

第四章 含杂原子官能团化合物

习题 4-1 命名

- | | |
|-------------------------|---------------------------------|
| (1) 4-异丙基-3-氯庚烷 | 3-chloro-4-isopropylheptane |
| (2) 2-甲基-1-硝基戊烷 | 2-methyl-1-nitropentane |
| (3) 5-甲基-3-庚醇 | 5-methyl-3-heptanol |
| (4) 3-氨基-1-丁醇 | 3-amino-1-butanol |
| (5) N, N, 2-三甲基丁胺 | N, N, 2-trimethylbutanamine |
| (6) 4-苯基-2-羟基丁酸 | 2-hydroxy-4-phenylbutanoic acid |
| (7) (E)-2-甲基-1-乙氧基-1-丁烯 | (E)-1-ethoxy-2-methyl-1-butene |
| (8) 4-(乙氧甲基)-2-己酮 | 4-(ethoxymethyl)-2-hexanone |
| (9) 3-甲基-2-氧杂环己酮 | 3-methyl-2-oxacyclohexanone |

或者 按照内酯命名为: δ -甲基- δ -戊内酯, δ -methyl- δ -valerolactone

或者 按照芳香杂环母体命名为: 6-甲基四氢-2H-吡喃-2-酮, 6-methyltetrahydro-2H-pyran-2-one

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| (10) 5-乙基-2-氧杂环戊酮 | 5-ethyl-2-oxacyclopentanone |
|-------------------|-----------------------------|

或者 按照内酯命名为: α -乙基- γ -丁内酯, α -ethyl- γ -butyrolactone

或者 按照芳香杂环母体命名为: 3-乙基二氢呋喃-2(3H)-酮, 3-ethyldihydrofuran-2(3H)-one

习题 4-2 (略)

习题 4-3 因为随着碳原子数目的增多, 与水不相溶的非极性基团比例增大。

习题 4-4 因为苯酚分子间存在 π - π 堆积作用, 且分子呈平面, 分子间作用面积较大。

习题 4-5 因为苯酚分子间存在氢键作用。

习题 4-6 因为苯醇分子间存在氢键作用。

习题 4-7 羧酸的沸点较羧酸酯高, 因为羧酸分子间存在氢键作用。

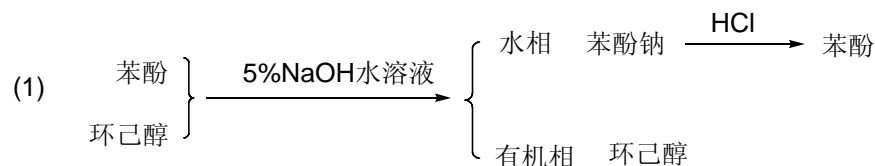
习题 4-8 不正确, 分子量不是影响沸点的唯一因素, N, N-二甲基乙酰胺的分子量虽然比乙酰胺的大, 但是由于后者分子间可以形成氢键, 因此沸点较高。

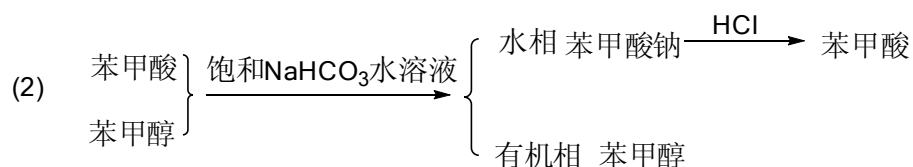
习题 4-9 (略)

习题 4-10 醇、酚和羧酸的酸性强弱顺序为: 羧酸 > 酚 > 醇, 因为酚中的苯环可以通过共轭作用有效分散酚氧负离子的负电荷, 羧酸负离子则通过强的吸电子基团羰基与氧负离子的共轭作用得以稳定。

习题 4-11 所有的有机化合物中的 C-H 键的活泼性都可以用 Brønsted-Lowry 酸来描述, 因为它们在一定条件下都有可以脱去质子的倾向, 并且这种离去倾向可以定量地用 pK_a 值表示。

习题 4-12





习题 4-13

参考方案一：(1) 浓硫酸洗涤除正丁醇；(2) 水洗除去大部分酸；(3) 饱和 NaHCO_3 水溶液洗涤除去苯甲酸；(4) 水洗至中性。

参考方案二：(1) 饱和 NaHCO_3 水溶液洗涤除去苯甲酸；(2) 水洗至中性；(3) 饱和氯化钙洗涤除去正丁醇。

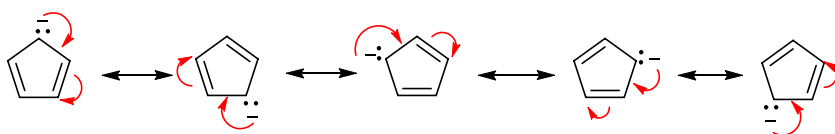
习题 4-14

从甲苯到二苯甲烷，再到三苯甲烷，随着甲基、亚甲基和次甲基上连接的苯环的数目增多，脱去质子形成的负离子的负电荷分散程度不断增加，因此稳定性不断增加，所以酸性不断增强。

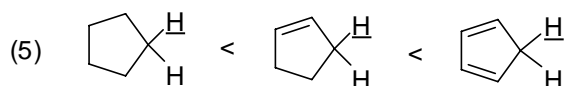
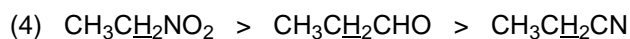
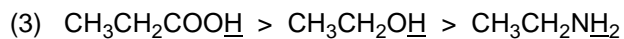
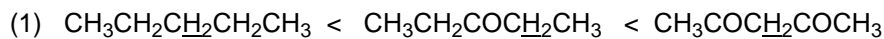
习题 4-15

因为苯环能够通过共轭作用更好地分散羧酸负离子的负电荷，使羧酸负离子更加稳定。

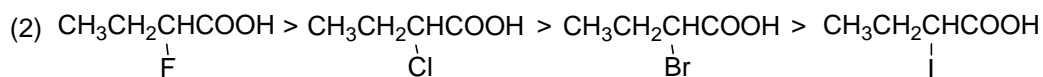
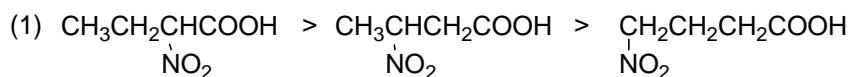
习题 4-16

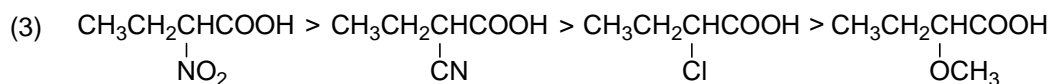


习题 4-17



习题 4-18 将下列各种化合物的酸性进行排序：





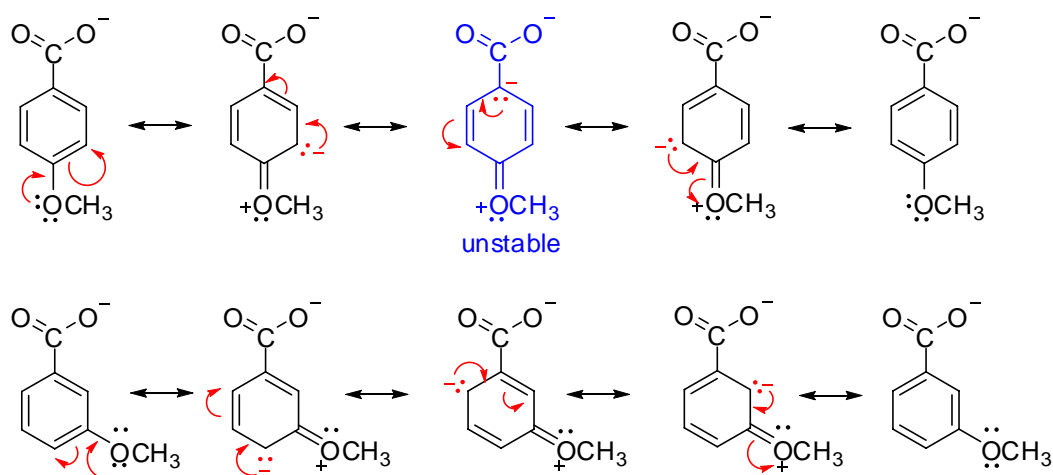
习题 4-19 (略)

习题 4-20

已经知道，当甲氧基连接在苯环上，会同时表现出给电子共轭效应以及吸电子诱导效应。

一方面，甲氧基吸电子诱导效应有助于稳定苯甲酸羧基离解质子后形成的羧基负离子，会使酸性增强，而诱导效应随 σ -键的增长而迅速递减，因此，可以肯定甲氧基处于间位较之处于对位具有更强的诱导效应，更有利于羧基负离子的稳定。

另一方面，甲氧基给电子共轭效应不利于稳定苯甲酸羧基离解质子后形成的羧基负离子，会使酸性减弱。通过写出甲氧基处于苯甲酸对位和间位时与苯环共轭的共振结构（如下图）：

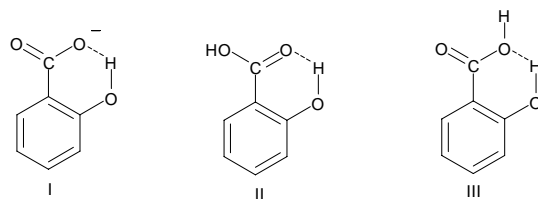


由上图可以清楚地看出，甲氧基的给电子共轭效应使其邻、对位的电子云密度增加。当甲氧基处于苯甲酸羧基的对位时，有一个共振结构的羧基刚好连接于电子云密度较高的碳原子上，相对不稳定。即甲氧基的给电子共轭效应使之处于苯甲酸对位较之处于间位给苯甲酸的离解带来不利影响。

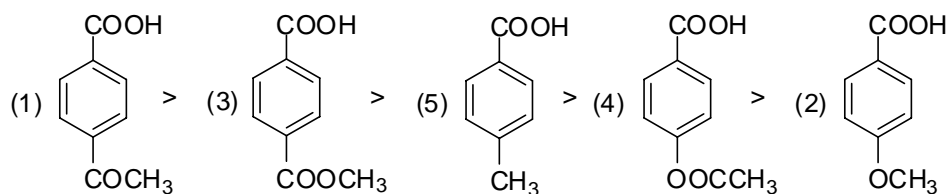
综上所述，甲氧基的双重电子效应都使得其处于苯甲酸的间位较之对位更加有利于稳定苯甲酸离解后的负离子，因此，间甲氧基苯甲酸的酸性强于对甲氧基苯甲酸。

习题 4-21 对羟基苯甲酸因为羟基主要体现给电子共轭效应，其酸性弱于苯甲酸，这是合理的。邻羟基苯甲酸的羟基则会同时表现出一定的吸电子诱导效应和给电子共轭效应，两种效应的结果看起来会使得其酸性与苯甲酸差不多才对，但是事实上，其酸性较之苯甲酸强很多。因此，有必要分析羟基处

于苯甲酸邻位所带来的其他变化。一个最显著的变化在于处于苯甲酸邻位的羟基会与羧基形成分子内氢键。一方面，羧基离解前氢键的形成（如式 II，或式 III），会使羧基的 O—H 键进一步极化，质子更容易离解；另一方面，羧基离解质子后，可以通过分子内六元环氢键（如式 I），稳定羧基负离子。因此，其酸性较苯甲酸强很多。



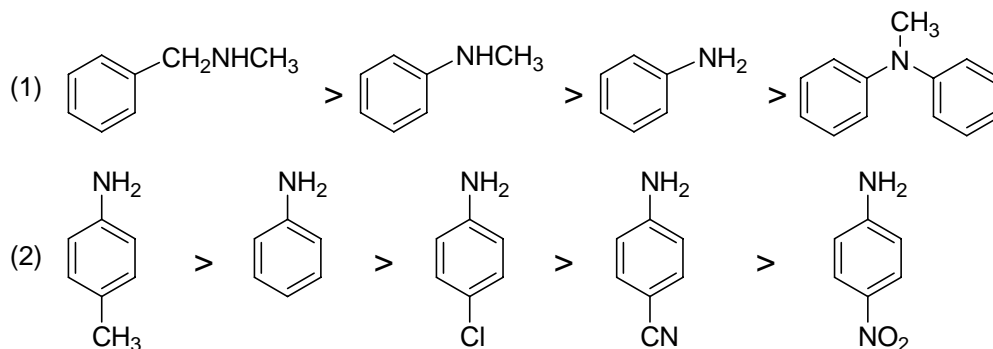
习题 4-22

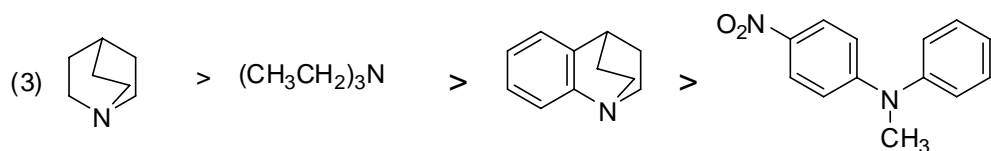


习题 4-23

- (1) 邻、间、对羟基苯胺的碱性： $p- > o- > m-$ 。因为羟基在对位时，吸电子诱导效应很弱，以给电子共轭效应为主；而在邻位时则有较强的吸电子诱导效应，降低了氨基 N 的给电子能力，故碱性弱于对位；间位则受共轭给电子作用小，碱性最弱。
- (2) 邻、间、对氯苯胺的碱性： $o- < m- < p-$ 。因为氯以吸电子诱导效应为主，而吸电子诱导效应随距离增大迅速减弱。
- (3) 邻、间、对硝基苯胺的碱性： $o- < p- < m-$ 。因为硝基是一个强吸电子基，且同时具有吸电子诱导效应和吸电子共轭效应，因此邻、间、对硝基苯胺的碱性均弱于苯胺。当硝基处于邻位时，两种效应均最强，故碱性最弱；当硝基处于对位时共轭效应强，而诱导作用弱，则碱性次弱；当硝基处于间位时，因两种效应相对均较弱，故碱性相对最强。

习题 4-24

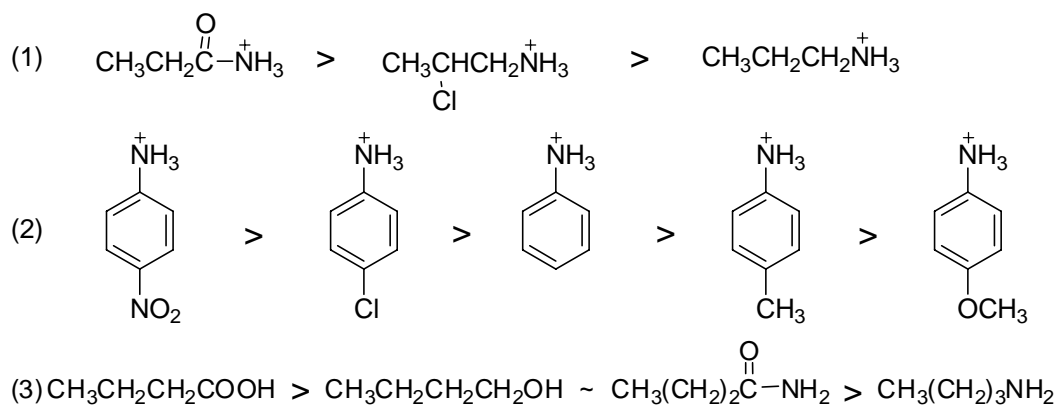




四个化合物共轭酸的 pK_a 值分别为 10.58, 9.98 (借用教材中质子化三甲胺数据), 7.79 和 0.8 (借用教材中质子化二苯基胺数据), 另两个数据来自文献 (Yongjian Wang, et al, Chemical Physics Letters 436 (2007) 276–279)

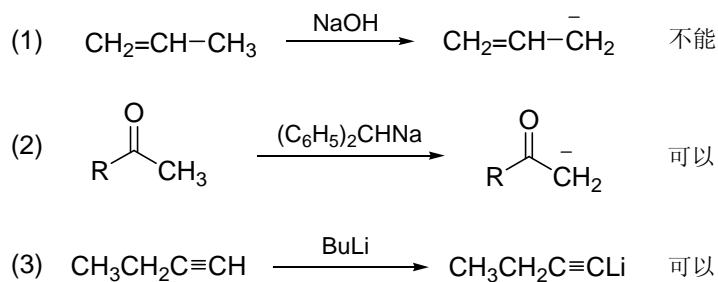
苯并奎宁的苯环并不能与奎宁环共轭, 主要是苯环 sp^2 杂环碳的电负性较大, 表现出对奎宁环上的氮的吸电子作用, 导致其碱性较之奎宁降低较多。

习题 4-25



习题 4-26 (略)

习题 4-27 根据有机化合物各种 H 的酸性强弱判断下列反应能否进行。



习题 4-28 这与酚的酸性比醇较强有关, 酚的 pK_a 一般在 10 左右, 水的 pK_a 为 15, 因此可以用 NaOH 将酚转化为酚钠顺利地与卤代烃反应制备酚醚, 而醇的 pK_a 一般在 16~18 间, 即 NaOH 的碱性不足以将醇完成转化为醇钠, 故得多使用醇钠与卤代烃反应制备醇醚。

习题 4-29

Lewis 酸碱的概念: Lewis 理论认为, 凡能接受电子对的任何分子、离子或原子团统称为酸, 凡是含有给出电子对的分子、离子或原子团统称为碱。通常将 Lewis 理论中的酸称为 Lewis 酸, 简称 L 酸; Lewis 理论中的碱称为 Lewis 碱, 简称 L 碱。

具有 Lewis 酸性的有机化合物: 含硫、磷化合物, 由于具有空 d 轨道, 可以接受电子对, 具有 Lewis 酸性。

具有 Lewis 碱性的有机化合物: 由于氧、氮原子具有孤对电子, 几乎所有含氧、含氮化合物都具有 Lewis 碱性, 如醇、醚、酚、胺、醛酮、羧酸及其衍生物。硫醇、硫醚和膦也有孤对电子可以给出, 也具有 Lewis 碱性。

习题 4-30

- (1) 2-呋喃甲醛 furan-2-carbaldehyde (2) 3-甲基吡咯 3-methylpyrrole
(3) 3-吡啶羧酸 pyridine-3-carboxylic acid 俗名 烟酸 或尼克酸 nicotinic acid
(5) 4-喹啉羧酸 quinoline-4-carboxylic acid (5) 1,7-二甲基吲哚 1,7-dimethylindole
(6) N-(2-氯乙基)哌啶 N-(2-chloroethyl)piperidine 或: 1-(2-氯乙基)哌啶 1-(2-chloroethyl)piperidine
(或称为 1-(2-氯乙基)六氢吡啶 1-(2-chloroethyl)hexahydropyridine)

习题 4-31 (略)

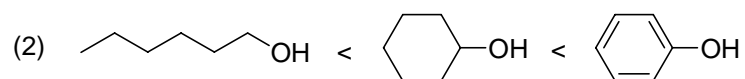
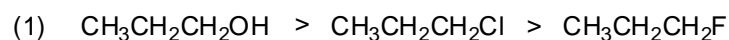
习题 4-32 (略)

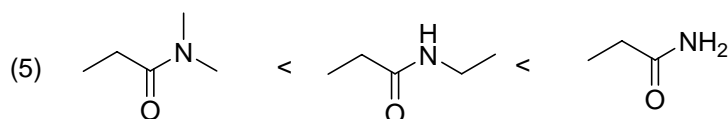
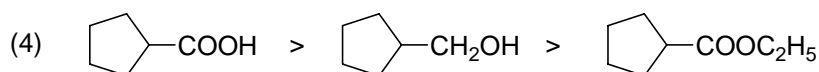
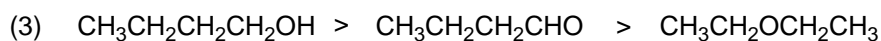
习题 4-33 (3)、(6) 可以碱, 其他既可作为碱又可作为酸。

习题 4-34 试给出下列化合物的中英文系统名。

- | | |
|--------------------------------|---|
| (1) (E)-3,4,6-三甲基-5-氯-3-辛烯-2-酮 | (E)-5-chloro-3,4,6-trimethyl-3-octen-2-one |
| (2) 1-甲基-2-硝基环戊烷 | 1-methyl-2-nitrocyclopentane |
| (3) 2-甲基-4-环己基 3-丁炔醛 | 4-cyclohexyl-2-methyl-3-butyral |
| (4) 2-甲基-4-溴苯甲酸 | 4-bromo-2-methylbenzoic acid |
| (5) 3-甲基戊酸仲丁酯 | sec-butyl 3-methylpentanoate |
| (6) N,N,3-三甲基戊酰胺 | N,N,3-trimethylpentanamide |
| (7) 环己烷羧酸乙酯 | ethyl cyclohexanecarboxylate |
| (8) (E)-3-甲基-4-苯基-3-丁烯腈 | (E)-3-methyl-4-phenyl-3-butenenitrile |
| (9) (E)-6-乙基-2-氨基-4-羟基-6-辛烯酸 | (E)-2-amino-6-ethyl-4-hydroxy-6-octenoic acid |
| (10) 1-仲丁氧基-1,3-环戊二烯 | 1-sec-butoxy-1,3-cyclopentadiene |

习题 4-35 比较下列各组化合物的沸点高低。





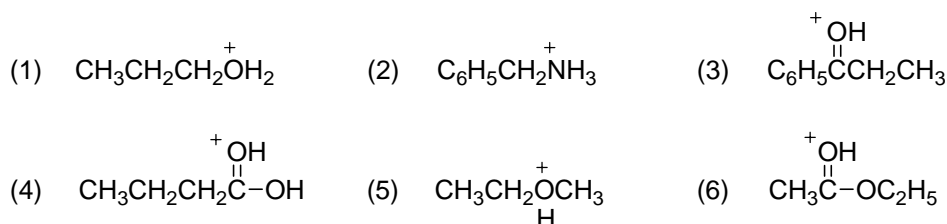
习题 4-36 烯烃的加成反应与醛酮的加成反应的不同在于前者接受亲电试剂的进攻，后者接受亲核试剂的进攻。

习题 4-37 $\text{C}=\text{O}$ 键比 $\text{C}=\text{N}$ 键更容易发生亲核加成反应。

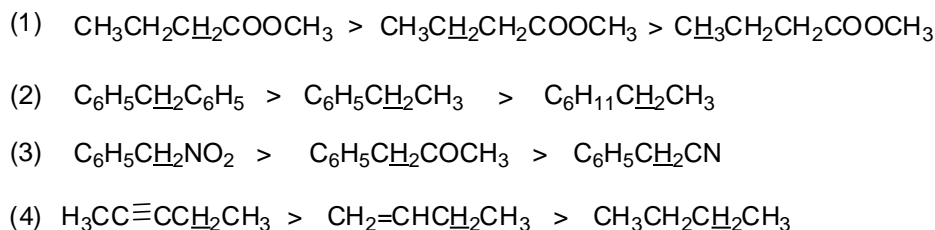
习题 4-38 醛酮的羰基比羧酸酯的羰基更容易接受亲核试剂的进攻，因为羧酸酯的羰基受到烷氧基的给电子共轭效应，羰基碳原子上的电子云密度增大。

习题 4-39 质子型溶剂有甲醇、乙醇；非质子型溶剂有石油醚、苯、二氯甲烷、三氯甲烷、乙醚、丙酮、乙酸乙酯、乙腈和二甲基亚砜等。其中甲醇、乙醇、丙酮、乙腈和二甲基亚砜可以与水以任意比例互溶。

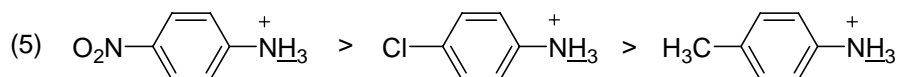
习题 4-40 下列化合物的共轭酸结构如下：

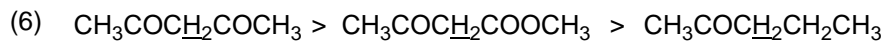


习题 4-41 下列各组化合物中有下划线氢的酸性强弱顺序如下：

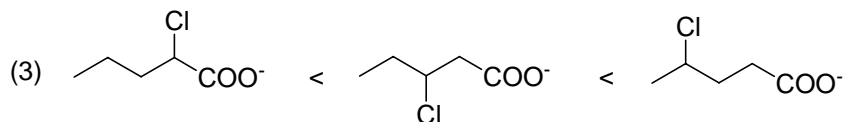
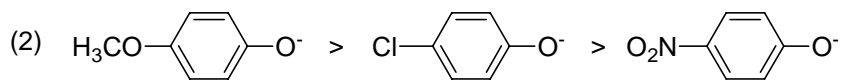
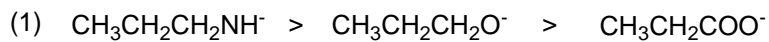


(炔烃应修改为非末端炔)





习题 4-42 下列各组化合物的共轭碱的碱性强弱顺序为：



习题 4-43 (略)

习题 4-44 命名

(1) 2-吡啶羧酸 2-pyridinecarboxylic acid 或 picolinic acid;

(2) 2,3-二甲基呋喃 2,3-dimethylfuran;

(3) 2-氯甲基-1H-苯并[d]咪唑 2-(chloromethyl)-1H-benzo[d]imidazoles;

(4) 2-甲氧基- γ -吡喃 4-methoxy- γ -pyran

(5) 二甲基亚砷 dimethylsulfoxide; (6) 对甲基苯磺酸甲酯 methyl *p*-methylbenzenesulfonate

(7) 苄基溴化镁 benzylmagnesium bromide; (8) 二丙基铜 dipropylcopper

(9) 三苯基氧膦 triphenyl phosphine oxide