸点的高低。若分子在液态时能形成分子间氢键，而气态

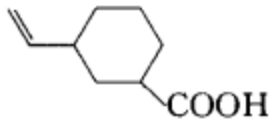
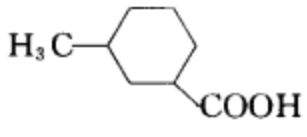
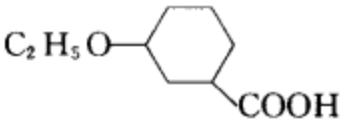
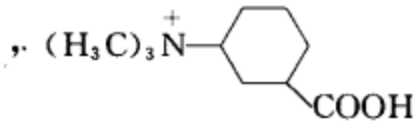
时以单个分子的形式存在，由于使分子汽化时还必须给予额外的能量破坏分子间的氢键，也会使沸点升高。

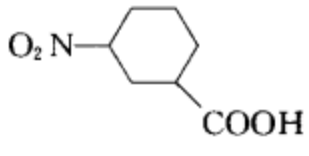
[考核内容] 相对分子质量、结构和沸点的关系。

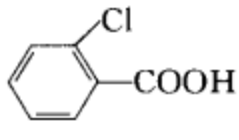
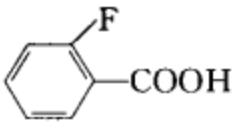
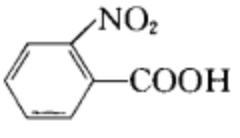
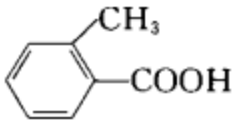
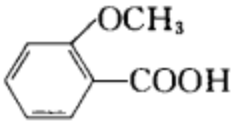
习题 13-3 将下列各组化合物，按酸性从强到弱的顺序排列：

(i) $CH_3\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH$ ，$CH_3CH_2\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}HCOOH$ ，$FCH_2CH_2CH_2COOH$

(ii) $BrCH_2COOH$，$HC{\equiv}CCH_2COOH$，O_2NCH_2COOH，$ClCH_2COOH$，$(CH_3)_3CCH_2COOH$

(iii)  ，  ，  ， 



(iv)  ，  ，  ，  ， 

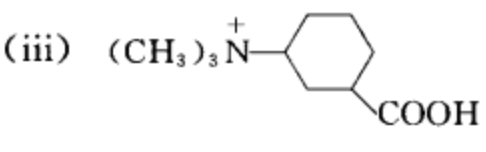
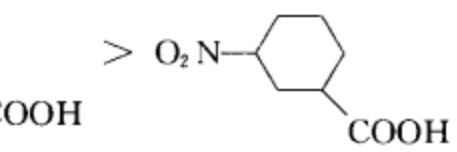
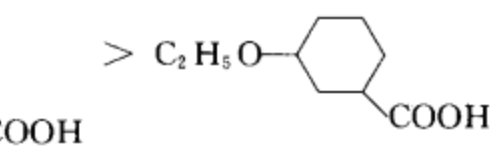
[答案]

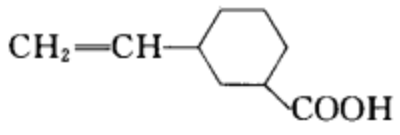
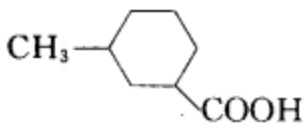
(i) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}HCOOH > CH_3\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH > FCH_2CH_2CH_2COOH$

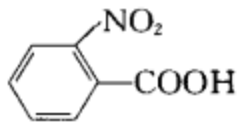
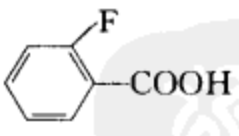
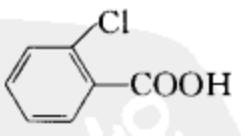
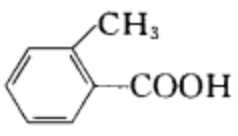
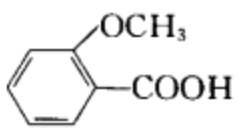
当羧酸烃基上的氢被氟原子取代后，由于氟原子的吸电子诱导作用，电子将沿着原子链向氟原子方向偏移，结果使羧酸负离子的负电荷分散而稳定，使氢离子容易解离而增强酸性。取代基的诱导效应随着距离的增加而迅速下降，所以氟原子在 α-碳上作用很明显，在 β-碳上作用已下降，在 γ-碳上的作用已很小。

(ii) $O_2NCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > HC{\equiv}CCH_2COOH > (CH_3)_3CCH_2COOH$

取代基都连在 α-碳上，但吸电子能力逐渐降低，给电子能力逐渐升高，所以酸性依次降低。

(iii)  >  >  >

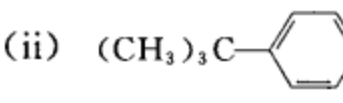
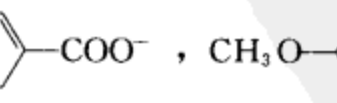
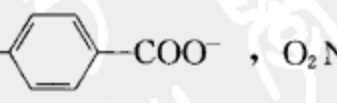
 > 

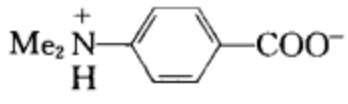
(iv)  >  >  >  > 

[考核内容] 电子效应对羧酸酸性的影响。

习题 13-4 将下列各组化合物，按碱性从强到弱的顺序排列：

(i) $CH_3CH_2CBr_2COO^-$，$CH_3CH_2CHBrCOO^-$，$CH_3CH_2CH(OCH_3)COO^-$

(ii)  ，  ， 



(iii) $CH_3CH_2CH_2O^-$，$(CH_3)_2CHCOO^-$，$(CH_3)_3CCOO^-$，$CH_3CHBrCOO^-$，$CH_3CBr_2COO^-$

$CH_3C{\equiv}C^-$，$CH_3CH_2NH^-$，$(CH_3)_2\bar{C}HNH$，$CH_3CH_2\bar{C}H_2$

[答案]

(i) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCOO^- > CH_3CH_2\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{C}}HCOO^- > CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}COO^-$

吸电子取代基使碱性减弱，吸电子作用大碱性减弱厉害。

(ii) CH_3O-C$_6$H$_4$-COO^- > $(CH_3)_3C$-C$_6$H$_4$-COO^- > O_2N-C$_6$H$_4$-COO^- > $(CH_3)_2\overset{+}{N}H$-C$_6$H$_4$-COO^-

(iii) $CH_3CH_2\bar{C}H_2 > CH_3C{\equiv}C^- > (CH_3)_2\bar{C}HNH > CH_3CH_2\bar{N}H > (CH_3)_3CCOO^- > (CH_3)_2CHCOO^- > CH_3CH_2CH_2O^- > CH_3CHBrCOO^- > CH_3CBr_2COO^-$

负电荷处在电负性大的原子上较稳定，碱性相对较弱。轨道的杂化状态影响原子的电负性，例如呈不同杂化状态的碳原子电负性大小的顺序为：$C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$。

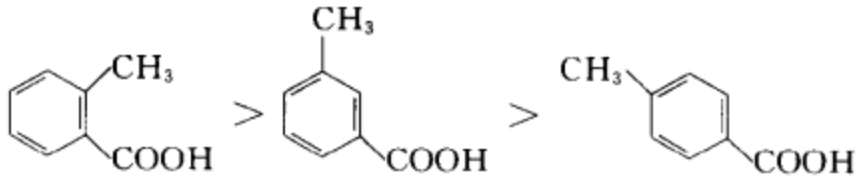
[考核内容] (1) 电子效应对羧酸盐碱性的影响；(2) 不同原子电负性的排序和不同杂化状态对原子电负性的影响。

习题 13-5　请解释邻、间、对 A 基苯甲酸的酸性大小顺序(参见教材表 13-4)。

(i) A=CH_3　　(ii) A=Cl　　(iii) A=OCH_3

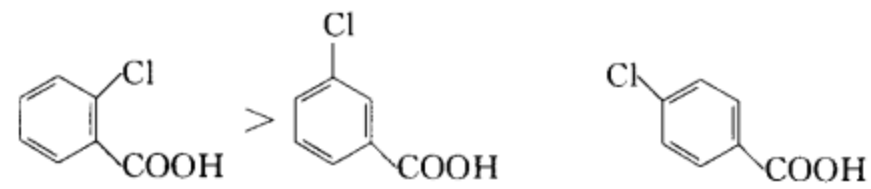
[答案]　按酸性由强到弱的顺序排列。苯甲酸的 pK_a 值为 4.20

(i)



pK_a	3.91	4.27	4.38
	邻位效应是吸电子的	给电子超共轭效应较小	给电子超共轭效应较大

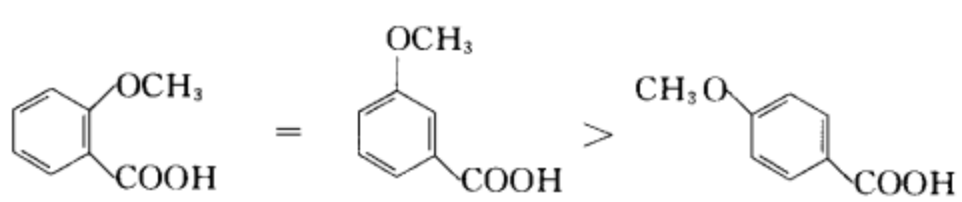
(ii)



pK_a	2.92	3.83	3.97

由于氯的吸电子诱导效应大于给电子共轭效应，所以上述三个化合物的酸性均比苯甲酸强。由于氯原子在邻位时吸电子诱导效应最强，在对位时最弱，所以邻氯苯甲酸酸性最强，对氯苯甲酸酸性最弱。

(iii)



pK_a	4.09	4.09	4.47
	邻位效应是吸电子的	吸电子诱导效应大于给电子共轭效应	给电子共轭效应大于吸电子诱导效应

[考核内容] 取代基的电子效应对芳香羧酸酸性的影响。

习题 13-6 回答下列问题：

(i) 为什么不采用自由基型的卤化反应来制备 α-卤代羧酸？

(ii) 如果不用红磷或三卤化磷作催化剂，可以采用什么方法使羧酸的 α-卤代反应顺利进行？为什么？

(iii) 比较醛、酮和酰卤 α-卤代反应的难易并简单阐明理由。

[答案] (i) 因为碳链上所有的位置均可发生自由基卤化反应，最后得到的是混合物。

(ii) 在反应体系中加入少量与羧酸相对应的酰卤即可，因为羧酸的 α-卤代是通过相应的酰卤来完成的。加红磷或三卤化磷也是为了将羧酸转变为相应的酰卤。

(iii) α-卤代的容易程度为酰卤＞醛＞酮，因为酰卤、醛、酮的 α-卤代都是通过烯醇化来完成的，酰卤的 α-H 活性最大，醛次之，酮最差，所以酰卤的烯醇化最容易，α-卤代反应也最快。而酮的烯醇化最慢，α-卤代也最慢。

[考核内容] (1) 自由基卤化反应的机理和选择性；(2) 酰卤、醛和酮 α-卤代的反应机理。

习题 13-7 写出分子式为 $C_5H_{10}O_2$ 的羧酸的同分异构体。若这些羧酸与乙醇在酸催化下发生成酯反应，请将它们按反应速率从快到慢的顺序排列，并简单阐明原因。

[答案] 共有四个同分异构体。它们与乙醇酯化的反应速率为：

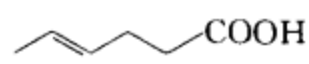
$$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH > (CH_3)_2CHCH_2COOH > CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCOOH > (CH_3)_3CCOOH$$

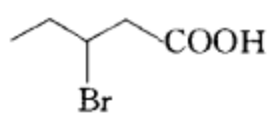
因为羧酸与乙醇的酯化反应是按加成-消除机理进行的，羧羰基周围的空间位阻越大越不易形成四面体中间体，对反应越不利。所以反应速率按上面的顺序排列。

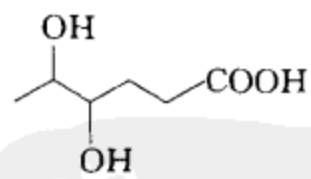
[考核内容] 酯化反应的机理。

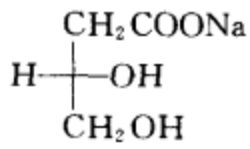
习题 13-8 完成下列反应，写出主要产物：

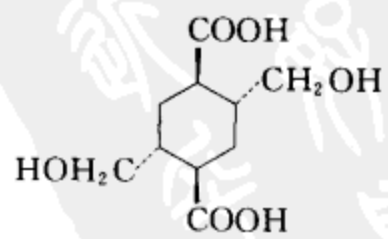
(i) $HOCH_2CH_2CHO \xrightarrow{HCN} \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O} \xrightarrow[-H_2O]{H^+,\triangle}$

(ii)  $\xrightarrow{\text{稀 } H_2SO_4}$

(iii)  $\xrightarrow{NaOH-H_2O} \xrightarrow[pH=3]{H^+}$

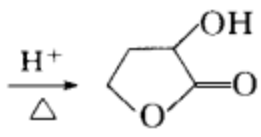
(iv)  $\xrightarrow[\triangle,H^+]{-H_2O}$

(v)  $\xrightarrow{H^+}$

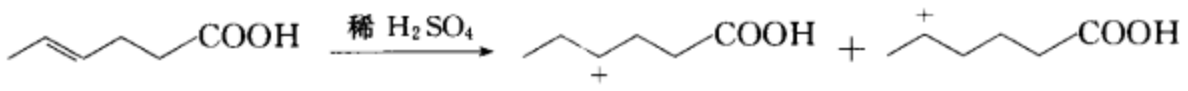
(vi)  $\xrightarrow[\triangle]{H^+}$

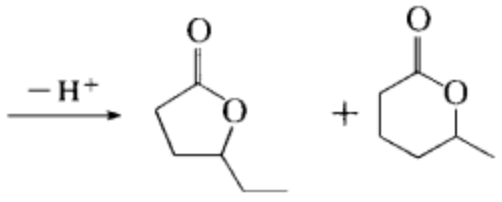
[答案]

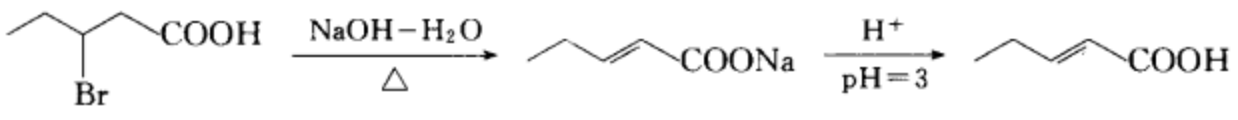
(i) $HOCH_2CH_2CHO \xrightarrow{HCN} HOCH_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}HCN(\pm) \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O} HOCH_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}HCOOH(\pm)$



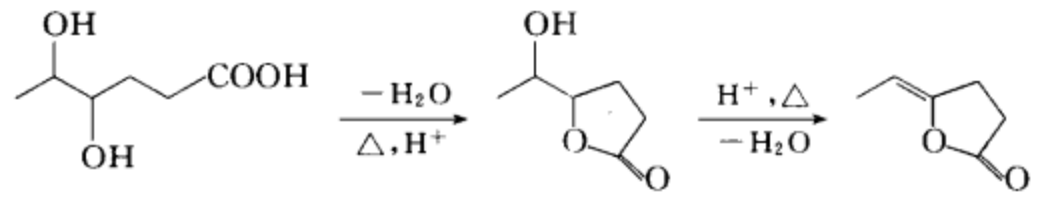
（±）　（γ-丁内酯较易形成）

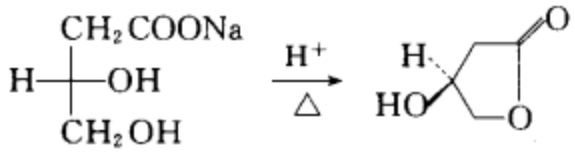
(ii)


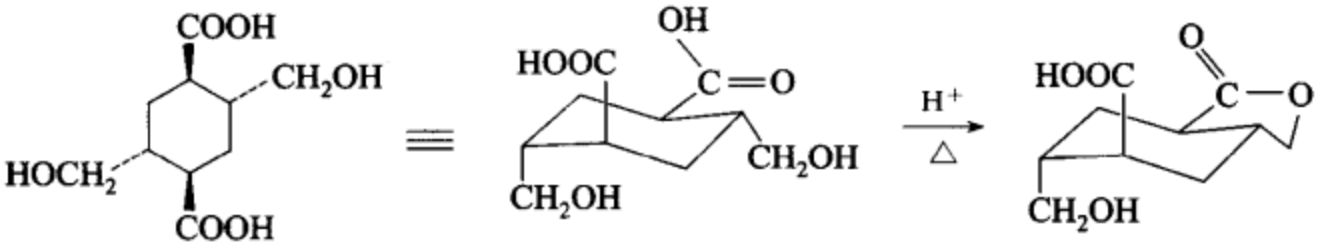


(iii)


（因为 α-H 的活性，消除反应比较容易发生）

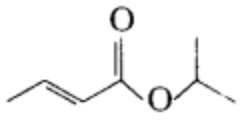
(iv)


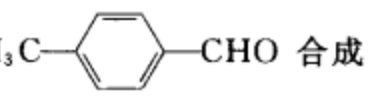
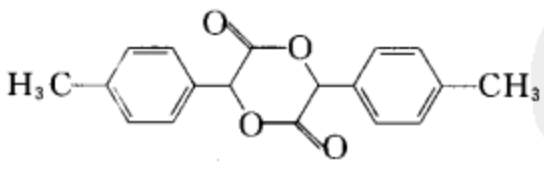
(v)


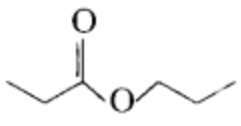
(vi)


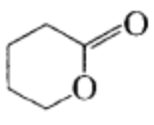
[考核内容]　(1) 内酯的形成；(2) 反应的竞争和结构对反应竞争的影响；(3) 构象对反应的影响。

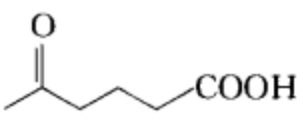
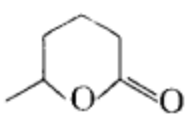
习题 13-9　用指定原料及必要的试剂合成下列化合物：

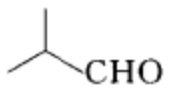
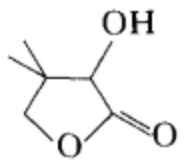
(i) 从 $CH_3CH{=}CH_2$ 合成


(ii) 从

合成


(iii) 从 CH_3CH_2CHO 合成


(iv) 从 $Br(CH_2)_4COOH$ 合成


(v) 从

合成


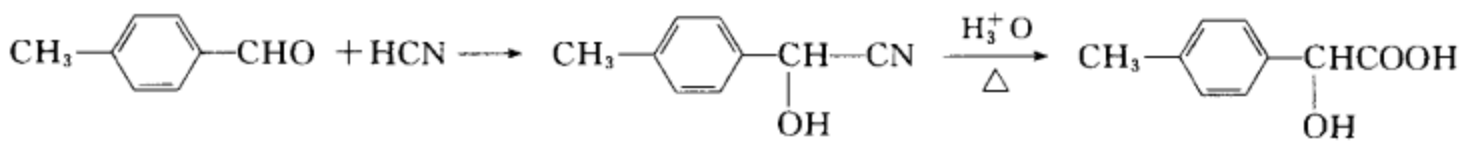
(vi) 从  合成 

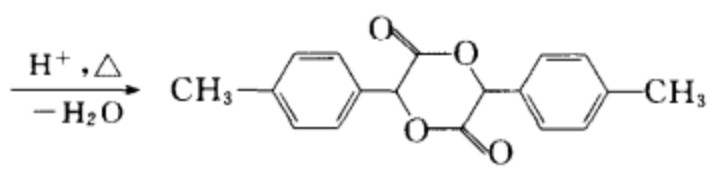
[答案] (i) $CH_3CH=CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$

$CH_3CH=CH_2 + HOBr \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2Br \xrightarrow{NaCN} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CN \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O}$

$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH \xrightarrow{H^+,\triangle} CH_3CH=CHCOOH \xrightarrow{NaOH} CH_3CH=CHCOONa$

$\xrightarrow{CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3} CH_3CH=CH\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OCH(CH_3)_2$

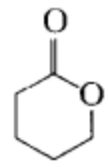
(ii) 

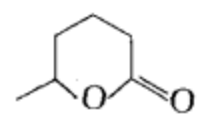


(iii) $CH_3CH_2CHO \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} CH_3CH_2COOH$

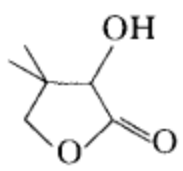
$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2CH_2OH$

$\xrightarrow[\triangle]{H^+} CH_3CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_2CH_3 + H_2O$

(iv) $BrCH_2CH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{NaOH} BrCH_2CH_2CH_2CH_2COO^- \xrightarrow{S_N2}$ 

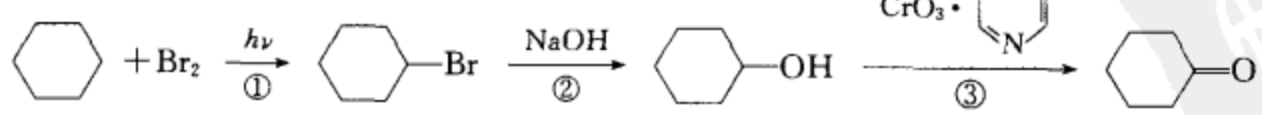
(v) $CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2COOH \xrightarrow[\triangle]{H^+}$ 

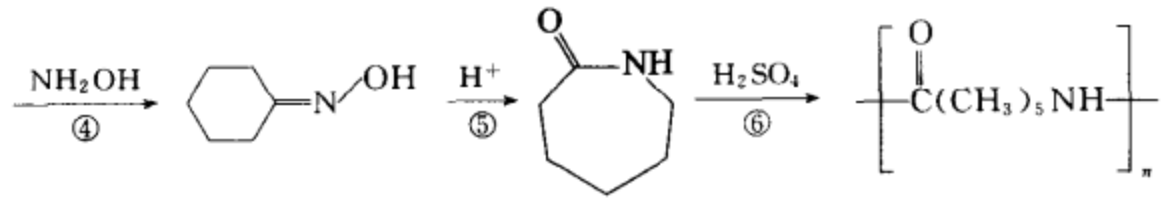
(vi) $(CH_3)_2CHCHO + CH_2O \xrightarrow{HO^-} (CH_3)_2\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{C}}CHO \xrightarrow{HCN} (CH_3)_2\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}CH-CN$

$\xrightarrow[\triangle]{H_3^+O} (CH_3)_2\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}CHCOOH \xrightarrow[\triangle]{H^+}$ 

[考核内容] 酯、内酯、交酯、α,β-不饱和酯的合成。

习题 13-10 设计一条以环己烷为起始原料制备尼龙-6 的合成路线，并指出每一步反应的反应类别。

[答案] 

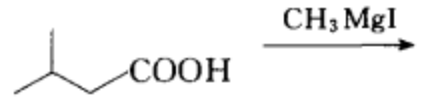


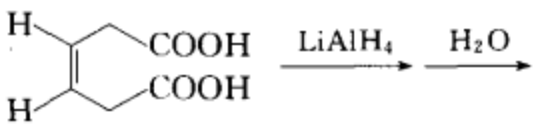
① 自由基取代反应　　② 亲核取代反应　　③ 控制氧化

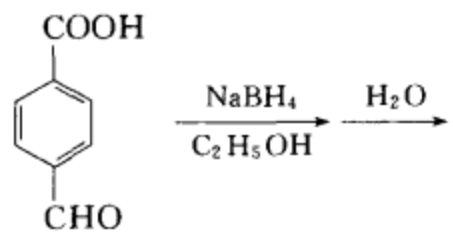
④ 亲核加成　　⑤ Beckmann 重排　　⑥ 开环聚合

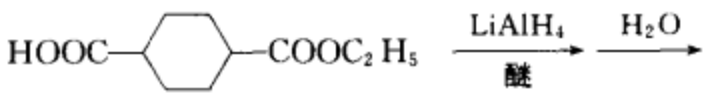
[考核内容] (1) 工业产品尼龙-6 的结构;(2) 合成设计能力;(3) 常见反应类别的识别。

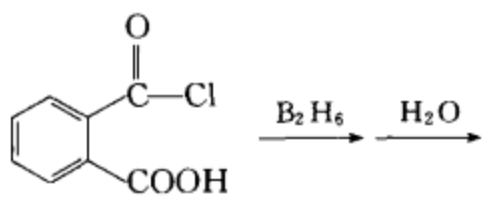
习题 13-11　完成下列反应,写出主要产物:

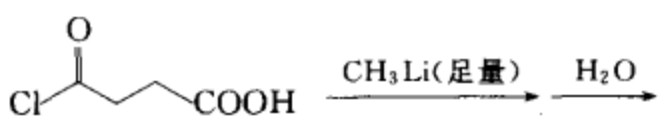
(i) 

(ii) 

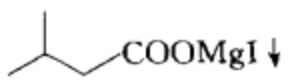
(iii) 

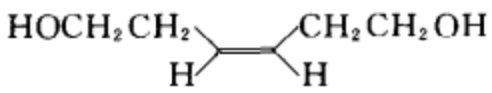
(iv) 

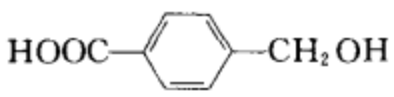
(v) 

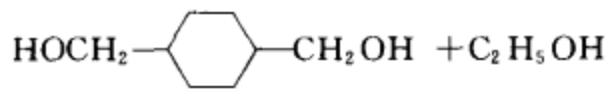
(vi) 

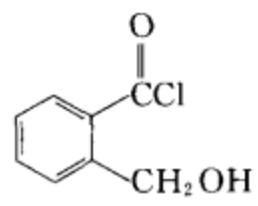
[答案]

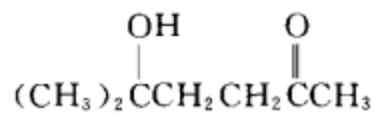
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

[考核内容] (1) $LiAlH_4$,$NaBH_4$、B_2H_6 的还原选择性;(2) 格氏试剂和有机锂试剂与羧酸反应时的区别。

习题 13-12　回答下列问题:

(i) 为什么脱羧反应常常在加热和碱性条件下进行?

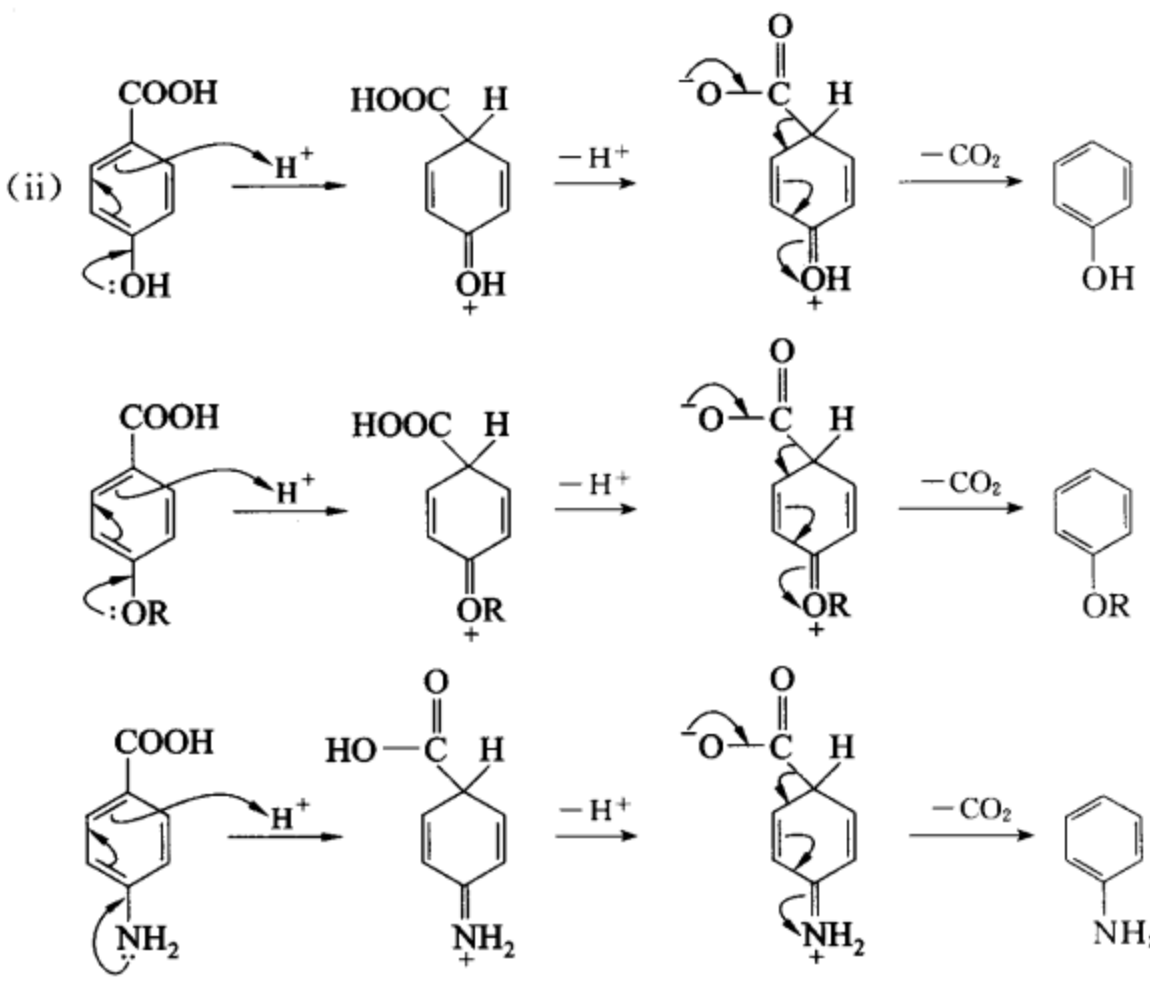
(ii) 芳香羧酸的邻、对位有羟基、烷氧基或氨基时,在强酸的作用下很容易发生脱羧反应。请写出该脱羧反应的机理并阐明理由。

(iii) 2,4,6-三硝基苯甲酸是按什么机理脱羧的? 为什么?

[答案] (i) 加热有利于 CO_2 以气体的形式逸出。

CO_2 是酸性氧化物,加碱可通过酸碱反应除去 CO_2,有利于脱羧反应的进行。

(ii)



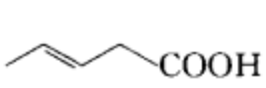
HO—，RO—，H_2N—都是邻对位定位基，能提供电子对使对位电子云密度升高并易接纳强酸提供的质子，而其本身转变成带正电荷的基团，使羧基更易电离。当该基团收回电子对时，对位的 CO_2 比 H^+ 更易失去，并恢复苯环结构。

(iii) 2,4,6－三硝基苯甲酸是按负离子机理脱羧的，由于三个硝基的强吸电子作用，三硝基苯甲酸属于强酸，在水中能完全电离，同样由于硝基是强吸电子基，使羧羰基碳与苯环共用的电子对偏向于苯环碳，并导致该键异裂，发生失羧反应。

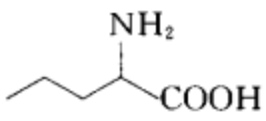
[考核内容] (1) 脱羧反应的条件；(2) 负离子脱羧反应的机理。

习题 13－13　写出下列化合物脱羧的反应机理：

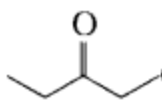
(i)



(ii)

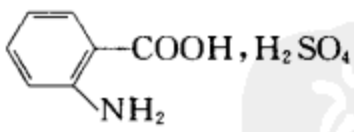


(iii)



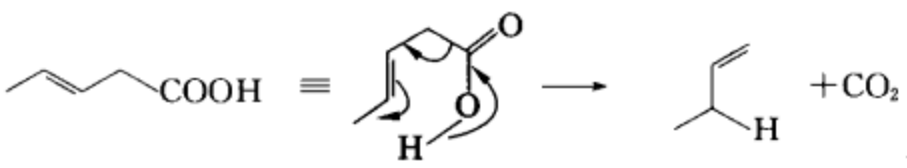
，在水中加热

(iv)

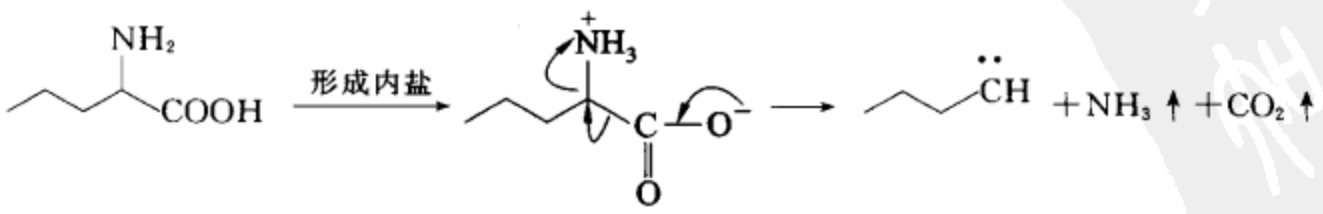


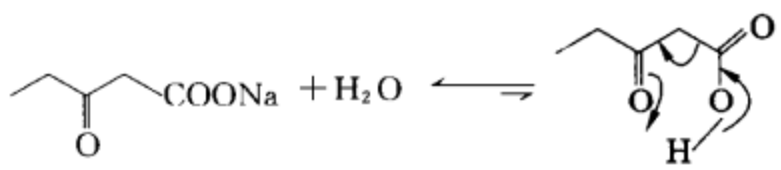
[答案]

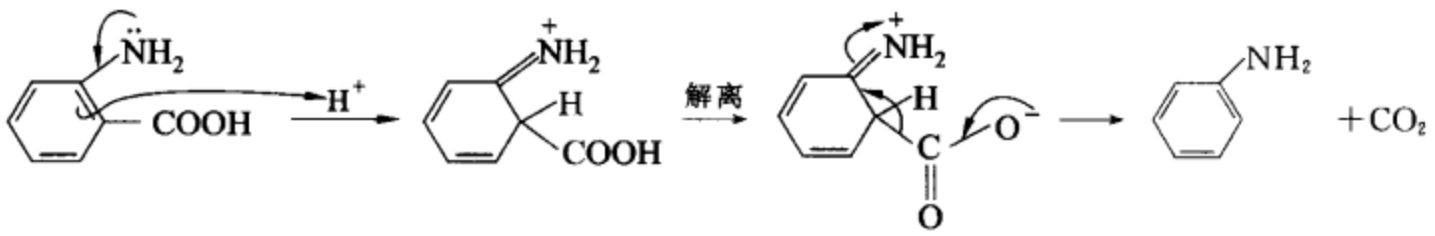
(i)



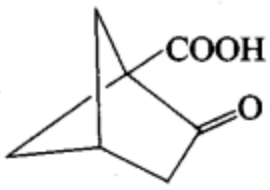
(ii)



(iii)


(iv)


[考核内容] (1) 羧酸的环状过渡态脱羧机理;(2) 羧酸的负离子脱羧机理。

习题 13-14　解释

虽是 β-羰基羧酸,但不能按通常的脱羧机理脱羧的原因。

[答案] 该化合物是 β-羰基酸,这类结构通常是按环状过渡态机理失羧的,但在该化合物中,羧基与桥头碳相连,由于桥的牵制,不易形成六元环状过渡态,所以不能按通常的脱羧机理脱羧。

[考核内容] 结构对脱羧反应的影响。

习题 13-15　用两种羧酸钠的混合溶液进行 Kolbe 电解反应,会生成几种不同的烷烃?

[答案] 会生成三种不同的烷烃。例如:

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONa + (CH_3)_2CHCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONa + 2H_2O \xrightarrow{电解} \underbrace{CH_3-CH_3 + (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2 + (CH_3)_2CHCH_2CH_3 + 2CO_2 +}_{阳极} \underbrace{2NaOH + H_2}_{阴极}$$

[考核内容] Kolbe 电解脱羧反应及机理。

习题 13-16　用一元羧酸盐和二元羧酸酯盐的混合物进行上述反应,可生成哪些产物?

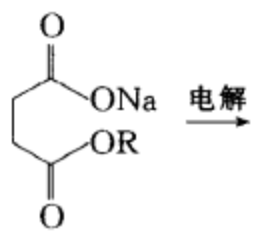
[答案] 可以生成烃、一元羧酸酯和二元羧酸酯的混合物。例如:

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONa + NaOOCCH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 + 2H_2O \xrightarrow{电解}$$

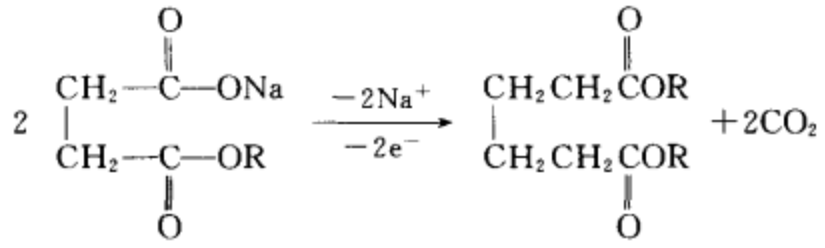
$$CH_3-CH_3 + CH_3-CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 + C_2H_5O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$$

[考核内容] Kolbe 电解脱羧反应及机理。

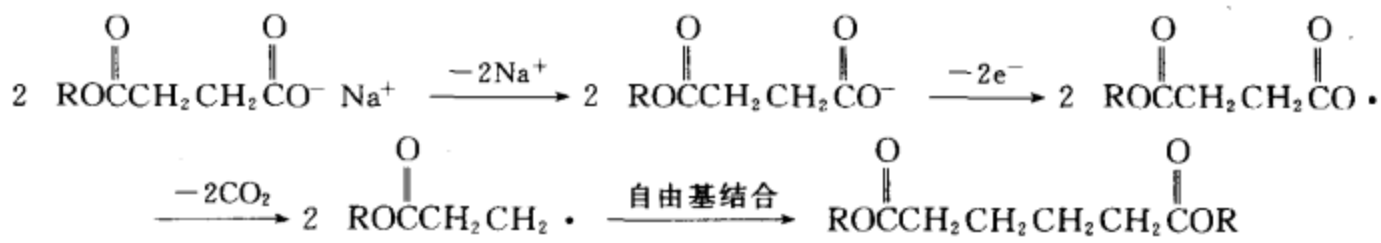
习题 13-17　完成下面的反应方程式,并写出该反应的反应机理。



[答案] 反应式：



反应机理如下：

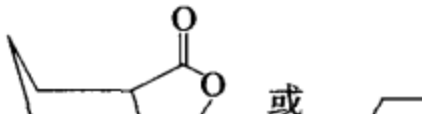


[考核内容] Kolbe 电解脱羧反应及机理。

习题 13-18 完成下列反应，写出主要产物：

(i)

(ii) 

(iii) 

(iv) $n\mathrm{HOOC(CH_2)_{10}COOH} \xrightarrow{\triangle}$

[答案]

(i)

(ii)

(iii) 或

(iv)

[考核内容] 二元羧酸的脱羧反应及规律。

习题 13-19 用不超过四个碳的醇、甲苯以及必要的其它试剂合成：

(i) 异丁酸　(ii) 异戊酸　(iii) α,α-二甲基丁酸　(iv) 己二酸

(v) α,α'-二甲基庚二酸　(vi) 2,4-二溴苯甲酸　(vii) 对乙苯丙酸

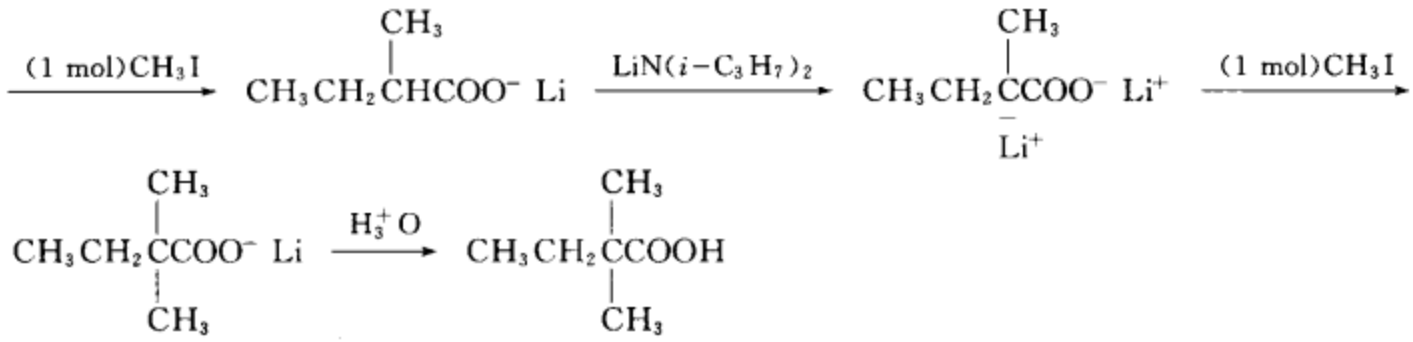
[答案]

(i) $(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow[H^+,\triangle]{KMnO_4} (CH_3)_2CHCOOH$　(氧化法制羧酸)

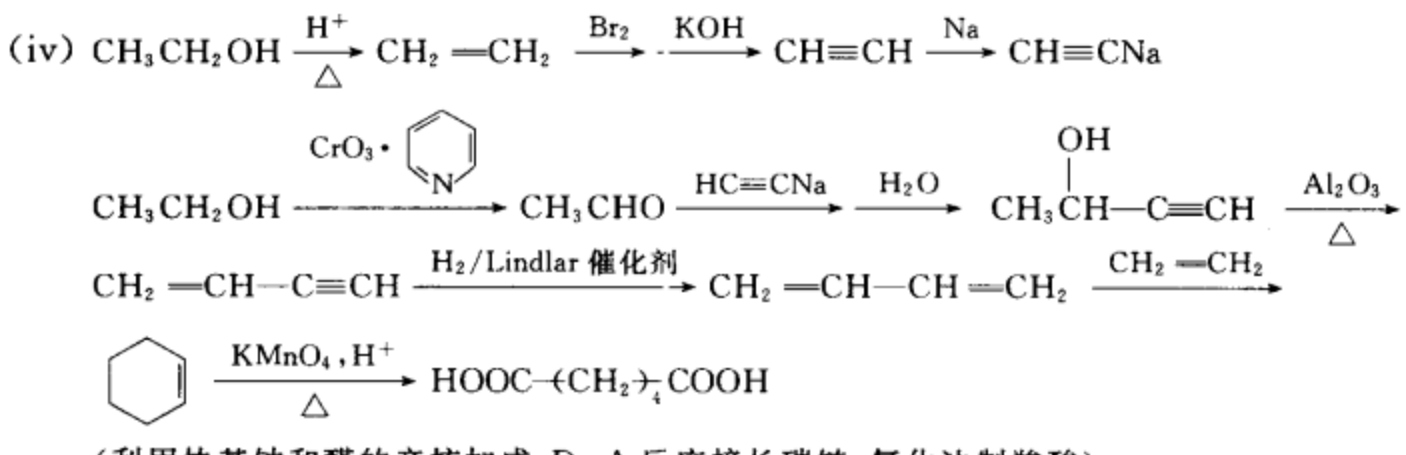
(ii) $(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{HBr} (CH_3)_2CHCH_2Br \xrightarrow{NaCN} (CH_3)_2CHCH_2CN \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O}$

$(CH_3)_2CHCH_2COOH$　(在碳链上，增加一个碳原子的方法，水解法制羧酸)

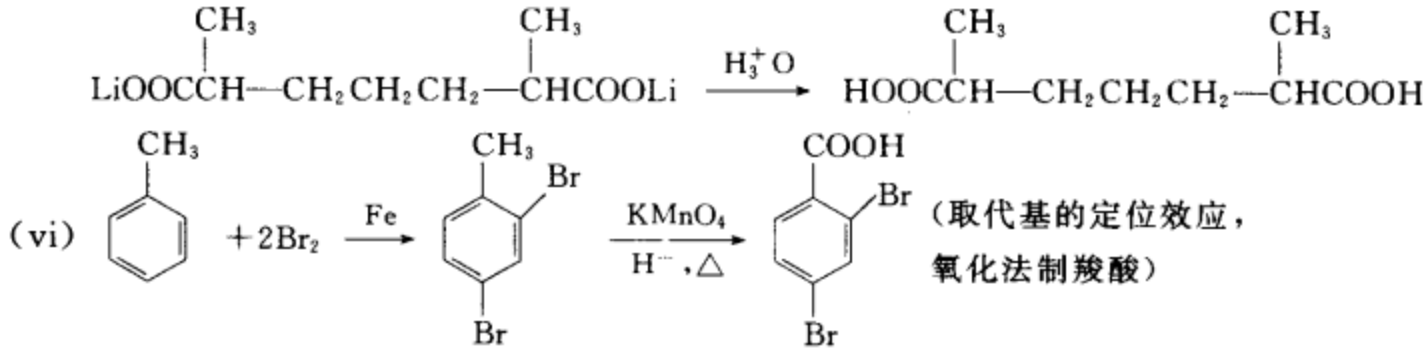
(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+,\triangle]{KMnO_4} CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{2LiN(i\text{-}C_3H_7)_2} CH_3CH_2\overset{Li^+}{\overset{|}{\underset{-}{C}}}HCOO^- Li$



（利用酸碱反应和亲核取代反应，将简单羧酸转变为复杂羧酸）



（利用炔基钠和醛的亲核加成，D－A 反应接长碳链，氧化法制羧酸）



（利用金属有机化合物接长碳链，利用温和氧化剂制备芳香侧链羧酸，利用芳香亲电取代在苯环上引入基团。）

[考核内容] 合成设计技巧。其余见各题括号内说明。

习题 13－20 写出分子式为 $C_6H_{10}O_2$ 的羧酸类化合物的所有同分异构体，并写出这些化合物的中、英文系统命名的名称。

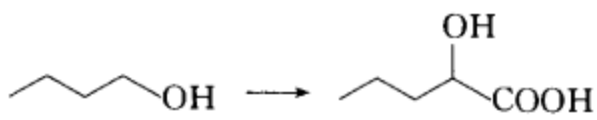
[答案]

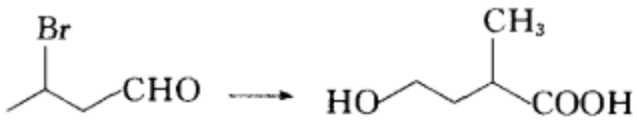
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	正己酸	hexanoic acid
$CH_3CH_2CH_2\overset{*}{C}HCOOH$ (±), CH_3	(*R*)或(*S*)2-甲基戊酸	(*R*)或(*S*)2-methylpentanoic acid
$CH_3CH_2\overset{*}{C}HCH_2COOH$ (±), CH_3	(*R*)或(*S*)3-甲基戊酸	(*R*)或(*S*)3-methylpentanoic acid
$CH_3CHCH_2CH_2COOH$, CH_3	4-甲基戊酸	4-methylpentanoic acid
$CH_3-CH(CH_3)-\overset{*}{C}HCOOH$ (±), CH_3	(*R*)或(*S*)2,3-二甲基丁酸	(*R*)或(*S*)2,3-dimethylbutanoic acid
$CH_3C(CH_3)_2CH_2COOH$	3,3-二甲基丁酸	3,3-dimethylbutanoic acid
$CH_3CH_2C(CH_3)_2COOH$	2,2-二甲基丁酸	2,2-dimethylbutanoic acid

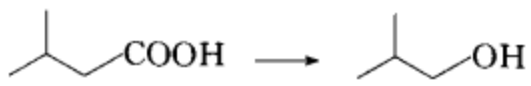
[考核内容]　(1) 同分异构体的概念和写同分异构体的技巧;(2) 羧酸的中、英文系统命名。

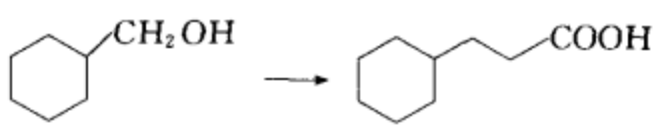
习题 13-21　用合适方法完成下列转换:

(i) $(CH_3)_3COH \longrightarrow (CH_3)_3CCOOH$

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

[答案]

(i) $(CH_3)_3COH \xrightarrow[0\ ℃]{HBr} (CH_3)_3CBr \xrightarrow[干醚]{Mg} (CH_3)_3CMgBr \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H_2O}$

$(CH_3)_3CCOOH$　(在 3 ℃上增加一个碳的方法)

(ii) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot\text{吡啶}} CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow{HCN} CH_3CH_2CH_2CH(OH)CN \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O} CH_3CH_2CH_2CH(OH)COOH$

(控制性氧化,α-羟基酸的制备)

(iii) $CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2CHO + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{无水}]{H^+} CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2CH(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O) \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg}$

$CH_3\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}HCH_2CH(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O) \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H_3^+O} CH_3\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}HCH_2CHO \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2OH$

(在 2 ℃上增加一个碳的方法，醛基的保护)

(iv) $(CH_3)_2CHCH_2COOH \xrightarrow[KOH]{AgNO_3} (CH_3)_2CHCH_2COOAg \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} (CH_3)_2CHCH_2Br$

$\xrightarrow{NaOH} (CH_3)_2CHCH_2OH$

(脱羧上卤的方法)

(v) 

(利用格氏试剂接长碳链)

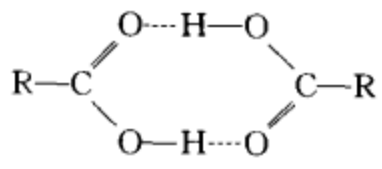
[考核内容] 合成设计。其余见各小题括号中的说明。

习题 13-22 回答下列问题：

(i) 利用羧酸的什么性质可以将混有少量丁醇的异丁酸纯化，简述做法。

(ii) 已知某有机物 A 的相对分子质量为 60，1 mol A 与 1 mol $NaHCO_3$ 反应放出 1 mol CO_2，则 A 与溴化乙基镁反应后，再用水处理得到什么？若 A 与足量丁基锂反应后，再用水处理得到什么？A 与氯化亚砜反应后得到 B，B 与溴化乙基镁反应后，再用水处理得到什么？B 与足量丁基锂反应后，再用水处理得到什么？

[答案] (i) 羧酸的沸点比相对分子质量相当的烷烃、卤代烃的沸点要高，甚至比相近相对分子质量的醇的沸点还要高，这是因为羧羰基氧的电子云密度较高，容易与另一羧酸分子的羟基氢形成氢键，所以小分子的羧酸在固态、液态甚至气态时都是以二缔合体的形式存在的。



因此丁醇和异丁酸的沸点有较大的差距，丁醇的沸点为 117 ℃，异丁酸的沸点为 154 ℃，通过蒸馏除去前馏分，再将异丁酸蒸出即可。

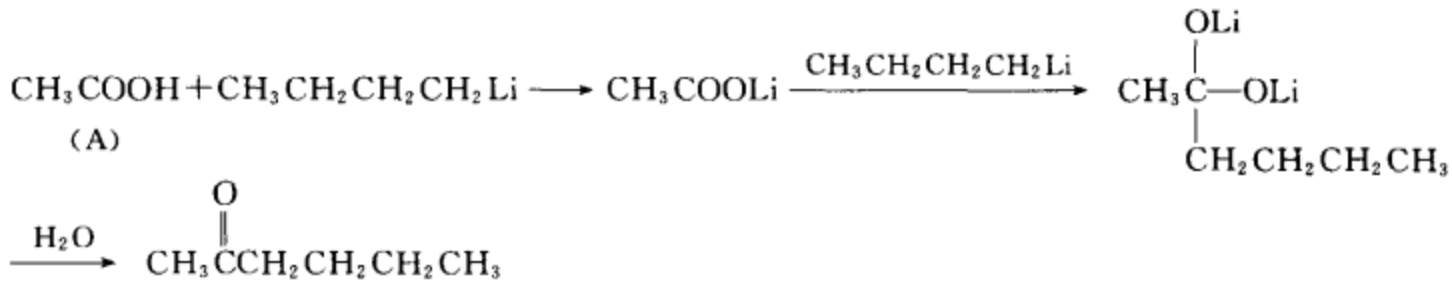
(ii) 有机物 A 与 $NaHCO_3$ 反应放出 CO_2，说明 A 是羧酸。A 的相对分子质量为 60，与乙酸的相对分子质量相符，所以推断 A 为乙酸。

$$\underset{(A)}{CH_3COOH} + CH_3CH_2MgBr \longrightarrow CH_3COOMgBr\downarrow + CH_3CH_3$$

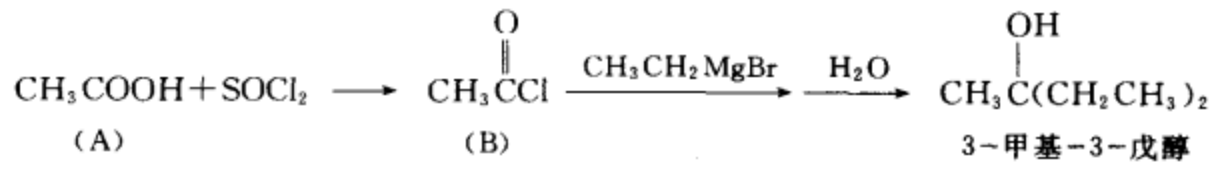
$$\downarrow H_2O$$

$$CH_3COOH + HOMgBr$$

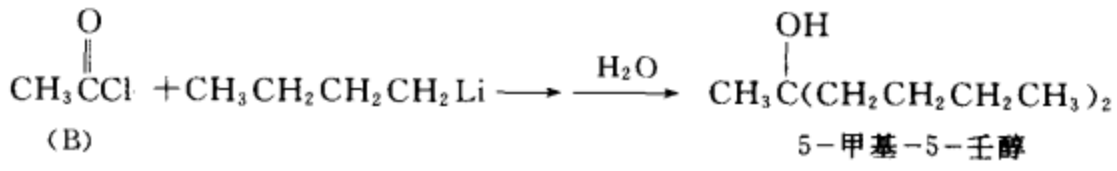
A 与溴化乙基镁反应生成乙酸溴化镁沉淀，再用水处理，又得到乙酸。



A 与丁基锂反应生成偕二醇的锂盐，用水处理后转化为 2-己酮。



A 与氯化亚砜反应生成乙酰氯(B)，乙酰氯与溴化乙基镁反应再用水处理生成 3-甲基-3-戊醇(三级醇)。



B 与丁基锂反应也得三级醇。

[考核内容]　(i)题：(1) 羧酸的结构特点以及结构与物理性质的关系；(2) 分离提纯化合物的方法。

(ii)题：(1) 羧酸的酸性；(2) 有机锂试剂和格氏试剂与羧酸反应的不同点；(3) 羧酸和酰氯与有机锂试剂反应时的区别，与格氏试剂反应时的区别。

习题 13-23　写出实现下列转换的反应方程式：

(i) 异丁酸 ⟶ α-溴代异丁酸　　(ii) 异丁酸 ⟶ 异丁醇

(iii) 正丁酸 ⟶ 1-溴丙烷　　(iv) 正丁酸 ⟶ 2-戊酮

(v) 丙酸 ⟶ 丁酸乙酯　　(vi) 2-甲基丙酸 ⟶ 2-甲基丙烯酸

[答案]

(i) $(CH_3)_2CHCOOH + Br_2 \xrightarrow{P(催化量)} (CH_3)_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}COOH$　（羧酸的 α-卤代）

(ii) $(CH_3)_2CHCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHCH_2OH$　（羧酸的还原）

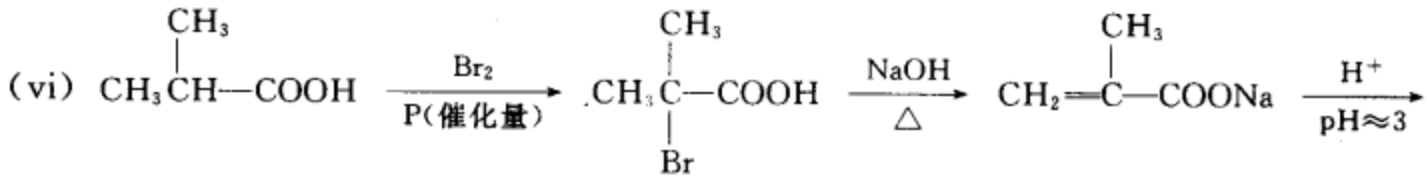
(iii) $CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow[KOH]{AgNO_3} CH_3CH_2CH_2COOAg \xrightarrow[CCl_4,\triangle]{Br_2} CH_3CH_2CH_2Br$　（羧酸的脱羧溴化）

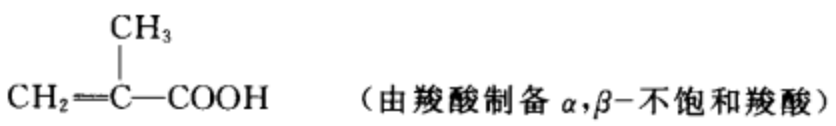
(iv) $CH_3CH_2CH_2COOH + CH_3Li \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OLi)_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OH)_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$　（羧酸与有机锂试剂的反应）

(v) $CH_3CH_2COOH \xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[无水醚]{Mg}$



（由低一级的羧酸制备高一级的羧酸，羧酸的酯化。）





（由羧酸制备 α,β-不饱和羧酸）

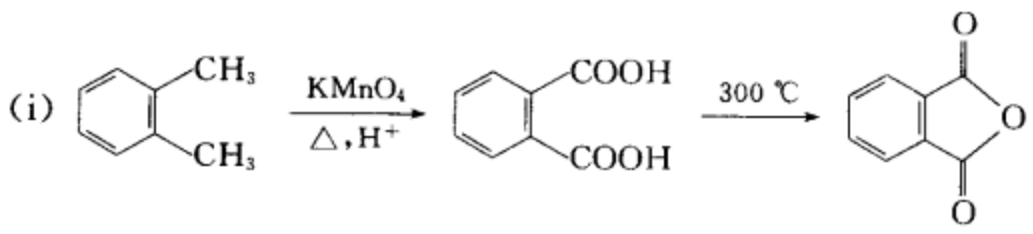
[考核内容] 羧酸的反应和羧酸的制备。

习题 13-24 (i) 邻二甲苯用 $KMnO_4$ 氧化，然后加热到 300 ℃。

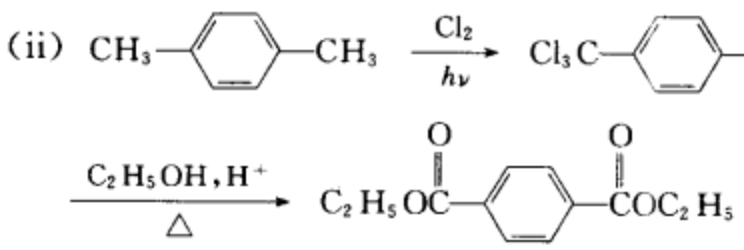
(ii) 对二甲苯在足量氯气存在下光照，然后用 NaOH 水溶液加热处理再酸化，最后在浓 H_2SO_4 催化下与乙醇加热反应。

(iii) 间二甲苯与 $KMnO_4$ 反应后，再用 CH_3Li 处理。

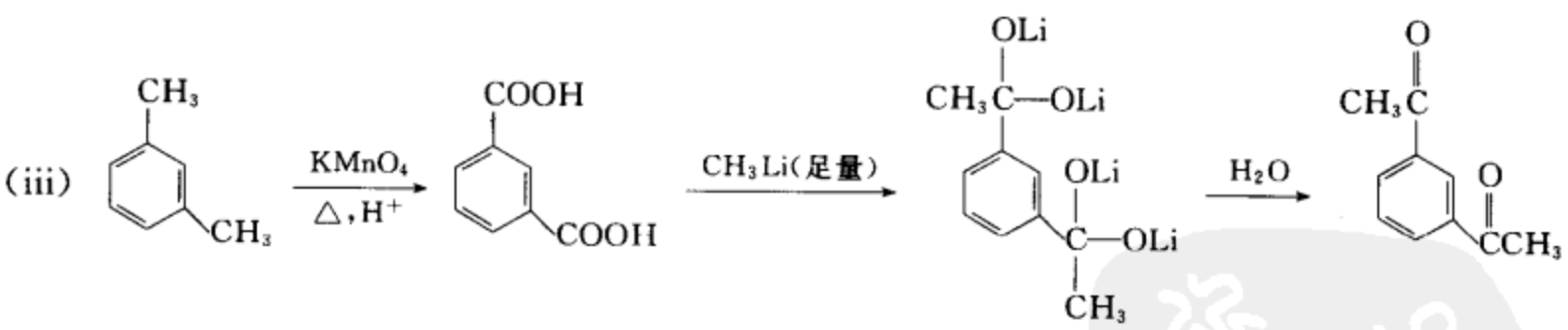
[答案]



（芳烃的氧化，二元羧酸的高温失水。）



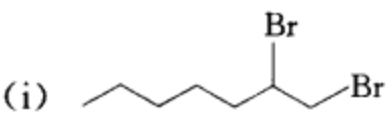
（芳烃侧链的卤化，卤代烃的水解，羧酸的酯化。）

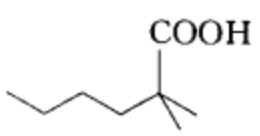


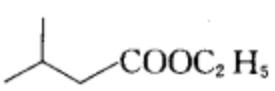
（芳烃的氧化，羧酸与有机锂试剂的反应。）

[考核内容] 见各小题括号内说明。

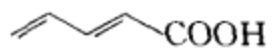
习题 13-25 用不超过四个碳的醇及其它必要的试剂合成下列化合物：

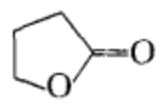
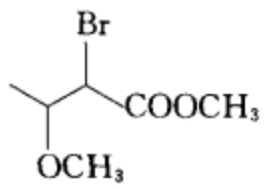






(iv) $CH_3(CH_2)_5^{14}COOH$

(v) $HOOC(CH_2)_6COOH$　　(vi) 

(vii)  　　(viii) 

[答案]

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$

$\xrightarrow{CH_2=CH-CH_2Cl} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH(Br)-CH_2(Br)$

(通过格氏试剂与烯丙型卤代烃的偶联反应确定碳架。)

(ii) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HBr \longrightarrow \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3-C(=O)-CH_3} \xrightarrow{H_2O}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow[0\,℃]{HBr} CH_3CH_2CH_2CH_2C(Br)(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2C(MgBr)(CH_3)_2 \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2C(COOH)(CH_3)_2$

(通过格氏试剂与羰基化合物的亲核加成确定碳架。)

(iii) $(CH_3)_2CHCH_2OH + HBr \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2Br \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} (CH_3)_2CHCH_2MgBr$

$\xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHCH_2COOH \xrightarrow[H^+,\triangle]{CH_3CH_2OH} (CH_3)_2CHCH_2C(=O)OCH_2CH_3$

(通过格氏试剂与二氧化碳反应确定碳架,酯化反应。)

(iv) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$

$\xrightarrow{\text{环氧乙烷}} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg}$

$CH_3(CH_2)_5MgBr \xrightarrow{^{14}CO_2} \xrightarrow{H_2O} CH_3(CH_2)_5{}^{14}COOH$

(制备长链脂肪酸和在目标化合物中引入同位素的方法。)

(v) $CH_3CH=CHCH_3 \xrightarrow{CH_3CO_3H} CH_3CH(O)CHCH_3 \xrightarrow{H_3^+O} CH_3CH(OH)-CH(OH)CH_3 \xrightarrow[\triangle]{Al_2O_3}$

$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2}$ $\xrightarrow{KMnO_4} HOOC(CH_2)_4COOH \xrightarrow{LiAlH_4}$

$\xrightarrow{H_2O} HO(CH_2)_6OH \xrightarrow{2HBr} Br(CH_2)_6Br \xrightarrow{NaCN} NC(CH_2)_6CN \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O}$

$HOOC(CH_2)_6COOH$

（通过 D-A 反应、氧化反应、还原反应、亲核取代反应确定碳架。）

(vi) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot Py} CH_3CH_2CHO \xrightarrow{CH{\equiv}CNa} CH_3CH_2CH(O^-)C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O}$

$\xrightarrow{Al_2O_3} CH_3-CH{=}CH-C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{Lindlar 催化剂}]{H_2} CH_3-CH{=}CH-CH{=}CH_2$

$\xrightarrow[h\nu]{Cl_2} CH_2{=}CH-CH{=}CH-CH_2Cl \xrightarrow{NaOH} CH_2{=}CH-CH{=}CH-CH_2OH$

$\xrightarrow{CrO_3\cdot Py} CH_2{=}CH-CH{=}CH-CHO \xrightarrow{Ag_2O} CH_2{=}CH-CH{=}CH-COOH$

（通过炔基钠的亲核加成确定碳架，通过选择性氧化制备不饱和酸。）

(vii) $CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow[\triangle]{H^+} CH_2{=}CH-CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} CH_2{=}CH-CH_2Br \xrightarrow{NaCN}$

$CH_2{=}CH-CH_2-CN \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O} CH_2{=}CH-CH_2-COOH \xrightarrow{H^+}$

（利用卤代烃与 NaCN 反应接长碳链，利用羧酸与烯反应制备内酯。）

(viii) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow[P(\text{催化量})]{Br_2} CH_3CH_2CH(Br)COOH$

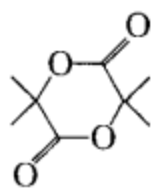
$\xrightarrow[\triangle]{NaOH} CH_3CH{=}CHCOONa \xrightarrow[pH\approx 3]{H^+} CH_3CH{=}CHCOOH \xrightarrow{CH_2N_2}$

$CH_3CH{=}CHCOOCH_3 \xrightarrow{CH_3OBr} CH_3CH(OCH_3)-CH(Br)COOCH_3$

（多官能团化合物的制备）

[考核内容] (1) 逆合成分析和合成设计；(2) 确立碳链的各种方法。

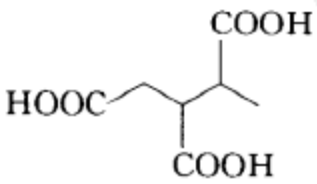
习题 13-26 由指定原料合成下列化合物：

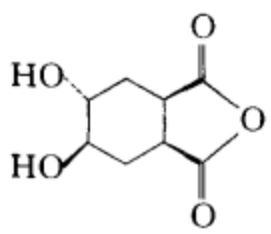
(i) 由丙酮和 HCN 合成 

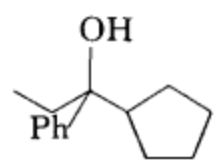
(ii) 由乙醛合成 β-氰基丁酸

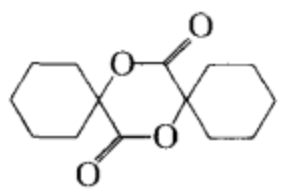
(iii) 由苯与环戊醇合成 6-苯基己酸

(iv) 由苯及四个碳以下化合物合成 $CH_3(CH_2)_3-C_6H_4-CH(CH_3)-CH_2COOH$

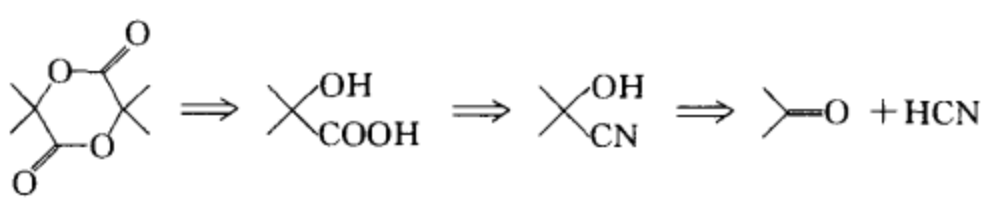
(v) 由四个碳以下化合物合成 

(vi) 由四个碳以下化合物合成 

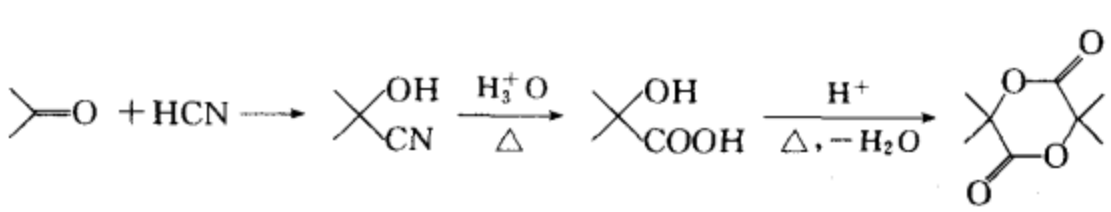
(vii) 由己二酸、苯甲腈及四个碳以下的有机物合成 

(viii) 由环己烷合成 

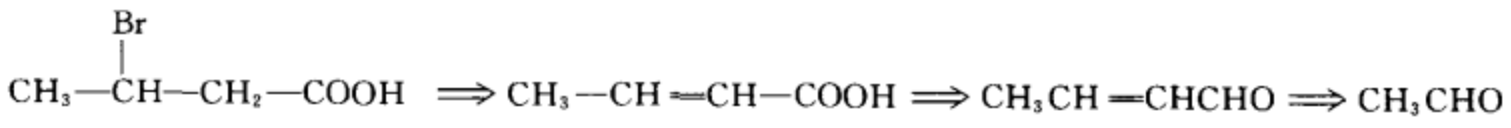
[答案] (i) 逆合成分析



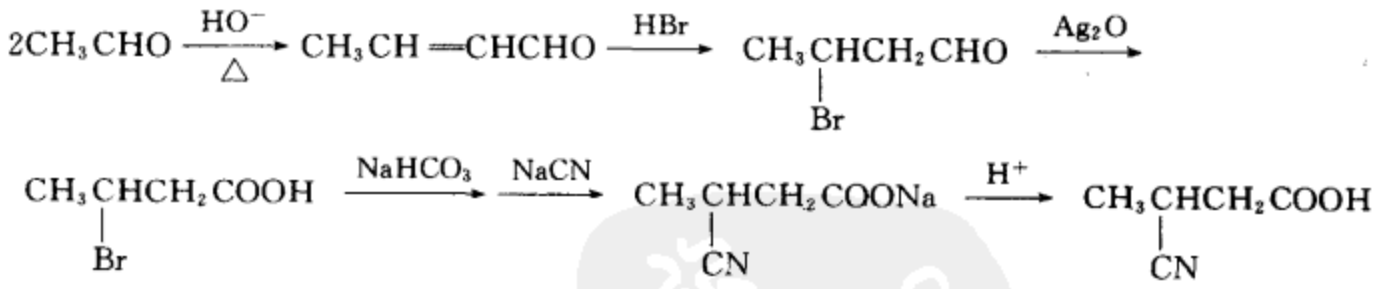
合成设计：



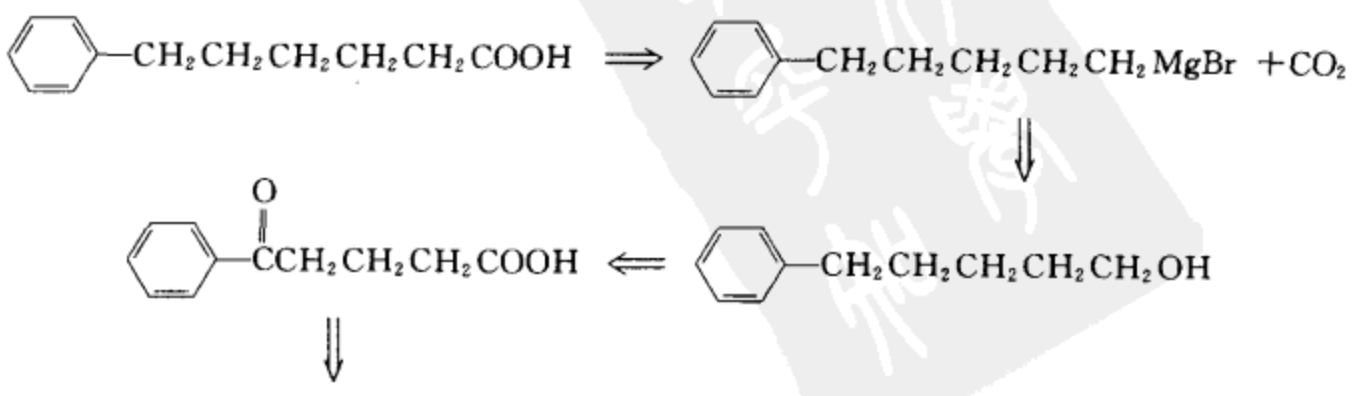
(ii) 逆合成分析

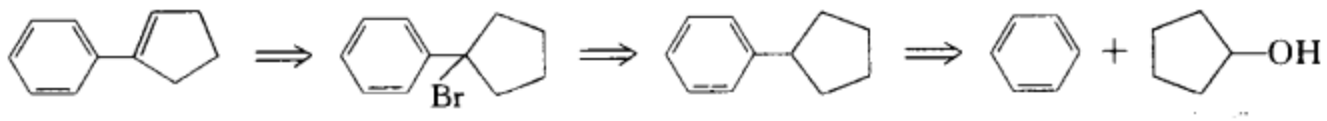


合成设计：

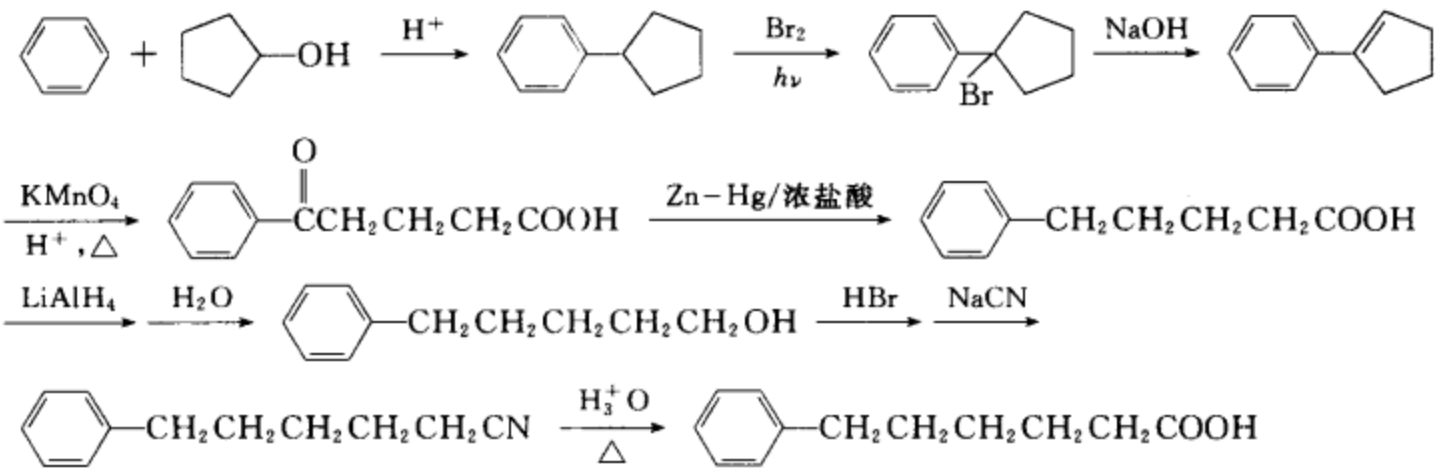


(iii) 逆合成分析

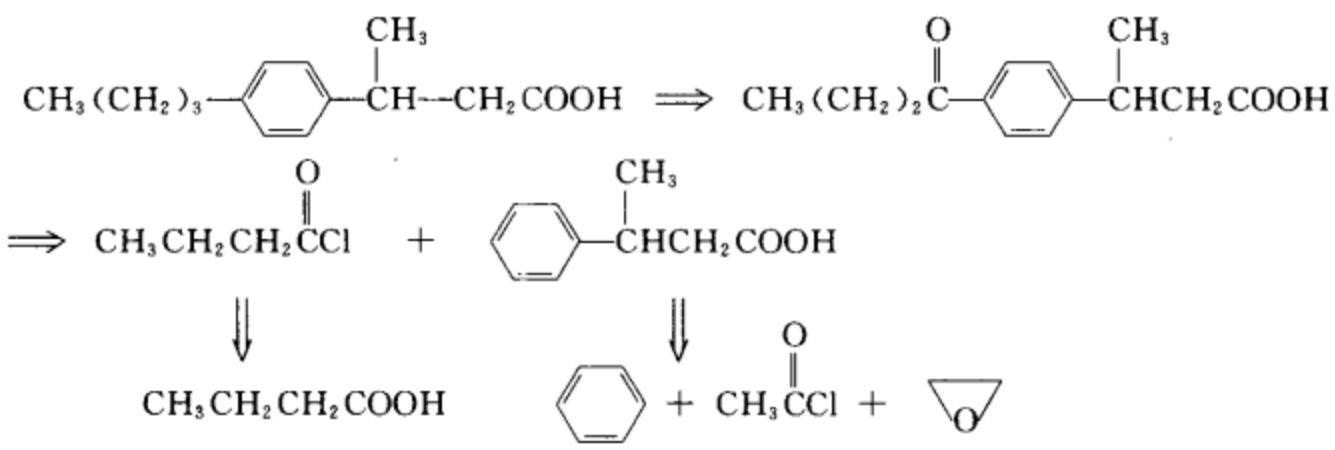




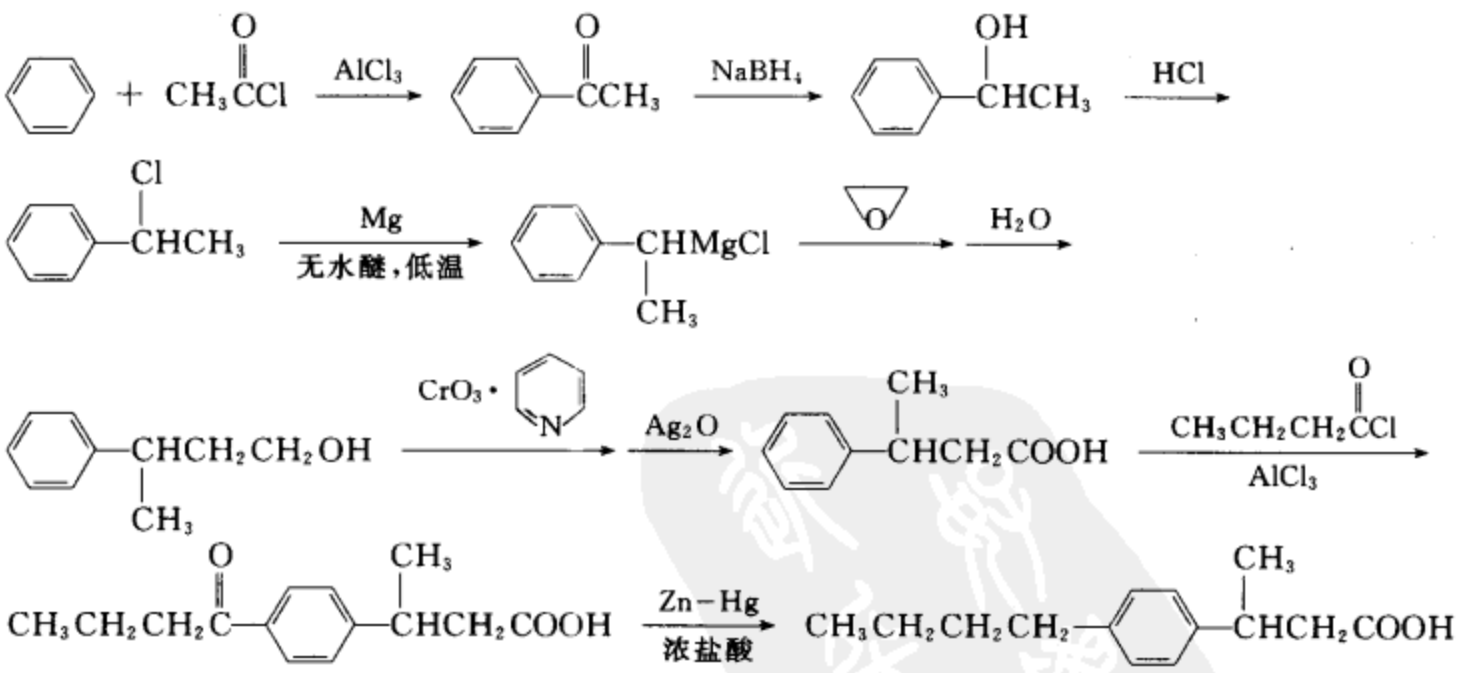
合成设计：



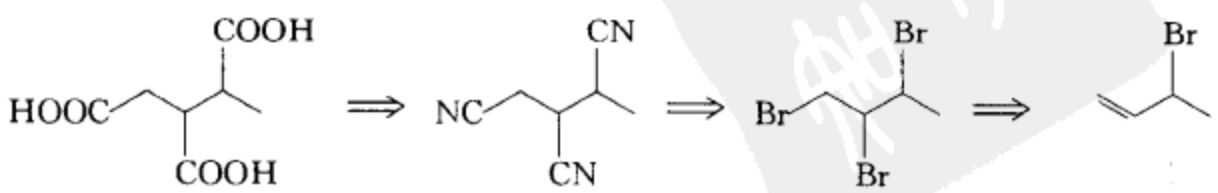
(iv) 逆合成分析



合成设计：

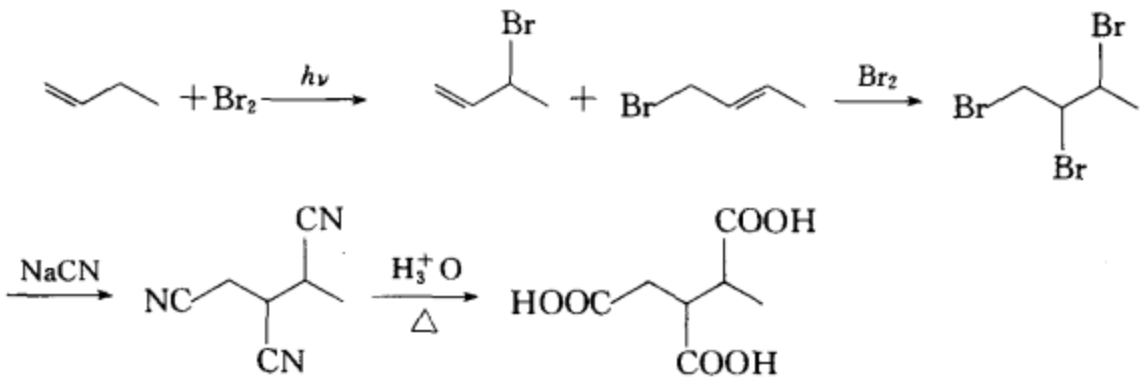


(v) 逆合成分析

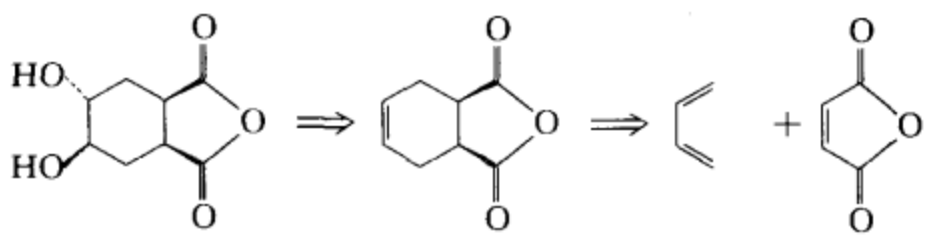




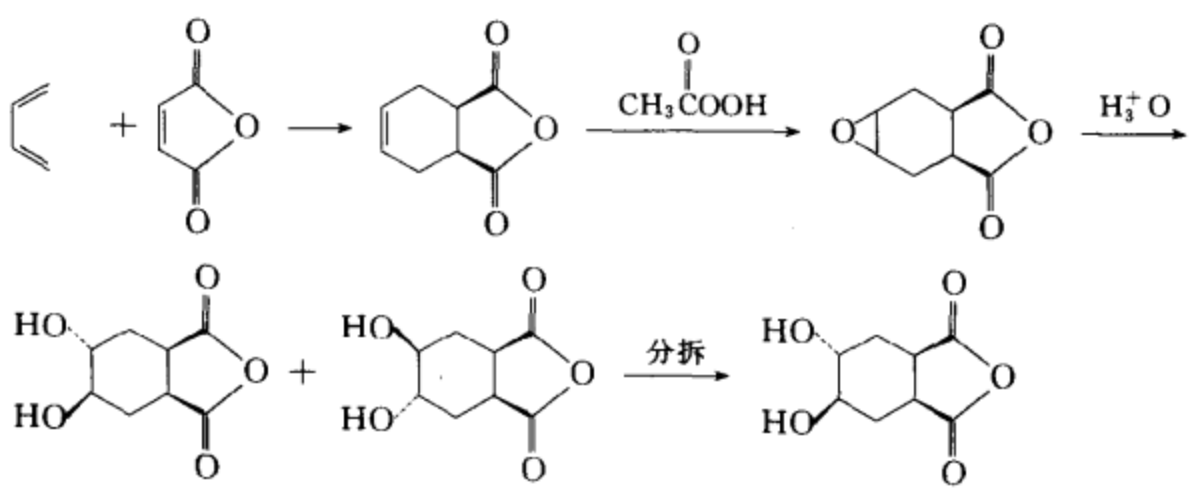
合成设计：



（vi）逆合成分析

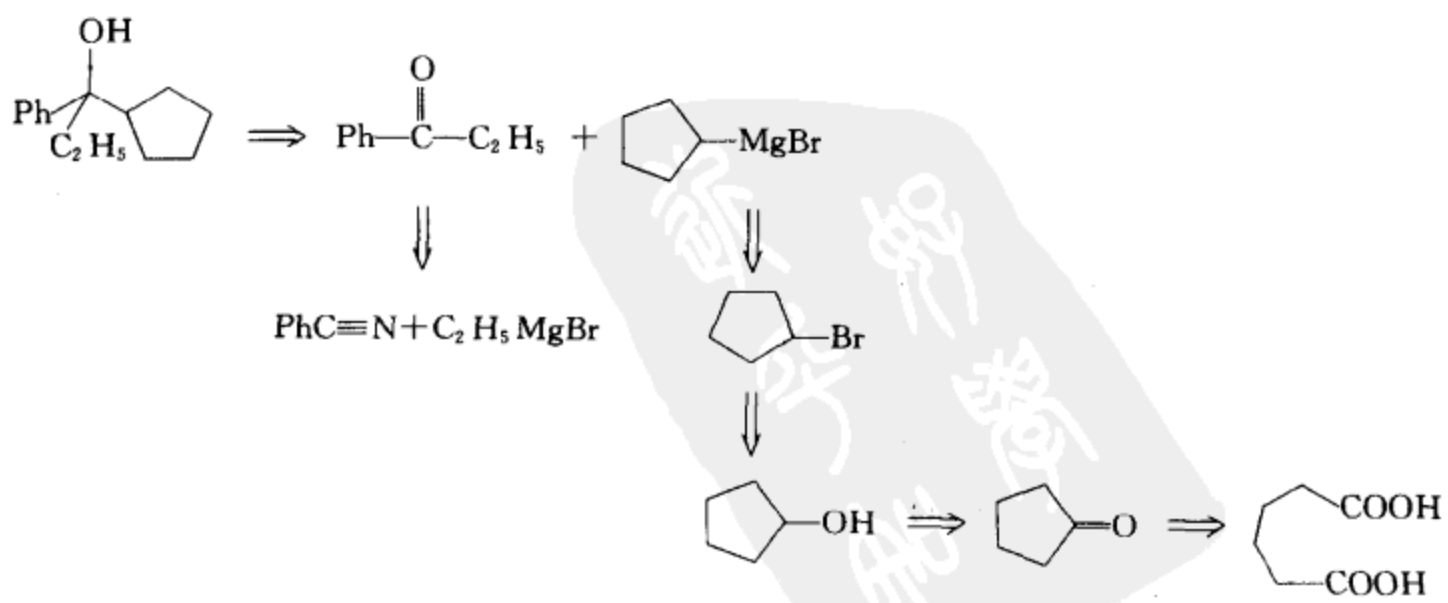


合成设计：

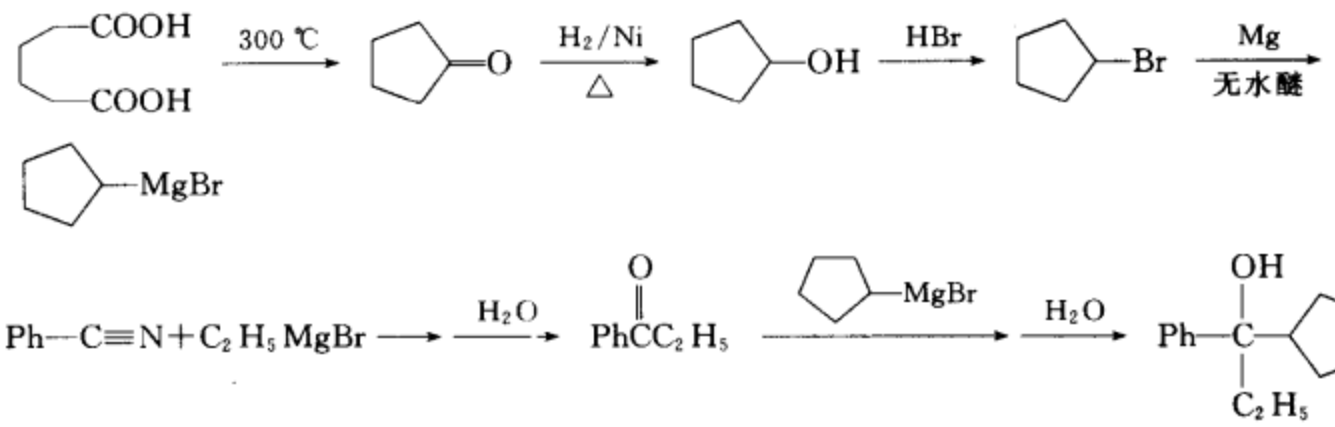


（注：在水解一步，酸酐也可能开环，若酸酐也开环，最后再加一步加热脱水。）

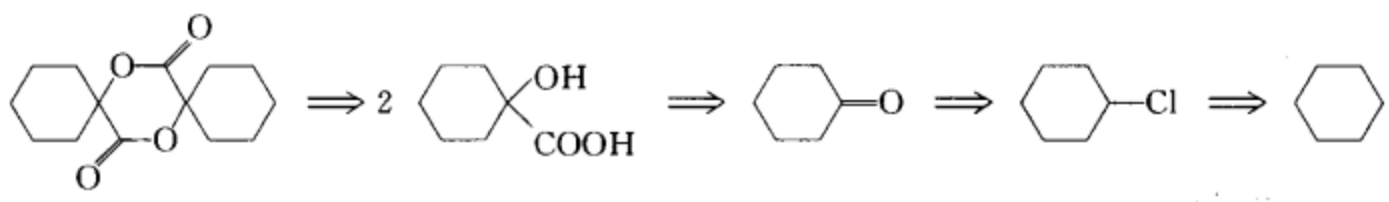
（vii）逆合成分析



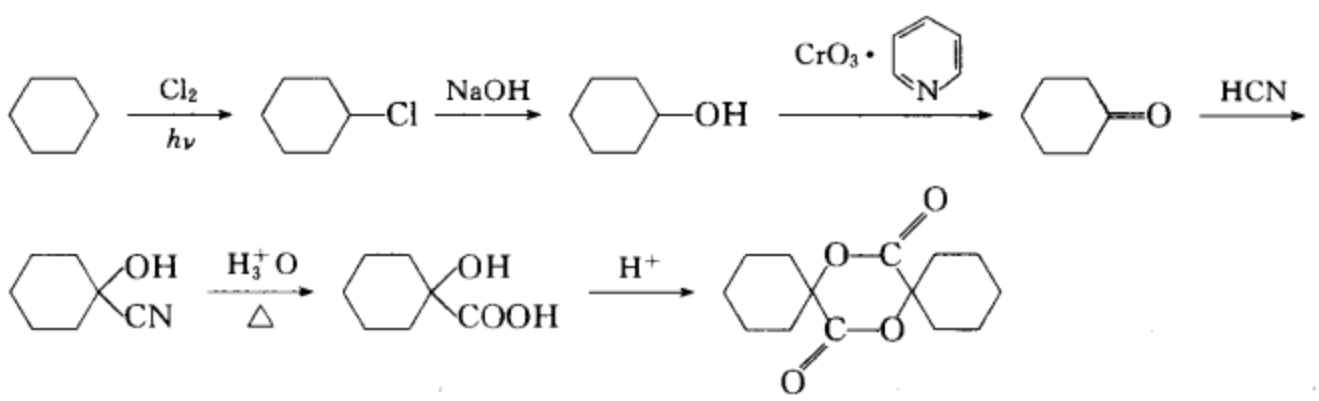
合成设计：



(viii) 逆合成分析



合成设计：



[考核内容]　逆合成分析和合成设计的能力。

习题 13-27　乙醇中不含有 CH_3CO- 基团，但能发生碘仿反应；乙酸中含有 CH_3CO- 基团，但不发生碘仿反应，为什么？

[答案]　乙醇中虽然没有 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ ，但 NaOI 有氧化性，能将乙醇氧化成 CH_3CHO，然后发生碘仿反应，氧化和碘仿反应是在同一体系中完成的。

乙酸中虽然含有 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 基，但在 NaOI 的碱性溶液中，首先发生的是酸碱反应，生成 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-$ 。

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + NaOH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-\ Na^+ + H_2O$$

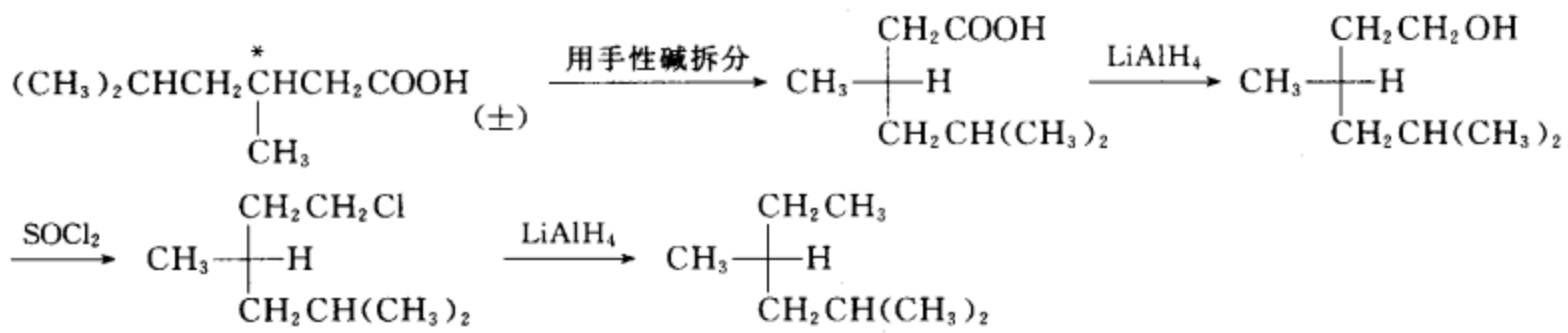
在 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}O^-$ 中，氧负离子与羰基共轭，使羰基碳的正电性降低，α-H 的活性也降低，不易发生烯醇化，而碘仿反应需要经过烯醇化阶段，所以乙酸不能发生碘仿反应。

[考核内容]　乙醇的氧化、乙酸的酸碱反应、碘仿反应。

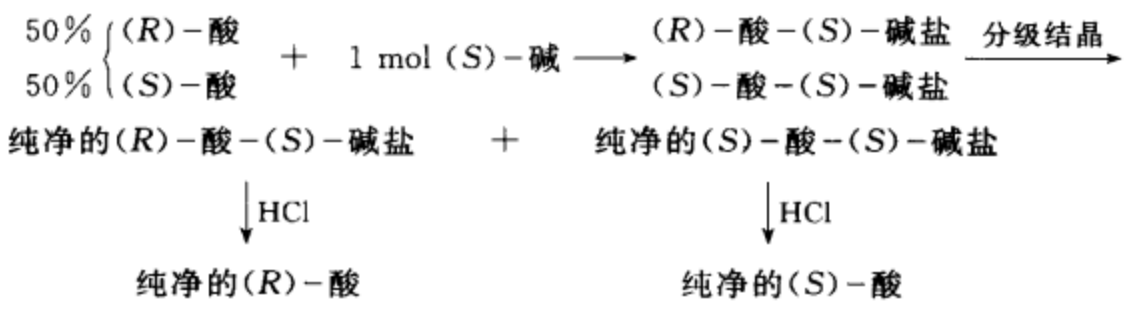
习题 13-28　请完成下列转换：



[答案]



手性碱拆分的基本模式为



常用的光活性碱有奎宁、马钱子碱等。

[考核内容]（1）手性化合物的合成；（2）手性化合物的拆分。

习题 13-29　解答下列问题：

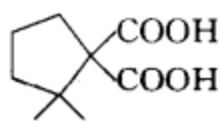
（i）写出符合下列要求的所有化合物：① 分子式为 $C_9H_{14}O_4$；② 分子中有两个甲基、两个羧基；③ 分子中含有五元碳环。

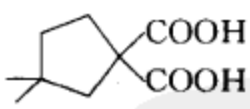
（ii）上述化合物在 140～160 ℃加热会发生什么反应？写出它们的反应方程式。

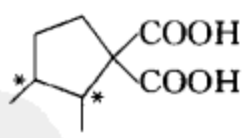
（iii）上述化合物在 300 ℃加热会发生什么反应？写出它们的反应方程式。

[答案]

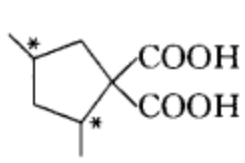
（i）



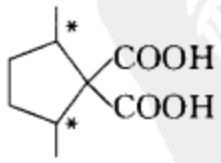




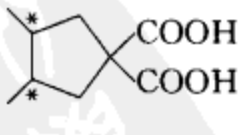
（有 4 个光活性异构体）



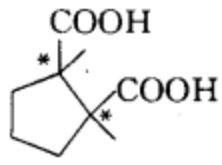
（有 4 个光活性异构体）



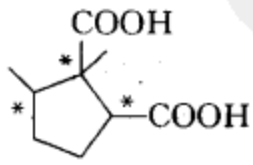
（有 3 个光活性异构体）



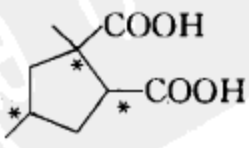
（有 3 个光活性异构体）



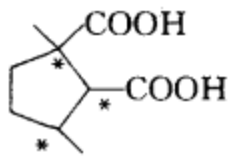
（有 3 个光活性异构体）



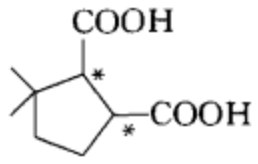
（有 8 个光活性异构体）



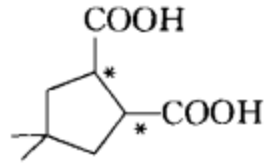
（有 8 个光活性异构体）



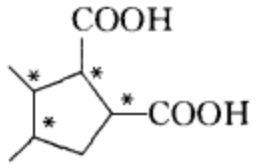
（有 8 个光活性异构体）



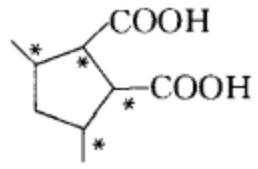
（有 4 个光活性异构体）



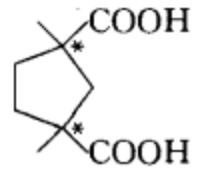
（有 3 个光活性异构体）



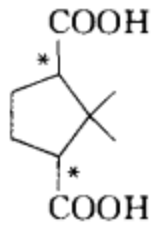
（有 16 个光活性异构体）



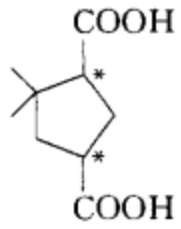
（有 13 个光活性异构体）



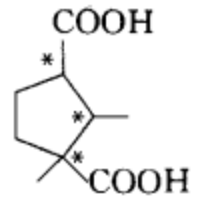
（有 3 个光活性异构体）



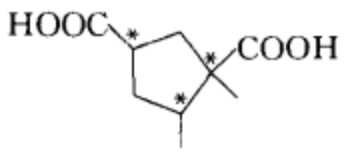
（有 3 个光活性异构体）



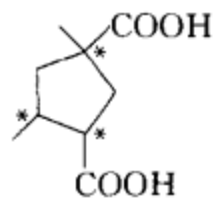
（有 4 个光活性异构体）



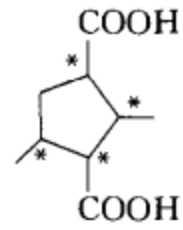
（有 8 个光活性异构体）



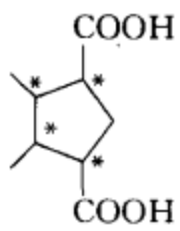
（有 8 个光活性异构体）



（有 8 个光活性异构体）



（有 16 个光活性异构体）

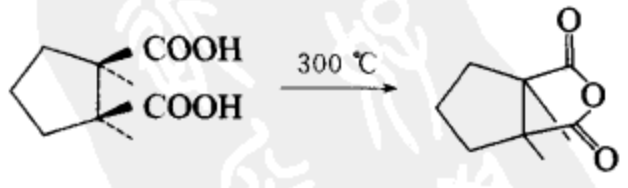


（有 13 个光活性异构体）

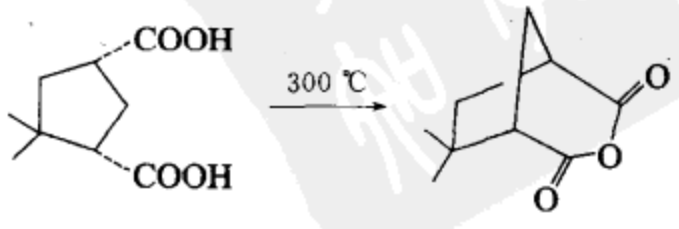
(ii) β-二羧酸加热至 140～160 ℃即发生失羧反应，以其中一个化合物为例，失羧反应的方程式表示如下：



(iii) γ-二羧酸加热到 300 ℃发生脱水反应生成酸酐，以其中一个化合物为例，失水反应的方程式表示如下：



戊二酸加热至 300 ℃，也发生脱水反应生成酸酐，失水反应的方程式示例如下：



[考核内容]　(1) 同分异构体的概念和写同分异构体的技巧;(2) 二元羧酸的失羧失水反应。

习题 13-30　有一个含有碳、氢、氧的芳香化合物 A,相对分子质量为 136,A 用高锰酸钾加热氧化成 B,B 在 300 ℃升华,相对分子质量为 166,当 A 与碱石灰共热时,得化合物 C,沸点 110～112 ℃,C 用高锰酸钾氧化后,在浓硫酸催化下与乙醇反应生成 D,D 的熔点为－34 ℃,沸点为 213 ℃,相对分子质量为 150。

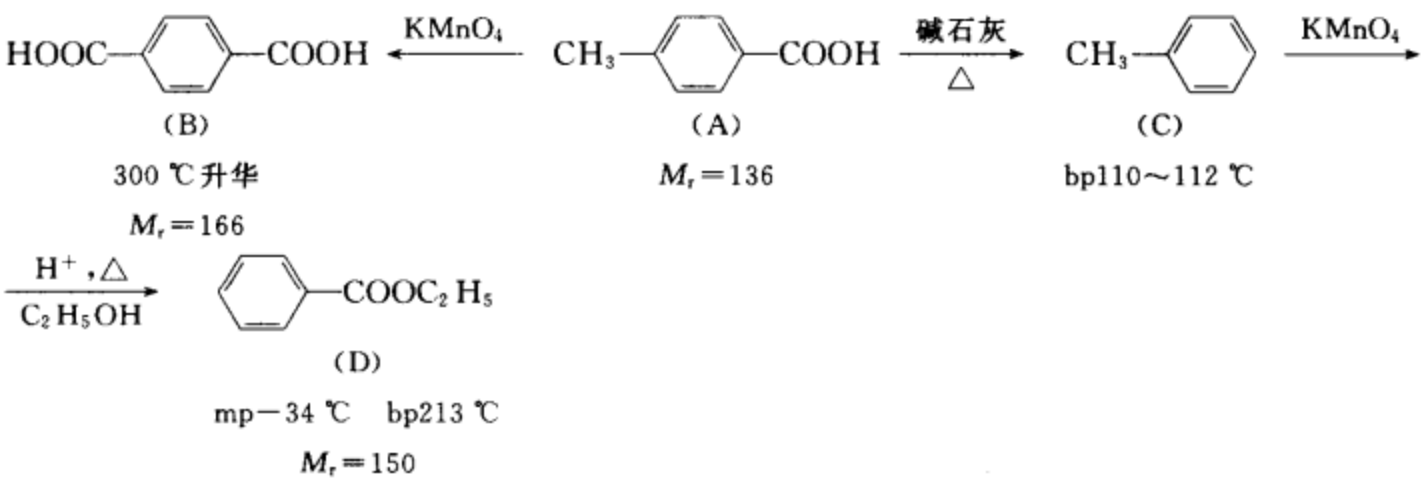
(i) 推测化合物 A～D 的可能结构;

(ii) 写出符合下列要求的 A 的同分异构体:含苯环、苯环上的取代基不多于两个(烯醇、半缩醛之类不稳定化合物不必包括在内);

(iii) 以苯或甲苯为起始原料,设计(ii)中含有羧基的同分异构体的合成路线。

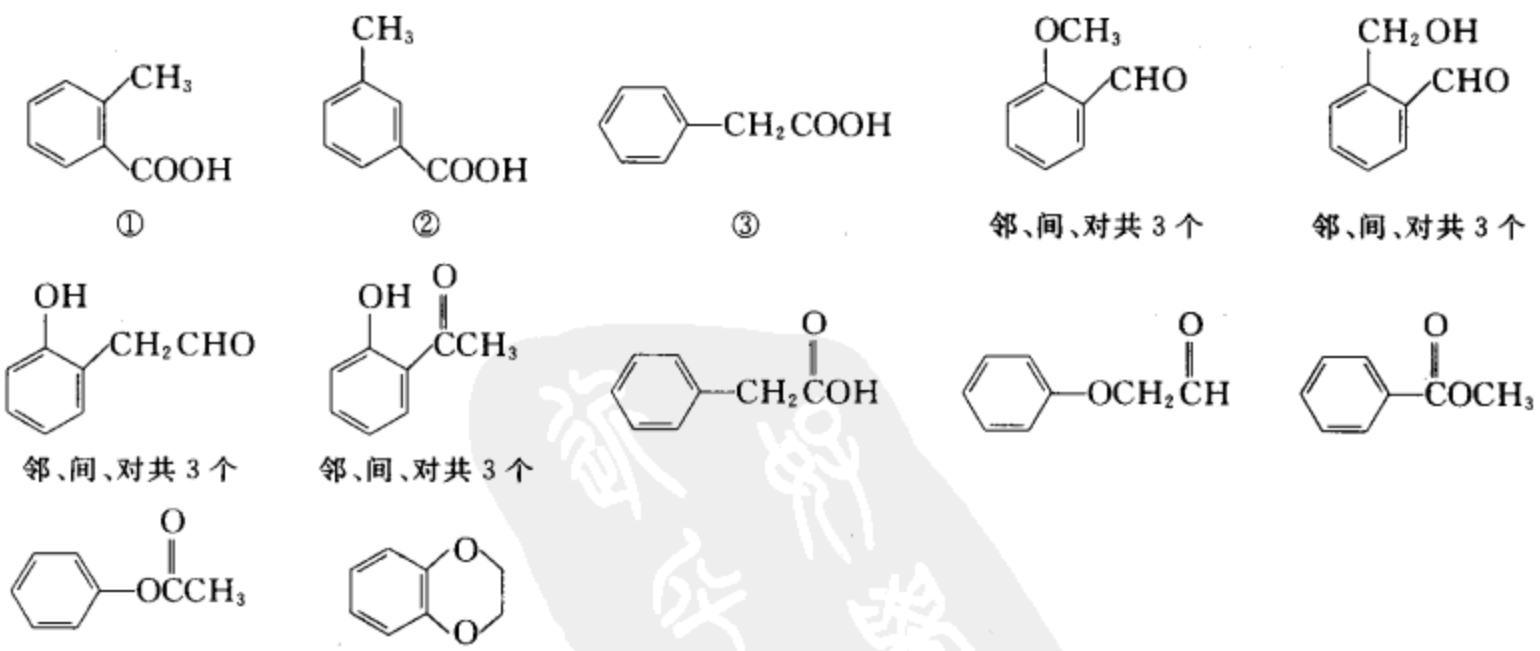
[答案]

(i)

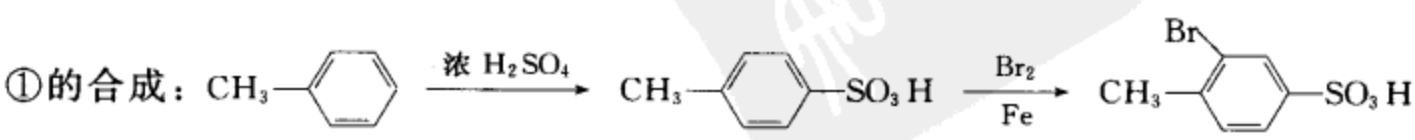


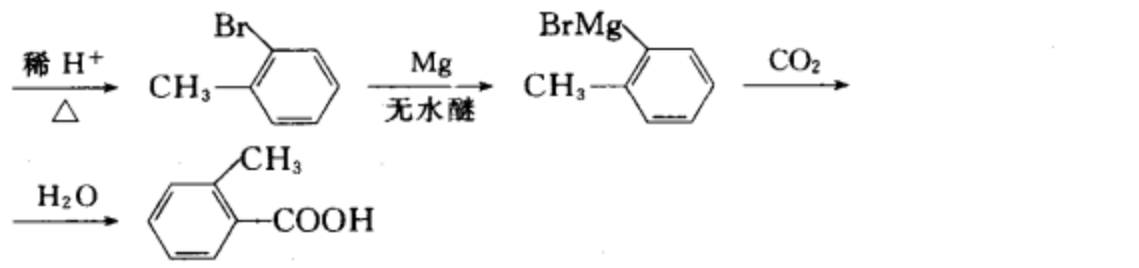
(确定化合物 A 的解题思路:首先确定 A 中含有苯环,然后计算出除去苯环后剩下基团的相对质量,写出符合该质量要求的所有 C,H,O 的组合,除去不符合 C,H,O 价键要求的组合,在余下的组合中选出能发生氧化反应和失羧反应的可能结构,然后根据 B,C 的物理常数,可以同时推测出 A,B,C 的结构。)

(ii) 符合要求的同分异构体有:

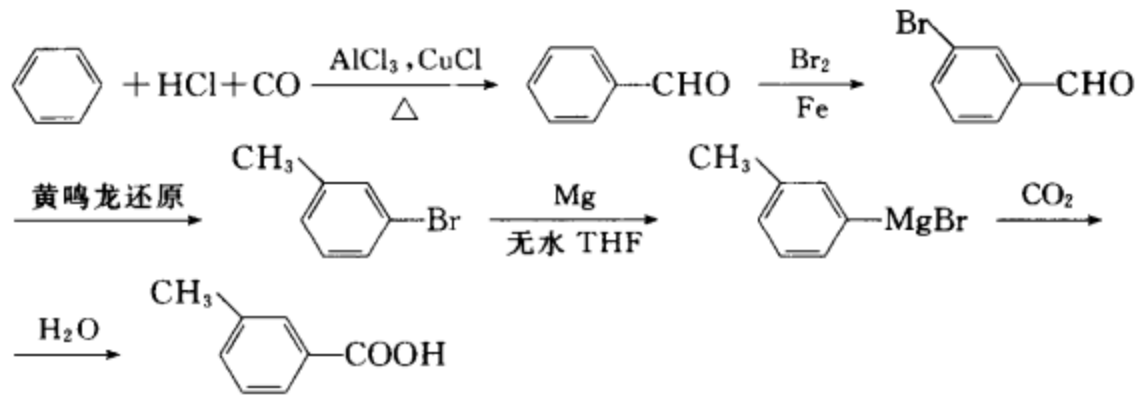


(iii) (ii)中的①,②,③为含羧基的化合物,它们的合成路线如下:

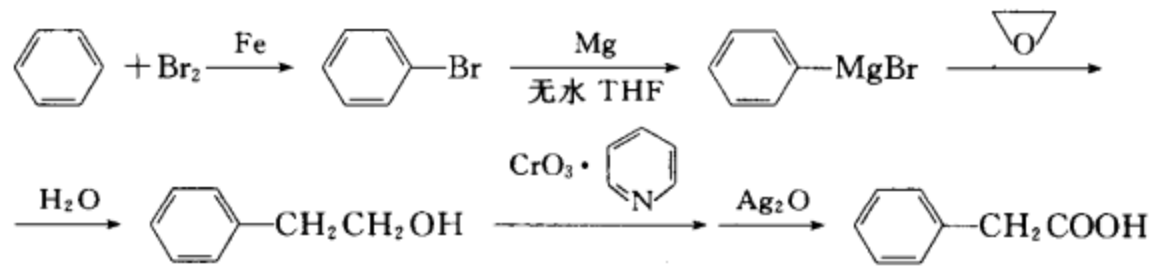




②的合成：

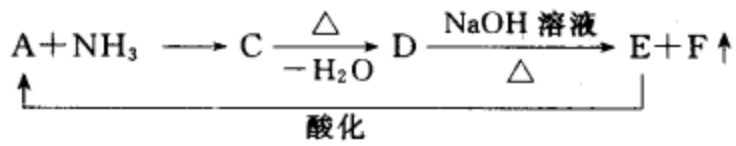


③的合成：



[考核内容] (1) 推测结构的能力；(2) 同分异构体的概念和书写同分异构体的技巧；(3) 羧酸的合成。

习题 13-31　某含 C,H,O 的酸性化合物 A，与氢化铝锂反应后得到的产物在浓硫酸作用下加热，生成一个气体烯烃 B，B 的相对分子质量为 56，B 臭氧化后得到一个醛和一个酮。请推断 A 和 B 的结构，并根据下列图示写出 C,D,E,F 的结构。



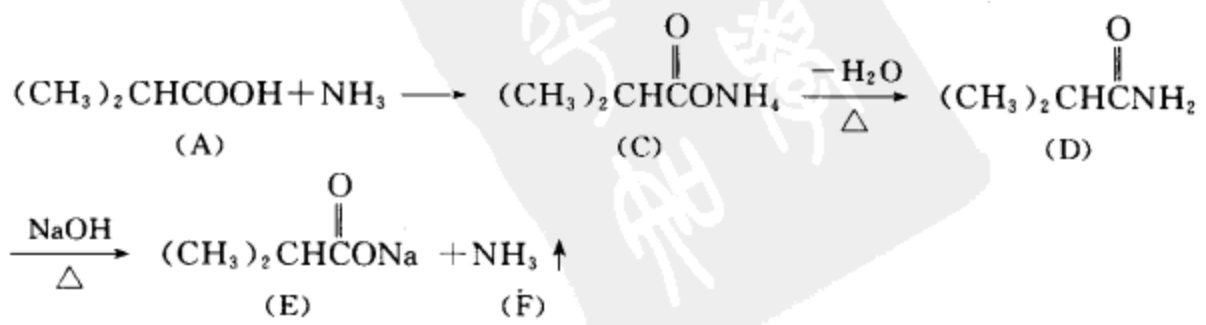
[答案]　本题的突破口为 B，相对分子质量为 56 的气体烯烃可以是

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \quad CH_3CH{=}CHCH_3 \quad (CH_3)_2C{=}CH_2$$

但只有$(CH_3)_2C{=}CH_2$ 臭氧化-分解后得到一个醛和一个酮，所以 B 的结构为$(CH_3)_2C{=}CH_2$。由此可以倒推出 A 的结构。

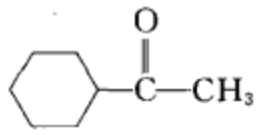


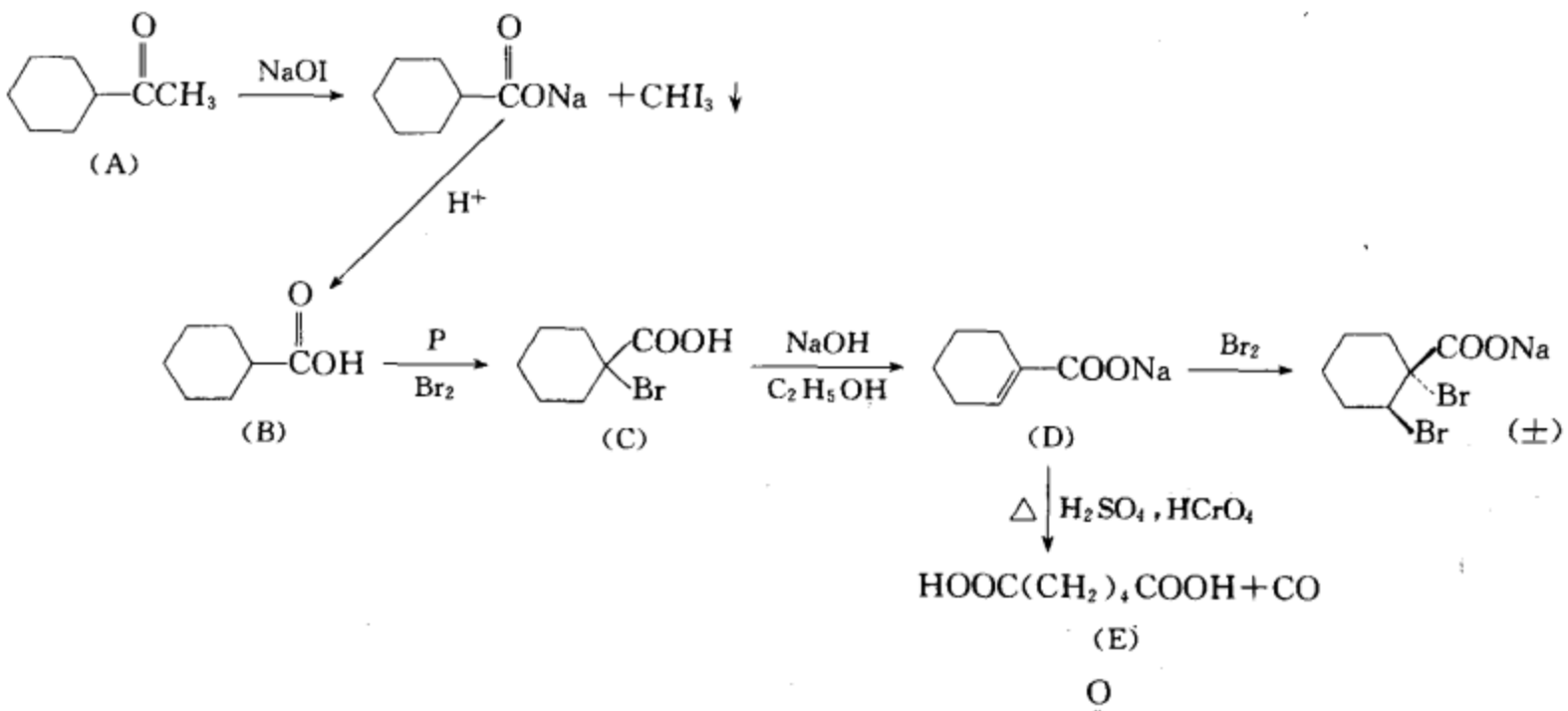
图示中 A,C,D,E,F 的关系如下：

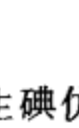
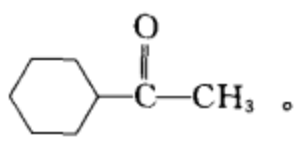


[考核内容]　(1) 应用臭氧化-分解反应推测烯烃的结构;(2) 各种官能团化合物的互相转换。

习题 13-32　某化合物 A 的分子式为 $C_8H_{14}O$,A 与 NaOI 在碱中反应产生大量黄色沉淀,母液酸化后得到一个酸 B,B 在红磷存在下加入溴时,只形成一个单溴化合物 C,C 用 NaOH 的醇溶液处理时能失去溴化氢产生 D。D 能使溴水褪色,D 用过量的铬酸在硫酸中加热氧化后,只得到一个无支链的二元酸 E,E 的相对分子质量为 146。试推测 A,B,C,D,E 的结构,并用反应式表示反应过程。

[答案]　化合物 A 的构造式为  。各步反应的反应式如下所示:



推测 A 的思路:A 能发生碘仿反应,所以 A 是甲基酮,可用  来表示,A 的分子式表明 A 的不饱和度为 2,因为羰基占用了一个不饱和度,所以 R 有一个不饱和度,因为 B 只能生成一溴化物,说明与羰基相连的碳上只有一个氢,所以 R 应为一个环,C 经消除生成 D,D 氧化生成无支链的二元酸,这说明 R 环上无支链。根据上述分析,可知 A 的结构式为  。

[考核内容]　(1) 分子式与不饱和度的关系;(2) 通过分析碘仿反应、α-卤代反应和烯烃的氧化-分解反应,获得相应的结构信息。

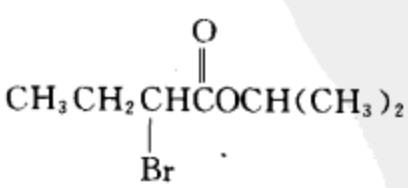
习题 13-33　给出与下列各组核磁共振数据相符的结构。

(i) $C_4H_6O_4$　　δ_H:2.3(单峰 4H),12(单峰 2H)

(ii) $C_7H_{13}O_2Br$(中性化合物)　　δ_H:1.0(三重峰,3H),1.3(二重峰 6H),2.1(多重峰,2H),4.2(三重峰,1H),4.6(多重峰,1H)

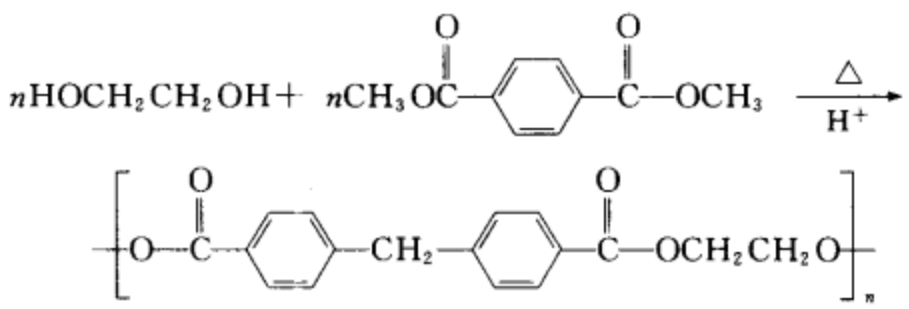
(iii) $C_4H_8O_3$　　δ_H:1.27(三重峰,3H),3.36(四重峰,2H),4.13(单峰,2H),10.95(单峰,1H)

[答案]

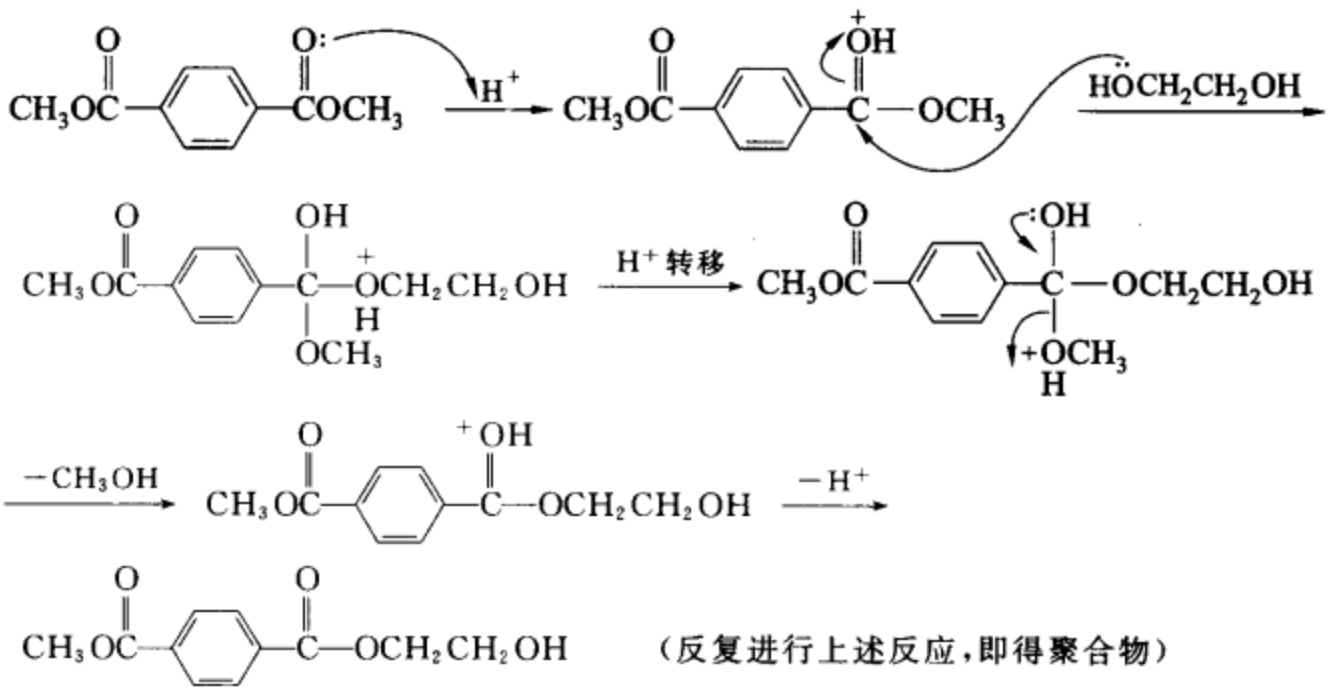
(i) $HOOCCH_2CH_2COOH$　　(ii)  　　(iii) $CH_3CH_2OCH_2COOH$

[考核内容]　根据^{1}H－NMR 数据推测化合物的结构。

习题 13－34　请为下面的反应提出合理的反应机理。（本题为思考题，参见教材 14.3.3）

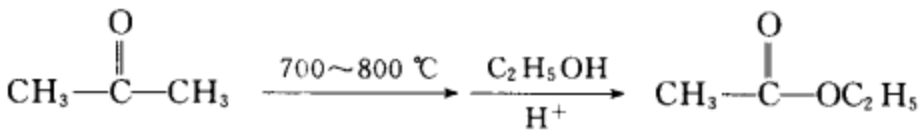


[答案]

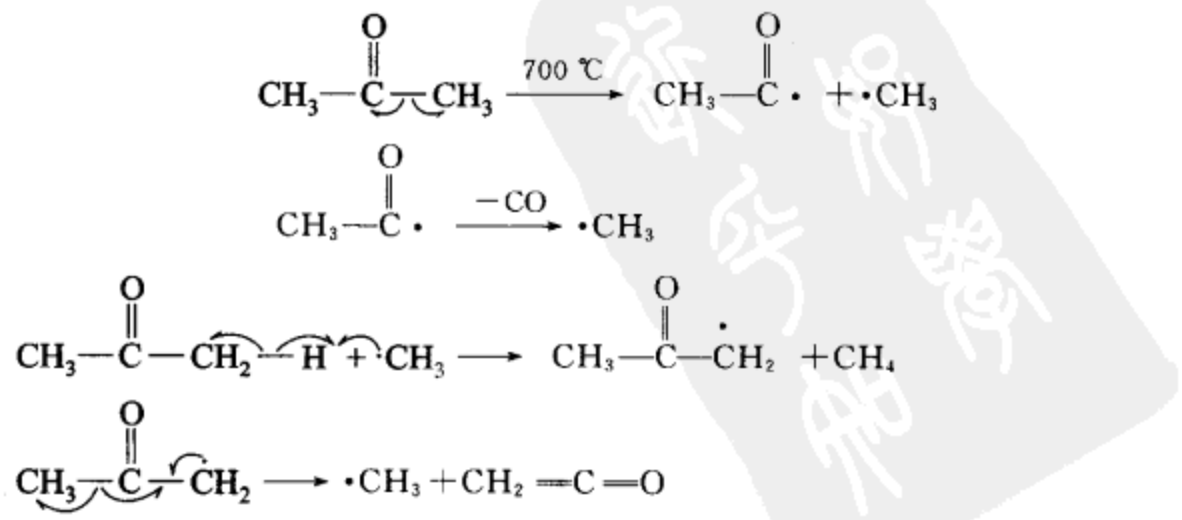


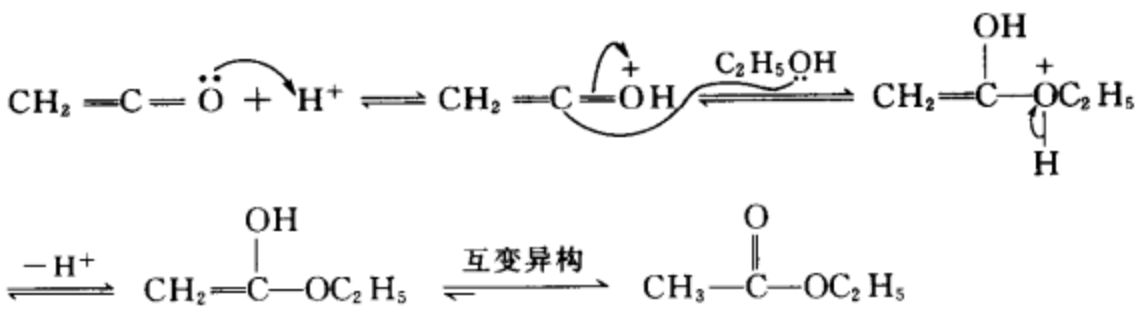
[考核内容]　酯交换的反应机理（也考核自学能力）。

习题 13－35　请为下面的反应提出合理的反应机理（本题为思考题，参见教材 14.8 和 14.12.2）。



[答案]

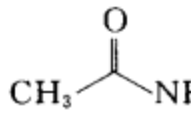
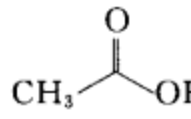
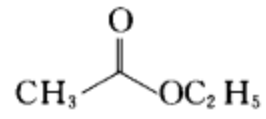
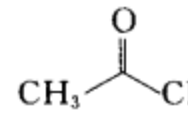
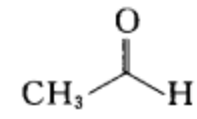
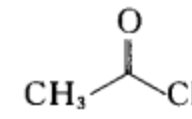




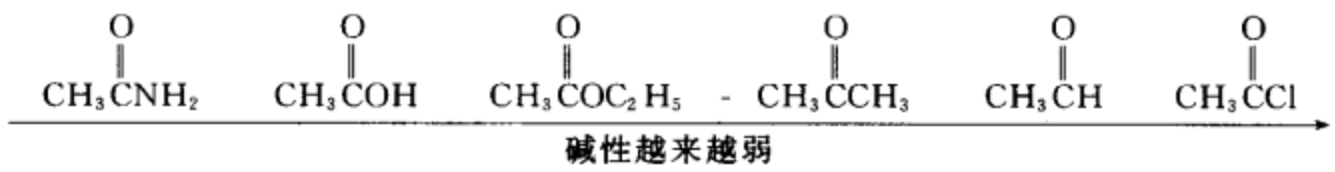
[考核内容]　烯酮的制备和烯酮的反应(也考核自学能力)。

第14章　羧酸衍生物　酰基碳上的亲核取代反应

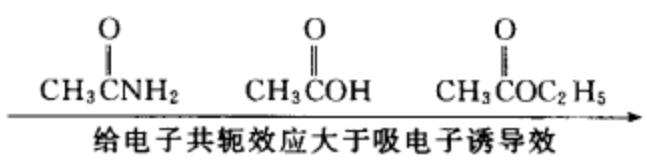
习题 14-1　根据下面提供的数据，将下列化合物按碱性强弱排列成序，并通过对其结构的分析来阐明排序的合理性。

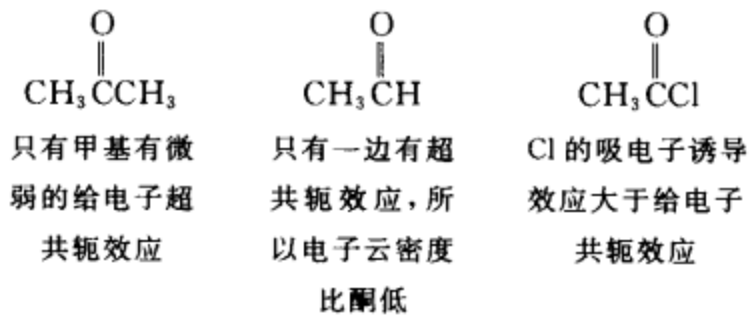
化合物						
共轭酸的 pK_a	0	−6.1	−6.5	−7.2	≈−8	≈−9

[答案]　从题中给出的羰基化合物的共轭酸的 pK_a 值逐渐变小，说明羰基氧抓质子的能力越来越弱，也即



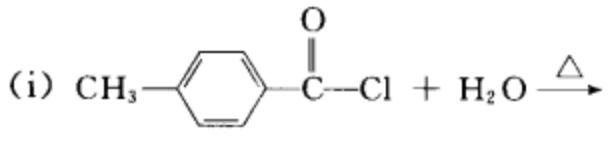
该结论也可以从下面的分析中获证：

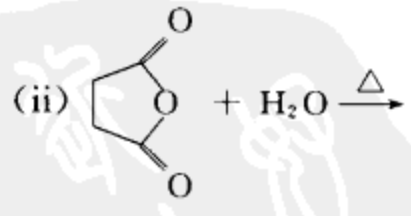


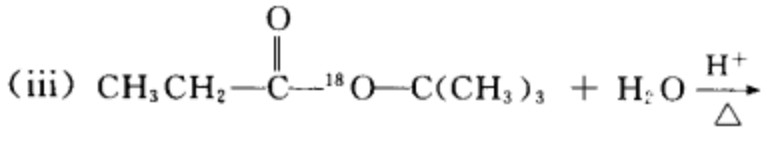


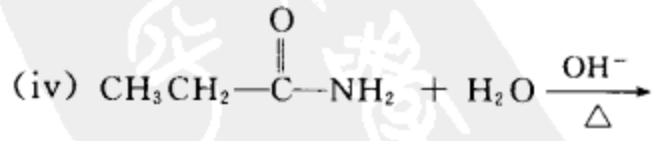
[考核内容]　(1) 酸碱的概念和酸碱性强弱的判断；(2) 各类羰基化合物的电子效应分析及它们对化合物酸碱性的影响。

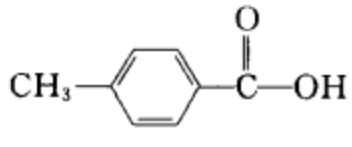
习题 14-2　完成下列反应：

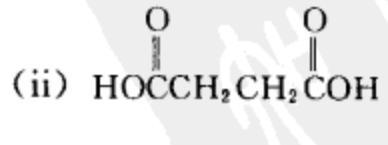
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

[答案]　(i) 

(ii) 

(iii) $CH_3CH_2C(=^{18}O)OH + (CH_3)_3COH$　　(iv) $CH_3CH_2CO^- + NH_3$

[考核内容] (1) 羧酸衍生物的水解;(2) 3°醇酯水解的机理。

习题 14-3 完成反应式并写出合理的反应机理。

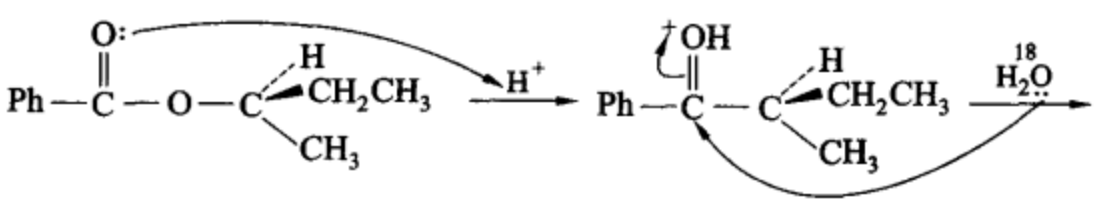
(i) $Ph-C(=O)-O-C(H)(CH_2CH_3)(CH_3) + H_2{}^{18}O \xrightarrow{H^+}$

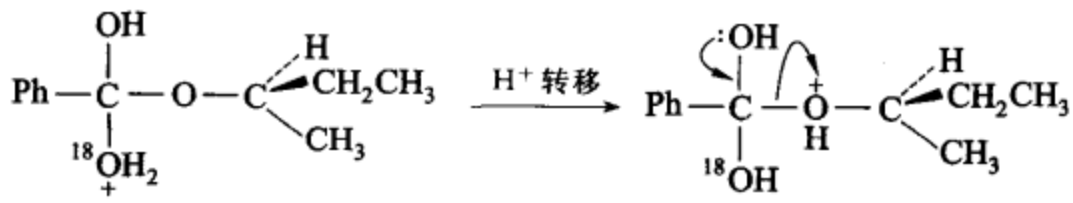
(ii) $Ph-C(=O)-O-C(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)(CH_3) + H_2{}^{18}O \xrightarrow{H^+}$

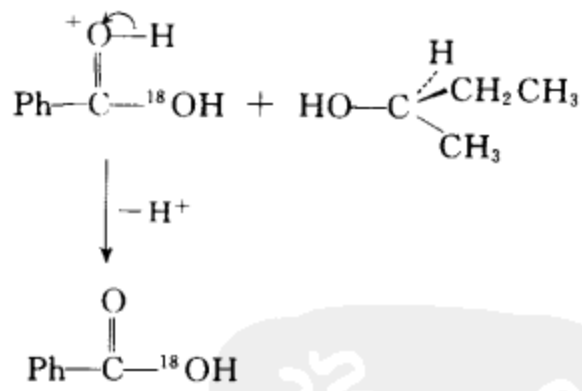
[答案] 在酸催化下,一级醇酯和二级醇酯经加成-消除机理完成水解。三级醇酯经碳正离子机理完成水解。

(i) 产物 $PhC(=O)-{}^{18}OH + HO-C(H)(CH_2CH_3)(CH_3)$

反应机理:

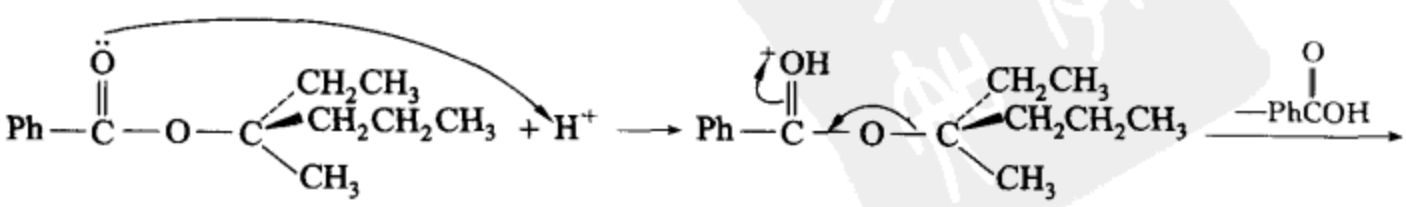


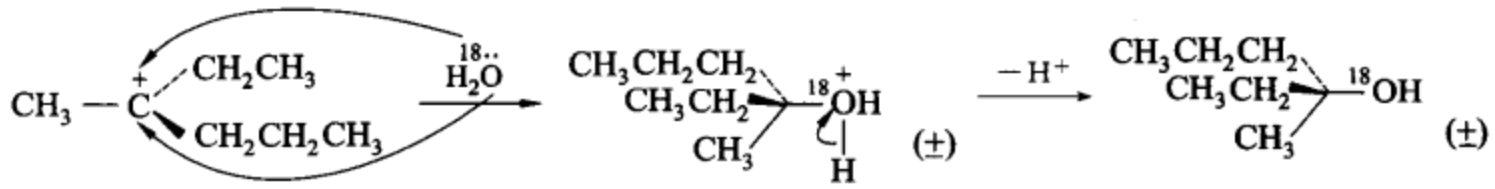




(ii) 产物 $PhCOOH + H^{18}O-C(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)(CH_3)$ (±)

反应机理:

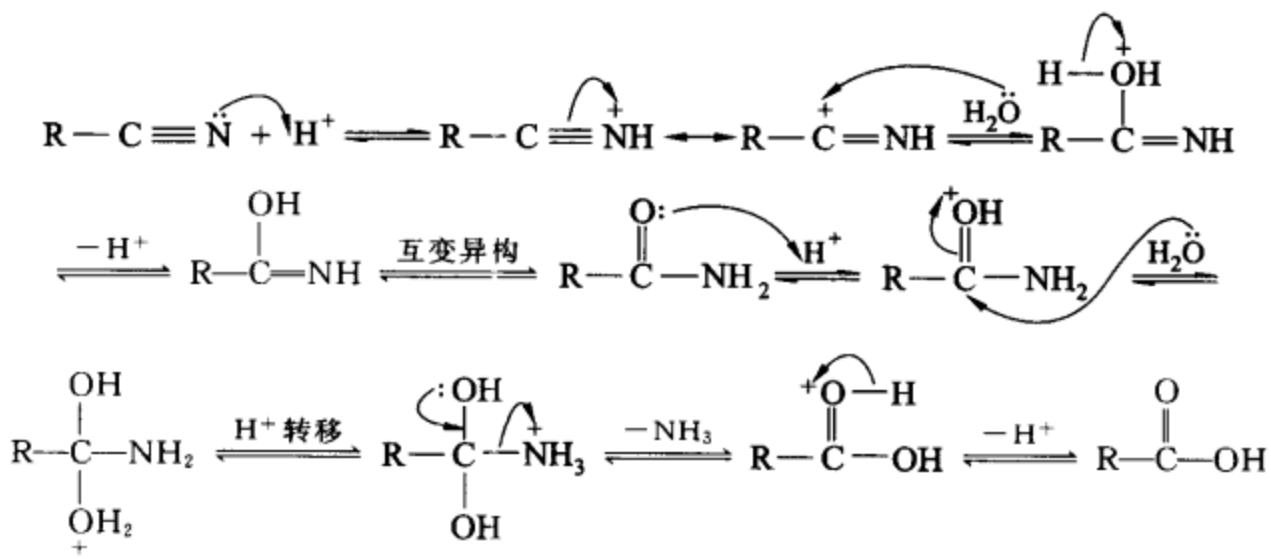




[**考核内容**]　(1) 酯水解的加成-消除机理;(2) 酯水解的碳正离子机理;(3) 同位素示踪和手性碳的构型在证明反应机理中的作用。

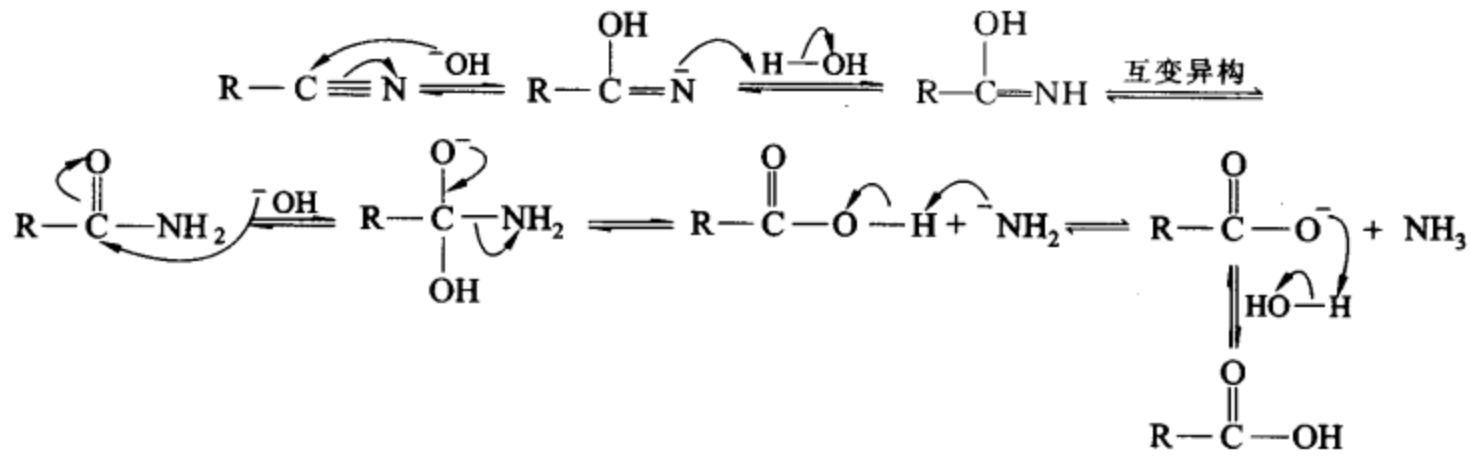
习题 14-4　写出 CH_3CH_2CN 在酸催化及碱催化下水解的反应机理。

[**答案**]　酸催化下,CH_3CH_2CN 水解的反应机理如下所示:



H^+ 在整个反应中的作用是:(1) 活化 C≡N,(2) 活化 C═O,(3) 利于 NH_2 的离去。

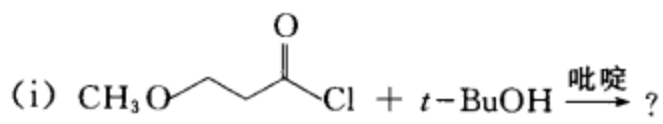
碱催化下,CH_3CH_2CN 水解的反应机理如下所示:

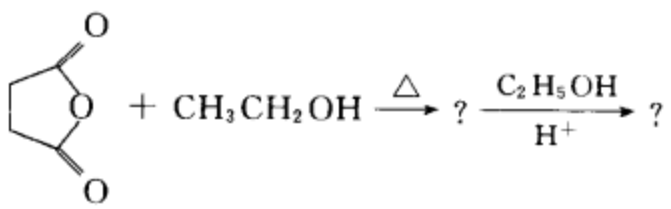


HO^- 在整个反应中的作用是增加了亲核试剂的进攻能力。

[**考核内容**]　(1) 腈、酰胺酸性水解的反应机理;(2) 腈、酰胺碱性水解的反应机理;(3) 酸性水解机理和碱性水解机理的区别。

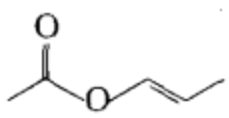
习题 14-5　完成下列反应,写出主要产物:

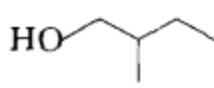
(i) 

(ii) 

(iii) C_2H_5OOC—C$_6$H$_4$—$COOCH(CH_3)_2$ + i-PrOH $\xrightarrow{i\text{-}PrO^-}$

(iv) $CH_3C{\equiv}N + PhCH_2OH \xrightarrow{H^+}$? $\xrightarrow{H_3O^+}$?

(v)  + EtOH $\xrightarrow{EtONa}$

(vi)  $\xrightarrow[\triangle]{H^+}$

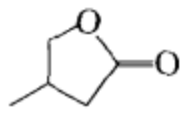
[答案] (i) $CH_3OCH_2CH_2COC(CH_3)_3$

(ii) $HOOCCH_2CH_2COCH_2CH_3$, $CH_3CH_2OCCH_2CH_2COCH_2CH_3$

(iii) $(CH_3)_2CHOC$—C$_6$H$_4$—$COCH(CH_3)_2$ + C_2H_5OH （不断蒸出 C_2H_5OH）

(iv) $CH_3C(=NH)OCH_2Ph$, $CH_3COCH_2Ph + \overset{+}{N}H_4$

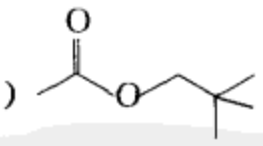
(v) $CH_3COCH_2CH_3 + CH_3CH{=}CH{-}OH \rightleftharpoons CH_3CH_2CHO$

(vi) 

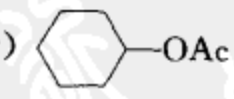
[考核内容] (1) 酰卤、酸酐和腈的醇解；(2) 分子间酯化和分子内酯化反应；(3) 通过移动平衡完成酯交换；(4) 亚胺的水解。

习题 14-6　请用不超过 4 个碳的有机物为原料合成：

(i) EtOOC—C$_5$H$_8$—COOEt

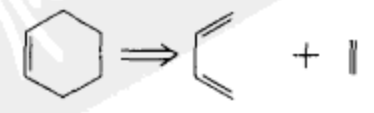
(ii) 

(iii) HOOC—C$_4$H$_6$—COOEt

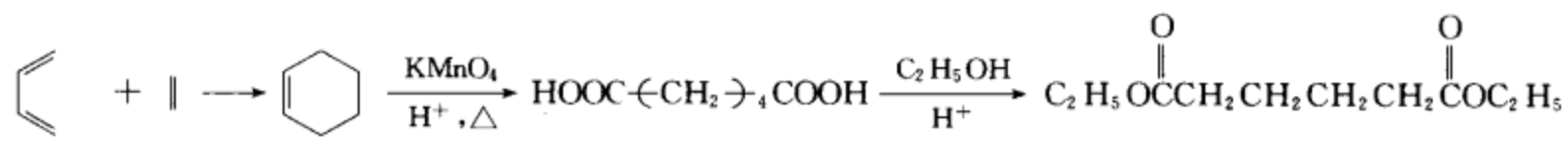
(iv) 

[答案] (i) 逆合成分析：

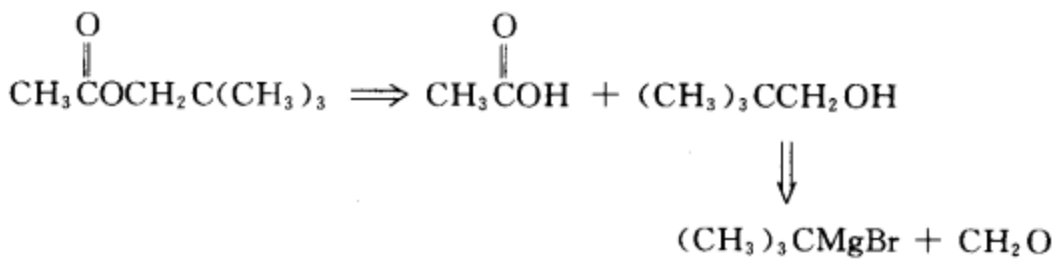
$CH_3CH_2OCCH_2CH_2CH_2CH_2COCH_2CH_3 \Longrightarrow HOCCH_2CH_2CH_2CH_2COH + 2C_2H_5OH$



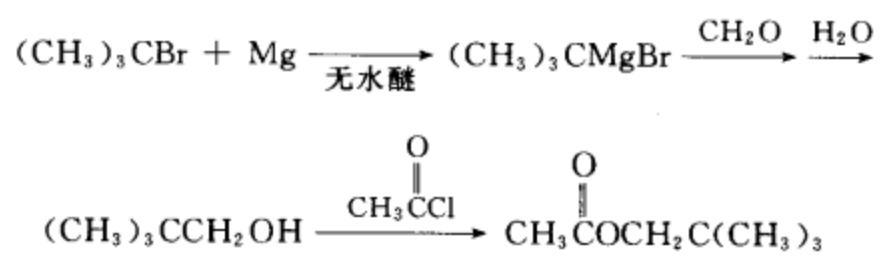
合成设计：



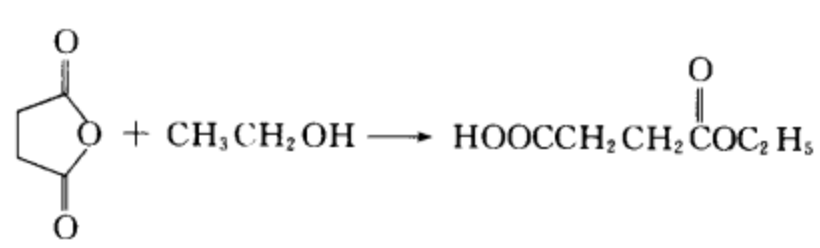
(ii) 逆合成分析



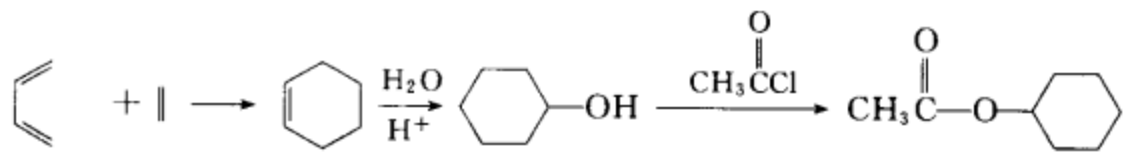
合成设计：



(iii) 合成设计

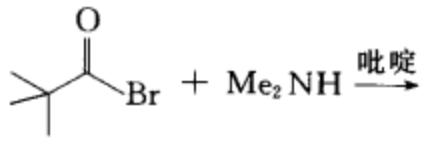


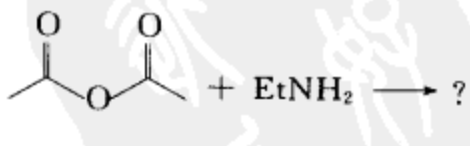
(iv) 合成设计

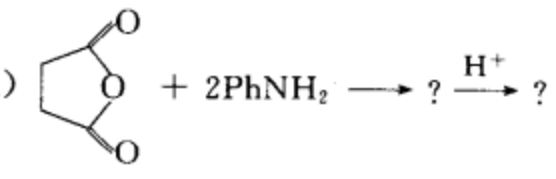


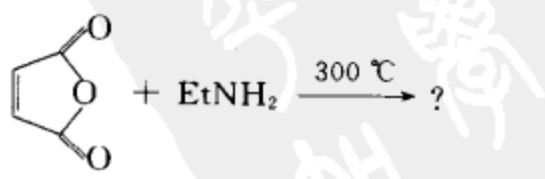
[考核内容] (1) D-A 反应；(2) 烯烃的氧化；(3) 格氏试剂的制备和应用；(4) 酰氯和酸酐的醇解。

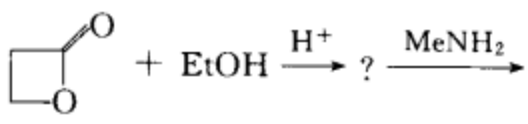
习题 14-7　完成下列反应式，写出主要产物。

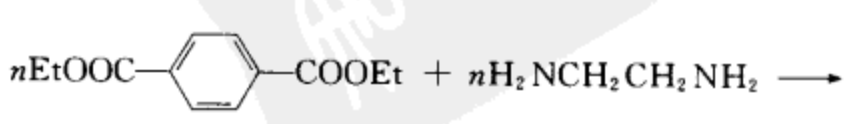
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

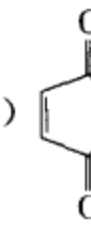
(vi) 

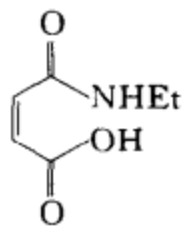
[答案]

(i) $(CH_3)_3CCN(CH_3)_2$　　(ii) $CH_3COH + CH_3CNHEt$

(iii) $PhNHCOCH_2CH_2COO^-\ {}^+NH_3Ph$ ，$PhNHCOCH_2CH_2COH + PhNH_3^+$

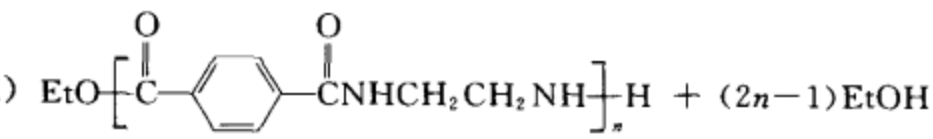
(在第一阶段反应中，一分子 $PhNH_2$ 用于酸酐的胺解，另一分子 $PhNH_2$ 用于成盐反应，在第二阶段反应中，强酸和 $PhNH_2$ 成盐，把弱的羧酸顶出来。)

(iv)  $+ H_2O$

(首先是酸酐的胺解生成丁二酸单酰胺  ，然后在高温下再次经加成-消除生成酰亚胺。)

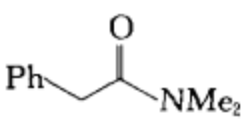
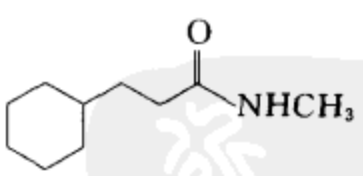
(v) $HOCH_2CH_2COCH_2CH_3$ ，$HOCH_2CH_2CNHCH_3 + H_2O$

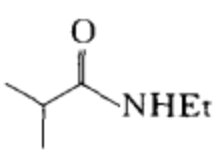
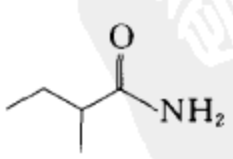
(β-丙内酯张力较大，易发生开环反应。β-丙内酯有两个反应位点，在强酸性条件下，通过加成-消除发生酰氧键断裂生成β-羟基酯。然后β-羟基酯胺解生成β-羟基酰胺)

(vi) 

[考核内容]　(1) 酰卤、酸酐、酯的胺解；(2) 酯交换和β-丙内酯的反应；(3) 酯胺解反应的应用——制聚酰胺。

习题 14-8　选用苯、环己酮和不超过两个碳的有机物和合适的无机试剂为原料制备下列化合物。

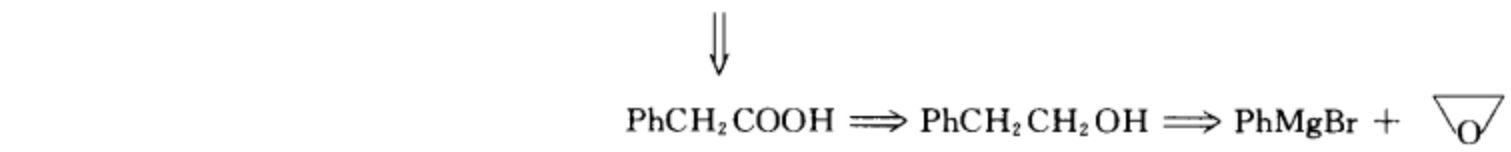
(i)  　　(ii) 

(iii)  　　(iv) 

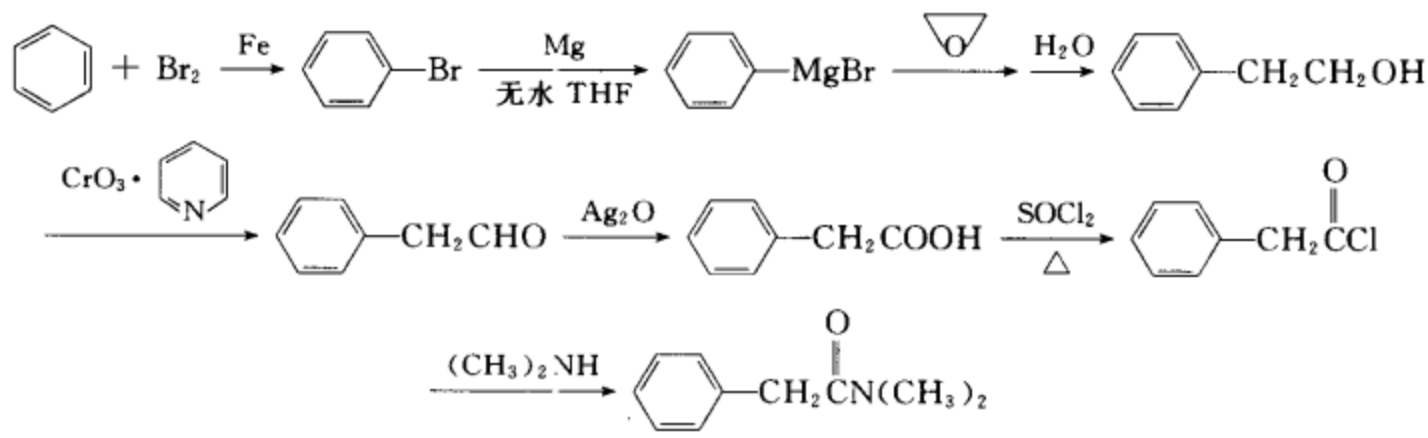
[答案]

(i) 逆合成分析

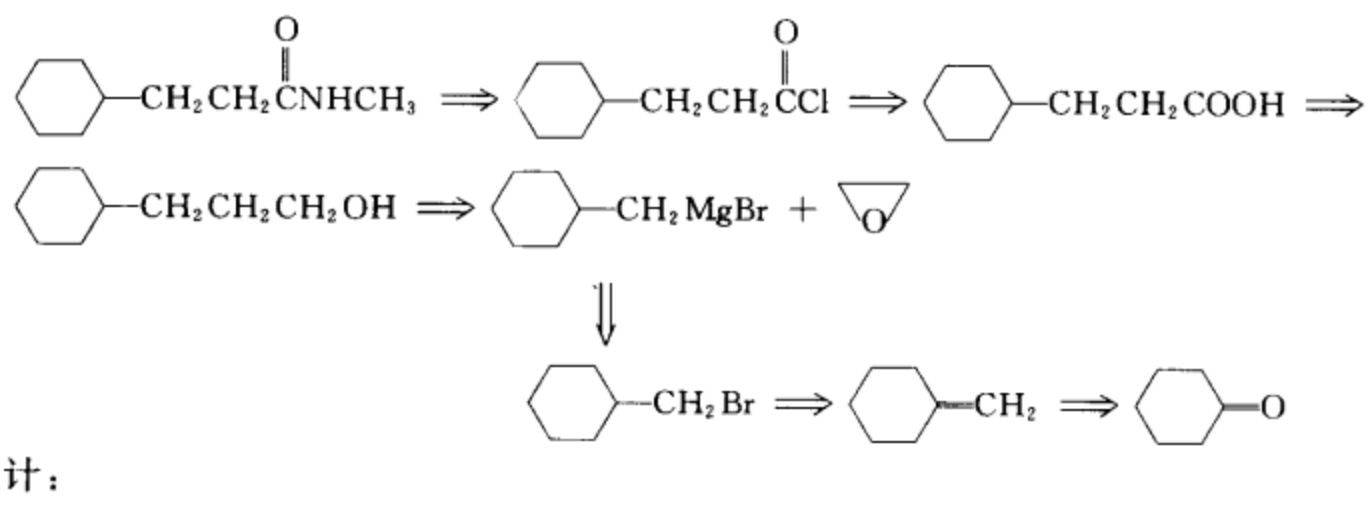
$$PhCH_2CN(CH_3)_2 \Longrightarrow PhCH_2CCl + (CH_3)_2NH$$



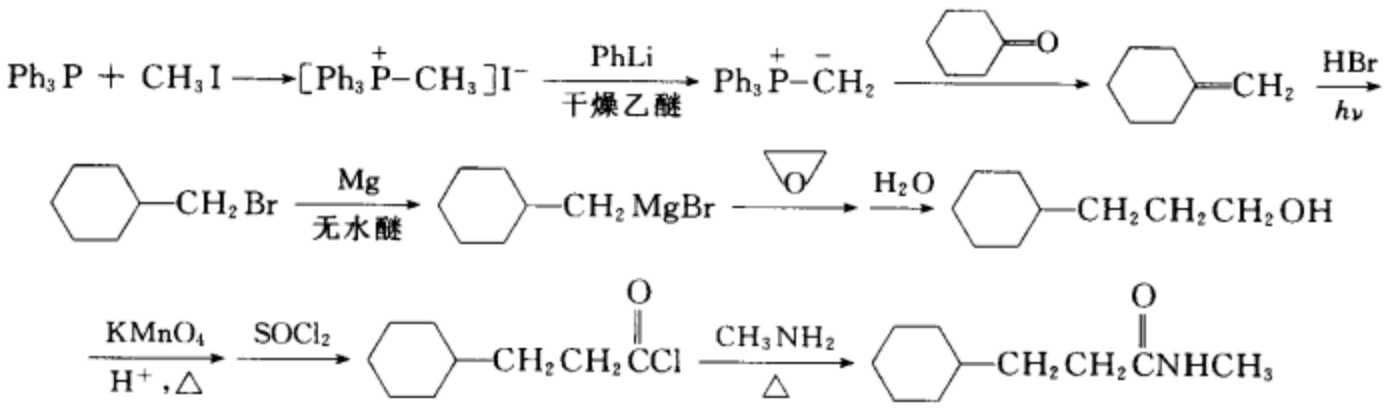
合成设计：



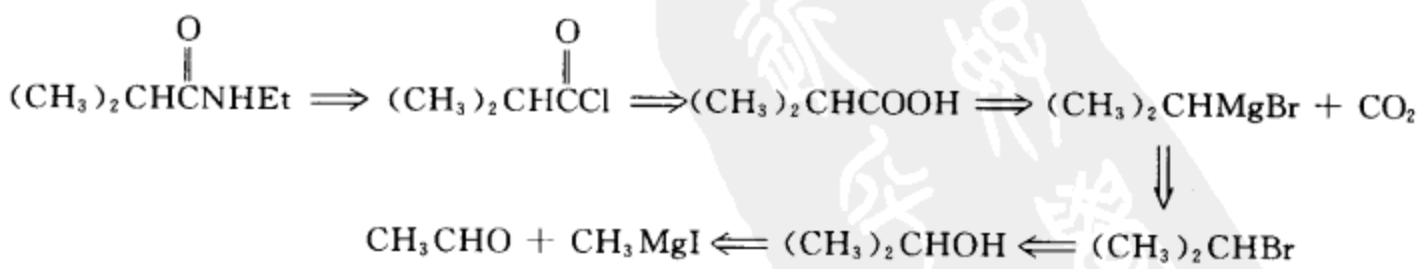
(ii) 逆合成分析



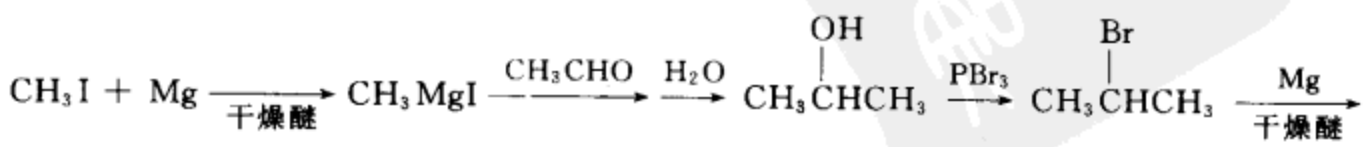
合成设计：



(iii) 逆合成分析



合成设计：



$$(CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow{CO_2}\xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHCOOH \xrightarrow{SOCl_2} (CH_3)_2CHC(=O)Cl \xrightarrow{EtNH_2} (CH_3)_2CHC(=O)NHEt$$

(iv) 逆合成分析

$$CH_3CH_2CH(CH_3)CONH_2 \Longrightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)COCl \Longrightarrow CH_3CH_2CH(CH_3)COOH \Longrightarrow$$

$$CH_3CH_2CH(CH_3)MgBr + CO_2$$

$$\Downarrow$$

$$CH_3CH_2CH(Br)CH_3 \Longrightarrow CH_3CH_2CH(OH)CH_3 \Longrightarrow CH_3CH_2MgBr + CH_3CHO$$

合成设计：

$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{干燥醚}]{} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3CHO}\xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH(OH)CH_3$$

$$\xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2CH(Br)CH_3 \xrightarrow[\text{干燥醚}]{Mg} CH_3CH_2CH(CH_3)MgBr \xrightarrow{CO_2}\xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$$

$$\xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CH(CH_3)C(=O)Cl \xrightarrow{NH_3} CH_3CH_2CH(CH_3)C(=O)NH_2$$

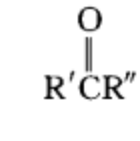
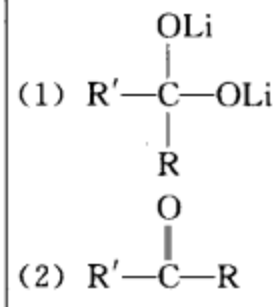
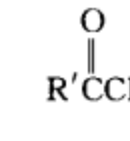
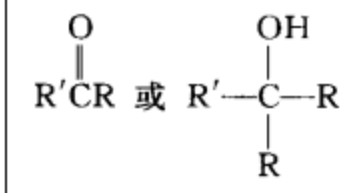
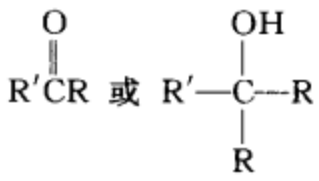
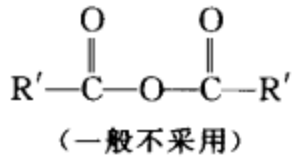
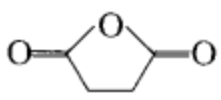
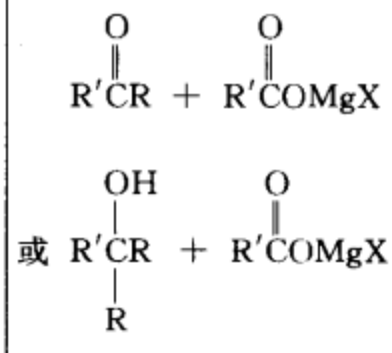
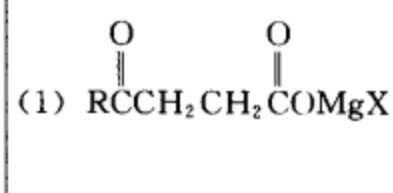
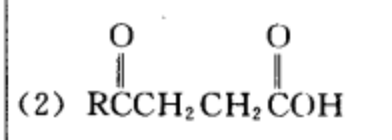
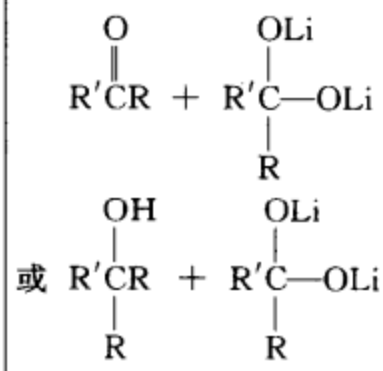
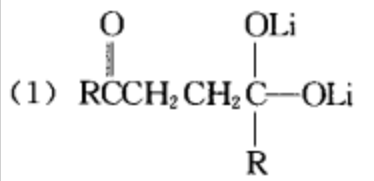
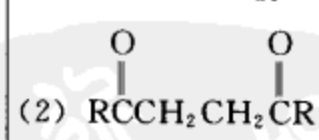
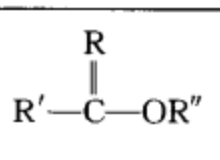
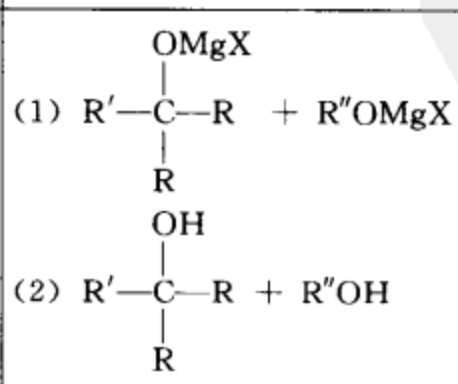
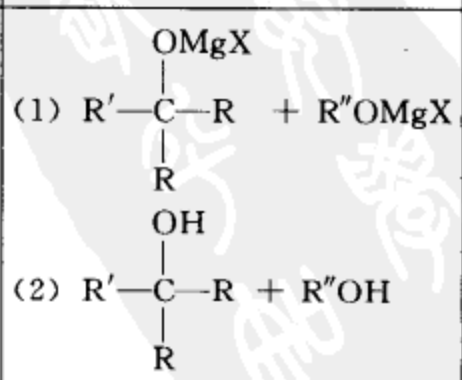
[考核内容]　(1) 酰胺、酰氯、羧酸的制备及互相转换关系；(2) 利用格氏试剂制备各种碳架的醇；(3) 烯烃、卤代烃和醇的互相转换；(4) 格氏试剂和 Wittig 试剂的制备。

习题 14-9　回答下列问题：格氏试剂和有机锂试剂能与哪些类型的有机化合物反应，产物是什么？总结它们的异同点。

[答案]

产物 / 金属有机试剂 / 反应物	(1) RMgX (2) H_2O	(1) RLi (2) H_2O	反应的异同点
H_2O	RH	RH	相同
R—C≡CH	RH	RH	相同
R′OH, ArOH, NH_3, R′NH_2, R'_2NH	RH	RH	相同
HCHO	RCH_2OH	RCH_2OH	相同
R′CHO	R′CH(OH)R	R′CH(OH)R	相同

续表

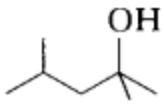
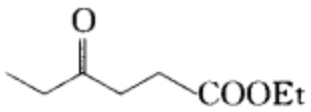
产物 / 金属有机试剂 / 反应物	(1) RMgX (2) H_2O	(1) RLi (2) H_2O	反应的异同点
			相同
R′COOH	(1) R′COOMgX↓ (2) R′COOH		羧酸与格氏试剂反应生成不溶性的羧酸镁盐，水解后又转变为羧酸 羧酸与有机锂试剂反应时，成盐和亲核加成在同一体系中完成，水解后生成偕二醇，偕二醇不稳定，失水生成酮
			相同
 （一般不采用）  （可采用）	  	  	虽然均得到混合物，但混合物的组成是不同的 都得到双官能团化合物，但两者不同
			相同

续表

产物 / 金属有机试剂 / 反应物	(1) RMgX (2) H_2O	(1) RLi (2) H_2O	反应的异同点
$R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$ —NHR $—NR_2$	当N上有活泼H时，首先和活泼H反应，在活泼H都反应完后才能发生羰基的亲核加成反应	同格氏试剂	相同，一般不采用
$R'C\equiv N$	$R'\overset{\overset{O}{\|}}{C}R$	$R'\overset{\overset{O}{\|}}{C}R$	相同
$C=C-C=O$ 若是一般的醛酮，只发生羰基的亲核加成	$-C=C-\underset{\underset{R}{\|}}{C}-OH$ 或 $-\underset{\underset{R}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{\|}}{C}-C=O$	$-C=C-\underset{\underset{R}{\|}}{C}-OH$	格氏试剂既能发生1,2-加成，也能发生1,4-加成，哪种反应为主应根据结构分析后而定 有机锂试剂以1,2-加成为主
	RCH_2CH_2OH	RCH_2CH_2OH	相同
CO_2	RCOOH	RCOOH	相同
R'_3CX	$R'_3C—R$(产率不好)	$R'_3C—R$(产率不好)	相同
烯丙型或苯甲型卤代烃	偶联	偶联	相同

[考核内容] (1) 格氏试剂、有机锂试剂与活泼氢化合物、羰基化合物、环氧化合物、腈和卤代烃的反应；(2) 有机金属化合物在有机合成中的作用。

习题 14-10　选用合适的羧酸、羧酸衍生物以及其它必要的试剂合成。

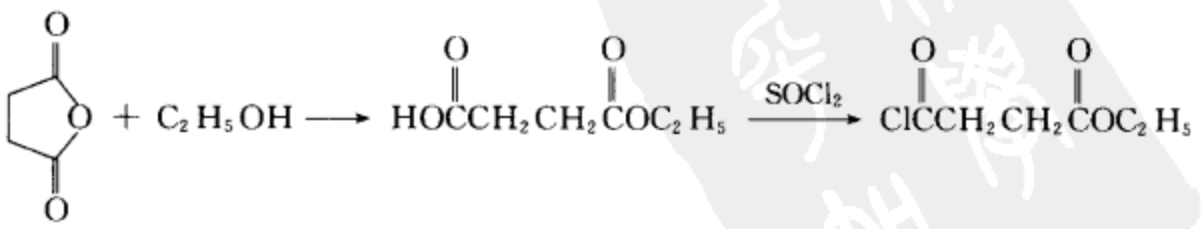
(i)  　(ii) 

[答案]

(i) 合成设计：

$$(CH_3)_2CHCH_2COOCH_3 + 2CH_3MgI \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2\overset{\overset{OMgI}{|}}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHCH_2\overset{\overset{OH}{|}}{C}(CH_3)_2$$

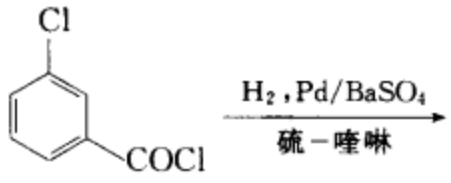
(ii) 合成设计：

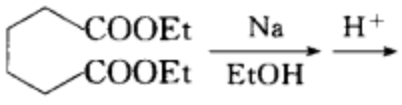


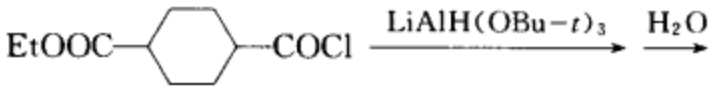
[考核内容] (1) 羧酸衍生物与有机金属化合物的反应及在合成中的应用;(2) 有机镉试剂的反应选择性。

习题 14-11　完成下列反应,写出主要产物:

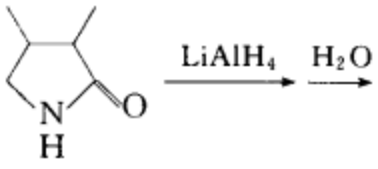
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

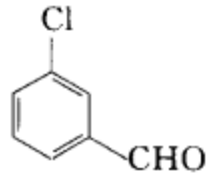
(v) 

(vi) 

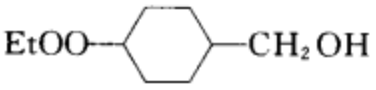
(vii) 

(viii)

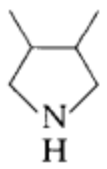
[答案] (i) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(ii) 

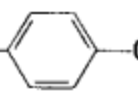
(iii) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(iv) 

(v) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

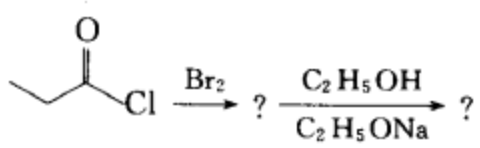
(vi) 

(vii)

(viii) CH_3CH_2OH +  + CH_3OH

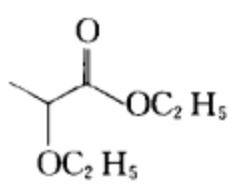
[考核内容] 羧酸衍生物的各种还原反应。

习题 14-12　请写出下列反应的主要产物及相关的反应机理。

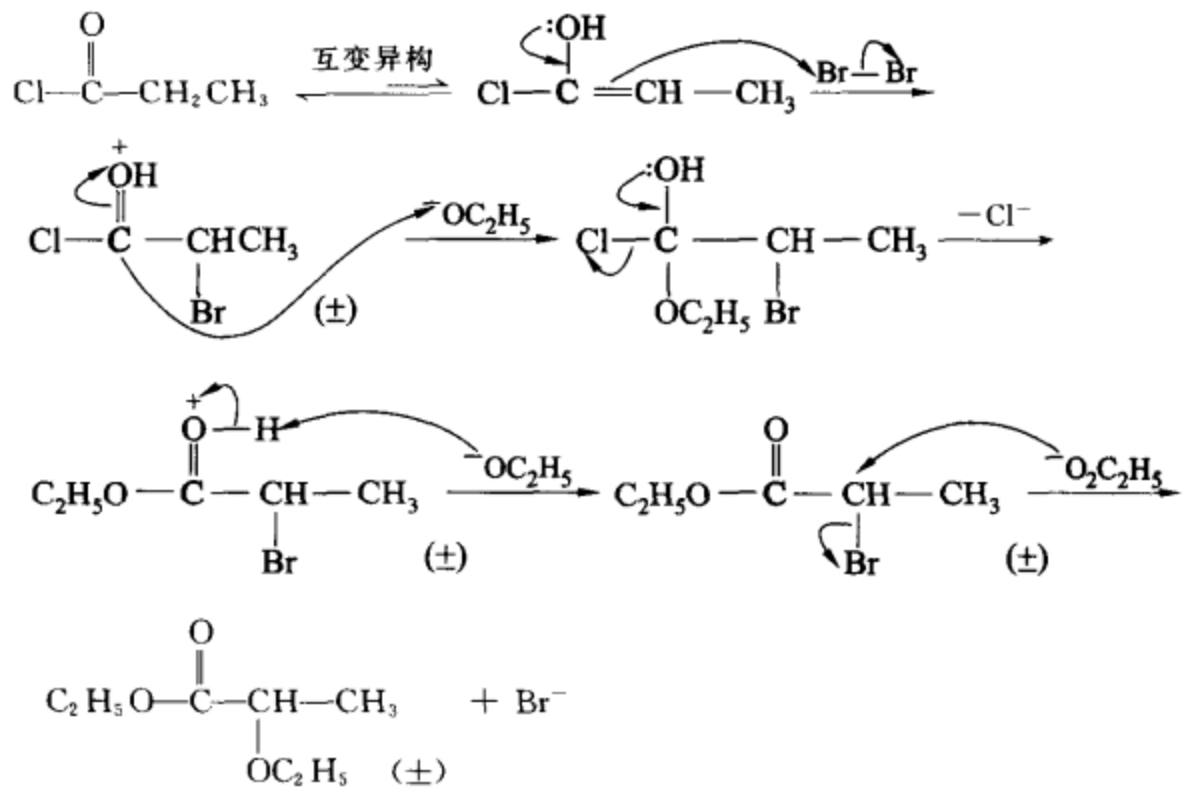


[答案] 首先发生酰氯的 α-卤代,然后再发生酰卤的醇解和 α-碳上的亲核取代反应。

主要产物:

 　(±)

反应机理:



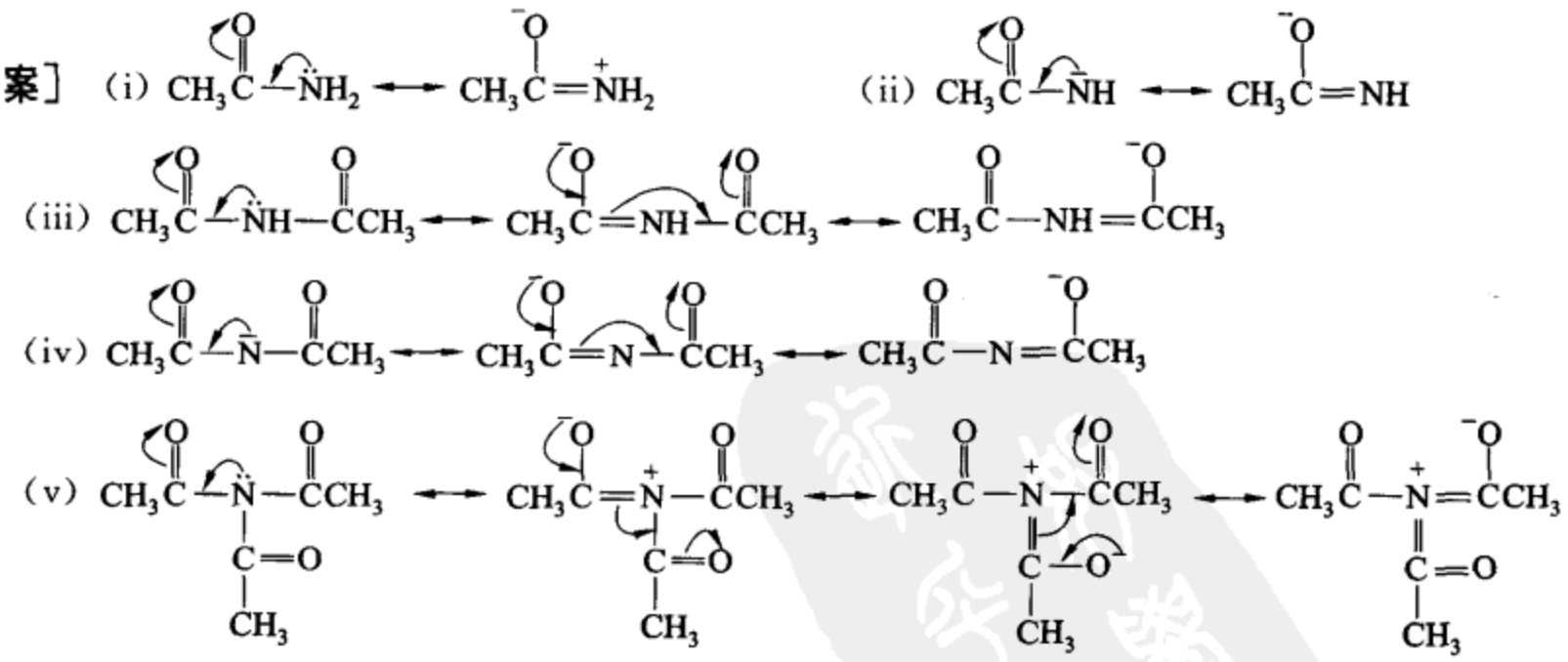
[考核内容] (1) 酰卤 α-H 卤代的反应机理;(2) 饱和碳上的亲核取代反应;(3) 酰卤醇解的反应机理。

习题 14-13　请用共振式表达下列各结构。

(i) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2$　　(ii) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}\overset{-}{N}H$　　(iii) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

(iv) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}\overset{-}{N}\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$　　(v) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}N(\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3)\overset{|}{C}OCH_3$

[答案]



共振极限式必须符合 Lewis 结构式,代表同一分子的极限式还必须有相同的原子排列顺序和具有相等的未成对的电子数。写共振极限式时,只允许电子转移,原子互相之间的连接次序不能改变。

[考核内容] 写共振式须遵守的原则要求。

习题 14-14　请将乙烯酮转变成下列化合物：

(i) 乙酸　　(ii) 乙酰溴　　(iii) 甲乙酸酐

(iv) *N*,*N*-二甲基乙酰胺　　(v) β-乙氨基丙酸　　(vi) β-乙氧基丙酸

(vii) 乙酰乙酸异丙酯　　(viii) 丁酮

[答案]　乙烯酮有两个互相正交的 π 键，羰基碳呈 sp 杂化，整个分子为线形结构，更易受试剂进攻而发生反应。当羰基与含活泼氢化合物发生加成反应时，首先生成不稳定的烯醇，很快转变成稳定化合物。加水生成羧酸，加氢卤酸生成酰卤，加羧酸生或酸酐，加胺生成酰胺，加醇生成酯。

(i) $CH_2{=}C{=}O + HOH \longrightarrow \left[CH_2{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}OH\right] \overset{\text{互变异构}}{\rightleftharpoons} CH_3COOH$

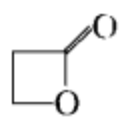
(ii) $CH_2{=}C{=}O + HBr \longrightarrow \left[CH_2{=}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}{-}OH\right] \overset{\text{互变异构}}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}Br$

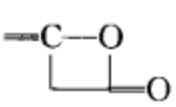
(iii) $CH_2{=}C{=}O + HCOOH \longrightarrow \left[CH_2{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}O\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}H\right] \overset{\text{互变异构}}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}H$

(iv) $CH_2{=}C{=}O + (CH_3)_2NH \longrightarrow \left[CH_2{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}N(CH_3)_2\right] \overset{\text{互变异构}}{\rightleftharpoons} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}N(CH_3)_2$

乙烯酮的碳碳双键可以和另一化合物分子中的羰基发生加成反应生成 β-丙内酯。β-丙内酯有两个反应位点，既可以通过 S_N2 反应发生烷氧键断裂，也可以通过加成-消除机理发生酰氧键断裂。

(v) $CH_2{=}C{=}O + CH_2O \longrightarrow$  $\xrightarrow{CH_3CH_2NH_2} CH_3CH_2NHCH_2CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OH$

(vi) $CH_2{=}C{=}O + CH_2O \longrightarrow$  $\xrightarrow{CH_3CH_2OH} CH_3CH_2OCH_2CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OH$

(vii) $2CH_2{=}C{=}O \xrightarrow{\text{二聚}}$  $\xrightarrow{(CH_3)_2CHOH}$

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle O^-}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OCH(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OCH(CH_3)_2$$

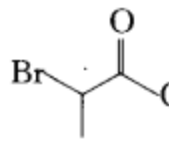
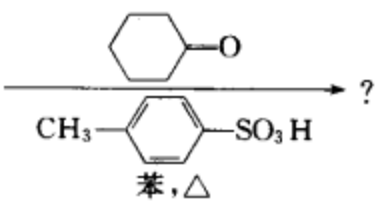
(viii) $2CH_2{=}C{=}O \xrightarrow{\text{二聚}} \xrightarrow{C_2H_5OH} \xrightarrow{H^+} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa}$

$$\xrightarrow{CH_3I} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{\text{稀 } HO^-} \xrightarrow{H^+} \xrightarrow{\triangle} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$$

[考核内容]　(1) 乙烯酮的结构和反应性；(2) β-丙内酯的结构和反应性；(3) 乙烯酮和 β-丙内酯在合成中的应用。

习题 14-15　完成下列反应，写出主要产物。

(i) $CH_3CHO + BrCH_2COOC_2H_5 + Zn \xrightarrow{\text{苯}} \xrightarrow{H_2O} ? \xrightarrow[\triangle]{(CH_3)_2CHOH} ?$

(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 +$  $+ Zn \xrightarrow{\text{苯}} \xrightarrow{H_2O} ? \xrightarrow{LiAlH_4} ?$  $?$

(iii) $PhCHO + BrCH_2COOC_2H_5 + Zn \xrightarrow{\text{苯}} \xrightarrow{H_2O} ? \xrightarrow[\triangle]{H^+} ?$

(iv) $(CH_3)_2CHCHO + BrCH_2COOC_2H_5 + Zn \xrightarrow{\text{苯}} \xrightarrow{H_2O} ? \xrightarrow{\text{Sarrett 试剂}}$

[答案]

(i) $CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2COOC_2H_5$，$CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2COOCH(CH_3)_2 + C_2H_5OH$（酯交换反应是可逆反应，通过将乙醇不断蒸出可有利于正向反应的进行。）

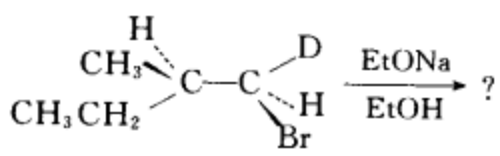
(ii) $(CH_3)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}HCOC_2H_5$（$CH_3$），$(CH_3)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}CHCH_2OH$（$CH_3$），

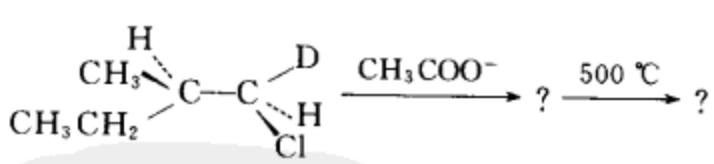
(iii) $Ph\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2COOC_2H_5$，$PhCH=CHCOOC_2H_5$（当失水后能形成一个大共轭体系时，失水反应很容易进行。）

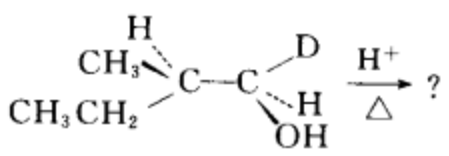
(iv) $(CH_3)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCHCH_2COOC_2H_5$，$(CH_3)_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}HCCH_2COOC_2H_5$

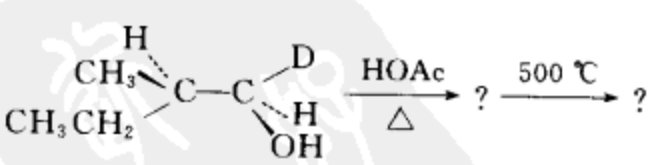
[考核内容]　Reformatsky 反应及其在有机合成中的应用。

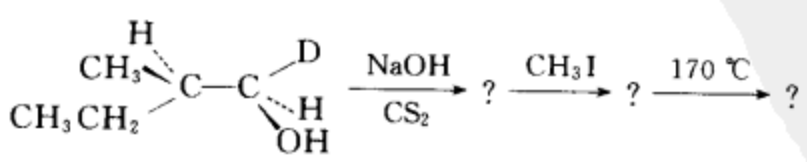
习题 14-16　完成下列反应，写出主要产物。并根据下面几个反应总结几种制备烯烃的方法及这些方法的异同点。

(i) 

(ii) 

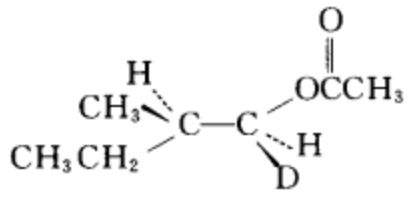
(iii) 

(iv) 

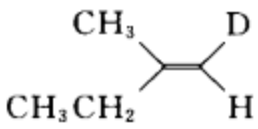
(v) 

[答案]

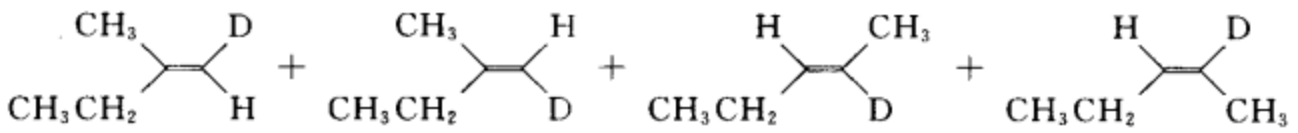
(i) 　卤代烃在碱作用下发生反式共平面消除（E2 机理）。

(ii) 

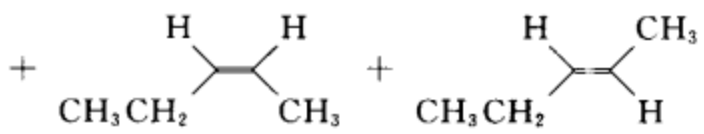
羧酸根负离子作为亲核试剂进攻卤代烃，经 S_N2 反应生成酯。



酯在高温下热裂，经六元环状过渡态发生顺式消除生成烯烃。

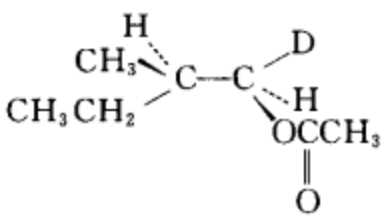
(iii) 

主要产物

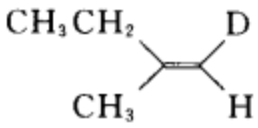


主要产物

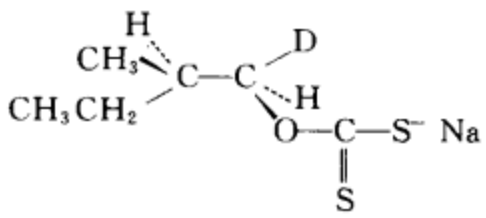
醇在酸性条件下加热经 E1 机理发生消除反应。由于 E1 机理要经过碳正离子中间体，由于 C—$\overset{+}{C}$ 单键可以自由旋转，所以有 *Z*,*E* 产物。由于 1°碳正离子会重排成更稳定的 2°碳正离子，因此有重排后的消除产物产生。因为重排后，D 和 H 均可消去，所以又有不同的消除产物。主要产物应为重排后消除生成的 *E* 型烯烃。

(iv) 

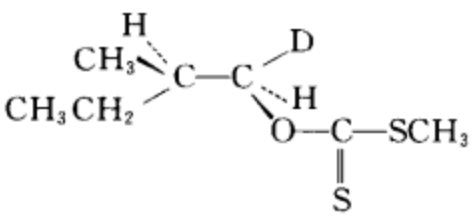
1°醇的酯化反应是经加成-消除机理完成的，发生的是酰氧键断裂，所以连有羟基的手性碳反应后构型不变。



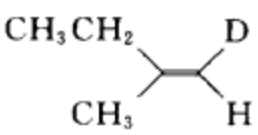
酯在高温下热裂，经六元环状过渡态发生顺式消除生成烯烃。

(v) 

黄原酸盐的制备。



黄原酸酯的制备。



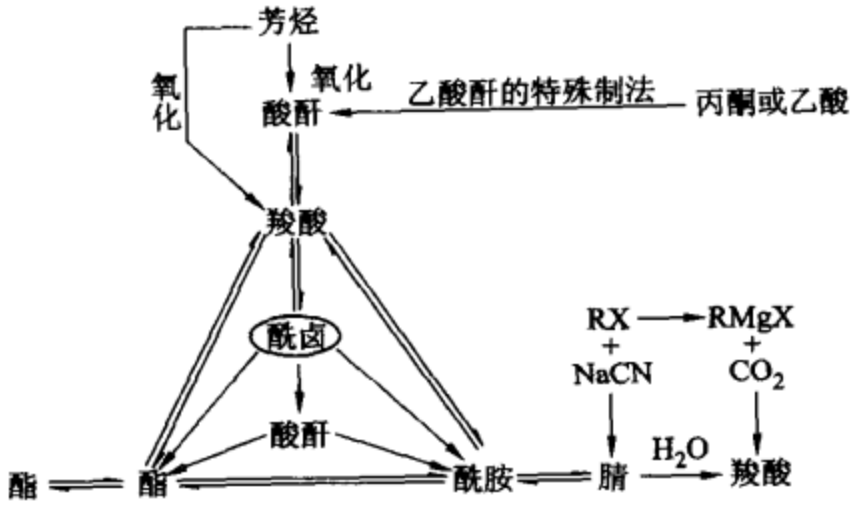
黄原酸酯在 170 ℃即可发生热裂，经六元环状过渡态发生顺式消除生成烯烃。

[考核内容] (1) E1 消除、E2 消除、酯热裂消除和黄原酸酯热裂消除在反应条件、区域选择性和立体选择性方面的异同点；(2) 黄原酸酯的制备；(3) 酯化反应和卤代烃与羧酸盐反应成酯方法的区别。

习题 14-17　用图示的方法总结羧酸和羧酸衍生物的转换关系。

[答案]

羧酸及其衍生物的转换关系概貌



说明：(1) 上表比题目要求略有扩展；

(2) 在羧酸和羧酸衍生物的转换过程中，酰卤是一个很好的中转站；

(3) 羧酸通常用下述方法转变成酯：

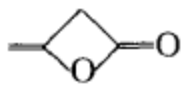
(i) 直接酯化　　(ii) 羧酸与重氮甲烷反应生成甲酯

(iii) 羧酸与烯炔加成形成酯　　(iv) 羧酸盐与卤代烃经亲核取代形成酯

[考核内容]　官能团的转换关系。

习题 14-18　请用乙醇为起始原料，选用其它合适的试剂合成下列化合物。

(i) CH_3COOH　　(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$　　(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$　　(iv) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$

(v) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$　　(vi) CH_3CN　　(vii)  　　(viii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$

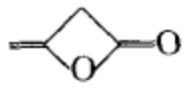
(ix) $CH_3CH(OC_2H_5)_2$　　(x) $CH_3C(OH)(C_2H_5)_2$

[答案]　(i) (ii) $CH_3CH_2OH \xrightarrow[\triangle]{KMnO_4,\ H^+} \underset{\text{(i)}}{CH_3COOH} \xrightarrow{SOCl_2} \underset{\text{(ii)}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl}$

(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \xrightarrow{NaOH} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONa \xrightarrow{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl\text{(ii)}} \underset{\text{(iii)}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3}$

(iv) (viii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{(iv)}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3} \xrightarrow[\text{酯缩合}]{C_2H_5ONa,\ \triangle} \underset{\text{(viii)}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5}$

(v) (vi) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{(v)}}{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2} \xrightarrow[\triangle]{-H_2O} \underset{\text{(vi)}}{CH_3CN}$

(vii) $CH_3COOH \xrightarrow{\triangle} CH_2{=}C{=}O \xrightarrow{\text{二聚}}$ 

(ix) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot\text{吡啶}} CH_3CHO \xrightarrow[H^+(\text{无水})]{2CH_3CH_2OH} CH_3CH(OCH_2CH_3)_2$ (ix)

(x) $C_2H_5OH + PBr_3 \longrightarrow C_2H_5Br \xrightarrow[\text{干醚}]{Mg} C_2H_5MgBr \xrightarrow{CH_3COC_2H_5(iv)} \xrightarrow{H_2O} CH_3C(OH)(C_2H_5)_2$ (x)

[考核内容] 应用基本化工原料合成各种有机化合物。

(学生可以自选若干种化工原料来合成各种有机物，练习合成的思路和合成的基本技巧。)

习题 14-19 请用邻二甲苯为起始原料，选用其它合适的试剂合成：

(i) 邻苯二甲酸　(ii) 邻苯二甲酸酐　(iii) 邻氯甲酰基苯甲酸乙酯

(iv) 邻氨甲酰基苯甲酸乙酯　(v) 邻苯二甲酰亚胺　(vi) 邻氰基苯甲酸乙酯

(vii) 邻异丁酰基苯甲酸乙酯　(viii) 邻叔丁酰基苯甲酸

[答案] (i)(ii)(v)

邻二甲苯 $\xrightarrow[H^+,\triangle]{KMnO_4}$ (i) $\xrightarrow[400\sim500\,℃]{V_2O_5}$ (ii) $\xrightarrow[\triangle]{NH_3}$ (v)

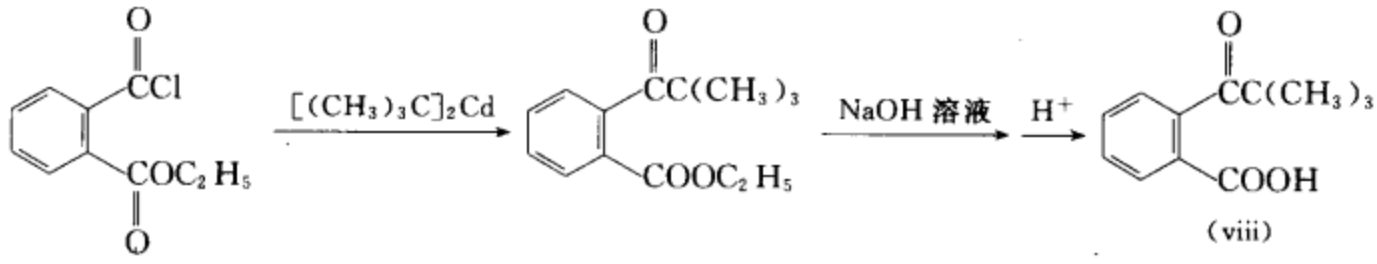
(iii)(vii)

(ii) $\xrightarrow[\triangle]{C_2H_5OH}$ $\xrightarrow{SOCl_2}$ (iii) $\xrightarrow{[(CH_3)_2CH]_2Cd}$ (vii)

(iv)(vi)

(iii) $\xrightarrow{NH_3(1\ mol)}$ (iv) $\xrightarrow[-H_2O]{\triangle}$ (vi)

(viii)



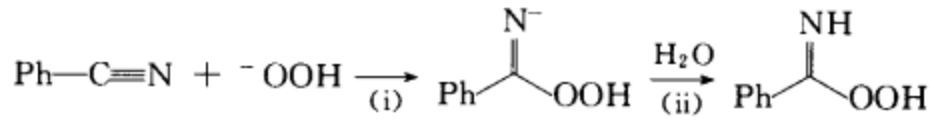
(iii)　　(viii)

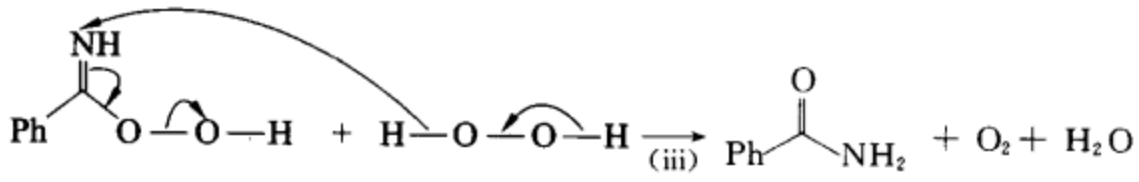
苯、甲苯、二甲苯(包括邻位、间位、对位三种)和萘简称三苯一萘，它们都是有机合成的基本原料，在有机合成中有广泛的用途。

[考核内容] 应用基本化工原料合成各种芳香化合物。

(请学生用对二甲苯为起始原料，设计合成各种芳香化合物。练习设计目标化合物和练习合成技巧。)

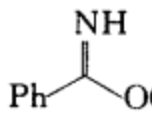
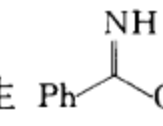
习题 14-20　苯甲腈在有过氧化氢存在下水解的催化机理如下所示：





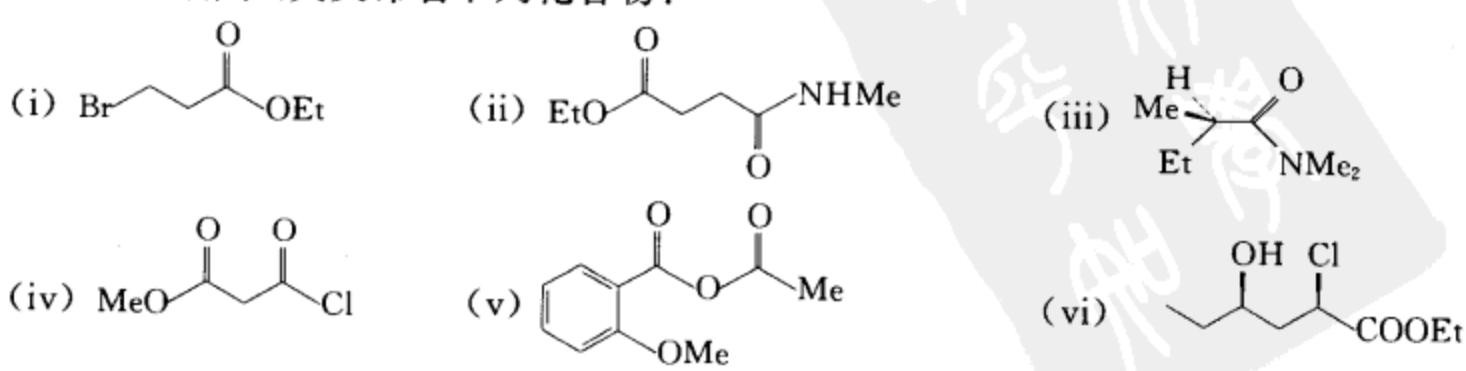
请根据上述机理，说明过氧化氢在反应中的作用。

[答案] HOOH 是酸，能电离产生 H^+ 和 HOO^-，HOO^- 具有亲核性，在反应(i)中，利用 HOO^- 的亲核性可打开 C≡N 中的一个不饱和键。

HOOH 是双氧水、很活泼，当它提供出一个正氢和一个负氢后，会释放出 O_2，因此提供正氢和负氢的反应比较容易进行。在反应(iii)中，HOOH 先提供一个 H^+ 帮助  的羟基离去，氧-氧键切断，产生  ，同时再提供一个负氢给氮，然后再通过电子转移，使 C═N 键打开，C═O 键形成，生成产物酰胺。

[考核内容] (1) 灵活运用酸、碱催化反应的一般规律解释实验事实；(2) 了解过氧化物的特性。

习题 14-21　用中、英文命名下列化合物：



[答案] (i) 3－溴代丙酸乙酯　ethyl 3－bromopropionate

(ii) *N*－甲基丁二酸单乙酯单酰胺或 3－甲氨基甲酰基丙酸乙酯　ethyl 3－methylaminoformylpropionate

(iii) (*S*)－*N*,*N*,2－三甲基丁酰胺　(*S*)－*N*,*N*,2－trimethylbutyramide

(iv) 2－氯甲酰基乙酸甲酯　methyl 2－chlorocarbonylacetate

(v) 乙酸邻甲氧基苯甲酸酐　acetic *o*－methoxybenzoic anhydride

(vi) (2*R*,4*R*)－4－羟基－2－氯己酸乙酯　ethyl (2*R*,4*R*)－2－chloro－4－hydroxyhexanate

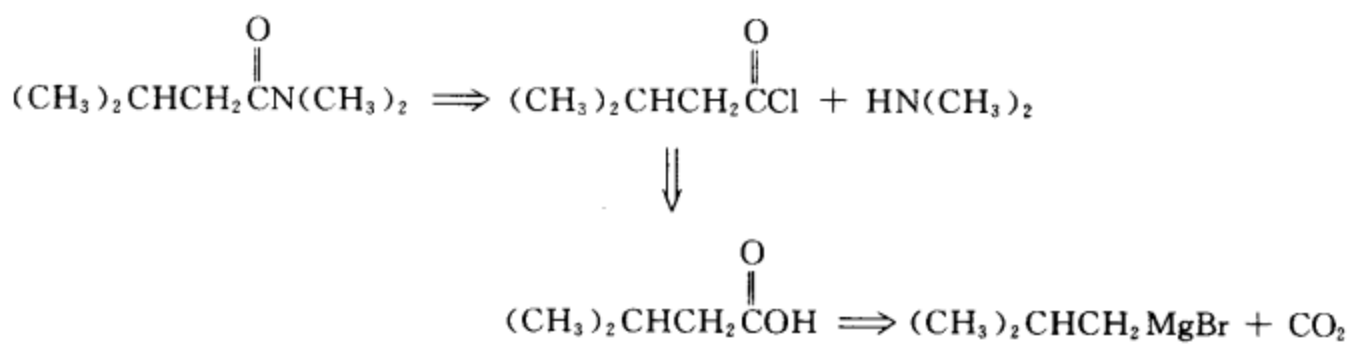
[考核内容] 各种羧酸衍生物的中、英文名称。

习题 14－22　用不超过四个碳的有机化合物为原料合成：

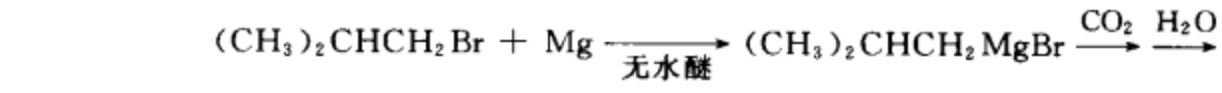
(i) *N*,*N*－二甲基异戊酰胺　　(ii) 4－氧代－2,3－二溴己酸乙酯

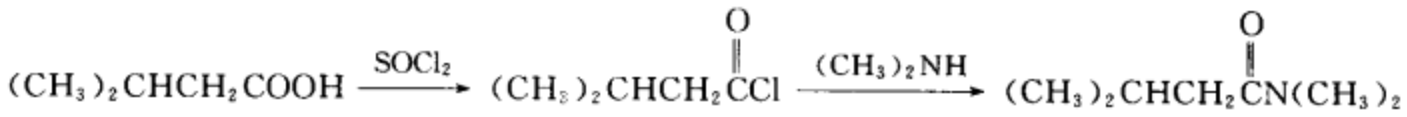
(iii) 3－二甲氨基甲酰基丙酸甲酯　　(iv) 二(异丙基)酮

[答案] (i) 逆合成分析

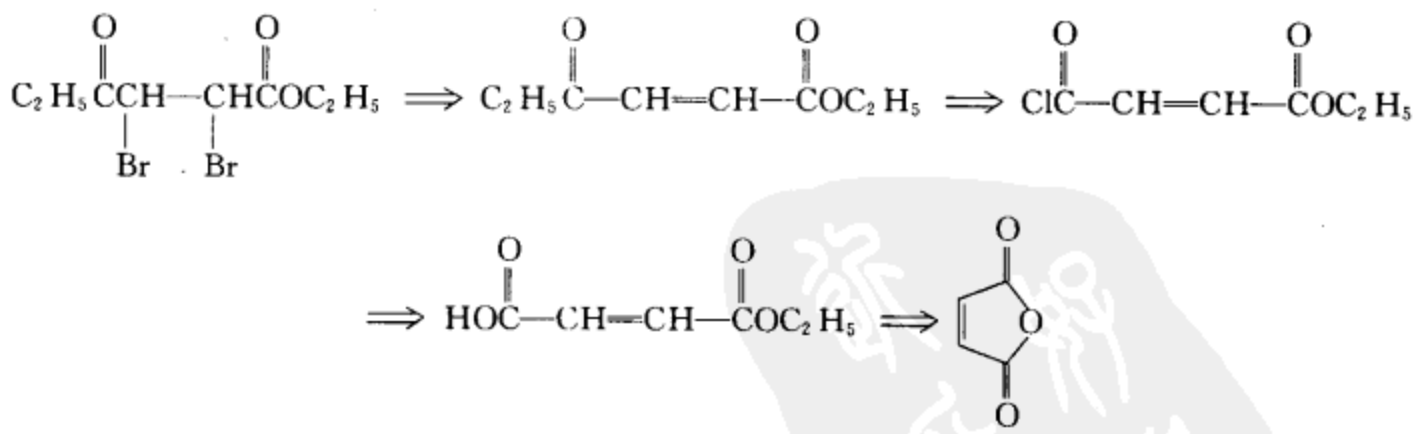


合成设计：

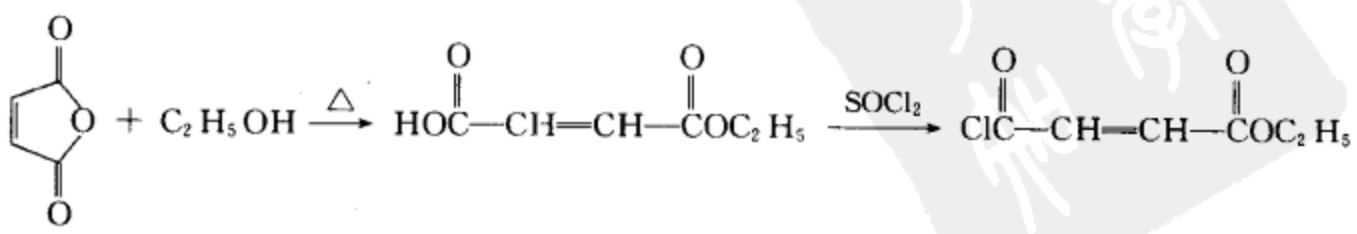


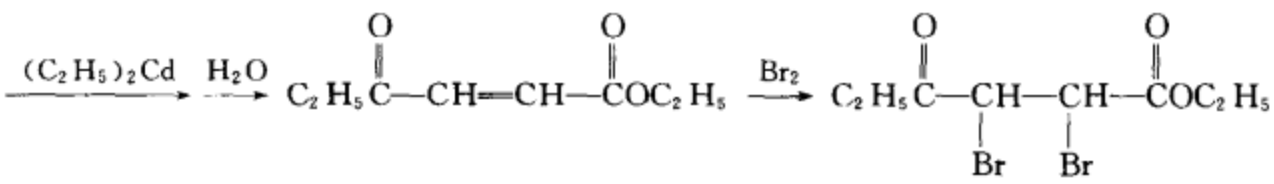


(ii) 逆合成分析

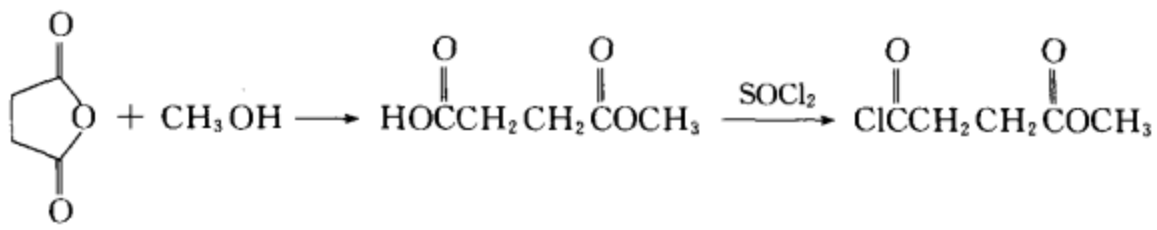


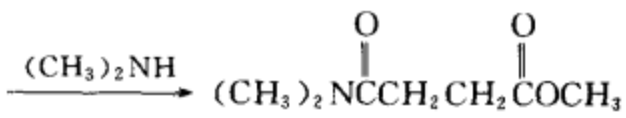
合成设计：

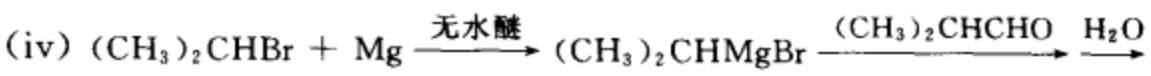


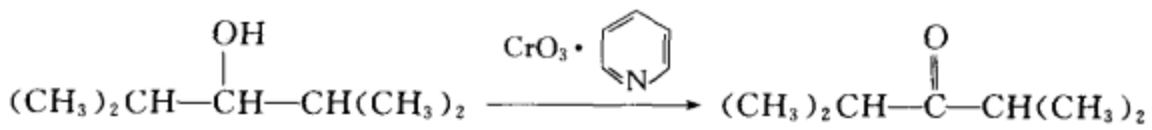


(iii) 合成设计





(iv) 



[考核内容] (1) 羧酸、羧酸衍生物的互相转换;(2) 格氏试剂在合成中的应用。

习题 14-23　将下列化合物按反应的活性排列顺序:

(i) 水解:苯甲酰氯　邻苯二甲酸酐　苯甲酸乙酯　苯甲酰胺

(ii) 在酸性条件下,与丙醇进行酯交换:乙酸甲酯　乙酸乙酯　乙酸三级丁酯

(iii) 与丙酸发生酯化反应:甲醇　乙醇　异丙醇　三级丁醇

[答案] (i) 羧酸衍生物的水解反应是经加成-消除机理完成的,羰基的活性越强(即羰基碳的正电性越大),亲核试剂越容易进攻。空间位阻越小,四面体中间体越容易形成。综合电子效应和空间效应,水解的排序为:

苯甲酰氯>邻苯二甲酸酐>苯甲酸乙酯>苯甲酰胺

(ii) 酯交换的关键中间体为四面体中间体,空阻越小,该中间体越易形成。酯交换反应是可逆反应,如果交换下来的是小分子醇,通过蒸除小分子醇将有利于平衡的移动。综合上述考虑,酯交换的反应速率为:

乙酸甲酯>乙酸乙酯>乙酸三级丁酯

(iii) 丙酸与三级丁醇的酯化反应是按 S_N1 机理(碳正离子机理)进行的,与甲醇、乙醇和异丙醇的酯化是按加成-消除机理进行的,S_N1 机理的反应速率大于加成-消除反应机理的反应速率。按加成-消除机理进行的反应,空阻越小,四面体中间体越易形成,反应速率越快。综合上述考虑,酯化反应的速率为:

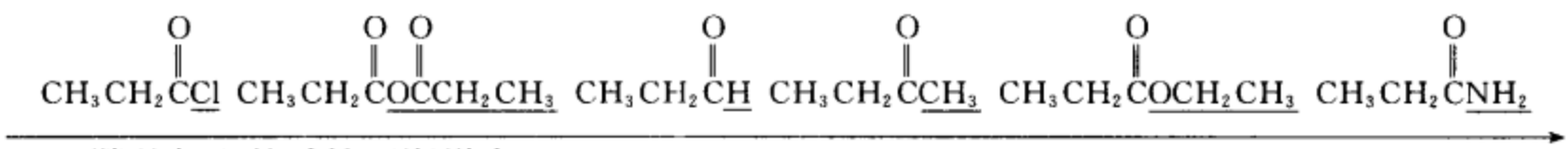
三级丁醇>甲醇>乙醇>异丙醇

[考核内容] (1) 羧酸衍生物水解反应、酯交换反应和酯化反应的机理;(2) 结构、反应机理和反应速率的关系及分析。

习题 14-24　比较丙醛、丁酮、丙酰氯、丙酸酐、丙酸乙酯、丙酰胺的(i)羰基氧的碱性,(ii) α-氢

的活泼性，(iii) 羰基的活性。并简单阐明理由。

[答案]



(i) 羰基氧上的碱性逐渐增大。

(ii) 羰基 α－H 的活性逐渐减弱。

(iii) 羰基的活性逐渐减弱。

分析如下：上述化合物均具有 $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ 结构，差别仅在于羰基右侧的基团不同(见画线部分)，因此须对右侧基团作出分析。

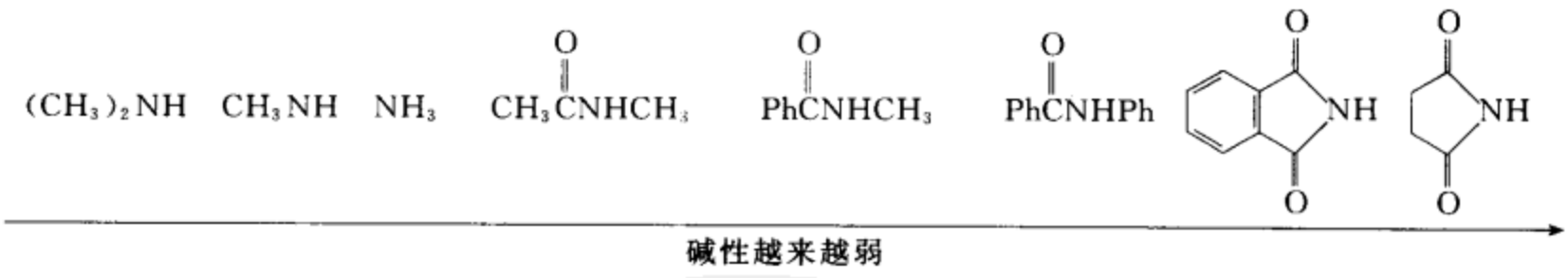
(i) 将醛基氢作为比较标准，丁酮右侧甲基只有微弱的超共轭效应，羰基氧的碱性比丙醛略强，四个羧酸衍生物从左至右，吸电子诱导效应逐渐减小，给电子共轭效应逐渐增大，所以羰基氧的碱性逐渐增大，与醛、酮相比，酰氯和酸酐，右侧基团的吸电子能力比醛基氢大，所以其羰基氧的碱性比醛、酮弱，酯和酰胺右侧基团的给电子能力比甲基强，所以其羰基氧的碱性比醛酮强。

(ii) (iii) 随着羰基右侧基团的给电子能力逐渐增强，羰基碳的正电性逐渐减弱，所以羰基的活性逐渐减弱，α－H 的活性也逐渐减弱。

[考核内容] (1) 各类羰基化合物中，羰基氧碱性的排序、羰基活性的排序、α－H 活性的排序；(2) 结构和化学性质的依存关系及分析。

习题 14-25　比较氨、*N*－甲基乙酰胺、甲胺、二甲胺、*N*－甲基苯甲酰胺、丁二酰亚胺、*N*－苯基苯甲酰胺、邻苯二甲酰亚胺的碱性强弱并说明理由。

[答案]



把 H 作为比较标准，甲基是给电子的，酰基是吸电子的，苯环是个电子贮存库，当周围富电子时，苯环可以接纳电子，当周围缺电子时，苯环可以提供电子。根据这些分析可以看出，从左至右氮上的电子云密度越来越低，所以碱性越来越弱。

[考核内容] (1) 碱性的概念；(2) 碱性强弱的判断；(3) 结构与碱性强弱的关系和分析。

习题 14-26　选用 $^{14}CO_2$、$H_2^{18}O$ 和其它合适的原料制备：

(i) $CH_3CH_2CH_2CH^{18}O$　　(ii) $CH_3CH_2{}^{14}CH_2OH$

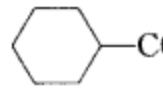
[答案] (i) $Na + H_2^{18}O \longrightarrow Na^{18}OH + H_2\uparrow$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2Br + Na^{18}OH \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2{}^{18}OH \xrightarrow[CuCrO_4,300\sim345\ ℃]{\text{催化脱氢}}$$

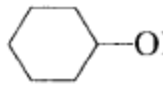
$$CH_3CH_2CH_2CH^{18}O$$

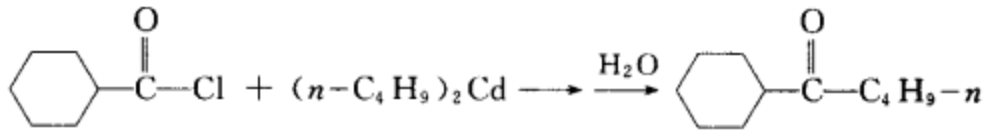
(ii) $CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{^{14}CO_2} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2{}^{14}COOH \xrightarrow{BH_3} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2{}^{14}CH_2OH$

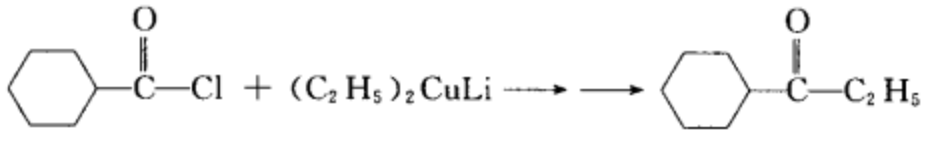
[考核内容] (1) 制备同位素标记化合物;(2) S_N2 反应、醇的脱氢反应、格氏试剂的制备和格氏试剂与 CO_2 的反应,羧酸的还原反应。

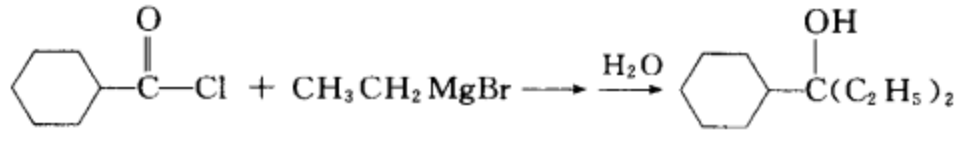
习题 14-27 写出  分别与下列试剂反应的方程式:

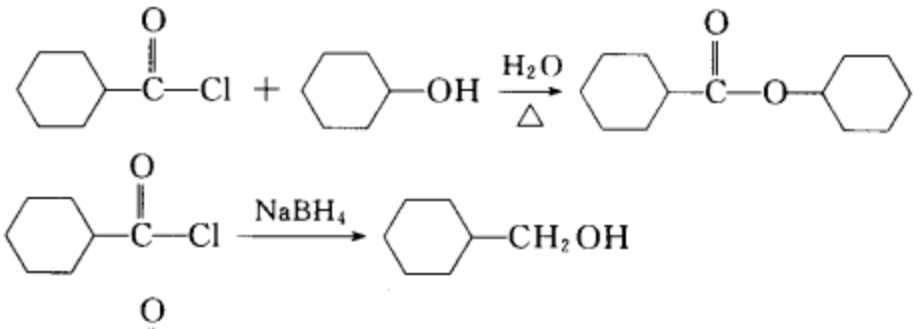
(i) $(n-C_4H_9)_2Cd$　　(ii) $(C_2H_5)_2CuLi$　　(iii) CH_3CH_2MgBr

(iv)  　　(v) $NaBH_4$　　(vi) $LiAlH(OBu-t)_3$

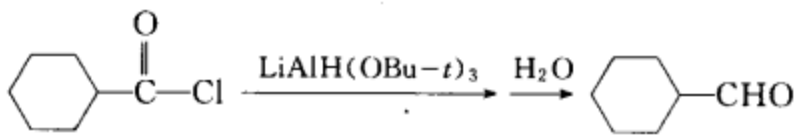
[答案] (i) 

(ii) 

(iii) 

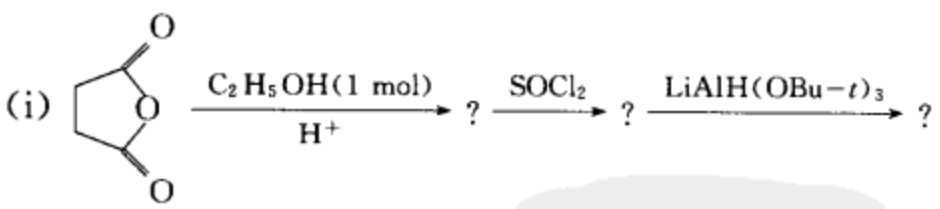
(iv) 

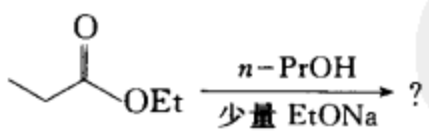
(v)

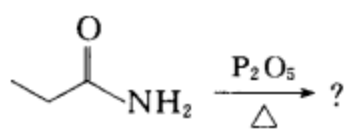
(vi) 

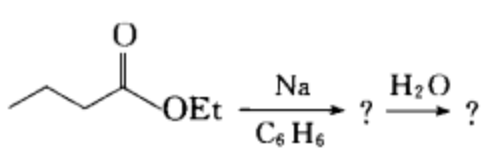
[考核内容] 酰卤的化学性质。

习题 14-28 完成下列反应:

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

[答案] (i) $HOOCCH_2CH_2C(=O)OC_2H_5$，$ClC(=O)CH_2CH_2C(=O)OC_2H_5$，$HC(=O)CH_2CH_2C(=O)OC_2H_5$

$LiAlH(OBu\text{-}t)_3$ 可以将很多羧酸衍生物还原成醛，它与醛、酮反应很慢，与氰基、硝基和酯基不反应。

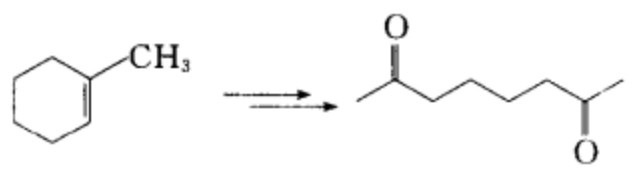
(ii) $CH_3CH_2C(=O)OCH_2CH_2CH_3$　（交换下来的乙醇不断蒸出）

(iii) $CH_3CH_2C{\equiv}N$

(iv) $CH_3CH_2CH_2C(ONa)=C(ONa)CH_2CH_2CH_3$，$CH_3CH_2CH_2CH(OH)C(=O)CH_2CH_2CH_3$

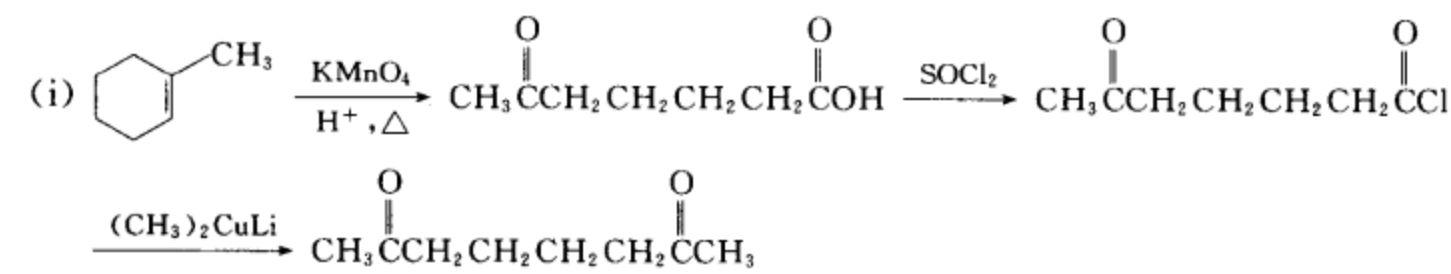
[考核内容] (1) 羧酸和羧酸衍生物的互相转换；(2) $LiAlH(OBu\text{-}t)_3$ 的还原选择性；(3) 酯的双分子还原。

习题 14-29　完成下列转换：

(i) 

(ii) $C_6H_5CH_2COOH \longrightarrow C_6H_5CH(CH_3)NHMe$

(iii) 

[答案] (i) 

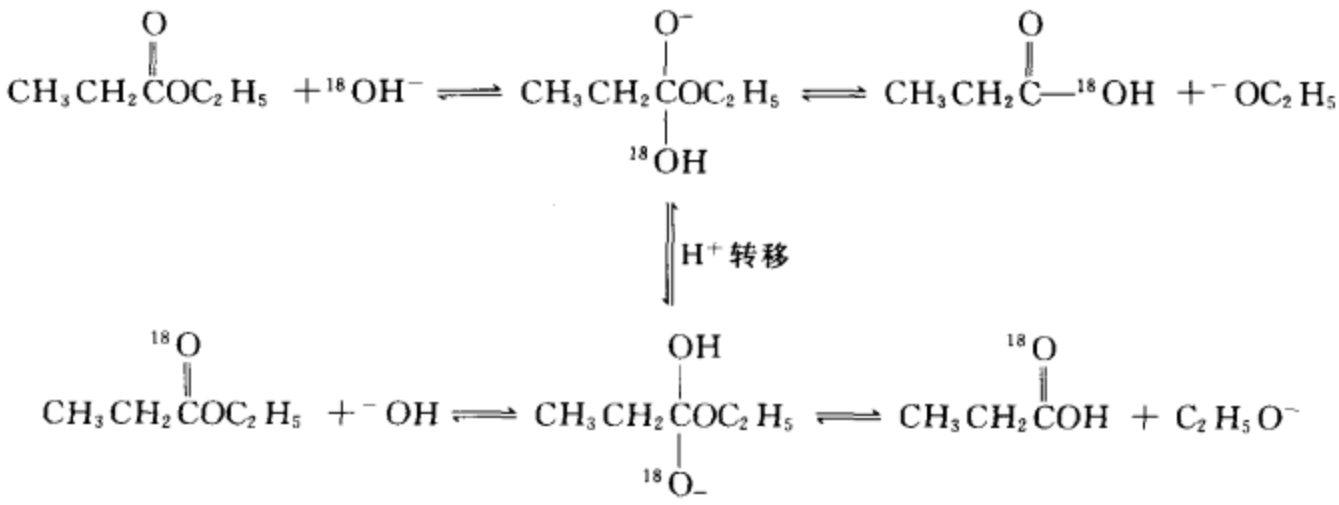
(ii) $C_6H_5CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CH_2C(=O)Cl \xrightarrow{CH_3NH_2} C_6H_5CH_2C(=O)NHCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5CH_2CH_2NHCH_3$

(iii) $(CH_3)_2CHBr \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHCOOH \xrightarrow{SOCl_2} (CH_3)_2CHC(=O)Cl$

[考核内容] (1) 各种官能团的转换；(2) 增加一个碳的反应。

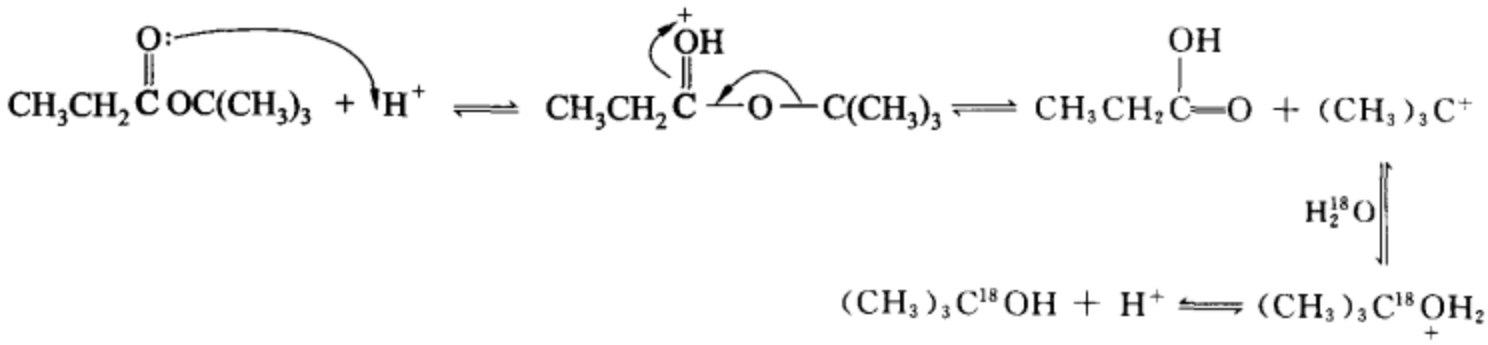
习题 14-30　丙酸乙酯在氢氧化钠的 $H_2^{18}O$ 溶液中进行水解，在尚未完全水解时就停止反应，丙酸三级丁酯在 $H_3^{18}O^+$ 中进行水解，达平衡后停止反应。请问在这两种酯的水解体系中各有哪些化合物？为什么？

[答案] 丙酸乙酯在氢氧化钠的 $H_2^{18}O$ 溶液中进行水解是按加成-消除机理进行反应的。在水解过程中，存在下列平衡和交换：



因此在该反应体系中存在 $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$ 、$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-{}^{18}OH$ 、$CH_3CH_2\overset{{}^{18}O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$ 、$CH_3CH_2\overset{{}^{18}O}{\overset{\|}{C}}OH$ 、$Na^{18}OH$、NaOH、$H_2^{18}O$、H_2O 化合物。

丙酸三级丁酯在酸催化下的$H_2^{18}O$中进行水解是按烷氧键断裂的机理(S_N1 机理)进行反应的，在水解过程中，存在下列平衡和交换：



因此在该反应体系中存在 $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC(CH_3)_3$ 、$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$ 、$(CH_3)_3C^{18}OH$、$H_2^{18}O$ 化合物。

[考核内容]　(1) 丙酸乙酯碱性水解的反应机理；(2) 丙酸三级丁酯酸性水解的反应机理；(3) 平衡体系中的组分分析。

习题 14-31　将 $Et_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMe$ 与含 1 mol NaOH 的乙醇溶液长时间加热反应，问主要产物是什么？为什么？

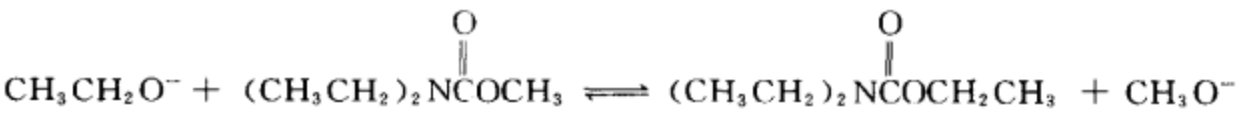
[答案]　主要产物是：

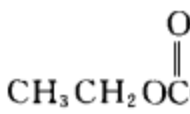
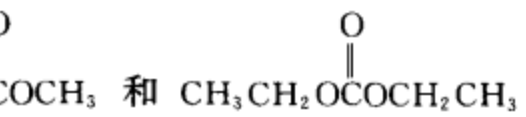
$$(CH_3CH_2)_2N\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$$

分析如下：

$$CH_3CH_2OH + NaOH \rightleftharpoons CH_3CH_2ONa + H_2O$$

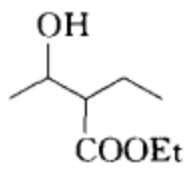
在反应体系中存在上述平衡，从酸碱反应的角度看，逆反应有利，但乙醇是溶剂，大量存在，所以体系中 $CH_3CH_2O^-$ 的浓度也不小。

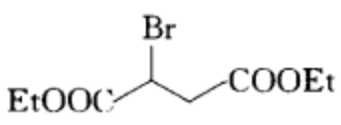


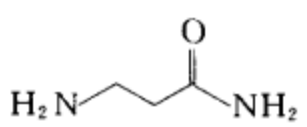
反应物是碳酸的单酰胺单酯，酰胺部分可以发生醇解，酯部分可以发生酯交换，但由于 $(CH_3CH_2)_2N^-$ 的亲核性比 CH_3O^- 强，CH_3O^- 的稳定性比 $(CH_3CH_2)_2N^-$ 强，所以主要是 CH_3O^- 被交换下来，但并不排除体系中也有少量  和  存在。

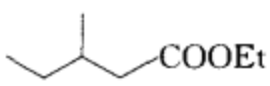
[考核内容] (1) 乙醇和氢氧化钠的酸碱反应分析；(2) 酯和酰胺的反应活性对比分析。

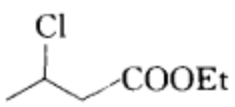
习题 14-32　用乙醇和其它必要的无机试剂为原料合成：

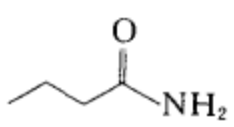
(i) 

(ii) 

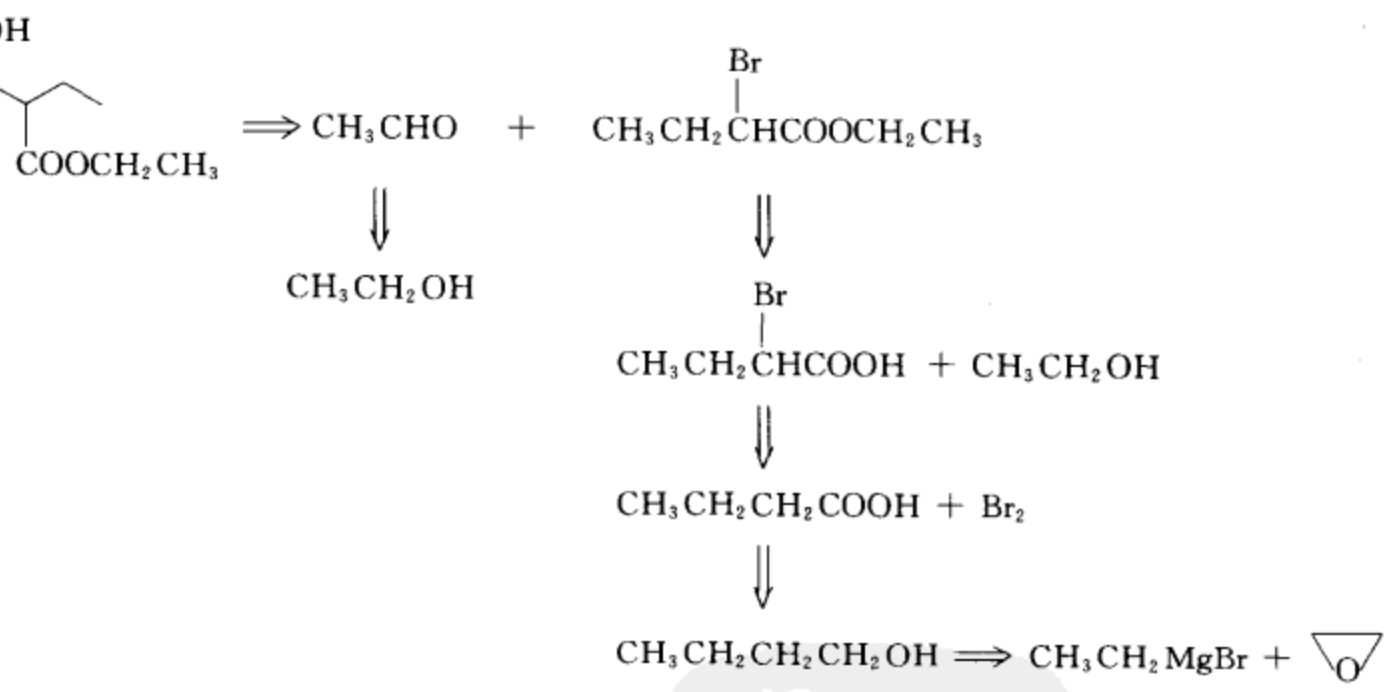
(iii) 

(iv) 

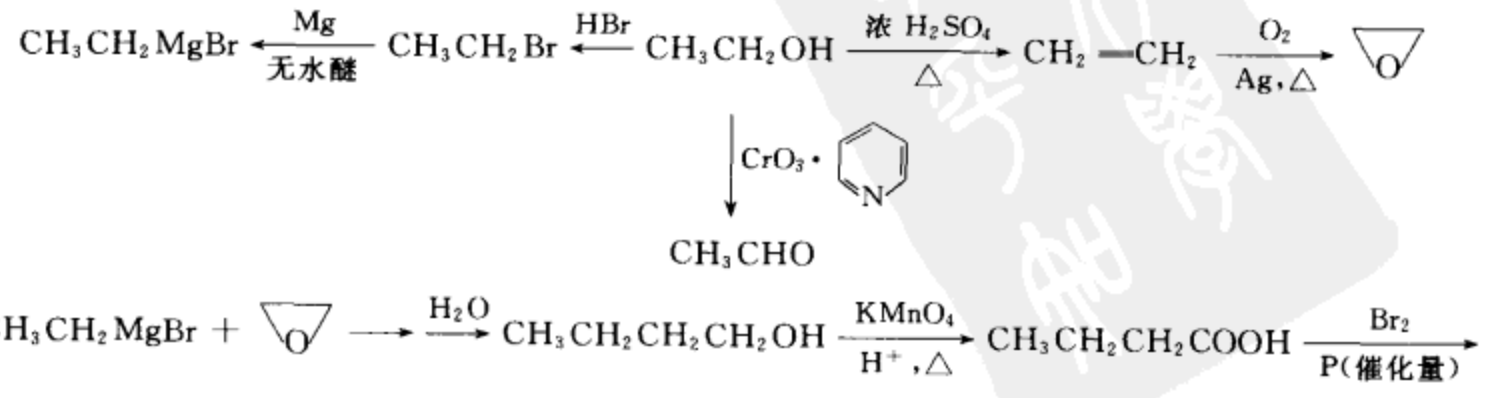
(v) 

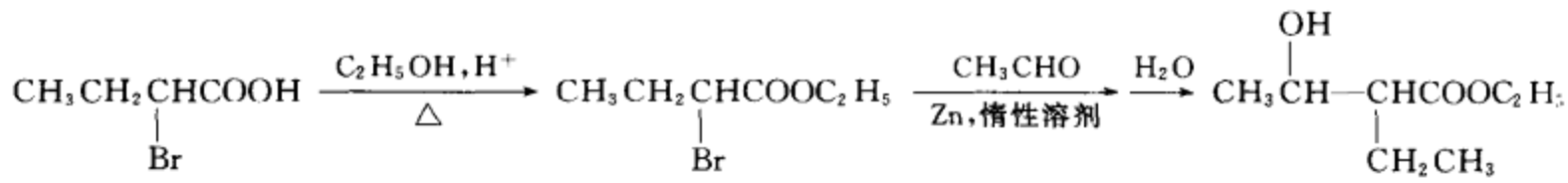
(vi) 

[答案] (i) 逆合成分析

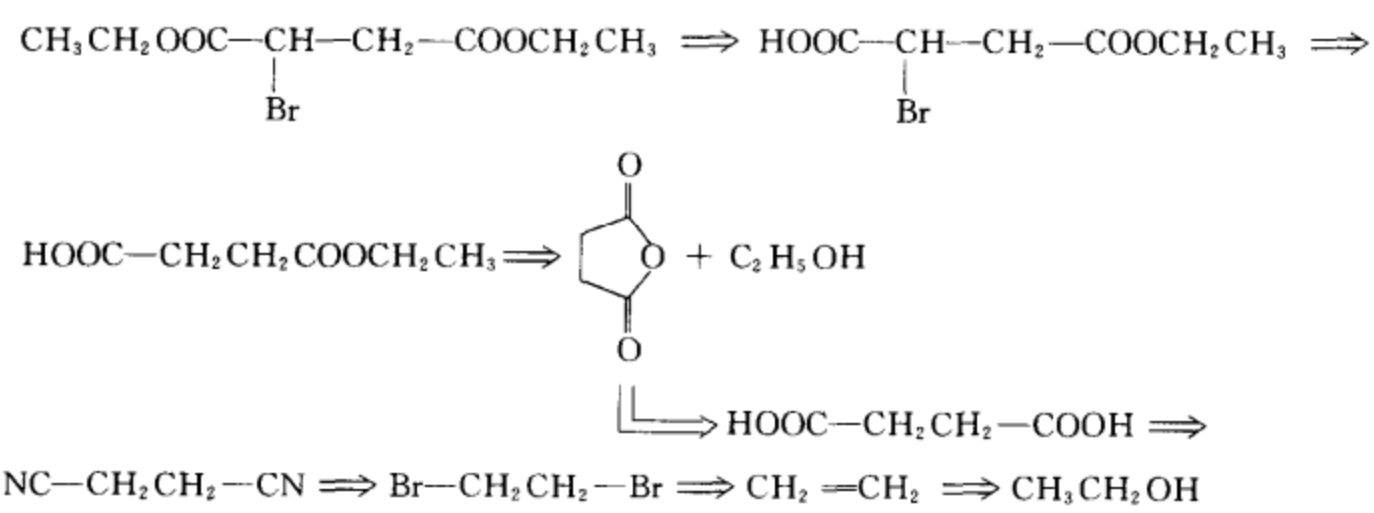


合成设计：

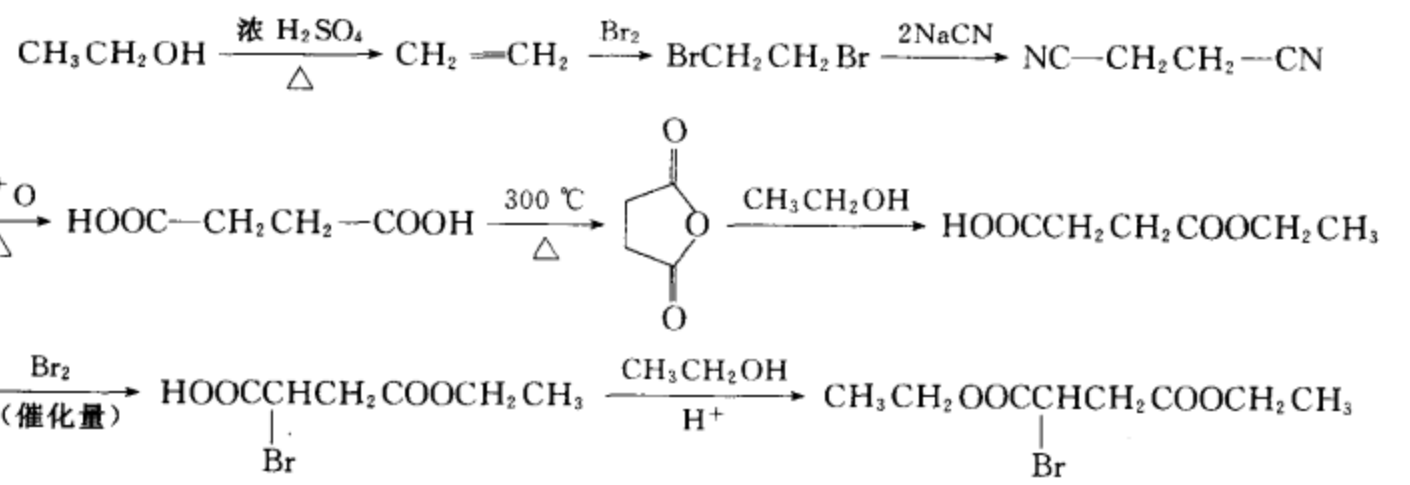




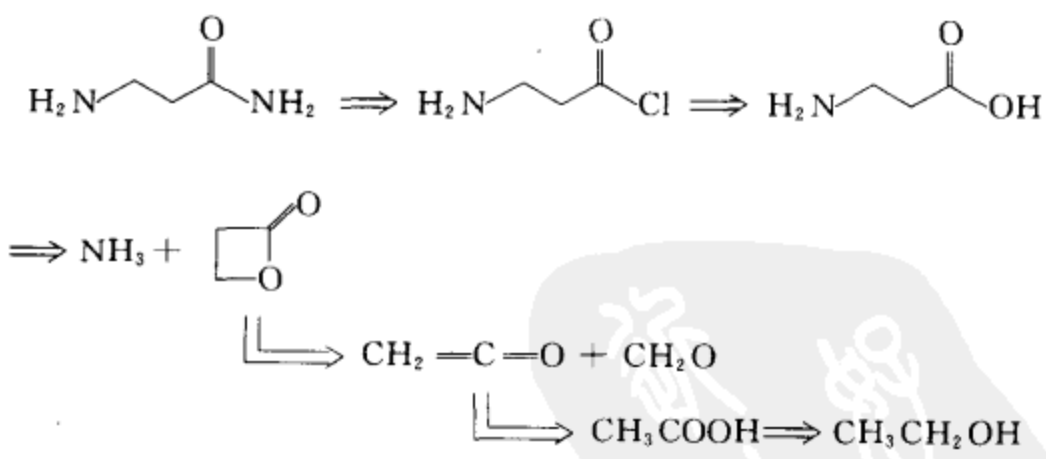
(ii) 逆合成分析



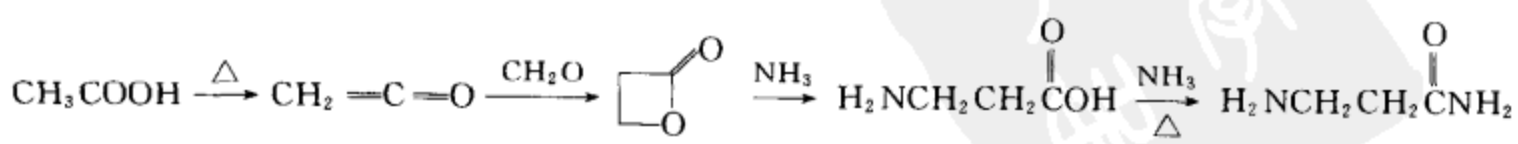
合成设计：



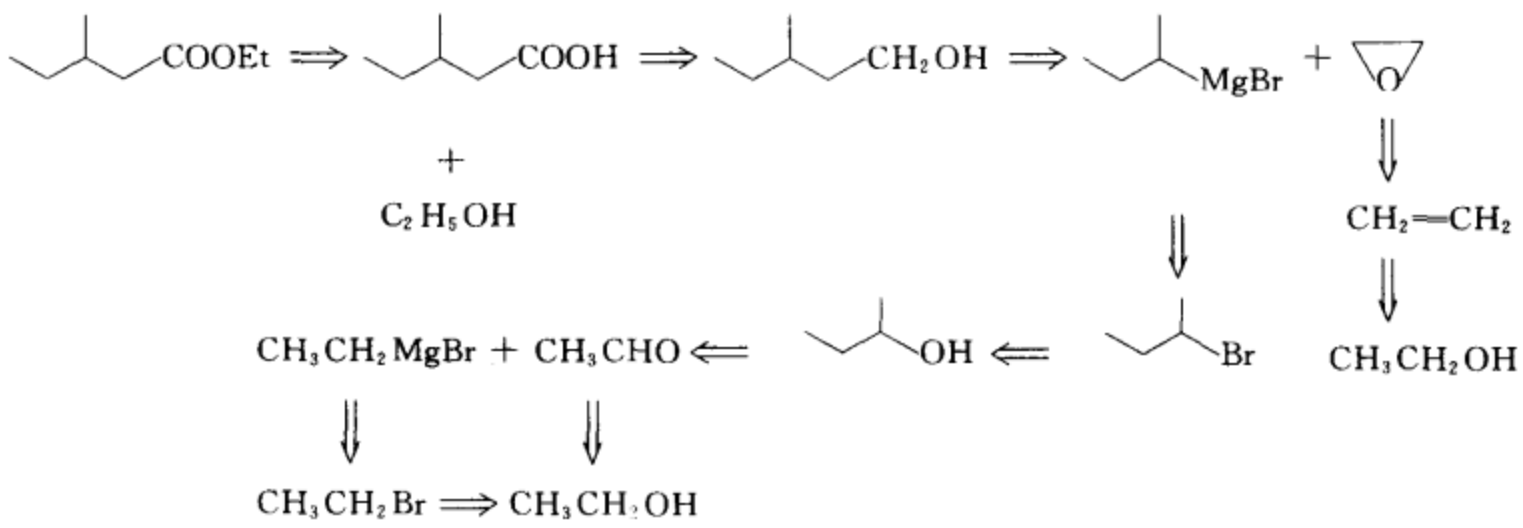
(iii) 逆合成分析



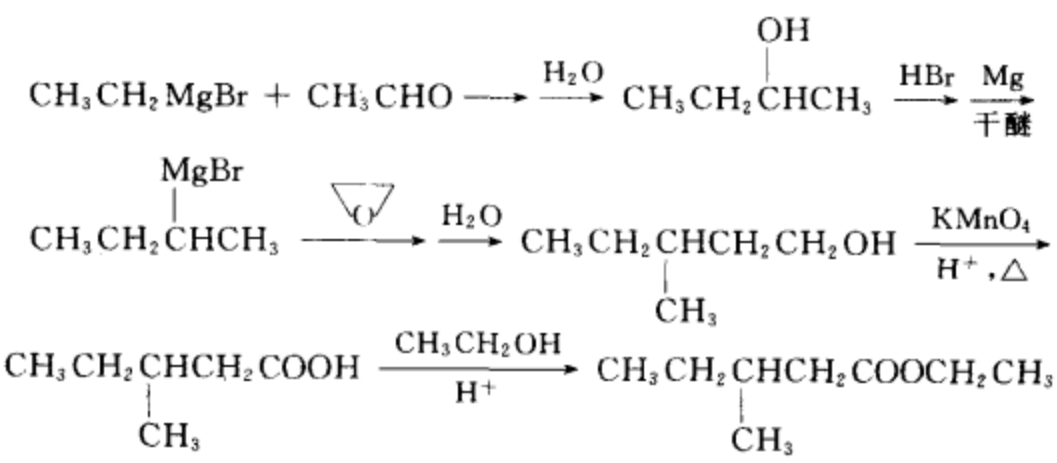
合成设计：



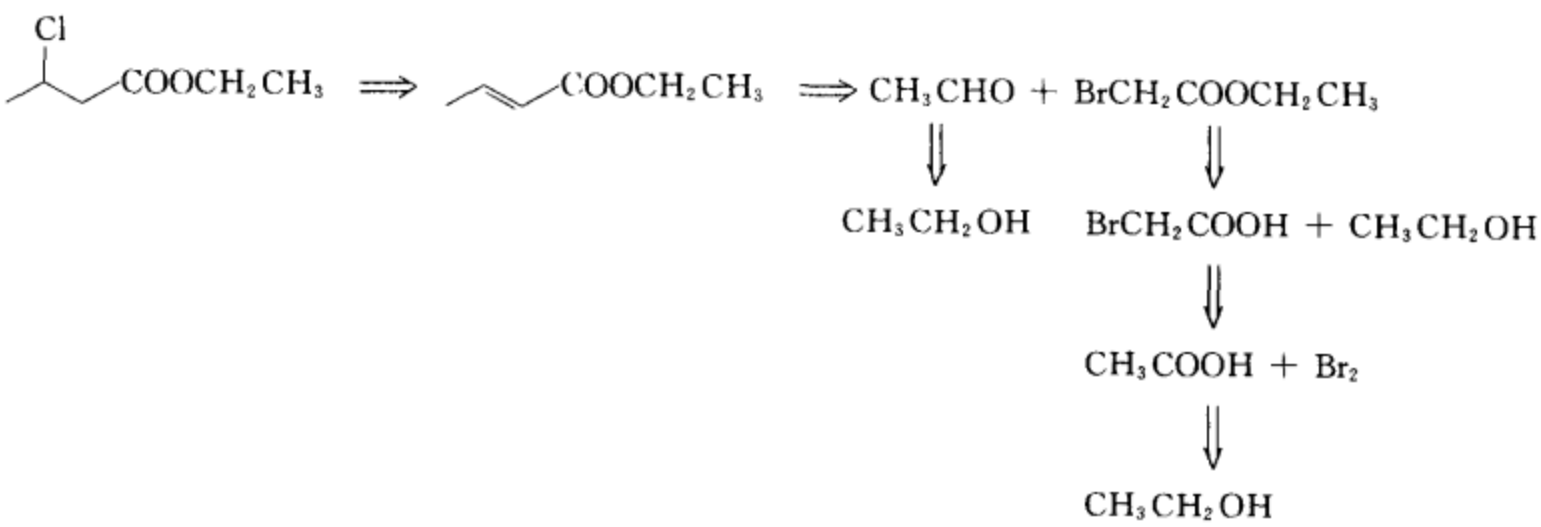
(iv) 逆合成分析



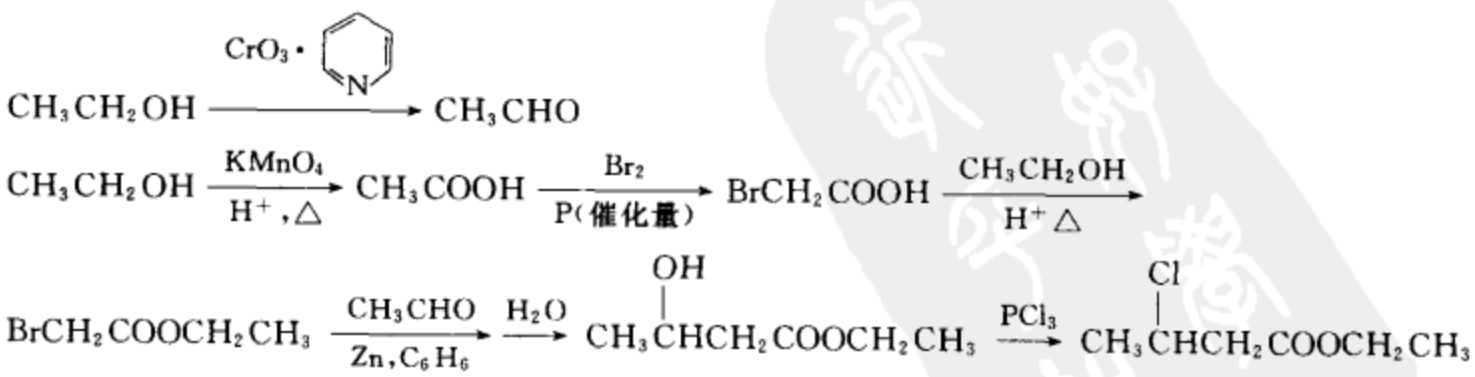
合成设计：CH_3CHO、  、CH_3CH_2MgBr 的制备见(i)的合成设计。



(v) 逆合成分析

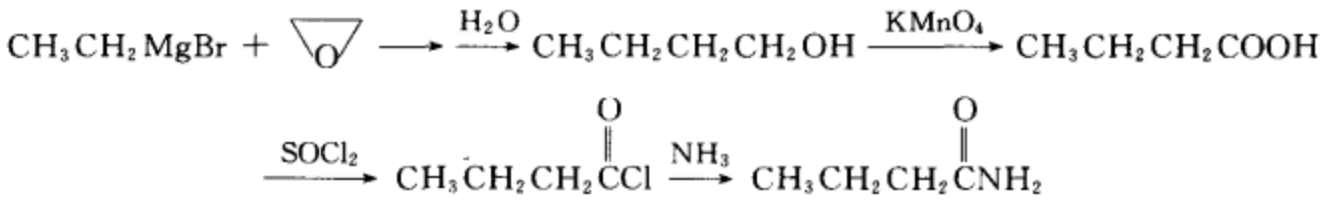


合成设计：



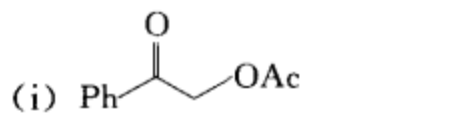
(vi) 逆合成分析(略)

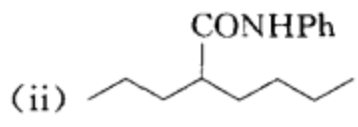
合成设计：

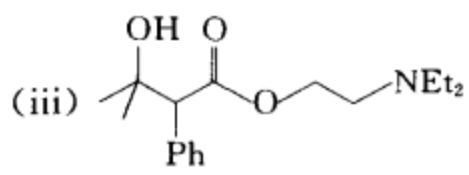


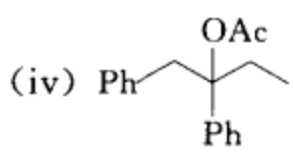
[考核内容]　(1) 用乙醇为起始原料，通过各种反应合成羧酸衍生物；(2) 建立逆合成分析的思路和逆向推理的能力。

习题 14-33　用苯、不超过 4 个碳的有机物和合适的无机物为原料合成：

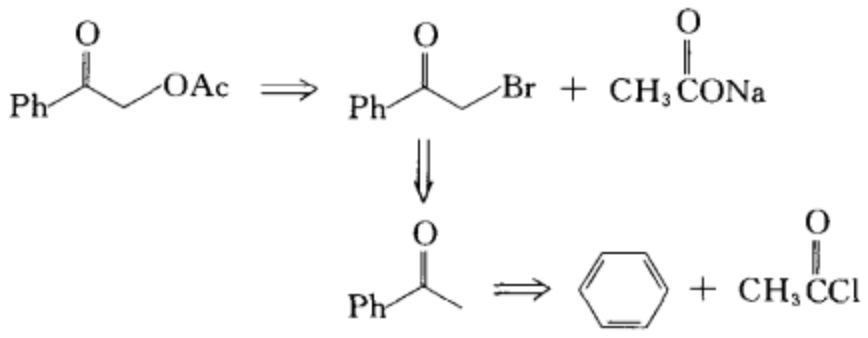




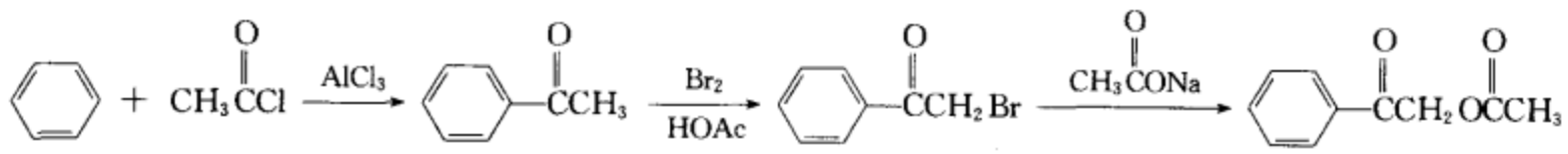




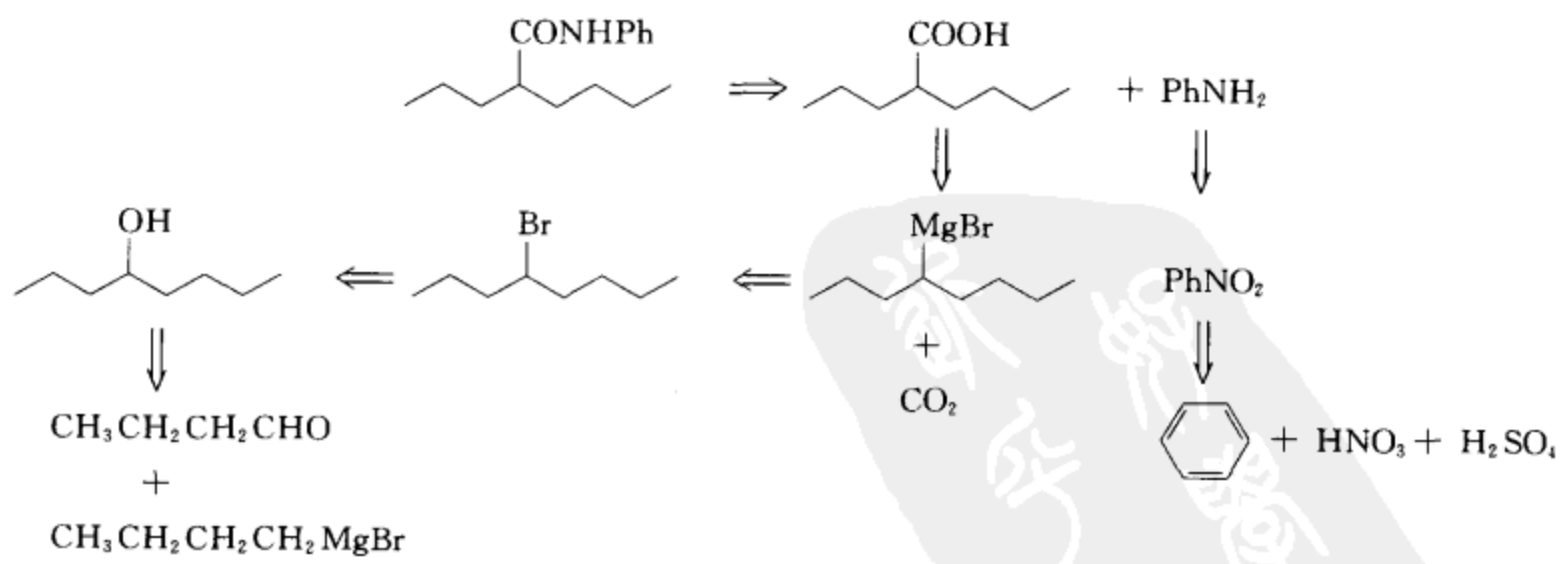
[答案]　(i) 逆合成分析



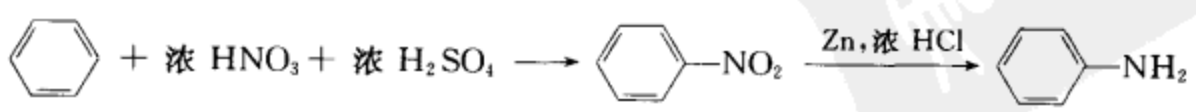
合成设计：

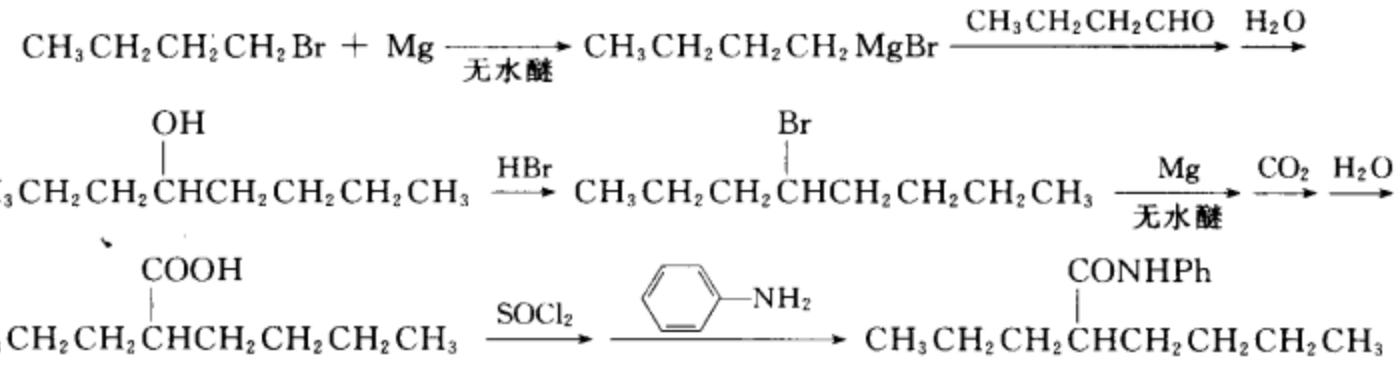


(ii) 逆合成分析

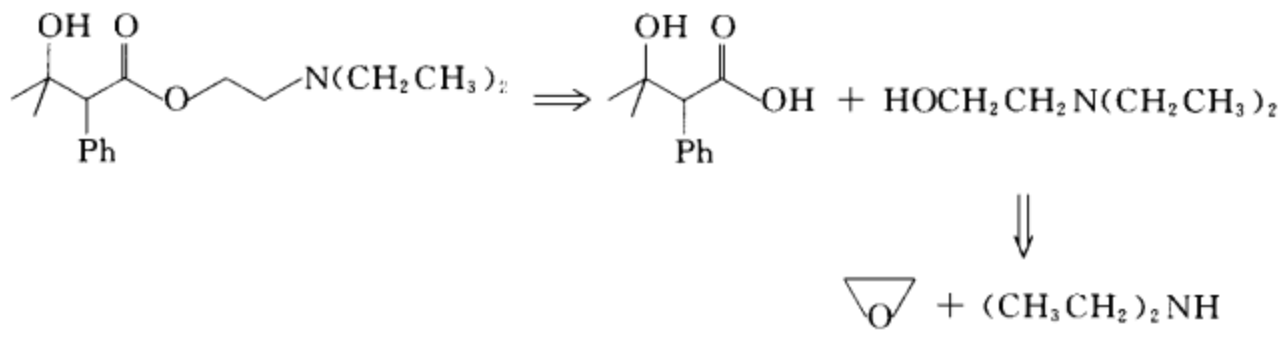


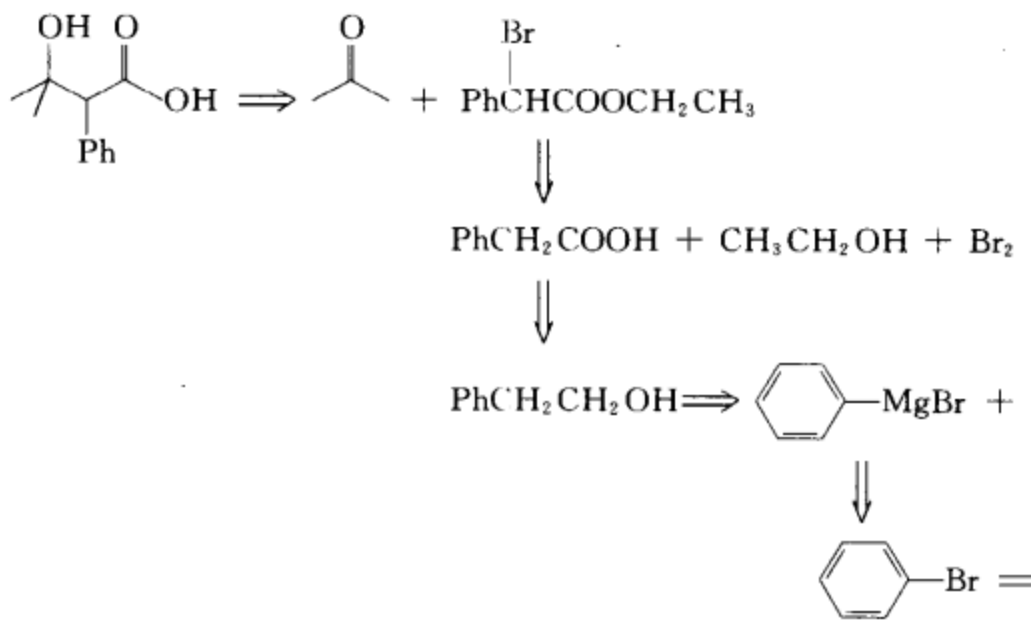
合成设计：



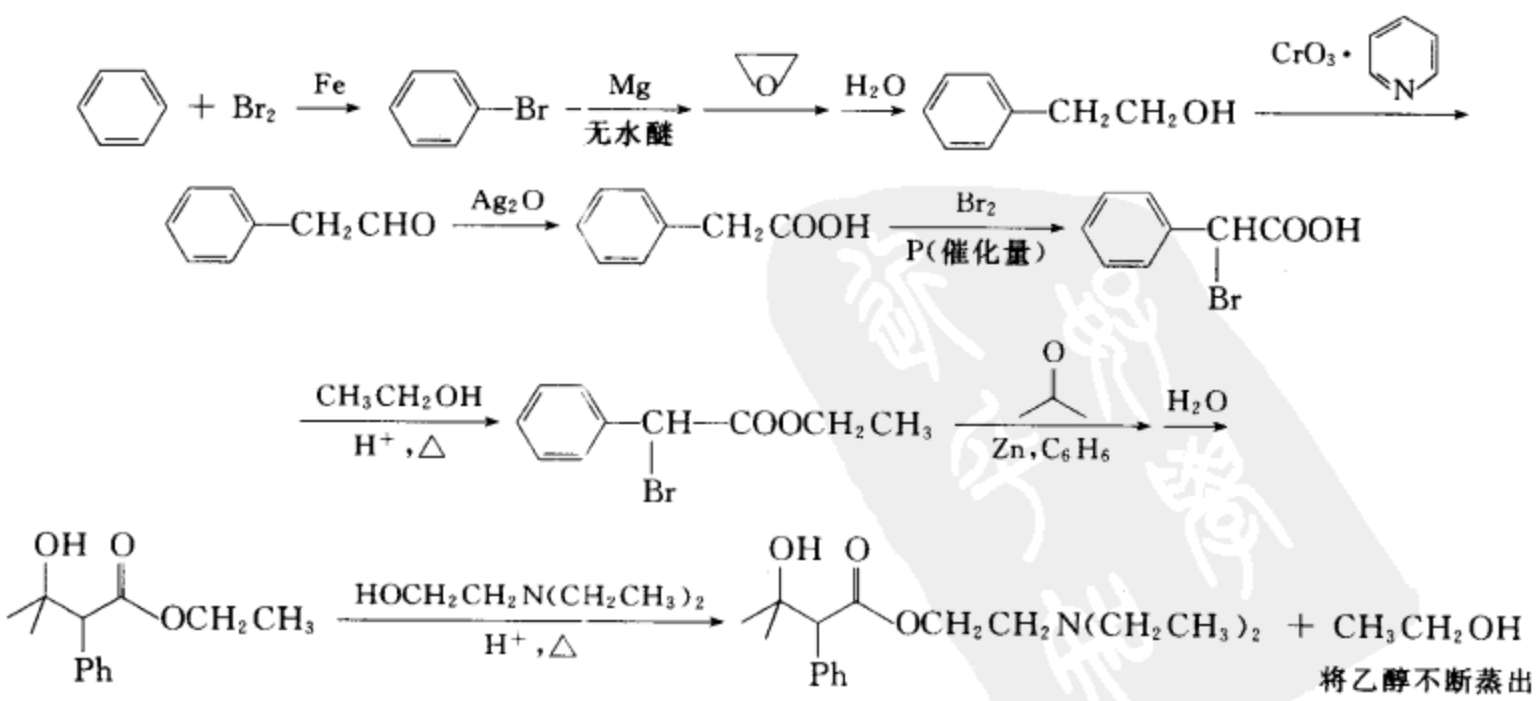


(iii) 逆合成分析



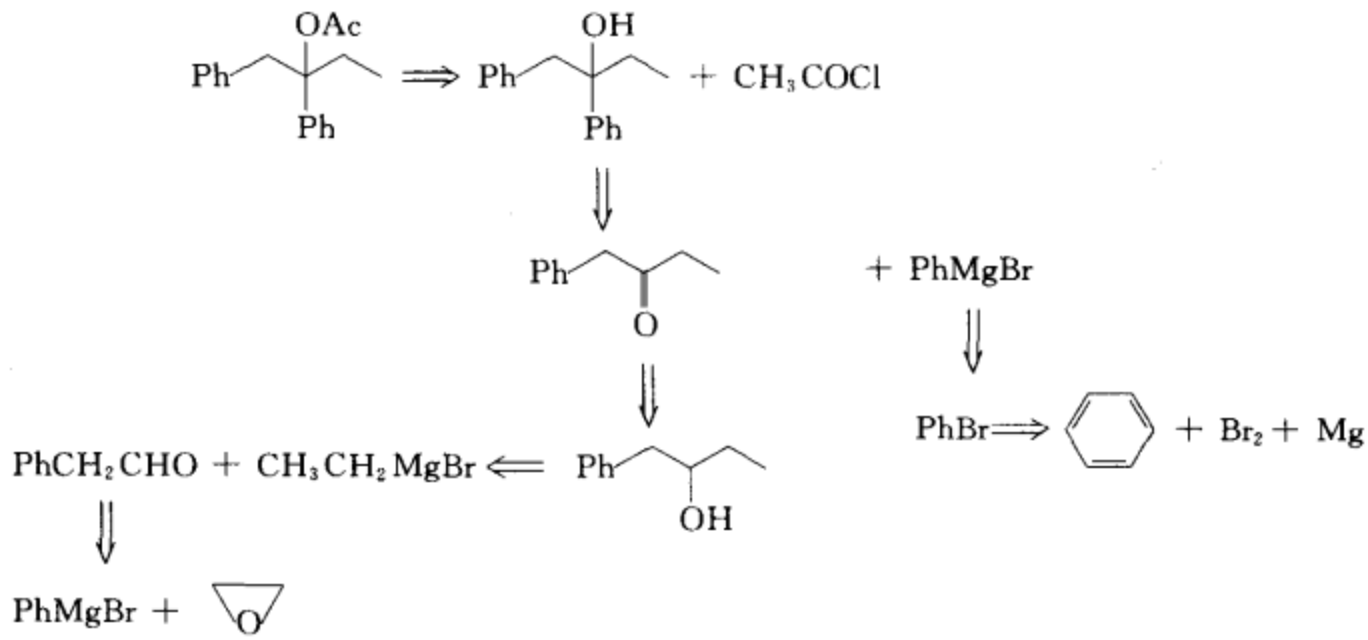


合成设计：

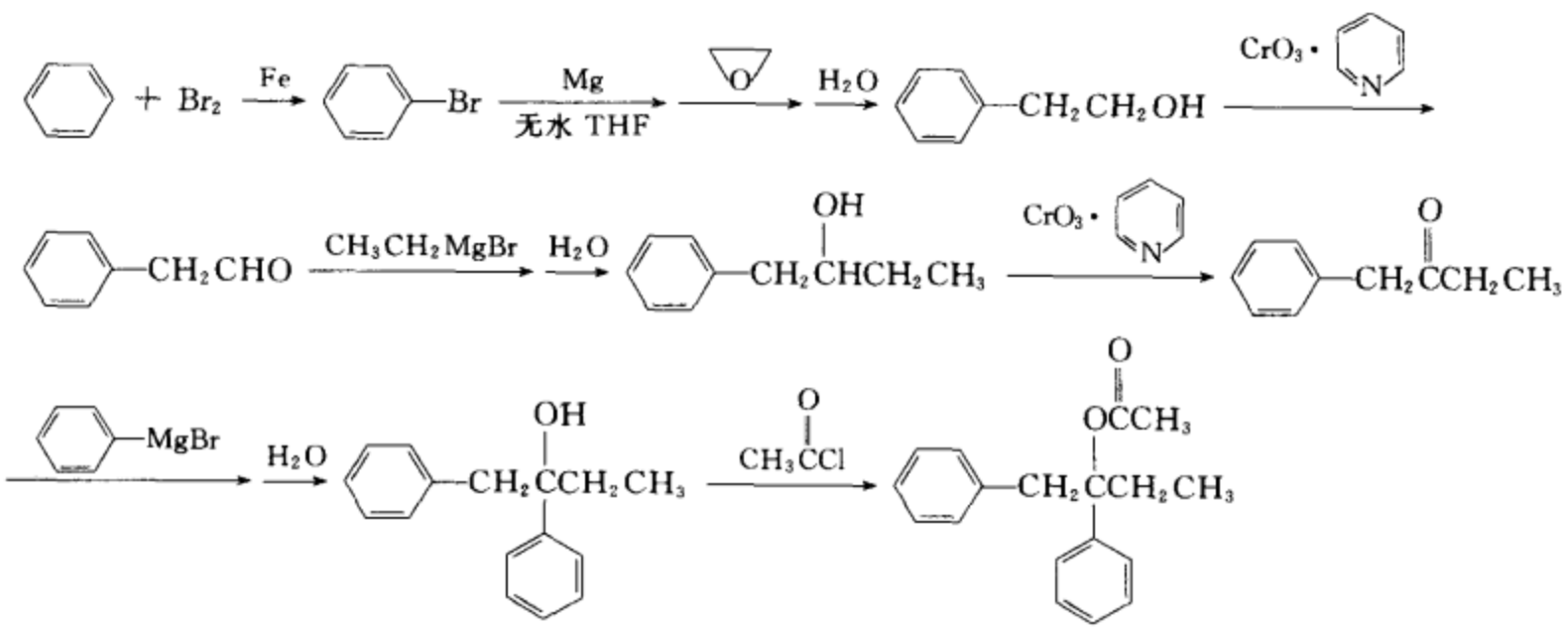


(在进行合成设计时，可以对逆向推理中的某些步骤进行修改。)

(iv) 逆合成分析



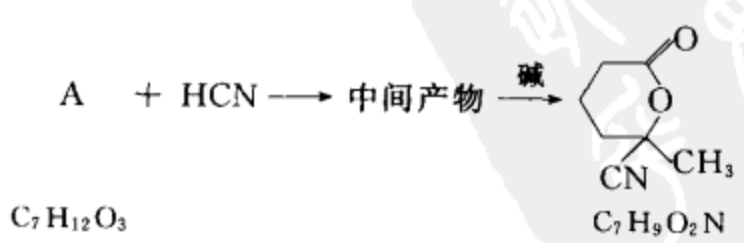
合成设计：



[考核内容] (1) 用苯和不超过 4 个碳的有机物为原料，通过各种反应合成羧酸衍生物；(2) 建立逆合成分析的思路和逆向推理的能力。

习题 14-34 某化合物 A 的分子式为 $C_7H_{12}O_3$，A 与 HCN 反应后再用碱处理，得到化合物 5-甲基-5-氰基戊内酯。请写出化合物 A 的结构简式及由 A 生成 5-甲基-5-氰基戊内酯的反应机理。

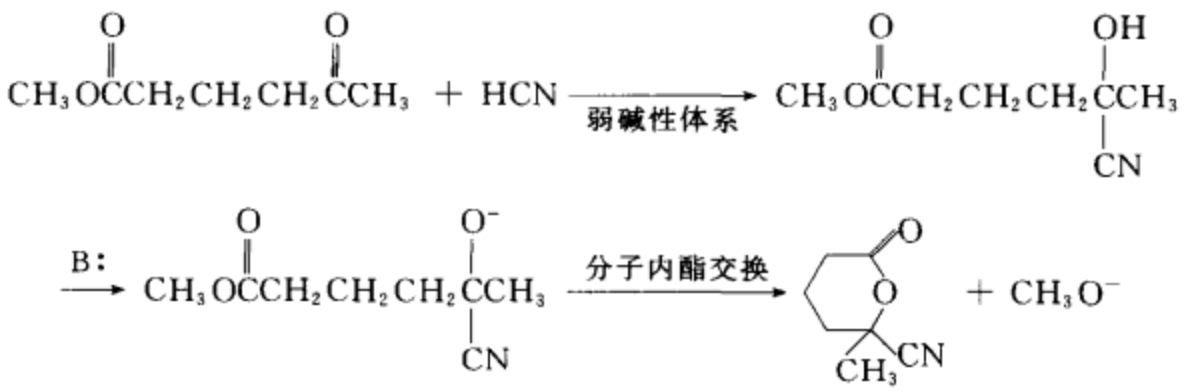
[答案] 首先根据题意列出反应物、中间产物和最终产物的关系。如下所示：



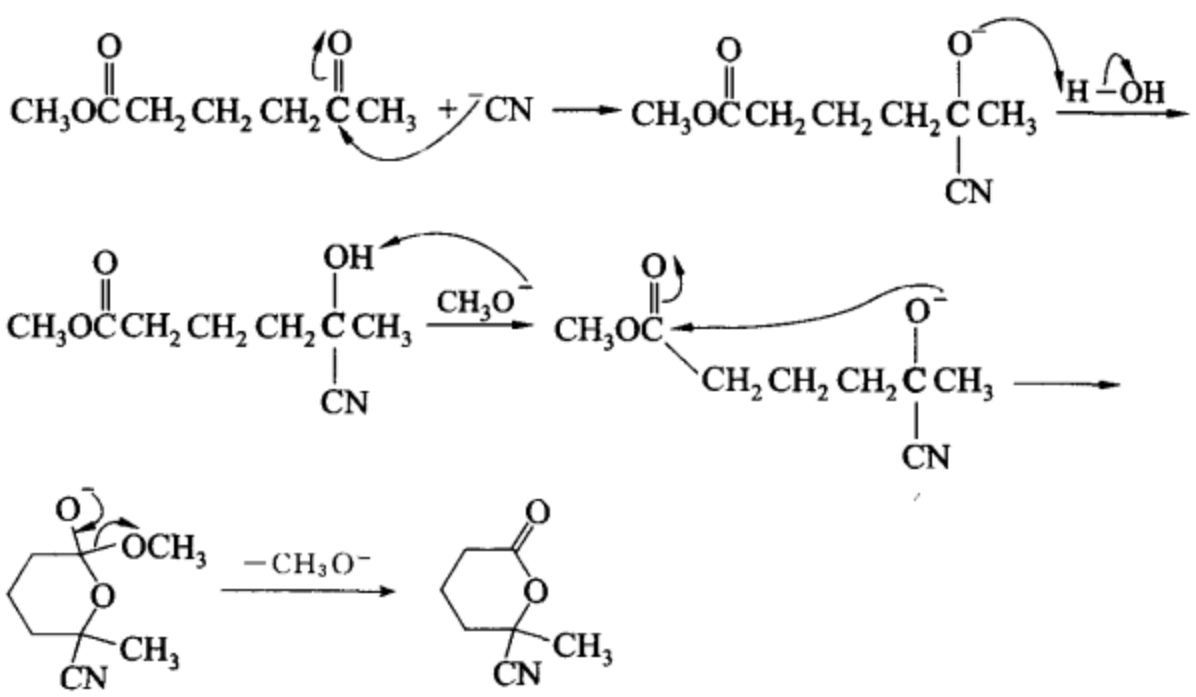
最终产物中含有 α-羟氰的结构单元，中间碳上还连有一个甲基，由此可以推断 A 是一个甲基酮，A 和 HCN 发生的是加成反应。由于 A 的分子式已知，中间产物的分子式可以推算出来为 $C_8H_{13}O_3N$。对比中间产物和最终产物的分子式，两者相差 CH_3OH，由此可以推断中

间产物是经分子内的酯交换转变为最终产物的。

反应式

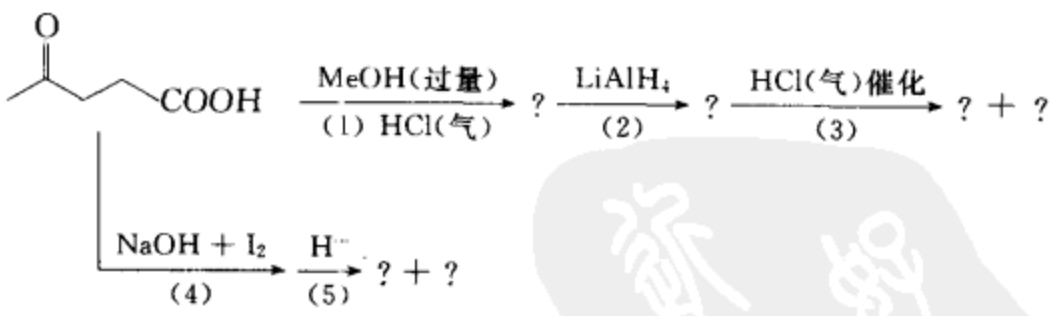


反应机理：

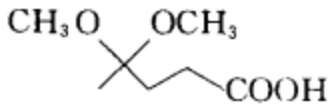


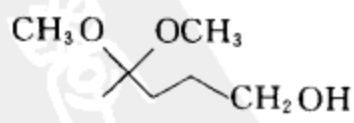
[考核内容]　(1) 酮和 HCN 的亲核加成及相应的反应机理；(2) 在碱催化下分子内的酯交换反应及相应的反应机理；(3) 结构分析和推理、判断能力。

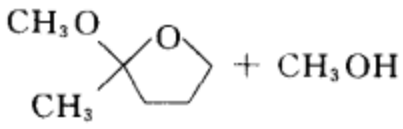
习题 14-35　完成反应式，并写出反应(3)和反应(4)，(5)的反应机理。

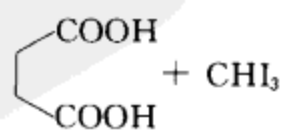


[答案]

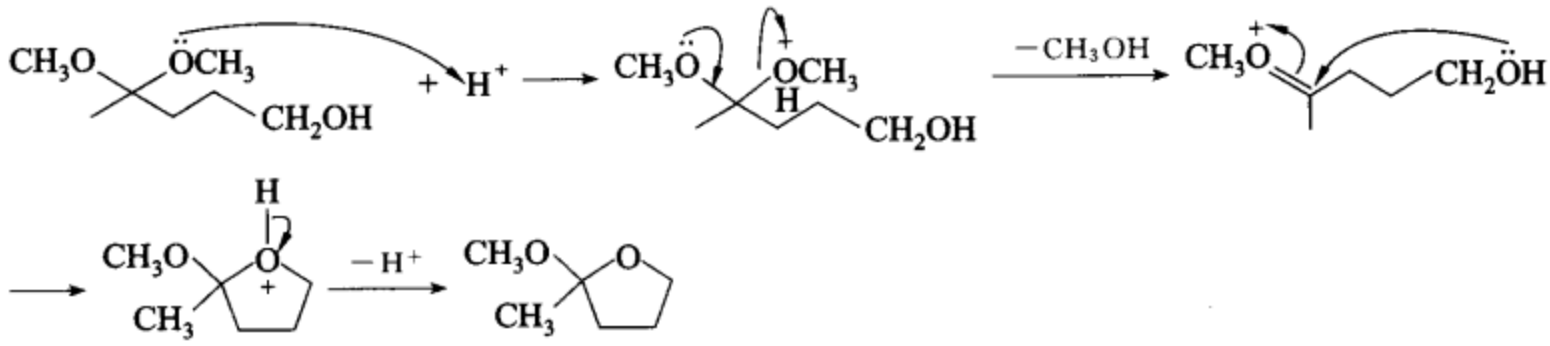
反应(1)的产物： 

反应(2)的产物： 

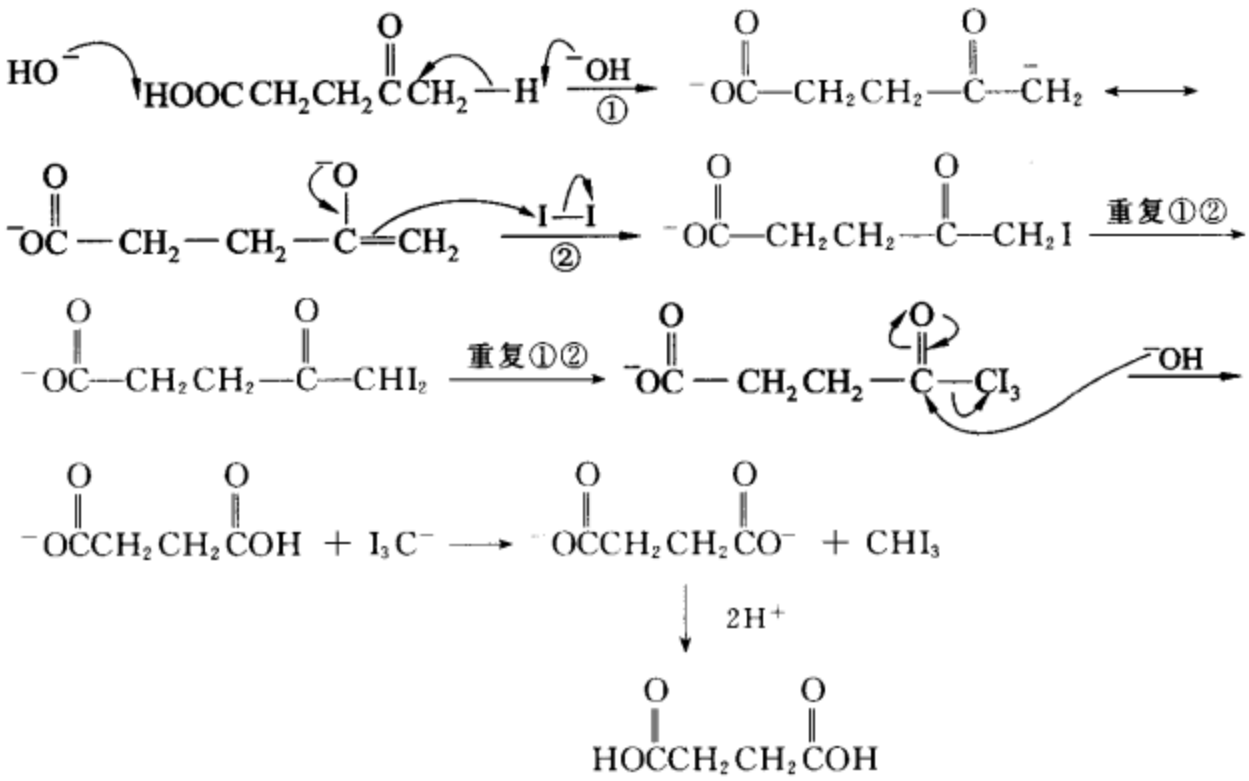
反应(3)的产物： 

反应(4)和(5)的产物： 

反应(3)的反应机理：



反应(4),(5)的反应机理



[考核内容] (1) 形成缩酮的反应及反应机理;(2) 羧酸的还原反应;(3) 碘仿反应及反应机理。

习题 14-36 (i) 根据下面提供的信息,推测化合物 A,B,C,D 的结构式。

$$A\ (C_4H_4O_3) \xrightarrow[C_2H_5O^-]{C_2H_5OH} B \xrightarrow{SOCl_2} C \xrightarrow{H_2/Pd-BaSO_4} D$$

IR:1 871 cm^{-1},1 793 cm^{-1}有两个特征吸收峰

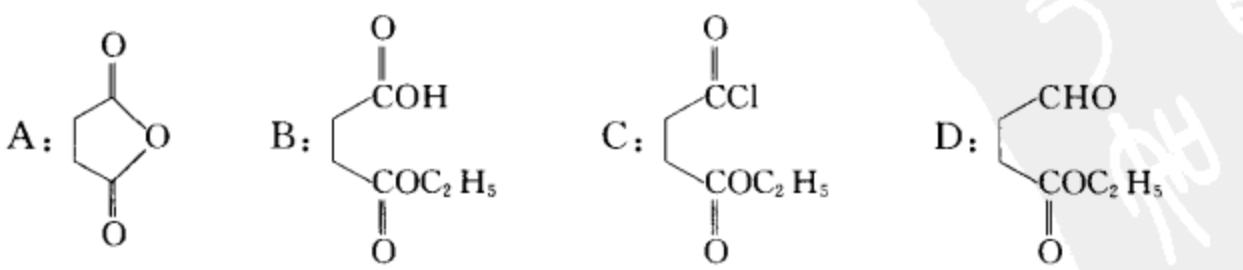
^1H NMR:只有一个单峰

(ii) 写出由 A 生成 B 的反应机理。

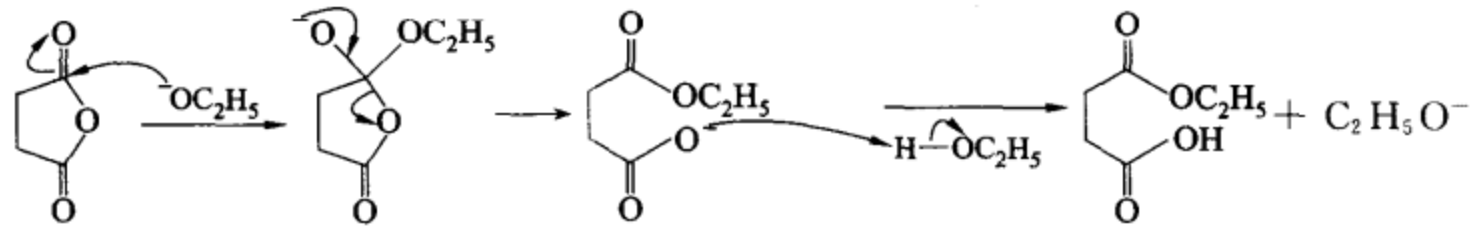
(iii) 分析 B,C,D 的核磁共振各有几组峰和各组峰的裂分情况。

[答案] (i) A 的分子式表明 A 有 3 个不饱和度。IR 数据表明 A 是酸酐,^1H NMR 数据表明 A 有 4 个等同的氢,所以分子应该是对称的,综合上述情况可以推知 A 是丁二酸酐。

再根据反应的关联关系可以推知 A,B,C,D 的结构式如下：



(ii) A 生成 B 的反应机理如下:(酸酐醇解的反应机理)



(A)　　(B)

(iii) B 有 5 组峰。它们的裂分情况为:单峰(1H)、三重峰(2H)、三重峰(2H)、四重峰(2H)、三重峰(3H)。

C 有 4 组峰。它们的裂分情况为:三重峰(2H)、三重峰(2H)、四重峰(2H)、三重峰(3H)。

D 有 5 组峰。它们的裂分情况为:三重峰(1H)、六重峰(2H)、三重峰(2H)、四重峰(2H)、三重峰(3H)。

[考核内容] (1) 结构和光谱的关系;(2) 酸酐醇解的反应机理;(3) 酰卤的制备和还原;(4) ^{1}H NMR谱中的偶合裂分。

习题 14-37 化合物(A),(B),(C),(D)的分子式均为 $C_6H_8O_3$。请根据下面的信息推测(A),(B),(C),(D)的结构简式。

(A) $\xrightarrow{\text{EtOH(1 mol)}}$ (A)′ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $\xrightarrow{EtOH}$ (A)″　(A)″是只有一个支链的对称分子

(B) $\xrightarrow{\text{EtOH(1 mol)}}$ (B)′ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $\xrightarrow{EtOH}$ (B)″　(B)″是有两个支链的对称分子

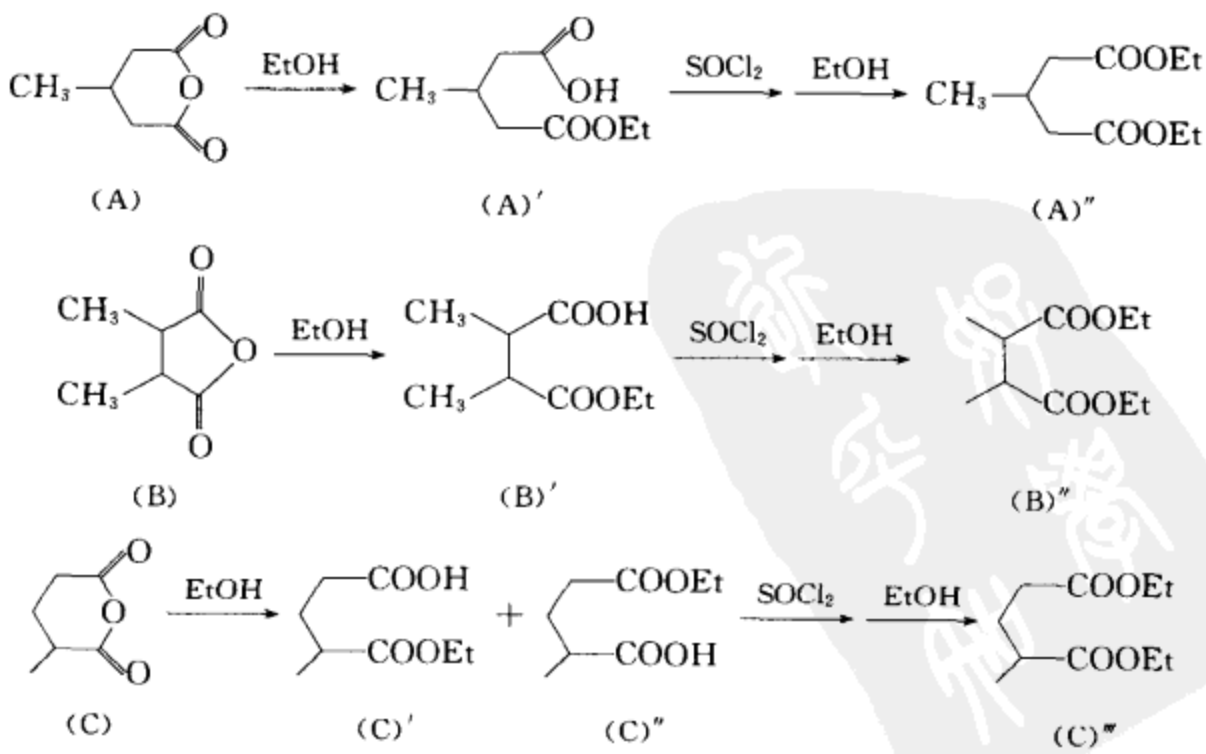
(C) $\xrightarrow{\text{EtOH (1 mol)}}$ (C)′ + (C)″ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $\xrightarrow{EtOH}$ (C)‴　(C)‴只有一个甲基支链

(D) $\xrightarrow{\text{EtOH(1 mol)}}$ (D)′+(D)″ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $\xrightarrow{EtOH}$ (D)‴　(D)‴只有一个乙基支链

(A)′,(B)′,(C)′,(C)″,(D)′和(D)″互为同分异构体且均含有相同的官能团。

[答案] 根据分子式可算出分子的不饱和度为 3。$\Omega=\dfrac{2+2\times6-8}{2}=3$

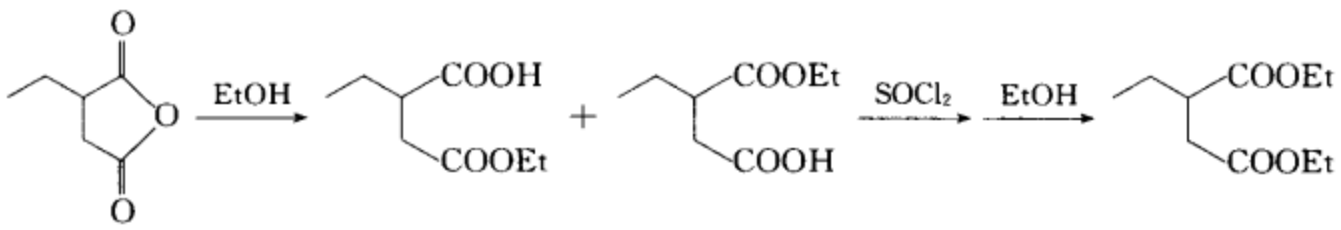
根据反应和产物的结构对称性信息和支链信息推测(A),(B),(C),(D)应为酸酐。化合物的结构和反应如下所示:



(A)　(A)′　(A)″

(B)　(B)′　(B)″

(C)　(C)′　(C)″　(C)‴

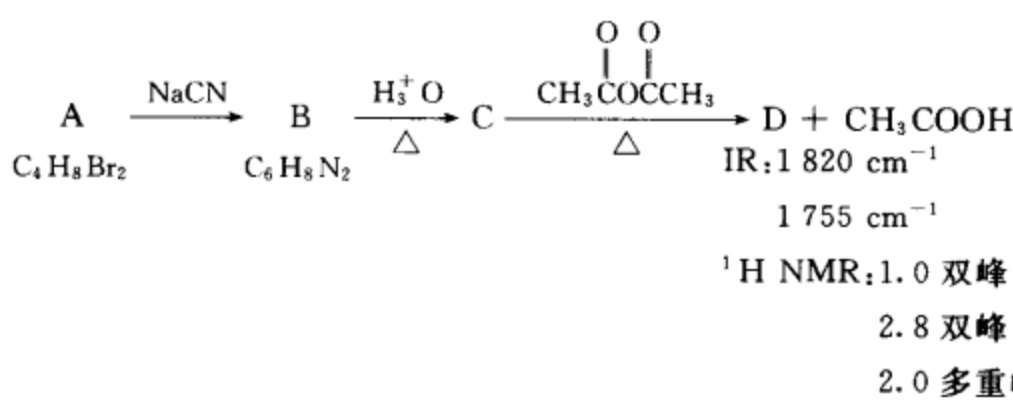


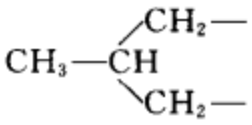
(D)　　(D)′　　(D)″　　(D)‴

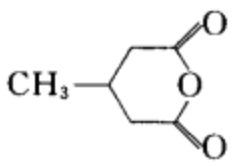
[考核内容] (1) 羧酸和羧酸衍生物的反应;(2) 结构信息的综合和分析。

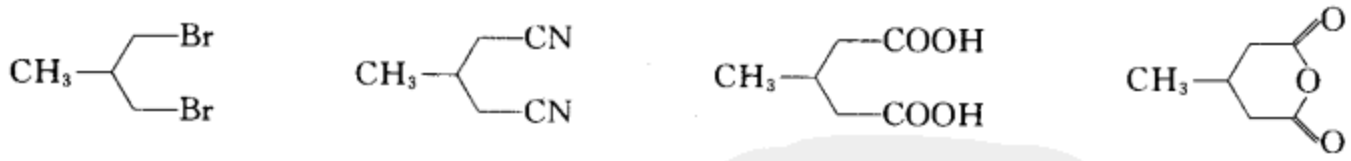
习题 14-38　一化合物的分子式为 $C_4H_8Br_2$(A),与 NaCN 反应生成 $C_6H_8N_2$(B),B 酸性水解生成 C,C 与乙酸酐共热生成 D 和乙酸,D 的 IR 光谱在 1 820 cm^{-1},1 755 cm^{-1}处有强吸收,^1H NMR 有三组峰:1.0 双峰 3H,2.8 双峰 4H,2.0 多重峰 1H。请推测 A,B,C,D 的构造式,并标明各吸收峰的归属。

[答案] 首先将 A,B,C,D 的关系和信息数据用简明的方式列出如下:



由 A→B 少了两个 Br 原子,多了两个氰基,所以 B 是二氰,经水解应生成二元酸 C,二元酸在吸水剂乙酸酐作用下应生成酸酐 D,D 的红外光谱也证实了这一点。^1H NMR 数据说明 D 分子中有  结构,再加上酸酐的官能团,可推知 D 的结构式为:

 ,然后逐步倒推可得其它结构。



(A)　　(B)　　(C)　　(D)

[考核内容] (1) 亲核取代、氰的水解、二元羧酸失水形成酸酐;(2) 光谱和结构的关系分析。

第 15 章　碳负离子　缩合反应

习题 15-1　请将下列各组化合物按 α-活泼氢的酸性由强到弱的顺序排列。

(i) (a) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$　(b) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_2H_5$　(c) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}N(CH_3)_2$

(d) CH_3CHO　(e) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$　(f) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl$

(g) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}O\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$　(h) CH_3CN　(i) CH_3NO_2

(ii) (a) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$　(b) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CHO$　(c) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

(d) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_2H_5$　(e) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$　(f) $(CH_3)_2CH\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH(CH_3)_2$

[答案]

(i) (i)>(f)>(g)>(d)>(a)>(h)≈(b)≈(e)>(c)

(ii) (b)>(c)>(d)>(e)>(a)>(f)

[考核内容]　电子效应和空间效应对 α-H 活性的影响。

习题 15-2　请分析下面三个 β-二羰基化合物酸性不同的原因。

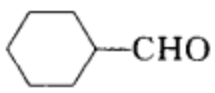
	pK_a
(i) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	9.0
(ii) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CF_3$	4.7
(iii) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OEt$	11

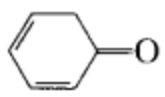
[答案]　这三个化合物结构上的差异仅在于右端羰基旁边的基团不同。(i)的右端是～CH_3，它与旁边的羰基有超共轭作用，即有弱的给电子作用。(ii)的右端是～CF_3，由于 F 的电负性很强，所以 CF_3 有很强的吸电子作用。(iii)的右端是～OEt，一方面有吸电子诱导效应，另一方面有给电子共轭效应，总的效果是有给电子效应。由于这三个基团的电子效应不同，导致了亚甲基上氢的酸性不同，吸电子基团使其酸性增大，所以 $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CF_3$ 的 pK_a 最小。

给电子基团使其酸性减小，给电子能力越强，酸性越弱。所以 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 的酸性居中，$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OEt$ 的酸性最弱。

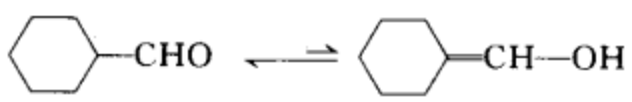
[考核内容] 取代基的电子效应对活泼亚甲基酸性的影响。

习题 15-3 请写出下列化合物的互变异构体，并指出平衡有利于哪一方？

(i)  　(ii) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$　(iii) $CH_3CH_2NO_2$

(iv)  　(v) $CH_3CH{=}N{-}OH$　(vi) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

[答案]

(i)  　(平衡利于左方)

(ii) $CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \rightleftharpoons CH_3CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}CH_3$　(平衡利于中间)

(iii) $CH_3CH_2NO_2 \rightleftharpoons CH_3CH{=}N\begin{matrix}OH\\ \diagdown\\ \diagup\\ O\end{matrix}$　(平衡利于左方)

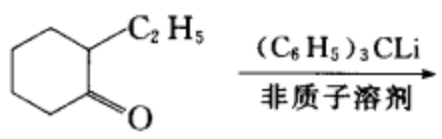
(iv)  　(平衡利于右方)

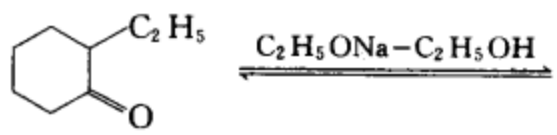
(v) $CH_3CH{=}NOH \rightleftharpoons CH_3CH_2NO$　(平衡利于左方)

(vi) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \rightleftharpoons CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}{-}CH_3$　(平衡利于右方)

[考核内容] 酮式和烯醇式的互变异构及平衡移动的分析。

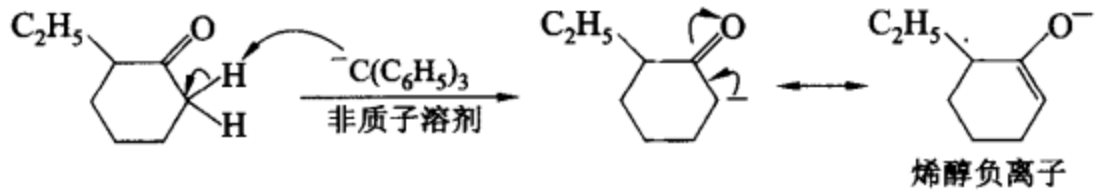
习题 15-4 写出下列反应的烯醇化产物，并写出相应的反应机理。

(i) 

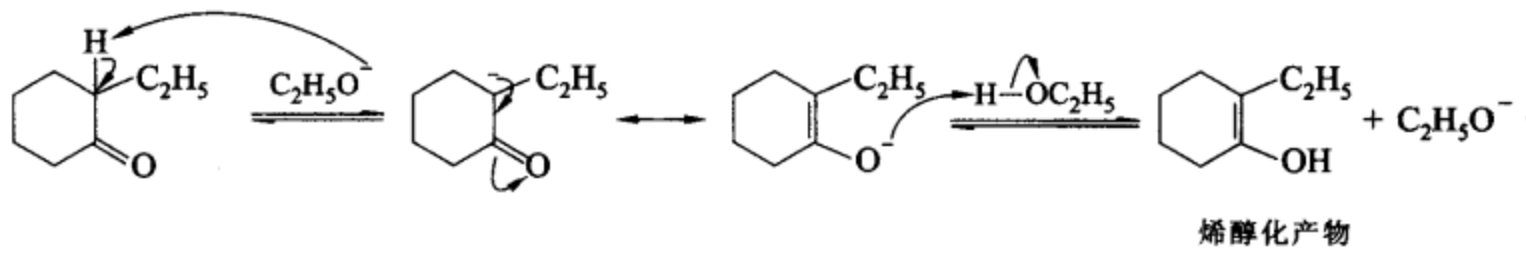
(ii) 

(iii) $(CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons}$

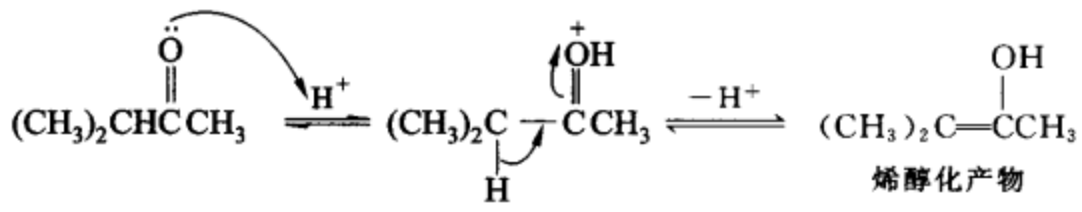
[答案] (i) 反应机理(碱催化的烯醇化反应机理，动力学控制)



(ii) 反应机理(碱催化的烯醇化反应机理,热力学控制)



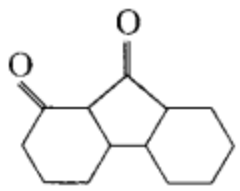
(iii) 反应机理(酸催化的烯醇化反应机理,热力学控制)



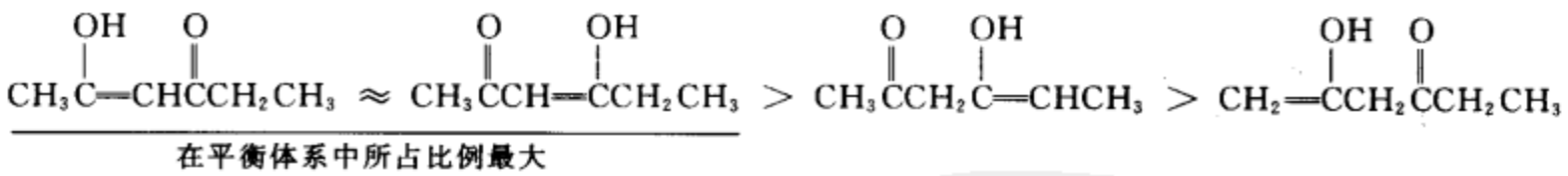
(注:不对称酮进行烯醇化反应时,酸催化得热力学控制的烯醇化产物,碱催化时,在非质子溶剂中得动力学控制的烯醇化产物,在质子溶剂中得热力学控制的烯醇化产物。)

[考核内容]　不对称酮的烯醇化反应、酸催化的反应机理、碱催化的反应机理。

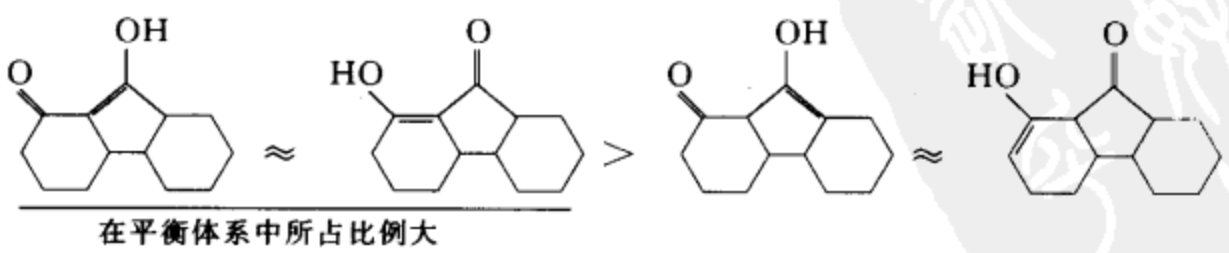
习题 15-5　写出下列化合物的所有烯醇结构式,并预测哪一种烯醇结构式最稳定?在平衡体系中所占比例最大?(只写含一个烯醇结构的化合物。)

(i) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$　　(ii) 

[答案]　(i) 有 4 种烯醇结构式,稳定性排序如下:

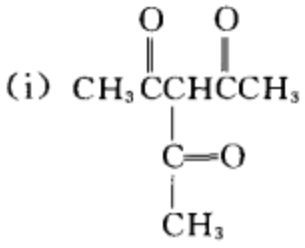


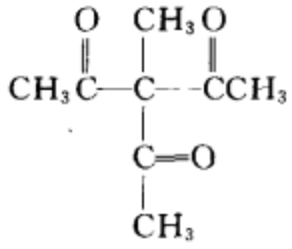
(ii) 有 4 种烯醇结构式。它们的稳定性排序如下:

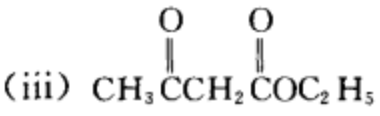


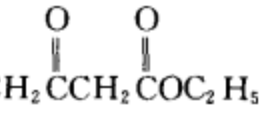
[考核内容]　α−H 的活性与烯醇结构稳定性的关系。

习题 15-6　写出下列各化合物的所有互变异构体,并指出哪一个互变异构体更稳定?将下列化合物按酸性由大到小排列成序。

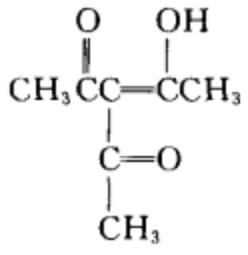
(i) 

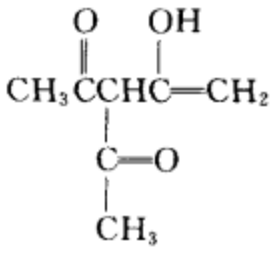
(ii) 

(iii) 

(iv) 

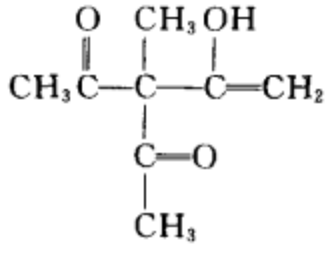
[答案] (i) 有两种互变异构体。



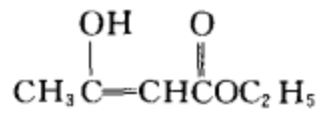


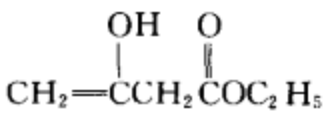
(第一个稳定)

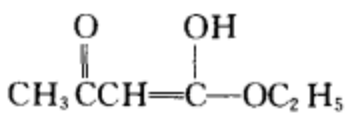
(ii) 只有一种互变异构体。



(iii) 有三种互变异构体

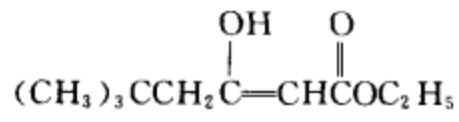




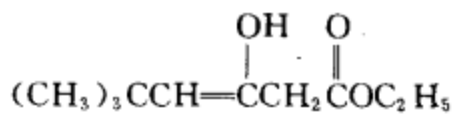


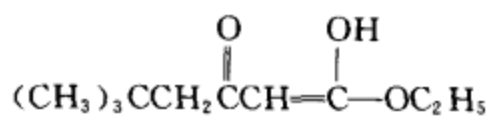
(第一个最稳定)

(iv) 有三种互变异构体



(第一个最稳定)





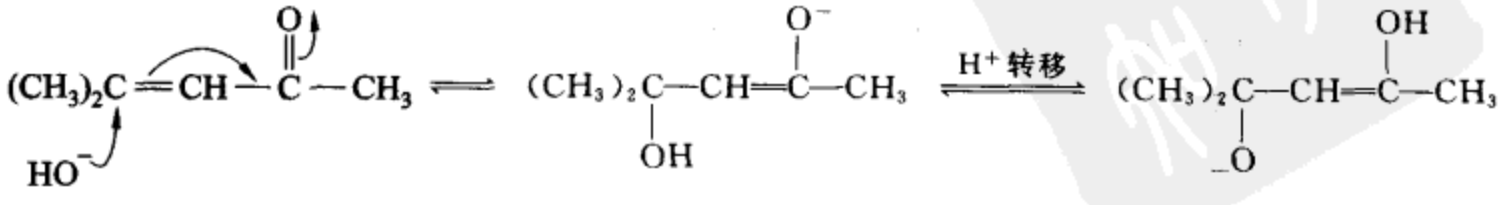
这四种化合物的酸性排序为

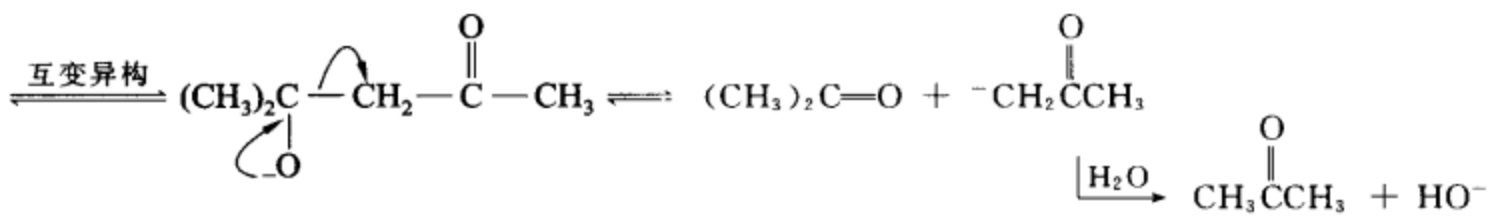
(i)>(iii)>(iv)>(ii)

[考核内容] (1) 酮式和烯醇式的互变异构;(2) 影响 α-H 酸性强弱的因素。

习题 15-7　请写出 $(CH_3)_2C{=}CHC(=O)CH_3$ 在碱作用下发生逆向羟醛缩合反应生成丙酮的反应机理。

[答案]





[考核内容]　羟醛缩合及其逆反应的反应机理。

习题 15-8　完成下列反应，写出主要产物：

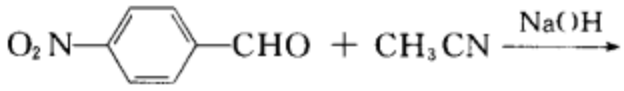
(i) $(CH_3)_2CHCH_2CHO \xrightarrow[H_2O]{NaOH(催化量)} ? \xrightarrow[\triangle]{H^+}$

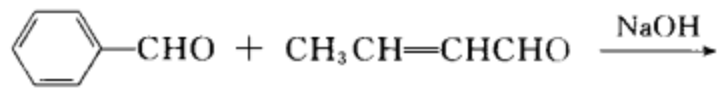
(ii) $3CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa(催化量)}$

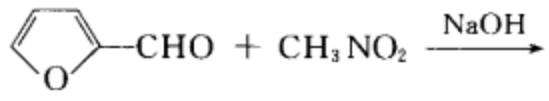
(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_2)_4\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[\triangle]{NaOH,H_2O}$

(iv) $(CH_3)_3CCHO + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}C(CH_3)_3 \xrightarrow[\triangle]{NaOH}$

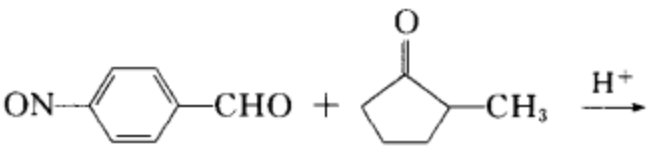
(v)

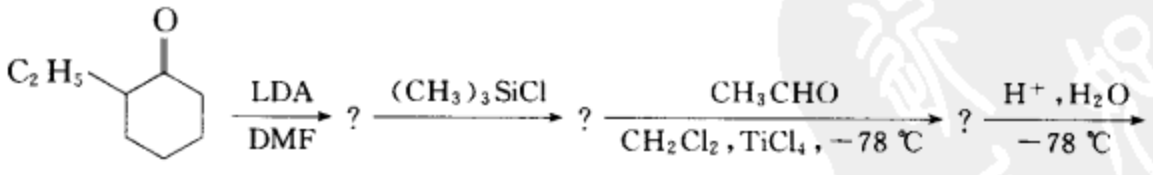
(vi) 

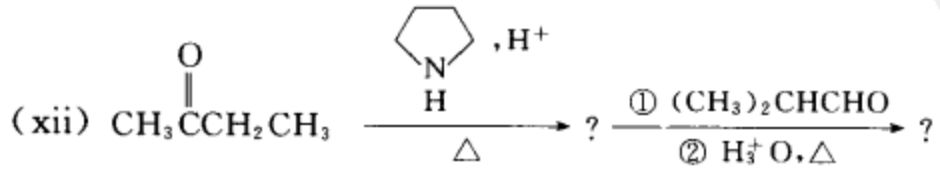
(vii) 

(viii) 

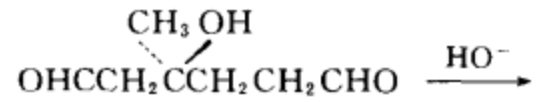
(ix) $(CH_3)_3CCHO + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 \xrightarrow{NaOH}$

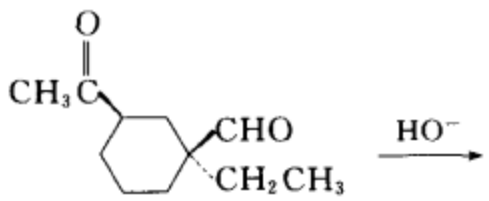
(x) 

(xi) 

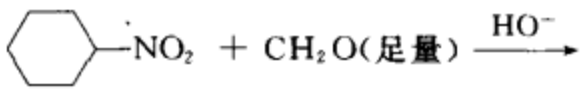
(xii) 

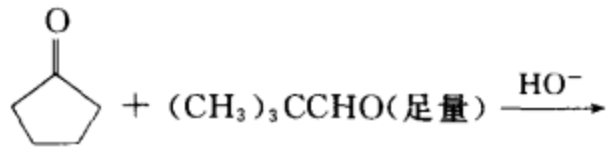
(xiii) $(CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CHO \xrightarrow{HO^-} ?$

(xiv) 

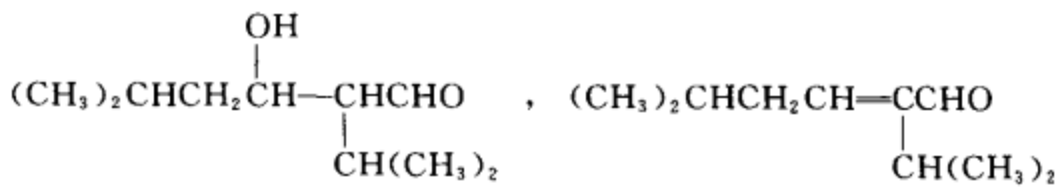
(xv) 

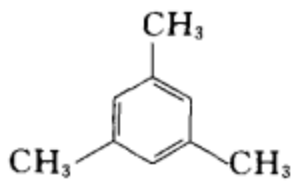
(xvi) $CH_3CHO+4CH_2O \xrightarrow{NaOH}$

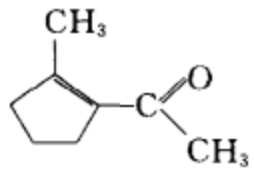
(xvii) 

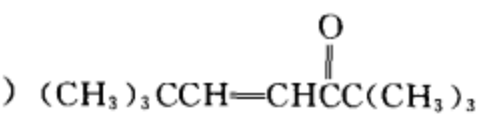
(xviii) 

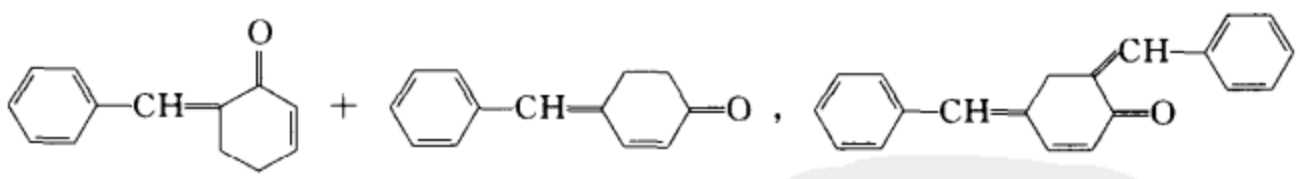
[答案]

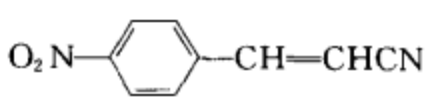
(i) 

(ii) 

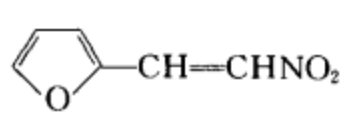
(iii) 

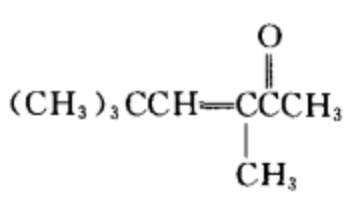
(iv) 

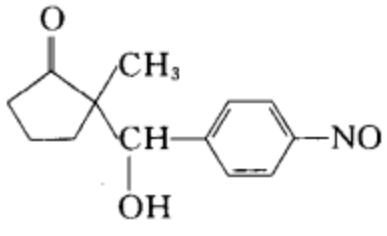
(v) 

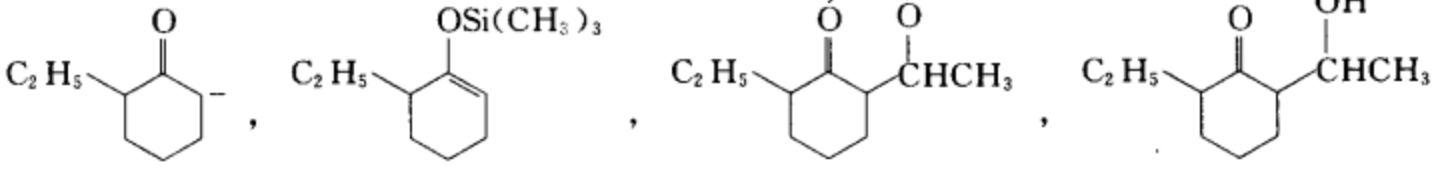
(vi) 

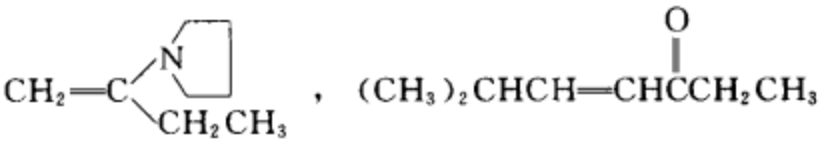
(vii) 

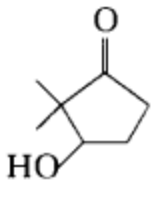
(viii) 

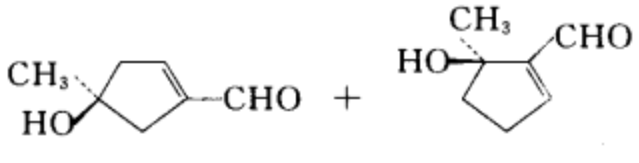
(ix) 

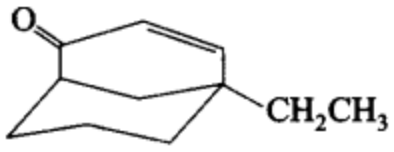
(x) 

(xi) 

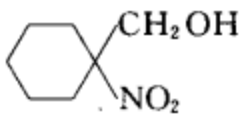
(xii) 

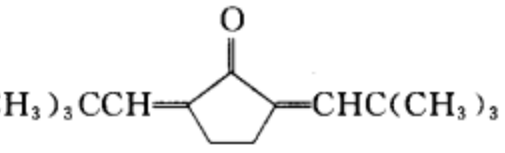
(xiii) 

(xiv) 

(xv) 

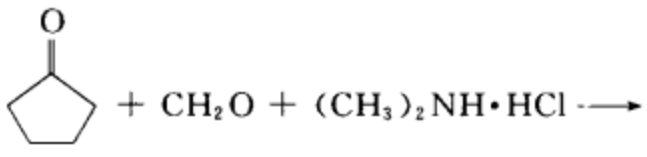
(xvi) $C(CH_2OH)_4$

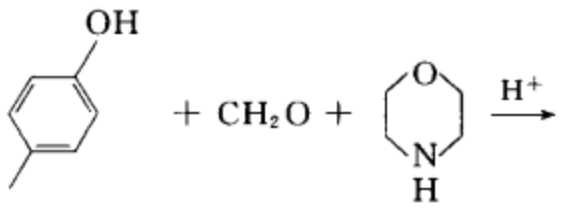
(xvii) 

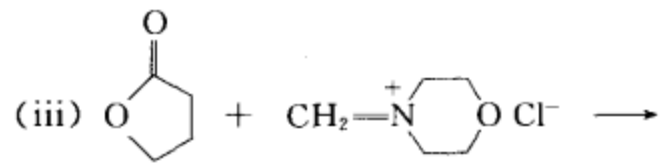
(xviii) 

[考核内容] (1) 羟醛缩合反应，不对称酮在反应中区域选择性的控制；(2) Cannizzaro 反应。

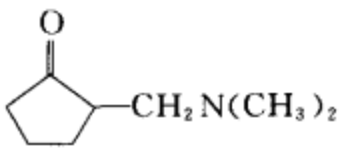
习题 15-9　完成下列反应，写出主要产物。

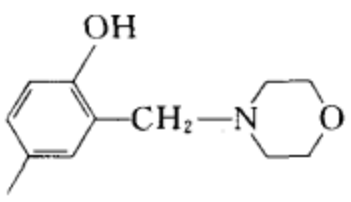
(i) 

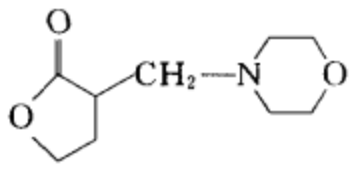
(ii) 

(iii)  ⟶

[答案]

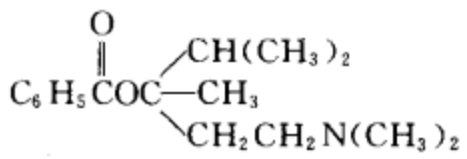
(i) 

(ii) 

(iii) 

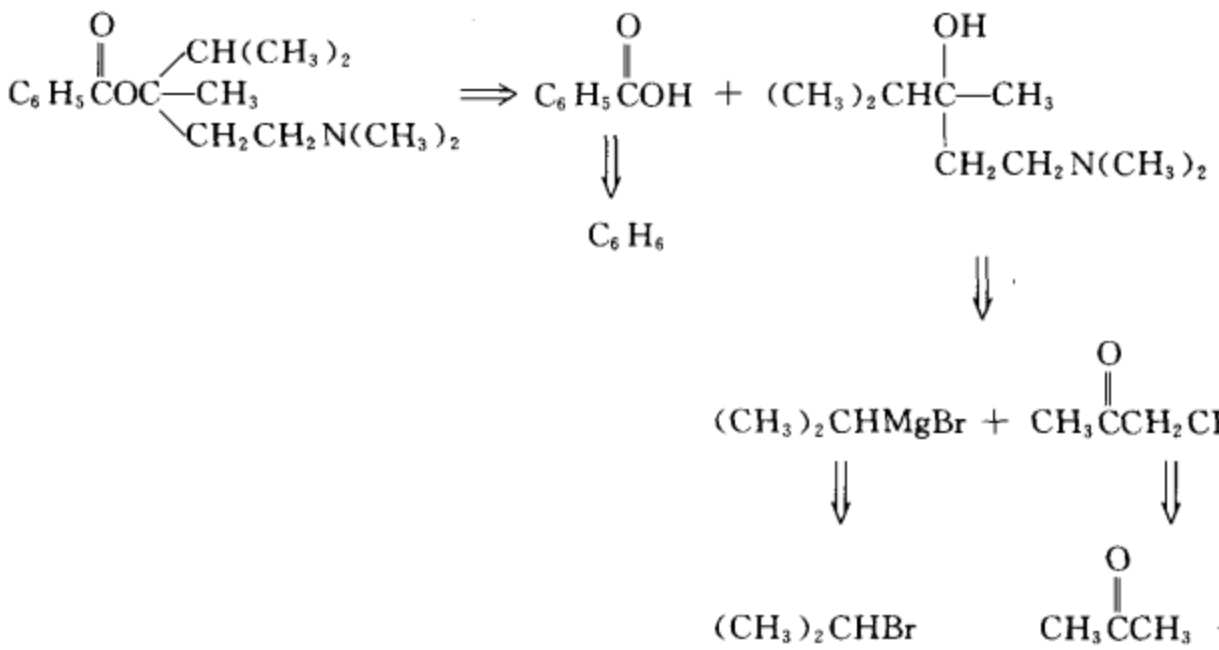
[考核内容] Mannich 反应。

习题 15-10　用苯及不超过三个碳的有机物合成

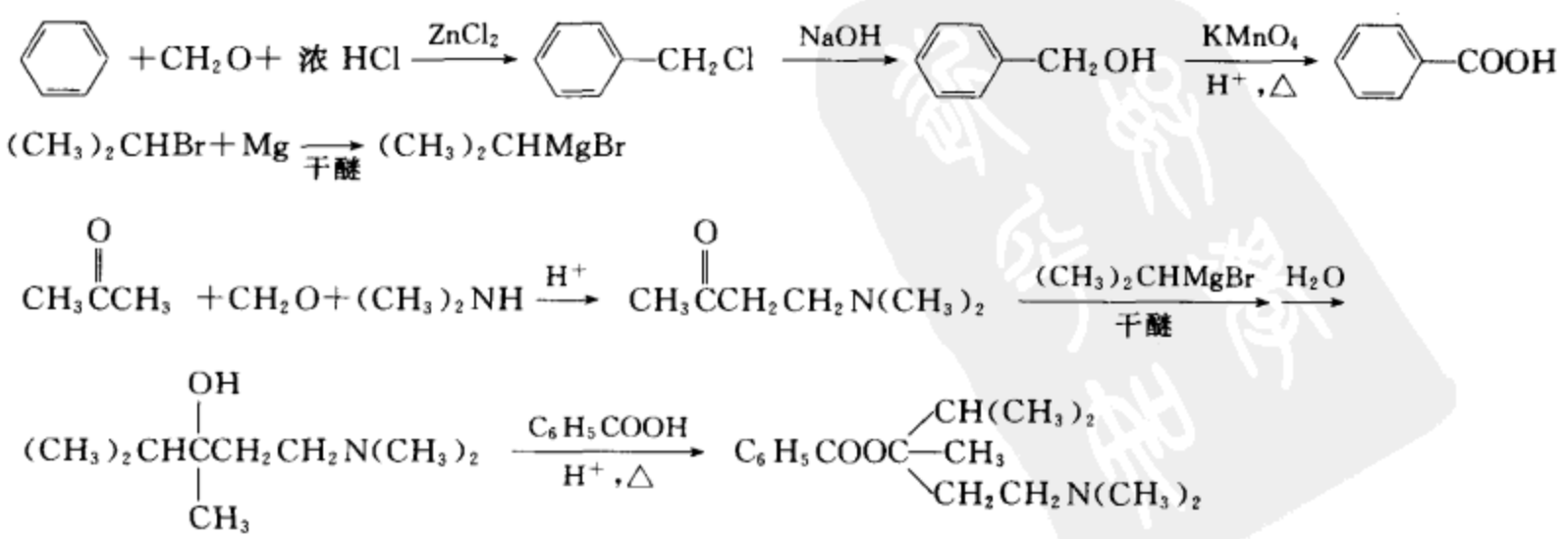


[答案]

逆合成分析：

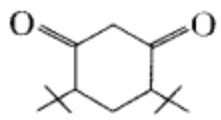


合成设计：



[考核内容]　(1) 逆合成分析的能力;(2) 官能团引入、官能团转换、碳架组建的能力。

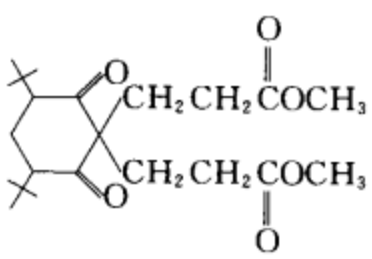
习题 15-11　完成下列反应,写出主要产物。

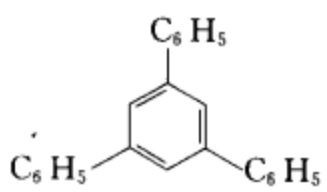
(i) $2CH_3OCCH{=}CH_2$ +  $\xrightarrow[THF]{t\text{-BuOK}}\xrightarrow{H_2O}$?

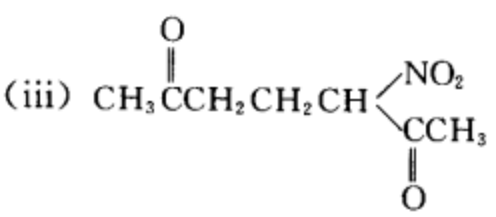
(ii) $3C_6H_5CCH_3 \xrightarrow{NaOH}$?

(iii) $CH_3CCH_2NO_2$ + $CH_3CCH{=}CH_2$ $\xrightarrow[CH_3OH]{NaOCH_3}$?

[答案]

(i) 

(ii) 

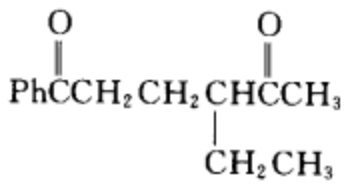
(iii) 

(还可进一步缩合)

[考核内容]　(1) Michael 加成反应;(2) 羟醛缩合反应。

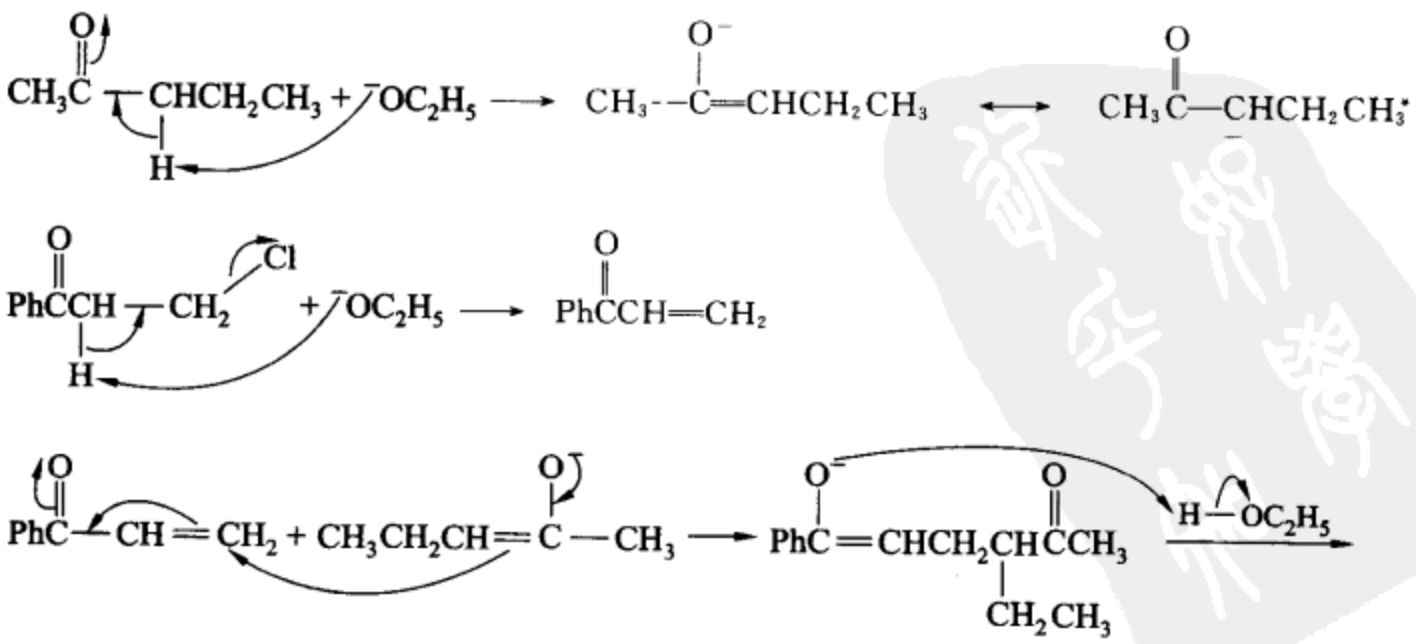
习题 15-12　完成反应式,并写出相应的反应机理。

$CH_3CCH_2CH_2CH_3$ + $PhCCH_2CH_2Cl$ $\xrightarrow[\triangle]{C_2H_5ONa-C_2H_5OH}$

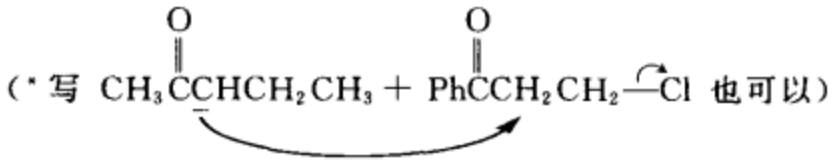
[答案]　产物： 

(还可进一步缩合)

反应机理：

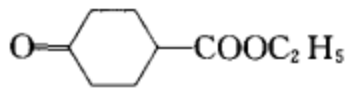


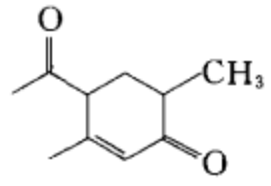


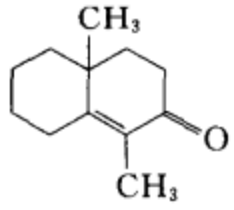


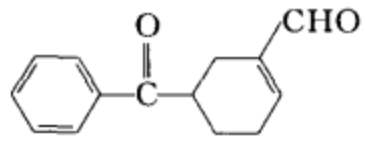
[考核内容]　(1) 烯醇负离子的形成;(2) E2 消除;(3) Michael 加成;(4) 酮式和烯醇式的互变异构。

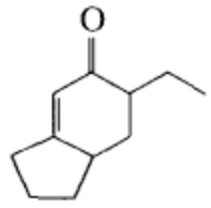
习题 15-13　用苯、环戊酮、环己酮、1,3-戊二酮、丙二酸二乙酯和不超过 4 个碳的有机化合物及其它必要的无机试剂为原料合成:

(i) 

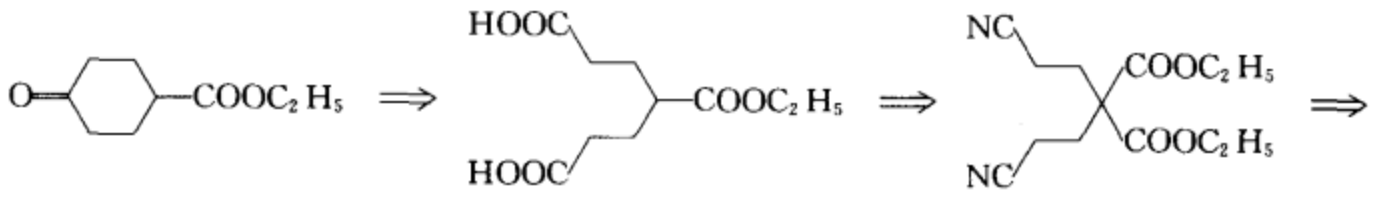
(ii) 

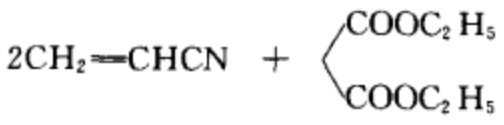
(iii) 

(iv) 

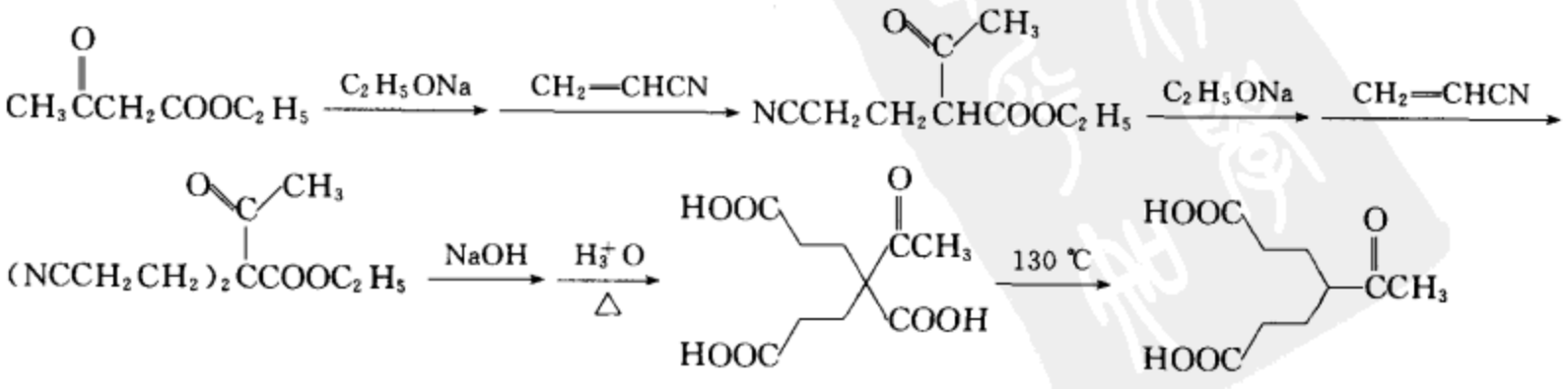
(v) 

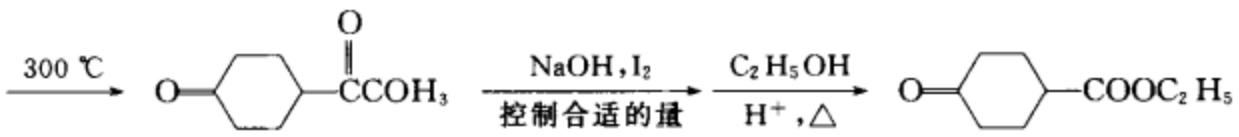
[答案]　(i) 逆合成分析



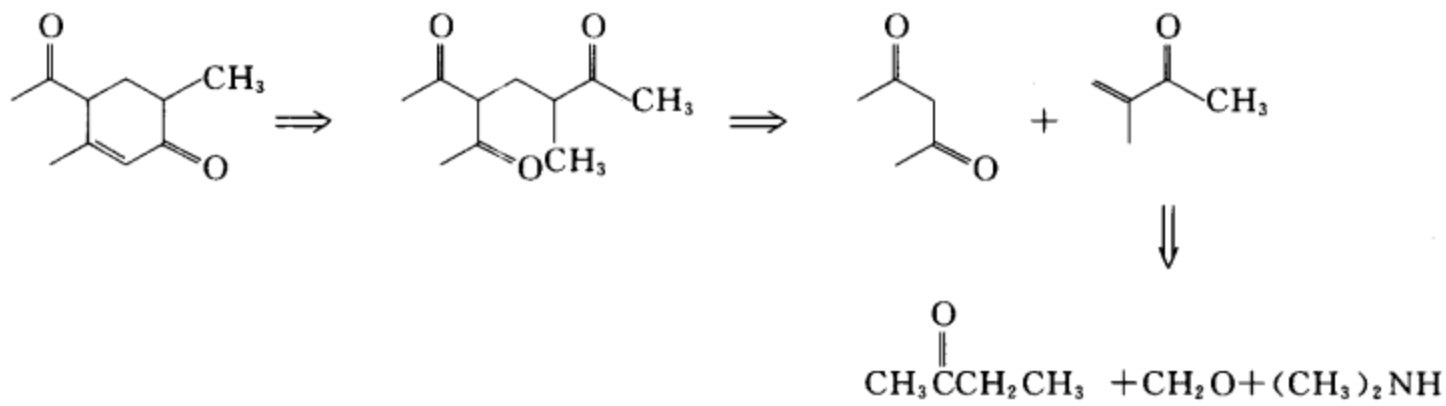


合成设计:(因脱水脱羧一步存在竞争反应,合成路线与逆合成分析略有不同。)

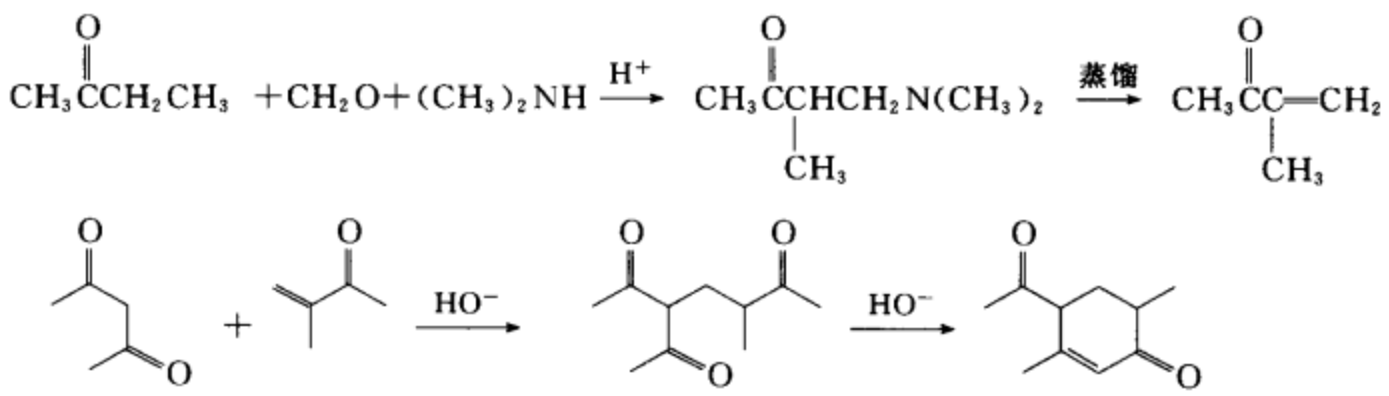




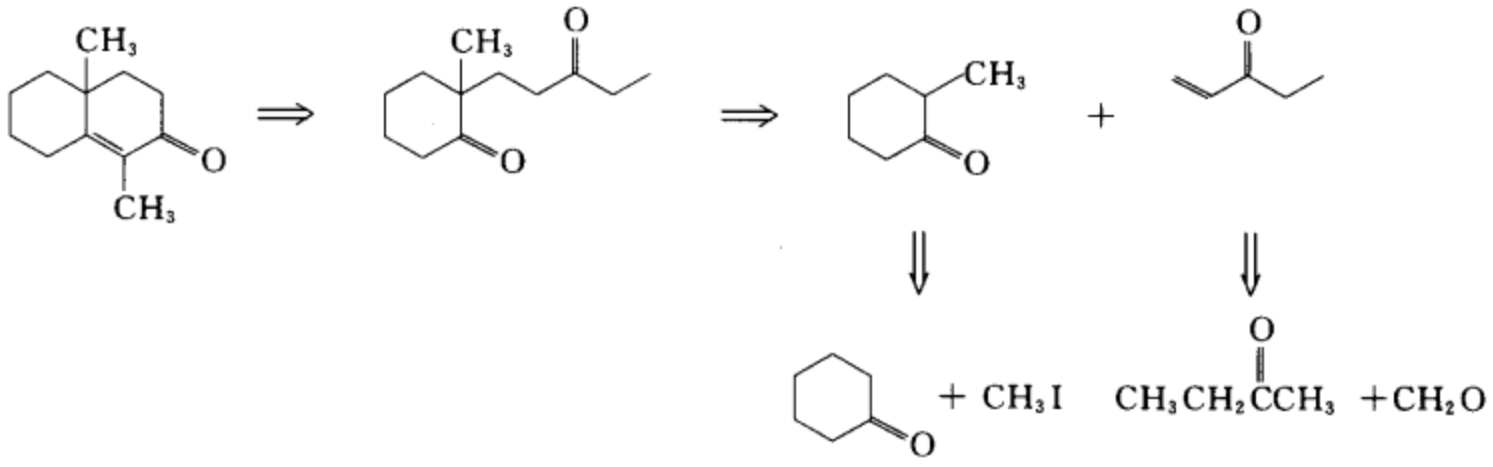
(ii) 逆合成分析



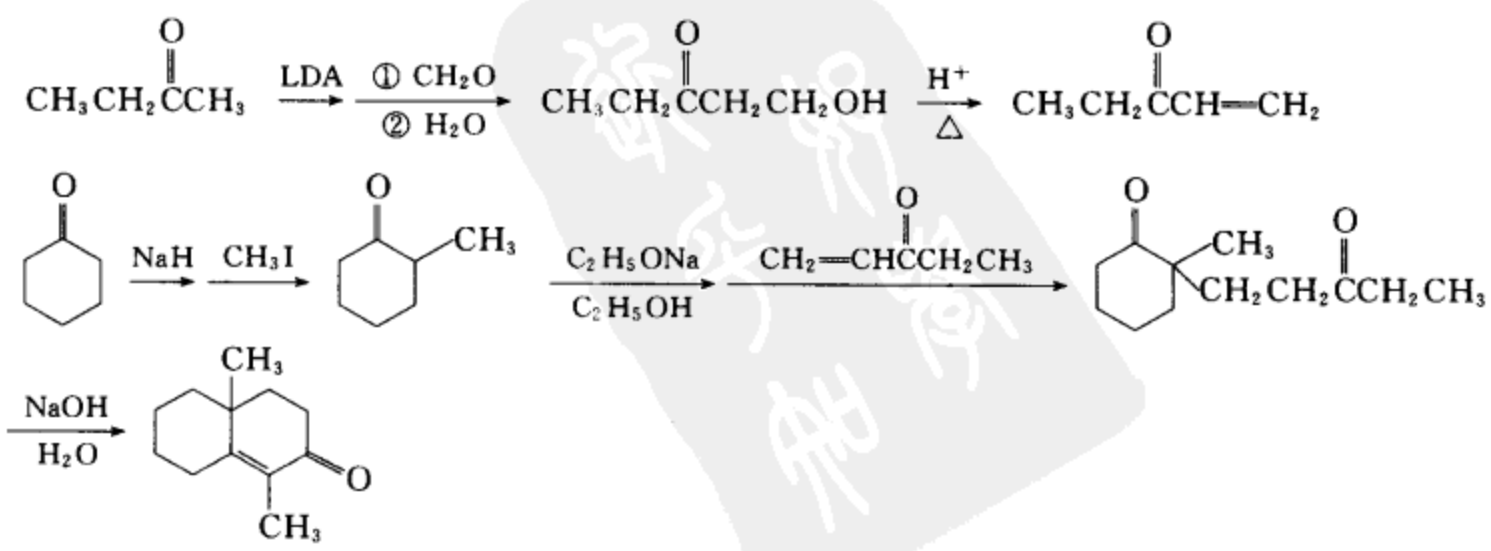
合成设计：



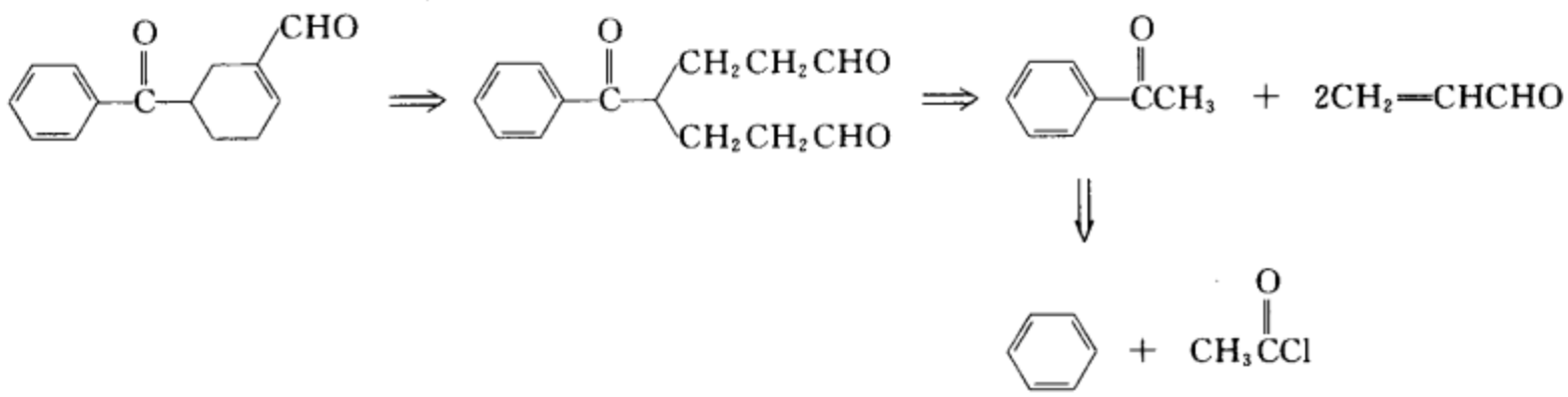
(iii) 逆合成分析



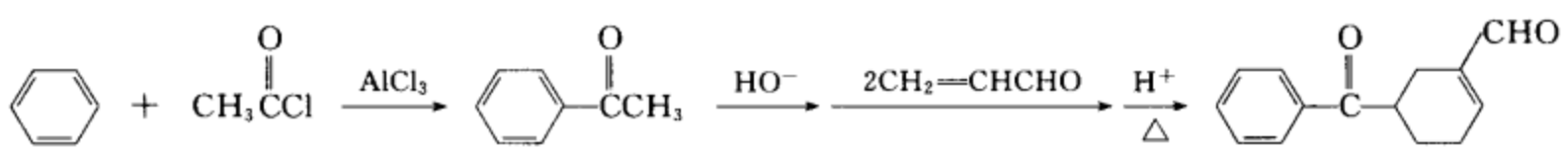
合成设计：



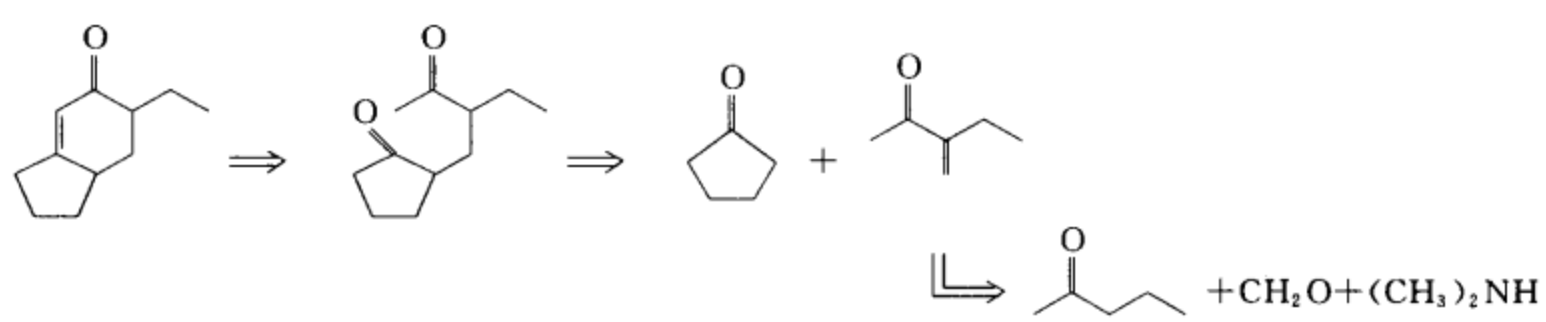
(iv) 逆合成分析

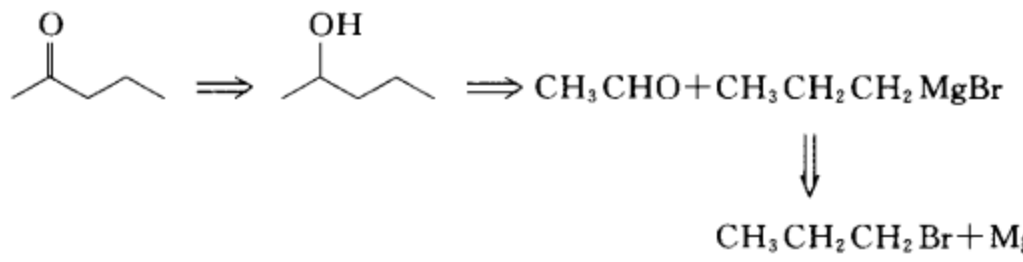


合成设计：

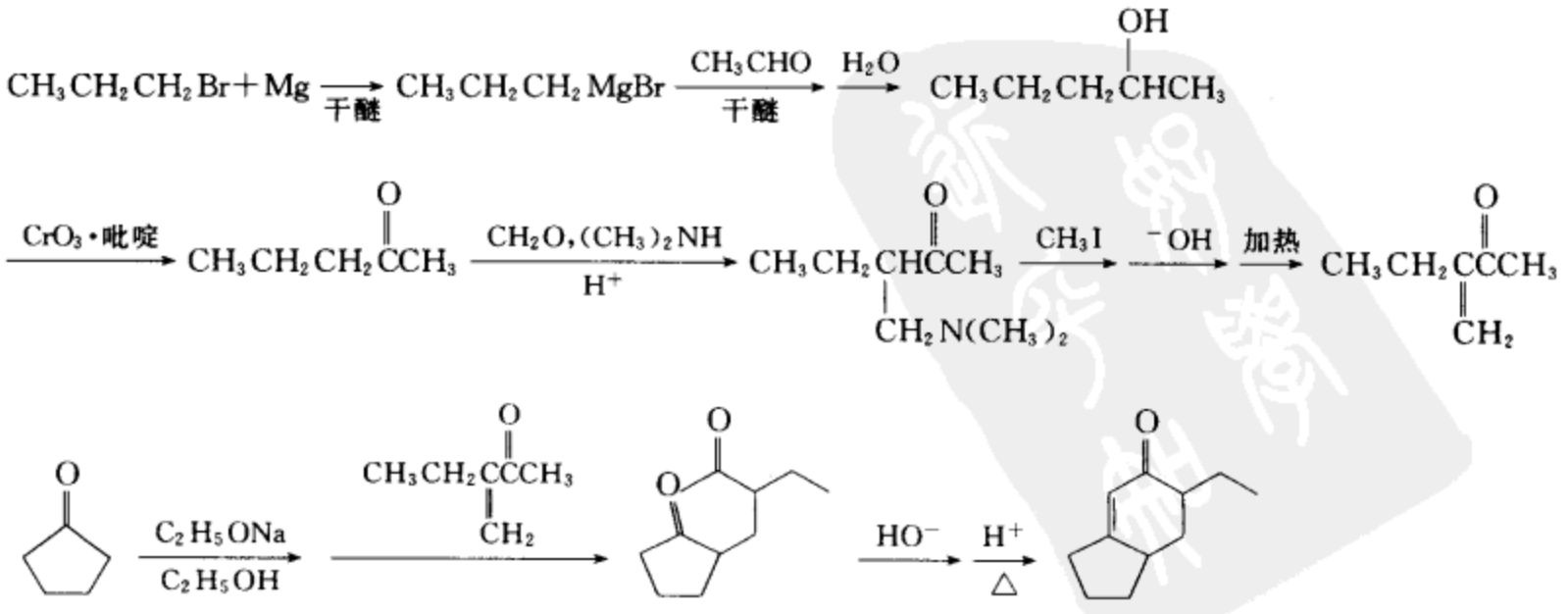


(v) 逆合成分析





合成设计：



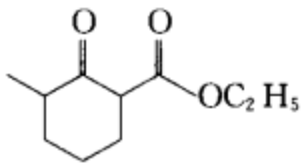
[考核内容] (1) 逆合成分析和合成设计的能力;(2) 通过 Michael 加成反应、脱羧反应、Mannich 反应、羟醛缩合反应、F-C 酰基化反应、格氏试剂的亲核加成反应等的综合应用组建分子碳架。

习题 15-14　下列反应能否发生？如能发生,写出主要产物。如不能发生,阐明理由。

(i) $2CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa(催化量)}$

(ii) $2(CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{NaH(>1\ mol)}$

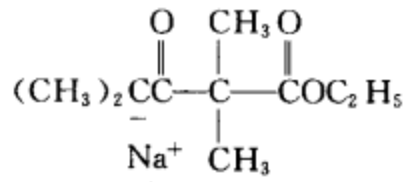
(iii) $2(CH_3CH_2)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa(>1\ mol)}$

(iv)  $\xrightarrow{C_2H_5ONa(催化量)}$

(v) $C_2H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa(>1\ mol)}$

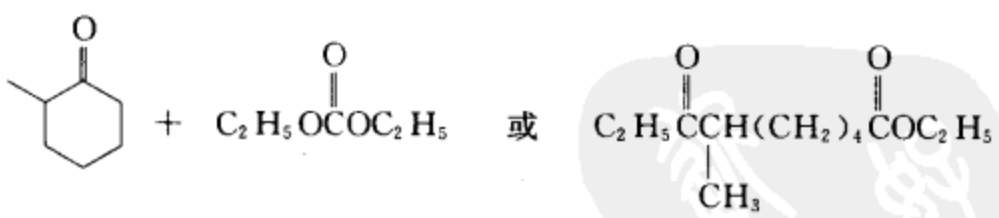
[答案] (i) 反应不能发生。因为酯缩合反应是可逆反应,对反应机理的每一步进行分析后可知,在该反应条件下,对酯缩合的逆向反应有利。

(ii) 能反应。产物是

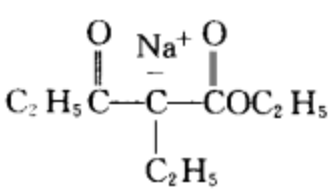


(iii) 反应不能发生。因为在酯缩合的产物中没有活泼亚甲基,所以尽管催化剂的用量已超过了 1 mol,但醇钠与酯缩合产物的酸碱反应仍对逆反应有利。

(iv) 反应能发生,但由于 C_2H_5ONa 只有催化量,无法将反应物全部转变成钠盐沉淀下来,所以发生的是酯缩合的逆反应。产物是

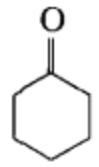


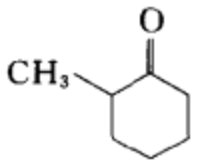
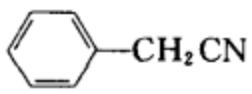
(v) 能发生酸碱反应,反应物全部转变成钠盐。产物是



[考核内容] (1) 酯缩合的反应机理;(2) 催化剂碱性的强弱及催化剂的用量对酯缩合正、逆反应平衡移动的影响。

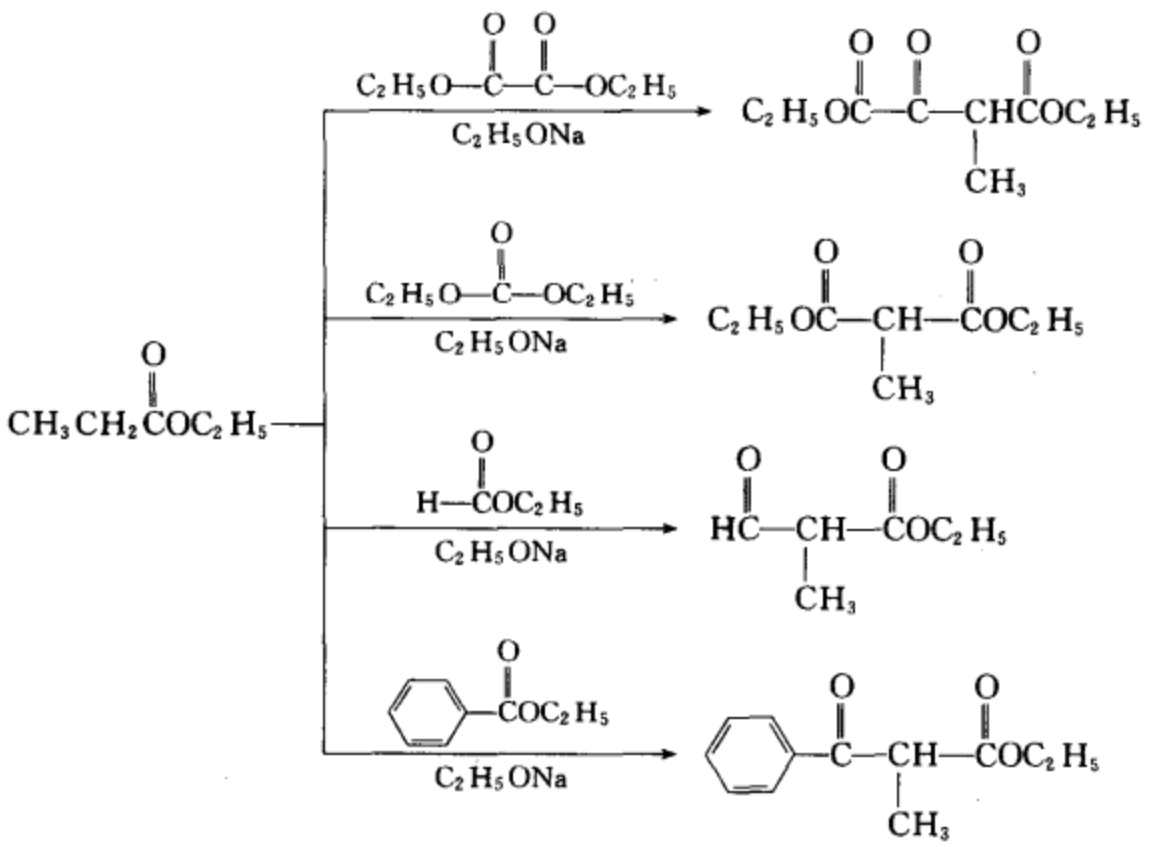
习题 15-15　写出下列化合物分别与(a) 草酸二乙酯,(b) 碳酸二乙酯,(c) 甲酸乙酯,(d) 苯甲酸乙酯发生酯缩合反应的反应方程式(碱性催化剂自选)。

(i) $CH_3CH_2COC_2H_5$　　(ii) $(CH_3)_2CHCOC_2H_5$　　(iii) 

(iv)  　　(v) CH_3NO_2　　(vi) 

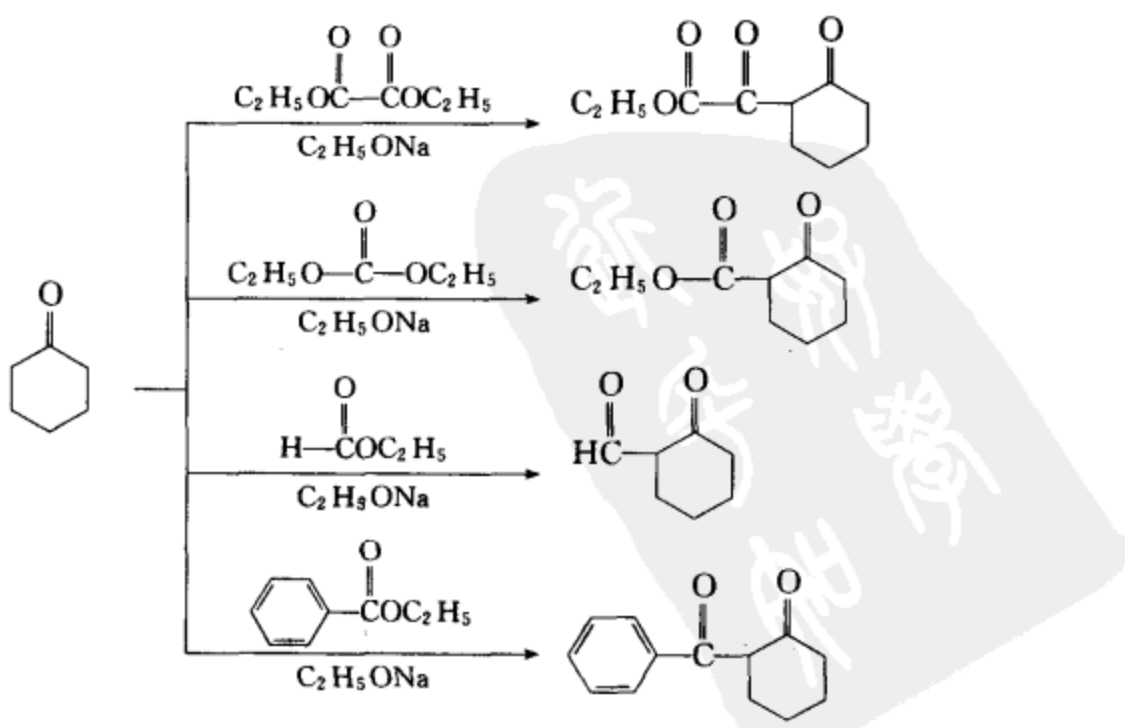
[答案]

(i)



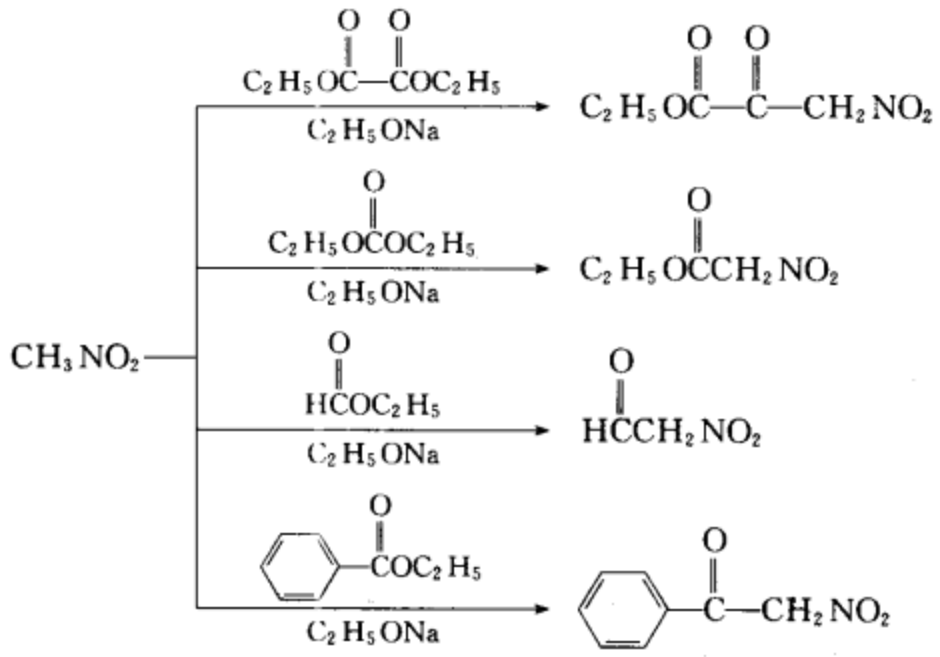
(ii) 选用$(C_6H_5)_3CNa$为催化剂,反应方程式的写法与(i)类同。

(iii)

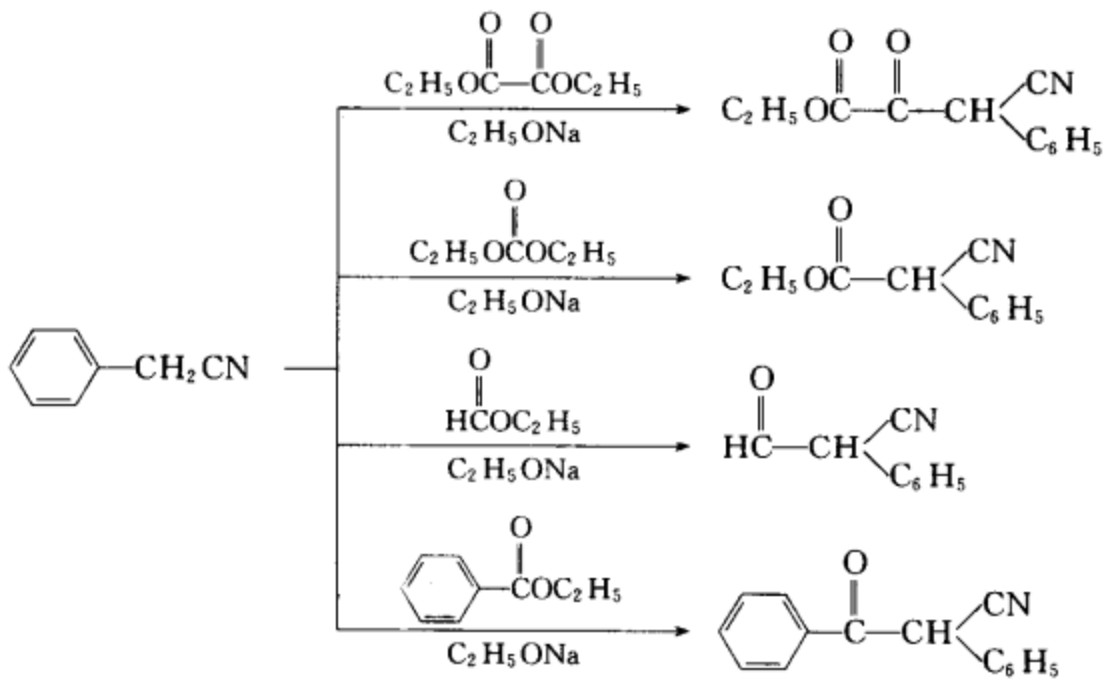


(iv) 与(iii)类似，区别仅在于不对称酮有两种产物，用强碱、非质子溶剂得动力学控制的缩合产物。用一般碱在质子溶剂中反应得热力学控制的缩合产物。(要用合适强度的碱，以便控制反应的方向。)

(v)



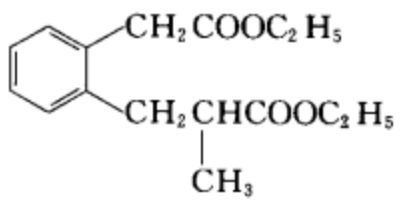
(vi)



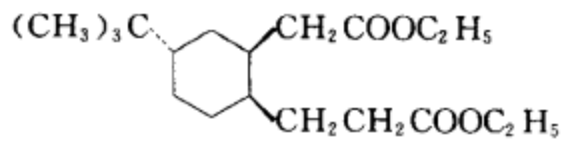
[考核内容]　草酸二乙酯、碳酸二乙酯、甲酸乙酯、苯甲酸乙酯与含 α－活泼氢的化合物的缩合反应。

习题 15－16　完成下列反应，写出主要产物。

(i) $C_2H_5OOC-CH(CH_2CH_2COOC_2H_5)(CH_2COOC_2H_5)$ $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$ $\xrightarrow{H_2O}$

(ii) 

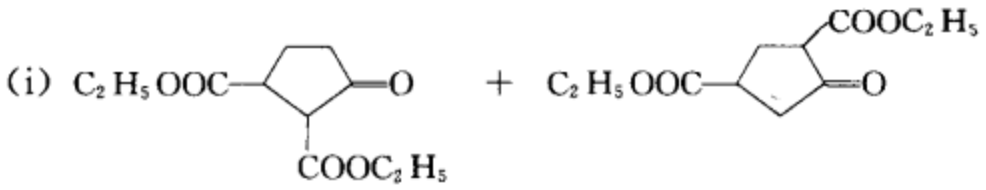
$\xrightarrow{C_2H_5ONa}$ $\xrightarrow{H_2O}$

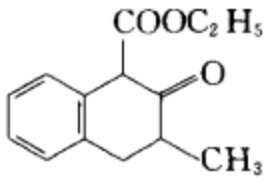
(iii) 

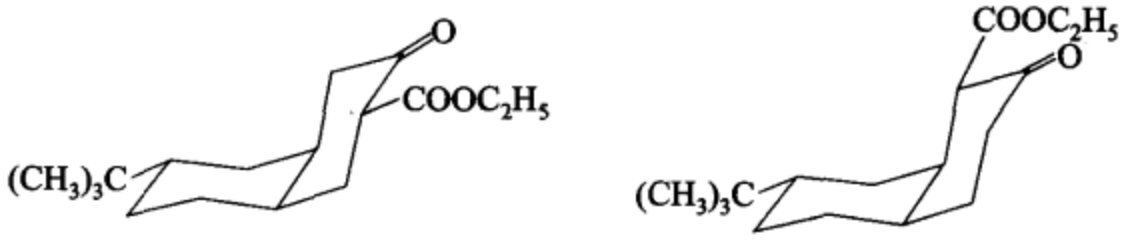
$\xrightarrow{C_2H_5ONa}$ $\xrightarrow{H_2O}$

(产物用构象式表示)

[答案]

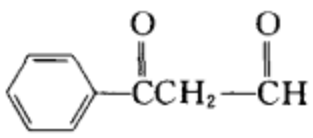
(i) 

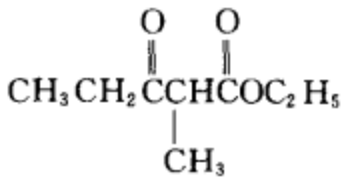
(ii) 

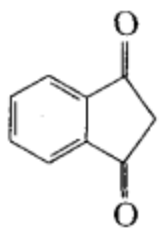
(iii) 

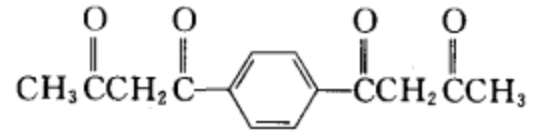
[考核内容] (1) 酯缩合反应;(2) 稠合六元环的构象表达式。

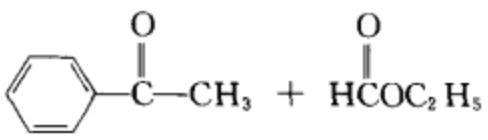
习题 15-17 选择合适的原料制备下列 β-二羰基化合物。

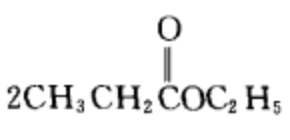
(i) 

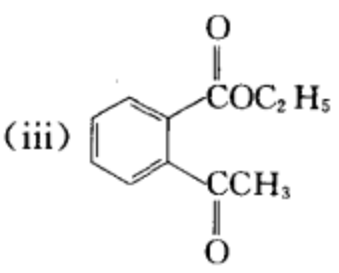
(ii) 

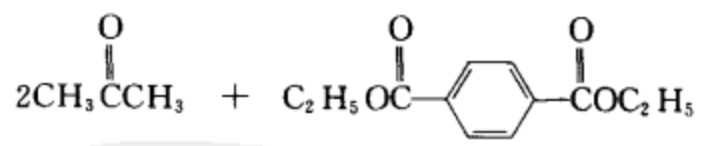
(iii) 

(iv) 

[答案] (i) 

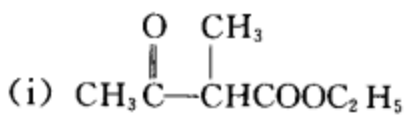
(ii) 

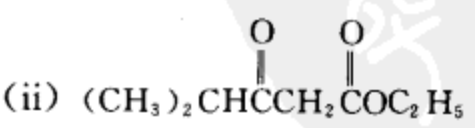
(iii) 

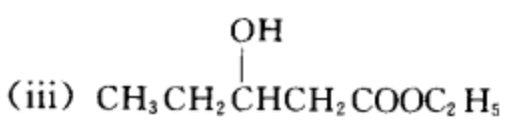
(iv) 

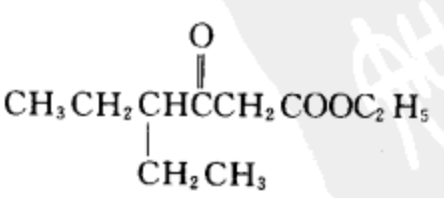
[考核内容] 制备 β-二羰基化合物的各种原料组合。

习题 15-18 用不超过四个碳的有机物合成下列化合物,并标明各步反应的反应名称。

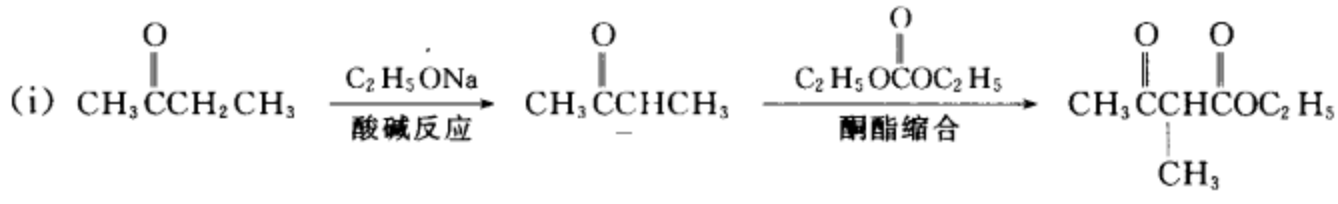
(i) 

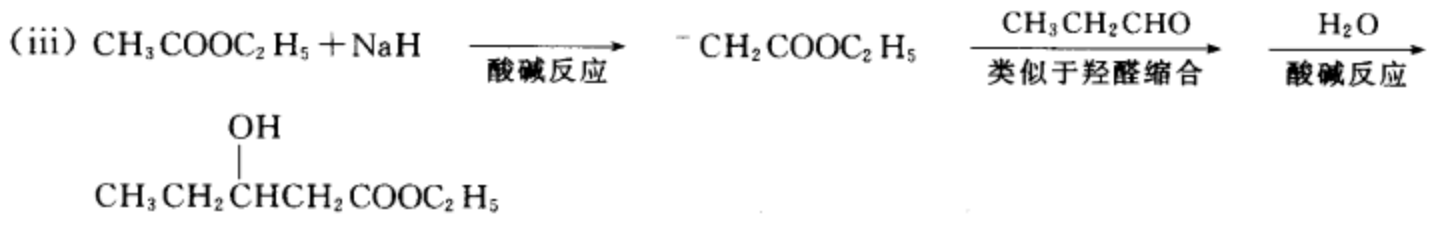
(ii) 

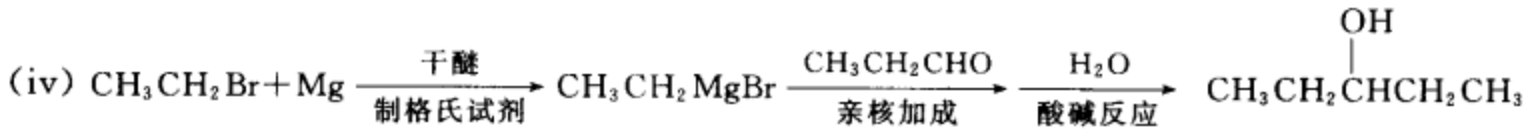
(iii) 

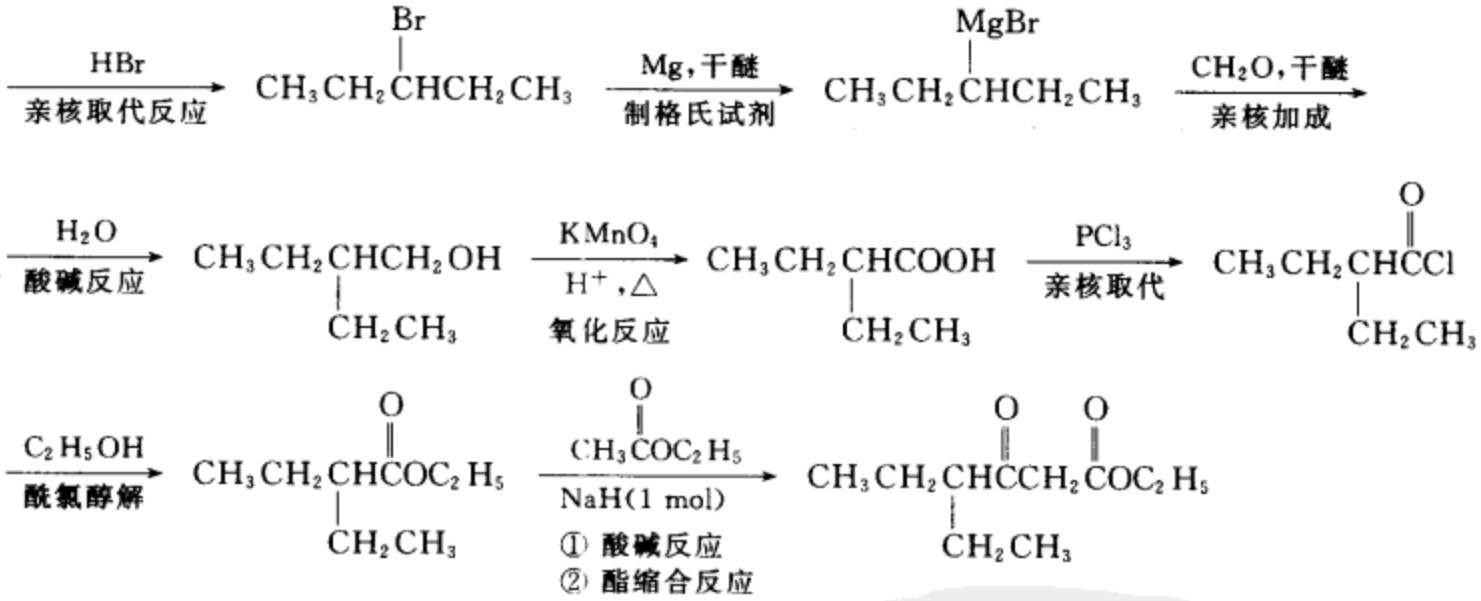
(iv) 

[答案]



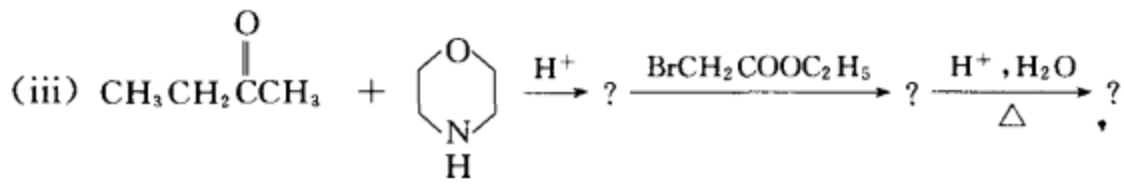


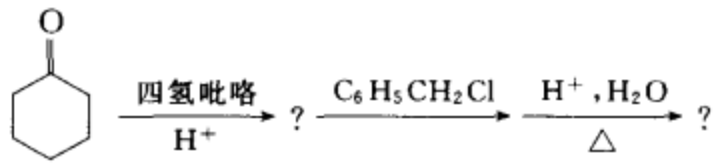


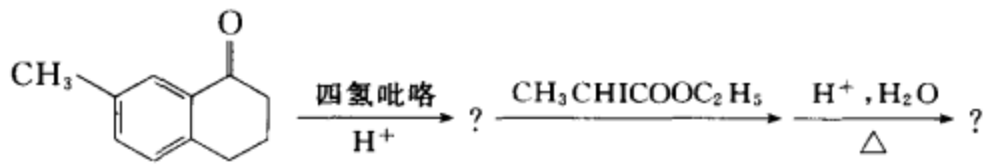


[考核内容]　(1) 合成设计能力;(2) 熟悉各种反应并将它们应用于有机合成。

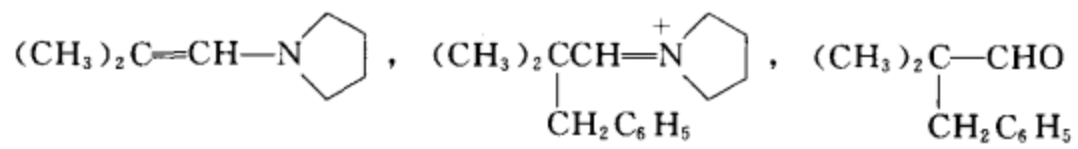
习题 15-19　完成下列反应,写出主要产物:

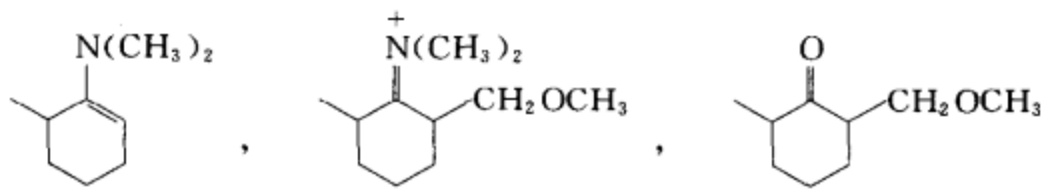
(iii) 

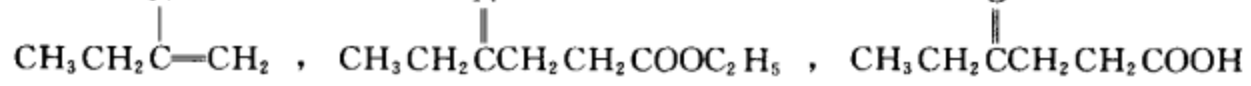
(iv) 

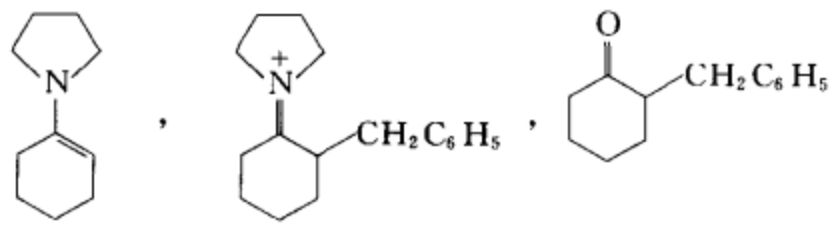
(v) 

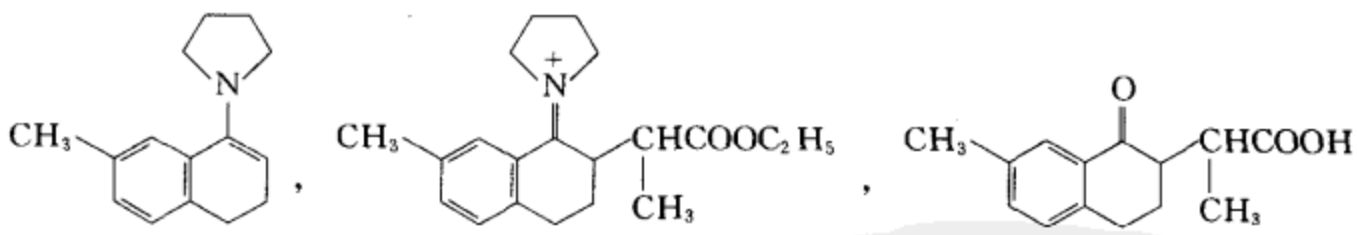
[答案]

(i) 

(ii) 

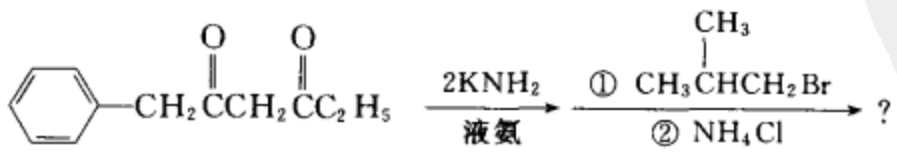
(iii) 

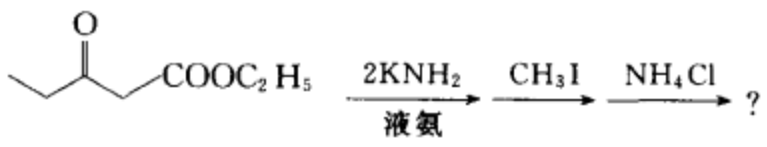
(iv) 

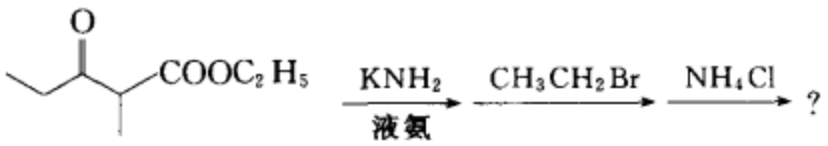
(v) 

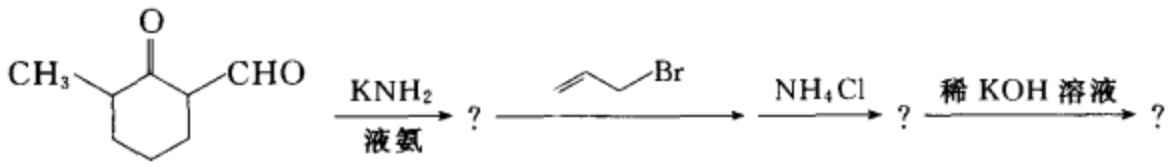
[考核内容] (1) 烯胺的制备;(2) 醛、酮经烯胺实行烃基化反应,不对称酮在反应中的区域选择性。

习题 15-20 完成下列反应,写出主要产物:

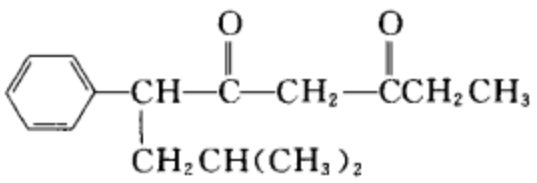
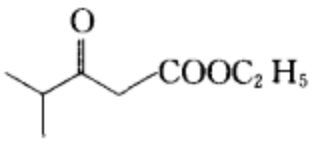
(i) 

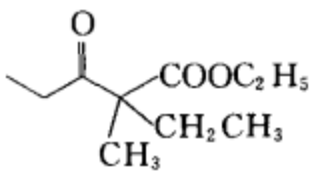
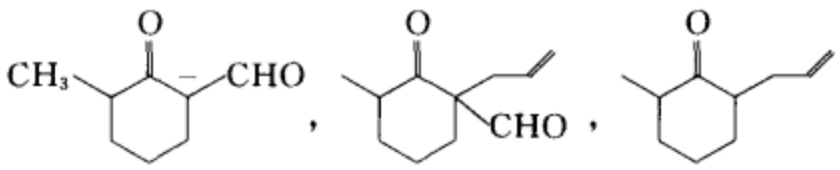
(ii) 

(iii) 

(iv) 

[答案]

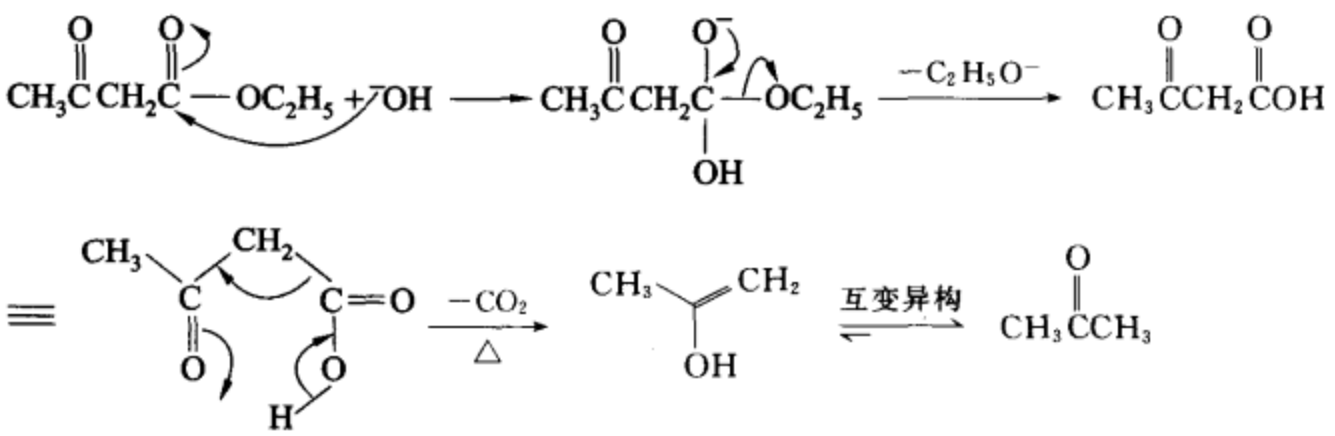
(i)  　(ii) 

(iii)  　(iv) 

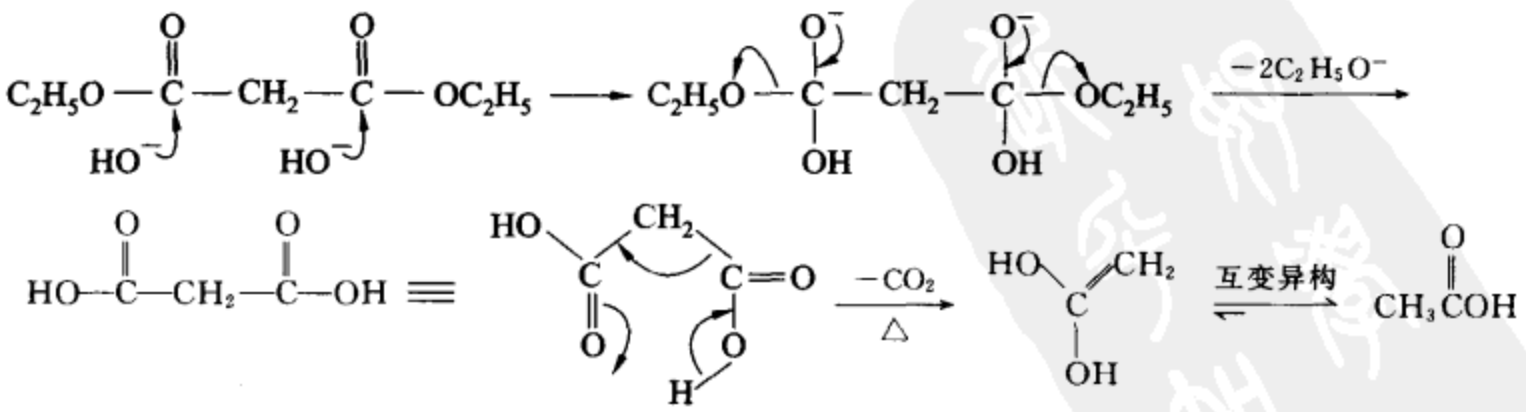
[考核内容]　β-二羰基化合物的α-烃基化和γ-烃基化反应。

习题 15-21　请写出(i) 乙酰乙酸乙酯,(ii) 丙二酸二乙酯酮式分解的反应机理。

[答案]　(i) 乙酰乙酸乙酯在稀碱中皂化失羧生成丙酮称为酮式分解。其反应机理如下所示:



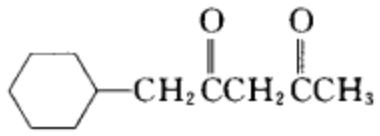
酮式分解的概念也适用于其它酮酯或β-二酯化合物。即任何酮酯或β-二酯化合物经在稀碱中皂化,然后酸化,加热失羧的反应都称为酮式分解。丙二酸二乙酯酮式分解的反应机理如下所示:



[考核内容]　(1) 酮式分解的概念;(2) 酮式分解的机理;(3) β-酮酯和β-二酯在酮式分解中的异同点。

习题 15-22　从乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯及其它的必要试剂合成：

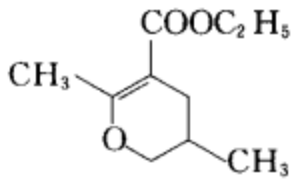
(i) $CH_2{=}CHCH_2CH(CH_2CH_3)COOH$

(ii) 

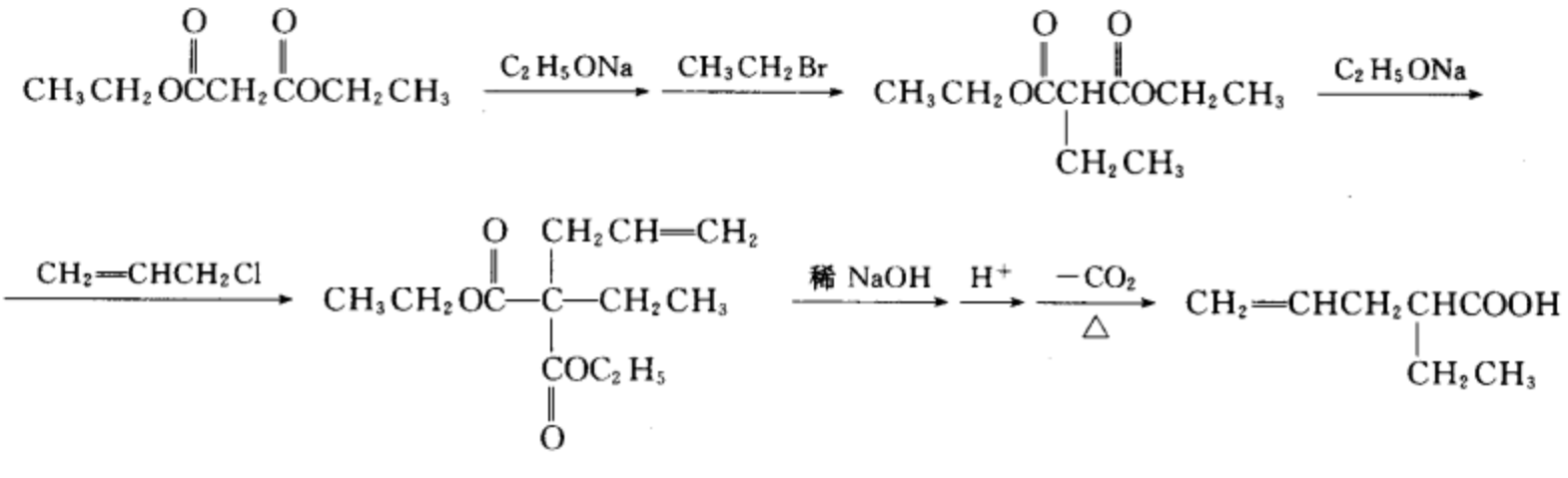
(iii) $CH_3C(=O)CH_2CH(CH_3)COOH$

(iv) $CH_3C(=O)CH(CH_3)CH_2CH_2OH$

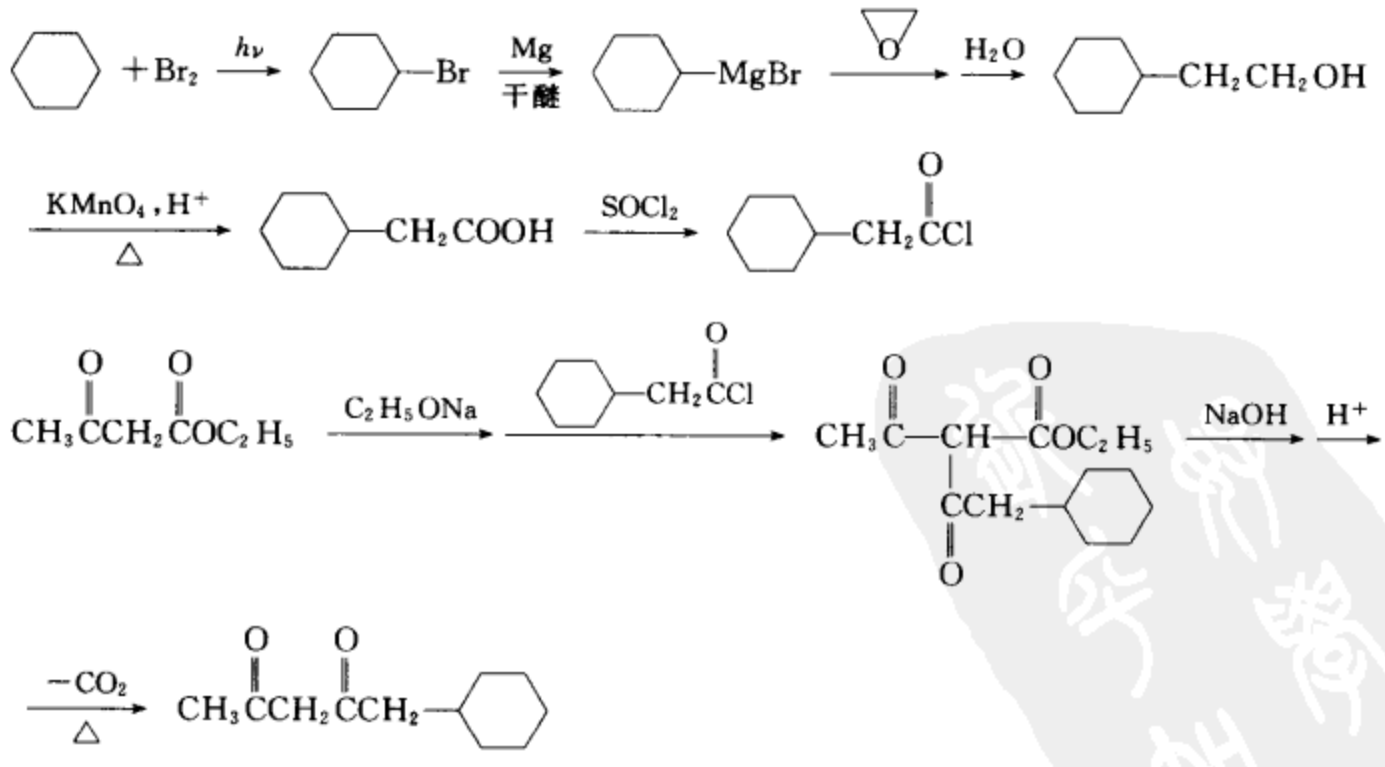
(v) $CH_3C(=O)CH_2CH_2CH_2Br$

(vi) 

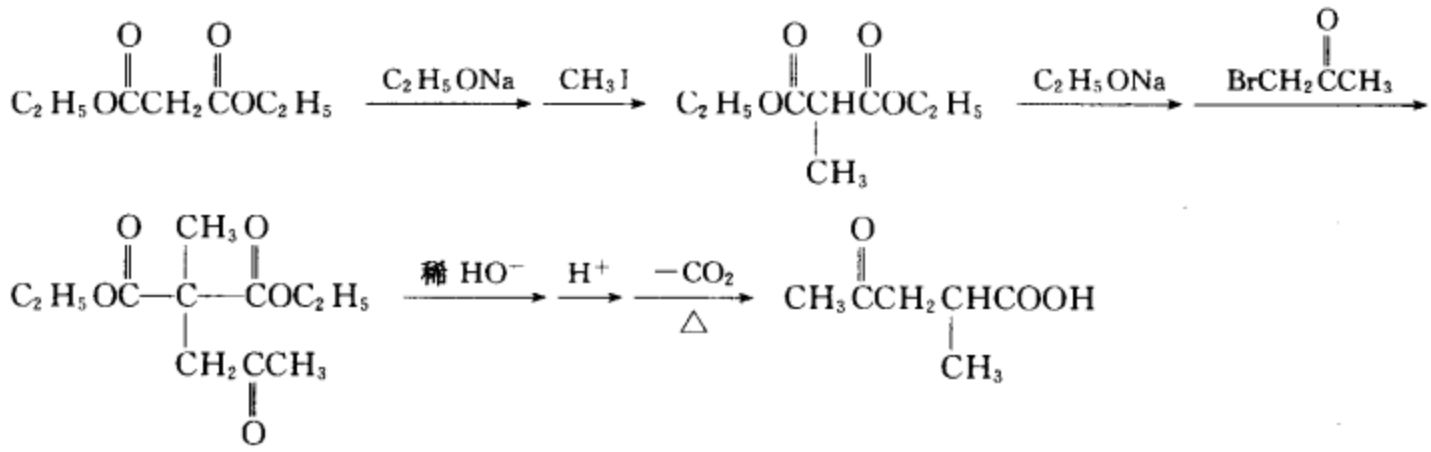
[答案]　(i) 目标化合物可以看作是乙酸的衍生物，选用丙二酸二乙酯为原料。



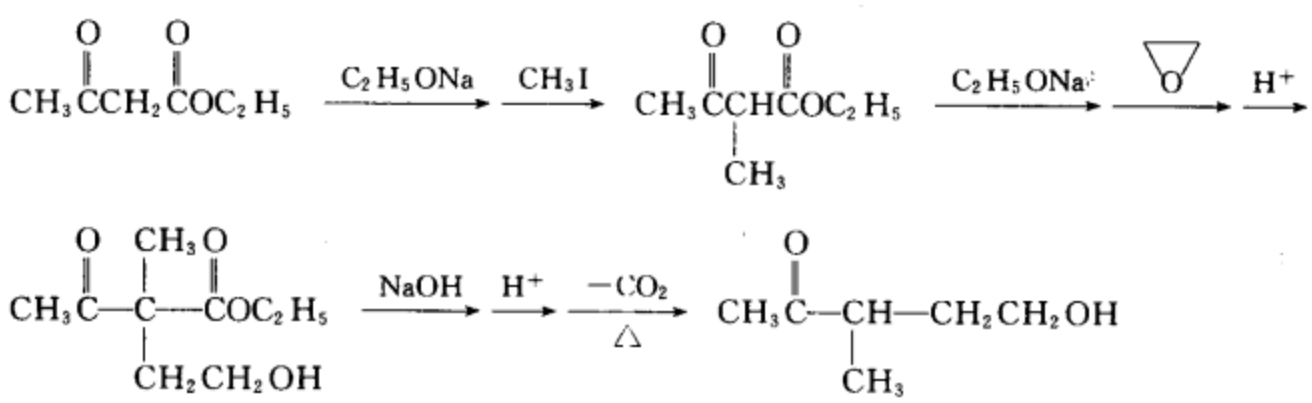
(ii) 目标化合物可看作是丙酮的衍生物，选用乙酰乙酸乙酯为原料。



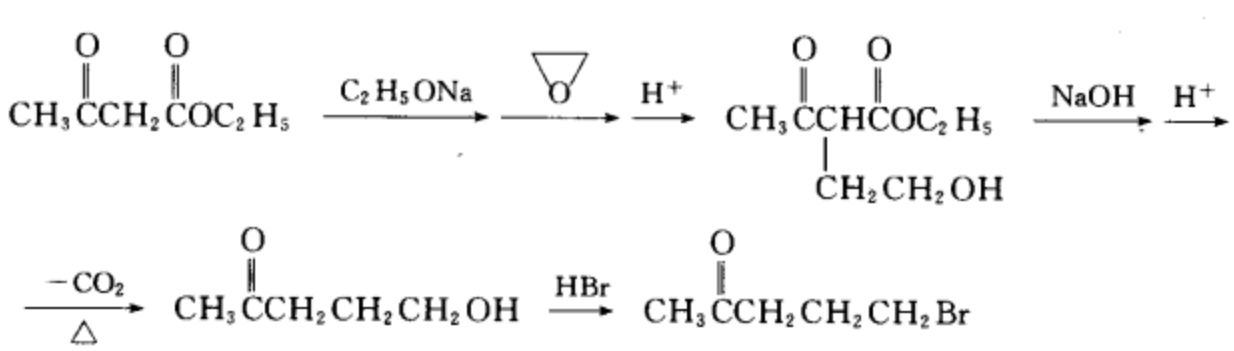
(iii) 目标化合物既可以看作是乙酸的衍生物，也可以看作是丙酮的衍生物，选丙二酸二乙酯为原料。



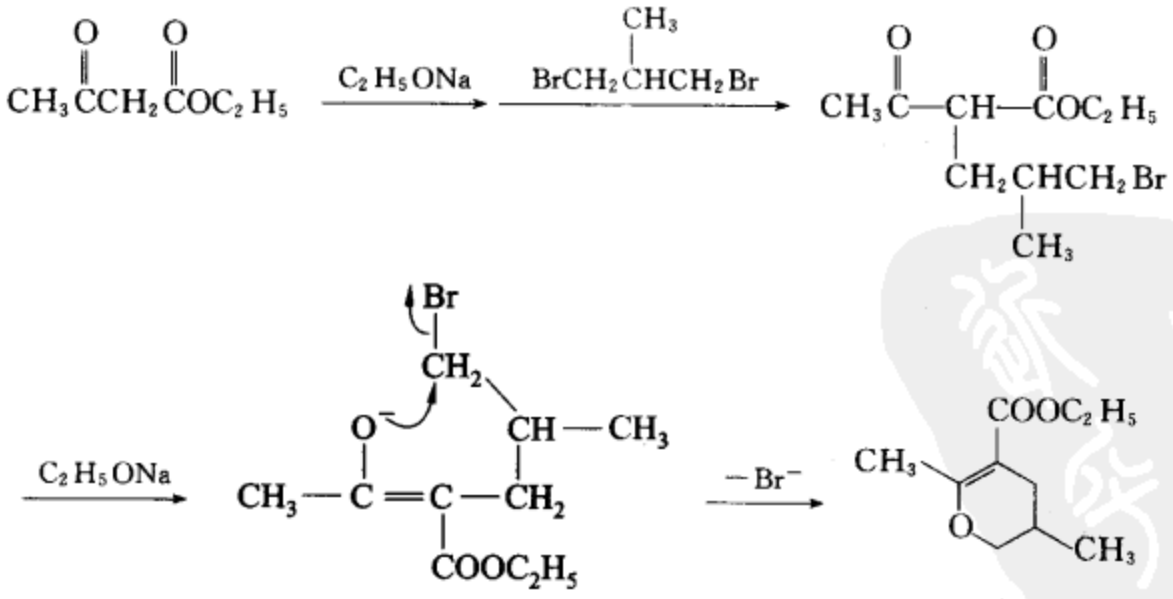
(iv) 目标化合物可以看作是丙酮的衍生物，选乙酰乙酸乙酯为原料。



(v) 目标化合物可以看作是丙酮的衍生物，选乙酰乙酸乙酯为原料。

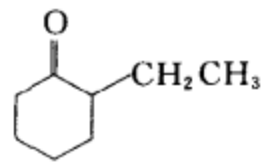


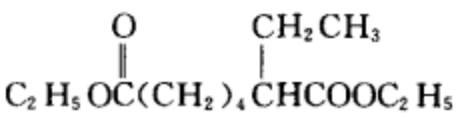
(vi) 目标化合物是乙酰乙酸乙酯的烯醇醚，选乙酰乙酸乙酯为原料。

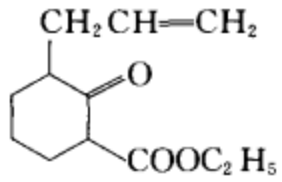


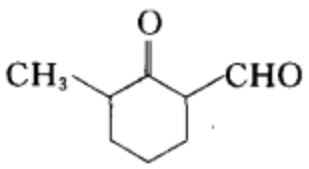
[考核内容] (1) 分析目标化合物的结构，确定它是丙酮衍生物还是乙酸衍生物；(2) 以乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯为基本原料，通过烷基化反应和酮式分解合成各类化合物。

习题 15-23　从庚二酸二乙酯、环己酮及必要的其它试剂合成。

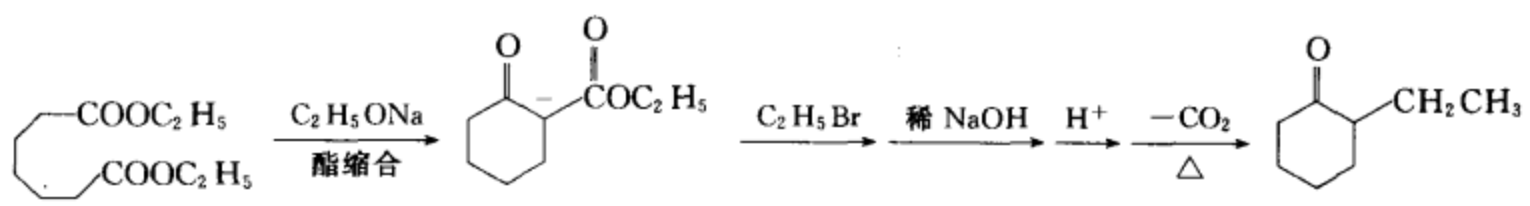
(i) 

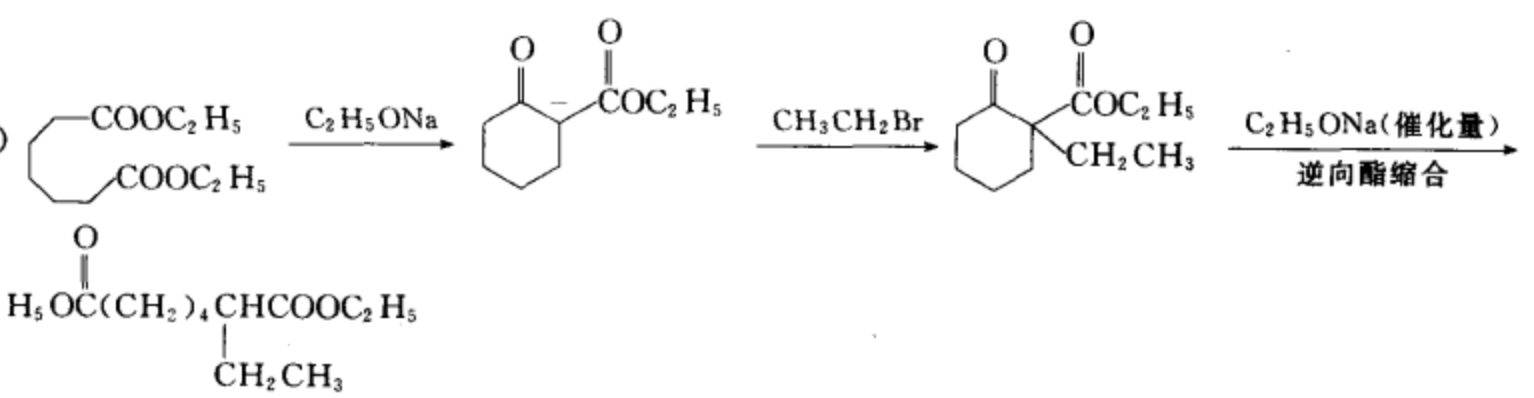
(ii) 

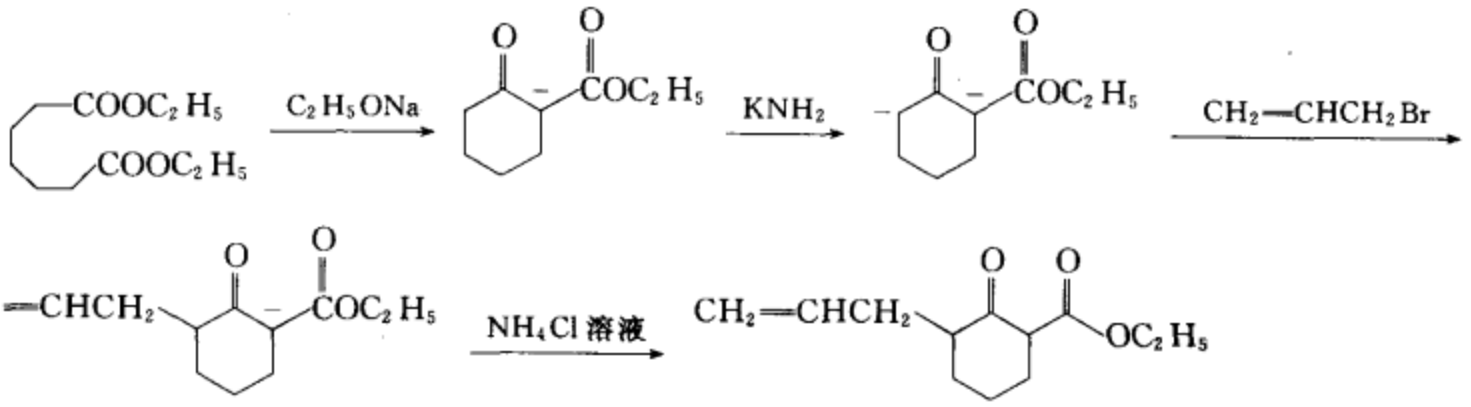
(iii) 

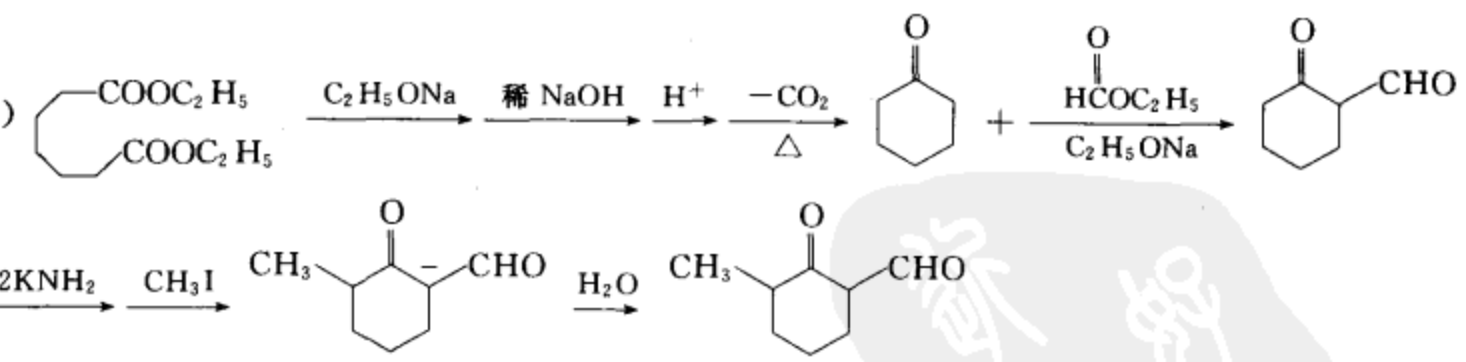
(iv) 

[答案]

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

[考核内容]　利用正、逆酯缩合反应、α-烷基化、γ-烷基化反应合成各种化合物。

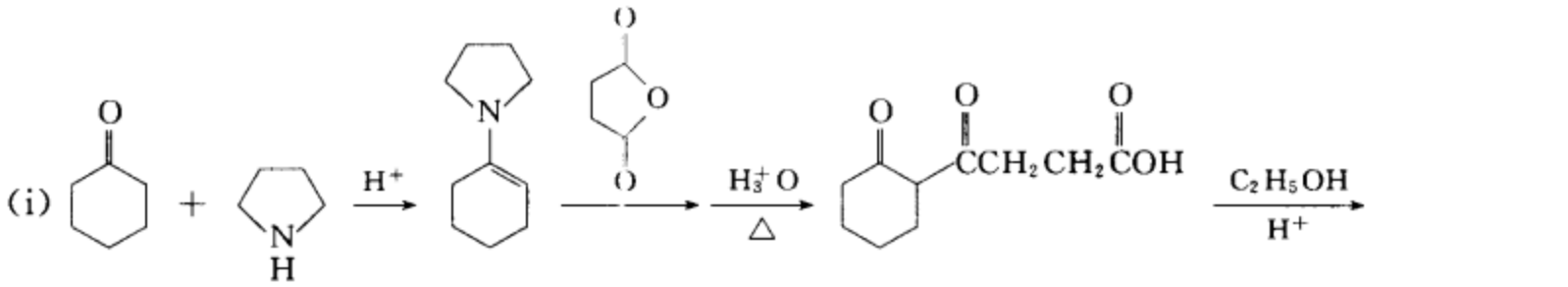
习题 15-24　由指定原料合成：

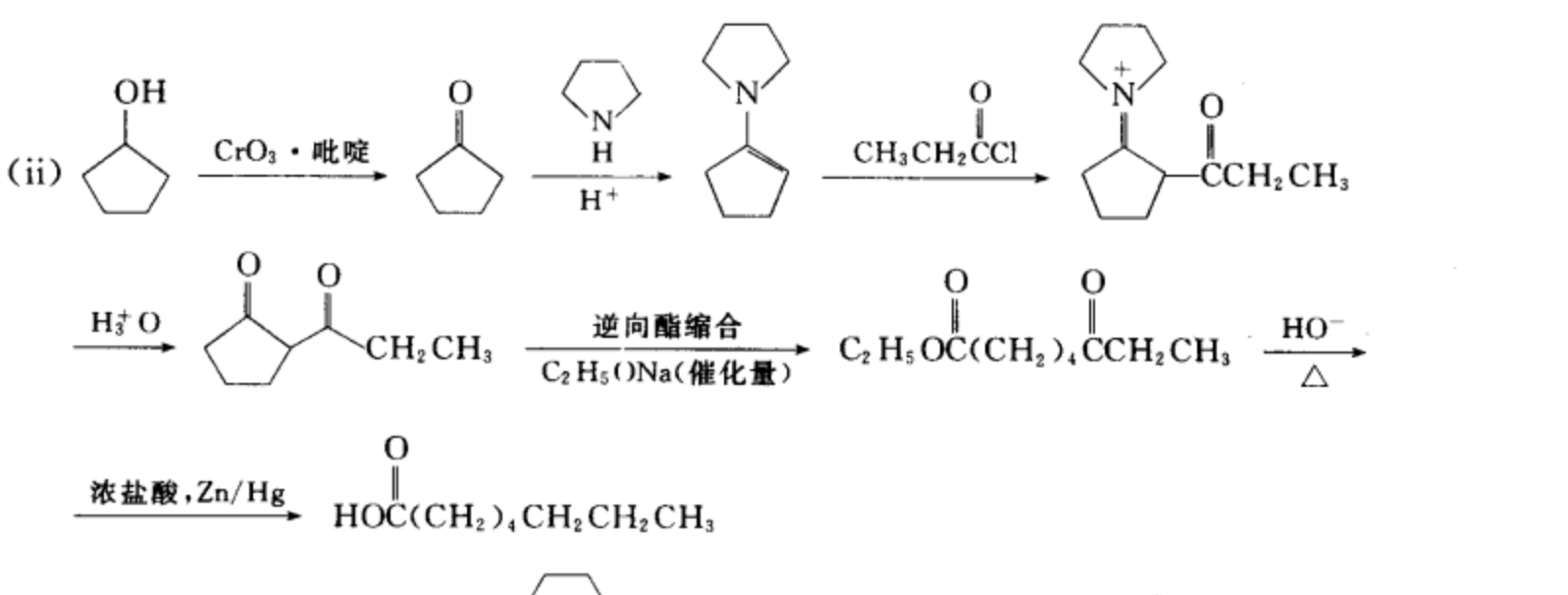
(i) 以环己酮为起始原料合成 4-氧代癸二酸

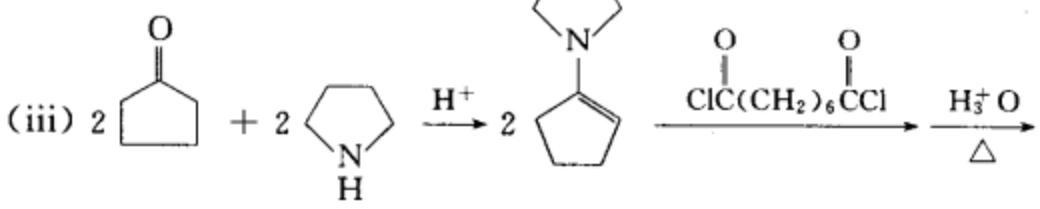
(ii) 由环戊醇合成辛酸

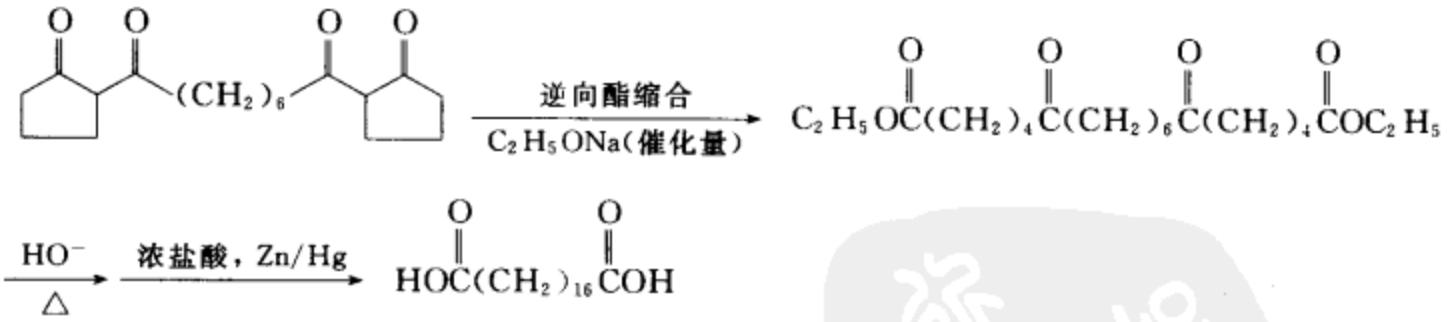
(iii) 由环戊酮和辛二酰氯合成十八碳二酸

[答案]



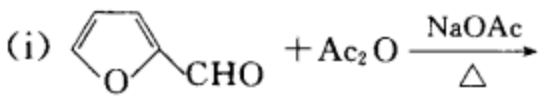


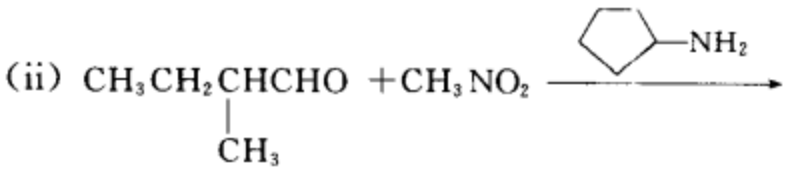


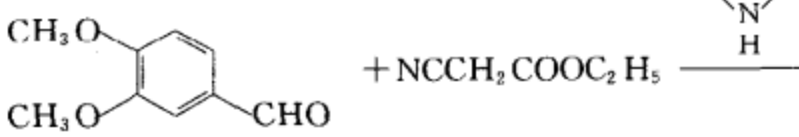


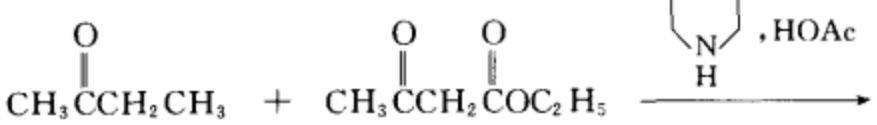
[考核内容]　(1) 酮的酰基化反应、逆向酯缩合反应、Clemmensen 还原；(2) 合成长链脂肪酸。

习题 15-25　完成下列反应，写出主要产物。

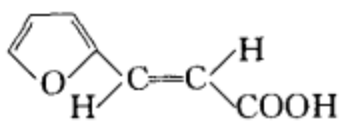


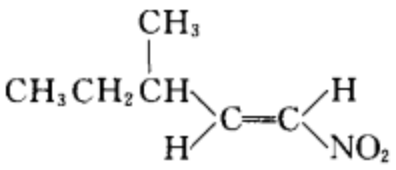


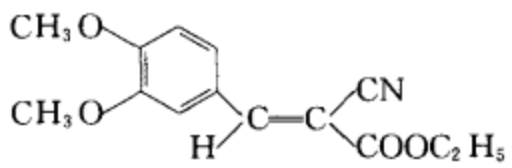
(iii) 

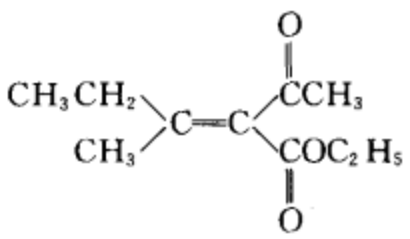
(iv) 

[答案]

(i) 

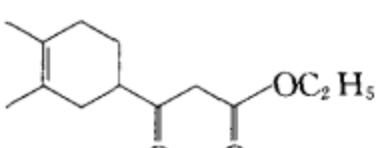
(ii) 

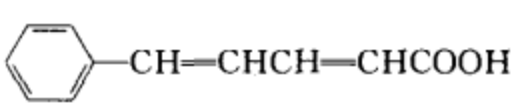
(iii) 

(iv)  (顺-反皆有)

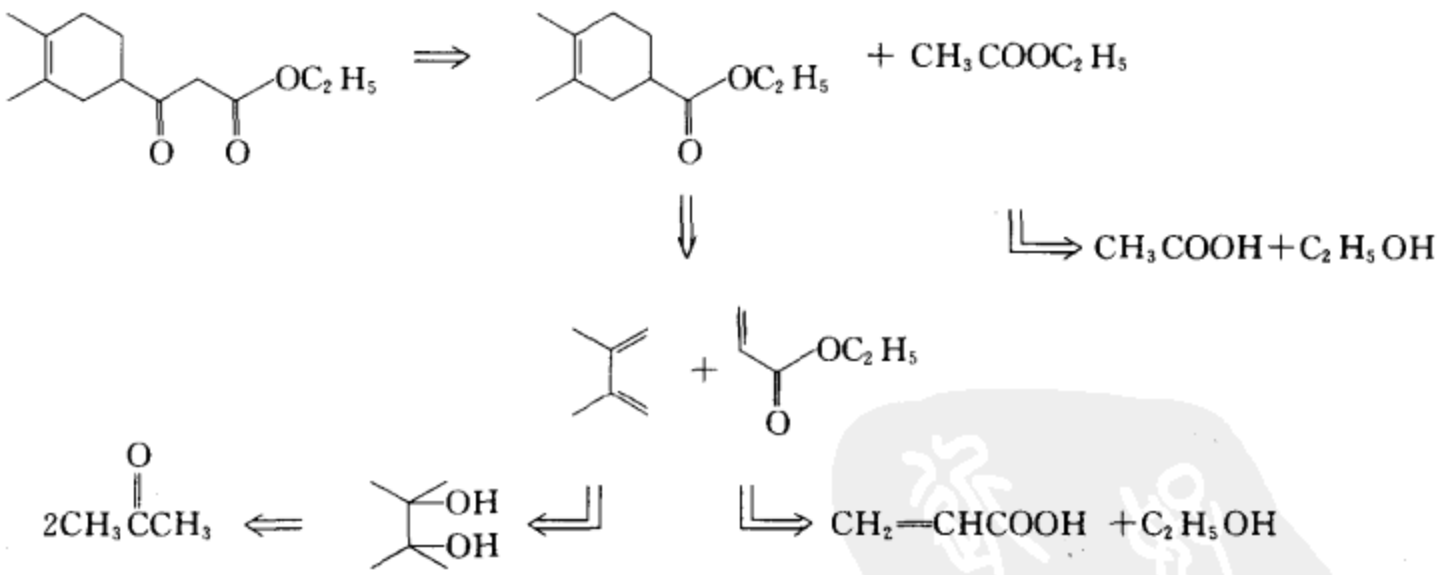
[考核内容] Knoevenagel 反应。

习题 15-26　用苯、不超过三个碳的有机物及必要的试剂合成：

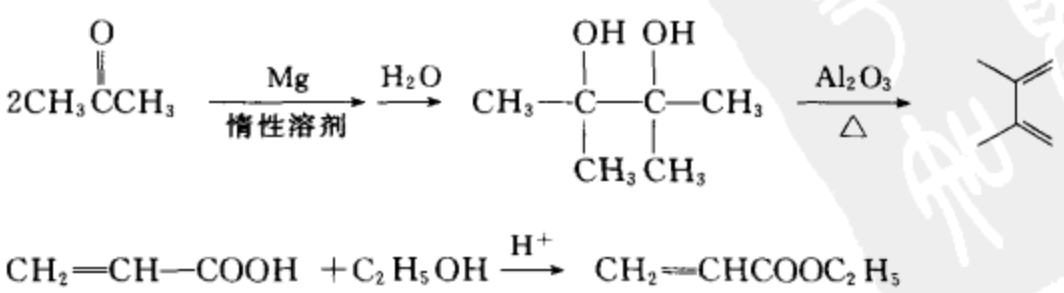
(i) 

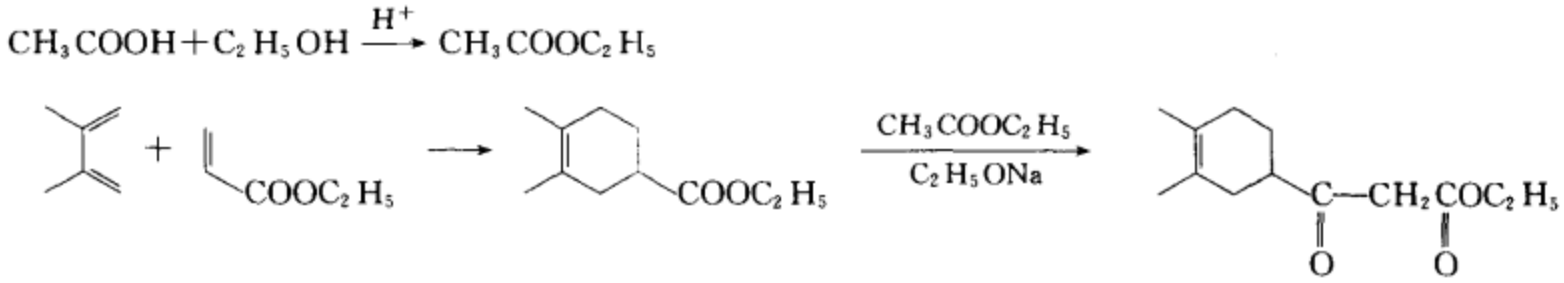
(ii) 

[答案] (i) 逆合成分析

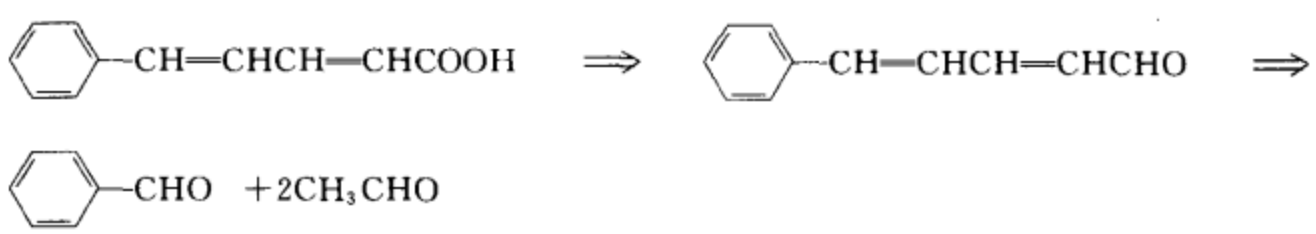


合成设计：

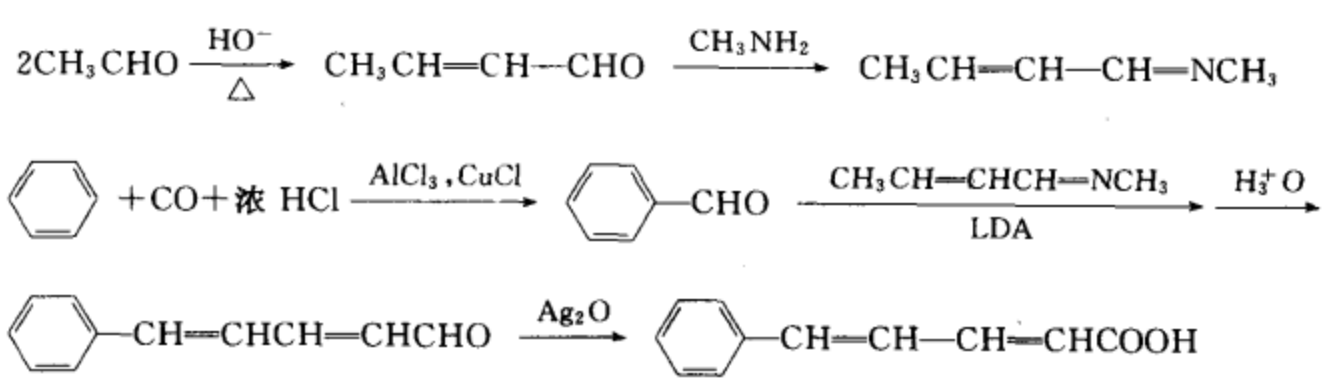




(ii) 逆合成分析

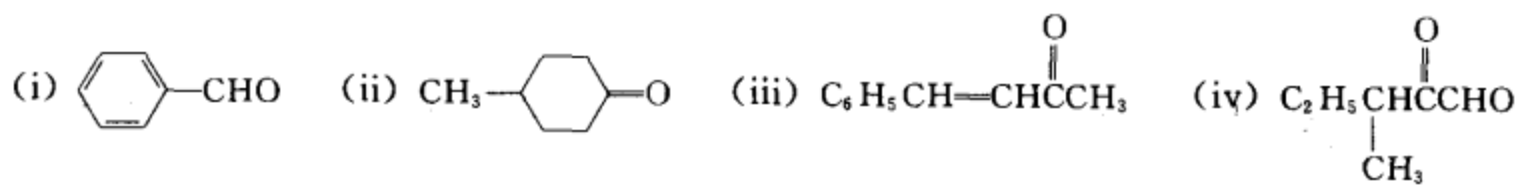


合成设计：

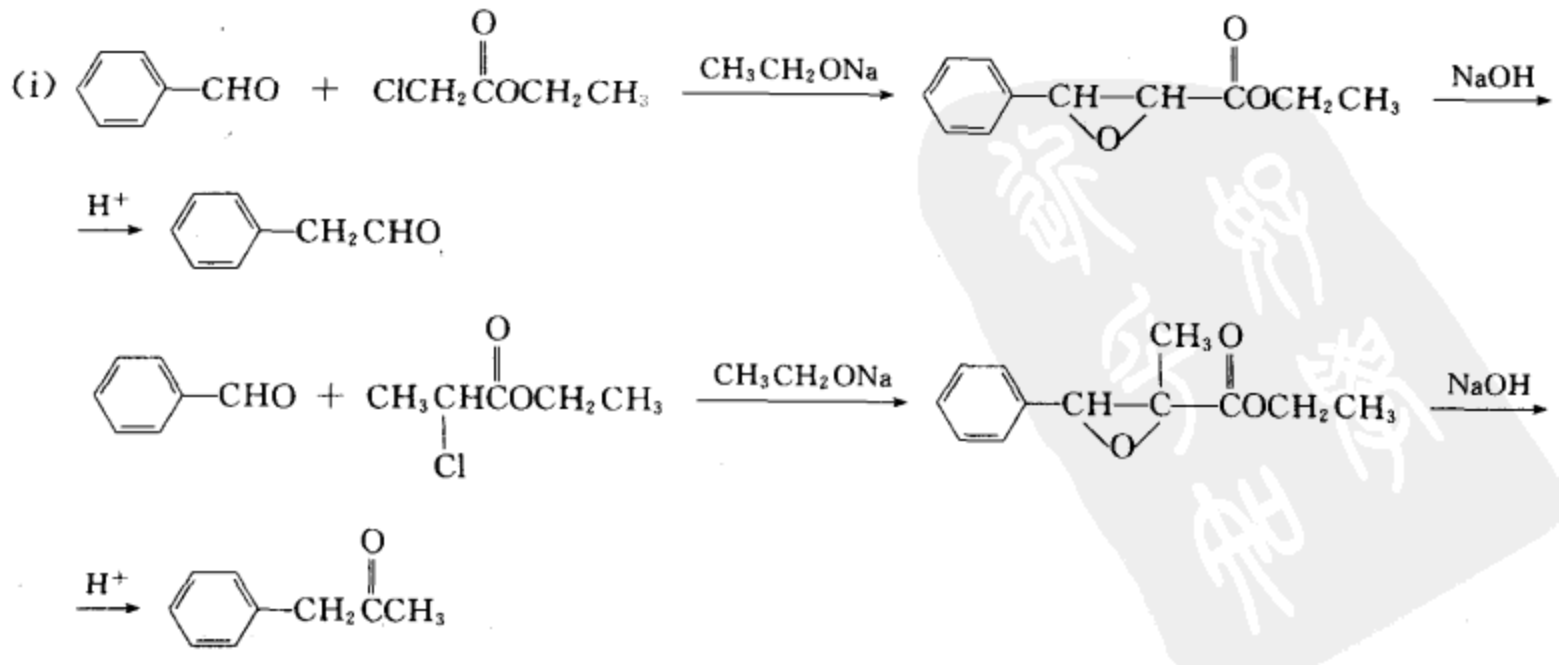


[考核内容] (1) 逆合成分析能力；(2) 综合各种反应组建分子碳架的能力；(3) 插烯系规则。

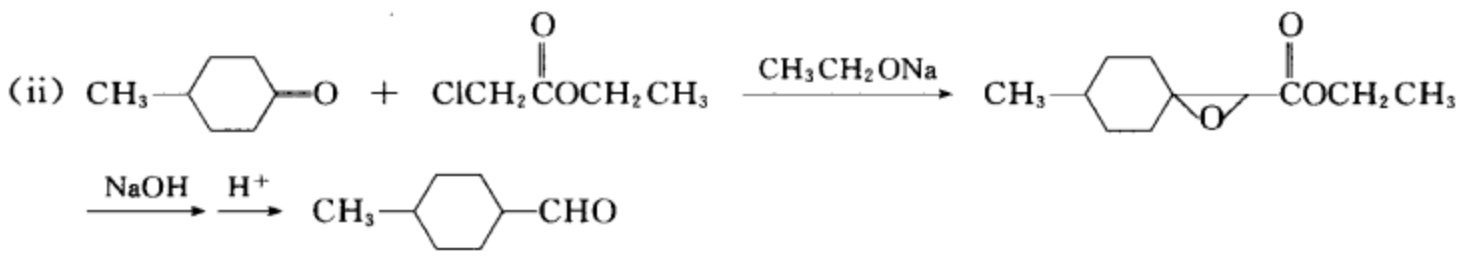
习题 15-27　写出(a) α-氯代乙酸乙酯、(b) α-氯代丙酸乙酯在乙醇钠的催化作用下分别与下列物质反应，然后再温和水解的反应方程式。



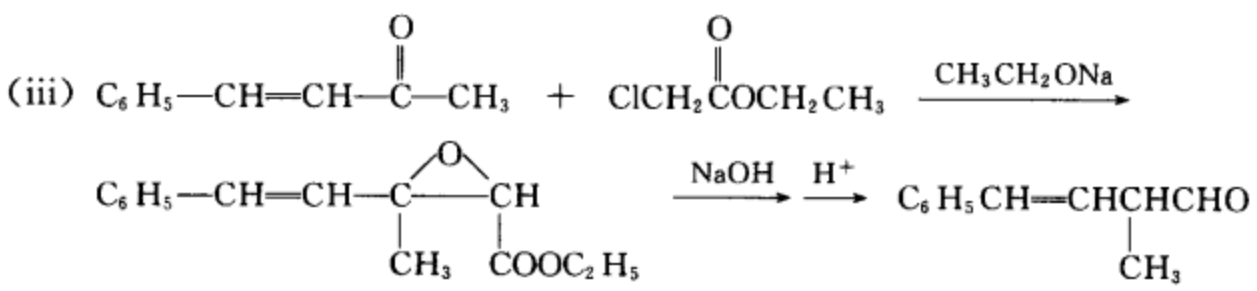
[答案]

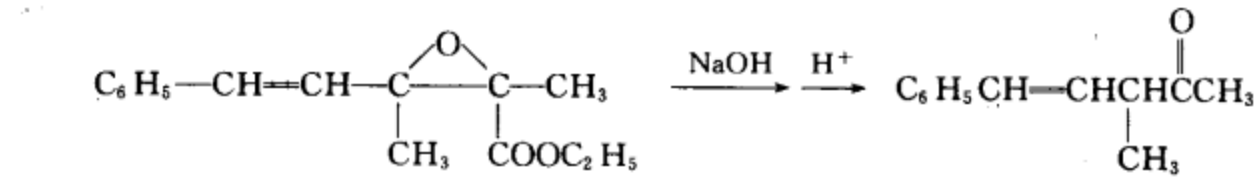


(ii)

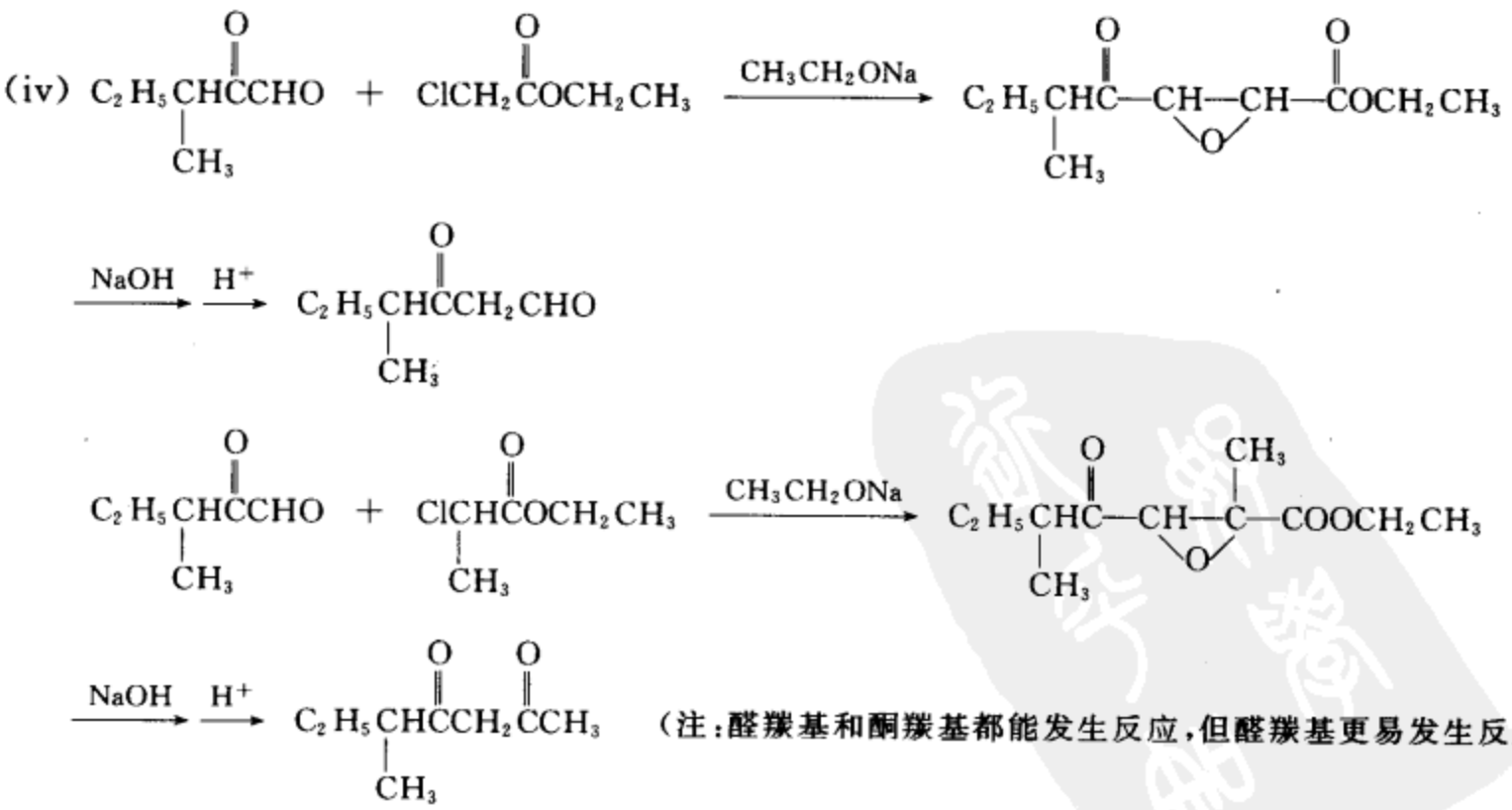


(iii)





(iv)

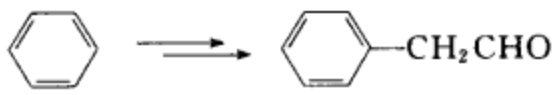


(注：醛羰基和酮羰基都能发生反应，但醛羰基更易发生反应)

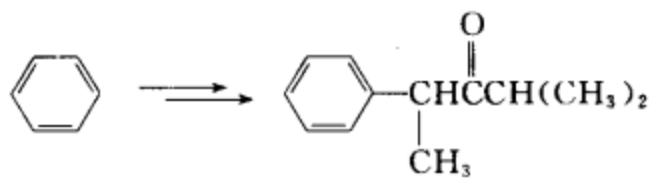
[考核内容]　(1) Darzen 反应和 Darzen 反应的机理；(2) Darzen 反应在合成高一级醛、酮方面

的应用。

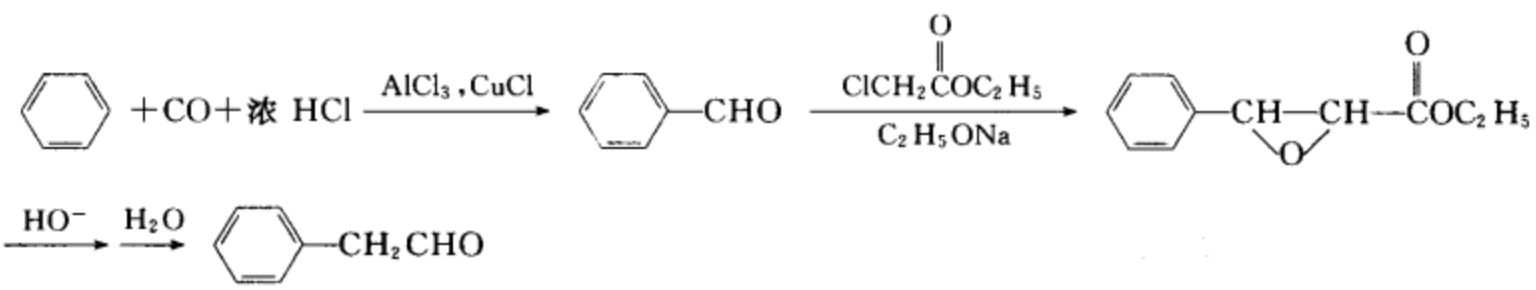
习题 15-28　通过 Darzen 反应完成下列转换：

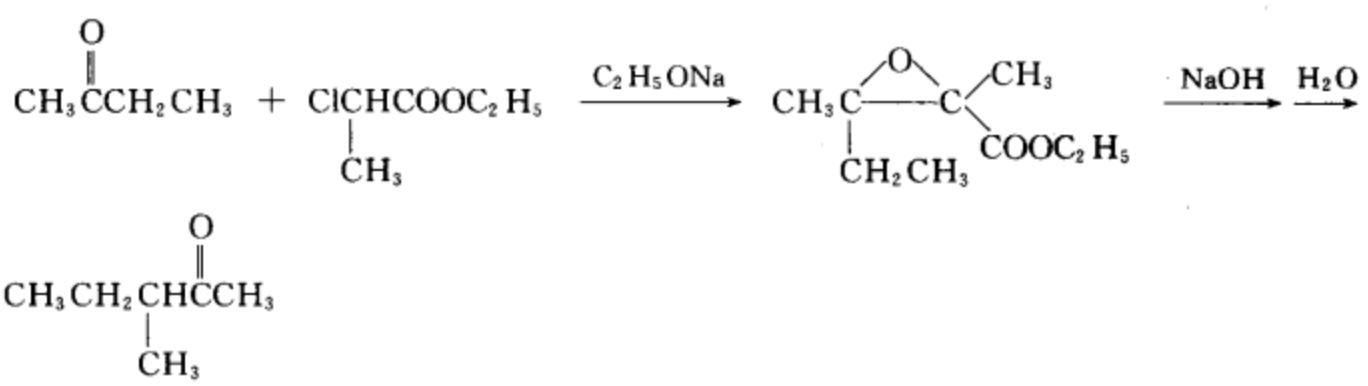
(i) 

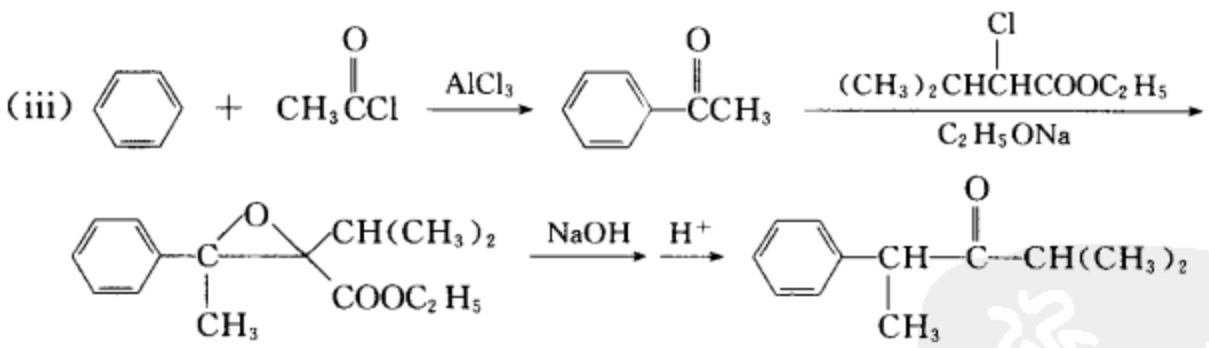
(ii) 

(iii) 

[答案]

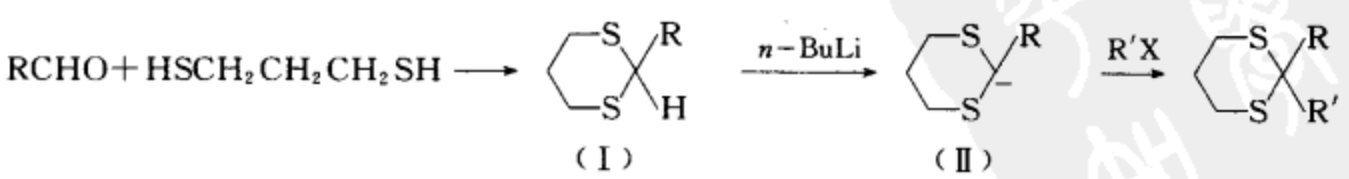
(i) 

(ii) 

(iii) 

[考核内容]　应用 Darzen 反应制备醛酮。

习题 15-29　请对下面反应中的极性翻转现象作出判断和分析。



(Ⅰ)　(Ⅱ)

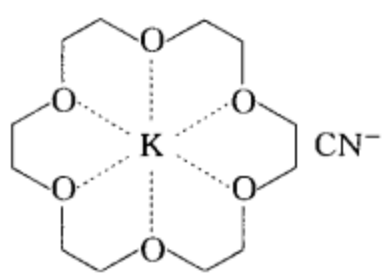
[答案]　在反应物 RCH═O 中，由于氧的电负性比碳大，所以醛羰基的碳为正电性碳，可以接受亲核试剂的进攻。而在中间产物(Ⅰ)缩硫醛中，由于缩硫醛碳上的氢具有一定的活性，在

强碱作用下能以正离子形式离去，生成中间产物（Ⅱ），在（Ⅱ）中，原来带正电荷的羰基碳转变成了带负电荷的碳，其本身成了亲核试剂，当其进攻 $R'X$ 时，发生了亲核取代反应。这就是碳的极性翻转现象。极性翻转在有机合成中有很重要的应用价值。

[考核内容] 极性翻转的概念，对极性翻转现象作出判断和分析。

习题 15-30 某些安息香缩合反应在水溶液及室温情况下不发生，但在反应混合液中加入适量的冠醚，如 18-冠-6、二苯并-18-冠-6 后，缩合反应即顺利进行了。请对上述实验现象作出解释。

[答案] 芳香醛溶于有机相，KCN 溶于水相而不溶于有机相，由于反应物和催化剂分处于两相，只在两相界面处有可能接触，所以反应很难发生。加入冠醚后，冠醚可以与 K^+ 络合，把 K^+ 从晶格中拉出来，而 ^-CN 也随之一起出来形成如下的络合物。



这种络合物通常以 $\textcircled{K^+}$ CN^- 表示。$\textcircled{K^+}$ 是一个伪正离子，可溶于有机溶剂中，故称为亲油阳离子。与它成离子对的 CN^- 也随之溶入有机溶剂中，从而使它很容易与芳香醛接触并参与安息香缩合反应。

[考核内容] （1）相转移催化原理和相转移催化剂在有机合成中的应用；（2）冠醚在相转移催化反应中的作用。

习题 15-31 完成下列转换，并写出每一步反应的类别。

$$C_6H_5CHO \longrightarrow (C_6H_5)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}-COOH$$

[答案]

$$2C_6H_5CHO \xrightarrow[①]{^-CN} C_6H_5-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow[②]{CuSO_4\cdot 吡啶} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow[140\ ℃\ ③]{HO^-} \xrightarrow{H^+} (C_6H_5)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}COOH$$

① 是安息香缩合反应　② 氧化反应　③ 二苯乙醇酸重排

[考核内容] （1）安息香缩合；（2）二苯乙醇酸重排。

习题 15-32 将下列化合物按它们的酸性由大到小排列成序。

(i) CH_3CH_2CHO　(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$　(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$　(iv) $CH_3CH_2NO_2$

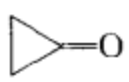
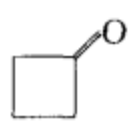
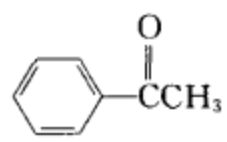
(v) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$　(vi) $CH_3CH_2CH_3$　(vii) $CH_3CH{=}CH_2$　(viii) $CH_3C{\equiv}CH$

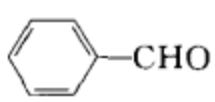
[答案]

(iv)>(v)>(i)>(ii)>(iii)>(viii)>(vii)>(vi)

[考核内容] (1) 基团的综合电子效应的分析;(2) 轨道杂化的方式对碳电负性的影响;(3) 取代基的电子效应对化合物酸性的影响。

习题 15-33　将下列各组化合物按羰基的活性由大至小排列成序:

(i) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ (a)　$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$ (b)　  (c)　  (d)　  (e)

(ii) CH_3CHO (a)　  (b)　Cl_3CCHO (c)　HOOCCHO (d)

(iii) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl$ (a)　$H\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$ (b)　$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}C(CH_3)_3$ (c)　$H\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_2CH_3$ (d)　$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}N(CH_3)_2$ (e)

[答案]

(i) (c)>(d)>(a)>(b)>(e)

(ii) (c)>(d)>(a)>(b)

(iii) (a)>(b)≈(d)>(c)>(e)

[考核内容] 电子效应、空间效应、角张力对羰基活性的影响。

习题 15-34　把下列化合物按烯醇式含量由多至少排列成序。

(i) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$ (a)　$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$ (b)　$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ (c)

$C_2H_5O\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_2H_5$ (d)　$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_2H_5$ (e)　$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CHO$ (f)

(ii) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C=O}{|}}{C}}H\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ (a)　$CH_3O\overset{\overset{O}{\|}}{C}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C=O}{|}}{C}}H\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_3$ (b)　$OHC\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{C=O}{|}}{C}}HCHO$ (c)

[答案]

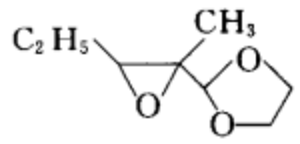
(i) (f)>(c)>(e)>(d)>(b)>(a)

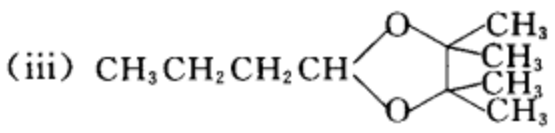
(ii) (c)>(a)>(b)

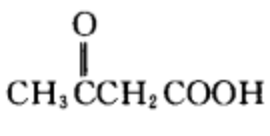
[考核内容] 电子效应和空间效应对羰基化合物烯醇式含量多少的影响。

习题 15-35 用不超过三个碳的醇、醛、酮为起始原料及选用其它必要的试剂合成：

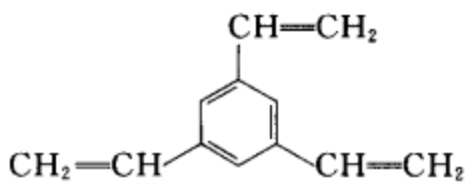
(i) $(CH_3)_2C{=}CHCOOH$

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) $C(CH_2OH)_4$

(vi) 

[答案] (i) 逆合成分析

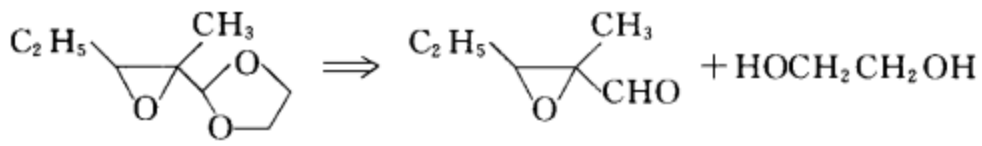
$$(CH_3)_2C{=}CHCOOH \Longrightarrow (CH_3)_2C{=}C(COOC_2H_5)_2 \Longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + CH_2(COOC_2H_5)_2$$

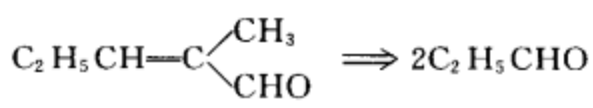
合成设计：

$$CH_2(CHO)_2 \xrightarrow[H^+,\triangle]{KMnO_4} CH_2(COOH)_2 \xrightarrow[H^+,\triangle]{C_2H_5OH} CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} \xrightarrow[\triangle]{(CH_3)_2C{=}O}$$

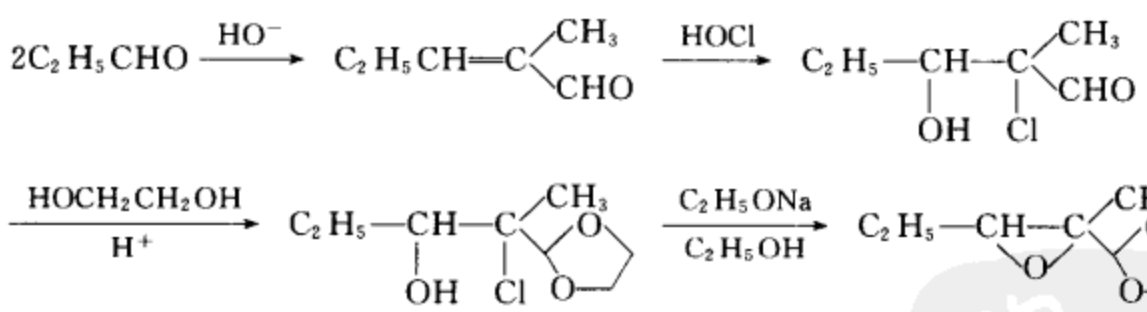
$$(CH_3)_2C{=}C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOH} \xrightarrow{H^+} \xrightarrow[\triangle]{-CO_2} (CH_3)_2C{=}CHCOOH$$

(ii) 逆合成分析

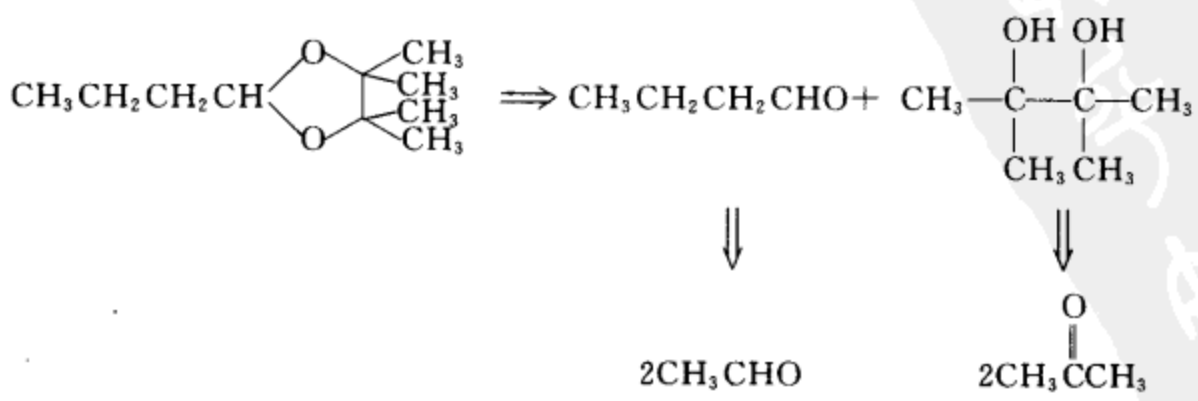




合成设计：



(iii) 逆合成分析



习题 15-36 用不超过四个碳的醇、醛、酮为起始原料及选用其它必要的试剂合成：

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(ii) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(iv) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

[答案] (i) 逆合成分析

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH \Longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CHO + HCHO$$

合成设计：

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO \xrightarrow[H_2O]{NaBH_4} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

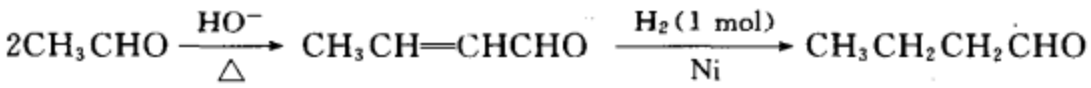
(ii) 逆合成分析

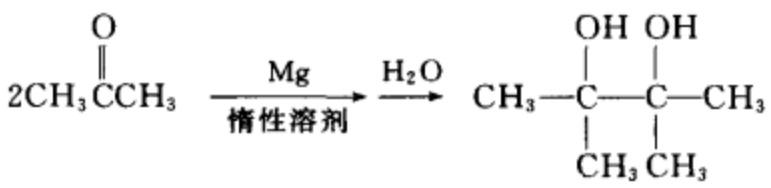
合成设计：

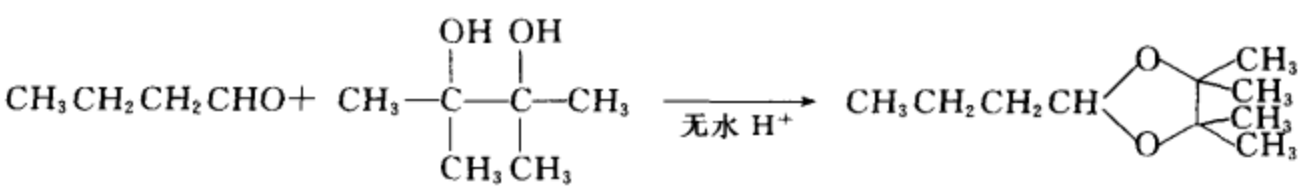
(iii) 逆合成分析

合成设计：

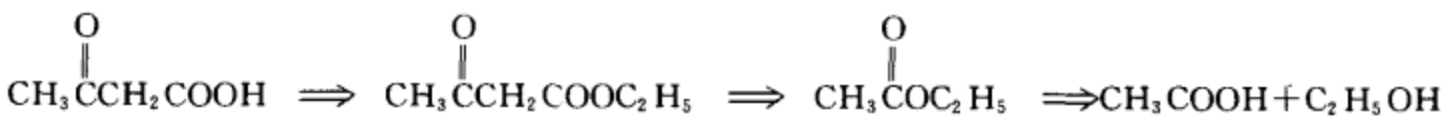
合成设计：



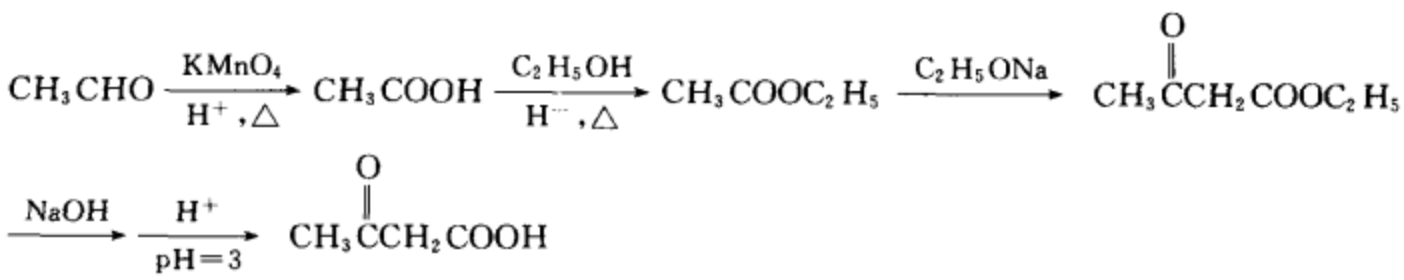




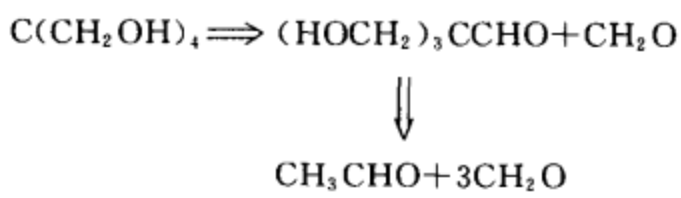
(iv) 逆合成分析



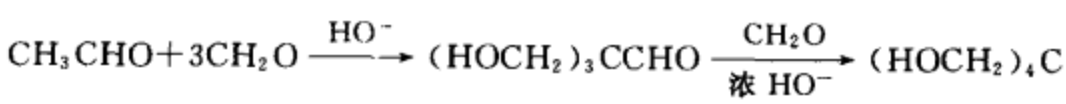
合成设计：



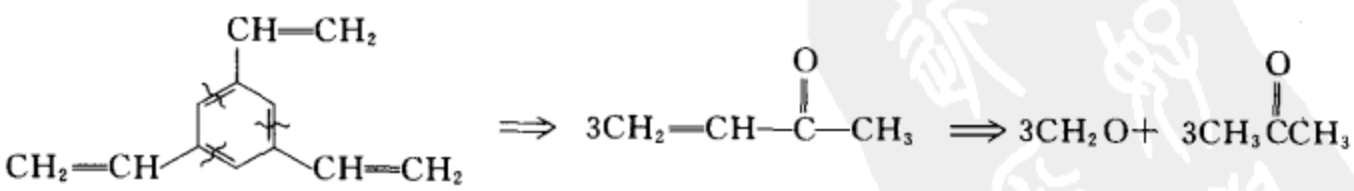
(v) 逆合成分析



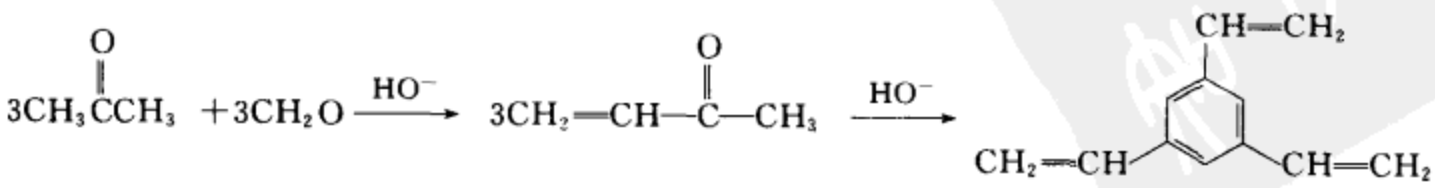
合成设计：



(vi) 逆合成分析



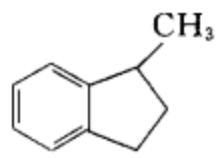
合成设计：

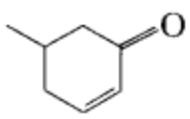


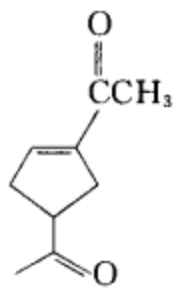
[考核内容] 利用各种缩合反应和其它反应结合组建目标分子。

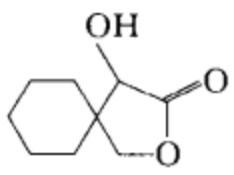
习题 15-36 用苯、不超过四个碳的有机物及必要的无机试剂合成目标化合物。并指出每步反应的类别。

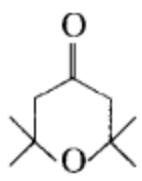
(i) $CH_3CH_2CH_2CHCH_2OH$（CH_3 支链）

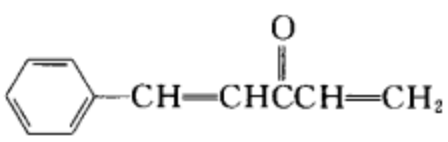
(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

[答案] (i) 逆合成分析

$$CH_3CH_2CH_2CHCH_2OH \Longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHCOOH \Longrightarrow CH_2(COOC_2H_5)_2 + CH_3I + CH_3CH_2CH_2Br$$
（CH_3 支链）

按制备乙酸衍生物的常用方法制备

合成设计：

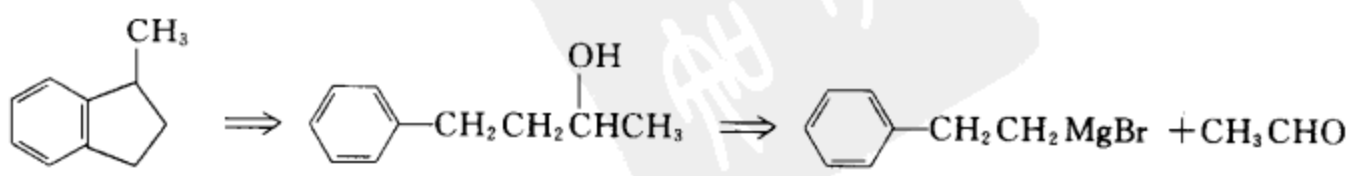
$$CH_2(COOH)_2 + C_2H_5OH \xrightarrow[\triangle\ ①]{H^+} CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[②]{C_2H_5ONa} \xrightarrow[③]{CH_3I} CH_3CH(COOC_2H_5)_2$$

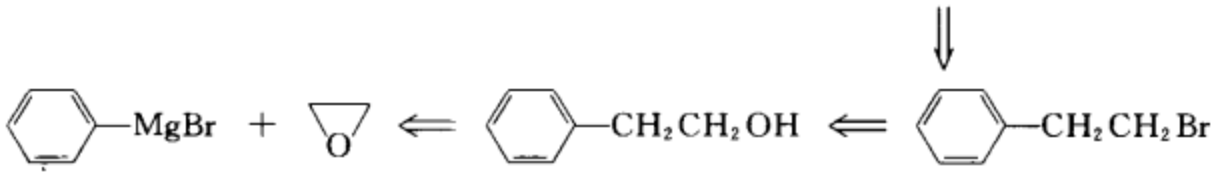
$$\xrightarrow[④]{C_2H_5ONa} \xrightarrow[⑤]{CH_3CH_2CH_2Br} CH_3CH_2CH_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[⑥]{NaOH} \xrightarrow[⑦]{H^+} \xrightarrow[\triangle ⑧]{-CO_2}$$
（CH_3 支链）

$$CH_3CH_2CH_2CHCOOH \xrightarrow[⑨]{LiAlH_4} \xrightarrow[⑩]{H_2O} CH_3CH_2CH_2CHCH_2OH$$
（CH_3 支链）

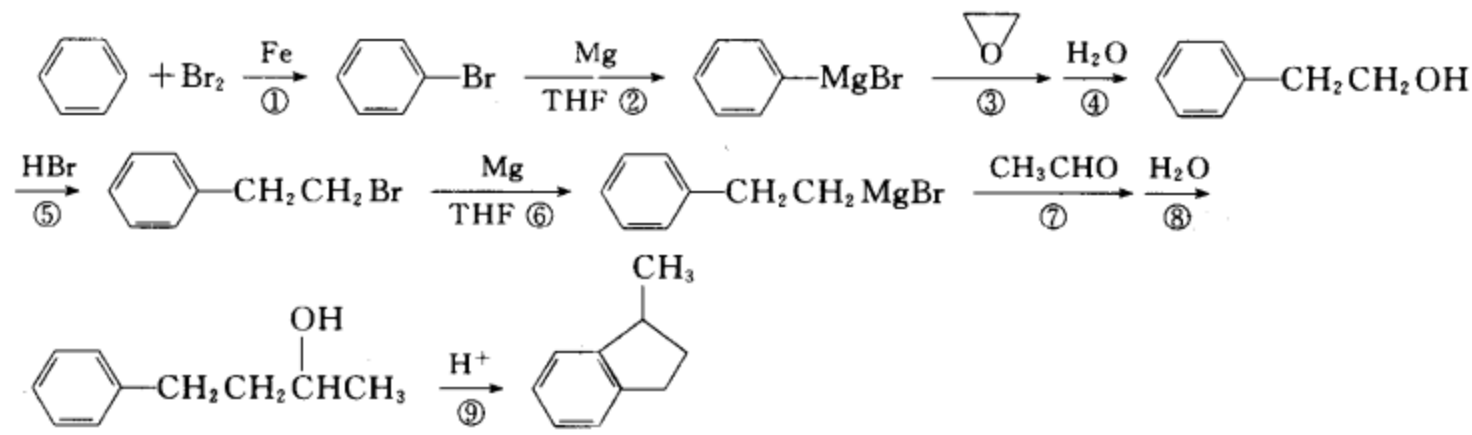
① 酯化反应，②、④、⑦、⑩ 酸碱反应，③、⑤ 亲核取代反应，⑥ 皂化反应，⑧ 脱羧反应，⑨ 还原反应。

(ii) 逆合成分析



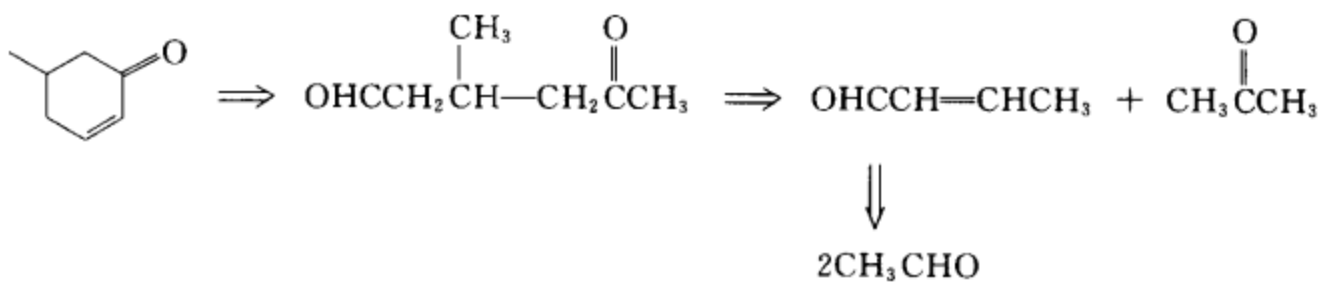


合成设计：

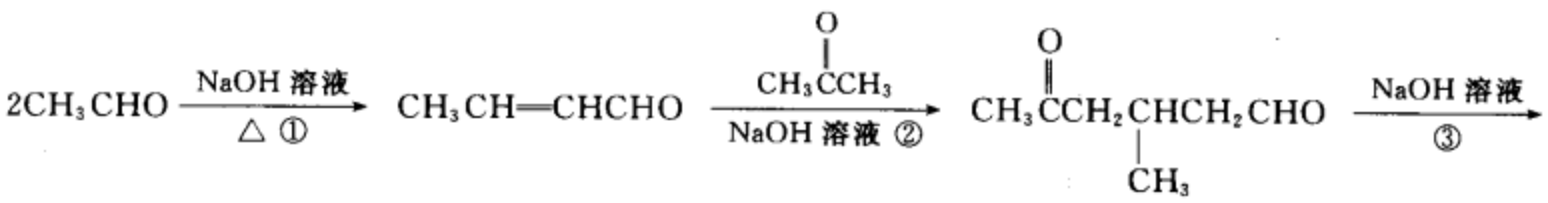


① 芳香亲电取代反应或溴化反应，②、⑥ 制格氏试剂，③ 亲核取代或环氧化合物的开环反应，④、⑧ 酸碱反应，⑤ 亲核取代反应，⑦ 亲核加成反应，⑨ 芳香亲电取代反应或傅氏烷基化反应。

(iii) 逆合成分析

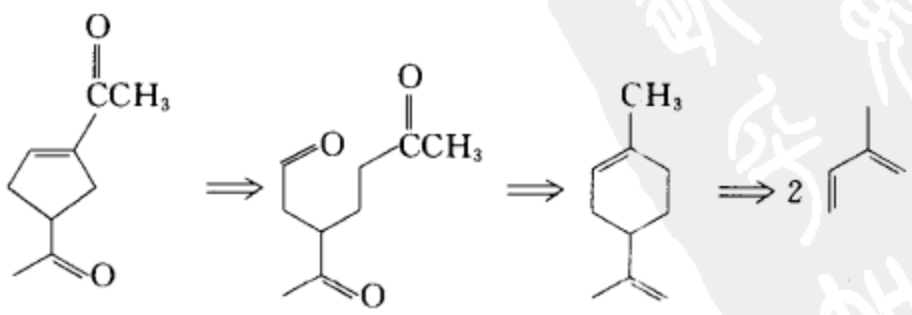


合成设计：

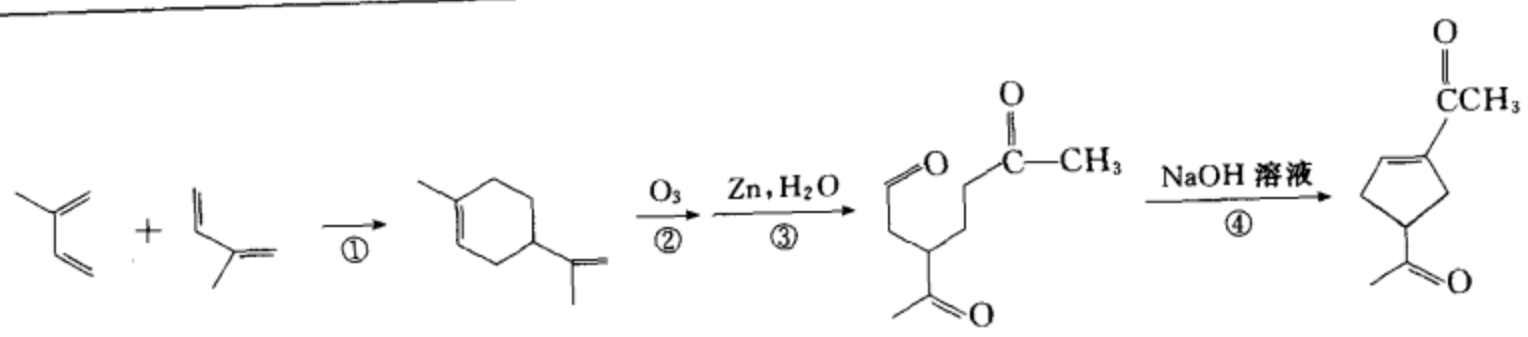


① 羟醛缩合，然后失水，② Michael 加成反应，③ 分子内的羟醛缩合，然后失水。

(iv) 逆合成分析

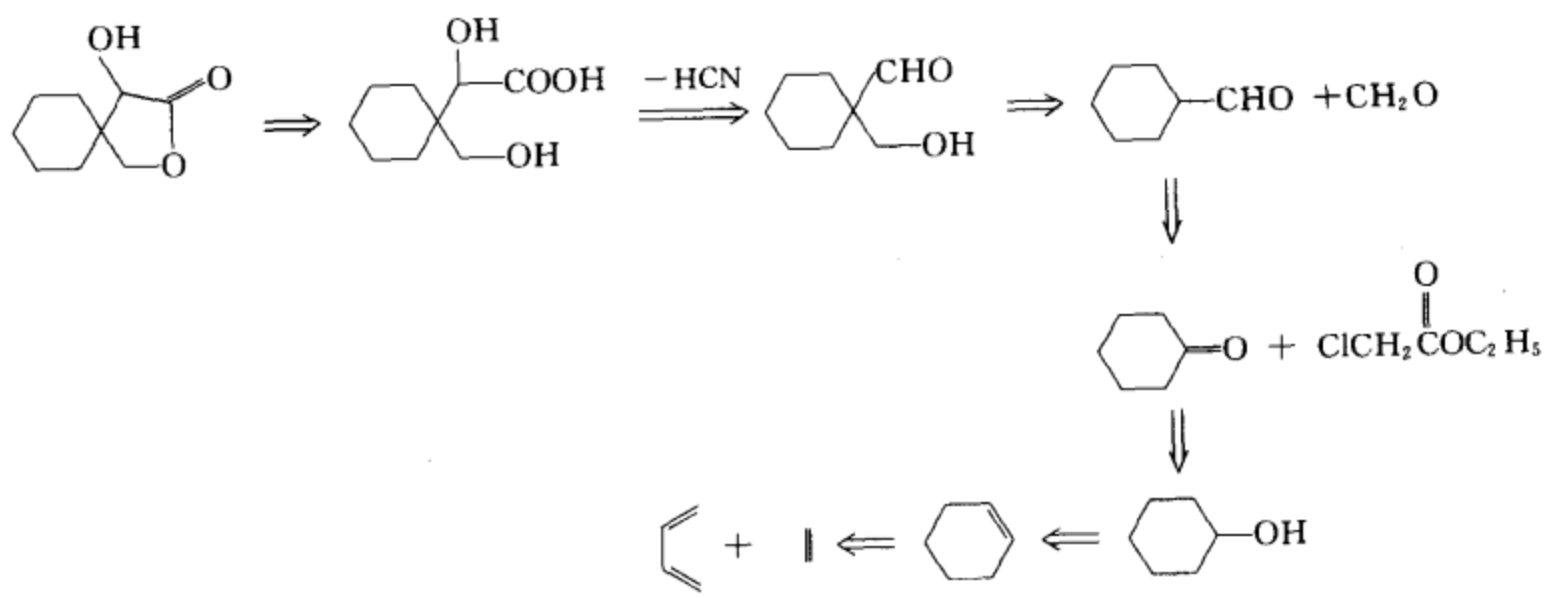


合成设计：

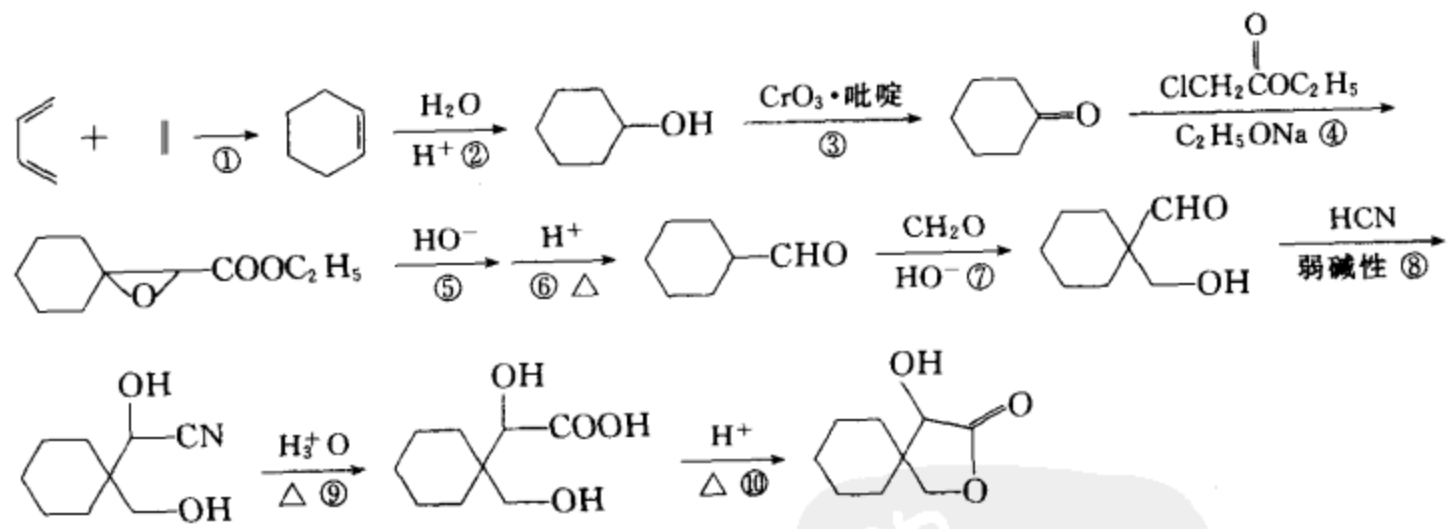


① Diels－Alder 反应，② 烯烃的臭氧化反应，③ 臭氧化合物的分解反应，④ 分子内羟醛缩合反应。

(v) 逆合成分析

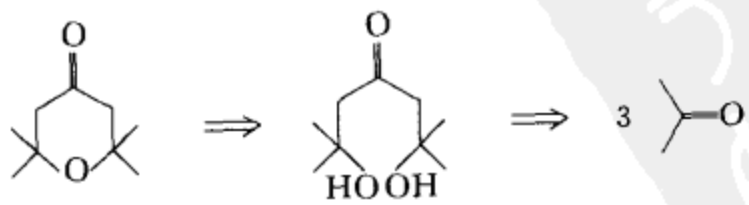


合成设计：

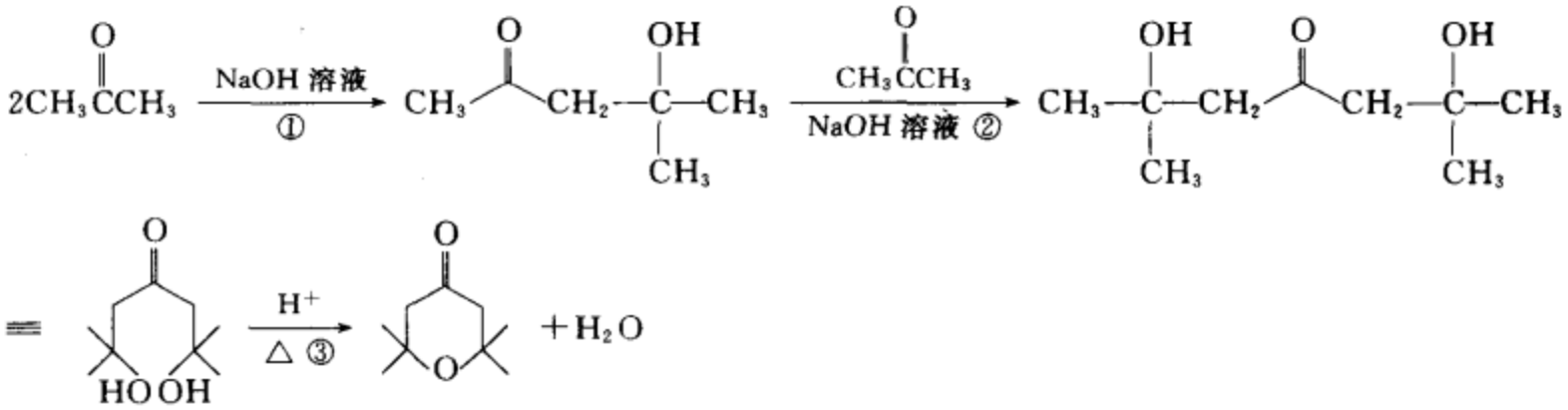


① Diels－Alder 反应，② 亲电加成，③ 醇的氧化，④ Darzen 反应，⑤ 酯的碱性水解，⑥ 酸化、然后失羧，⑦ 羟醛缩合，⑧ 亲核加成，⑨ 腈的酸性水解，⑩ 分子内酯化反应。

(vi) 逆合成分析

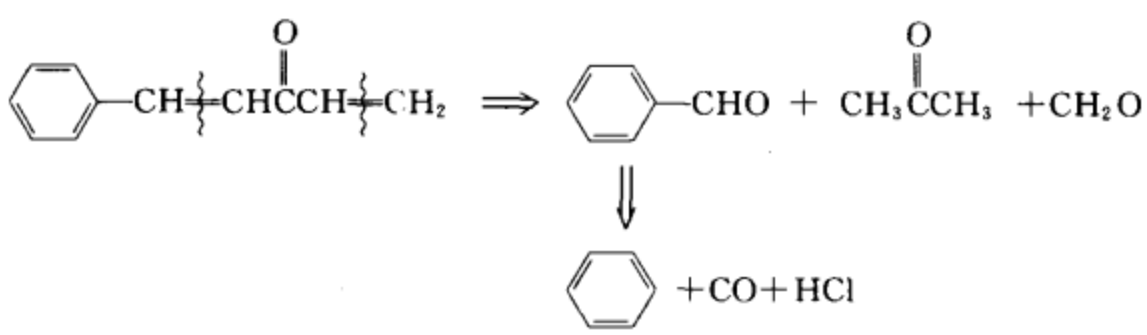


合成设计：

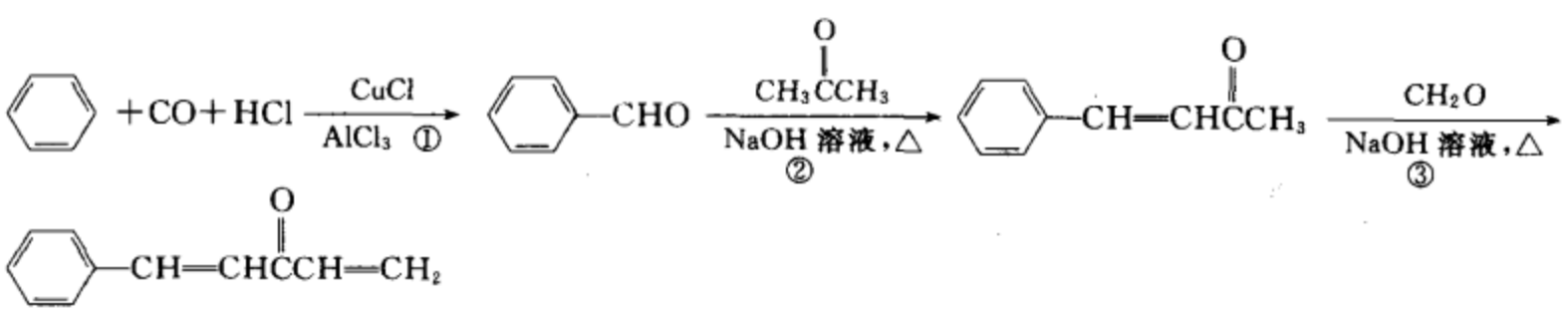


①、② 羟醛缩合反应，③ 醇的失水反应。

(vii) 逆合成分析



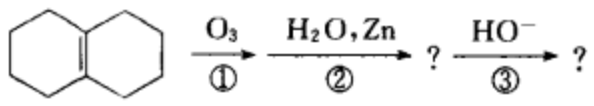
合成设计：

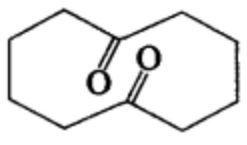
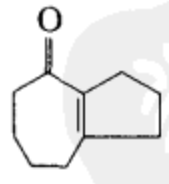


① Gattormann-Koch 反应，②、③ 均为羟醛缩合，然后失水。

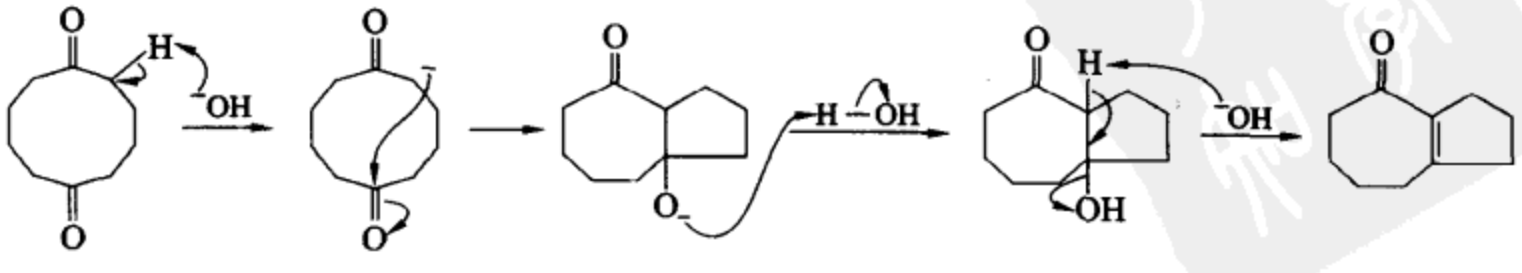
[考核内容] (1) 逆合成分析的能力；(2) 灵活运用各种反应，合成目标化合物。

习题 15-37　完成下列反应式，并写出③的反应机理。



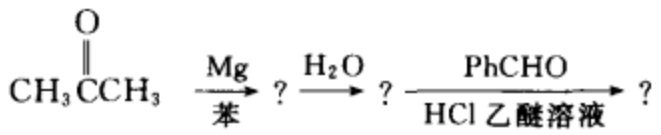
[答案] 中间产物：  　最终产物： 

③的反应机理：

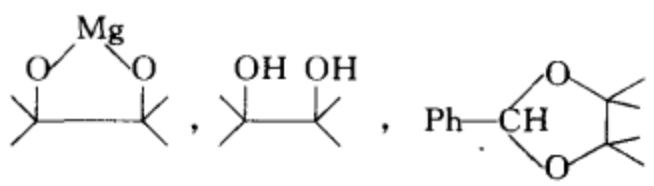


[考核内容] (1) 烯烃的臭氧化-分解反应;(2) 羟醛缩合反应及其反应机理。

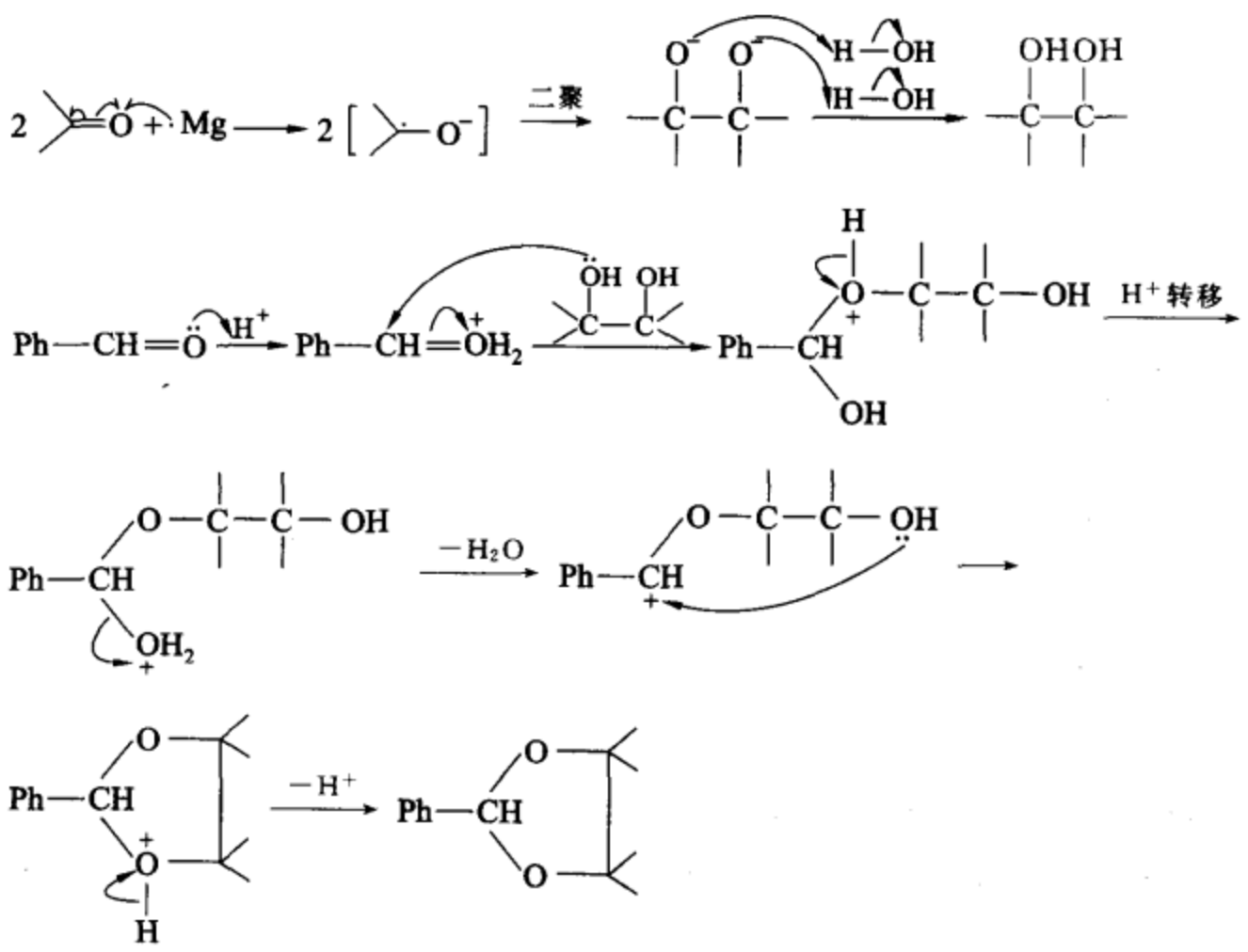
习题 15-38　完成下列反应式,并写出每一步的反应机理。



[答案] 中间产物和最终产物：



反应机理：



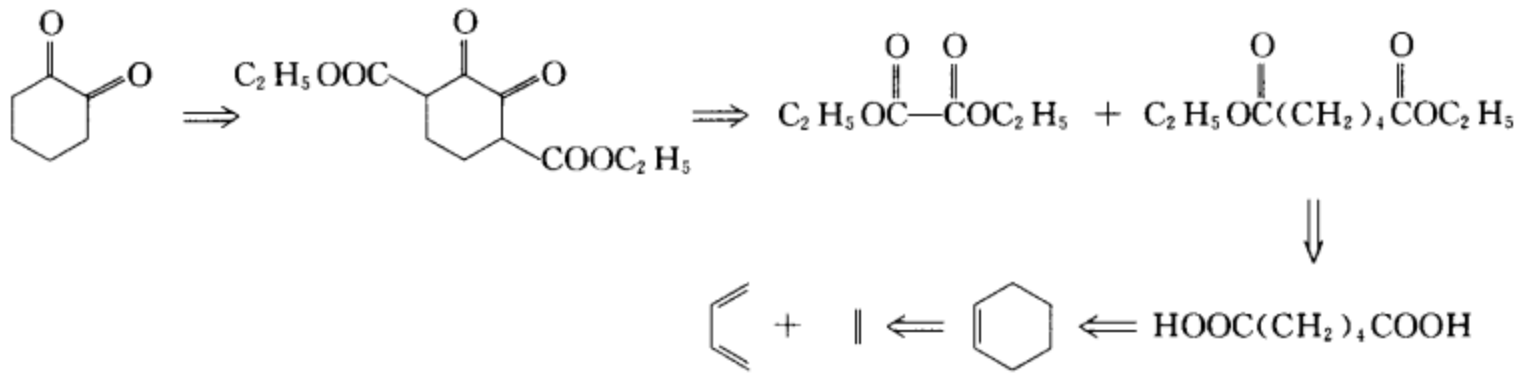
[考核内容] (1) 酮的双分子还原反应及机理;(2) 形成缩醛的反应及机理。

习题 15-39　由简单的原料制备下列化合物。

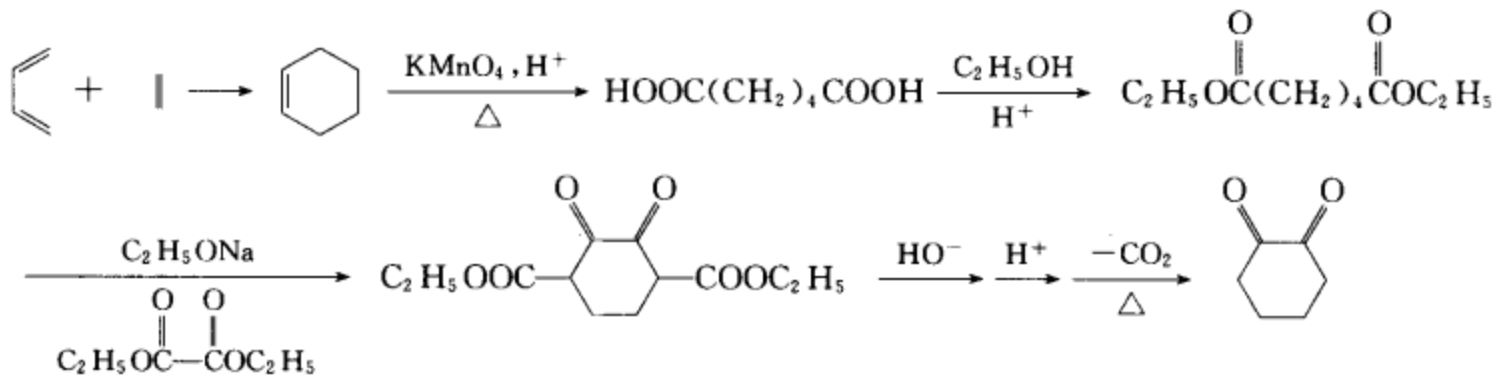
(i)　(ii)　(iii)

(iv) $C_2H_5CH_2CCH_2COC_2H_5$　(v) $CH_3CCHCOC_2H_5$（C_2H_5）　(vi) $C_2H_5CH_2CCHCOC_2H_5$（C_2H_5）

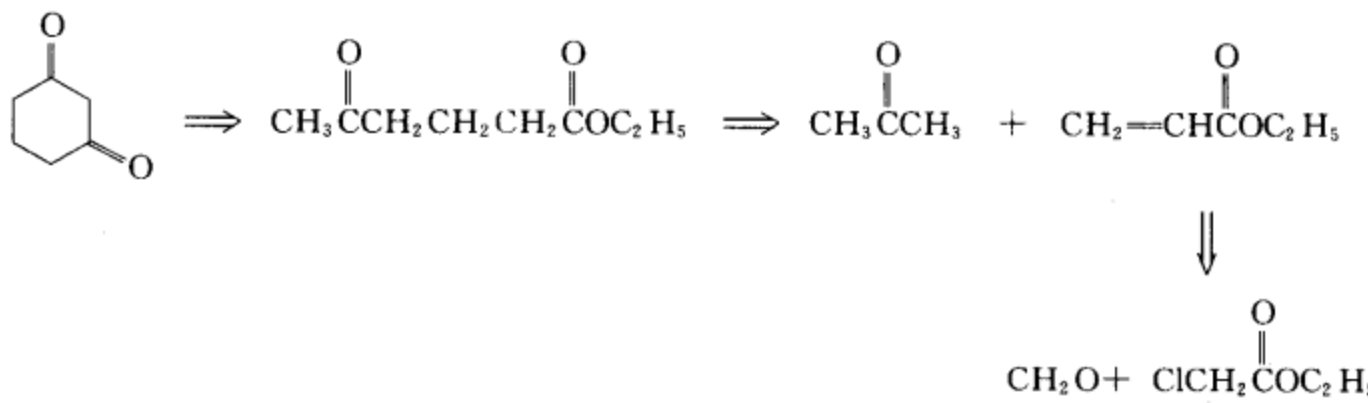
[答案] (i) 逆合成分析



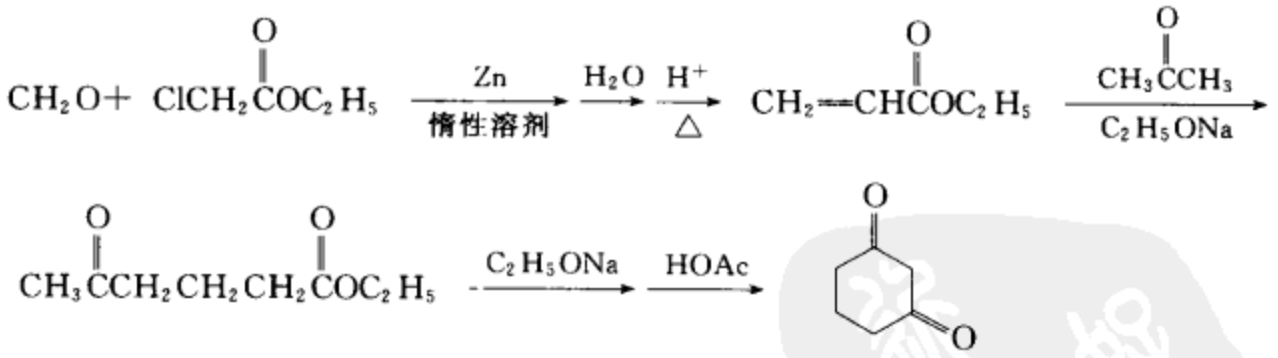
合成设计：



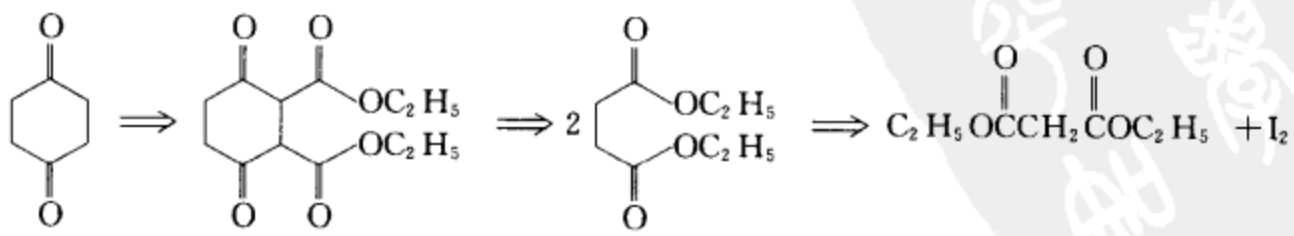
(ii) 逆合成分析



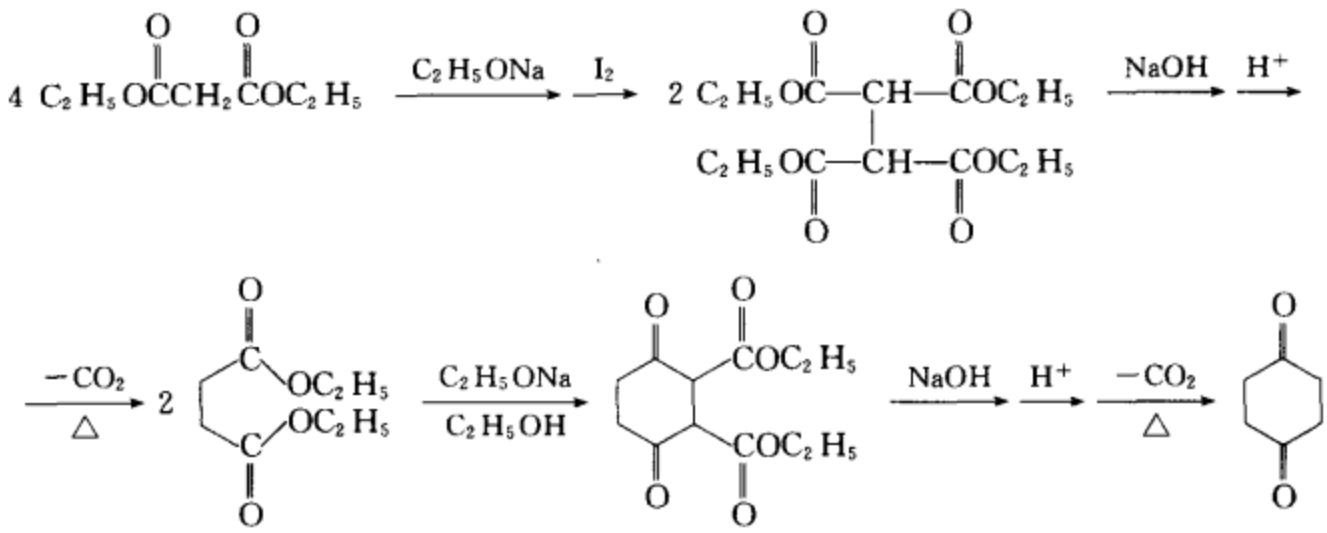
合成设计：



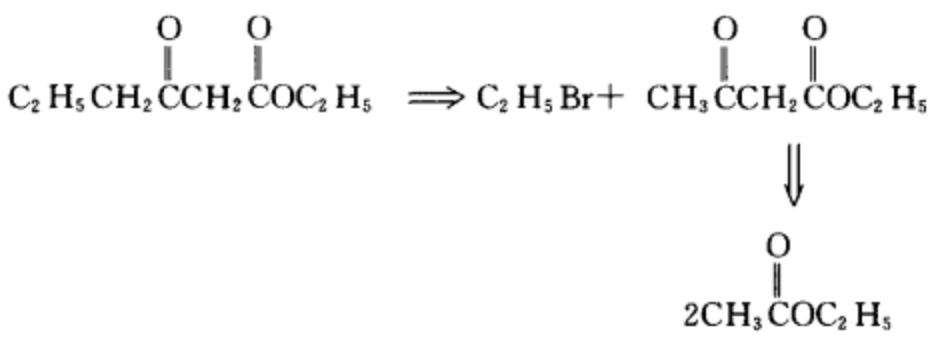
(iii) 逆合成分析



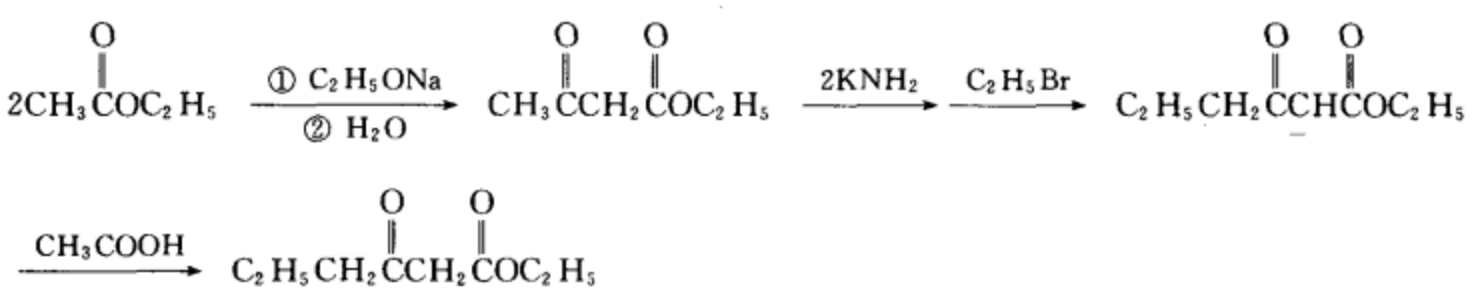
合成设计：



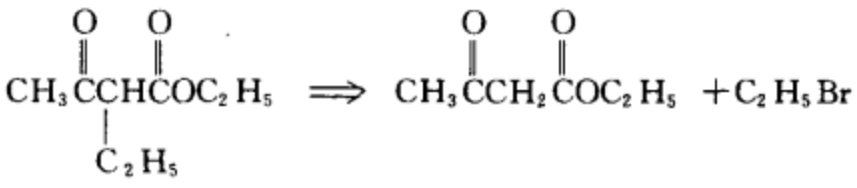
(iv) 逆合成分析



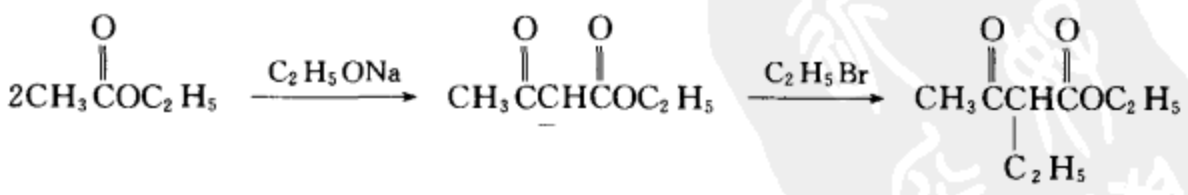
合成设计：



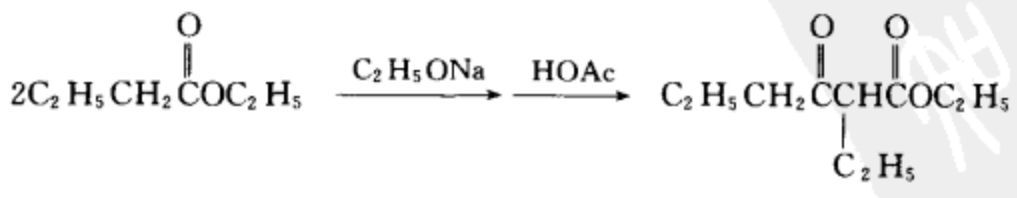
(v) 逆合成分析



合成设计：



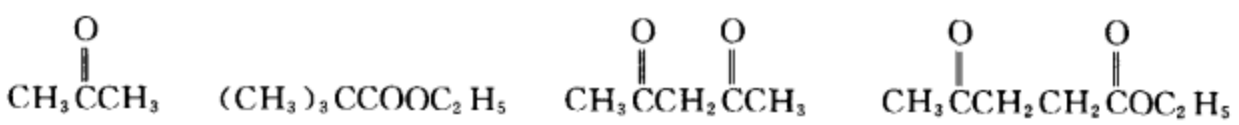
(vi) 合成设计

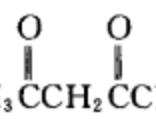


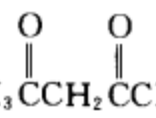
本题(i),(ii),(iii)提供了合成 1,2-二羰基、1,3-二羰基、1,4-二羰基化合物比较通用的合成方法。本题(iv),(v),(vi)提供了制备 γ-烃基乙酰乙酸乙酯、α-烃基乙酰乙酸乙酯和 α,γ-对称取代的乙酰乙酸乙酯的合成方法。

[考核内容]　(1) 1,2-二羰基、1,3-二羰基、1,4-二羰基化合物的合成;(2) α-烃基、γ-烃基或 α,γ-二烃基乙酰乙酸乙酯的合成。

习题 15-40　在四个玻璃试剂瓶中分别装有下列四种化合物:



请选用两种简单的试剂,鉴别哪一个试剂瓶中装的是  。

[答案]　  的烯醇含量较高,可以采用检验烯醇的方法来鉴别。

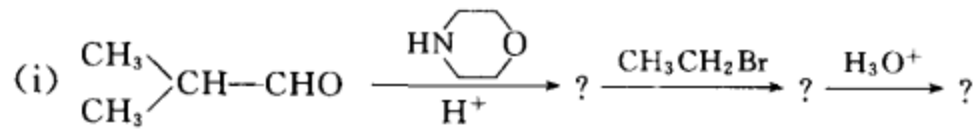
方法一:用 $FeCl_3$ 溶液检验　三氯化铁溶液能与烯醇生成红褐色或红紫色络合物(酚干扰反应)。

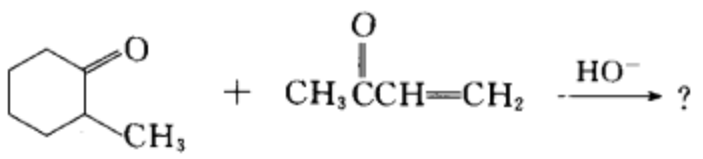
方法二:用铬酐的硫酸水溶液检验　烯醇可在 2 秒钟内与铬酐的硫酸水溶液反应,使其由橙色转变为不透明的蓝绿色。(*1. 2 秒钟之后发生颜色变化为负反应。*2. 一级醇、二级醇、醛也呈正反应。)

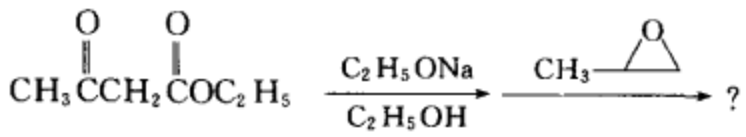
其它三种化合物不发生上述反应。

[考核内容]　(1) 烯醇的鉴别;(2) 酮式和烯醇式的互变异构,结构与烯醇式含量的关系。

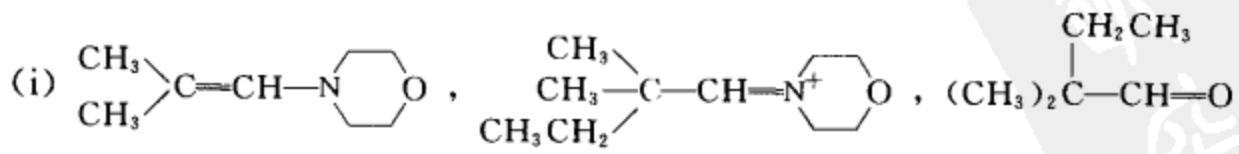
习题 15-41　完成反应式并写出下列各步反应的反应机理。



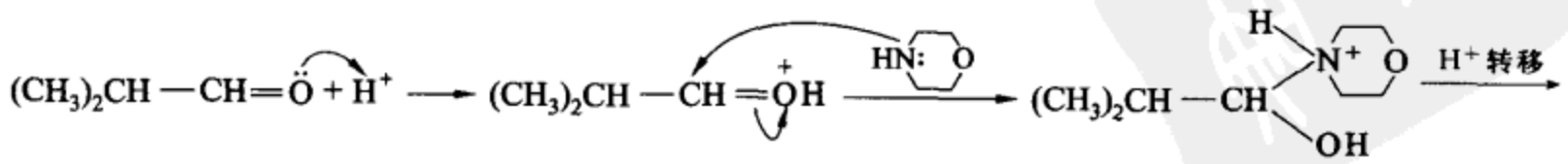


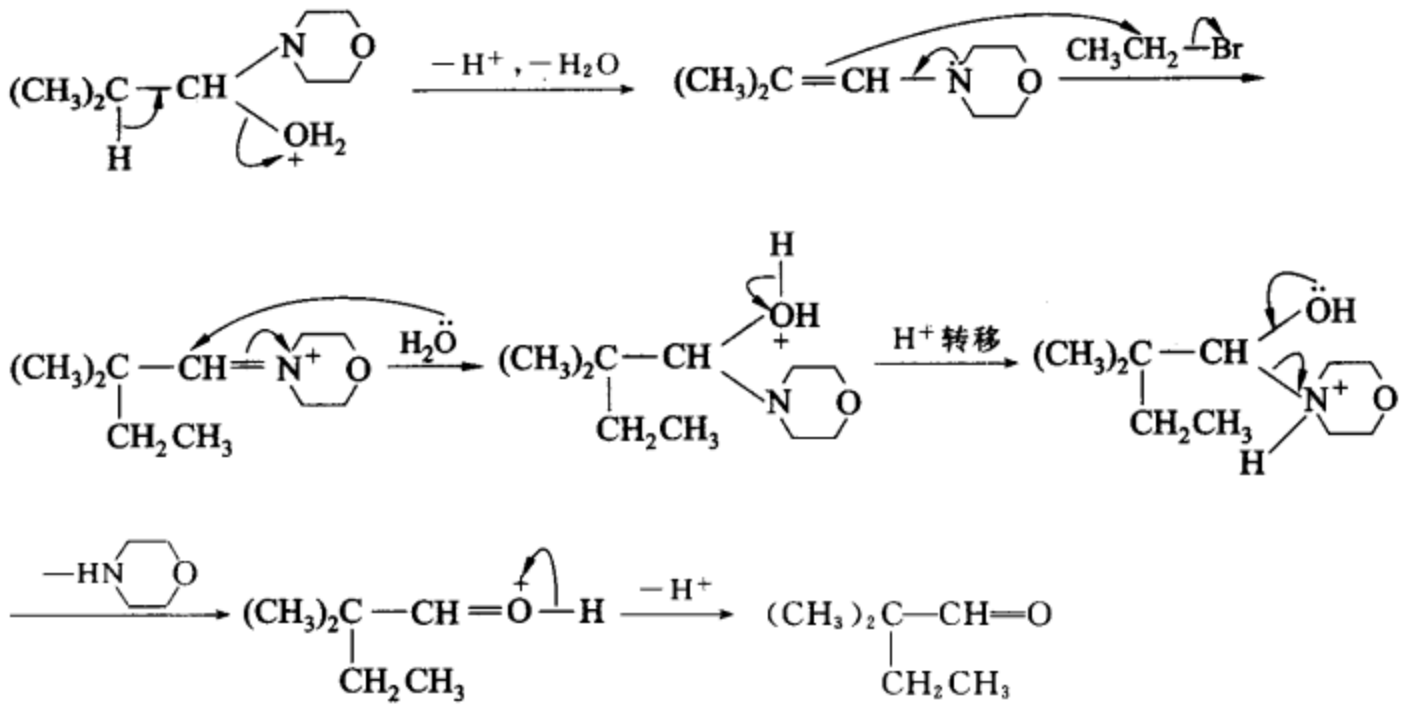


[答案]

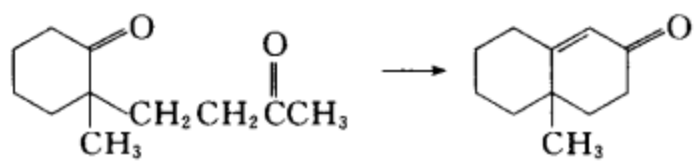


反应机理:

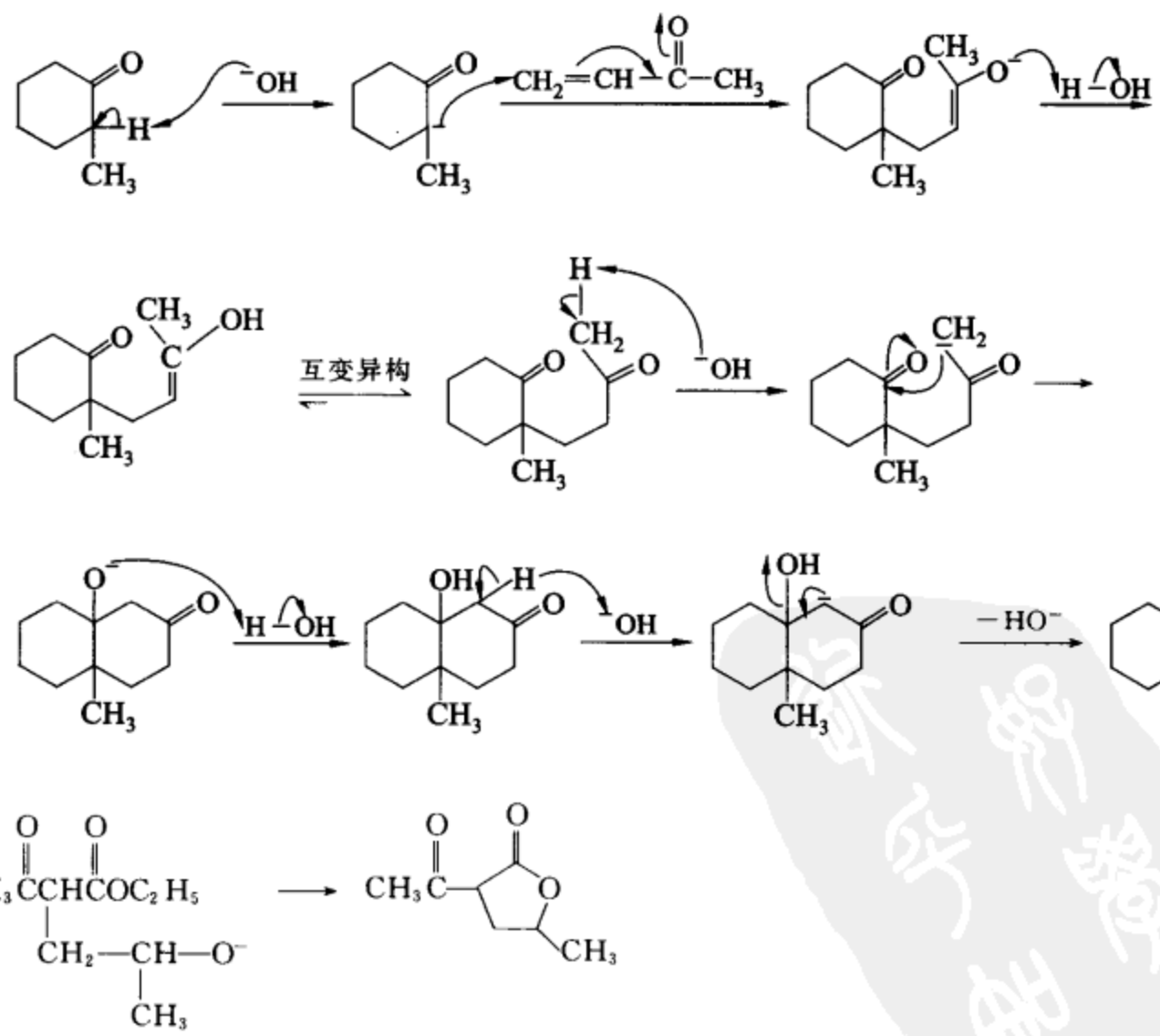




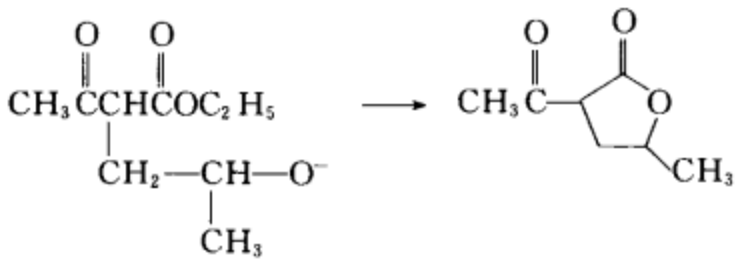
(ii)



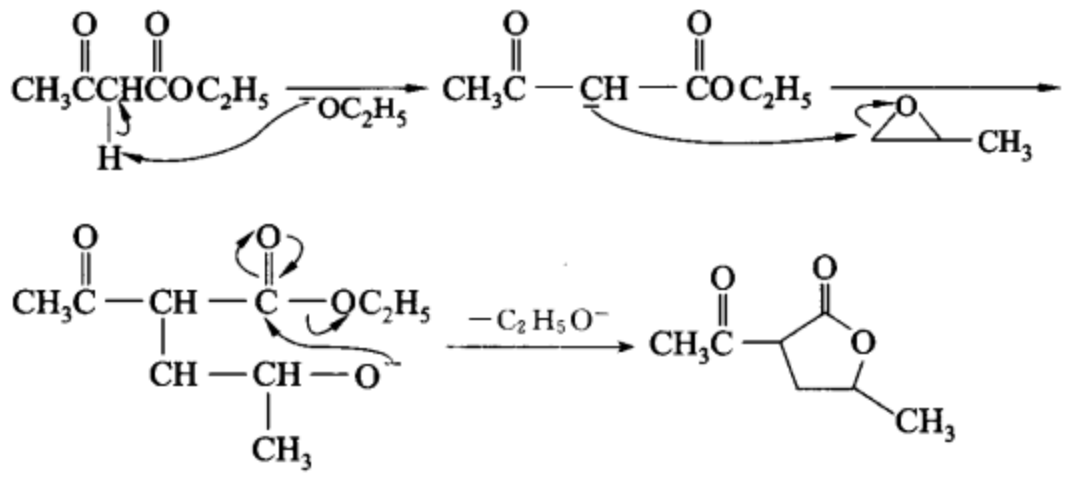
反应机理：



(iii)

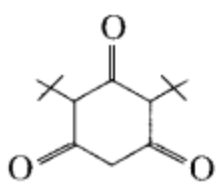


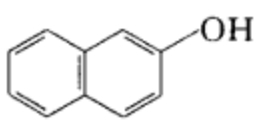
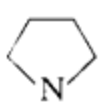
反应机理：



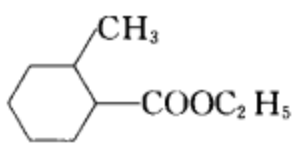
[考核内容]　(1) 醛经烯胺完成 α-碳上的烷基化反应及相应的反应机理。(2) Robinson 缩环反应及相应的反应机理。(3) 碳负离子和环氧化合物的亲核开环反应，分子内的酯交换反应和相应的反应机理。

习题 15-42　完成下列反应式：

(i)  + $CH_2{=}CH{-}COOC_2H_5$ $\xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5O^-}$?

(ii)  + $(CH_3)_3CCHO$ +  $\xrightarrow{H^+}$?

(iii) $CH_3\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5$ + $CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH{=}CH_2$ $\xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa}$?

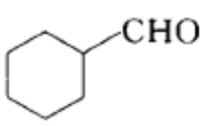
(iv)  $\xrightarrow[THF]{NaH}$ $\xrightarrow{CH_3I}$?

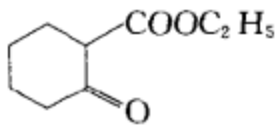
(v) $CH_3NO_2 + 3CH_3CH_2Br \xrightarrow[苯,\triangle]{3NaNH_2}$?

(vi) $2\ CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5$ $\xrightarrow{Ph_3CNa}$? $\xrightarrow{CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}Cl}$?

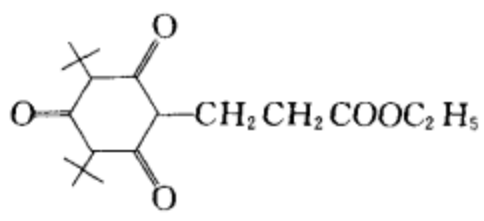
(vii) $C_6H_5\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ $\xrightarrow{Ph_3CNa}$? $\xrightarrow{PhCH{=}CHCOOC_2H_5}$?

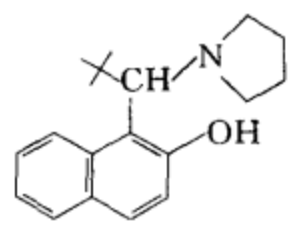
(viii) $(CH_3)_2CHCHO + ClCH_2COOC_2H_5$ $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$?

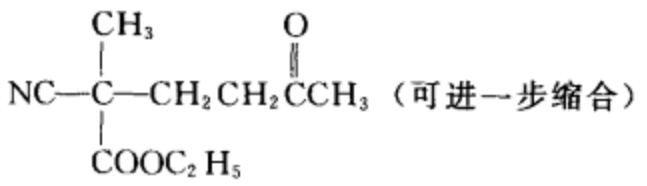
(ix)  $\xrightarrow{PhNH_2}$? $\xrightarrow{CH_3CH_2MgBr}$? $\xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Cl}$? $\xrightarrow{H_3O^+}$?

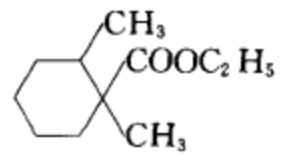
(x)  $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$ $\xrightarrow{CH_3COOC_2H_5}$? $\xrightarrow{HO^-}$ $\xrightarrow{H^+}$ $\xrightarrow{\triangle}$?

[答案]

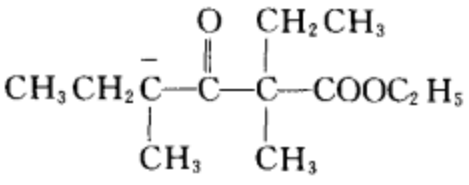
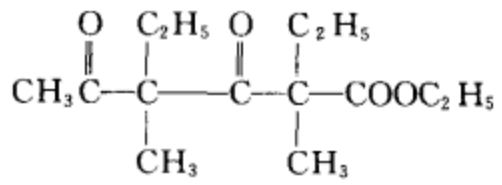
(i) 

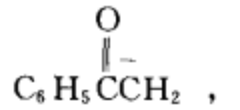
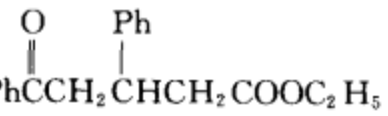
(ii) 

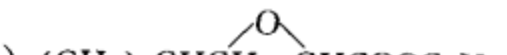
(iii)  (可进一步缩合)

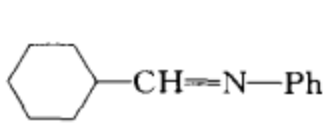
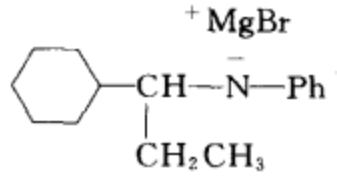
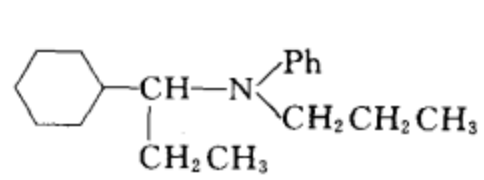
(iv) 

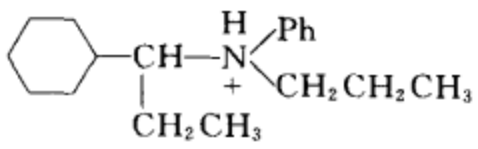
(v) $(CH_3CH_2)_3CNO_2$

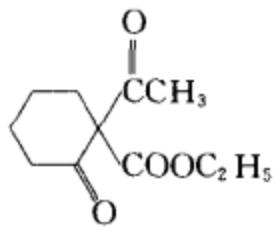
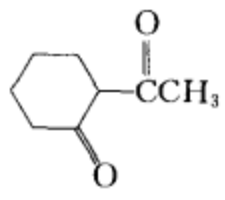
(vi)  , 

(vii)  , 

(viii) 

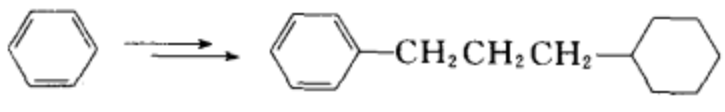
(ix)  ,  ,  ,

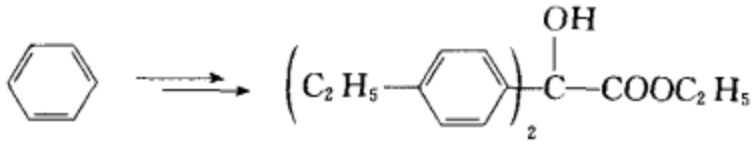


(x)  , 

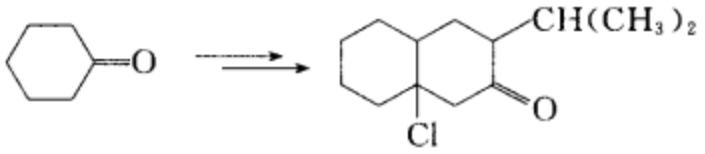
[考核内容] 碳负离子的各种反应。

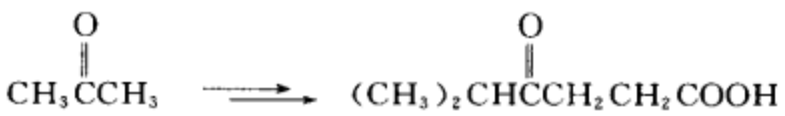
习题 15-43 选用合适的试剂，完成下列转换。

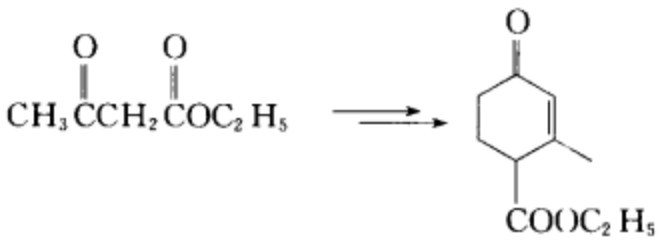
(i) 

(ii) 

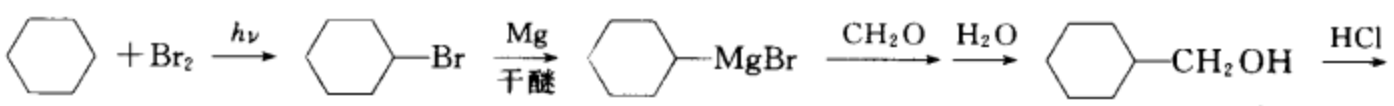
(iii) 

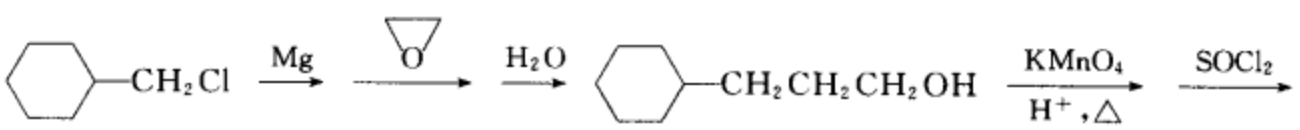
(iv) 

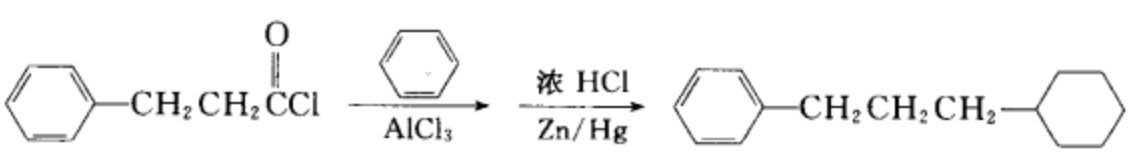
(v) 

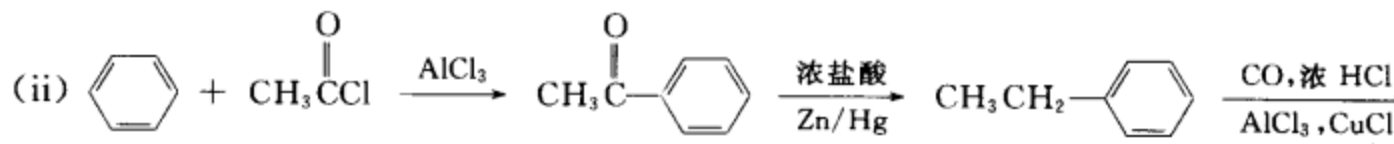
(vi) 

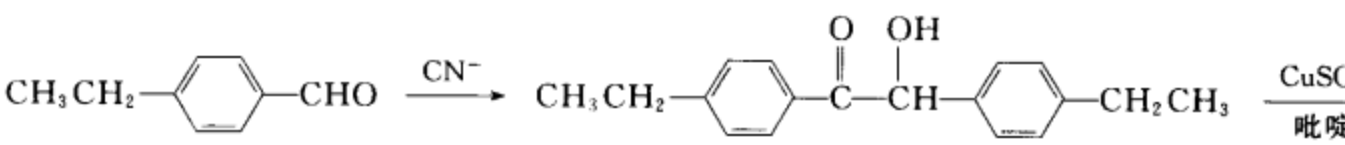
[答案]

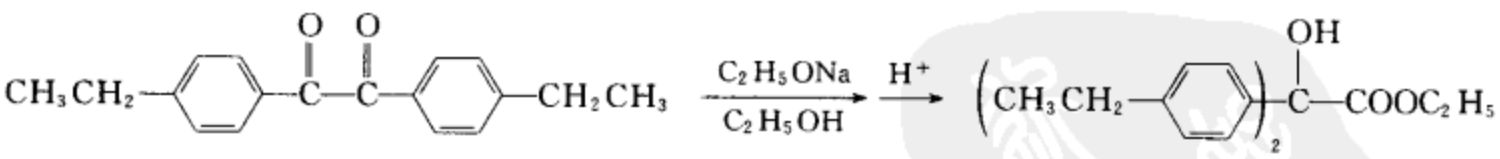
(i) 

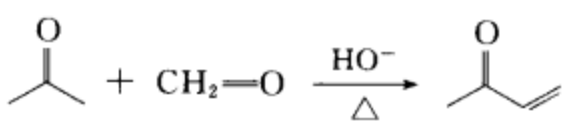


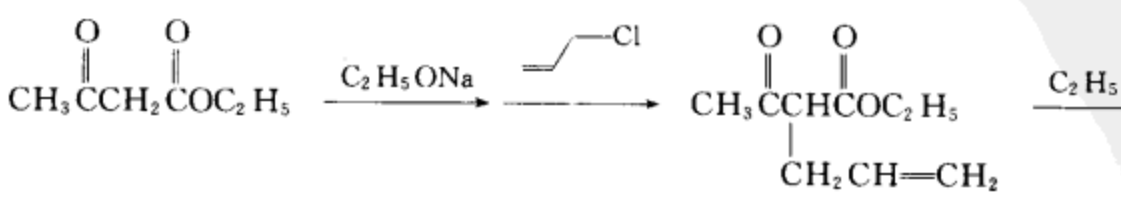


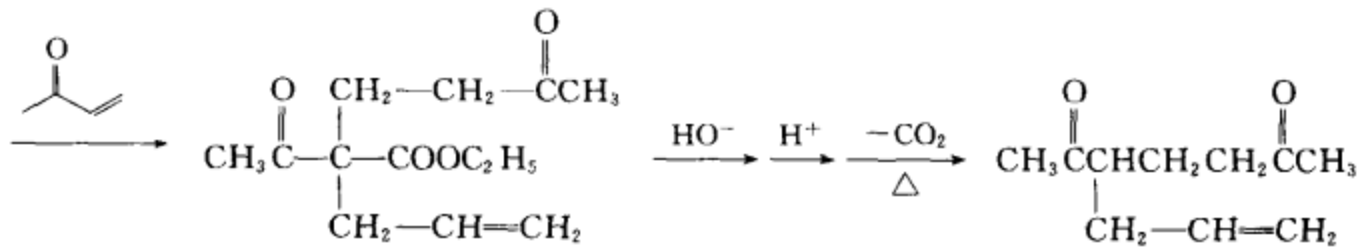
(ii) 

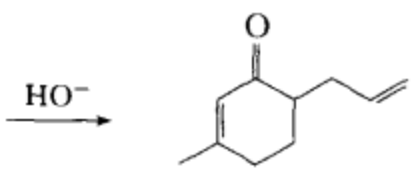




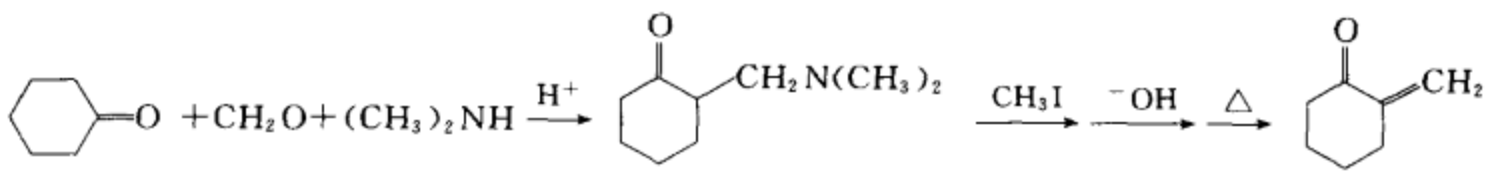
(iii) 

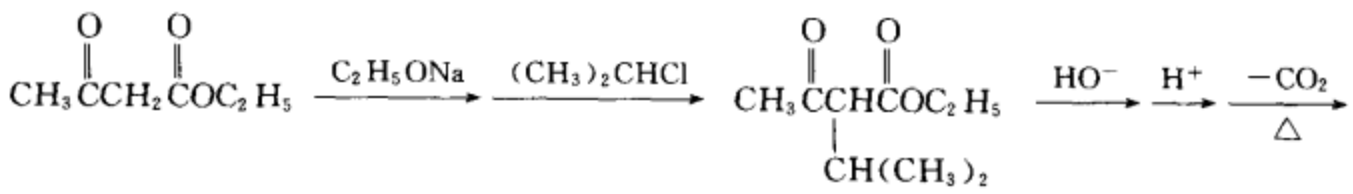


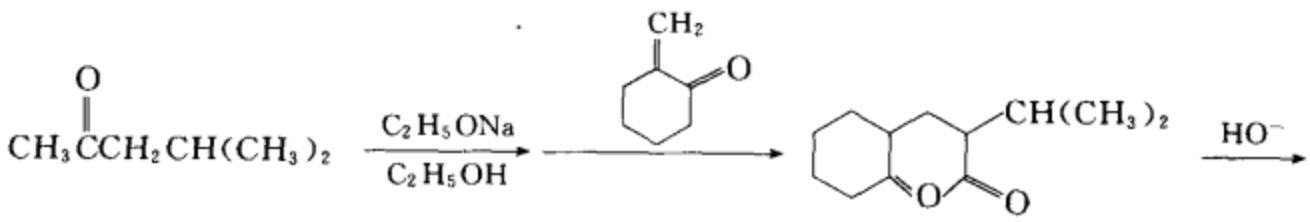


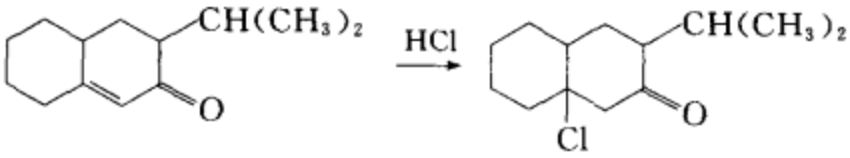


(iv)

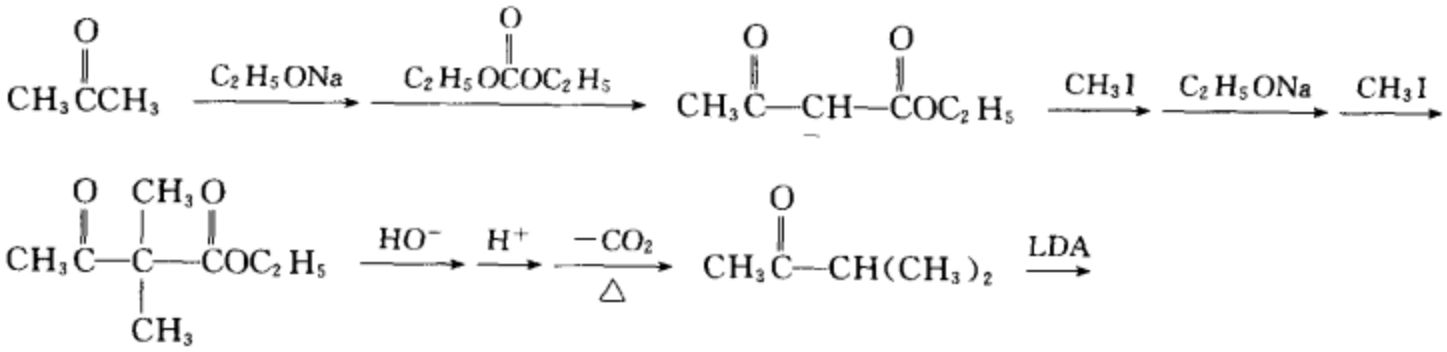




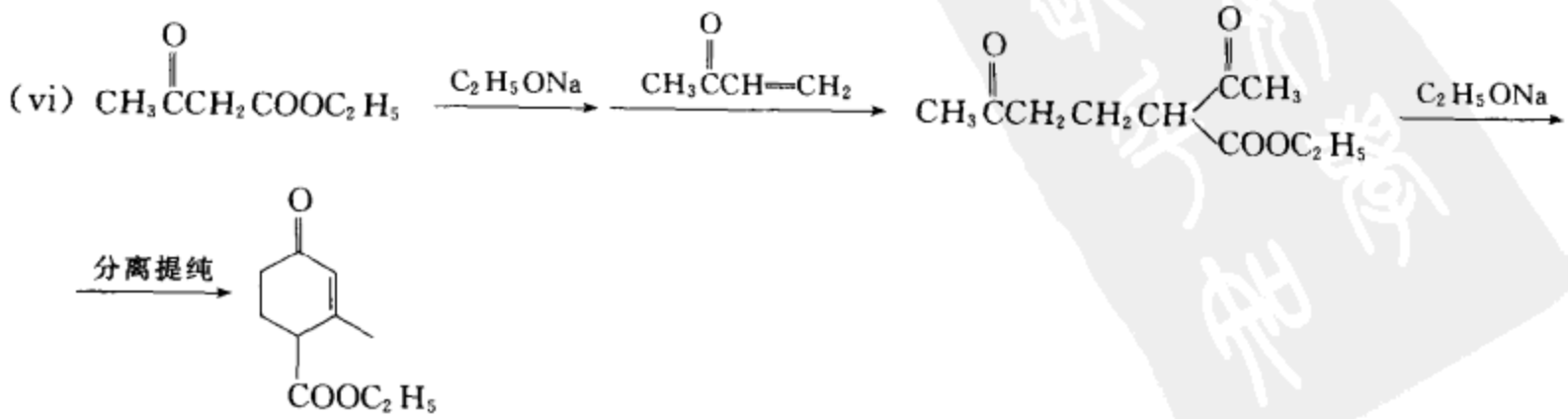




(v)



(vi)

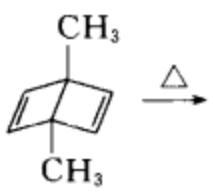


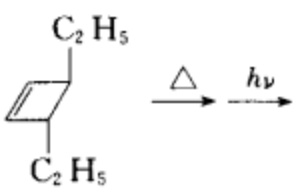
（本题直接写出合成路线，逆合成分析留给读者去做，根据不同的逆合成分析可以设计出不同的合成路线。）

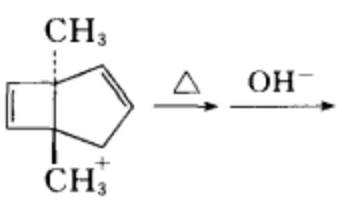
[考核内容] （1）逆合成分析；（2）综合运用各种反应组建分子的能力。

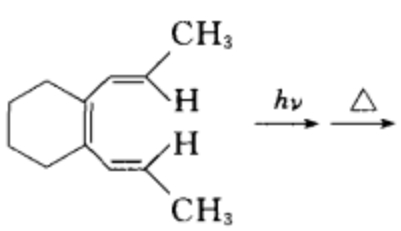
第16章　周环反应

习题 16-1　完成下列反应式：

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

[答案]

(i)

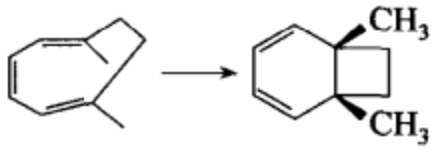
(ii)

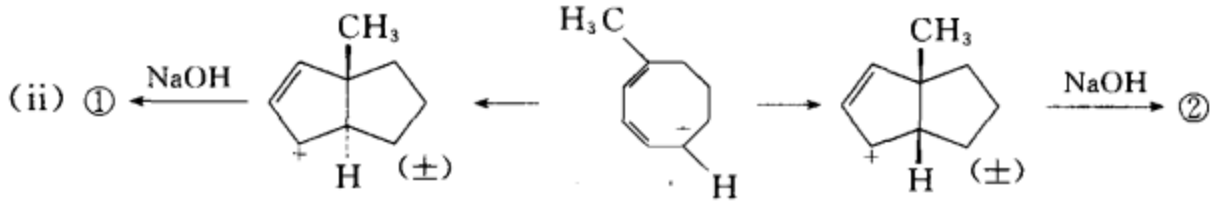
(iii)

(iv)

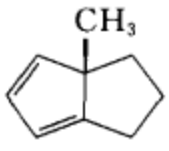
[考核内容]　电环化反应的选择规则及应用。

习题 16-2　写出下列反应的条件产物及产物的名称。

(i) 

(ii) 

[答案]　(i) 反应条件：$h\nu$　　产物名称：(1*R*,6*S*)-1,6-二甲基二环[4.2.0]-2,4-辛二烯

(ii) ① 反应条件：加热　　产物结构  　(±)

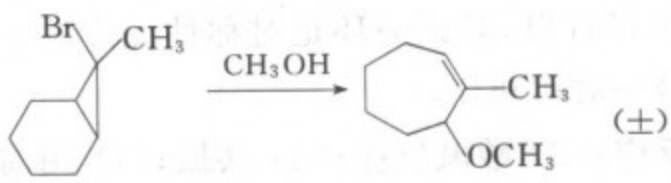
产物名称：(1*S*)-1-甲基二环[3.3.0]-2,4-辛二烯

或(1*R*)-1-甲基二环[3.3.0]-2,4-辛二烯

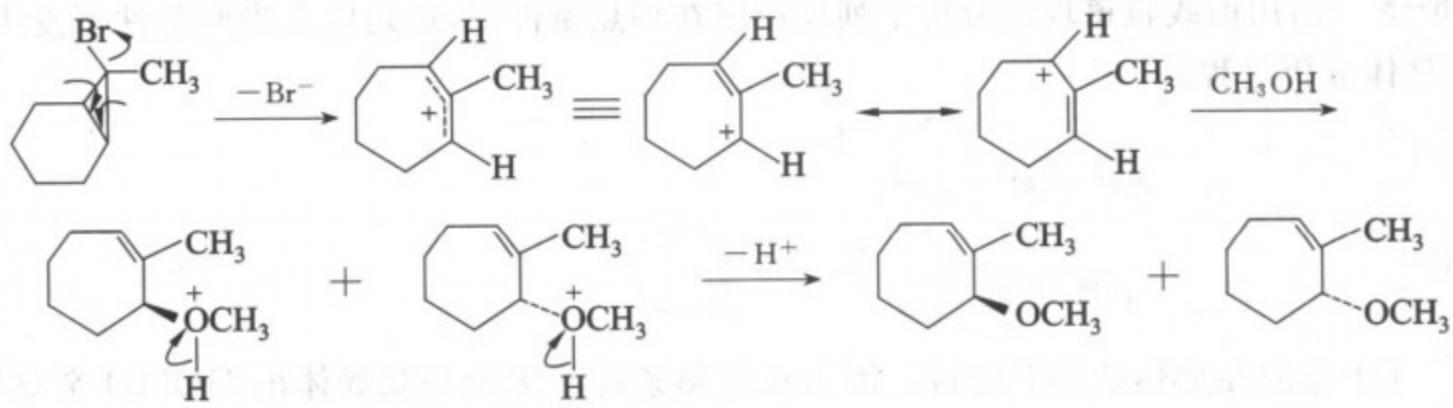
② 反应条件：光照　　产物结构和产物名称与①相同。

[考核内容]　(1) 电环化反应的选择规则及应用；(2) 桥环化合物的命名。

习题 16-3　请为下列反应设计合适的反应机理：



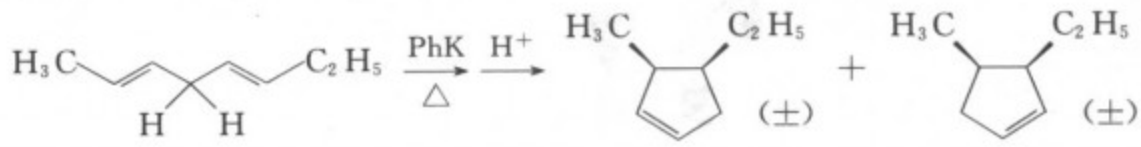
[答案]



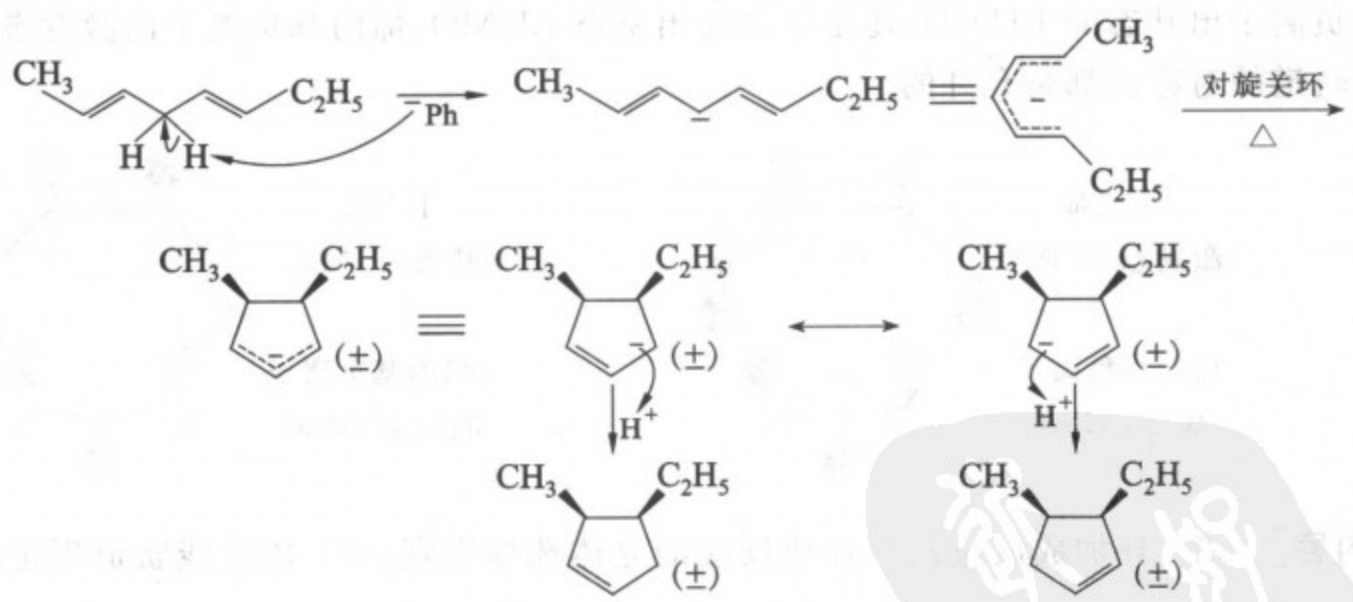
第一步反应的说明：由于溴的电负性比碳大，所以碳溴键的一对成键电子偏向于溴，碳略带正性。三元环经内向对旋开环、断裂键的一对电子经 S_N2 反应使溴负离子离去。上述开环反应和 S_N2 反应协同完成，最后得烯丙基型碳正离子。

[考核内容]　(1) 电开环反应；(2) 亲核取代反应及 S_N2 机理和 S_N1 机理；(3) 共振极限式和离域式的表达。

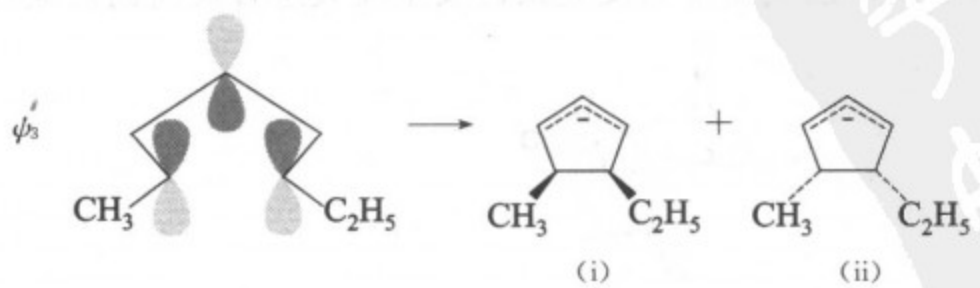
习题 16-4　写出下列反应的反应机理，并用前线轨道理论解释为什么得到这些产物。



[答案]　反应机理：



在加热条件下，戊二烯基负离子的前线轨道是 ψ_3。

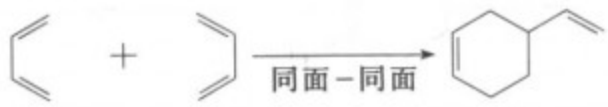


从分子轨道的对称性可以看出，对旋关环是对称性允许的。内向对旋关环得(i)，外向对旋关环得(ii)，(i)和(ii)是一对对映体。

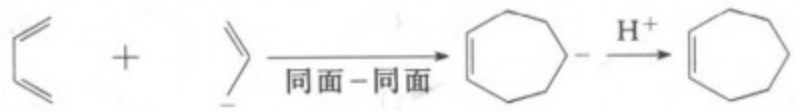
[考核内容]　(1) 电环化反应；(2) 酸碱反应；(3) 共振；(4) 用前线轨道理论来解释电环化反应的立体选择性。

习题 16-5　请用前线轨道理论分析下列反应应在加热条件下，还是应在光照条件下发生(要写出具体分析过程)。

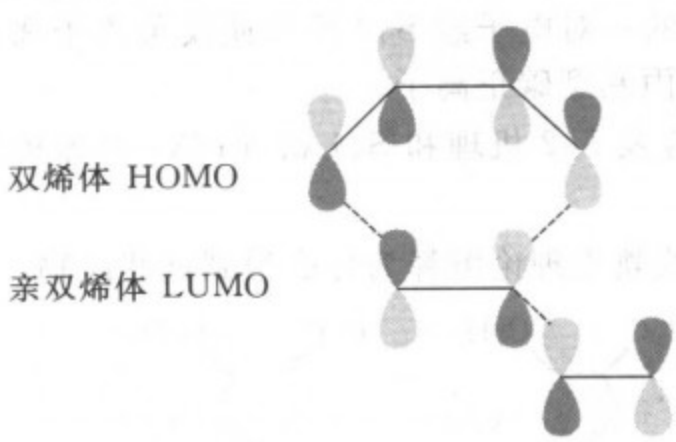
(i)



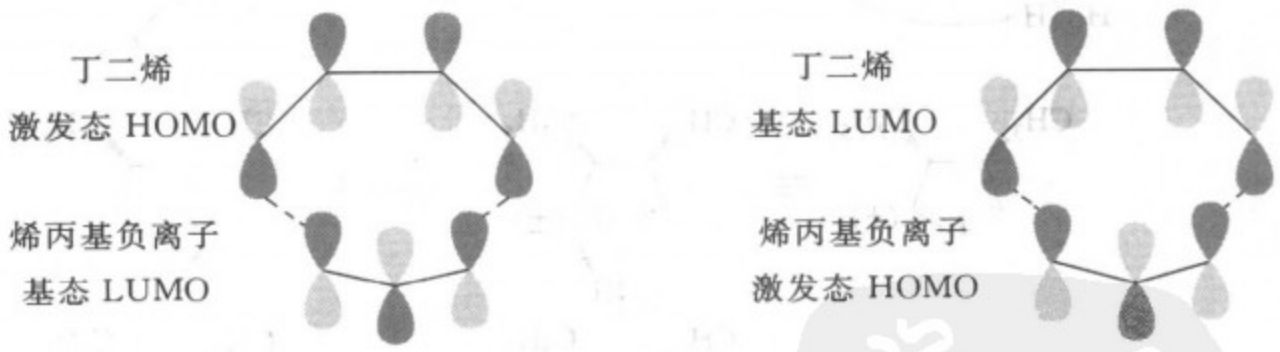
(ii)



[答案]　(i) 反应在加热条件下进行。因为在加热条件下无论是双烯体出 HOMO 亲双烯体出 LUMO，还是双烯体出 LUMO 亲双烯体出 HOMO，分子轨道的对称性都是允许的。



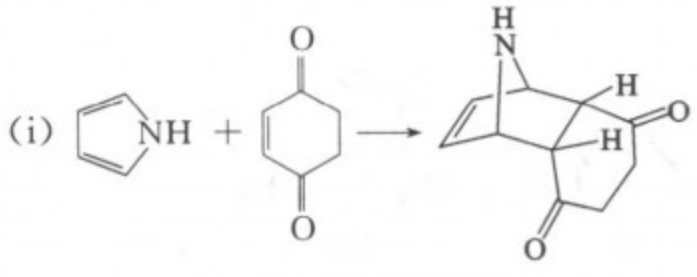
(ii) 反应在光照条件下进行。因为在光照条件下，无论是丁二烯出激发态的 HOMO，烯丙基负离子出基态的 LUMO，还是丁二烯出基态 LUMO，烯丙基负离子出激发态 HOMO，分子轨道的对称性都是允许的。

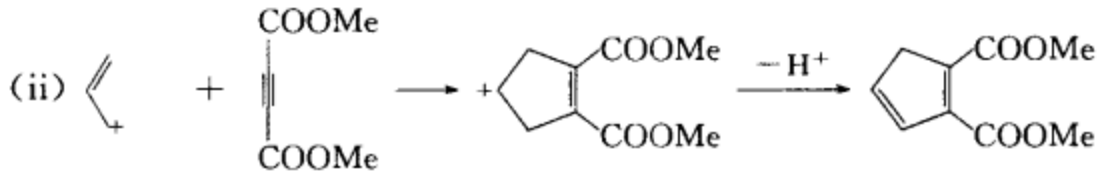


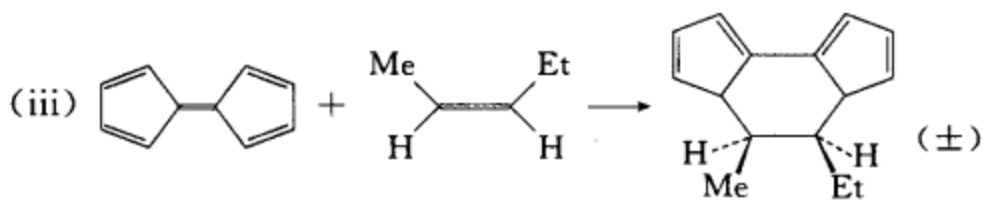
[考核内容]　(1) 环加成反应及环加成反应的立体选择规则；(2) 用前线轨道理论分析环加成反应。

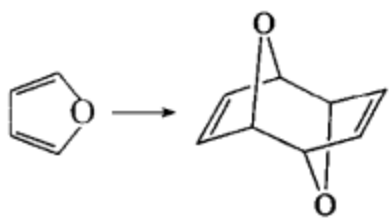
习题 16-6　写出下列环加成反应的反应条件及全面表达各反应的反应类别。

(i)



(ii) 

(iii) 

(iv) 2 

[答案] (i) 反应条件：加热　　反应类别：$_{\pi}2_S+_{\pi}4_S$

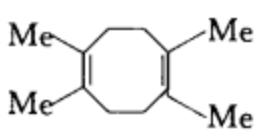
(ii) 反应条件：光照　　反应类别：$_{\pi}2_S+_{\pi}2_S$

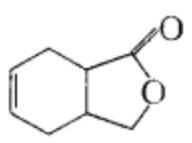
(iii) 反应条件：光照　　反应类别：$_{\pi}2_S+_{\pi}10_S$

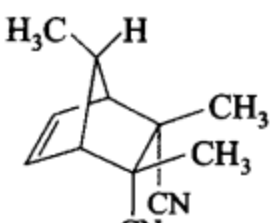
(iv) 反应条件：光照　　反应类别：$_{\pi}4_S+_{\pi}4_S$

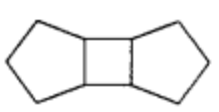
[考核内容] (1) 环加成立体选择规则的应用；(2) 环加成反应的表达。

习题 16-7 请选择合适的原料和采用环加成反应制备下列化合物。

(i) 

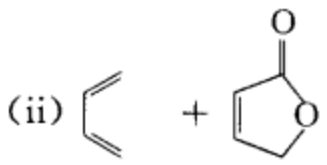
(ii) 

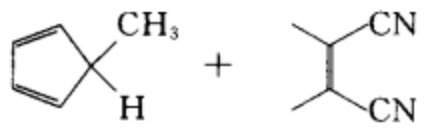
(iii) 

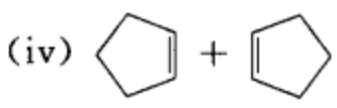
(iv) 

[答案]

(i) 

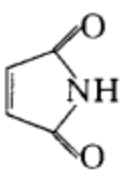
(ii) 

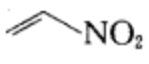
(iii) 

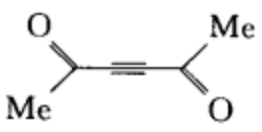
(iv) 

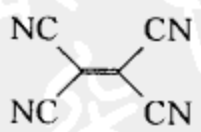
[考核内容] 环加成反应的逆向分析。

习题 16-8 下列化合物可与 1,3-丁二烯发生正常的 Diels-Alder 反应，请按反应难易程度将它们排列成序。

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

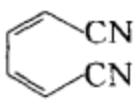
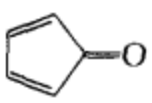
[答案] (iv)>(ii)>(iii)>(i)

(在正常的 Diels-Alder 反应中，亲双烯体上的吸电子基团使反应易于进行，给电子基团使反应难于进行。)

[考核内容] (1) Diels-Alder 反应的分类；(2) 正常 Diels-Alder 反应的难易分析。

习题 16-9 下列化合物可与环己烯发生正常的 Diels-Alder 反应，请按反应难易程度将它们排

列成序。

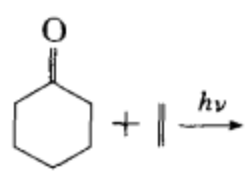
(i) MeOOC—⟋⟍—COOMe (ii)  (iii)  (iv) 

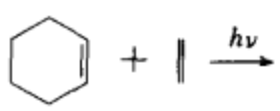
[答案] (ii)>(i)>(iv)>(iii)

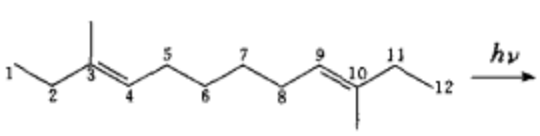
(在正常的 Diels-Alder 反应中,双烯体上的给电子基团使反应易于进行,吸电子基团使反应难于进行。)

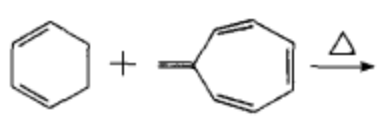
[考核内容] (1) Diels-Alder 反应的分类;(2) 正常 Diels-Alder 反应的难易分析。

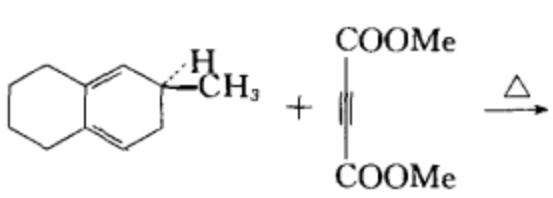
习题 16-10 完成下列反应:

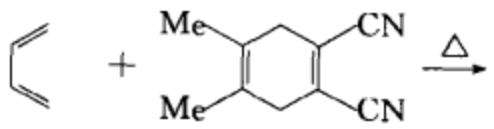
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

[答案]

(i)

(ii)

(iii)

(iv)

(v)

(vi)

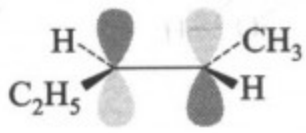
[考核内容] (1) 环加成反应和环加成反应的立体选择规则;(2) 正常的 Diels-Alder 反应的难易判别。

习题 16-11 写出下列反应的产物,并用前线轨道理论予以解释。

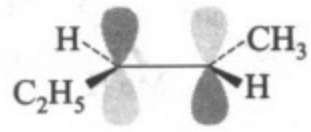
[答案]

(±)

说明：当环加成反应在激发态进行时，要根据一个分子激发态的 HOMO 和另一分子基态的 LUMO 的对称性匹配来预言产物。本题的两根前线轨道为：



一个分子激发态时的HOMO

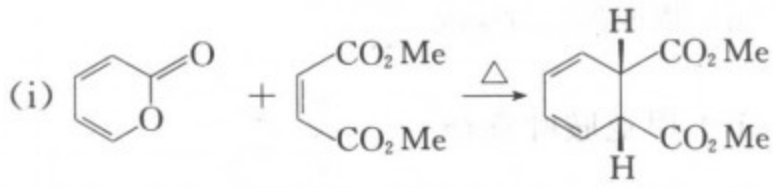


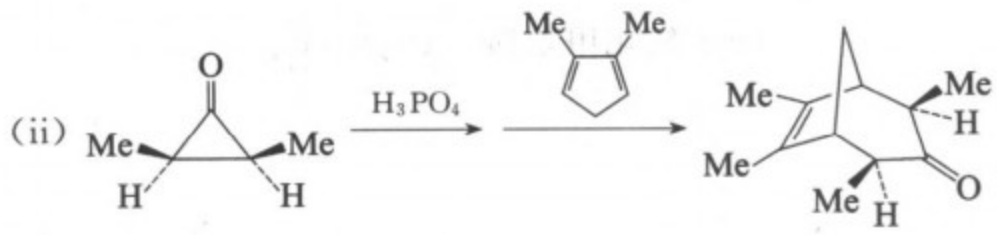
另一个分子基态时的LUMO

根据对称性合适来进行组合，即可写出产物。

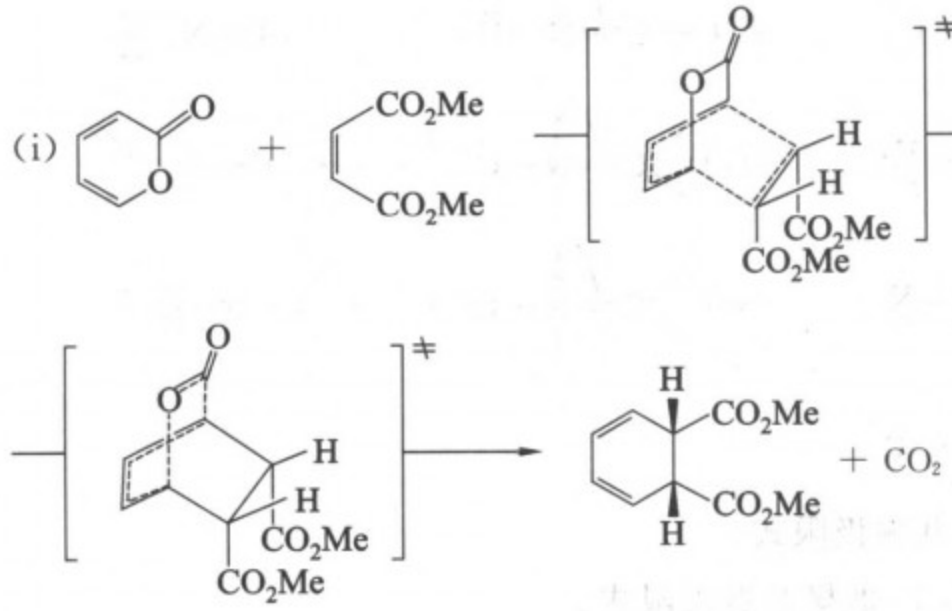
[考核内容] 用前线轨道理论分析激发态时 2+2 环加成反应的情况。

习题 16-12 写出下列转换的反应机理：

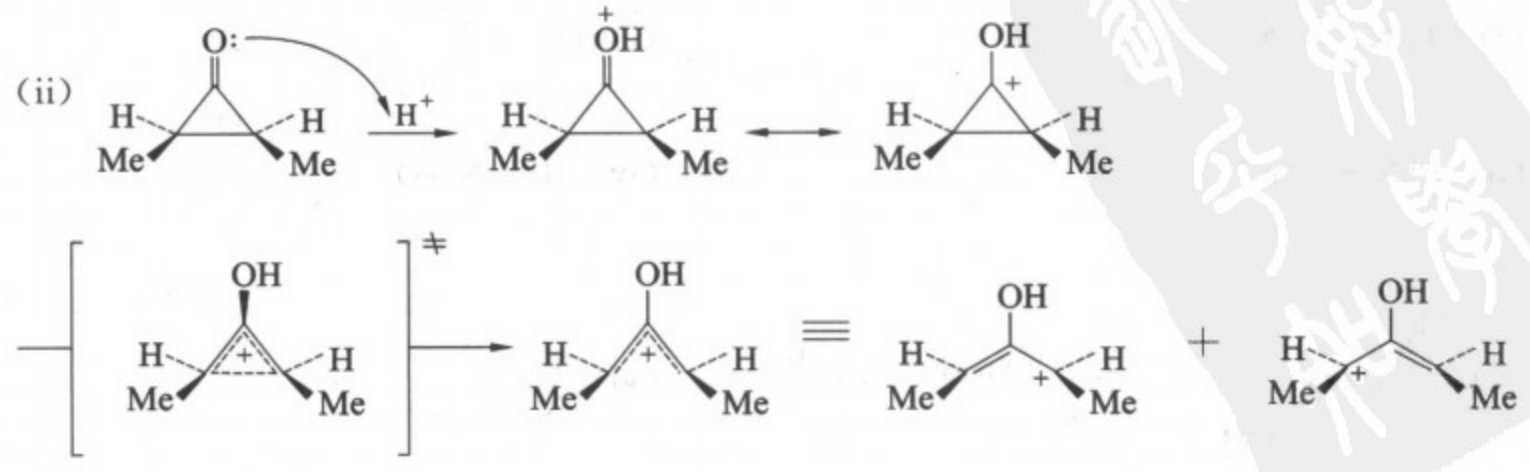


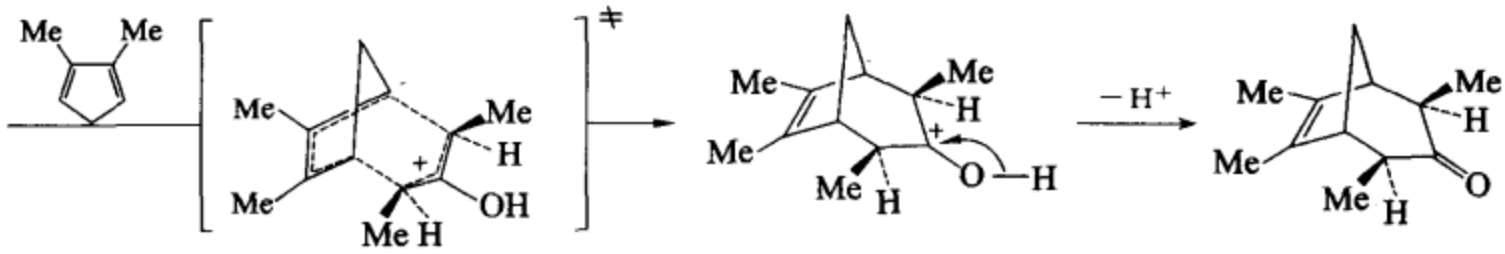


[答案]



经过一个正向的 Diels-Alder 反应和一个逆向的 Diels-Alder 反应完成转换。

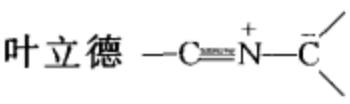


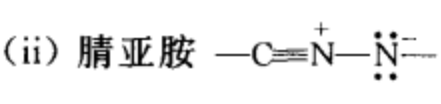


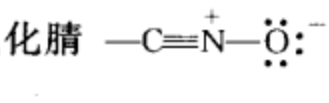
经过形成铒盐、电开环反应、Diels－Alder 反应和失去 H^+ 反应完成转换。

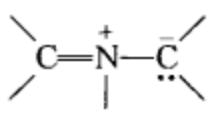
[考核内容] (1) Diels－Alder 反应及其逆反应，相应的反应机理；(2) 电开环反应，相应的反应机理。

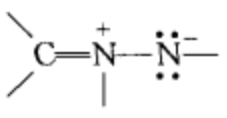
习题 16－13　1,3－偶极体的种类很多，请写出下列 1,3－偶极体的偶极共振极限式：

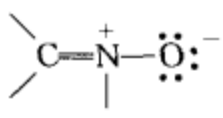
(i) 腈叶立德 

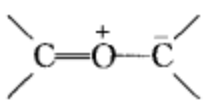
(ii) 腈亚胺 

(iii) 氧化腈 

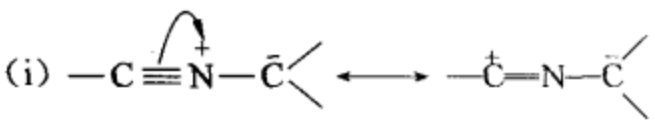
(iv) 甲亚胺叶立德 

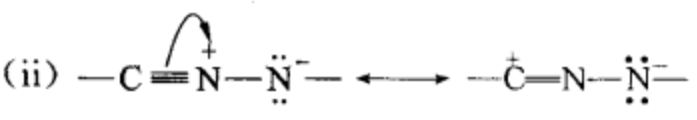
(v) 甲亚胺亚胺 

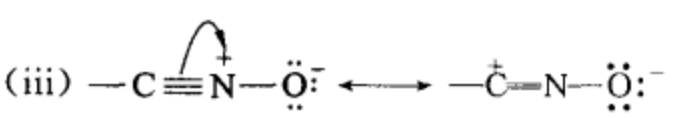
(vi) 氧化甲亚胺 

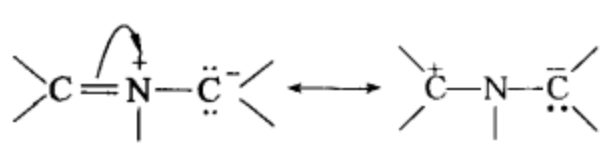
(vii) 羰基叶立德 

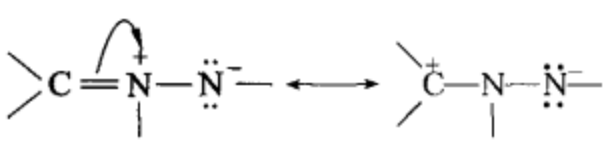
[答案]

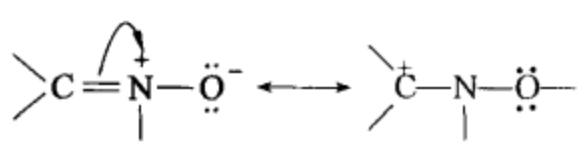
(i) 

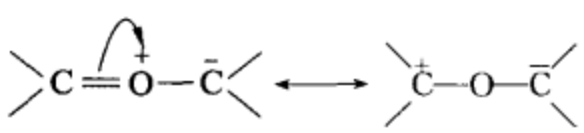
(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

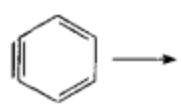
(vi) 

(vii) 

上面的右式均为原结构式的偶极共振极限式。

[考核内容] (1) 1,3－偶极体；(2) 1,3－偶极共振极限式。

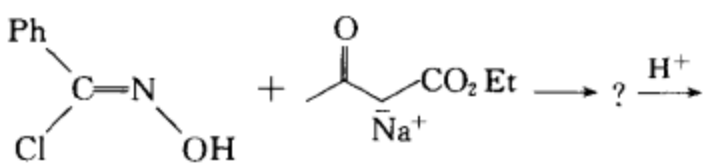
习题 16－14　完成下列反应式：

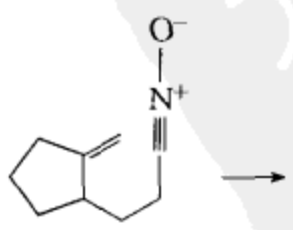
(i) CH_2N_2 +  ⟶

(ii) O_3 +  ⟶

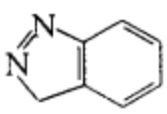
(iii) PhN_3 + PhCN ⟶

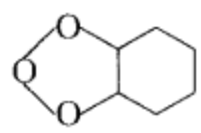
(iv) 

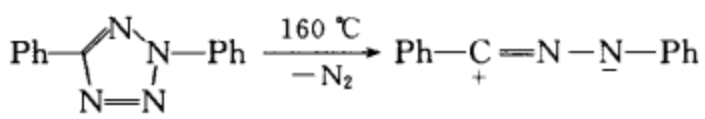
(v) 

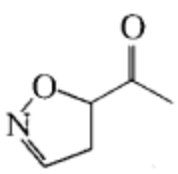
(vi) 

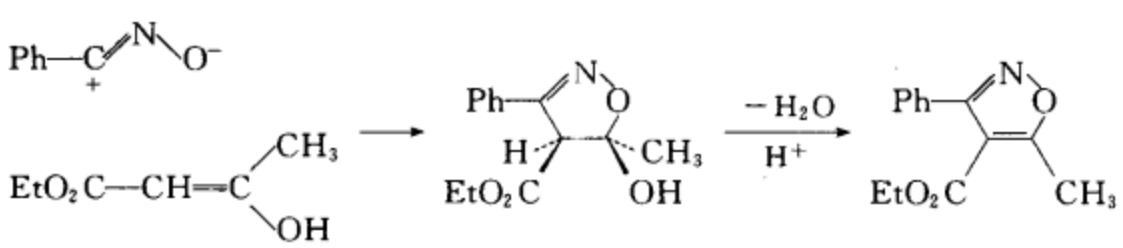
[答案]

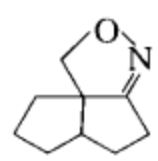
(i) 

(ii) 

(iii) 

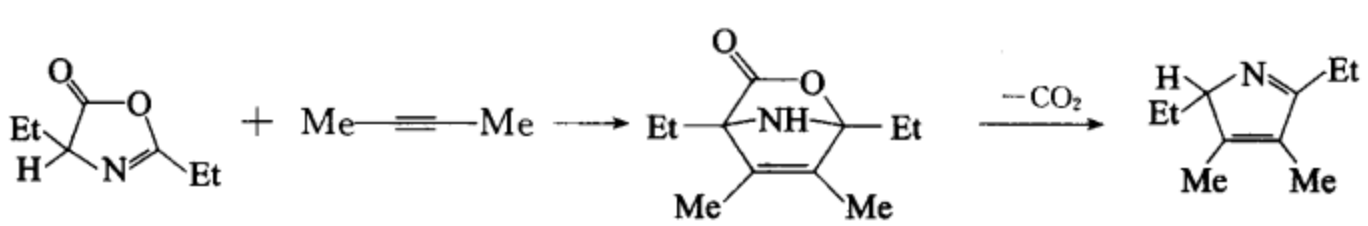
(iv) 

(v) 

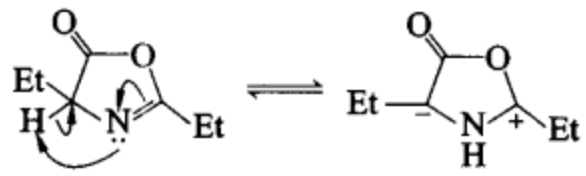
(vi) 

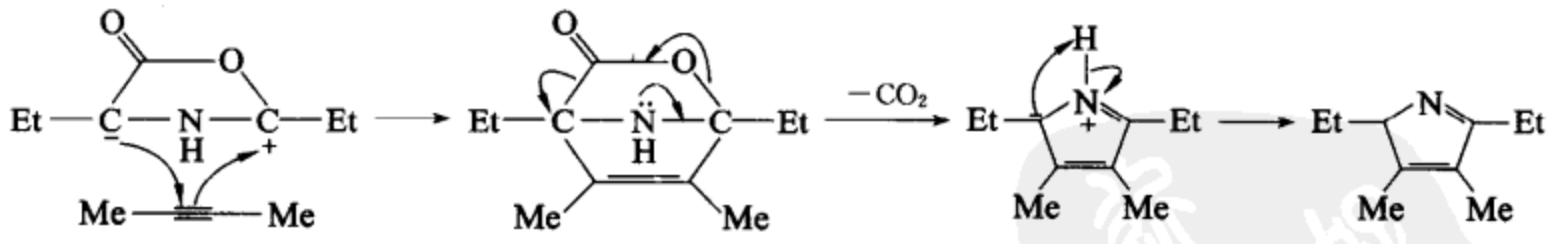
[考核内容]　1,3-偶极环加成反应。

习题 16-15　阐明下列反应的反应机理。



[答案]　反应机理如下：

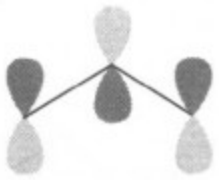


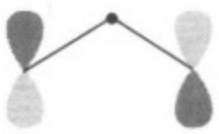
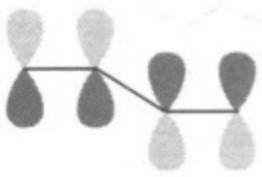


[考核内容]　1,3-偶极环加成反应及其反应机理。

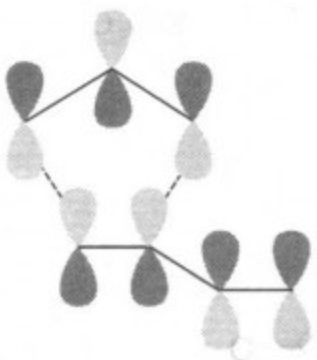
习题 16-16　在加热条件下，臭氧与共轭双烯体主要生成 1,2-加成产物而不是 1,4-加成产物，请用前线轨道理论对此实验现象作出解释。

[答案]　前线轨道理论规定：在环加成反应时，一个反应物出 HOMO，另一个反应物出 LUMO，在形成新键时，轨道的对称性必须合适。臭氧分子和共轭双烯的 HOMO 和 LUMO 轨道如下所示：

臭氧分子的 LUMO　  　共轭双烯的 LUMO　 

臭氧分子的 HOMO　  　共轭双烯的 HOMO　 

从分子轨道的对称性进行分析可知：臭氧分子与共轭双烯发生 1,4-共轭加成时，无论是臭氧分子出 HOMO，共轭双烯出 LUMO，还是臭氧分子出 LUMO，共轭双烯出 HOMO，分子轨道的对称性都是不合适的；而两者发生 1,2-加成时，无论是哪种组合，轨道的对称性都是合适的。

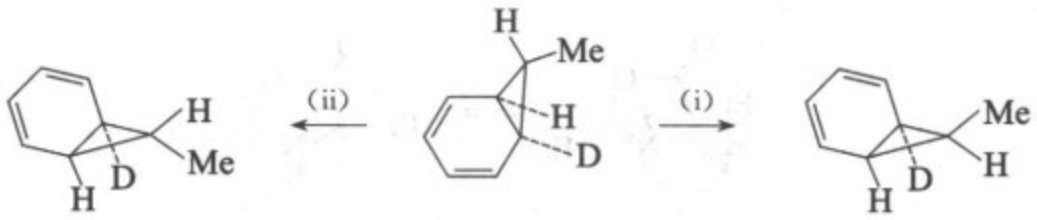
臭氧分子出 LUMO　  　臭氧分子出 HOMO

共轭双烯出 HOMO　　共轭双烯出 LUMO

因此，臭氧分子与共轭双烯发生 1,2-加成反应。

[考核内容] 用前线轨道理论分析环加成反应。

习题 16-17　应用 σ 迁移反应立体选择规则分析下面两个反应各是如何进行的？



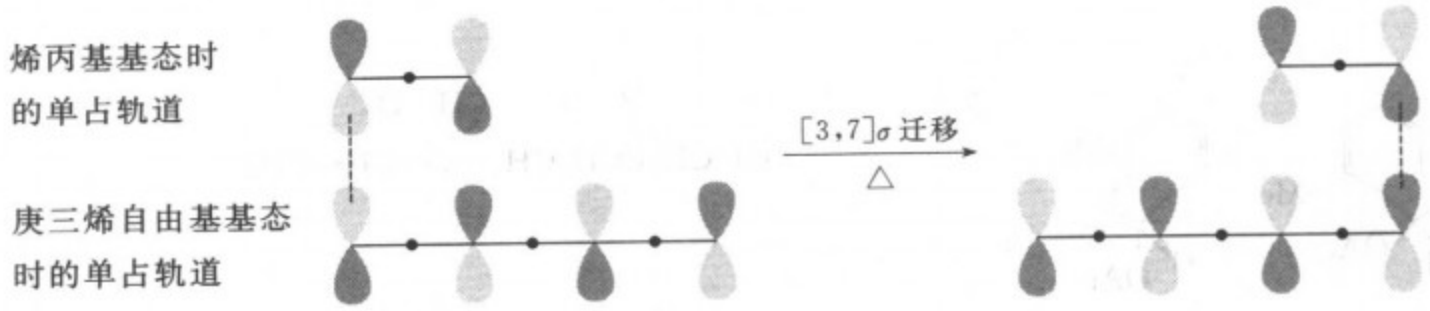
[答案] (i) 同面 1,5σ 迁移，手性碳构型保持，所以反应需要在加热条件下进行；

(ii) 同面 1,5σ 迁移，手性碳构型翻转，所以反应需要在光照条件下进行。

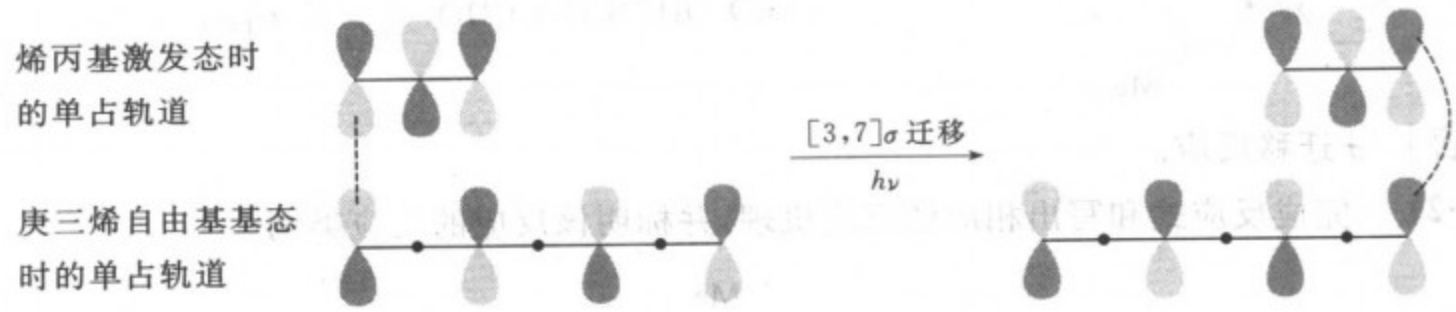
[考核内容] 应用 σ 迁移反应的立体选择规则分析 σ 迁移反应。

习题 16-18　应用前线轨道理论分析[3,7]σ 迁移在基态时应按什么方式发生迁移？在激发态时应按什么方式发生迁移？

[答案] 前线轨道理论在处理[i,j]σ 迁移反应时规定：(1) 让发生迁移的 σ 键均裂，产生两个奇数碳共轭体系自由基，[i,j]σ 迁移可以看作是这两个奇数碳共轭体系的相互作用完成的。(2) 在[i,j]σ 迁移反应中，起决定作用的分子轨道是这两个奇数碳共轭体系的含单电子的前线轨道。(3) 在 σ 迁移反应中，新 σ 键形成时必须发生同位相重叠。根据上述规定，[3,7]σ迁移可以看作是一个烯丙基自由基体系和一个庚三烯自由基体系的相互作用完成的，下图是[3,7]σ 迁移在基态和激发态时的迁移情况。



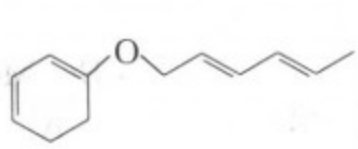
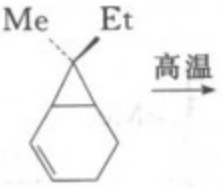
基态时的[3,7]σ 迁移同面－同面迁移是对称性允许的。

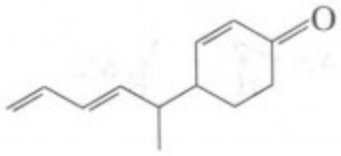


激发态时的[3,7]σ 迁移同面－异面迁移是对称性允许的。

[考核内容] 应用前线轨道理论分析[i,j]σ 迁移反应的立体选择规则。

习题 16-19 指出在加热条件下，下列 σ 迁移反应的类别及迁移方式，写出反应产物。

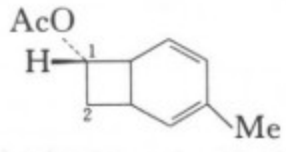
(i)  △ (ii)  高温

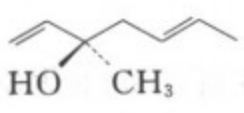
[答案] (i) 产物  反应类别和迁移方式：[5,5]σ 同面－同面迁移

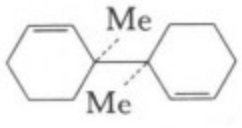
(ii) 产物  反应类别和迁移方式：[1,3]σ 同面迁移，构型保持

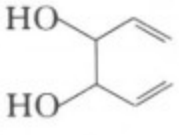
[考核内容] σ 迁移反应的立体选择规则的应用。

习题 16-20 完成反应式，注意产物的立体化学。

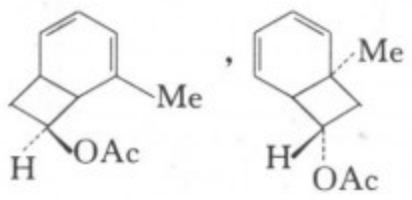
(i)  $\xrightarrow[55\ ℃]{C_1[1,5]\sigma\text{ 迁移}}$? $\xrightarrow[55\ ℃]{C_2[1,5]\sigma\text{ 迁移}}$?

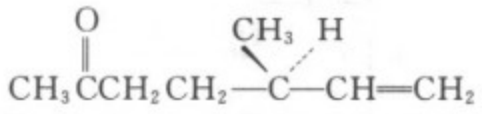
(ii)  $\xrightarrow{\triangle}$?

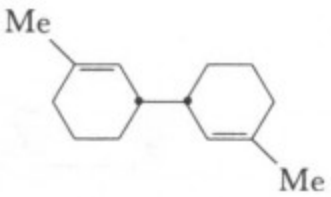
(iii)  $\xrightarrow{\triangle}$

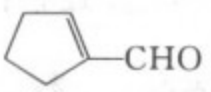
(iv)  $\xrightarrow{\triangle}$? $\xrightarrow{OH^-}$?

[答案]

(i) 

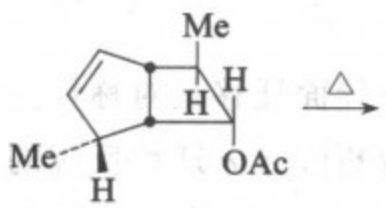
(ii) 

(iii) 

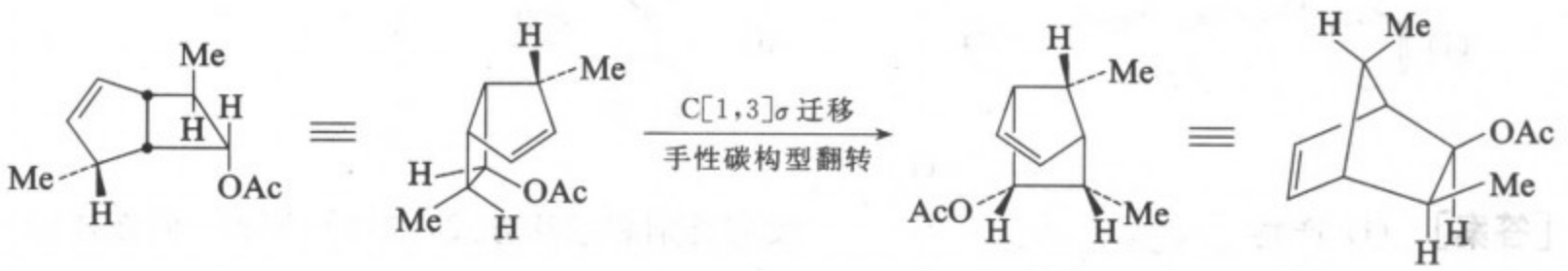
(iv) $OHC(CH_2)_4CHO$, 

[考核内容] σ迁移反应。

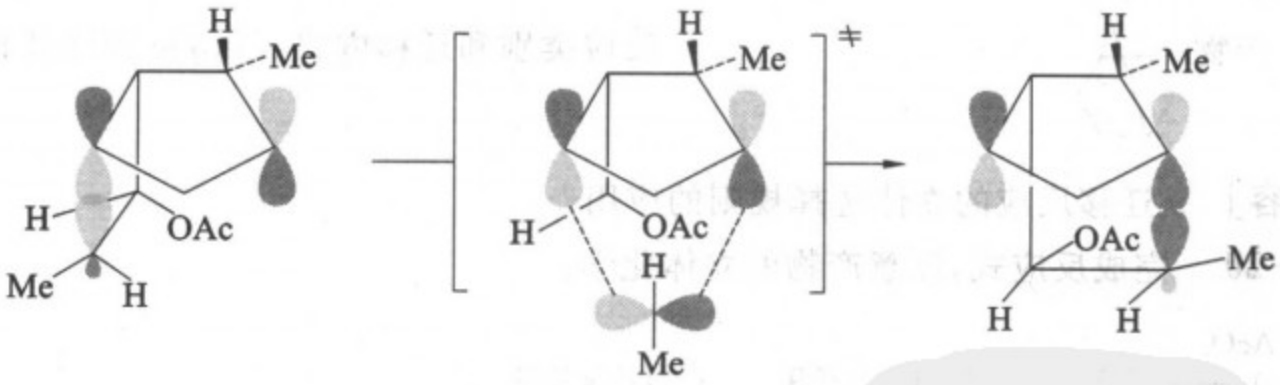
习题 16-21　完成反应式和写出相应的反应机理，并标明该反应的反应类别。



[答案] 反应式：



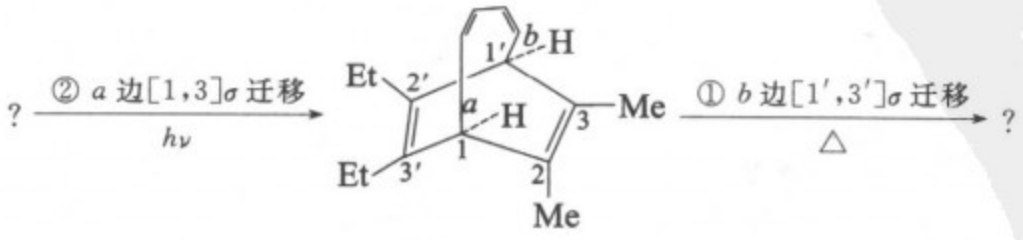
反应机理：



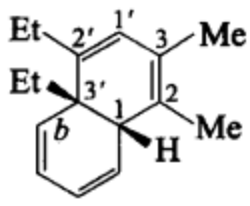
过渡态

[考核内容] (1) C[1,*j*]σ迁移及其立体选择规则；(2) C[1,3]σ同面迁移，构型翻转的反应机理及前线轨道理论的分析。

习题 16-22　完成反应式，写出相应产物。并指出①、②的反应类别及各自的立体化学过程。

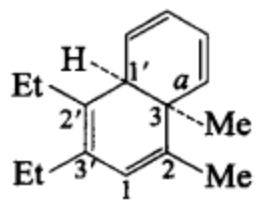


[答案]　①的产物：



b 边[1′,3′]异面迁移

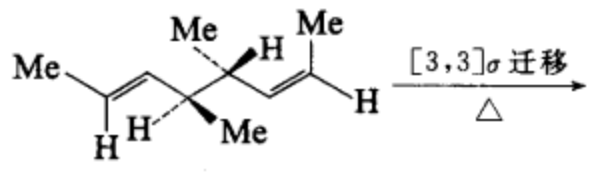
②的产物：



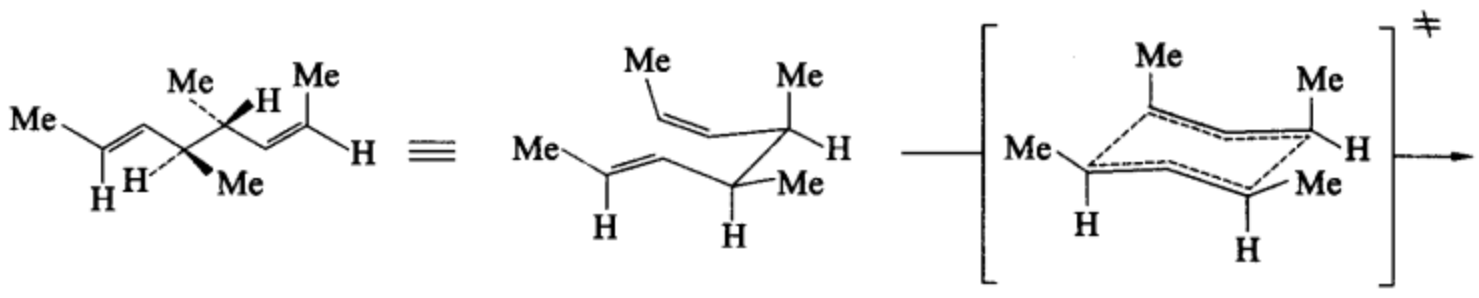
a 边[1,3]同面迁移

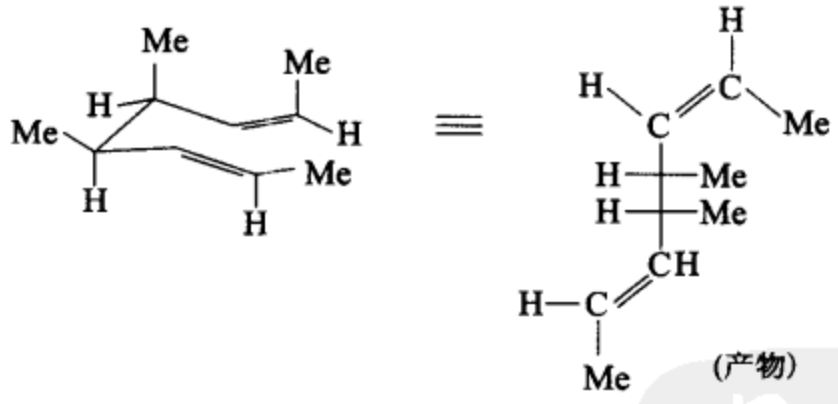
[考核内容]　σ 迁移反应及其立体选择规则。

习题 16-23　请写出下列反应的主要产物及相应的反应机理。



[答案]

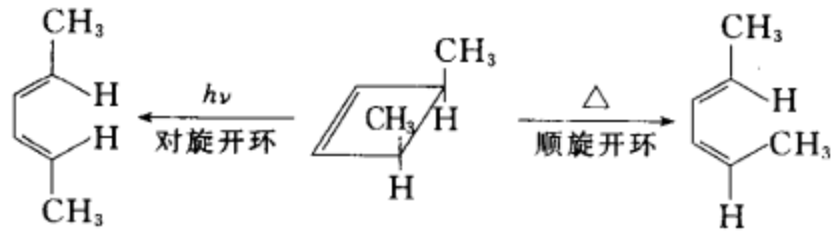


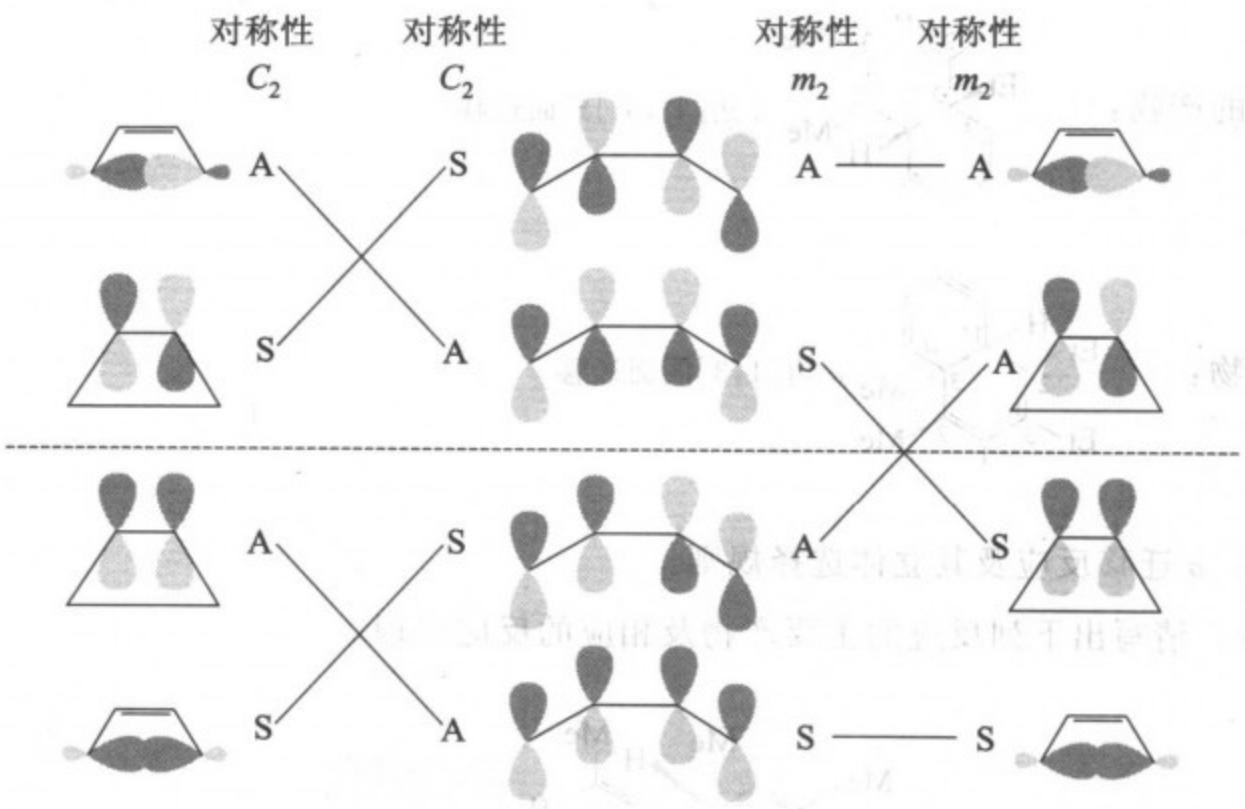


[考核内容]　[3,3]σ 迁移反应，产物的立体结构与六元环状过渡态构象的关系。

习题 16-24　分别写出内消旋-3,4-二甲基环丁烯在基态及在激发态发生开环反应的反应式，相应的反应机理，画出开环反应的能级相关图并作出分析。

[答案]





内消旋-3,4-二甲基环丁烯顺旋开环能级相关图

结论：基态时顺旋开环是对称允许的

激发态时顺旋开环是对称禁阻的

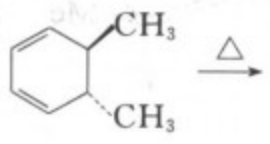
内消旋-3,4-二甲基环丁烯对旋开环能级相关图

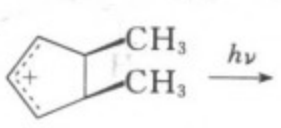
基态时对旋开环是对称禁阻的

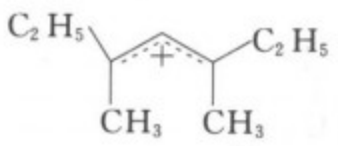
激发态时对旋开环是对称允许的

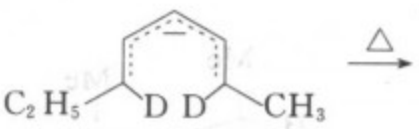
[考核内容] (1) 能级相关理论和能级相关图；(2) 应用能级相关图对电环化反应进行分析。

习题 16-25　完成下列反应式，写出主要产物。

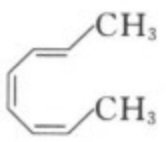
(i) 

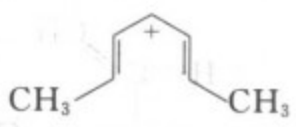
(ii) 

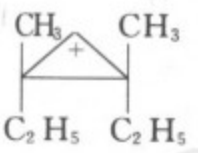
(iii) 

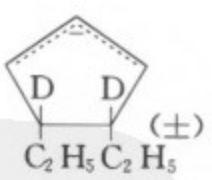
(iv) 

[答案]

(i) 

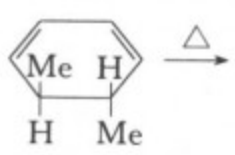
(ii) 

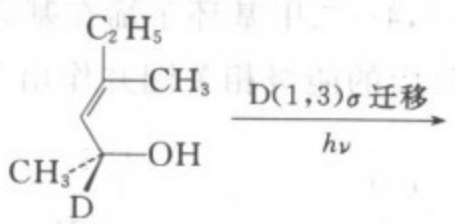
(iii) 

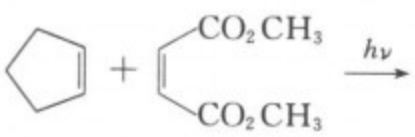
(iv) 

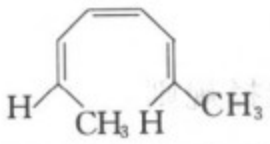
[考核内容] 电环化反应立体选择规则的应用。

习题 16-26　完成下面的反应式，并用芳香过渡态理论解释反应。

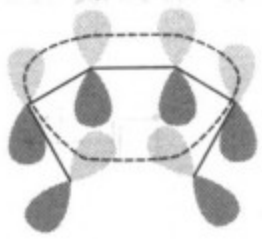
(i) 

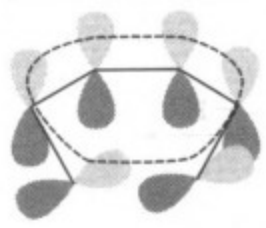
(ii) 

(iii) 

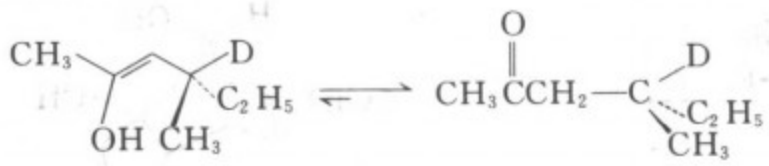
[答案]　(i) 产物： 

应用芳香过渡态理论解释如下：

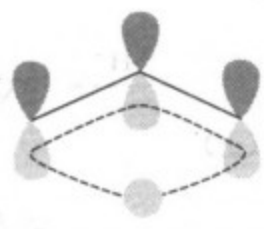

对旋开环时的过渡态经
0 次变号，是 Hückel 体系


顺旋开环时的过渡态经 1
次变号，是 Möbius 体系

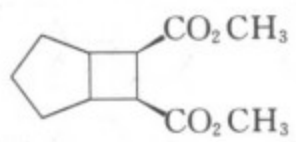
此反应在加热条件下进行。芳香过渡态理论要求：在加热条件下进行的反应，过渡态必须是芳香性的。反应体系的 π 电子属于 $4n+2$ 电子数，加热时，$4n+2$ 电子数在 Hückel 体系中是芳香性的，所以对旋开环是对称允许的。$4n+2$ 电子数在 Möbius 体系中是反芳香性的，所以顺旋开环是对称禁阻的。

(ii) 产物： 

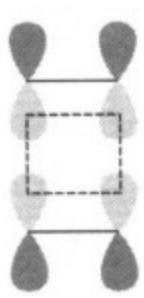
应用芳香过渡态理论解释如下：


D[1,3]σ 同面迁移，波相改变次数为 0，属于 Hückel 体系

反应在光照条件下进行。芳香过渡态理论要求：光照条件下进行的反应，过渡态必须是反芳香性的。D[1,3]σ 迁移属于 $4n$ 电子数，$4n$ 电子数在 Hückel 体系中是反芳香性的，所以光照条件下 D[1,3]σ 同面迁移是对称性允许的。

(iii) 产物： 

应用芳香过渡态理论解释如下：


2+2 的同面－同面加成，过渡态
0 次变号，属于 Hückel 体系

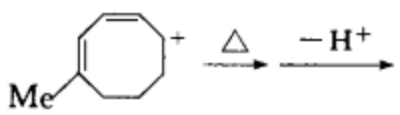

2+2 的同面－异面加成，过渡态
1 次变号，属于 Möbius 体系

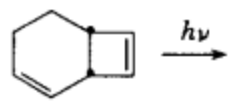
反应在光照条件下进行。芳香过渡态理论要求：光照条件下进行的反应，过渡态必须是反芳香性的。2+2 同面－同面加成属于 Hückel 体系，$4n$ 电子数的 Hückel 体系是反芳香性的，

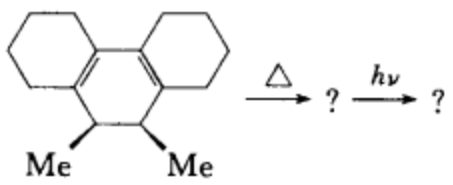
所以在光照条件下，同面－同面加成是对称允许的。

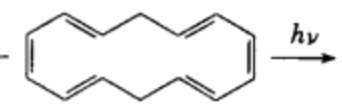
[考核内容] 用芳香过渡态理论分析周环反应的立体选择规则。

习题 16-27 下列反应均为周环反应，若反应能发生，请完成反应式，并注明反应类型及反应方式。

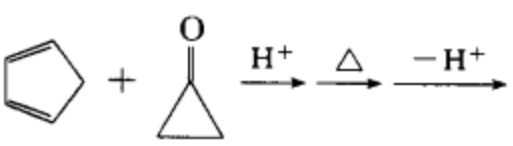
(i) 

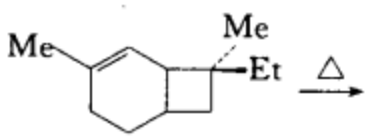
(ii) 

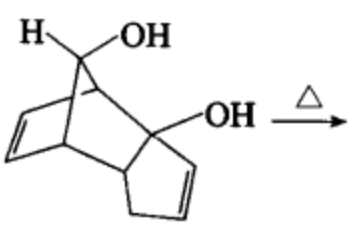
(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

[答案]

(i)

① 电环合，顺旋反应　　② 失H^+，形成双键

(ii)

电开环反应，顺旋　　电开环，对旋

（产物不易形成，对逆向反应有利。）

(iii)

电开环，对旋　　电环合，顺旋

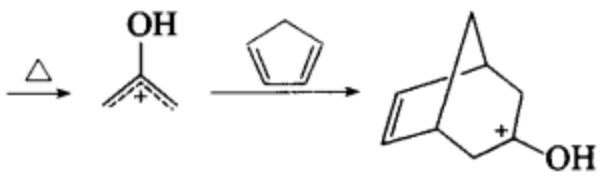
(iv)

电环合，对旋

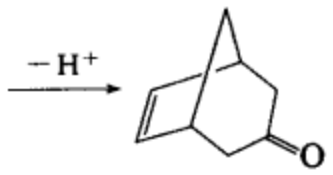
电环合，顺旋

(v) 2 　逆向 Diels－Alder 反应

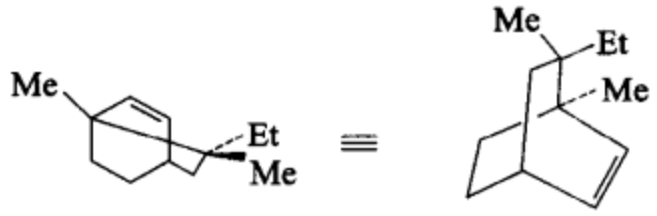
(vi) 　形成铎盐



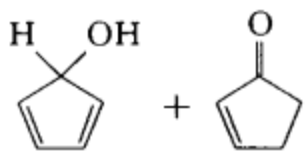
① 电开环　对旋
② 环加成　同面－同面



失去 H^+ 形成，碳氧双键

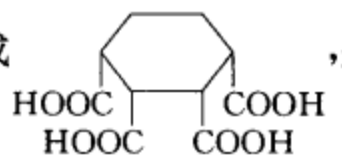
(vii) 

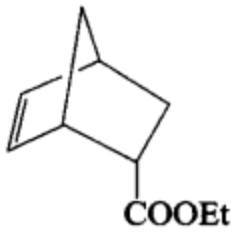
C[1,3]σ 同面迁移，构型翻转

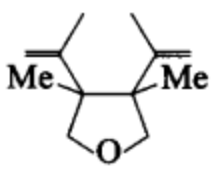
(viii) 

逆向 Diels－Alder 反应

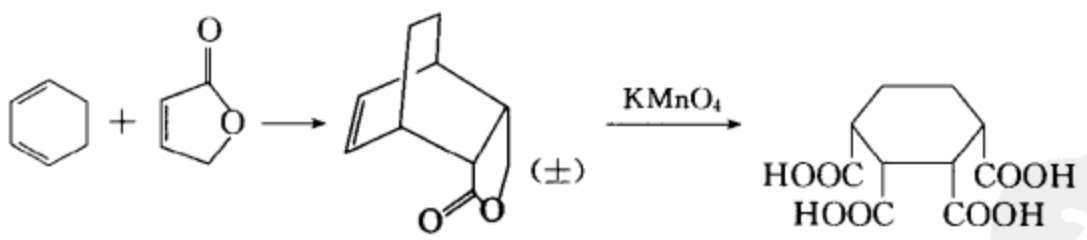
[考核内容] (1) 周环反应的类别；(2) 电环化反应、环加成反应和 σ 迁移反应的立体选择规则及应用。

习题 16-28　(i) 以环己二烯和 γ-2-丁烯酸内酯为原料，合成  ，并写出产物的名称。

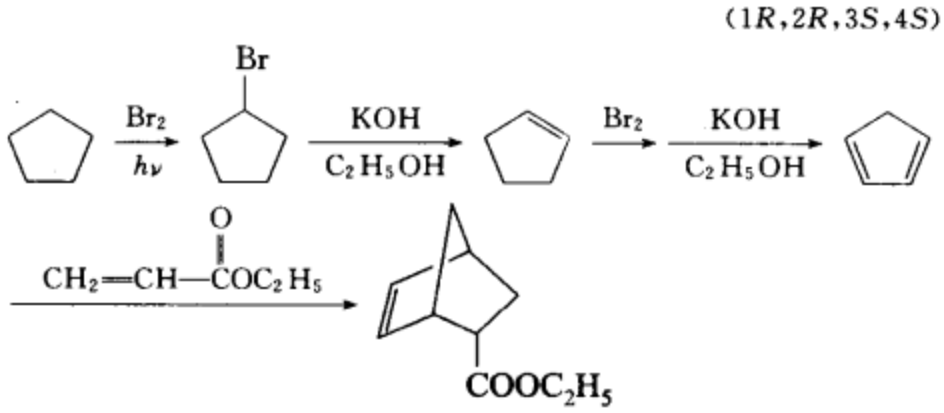
(ii) 用环戊烷、丙烯酸乙酯及必要的无机试剂合成  ，并写出产物的名称。

(iii) 用丙酮为起始原料，选用必要的其它试剂合成  。

[答案]

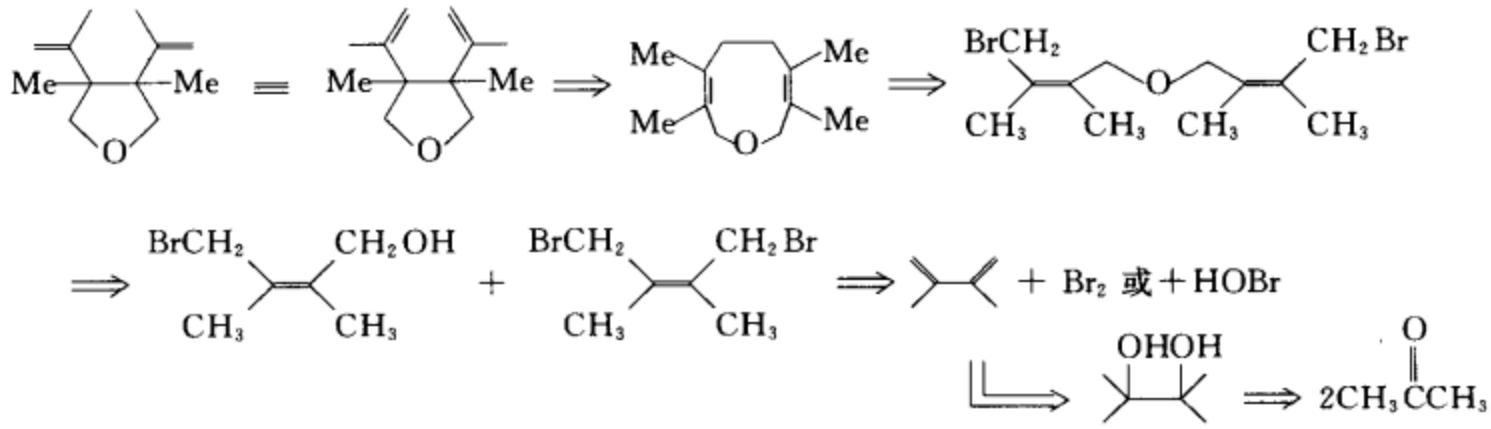
(i) 

(±)-(1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-环己烷-1,2,3,4-四羧酸

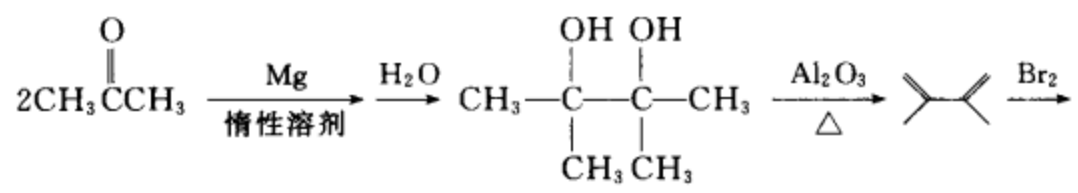
(ii) 

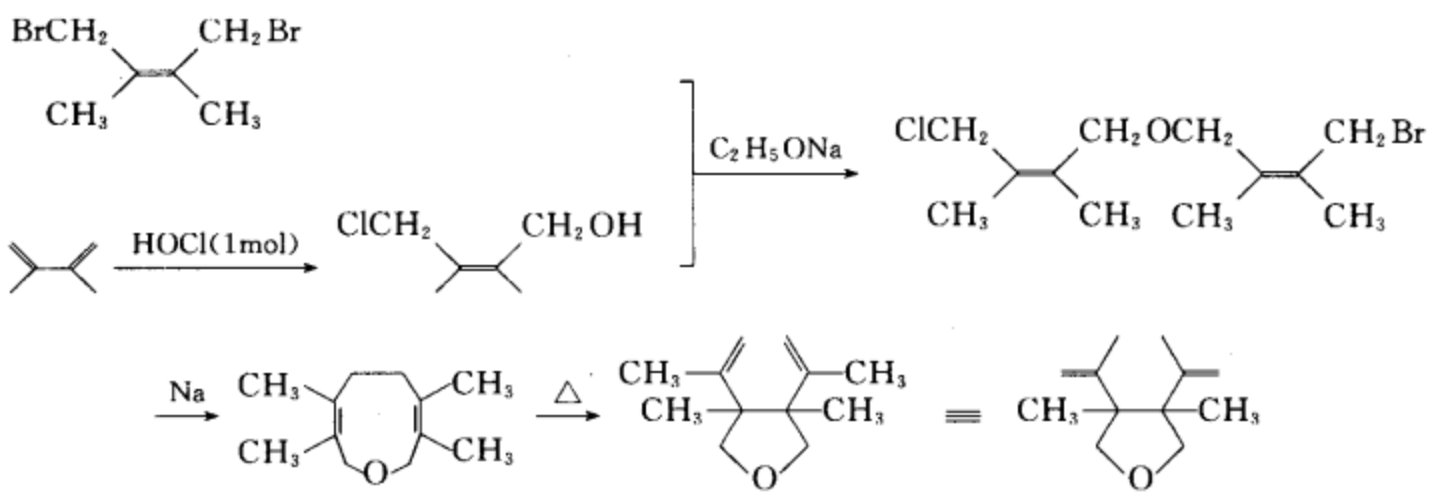
(5*S*)-5-乙氧羰基二环[2.2.1]庚-2-烯

(iii) 逆合成分析



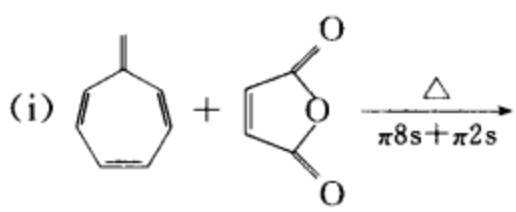
合成设计：

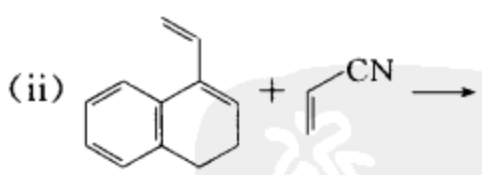




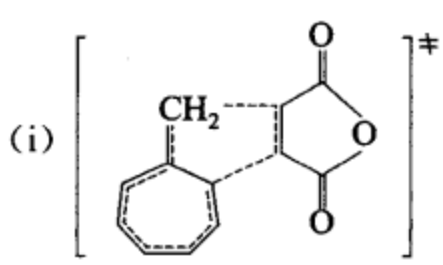
[考核内容] (1) 环加成反应；(2) [3,3]σ 迁移反应；(3) 将周环反应和其它反应结合起来合成各种化合物。

习题 16-29　写出下列反应的过渡态及产物。

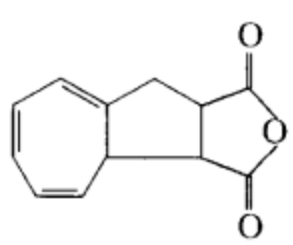




[答案]

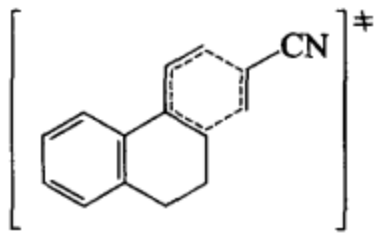


过渡态

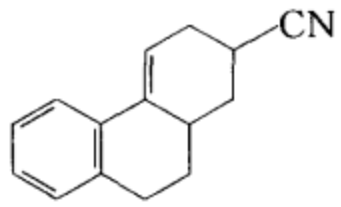


产物

(ii)



过渡态



产物

[考核内容] 环加成反应。

习题 16-30 回答下列问题。

(i) 为什么 2,4-环戊二烯酮与环戊二烯发生[2+4]加成反应主要得内型产物，而与环戊烯反应主要得外型产物？

(ii) 蒽与亲双烯体发生环加成反应时，为什么总是在 9,10 位与亲双烯体形成 σ 键？

(iii) 为什么在基态时苯不能发生环加成反应，而在光照时却能发生？

[答案] (i) 在 Diels-Alder 反应中，当双烯体上有给电子取代基，而亲双烯体上有不饱和基团与烯键共轭时，由于次级轨道的作用，优先生成内型产物。因为 2,4-环戊二烯酮作为亲双烯体符合上述条件，所以主要得内型产物。而环戊烯作为亲双烯体时，不符合上述要求，所以得稳定的外型产物。

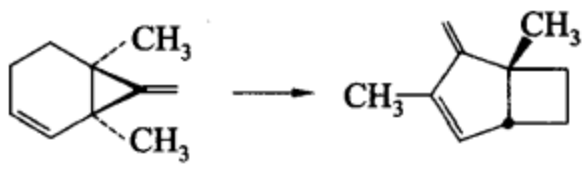
(ii) 因为反应在 9,10 位发生，可以在产物中保持两个完整的苯环，使产物具有很好的稳定性。

(iii) 因为苯环具有芳香性，十分稳定，在通常情况下很难破坏。在光照时，可以通过调节光的波长，使苯吸收一定能量后处于激发态，增加苯的反应活性，使反应发生。

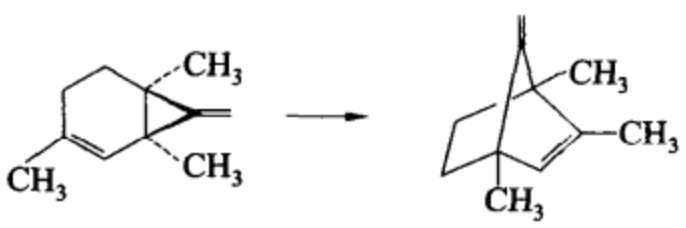
[考核内容] (1) Diels-Alder 反应的立体选择性；(2) 环加成反应的区域选择性；(3) 周环反应是可逆反应，如何控制反应的方向。

习题 16-31 写出下列反应的反应机理，并指出各反应的反应类别及反应条件。

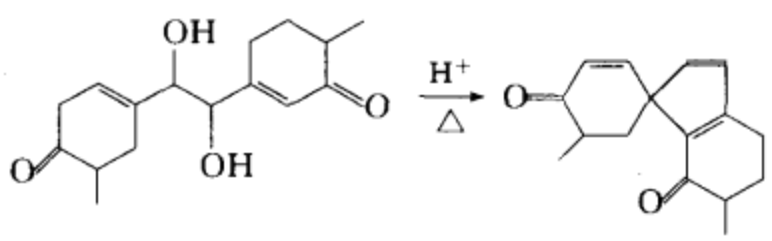
(i)



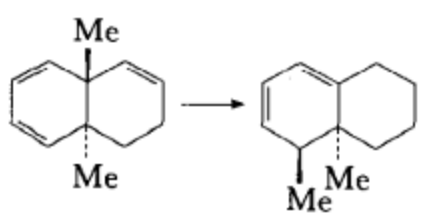
(ii)



(iii)

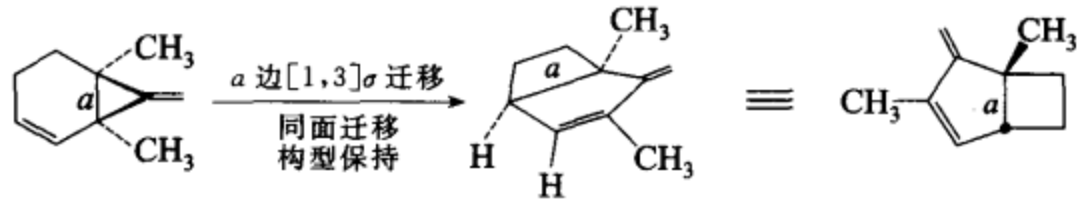


(iv)



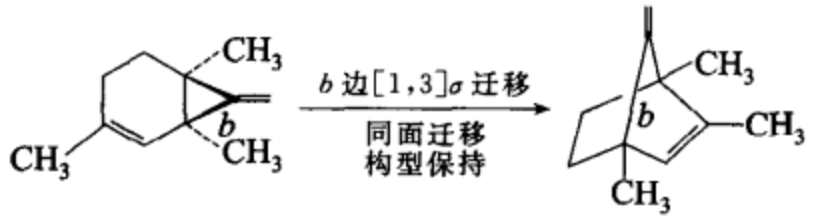
[答案]

(i)



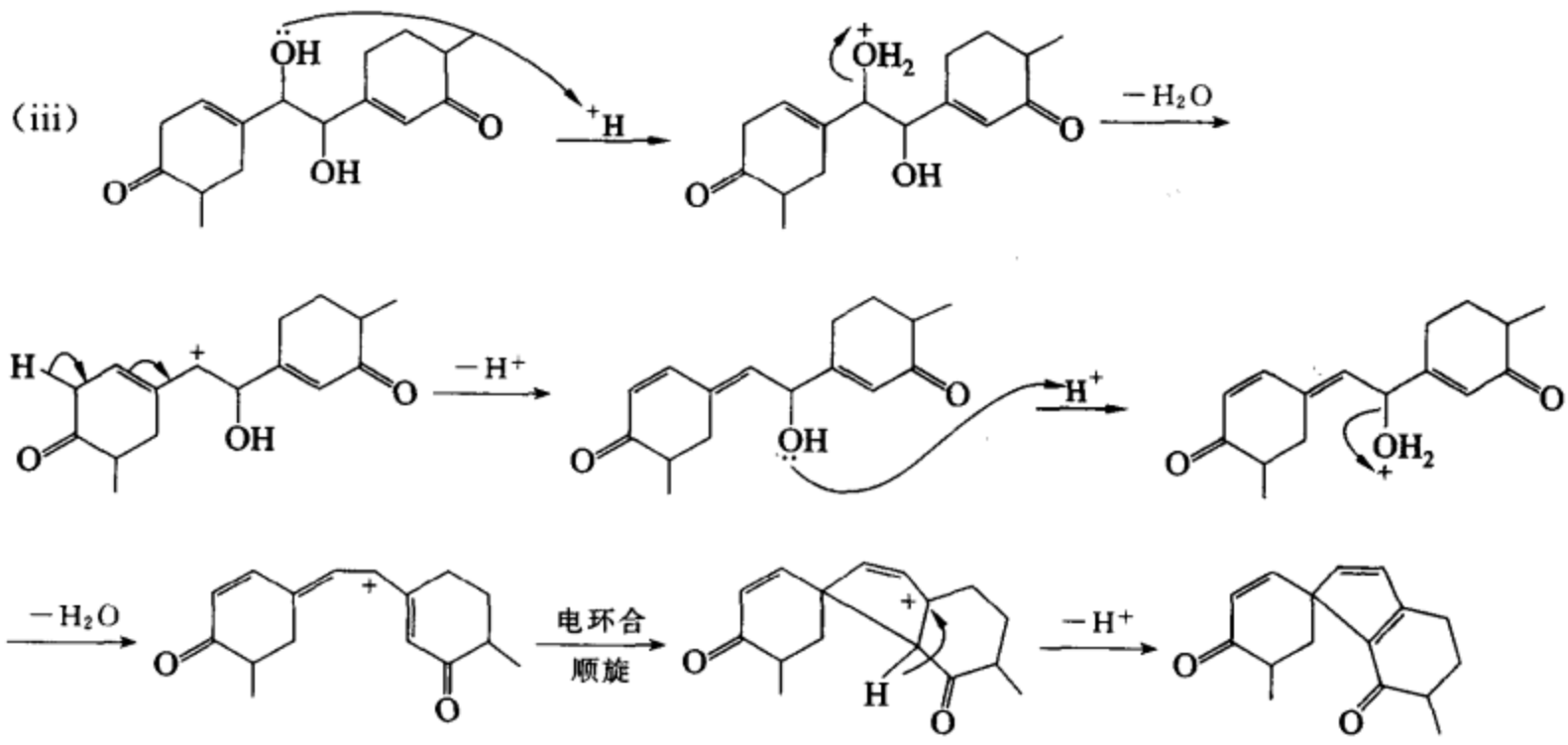
反应需在光照条件下进行。

(ii)

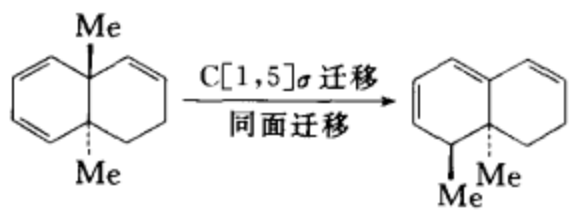


反应需在光照条件下进行。

(iii)



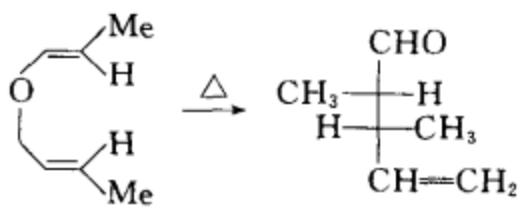
(iv)



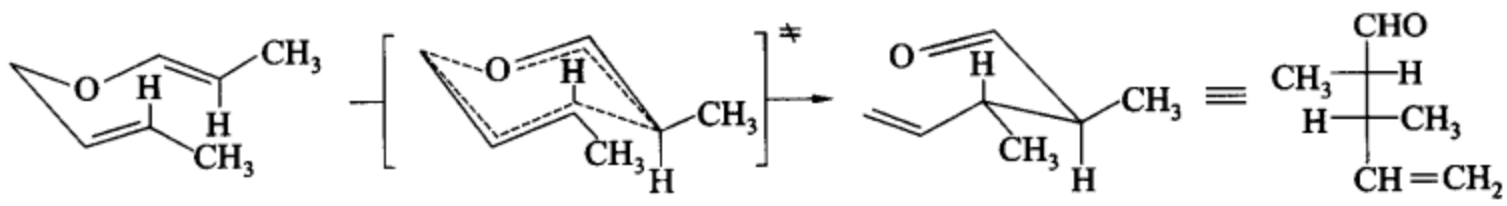
反应是在加热条件下进行的。

[考核内容]　(1) σ 迁移反应及其立体选择规则；(2) 电环合反应及其立体选择规则；(3) 周环反应和其它反应的综合应用。

习题 16-32　请为下列反应提出合理的反应机理。



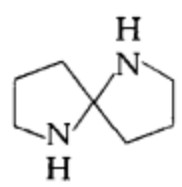
[答案]

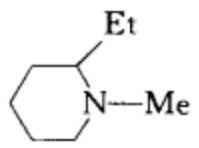


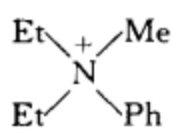
[考核内容]　[3,3]σ 迁移、[3,3]σ 迁移的反应机理和过渡态的构象对产物立体结构的影响。

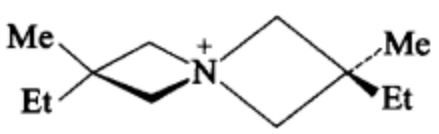
第17章　胺

习题 17-1　指出下列化合物有无光活性：

(i) 

(ii) 

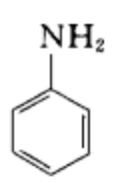
(iii) 

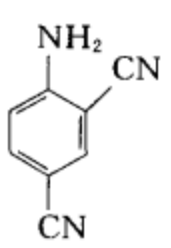
(iv) 

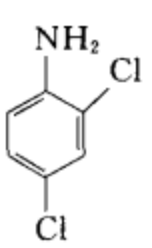
[答案]　(i)、(iv)有，(iii)无，(ii) 若 N 上的三根键能迅速翻转，无光活性；若不能迅速翻转，则有光活性。

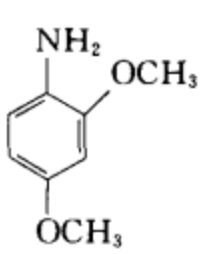
[考核内容]　分子结构、手性中心和分子旋光性的关系。

习题 17-2　请比较下列化合物的碱性强弱，并说明理由。

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

[答案]　碱性由强至弱的排序为：(iv)＞(i)＞(iii)＞(ii)

苯环上的取代基的电子效应对芳胺的碱性强弱有影响。(iv)的苯环上有两个 CH_3O—，其给电子的共轭效应大于吸电子诱导效应，因此能使 N 上的电子云密度增高，所以碱性最大。(iii)的苯环上有两个 Cl—，其吸电子的诱导效应大于给电子的共轭效应，因此使 N 上的电子云密度降低，碱性减弱。(ii)的苯环上有两个 N≡C— ，其诱导效应和共轭效应都是强吸电子的，所以使 N 上的电子云密度降低更多，因此(ii)的碱性最弱。

[考核内容]　苯环上的取代基对芳胺碱性强弱的影响。

习题 17-3　试比较下列化合物的碱性强弱，并阐明理由。

(i) $CH_3CH_2NH_2$　　(ii) $(CH_3CH_2)_2NH$　　(iii) $C_6H_5N(CH_3)_2$

(iv) $(C_6H_5)_2NH$　　(v) $C_6H_5NHCH_3$　　(vi) $(CH_3)_3N$

[答案]

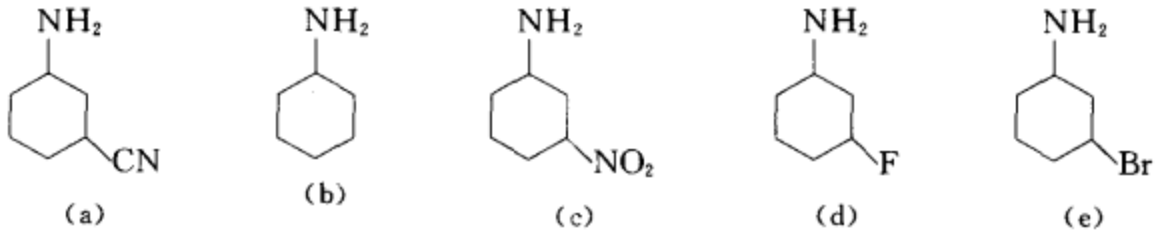
(ii)＞(i)＞(vi)＞(v)＞(iii)＞(iv)

脂肪胺的碱性比芳香胺强，因为在芳香胺中，N 上的孤电子对因与苯环共轭而降低了碱性。在脂肪胺中，2°胺＞1°胺＞3°胺，因为烷基具有给电子作用，氮上连的烷基越多，从电子效应分析，碱性应该最强，所以 2°胺＞1°胺。3°胺由于空间位阻，使质子不易与 N 结合，所以碱性反而更弱。在芳香胺中，N 上连的苯环越多，离域范围越大，胺的碱性就越弱。

[考核内容] 取代基的电子效应和空间效应对胺碱性强弱的影响。

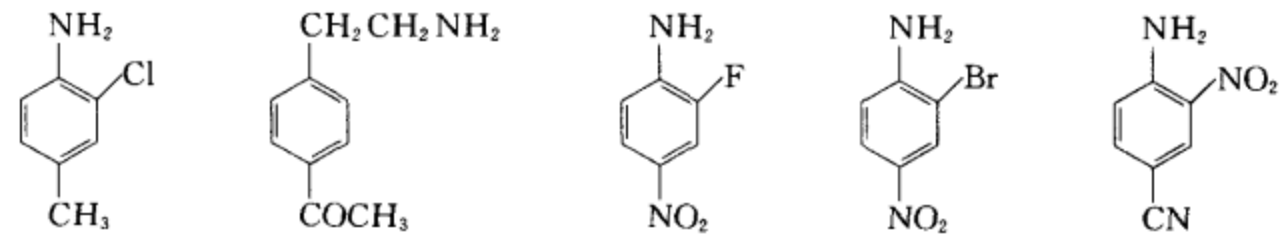
习题 17-4　将下列各组化合物按碱性从强到弱顺序编号：

(i)



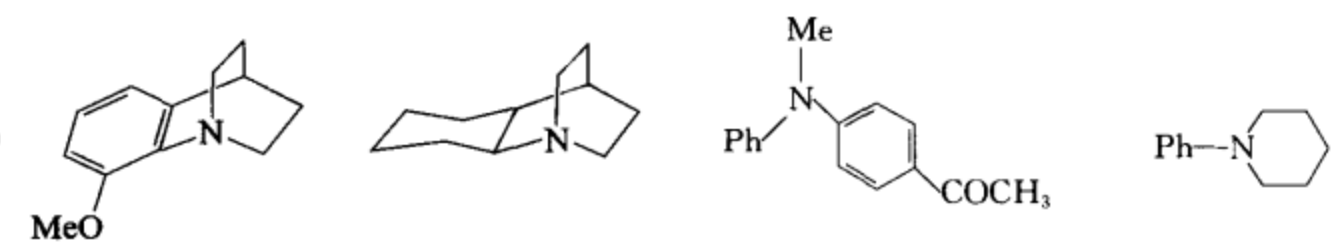
(a)　(b)　(c)　(d)　(e)

(ii)

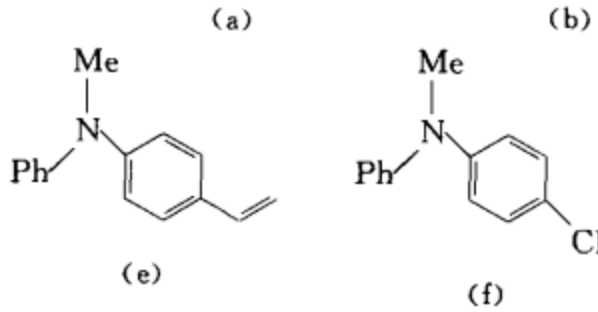


(a)　(b)　(c)　(d)　(e)

(iii)



(a)　(b)　(c)　(d)



(e)　(f)

[答案]

(i) (b)>(e)>(d)>(a)>(c)

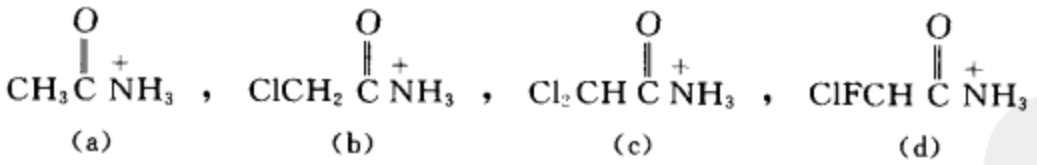
(ii) (b)>(a)>(d)>(c)>(e)

(iii) (b)>(a)>(d)>(e)>(c)>(f)

[考核内容] 胺的结构和胺碱性的关系。

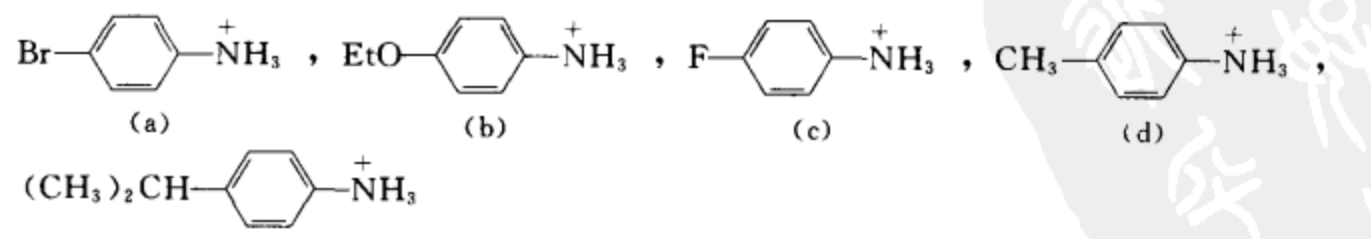
习题 17-5　将下列各组化合物按酸性从强到弱顺序排列。

(i)



(a)　(b)　(c)　(d)

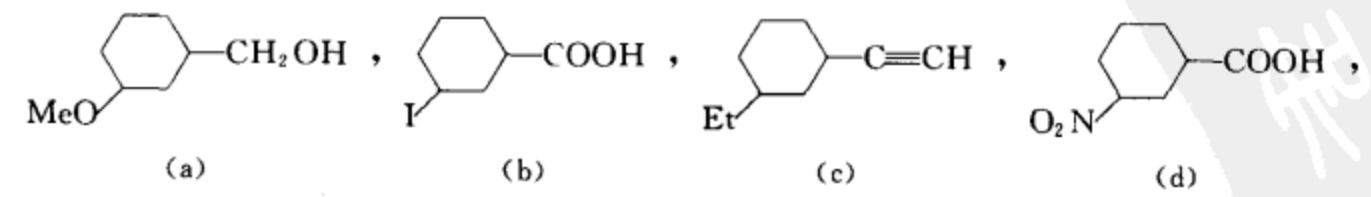
(ii)



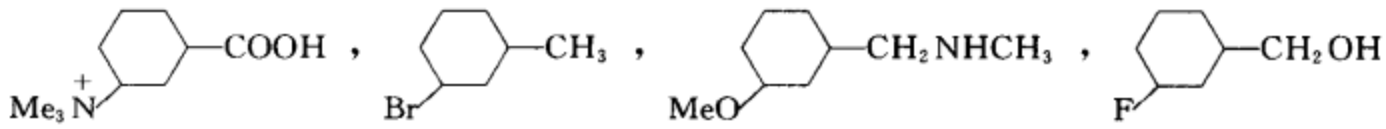
(a)　(b)　(c)　(d)

(e)

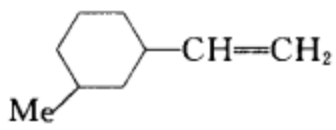
(iii)



(a)　(b)　(c)　(d)



(e) (f) (g) (h)



(i)

[答案]

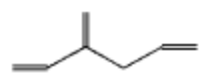
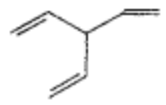
(i) (d)>(c)>(b)>(a)

(ii) (c)>(a)>(d)>(e)>(b)

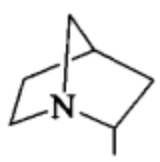
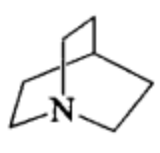
(iii) (e)>(d)>(b)>(h)>(a)>(g)>(c)>(i)>(f)

[考核内容] 有机化合物结构和有机化合物酸性的关系。

习题 17-6 下列两个化合物互为同分异构体,同为彻底甲基化及 Hofmann 消除反应后的产物,根据这两个产物推断原来胺的可能结构。(只需提供一组答案)

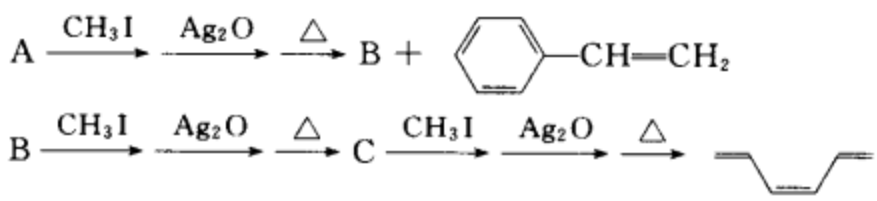
(i)  (ii) 

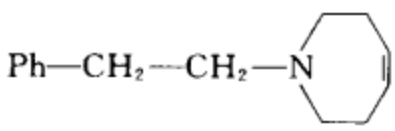
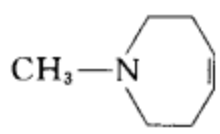
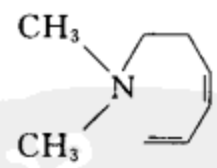
[答案]

(i)  (ii) 

[考核内容] (1) 同分异构体;(2) 彻底甲基化反应;(3) Hofmann 消除反应;(4) 胺的结构测定。

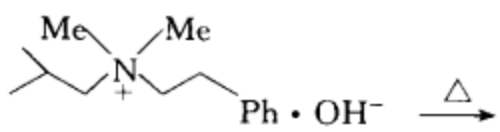
习题 17-7 根据下面提供的信息推测 A,B,C 的可能结构。(只须提供一组合理的结构)

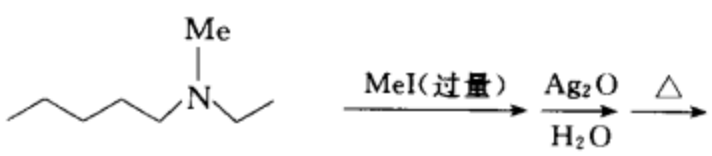


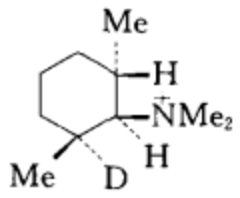
[答案] A.  B.  C. 

[考核内容] 利用彻底甲基化反应和 Hofmann 消除反应推测胺的结构。

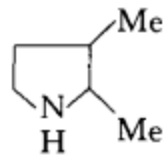
习题 17-8 完成下列反应,写出主要产物。

(i) 

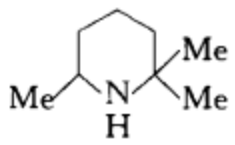
(ii) 

(iii) 

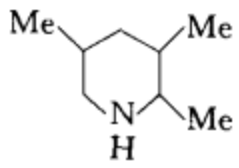
$\xrightarrow{MeI}\xrightarrow[H_2O]{Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

(iv) 

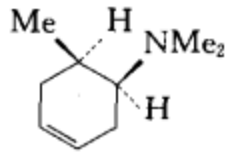
$\xrightarrow{MeI(过量)}\xrightarrow[H_2O]{Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

(v) 

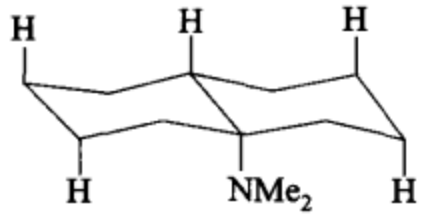
$\xrightarrow{MeI(过量)}\xrightarrow[H_2O]{Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

(vi) 

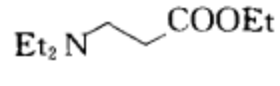
$\xrightarrow{MeI(过量)}\xrightarrow[H_2O]{Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

(vii) 

$\xrightarrow{MeI}\xrightarrow[H_2O]{Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

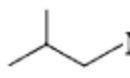
(viii) 

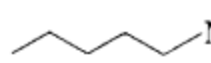
$\xrightarrow{MeI}\xrightarrow[H_2O]{Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

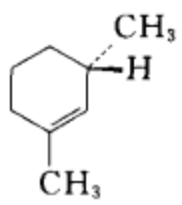
(ix) 

$\xrightarrow{MeI}\xrightarrow[H_2O]{Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

[答案]

(i) 
$+ PhCH{=}CH_2 + H_2O$

(ii) 
$+ CH_2{=}CH_2$

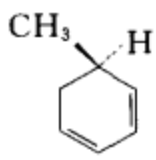
(iii) 

$+ (CH_3)_3N$

(iv) $(CH_3)_2NCHCHCH{=}CH_2$ （H_3C、CH_3 分别连在 CH 上）

(v) $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2C(CH_3)_2{-}N(CH_3)_2$

(vi) $(CH_3)_2NCH_2CHCH_2CHCH{=}CH_2$ （两个 CH_3 分别连在 CH 上）

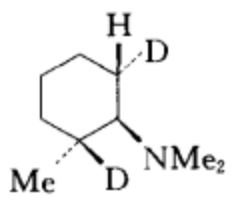
(vii)  $+ (CH_3)_3N$

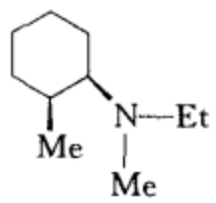
(viii)  +  $+ (CH_3)_3N$

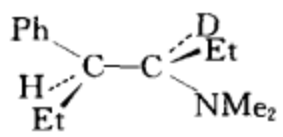
(ix) $CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}OEt + (CH_3CH_2)_2NCH_3$

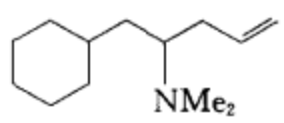
[考核内容] Hofmann 消除反应、反应机理、反应的立体选择性和区域选择性。

习题 17-9 完成下列反应，写出主要产物。

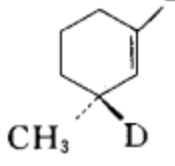
(i)  $\xrightarrow{H_2O_2}$ $\xrightarrow{\triangle}$

(ii)  $\xrightarrow{CH_3CO_3H}$ $\xrightarrow{\triangle}$

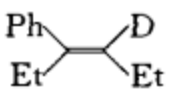
(iii)  $\xrightarrow{H_2O_2}$ $\xrightarrow{\triangle}$

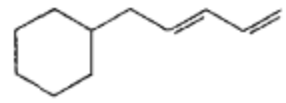
(iv)  $\xrightarrow{H_2O_2}$ $\xrightarrow{\triangle}$

[答案]

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

[考核内容] (1) 氧化胺的制备；(2) Cope 消除的反应机理、反应的立体选择性和区域选择性。

习题 17-10 请用实验的方法鉴别下列三种胺(写出相应的反应方程式和描述实验现象)。

(i) $CH_3CH_2CH_2NH_2$　　(ii) $CH_3CH_2NHCH_3$　　(iii) $CH_3{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}{-}CH_3$

[答案] 通过胺与亚硝酸的反应来鉴别。

(i) $CH_3CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow[0\sim5\ ℃]{NaNO_2,HCl} [\ CH_3CH_2CH_2\overset{+}{N}{\equiv}N\ ]Cl^- \xrightarrow{-N_2} CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 \longrightarrow$ 醇、烯、卤代烃等

实验现象：有气体放出。

(ii) $CH_3CH_2NHCH_3 \xrightarrow{NaNO_2,HCl} CH_3CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}{-}N{=}O$ (黄色油状物)

实验现象：有黄色油状物或黄色固体产生。

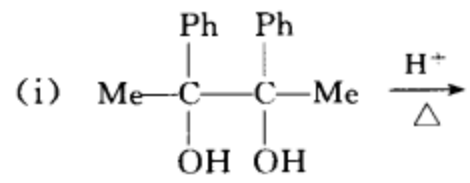
(iii) $(CH_3)_3N \xrightarrow{NaNO_2,HCl} [(CH_3)_3\overset{+}{N}H]NO_2^-$

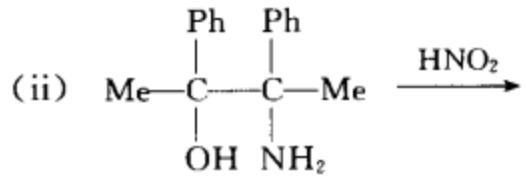
实验现象：发生成盐反应，无特殊现象。

根据上述三种不同的实验现象可以区别 1° RNH_2、2° R_2NH、3° R_3N。

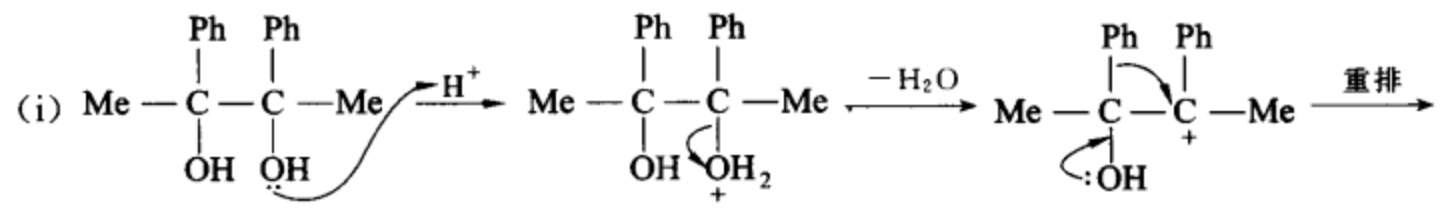
[考核内容] (1) 1° RNH_2、2° R_2NH、3° R_3N 的鉴别；(2) 胺和亚硝酸的反应。

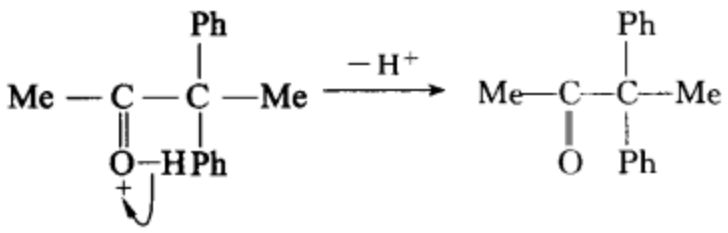
习题 17-11 完成下面两个反应，写出相应的反应机理并讨论反应的异同点。

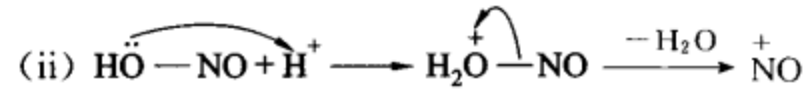
(i) 

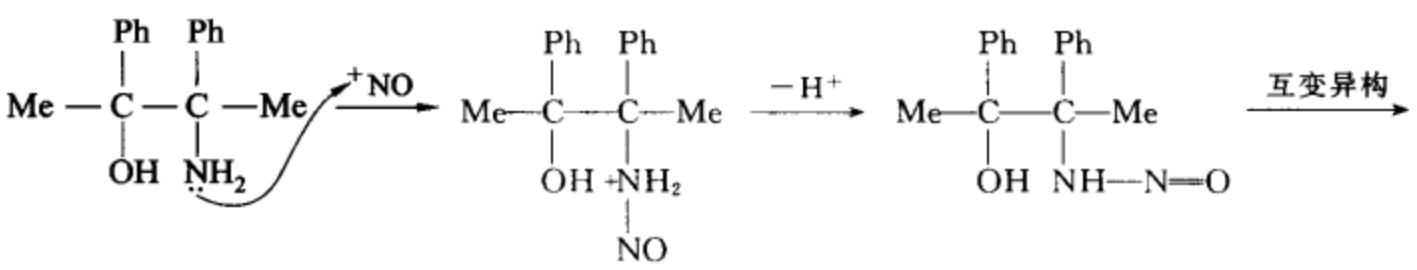
(ii) 

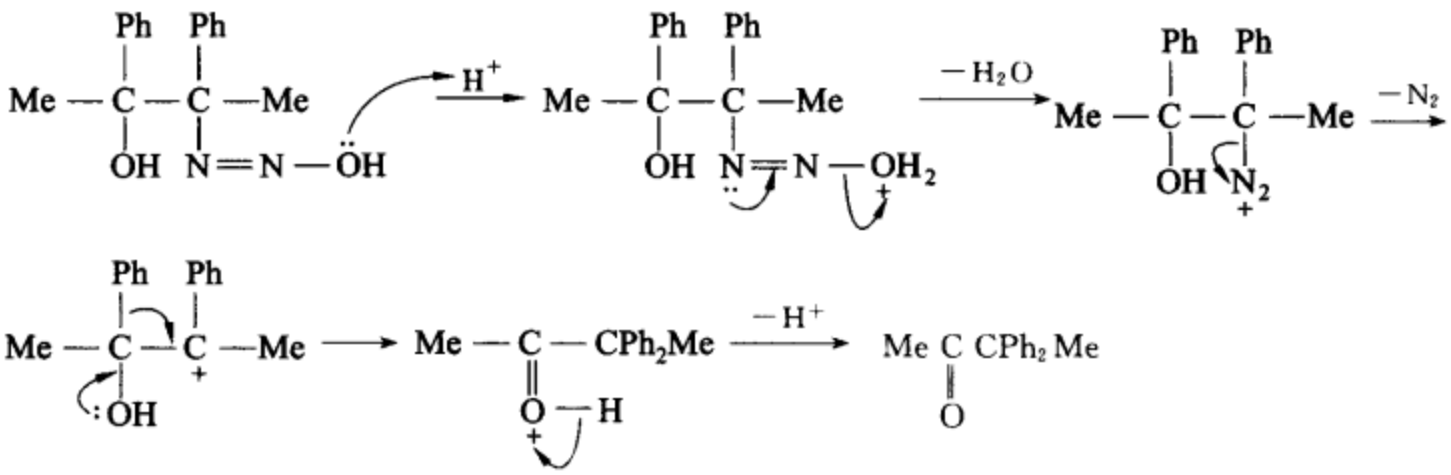
[答案]

(i) 



(ii) 



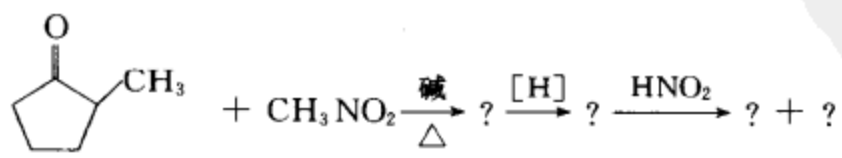


这两个反应的不同点：(i) 通过醇失去羟基产生碳正离子，(ii) 通过氨基的重氮化反应，再失去 N_2 产生碳正离子。

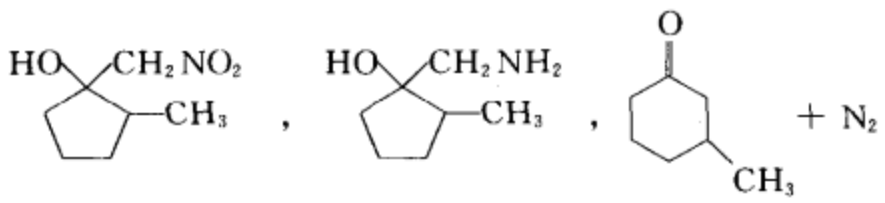
这两个反应的相同点：(i)、(ii)在最后的苯基重排和失氢两步中是相同的。

[考核内容]　(1) 频哪醇重排的反应机理；(2) 1° RNH_2 的重氮化反应机理；(3) 有机反应机理的组合。

习题 17-12　完成下面的反应式，写出中间产物和最终产物。

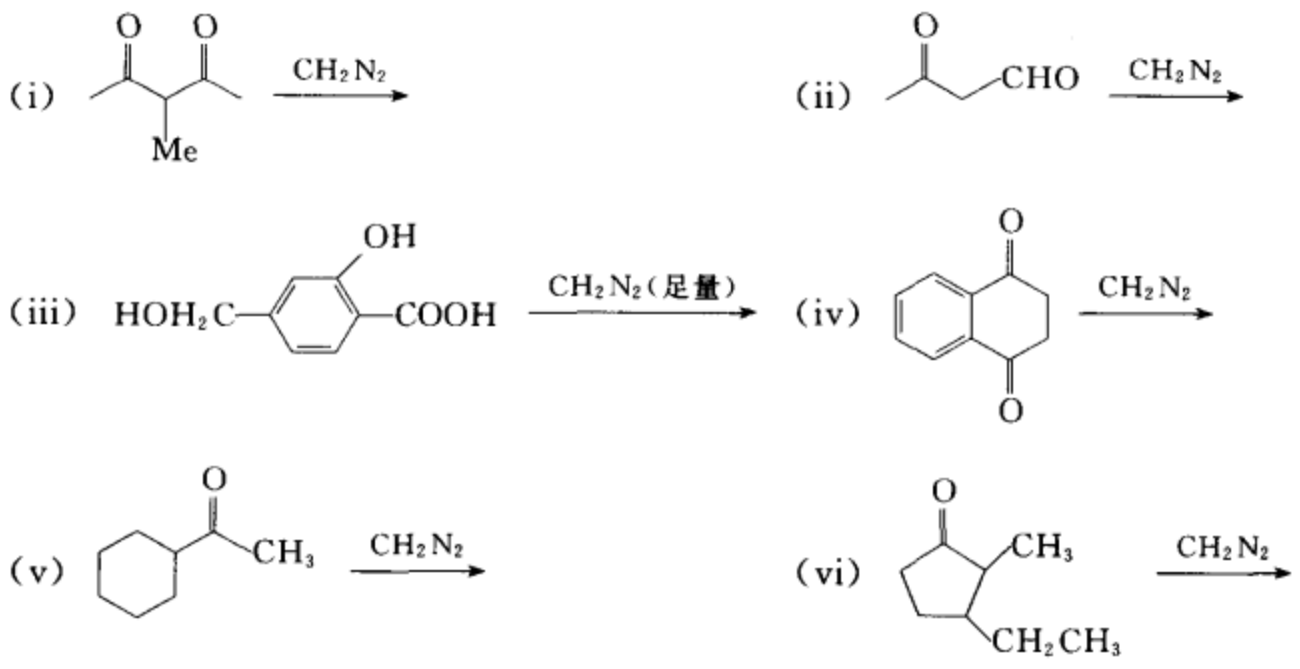


[答案]

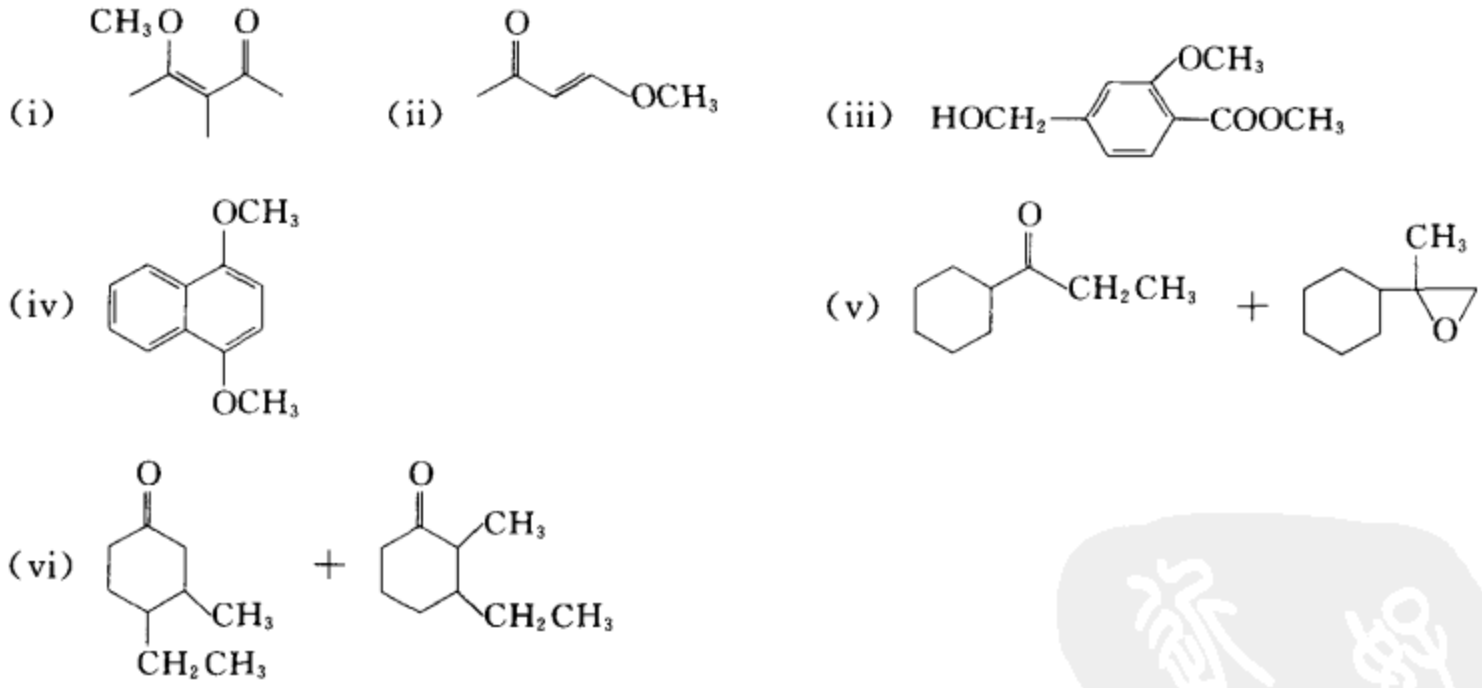


[考核内容] (1) 硝基化合物与酮的缩合反应;(2) 重氮化反应;(3) Tiffenean－Demjanov 的扩环重排反应。

习题 17－13　完成下列反应,写出主要产物:



[答案]



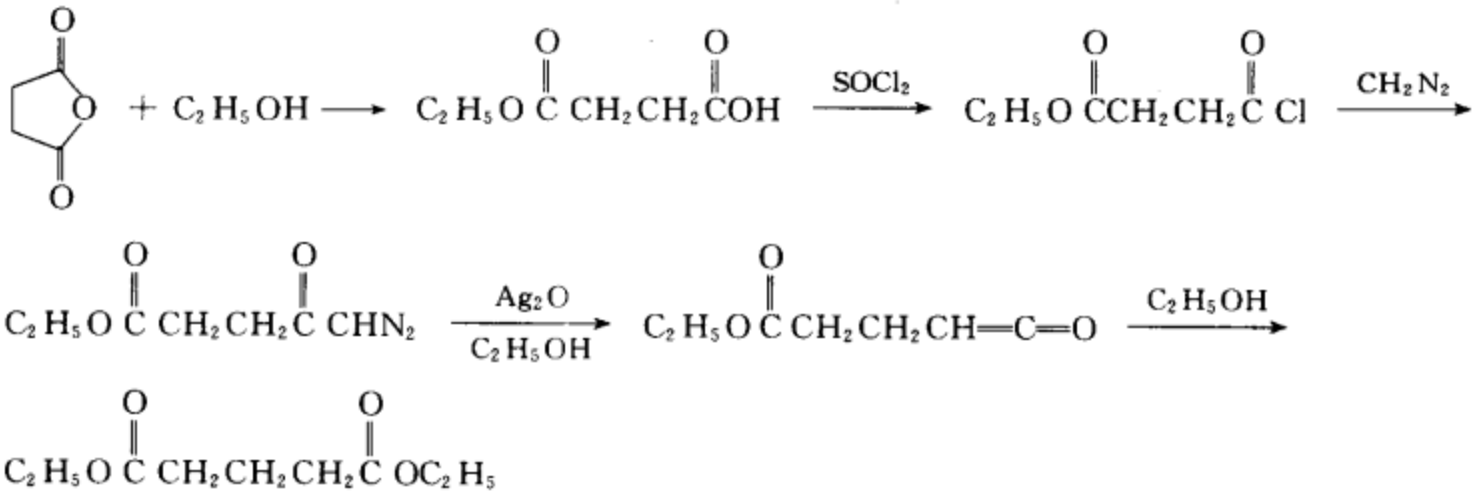
[考核内容] (1) 酮式和烯醇式的互变异构;(2) 重氮甲烷与酸性化合物的反应;(3) 重氮甲烷与醛、酮的反应。

习题 17－14　从指定原料出发,用必要的试剂合成:

(i) 从丁二酸酐合成戊二酸二乙酯　　(ii) 从环己基甲酸合成环己基乙酸

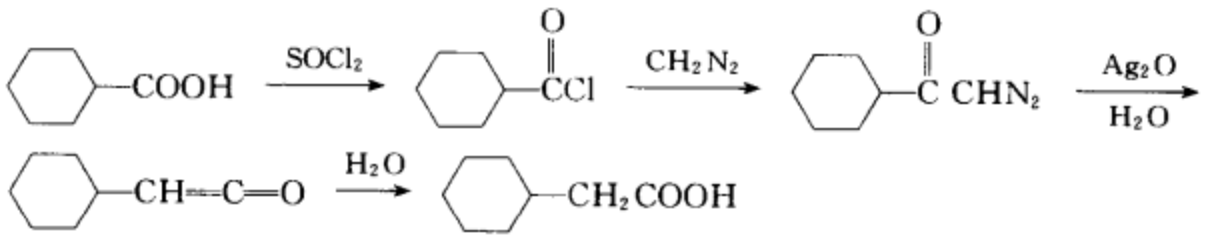
(iii) 从 1－环己基－1－丙醇合成 1－环己基－1－丁酮　　(iv) 从环己基甲醛合成环己基乙酮

[答案]

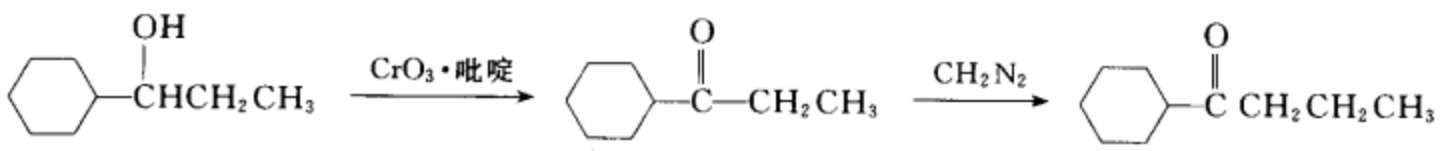
(i) 

说明：通过丁二酸酐的醇解在分子中引入第一个酯基。

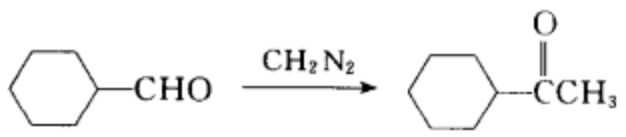
将羧基转换成酰卤，然后通过酰卤与重氮甲烷的反应及重排后在体系中增加一个碳，再与醇反应，同时引入第二个酯基。

(ii) 

说明：通过重氮甲烷与酰卤的反应开通了由低一级羧酸转变成高一级羧酸的途径。

(iii) 

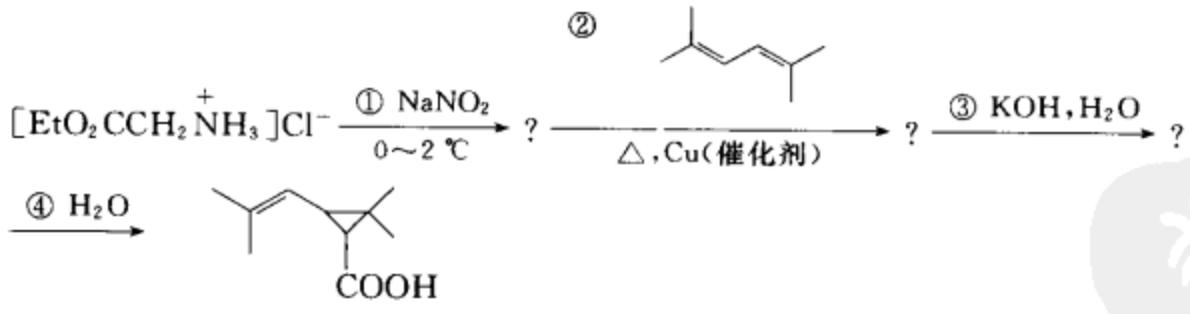
说明：通过重氮甲烷与酮的反应开通了由低一级酮转变成高一级酮的途径。

(iv) 

说明：通过重氮甲烷与醛的反应开通了由醛转变成多一个碳的甲基酮的途径。

[考核内容] (1) 重氮甲烷与醛、酮、酰卤的反应；(2) 重氮甲烷在有机合成中的应用。

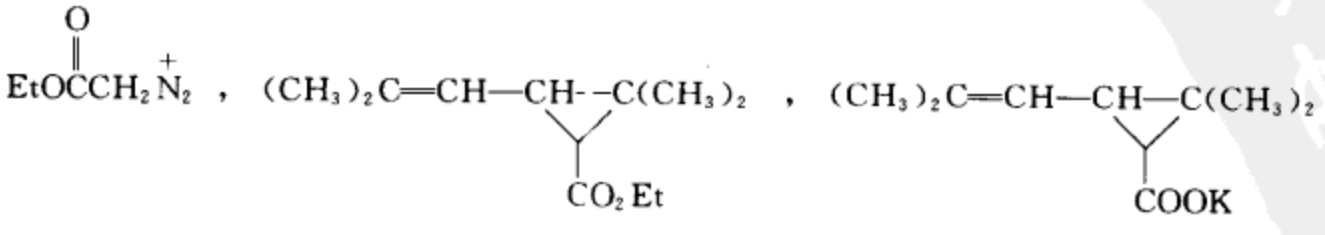
习题 17-15 (i) 完成下面的反应式：



(ii) 写出上述反应中所有化合物名称

(iii) 写出上述每一步反应的反应类别

[答案]

(i) 

(ii) 三个中间产物的名称依次为:重氮乙酸乙酯,5-甲基-2,3-亚异丙基-4-己烯酸乙酯,5-甲基-2,3-亚异丙基-4-己烯酸钾盐

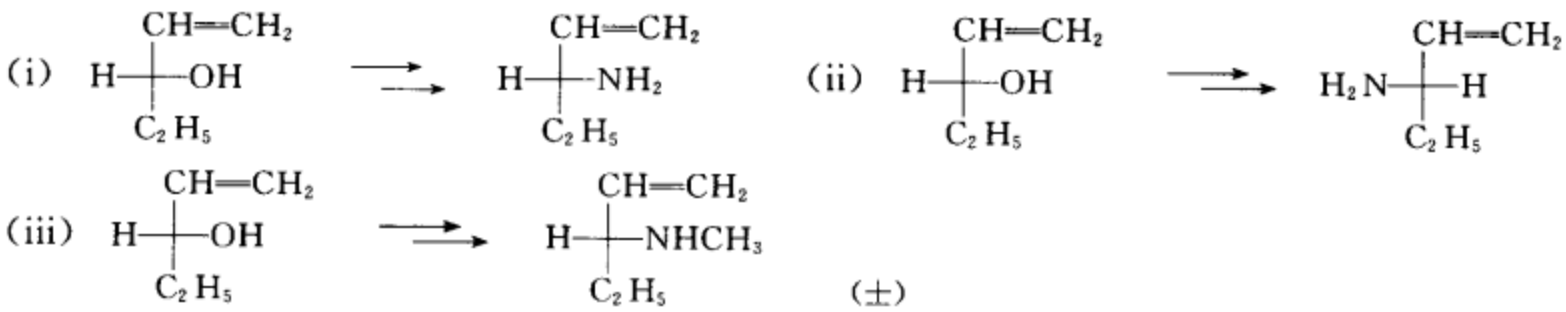
反应物的名称为:氨基乙酸乙酯的盐酸盐

产物的名称为:5-甲基-2,3-亚异丙基-4-己烯酸

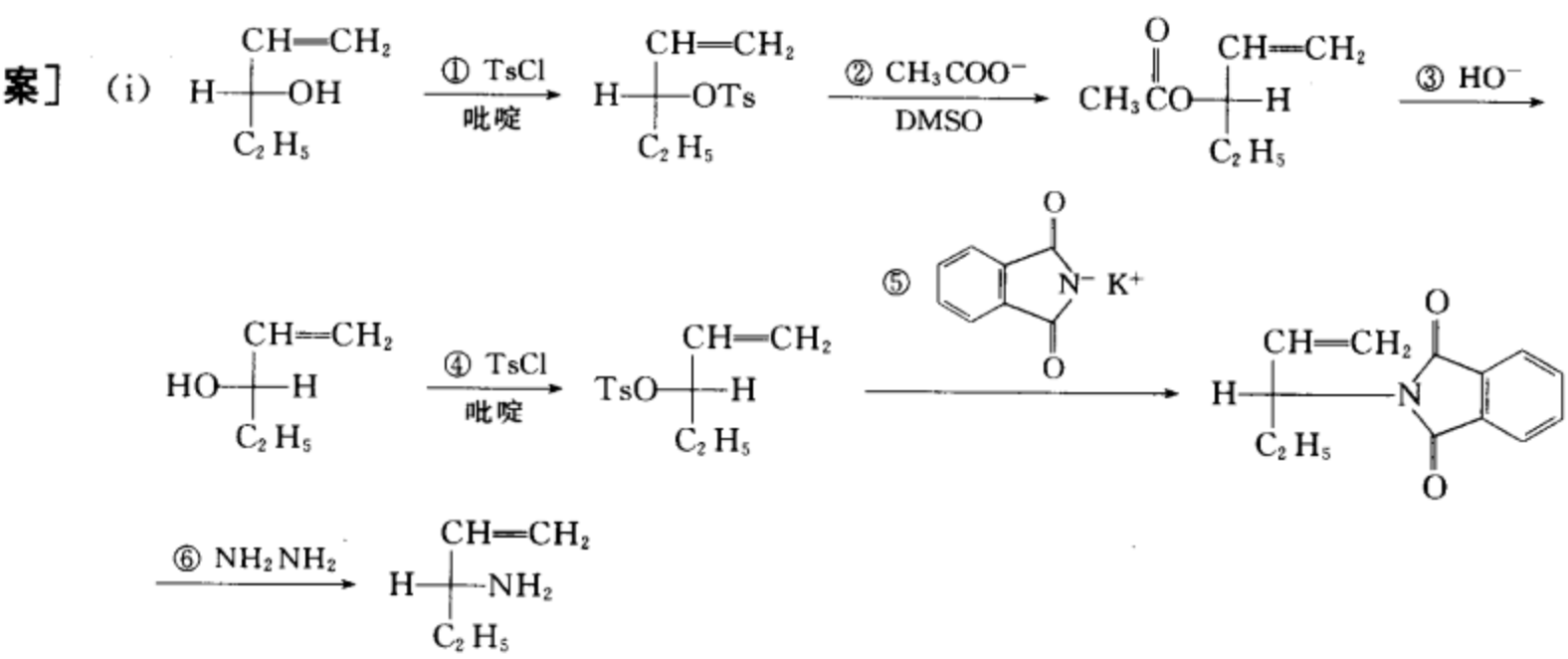
(iii) 反应类别:① 酸碱反应,重氮化反应,② 卡宾与碳碳双键的加成反应,③ 酯的碱性水解,④ 酸碱反应。

[考核内容] (1) 重氮化反应、卡宾的反应、酯水解反应的判别与应用;(2) 多官能团化合物的命名。

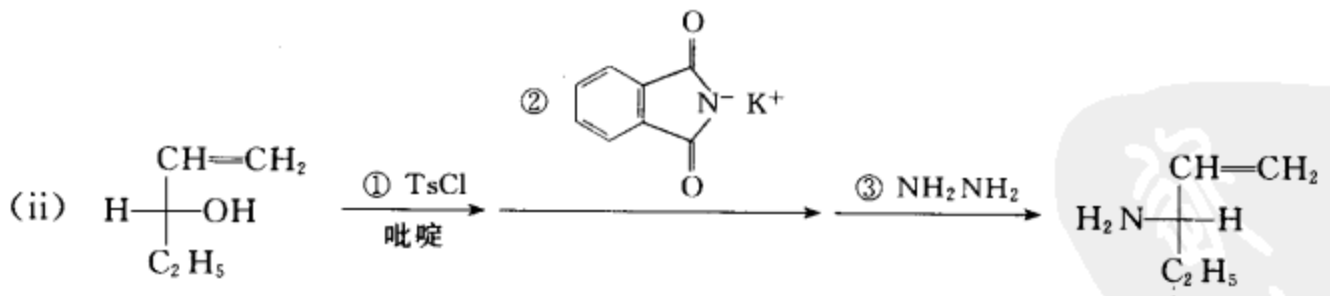
习题 17-16 选用合适的反应路线,完成下列转换,并指出各步反应的反应类别。



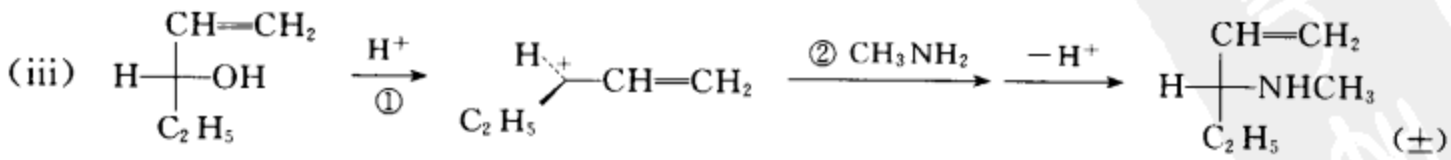
[答案]



反应类别:①、④ 磺酰氯的醇解,②、⑤ S_N2 反应,③ 酯的碱性水解,⑥ 酰亚胺的肼解。



反应类别:① 磺酰氯的醇解,② S_N2 反应,③ 酰亚胺的肼解。



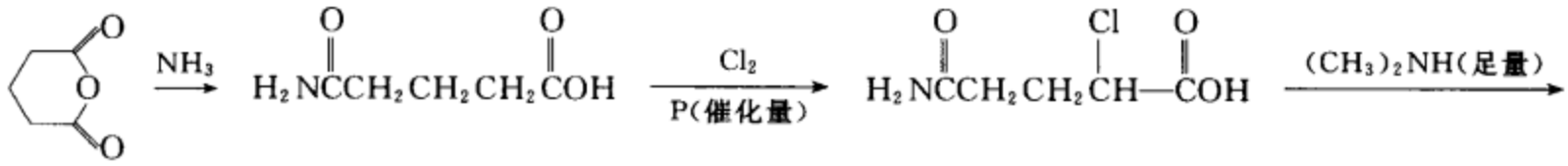
反应类别:① 先形成铎盐,再失水形成碳正离子,② 甲胺可以从碳正离子平面的两侧进攻,并与碳正离子结合(概率相等),③ 失去质子。

（整个过程与 S_N1 相同）

[考核内容]　(1) 由醇制胺，控制构型保持，构型翻转，外消旋化的反应方向；(2) 磺酰氯醇解，酰亚胺肼解，酯的水解，S_N1、S_N2 等反应的综合应用。

习题 17-17　用戊二酸酐为起始原料，制备 $H_2NCCH_2CH_2CHCOO^-\ \overset{+}{N}H_2(CH_3)_2$（$C=O$；$N(CH_3)_2$）

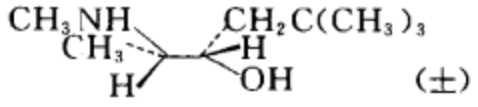
[答案]



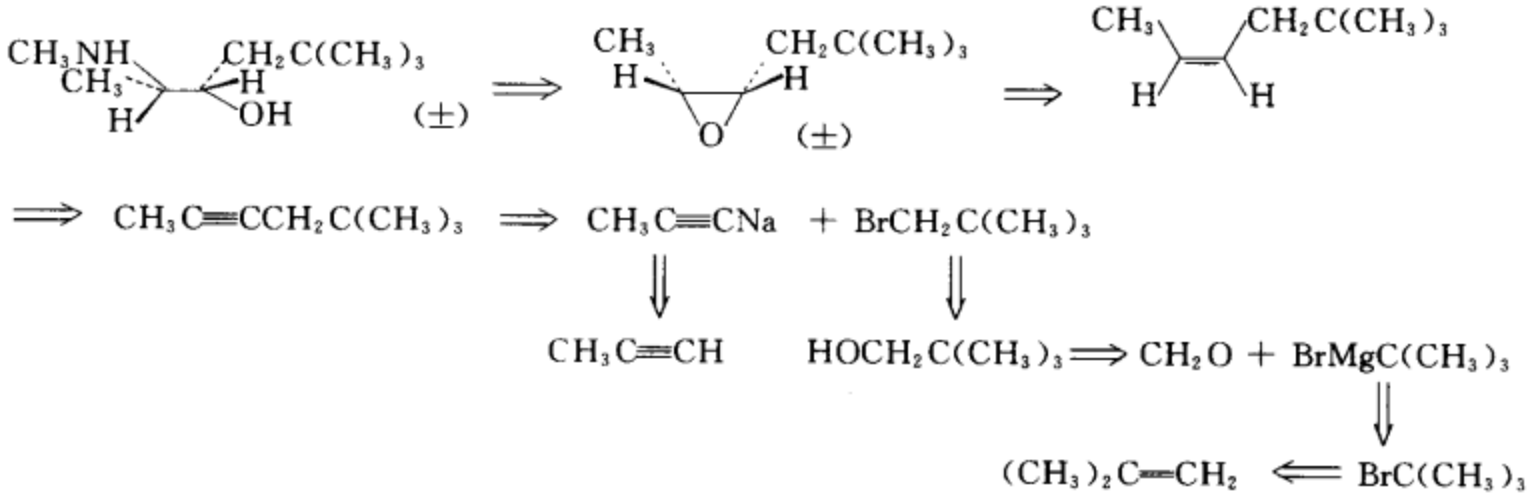
$H_2NCCH_2CH_2CHCOO^-\ \overset{+}{N}H_2(CH_3)_2$

[考核内容]　(1) 酸酐的氨解；(2) 羧酸的 α-卤代；(3) 胺的烷基化反应；(4) 酸的成盐反应

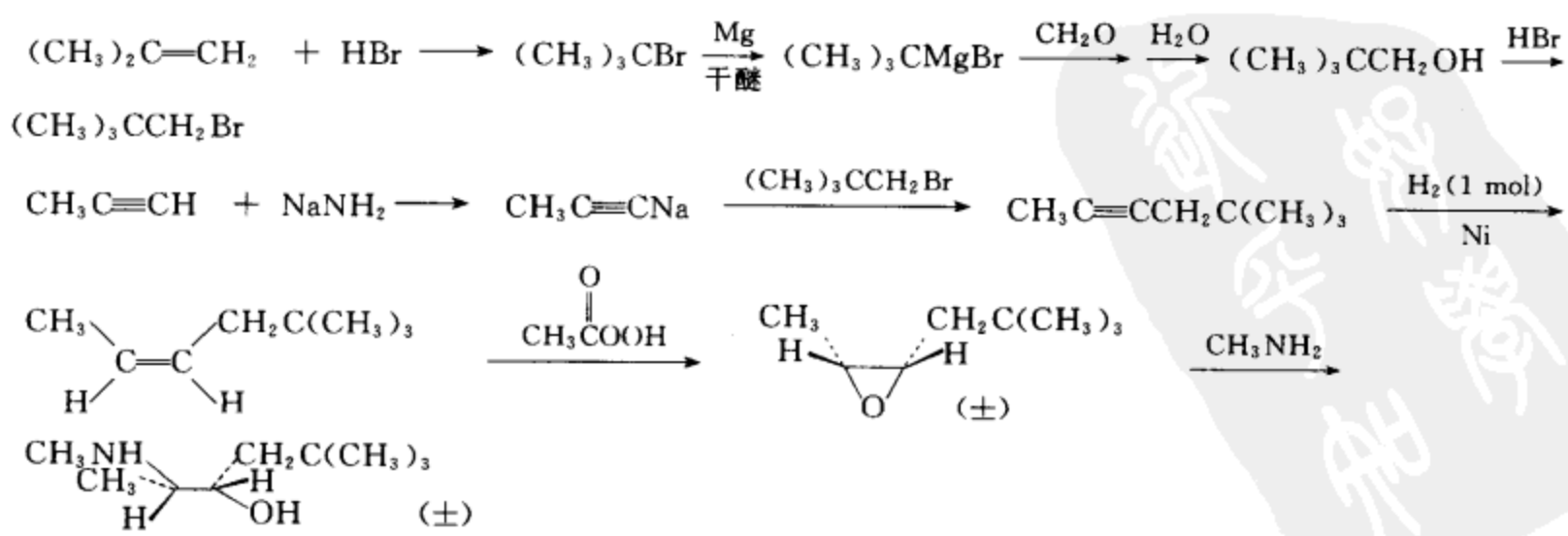
习题 17-18　用丙炔、异丁烯和甲醛为起始原料合成：



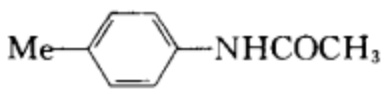
逆合成分析：

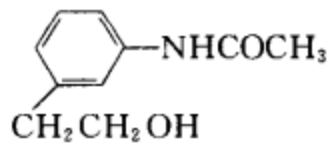


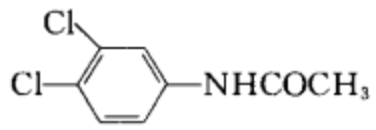
合成设计：

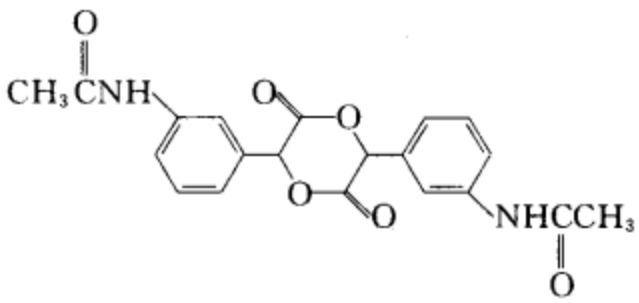


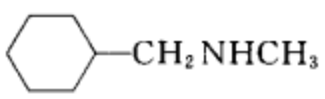
习题 17-19　用苯、环己烷、不超过四个碳的有机物和适当的无机试剂为原料合成下列化合物。

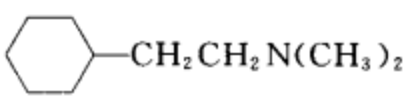
(i) 

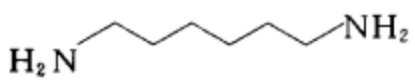
(ii) 

(iii) 

(iv) 

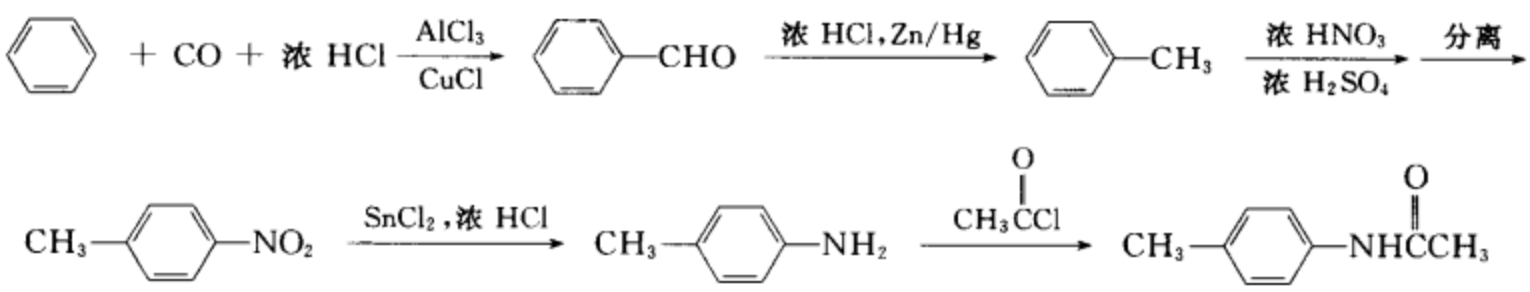
(v) 

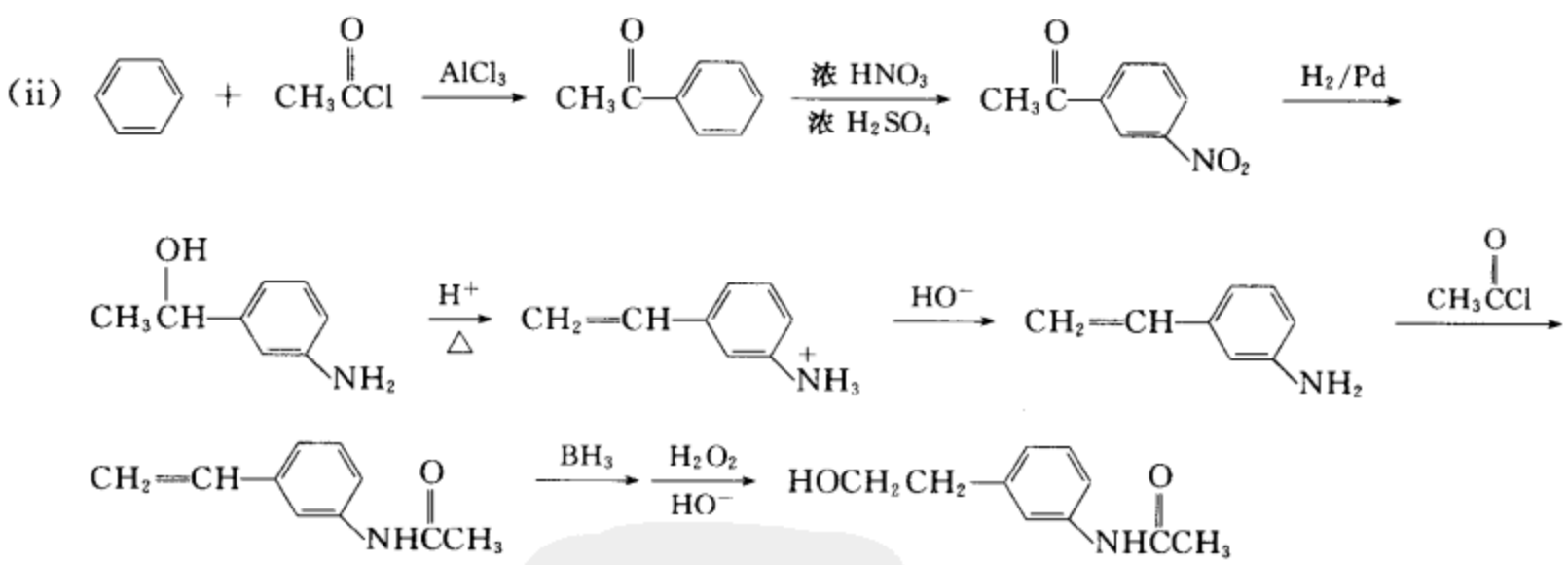
(vi) 

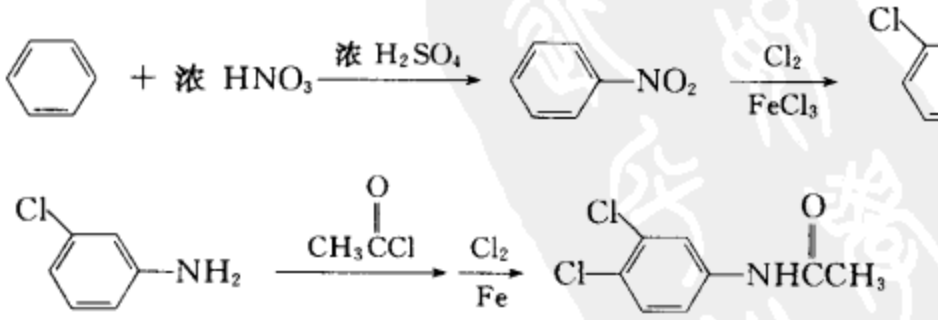
(vii) 

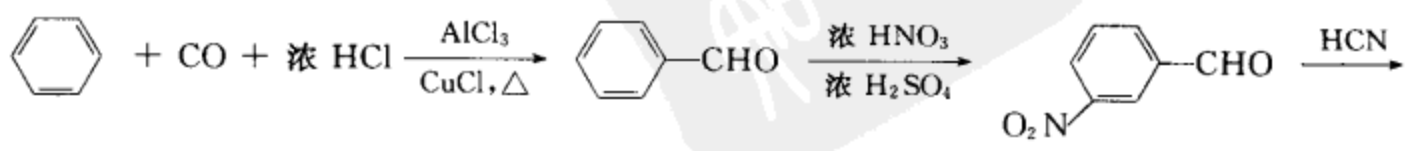
(viii) $(CH_3CH_2)_2NCH_3$

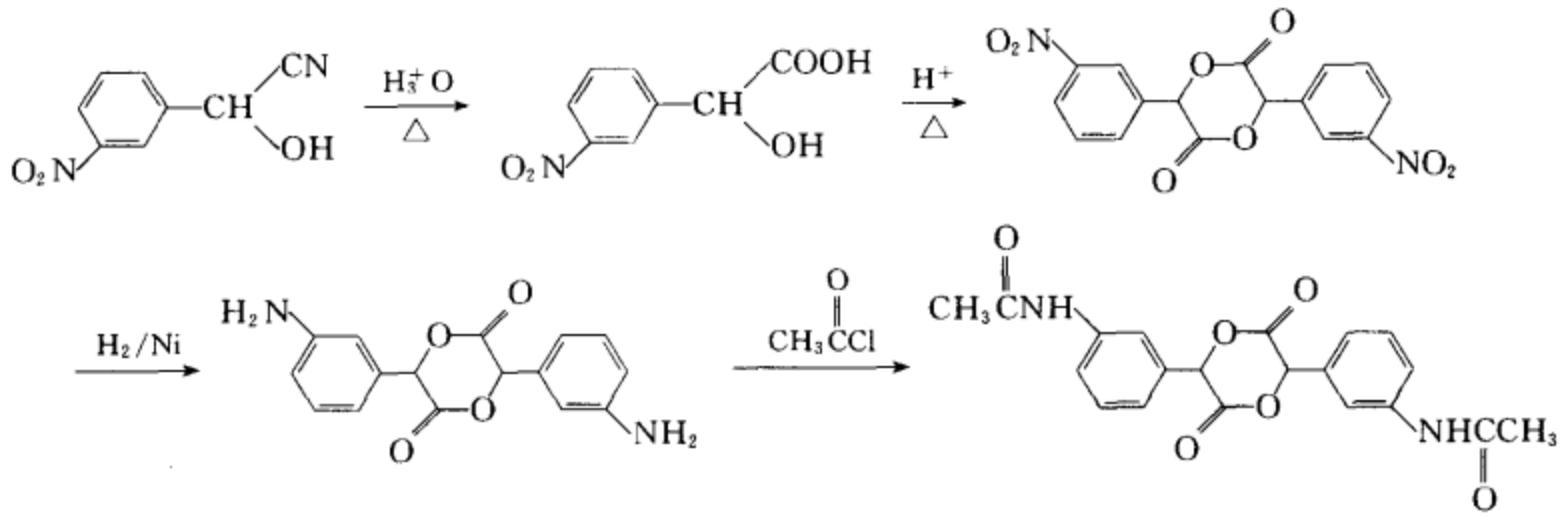
[答案]

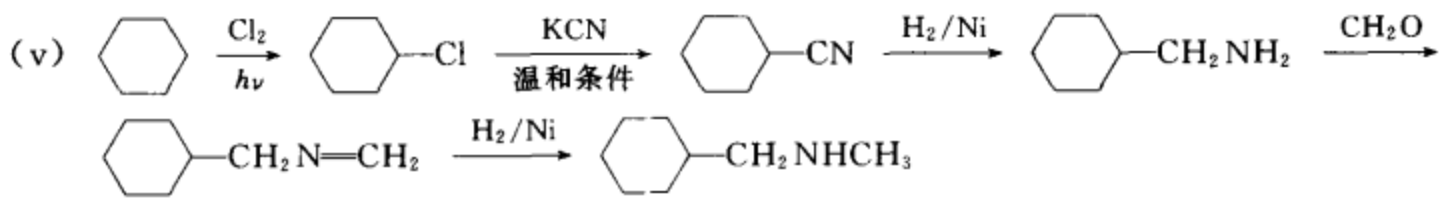
(i) 

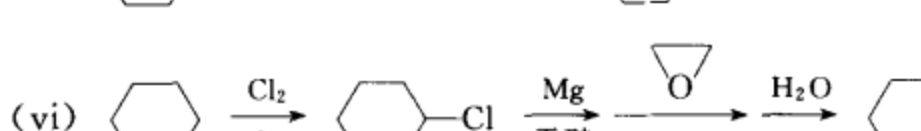
(ii) 

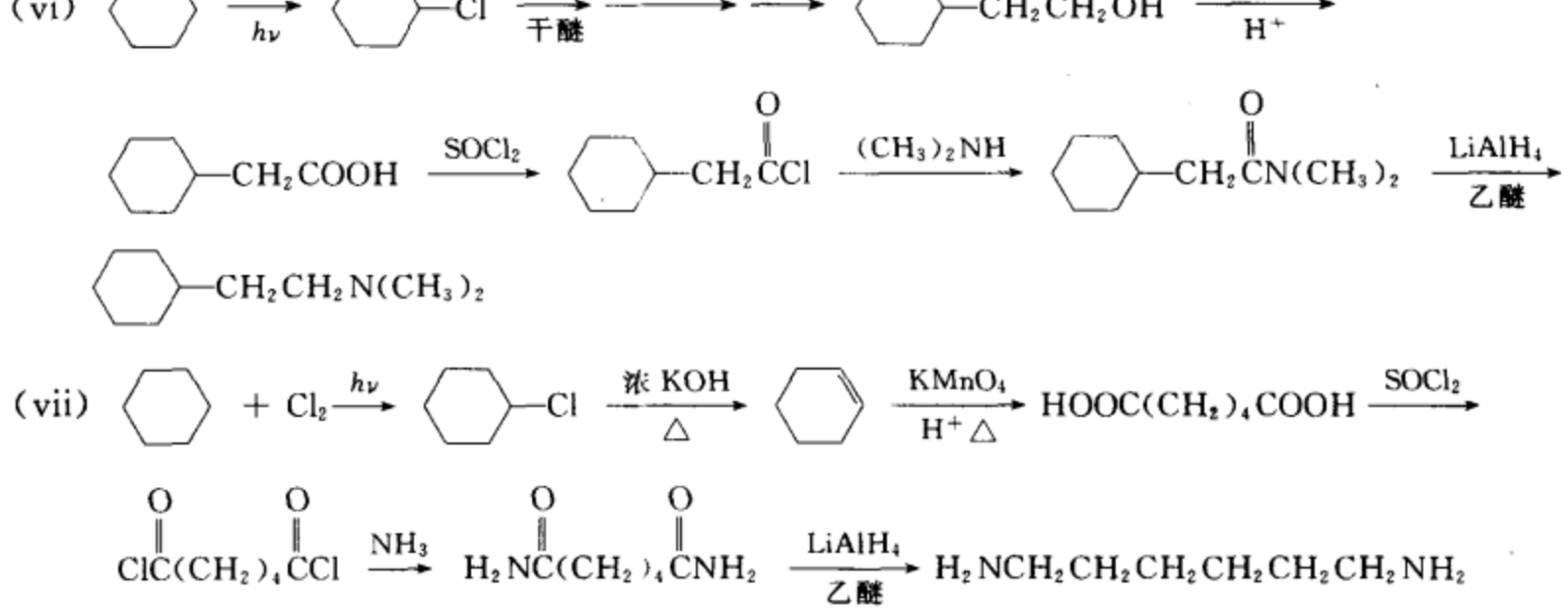
(iii) 

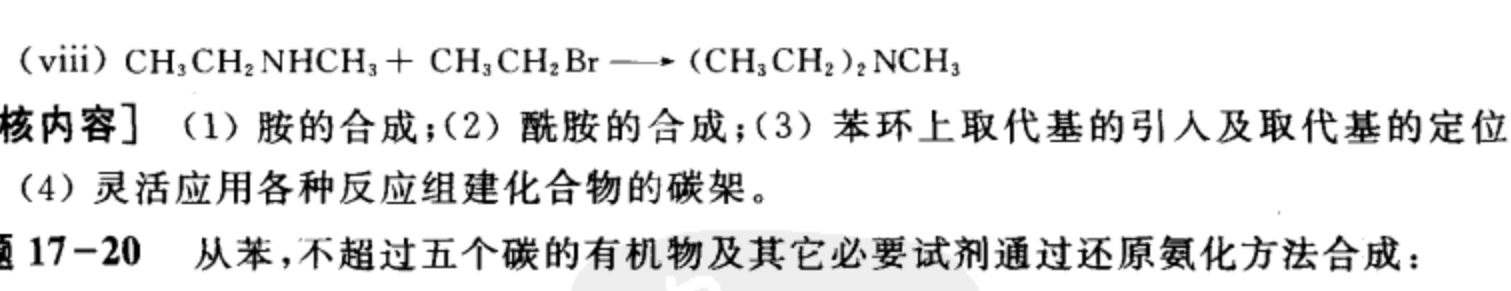
(iv) 







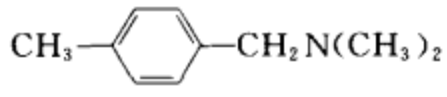




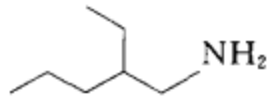
(viii) $CH_3CH_2NHCH_3 + CH_3CH_2Br \longrightarrow (CH_3CH_2)_2NCH_3$

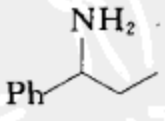
[考核内容] (1) 胺的合成;(2) 酰胺的合成;(3) 苯环上取代基的引入及取代基的定位效应;(4) 灵活应用各种反应组建化合物的碳架。

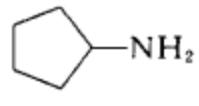
习题 17-20　从苯,不超过五个碳的有机物及其它必要试剂通过还原氨化方法合成:

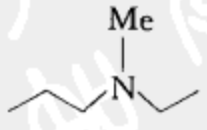
(i) 

(ii) 

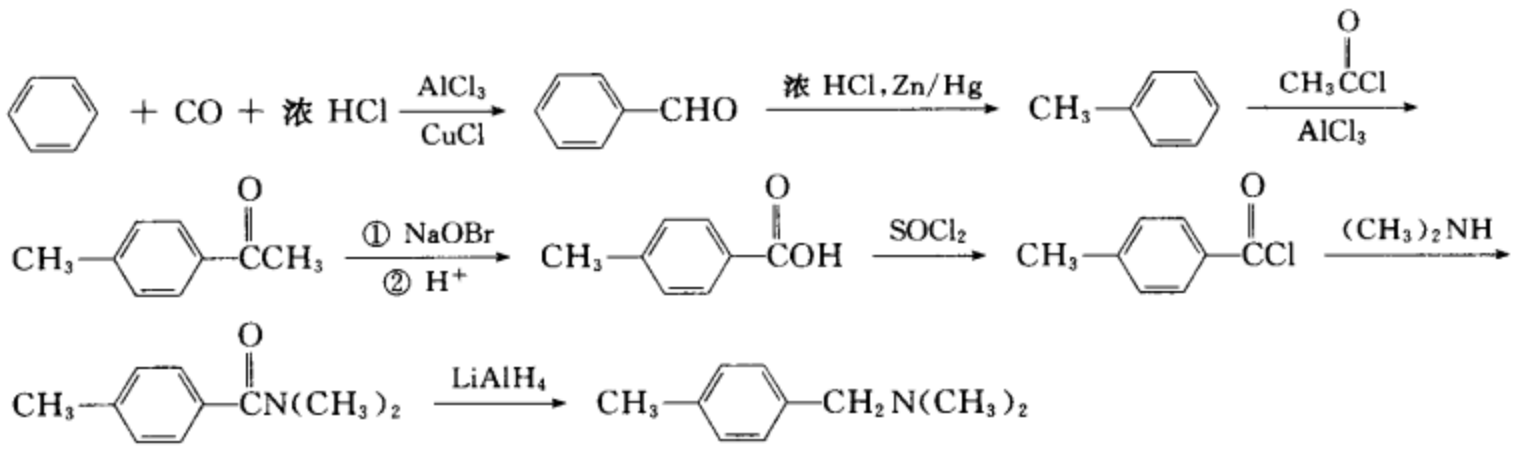
(iii) 

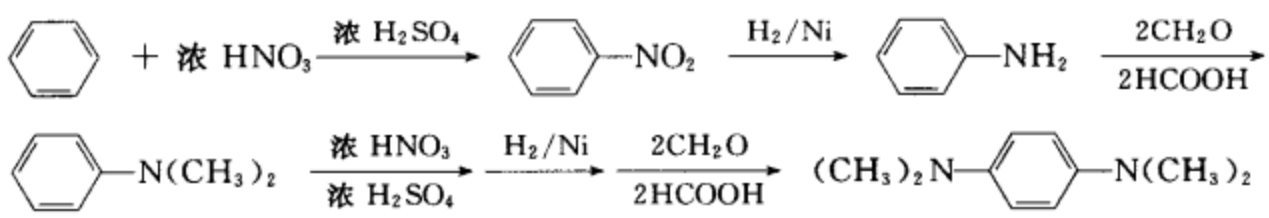
(iv) 

(v) 

(vi) 

[答案]

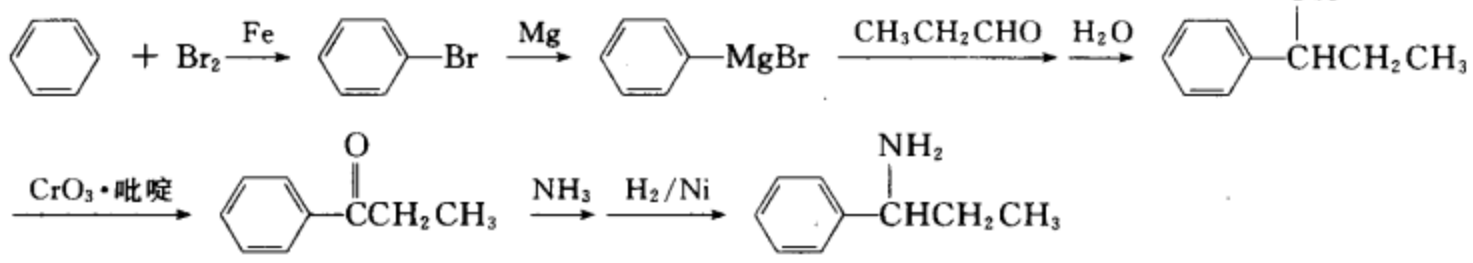
(i) 

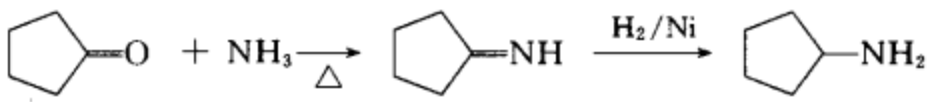
(ii) 

(iii) $CH_3CH_2CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{干醚}]{} CH_3CH_2CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3CH_2CHO} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HC_2H_5 \xrightarrow{HBr}$

$\xrightarrow[\text{干醚}]{Mg} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{C}}HC_2H_5 \xrightarrow{CH_2O} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{C}}HC_2H_5 \xrightarrow{CrO_3\cdot\text{吡啶}}$

$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{C}}HC_2H_5 \xrightarrow{NH_3} \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_2NH_2}{\underset{|}{C}}HC_2H_5$

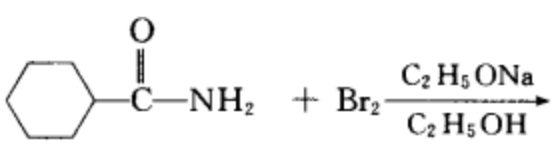
(iv) 

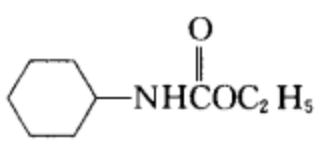
(v) 

(vi) $CH_3CH_2\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}CH_3 + CH_3CH_2CH_2Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}CH_2CH_3$

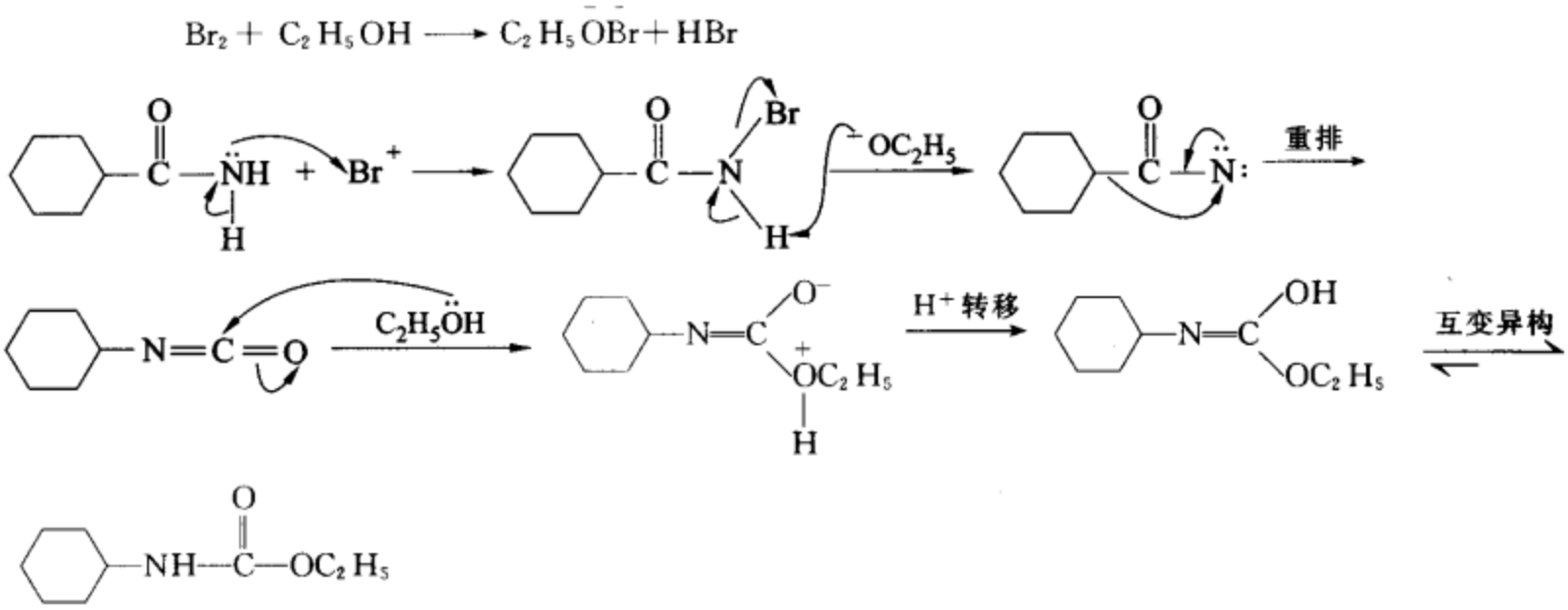
[考核内容]　胺的各种制备方法。

习题 17-21　完成下列反应，写出相应的反应机理。



[答案]　产物： 

反应机理：

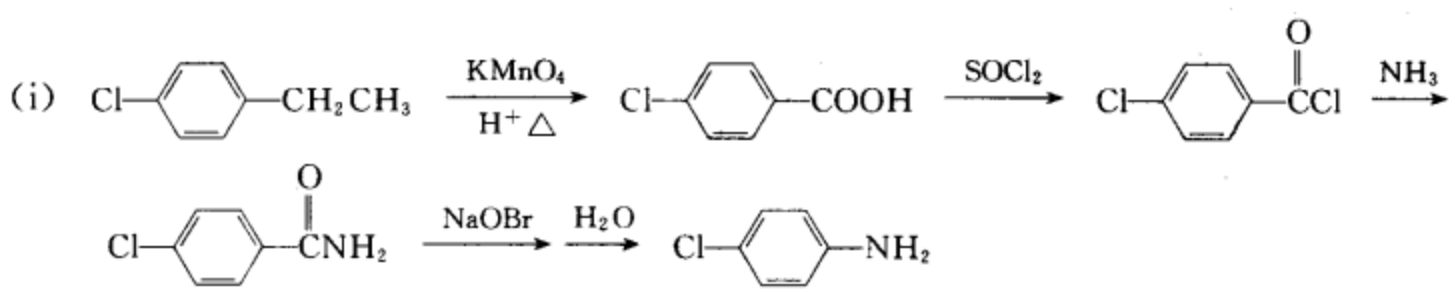


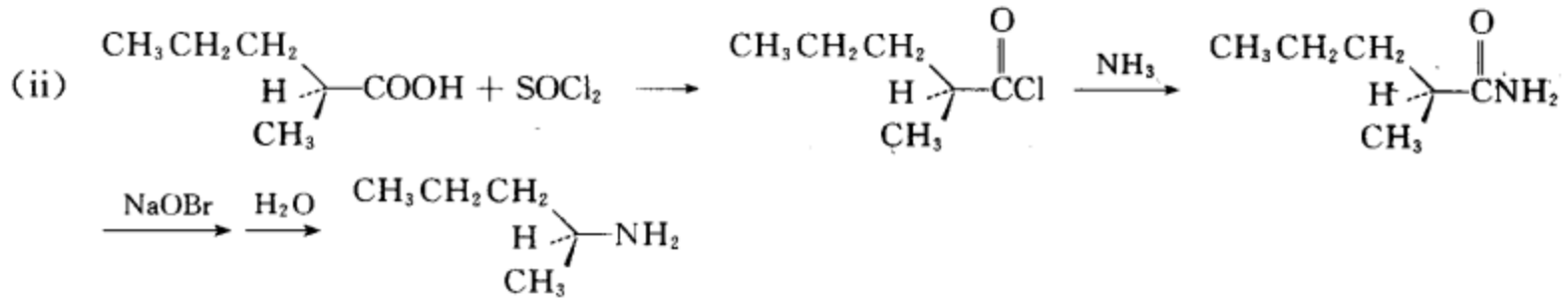
[考核内容] Hofmann 重排反应及其反应机理。

习题 17-22　完成下列转换：

(i) 对氯乙苯 ⟶ 对氯苯胺　　(ii) (*S*)-α-甲基戊酸 ⟶ (*S*)-2-戊胺

[答案]





[考核内容] (1) Hofmann 重排反应，反应机理，立体化学；(2) 由羧酸制备少一个碳的胺。

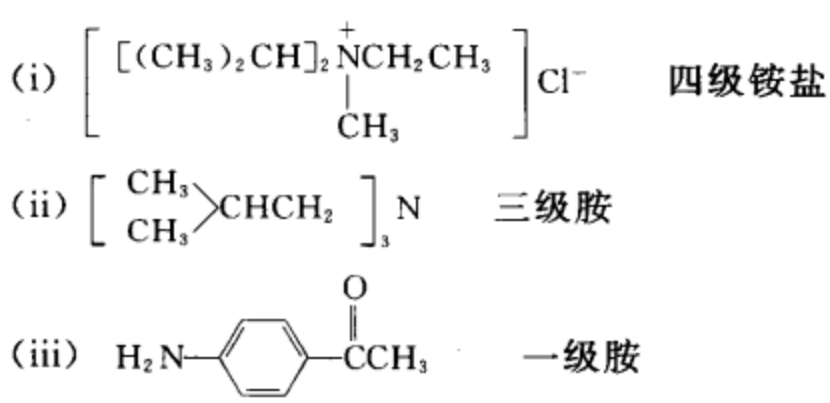
习题 17-23　写出下列化合物的构造式，并指出这些化合物分别是几级胺

(i) 氯化甲基乙基二异丙基铵　　(ii) 三异丁基胺

(iii) 对氨基苯乙酮　　(iv) 1,4-环己基二胺

(v) *N*-异丙基苯甲胺　　(vi) *N*,*N*-二甲基乙胺

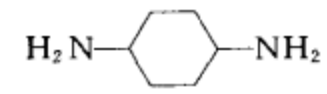
[答案]

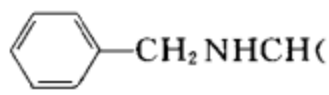


四级铵盐

三级胺

一级胺

(iv)  　一级胺

(v)  　二级胺

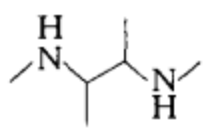
(vi) $CH_3CH_2N(CH_3)_2$　三级胺

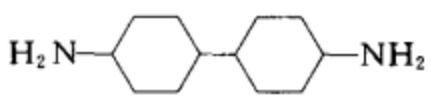
[考核内容] 有机化合物的结构和命名

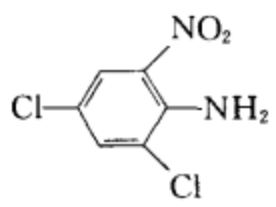
习题 17-24 用中、英文命名下列化合物：

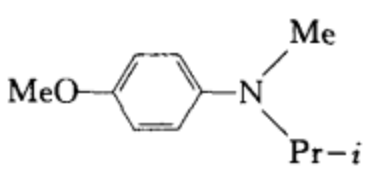
(i) $(i\text{-}Pr)_2NEt$

(ii) $Et_2\overset{+}{N}HC_{16}H_{33}OH^-$

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

[答案] (i) 乙基二异丙基胺　(ethyl diisopropylamine)

(ii) 氢氧化二乙基十六烷基铵　(diethyl hexadecanylammonium hydroxide)

(iii) 2,3-二甲氨基丁烷　(2,3-dimethylamino butane)

(iv) 4,4′-二氨基-1,1′-联环己烷　(4,4′-diamino-1,1′-bicyclohexane)

(v) 2-硝基-4,6-二氯苯胺　(2,4-dichloro-6-nitroaniline)

(vi) *N*-甲基-*N*-异丙基对甲氧基苯胺　(*N*-methyl-*N*-isopropyl *p*-methoxyaniline)

[考核内容] 有机化合物的中、英文命名。

习题 17-25 用甲苯以及五个碳以下的醇和必要的无机试剂为原料合成下列化合物。

(i) 三乙基胺　(ii) 甲基异丁基胺

(iii) 甲基乙基环戊基胺　(iv) 3-辛胺

(v) *N*-乙基苄胺　(vi) 丙二胺

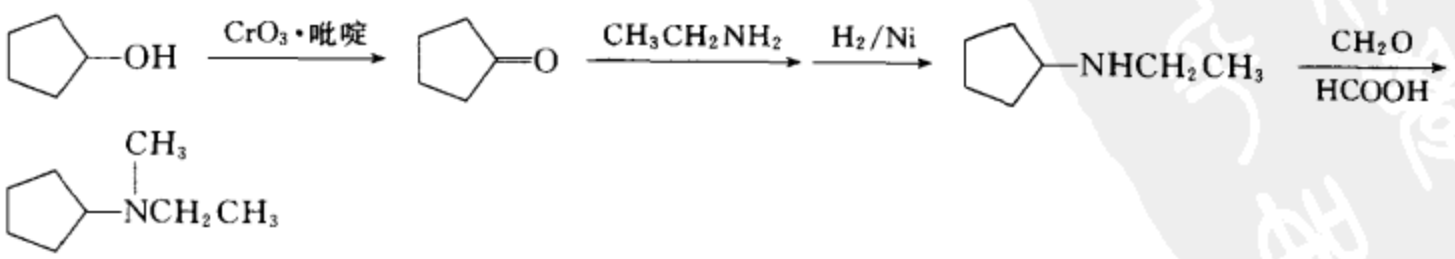
(vii) *N*-环戊基环己胺　(viii) 氢氧化四甲基铵碱

[答案]

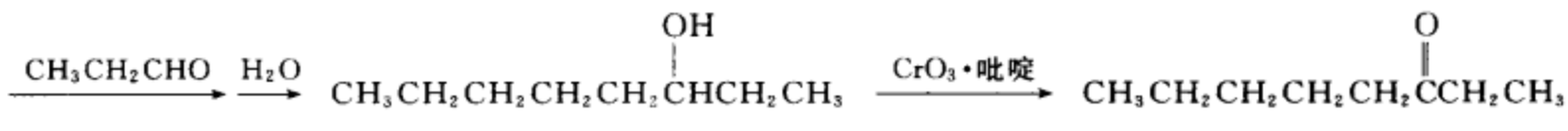
(i) $CH_3OH \xrightarrow{HI} CH_3I \xrightarrow{NaCN} CH_3CN \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{CH_3CHO} \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2NHCH_2CH_3$

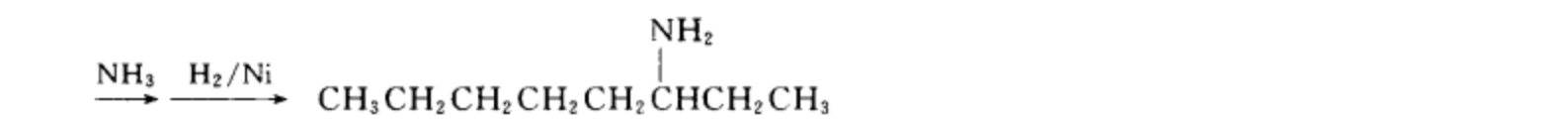
$\xrightarrow{CH_3CH_2Br} (CH_3CH_2)_3N$

(ii) $(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot 吡啶} (CH_3)_2CHCHO \xrightarrow{NH_2CH_3} \xrightarrow{H_2/Ni} (CH_3)_2CHCH_2NHCH_3$

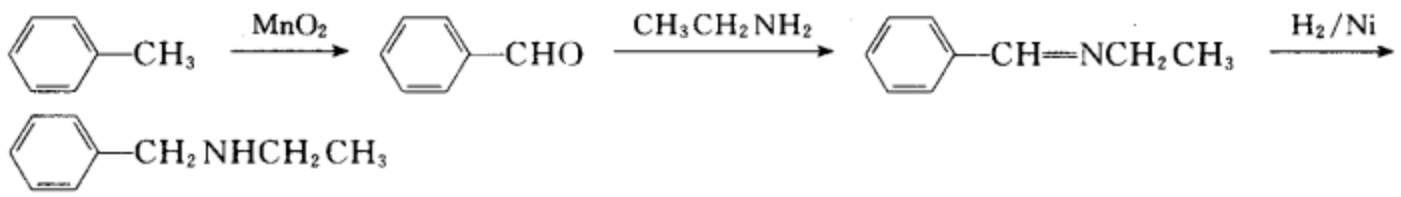
(iii) 

(iv) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{干醚}]{Mg} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2MgBr$



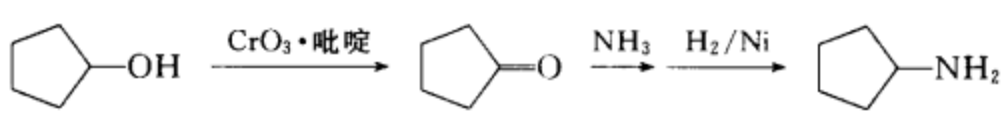


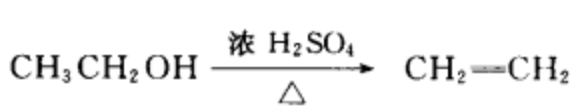
(v)

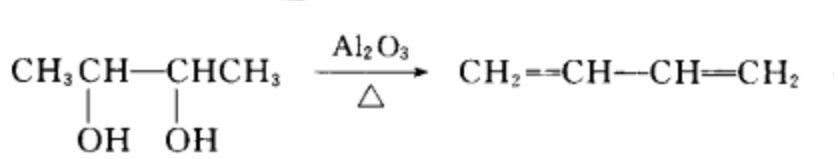


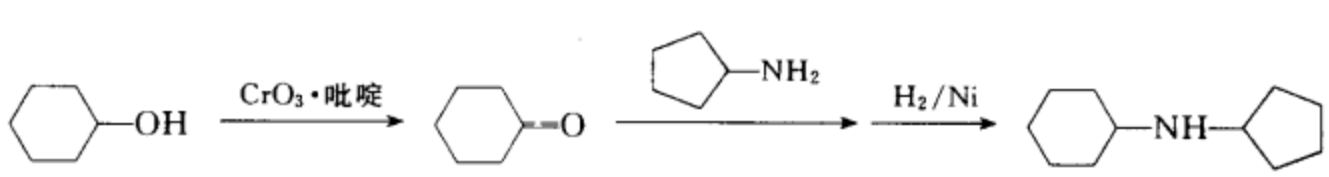
(vi) $CH_2Cl_2 + 2NaCN \longrightarrow NC-CH_2-CN \xrightarrow{H_2/Ni} H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$

(vii)









(viii) $CH_3OH + HI \longrightarrow CH_3I$

$NH_3 + 4CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_4\overset{+}{N}]I^- \xrightarrow{NaOH} (CH_3)_4\overset{+}{N}OH^-$

[考核内容] 胺、四级铵盐和四级铵碱的制备。

习题 17-26　请设计实验方案分离提纯下列混合物。

(i) 乙胺、二乙胺和三乙胺的混合物

(ii) 二乙胺中含少量丙胺

(iii) *N*,*N*-二甲苯胺中含少量 *N*-甲苯胺

[答案] (i) 乙胺的沸点为 17 ℃、二乙胺的沸点为 55 ℃、三乙胺的沸点为 89 ℃，利用蒸馏的方法可以将它们一一分离提纯。

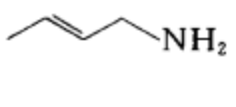
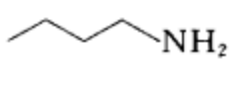
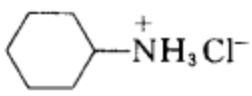
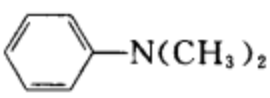
(ii) 用 $NaNO_2 + HCl$ 处理。丙胺形成重氮盐，溶于反应体系中，二乙胺形成 *N*-亚硝基物，不溶于水相，用乙醚将其提出，然后蒸除乙醚，再用 $SnCl_2 + HCl$ 将亚硝基除去，中和提取液后，再用乙醚提取，蒸馏可得纯二乙胺。

(iii) 用 $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl$ 处理，*N*-甲苯胺乙酰化，而 *N*,*N*-二甲苯胺不被乙酰化，然后用盐酸处理，*N*,*N*-二甲苯胺成盐溶于水相。用乙醚提取乙酰化产物，剩下的水相中和后用乙醚提取，洗涤、干燥、蒸馏得 *N*-甲基苯胺。

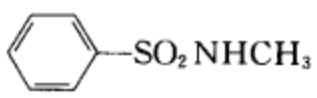
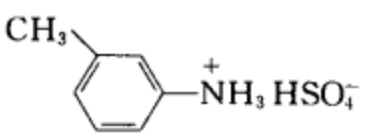
[考核内容] 1°胺、2°胺、3°胺的分离提纯。

习题 17-27　用化学方法鉴别下列化合物：

(i) Me_3N ①　$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ ②　Et_2NH ③　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$ ④

(ii)  ①　  ②　  ③　  ④

(iii) $(i\text{-}Pr)_2\overset{+}{N}Me_2Cl^-$ ①　$[(CH_3)_2CH]_3\overset{+}{N}HCl^-$ ②

(iv)  ①　  ②

[答案] (i) 分别取少量①、②、③、④样品与 NaOH 溶液反应(加热),有 NH_3 放出的是④,反应式如下

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 + NaOH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONa + NH_3\uparrow + H_2O$$

①、②、③均无气体放出,由此可检出④。

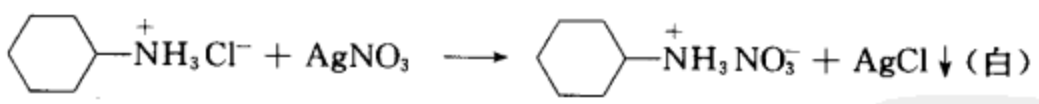
再用 HNO_2 溶液检验,有 $N_2\uparrow$ 放出的是②,有黄色油状物出现的是③,无特殊现象的是①。相应的方程式如下:

$$Me_3N + HNO_2 \longrightarrow Me_3\overset{+}{N}HNO_2^- \quad (\text{无特殊现象})$$

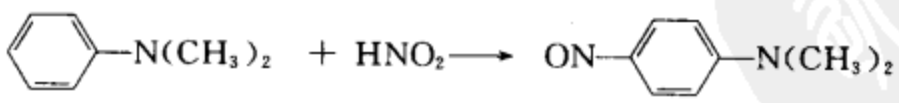
$$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2 + HNO_2 \longrightarrow [\ CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{+}{N}{\equiv}N\ ]NO_2^- \longrightarrow$$
$$CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2 + N_2\uparrow \quad (\text{有气体放出})$$

$$Et_2N + HNO_2 \longrightarrow Et_2N{-}N{=}O \quad (\text{黄色油状物})$$

(ii) 分别取①、②、③、④样品少许,与硝酸银溶液反应,有白色↓产生的是③,无上述现象的是①、②、④。

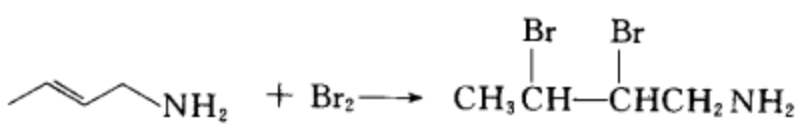


分别取样品①、②、④和亚硝酸溶液反应,出现绿色晶体的是④,放出气体的是①和②。

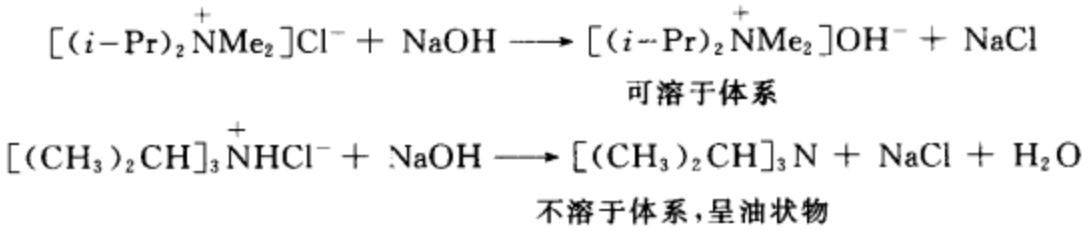


绿色晶体

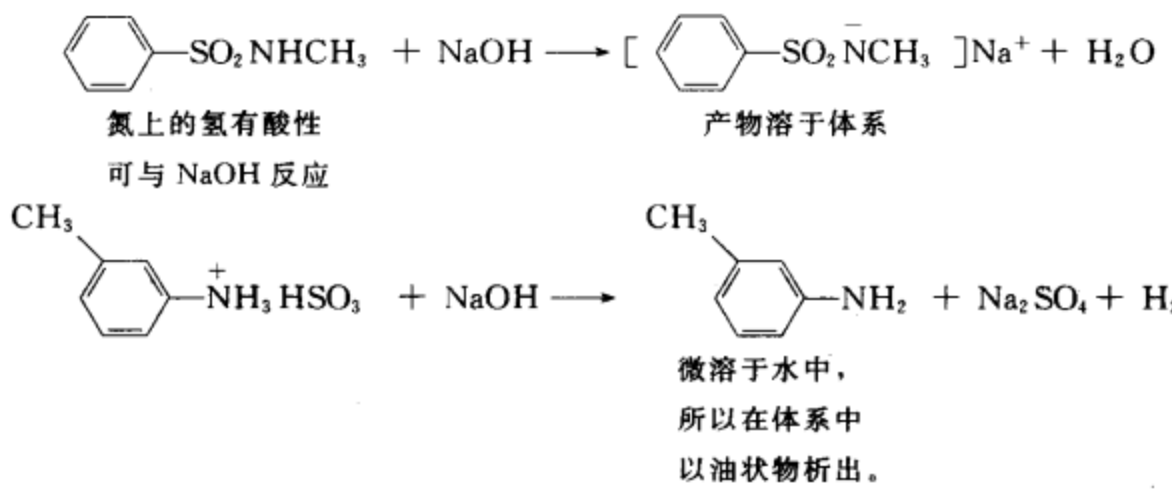
分别取①、②样品少许,与溴的四氯化碳溶液反应,溴的四氯化碳溶液立即褪色的是①,不褪色的是②。



(iii) 分别取①、②样品少许，与 NaOH 溶液反应，出现油状物的是②，无特殊现象的是①

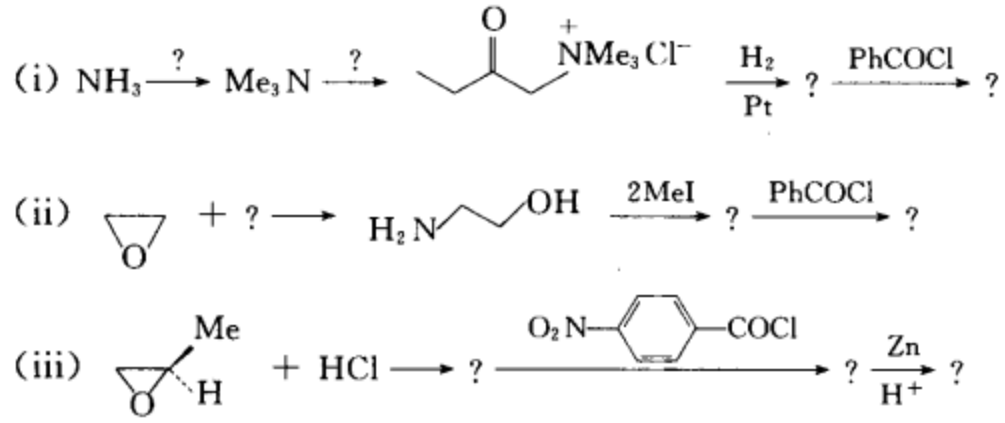


(iv) 分别取①、②样品少许，与 NaOH 溶液反应，有油状物析出的是②，可溶于 NaOH 溶液的是①。

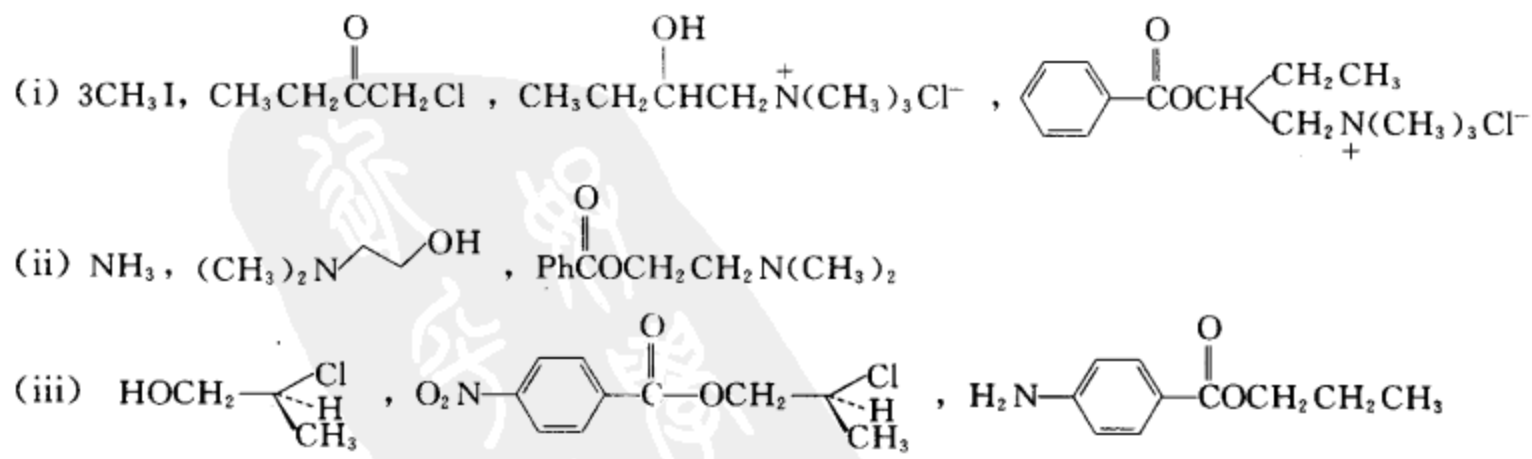


[考核内容]　1°胺、2°胺、3°胺、4°铵盐、酰胺的鉴别。

习题 17-28　填写合适的试剂完成下列反应式：



[答案]



[考核内容]　(1) 胺的烃基化反应；(2) 酰卤的醇解；(3) 环氧化合物的酸性开环和碱性开环，区域选择性和立体选择性；(4) 羰基化合物、硝基化合物、卤代烃的还原。

习题 17-29　根据下面提供的数据和信息，写出下列式子中 A～F 的结构式。

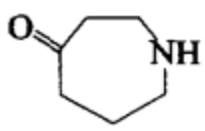
$$A(C_6H_{11}ON)\xrightarrow[Pd]{H_2}B(C_6H_{13}ON)\xrightarrow[H^+]{\triangle}C(C_6H_{11}N)\xrightarrow{MeI}\xrightarrow{Ag_2O}$$

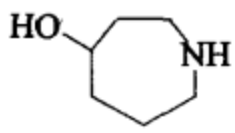
在红外图谱上有典型的羰基吸收峰

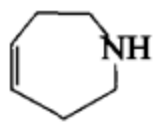
$$D(C_8H_{17}ON)\xrightarrow{\triangle}E(C_8H_{15}N)\xrightarrow{MeI}\xrightarrow{Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}F(C_6H_8)$$

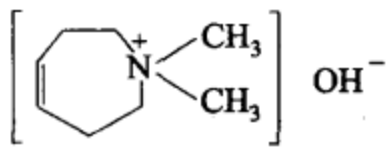
无分支的链状稳定化合物

[答案]

(A) 

(B) 

(C) 

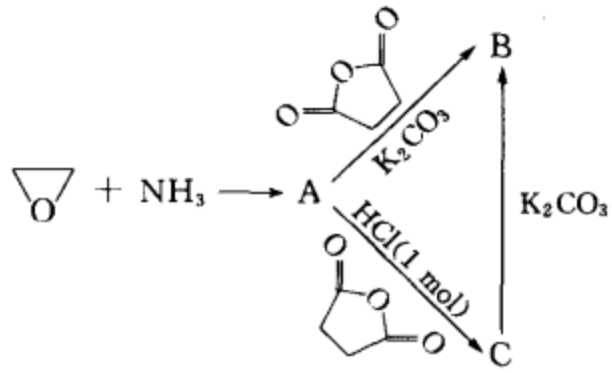
(D) 

(E) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$　　(F) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$

说明：本题的突破口是 F。从分子式可知 F 是一个六碳化合物，因为是链状无分支化合物，所以六个碳为一直链。分子式还表明：分子中有三个不饱和度，因此该分子应有三个双键或一个三键一个双键。但从整个反应路线分析可知：发生一次醇失水反应和二次 Hofmann 降解反应，所以可确定分子中有三个双键。因为 F 是稳定分子，分子中不应有累积双键，由此确定 F 为 1,3,5-己三烯。

[考核内容] (1) 醇失水反应；(2) Hofmann 降解反应；(3) 化学信息与结构关系的分析能力。

习题 17-30　(i) 写出下列图示中 A,B,C 的结构简式：



(ii) 写出由 A→B 的反应机理

(iii) 写出由 A→C 的反应机理

(iv) 写出由 C→B 的反应方程式

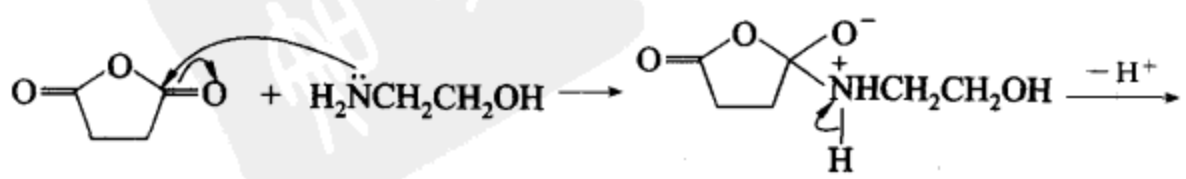
[答案]

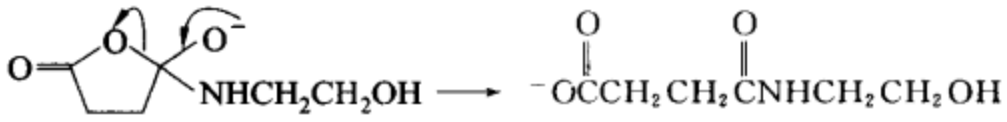
(i) A. $HOCH_2CH_2NH_2$　　B. $^+K^-OCCH_2CH_2CNHCH_2CH_2OH$

C. $HOCCH_2CH_2COCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$

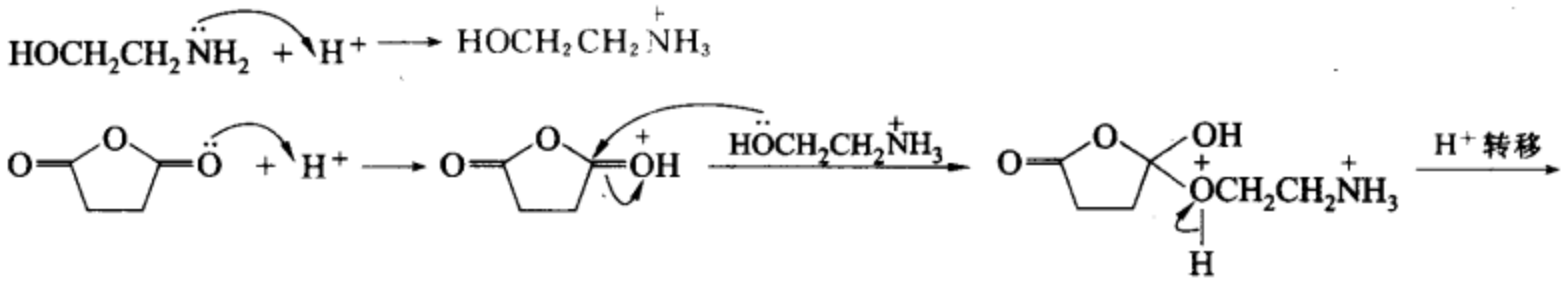
(在碱性条件下，氨基的亲核性强，A 用氨基进攻酸酐的羰基。在酸性条件下，氨基首先成盐，失去了亲核性，A 用羟基去进攻酸酐的羰基。)

(ii) A→B 的反应机理

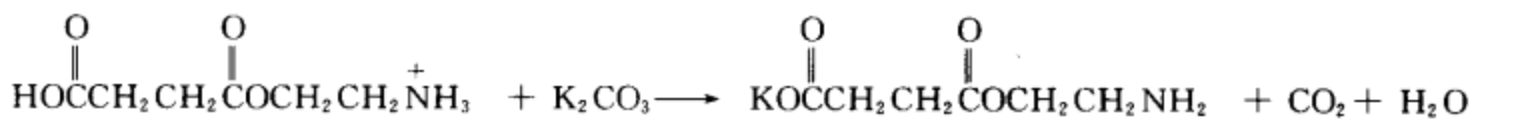




(iii) A→C 的反应机理

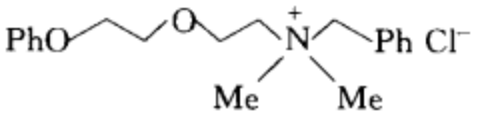


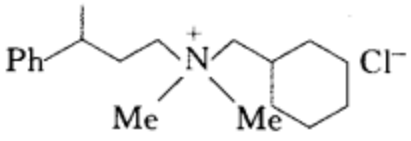
(iv) C→B 的反应方程式

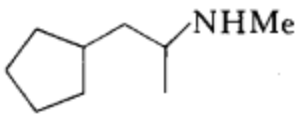


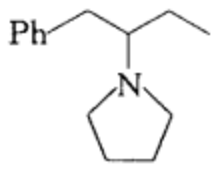
[考核内容] (1) 环氧化合物的开环反应；(2) 酸酐的氨解、酸酐的醇解及反应机理；(3) 羧酸、胺的酸碱反应；(4) 醇、胺的亲核性分析。

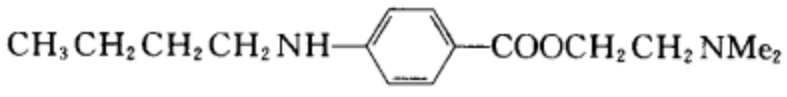
习题 17-31　请用环戊烷、苯和不超过三个碳的简单有机原料合成：

(i) 

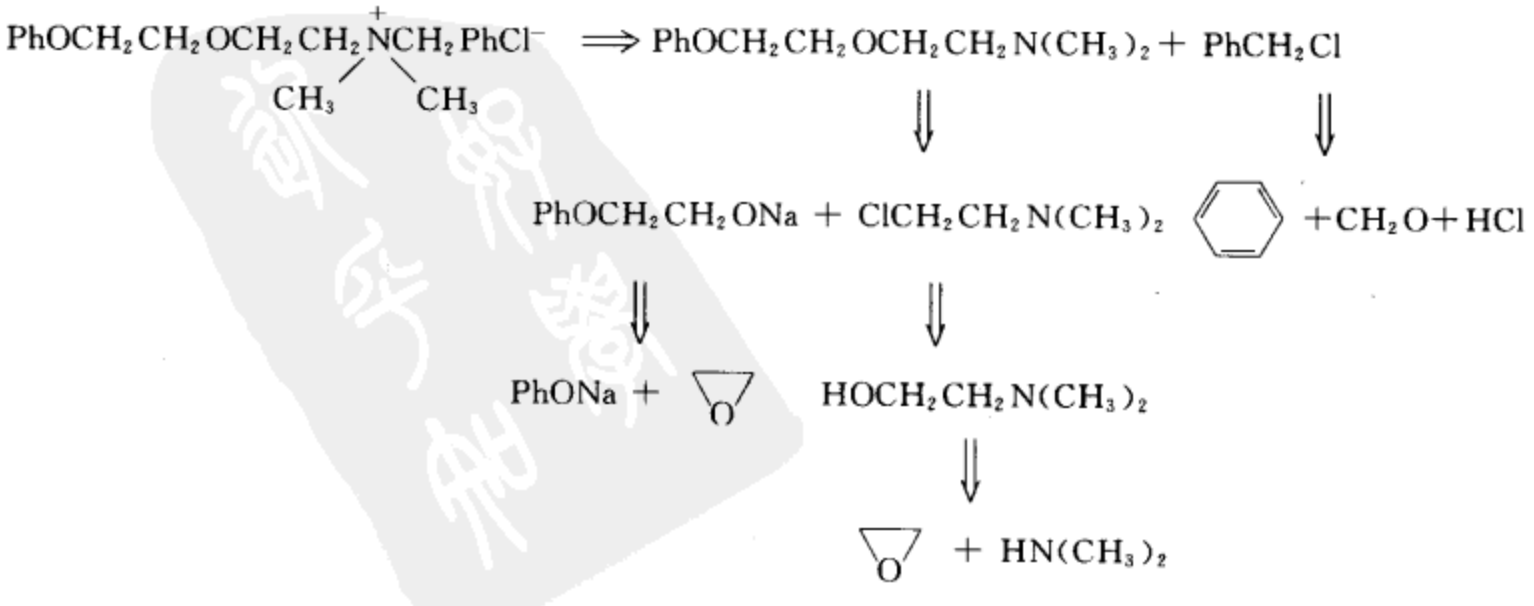
(ii) 

(iii) 

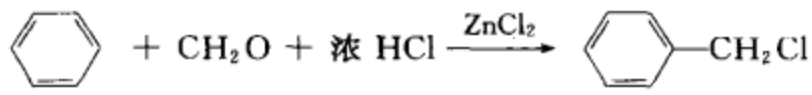
(iv) 

(v) 

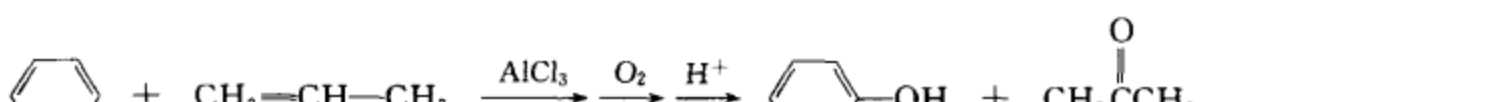
[答案] (i) 逆合成分析

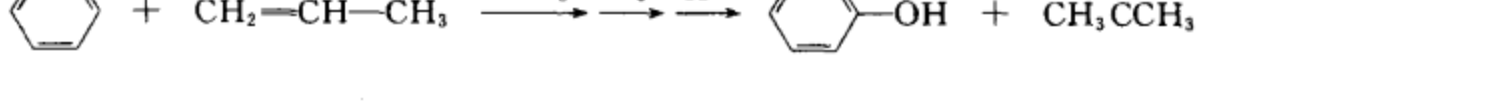


合成路线：

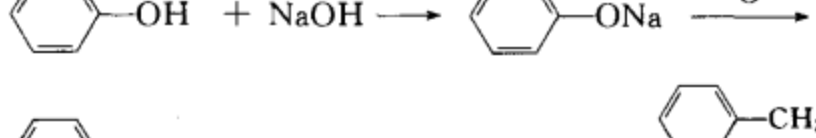




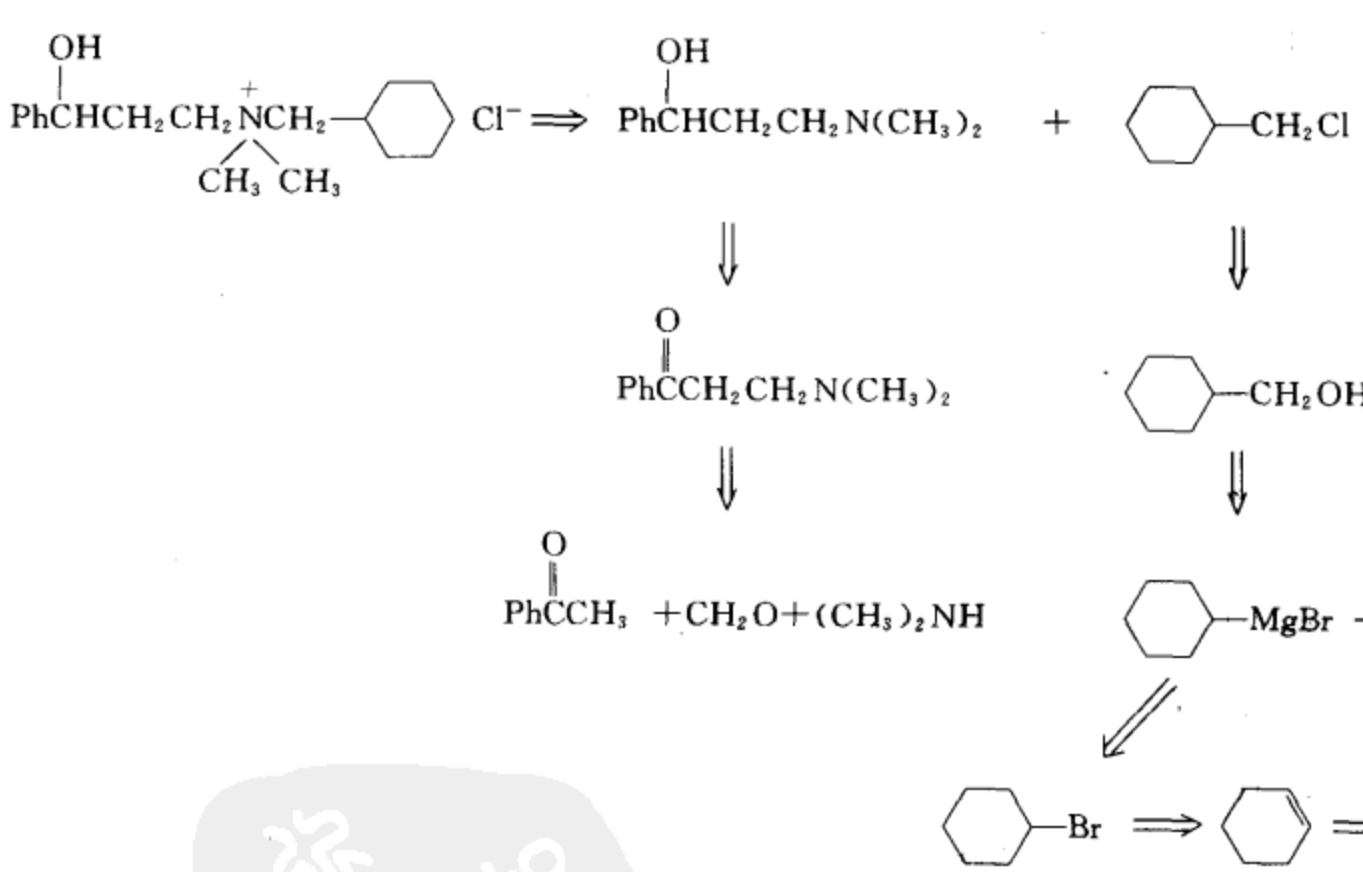




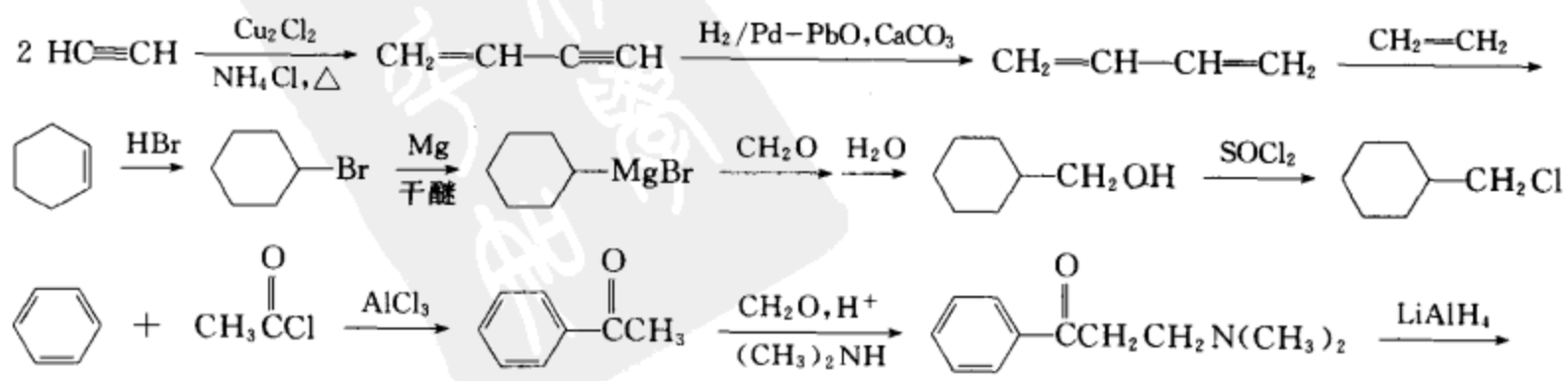


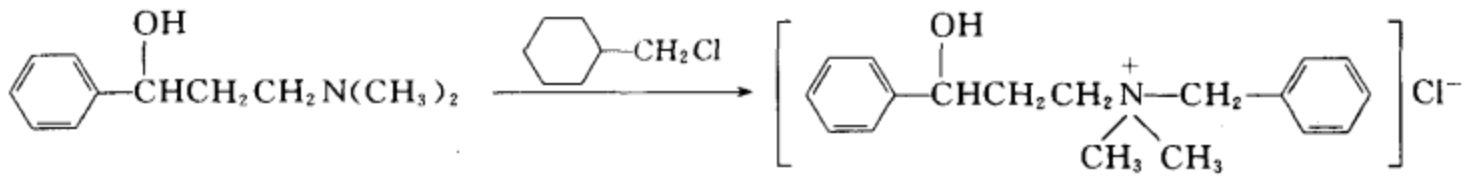


(ii) 逆合成分析

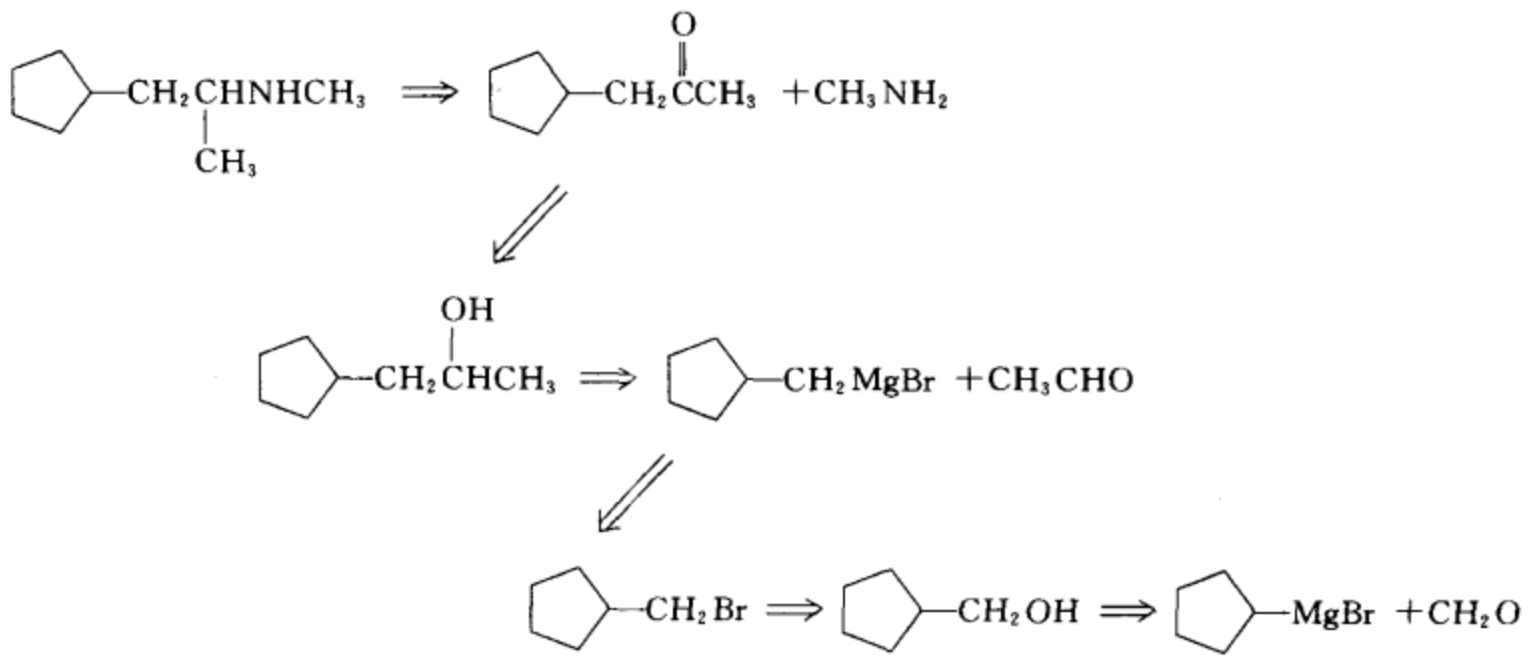


合成设计：

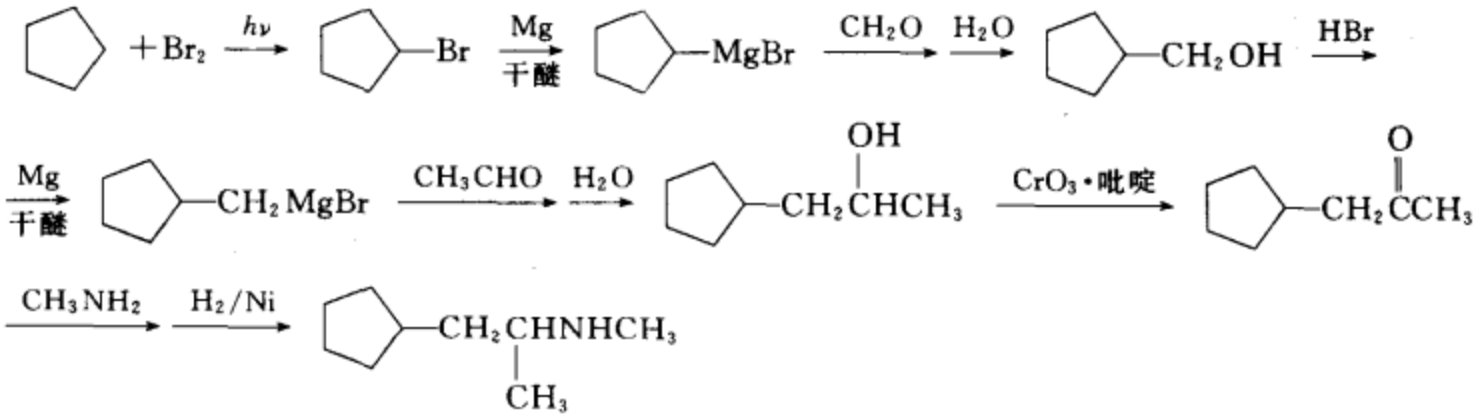




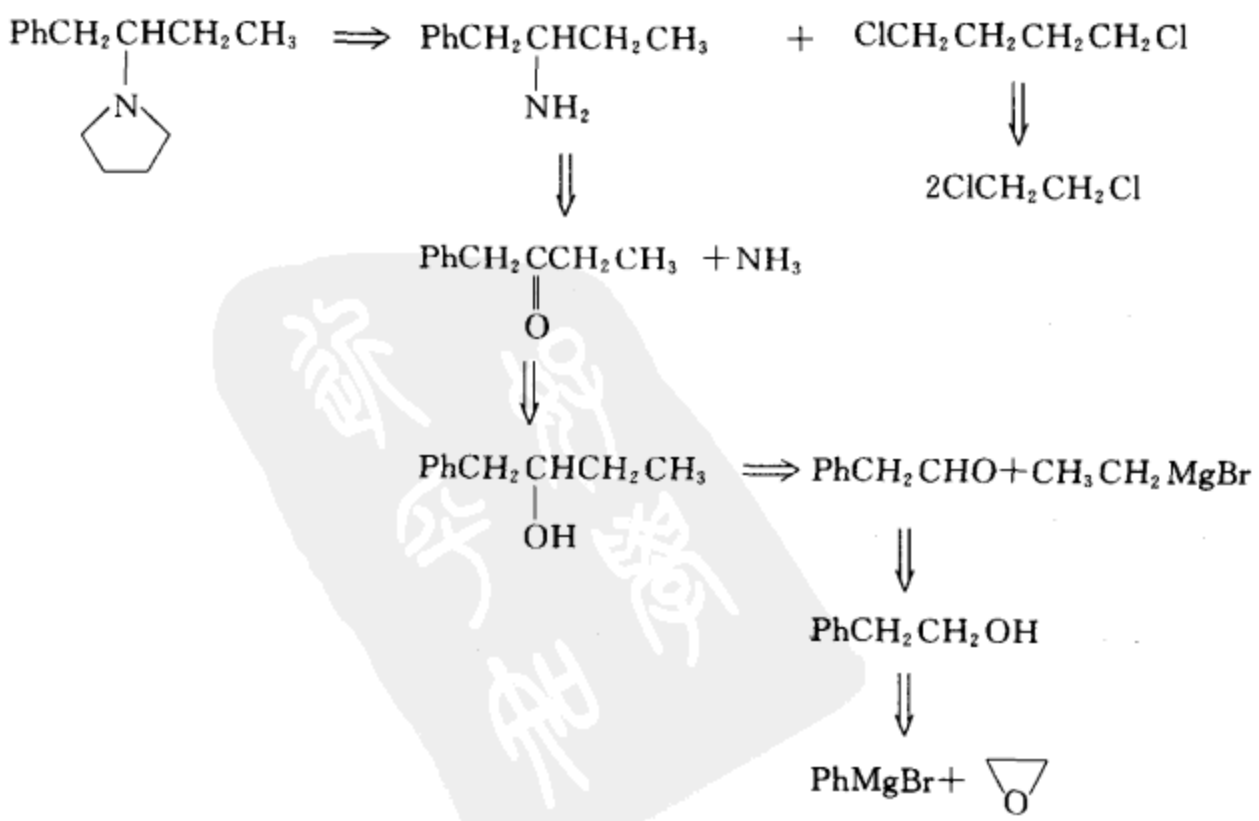
(iii) 逆合成分析



合成设计：



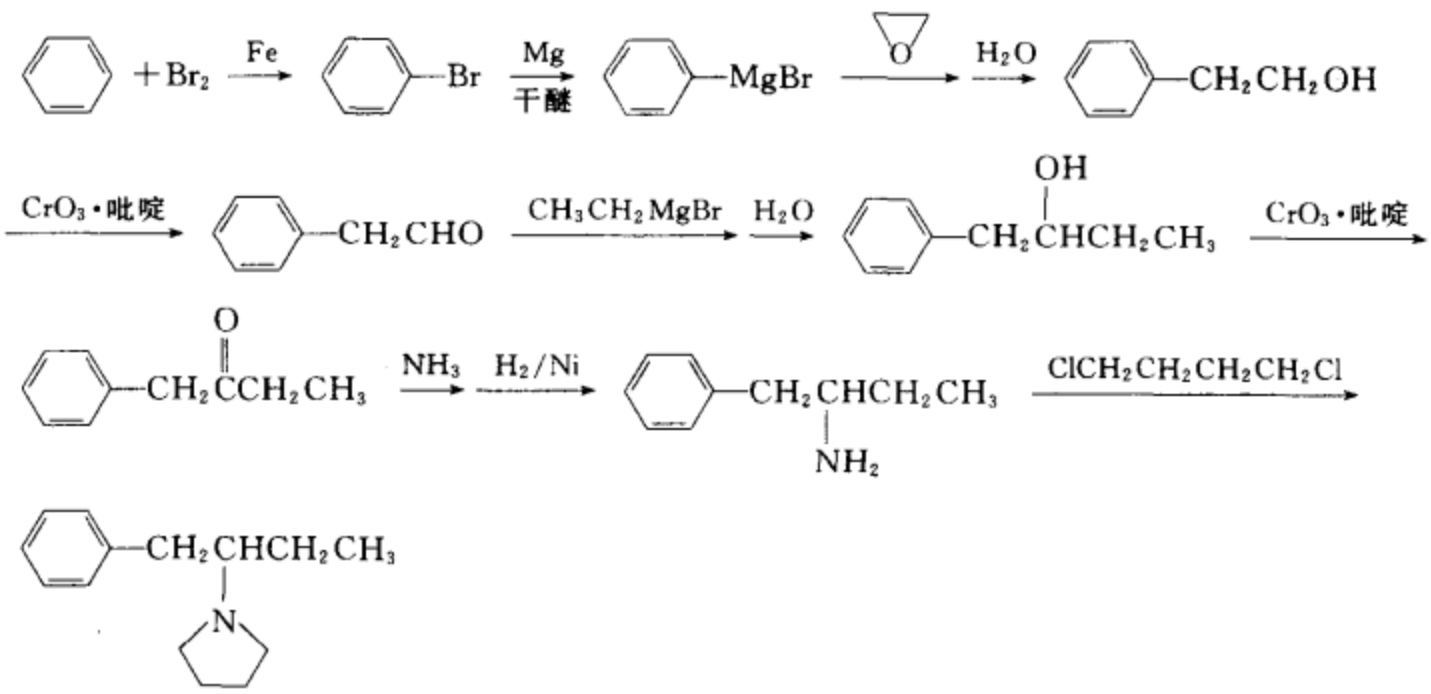
(iv) 逆合成分析



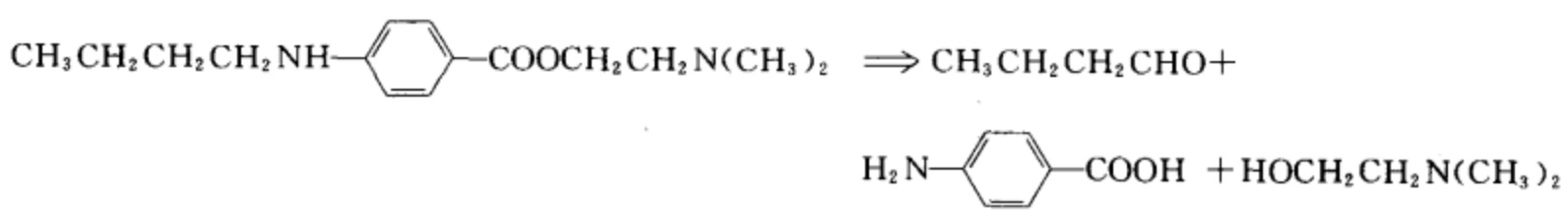
合成设计：

$$2ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{Na} ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$$

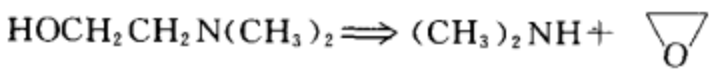
$$CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{干醚}]{Mg} CH_3CH_2MgBr$$

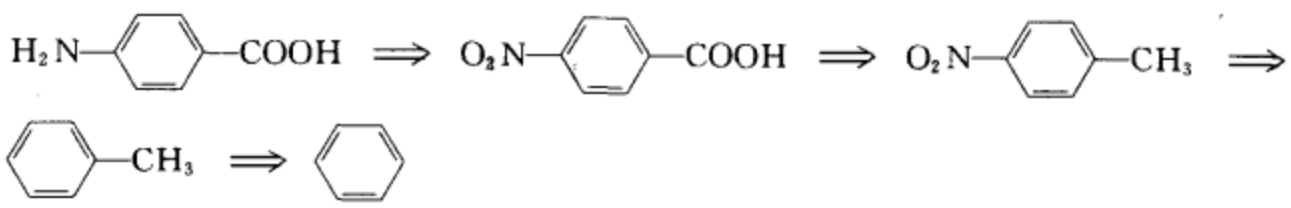


(v) 逆合成分析



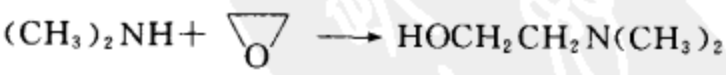
$$CH_3CH_2CH_2CHO \Longrightarrow 2CH_3CHO$$



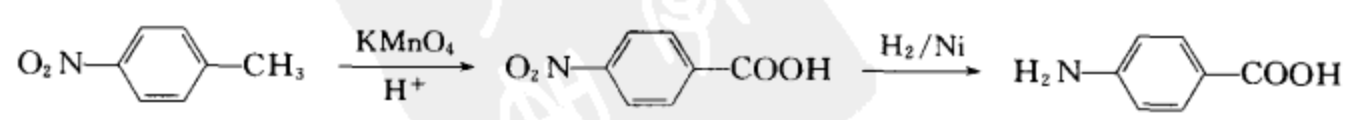


合成设计：

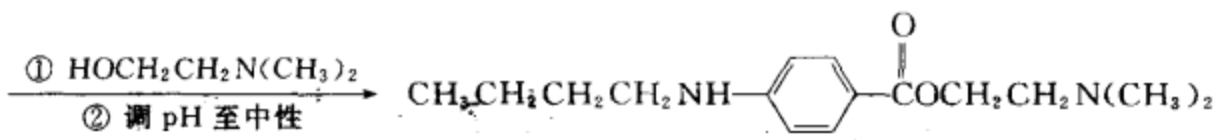
$$CH_3CHO \xrightarrow[\triangle]{HO^-} CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{H_2(1\ mol)/Ni} CH_3CH_2CH_2CHO$$





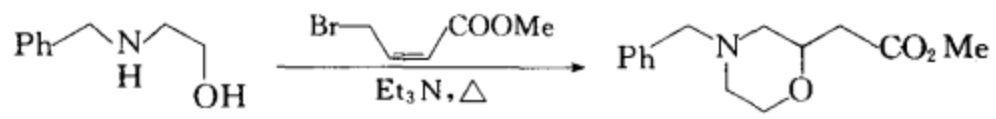




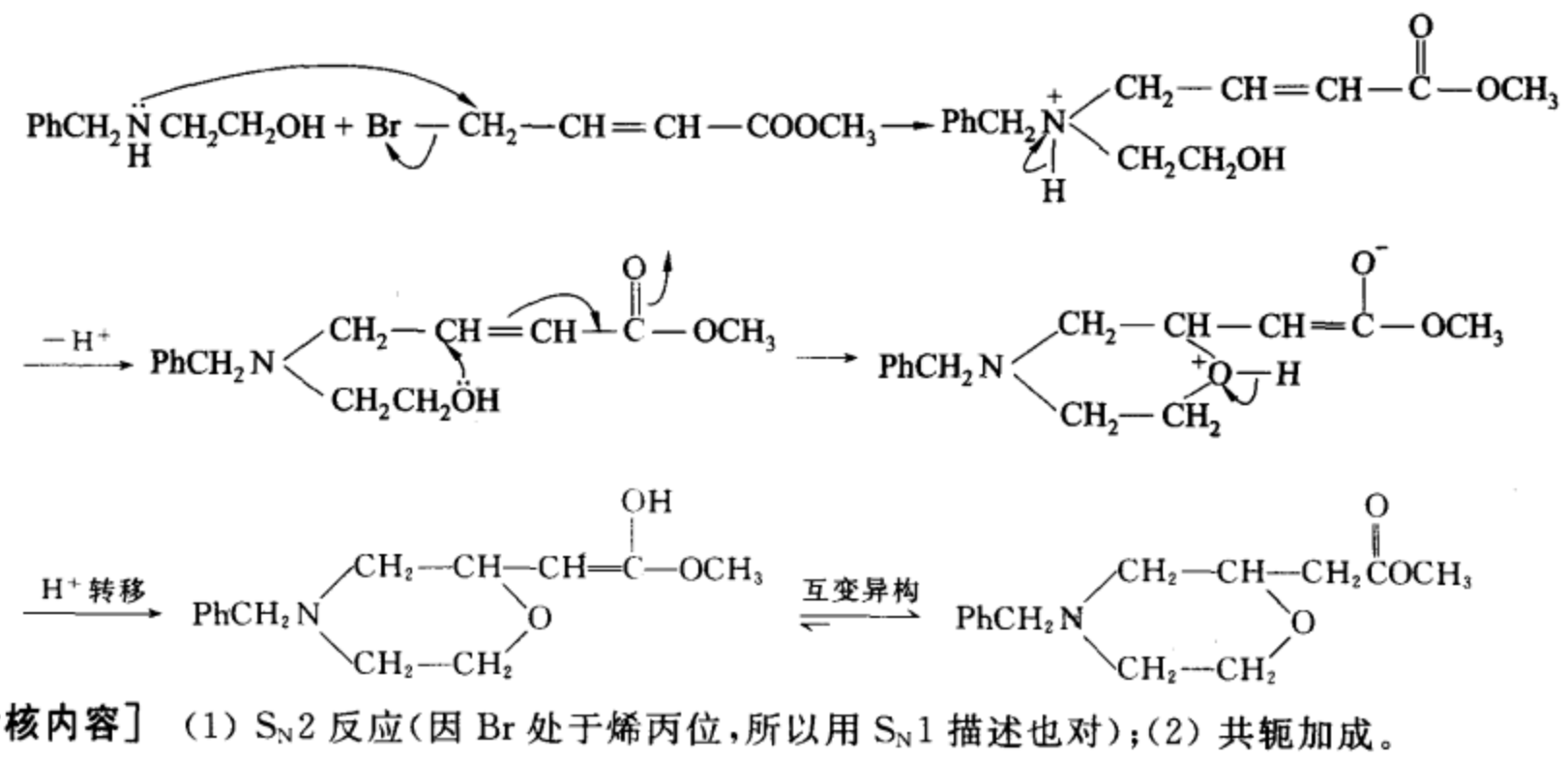


[考核内容] (1) 逆合成分析能力;(2) 综合运用各种反应组建分子骨架进行合成设计的能力。

习题 17-32　为下列转换提供合理的反应机理:



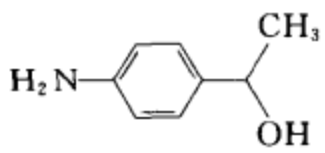
[答案]

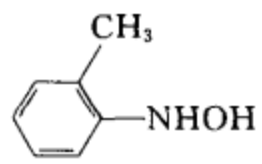


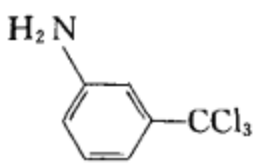
[考核内容] (1) S_N2 反应(因 Br 处于烯丙位,所以用 S_N1 描述也对);(2) 共轭加成。

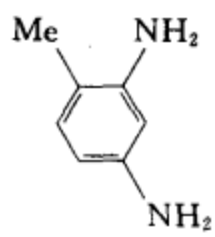
第 18 章　含氮芳香化合物　芳香亲核取代反应

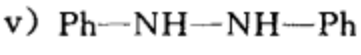
习题 18-1　用苯为起始原料制备下列化合物：

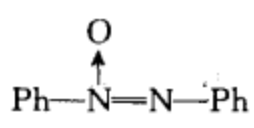
(i) 

(ii) 

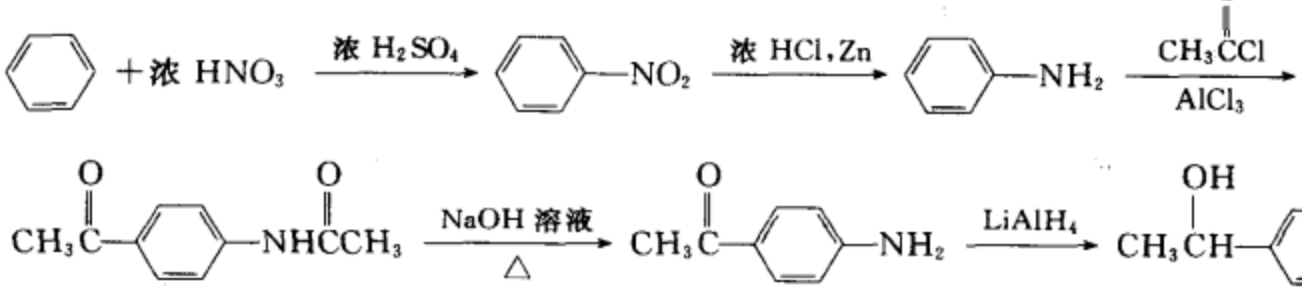
(iii) 

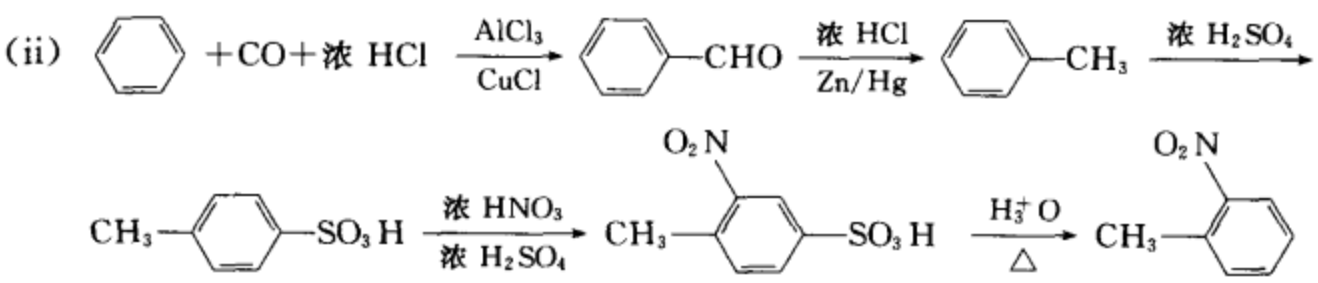
(iv) 

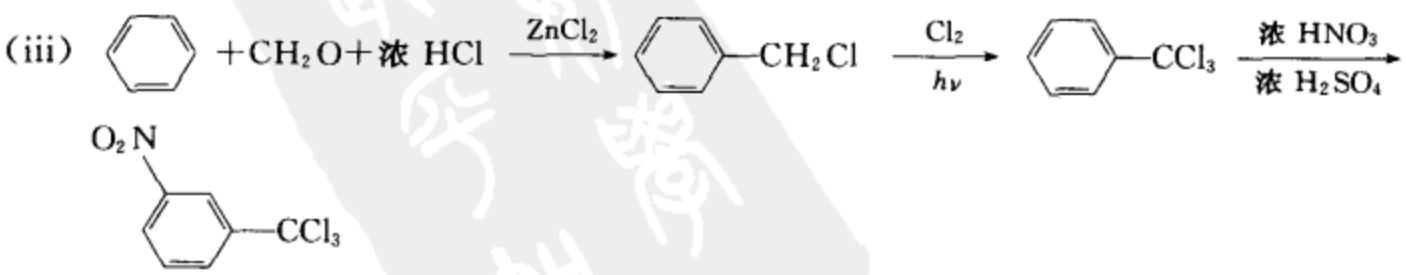
(v) 

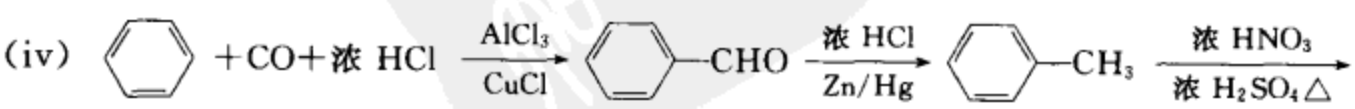
(vi) 

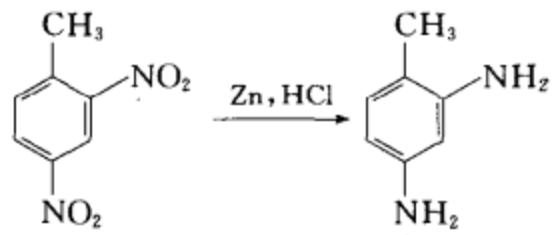
[答案]

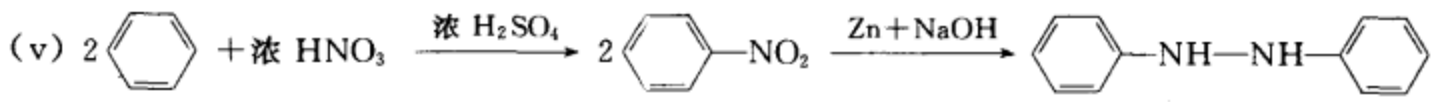
(i) 

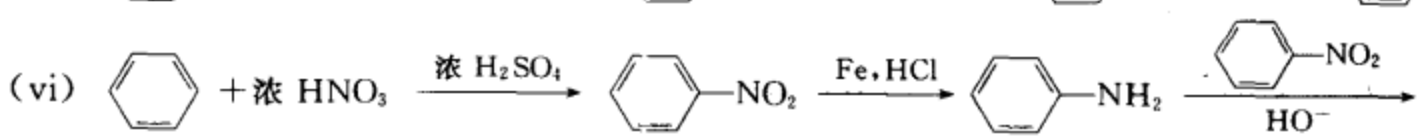
(ii) 

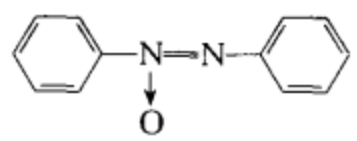
(iii) 

(iv) 



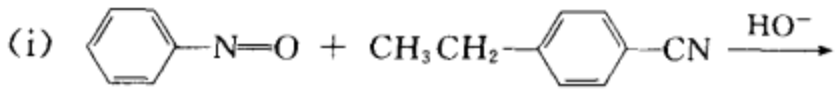


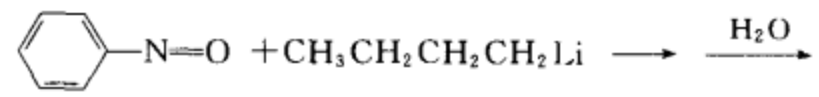


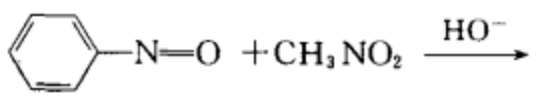


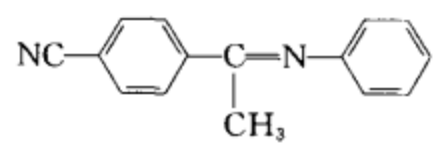
[考核内容] (1) 在苯环上引入基团，官能团的互相转换；(2) 取代基的定位效应；(3) 芳香硝基化合物的单分子还原和双分子还原。

习题 18-2　完成下列反应，并写出分步的、合理的反应机理。

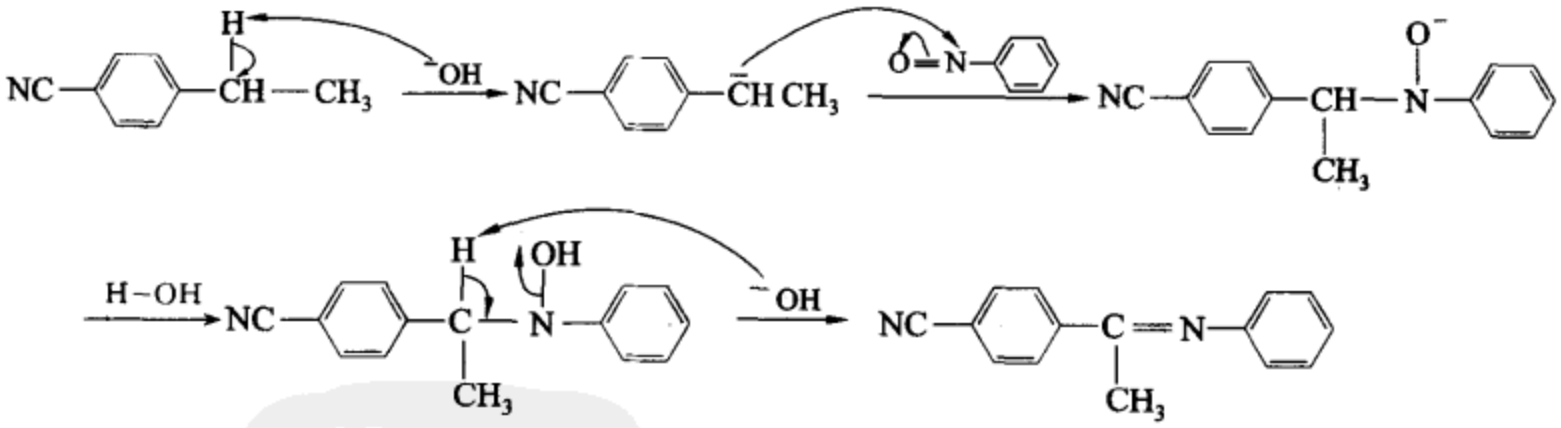


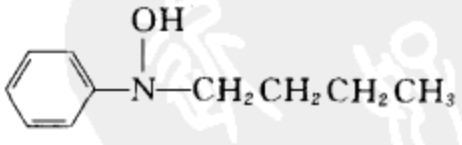




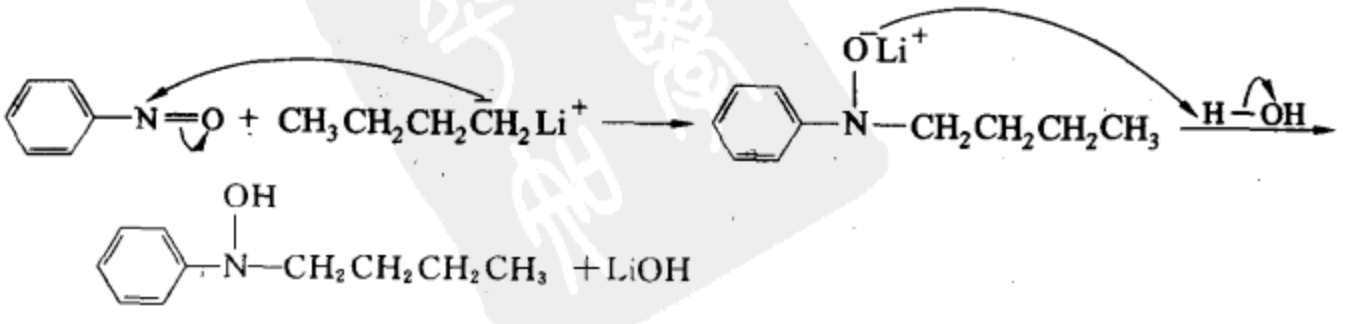
[答案] (i) 产物 

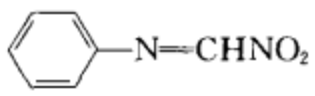
反应机理：



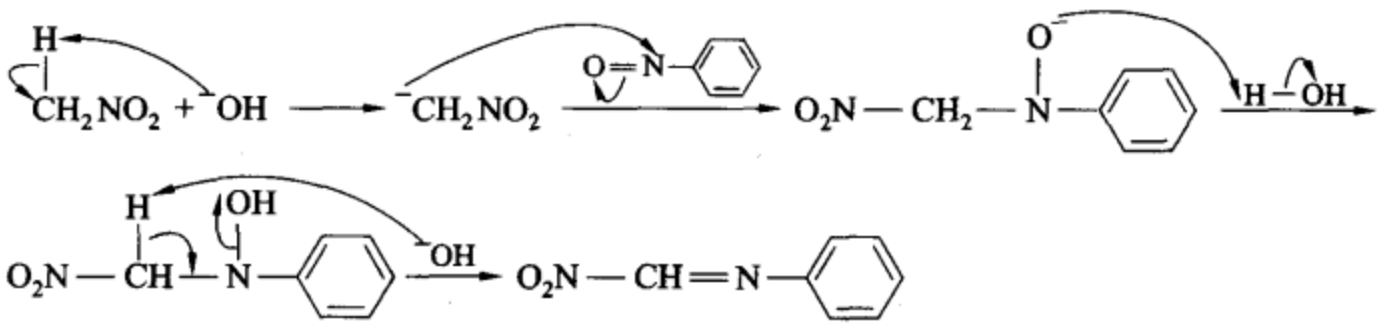
(ii) 产物 

反应机理：



(iii) 产物 

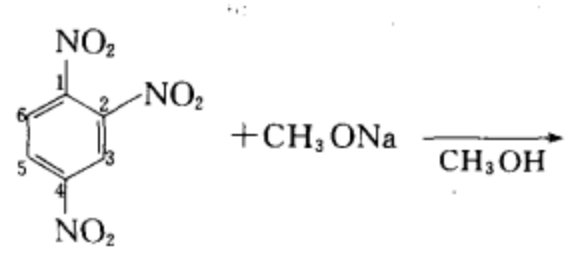
反应机理：



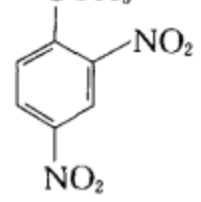
(上述反应说明：亚硝基具有类似羰基的性质。既能发生类似羟醛缩合型的反应，也能发生亲核加成反应。)

[考核内容] (1) 亚硝基化合物的缩合型反应和机理；(2) 亚硝基化合物的亲核加成反应和机理。

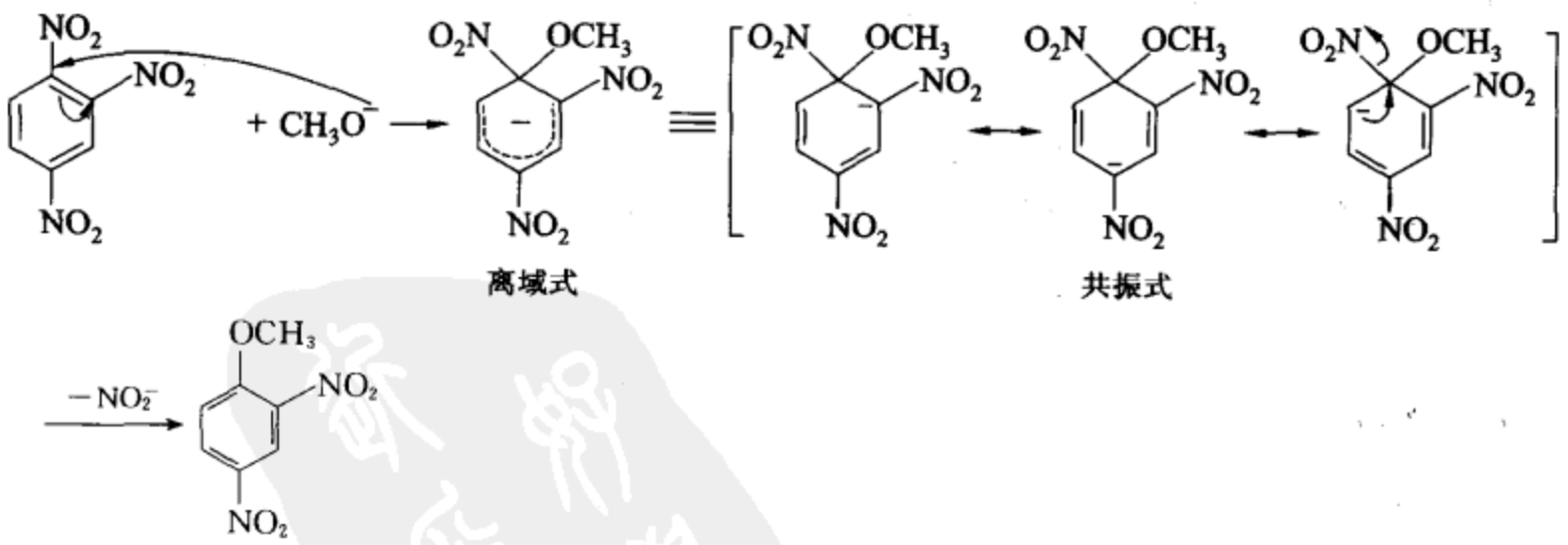
习题 18-3 (i) 完成下面的反应，并为该反应提出合理的、分步的反应机理。



(ii) 在上面的反应中，为什么是 1 位的硝基被取代，而不是 2 位和 3 位的硝基被取代？

[答案] (i) 反应产物 

反应机理：

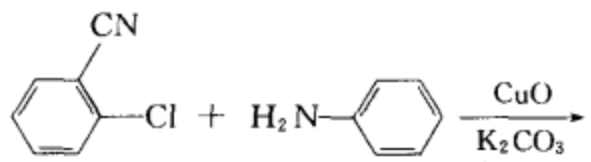


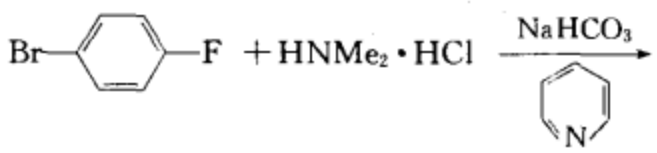
(ii) 上述反应为芳香亲核取代反应。亲核试剂 CH_3O^- 应进攻苯环上电子云密度低的位置。硝基是吸电子基团，它使整个苯环电子云密度降低，而且邻对位的电子云密度比间位降得更多，因为 1 位处于两个硝基的邻对位，即受两个硝基的强吸电子影响，比 2 位和 4 位的电子云密度更低，因此更易受亲核试剂的进攻而发生反应。

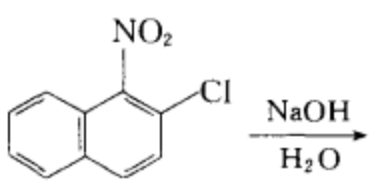
[考核内容] (1) 芳香亲核取代反应及其反应机理；(2) 在芳香亲核取代反应中，取代基的定位

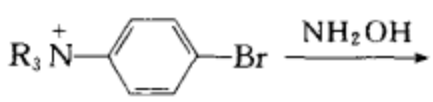
效应。

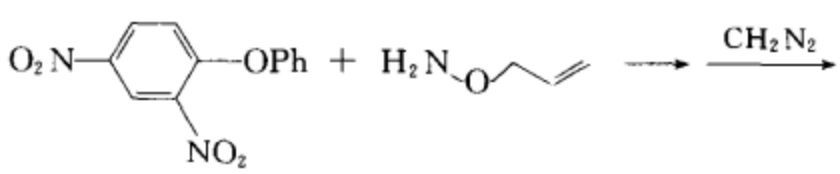
习题 18-4　完成下列反应式：

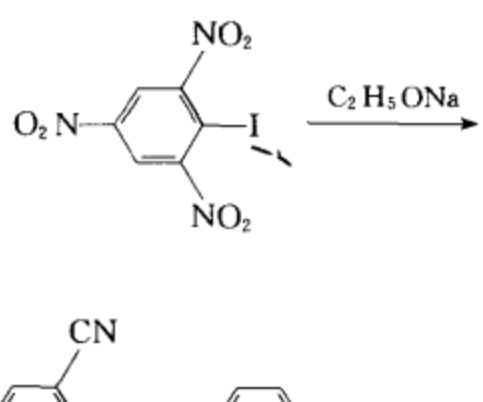
(i) 

(ii) 

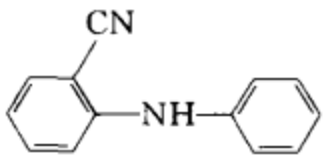
(iii) 

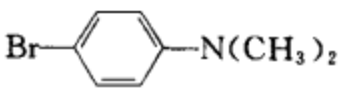
(iv) 

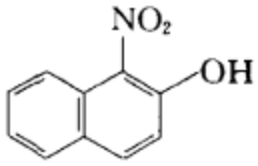
(v) 

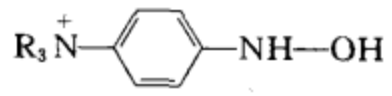
(vi) 

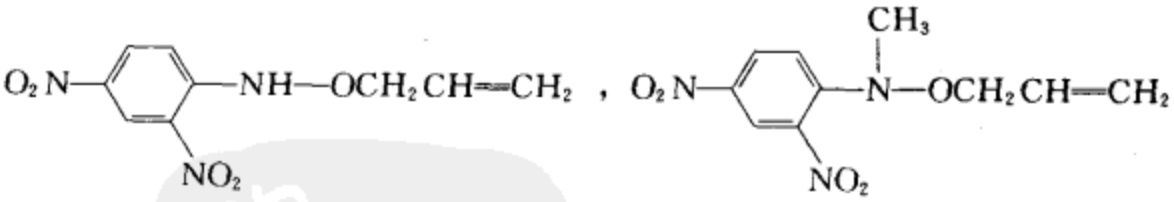
[答案]

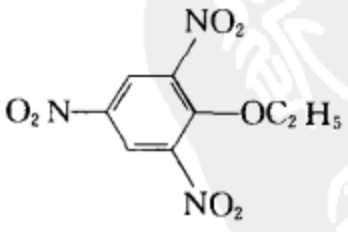
(i) 

(ii) 

(iii) 

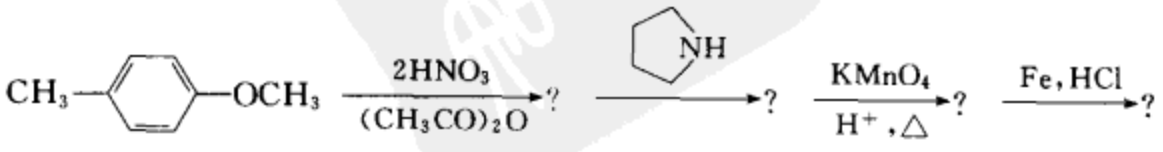
(iv) 

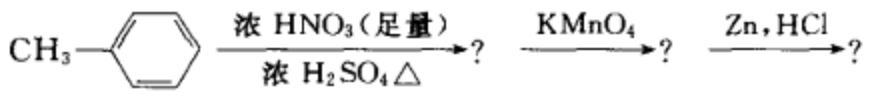
(v) 

(vi) 

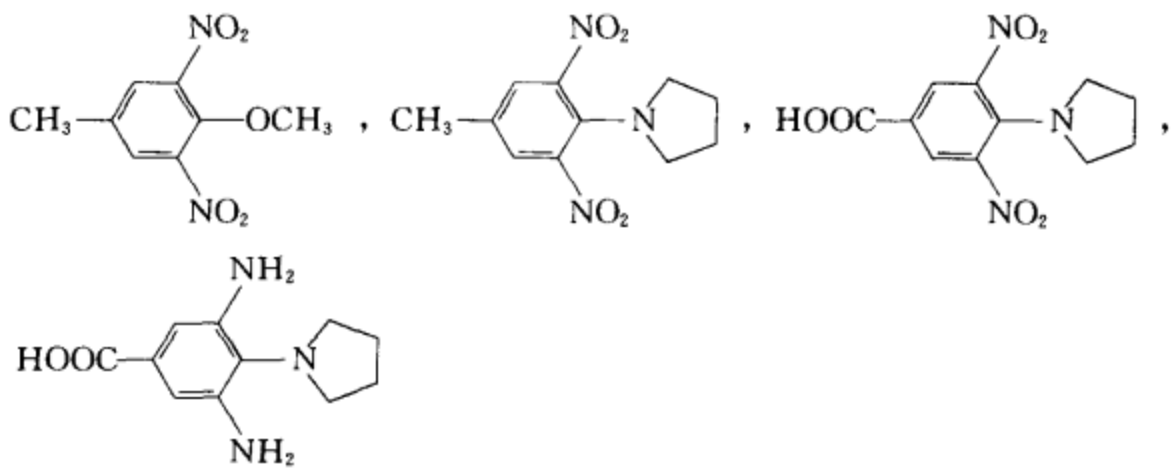
[考核内容]　芳香亲核取代反应。

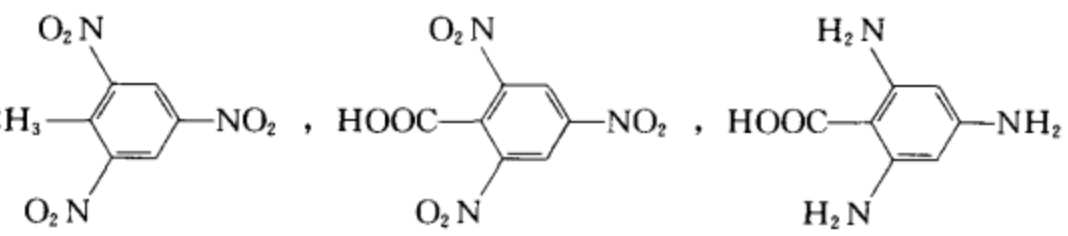
习题 18-5　完成下列反应式：

(i) 

(ii) 

[答案]

(i) 

(ii) 

[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应及取代基的定位效应;(2) 芳香亲核取代反应及取代基的定位效应;(3) 交替进行两种芳环上的取代反应组建分子。

习题 18-6 解释下列实验结果:

(i) 苯胺在发烟硫酸中反应,得到间氨基苯磺酸。

(ii) 苯胺在浓硫酸中长时间加热,得到高产率的对氨基苯磺酸。

(iii) 苯胺制对溴苯胺应在稀酸或弱酸介质中进行,而不宜在强酸介质中进行。

[答案] (i) 在发烟硫酸中反应,苯胺首先形成铵盐,因为$-\overset{+}{N}H_3$是间位定位基,所以得到的是间氨基苯磺酸。

(ii) 苯胺在浓硫酸中反应,首先应生成间氨基苯磺酸,但磺化反应是可逆反应,对氨基苯磺酸是热力学稳定的产物,长时间加热,动力学产物逐渐转变为热力学产物。

(iii) 因为在强酸中反应,苯胺易形成铵盐而成为间位定位基,容易得到间位取代产物。

[考核内容] 反应条件对芳胺亲电取代反应定位的影响。

习题 18-7 以苯或甲苯为起始原料,制备下列化合物。

(i) 间硝基苯胺　　(ii) 邻硝基苯胺

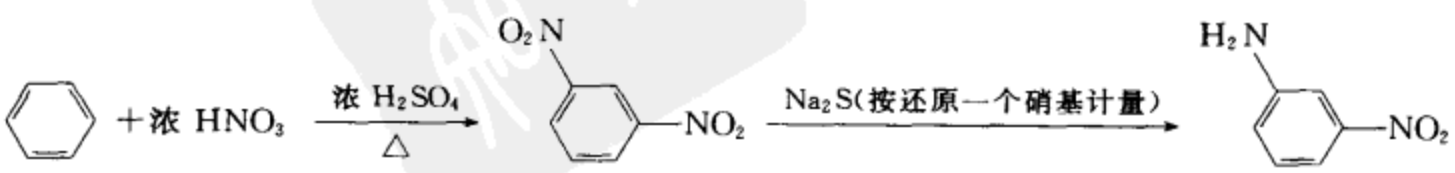
(iii) 3-氨基-2,4,6-三氯苯甲酸　　(iv) 邻乙酰氨基苯甲酸

(v) 对氨甲基苯磺酰胺　　(vi) 乙酰磺胺

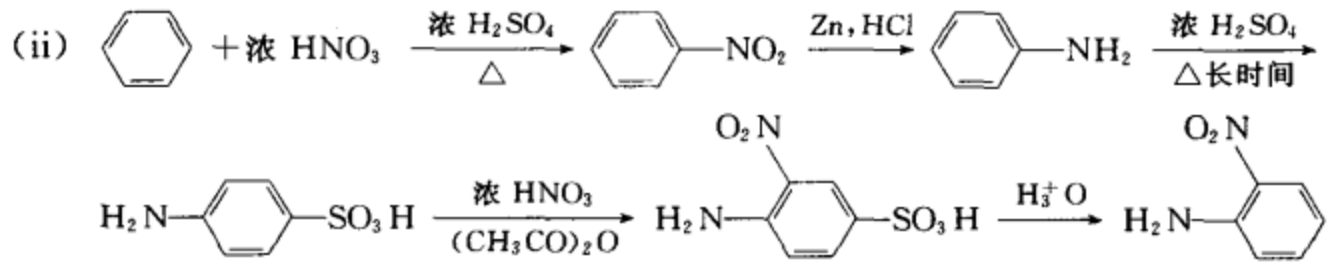
(vii) 邻氨基苯甲醛　　(viii) 3-乙基-4-氨基-5-氯苯磺酰胺

(ix) 间氨基苯甲酸　　(x) 4-(对-*N*,*N*-二甲氨基苯基)-2-丁酮

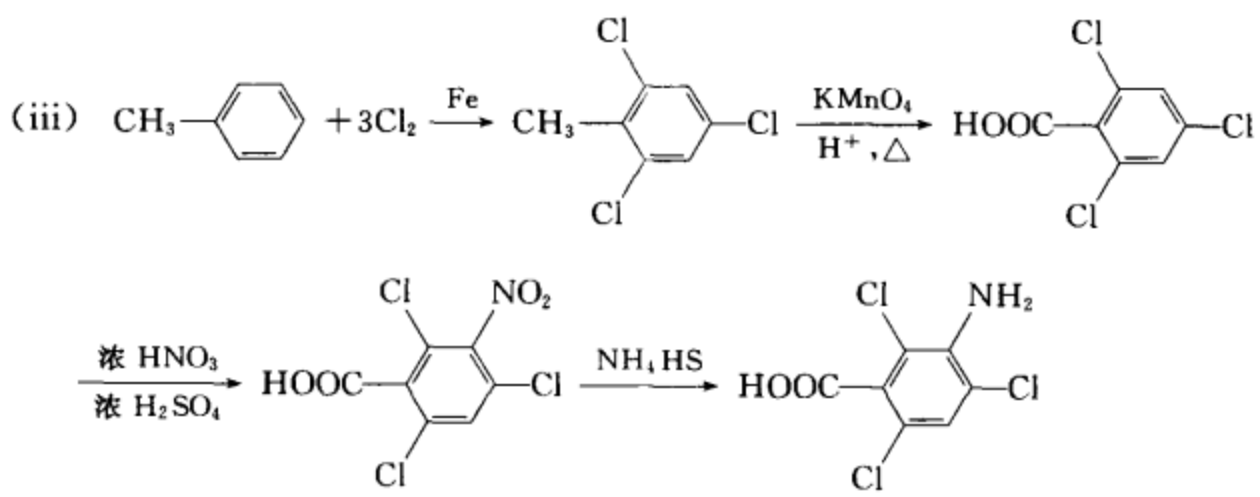
[答案]

(i) 

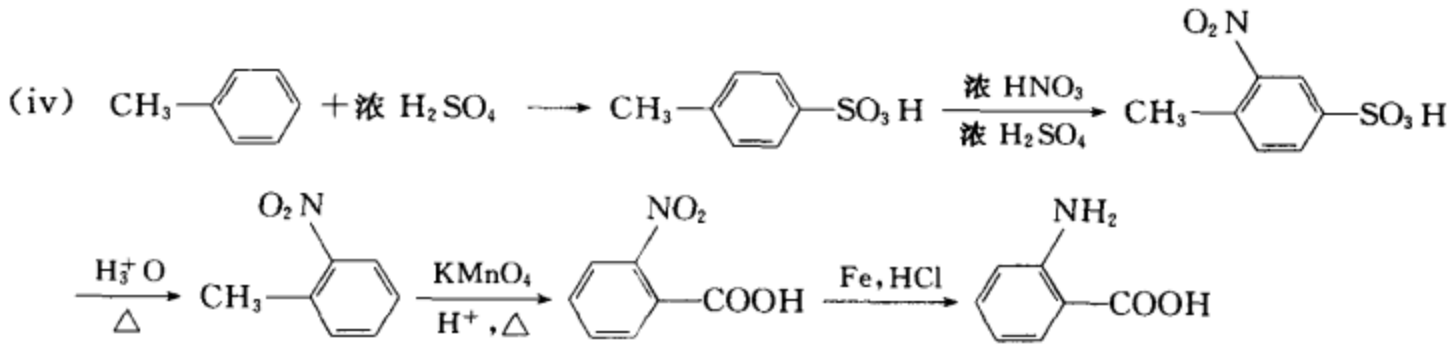
(ii)

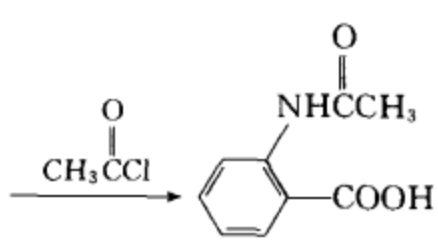

+浓 HNO3
浓 H2SO4
△
NO2
Zn, HCl
NH2
浓 H2SO4
△长时间
H2N
SO3H
浓 HNO3
(CH3CO)2O
O2N
H3+O

(iii)

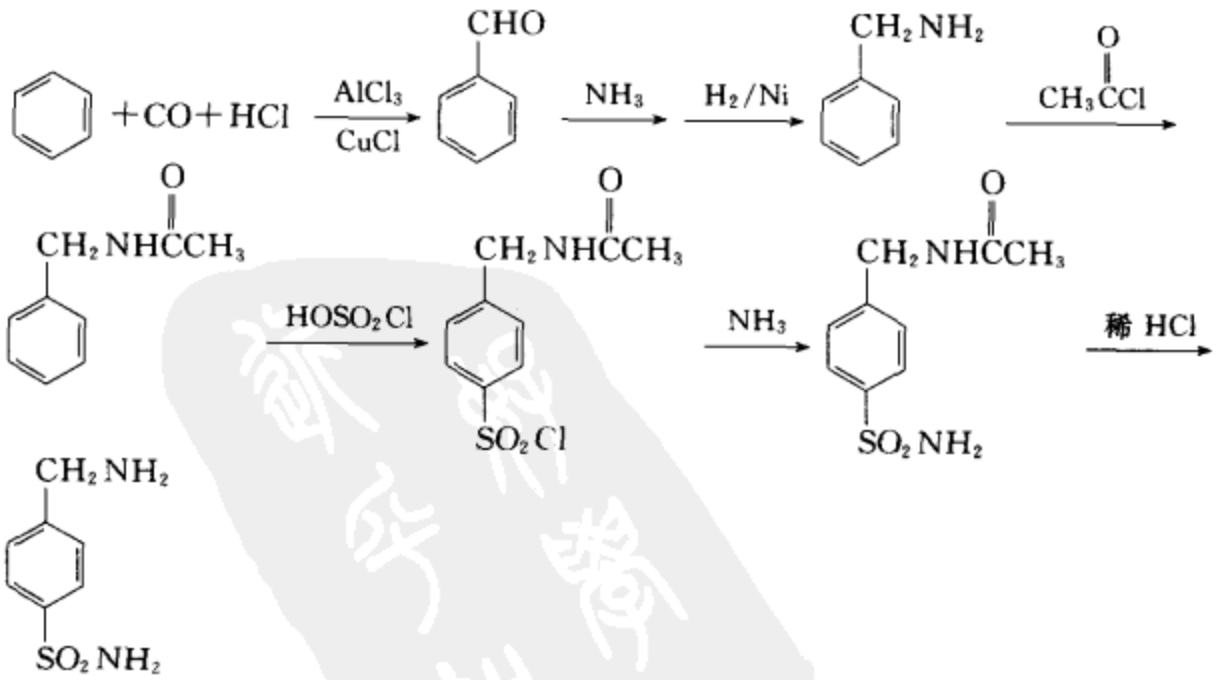

CH3
+3Cl2
Fe
Cl
KMnO4
H+, △
HOOC
浓 HNO3
浓 H2SO4
NO2
NH4HS
NH2

(iv)

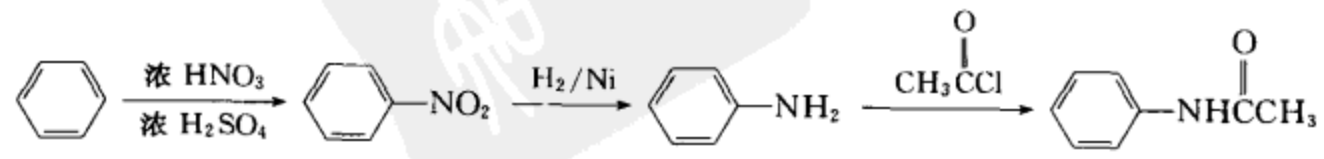

CH3
+浓 H2SO4
SO3H
浓 HNO3
浓 H2SO4
O2N
H3+O
△
KMnO4
H+, △
NO2
COOH
Fe, HCl
NH2

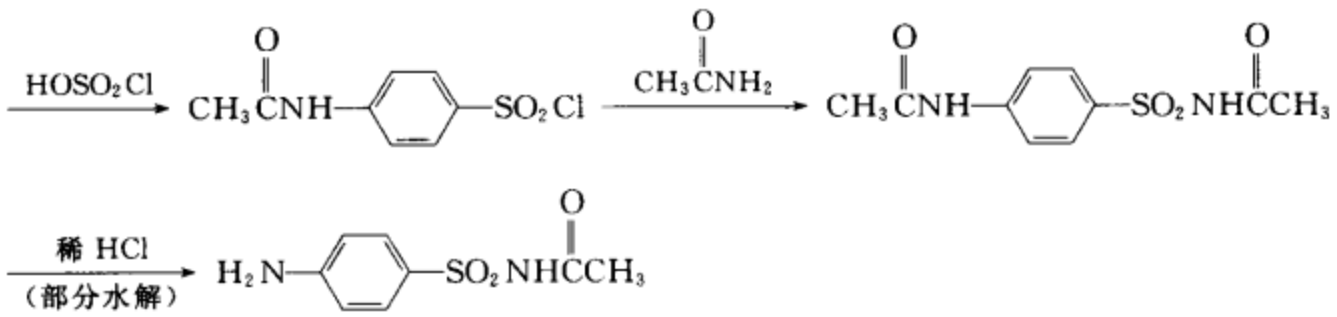

O
NHCCH3
CH3CCl
COOH

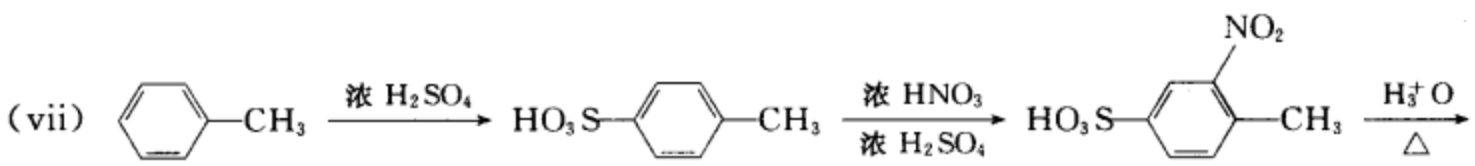
(v)

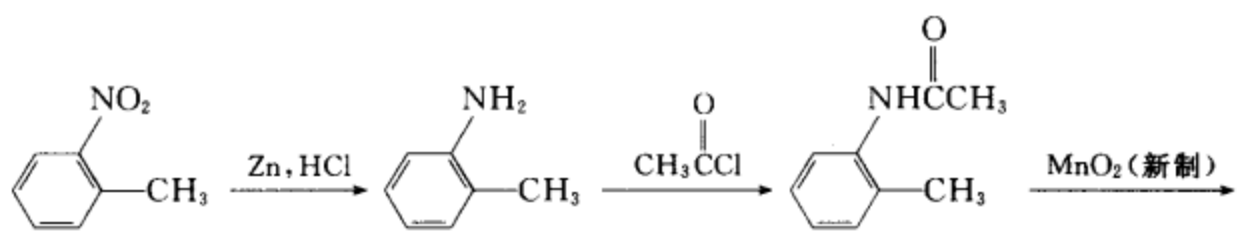

+CO+HCl
AlCl3
CuCl
CHO
NH3
H2/Ni
CH2NH2
CH3CCl
CH2NHCCH3
HOSO2Cl
SO2Cl
SO2NH2
稀 HCl

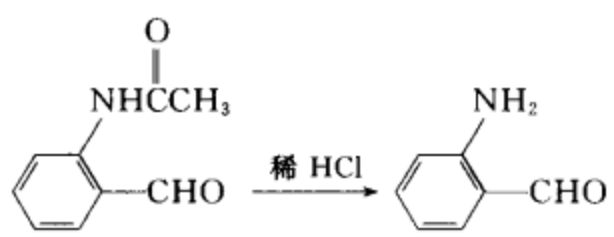
(vi)

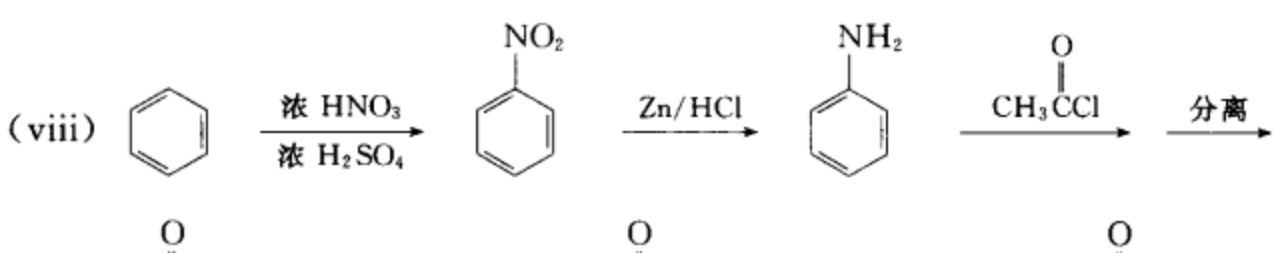

浓 HNO3
浓 H2SO4
NO2
H2/Ni
NH2
CH3CCl
NHCCH3

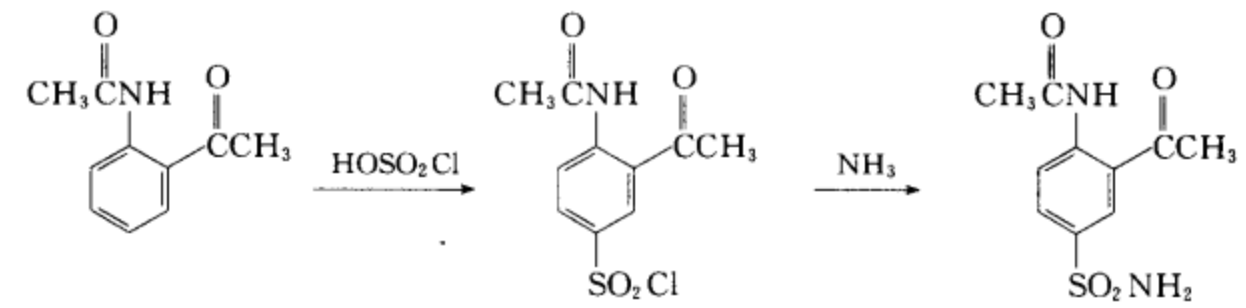

HOSO2Cl
CH3CNH
SO2Cl
CH3CNH2
CH3CNH
SO2NHCCH3
稀 HCl
（部分水解）
H2N
SO2NHCCH3

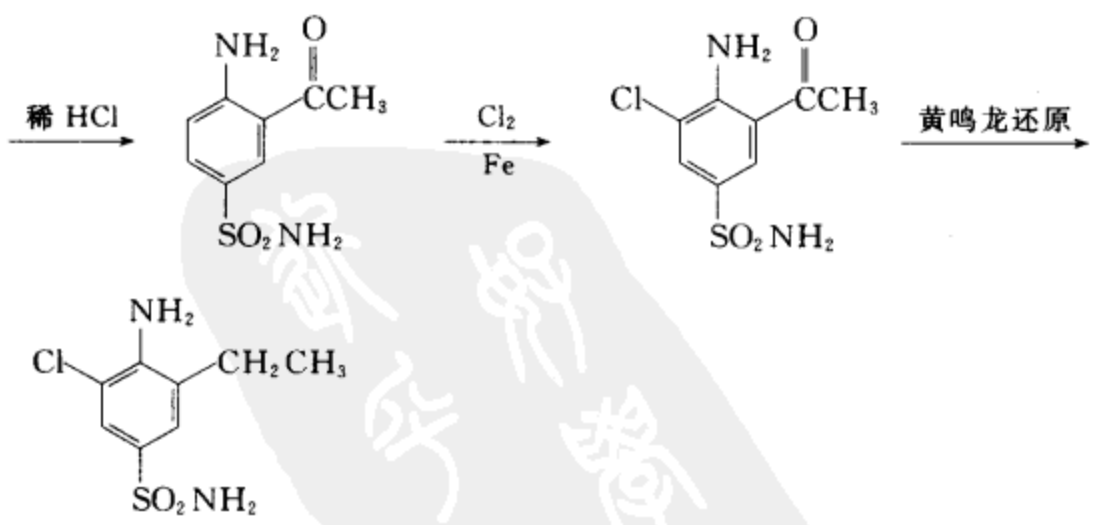

(vii)
CH3
浓 H2SO4
HO3S
CH3
浓 HNO3
浓 H2SO4
NO2
H3+O
△

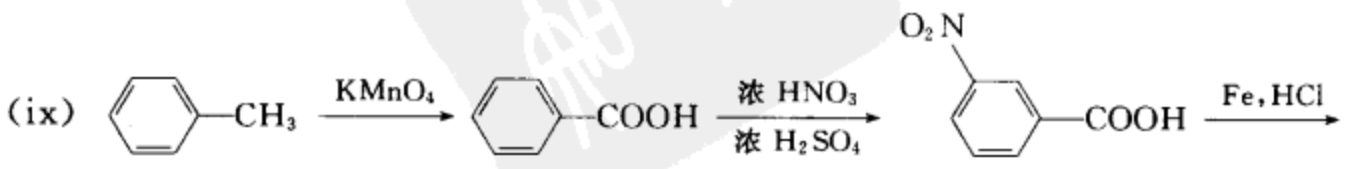

NO2
CH3
Zn, HCl
NH2
CH3
CH3CCl
NHCCH3
CH3
MnO2（新制）

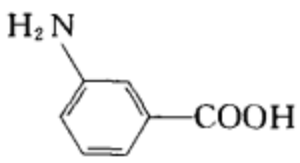

NHCCH3
CHO
稀 HCl
NH2
CHO

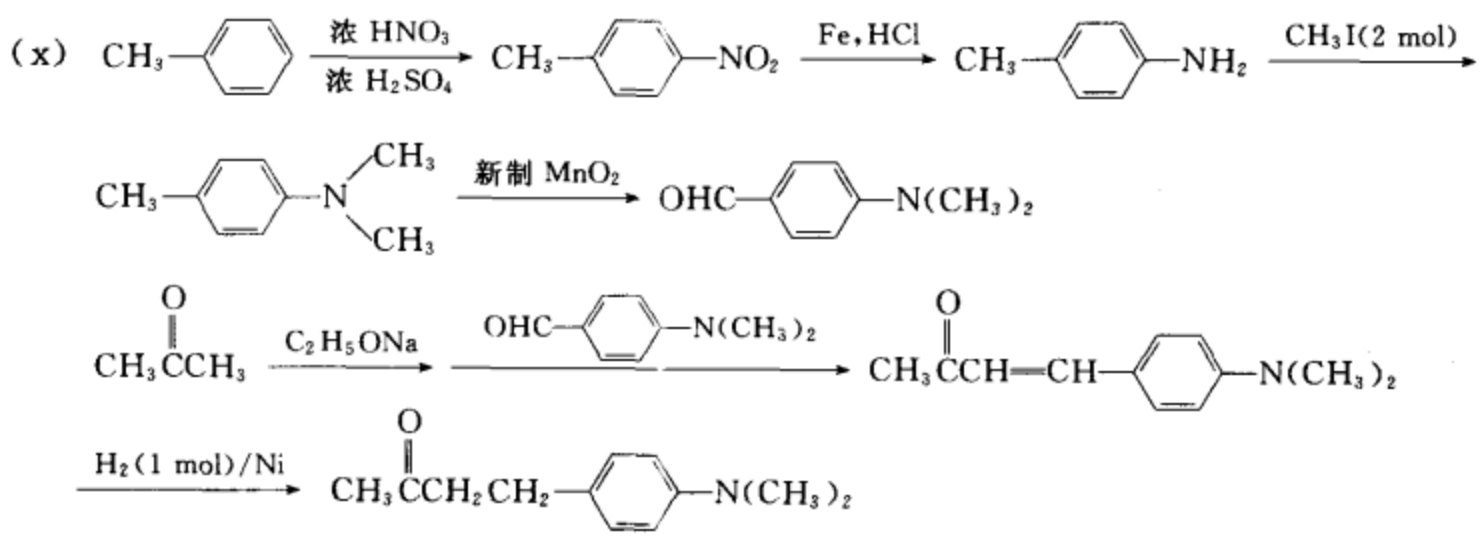

(viii)
浓 HNO3
浓 H2SO4
NO2
Zn/HCl
NH2
CH3CCl
分离


CH3CNH
CCH3
HOSO2Cl
SO2Cl
NH3
SO2NH2


稀 HCl
NH2
CCH3
SO2NH2
Cl2
Fe
Cl
黄鸣龙还原
CH2CH3

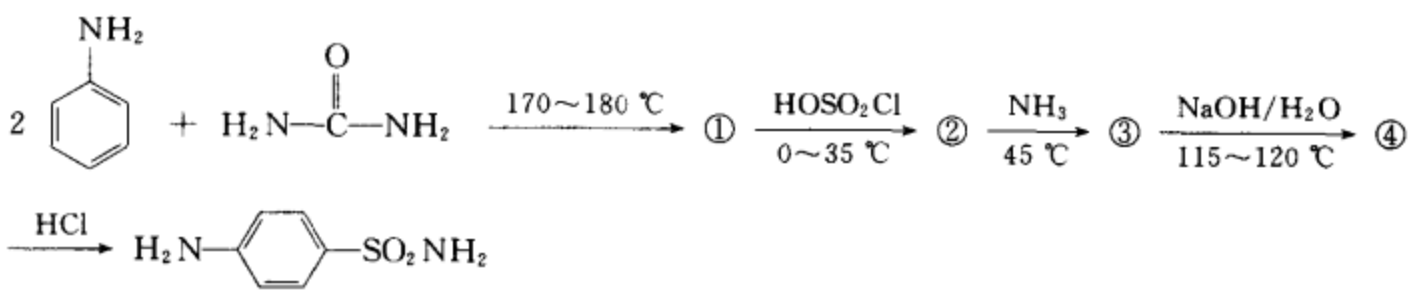

(ix)
CH3
KMnO4
COOH
浓 HNO3
浓 H2SO4
O2N
Fe, HCl





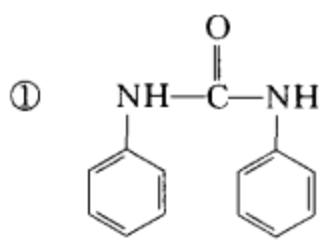
[考核内容] (1) 在芳环上引入官能团，取代基的定位效应；(2) 官能团的转换和碳链的接长；(3) 芳核位置的保护；(4) 整体设计思路。

习题 18-8　写出下面反应式中的各中间产物及相应的反应名称，用此法生产磺胺有什么优点？

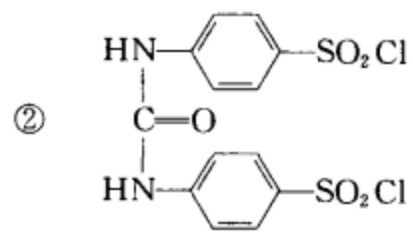


磺胺

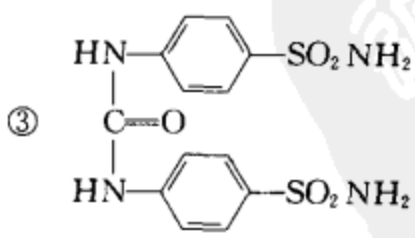
[答案]



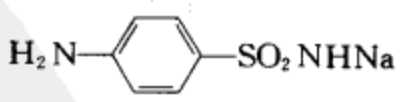
(酰胺的胺解或称酰胺的交换反应)



(芳环上的亲电取代反应)



(磺酰氯的胺解)

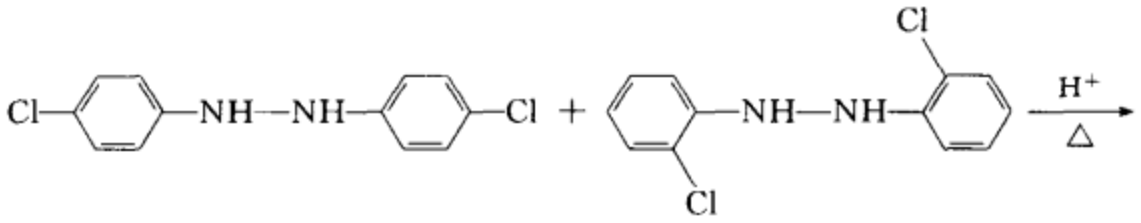


(酰胺的水解反应和磺酰胺的成盐反应)

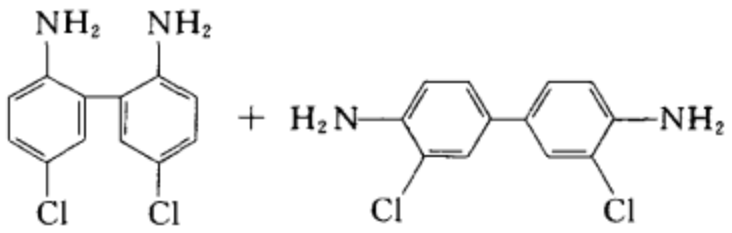
该生产方法用尿素代替了价格较高的酰化剂乙酸酐或冰醋酸。降低了生产成本。

[考核内容] (1) 羧酸衍生物的转换；(2) 磺酸衍生物的转换；(3) 了解工业生产。

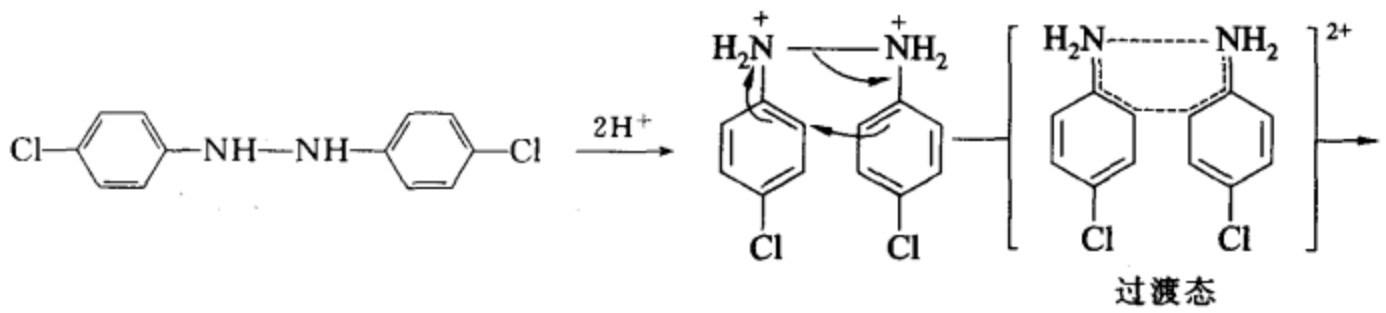
习题 18-9　完成下列反应，并提出一种合理的、分步的反应机理。



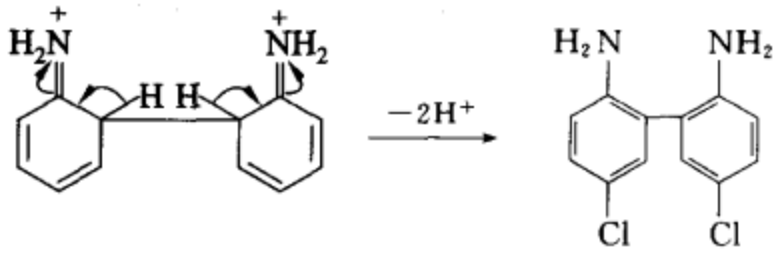
[答案]　产物：

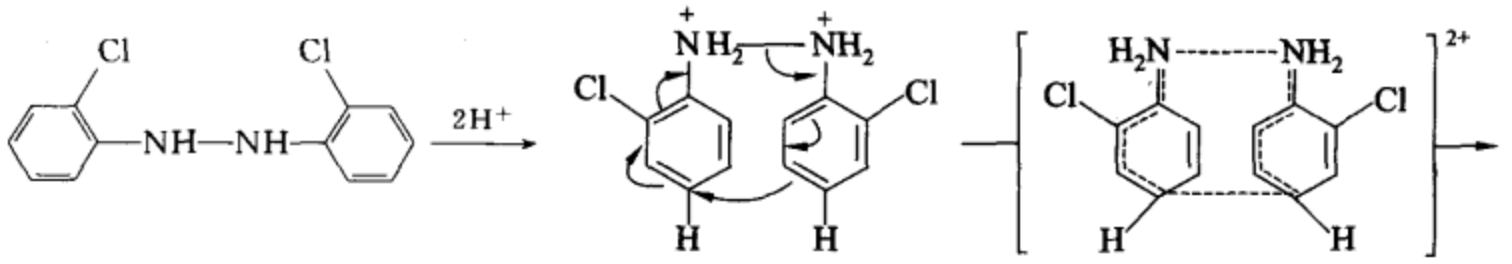


反应机理：

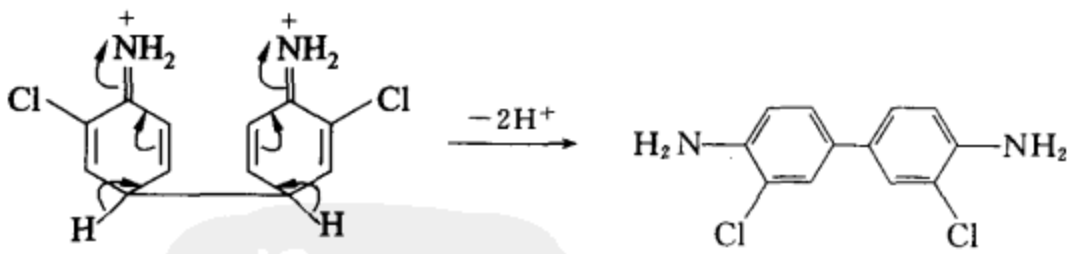


过渡态





过渡态



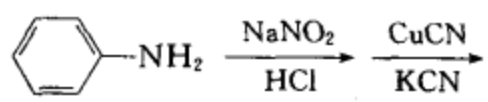
[考核内容]　联苯胺重排的反应机理。

习题 18-10　完成下列反应，并写出相应的反应机理。

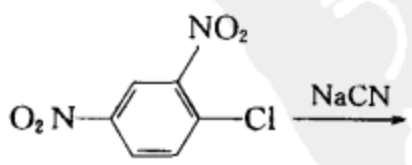
(i)



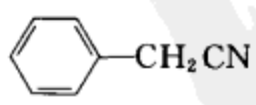
(ii)



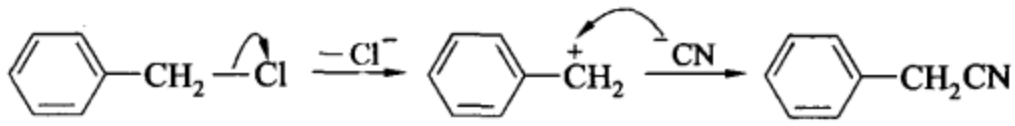
(iii)

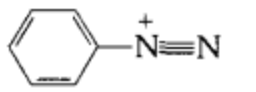
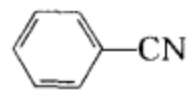


[答案]　(i) 产物

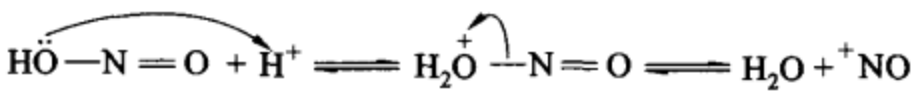


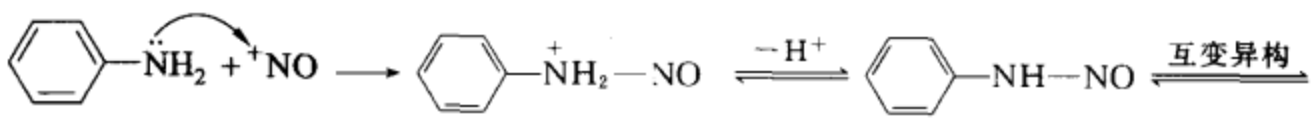
反应机理：(S_N1 反应机理)

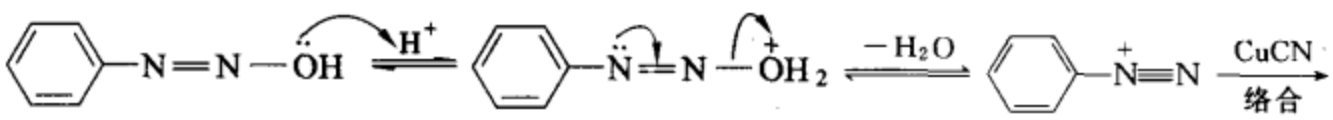


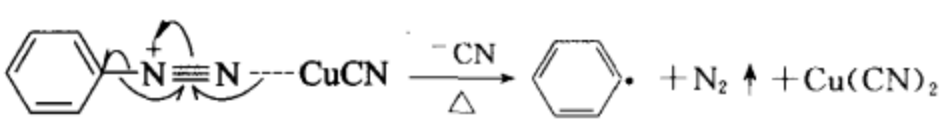
(ii) 中间产物  最终产物 

反应机理：(①重氮化反应机理　②芳香自由基型取代反应)

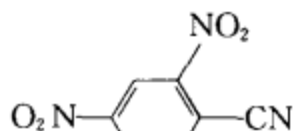




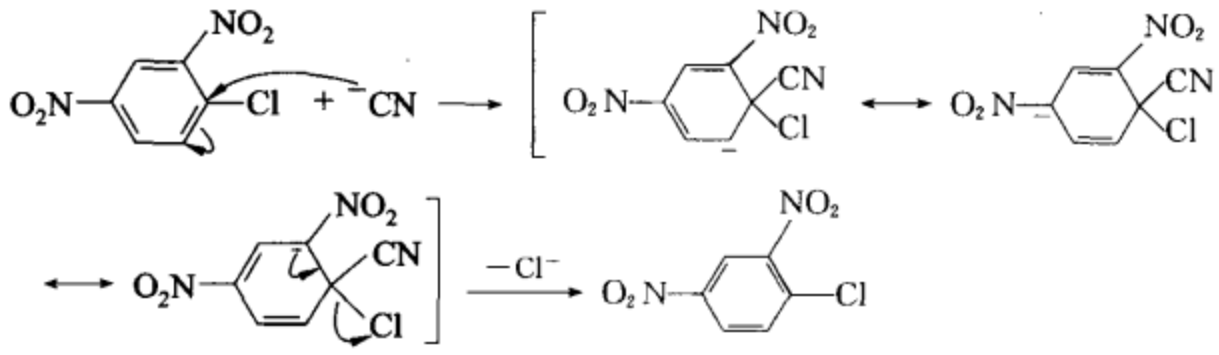






(iii) 产物 

反应机理(双分子芳香亲核取代反应 S_N2Ar)



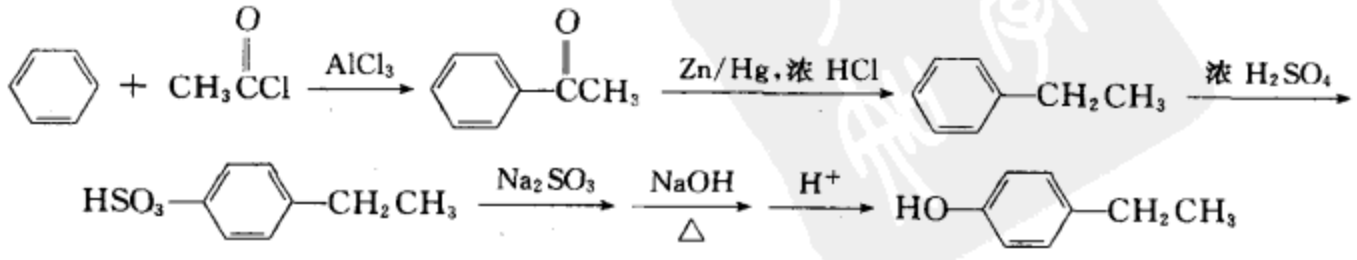
[考核内容] 取代反应的分类及各种取代反应的反应机理。

习题 18-11 以苯为起始原料，采用两种不同的路线合成下列化合物，并对两种合成路线作出对比分析。

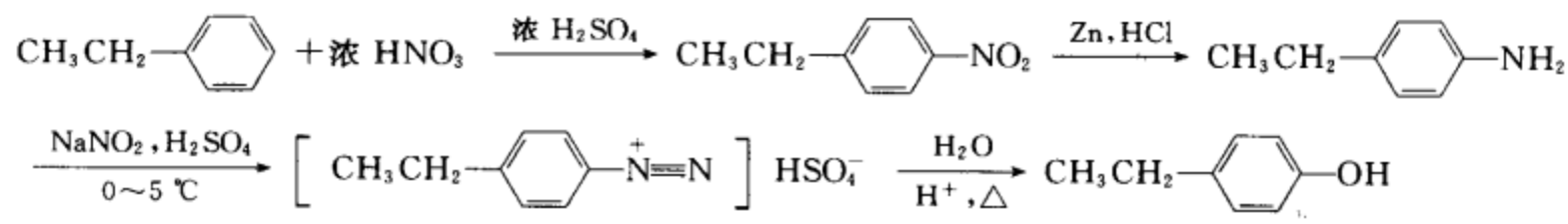
(i) 对乙基苯酚　　(ii) 对硝基苯酚　　(iii) 邻二氯苯

[答案]

(i) 方法一：

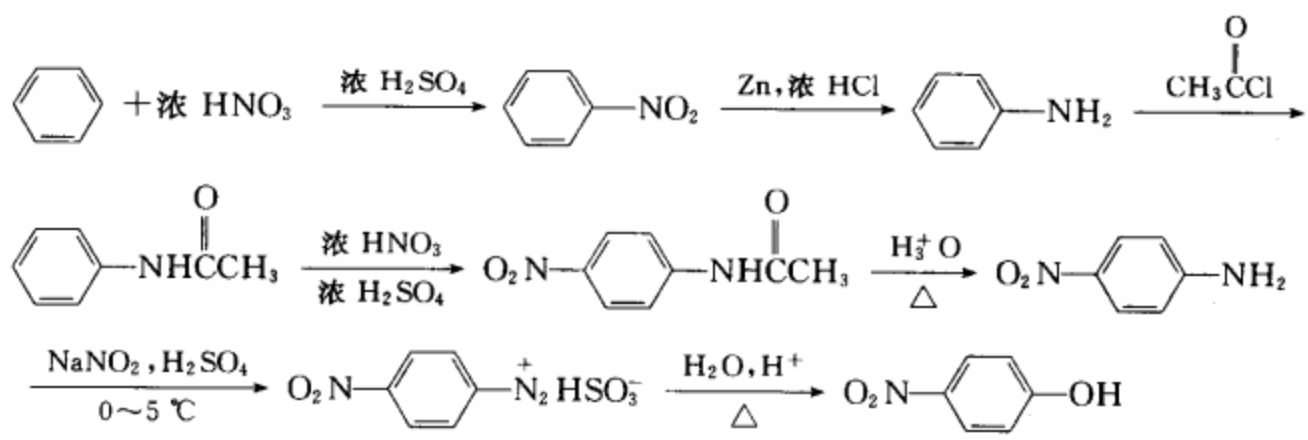


方法二：

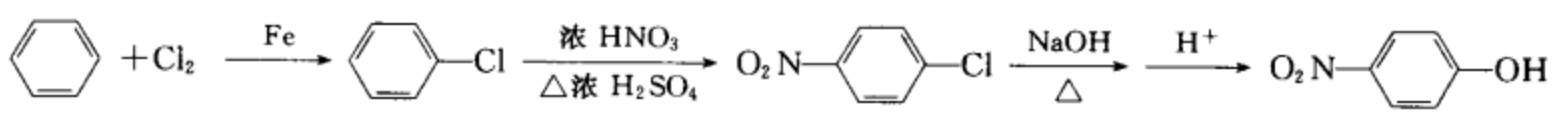


方法一在碱熔融一步需要高温，当体系中有易在高温被破坏的基团时不宜用。

(ii) 方法一：

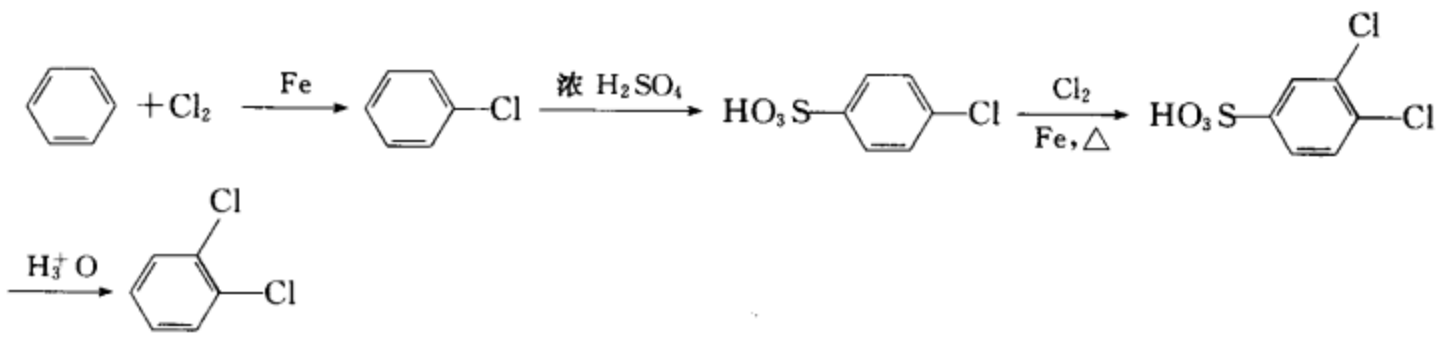


方法二：

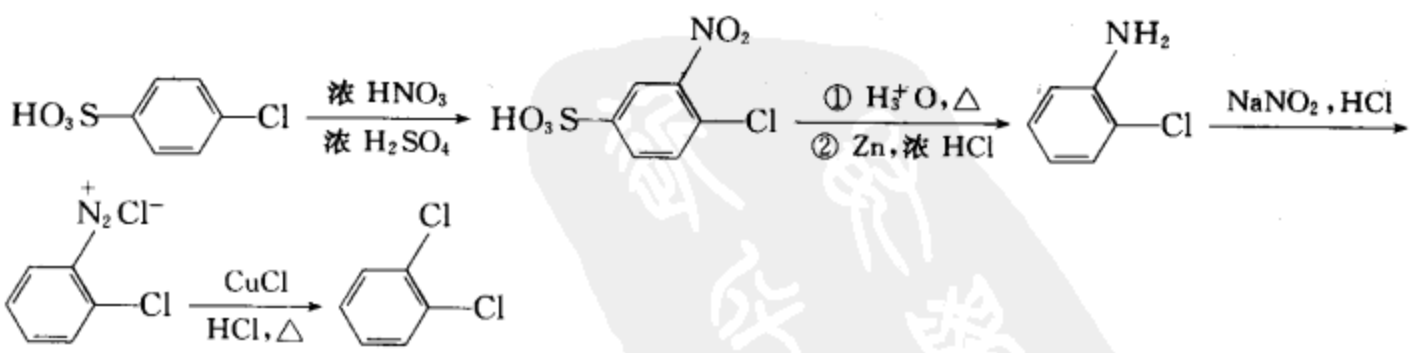


方法二的路线比方法一简捷。

(iii) 方法一：



方法二：



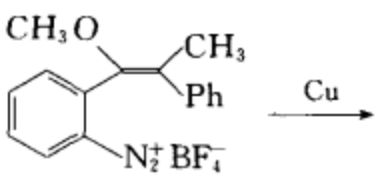
方法一比方法二简捷。

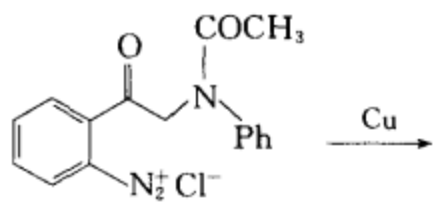
在有机合成中，一个化合物的合成路线可以是多种多样的，哪一种合成路线最好，要视具体情况而定。一般来讲，原料易得，操作简便安全，成本低，产率高，符合绿色化学要求的路线是优先考虑的路线。但有时，不同的路线具有不同的优势，这就需要作出分析，选择综合优

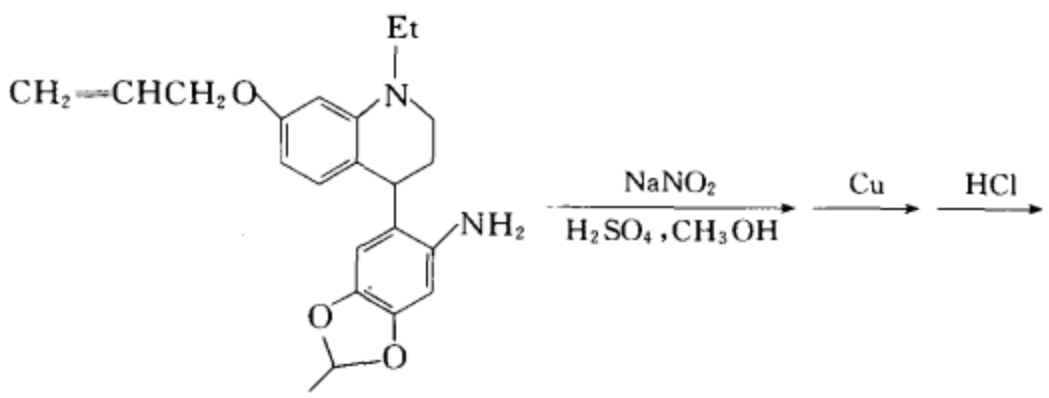
势较好的路线。

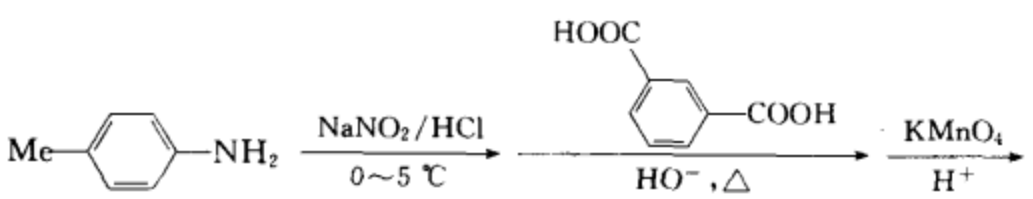
[考核内容] (1) 合成思路灵活多变的能力;(2) 运用各种芳香取代反应和定位规则组建芳香化合物骨架的能力。

习题 18-12　完成下列反应式:

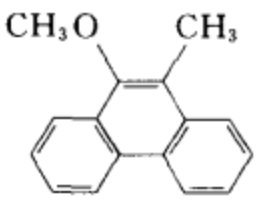
(i) 

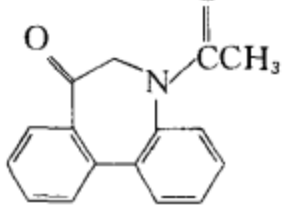
(ii) 

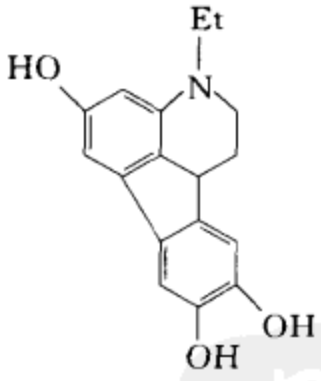
(iii) 

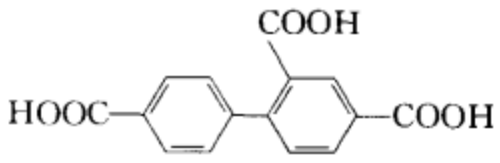
(iv) 

[答案]

(i) 

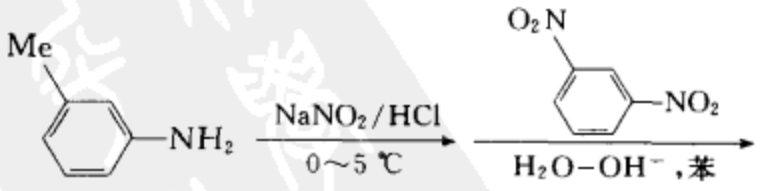
(ii) 

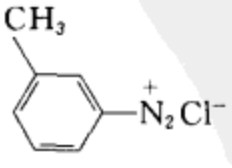
(iii) 

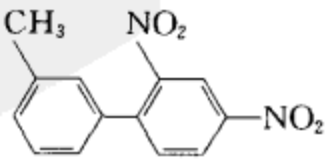
(iv) 

[考核内容] (1) 芳香化合物的芳基化反应;(2) 催化氢解;(3) 缩酮的酸性水解。

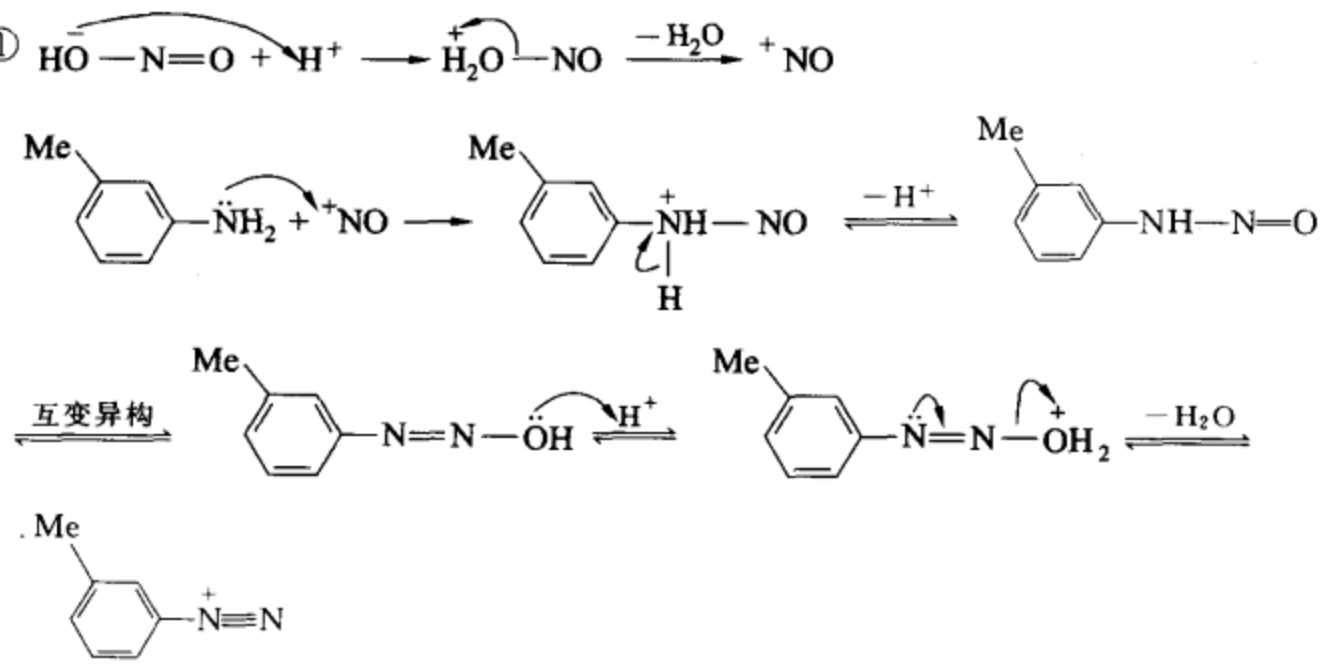
习题 18-13　完成下列反应式,并写出相应的反应机理。

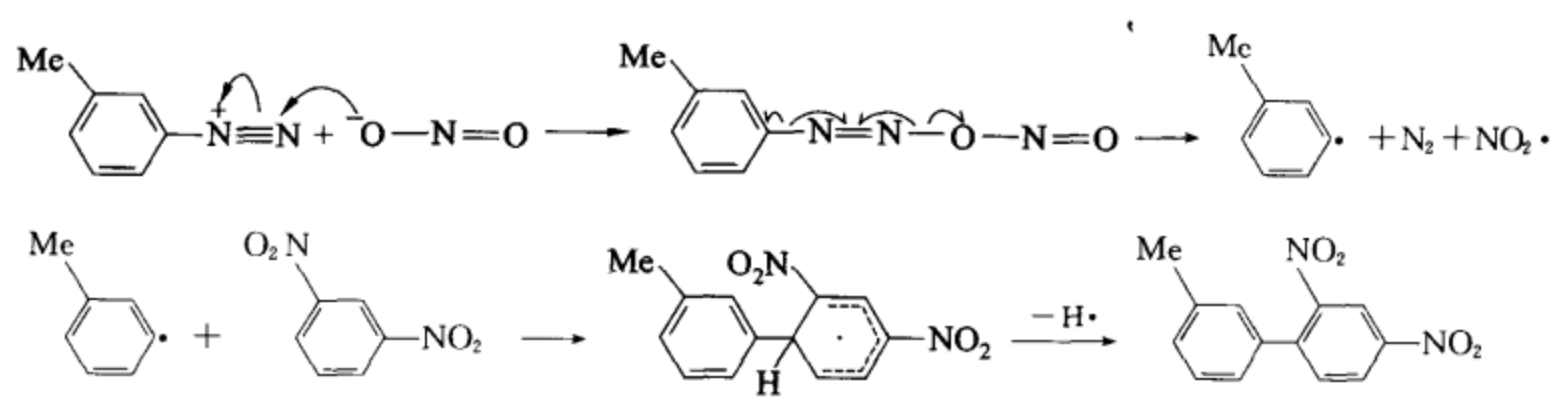


[答案]　中间产物 

　最终产物 

反应机理(①重氮化反应　②芳香自由基取代反应)



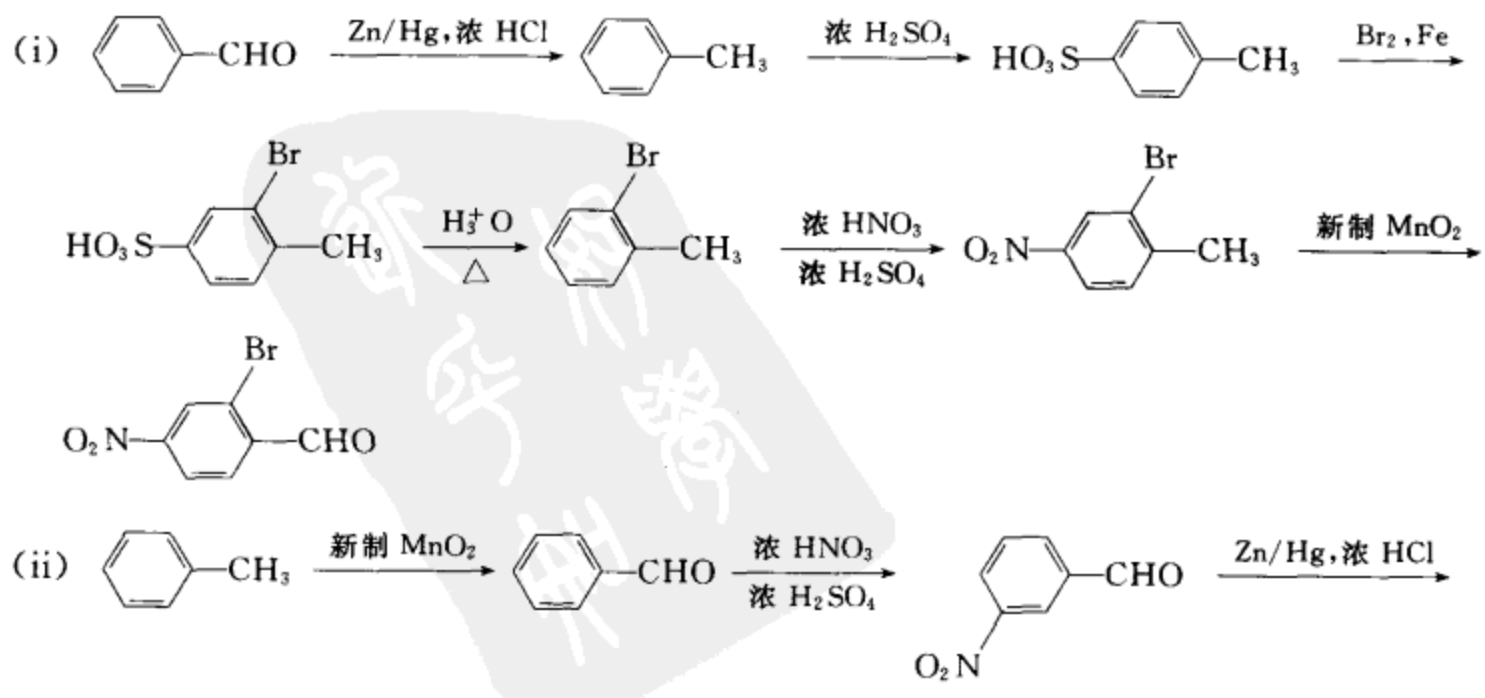


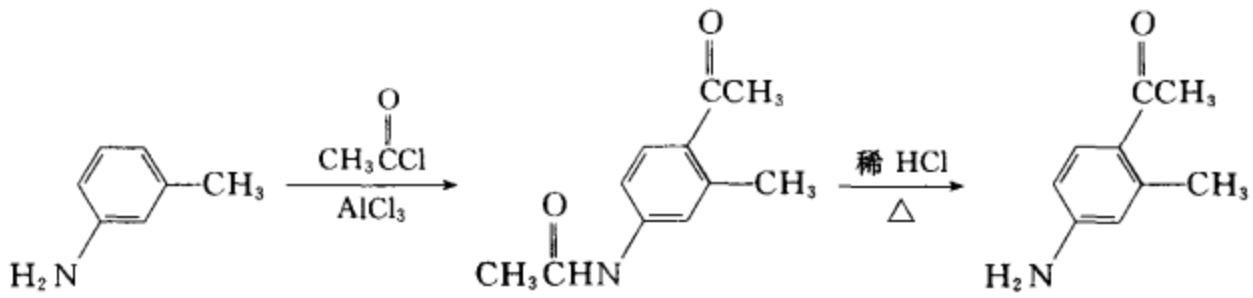
[考核内容] (1) 重氮化反应及其机理;(2) 芳香自由基取代反应及其机理。

习题 18-14　由指定原料合成目标化合物:

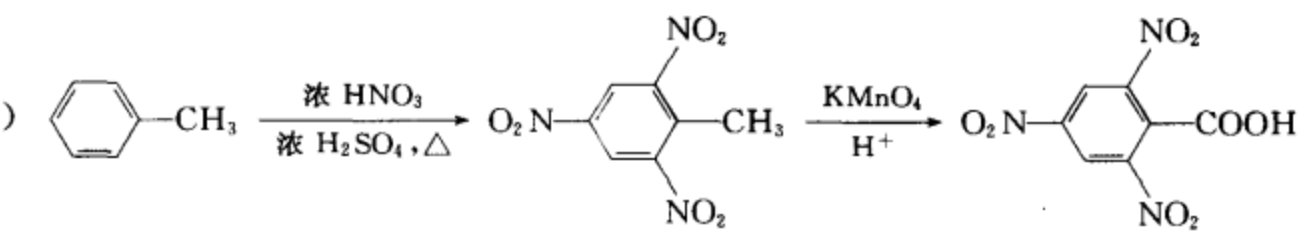
(i) 由苯甲醛合成对硝基邻溴苯甲醛　(ii) 由甲苯合成邻甲基对氨基苯乙酮　(iii) 由甲苯合成 1,3,5-三硝基苯　(iv) 由甲苯合成间氯甲苯

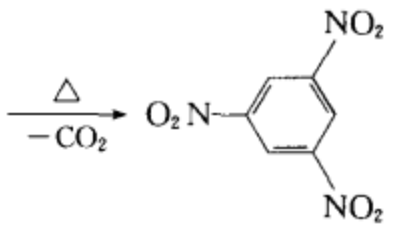
[答案]



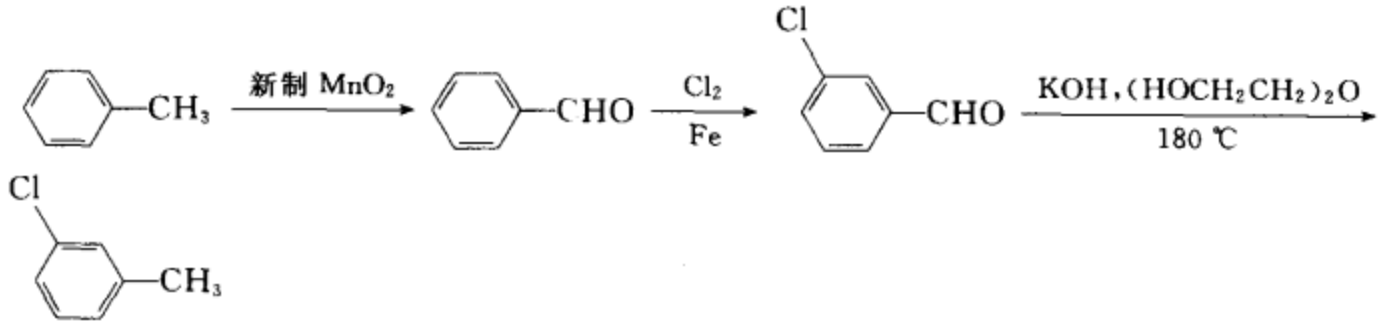


(iii)





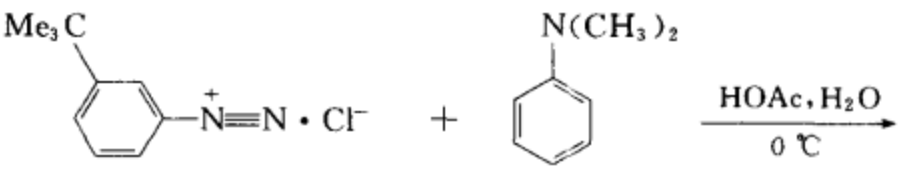
(iv)



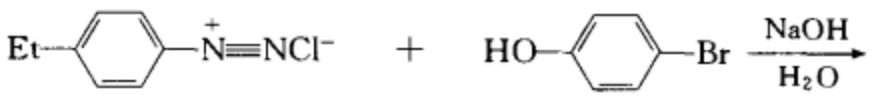
[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应，取代基的定位效应；(2) 邻对位定位基和间位定位基的互相转换；(3) 芳核位置的保护；(4) 芳香侧链的氧化和还原；(5) 脱羧反应。

习题 18-15　完成下列反应：

(i)



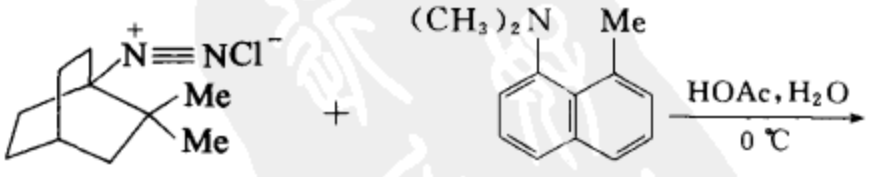
(ii)



(iii)

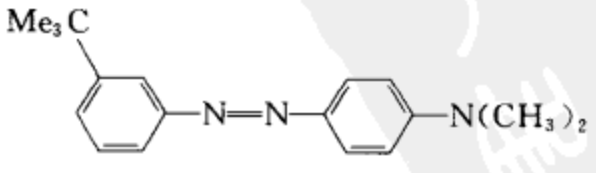


(iv)

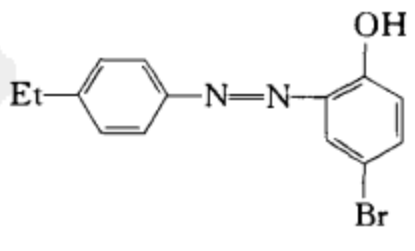


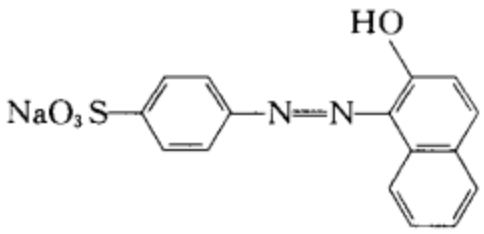
[答案]

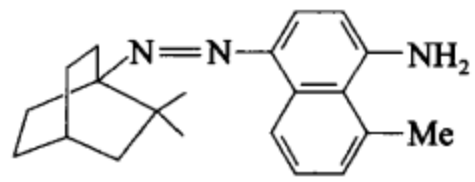
(i)



(ii)



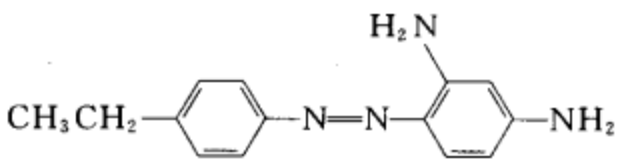
(iii) 

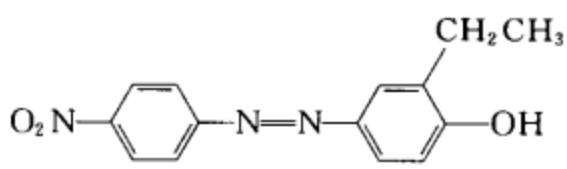
(iv) 

(与酚的偶联须在弱碱性条件下进行。与三级芳胺的偶联须在弱酸性条件下进行。)

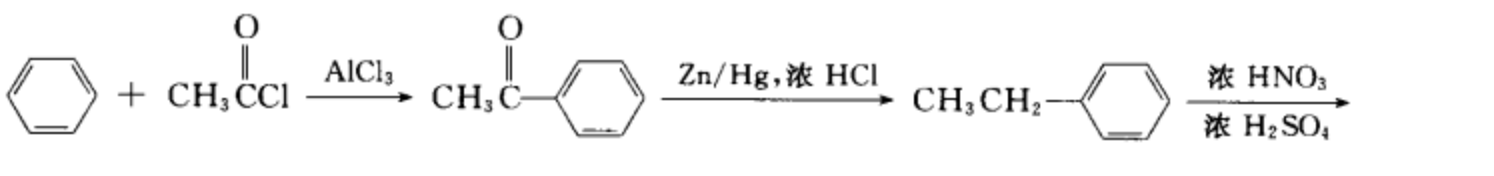
[考核内容] (1) 重氮盐与酚的偶联;(2) 重氮盐与芳胺的偶联。

习题 18-16　以苯为起始原料,合成下列化合物:

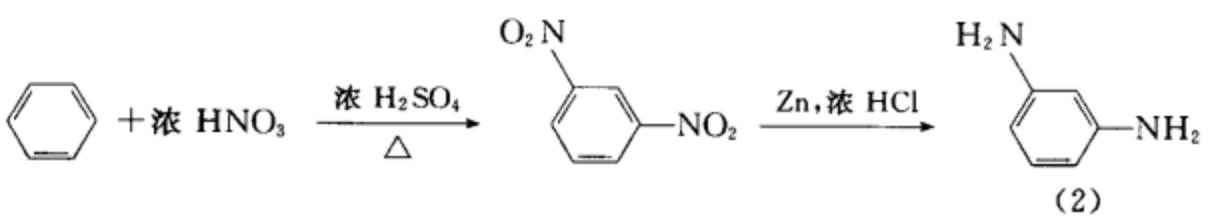
(i) 

(ii) 

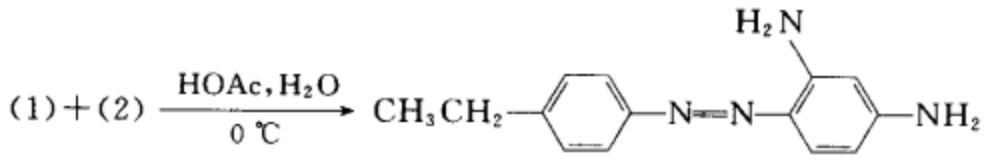
[答案]

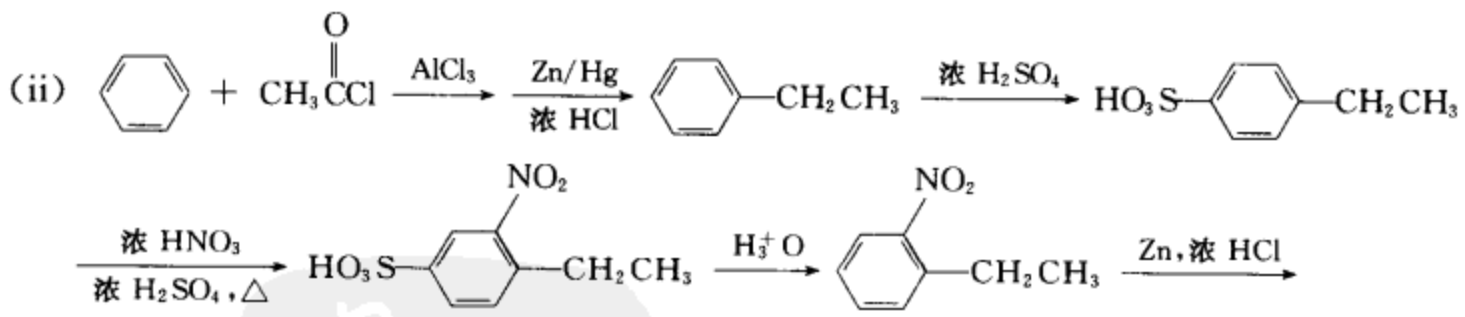
(i) 

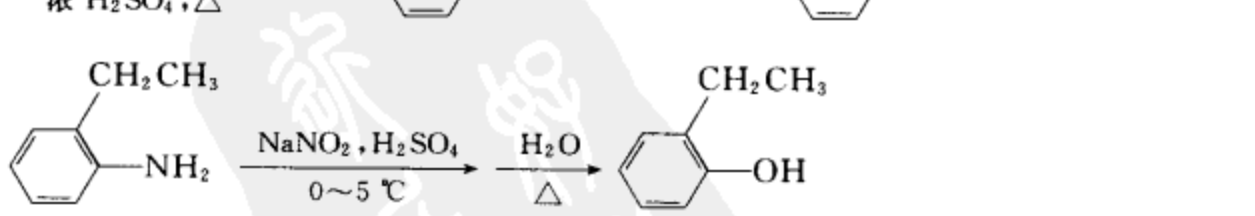
(1)

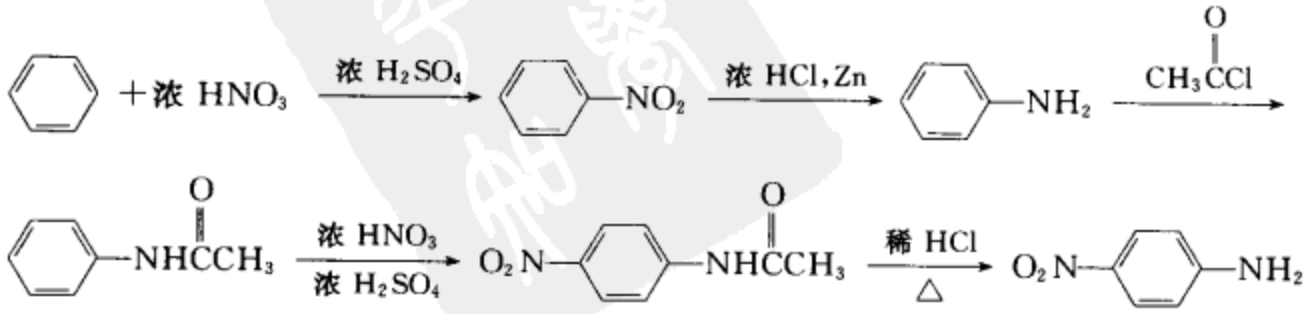


(2)

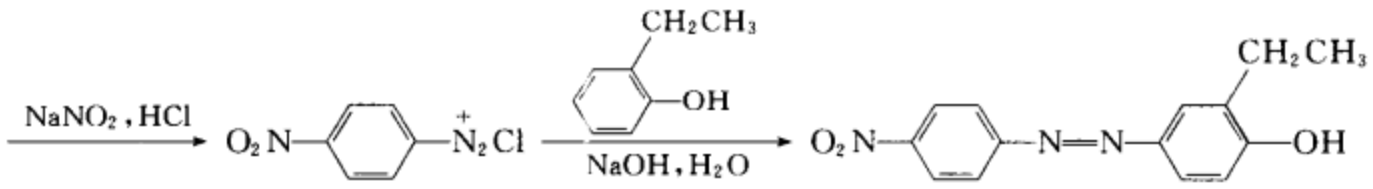
(1)+(2) 

(ii) 



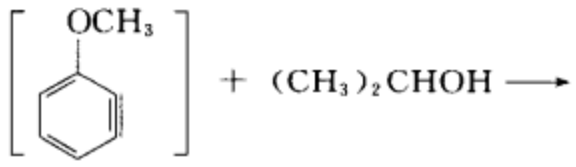


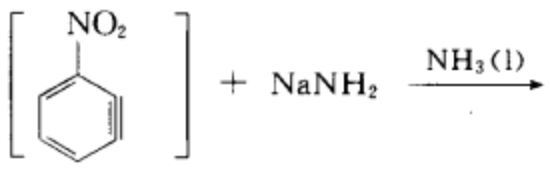


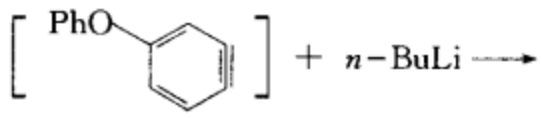


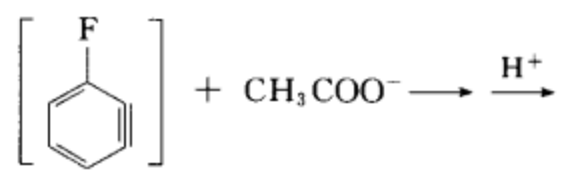
[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应，取代基的定位效应；(2) 重氮化反应；(3) 重氮盐的偶联反应。

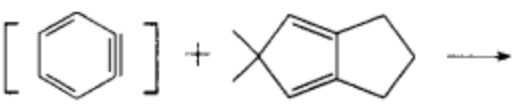
习题 18-17　写出下列反应的主要产物：

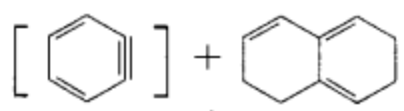
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

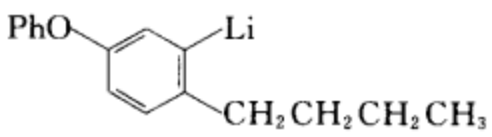
(v) 

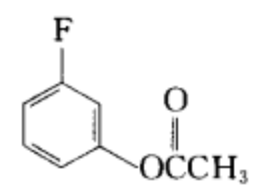
(vi) 

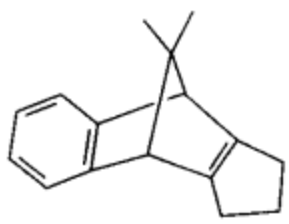
[答案]

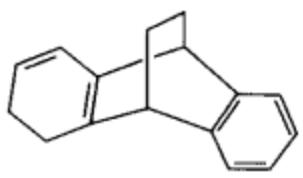
(i)

(ii)

(iii) 

(iv) 

(v) 

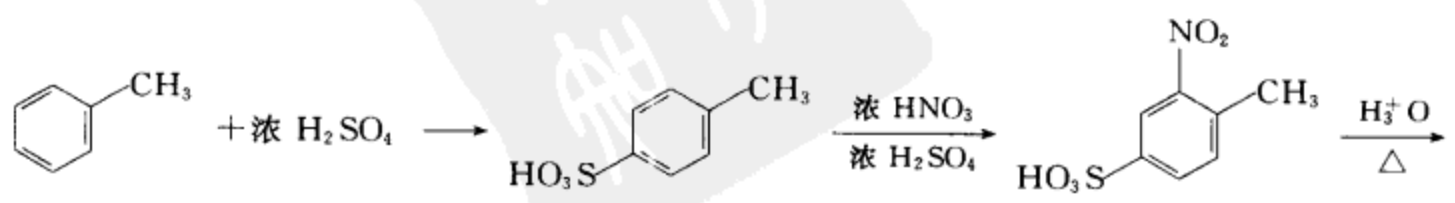
(vi) 

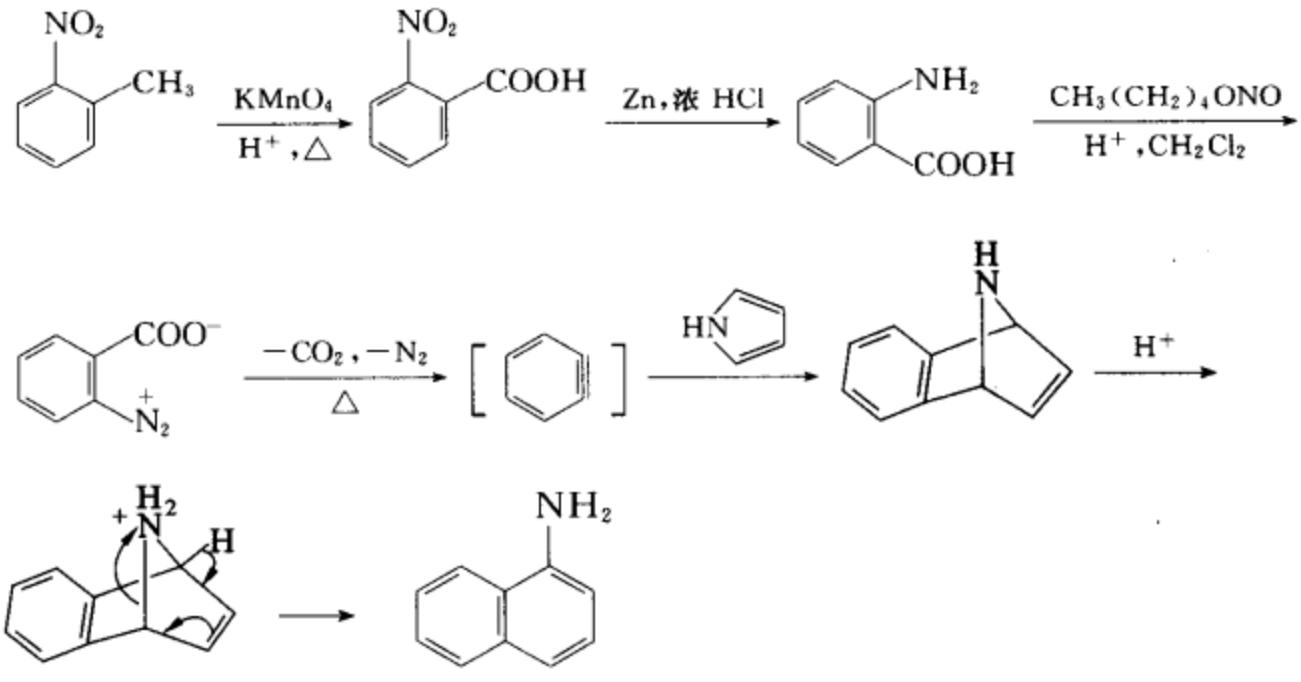
[考核内容] 苯炔的加成反应。

习题 18-18　完成下列转换：

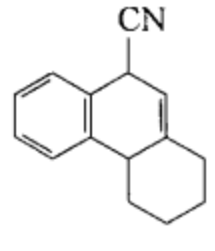


[答案]

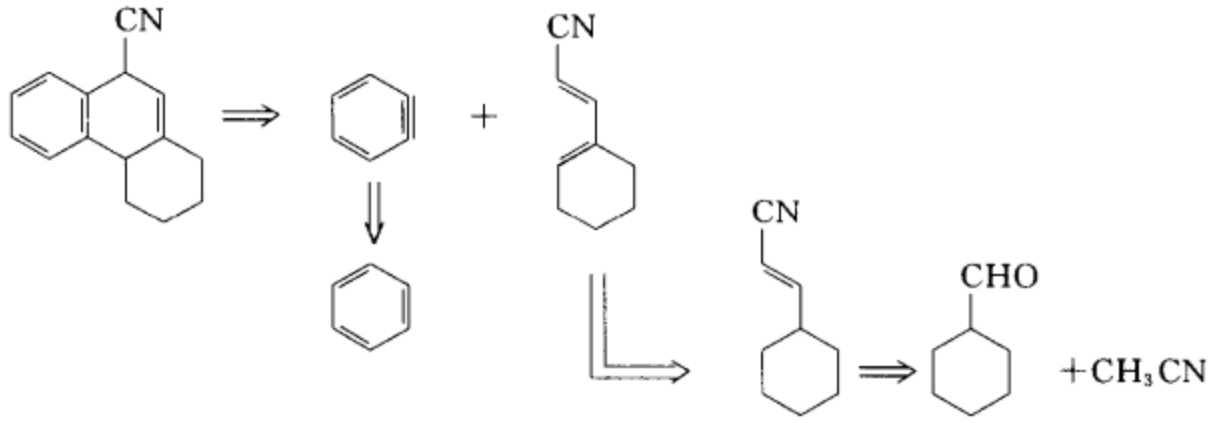


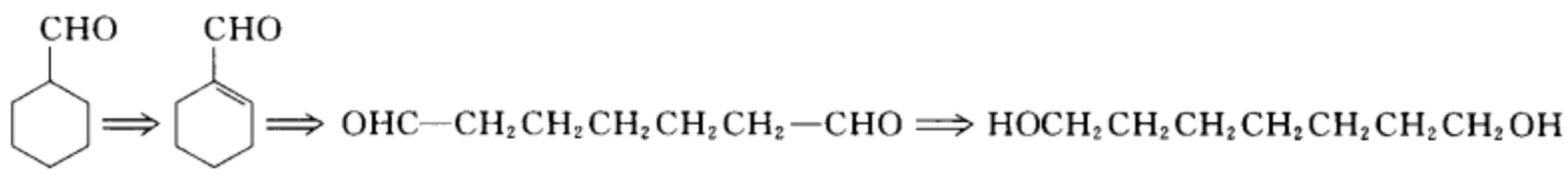


[考核内容] (1) 苯炔的制备;(2) 苯炔的 Diels-Alder 反应及在合成中的应用。

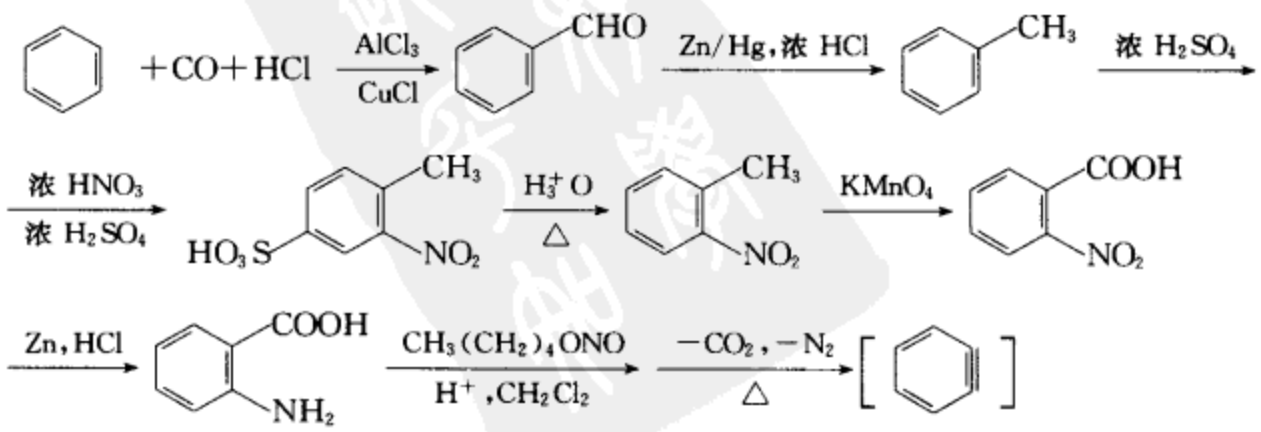
习题 18-19　用苯、不超过 4 个碳的有机物和适当的无机试剂为原料合成  。

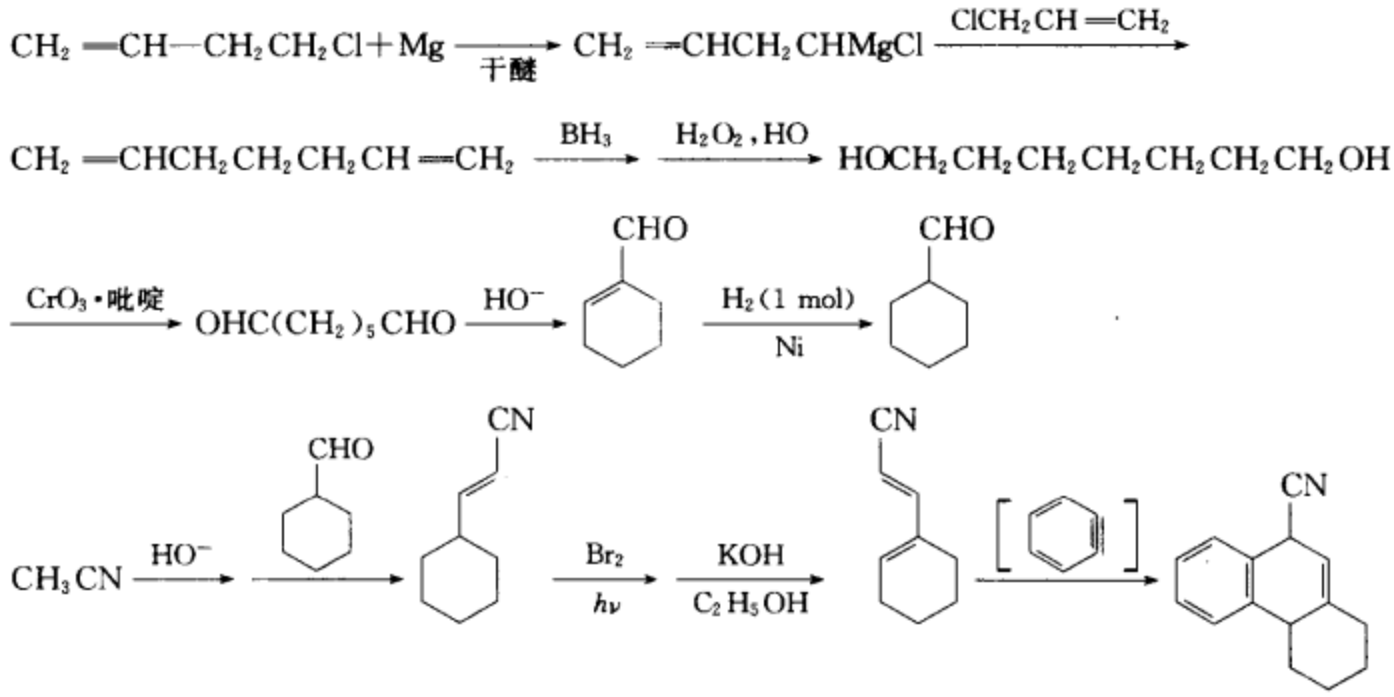
[答案] 逆合成分析:





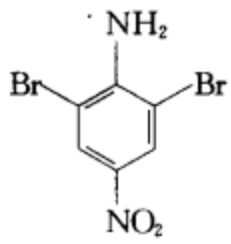
合成设计:

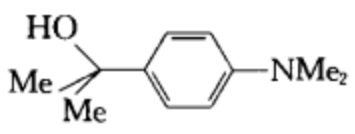


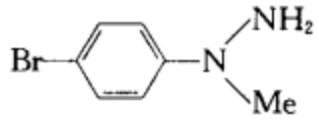


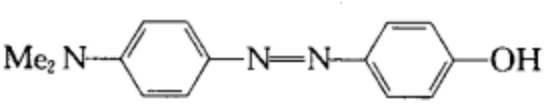
[考核内容]　(1) 逆合成分析的能力;(2) 合成设计和组建分子骨架的能力;(3) 苯炔的制备和反应;(4) 长链双醛的制备;(5) 共轭多烯的制备。

习题 18-20　由苯或其它合适的有机、无机试剂为原料合成:

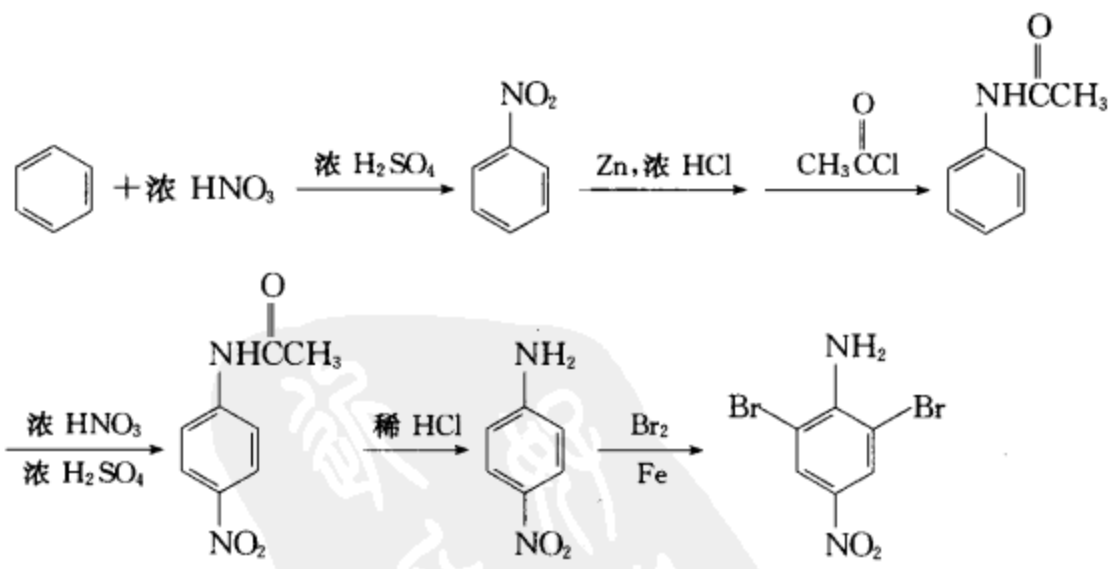
(i) 

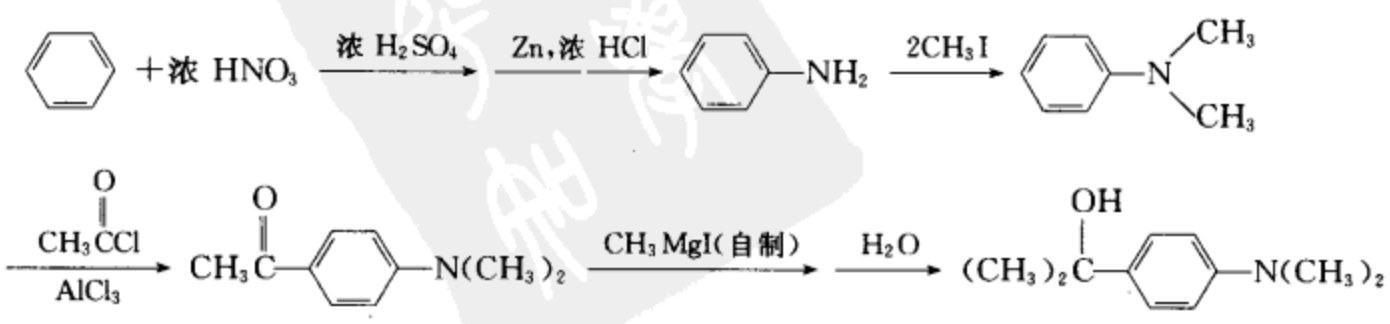
(ii) 

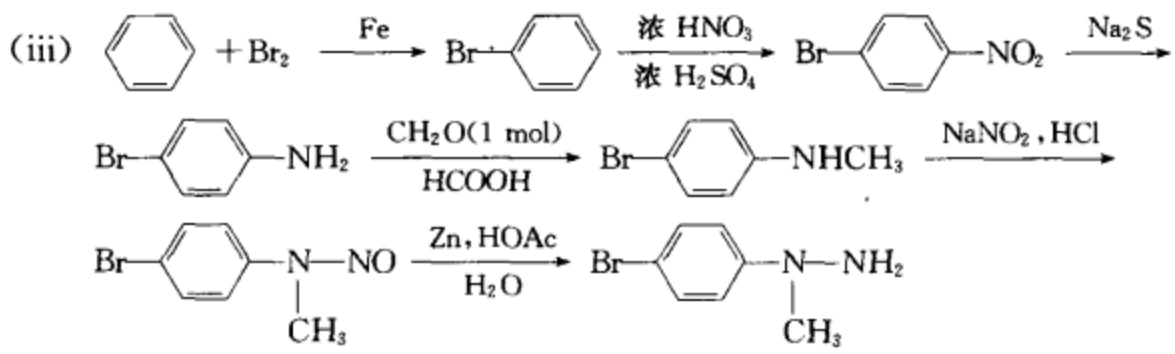
(iii) 

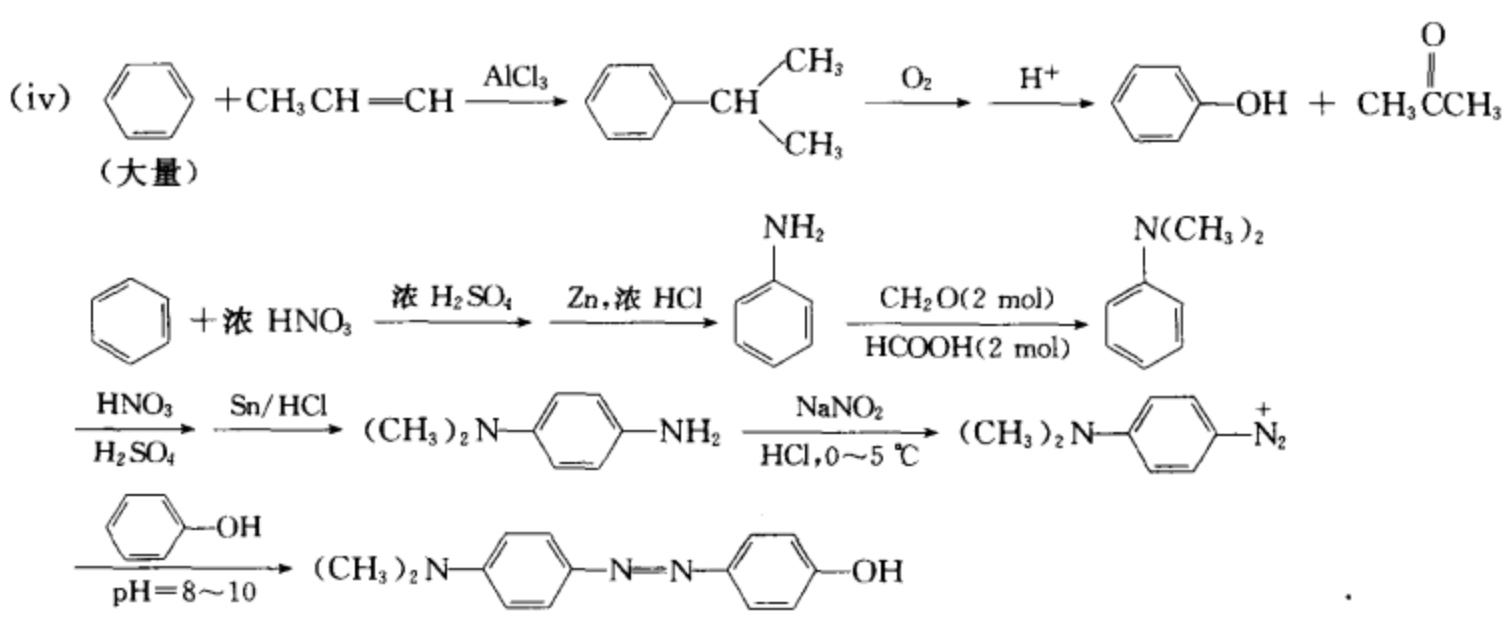
(iv) 

[答案]

(i) 

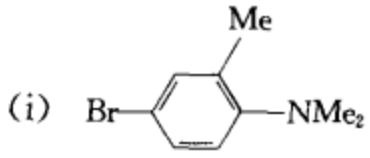
(ii) 

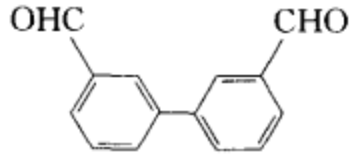
(iii) 

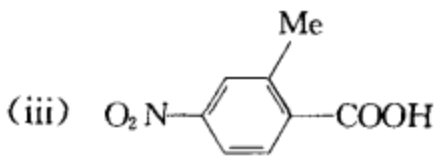
(iv) 

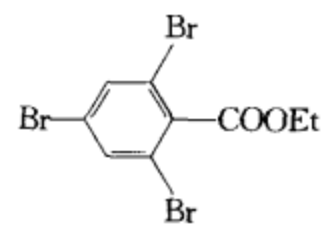
[考核内容] (1) 各种芳香亲电取代反应和取代基定位规则的应用;(2) 芳胺类及偶氮类化合物的合成。

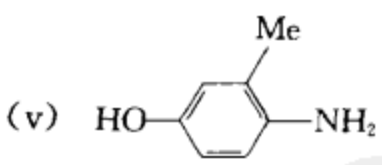
习题 18-21 由苯、甲苯或二甲苯及其它合适的试剂制备下列化合物:

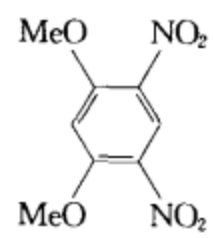
(i) 

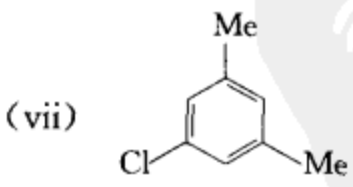
(ii) 

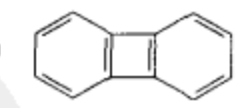
(iii) 

(iv) 

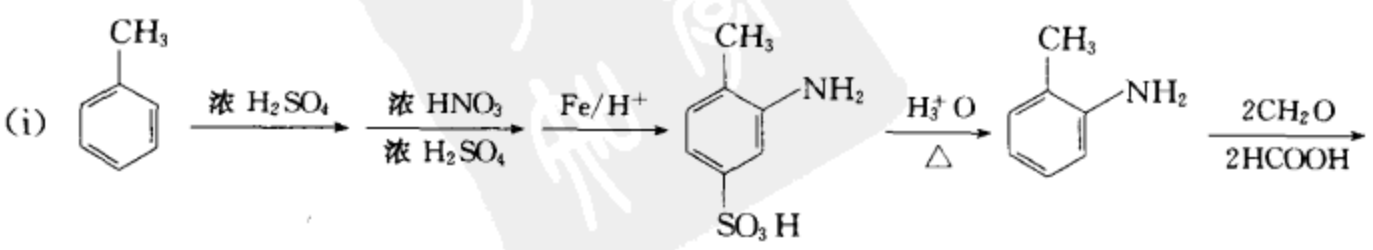
(v) 

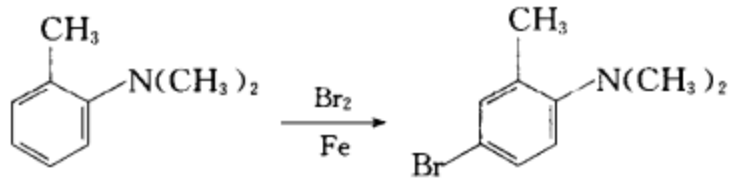
(vi) 

(vii) 

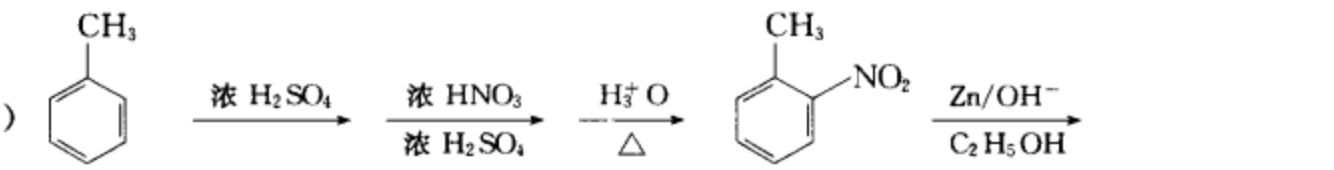
(viii) 

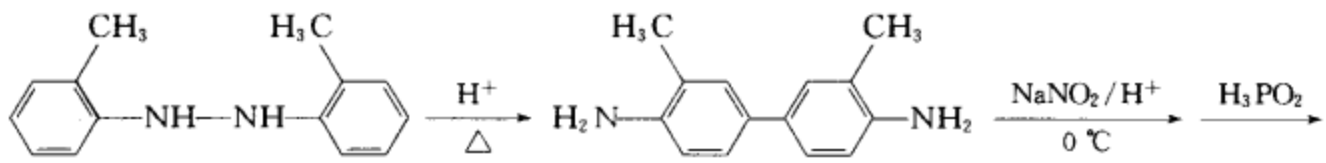
[答案]

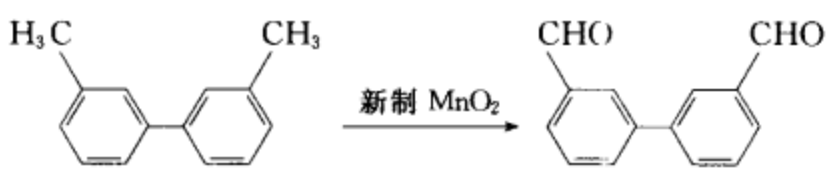
(i) 


CH3
N(CH3)2
Br2
Fe
Br

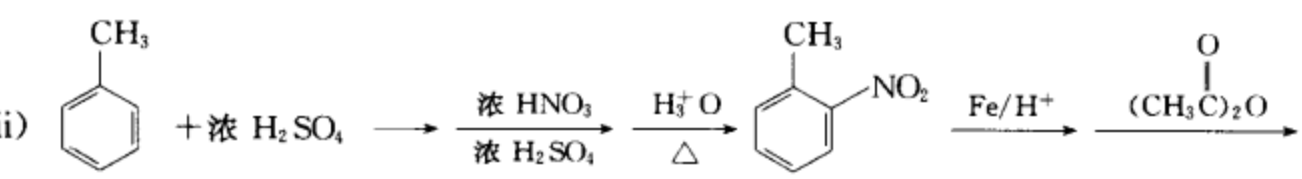
(ii)

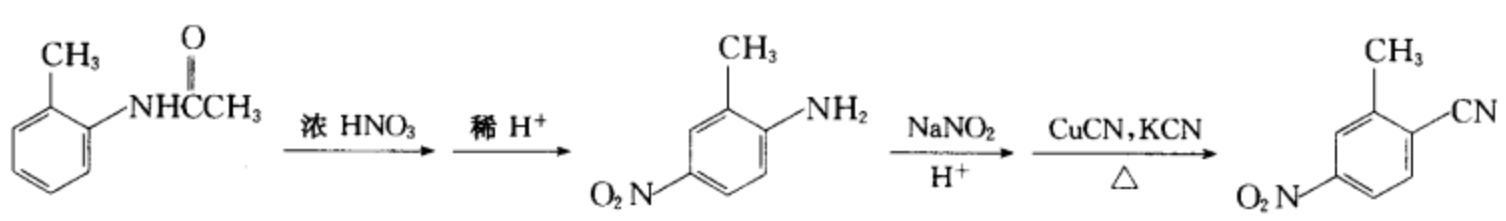

CH3
浓 H2SO4
浓 HNO3
浓 H2SO4
H3+O
△
NO2
Zn/OH−
C2H5OH

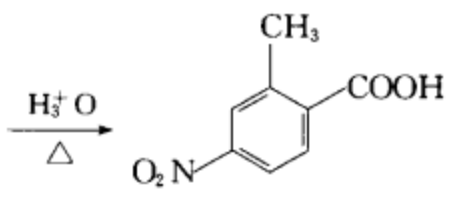

CH3
H3C
NH—NH
H+
△
H2N
NH2
NaNO2/H+
0 ℃
H3PO2


H3C
CH3
新制 MnO2
CHO

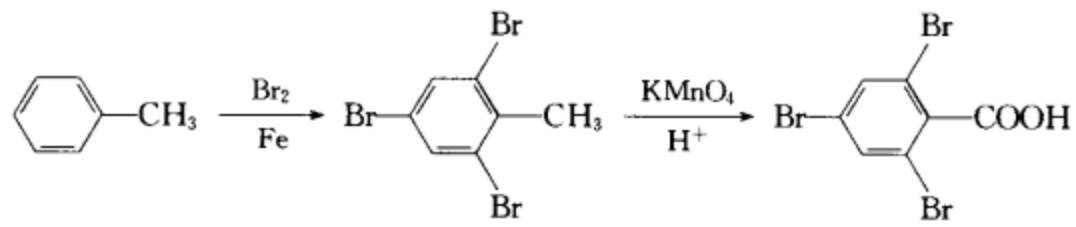
(iii)


CH3
+浓 H2SO4
浓 HNO3
浓 H2SO4
H3+O
△
NO2
Fe/H+
O
(CH3C)2O

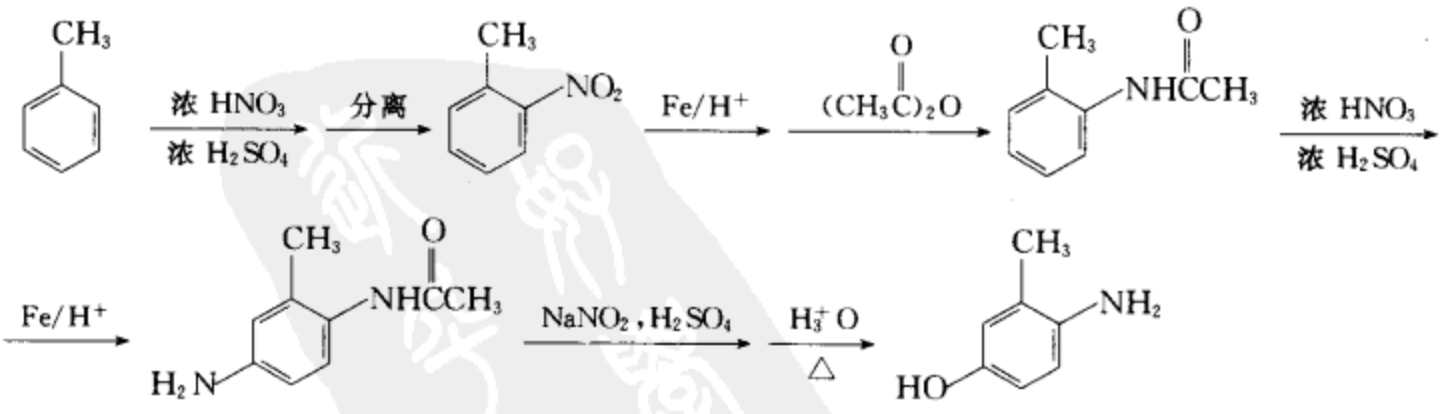

CH3
O
NHCCH3
浓 HNO3
稀 H+
NH2
O2N
NaNO2
H+
CuCN,KCN
△
CN


H3+O
△
CH3
COOH
O2N

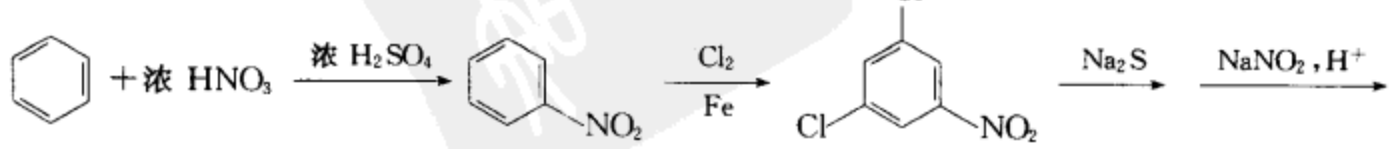
(iv)

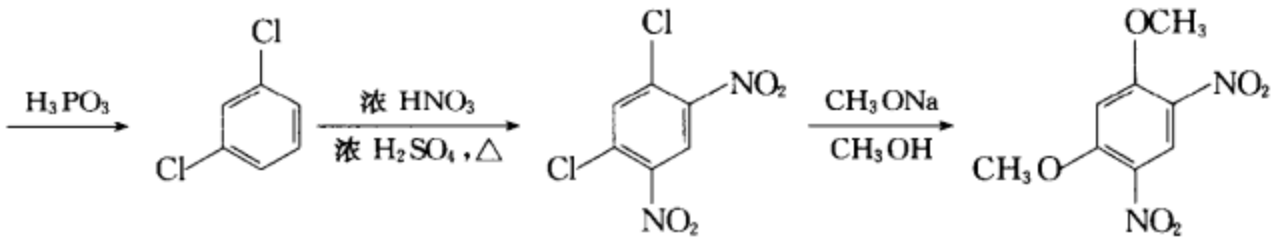

CH3
Br2
Fe
Br
CH3
Br
KMnO4
H+
Br
COOH
Br

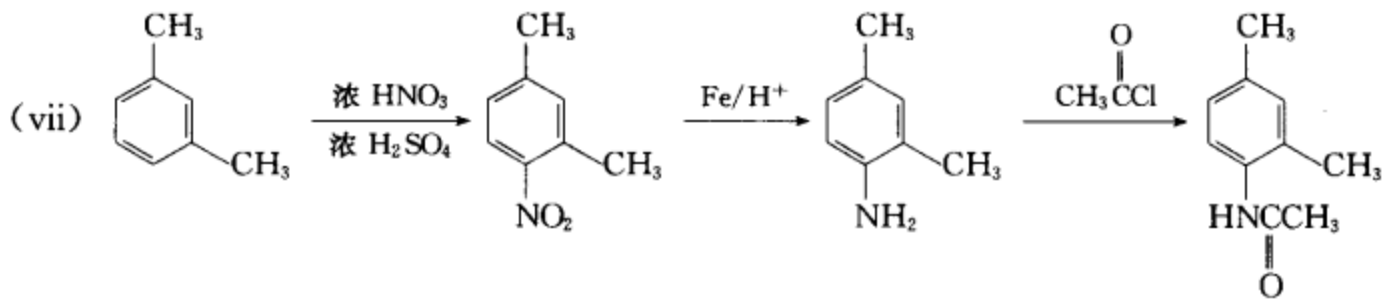
(v)

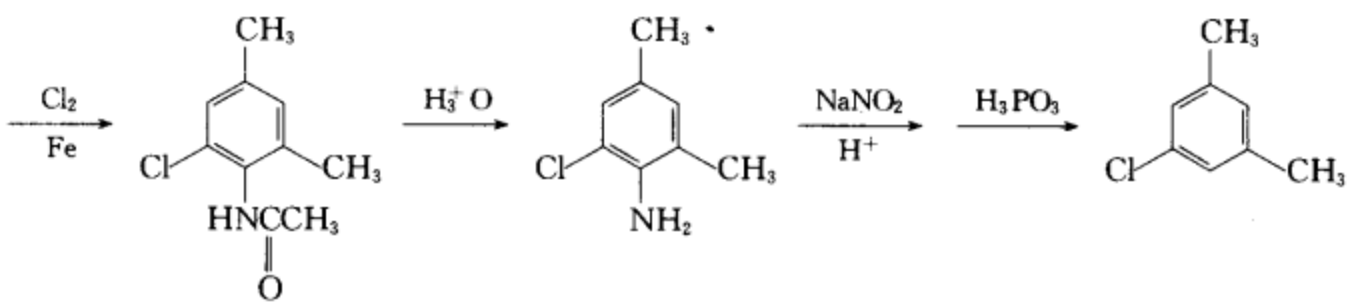

CH3
浓 HNO3
浓 H2SO4
分离
NO2
Fe/H+
O
(CH3C)2O
NHCCH3
浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe/H+
H2N
NaNO2,H2SO4
H3+O
△
HO
NH2

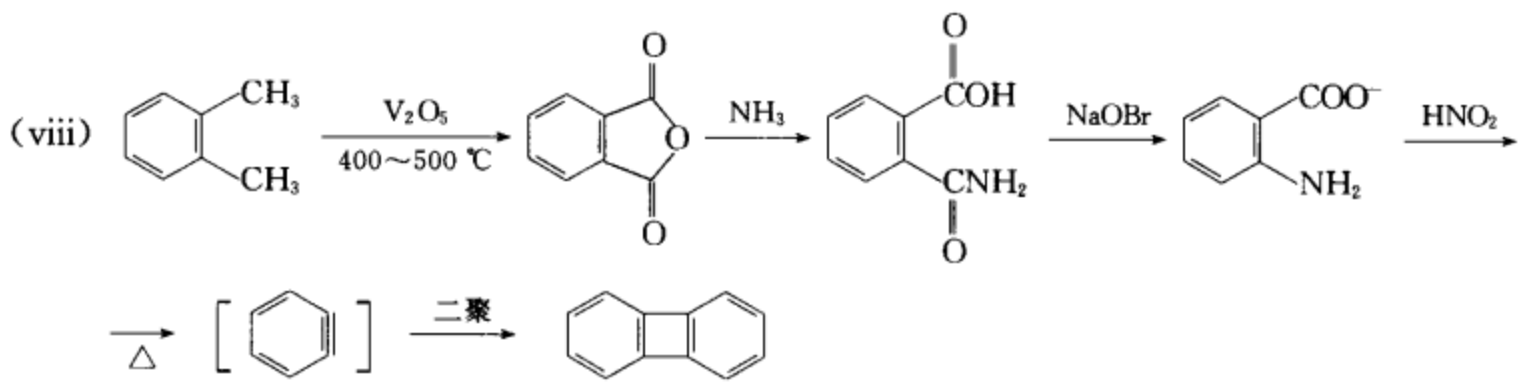
(vi)


+浓 HNO3
浓 H2SO4
NO2
Cl2
Fe
Cl
Cl
NO2
Na2S
NaNO2,H+



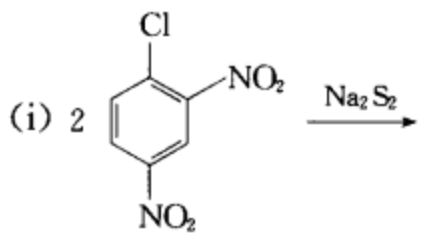


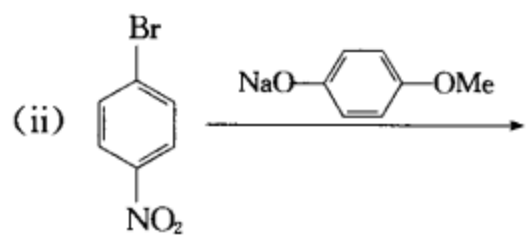


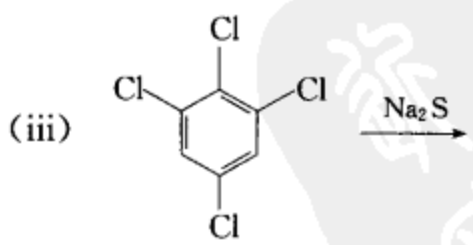


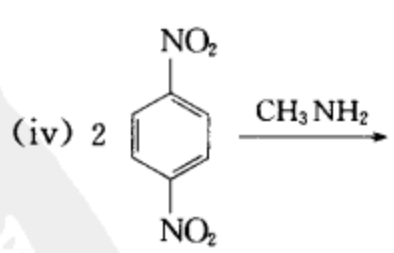
[考核内容] 芳香化合物的合成。

习题 18-22　完成下列反应式：

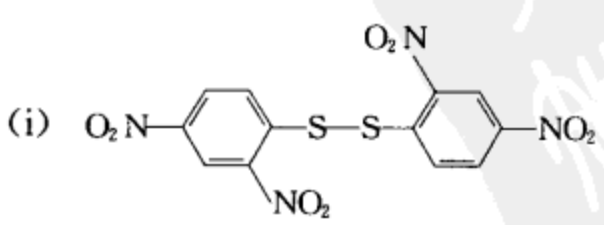


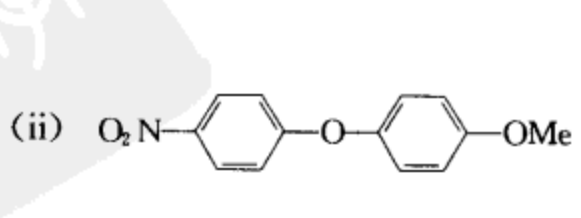


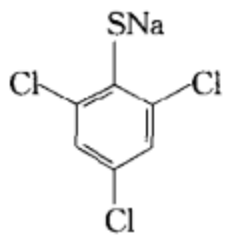


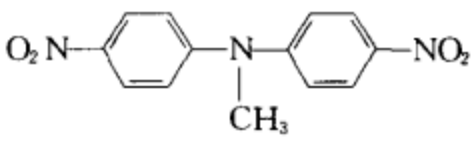


[答案]



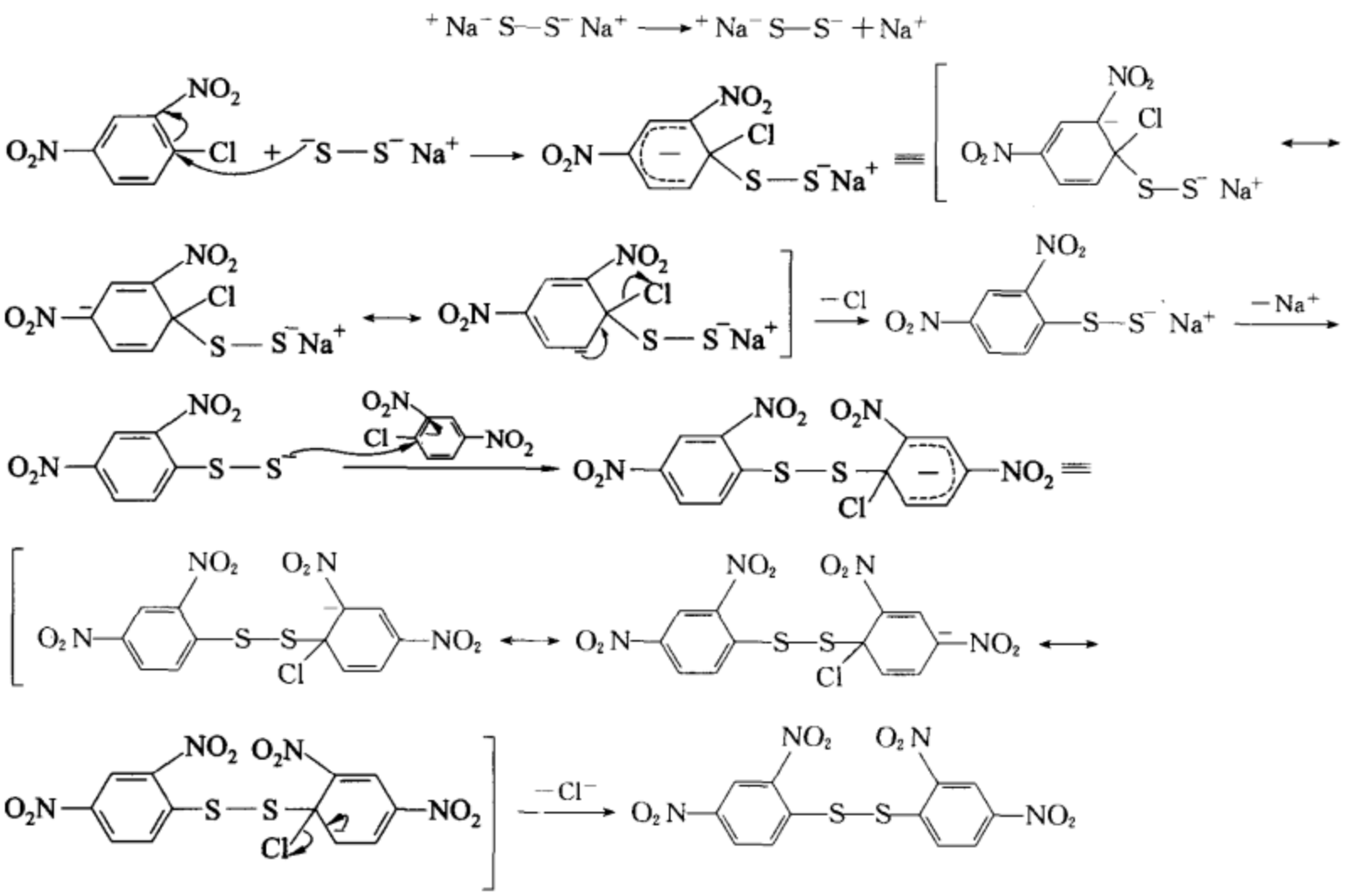


(iii) 

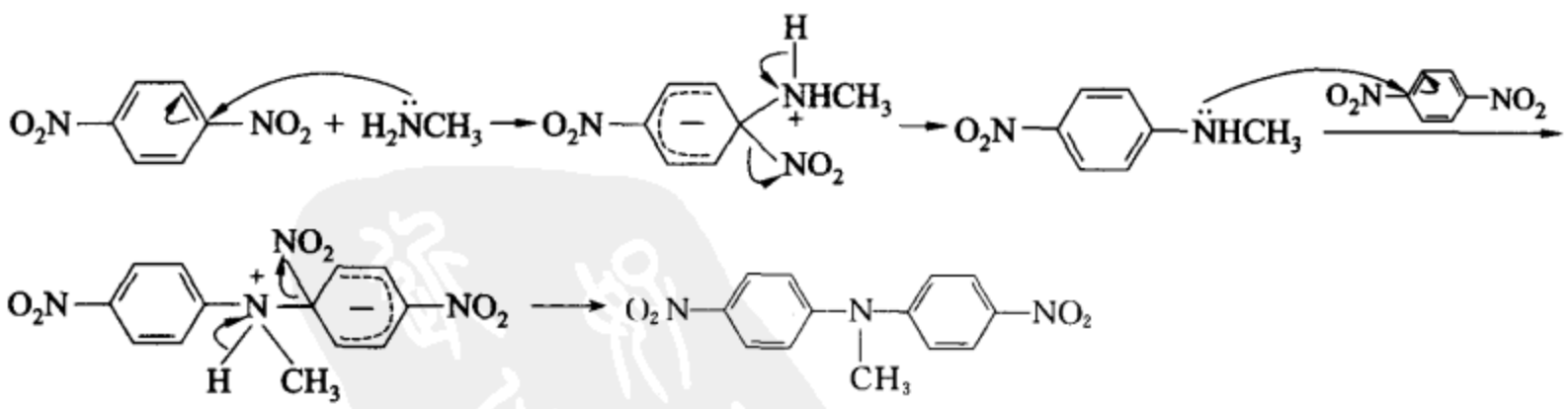
(iv) 

习题 18-23　写出 18-22(i)、(iv)的反应机理。

[答案]　18-22(i)的反应机理

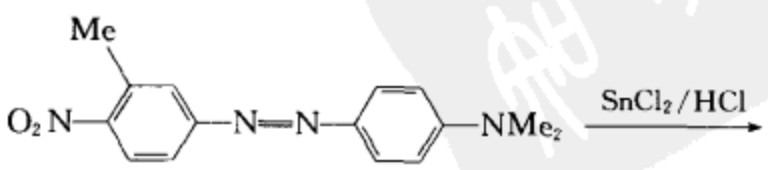


18-22(iv)的反应机理

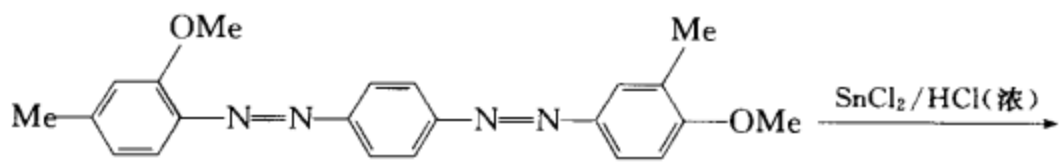


[考核内容]　芳香亲核取代反应的反应机理。

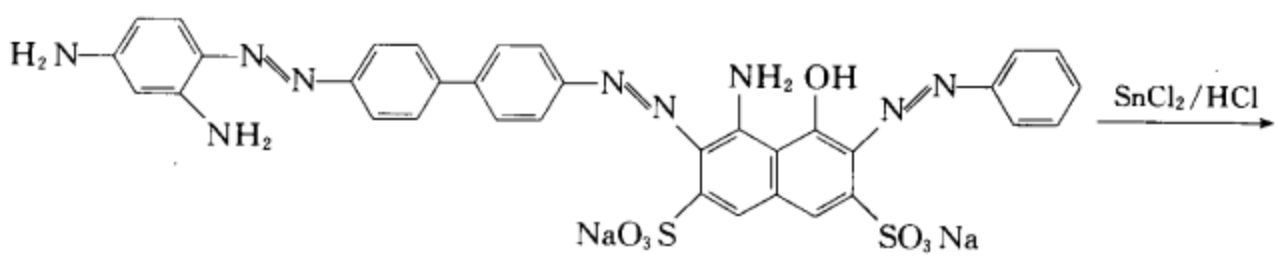
习题 18-24　完成下列反应方程式：

(i) 

(ii)

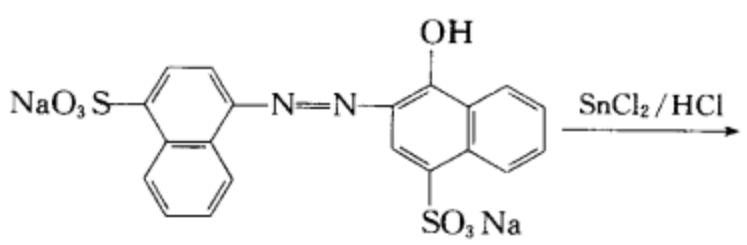


(iii)



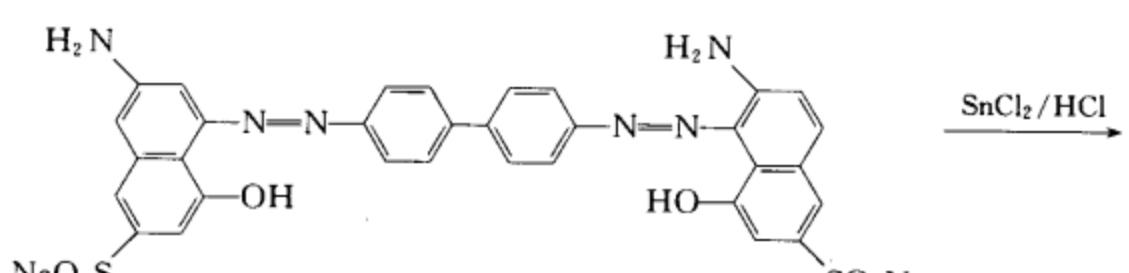
(直接深黑E)

(iv)



(酸性红)

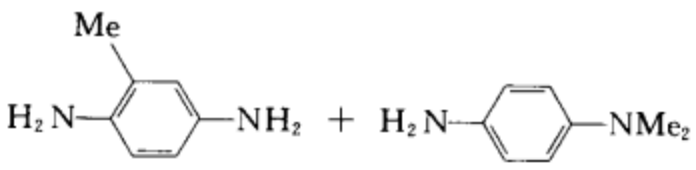
(v)



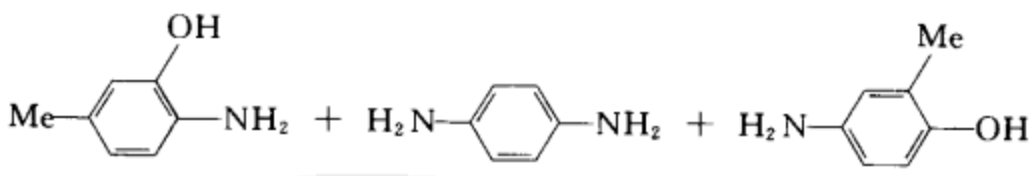
(直接紫)

[答案]

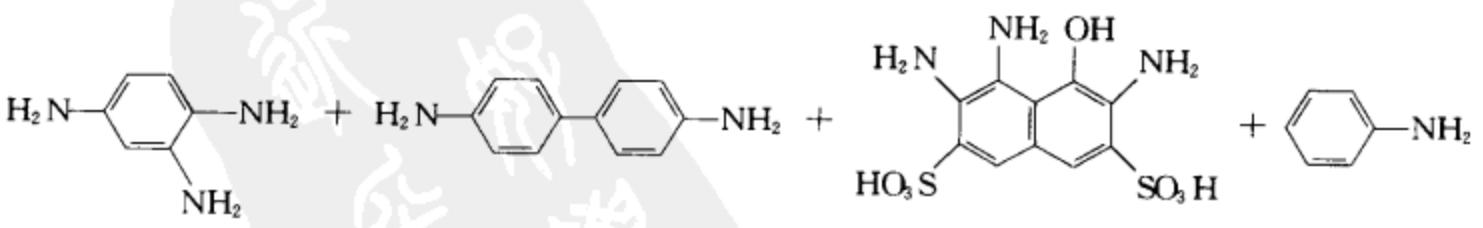
(i)



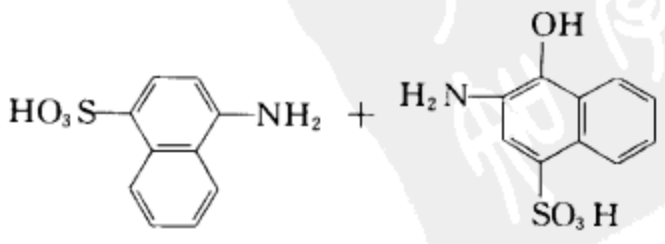
(ii)

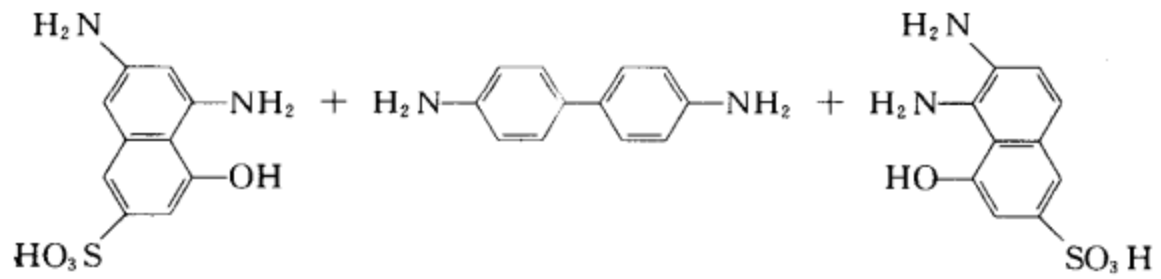


(iii)



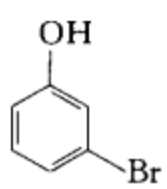
(iv)

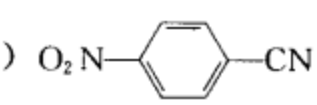


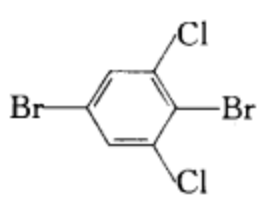
(v) 

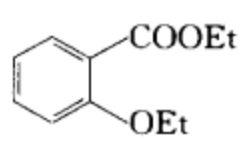
[考核内容]　(1) 偶氮化合物、硝基化合物的还原反应；(2) 醚的碳氧键的断裂反应；(3) 酸碱反应。

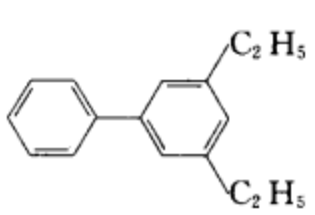
习题 18-25　以苯、甲苯为起始原料，经重氮盐合成下列化合物：

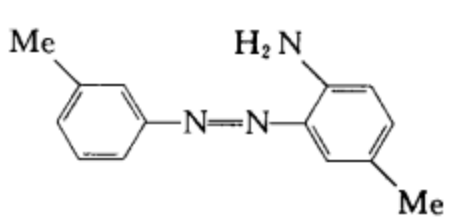
(i) 

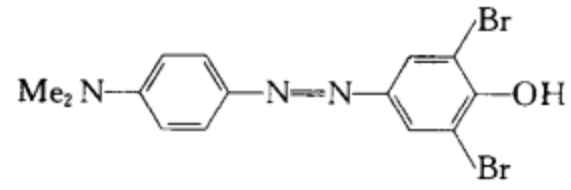
(ii) 

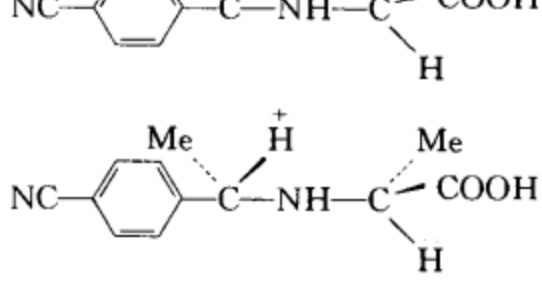
(iii) 

(iv) 

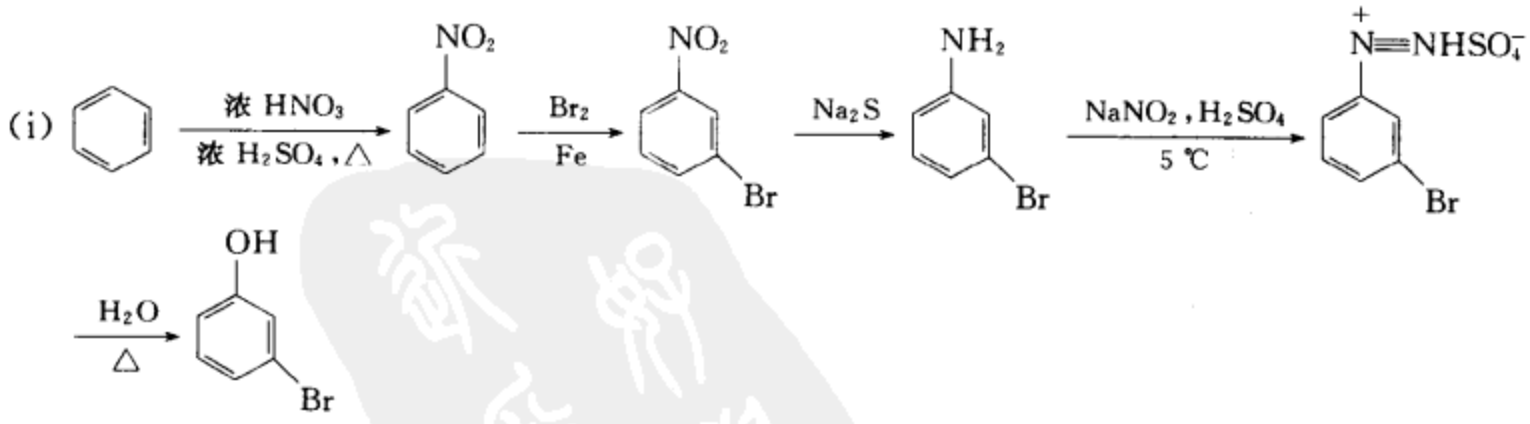
(v) 

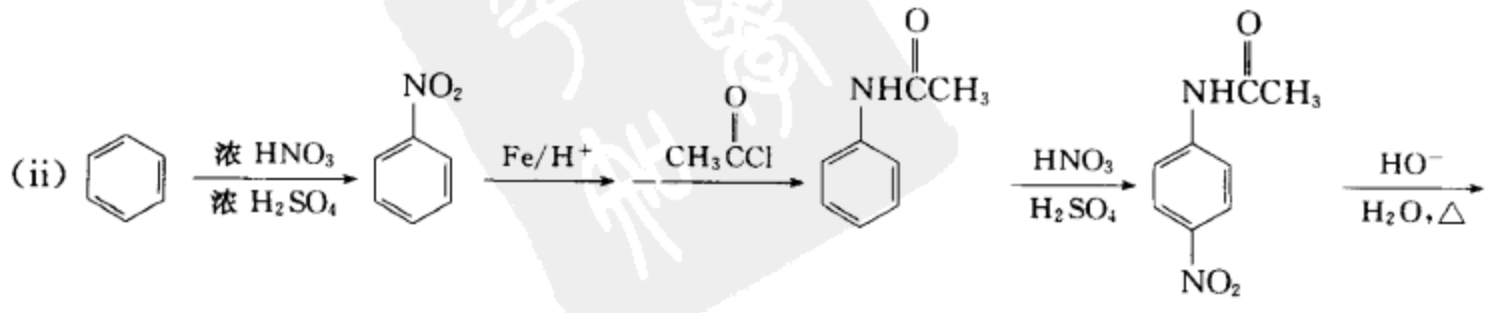
(vi) 

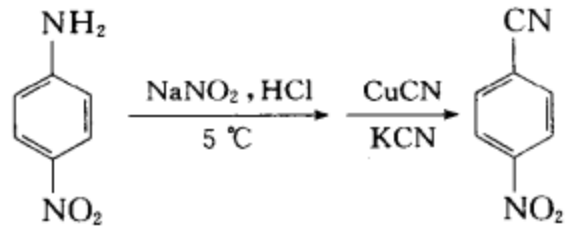
(vii) 

(viii) 

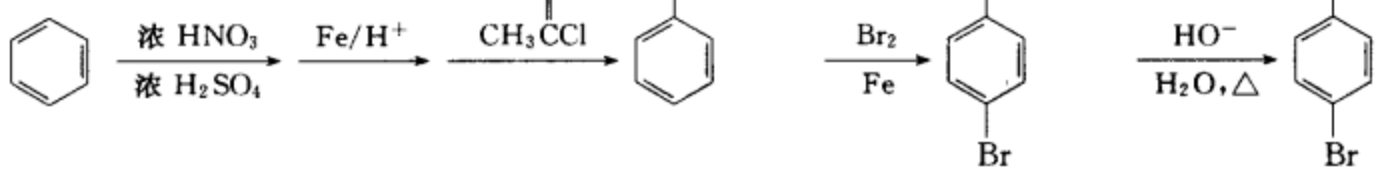
[答案]

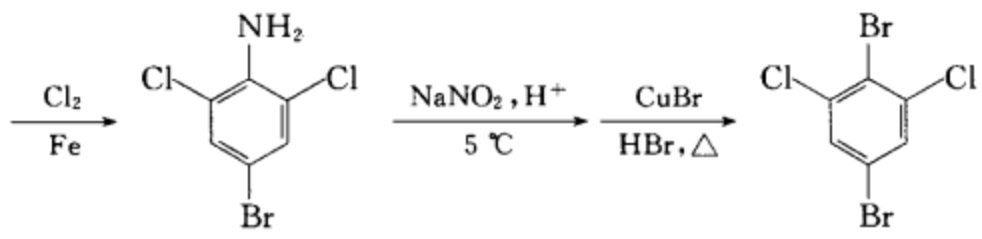
(i) 

(ii) 

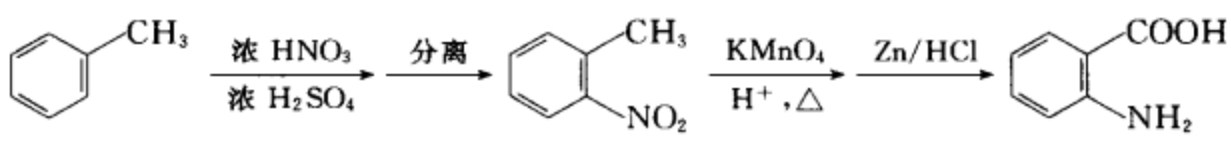

NH2
NaNO2, HCl
5 ℃
CuCN
KCN
CN
NO2
NO2

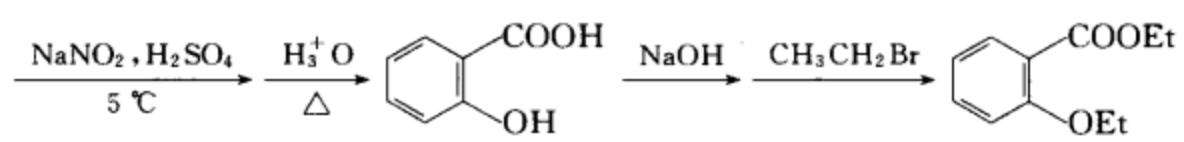
(iii)


浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe/H+
CH3CCl
O
NHCCH3
Br2
Fe
HO−
H2O, △
NH2
Br

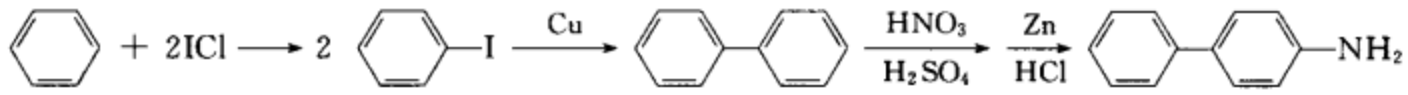

Cl2
Fe
NH2
Cl
Cl
Br
NaNO2, H+
5 ℃
CuBr
HBr, △
Br
Cl
Cl
Br

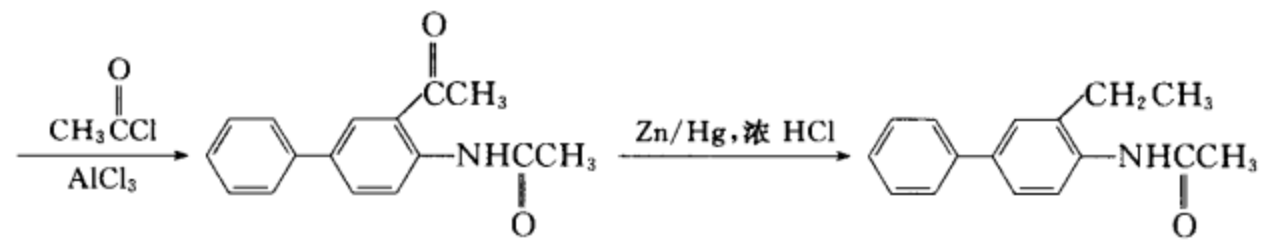
(iv)

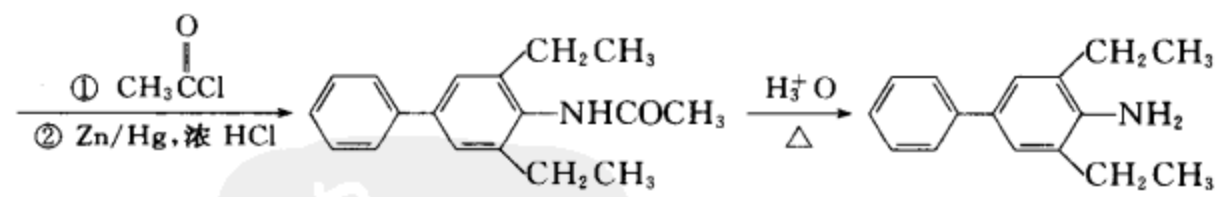

CH3
浓 HNO3
浓 H2SO4
分离
NO2
KMnO4
H+, △
Zn/HCl
COOH
NH2

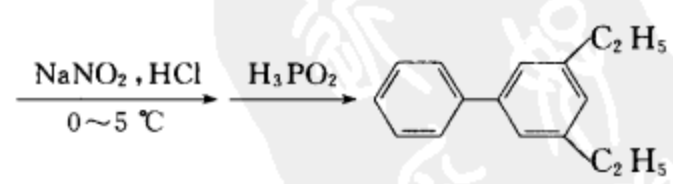

NaNO2, H2SO4
5 ℃
H3+O
△
COOH
OH
NaOH
CH3CH2Br
COOEt
OEt

(v)

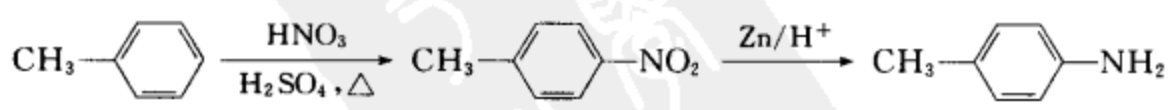

2
+ 2ICl
2
I
Cu
HNO3
H2SO4
Zn
HCl
NH2

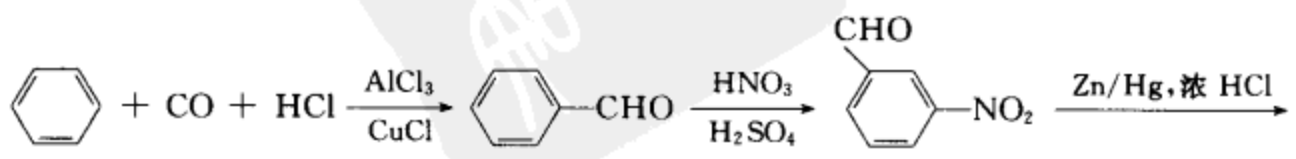

O
CH3CCl
AlCl3
CCH3
NHCCH3
O
Zn/Hg, 浓 HCl
CH2CH3
NHCCH3
O

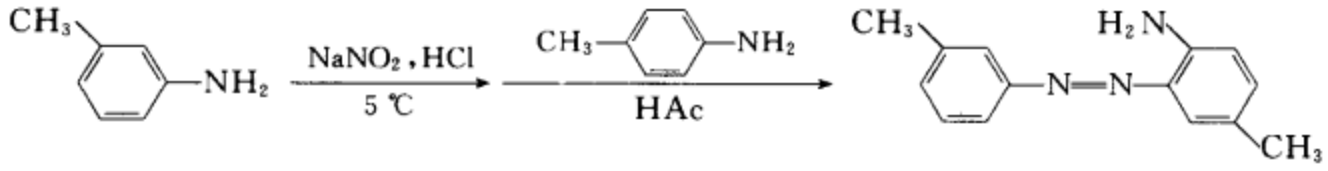

① CH3CCl
② Zn/Hg, 浓 HCl
O
CH2CH3
NHCOCH3
CH2CH3
H3+O
△
CH2CH3
NH2
CH2CH3

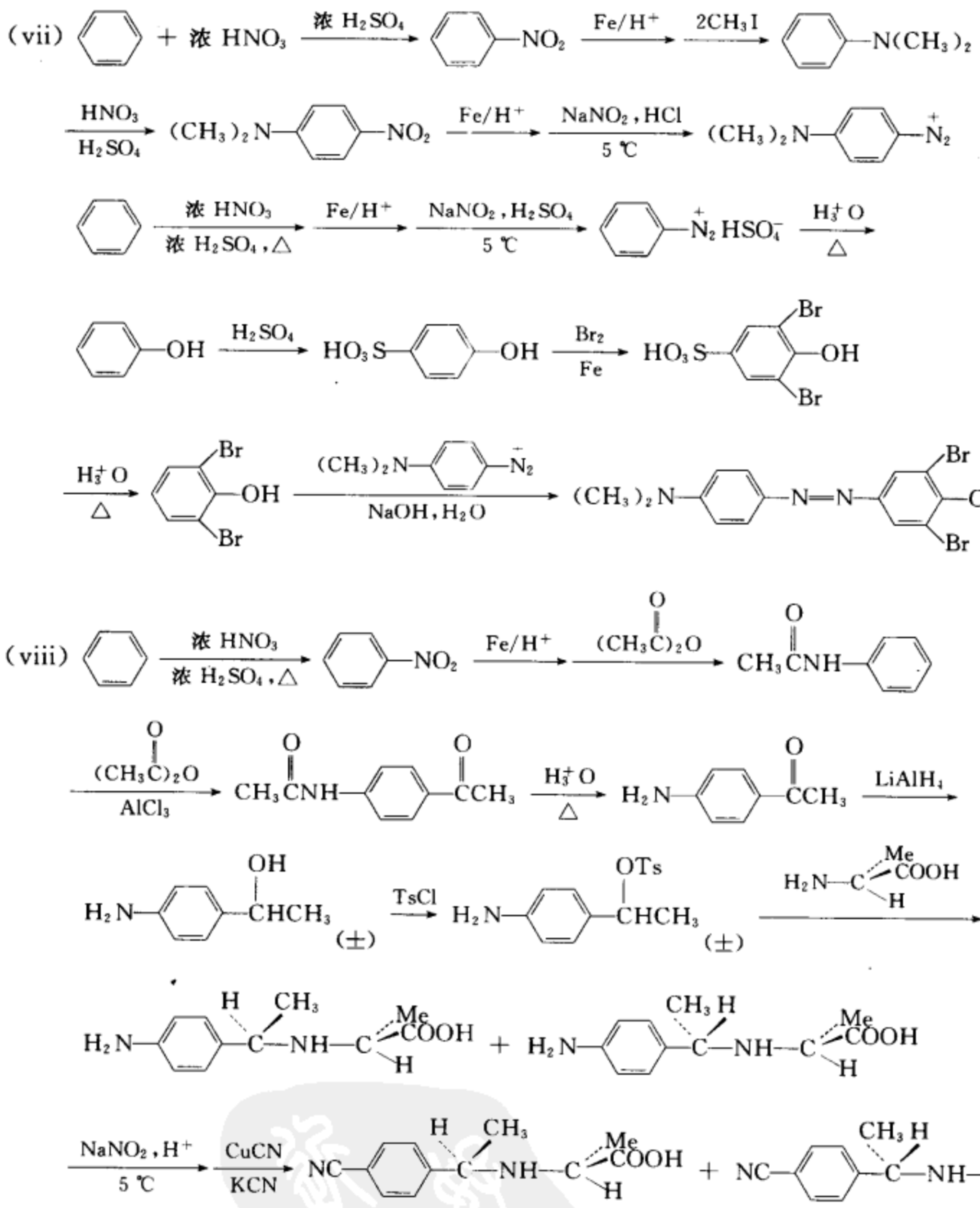

NaNO2, HCl
0～5 ℃
H3PO2
C2H5
C2H5

(vi)


CH3
HNO3
H2SO4, △
CH3
NO2
Zn/H+
CH3
NH2

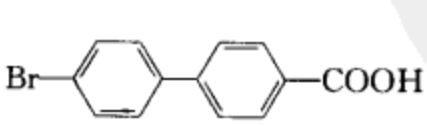

+ CO + HCl
AlCl3
CuCl
CHO
HNO3
H2SO4
CHO
NO2
Zn/Hg, 浓 HCl

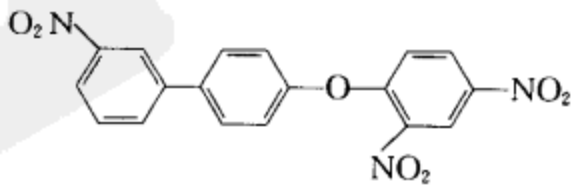


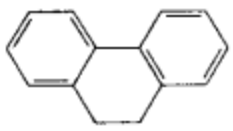


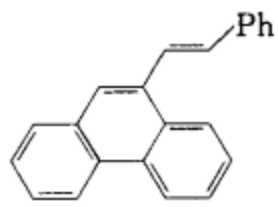
[考核内容] (1) 重氮化反应;(2) 重氮盐的反应及其在有机合成中的应用;(3) 各种芳香化合物的合成设计。

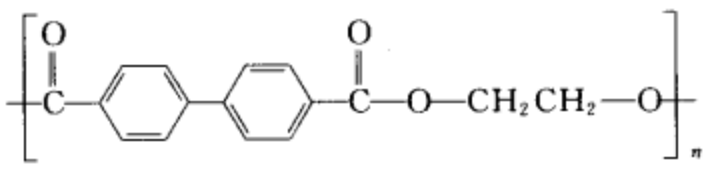
习题 18-26　以苯、甲苯及其它合适的化学试剂为原料合成下列化合物:

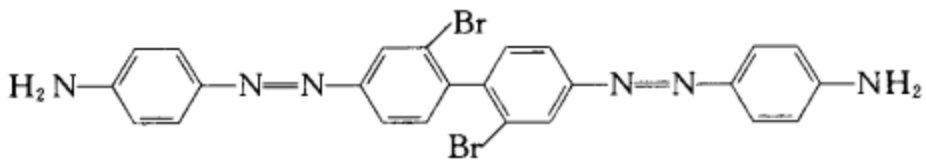
(i) 

(ii) 

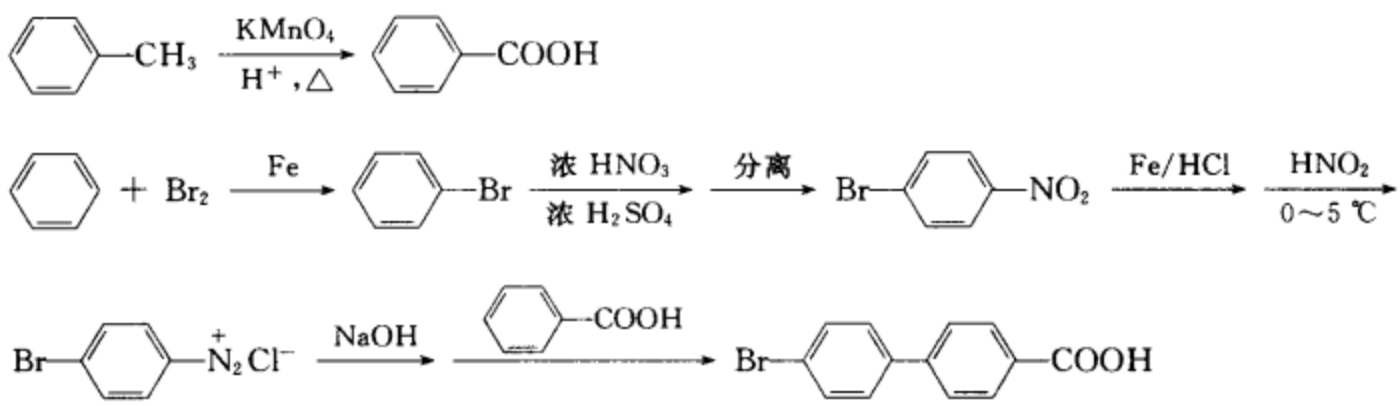
(iii) 

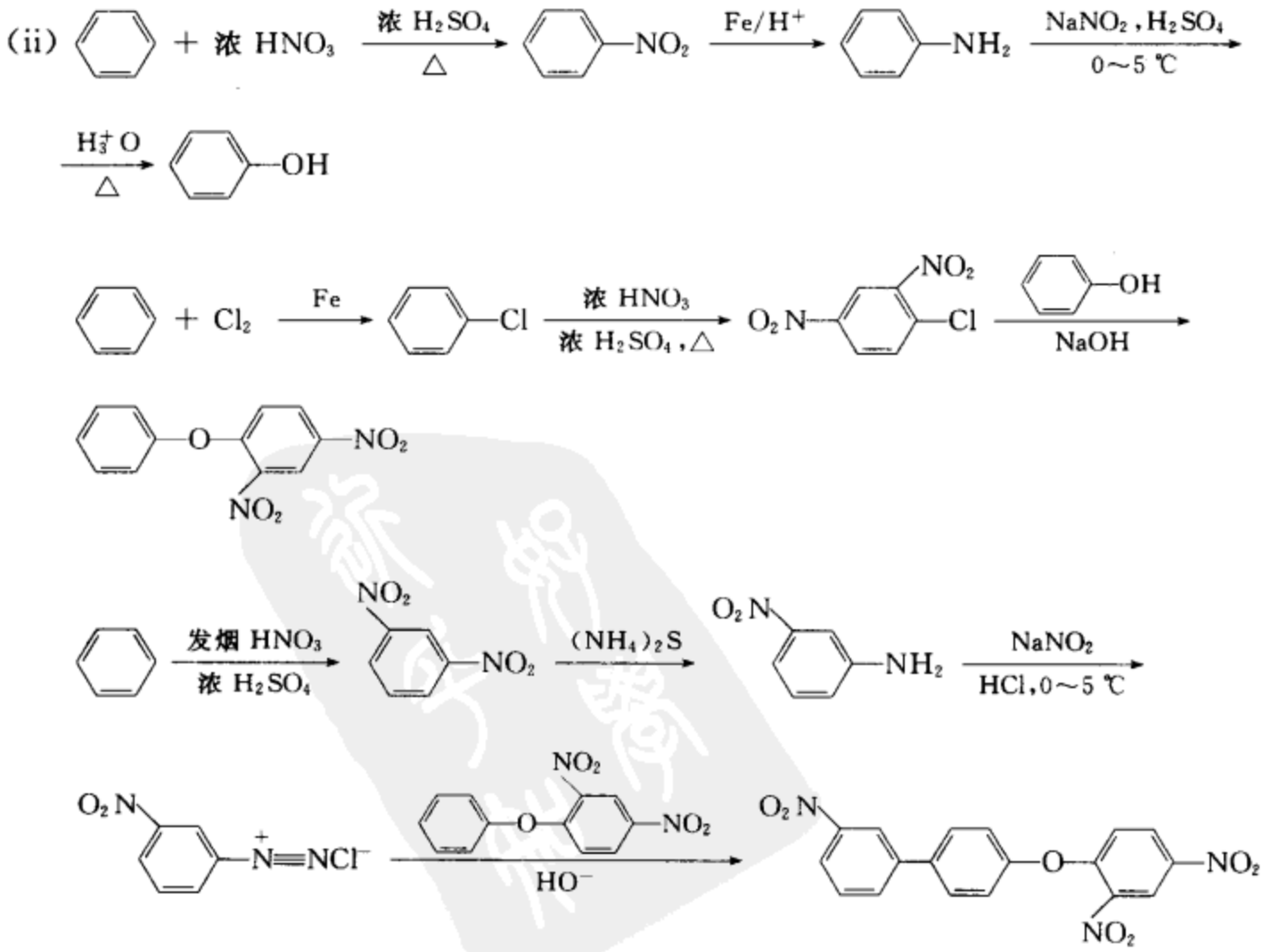
(iv) 

(v) 

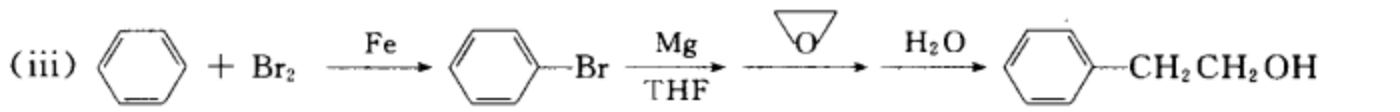
(vi) 

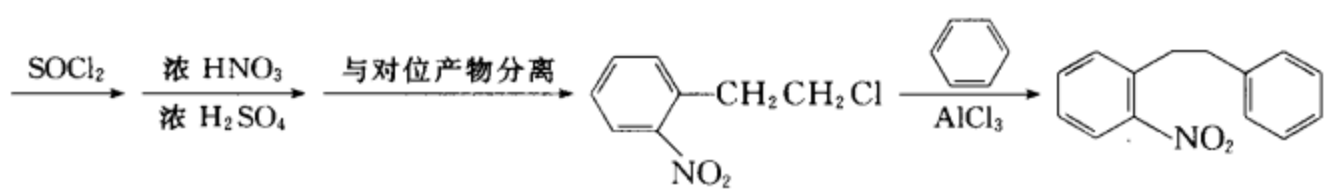
[答案]

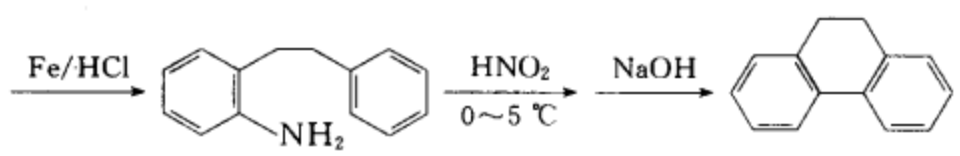
(i) 

(ii) 

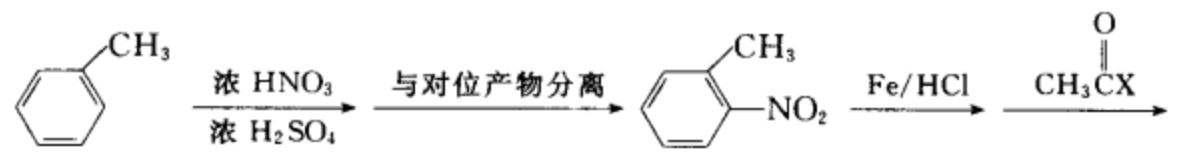
(iii)

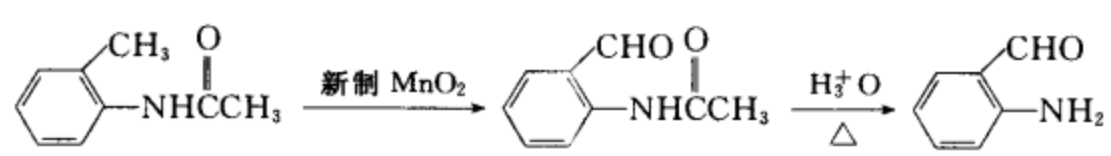


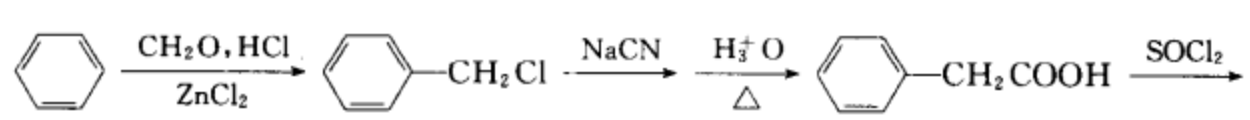


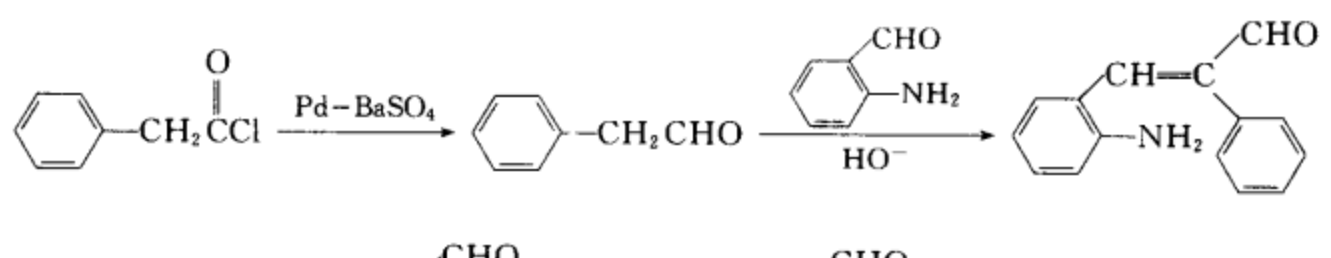


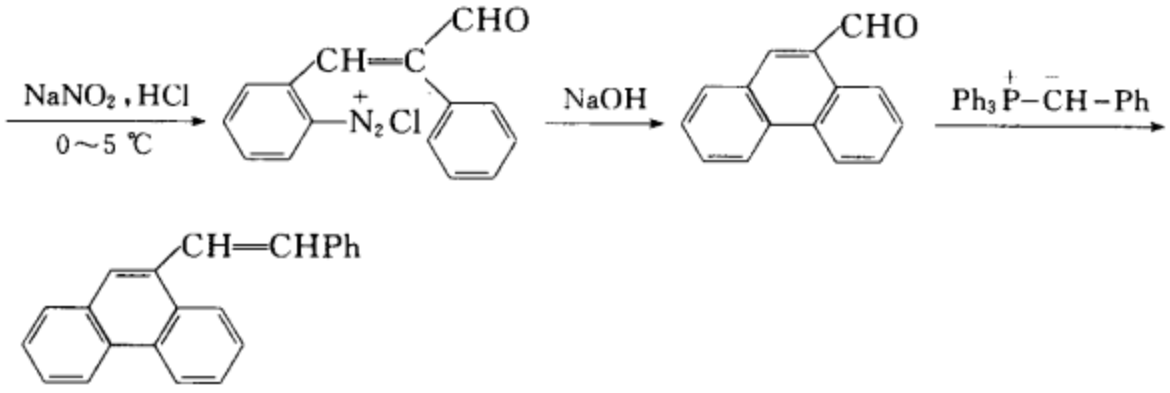
(iv)





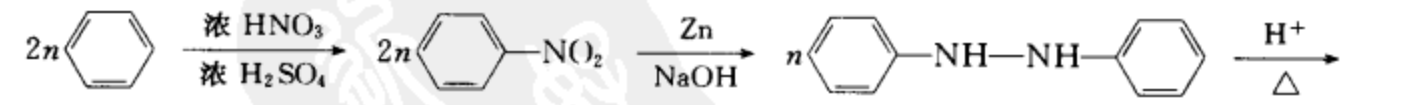




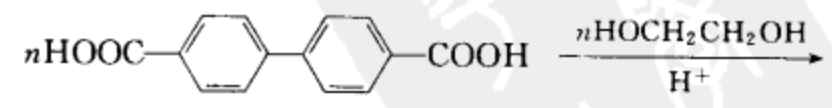


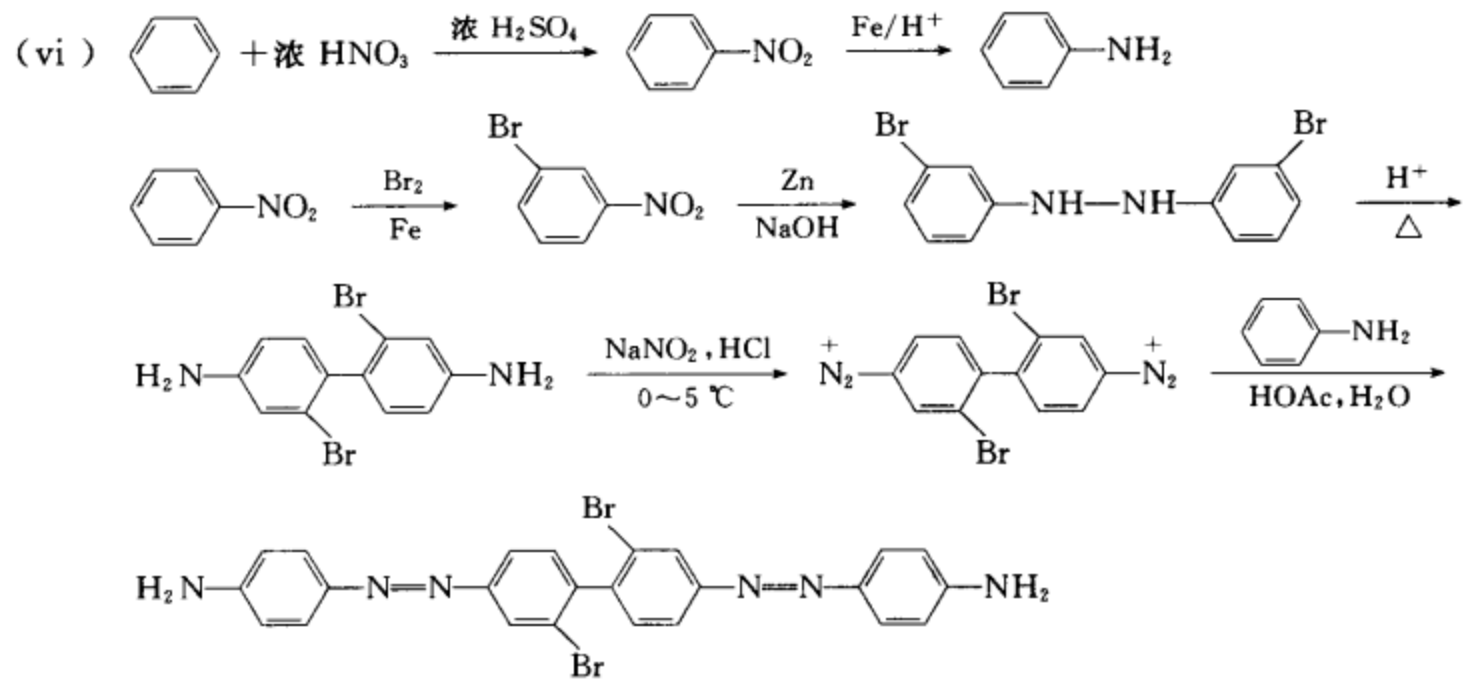
(Wittig 试剂自制：$Ph_3P+ClCH_2Ph \longrightarrow [Ph_3\overset{+}{P}-CH_2Ph]Cl^- \xrightarrow[\text{干醚}]{PhLi} Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HPh$)

(v)





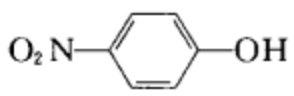


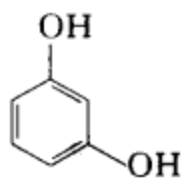


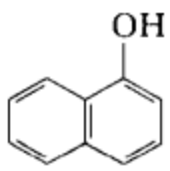
[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应、芳香亲核取代反应和芳香自由基取代反应；(2) 重氮化反应和重氮盐在合成中的应用；(3) 联苯胺的合成和联苯胺重排；(4) 取代基的定位效应；(5) 各种芳香化合物的合成设计。

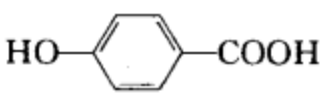
第19章　酚　和　醌

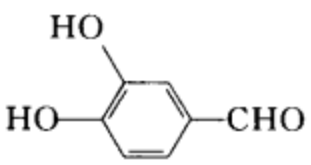
习题 19-1　酚的命名有两种情况。按照官能团的排列次序，若酚羟基为化合物的主官能团，则将酚羟基与芳环一起作为母体，含一个羟基称为酚，两个羟基称为二酚，三个羟基称为三酚等，其它基团作为取代基处理。酚羟基不作为化合物的主官能团时，羟基作为取代基处理。请根据上述原则，写出下列化合物的中、英文名称。

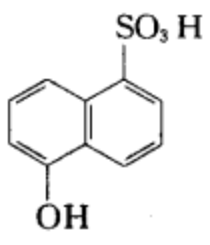
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

[答案]　(i) 对硝基苯酚　*p*-nitrophenol

(ii) 间苯二酚　*m*-benzenediol

(iii) α-萘酚　α-naphthalenol

(iv) 对羟基苯甲酸　*p*-hydroxybenzoic acid

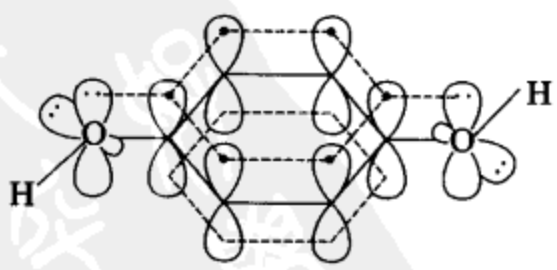
(v) 3,4-二羟基苯甲醛　3,4-dihydroxybenzaldehyde

(vi) 5-羟基-1-萘磺酸　5-hydroxy-1-naphthalene sulfonic acid

[考核内容]　(1) 酚类化合物的结构和中、英文名称；(2) 多官能团化合物的命名原则。

习题 19-2　请画出对苯二酚的结构示意图。

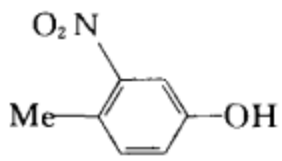
[答案]

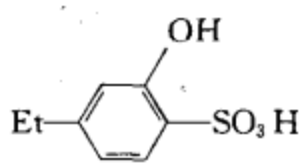


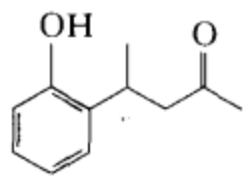
对苯二酚的结构示意图

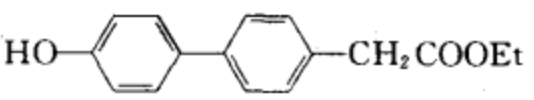
[考核内容]　酚的结构特点。

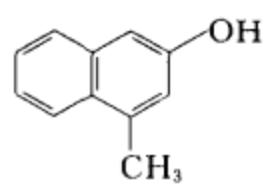
习题 19-3　分别用中文和英文命名下列化合物：

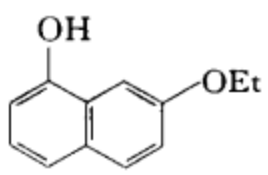
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

[答案]　(i) 4－甲基－3－硝基苯酚　4－methyl－3－nitrophenol

(ii) 4－乙基－2－羟基苯磺酸　4－ethyl－2－hydrobenzene sulfonic acid

(iii) 4－(邻羟基苯基)－2－戊酮　4－(*o*－hydroxyphenyl)－2－pentanone

(iv) 4－(对羟苯基)苯乙酸乙酯　ethyl 4－(*p*-hydroxyphenyl)benzene acetate

(v) 4－甲基－2－萘酚　4－methyl－2－naphthalenol

(vi) 7－乙氧基－1－萘酚　7－ethoxyl－1－naphthalenol

[考核内容]　多官能团化合物的命名原则。

习题 19-4　写出下列化合物的构造式及英文名称：

(i) 9,10－菲二酚

(ii) 3,6－二甲基－9－蒽酚

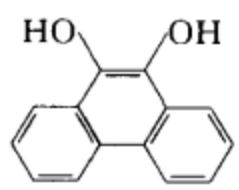
(iii) 2,4－二氯苯酚

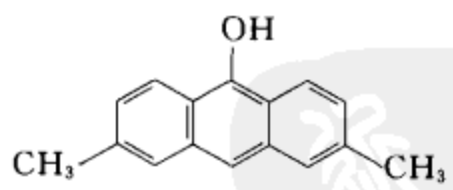
(iv) 2,4－二羟基苯甲酸乙酯

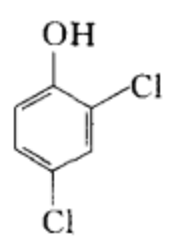
(v) 2,2－联苯二酚

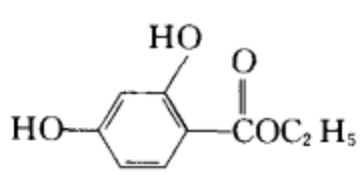
(vi) 3,5－二苯基苯酚

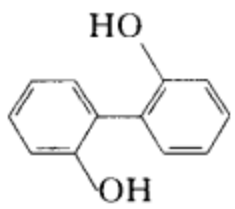
[答案]

(i)  　9,10－phenanthrenediol

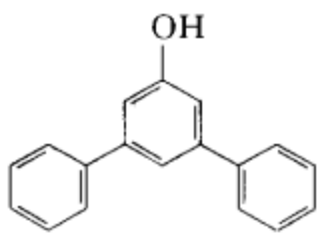
(ii)  　3,6－dimethyl－9－anthrol

(iii)  　2,4－dichlorophenol

(iv)  　ethyl 2,4－dinydroxy benzate

(v) 

2,2′-bibenzenediol or 2,2′-biphenyldiol

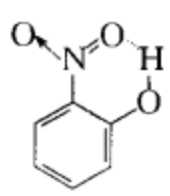
(vi) 

3,5-diphenylphenol

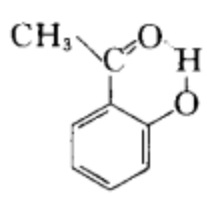
[考核内容] 多环酚的命名。

习题 19-5 列举 5 个能形成分子内氢键的酚类化合物，并画出它们的含有分子内氢键的结构示意图。

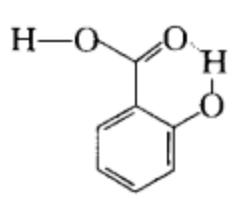
[答案]



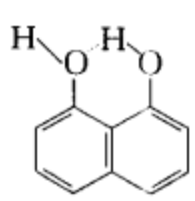
邻硝基苯酚



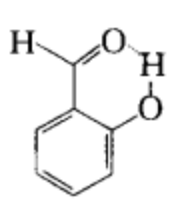
邻羟基苯乙酮



邻羟基苯甲酸



1,8-萘二酚



邻羟基苯甲醛

[考核内容] 氢键的概念和含分子内氢键化合物的结构特点。

习题 19-6 请根据你对结构的分析，将邻羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛和对羟基苯甲醛按熔点由高到低和沸点由高到低的顺序排列，并简述按此排列的理由。

[答案] 熔点由高到低和沸点由高到低的顺序均为

对羟基苯甲醛＞间羟基苯甲醛＞邻羟基苯甲醛

这三个化合物分子中都有酚羟基，都能形成氢键，但邻羟基苯甲醛形成的是分子内的氢键，而间或对羟基苯甲醛形成的是分子间的氢键，后者在汽化或熔化时要克服分子间的缔合作用，所以间或对羟基苯甲醛的熔点和沸点都比邻羟基苯甲醛高。对羟基苯甲醛的极性比间羟基苯甲醛大，且分子的对称性较好，分子易排列整齐，所以对羟基苯甲醛的沸点和熔点都比间羟基苯甲醛高。

(文献值：对羟基苯甲醛 mp 115～116 ℃，易升华；间羟基苯甲醛，mp 108 ℃，bp 240 ℃；邻羟基苯甲醛 mp −7 ℃，bp 196～197 ℃)

[考核内容] (1) 氢键　分子间氢键　分子内氢键；(2) 结构对熔点、沸点的影响。

习题 19-7 请将下列化合物按酸性的强弱排序，并说明按此排列的理由。

(i) 邻氯苯酚、邻氟苯酚、邻碘苯酚、邻溴苯酚

(ii) 邻氯苯酚、间氯苯酚、对氯苯酚

(iii) 2-硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4,6-三硝基苯酚

(iv) 2,6－二甲基苯酚、2,6－二新戊基苯酚

(v) 对乙氧基苯酚、对乙基苯酚、对硝基苯酚

[答案]

(i) 邻溴苯酚＞邻碘苯酚＞邻氯苯酚＞邻氟苯酚

25 ℃，pK_a 8.42 8.46 8.48 8.81

(卤素具有吸电子诱导效应和给电子共轭效应，吸电子诱导效应为 F＞Cl＞Br＞I，给电子共轭效应为 F＞Cl＞Br＞I，总的电子效应是两种电子效应的综合，总的电子效应的吸电子强弱排序与上述酸性强弱排序一致。)

(ii) 邻氯苯酚＞间氯苯酚＞对氯苯酚

25 ℃，pK_a 8.48 9.02 9.38

(氯的吸电子诱导作用：邻位＞间位＞对位，氯的给电子共轭作用邻≈对＞间，总的电子效应是吸电子的、且邻＞间＞对，所以酸性排序如上所示。)

(iii) 2,4,6－三硝基苯酚＞2,4－二硝基苯酚＞2－硝基苯酚

25 ℃，pK_a 0.25 4.09 7.22

(硝基具有强的吸电子诱导效应和吸电子共轭效应，因此苯环上硝基越多，酚的酸性越强。)

(iv) 2,6－二甲基苯酚＞2,6－二新戊基苯酚

(两个邻位的大基团将会阻碍溶剂对酚羟基解离所起的溶剂化作用，从而引起酚的酸性减弱。)

(v) 对硝基苯酚＞对乙基苯酚＞对乙氧基苯酚

(硝基是吸电子基团，乙基是弱给电子基团，乙氧基是强给电子基团。吸电子基团使酚羟基上的氢易离去，酸性增强。给电子基团使酚羟基上的氢不易离去，酸性减弱。)

[考核内容] (1) 取代基电子效应的分析；(2) 取代基的电子效应和空间效应对苯酚酸性的影响。

习题 19－8 用简单的方法鉴别下列化合物：苯甲酸、苯酚、苯胺盐酸盐和乙酰苯胺。

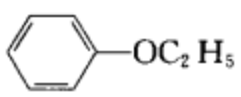
[答案] 首先各取样品少许，分别试验它们在冷水中的溶解情况：苯胺盐酸盐能溶于冷水，而其余三种只能稍溶于冷水。

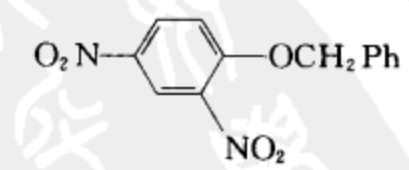
然后用碳酸氢钠溶液分别处理苯甲酸、苯酚和乙酰苯胺，能发生反应并溶于体系的是苯甲酸，不溶于体系的是苯酚和乙酰苯胺。

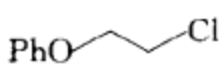
最后用氢氧化钠溶液分别处理苯酚和乙酰苯胺，能与氢氧化钠溶液反应并溶于体系的是苯酚。加热才能与氢氧化钠溶液反应，并析出油状物的是乙酰苯胺。

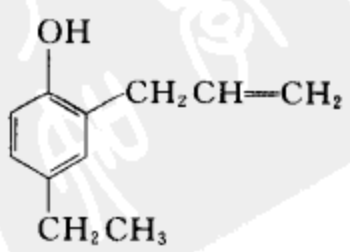
[考核内容] (1) 苯甲酸、苯酚、苯胺盐酸盐、乙酰苯胺在水中的溶解性能。(2) 苯甲酸、苯酚、苯胺、乙酰苯胺的酸碱性。(3) 利用溶解性和酸碱性鉴别化合物。

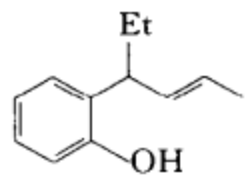
习题 19－9 选用苯和其它合适的有机、无机试剂为原料合成下列化合物：

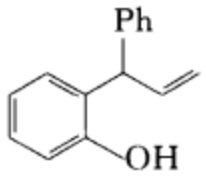
(i) 

(ii) 

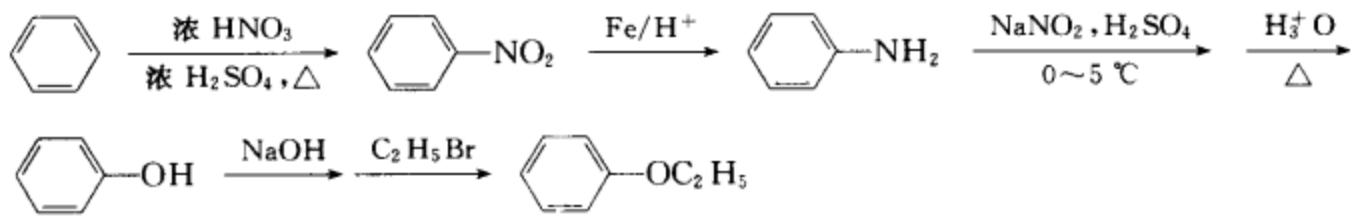
(iii) 

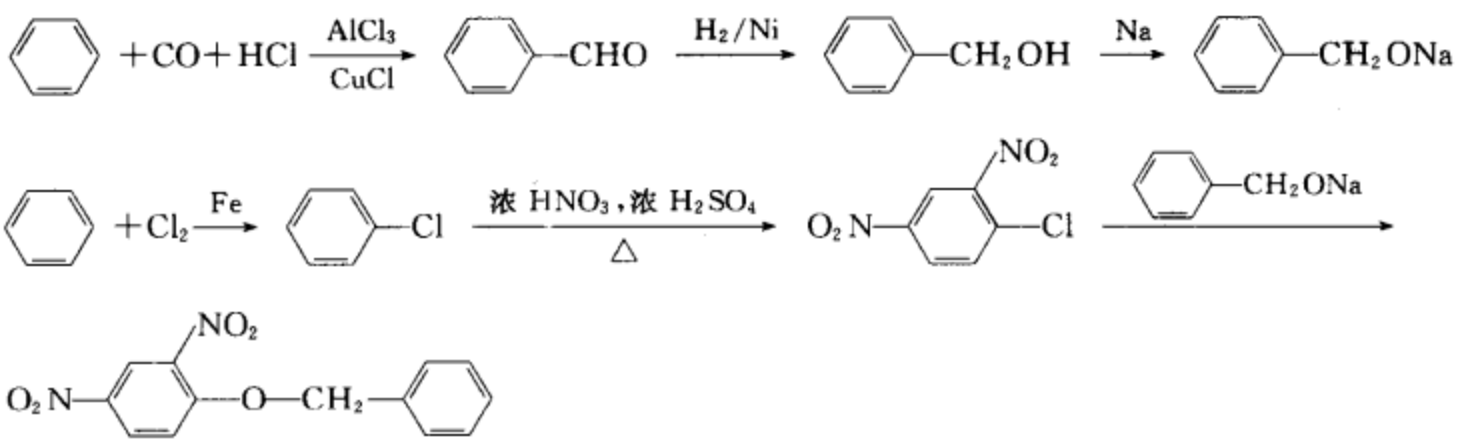
(iv) 

(v) 

(vi) 

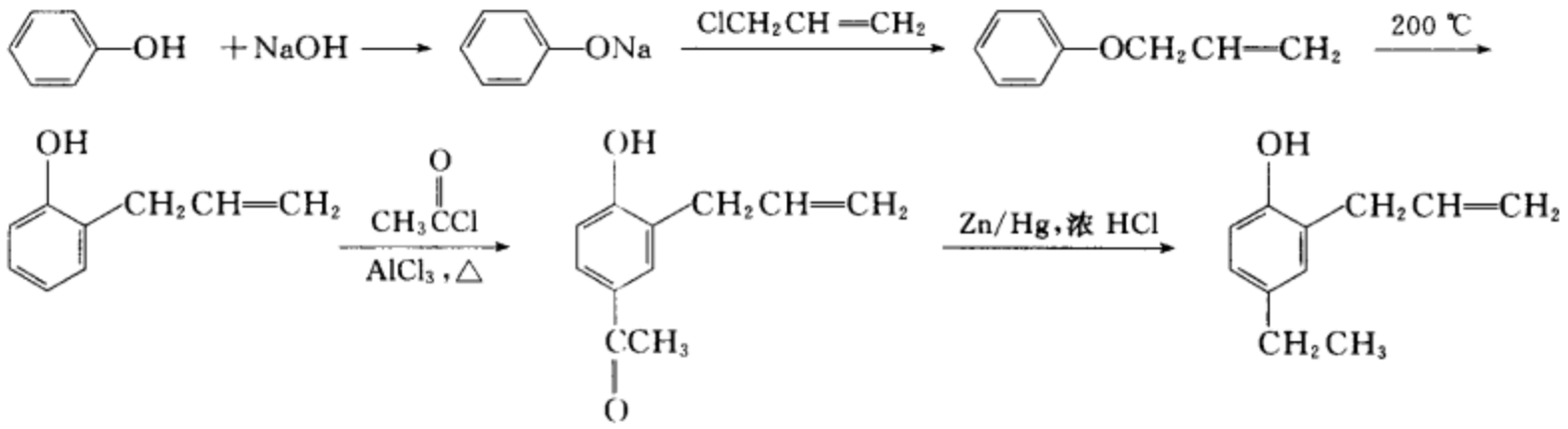
[答案]

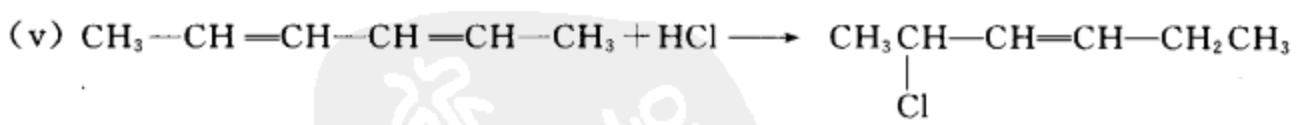
(i) 

(ii) 

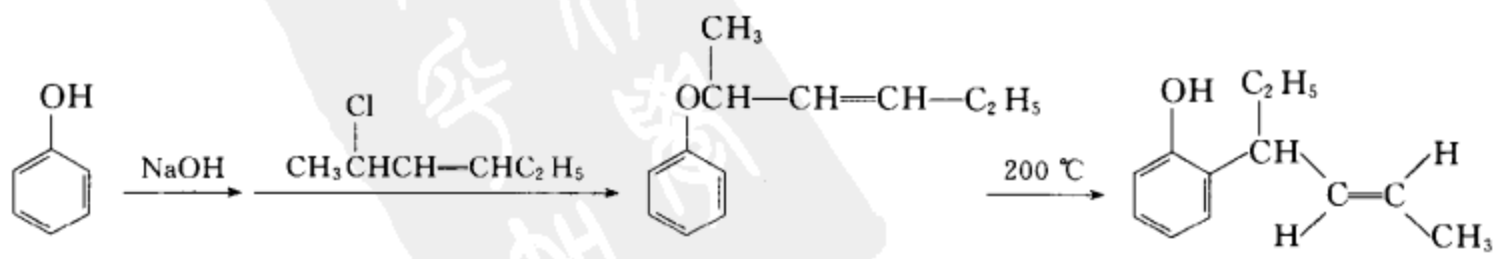
(iii) 按(i)合成苯酚

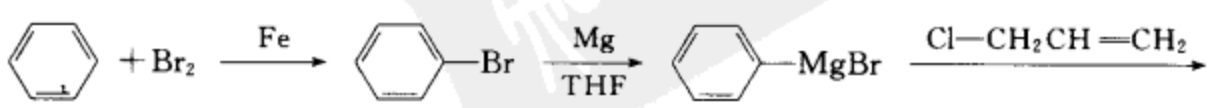
(iv) 按(i)合成苯酚

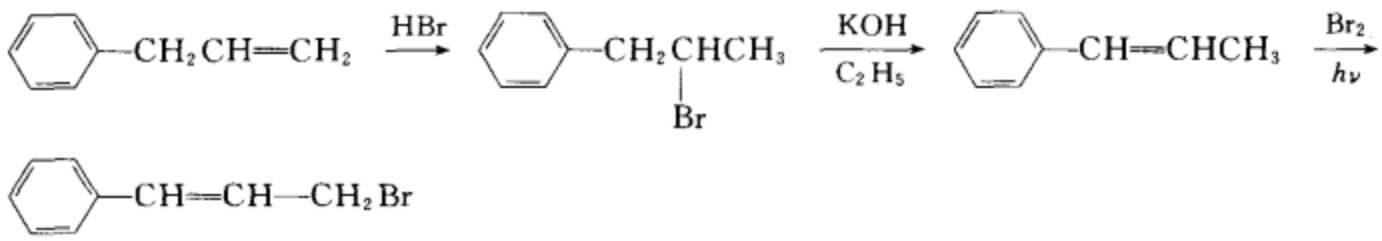


(v) 

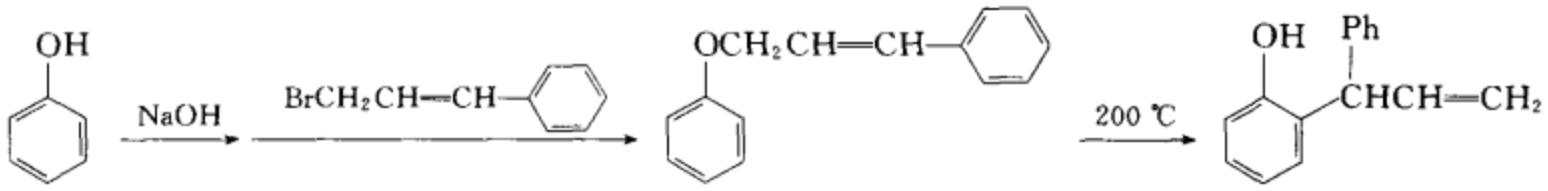
按(i)合成苯酚



(vi) 

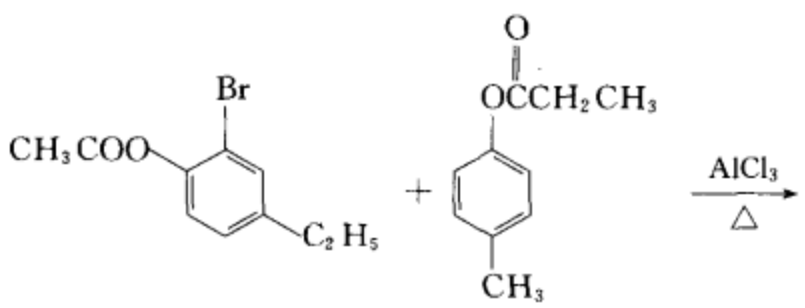


按(i)合成苯酚

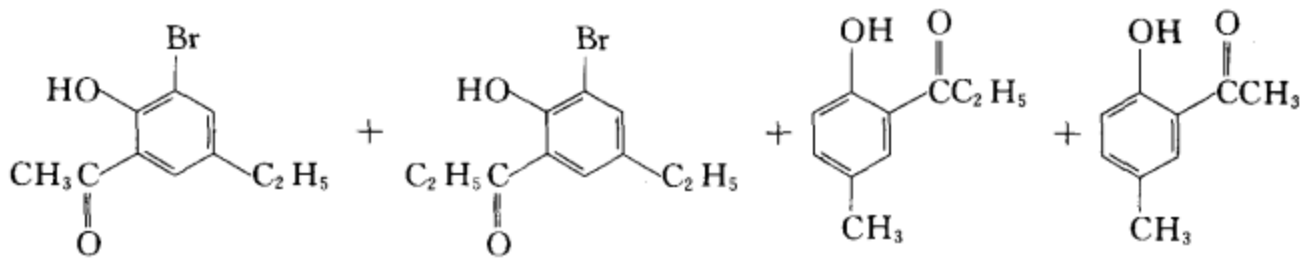


[考核内容] (1) 苯酚的制备;(2) 苯酚的成醚反应和 Claisen 重排;(3) 芳香亲核取代反应。

习题 19-10 完成下列反应,写出反应产物和反应名称。

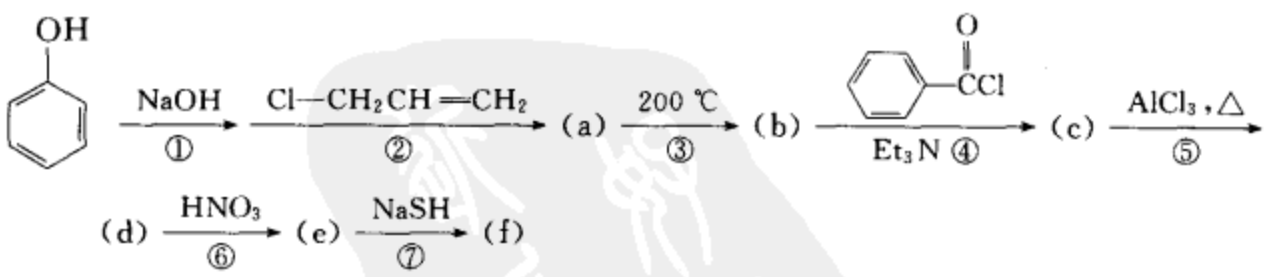


[答案] 该反应为 Fries 重排反应。因为 Fries 重排是分子间的重排,因此可以得到四种产物。它们是:

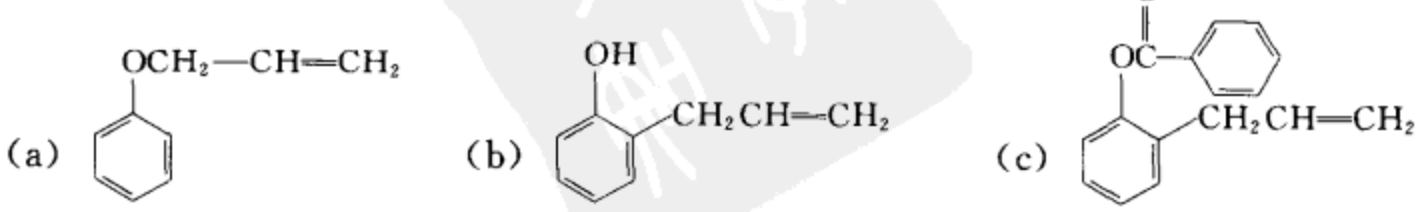


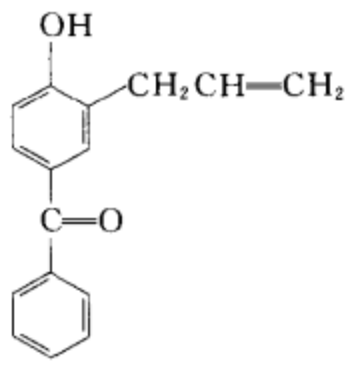
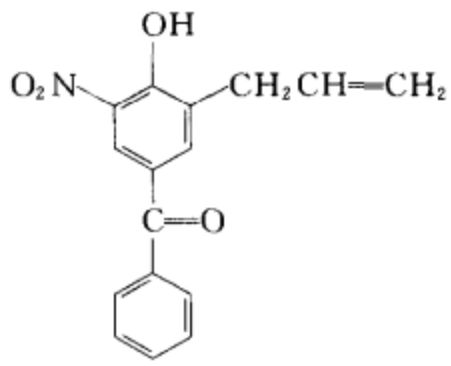
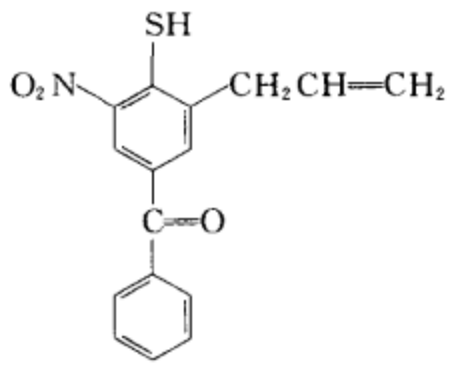
[考核内容] Fries 重排及其反应机理。

习题 19-11 完成下列反应式,写出(a),(b),(c),(d),(e),(f)的结构式,并写出每步反应的反应名称。



[答案]



(d)  　(e)  　(f) 

反应类别：

① 酸碱反应，② 亲核取代反应(S_N1 和 S_N2)，③ Claisen 重排反应；

④ 酚的成酯反应，⑤ Fries 重排，⑥ 硝化反应，⑦ 芳香亲核取代反应。

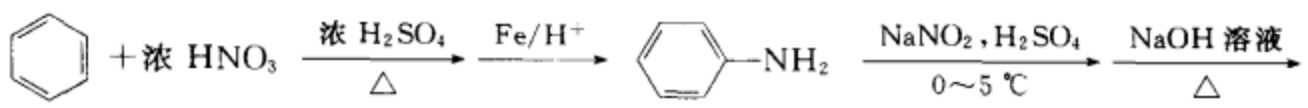
[考核内容] 以上 7 类反应。

习题 19-12 (i) 用苯、不超过两个碳的有机物和合适的无机试剂为原料制备 2,4-二氯苯氧基乙酸(简称 2,4-D)

(ii) 阐述 2,4-D 的主要化学性质并用化学反应式表示

(iii) 列举 2,4-D 在工农业生产中的两个应用实例。

[答案]

(i) 



(ii) 具有羧酸、醚和卤苯的通性，具体略。

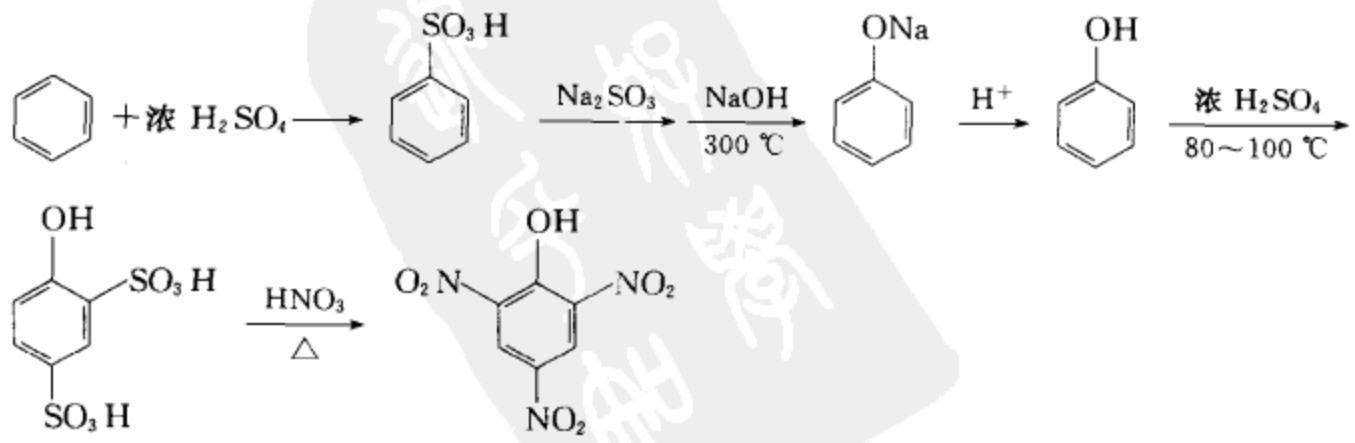
(iii) 用途一：是最先工业化的高效有机除草剂。常用于水稻、麦类禾本科作物田间除阔叶杂草。

用途二：在工业上可用作测定钍的试剂。

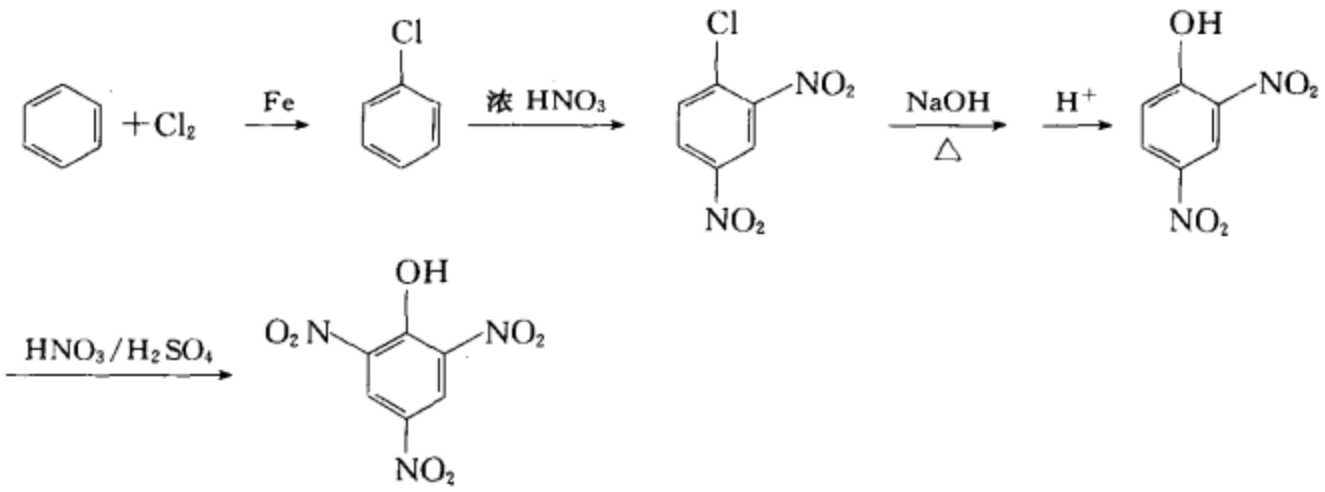
[考核内容] (1) 2,4-D 的合成方法；(2) 命名、结构和根据结构分析化合物的化学性质；(3) 了解一些工业生产的情况。

习题 19-13 以苯为起始原料，选用两种合成路线制备苦味酸。

[答案] 合成路线一：



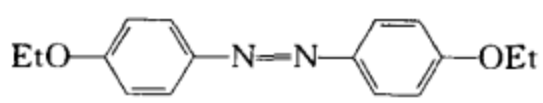
合成路线二：



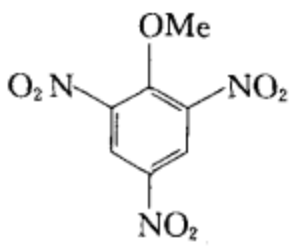
[考核内容]　(1) 苦味酸的结构;(2) 苦味酸的合成;(3) 合成设计的多样化。

习题 19-14　以苯酚为原料合成下列化合物:

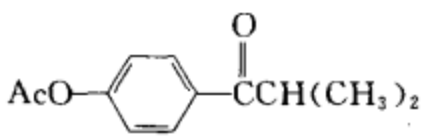
(i)



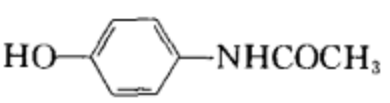
(ii)



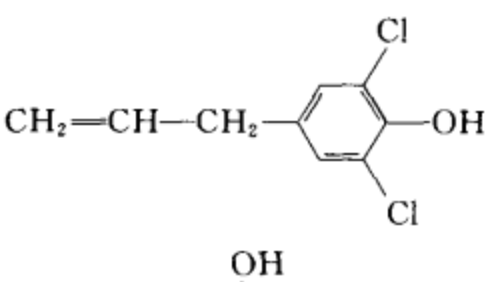
(iii)



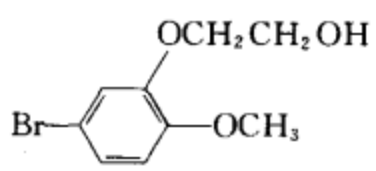
(iv)



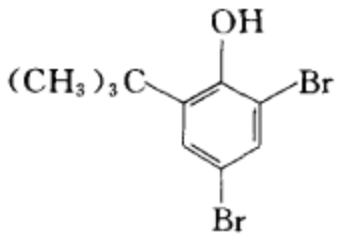
(v)



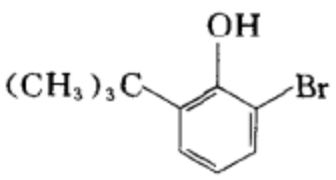
(vi)



(vii)

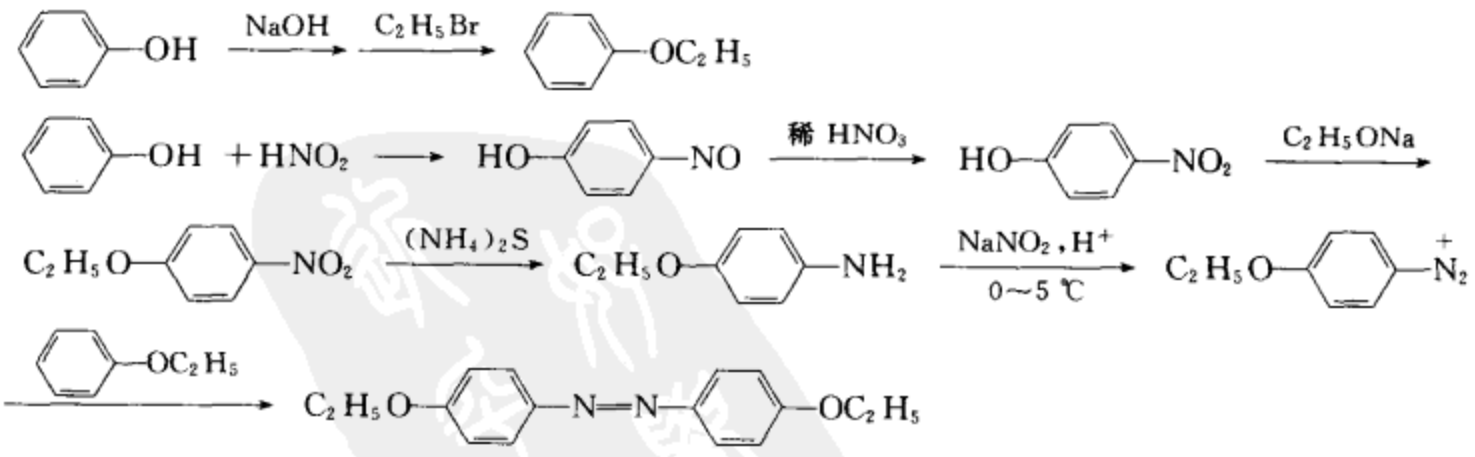


(viii)

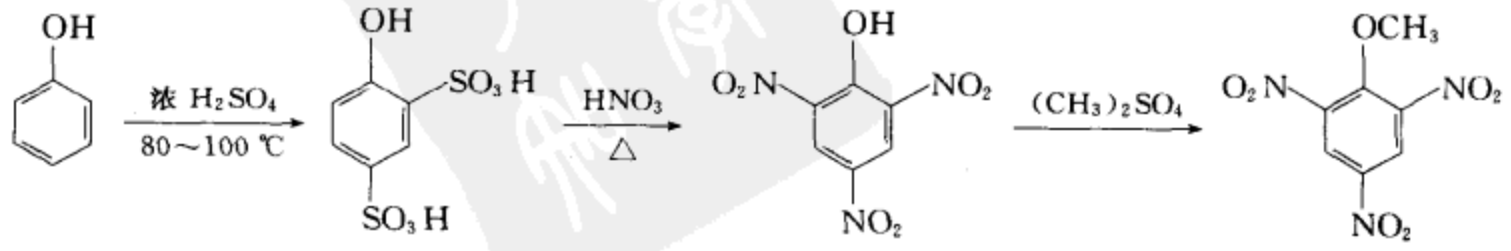


[答案]

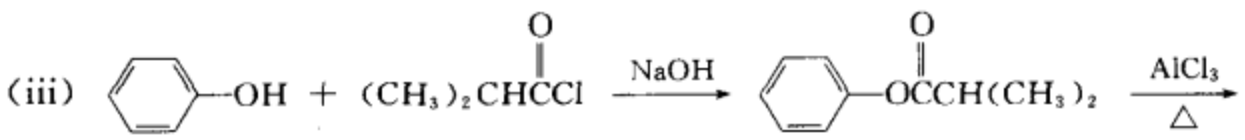
(i)

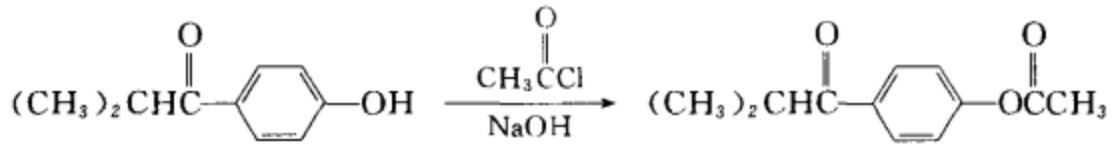


(ii)

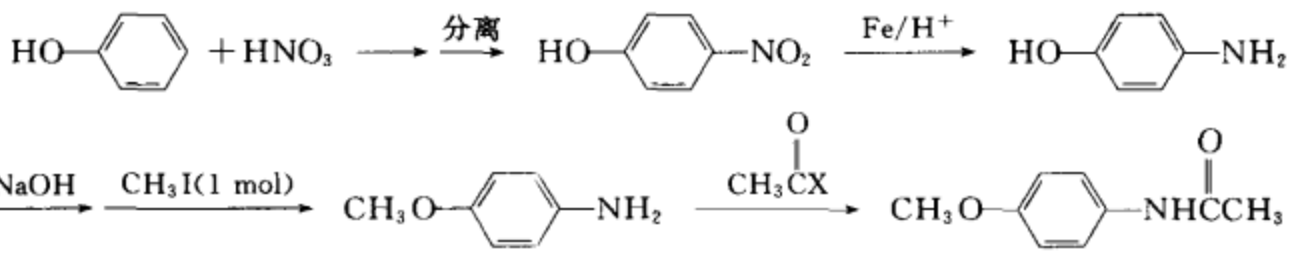


(iii)

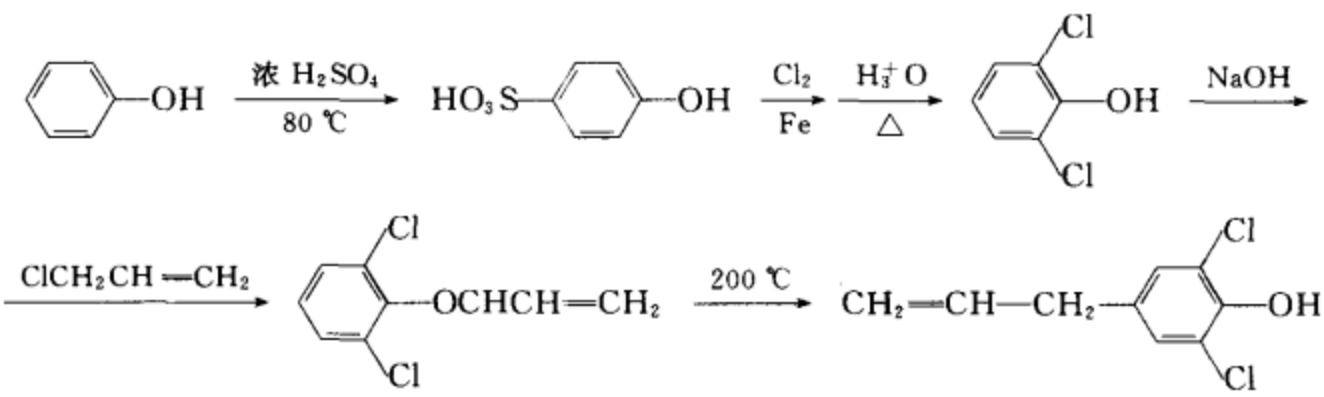




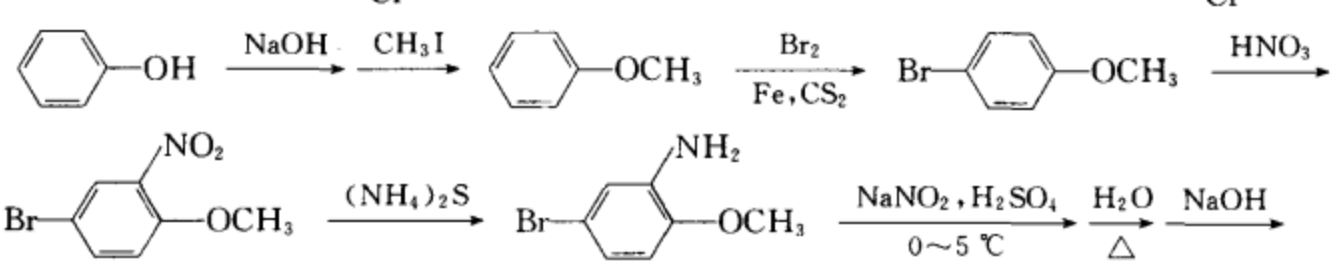
(iv)

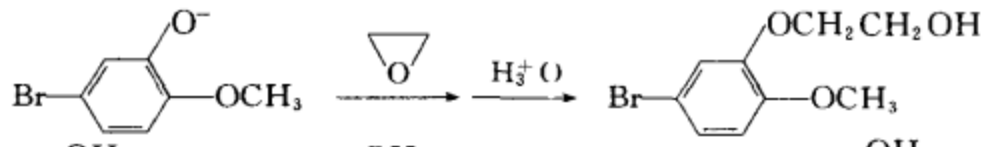


(v)

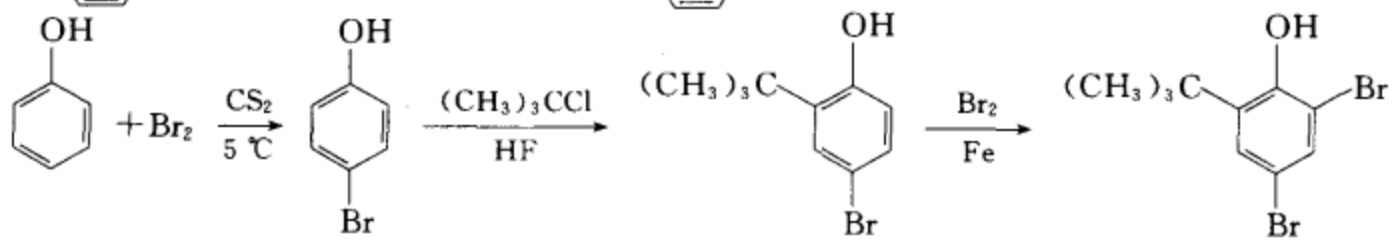


(vi)

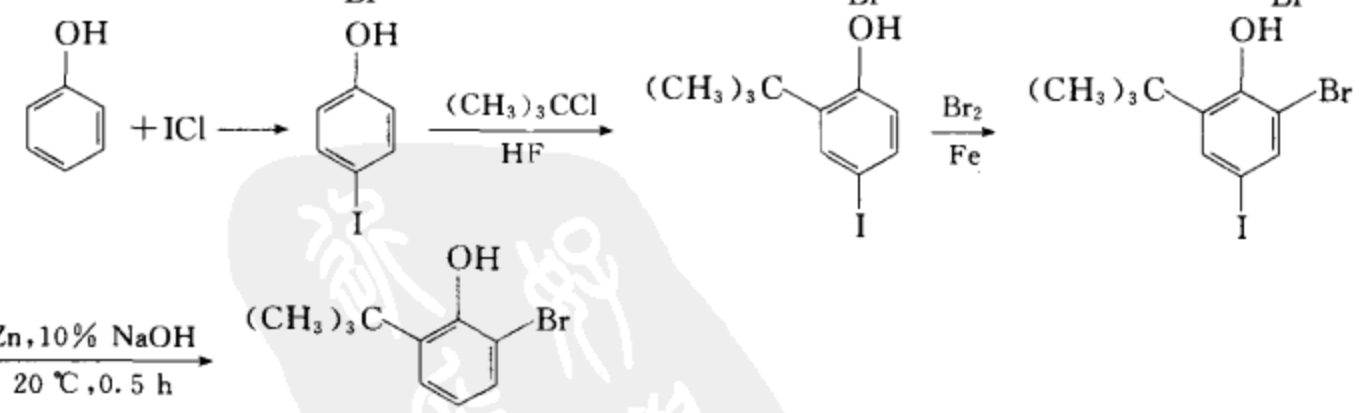




(vii)



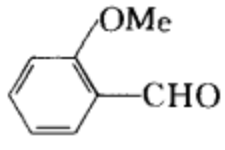
(viii)



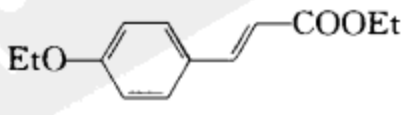
[考核内容]　(1) 苯酚的各种反应;(2) 以苯酚为起始原料,合成各种酚和酚醚类化合物。

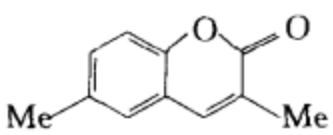
习题 19-15　用苯酚或甲苯为起始原料合成:

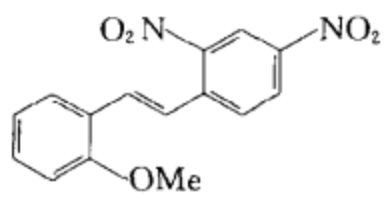
(i)

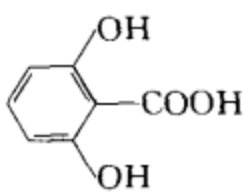


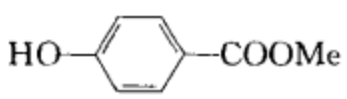
(ii)



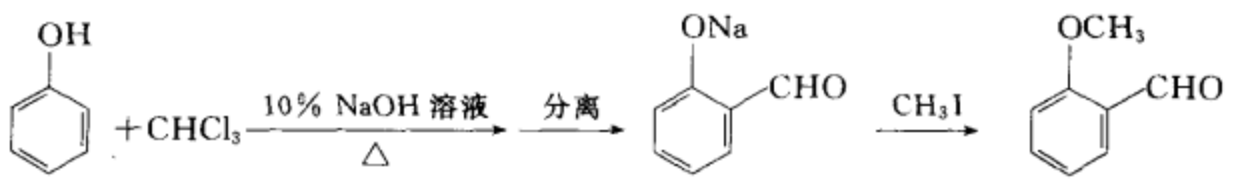
(iii) 

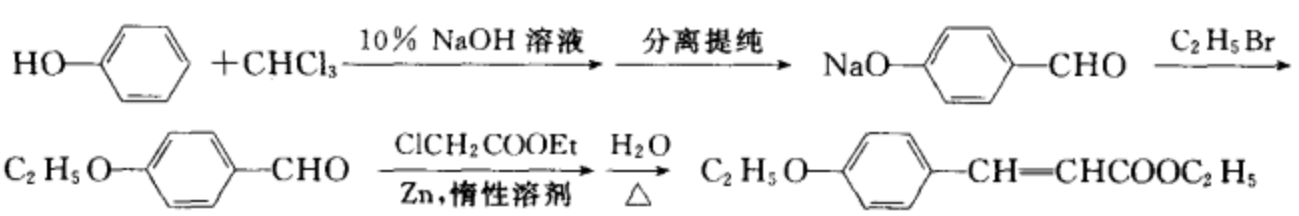
(iv) 

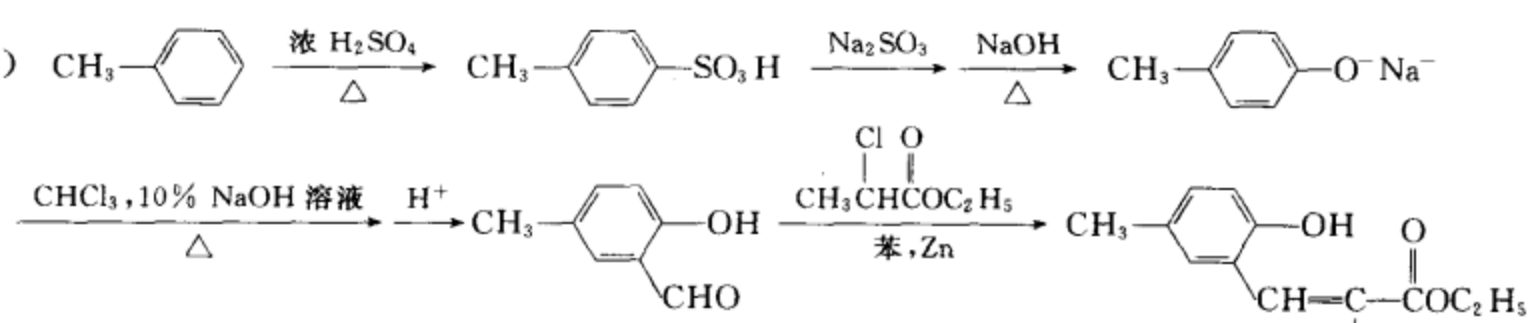
(v) 

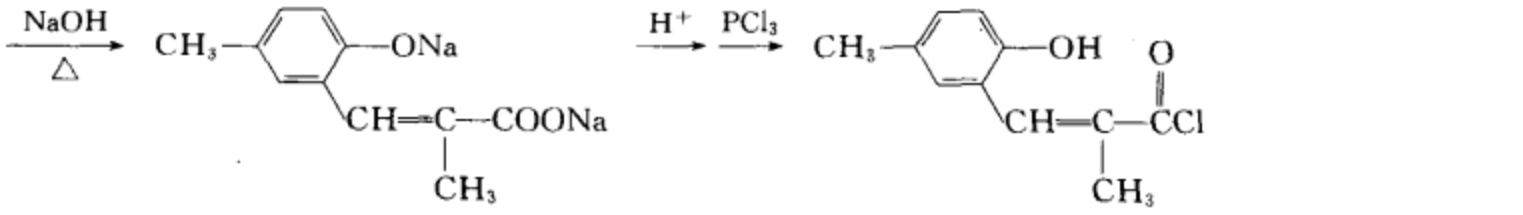
(vi) 

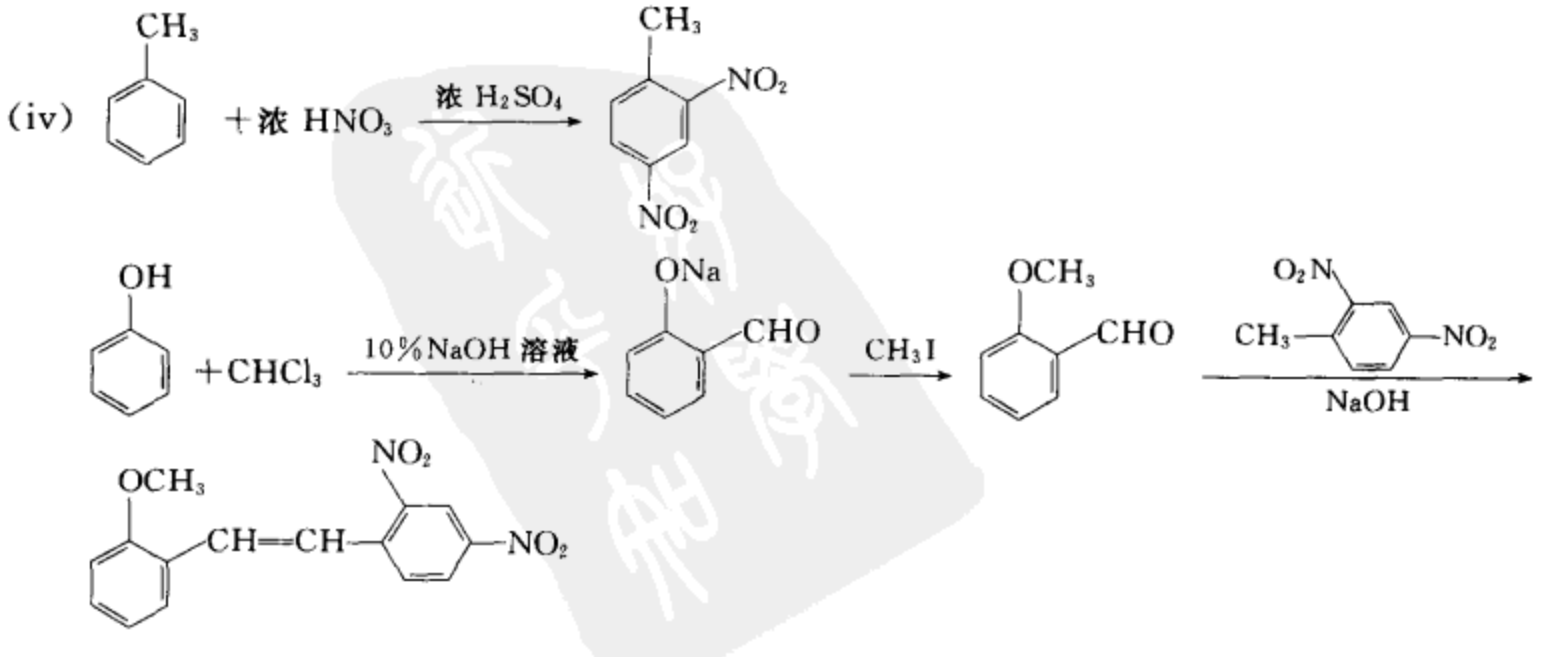
[答案]

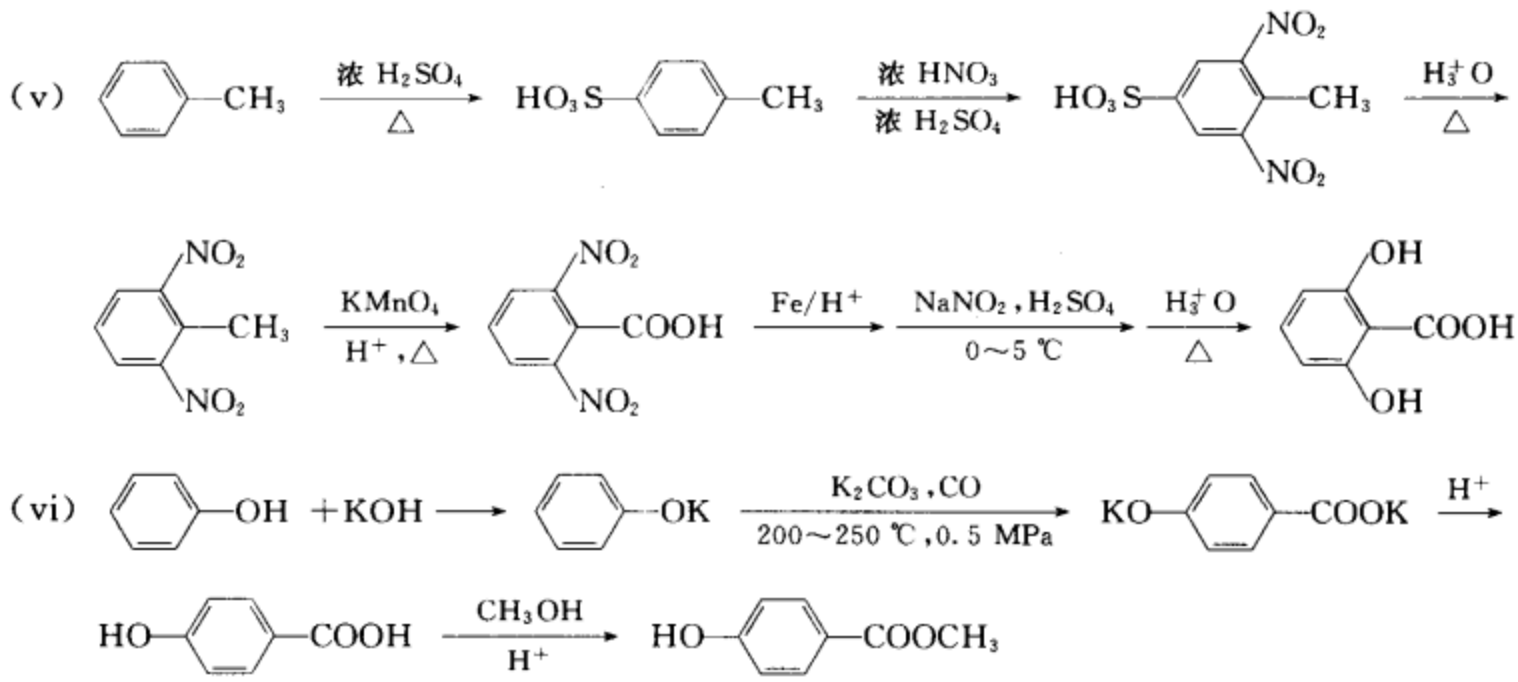
(i) 

(ii) 

(iii) 



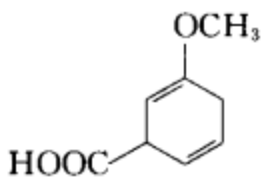
(iv) 



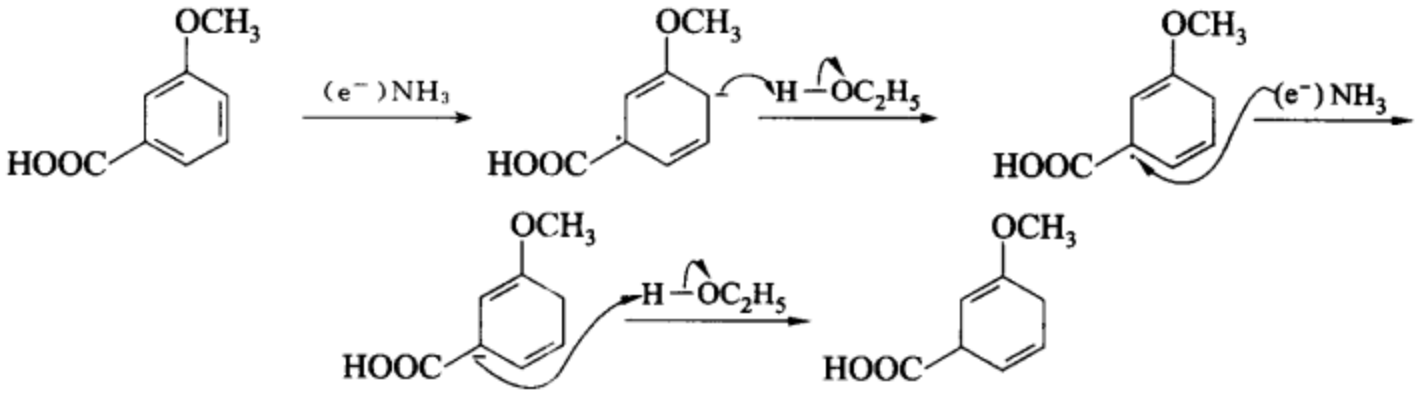
[考核内容] (1) 酚的制备;(2) Reimer－Tiemann 反应;(3) Kolbe－Schmitt 反应;(4) 与醛相关的缩合反应;(5) 取代基的定位效应和芳香化合物的合成设计。

习题 19－16　写出间甲氧基苯甲酸 Birch 还原反应的产物以及反应机理。

[答案] 产物



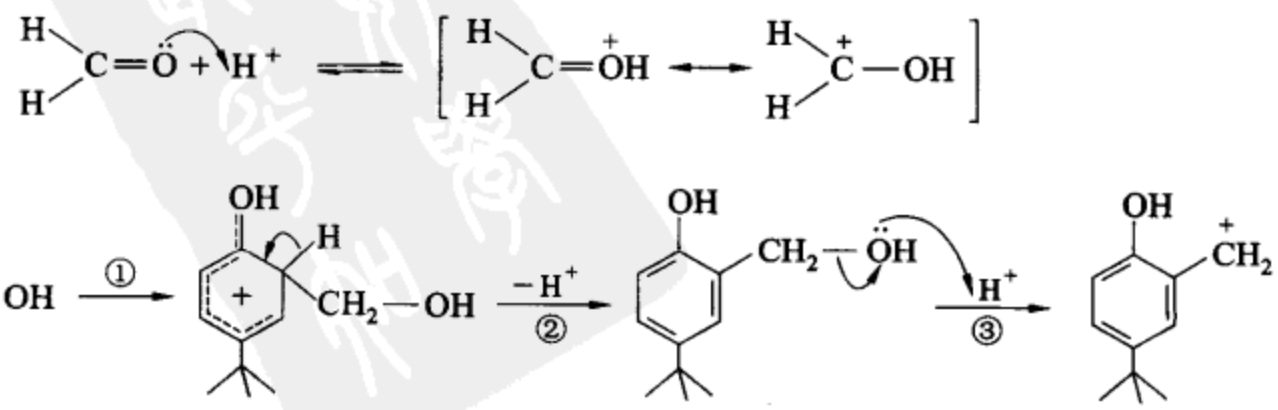
反应机理:

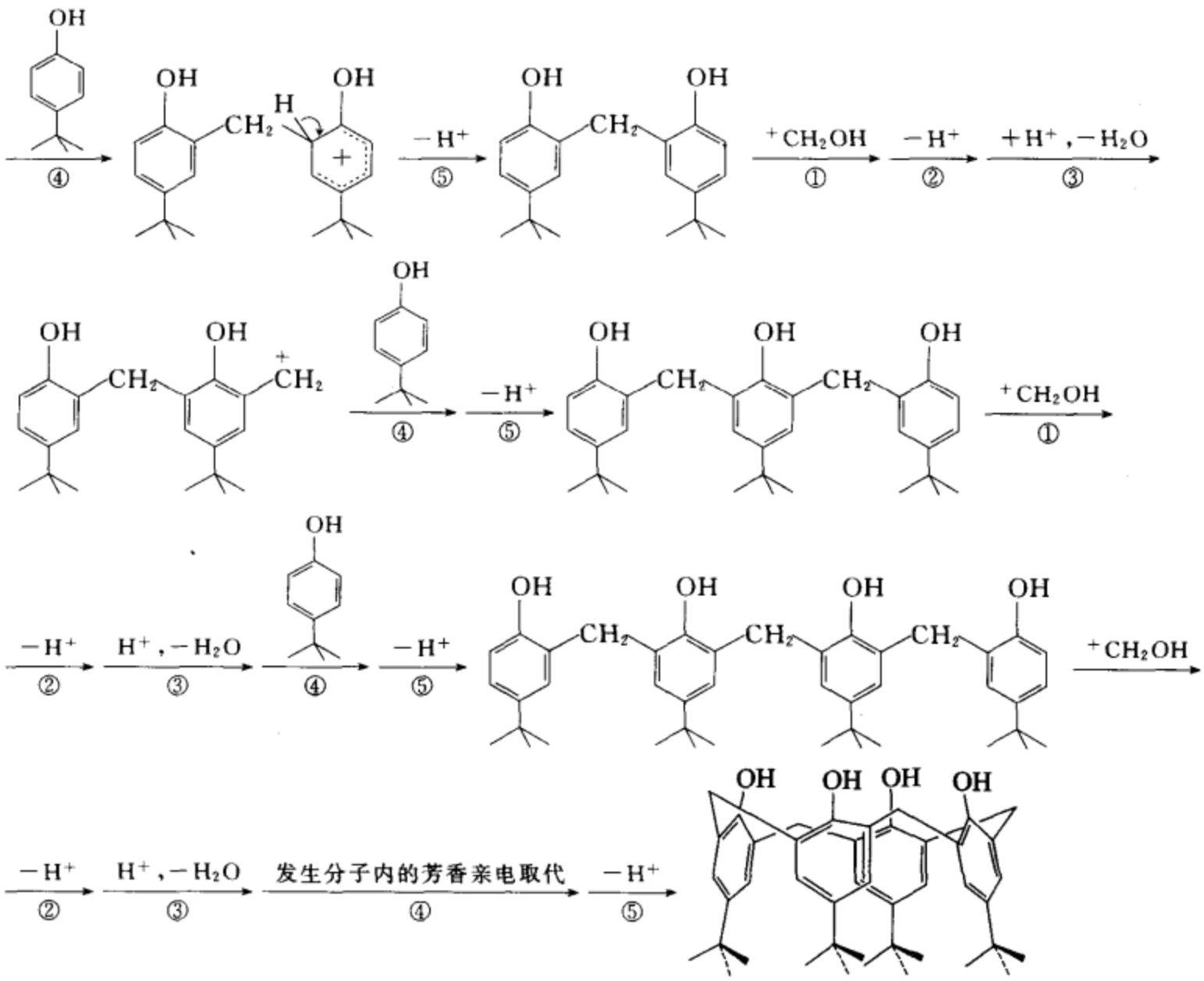


[考核内容] Birch 还原及其反应机理。

习题 19－17　写出由苯酚和甲醛制备杯[4]芳烃的反应机理。

[答案]

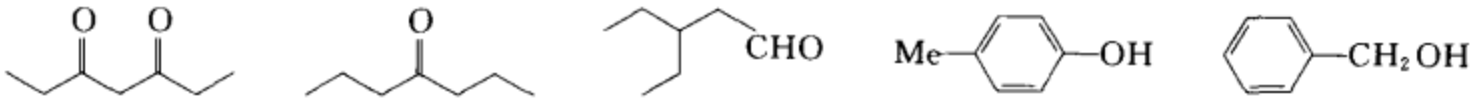




杯[4]芳烃

[考核内容] 苯酚和甲醛缩合的反应机理。

习题 19-18 请用简便的方法鉴别下列化合物：



(1)　(2)　(3)　(4)　(5)

[答案] 首先用 2,4-二硝基苯肼鉴别，将化合物分成两组。呈正反应(生成沉淀)的是(1)、(2)、(3)，不呈正反应的是(4)、(5)。

然后用三氯化铁溶液试验，在(1)、(2)、(3)中，与三氯化铁溶液呈正反应的是(1)，因为在(1)中烯醇含量较高，而烯醇与三氯化铁溶液呈特征颜色反应。在(4)、(5)中，呈特征颜色反应的是(4)，不呈正反应的是(5)。

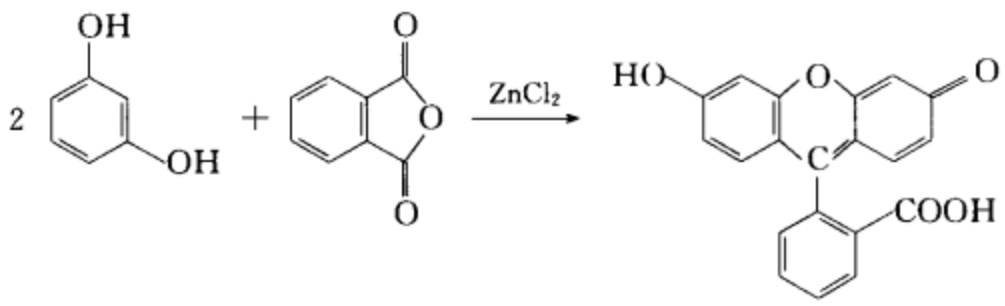
(2)和(3)可用 Tollens 试剂或 Fehling 试剂来区别。呈正反应(即出现银镜或出现 $Cu_2O\downarrow$ 红色沉淀)的是(3)，呈负反应的是(2)。

[考核内容] (1) 检验醛的特征反应；(2) 检验醛、酮的特征反应；(3) 检验烯醇和酚的特征反应；(4) 检验普通醇的特征反应。

习题 19-19 查阅文献，列举间苯二酚和间苯三酚在有机合成中的用途(各举一例)。

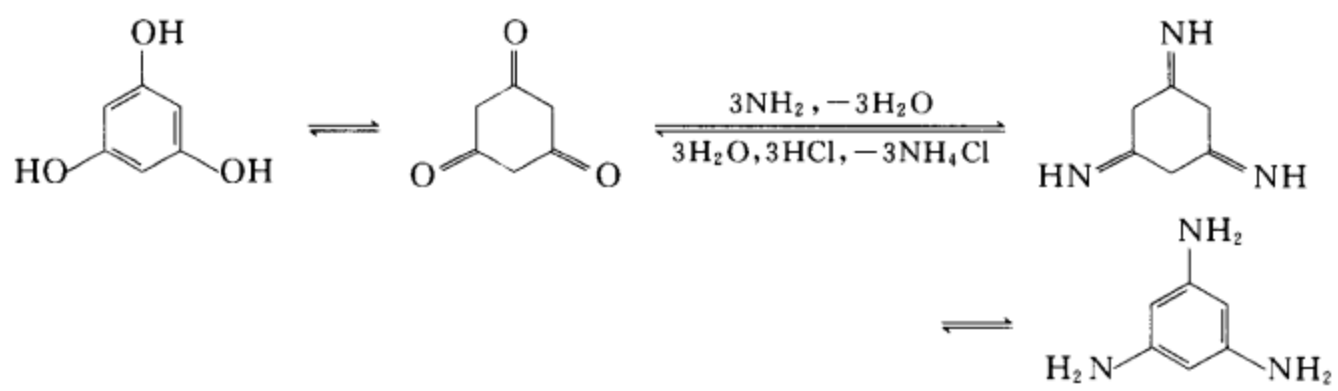
[答案] 间苯二酚是制备染料、酚醛树脂、胶黏剂等的重要原料。例如：间苯二酚在浓硫酸或氯

化锌的作用下，与邻苯二甲酸酐反应，生成荧光染料——荧光黄。



荧光黄

间苯三酚可以发生酮式和烯醇式的互变异构，因此由间苯三酚可以转变为间苯三胺。

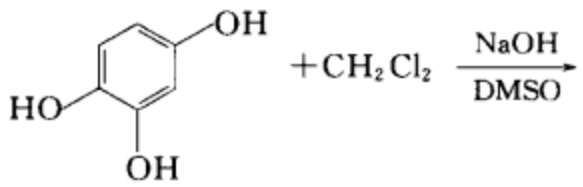


间苯三酚可以发生酚的一切反应，间苯三胺可以发生胺的一切反应。在有机合成中很有用处。

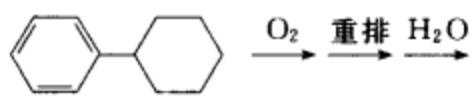
[考核内容] (1) 间苯二酚和间苯三酚的性质；(2) 间苯二酚和间苯三酚的用途。

习题 19-20　完成反应式，并写出反应的机理：

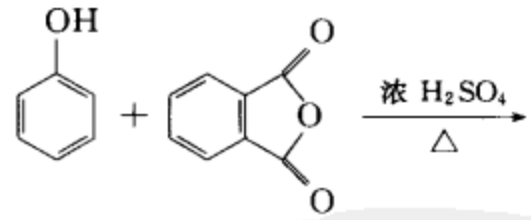
(i)



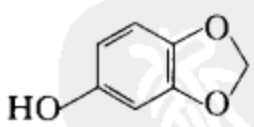
(ii)



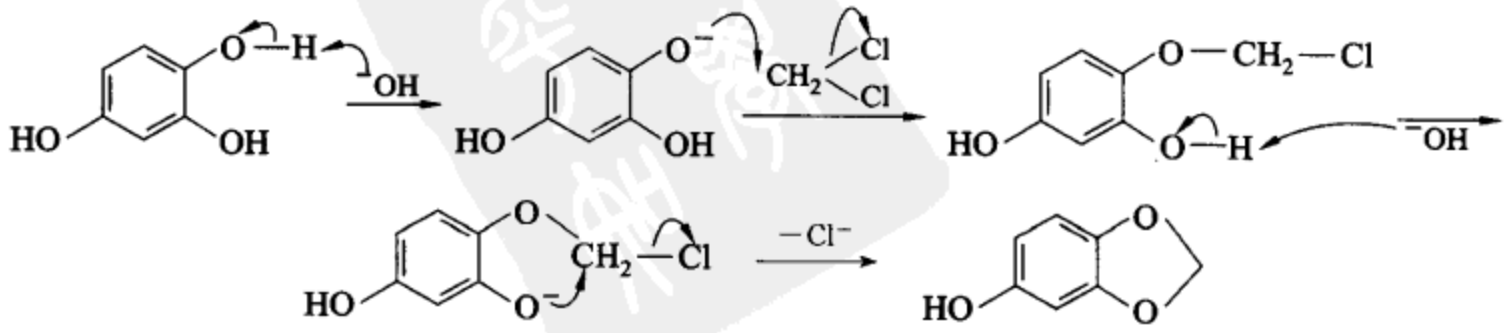
(iii)

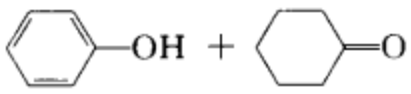


[答案] (i) 产物

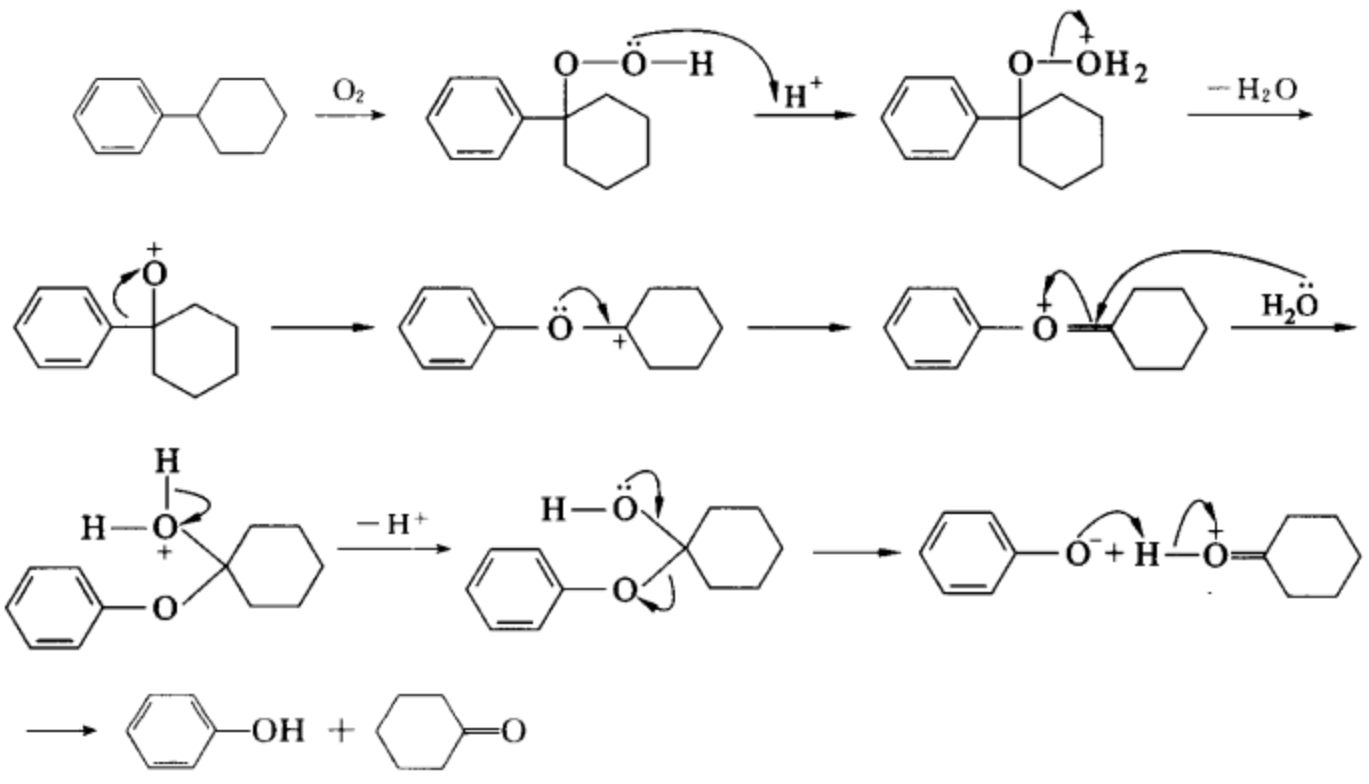


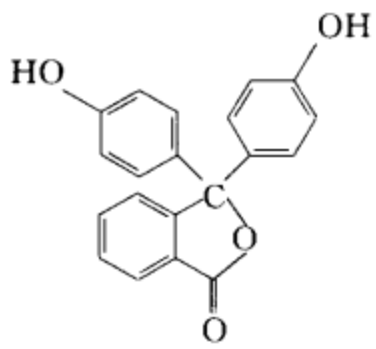
反应机理：



(ii) 产物 

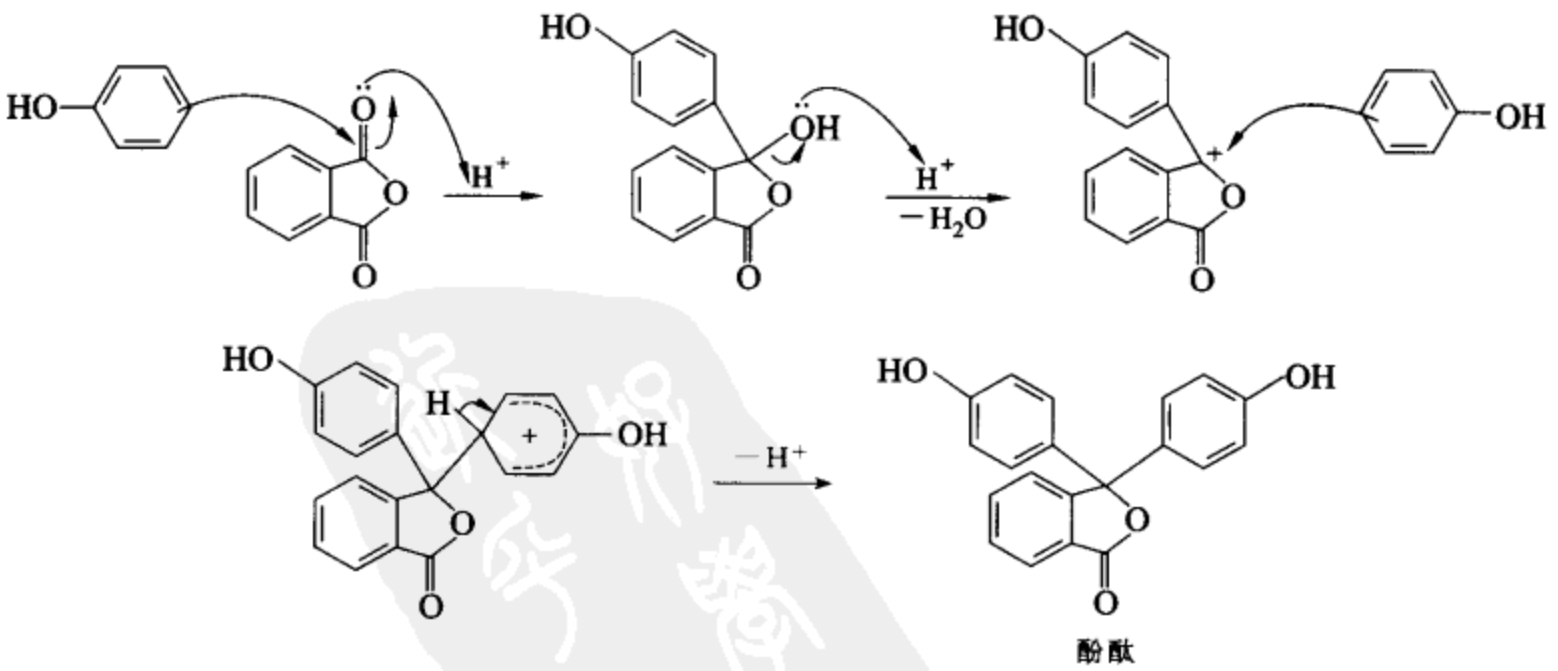
反应机理：



(iii) 产物 

(酚酞)

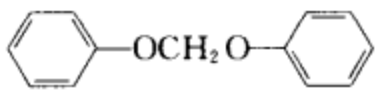
反应机理：

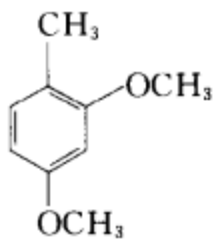


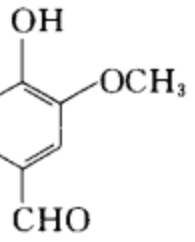
酚酞

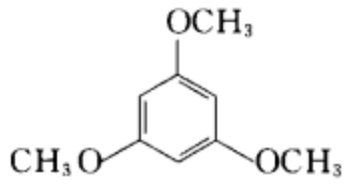
[考核内容] (1) 酚的化学性质；(2) S_N2 反应；(3) 酚的制备、异丙苯氧化重排的反应机理；(4) 苯酚和邻苯二甲酸酐合成酚酞的反应机理。

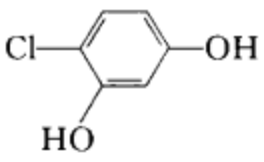
习题 19-21　以苯、甲苯、均三甲基苯为原料合成：

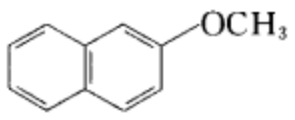
(i) 

(ii) 

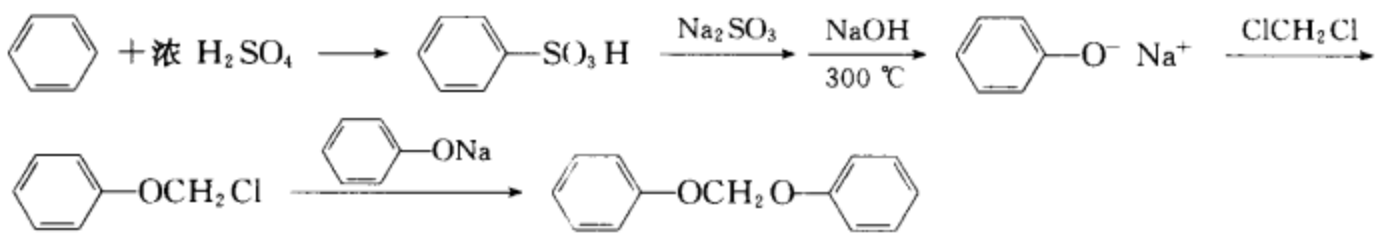
(iii) 

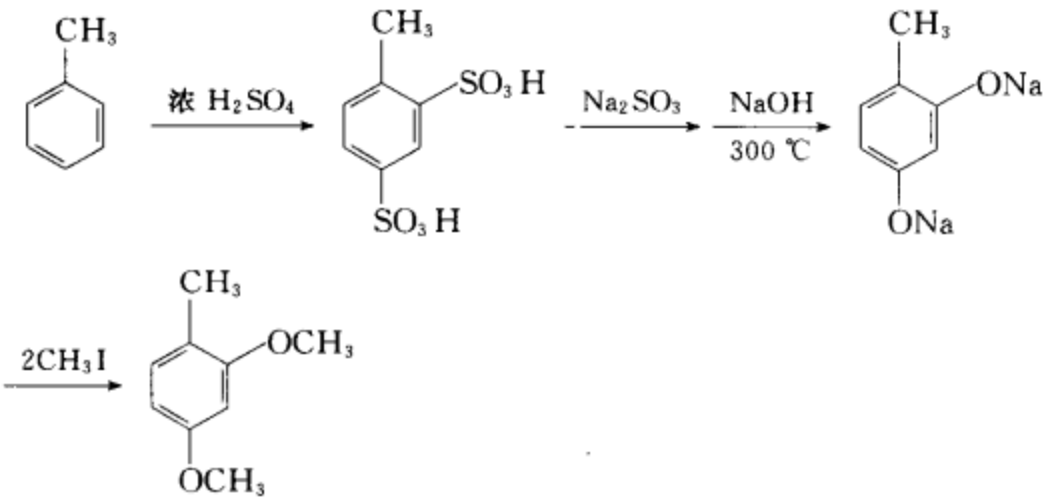
(iv) 

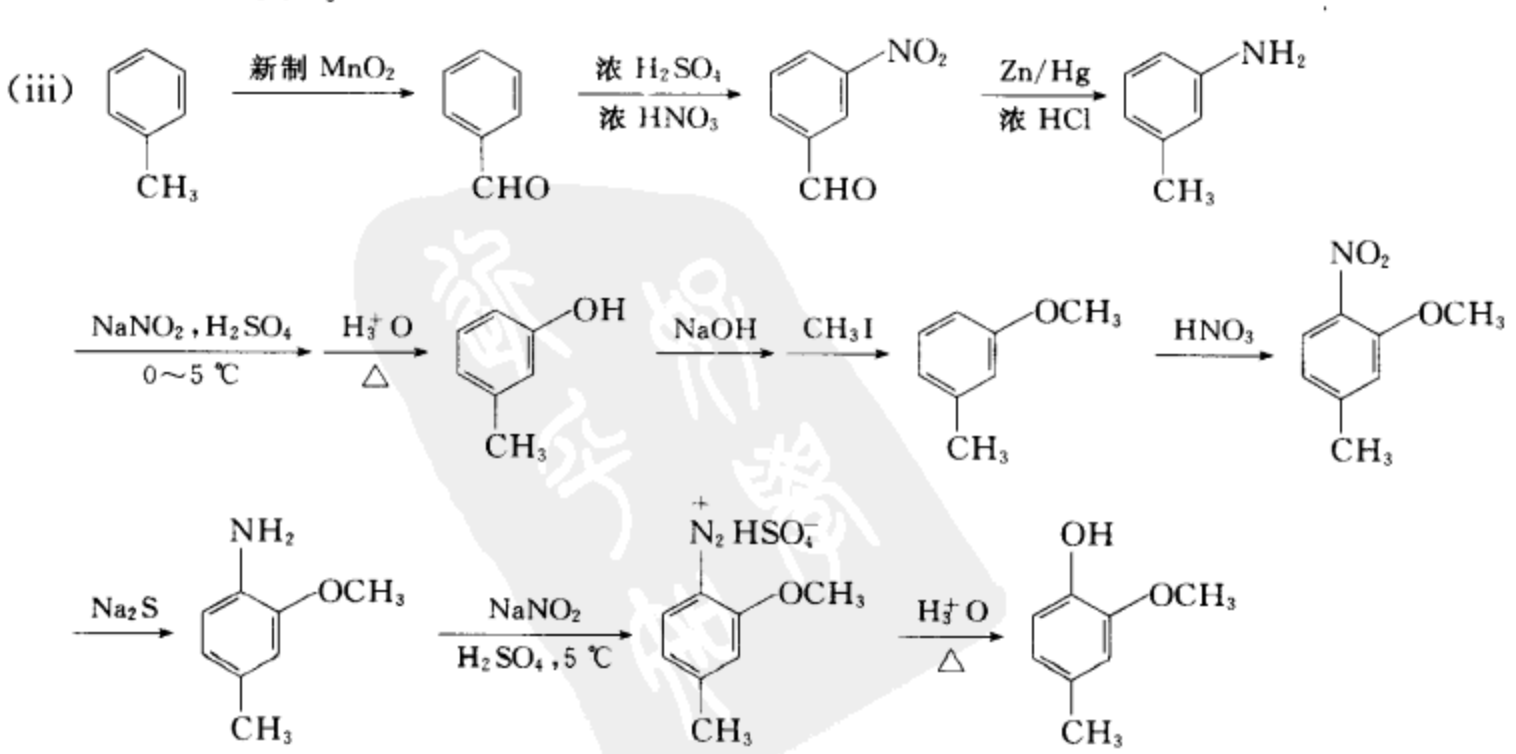
(v) 

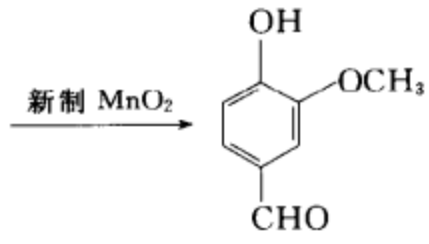
(vi) 

[答案]

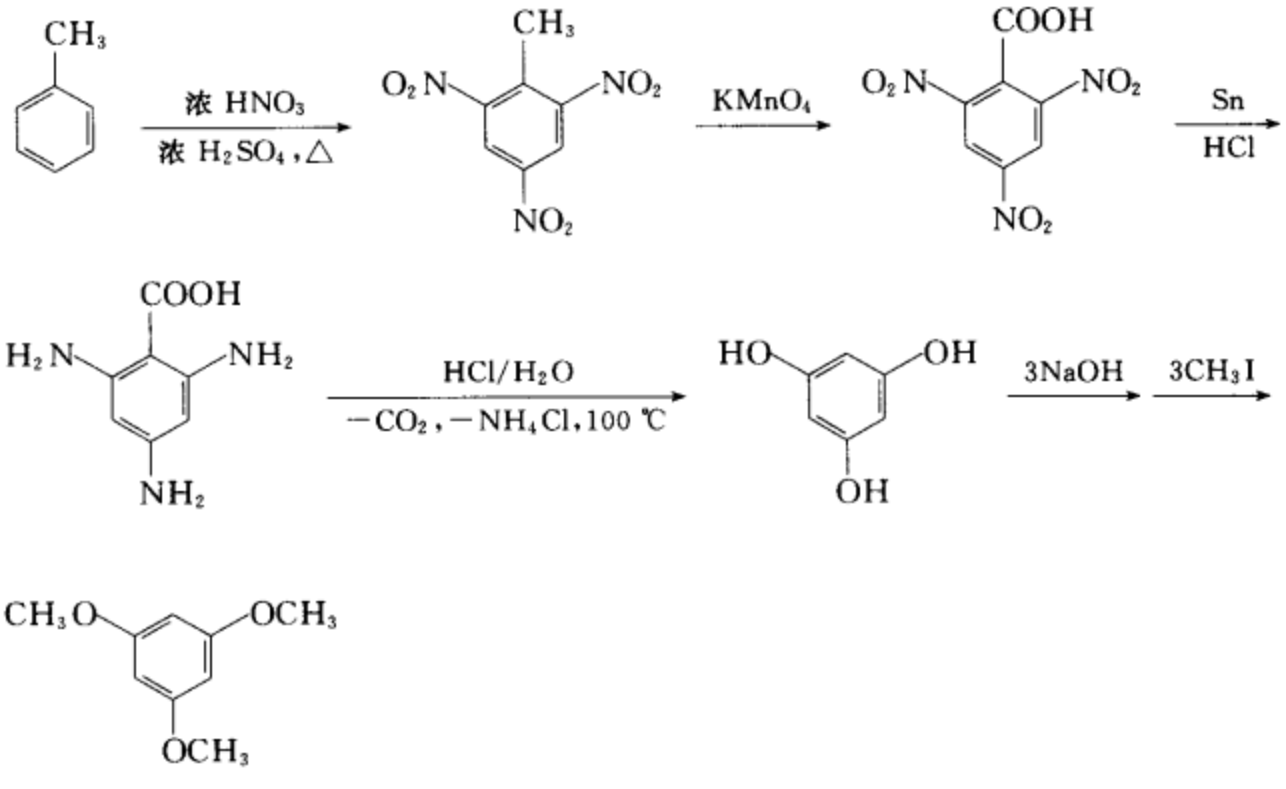
(i) 

(ii) 

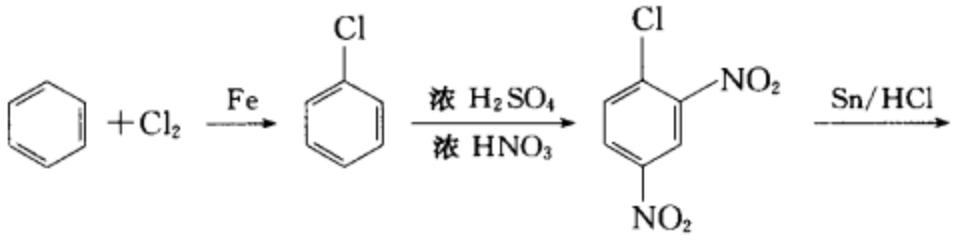
(iii) 

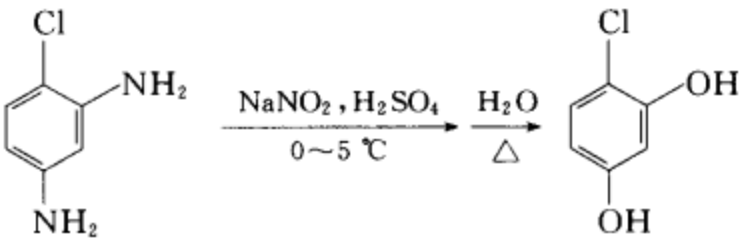


(iv)

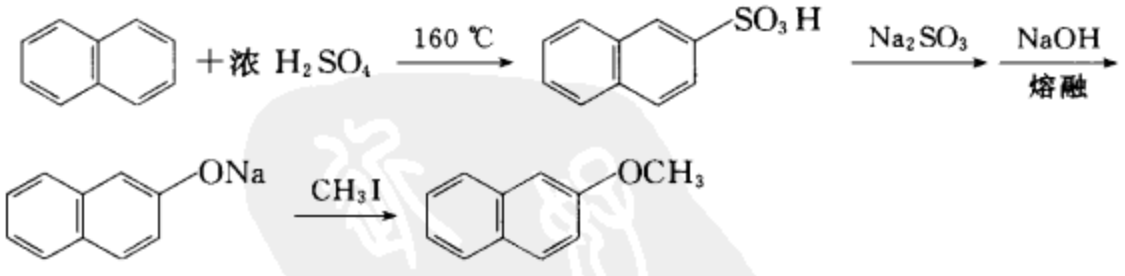


(v)





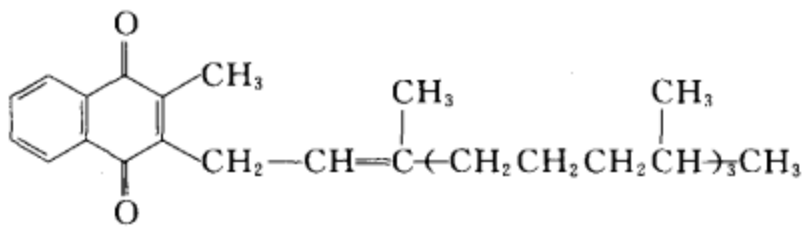
(vi)



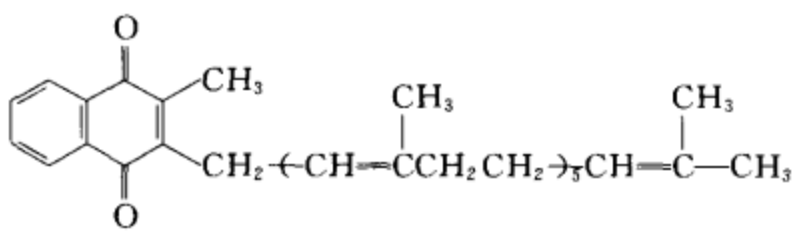
[考核内容]　酚的制备和酚的反应。

习题 19-22　自然界有许多有用的醌类化合物。例如：维生素 K_1 存在于多种绿叶蔬菜中，有促进凝血酶原生成的作用，可以治疗凝血能力降低的疾病。维生素 K_2 存在于血液中，是细菌代谢的产物。大黄素是中药大黄的有效成分，也是黄色色素。辅酶 Q_n 是一类广泛存在于细胞中的物质，在体内新陈代谢中起十分重要的作用。请写出上述四种物质的结构简式。

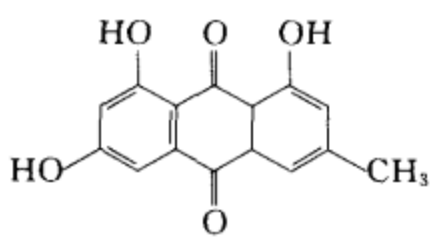
[答案]



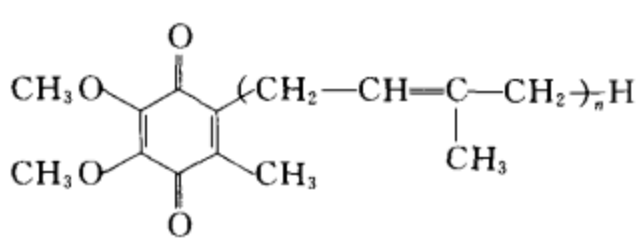
维生素 K_1



维生素 K_2



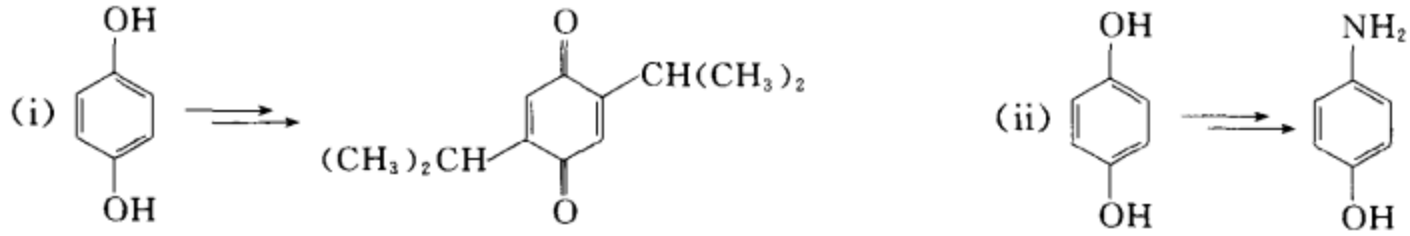
大黄素



辅酶 Q_n

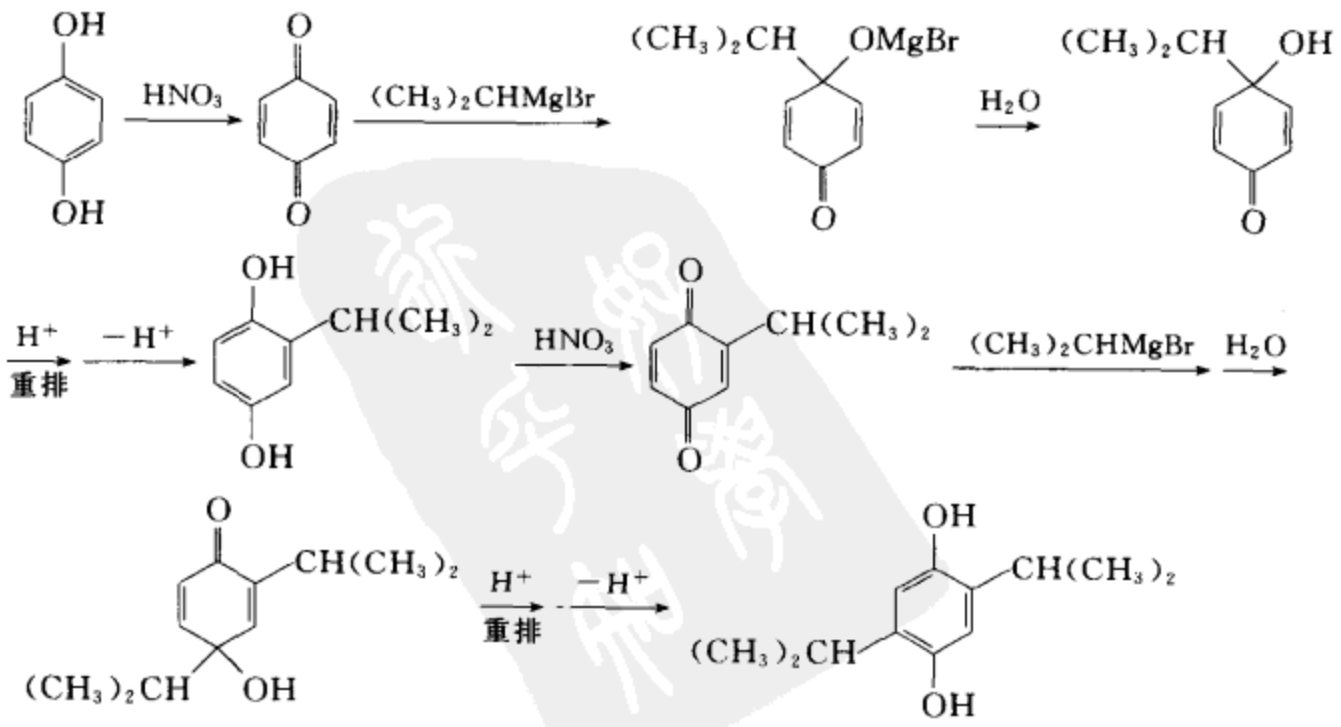
[考核内容]　了解自然界存在的醌类化合物及其应用。

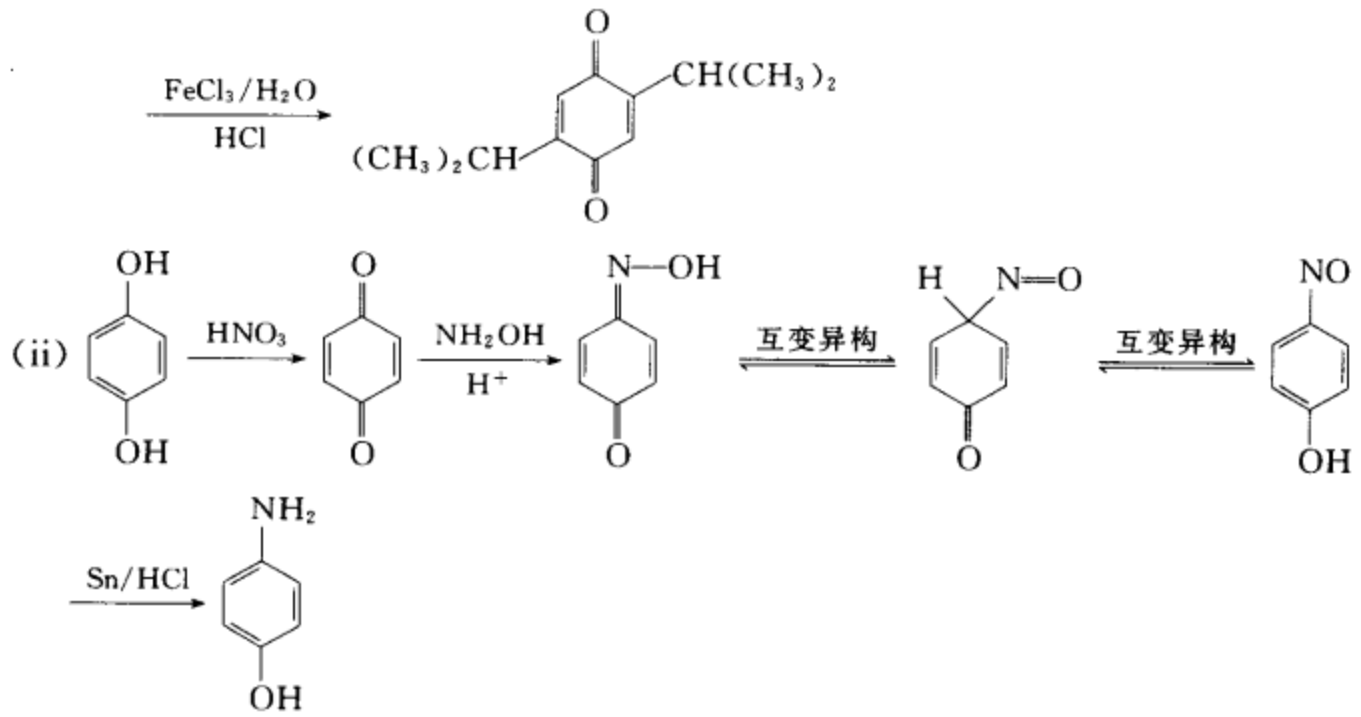
习题 19-23　完成下列转换：



[答案]

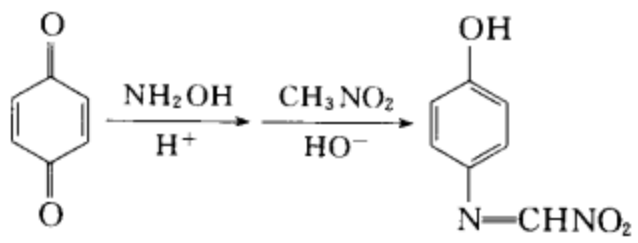
(i) $(CH_3)_2CHBr + Mg \xrightarrow[\text{干醚}]{} (CH_3)_2CHMgBr$



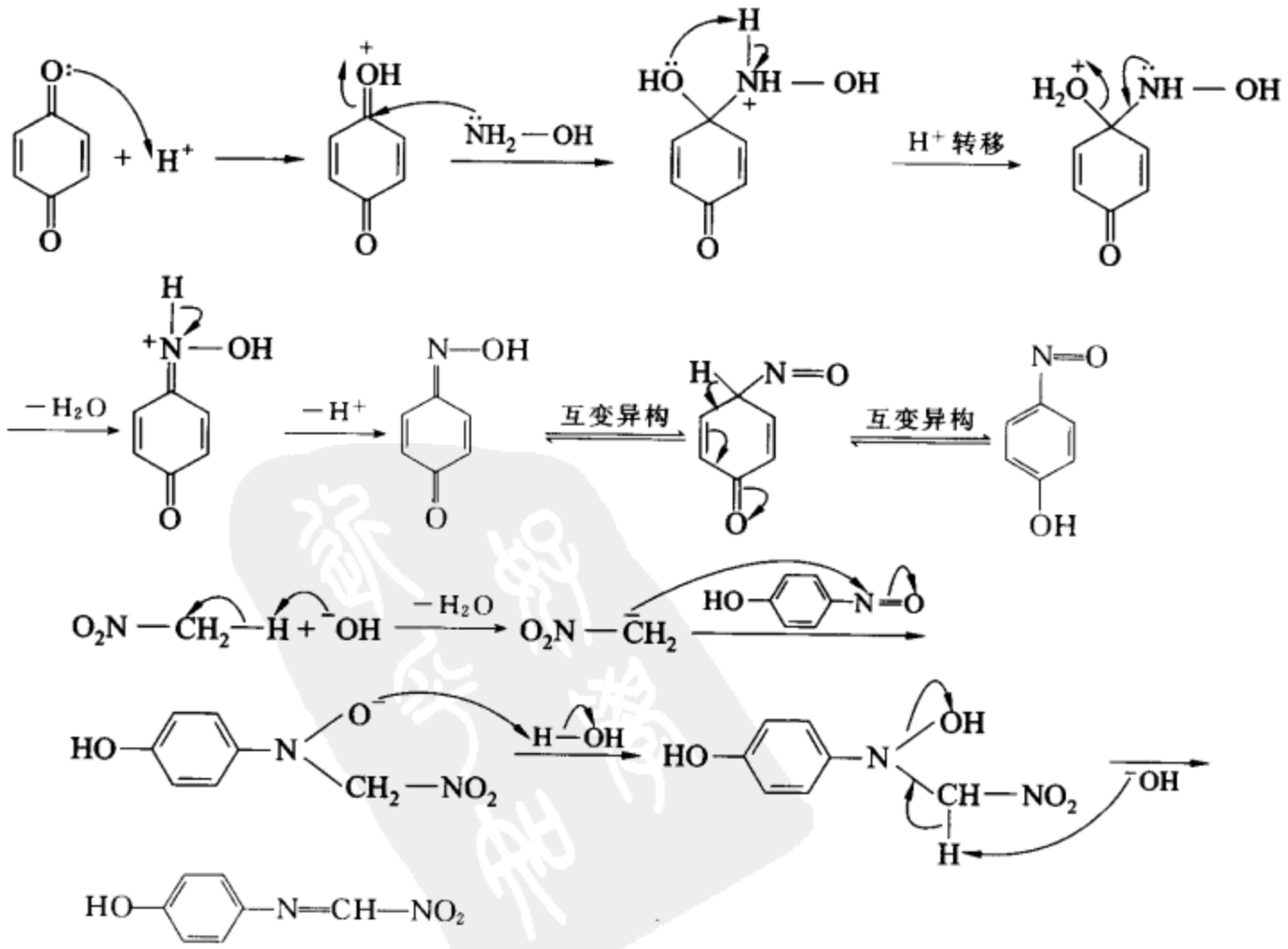


[考核内容] (1) 对苯醌的制备;(2) 对苯醌的反应。

习题 19-24　为下列转换提出一个合理的反应机理。

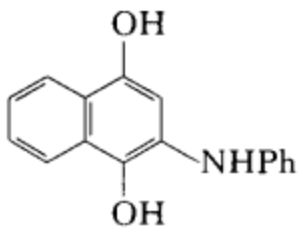
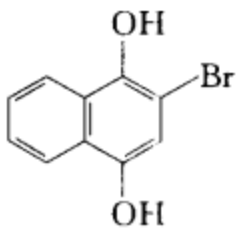
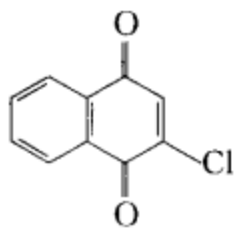
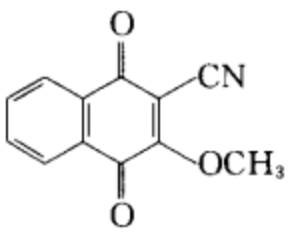


[答案]

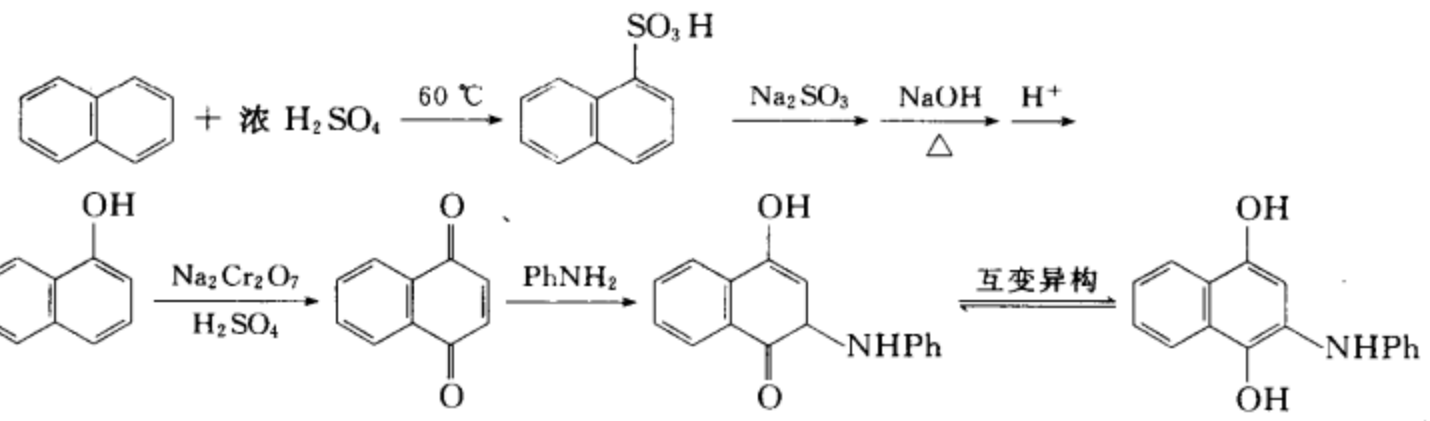


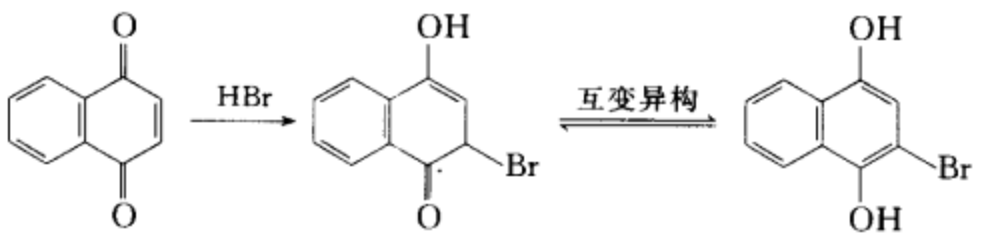
[考核内容]　(1) 醌的亲核加成反应;(2) 硝基化合物与亚硝基化合物的醇醛缩合型反应。

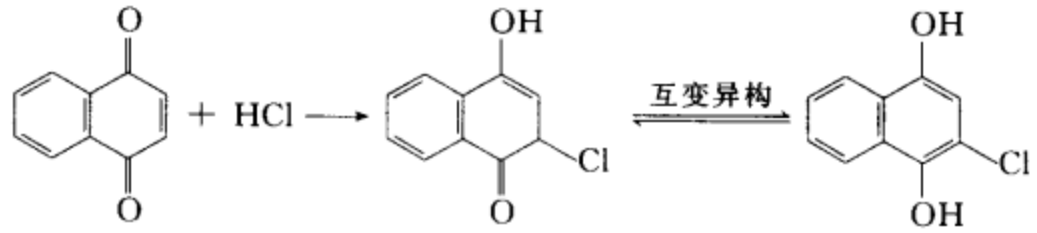
习题 19-25　以萘为起始原料合成:

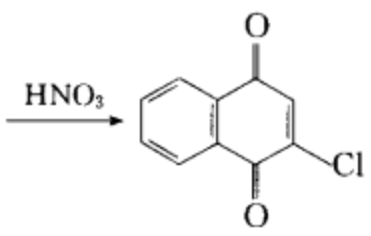
(i) 
(ii) 
(iii) 
(iv) 

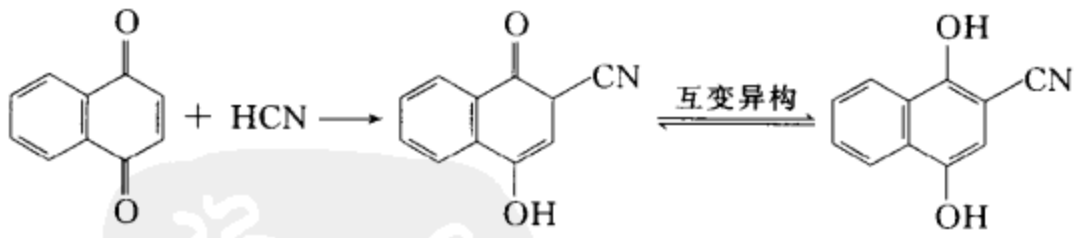
[答案]

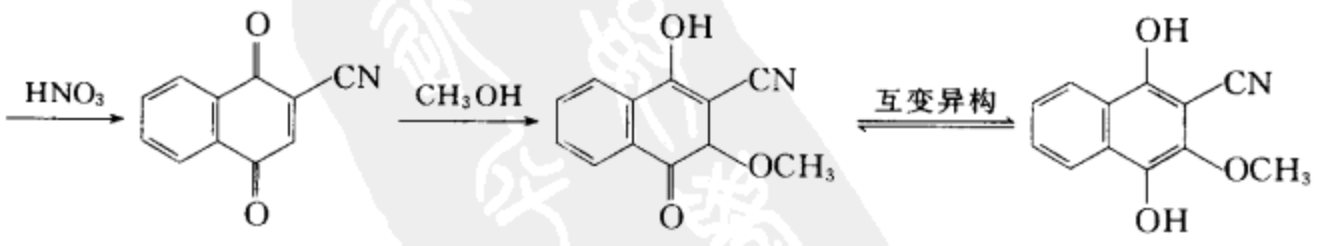
(i) 

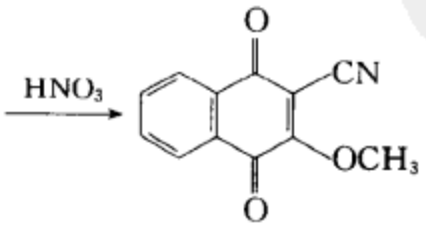
(ii) 从(i)得 

(iii) 从(i)得 

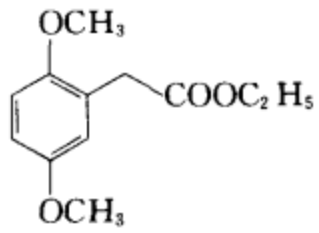


(iv) 从(i)得 

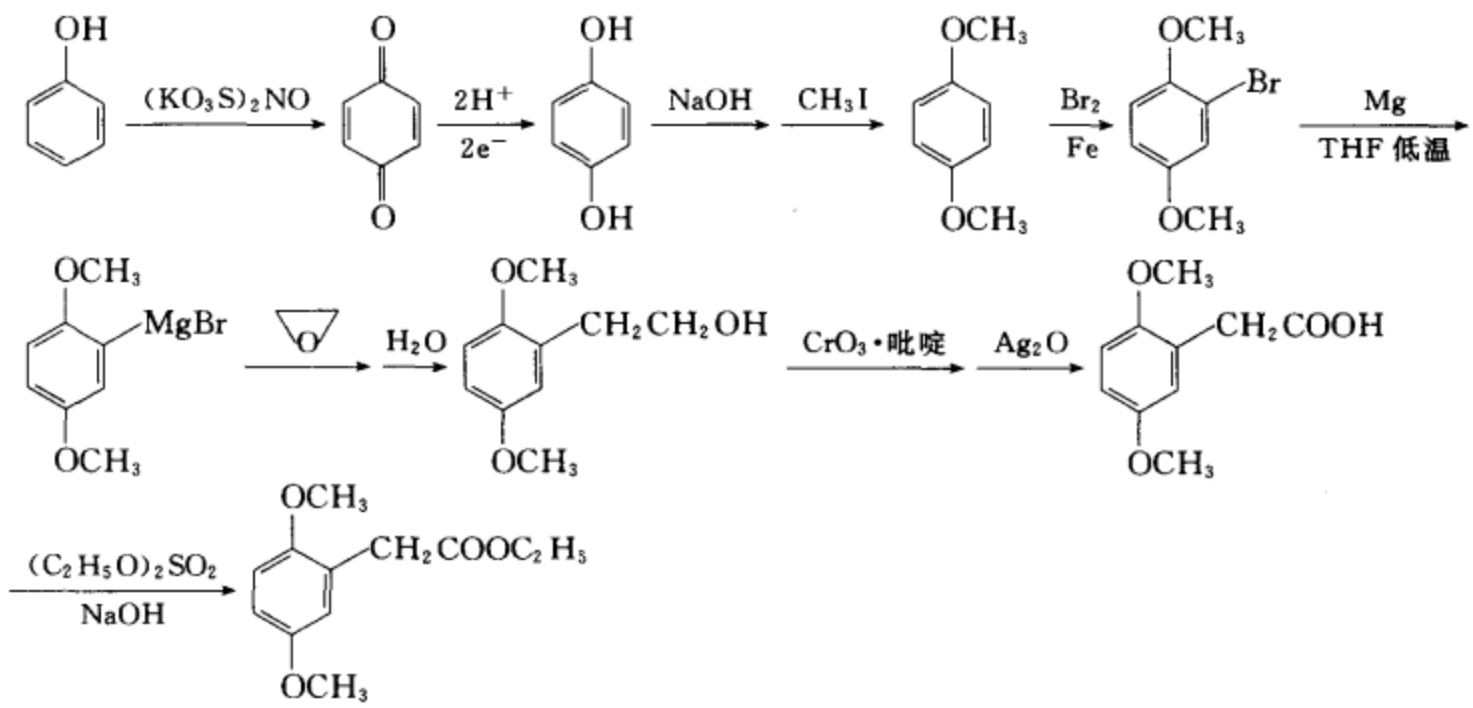




[考核内容]　(1) 萘醌的制备;(2) 萘醌的共轭加成;(3) 酮式和烯醇式的互变异构。

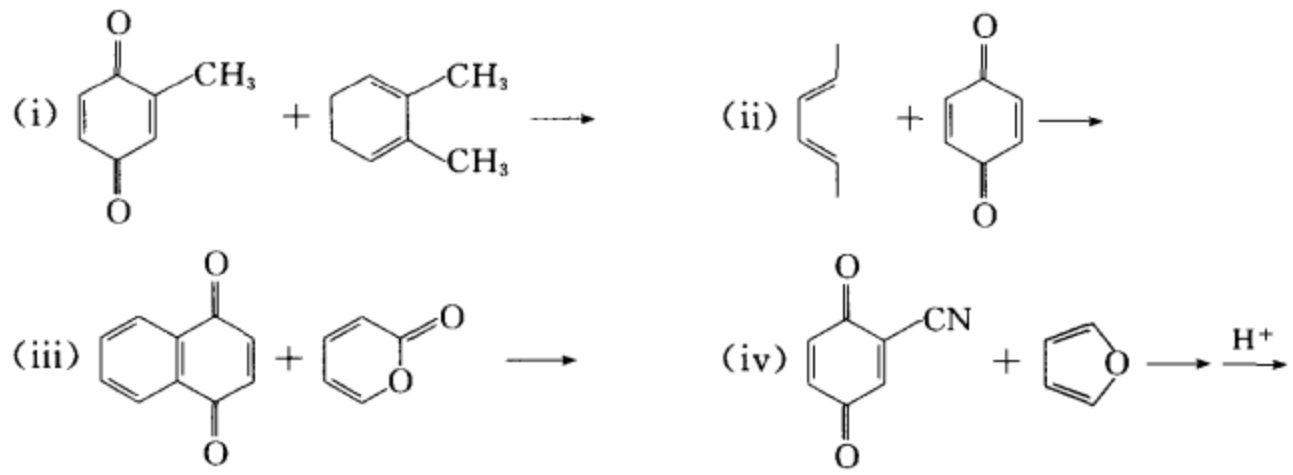
习题 19-26　以苯酚为起始原料合成 

[答案]

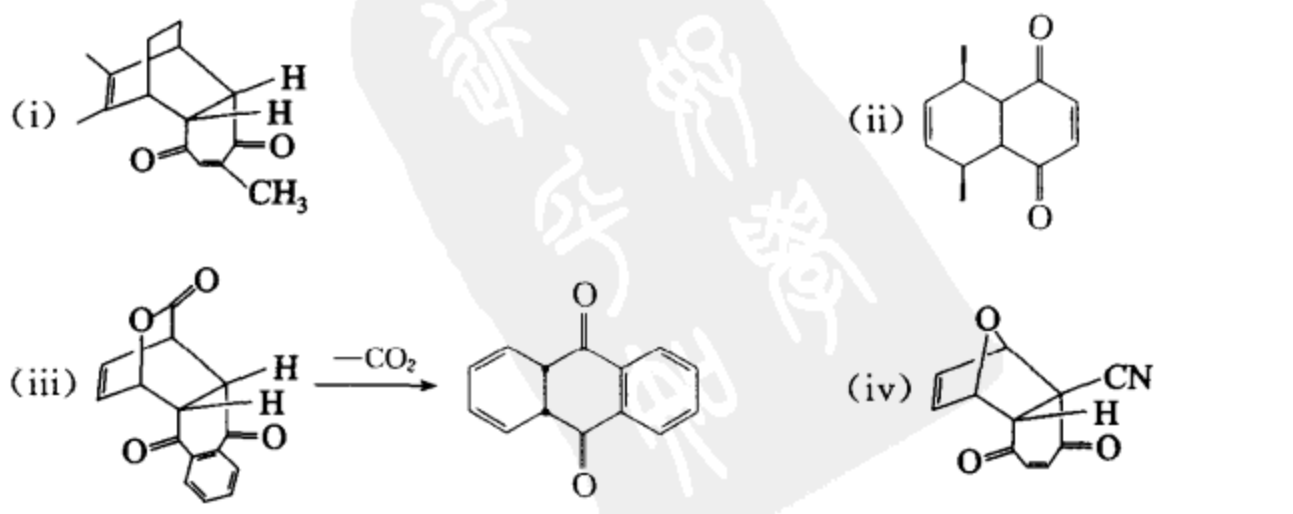


[考核内容]　应用各种反应组建分子骨架和进行合成设计的能力。

习题 19-27　完成下列反应式:



[答案]



[考核内容]　(1) 醌是典型的亲双烯试剂;(2) Diels－Alder 反应,反应的区域选择性和立体选择性。

习题 19－28　试将甲苯、苯甲醇、苯酚和苯甲酸的混合物分离为单一的纯净物质。

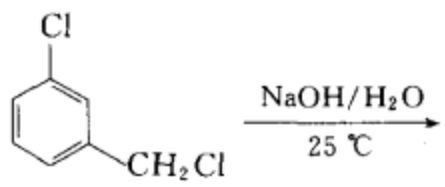
[答案]　先用碳酸氢钠溶液提取,分出水层后酸化,苯甲酸固体析出,过滤,滤饼为苯甲酸。

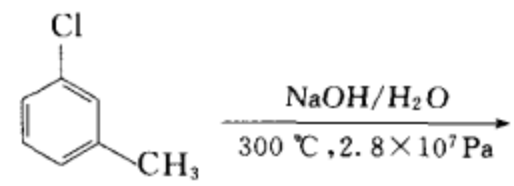
用碳酸氢钠溶液提取后的有机层再用氢氧化钠水溶液提取,分出水层后酸化,有部分苯酚固体析出,滤出苯酚后,水层用苯提取,将苯提取液蒸馏,苯蒸出后,剩余物为苯酚,把两部分苯酚合并。

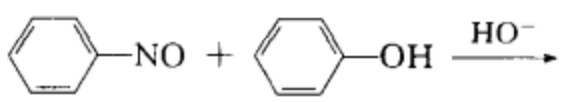
用氢氧化钠提取后的有机层用干燥剂干燥,除去干燥剂后蒸馏,在 110 ℃收集甲苯馏分,在 205 ℃收集苯甲醇馏分。(苯甲醇沸点较高,也可用减压蒸馏法蒸出。)

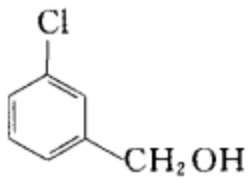
[考核内容]　(1) 有机化合物的分离提纯;(2) 苯甲酸、苯酚的酸性强弱。

习题 19－29　完成下列反应,并写出相应的反应机理。

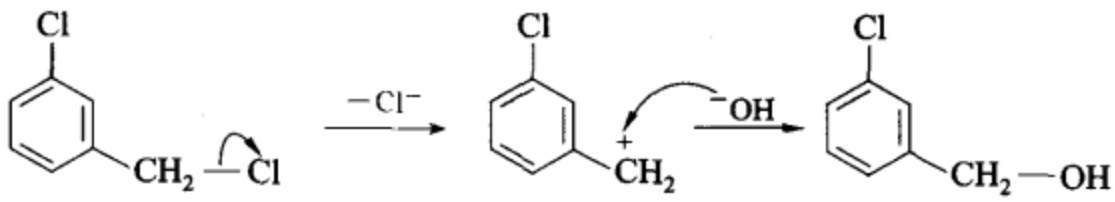
(i) 

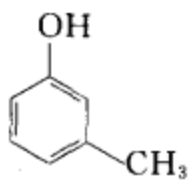
(ii) 

(iii) 

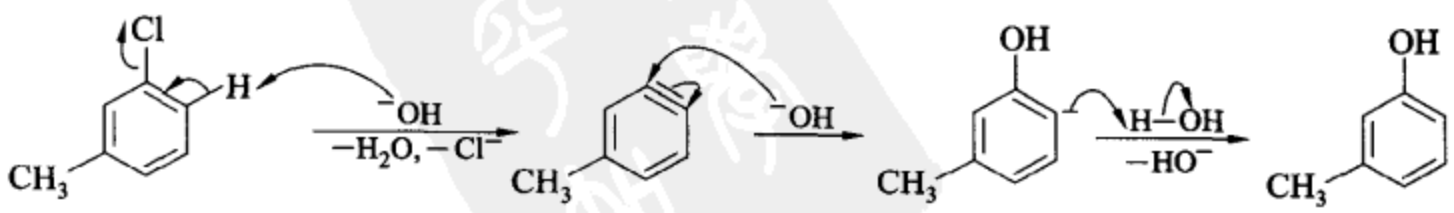
[答案]　(i) 产物 

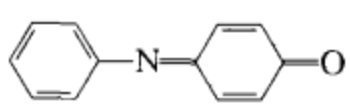
反应机理:S_N1 机理



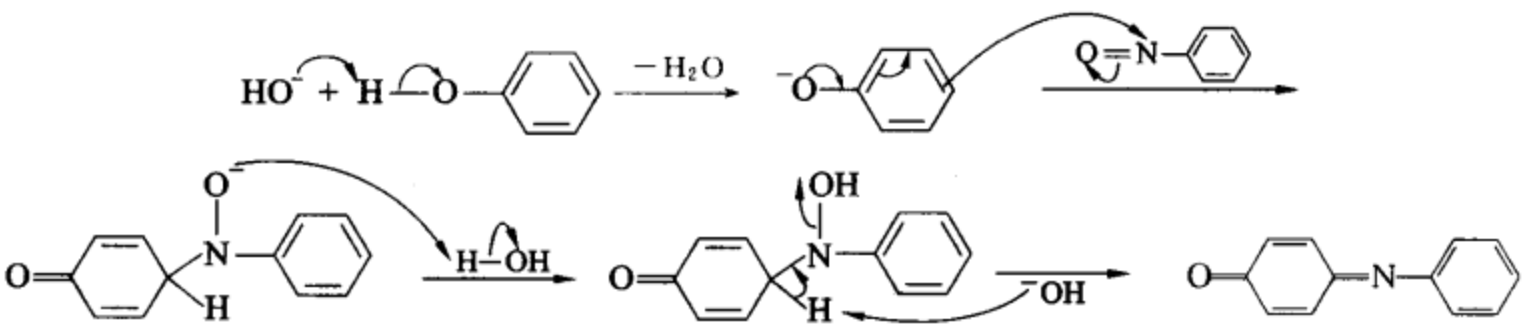
(ii) 产物 

反应机理:苯炔中间体机理的芳香亲核取代反应。



(iii) 产物 

反应机理:缩合反应



[考核内容]　(1) S_N1 反应机理;(2) 芳香亲核取代的苯炔中间体机理;(3) 醇醛缩合型反应。

习题 19-30　请设计一个实验,证明 Fries 重排是分子间的。

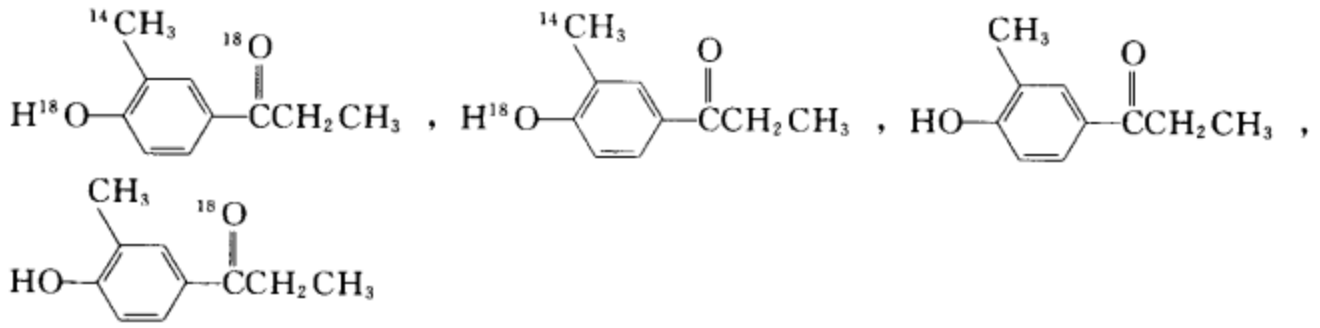
[答案]　采用同位素示踪和交叉实验的方法来证明。将下列两种不同的化合物放在同一个体系中进行 Fries 重排。



若产物中只有下列两种重排产物,则重排反应是分子内的。

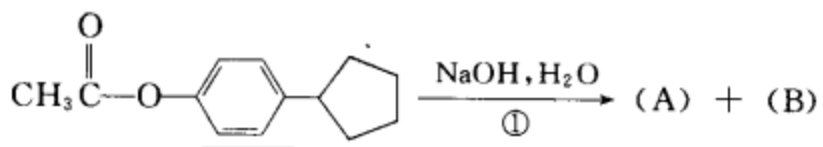


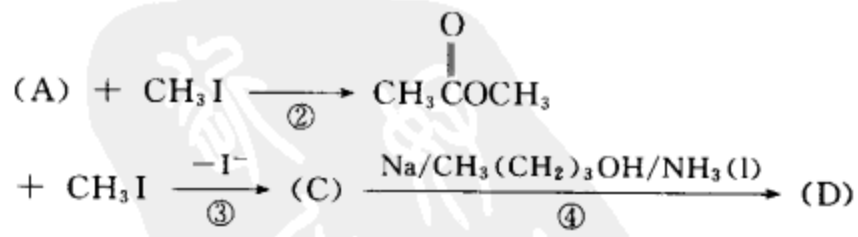
若产物中有下列四种重排产物,则重排反应是分子间的。



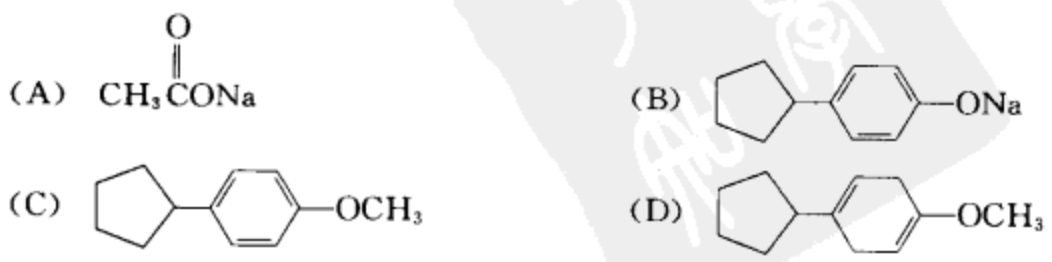
实验结果表明:重排反应为分子间的。

习题 19-31　写出下列各步反应的反应产物及它们相对应的反应机理。

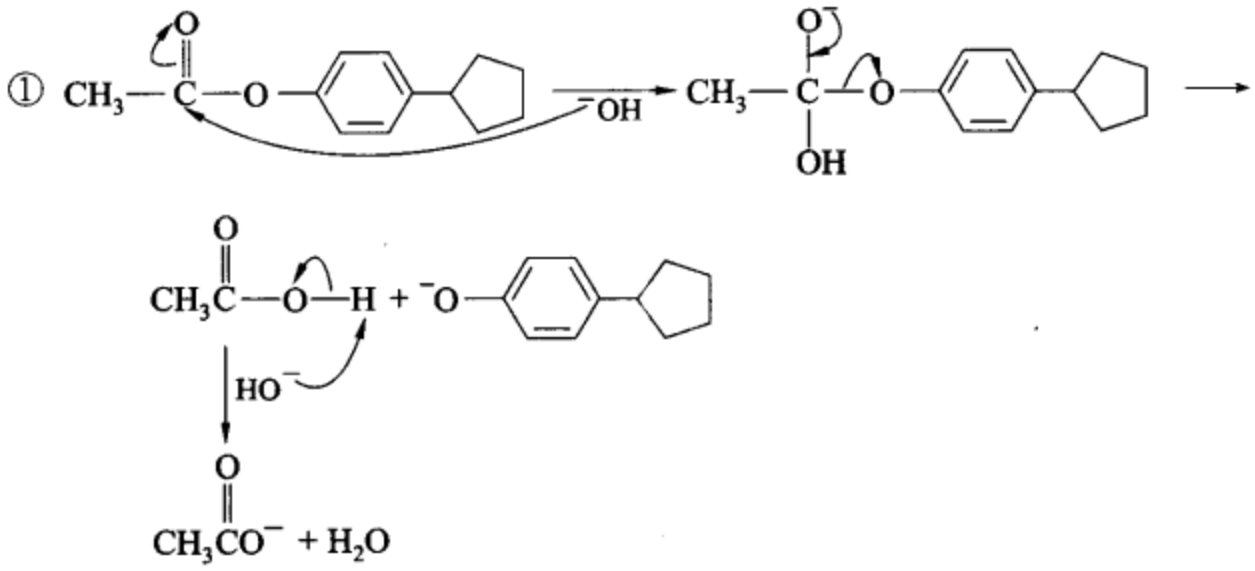


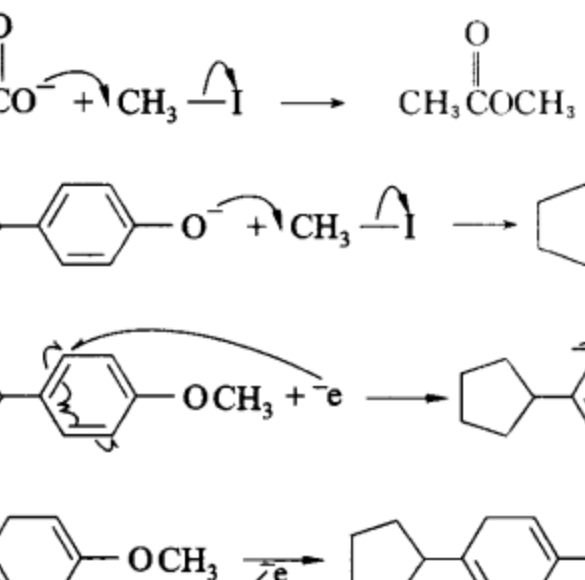


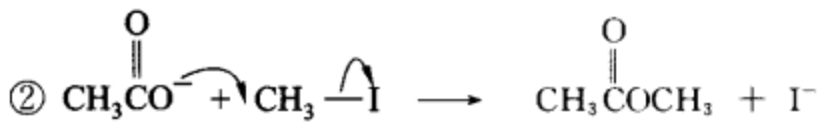
[答案]　产物

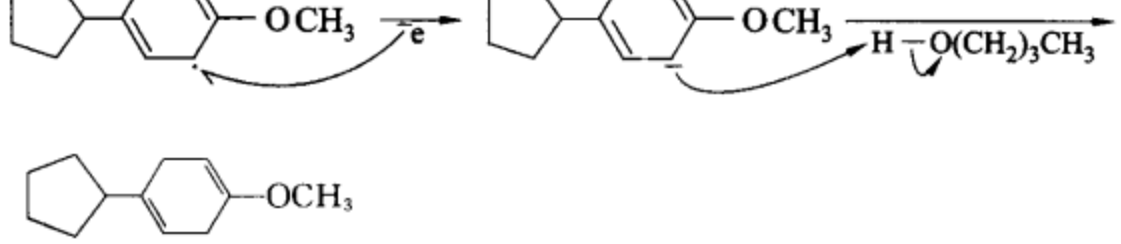


反应机理：





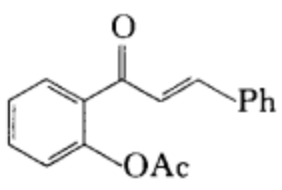




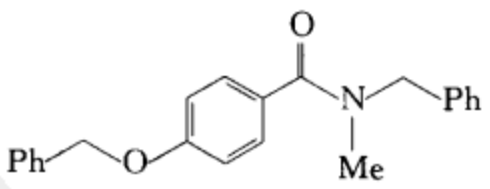
[考核内容]　(1) 酯的皂化反应；(2) 羧酸盐或酚盐与卤代烃的 S_N2 反应；(3) 芳香醚的 Birch 还原。

习题 19-32　以苯、甲苯、苯酚为起始原料和选用其它的合适试剂制备下列化合物。

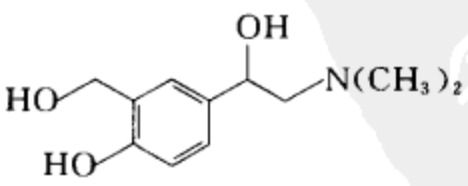
(i)



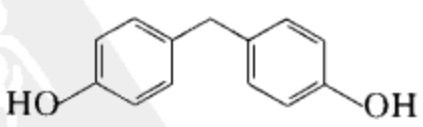
(ii)



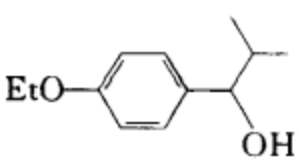
(iii)



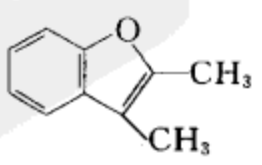
(iv)



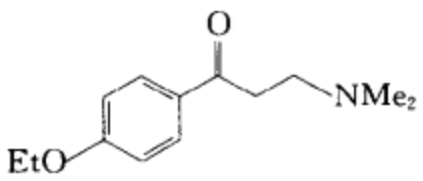
(v)



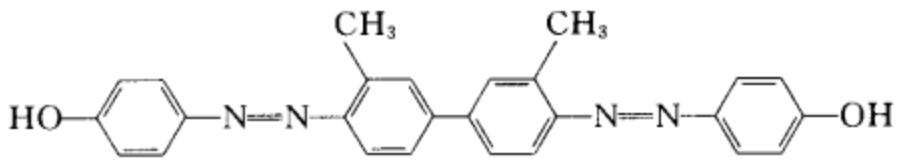
(vi)



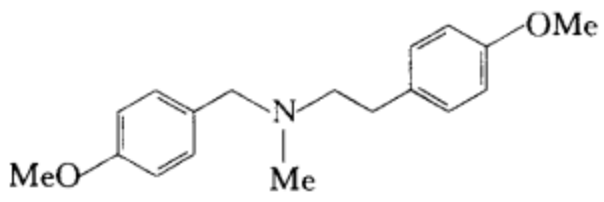
(vii)



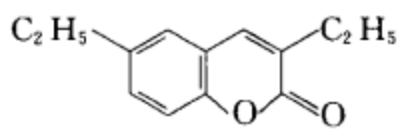
(viii)



(ix)

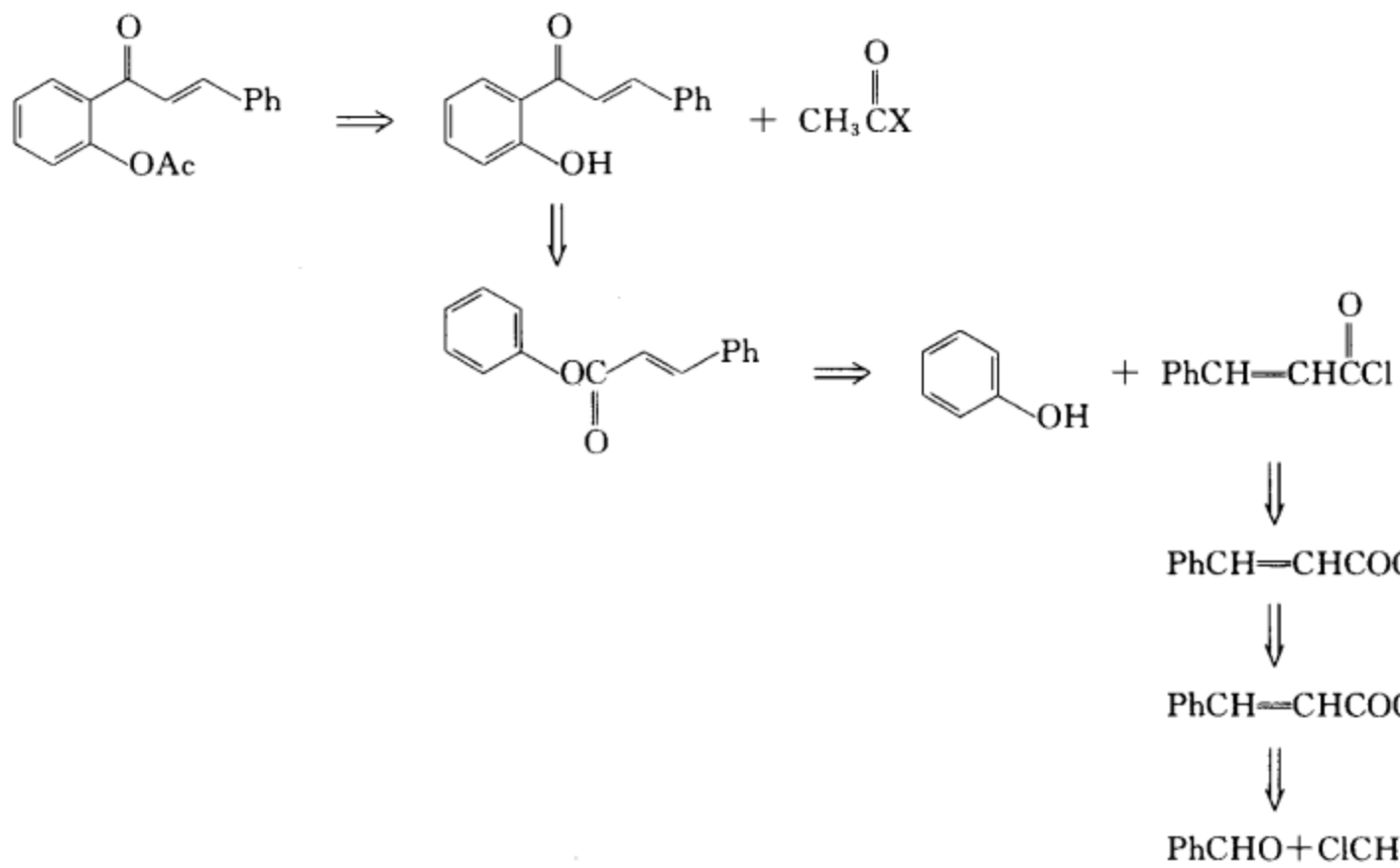


(x)

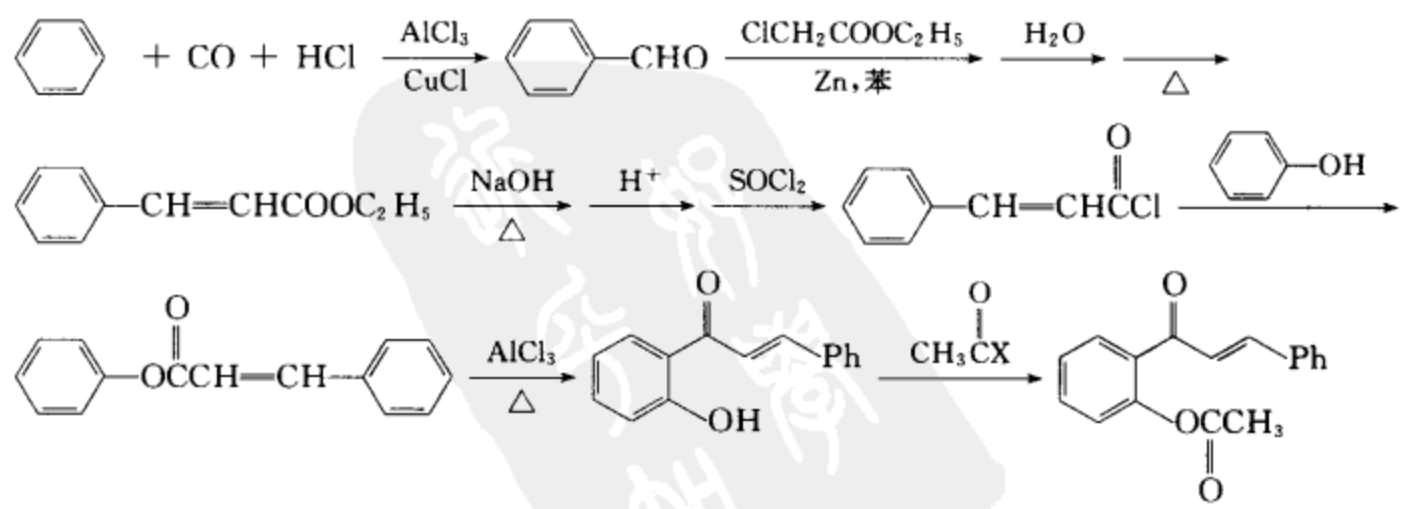


[答案]

(i) 逆合成分析

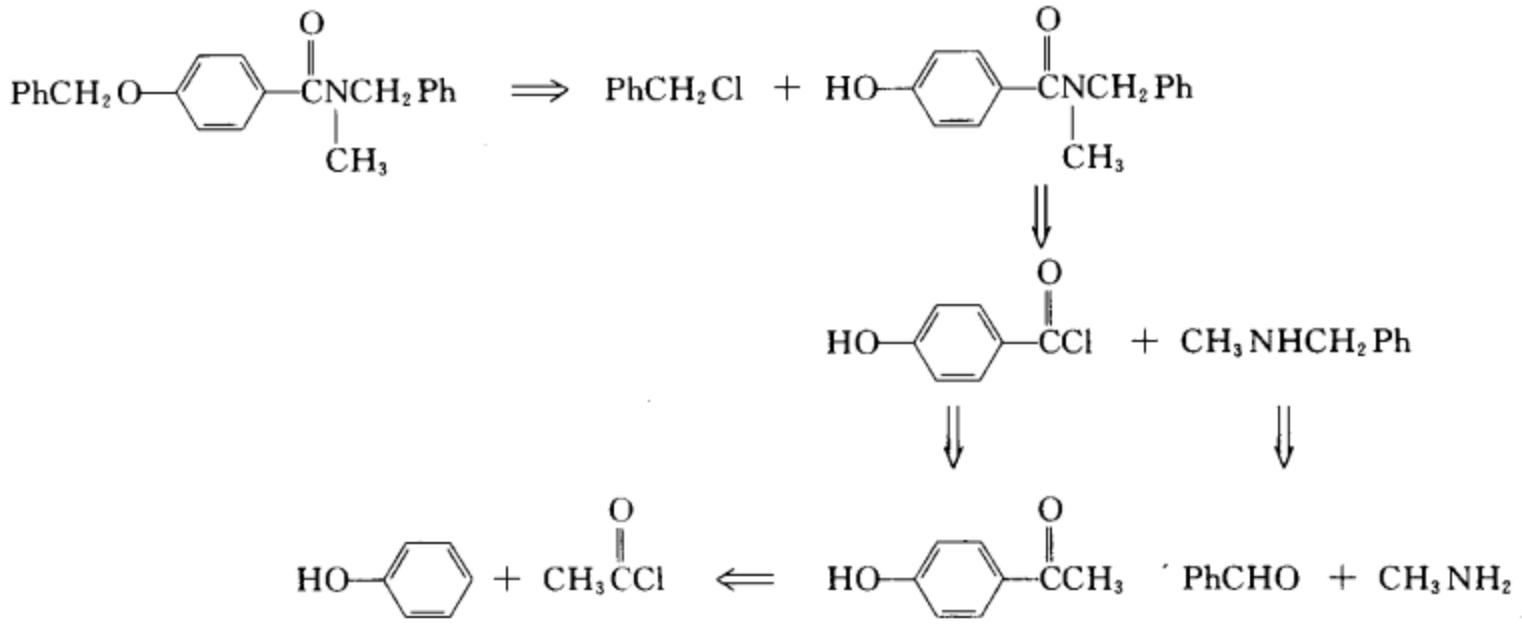


合成设计：

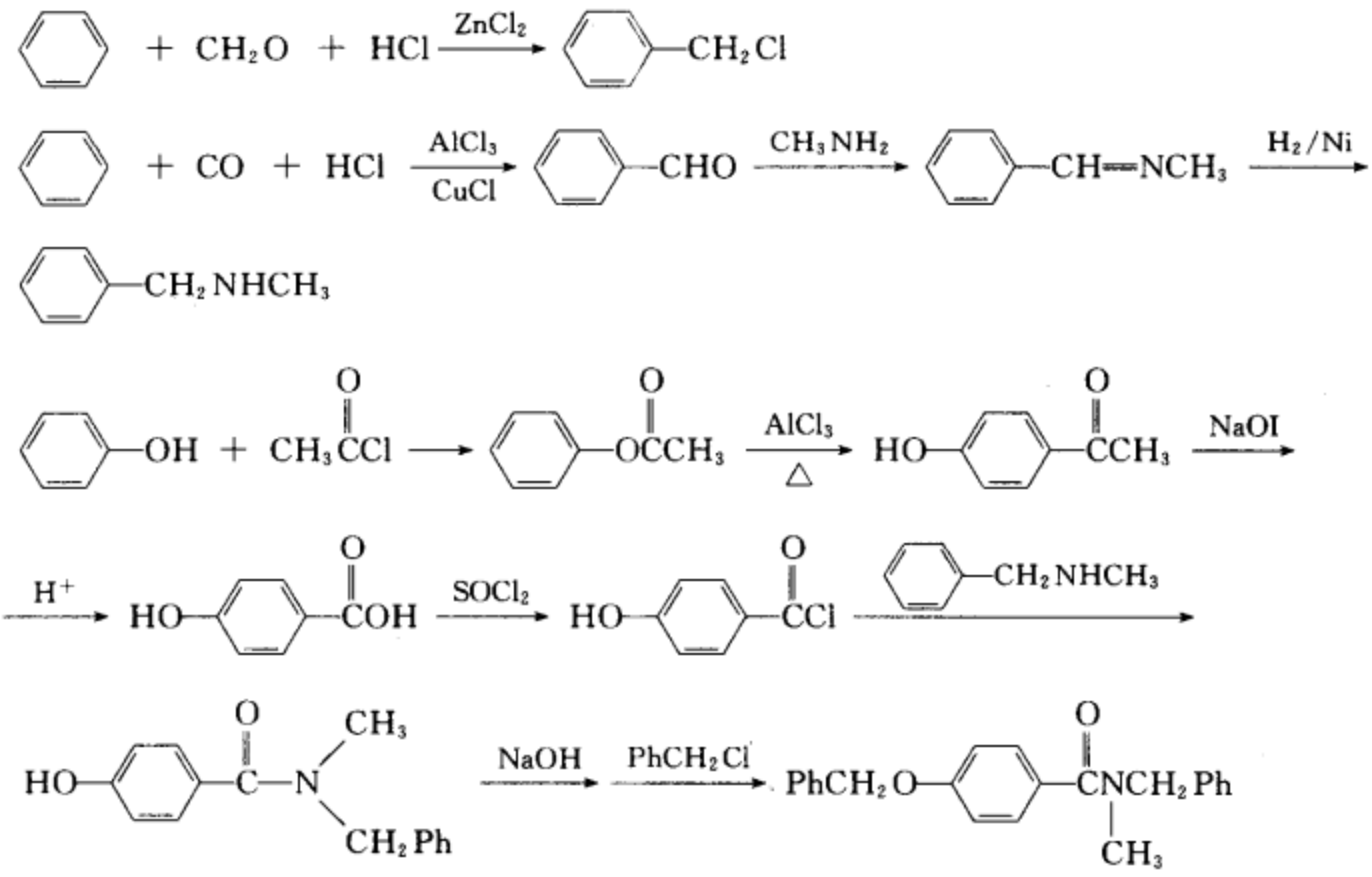


[考核内容] (1) 酚的成酯反应；(2) Fries 重排反应；(3) Reformatsky 反应；(4) Gattermann-Koch 反应；(5) 羧酸衍生物互相转换的反应。

(ii) 逆合成分析

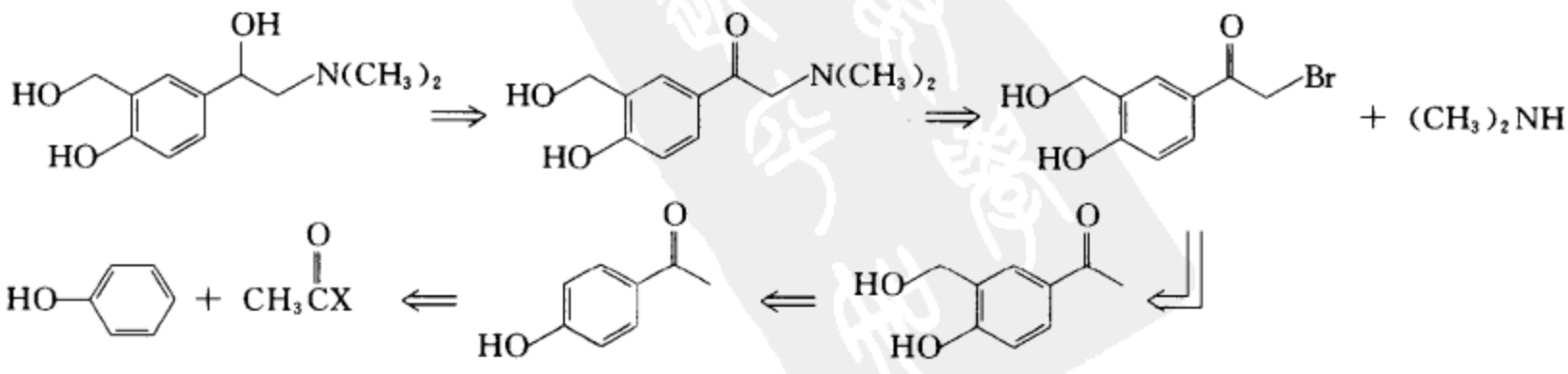


合成设计：

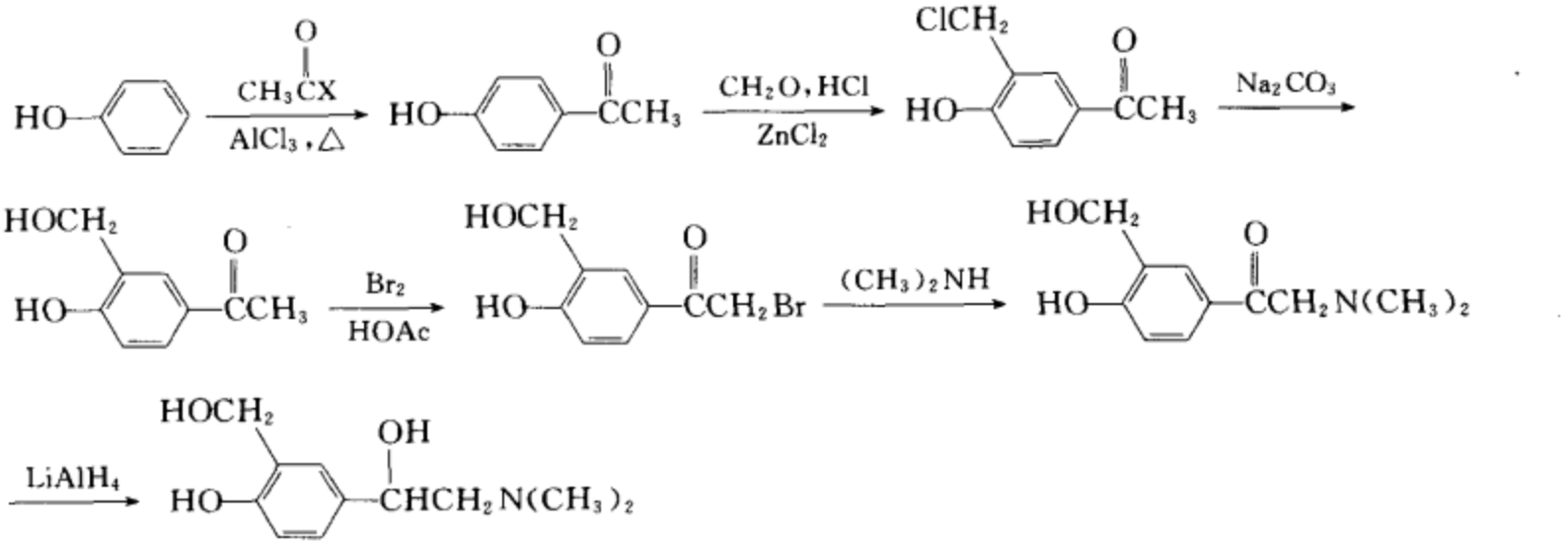


[考核内容] (1) 氯甲基化反应；(2) Gattermann-Koch 反应；(3) 醛的还原氨化反应；(4) 酚的成酯反应；(5) Fries 重排反应；(6) 卤仿反应；(7) Williamson 醚合成法。

(iii) 逆合成分析

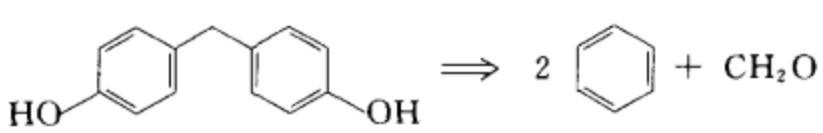


合成设计：

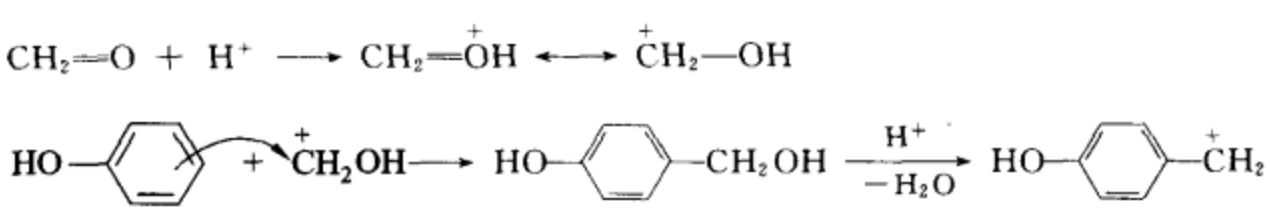


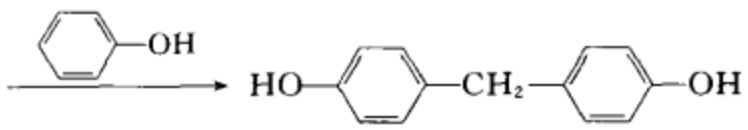
[考核内容]　(1) 傅氏酰基化反应;(2) 氯甲基化反应;(3) S_N 反应;(4) α-卤代反应;(5) 还原反应。

(iv) 逆合成分析



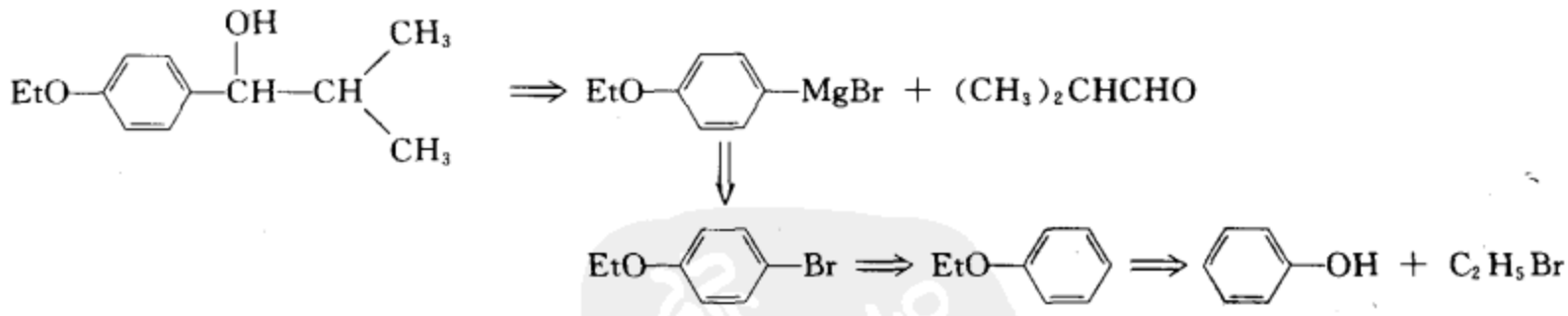
合成设计:



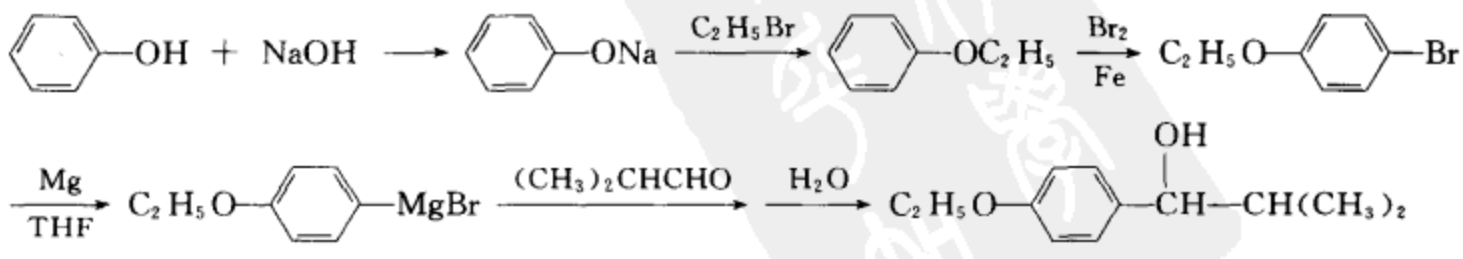


[考核内容]　芳香亲电取代反应。

(v) 逆合成分析

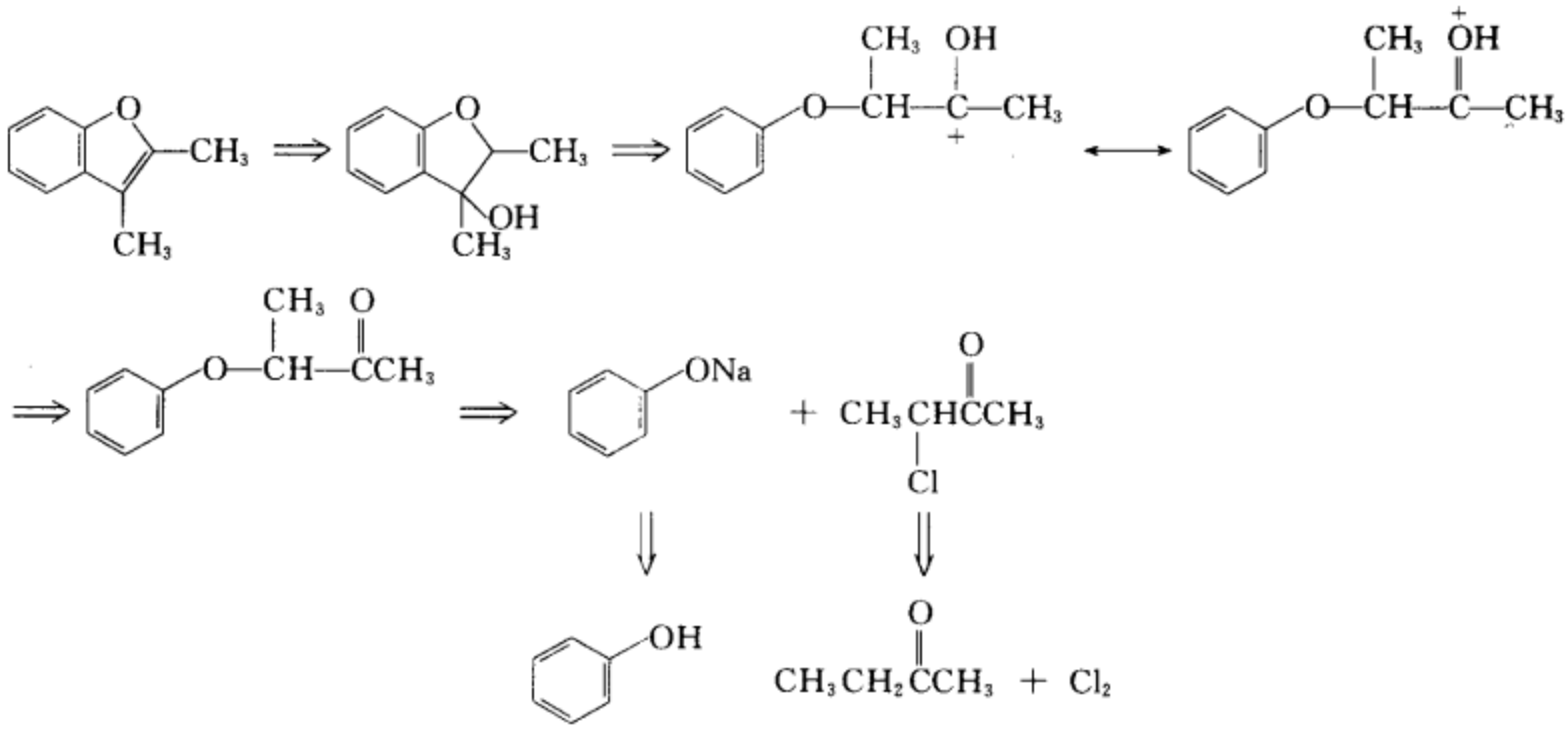


合成设计:

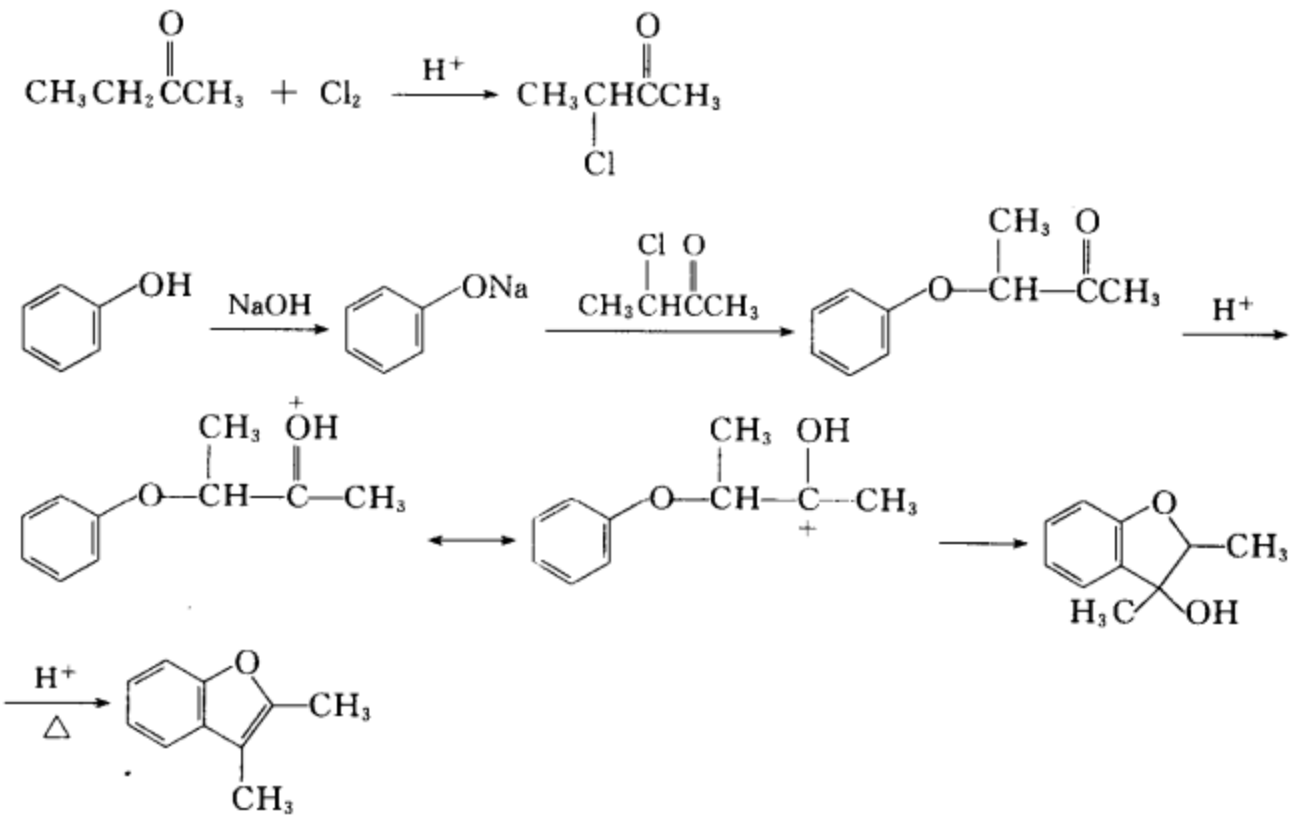


[考核内容]　(1) 酚的成醚反应;(2) 醛和格氏试剂的亲核加成反应;

(vi) 逆合成分析

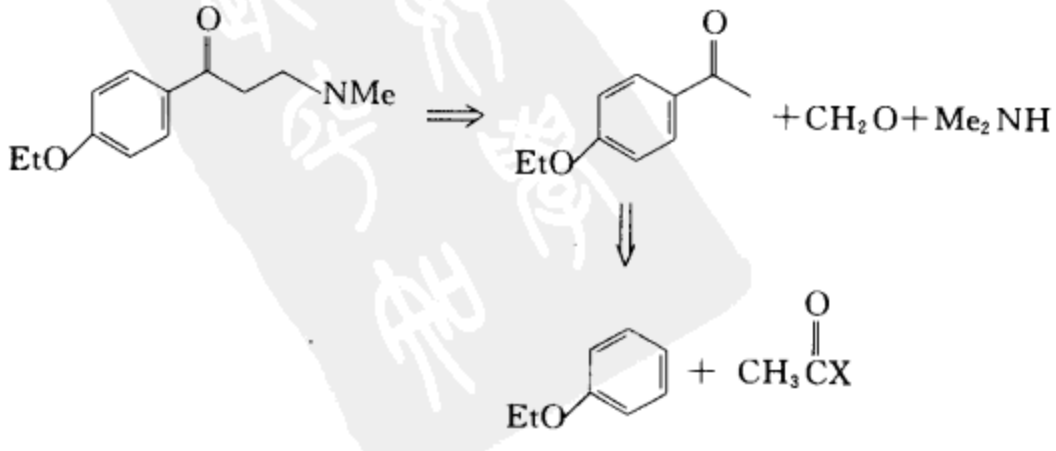


合成设计：

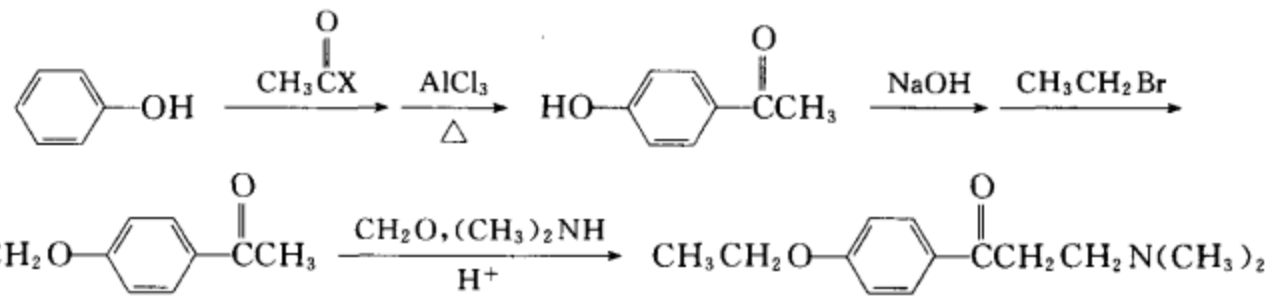


[考核内容] (1) 不对称酮的 α－卤代、区域选择性；(2) 酚的成醚反应；(3) 分子内傅氏烷基化反应；(4) 醇的失水反应。

(vii) 逆合成分析

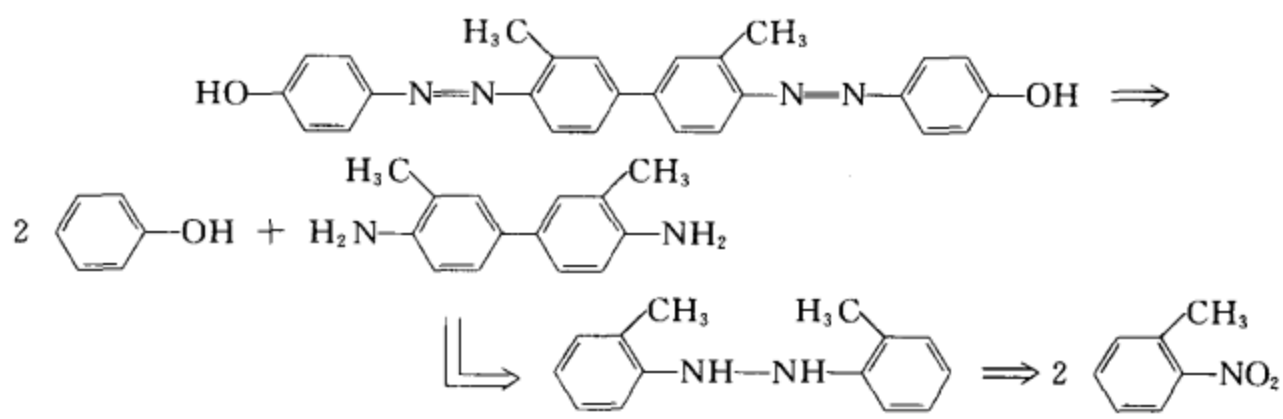


合成设计：

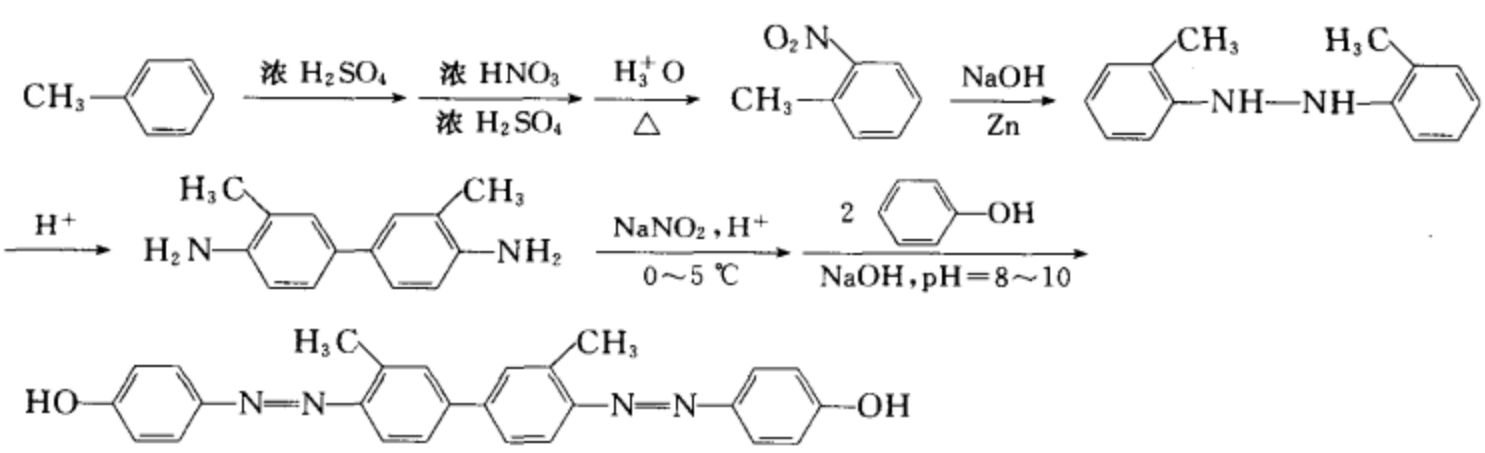


[考核内容]　(1) 酚的成酯反应；(2) Fries 重排；(3) 酚的成醚反应；(4) 胺甲基化反应。

(viii) 逆合成分析

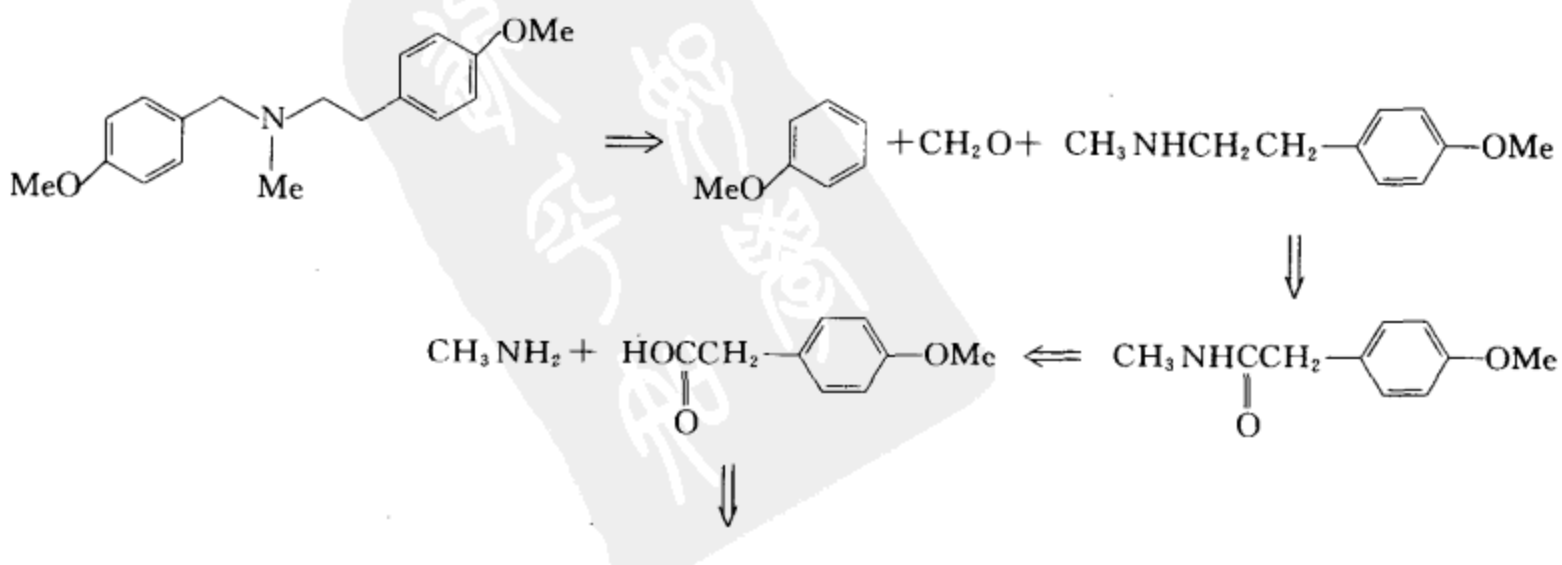


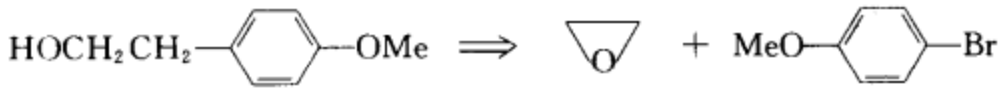
合成设计



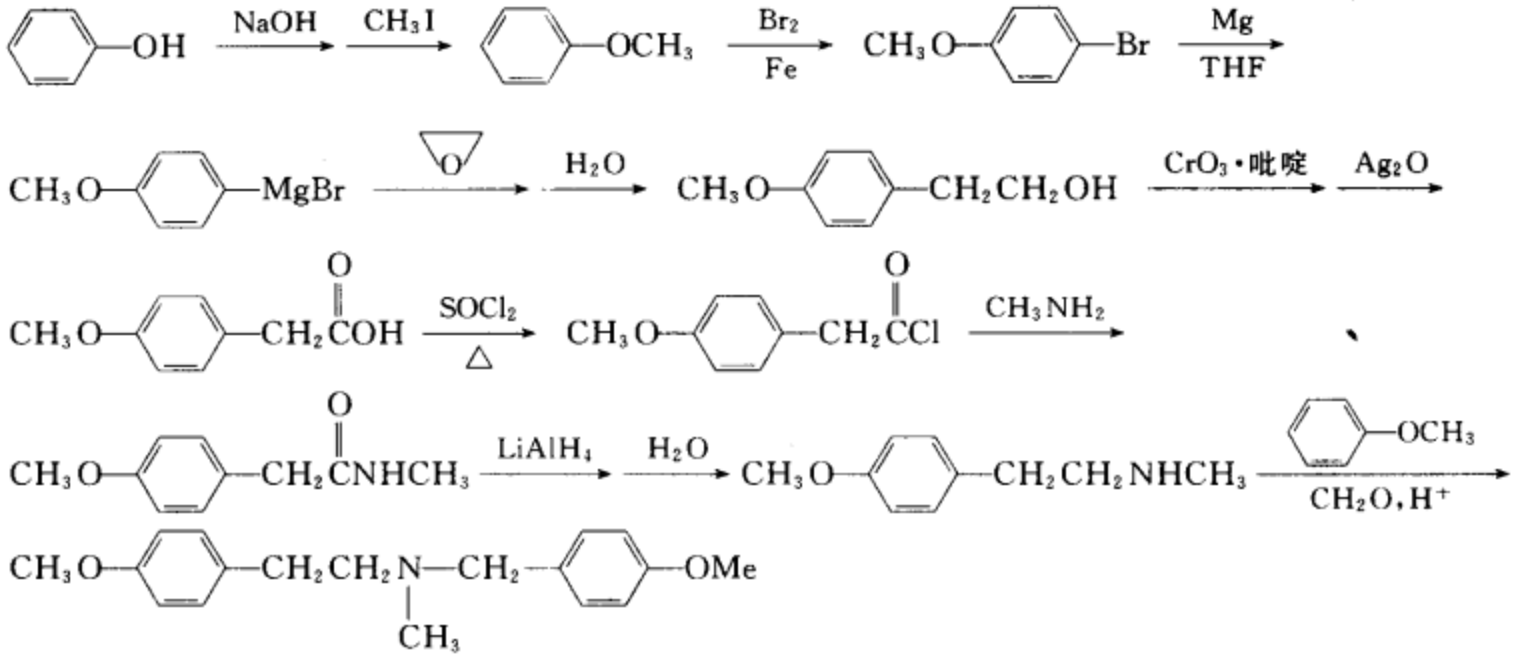
[考核内容]　(1) 芳香亲电取代反应；(2) 硝基化合物的双分子还原反应；(3) 联苯胺重排反应；(4) 重氮盐与酚的偶联反应。

(ix) 逆合成分析



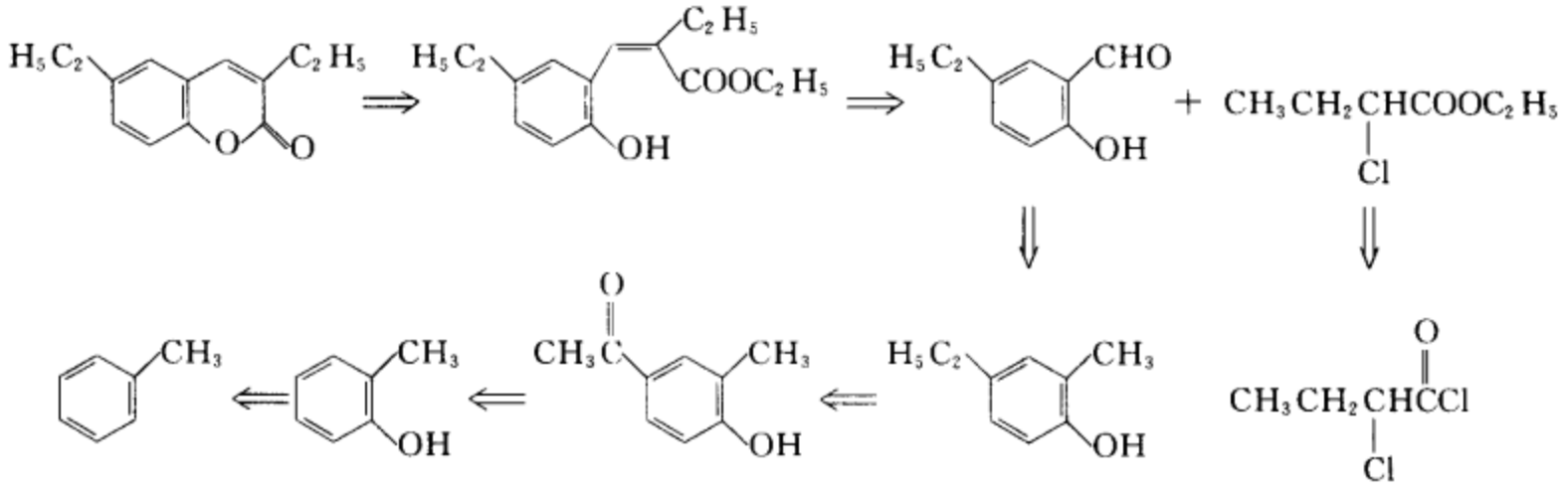


合成设计：

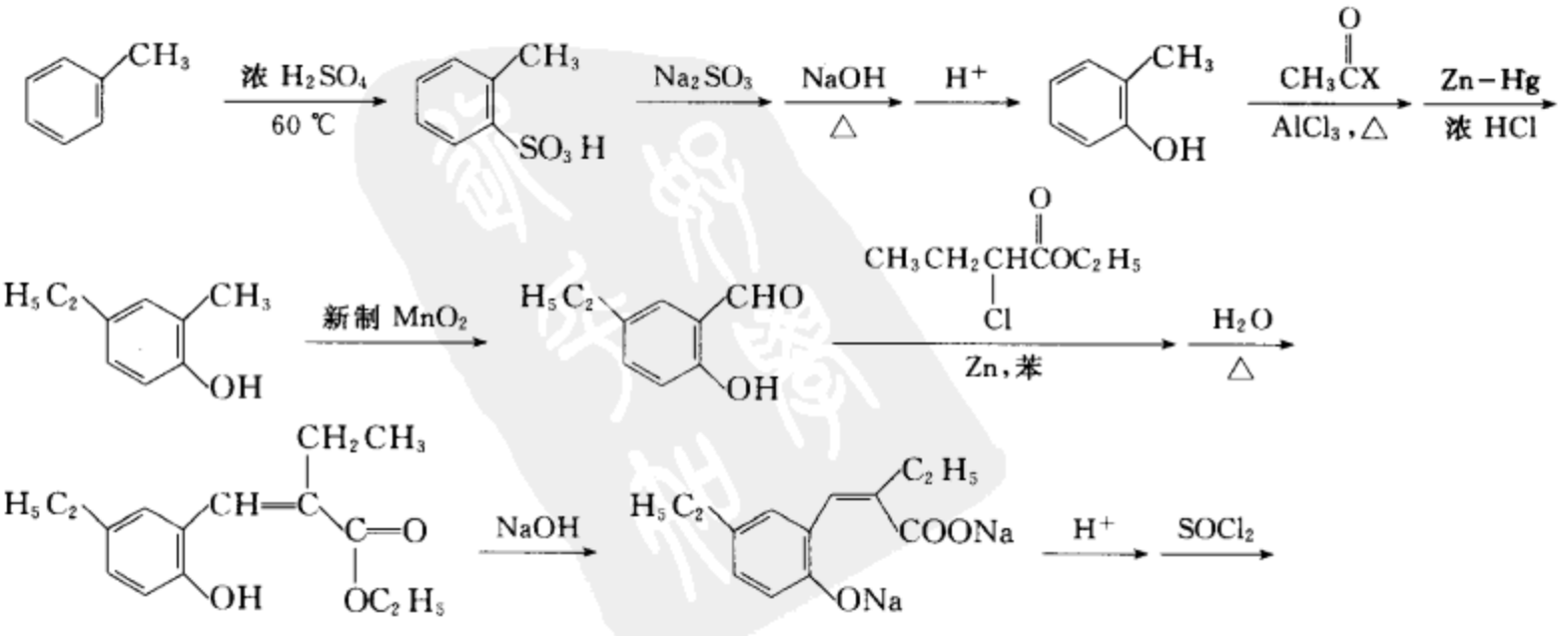


[考核内容] (1) 酚的成醚反应；(2) 格氏试剂与环氧化合物的开环反应；(3) 醇的选择性氧化，醛的温和氧化；(4) 羧酸和羧酸衍生物的互相转换；(5) 胺甲基化反应。

(x) 逆合成分析



合成设计：

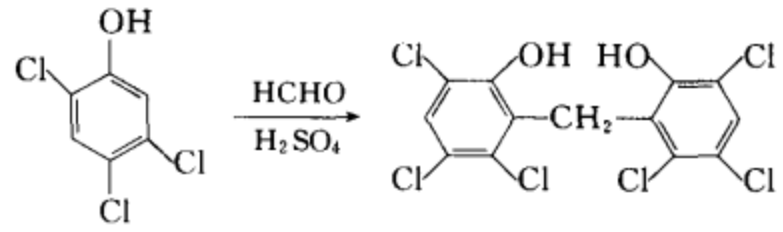




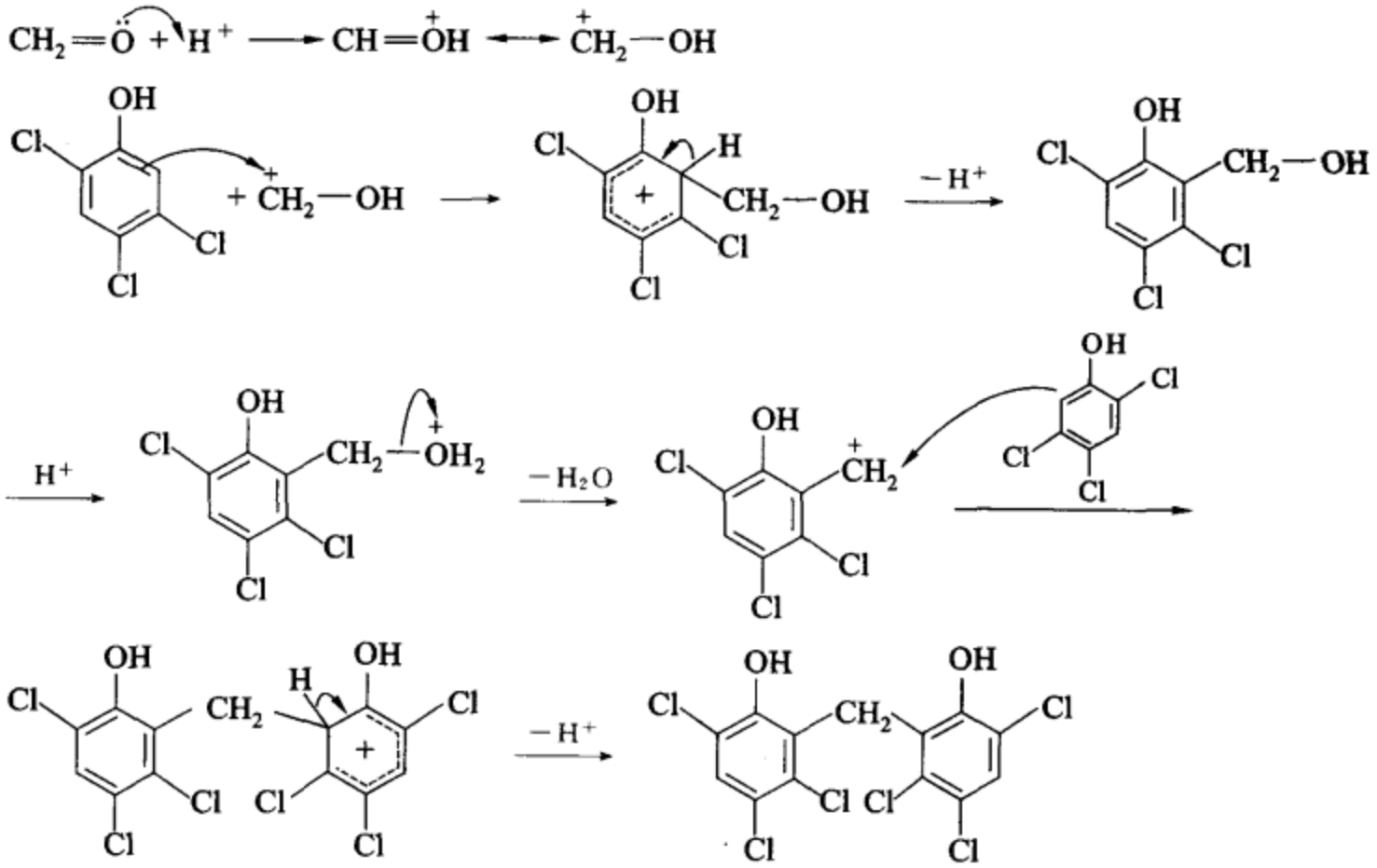
[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应;(2) 酚的成酯反应和 Fries 重排;(3) Reformatsky 反应;(4) 羧酸和羧酸衍生物的互相转换。

[本题主要考查逆合成分析和合成设计的能力,各小题涉及的反应见各小题的考核内容。]

习题 19-33　为下列转换提出合理的反应机理。



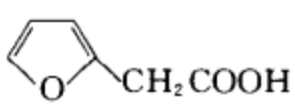
[答案]

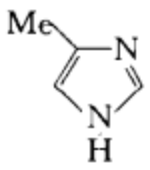


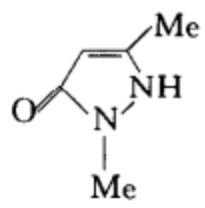
[考核内容]　芳香亲电取代反应及其反应机理。

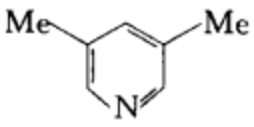
第20章　杂环化合物

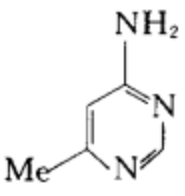
习题20-1　用中、英文命名下列杂环化合物：

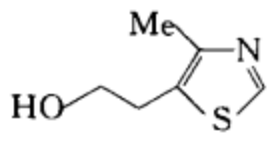
(i) 

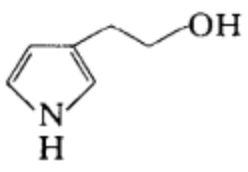
(ii) 

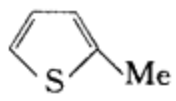
(iii) 

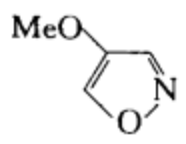
(iv) 

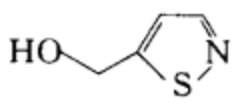
(v) 

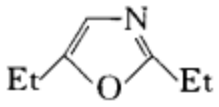
(vi) 

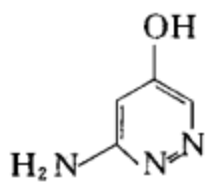
(vii) 

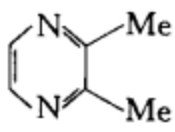
(viii) 

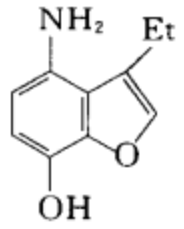
(ix) 

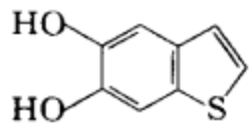
(x) 

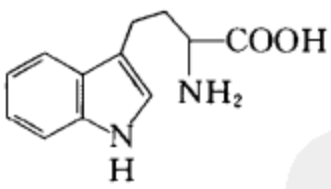
(xi) 

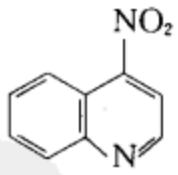
(xii) 

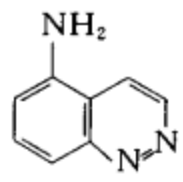
(xiii) 

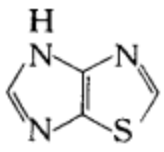
(xiv) 

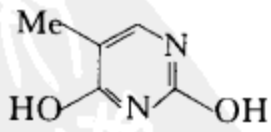
(xv) 

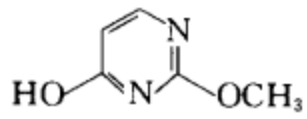
(xvi) 

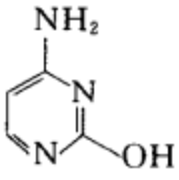
(xvii) 

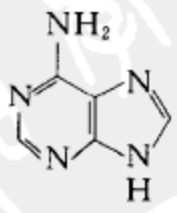
(xviii) 

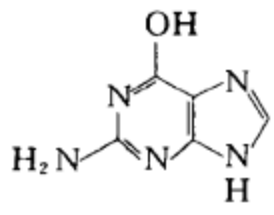
(xix) 

(xx) 

(xxi) 

(xxii) 

(xxiii) 

(xxiv) 

[答案]

(i) 2-(α-呋喃)乙酸 2-(α-furyl) acetic acid

(ii) 4(5)-甲基咪唑 4(5)-methylimidazole

(iii) *N*,3-二甲基-5-吡唑酮 *N*,3-dimethyl-5-pyrazol-5-one

(其互变异构体的中、英文名称为 *N*,3-二甲基-5-羟基吡唑,*N*,3-dimethyl-5-hydroxylpyrazole)

(iv) 3,5-二甲基吡啶 3,5-dimethylpyridine

(v) 4-甲基-6-氨基嘧啶 4-amino-6-methylpyrimidine

(vi) 4-甲基-5-(β-羟乙基)噻唑 5-(β-hydroxyethyl)-4-methylthiazole

(vii) 2-(β-吡咯)乙醇 2-(β-pyrrole)ethanol

(viii) α-甲基噻吩 α-methylthiophene

(ix) 4-甲氧基异噁唑 4-methoxyisooxazole

(x) 5-羟甲基异噻唑 5-hydroxymethylisothiazole

(xi) 3,5-二乙基噁唑 3,5-diethyloxazole

(xii) 3-氨基-5-羟基哒嗪 3-amino-5-hydroxypyridazine

(xiii) 2,3-二甲基吡嗪 2,3-dimethylpyrizine

(xiv) 3-乙基-4-氨基-7-羟基苯并呋喃 4-amino-3-ethyl-7-hydroxybenzofuran

(xv) 5,6-二羟基苯并噻吩 5,6-dihydroxybenzothiophene

(xvi) 4-(β-吲哚)-2-氨基丁酸 2-amino-4-(β-indole)butanoic acid

(xvii) 4-硝基-喹啉 4-nitroquinoline

(xviii) 5-氨基苯并[*e*]哒嗪 5-aminobenzo[*e*]pyridazine

(xix) 4*H*-咪唑并[4,5-*d*]噻唑 4*H*-imidazo[4,5-*d*]thiazole

(xx) 5-甲基-2,4-二羟基嘧啶 2,4-dihydroxy-5-methylpyrimidine

(xxi) 4-羟基-2-甲氧基嘧啶 4-hydroxy-2-methoxypyrimidine

(xxii) 4-氨基-2-羟基嘧啶 4-amino-2-hydroxypyrimidine

(xxiii) 6-氨基嘌呤 6-aminopurine

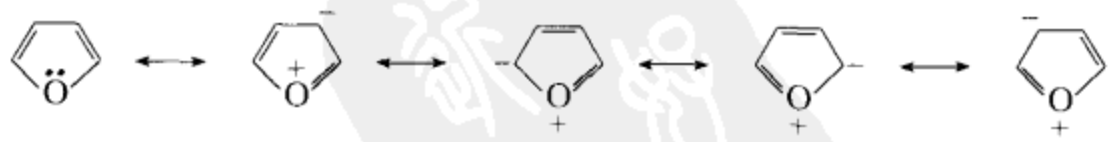
(xxiv) 2-氨基-6-羟基嘌呤 2-amino-6-hydroxypurine

[考核内容] 杂环化合物的中、英文命名。

习题 20-2 请写出(i)呋喃、(ii)噻吩的主要共振极限式,并指出其中哪一个共振极限式最稳定。

[答案]

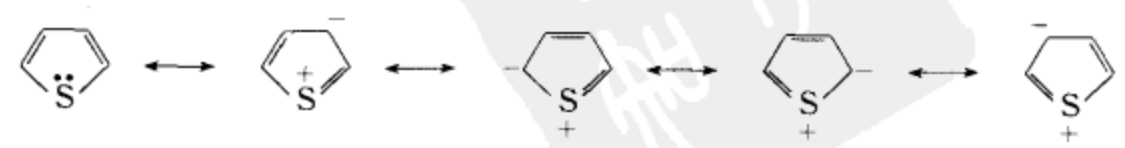
(i)



① ② ③ ④ ⑤

① 最稳定,因为①不带电荷。②⑤ 最不稳定,因为这两个共振式不仅带+、-电荷,而且+、-电荷相离较远。

(ii)



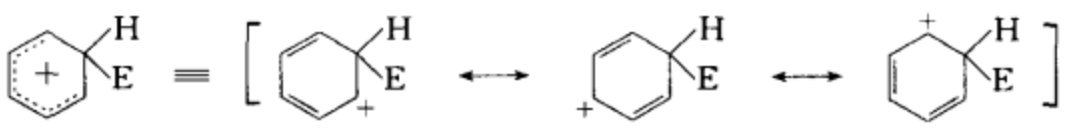
① ② ③ ④ ⑤

① 最稳定，②⑤ 最不稳定[讨论同(i)]。

[考核内容] (1) 共振式的书写；(2) 共振式稳定性的判断和分析。

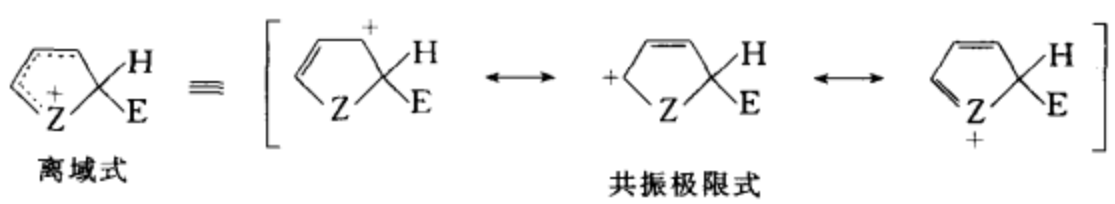
习题 20-3　分别写出苯、呋喃、噻吩、吡咯发生亲电取代反应时 σ 正离子的共振极限式，并分析这些 σ 正离子的稳定性。

[答案] 苯的 σ 正离子：

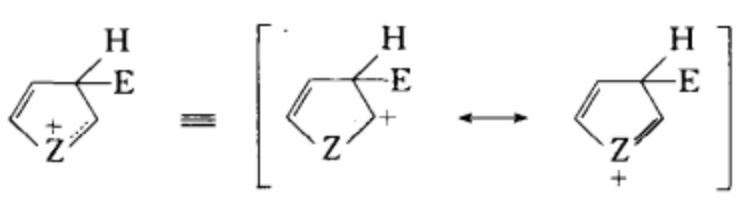


呋喃、噻吩、吡咯的 σ 正离子有两种，一种是亲电试剂在 α 位进攻形成的，另一种是亲电试剂在 β 位进攻形成的。

α 位进攻



β 位进攻



Z═O 为呋喃的 σ 正离子，Z═NH 为吡咯的 σ 正离子，Z═S 为噻吩的 σ 正离子。

σ 正离子的稳定性为：吡咯＞呋喃＞噻吩＞苯。

分析如下：(1) 苯 σ 正离子的所有共振极限式都不满足八隅体结构，而呋喃、吡咯、噻吩都有一个满足八隅体结构的共振式，所以苯的 σ 正离子最不稳定。

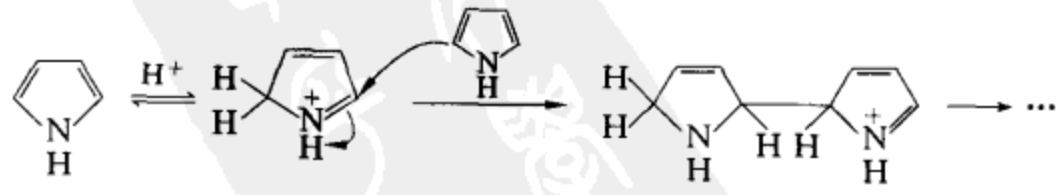
(2) 碳、氮、氧都是第二周期的元素，彼此都能很好共轭；而硫是第三周期的元素，硫与碳的共轭不如碳氮、碳氧的共轭好。所以呋喃、吡咯的 σ 正离子的稳定性比噻吩的 σ 正离子的稳定性好。

(3) 因为氧的电负性比氮大，正电荷在氮上比在氧上稳定，所以吡咯 σ 正离子比呋喃 σ 正离子稳定。对于同一个分子，亲电试剂进攻 α 位形成的 σ 正离子的离域范围比进攻 β 位形成的 σ 正离子的离域范围大，也更稳定。

[考核内容] (1) 苯、呋喃、吡咯、噻吩的 σ 正离子的表达；(2) 苯、呋喃、吡咯、噻吩的 σ 正离子的稳定性比较和分析。

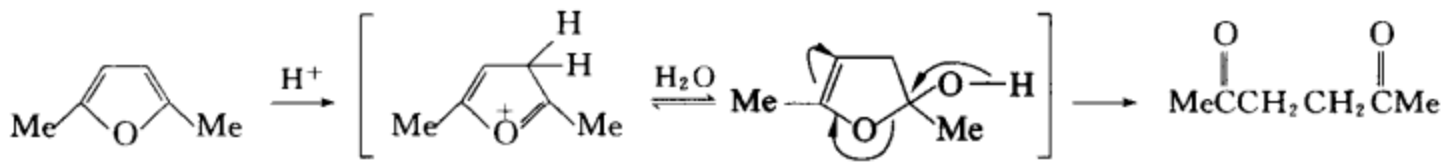
习题 20-4　吡咯、呋喃、噻吩的硝化反应能否在强酸条件下进行？为什么？

[答案] 吡咯不能在强酸条件下硝化，因为在强酸的作用下吡咯会发生聚合而被破坏。



(但如吡咯环上有吸电子取代基则会使环稳定。)

呋喃类化合物也不能在酸性条件下硝化，因为在酸性条件下呋喃会开环转化成 1,4-二羰基化合物。

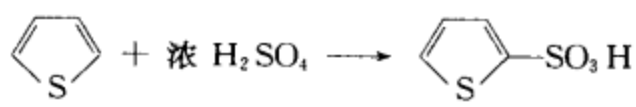


噻吩可以在强酸条件下硝化。

[考核内容]　(1) 吡咯、呋喃、噻吩在强酸条件下的稳定性。(2) 吡咯、呋喃、噻吩的硝化反应。

习题 20-5　如果苯中含有少量杂质吡咯、噻吩，请设计一个简便的提纯苯的实验方案，并用反应式表示提纯过程中涉及的反应。

[答案]　用浓 H_2SO_4 处理反应体系，吡咯会因聚合而被破坏(反应式参见 20-4 题)，聚合物可通过过滤除去。噻吩很容易与浓硫酸发生磺化反应而溶于浓硫酸中，从苯中分离出去。噻吩的磺化反应如下所示：



[考核内容]　(1) 除去苯中吡咯、噻吩杂质的方法；(2) 吡咯的酸性聚合；(3) 噻吩的磺化反应。

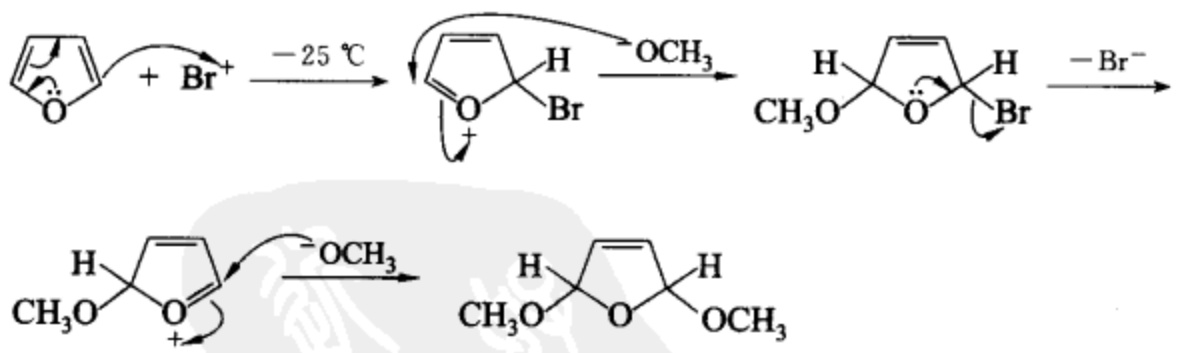
习题 20-6　(i) 呋喃在溴的甲醇溶液中反应，没有得到溴化产物，而是得到 2,5-二甲氧基二氢呋喃，请写出相应的反应方程式并解释原因。

(ii) 2,5-二甲氧基二氢呋喃经催化氢化后再用酸性水溶液处理，得到什么化合物，请写出相应的反应方程式并标明反应类别。

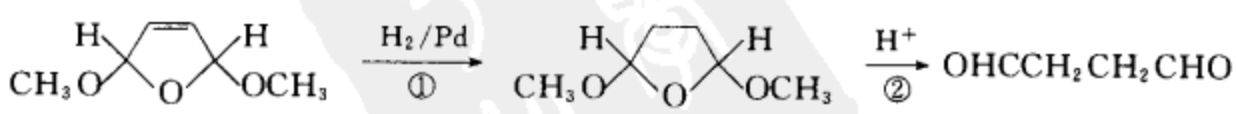
[答案]　(i) 呋喃在溴的甲醇溶液中发生如下反应：

首先是甲醇与溴反应：　$CH_3OH+Br_2 \longrightarrow CH_3O^-Br^+ + CH_3Br + H_2O$

生成的次溴酸甲酯很不稳定，形成后立即与具有共轭双烯性质的呋喃发生 1,4-加成反应，继而再发生 1,2-亲核加成生成 2,5-二甲氧基二氢呋喃。

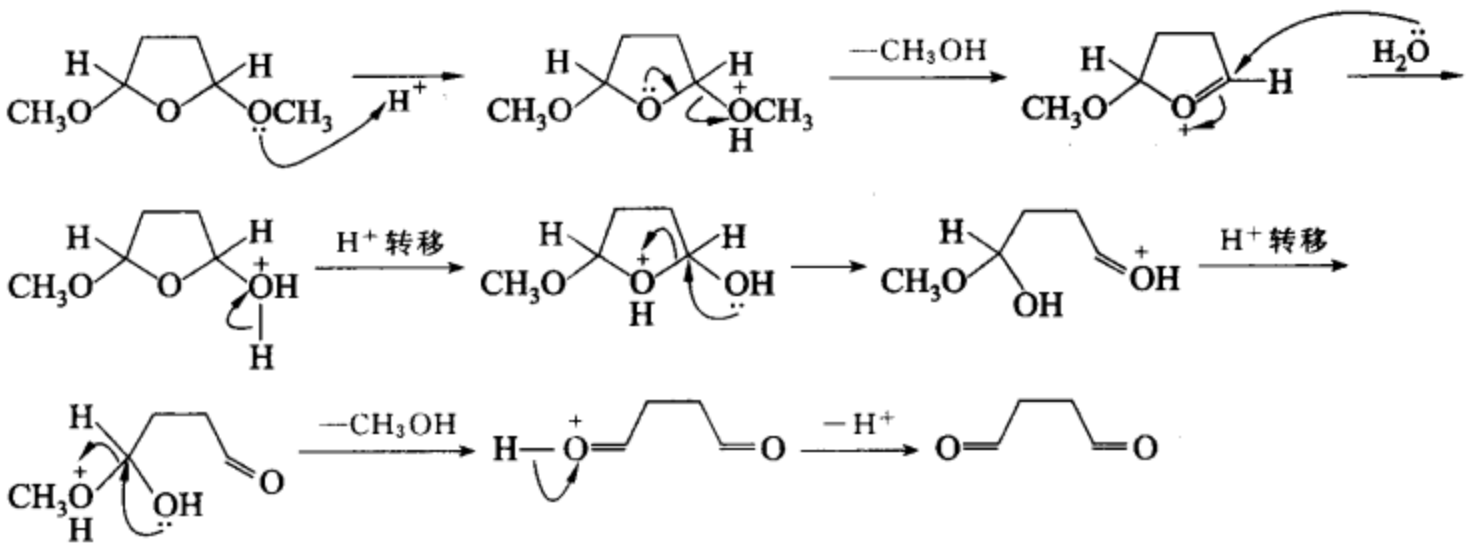


(ii) 2,5-二甲氧基二氢呋喃经加氢后，再用酸性水溶液处理得丁二醛。反应式如下：



① 是催化加氢反应。

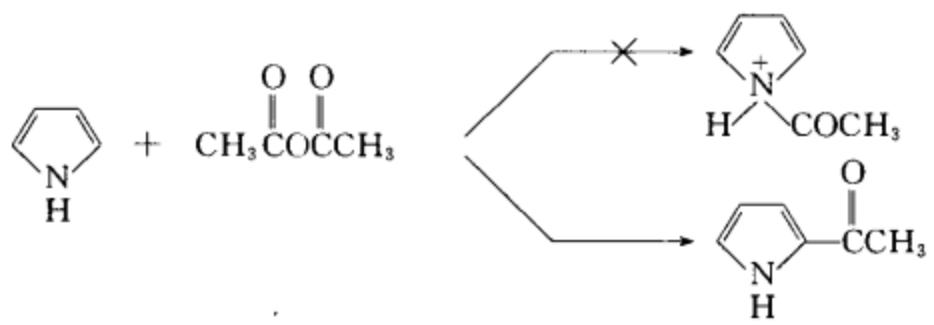
② 是形成缩醛的逆反应。反应过程如下：



[考核内容]　(1) 甲醇和溴的反应;(2) 呋喃的共轭加成;(3) 催化加氢反应;(4) 形成缩醛的逆反应。

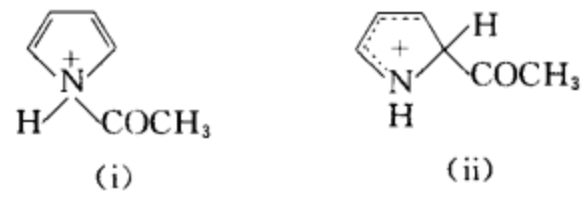
习题 20-7　吡咯与乙酸酐反应不形成 *N*-乙酰基吡咯,而是生成 α-乙酰基吡咯。为什么?

[答案]



(1) 从电荷密度分析,α-C 上的电荷密度比 N 上的电荷密度高。所以 α-C 更容易向羰基碳进攻。

(2) 如反应在 N 上发生,生成如下(i)的氮正离子,因为该氮正离子的氮为 sp^3 杂化,正电荷不能离域。如反应在碳上发生,生成如下(ii)的碳正离子,(ii)中的正电荷可以离域,相对比较稳定,比较容易形成。



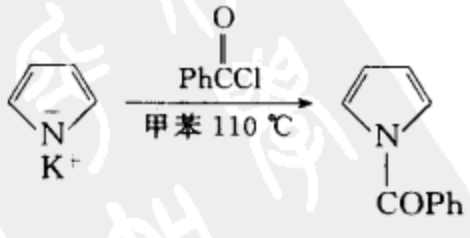
(i)　　(ii)

所以最后生成的是 α-乙酰吡咯,而不是 *N*-乙酰吡咯。

[考核内容]　N 和 α-C 乙酰化反应的难易分析。

习题 20-8　用吡咯钾盐与酰氯反应,可以得到 *N*-酰基吡咯而得不到 *C*-酰基吡咯,为什么?

[答案]



因为在吡咯钾盐中,N 上有两对未共用电子,一对可以参与环的共轭,形成一个封闭的共轭体系。另一对未参与共轭的电子,可以发起亲核进攻,使酰基化反应发生。

[考核内容]　吡咯盐的酰基化反应。

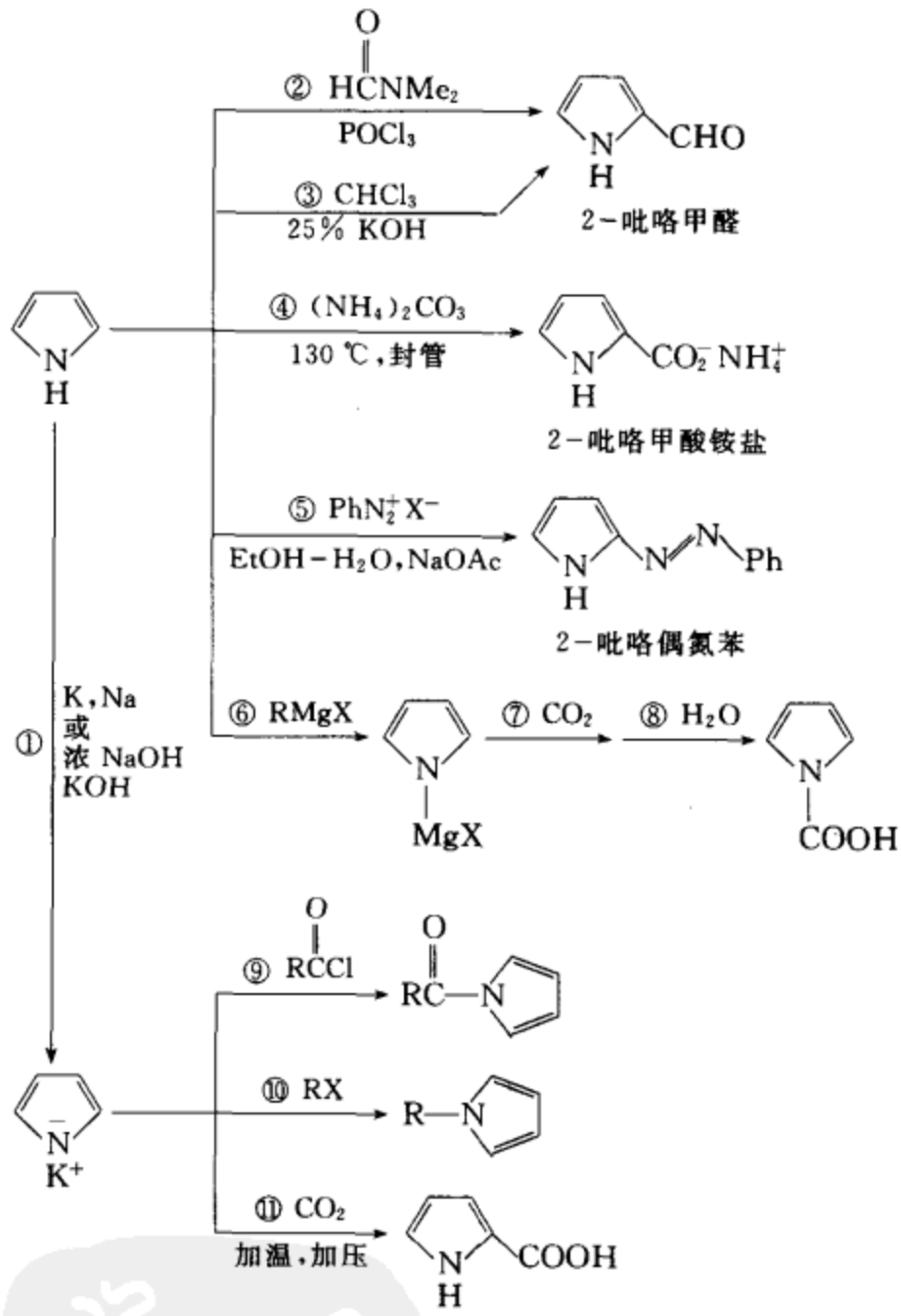
习题 20-9　下面的图示归纳了吡咯的一些重要反应。请根据图示回答问题。

(i) 写出每一步反应的反应类别。

(ii) 哪些反应表明吡咯的性质与酚的性质很类似?

(iii) 哪些反应表明吡咯的性质与苯胺的性质很类似?

(iv) 请写出① 由吡咯生成 2-吡咯偶氮苯 ② 由吡咯钾盐生成 *N*-烷基吡咯 ③ 由吡咯盐生成 *N*-酰基吡咯 ④ 由吡咯盐生成吡咯 2-羧酸的反应机理。



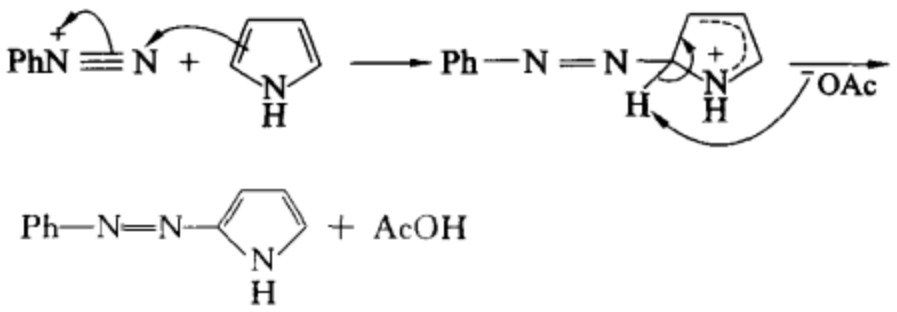
[答案]　(i) ① 酸碱反应　② Vilsmeier 反应　③ Reimer-Tiemann 反应　④ Kolbe 反应　⑤ 与重氮盐的偶联反应　⑥ 酸碱反应　⑦ 亲核加成　⑧ 酸碱反应　⑨ 吡咯盐的酰基化反应　⑩ 吡咯盐的烷基化反应　⑪ 吡咯盐的 Kolbe 反应

(ii) ①,③,④,⑥表明吡咯的性质与酚有类似之处。

(iii) ②,⑤,⑥,⑨,⑩表明吡咯的性质与胺有类似之处。

(iv) ①

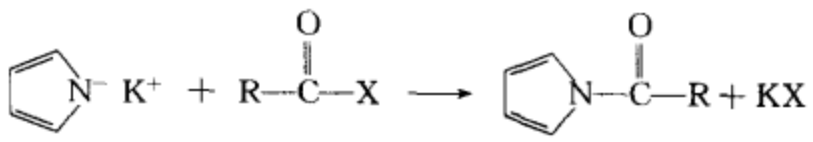
反应机理(芳香亲电取代反应)



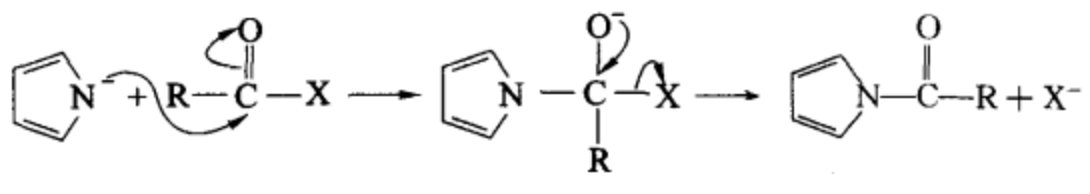
② 

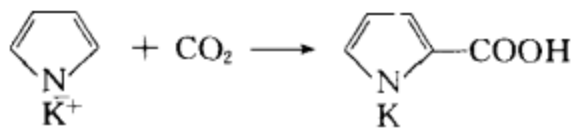
反应机理(S_N2 机理,若 RX 的异裂很快,且形成的碳正离子稳定,也可以是 S_N1 机理。)



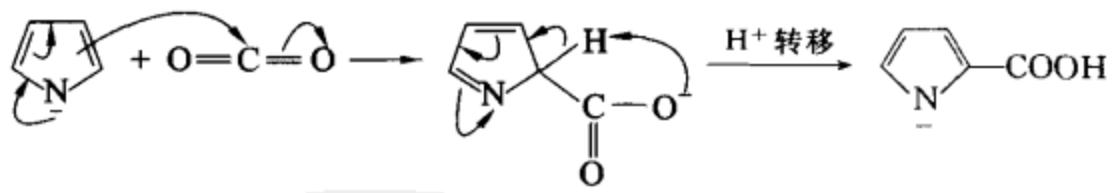
③ 

反应机理(酰基碳上的亲核取代反应)



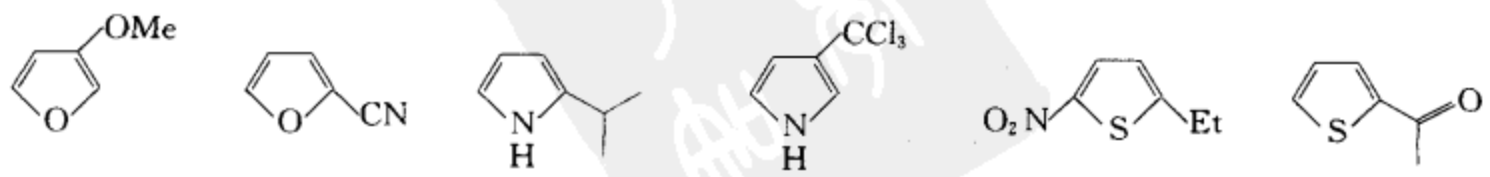
④ 

反应机理(羰基的亲核加成反应,对芳环而言,也可以看作是芳香亲电取代反应。)

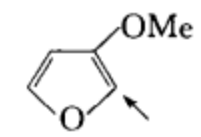
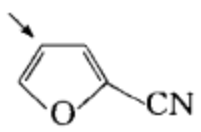
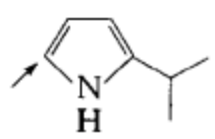
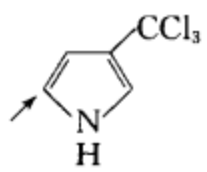
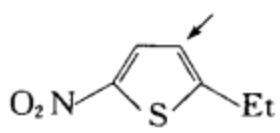
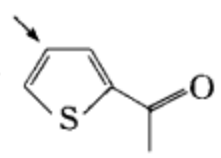


[考核内容] (1) 吡咯的性质;(2) 吡咯盐的性质;(3) 芳环上的各种重要反应(详见答案(i));(4) 芳香亲电取代反应的机理,S_N2 机理或 S_N1 机理,酰基碳上亲核取代反应的机理,羰基亲核加成的反应机理。

习题 20-10　若下列化合物发生硝化反应,请用箭头表示硝基主要进入芳环的哪一个位置:

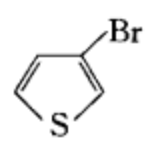


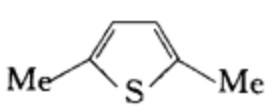
[答案]

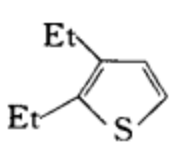
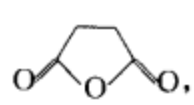







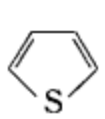
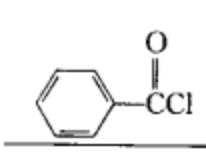
[考核内容]　(1) 取代基的定位效应;(2) 杂原子的定位效应。

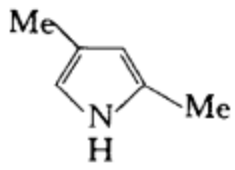
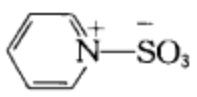
习题 20-11　完成下列反应,写出主要产物:

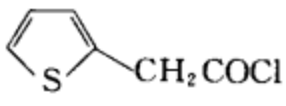
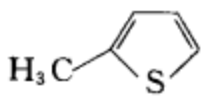
(i) 
$\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl}$? $\xrightarrow[H_2(3\ mol)]{兰尼\ Ni}$?

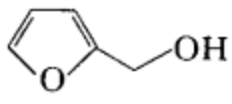
(ii) 
$\xrightarrow[SnCl_4]{CH_3CH_2COCl}$? $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl}$? $\xrightarrow[H_2(4\ mol)]{兰尼\ Ni}$?

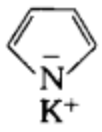
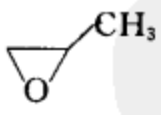
(iii) 
$\xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ \text{  }}$? $\xrightarrow[HCl]{Zn(Hg)}$? $\xrightarrow[H_2(足量)]{兰尼\ Ni}$?

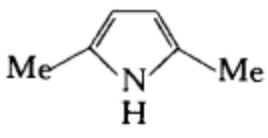
(iv) 
$\xrightarrow[H_3PO_4]{Ac_2O}$? $\xrightarrow[(HOCH_2CH_2)_2O,\triangle]{NH_2NH_2,KOH}$? 
$\xrightarrow[AlCl_3]{}$? $\xrightarrow{H_2/Ni}$?

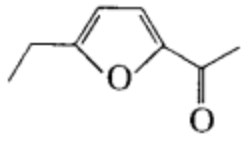
(v) 
+ 
$\longrightarrow$? $\xrightarrow{H^+}$?

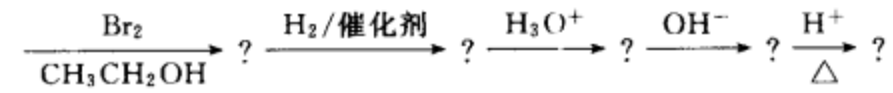
(vi) 
+ 
$\xrightarrow{SnCl_4}$? $\xrightarrow[H_2(足量)]{兰尼\ Ni}$

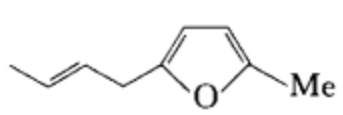
(vii) 
+ EtMgBr $\longrightarrow$?

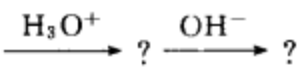
(viii) 
+ 
$\longrightarrow$?

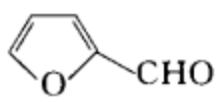
(ix) 
+ 
$\longrightarrow$? $\xrightarrow{H^+}$?

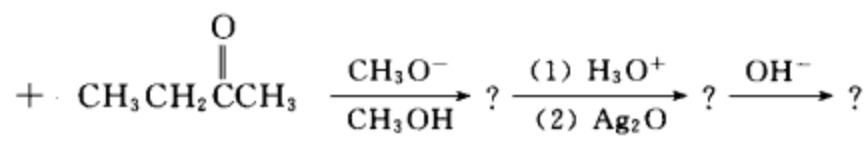
(x) 
$\xrightarrow[(HOCH_2CH_2)_2O\quad\triangle]{NH_2NH_2,\ KOH}$?

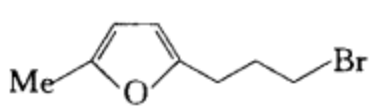


(xi) 

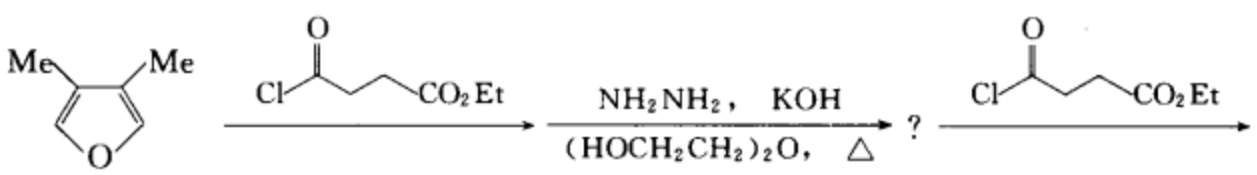


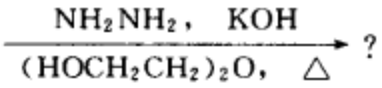
(xii) 

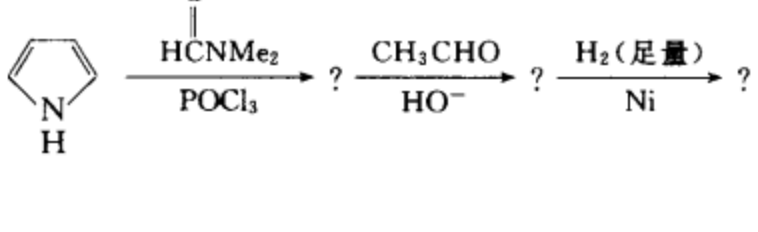


(xiii) 

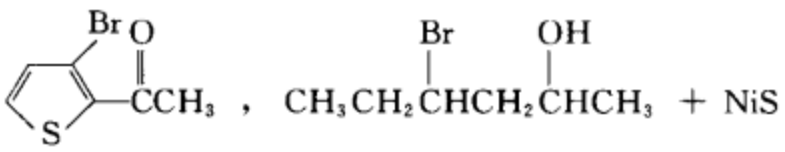


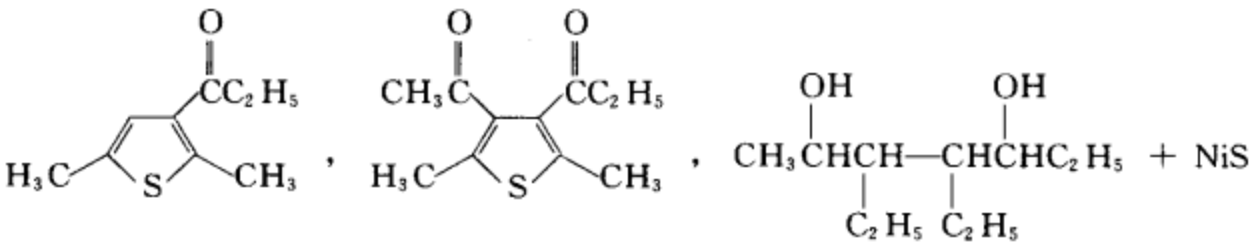
(xiv) 

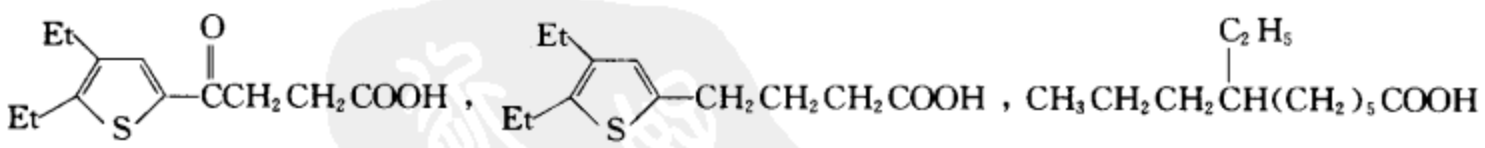


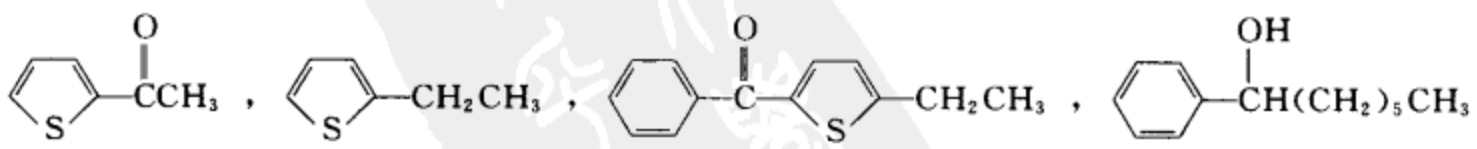
(xv) 

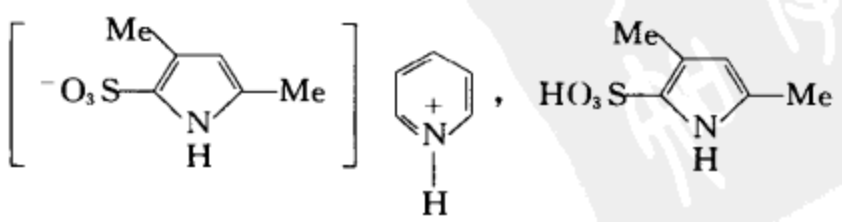
[答案]

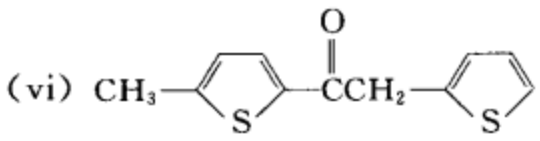
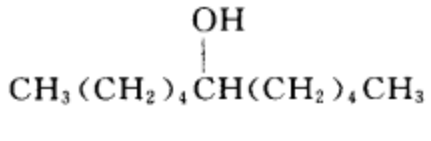
(i) 

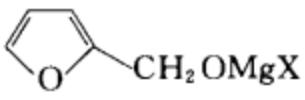
(ii) 

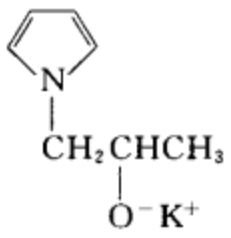
(iii) 

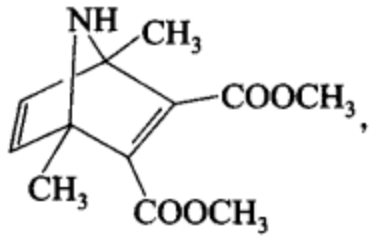
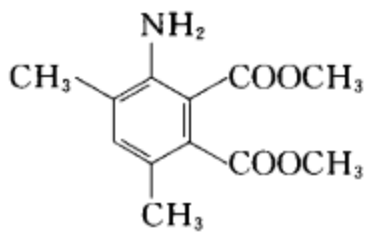
(iv) 

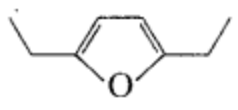
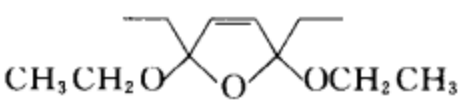
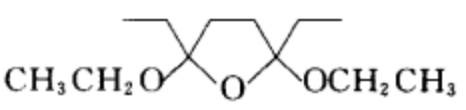
(v) 

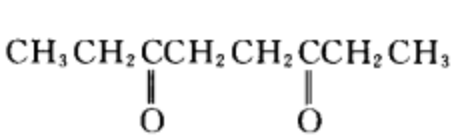
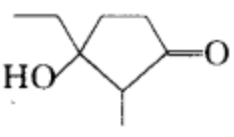
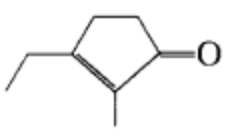
(vi)  ， 

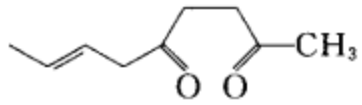
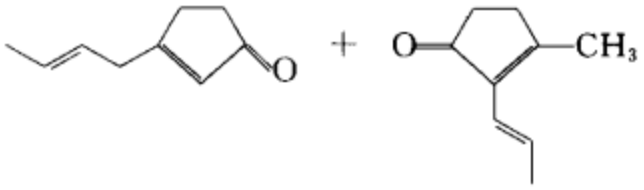
(vii)  + CH_3CH_3

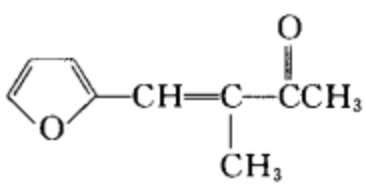
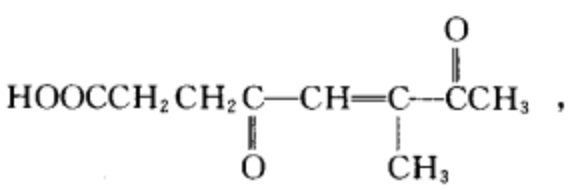
(viii) 

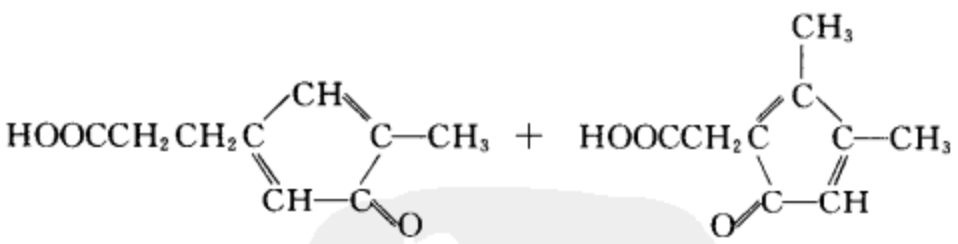
(ix)  ， 

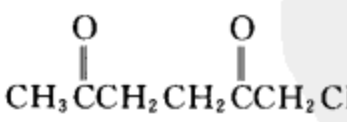
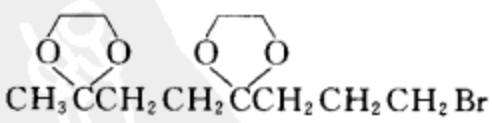
(x)  ，  ，  ，

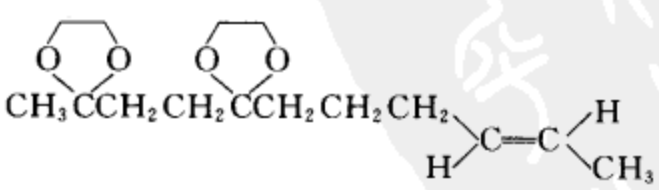
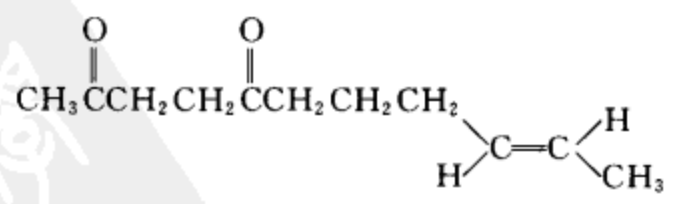
 ，  ， 

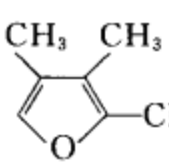
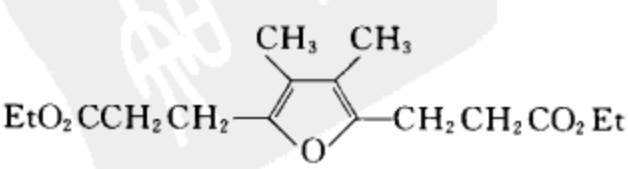
(xi)  ， 

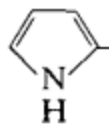
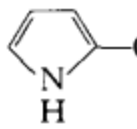
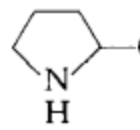
(xii)  ，  ，



(xiii)  ，  ，

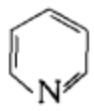
 ， 

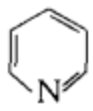
(xiv)  ， 

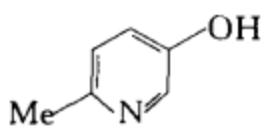
(xv)  ，  ， 

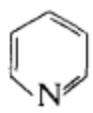
[考核内容] 呋喃、吡咯、噻吩及其衍生物的各种反应。

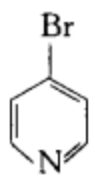
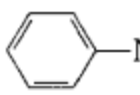
习题 20-12　完成下列反应，写出主要产物。

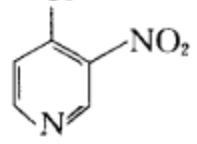
(i)  $+ NO_2BF_4^- \longrightarrow ?$

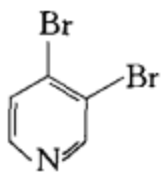
(ii)  $+ SO_3 \longrightarrow ?$

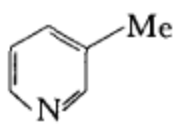
(iii)  $+ Cl_2 \xrightarrow{NaOH} ?$

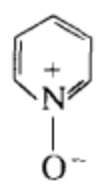
(iv)  $+ NaNHCH_3 \longrightarrow \xrightarrow{H_2O} ? \xrightarrow[HOAc]{Cl_2} ?$

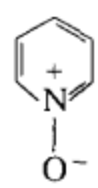
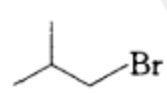
(v)  $+$  $\longrightarrow ?$

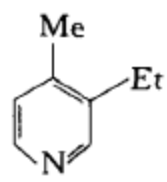
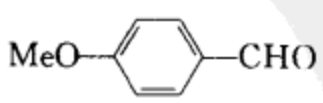
(vi) 

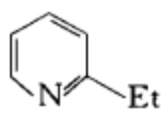
(vii)  $+ KNH_2 \xrightarrow{NH_3} ?$

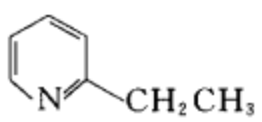
(viii)  $+ H_2O_2(30\%) \xrightarrow[70\,℃]{HOAc} ? \xrightarrow[浓\ HNO_3]{浓\ H_2SO_4} ? \xrightarrow[HCCl_3]{PCl_3} ?$

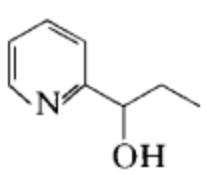
(ix)  $\xrightarrow{PhCH_2NH_2} ? \xrightarrow{PCl_3} ?$

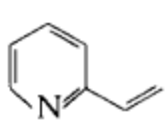
(x)  $+$  $\longrightarrow ? \xrightarrow{OH^-} ?$

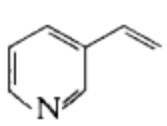
(xi)  $+$  $\xrightarrow{ZnCl_2} \xrightarrow{H_2O} ?$

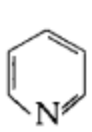
(xii)  $\xrightarrow{RLi}$? $\xrightarrow{CH_2=CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5}$ $\xrightarrow{H_2O}$

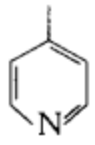
(xiii)  $\xrightarrow{KMnO_4}$? $\xrightarrow[H^+,\triangle]{C_2H_5OH}$? $\xrightarrow[EtONa]{CH_3COOEt}$? $\xrightarrow{\text{环氧乙烷}}$? $\xrightarrow[\text{浓 HCl}]{Zn/Hg}$?

(xiv)  $\xrightarrow{\text{Sarrett 试剂}}$? $\xrightarrow{EtONa}$ $\xrightarrow{CH_3COOEt}$?

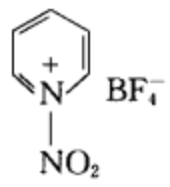
(xv)  $\xrightarrow[EtONa,EtOH]{\overset{O}{\overset{\|}{C}}(CH_3)-CH_2-COOEt}$ $\xrightarrow{OH^-}$ $\xrightarrow[\triangle]{H^+}$?

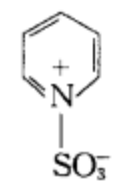
(xvi)  $\xrightarrow{O_3}$ $\xrightarrow{Zn+HOAc}$? $\xrightarrow[EtONa]{BrCH_2COOEt}$? $\xrightarrow{OH^-}$ $\xrightarrow[\triangle]{H^+}$?

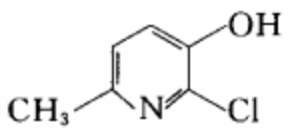
(xvii)  $\xrightarrow[\text{浓 } HNO_3]{\text{浓 } H_2SO_4}$? $\xrightarrow[H_2O]{Fe,HCl}$ $\xrightarrow[0\sim5\ ℃]{NaNO_2,HCl}$? $\xrightarrow[KCN]{CuCN}$? $\xrightarrow[H_2O,\triangle]{H^+}$ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $\xrightarrow{NH_2NH_2}$?

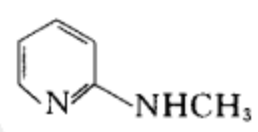
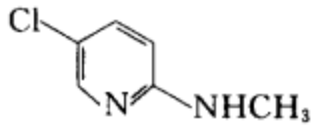
(xviii)  $\xrightarrow{MnO_2}$? $\xrightarrow{Ph_3P=CHCH_3}$?

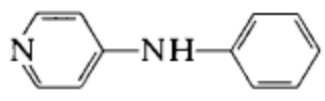
[答案]

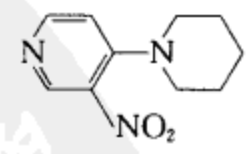
(i) 

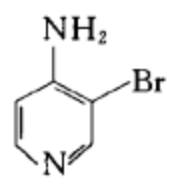
(ii) 

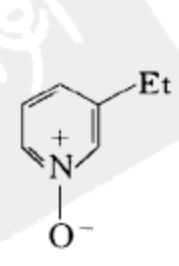
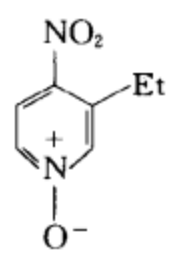
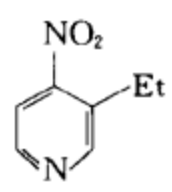
(iii) 

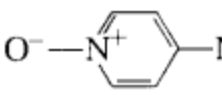
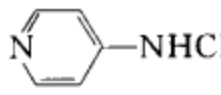
(iv)  ， 

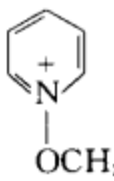
(v) 

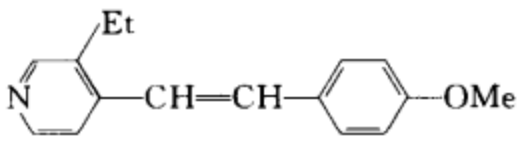
(vi) 

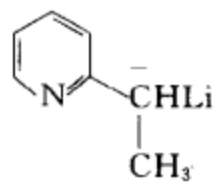
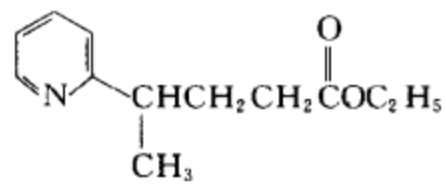
(vii) 

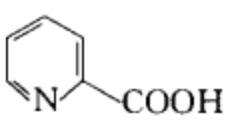
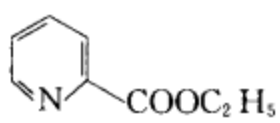
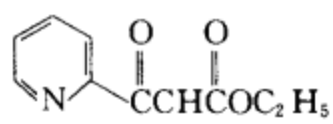
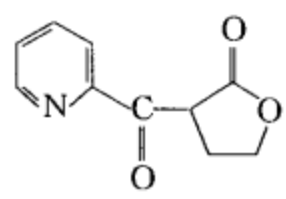
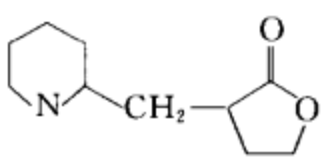
(viii)  ，  ， 

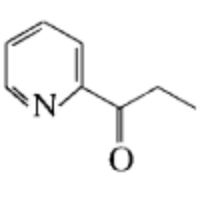
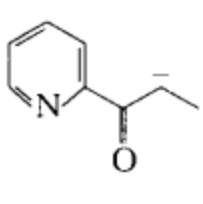
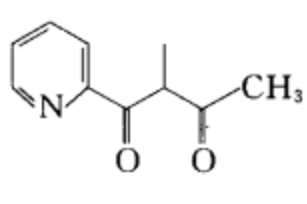
(ix)  ， 

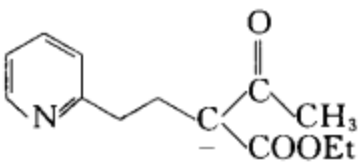
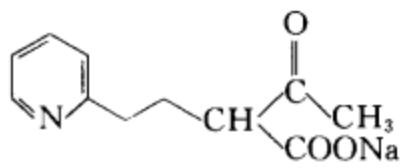
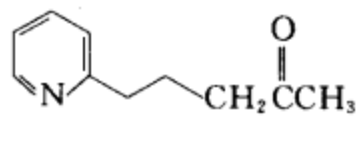
(x)  ，$(CH_3)_2CHCHO$

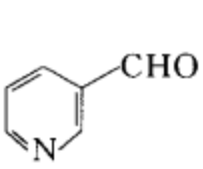
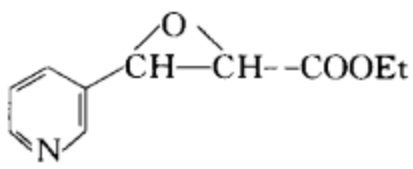
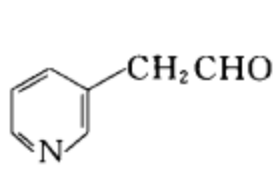
(xi) 

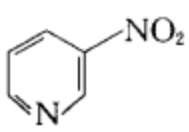
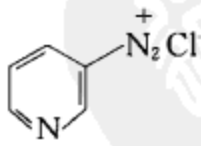
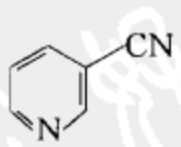
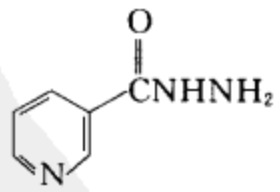
(xii)  ， 

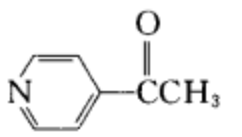
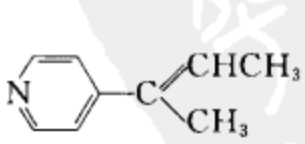
(xiii)  ，  ，  ，  ， 

(xiv)  ，  ， 

(xv)  ，  ， 

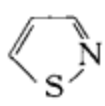
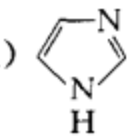
(xvi)  ，  ， 

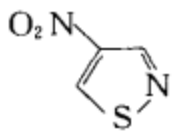
(xvii)  ，  ，  ， 

(xviii)  ， 

[考核内容]　吡啶的各种性质。

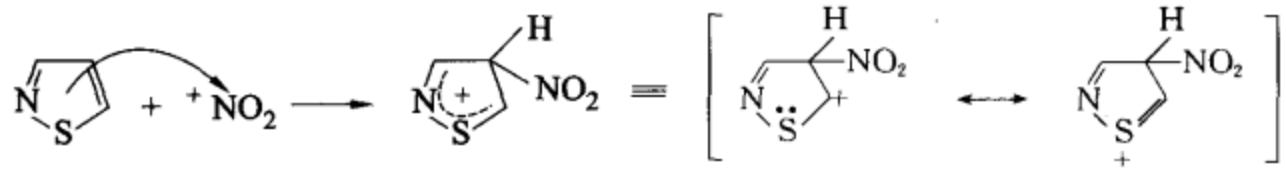
习题 20-13　完成下列反应式，并写出相应的反应机理。

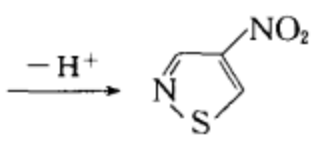
(i)  $\xrightarrow[H_2SO_4,\triangle]{HNO_3}$?　　(ii)  $\xrightarrow[CCl_4]{Br_2}$?

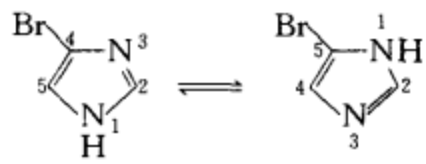
[答案] (i) 产物  (1,2-唑的亲电取代反应主要在 C-4 位上发生。)

反应机理：

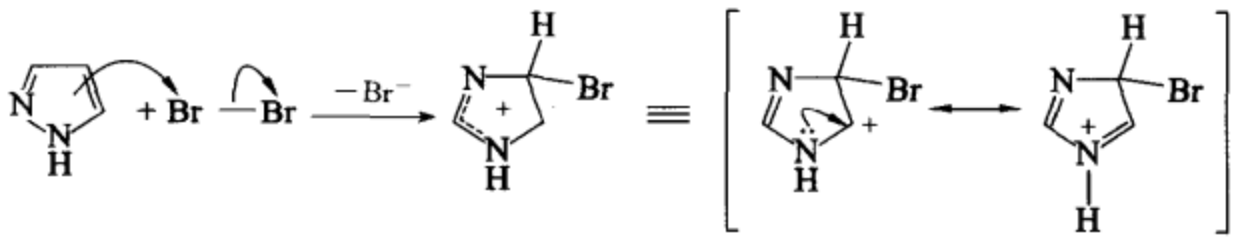
$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2HSO_4^- + H_3O^+ + {}^+NO_2$$

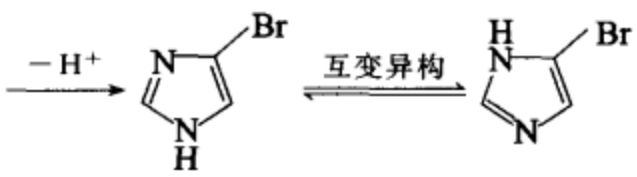




(ii) 产物  (1,3-唑的亲电取代反应主要在 C-4,C-5 位上发生。)

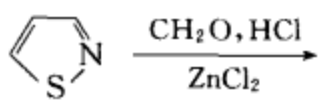
反应机理：

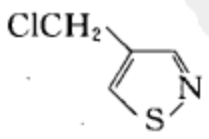




[考核内容] 1,2-唑、1,3-唑的亲电取代反应，定位规则，反应机理。

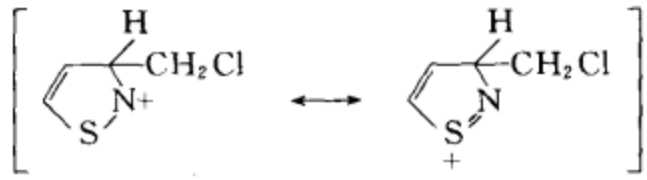
习题 20-14 写出下列反应的主要产物，并用共振理论解释定位效应。



[答案] 主要产物为 

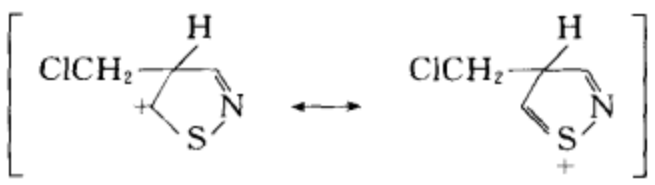
用共振论解释定位效应：

在 C-3 位进攻：

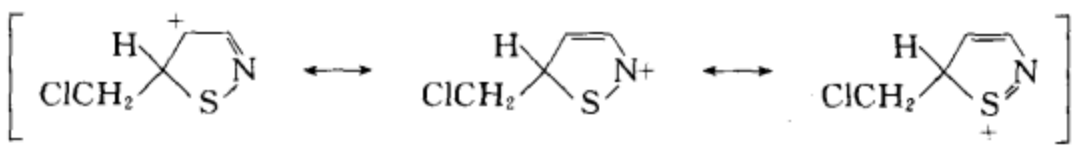


特别不稳定

在 C-4 位进攻：



在 C-5 位进攻：

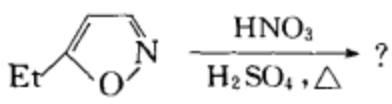


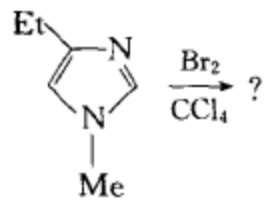
特别不稳定

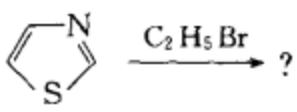
在 C-3、C-5 位进攻时，有带 6 电子 $\overset{+}{N}$ 的共振结构，在 C-4 位进攻，有带 6 电子 C^+ 的共振结构，因为 N 的电负性比 C 大，所以，带 6 电子 $\overset{+}{N}$ 的结构很不稳定，所以主要产物为 C-4 位进攻的产物。

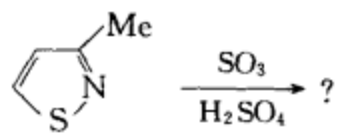
[考核内容] (1) 1,2-唑的亲电取代反应；(2) 用共振论解释 1,2-唑亲电取代反应的定位规则。

习题 20-15　完成下列反应：

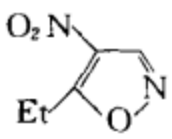
(i) 

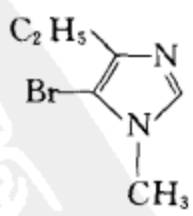
(ii) 

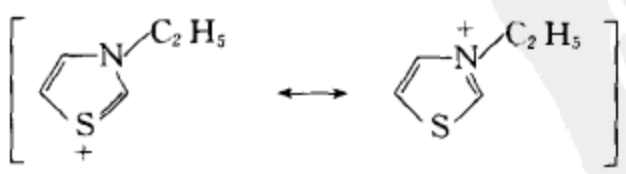
(iii) 

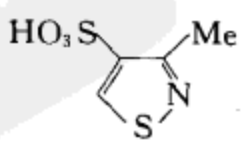
(iv) 

[答案]

(i) 

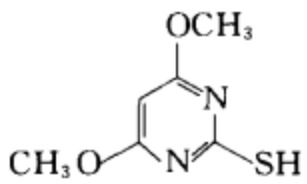
(ii) 

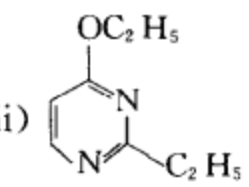
(iii) 

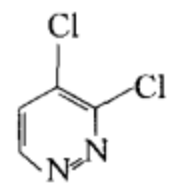
(iv) 

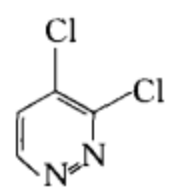
[考核内容] 1,2-唑和1,3-唑的亲电取代反应,定位规则。

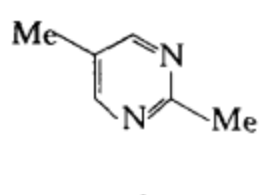
习题 20-16 完成下列反应,写出主要产物:

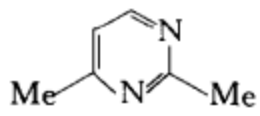
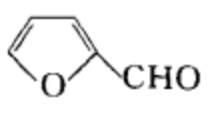
(i)  $+ NaNO_2 \xrightarrow[0\ ℃]{HOAc} ?$

(ii)  $+ HNO_3 \xrightarrow[15\sim20\ ℃]{HOAc} ?$

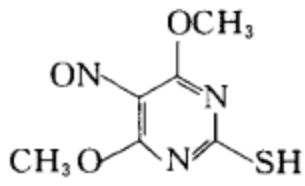
(iii)  $+ H_2O_2 \xrightarrow{HOAc} ? \xrightarrow[EtOH]{EtONa(1\ mol)} ? \xrightarrow{PCl_3} ?$

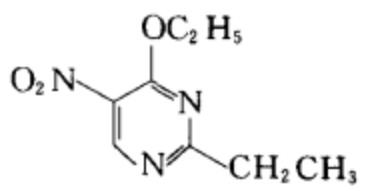
(iv)  $+ H_2O_2 \xrightarrow{HOAc} ? \xrightarrow{PhNHNH_2(1\ mol)} ? \xrightarrow{PCl_3} ?$

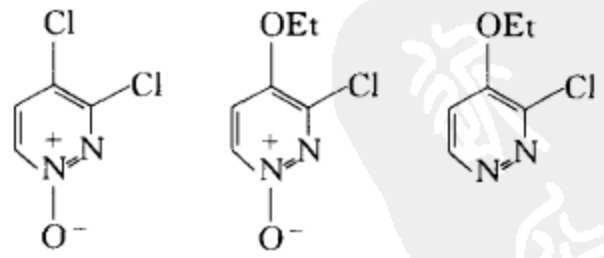
(v)  $+ PhCOOEt \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} ?$

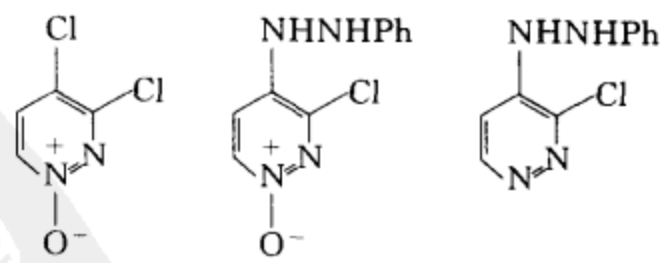
(vi)  $+ 2$  $\xrightarrow{HO^-} ?$

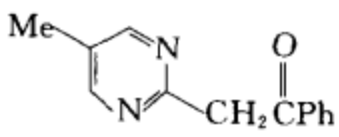
[答案]

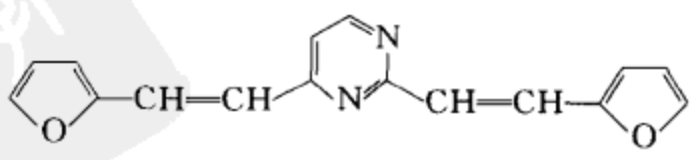
(i) 

(ii) 

(iii) 

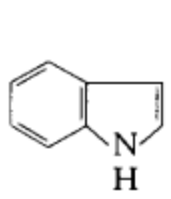
(iv) 

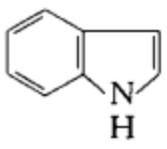
(v) 

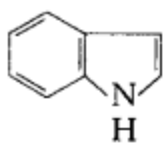
(vi) 

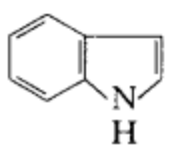
[考核内容] 嘧啶类化合物的各种反应。

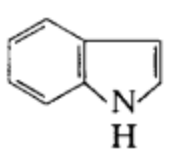
习题 20-17　完成下列反应式，写出主要产物。

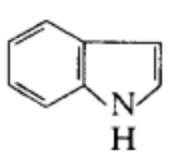
(i)  $\xrightarrow{NaOH}$ $\xrightarrow{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl}$?

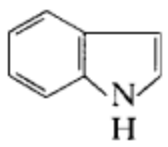
(ii)  $\xrightarrow{KOH}$ $\xrightarrow{CH_3CH_2Br}$?

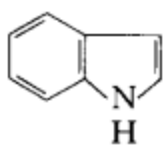
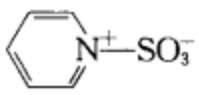
(iii)  $+ C_6H_5\overset{+}{N}_2Cl^- \xrightarrow[C_2H_5OH,H_2O]{NaOAc}$?

(iv)  $+ C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONO_2 \xrightarrow[0\ ℃]{CH_3CN}$?

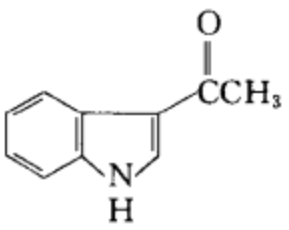
(v)  $\xrightarrow{CHCl_3,25\%\ NaOH}$ $\xrightarrow{H_2O}$?

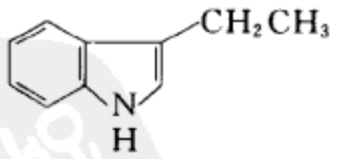
(vi)  $+ Ac_2O \xrightarrow{AlCl_3}$?

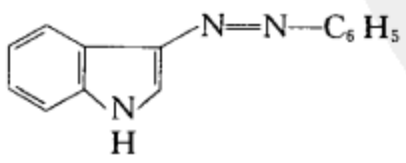
(vii)  $+ Br_2 \xrightarrow{EtOH}$?

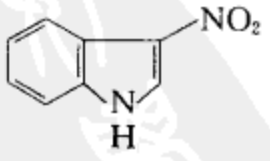
(viii)  $+$  $\xrightarrow{100\ ℃}$?

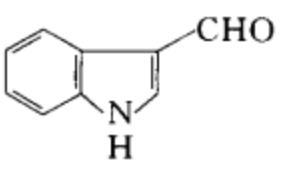
[答案]　吲哚的芳香亲电取代反应主要在 C-3 位上发生。

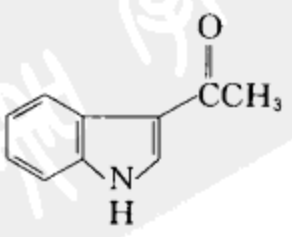
(i) 

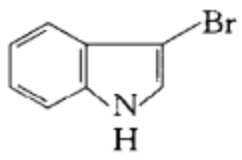
(ii) 

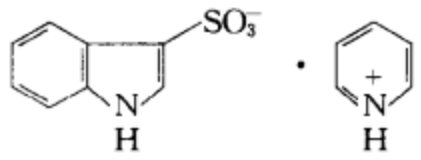
(iii) 

(iv) 

(v) 

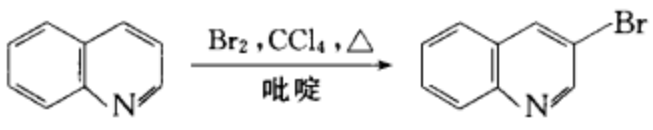
(vi) 

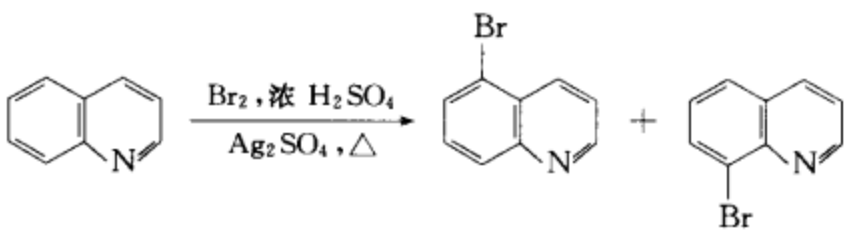
(vii) 

(viii) 

[考核内容] 吲哚环上的各种反应。

习题 20-18 解释下面两个实验结果。





[答案] 上述实验结果表明：反应体系的环境对喹啉芳香亲电取代反应的定位有影响。在强酸介质中反应时，喹啉氮上能接受质子，形成氮正离子，致使杂环上的电子云密度降低，亲电取代反应较难发生，所以溴化反应主要在苯环上发生。当反应在有机溶剂中进行时，N 没有接受质子，由于氮的电负性大于碳，致使杂环上的电子云密度比苯环上的高，所以溴化反应主要在杂环上发生。

[考核内容] 反应体系对反应定位影响的分析。

习题 20-19 在酸性条件下，喹啉和异喹啉的亲电取代反应为什么在 C-5 和 C-8 位上发生？

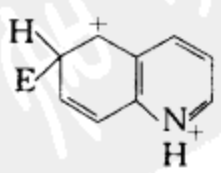


[答案] (1) 在强酸作用下，氮与质子结合，形成氮正离子，致使杂环上的电子云密度降低，所以芳香亲电取代反应在苯环上发生。

(2) 芳香亲电取代反应在 C-5、C-8 位上发生，可以用中间体正离子的稳定性来说明。如果亲电试剂在 C-5 位或 C-8 位进攻，有两个具有保留吡啶环系的稳定的极限式参与共振；



而在 C-6 位进攻，只有一个具有保留吡啶环系的稳定的极限式参与共振。



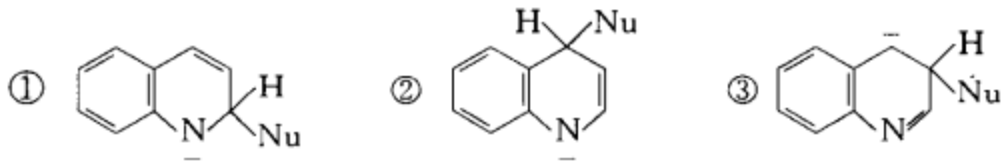
前者中间体正离子稳定，过渡态势能低，故喹啉的亲电取代反应在 C-5 及 C-8 位发生。

同样理由，异喹啉的亲电取代反应也在 C-5 或 C-8 位发生，但主要在 C-5 位。

[考核内容] 喹啉、异喹啉芳香亲电取代反应定位规律的分析。

习题 20-20 请用共振理论解释，喹啉的芳香亲核取代反应为什么主要在 C-2、C-4 位发生，而异喹啉的芳香亲核取代反应为什么主要在 C-1 位发生？

[答案] 这可以从中间体负离子的稳定性来解释。



在C-2位进攻　　在C-4位进攻　　在C-3位进攻

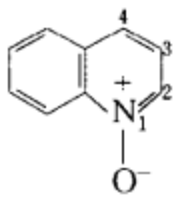
亲核试剂在喹啉的 C-2、C-4 位上进攻时，各有一个保留完整苯环结构且负电荷在电负性较大的氮上的共振极限式①或②，由于该共振结构较稳定，因此在喹啉环上的这些位置发生反应，过渡态势能较低，反应易于进行。而亲核试剂在喹啉的 C-3 位上进攻时，只能得到一个保留完整苯环结构，而负电荷在碳上的共振式③，该共振结构不如①、②稳定，所以反应不易在 C-3 位上发生。

异喹啉的定位情况分析与上述类似。

[考核内容] 用共振理论解释喹啉、异喹啉芳香亲电取代反应的定位规律。

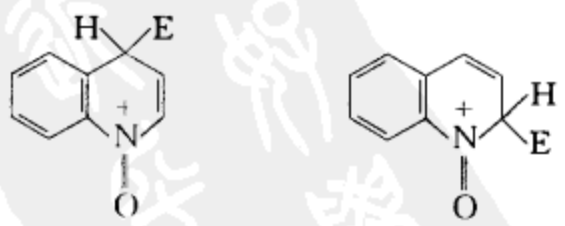
习题 20-21 请分析喹啉的 *N*-氧化物的芳香亲电取代反应在哪个位置上发生，为什么？

[答案] 芳香亲电取代反应主要在 C-2 位、C-4 位上发生。



原因如下：① 因为当亲电试剂进攻时，连在杂环氮上的氧具有提供电子的能力，可使杂环的电子云密度升高，所以亲电取代反应在杂环上发生。

② 当亲电试剂进攻 C-2 或 C-4 位时，都有一个所有原子都满足八隅电子构型的极限式参与共振，杂化体相对比较稳定。

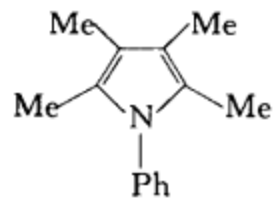


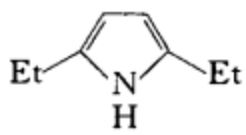
C-4位进攻　　C-2位进攻

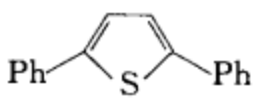
而在 C-3 位进攻时，没有这种稳定的极限式参与共振。所以，喹啉 *N*-氧化物的芳香亲电取代反应在 C-2，C-4 位进行。

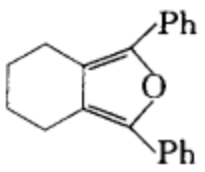
[考核内容] 喹啉 *N*-氧化物芳香亲电取代反应定位规律的分析。

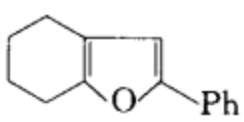
习题 20-22　选用合适的原料制备下列化合物。

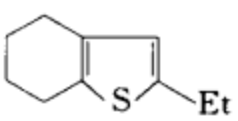
(i) 

(ii) 

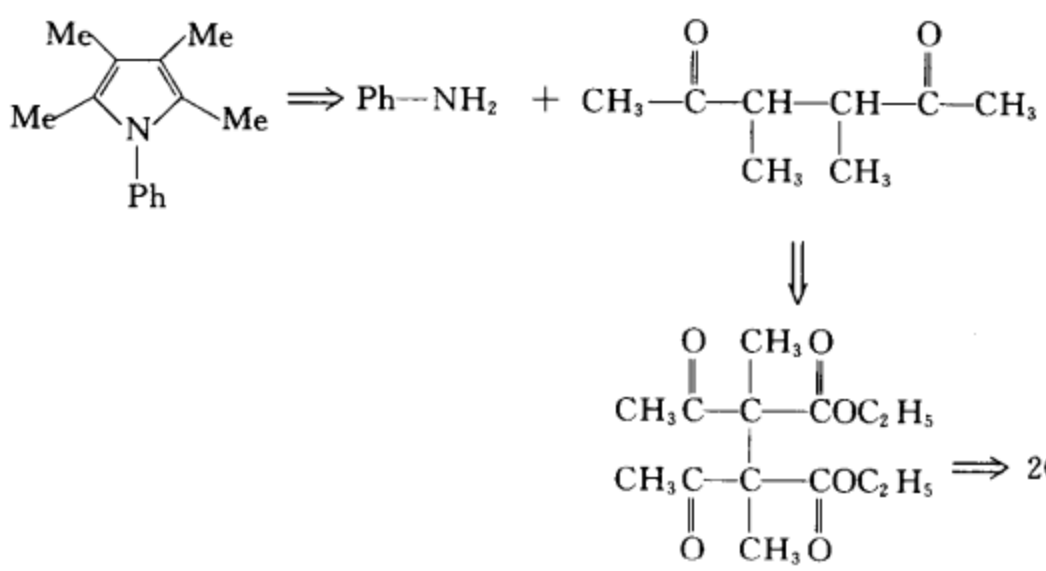
(iii) 

(iv) 

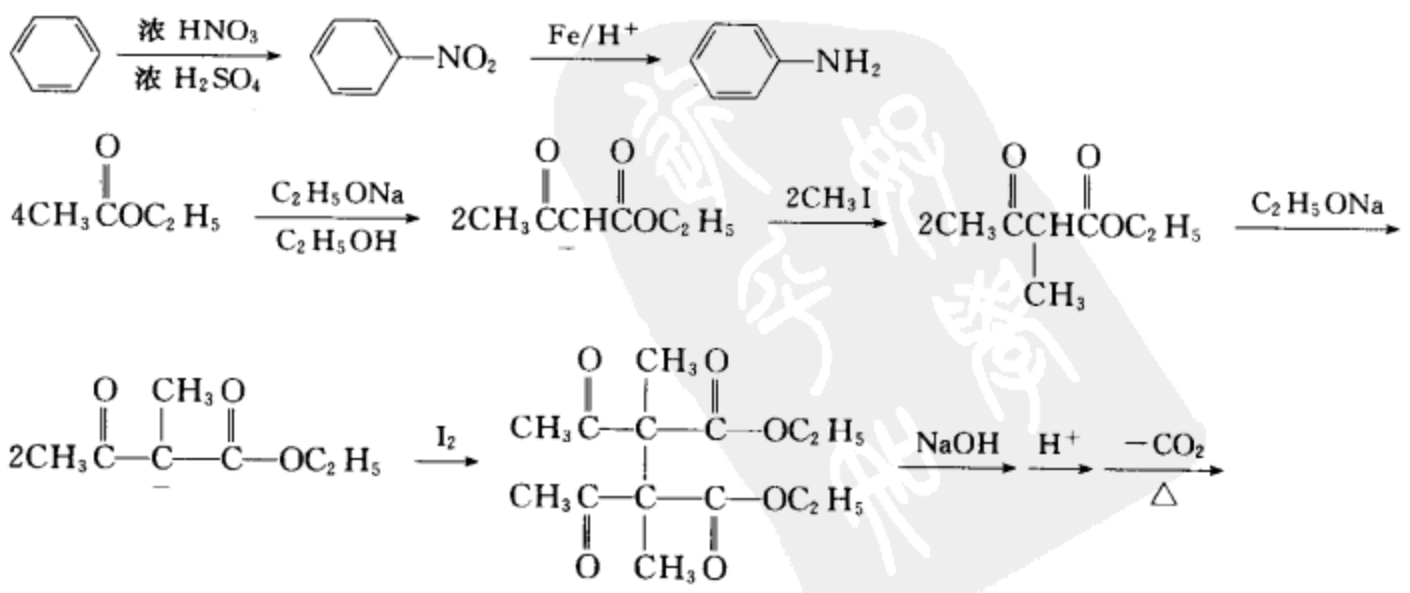
(v) 

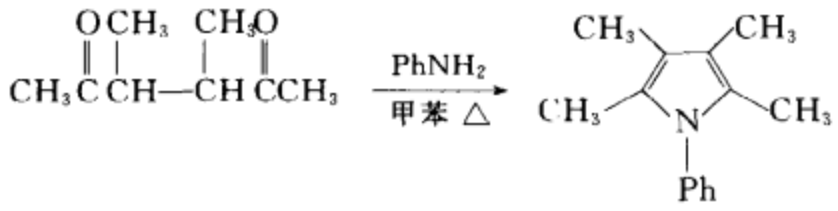
(vi) 

[答案]　(i) 逆合成分析

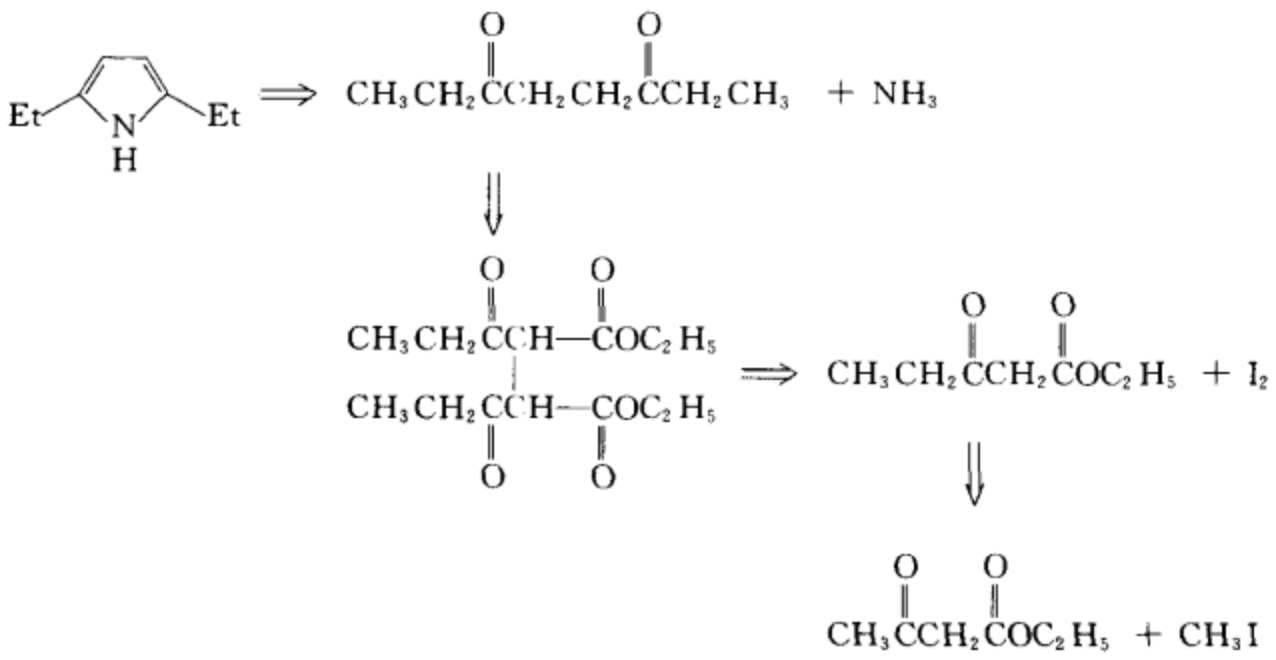


合成设计：

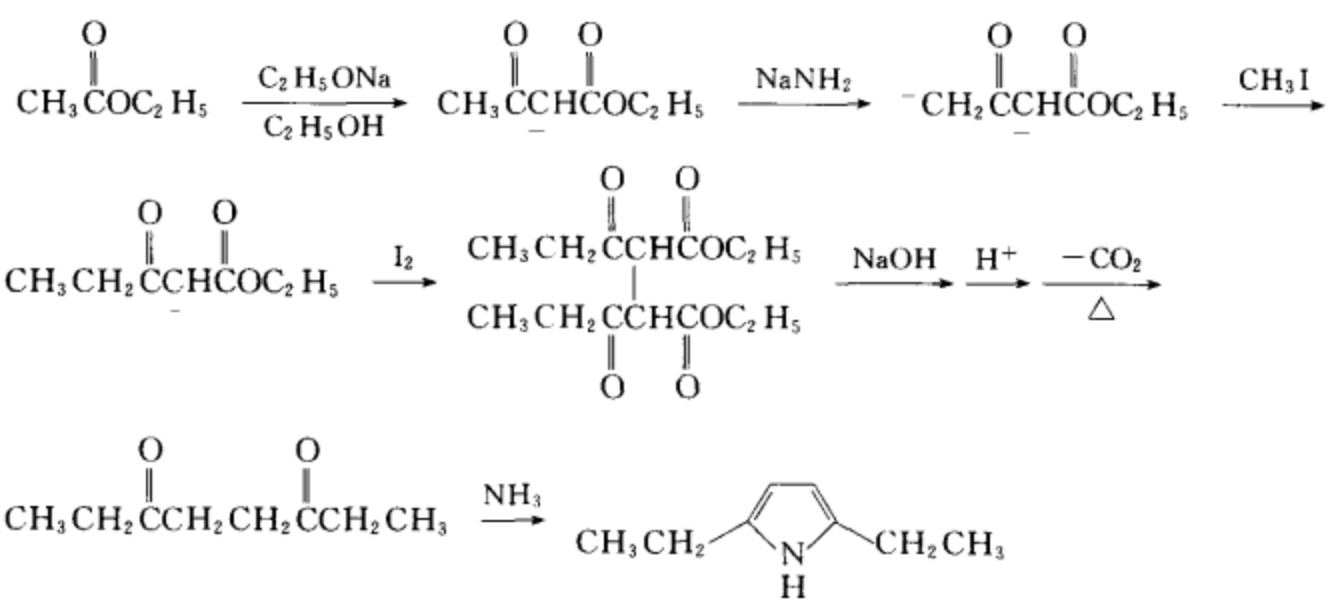




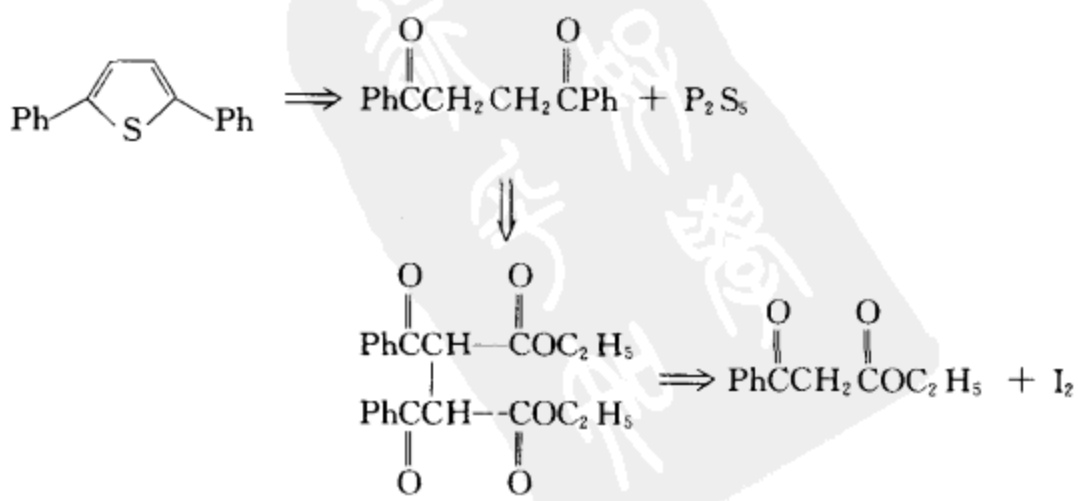
(ii) 逆合成分析

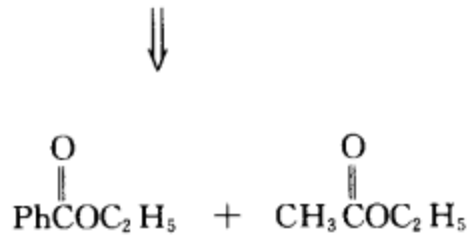


合成设计：

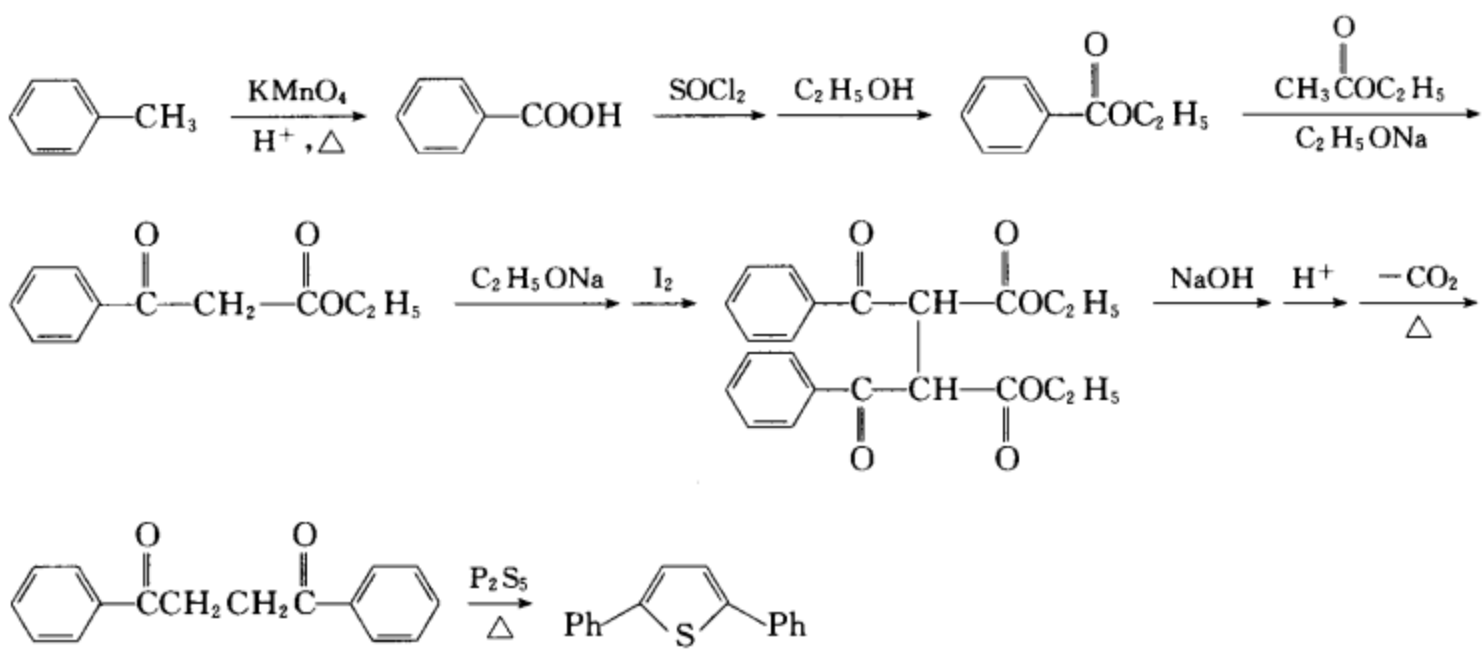


(iii) 逆合成分析

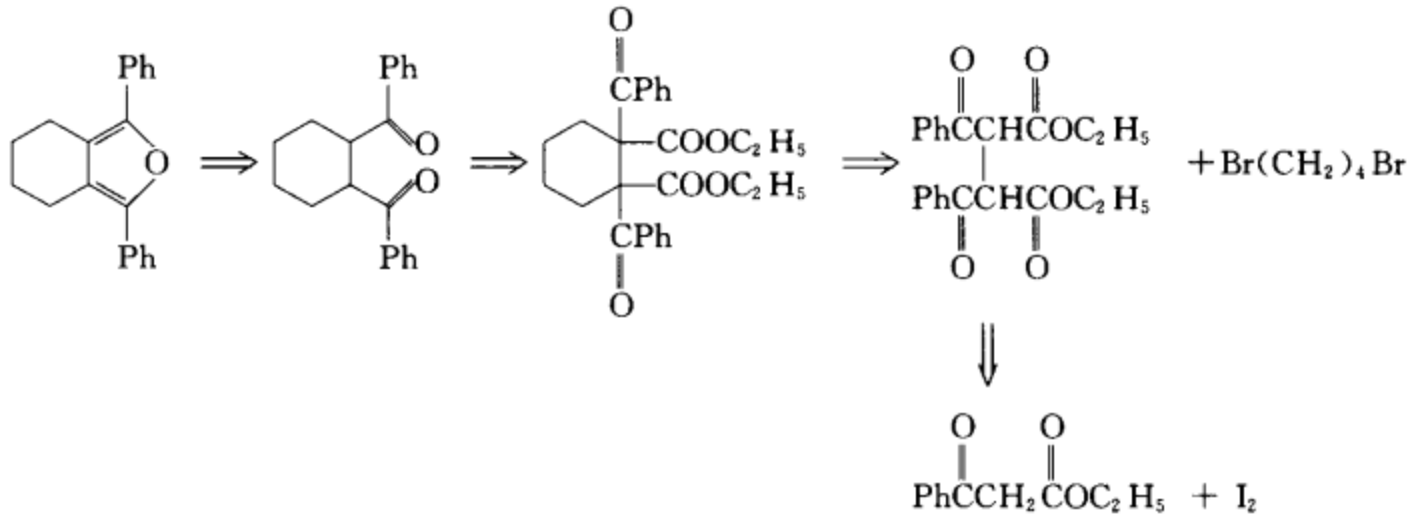




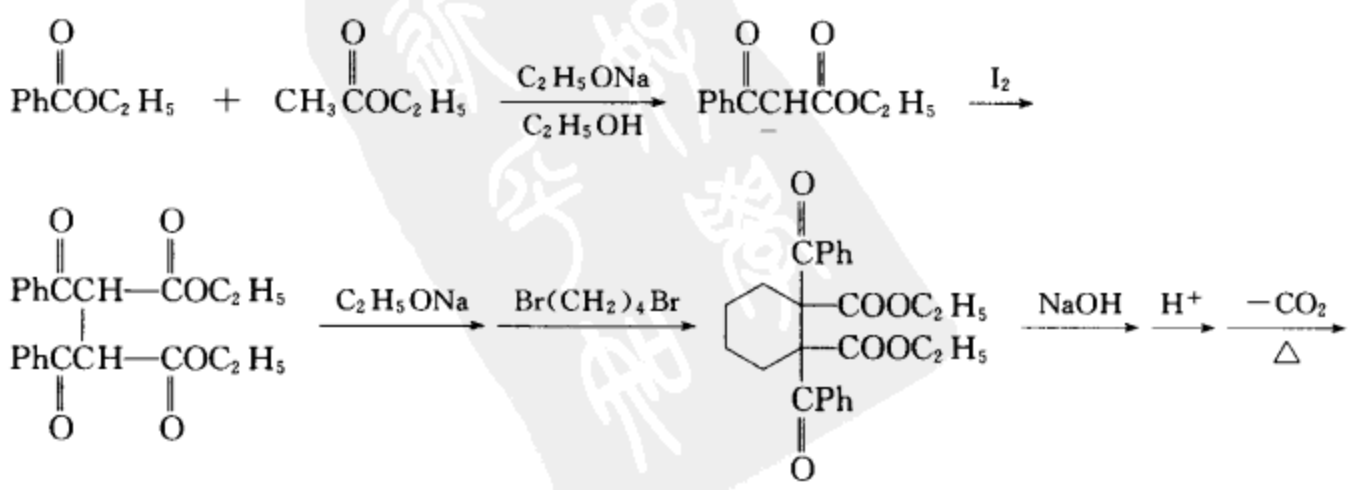
合成设计：

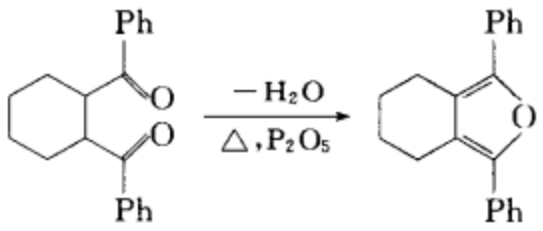


(iv) 逆合成分析

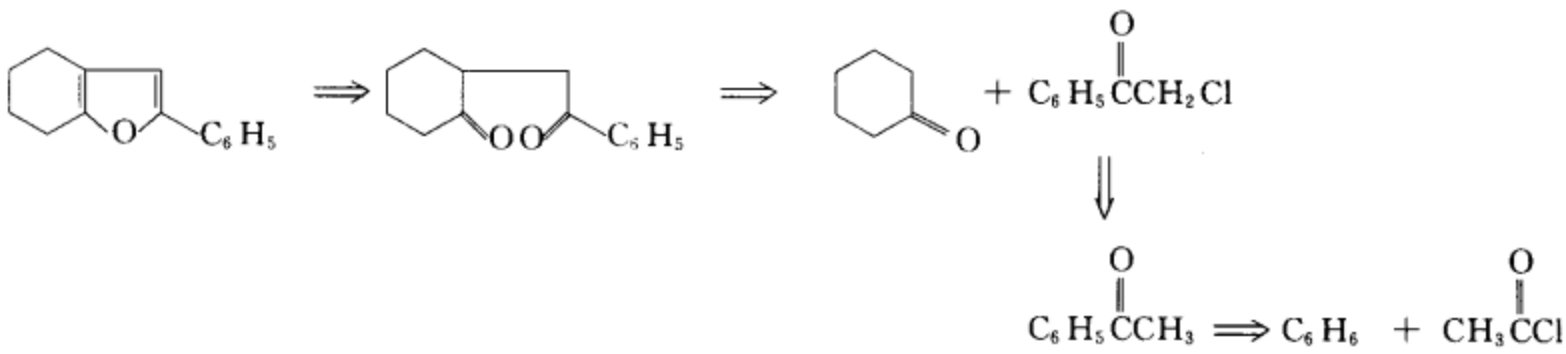


合成设计：

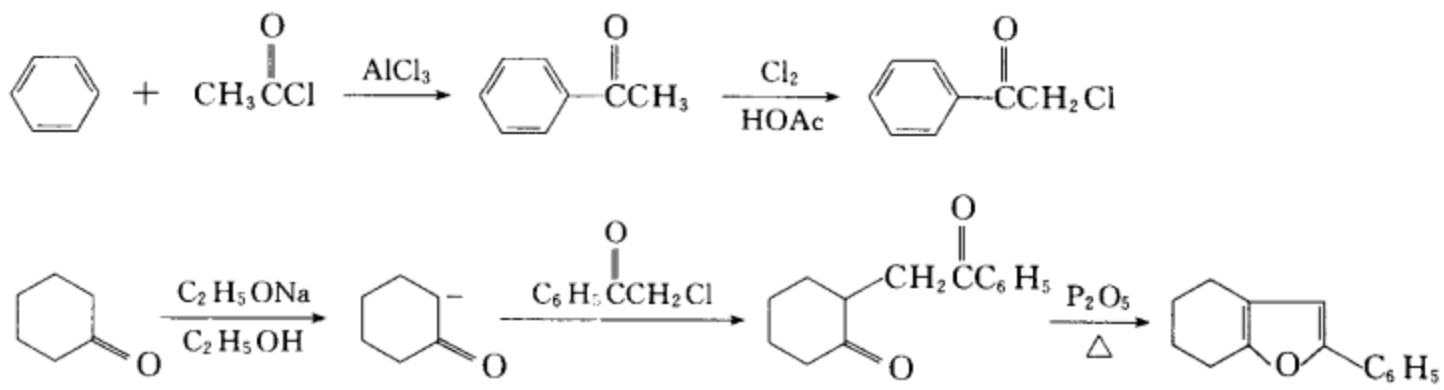




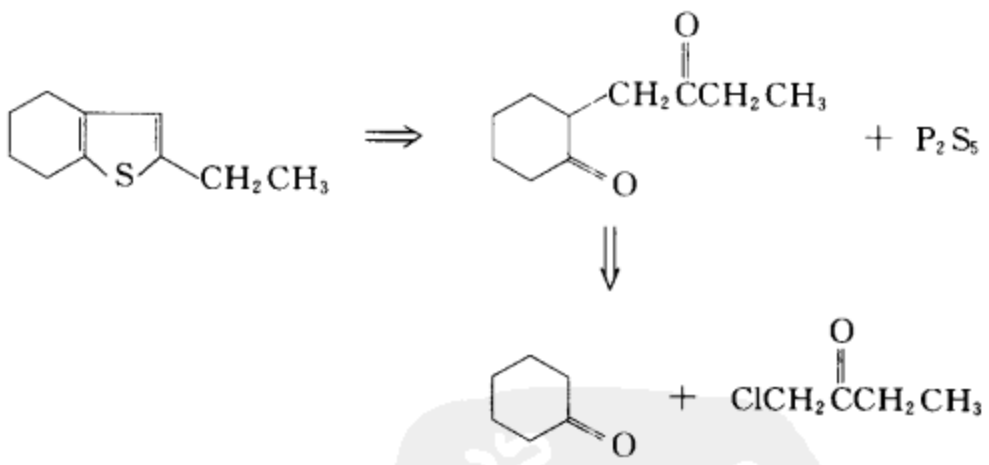
(v) 逆合成分析



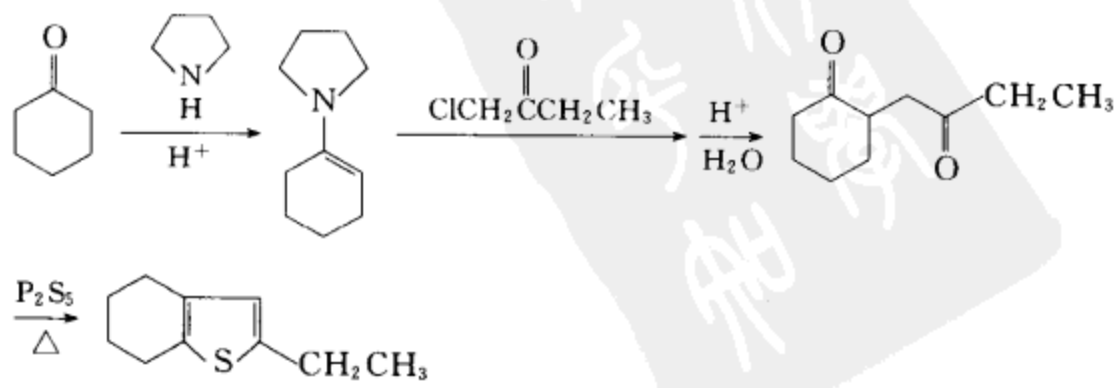
合成设计：



(vi) 逆合成分析



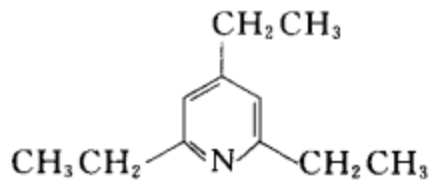
合成设计：



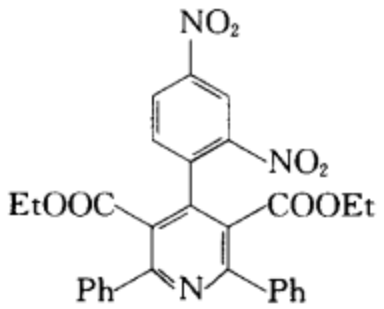
[考核内容] (1) 1,4-二羰基化合物的一般合成方法;(2) β-二羰基化合物的合成及它们的酮式分解;(3) 利用 1,4-二羰基化合物合成呋喃、吡咯、噻吩类化合物。

习题 20-23　请对下列化合物作出合理的切割,并指出它们的合成前体。

(i)

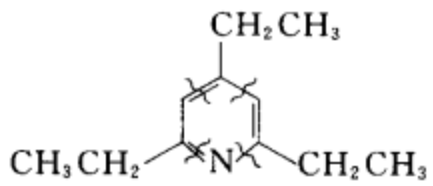


(ii)

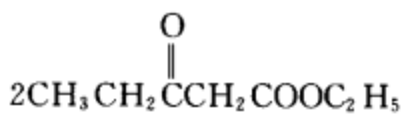


[答案] 用波纹线来切割:

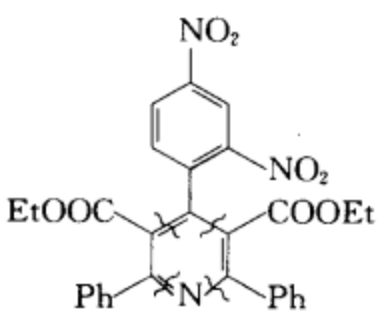
(i)



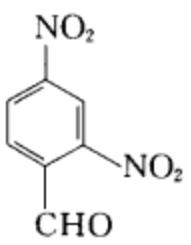
原料前体为:　CH_3CH_2CHO, NH_3



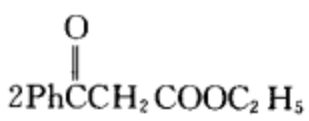
(ii)



原料前体为:



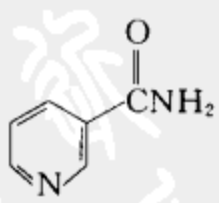
, NH_3



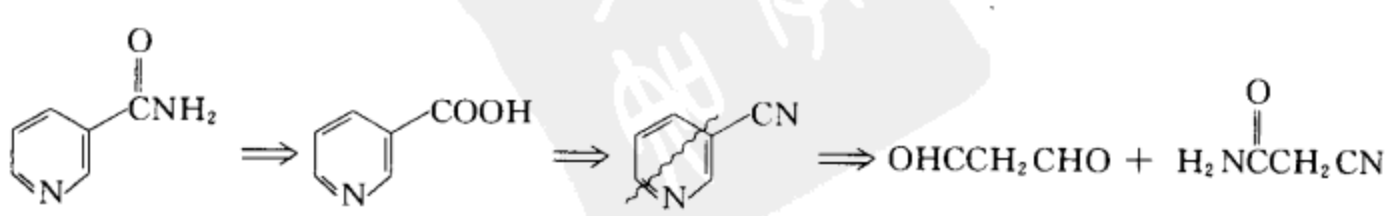
[考核内容] 通过切割,推出目标化合物的合成前体。

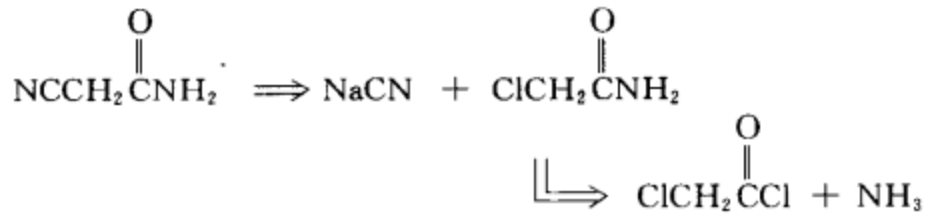
习题 20-24　3-吡啶甲酰胺又称为烟酰胺,它能参与机体的氧化还原过程,能促进组织的新陈代谢。请选用不超过四个碳的有机物和合适的无机试剂合成烟酰胺。

[答案] 烟酰胺的结构式为:

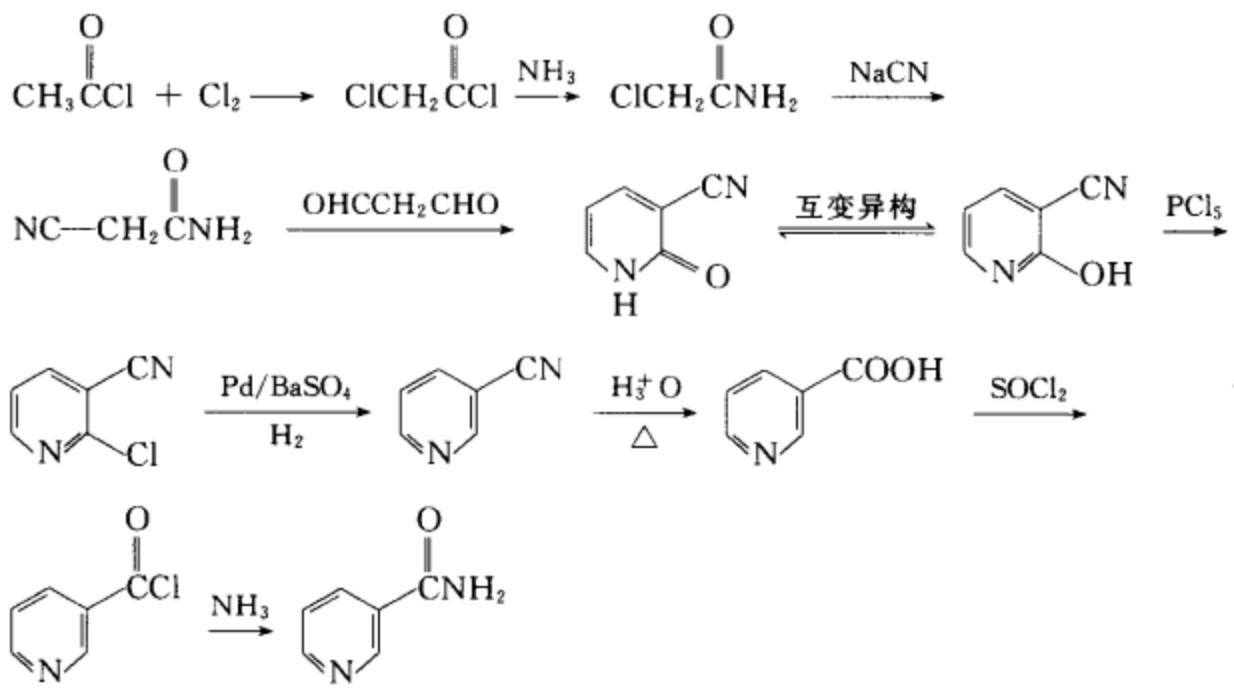


逆合成分析:





合成设计：



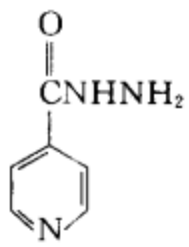
[考核内容] (1) 根据名称写出结构；(2) 吡啶类化合物的逆合成分析和合成设计。

习题 20-25　“雷米封”是一个很好的医治结核病的药物，通过查阅文献回答下列问题。

(i) 写出“雷米封”的结构式。

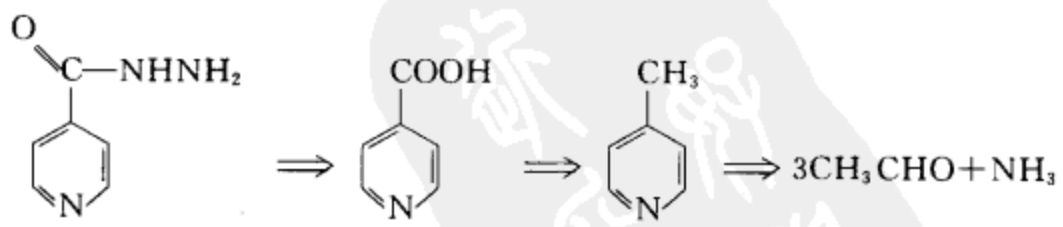
(ii) 根据结构式写出“雷米封”的学名。

(iii) 选用不超过四个碳的有机物和合适的无机试剂合成“雷米封”。

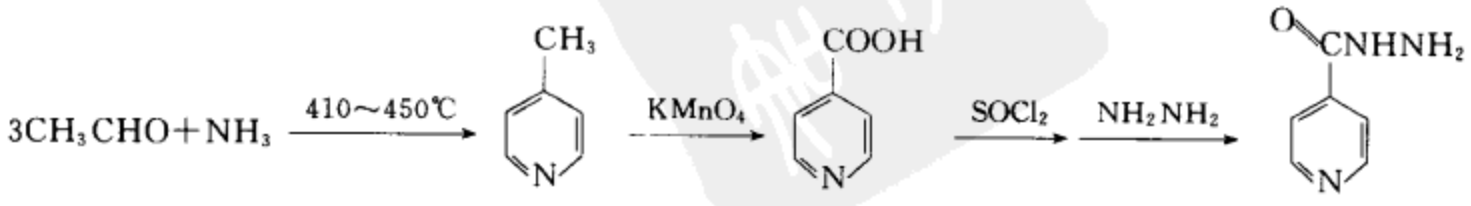
[答案] (i) “雷米封”的结构式为 

(ii) 其学名为　4－吡啶甲酰肼(也称为异烟肼)

(iii) 逆合成分析

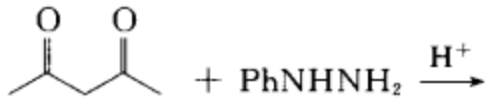


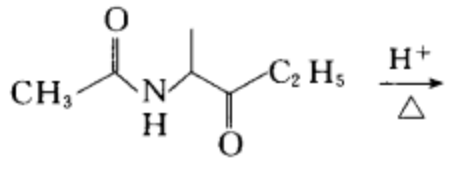
合成设计：

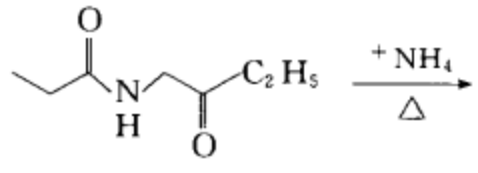


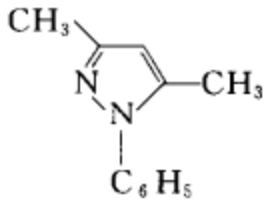
[考核内容] (1) 常用文献的查阅能力;(2) 杂环化合物的结构和命名;(3) "雷米封"的合成。

习题 20-26　完成下列反应式,写出相应的反应机理和产物的名称。

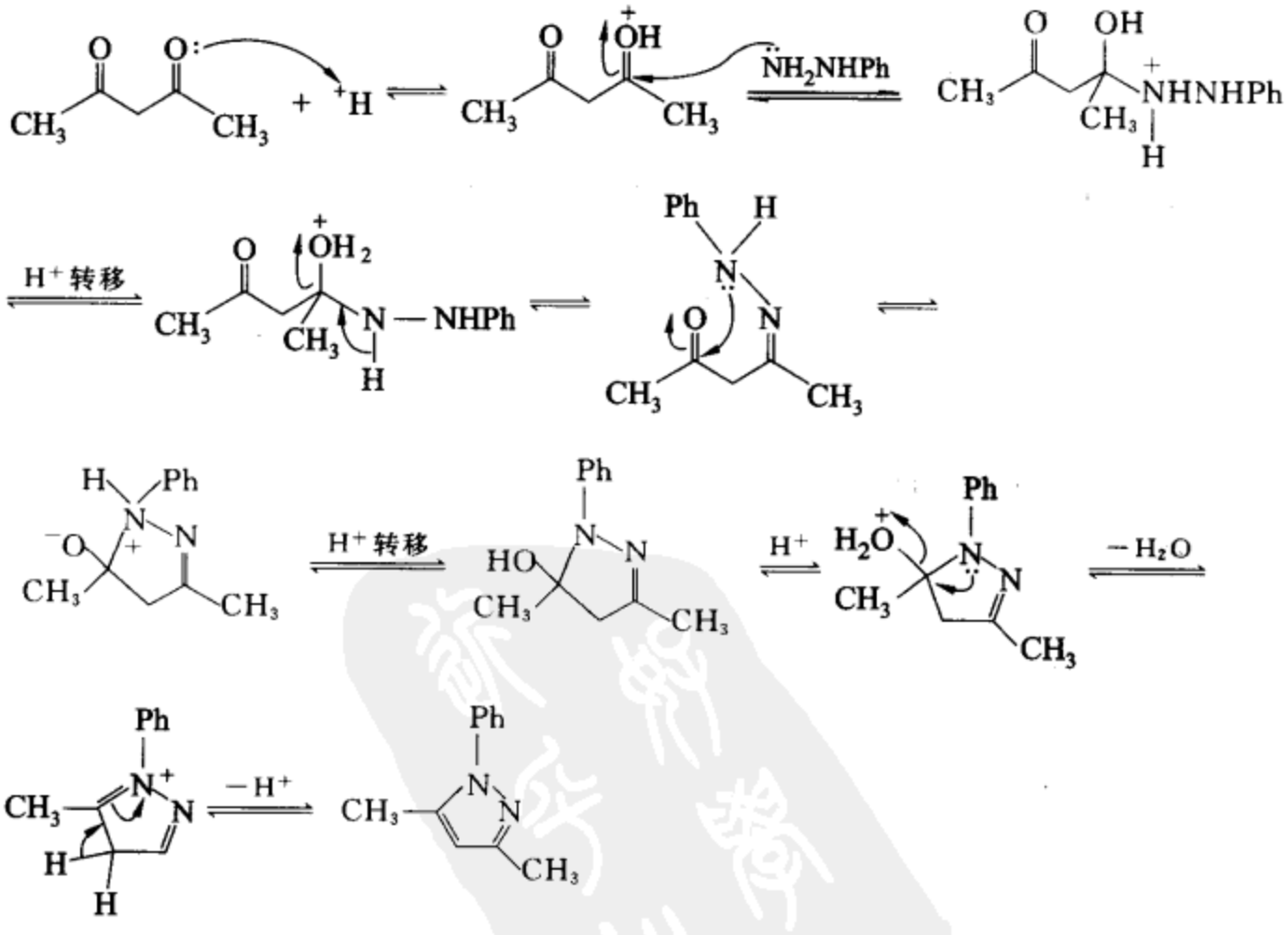
(i) 

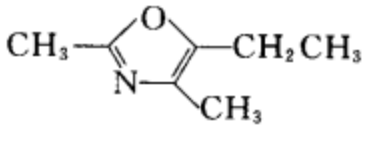
(ii) 

(iii) 

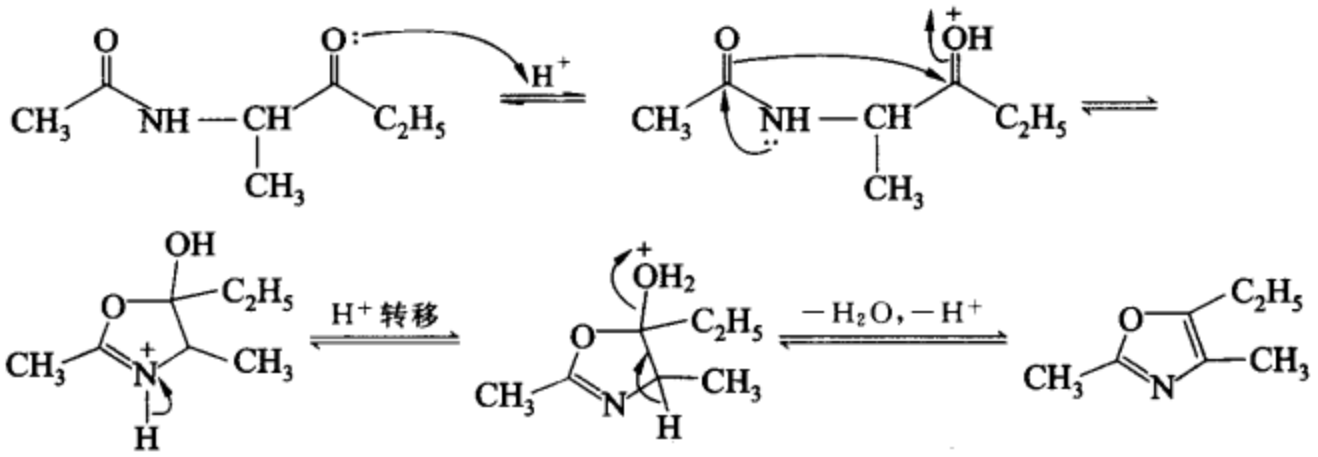
[答案] (i) 产物：  　名称:3,5-二甲基-1-苯基吡唑

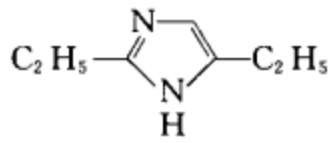
反应机理：



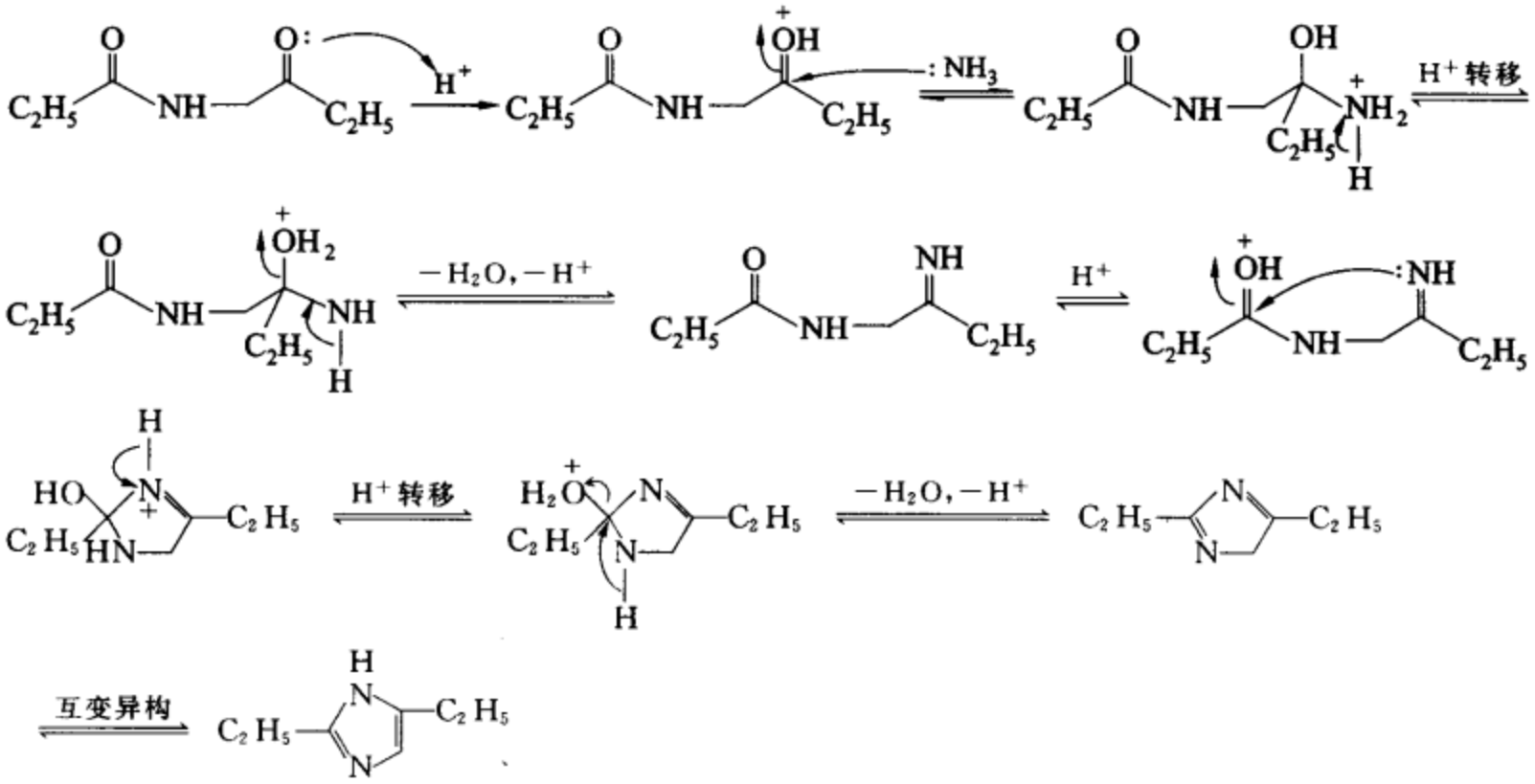
(ii) 产物：  　名称：2,4-二甲基-5-乙基噁唑

反应机理：



(iii) 产物：  　名称：2,5－二乙基咪唑(互变异构后为 2,4－二乙基咪唑)

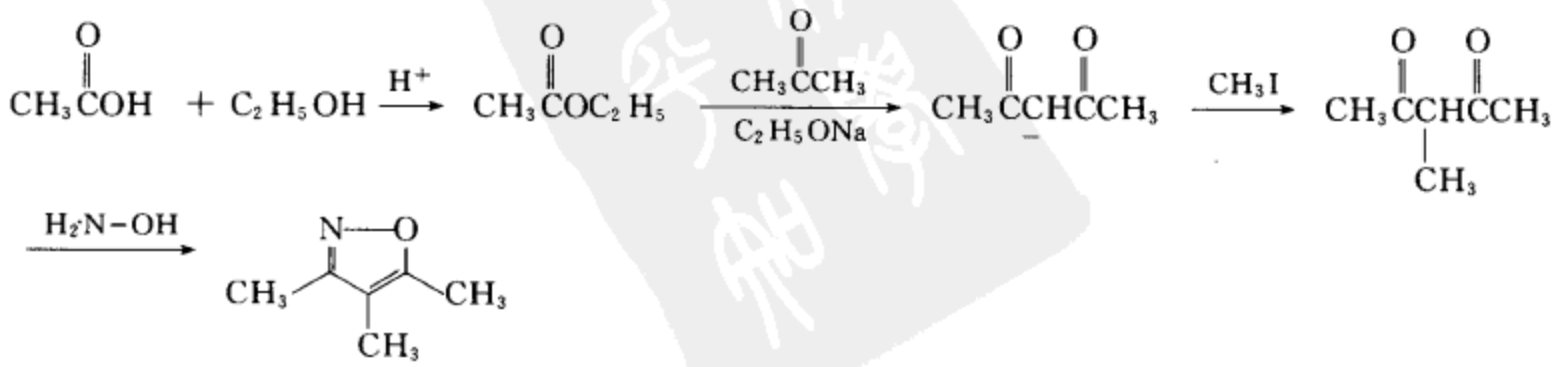
反应机理：



[考核内容] (1) 吡唑的一般合成方法和反应机理；(2) 噁唑的一般合成方法和反应机理；(3) 咪唑的一般合成方法和反应机理。

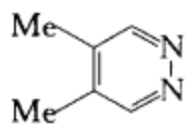
习题 20-27　用不超过三个碳的有机物和合适的无机试剂制备 3,4,5－三甲基异噁唑。

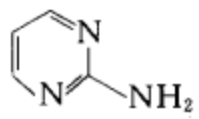
[答案]

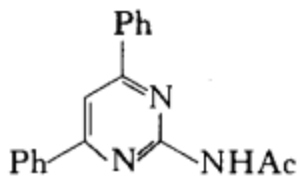


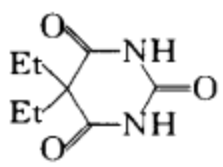
[考核内容] 异噁唑类化合物的合成。

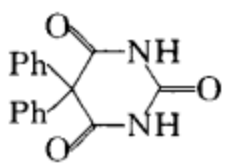
习题 20-28 请选用苯和不超过 5 个碳的有机物和适当的无机物为原料合成：

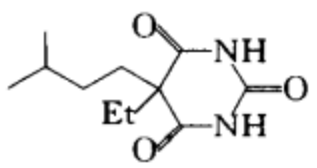
(i) 

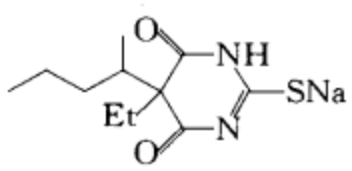
(ii) 

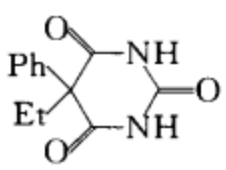
(iii) 

(iv) 

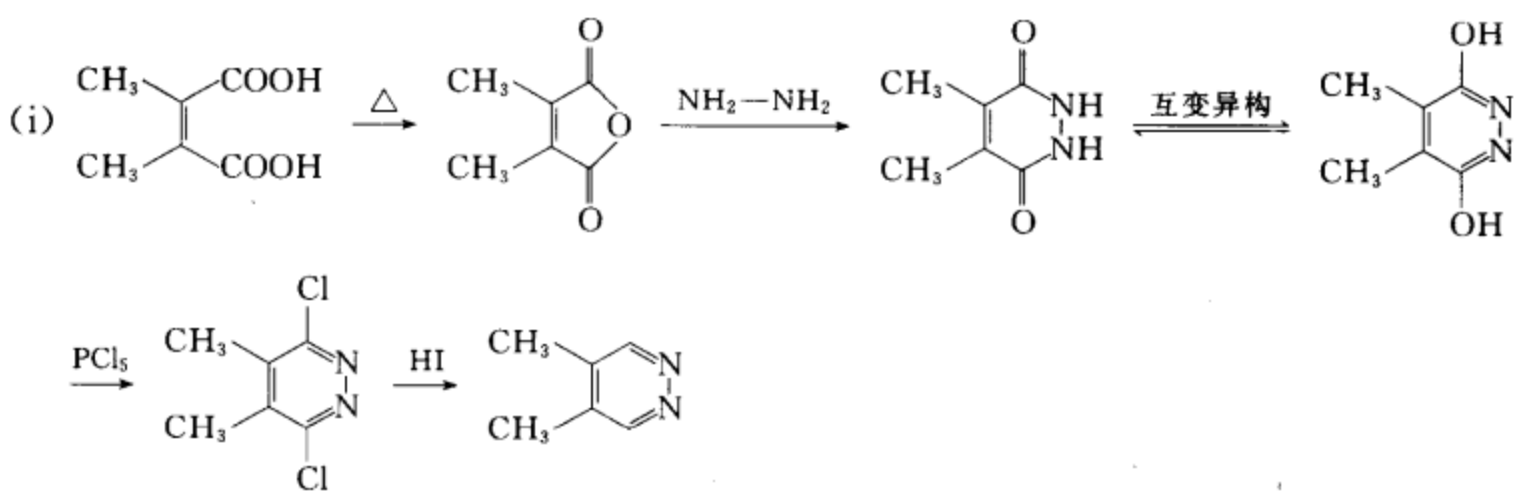
(v) 

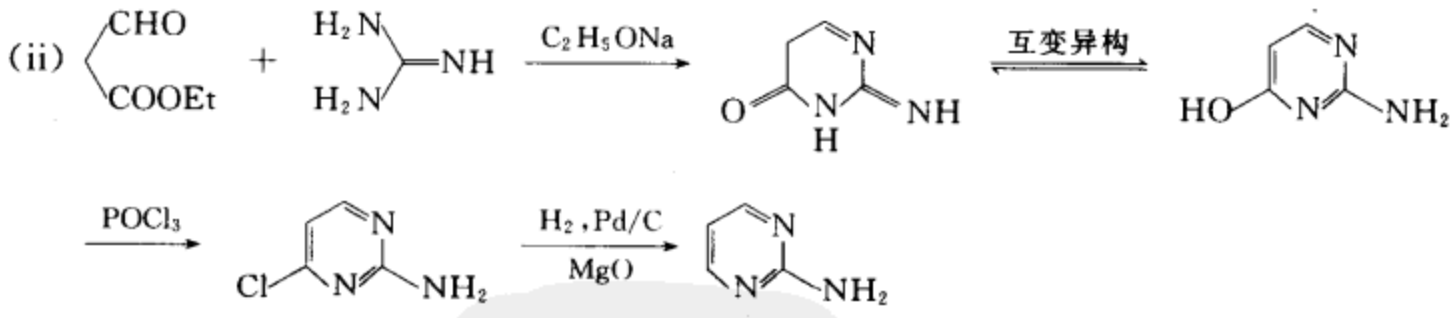
(vi) 

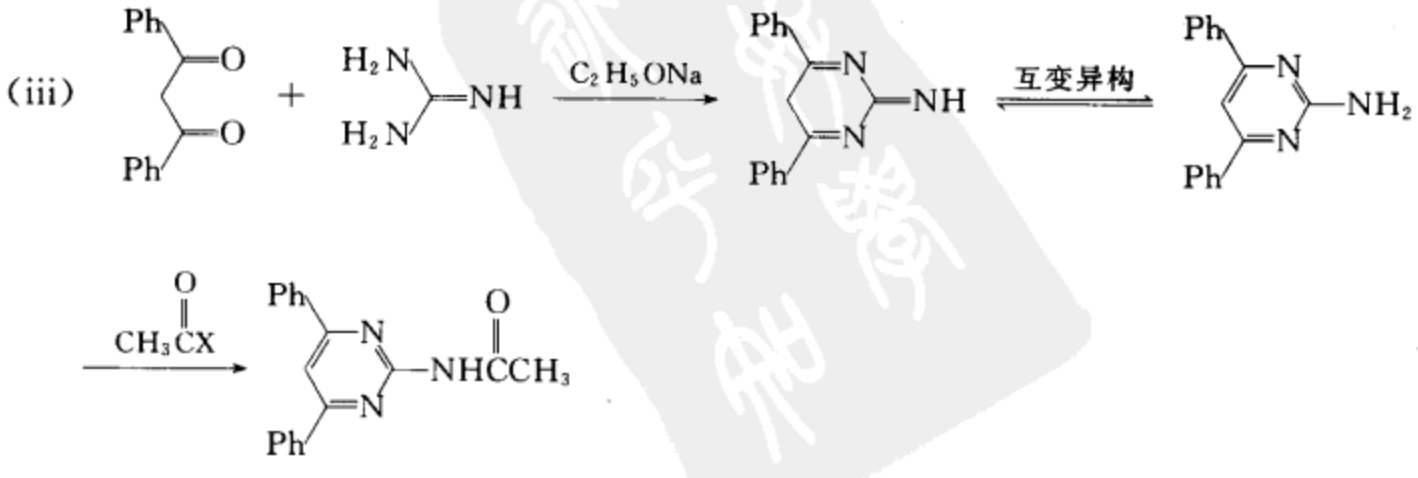
(vii) 

(viii) 

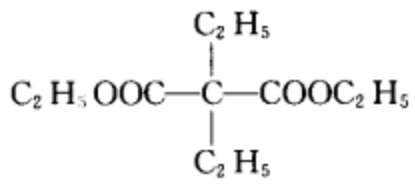
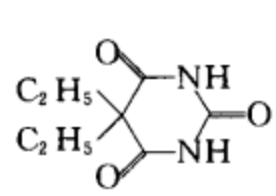
[答案]

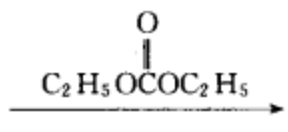
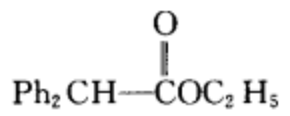
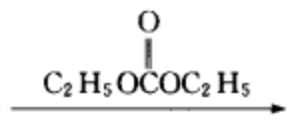
(i) 

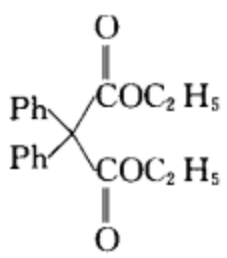
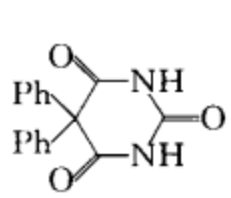
(ii) 

(iii) 

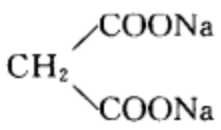
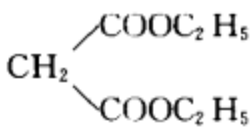
(iv) $HOOCCH_2COOH + 2C_2H_5OH \xrightarrow{H^+} C_2H_5OOC{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa}$

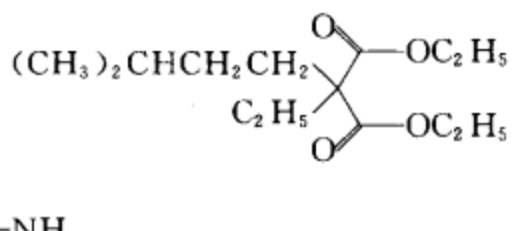
$\xrightarrow{C_2H_5Br} \xrightarrow{C_2H_5ONa} \xrightarrow{C_2H_5Br}$  $\xrightarrow[C_2H_5ONa\ \triangle]{}$ 

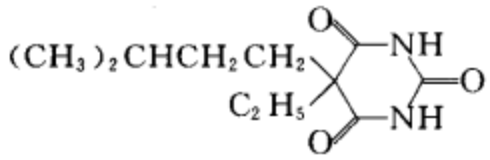
(v) $PhCH_2Ph \xrightarrow{NaNH_2}$  $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$  $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$ 

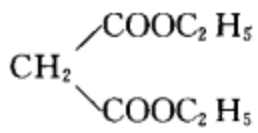
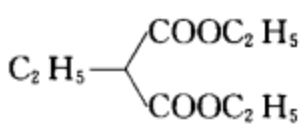
 $\xrightarrow[C_2H_5ONa]{}$ 

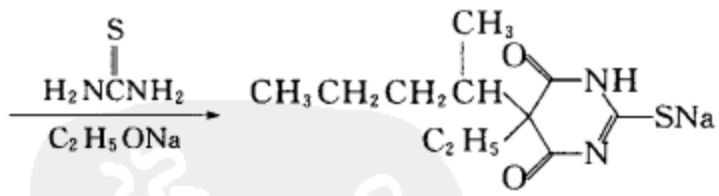
(vi) $ClCH_2COOH \xrightarrow{Na_2CO_3} ClCH_2COONa \xrightarrow{NaCN} NCCH_2COONa \xrightarrow[\triangle]{NaOH}$

 $\xrightarrow[C_2H_5OH]{H_2SO_4}$  $\xrightarrow{C_2H_5ONa} \xrightarrow{C_2H_5Br} \xrightarrow{C_2H_5ONa}$

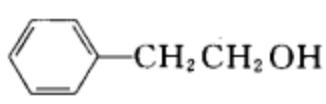
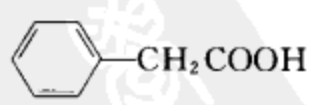
$\xrightarrow{(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br}$  $\xrightarrow[H_2NCNH_2]{O}$

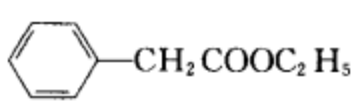
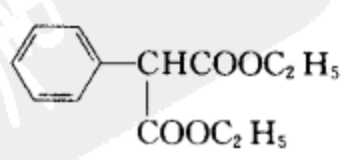


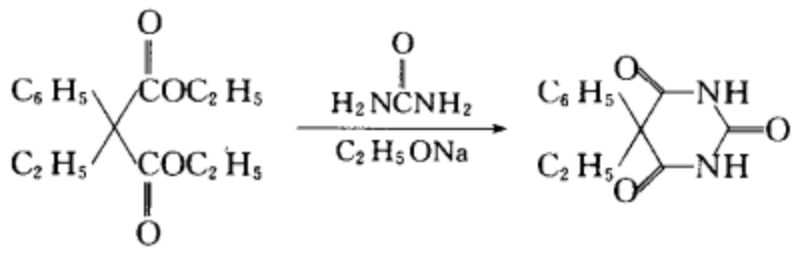
(vii) 由(vi)得：  $\xrightarrow{C_2H_5ONa} \xrightarrow{C_2H_5Br}$  $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$

$\xrightarrow{CH_3CH_2CH_2CHBr}$ 

(viii)  $+ Br_2 \xrightarrow{Fe}$  $\xrightarrow[THF]{Mg}$  $\xrightarrow[O]{}$ $\xrightarrow{H_2O}$

 $\xrightarrow[吡啶]{CrO_3\cdot}$ $\xrightarrow{Ag_2O}$  $\xrightarrow[H^+]{C_2H_5OH}$

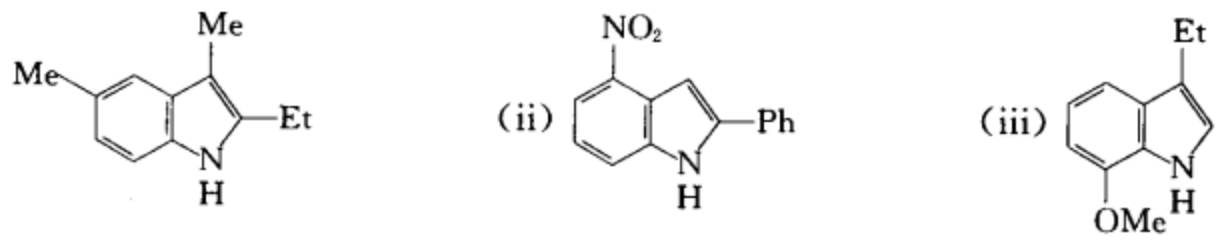
 $\xrightarrow[C_2H_5ONa]{C_2H_5OCOC_2H_5}$  $\xrightarrow{C_2H_5ONa} \xrightarrow{C_2H_5Br}$



[考核内容]　(1) 二嗪环系的合成;(2) 应用 β-二羰基化合物制巴比妥类药物。

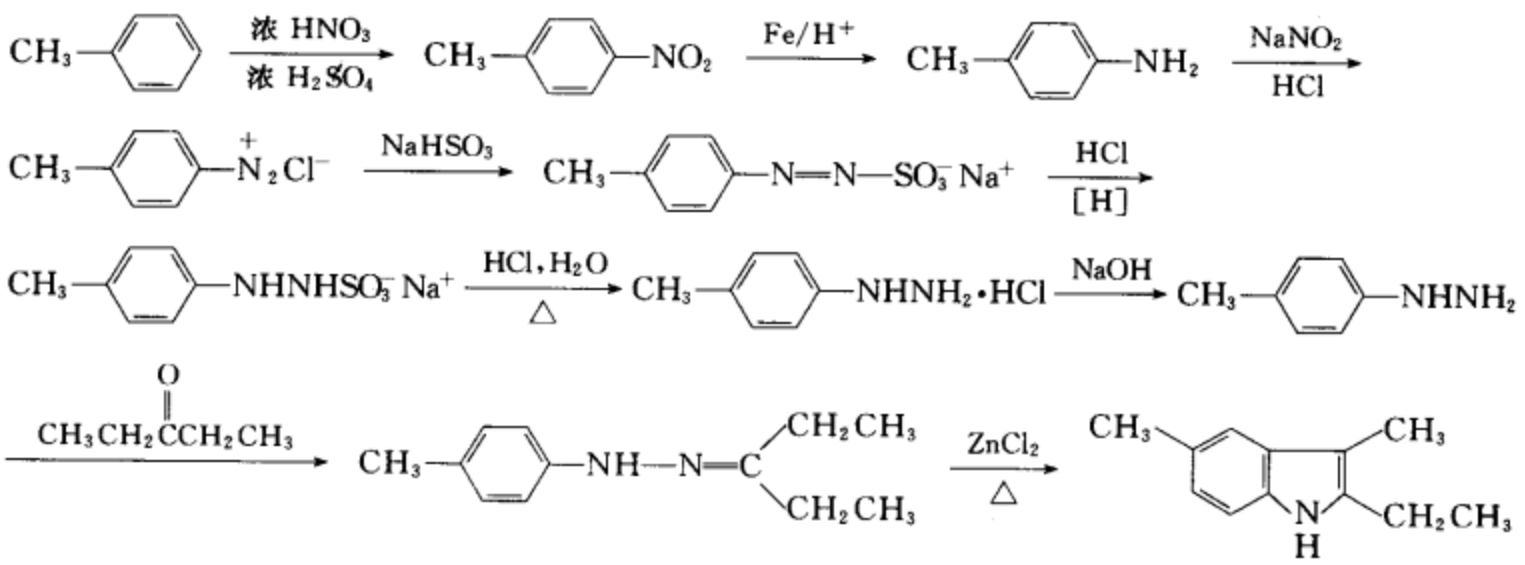
习题 20-29　选用苯、甲苯和不超过三个碳的有机物为原料合成下列化合物。

(i)　(ii)　(iii)

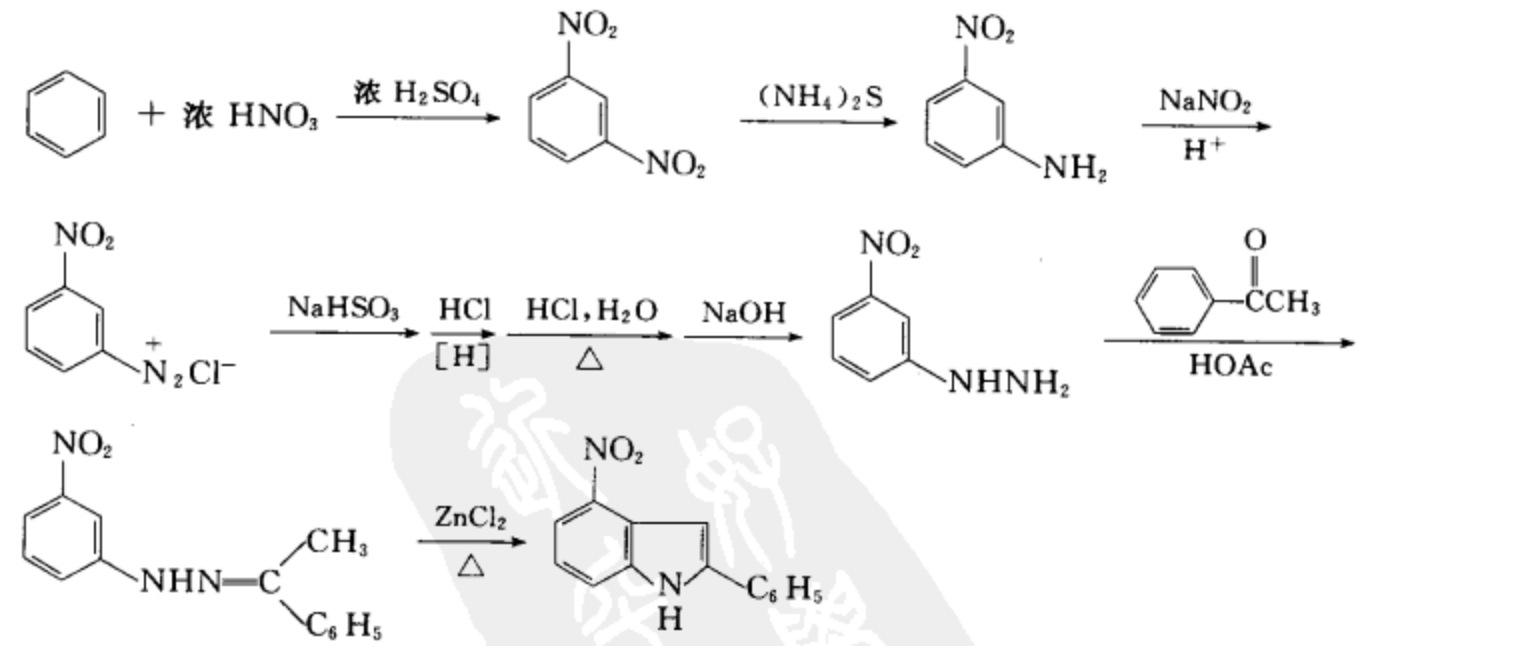


[答案]

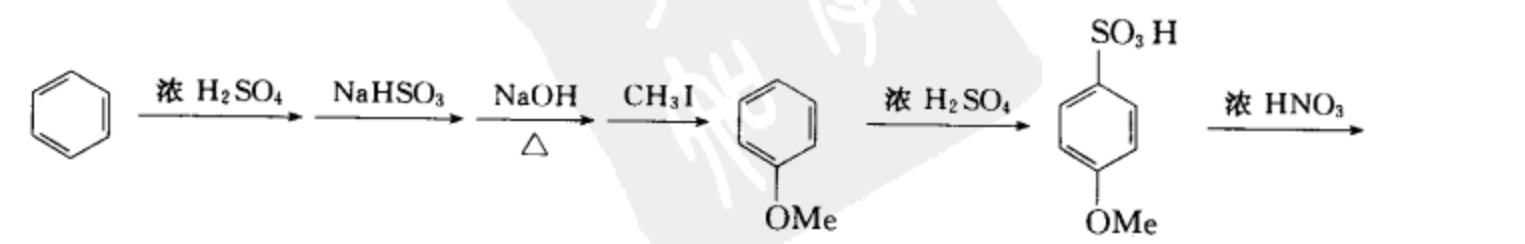
(i)

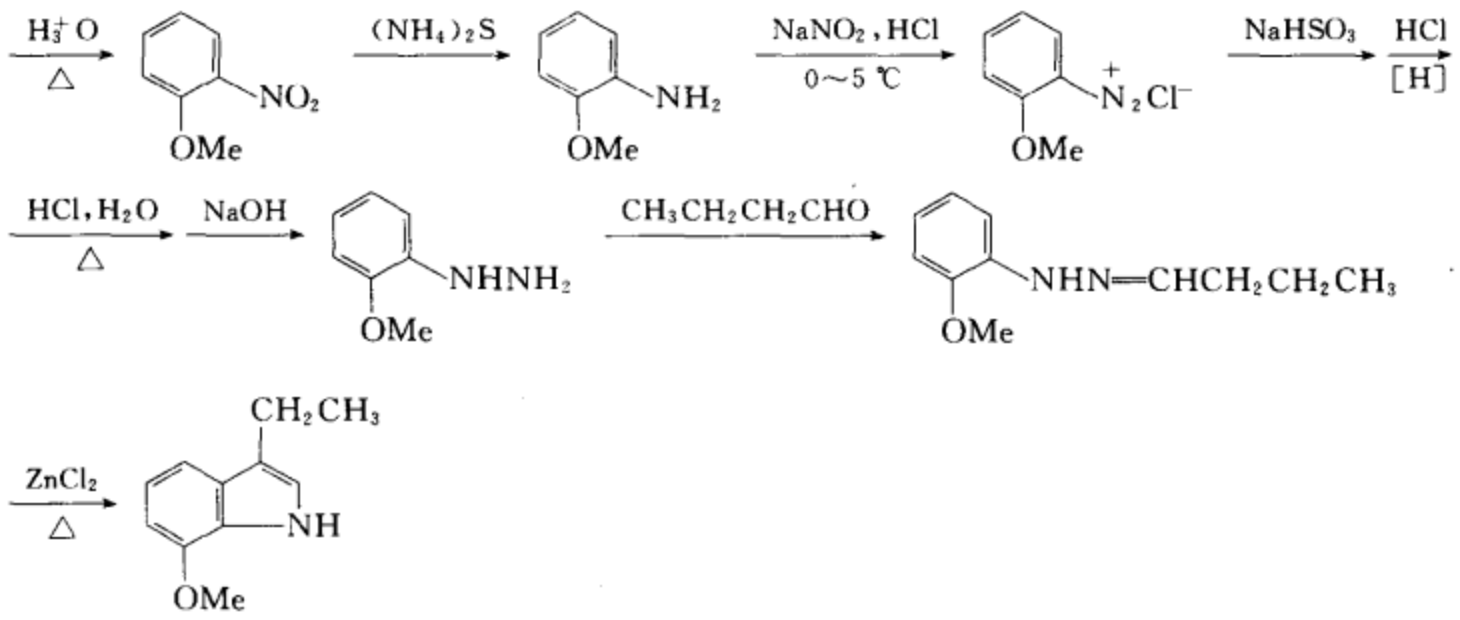


(ii)



(iii)

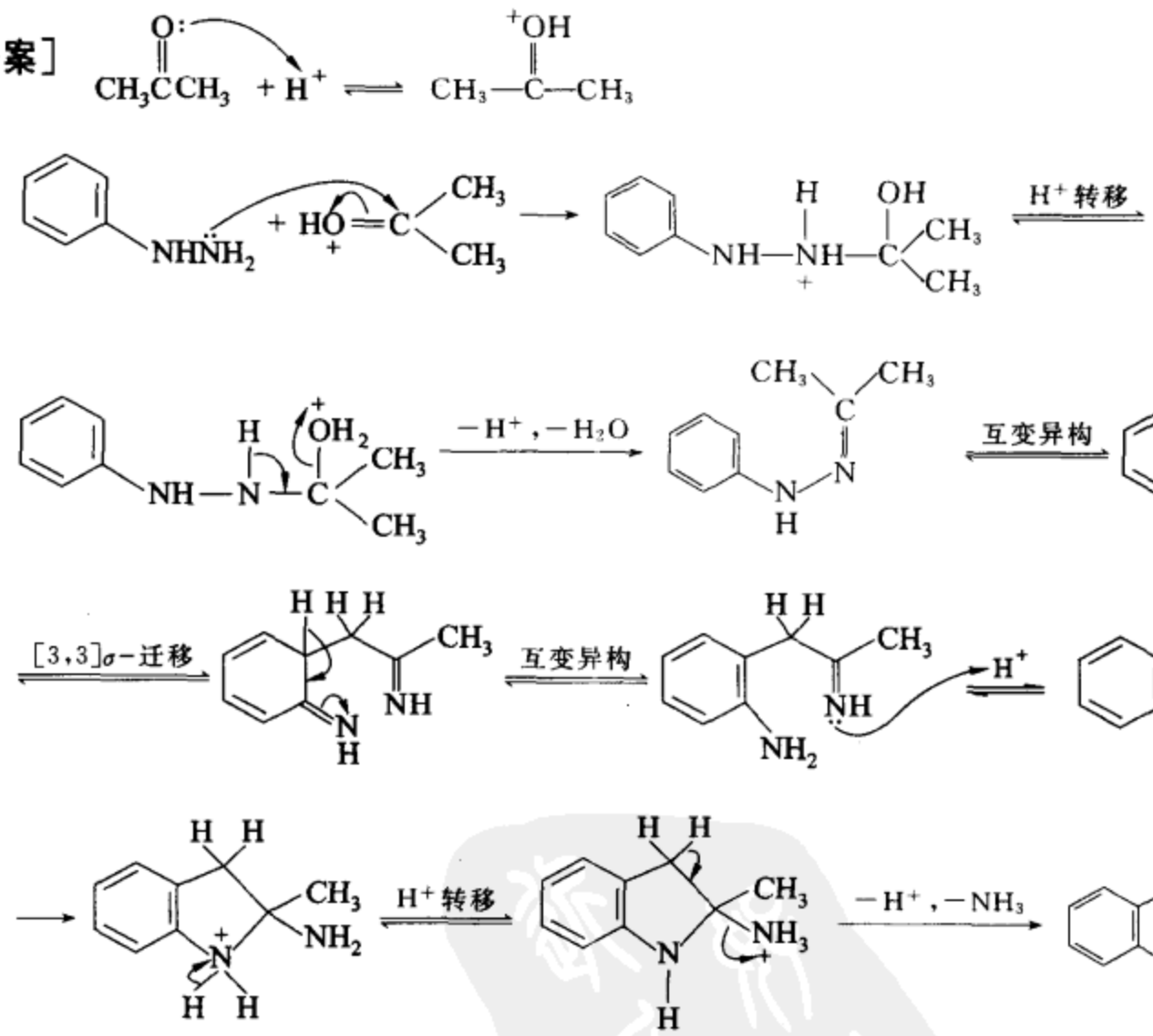




[考核内容]　吲哚衍生物的合成。

习题 20-30　写出苯肼与丙酮在氯化锌催化作用下生成 2-甲基吲哚的反应机理。

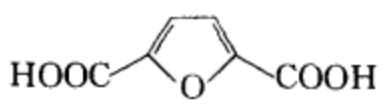
[答案]



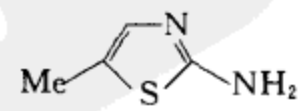
[考核内容]　Fischer 吲哚合成法的反应机理。

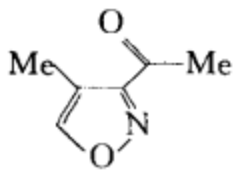
习题 20-31　写出下列化合物的中文名称。

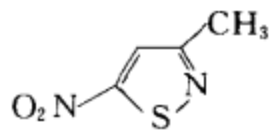
(i)

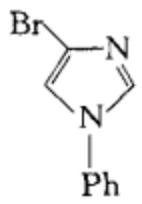


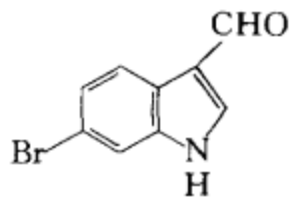
(ii)

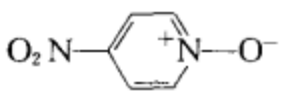


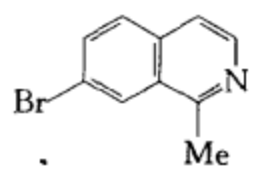
(iii) 

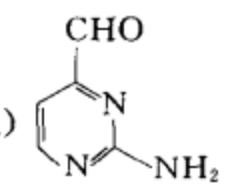
(iv) 

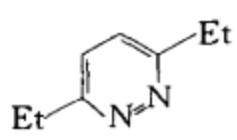
(v) 

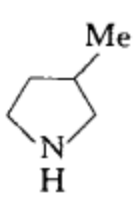
(vi) 

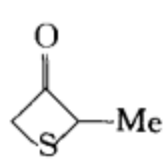
(vii) 

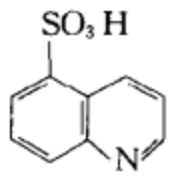
(viii) 

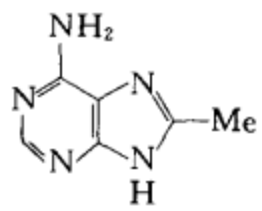
(ix) 

(x) 

(xi) 

(xii) 

(xiii) 

(xiv) 

[答案]　(i) 2,5－呋喃二羧酸　　(ii) 5－甲基－2－氨基噻唑

(iii) 4－甲基－3－乙酰基异噁唑　　(iv) 3－甲基－5－硝基异噻唑

(v) *N*－苯基－4－溴咪唑　　(vi) 6－溴吲哚－3－甲醛

(vii) 对硝基吡啶－*N*－氧化物　　(viii) 1－甲基－7－溴异喹啉

(ix) 2－氨基嘧啶－4－甲醛　　(x) 3,6－二乙基哒嗪

(xi) 3－甲基四氢吡咯　　(xii) 2－甲基－3－噻丁酮

(xiii) 喹啉－5－磺酸　　(xiv) 8－甲基－6－氨基嘌呤

[考核内容]　杂环化合物的中文命名。

习题 20－32　下列杂环化合物与所给的试剂发生一取代反应，请写出反应方程式。

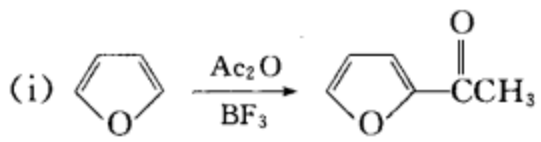
(i) 呋喃与乙酸酐在三氟化硼作用下反应　　(ii) 噻吩与硫酸反应

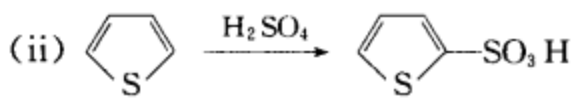
(iii) 吡啶与氨基钠反应　　(iv) α－呋喃甲醇与 Cl_2 反应

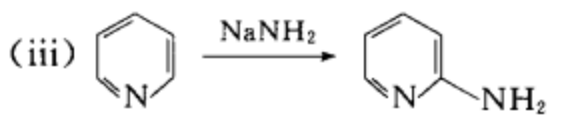
(v) *N*－氧化吡啶与溴的四氯化碳溶液反应　　(vi) 咪唑与邻苯二甲酸酐反应

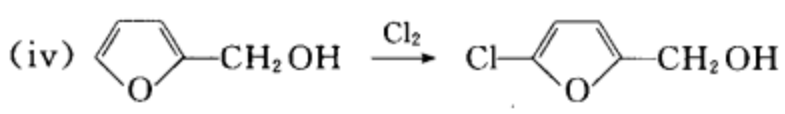
(vii) 喹啉与浓硝酸和浓硫酸的混合酸反应　　(viii) 吡咯与吡啶三氧化硫加合物反应

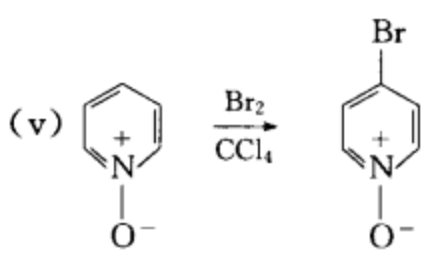
[答案]

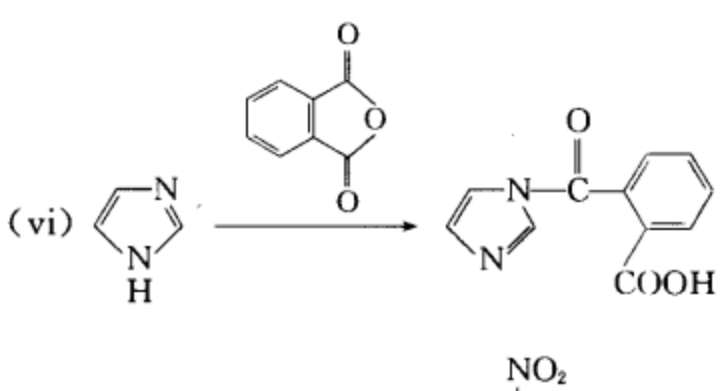
(i) 

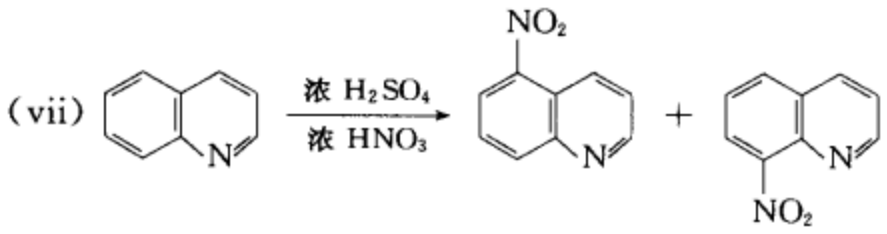
(ii) 

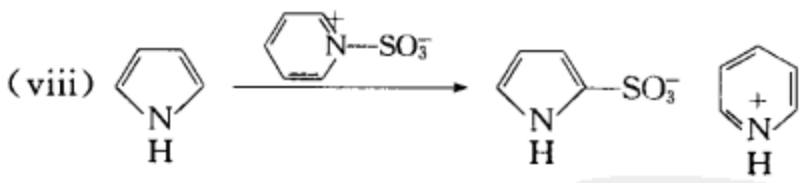
(iii) 

(iv) 

(v) 

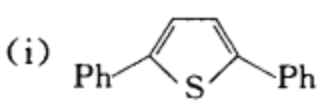
(vi) 

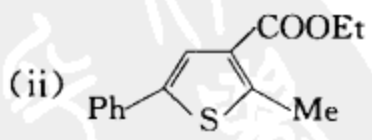
(vii) 

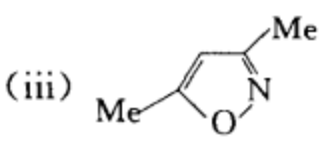
(viii) 

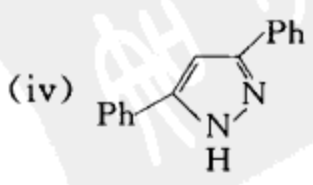
[考核内容]　杂环化合物芳香亲电取代反应的定位规律。

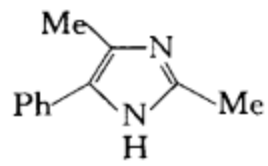
习题 20-33　请对下列化合物作出合理的切割，并指出它们的合成前体。

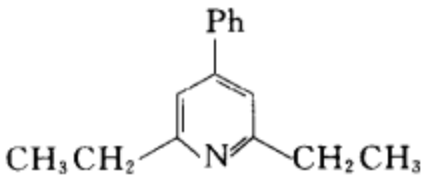
(i) 

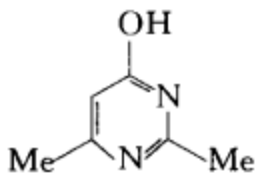
(ii) 

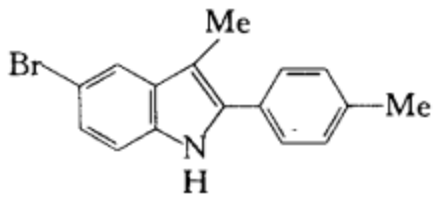
(iii) 

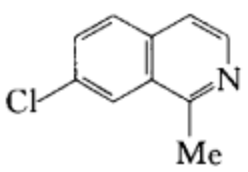
(iv) 

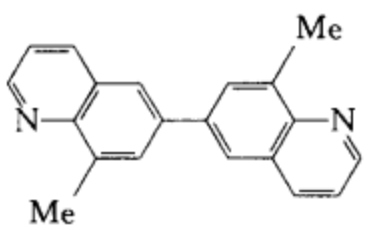
(v) 

(vi) 

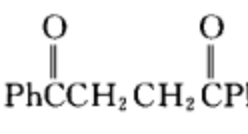
(vii) 

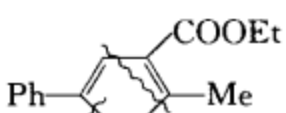
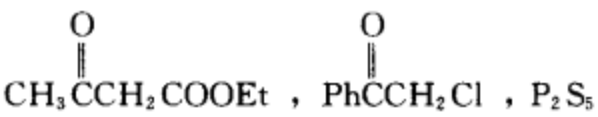
(viii) 

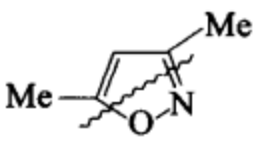
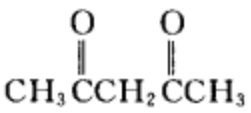
(ix) 

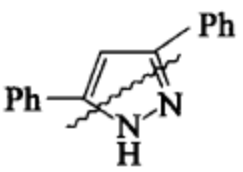
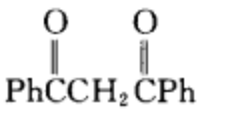
(x) 

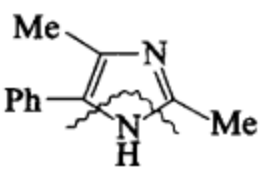
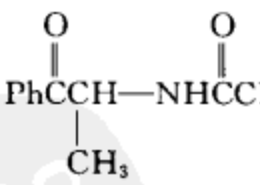
[答案] 用波纹线作切割线。

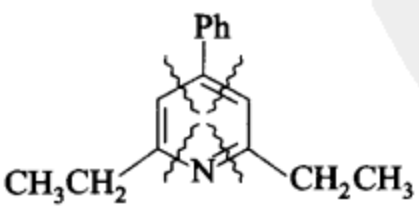
(i)  　原料　  　P_2S_5

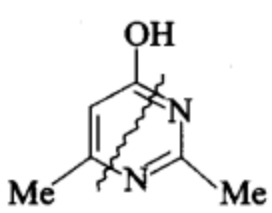
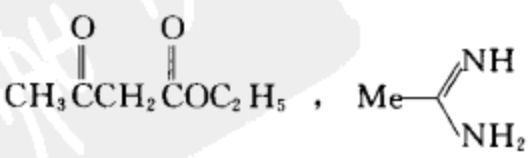
(ii)  　原料　 

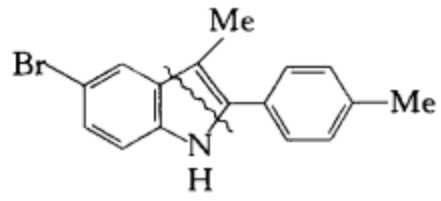
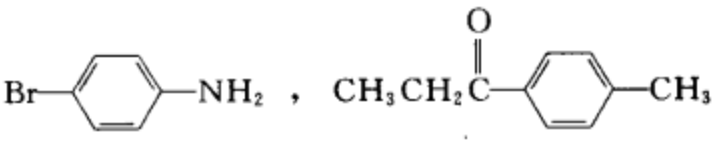
(iii)  　原料　  　$H_2N—OH$

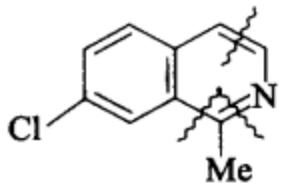
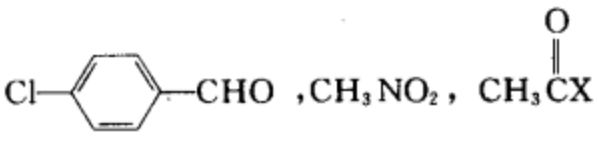
(iv)  　原料　  　$H_2N—NH_2$

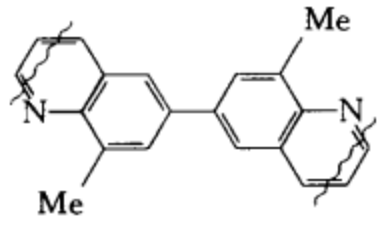
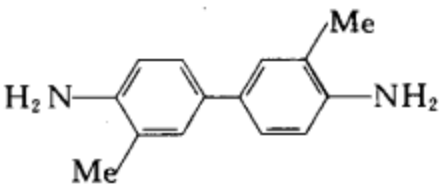
(v)  　原料　  　NH_3

(vi)  　原料　$PhCHO$，$2CH_3CH_2CCH_2COEt$，NH_3

(vii)  　原料　 

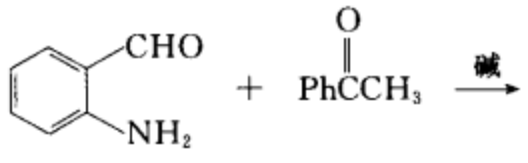
(viii)  原料 

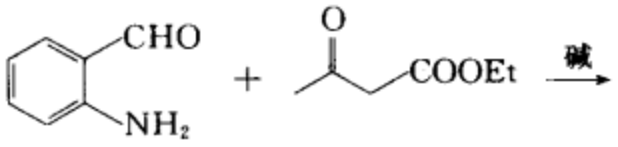
(ix)  原料 

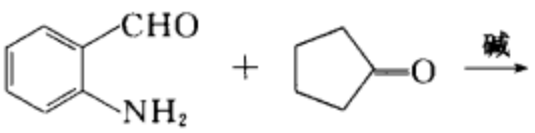
(x)  原料 

[考核内容] (1) 通过切割，推出目标化合物的合成前体(逆合成思路)；(2) 各种杂环化合物的经典合成方法。

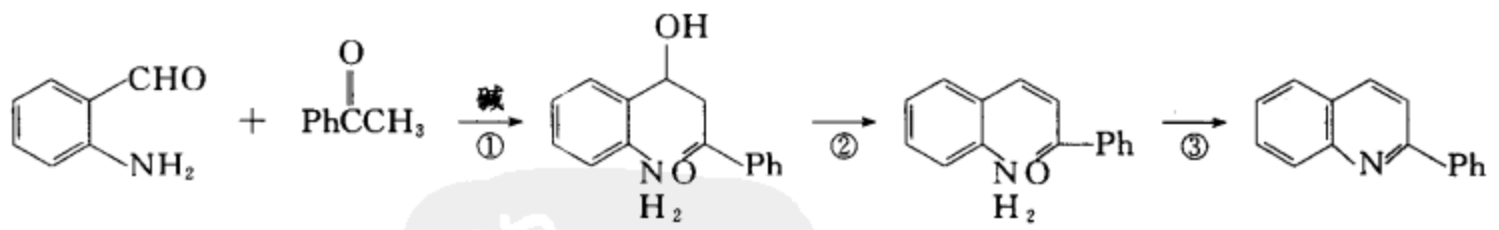
习题 20-34　完成下列反应，并写出反应体系中发生了哪些类型的反应。

(i) 

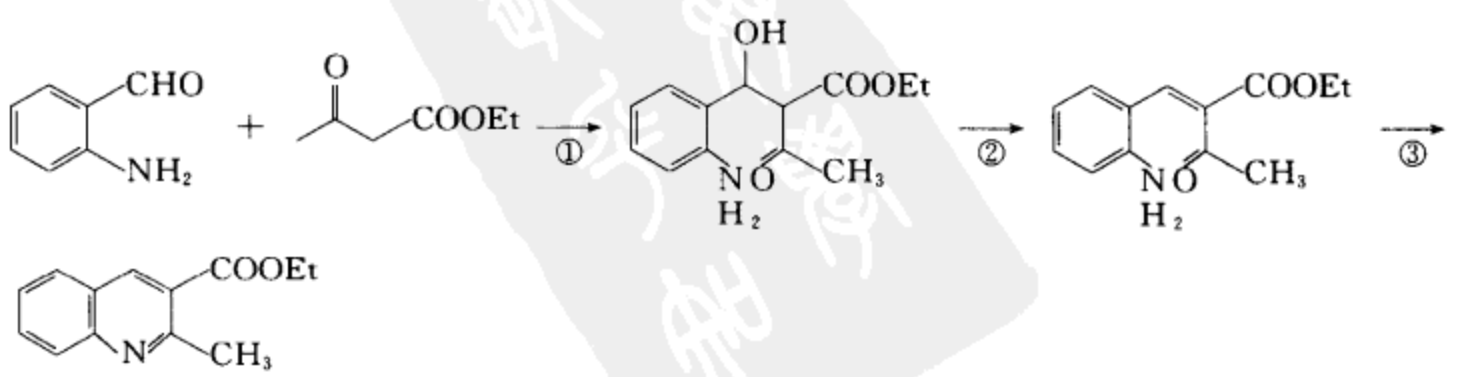
(ii) 

(iii) 

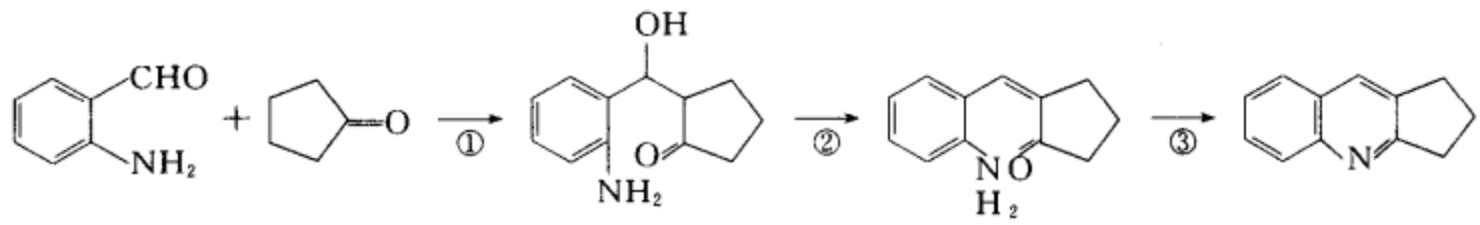
[答案]

(i) 

① 羟醛缩合型反应　② 失水反应　③ 胺和酮的亲核加成，再失水

(ii) 

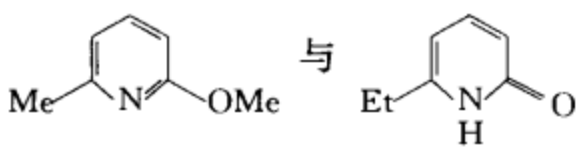
① 羟醛缩合型反应　② 失水反应　③ 胺和酮的亲核加成，再失水

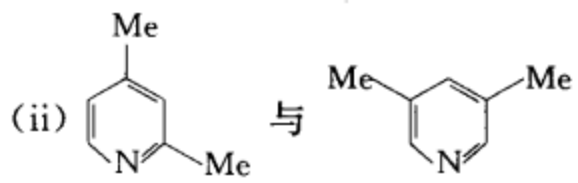
(iii) 

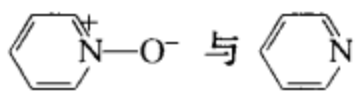
① 羟醛缩合型反应　② 失水反应　③ 胺和酮的亲核加成，再失水

[考核内容]　羟醛缩合型反应和胺与酮(或醛)的亲核加成反应在合成含氮杂环化合物中的应用。

习题 20-35　举例说明下列各组化合物在化学性质上的区别。

(i) 

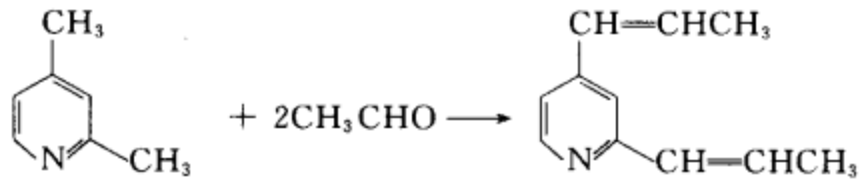
(ii) 

(iii) 

[答案]

(i) 左式没有酸性，右式有活泼氢，能溶于碱中。

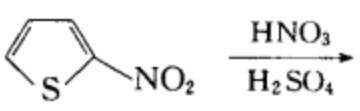
(ii) 右式的两个甲基在 3,5 位，不能发生缩合反应。左式的两个甲基在 2,4 位，甲基上的氢有酸性，在碱的作用下，能与醛、酮类化合物发生缩合反应

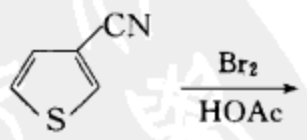


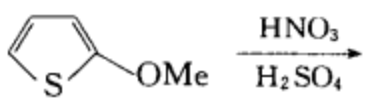
(iii) 右式是吡啶，左式是吡啶氧化物。吡啶不易发生亲电取代反应，如发生，取代基主要进入 C-3 位和 C-5 位。吡啶易发生亲核取代反应，亲核取代反应主要在 C-2 位和 C-4 位发生。吡啶氧化物既容易发生芳香亲电取代反应，也容易发生芳香亲核取代反应，而且这两种取代反应都易在 C-2 位和 C-4 位发生。

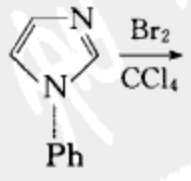
[考核内容]　对吡啶及吡啶氧化物的结构和性质的关系作出分析。

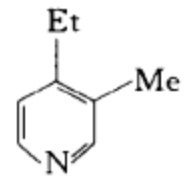
习题 20-36　预测下列反应的主要产物：

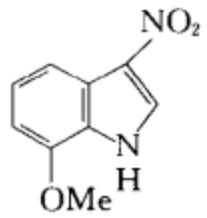
(i) 

(ii) 

(iii) 

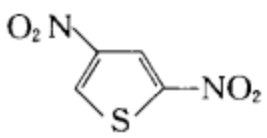
(iv) 

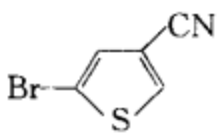
(v) 

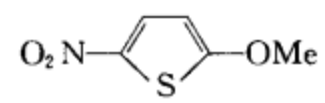
+ PhCHO $\xrightarrow{ZnCl_2}$ (vi) 

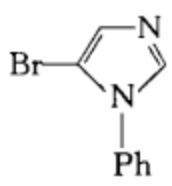
$\xrightarrow[HOAc]{Br_2}$

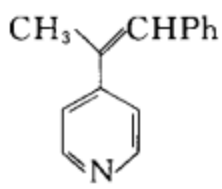
[答案]

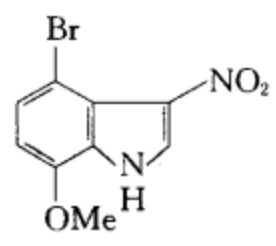
(i) 

(ii) 

(iii) 

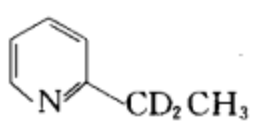
(iv) 

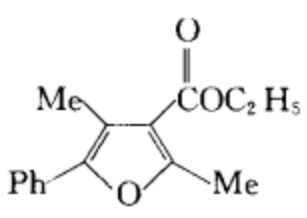
(v) 

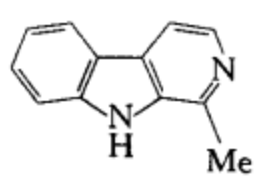
(vi) 

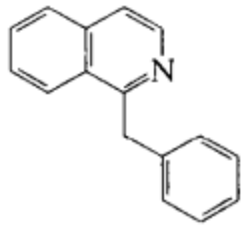
[考核内容] (1) 杂环化合物芳香亲电取代反应的定位规律;(2) 吡啶衍生物的缩合反应。

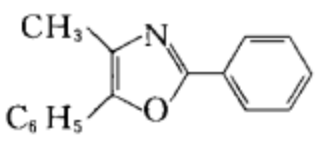
习题 20-37　选用苯、甲苯或吡啶为起始原料,及选用其它合适的试剂制备下列化合物:

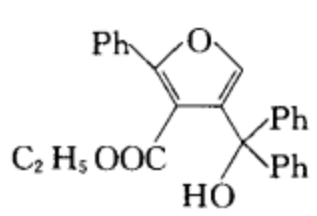
(i) 

(ii) 

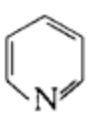
(iii) 

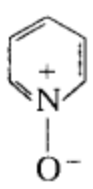
(iv) 

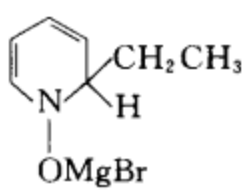
(v) 

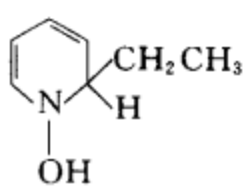
(vi) 

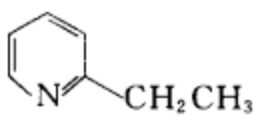
[答案]

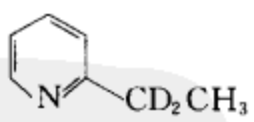
(i) 

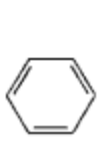
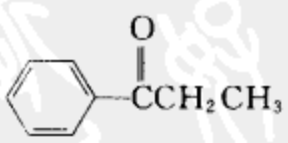
$\xrightarrow[AcOH,\triangle]{H_2O_2(30\%)}$ 

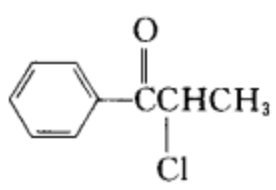
$\xrightarrow{CH_3CH_2MgBr}$ 

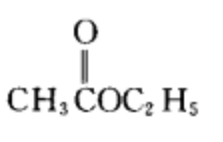
$\xrightarrow{H_2O}$ 

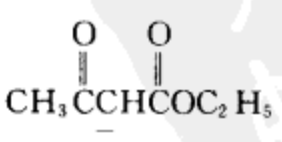
$\xrightarrow{Ac_2O}$ 

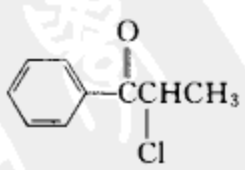
$\xrightarrow[C_2H_5OD]{C_2H_5ONa}$ 

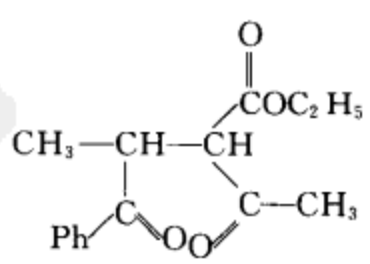
(ii) 
+ $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$ $\xrightarrow{AlCl_3}$ 

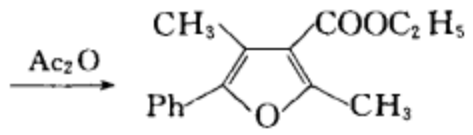
$\xrightarrow[HOAc]{Cl_2}$ 



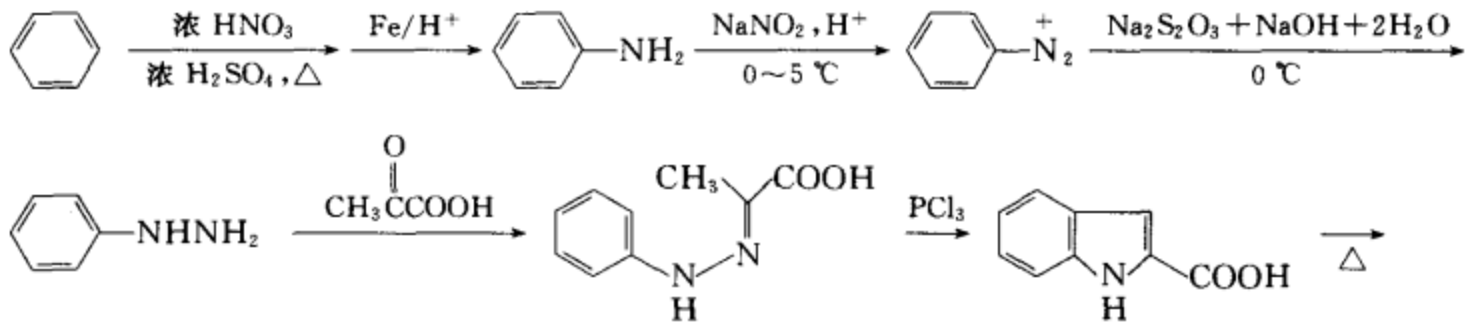
$\xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa}$ 

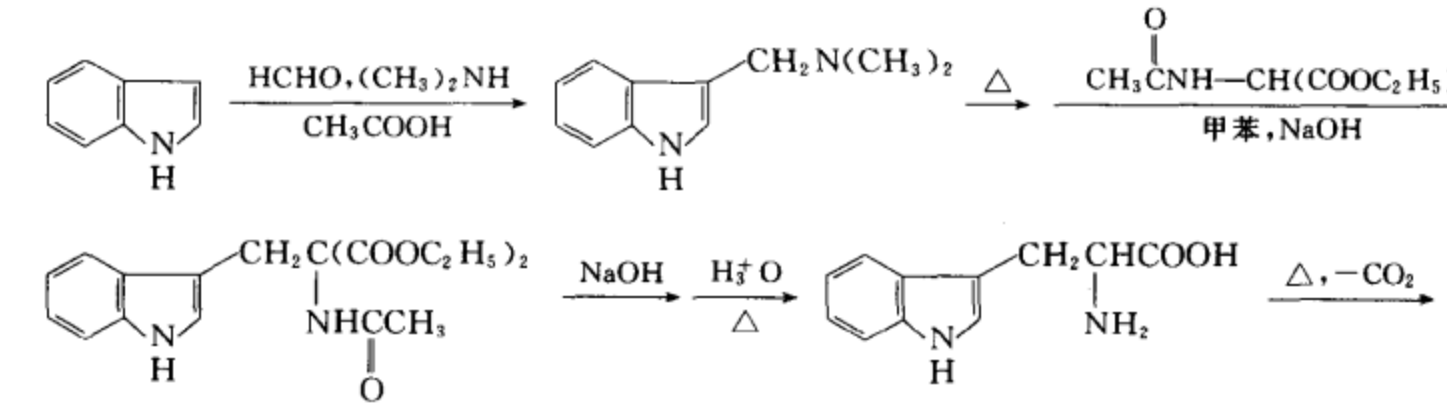


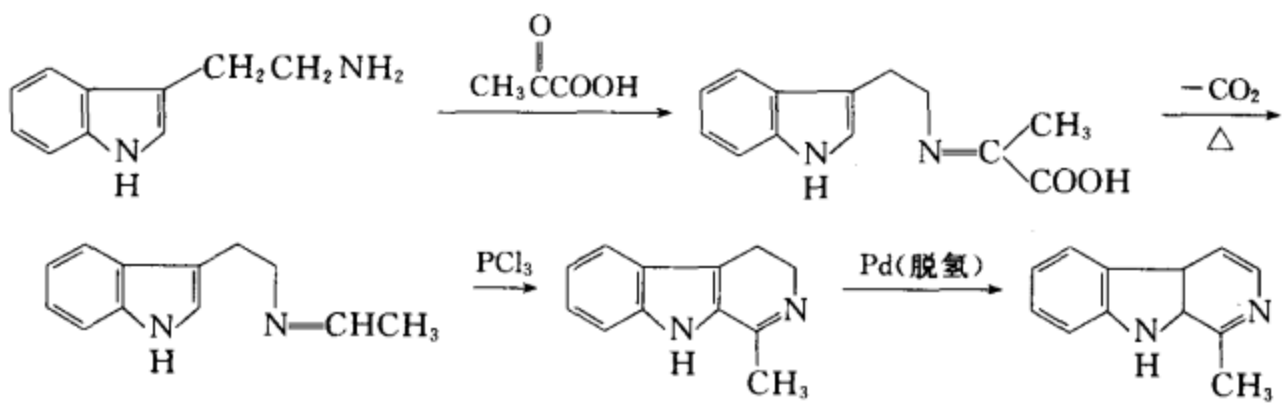




(iii)

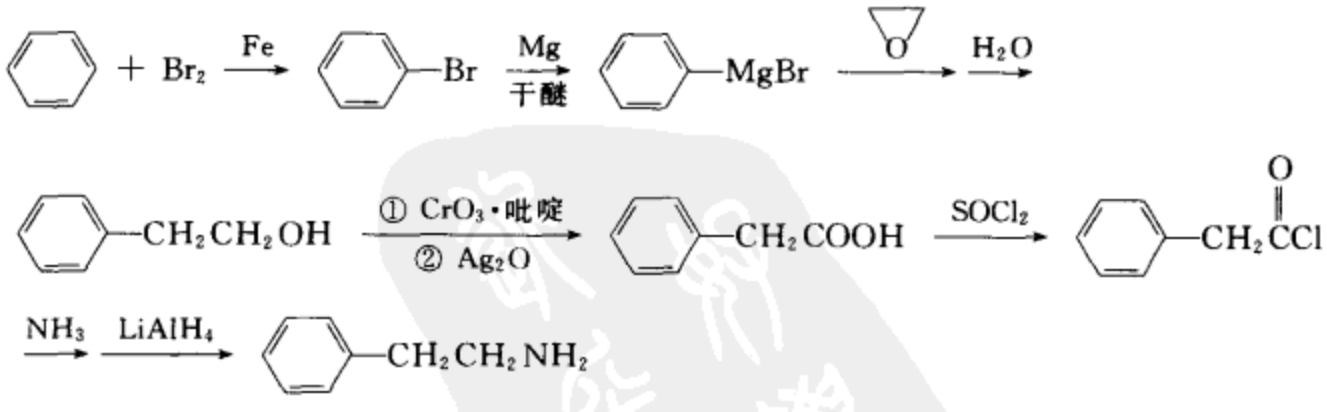


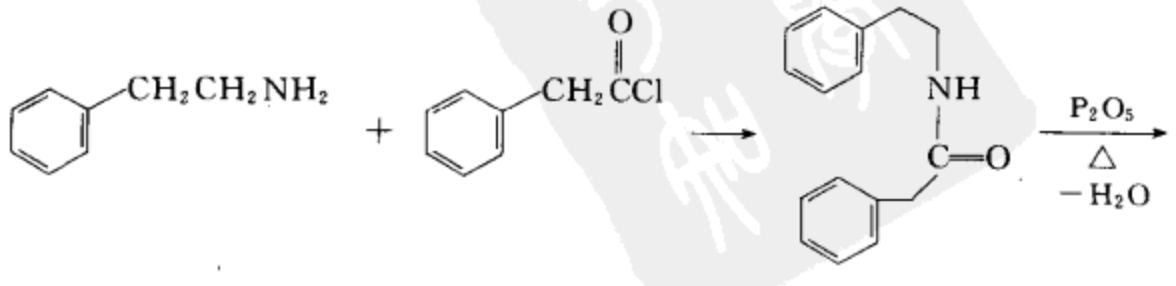


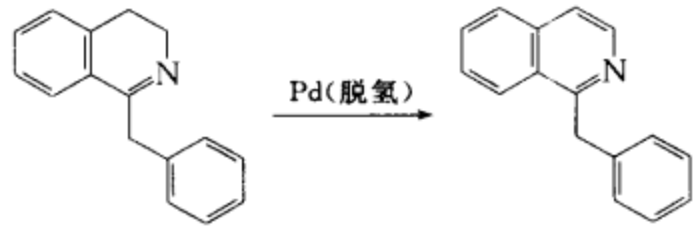


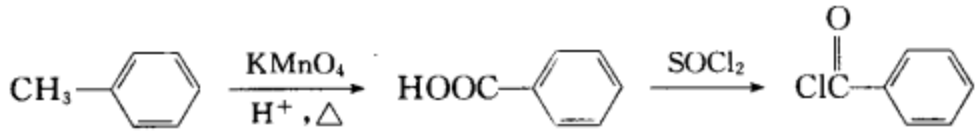
* $CH_3CNHCH(COOC_2H_5)_2$ 的合成参见氨基酸的合成方法。

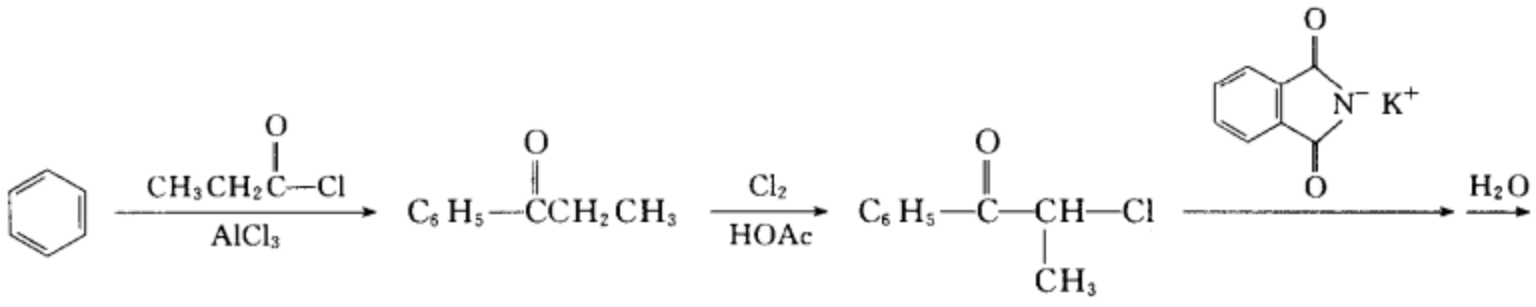
(iv)

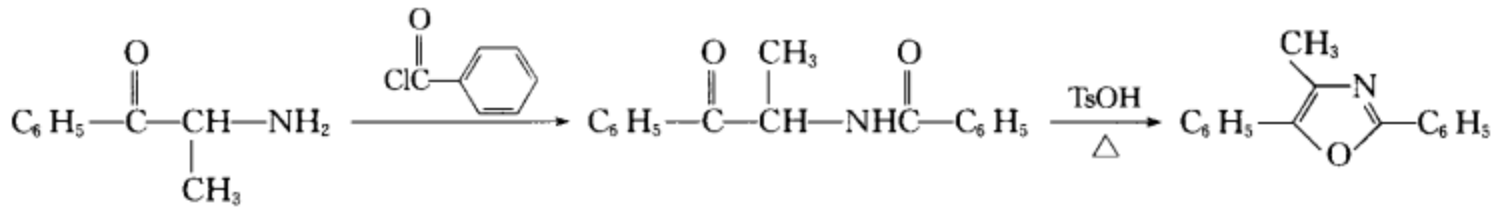




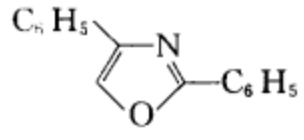


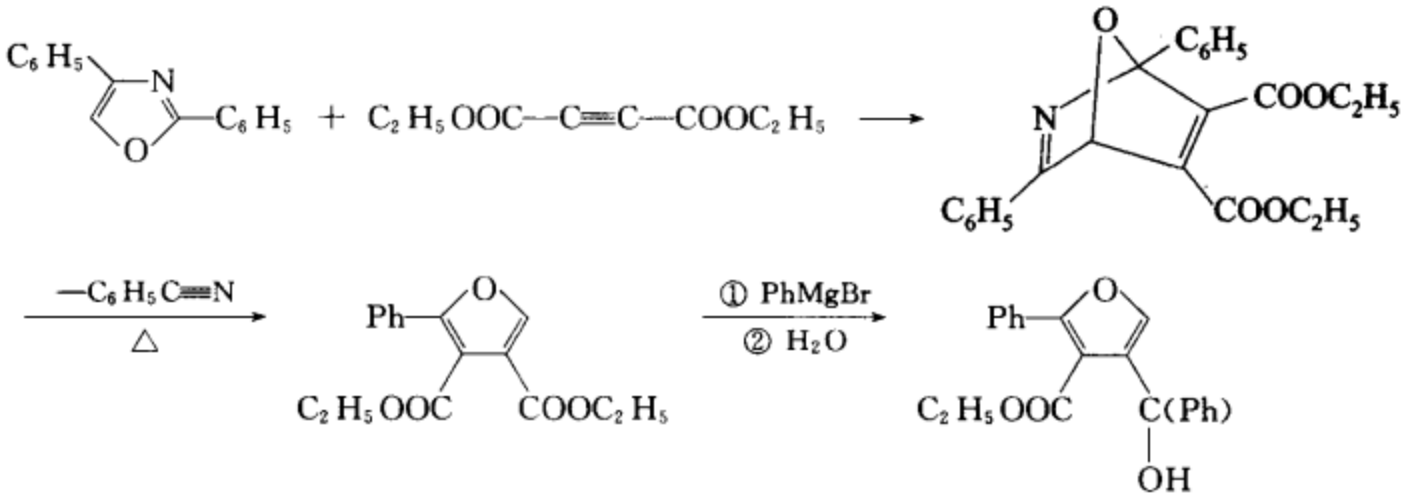
(v)






(vi) 用与(v)类似的方法合成：



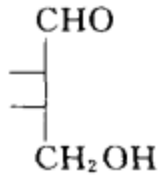


[考核内容]　各类杂环化合物的合成。

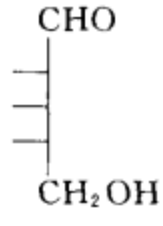
第21章　单糖、寡糖和多糖

习题 21-1　写出 L-(+)-赤藓糖、L-(+)-核糖、L-(+)-阿拉伯糖、L-(-)-葡萄糖、L-(-)-甘露糖和 L-(-)-半乳糖的 Fischer 投影式。

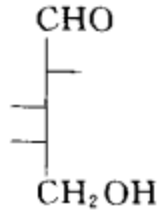
[答案]



L-(+)-赤藓糖



L-(+)-核糖



L-(+)-阿拉伯糖



L-(-)-葡萄糖



L-(-)-甘露糖



L-(-)-半乳糖

[考核内容]　(1) 糖的 D 构型和 L 构型的规定；(2) 对映体的概念；(3) 糖 Fischer 投影式的表达方式。

习题 21-2　写出下列化合物的 Haworth 透视结构式：

(i) β-D-吡喃半乳糖的 C-2 差向异构体　　(ii) β-L-吡喃葡萄糖的对映体

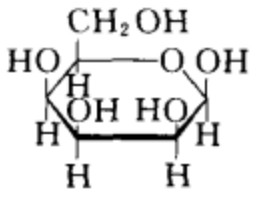
(iii) α-D-呋喃甘露糖的 C-2 差向异构体　　(iv) α-D-吡喃木糖的对映体

(v) α-L-呋喃阿拉伯糖的端基差向异构体　　(vi) β-D-呋喃核糖的 C-3 差向异构体

(vii) β-L-呋喃苏糖端基差向异构体　　(viii) α-D-呋喃赤藓糖 C-3 差向异构体

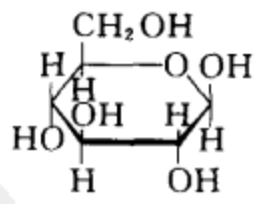
[答案]

(i)



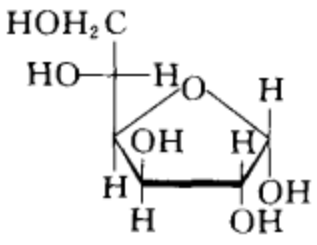
β-D-吡喃半乳糖的C-2差向异构体

(ii)



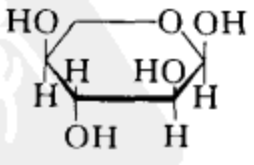
β-L-吡喃葡萄糖的对映体

(iii)



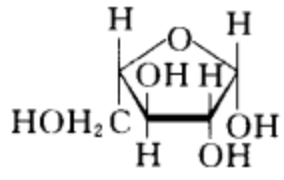
α-D-呋喃甘露糖的C-2差向异构体

(iv)



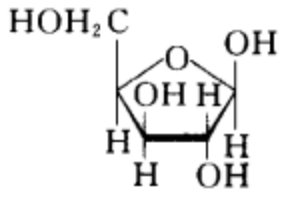
α-D-吡喃木糖的对映体

(v)



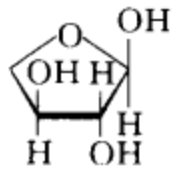
α-L-呋喃阿拉伯糖的端基差向异构体

(vi)



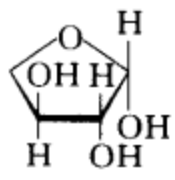
β-D-呋喃核糖的C-3差向异构体

(vii)



β-L-呋喃苏阿糖的端基差向异构体

(viii)

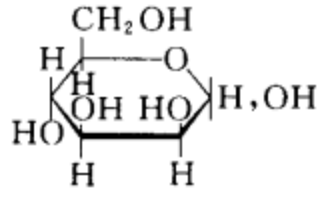


α-D-呋喃赤藓糖的C-3差向异构体

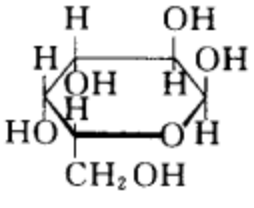
[考核内容] (1) 差向异构体的概念;(2) 对映体的概念;(3) 糖的结构和名称的对应关系;(4) 糖的Haworth 透视结构式的表达。

习题 21-3　将下列各 Haworth 透视结构式写成链形的 Fischer 投影式并命名。

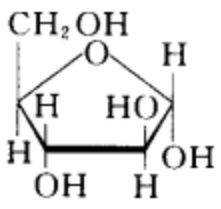
(i)



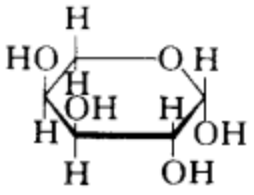
(ii)



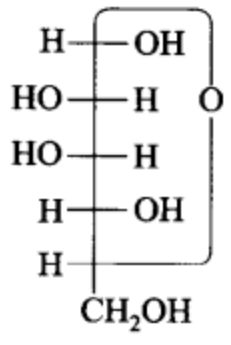
(iii)



(iv)

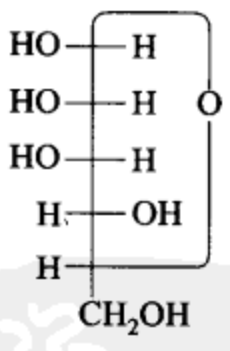


[答案] (i)

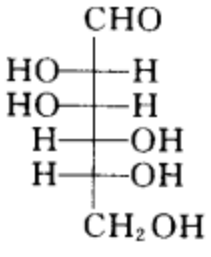


α-D-吡喃甘露糖

和

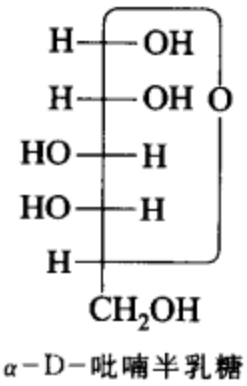


β-D-吡喃甘露糖

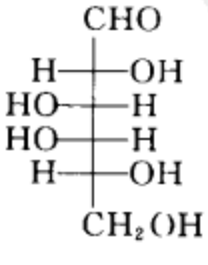


D-甘露糖

(ii)

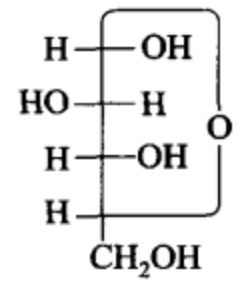


α-D-吡喃半乳糖

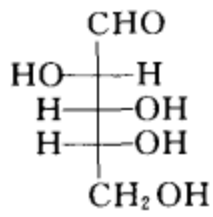


D-半乳糖

(iii)

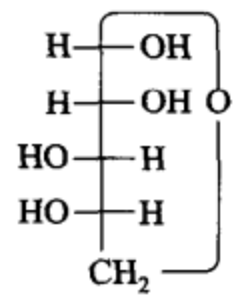


α-D-呋喃阿拉伯糖

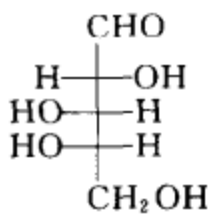


D-阿拉伯糖

(iv)



α-L-吡喃阿拉伯糖



L-阿拉伯糖

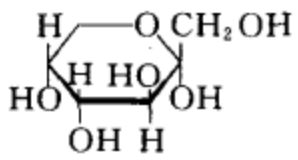
[考核内容] (1) 糖的链形结构和糖的环形结构的互相转换;(2) 糖 Fischer 投影式的表达方式;(3) D 构型糖和 L 构型糖的定义;(4) 糖的命名。

习题 21-4 写出 D-果糖的 Fischer 投影式,α-D-(−)-吡喃果糖、β-D-(−)-吡喃果糖、α-D-(−)-呋喃果糖、β-D-(−)-呋喃果糖的 Haworth 透视式。

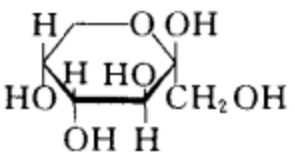
[答案]



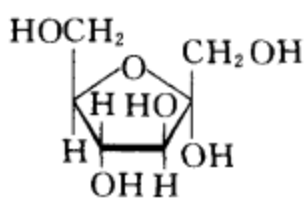
D-果糖的Fischer投影式



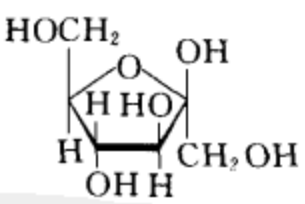
α-D-吡喃果糖的Haworth透视式



β-D-吡喃果糖的Haworth透视式



α-D-呋喃果糖的Haworth透视式



β-D-呋喃果糖的Haworth透视式

[考核内容] (1) 果糖的链形结构和环形结构;(2) 果糖 Fischer 投影式的表达方式;(3) 果糖 Haworth 透视式的表达方式。

习题 21-5 完成下列转换:

(i) 由 D-(+)-甘露糖转变为 D-(−)-赤藓糖

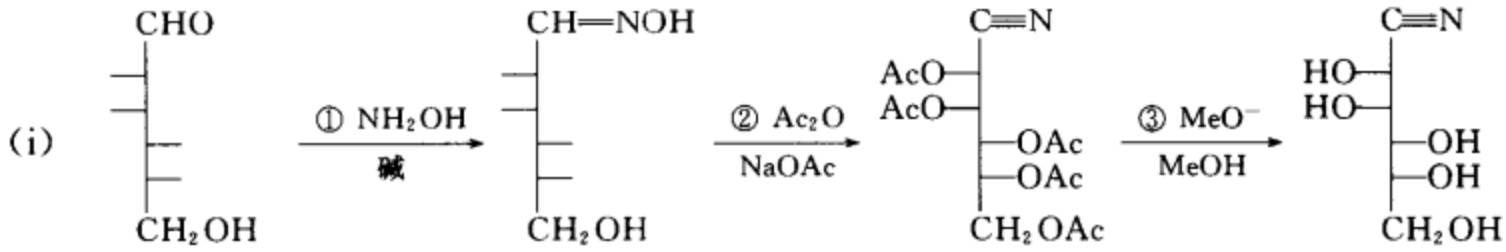
(ii) 由 D-(+)-塔罗糖转变为 D-(−)-苏阿糖

(iii) 由 D-(−)-阿拉伯糖转变为 D-(+)-葡萄糖

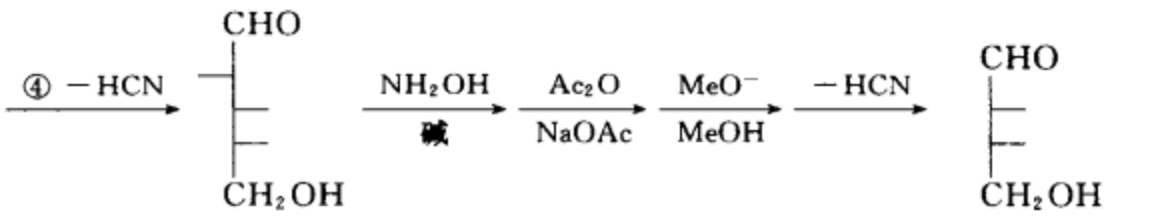
(iv) 由 D-(+)-木糖转变为 D-(−)-艾杜糖

[答案]

(i)

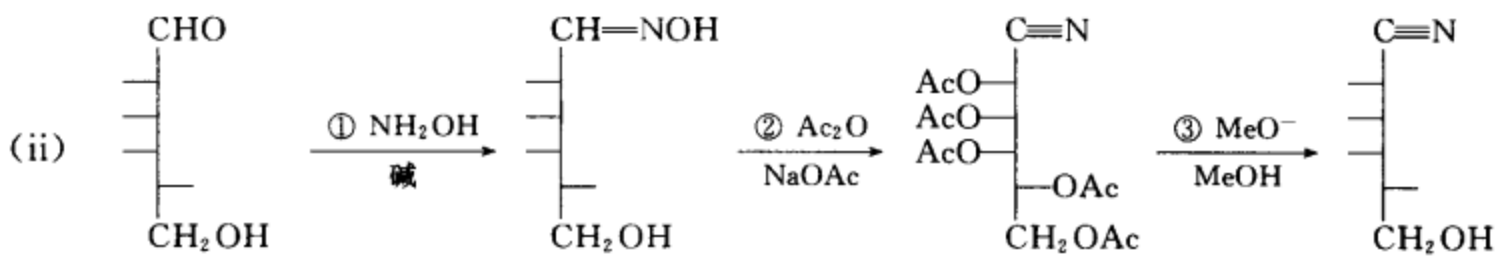


D-(+)-甘露糖

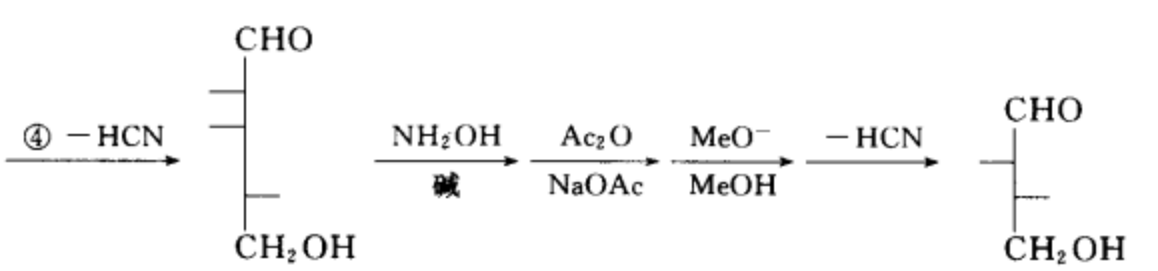


D-(−)-赤藓糖

(ii)

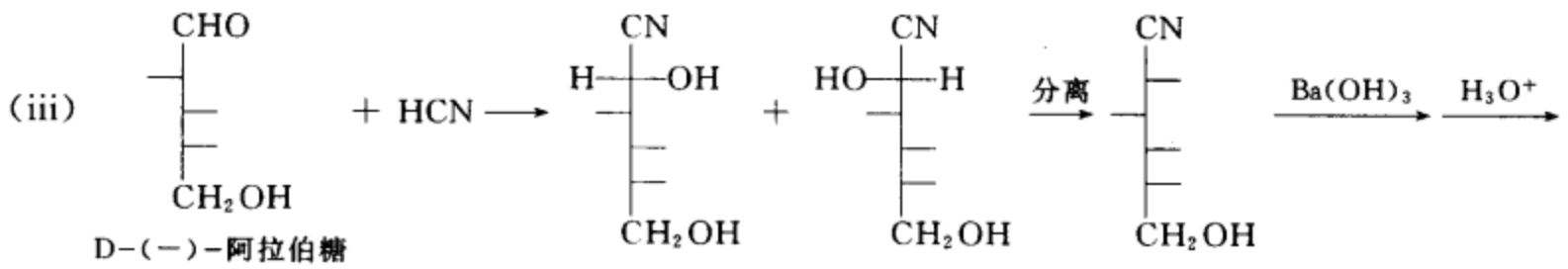


D-(+)-塔罗糖

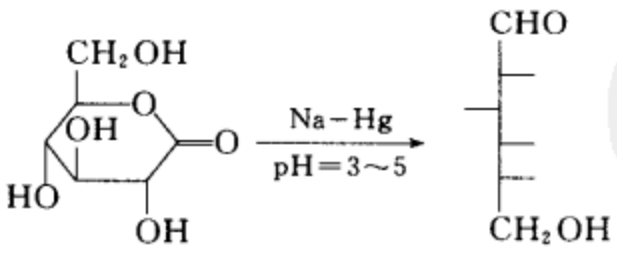


D-(−)-苏阿糖

(iii)

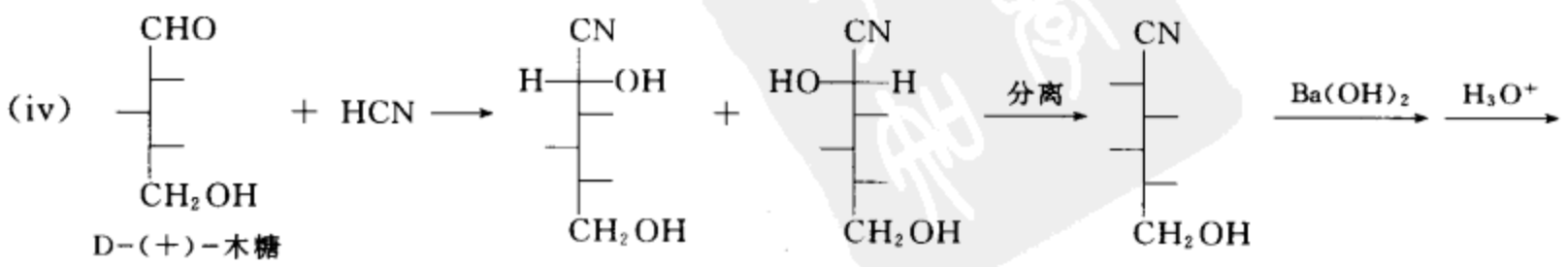


D-(−)-阿拉伯糖

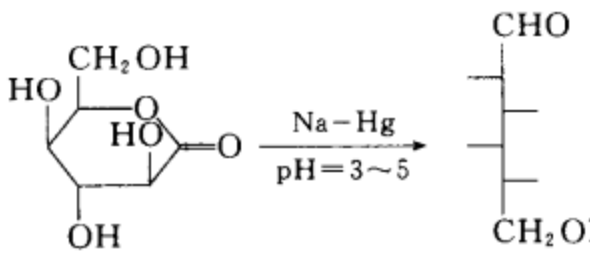


D-(+)-葡萄糖

(iv)



D-(+)-木糖

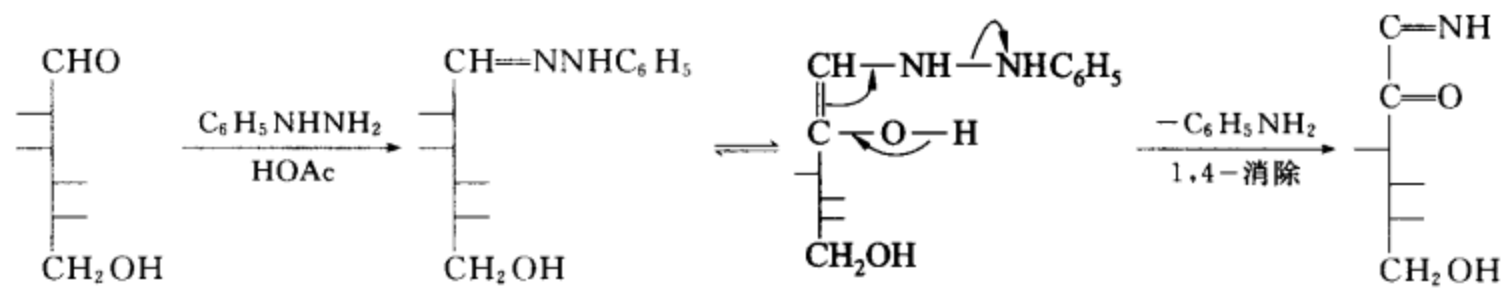


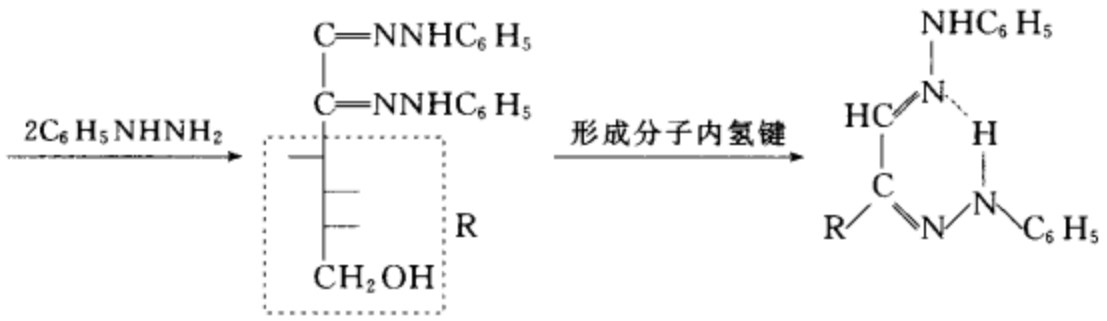
D-(－)-艾杜糖

[考核内容]　(1) 糖的递增反应;(2) 糖的递降反应。

习题 21-6　写出 D-甘露糖与苯肼形成脎的反应详细过程。

[答案]





[考核内容]　糖成脎的反应过程。

习题 21-7　在 D-己醛糖中,哪个可以与 D-(＋)-半乳糖形成相同的脎? 在 D-戊醛糖中,哪个可以与 D-(－)-核糖形成相同的脎?

[答案]　D-(＋)-塔罗糖可以与 D-(＋)-半乳糖形成相同的脎。D-(－)-阿拉伯糖可以与 D-(－)-核糖形成相同的脎。

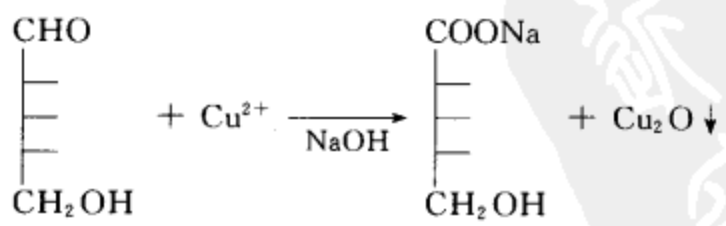
[考核内容]　糖的成脎反应。

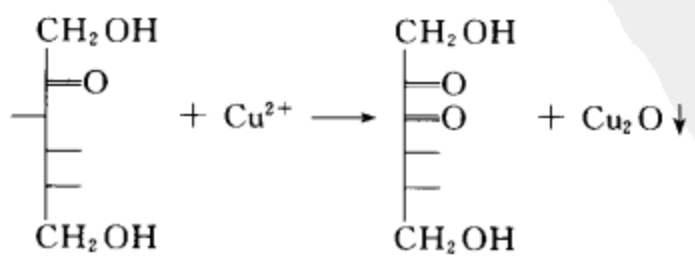
习题 21-8　分别写出 D-核糖、D-果糖与下列氧化剂反应的反应方程式。

(i) Fehling 试剂　(ii) 溴水　(iii) 稀硝酸　(iv) 浓硝酸　(v) 高碘酸

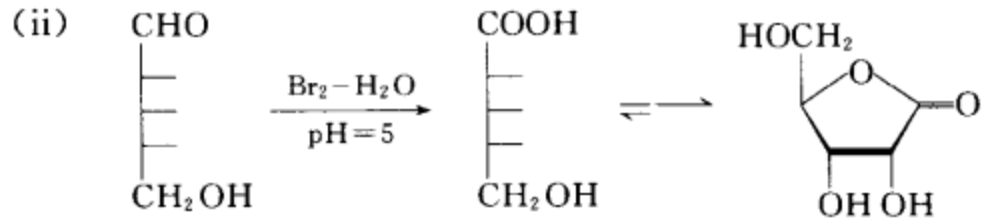
[答案]

(i)



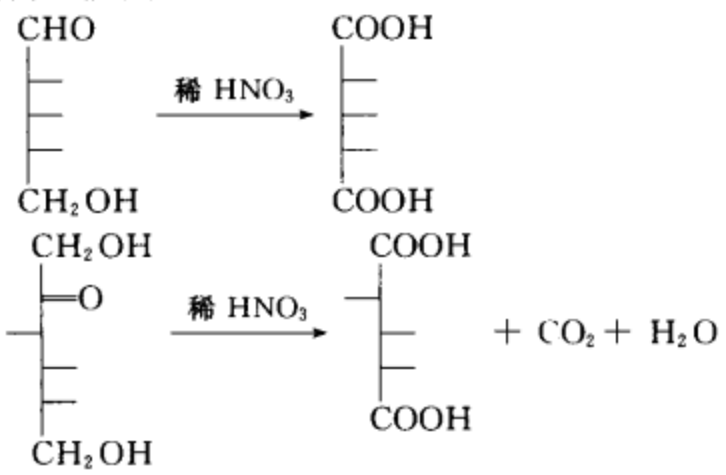


(ii)

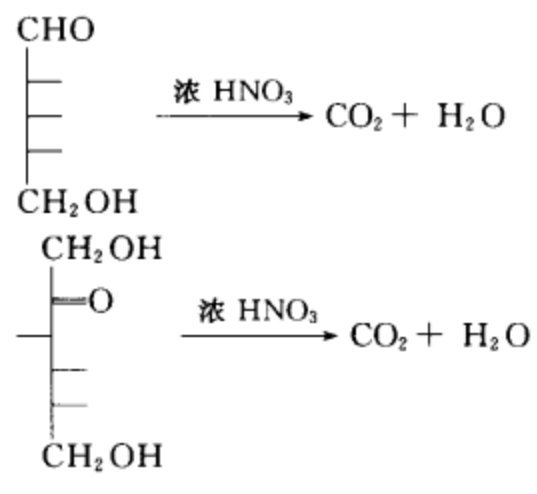


溴水不能氧化酮糖

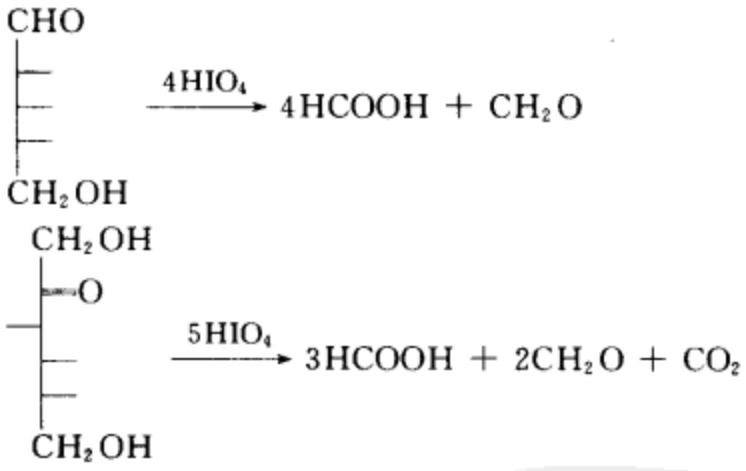
(iii)



(iv)



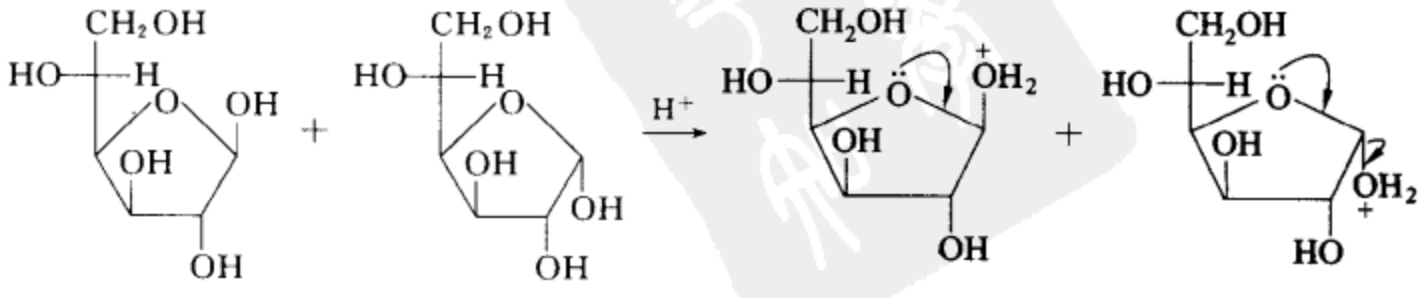
(v)

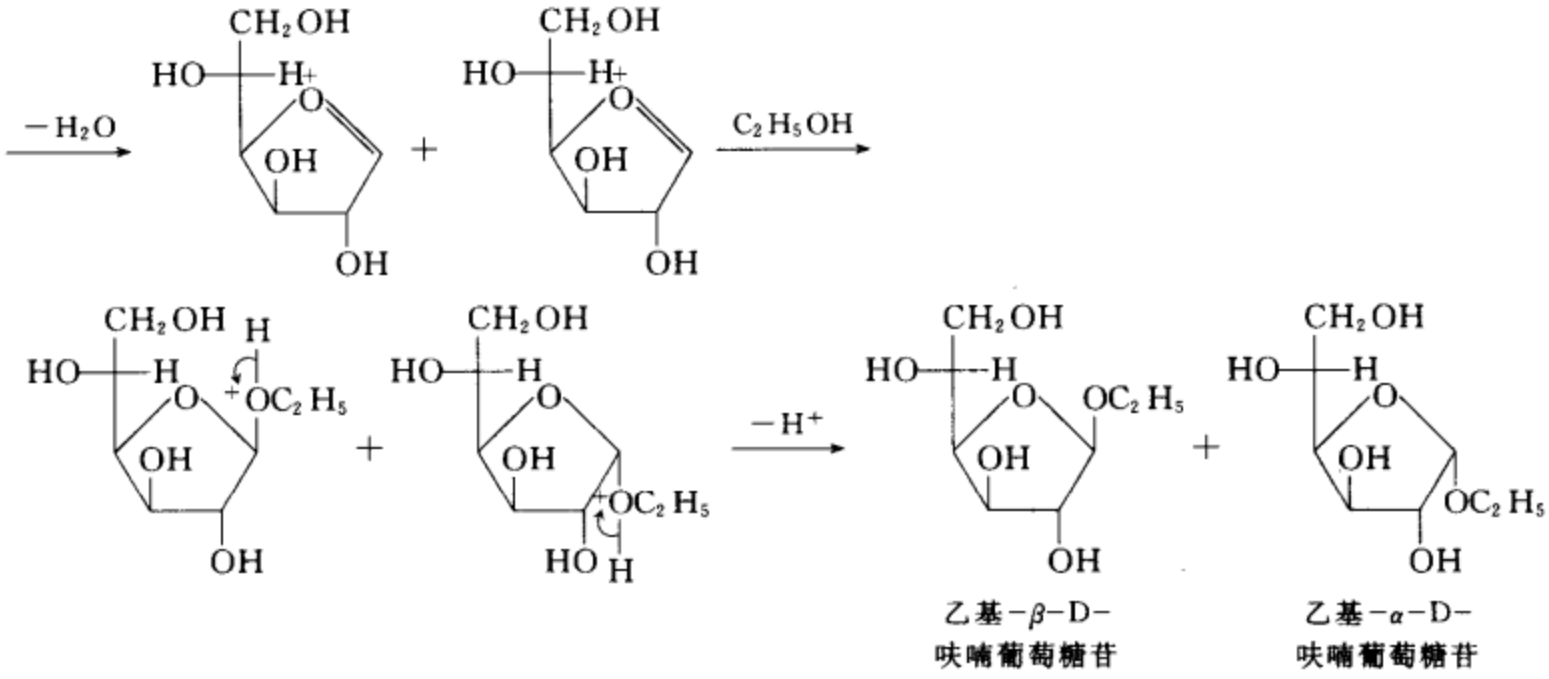


[考核内容] 糖的各种氧化反应。

习题 21-9　写出 D-呋喃葡萄糖在 HCl 气作用下与一分子乙醇形成乙基-α-D-呋喃葡萄糖苷及乙基-β-D-呋喃葡萄糖苷的反应机理。

[答案]

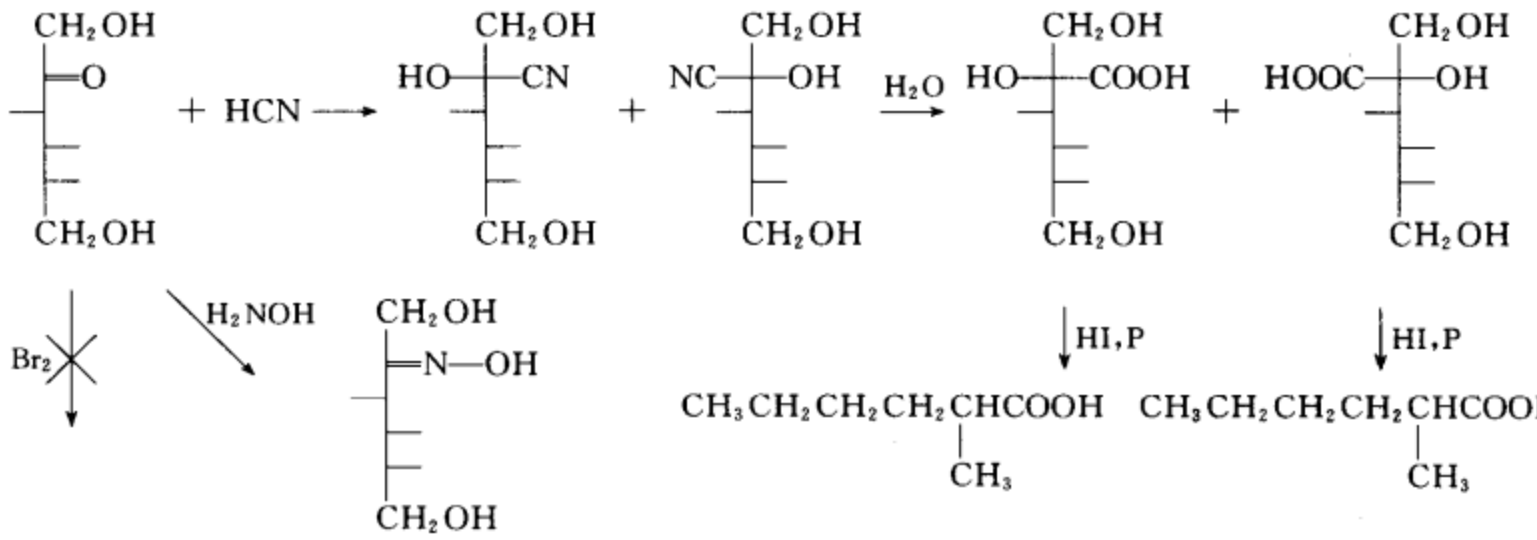




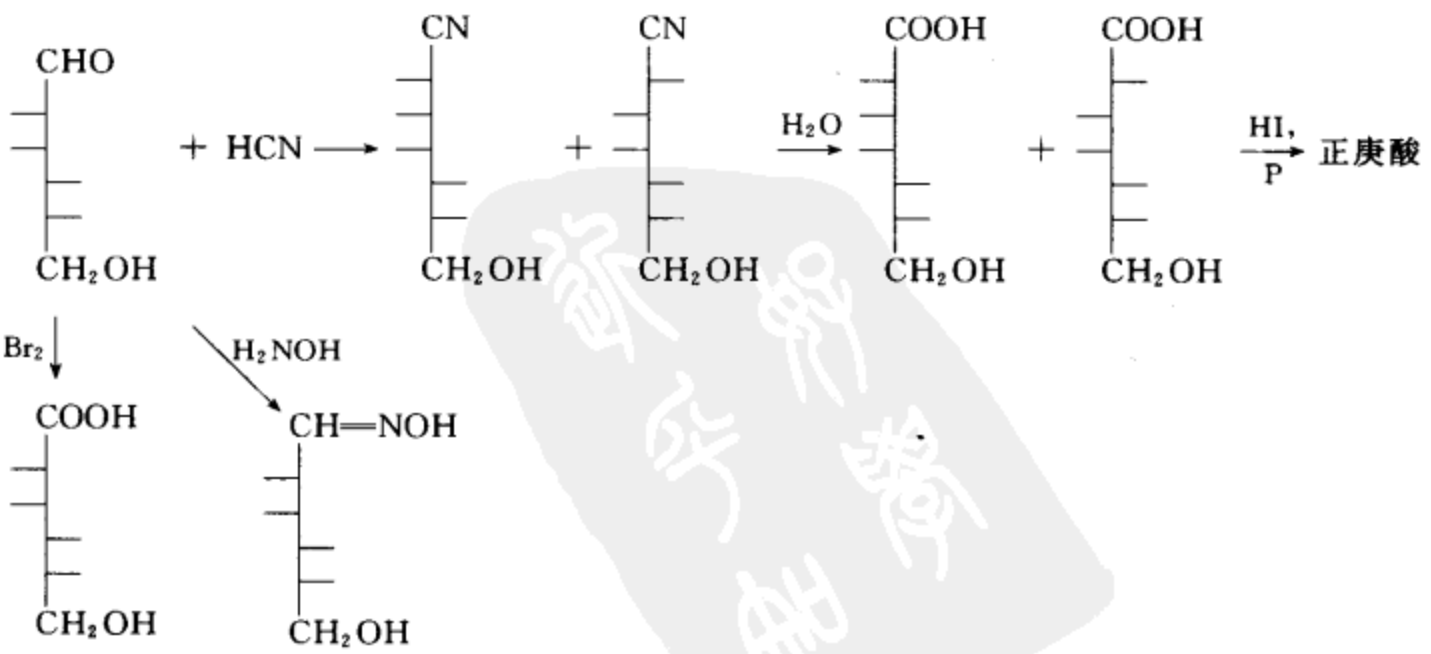
[考核内容]　形成糖苷的反应机理。

习题 21-10　分别用果糖和甘露糖进行教材中 21.9 节中的四个反应，写出相应的反应方程式。

[答案]　果糖的反应



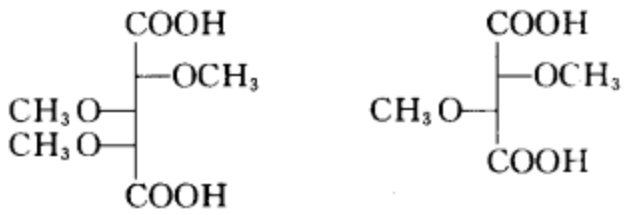
甘露糖的反应



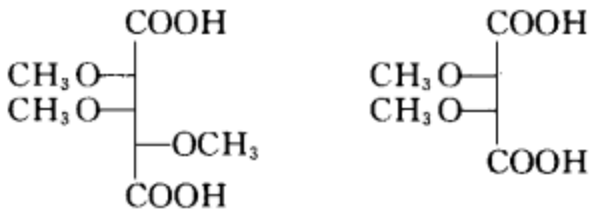
[考核内容]　糖碳架结构测定的反应。

习题 21-11　A,B,C,D 四个 D 型六碳醛糖分别用甲基化法处理后得到下列碎片,请根据这些碎片推出 A,B,C,D 的结构,并用 Fischer 投影式和 Haworth 透视式表达。

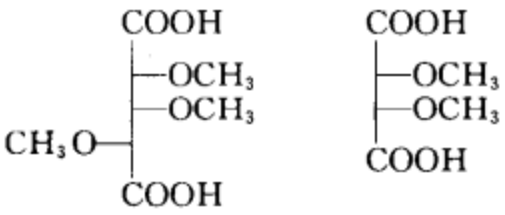
A.



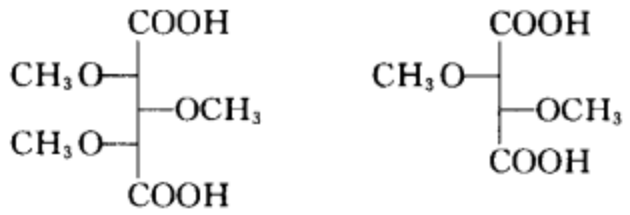
B.



C.

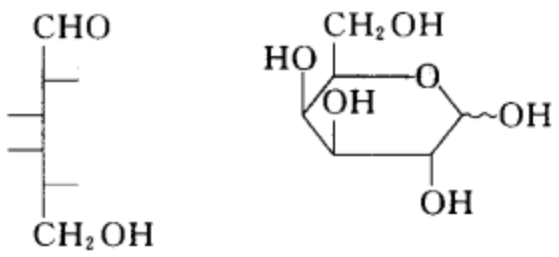


D.

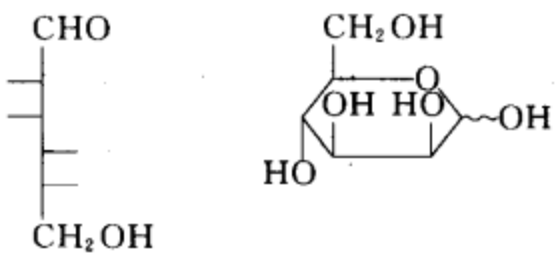


[答案]

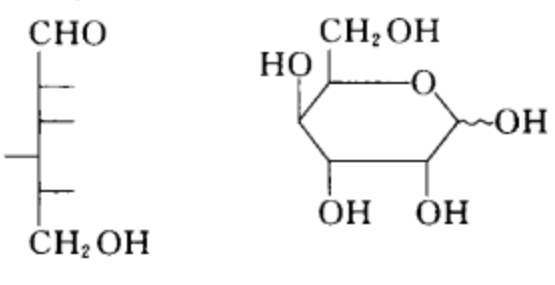
A.



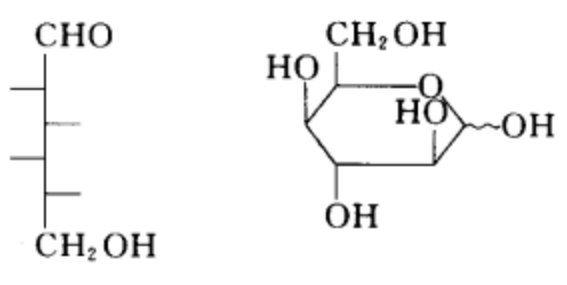
B.



C.



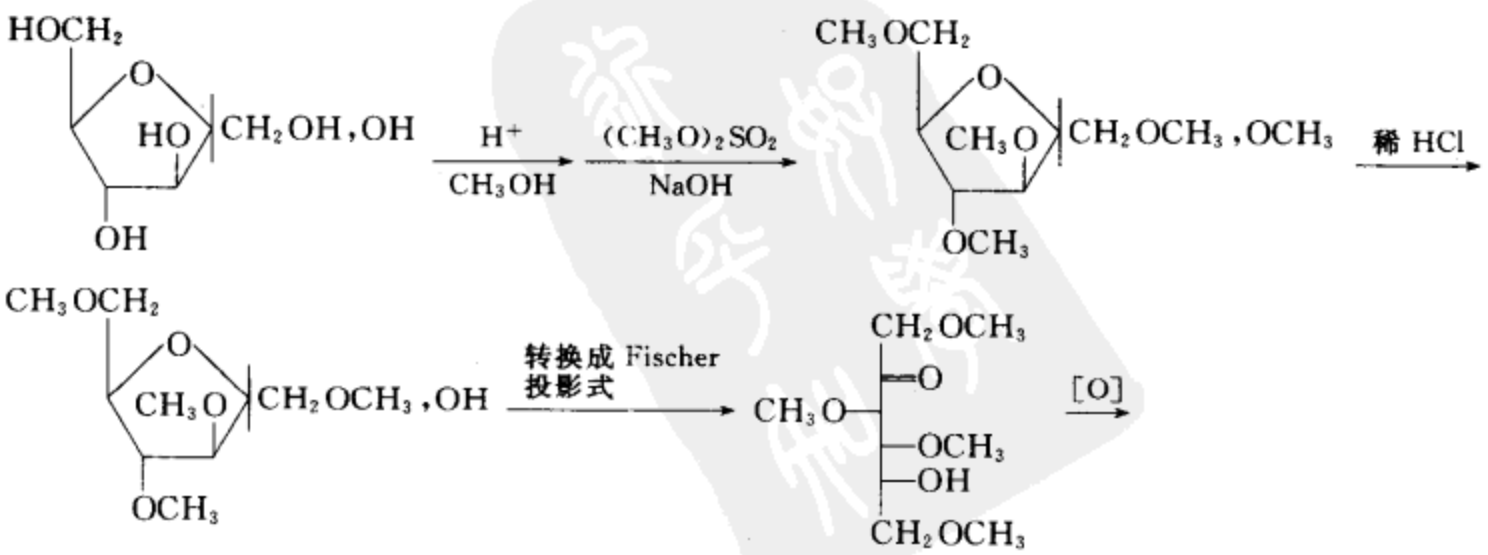
D.

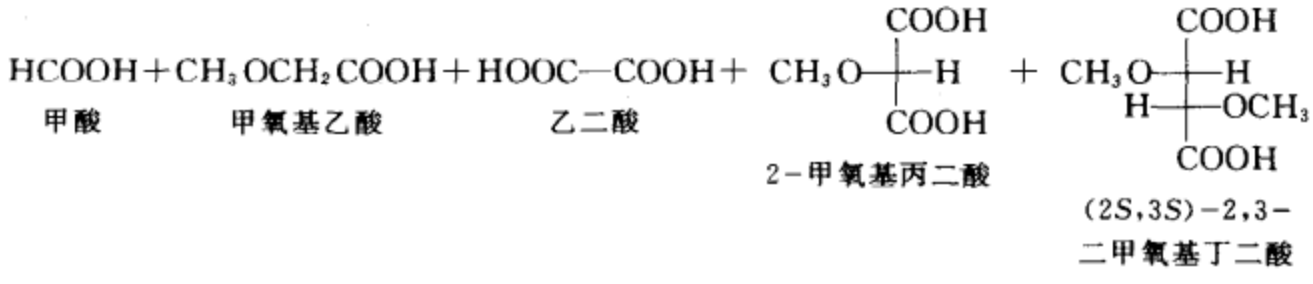


[考核内容]　(1) 糖的 Fischer 投影式的表达;(2) 糖的 Haworth 透视式的表达;(3) 甲基化法测糖环形的结构;(4) 糖环形结构和链形结构的互相转换;(5) 糖的 D 构型和 L 构型的含义。

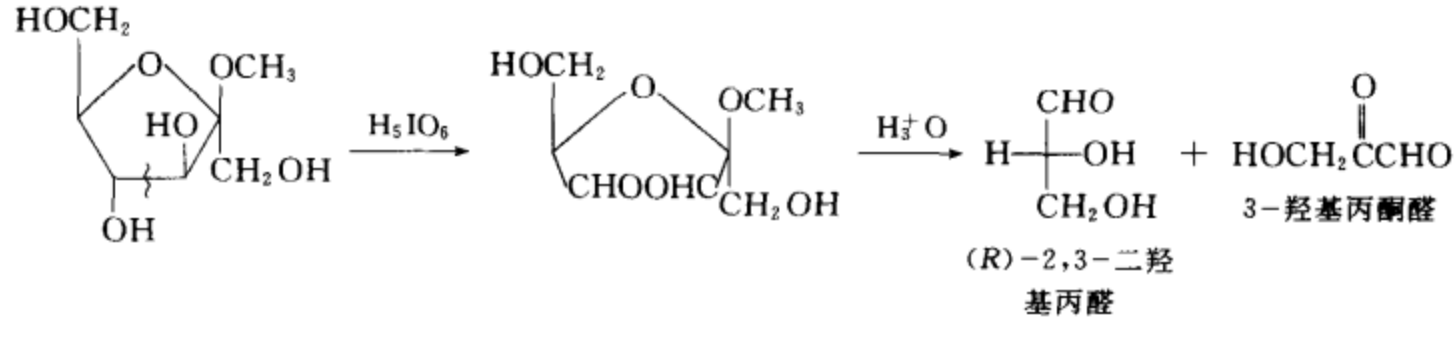
习题 21-12　用甲基化法处理 D-呋喃果糖和用高碘酸法处理甲基-β-D-呋喃果糖苷,各得到什么结果,用反应式表示。

[答案]　用甲基化法处理得五个碎片,反应式和结果如下所示





用高碘酸法处理甲基-β-D-呋喃果糖苷，再水解得两个碎片，反应式和结果如下所示：



[考核内容]　(1) 甲基化法测糖环形结构的基本思路；(2) 高碘酸法测糖环形结构的基本思路。

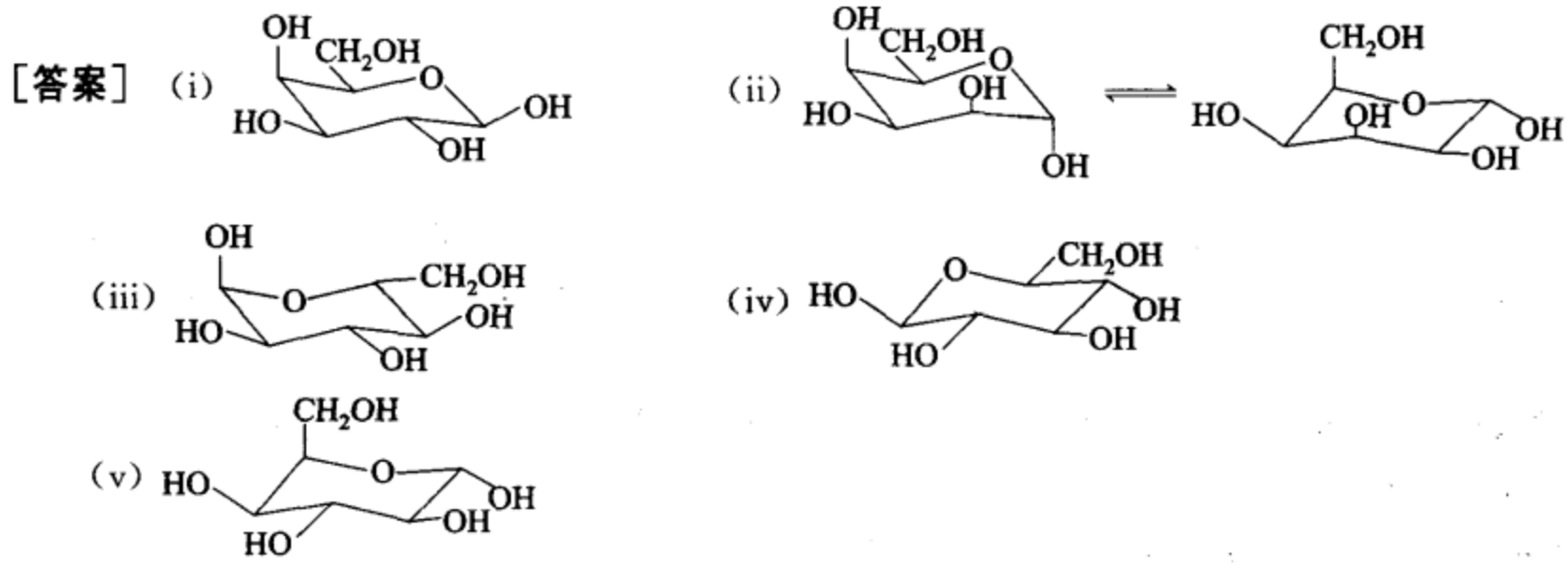
习题 21-13　写出下列化合物的优势的构象式

(i) β-D-吡喃半乳糖　　(ii) α-D-吡喃塔罗糖

(iii) α-L-吡喃葡萄糖的对映体　　(iv) β-L-吡喃甘露糖的 C-2 差向异构体

(v) α-D-艾杜糖

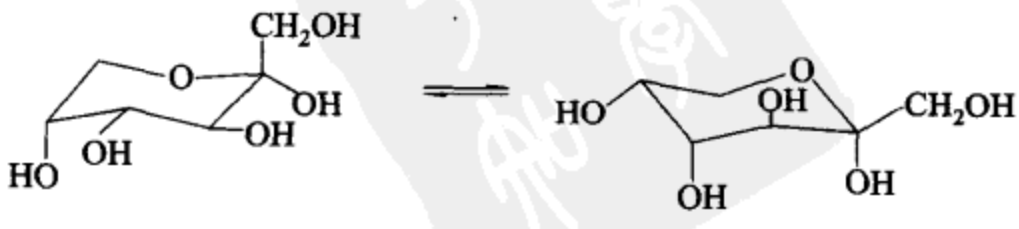
[答案]



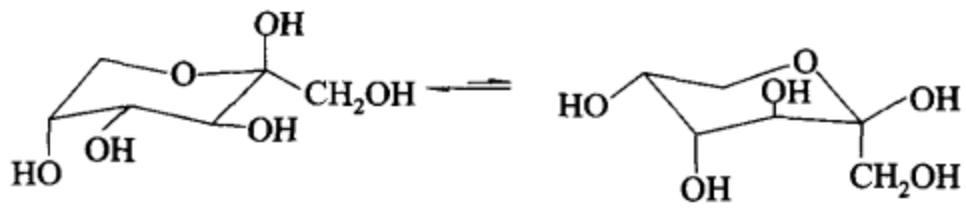
[考核内容]　(1) 糖的结构和命名；(2) α 构型和 β 构型的概念；(3) 对映体和差向异构体的概念；(4) 糖的环形结构、构象表达式和优势构象的概念。

习题 21-14　分别写出 α-及 β-D-吡喃果糖的稳定构象式。

[答案]



α-D-吡喃果糖的稳定构象式



β-D-吡喃果糖的稳定构象式

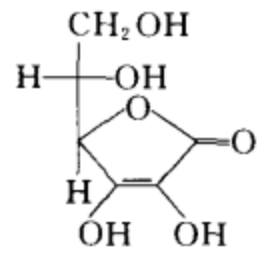
[考核内容] (1) 糖的结构和命名;(2) α 构型和 β 构型的概念;(3) 糖的环形结构、构象表达式和稳定构象式的概念。

习题 21-15 (i) 写出维生素 C 的 Haworth 透视式。

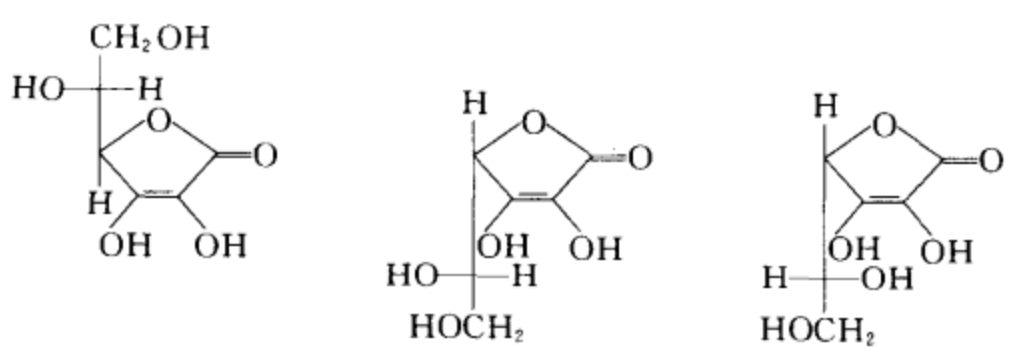
(ii) 维生素 C 中有几个手性碳,它有几个光活异构体,写出它们的 Haworth 透视式。

[答案]

(i)



(ii) 维生素 C 中有两个手性碳,除去维生素 C,还可写出三个光活异构体,它们的 Haworth 透视式如下所示。



[考核内容] (1) 维生素 C 的结构;(2) Haworth 透视式的画法;(3) 手性碳的概念;(4) 手性碳数目与旋光异构体数目的关系。

习题 21-16 写出下列双糖的构象式:

(i) α-D-呋喃甘露糖基-β-D-吡喃半乳糖苷

(ii) β-D-吡喃葡萄糖基-α-D-吡喃甘露糖苷

(iii) β-D-呋喃果糖基-α-D-吡喃半乳糖苷

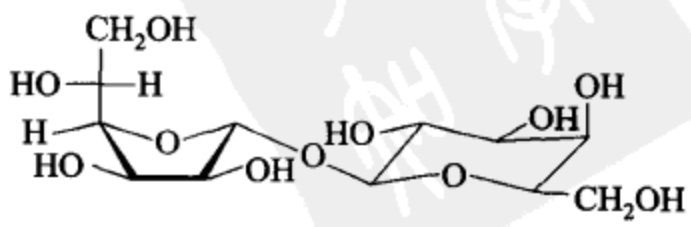
(iv) 4-*O*-β-D-呋喃核糖基-D-吡喃葡萄糖

(v) 2,3,6-三-*O*-乙基-β-D-吡喃葡萄糖

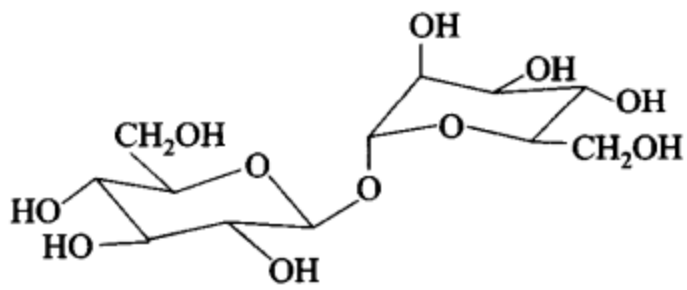
(vi) 6-*O*-甲基-2-*O*-(α-D-吡喃半乳糖基)-β-D-呋喃果糖苷

[答案]

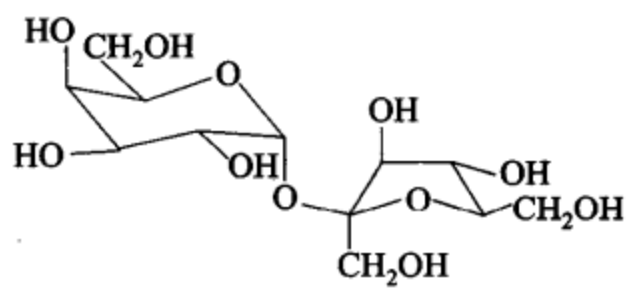
(i)



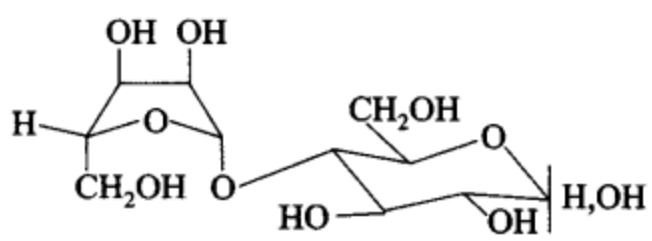
(ii)



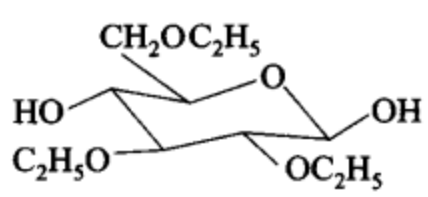
(iii)



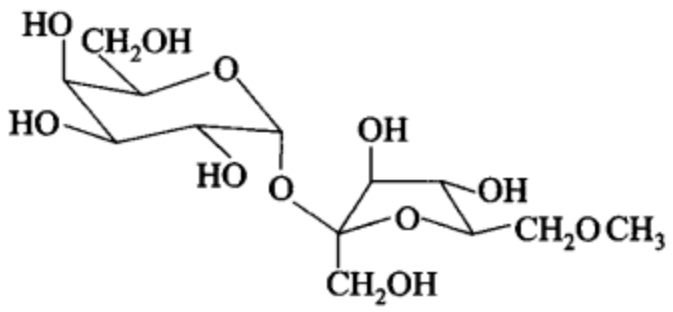
(iv)



(v)



(vi)



[考核内容] (1) 双糖的结构和命名;(2) α 构型、β 构型、L 构型、D 构型的概念;(3) 双糖的构象表示法;(4) 糖苷的概念。

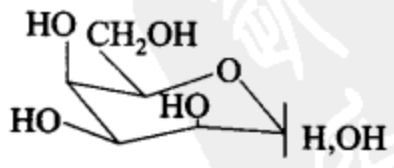
习题 21-17　写出下列化合物的构象式和名称。

(i) D-甘露糖的 C-4 差向异构体　　(ii) α-D-(+)-呋喃葡萄糖的对映体

(iii) 氨基-β-D-吡喃半乳糖苷的端基差向异构体　(iv) β-D-吡喃果糖的端基差向异构体

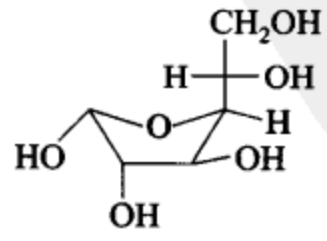
[答案]

(i)



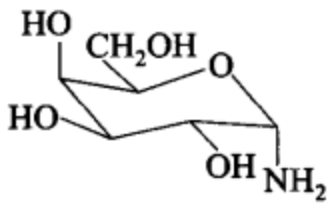
D-(+)-塔罗糖

(ii)



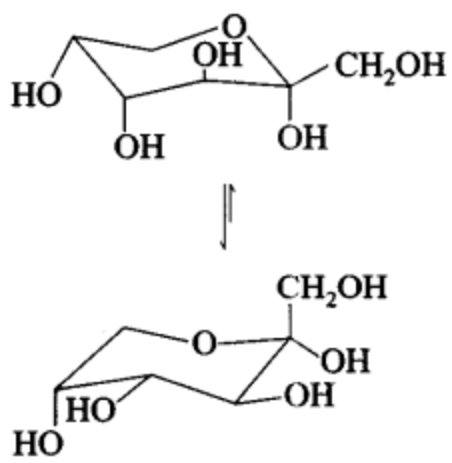
α-L-(−)-呋喃葡萄糖

(iii)



氨基-α-D-吡喃半乳糖苷

(iv)

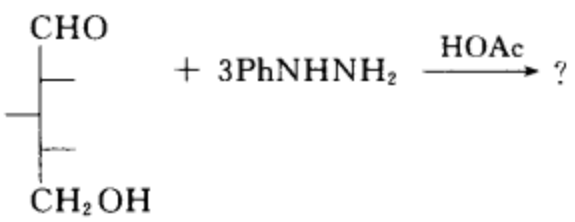


α-D-吡喃果糖

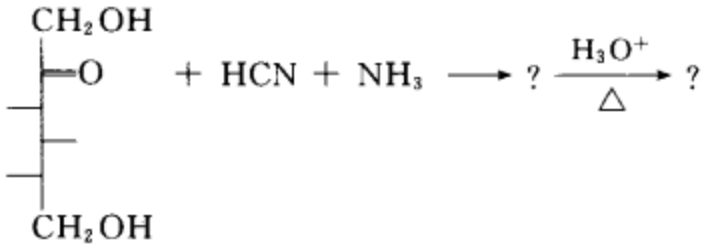
[考核内容] (1) 糖和糖苷的命名;(2) 糖和糖苷的构象表达式;(3) 对映体和差向异构体等概念。

习题 21-18　完成下列反应,写出主要产物。

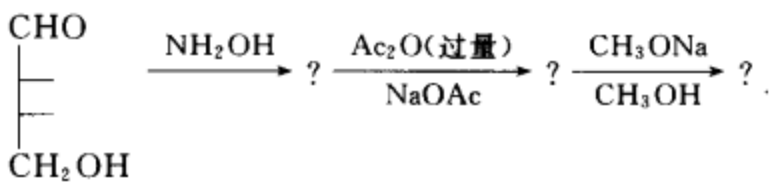
(i)



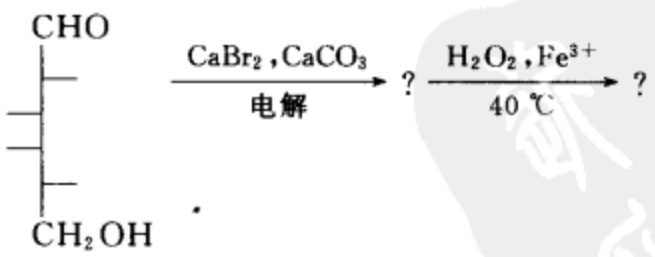
(ii)



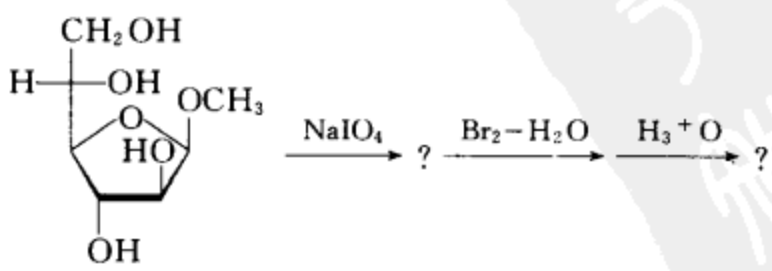
(iii)

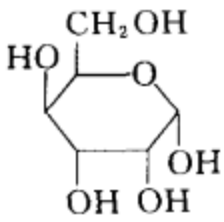


(iv)

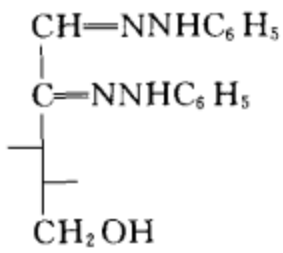


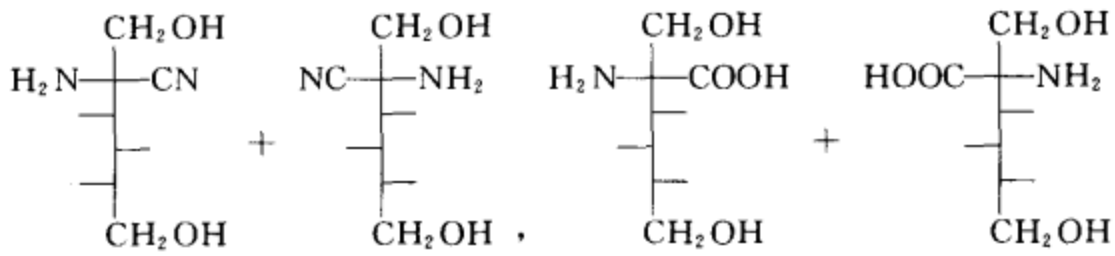
(v)

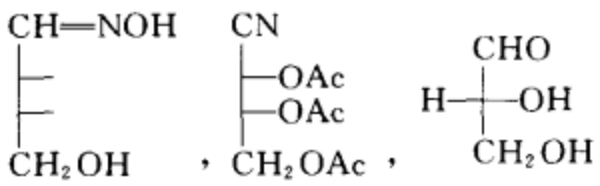


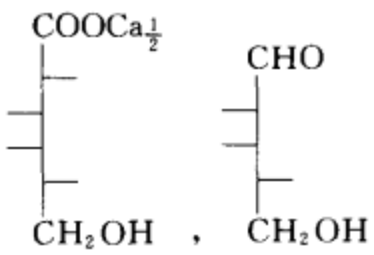
(vi)  $\xrightarrow[HCl]{CH_3OH}$? $\xrightarrow{(CH_3)_2SO_4-NaOH}$? $\xrightarrow{H_3^+O}$? $\xrightarrow{NaBH_4}$?

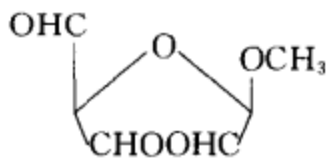
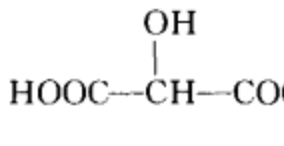
[答案]

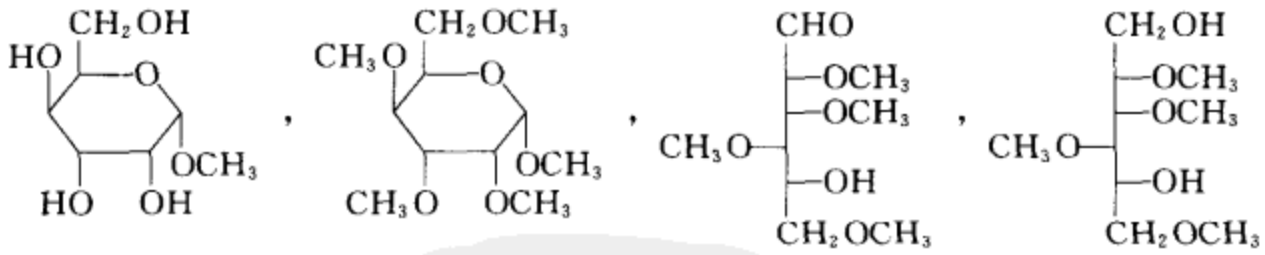
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) CH_2O +  ，HCOOH+  ，OHCCOOH

(vi) 

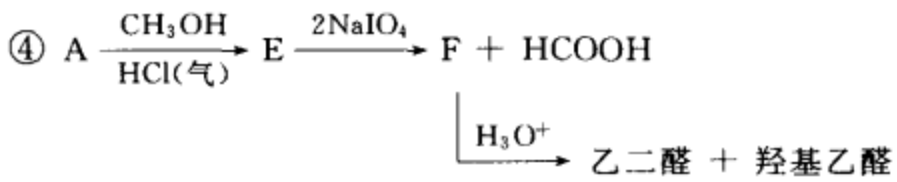
[考核内容]　(1) 糖的成脎反应；(2) 糖的递增反应和递降反应；(3) 糖的氧化反应和糖的还原反应；(4) 糖的甲基化反应；(5) 糖的成苷反应和苷键被破坏的反应。

习题 21-19　某 L-戊糖(A)的分子式为 $C_5H_{10}O_5$，A 能发生银镜反应和能还原 Fehling 溶液，A 还能进行下列反应：

① A $\xrightarrow{HCN}$ $\xrightarrow{H_3^+O}$ $\xrightarrow[\triangle]{HI,P}$ 正己酸

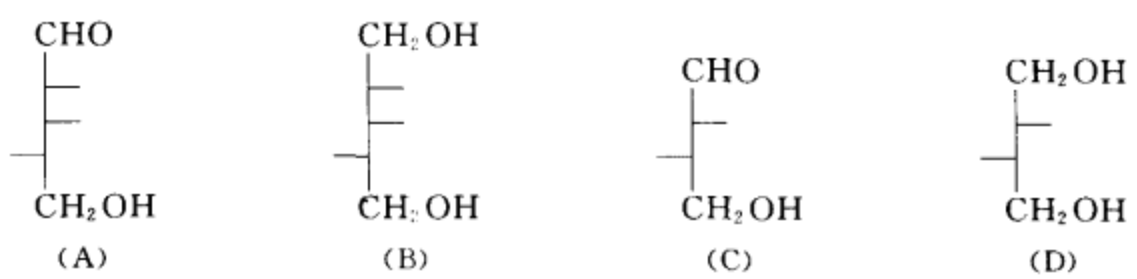
② A $\xrightarrow{NaBH_4}$ B，B 的分子式为 $C_5H_{12}O_5$，有光活性

③ A $\xrightarrow{\text{Ruff 降解}}$ C $\xrightarrow{NaBH_4}$ D，D 的分子式为 $C_4H_{10}O_4$，有光活性



请根据上述信息，推测 A，B，C，D，E 和 F 的结构式，并写出它们的名称。

[答案] 结构式：



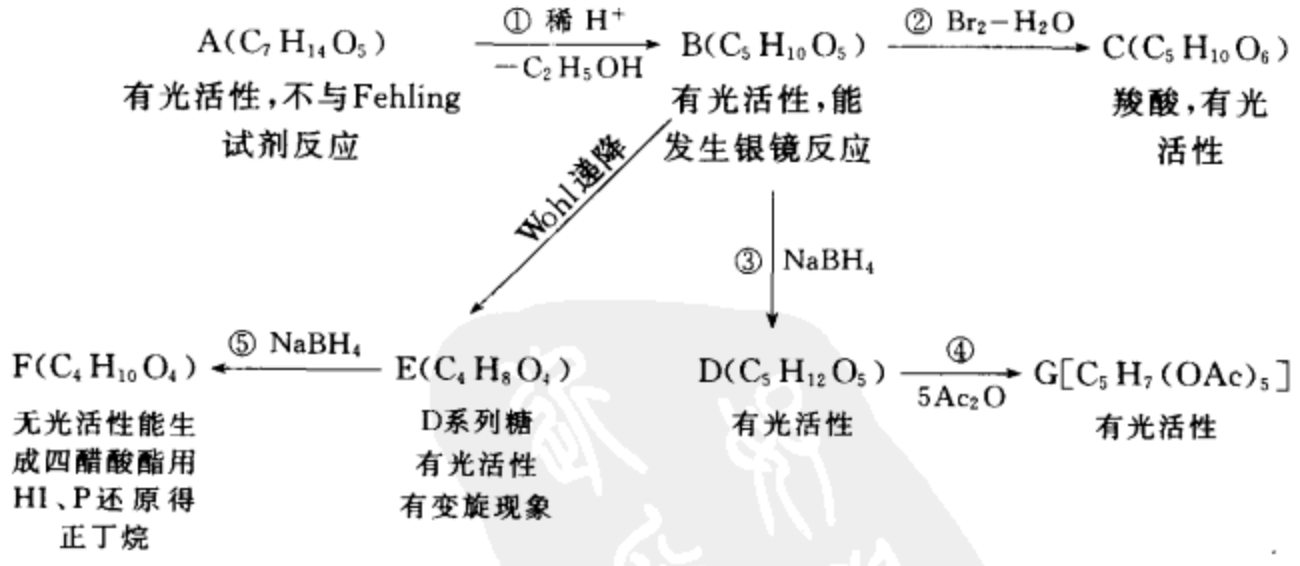
名称：(A) L-(+)-来苏糖　　(B) L-来苏糖醇　　(C) L-(+)-苏阿糖

(D) L-苏阿糖醇　　(E) 甲基-L-来苏糖苷

(F) (*R*)或(*S*)-2-甲氧基-2-甲酰甲氧基乙醛

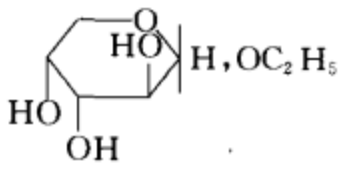
[考核内容] (1) 将化学反应信息转换成结构信息的能力，逻辑推理和测定结构的能力；(2) 糖结构式的表达方式，L 构型和 D 构型的定义；(3) 糖和多官能团化合物的命名；(4) 糖的各种反应。

习题 21-20　请根据下面图示中给出的信息推测 A，B，C，D，E，F，G 的结构式，并写出图示中各反应的反应类别和各化合物的名称。

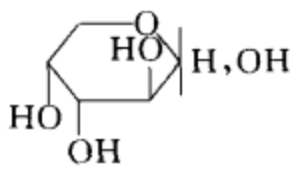


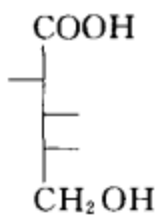
[答案] 结构和名称：

A

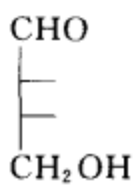


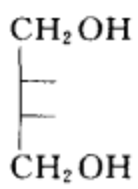
乙基-D-(−)-阿拉伯糖苷

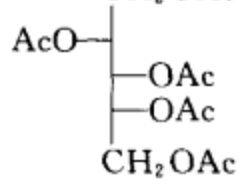
B  D-(－)-阿拉伯糖

C  D-阿拉伯糖酸

D  D-阿拉伯糖醇

E  D-(－)-赤藓糖

F  D-赤藓糖醇

G  D-阿拉伯糖醇五醋酸酯

反应类别：① 苷键水解　② 氧化反应　③ 还原反应
④ 酸酐的醇解　⑤ 还原反应

[考核内容] (1) 糖及其衍生物的命名；(2) 糖的各种反应；(3) 结构和旋光的关系；(4) D 构型、L 构型的概念；(5) 化学反应信息和结构信息的关系。

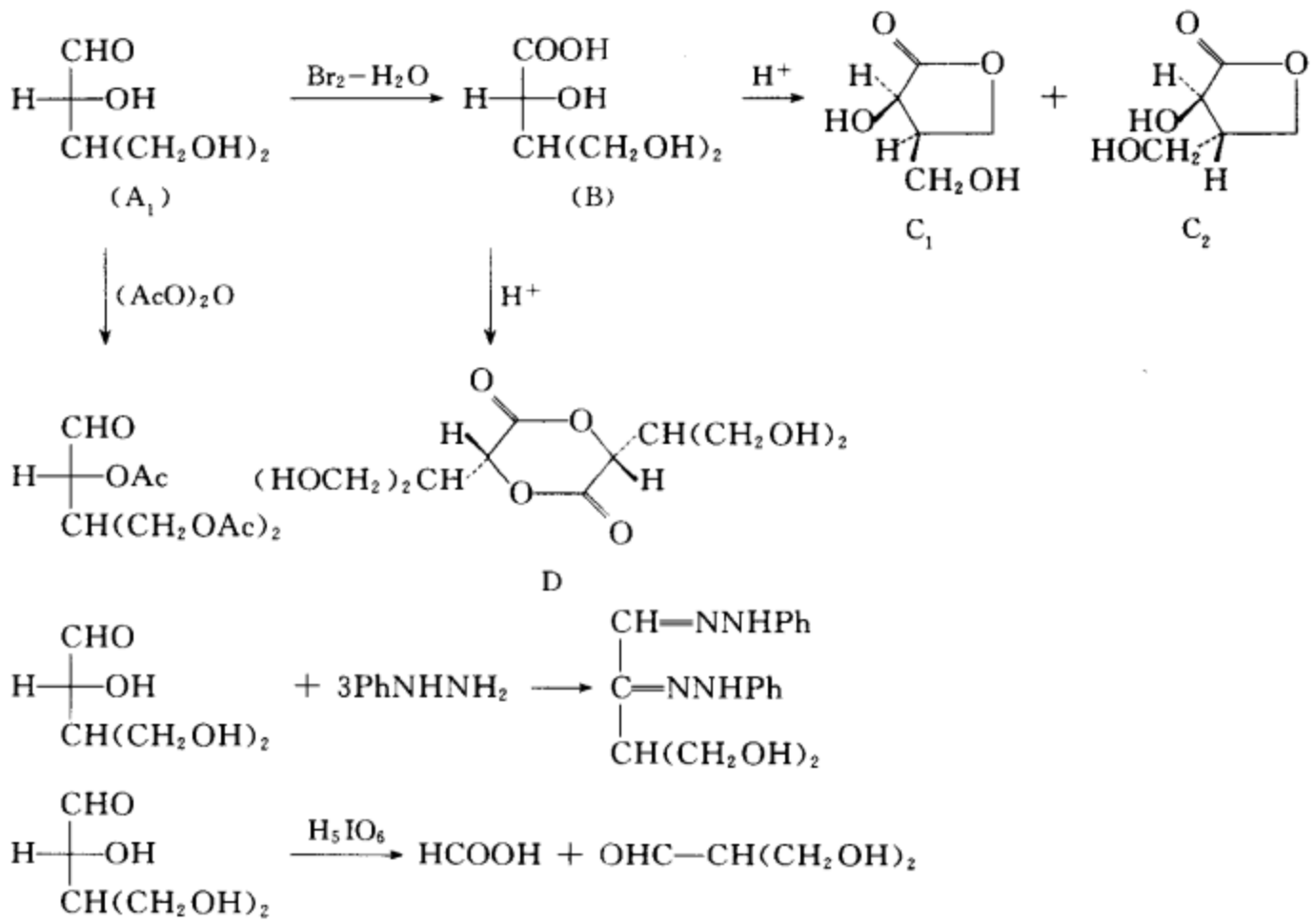
习题 21-21　化合物 A($C_5H_{10}O_4$)，用溴水氧化得一羧酸 B($C_5H_{10}O_5$)，B 能形成稳定的内酯 C_1 或 C_2，两分子 B 能形成交酯 D。A 与乙酸酐反应生成三乙酸酯，与苯肼反应生成脎。用高碘酸氧化 A，只消耗 1 mol 高碘酸。请推出 A 可能的结构式并写出相关的反应方程式。

[答案]

A 有两种可能的结构 A_1 或 A_2

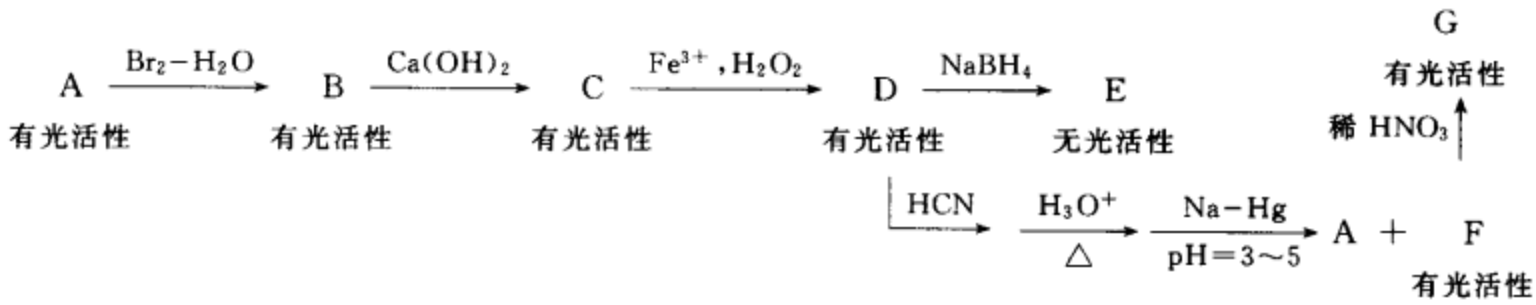


相关的反应式(以 A_1 为例)



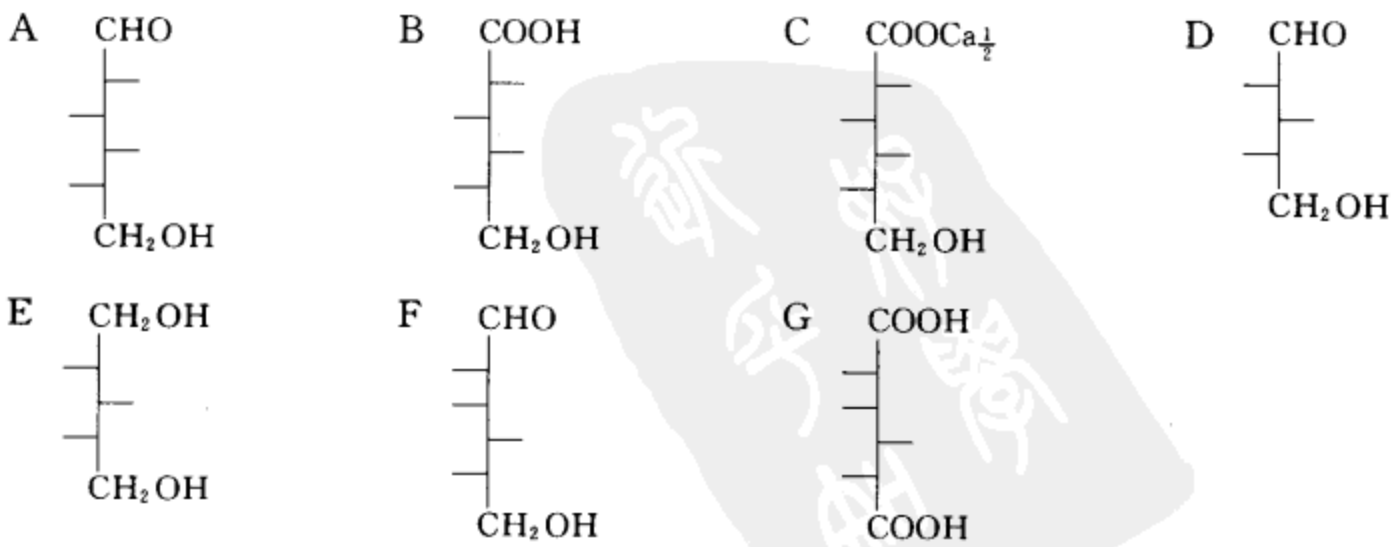
[考核内容] (1) 单糖的各种反应;(2) 将化学反应的信息转变成结构信息的能力。

习题 21-22　已知 A 是 L-己醛糖,请根据下面的图示推出 A,B,C,D,E,F,G 的结构式。



(答案不是唯一的,只要给出一组合理的答案即可。)

[答案]



[考核内容]　糖的各种反应和结构测定。

习题 21-23　已知 A 为某有光活性的 D-己醛糖，以 A 为原料，用 Kiliani 氰化增碳法合成两个新的 D-庚醛糖 B 和 C，B 经 $NaBH_4$ 还原得 D，D 有光活性。C 经 $NaBH_4$ 还原得 E，E 无光活性。A 用 Ruff 降解法得 F，F 用稀 HNO_3 氧化得 G，F 和 G 均有光活性。F 再用 Ruff 降解法得 H，H 有光活性。H 用稀 HNO_3 氧化得 I，I 无光活性。

(i) 请写出 A，B，C，D，E，F，G，H，I 的 Fischer 投影式。

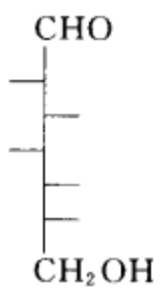
(ii) 请问哪一种糖经差向异构化可制得 F，写出该糖的 Fischer 投影式和名称。

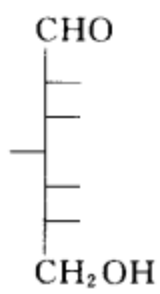
(iii) 请问哪一种糖经头尾对调法可得 F，写出该糖的 Fischer 投影式和名称。

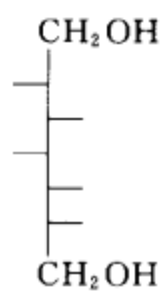
[答案]

(i)

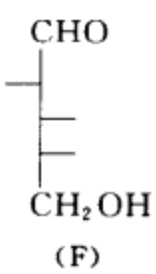

(A)


(B)

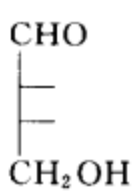

(C)


(D)


(E)


(F)


(G)


(H)


(I)

(ii) D-(—)-核糖



经差向异构化可制得 F

(iii) D-(—)-来苏糖



经头尾对调法可得 F

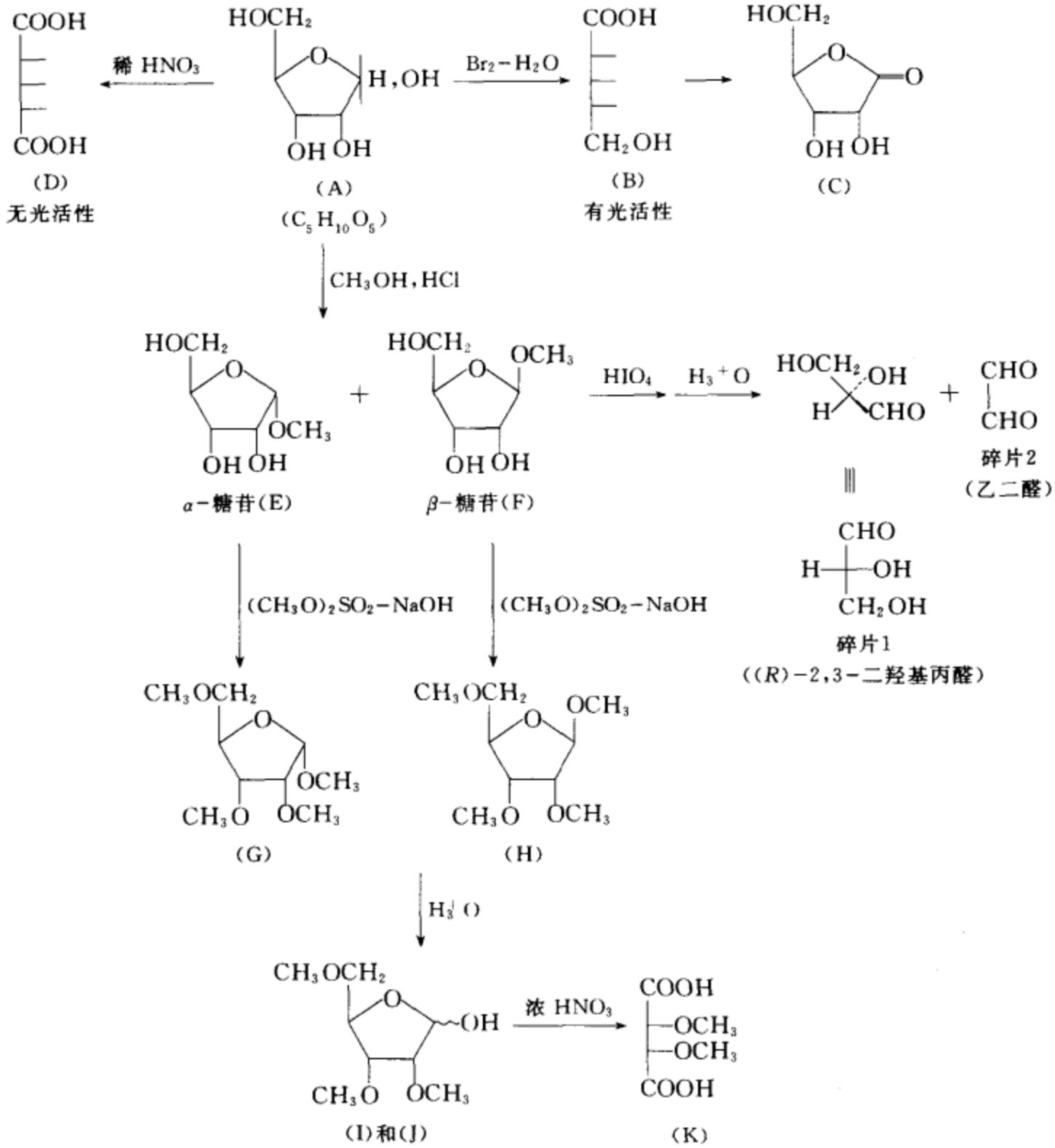
[考核内容]　糖的各种反应与糖结构测定的关系。

习题 21-24　某 D 型单糖 A 的化学式为 $C_5H_{10}O_5$，有变旋现象。A 用溴水氧化得 B，B 有光活性，且很快形成内酯 C，A 用稀 HNO_3 氧化得 D，D 无光活性。A 与甲醇及含 HCl(气)的溶液作用，生成 α-糖苷 E 及 β-糖苷 F，再用 $(CH_3O)_2SO_2-NaOH$ 使之完全甲基化，得到多甲基衍生物 G、H，它们的化学式均为 $C_9H_{18}O_5$。将 G、H 进行酸性水解得 I、J，然后用浓硝酸谨慎氧化，得到最长碳链的二元酸 K，K 的化学式为 $C_6H_{10}O_6$，无旋光性。

(i) 试推断单糖 A，B，C，D，E，F，G，H，I，J，K 的结构式及各步反应式。

(ii) 若将 E 和 F 用高碘酸处理后，再酸性水解，可以得到什么碎片，写出这些碎片的结构式和名称。

[答案]

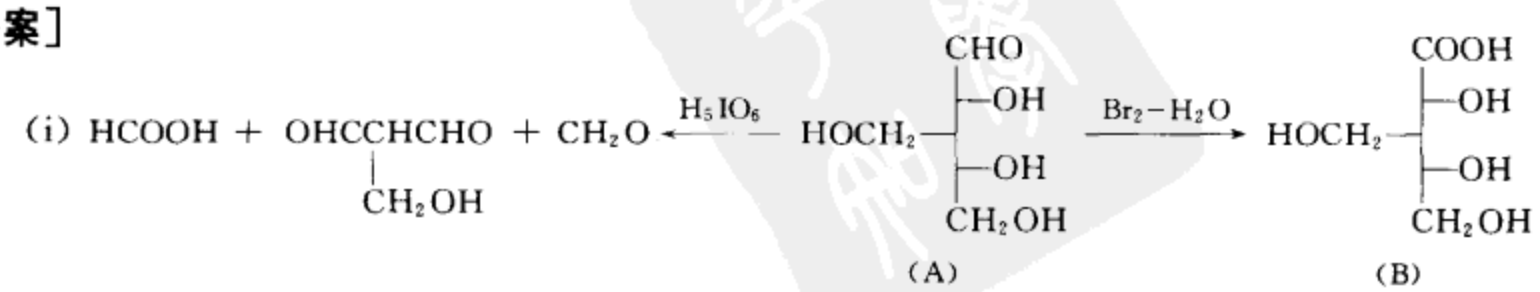


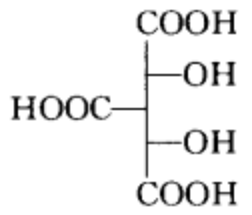
习题 21-25　某具有光活性的 D 型糖 A，其化学式为 $C_6H_{12}O_5$，其 C-3 为 *S* 构型。A 用溴水氧化得 B，B 有光活性。A 用 $NaBH_4$ 还原得 C，C 无光活性。A 用稀硝酸氧化得 D，D 为一三元羧酸，也无光活性。A 用高碘酸处理，需消耗 2 mol 高碘酸。

(i) 请推断 A 的结构式并写出上述各反应的反应式。

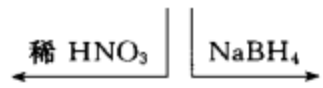
(ii) 请写出 A 的呋喃环形结构的 Haworth 透视式和写出 A 的吡喃环形结构的构象式。

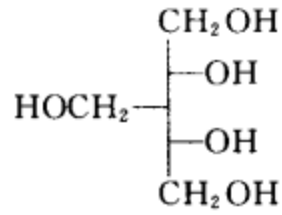
[答案]





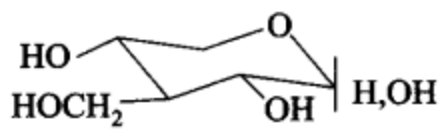
(D)



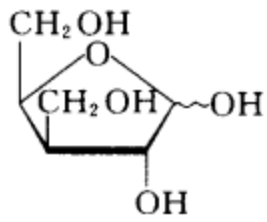


(C)

(ii)



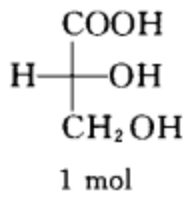
A的吡喃环形结构
的构象式
（α构型和β构型各1个）



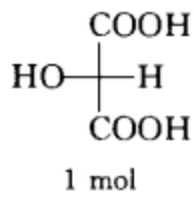
A的呋喃环形结构
的Haworth透视式
（α构型和β构型各1个）

[考核内容] (1) 糖的反应和糖的结构测定；(2) 呋喃糖的 Haworth 透视式；(3) 吡喃糖的构象式。

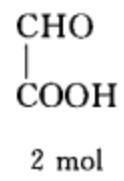
习题 21-26　某双糖的分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$，无变旋现象，也不与 Tollens 试剂、Fehling 试剂、Benedict 试剂反应。该双糖既能用 α-D-葡萄糖苷酶水解，又能用 β-D-葡萄糖苷酶水解。用高碘酸氧化产生一分子甲酸、一分子甲醛和一分子五醛化合物，该五醛化合物经溴水氧化后再水解得下列碎片：



1 mol



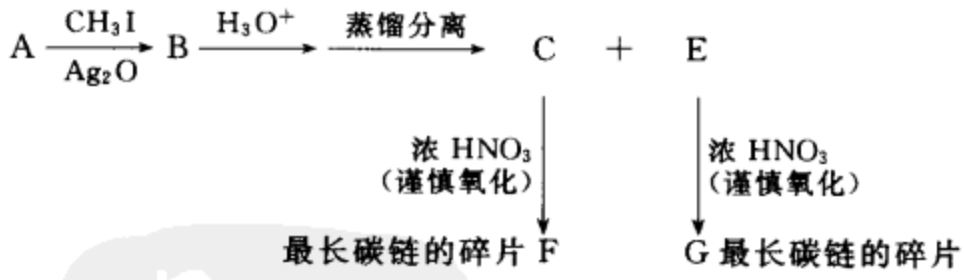
1 mol



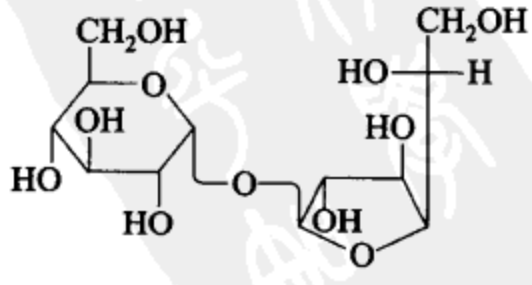
2 mol

(i) 请推出该双糖的结构式。

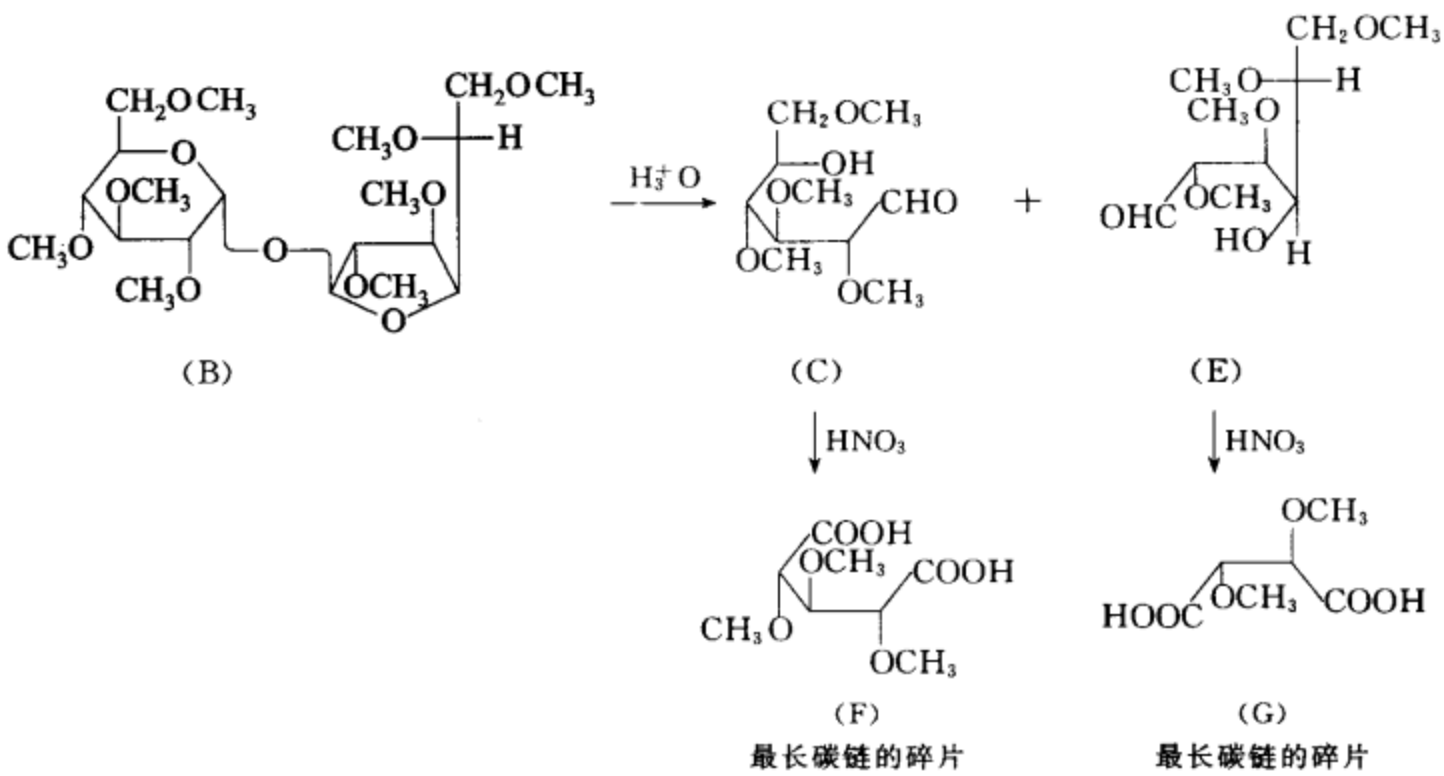
(ii) 写出下列反应式中 B,C,E,F,G 的结构式。



[答案] (i) 双糖的结构式为



(ii) B,C,D,E,F,G 的结构式如下：

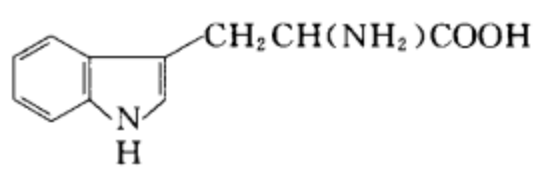


[考核内容]　(1) 糖的各种反应;(2) 将糖的化学反应的信息转变成结构信息的能力。

第22章　氨基酸　多肽　蛋白质　酶和核酸

习题 22-1　写出八种必需氨基酸的结构式，中、英文名称和代号。

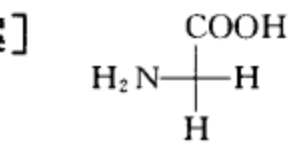
[答案]

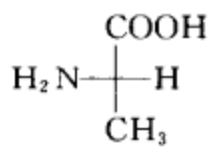
中文名称	（英文名称）	代号	结构式
缬氨酸	(valine)	Val	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$
亮氨酸	(leucine)	Leu	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$
异亮氨酸	(isoleucine)	Ile	$C_2H_5CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$
苯丙氨酸	(phenylalanine)	Phe	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$
苏氨酸	(threonine)	Thr	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$
蛋氨酸	(methionine)	Met	$CH_3S(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$
色氨酸	(tryptophan)	Trp	
赖氨酸	(lysine)	Lys	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$

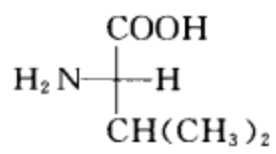
[考核内容]　氨基酸的结构和中、英文名称。

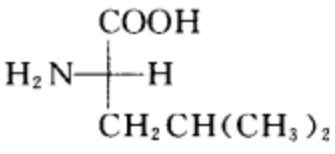
习题 22-2　写出教材中表 22-1 中所有氨基酸的 Fischer 投影式。

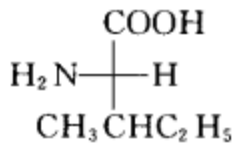
[答案]

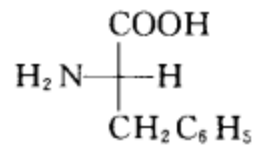

甘氨酸

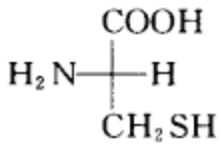

L-丙氨酸

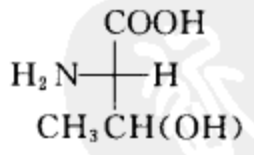

L-缬氨酸

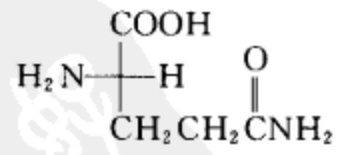

L-亮氨酸

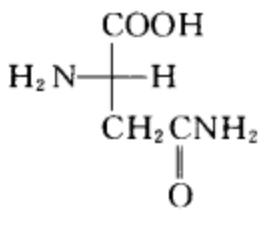

L-异亮氨酸

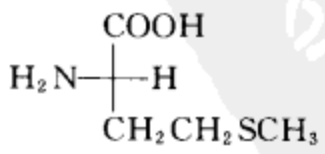

L-苯丙氨酸

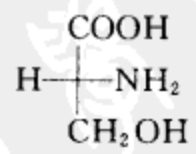

L-半胱氨酸

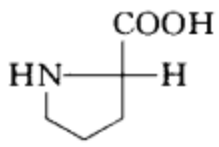

L-苏氨酸


L-谷酰胺

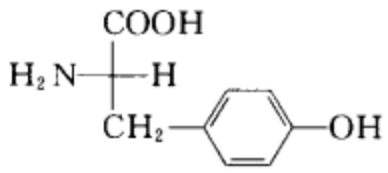

L-天冬酰胺


L-蛋氨酸

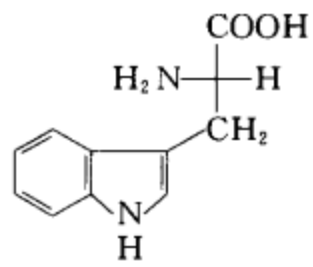

L-丝氨酸



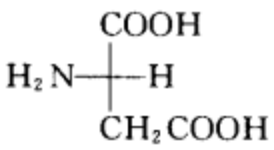
L-脯氨酸



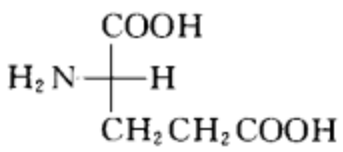
L-酪氨酸



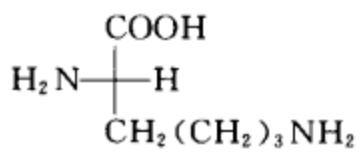
L-色氨酸



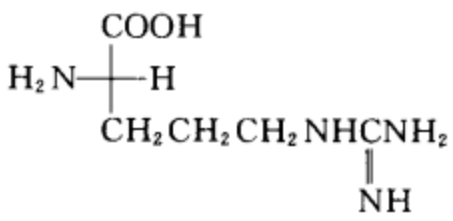
L-天冬氨酸



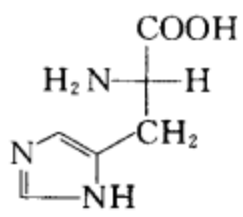
L-谷氨酸



L-赖氨酸



L-精氨酸

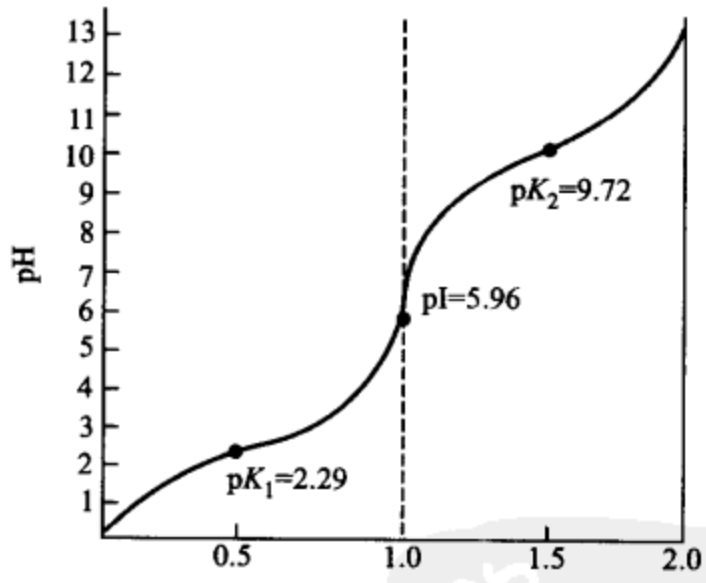


L-组氨酸

[考核内容] (1) 氨基酸的 L 构型和 D 构型;(2) 氨基酸的 Fischer 投影式。

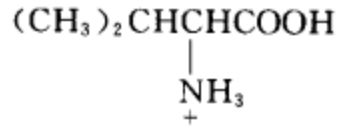
习题 22-3　根据教材中表 22-1 中的数据,画出缬氨酸盐酸盐用氢氧化钠溶液滴定时的滴定曲线图。

[答案]

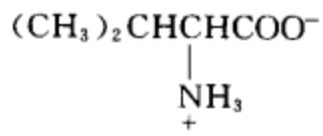


缬氨酸盐酸盐的滴定曲线

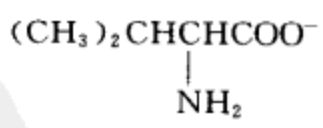
滴定前的结构:



等电点时的结构:



滴定终点时的结构:



[考核内容] (1) pK_1、pI、pK_2 的含义;(2) 根据 pK_1、pI、pK_2 数据绘制滴定曲线。

习题 22-4　根据教材中表 22-1 中各氨基酸的 pI 值,比较中性氨基酸、碱性氨基酸和酸性氨基酸的等电点有什么区别。

[答案]　中性氨基酸的等电点在 6.0 左右,酸性氨基酸的等电点在 3.0 左右,而碱性氨基酸的等电点在 7.6～10.8。

[考核内容] (1) 等电点的概念;(2) 中性氨基酸、碱性氨基酸、酸性氨基酸等电点的区别。

习题 22-5 在 pH=2.5,3.5,7.5,11 时,天冬氨酸在水溶液中主要以什么形式存在?

[答案] pH=2.5 时主要以 $HOOC-CH_2-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$ 形式存在

pH=3.5 时主要以 $HOOC-CH_2-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$ 形式存在

pH=7.5 时主要以 $^-OOC-CH_2-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$ 形式存在

pH=11 时主要以 $^-OOC-CH_2-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^-$ 形式存在

[考核内容] 体系酸碱性与氨基酸存在形式之间的关系。

习题 22-6 酪氨酸的盐酸盐是几元酸,请指出在用碱滴定时,质子解离的先后次序,并简单作出分析。

[答案] 酪氨酸的盐酸盐是三元酸。在用碱滴定时,质子解离的先后次序是:—COOH,$-\overset{+}{N}H_3$,—OH。因为—COOH 的 pK_a 为 2.20,$-\overset{+}{N}H_3$ 的 pK_a 为 9.11,酚羟基的 pK_a 为 10.07。pK_a 越小,酸性越强,酸性强的酸首先解离。

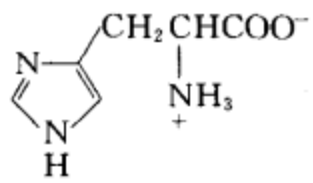
[考核内容] (1) pK_a 和酸性强弱的关系;(2) 酸性强弱对解离的影响。

习题 22-7 完成下列反应式,写出产物的名称并指出体系中发生了什么反应?

(i) $C_6H_5CH_2\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}COO^- + CH_3OH \xrightarrow{HCl}$

(ii) $H_3\overset{+}{N}CH_2COO^- + C_6H_5CH_2OH \xrightarrow[\triangle]{C_6H_5SO_3H}$

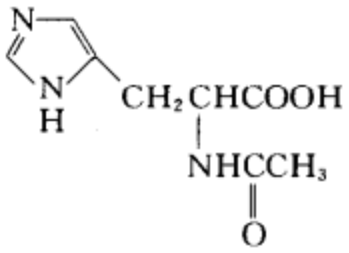
(iii) $(CH_3)_2CH\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}COO^- + C_6H_5COCl \xrightarrow{HO^-} \xrightarrow{HCl}$

(iv)  $+ (CH_3CO)_2O \xrightarrow{\triangle}$

[答案] (i) $C_6H_5CH_2\underset{\overset{+}{N}H_3Cl^-}{\underset{|}{CH}}COOCH_3$ 苯丙氨酸甲酯盐酸盐 发生了酸碱反应和酯化反应

(ii) $[H_3\overset{+}{N}CH_2COOCH_2C_6H_5]C_6H_5SO_3^-$ 甘氨酸苄酯苯磺酸盐 发生了酸碱反应和酯化反应

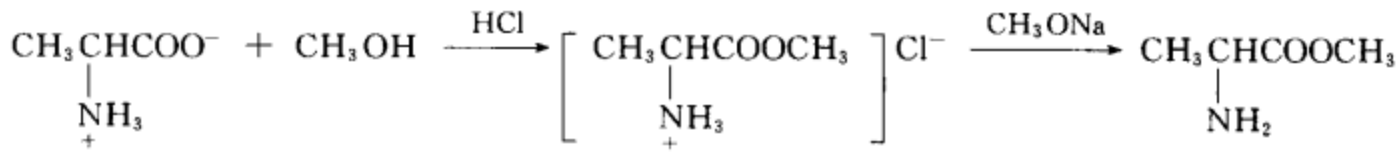
(iii) $(CH_3)_2CH\underset{NHCC_6H_5}{\underset{|}{CH}}\underset{O}{\overset{\|}{}}COOH$ *N*-苯甲酰基缬氨酸 发生了酸碱反应和酰卤的胺解反应

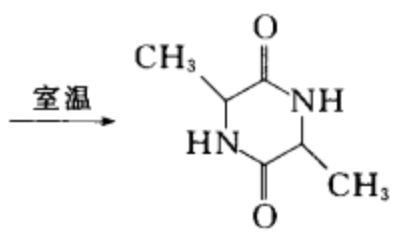
(iv)  　　*N*-乙酰基组氨酸　发生了酸碱反应和酸酐的胺解反应

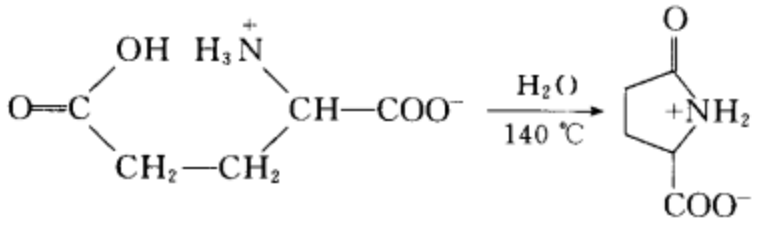
[考核内容] (1) 氨基酸的存在形式及体系的酸碱性对氨基酸存在形式的影响;(2) 酯化反应;(3) 酰卤的胺解反应;(4) 酸酐的胺解反应。

习题 22-8　请选用合适的氨基酸制备

(i) 3,6-二甲基-2,5-二酮哌嗪　　(ii) 焦谷氨酸

[答案] (i) 

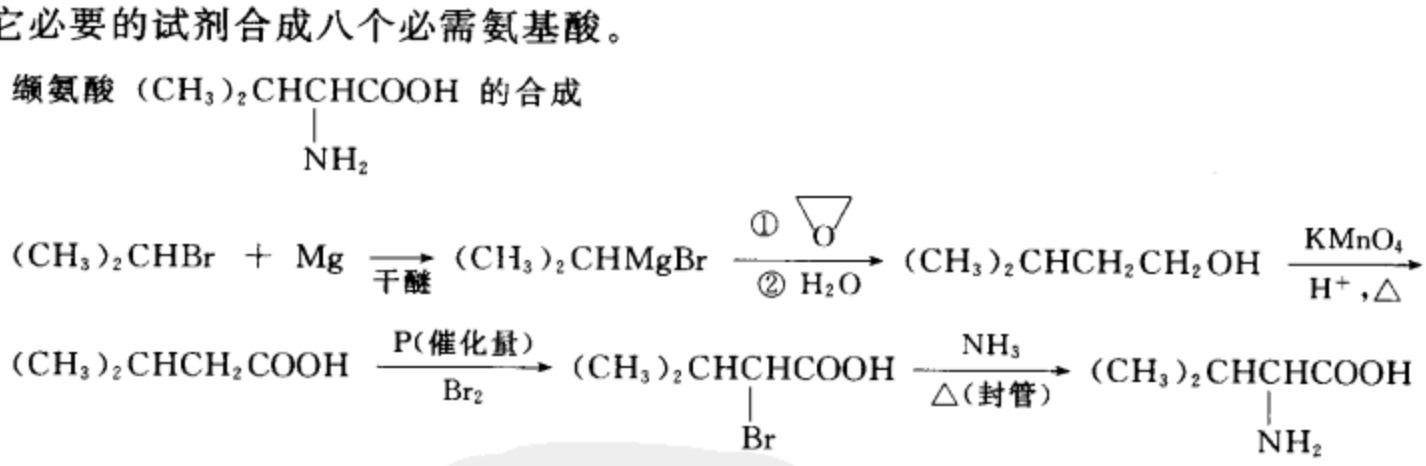


(ii) 

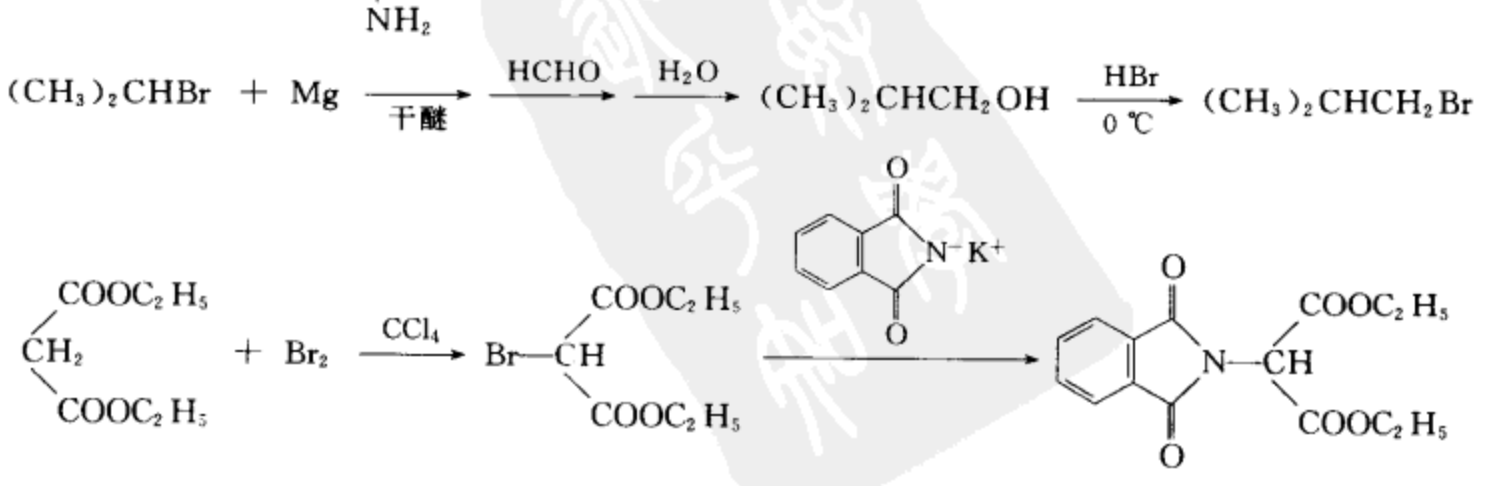
[考核内容] 氨基酸的性质。

习题 22-9　用苯、环己烷、不超过三个碳原子的有机化合物、丙二酸酯、邻苯二甲酰亚胺的钾盐以及其它必要的试剂合成八个必需氨基酸。

[答案] (i) 缬氨酸 $(CH_3)_2CHCHCOOH$ 的合成



(ii) 亮氨酸 $(CH_3)_2CHCH_2CHCOOH$ 的合成



$$\xrightarrow{C_2H_5ONa}\xrightarrow{(CH_3)_2CHCH_2Br}\xrightarrow[H_2O]{NaOH}\xrightarrow{H^+}\xrightarrow[\triangle]{-CO_2}(CH_3)_2CHCH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$$

(iii) 异亮氨酸 $\left(CH_3CH_2\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{C}}H\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH\right)$ 的合成

$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{干醚}]{} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3CHO} \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow[0\,℃]{HBr} CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HBr$$

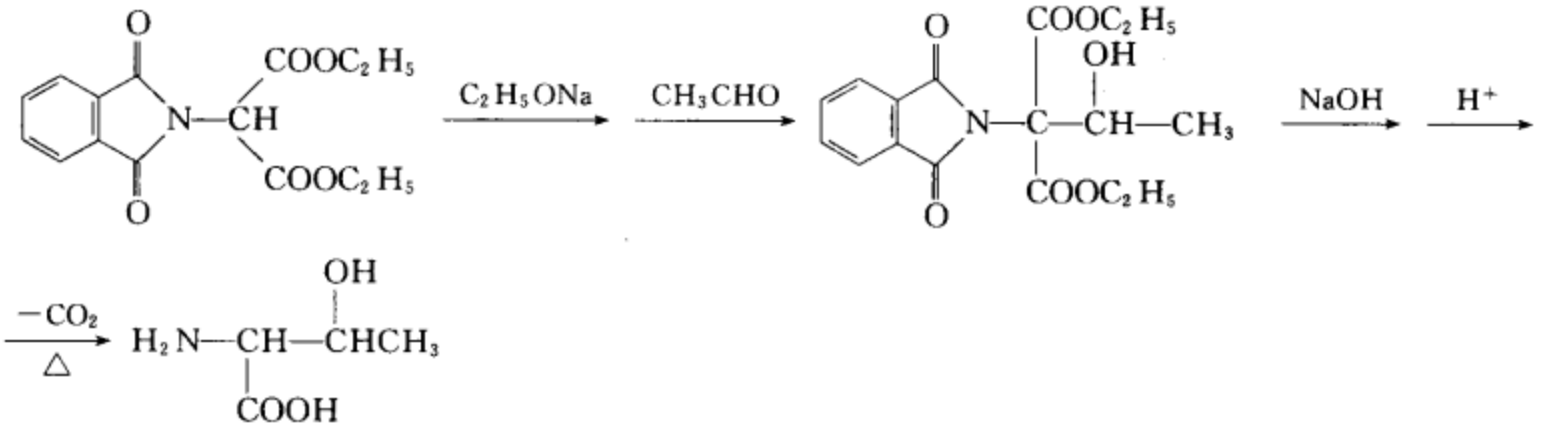
以下合成过程与(ii)同，只须将 $CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HBr$ 代替 $(CH_3)_2CHCH_2Br$ 即可。

(iv) 苯丙氨酸 $\left(C_6H_5CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH\right)$ 的合成

以下合成过程与(ii)同，只须将  代替 $(CH_3)_2CHCH_2Br$ 即可。

(v) 苏氨酸 $\left(CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH\right)$ 的合成

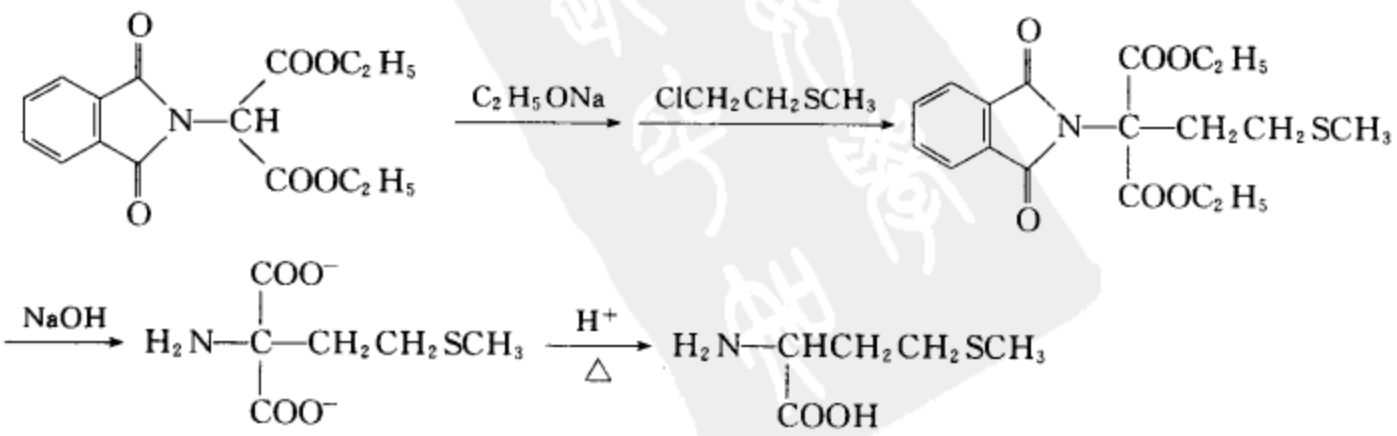
由(ii)得：

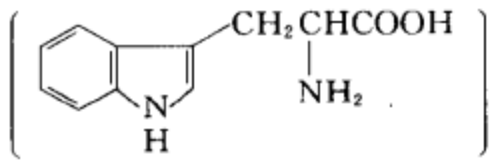


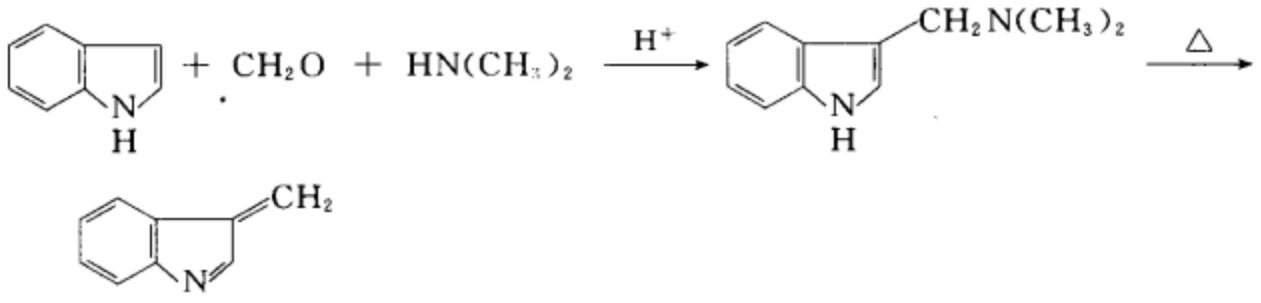
(vi) 蛋氨酸 $\left(CH_3SCH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH\right)$ 的合成

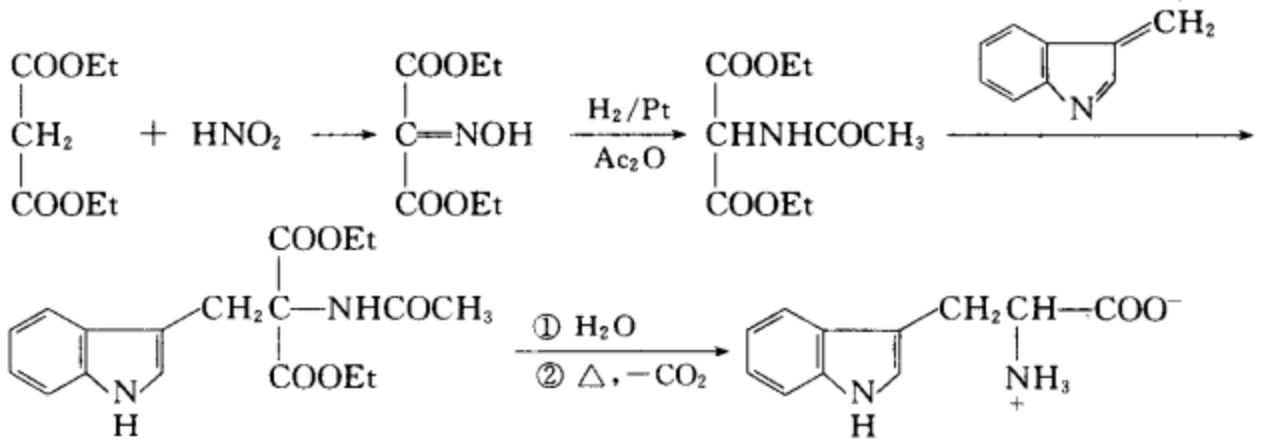


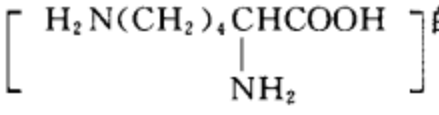
由(ii)得：

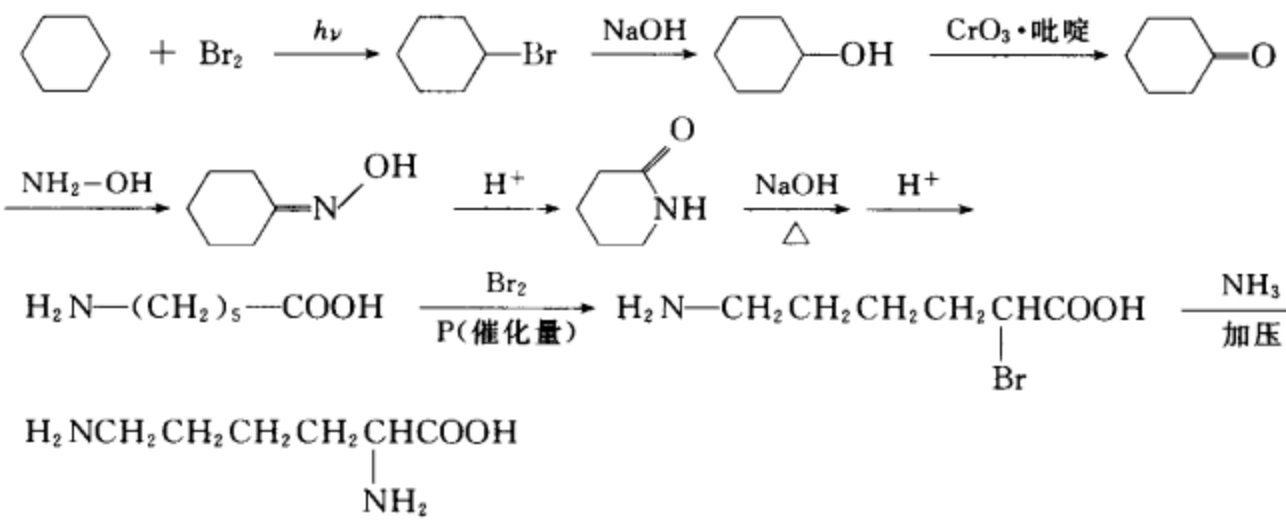


(vii) 色氨酸  的合成





(viii) 赖氨酸  的合成



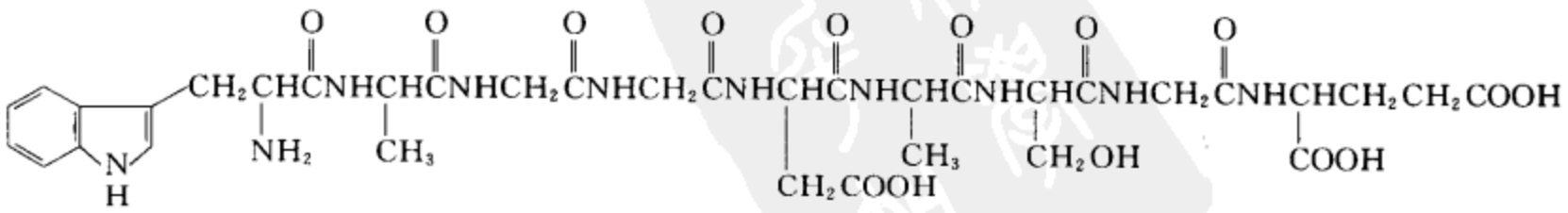
[考核内容]　氨基酸的基本合成方法。

习题 22-10　Delxa 促睡眠肽是一个九肽，其名称缩写为

Trp-Ala-Gly-Gly-Asp-Ala-Ser-Gly-Glu

请写出该九肽的结构式和中文名称。

[答案]　结构式：



中文名称：色氨酰-丙氨酰-甘氨酰-甘氨酰-天冬氨酰-丙氨酰-丝氨酰-甘氨酰-谷氨酸

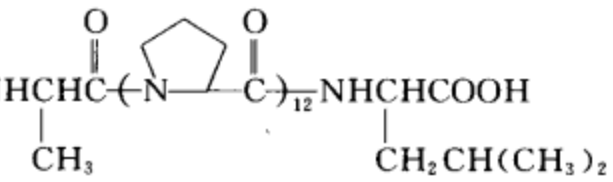
（缩写名称：色-丙-甘-甘-天冬-丙-丝-甘-谷）

[考核内容] 多肽的结构和多肽的中文名称。

习题 22-11 请写出甘氨酰-丙氨酰-(脯氨酰)$_{12}$-亮氨酸的中、英文名称的缩写和结构式。

[答案] 中文缩写：甘-丙-(脯)$_{12}$-亮

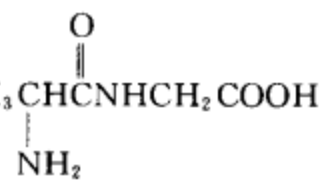
英文缩写：Gly-Ala-(Pro)$_{12}$-Leu

结构式为 

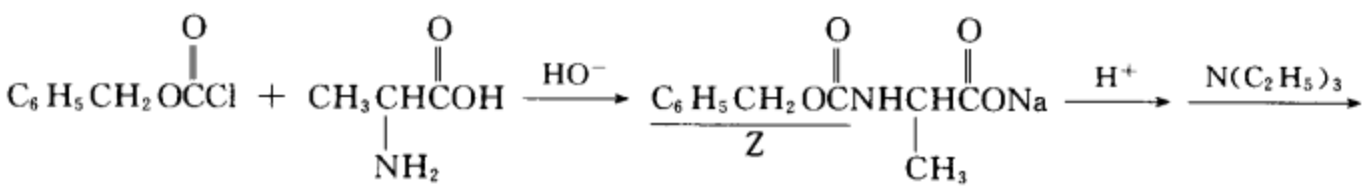
[考核内容] 多肽的结构和多肽的中、英文名称。

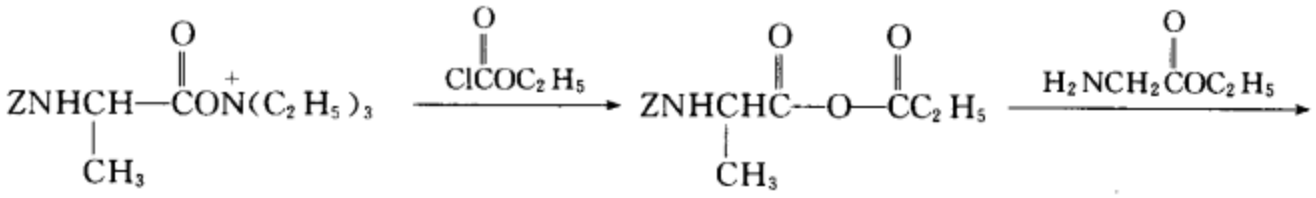
习题 22-12 (i) 分别用混合酸酐法、活泼酯法、环状酸酐法合成 Ala-Gly。

(ii) 用 Z 作保护基，用 DCC 为接肽试剂合成 Leu-Ala-Gly-Ile-Phe，若每接一个肽键的产率为 85%，现需要 2 g 产物，则每种氨基酸原料各需多少克？

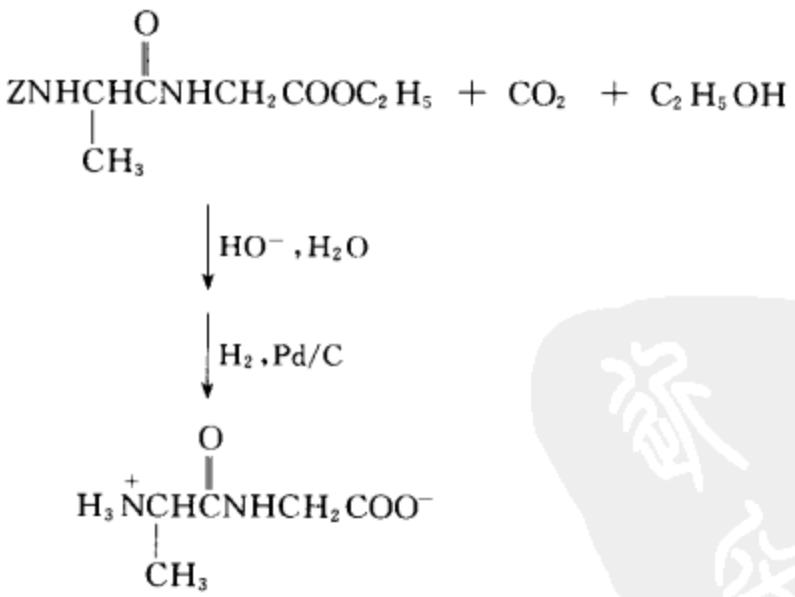
[答案] (i) Ala-Gly 的结构式为 

混合酸酐法合成：

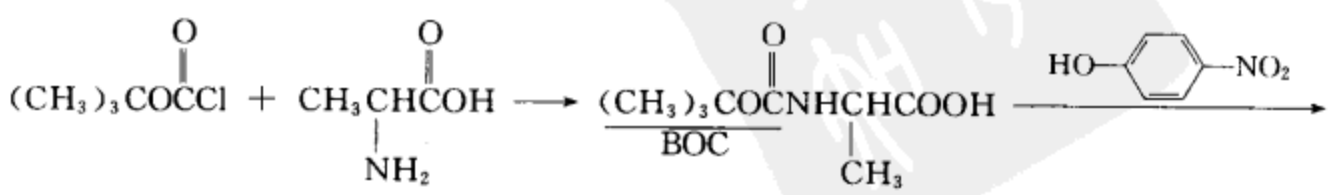


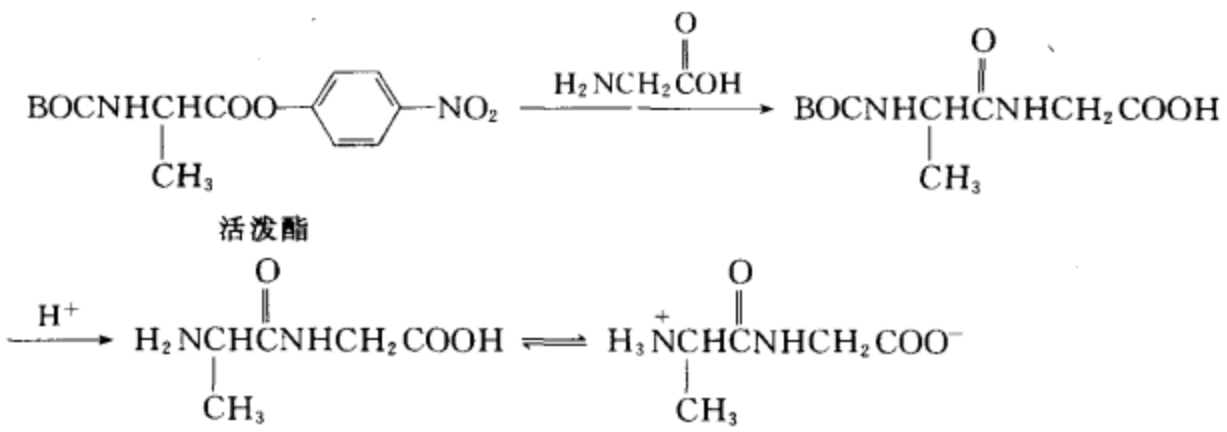


混合酸酐

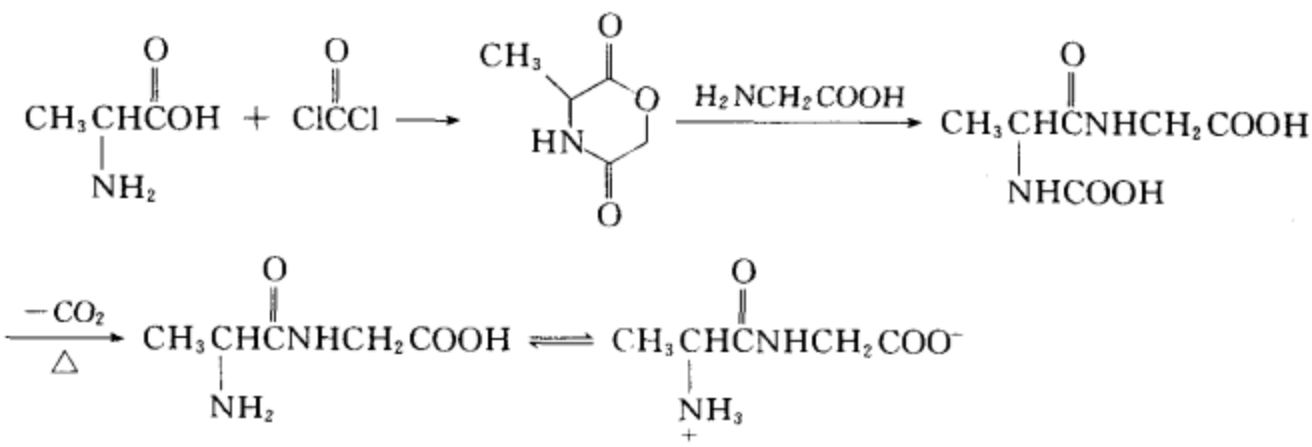


活泼酯法合成：





环状酸酐法：



(ii) 解题思路：

① 求出各原料氨基酸的相对分子质量，② 求出此 5 肽的相对分子质量，③ 确定接肽的合成路线，④ 根据每种氨基酸在接肽过程中使用的次数确定其用量。（原料的用量与接肽的合成路线有关，因此本题只列出解题思路）

[考核内容] (1) 常用的接肽方法：混合酸酐法、活泼酯法和环状酸酐法；(2) 常用的氨基保护基及其缩写符号；(3) 常用的羧基保护基；(4) 多肽的表达方式和结构；(5) 多肽的命名。

习题 22-13 根据下列各个肽水解所得的组分，推测肽的氨基酸单元的排列顺序。

(i) 含半胱氨酸、组氨酸、亮氨酸、赖氨酸、色氨酸组分，分解后得下列片断：组－赖－半胱－亮，半胱－亮－色。

(ii) 含精氨酸、脯氨酸、甘氨酸、丝氨酸、苯丙氨酸组分，分解后得下列片断：精－脯－脯，甘－苯丙－丝，脯－苯丙－精，脯－甘－苯丙，丝－脯－苯丙。

[答案] (i) 组－赖－半胱－亮－色

(ii) 精－脯－脯－甘－苯丙－丝－脯－苯丙－精

[考核内容] 根据肽的水解片断推测肽的结构。

习题 22-14 赖氨酸的等电点大于 pH 7 还是小于 pH 7？把赖氨酸溶在水中，要使它达到等电点应当加酸还是加碱？

[答案] 赖氨酸的等电点为 9.74，大于 pH 7。把赖氨酸溶于水中，要使它达到等电点应加碱。

[考核内容] (1) 等电点的概念；(2) pH 与酸、碱的关系。

习题 22-15 请采用简单的方法区分下列氨基酸：

(i) 甘氨酸　(ii) 苯丙氨酸　(iii) 脯氨酸　(iv) 天冬氨酸　(v) 赖氨酸

[答案] 方法一：不同的氨基酸有不同的等电点，因此通过测定氨基酸的等电点可以鉴别氨基

酸。下面五个氨基酸的等电点分别为，甘氨酸 5.97　苯丙氨酸 5.48　脯氨酸 6.30　天冬氨酸 2.77　赖氨酸 9.74

方法二：凡具有游离氨基的氨基酸水溶液都能和水合茚三酮反应生成一种紫色的化合物。若用纸色谱法分离氨基酸，再用茚三酮为显色剂，则可根据出现紫色的 R_f 值确定该点代表哪种氨基酸。（注：脯氨酸分子中只有亚氨基，它与水合茚三酮反应时呈现橙黄色。）

[考核内容] 氨基酸的鉴别。

习题 22-16 请用 Fischer 投影式表达下列氨基酸：

(i) Tyr　(ii) Gly　(iii) Ala　(iv) Glu　(v) Met　(vi) Asp

[答案] 参见习题 22-2。

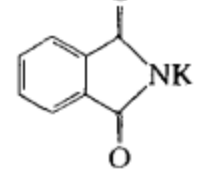
习题 22-17 完成下列反应式：

(i) $C_6H_5CH_2CHO + HCN + NH_3 \longrightarrow ? \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \xrightarrow{H^+} ?$

(ii) $CH_3CH_2COOH + Br_2 \xrightarrow{P(少量)} ? \xrightarrow{NH_3} ?$

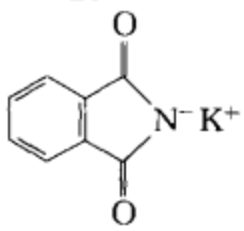
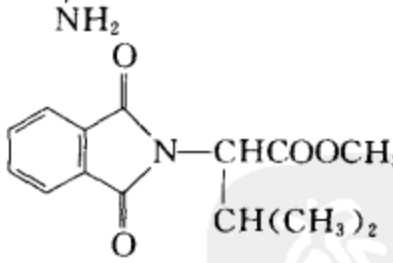
(iii) $\xrightarrow[400\sim500\ ℃]{V_2O_5} \xrightarrow{NH_3} \xrightarrow{KOH} ? \xrightarrow{(CH_3)_2CHCHCOOCH_3} ? \xrightarrow[\triangle]{H_2O} ?$

(iv) $CH_2(COOEt)_2 + HNO_2 \longrightarrow \xrightarrow[Ac_2O]{H_2/Pt} ? \xrightarrow[HO^-]{CH_2O} ? \xrightarrow[\triangle]{H^+} ?$

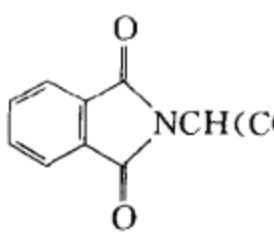
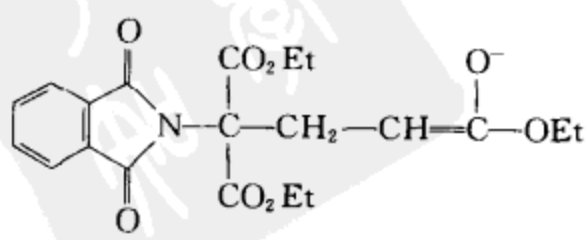
(v) $CH_2(COOEt)_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} ?$  $\xrightarrow{CH_2=CHCOOEt} ? \xrightarrow[\triangle]{H^+} ?$

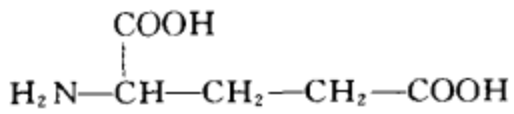
[答案] (i) $C_6H_5CH_2\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCN$，$C_6H_5CH_2\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$

(ii) $CH_3\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCOOH$，$CH_3\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$

(iii)  ，  ，$(CH_3)_2CH\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$

(iv) $\begin{matrix}COOEt\\|\\CHNHCOCH_3\\|\\COOEt\end{matrix}$，$\begin{matrix}COOEt\\|\\HOCH_2CNHCOCH_3\\|\\COOEt\end{matrix}$，$HOCH_2\underset{NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$

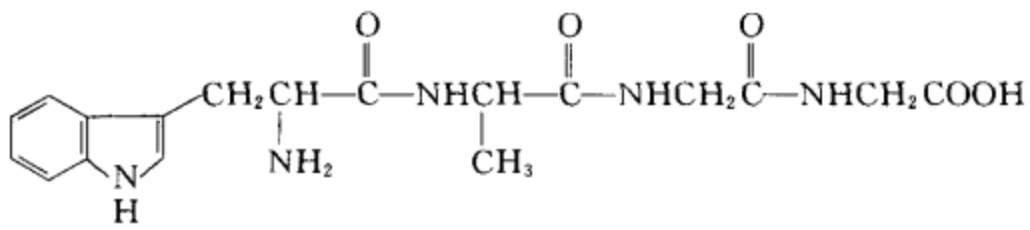
(v) $BrCH(COOEt)_2$，  ，  ，



[考核内容] 氨基酸常用的合成方法：(1) Strecker 法；(2) Hell-Volhard-Zelinski-α-溴化法；(3) Gabriel 法；(4) 丙二酸酯法。

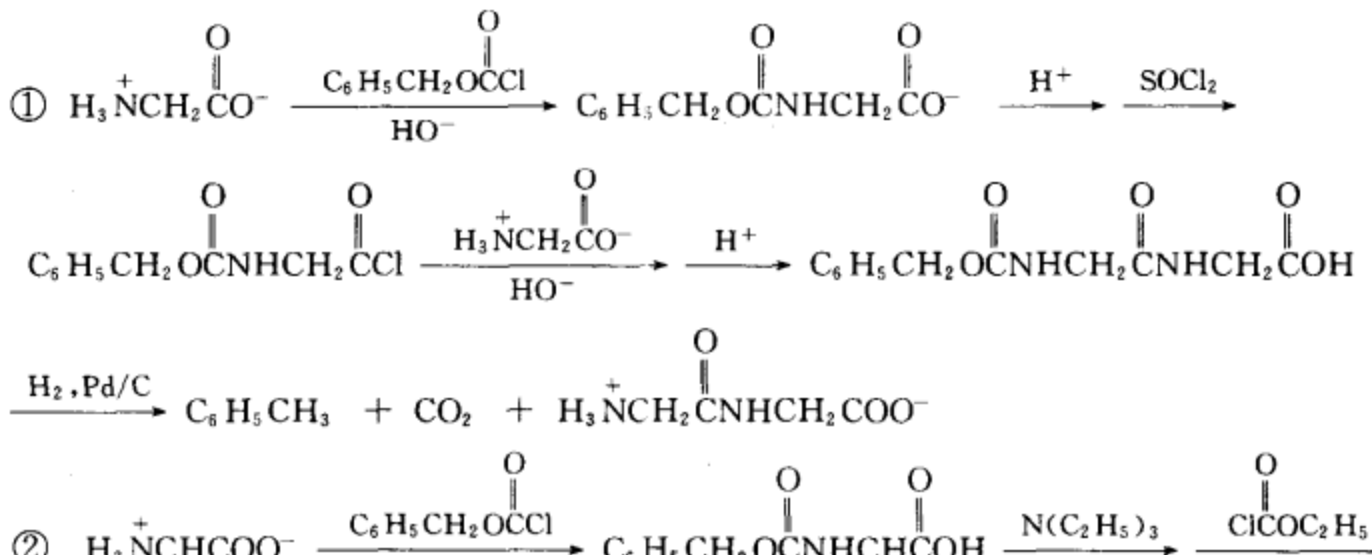
习题 22-18 请用合适的方法合成四肽 Trp-Ala-Gly-Gly。

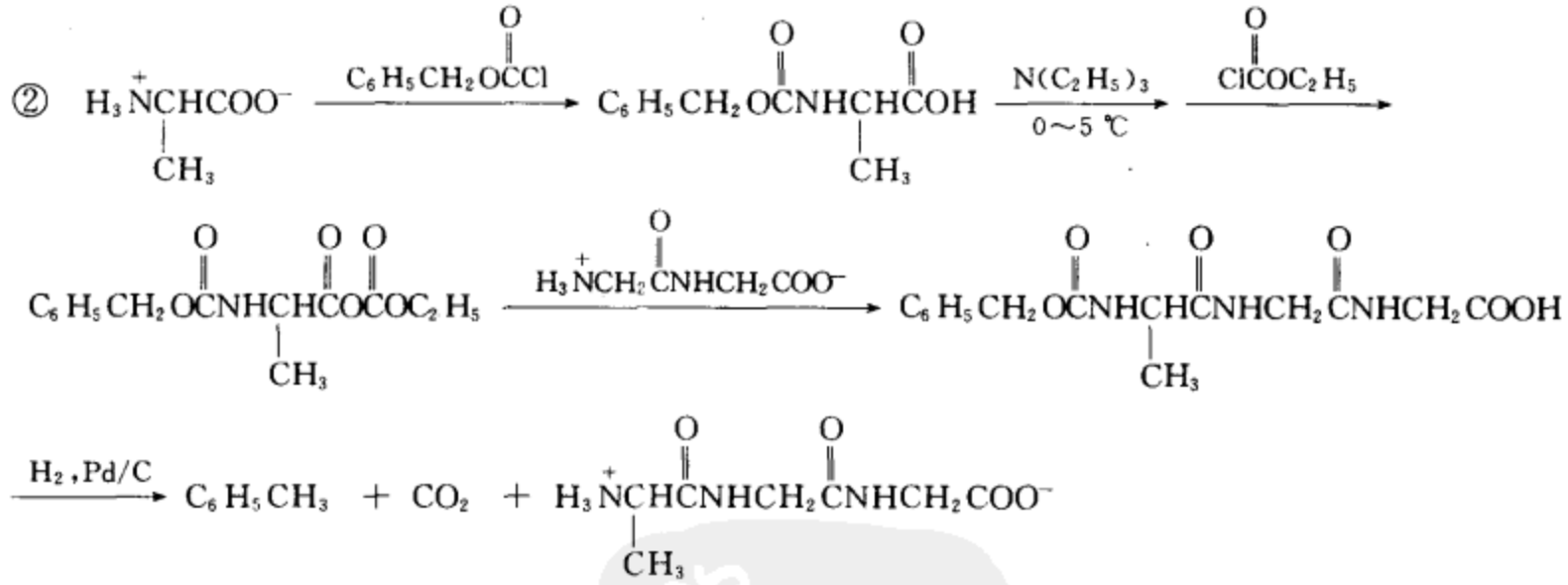
[答案] Trp-Ala-Gly-Gly 的结构式如下所示：

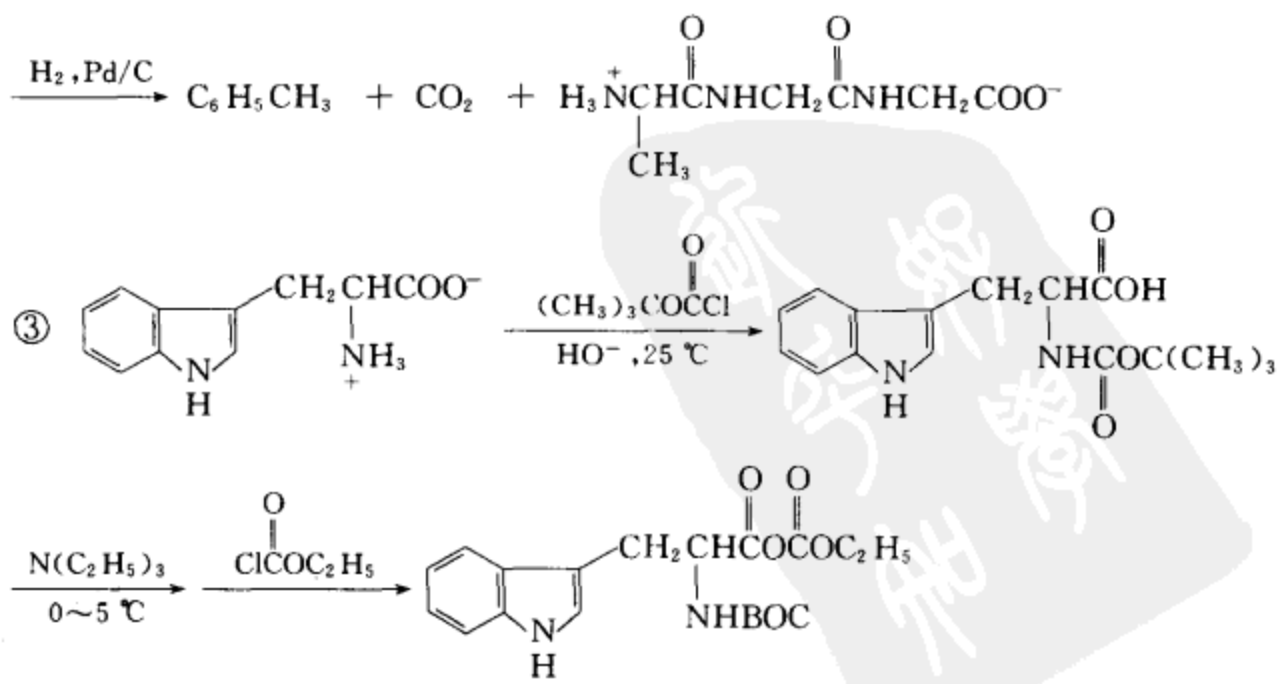


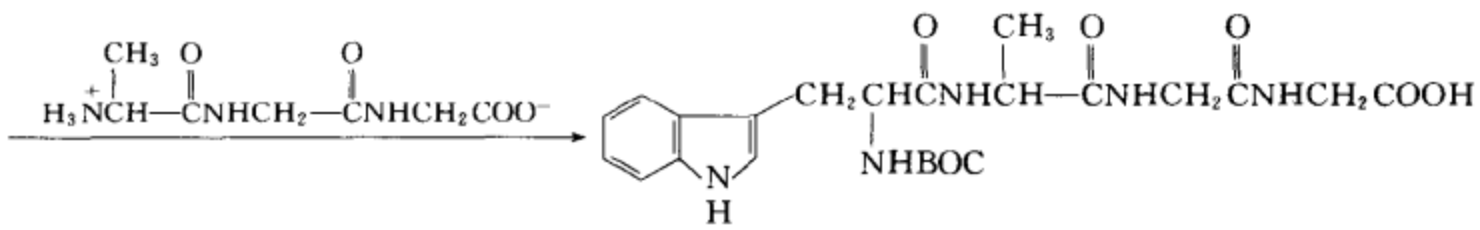
合成思路：

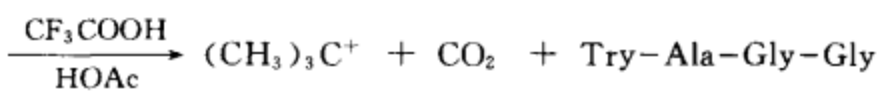
① 先合成 Gly-Gly，② 再合成 Ala-Gly-Gly，③ 最后合成四肽。











[考核内容] 肽的合成。

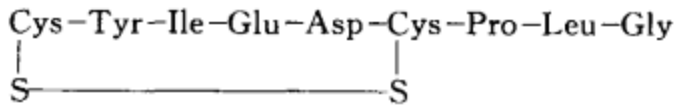
习题 22-19 在教材中表 22-1 中，无旋光性的氨基酸有 ① ，含氮杂环的氨基酸有 ② ，含硫氨基酸有 ③ ，含羟基（不包括羧羟基）的氨基酸有 ④ ，含胍基的氨基酸有 ⑤ 。

[答案] ① 甘氨酸　② 脯氨酸、色氨酸、组氨酸　③ 半胱氨酸、蛋氨酸　④ 苏氨酸、丝氨酸、酪氨酸　⑤ 精氨酸

[考核内容] 氨基酸的结构。

习题 22-20 某八肽含下列氨基酸：谷氨酸、异亮氨酸、天冬氨酸、亮氨酸、脯氨酸、甘氨酸、胱氨酸和酪氨酸。用 Sanger 法测定知道 N-端是半胱氨酸，用 C-端氨基酸测定法知道 C-端是甘氨酸。将此八肽用部分裂解法裂解为小碎片，再用端基测定法测定得到四个二肽和两个三肽。它们分别是：(1) Asp-$CySO_3H$，(2) Ile-Glu，(3) $CySO_3H$-Tyr，(4) Leu-Gly，(5) $CySO_3H$(Leu,Pro)，(6) Tyr-(Glu,Ile)。将此八肽氧化后，用酶部分裂解，再用端基测定法测定得到两个四肽，它们分别是：(7) $CySO_3H$-(Glu,Tyr,Ile)，(8) Asp-($CySO_3H$,Leu,Pro)。请推测此八肽化合物的结构和八肽化合物氧化产物的结构。

[答案] 八肽结构



八肽氧化产物的结构

$$CySO_3H\text{-}Tyr\text{-}Ile\text{-}Gly\text{-}Asp\text{-}CySO_3H\text{-}Pro\text{-}Leu\text{-}Gly$$

[考核内容] 多肽中氨基酸排序的测定。

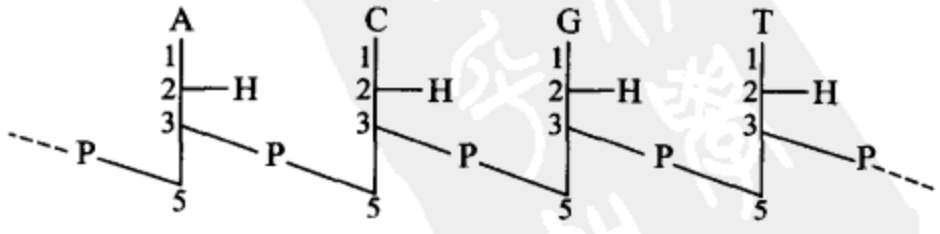
习题 22-21 回答下列问题：

(i) 核酸的基本结构单元是什么？

(ii) DNA 和 RNA 在结构上的主要区别是什么？

(iii) Z,Boc,A,C,G,U,dT,dA,dC,dG 等符号的含义是什么？

(iv) 请阐明下面缩写式的含义。



[答案] (i) 核酸的基本结构单元是：D-核糖、D-2-脱氧核糖、胸腺嘧啶、腺嘌呤、尿嘧啶、鸟嘌呤、胞嘧啶、磷酸。

(ii) RNA 是 D-核糖的核苷通过磷酸聚合而形成的。D-核糖的核苷包括:腺苷、鸟苷、胞苷和尿苷。

DNA 是 D-2-脱氧核糖的核苷通过磷酸聚合而形成。D-2-脱氧核糖的核苷包括:2-脱氧胸苷、2-脱氧腺苷、2-脱氧胞苷和 2-脱氧鸟苷。

(iii) Z 是 $C_6H_5CH_2OC$(O) 的缩写符号　　Boc 是 $(CH_3)_3COC$(O) 的缩写符号

A 是腺嘌呤的缩写符号　　C 是胞嘧啶的缩写符号

G 是鸟嘌呤的缩写符号　　U 是尿嘧啶的缩写符号

dT 是 2-脱氧胸苷的缩写符号　　dA 是 2-脱氧腺苷的缩写符号

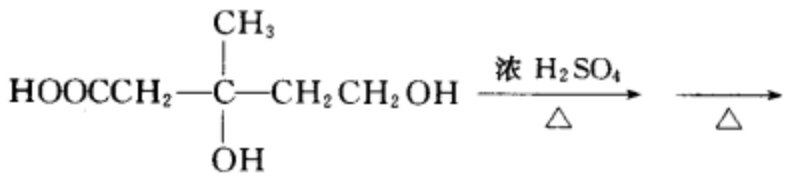
dC 是 2-脱氧胞苷的缩写符号　　dG 是 2-脱氧鸟苷的缩写符号

(iv) 该缩写式是四个脱氧核苷结合而成的结构片断,四条竖线代表四个脱氧核糖,2 位上是一个氢,1 位上从左至右分别被 A,C,G,T 取代,两个脱氧核苷通过一分子磷酸在 3 位及 5 位上结合起来。

[考核内容] (1) 核酸的结构组成;(2) DNA 与 RNA 在结构上的区别;(3) 缩写符号和缩写式的含义。

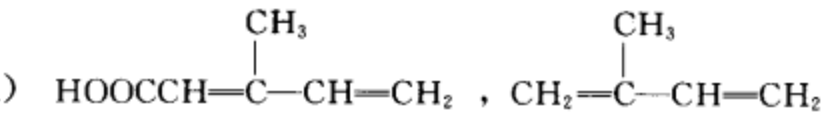
第23章　萜类化合物　甾族化合物和生物碱

习题 23-1　(i) 完成下面的反应式，并阐明反应物在生物合成中的作用。

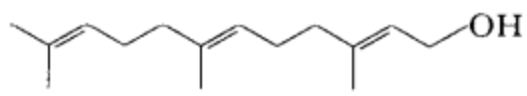


(ii) 写出法呢醇的结构式和中、英文系统命名的名称。

(iii) 写出生成固塔波胶和天然橡胶的单体的结构式和中、英文名称。

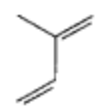
[答案]　(i)　 

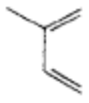
反应物是生物合成的一个有效前体。

(ii)　 

(2*E*,6*E*)-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二-三烯-1-醇

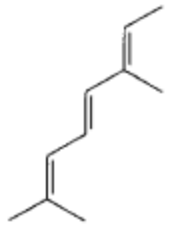
(2*E*,6*E*)-3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodeca-triene-1-ol

(iii) 固塔波胶的单体　  　(*S*)-反异戊二烯　(*S*)-transisoprene

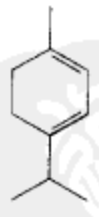
天然橡胶的单体　  　(*S*)-顺异戊二烯　(*S*)-cisisoprene

[考核内容]　(1) 萜类化合物的生物合成和结构组成；(2) 烯和醇的命名；(3) 异戊二烯在工业上的应用。

习题 23-2　将下列化合物划分为若干个异戊二烯单位，并指出它们分别属于哪一类(指单萜、倍半萜等)：

(i)　 

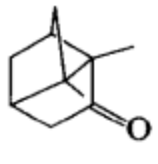
4-反-6-反别罗勒烯

(ii)　 

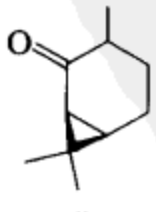
α-萜品烯
(α-terpineol)

(iii)　 

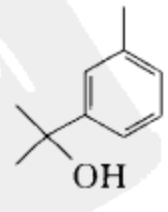
光柠檬醛B

(iv)　 

香芹酮脑

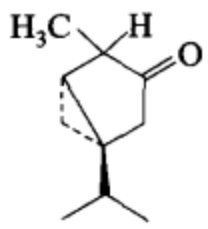
(v)　 

2-蒈酮

(vi)　 

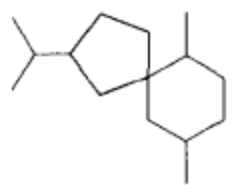
8-羟基间缬花烃

(vii)



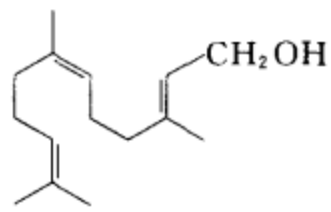
异侧柏酮

(viii)



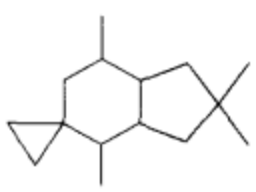
沉香螺旋烷
(agarospirane)

(ix)



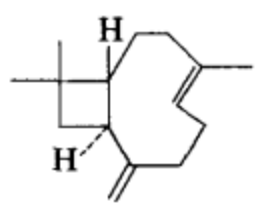
法呢醇
(fernesol)

(x)



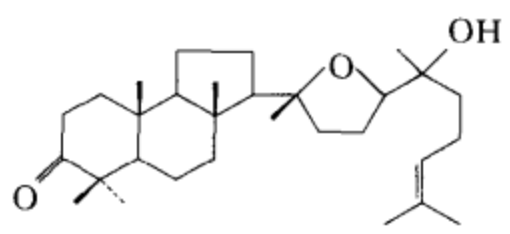
伊鲁烷
(illdane)

(xi)



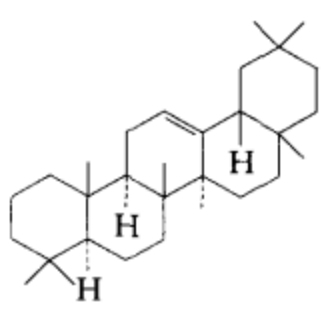
石竹烯

(xii)



马拉巴醇

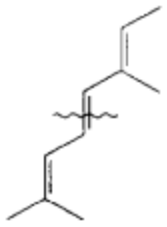
(xiii)



Δ^{12}-齐墩果烷

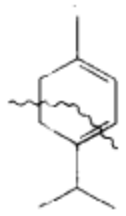
[答案]

(i)



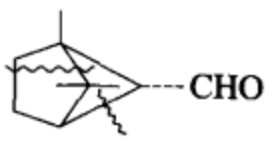
单萜

(ii)



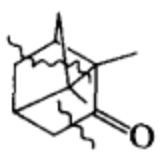
单萜

(iii)



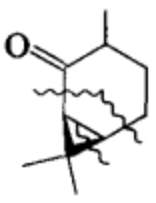
单萜

(iv)



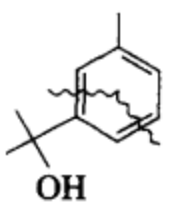
单萜

(v)



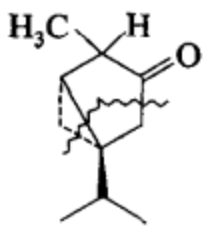
单萜

(vi)



单萜

(vii)



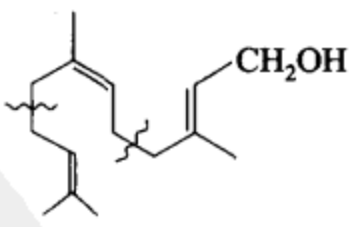
单萜

(viii)



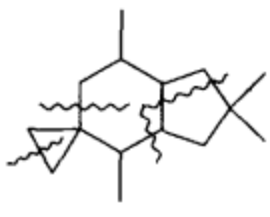
倍半萜

(ix)



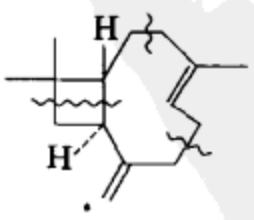
倍半萜

(x)



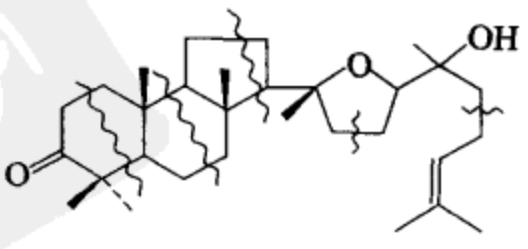
倍半萜

(xi)



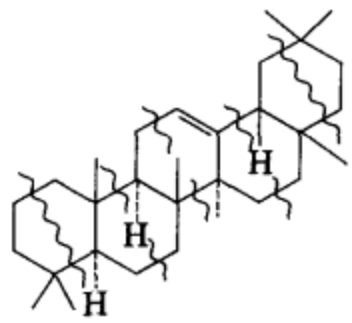
倍半萜

(xii)



三萜

(xiii)



三萜

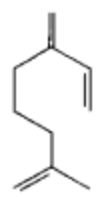
[考核内容] 萜类化合物的结构组成和分类。

习题 23-3 请指出下列各组化合物互为什么异构体？

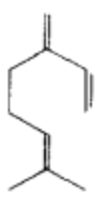
(i) α-月桂烯，β-月桂烯　(ii) 橙花醇，香叶醇　(iii) 柠檬醛 a，柠檬醛 b

[答案]

(i)

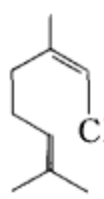


(α-月桂烯)

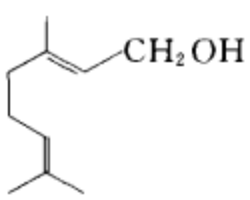


(β-月桂烯)　互为位置异构体

(ii)

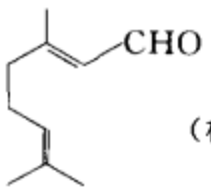


CH_2OH(橙花醇)

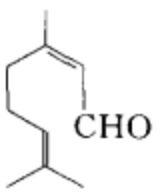


(香叶醇)　互为顺反异构体

(iii)



(柠檬醛 a)

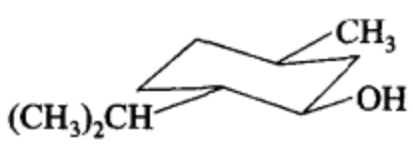


(柠檬醛 b)　互为顺反异构体

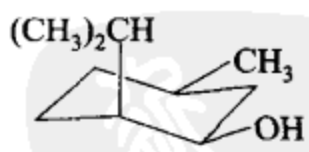
[考核内容] (1) 同分异构体的分类；(2) 一些萜类化合物的结构。

习题 23-4 写出薄荷醇的八个光活异构体的优势构象式。哪一种薄荷醇在自然界存在最多？分析说明原因。

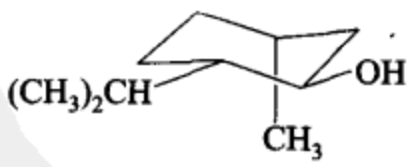
[答案]



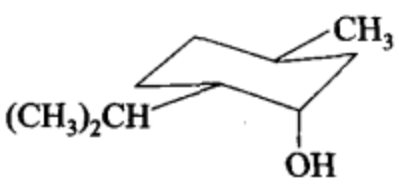
(1)



(2)



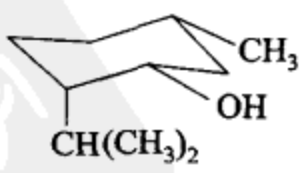
(3)



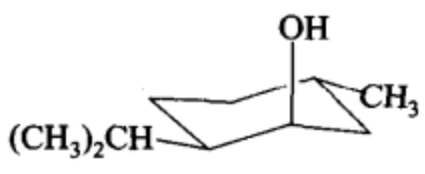
(4)



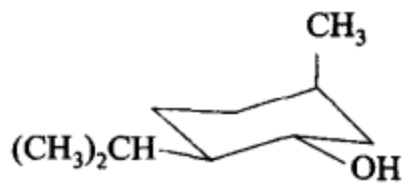
(5)



(6)



(7)



(8)

右旋薄荷醇(1)和左旋薄荷醇(5)在自然界存在最多，因为它们的构象最稳定。(由天然薄荷油中分离得到的主要是左旋薄荷醇。)

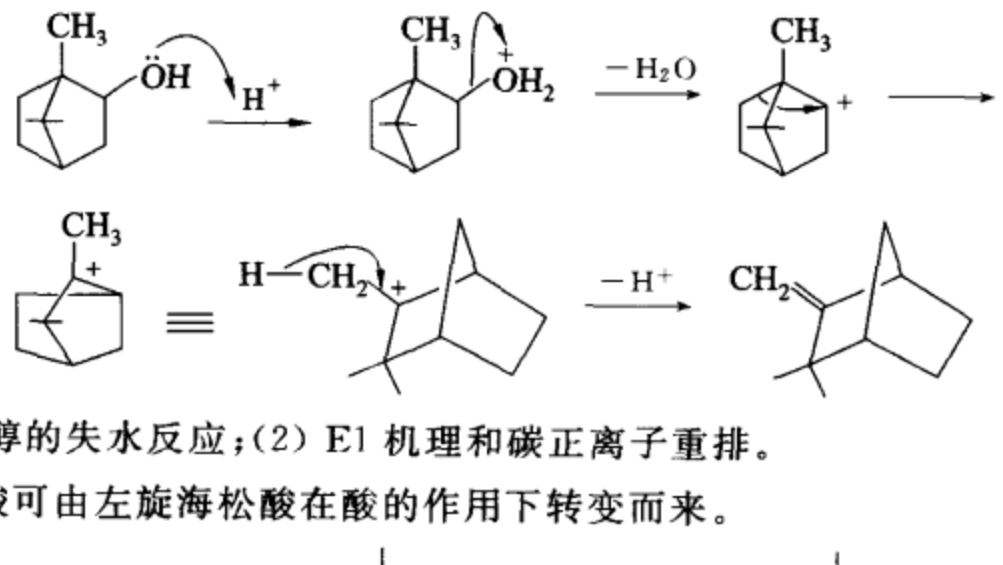
[考核内容] (1) 手性碳原子与旋光异构体数目的关系；(2) 优势构象的概念。

习题 23-5 写出下列转换的反应条件和反应机理。



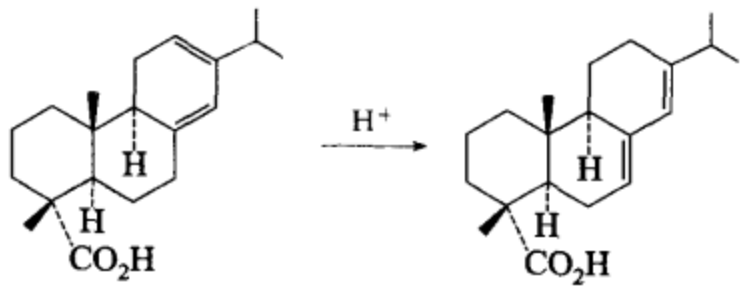
莰醇　　莰烯

[答案] 上述转换须在酸性条件下完成。具体过程如下所示：



[考核内容] (1) 醇的失水反应；(2) E1 机理和碳正离子重排。

习题 23-6 松香酸可由左旋海松酸在酸的作用下转变而来。

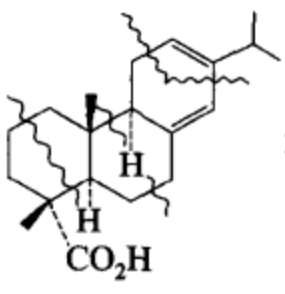


左旋海松酸　　松香酸

(i) 请按异戊二烯规则划分松香酸的结构单位。

(ii) 写出由左旋海松酸转变成松香酸的反应机理。

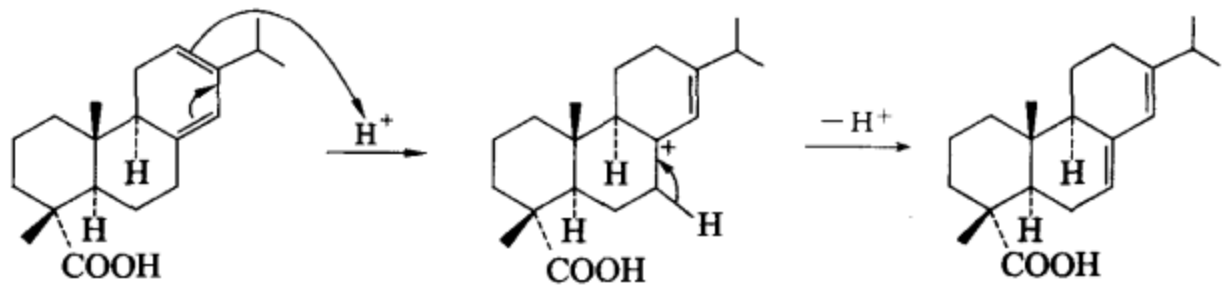
[答案]

(i) 

左旋海松酸

有四个异戊二烯单位，属于二萜。

(ii) 由左旋海松酸转变成松香酸的反应机理如下所示：

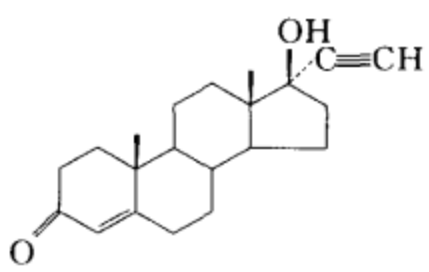


上述转换说明，在一定的酸性条件下，双键可以发生移位。

[考核内容] (1) 异戊二烯规则；(2) 在酸性条件下双键移位的机理。

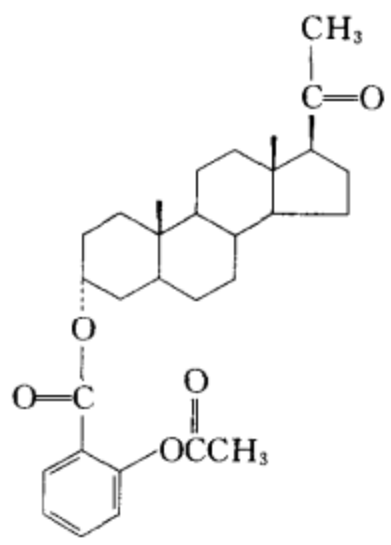
习题 23-7 写出下列化合物的构象式。

(i)



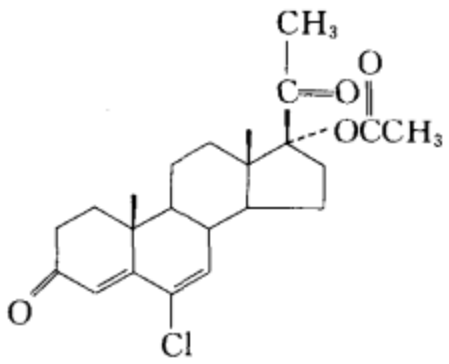
妊娠素

(ii)



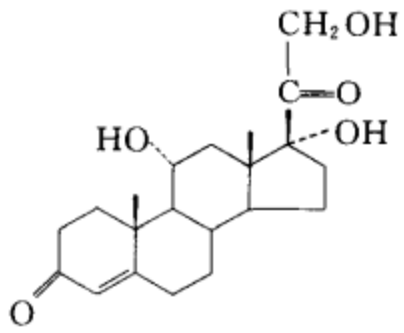
抗炎松

(iii)



氯地孕甾酮

(iv)



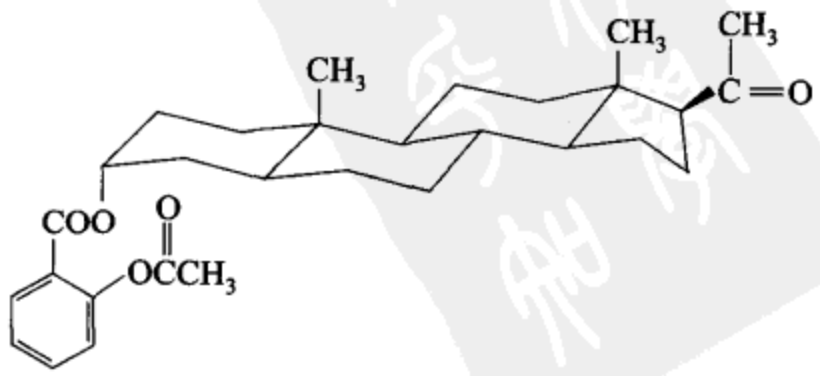
皮质醇

[答案]

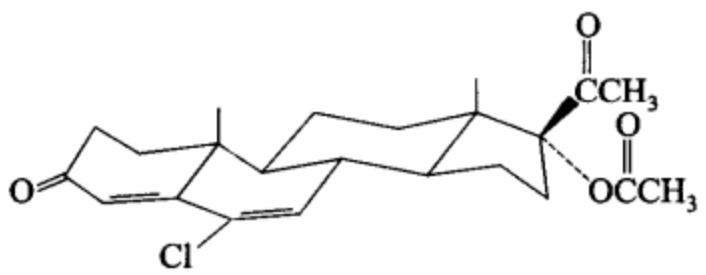
(i)



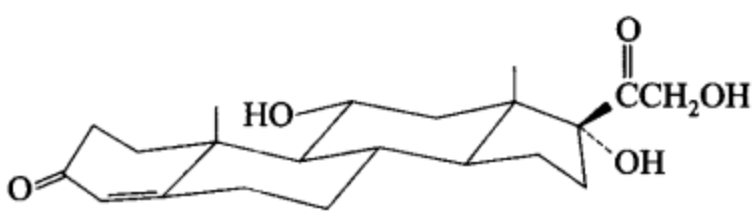
(ii)



(iii)

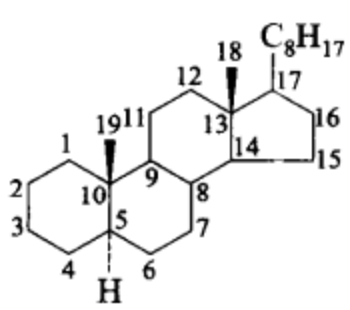


(iv)

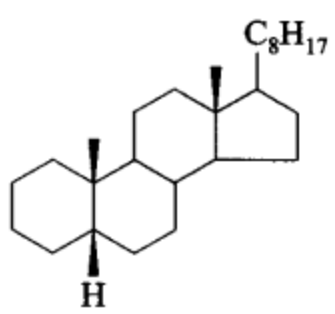


[考核内容]　甾族化合物的构象式。

习题 23-8　胆甾烷有一对 C-5 差向异构体，分别称为 5α-胆甾烷和 5β-胆甾烷(α 表示基团在环平面下方，β 表示基团在环平面上方)，它们的结构式如下：



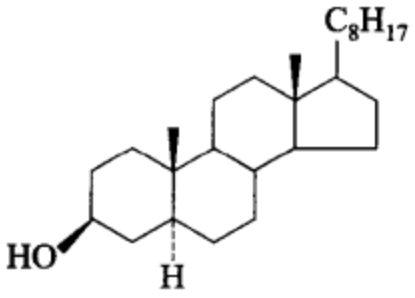
5α-胆甾烷



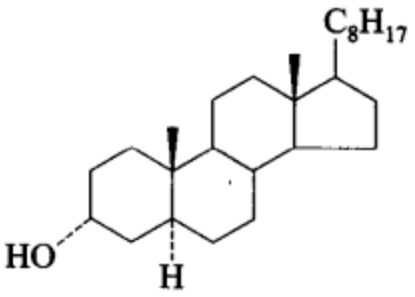
5β-胆甾烷

请根据胆甾烷的命名方式命名下列化合物。

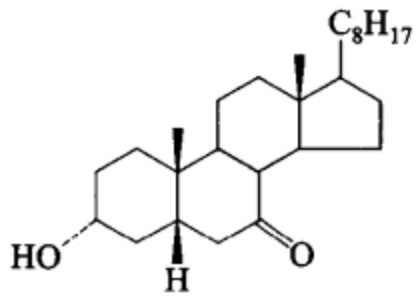
(i)



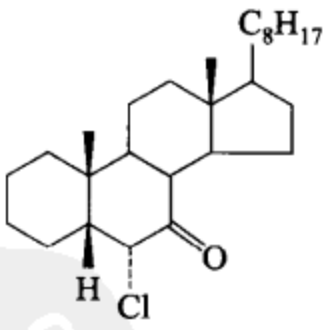
(ii)



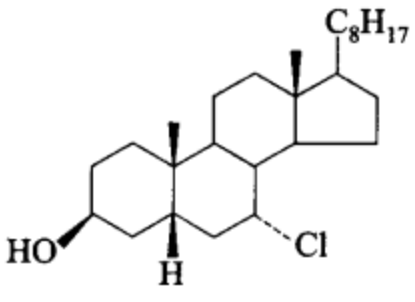
(iii)



(iv)



(v)



[答案]　(i) 3β-羟基-5α-胆甾烷

(ii) 3α-羟基-5α-胆甾烷

(iii) 3α-羟基-5β-胆甾-7-酮

(iv) 6α-氯-5β-胆甾-7-酮

(v) 3β-羟基-7α-氯-5β-胆甾烷

[考核内容]　甾族化合物的命名。

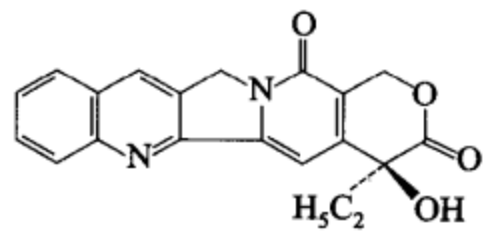
习题 23-9　下面是四个生物碱的中、英文名称和分子式：

(i) 喜树碱　camptothecine($C_{20}H_{16}N_2O_4$)　　(ii) 金鸡纳霜　quinine($C_{20}H_{24}N_2O_2$)

(iii) 一叶萩碱　securinine($C_{13}H_{15}NO_2$)　　(iv) 吐根碱　emetine($C_{29}H_{40}N_2O_4$)

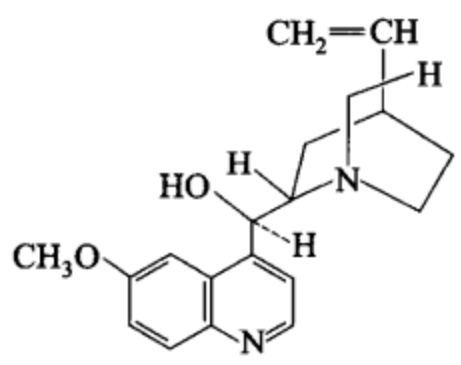
查阅相关文献(1) 写出它们的结构简式；(2) 指出它们的分子中有几个手性碳，从理论上计算应该有多少对对映体；(3) 它们有哪些生理活性？

[答案]

(i) 

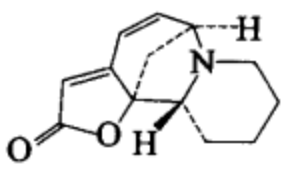
一个手性碳原子　　一对对映体

喜树碱具有抗癌活性。能治疗胃癌、肠癌、白血病等。

(ii) 

四个手性碳原子　　八对对映体

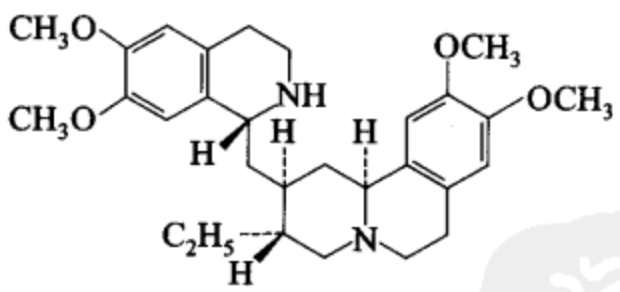
金鸡纳霜又称奎宁。是治疗疟疾的特效药。但用药量不正确时，会出现激烈头痛，腹泻，耳鸣，出现视力障碍和皮疹等。

(iii) 

三个手性碳原子　　两对对映体

(因为有两个手性碳原子的构型是互相制约的。)

一叶萩碱对中枢神经特别是脊髓有兴奋作用。

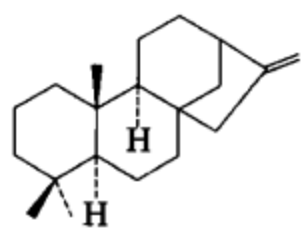
(iv) 

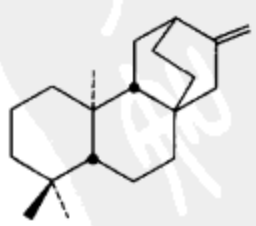
四个手性碳原子　　八对对映体

吐根碱可用于治疗急性阿米巴痢疾和阿米巴性肝脓肿。

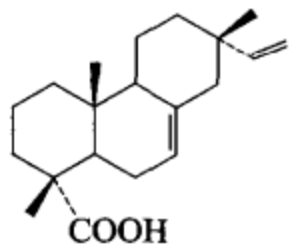
[考核内容]　(1) 查阅文献；(2) 手性碳原子数目和旋光异构体数目的关系，对映体的概念；(3) 生物碱的生理活性。

习题 23-10　请将下面几个萜类化合物划分成异戊二烯单位：

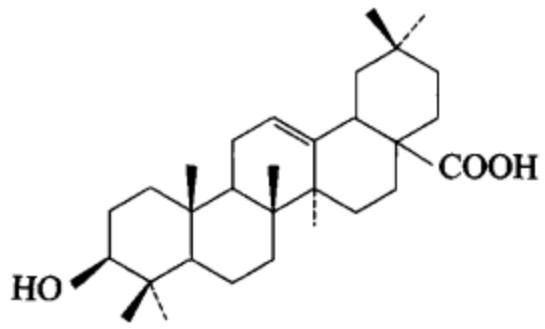
(i) 

(ii) 

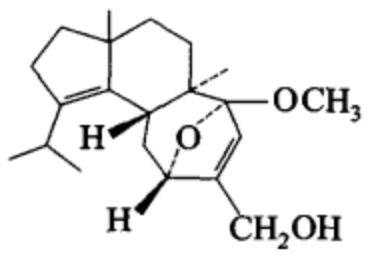
(iii)



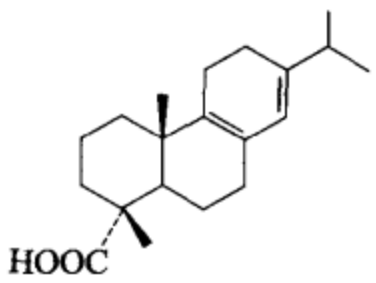
(iv)



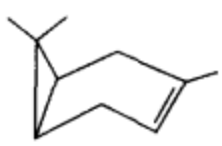
(v)



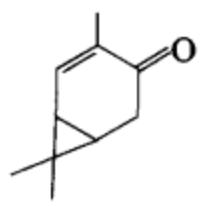
(vi)



(vii)

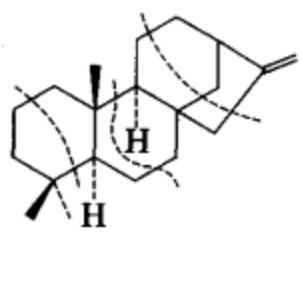


(viii)

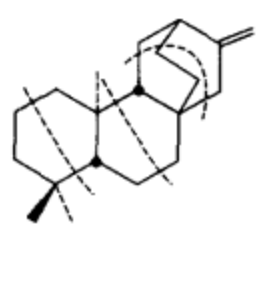


[答案]

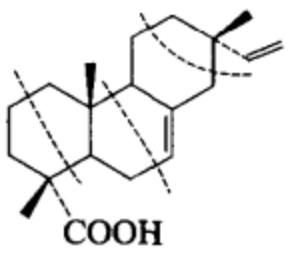
(i)



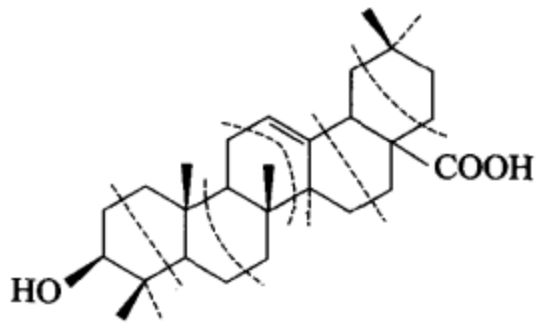
(ii)



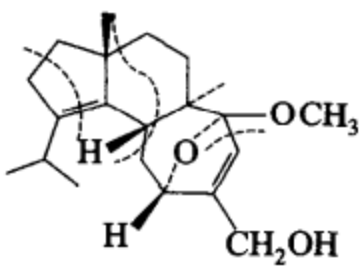
(iii)



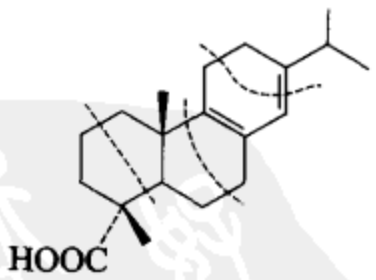
(iv)



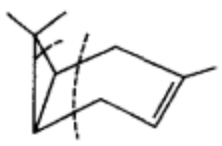
(v)



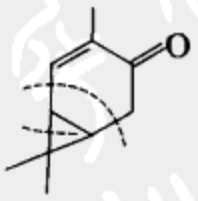
(vi)



(vii)

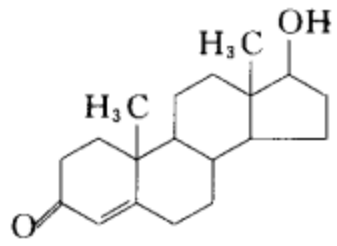


(viii)



[考核内容]　异戊二烯规则。

习题 23-11　睾丸酮的结构式如下：



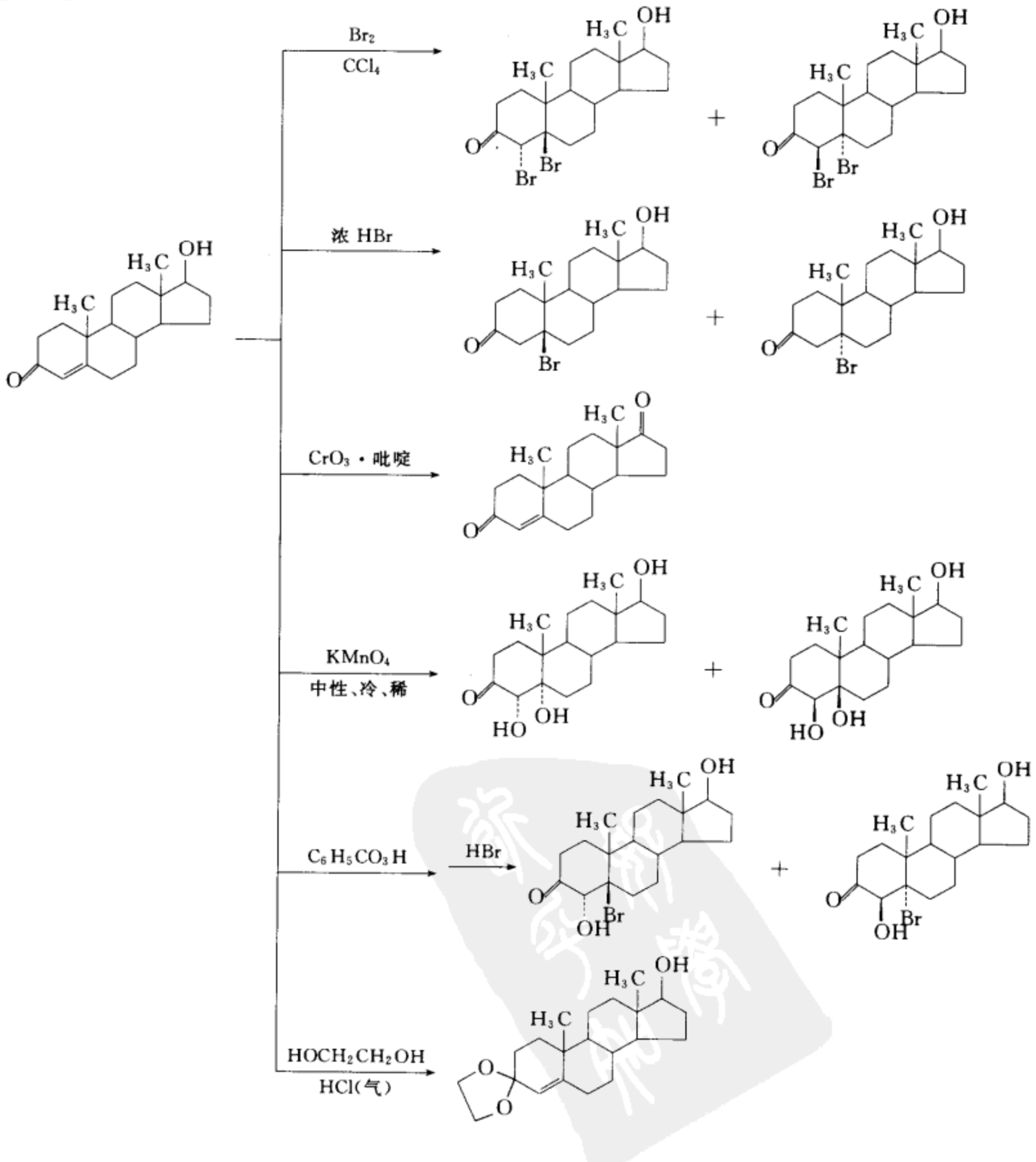
请写出睾丸酮与下列试剂反应的反应方程式：

(i) Br_2，CCl_4　　(ii) 浓 HBr

(iii) CrO_3·吡啶　　(iv) $KMnO_4$冷、稀、中性

(v) ① $C_6H_5CO_3H$　② HBr　　(vi) $HOCH_2CH_2OH$，HCl(气)

[答案]



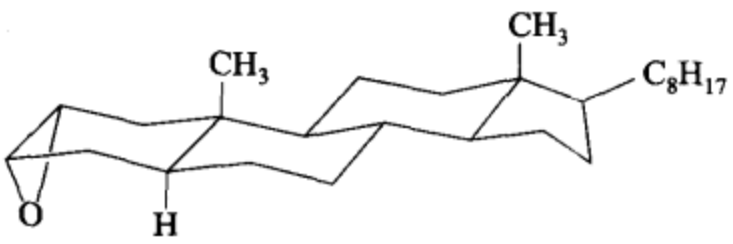
[考核内容] 烯烃、醇、酮、环氧化合物的性质。

习题 23-12 请写出下列化合物的构象式：

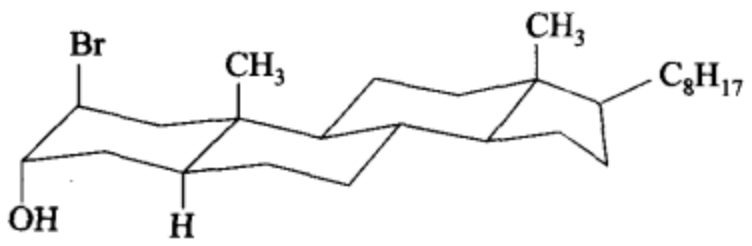
(i) 2α,3α-环氧-5α-胆甾烷　　(ii) 2β-溴-5α-胆甾-3α-醇

[答案]

(i)



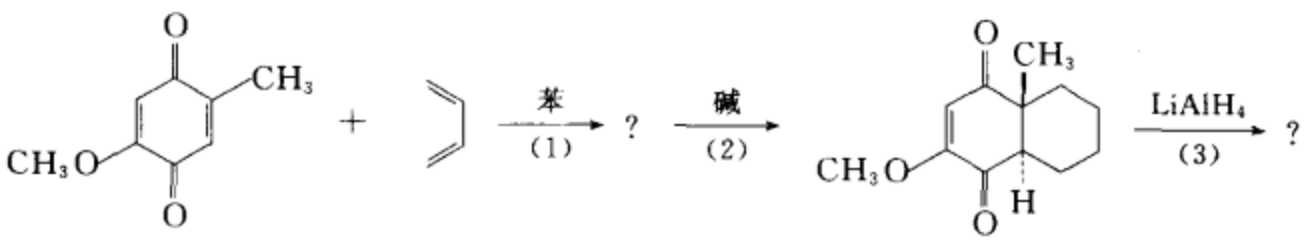
(ii)



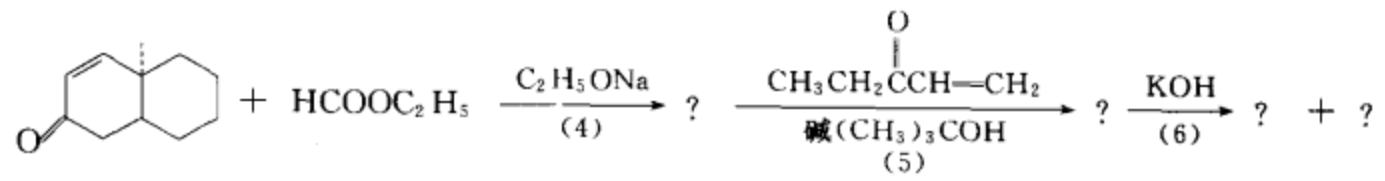
[考核内容] 甾族化合物的命名、结构和构象表达式。

习题 23-13 完成下列反应式：

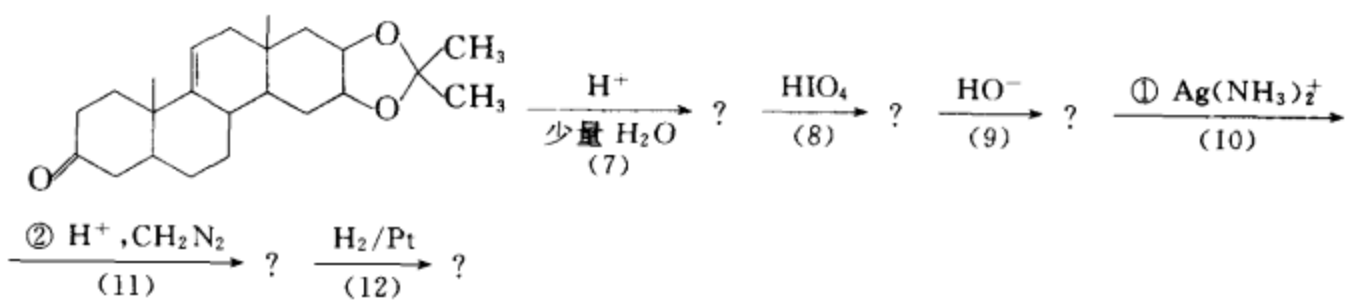
(i)



(ii)

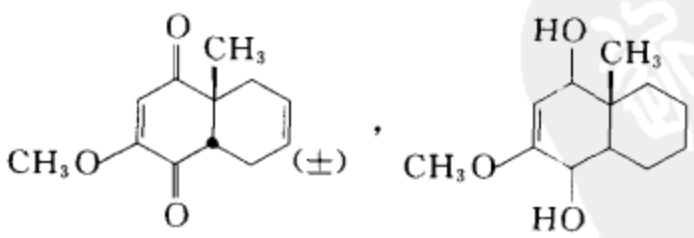


(iii)

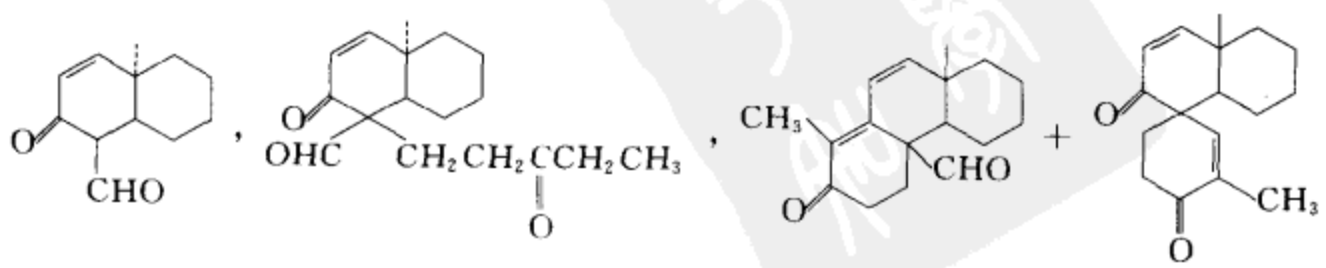


[答案]

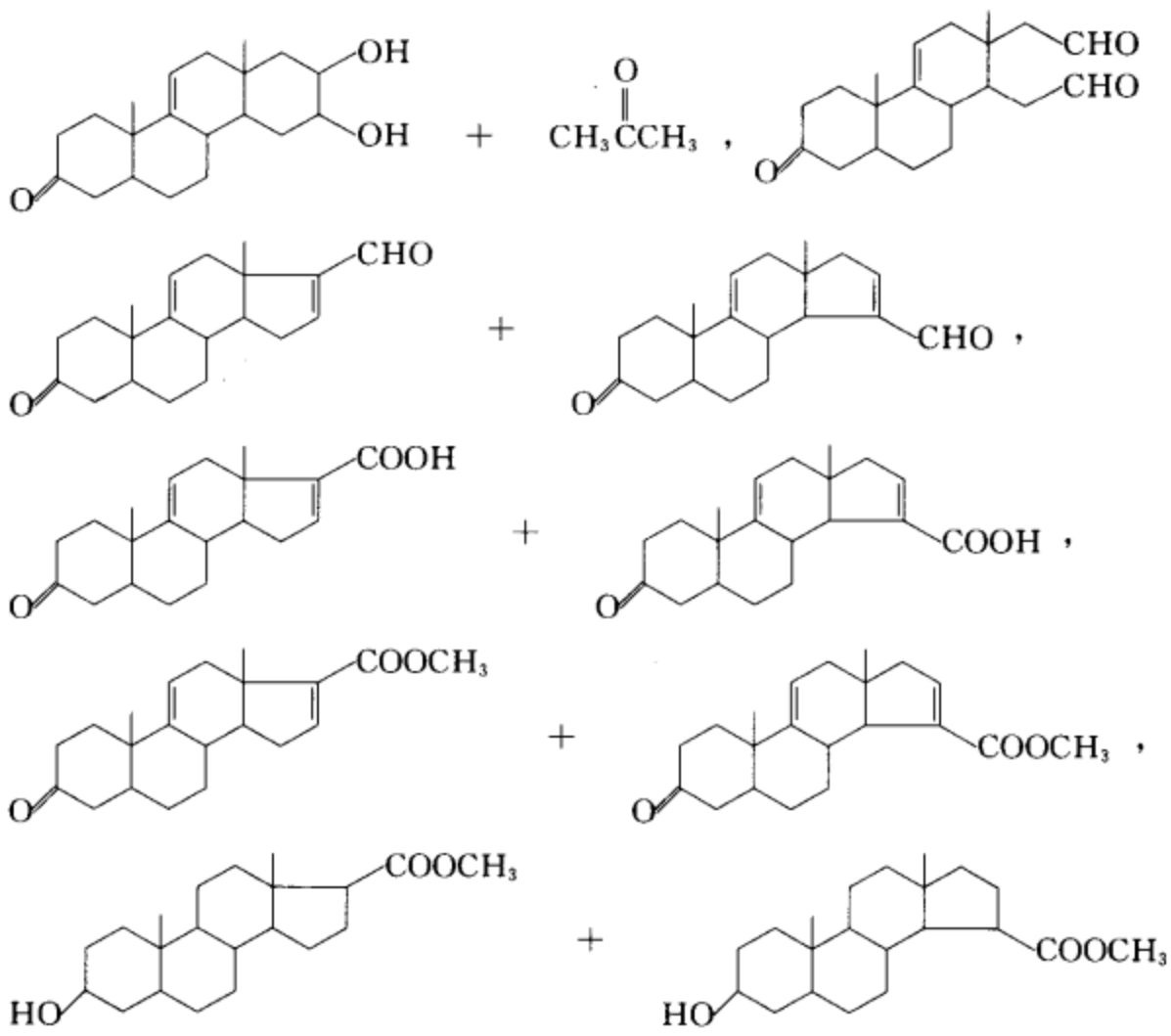
(i)



(ii)



(iii)



[考核内容]　各种有机反应。

习题 23-14　请写出习题 23-13 中(1)至(12)的反应类别。

[答案]　(1) D-A 反应　　(2) 差向异构化

(3) 羰基的还原反应　　(4) 酯缩合

(5) Michael 加成　　(6) 羟醛缩合反应,失水反应

(7) 形成缩酮的逆反应　　(8) 邻二醇被高碘酸氧化

(9) 羟醛缩合反应　　(10) 醛的氧化(银镜反应),酸碱反应

(11) 甲基化反应　　(12) 酮羰基和碳碳双键的加氢还原

[考核内容]　各种有机反应。

第二部分
考题选编

（一）考题选编和解题示例

本部分的绝大部分题目选自考卷，题型有选择题、填空题、结构和命名题、静态立体化学题、完成反应式题、反应机理题、测结构题和合成题。每道题均含题目、答案、简单说明或分析。希望通过对这些考题的分析、解答，使读者在了解有机化学的重要知识点、建立解题的基本思路和养成用正确的书写格式完成解题过程及答案的习惯方面有些启发。

（Ⅰ） 选择题

实例一 下列化合物没有芳香性的是（　　）。

（A）吡啶　　（B）环戊二烯负离子　　（C）吡喃　　（D）环庚三烯正离子

答案 （C）

说明：上述化合物中，只有吡喃环不含封闭的环状的$(4n+2)\pi$电子的共轭体系，即不符合$(4n+2)$规则。所以吡喃无芳香性。

实例二 下列叙述正确的是（　　）。

（A）葡萄糖和甘露糖是一对互变异构体

（B）葡萄糖和甘露糖是一对 C－1 差向异构体

（C）在碱性条件下，葡萄糖和果糖能经差向异构化互变

（D）在碱性条件下，葡萄糖和甘露糖能经差向异构化互变

答案 （D）

说明：葡萄糖和甘露糖是一对 C－2 差向异构体，所以（A）和（B）均不对。葡萄糖是醛糖，果糖是酮糖，不是差向异构体，所以（C）也不对。正确答案是（D）。

实例三 下列哪种条件可得酚酯（　　）。

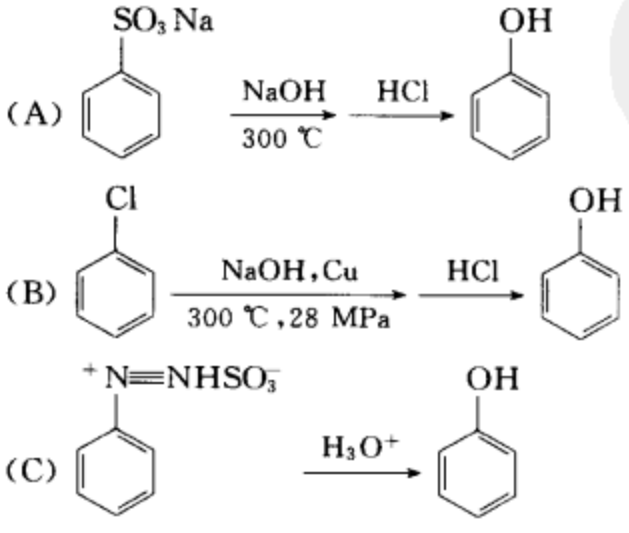
（A）羧酸＋酚（酸或碱催化）　　（B）酰氯＋酚（碱催化）

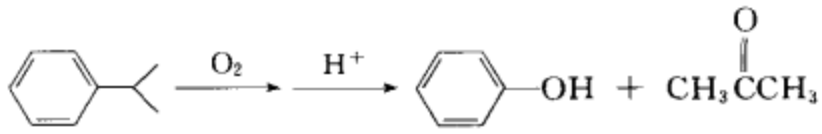
（C）酯交换　　（D）腈＋酚＋水

答案 （B）

说明：酚有酸性，酚羟基氧的电子对与苯环共轭，在酸性条件下酚不能发生酯化和酯交换反应。在碱性条件下，酚形成酚盐，酚盐负离子进攻酰氯的羰基碳，经加成－消除机理形成酚酯。因此正确答案是（B）。

实例四 下列四种制酚的方法，哪种是经过苯炔中间体机理进行的？



(D) 

答案 (B)

说明：上述四种均为制酚的方法。(A)法是碱熔融法，这是一种较老的工业制酚方法，现在有的地方仍在用。(B)法是苯炔中间体机理法，需要在高温高压下完成，是本题的正确选项。(C)法是重氮盐水解法。(D)法是异丙苯氧化重排法，这是一种较近代的制酚方法。符合绿色化学的思想。本题既考核了各种制酚方法的反应机理，也反映了工业生产的近况。

实例五 呋喃和吡咯的磺化试剂是(　　)。

(A) 浓硫酸　　(B) 浓硫酸＋浓硝酸　　(C) 稀硫酸　　(D) 吡啶三氧化硫加合物

答案 (D)

说明：呋喃在酸性条件下易开环，吡咯在酸性条件下易聚合。所以呋喃和吡咯进行磺化反应时要用温和的非质子的磺化试剂。

实例六 下列化合物有芳香性的是(　　)。

(A) 六氢吡啶　　(B) 四氢吡咯　　(C) 四氢呋喃　　(D) 吡啶 N－氧化物

答案 (D)

说明：上述化合物中，只有吡啶 N－氧化物含有封闭的环状的$(4n+2)\pi$电子的共轭体系，即符合$(4n+2)$规则。所以正确选项为(D)。

实例七 室温条件下，除去苯中少量噻吩的方法是加入浓硫酸，震荡，分离。其原因是(　　)。

(A) 苯易溶于浓硫酸

(B) 噻吩不溶于浓硫酸

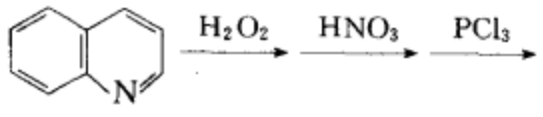
(C) 噻吩比苯易磺化，生成的噻吩磺酸溶于浓硫酸

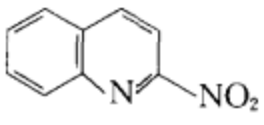
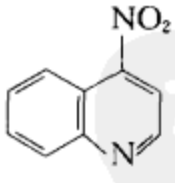
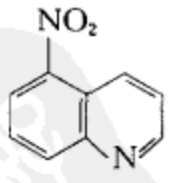
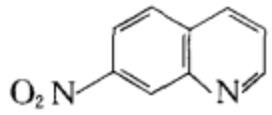
(D) 苯比噻吩易磺化，生成的苯磺酸溶于浓硫酸

答案 (C)

说明：本题考核苯和噻吩进行芳香亲电取代反应的难易，及除去苯中少量杂质噻吩的方法。把理论知识和实验方法进行结合是学习化学的一个方向。

实例八 下面反应的产物是(　　)。



(A)  　(B)  　(C)  　(D) 

答案 (B)

说明：第一步是喹啉氧化成 N－氧化物；第二步是喹啉 N－氧化物硝化，由于 N－氧化物中的氧具有电子储存库的作用，当亲电试剂进攻时，O^-能提供电子，起邻对位定位基的作用。因此亲电取代在杂环上进行，基团主要进入 N 的对位；第三步是 N－氧化物的还原。

实例九 萜类化合物在生物体内是下列哪种化合物合成的(　　)？

(A) 异戊二烯　　(B) 异戊烷　　(C) 异戊醇　　(D) 乙酸

答案 (D)

说明：尽管萜类化合物在组成上含有异戊二烯结构单元，但其在生物体内是由乙酰类化合物合成的，所以正确选项是(D)。

实例十 橙花油醇的构造式为$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2C(CH_3){=}CHCH_2OH$，它属于(　　)。

(A) 单萜　　(B) 半萜　　(C) 倍半萜　　(D) 双萜

答案 (A)

说明：绝大多数萜类化合物分子中的碳原子数是异戊二烯五个碳原子的倍数，所以萜类化合物可以按碳原子数分类。含 10 个碳原子即两个异戊二烯结构单元是单萜，所以正确选项是(A)。

(Ⅱ) 填空题

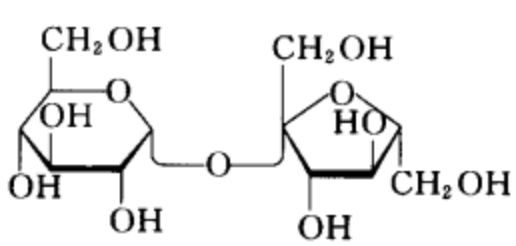
实例一 化合物 A 的分子式为 $C_3H_6Cl_2$，且氯化时只能给出一种三氯代烃。则 A 的结构式是_____。

答案 $(CH_3)_2CCl_2$

考核点 在分子式符合 $C_3H_6Cl_2$ 的同分异构体中找出一个结构对称且分子中所有的氢都是等性的化合物。

实例二 化合物蔗糖的 Haworth 透视式是_____。

答案



考核点 Haworth 透视式的表达和蔗糖的结构。

实例三 核酸的基本结构单元是_____。

答案 D-核糖、D-2-脱氧核糖、腺嘌呤、鸟嘌呤、胸腺嘧啶、尿嘧啶、胞嘧啶、磷酸。

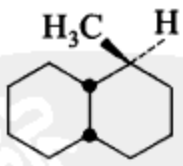
考核点 核酸的基本结构组成。(同时传递一个信息：化学在生命活动中的重要性。)

实例四 有一个羰基化合物，分子式为 $C_5H_{10}O$，核磁共振谱只有两个单峰，其结构式是_____。

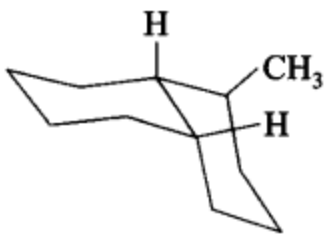
答案 $(CH_3)_3CCHO$

考核点 (1) 同分异构体的概念；(2) 不等性质子和等性质子的概念；(3) 偶合裂分的概念和规律。

实例五 下列化合物的优势构象式为_____。



答案



考核点 (1) 顺或反十氢化萘的平面表达式和构象表达式及互相转换；(2) 手性碳在平面式及构象式中的正确表示；(3) 优势构象的概念。

实例六 实验室中常用溴的四氯化碳溶液鉴定烯键。该反应属于_____。

答案 亲电加成反应

考核点　烯烃与溴加成的反应机理。

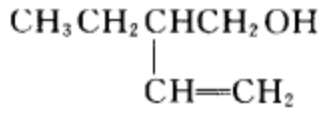
实例七　氢溴酸与 3,3-二甲基-1-丁烯加成生成 2,3-二甲基-2-溴丁烷。该反应的反应过程中发生了_____重排。

答案　碳正离子

考核点　烯烃与氢溴酸加成反应的机理;(2) Markovnikov 规则;(3) 碳正离子的稳定性和碳正离子重排;(4) 结构和名称的关系。

实例八　分子式为 $C_6H_{12}O$ 的手性醇,经催化氢化吸收一分子氢后得到一个新的非手性醇。则该醇的可能结构是_____。

答案



考核点　(1) 手性化合物的结构特点;(2) 催化氢化反应及哪些化合物能发生催化氢化反应;(3) 分子式和不饱和度的关系。

实例九　2,3-丁二醇跟高碘酸反应得到_____。

答案　CH_3CHO

考核点　邻二醇与高碘酸的氧化反应。

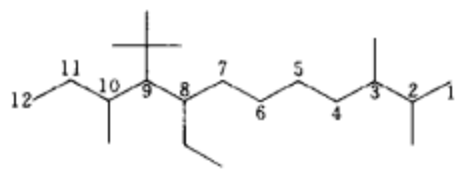
实例十　以质量计,无水乙醇含乙醇_____。

答案　99.5%

考核点　化学常识。让同学了解绝对乙醇、无水乙醇、普通乙醇、变性乙醇等名称的含义。

(Ⅲ)　结构和命名题

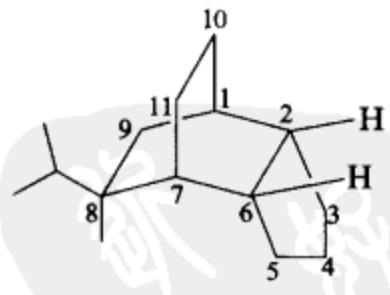
实例一　写出下列化合物的中文名称。



答案　2,3,10-三甲基-8-乙基-9-三级丁基十二烷

考核点　烷烃的命名。

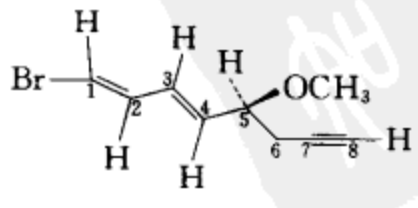
实例二　写出下列化合物的中文名称。



答案　(1*R*,2*S*,6*S*,7*S*,8*R*)-8-甲基-8-异丙基三环[5.2.2.$0^{2,6}$]十一烷

考核点　(1) 桥环烃的命名;(2) 手性碳 *R*,*S* 构型的确定。

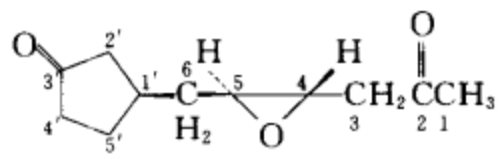
实例三　写出下列化合物的中文名称。



答案 (5*S*,1*E*,3*E*)-5-甲氧基-1-溴-1,3-辛二烯-7-炔

考核点 (1) 多官能团化合物的命名，尤其是烯炔共存时的命名(参见教材 2.5.2)；(2) 烯烃 *Z*，*E* 构型的确定；(3) 手性碳 *R*,*S* 构型的确定。

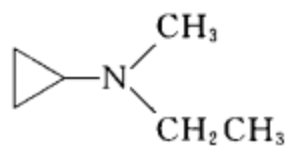
实例四 写出下列化合物的中文名称。



答案 (4*S*,5*S*)-6-[(*R*)-3-氧代环戊基]-4,5-环氧-2-己酮

考核点 (1) 环、链共存复杂结构化合物的命名；(2) 多官能团化合物的命名；(3) 环氧化合物的命名；(4) 手性碳 *R*,*S* 构型确定。

实例五 写出下列化合物的中、英文名称。



答案 中文名称：甲基乙基环丙胺

英文名称：cyclopropylethylmethylamine

考核点 胺的命名。

实例六 写出下列化合物的中、英文名称。

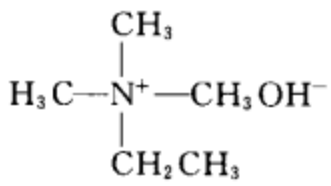
$$C_2H_5NHCH_2CH_2NH_2$$

答案 中文名称：*N*-乙基-1,2-乙二胺

英文名称：*N*-ethyl-1,2-ethanediamine

考核点 二元胺的命名。

实例七 写出下列化合物的中、英文名称。

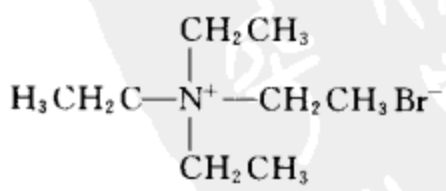


答案 中文名称：氢氧化乙基三甲基铵

英文名称：ethyltrimethylammonium hydroxide

考核点 四级铵碱的命名。

实例八 写出下列化合物的中、英文名称。



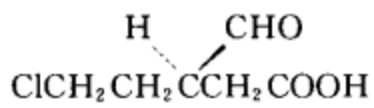
答案 中文名称：溴化四乙铵

英文名称：tetraethylammonium bromide

考核点 四级铵盐的命名。

实例九　写出(*R*)-3-甲酰基-5-氯戊酸的结构简式。

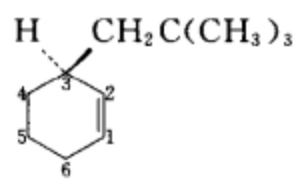
答案



考核点　(1) 多官能团化合物的命名;(2) 手性碳 *R*,*S* 构型的确定。

实例十　写出(*S*)-3-新戊基环己烯的结构简式。

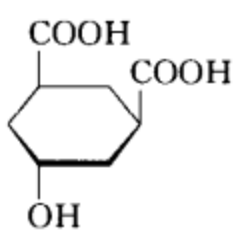
答案



考核点　取代环烯烃的命名;(2) 手性碳 *R*,*S* 构型的确定。

实例十一　写出 *r*-1,反-5-羟基-顺-3-环己二甲酸的结构简式。

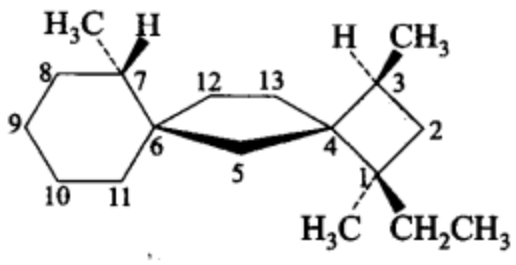
答案



考核点　(1) 多元酸的命名;(2) 多取代环状化合物顺反关系的表达。

实例十二　写出(1*R*,3*S*,4*S*,6*S*,7*S*)-1,3,7-三甲基-1-乙基二螺[3.1.5.2]十三烷的结构简式。

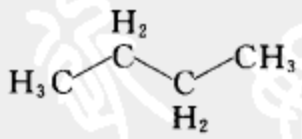
答案



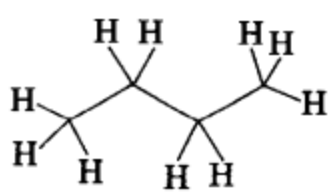
考核点　(1) 螺环化合物的命名;(2) 手性碳 *R*,*S* 构型的确定。

(Ⅳ)　静态立体化学

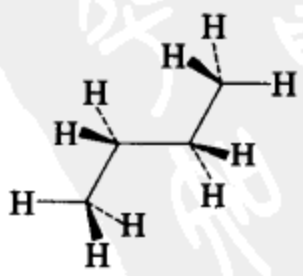
实例一　用锯架式、伞形式、Newman 式正确书写下面化合物的优势构象式。



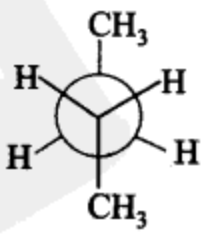
答案



锯架式



伞形式

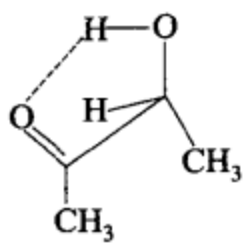


Newman 式

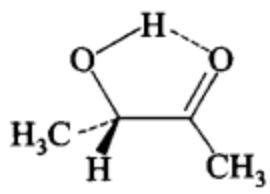
考核点 （1）锯架式、伞形式和 Newman 式的正确书写；(2) 优势构象的概念。

实例二 用锯架式、伞形式、Newman 式正确书写 3－羟基－2－丁酮的优势构象式。

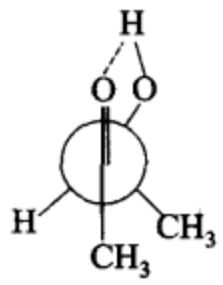
答案



锯架式



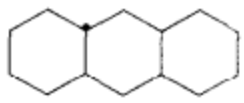
伞形式



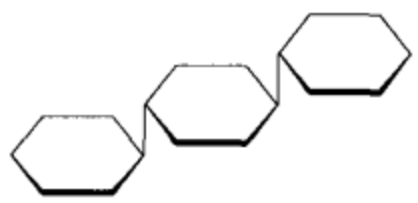
Newman 式

考核点 （1）锯架式、伞形式、Newman 式的正确书写；(2) 优势构象的概念；(3) 氢键对构象稳定性的影响。

实例三 请写出下列化合物的优势构象式。



(1)



(2)

答案

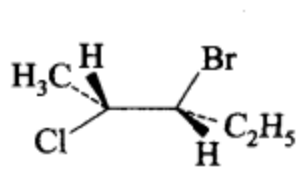
(1)

(2)

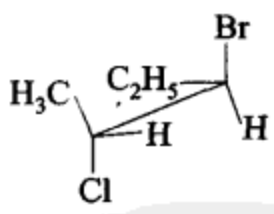
考核点 （1）多环化合物的构象式表达；(2) 优势构象的概念。

实例四 请画出(2*R*,3*R*)－2－氯－3－溴戊烷的锯架式、伞形式、Newman 式和 Fischer 投影式。

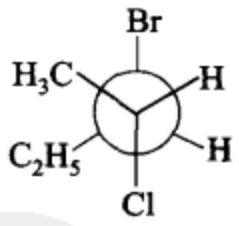
答案



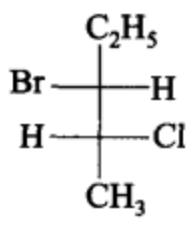
伞形式



锯架式



Newman 式



Fischer 投影式

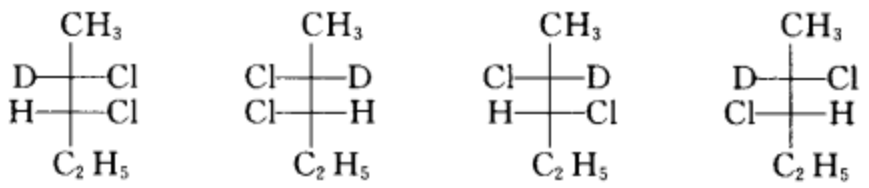
考核点 （1）结构与名称的关系；(2) *R*,*S* 构型的确定；(3) 伞形式、锯架式、Newman 式、Fischer 投影式的表达。

实例五 下列化合物有几个手性碳？有几个旋光异构体？写出这些旋光异构体的结构式。指出旋光异构体之间的关系。

(1)

(2)

答案　(1) 2 个手性碳，共有 4 个旋光异构体。结构式如下：



(Ⅰ)和(Ⅱ)、(Ⅲ)和(Ⅳ)互为对映体。(Ⅰ)和(Ⅲ)、(Ⅳ)，(Ⅱ)和(Ⅲ)、(Ⅳ)互为非对映体。

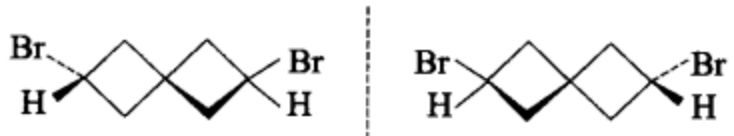
(2) 有 6 个手性碳，但由于桥连的关系，其中有两组桥头碳的构型转换互相制约，所以总共只有 16 个旋光异构体。结构式和旋光异构体的关系略，读者自己完成。

考核点　(1) 手性碳的概念；(2) 手性碳与旋光异构体数目的关系；(3) 桥头手性碳互相制约对旋光异构体数目的影响；(4) 手性化合物结构式的表达；(5) 旋光异构体之间的各种关系。

实例六　判断下面的化合物有无手性碳？有无对称面？有无光活性异构体？如有，写出光活性异构体的结构。



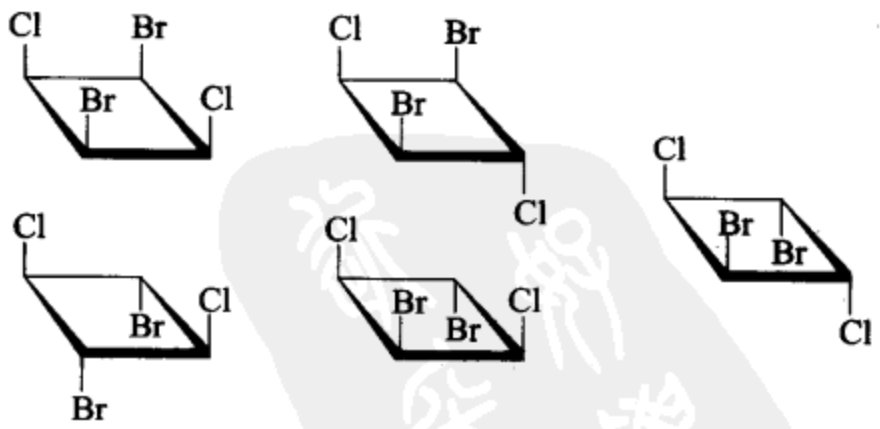
答案　无手性碳，无对称面，有光活性异构体，它们是一对对映体，结构如下：



考核点　(1) 手性碳的判断；(2) 对称面的含义和判断；(3) 光活性化合物的判断；(4) 手性轴化合物立体结构的表达。

实例七　写出 1,3－二溴－2,4－二氯的所有构型异构体，判断这些化合物有无光活性？并指出无光活性分子中的对称因素。

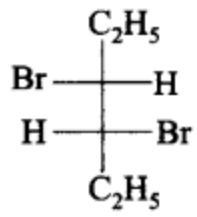
答案

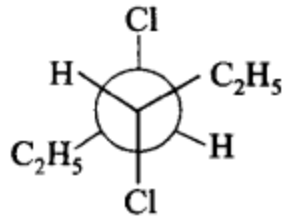


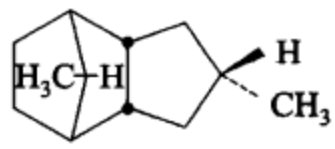
均为无光活性分子，有对称面　　无光活性分子，有对称中心

考核点　(1) 名称和结构的关系；(2) 构型异构体的含义；(3) 对称因素的概念和内涵；(4) 手性分子的判别和依据。

实例八　判断下列化合物有无光活性？


(1)

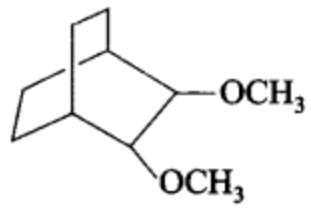

(2)


(3)

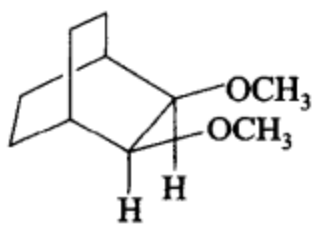
答案 (1) 有光活性；(2) 无光活性；(3) 无光活性。

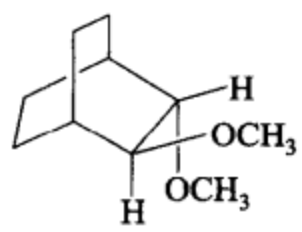
考核点 手性化合物的判断。

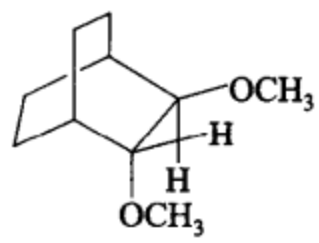
实例九 下列化合物有几个手性碳？有几个光活性异构体？写出这些光活性异构体的结构。



答案 有 2 个手性碳，有 3 个光活性异构体，这些光活性异构体的结构如下：

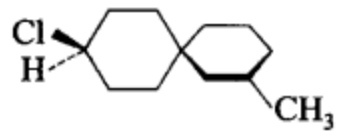




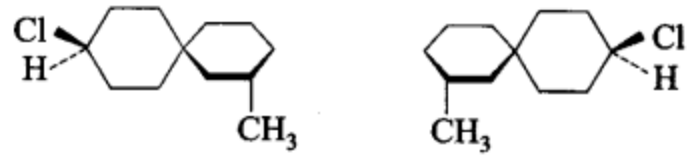


考核点 (1) 手性碳的判断；(2) 手性碳数目与旋光异构体数目的关系；(3) 分子中有相同手性碳时对旋光异构体数目的影响；(4) 手性化合物立体结构的表达。

实例十 下列化合物有几个手性碳？有几个光活性异构体？写出这些光活性异构体的结构。（本题只要求从平面式出发来回答问题。若从构象式出发来讨论，问题较为复杂。）



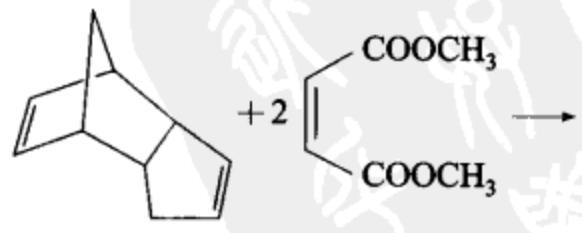
答案 有 1 个手性碳，有 2 个光活性异构体，这些光活性异构体的结构如下：



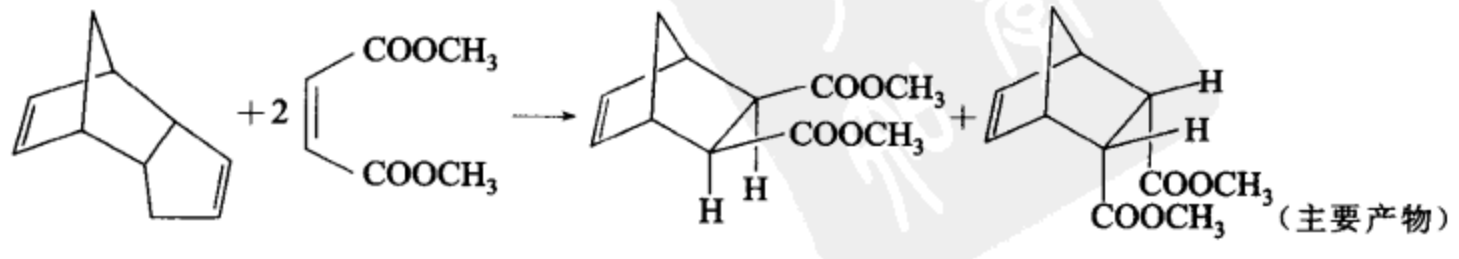
考核点 (1) 手性化合物的判断；(2) 手性轴化合物光活性的判断；(3) 手性螺环化合物立体结构的表达。

(Ⅴ) 完成反应式

实例一



答案

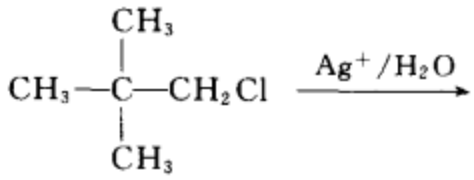

（主要产物）

考核点 D-A 反应

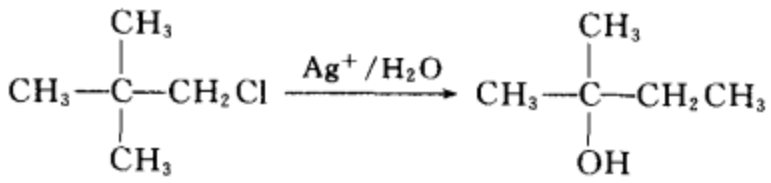
第一步是逆向的 D-A 反应，产物是环戊二烯。

第二步反应是环戊二烯与顺丁烯二酸二甲酯发生正向 D-A 反应，以内型产物为主。

实例二

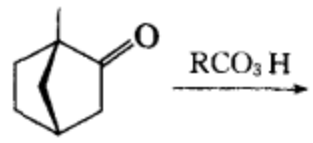


答案

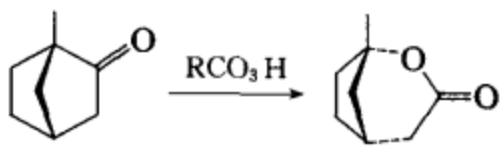


考核点 (1) S_N1 和 S_N2 的反应机理；(2) Ag^+ 的作用；(3) 邻基参与。

实例三

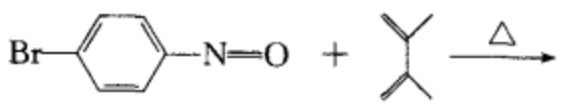


答案

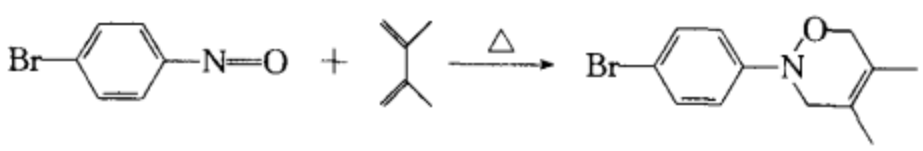


考核点 (1) Baeyer-Villiger 氧化重排；(2) 该反应中，迁移基团的迁移顺序；(3) 迁移基团的构型保持。

实例四

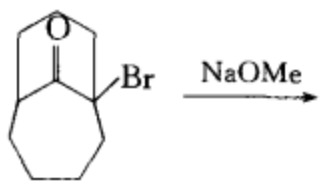


答案

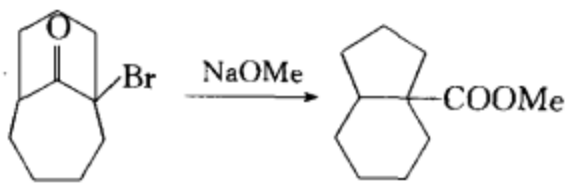


考核点 (1) D-A 反应；(2) 该反应无催化剂，苯环上又有吸电子基团，不能发生 F-C 反应。

实例五

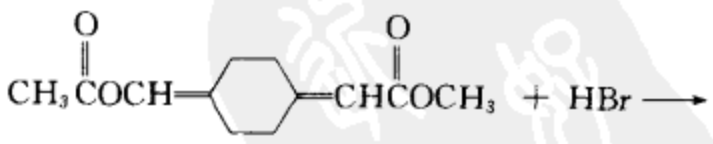


答案

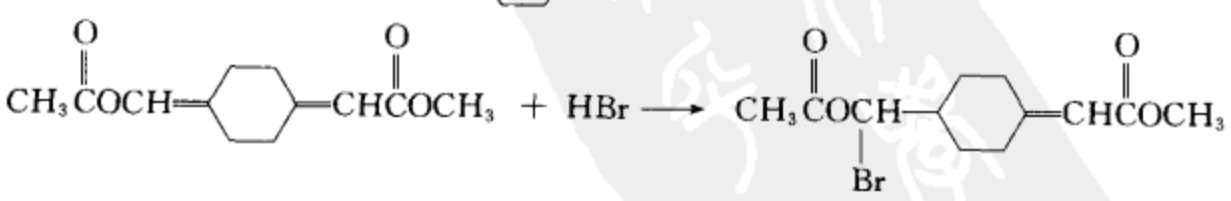


考核点 α-卤代酮在碱性条件下发生 Favorski 重排反应。

实例六

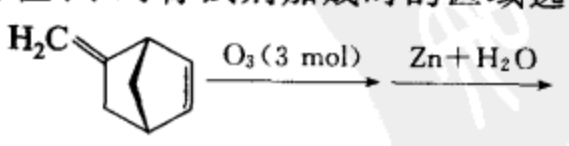


答案

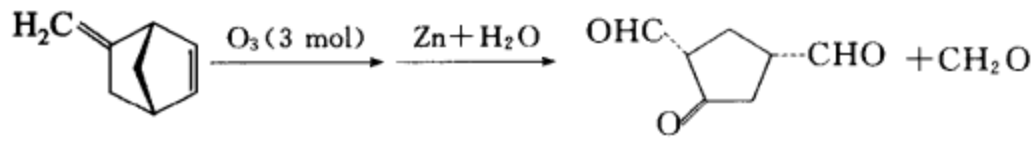


考核点 选择亲电加成的反应部位、不对称试剂加成时的区域选择性。

实例七

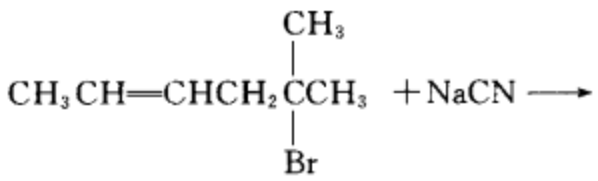


答案

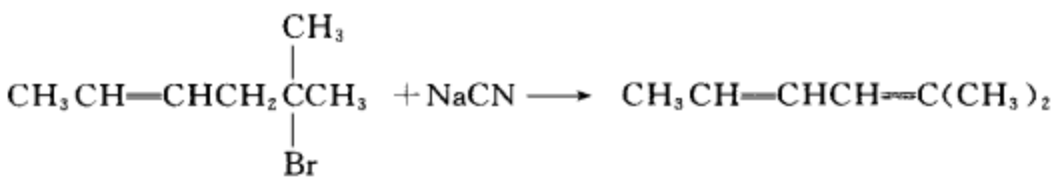


考核点 臭氧化-分解反应，产物立体结构的表达。

实例八

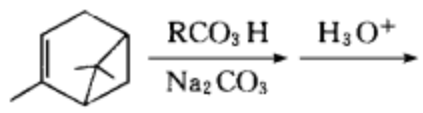


答案

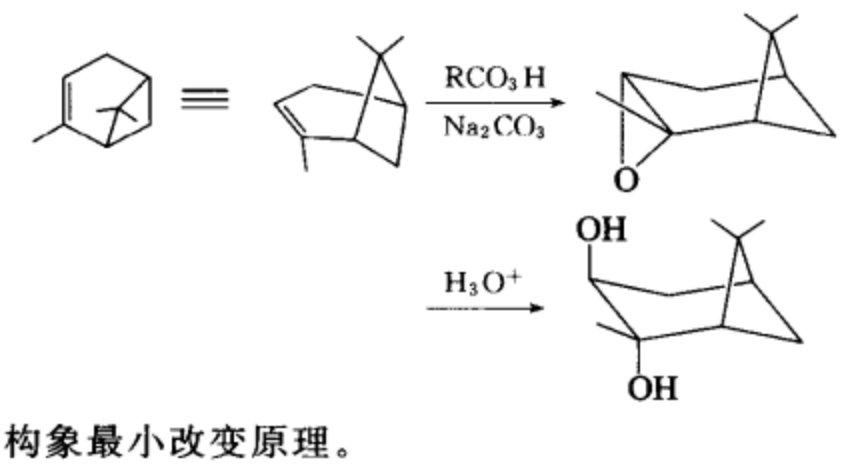


考核点 三级卤代烃遇碱以消除为主，优先生成共轭体系。

实例九

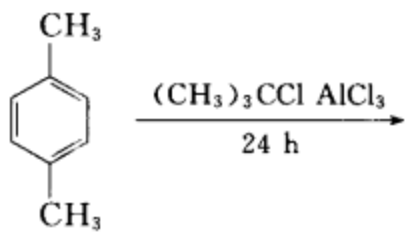


答案

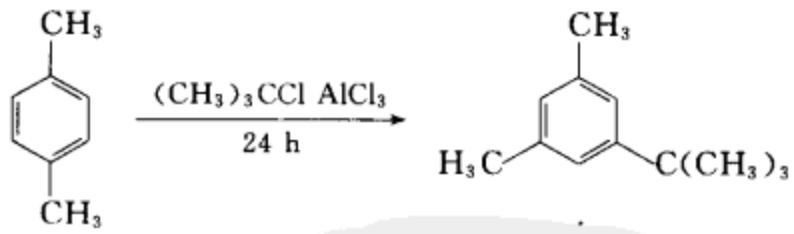


考核点 立体选择性和构象最小改变原理。

实例十

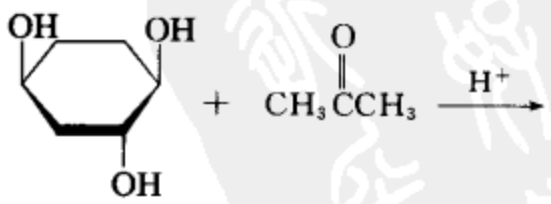


答案

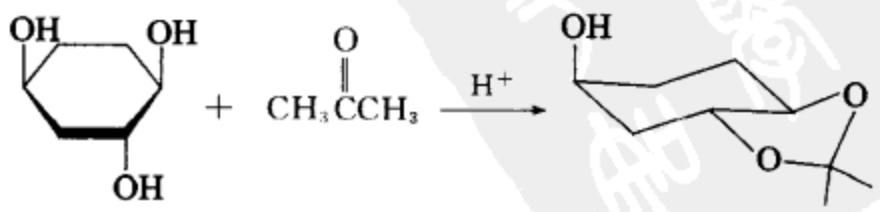


考核点 傅氏烷基化反应，反应的可逆性，热力学和动力学问题。

实例十一

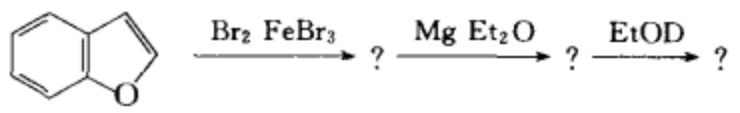


答案

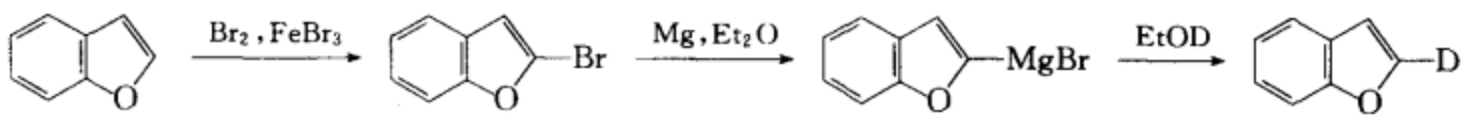


考核点 形成缩酮，区域选择性，构象和立体结构的表达。

实例十二

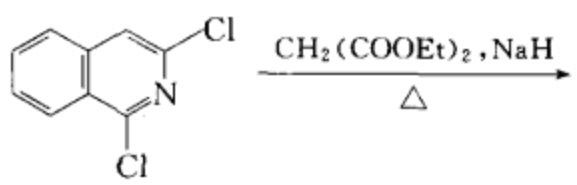


答案

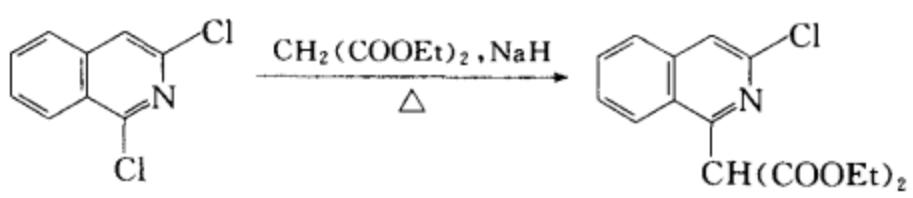


考核点 (1) 杂环化合物的芳香亲电取代反应;(2) 格氏试剂的制备和格氏试剂的反应;(3) 分子中引入同位素的方法。

实例十三

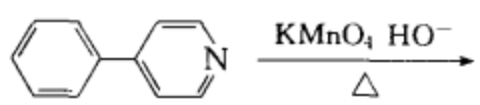


答案

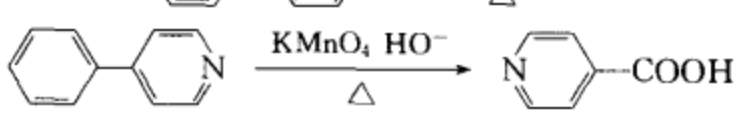


考核点 杂环化合物的芳香亲核取代反应。

实例十四

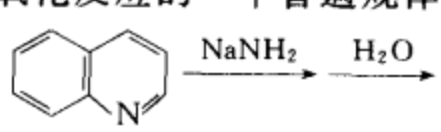


答案

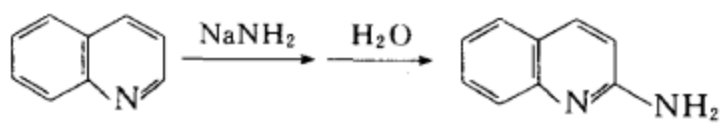


考核点 杂环化合物的氧化反应及氧化反应的一个普遍规律。

实例十五

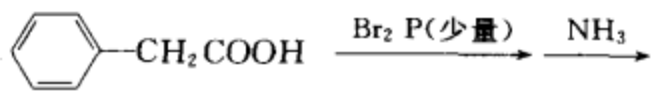


答案

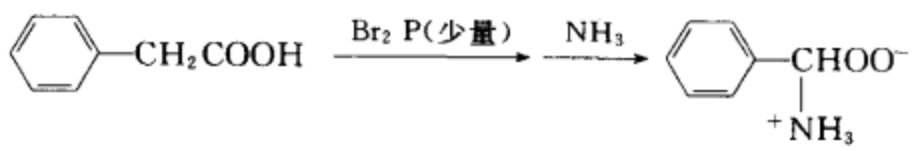


考核点 杂环化合物的芳香亲核取代反应——Chichibabin 反应。

实例十六

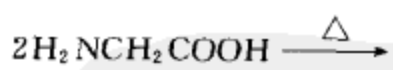


答案

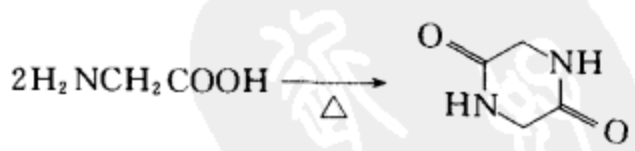


考核点 (1) 氨基酸的制备;(2) Hell-Volhard-Zelinski 反应;(3) 亲核取代反应。

实例十七

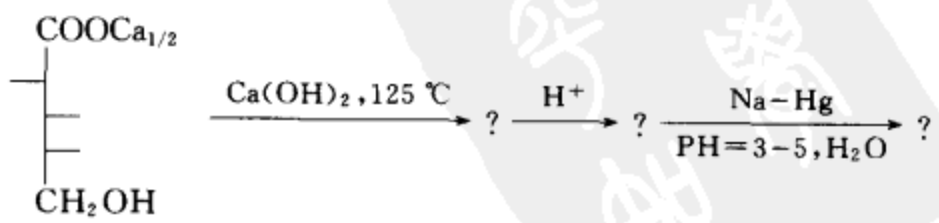


答案

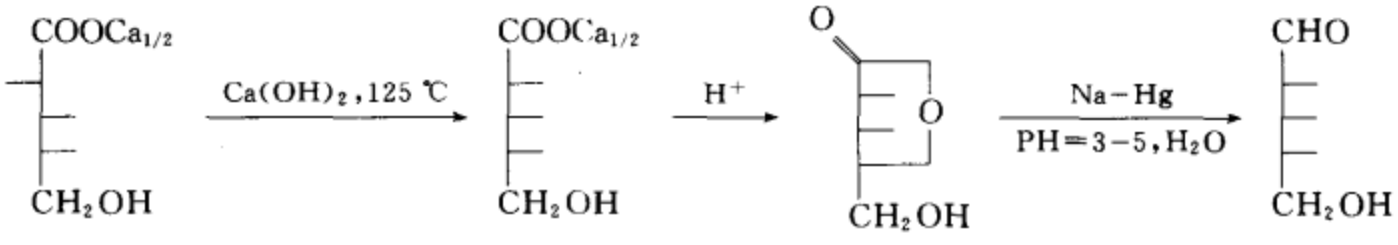


考核点 (1) 氨基酸的反应;(2) 酰胺的制备;(3) 成环规律。

实例十八

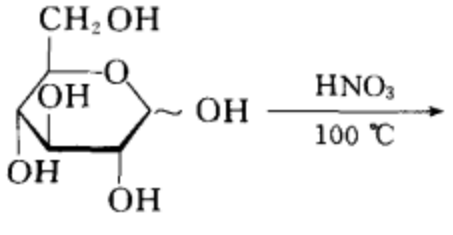


答案

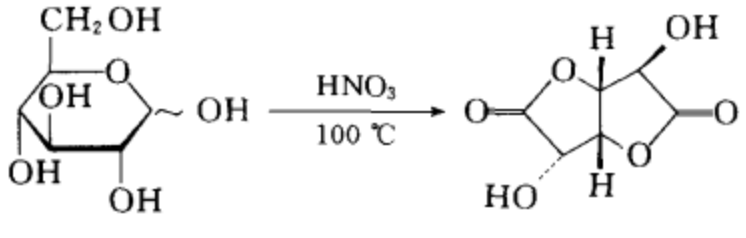


考核点 糖酸钙的差向异构化反应，糖酸 γ-丁内酯的还原。

实例十九

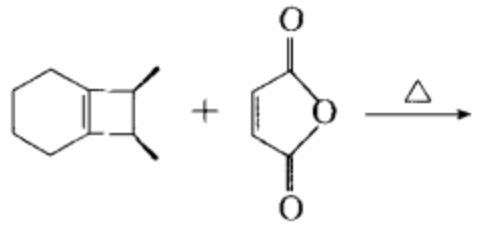


答案

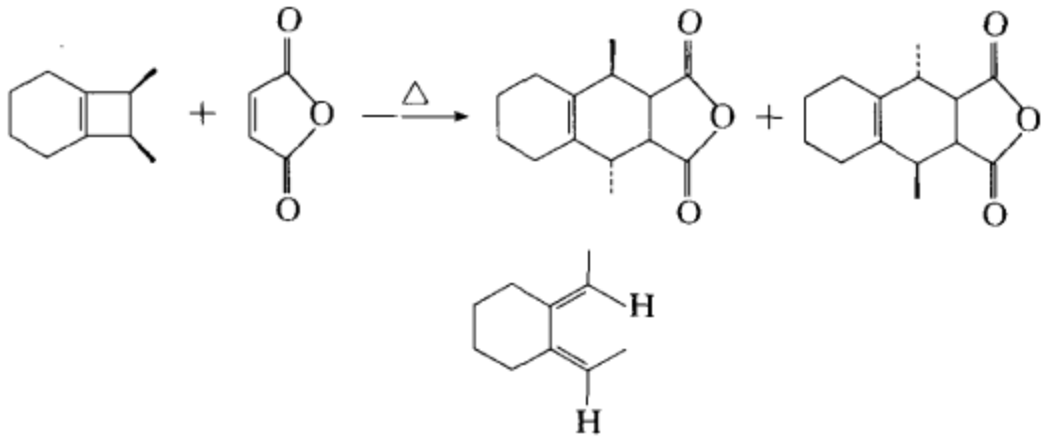


考核点 （1）糖的氧化反应；（2）糖二酸的成酯反应；（3）糖二酸双内酯环形结构的表达。

实例二十

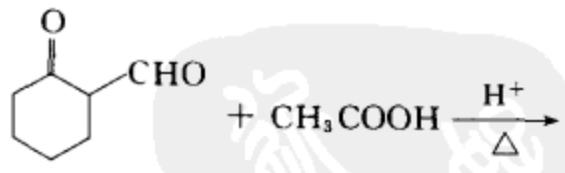


答案

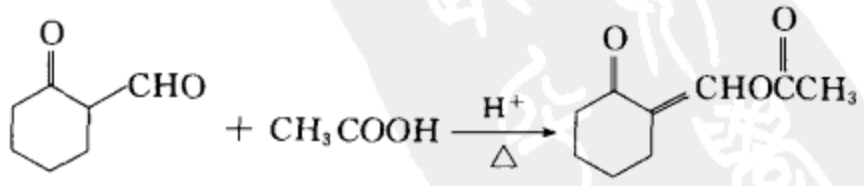


考核点 （1）电开环反应；（2）D-A 反应；（3）周环反应的立体选择规则。

实例二十一



答案

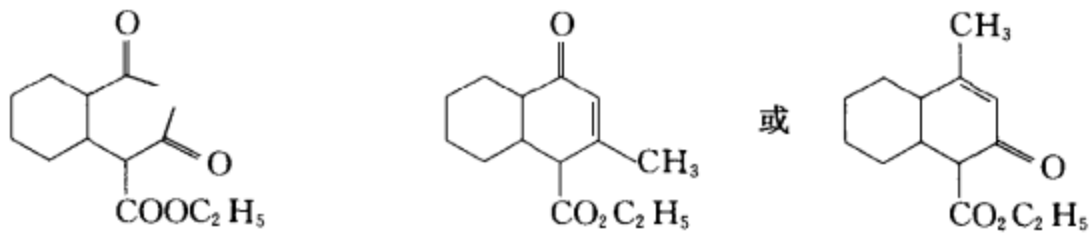


考核点 （1）酮式和烯醇式的互变异构；（2）烯醇式的含量；（3）酯化反应。

实例二十二



答案

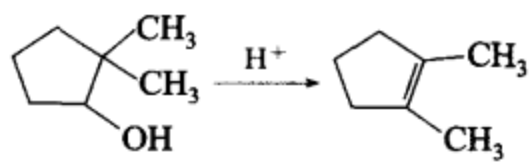


(A)　　(B)

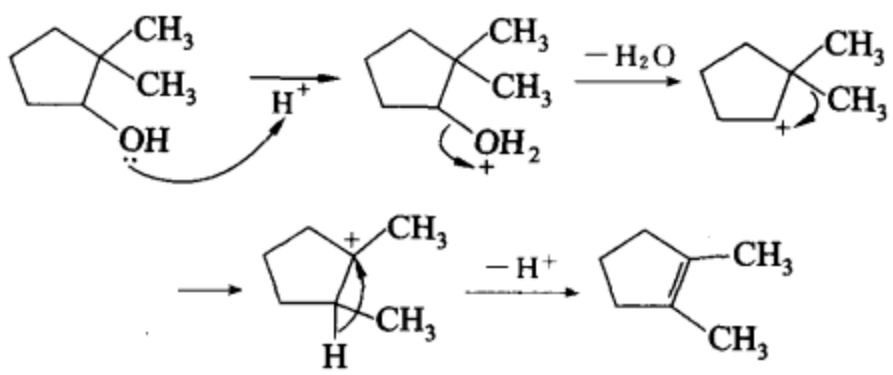
考核点　(1) 烯醇负离子的形成;(2) Michael 加成;(3) 分子内的羟醛缩合。

(Ⅵ) 反应机理题

实例一　请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。

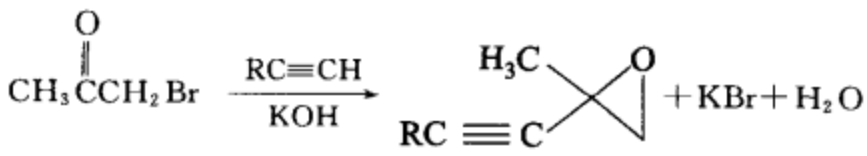


答案

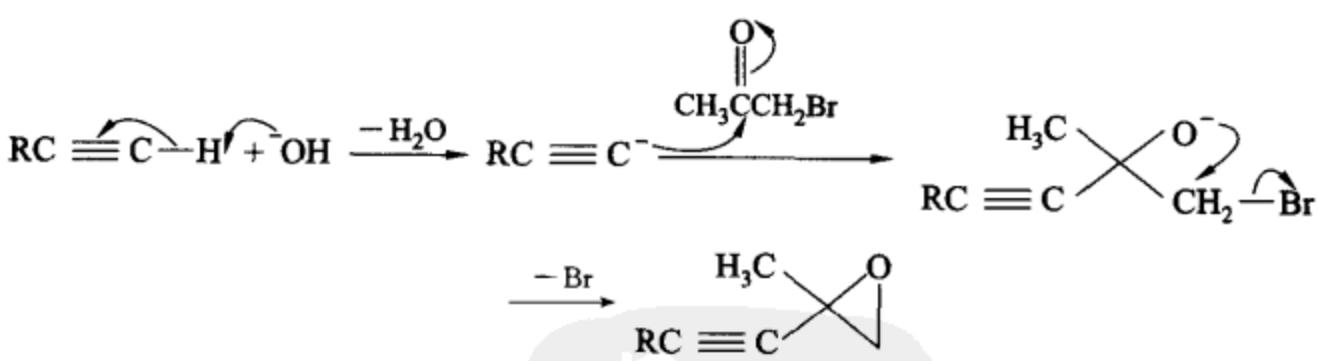


考核点　E1 消除　碳正离子重排。

实例二　请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。

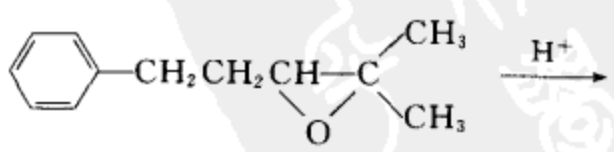


答案

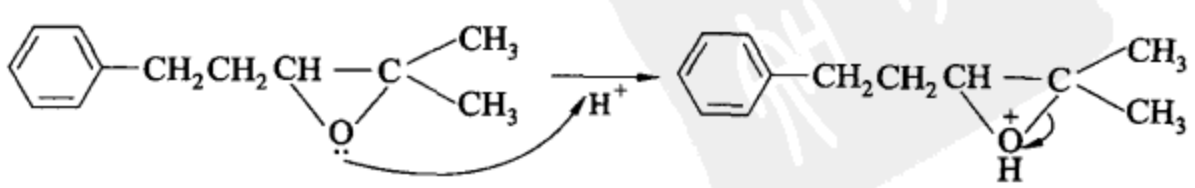


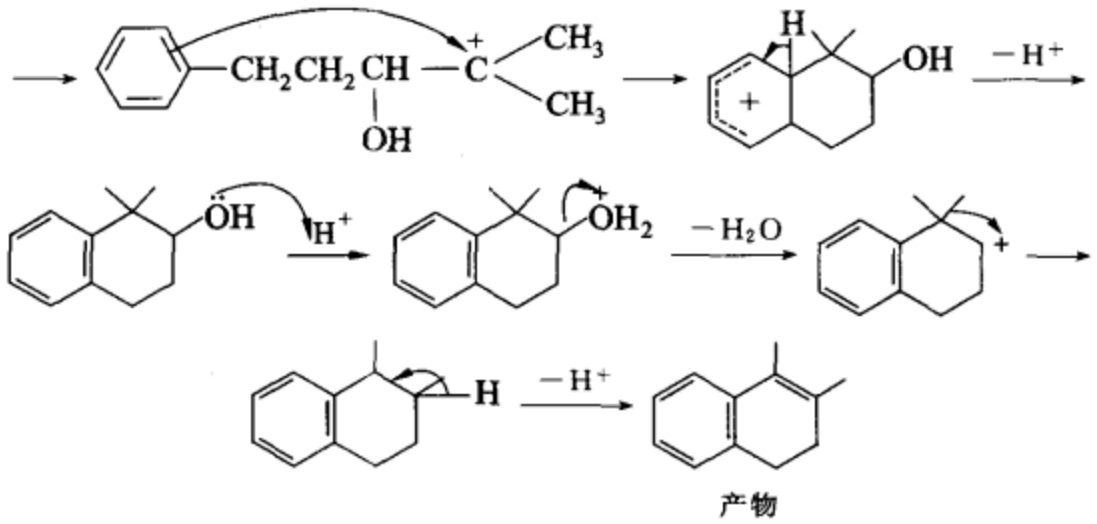
考核点　酸碱反应　亲核加成　分子内 S_N2。

实例三　写出下列反应的产物,并提出合理的、分步的反应机理。



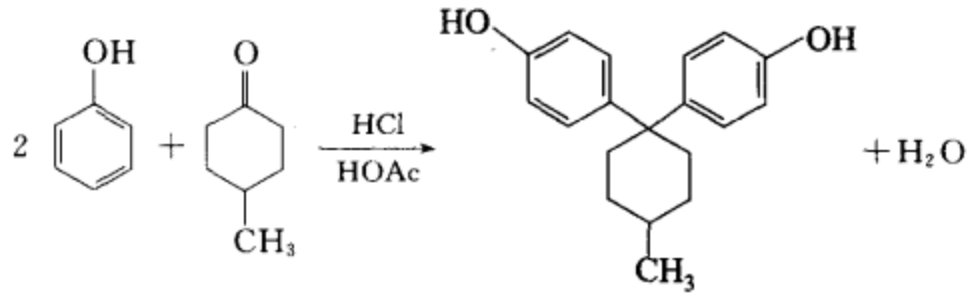
答案



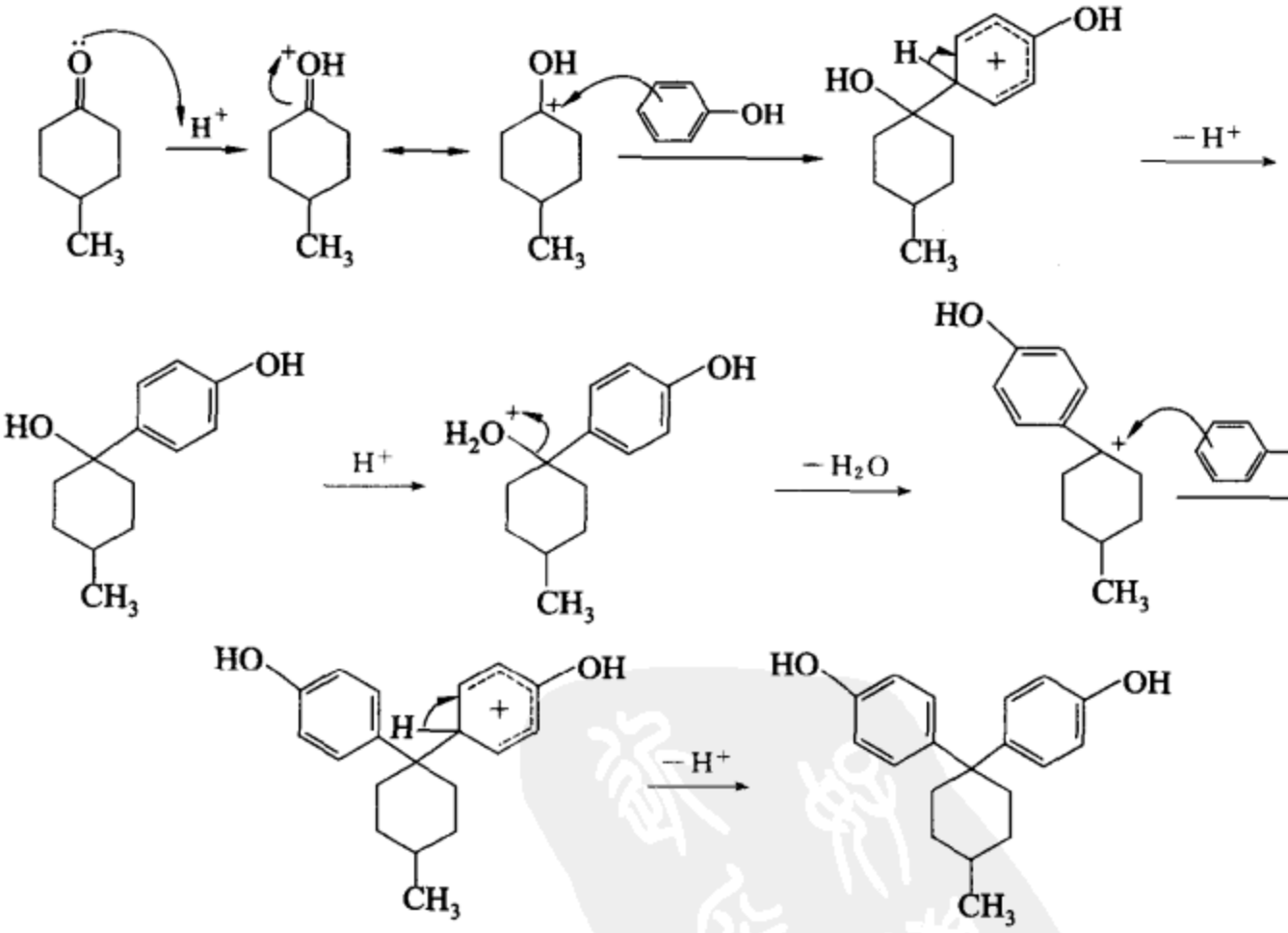


考核点 环氧化合物的酸性开环，傅氏烷基化反应，醇失水，重排反应。

实例四 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。

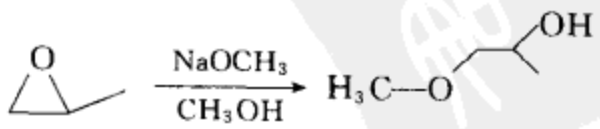


答案



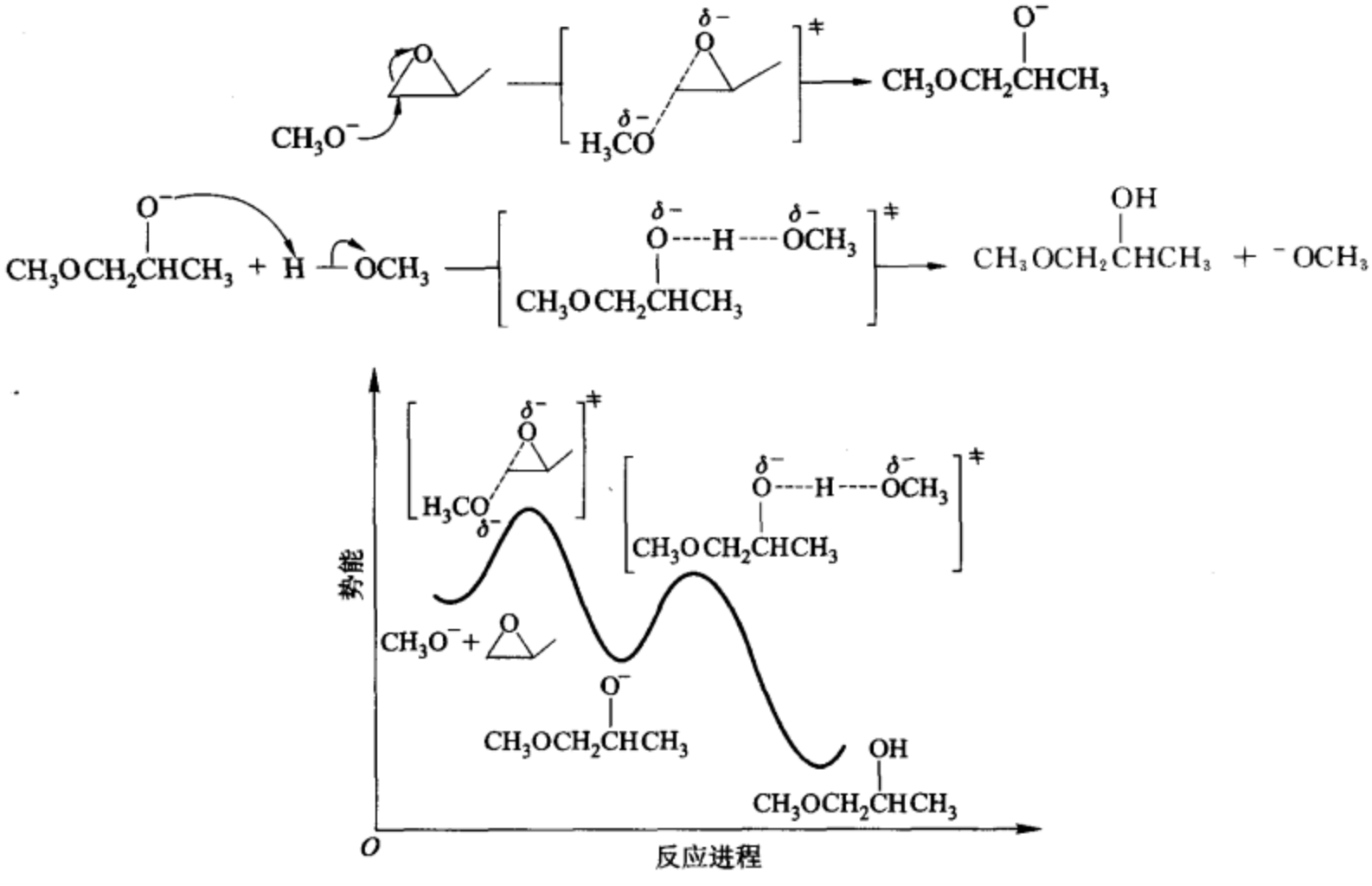
考核点 傅氏酰基化反应，醇失水。

实例五 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。并画出相应的反应势能图。



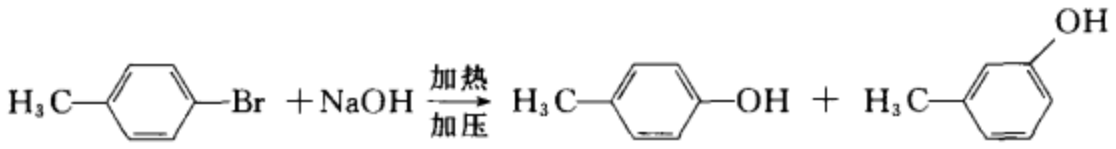
答案

机理



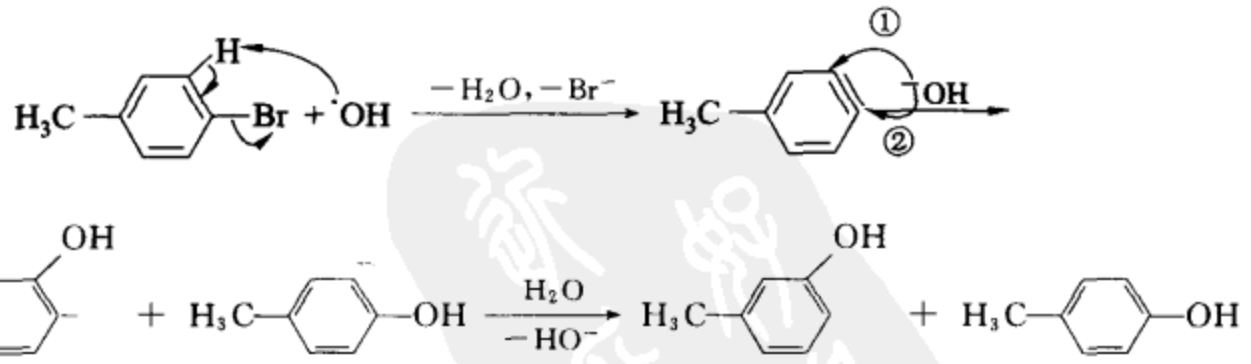
考核点　环氧化合物的碱性开环，S_N2 反应，反应势能图的绘制。

实例六　根据下述实验事实：(1) 提出合理的、分步的反应机理。(2) 写出反应机理的名称。



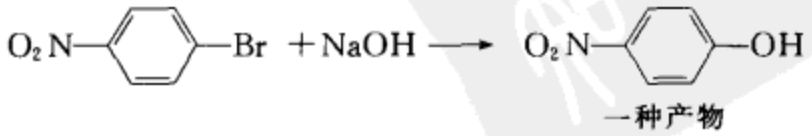
两种产物，产率接近

答案



考核点　芳香亲核取代反应、苯炔中间体机理。

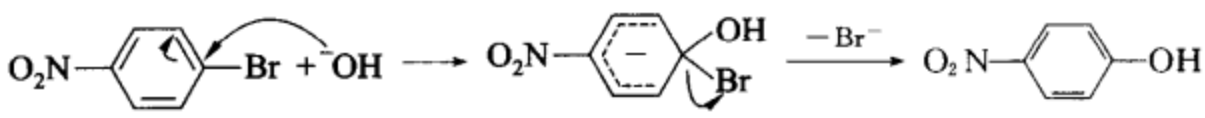
实例七　根据下述实验事实：(1) 提出合理的、分步的反应机理。(2) 写出反应机理的名称。



一种产物

答案

反应机理（S_N2Ar）

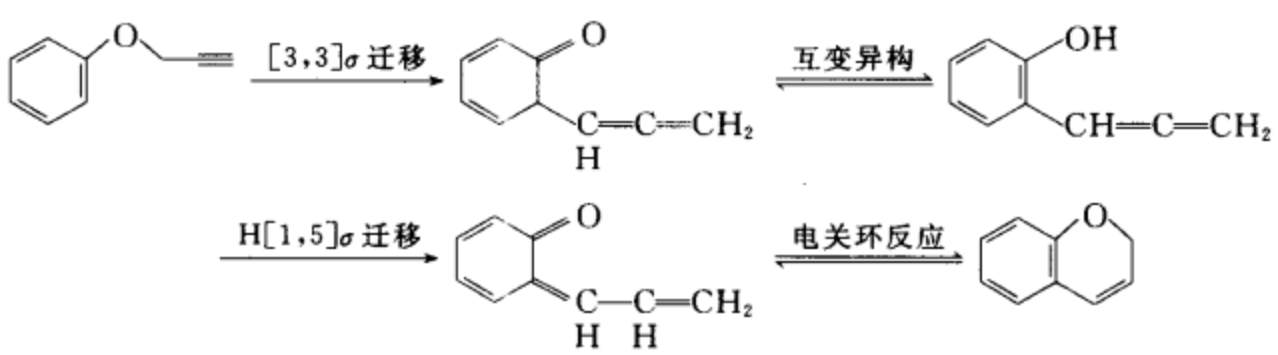


考核点 芳香亲核取代反应，S_N2Ar 机理。

实例八 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。



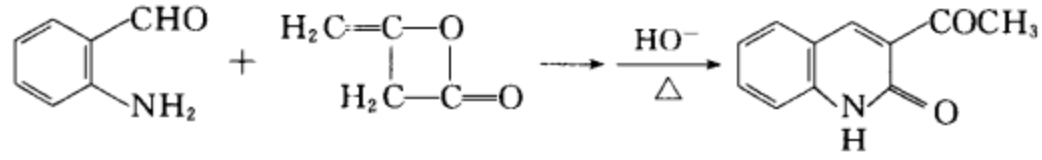
答案

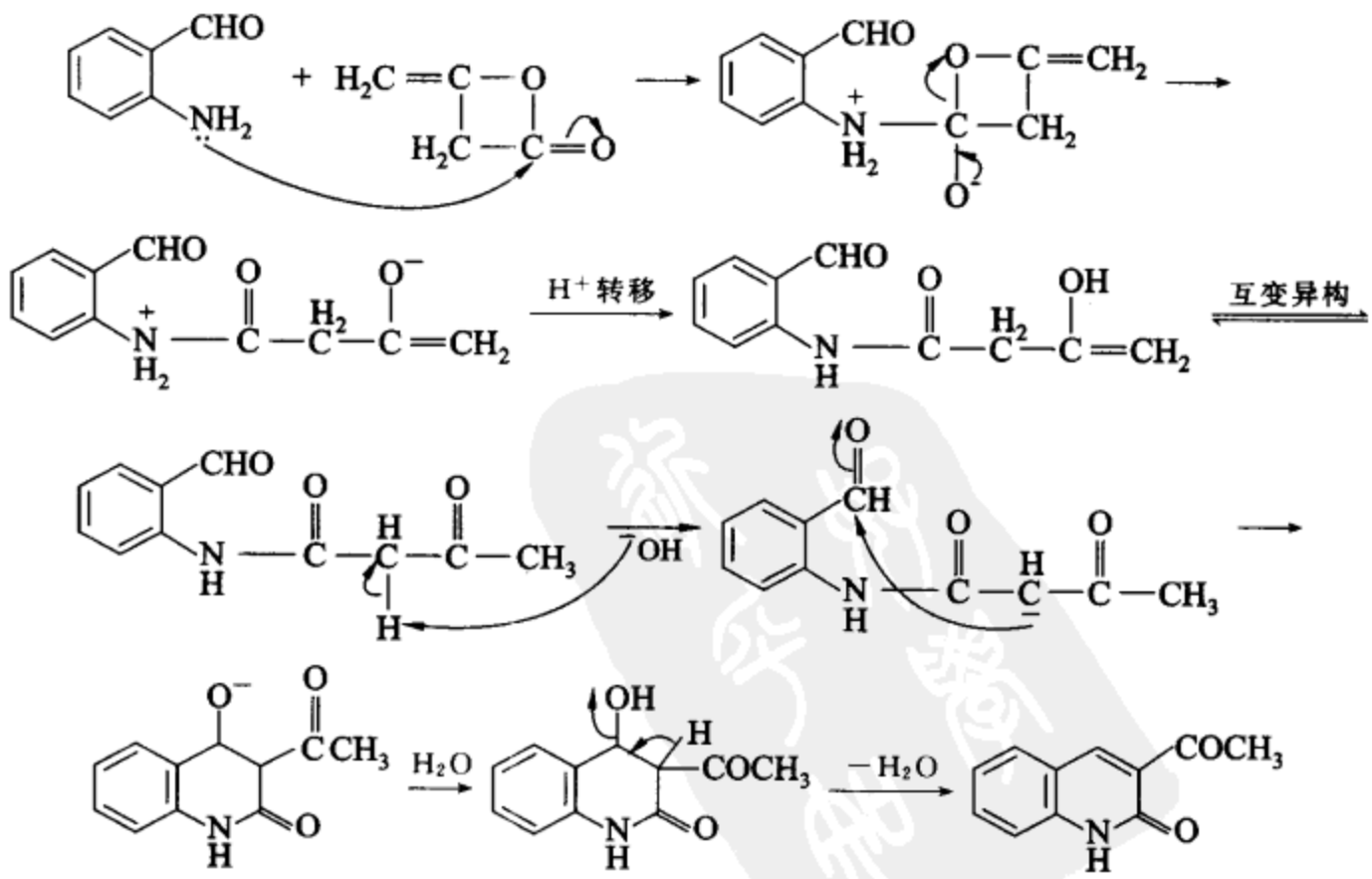


考核点 σ 迁移反应，电环合反应。

实例九 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。

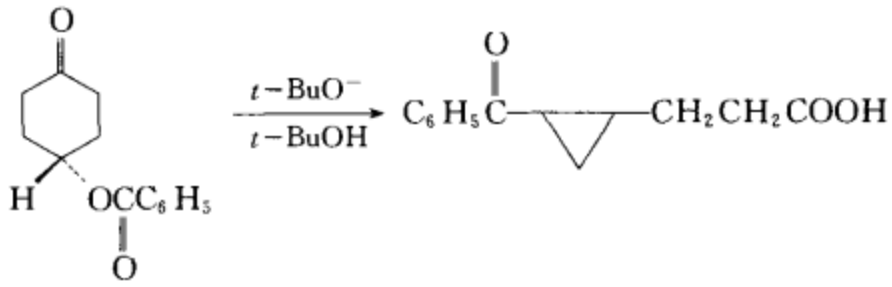
答案



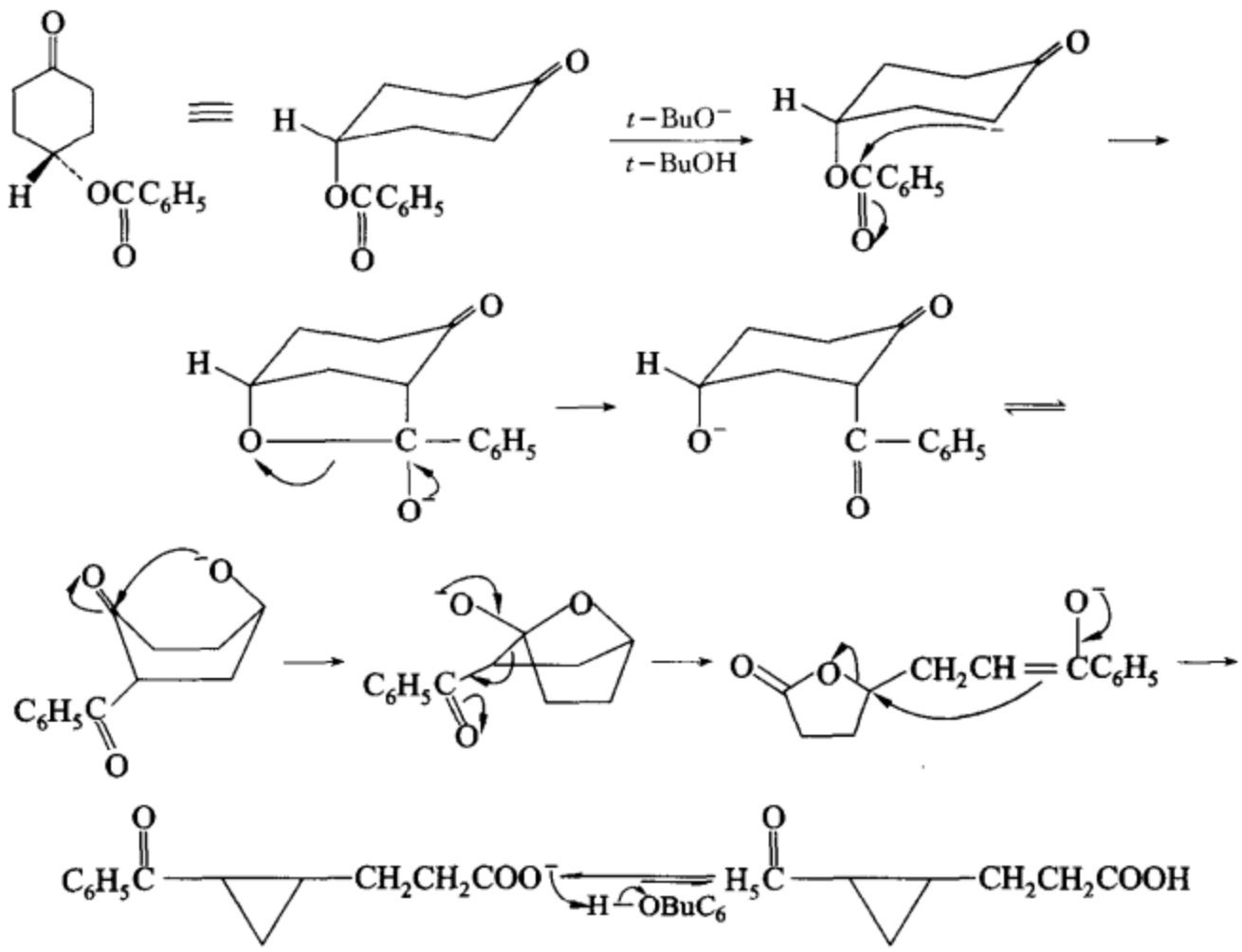


考核点 内酯的胺解，酸碱反应，互变异构，醇醛缩合反应，消除反应。

实例十　请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。



答案



考核点　酮酯缩合，构象转换，亲核加成，取代反应。

(Ⅵ)　测结构题

实例一　分子式为 $C_4H_8O_2$ 的化合物，溶于 $CDCl_3$ 中，测得 ^1H-NMR 谱，$\delta=1.35$(双峰，3H)，$\delta=2.15$(单峰，3H)，$\delta=3.75$(单峰，1H)，$\delta=4.25$(四重峰，1H)。如溶在 D_2O 中测 ^1H-NMR 谱，其谱图相同，但在 3.75 的峰消失。此化合物的 IR 在 1 720 cm^{-1} 处有强吸收峰。请写出此化合物的结构式。

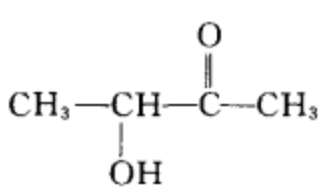
分析：1. 由分子式推出 $\Omega=(2+2\times4+0-8)/2=1$；

2. 由 $\delta=2.15$(单峰，3H)推出有甲基；

3. 由 $\delta=3.75$(单峰，1H)，但在 D_2O 中该峰消失推出有羟基；

4. 由 $\delta=1.35$(双峰，3H)，$\delta=4.25$(四重峰，1H)推出有 CH_3CH-。

答案



实例二　某化合物的分子式为 C_3H_7NO，其 ^1H-NMR 谱为：6.5(宽单峰，2H)，2.2(四重峰，2H)，1.2(三重峰，3H)。请推出该化合物的结构式。

分析：1. 由分子式推出 $\Omega=(2\times3+1-7+2)/2=1$，

2. 由 $\delta=6.5$（宽单峰，2H）推出有 $-NH_2$，

3. 由 $\delta=2.2$（四重峰，2H），$\delta=1.2$（三重峰，3H）推出有 CH_3CH_2-。

$$C_3H_7NO-(NH_2)-(CH_3CH_2)=CO$$

答案 $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH_2$

实例三 某化合物的分子式为 $C_8H_{10}O$，其 ^1H-NMR 谱（在 D_2O 中）为 7.2（单峰，5H），3.7（三重峰，2H），2.7（三重峰，2H）IR：3 350 cm^{-1}（宽），3 090 cm^{-1}，3 030 cm^{-1}，2 900 cm^{-1}，1 610 cm^{-1}，1 500 cm^{-1}，1 050 cm^{-1}，750 cm^{-1}。请推出该化合物的结构式。

分析：1. 由分子式推出 $\Omega=(2\times8-10+2)/2=4$；

2. 由 $\delta=7.2$（单峰，5H）推出有 C_6H_5-；

3. 由 $\delta=3.7$（三重峰，2H）2.7（三重峰，2H）推出有 $-CH_2CH_2-$；

4. 由红外 3 350 cm^{-1}（宽）推出有 OH，3 090 cm^{-1}，3 030 cm^{-1}，2 900 cm^{-1}，推出有 C—H，1 610 cm^{-1}，1 500 cm^{-1}，推出有 C_6H_5，1 050 cm^{-1} 推出有 C—O，750 cm^{-1} 推出为一取代。

$$C_8H_{10}O-(OH)-(C_6H_5)-(CH_2CH_2)=0$$

答案 $C_6H_5CH_2CH_2OH$

实例四 卤代烷 A 分子式为 $C_6H_{13}Br$，经 $KOH-C_2H_5OH$ 处理后，将所得到的主要烯烃用臭氧氧化及还原性水解后得到 CH_3CHO 及 $(CH_3)_2CHCHO$。试推出卤代烷的结构。

分析：1. 由分子式推出 $\Omega=0$

2. 由用臭氧-氧化及还原性水解后得到 CH_3CHO 及 $(CH_3)_2CHCHO$，推出中间化合物烯烃的结构为 $CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$

3. 由 $C_6H_{13}Br$，经 $KOH-C_2H_5OH$ 处理后得到 $CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$，可推出 A 的结构。

答案 A 的结构：$CH_3\overset{\overset{Br}{|}}{C}HCH_2CH(CH_3)_2$

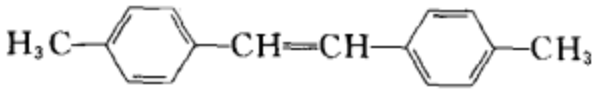
实例五 化合物 A 的分子式为 $C_{16}H_{16}$，能使 Br_2-CCl_4 和稀冷 $KMnO_4$ 溶液褪色，在温和条件下催化加氢可以加一分子氢，若用 $KMnO_4$ 酸性溶液氧化，则仅得到一种二元酸 $C_6H_4(COOH)_2$（B），B 的一溴取代物只有一种。试推出该化合物的可能结构。

分析：1. 由分子式为 $C_{16}H_{16}$ 推出 $\Omega=9$。

2. 由能使 Br_2-CCl_4 和稀冷 $KMnO_4$ 溶液褪色，在温和条件下催化加氢可以加一分子氢推出分子中有一个双键。

3. 由若用 $KMnO_4$ 酸性溶液氧化，则仅得到一种二元酸 $C_6H_4(COOH)_2$ 可推出化合物 A 的分子有对称性。

4. 由 B 的一溴取代物只有一种可推出该二元酸 $C_6H_4(COOH)_2$ 是对苯二甲酸。

答案 

实例六 根据下列信息推测 A，B 和 C 的结构。

$$A \quad + \quad B(过量) \xrightarrow{H^+} C$$

分子式：C_3H_6O　　CH_4O　　$C_5H_{12}O_2$

^1H-NMR　^1H-NMR　　^1H-NMR

一组峰　　二个单峰　　二个单峰

分析：A. 分子的不饱和度是 1，分子中 6H 必须处于等同的化学环境，所以只能是丙酮。

B. 分子的不饱和度为 0，分子中又只有一个碳和两种环境的 H，所以只可能是甲醇。

C. 分子的不饱和度是 0，12 个 H 只有两个单峰，说明分子必须高度对称，两种不同环境的氢彼此必须保持一定的距离，以保证互相不偶合，所以该分子只能是醚和有一个四级碳。

答案　A：$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$　　B：CH_3OH　　C：$(H_3CO)_2C(CH_3)_2$

实例七　化合物 A(C_6H_{10})在酸性水溶液中转变为 B($C_6H_{12}O$)，B 用 CrO_3 吡啶处理后得 C($C_6H_{10}O$)，C 和羟胺反应得 D($C_6H_{11}NO$)，D 用多聚磷酸处理后得重排产物 E，E 是制备人造纤维尼龙 6 的单体。A 用冷的、稀的、中性的 $KMnO_4$ 溶液处理后得 F($C_6H_{12}O_2$)，F 用高碘酸氧化只得一种直链化合物 G($C_6H_{10}O_2$)，F 用浓硫酸处理得 H($C_6H_{10}O$)。请写出 A～H 的结构式。

分析：1. 数据整理

$$A(C_6H_{10}) \xrightarrow{H_3O^+} B(C_6H_{12}O) \xrightarrow{CrO_3/C_5H_5N} C(C_6H_{10}O) \xrightarrow{NH_2OH} D(C_6H_{11}NO)$$

$KMnO_4$（冷，稀，中性）

$F(C_6H_{12}O_2) \xrightarrow{H^+} H(C_6H_{10}O)$

H_5IO_6

$G(C_6H_{10}O_2)$

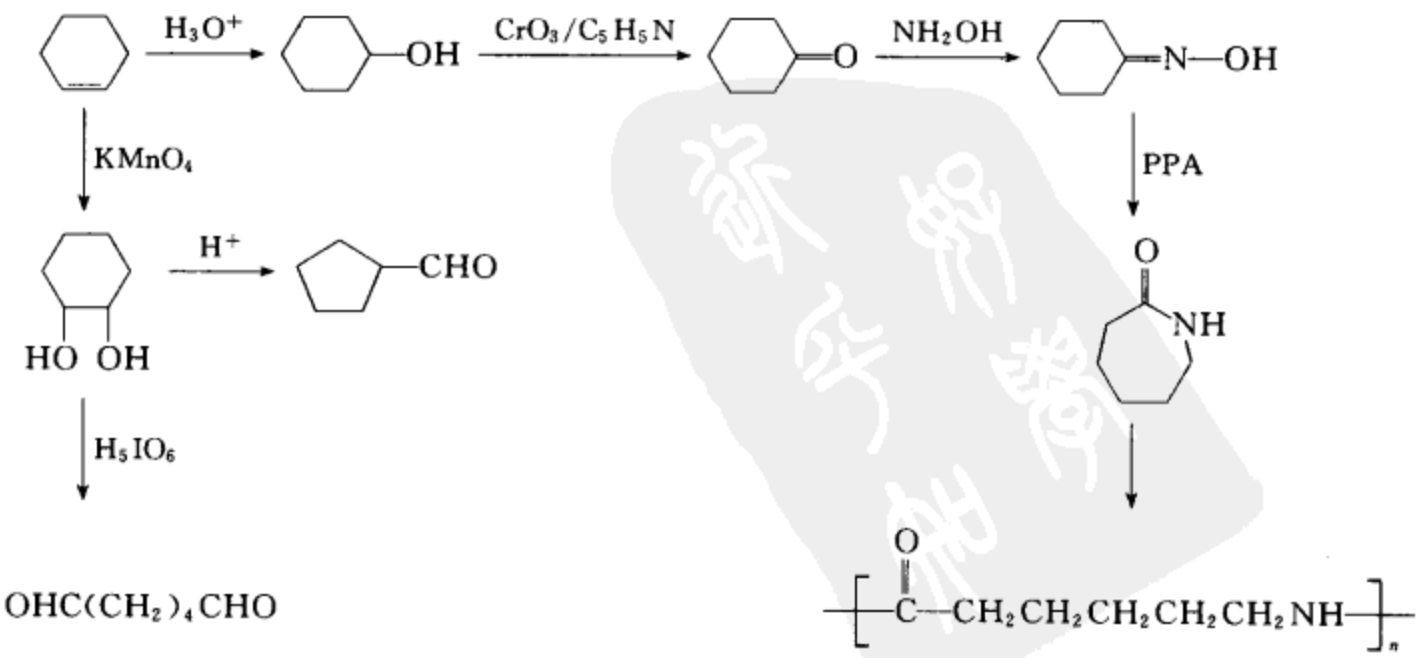
重排 PPA

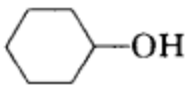
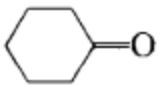
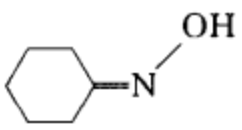
$E(C_6H_{11}NO)$

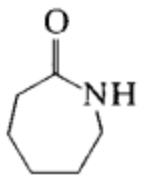
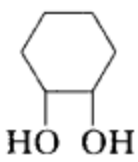
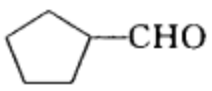
聚合

解题突破口 → 尼龙－6

2. 从突破口着手，逐步推出各个结构直至 A，然后根据 A 和相应的反应条件，逐步写出反应中间体 F 和最后的反应产物 G 和 H。



答案 A  B  C  D 

E  F  G $OHC(CH_2)_4CHO$ H 

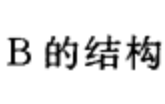
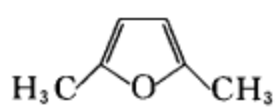
实例八 某含氧杂环化合物 A，与强酸水溶液加热得到 B($C_6H_{10}O_2$)，B 与苯肼呈正反应，与 Tollens、Fehling 试剂呈负反应，B 的红外光谱在 1 715 cm^{-1}有强吸收，其核磁共振谱在 2.6 及 2.8 有两个单峰，其面积比为 2∶3。请写出 A 与 B 的结构式。

分析：A

强酸水溶液↓

$B(C_6H_{10}O_2)$	$\Omega=2$
红外光谱 1 715 cm^{-1}有强吸收	C=O
核磁共振谱在 2.6 及 2.8 有两个单峰，其面积比为 2∶3	两个甲基，两个亚甲基，分子对称
与苯肼呈正反应	有醛或酮的羰基
与 Tollens、Fehling 试剂呈负反应	无醛基

$$C_6H_{10}O_2-2(CH_3)-2(CH_2)-(C=O)=0$$

答案 B 的结构式为  A 的结构式为 

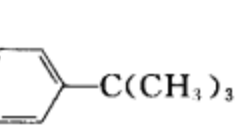
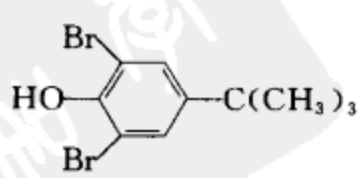
实例九 某化合物 A($C_{10}H_{14}O$)能溶于氢氧化钠水溶液，但不溶于碳酸氢钠水溶液，与溴水作用生成二溴化物 B($C_{10}H_{12}Br_2O$)。A 的光谱数据如下：IR/cm^{-1}，3 600～3 250(宽)，1 602，1 498，1 383，1 378，830。$^1H-NMR\delta$：1.3(单峰)，4.9(单峰)，7.9(对称多重峰)，其面积比为9∶1∶4。请写出 A 与 B 的结构式。

分析：1. A($C_{10}H_{14}O$) $\Omega=4$

2. 能溶于氢氧化钠水溶液，但不溶于碳酸氢钠水溶液，可能是酚。

3. IR/cm^{-1}，3 600～3 250(宽)，	有羟基
1 602，1 498	有苯环
1 378，830	有对位二取代苯
4. $^1H-NMR\ \delta$：1.3(单峰)，4.9(单峰)，7.9(对称多重峰)，其面积比为 9∶1∶4，	有叔丁基

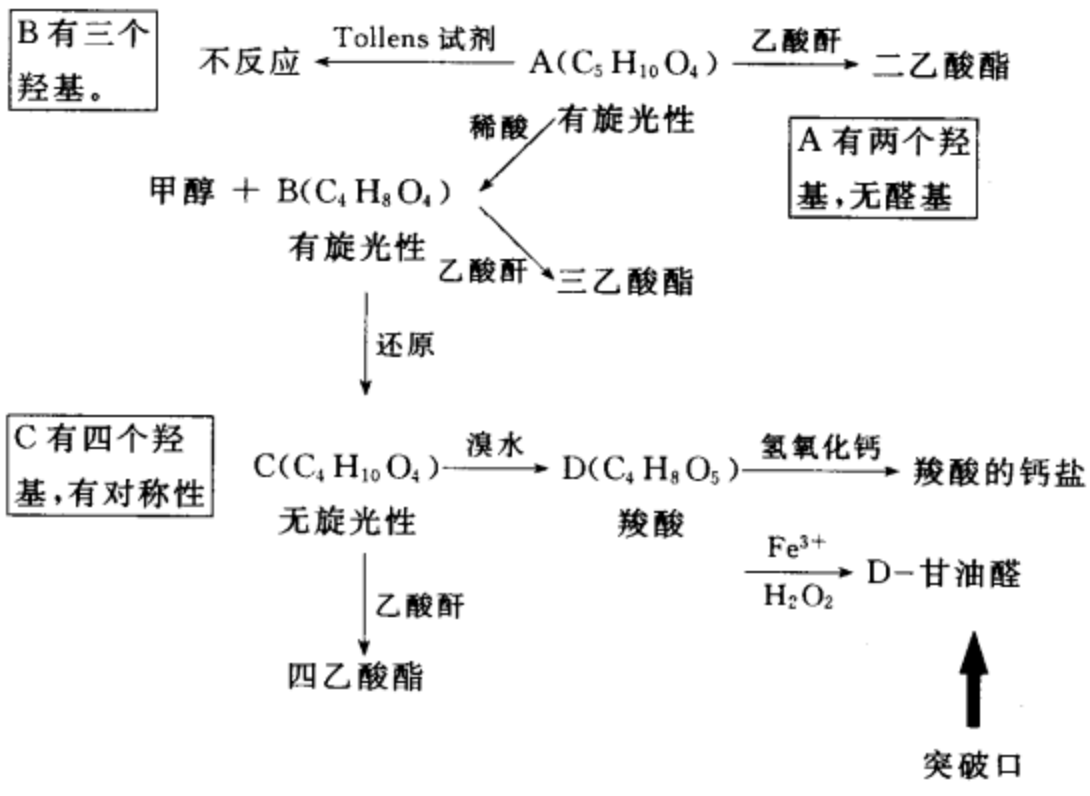
$$C_{10}H_{14}O-C(CH_3)_3-OH-C_6H_4=0$$

答案 A 的结构式为  ，B 的结构式为 

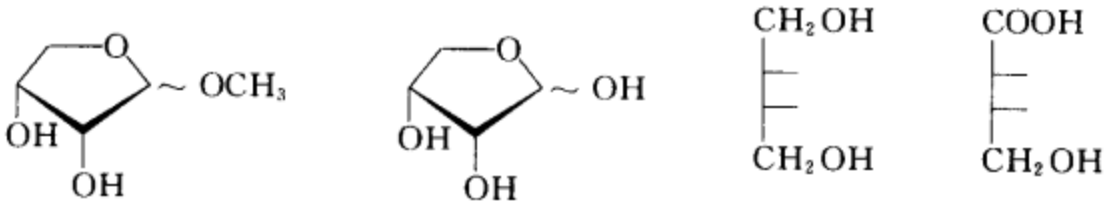
实例十 某化合物 A($C_5H_{10}O_4$)有旋光性，和乙酸酐反应生成二乙酸酯，但不能与 Tollens 试剂

反应，A 用稀酸处理得甲醇和 B($C_4H_8O_4$)，后者有旋光性，和乙酸酐反应生成三乙酸酯，B 经还原生成无旋光性的 C($C_4H_{10}O_4$)，后者和乙酸酐反应生成四乙酸酯，B 用溴水温和氧化得产物 D，D 是一个羧酸($C_4H_8O_5$)，此羧酸的钙盐用 H_2O_2，Fe^{3+} 处理得 D-甘油醛。请推测 A，B，C，D 的结构式。

数据整理和分析：



答案

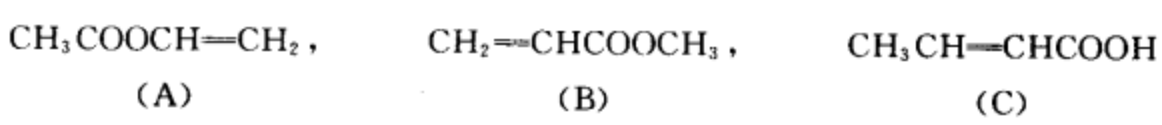


(A)　(B)　(C)　(D)

实例十一　根据下列数据判断化合物的结构并作出分析：

分子式：$C_4H_6O_2$　IR/cm^{-1}　3 070，1 765，1 649，1 370，1 225，1 140，955，880

可能的结构：



(A)　(B)　(C)

分析和答案　1. 没有—OH 吸收峰，所以不可能是(C)。

2. 没有 1 720 cm^{-1} 吸收峰(α,β-不饱和酸酯的羰基峰)，所以不可能是(B)。

3. 与(A)的 IR 数据相符，所以，可能的结构是(A)。

3 070 cm^{-1}(不饱和化合物的 C—H 峰)　1 765 cm^{-1}(酯的羰基峰)

1 649 cm^{-1}(C═C 吸收峰)　1 370 cm^{-1}(乙酰基中的甲基)

1 225 cm^{-1}，1 140 cm^{-1}(C—O—C)　955 cm^{-1}，880 cm^{-1}(乙烯基的面外弯曲)

实例十二　指出下列两个化合物在核磁共振图谱中有哪些相似之处？



(A)　(B)

分析和答案 下列相似之处：

1. 在 δ7.0 附近都有较对称的苯环氢的吸收峰。

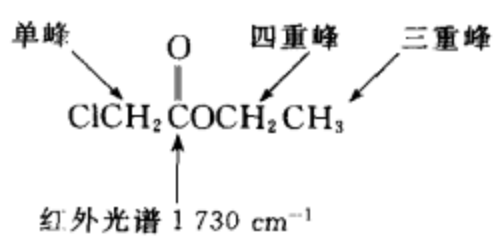
2. 都有活泼氢的吸收峰，该吸收峰在重水交换时消失。

3. 甲基峰和亚甲基峰都为不偶合的单峰。

实例十三 某化合物 A($C_4H_7ClO_2$)，其核磁共振有 a，b，c 三组峰，a 在 δ1.25 处有一个三重峰，b 在 3.95 处有一个单峰，c 在 4.21 处有一个四重峰。红外光谱在 1 730 cm^{-1} 区域有一强的吸收峰。化合物 B($C_5H_{10}O$)，其核磁共振有 a'、b'二组峰，a'在 δ1.05 处有一个三重峰，b 在 2.47 处有一个四重峰，红外光谱在 1 700 cm^{-1} 附近有特征吸收峰。A 与 B 在 Zn 作用下于苯中反应，然后再水解得化合物 C($C_9H_{18}O_3$)，C 在 H^+ 催化作用下加热得 D($C_9H_{16}O_2$)，C 先用 NaOH 水溶液处理，然后再酸化得化合物 E($C_7H_{14}O_3$)。请根据上述事实推测化合物 A，B，C，D，E 的结构简式。

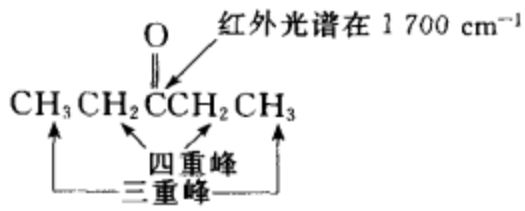
分析和答案 1. 根据 A 的光谱数据确定 A 的结构：

某化合物 A($C_4H_7ClO_2$)，其核磁共振有 a，b，c 三组峰，a 在 δ1.25 处有一个三重峰，b 在 3.95 处有一个单峰，c 在 4.21 处有一个四重峰。红外光谱在 1 730 cm^{-1} 区域有一强的吸收峰。



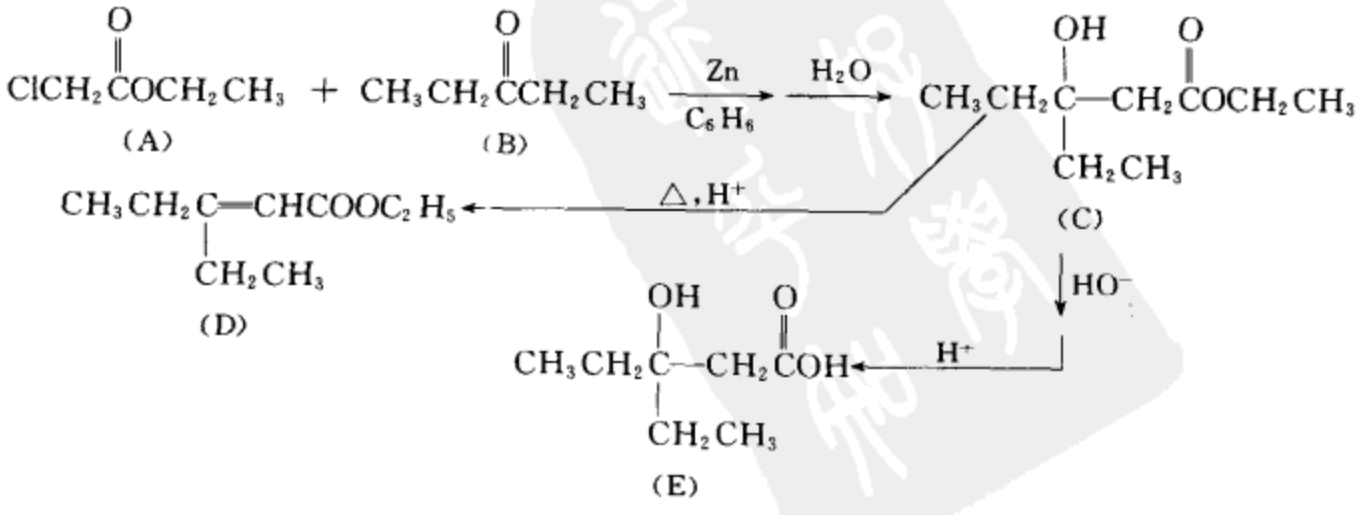
2. 根据 B 的光谱数据确定 B 的结构：

化合物 B($C_5H_{10}O$)，其核磁共振有 a'、b'二组峰，a'在 δ1.05 处有一个三重峰，b 在 2.47 处有一个四重峰，红外光谱在 1 700 cm^{-1} 附近有特征吸收峰。



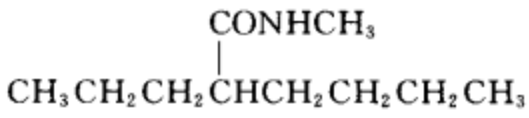
3. 根据实验事实写出反应方程式，并推测化合物 C，D，E 的结构简式。

A 与 B 在 Zn 作用下于苯中反应，然后再水解得化合物 C($C_9H_{18}O_3$)，C 在 H^+ 催化作用下加热得 D($C_9H_{16}O_2$)，C 先用 NaOH 水溶液处理，然后再酸化得化合物 E($C_7H_{14}O_3$)。

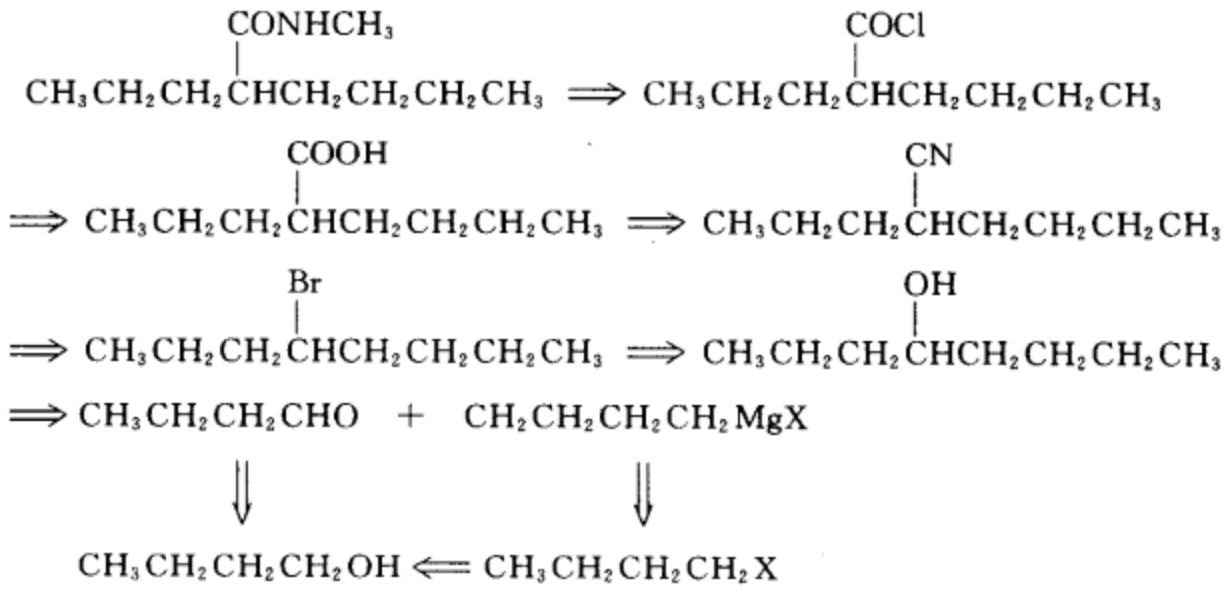


(Ⅷ)　合成题

实例一　选用不超过四个碳的有机物为起始原料合成目标化合物。

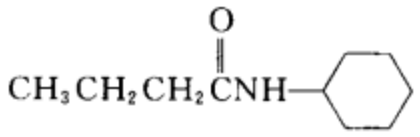


逆合成分析：

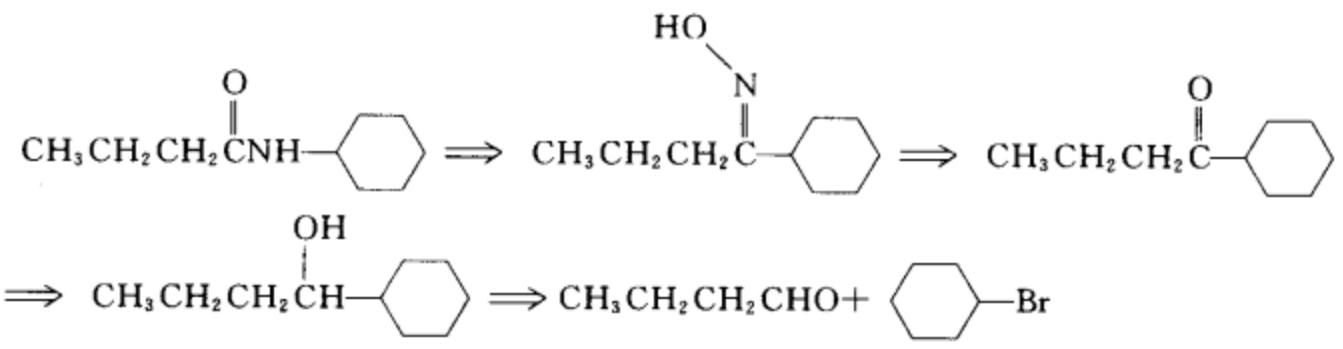


合成路线(略)

实例二　选用不超过六个碳的有机物为起始原料合成目标化合物。

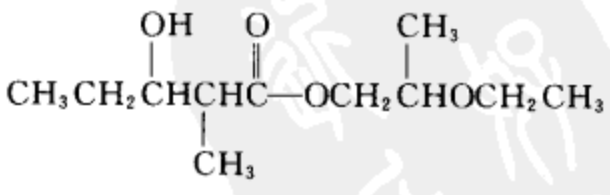


逆合成分析：

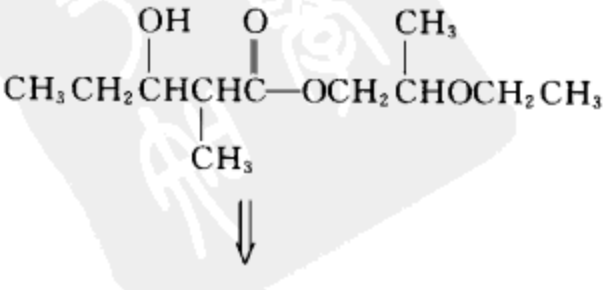


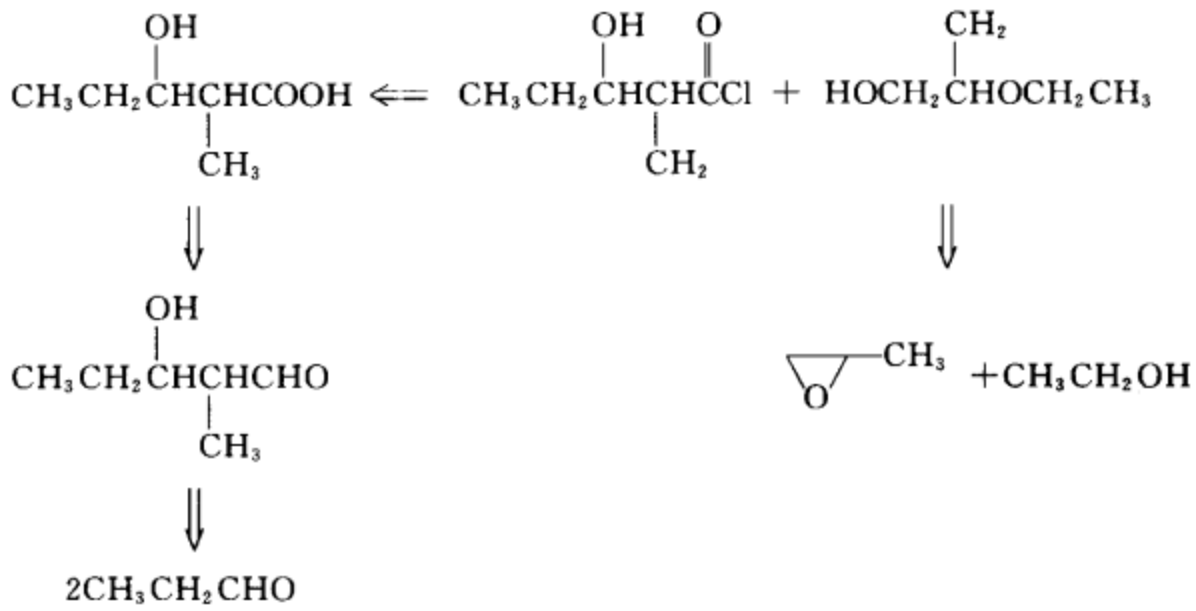
合成路线(略)

实例三　选用不超过四个碳的有机物为起始原料合成目标化合物。

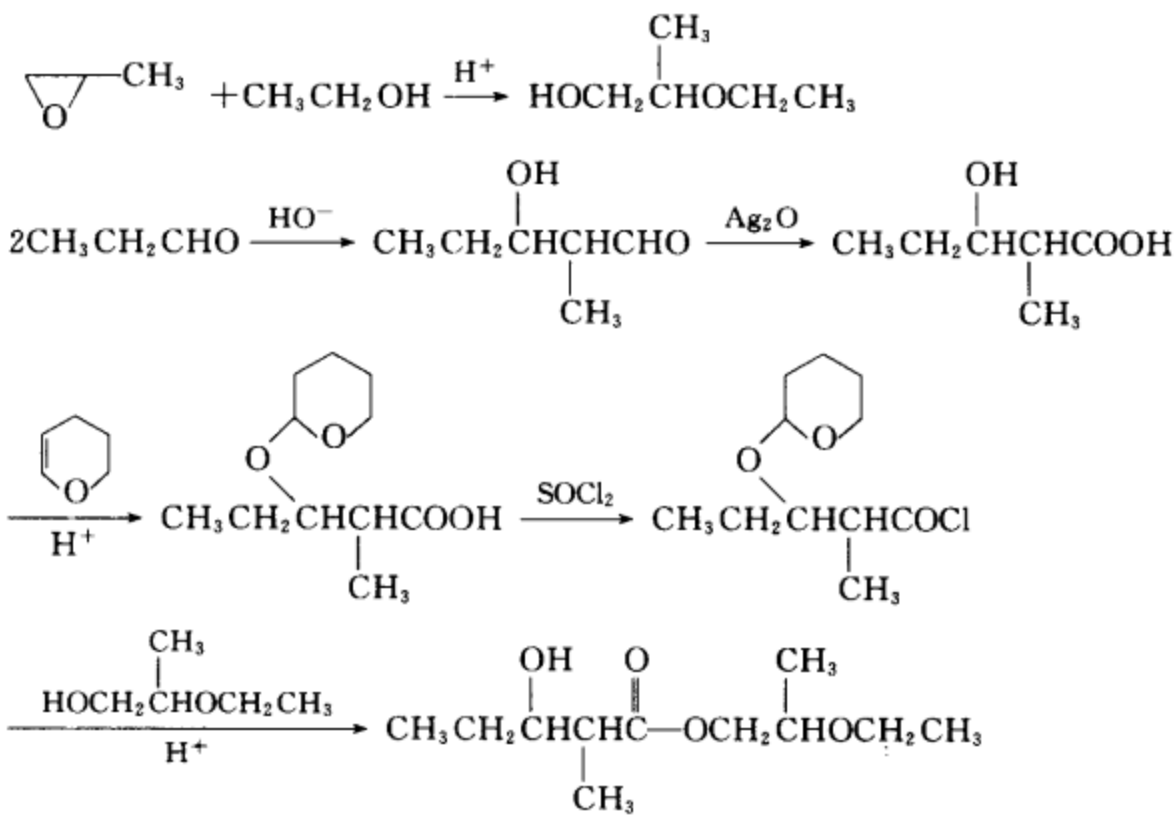


逆合成分析：

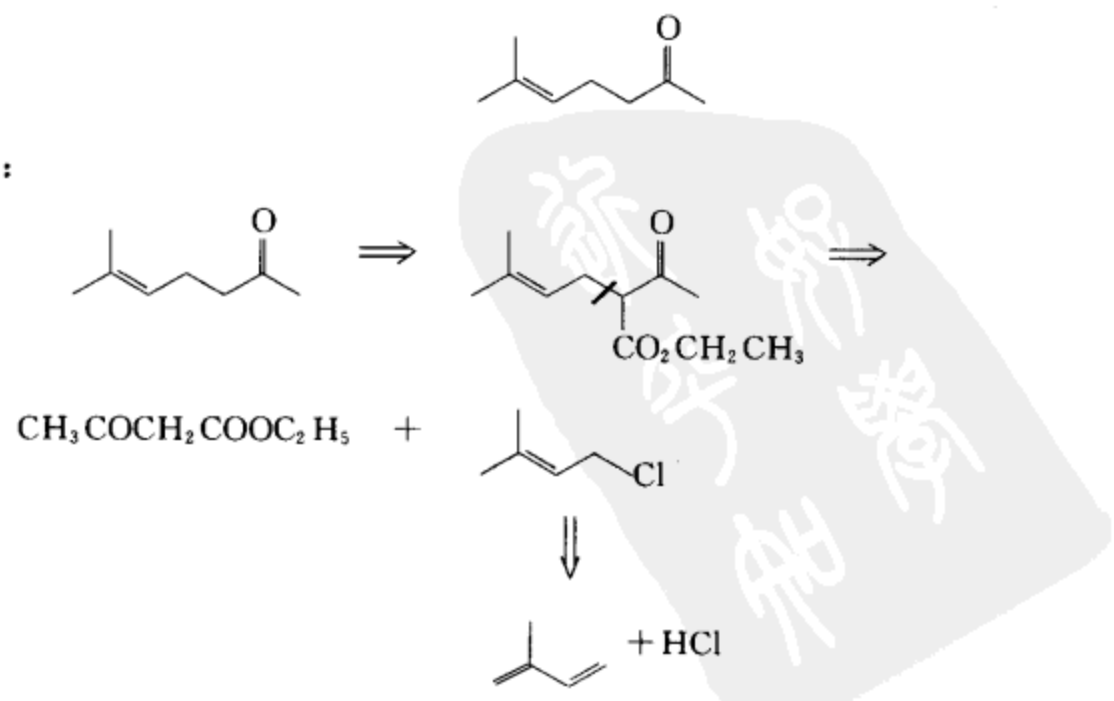




合成路线：

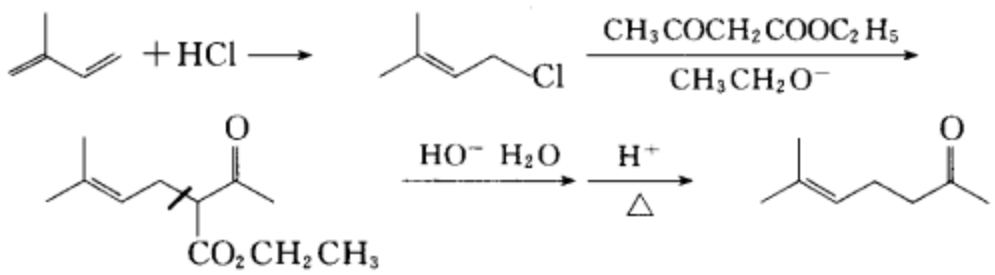


实例四 选常用的有机物为起始原料合成目标化合物。

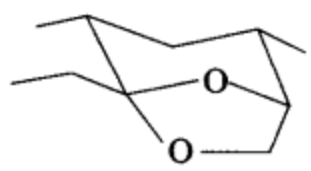


逆合成分析：

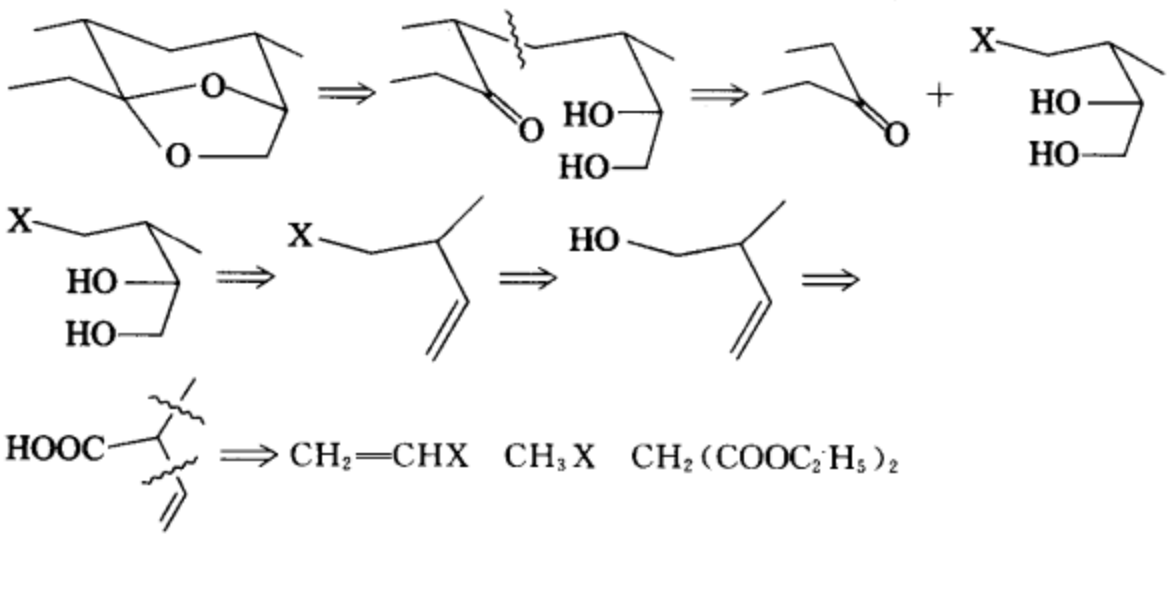
合成路线：



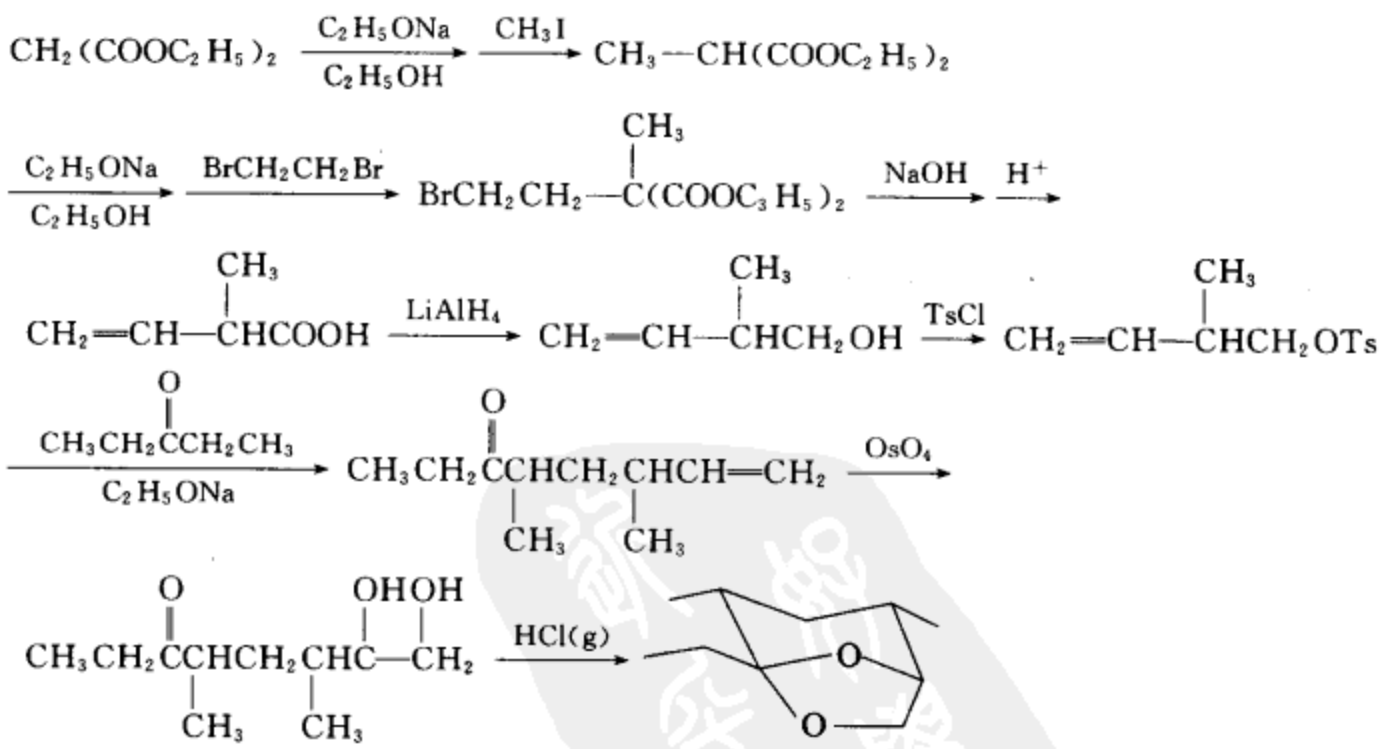
实例五　选常用的有机物为起始原料合成目标化合物。



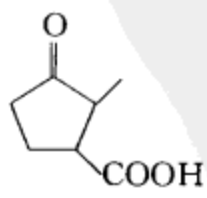
逆合成分析：



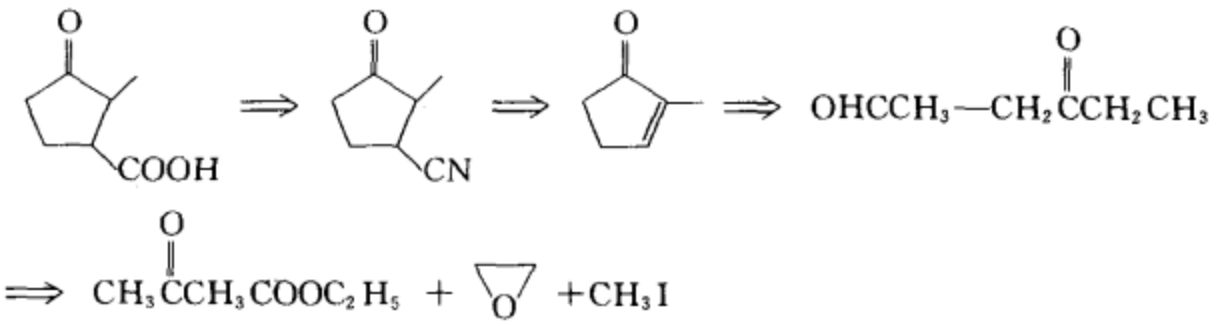
合成路线：



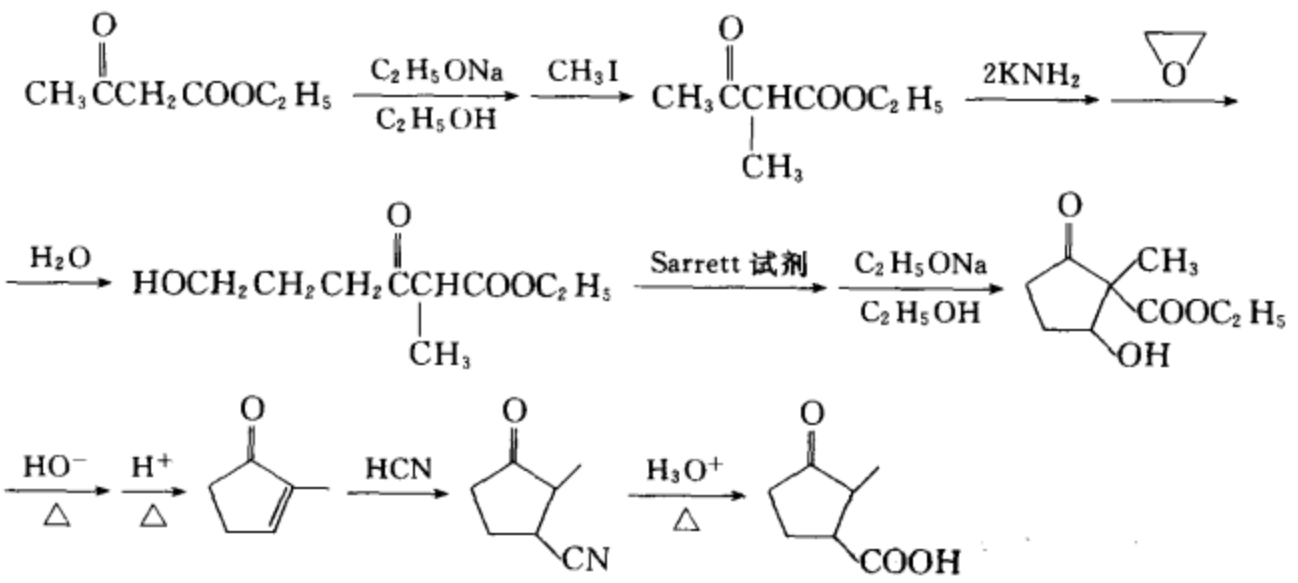
实例六　选常用的有机物为起始原料合成目标化合物。



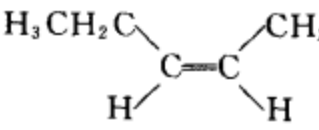
逆合成分析：



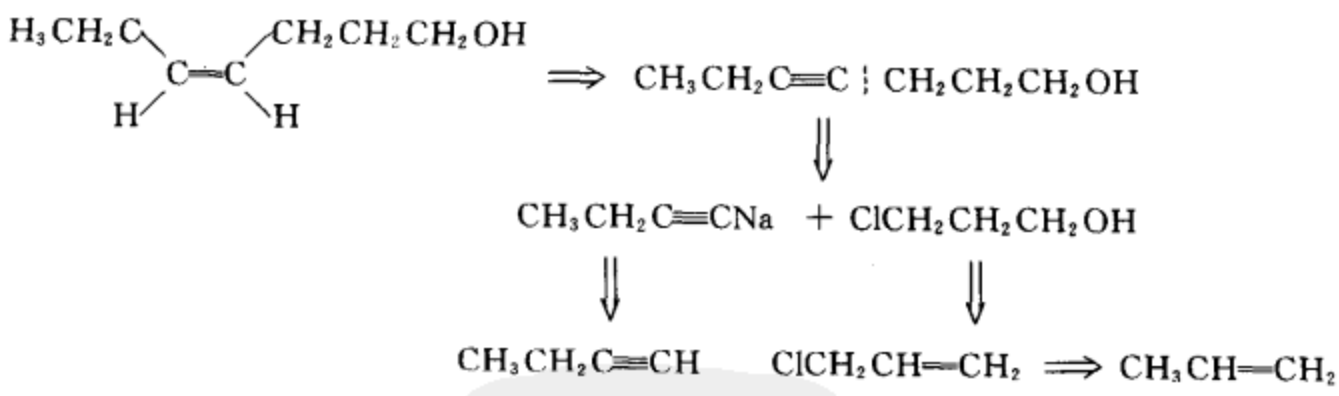
合成路线：



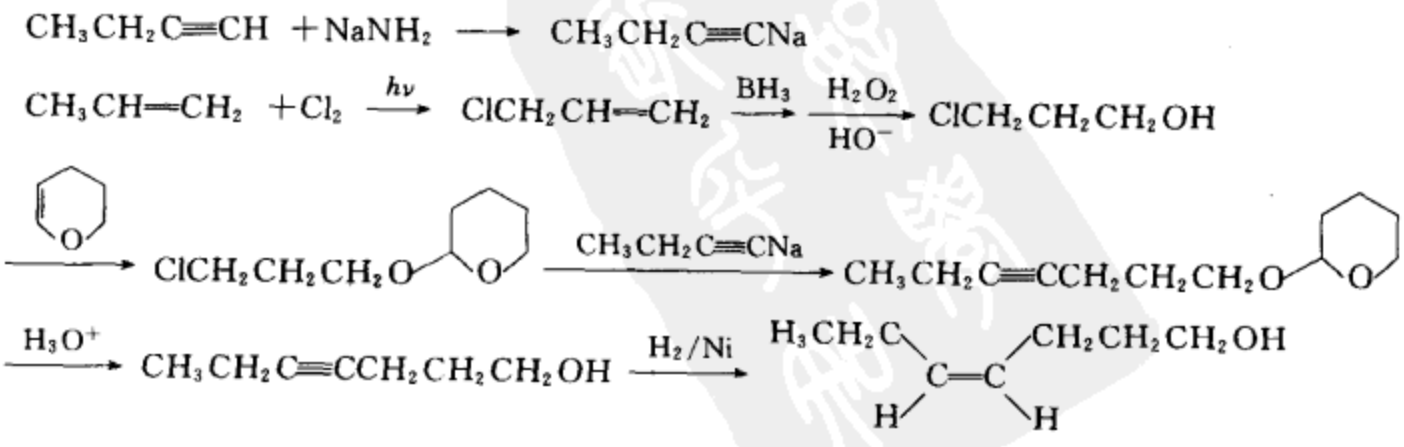
实例七 用不超过四个碳的有机物合成：



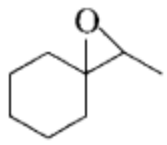
逆合成分析：



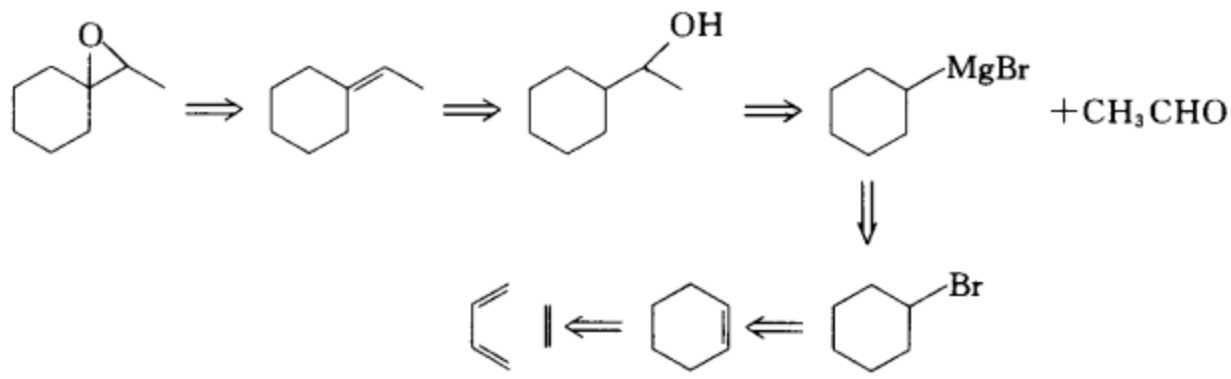
合成路线：



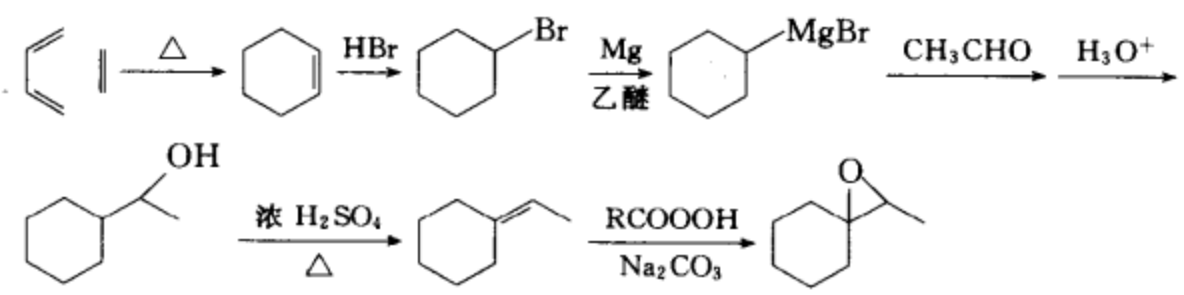
实例八 用不超过四个碳的有机物合成：



逆合成分析：



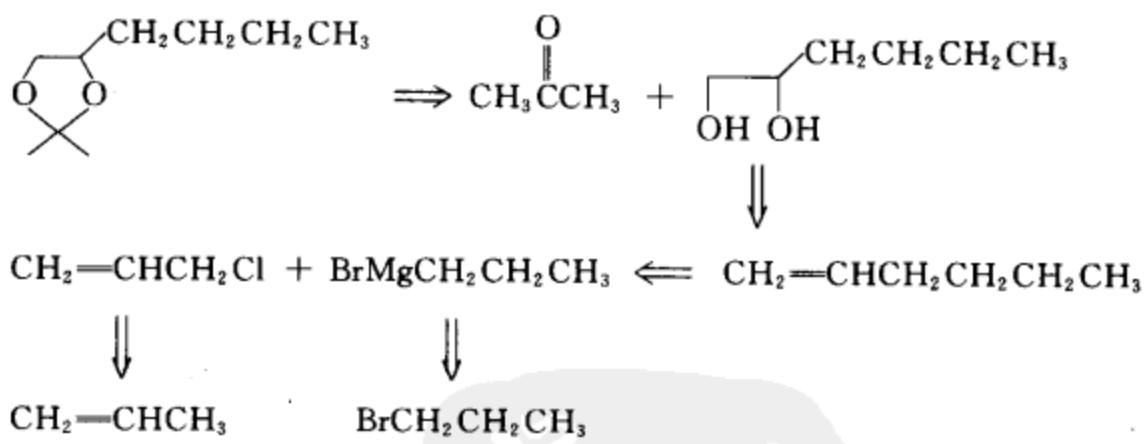
合成路线：



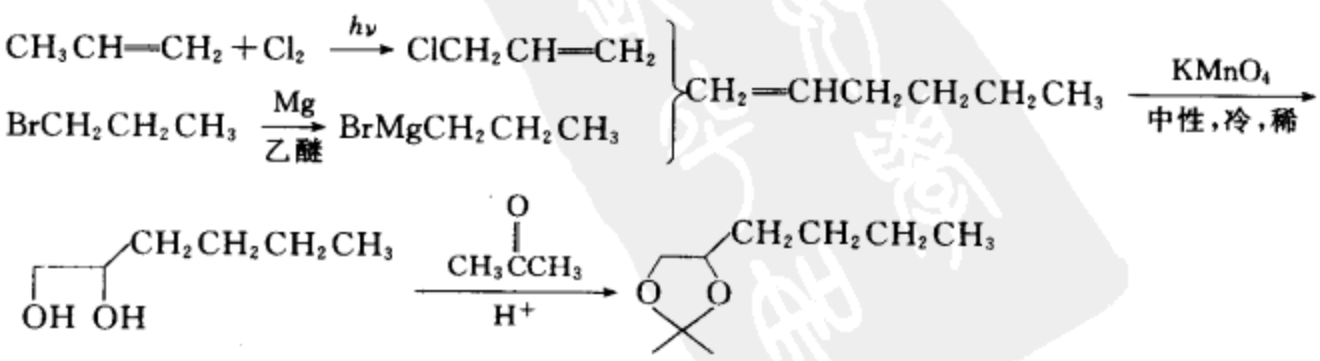
实例九　用不超过四个碳的有机物合成：



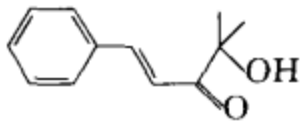
逆合成分析：



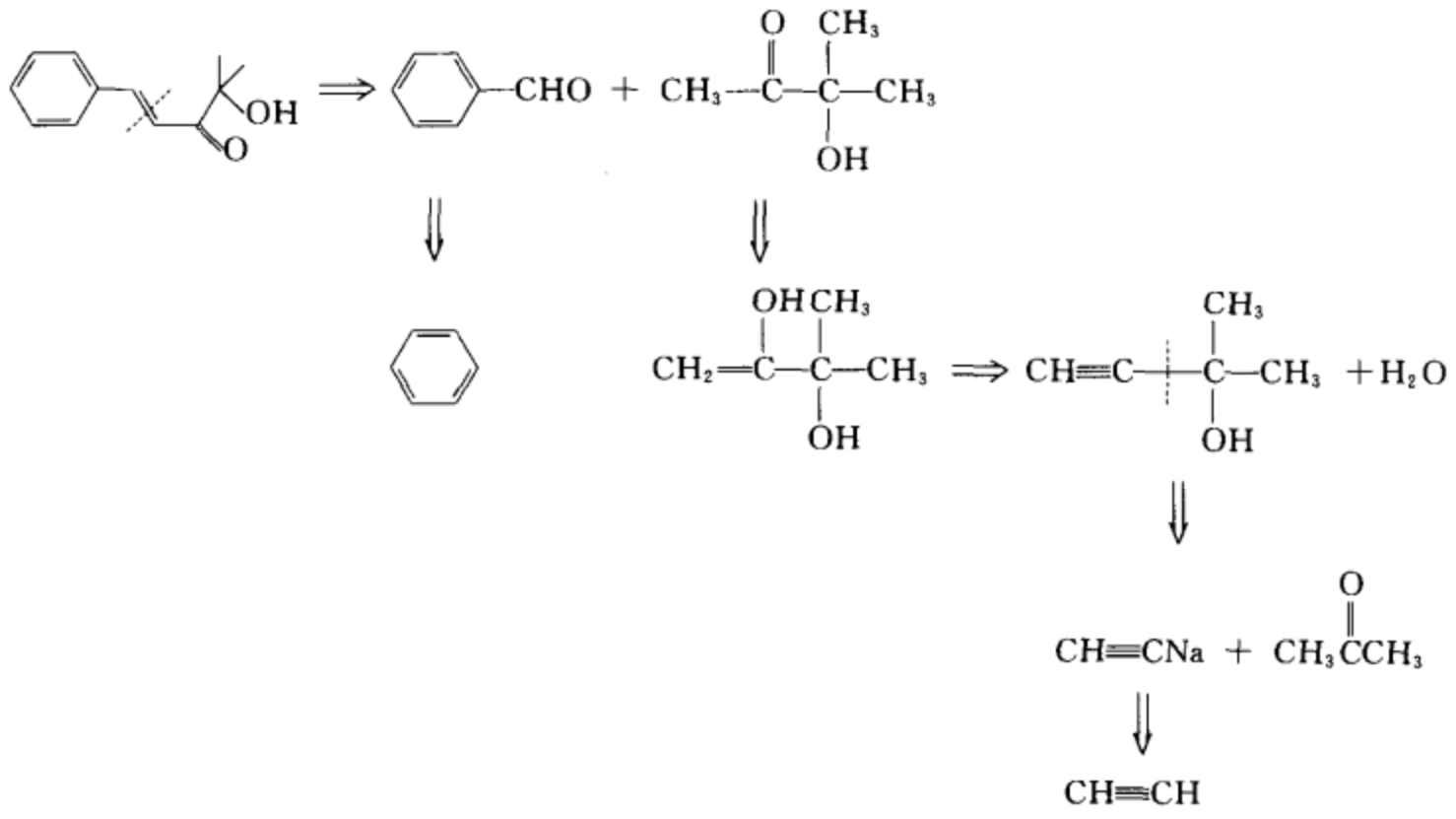
合成路线：



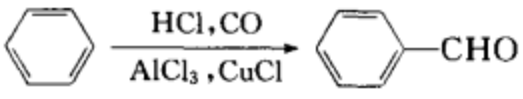
实例十　用苯和不超过四个碳的有机物合成：

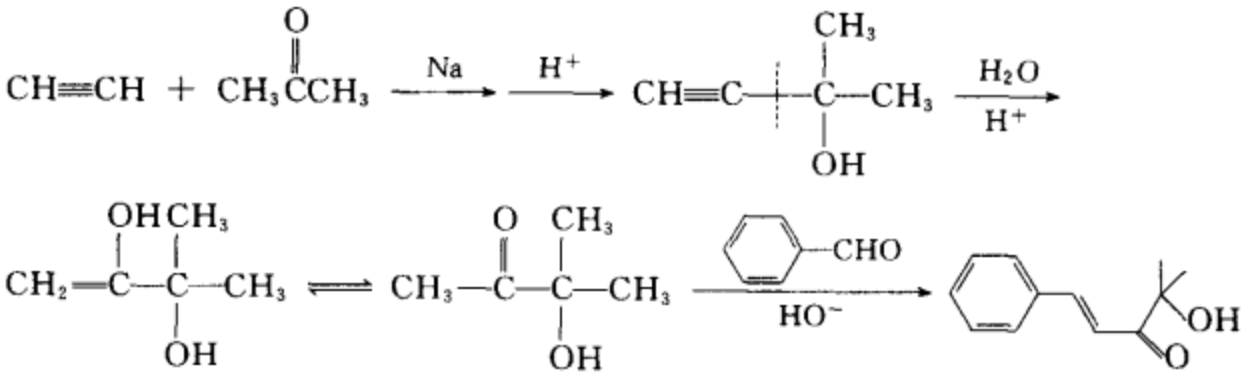


逆合成分析：



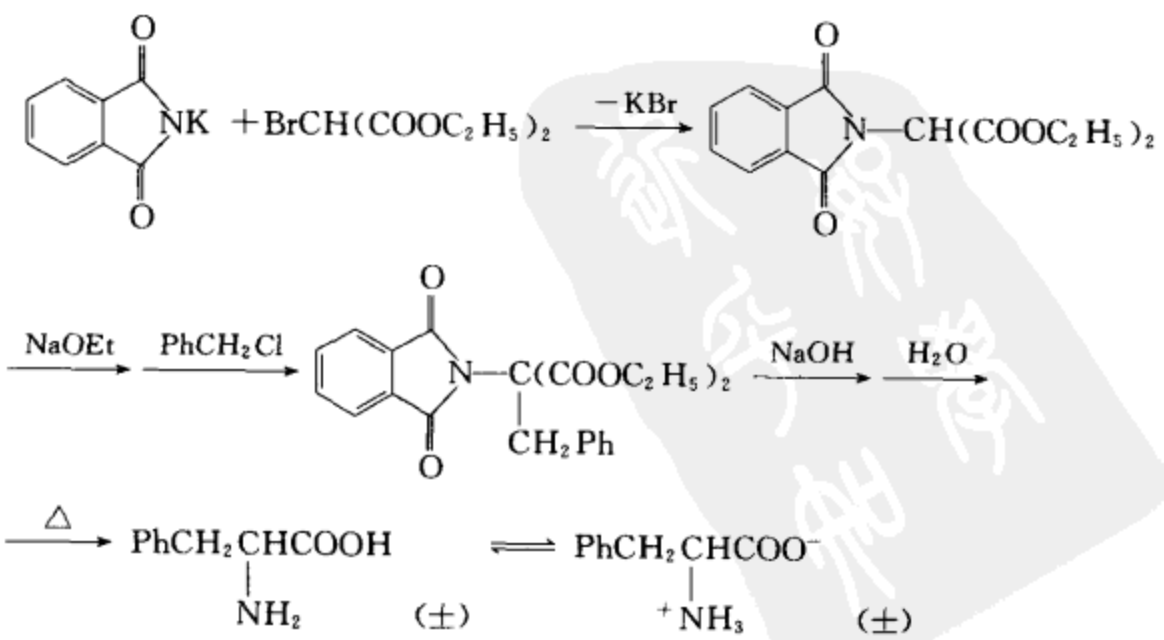
合成路线：



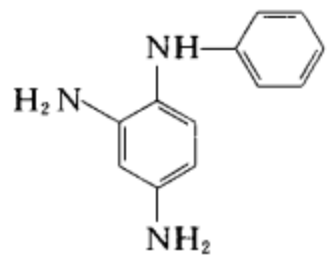


实例十一 有邻苯二甲酰亚胺钾、α-溴代丙二酸二乙酯和苄氯合成(±)苯丙胺酸。

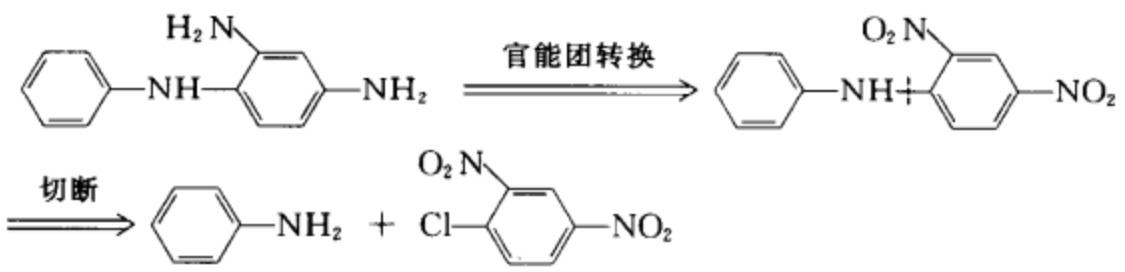
合成路线：



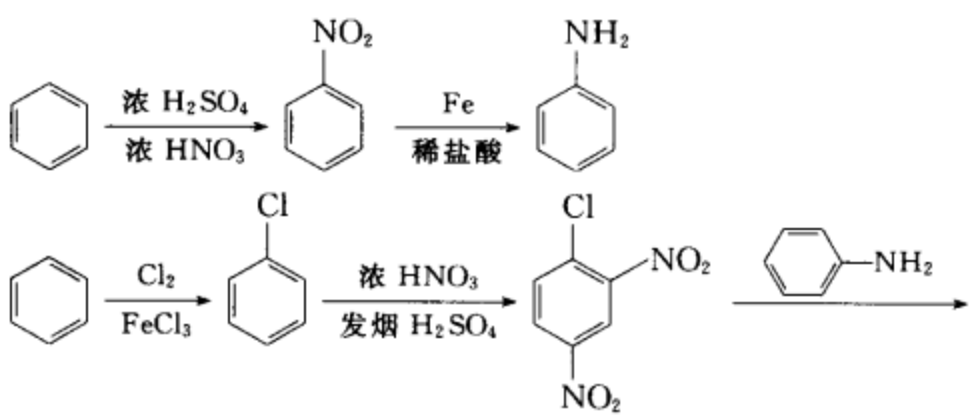
实例十二　选用苯和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物：



逆合成分析：

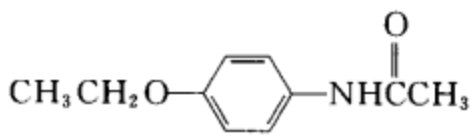


合成路线：

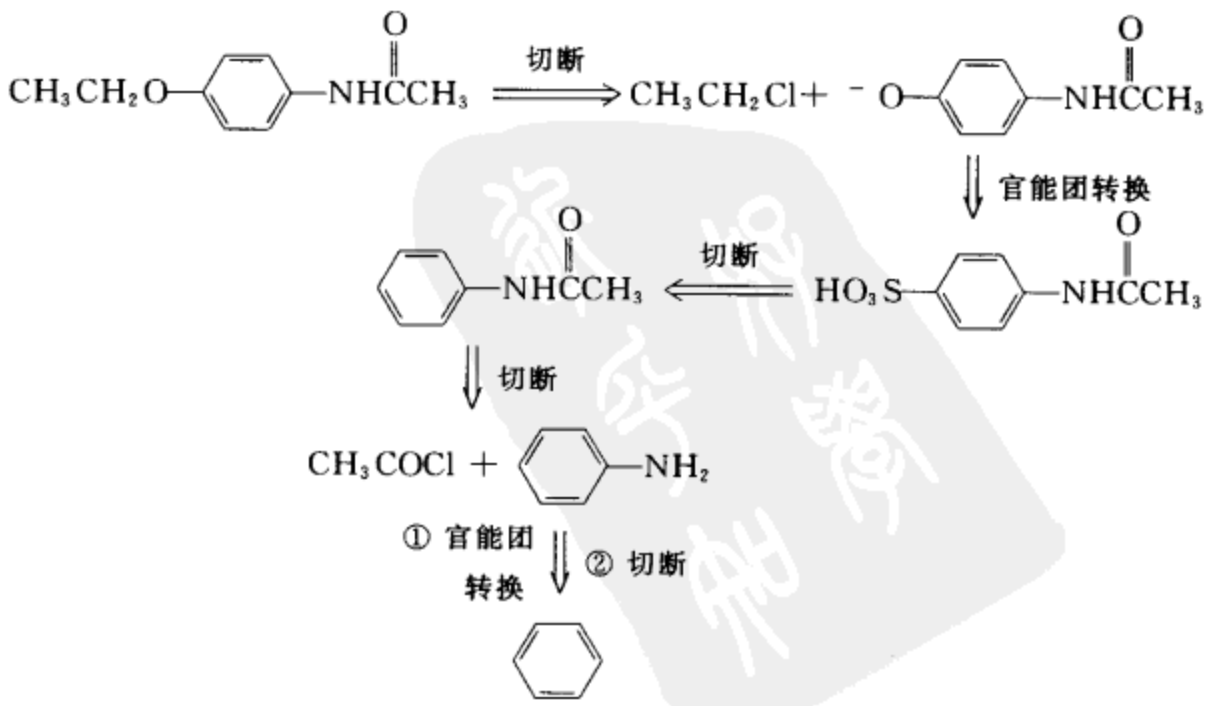




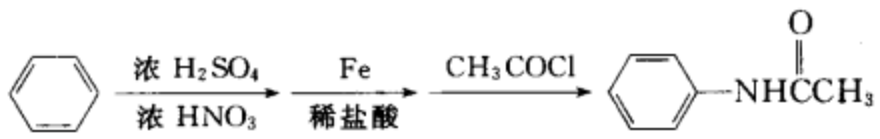
实例十三　选用苯和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物：



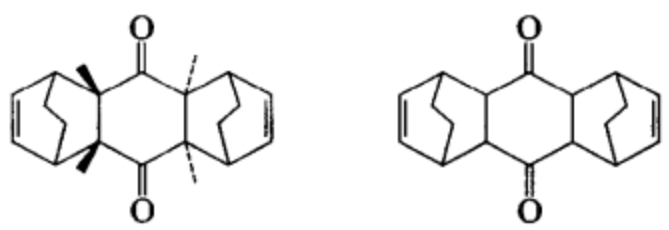
逆合成分析：



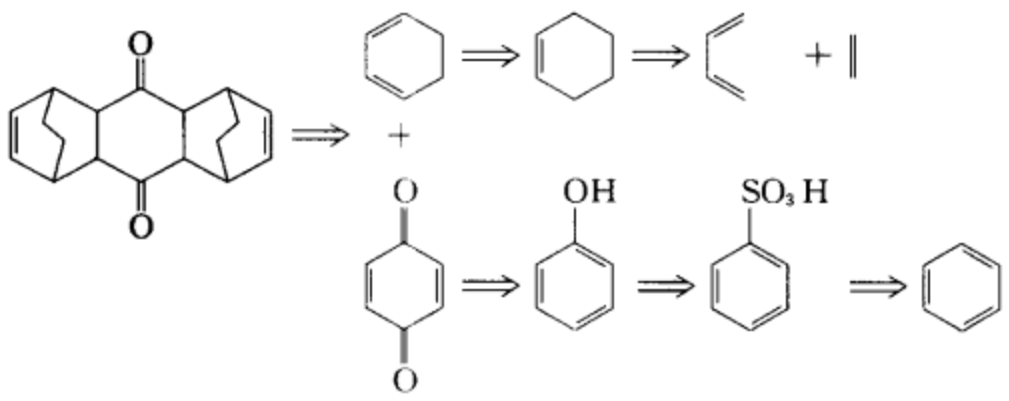
合成路线：



实例十四 选用苯、萘和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物：

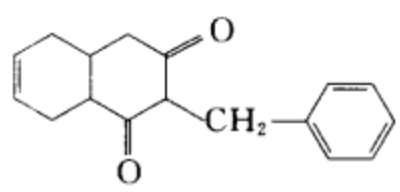


逆合成分析：（只对其中一个目标化合物作出分析。）

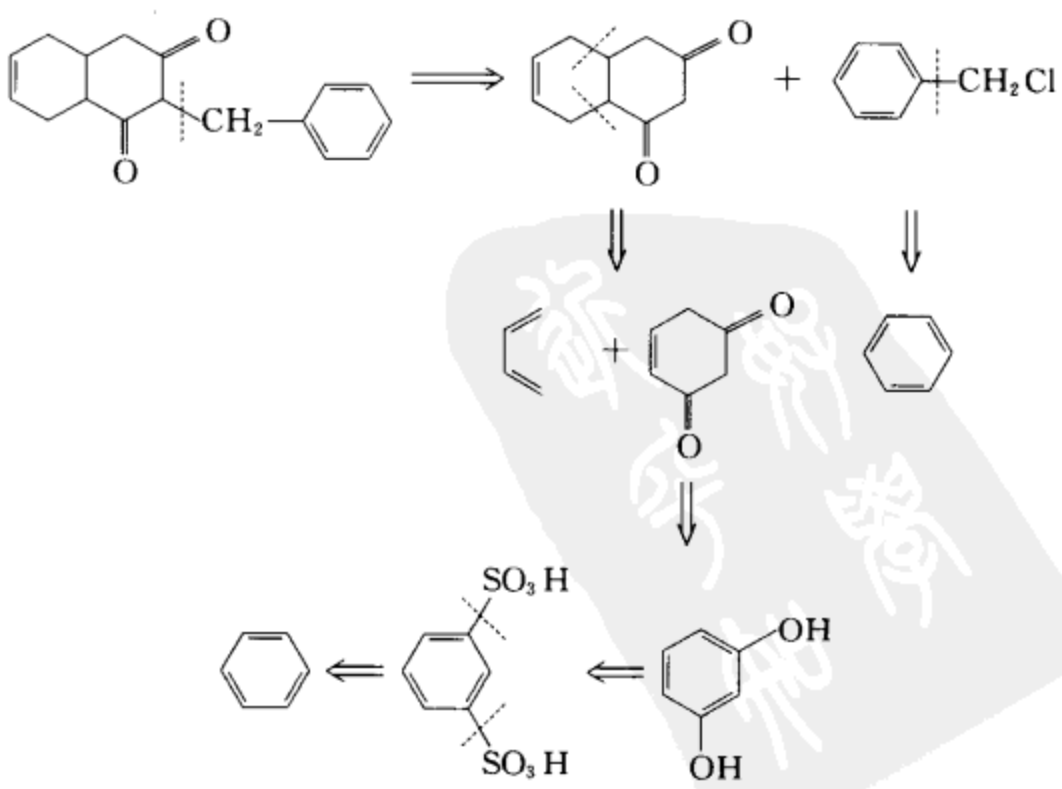


合成路线（略）

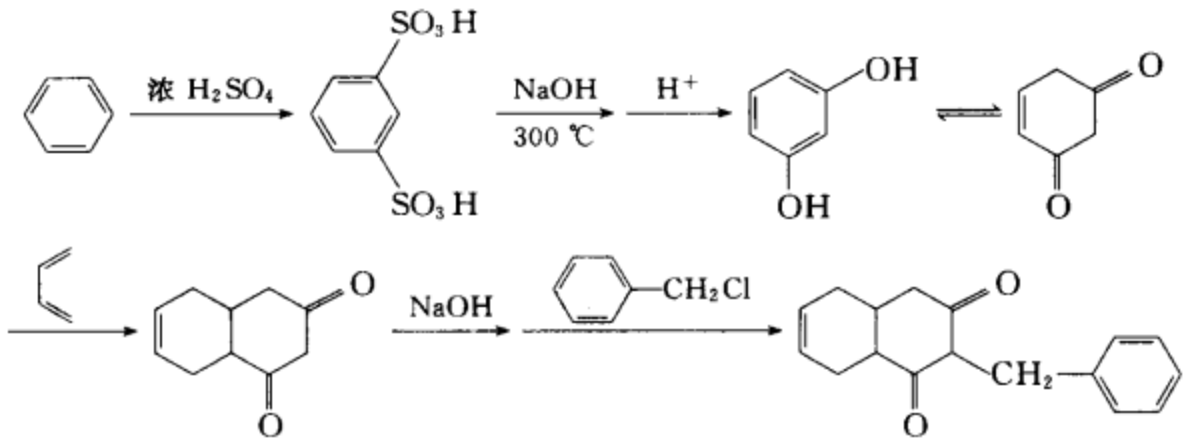
实例十五 选用苯和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物。



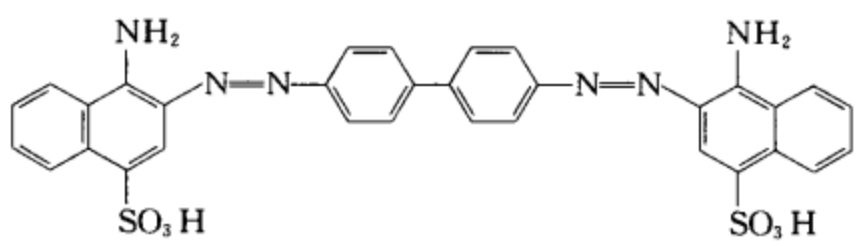
逆合成分析：



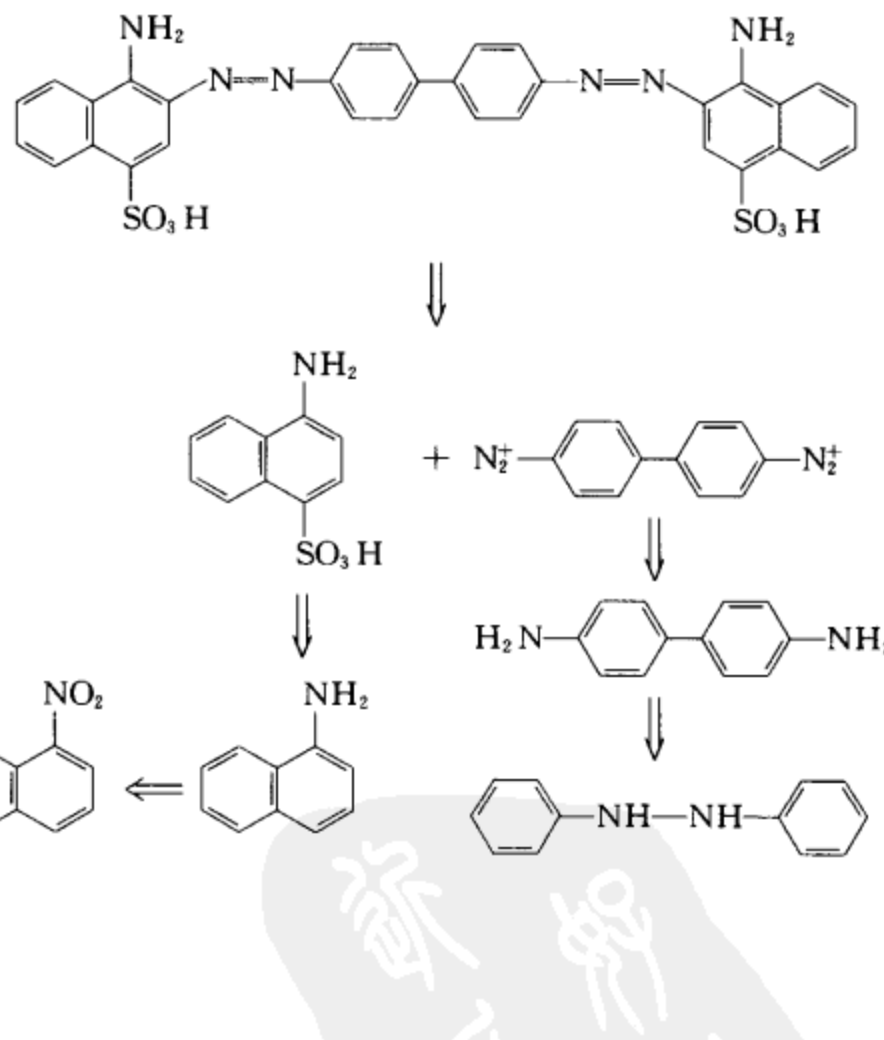
合成路线：



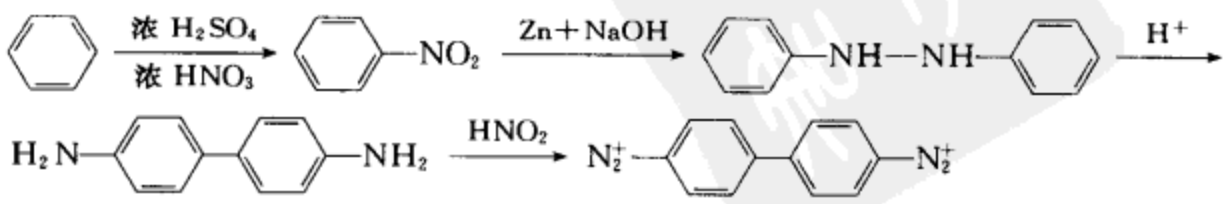
实例十六　选用苯、萘和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物。

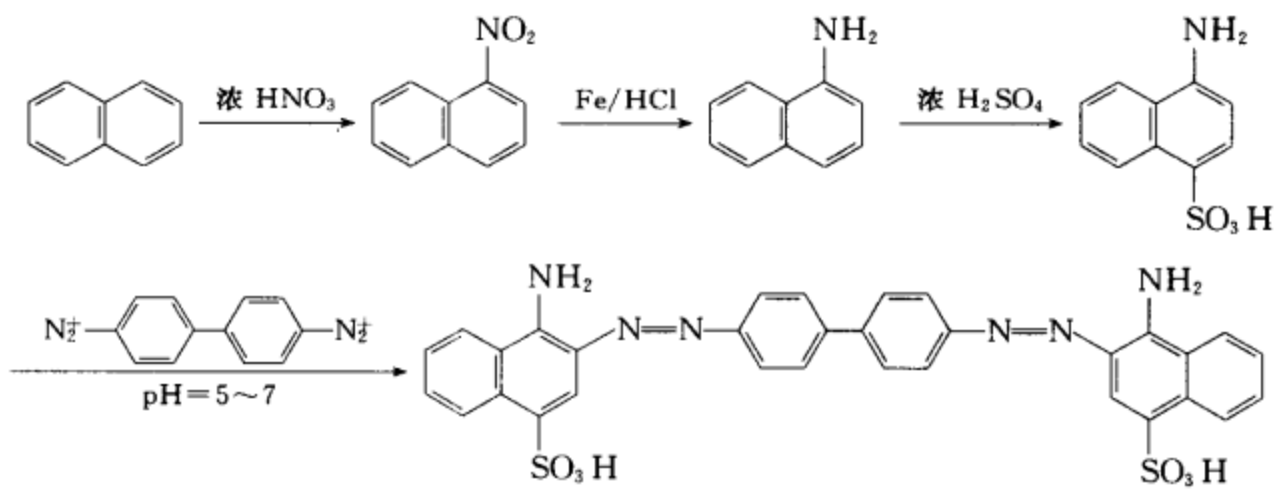


逆合成分析：



合成路线：





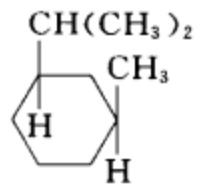
（二）考 卷 选 编

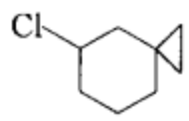
这一部分选择了本科生学习期间的一套考题。目的是让学生了解考题的格式、题型及难度要求。考试要求与教学要求是一致的，但一套考题不可能覆盖全部教学要求。应考前，学生应按教学要求系统进行复习。

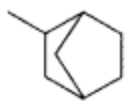
考卷一（第一次作业抽查）

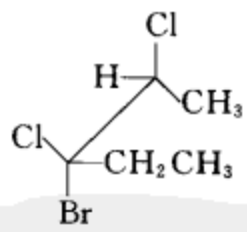
[1-1] 用 IUPAC 命名法和 CCS 命名法命名下列化合物。

(i) $(CH_3CH_2)_2CCH_2CH_2CH_2CH_3$ （CH_3 取代在 CH_3 上）

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

[答案] (i) 3－甲基－3－乙基庚烷　3－ethyl－3－methylheptane

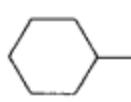
(ii) (1*S*,3*R*)－1－甲基－3－异丙基环己烷　(1*R*,3*S*)－1－isopropyl－3－methylcyclohexane

(iii) 5－氯螺[2.5]辛烷　5－chlorospiro[2.5]octane

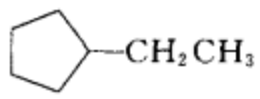
(iv) 2－甲基二环[2.2.1]庚烷　2－methylbicyclo[2.2.1]heptane

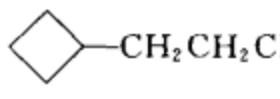
(v) (2*S*,3*S*)－2,3－二氯－3－溴戊烷　(2*S*,3*S*)－3－bromo－2,3－dichloropentane

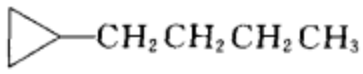
[1-2] 写出符合(i)分子式为 C_6H_{17} 的饱和烃，(ii)分子中只有一个甲基的所有化合物的构造式，并用 IUPAC 命名法和 CCS 命名法命名。

[答案] 

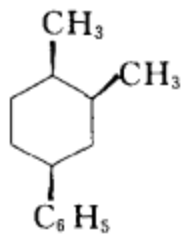
甲基环己烷　methylcyclohexane

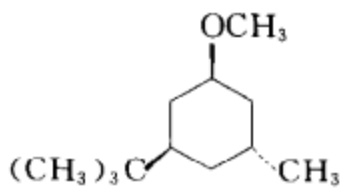
 　乙基环戊烷　ethylcyclopentane

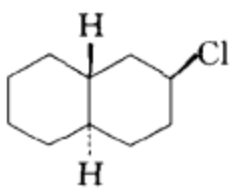
 　正丙基环丁烷　propylcyclobutane

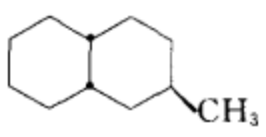
 　正丁基环丙烷　butylcyclopropane

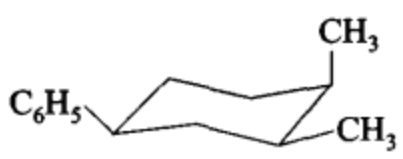
[1-3] 写出下列化合物的优势构象式。

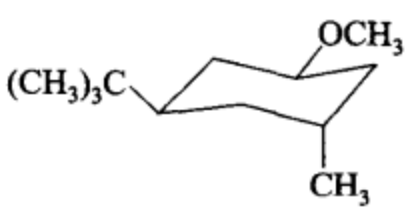
(i) 

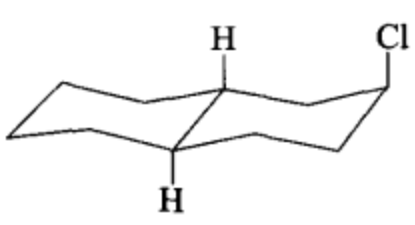
(ii) 

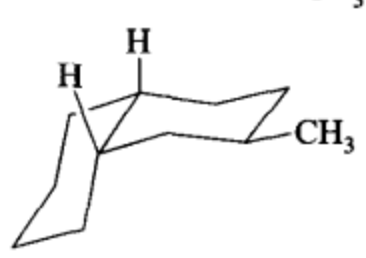
(iii) 

(iv) 

[答案] (i) 

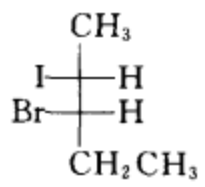
(ii) 

(iii) 

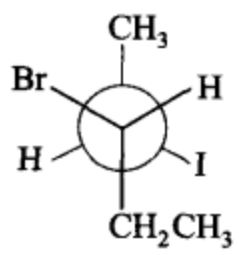
(iv) 

[1-4] 写出(2*R*,3*S*)-3-溴-2-碘戊烷的 Fischer 投影式，并写出其优势构象的锯架式、伞式和 Newman 式。

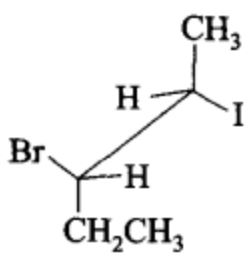
[答案]



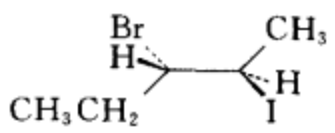
Fischer 投影式



Newman 式

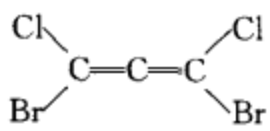


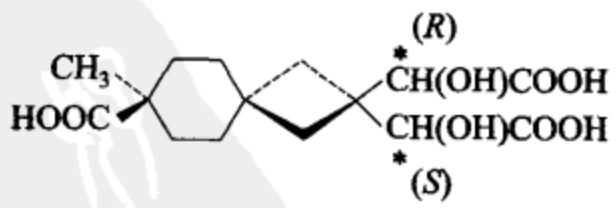
锯架式

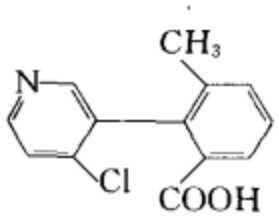


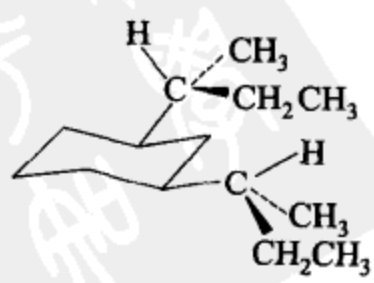
伞式

[1-5] 指出下列化合物有无光活性：

(i) 

(ii) 

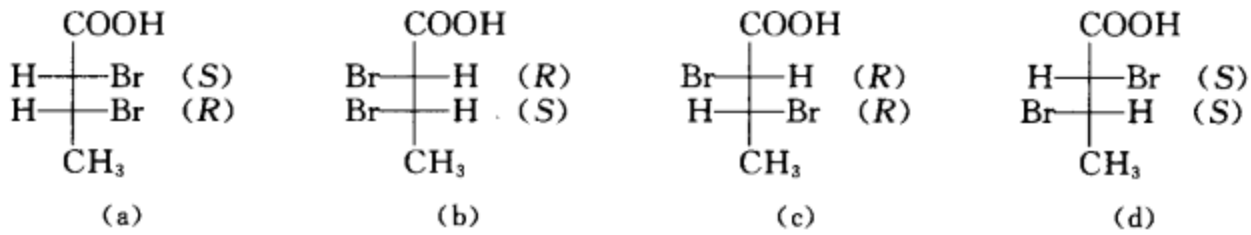
(iii) 

(iv) 

[答案] (i) 有　(ii) 无　(iii) 有　(iv) 有

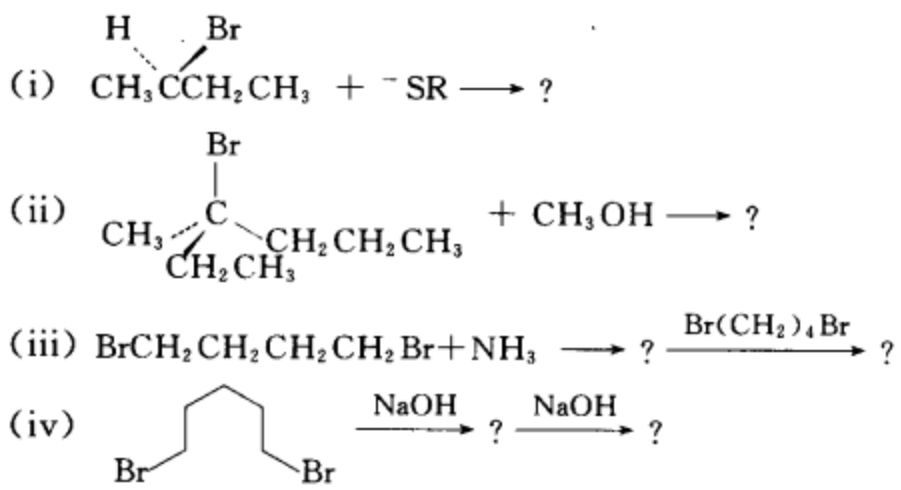
[1-6] 用 Fischer 投影式表示 $CH_3CHBrCHBrCOOH$ 的旋光异构体，指出这些旋光异构体彼此间的关系，并用 *R*、*S* 表示分子中手性碳的构型。

[答案]

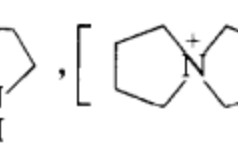


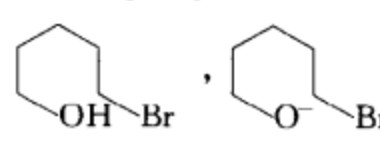
有以上四个旋光异构体。其中(a)与(b)、(c)与(d)为两对对映体。(a)与(c)，(a)与(d)，(b)与(c)，(b)与(d)为四对非对映体。

[1-7] 完成反应式(写出主要产物，注意标明产物的立体构型)。



[答案]

(i) 

(ii) 

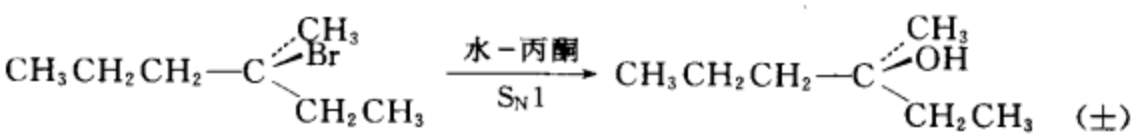
(±)

(iii)

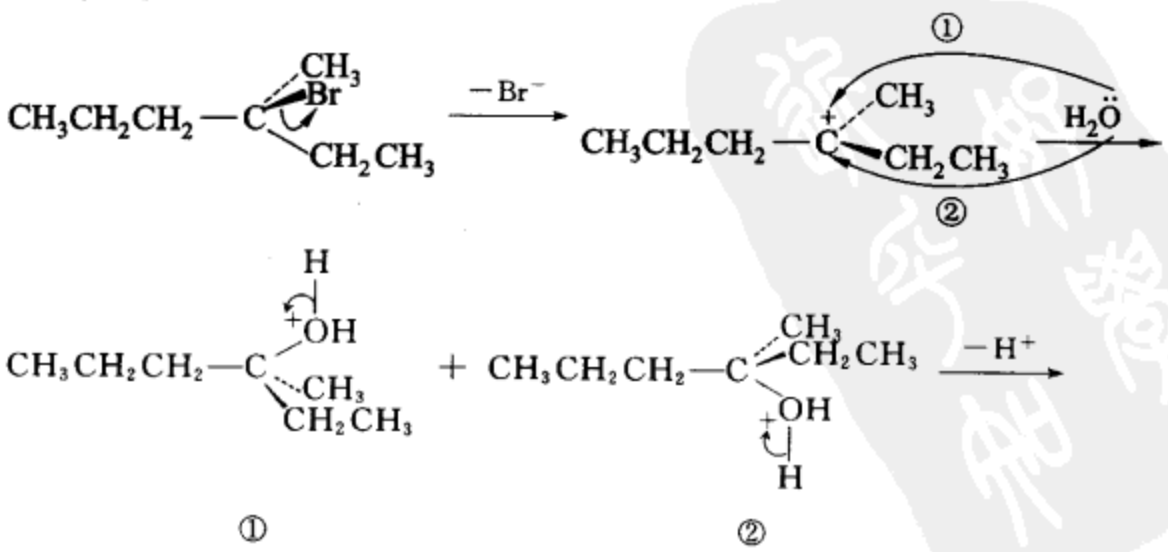
(iv)

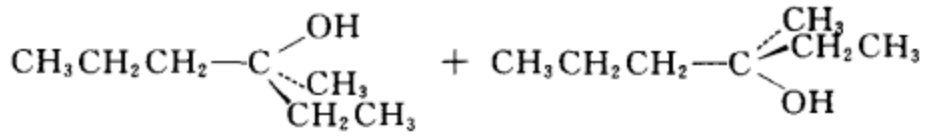
[1-8] (*S*)-3-甲基-3-溴己烷在水-丙酮中反应得外消旋体 3-甲基-3-己醇解释原因并写出该反应的反应机理。(用弯箭头表示电子对的转移，用鱼钩箭头表示单电子的转移，并写出各步反应可能的中间体。)

反应式：



反应机理：

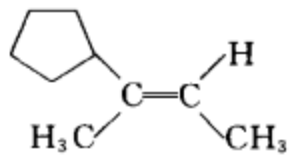


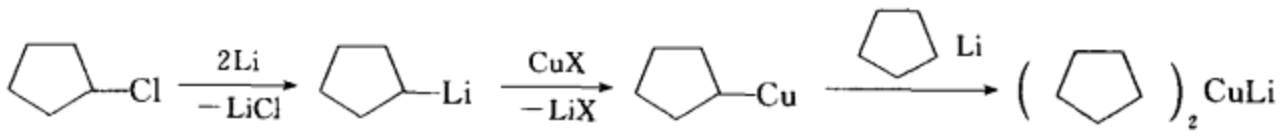


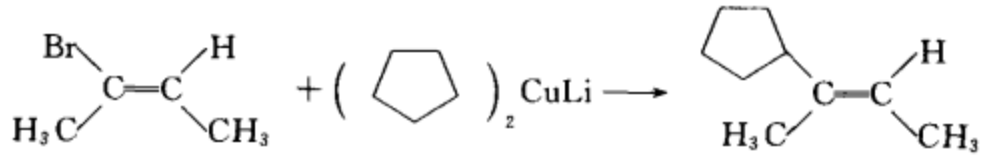
①　　②

（因碳正离子平面的两侧空阻相同，所以得一对外消旋体。）

[1-9] 用不超过 6 个碳的卤化物为原料合成：

(i)  　　(ii) $CH_2{=}CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$

[答案] (i) 



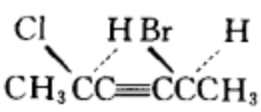
(ii) $CH_3CH(CH_3)CH_2Cl \xrightarrow[-LiCl]{2Li} CH_3CH(CH_3)CH_2Li \xrightarrow[-LiX]{CuX} CH_3CH(CH_3)CH_2Cu$

$$\xrightarrow{CH_3CH(CH_3)CH_2Li} (CH_3CH(CH_3)CH_2)_2CuLi$$

$$CH_2{=}CHCH_2Cl + (CH_3CH(CH_3)CH_2)_2CuLi \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$$

考卷二（第二次作业抽查）

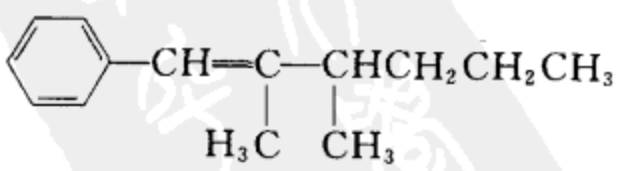
[2-1] 命名题

(i) 化合物  的中文名称是_____，英文名称是_____。

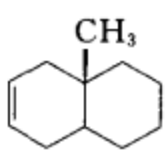
(ii) 化合物 2,3-dimethyl-1-phenyl-1-hexene 的中文名称是_____。

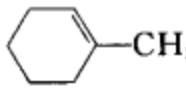
构造式是_____。

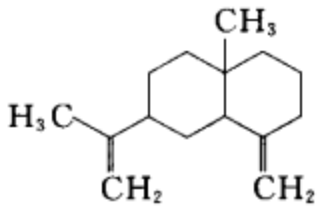
[答案] (i) (2*R*,5*S*)-2-氯-5-溴-3-己炔，(2*S*,5*R*)-2-bromo-5-chloro-3-hexyne

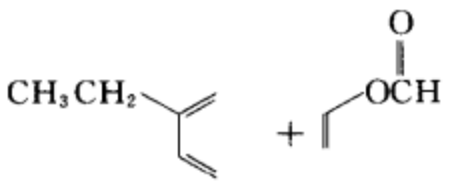
(ii) 2,3-二甲基-1-苯基-1-己烯， 

[2-2] 完成反应式（写出主要产物，注意标明产物的立体构型）。

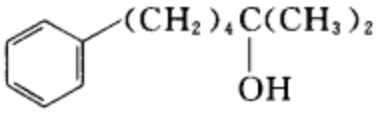
(i)  $+CH_3CO_3H \xrightarrow{Na_2CO_3} ? \xrightarrow{HBr} ?$

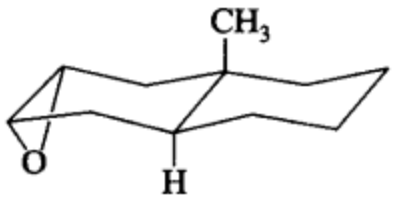
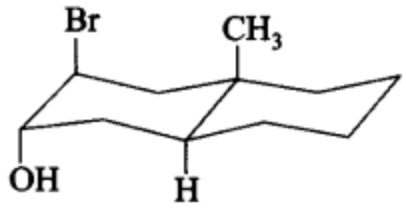
(ii)  $\xrightarrow{O_3}$? $\xrightarrow{LiAlH_4}$?

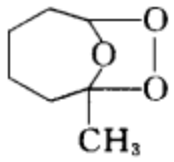
(iii)  $\xrightarrow{B_2H_6}$ $\xrightarrow{H_2O_2,OH^-}$?

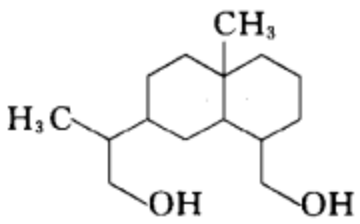
(iv)  → ?

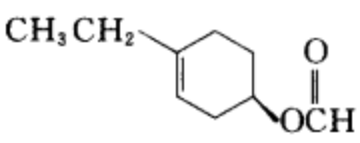
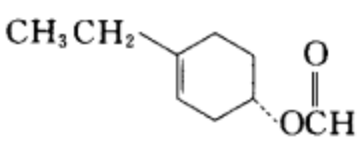
(v)  $+3CH_3CH_2Br \xrightarrow[\triangle,24\ h]{AlCl_3}$?

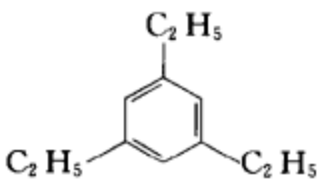
(vi)  $\xrightarrow{H_2SO_4}$?

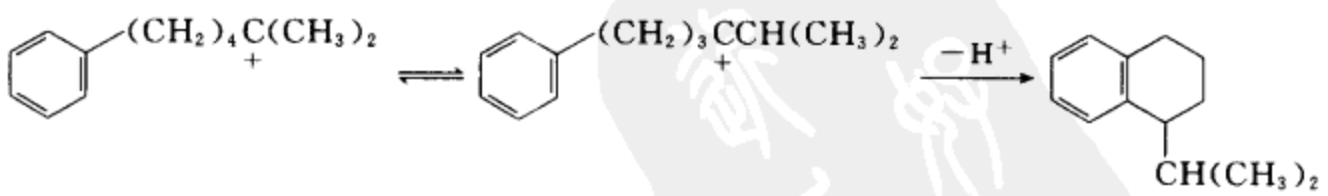
[答案] (i)  

(ii)  (±) , $HOCH_2(CH_2)_4CHCH_3$ (±)

(iii) 

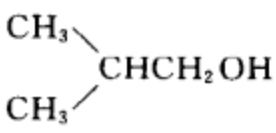
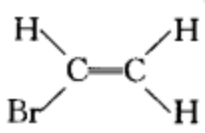
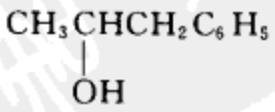
(iv)  (外型为主)+ 

(v) 

(vi) 

[2-3] 问答题

(i) 下列化合物,各有多少组不等同的质子?

(A)  (B)  (C) 

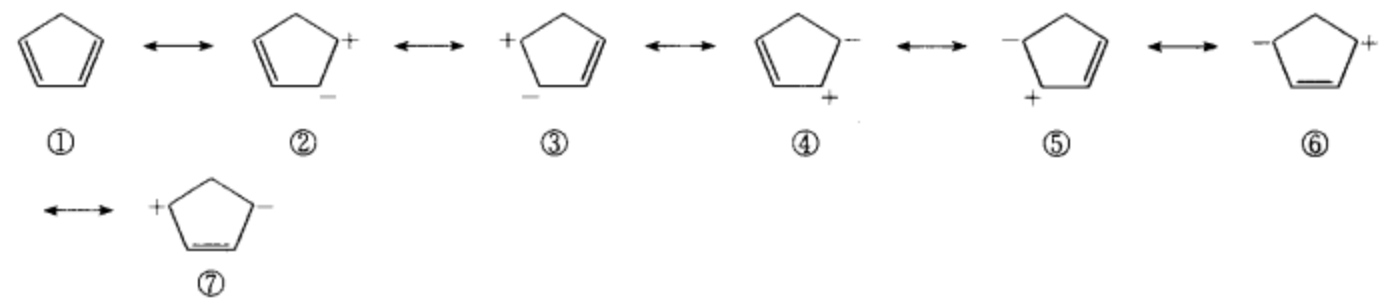
(ii) 写出环戊二烯的极限式,用共振的方法表示之,并指出哪些极限式是等价的?(只写七

个最稳定和较稳定的极限式。）

（iii）苯甲酸硝化的主要产物是什么？写出该硝化反应过程中产生的活性中间体碳正离子的极限式和离域式。

[答案] （i）（A）4 组　　（B）3 组　　（C）6 组（未考虑苯环上氢的差别）

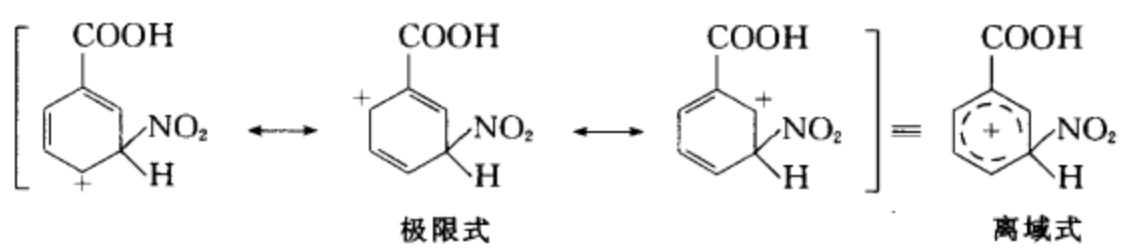
（ii）



②与③等价，④与⑤等价，⑥与⑦等价。

（iii）主要产物是间硝基苯甲酸。

碳正离子的极限式和离域式如下所示：



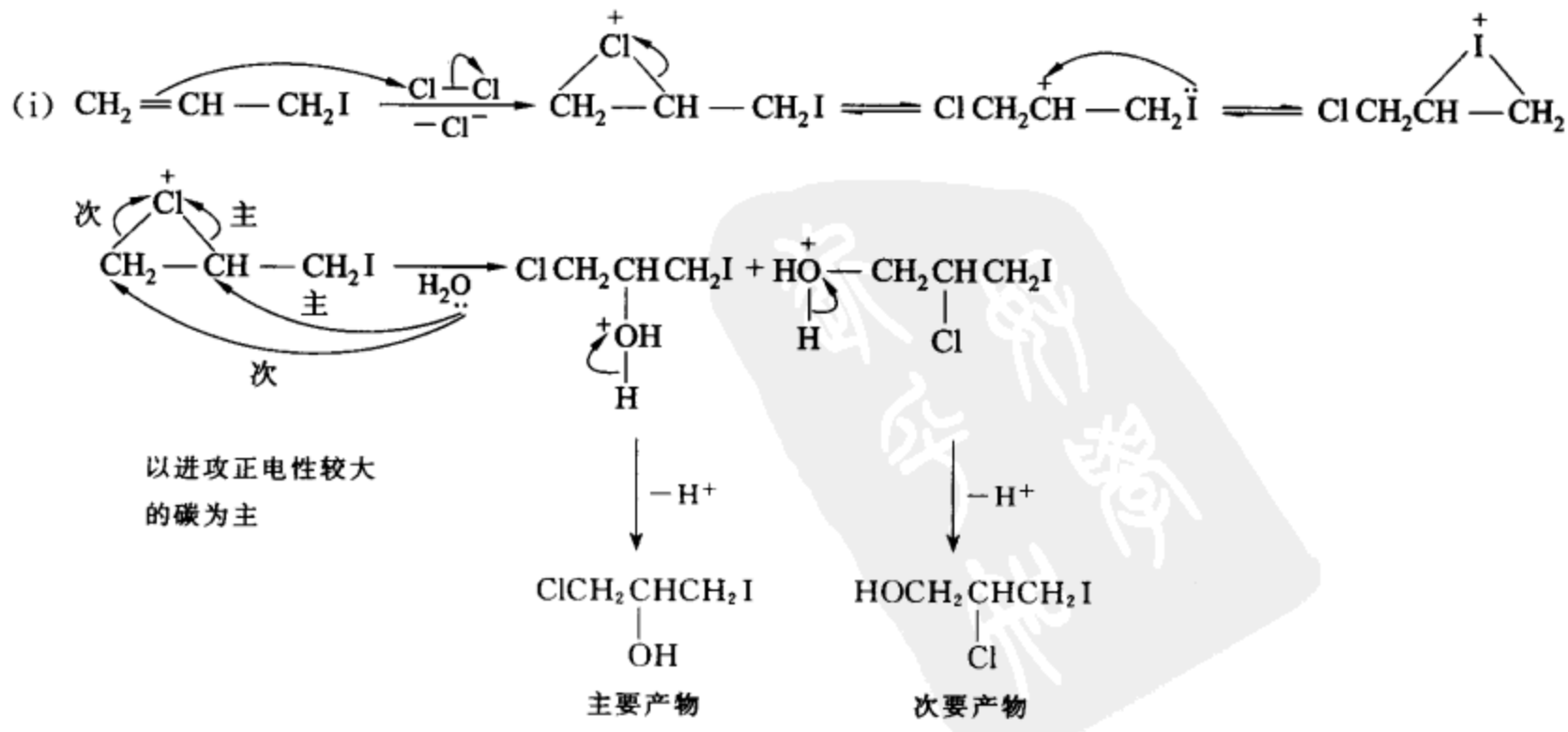
[2-4] 反应机理题

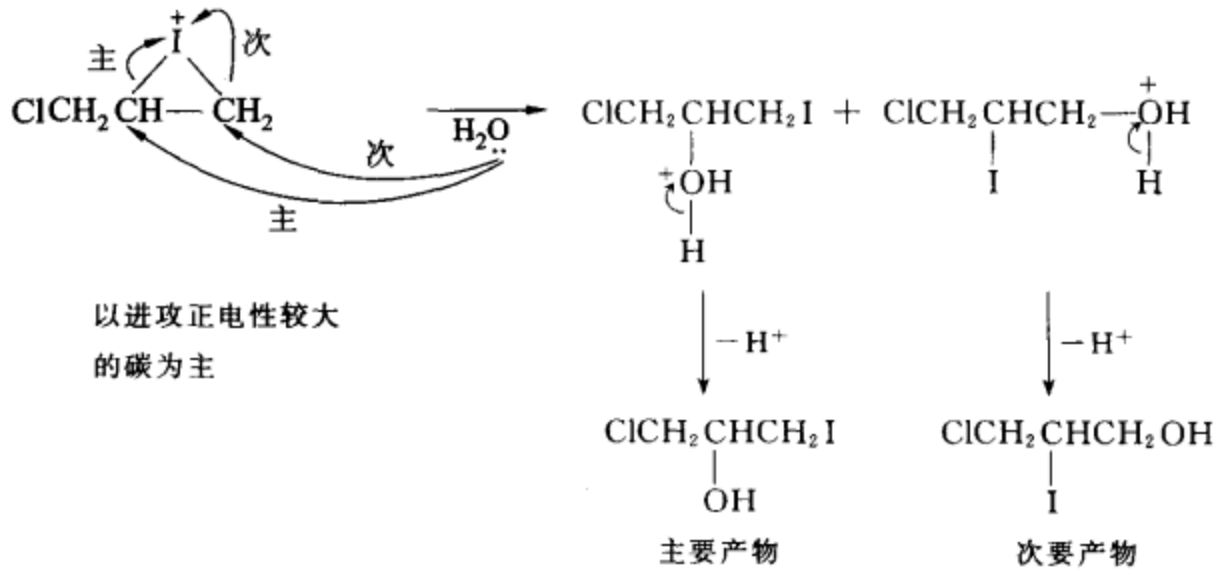
（i）  在 Cl_2 的水溶液中发生反应，主要产物为 $ClCH_2CHOHCH_2I$，同时还产生少量 $HOCH_2CH_2ClCH_2I$ 和 $ClCH_2CHICH_2OH$。请写出该反应的反应机理，并解释上述实验事实。（用弯箭头表示电子对的转移，用鱼钩箭头表示单电子的转移，并写出各步反应可能的中间体。）

（ii）画出苯酚氯化时，形成邻、间、对中间体碳正离子的相对能量关系的示意图。并简单阐明理由。

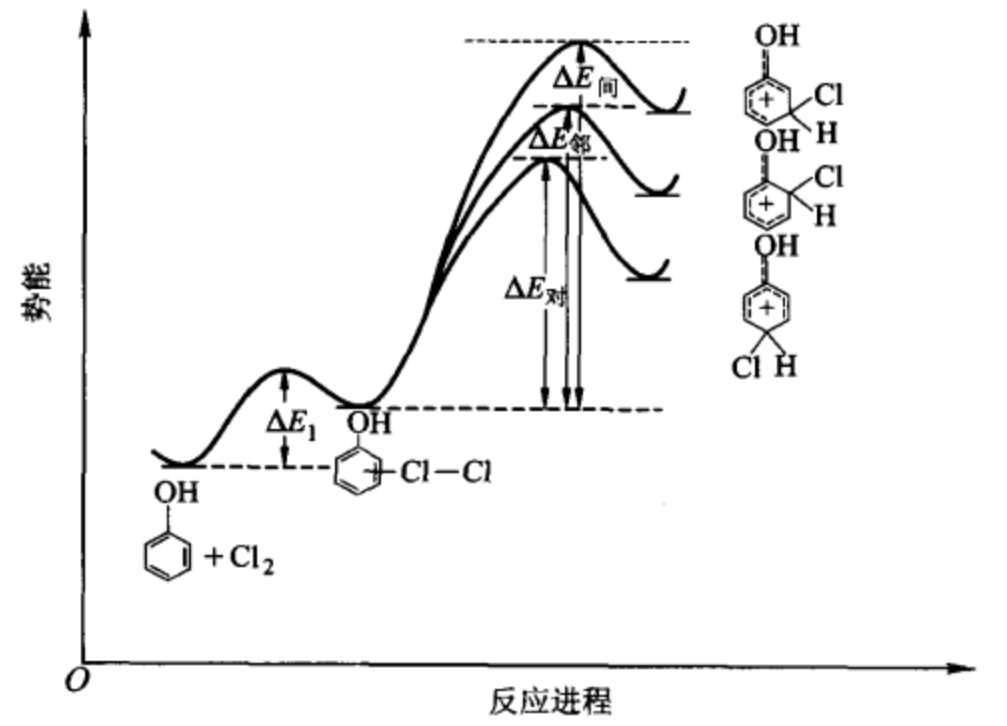
[答案]

（i）





(ii)



苯酚氯化时，形成邻、间、对中间体碳正离子的相对能量关系示意图

对位有较大的给电子共轭效应，而且吸电子诱导效应较间位和邻位均小。间位有吸电子诱导效应，给电子共轭效应很小，邻位也有较大的给电子共轭效应，但其吸电子诱导效应最大。综合两种电子效应，对位电子云密度相对最高，邻位次之，而间位最低。所以发生亲电取代反应时，对位进攻活化能最低，邻位次之，间位最高。

[2-5] 测结构题

(i) 化合物 A(C_9H_{14})，具有旋光性。将 A 用铂进行催化氢化生成 B(C_9H_{20})，不旋光；将 A 用 Lindlar 催化剂小心催化氢化生成 C(C_9H_{16})，也不旋光；但如将 A 置于钠的液氨溶液中反应，生成 D(C_9H_{16})，却有旋光。试推测 A，B，C，D 的结构。

(ii) 有一无色液体化合物，化学式为 C_6H_{12}，它与溴的四氯化碳溶液反应，溴的红棕色消失。该化合物的核磁共振谱中，只在 $\delta=1.6$ 处有一个单峰，写出该化合物的构造式。

(iii) $C_{10}H_{14}$ 三个异构体的核磁共振数据如下所示，请写出甲、乙、丙的构造式。

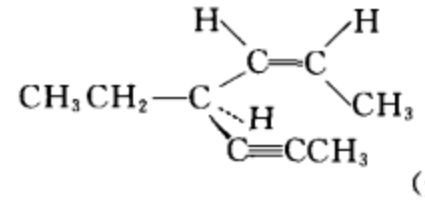
(甲) $\delta=2.25$(单峰，3H)，7.05(单峰，4H)，2.8(多重峰，1H)，1.24(双峰，6H)

(乙) δ=7.25(多重峰,5H),1.35(单峰,9H)

(丙) δ=7.15(单峰,5H),2.5(双峰,2H),1.9(多重峰,1H),0.9(双峰,6H)

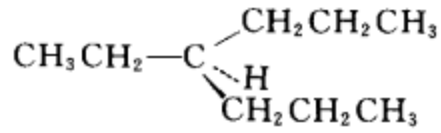
(iv) 有一未知物经元素分析:C 为 68.13%,H 为 13.72%,O 为 18.15%,测得相对分子质量为 88.15。与金属钠反应可放出氢气。该未知物的核磁共振谱在 δ=0.9 处有一个二重峰(6H),δ=1.1 处有一个二重峰(3H);δ=1.6 处有一个多重峰(1H),δ=2.6 处有一个单峰(1H),δ=3.5 处有一个多重峰(1H)。请推出该未知物的结构并标出各峰的归属。

[答案] (i)

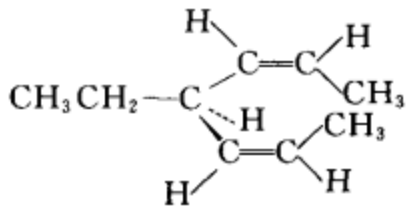


(±)

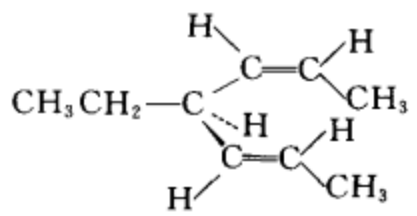
(A)



(B)



(C)

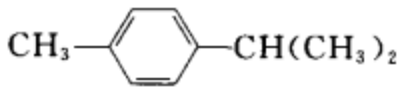


(±)

(D)

(ii) $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$

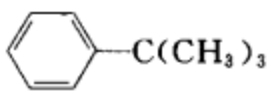
(iii) (甲)



2.25　7.05　2.8　1.24

0.9　1.6 3.5 1.1

(乙)



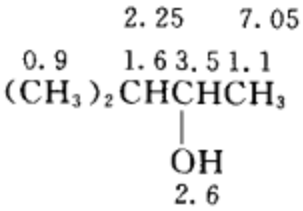
7.25　1.35

(丙)



7.15　2.5　1.9　0.9

(iv)

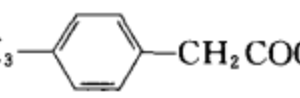


2.6

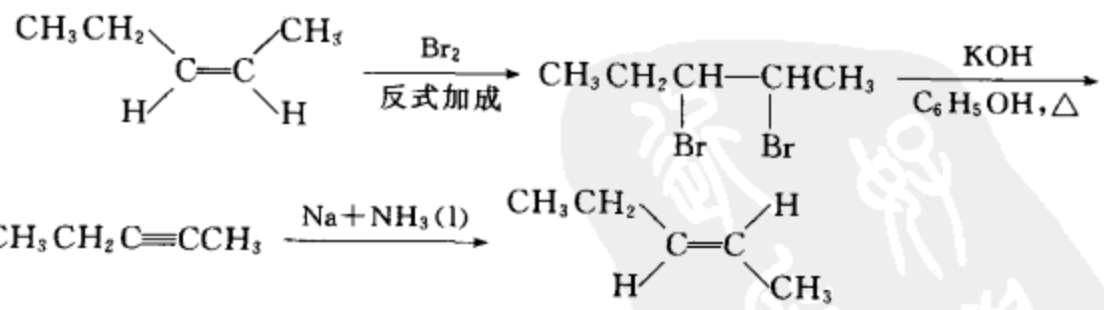
[2-6] 合成题

(i) 将(*Z*)-2-戊烯转为(*E*)-2-戊烯。

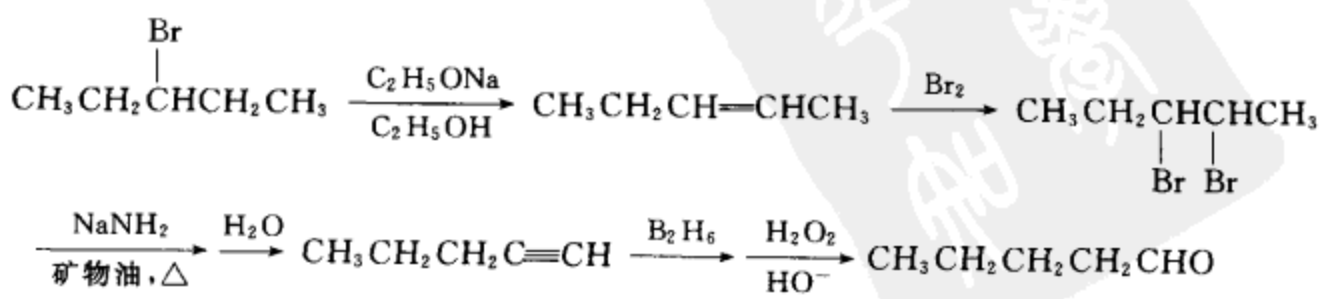
(ii) 由 $CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$ 合成 $CH_3(CH_2)_3CHO$。

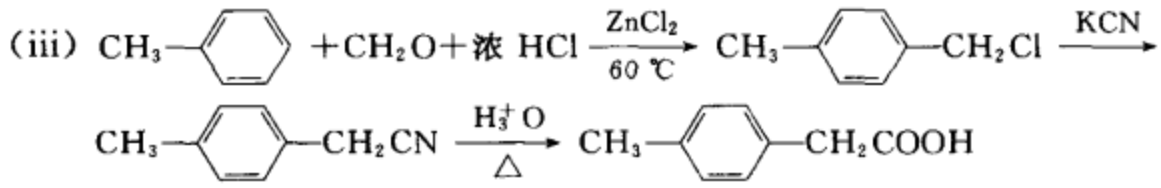
(iii) 以甲苯或苯为起始原料,选择合适试剂合成  。

[答案] (i)



(ii)



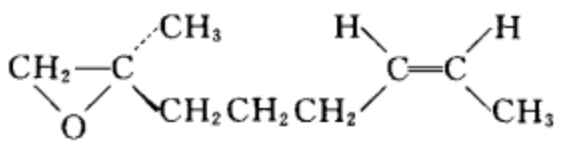
(iii) 

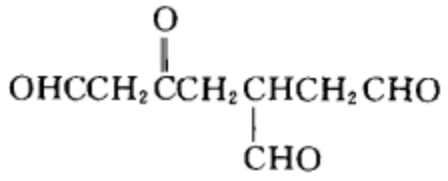
考卷三（第一学期期末考试卷）

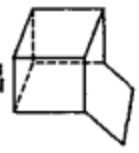
[3-1] 同分异构和命名题

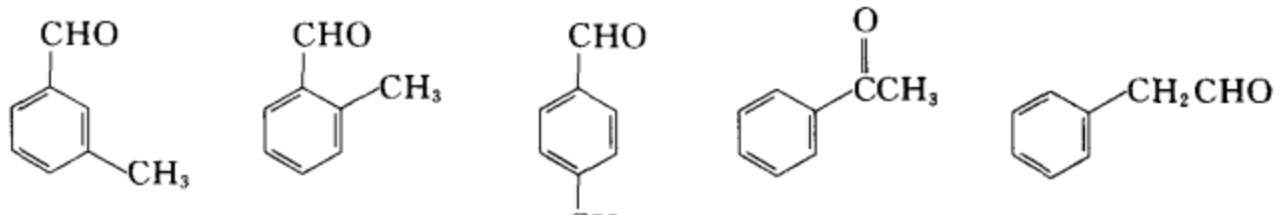
(i) 写出所有分子式为 C_8H_8O、含有苯环的羰基化合物的结构式和中文名称。

(ii) 写出下列化合物的中、英文名称。

(A) 

(B) 

(iii) 写出  的中文名称。

[答案] (i) 

间甲基苯甲醛　邻甲基苯甲醛　对甲基苯甲醛　苯乙酮　苯乙醛

(ii) (A) (2*Z*,7*R*)-7-甲基-7,8-环氧-2-辛烯

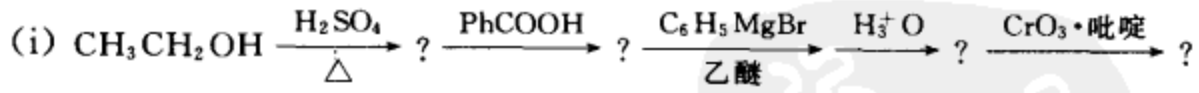
(2*Z*,7*R*)-7,8-epoxy-7-methyl-2-octene

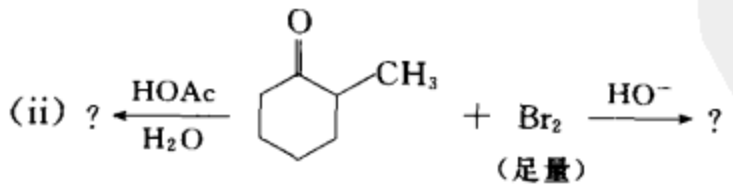
(B) 3-甲酰基-5-氧代庚二醛

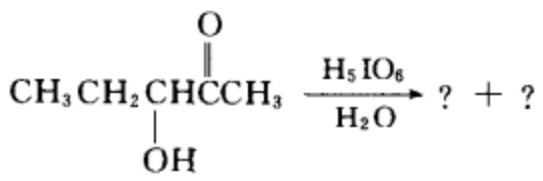
3-formyl-5-oxoheptanedial

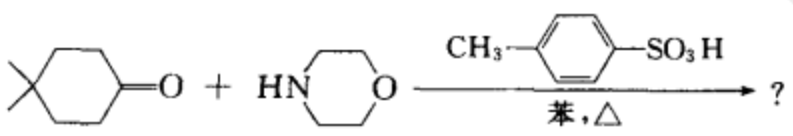
(iii) 五环[4.4.0.$0^{2,5}$.$0^{3,10}$.$0^{4,7}$]癸烷

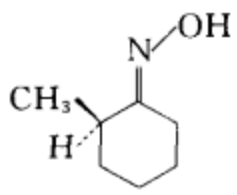
[3-2] 完成反应式(写出主要产物，注意标明产物的立体构型)。

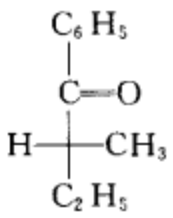
(i) 

(ii) 

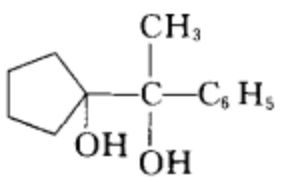
(iii) 

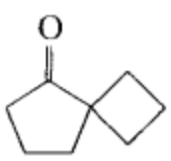
(iv) 

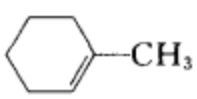
(v)  $\xrightarrow{H_2SO_4}$?

(vi)  $\xrightarrow{p-ClC_6H_4MgBr}$ $\xrightarrow{H_2O}$? ≡ ?

Newman式　Fischer投影式

(vii)  $\xrightarrow{H_2SO_4}$?

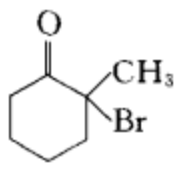
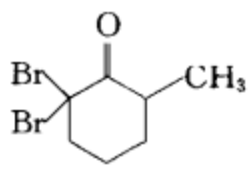
(viii)  $\xrightarrow{LiAlH_4}$ $\xrightarrow{H_2O}$? $\xrightarrow{H^+}$?

(ix)  $\xrightarrow{HOCl}$? $\xrightarrow{NaOH}$? $\xrightarrow[CH_3OH]{CH_3ONa}$?

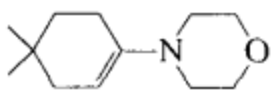
(x) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 + CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH \xrightarrow{HCl(气)}$

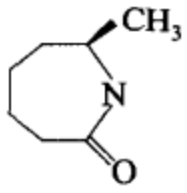
(本题写出所有可能产生的产物)

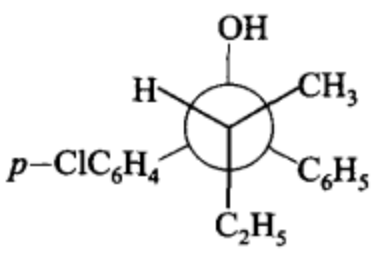
[答案] (i) $CH_2{=}CH_2$,  , $C_6H_5CH_2CH_2OH$, $C_6H_5CH_2CHO$

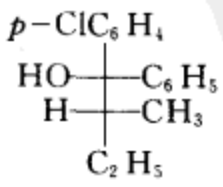
(ii) 左边：  ，右边：  $\xrightarrow{HO^-}$ $Br_2CHCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)COO^-$

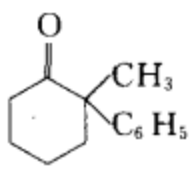
(iii) CH_3CH_2CHO, $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

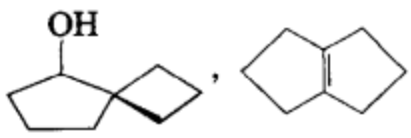
(iv) 

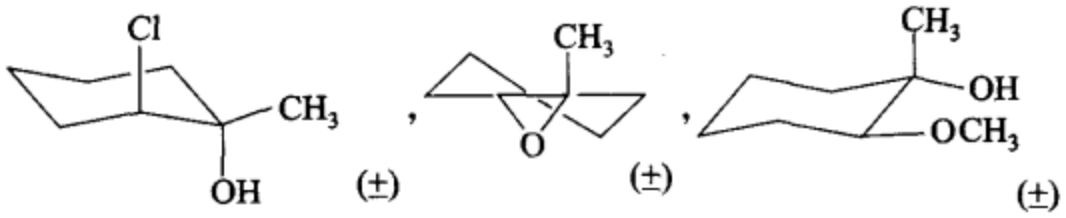
(v) 

(vi) 

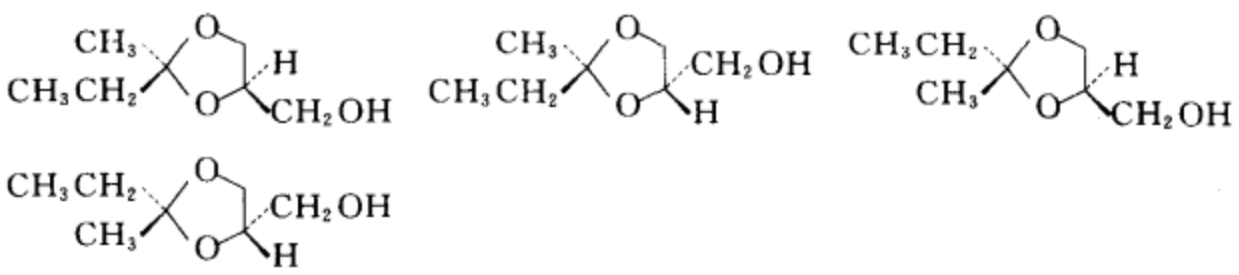


(vii) 

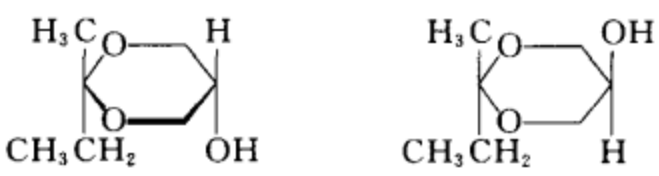
(viii) 

(ix) 

(x) 四个旋光异构体



两个顺反异构体



[3-3] 测结构题

(i) 根据下列数据推测化合物的结构。

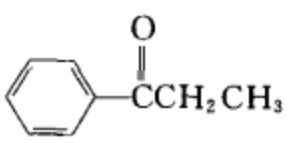
分子式：$C_9H_{10}O$，IR 在 1 680 cm^{-1} 有吸收峰，^1H-NMR：1.1（三重峰，3H），3.0（四重峰，2H），7.7（多重峰，5H）。

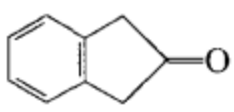
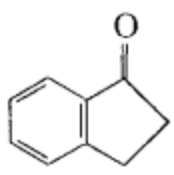
(ii) A，B 互为同分异构体，分子式为 C_9H_8O。A，B 的 IR 在 1 715 cm^{-1} 附近有一强吸收峰。A 的 ^1H-NMR 数据为：δ_H：7.2～7.4（多重峰，4H），3.4（单峰，4H），B 的 ^1H-NMR 数据为：δ_H：7.1～7.4（多重峰，4H），3.1（三重峰，2H），2.5（三重峰，2H）。请推测 A，B 的结构式。

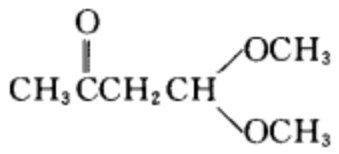
(iii) 某化合物 A 的分子式为：$C_6H_{12}O_3$，IR 在 1 710 cm^{-1} 处有强吸收。

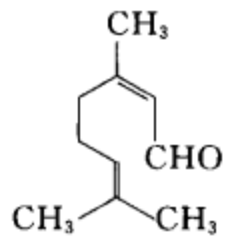
^1H-NMR 的数据为：2.1（单峰，3H），2.6（双峰，2H），3.2（单峰，6H），4.7（三重峰，1H）；该化合物本身不能与 Tollens 试剂反应，但经稀酸处理后，再与 Tollens 试剂作用，有银镜生成。请推测 A 的结构。

(iv) 某化合物 A，分子式为 $C_{10}H_{16}O$，与 Tollens 试剂作用生成银镜。A 经 Ni 催化加氢可以先后得到化合物 B 和化合物 C，B 的分子式为 $C_{10}H_{20}O$，C 的分子式为 $C_{10}H_{22}O$。A 经臭氧化－还原水解得到乙二醛、丙酮和化合物 D，D 被 $AgNO_3$ 的氨水溶液氧化为化合物 E，分子式为 $C_5H_8O_3$，E 经 I_2－NaOH 溶液作用生成碘仿。A 与 H_2SO_4 共热，可以得到对异丙基甲苯。试推测 A 的结构式，并用反应式表示各步反应。

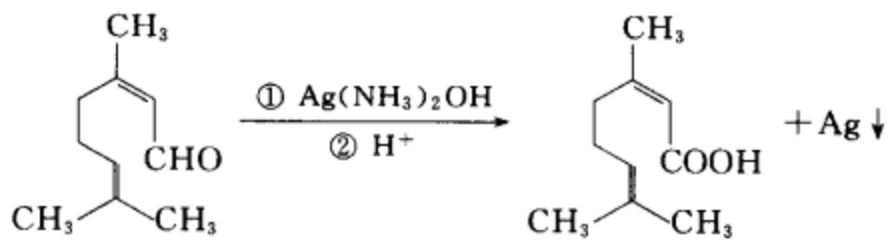
[答案] (i) 

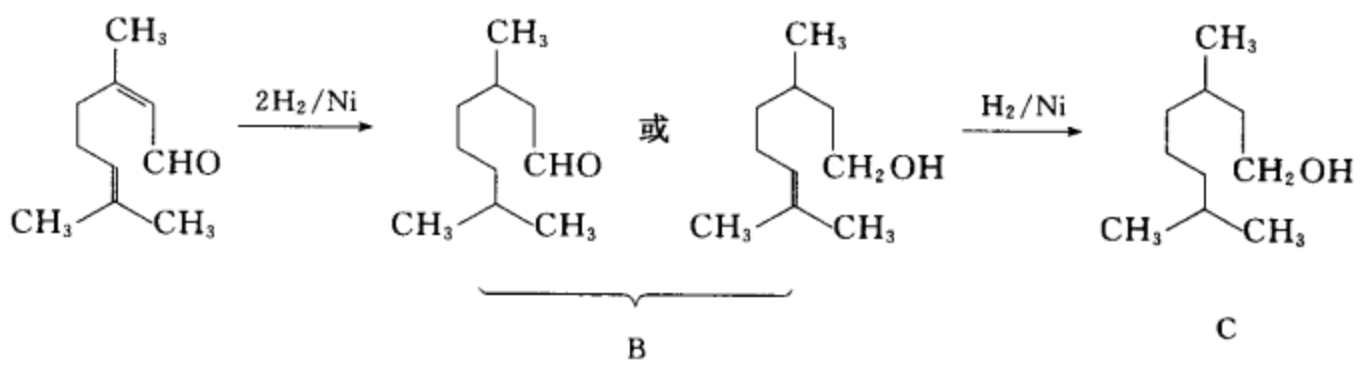
(ii) A.  B. 

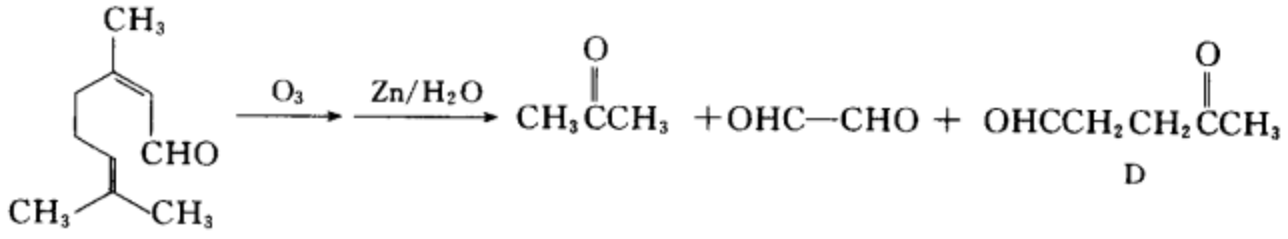
(iii) 

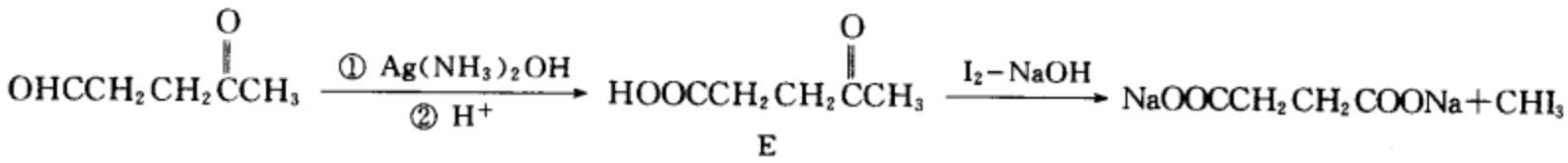
(iv) A 的结构式为 

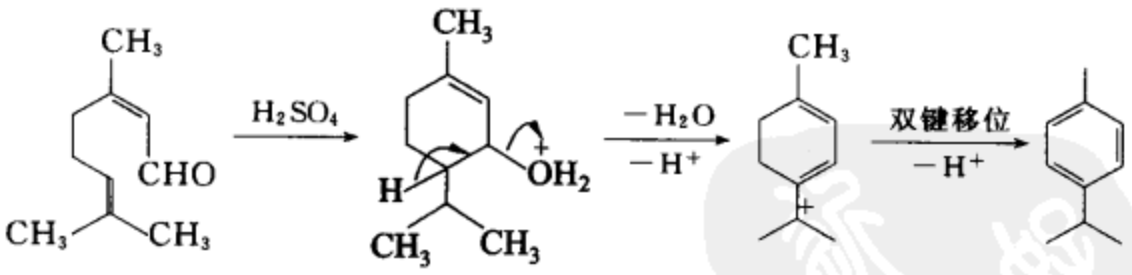
相关的反应方程式为







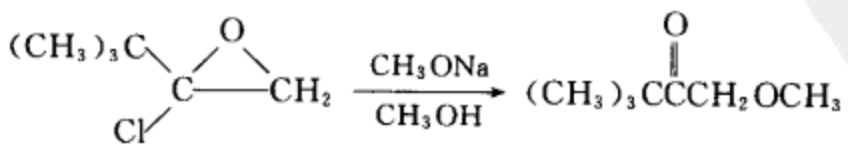


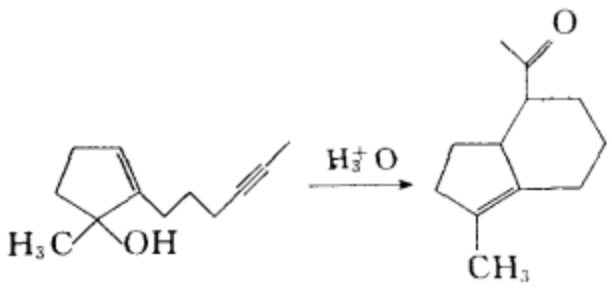


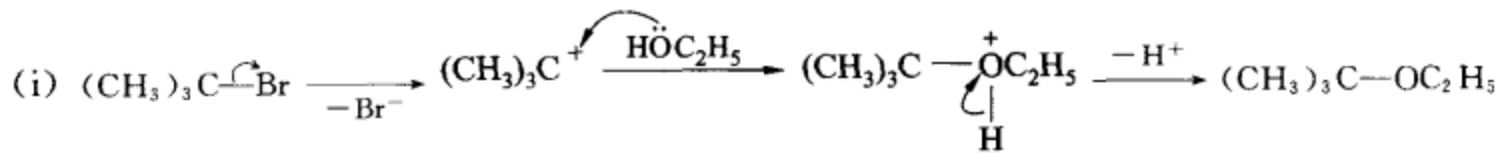
[3-4]　反应机理题

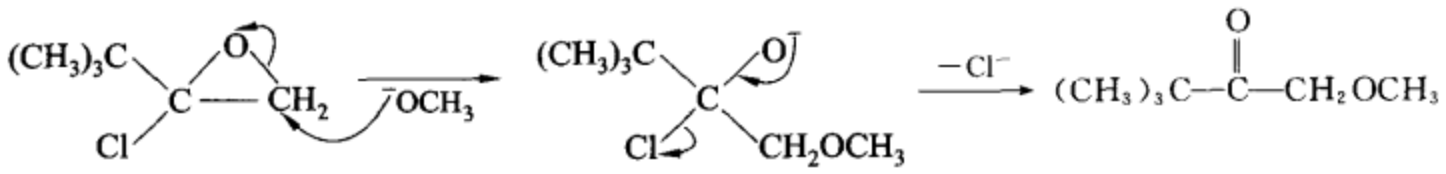
请为下列反应提出合理的、分步的反应机理。(用弯箭头表示电子对的转移,用鱼钩箭头表示单电子的转移,并写出各步反应可能的中间体。)

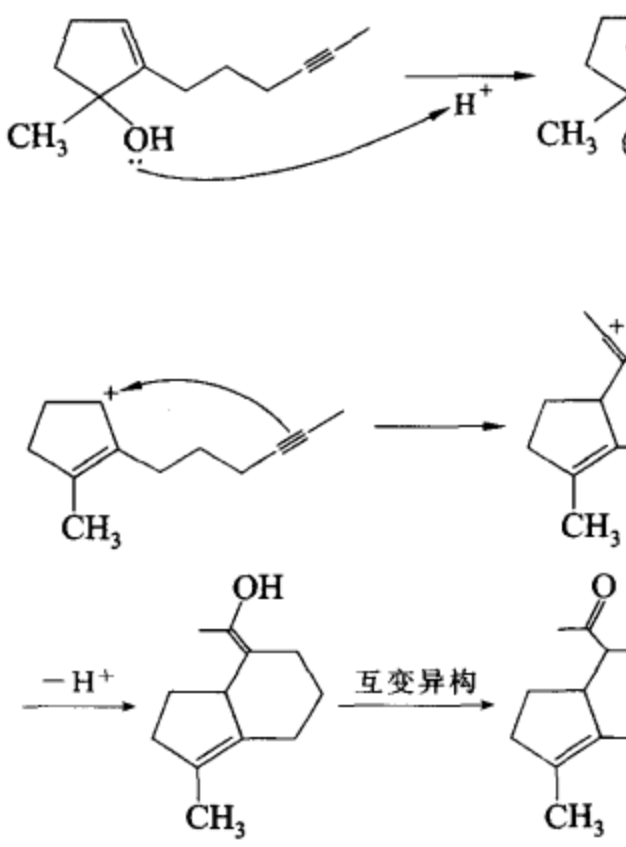
(i) $(CH_3)_3CBr \xrightarrow{C_2H_5OH} (CH_3)_3COC_2H_5$

(ii) 

(iii) 

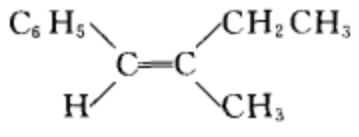
[答案] (i) 

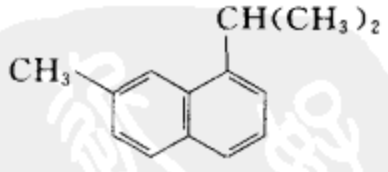
(ii) 

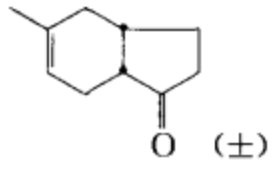
(iii) 

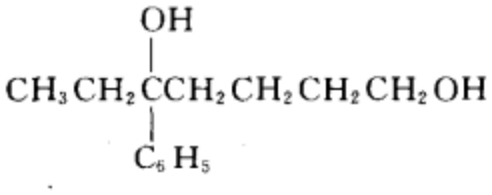
[3-5] 合成题

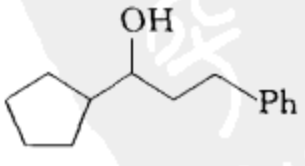
由苯、甲苯、环戊烷、环戊酮、四氢呋喃、二氢吡喃、四碳和四碳以下的单官能团有机物和合适的无机试剂为原料制备下列化合物。

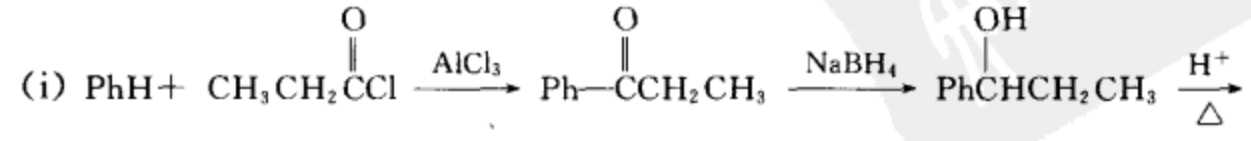
(i) 

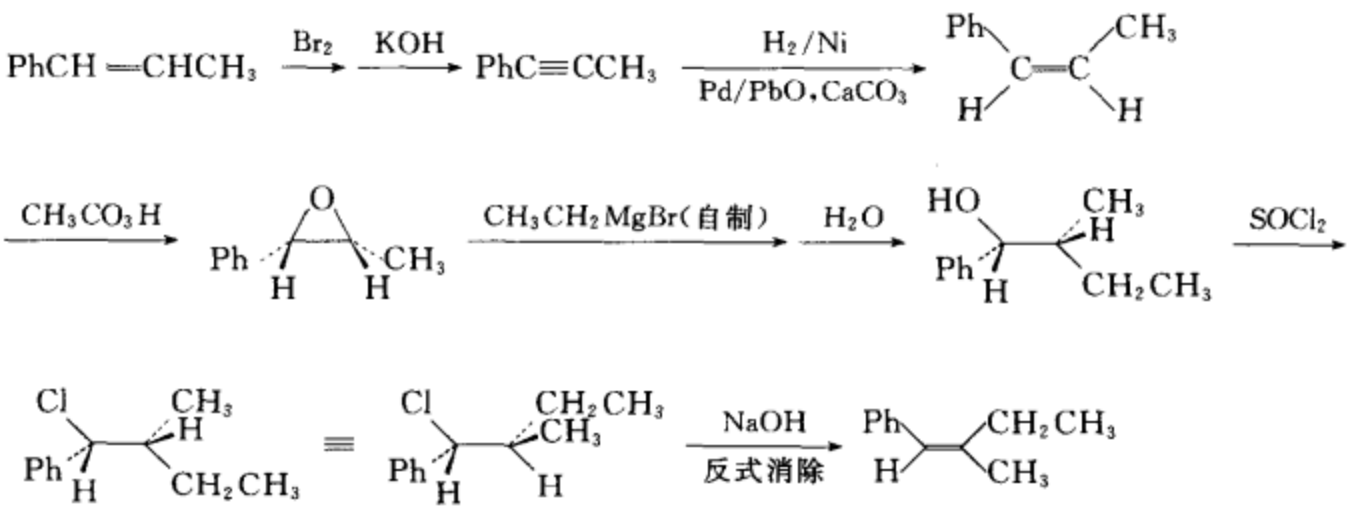
(ii) 

(iii)  (±)

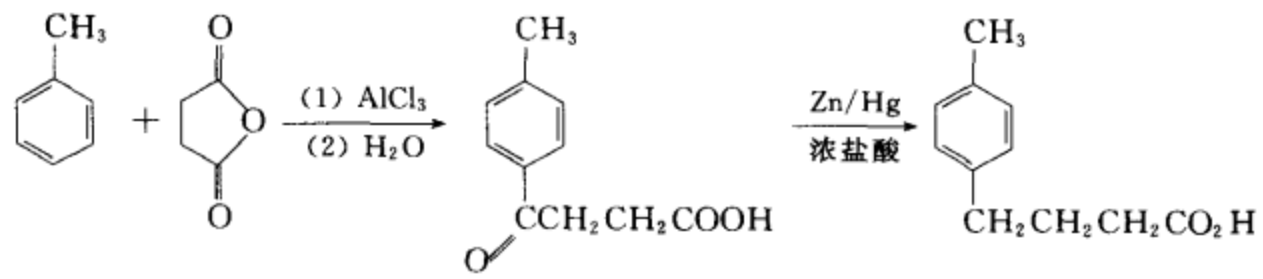
(iv) 

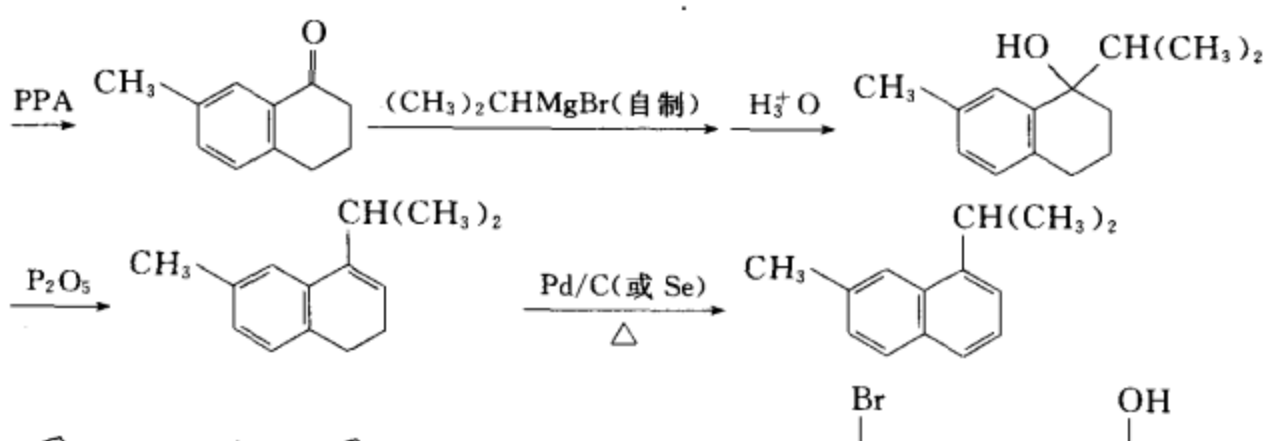
(v) 

[答案] (i) 

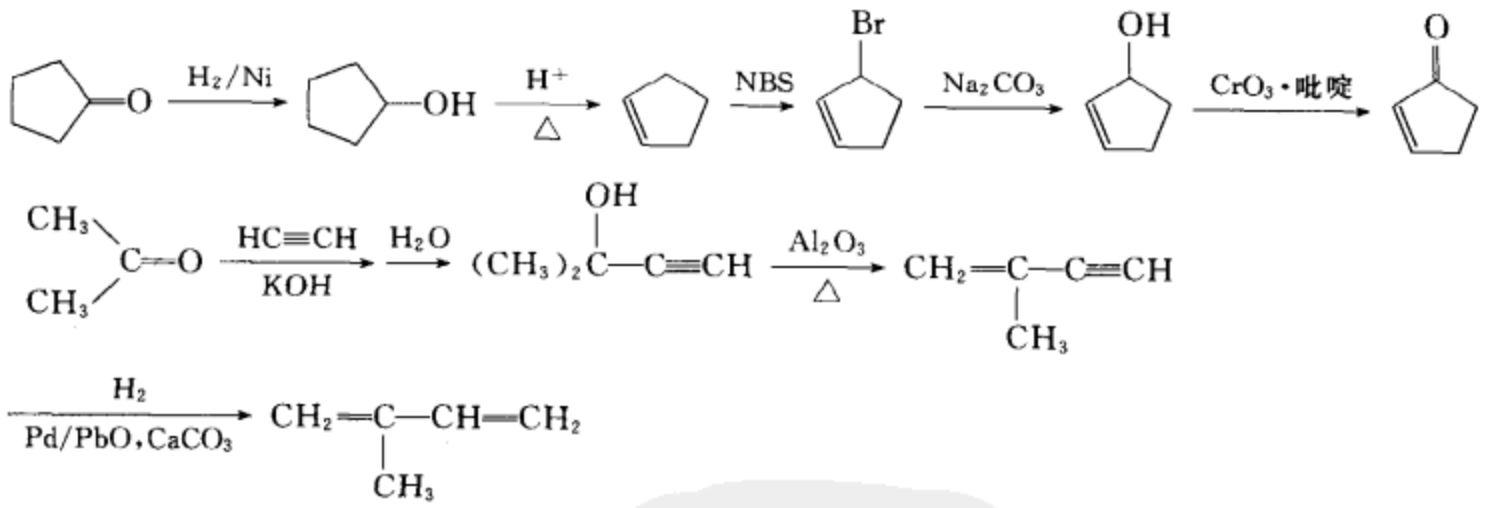

PhCH═CHCH3
Br2
KOH
PhC≡CCH3
H2/Ni
Pd/PbO,CaCO3
CH3CO3H
CH3CH2MgBr(自制)
H2O
SOCl2
NaOH
反式消除

(ii)

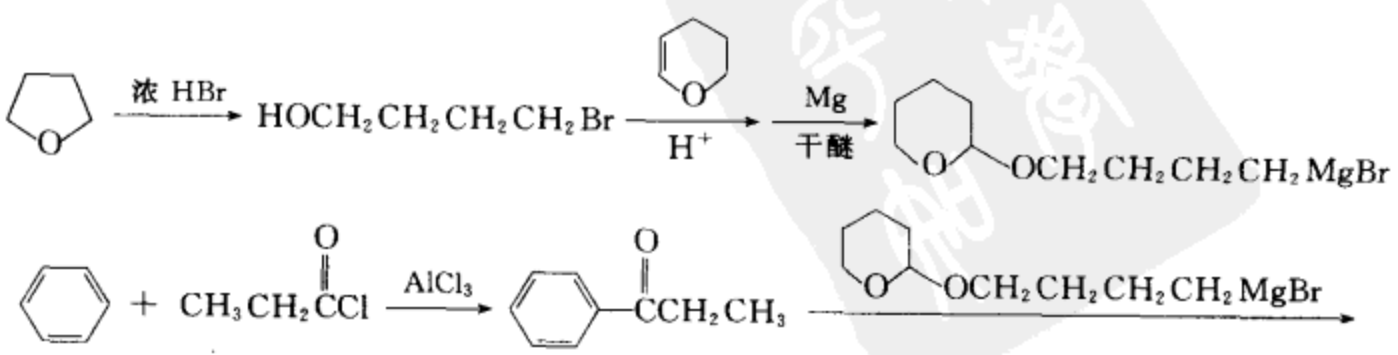

(1) AlCl3
(2) H2O
Zn/Hg
浓盐酸
CCH2CH2COOH
CH2CH2CH2CO2H

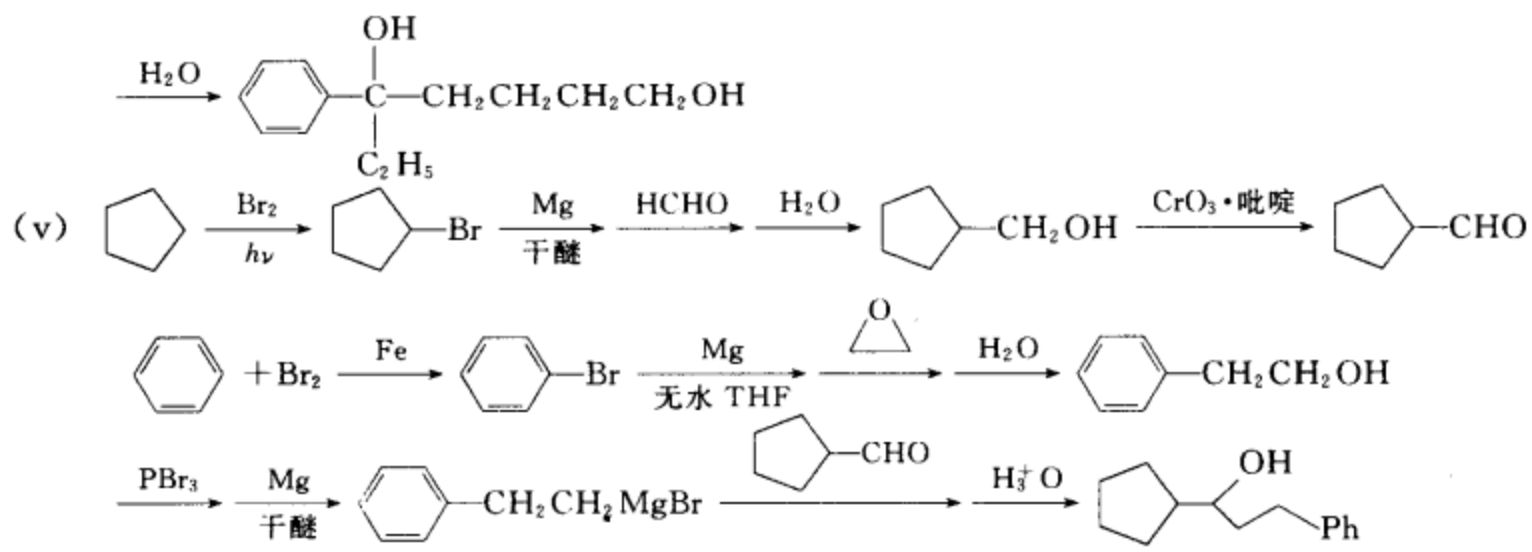

PPA
(CH3)2CHMgBr(自制)
H3+O
P2O5
Pd/C(或 Se)
△

(iii)


H2/Ni
H+
△
NBS
Na2CO3
CrO3·吡啶
HC≡CH
KOH
H2O
Al2O3
H2
Pd/PbO,CaCO3
(±)

(iv)


浓 HBr
HOCH2CH2CH2CH2Br
H+
Mg
干醚
OCH2CH2CH2CH2MgBr
AlCl3
CH3CH2CCl



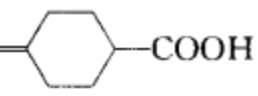
考卷四（第三次作业抽查）

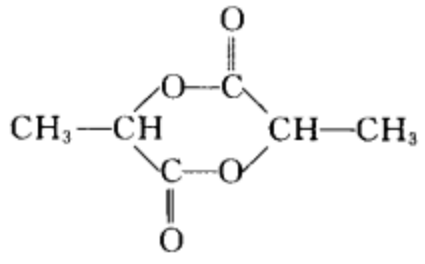
[4-1] 命名题

写出下列化合物的中、英文名称。

(i) HOOCCHCH$_2$CH$_2$COOH
　　|
　　CH$_2$COOH

(ii) CH$_3$CHCH$_2$CCl
　　|　　‖
　　CN　　O

(iii) 

(iv) 

[答案] (i) 1,2,4-丁烷三羧酸　　1,2,4-butanetricarboxylic acid

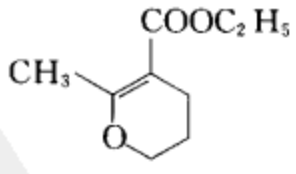
(ii) 3-氰基丁酰氯　　3-cyanobutyryl chloride

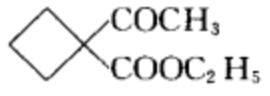
(iii) 4-氧代环己烷甲酸　　4-oxocyclohexane carboxylic acid

(iv) 丙交酯　　Lactide

[4-2] 机理题　请为下列反应提出合理的、分步的反应机理(用弯箭头表示电子对的转移，用鱼钩箭头表示单电子的转移，并写出各步反应可能的中间体)。

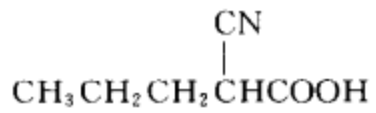
(i) 从乙酰乙酸乙酯及 BrCH$_2$CH$_2$CH$_2$Br 在醇钠作用下反应，主要得到



而不是 

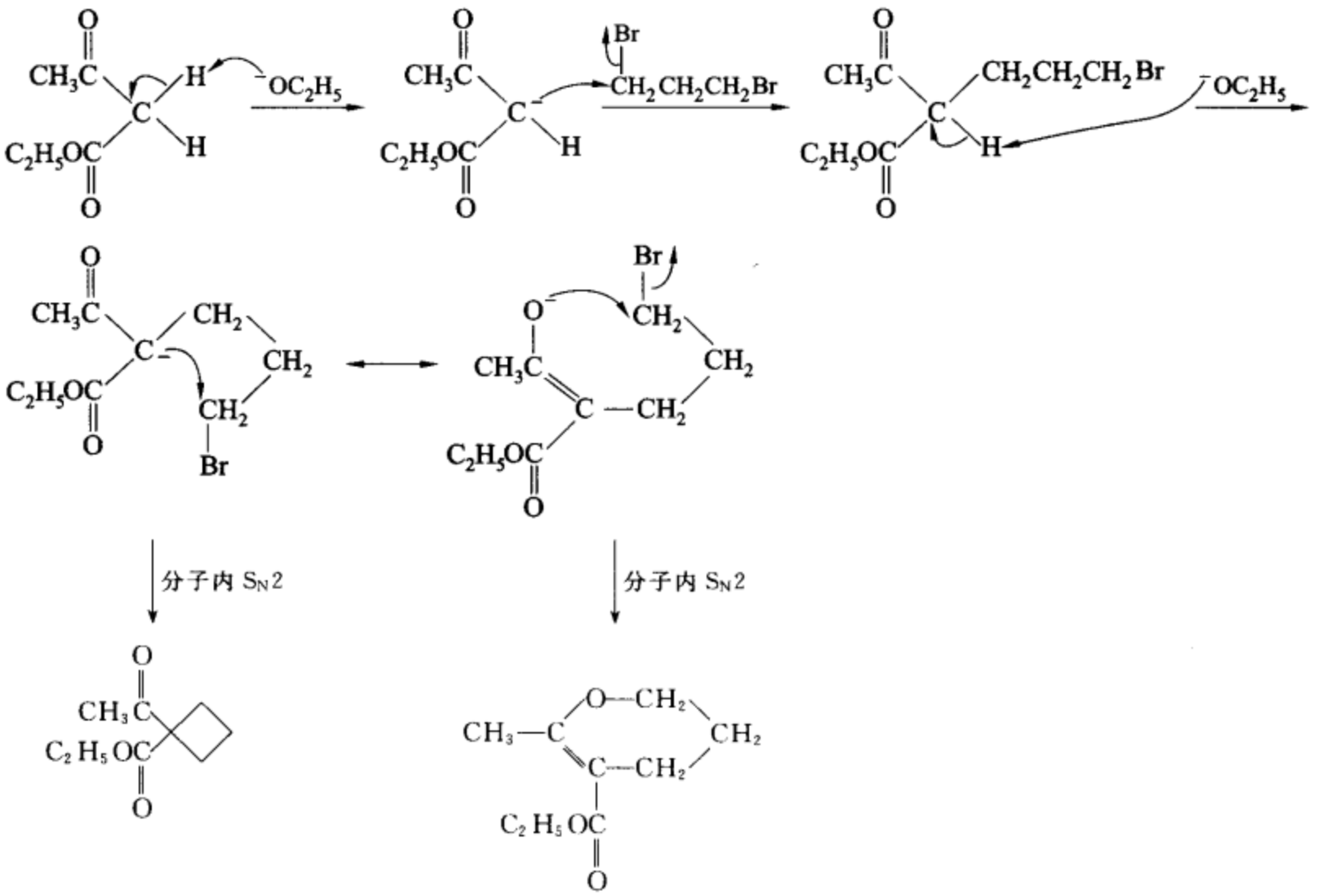
。写出反应机理，解释原因。

(ii) 写出下面化合物脱羧的反应机理。



[答案]

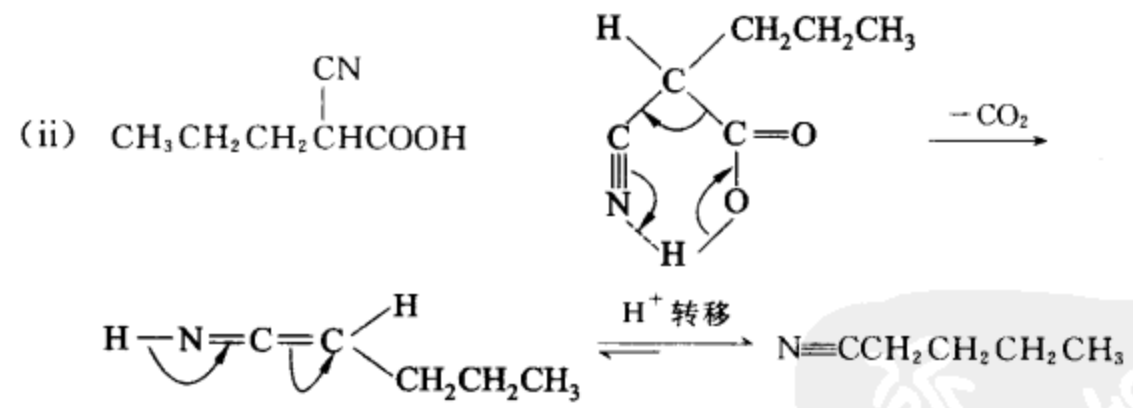
(i)



碳亲核性比氧强，反应易进行。但产物为四元环，热力学不稳定

产物为六元环，热力学稳定

(ii)

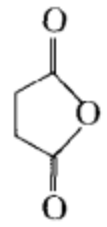


[4-3] 完成反应式：

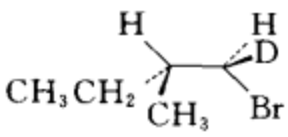
(i) $HOOCCH_2CH_2C(=O)Cl \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow{H_2O} ?$

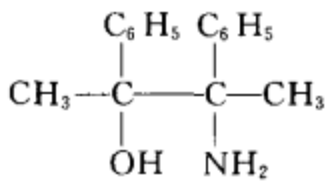
(ii) $CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH \xrightarrow[-H_2O]{H^+} ?$

(iii) $CH_3COCH=CH_2 + CH_3OH \xrightarrow{CH_3ONa} ?$

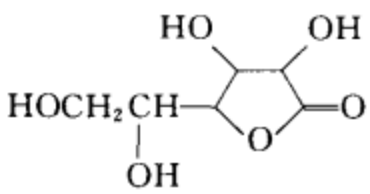
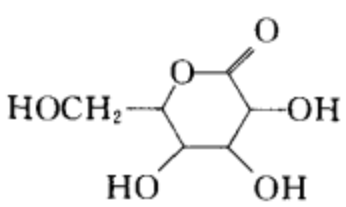
(iv)  $+2CH_3NH_2 \longrightarrow ? \xrightarrow{H^+} ?$

(v) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + BrCH_2COOC_2H_5 + Zn \xrightarrow[\text{惰性溶剂}]{\text{苯}} \xrightarrow{H_2O} ? \xrightarrow{LiAlH_4} ? \xrightarrow[\text{苯},\triangle]{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3,\ CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H} ?$

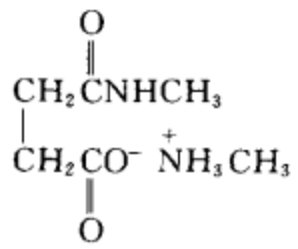
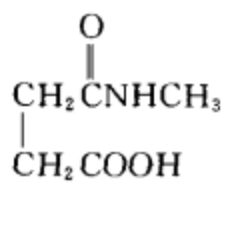
(vi)  $\xrightarrow{CH_3COO^-} ? \xrightarrow{500\ ℃} ?$

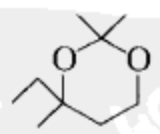
(vii)  $\xrightarrow{HNO_2} ?$

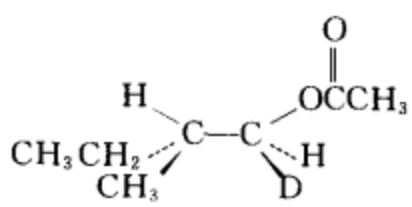
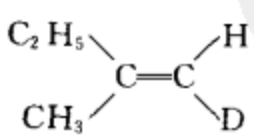
[答案] (i) $HOCH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

(ii)  或 

(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3 + HOCH{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CHO$

(iv)  , 

(v) $CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)CH_2COOC_2H_5$, $CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}(CH_3)CH_2CH_2OH$, 

(vi)  , 

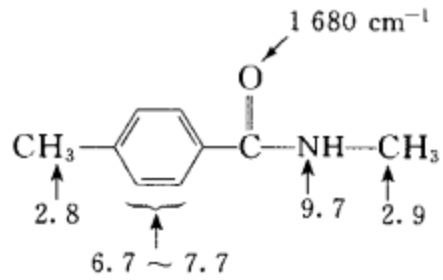
(vii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}C(C_6H_5)_2(CH_3)$

[4-4] 测结构题

(i) 根据化合物所给化学式、红外和核磁共振数据，推测其构造式，并标明各吸收峰的归属。分子式 $C_9H_{11}NO$。IR，波数/cm^{-1}：1 680 处有强吸收峰；NMR，δ_H：2.8（单峰，3H），2.9（单峰，3H），6.7～7.7（多重峰，4H），9.7（单峰，1H）。此化合物与 D_2O 一起振荡，δ9.7 处峰消失。此化合物用强氧化剂氧化后进行水解，得对苯二甲酸。

(ii) 有一个化合物 A 溶于水内，但不溶于乙醚，含有 C，H，O，N。A 加热后失去一分子水得一化合物 B；B 和氢氧化钠水溶液煮沸，放出一个有气味的气体，残余物经酸化后，得一不含氮的酸性物质 C；C 与氢化铝锂反应后的物质用浓硫酸作用，得到一个气体烯烃，相对分子质量 56，该烯烃经臭氧化后用 Zn，H_2O 分解，得到一个醛和一个酮。推断 A 的构造式和写出各步反应式。

[答案] (i)



注　2.8，2.9 为两个甲基上的氢，但归属不太好区分，如要明确区分，可作二维谱。

(ii) A 的结构：$(CH_3)_2CHCOONH_4$

各步反应：

$$(CH_3)_2CHCOONH_4 \xrightarrow[\triangle]{-H_2O} (CH_3)_2CHC(=O)NH_2 \xrightarrow[-NH_3]{NaOH,H_2O,\triangle} (CH_3)_2CHCOONa$$

(A)　　(B)

$$\xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CHCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} (CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow[\triangle]{\text{浓 } H_2SO_4}$$

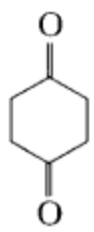
(C)

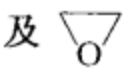
$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow{Zn,H_2O} (CH_3)_2C{=}O + HCHO$$

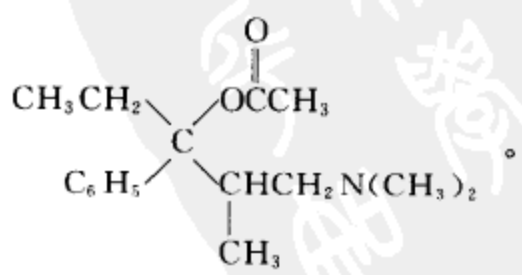
气体烯烃

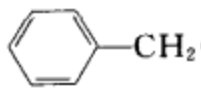
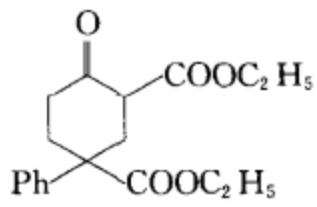
相对分子质量 56

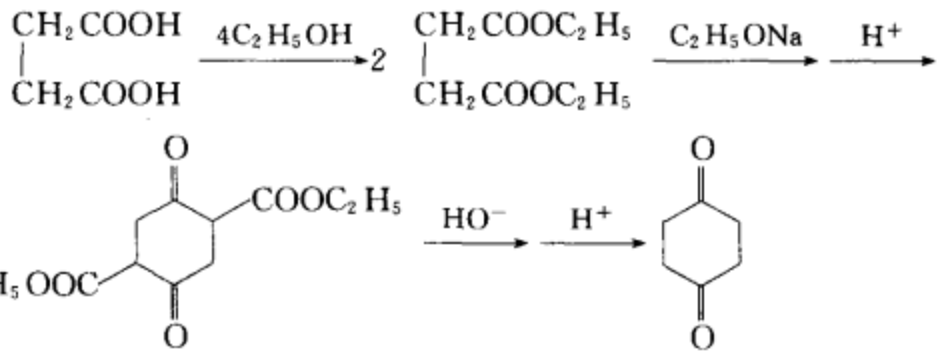
[4-5] 合成题

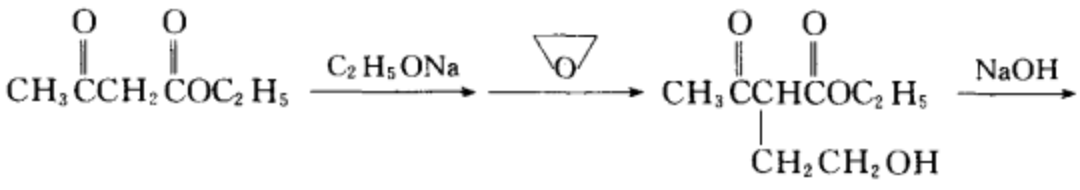
(i) 由简单的原料制备  。

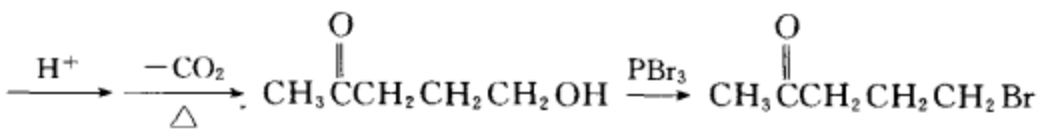
(ii) 从乙酰乙酸乙酯及  合成 $CH_3C(=O)CH_2CH_2CH_2Br$ 。

(iii) 用苯及不超过三个碳的有机物合成  。

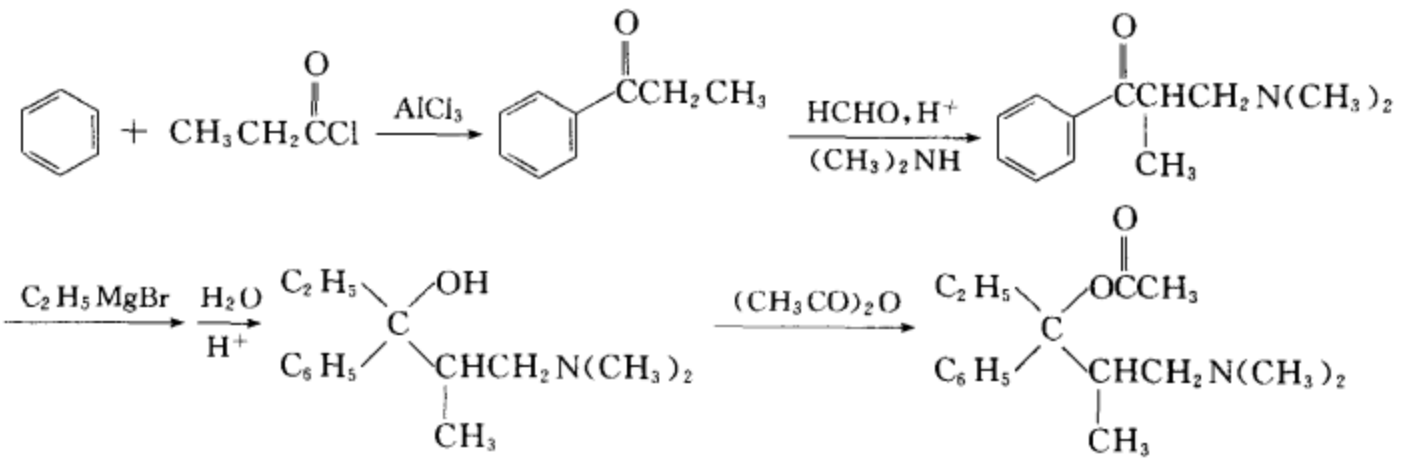
（iv）从  、$CH_2=CHCOOCH_3$ 合成  。

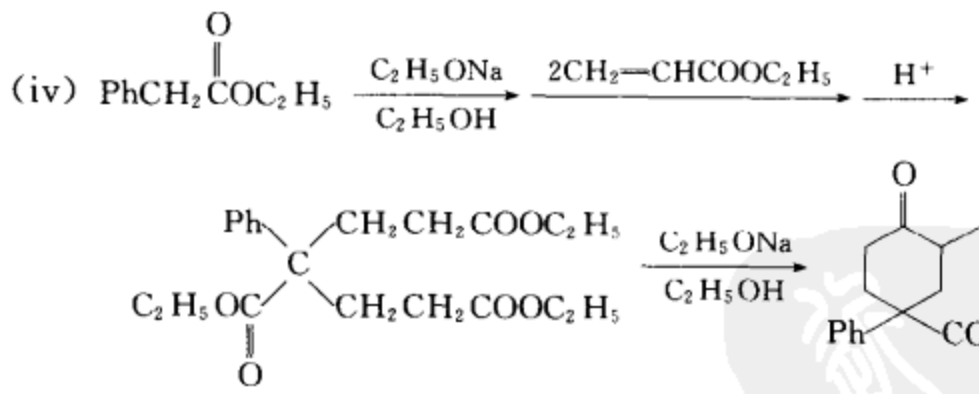
[答案] （i） 

（ii） 



（iii）$CH_3CH_2Br+Mg \xrightarrow{\text{干醚}} CH_3CH_2MgBr$

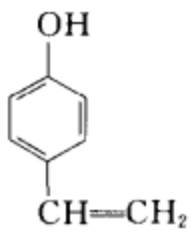


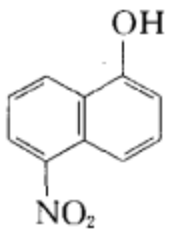
（iv） 

考卷五（第二学期期末考试卷）

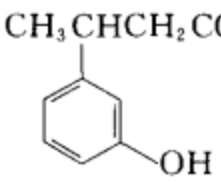
[5-1] 命名题

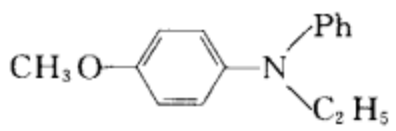
（i）写出下列化合物的英文名称。

(A) 

(B) 

(ii) 写出下列化合物的中文名称。

(A) 

(B) 

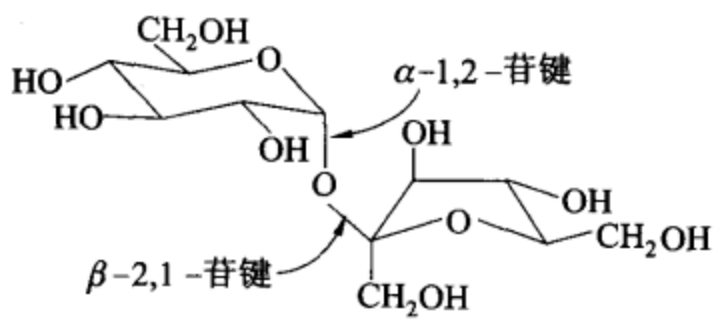
(iii) 写出蔗糖的构象式及其学名，指出构象式中的苷键及写出它们的名称。

[答案]

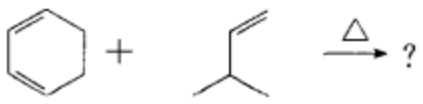
(i) (A) *p*-vinylphenol　　(B) 5-nitro-1-naphthol

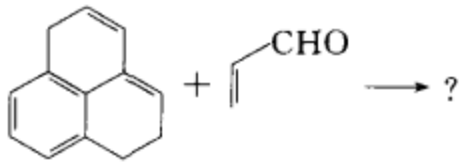
(ii) (A) 3-间羟苯基丁酸　　(B) *N*-乙基-*N*-苯基对甲氧基苯胺

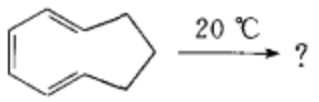
(iii) 蔗糖的构象式

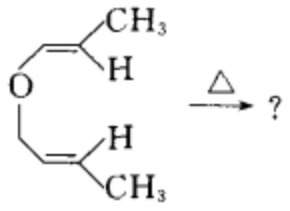


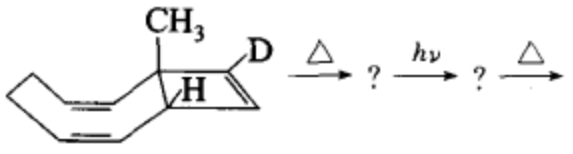
[5-2] 完成反应式(写出主要产物，注意产物的立体构型)。

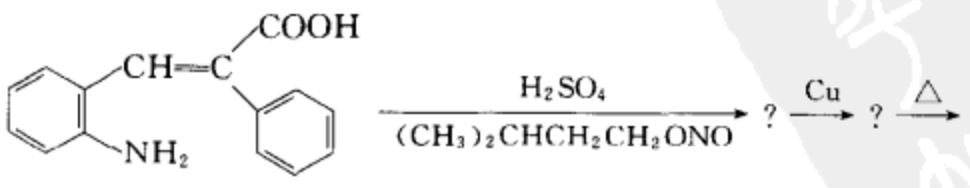
(i) 

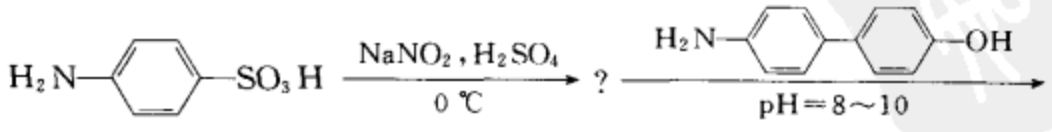
(ii) 

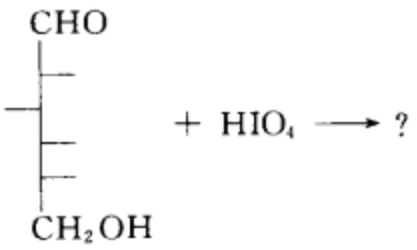
(iii) 

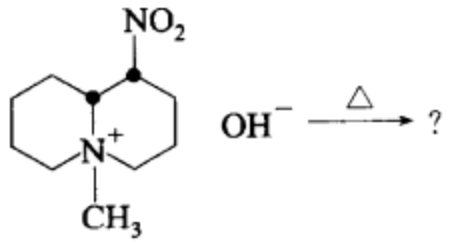
(iv) 

(v) 

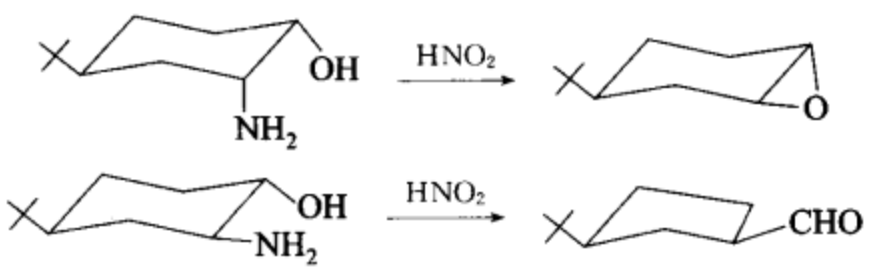
(vi) 

(vii) 

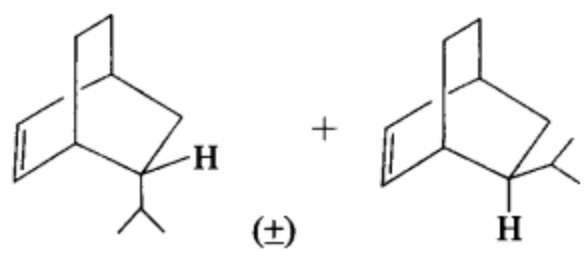
(viii) 

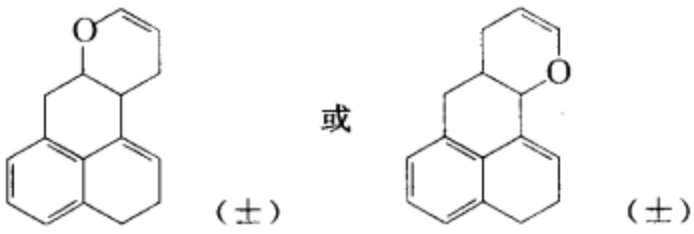
(ix) 

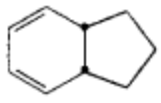
（x）解释下列实验现象

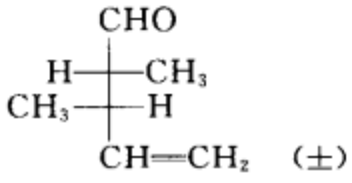


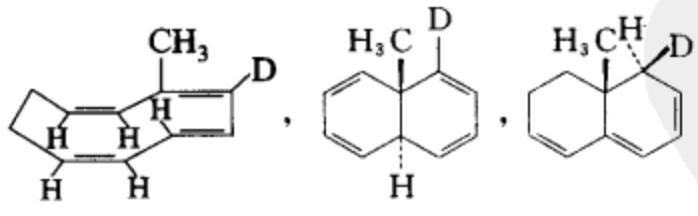
[答案]

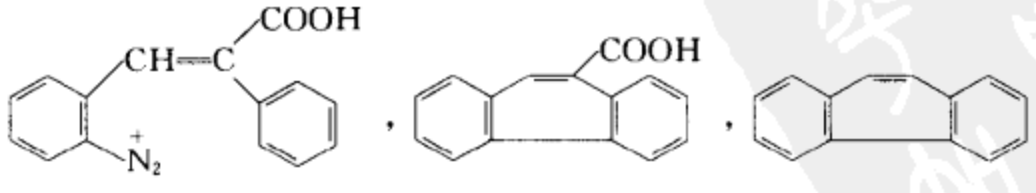
(i) 

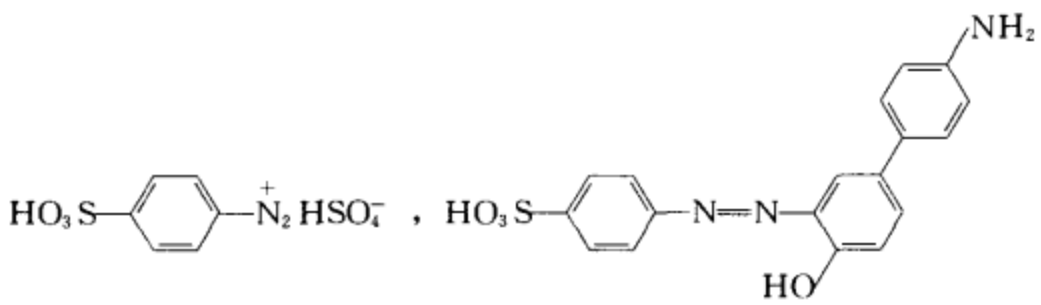
(ii) 

(iii) 

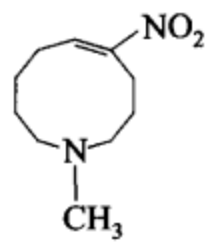
(iv) 

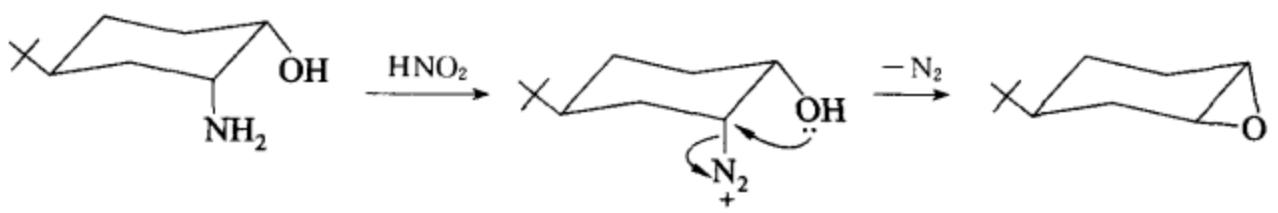
(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 5 HCOOH + CH_2O

(ix) 

(x) 

没有处于反式位置的键，迁移困难，速率慢；所以氧利用孤对电子与 C^+ 结合

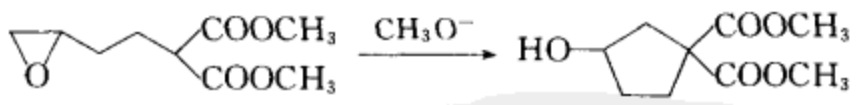


有处于反式位置的键，迁移速率快，所以发生重排

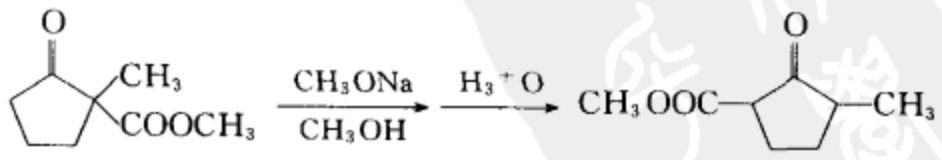
在有机反应中，速率的竞争将决定反应产物的比率，而速率的快慢，与反应条件和反应产物的立体结构等均有关。

[5-3] 反应机理(用弯箭头表示电子对的转移，用鱼钩箭头表示单电子的转移)。

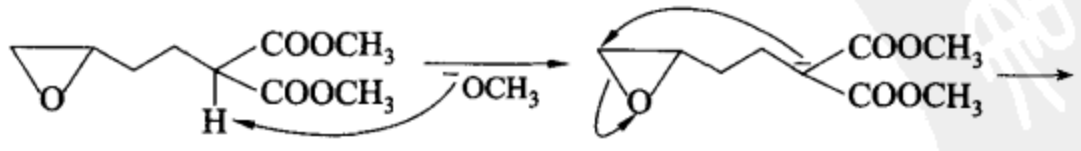
(i) 请为下列反应提出合理的、分步的反应机理，并写出各步可能的中间体。

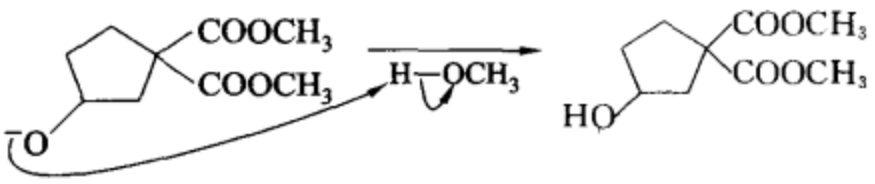


(ii) 请为下列反应提出合理的、分步的反应机理，写出各步可能的中间体，指出每步反应的类别，并简单阐明反应物能转变成产物的原因。

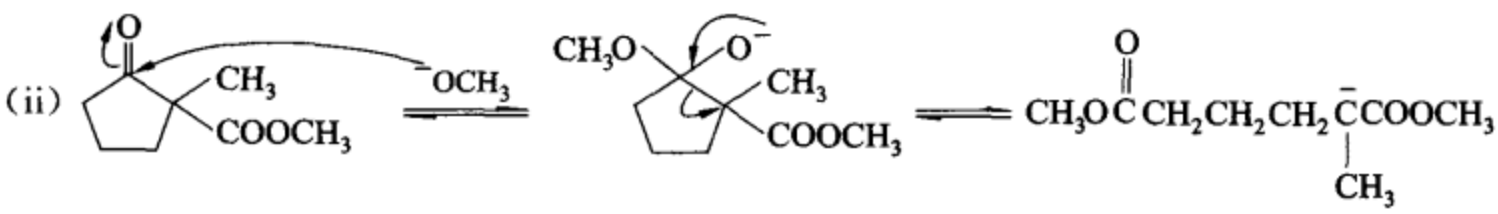


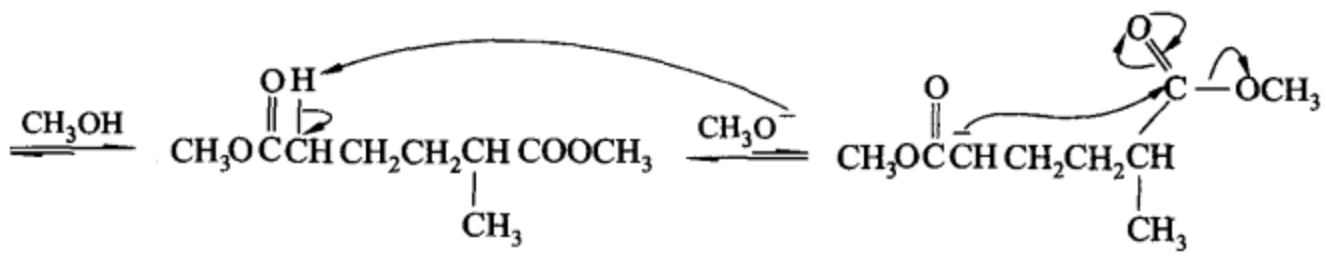
[答案]

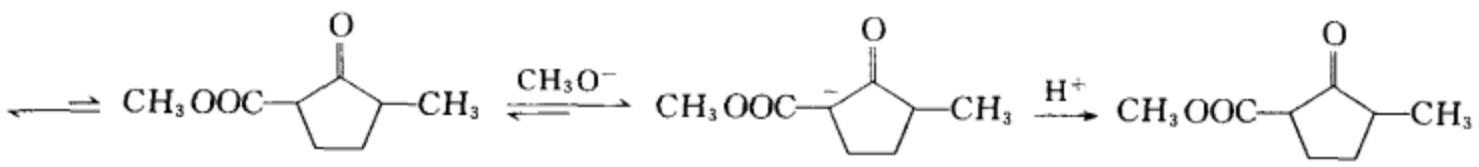
(i) 



(ii)







发生上述转换的原因是酸碱平衡的结果。根据强酸和强碱反应生成弱酸、弱碱的原理，当酯的 α-碳上只有一个活泼氢时，用 CH_3O^- 作酯缩合的催化剂，有利于逆反应。而当 α-碳上有两个氢时，平衡有利于酯缩合。

[5-4] 测结构题

(i) 芳香化合物 A 和 B，分子式均为 $C_{11}H_{17}N$，A 与亚硝酸钠和盐酸于低温反应能生成重氮盐，但不能发生芳环上的亲电或亲核取代反应。B 不能生成相应的重氮盐，在碱性溶液中也不与对甲苯磺酰氯反应，但能发生芳环上的亲电取代反应，且分离到两个异构体。A 和 B 的 ^1H-NMR 数据如下：

A：δ2.0(单峰，3H)；2.5(单峰，6H)；2.3(单峰，6H)；3.2(单峰，2H)

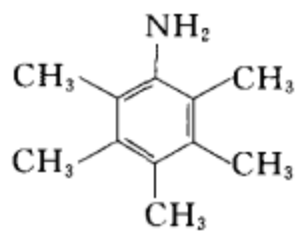
B：δ1.0(双峰，6H)；2.6(七重峰，1H)；3.1(单峰，6H)；7.1(多重峰，4H)。

请推出 A、B 的结构式。

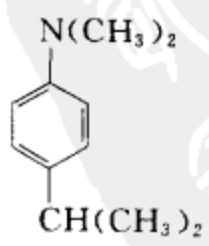
(ii) 在甜菜糖蜜中有一种三糖称做棉子糖。棉子糖部分水解后可得到蜜二糖。蜜二糖是还原性双糖，是(+)-乳糖的异构物，能被麦芽糖酶水解，但不能被苦杏仁酶水解。蜜二糖经溴水氧化后彻底甲基化再用酸催化水解，得 2,3,4,5-四-*O*-甲基-D-葡萄糖酸和 2,3,4,6-四-*O*-甲基-D-半乳糖。写出蜜二糖的结构式及题中画线部分的反应方程式。

[答案]

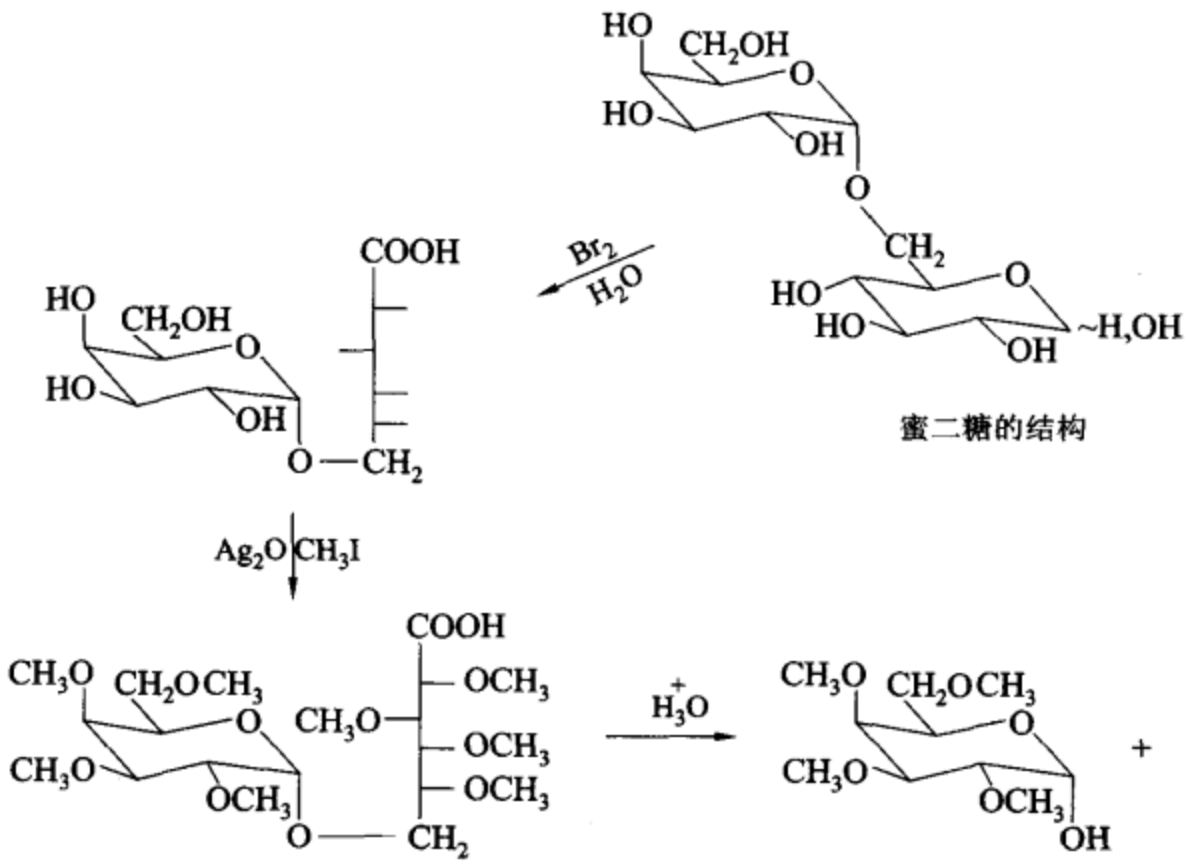
(i) (A)



(B)



(ii)

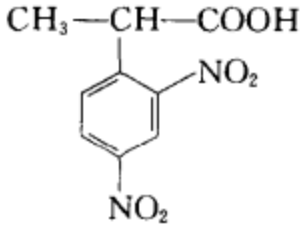


蜜二糖的结构

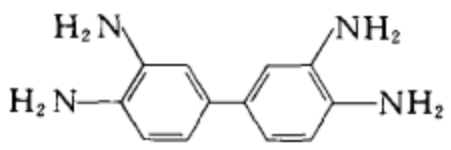
[5-5] 合成题

(i) 试由 D-赤藓糖合成 D-阿拉伯糖

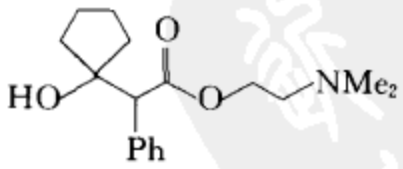
(ii) 试由苯、不超过三个碳的有机试剂及合适的无机试剂合成



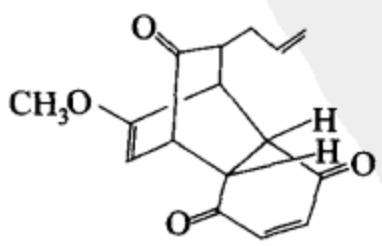
(iii) 试由苯为起始原料合成



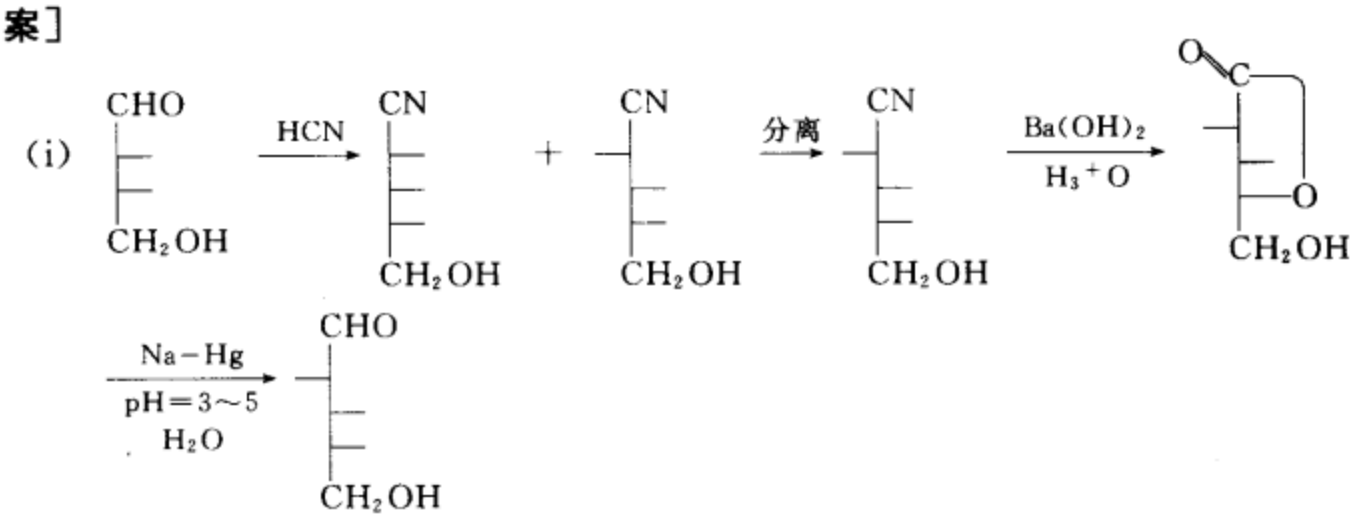
(iv) 用苯、环戊酮和不超过三个碳的有机试剂及合适的无机试剂合成扩瞳剂：

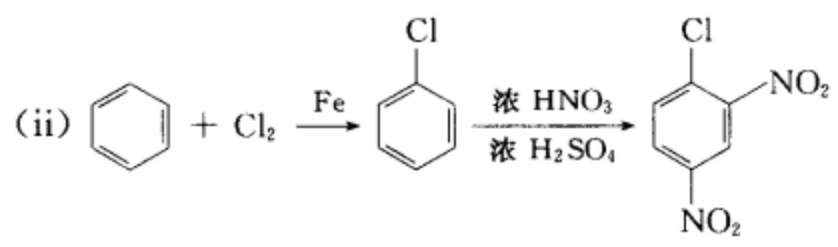


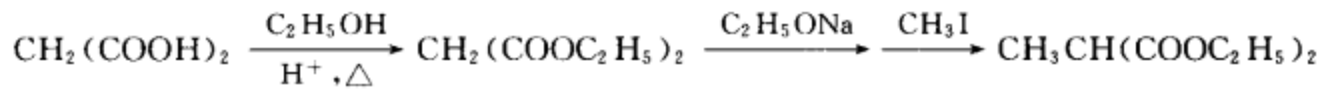
(v) 用苯为起始原料合成

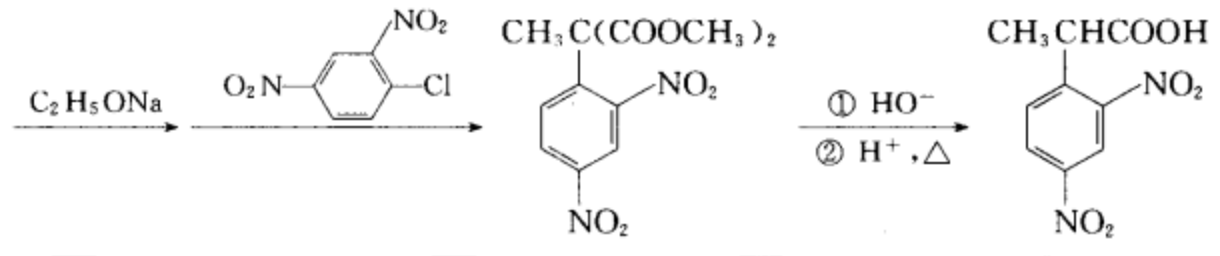


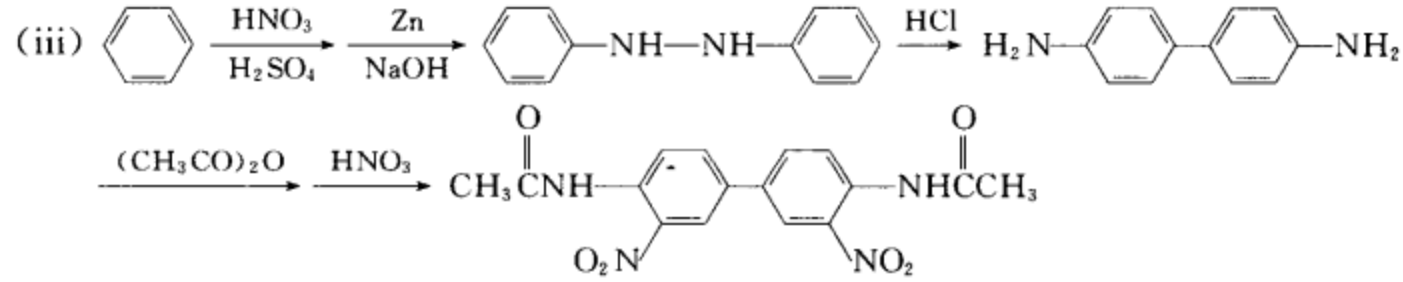
[答案]

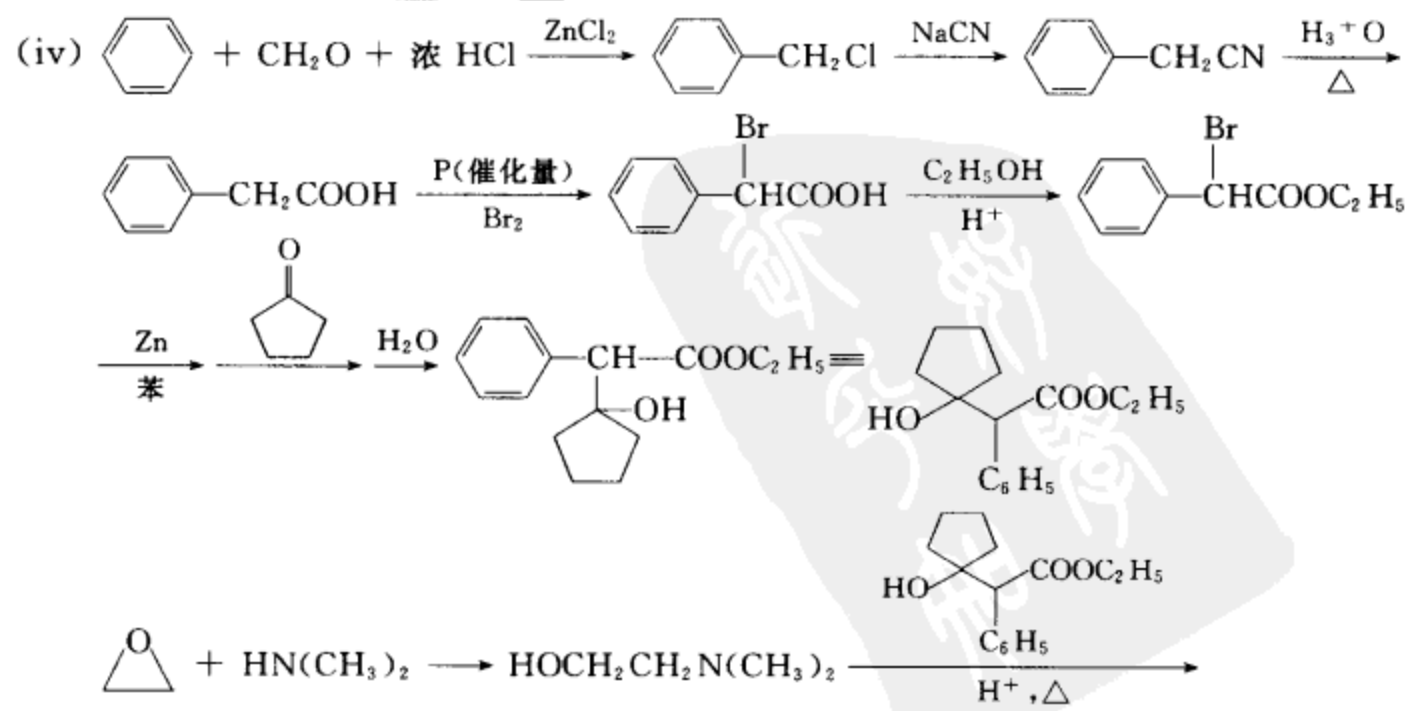

(i)
CHO
CH2OH
HCN
CN
CH2OH
+
CN
CH2OH
分离
CN
CH2OH
Ba(OH)2
H3+O
O
C
O
CH2OH
Na-Hg
pH=3～5
H2O
CHO
CH2OH

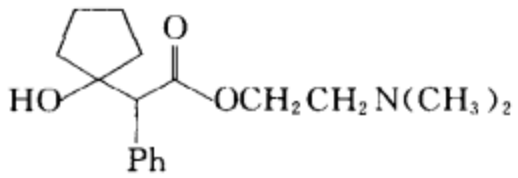

(ii)
+ Cl2
Fe
Cl
浓 HNO3
浓 H2SO4
Cl
NO2
NO2


CH2(COOH)2
C2H5OH
H+,△
CH2(COOC2H5)2
C2H5ONa
CH3I
CH3CH(COOC2H5)2


C2H5ONa
O2N
NO2
Cl
CH3C(COOCH3)2
NO2
NO2
① HO⁻
② H+,△
CH3CHCOOH
NO2
NO2

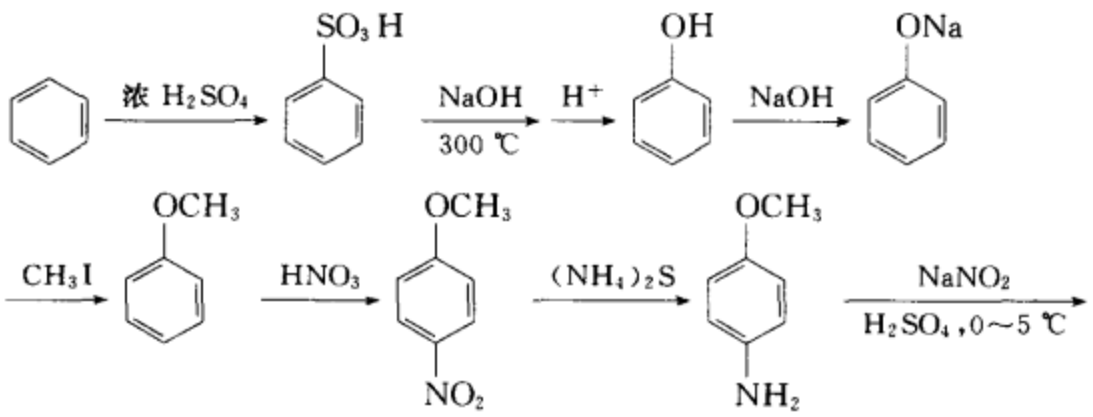

(iii)
HNO3
H2SO4
Zn
NaOH
NH—NH
HCl
H2N
NH2
(CH3CO)2O
HNO3
O
CH3CNH
NHCCH3
O2N
NO2
Fe
HCl
H2O
△
H2N
NH2
H2N
NH2


(iv)
+ CH2O + 浓 HCl
ZnCl2
CH2Cl
NaCN
CH2CN
H3+O
△
CH2COOH
P(催化量)
Br2
Br
CHCOOH
C2H5OH
H+
Br
CHCOOC2H5
Zn
苯
O
H2O
CH—COOC2H5
OH
HO
COOC2H5
C6H5
HO
COOC2H5
C6H5
O
+ HN(CH3)2
HOCH2CH2N(CH3)2
H+,△



（交换下来的乙醇不断蒸走。）

（v）



（三）自　测　题

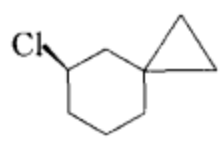
本部分选择了六份考卷，不给答案，供读者自测用。

考　卷　一

一、命名和静态立体化学题

1. 写出 $CH_2=CHCH_2CH=CHC\equiv CH$ 的中、英文名称。

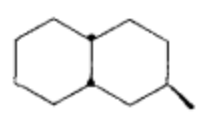
中文名称＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿，英文名称＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

2. 写出  的中、英文名称，画出它的稳定构象式，并指出哪一个是优势构象。

中文名称＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

英文名称＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿，＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

构象式

3. 写出  的中、英文名称，画出它的一对构象转换体，并指出哪一个是优势构象。

中文名称＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿。

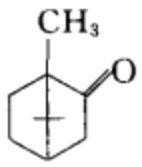
英文名称_____，_____。

构象式

4. 写出(2*R*,3*S*)-3-溴-2-碘戊烷的 Fischer 投影式，并写出其优势构象的锯架式、伞形式、Newman 式。

_____、_____、_____、_____。

Fischer投影式　锯架式　伞形式　Newman式

5. 樟脑的结构为：  。请回答下面的问题：

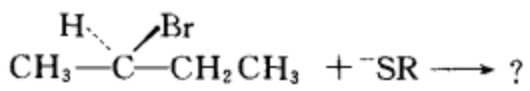
(1) 樟脑分子有几个不对称碳原子？（　　）

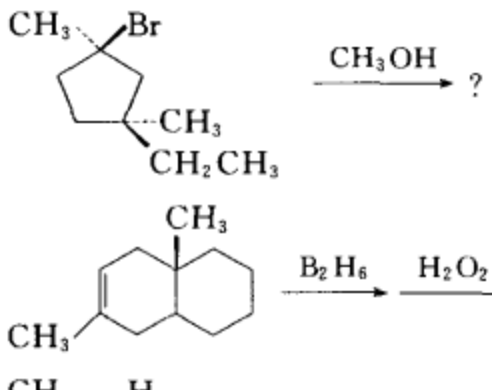
(2) 有几个旋光异构体？（　　）

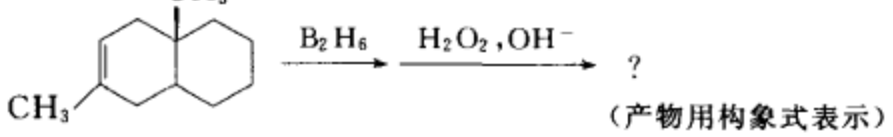
(3) 画出这些旋光异构体的构象式。

(4) 指出这些旋光异构体之间的关系。

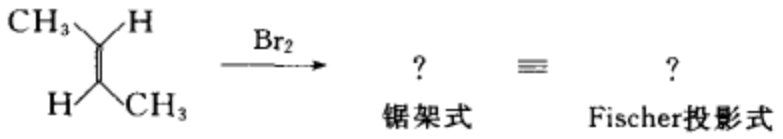
二、完成下列反应式，写出主要产物，注意立体化学。

1. 

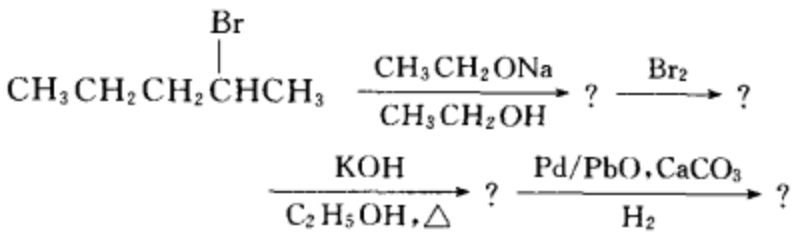
2. 

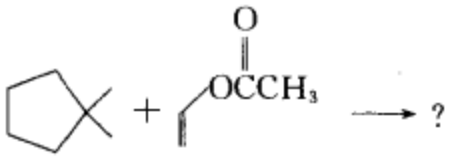
3. 

（产物用构象式表示）

4. 

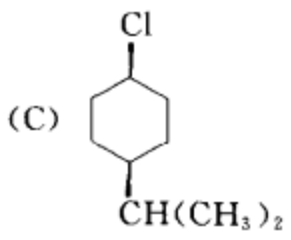
锯架式　　Fischer投影式

5. 

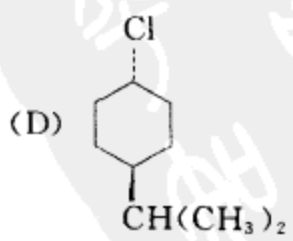
6. 

三、反应机理题

1. 下列化合物(C)与(D)进行 S_N1 反应，哪一个化合物反应快？为什么？



(C)



(D)

2. 下面两个亲核取代反应，哪一个反应更快？请阐明原因。

(1) $CH_3CH_2Br+SCN^- \xrightarrow[C_2H_5OH-H_2O]{} CH_3CH_2SCN$

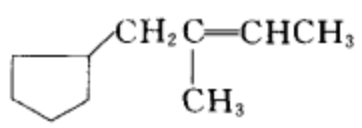
(2) $CH_3CH_2Br+SCN^- \xrightarrow[C_2H_5OH-H_2O]{} CH_3CH_2NCS$

3. 写出溴在碱性稀水溶液中与(*R*)-4-乙基环己烯反应的反应产物及反应过程。

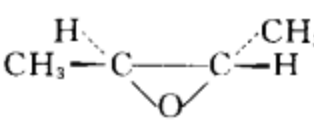
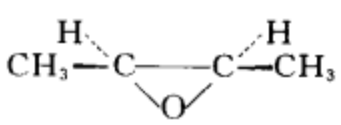
四、提纯化合物:环己烷(bp81 ℃)、环己烯(bp83 ℃),很难用蒸馏方法分离,请设计一个方法将它们分离提纯。(用反应式说明分离过程。)

五、结构测定:化合物 A(C_9H_{14}),具有旋光性;将 A 用铂进行催化氢化生成 B(C_9H_{20}),不旋光;将 A 用 Lindlar 催化剂小心催化氢化生成 C(C_9H_{16}),也不旋光;但如将 A 置液氨中与金属钠反应,生成 D(C_9H_{16}),却有旋光。试推测 A,B,C,D 的结构。

六、合成题

1. 用 6 个或 6 个碳以下的卤代烃为起始原料,合成  。

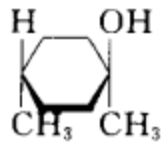
2. 用 $CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$ 为起始原料合成 $CH_3(CH_2)_3CHO$。

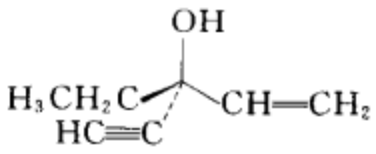
3. 用 2-丁炔为起始原料合成  和 

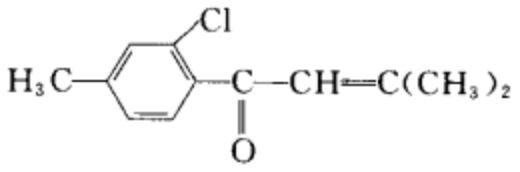
考 卷 二

一、命名题

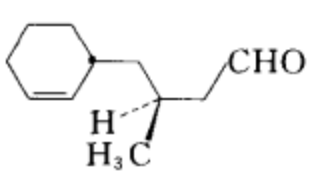
1. 写出下列化合物的中文名称。

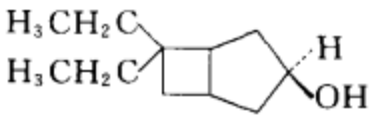
(1) 

(2) 

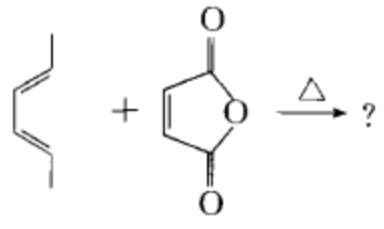
(3) 

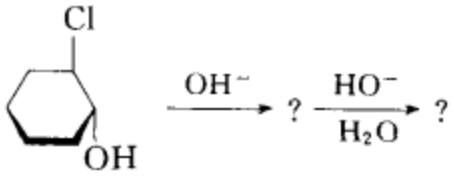
2. 写出下列化合物的英文名称。

(1) 

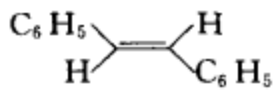
(2) 

二、完成反应式(写出主要产物,注意立体化学)。

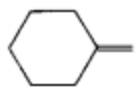
1. 

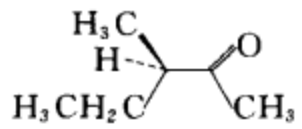
2. 

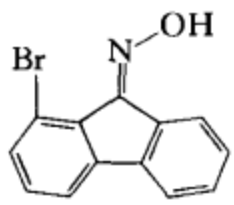
3. $HC\equiv CCH_2OH \xrightarrow[\text{丙酮,15～20 ℃}]{CrO_3,\text{稀 } H_2SO_4} ?$

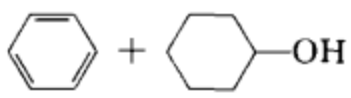
4.  $\xrightarrow{CH_3CO_3H}\xrightarrow{H_2O\ HO^-}$?

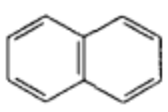
用Fischer投影式表示

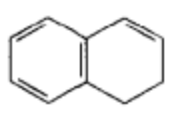
5.  $\xrightarrow[CCl_4,\triangle]{NBS}$? + ?

6.  $\xrightarrow{n\text{-}C_4H_9MgBr}\xrightarrow{H_3O^+}$?

7.  $\xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4}$?

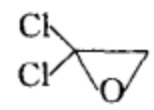
8.  $\xrightarrow{BF_3}$? $\xrightarrow[H^+]{KMnO_4}$?

9.  $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$? $\xrightarrow[\triangle]{V_2O_5}$? $\xrightarrow[Fe]{Br_2}$?

10.  $\xrightarrow[②\ H_2O\ Zn]{①\ O_3}$? $\xrightarrow[\triangle]{HO^-}$? $\xrightarrow[光]{Br_2}$?

三、反应机理题

请为下列转换提出合理的反应机理。（须写出详细过程，用箭头表示电子对的转移，用鱼钩箭头表示单电子对的转移。）

1. $Cl_3CCH_2OH \xrightarrow{Na_2CO_3}$ 

2. $CH_2{=}CHCHO + 2HCN \xrightarrow[H_2O]{\text{少量 } HO^-} \xrightarrow{H^+} NC{-}CH_2CH{=}CH{-}CN$

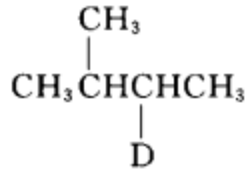
四、测结构题

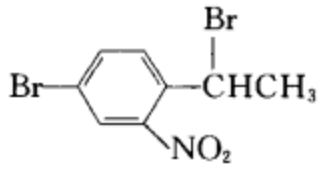
1. 化合物 A(C_9H_{12})，在光照下与等物质的量的 Cl_2 作用，生成产物 B(主要产物)和 C，它们的分子式均为 $C_9H_{11}Cl$。B 没有旋光性，不能拆分。C 是混合物，没有旋光性。但能被拆分成一对对映体。A 的 ^1H-NMR 光谱数据为 δ：1.25(双峰，6H)，2.95(七重峰，1H)，7.25(单峰，5H)。请写出 A、B 和 C 的构造式。再用 Fischer 投影式表示 C 的一对对映体，并分别用 *R*、*S* 表示其构型。

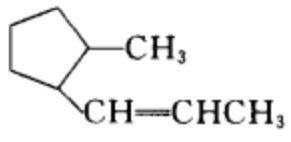
2. 某化合物 A(C_4H_8O)，在 NaOH 溶液中受热时可生成化合物 B($C_8H_{16}O_2$)，B 在酸性条件下可脱水生成化合物 C($C_8H_{14}O$)；A，B，C 都能发生银镜反应。将 C 与 $HOCH_2CH_2OH/H^+$ 作用后再与 1 mol O_3 作用，然后在锌粉存在下水解得化合物 D 和 E。D(C_3H_6O)的氢核磁共振谱中只有一个信号峰，E($C_5H_8O_2$)的氢核磁共振谱中只有两个信号峰，E 发生银镜反应后再酸化生成化合物 F($C_5H_8O_4$)，F 的氢核磁共振谱中也只有两个信号峰；E 在浓 NaOH 溶液中可转变为化合物 G($C_5H_9O_3Na$)。试写出 A，B，C，D，E，F，G 的结构式。

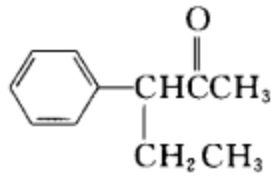
五、合成题

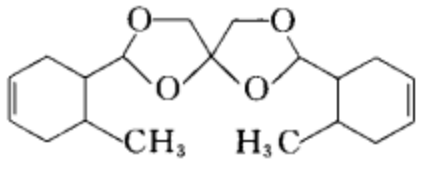
用苯、环己醇、四个或四个碳以下的常用有机物和合适的无机试剂合成下列化合物。

1. 

2. 

3. 

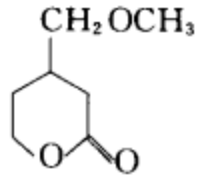
4. 

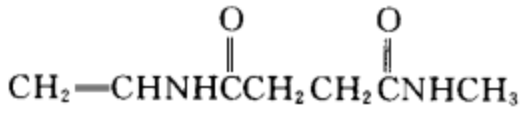
5. 

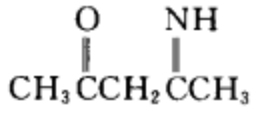
考　卷　三

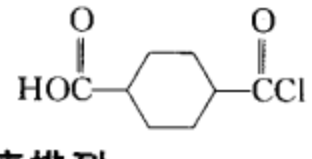
一、命名题

写出下列化合物的中、英文名称。

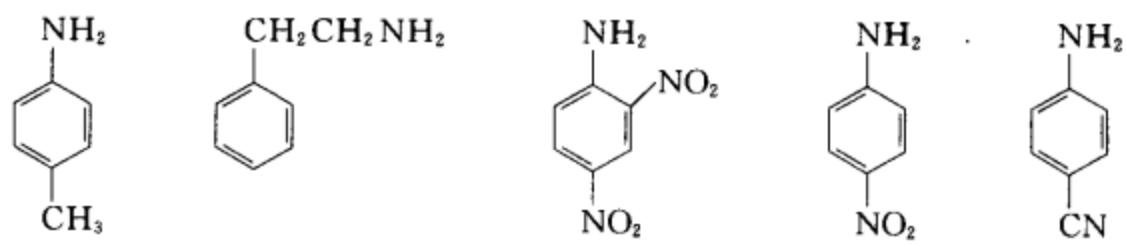
1. 

2. 

3. 

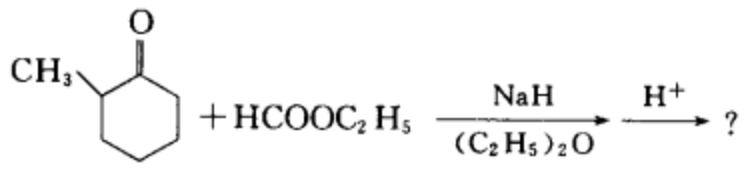
4. 

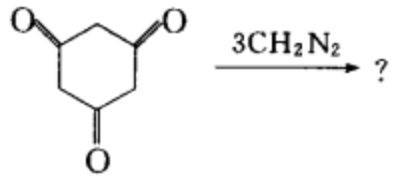
二、将下列化合物按碱性从强到弱的顺序排列：

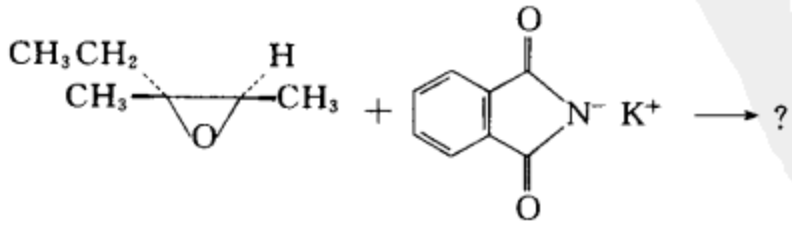


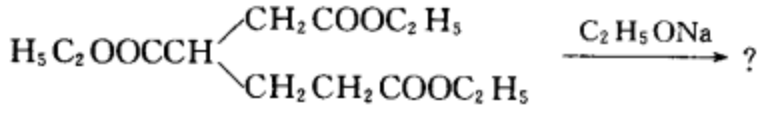
(a)　(b)　(c)　(d)　(e)

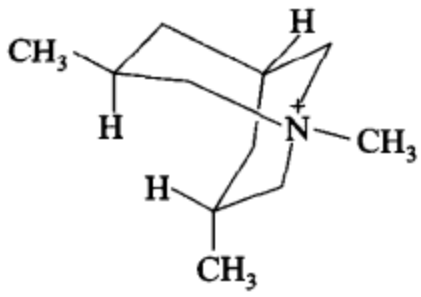
三、完成反应式：

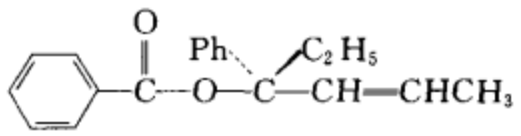
1. 

2. 

3. 

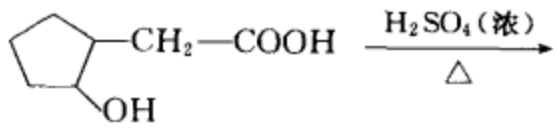
4. 

5. 

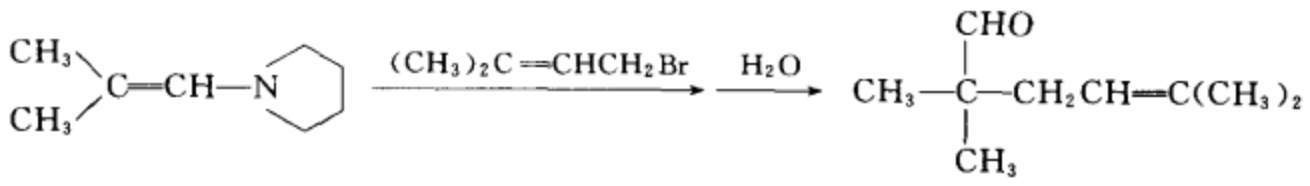
6. 

四、反应机理题（用箭头表示电子对的转移，用鱼钩箭头表示单电子的转移）。

1. 完成反应式，并为下述反应提出合理的、可能的、分步的反应机理。



2. 写出下列反应的反应机理。



五、测结构题

1. 根据化学式、红外光谱、核磁共振数据，推测化合物的结构式，并标明各吸收峰的归属。$C_{10}H_{12}O_2$，IR　波数/cm^{-1}：3 010，2 900，1 735，1 600，1 500 处有较强的吸收峰；^1H-NMR δ_H：1.3（三重峰，3H），2.4（四重峰，2H），5.1（单峰，2H），7.3（单峰，5H）

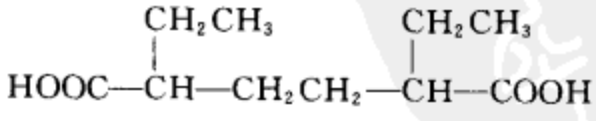
2. 一个化合物 A，分子式为 $C_3H_6Br_2$，与 NaCN 反应得化合物 B，B 在酸性水溶液中充分加热回流反应得化合物 C，C 与乙酸酐一起加热得化合物 D 和乙酸，D 的红外谱在 1 755 cm^{-1} 和1 820 cm^{-1}处有吸收峰，其^1H-NMR 谱 δ_H：2.8（三重峰，4H），2.5（五重峰，2H）。请推导 A，B，C，D 的结构式，并注明化合物 D 的 IR 和 H^1-NMR 的吸收峰的相应位置。

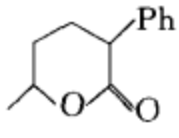
六、合成题

1. 用间氯甲苯为起始原料合成间氯苯胺。

2. 用不超过三个碳的有机物及适当的无机试剂为原料合成  。

3. 用不超过四个碳的有机物及适当的无机试剂为原料合成

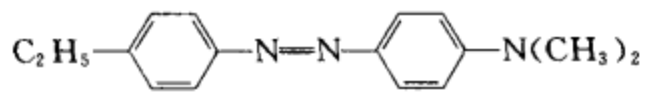


4. 用甲苯为起始原料合成  。

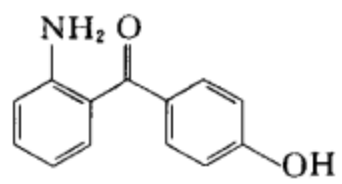
考　卷　四

一、命名和结构题

1. 写出下列化合物的中文名称



2. 写出下列化合物的英文名称



3. DDQ 的结构式是_____。

4. 在等电点时，赖氨酸的主要结构简式为_____。

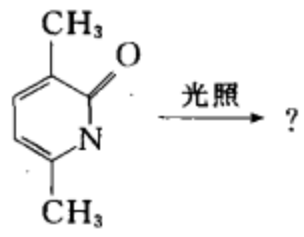
5. 写出 6-*O*-(α-D-吡喃半乳糖基)-D-吡喃葡萄糖的 Haworth 透视式和构象式，并指出苷键的种类。

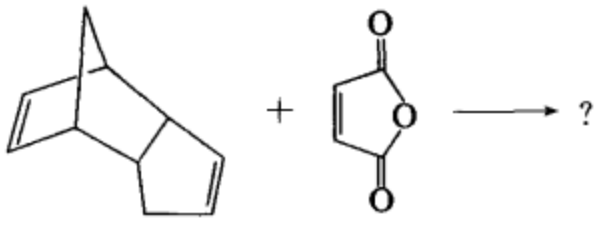
二、问答题

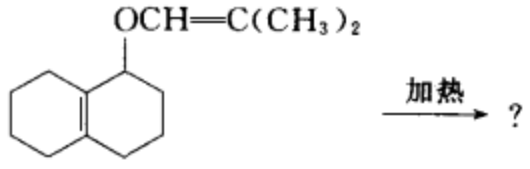
1. 判断邻羟基苯甲醛与对羟基苯甲醛沸点的相对高低和在水中溶解度的相对大小，用文字和结构式阐明作出上述判断的理由。

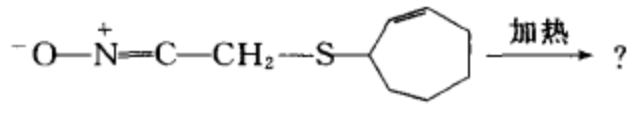
2. 画出吡咯和吡啶的共轭体系的轨道图。判断吡咯氮和吡啶氮的碱性强弱并简述理由。

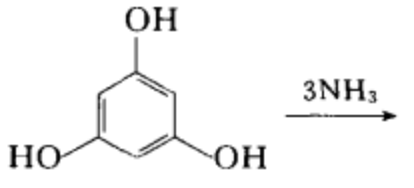
三、完成反应式(写出主要产物，注意立体化学)。

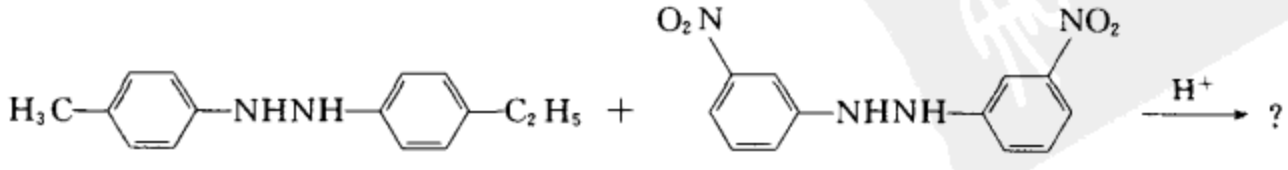
1. 

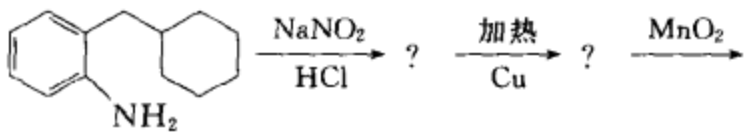
2. 

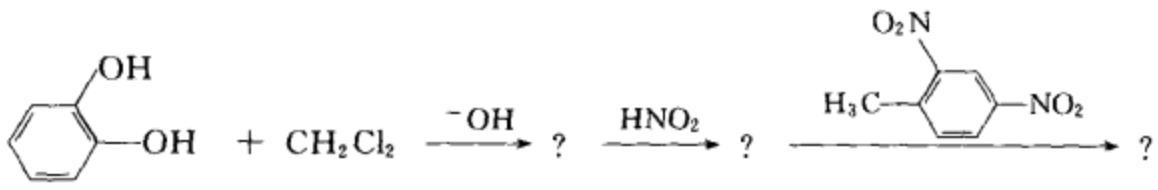
3. 

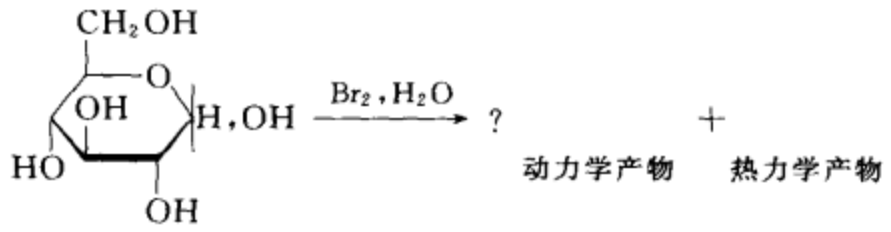
4. 

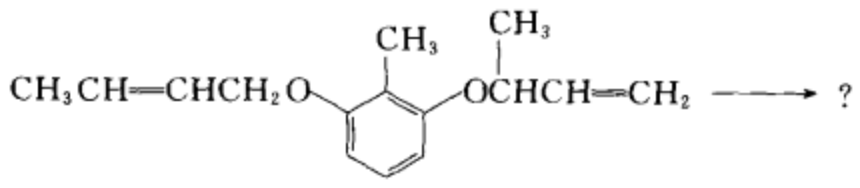
5. 

6. 

7. 

8. 

9. 

10. 

四、测结构题

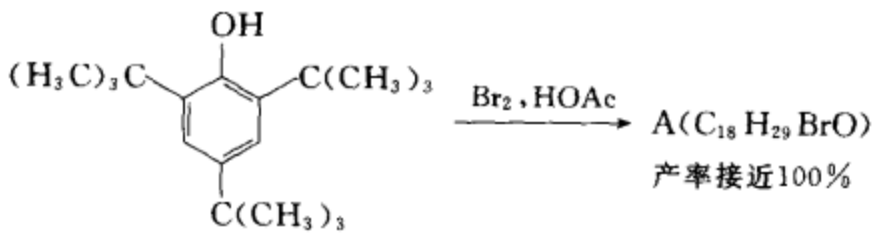
1. 有五个 D-型己糖 A,B,C,D,E;A 的构型为 2*R*,3S,4*R*;除 C 外,其它各糖均可用溴水氧化;A,B,C 生成相同的脎;D,E 生成相同的脎;分别将 A 和 E 用 HNO_3 氧化,得到旋光的糖二酸 A′,E′;A′和 E′是对映体。

(1) 写出 A,B,C,D,E 的开链的 Fischer 投影式。

(2) 写出 B 的 α-吡喃型构象式。

(3) 写出 C 的 β-呋喃型 Haworth 透视式。

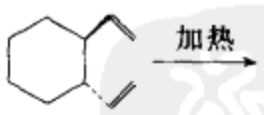
2. 已知



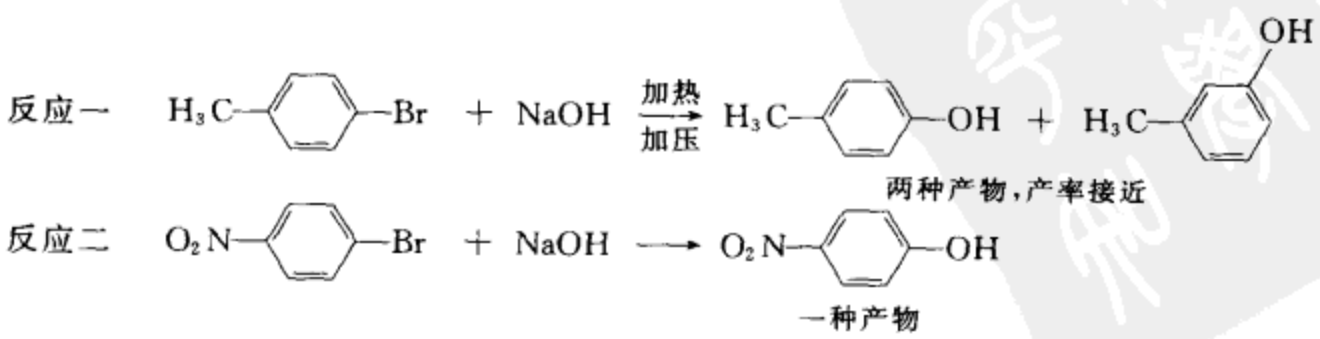
A 的红外光谱在 1 630 cm^{-1},1 650 cm^{-1} 处有吸收峰,^{1}H-NMR 有三组峰:1.19(单峰,9H),1.26(单峰,18H),6.90(单峰,2H)。请写出 A 的结构简式及各吸收峰的归属。

五、反应机理题

1. 写出反应产物及相应的反应机理。

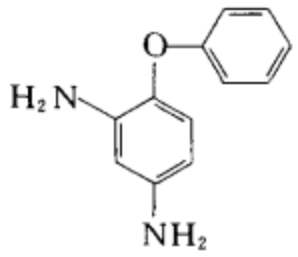


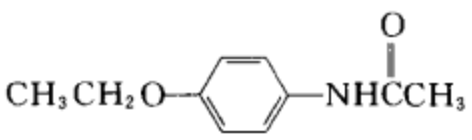
2. 根据下述实验事实:(1) 提出合理的、分步的反应机理。(2) 写出反应机理的名称。(3) 阐明反应按所选机理进行的原因。

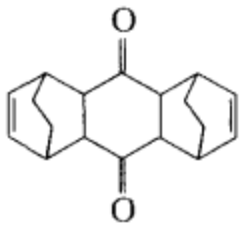


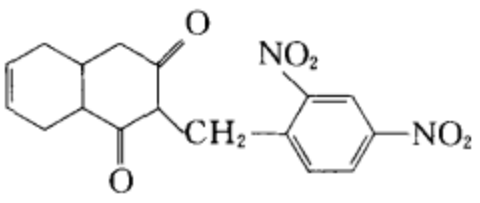
六、合成题

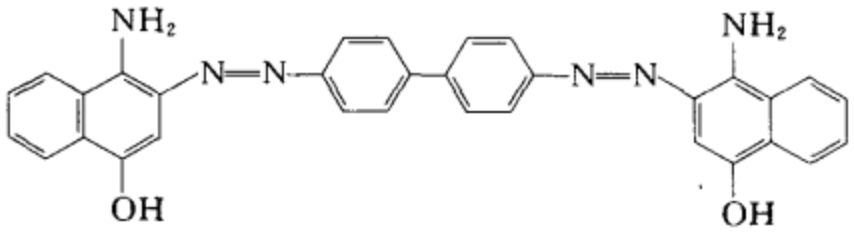
选用苯、萘和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物。

1. 

2. 

3. 

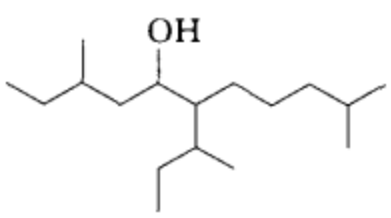
4. 

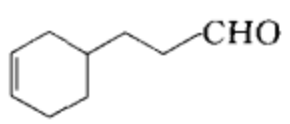
5. 

考　卷　五

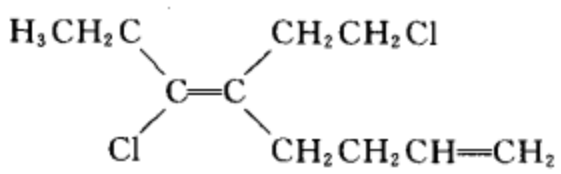
一、结构和命名题

写出下列化合物的中文名称：

1. 

2. 

写出下列化合物的英文名称：

3. 

写出下列化合物的结构简式：

4. 2-甲基-3,4-环氧-1-己烯-5-炔　5. (1*S*,4*R*)-4-甲氧基-3-氧代环己乙醛

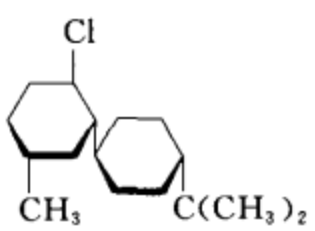
二、立体化学题

1. 用锯架式画出 1,2-二氯乙烷的优势构象式。_____

2. 用 Newman 式画出 2,3-丁二醇的优势构象式。_____

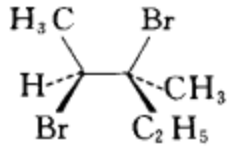
3. 用伞式画出(2*R*,3*S*)-3-甲基-1,4-二氯-2-丁醇的优势构象式。_____

4. 画出下面结构的优势构象式。

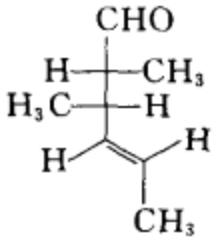


_____

5. 将下式改为 Fischer 投影式、锯架式、Newman 式。

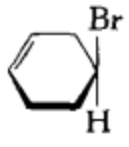


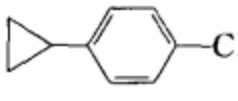
6. 下列化合物各有几个手性碳？用 * 标记。它有几个旋光异构体？写出这些旋光异构体的立体结构式，并判别它们的关系。



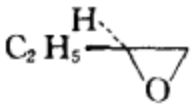
三、完成反应式（写出主要产物，注意立体化学）。

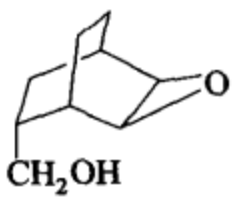
1. $CH_3CH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow[Br_2]{h\nu}$?

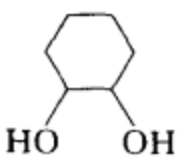
2.  $\xrightarrow{CH_3NH_2}$?

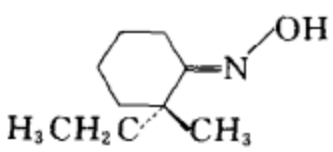
3.  $\xrightarrow[\triangle]{KMnO_4}$?

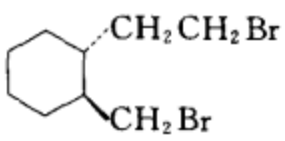
4.  $+ (CH_3)_2CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[110\,℃]{H^+}$?

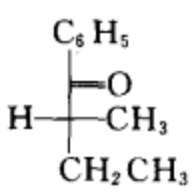
5.  $+ C_2H_5O^- \longrightarrow$?

6.  $\xrightarrow{HO^-, H_2O}$?

7.  $\xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4}$?

8.  $\xrightarrow{H^+}$?

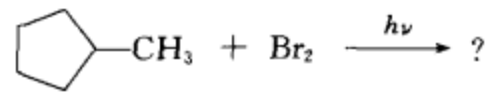
9.  $+ Na_2S \longrightarrow$?

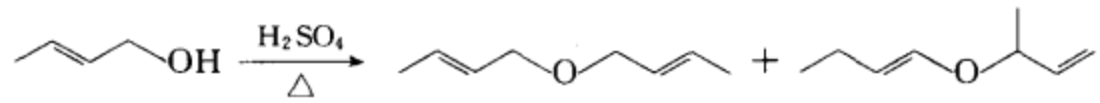
10.  $+ HCN \longrightarrow$?

四、反应机理

请为下列转换提出合理的反应机理。（须写出详细过程，用箭头表示电子对的转移，用鱼钩

箭头表示单电子的转移。)

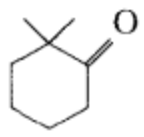
1. 

2. 

五、测结构题

1. 某化合物 A($C_8H_{10}O$)的红外光谱 σ/cm^{-1} 在 3 350(宽),3 090,3 030,2 900,1 610,1 500,1 050,750,700 处有吸收峰,^1H-NMR(在 D_2O 中)给出 δ 7.2(5H,单峰),3.7(2H,三重峰),2.7(2H,三重峰)的谱图,请推出该化合物的结构式。

2. 某化合物 A($C_7H_{14}O$)在 $K_2Cr_2O_7-H_2SO_4$ 溶液作用下得到 B,B 与 CH_3MgI 作用后再经水解得 C($C_8H_{16}O$),C 在浓硫酸作用下生成 D(C_8H_{14}),D 与冷的、稀的高锰酸钾中性溶液反应得 E($C_8H_{16}O_2$),E 在浓硫酸作用下可生成两种酮 F 和 G,其中 G 的结构为



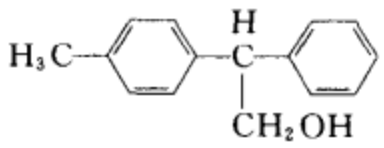
请根据上面的信息推测 A,B,C,D,E,F 的结构式。

六、合成题

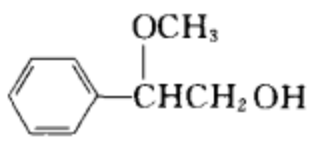
1. 用 1-丁醇为起始原料合成 2-丁酮。

2. 用环己醇为起始原料合成 1-甲基环己烯。

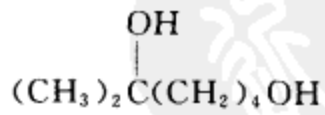
3. 用苯、甲苯、三个或三个碳以下的常用有机物和合适的无机试剂合成下列化合物。



4. 用苯乙烯、甲醇和三个碳以下的常用有机物和合适的无机试剂合成下列化合物。



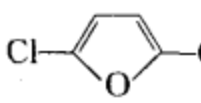
5. 用四碳、四碳以下的常用有机物和合适的无机试剂合成下列化合物。

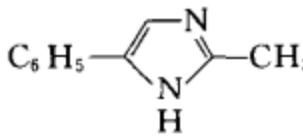


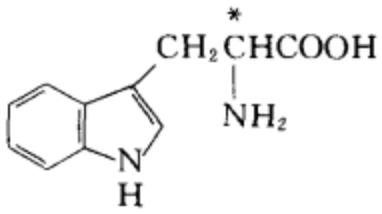
考　卷　六

一、填空题

完成反应式部分写出主要产物,如有立体化学问题请注明。

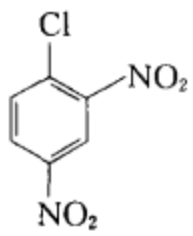
1.  的中文名称是_____。

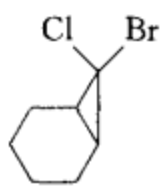
2.  的互变异构体是_____。

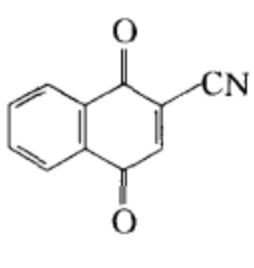
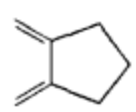
3. 色氨酸的结构简式是  ，L－色氨酸的 Fischer 投影式是_____。

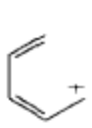
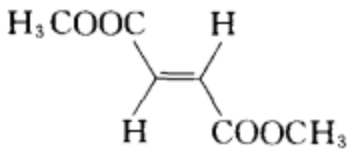
4. β－D－吡喃半乳糖的 Haworth 透视式是_____，其优势构象式是_____。

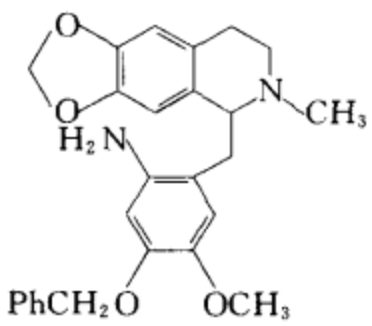
5. 蔗糖的构象式是_____，
其中文学名是_____。

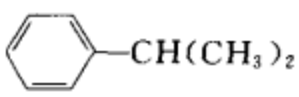
6.  $+ H_2NCH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow ? \xrightarrow{CH_2N_2} ?$

7.  $\xrightarrow[\text{溶剂解}]{H_2O} ?$

8.  $+$  $\xrightarrow{\text{基态}} ?$

9.  $+$  $\xrightarrow{\text{基态}} ? \xrightarrow{-H^+} ?$

10.  $\xrightarrow[H_2SO_4\ CH_3OH]{NaNO_2} \xrightarrow{Cu} \xrightarrow{\text{稀 HCl}} ?$

11.  $\xrightarrow{O_2} A \xrightarrow{H^+} B + C$

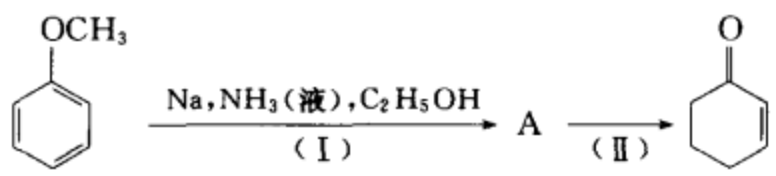
请填空：芳香化合物 B 的结构简式是_____，化合物 C 的结构简式是_____。利用上述反应来制备对苯二酚时，相关的反应方程式是_____。

二、测结构题

某 D 型单糖 A 的分子式为 $C_5H_{10}O_4$，能还原 Fehling 试剂，能生成脎与发生变旋现象。用溴水氧化 A 得到的一元酸 B 有光活性，如用稀硝酸氧化 A 得到的二元酸 C 无光活性。A 与甲醇在含有 HCl(气)的溶液中反应，得到 α－及 β－糖苷 D 和 E，再用 $(CH_3O)_2SO_2$－NaOH

使之完全甲基化，得到多甲氧基衍生物 F 和 G。它们的分子式均为 $C_8H_{16}O_4$。将 F 和 G 在酸性条件下水解，得到 H 和 I，然后再用浓 HNO_3 氧化，氧化后的产物中，碳链最长的二元酸 J 的分子式为 $C_5H_8O_5$。D，E，F，G，H，I，J 均有旋光性。请推断单糖 A 的结构式，并写出上述各步反应式。

三、反应机理题

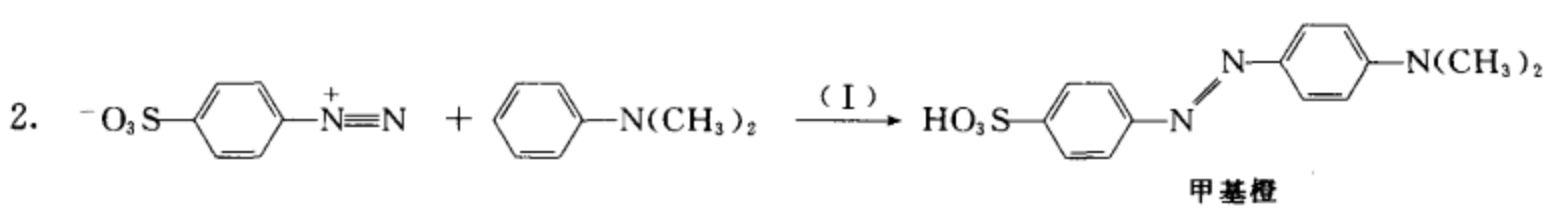
1. 

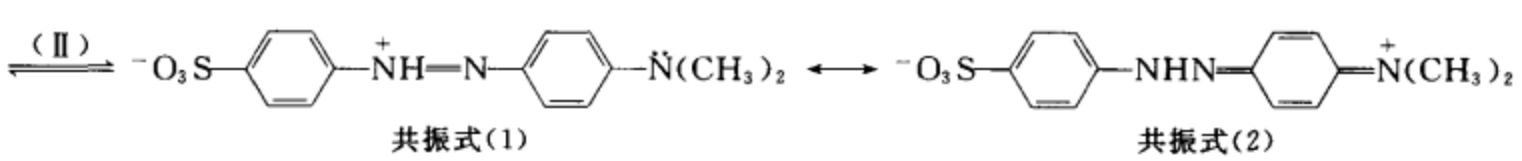
请填空：

A 的结构简式是_____，名称是_____，

（Ⅰ）的反应名称是_____。（Ⅱ）的反应条件是_____。

写出（Ⅰ）的反应机理。

2. 

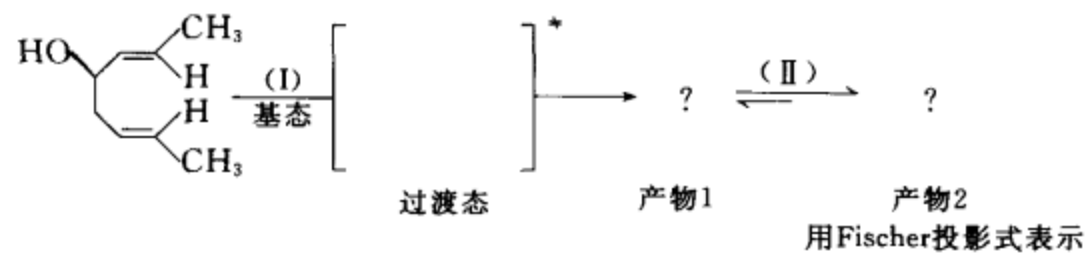


A. 在共振结构(1)上用箭头表示由共振式(1)转变成共振式(2)时电子转移的情况。

B. 芳香亲电取代反应有哪几种反应机理？写出它们的名称：_____

_____。

C. 写出（Ⅰ）的反应机理。

3. 

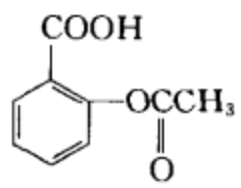
A. 在上面的反应式中填写过渡态和产物。

B. 在产物 1 上用箭头表示电子对的转移（表明产物 1 转变成产物 2 的过程）。

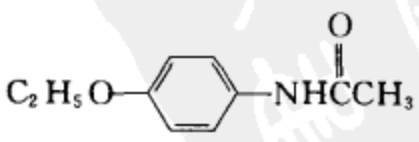
C. （Ⅰ）和（Ⅱ）各是什么反应？

四、合成题

用易得的化工原料：苯、甲苯、萘、蒽及其它不超过 4 个碳的单官能团有机化合物和合适的无机试剂合成：

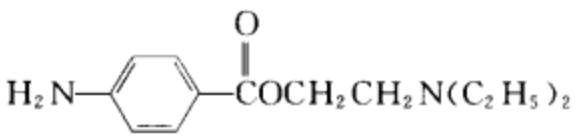
1. 

阿斯匹林

2. 

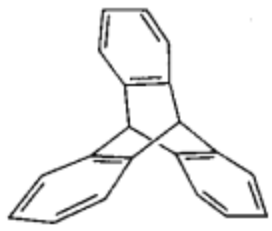
非那西汀

3.



普鲁卡因

4.



色烯