

高等教育“十一五”规划教材

有机化学学习指导和 习题及解答

贾洪斌 编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是《有机化学》一书的配套教材,提供了原书中所有习题的答案。为了便于学生复习,本书增加了部分练习题,这些练习题选自全国各重点院校历年的有机化学研究生考试试题,书后相应地给出了参考答案。书中补充了原教材未提及的杂环化合物、碳水化合物、氨基酸和多肽、萜类化合物和甾族化合物等内容,同时对《有机化学》一书进行了勘误。

本书可供本科生学习时参考,尤其对准备考研的学生具有指导作用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导和习题及解答/贾洪斌编.—北京:科学出版社,2007
(高等教育“十一五”规划教材)

ISBN 978-7-03-018695-9

I . 有… II . 贾… III . 有机化学—高等学校—教学参考资料 IV . 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 032247 号

责任编辑:沈力匀 韩尔立/责任校对:赵 燕

责任印制:吕春珉/封面设计:东方人华平面设计部

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮 政 编 码 : 100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2007 年 3 月第一次印刷 印张: 15 1/2

印数: 1—3 000 字数: 370 000

定 价: 20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(< >))

销售部电话 010-62136131 编辑部电话 010-62135235

前　　言

本书是《有机化学》一书的学习指导书，内容包括原书中应掌握的主要知识点、习题的解答、400多道常见类型的复习题及其答案。特别值得一提的是，为了弥补原书中有些内容没有出现的不足，本书中做了补充，包括第15章杂环化合物，第16章碳水化合物，第17章氨基酸、多肽、蛋白质和核酸，以及第18章萜类和甾族化合物四章内容，写法比原书详尽，常见、主要的知识点比原书简洁，结构清晰，足以满足复习考研的同学在这方面的需要；本科在读学生也可以轻松地学习了解这些内容。

书中的练习题都是经过精心选择的，既覆盖了有机化学基础课中的基本知识点，又具有很强的实用性，绝大部分选自历年研究生考试试题，但有的多步题做了拆解，以便于本科在校学生学习复习之用。仔细研读本书定会觉出它的价值。

对于练习题的解答没有采用传统学习指导的全解的做法，而是每道题给出一些必要的提示和分析，目的在于给学生留出一个思考的空间，以期在提示的基础上经过自己的思考写出正确的答案。只有自己独立完成，才能对知识点有必要的掌握，而全解的结果会使相当一部分学生养成不分析问题的习惯，对学习习惯的培养是没有好处的。也许有的使用者认为这样会不方便，但作者认为，与一个好的学习习惯的养成相比，这点所谓的不方便是完全值得的。

书中最后给出了《有机化学》一书中存在问题的勘误表，算是作者对读者的致歉吧。

本书的练习题在多年的教学和考研辅导中收到了很好的效果，不少同学也都提出了好的建议。由于作者水平有限，时间匆忙，书中不妥之处在所难免，希望读者在使用中批评指正，也可与作者沟通：jhb541008@163.com，在此首先表示感谢。

目 录

第1部分 各章要点和习题	1
第1章 绪论	3
第2章 烷烃	4
第3章 立体化学	7
第4章 单烯烃	11
第5章 脂环烃	17
第6章 炔烃和二烯烃	21
第7章 卤代烃	27
第8章 芳香烃	32
第9章 醇、酚和醚	42
第10章 醛和酮	54
第11章 羧酸	67
第12章 羧酸衍生物	72
第13章 含氮化合物	78
第14章 周环反应	87
第15章 杂环化合物	91
第16章 碳水化合物	102
第17章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸	109
第18章 萜类和甾族化合物	118
第2部分 习题解答	123
第3部分 复习题及答案	181
反应题	183
选择题	193
鉴别题	202
合成题	205
机理题	211
推测结构题	216
复习题答案	221

第 1 部分

各章要点和习题

第 1 章

绪 论

本章要点

了解有机化学发展各阶段的代表人物；了解有机化学的研究内容和研究方法，包括有机化合物的分离提纯(液体化合物用蒸馏；固体混合物用重结晶、升华等)、纯物质结构的测定(元素分析确定分子式、构造式的确定)；了解化合物结构测定的常用光谱，包括红外光谱(主要用于测定是哪一类化合物，含有什么样的官能团等)、核磁共振谱(要能够根据吸收位置以及裂分形式推测简单有机化合物的结构)以及紫外光谱(判断一个化合物是否是共轭体系)。主要掌握各类化合物的特征吸收。

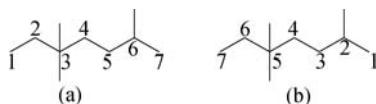
第 2 章

烷 烃

本章要点

1. 命名

掌握最低系列原则：最先遇到取代基的编号顺序为最低系列；如有选择给较小的取代基以较小的编号。取代基的列出顺序由大到小排列。例如：



在(a)中取代基的编号为3,3,6,而在(b)中为2,5,5。按照最低系列原则,(b)的编号是对的。

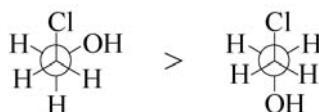
2. 构造、构象及其稳定性

构造：是指分子中原子之间的连接顺序。烷烃采取的是 sp^3 杂化，为四面体构型；从丁烷开始呈锯齿状排布；可用锯架式表示。

构象:由于单键的旋转,一个化合物在不同的时间可呈现不同的空间形象,这些不同的形象称为该化合物的构象。可用锯架式或 Newmann 投影式表示。一般来讲构象体的稳定性顺序为:

对位交叉式>邻位交叉式>部分重叠式>全重叠式；主要掌握乙烷的构象和丁烷的各种典型构象及相对稳定性。

能够形成分子内氢键时,邻位交叉比对位交叉稳定些,例如:



但如果是溴乙醇就是对位交叉式稳定,因为溴的电负性不足以形成氢键。

3. 物理性质

物理性质主要是指沸点的变化规律：

首先是相对分子质量的大小:相对分子质量大的沸点高;相对分子质量相同时,直链烷烃的沸点大于支链的异构体,考虑的因素是分子间作用力。

再就是熔点：相对分子质量大熔点高；相对分子质量相同的各异构体中直链烷烃的熔点大于支链的，但分支很对称的熔点反倒高，如戊烷的各异构体中，新戊烷的熔点最高。

4. 烷烃的光谱性质

烷烃红外光谱的主要吸收范围是： $<3000\text{cm}^{-1}$ （C—H 键的伸缩振动）、 1375cm^{-1} 附近（甲基的弯曲振动峰，异丙基为近等强度的双峰，不等强度的双峰为叔丁基）、 720cm^{-1} 附近（直链烷烃）； $^1\text{H NMR}$ 主要吸收范围是：甲基在 $0.9\sim1.1\text{ppm}$ ，亚甲基在 1.25ppm ，CH 在 1.5ppm 左右。

5. 卤代反应机理

反应机理：也叫反应历程，是指从反应物到产物的全过程。

反应进程图、过渡态和中间体：描述反应过程中反应物、过渡态、中间体和产物之间关系的图形叫做反应进程图；过渡态处于能量曲线的最高点，中间体位于能量曲线的谷上，位能高于反应物和产物，但低于过渡态。

自由基机理，要了解自由基卤代反应机理的三个步骤（链引发、链增长、链终止）；掌握自由基反应所用的条件（加热或光照，也可用引发剂引发），了解两种常用的自由基引发剂（叔丁基过氧化物和偶氮二异丁腈）；最常见的自由基卤代反应是氯代和溴代；掌握三级氢的卤代活性：室温下烷烃氯代的活性为叔>仲>伯，反应活性之比为 $5:4:1$ ，溴代比为 $1600:82:1$ 。

6. 自由基的结构和稳定性

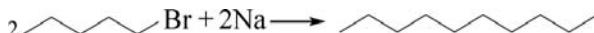
由于自由基 p -轨道中非键电子与 C—H 键成键电子之间的排斥而并不是完全的平面型，而是基本为平面型的 sp^2 杂化；稳定性由自由基碳上所连 C—H 键的个数决定：C—H 键个数越多自由基越稳定，即超共轭效应越强。

7. 自由基卤代反应的立体化学

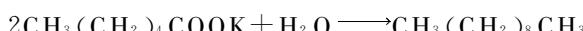
以丁烷的氯代为例，它的 2-位氯代产生一对对映体，而 2-氯丁烷的 3-位再氯代则得到两个非对映体，就是由于自由基的平面型结构。

8. 烷烃的制备

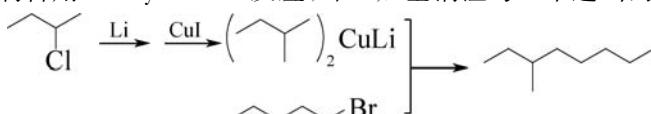
对称烷烃的制备用 Wurtz 反应，卤代烃以伯、仲为好，叔卤代烃导致消除：



还可以采用 Kolbe 羧酸盐电解，也得到对称的烷烃：

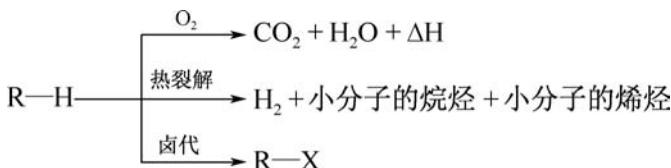


不对称烷烃制备用 Corey-House 反应，即二烃基铜锂与一个适当的卤代烃作用：



被烷基化的 RX 以伯卤代烃为好。

9. 烷烃常见的反应



10. 卤代反应机理

- (1) $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\triangle} 2\text{Cl}\cdot$
- (2) $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCl}$
- (3) $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$
- (4) $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{Cl}_2$
- (5) $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$
- (6) $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物：

- (1) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
- (2) $\text{C}(\text{CH}_3)_4$
- (3) $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- (4) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCHMeCH}_2\text{CH}_3$

2. 写出下列化合物的结构式：

- (1) 2-甲基-3-氯己烷
- (2) 2,3,4-三甲基戊烷
- (3) 2-甲基-1,4-二溴丁烷
- (4) 2,2-二甲基戊烷
- (5) 4-异丙基庚烷

3. 不用查表，将下列化合物按沸点由高到低排列：

戊烷、己烷、2,3-二甲基丁烷

4. 为什么油船发生泄漏后在海面上形成浮油？

5. 为什么乙烷的 C—C σ-键的旋转不是完全自由的？

6. 用合适的方法制备下列化合物：

- (1) 由 2-溴丙烷制备 2-氘代丙烷。
- (2) 用 1-溴和 2-溴丙烷制备 2-甲基戊烷。
- (3) 用 $^{14}\text{CH}_3\text{I}$ 为唯一碳原合成 $^{14}\text{CH}_3\text{—}^{14}\text{CH}_2\text{—}^{14}\text{CH}_3$ 。

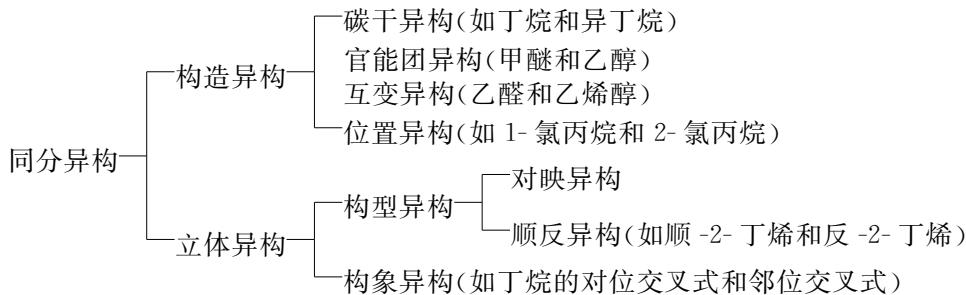
7. 叔丁基过氧化物是一种常用的自由基引发剂。当把它加到 2-甲基丙烷和四氯化碳中并在 130~140℃ 反应时，产生 2-氯-2-甲基丙烷和氯仿。写出反应的机理。

第 3 章

立体化学

本章要点

1. 异构体的分类



2. 对映异构

分子中原子之间的连接顺序相同但空间排布方向不同的异构体叫做对映异构体,二者的关系为实物与镜像的关系;它们可使平面偏振光发生旋转,故又叫旋光异构体;对映体的物理性质、化学性质相同,只是旋光性不同。

3. 比旋光度

浓度为每毫升含 1g 旋光性物质的溶液,在 10cm 长的盛液管中测得的旋光度称为该物质的比旋光度。像一个物质的熔点、沸点一样,比旋光度为旋光性物质特有的物理常数。其定义为:

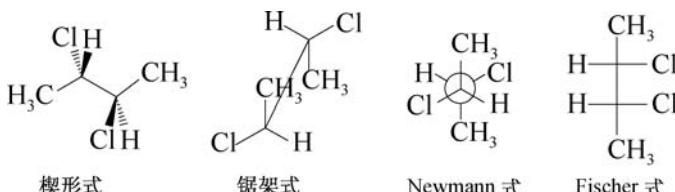
$$[\alpha]_d^t = \frac{\alpha}{1(\text{dm}) \times c(\text{g/mL})}$$

4. 对称因素与手性

判断一个化合物是否有手性主要看分子中是否有对称面或对称中心,有对称面或对称中心的分子为对称的分子,没有手性;若没有这两个对称因素之一,则为非对称分子,就是有手性的;含一个手性碳的分子一定是手性的,含两个及两个以上手性碳的分子不一定是手性的,要看分子是否有对称因素。

5. 构型表示法及相互转化

可采用楔形式、锯架式、Newmann 投影式和 Fischer 投影式:



要掌握 Fischer 投影式的规定(规定碳链在竖键上,横键在前、竖键在后;可在纸面上旋转 180°,但不能旋转 90°;固定一个基团不动,其他三个基团依次交换位置构型不变,两个基团交换变为对映体)以及与其他构型式之间的转换。

6. 构型的标记

了解次序规则;掌握常见基团的大小次序:

—I,—Br,—Cl,(—SO₂R,—SR,—SH),—F(这些都是按照原子序数排列)>—O(—OCOR,—OR,—OH)(比的是 O 上所连原子的大小)>—N(—NO₂,—NR₂,—NHCOR,—NHR,—NH₂)(比的是 N 上所连的基团或原子的大小)>—C(—COCl,—CO₂R,—CO₂H,—COR,—CHO,—CR₂OH,—CHROH,—CH₂OH,—C₆H₅,—C≡CH,—t-Bu,—CH=CH₂,—CHMe₂,—CH₂CH₂CH₃,—CH₂CH₃)>—D,—H

要掌握对映体构型的标记,会判断一个化合物是否旋光;会比较几个式子之间的关系(与给定的化合物的结构是相同、对映还是非对映)。

7. 非对映异构

不呈镜像关系的立体异构体叫做**非对映异构体**,分子中有两个或两个以上手性中心时,就有非对映异构体。**非对映体的物理性质不同**,化学性质相似,但由于分子中原子或原子团的空间距离不等,故与同一试剂反应时的反应速度不等。

8. 赤式和苏式

两个最大基团在同一侧的称为赤式(erythro form),在两侧的称为苏式(threo form);对含两个相同手性碳的化合物来讲,**两个最大基团在同侧(赤式)**时,两个手性碳构型相反,在两侧(苏式)则构型相同。

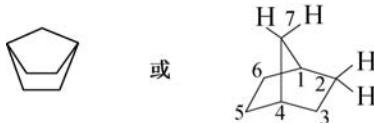
9. 环状化合物的立体化学

环状化合物的立体化学,分为以下几种情况:

二取代的:两个取代基相同的,顺式不旋光,为内消旋体;反式的旋光,为外消旋体;两个取代基不同的,不论顺反都旋光,对映体个数符合 2ⁿ 原则。

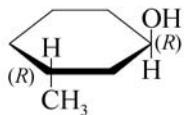
偶数碳环:只在对角位置上取代的,不论取代基是否相同,也不论顺反,都不旋光,这个对角就是分子的对称面。

桥环化合物:以降冰片烷为例

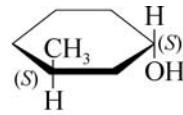


除7位以外的任何一个碳上取代都导致旋光;由于环的僵化,对映体个数减半。

环状化合物的立体化学表示:可用顺反,也可用R/S标记,但前者是指一对顺反,而后者指确定的一个化合物。例如:



反-3-甲基环己醇
(1R,3R)-3-甲基环己醇



反-3-甲基环己醇
(1S,3S)-3-甲基环己醇

10. 不含手性碳化合物的立体化学

不含手性碳化合物的立体化学,分为以下几种情况:

丙二烯型和螺环型:丙二烯中间的碳原子为sp杂化,所以两端的双键碳相互垂直。因此两端都是不对称取代的,旋光;含有偶数个累积双键的化合物讨论旋光异构,而含有奇数个累积双键的则只讨论顺反异构;螺环型的情况与丙二烯的情况相同。

环外烯型:环外烯端碳上不对称取代的,如果环的任意碳原子被取代就产生旋光,因为双键平面与取代基所在碳的两个不同基团相互垂直。

联苯型:联苯的四个邻位若分别不对称,则由于位阻排斥,两个环互呈一定角度或垂直,即没有对称因素,产生旋光性;有时两个环上分别只有一个较大基团(通常为指叔丁基、二甲氨基和碘)也会产生旋光。

11. 外消旋体的拆分

对映体的生理活性和作用是不同的,而很多合成反应所得到的产物多是外消旋的,或不是旋光纯的,需要拆分成单一的异构体。可利用非对映体物理性质不同的特点,用一个旋光纯的化合物与外消旋体形成非对映体,然后采取重结晶(对固体而言)或分馏(对液体而言)进行拆分。

12. 旋光纯度

外消旋混合物中R/S体等量,因而 $[\alpha]$ 为零。但如果二者不等量则 $[\alpha]$ 不为零。此时可计算混合物中R或S的百分含量。

$$O.P. = \frac{\text{样品实测的比旋光度}}{\text{纯对映体的比旋光度}} \times 100\%$$



习 题

1. 请回答以下问题:

(1) 构造异构和立体异构有什么差别?

(2) 什么是构型?

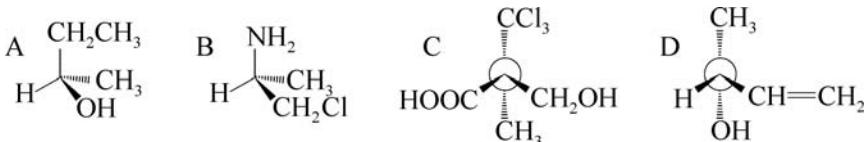
2. 开链分子的构象与构型的区别是什么?

3. 碳正离子或自由基的中心碳可以是手性中心吗?为什么?

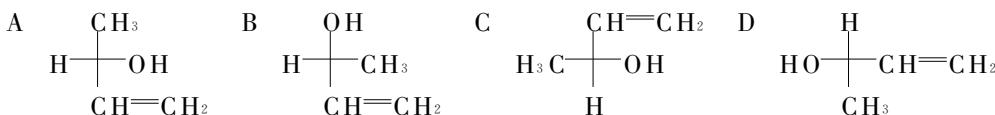
4. 写出最简单的手性结构：

- (1) 烷烃
- (2) 烯烃
- (3) 炔烃的结构式

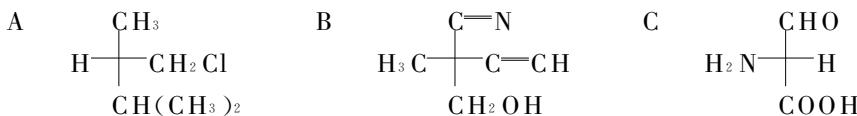
5. 用 R/S 标记法标记下列化合物：



6. 用 R/S 法标记下列化合物 A；指出 B、C 和 D 与 A 是相同还是对映体。



7. 标出下列化合物的 R/S 构型。



8. 标出 1,3-二溴-2-甲基丁烷各立体异构体的 R/S 构型。

9. 按要求画出 meso-2,3-丁二醇的构造：

- (1) 有一个对称面的 Fischer 投影式；
- (2) 分两种情况写出锯架式：a. 重叠式构象；b. 交叉式构象。

10. 碳上氯代的六氢吡啶有多少种异构体(包括构造异构和立体异构)？画出这些异构体并标明其立体化学。

第 4 章

单 烯 烃

本章要点

1. 烯烃的结构

烯烃的碳原子为 sp^2 杂化, 分子为平面型; 若双键两端都发生不对称取代, 则会产生顺反异构。

2. 烯烃的命名

双键是烯烃分子的官能团, 应从靠近双键的一端开始编号; 有选择时从靠近取代基一侧开始, 如 2-甲基-3-己烯就不能叫做 5-甲基-3-己烯。

立体化学的标记: 两端双键碳上有相同基团时可采用顺/反标记, 没有相同基团时采用 Z/E 标记; 两个较大基团在同一侧时为(Z)-式, 在两侧为(E)-式。

3. 烯烃的光谱性质

最重要的为 IR 和 $^1\text{H NMR}$ 谱。IR 中 $> 3000\text{cm}^{-1}$ 表示有不饱和 C—H 键、 1640cm^{-1} 为 C=C 的吸收、 $1000\sim 900\text{cm}^{-1}$ 的吸收用于确定双键的取代情况; 990cm^{-1} 和 910cm^{-1} 两个吸收为一取代、 1000cm^{-1} 附近一个吸收为反式二取代、 900cm^{-1} 附近一个吸收为端二取代; $^1\text{H NMR}$ 谱中 =C—H 的吸收在 $4\sim 6\text{ppm}$ 之间、=C—CH₃ 的吸收在 1.7ppm 左右。

4. 烯烃加成中的立体化学

催化加氢: 为表面吸附过程, 所以为顺式。

加卤素: (尤其是加溴和碘) 是反式共平面的立体专一反应: 从顺式烯烃经反式加成得到反式的一对立体异构体, 从反式的烯烃经反式加成得到顺式的一对立体异构体; 已有一个手性中心的烯烃将得到两个非对映体。

硼氢化-氧化合成醇: 顺式四元环状过渡态, 如果双键上有取代基, 那它与形成的羟基一定互处反式。

加 HX: 原则上也是反式过程, 尤其环己烯及其衍生物的反式加成立体特征更为明显。

5. 区位选择性

加 HX 等不对称试剂时, 亲电部分加到含氢较多的双键碳上, 亲核部分加到含氢较少的双键碳上, 即遵循 Markovnikov 规则; 加 HBr 时如果有过氧化物存在, 则遵循反 Markovnikov 规则。

如果有两个取代程度不同的双键,加1mol HX或X₂时是有选择性的:优先加到取代较多的双键上:双键上取代越多,越容易发生亲电加成反应。

6. 电子效应和中间体的稳定性

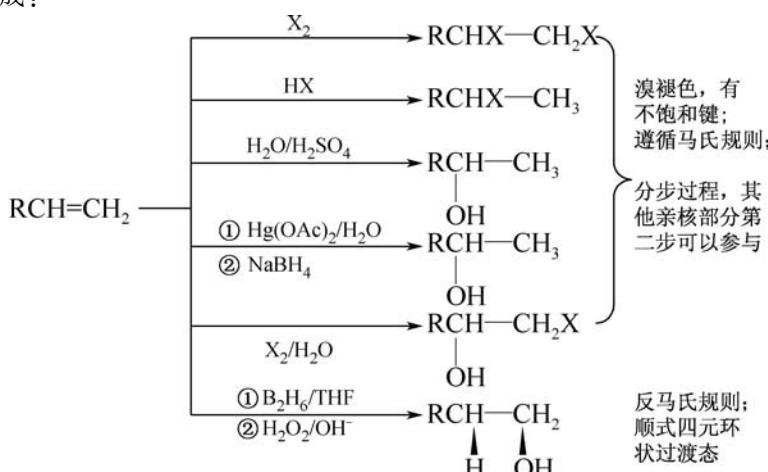
电子效应包括诱导效应和共轭效应。前者是由成键原子的电负性不同使化学键产生极性所导致的电子云的偏移,包括卤素等电负性造成的吸电子的-*I*效应和烷基由超共轭所导致的+*I*效应;后者包括中间体正离子、负离子或自由基的*p*-轨道与不饱和键之间产生的*p*-π共轭和双键与双键之间的π-π共轭;共轭和超共轭都可使电荷分散或电子离域,所以都是使体系变得稳定。

7. 氢化热和烯烃的稳定性

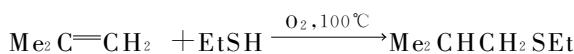
氢化热是烯烃加氢时放出的热量,放出的热越少,说明烯烃越稳定;烯烃的稳定性与双键上取代的程度有关,取代越多越稳定,而与取代基的性质关系不大;反式烯烃比顺式烯烃稳定。

8. 单烯烃的化学反应

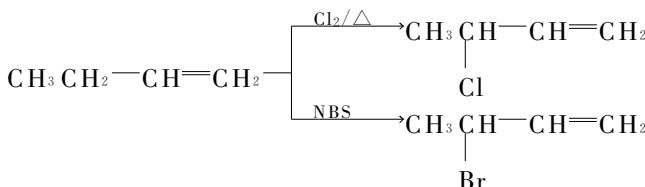
亲电加成:



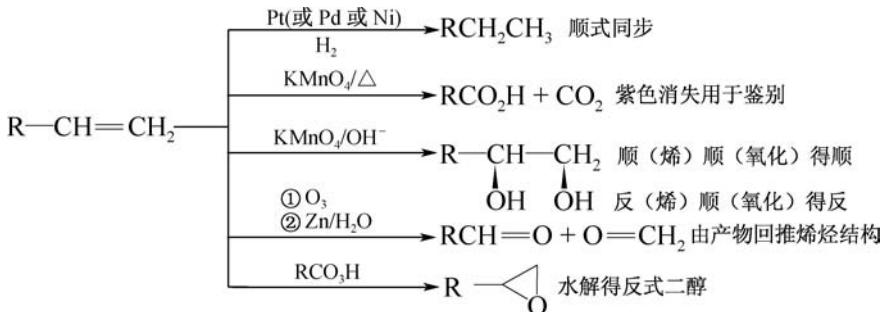
自由基加成反应:



α-H 的自由基取代反应:



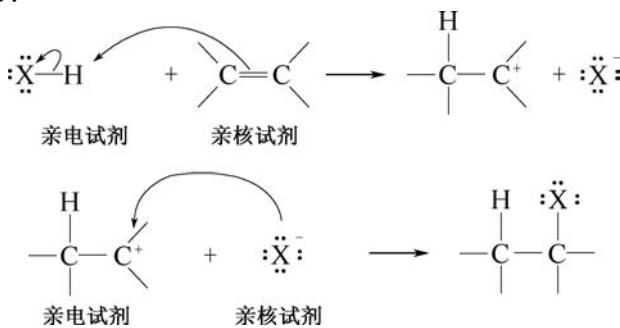
氧化还原反应：



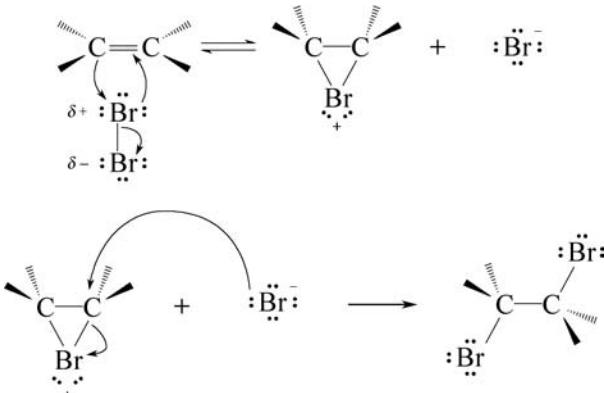
9. 烯烃中的反应机理

亲电加成机理

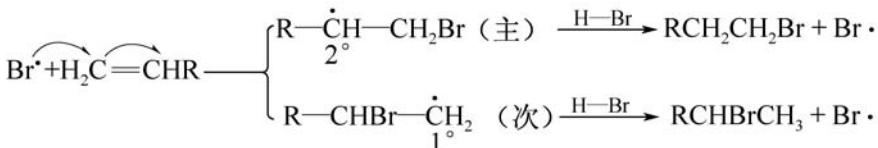
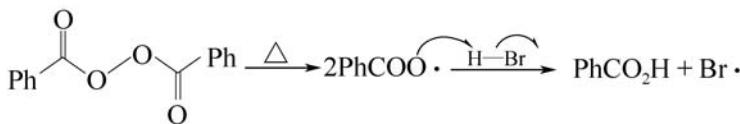
加不对称试剂：



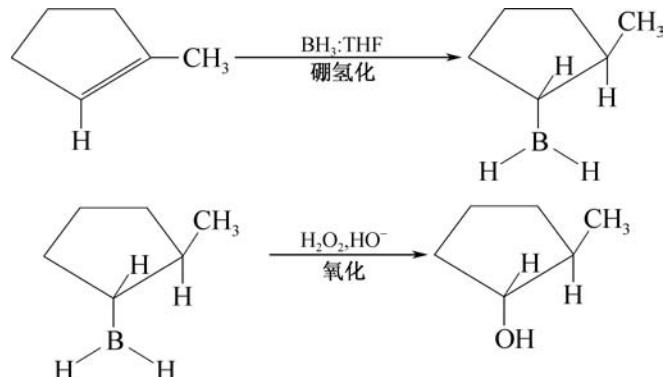
加卤素：



自由基加成机理

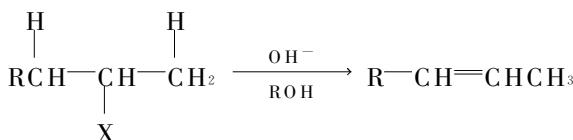


硼氢化机理

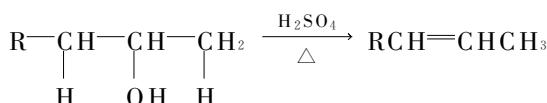


10. 烯烃的制备

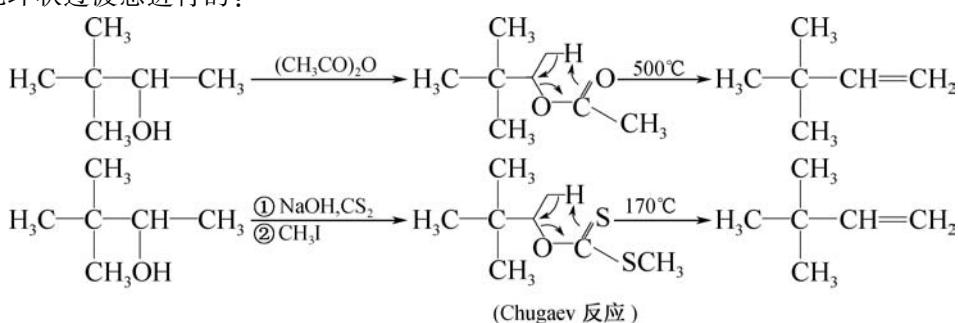
卤代烃的消除：需强碱催化，有选择时生成取代较多的烯烃。



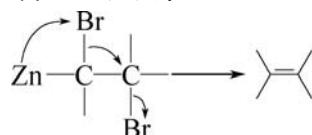
醇的脱水：需强酸催化，碳正离子机理，很易发生 Wagner-Meerwein 重排，生成取代较多的烯烃。



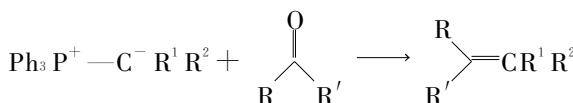
通过酯或黄原酸酯的热消除可避免骨架重排，且以 Hofmann 烯烃为主；反应是经过六元环状过渡态进行的：



脱卤素：反式过程；可用 Zn 或 NaI/丙酮：



Wittig 反应：



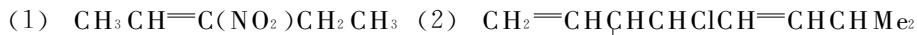
形成的烯键位置专一,立体构型可以较好地控制:稳定的 Wittig 试剂与醛酮作用产物以(*E*)-烯烃为主,非稳定化的 Wittig 试剂以(*Z*)-烯烃为主。

炔烃的选择还原:用 Lindlar 催化剂得到顺式烯烃(也可用 P-2 催化剂),而用 Na/NH₃(l)或 LiAlH₄ 还原则得到反式烯键。

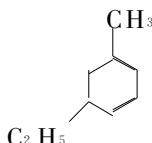


习 题

1. 命名下列化合物:



(3)



2. 写出下列名称的结构式:

(1) 3-甲叉环戊烯

(2) 4-烯丙基-3-丙烯基-1,3-环己二烯

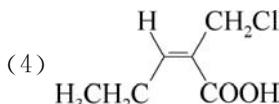
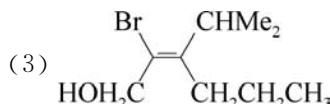
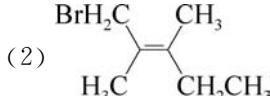
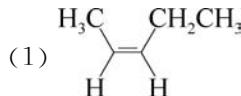
3. 按所给名称写出结构。如果不对请指出错在何处,并改正命名:

(1) 2-甲基环己烯

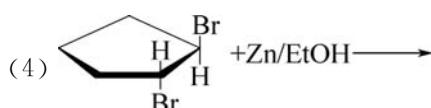
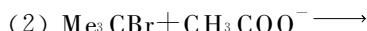
(2) 3-乙烯基-1-己烯

(3) 1,2,2-三氯-4-戊烯

4. 用 *Z/E* 命名法命名下列化合物:



5. 写出下列反应的产物并命名:



6. 预测 Me₂C=CH₂ 与 ICl 之间反应的产物。

7. 不考虑位阻影响,将下列烯烃按亲电加成活性由高到低的顺序排列:

A ClCH₂CH=CH₂

B Me₂C=CH₂

C MeCH=CH₂

D CH₂=CHCl

8. 回答下列问题。

(1) 为什么把烯烃转化为卤代烃时要用气态的卤化氢,或者把它溶解在惰性的非极性溶剂中?

(2) 比较并解释 HCl、HBr 和 HI 与烯烃加成的相对活性。

9. 说明下列事实: HBr 与 3,3-二甲基-1-丁烯反应时,生成 2,2-二甲基-3-溴丁烷和 2,3-二甲基-2-溴丁烷。

10. 给出异丁烯与硫化氢在浓硫酸存在下反应的产物。为什么没有浓硫酸反应就失败?

11. 比较 HBr 与下列烯烃反应的位置选择性:



12. 按照 A 区域专一性; B 加成模式; C 重排的敏感性来比较下列三种水合方式的异同:

(1) H^+ 的水合

(2) 硼氢化-氧化

(3) 羟汞化-脱汞

13. 写出下列烯烃进行硼氢化-溴代的产物:

(1) (*Z*)-2,3-二氘代-2-丁烯

(2) (*E*)-2,3-二氘代-2-丁烯

(3) 1,2-二氘代环己烯

14. 写出 1,2-二甲基环己烯与 NH_2NH_2 和氧化剂(如 H_2O_2)一起加热形成的产物,并与催化加氢比较其优缺点。

15. 根据下列臭氧化还原裂解产物,推出原烯烃的结构式:



(1) 2 mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_3$

(2) $\text{HCH}=\text{O} + \text{O}=\text{CHCHMeCHMe}_2$

(3) $\text{O}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$

(4) $\text{Et}_2\text{C}=\text{O} + \text{O}=\text{CHCH}=\text{O} + \text{O}=\text{CHEt}$

16. 完成下列反应:

(1) *cis*-2-丁烯 + $\text{CHBr}_2\text{Cl}/\text{KOH}$ (两个产物)

(2) *trans*-2-丁烯 + $\text{CHBr}_2\text{Cl}/\text{KOH}$

(3) 3-甲基环戊烯 + $\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{Zn}/\text{Cu}$

17. 化合物 A 的分子式为 C_9H_{12} , 可吸收 2 mol 氢气; 臭氧化还原裂解产生 2 mol 甲醛和下列化合物。写出 A 的结构。



18. 化合物 A($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)臭氧化还原裂解得到 2 mol 相同的化合物 B($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$); A 在 120°C 可吸收 3 分子氢气; A 和 B 都是不可拆分的。写出 A 和 B 的结构。A 的异构体 C 氢化和臭氧化的特征与 A 的相同,但臭氧化产生的酮 D 是可拆分的。写出 C 和 D 的结构。

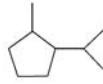
第 5 章

脂 环 烃

本章要点

1. 脂环化合物的命名

单环化合物：环上有一个取代基时，从取代基所在的碳开始编号；有两个不同取代基时，遵循“最低系列原则”，如：

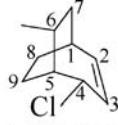


1-甲基-2-异丙基环戊烷

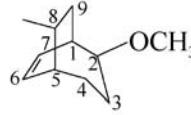


1-甲基-4-异丙基环己烷

双环化合物：两个环共用两个及两个以上碳原子的化合物。选定桥头，从一个桥头开始编号，经过较大的边，到达另一个桥头和第二大边，最后编最小的边；各个边的碳数由大到小放在方括号[]内，数字间用圆点“.”（不是逗号！）隔开，数字之和加2就是该化合物的母体碳数；环上如有取代基，要尽可能地给取代基较小的位置号；如有官能团，首先考虑官能团的位置号尽可能地小，如有可能的话再考虑取代基的位次；命名时取代基列在整个名字的前面，但官能团列在后面。例如：

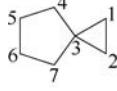


6-甲基-4-氯
双环[3.2.2]-2-壬烯
(先考虑双键)

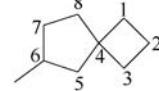


8-甲基-2-甲氧基
双环[3.2.2]-6-壬烯
(照顾了甲氧基)

螺环化合物：两个环共用一个碳原子的化合物叫做螺环化合物。命名时是从靠近螺碳的小环开始经过螺碳再给大环编号，各边的碳数由小到大列在方括号[]内，数字间也是用圆点隔开；取代基、官能团的位次选择同双环化合物。例如：



螺[2.4]庚烷



6-甲基螺[3.4]辛烷

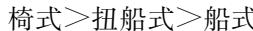
2. 环的稳定性及环的结构

影响环稳定性的因素包括：①角张力(angle strain)：环烷烃的碳为 sp^3 杂化，正常键角为 $109^\circ 28'$ ，如果由于成环导致偏离这一正常键角，就会产生恢复到正常键角的倾向，这就叫做“角张力”；②扭转张力(torsional strain)：由相邻碳上的C—H键的重叠所引起的排斥力叫做扭转张力，如环己烷的椅式构象中，相邻碳上的C—H键全都是对位交叉式，

而在船式构象中，船底的4个碳两两之间都是重叠的，所以船式不如椅式稳定；三、四元环具有明显的角张力和扭转张力，所以小环不稳定；③范德华力：若分子中原子或原子团之间的距离较近，就会产生这种排斥。

3. 环己烷和取代环己烷的稳定性

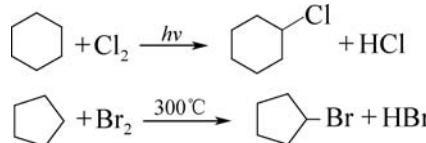
环己烷有三种主要构象：椅式、船式和扭船式。三者之间的稳定性顺序为：



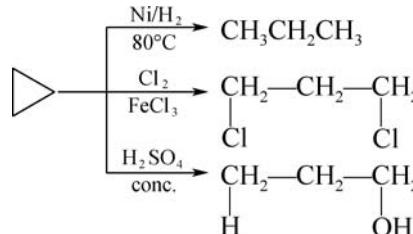
环己烷环上的键分为两组：直立键(α -键)和平伏键(ϵ -键)，通过转环作用，原来处于 ϵ -键的键转环后变为 α -键，同样， α -键转变为 ϵ -键；在一取代环己烷的椅式构象中，取代基占 ϵ -键；二取代以上的，平伏键越多越稳定；不同取代基中较大的取代基处于 ϵ -键的构象较稳定；叔丁基处于 α -键的构象几乎是不可能存在的。

4. 脂环烃的反应

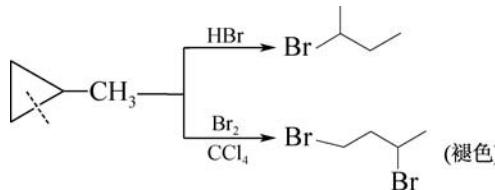
取代反应：



加成反应：



不对称环丙烷的开环：



环烯烃的反应:具有烯烃和双烯烃的各种反应。

5. 环状化合物的合成方法

卡宾对双键的加成:形成三元环,立体专一,卡宾为单线态。

丙二酸酯的亲核取代：可形成三、四、五元环和六元环。

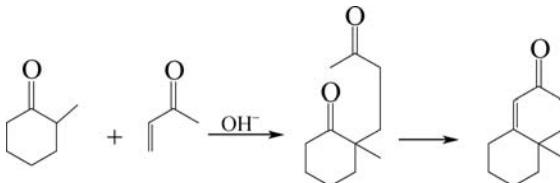
分子内的 Wurtz 反应：常用于合成三元环。

Dieckmann 缩合:主要用于合成五、六元环,反应可逆。

醛酮的分子内羟醛缩合：也主要用于合成五、六元环。

Diels-Alder 双烯合成: 用于合成六元环

Michael 加成-Robinson 环化: 合成六元环

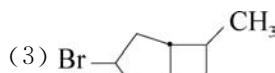
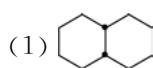


Michael 加成-Claisen 缩合: 合成六元环



习 题

1. 命名下列化合物:



2. 画出 *cis*-1,4-二叔丁基环己烷的稳定构象。

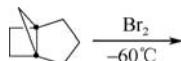
3. 由所需的试剂合成下列化合物:

(1) 1,1-二甲基环丙烷

(2) 1,2-二甲基环丙烷

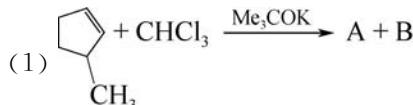
4. 给出 1,1-二溴环丙烷与 Br₂ 在室温下反应的两个可能的产物, 说明哪一个是主要产物。

5. (1) 写出下列反应的产物, 并对产物命名:



(2) 说明为什么反应可以在这么低的反应温度下进行。

6. 写出下列反应产物的结构:



7. 两个顺反异构体 A 和 B, 发生下列反应时:



A 产生一个非对映体,而 B 产生两个非对映体。说明何者为 A 或 B。

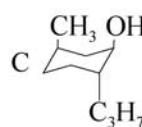
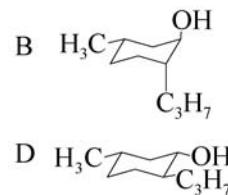
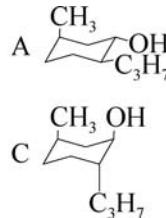
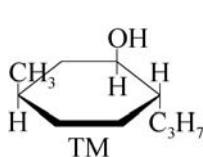
8. 某烃 $C_{10}H_{16}$, 氢化时吸收 1mol 氢气; 分子中没有取代基; 臭氧化时产物为对称的二酮。推测该烃和二酮的结构。

9. 化合物 A 分子式为 $C_{12}H_{20}$, 具有光学活性, 铂催化加氢得两个异构体 B 和 C, 分子式为 $C_{12}H_{22}$; A 臭氧化只得到一个化合物 D, 分子式为 $C_6H_{10}O$, 也有光学活性, D 与羟胺反应得到戊, $C_6H_{11}NO$ 。D 与 DCl 在 D_2O 中发生交换反应得到 $C_6H_7D_3O$, 证明 D 中有三个 α -活泼氢,¹H NMR 表明只有一个甲基且为二重峰。推测 A 到 E 的结构。

10. 分子式为 C_5H_{10} 且具有三元环的所有异构体(包括顺、反和对映异构体)共有多少个?

- A 7 个 B 6 个 C 5 个 D 4 个

11. 化合物 TM 的最稳定构象是:



第 6 章

炔烃和二烯烃

本章要点

1. 炔烃的主要内容

(1) 结构

碳原子为 sp 杂化, 两个 sp 杂化碳原子轨道重叠形成 σ -键, 另一个 sp 轨道与氢的 s 轨道形成 C—H 键; 每个碳原子上的两个相互垂直的 p 轨道分别平行重叠形成两个相互垂直的 π 键, 整个分子是直线型的, 现已合成的最小的环炔是环辛炔。

(2) 炔烃的命名

叁键为官能团, 即应从靠近叁键的一端开始编号; 叁键和双键共存时首先考虑两个官能团的编号之和最小, 有可能时要给双键较小的位置号。

(3) 光谱性质

IR 谱: 3300cm^{-1} (C=C—H 的吸收), 很特征; 2100cm^{-1} (C=C 的吸收, 不很特征, 对称的内炔常不出现此吸收; 要注意与 C=C=C 和 C=N 官能团吸收的区别; 前者在 1950cm^{-1} , 后者在 2250cm^{-1} , 实际上是可以区别的)。

$^1\text{HNMR}$ 谱: 叁键上相连的 H 在 $2\sim 3\text{ppm}$, C=C—CH— 在 2ppm 附近。

(4) 叁键的立体化学用途

经过叁键可以建立顺反双键, 或把顺反双键经过叁键进行转化, 一个需要合成的分子中如果有顺式或反式双键, 一般来讲应来自叁键的还原。

2. 二烯烃的主要内容

二烯烃亲电加成方面的性质与单烯烃相似, 不同之处在于它可发生 1,2-或 1,4-加成; 光谱性质的特点在于由于共轭而产生了 UV 吸收。

(1) 光谱性质

一般的烯烃在近 UV 区没有吸收($<200\text{nm}$), 而丁二烯在 217nm 产生吸收; 每增加一个共轭双键, λ_{\max} 增加 30nm , 双键上增加一个烷基增加 5nm , 一个共轭化合物的 λ_{\max} 一般可用 Woodward-Fisher 规则来计算。

(2) 双烯合成

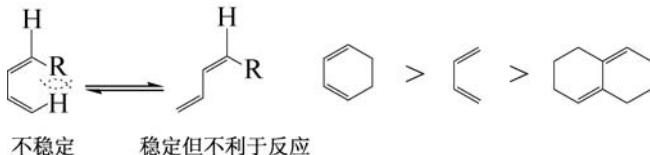
共轭二烯烃与一个单烯烃在加热条件下可形成六元环状化合物, 这类反应叫做 Diels-Alder 双烯合成。注意以下问题:

① 区位选择性: 1-取代的二烯得到邻位产物, 2-取代的二烯得到对位产物为主, 一般不以间位产物为主;

② 双烯合成为顺式过程, 所以亲双烯体的立体化学特征在产物中是保持不变的;

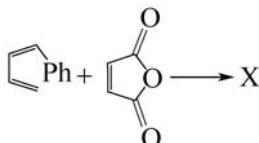
③ 内式(endo)和外式(exo): 在双烯合成反应中, 环状二烯烃与亲双烯体反应时, 一般以 endo 式为主;

④ 二烯对连接它们的单键必须呈 *s*-顺式构象, 否则不反应, 或反应很慢。例如:



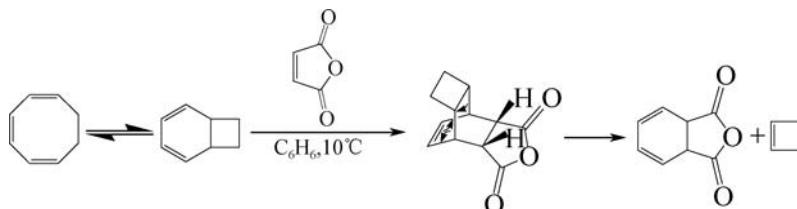
所以, 具有固定 *s*-顺式双键的二烯反应非常快, 而有固定 *s*-反式双键的二烯不反应, 因为它无法转变为反应所需的构象;

⑤ 位阻问题: 顺-1-位取代基 R 的空间效应妨碍二烯烃采取 *s*-顺式构象, 不利于反应的进行; 当 R 的体积更大时, 甚至不起反应。例如:



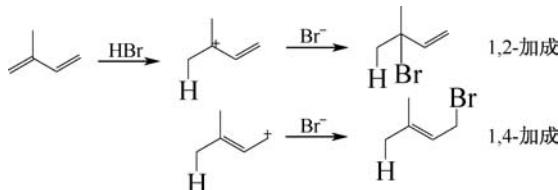
实验表明, $R=CH_3$ 时产率为 4%, 为 $t\text{-}Bu$ 或 Ph 时则不反应;

⑥ 该反应可逆: 如能释放出稳定的小分子, 则可变为一个新的二烯和一个小分子, 有时可以用于合成二烯:

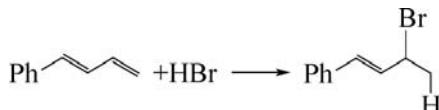


(3) 共轭二烯烃的 1,2-和 1,4-加成

前者为动力学产物(低温产物), 后者为热力学产物(高温产物)。重要的是要注意以下两种情况:



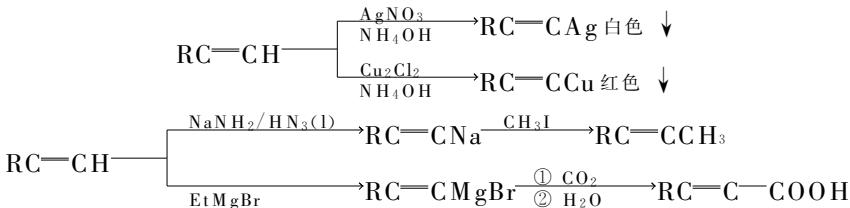
对以上所示的异戊二烯, 质子优先加在左边的双键末端, 这样生成的是一个仲级的烯丙基碳正离子, 然后再发生相应的 1,2-或 1,4-加成。



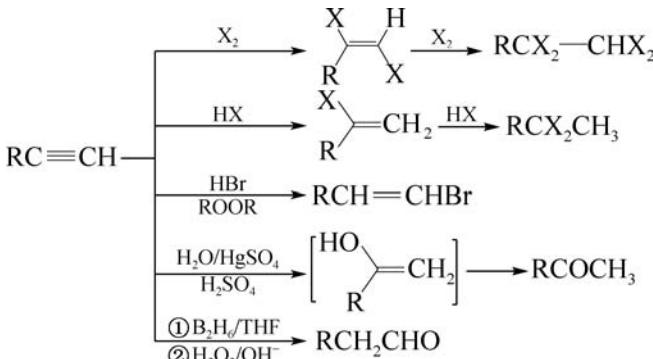
对于这样的 1-苯基丁二烯只能发生上面所示的 1,2-加成, 它不会发生另一个双键的 1,2-加成, 因为那样将破坏体系的共轭; 同样原因, 它也不会经过共振发生 1,4-加成。这类问题在完成反应式和问答题部分是较常见的。

3. 炔烃的反应

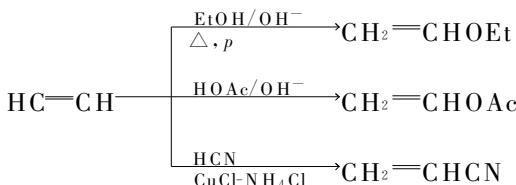
(1) 炔化物的生成和应用



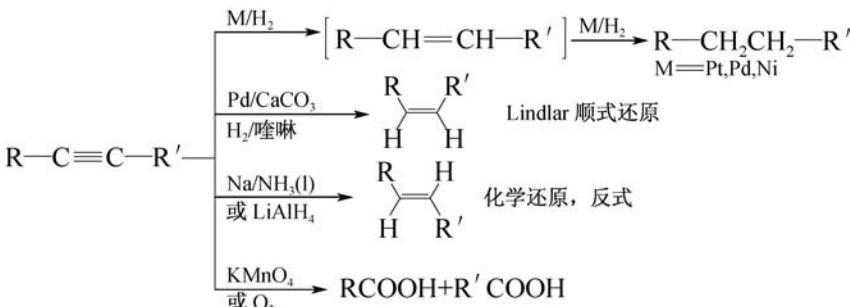
(2) 亲电加成



(3) 亲核加成

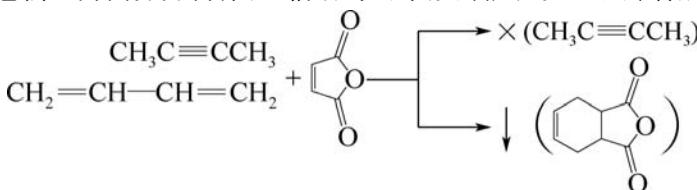


(4) 氧化还原



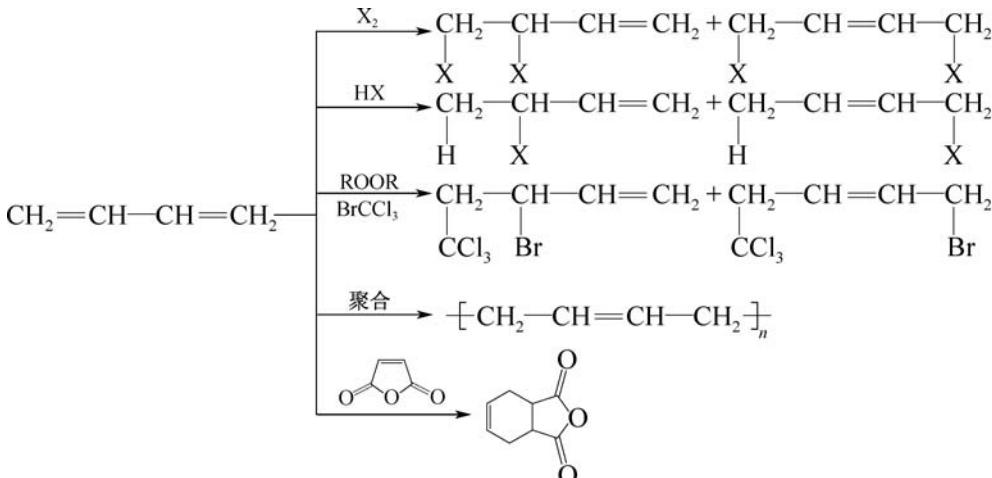
(5) 二烯与内炔的区别

同碳数时它们互为同分异构体, 可借助与马来酸酐能否发生双烯合成来区别:

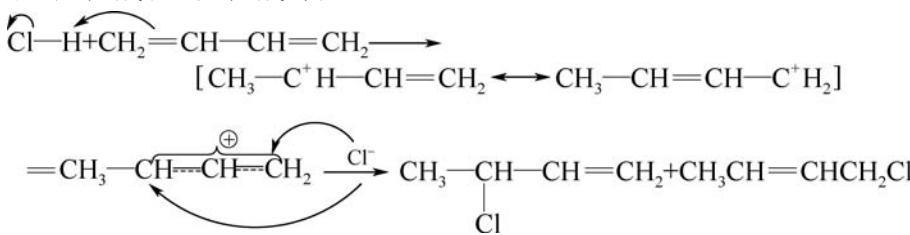


4. 二烯烃的反应

(1) 主要反应

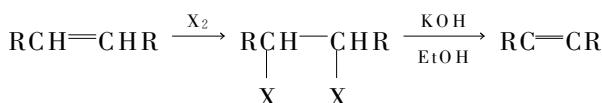


(2) 1,2-加成和1,4-加成的机理

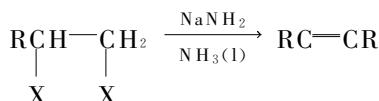


炔烃的合成

邻二卤代烃脱卤化氢：



或

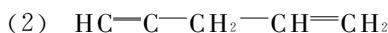
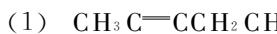


炔化物合成高级炔



习题

1. 命名下列炔烃：





2. 给出下列每个化合物的结构:

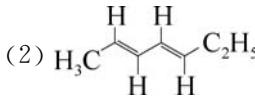
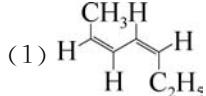
(1) 1,3-丁二炔

(2) 4-甲基-1-硝基-2-戊炔

(3) (*E*)-3-戊烯-1-炔

(4) (*Z*)-5-庚烯-1,3-二炔

3. 命名下列二烯烃:



4. 解释:为什么 $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ 的格氏试剂或锂试剂不能制备?

5. 回答以下问题。

(1) 如何把 1-丁炔和 2-丁炔的混合物分离成纯组分?

(2) 分离过程中要注意什么?

6. 根据下列反应



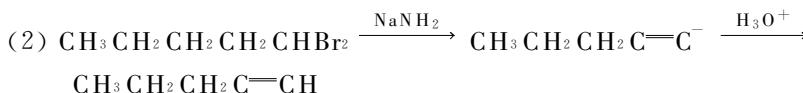
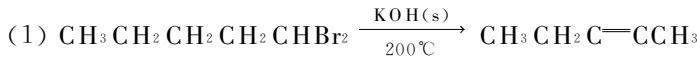
说明以下事实:

(1) 为什么要用 3 mol 的碱?

(2) 为什么卤代烷消除成烯用 $\text{KOH}/\text{alc.}$, 而这里却要用强碱氨基钠?

7. 解释:为什么 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ 用 1 mol KOH/EtOH 处理时主要产生 $\text{CH}_3\text{CH}\equiv\text{CHBr}$ (A) 而不是 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (B) 或 $\text{CH}_3\text{CBr}\equiv\text{CH}_2$ (C)。

8. 说明下列事实:



9. 说明这样的事实:炔化物与氯代烷反应不是发生取代而主要是消除。

10. 列出 1-丁炔与下列试剂反应的产物,说明加成时这些取向的原因。

(1) HBr (2) HBr/ROOR (3) Br_2

11. 从乙炔及不多于两个碳的试剂合成:

(1) 顺-2-乙基-1-丁基环丙烷

(2) 反-2-乙基-1-丁基环丙烷

12. 从炔烃和一个适当的手性卤代物合成: (*S,E*)-4-氯代-2-己烯。

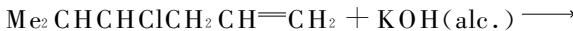
13. 1 mol HBr 对乙烯基乙炔加成得到化合物 A, 它与 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 不产生沉淀。

(1) 写出 A 的结构;

(2) 写出本该产生的另一个化合物 B 的结构;

(3) 说明为什么生成的是 A 而不是 B。

14. 预期下列反应的产物:

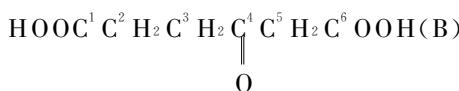


15. 解释：

- (1) HBr 对 1,3-戊二烯的加成比对 1,4-戊二烯的快；
 (2) 这与“共轭烯烃比孤立烯烃稳定”的结论一致吗？

16. 一个旋光的未知物 A (C_8H_{12})，加氢后产生不旋光的 B (C_8H_{18})；A 与 $Ag(NH_3)_2^+$ 不产生沉淀；在 $Ni_{12}B$ 存在下加氢产生不旋光的 C (C_8H_{14})，但如果在 $Na/EtOH$ 存在下加氢则得到旋光的 C。写出 A、B 和 C 的结构并命名。

17. 一个烃 A (C_7H_{10})，催化加氢产生 C_7H_{14} ，但不与 H_2 、 $Ni_{12}B$ 作用；用 $KMnO_4$ 剧烈氧化产生 B。推出 A 的可能结构，并予以解释。



18. 化合物 A ($C_{10}H_{14}$) 催化氢化产生丁基环己烷；用 $Cu(NH_3)_2^+$ 处理不产生沉淀，但经热的 $NaNH_2$ 处理后再遇 $Cu(NH_3)_2^+$ 则有砖红色沉淀生成。A 先经 H_2 、 $Ni_{12}B$ 处理再臭氧化裂解，得到不能拆分的 B [$C_5H_9(COOH)_3$]。

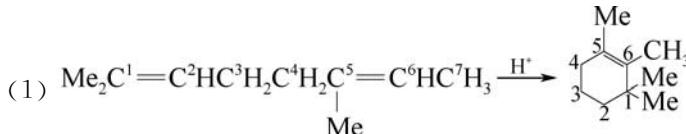
- (1) 推出 A 和 B 的结构并解释；
 (2) 如果 B 是可拆分的，A 应具有什么样的结构？

19. (1) 写出 HBr 在 45℃ 下对 3-甲叉环己烯加成的所有可能的结构；

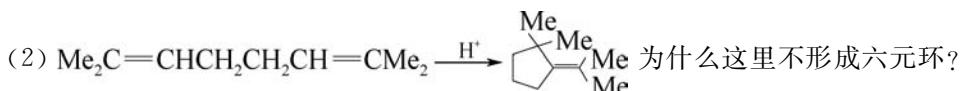
(2) 哪一个中间体更稳定？

(3) 预测哪一个产物是此反应的主要产物。

20. 说明下列反应：



(反应物和产物中碳的编号相同)



为什么这里不形成六元环？

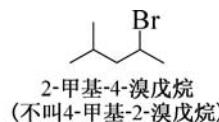
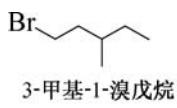
第 7 章

卤代烃

本章要点

1. 卤代烷的命名

以烷烃为母体,烷基和卤素都作为取代基;命名时遵循最低系列原则;但当烷基和卤素的编号一致时,由于在立体化学的次序规则中卤素优于烷基,所以是给烷基较小的位置号。例如:



2. 光谱性质

红外光谱对卤代烷来讲并不特征,主要是核磁共振谱:与 X 直接相连碳上的化学位移随 X 电负性的增大而 δ 值增大:

CH—F	CH—Cl	CH—Br	CH—I
δ_{ppm}	4~4.5	3~4	2.5~4

连在 β -位的氢 $\text{X—C—CH}_2\text{R}$ 的 δ 值一般为 1.8 ppm。

3. 亲核试剂和亲核性

带有未共用电子对或负电荷的试剂叫做亲核试剂(nucleophilic reagent,以 Nu 表示);亲核性是指亲核试剂与电正性中心结合的能力。亲核能力与下列因素有关:

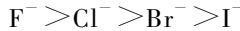
与碱性有关。同周期元素组成的亲核试剂的碱性越强,亲核性越强,例如:



与可极化性有关。可极化性越大,亲核性越强。所以同族元素由上到下原子半径增大,亲核性增强:



与溶剂极性有关。以上卤离子的顺序是在极性溶剂中的能力,但在非质子极性溶剂中,由于负离子不被溶剂化,其亲核性与碱性是一致的,即:



4. 离去基团

在亲核取代反应中,由于受亲核试剂的进攻而带着一对电子离开的负离子叫做离去基团(leaving group,以 L 表示)。离去基团的离去能力与它的碱性有关:碱性越弱越容易离去。一些常见离去基团的离去顺序为: