

科学版学习指导系列·农林类

有机化学学习指南与练习

谷文祥 董先明 赵颖 编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要由两大部分组成:第一部分包括各章的知识要点、单元练习、典型题精解和综合练习题及参考答案。知识要点和单元练习由学生在听课理解的基础上自行完成,这两方面的内容均在本书上直接完成,减少了作业的不规范性,便于复习。在典型题精解部分,对解题方法、解题思路和解题技巧进行了阐述。综合练习题给出了参考答案,便于学生复习和自我检查。第二部分是《有机化学(第二版)》(谷文祥,科学出版社,2007)课后习题的参考答案。

本书作为学习有机化学的练习册和指导书,适用于农林院校相关专业与生物类专业的学生,也适用于有机化学的自学参考和学生考研复习。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指南与练习/谷文祥,董先明,赵颖编. —北京:科学出版社,2007

(科学版学习指导系列·农林类)

ISBN 978-7-03-018532-7

I. 有… II. ①谷…②董…③赵… III. 有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 015823 号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞 / 责任校对:李奕萱
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者工作室

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>

中国科学院印刷厂 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:7 3/4

印数:1—5 000 字数:170 000

定价:12.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈文林〉)

前 言

本书为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”《有机化学(第二版)》(谷文祥,科学出版社,2007)配套的学习指导书。全书分为两大部分,第一部分包括知识要点、单元练习、典型题精解和综合习题及参考答案。知识要点和单元练习由学生在听课后理解的基础上自行完成,其中知识要点的归纳和总结,可以训练学生的阅读理解能力,同时掌握所学章节的基本要点。单元练习要求学生在复习已学内容的基础上独立完成,培养学生分析解决问题的能力,加深对教学内容的理解和记忆。这两方面的内容均在书上直接完成,减少作业的不规范性,便于学生总结复习。各章典型题精解对比较经典的一些问题的解题方法、解题思路和解题技巧进行阐述,指导学生完成作业并对学习内容有更深刻的理解。综合习题为近年来期末考试或补考试题,对于学生全面复习考试具有参考价值,同时附参考答案,便于学生自检。第二部分为《有机化学(第二版)》(谷文祥,科学出版社,2007)课后习题参考答案。

本书由谷文祥教授制定编写大纲,并编写前言和第1、3、4、5、9章;禹筱元讲师编写第2、6章;杨卓鸿副教授编写第7、8章;董先明副教授编写第10、12、16章;张淑婷副教授编写第11、13章;赵颖讲师编写第14、15章;第17章由董先明、赵颖共同编写;教材课后练习题参考答案由各章编写教师分别负责。

本书编写过程中,得到了华南农业大学理学院有机化学教研室全体老师的支持与帮助,并提出了不少宝贵意见,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免会有错误和不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编 者

2006年11月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 知识要点	1
1.2 单元练习	2
1.3 典型题精解	2
第 2 章 烷烃	4
2.1 知识要点	4
2.2 单元练习	5
2.3 典型题精解	5
第 3 章 烯烃和红外光谱	7
3.1 知识要点	7
3.2 单元练习	8
3.3 典型题精解	9
第 4 章 炔烃、共轭二烯烃和紫外光谱	11
4.1 知识要点.....	11
4.2 单元练习.....	12
4.3 典型题精解.....	14
第 5 章 脂环烃	16
5.1 知识要点.....	16
5.2 单元练习.....	16
5.3 典型题精解.....	19
第 6 章 芳香烃	21
6.1 知识要点.....	21
6.2 单元练习.....	22
6.3 典型题精解.....	23
第 7 章 对映异构	26
7.1 知识要点.....	26
7.2 单元练习.....	27
7.3 典型题精解.....	28
第 8 章 卤代烃	31
8.1 知识要点.....	31
8.2 单元练习.....	31
8.3 典型题精解.....	33
第 9 章 醇、酚、醚	36

9.1	知识要点	36
9.2	单元练习	37
9.3	典型题精解	39
第 10 章	核磁共振谱	42
10.1	知识要点	42
10.2	单元练习	42
10.3	典型题精解	43
第 11 章	醛和酮	44
11.1	知识要点	44
11.2	单元练习	44
11.3	典型题精解	47
第 12 章	羧酸、羧酸衍生物和质谱	50
12.1	知识要点	50
12.2	单元练习	51
12.3	典型题精解	53
第 13 章	胺及其衍生物	56
13.1	知识要点	56
13.2	单元练习	57
13.3	典型题精解	59
第 14 章	糖类	62
14.1	知识要点	62
14.2	单元练习	63
14.3	典型题精解	65
第 15 章	杂环化合物	69
15.1	知识要点	69
15.2	单元练习	70
15.3	典型题精解	71
第 16 章	氨基酸、蛋白质和核酸	74
16.1	知识要点	74
16.2	单元练习	75
16.3	典型题精解	76
综合练习题及参考答案		78
	综合练习题(Ⅰ)	78
	综合练习题(Ⅱ)	83
	综合练习题(Ⅲ)	87
	综合练习题参考答案	92
《有机化学(第二版)》课后习题参考答案		97
参考文献		117

第 1 章 绪 论

1.1 知 识 要 点

1.1.1 价键理论

1. 原子轨道
2. 共价键
3. 杂化轨道理论
4. 价键理论要点

1.1.2 共价键的重要参数

1. 键长、键角和键能
2. 共价键的极性
3. 分子间作用力

1.1.3 共价键的断裂和有机反应类型

1.1.4 有机化合物酸碱理论

1.2 单元练习

1. 价键理论和分子轨道理论的主要区别是什么？

2. 元素定量分析表明某有机化合物的相对分子质量为 78, 实验式为 CH , 它的分子式是什么？

3. 共价键有哪几种断裂方式？各发生什么样的反应？

4. 根据生活实际, 简述有机化学的作用与用途。

1.3 典型题精解

1. 某化合物元素分析值为 $\text{C}(70.4\%)$, $\text{H}(13.9\%)$, 请写出实验式。

解 由化合物元素分析值可知氧的质量分数为

$$(100 - 70.4 - 13.9)\% = 15.7\%$$

则 $C : H : O = (70.4/12) : (13.9/1) : (15.7/16) = 6 : 14 : 1$

该化合物的实验式为 $C_6H_{14}O$ 。

2. 预测下列各对物质的酸性相对强弱。

(1) H_3O^+ 和 NH_4^+ (2) H_3O^+ 和 H_2O (3) NH_4^+ 和 NH_3

(4) H_2S 和 HS^- (5) H_2O 和 OH^-

解 (1) $H_3O^+ > NH_4^+$; (2) $H_3O^+ > H_2O$; (3) $NH_4^+ > NH_3$; (4) $H_2S > HS^-$;

(5) $H_2O > OH^-$ 。

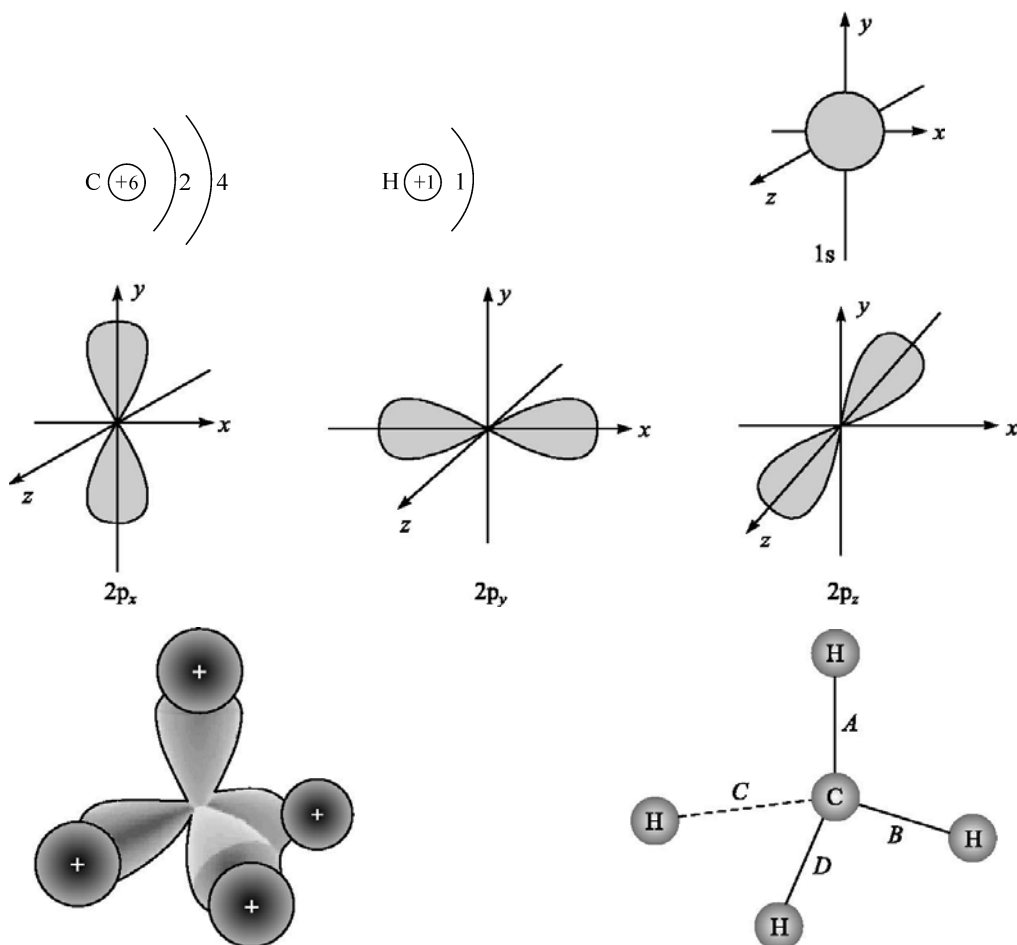
3. 下列物种哪些是亲电试剂? 哪些是亲核试剂?

H^+ , Cl^+ , H_2O , CN^- , RCH_2^- , RNH_3^+ , NO_2^+ , $R-C^+=O$, OH^- , NH_2^- , NH_3 , RO^-

解 根据酸碱理论,能接受电子的为酸,是亲电试剂,所以 H^+ , Cl^+ , RNH_3^+ , NO_2^+ , $R-C^+=O$ 是亲电试剂;能给出电子的为碱,是亲核试剂,所以 H_2O , CN^- , RCH_2^- , OH^- , NH_2^- , NH_3 , RO^- 为亲核试剂。

4. 碳原子核外及氢原子核外各有几个电子? 它们是怎样分布的? 画出它们的轨道形状。当四个氢原子与一个碳原子结合成甲烷(CH_4)时,碳原子核外有几个电子是用来与氢原子成键的? 画出它们的轨道形状及甲烷分子的形状。

解 碳原子核外有六个电子,氢原子核外有一个电子,碳原子以核外 $2s^2 2p^2$ 上的四个电子与氢原子 $1s$ 轨道成键,其中 s 轨道的形状为圆球形,平轨道的形状为哑铃形,分别画出如下:



第 2 章 烷 烃

2.1 知 识 要 点

2.1.1 烷烃的结构

1. 烷烃碳原子的杂化
2. 构造异构和碳氢的类型

2.1.2 烷烃的系统命名规则

2.1.3 烷烃的构象

1. 构象与优势构象
2. 烷烃的构象

2.1.4 烷烃的化学性质

1. 卤代反应和烷烃的自由基取代机理
2. 烷基游离基的稳定性(不同 H 原子的活泼性)

2.2 单元练习

1. 用系统命名法命名下列化合物。



2. 写出相对分子质量为 114,同时含有 1° 、 2° 、 3° 、 4° 碳的烷烃的构造式。

3. 写出下列化合物的结构式,如其名称与系统命名原则不符,请予以改正。



(3) 2-叔丁基-4,5-二甲基己烷

4. 相对分子质量为 72 的烷烃进行高温氯代反应,根据氯代产物的不同,推测各种烷烃的结构式。

(1) 只生成 1 种一氯代产物 (2) 可生成 3 种不同的一氯代产物

(3) 生成 4 种不同的一氯代产物 (4) 只生成 2 种二氯代产物

5. 写出 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的优势构象。

2.3 典型题精解

1. 请解释(1)为什么烷烃不活泼?(2)为什么在烷烃高温热解过程中,断裂的是C—C

键而不是 C—H 键? (3) 虽然烷烃的燃烧是一个强烈的放热反应过程, 但是这个反应并不在室温下发生。

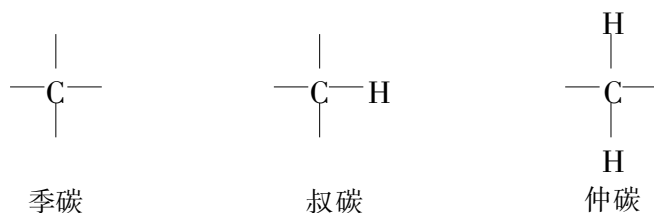
解 (1) 分子中的反应活性部位通常有一对或者两对未共用电子、一个极性键、一个缺电子原子或者有一个可扩张的八隅体的原子, 而烷烃没有这些, 所以不活泼。

(2) C—C 键的能量($\Delta H = +347\text{kJ/mol}$)比 C—H 键的能量($\Delta H = 414\text{kJ/mol}$)低。

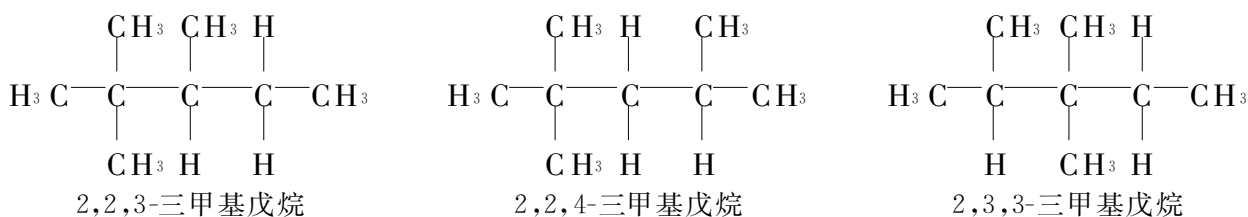
(3) 由于反应的 ΔH 非常高, 所以在室温下该反应非常慢。

2. 写出分子中仅含有 1 个季碳原子、1 个叔碳原子、1 个仲碳原子及多个伯碳原子的最简单的烷烃的可能异构体。

解 根据季碳、叔碳、仲碳原子的定义, 必须具有如下的状态:



其中游离价表示必须与其他碳原子相连, 要符合最简单烷烃的要求, 首先他们之间必须互相连接, 剩余的游离价再用最小的烷基(甲基)饱和, 因此其相应的烷烃为



3. (1) 列出由① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和② $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 得到的一溴取代物。(2) 判断每种情况下组成占主要数量的异构体。

解 (1) 分子中有两种 H 原子, 因而每一种化合物都可能有两种异构体
① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$; ② $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_3$ 。

(2) 一般来说, 溴取代的 H 原子的反应活性顺序为: $3^\circ(1600) > 2^\circ(82) > 1^\circ(1)$ 。所以, 在决定溴代产物的产率中, 反应活性的不同影响可以完全掩盖概率因素的影响。①中 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ 是通过取代 2° 级 H 原子形成的; ②中 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_3$ 是通过取代 3° 级 H 原子形成的, 故它们为主要异构体。

第 3 章 烯炔和红外光谱

3.1 知识要点

3.1.1 烯炔的结构与命名

1. 烯炔碳原子的杂化与烯炔的结构
2. 烯炔的系统命名,顺、反异构,*Z*、*E* 标记法与次序规则

3.1.2 烯炔的主要化学性质

1. 加成反应
2. 氧化反应
3. α -氢的反应

3.1.3 常见官能团的红外光谱波数

3.2 单元练习

1. 写出烯烃 C_6H_{12} 所有的同分异构体及其系统名称, 并指出哪些有顺反异构体。

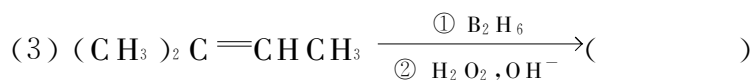
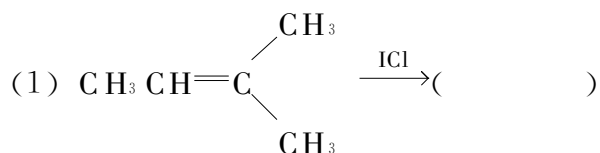
2. 写出下列各基团或化合物的构造式:

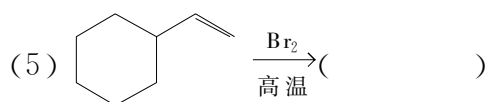
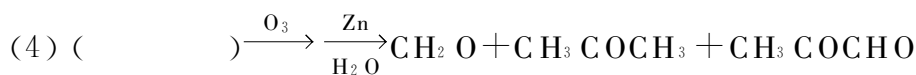
- (1) 乙烯基 (2) 丙烯基 (3) 烯丙基 (4) 异丙烯基 (5) 顺-4-甲基-2-戊烯
 (6) (*E*)-3,4-二甲基-3-庚烯 (7) (*Z*)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

3. 某化合物的分子式为 C_5H_{10} , 能吸收 1 mol 氢气, 与酸性高锰酸钾溶液反应, 只生成 1 mol 的含 4 个碳原子的酸, 但经臭氧氧化还原水解后, 得到两个不同的醛。试推测其可能的构造式, 并说明这个化合物有无顺反异构体存在。

4. 某烃 C_6H_{12} 能使溴水褪色, 能溶于浓硫酸, 催化氢化得正己烷, 用过量的高锰酸钾溶液使其氧化, 得到两个羧酸的混合物, 写出此烃的构造式, 并用反应式表示每步反应。

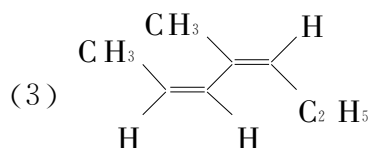
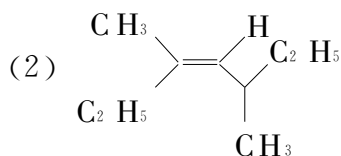
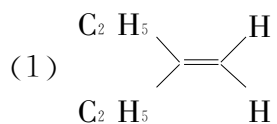
5. 完成下列各反应式(把正确答案填在题中括号内)。





3.3 典型题精解

1. 命名化合物或由化合物写出其结构式。

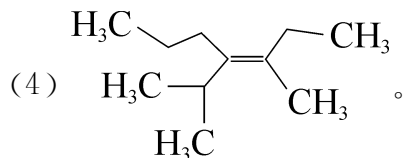


(4) (*E*)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

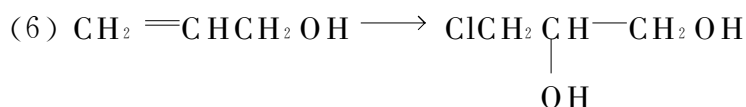
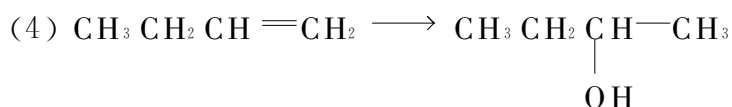
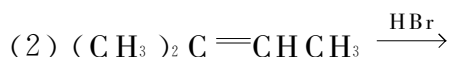
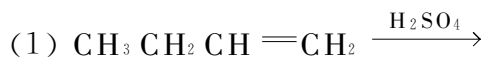
解 (1) 选含有双键的最长碳链为主链, 其名称为 2-乙基-1-丁烯。

(2) 选含有双键的最长碳链为主链, 且要求双键的位号最小, 其名称为 (*Z*)-3,5-二甲基-3-庚烯。

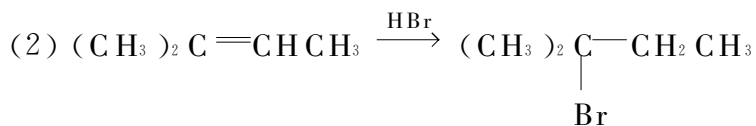
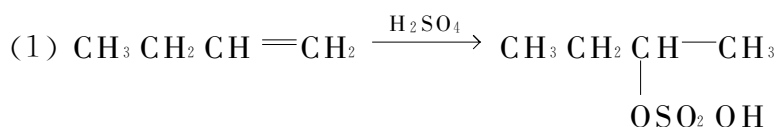
(3) 两个双键都有顺反异构, 名称为 (2*Z*,4*Z*)-4-甲基-2,4-庚二烯。

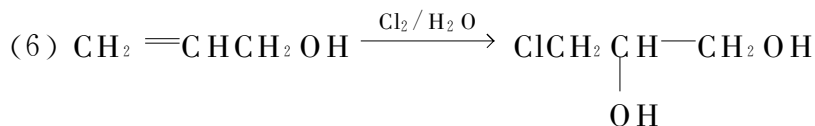
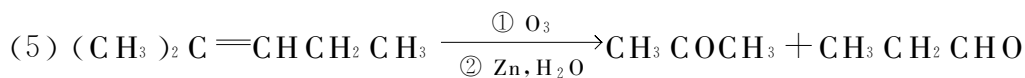
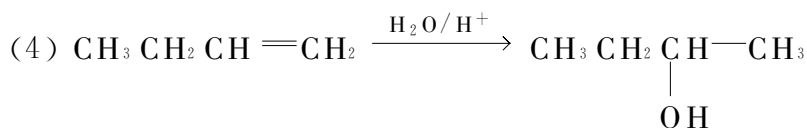
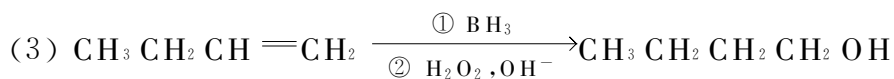


2. 完成下列反应式, 写出产物或所需试剂。



解





3. 分子式为 C_5H_{10} 的化合物 A, 与 1 分子氢作用得到 C_5H_{12} 的化合物。A 在酸性溶液中与高锰酸钾作用得到一个含有 4 个碳原子的羧酸。A 经臭氧氧化并还原水解, 得到两种不同的醛。推测 A 可能的结构, 用反应式加简要说明表示推断过程。

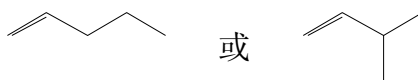
解 认真阅读题目, 充分利用题中所给出的各种信息, 分析过程如下:

(1) 由分子式可知, 该化合物只含有一个双键或环, 也可以利用经验公式计算分子中所含的双键数, 即 $\mu = (2C + 2 + N - H - Cl) / 2 = (10 - 10 + 2) / 2 = 1$ 。

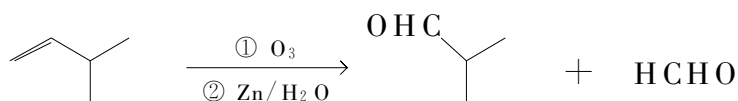
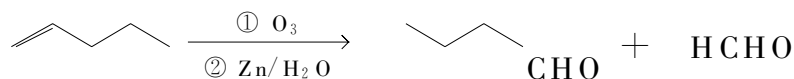
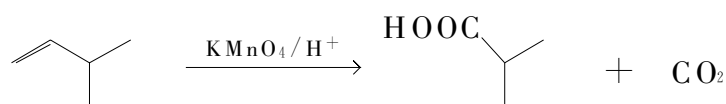
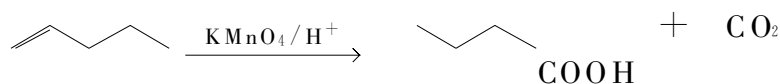
(2) 由 A 在酸性溶液中与高锰酸钾作用生成少一个碳的羧酸得知, 双键在末端, 属于末端烯烃。

(3) 由 A 经臭氧氧化并还原水解, 得到两种不同的醛液证实了这是末端烯烃。同时没有酮生成, 更进一步说明第二个双键碳原子上只连有一个烷基。

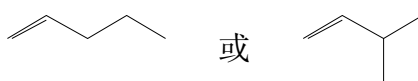
(4) 根据推断, 写出可能的结构:



(5) 验证:



(6) A 的结构可能是



4. 如何用 IR 光谱区别环己醇和环己酮?

解 根据羟基和羰基的特征吸收可知: 环己醇在 $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 处有强而宽的吸收峰; 环己酮在 1720 cm^{-1} 处有强的吸收峰。

第 4 章 炔烃、共轭二烯烃和紫外光谱

4.1 知识要点

4.1.1 炔烃的结构与命名

4.1.2 炔烃的性质

1. 加成反应

2. 氧化反应

3. 活泼氢的反应

4.1.3 共轭二烯烃

1. 共轭二烯烃的结构

2. 共轭二烯烃性质

(1) 加成反应

(2) Diels-Alder 反应

4.1.4 诱导效应和共轭效应

1. 诱导效应

(1) 给电子诱导

(2) 吸电子诱导

2. 共轭体系

(1) 给电子共轭

(2) 吸电子共轭

3. 共轭效应

4.1.5 紫外光谱

4.2 单元练习

1. 用系统命名法命名下列各化合物或根据下列化合物的命名写出相应的结构式。

(1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}=\text{CC}(\text{CH}_3)_3$

(2) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHC}=\text{CH}$

(3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHC}=\text{CC}=\text{CH}$

(4) 环己基乙炔

(5) (*E*)-2-庚烯-4-炔

(6) 3-仲丁基-4-己烯-1-炔

2. 从乙炔合成下列化合物(其他有机、无机试剂任选)。

(1) 1-戊炔

(2) 2-己炔

(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

(4) 2,2-二氯丁烷

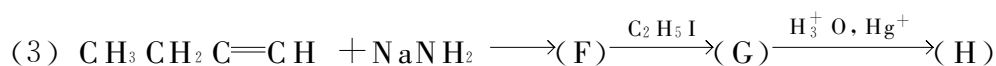
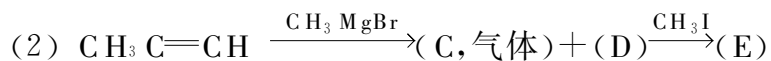
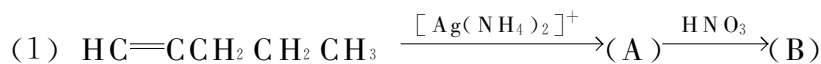
3. (1) 写出 $\text{HC}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$ 的反应步骤。

(2) 写出 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{KOH}/\text{醇}$ 的反应产物。

(3) 写出 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 酸催化脱水时的主要产物和次要产物。

(4) $^{14}\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 进行烯丙基游离基溴代, 反应产物是否有标记的 $\text{H}_2^{14}\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$? 解释其原因。

4. 写出以下(A)~(H)所代表的化合物的结构式。



5. 某分子式为 C_6H_{10} 的化合物, 加 2mol H_2 生成 2-甲基戊烷, 在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HgSO}_4$ 的水溶液中生成羰基化合物, 但和 AgNO_3 的氨溶液不发生反应。试推测该化合物的结构式。

6. 用化学方法分离或提纯下列各组化合物。

(1) 用化学方法分离 1-癸烯和 1-癸炔的混合物。

(2) 用化学方法除去环己烷中少量的 3-己炔和 3-己烯。

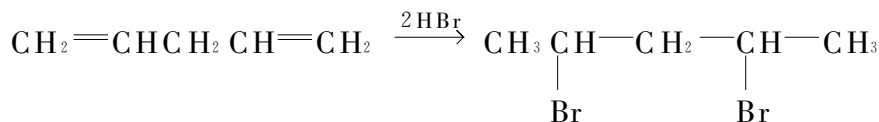
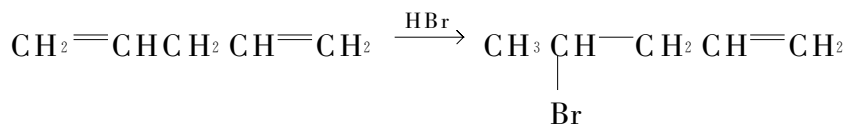
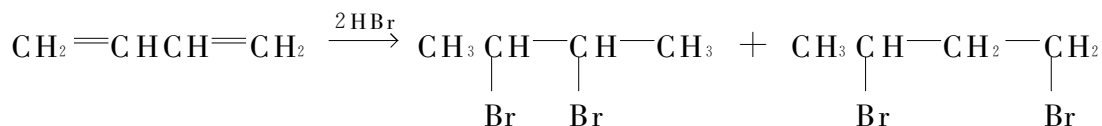
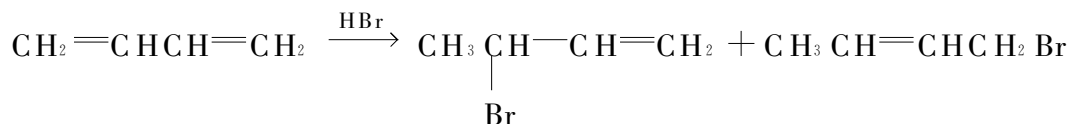
4.3 典型题精解

1. 简要回答为什么 $\text{CH}=\text{CH}$ 的酸性大于 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的酸性。

答 在 $\text{CH}=\text{CH}$ 中碳原子以 sp 杂化, 而 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中碳原子以 sp^2 杂化, sp 杂化的碳原子电负性较 sp^2 的大, $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}$ 键极性大于 $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$ 键, 所以乙炔的酸性大于乙烯的酸性。

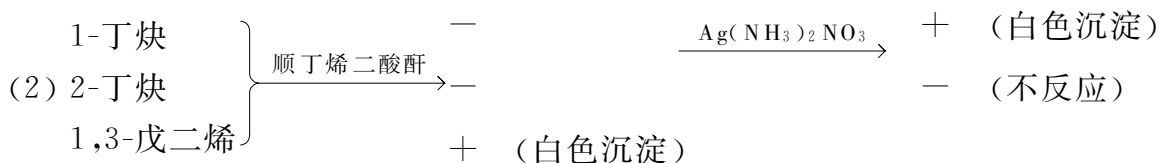
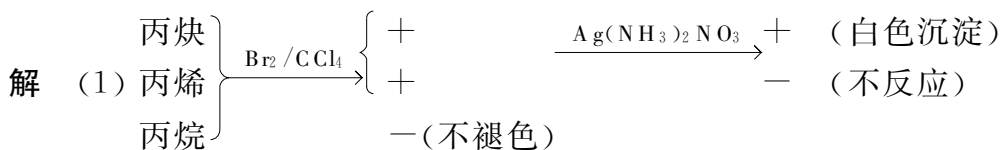
2. 写出 1,3-丁二烯及 1,4-戊二烯分别与 1 mol HBr 或 2 mol HBr 的加成产物。

解 1,3-丁二烯为共轭二烯烃, 加成是既有 1,2-加成产物又有 1,4-加成产物, 而 1,4-戊二烯属于孤立二烯烃, 加成时遵循马氏规则。

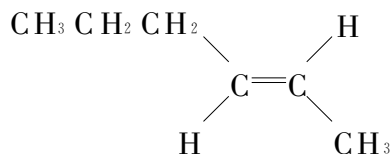


3. 用化学方法区别下列各组化合物。

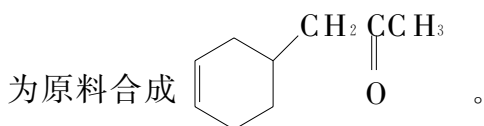
(1) 丙烷、丙烯和丙炔 (2) 1-丁炔, 2-丁炔和 1,3-戊二烯



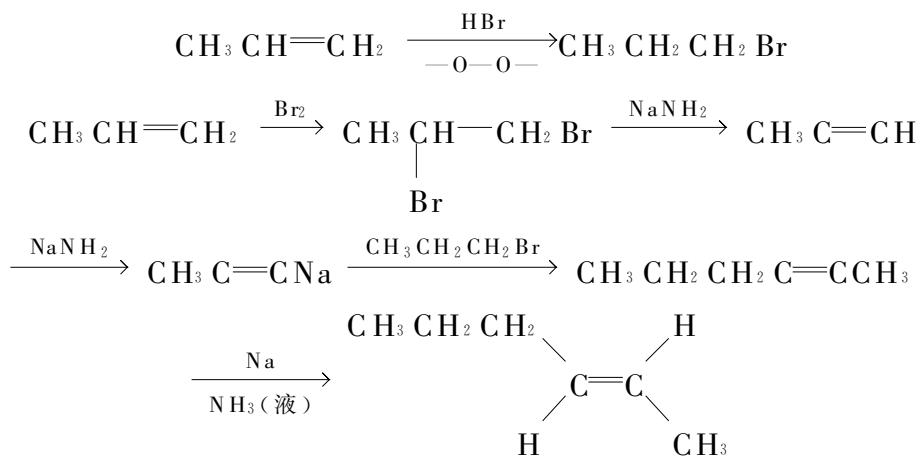
4. 合成: (1) 以丙烯为唯一碳源合成



; (2) 以乙炔、丙烯

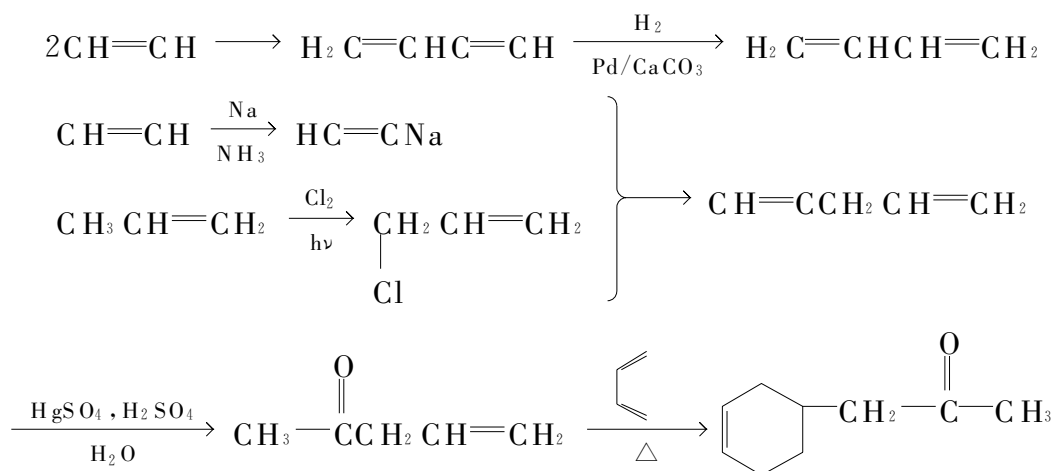


解 (1) 利用炔钠与卤代烷的增碳反应先生成相应的炔烃,而后还原得到反式烯烃。



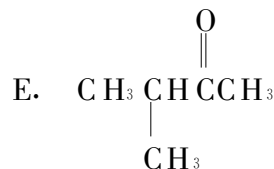
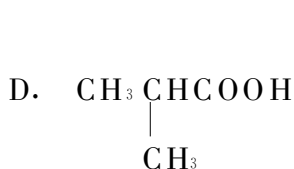
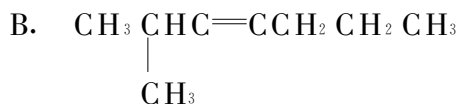
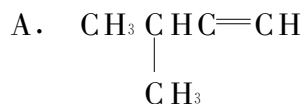
(用氨基钠还原得到反式烯烃,催化加氢则得到顺式产物。)

(2) 考虑环合成反应 Diels-Alder 反应,制备亲双烯体。



5. 某化合物 A 的分子式为 C_5H_8 , 在液氮中与 NaNH_2 作用后, 再与 1-溴丙烷作用, 生成分子式为 C_8H_{14} 的化合物 B, 用 KMnO_4 氧化 B 得分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 的两种不同的酸 C 和 D。A 和稀 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液作用, 可生成酮 E ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$)。试写出 A~E 的构造式。

解 根据题目所给条件, 计算出 A 的不饱和度为 2。从可与 NaNH_2 反应后再与 1-溴丙烷反应来看, A 应为端炔。从 B 氧化得到两种不同的酸来看, A 应有支链, 推测为



第 5 章 脂 环 烃

5.1 知 识 要 点

5.1.1 脂环烃分类和命名

5.1.2 环烷烃的结构与化学性质

1. 取代环己烷的优势构象

(1) 环己烷的构象(椅式和船式)

(2) 取代环己烷的优势构象与构象分析

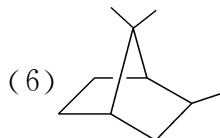
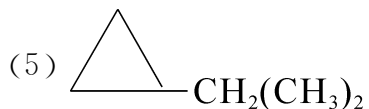
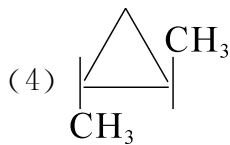
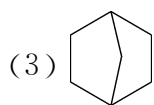
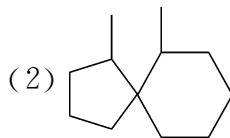
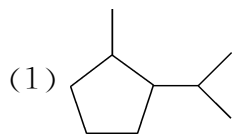
2. 化学性质

(1) 环烷烃的加成开环反应

(2) 卤代反应

5.2 单 元 练 习

1. 命名下列化合物或写出结构式。



(7) 环戊基甲酸

(8) 4-甲基环己烯

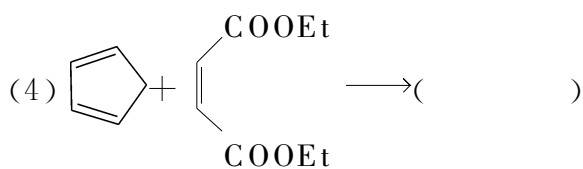
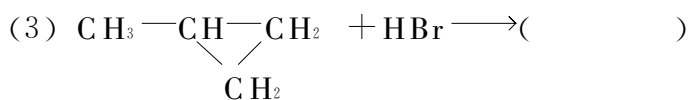
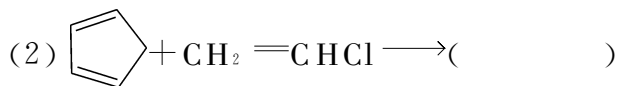
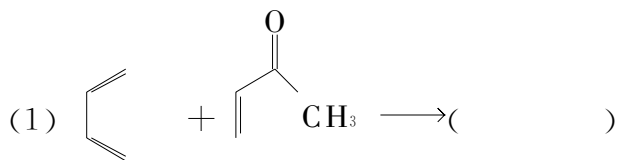
(9) 反-1-甲基-4-叔丁基环己烷

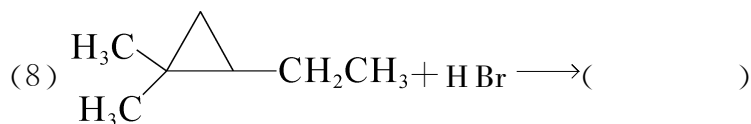
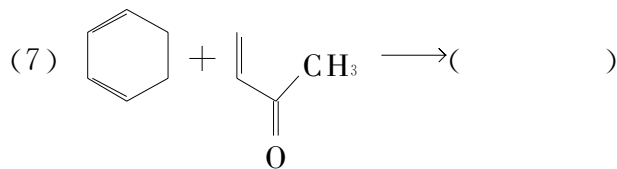
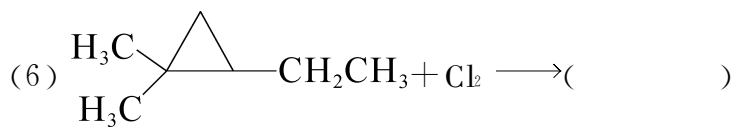
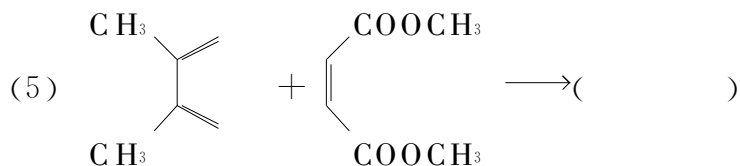
(10) 5,6-二甲基二环[2.2.1]-2-庚烯

(11) 7-溴双环[2.2.1]-2-庚烯

(12) 2,3-二甲基-8-溴螺[4.5]癸烷

2. 完成下列反应。



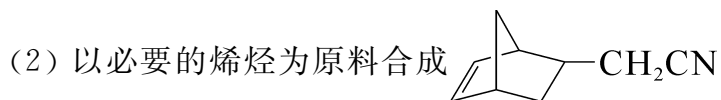
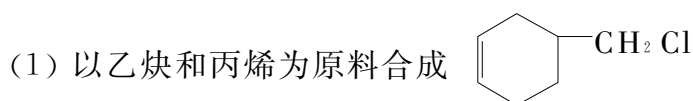


3. 用化学方法鉴别下列化合物。

(1) 苯乙炔, 环己烯, 环己烷

(2) 2-丁烯, 1-丁炔, 乙基环丙烷

4. 合成题。

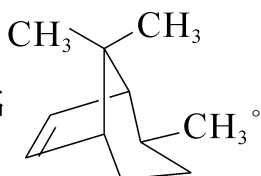


5. 推测结构。

某烃 C_3H_6 (A) 在低温时与氯气作用生成 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ (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 C_5H_{10} (D), 后者与 NBS (溴代丁二酰亚胺) 作用生成 $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ (E)。使 (E) 与氢氧化钾的酒精溶液共热, 主要生成 C_5H_8 (F), 后者又可与丁烯二酸酐发生双烯合成得 (G)。试推测由 A~G 的结构式。

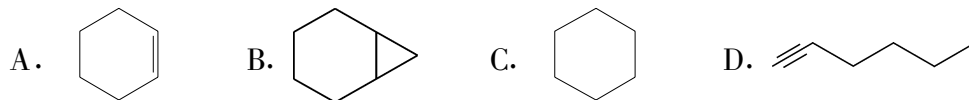
5.3 典型题精解

1. 命名

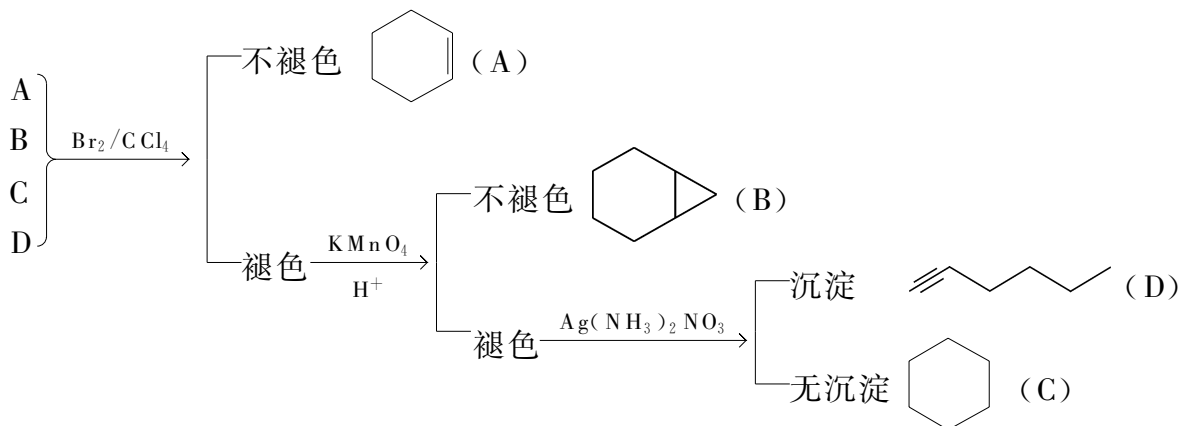


解 根据双环化合物命名原则,再考虑取代基位次尽可能小。其命名为 2,8,8-三甲基-双环[3,2,1]-6-辛烯。

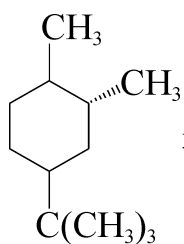
2. 用化学方法鉴别下列化合物,并写出有关反应。



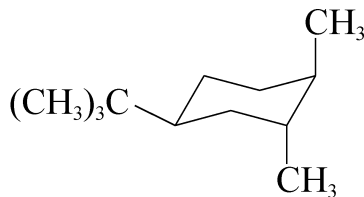
解 鉴别时根据化合物的性质,选择最容易进行的反应:



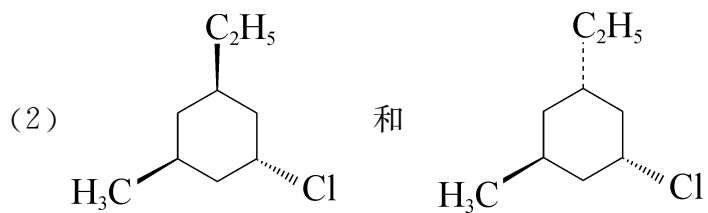
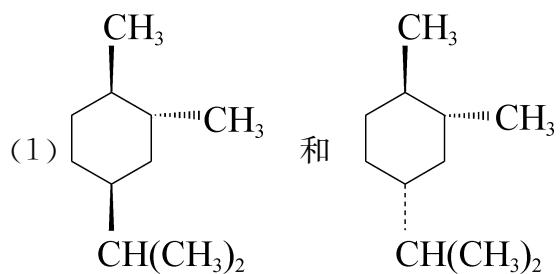
3. 写出 最稳定的构象。



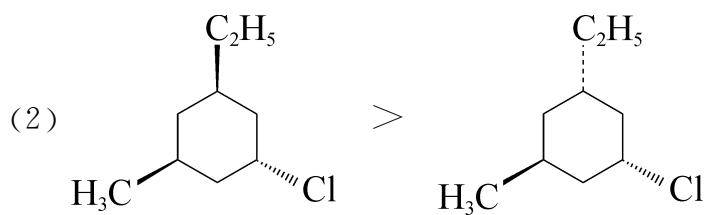
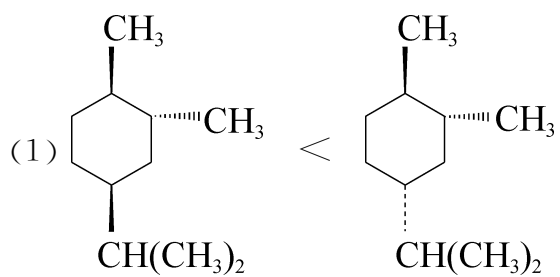
解 环己烷最稳定的构象为椅式,大基团在 e 键能量低,故最稳定的构象为



4. 比较下列两组化合物的稳定性。



解 比较稳定性实际上是比较构象的稳定性,首先要求画出稳定构象然后进行比较。



第 6 章 芳 香 烃

6.1 知 识 要 点

6.1.1 芳香烃的命名

6.1.2 单环芳香烃的结构及芳香性的判断

6.1.3 单环芳香烃的化学性质

1. 亲电取代反应

2. 加成反应

3. 氧化反应

4. 侧链的反应

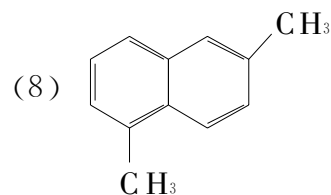
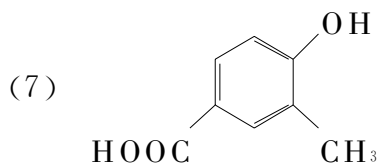
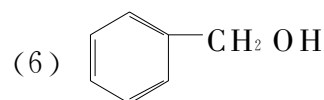
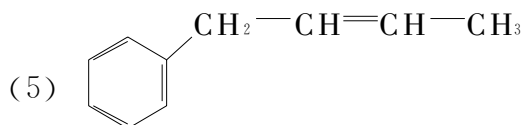
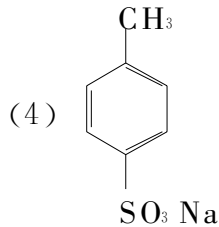
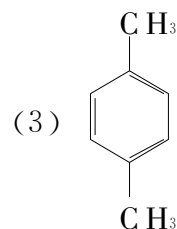
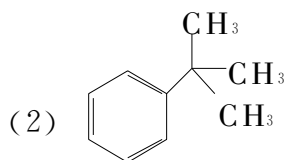
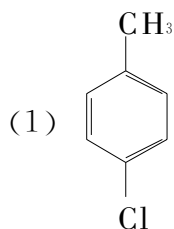
6.1.4 芳香烃亲电取代反应的定位规则及其解释

1. 取代基对再取代活性的影响

2. 取代基对取代位置的影响

6.2 单元练习

1. 命名下列各化合物。



2. 写出乙苯与下列试剂反应的产物。

(1) Cl_2 , Fe

(2) 酸性、热的高锰酸钾溶液

(3) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4

(4) H_2SO_4

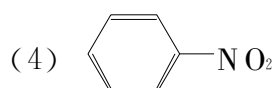
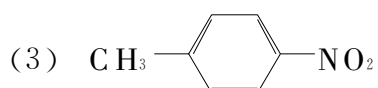
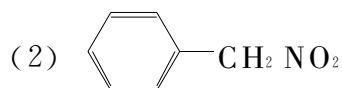
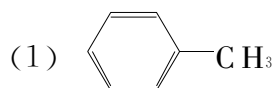
(5) 氯化苯, AlCl_3 催化

(6) Br_2 (光照)

(7) 丙酸酐, AlCl_3 催化

(8) 混酸(硝酸与硫酸混合)

3. 判断下列化合物苯环上亲电取代反应活性的大小。



4. 以苯、甲苯或四个碳以下的有机原料合成下列化合物。

(1) 对氯苯甲酸

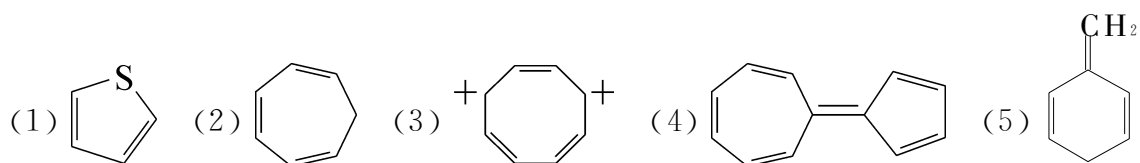
(2) 间硝基苯乙酮

(3) 3-硝基-4-溴苯甲酸

5. 溴苯氯代后分离得到两个分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ 的异构体 A 和 B, 将 A 溴代得到几种分子式为 $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClBr}_2$ 的产物, 而 B 经溴代得到两种分子式为 $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClBr}_2$ 的产物 C 和 D。A 溴代后所得产物之一与 C 相同, 但没有任何一个与 D 相同。推测 A、B、C、D 的结构式, 写出各步反应。

6.3 典型题精解

1. 用 Hückel 规则判断下列化合物是否具有芳香性。



解 (1)有芳香性。每个 C=C 提供 2 个 π 电子, S 提供一对电子, 形成 6 电子的芳香体系。(2)无芳香性。其中一个具有 sp^3 杂化的碳原子阻碍了首尾 p 轨道的重叠, 不能形成单环共轭体系。(3)有芳香性。(4)有芳香性。可写成由环庚三烯正离子和环戊二烯负离子及其相应的共轭结构式组成, 符合 Hückel 规则。(5)无芳香性。

2. 解释现象: 环戊二烯中 CH_2 上 H 的酸性比 1,3-环己二烯中 CH_2 上 H 的酸性大。

解 环戊二烯中 CH_2 上的氢以 H^+ 离去后, 形成环戊二烯负离子, 碳原子由 sp^3 杂化转变为 sp^2 杂化, 负离子中的 1 对未共用电子对占在 p 轨道上, 与两个烯键构成共六个 π 电子的单环共轭体系, 是具有芳香性的稳定体系。而 1,3-环己二烯中 CH_2 上的氢以 H^+ 离去后, 尽管能构成具 6π 电子的共轭体系, 但还有一个 CH_2 上的碳原子是以 sp^3 杂化轨道成键, 它阻止了闭环共轭体系的形成, 所以 1,3-环己二烯负离子是相对不稳定的非芳香性体系。因此环戊二烯中 CH_2 上 H 的酸性要比 1,3-环己二烯中 CH_2 上 H 的酸性大。

3. 用箭头标出下列化合物最可能发生的亲电取代反应的位置, 并写出你预测的理由。

- (1) 间二甲苯 (2) 对硝基甲苯 (3) 间氯硝基苯
(4) 对甲氧基甲苯 (5) 间硝基甲苯 (6) 邻甲基苯酚(邻甲酚)

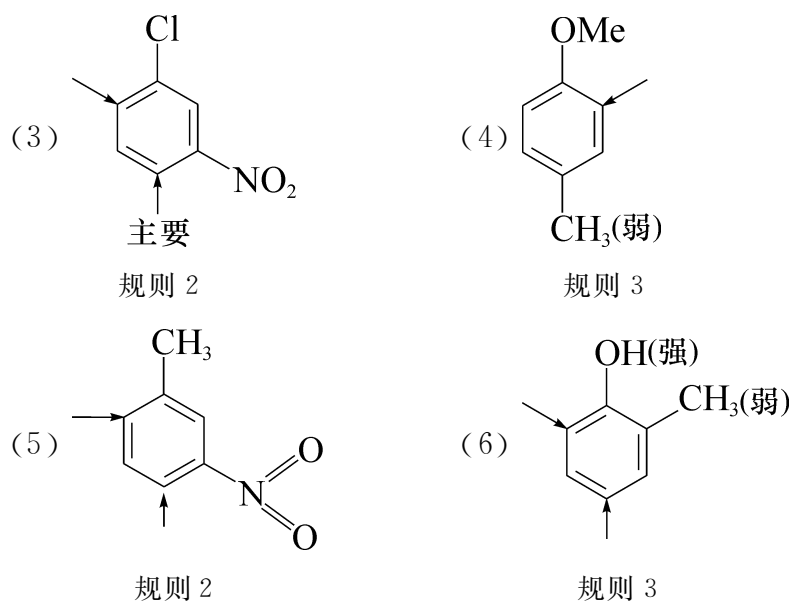
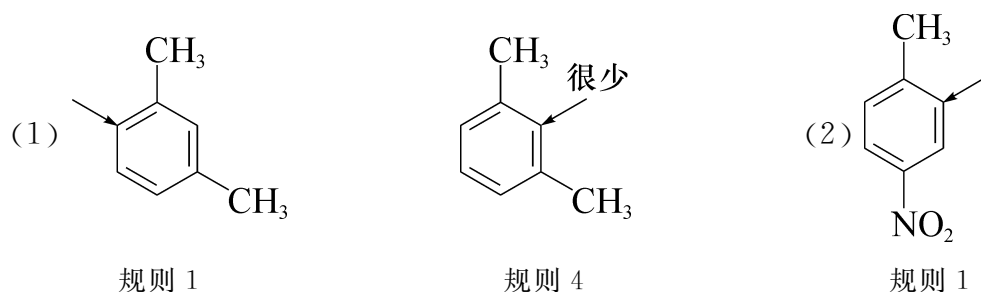
解 二取代苯的定位规则:

(1) 如果两个基团的定位作用一致, 可从任一基团的定位作用得出二取代苯的定位作用。

(2) 如果邻对位定位基和间位定位基的定位作用不一致, 二取代苯的定位作用由邻对位定位基决定。

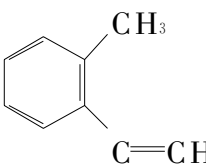
(3) 当强的致活基团与弱的致活基团相互竞争时, 由强的致活基团决定定位。

(4) 由于空间位阻, 取代很少发生在处于间位的两取代基之间的位置。



4. 某芳烃 A, 分子式为 C_9H_8 , 与 $Cu(NH_3)_2Cl$ 水溶液反应生成红色沉淀, 在温和条件下, A 用 Pd/C 催化加氢得 B, 分子式为 C_9H_{12} ; B 经 $KMnO_4$ 氧化生成酸性物质 C, 分子式为 $C_8H_6O_4$; C 经加热失水得 D, 分子式为 $C_8H_4O_3$; A 与丁二烯反应得化合物 E, 分子式为 $C_{13}H_{14}$; E 在 Pd/C 催化下脱氢得 2-甲基联苯, 试推测 A~E 的结构式, 并写出有关反应式。

解 A 的不饱和度为 $(2 \times 9 + 2 - 8) / 2 = 6$, 分子内可能含苯环, 除去苯环 4 个不饱和度, 还有 2 个不饱和度, 可能含炔键或两个烯键, 或相应的碳环。与 $Cu(NH_3)_2Cl$ 水溶液反应生成红色沉淀, 说明分子内具有 $-C \equiv CH$ 基团, 从 B 和 C 的反应可知 A 为邻二取代

苯, 因此 A 为 , 有关反应式如下:

