

有机化学（第二版）课后习题参考答案

第一章 绪论

1-1 扼要解释下列术语。

- (1)有机化合物 (2) 键能、键的离解能 (3) 键长 (4) 极性键 (5) σ 键
(6) π 键 (7) 活性中间体 (8) 亲电试剂 (9) 亲核试剂 (10)Lewis 碱
(11)溶剂化作用 (12) 诱导效应 (13)动力学控制反应 (14) 热力学控制反应

答：(1)有机化合物-碳氢化合物及其衍生物

(2) 键能：由原子形成共价键所放出的能量，或共价键断裂成两个原子所吸收的能量称为键能。

键的离解能：共价键断裂成两个原子所吸收的能量称为键能。以双原子分子 AB 为例，将 1mol 气态的 AB 拆开成气态的 A 和 B 原子所需的能量，叫做 A—B 键的离解能。

应注意的是，对于多原子分子，键能与键的离解能是不同的。分子中多个同类型的键的离解能之平均值为键能 $E(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 。

(3) 键长：形成共价键的两个原子核之间距离称为键长。

(4) 极性键：两个不同原子组成的共价键，由于两原子的电负性不同，成键电子云非对称地分布在两原子核周围，在电负性大的原子一端电子云密度较大，具有部分负电荷性质，另一端电子云密度较小具有部分正电荷性质，这种键具有极性，称为极性共价键。

(5) σ 键：原子轨道沿着轨道的对称轴的方向互相交叠时产生 σ 分子轨道，所形成的键叫 σ 键。

(6) π 键：由原子轨道侧面交叠时而产生 π 分子轨道，所形成的键叫 π 键。

(7) 活性中间体：通常是指高活泼性的物质，在反应中只以一种“短寿命”的中间物种存在，很难分离出来，如碳正离子，碳负离子等。

(8) 亲电试剂：在反应过程中，如果试剂从有机化合物中与它反应的那个原子获得电子对并与之共有形成化学键，这种试剂叫亲电试剂。

(9) 亲核试剂：在反应过程中，如果试剂把电子对给予有机化合物与它反应的那个原子并与之共有形成化学键，这种试剂叫亲核试剂。

(10) Lewis 碱：能提供电子对的物种称为 Lewis 碱。

(11)溶剂化作用：在溶液中，溶质被溶剂分子所包围的现象称为溶剂化作用。

(12)诱导效应：由极性键的诱导作用而产生的沿其价键链传递的电子对偏移（非极性键变成极性键）效应称为诱导效应。它可分为静态诱导效应和动态诱导效应。

(13)动力学控制反应：在有机反应中，一种反应物可以向多种产物方向转变时，在反应未达到平衡前，利用反应快速的特点来控制产物组成比例的，称为动力学控制或速率控制。

(14) 热力学控制反应：在有机反应中，一种反应物可以向多种产物方向转变时，在反应未达到平衡前，用平衡到达来控制产物组成比例的，称为热力学控制或平衡控制。

1-2 简述处理化学键的价键法、分子轨道法和共振论。

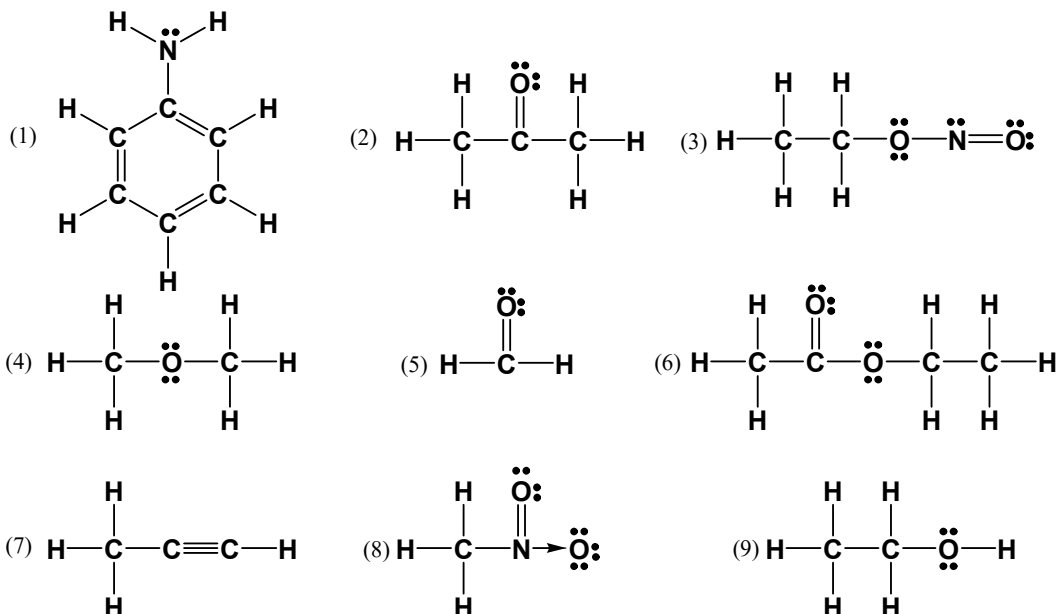
答：价键法要点：价键的形成可看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。两个原子如果都有未成键的电子，并且自旋方向相反，则可以配对，也就是原子轨道可重叠形成共价键；重叠部分越大，所形成的共价键越牢固，因此要尽可能地使原子轨道让某一方向互相接近，以达到最大的重叠（共价键的方向性）；一个原子的未成对电子如果已经配对，它就不能再与其他原子的未成对电子配对（共价键的饱和性）；能量相近的原子轨道可以进行杂化，组成能量相等的杂化轨道，这样可使成键能力更强，体系能量降低，成键后可达到最稳定的分子

状态。

分子轨道法要点：分子中的原子以一定的方式连接形成分子轨道，分子中的电子分布在分子轨道中，分子轨道可以由组成分子的原子轨道线性组合得到；分子轨道的数目与组成分子轨道的原子轨道数目相等；每个分子轨道有一定的能量，每个分子轨道只能容纳两个自旋方向相反的电子，即同样遵循能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。

共振论要点：电子离域体系的分子、离子或自由基不能用一个经典结构表示清楚，而需用几个可能的原子核位置不变、只有电子对排布变化的经典结构表示（即共振结构或极限结构），实际分子、离子或自由基是共振杂化体；每个共振结构都不能代表共振杂化体，共振结构不是实际分子、离子或自由基的结构，仅仅是理论上或纸面上的结构；一个电子离域体系写出的共振结构数目越多，则这个体系越稳定；每个共振结构对共振杂化体的贡献不是均等的，越稳定的共振结构对共振杂化体的贡献越大，相同的共振结构对共振杂化体的贡献相等；共振杂化体的能量低于任何一个共振结构的能量。

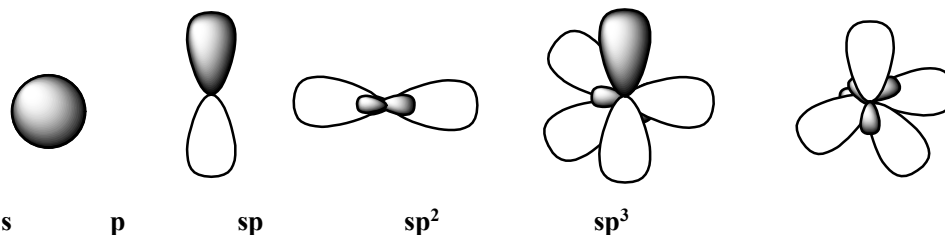
1-3 写出下列化合物短线构造式。如有孤对电子对，请用黑点标明。



1-4 杂化对键的稳定有何影响？按能量递增的顺序排列 s, p, sp¹, sp², sp³ 轨道。并画出这些轨道的形状。

答：杂化可使其轨道重叠更好，即成键能力更强，同时，提供更大键角，由此减少电子对之间的排斥，使体系能量降低，成键后可达到最稳定的分子状态。

原子轨道中 s 特征越多，能量越低。因此，能量递增次序为：s → sp¹ → sp² → sp³ → p。

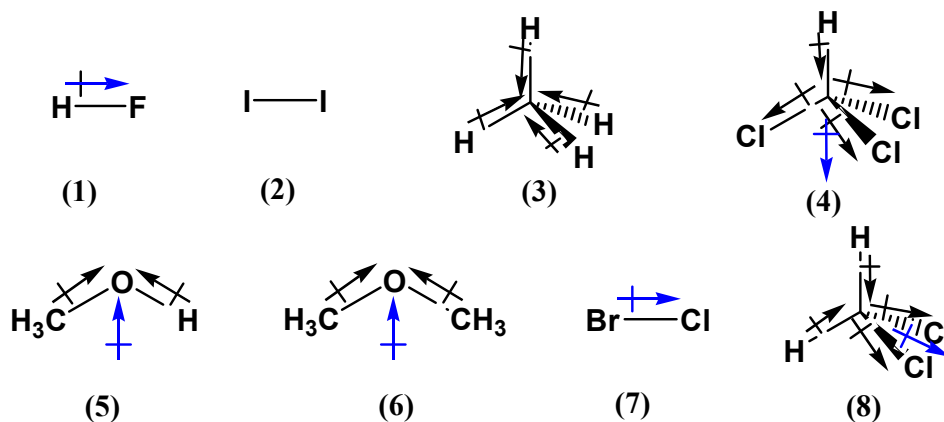


1-5 判断下列画线原子的杂化状态

(1) sp², (2) sp, (3) sp, (4) sp³, (5) sp, (6) sp。

1-6 下列化合物中，哪些分子中含有极性键？哪些是极性分子？试以“ \rightarrow ”标明极性分子中偶极矩方向。

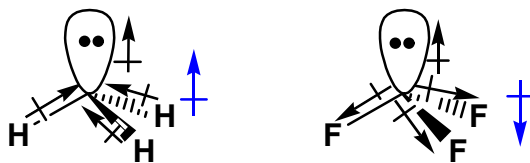
答：除（2）外分子中都含有极性键。（2）和（3）是非极性分子，其余都是极性分子。分子中偶极矩方向见下图所示，其中绿色箭头所示的为各分子偶极矩方向。



1-7 解释下列现象。

（1） CO_2 分子中 C 为 sp 杂化，该分子为直线型分子，两个 $\text{C}=\text{O}$ 键矩相互抵消，分子偶极矩为零，是非极性分子；而 SO_2 分子中 S 为 sp^2 杂化，分子为折线型，两个 $\text{S}-\text{O}$ 键矩不能抵消，是极性分子。

（2）在 NH_3 中，三个 $\text{N}-\text{H}$ 键的偶极朝向 N，与电子对的作用相加；而 NF_3 中三个 $\text{N}-\text{F}$ 键的偶极朝向 F，与 N 上的未成对电子的作用相反并有抵消的趋势。



（3）Cl 和 F 为一同主族元素，原子共价半径是 Cl 比 F 大，而电负性是 F 比 Cl 大。键的偶极矩等于 $\mu = qd$ ， q 为正电荷中心或负电荷中心上的电荷量， d 为正负电荷中心的距离。 HCl 键长虽比 HF 的长，但 F 中心上的电荷量大大大于 Cl 上的电荷量，总的结果导致 HF 的偶极矩大于 HCl 。所以键长是 $\text{H}-\text{Cl}$ 较长，偶极矩是 $\text{H}-\text{F}$ 较大。

1-8 将下列各组化合物中指定键的键长由长到短排列并说明理由。

答：（1）从乙烷，乙烯到乙炔，碳原子杂化态由 sp^3 到 sp^2 至 sp ，s 成份提高，拉电子能力增强，虽同属于碳氢键但键长缩短。

（2）键长顺序为 $\text{C}-\text{I} > \text{C}-\text{Br} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{F}$ 。因为卤素原子核外电子层数为 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ ，即其范德华半径为 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ ，则其原子共价半径 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ 。

（3）碳碳键键长为乙烷 $>$ 乙烯 $>$ 乙炔。因为碳原子杂化态由 sp^3 到 sp^2 至 sp ，其共价键分别为单键、双键和叁键，碳碳原子间的作用力是乙烷 $<$ 乙烯 $<$ 乙炔，作用力越强，则两原子被拉得越紧，键长越短。

1-9 将下列各组化合物按酸性由强到弱排列。

（1） $\text{D} > \text{A} > \text{C} > \text{B}$ ；（2） $\text{A} > \text{B} > \text{D} > \text{C}$

1-10 下列物种哪些是：（1）亲核试剂，（2）亲电试剂，（3）既是亲核试剂又是亲电试剂？

- 答：（1）亲核试剂： Cl^- , H_2O , CH_3OH , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, HCHO , CH_3CN , $^-\text{CH}_3$;
 （2）亲电试剂： H^+ , AlCl_3 , Br^+ , Fe^{3+} , $^+\text{NO}_2$, HCHO , CH_3CN , $^+\text{CH}_3$, ZnCl_2 , Ag^+ , BF_3 ;
 （3）既是亲核试剂又是亲电试剂： HCHO , CH_3CN ;
 （4）两者都不是的： CH_4 。

1-11 按质子酸碱理论，下列化合物哪些是酸？哪些是碱？哪些既是酸又是碱？

答：酸： NH_3 , HS^- , HBr , H_2O , NH_4^+ , HCO_3^- ;
 碱： NH_3 , CN^- , HS^- , H_2O , HCO_3^- ;
 既是酸又是碱： NH_3 , HS^- , H_2O , HCO_3^- 。

1-12 按 Lewis 酸碱理论，在下列反应中，哪个反应物为酸？哪个反应物为碱？

答：（1） H_2O 为酸， CN^- 为碱；（2） BF_3 为酸， HCHO 为碱；（3） H_2O 为酸， CH_3NH_2 为碱；
 （4） Cu^{2+} 为酸， NH_3 为碱；（5） AlCl_3 为酸， COCl_2 为碱；（6） I_2 为酸， I^- 为碱。

1-13 指出下列溶剂中哪些属于极性质子溶剂？哪些属于极性非质子溶剂？哪些属于非极性溶剂？

答：极性质子溶剂：（5），（6）；
 极性非质子溶剂：（1），（4），（7），（8）；
 非极性溶剂：（2），（3）。

1-14 矿物油（相对分子质量较大饱和烃的混合物）不溶于水或乙醇中，但可以溶于正己烷。试解释之。

答：矿物油为非极性分子，根据“相似相溶”原则，它可溶于非极性的正己烷，而不能溶于有极性的水或乙醇（水或乙醇醇间能形成氢键，分子间的引力非常强，故矿物油分子不能克服这种氢键与乙醇或水相互渗透而溶解）。

1-15 用溶剂化作用比较氯化钠在水中和在二甲亚砆中的溶解方式。

答：氯化钠溶于水后，结构单元是水化了的 Na^+ 和 Cl^- ，即两种离子均被质子溶剂水分子所包围；氯化钠在二甲亚砆的溶解度比水中的小， Na^+ 和 Cl^- 分别为非质子极性溶剂二甲亚砆分子所包围，二甲亚砆对 Na^+ 有溶剂化作用，但 Cl^- 无法与其形成氢键，溶剂化作用很弱。它们均存在离子偶极作用。

1-16 在常温下，甲烷与碘的一取代反应不能发生，请解释原因。

答：反应的焓变 $\Delta H = (427+151) - (222+297) = 59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为吸热反应，反应物与产物结构相似， ΔH 影响不大。 ΔG 与 ΔH 均大于零，反应不能发生。更主要的原因是碘代反应的活化能较大（比氯代和溴代的大），同时生成的 HI 又是强还原剂，因此甲烷很难直接进行碘代以制备碘代甲烷。

1-17 乙醇和二甲醚，哪个焓值低？

答：乙醇的焓值 $\approx 5\text{C}-\text{H}+\text{C}-\text{C}+\text{C}-\text{O}+\text{O}-\text{H}=5 \times 414.2+347.3+359.8+464.4=3242.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 二甲醚的焓值 $\approx 6\text{C}-\text{H}+2\text{C}-\text{O}=6 \times 414.2+2 \times 359.8=3204.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 所以，二甲醚的焓值稍低。

1-18 下列物质是否含有共轭酸和共轭碱？如有，请分别写出。

- 答：（1）即有共轭酸也有共轭碱，共轭酸是 CH_3NH_3^+ ，共轭碱是 CH_3NH_2^- ；
 （2）共轭酸是 CH_3OH ；
 （3）即有共轭酸也有共轭碱，共轭酸是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ ，共轭碱是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ；
 （4）共轭酸是 H_2 ；
 （5）共轭酸是 CH_4 ；
 （6）共轭碱酸是 CH_3CH_2^+ ，共轭碱是 $\text{CH}_2=\text{CH}^-$ 。

1-19 将下列物种按碱性，由强至弱排列成序。

答：参照书中表 1-9 排出， $\text{CH}_3\text{CH}_2^- > \text{H}_2\text{N}^- > \text{HC}\equiv\text{C}^- > \text{CH}_3\text{O}^- > \text{OH}^-$ 。

1-20 下列极限式中，哪个式子是错误的，为什么？

- 答：（1）中 C 是错的，因为此式中原子核的相对位置改变了；
 （2）中 C 是错的，因为此式中的单电子数改变了（A、B 式中单电子数为 1，C 中为 3）；
 （3）中 C 和 D 是错的，因为 C 式 2 个 N 原子外层价电子数不是 8（而是 6 和 10），D 式中
 间 N 原子外层价电子数也不符合八隅体要求。

第二章 分类及命名

2-1 用系统命名法命名下列烷烃。

- （1）2,2,5-三甲基己烷； （2）3,6-二甲基-4-正丙基辛烷； （3）4-甲基-5-异丙基辛烷；
 （4）2-甲基-3-乙基庚烷； （5）5-正丙基-6-异丙基十二烷；
 （6）3,3-二甲基-4-乙基-5-(1,2-二甲基丙基)壬烷； （7）4-异丙基-5-正丁基癸烷；
 （8）3,6,6-三甲基-4-正丙基壬烷。

2-2 用系统命名法命名下列不饱和烃。

- （1）4-甲基-2-戊炔； （2）2,3-二甲基-1-戊烯-4-炔； （3）1-己烯-5-炔；
 （4）3-异丁基-4-己烯-1-炔； （5）3-甲基-2,4-庚二烯； （6）2,3-己二烯；
 （7）2-甲基-2,4,6-辛三烯； （8）4-甲基-1-己烯-5-炔； （9）亚甲基环戊烷；
 （10）2,4-二甲基-1-戊烯； （11）3-甲基-4-(2-甲基环己基)-1-丁烯。

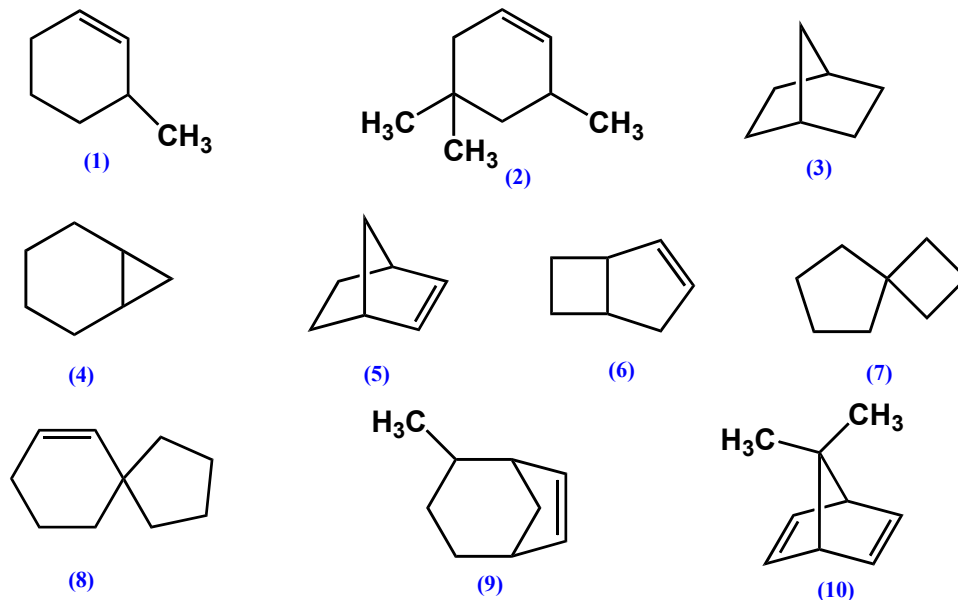
2-3 用系统命名法命名下列化合物。

- （1）3-甲基环戊烯； （2）环丙基乙烯； （3）4,4-二氯-1,1-二溴螺[2.4]庚烷；
 （4）3-烯丙基环戊烯； （5）1-甲基-3-环丙基环戊烷； （6）3,5-二甲基环己烯；
 （7）螺[4.5]-1,6-癸二烯； （8）1-甲基螺[3.5]-5-壬烯； （9）2-甲基-1-环丁基戊烷；
 （10）2,2-二甲基-1-环丁基二环[2.2.2]辛烷； （11）5,7,7-三甲基二环[2.2.1]-2-庚烯；

(12) 二环[4.2.0]-7-辛烯；(13) 1-甲基-4-乙基二环[3.1.0]己烷。

2-4 写出下列化合物的构造式。

- (1) 3-甲基环己烯 (2) 3,5,5-三甲基环己烯 (3) 二环[2.2.1]庚烷 (4) 二环[4.1.0]庚烷
(5) 二环[2.2.1]-2-庚烯 (6) 二环[3.2.0]-2-庚烯 (7) 螺[3.4]辛烷
(8) 螺[4.5]-6 癸烯 (9) 2-甲基二环[3.2.1]-6-辛烯 (10) 7,7-二甲基二环[2.2.1]-2,5-庚二烯



2-5 用系统命名法命名下列化合物。

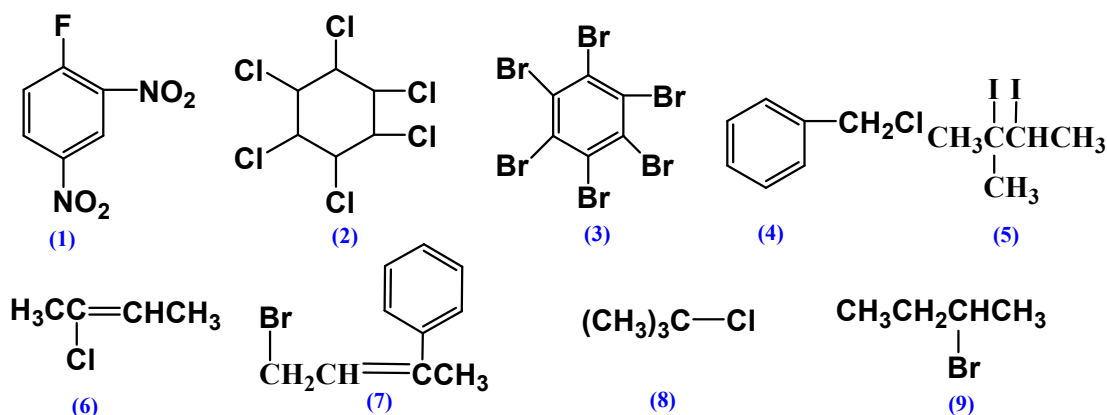
- (1) 3,3-二甲基-2-苯基戊烷； (2) 1,3,5-三甲基-2-异丙基苯（或 2,4,6-三甲基异丙苯）；
(3) 1-苯(基)丙烯； (4) 二苯(基)乙炔； (5) 1-甲基蒽； (6) 2-环丙基萘
(7) 1,2-二苯基苯； (8) 1,4-二甲基萘。

2-6 用系统命名法命名下列化合物。

- (1) 3-甲基-1-溴丁烷； (2) 2-甲基-3-氯丁烷； (3) 1,1,3,3-四氟-1-氯丙烷；
(4) 二氟一氯甲烷； (5) 氯甲基苯（或苯甲基氯，或氯化苄，或苄基氯，或苯一氯甲烷）；
(6) 2-甲基-1,2-二碘丁烷； (7) (2-氯苯基) 乙烯；
(8) 1-溴-1-丁烯-3 炔； (9) 3-甲基-6-溴环己烯； (10) 4-甲基-5-氯 -2-戊炔。

2-7 写出下列化合物的构造式。

- (1) 2,4-二硝基氟苯 (2) 六氯化苯 (3) 六溴代苯 (4) 氯化苄
(5) 2-甲基-2,3-二碘丁烷 (6) 2-氯-2-丁烯 (7) 3-苯基-1-溴-2-丁烯
(8) 叔氯丁烷 (9) 仲丁基溴

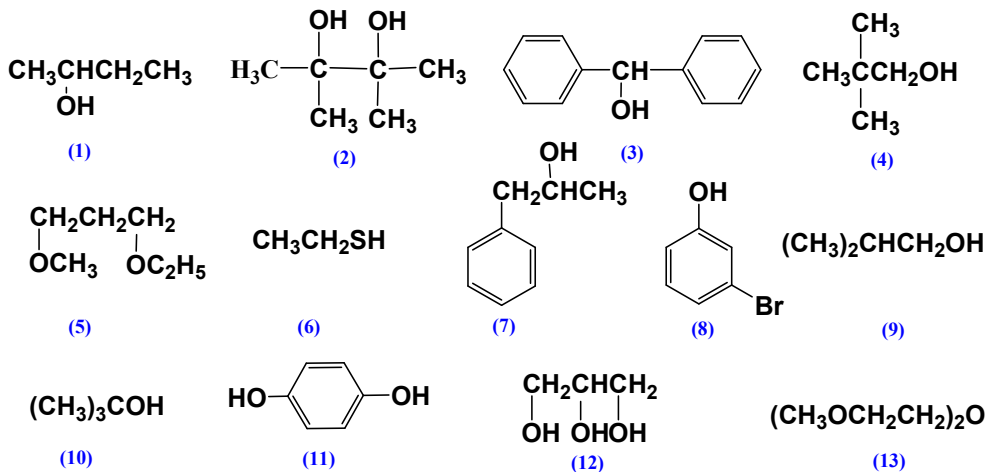


2-8 用系统命名法命名下列化合物。

- (1) 4-甲基-2-戊醇; (2) 3-甲氧-2-戊醇; (3) 5-溴-1-己炔-3-醇;
 (4) 3-苯基-1,2-戊二醇; (5) 1-甲基环己醇; (6) 5-甲基-1,3-苯二酚;
 (7) 2-丁硫醇; (8) 4-甲基-2-戊硫醇; (9) 1-苯基-2-丙烯-1-醇;
 (10) 4-甲基-4'-乙基二苯甲醇; (11) 4-环戊烯-1,3-二醇;
 (12) 4-(3,3-二甲基丁基)-6-苯基-5-己烯-3-醇 (13) 1,4-丁二醇。

2-9 写出下列化合物的构造式。

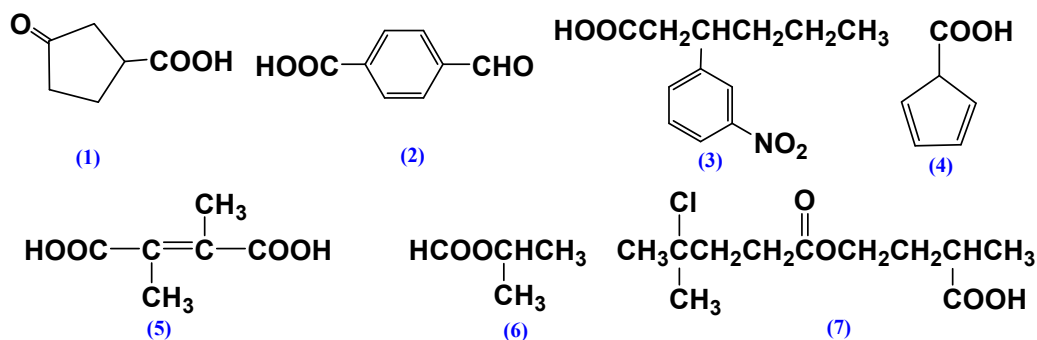
- (1) 仲丁醇 (2) 2,3-二甲基-2,3-丁二醇 (3) 二苯甲醇 (4) 新戊醇
 (5) 1,3-丙二醇甲乙醚 (6) 乙硫醇 (7) 1-苯基-2-丙醇 (8) 间溴苯酚
 (9) 异丁醇 (10) 叔丁醇 (11) 对苯二酚 (12) 丙三醇 (13) β, β' -二甲氧基乙醚



2-10 用系统命名法命名下列化合物。

- (1) 4-戊烯-2-酮; (2) 3-甲基-2-丁烯醛; (3) 3-羟基丁醛;
 (4) 1,3-二苯基-2-丙烯酮; (5) 3-苯基-2-丙烯醛 (或 β -苯基丙烯醛);
 (6) 4-甲基环己基甲醛; (7) 3-甲酰基己二醛;
 (8) 3,3-二甲基-5-乙基-6-庚烯-2,4-二酮; (9) 2,4-戊二酮;
 (10) 3-甲酰基环戊酮 (3-环戊酮甲醛); (11) 螺[2.4]-5-庚酮;
 (12) 4-溴己醛; (13) 3-甲基-2,6-萘醌。

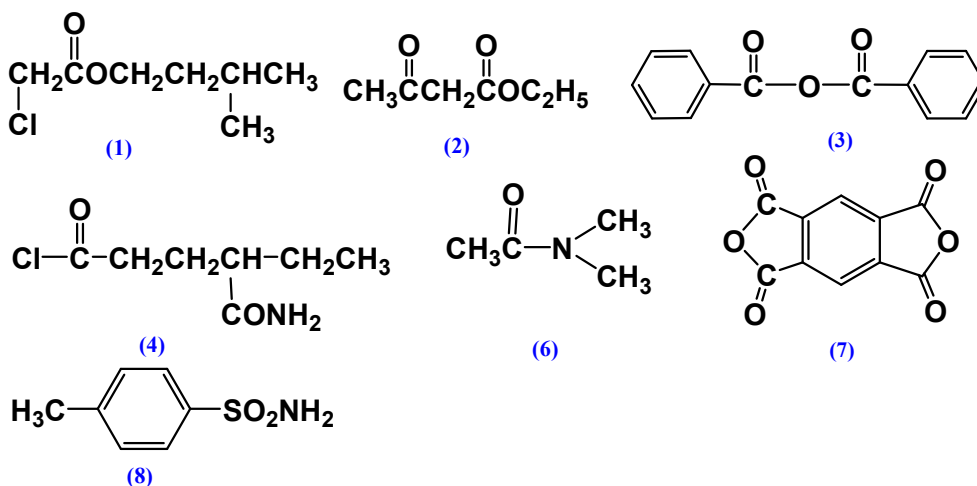
2-11 写出下列化合物的构造式。



2-12 命名下列化合物。

- (1) 3-甲基-戊二酸单乙酯； (2) 丁酸对甲氧基苯酯；
 (3) 3-甲基-4-丁内酯（或β-甲基-γ-丁内酯）； (4) 环己基甲酸（或环己烷羧酸）；
 (5) N-溴代丁二酰亚胺； (6) 4-硝基乙酰苯胺； (7) 丙烯酰氯；
 (8) 2-甲基-N-苯基丙酰胺； (9) 4-硝基-1,2-苯二甲酸酐； (10) 戊二酸酐；
 (11) 3-苯（基）丙烯酰胺； (12) 乙酸（正）丁酯； (13) 对甲（基）苯磺酸。

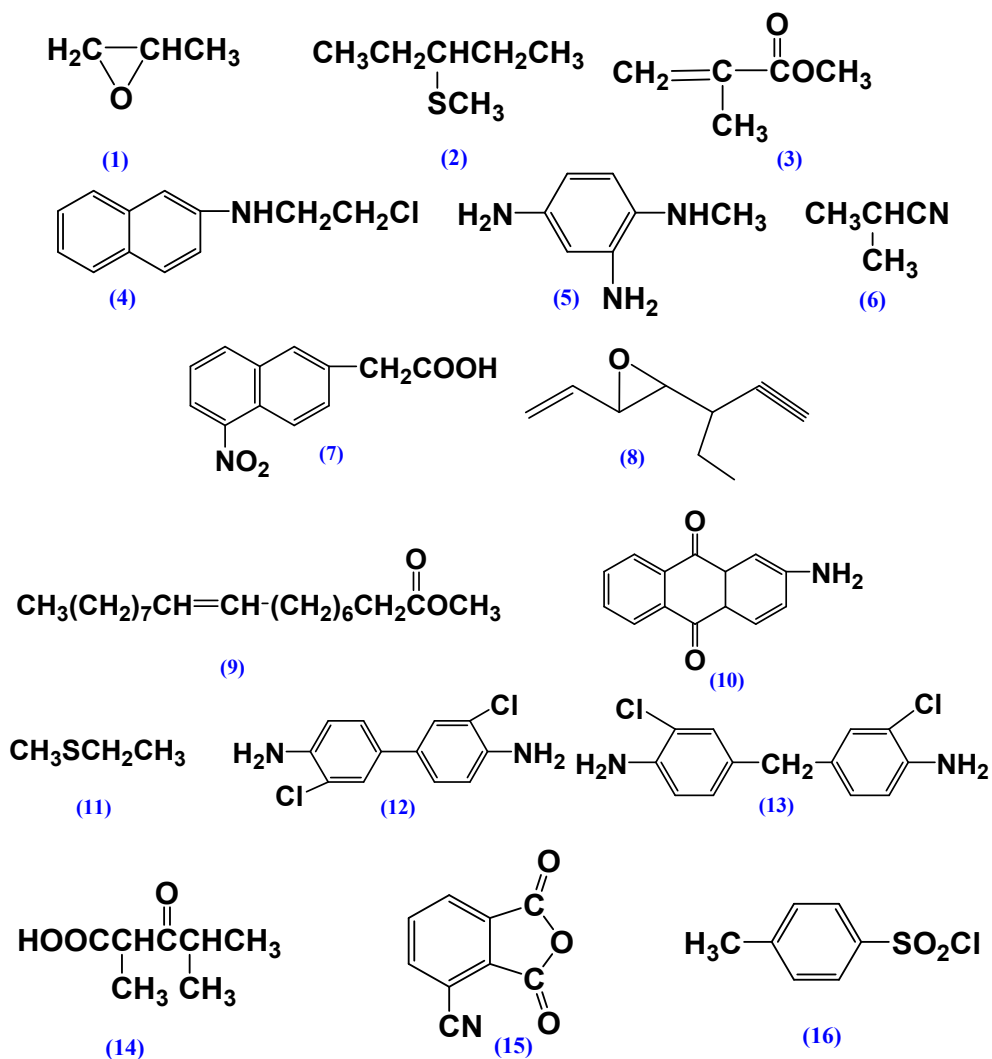
2-13 写出下列化合物的构造式。



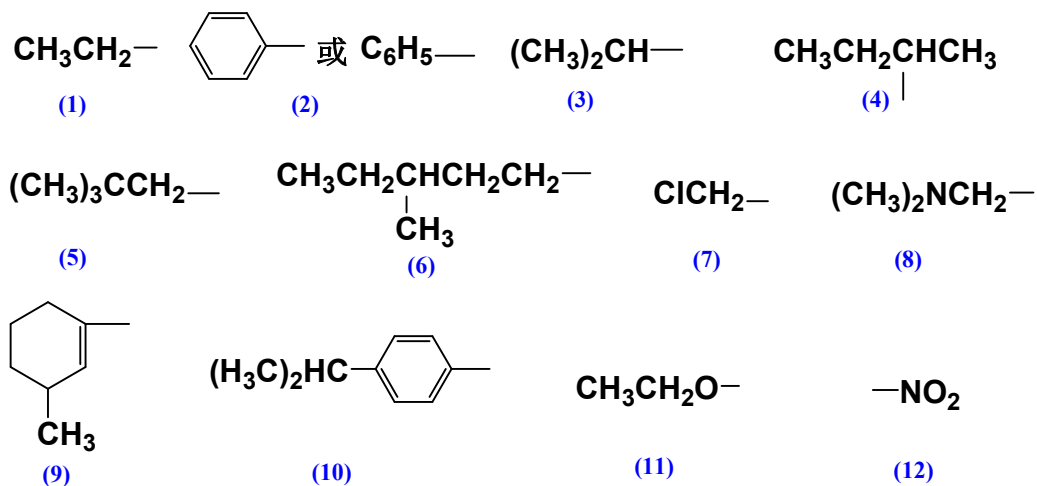
2-14 命名下列化合物。

- (1) 三乙胺； (2) 环丙胺； (3) 甲基乙基环丁基胺； (4) N,N-二甲基仲丁胺；
 (5) N,N-二甲基苯胺； (6) 2-硝基丙烷； (7) 2,4-二硝基氯苯；
 (8) 4-硝基-2-氯苯酚； (9) 丁腈； (10) 丙烯腈； (11) 乙二胺；
 (12) 丙亚氨基环戊烷； (13) 1,6-己二腈； (14) 对苯二胺； (15) 5-甲氧基-3-氨基己烷。

2-15 写出下列化合物的构造式。



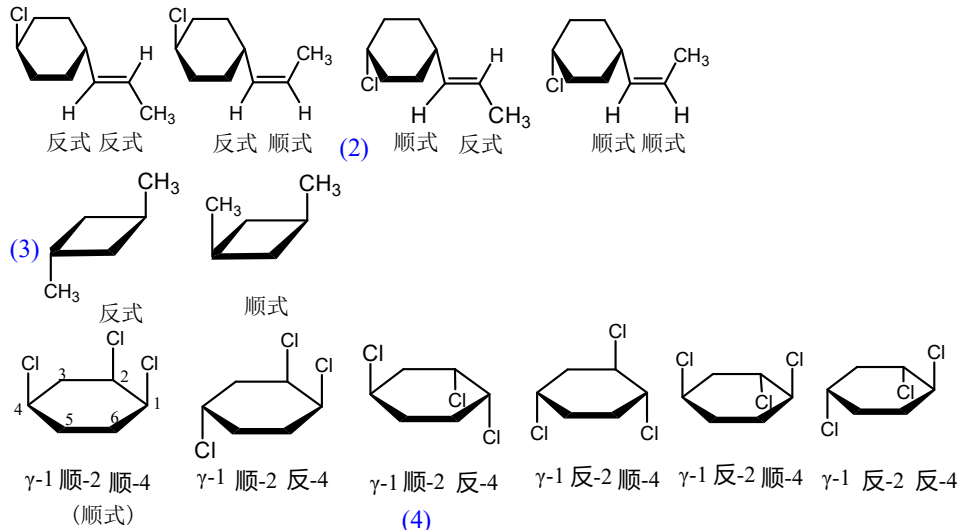
2-16 写出下列基的构造式。



第三章 同分异构现象

3-1 下列化合物是否有顺反异构体？若有，试写出它们的顺反异构体。

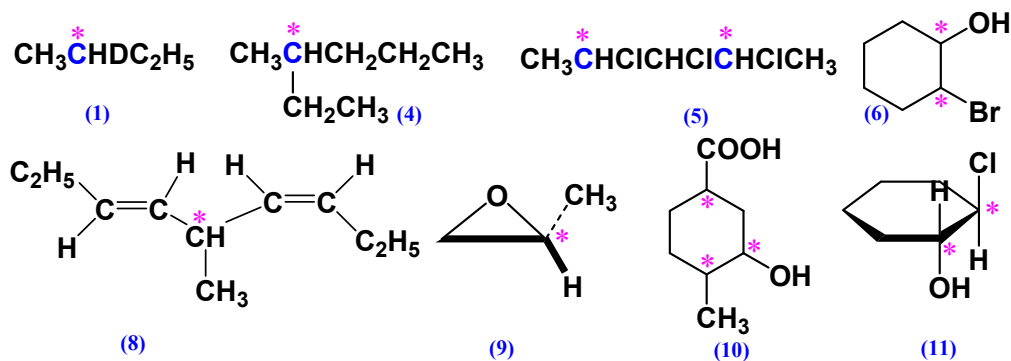
(1) 没有顺反异构体； (2)、(3)、(4) 均有顺反异构体。



3-2 下列化合物中有无手性碳原子？若有，请用“*”标记。

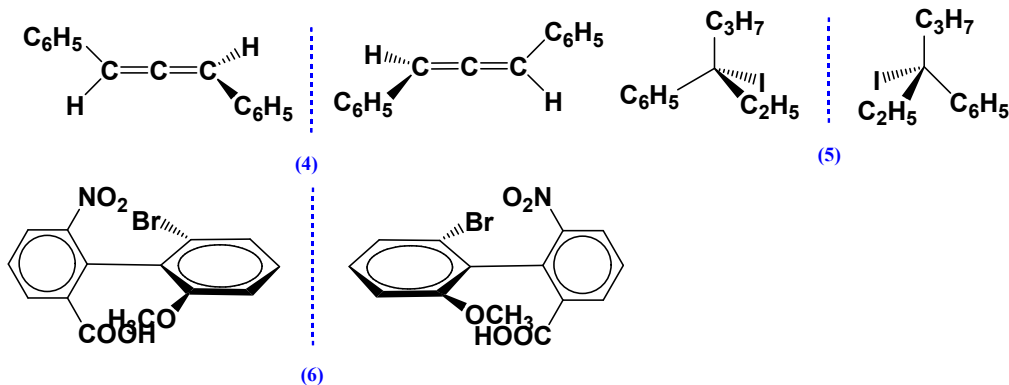
(1)、(4)、(5)、(6)、(8)、(9)、(10)、(11) 均有手性碳原子；

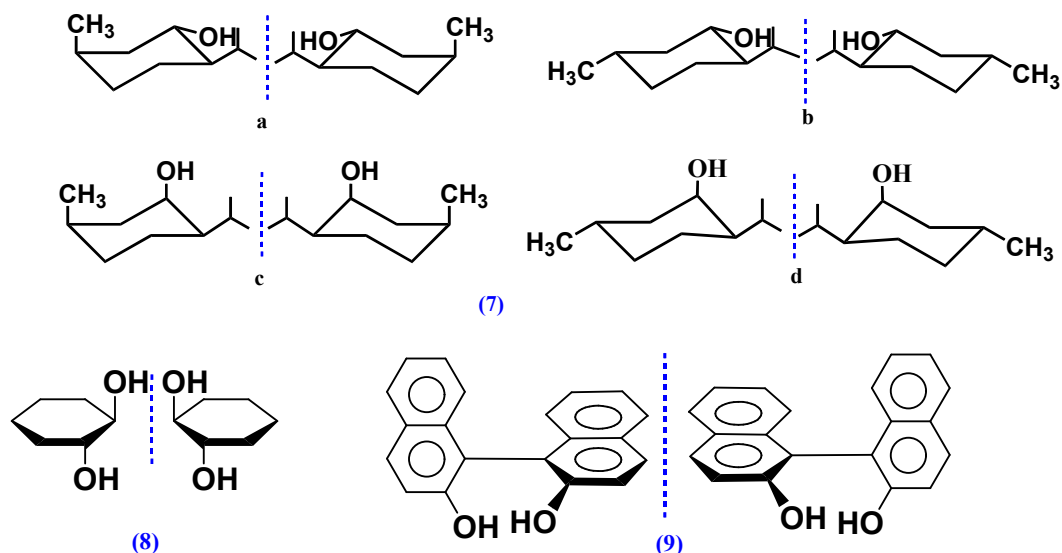
而 (2)、(3)、(7)、(12) 无手性碳原子。



3-3 下列化合物哪些有对映体存在？请写出对映体的结构。

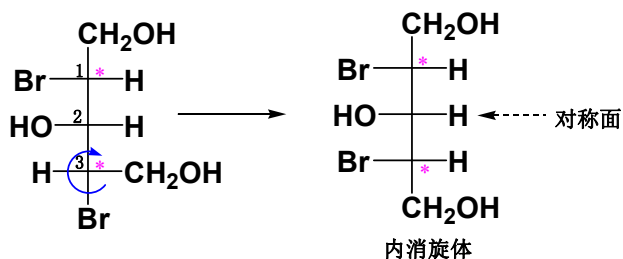
(1)、(2) 和 (3) 分子中均存在一个对称面，所以无手性（即没有对映体存在）；(4)、(5)、(6)、(7)、(8) 和 (9) 有对映体存在。





3-4 指出下列化合物是否有旋光活性？

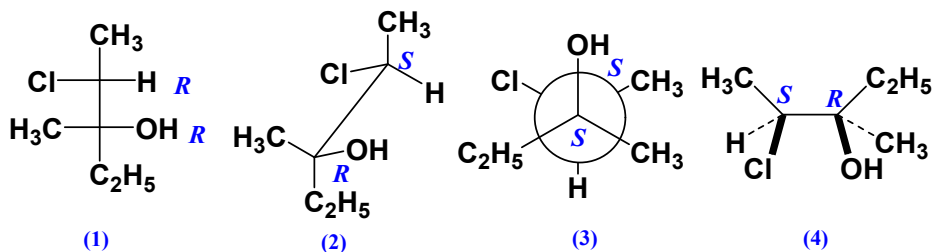
(2)、(5) 有旋光活性；(1) 中有一个甲基和羟基所在平面的对称面；(3) 非平面型分子（两个苯环互相垂直），含甲酰基和氯所在的苯平面是分子的对称面；(4) 为平面型分子，同时也含有对称中心；(6)、(7) 和 (8) 三个分子都有对称面[(6) 和 (7) 为内消旋体，其中 (7) 中 3 位碳原子上三个原子或基团旋转后即可看出；(8) 取代的乙烯有平面型分子，即二个双键碳原子、与双键碳相连的 H、Cl、Br、C 共六个原子在同一平面]。



3-5 下列分子是否有手性？

- (1) 是平面型分子，无手性； (2) 有手性； (3) 有手性；
(4) 分子有对称中心，无手性。

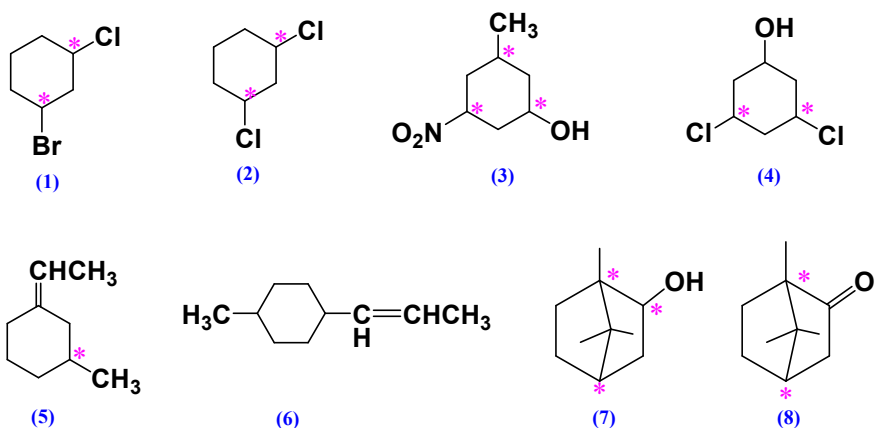
3-6 标明下列分子中手性碳原子的构型，并指出它们之间的关系。



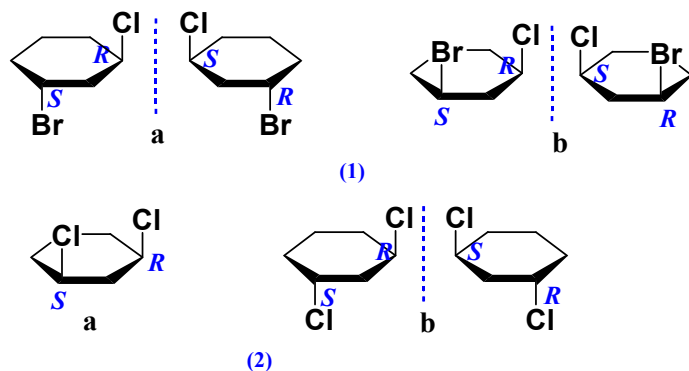
- (1) 与 (3) 互为对映体； (2) 与 (4) 为同一化合物；
(1) 与 (2) 或 (4) 为非对称映体，(3) 与 (2) 或 (4) 也是非对称映体。

3-7 下列化合物有几个立体异构体？写出化合物 (1) 和 (2) 的立体异构体，并标明其不对称碳原子的构型。

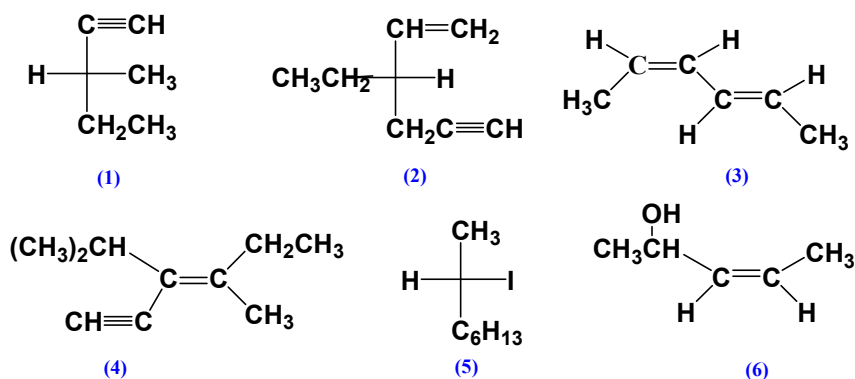
必须将顺反异构、对映异构、对称因素进行综合分析。

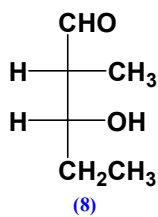
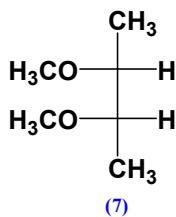


(1) 和 (8) 有两个不同手性碳，它们各有 4 个立体异构体；(2) 和 (4) 有两个相同手性碳，有 3 个立体异构体；(4) 有两个相同手性碳，有 4 个立体异构体；(3) 有三个不同手性碳，有 8 个立体异构体；(5) 有一个手性碳原子和一个几何异构的双键，所以有 4 个立体异构体；(6) 有 4 个立体异构体（顺反异构体）[类似于 3-1 中的 (2)]；(7) 三个不同手性碳，其中两个桥头手性碳原子相互制约，只能按一个不对称因素考虑，所以只有 4 个立体异构体；(8) 有 2 个相互制约的桥头手性碳原子，相当于一个不对称碳原子，所以有 2 个立体异构体。



3-8 写出下列化合物的立体结构式。



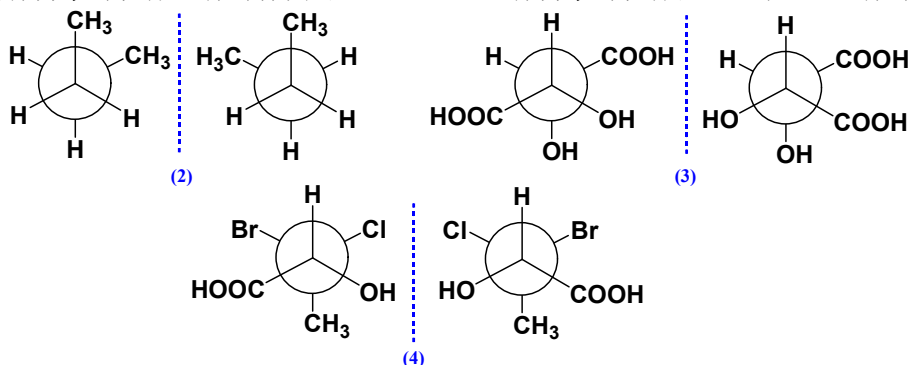


3-9 用系统命名法命名下列化合物（立体异构体用 *R-S* 或 *Z-E* 标明其构型）。

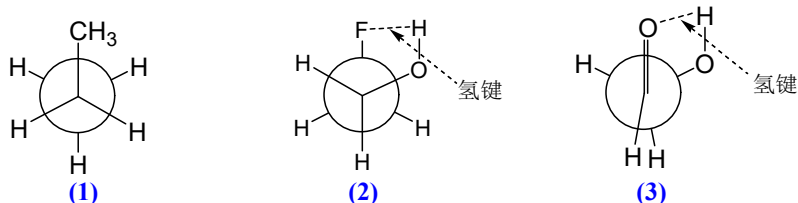
- | | |
|--|---|
| (1) (3 <i>S</i>)-3-乙基-5-己烯-1-炔; | (2) (<i>Z</i>)-3-叔丁基-2-己烯-4-炔; |
| (3) (3 <i>Z</i> ,7 <i>E</i>)-3,8-二甲基-3,7-癸二烯; | (4) (<i>S</i>)-3-氧代环己基甲酸; |
| (5) (2 <i>Z</i> ,4 <i>R</i>)-4-甲基-2-己烯; | (6) (3 <i>Z</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)-5-氯-6-溴-3-庚烯; |
| (7) (<i>R</i>)-4-甲基-3-溴-1-戊烯; | (8) (2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-5-氯-2-溴庚烷; |
| (9) (2 <i>R</i> ,3 <i>E</i>)-4-甲基-2-羟基-3-己烯酸; | (10) (2 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-二甲基-2,3-二羟基丁二酸。 |

3-10 指出下列构象是否有对映体？如果有，写出其对映体。

- (1) 没有构象对映体（有对称面）； (2) 有构象对映体； (3) 和 (4) 有对映体。



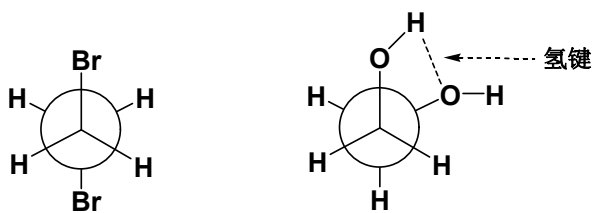
3-11 用 Newman 式画出下列分子的优势构象式。



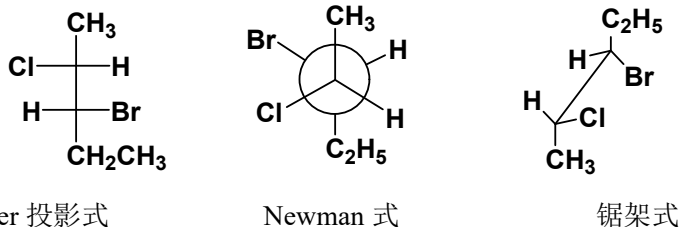
3-12 在室温下为什么 1,2-二溴乙烷的偶极矩为 0，而乙二醇却有一定的偶极矩？当温度升高时，1,2-二溴乙烷的偶极矩将发生怎样的变化？

答：在室温下，1,2-二溴乙烷其反交叉式为优势构象，而反交叉式构象中分子有一对称中心，碳溴键的键矩相互抵消，分子偶极矩为 0，而乙二醇顺交叉式构象中，由于存在分子内氢键，分子内氢键是一种稳定效应，而其反交叉式则不存在分子内氢键，并不是优势构象，所以有一定偶极矩。

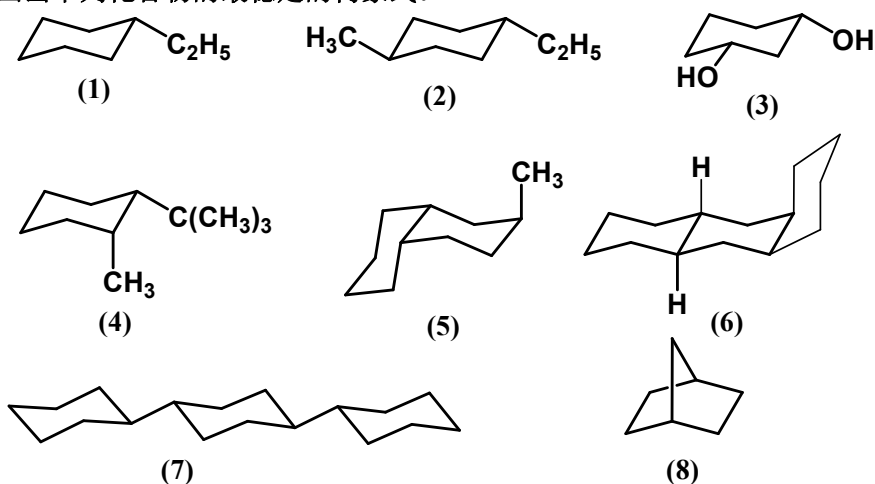
当温度升高时，分子热运动加剧，1,2-二溴乙烷反交叉式优势构象比例减少，结果其偶极矩将增大。



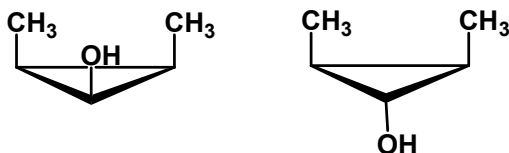
3-13 请画出(2*R*,3*R*)-2-氯-3-溴戊烷的 Fischer 投影式与其优势构象的锯架式和 Newman 式。



3-14 试画出下列化合物的最稳定的构象式。



3-15 某化合物的分子式是 $C_5H_{10}O$ ，无光学活性，分子中有环丙烷环，在环上有两个甲基和一个羟基，请写出它的可能的构型式。



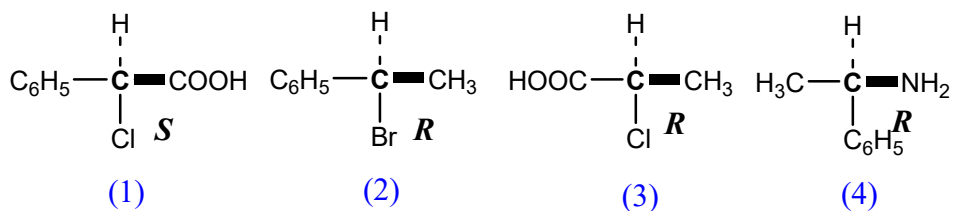
3-16 解释下列术语。

- (1) 手性分子——不能和它的镜像完全重叠的分子。
- (2) 对映体——互为实物和镜像关系，相对映而不重合的两种构型分子。
非对映体——不存在实物与镜像关系的构型异构体。
- (3) 构象——由于绕 σ 键轴旋转而使分子中原子或基团在空间的不同排列方式。
- (4) 外消旋体——两个对映体的等量混合而形成不具有旋光性的混合物。
内消旋体——分子内存在两个以上不对称碳原子，但分子内部存在对称因素（旋光相互抵消），该物质无旋光性，它是一种纯物质。
- (5) 几何异构体——由于双键或环的存在，某些原子或基团在空间的排列方式不同而产生的异构现象。
- (6) 构造异构——指分子式相同而分子中原子或基团的连接次序不同的化合物。
- (7) 构型异构——指构造式相同而原子或基团在空间的排布方式不同的异构体。
- (8) 构象异构——由于单键的内旋转而产生的分子结构中原子或基团在空间的不同排列形

象。

(9)消旋化——旋光性化合物在物理因素或化学试剂作用下变成两个对映体的平衡混合物，失去旋光性的过程。

3-17 试写出化合物的构型式，并用 *R-S* 标记手性碳构型。（结构与旋光度的关系）



第四章 结构的表征

4-1 如何用 IR 光谱区别下列各组化合物。

- (1) 异戊烷分子中有异丙基，在 $1370\text{—}1380\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰分裂成两峰，强度接近；
- (2) 在 3000cm^{-1} 以上无吸收峰者为丁烷； (3) 在 $3000\text{—}3100\text{cm}^{-1}$ 无吸收者为环己烷；
- (4) 在 3010cm^{-1} 附近有吸收峰者为甲叉基环己烷（亚甲基环己烷）；
- (5) 在 3025cm^{-1} 附近和 2720cm^{-1} 处有强吸收峰者为 4-己烯醛；
- (6) 在 1060cm^{-1} 附近有强吸收峰者为正戊醇；
- (7) 在 $1750\text{—}1860\text{cm}^{-1}$ 出现两个峰，其中高频峰强于低频峰者为乙酐。

4-2 如何用 $^1\text{H-NMR}$ 谱区分下列各组化合物？

- (1) 环丁烷只有一个单峰，而甲基环丙烷有四组吸收峰；
- (2) 新戊烷只有一个单峰，而正戊烷有三组吸收峰；
- (3) 前者（1-氯-2-溴乙烷）有两组峰，而后者（1,2-二溴乙烷）只有一个单峰。

4-3 比较下面两化合物中所标出的质子在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中化学位移大小，并从低场到高场的顺序排列。

- (1) $\text{B} \rightarrow \text{A} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$; (2) $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$ 。

4-4 请将下列各化合物中画线的质子的化学位移按由低场至高场的顺序排列。

- (2) \rightarrow (1) \rightarrow (3)。

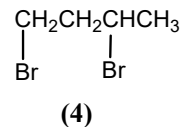
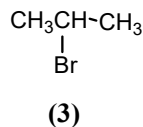
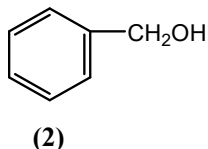
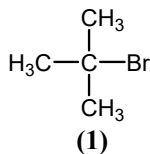
4-5 将下列化合物按 C=O 键伸缩振动吸收波数由大到小排列成序。

(1) → (2) → (3)。

4-6 请将下列各组化合物按紫外吸收波长由大到小的顺序排列。

(1) B → D → A → C ; (2) D → C → B → A 。

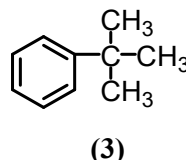
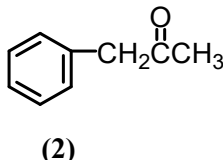
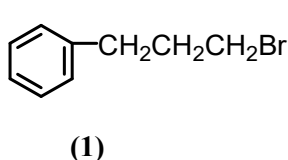
4-7 根据 NMR 谱推测下列化合物可能的构造式。



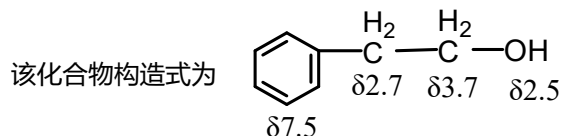
4-8 某化合物的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ，它的红外光谱在 1715cm^{-1} 有强吸收峰，它的核磁共振谱有一单峰，相当于三个 H，有一四重峰相当于二个 H，有一三重峰相当于三个 H。试写出该化合物的构造式。

该化合物为丁酮，其构造式为 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_3$

4-9 根据光谱分析，分别推断下列各芳香族化合物可能的构造式。



4-10 某化合物 A，其分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ ，质谱得到分子离子峰为 $m/z=122$ ；在 IR 谱中， $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 有强宽峰，在 3000cm^{-1} 和 $700\sim 750\text{cm}^{-1}$ 处也有强吸收峰； $^1\text{H-NMR}$ 显示， $\delta 7.5$ (m, 5H)， $\delta 3.7$ (t, 2H)， $\delta 2.7$ (t, 2H)， $\delta 2.5$ (s, 1H)，请推测该化合物的结构，并标明化合物中各质子的化学位移值。



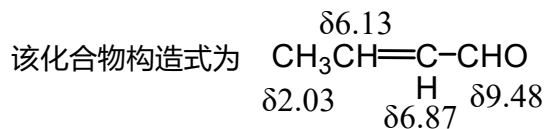
4-11 某化合物的分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ ，其光谱性质为：

UV 谱：在 230nm 附近有吸收峰， $\kappa > 5000$ ；

$^1\text{H-NMR}$ 谱： $\delta = 2.03$ (3H) 双峰， $\delta = 6.13$ (1H) 多重峰， $\delta = 6.87$ (1H) 多重峰； $\delta = 9.48$ (1H) 双峰；

IR 谱：在 1720cm^{-1} 2720cm^{-1} 处有强吸收。

试推该化合物的构造式。



4-12 根据光谱分析，分别推测下列各脂肪族化合物的构造式：

(1) 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

UV 谱： 210nm 以上无极大值；IR 谱： 1080cm^{-1} ；

$^1\text{H-NMR}$ 谱： $\delta = 4.75$ (4H) 三重峰， $\delta = 2.75$ (2H) 五重峰， $J=7.1\text{Hz}$ 。

(2) 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$

UV 谱: 219nm($\kappa=60$); IR 谱: 3413 cm^{-1} , 3236 cm^{-1} , 1667 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ 谱: $\delta=6.50$ (2H) 宽单峰, $\delta=2.25$ (2H) 四重峰, $\delta=1.10$ (3H) 三重峰, $J=7.5\text{Hz}$ 。

(3) 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$

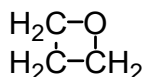
UV 谱: 219nm 以上无极大值; IR 谱: 2273 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ 谱: $\delta=2.82$ (1H) 七重峰, $\delta=1.33$ (6H) 双峰, $J=6.7\text{Hz}$ 。

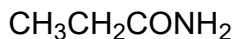
(4) 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$

UV 谱: 270nm($\kappa=420$); IR 谱: 1725 cm^{-1} ;

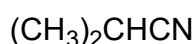
$^1\text{H-NMR}$ 谱: $\delta=11.95$ (1H) 单峰; $\delta=7.21$ (5H) 多重峰, $\delta=3.53$ (2H) 单峰。



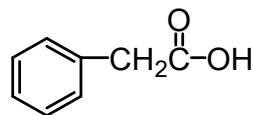
(1)



(2)

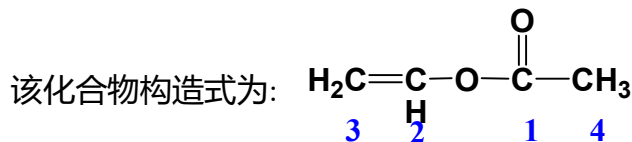


(3)



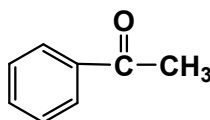
(4)

4-13 化合物分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, 其 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱如下图所示, 推断其可能的构造。



4-14 化合物 A, mp: 21 $^\circ\text{C}$; 元素分析: C: 79.97%, H: 6.71%, O: 13.32%; MS、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图所示, 提出 A 的结构式并解释三谱的归属。

答: A 为苯乙酮。结构式如下示。



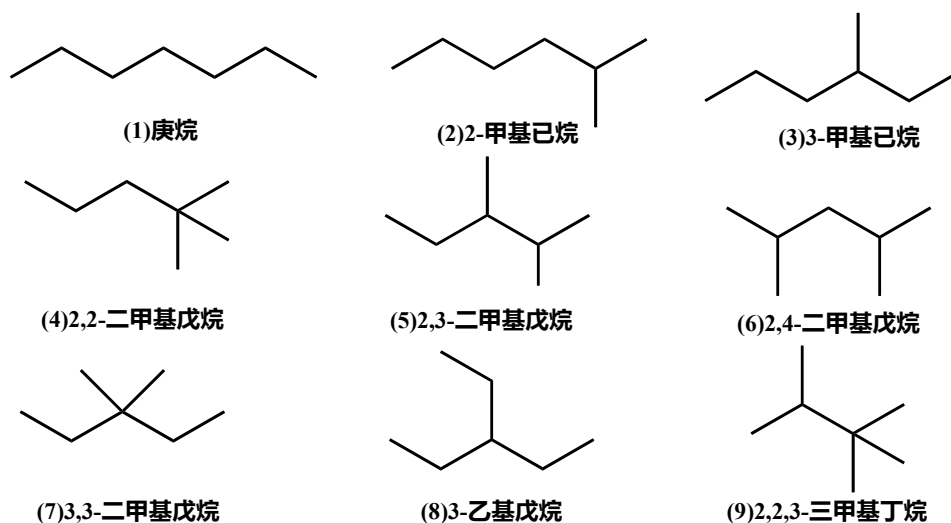
MS 图中 $m/z=120$, 是 A 的分子离子峰, $m/z=105$ 是 A 去甲基后离子峰, $m/z=77$ 是苯基离子峰。

IR 谱图中 1750 cm^{-1} 处的强吸收峰是羰基的伸缩振动峰, 在 1300 cm^{-1} 附近分别为甲基中 C—H 的弯曲振动和 C—C 的弯曲振动峰。指纹区二个吸收峰 (760 cm^{-1} 、690 cm^{-1}) 是 C—H 的面外弯曲振动峰。

$^1\text{H-NMR}$ 较高场的单重峰, 对应的是 CH_3 —中 3 个 H, 较低场对应的是苯环中的 5 个 H。

第五章 饱和烃

5-1 写出符合下列条件的 C_7H_{16} 的构造式，并各以系统命名法命名。



5-2 写出下列烷基的名称及常用缩写符号。

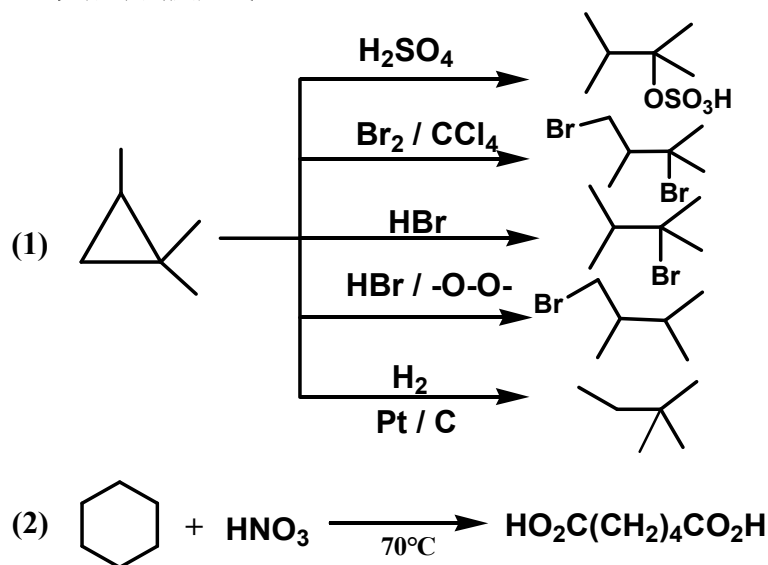
- (1) 甲基 (Me—); (2) 乙基 (Et—); (3) 正丙基 (n -Pr—); (4) 异丙基 (i -Pr—);
 (5) 正丁基 (n -Bu—); (6) 异丁基 (i -Bu—); (7) 仲丁基 (s -Bu—);
 (8) 叔丁基 (t -Bu—)。

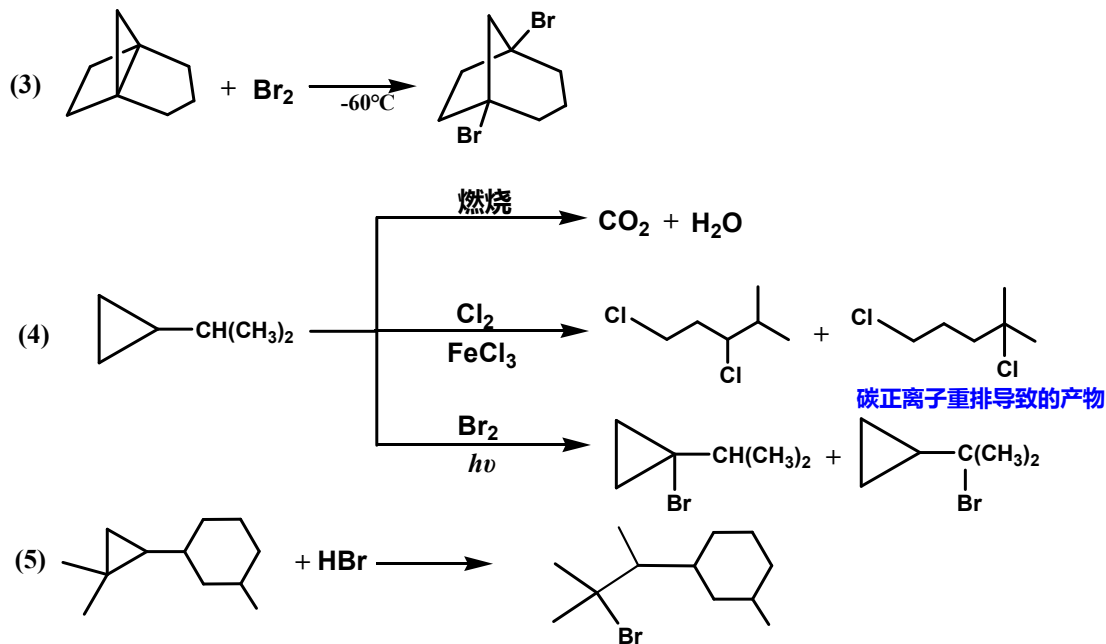
5-3 比较下列化合物沸点的高低，并说明原因。

- (1) $CH_3(CH_2)_4CH_3$ (2) $(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_3$
 (3) $CH_3CH_2C(CH_3)_3$ (4) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

(1) > (4) > (2) > (3) 同碳数的烷烃异构体，含支链越多，分子间作用力越弱，沸点越低。

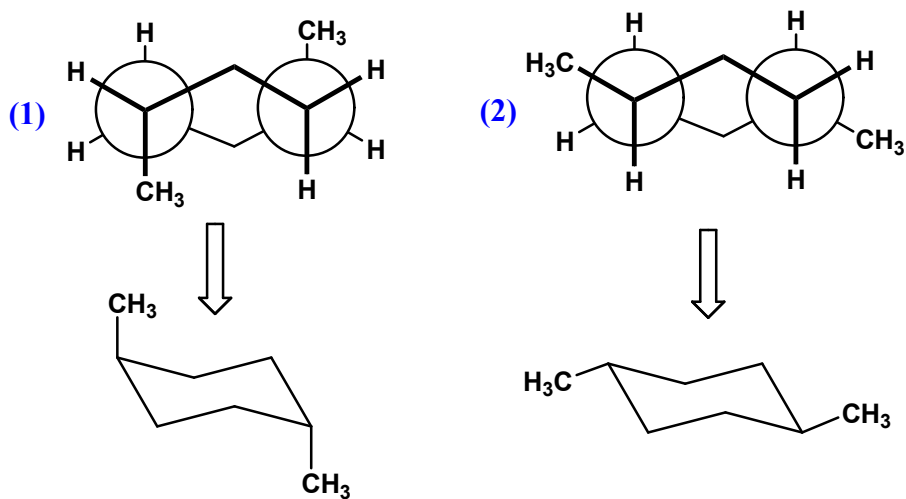
5-4 完成下列反应式：





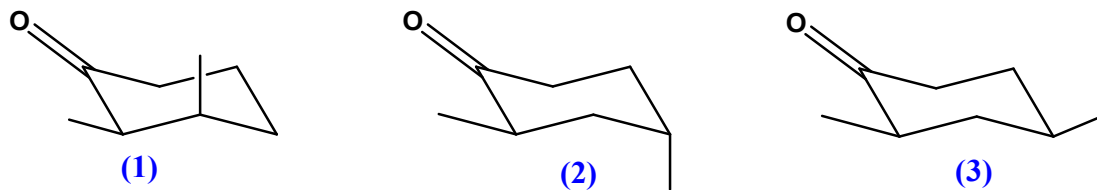
5-5 比较下列化合物构象的稳定性大小。

1,4-二甲基环己烷的构象稳定性 (1) < (2)。原因是 (1) 中的二个甲基均处于 *a* 键上，而 (2) 中的二个甲基则皆处于 *e* 键上，后者构象能量较低，较稳定。



5-6 下列异构体中哪个最稳定？

题目所示二甲基环己酮三个异构体对应的构象式如下，从中可看出 (3) 最稳定，因为其两个甲基均处于 *e* 键上，体系能量较低。

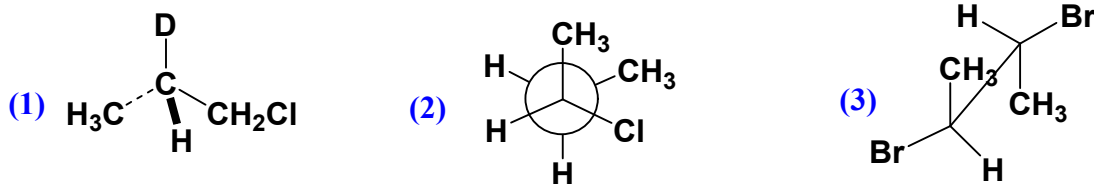


5-7 环丙烷内能高是由哪些因素造成的？

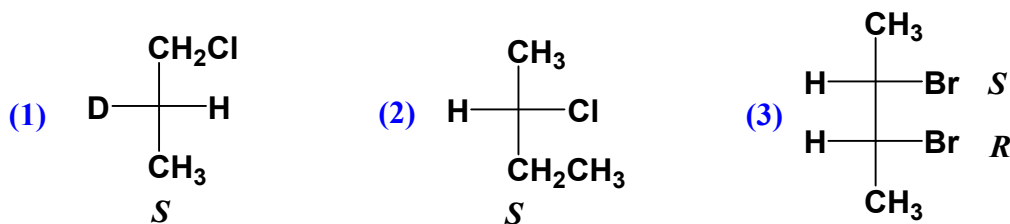
环丙烷分子中碳原子为不等性 sp^3 杂化，轨道重叠比开链烷烃的小，形成的碳碳共价键键能小（即有角张力），容易断裂，不如开链烷烃牢固；其次是环丙烷的三个碳原子共平面，

相邻两个碳原子上的 C—H 键是重叠式构象，存在扭转张力。基于上述原因，导致环丙烷的内能较高。

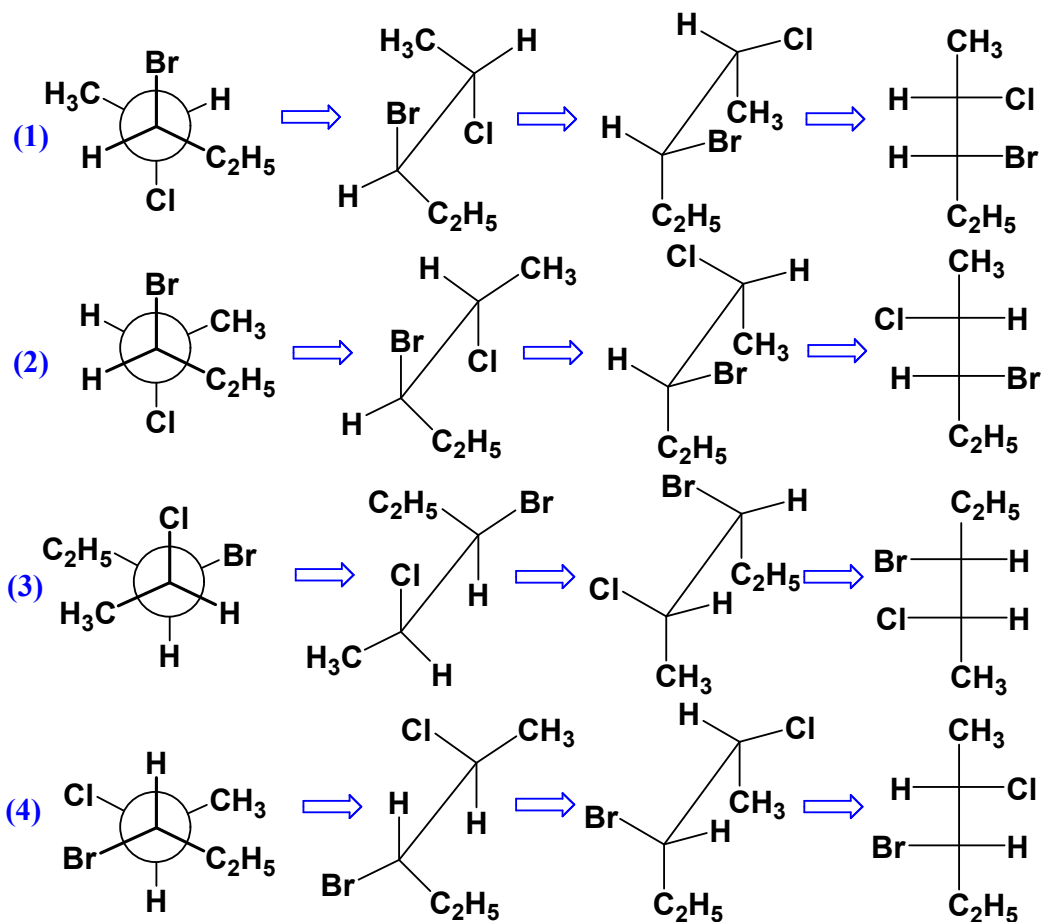
5-8 用费歇尔（Fischer）投影式表示下列化合物的构型，并用 *R/S* 标记手性碳的构型。



三个化合物费歇尔投影式如下



5-9 下列四个纽曼投影式表示的化合物，哪些是对映体？哪些是非对映体？哪些是同一化合物的不同构象？



(1) (2*S*,3*R*)-2-氯-3-溴戊烷；

(2) (2*R*,3*R*)-2-氯-3-溴戊烷；

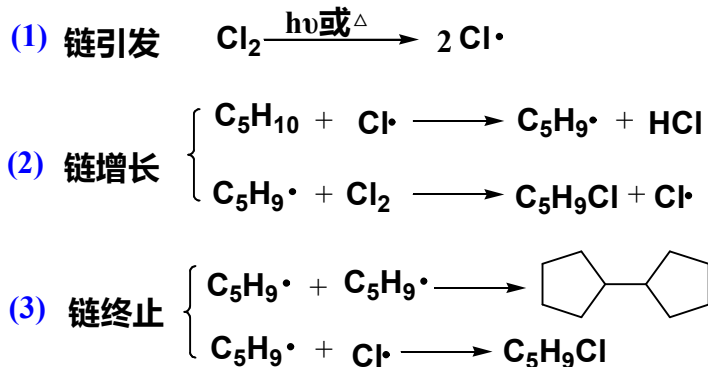
(3) (2*S*,3*R*)-2-氯-3-溴戊烷；

(4) (2*S*,3*S*)-2-氯-3-溴戊烷。

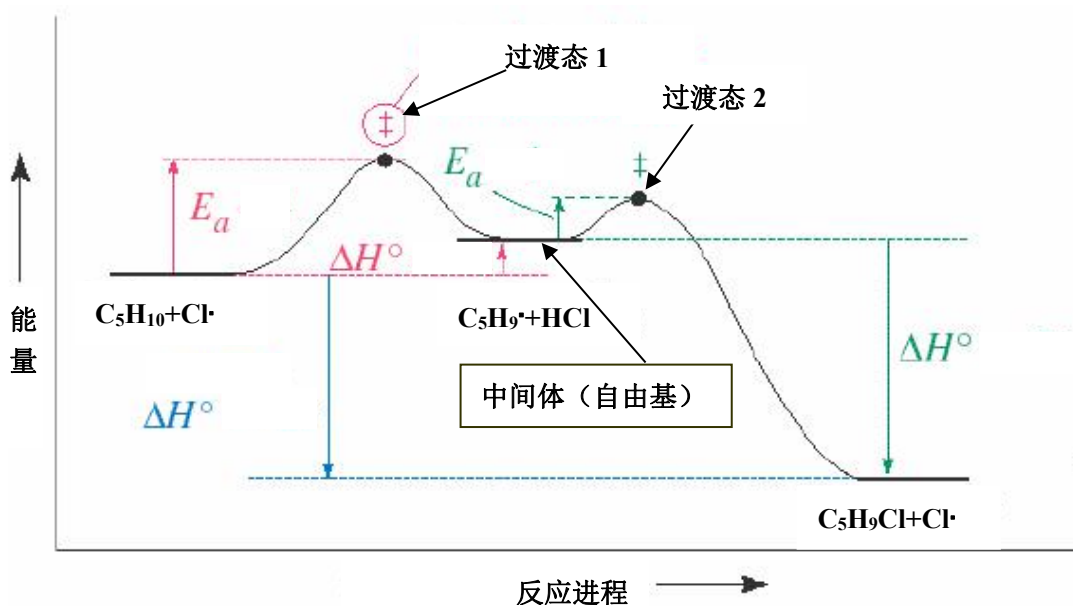
∴ (2) 和 (4) 是对映体；(2) 和 (1) 或 (3)、(4) 和 (1) 或是非对映体；(1) 和 (3) 是同一化合物的不同构象。

5-10 写出环戊烷生成氯代戊烷的反应机理并画出链增长阶段的反应势能变化草图。在图上标明反应物、中间体、过渡态和生成物的结构。并指出哪一步是反应的控制步骤。

反应机理如下三式所示：

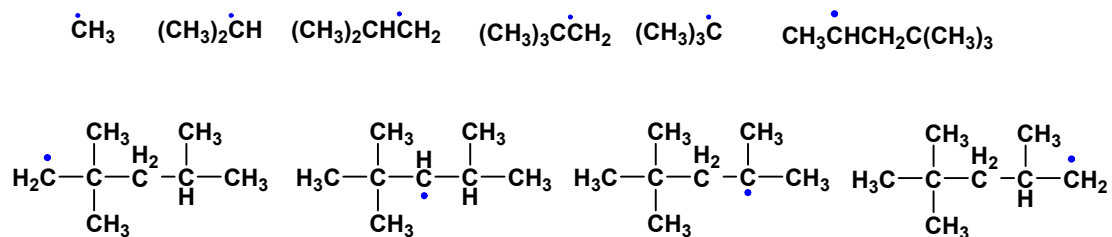


反应势能变化草图：



从反应势能草图中可看出，反应机理 (2) 中第一步即环戊基自由基生成步的活化能较大，所以是整个反应的速率控制步骤。

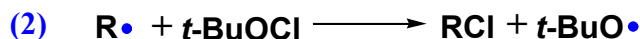
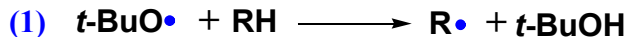
5-11 2,2,4-三甲基戊烷可以生成哪些碳自由基？按稳定性由大到小的顺序排列这些自由基。可生成下列自由基。



其稳定性为： $3^\circ \text{R}\cdot > 2^\circ \text{R}\cdot > 1^\circ \text{R}\cdot > \text{CH}_3\cdot$

5-12 下列反应 $t\text{-BuOCl} + \text{RH} \rightarrow \text{RCl} + t\text{-BuOH}$ 如果链引发反应为：

$t\text{-BuOCl} \rightarrow t\text{-BuO}\cdot + \text{Cl}\cdot$ ，写出链增长反应。



5-13 甲烷在用光照进行氯代反应时，可以观察到如下现象，试用烷烃的氯代反应机理解释这些现象。

(1) 将氯先经用光照，然后立即在黑暗中与甲烷混合，可以获得氯代产物。

(2) 将氯气先经光照，然后在黑暗中放置一段时间再与甲烷混合，则不发生氯代反应。

(3) 将氯气先经光照，然后在黑暗中与氯气混合，也不发生氯代反应。

(1) Cl_2 先用光照，产生氯自由基 $\cdot\text{Cl}$ ，迅速在黑暗中与 CH_4 混合， $\cdot\text{Cl}$ 来不及相互结合，可与甲烷产生连锁反应得到氯化产物。

(2) Cl_2 通过光照射虽产生自由基 $\cdot\text{Cl}$ ，但在黑暗中经过一段时间后，又重新结合成 Cl_2 ， Cl_2 再与甲烷混合时，由于无自由基存在，也无产生自由基条件，故不发生反应。

(3) 甲烷解离能较大，光照不足以产生自由基，黑暗中 Cl_2 也不产生自由基，故不发生反应。

5-14 回答下列问题。(1) 为什么烷烃不活泼？(2) 为什么在烷烃高温热解过程中，断裂的主要是 $\text{C}-\text{C}$ 键而不是 $\text{C}-\text{H}$ 键？(3) 烷烃的燃烧是一个强烈的放热反应，但该反应并不在室温下发生。

(1) 烷烃分子中只有 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键两种非极性 σ 键， σ 键键能较大，化学性质稳定。

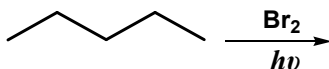
(2) 经查表知 $\text{C}-\text{C}$ 键能 $347.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而 $\text{C}-\text{H}$ 键能 $414.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，即前者键能较小，所以断裂的主要是 $\text{C}-\text{C}$ 键而不是 $\text{C}-\text{H}$ 键。

(3) 由于其反应的活化能非常高，所以在室温下不易反应。

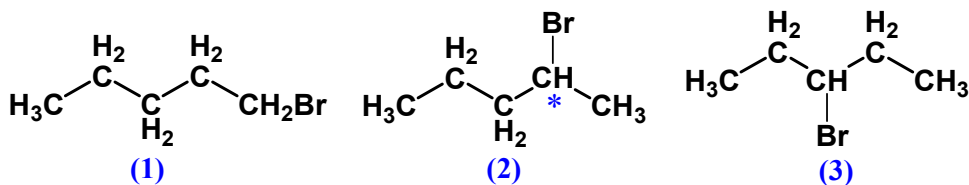
5-15 下列哪些化合物可以用烷烃的卤代反应制备？哪些不适合？请说明理由。

(2)、(4)、(5) 和 (6) 可用烷烃的卤代反应制备，而 (1) 和 (3) 不适合用烷烃的卤代反应制备。原因是 (2)、(5) 和 (6) 对应的烷烃各只有一种 H，它们发生卤代反应时，仅生成一种一卤代产物；(4) 中氢虽然有两种 H，但其叔 H 和伯 H 被溴取代的活性相差 1600 倍，所以，它发生溴代时仍然可得到高产率的目标产物。而 (1) 对应的烷烃有 5 种 H，(3) 对应的烷烃有 11 种 H，也即 (1) 和 (3) 对应的烷烃发生卤代反应会生成多种一卤代产物。

5-16 下列反应可以得到几种一溴代物（包括立体异构体）？如果伯氢和仲氢的反应速率比为 1 : 82，请估算各种产物的相对含量。



戊烷发生一溴代反应可得到 3 种构造异构产物。



其中（2）有一个手性碳，存在对映异构体。所以共有 4 种一溴代物。

$$\frac{1\text{-溴戊烷}}{2\text{-溴戊烷}+3\text{-溴戊烷}} = \frac{\text{伯氢的总数}}{\text{仲氢的总数}} \times \frac{\text{伯氢的相对活性}}{\text{仲氢的相对活性}} = \frac{6}{6} \times \frac{1}{82} = \frac{1}{82}$$

$$1\text{-溴戊烷的含量} = \frac{1}{1+82} \times 100\% = 1.2\%$$

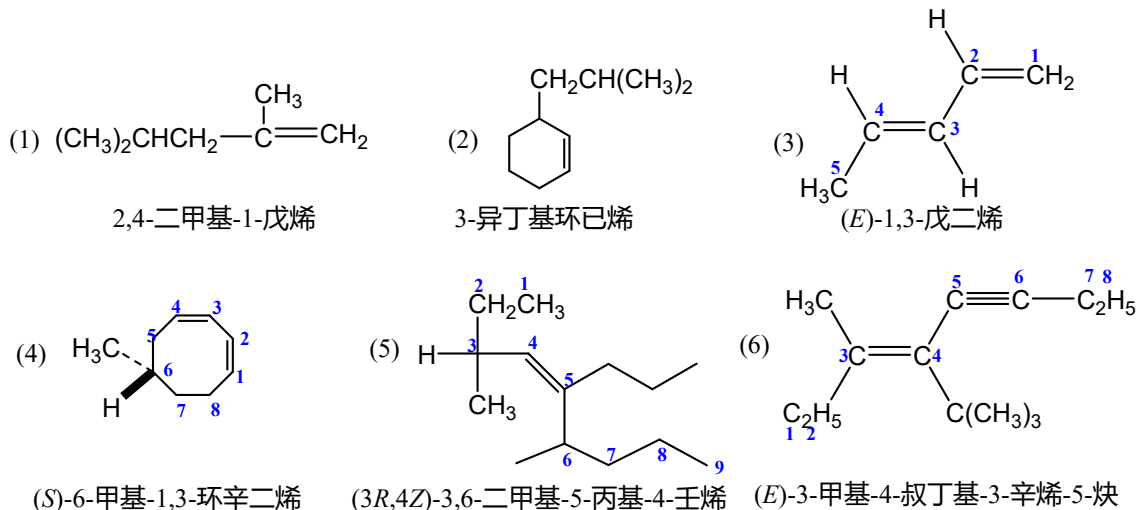
$$2\text{-溴戊烷的含量} = \frac{82}{1+82} \times \frac{2}{3} \times 100\% = 65.9\%$$

$$3\text{-溴戊烷的含量} = \frac{82}{1+82} \times \frac{1}{3} \times 100\% = 32.9\%$$

2-溴戊烷中 *R* 型和 *S* 型是等量的(消旋化)，即各为 32.9%。

第六章 不饱和烃

6-1 命名下列各化合物。



(2) 也可命名为：3-(2-甲基丙基)环己烯

6-2 按要求比较反应活性。

- (1) $B > C > A$; (2) $A > B > C > D > E$;
 (3) $A > C > B > D$; (4) $B > A > C > D$.

6-3 将下列各组碳正离子按稳定性由大到小排列成序。

- (1) $B \rightarrow A \rightarrow C \rightarrow D$; (2) $A \rightarrow C \rightarrow B$. (3) $C \rightarrow D \rightarrow B \rightarrow A$

6-4 指出下列分子中各存在哪些类型的共轭体系？

- (1)、(3) 和 (4) 都是 $p-\pi$ 共轭体系；(2) $\pi-\pi$ 和 $p-\pi$ 共轭体系。
 (1) 和 (4) 还有 $\pi-\sigma$ 和 $p-\sigma$ 超共轭。

6-5 下列各对结构式是构造异构体系还是共振结构关系？

- (1) 构造异构体； (2)、(3) 和 (4) 共振结构。

6-6 下列各组极限结构式，哪一个极限结构对共振杂化体的贡献较大？

- (1) B 式（负电荷处在电负性较大的 O 上比处在 C 上稳定）；
 (2) B 式（B 式中所有原子均有完整的价电子层，而在 A 式中⁺C 上没有完整的价电子层）；
 (3) A 式（A 式的正离子为三级碳正离子，正电荷较分散）。

6-7 将下列烯烃按稳定性由大至小排列。

稳定性由大至小顺序为：(2) \rightarrow (4) \rightarrow (1) \rightarrow (3)

反式烯烃比顺式烯烃稳定，内烯烃比端烯烃稳定，双键上取代基多的烯烃比取代基少的烯烃稳定。

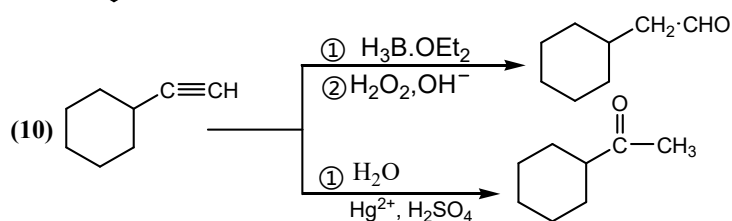
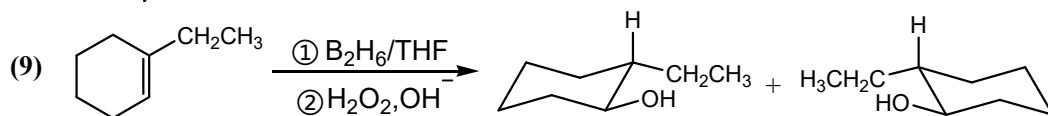
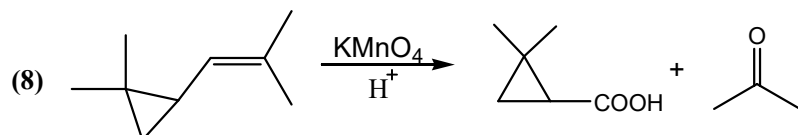
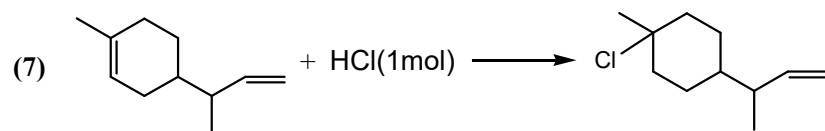
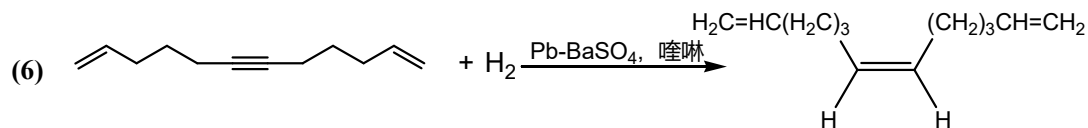
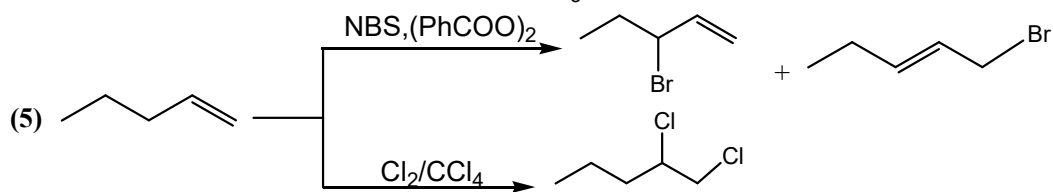
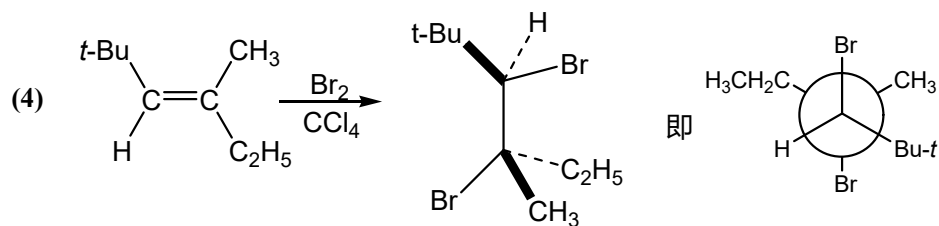
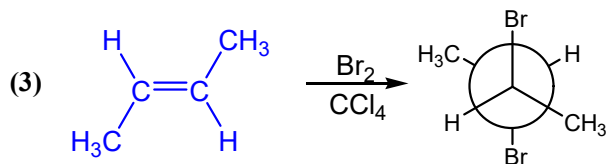
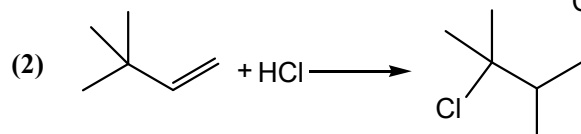
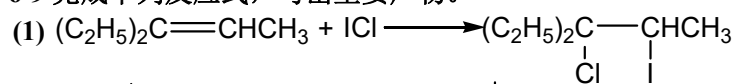
6-8 查阅并比较(Z)-2-丁烯与(E)-2-丁烯；(Z)-1,2-二氯乙烯与(E)-1,2-二氯乙烯的熔沸点、偶极矩，说明结构与熔沸点的关系。

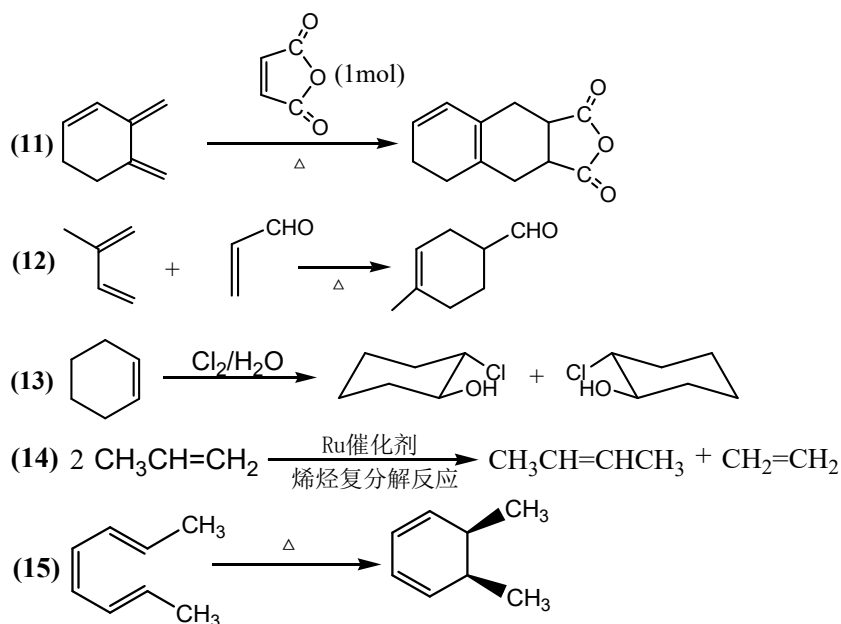
经查阅(见下表)，题中所给的二组顺反异构体中，Z 型的皆有一定偶极矩，是极性分子，分子间作用较大，因而沸点比 E 型的高；而 E 型的偶极矩为 0，是非极性分子，但对称性较好，有对称中心。熔点比 Z 型的高。

	2-丁烯		1,2-二氯乙烯	
	Z 型	E 型	Z 型	E 型
偶极矩	$0.33 \mu/10^{-30} \text{ c.m}$	0	$1.85 \mu/10^{-30} \text{ c.m}$	0
熔点 (°C)	-138.9	-105.6	-80.0	-49.8
沸点 (°C)	4	1	60.6	47.6

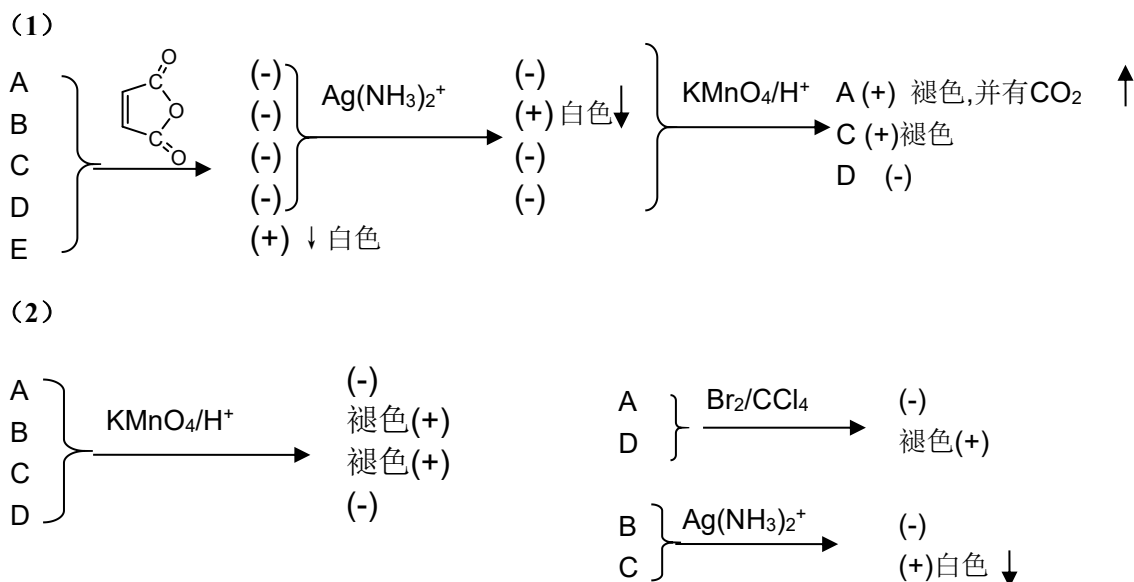
分子的对称性好，熔点高；分子偶极矩大，沸点高。

6-9 完成下列反应式，写出主要产物。

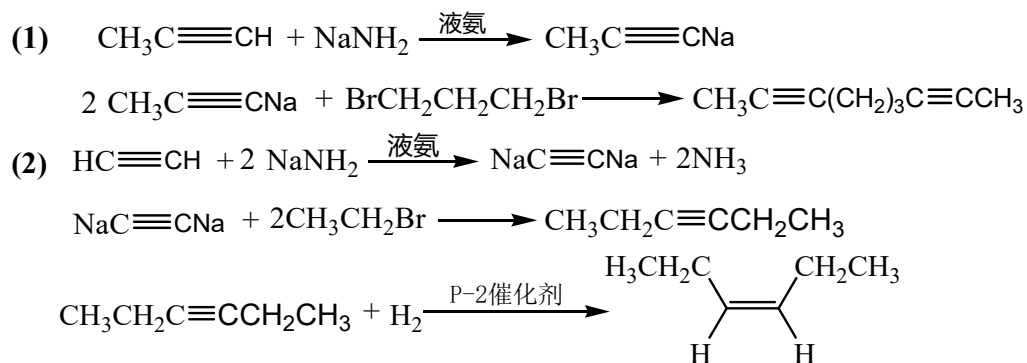


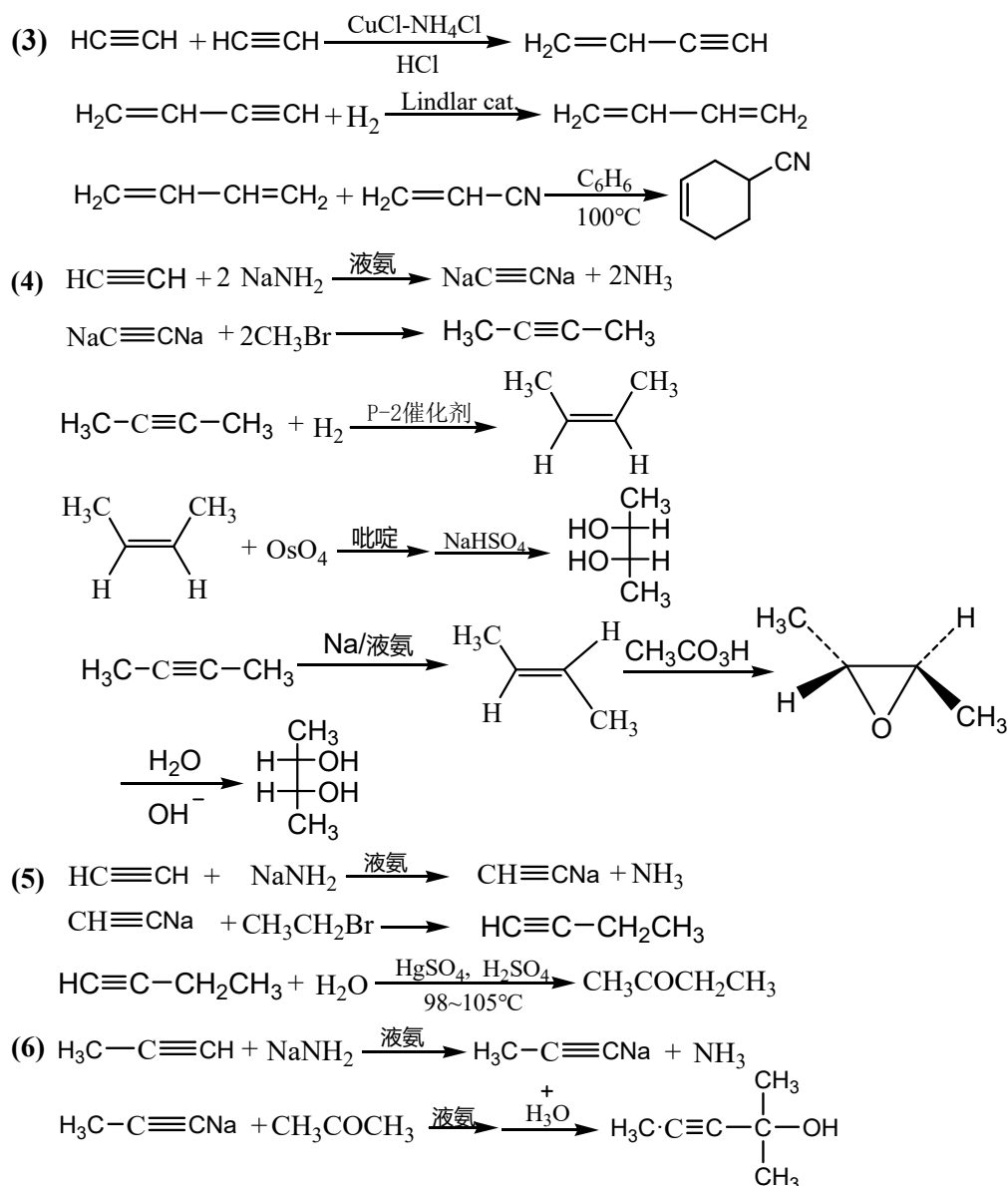


6-10 用化学方法鉴别下列化合物。

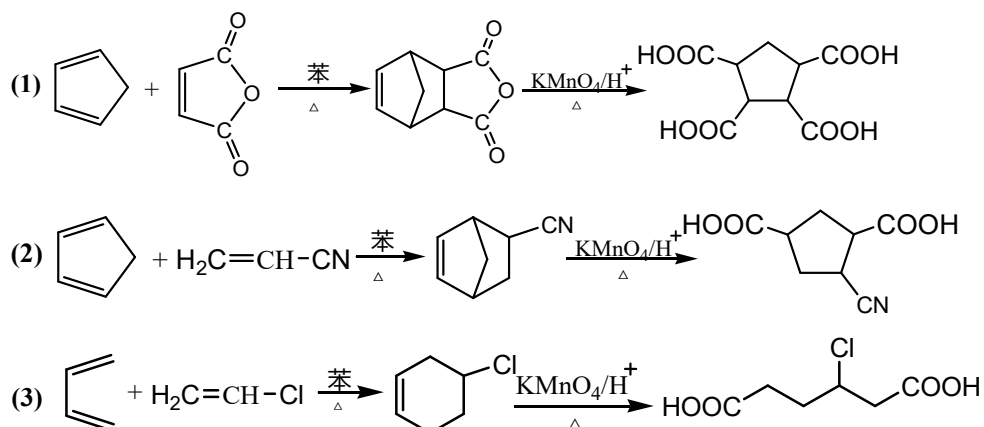


6-11 用 $\leq \text{C}_3$ 的有机物为原料合成下列化合物。

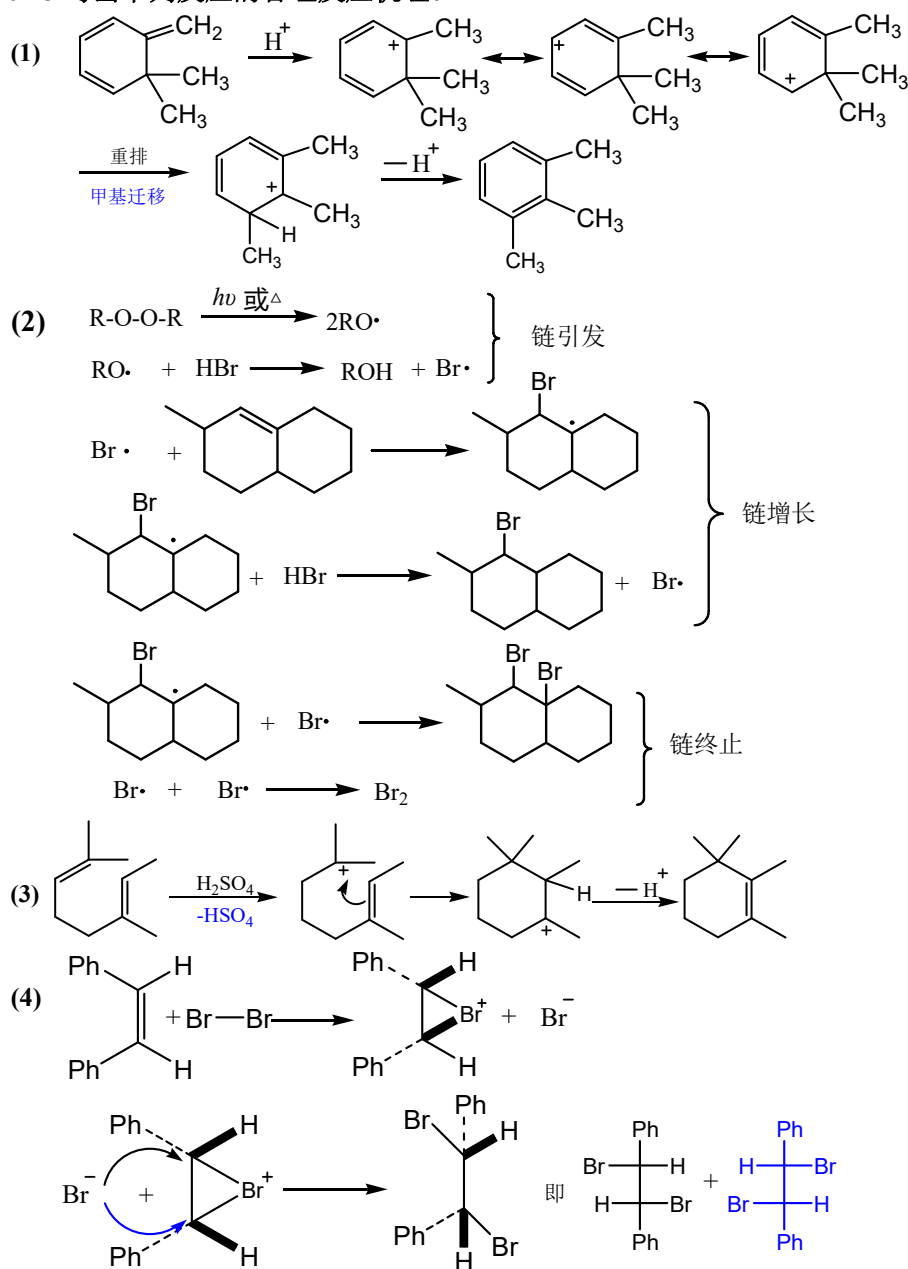




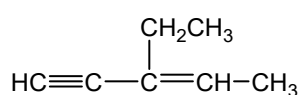
6-12 用 $\leq \text{C}_5$ 的有机物为原料合成下列化合物（无机试剂任选）。



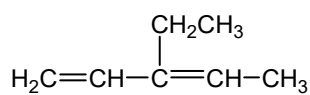
6-13 写出下列反应的合理反应机理。



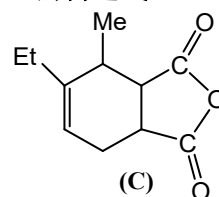
6-14 分子式为 C_7H_{10} 的某开链烃 A，可发生下列反应：A 经催化可生成 3-乙基戊烷；A 与 $AgNO_3/NH_3$ 溶液反应可产生白色沉淀；A 在 $Pd/BaSO_4$ 作用下吸收 $1molH_2$ 生成化合物 B；可以与顺丁烯二酸酐反应生成化合物 C。试推测 A，B 和 C 的构造式。



(A)



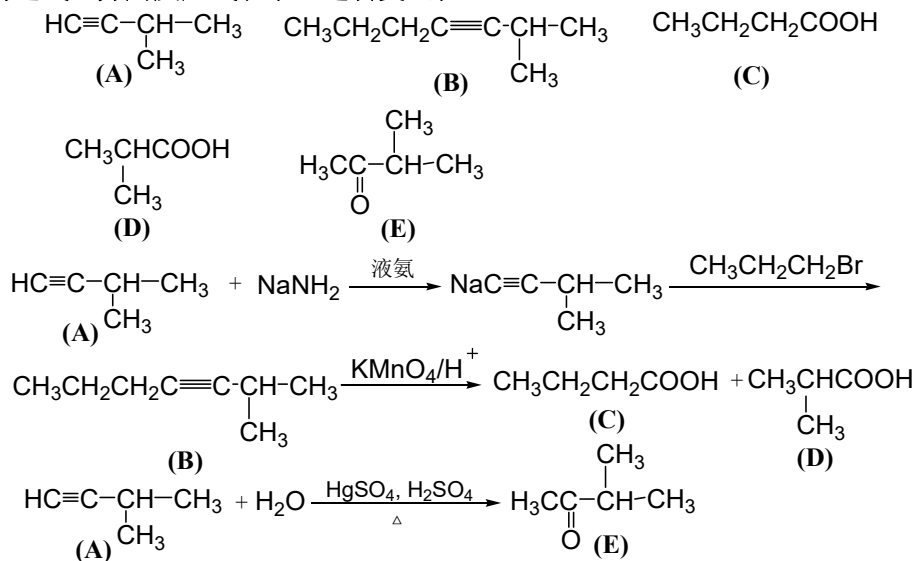
(B)



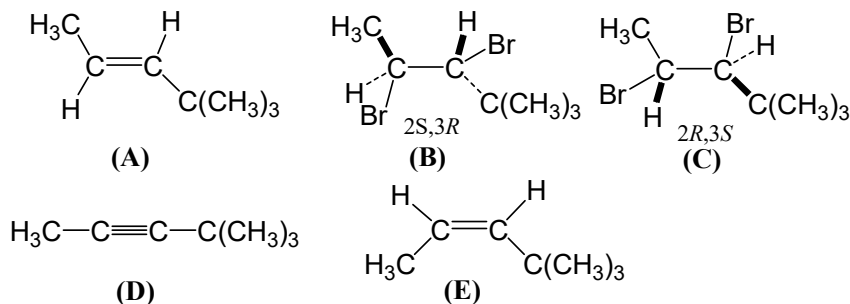
(C)

6-15 某化合物 A 的分子式为 C_5H_8 ，在液 NH_3 中与 $NaNH_2$ 作用后，再与 1-溴丙烷作用，生成分子式为 C_8H_{14} 的化合物 B；用 $KMnO_4$ 氧化 B 得到分子式为 $C_4H_8O_2$ 的两种不同的

酸 C 和 D。A 在 HgSO_4 存在下与稀 H_2SO_4 作用，可得到酮 E ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$)。试写出 A~E 的构造式，并用反应式表示上述转变过程。

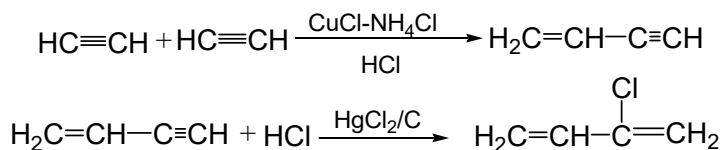


6-16 写出下式中 A~E 各化合物的构造式。



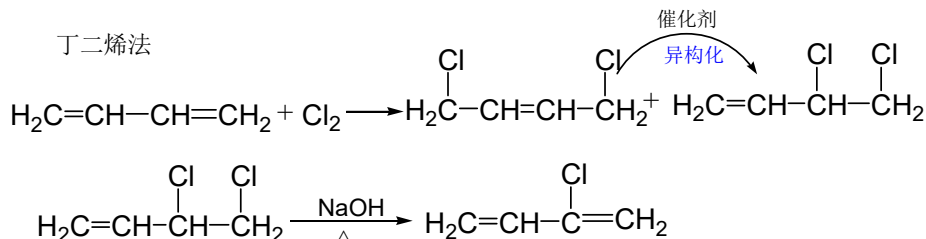
6-17 工业上主要有两种方法生产氯丁橡胶的单体 2-氯丁二烯，分别为乙炔法和丁二烯氧化法。请查阅文献，对比分析这两种生产方法的特点并写出两种方法的各步反应式及其各步反应的类型。

乙炔法



乙炔法涉及反应：（1）乙炔二聚合；（2）共轭亲电加成反应。

丁二烯法



丁二烯氯化法：（1）亲电共轭加成；（2）亲电 1,2-加成；（3）消除反应；（4）异构化。

6-18 请比较烯、炔、共轭二烯烃的结构及化学性质的异同点。

共同点：三者都为不饱和烃，结构中含有不饱和键（ π 键）；化学性质上皆表现为能发生加成反应。

不同点：烯烃双键碳为 sp^2 杂化（双键由一个 σ 键和一个 π 键组成）；而炔烃中的叁键碳为 sp 杂化（叁键由一个 σ 键和两个 π 键组成）；共轭二烯烃的双键碳也为 sp^2 杂化，但其中含 $\pi-\pi$ 共轭体系。化学性质上，炔烃能与两分子亲电试剂加成，且还能发生亲核加成；而烯烃只能与一分子试剂加成；共轭二烯烃能发生共轭加成（1,4-加成）。

第七章 芳香烃**7-1 命名下列各化合物或写出构造式。**

(1) 5-硝基-1-溴萘

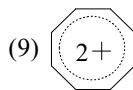
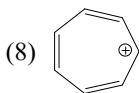
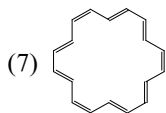
(2) 9,10-二氯菲

(3) 4-苯基-2-戊烯

(4) (S)-1-苯基-1-溴丙烷

(5) 4-溴联苯

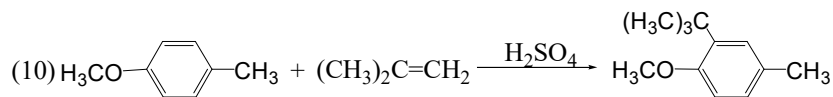
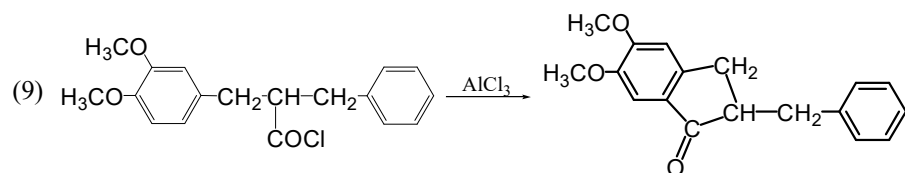
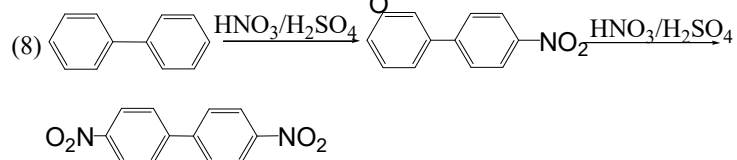
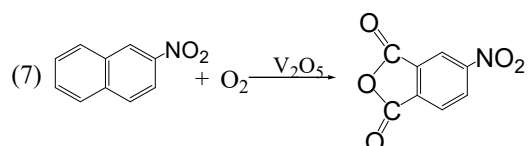
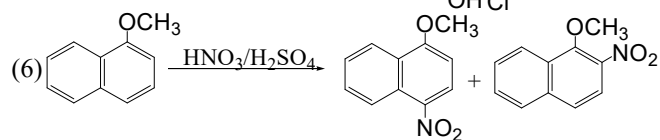
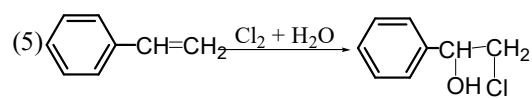
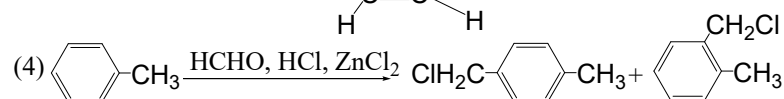
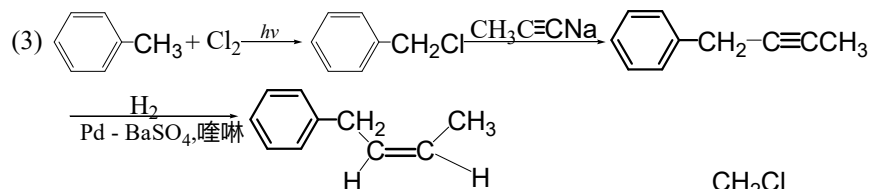
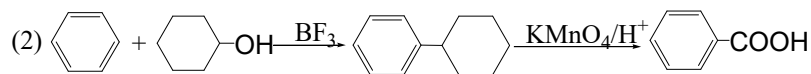
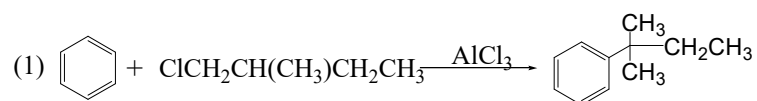
(6) 2-蒽磺酸

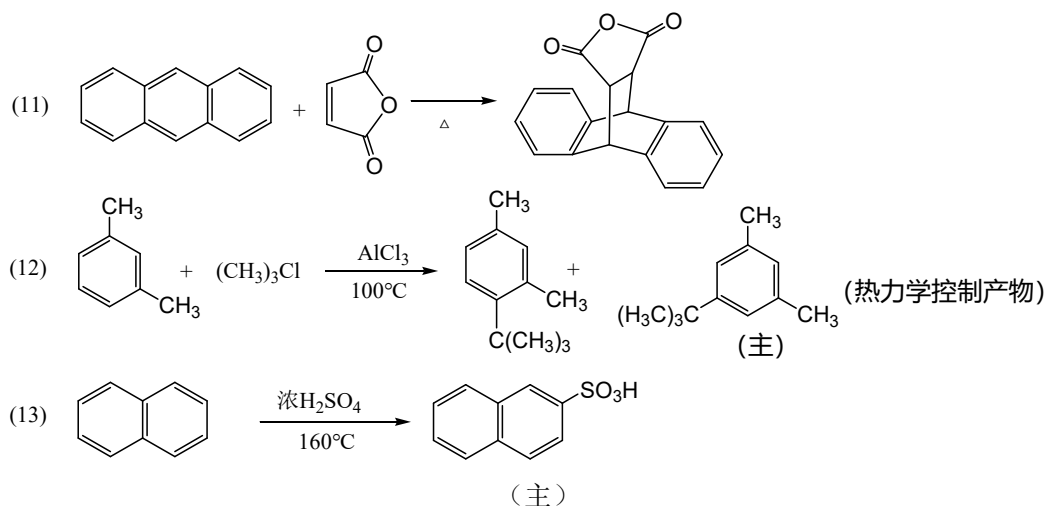
**7-2 将下列各组中间体按稳定性由强至弱排列。**(1) $A > B > C$;(2) $B > C > A > D$;(3) $C > B > A$ 。**7-3 将下列化合物按硝化反应的速率由快至慢排列。**(2) $> (4) > (3) > (7) > (5) > (1) > (6)$ **7-4 将下列化合物按与 HCl 反应的速率由快至慢排列。**(4) $> (2) > (1) > (3)$ **7-5 用 NMR 法鉴别下列各组化合物。**

(1)、两个化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱都有三组信号，其中间的信号明显不同，前者是四重峰(2H)、三重峰(3H)和多重峰(5H)；而后者是双峰(6H)、多重峰(1H)和多重峰(5H)。

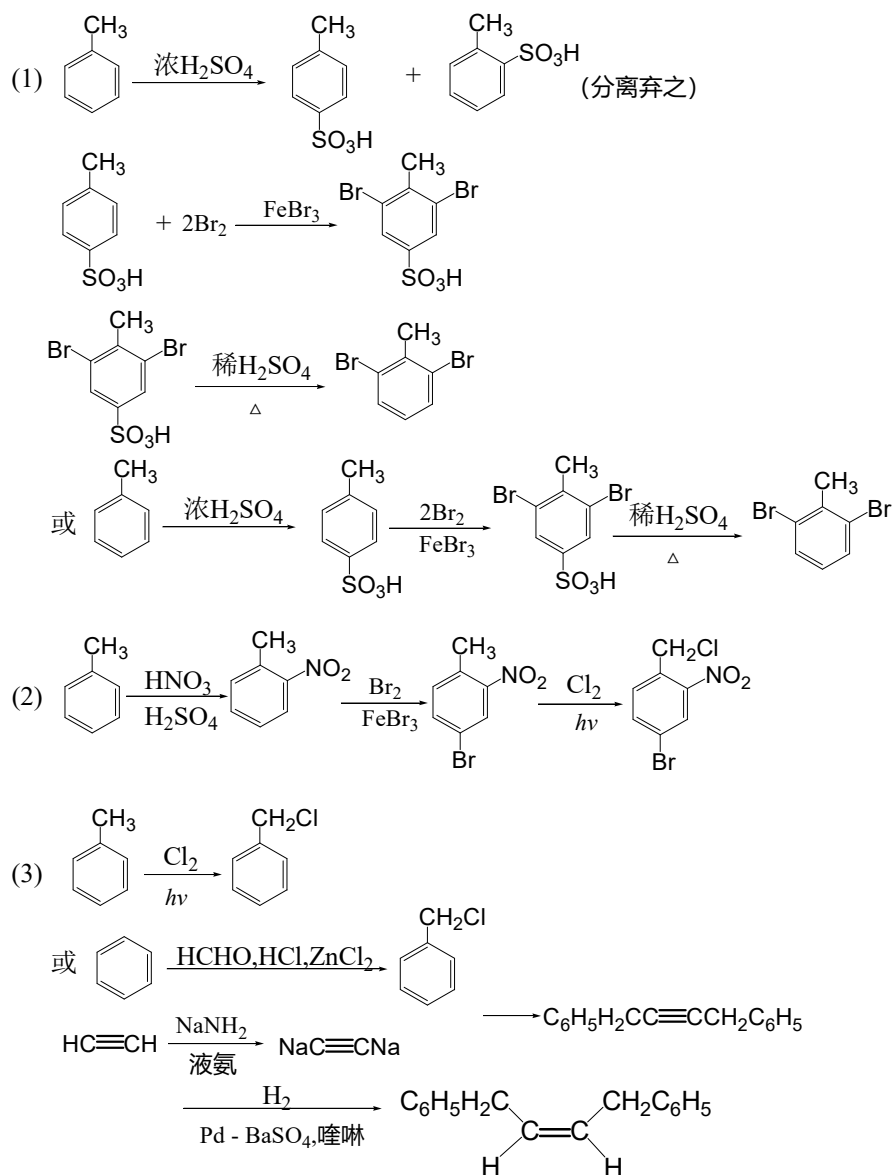
(2)、两者芳环上 H 的谱图明显不同，前者苯上的 4 个 H 是等同的，分子共有二组峰，单峰(6H)，双峰(4H)；而后者芳环的 4 个 H 为 AB_2C 型，对应的谱图(峰)较复杂[单峰(6H)、单峰(1H)和多重峰(3H)]。

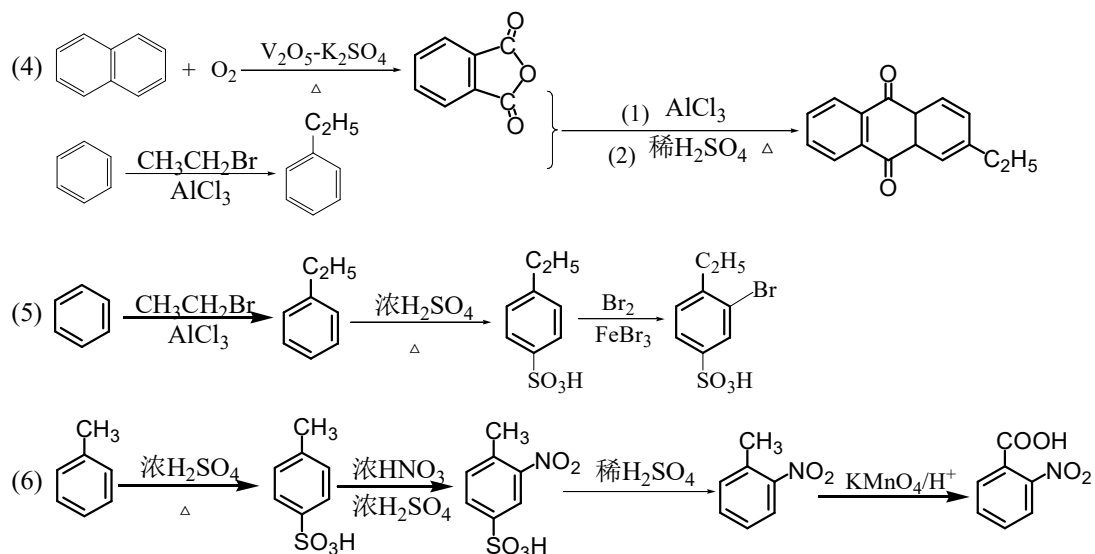
7-6 完成下列各反应式。



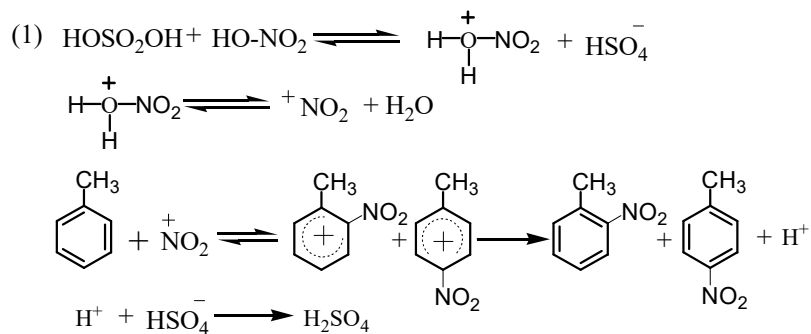


7-7 用苯、甲苯或萘为主要原料合成下列化合物。

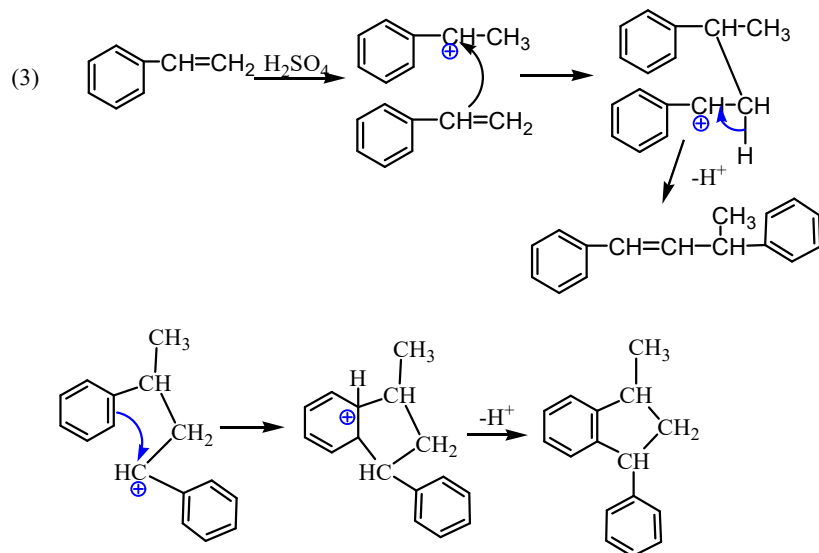




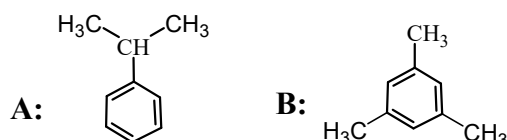
7-8 推测下列反应的机理。



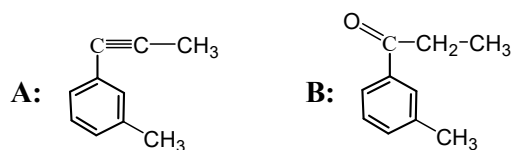
(2) 略



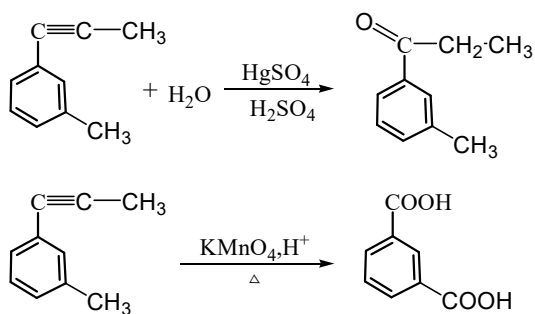
7-9 推测化合物 A 和 B 的构造式。



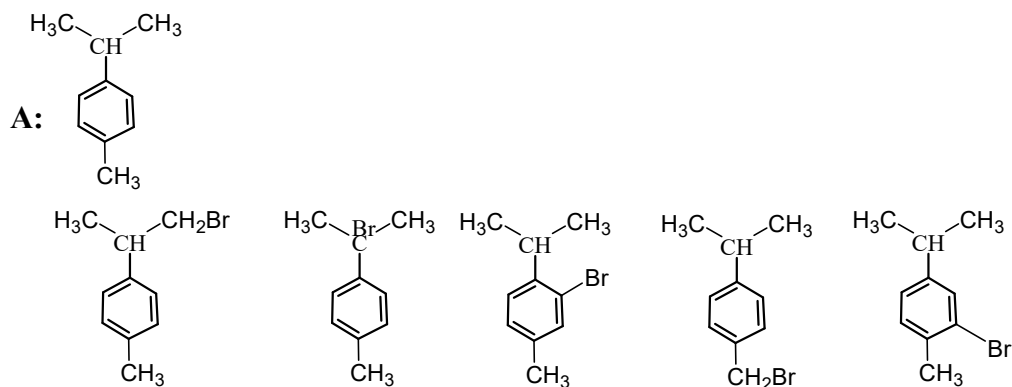
7-10 写出（推测）化合物 A 和 B 的构造式及逐步反应式。



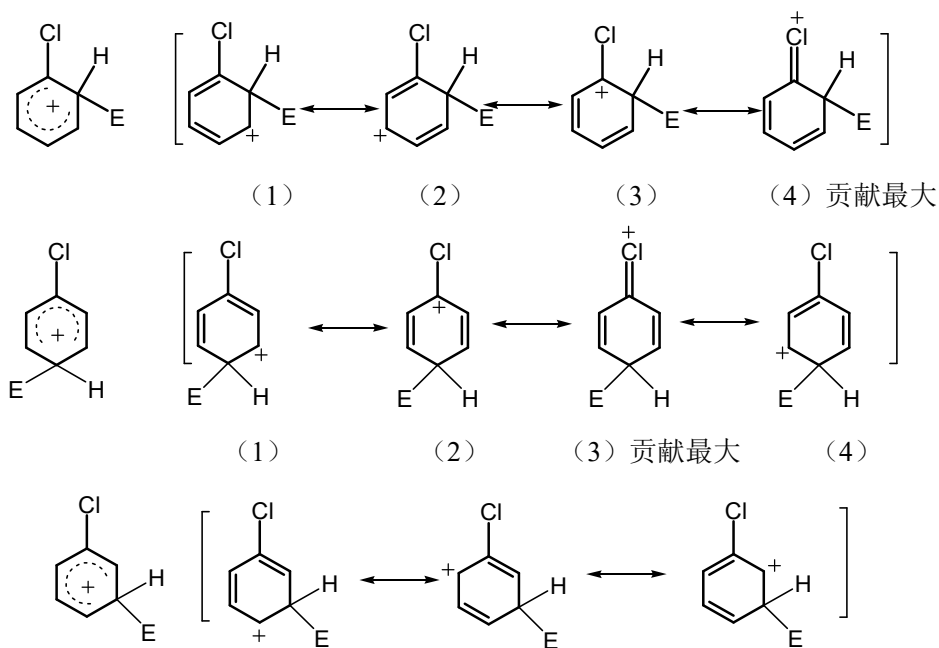
有关反应式如下：



7-11 写出 A 及其溴代衍生物的结构。



7-12 写出 3 个 σ 络合物的可能的共振结构式，比较其贡献；比较三个共振杂化体的稳定性等。



(1)

(2)

(3)

三个共振杂化体中对位和邻位的较稳定，而间位的稳定性较差。

Cl 原子与苯环相连接，因其电负性大于碳，表现出 $-I$ 效应，同时它与苯环又有弱的 $+C$ 效应，综合结果是 $-I > +C$ ，即表现为吸电子效应，使苯环电子云密度减小，所以表现为钝化苯环；从上述三个共振杂化体的稳定性比较可知，邻、对位的各有 4 个共振极限结构式，且其中一个贡献大（共轭体系中的原子价层都达到 8 电子结构），而间位取代的只有 3 个共振极限结构式，其稳定性较差，较难形成（活化能较大），因而氯是第一类定位基。

7-13 解释下列实验现象。

(1) 因为苯发生烷基后生成的烷基苯，其烷基是活化基，即烷基苯再进行烷基化比苯更容易，所以要得到一烷基苯，必须使用过量的苯，否则会产生多烷基苯的混合物。

(2) 低温时属于动力学控制，而高温下则为热力学控制。（邻、对位烷基化快，脱烷基化也容易；间位烷基化慢，脱烷基化也较难，在高温时最后变成热力学上稳定的均三甲苯。）

(3) 硝基苯中硝基属于强吸电子基团，致使苯环电子云降低而不能发生傅-克反应，所以可作溴苯发生傅-克烷基化反应的溶剂；但不能用苯，因为它比溴苯更易发生傅-克烷基化反应。

(4) 萘分子中 α 位的电子密度比 β 位的高，所以一般的亲电取代反应发生在 α 位；磺化反应是可逆反应，在较低温度时生产 α 位取代产物，而 α 位上的磺酸基与另一个苯环上 α -H 的排斥作用大，表现出热稳定性比 β 取代的差，所以高温时则生成 β -萘磺酸。

7-14 解释反应现象

(1) 芳香族化合物发生亲电取代反应过程中形成中间体 σ -络合物的活化能较大，因为它要在破坏原芳环的芳香性。

(2) 芳香族化合物发生亲电取代反应过程中形成中间体 σ -络合物，它要破坏原芳环的芳香性，所以其活化能较大，一般需要催化剂存在下才能反应。

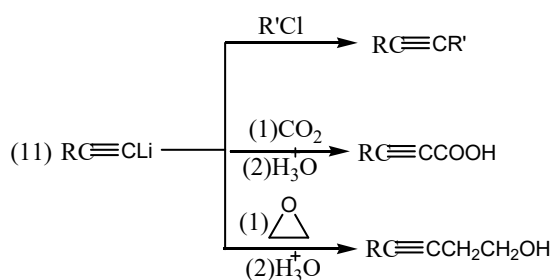
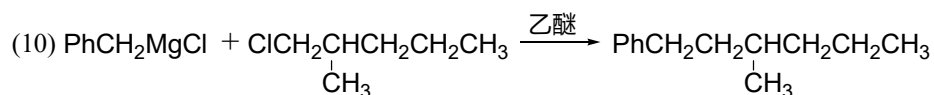
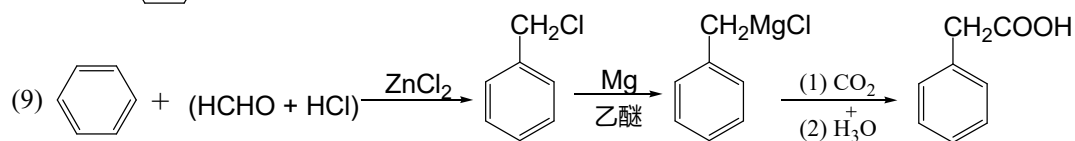
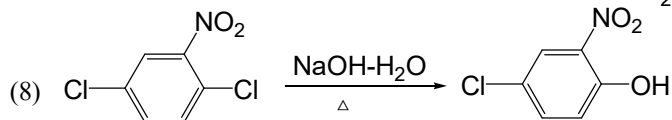
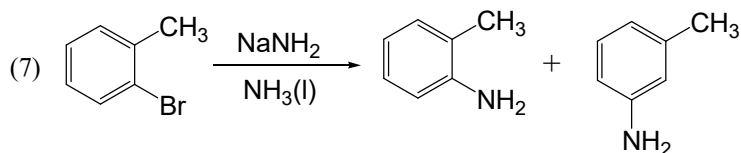
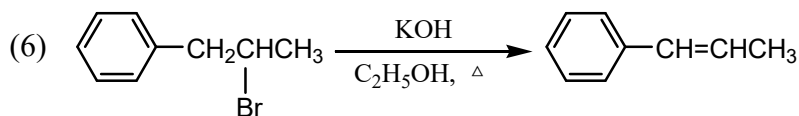
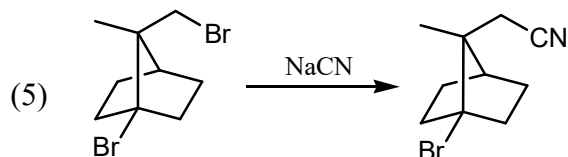
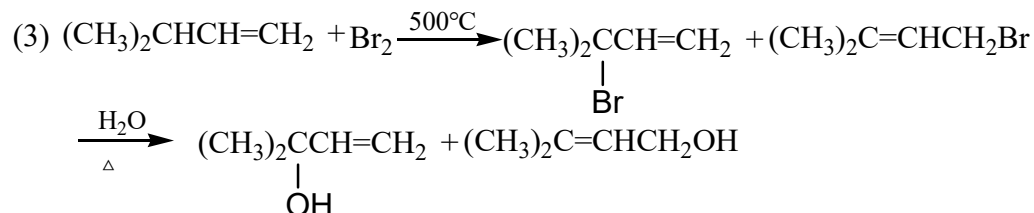
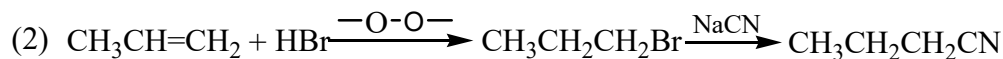
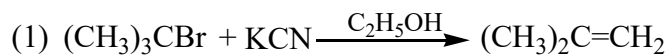
(3) 中间体 σ -络合物脱去一个 H^+ 后碳环又恢复芳香性，产物较稳定；如果 σ -络合物与亲核试剂发生加成反应则生成能量较高的环己二烯环。

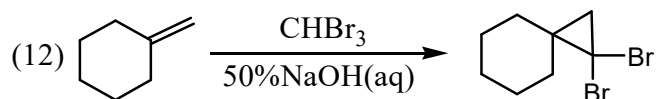
7-15 判断下列化合物哪些具有芳香性。

(2)、(3)、(5)、(6) 和 (7) 具有芳香性，因为它们中碳环原子都处于共平面， π 电子数符合 $4n+2$ 规则，并形成闭合的共轭体系。

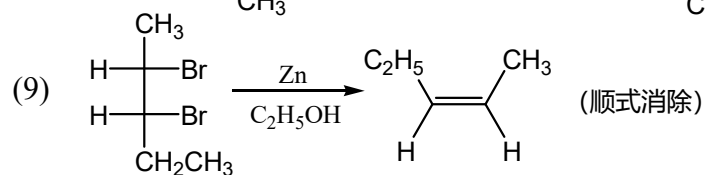
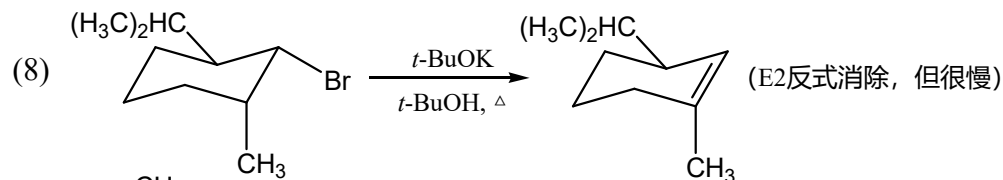
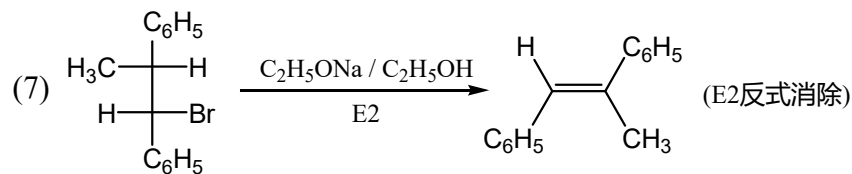
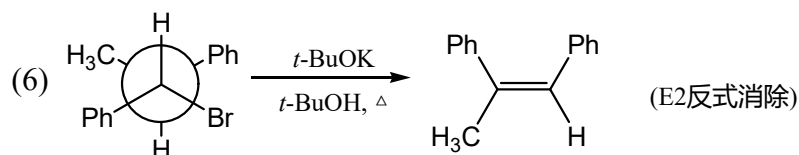
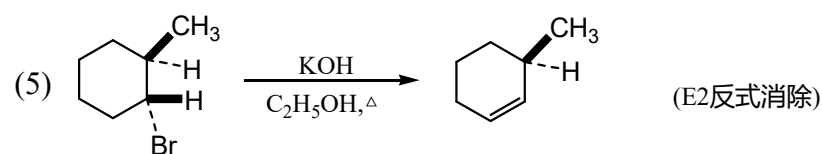
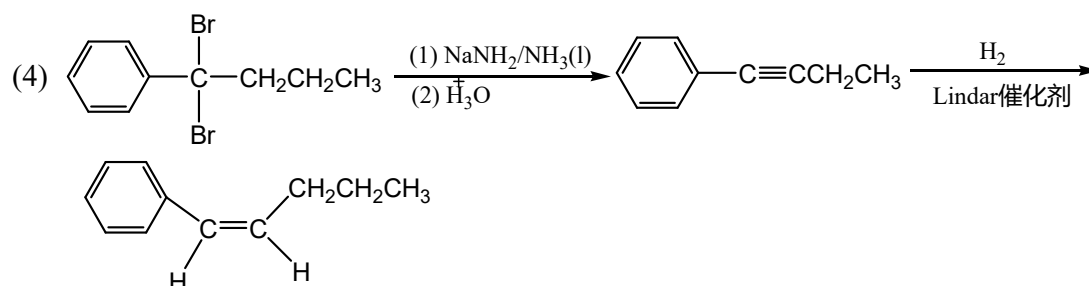
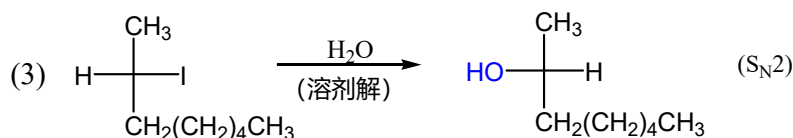
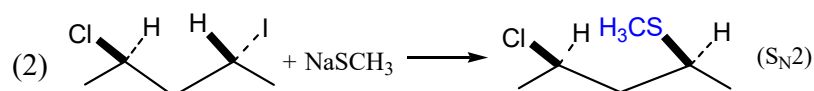
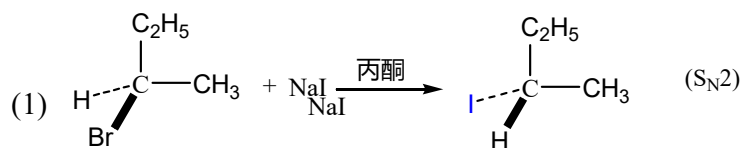
第八章 卤代烃

8-2 完成下列各反应式。

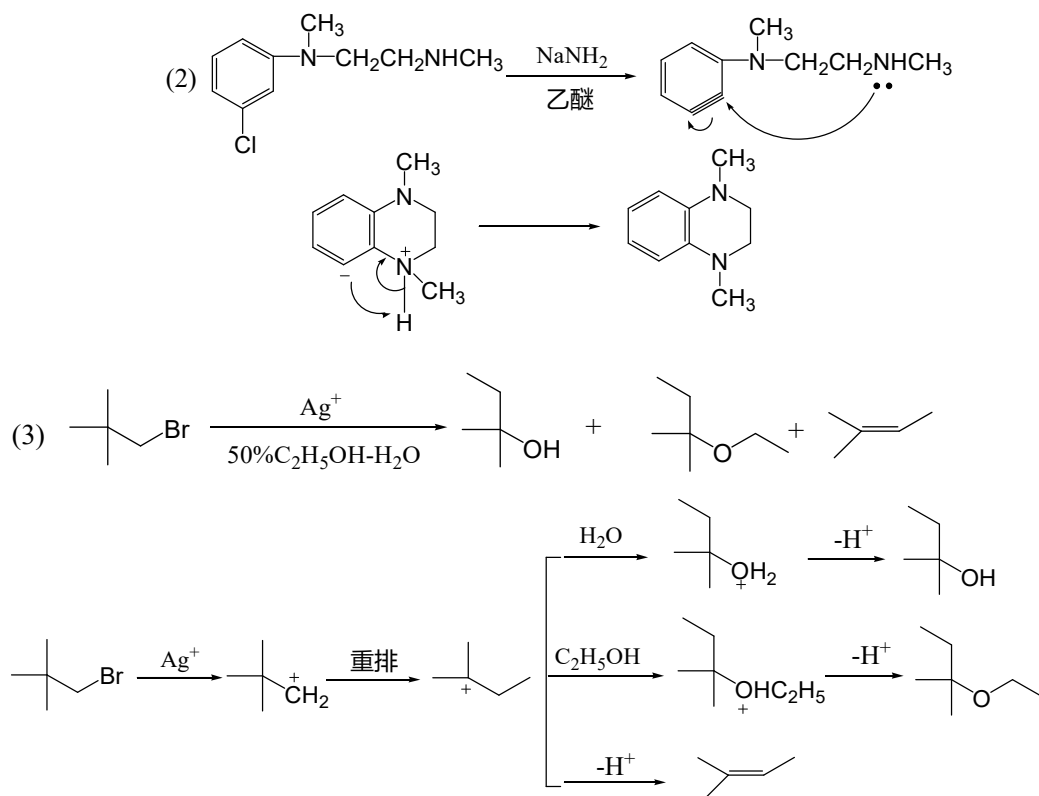




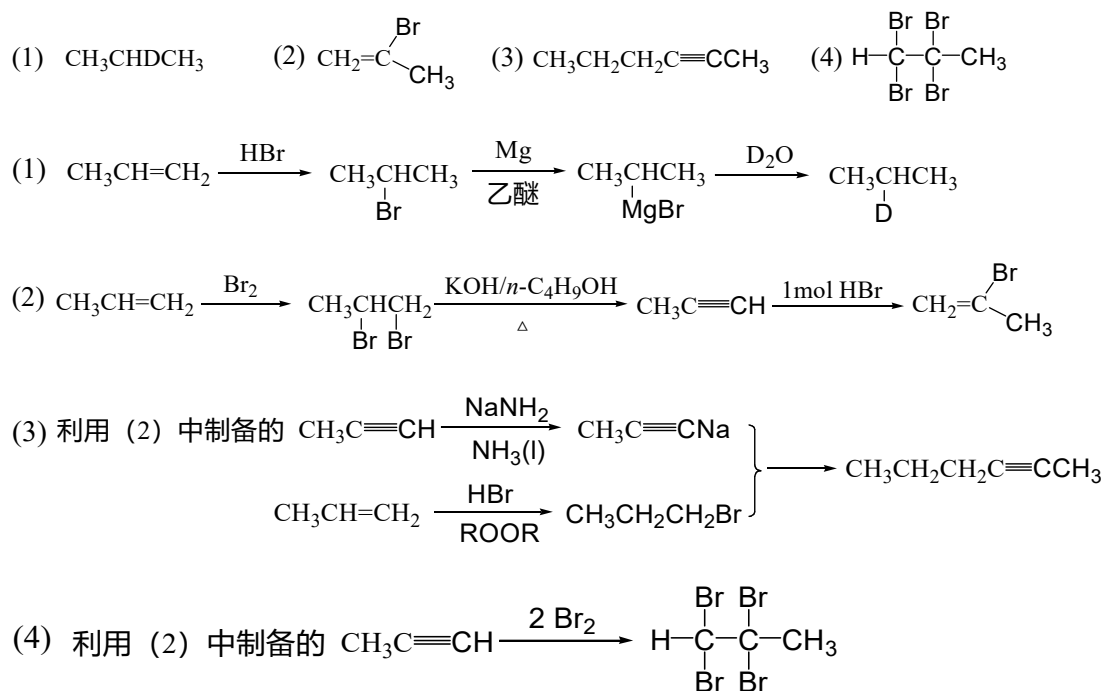
8-3 写出下列反应主要产物的构型式。



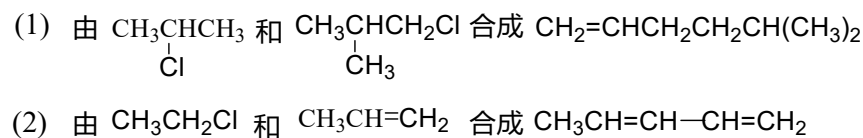
8-6 把下列各组化合物按发生 S_N1 反应的活性排列成序。

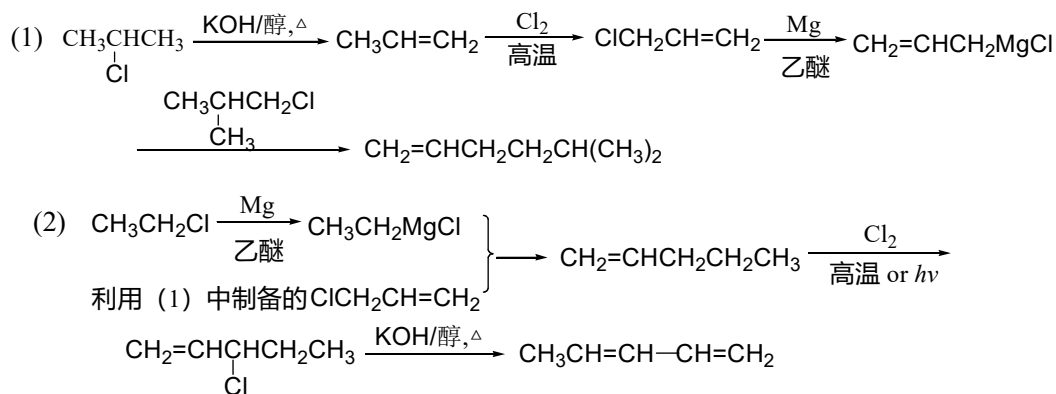


8-14 从丙烯开始制备下列化合物。



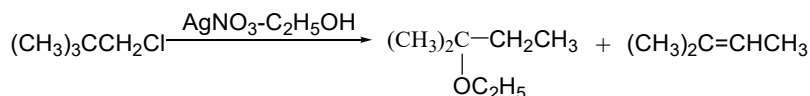
8-15 由指定原料合成下列化合物。



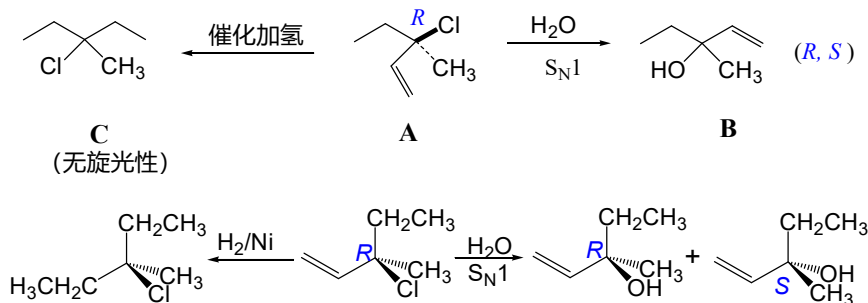


8-16 列出以碳正离子为中间体的 5 类反应，并各举一例加以说明。

- (1) 亲电加成反应，如烯烃与 HX 加成；
- (2) 亲电取代反应，如芳烃的 Friedel-Crafts 烷基化反应；
- (3) S_N1 反应，如叔卤代烃的取代反应；
- (4) E1 反应，叔卤代烃的消除反应；
- (5) 重排反应



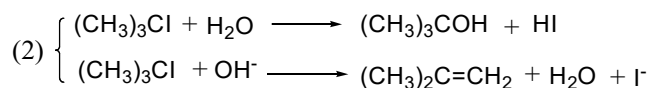
8-19 推测 A、B、C 的构造式 (标明立体构型)。(烯丙位卤代烃的亲取代，取代化合物旋光性判断)



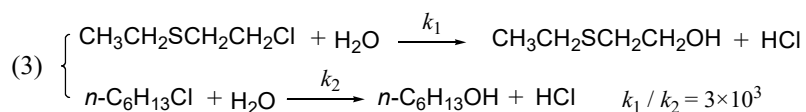
8-21 解释下列结果。

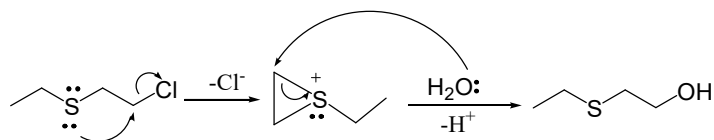
- (1) 在极性溶剂中，3° RX 的 S_N1 与 E1 反应速率相同。

S_N1 与 E1 反应的控速步骤是相同的 (生成碳正离子的一步为控速步)，因而，反应速率也是相同的。

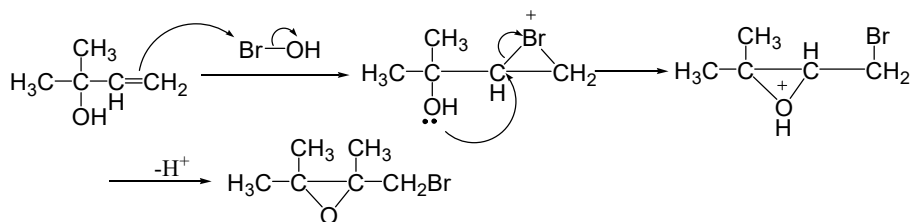
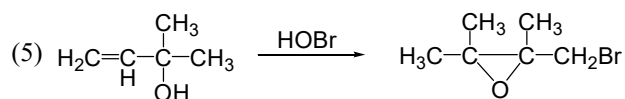
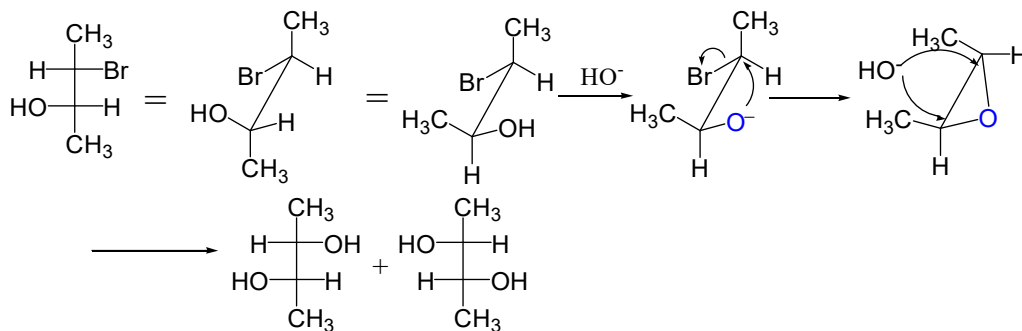
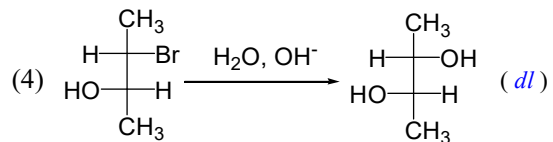


在亲核性溶剂中，如果不存在强碱，3° RX 发生溶剂解反应；如果存在强碱 (OH⁻、RO⁻ 等) 时，3° RX 主要发生 E1 消除反应。



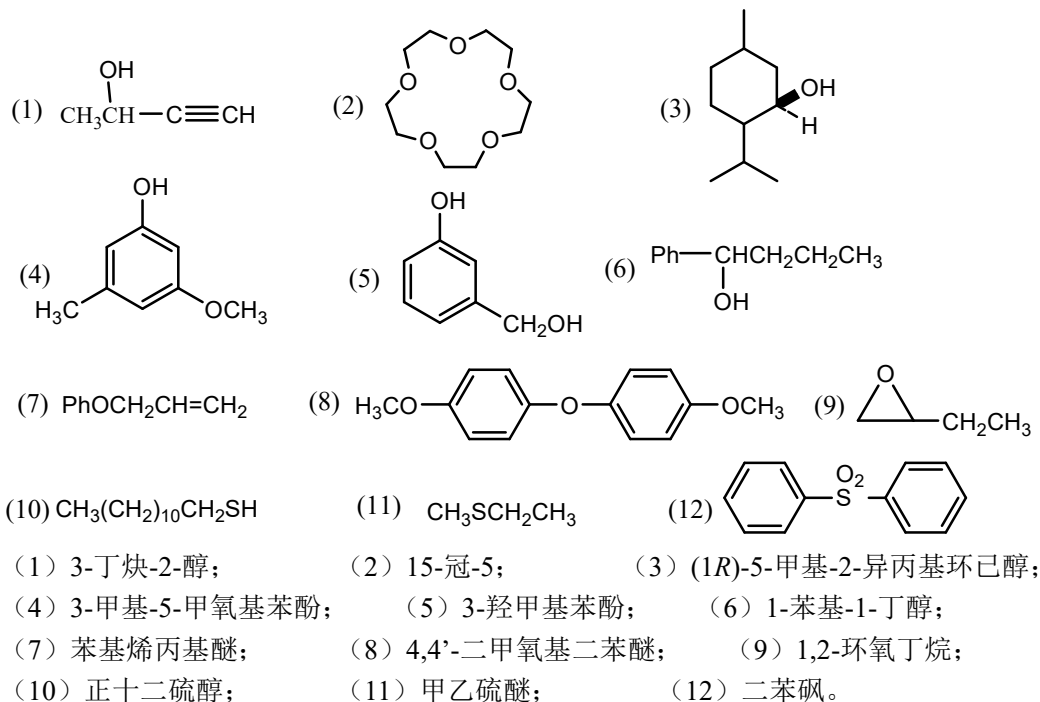


硫原子的邻位参与作用有利于氯原子的解离。

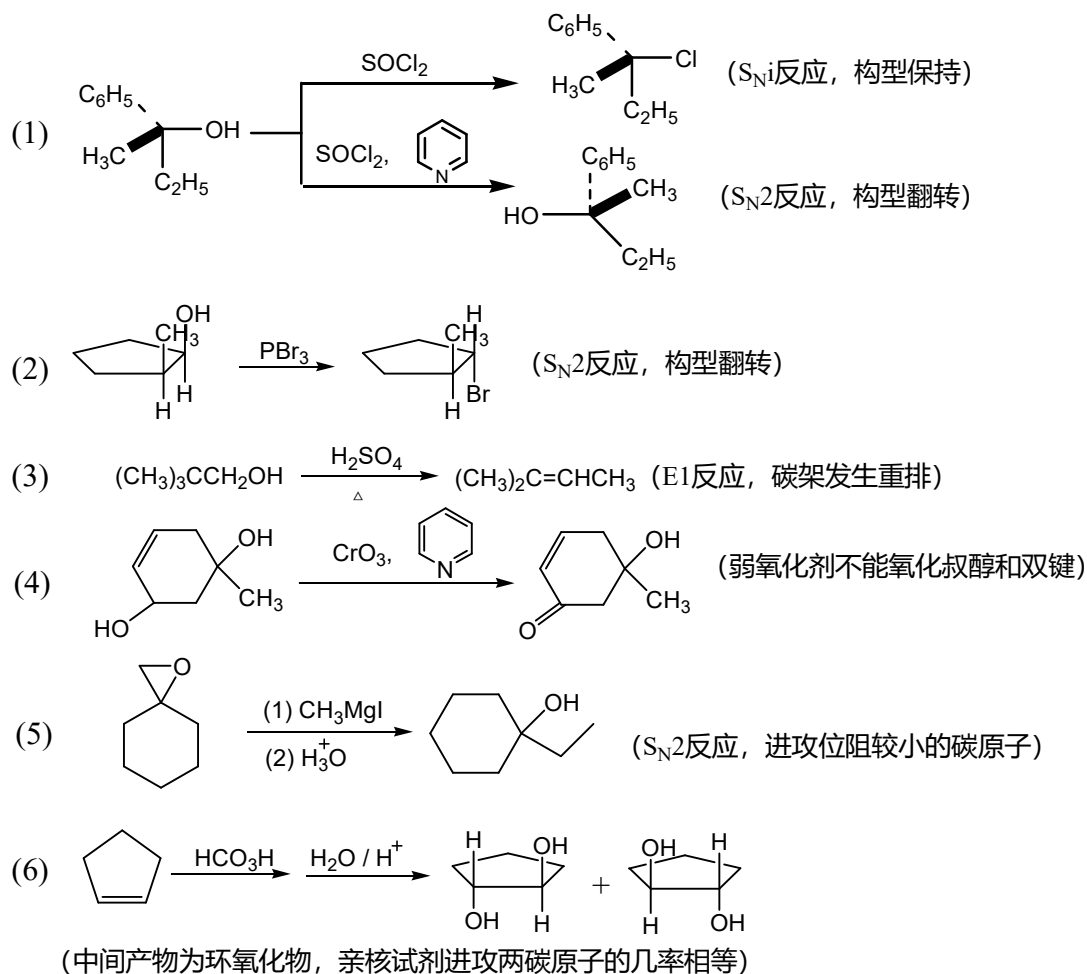


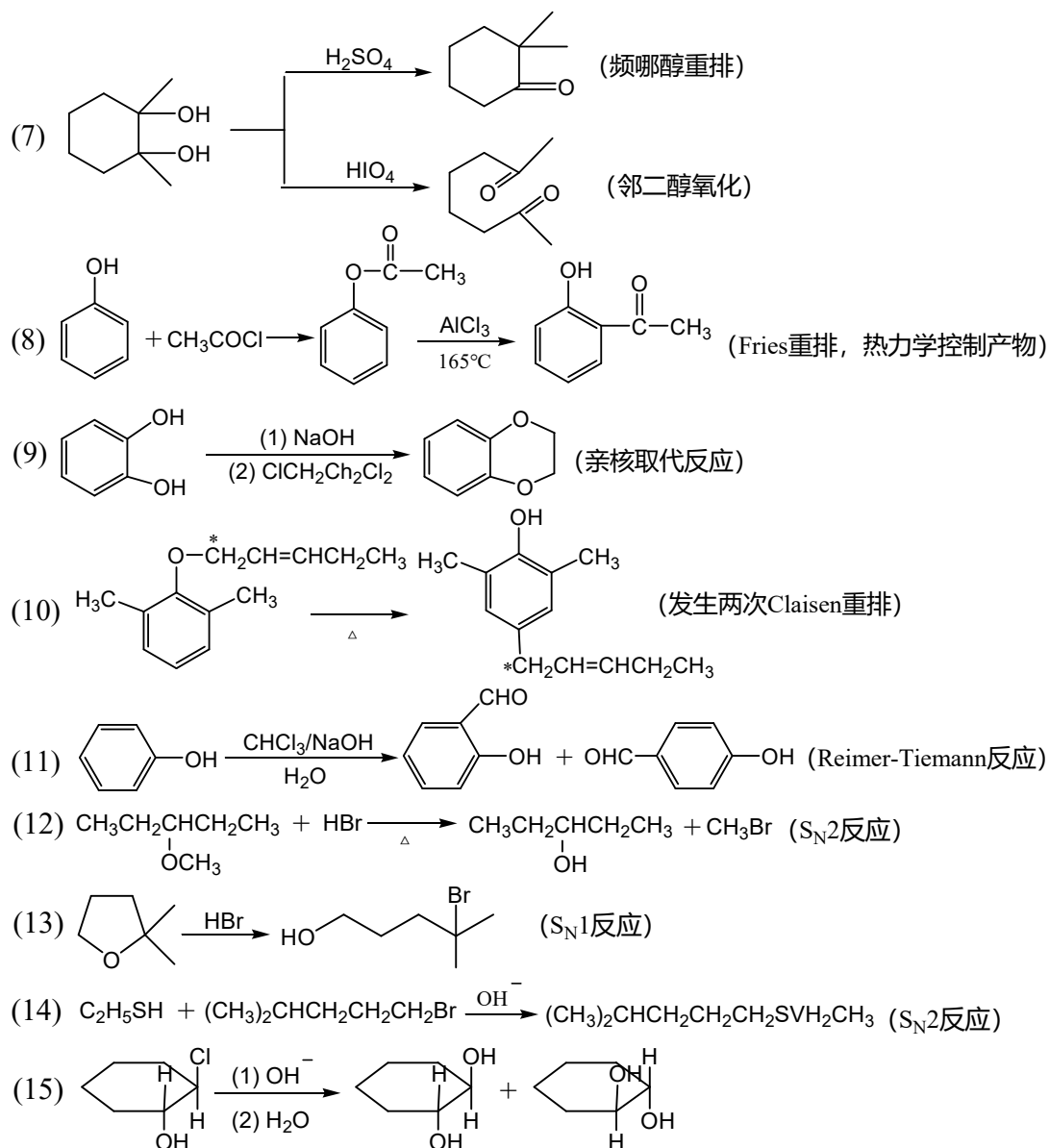
第9章 醇、酚、醚

9-1 命名下列化合物。

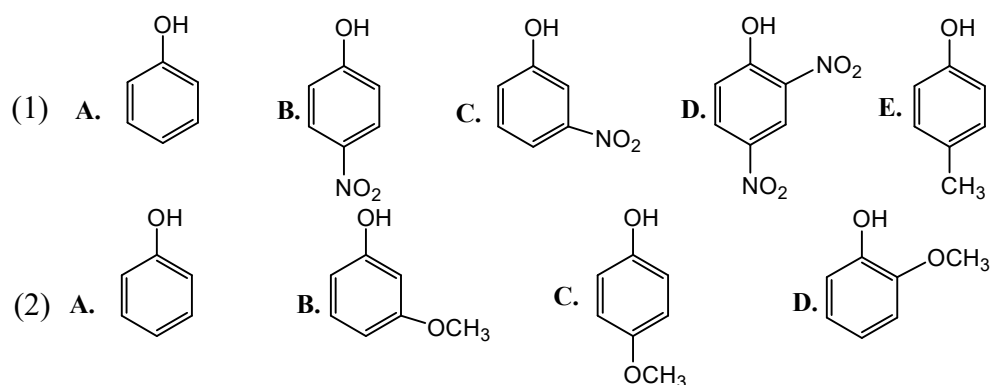


9-2 完成下列反应





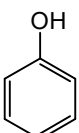
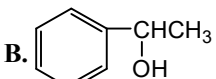
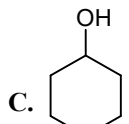
9-3 将下列各组化合物按酸性由强至弱排列成序。



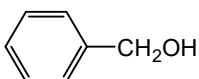
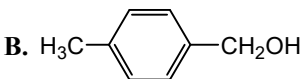
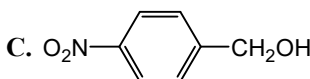
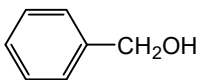
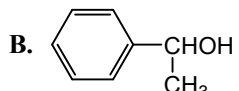
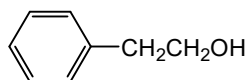
(1) $D > B > C > A > E$;

(2) $B > A > D > C$ 。

9-4 将下列化合物按分子内脱水反应的相对活性排列成序。

- (1) A.  B.  C. 
- (2) A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ B. $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ C. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
- (1) $\text{B} > \text{A} > \text{C}$; (2) $\text{B} > \text{A} > \text{C}$ 。

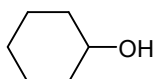
9-5 将下列各组化合物按与氢溴酸反应的相对活性排列成序。

- (1) A.  B.  C. 
- (2) A.  B.  C. 
- (1) $\text{B} > \text{A} > \text{C}$; (2) $\text{B} > \text{A} > \text{C}$ (从中间体碳正离子稳定性考虑)。

9-6 试写出除去下列化合物中少量杂质的方法和原理。

- (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 中含有少量 H_2O ; (2) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 中含有少量 H_2O 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
 (3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 中含有少量 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (4) $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 中含有少量 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 。
 (1) 加 Mg , 加热回流, 蒸出乙醇;
 (2) 先加 CaCl_2 除大部分水和乙醇, 再加入钠, 蒸出乙醚;
 (3) 用 H_2SO_4 洗涤, 分液, 蒸出 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 。醇可 H_2SO_4 与形成烺盐并溶于 H_2SO_4 中。
 (4) 用 H_2SO_4 洗涤, 分液, 蒸出 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 。

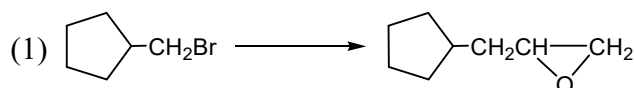
9-7 用化学方法鉴别下列各组化合物。

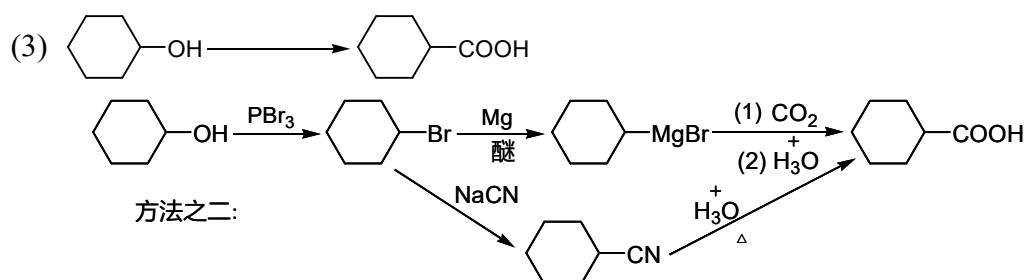
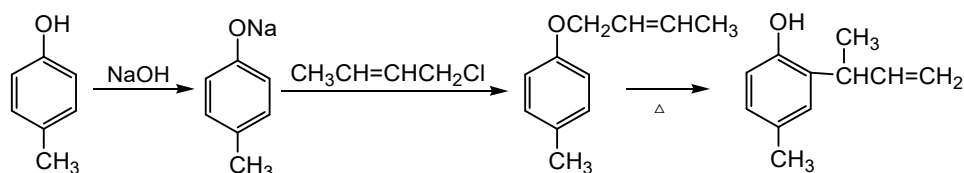
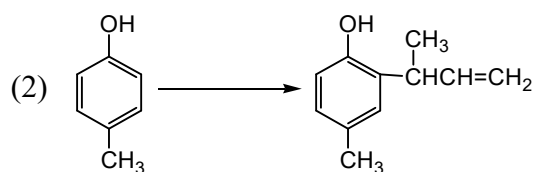
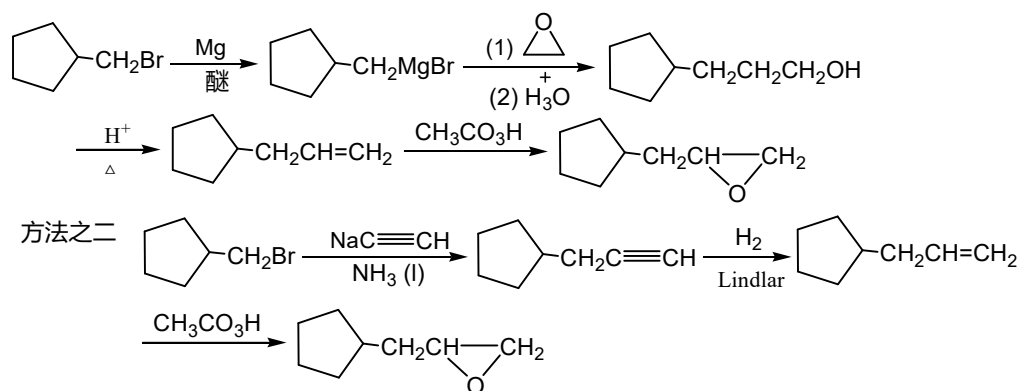
- (1) A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ C. $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
- (2) A.  B. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ C. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ D. $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$
- E. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ F. $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$

(1)	试剂	A	B	C
	浓 HCl/ZnCl_2	—	片刻混浊	片刻混浊

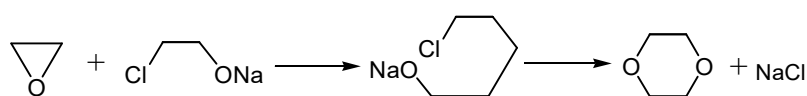
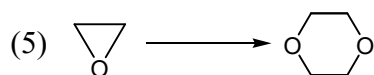
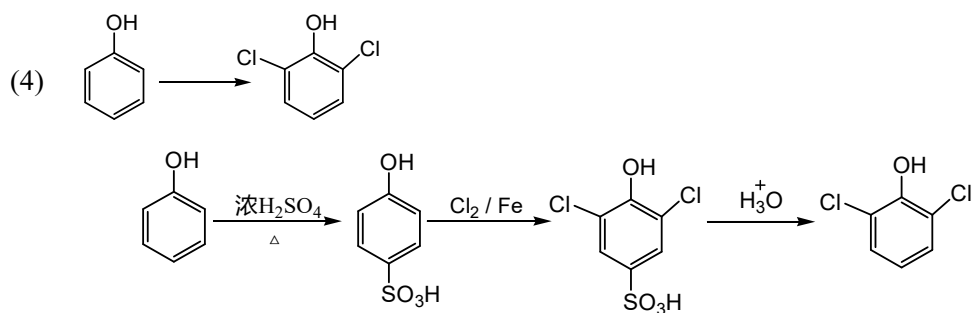
(2)	试剂	A	B	C	D	E	F
	FeCl_3	+(蓝紫色)	—	—	—	—	—
	Br_2/CCl_4		+(褪色)	—	—	—	—
	(1) HIO_4 , (2) AgNO_3			+(↓)	—	—	—
	$\text{AgNO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$				+(↓)	—	—
	浓 H_2SO_4					溶	—

9-8 完成下列转化。

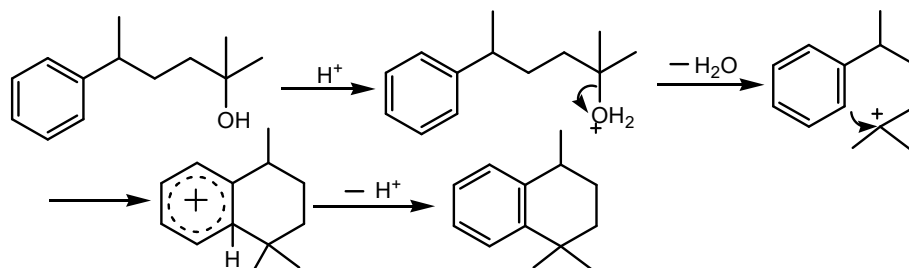
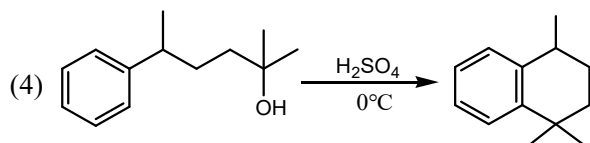
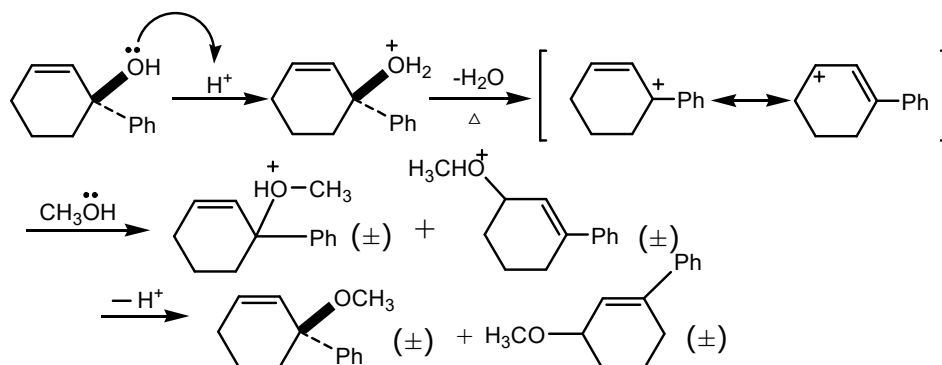
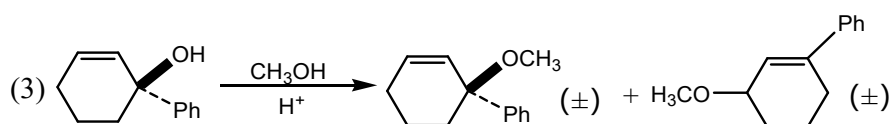
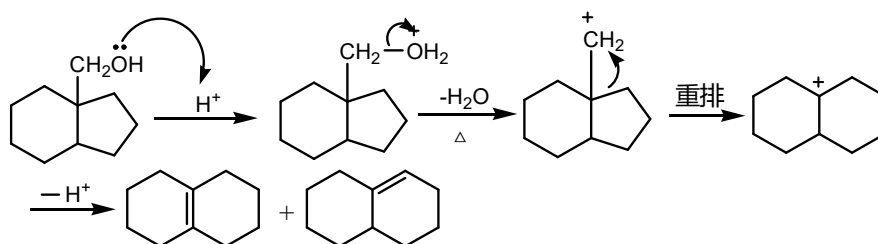
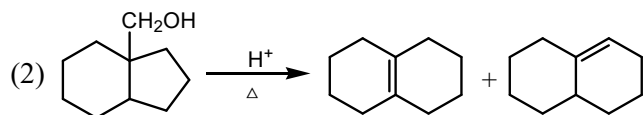
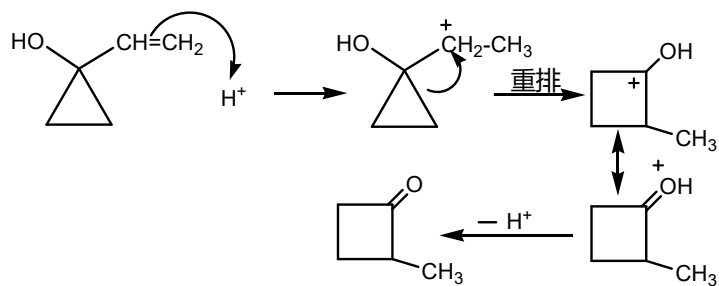


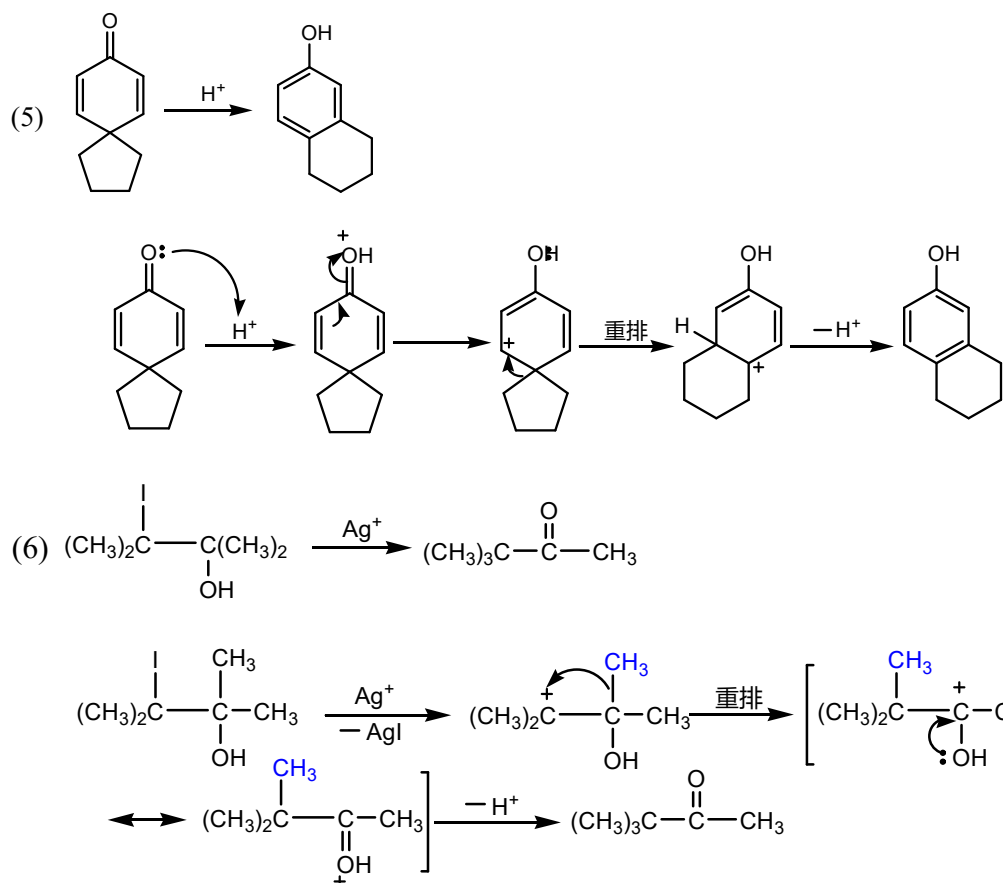


卤代烃与 NaCN 反应，虽然能制备目标产物，但不是理想的合成路线，因为 NaCN 是剧毒物。



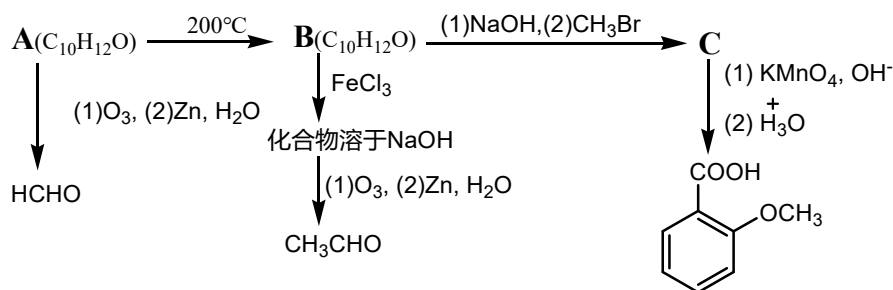
9-9 用适当的原料合成下列化合物。



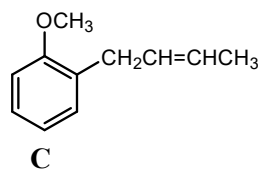
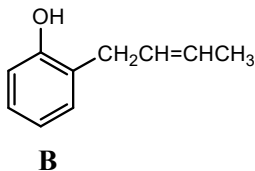
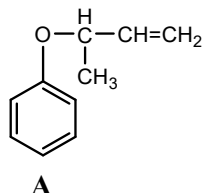


9-12 推断 A、B、C 的构造式。（利用酚的性质，烯烃的氧化，Claisen 重排）

各化合物之间的关系如下：

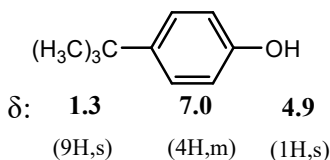


化合物 B 的信息较多，是解题的关键。



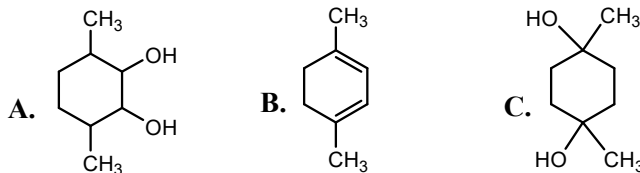
9-13 推断 A 的构造式，并标明质子的化学位移及红外吸收的归属。（利用酚的性质、IR 谱和 ^1H NMR 谱）

化合物 A 的不饱和度为 4，可能含有苯环；A 能溶于 NaOH 溶液，但不溶于 NaHCO_3 溶液，可能为酚；结合 IR 谱数据可知，A 为对位二取代（ 830cm^{-1} 有吸收峰）酚类。再结合 ^1H NMR 数据可推测 A 可能的构造式为：



IR: 3250cm^{-1} 为 $\nu_{\text{O-H}}$ 伸缩振动吸收峰; 830cm^{-1} 为 $\nu_{\text{Ar-H}}$ (面外) 弯曲振动吸收峰。

9-14 推测化合物构造式。(醇的亲核取代反应, 消去反应, 烯烃的氧化反应、水解反应)



9-15 为什么 RX 、 ROH 、 R-O-R 都能发生亲核取代反应? 试说明它们发生亲核取代反应的异同点。

自己归纳总结。(抓住结构与性质的关系, 亲核取代反应)

9-16 说明烯丙基卤与烯丙基醇, 苄卤与苄醇的取代反应有何异同。

自己归纳总结。(抓住结构与性质的关系)

9-17 试说明 HI 分解醚的反应是如何按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 或 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行的, 为什么 HI 比 HBr 更好?

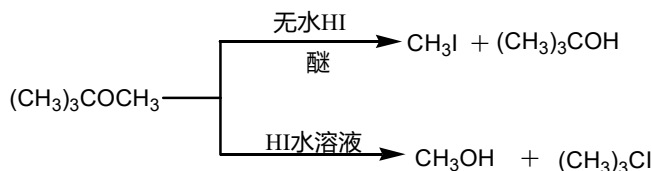
醚有弱碱性, 与 HX 生成烺盐, 加大了 C-O 键的极性, C 上正电荷更高, X^- 对其进行亲核进攻, 醚键断裂, 发生了 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应; 如果是叔丁基醚, 由于叔丁基碳正离子较稳定, 反应以 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行。

HI 比 HBr 更好, 因为前者酸性较强, 有利于生成烺盐, 且亲核性 $\text{I}^- > \text{Br}^-$

9-18 为什么醚蒸馏前必须检验是否有过氧化物存在? $(\text{RCH}_2)_2\text{O}$ 和 $(\text{R}_2\text{CH})_2\text{O}$ 哪个更容易生成过氧化物?

久置的醚中可含有过氧化物。在蒸馏乙醚时, 其中含有的过氧化物因乙醚的蒸出而浓度逐渐增大, 受热时会发生爆炸。因此, 蒸馏醚前必须检验是否有过氧化物存在。可用 KI 淀粉试纸进行检验, 如果试纸变蓝, 则表示有过氧化物, 则可以向醚中加入 $5\%\text{FeSO}_4$ 溶液, 经充分搅拌, 可以破坏其过氧化物。醚的过氧化物的形成是自由反应, $(\text{R}_2\text{CH})_2\text{O}$ 比 $(\text{RCH}_2)_2\text{O}$ 更容易形成过氧化物。

9-19 说明实验现象。(反应介质对 $\text{S}_{\text{N}}2$ 、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理的影响)



在乙醚中, 反应介质的极性较低, 有利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理, 亲核试剂 I^- 进攻空间位阻小的甲基碳原子; 在水溶液中, 反应介质的极性很强, 有利于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理, 生成较稳定的叔碳正离子中间体。

9-20 试说明实验现象。(环醚在不同介质中开环反应机理及开环规律)

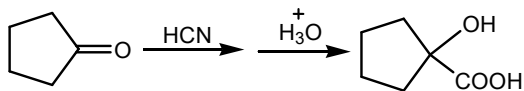
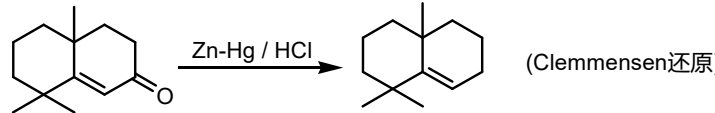
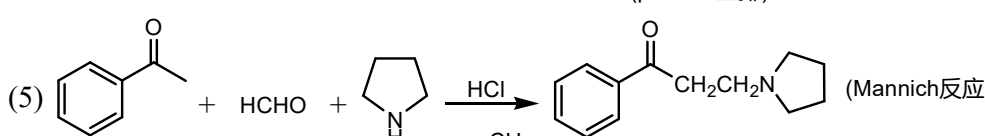
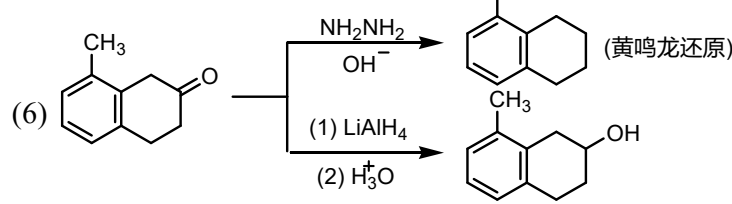
在酸性介质中, H^+ 催化反应按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行, 生成较稳定的碳正离子。在碱性介质中, 反应按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理进行, 亲核试剂进攻空间位阻小的碳原子。

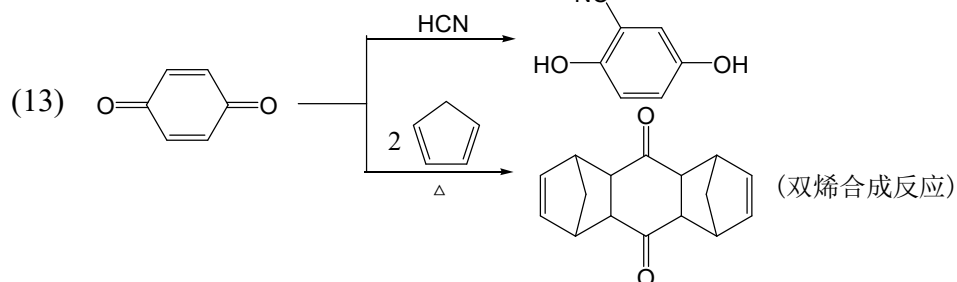
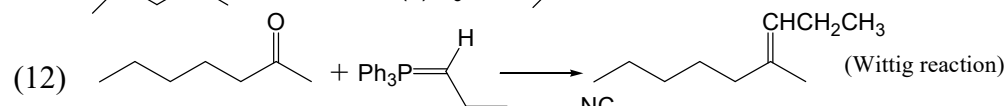
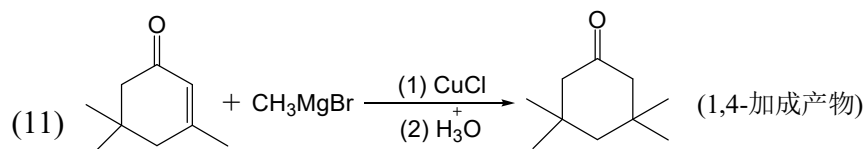
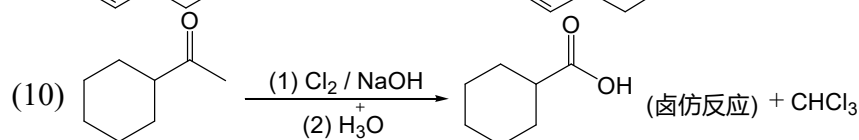
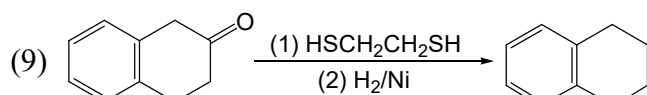
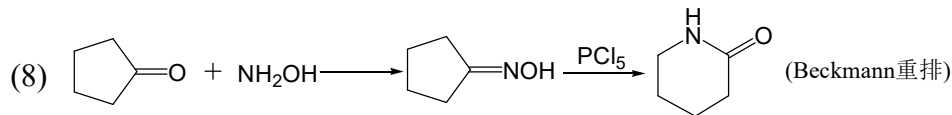
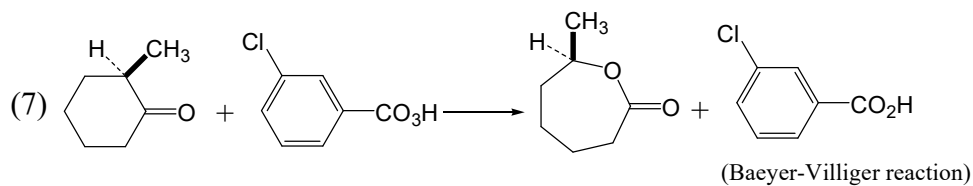
第 10 章 醛、酮、醌

10-1 命名下列化合物。

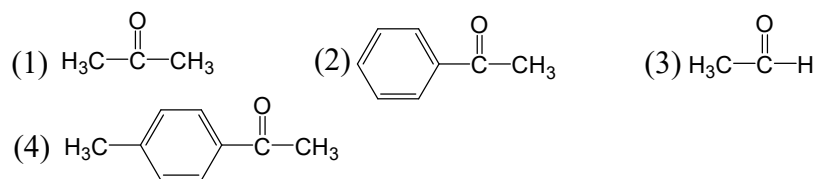
- (1) 3-甲基-1-苯基-1-戊酮; (2) 2,4,4-三甲基戊醛; (3) 1-(1-环己烯基)丁酮;
 (4) (*E*)-苯基丙基酮肟; (5) 3-丁酮缩乙二醇; (6) 2-环己烯酮;
 (7) 三氯乙醛缩二甲醇; (8) 2-戊酮苯腙; (9) 2,6-萘醌;
 (10) 2,4-己二酮; (11) (*E*)-间甲基苯甲醛肟。

10-2 写出下列反应的主要产物。

- (1) $\text{PhCHO} + \text{HCHO} \xrightarrow{\text{浓NaOH}} \text{PhCH}_2\text{OH} + \text{HCOONa}$ (Cannizzaro反应)
- (2) 
- (3)  (Clemmensen还原)
- (4) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{C}_6\text{H}_6]{\text{Mg}} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
 (pinacol 重排)
- (5)  (Mannich反应)
- (6)  (黄鸣龙还原)

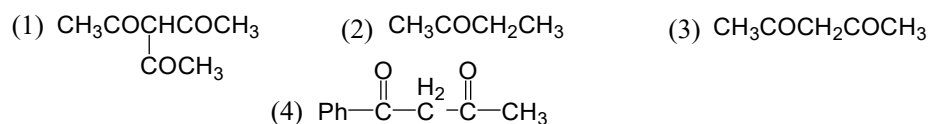


10-3 比较下列化合物的亲核加成反应活性。



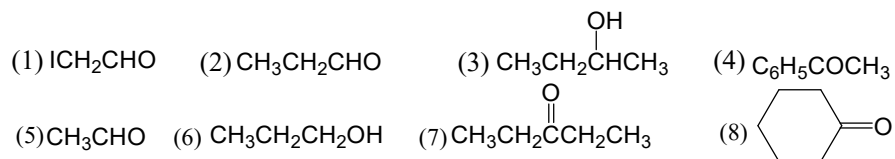
(3) > (1) > (2) > (4)

10-4 将下列化合物按烯醇式的含量多少排列成序。



(1) > (4) > (3) > (2)

10-5 指出下列化合物中，哪些能发生碘仿反应？哪些能与饱和 NaHSO_3 反应？

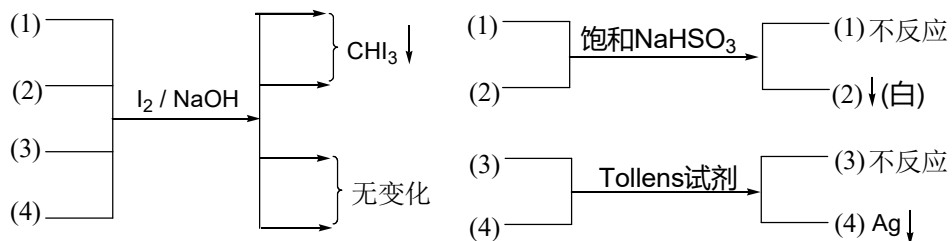


能与饱和 NaHSO_3 反应的有 (1)、(2)、(5)、(8) [脂肪族甲基酮、大多数醛和 8 个碳以下的脂肪酮能进行此反应]。

能发生碘仿反应的是 (1)、(3)、(4)、(5)。

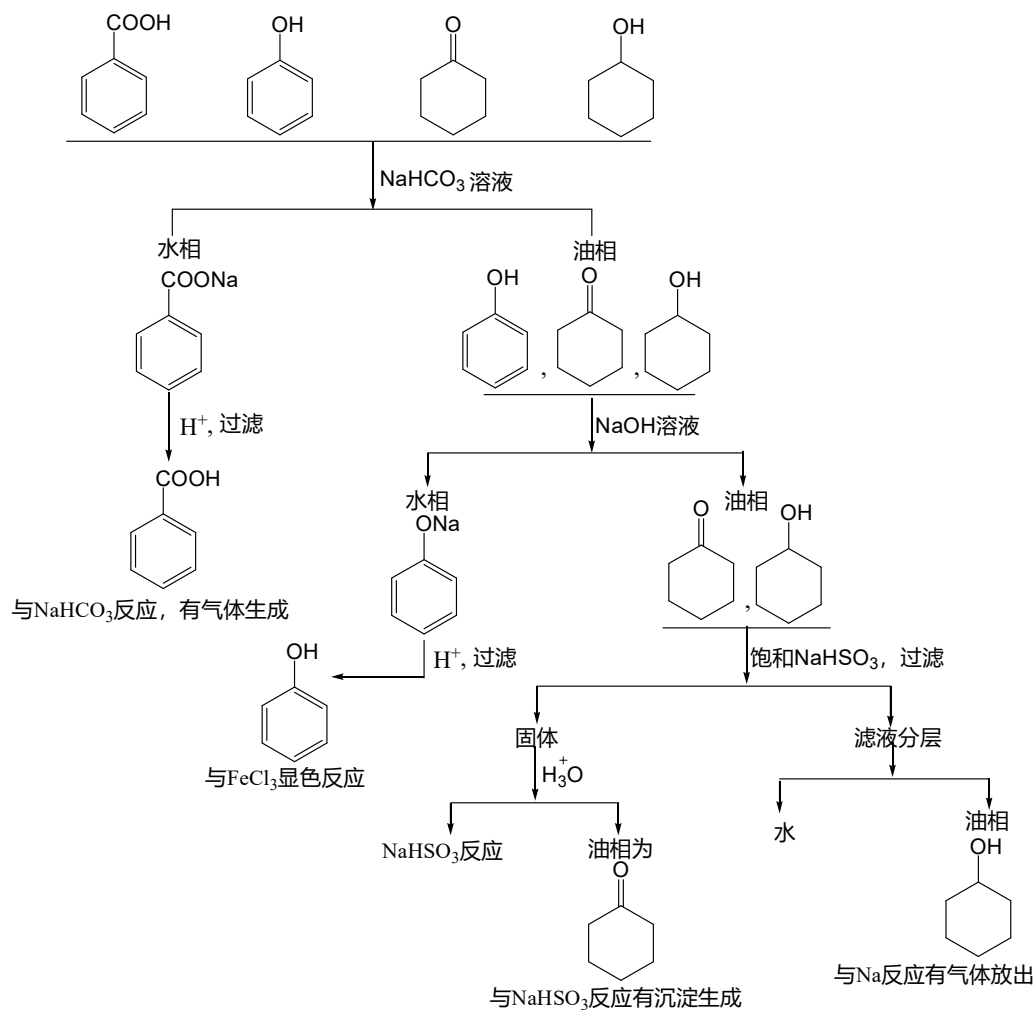
10-6 用简单的化学方法区别下列化合物。

(1) 2-己醇 (2) 2-己酮 (3) 3-己酮 (4) 己醛

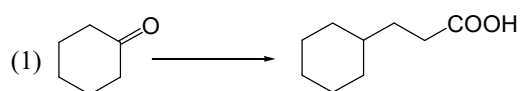


10-7 设计用化学方法分离苯甲酸、苯酚、环己酮和环己醇混合物的方案，写出操作流程，并鉴别得到的化合物。

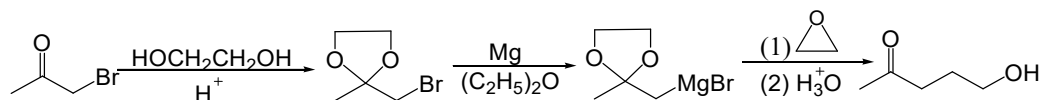
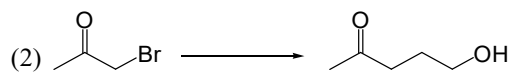
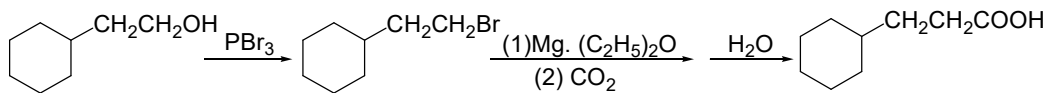
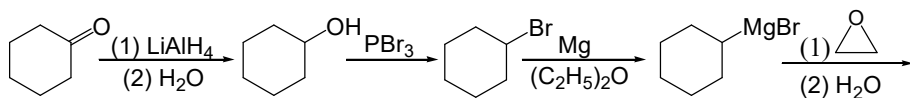
作为分离题，必须得到纯的化合物。



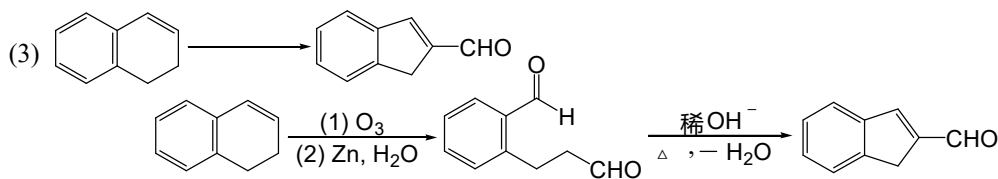
10-8 完成下列转化。



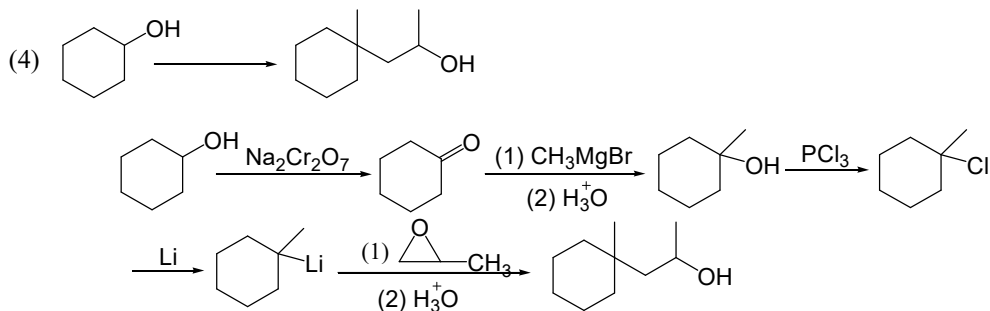
Grignard 试剂的制备及在合成中的应用。



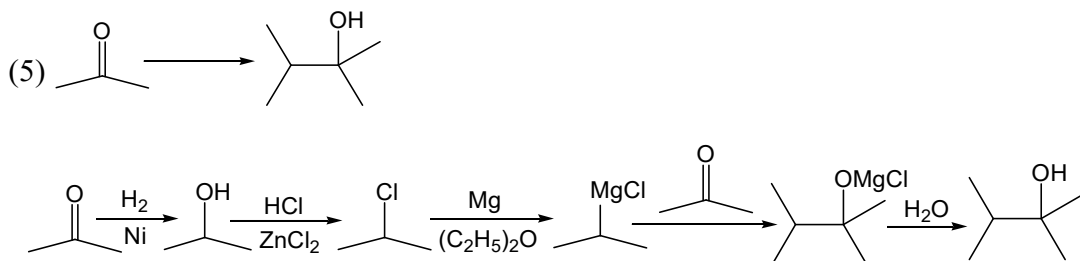
酮羰基的保护与去保护；Grignard 试剂的制备及应用。



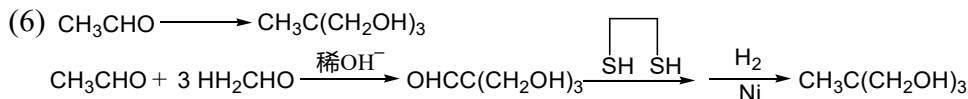
羟醛缩合反应。



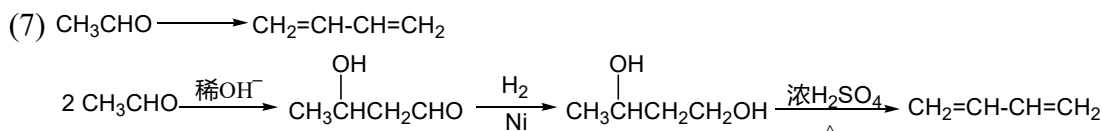
酮的生成；与 Grignard 试剂的反应；金属有机化合物的生成；与环氧化合物的反应。



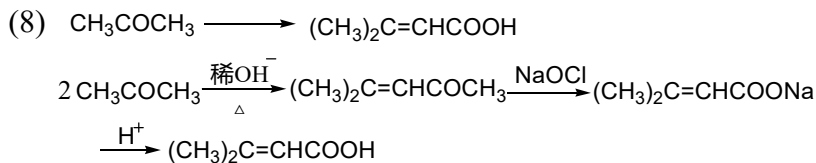
格氏试剂与酮反应制叔醇。



后面一步还原可用黄鸣龙反应还原，但不能用 Zn-Hg/HCl 反应。

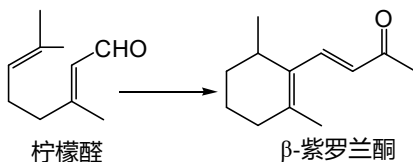


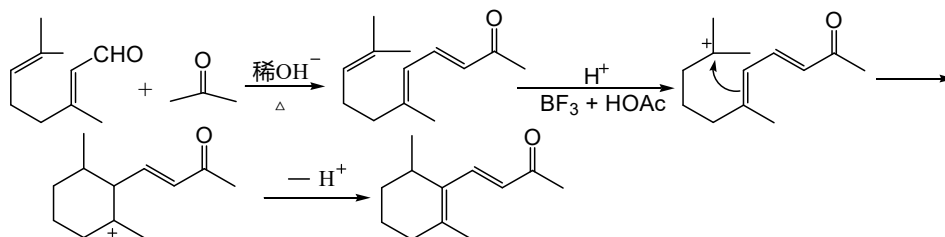
羟醛缩合反应；还原反应。



羟醛缩合反应；碘仿反应。

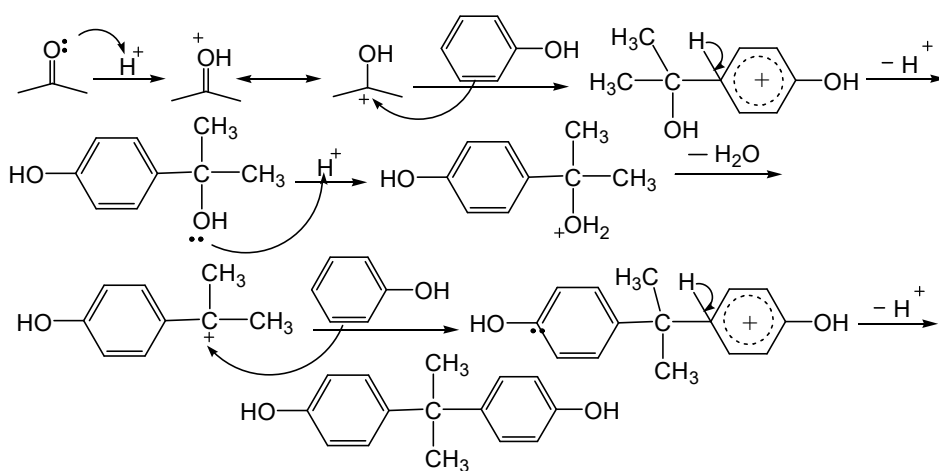
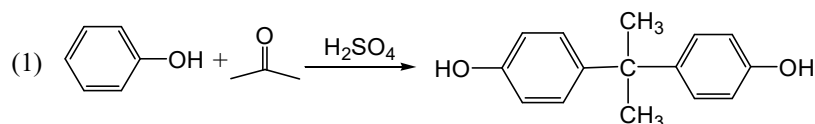
10-9 我国盛产山茶籽数见不鲜，其主要成分是柠檬醛，设计以它为原料合成香料 β -紫罗兰酮的合成路线，写出反应式。



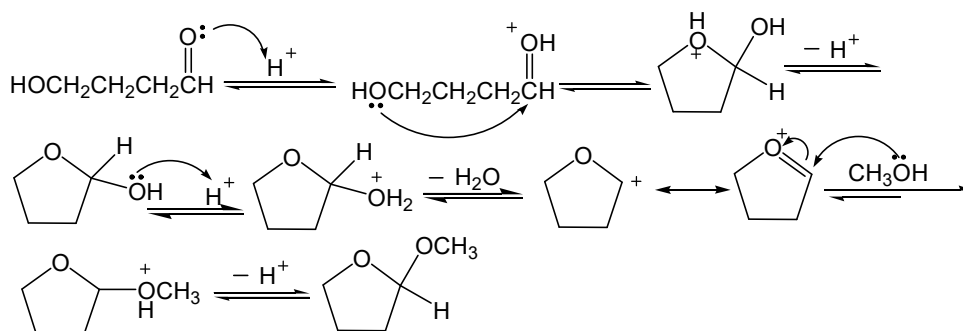
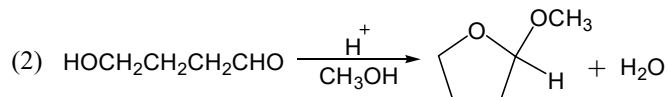


羟醛缩合反应；烯烃的性质；碳正离子的反应。

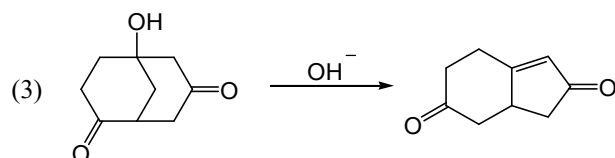
10-10 出下列反应的机理。

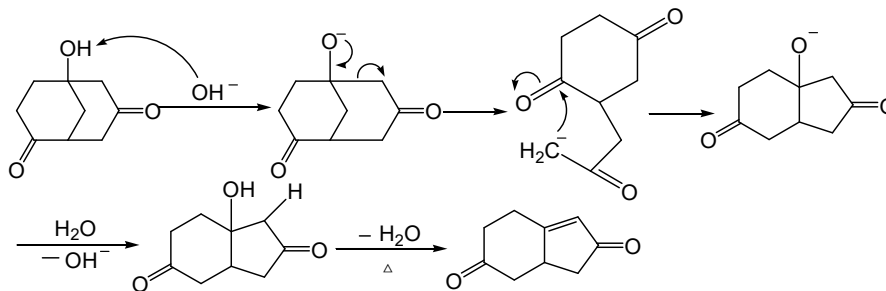


酮、醇的 Lewis 碱性；芳环亲电取代反应机理。



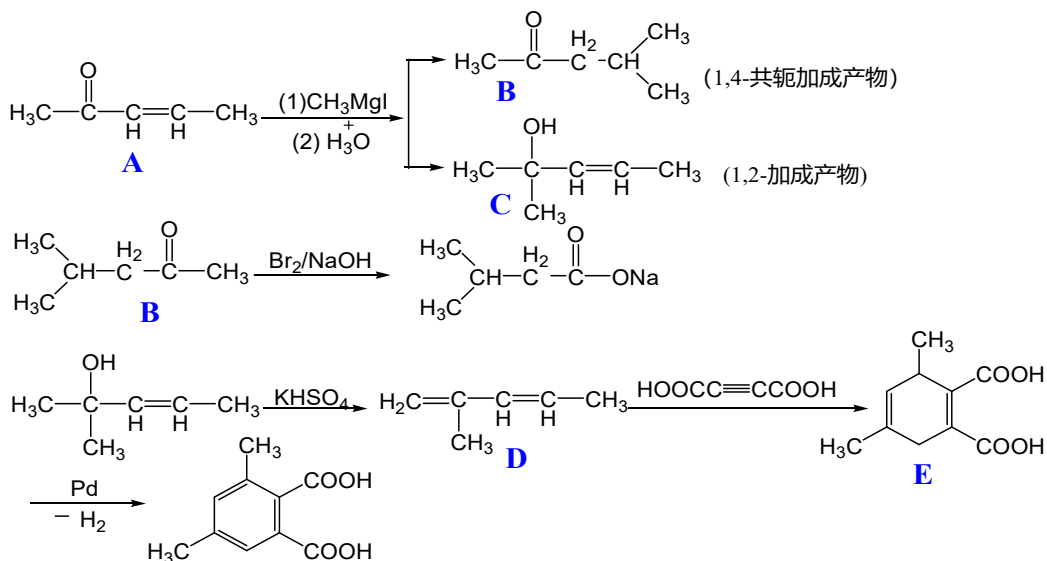
缩醛形成的机理。





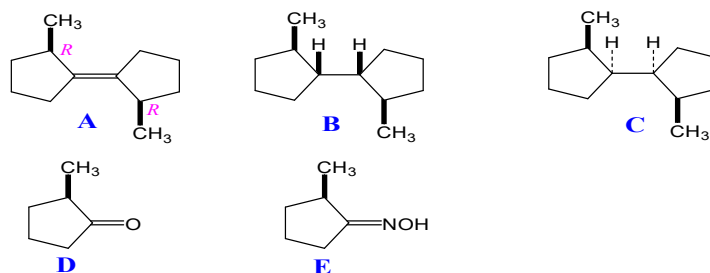
羟醛缩合反应及其逆反应机理。

10-11 推测化合物构造式及写出相应的反应式。



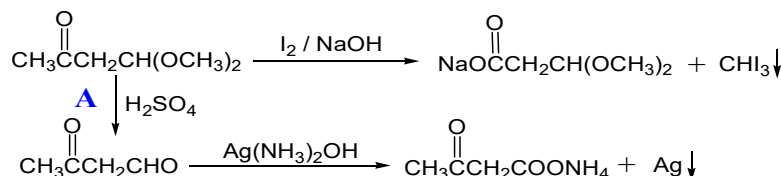
α, β -不饱和酮的亲核加成反应；卤仿反应；双烯合成。

10-12 推断 A~E 的构造式。



还有另一组即 *S, S* 构型。旋光性；酮的性质；烯烃的性质；¹H NMR 谱。

10-13 写出 A 的构造式及相关反应式。



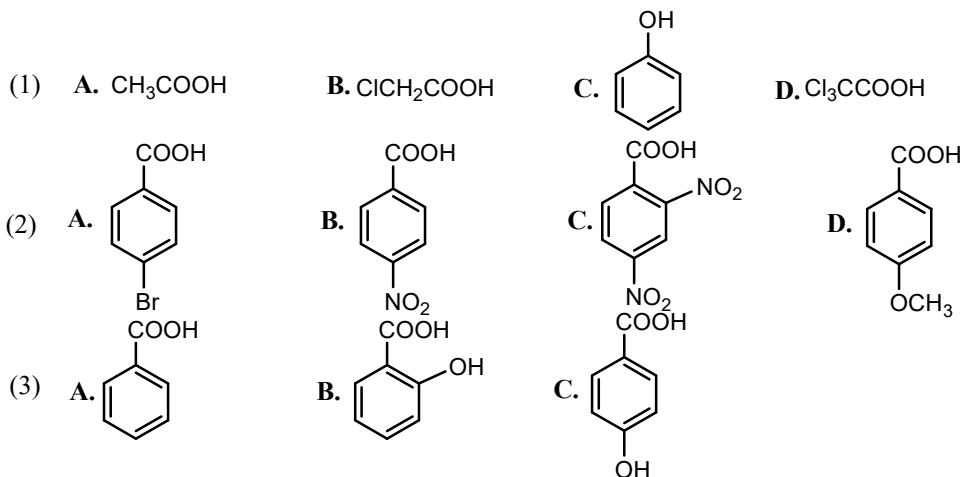
缩醛的性质；碘仿反应；¹H NMR 谱。

10-14 试说明影响醛酮发生亲核加成反应活性的因素。

电子效应：羰基碳原子上电子密度低，有利于反应，即连吸电子基反应活性高；空间效应：空间位阻大，不利于亲核试剂进行，反应活性低。

第 11 章 羧酸及其衍生物

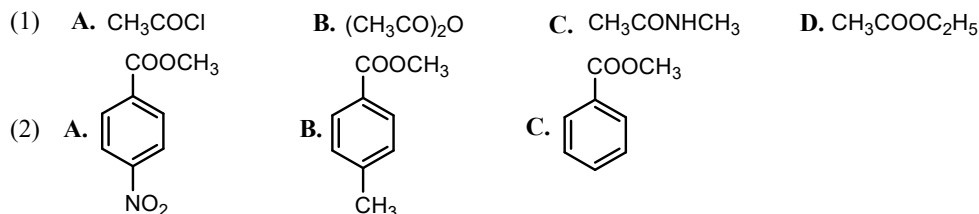
11-1 将下列各组化合物按酸性由强至弱排列成序。



(1) $\text{D} > \text{B} > \text{A} > \text{C}$; (2) $\text{C} > \text{B} > \text{A} > \text{D}$; (3) $\text{B} > \text{A} > \text{C}$ 。

知识点：羧酸的酸性。

11-2 将下列各组化合物按水解反应速率由大至小排列成序。



(1) $\text{A} > \text{B} > \text{D} > \text{C}$; (2) $\text{A} > \text{C} > \text{B}$ 。

知识点：羧酸衍生物水解反应活性。水解反应是亲核加成-消除反应，连有吸电子基有利于反应进行。

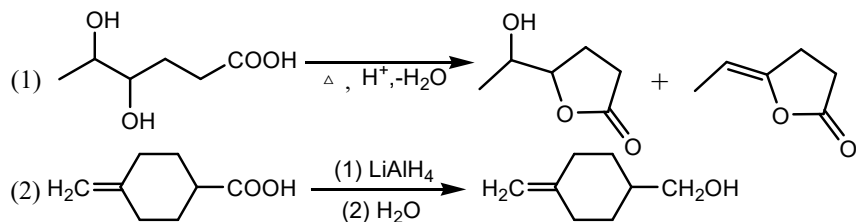
11-3 比较下列酸在 H^+ 催化下进行酯化反应的速率。

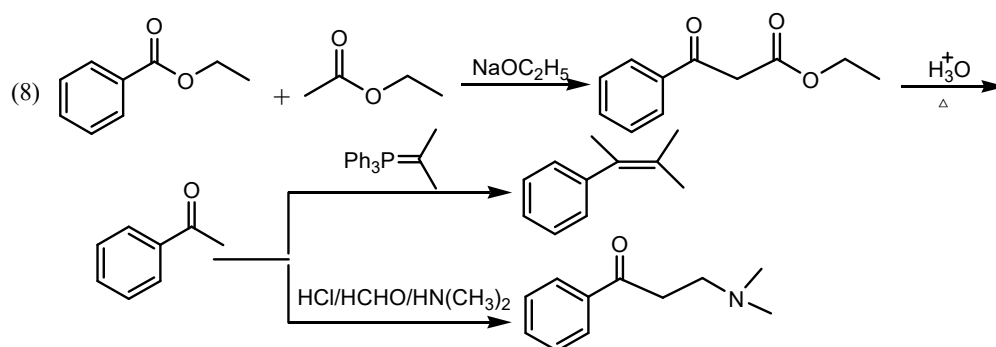
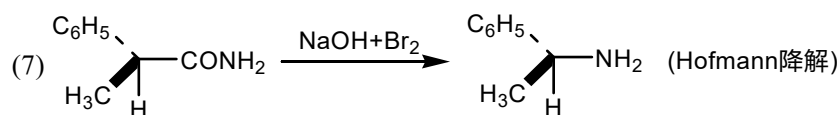
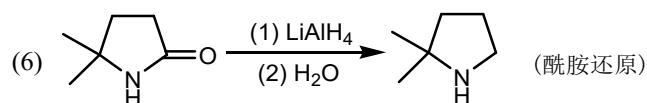
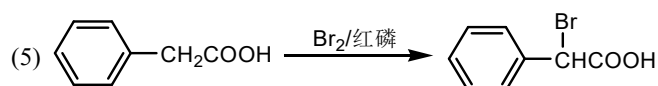
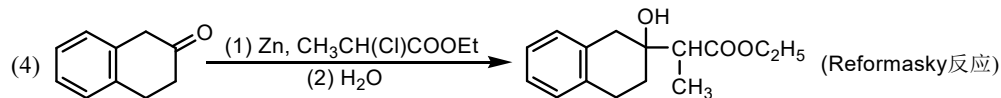
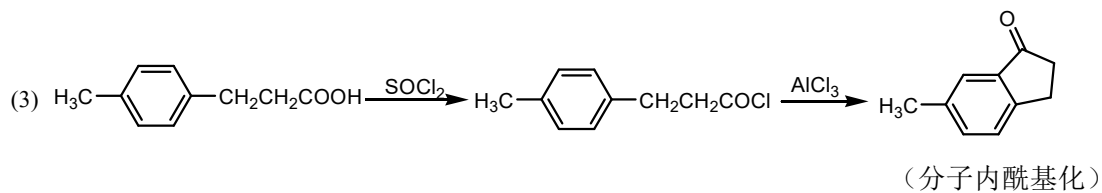
(1) HCOOH (2) CH_3COOH (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (4) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$

(1) $>$ (2) $>$ (3) $>$ (4)

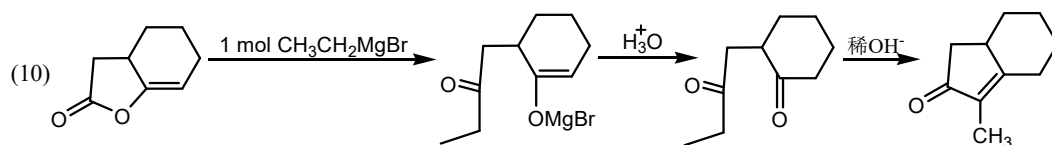
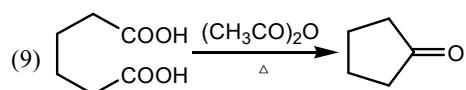
知识点：酸酯化反应活性。

11-4 完成下列反应。

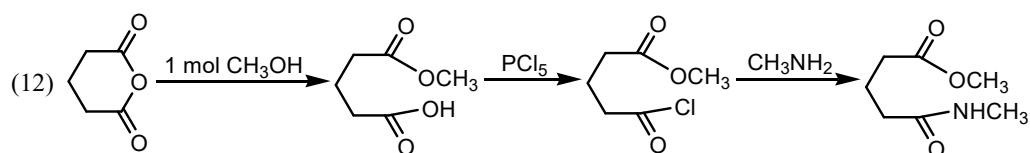
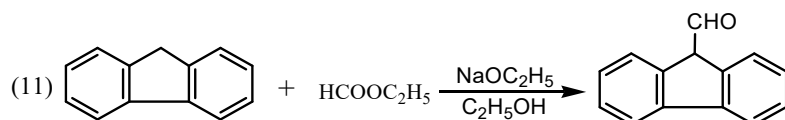


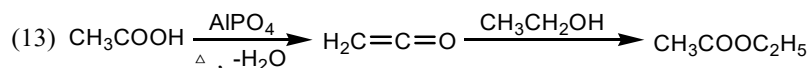


(Claisen 酯缩合反应, Wittig 反应, Mannich 反应)



(酯与格氏试剂反应, 羟醛缩合反应)





知识点：羧酸及其衍生物的化学性质。

11-5 给下列反应式填上适当的试剂。

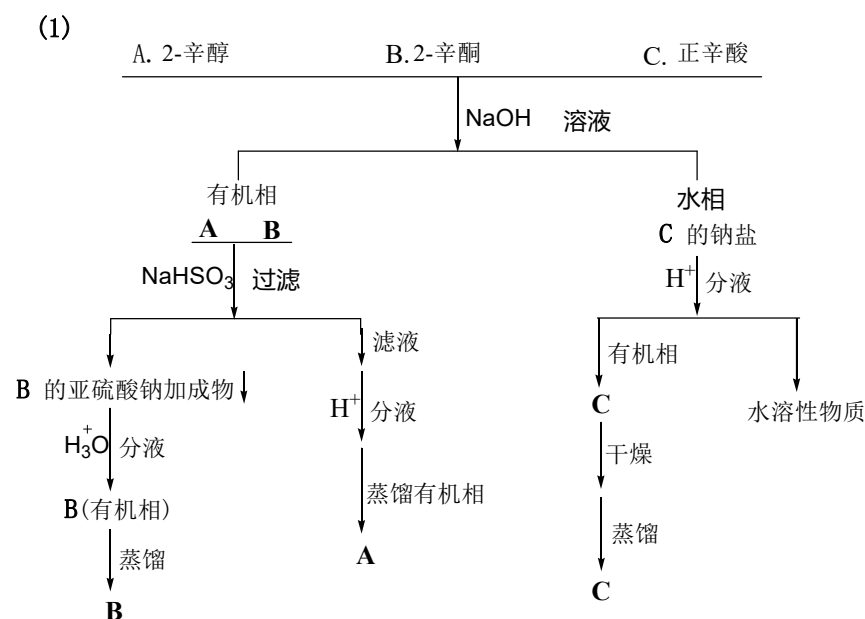
- (1) ①LiAlH₄, ②H₂O; (2) Na / C₂H₅OH;
 (3) ①LiAlH₄, ②H₂O; (4) ①HSCH₂CH₂SH, ②H₂ / Ni;
 (5) H₂ / Pd-BaSO₄, 喹啉; (6) ①LiAlH₄, ②H₂O;
 (7) ①NaBH₄, ②H₂O 或 Al[OCH(CH₃)₂]₃ / (CH₃)₂CHOH。

知识点：还原剂的选择性还原。

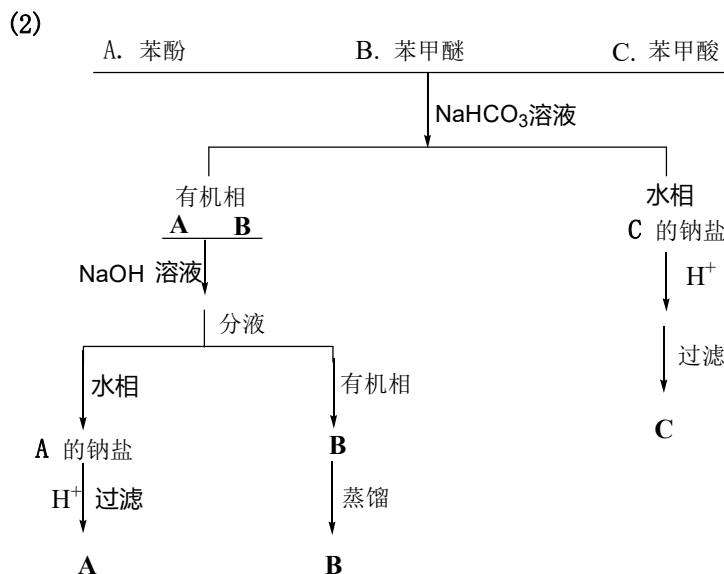
11-6 用化学方法分离下列各组化合物，并鉴定分离出的化合物。

- (1) A. 2-辛醇 B. 2-辛酮 C. 正辛酸
 (2) A. 苯酚 B. 苯甲醚 C. 苯甲酸

分离要求得纯化合物。



分出的A, B, C可根据化合物的沸点鉴别



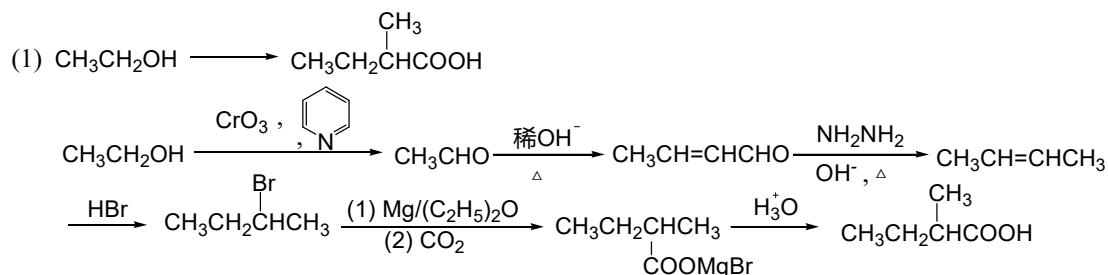
A 用 FeCl_3 显色鉴别，B 可以根据沸点鉴别，C 与 NaHCO_3 反应有气体放出。

知识点：利用化学性质、物理性质分离提纯化合物。

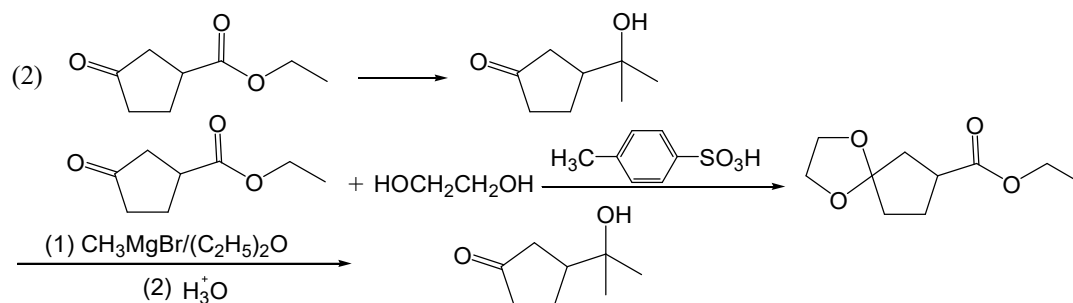
11-7 下列反应是否容易进行，并解释之。

- (1) 容易。因为碱性： $\text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^-$
- (2) 不容易。在本条件下易发生酸碱中和反应成盐，而不易进行亲核取代反应（ $-\text{NH}_2$ 取代 $-\text{OH}$ ）。
- (3) 容易。 OH^- 的碱性大于离去基团 CH_3COO^- 的碱性。
- (4) 容易。尽管 NH_2^- 的亲核性比 OH^- 强，但在碱性溶液中生成了较稳定的 RCOO^- 。因此反应趋于正反应方向。
- (5) 不容易。因为 CH_3O^- 的亲核性比 Br^- 强得多。

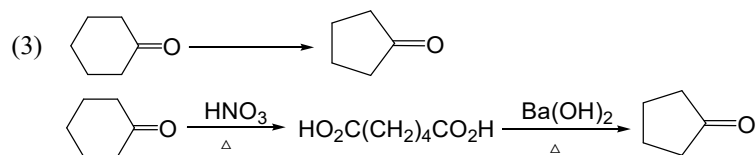
11-8 完成下列转化。



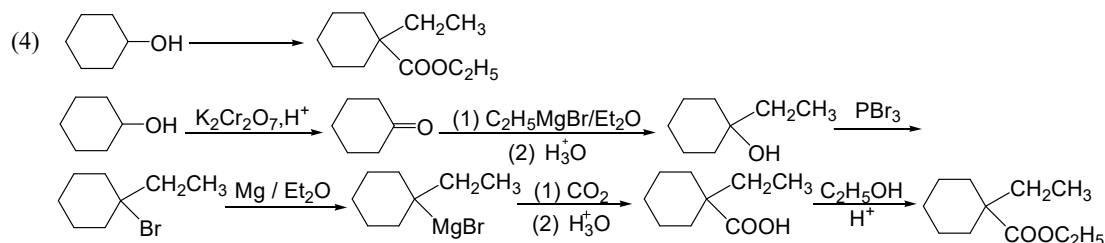
羟醛缩合反应；格氏试剂与 CO_2 反应得到多一个碳原子的酸。



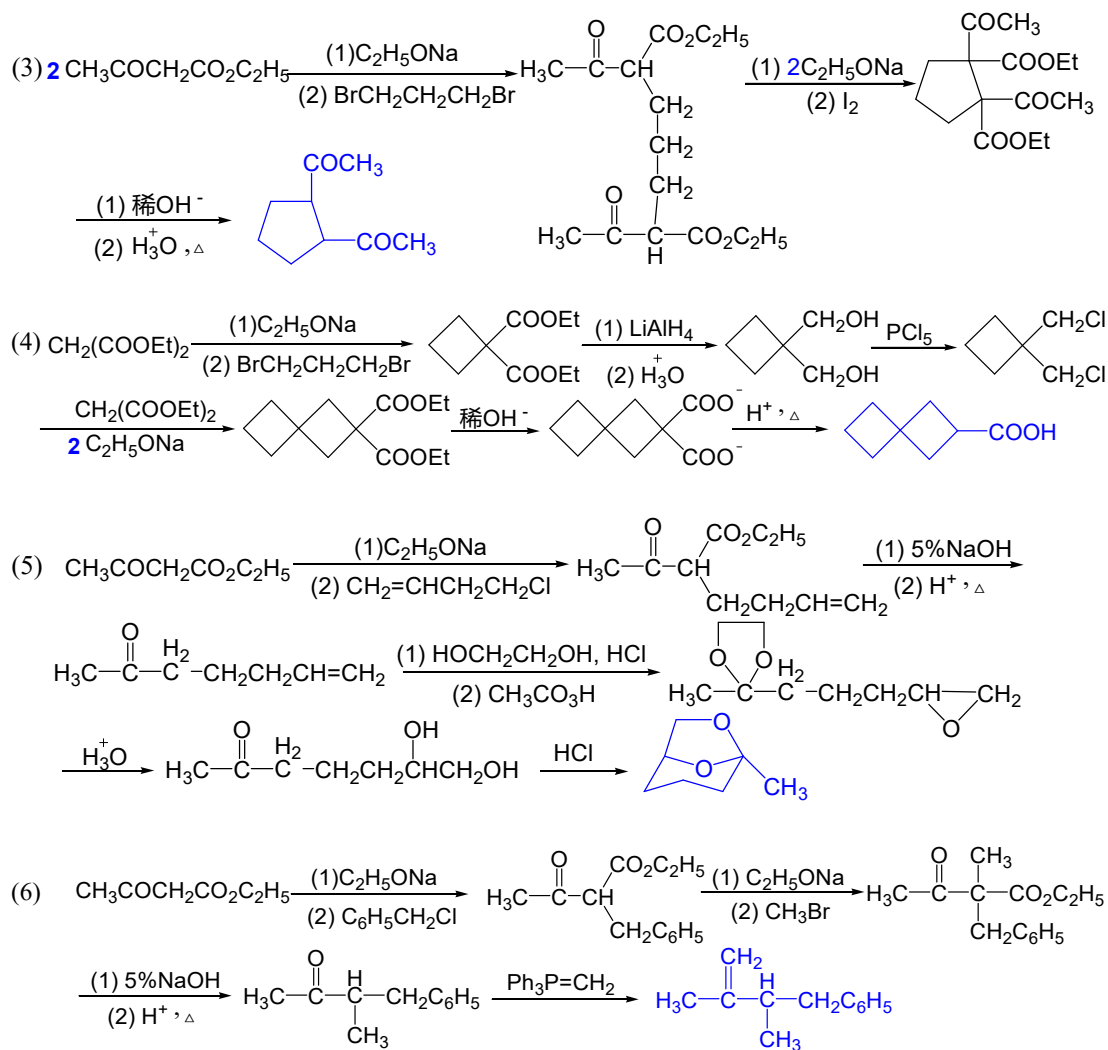
酮羰基官能团保护；酯与格氏试剂反应合成醇。



环酮氧化，二元羧酸受热变化。

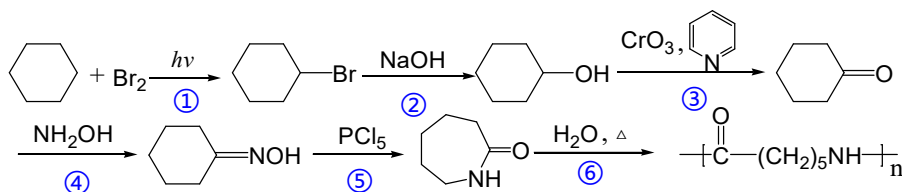


仲醇氧化为酮；格氏试剂在合成中的应用；酯化反应。



乙酰乙酸乙酯、丙二酸的性质。

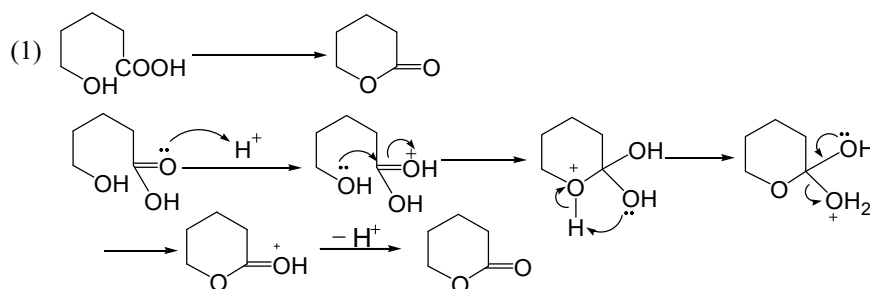
11-10 设计以环己烷为起始原料合成尼龙-6的合成路线，并指出各步反应的类型。



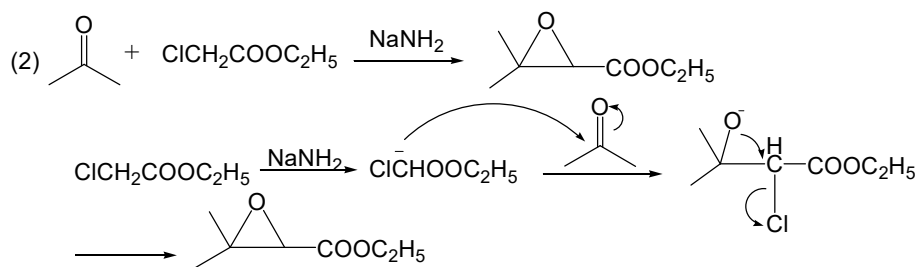
反应类型：①自由基取代反应，②亲核取代反应，③氧化反应，④亲核加成-消除反应，⑤ Beckmann 反应，⑥开环聚合反应。

尼龙-6 的合成；常见反应类型的识别。

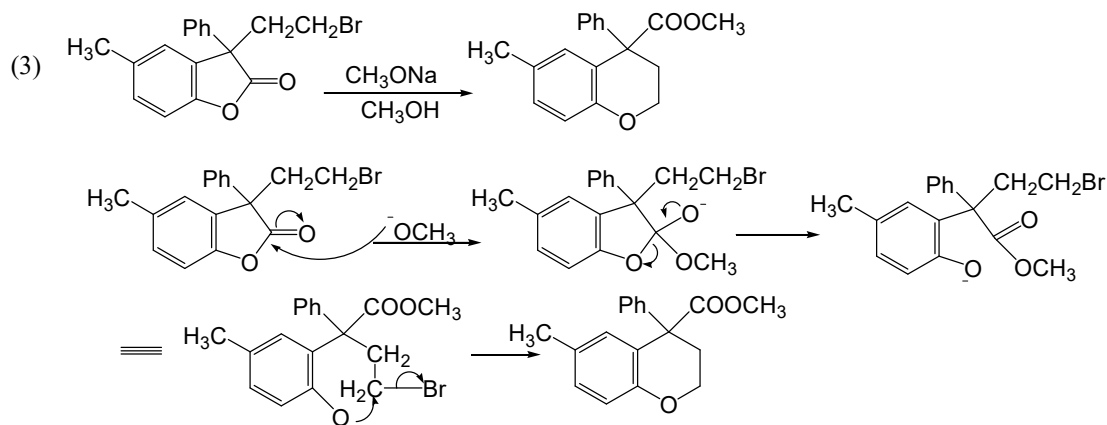
11-11 对下列反应提出合理的机理，并用弯箭头表示电子转移过程。



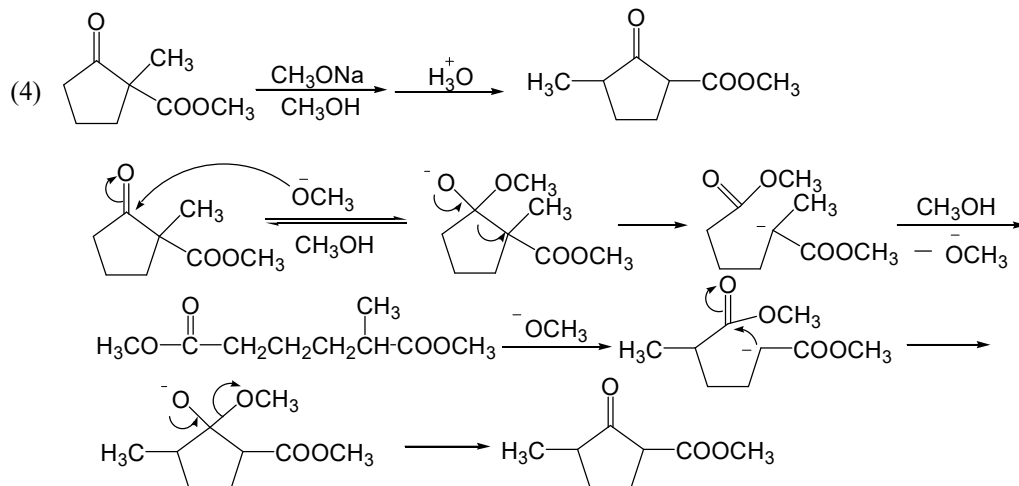
酸催化下酯化反应机理。



Darzens 反应机理（亲核加成，分子内亲核取代）。

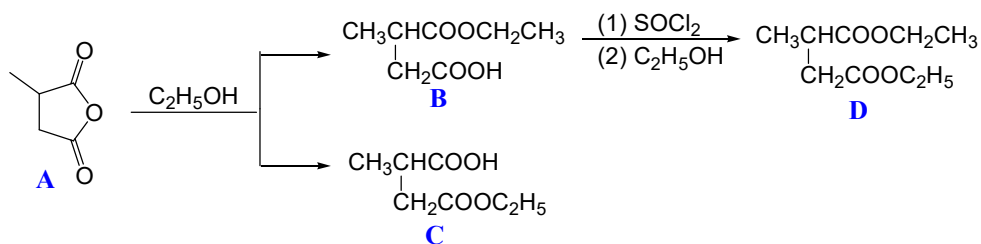


酯交换反应；分子内亲核取代反应。



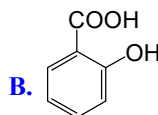
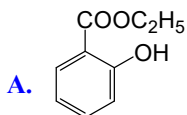
Claisen 酯缩合反应及其逆反应机理。

11-12 推断 A~D 的构造式，并写出各步反应式。



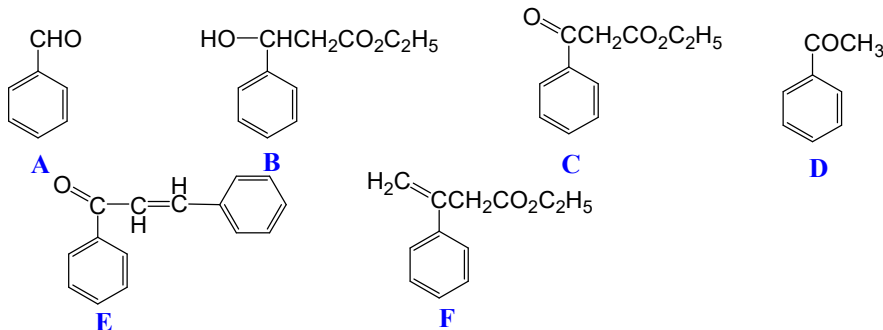
羧酸及其衍生物之间的互变。

11-13 写出 A, B 的构造式。



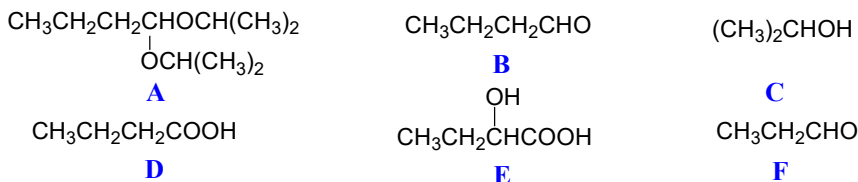
羧酸、酚、酯的性质。

11-14 推测 A~F 的构造式。



Reformsky 反应； Wittig 反应； 羟醛缩合反应； ^1H NMR, IR, UV, MS 谱。

11-15 推测 A~F 的构造式。



缩醛的性质； 碘仿反应。

11-16 请讨论羧酸及其衍生物和亲核试剂的反应与醛酮和亲核试剂的反应有何差异？为什么会有这种差异？

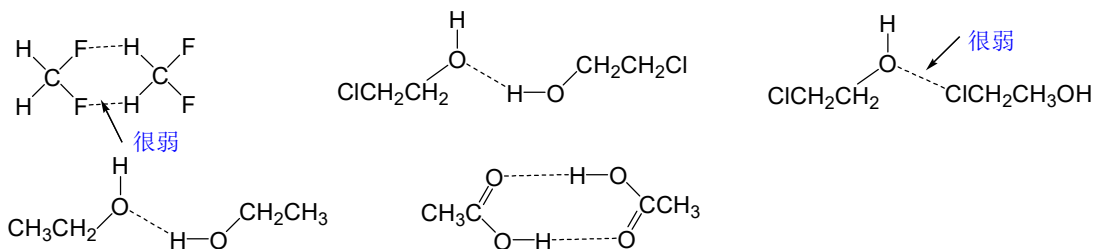
提示：①羧酸及其衍生物与亲核试剂反应的结果是亲核取代反应的产物；

②羧酸及其衍生物亲核取代反应的机理是先加成，再消除；

③醛酮与亲核试剂反应是亲核加成；

④产生差异的原因：羧酸及其衍生物中 Y^- 是较好的离去基团，而 R^- (H^-) 亲核性强，不是好的离去基团。

11-17 比较 CH_2F_2 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CH_3COOH 分子间形成氢键的差别



11-18 比较并解释 RCI 和 RCOCl 与亲核试剂 Nu^- 反应的机理及反应活性差异。

提示：①相同点是反应结果都是 Nu^- 取代 Cl^- ，生成相应的 RNU 和 RCONu 。

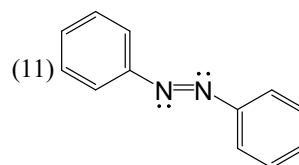
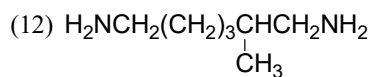
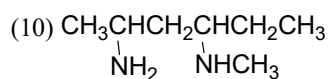
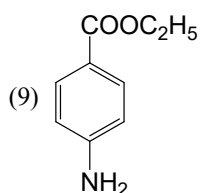
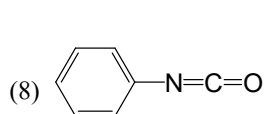
② RCI 与 Nu^- 反应机理是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 或 $\text{S}_{\text{N}}2$ ；

③ RCOCl 与亲核试剂 Nu^- 反应的机理是先亲核加成生成一个四面体型的中间体（其中 C 为 sp^3 杂化），再消去 Cl^- 生成 RCONu 。

第 12 章 含氮化合物

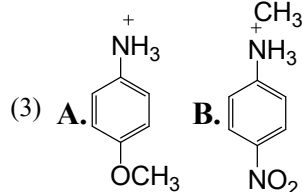
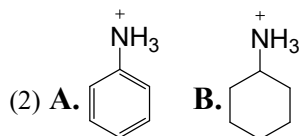
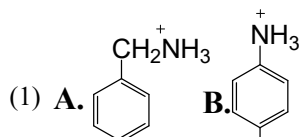
12-1 命名下列化合物或写出结构式。

- (1) 2-甲基-3-硝基己烷 (2) N-甲基间甲苯胺
 (3) 3-氨基戊烷 (4) N-乙基苯磺酰胺
 (5) 氯化三甲基对氯苯铵 (6) 氢氧化二甲基二乙基铵
 (7) 氯化重氮苯



知识点：含氮化合物的命名。

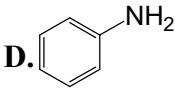
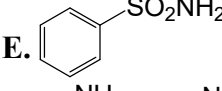
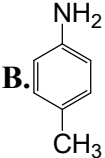
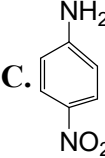
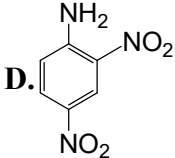
12-2 比较下列各对化合物的酸性强弱。



- (1) B > A; (2) A > B; (3) B > A。

知识点：胺的活性。

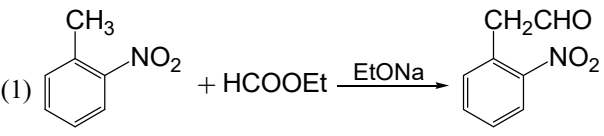
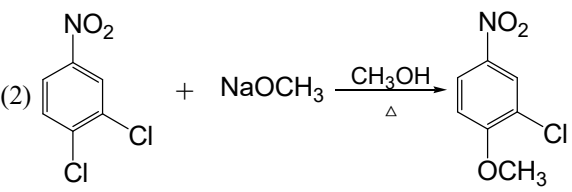
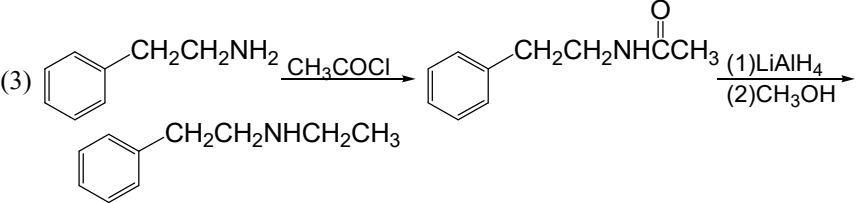
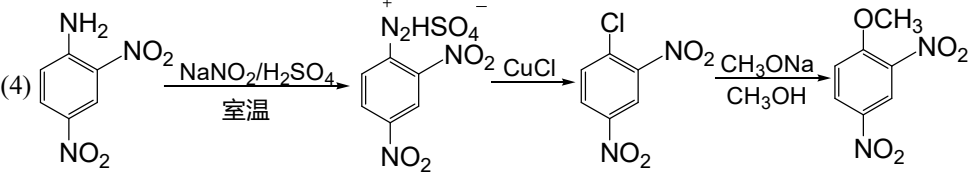
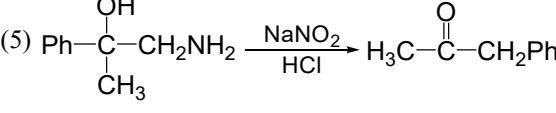
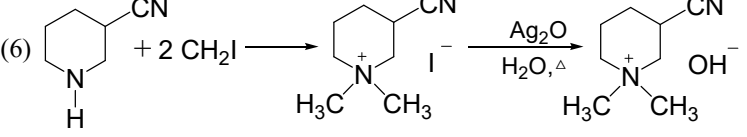
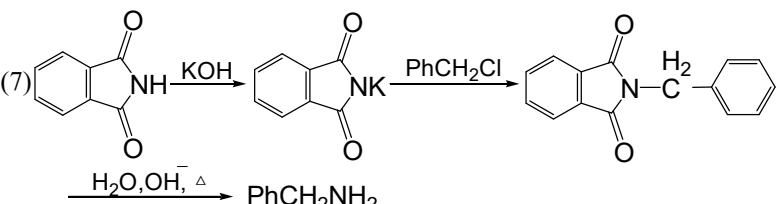
12-3 将下列各组化合物按碱性由强至弱的次序排列。

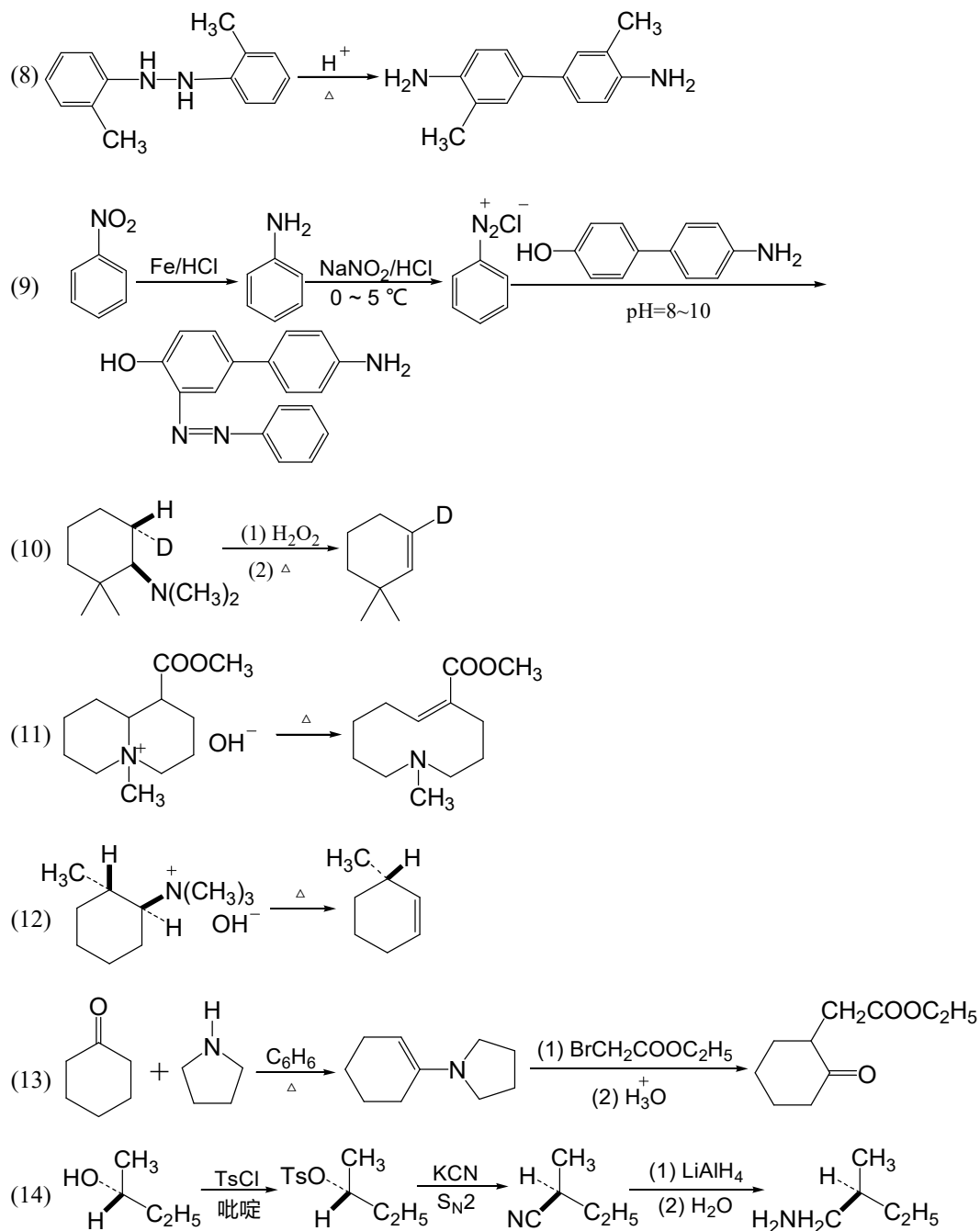
- (1) A. $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}^+{}^-$ B. CH_3CONH_2 C. CH_3NH_2
 D.  E. 
 (2) A. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ B.  C.  D.  E. $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$

(1) $\text{A} > \text{C} > \text{D} > \text{B} > \text{E}$; (2) $\text{E} > \text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ 。

知识点：胺的碱性。

12-4 完成下列反应。

- (1) 
 (2) 
 (3) 
 (4) 
 (5) 
 (6) 
 (7) 

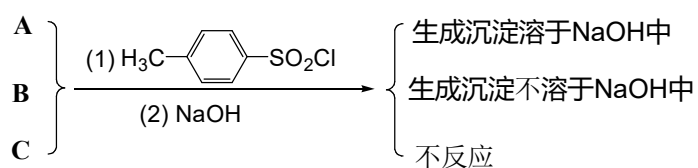


知识点：含氮化合物的化学性质。

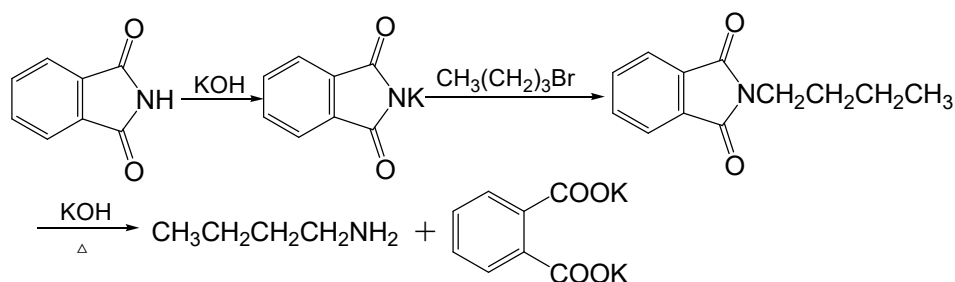
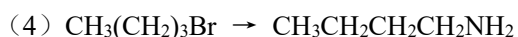
12-5 试用化学方法鉴别下列各组化合物。

(1) A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ B. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ C. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$

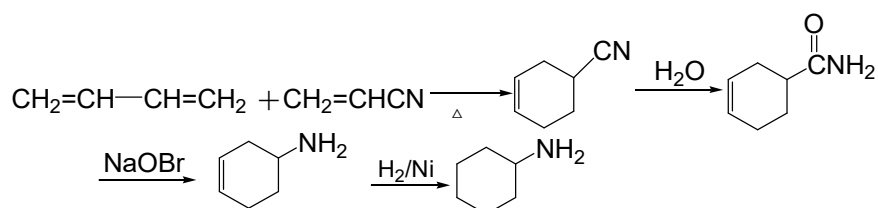
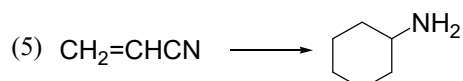
(1)、方法 1：利用 Hinsberg 试验法鉴别



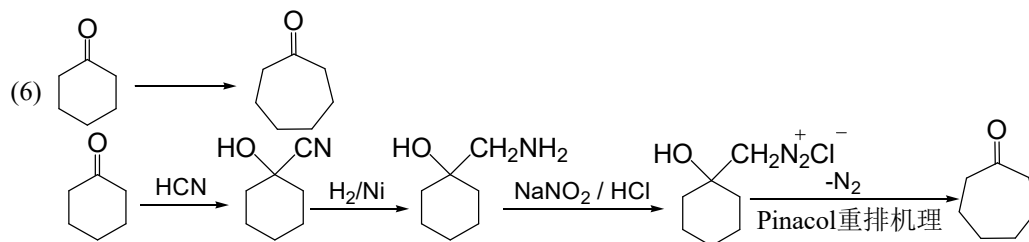
增加 2 个碳原子的二元胺制备



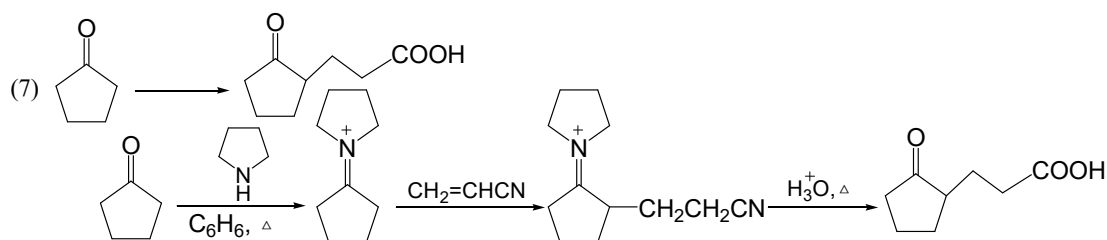
Gabriel 合成伯胺。此法产率高，适合于实验室制备纯净的伯胺。



双烯合成，腈的还原。

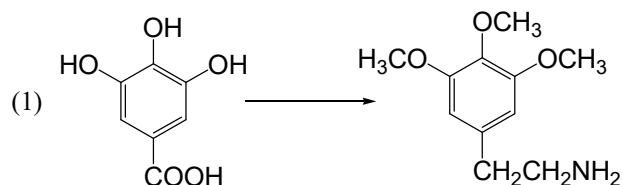


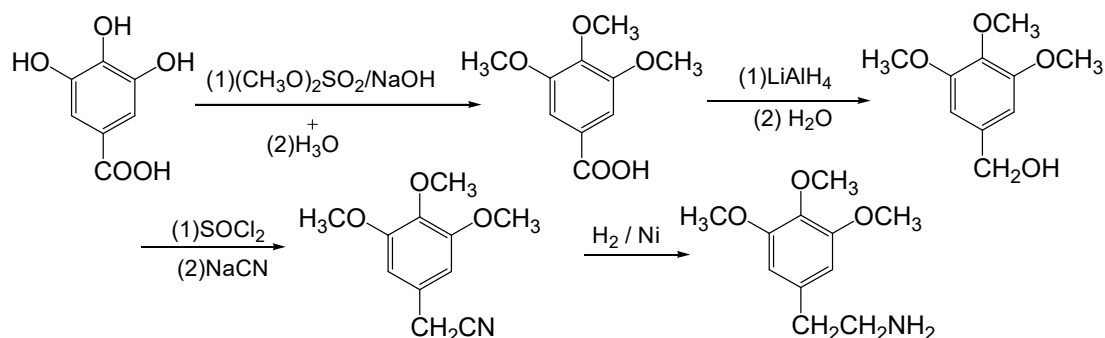
酮的亲核加成反应；重氮盐的生成及性质；Pinacol 重排。



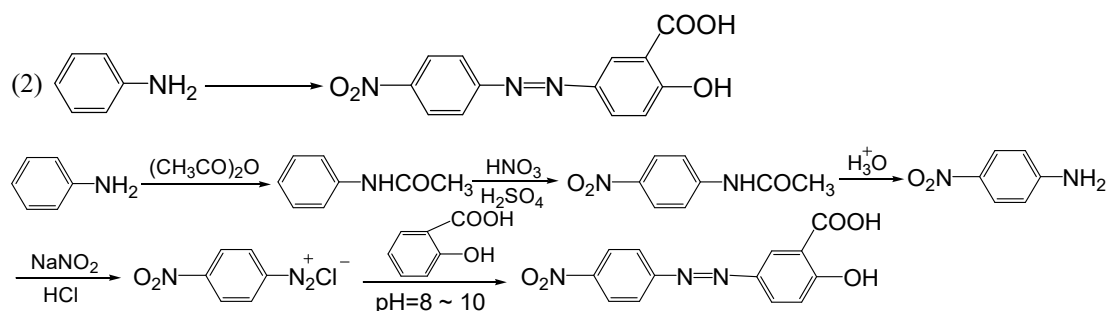
酮转化为烯胺，活化 α -碳原子；Michael 加成反应。

12-8 完成下列合成反应。

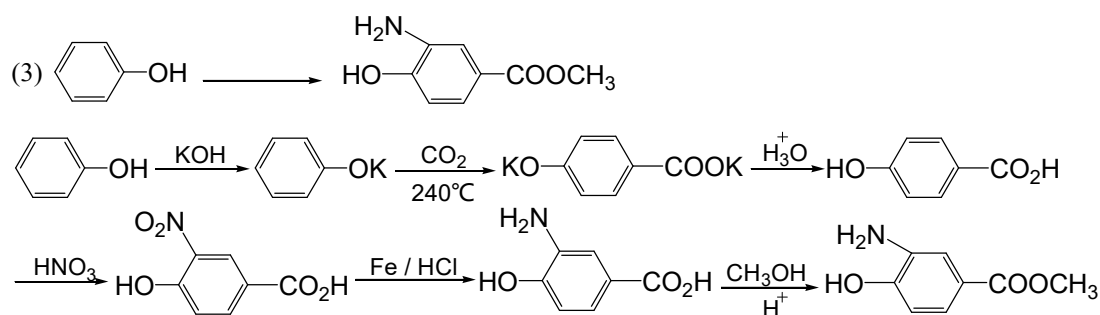




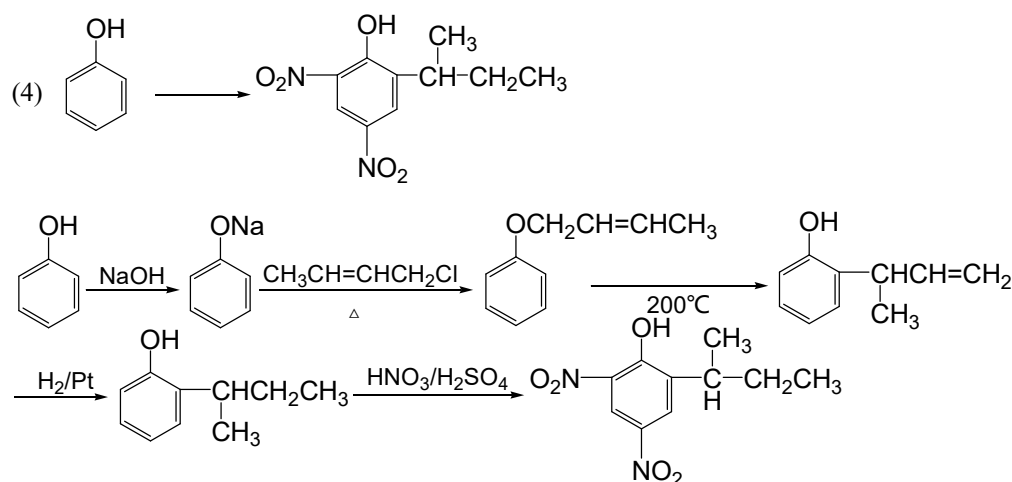
酚的甲基化反应；醇的性质；腈的还原。



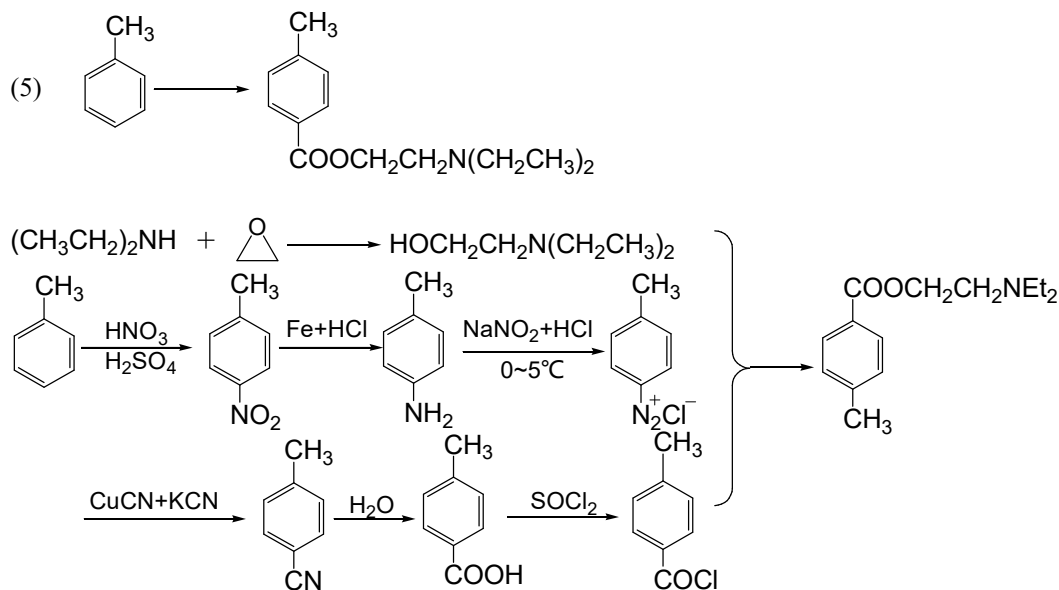
氨基保护；偶合反应。



Kolbe-Schmitt 反应；硝化反应；还原反应；酯化反应。

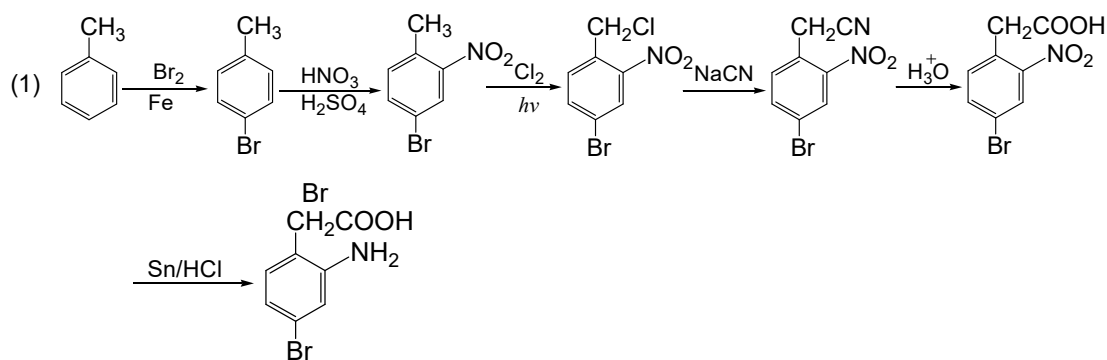


醚的制备；Claisen 重排；硝化反应。

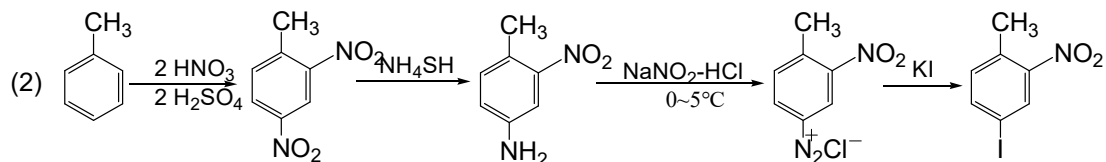


环氧乙烷与胺的反应；羧酸及其衍生物的相互转化。

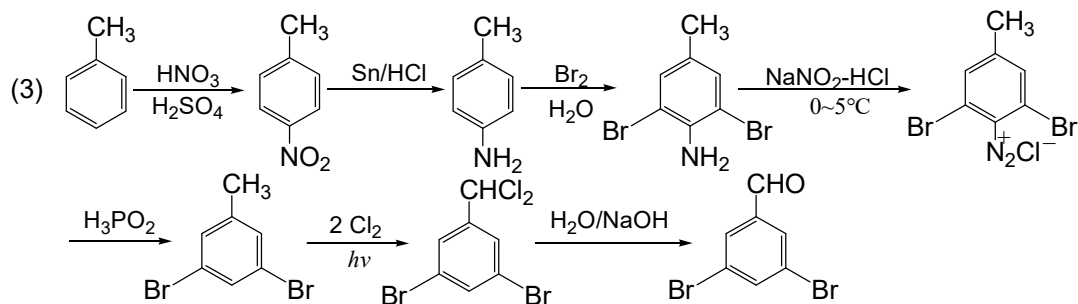
12-9 以甲苯或苯为起始原料合成下列化合物（其它试剂任选）。



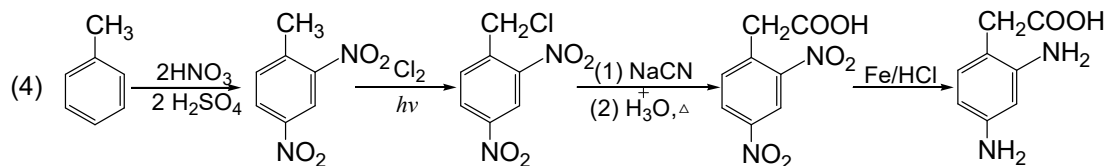
芳环上的亲电取代反应及定位规则；硝基还原。



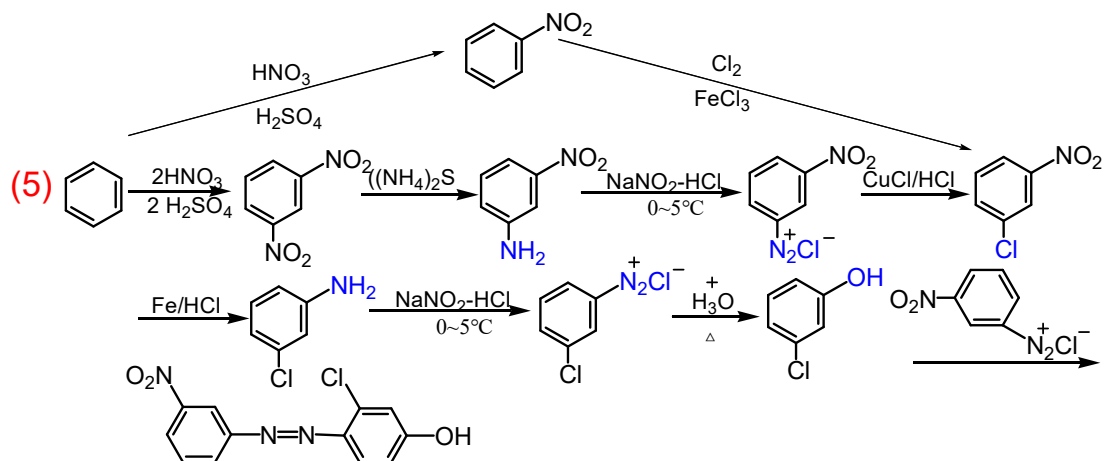
硝化反应；硝基选择性还原；重氮化反应。



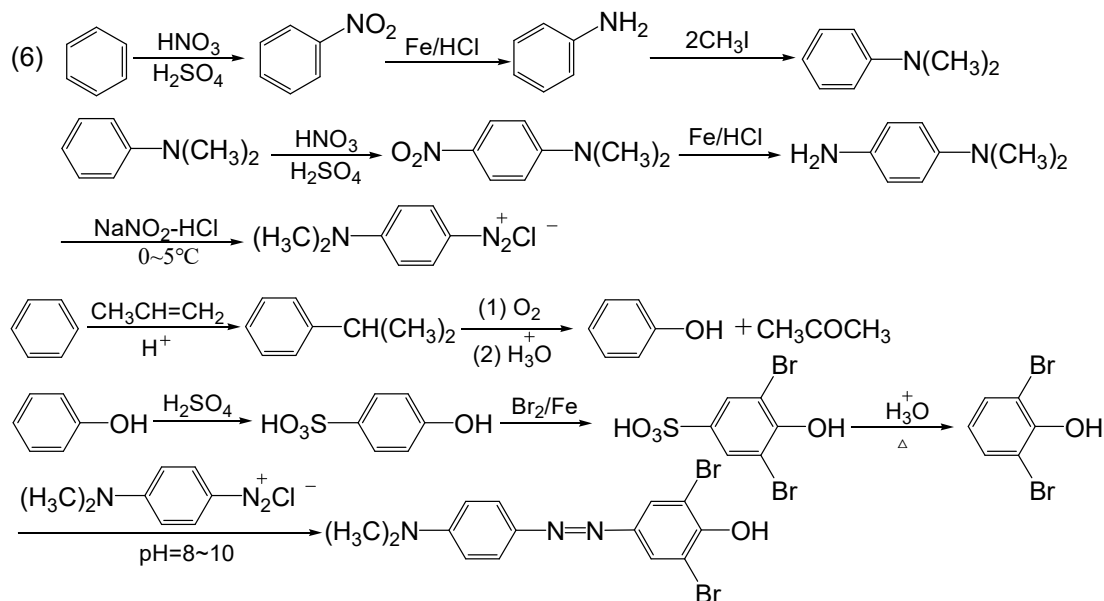
硝化反应；还原反应；氨基的引入与去除方法。



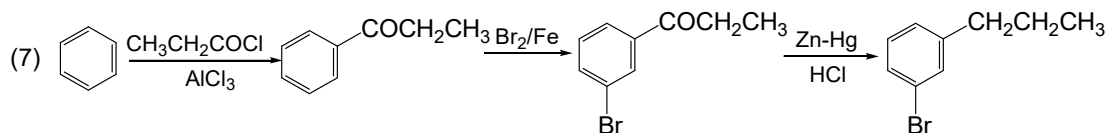
硝化反应； α -氢的卤代反应；还原反应。



硝化反应；硝基选择性还原；重氮化反应；偶合反应。

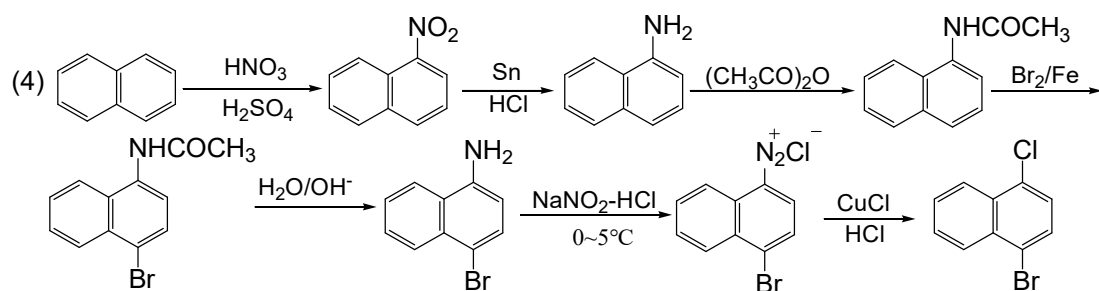
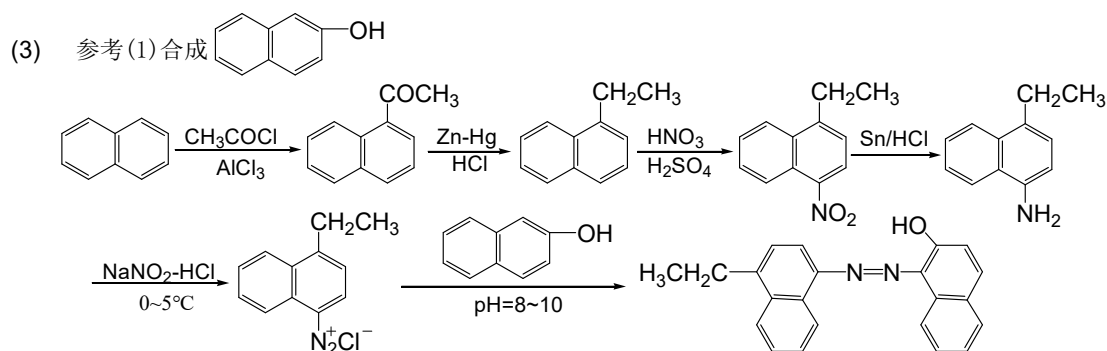
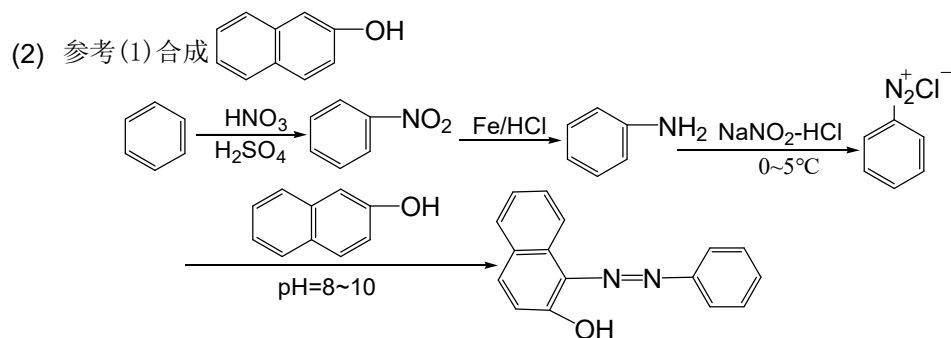
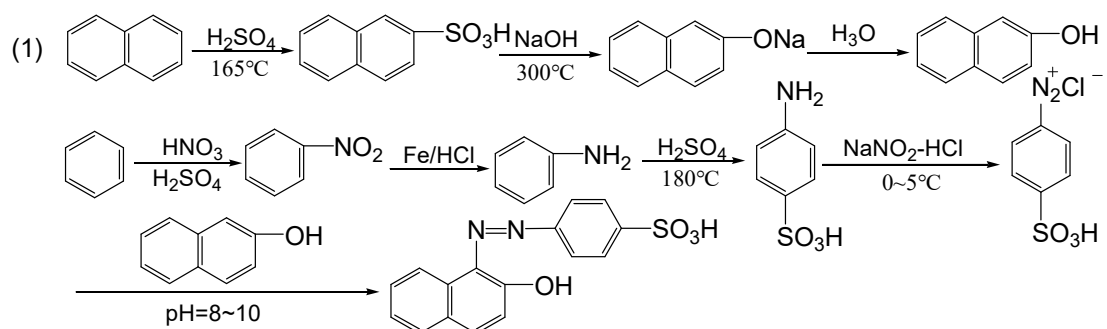


用重氮化法合成步骤较多。苯酚的制备；磺化反应占位；苯的硝化；卤代反应；偶合反应等。



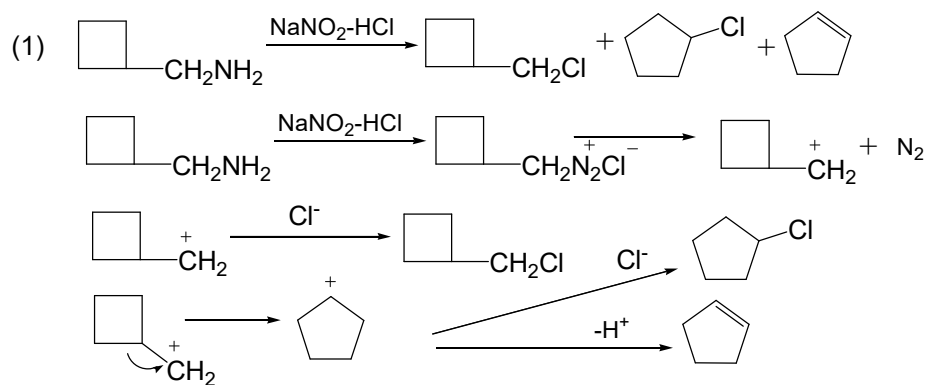
Friedel-Crafts 反应；溴化反应；羰基还原。

12-10 以苯及萘为起始原料合成下列化合物（其它试剂任选）。

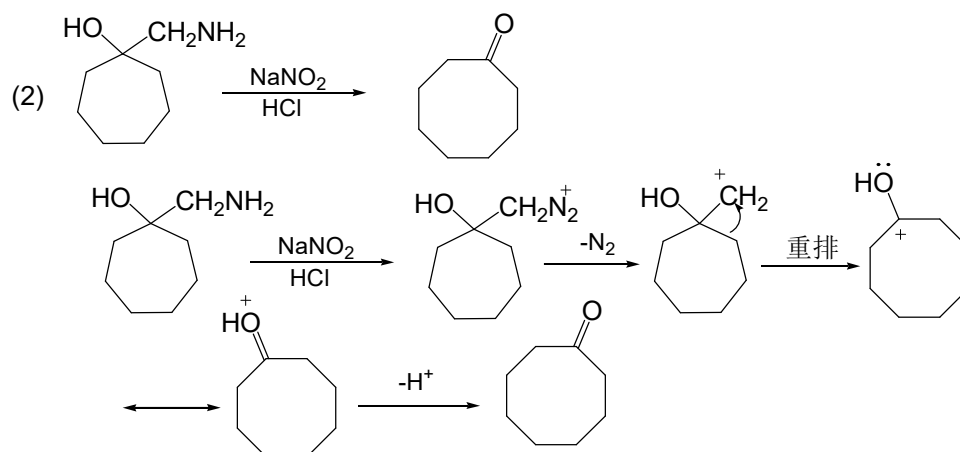


萘酚的制备；萘环上的亲电取代反应及定位规律；重氮盐的性质；偶合反应。

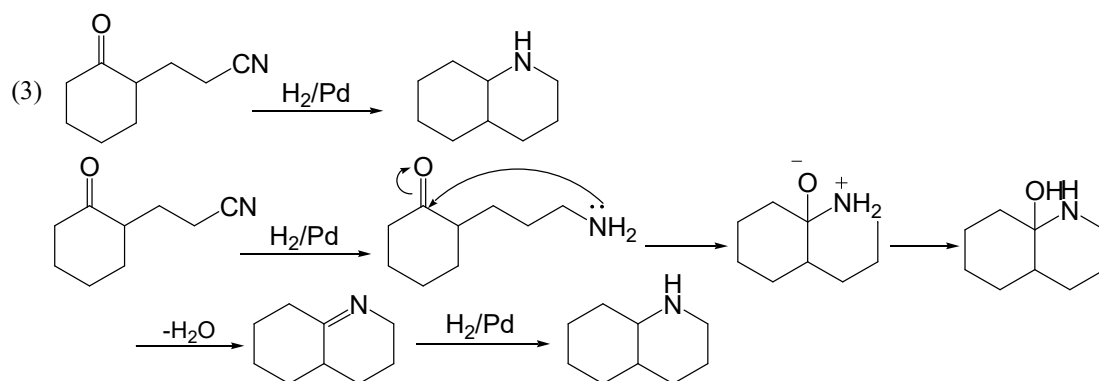
12-11 写出下列反应的合理反应机理。



重氮化反应；碳正离子的性质。

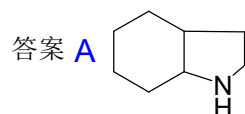
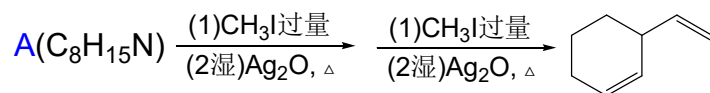


重氮化反应；碳正离子的重排。



氰基还原；胺与酮的亲核加成-消除消反应。

12-12 根据下列反应，试确定 A 的构造式。



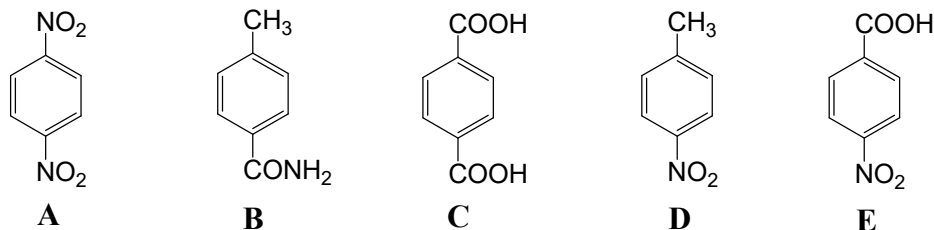
季铵盐的热消除反应。

12-13 (1) 利用 RX 和 NH_3 合成伯胺的过程有什么副反应？(2) 如何避免或减少这些副反应？(3) 在这一合成中哪一种卤代烷不合适？

(1) 可发生二烷基化、三烷基化反应, 生成 R_2NH 和 R_3N ; (2) 使 NH_3 大量过量, 以增加 RX 和 NH_3 的碰撞机会生成 RNH_2 ; (3) 叔卤代烃将发生消除反应, 芳卤 ArX 也不易发生该反应。

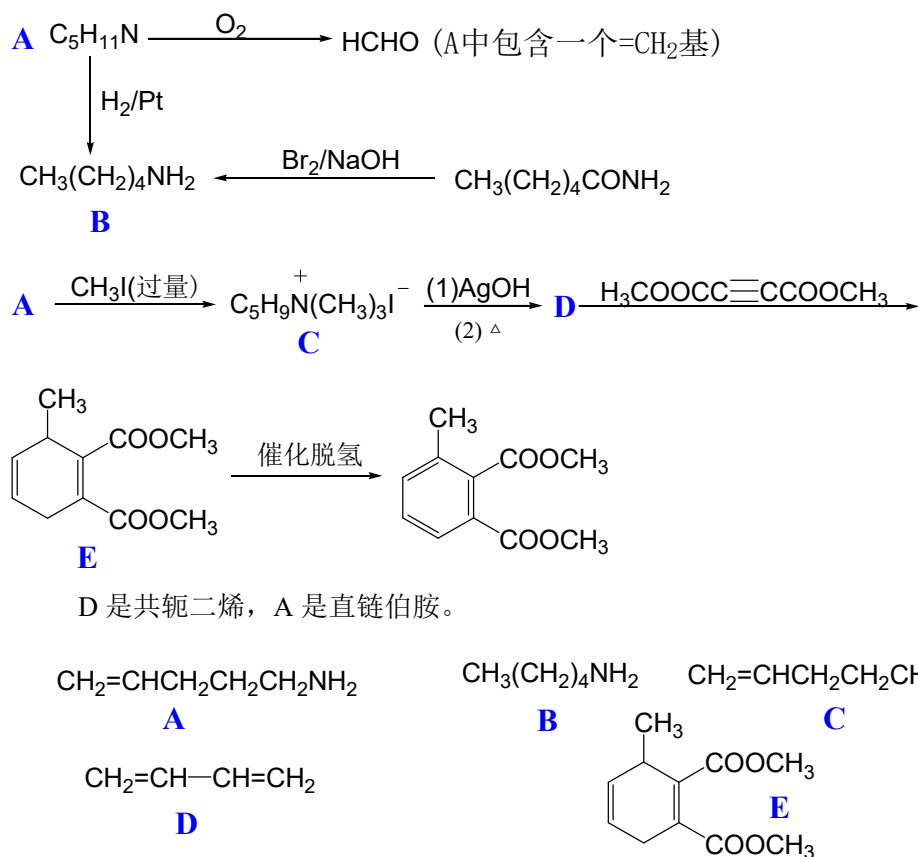
RX 与 NH_3 反应制备伯胺的条件。

12-14 推测 A~E 的构造式。



硝基化合物的性质; 酸的性质; 亲电取代反应的定位规律; 氧化反应。

12-15 推测 A~E 的构造式。

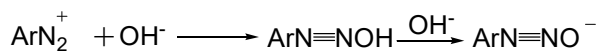


酰胺的 Hofmann 降解反应; 季铵盐的生成; 季铵碱的 Hofmann 消除反应; 双烯合成反应; 热力学控制。

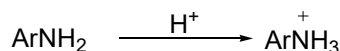
12-16 请解释在偶合反应中所使用的下列条件: (芳胺重氮化过程中加入过量无机酸; (2) 与 $ArNH_2$ 进行偶合时介质为弱酸性; (3) 与 $ArOH$ 偶合时, 介质为弱碱性溶液。

提示: (1) 使 $ArNH_2$ 转变为盐, 避免发生偶合反应;

(2); 若在碱性条件下:

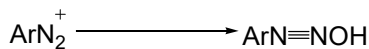


不能发生偶合反应; 若在酸性条件下:



芳环钝化，不能发生偶合反应。

（3）若在强酸下，ArOH 的离子化受到抑制，ArO⁻ 的浓度降低，不利于偶合反应。若在弱碱性条件下，ArOH 可生成 ArO⁻，偶合反应活性增加，且由于碱性弱，不发生下列反应。



偶合反应的条件。

12-17 试总结硝基苯在酸性、碱性和中性介质中还原的产物。

（见教材 P446）。

12-18 下列式子中，哪一个最能代表重氮甲烷？

（1）式

第 13 章 杂环化合物

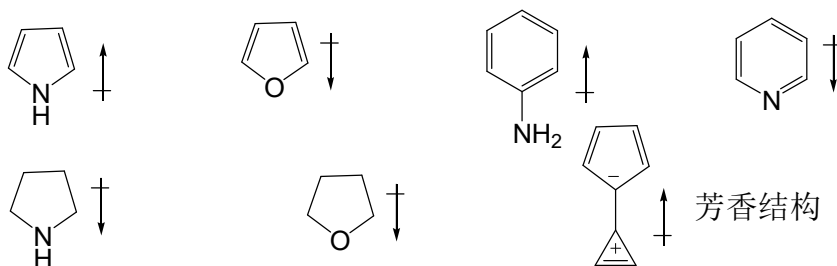
13-1 命名下列化合物或写出结构式。

- | | |
|----------------|----------------|
| （1）4-甲基-2-乙基噻唑 | （2）2-呋喃甲酸 |
| （3）N-甲基吡咯 | （4）2,3-吡啶二甲酸 |
| （5）3-乙基喹啉 | （6）5-异喹啉磺酸 |
| （7）3-咪唑乙酸 | （8）6-氨基嘌呤 |
| | （9）4-甲基-2-乙基咪唑 |

知识点：杂环化合物的命名。

13-2 下列化合物是否是极性分子？若是，请标出分子偶极矩的方向。

它们都是极性分子，偶极矩方向如下：



知识点：偶极矩的判断。

13-3 下列化合物有无芳香性？

- （1）、（2）、（4）、（5）和（6）有芳香性；（3）无芳香性。

知识点：杂环化合物的芳香性判据。

13-4 指出下列各组化合物的碱性中心，按碱性由强到弱排列成序。

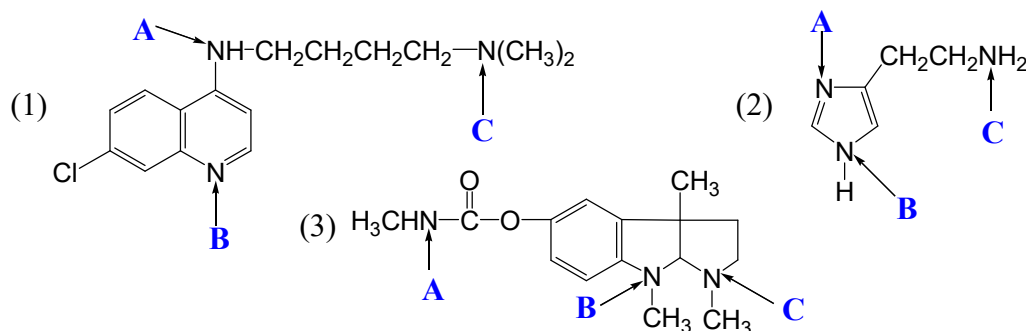
- （1）氮原子为碱性中心，C>B>D>A。

- （2）A 的两性氮均为碱性中心；B 氮原子为碱性中心；C 中双键氮为碱性中心。

A>C>B，B 由于孤对电子参与芳香性大π键，故碱性极弱。

知识点：含氮化合物碱性比较。

13-5 判断下列化合物中每个氮原子的杂化状态并比较氮原子的碱性强弱。



- (1) A. sp^3 杂化 B. sp^2 杂化 C. sp^3 杂化；碱性：C>B>A。
 (2) A. sp^2 杂化 B. sp^2 杂化 C. sp^3 杂化；碱性：C>A>B。
 (3) A. sp^2 杂化 B. sp^3 杂化 C. sp^3 杂化；碱性：C>B>A。

知识点：杂化类型判断，碱性判断。

13-6 用简便合理的方法除去下列化合物中的少量杂质。

- (1) 苯中少量的噻吩 (2) 甲苯中少量的吡啶
 (3) 吡啶中少量的六氢吡啶

解：(1) 向混合物中加入浓 H_2SO_4 ，振摇、静止，使生成的 2-噻吩磺酸溶于下层的硫酸中得以分离。

(2) 用稀 HCl 洗涤，吡啶成盐溶于盐酸中，与甲苯分层得以分离。

(3) 加入对甲苯磺酰氯；则六氢吡啶生成磺酰胺沉淀，过可除去。或利用吡啶与六氢吡啶碱性的差异与酸反应除去。

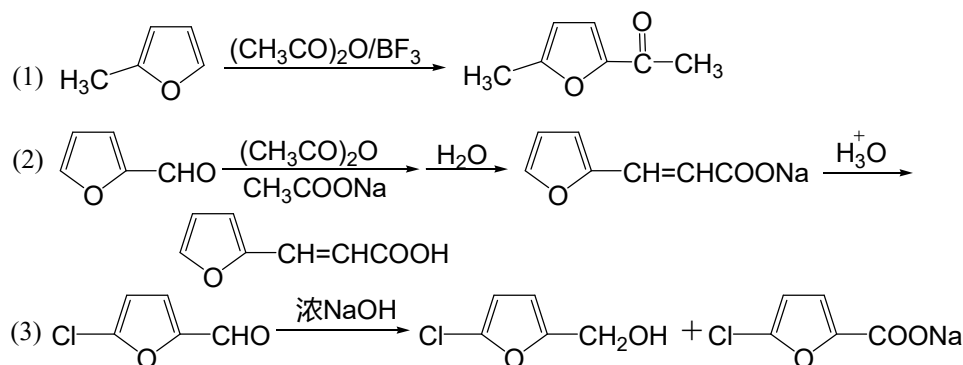
知识点：利用物理、化学性质提纯。

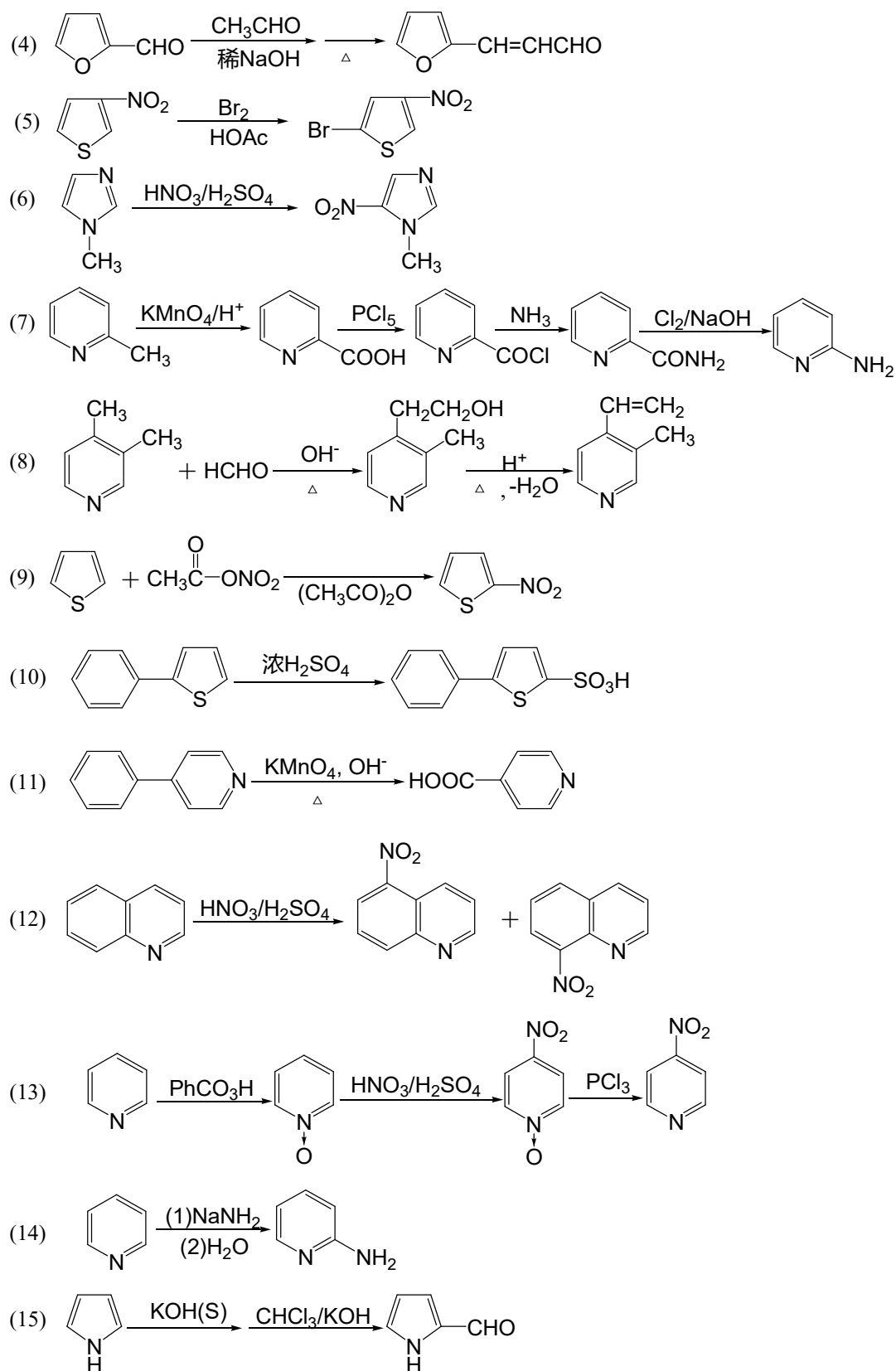
13-7 试比较下列化合物的亲电取代反应活性及芳香性的大小。

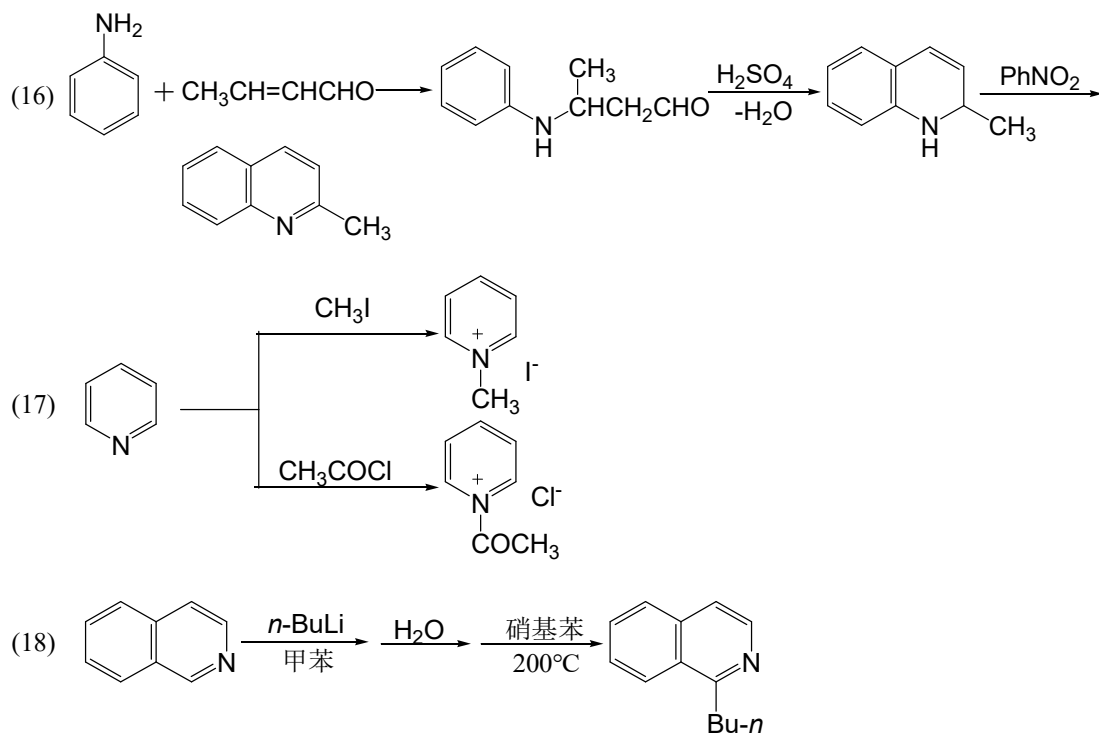


解：亲电取代反应活性：(2) > (3) > (1) > (4)；芳香性：(1) > (4) > (2) > (3)。

13-8 完成下列反应式。

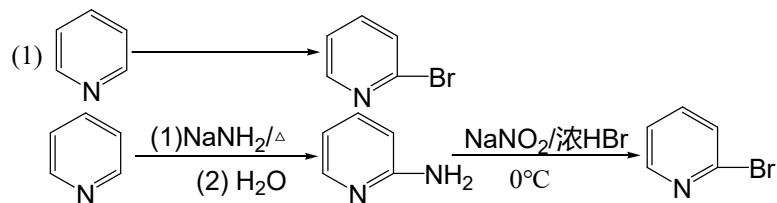




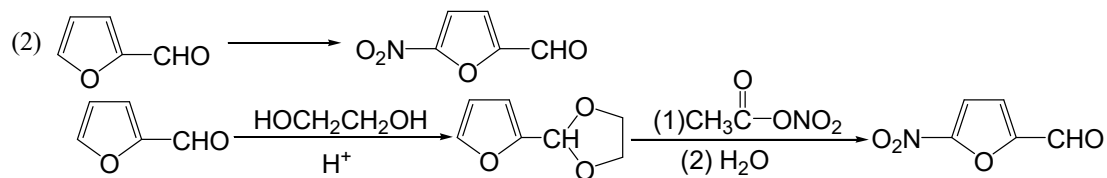


知识点：杂环化合物的化学性质。

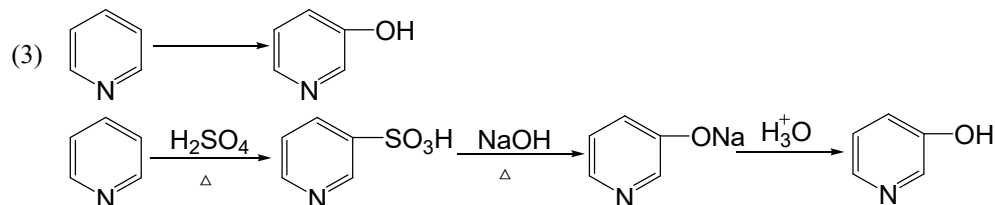
13-9 完成下列转化。



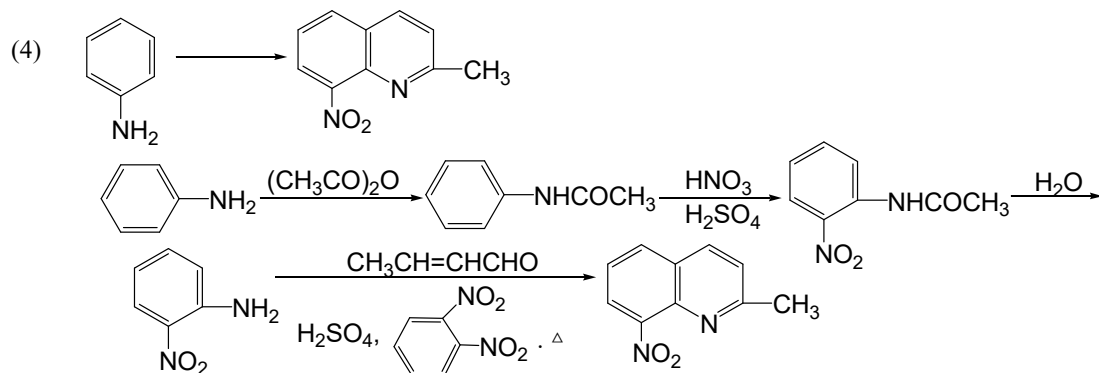
知识点：吡啶亲核取代反应；重氮化反应。



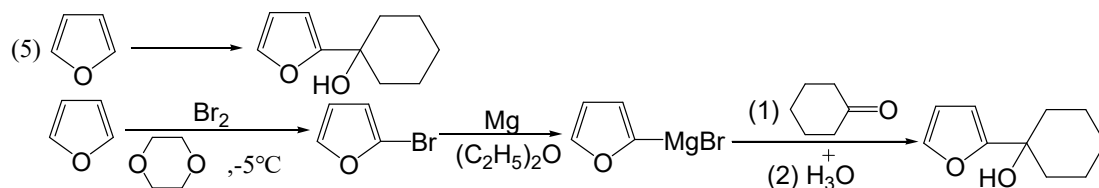
知识点：醛羰基保护；杂环化合物的亲电取代反应。



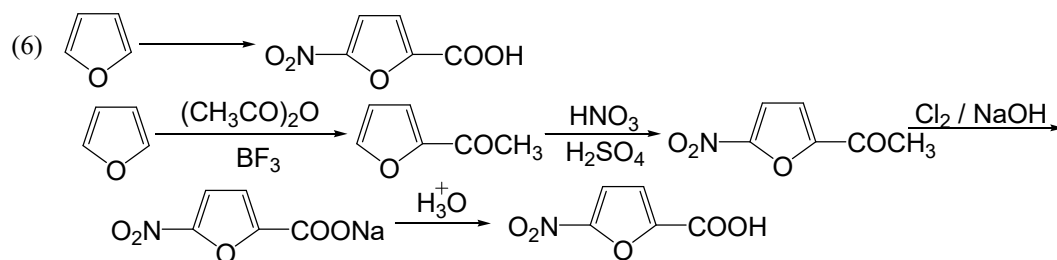
知识点：吡啶的亲电取代反应。



知识点：Skroup 法合成喹啉环。

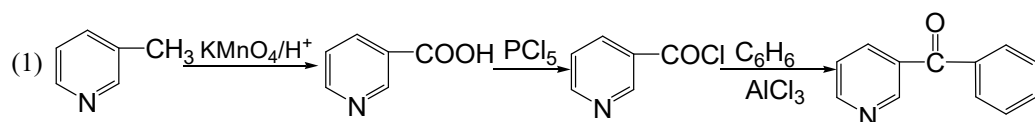


知识点：呋喃的亲电取代反应；利用格氏试剂制备叔醇。

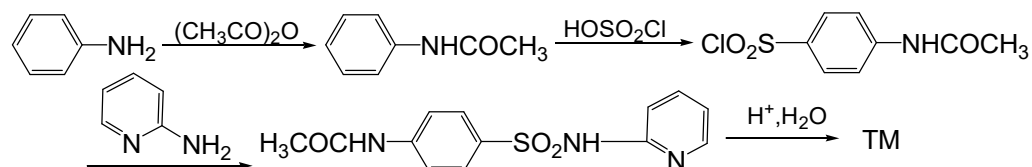
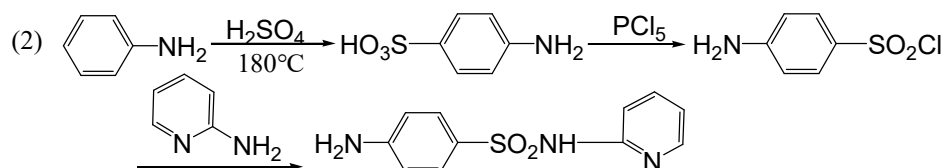


知识点：五元芳杂环化合物的亲电取代反应；卤仿反应。

13-10 选择适当原料合成下列化合物。

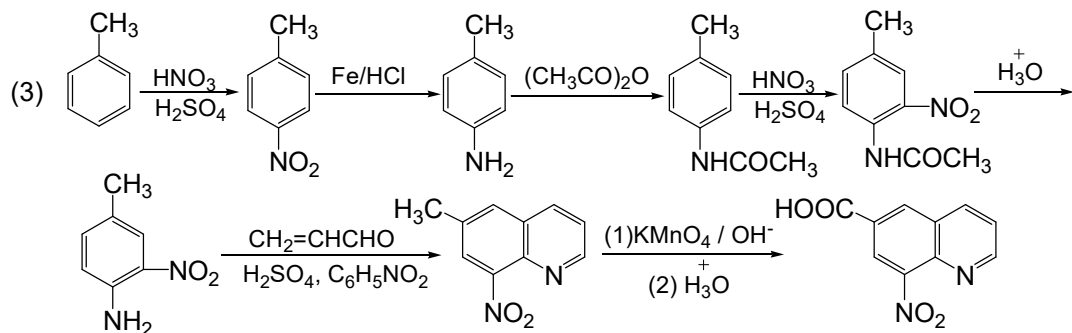


氧化反应；羧酸转变为酰氯的反应；傅-克酰基化反应。

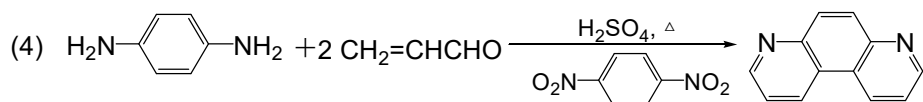


（酰胺比磺酰胺理易水解）

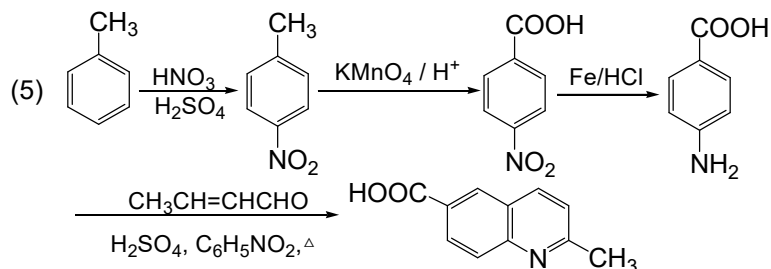
苯胺的性质；磺酰化反应；氨解反应。



亲电取代反应及定位规则；喹啉环的合成。

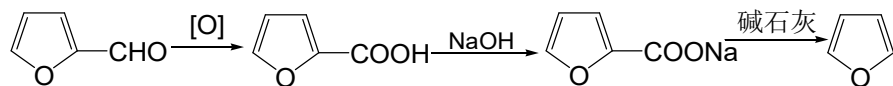


双喹啉环的合成。



喹啉环的合成。

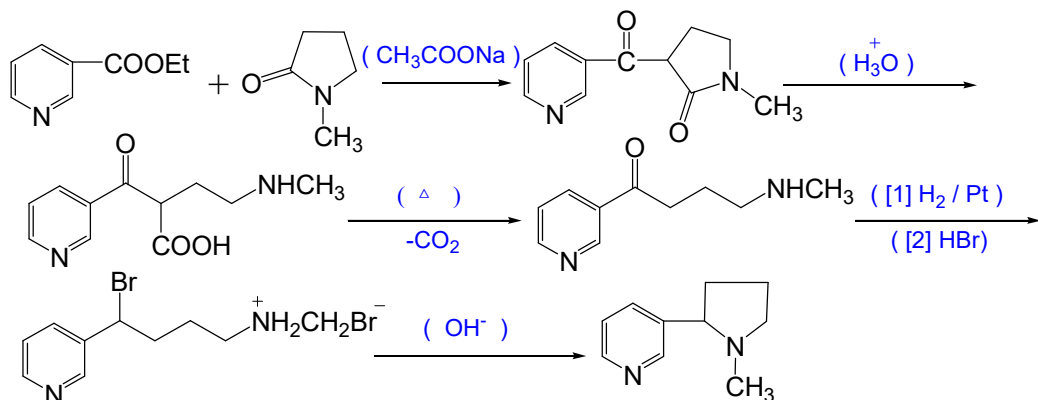
13-11 推测化合物构造式。



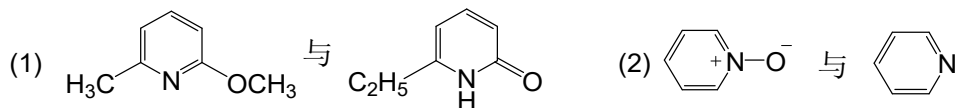
糠醛和糠酸的性质。

13-12 尼古丁（nicotine）的全合成路线，自查文献填写各步反应所需试剂，并指出各步反应的类型。

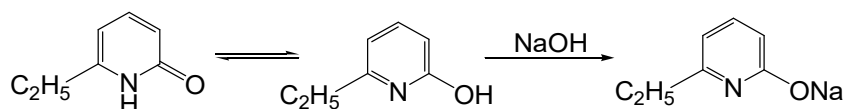
提示：酯缩合；酰胺水解反应；脱羧反应；还原反应；亲核取代反应。



13-13 举例说明下列各组化合物在化学性质上的区别。



(1) 后者有互变异构，可以溶于 NaOH，前者没有互变异构，不溶于 NaOH。



(2) 右式是吡啶，不易发生亲电取代反应，若发生，取代基主要进入 β 位；吡啶较易发生亲核取代反应，取代基进入 α 、 γ 位。左式是吡啶氮氧化物，既容易发生环上亲电取代反应；也容易发生亲核取代反应，取代基均进入 α 、 γ 位。

13-14 请查阅文献用咪唑、吡啶为原料合成下列室温下离子液体。

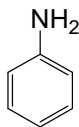
提示：咪唑和吡啶是胺，可以形成季铵盐。

13-15 如何用 $^1\text{H NMR}$ 谱区分苯胺、吡啶和哌啶。

苯胺中苯环上的氢原子化学位移 $\delta=6.5\sim7.0$ （由于氨基的给电子效应，环上电子密度增加，化学位移比苯中 H 略小）。

吡啶中氮原子的吸电子作用，使环上氢原子所受屏蔽减弱，化学位移增大，其化学位移 $\delta=7.5\sim8.0$

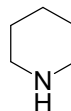
哌啶不具有芳香性，在这一区域无信号。



苯胺



吡啶

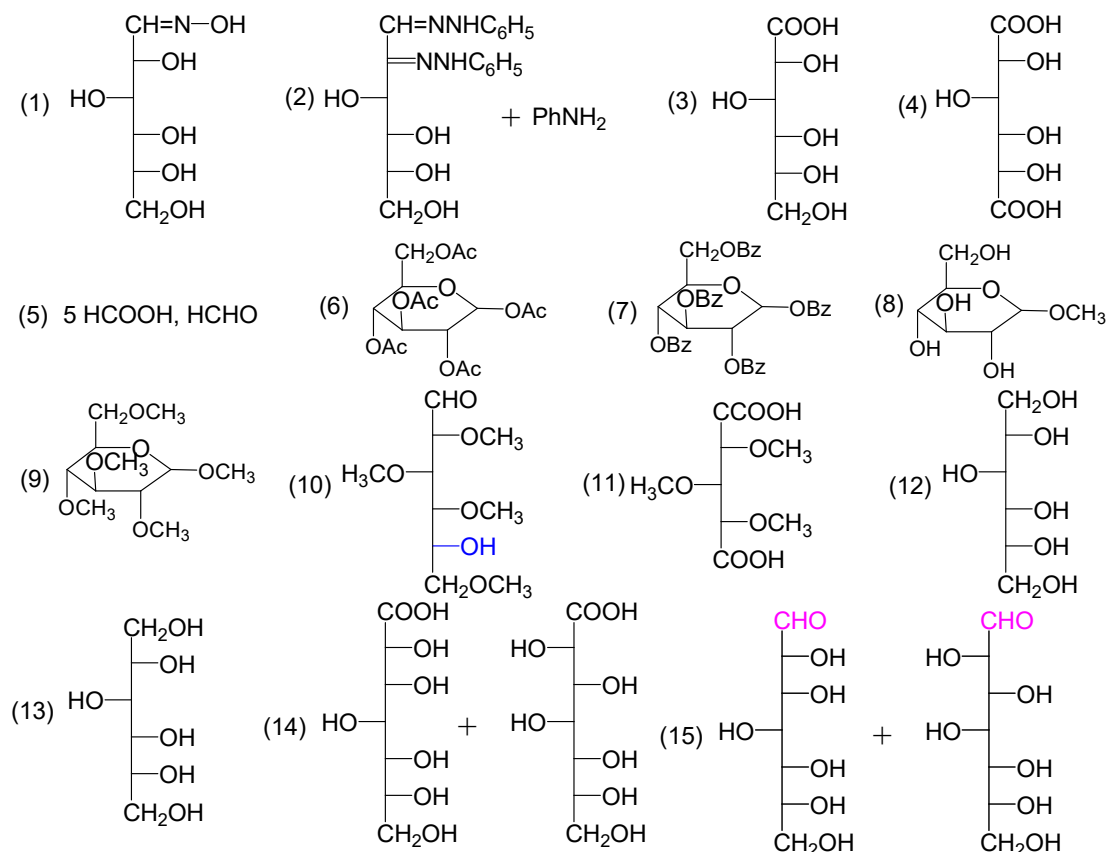


哌啶

影响化学位移的因素。

第 14 章 糖

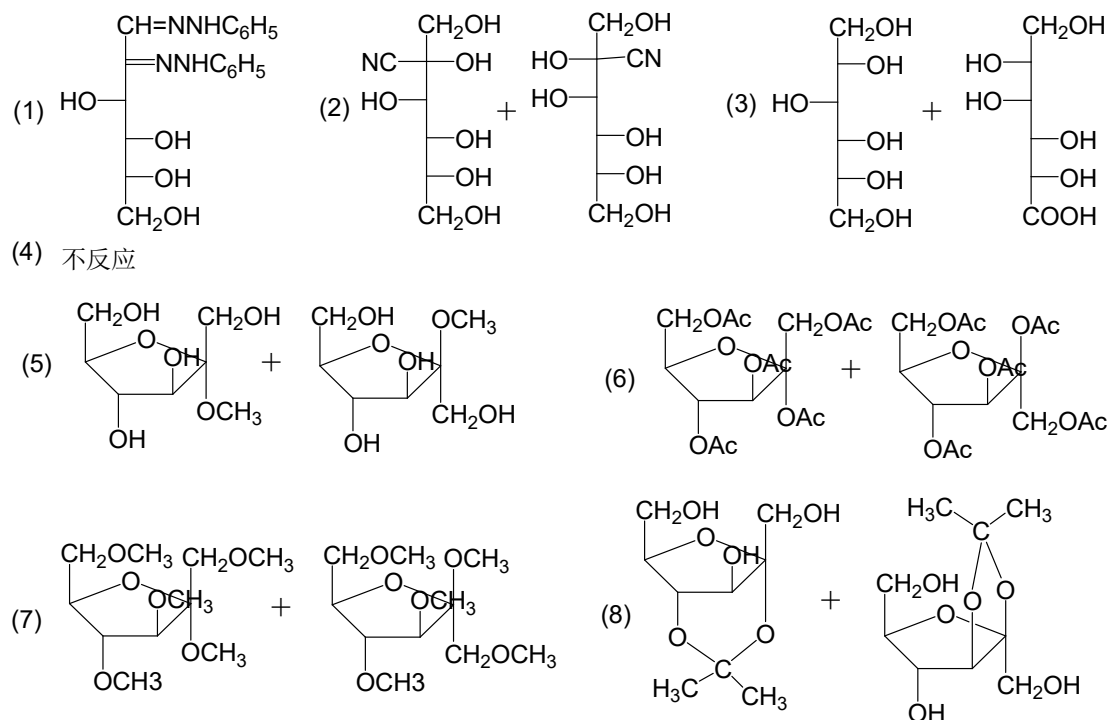
14-1 试写出 D-(+)-葡萄糖与下列试剂反应的主要产物。



其中 (6)、(7)、(8) 和 (9) 均有 α 、 β 两种端基差向异构体 (异头物)。

知识点: 葡萄糖的化学性质。

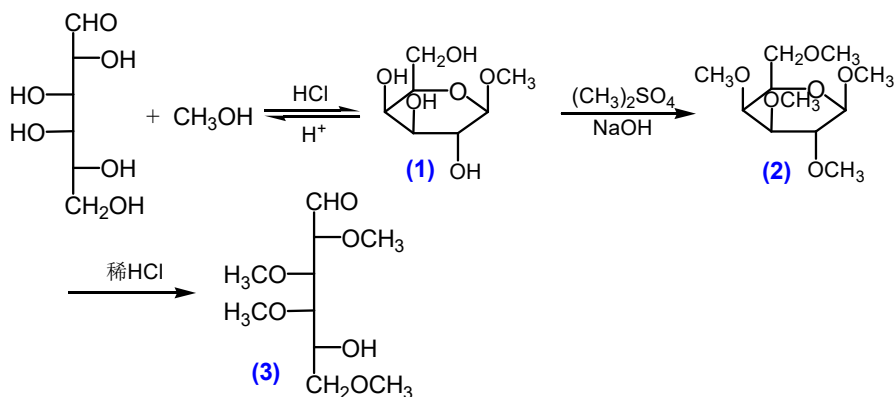
14-2 试写出果糖与下列试剂反应的主要产物。



知识点: 果糖的化学性质。

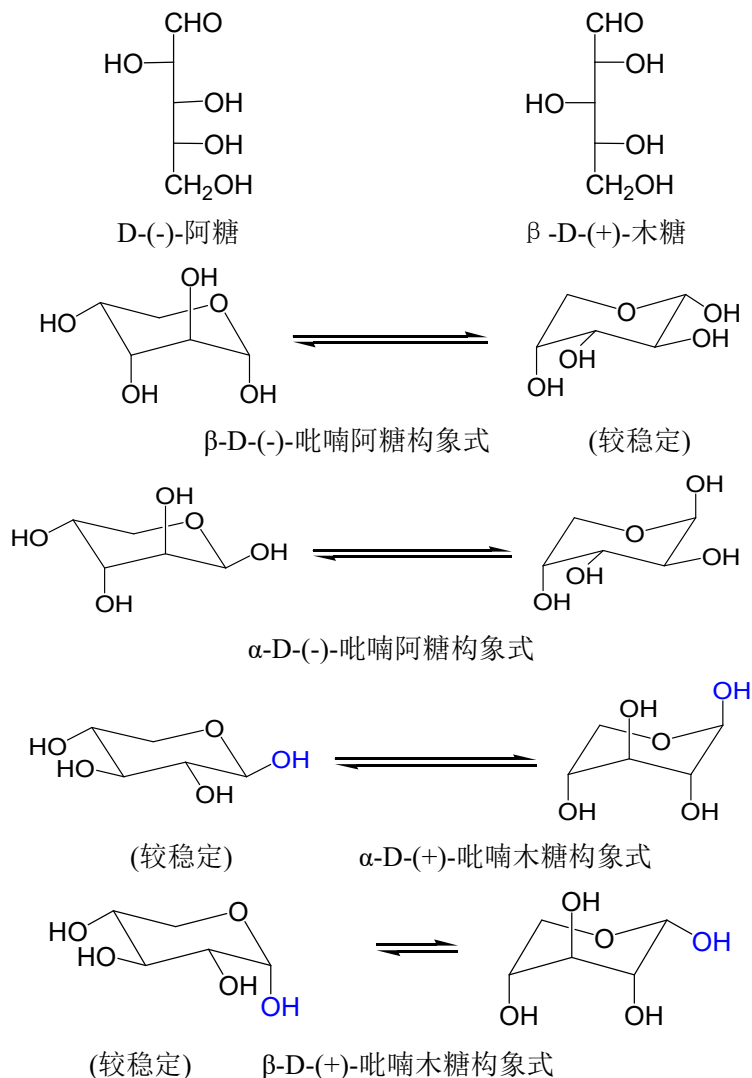
14-3 D-(+)-半乳糖是怎样转化成下列化合物的? 写出其反应式。

(1) 甲基-β-D-半乳糖苷; (2) 甲基-β-2,3,4,6-四-O-甲基-D-半乳糖苷; (3) 2,3,4,6-四-O-甲基-D-半乳糖。



知识点：单糖的化学性质。

14-4 写出下列两种单糖的氧环式构象式 (α—, β—)。它们的哪一种构象比较稳定？



知识点：单糖的氧环式构象及其稳定性。

14-5 用简单的化学方法区别下列各组化合物。

- (1) 葡萄糖和蔗糖 (2) 麦芽糖 (3) 蔗糖与淀粉 (4) 淀粉与纤维素
- (1) 葡萄糖是还原糖，能还原 Tollens 试剂或 Fehling 试剂；

- (2) 麦芽糖是还原糖，能还原 Tollens 试剂或 Fehling 试剂；
 (3) 淀粉能使 I_2 -KI 溶液显蓝色；
 (4) 同 (3)。

知识点：糖的性质。

14-6 下列哪些碳水化合物有还原性？哪些没有还原性？

- (1) D-甘露糖 (2) D-阿拉伯糖 (3) 甲基- β -D-葡萄糖某苷
 (4) 淀粉 (5) 蔗糖 (6) 纤维素

解：(1)、(2) 是还原糖，有还原性。

知识点：单糖的性质。

14-7 写出下列化合物用 HIO_4 定量氧化后，再酸化水解所生成的产物。

- (1) α -D-甲基核糖苷 (2) β -D-甲基葡萄糖苷
 (3) 2,3,4,6-四-O-甲基- α -D-甲基葡萄糖苷

解：(1) D-甘油醛、乙二醛、甲醇； (2) D-甘油醛、甲酸、乙二醛、甲醇；
 (3) 不反应。

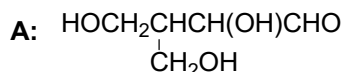
知识点：邻位二醇的性质。

14-8 怎样证明 D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-果糖这三种糖的 C_3 、 C_4 和 C_5 具有相同的构型？

解：根据成脎反应，如果三种糖与苯肼作用生成结构相同的脎（相同晶型，相同熔点），则这三种糖的 C_3 、 C_4 和 C_5 具有相同的构型。

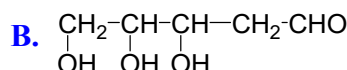
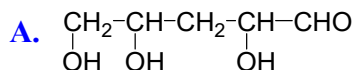
知识点：成脎反应。

14-9 推测化合物 A 的构造。



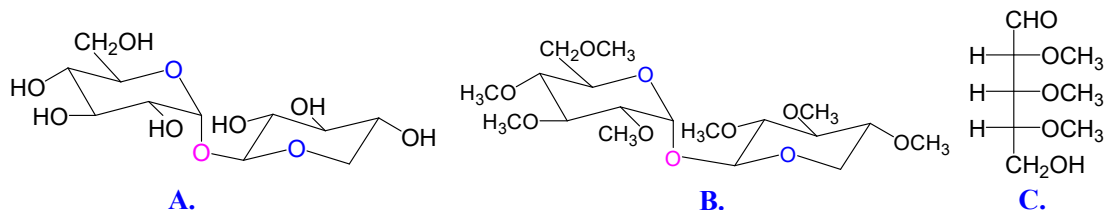
知识点：单糖的性质。

14-10 推测 A 和 B 的构造式。



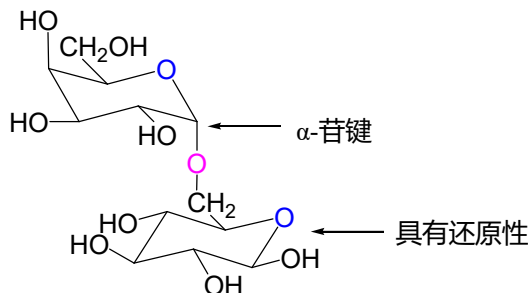
知识点：糖的化学性质。

14-11 试写出 A、B、C 的结构式。



知识点：二糖的结构。

14-12 根据所给信息，写出蜜二糖的结构式。



知识点：二糖的性质与结构。

14-13 根据所给信息，写出水杨苷的结构式。

