

# 《有机化学》(上册) 习题答案

## 第1章 绪论

1. 什么是有机化合物? 有机化合物有些什么特点?

**解答:** 有机化合物一般是指含碳原子的化合物。或者定义为: 碳氢化合物及其衍生物。

有机化合物具有下列特点: (1) 数目庞大; (2) 结构复杂; (3) 易燃烧; (4) 熔点、沸点低; (5) 热稳定性差; (6) 难溶于水; (7) 反应慢、副反应多。

2. 有机化合物有哪几种主要的分类方法?

**解答:** 有机化合物的分类方法常见的有两种: 一种是按碳架分类, 分为开链化合物、碳环化合物、杂环化合物等; 另一种是按官能团分类, 分为烷烃、烯烃、炔烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、羧酸酯、酰胺、酰卤、酸酐、胺等。

3. 简述共价键的键参数。

**解答:** 共价键的键参数主要包括: 键长、键角、键能和键的极性。

键长: 形成共价键的两原子核间的平衡距离称为共价键的键长。

键角: 同一原子上的两个键之间的夹角称为键角。

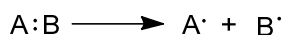
键能: 气态时原子 A 和原子 B 结合成 A-B 分子 (气态) 所放出的能量称为键能。气态 A-B 分子离解为 A 和 B 两个原子 (气态) 时所吸收的能量称为键的离解能。气态的双原子的键能就是键的离解能, 而多原子分子的键能与离解能是不一致的, 键能是键的离解能的平均值。

键的极性: 当两个不同的原子结合形成共价键时, 由于这两个原子核对于价电子的吸引力不完全一样, 导致正、负电荷中心并不重合, 共价键产生极性。键的极性一般用偶极矩 ( $\mu$ ) 来衡量, 其大小为正、负电荷中心的电荷量 ( $q$ ) 与正、负电荷中心之间的距离 ( $d$ ) 的乘积。 $\mu = q \cdot d$ 。

4. 简述共价键的几种断裂方式, 分别说明其特点。

**解答:** 共价键的断裂方式主要有两种: 均裂和异裂。

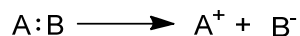
均裂: 共价键在断裂时, 成键的一对电子平均分配给两个原子或原子团。即:



均裂生成的带单个电子的原子或原子团称为自由基, 这种反应称为自由基反应。由于自

由基性质非常活泼，可以继续引起一系列的反应，称为链反应。自由基反应一般在光或热的作用下进行。

异裂：共价键在断裂时，两个原子之间的共用电子对完全转移到其中一个原子上。即：

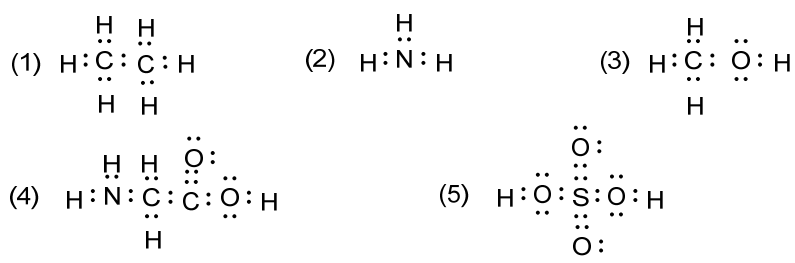


异裂生成了正离子和负离子，这种经过异裂进行的反应称为离子型反应。有机化学中大多数反应为离子型反应，离子型反应一般在酸、碱或极性物质（包括极性溶剂）催化下进行。

5. 写出下列分子的一个可能的 Lewis 结构式，若有孤电子对，请用黑点标明。



解答：



6. 下列化合物中，哪些是离子化合物？哪些是极性化合物？哪些是非极性化合物？

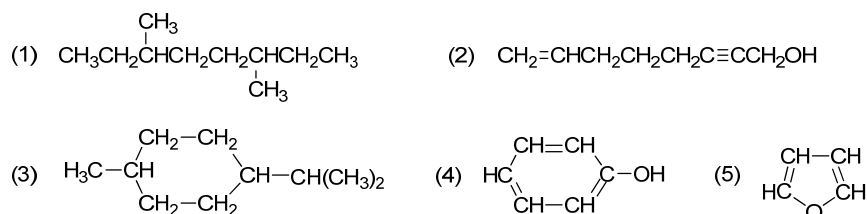


解答：属于离子化合物的有：(1)  $KBr$ ；

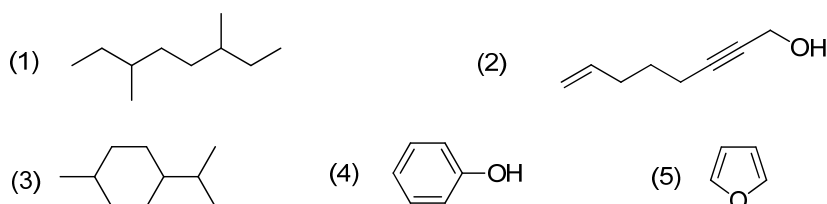
属于极性化合物的有：(4)  $CH_3Br$  和 (5)  $CH_3OH$ ；

属于非极性化合物的有：(2)  $I_2$  和 (3)  $CH_4$ 。

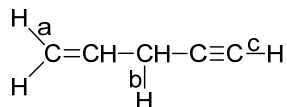
7. 将下列化合物改写成键线式。



解答：



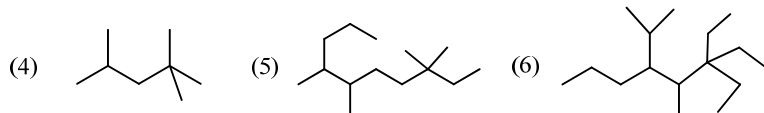
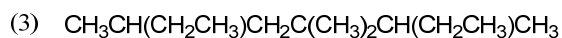
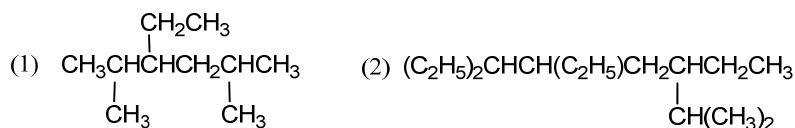
8. 下列化合物中，字母 a,b,c 所指的三个 C-H 键的键长是否相等？如果不相等，大小顺序如何？



**解答：**由两个原子组成的同种类型的共价键（例如本题中的 C-H 键），原子的杂化状态不同，其键长也不相同。一般的规律是：杂化轨道中 s 轨道成分越高，由其形成的共价键的键长越短。本题中字母 a, b, c 所标注的共价键分别为：C(sp<sup>2</sup>)-H、C(sp<sup>3</sup>)-H 和 C(sp)-H，所以以上三个键长的大小顺序为：b > a > c。

## 第 2 章 烷烃和环烷烃

1. 用系统命名法命名下列化合物：



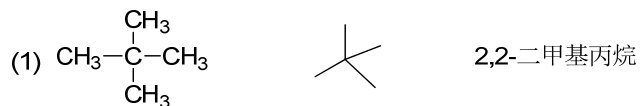
**解答：**

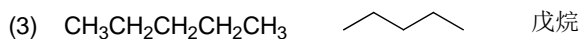
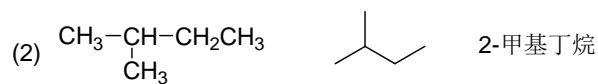
- (1) 3-乙基-2,5-二甲基己烷      (2) 3,5,6-三乙基-2-甲基辛烷  
 (3) 3,4,4,6-四甲基辛烷      (4) 2,2,4-三甲基戊烷  
 (5) 3,3,6,7-四甲基癸烷      (6) 3,3-二乙基-5-异丙基-4-甲基辛烷

2. 写出下列化合物的构造式和键线式，并用系统命名法命名之。

- (1) 仅含有伯氢，没有仲氢和叔氢的 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>；  
 (2) 仅含有一个叔氢的 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>；  
 (3) 仅含有伯氢和仲氢的 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>。

**解答：**

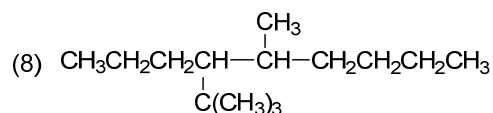
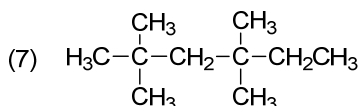
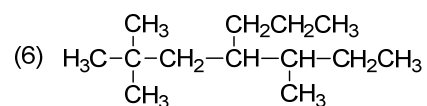
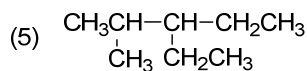
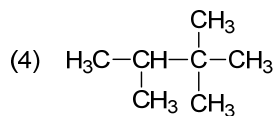
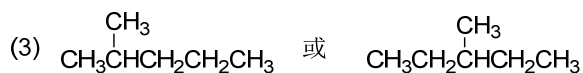
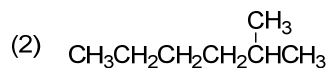
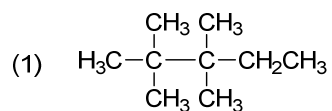




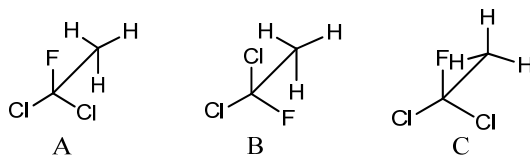
3. 写出下列化合物的构造简式。

- (1) 2,2,3,3-四甲基戊烷;      (2) 由一个丁基和一个异丙基组成的烷烃;  
 (3) 含一个侧链甲基, 并且相对分子质量为 86 的烷烃;  
 (4) 相对分子质量为 100, 同时含有伯、叔、季碳原子的烷烃;  
 (5) 3-ethyl-2-methylpentane;      (6) 2,2,5-trimethyl-4-propylheptane;  
 (7) 2,2,4,4-tetramethylhexane;      (8) 4-*tert*-butyl-5-methylnonane.

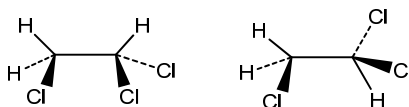
解答:



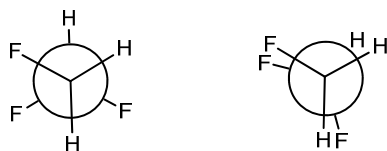
4. (1) 把下列三个透视式, 写成楔形透视式和纽曼投影式, 它们是不是不同的构象?



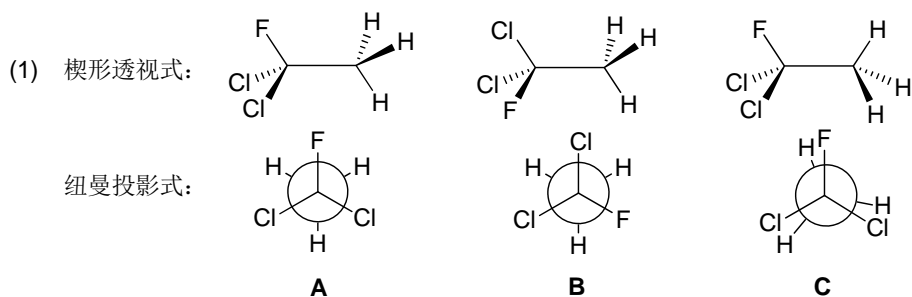
(2) 把下面两个楔形透视式, 写成锯架透视式和纽曼投影式, 它们是不是同一构象?



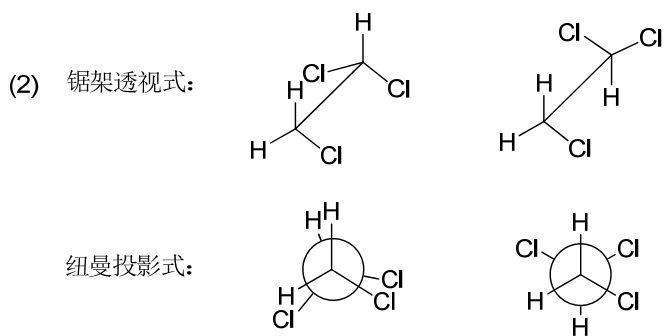
(3) 把下面两个纽曼投影式, 写成锯架透视式和楔形透视式, 它们是不是同一构象?



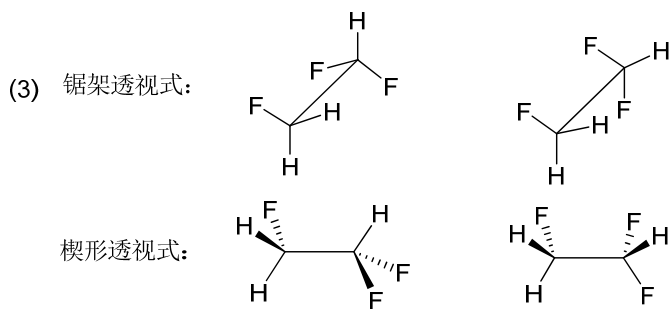
解答:



A 与 B 是相同构象, A 与 C 或 B 与 C 是不同构象。



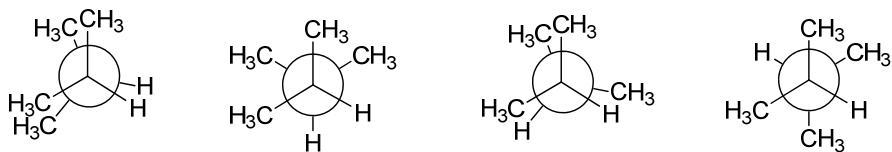
它们属于不同构象。



它们属于不同构象。

5. 写出 2,3-二甲基丁烷的主要构象式(用纽曼投影式表示)。

解答: 2,3-二甲基丁烷的主要构象有下列 4 种:



6. 试估计下列烷烃沸点的高低, 按照其沸点递降的顺序排列。

- (1) 2-甲基戊烷      (2) 正己烷      (3) 正庚烷      (4) 十二烷

解答：

十二烷 > 正庚烷 > 正己烷 > 2-甲基戊烷

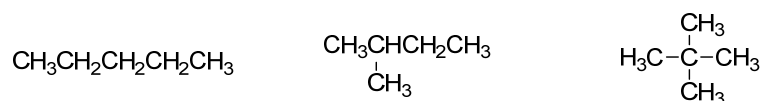
7. 根据以下溴代反应事实, 推测相对分子质量为 72 的烷烃异构体的构造简式。

- (1) 只生成一种溴代产物; (2) 生成三种溴代产物; (3) 生成四种溴代产物。

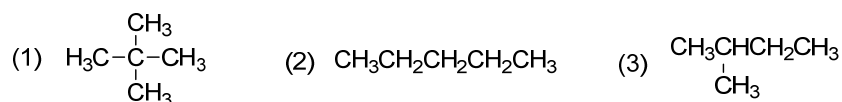
解答：

根据烷烃的通式  $C_nH_{2n+2}$  和相对分子质量 72，得如下关系： $C_nH_{2n+2}=72$

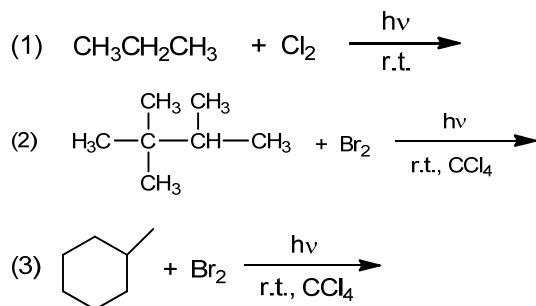
$12n + 2n + 2 = 72$ , 求得  $n = 5$ 。所以烷烃的分子式为:  $C_5H_{12}$ 。它有下列 3 种同分异构体:



根据溴代反应的事实，符合题意的各异构体的构造式为：

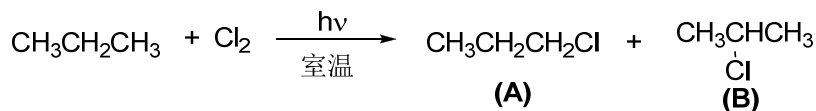


8. 试写出下列各反应生成的一卤代烷, 预测所得主产物的比例。



解答:

(1) 丙烷分子中有两种不同的氢原子，所以丙烷氯代时得到两种一氯代产物 **A** 和 **B**：



这两种产物的比例计算如下:

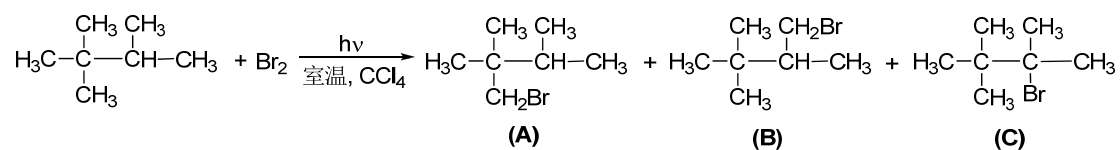
$$\mathbf{A:B} = 6 \times 1 : 2 \times 4 = 6 : 8 = 3:4$$

$$\mathbf{A\%} = [3/(3 + 4)] \times 100\% = 43\%$$

$$\mathbf{B\%} = [4/(3 + 4)] \times 100\% = 57\%$$

所以化合物 **A** 与 **B** 的比例为： 43% :57%。

(2) 2,2,3-三甲基丁烷分子中有三种不同的氢原子, 所以它在室温下进行溴代时得到 3 种不同的一溴代产物 **A**、**B** 和 **C**:



这 3 种产物的比例计算如下:

$$\mathbf{A:B:C} = 9 \times 1:6 \times 1:1 \times 1600 = 9:6:1600$$

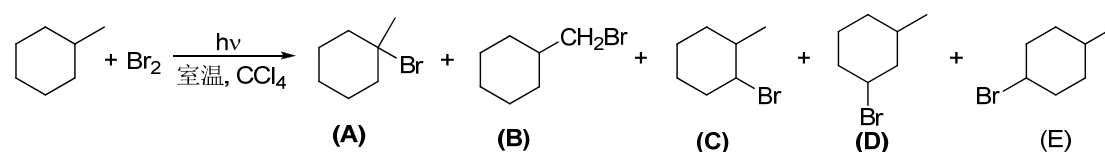
$$\mathbf{A\%} = [9/(9+6+1600)] \times 100\% = 0.56\%$$

$$\mathbf{B\%} = [6/(9+6+1600)] \times 100\% = 0.37\%$$

$$\mathbf{C\%} = [1600/(9+6+1600)] \times 100\% = 99.07\%$$

所以 2,2,3-三甲基丁烷在室温下一溴代反应的主要产物为 **C**。通过计算说明 2,2,3-三甲基丁烷的溴代反应具有较高的选择性。

(3) 甲基环己烷分子中有 5 种不同的氢原子, 所以它在室温下进行溴代时得到 5 种不同的一溴代产物 **A**、**B**、**C**、**D** 和 **E**:



这 5 种产物的比例计算如下:

$$\mathbf{A:B:C:D:E} = 1 \times 1600:3 \times 1:4 \times 82:4 \times 82:2 \times 82 = 1600:3:328:328:164$$

$$\mathbf{A\%} = [1600/(1600+3+328+328+164)] \times 100\% = 66.03\%$$

$$\mathbf{B\%} = [3/(1600+3+328+328+164)] \times 100\% = 0.12\%$$

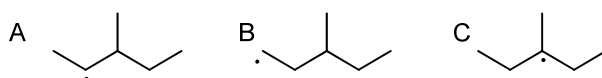
$$\mathbf{C\%} = [328/(1600+3+328+328+164)] \times 100\% = 13.54\%$$

$$\mathbf{D\%} = [328/(1600+3+328+328+164)] \times 100\% = 13.54\%$$

$$\mathbf{E\%} = [164/(1600+3+328+328+164)] \times 100\% = 6.77\%$$

所以甲基环己烷在室温下一溴代反应的主要产物为 **A**, 但是计算说明甲基环己烷溴代反应的选择性并不是非常高。

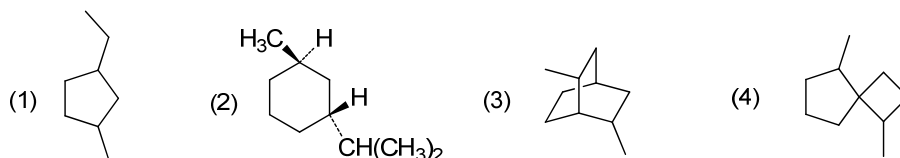
9. 下列自由基按稳定性由大至小排列成序:



解答:

根据烷基自由基的稳定性顺序  $3^\circ\text{R}\cdot > 2^\circ\text{R}\cdot > 1^\circ\text{R}\cdot$ , 故上述自由基的稳定性由大到小的顺序为:  $\text{C} > \text{A} > \text{B}$ 。

10. 命名下列化合物:



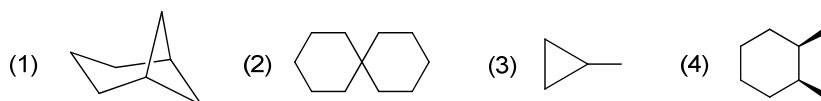
解答:

- (1) 1-乙基-3-甲基环戊烷 (2) 反-3-异丙基 1-甲基环己烷  
(3) 2,6-二甲基二环[2.2.2]辛烷 (4) 1,5-二甲基螺[3.4]辛烷

11. 写出下列化合物的构造式(用键线式表示):

- (1) 二环[3.1.1]庚烷; (2) 螺[5.5]十一烷; (3) methylcyclopropane;  
(4) *cis*-1,2-dimethylcyclohexane

解答:

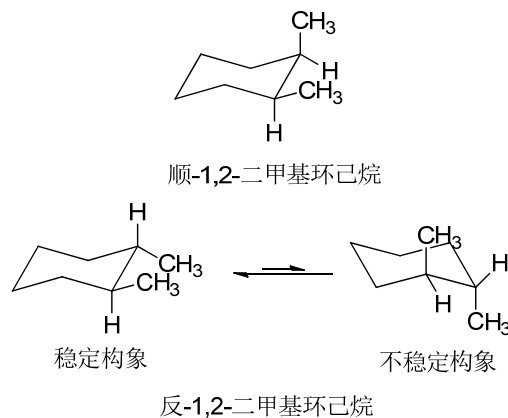


12. 写出下列各对二甲基环己烷可能的椅型构象, 并比较各异构体的稳定性, 说明原因。

- (1) 顺-1,2-、反-1,2-; (2) 顺-1,3-、反-1,3-; (3) 顺-1,4-、反-1,4-。

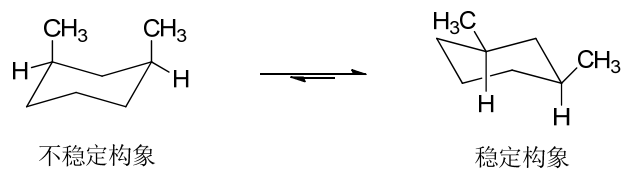
解答:

(1) 反-1,2-二甲基环己烷比顺-1,2-二甲基环己烷稳定, 因为在反-1,2-二甲基环己烷的稳定构象中, 两个甲基均处于 *e*-键, 而顺式异构体中, 一个甲基处于 *e*-键, 另一个甲基处于 *a*-键:

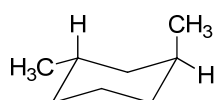




(2) 顺-1,3-二甲基环己烷的构象比反-1,3-二甲基环己烷的稳定，因为在顺-1,3-二甲基环己烷的稳定构象中，两个甲基均处于 e-键，而反式异构体中，一个甲基处于 e-键，另一个甲基处于 a-键：

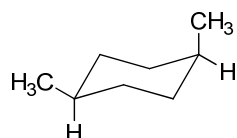


顺-1,3-二甲基环己烷

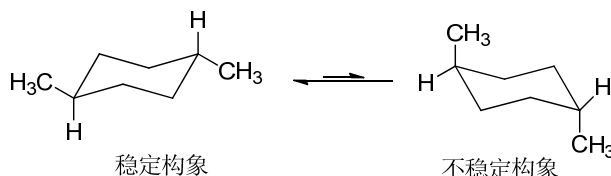


反-1,3-二甲基环己烷

(3) 反-1,4-二甲基环己烷比顺-1,4-二甲基环己烷稳定，因为在反-1,4-二甲基环己烷的稳定构象中，两个甲基均处于 e-键，而顺式异构体中，一个甲基处于 e-键，另一个甲基处于 a-键：



顺-1,4-二甲基环己烷

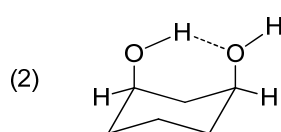
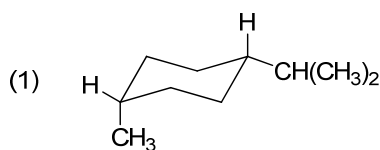


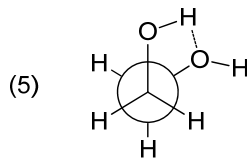
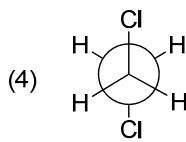
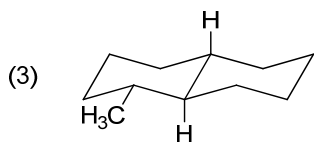
反-1,4-二甲基环己烷

13. 写出下列化合物的最稳定构象：

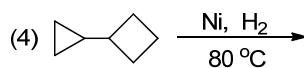
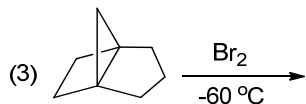
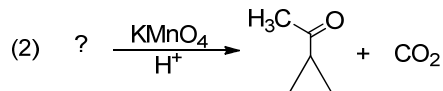
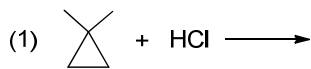
- (1) 顺-1-甲基-4-异丙基环己烷      (2) 顺-1,3-环己二醇      (3) 2-甲基十氢化萘  
(4) 1,2-二氯乙烷      (5) 乙二醇

**解答：**要注意：顺-1,3-环己二醇和乙二醇由于两个羟基之间形成分子内氢键，其最稳定的构象与正常情况是不同的。

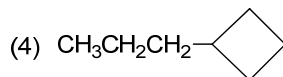
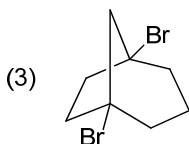
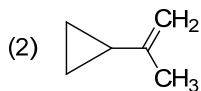
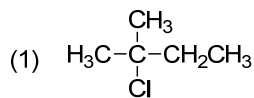




14. 完成下列反应式:



解答:



### 第 3 章 对映异构

1. 解释下列概念:

- (1) 手性分子      (2) 手性碳原子      (3) 对映体      (4) 非对映体  
(5) 内消旋化合物      (6) 外消旋体      (7) 旋光性      (8) 旋光性化合物

解答:

(1) 手性分子: 分子不能与其镜像重合的为手性分子。

(2) 手性碳原子: 与四个不同的原子或原子团相连接的碳原子称为手性碳原子, 或称不对称碳原子。

(3) 对映体: 互为实物与镜像关系又不能完全重合的分子互称为对映体。

(4) 非对映体: 不呈镜像关系的旋光异构体称为非对映异构体, 简称非对映体。

(5) 内消旋化合物: 由于分子内部具有对称面而造成内部消旋化, 使分子没有旋光性的化合物称为内消旋化合物。内消旋化合物为纯净物。

(6) 外消旋体: 由等量对映体组成的混合物, 由于两者的旋光相互抵消, 使混合物没有旋光性, 称为外消旋体。外消旋体为混合物。

(7) 旋光性：能使平面偏振光振动平面发生偏转的性质称为旋光性。

(8) 旋光性化合物：能使平面偏振光振动平面发生偏转的化合物称为旋光性化合物。

2. (+)-丙氨酸和(-)-丙氨酸在下述性质有哪些异同点？

(1) 熔点 (2) 密度 (3) 折光率 (4) 旋光性 (5) 水中的溶解度

解答：

(+)-丙氨酸和(-)-丙氨酸为一对对映体，对映体在非手性环境中的性质基本上是相同的。

故(1) 熔点相同；(2) 密度相同；(3) 折射率相同；(4) 旋光性不同；(5) 水中的溶解度相同。

3. 500 mg 可的松溶解在 100 mL 乙醇中，注满 25 cm 的盛液管，测得的旋光度为+2.16°。计算可的松的比旋光度。

解答：

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{\rho_B \times l} = \frac{+2.16^\circ}{0.5 \text{ g}/(100 \text{ mL}) \times 2.5 \text{ dm}} = +172.8^\circ \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

4. 某化合物溶于乙醇，所得溶液为 100 mL，溶液中含该化合物 14 g。

(1) 取部分该溶液放在 5 cm 长的盛液管中，在 20℃下用钠光作光源测得其旋光度为 +2.1°，试计算该物质的比旋光度。

(2) 把同样的溶液放在 10 cm 长的盛液管中，预测其旋光度。

(3) 如果把 10 mL 上述溶液稀释到 20 mL，然后放在 5 cm 长的盛液管中，预测其旋光度。

解答：

$$(1) [\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{\rho_B \times l} = \frac{+2.1^\circ}{14 \text{ g}/(100 \text{ mL}) \times 0.5 \text{ dm}} = +30^\circ \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(2) \alpha = [\alpha]_D^{20} \times \rho_B \times l = +30^\circ \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \times \frac{14 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times 1 \text{ dm} = +4.2^\circ$$

$$(3) \alpha = [\alpha]_D^{20} \times \rho_B \times l = +30^\circ \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \times \left( \frac{14 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1}{2} \right) \times 0.5 \text{ dm} = +1.05^\circ$$

5. (1) 将 10 g 化合物溶于 100 mL 甲醇中，在 25℃时用 10 cm 长的盛液管，在旋光仪中观察到的旋光度  $\alpha$  为+2.30°，则该物质的比旋光度为多少？

(2) 在温度为 20℃，以钠光为光源，将质量浓度为 20 g/L 的葡萄糖溶液放在 2 dm 长的

盛液管中，测得旋光度为+2.18°，试计算葡萄糖的比旋光度。

解答：

$$(1) [\alpha]_{\lambda}^{25} = \frac{\alpha}{\rho_B \times l} = \frac{+2.30^{\circ}}{(10 \text{ g/100 mL}) \times 1 \text{ dm}} = +23^{\circ} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(2) [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{\alpha}{\rho_B \times l} = \frac{+2.18^{\circ}}{(20 \text{ g/1000 mL}) \times 2 \text{ dm}} = +54.5^{\circ} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

6. 将 5.654 g 蔗糖溶解在 20 mL 水中，在 20℃ 时用 10 cm 长的盛液管测得其旋光度为+18.8°。

(1) 计算蔗糖的比旋光度。

(2) 用 5 cm 长的盛液管测定相同的溶液，其旋光度会是多少？

(3) 把 10 mL 此溶液稀释到 20 mL，再用 10 cm 长的盛液管测定，其旋光度又会是多少？

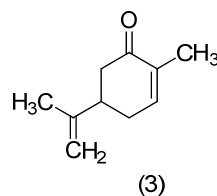
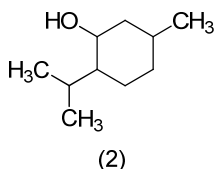
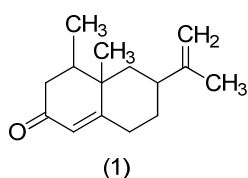
解答：

$$(1) [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{\alpha}{\rho_B \times l} = \frac{+18.8^{\circ}}{(5.654 \text{ g/20 mL}) \times 1 \text{ dm}} = +66.5^{\circ} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(2) \alpha = [\alpha]_{\text{D}}^{20} \times \rho_B \times l = +66.5^{\circ} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \times \frac{5.654 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 0.5 \text{ dm} = +9.4^{\circ}$$

$$(3) \alpha = [\alpha]_{\text{D}}^{20} \times \rho_B \times l = +66.5^{\circ} \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \times \frac{5.654 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times \frac{10 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times 1 \text{ dm} = +9.4^{\circ}$$

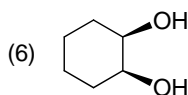
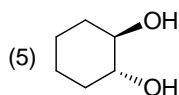
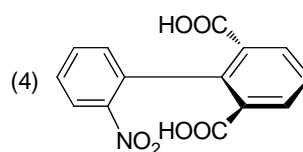
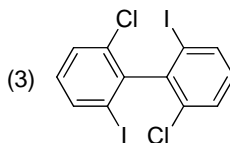
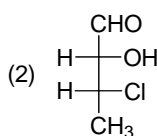
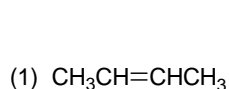
7. 下列化合物，各含有几个手性碳原子？



解答：

(1) 3 个手性碳原子； (2) 3 个手性碳原子； (3) 1 个手性碳原子。

8. 下列各化合物有无手性？为什么？

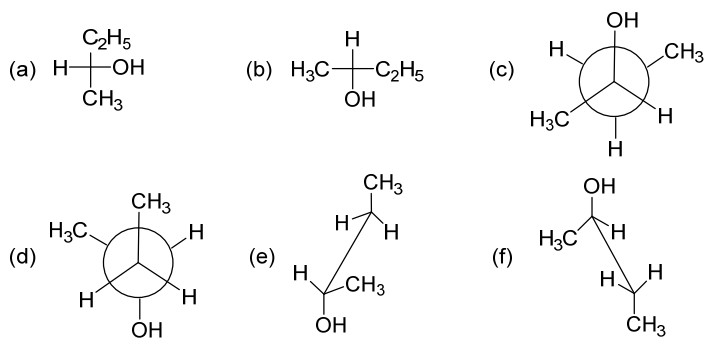


解答:

- (1) 无手性, 分子有对称面;
- (2) 有手性, 分子中有两个不相同的手性碳原子, 且无对称面 and 对称中心;
- (3) 有手性, 为轴手性化合物, 且无对称面 and 对称中心;
- (4) 无手性, 分子有对称面;
- (5) 有手性, 分子中有两个相同的手性碳原子, 且无对称面 and 对称中心;
- (6) 无手性, 分子有两个相同的手性碳原子, 且分子有对称面, 为内消旋体。

9. (1) 指出  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  是 *R* 还是 *S* 构型。

(2) 在下列各构型式中哪些是与 (1) 中化合物的构型相同? 哪些是它的对映体?



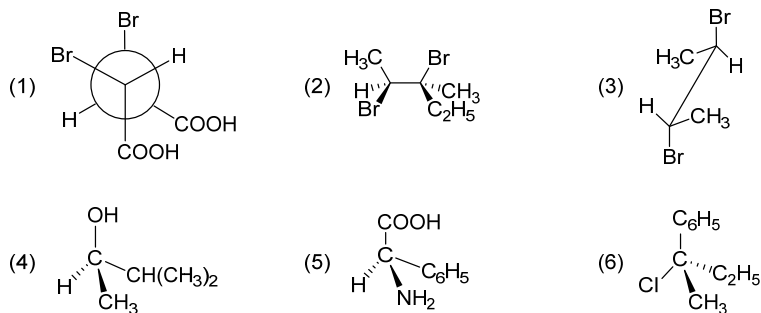
解答:

(1) 为 *S* 构型;

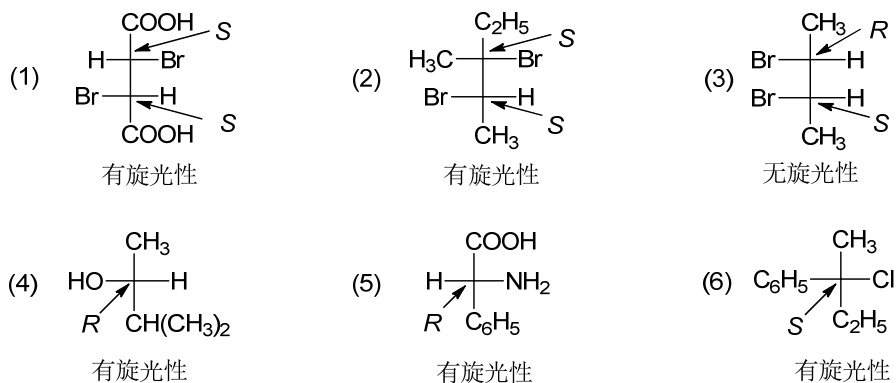
(2) 首先判断出各式的构型, 式(a)~(f)的构型分别为: (a) *R*; (b) *S*; (c) *S*; (d) *S*; (e) *S*; (f) *R*。

因此, (b)、(c)、(d)、(e)与(1)中化合物的构型相同, 而(a)和(f)是(1)中化合物的对映体。

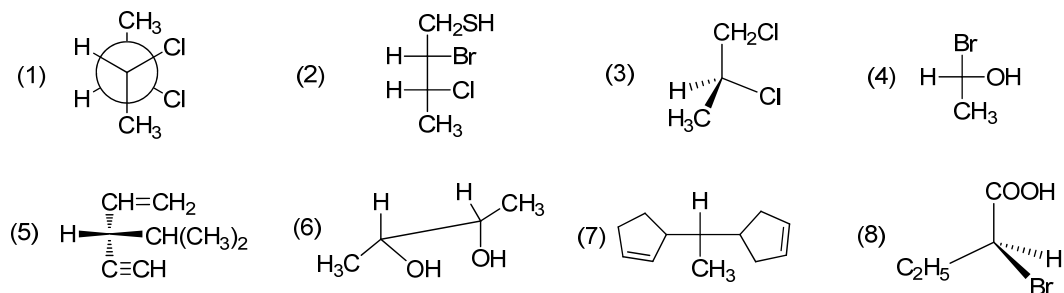
10. 写出下列化合物的 Fischer 投影式, 并标出每个手性碳的 *R/S* 构型, 判断每个化合物是否具有旋光性。



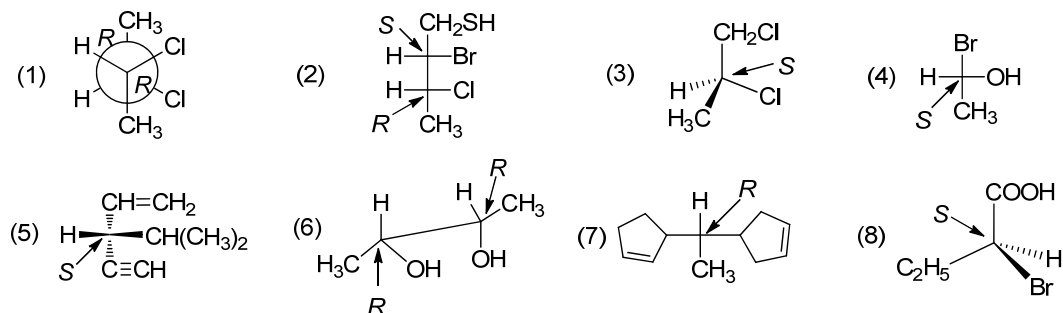
解答:



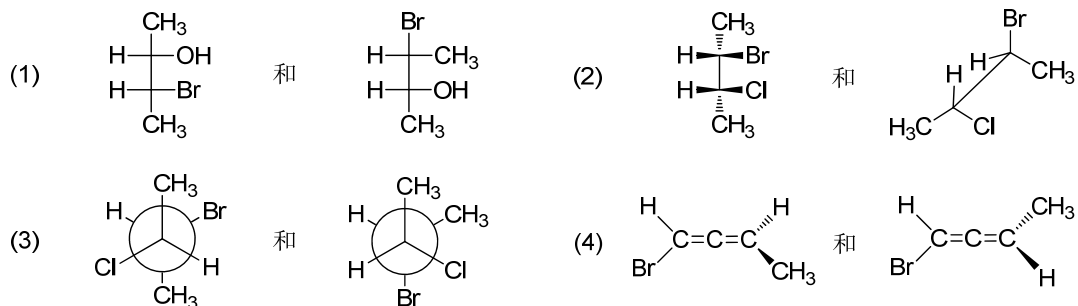
11. 用 *R/S* 法标记下列化合物中手性碳原子的构型。

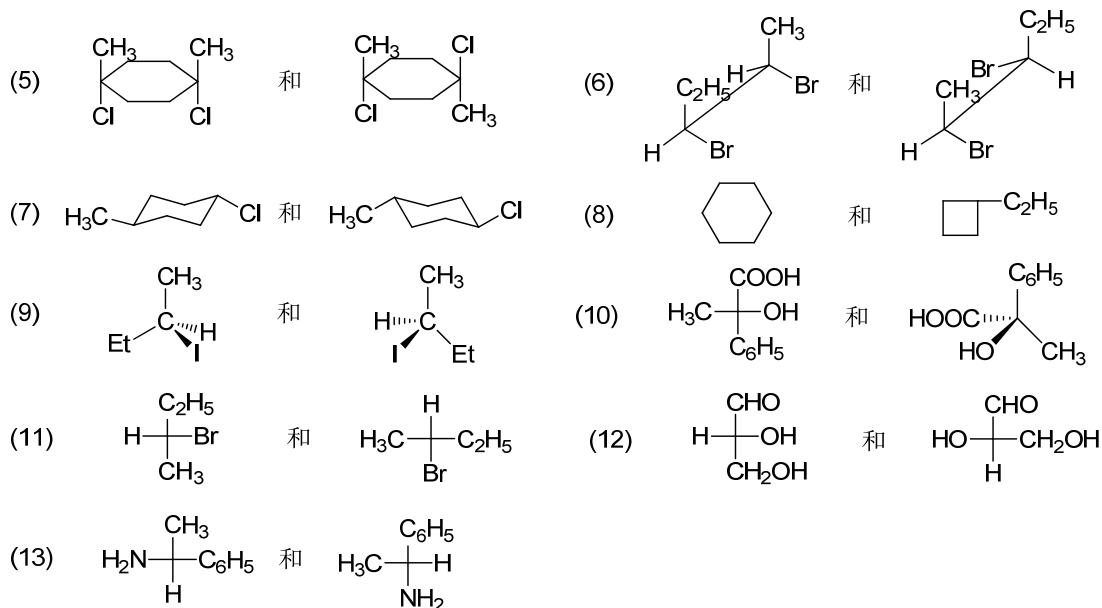


解答:



12. 下列各对化合物哪些属于对映体、非对映体、顺反异构体、构造异构体或同一化合物。

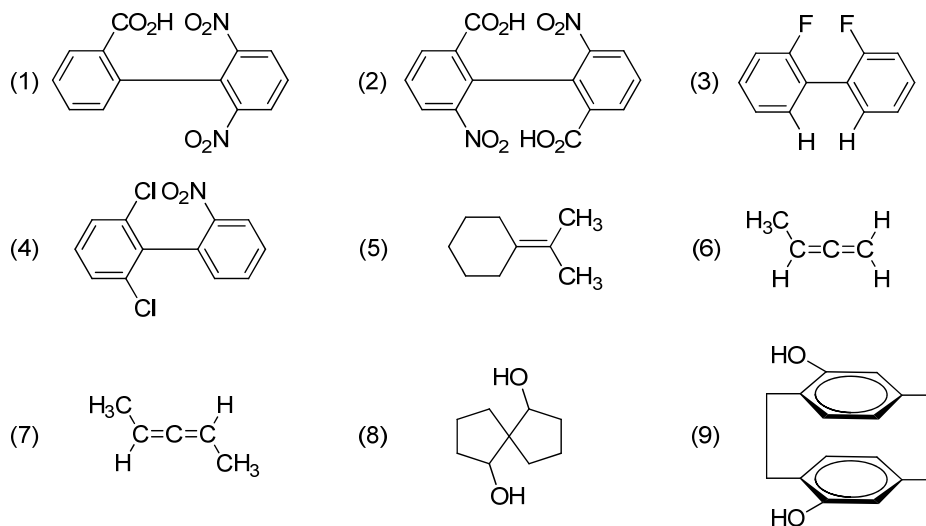




解答:

- (1) 非对映体 (2) 同一化合物 (3) 对映体 (4) 对映体  
 (5) 顺反异构体 (6) 非对映体 (7) 同一化合物 (8) 构造异构体  
 (9) 对映体 (10) 相同化合物 (11) 对映体 (12) 相同化合物  
 (13) 对映体

13. 下列化合物中哪些能拆分成对映异构体?

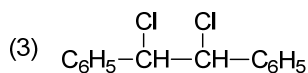
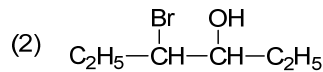
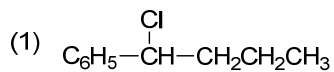


解答:

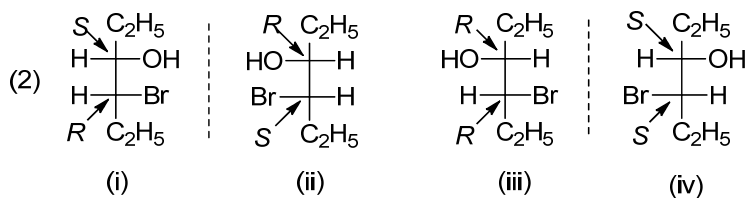
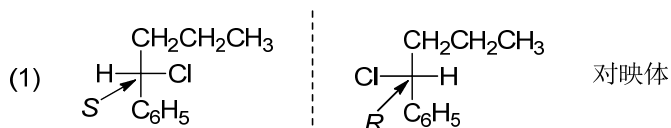
一般来说, 如果分子具有手性, 则能拆分成对映体, 否则不能拆分。

- (1) 不能 (2) 能 (3) 不能 (4) 不能 (5) 不能  
 (6) 不能 (7) 能 (8) 能 (9) 能

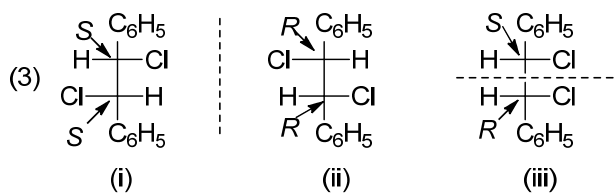
14. 画出下列各化合物所有可能的立体异构体，用 Fischer 投影式表示它们的立体结构。指出立体异构体之间的关系，以 *R/S* 标记手性碳原子的构型。



解答:



(i)与(ii), (iii)与(iv)为对映体; (i)与(iii)或(iv), (ii)与(iii)或(iv)为非对映体。

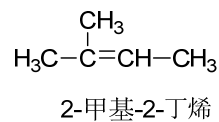
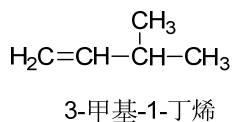
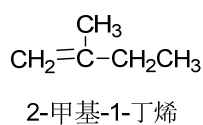
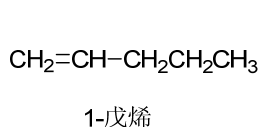


(i)与(ii)为对映体, (iii)为内消旋体, (i)与(iii)或(ii)与(iii)为非对映体。

## 第 4 章 烯烃和炔烃

1. 写出戊烯的所有开链烯异构体的构造式，用系统命名法命名之，如有顺反异构体则写出构型式，并标以 *Z, E*。

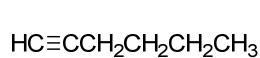
解答:



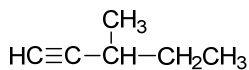


2. 写出  $C_6H_{10}$  的所有炔烃异构体的结构式，并用系统命名法命名之。

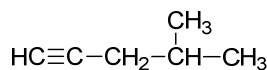
解答:



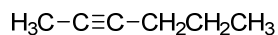
1-己炔



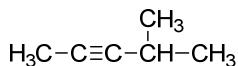
3-甲基-1-戊炔



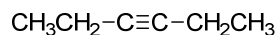
4-甲基-1-戊炔



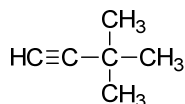
2-己炔



4-甲基-2-戊炔

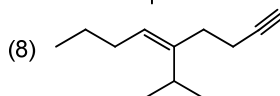
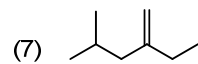
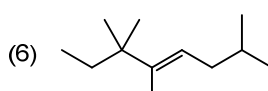
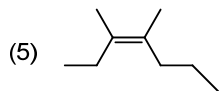
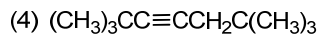
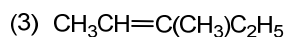
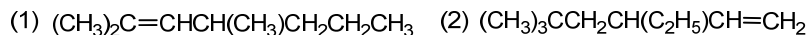


3-己炔



3,3-二甲基-1-丁炔

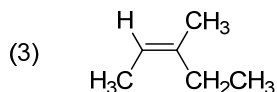
3. 命名下列化合物，如有顺反异构体则写出构型式，并标以 *Z*, *E*。



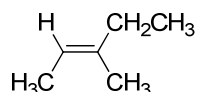
解答:

(1) 2,4-二甲基-2-庚烯

(2) 3-乙基-5,5-二甲基-1-己烯



(*Z*)-3-甲基-2-戊烯



(*E*)-3-甲基-2-戊烯

(4) 2,2,6,6-四甲基-3-庚炔

(5) (*Z*)-3,4-二甲基-3-庚烯

(6) (*E*)-2,5,6,6-四甲基-4-庚烯

(7) 2-乙基-4-甲基-1-戊烯

(8) (*Z*)-5-异丙基-5-壬烯-1-炔

4. 写出下列化合物的构造式（键线式）。

(1) 2,3-dimethyl-1-pentene

(2) *cis*-3,5-dimethyl-2-heptene

(3) (*E*)-4-ethyl-3-methyl-2-hexene

(4) 3,3,4-trichloro-1-pentene

(5) (*E*)-3,4-二甲基-2-戊烯

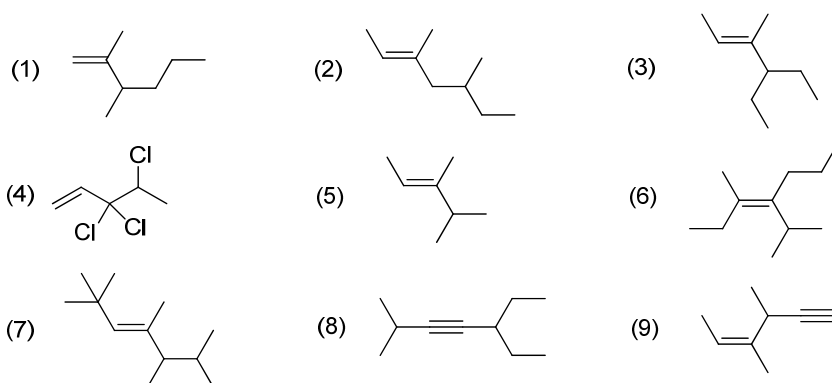
(6) (*Z*)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

(7) 2,2,4,6-四甲基-5-乙基-3-庚烯

(8) 5-ethyl-2-methyl-3-heptyne

(9) (Z)-3,4-dimethyl-4-hexen-1-yne

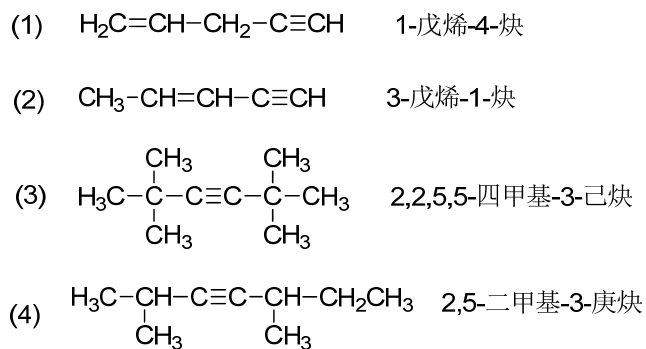
解答:



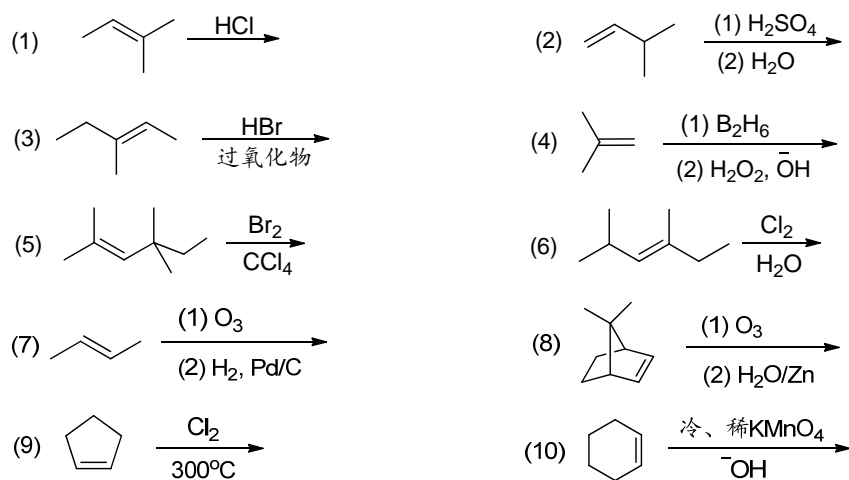
5. 写出下列化合物的结构式，并用系统命名法命名。

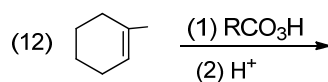
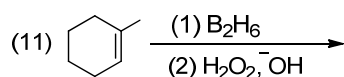
- |            |              |
|------------|--------------|
| (1) 烯丙基乙炔  | (2) 丙烯基乙炔    |
| (3) 二叔丁基乙炔 | (4) 异丙基仲丁基乙炔 |

解答:

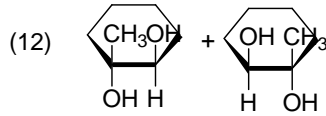
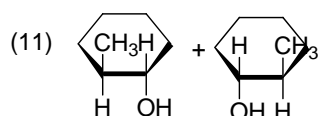
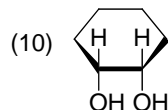
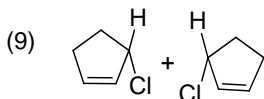
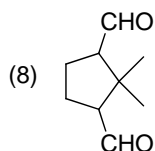
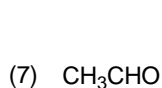
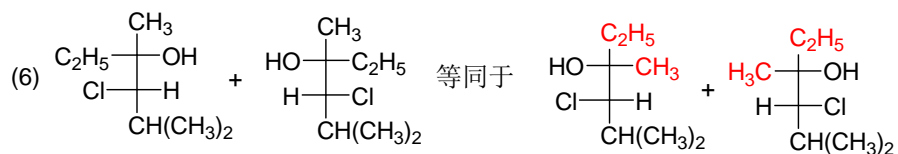
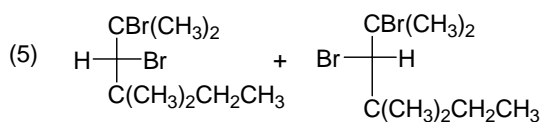
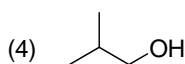
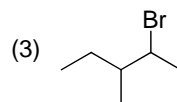
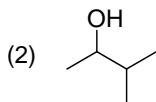
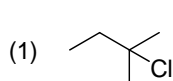


6. 完成下列烯烃的反应，有立体化学的请标注。

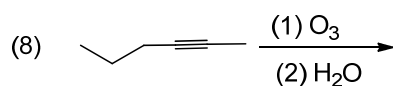
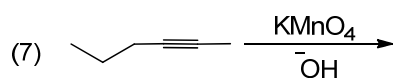
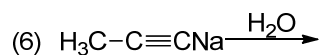
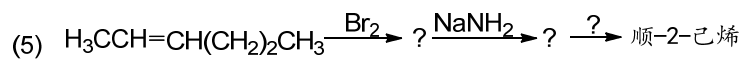
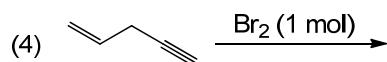
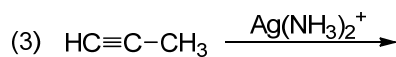
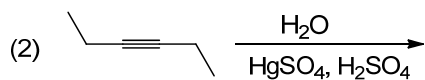
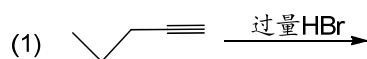




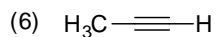
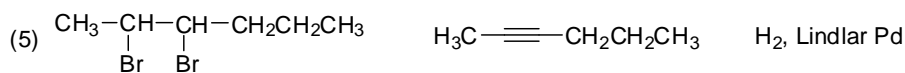
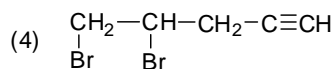
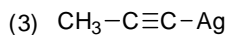
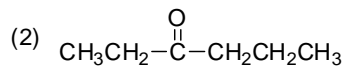
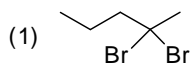
解答：反应产物的结构或构型如下：



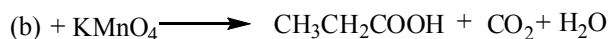
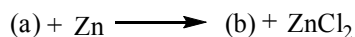
7. 完成下列炔烃的反应，有立体化学的请标注。



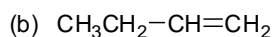
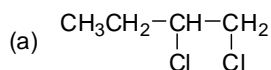
解答：反应产物的结构或构型如下：



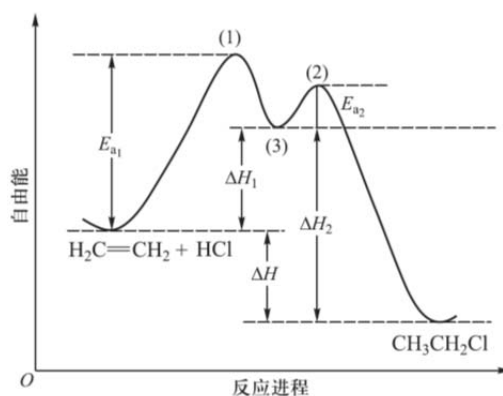
8. 试写出反应中的(a)及(b)的构造式。



解答：根据反应的特点，可以推测出(a)及(b)的结构如下：



9. 在下列位能-反应进程图中，回答(1), (2), (3),  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$ ,  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H$  的意义。

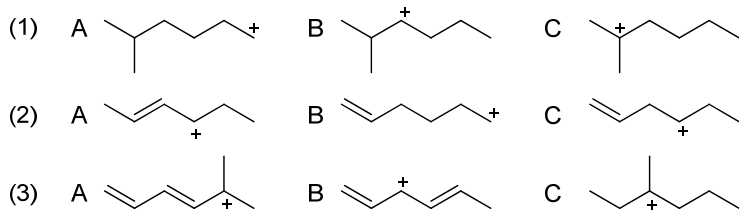


解答：

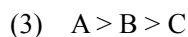
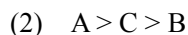
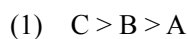
(1)是第一步反应的过渡态； (2)是第二步反应的过渡态； (3)是反应的中间体；

$E_{a1}$  是第一步反应的活性能；  $E_{a2}$  是第二步反应的活性能；  $\Delta H_1$  是中间体与反应物的焓差；  $\Delta H_2$  是产物与中间体的焓差；  $\Delta H$  是产物与反应物的焓差。

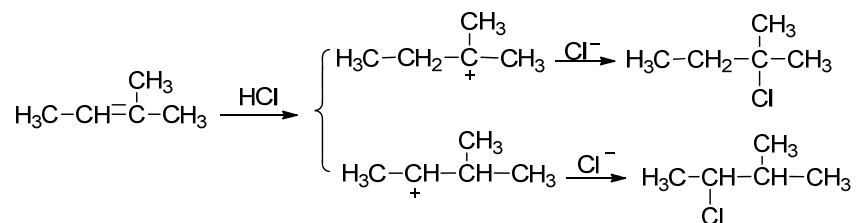
10. 将下列各组碳正离子稳定性的大小排列成序。



解答:

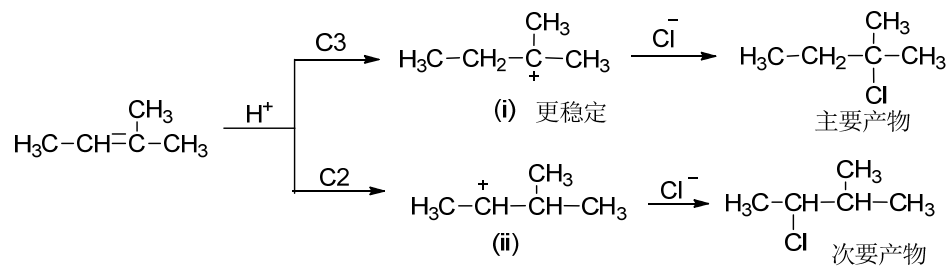


11. 试用生成碳正离子的难易解释下列反应。

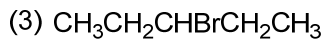
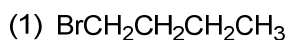


解答:

烯烃与 HCl 的加成为亲电加成反应, 反应的第一步是  $\text{H}^+$  加到双键碳原子上生产碳正离子中间体, 反应的难易是由碳正离子的稳定性所决定的, 生产的碳正离子越稳定, 反应越容易进行。当  $\text{H}^+$  与 2-甲基-2-丁烯加成时,  $\text{H}^+$  进攻 C3 生成的碳正离子为  $3^\circ\text{R}^+$  (i), 比进攻 C2 生成的  $2^\circ\text{R}^+$  (ii) 更稳定。所以生成(i)的反应比生成(ii)的反应容易, 反应得到的中间体是以(i)为主, 它再与  $\text{Cl}^-$  结合生成氯化产物。



12. 下列溴代烷脱 HBr 后得到多少产物, 哪些是主要的。



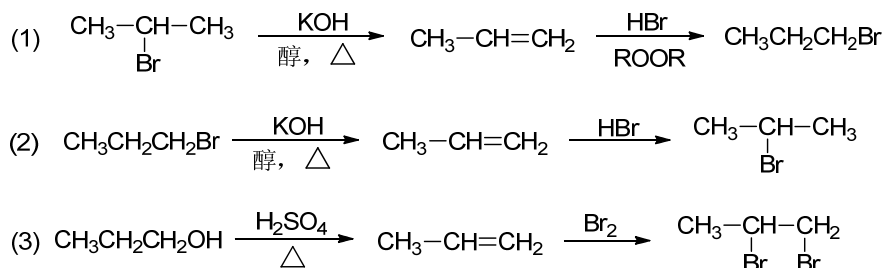
解答:

- (1) 只有一种产物:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
- (2) 有两种产物:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (主要);  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$  (次要)
- (3) 只有一种产物:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

13. 从指定的原料制备下列化合物, 试剂可以任选 (要求: 常用试剂)。

- (1) 由 2-溴丙烷制 1-溴丙烷;  
 (2) 由 1-溴丙烷制 2-溴丙烷  
 (3) 从丙醇制 1,2-二溴丙烷

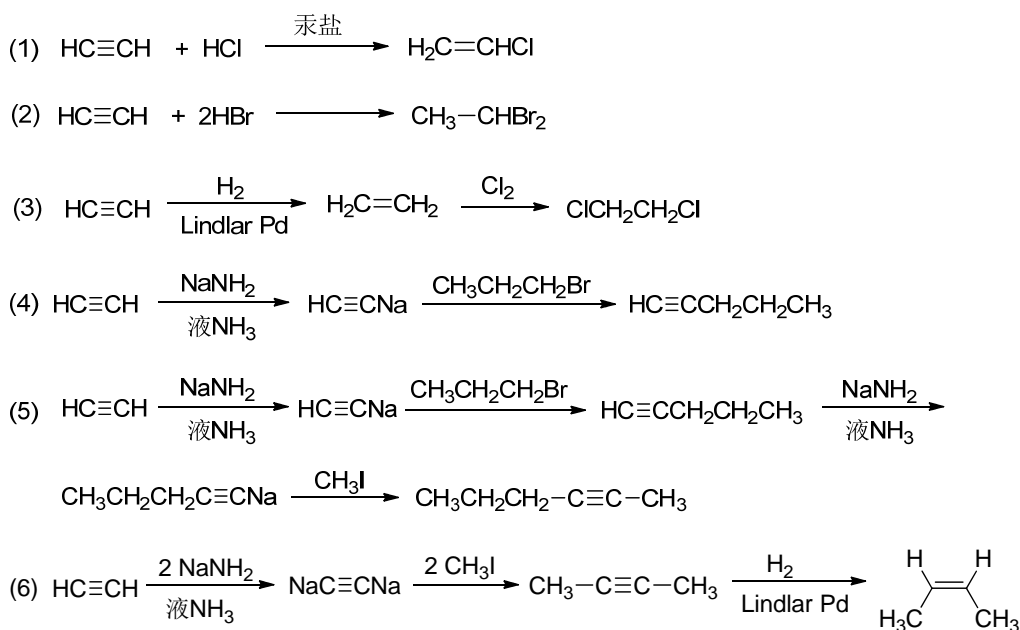
解答:

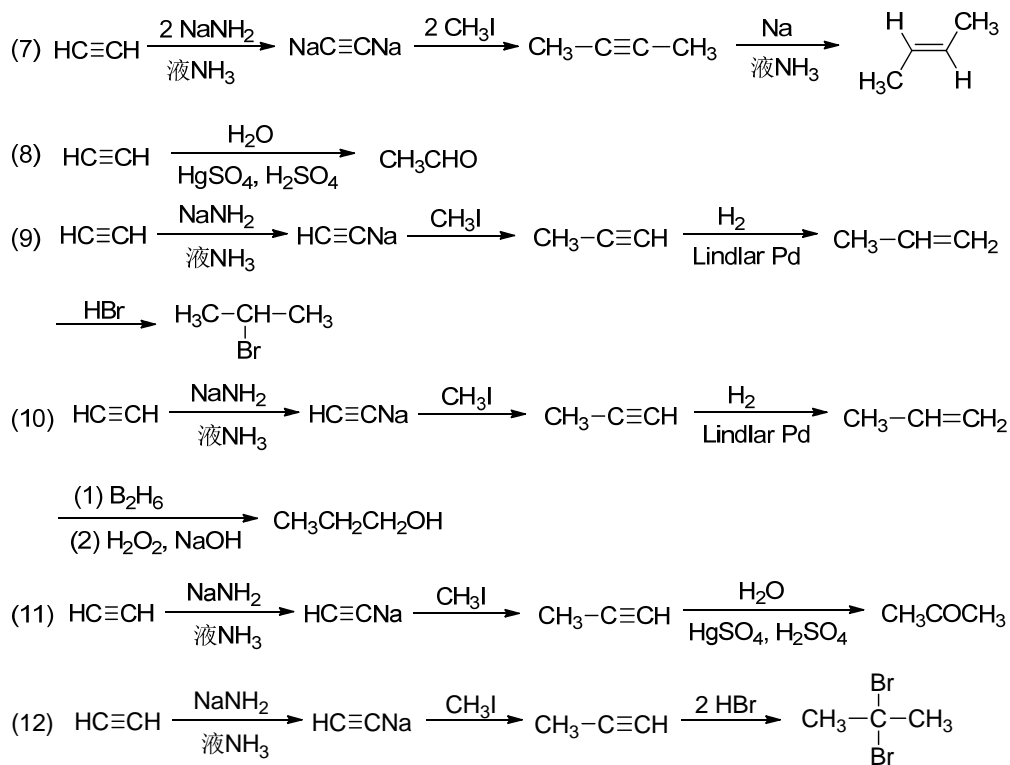


14. 从合适的炔烃出发合成下列化合物, 其他试剂可以任选。

- (1) 氯乙烯 (2) 1,1-二溴乙烷  
 (3) 1,2-二氯乙烷 (4) 1-戊炔  
 (5) 2-己炔 (6) 顺-2-丁烯  
 (7) 反-2-丁烯 (8) 乙醛  
 (9) 2-溴丙烷 (10) 丙醇  
 (11) 丙酮 (12) 2,2-二溴丙烷

解答:



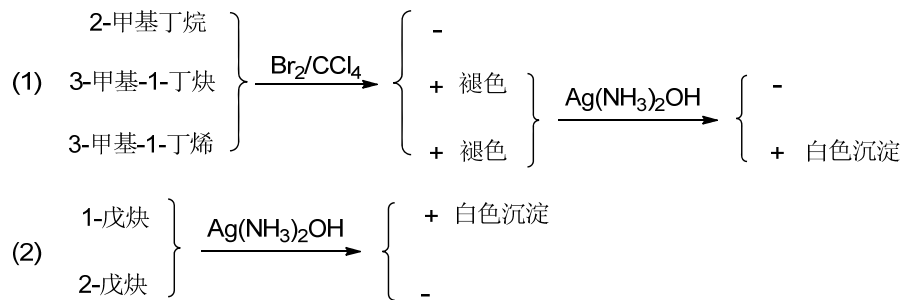


15. 用化学方法区别下列各化合物:

(1) 2-甲基丁烷、3-甲基-1-丁炔、3-甲基-1-丁烯

(2) 1-戊炔、2-戊炔

解答:



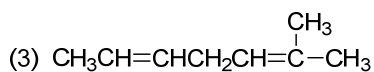
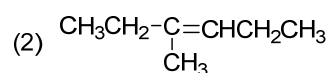
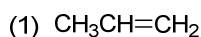
16. 给出经臭氧化, 锌粉水解后生成下列产物的烯烃的结构。

(1)  $\text{CH}_3\text{CHO}$  和  $\text{HCHO}$

(2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

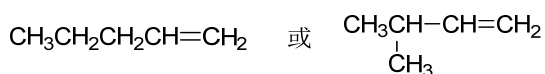
(3)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  和  $\text{HOCCH}_2\text{CHO}$

解答: 根据烯烃的臭氧化、还原水解反应的规律, 即可从氧化产物的结构推测原来烯烃的结构。



17. 化合物甲, 其分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , 能吸收 1 分子氢, 与  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  作用生成一分子  $\text{C}_4$  酸。但经臭氧化还原水解后得到两个不同的醛, 试推测甲可能的构造式。这个烯烃有没有顺反异构呢?

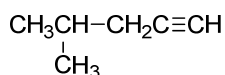
解答: 可能的构造式是:



该烯烃没有顺反异构体。

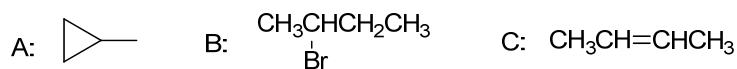
18. 有一炔烃, 分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , 当它加氢后可生成 2-甲基戊烷, 若它与硝酸银氨溶液作用则生成白色沉淀。求这一炔烃的构造式。

解答: 该炔烃的构造式为:

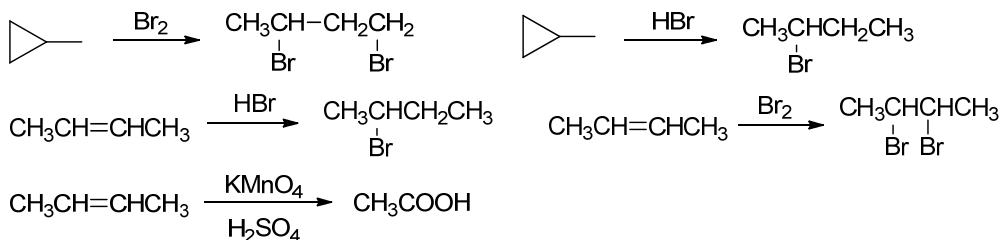


19. 化合物 A 分子式为  $\text{C}_4\text{H}_8$ , 它能使溴溶液褪色, 但不能使稀的高锰酸钾溶液褪色。1 mol A 与 1 mol HBr 作用生成 B, B 也可以从 A 的同分异构体 C 与 HBr 作用得到。化合物 C 分子式也是  $\text{C}_4\text{H}_8$ , 能使溴溶液褪色, 也能使稀的酸性高锰酸钾溶液褪色。试推测化合物 A、B、C 的构造式, 并写出各步反应式。

解答: A、B 和 C 的构造式分别为:



各步反应方程式为:

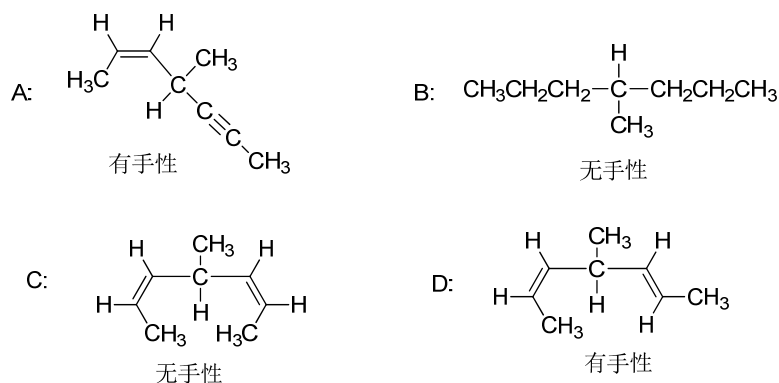


20. 一碳氢化合物 A ( $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ), 具有旋光性。将 A 用铂进行催化氢化生成 B ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ), 不旋光。将 A 用 Lindlar 催化剂 (严格控制条件) 小心催化氢化生成 C ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$ ), 也不旋光。但如将 A

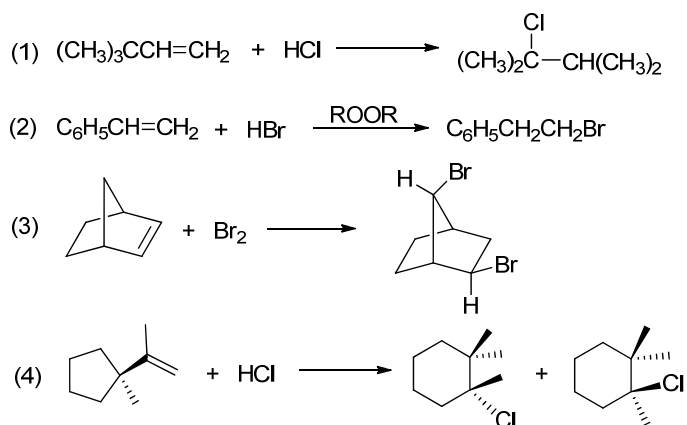


置于液氨中与金属钠反应，生成产物 D (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)，却有旋光性。推测 A、B、C、D 的结构。

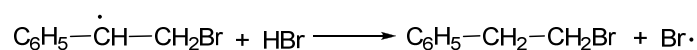
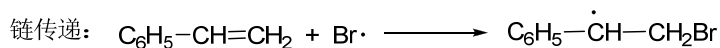
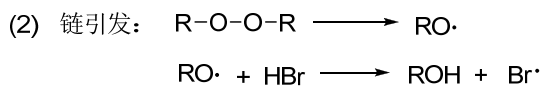
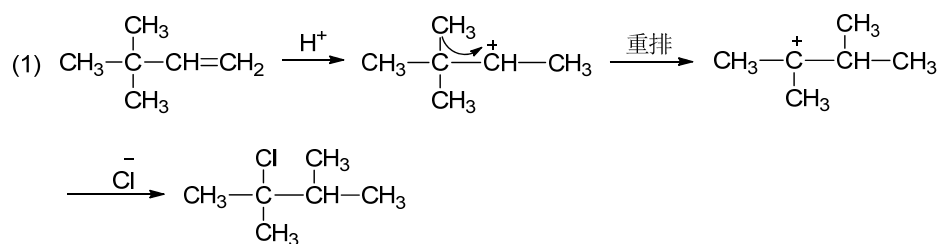
**解答：**根据题中条件，推测出化合物 A、B、C、D 的结构如下：



21. 给下列转变提出合理的机理。

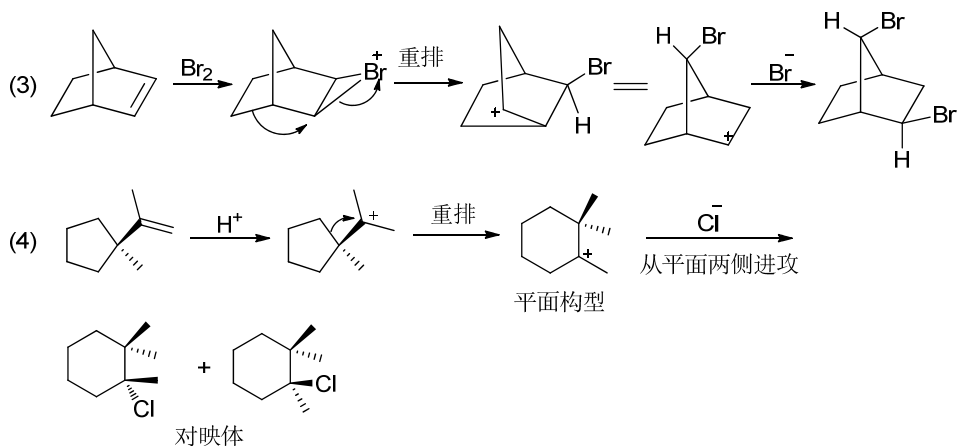


**解答：**

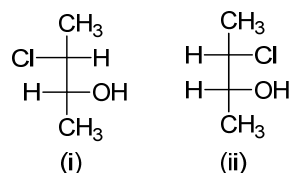


.....

链终止: (省略)

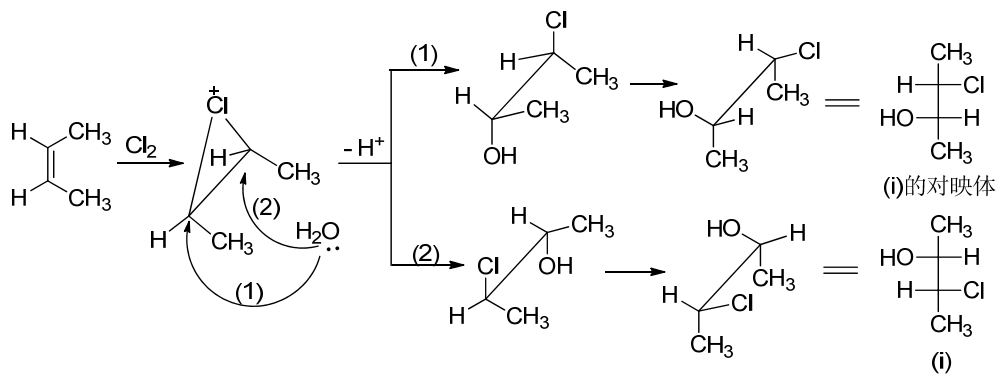


22. 2-丁烯与氯水反应可以得到氯醇 (3-氯-2-丁醇)，顺-2-丁烯生成氯醇 (i) 和它的对映体，反-2-丁烯生成 (ii) 和它的对映体。试说明形成氯醇的立体化学过程。

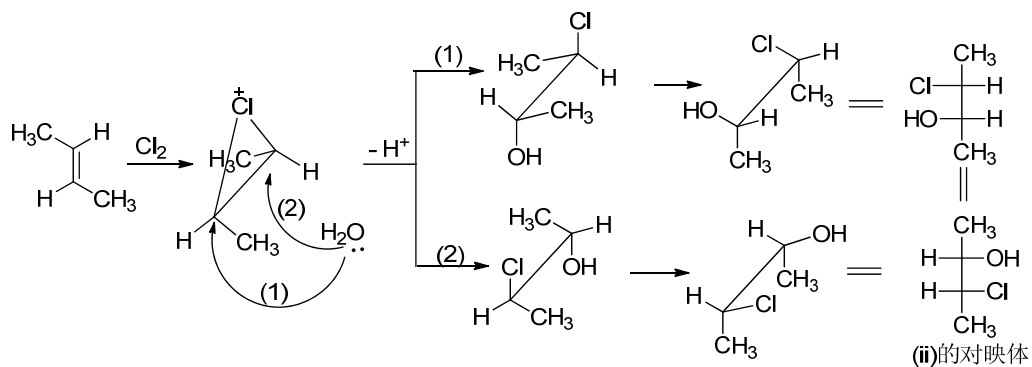


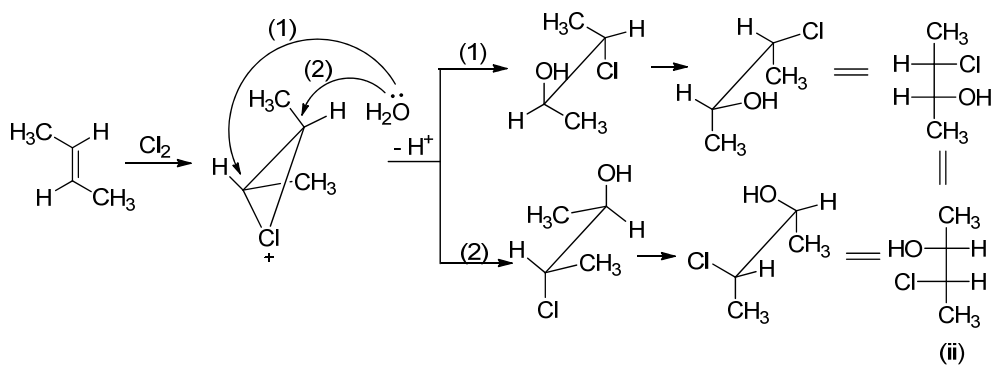
解答：

(1) 顺-2-丁烯生成(i)和它的对映体的过程如下：



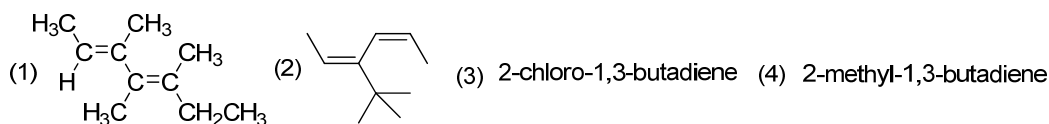
(2) 反-2-丁烯生成(ii)和它的对映体的过程如下：



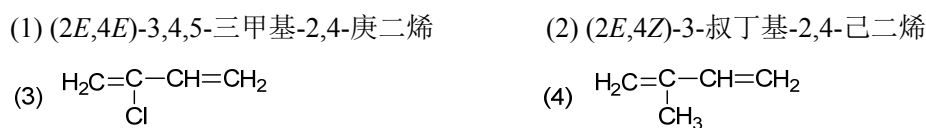


## 第5章 二烯烃

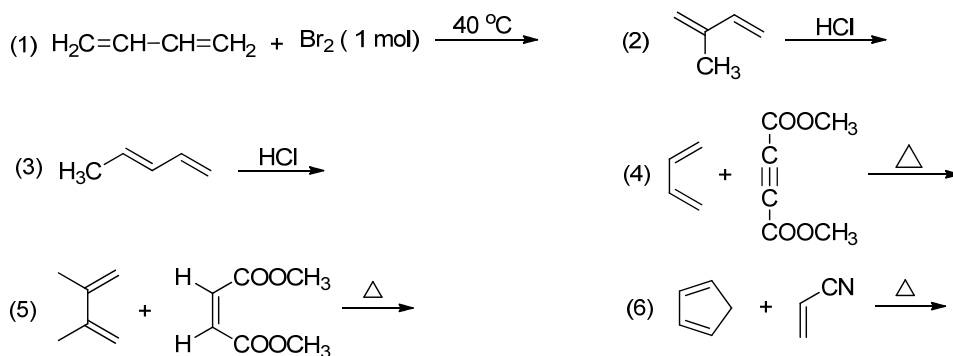
1. 命名下列化合物或根据名称写出化合物的结构式:



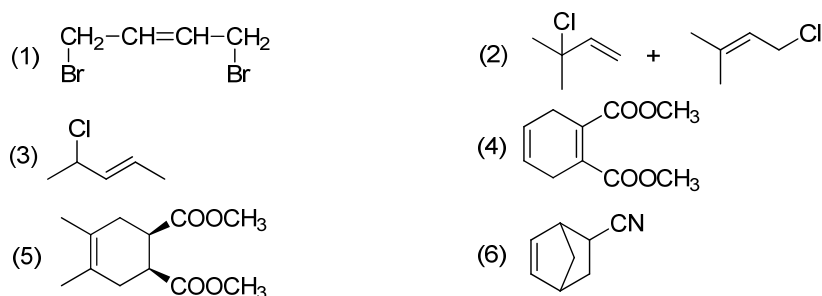
解答:



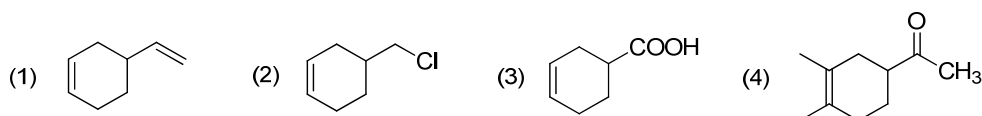
2. 完成下列反应:



解答:



3. 指出下列化合物可由哪些原料通过双烯合成制得。



解答:



4. 何为平衡控制? 何为速率控制? 解释下列事实:

(1) 1,3-丁二烯和 HBr 加成时, 1,2-加成比 1,4-加成快?

(2) 1,3-丁二烯和 HBr 加成时, 1,4-加成比 1,2-加成产物稳定?

解答:

在平行反应中, 如反应在较高温度下进行, 反应达到平衡, 此时反应主要得到热力学稳定的产物, 称为平衡控制或热力学控制。在平行反应中, 如反应在较低温度下进行, 则活化能低的反应将优先进行, 其反应速度快, 称为速度控制或动力学控制。

(1) 1,3-丁二烯与 HBr 加成时, 由于 1,2-加成反应的活化能比 1,4-加成反应的活化能低, 所以 1,2-加成反应的速度比 1,4-加成的快。

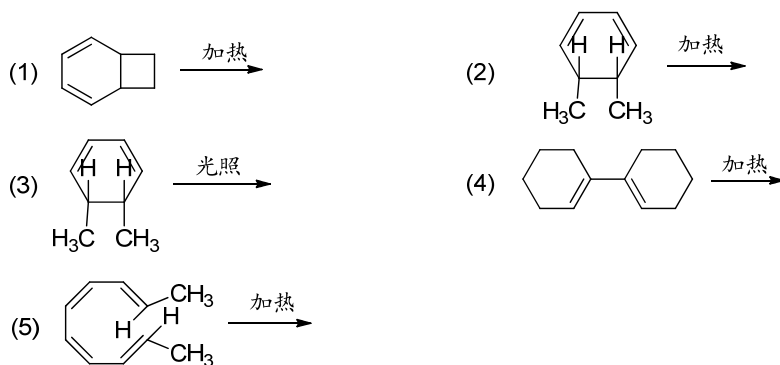
(2) 在 1,4-加成产物  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{Br}$  中共有 5 个 C-H  $\sigma$  键参与超共轭, 而 1,2-加成产物  $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH=CH}_2$  中只有 1 个 C-H  $\sigma$  键参与超共轭, 参与超共轭的 C-H  $\sigma$  键越多, 体系越稳定。故 1,4-加成产物比 1,2-加成产物稳定。

5. 2-甲基-1,3-丁二烯与一分子氯化氢加成, 只生成 3-氯-3-甲基-1-丁烯和 1-氯-3-甲基-2-丁烯, 而没有 3-氯-2-甲基-1-丁烯和 1-氯-2-甲基-2-丁烯生成, 试作简要解释并写出反应的可能历程。

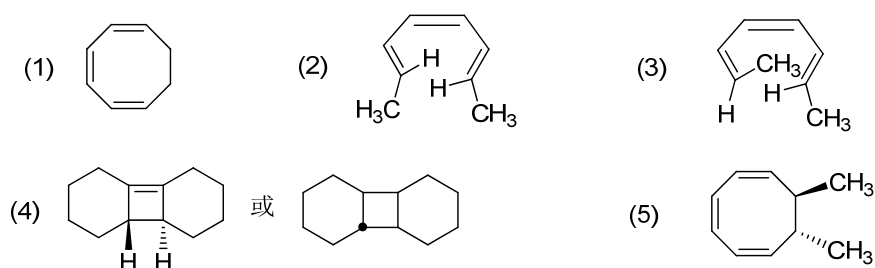
解答:

3-甲基-1,3-丁二烯为非对称共轭二烯烃, 它与 HCl 加成时, 首先是  $\text{H}^+$  加到双键碳原子上, 有两种方式: 加到 C-1 或 C-4 碳原子上, 由于加到 C-1 上生成的碳正离子(i)比加到 C-4 上生成的碳正离子(ii)稳定, 故  $\text{H}^+$  应加到 C-1 生成碳正离子(i)。由碳正离子(i)反应得到的产物为 3-氯-3-甲基-1-丁烯和 1-氯-3-甲基-2-丁烯, 而由碳正离子(ii)反应得到的产物是 3-氯-2-甲基-1-丁烯和 1-氯-2-甲基-2-丁烯:

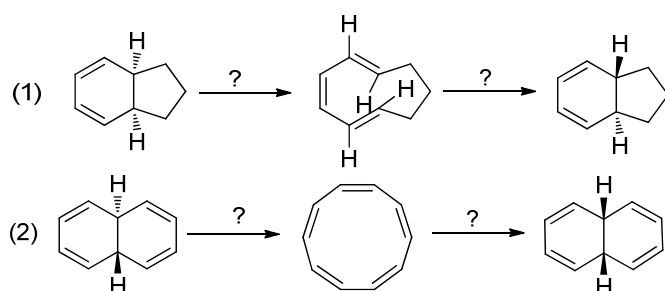




解答:



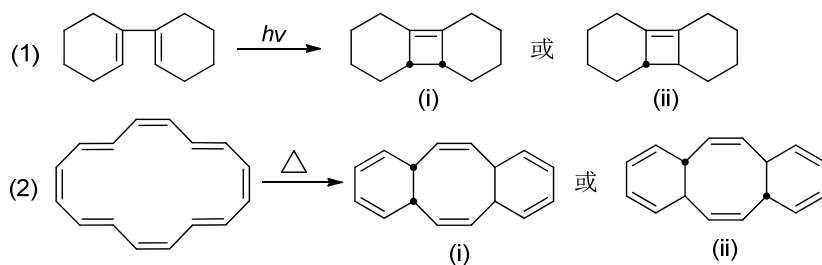
9. 指出下列反应过程所需的条件:



解答:

- (1) 加热; 光照  
(2) 光照; 加热

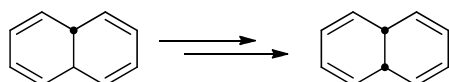
10. 下列的反应按光化学进行时, 反应产物可得到哪一种?



解答:

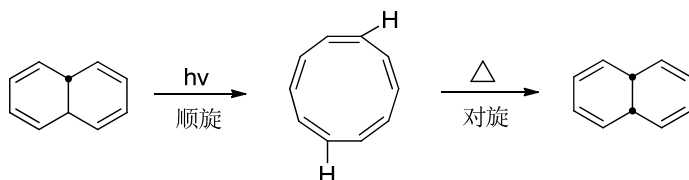
- (1) 根据电环化反应规律,  $4n$  个  $\pi$  电子, 光照时为对旋, 故反应产物为(i)。  
(2) 根据电环化反应规律,  $4n+2$  个  $\pi$  电子, 加热时为对旋, 故产物为(i)。

11. 通过什么方法将反-9,10 二氢萘转化为顺-9,10 二氢萘?

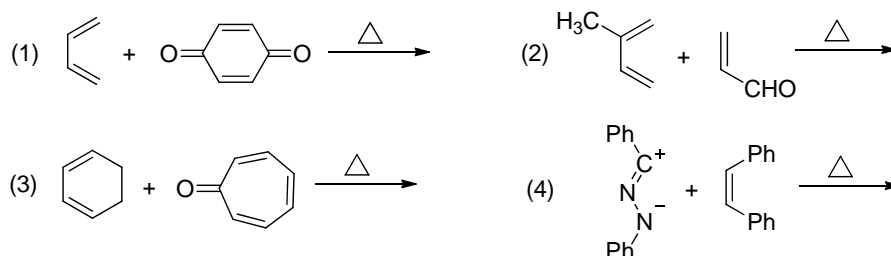


解答:

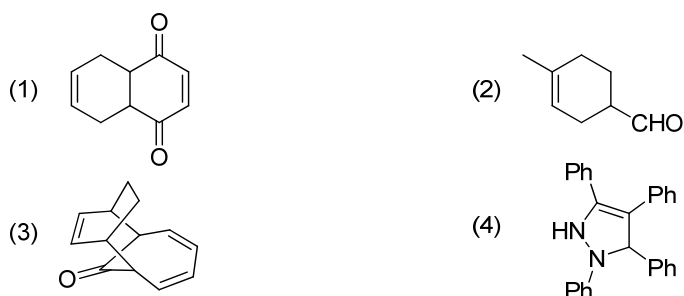
根据电环化反应规律, 实现该转变的条件为: 先光照, 后加热。反应过程如下:



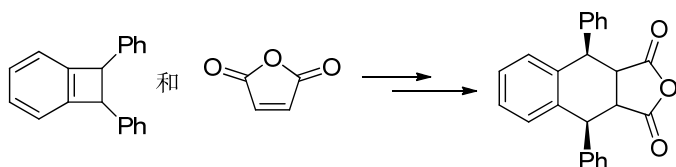
12. 推测下列化合物环加成化时产物的结构:



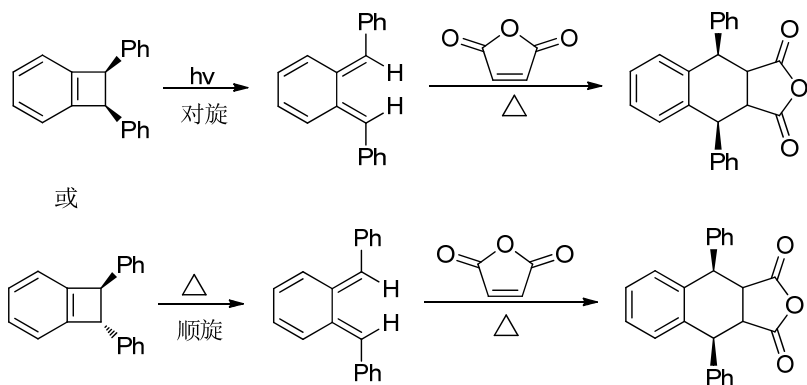
解答:



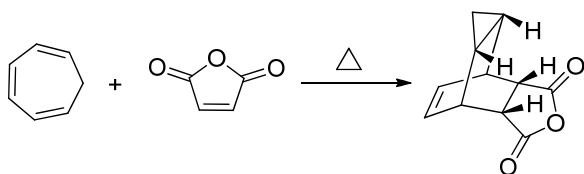
13. 从下列给出的化合物为原料合成产物:



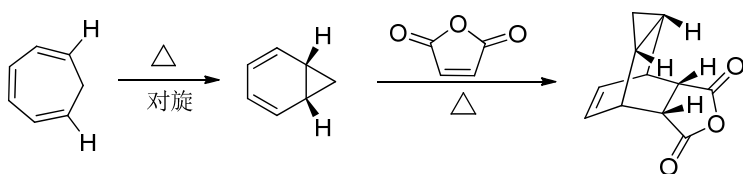
解答:



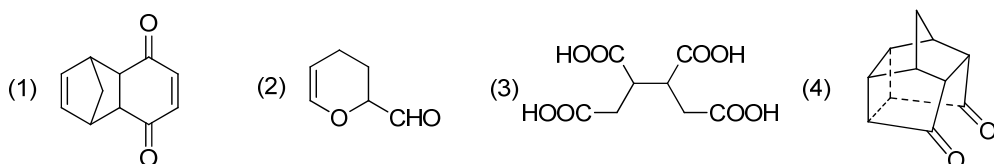
14. 环庚三烯和马来酸酐反应的产物如下，请说明这个产物的合理性。



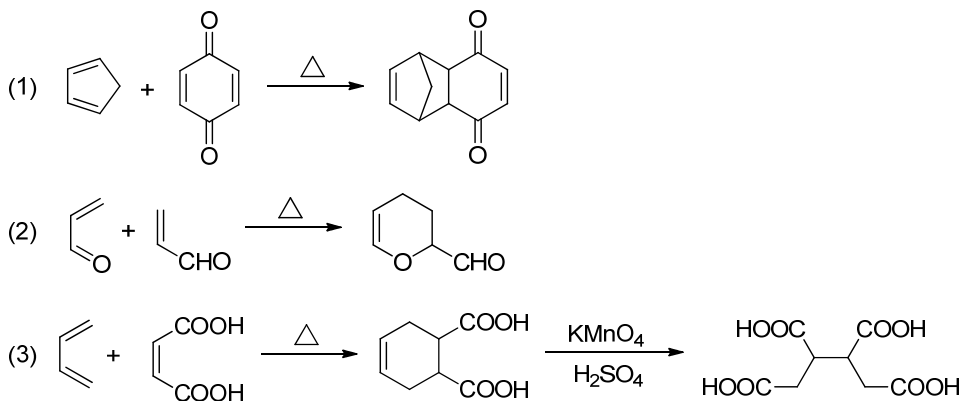
**解答：**环庚三烯在加热条件下先发生电环化反应，然后再与马来酸酐发生 Diels-Alder 反应：



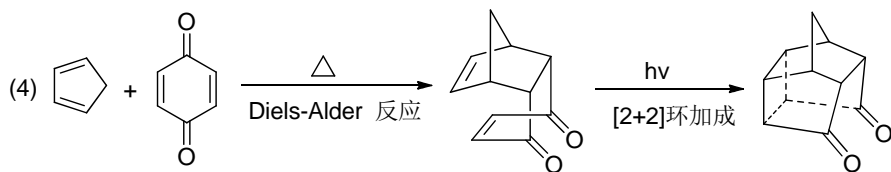
15. 用易得的原料设计下列化合物的合成：



**解答：**



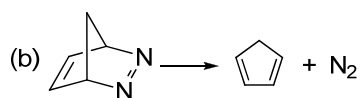
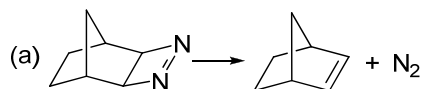




16. 解释下列现象

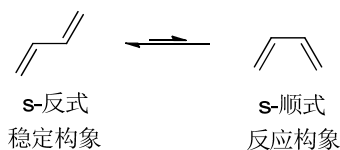
(1) 在狄尔斯—阿尔德反应时，2-叔丁基-1,3-丁二烯反应速率比1,3-丁二烯快。

(2) 在-78℃时，下面的反应速率(b)比(a)快  $10^{22}$  倍。

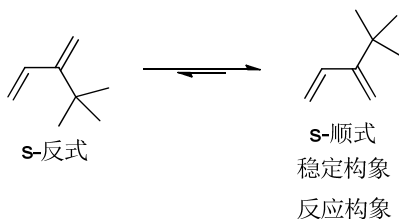


解答：

(1) 共轭二烯烃，如 1,3-丁二烯 s-反式构象比 s-顺式构象稳定，在进行 Diels-Alder 反应时，需要将稳定 s-反式构象转变为不稳定的 s-顺式构象：



而 2-叔丁基-1,3-丁二烯，由于空间位阻的原因，s-顺式构象比 s-反式构象稳定，它不需要转变构象就能进行 Diels-Alder 反应。故其反应速率比 1,3-丁二烯的快。

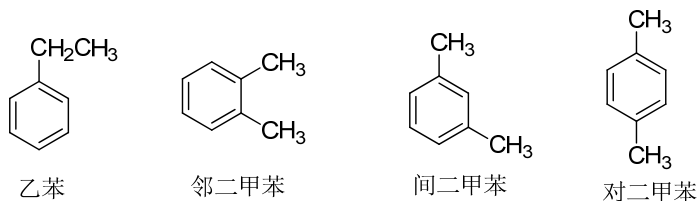


(2) 反应(a)可以看成是[2+2]环加成反应的逆反应，由于[2+2]反应不是可逆反应，故该反应很难进行。而反应(b)可以看成是[4+2]环加成反应(即 Diels-Alder 反应)的逆反应，由于 Diels-Alder 反应是可逆的，其逆反应能够进行。虽然该反应是在-78℃ 的低温下进行的，但由于反应生成  $N_2$  气，易离开反应体系，可促使平衡向右移动，故反应极易进行。

## 第 6 章 芳烃

1. 写出单环芳烃  $C_8H_{10}$  的同分异构体的构造式并进行系统命名。

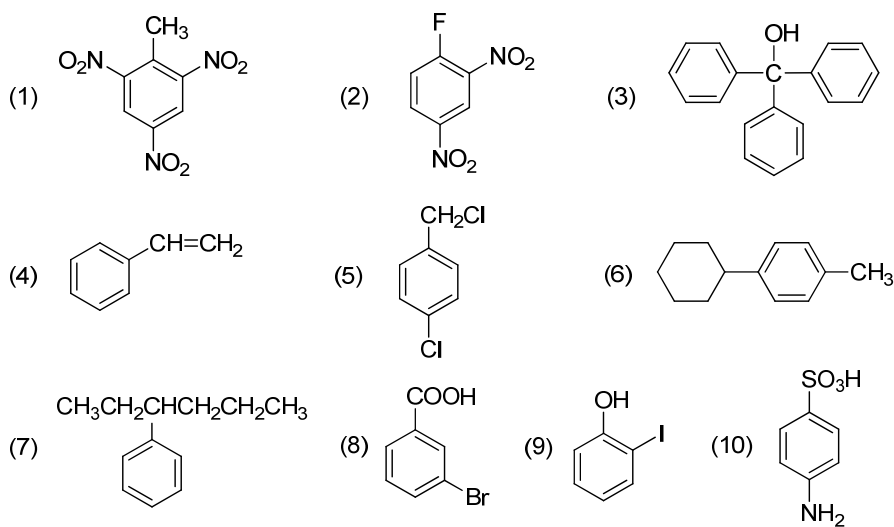
解答:



2. 写出下列化合物的构造式。

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| (1) 2, 4, 6-三硝基甲苯 | (2) 1-氟-2, 4-二硝基苯 |
| (3) 三苯甲醇          | (4) 苯乙烯           |
| (5) 对氯苄基氯         | (6) 4-环己基甲苯       |
| (7) 3-苯基己烷        | (8) 间溴苯甲酸         |
| (9) 邻碘苯酚          | (10) 对氨基苯磺酸       |

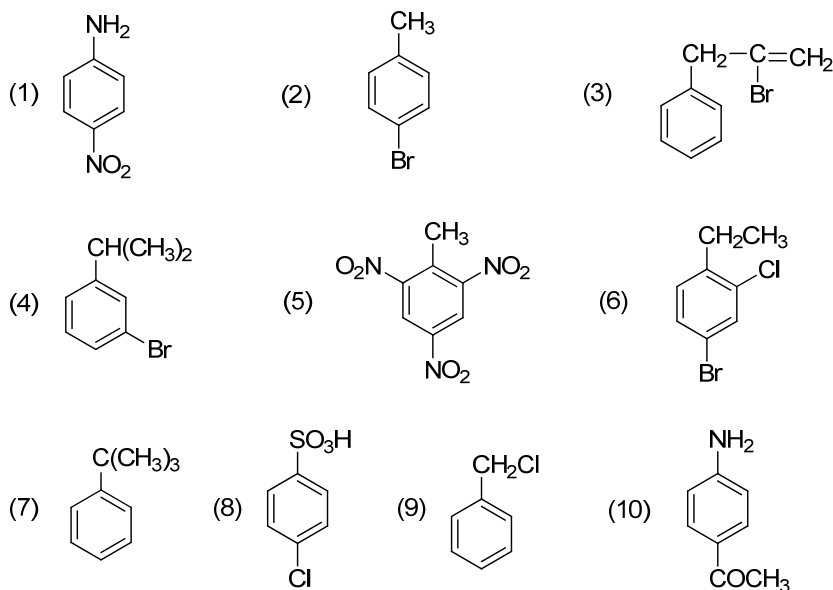
解答:



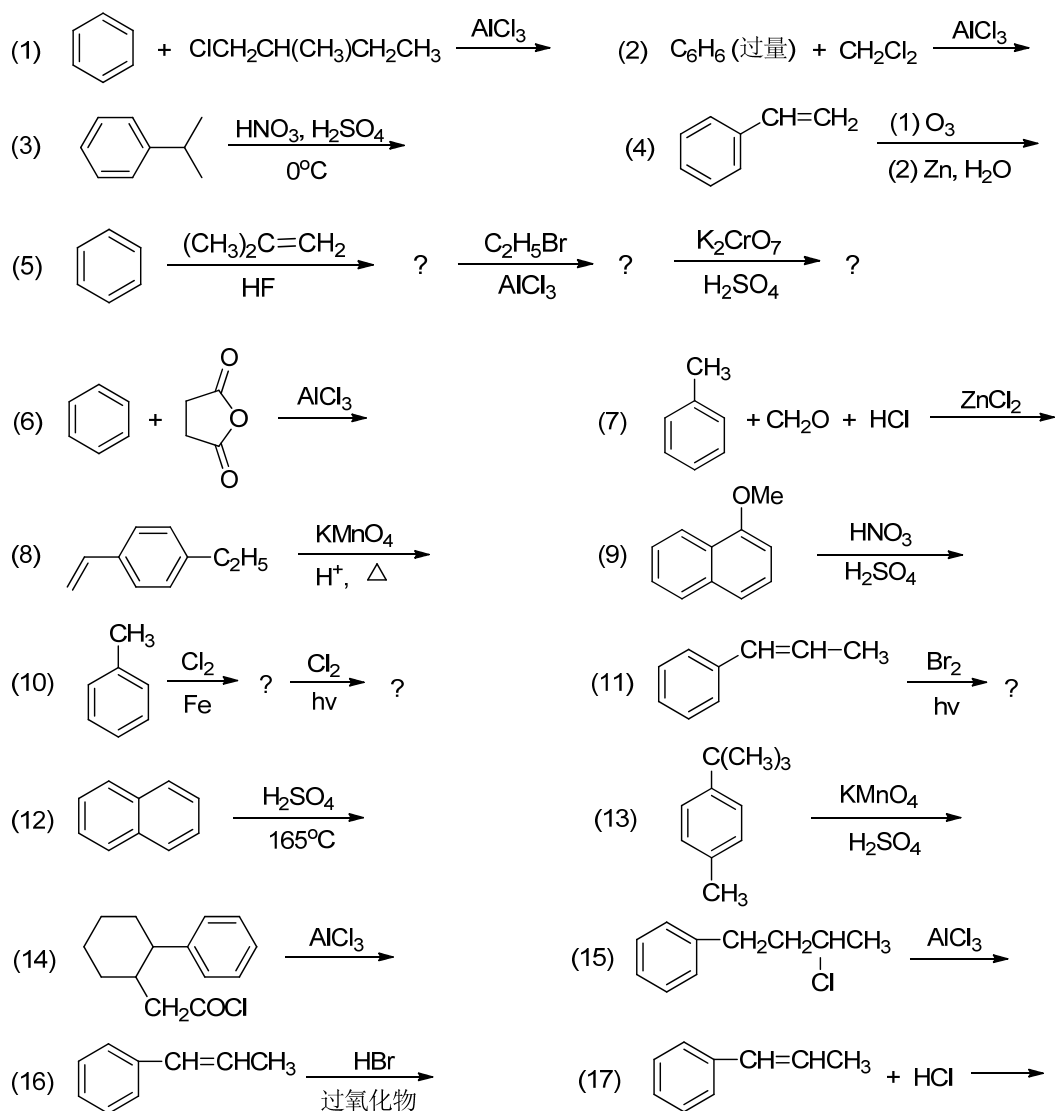
3. 写出下列化合物的构造式。

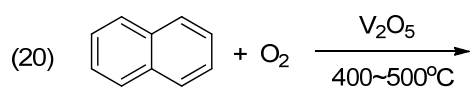
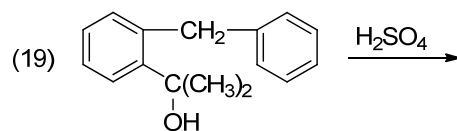
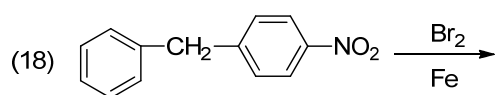
- |                               |  |
|-------------------------------|--|
| (1) <i>p</i> -nitroaniline    | (2) <i>p</i> -bromotoluene               |
| (3) 2-bromo-3-phenylpropene   | (4) <i>m</i> -bromoisopropylbenzene      |
| (5) 2, 4, 6-trinitrotoluene   | (6) 4-bromo-2-chloro-1-ethylbenzene      |
| (7) <i>tert</i> -butylbenzene | (8) <i>p</i> -chlorobenzenesulfonic acid |
| (9) benzyl chloride           | (10) <i>p</i> -acetylaniline             |

解答:

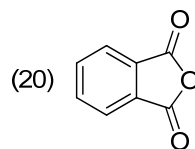
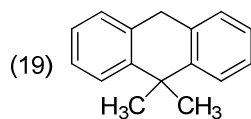
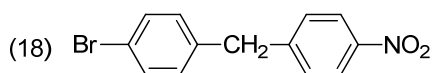
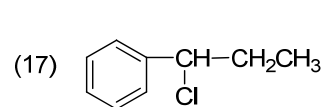
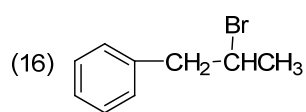
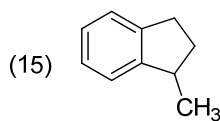
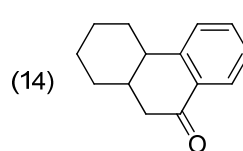
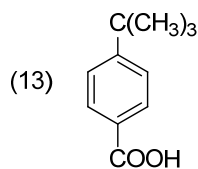
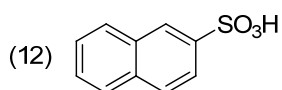
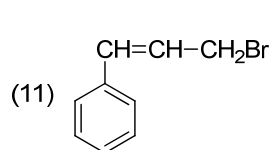
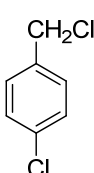
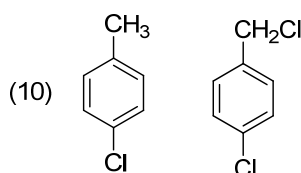
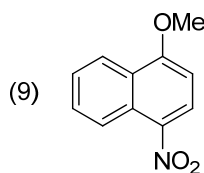
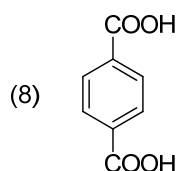
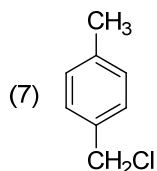
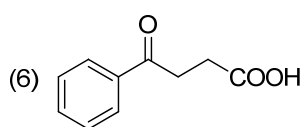
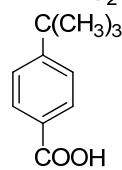
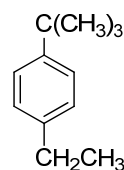
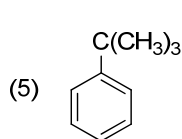
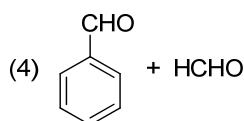
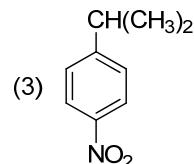
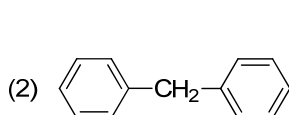
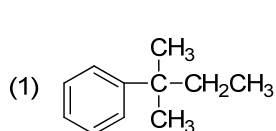


4. 完成下列反应:

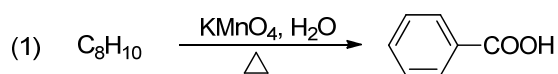


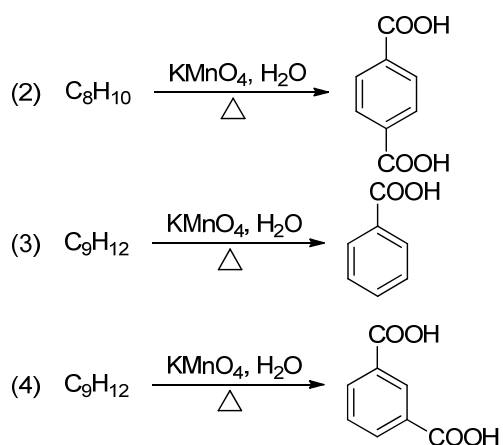


解答:

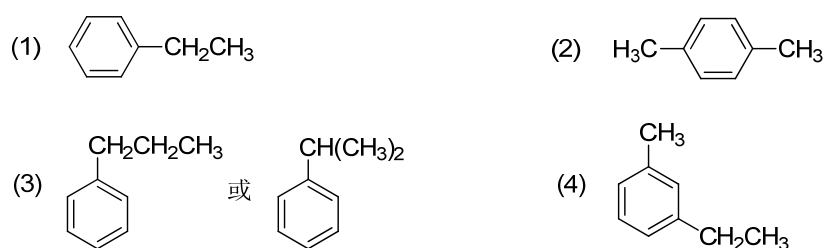


5. 写出下列反应中反应物的构造式:

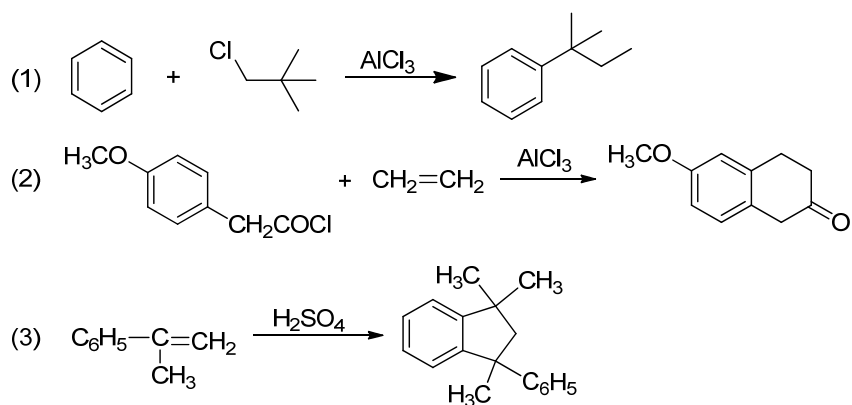




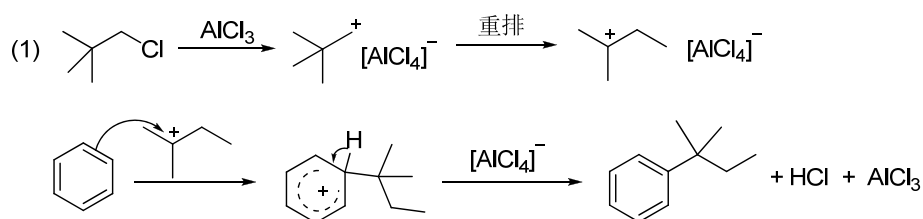
解答：根据烷基苯的氧化反应规律，可以推测出上述烷基苯的结构如下：

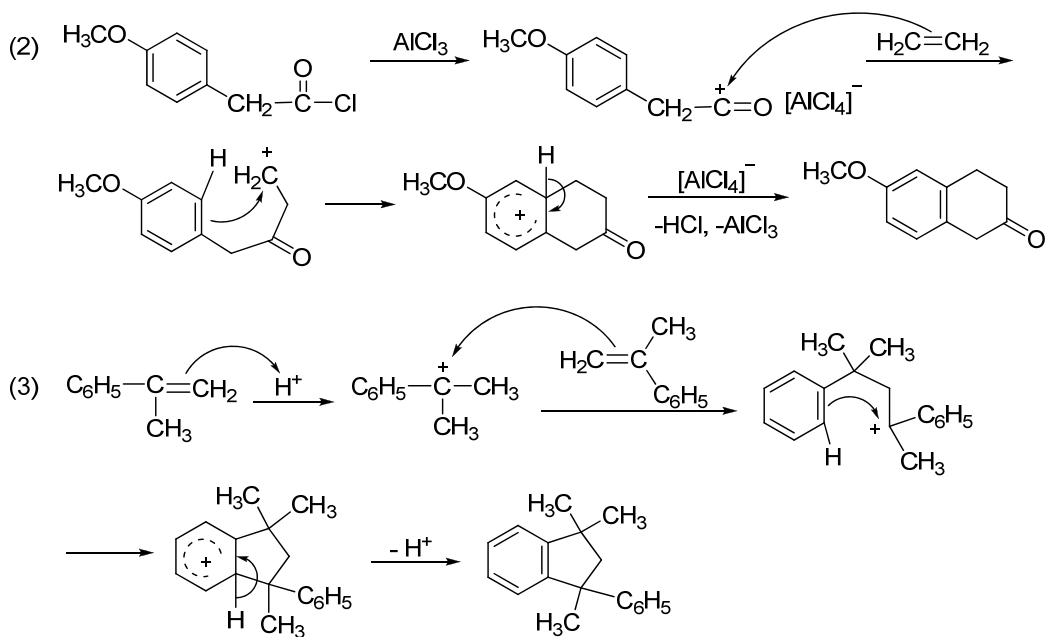


6. 写出下列反应的反应机理。

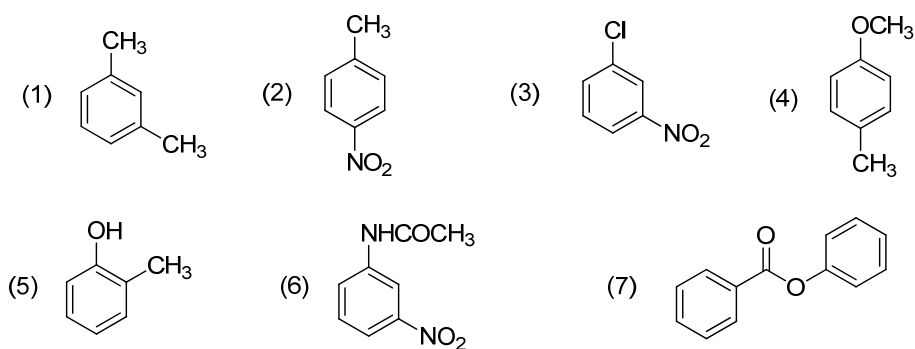


解答：

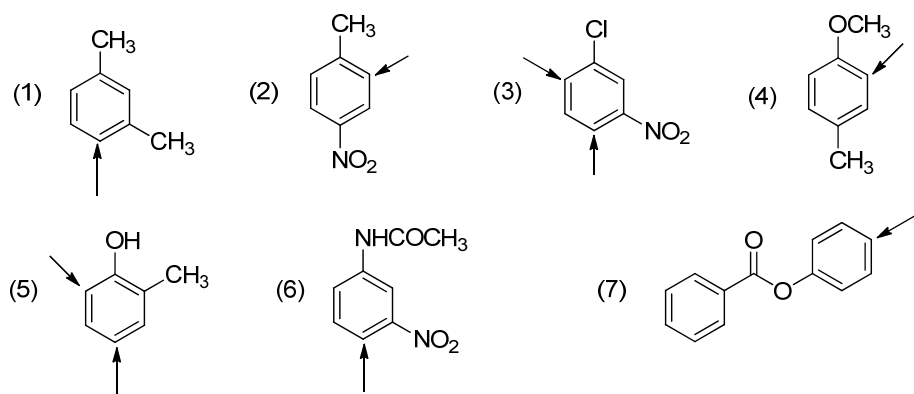




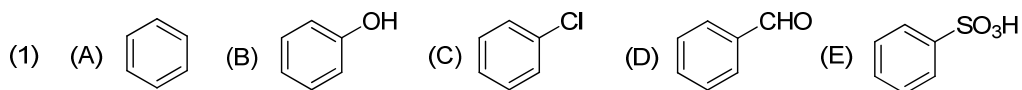
7. 将下列化合物进行一次硝化，试用箭头表示硝基进入的位置（指主要产物）。

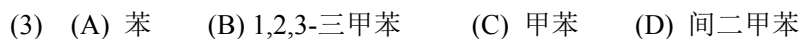
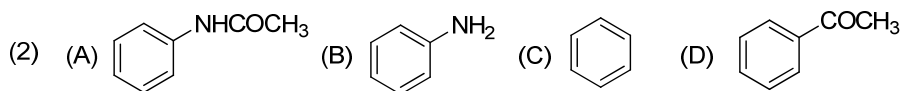


解答：

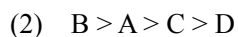
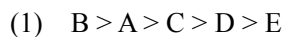


8. 比较下列各组化合物进行硝化反应时的难易。

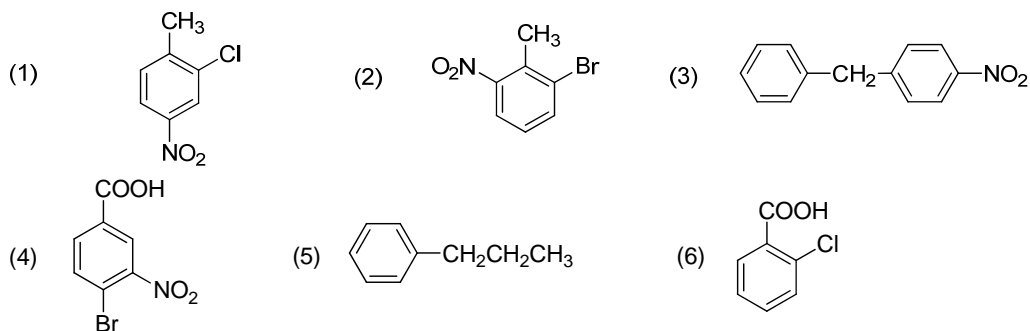




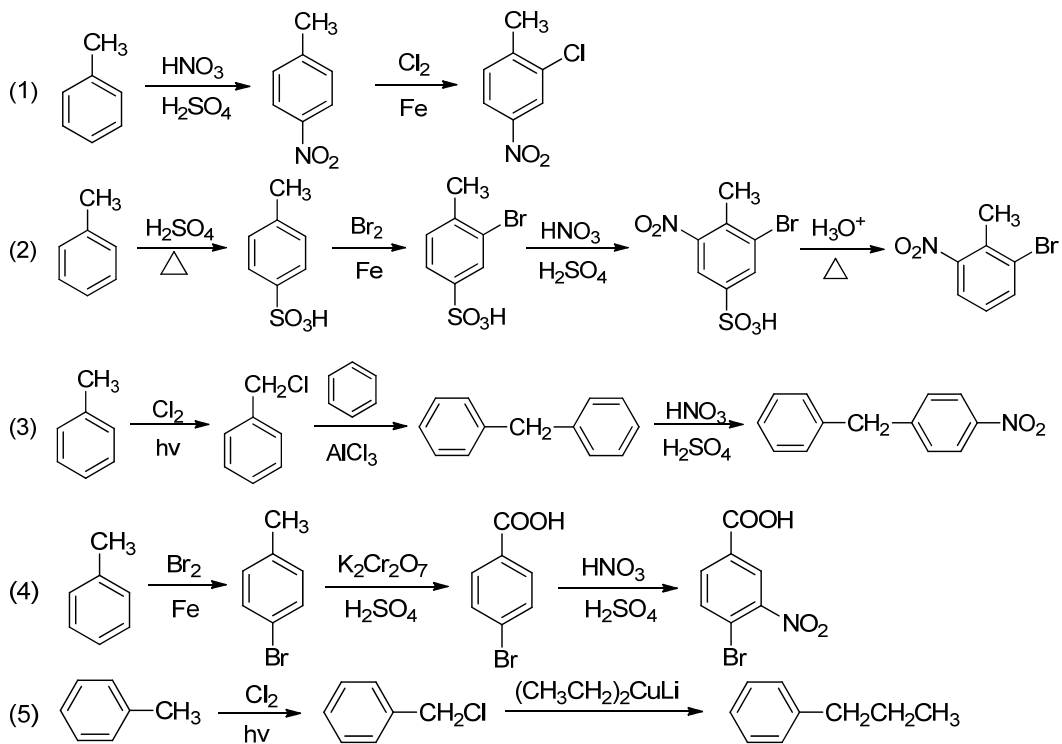
**解答：**芳烃的硝化反应为亲电取代反应，芳环的电子密度越高，亲电取代反应越容易，即：芳环上连有供电子基的反应活性>苯>连有吸电子基的芳烃；苯环上连有的供电子基的给电子能力越强，反应活性越高；苯环上连有的吸电子基的吸电子能力越强，反应活性越差。

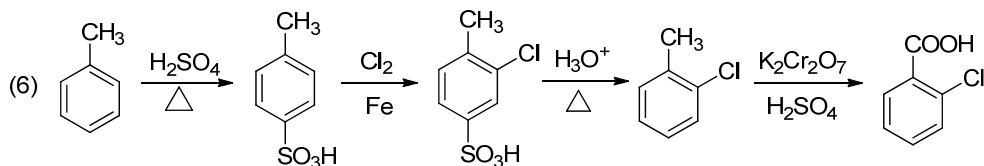


9. 以甲苯为原料合成下列各化合物，请你提供合理的合成路线。



**解答：**



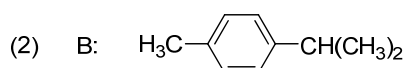
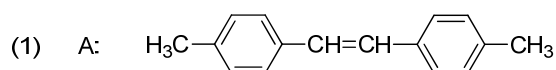


10. 推断下列芳烃的结构式：

(1) 化合物 A ( $C_{16}H_{16}$ ) 可以使溴的  $CCl_4$  和冷的  $KMnO_4$  褪色，可加成等量摩尔数的氢气。用酸性  $KMnO_4$  氧化得到二羧酸  $C_6H_4(COOH)_2$ ，该酸只有一种一溴代产物。

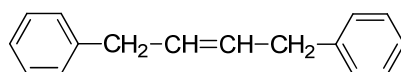
(2) 芳烃化合物 B ( $C_{10}H_{14}$ ) 具有 5 种可能的一溴代物。剧烈氧化 B 得到酸性物质  $C_6H_4(COOH)_2$ ，它只有一种一硝基取代产物。

**解答：**根据题意推测得化合物 A 和 B 的结构如下：



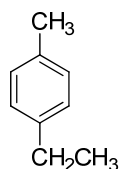
11. 某烃 A 的实验式为  $CH$ ，分子量为 208，强氧化得苯甲酸，臭氧化还原水解仅得苯乙醛。试推测 A 的结构。

**解答：**根据题意推测得化合物 A 的结构如下：



12. 某烃分子式为  $C_9H_{12}$ ，用重铬酸钾氧化后，可得一种二元酸；该烃进行硝化时，所得硝基化合物有两种，写出该烃的构造式。

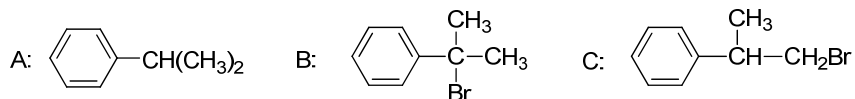
**解答：**根据题意推测得该烃的结构如下：



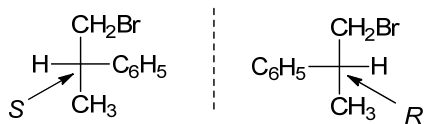
13. 化合物 A 的分子式为  $C_9H_{12}$ ，在光照下与不足量的溴作用，生成 B 和 C 两种产物，它们的分子式都是  $C_9H_{11}Br$ 。B 没有旋光性，不能拆分；C 有没有旋光性，但能被拆分成一对对映体。从 A 的核磁共振氢谱得知分子中有苯基。写出 A、B、C 的结构式，再用 Fischer 投影式表示 C 的对映体，并分别用 *R/S* 表示其构型。

**解答：**根据题意推测得化合物 A、B、C 的结构如下：

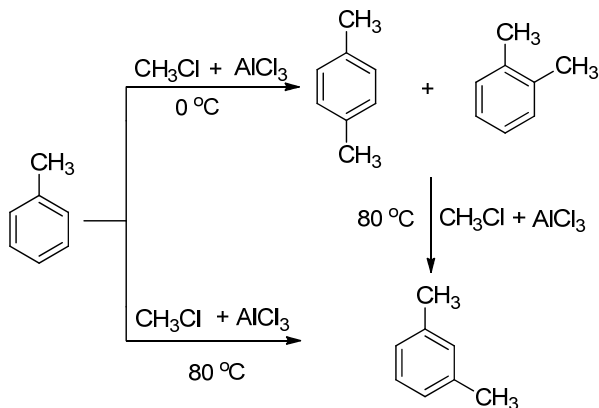




化合物 C 的 Fischer 投影式及相应的构型标记如下：



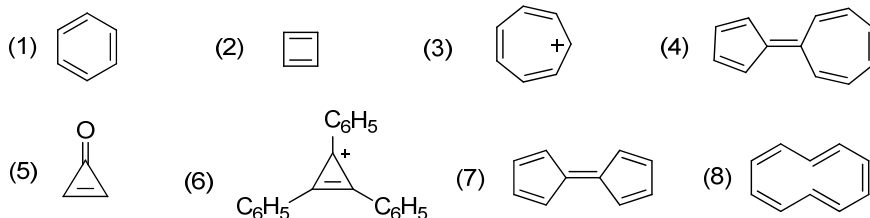
14. 在下列傅-克反应过程中，哪一个产物是速率控制产物？哪一个为平衡控制产物？



解答：

对二甲苯和邻二甲苯为速度控制产物；间二甲苯为平衡控制产物。

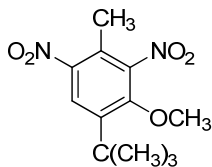
15. 下列化合物或离子哪些具有芳香性？为什么？

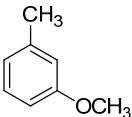


解答：

化合物(1)、(3)、(4)、(5)、(6)有芳香性，因为它们符合 Hückel 规则；化合物(2)、(7)、(8)无芳香性，因为它们不符合 Hückel 规则。

16. 某种人造麝香的化学名叫 4-叔丁基-3-氧甲基-2,6-二硝基甲苯，其结构如下：

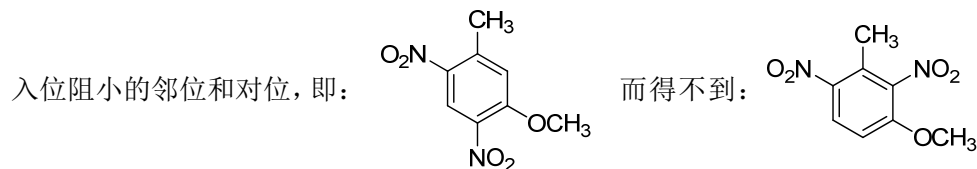


若以  为原料，则两条合成路线：(1)先叔丁基化，然后硝化；(2)先硝化，

再叔丁基化。哪一条路线较为合理？为什么？

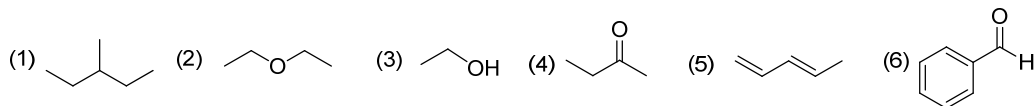
解答：

路线(1)较为合理。因为如果先硝化，甲氧基和甲基的定位作用一致，两个硝基只能进



## 第7章 有机化合物光谱分析基础

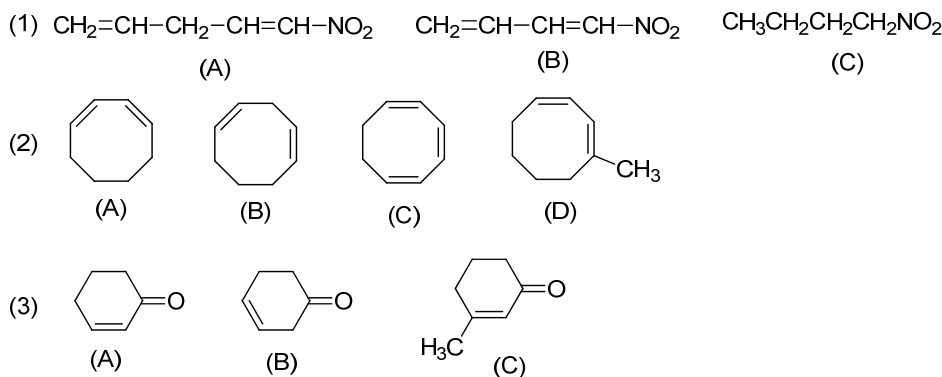
1. 指出哪些化合物可在近紫外区产生吸收带：



解答：

化合物(1)、(2)、(3)在近紫外区无吸收带，化合物(4)、(5)、(6)在近紫外区有吸收带。

2. 指出下列哪些化合物的紫外吸收波长最长，并按由长到短的顺序排列。



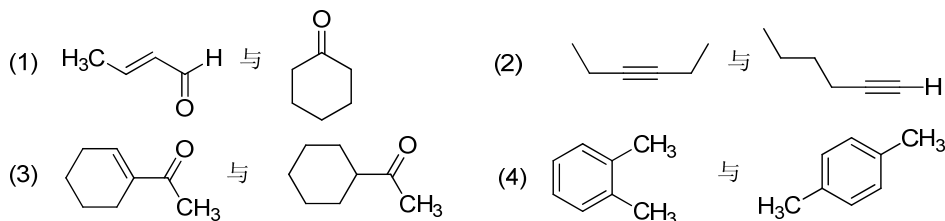
解答：

(1) (B)最长，由长到短的顺序为：(B) > (A) > (C)

(2) (C)最长，由长到短的顺序为：(C) > (D) > (A) > (B)

(3) (C)最长，由长到短的顺序为：(C) > (A) > (B)

3. 指出如何应用红外光谱来区分下列各组化合物：



解答:

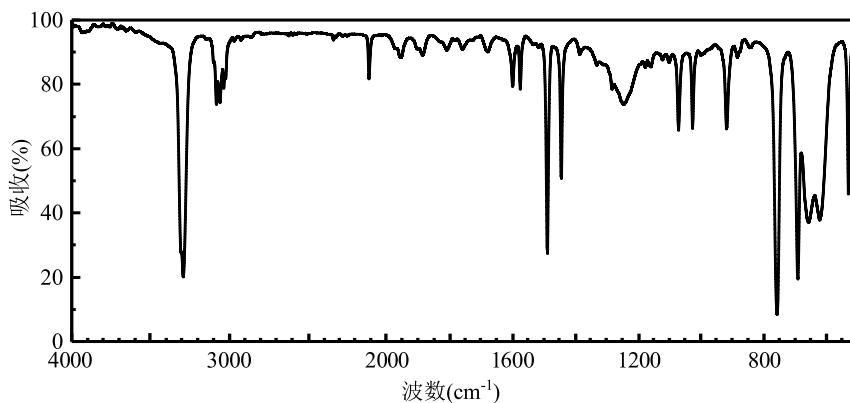
(1) 前者属于醛, 后者属于酮, 可以利用甲酰基( $-\text{CH}=\text{O}$ )的特征吸收峰来区别。前者在  $\sim 2720\text{ cm}^{-1}$  有吸收峰, 后者则无此吸收。

(2) 前者三键位于链中间, 而后者位于链端, 即属于端基炔, 可以利用炔氢的特征性吸收峰来区别。后者在  $3300 \sim 3100\text{ cm}^{-1}$  区域有吸收峰, 而前者在该区域无吸收峰。

(3) 前者为不饱和酮, 后者为饱和酮, 可以利用酮羰基吸收峰的位置改变来区别。后者(饱和酮)的羰基吸收峰位于  $1725 \sim 1705\text{ cm}^{-1}$ ; 前者(不饱和酮)由于双键与羰基的共轭, 使羰基吸收峰位移至  $1705 \sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 。

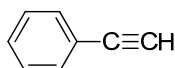
(4) 邻二甲苯与对二甲苯可以利用指纹区的不同取代的 C-H 弯曲振动吸收峰位置不同来区别。邻二甲苯在  $770 \sim 735\text{ cm}^{-1}$  处出现单峰, 而对二甲苯在  $840 \sim 790\text{ cm}^{-1}$  处出现单峰。

4. 化合物 A, 分子式为  $\text{C}_8\text{H}_6$ , 可使  $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$  溶液褪色, 用硝酸银氨溶液处理, 有白色沉淀生成, A 的红外光谱如图所示。A 的结构是什么?

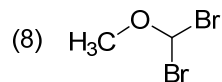
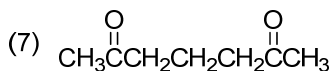
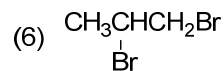
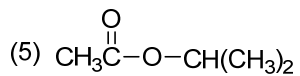
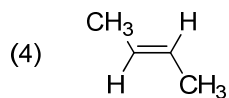
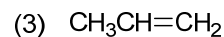
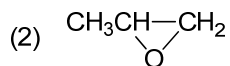
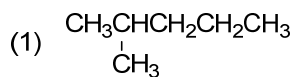


解答:

化合物 A 为苯乙炔, 其结构为:



5. 预计下列每个化合物将有几个核磁共振信号?



解答:

(1) 5 个; (2) 4 个; (3) 4 个; (4) 2 个; (5) 3 个; (6) 4 个 (与手性碳原子相连的亚甲基上的两个氢原子是不等价的); (7) 3 个; (8) 2 个

6. 给出一个或几个符合下列核磁共振氢谱数据的结构式:

(1)  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$   $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  0.88 (二重峰, 6H);  $\delta$  1.86 (多重峰, 1H);  $\delta$  2.45 (二重峰, 2H);  $\delta$  7.12 (单峰, 5H)。

(2)  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$   $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.15 (五重峰, 2H);  $\delta$  2.75 (三重峰, 2H);  $\delta$  3.38 (三重峰, 2H);  $\delta$  7.02 (单峰, 5H)。

(3)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$   $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  1.04 (二重峰, 6H);  $\delta$  1.93 (多重峰, 1H);  $\delta$  3.33 (二重峰, 2H)。

(4)  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$   $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  1.30 (单峰, 9H);  $\delta$  7.28 (单峰, 5H)。

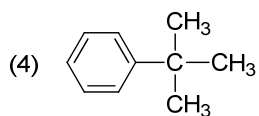
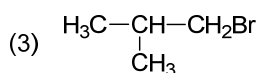
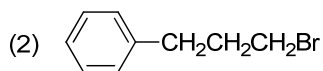
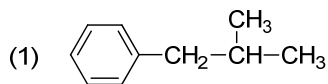
(5)  $\text{C}_9\text{H}_{10}$   $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.04 (五重峰, 2H);  $\delta$  2.91 (三重峰, 4H);  $\delta$  7.17 (单峰, 4H)。

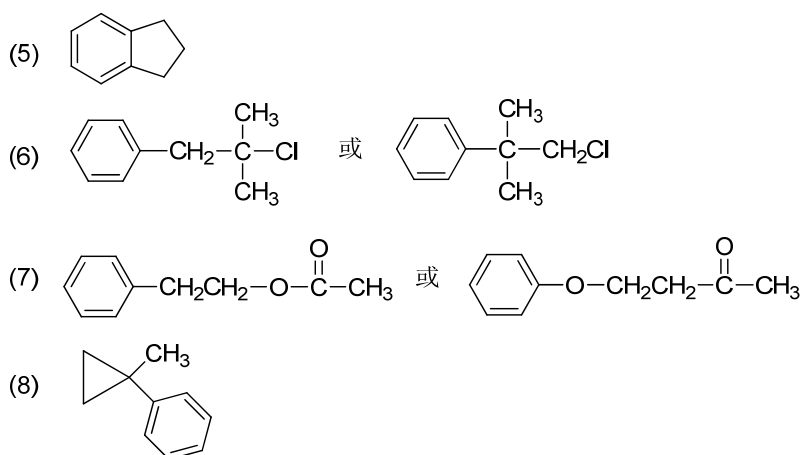
(6)  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$   $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  1.57 (单峰, 6H);  $\delta$  3.07 (单峰, 2H);  $\delta$  7.07 (单峰, 5H)。

(7)  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$   $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.0 (单峰, 3H);  $\delta$  2.9 (三重峰, 2H);  $\delta$  4.3 (三重峰, 2H);  $\delta$  7.25 (单峰, 5H)。

(8)  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$   $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  0.65 (多重峰, 2H);  $\delta$  0.81 (多重峰, 2H);  $\delta$  1.37 (单峰, 3H);  $\delta$  7.17 (单峰, 5H)。

解答:





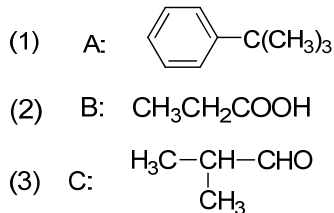
7. 根据下列分子式及核磁共振数据推测出化合物的合理结构:

(1) 化合物 A, 分子式  $C_{10}H_{14}$ ,  $^1H$  NMR 谱数据如下:  $\delta$  1.3 (s, 9H),  $\delta$  7.2 (b, 5H)。

(2) 化合物 B, 分子式  $C_3H_6O_2$ ,  $^1H$  NMR 谱数据如下:  $\delta$  1.2 (t, 3H),  $\delta$  2.4 (q, 2H),  $\delta$  11.3 (s, 1H)。

(3) 化合物 C, 分子式  $C_4H_8O$ ,  $^1H$  NMR 谱数据如下:  $\delta$  1.1 (d, 6H),  $\delta$  2.4 (m, 1H),  $\delta$  9.6 (s, 1H)。

解答:

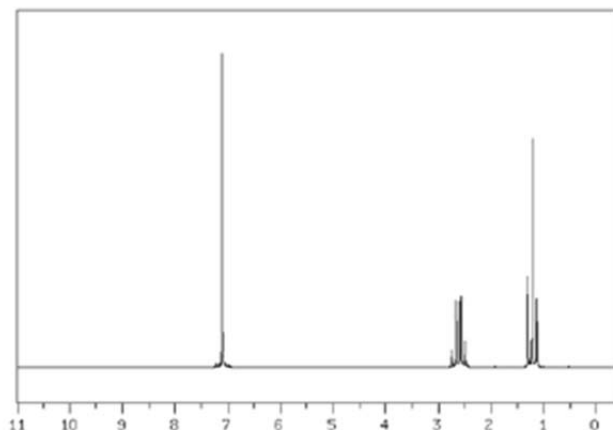


8. 化合物 A 和 B, 分子式均为  $C_4H_8O_2$ , 两者的红外光谱在  $1735\text{ cm}^{-1}$  附近都有强吸收, 它们的  $^1H$  NMR 谱数据如下: 化合物 A:  $\delta$  1.3 (t, 3H),  $\delta$  2.0 (s, 3H),  $\delta$  4.1 (q, 2H)。化合物 B:  $\delta$  1.2 (t, 3H),  $\delta$  2.3 (q, 2H),  $\delta$  3.7 (s, 3H)。试推测出化合物 A 和 B 的结构。

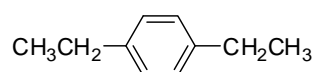
解答: 根据化合物 A 和 B 的光谱数据推测出它们的结构如下:



9. 化合物  $C_{10}H_{14}$ , 其  $^1H$  NMR 图如下,  $\delta$  7.10 处为单峰,  $\delta$  2.50 处为四重峰,  $\delta$  1.25 处为三重峰, 三个信号峰的积分比例为 2: 2: 3, 推测其可能的结构。

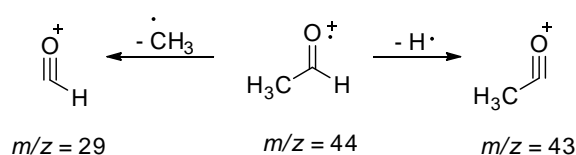


**解答：**根据该化合物的核磁共振氢谱可以推测出该化合物的结构为：

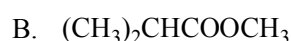


10. 某羰基化合物  $M = 44$ ，质谱图上给出两个强峰， $m/z$  分别为 29 及 43，试推定此化合物的结构。

**解答：**根据该化合物的分子量 (44) 及质谱图中的两个强碎片峰 ( $m/z = 29$  及 43)，可以推测出该化合物的结构为乙醛。其质谱中碎片离子的解释为：

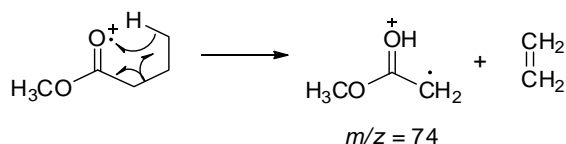


11. 某一酯类化合物，其初步推测为 A 或 B，但质谱图上  $m/z = 74$  处给出一个强峰，试推定其正确的结构。



**解答：**

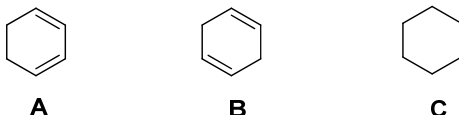
该酯的正确结构为 A。因为质谱图中  $m/z = 74$  的碎片峰为麦氏重排的峰，只有结构 A 能进行麦氏重排，而结构 B 不能进行麦氏重排，故正确结构为 A。结构 A 的麦氏重排过程如下：



12. 两种互为异构体的烃类化合物 A 和 B，分子式为  $\text{C}_6\text{H}_8$ 。A 和 B 经催化氢化后都得到 C，C 的  $^1\text{H}$  NMR 谱只在  $\delta 1.4$  处有一信号，而 A 和 B 的  $^1\text{H}$  NMR 谱在  $\delta 1.5 \sim 2.0$  之间及  $\delta 5.0 \sim$

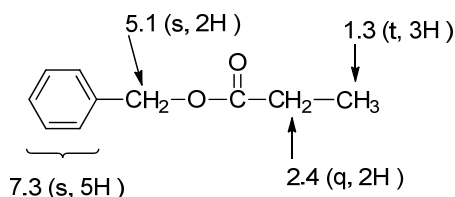
5.7 范围有两个强度相同的吸收信号。紫外光谱测定表明：C 在 200 nm 以上无吸收，B 虽然在 200 nm 以上无吸收，但吸收峰接近 200 nm，A 在 250 nm ~ 260 nm 处有较强的吸收，试确定 A、B、C 的结构。

**解答：**根据以上化合物的性质及核磁共振和紫外光谱数据可以推测出化合物 A、B、C 的结构如下：



13. 根据下列化合物所给分子式、红外、核磁共振数据，试推测其结构，并标明各吸收峰的归属。分子式  $C_{10}H_{12}O_2$ , IR: 3010, 2900, 1735, 1600, 1500  $cm^{-1}$  处有较强吸收峰。 $^1H$  NMR  $\delta_H$ : 1.3 (三重峰, 3H), 2.4 (四重峰, 2H), 5.1 (单峰, 2H), 7.3 (单峰, 5H)。

**解答：**根据化合物的分子式、红外光谱和核磁共振数据，可以推测出该化合物的结构为：丙酸苄酯，其核磁共振峰的归属如下：

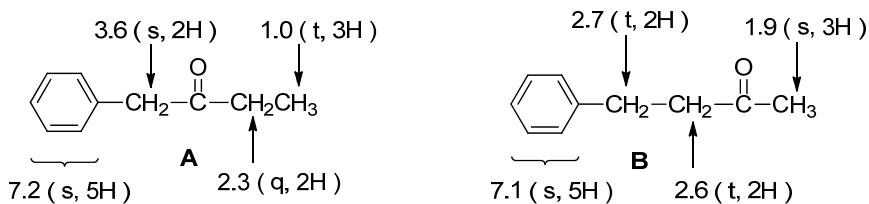


14. 化合物 A 和 B，化学式为  $C_{10}H_{12}O$ , IR: 在 1720  $cm^{-1}$  处均有强吸收峰； $^1H$  NMR, 化合物 A:  $\delta = 7.2$  (单峰, 5H), 3.6 (单峰, 2H), 2.3 (四重峰, 2H), 1.0 (三重峰, 3H); 化合物 B:  $\delta = 7.1$  (单峰, 5H), 2.7 (三重峰, 2H), 2.6 (三重峰, 2H), 1.9 (单峰, 3H)。试推测出 A 与 B 的结构式，并标明各吸收峰的归属。

**解答：**根据化合物 A 和 B 的分子式、红外光谱及核磁共振数据，可以推测出化合物 A 和 B 的结构如下：

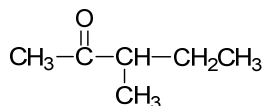


这两个化合物的核磁共振数据的归属如下：



15. 化合物 A 分子式为  $C_6H_{12}O$ , IR 在  $1724\text{ cm}^{-1}$  有强的吸收峰;  $^1\text{H}$  NMR 数据如下:  $\delta$  0.92 (t, 3H), 1.10 (d, 3H), 1.52 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.42 (m, 1H)。试推测出化合物 A 的结构。

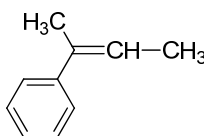
**解答:** 根据化合物 A 的分子式、红外光谱和核磁共振数据。可以推测出该化合物的结构如下:



16. 某化合物分子式为  $C_{10}H_{12}$ , 它具有以下化学性质:

- (1) 在稀的  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  溶液中褪色;
- (2) 强氧化剂氧化生成苯甲酸;
- (3) 臭氧化再分解生成  $C_8H_8O$ 、 $C_2H_4O$  两种化合物。
- (4)  $^1\text{H}$  NMR 谱中出现如下四组峰: 第一组: 单峰, 5H; 第二组: 单峰, 3H; 第三组: 四重峰, 1H; 第四组: 二重峰, 3H。试根据以上性质推测出该化合物的结构。

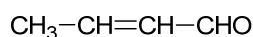
**解答:** 根据化合物的分子式、化学性质及核磁共振氢谱, 可以推测出该化合物的结构如下:



17. 某化合物的分子式为  $C_4H_6O$ , 其光谱性质为:

- (1) UV: 在  $230\text{ nm}$  附近有吸收,  $k > 5000$
- (2)  $^1\text{H}$  NMR:  $\delta$  2.03 (二重峰, 3H);  $\delta$  6.13 (多重峰, 1H);  $\delta$  6.87 (多重峰, 1H);  $\delta$  9.48 (二重峰, 1H)。
- (3) IR: 在  $1720\text{ cm}^{-1}$ 、 $2720\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收。试推测出该化合物的结构。

**解答:** 根据化合物的分子式、紫外光谱、红外光谱及核磁共振氢谱数据, 可以推测出该化合物的结构为:



18. 某化合物的化学、光谱性质如下:

- (1) 元素分析表明仅含 C、H、O; 其最简式为  $C_5H_{10}O$ ;
- (2) IR: 在  $1720\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收; 在  $2720\text{ cm}^{-1}$  处无吸收;



(3) MS:  $M^+ = 86$ ,  $m/z = 71$  强峰,  $m/z = 43$  强峰;

(4) 与稀的  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  溶液的反应呈阴性。

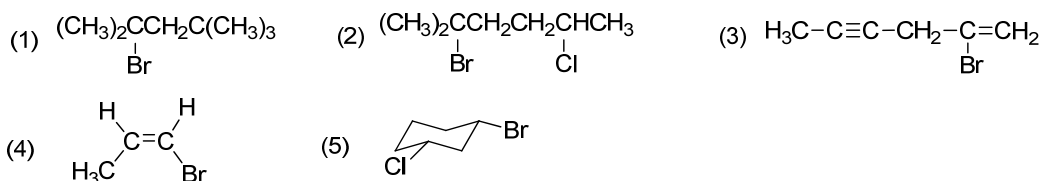
试推测该化合物的结构式。

**解答:** 根据化合物的最简式、红外光谱数据、质谱数据及部分化学性质, 可以推测出该化合物的可能结构如下:



## 第 8 章 卤代烃

1. 用系统命名法命名下列化合物:



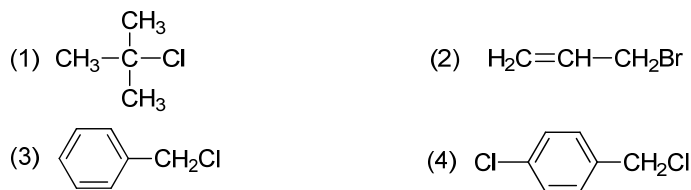
**解答:**

- (1) 2-溴-2,4,4-三甲基戊烷      (2) 2-溴-5-氯-2-甲基己烷  
(3) 2-溴-1-己烯-4-炔      (4) (Z)-1-溴丙烯  
(5) (1S,3R)-1-溴-3-氯环己烷

2. 写出符合下列名称的构造式:

- (1) 叔丁基氯;    (2) 烯丙基溴;    (3) 苄基氯;    (4) 对氯苄基氯

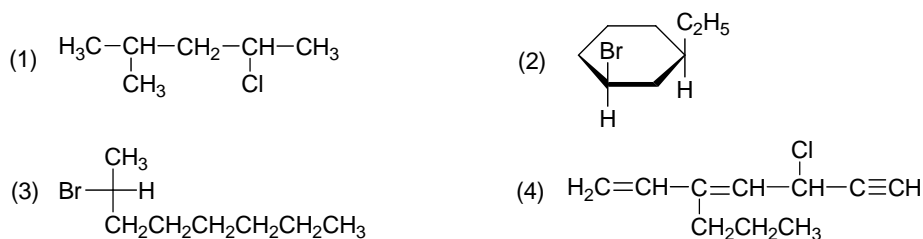
**解答:**



3. 写出下列有机物的构造式, 有“\*”的写出构型式:

- (1) 2-chloro-4-methylpentane      (2) \*cis-1-bromo-3-ethylcyclohexane  
(3) \*(R)-2-bromooctane      (4) 5-chloro-3-propyl-1,3-heptadien-6-yne

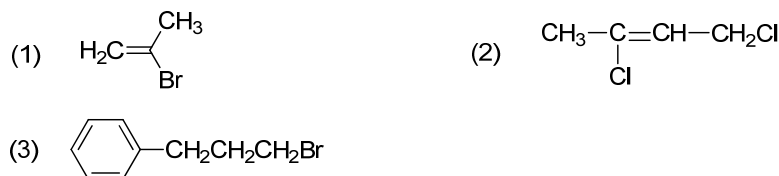
解答:



4. 根据  $^1\text{H}$ NMR 信息, 写出下列卤代烃的结构式:

- (1) 分子式:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ;  $^1\text{H}$ NMR: 2.32 (3H, s), 5.35 (1H, s), 5.54 (1H, s)
- (2) 分子式:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ ;  $^1\text{H}$ NMR: 2.18 (3H, s), 4.16 (2H, d,  $J = 7$  Hz), 5.71 (1H, t,  $J = 7$  Hz)
- (3) 分子式:  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$ ;  $^1\text{H}$ NMR: 2.15 (2H, m), 2.75 (2H, t,  $J = 7$  Hz), 3.38 (2H, t,  $J = 7$  Hz), 7.22 (5H, m)

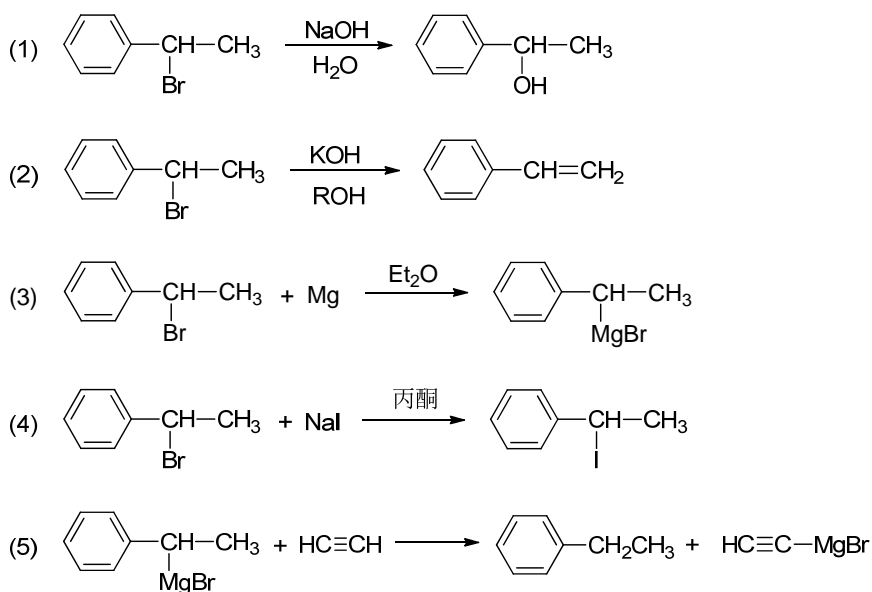
解答: 根据化合物的分子式及核磁共振氢谱数据, 推测出这些卤代烃的结构如下:

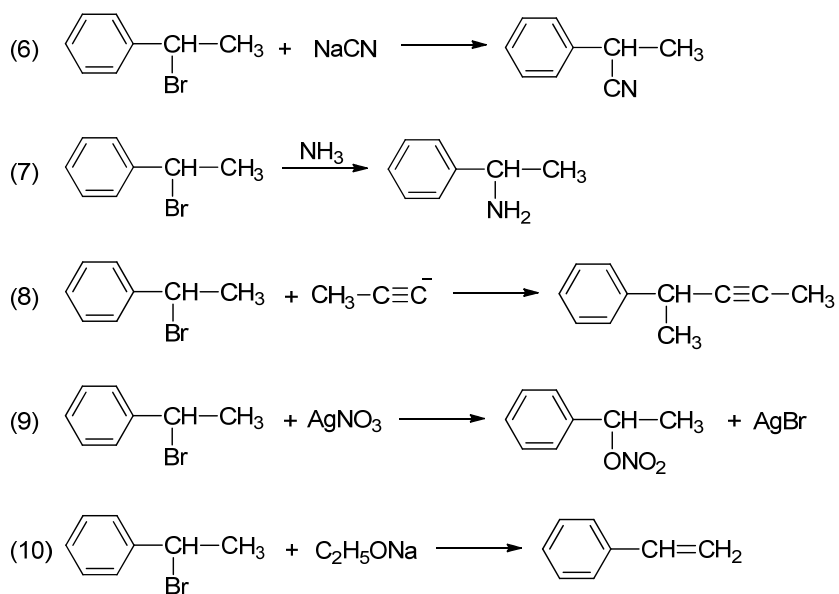


5. 用方程式表示  $\alpha$ -溴代乙苯与下列化合物反应的主要产物。

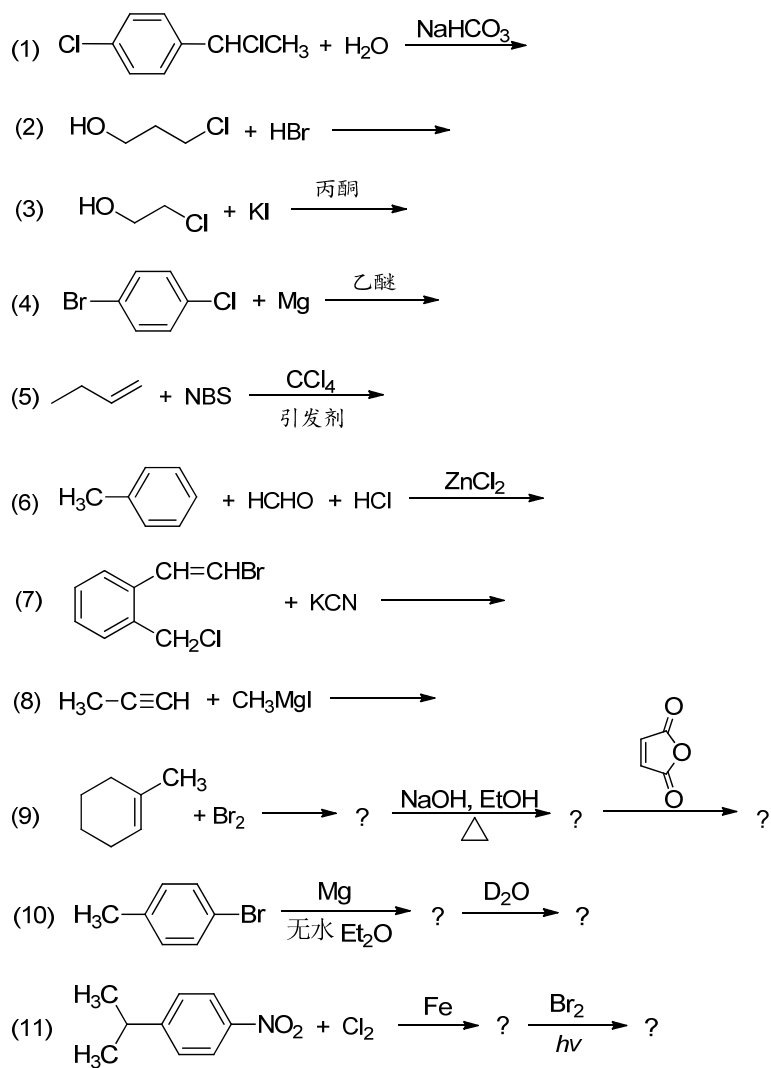
- (1) NaOH(水) (2) KOH(醇) (3) Mg, 乙醚 (4) NaI/丙酮 (5) 产物(3)+ $\text{CH}\equiv\text{CH}$
- (6) NaCN (7)  $\text{NH}_3$  (8)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$  (9)  $\text{AgNO}_3$ , 醇 (10)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$

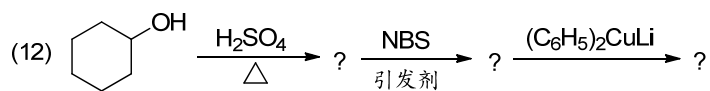
解答:



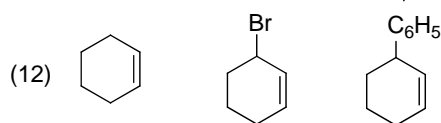
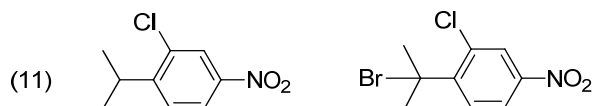
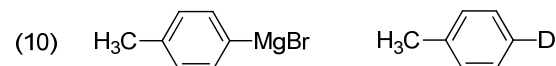
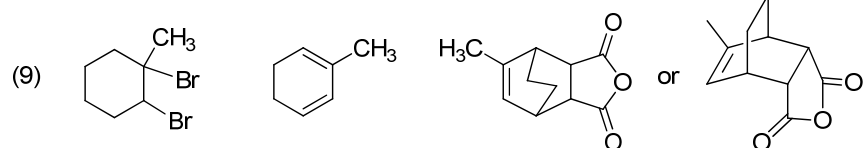
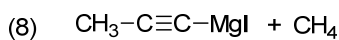
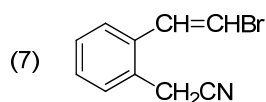
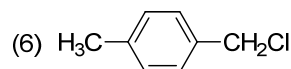
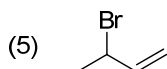
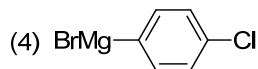
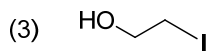
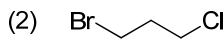
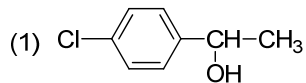


6. 写出下列反应的产物:



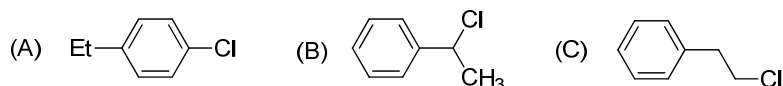


解答:

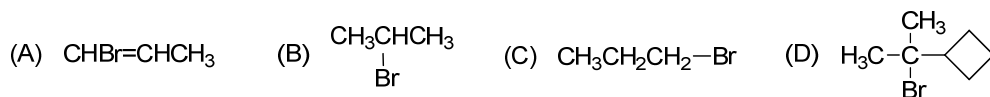


7. 将以下各组化合物, 按照不同要求排列成序:

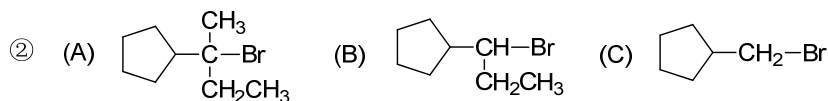
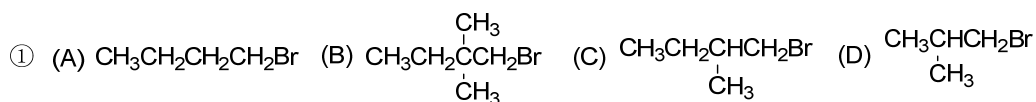
(1) 水解速率:



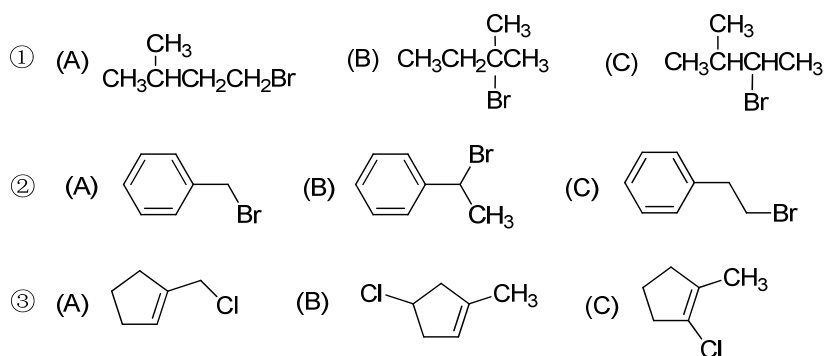
(2) 与  $\text{AgNO}_3$ -乙醇溶液反应难易程度:



(3) 进行  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应速率:



(4) 进行  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应速率:



解答:

(1) 水解速率: (B) > (C) > (A)

(2) 与  $\text{AgNO}_3$ -乙醇溶液反应难易程度: (D) > (B) > (C) > (A)

(3) 进行  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应速率:

① (A) > (D) > (C) > (B)

② (C) > (B) > (A)

(4) 进行  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应速率:

① (B) > (C) > (A)

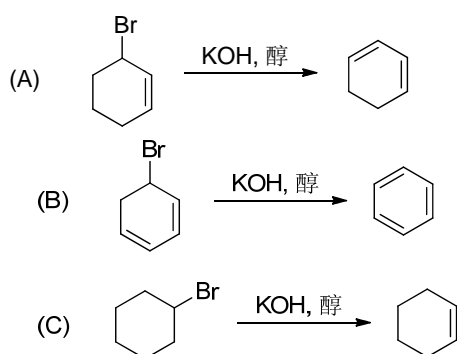
② (B) > (A) > (C)

③ (A) > (B) > (C)

8. 写出下列化合物在浓  $\text{KOH}$  醇溶液中脱卤化氢的反应式, 并比较反应速率的快慢。

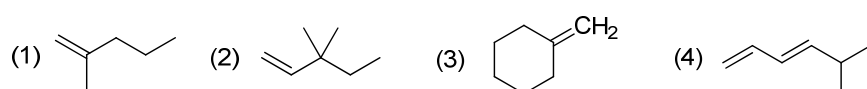
(A) 3-溴环己烯 (B) 5-溴-1,3-环己二烯 (C) 溴代环己烷

解答:

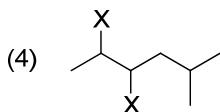
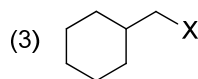
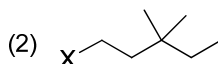
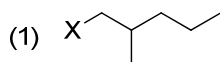


反应速率由快到慢的顺序为: (B) > (A) > (C)

9. 哪一种卤代烷脱卤化氢后可产生下列单一的烯烃?



解答:



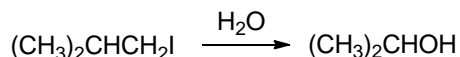
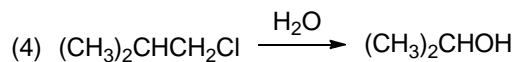
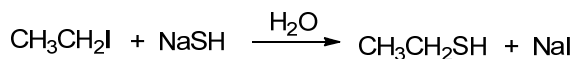
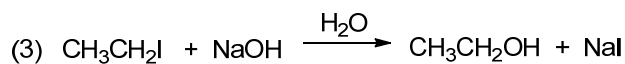
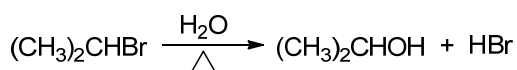
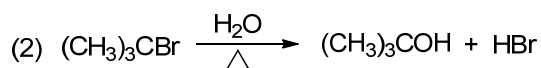
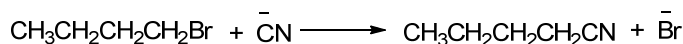
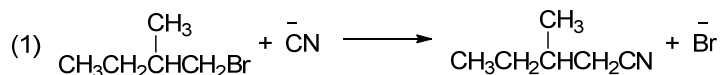
10. 卤代烷和氢氧化钠在水与乙醇混合物中进行反应, 下列反应情况中哪些属于  $S_N1$  历程, 哪些则属于  $S_N2$  历程?

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| (1) 一级卤代烷速率大于三级卤代烷     | (2) 碱的浓度增加, 反应速率无明显变化  |
| (3) 两步反应, 第一步是决定速率的步骤  | (4) 增加溶剂的含水量, 反应速率明显加快 |
| (5) 产物的构型 80%消旋, 20%转化 | (6) 进攻试剂亲核性愈强, 反应速率愈快  |
| (7) 有重排现象              | (8) 增加溶剂含醇量, 反应速率加快    |

解答:

- (1)  $S_N2$     (2)  $S_N1$     (3)  $S_N1$     (4)  $S_N1$     (5)  $S_N1$     (6)  $S_N2$     (7)  $S_N1$     (8)  $S_N2$

11. 指出下列各对亲核反应中, 哪一个反应较快? 并说明理由。



解答:

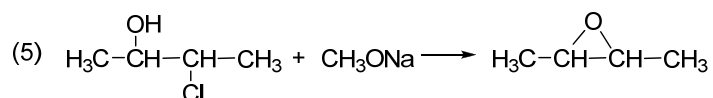
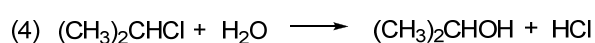
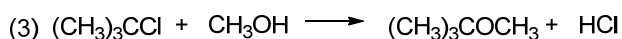
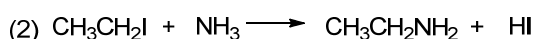
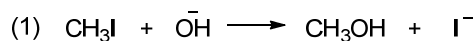
(1) 后一个反应较快。 $1^\circ\text{RX}$  的亲核取代反应一般通过  $S_N2$  历程进行, 在  $S_N2$  反应中空间位阻起关键作用, 由于前一个底物的空间位阻大于后一个底物, 故后一个底物的反应较快。

(2) 前一个反应较快。对于  $S_N1$  反应来说, 碳正离子越稳定, 反应速度越快。前一个卤代烷为  $3^\circ\text{RX}$ , 而后一个为  $2^\circ\text{RX}$ , 对于  $S_N1$  反应来说  $3^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX}$ 。

(3) 后一个反应较快。同一种卤代烷与不同亲核试剂发生亲核取代反应时，亲核试剂的亲核性越强，则反应速率越快。由于 NaSH 的亲核性大于 NaOH，故后一个反应较快。

(4) 后一个反应较快。如果卤代烷的烃基相同，卤原子不同，则卤离子越容易离去，所以速率越快，在这两个反应中 I 的离去能力大于 Cl，故后一个反应较快。

12. 推测下列亲核取代反应主要按 S<sub>N</sub>1 还是按 S<sub>N</sub>2 历程进行？

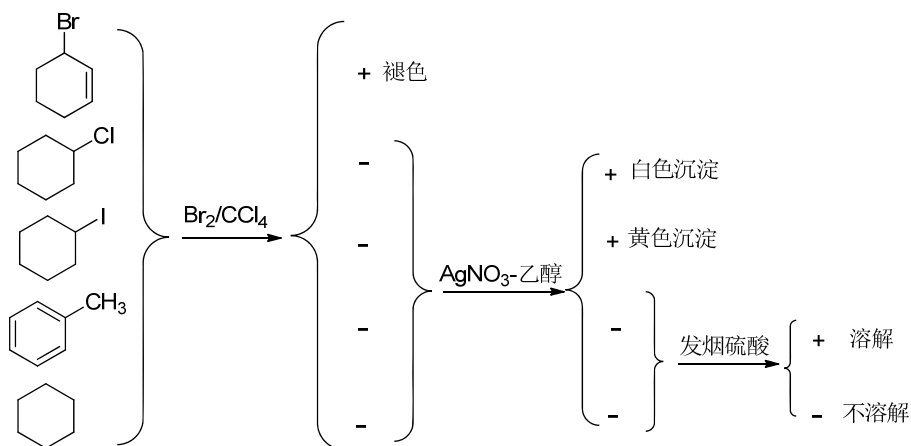


解答：

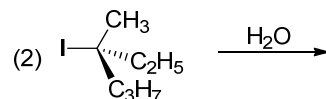
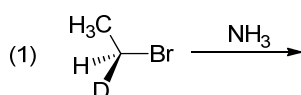
(1) S<sub>N</sub>2      (2) S<sub>N</sub>2      (3) S<sub>N</sub>1      (4) S<sub>N</sub>1      (5) S<sub>N</sub>2

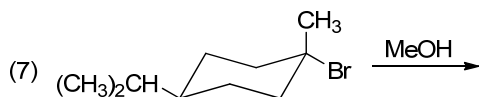
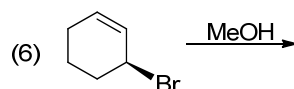
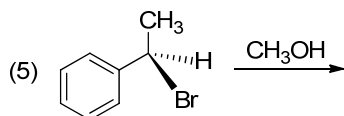
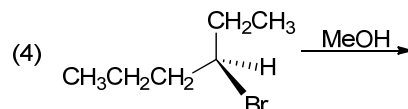
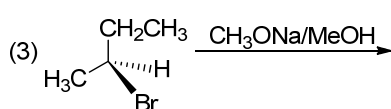
13. 用简便化学方法鉴别下列化合物: 3-溴环乙烯、氯代环乙烯、碘代环乙烷、甲苯、环己烷。

解答：

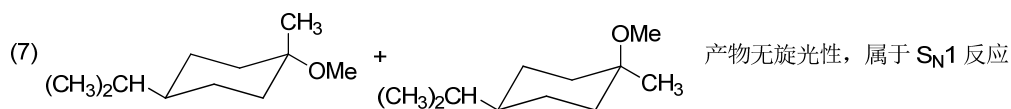
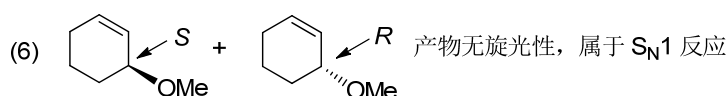
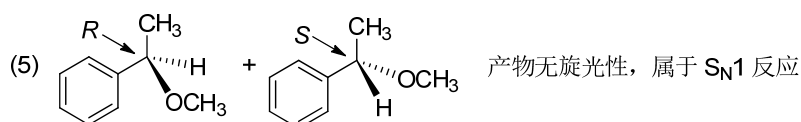
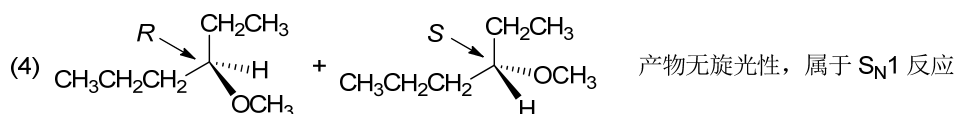
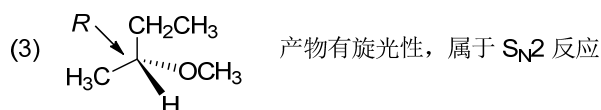
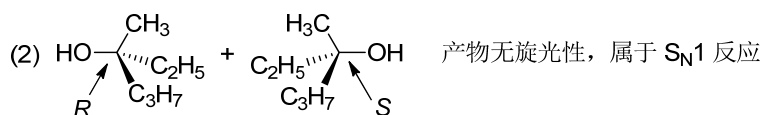
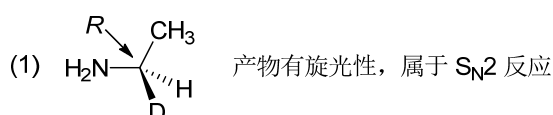


14. 写出下列亲核取代反应产物的构型式，反应产物有无旋光性，并标明 R 或 S 构型，它们是 S<sub>N</sub>1 还是 S<sub>N</sub>2？



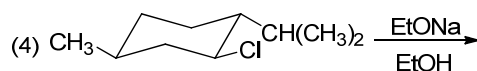
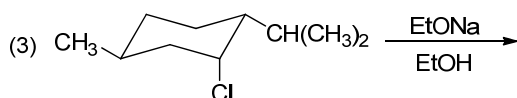
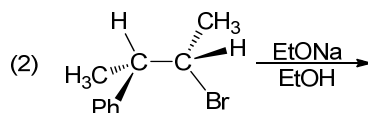
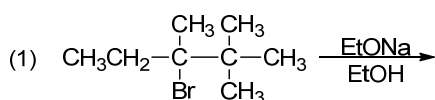


解答:

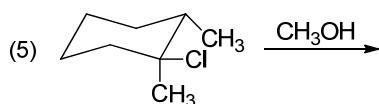


无手性碳原子, 无法标注构型

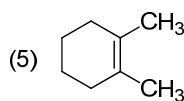
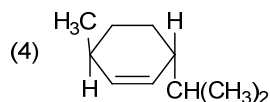
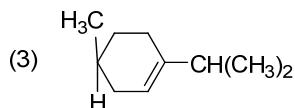
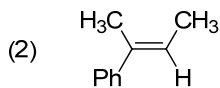
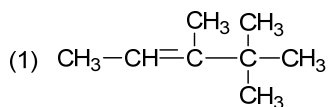
15. 写出下列消除反应的主要产物:







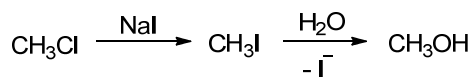
解答:



16. 氯甲烷在  $\text{S}_{\text{N}}2$  水解反应中加入少量  $\text{NaI}$  或  $\text{KI}$  时反应会加快很多, 为什么?

解答:

因为  $\text{I}^-$  既是一个强的亲核试剂, 又是一个好的离去基团。加入  $\text{NaI}$  可以起催化作用, 使反应加快。



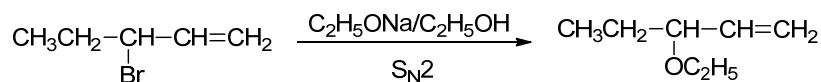
17. 解释以下结果:

(1) 已知 3-溴-1-戊烯与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  在乙醇中的反应速率取决于  $[\text{RBr}]$  和  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ , 产物是 3-乙氧基-1-戊烯; 但是当它与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  反应时, 反应速率只与  $[\text{RBr}]$  有关, 除了产生 3-乙氧基-1-戊烯, 还生成 1-乙氧基-2-戊烯。

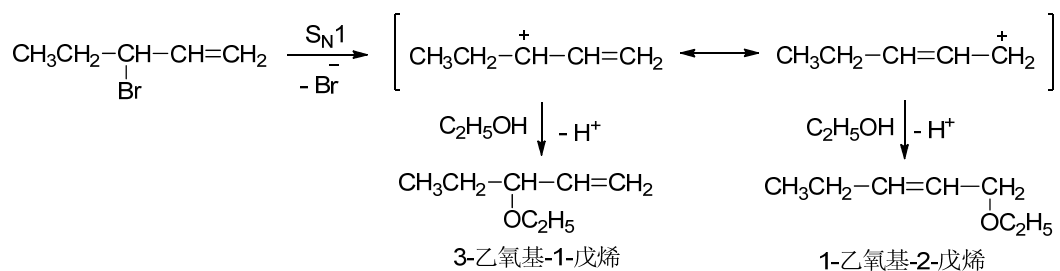
(2) 光学活性的 1,2-二溴环戊烷在加热之后发生外消旋化。

解答:

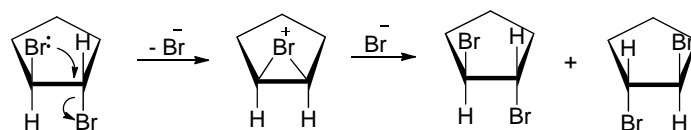
(1) 3-溴-1-戊烯在乙醇中与亲核性强的试剂  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  反应时, 是通过  $\text{S}_{\text{N}}2$  历程进行的, 故反应速率取决于  $[\text{RBr}]$  和  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ , 产物为 3-乙氧基-1-戊烯:



但当它与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  反应时, 由于乙醇为弱亲核试剂, 反应是通过  $\text{S}_{\text{N}}1$  历程进行的, 故反应速率只与  $[\text{RBr}]$  有关。反应先生成烯丙式碳正离子, 其有两种共振式, 它们分别与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  反应得两种产物:

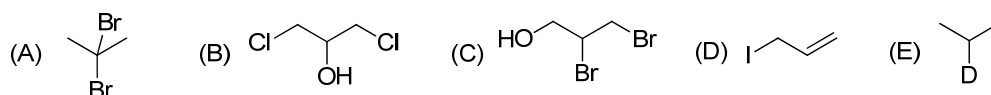


(2) 光学活性的 1,2-二溴环戊烷为反式异构体, 加热后可通过溴的邻基参与形成环状溴正离子, 然后  $\text{Br}^-$  从背面进攻, 得到一对对映体(即外消旋体), 该过程称为外消旋化。

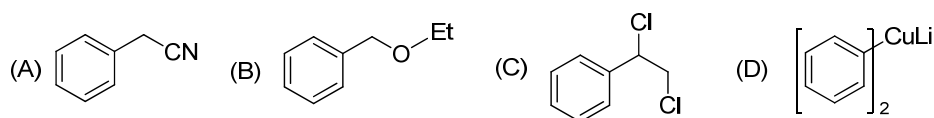


18. 由指定的原料(其它有机或无机试剂可任选), 合成下列化合物。

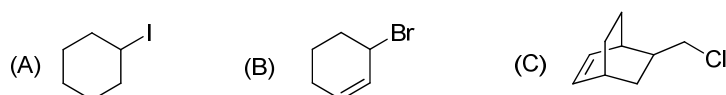
(1) 由丙烯合成下列化合物:



(2) 由苯合成下列化合物:

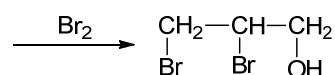
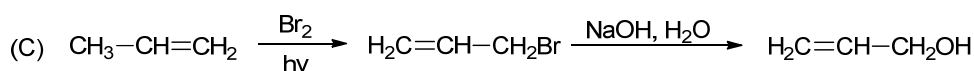
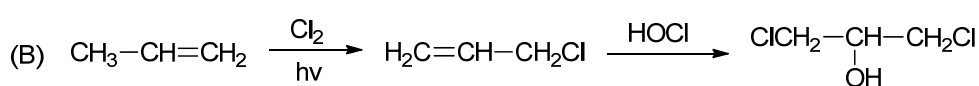
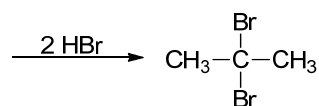
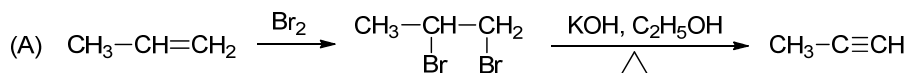


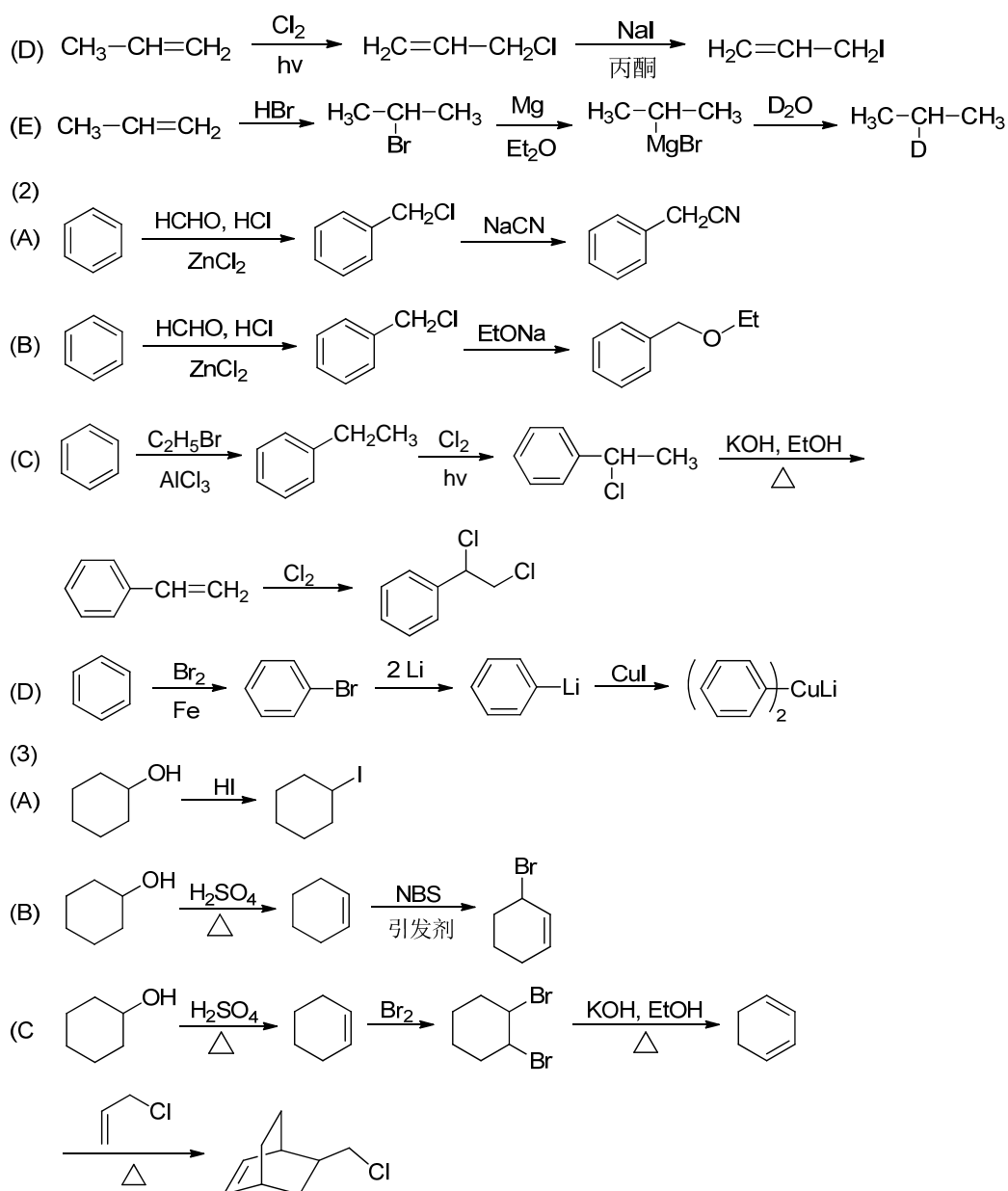
(3) 由环己醇合成下列化合物:



解答:

(1)

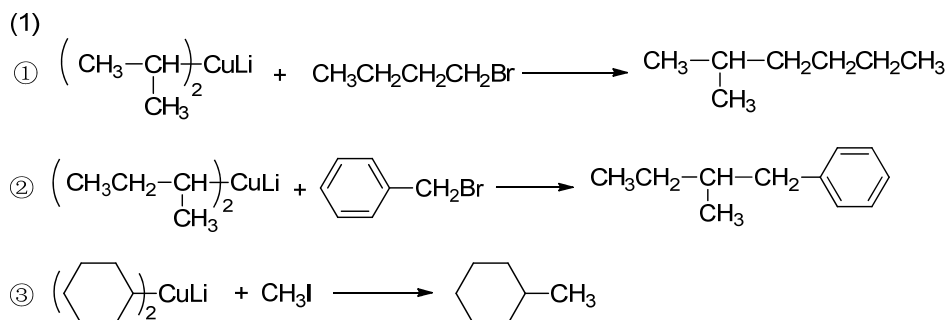




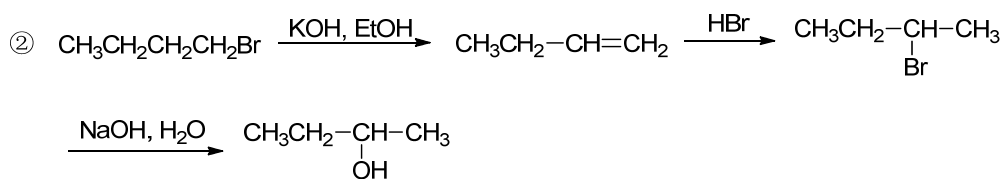
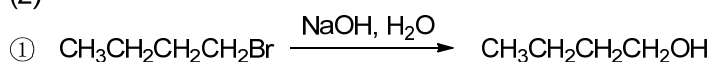
19. 完成以下制备:

- (1) 由适当的铜锂试剂制备: ① 2-甲基己烷 ② 2-甲基-1-苯基丁烷 ③ 甲基环己烷
- (2) 由溴代正丁烷制备: ① 1-丁醇 ② 2-丁醇

解答:

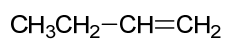


(2)

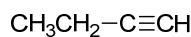


20. 分子式为  $\text{C}_4\text{H}_8$  的化合物 A，加溴后的产物用 NaOH-乙醇溶液处理生成  $\text{C}_4\text{H}_6$  (B)，B 能使溴水褪色，并能与  $\text{AgNO}_3$  的氨溶液发生沉淀反应。推出 A、B 的结构式并写出相应的反应式。

解答：根据题意推测得化合物 A 和 B 的结构如下：

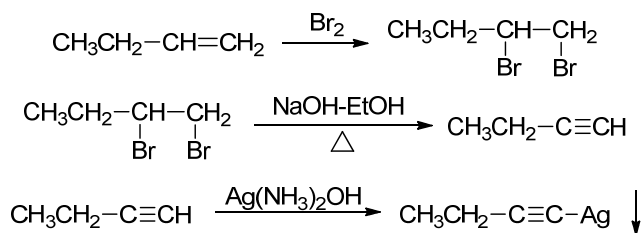


A



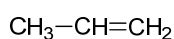
B

相应的反应方程式为：

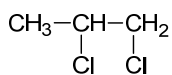


21. 某烃  $\text{C}_3\text{H}_6$  (A) 与氯反应，在低温时生成  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$  (B)；在高温时则生成  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  (C)，使 C 与碘化乙基镁作用得  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  (D)，后者与 NBS 作用生成  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$  (E)。使 E 与氢氧化钠的酒精溶液共热，主要生成  $\text{C}_5\text{H}_8$  (F)，后者又可与丁烯二酸酐发生双烯合成反应生成(G)。写出各步反应式，以及由 A 至 G 的构造式。

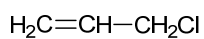
解答：根据题意推测得化合物 A 至 G 的结构如下：



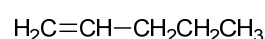
A



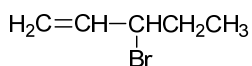
B



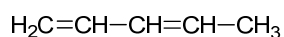
C



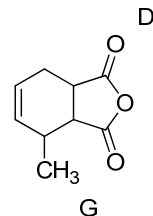
D



E

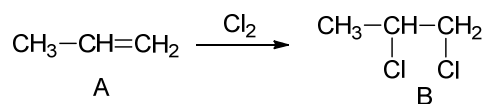


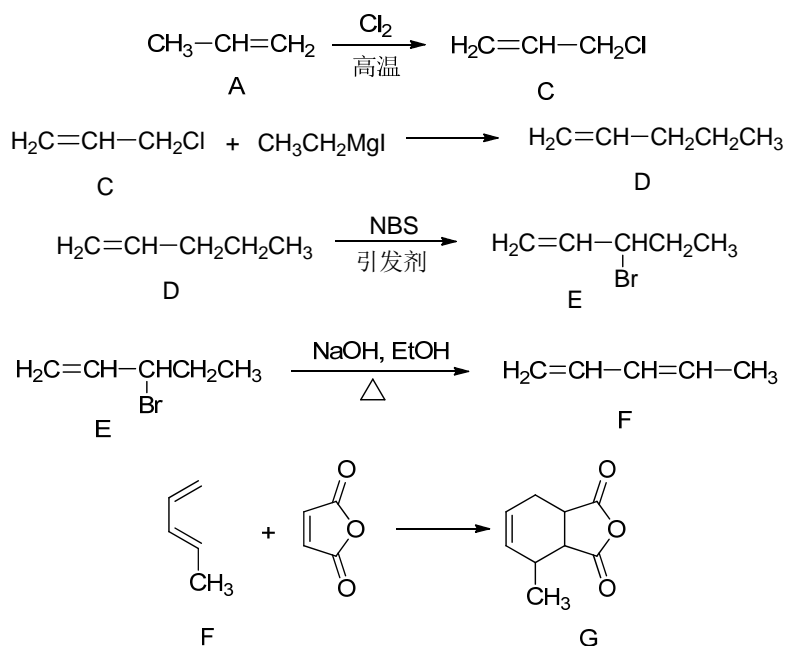
F



G

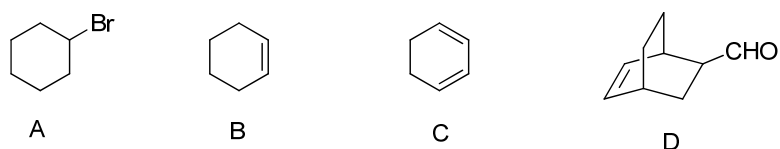
各步反应方程式为：



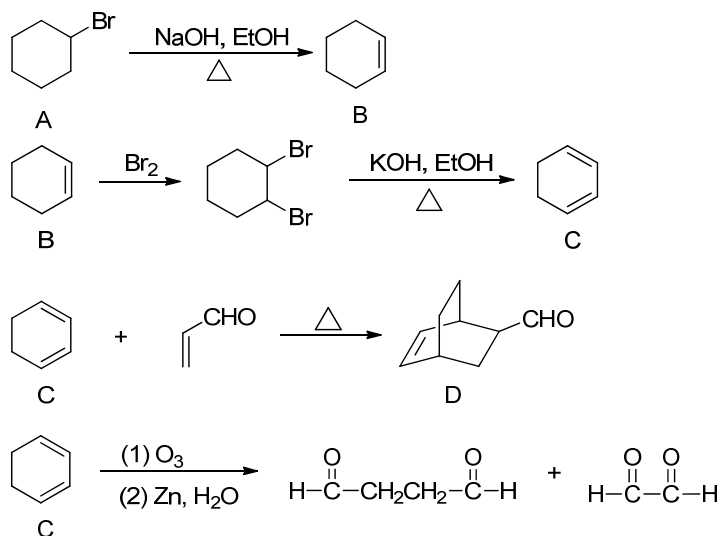


22. 某卤烃 A，分子式  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ ，用  $\text{NaOH}$ -乙醇处理得  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ，B 与溴反应的生成物再用  $\text{KOH}$ -乙醇处理得 C，C 可与  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$  进行狄尔斯-阿尔德反应生成 D。将 C 臭氧水还原水解可得  $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  和  $\text{OHCCHO}$ 。试推出 A、B、C、D 的结构式，并写出所有的反应式。

**解答：** 根据题意推测得化合物 A、B、C、D 的结构如下：



所有的反应式为：



23. 溴化苄与水在甲酸溶液中反应生成苯甲醇，速率与  $[\text{H}_2\text{O}]$  无关，在同样条件下对甲基苯

基溴与水的反应速率是前者的 58 倍。苄基溴与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  在无水乙醇中反应生成苄基乙基醚，速率取決  $[\text{RBr}]$  和  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ ，同样条件下对甲基苄基溴的反应速率仅是前者的 1.5 倍，相差无几。

为什么会有这些结果？试从溶剂极性、试剂的亲核性和取代基团的电子效应（给电子取代基的影响）等方面说明对上述反应的影响。

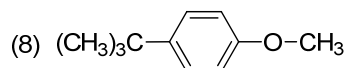
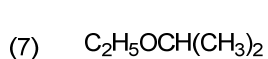
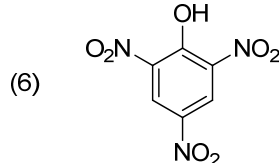
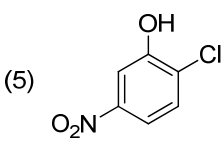
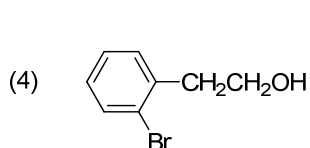
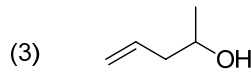
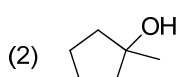
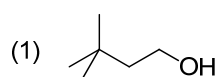
**解答：**

水是弱亲核试剂，甲酸为强极性溶剂，溴化苄和对甲基苄基溴在强极性溶剂中与弱亲核试剂的反应是经过  $\text{S}_{\text{N}}1$  机理进行的，故反应速率与  $[\text{H}_2\text{O}]$  无关。其速率的快慢与生成的碳正离子的稳定性有关，由于甲基的给电子诱导效应和超共轭效应使得对甲苄基正离子的稳定性要远高于苄基正离子，故对甲苄基溴的反应速率是溴化苄的 58 倍。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$  为强亲核试剂，苄基卤化物在强亲核试剂中的亲核取代反应是通过  $\text{S}_{\text{N}}2$  机理进行的，故反应速率取決于  $[\text{RBr}]$  和  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$ 。在  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应中速率的快慢与过渡态的稳定性有关，而溴化苄和对甲基苄基溴在反应中形成的过渡态的稳定性差别不是非常大，故两者反应速率相差无几。

## 第 9 章 醇、酚、醚

1. 写出下列结构式的系统命名：



**解答：**

(1) 3,3-二甲基-1-丁醇

(2) 1-甲基环己醇

(3) 4-戊烯-2-醇

(4) 2-(2-溴苯基)乙醇

(5) 2-氯-5-硝基苯酚

(6) 2,4,6-三硝基苯酚

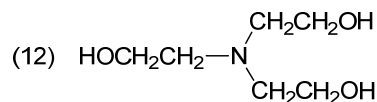
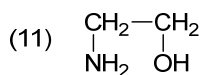
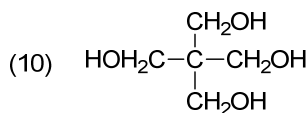
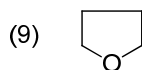
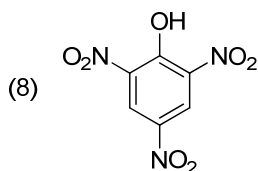
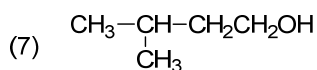
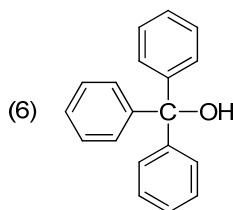
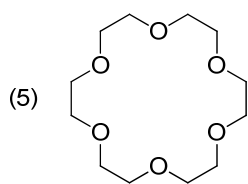
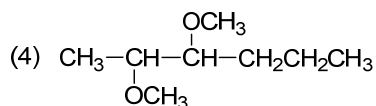
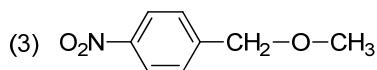
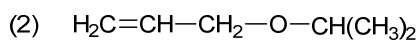
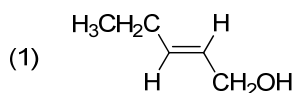
(7) 乙基异丙基醚

(8) 4-叔丁基苯基甲基醚 (或 1-叔丁基-4-甲氧基苯)

2. 写出下列化合物的构造式：

- |                           |                    |            |
|---------------------------|--------------------|------------|
| (1) ( <i>E</i> )-2-戊烯-1-醇 | (2) 烯丙基异丙基醚        | (3) 对硝基苄甲醚 |
| (4) 2,3-二甲氧基己烷            | (5) 18-冠-6         | (6) 三苯甲醇   |
| (7) 异戊醇                   | (8) 苦味酸            | (9) 四氢呋喃   |
| (10) 季戊四醇                 | (11) $\beta$ -氨基乙醇 | (12) 三乙醇胺  |

解答:

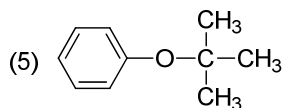
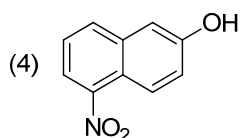
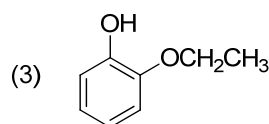
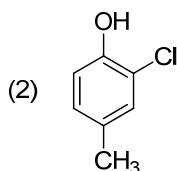
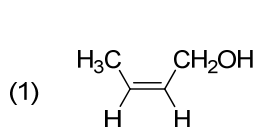


3. 写出下列化合物的构造式:

- (1) (*Z*)-but-2-en-1-ol  
 (3) 2-ethoxyphenol  
 (5) *tert*-butyl phenyl ether

- (2) 2-chloro-4-methylphenol  
 (4) 5-nitro-2-naphthol  
 (6) 1,2-dimethoxyethane

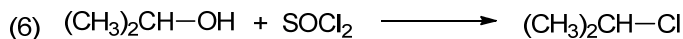
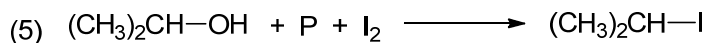
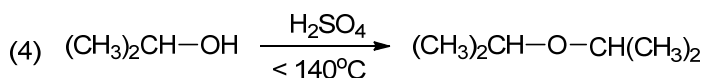
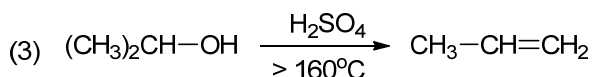
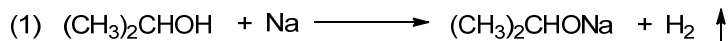
解答:



4. 写出异丙醇与下列试剂作用的反应式:

- |   |  |
|---|--|
| (1) Na  | (2) HBr  |
| (3) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $>160^\circ\text{C}$        | (4) $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $<140^\circ\text{C}$ |
| (5) 红磷+碘  | (6) $\text{SOCl}_2$                                |
| (7) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ | (8) (1)的产物+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$        |

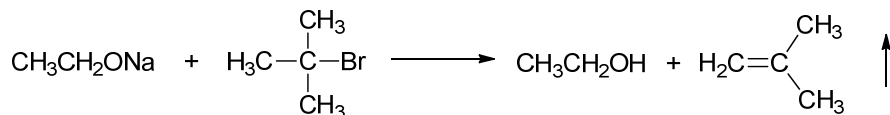
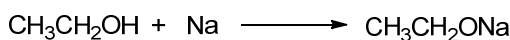
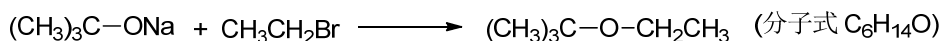
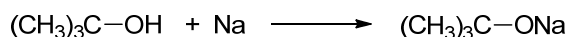
解答:



5. 在叔丁醇中加入金属钠,当钠被消耗后,在反应混合物中加入溴乙烷,这时可得到  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ , 如在乙醇与金属钠反应的混合物中加入 2-甲基-2-溴丙烷, 则有气体产生, 在留下的混合物中仅有乙醇一种有机物。试写出所有的反应式, 并解释这两个实验为什么不同?

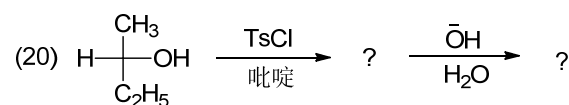
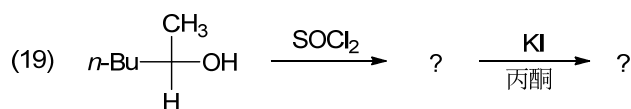
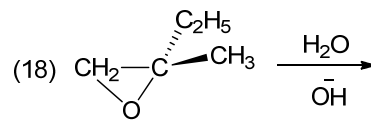
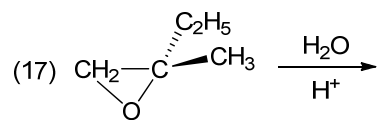
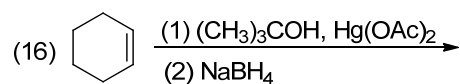
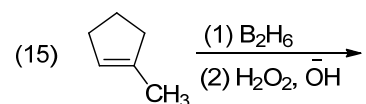
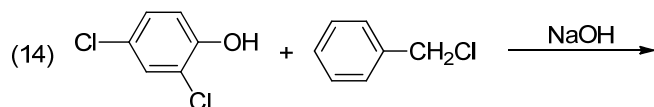
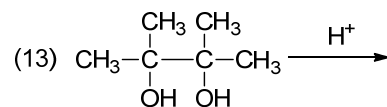
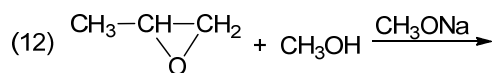
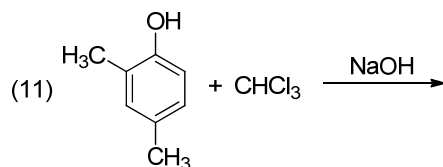
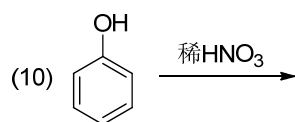
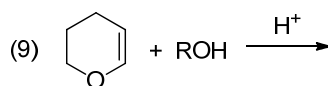
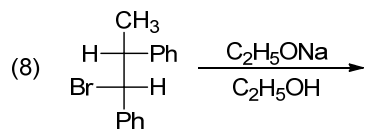
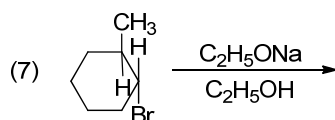
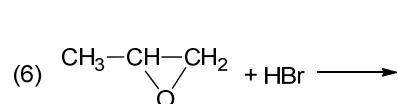
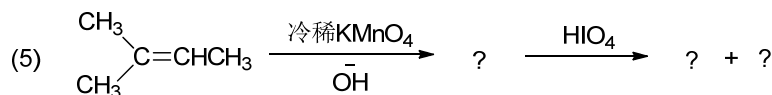
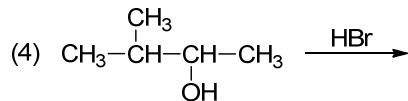
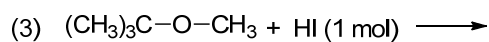
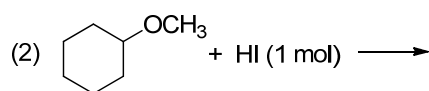
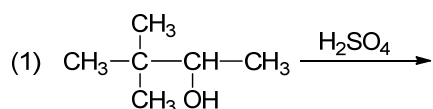
解答:

溴乙烷属于  $1^\circ\text{RX}$ , 它与叔丁醇钠发生的是亲核取代反应, 生成的产物为醚。而 2-溴-2-甲基丙烷属于  $3^\circ\text{RX}$ , 它与强碱乙醇钠发生的是消除反应, 生成是产物是异丁烯, 异丁烯在常温下为气体。其反应过程如下:

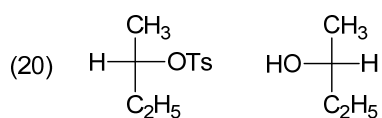
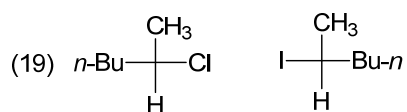
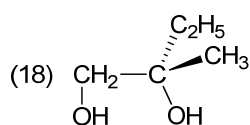
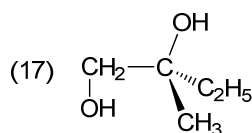
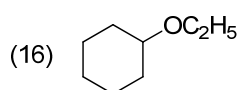
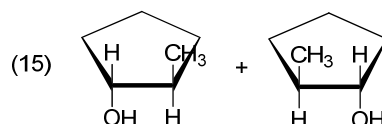
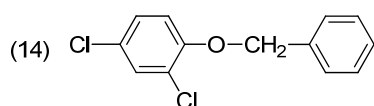
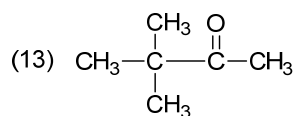
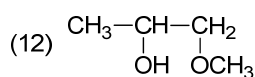
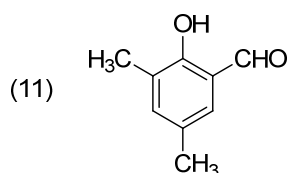
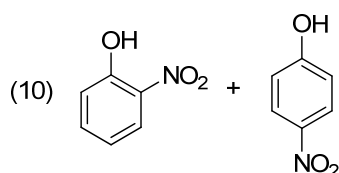
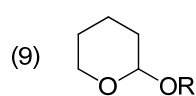
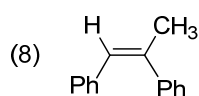
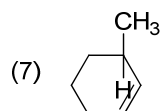
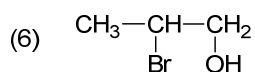
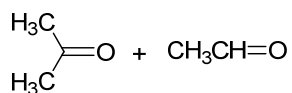
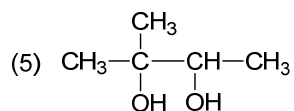
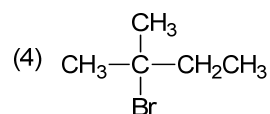
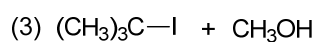
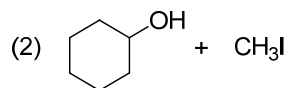
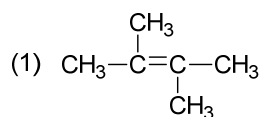




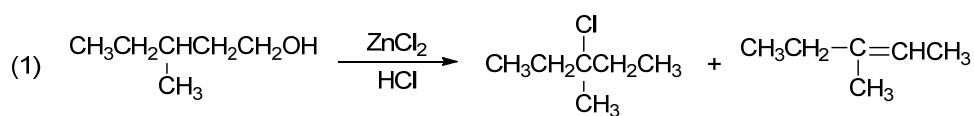
6. 完成下列各反应:

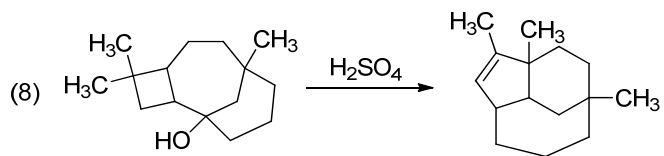
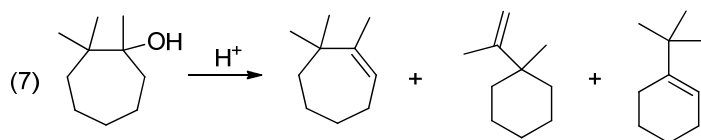
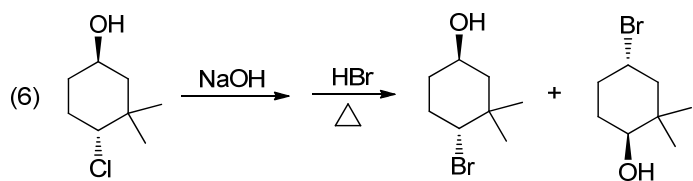
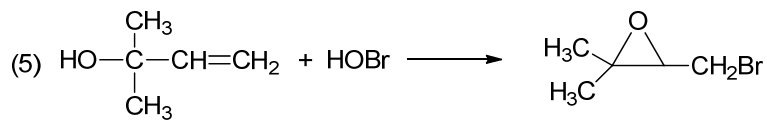
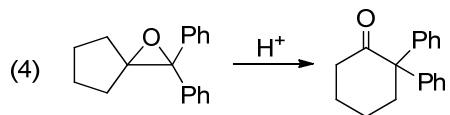
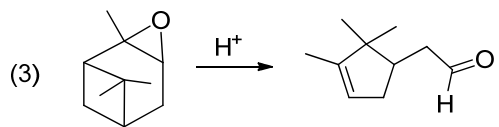
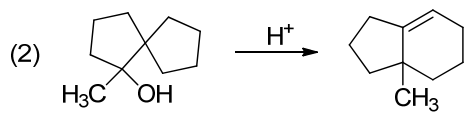


解答:

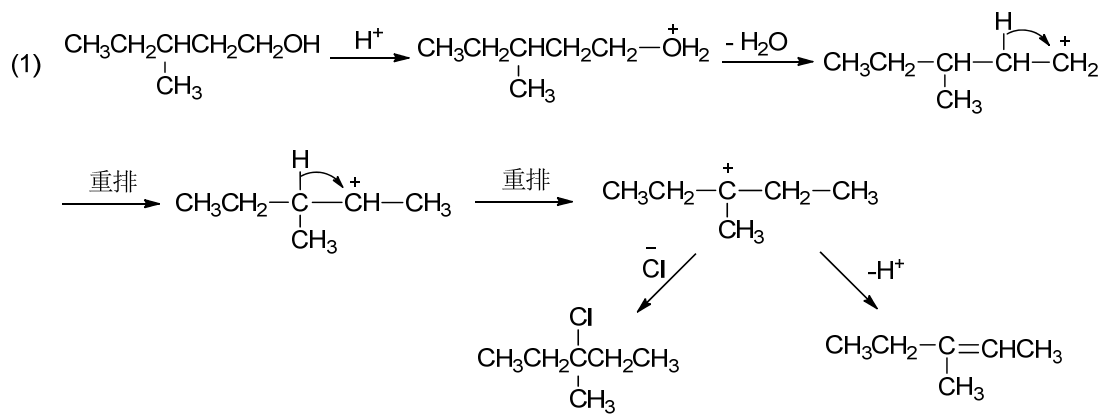


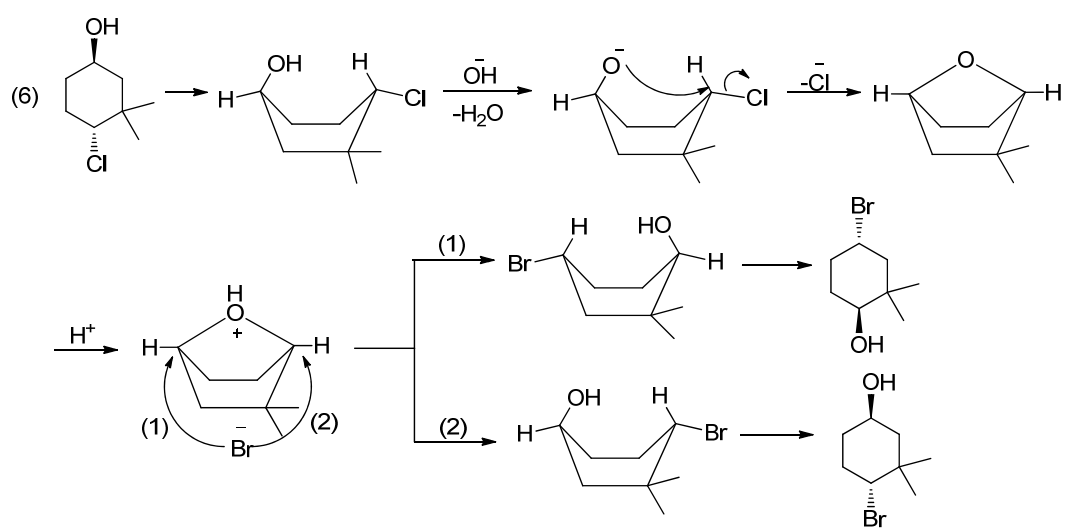
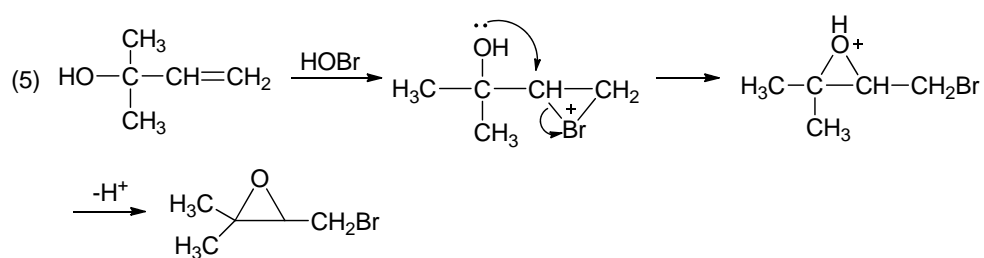
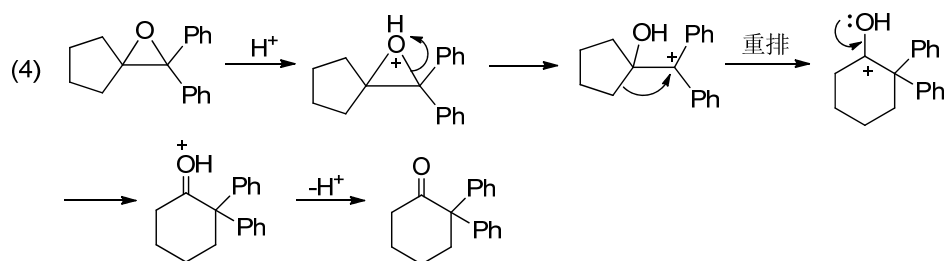
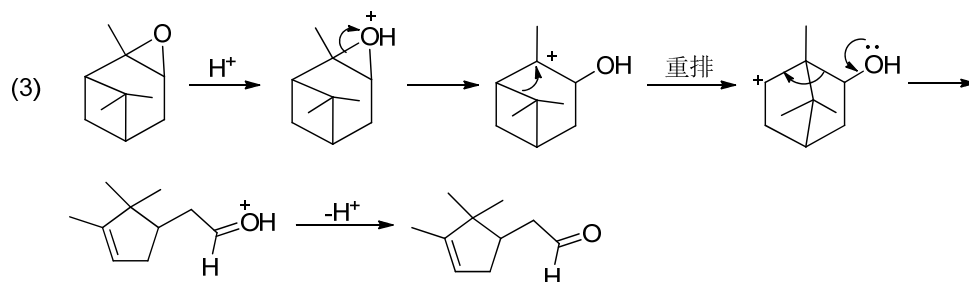
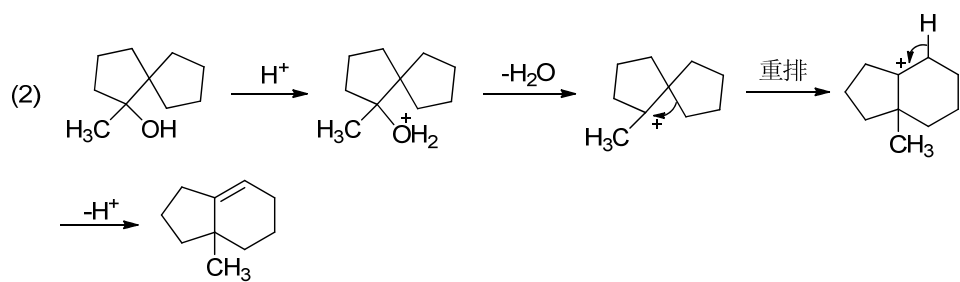
7. 用历程解释下列反应:

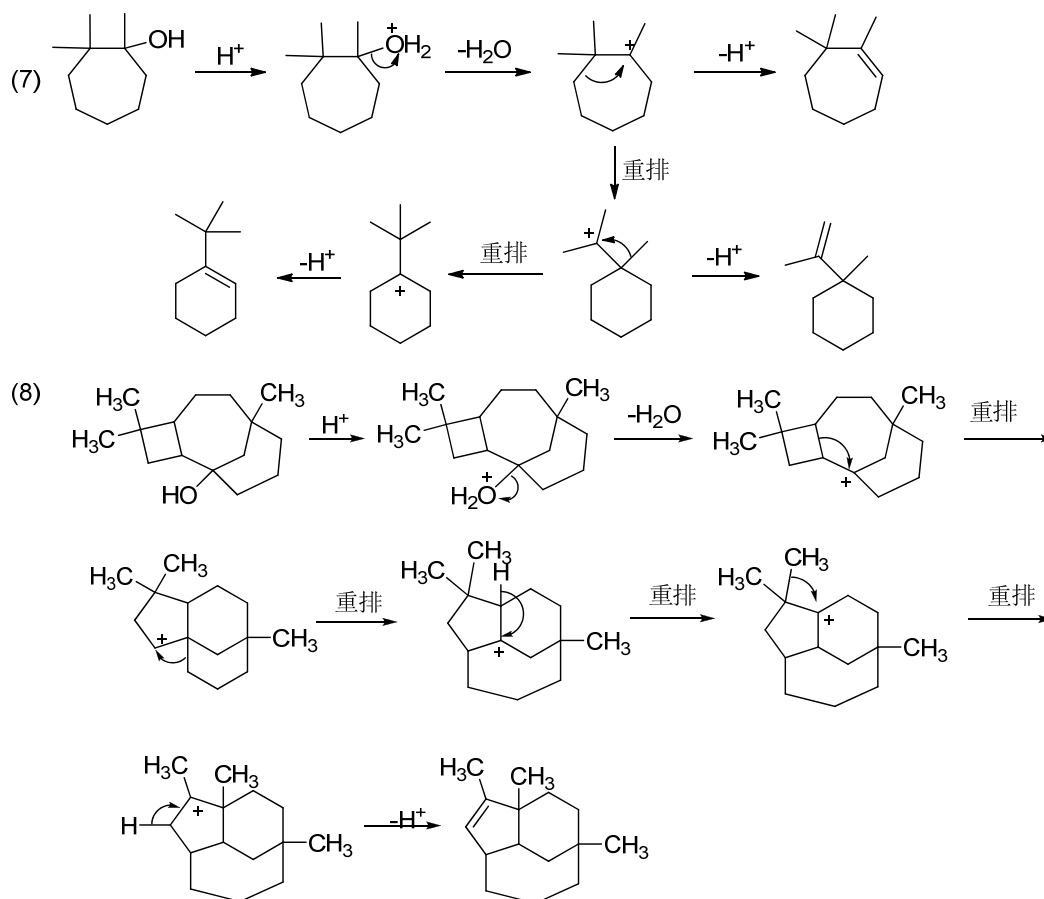




解答:



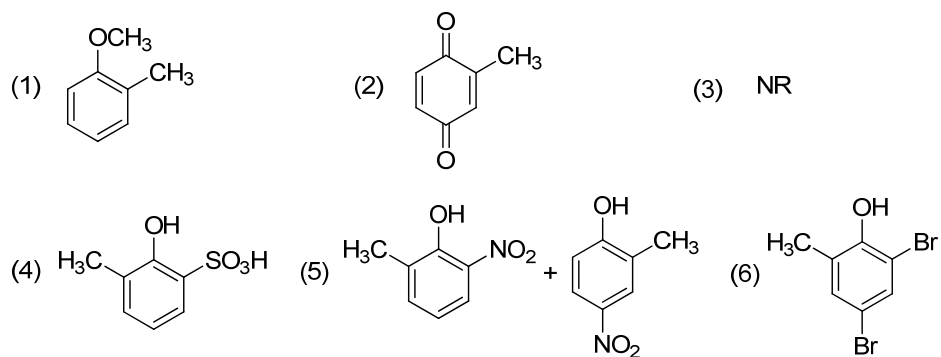


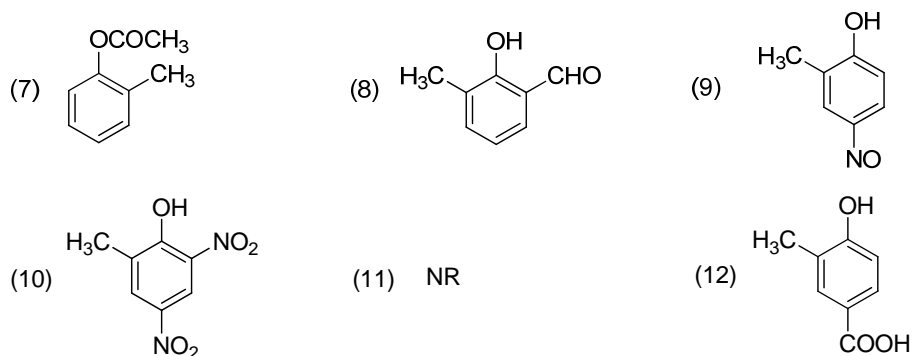


8. 写出邻甲苯酚与下列试剂反应的主要有机产物，如不反应请用“NR”表示：

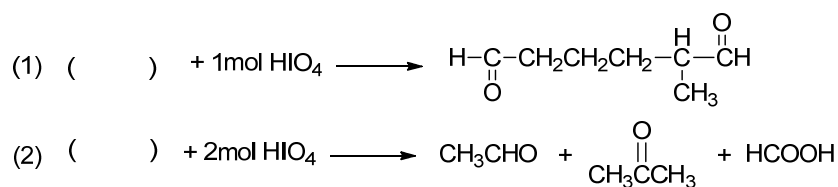
- |   |   |  |
|---|---|--|
| (1) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2, \text{NaOH}$ | (2) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{SO}_4$ | (3) $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{加热}$ |
| (4) $98\%\text{H}_2\text{SO}_4, 25^\circ\text{C}$     | (5) 冷、稀 $\text{HNO}_3$  | (6) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$                           |
| (7) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$                | (8) $\text{CHCl}_3, \text{浓 NaOH}, \text{加热}$                 | (9) $\text{HONO}$  |
| (10) $\text{HNO}_3(2 \text{ mol})/\text{HOAc}$        | (11) $\text{HBr}, \text{加热}$                                  | (12) $\text{CO}_2, \text{K}_2\text{CO}_3, 240^\circ\text{C}$   |

解答：





9. 写出下列各题括弧中的构造式:



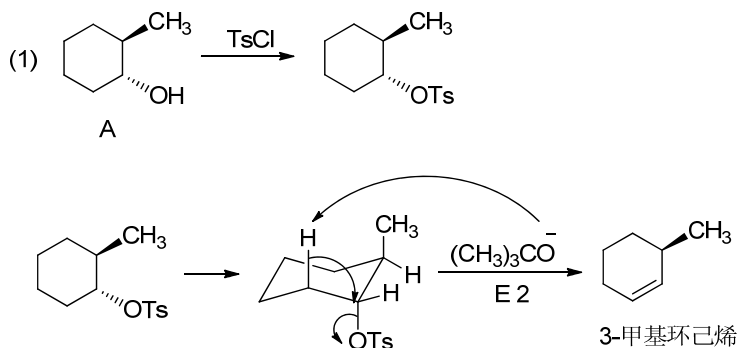
解答:



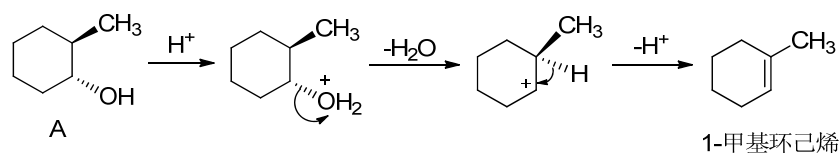
10. 化合物 A 为反-2-甲基环己醇, 将 A 与对甲苯磺酰氯反应的产物用叔丁醇钠处理所获得的唯一烯烃是 3-甲基环己烯。

- (1) 写出以上各步反应式;
- (2) 指出最后一步反应的立体化学;
- (3) 若将 A 用硫酸脱水, 能否得到上述烯烃?

解答:



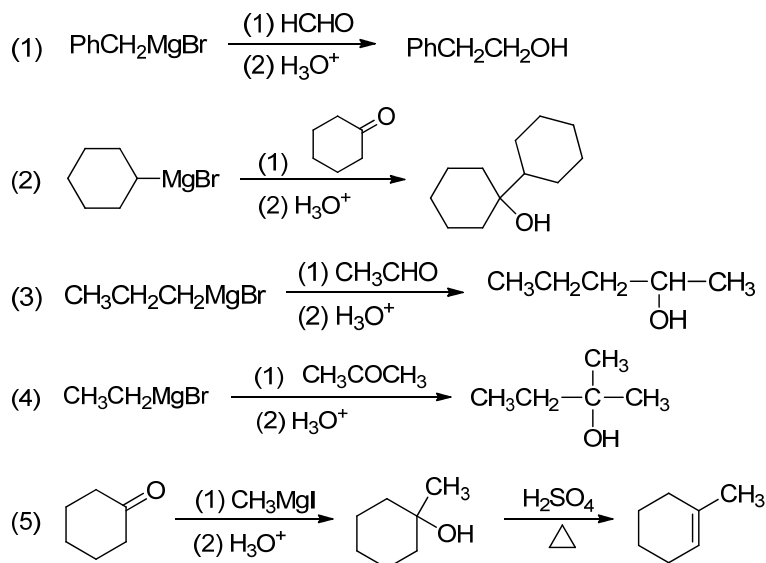
- (2) 最后一步反应的立体化学构型保持不变。
- (3) 若将 A 用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  脱水, 得不到上述烯烃, 而是得到 1-甲基环己烯, 其过程如下:



11. 选择适当的醛、酮和格氏试剂合成下列化合物。

- |               |               |
|---------------|---------------|
| (1) 2-苯基-1-乙醇 | (2) 1-环己基环己醇  |
| (3) 2-戊醇      | (4) 2-甲基-2-丁醇 |
| (5) 1-甲基环己烯   |               |

解答:

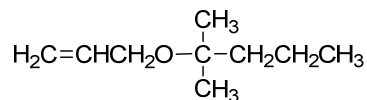


12. 利用指定原料进行合成（无机试剂和  $\text{C}_2$  及以下的有机试剂可以任选）:

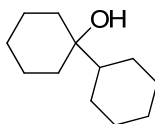
(1) 用正丁醇合成：正丁酸、1,2-二溴丁烷、1-氯-2-丁醇、1-丁炔、2-丁酮

(2) 用乙炔合成  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$

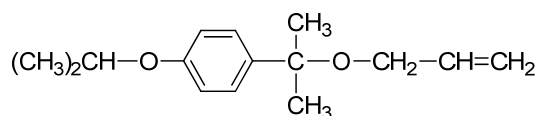
(3) 用丙烯合成



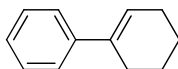
(4) 用苯酚合成



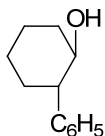
(5) 用丙烯和苯合成



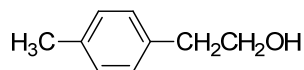
(6) 以苯和环己醇合成



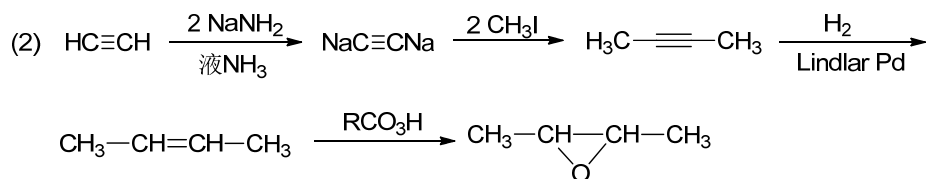
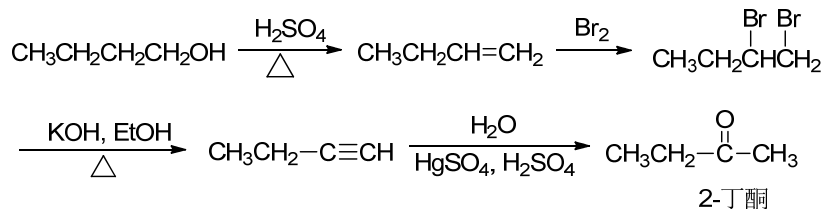
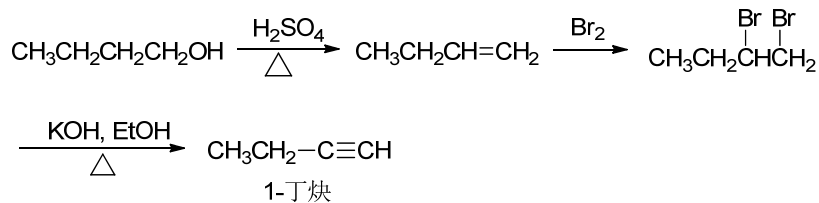
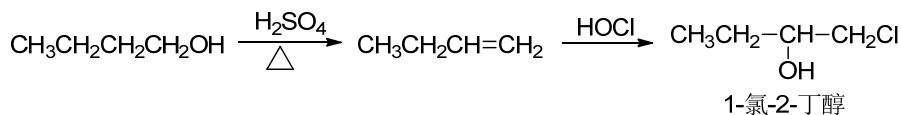
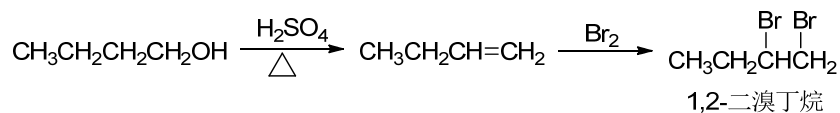
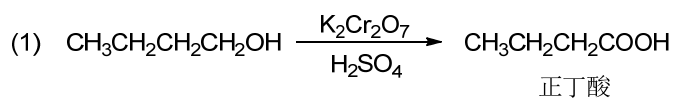
(7) 以苯和环己醇为主要原料合成



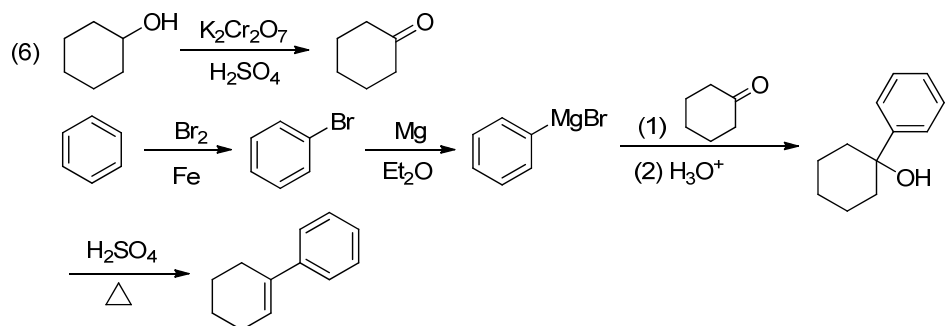
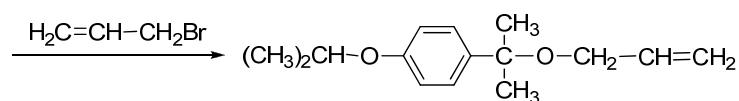
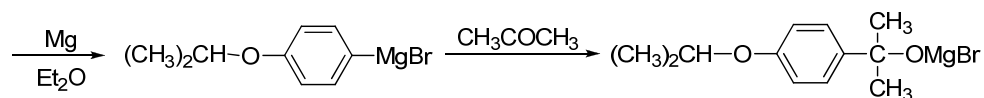
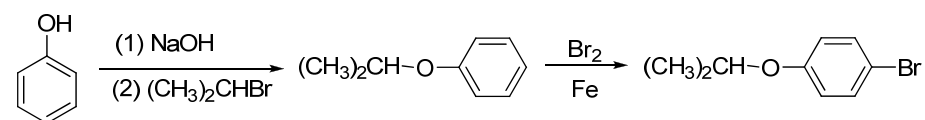
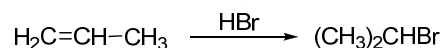
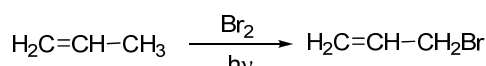
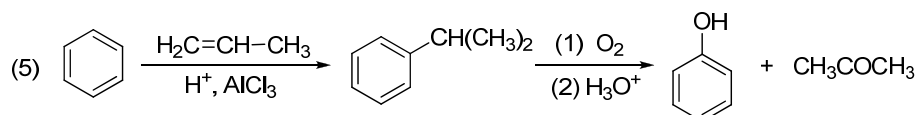
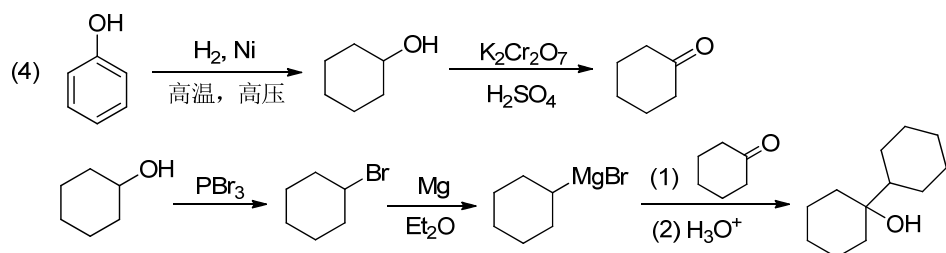
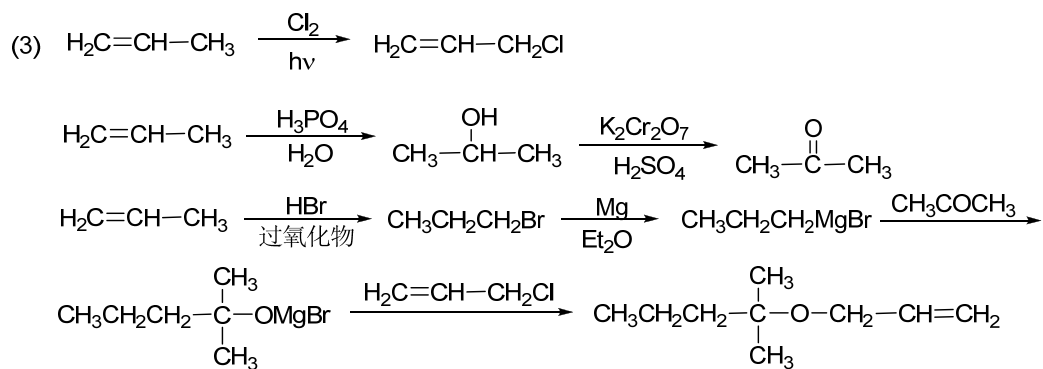
(8) 由甲苯合成

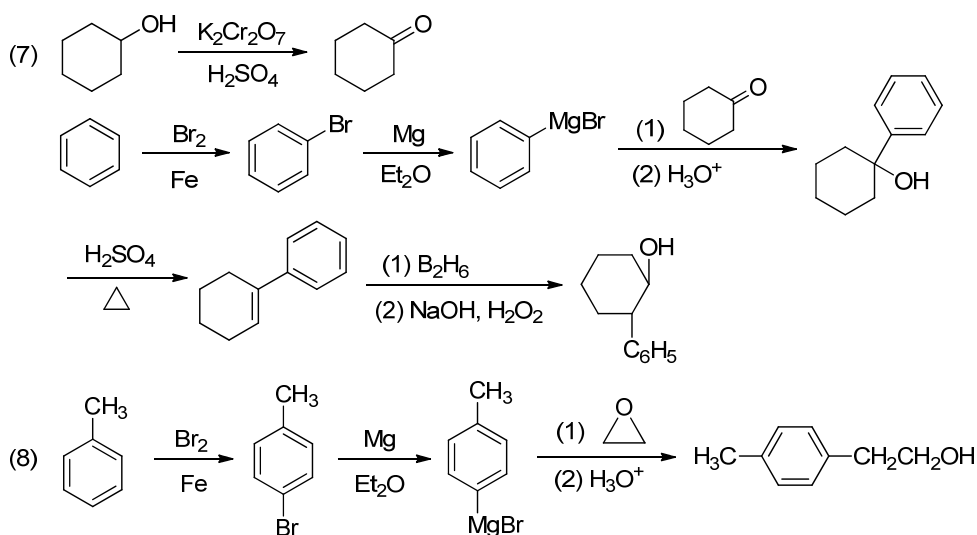


解答:









13. 试用适当的化学方法结合必要的物理方法将下列混合物中的少量杂质除去。

- (1) 乙醚中含有少量乙醇
- (2) 乙醇中含有少量水
- (3) 环己醇中含有少量苯酚

解答:

(1) 在含少量乙醇的乙醚中加入无水氯化钙，通过与氯化钙形成结晶醇的方式除去其中是少量乙醇，然后蒸出乙醚。再加入金属钠丝，即可除去其中微量的乙醇和水。

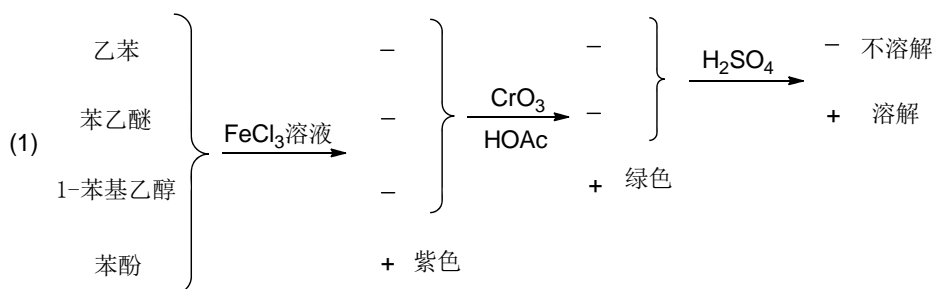
(2) 在含有少量水的乙醇中加入氧化钙(CaO)，回流后再蒸馏收集乙醇。

(3) 在含有少量苯酚的环己醇中，加入 NaOH 溶液进行洗涤，分出环己醇，用无水 NaSO<sub>4</sub> 或 MgSO<sub>4</sub> 干燥，滤去干燥剂，蒸馏收集环己醇。

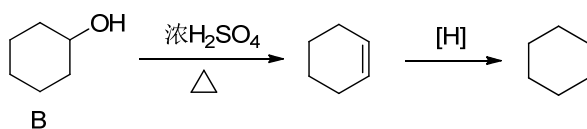
14. 用化学方法鉴别下列各组化合物:

- (1) 乙苯、苯乙醚、苯酚、1-苯基乙醇
- (2) 苯、环己烯、甲苯、苄氯、苯酚
- (3) 烯丙醇、正丁醇、1-溴丙烷、甲乙醚

解答:

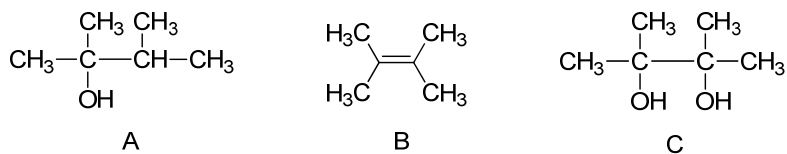




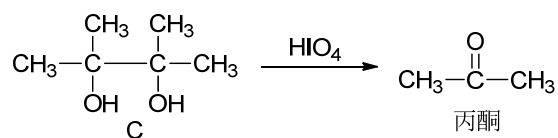
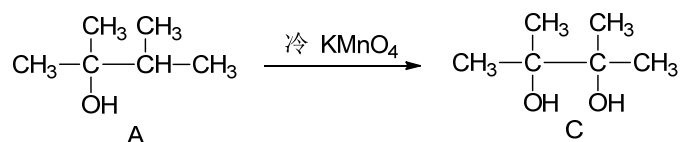
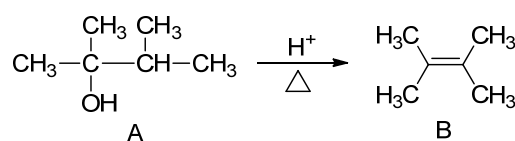
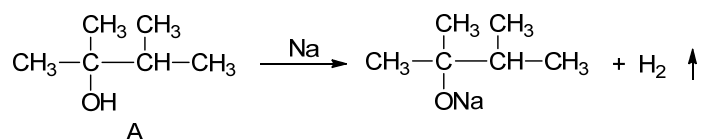


16. 化合物 A 分子式为  $C_6H_{14}O$ ，能与 Na 作用，在酸催化下可脱水生成 B，以冷  $KMnO_4$  溶液氧化 B 可得到 C，其分子式为  $C_6H_{14}O_2$ ，C 与  $HIO_4$  作用只得到丙酮。试推测 A、B、C 的构造式，并写出有关反应式。

**解答：**根据题意推测出化合物 A、B、C 的构造式如下：



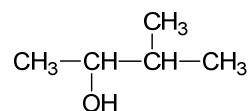
有关的反应式如下：



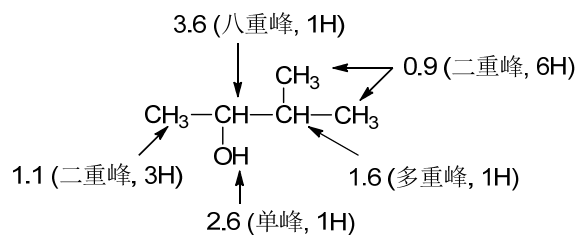
17. 分子式为  $C_5H_{12}O$  的一般纯度的醇，具有下列  $^1H$  NMR 数据，试写出该醇的结构式。

$\delta$ 值	质子数	信号类型
(a) 0.9	6	二重峰
(b) 1.6	1	多重峰
(c) 2.6	1	单峰
(d) 3.6	1	八重峰
(e) 1.1	3	二重峰

**解答：**根据化合物的分子式及核磁共振氢谱数据推测出该醇的结构如下：

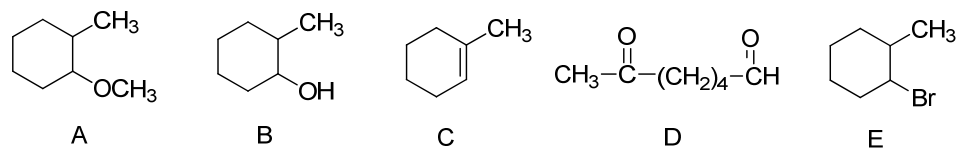


其核磁共振氢谱的归属如下：

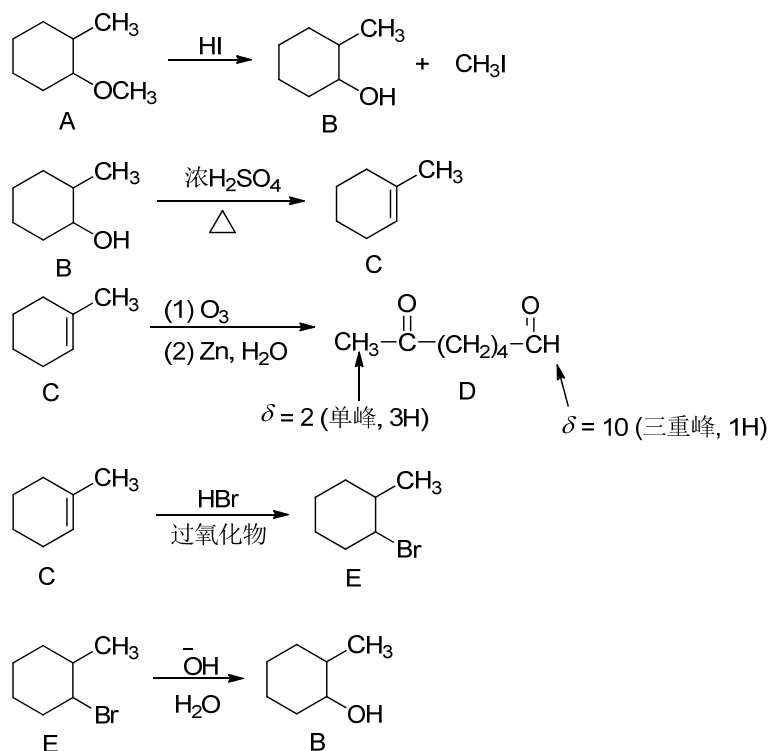


18. 某化合物分子式为  $C_8H_{16}O$  (A), 不与  $Na$ 、 $NaOH$  及  $KMnO_4$  反应, 而能与浓氢碘酸作用生成化合物  $C_7H_{14}O$  (B), B 与浓硫酸共热生成化合物  $C_7H_{12}$  (C), C 经臭氧化水解后得产物  $C_7H_{12}O_2$  (D), D 的 IR 图上在  $1750 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收峰, 而在  $^1H$  NMR 图中有两组峰具有如下特征: 一组为(1H)的三重峰 ( $\delta$  值 10), 另一组是(3H)的单峰 ( $\delta$  值 2)。C 在过氧化物存在下与  $HBr$  作用得  $C_7H_{13}Br$  (E), E 经水解得化合物 B。请推测出化合物 A~E 的结构式, 并用反应式表示上述变化过程。

**解答:** 根据题意推测出化合物 A~E 的结构如下:



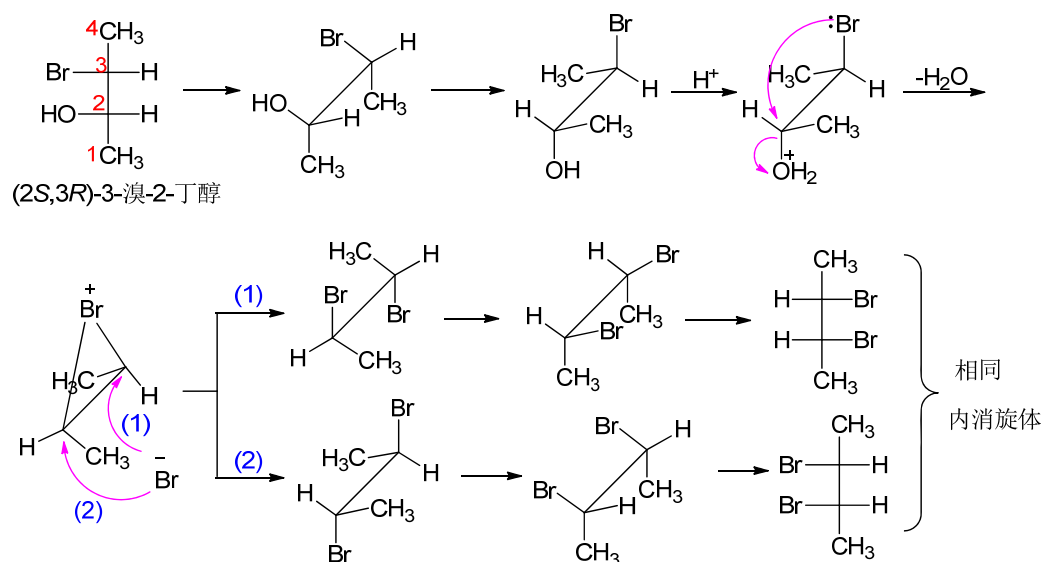
相应的反应式如下:



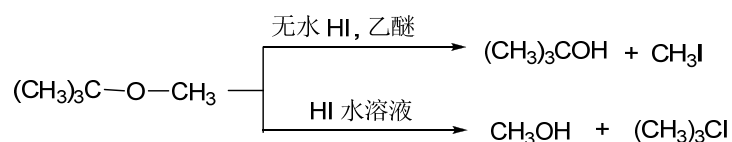
19. (2*S*,3*R*)-3-溴-2-丁醇用 HBr 处理后旋光性消失。怎么解释这个实验现象？这个反应的立体化学过程是怎样的？所得的无旋光产物是什么？

解答：

这是邻基参与过程，所得产物为内消旋体，所以无旋光性，其邻基参与过程及反应的立体化学如下：

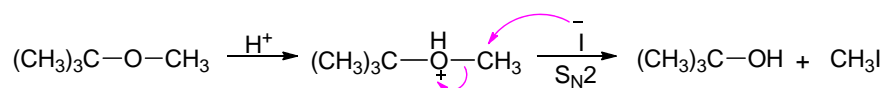


20. 解释下列实验事实：

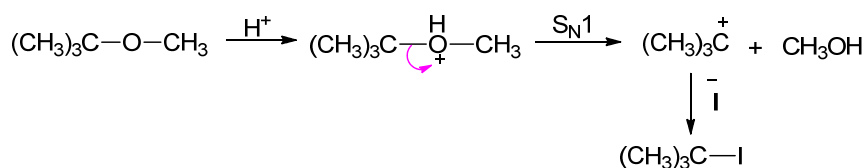


解答：

在无水 HI 的乙醚的条件为弱极性溶剂，该反应对 S<sub>N</sub>2 反应较为有利，(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O-CH<sub>3</sub> 与 HI 的亲核取代反应是通过 S<sub>N</sub>2 历程进行的：



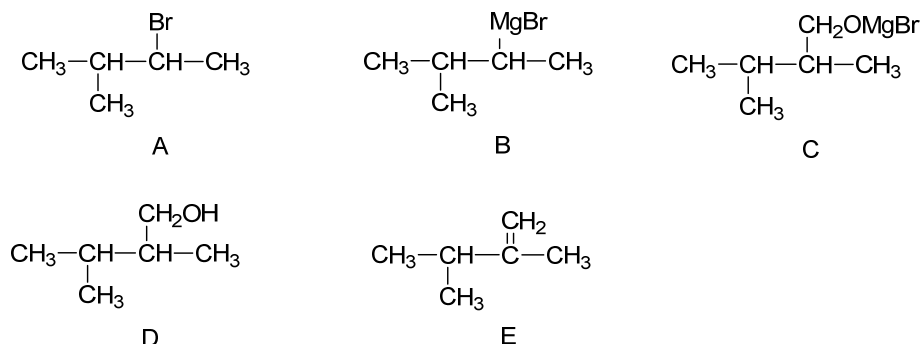
在 HI 水溶液中的条件为强极性溶剂，该反应条件对 S<sub>N</sub>1 反应较为有利，(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O-CH<sub>3</sub> 与 HI 的亲核取代反应是通过 S<sub>N</sub>1 历程进行的：



21. 某卤代烷 A, 分子式为  $C_5H_{11}Br$ , 在干燥乙醚中与金属镁形成格氏试剂  $B(C_5H_{11}MgBr)$ 。B 与甲醛加成得化合物 C, 而 C 在酸性条件下水解得化合物 D ( $C_6H_{14}O$ )。D 以  $Al_2O_3$  为催化剂, 加热失水得 E ( $C_6H_{12}$ )。化合物 E 的 IR 谱图:  $3095 \sim 3075\text{ cm}^{-1}$  有吸收,  $2900\text{ cm}^{-1}$  有强吸收,  $1650\text{ cm}^{-1}$  有中强吸收,  $890\text{ cm}^{-1}$  处也有吸收。 $^1H$  NMR 谱图中,  $\delta$  1.0 (双峰, 6H),  $\delta$  1.65 (单峰, 3H),  $\delta$  2.2 (多重峰, 1H),  $\delta$  4.6 (单峰, 2H)。试确定 A、B、C、D 的结构式。

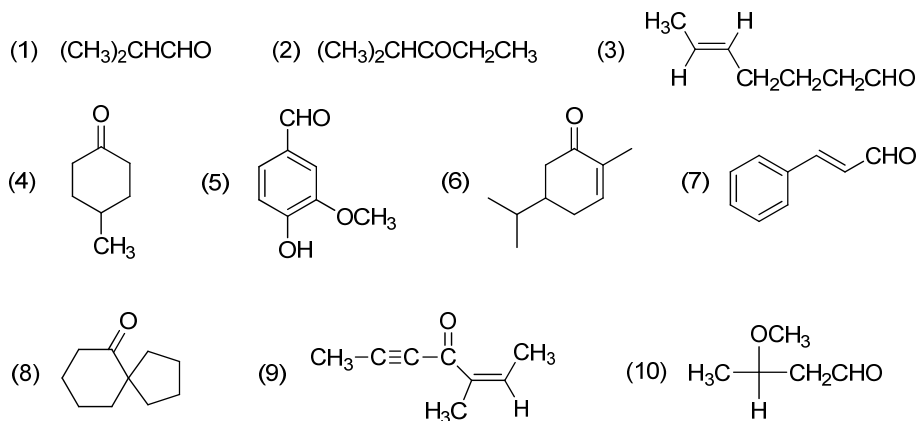
解答:

根据题意推测出化合物 A、B、C、D 的结构式如下:



## 第 10 章 醛和酮

1. 用系统命名法命名下列化合物:



解答:

- |                   |                           |                  |             |
|-------------------|---------------------------|------------------|-------------|
| (1) 2-甲基丙醛        | (2) 2-甲基-3-戊酮             | (3) (E)-5-庚烯醛    | (4) 4-甲基环己酮 |
| (5) 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛 | (6) 5-异丙基-2-甲基-2-环己烯-1-酮  | (7) (E)-3-苯基丙烯醛  |             |
| (8) 螺[4.5]癸-6-酮   | (9) (Z)-3-甲基-2-庚烯-5-炔-4-酮 | (10) (R)-3-甲氧基丁醛 |             |

2. 写出下列化合物的构造式:

(1) 2-methylbutanal

(2) cyclohexanecarbaldehyde

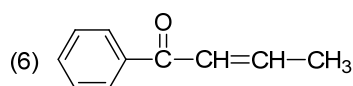
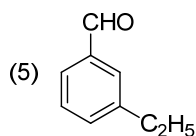
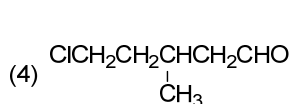
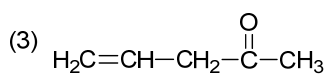
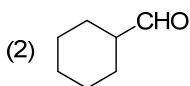
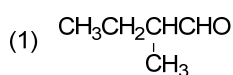
(3) 4-penten-2-one

(4) 5-chloro-3-methylpentanal

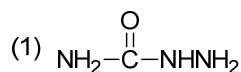
(5) 3-ethylbenzaldehyde

(6) 1-phenyl-2-buten-1-one

解答:



3. 写苯甲醛与下列试剂起反应的主要产物的结构:



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

(3) 浓  $\text{NaOH}$

(4)  $\text{NaHSO}_3$ , 然后加  $\text{NaCN}$

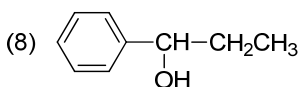
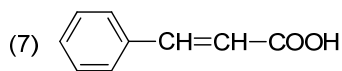
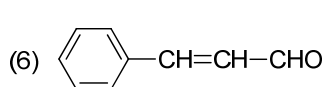
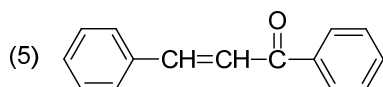
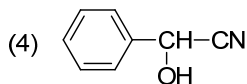
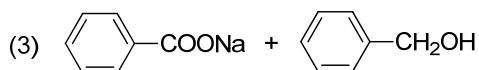
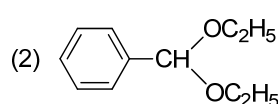
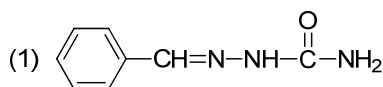
(5)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ,  $\text{OH}^-$

(6)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{OH}^-$

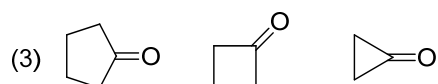
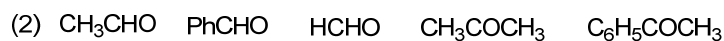
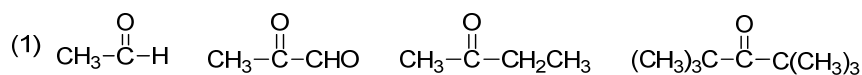
(7)  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$

(8)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , 然后加  $\text{H}_2\text{O}$

解答:

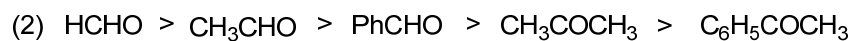
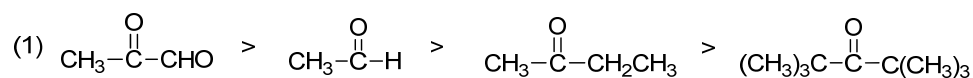


4. 将下列各组化合物按其羰基的活性排列成序:





解答：羰基的亲核加成反应活性是空间因素和电子效应的综合结果，由大到小的顺序为：



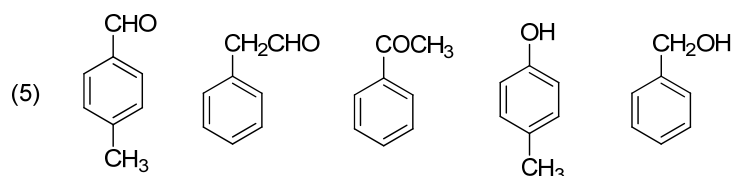
5. 怎样区别下列各组化合物？

(1) 环己烯、环己酮、环己醇

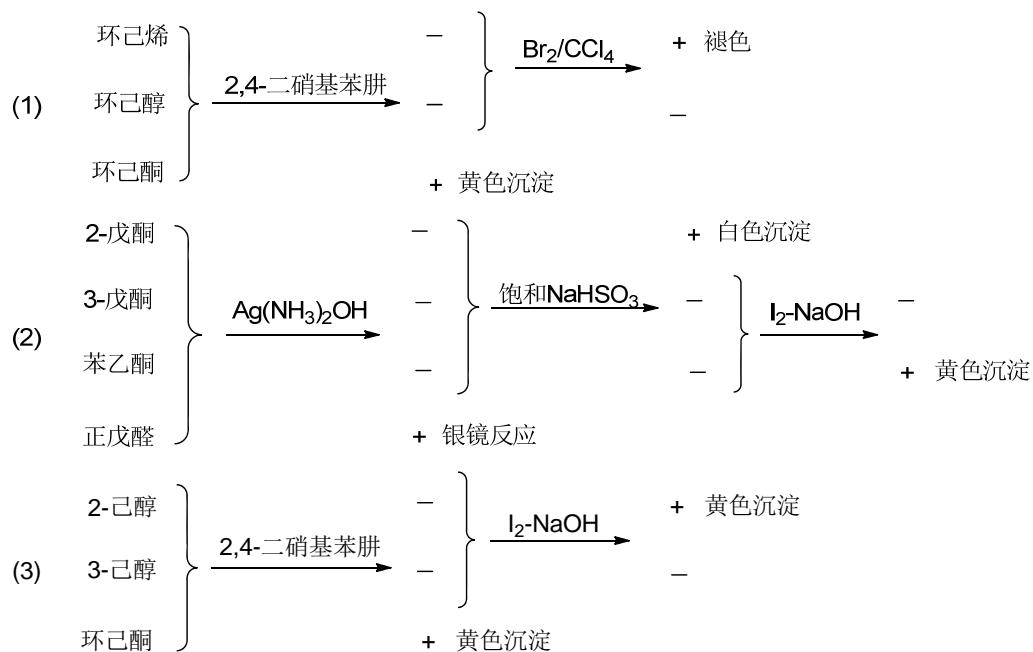
(2) 2-戊酮、3-戊酮、苯乙酮、正戊醛

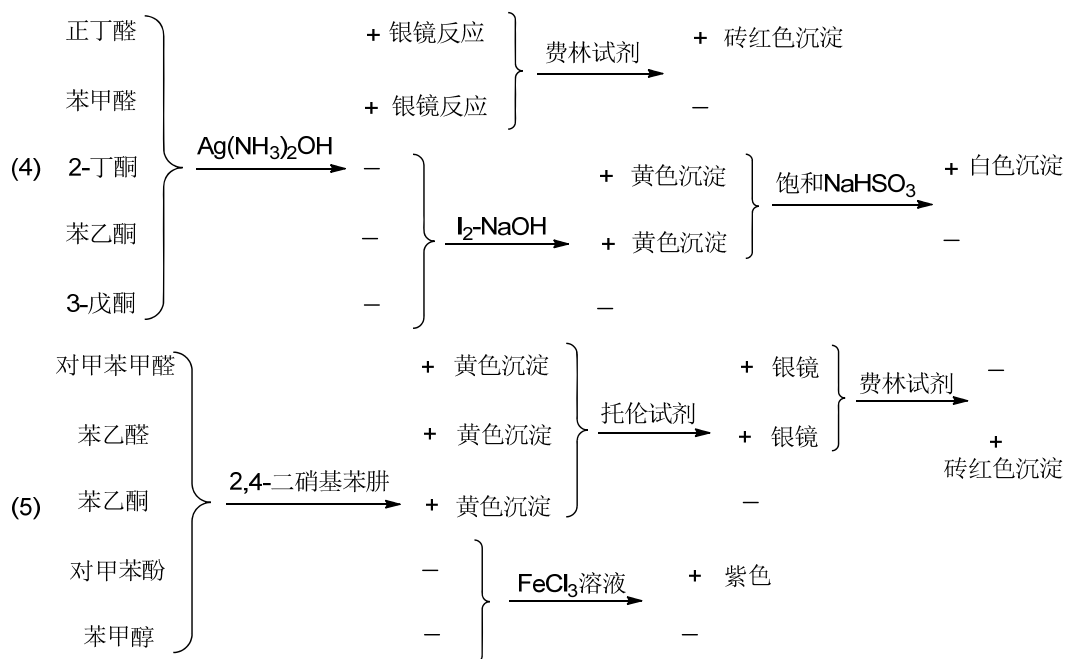
(3) 2-己醇、3-己醇、环己酮

(4) 正丁醛、苯甲醛、2-丁酮、苯乙酮、3-戊酮

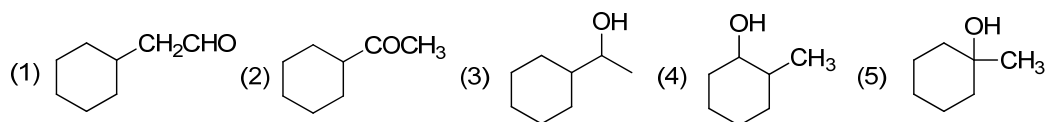


解答：





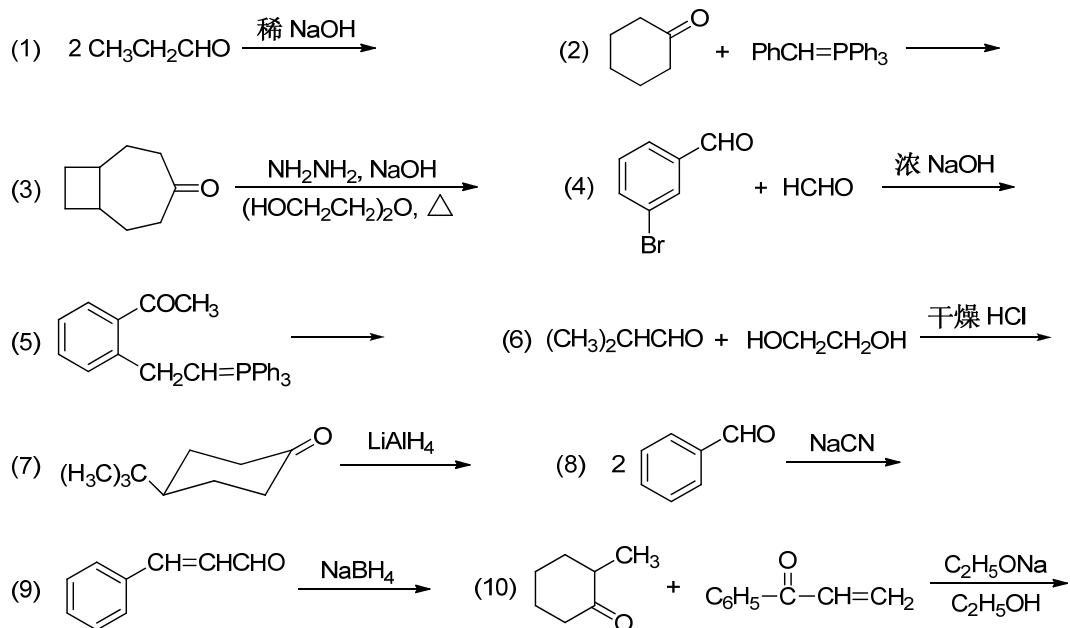
6. 下列化合物哪些能起碘仿反应？

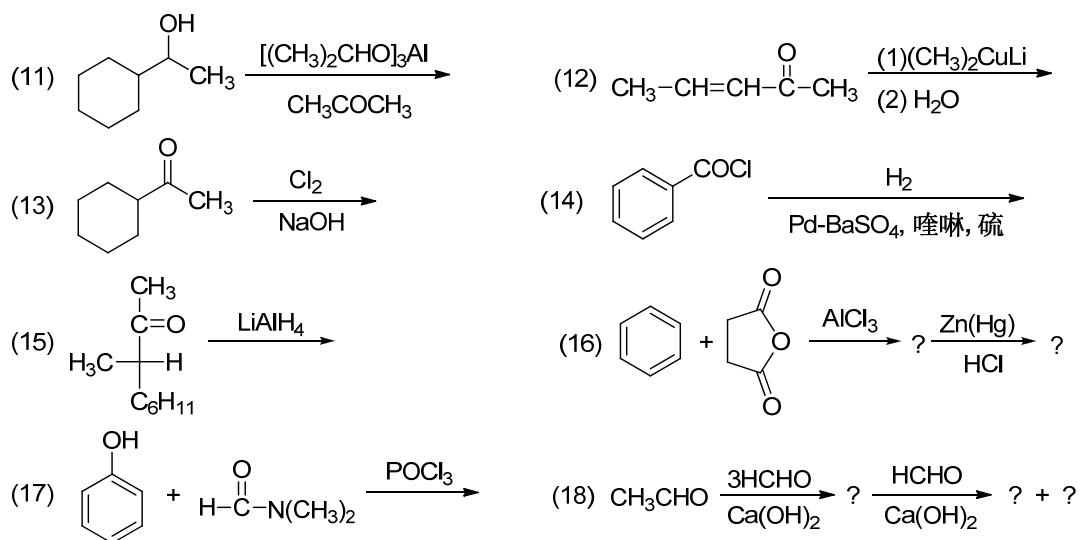


解答：

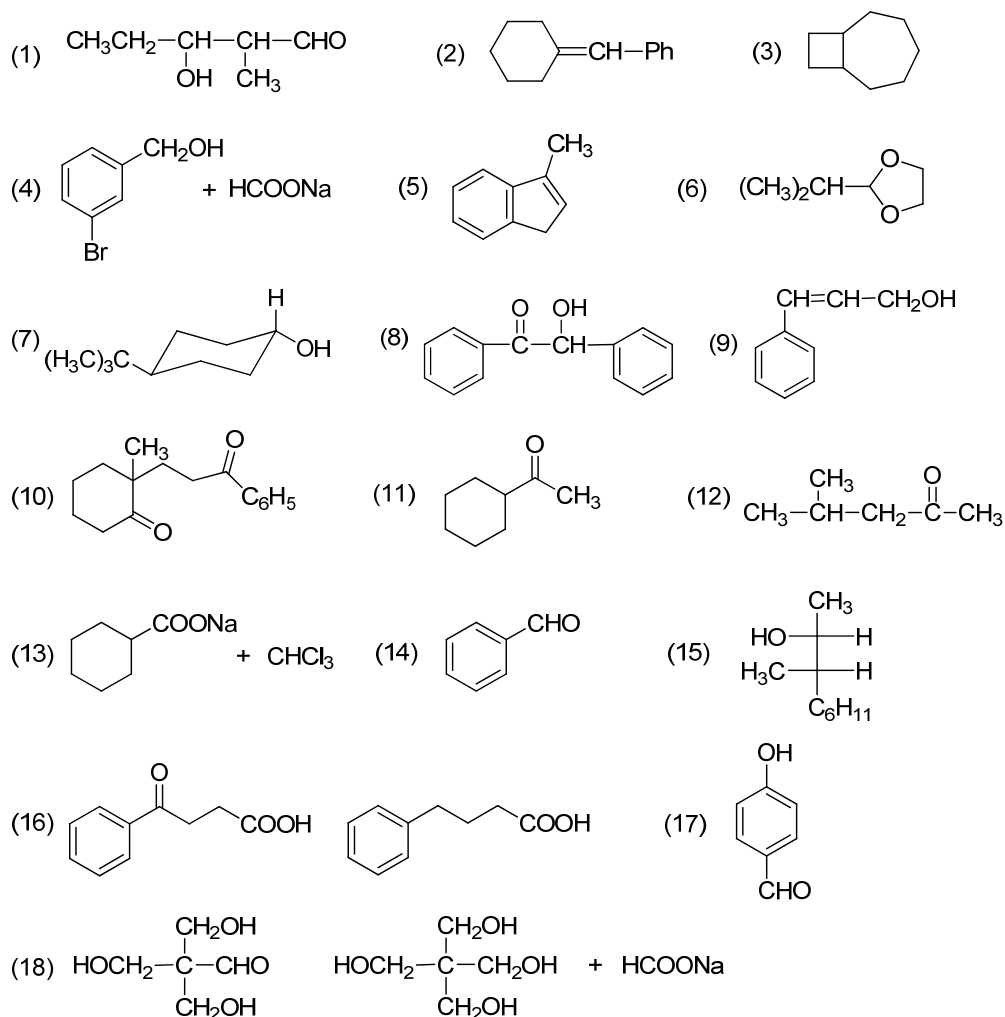
(1) 不能      (2) 能      (3) 能      (4) 不能      (5) 不能

7. 写出下列反应的主要产物：

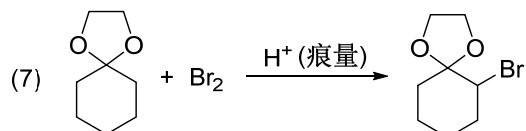
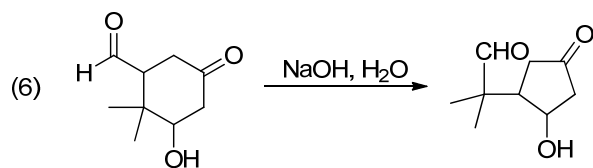
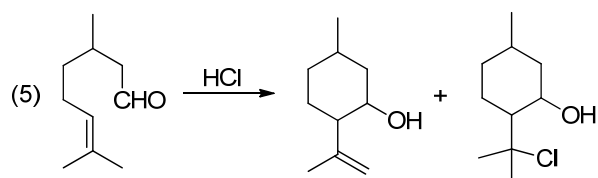
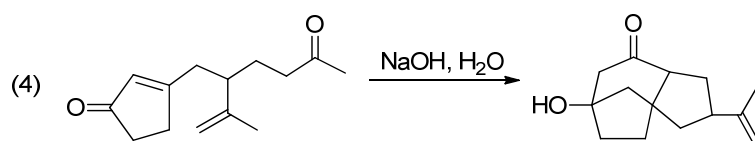
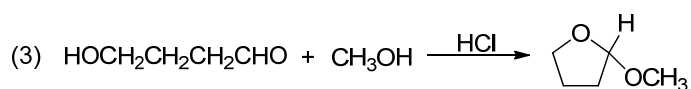
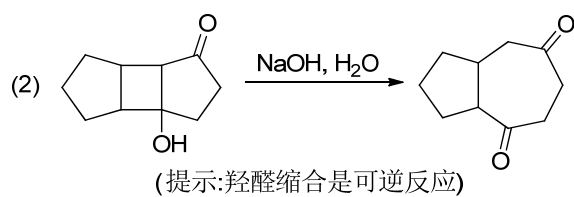
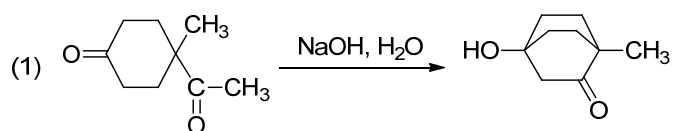




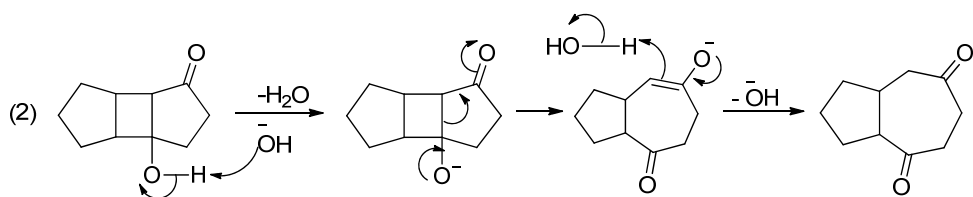
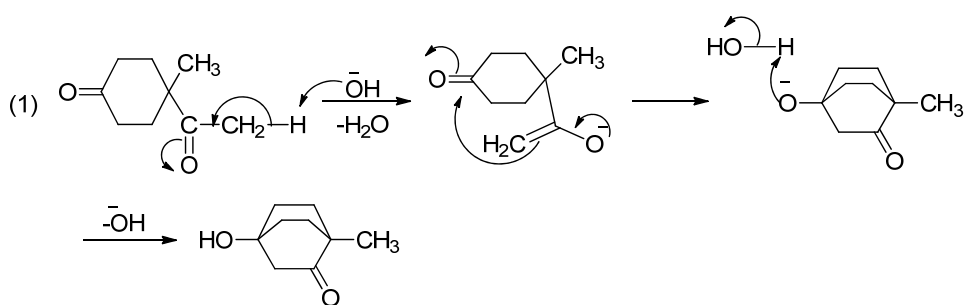
解答:

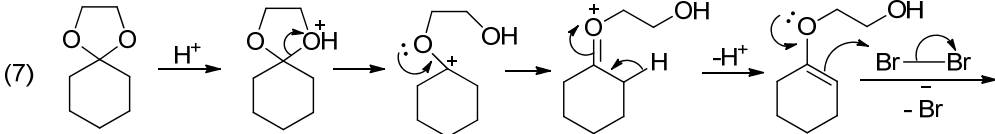
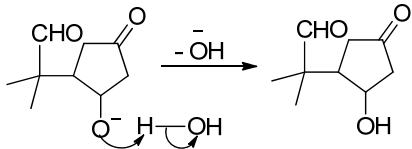
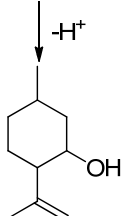
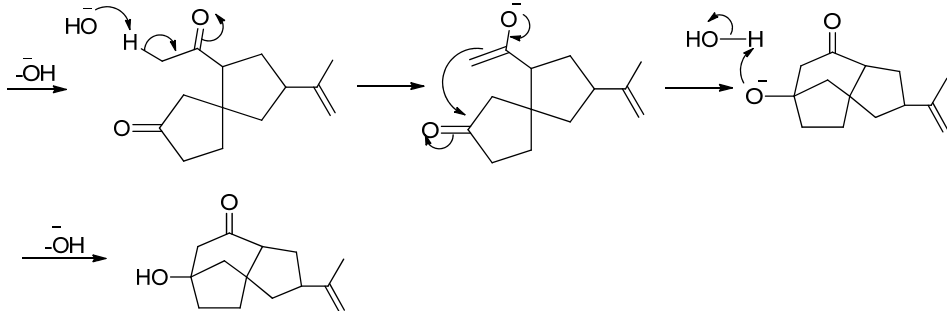
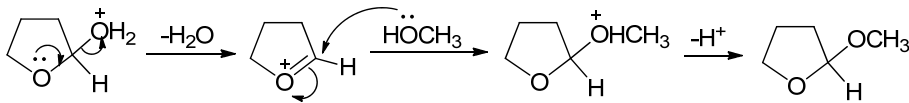


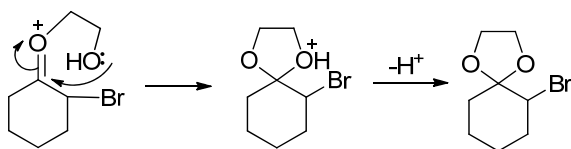
8. 写出下列反应可能的机理:



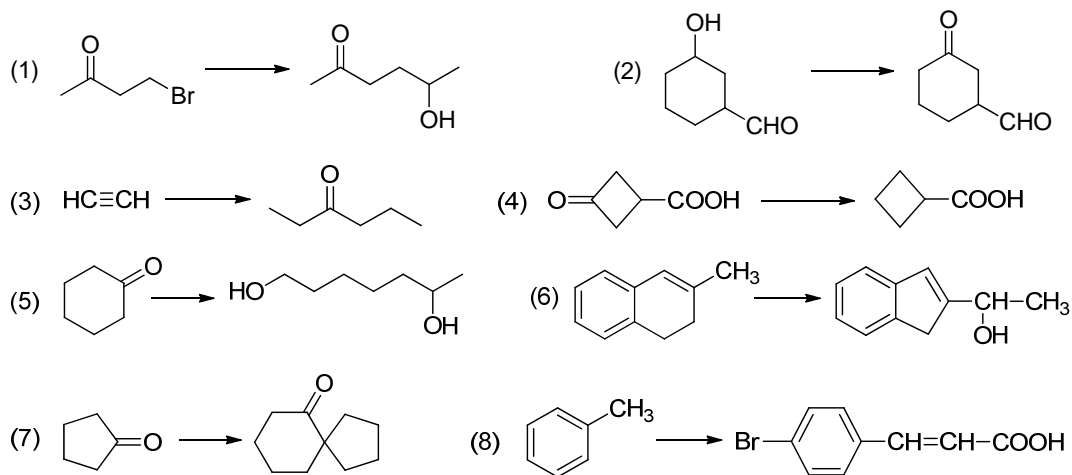
解答:



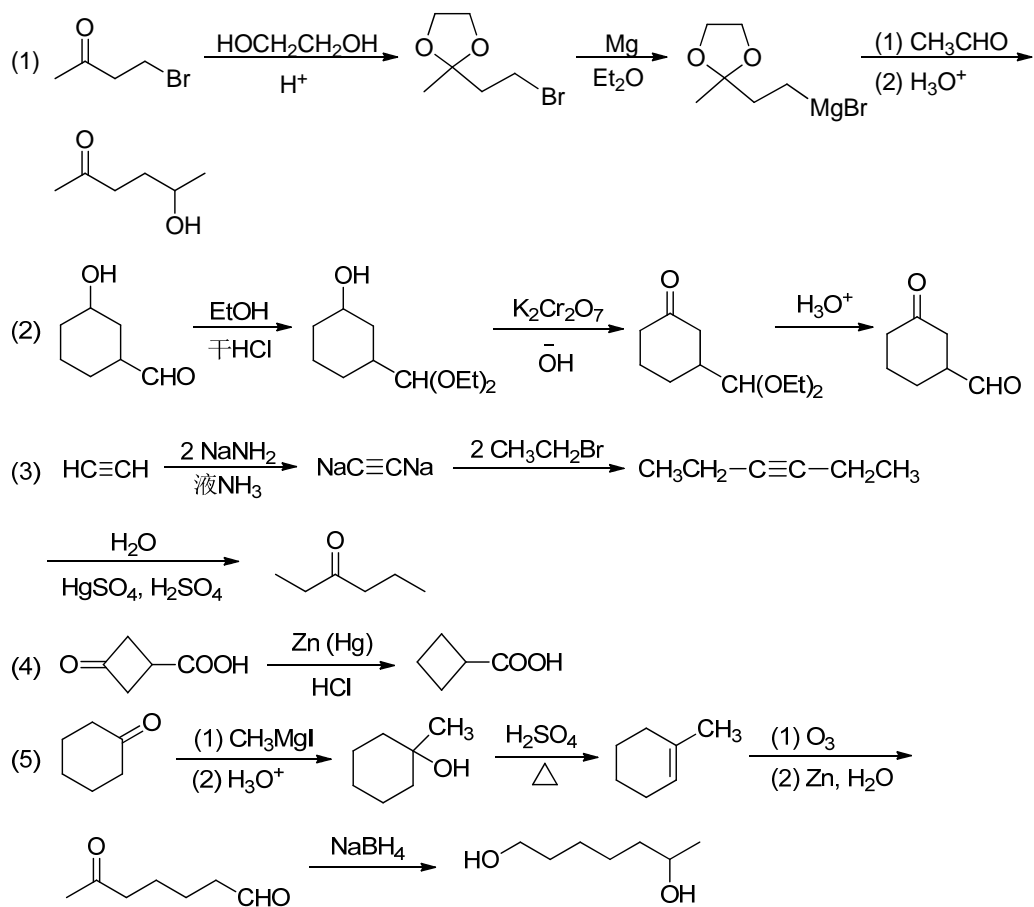


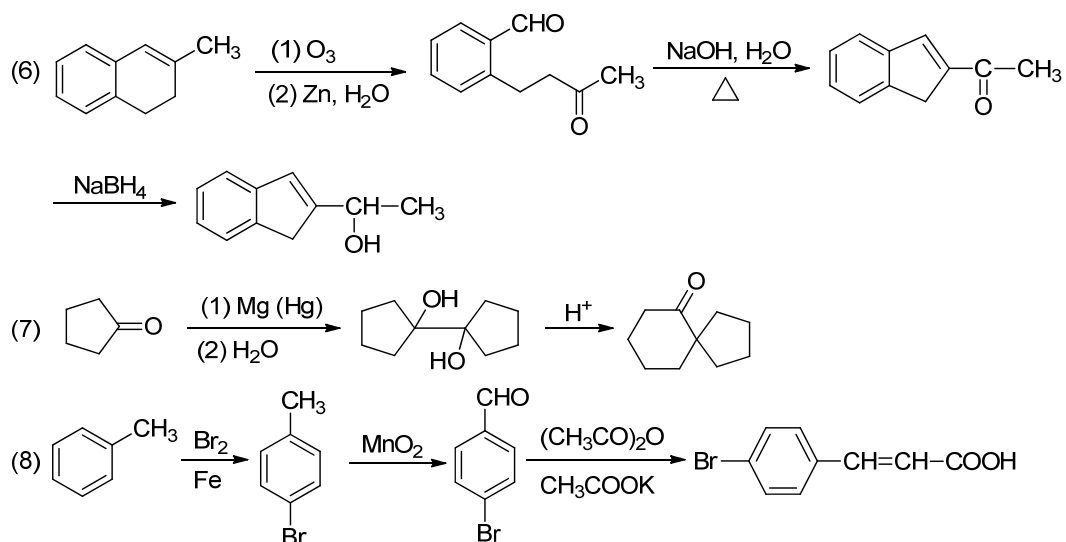


9. 完成下列转变（必要的无机试剂和有机试剂任用）



解答:

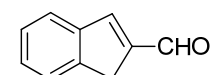


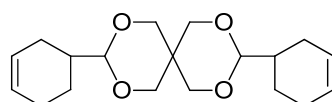


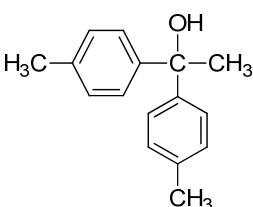
10. 由指定原料合成:

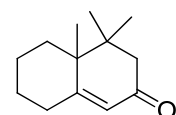
(1) 从正丁醇合成 2-乙基-1-己醇

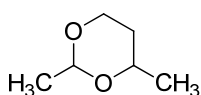
(2) 从丙酮合成  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$

(3) 从苯及丁二酸酐合成 

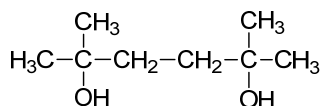
(4) 由四个碳及以下有机试剂合成 

(5) 由甲苯及必要试剂合成 

(6) 以 2-甲基环己酮及不超过三个碳原子的有机物合成 

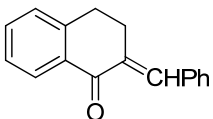
(7) 从乙醛合成 

(8) 从甲苯及两个碳的有机试剂合成 

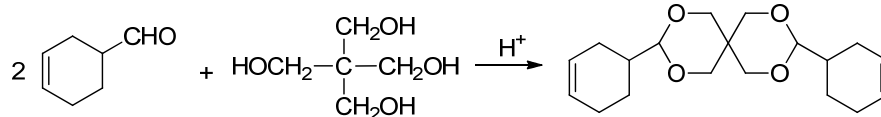
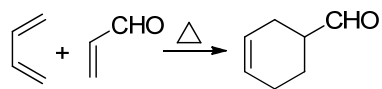
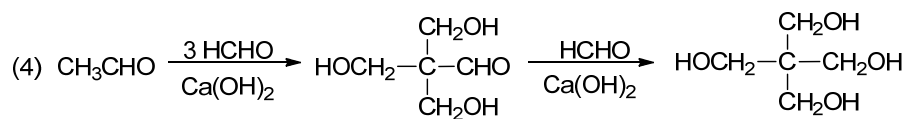
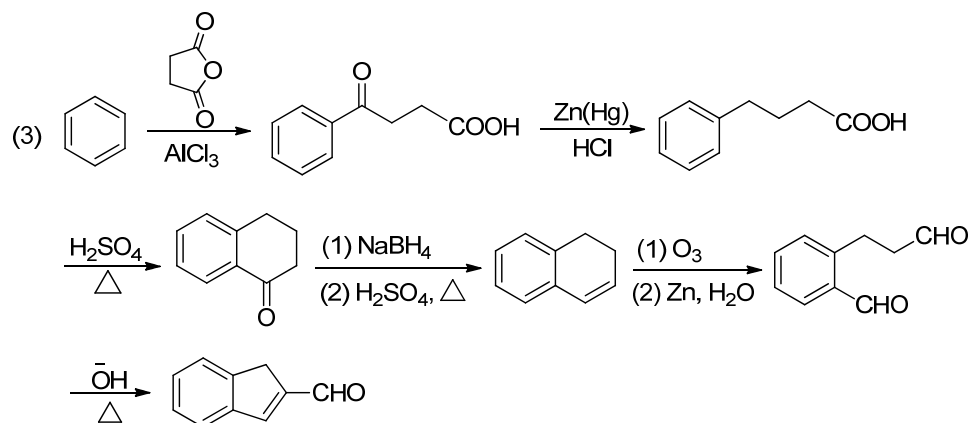
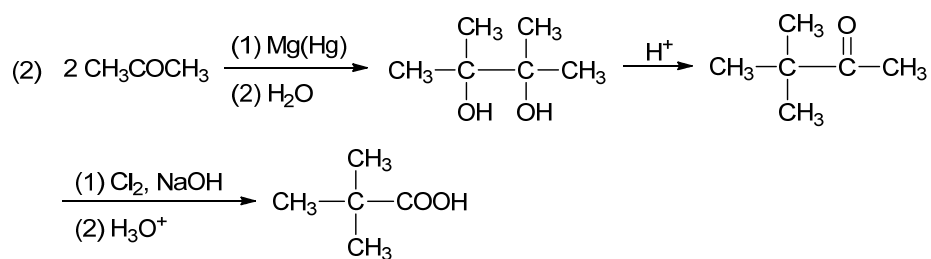
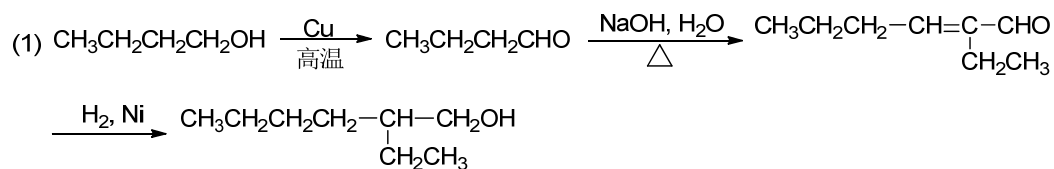
(9) 从不超过三个碳的有机试剂合成 

(10) 由 1,3-丁二烯和必要的有机、无机试剂合成 

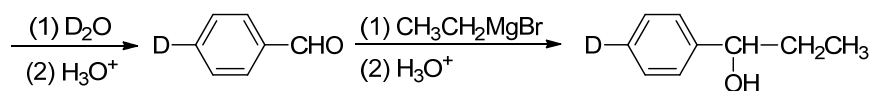
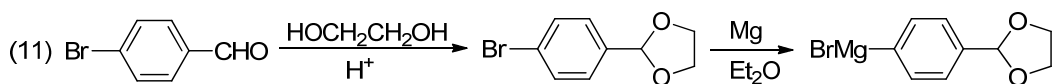
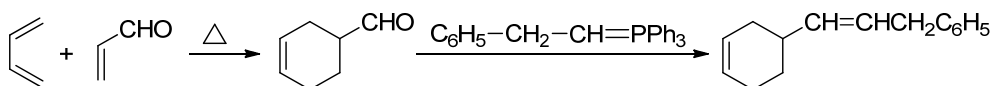
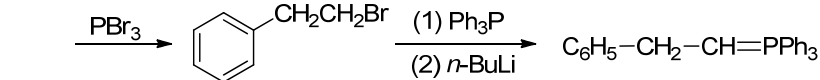
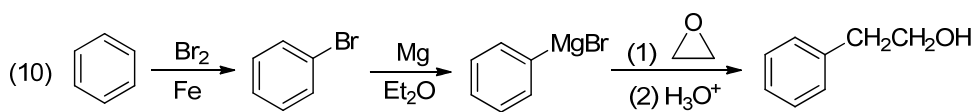
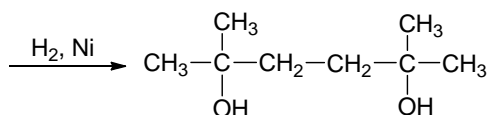
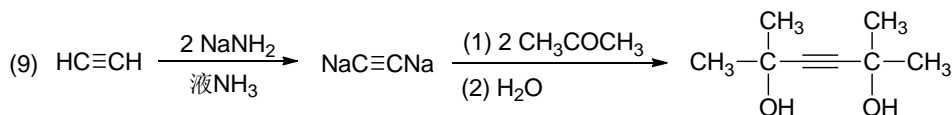
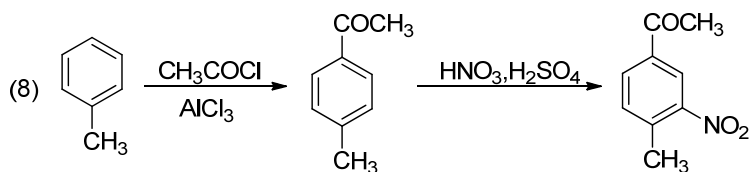
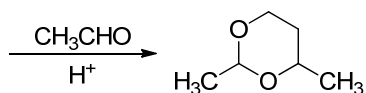
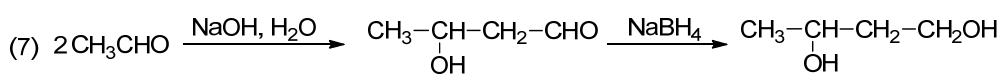
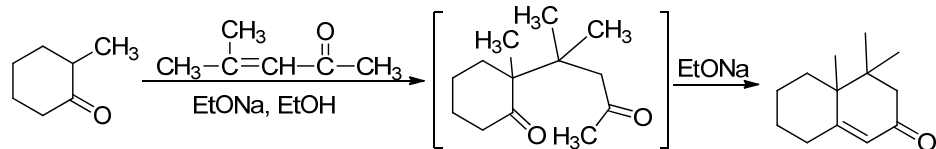
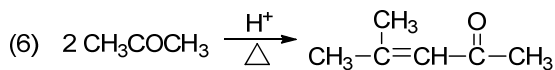
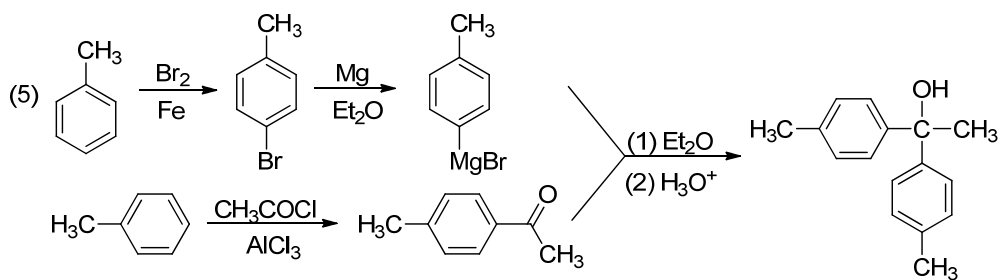
(11) 从对溴苯甲醛和其它试剂合成  $\text{D}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

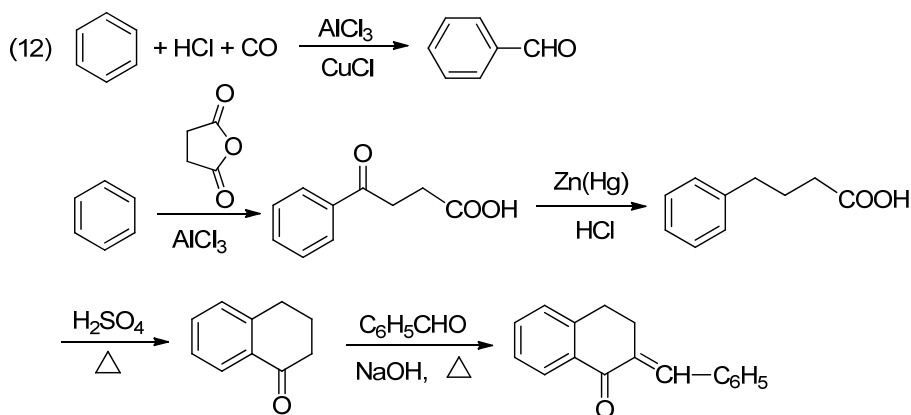
(12) 从苯和必要的有机、无机试剂合成 

解答:







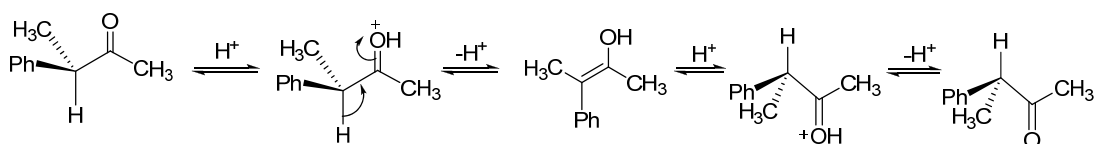


11. 解释下列现象：

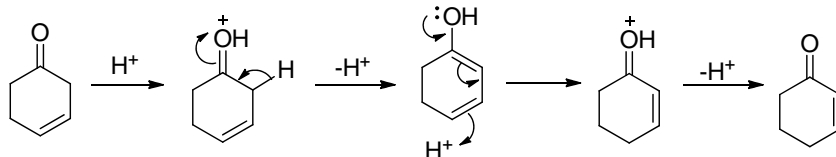
- (1) 光活性的 3-苯基-2-丁酮在酸性水溶液中会发生消旋化，而光活性的 3-苯基-3-甲基-2-丁酮在同样条件下不会发生消旋化。
- (2)  $\beta,\gamma$ -不饱和环己酮在酸性条件下会异构化成  $\alpha,\beta$ -不饱和环己酮。
- (3)  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  和环己酮反应得到叔醇的产率可高达 99%，而  $(\text{CH}_3)_3\text{CMgBr}$  在同样条件下反应后主要回收原料，叔醇的产率只有 1%。
- (4) 3,4-二羟基丁醛在溶液中以五元环而不是四元环状半缩醛形式存在。

解答：

(1) 光活性的 3-苯基-2-丁酮分子中 C3 上有  $\alpha$ -H，其手性碳原子在酸作用下通过烯醇式-酮式互变异构体进行外消旋化。而 3-苯基-3-甲基-2-丁酮的 C3 上没有  $\alpha$ -H，其手性碳原子不能通过烯醇式-酮式进行外消旋化。

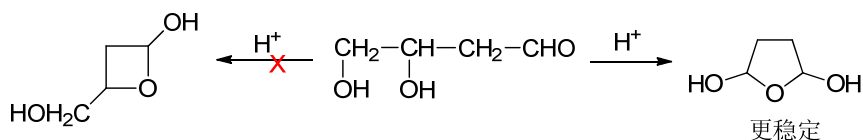


(2)  $\beta,\gamma$ -不饱和环己酮在酸性条件下可以通过烯醇式转变成更稳定的  $\alpha,\beta$ -不饱和环己酮：



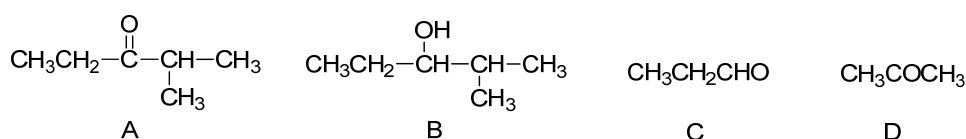
(3) 醛酮的亲核加成反应与空间位阻的大小有关，环己酮与小位阻的亲核试剂  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  很容易发生亲核加成反应，得到高产率(99%)的加成产物。而与空间位阻很大的亲核试剂  $(\text{CH}_3)_3\text{CMgBr}$  反应时，则很难进行，产率很低(1%)，主要回收得到未反应的原料。

(4) 3,4-二羟基丁醛在酸催化下发生分子内的亲核加成生成环状半缩醛时，由于分子中有两个羟基，理论上可以得到两种形式的半缩醛。但是，一般得到更稳定的五元环的产物，环的大小(即稳定性)起关键作用。



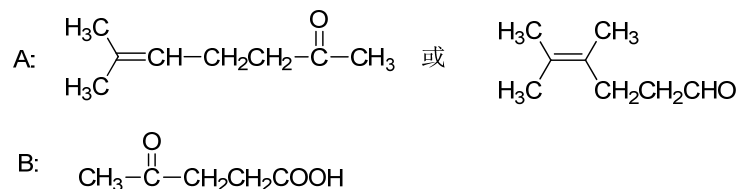
12. 某化合物 A 分子式为  $C_6H_{12}O$ ，能与羟胺作用生成肟，但不起银镜反应，在铂催化下进行加氢，则得到一个醇 B，此醇经过脱水、臭氧化、还原水解等反应后得到两种液体 C 和 D。化合物 C 能起银镜反应，但不起碘仿反应。化合物 D 能起碘仿反应，而不能使 Fehling 试剂还原。试推测出化合物 A、B、C、D 的结构。

**解答：**根据题意推测出化合物 A、B、C、D 的结构如下：



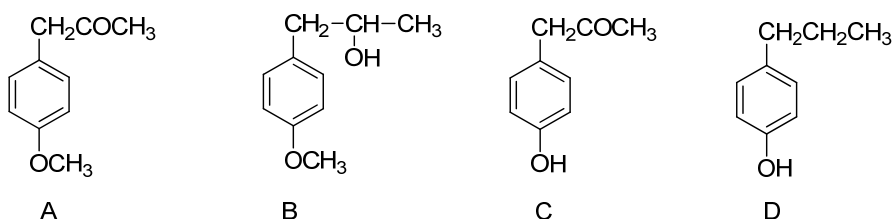
13. 有一个化合物 A，分子式是  $C_8H_{14}O$ ，A 可以很快地使溴水褪色，可与苯肼反应，A 氧化生成一分子丙酮及另外一化合物 B。B 具有酸性，同  $NaOCl$  反应则生成氯仿及一分子丁二酸。试推测出化合物 A 与 B 的可能结构。

**解答：**根据题意推测出化合物 A 与 B 的可能结构如下：



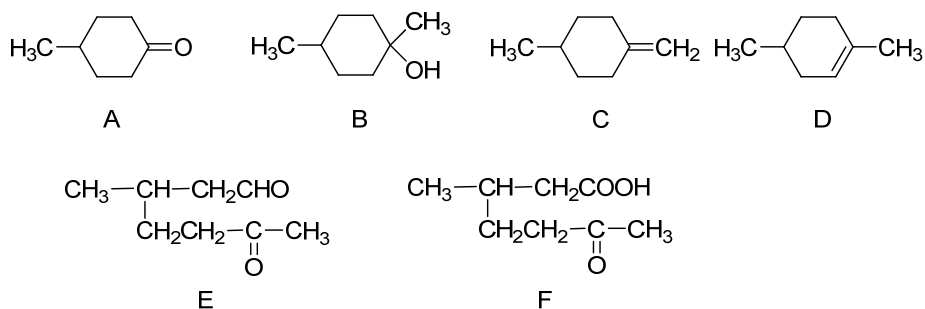
14. 化合物  $C_{10}H_{12}O_2$  (A) 不溶于  $NaOH$  溶液，能与 2,4-二硝基苯肼反应，但不与 Tollens 试剂作用。A 经  $LiAlH_4$  还原得  $C_{10}H_{14}O_2$  (B)。A 和 B 都能起碘仿反应。A 与  $HI$  作用生成  $C_9H_{10}O_2$  (C)，C 能溶于  $NaOH$  溶液，但不溶于  $NaHCO_3$  溶液。C 经 Clemmenson 还原生成  $C_9H_{12}O$  (D)；B 经  $KMnO_4$  氧化得对甲氧基苯甲酸。试写出化合物 (A) ~ (D) 可能的构造式。

**解答：**根据题意推测出化合物 A ~ D 的可能构造式如下：



15. 某饱和酮  $C_7H_{12}O$  (A), 与甲基碘化镁反应再酸性水解后得到醇  $C_8H_{16}O$  (B), B 用硫酸氢钾处理脱水得两个烯烃异构体  $C_8H_{14}$  (C) 和 D 的混合物。C 还能通过 A 和亚甲基三苯基磷,  $CH_2=PPh_3$  反应制得。D 经臭氧化及还原水解生成酮醛  $C_8H_{14}O_2$  (E), E 用湿的氧化银反应生成酮酸  $C_8H_{14}O_3$  (F), F 用溴的 NaOH 溶液处理得到 3-甲基-1,6-己二酸。试写出化合物 A、B、C、D、E、F 的构造式。

**解答:** 根据题意推测出化合物 A、B、C、D、E、F 的构造式如下:

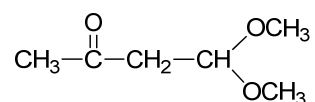


16. 化合物 A 的分子式为  $C_6H_{12}O_3$ , 其红外光谱在  $1710\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收。A 和碘的 NaOH 溶液作用得黄色沉淀。A 与 Tollens 试剂作用无银镜产生, 但 A 用稀  $H_2SO_4$  处理后, 所生成的化合物与 Tollens 试剂作用有银镜产生。A 的  $^1H$  NMR 数据如下:

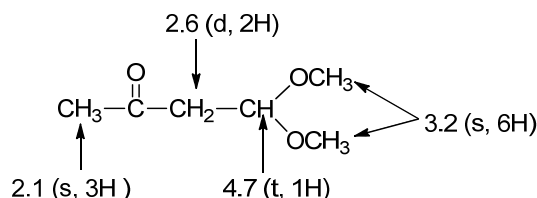
- (1)  $\delta = 2.1\text{ ppm}$ , 单峰, 3H;      (2)  $\delta = 2.6\text{ ppm}$ , 双峰, 2H;  
 (3)  $\delta = 3.2\text{ ppm}$ , 单峰, 6H;      (4)  $\delta = 4.7\text{ ppm}$ , 三重峰, 1H。

试写出 A 的结构式及  $^1H$  NMR 谱的归属。

**解答:** 根据题意推测出化合物 A 的结构式如下:

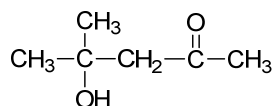


其  $^1H$  NMR 谱的归属如下:



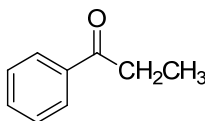
17. 化合物 A 的分子式为  $C_6H_{12}O_2$ , 其 IR 在  $1700\text{ cm}^{-1}$  处有一强吸收峰, 另外在  $3400\text{ cm}^{-1}$  处有一外形较宽的吸收峰。其  $^1H$  NMR 有四组峰: A:  $\delta 1.2\text{ ppm}$ , 单峰, 6H; B:  $\delta 2.2\text{ ppm}$ , 单峰, 3H; C:  $\delta 2.6\text{ ppm}$ , 单峰, 2H; D:  $\delta 4.0\text{ ppm}$ , 单峰, 1H。试推测出化合物 A 的结构式。

**解答：**根据题意推测出化合物 A 的结构式如下：



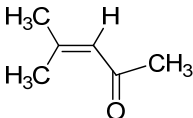
18. 化合物 A，分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ ，碘仿试验呈阴性，IR 谱中  $1690\text{ cm}^{-1}$  处有一强吸收峰， $^1\text{H}$  NMR 谱中  $\delta 1 \sim 2$  (3H)，三重峰， $\delta 3.0$  (2H)，四重峰， $\delta 7.7$  (5H)，多重峰。试推测出化合物 A 的结构。

**解答：**根据题意推测出化合物 A 的结构如下：



19. 丙酮在碱性水溶液中加热产生一种液体有机物，经质谱测定其  $\text{M}^+$  的  $m/z$  为 98，其紫外光谱在 235 nm 有强吸收，IR 光谱在  $1680\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收。 $^1\text{H}$  NMR  $\delta 1.9$  (3H)，单峰； $\delta 2.1$  (6H)，单峰； $\delta 6.1$  (1H)，单峰。试推导出该化合物的结构。

**解答：**根据题意推测出该化合物的结构如下：



20. 化合物 A ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ )，能起碘仿反应，IR 谱中在  $1705\text{ cm}^{-1}$  处显示一强吸收峰。在  $^1\text{H}$  NMR 谱中， $\delta 2.0$  (3H)，单峰； $\delta 3.5$  (2H)，单峰； $\delta 7.1$  (5H)，多重峰。试推导出化合物 A 的结构。

**解答：**根据题意推测出化合物 A 的结构如下：

