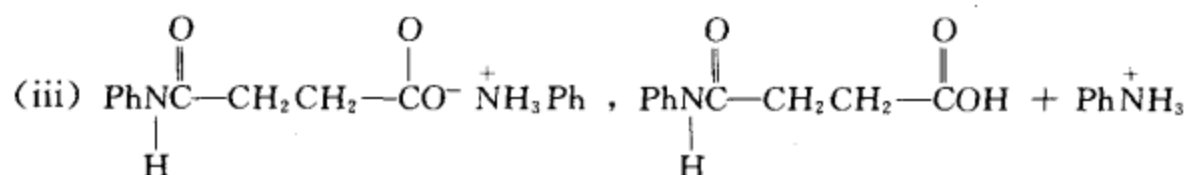
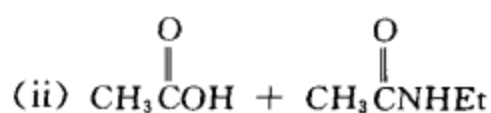
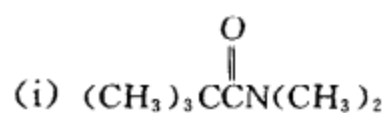
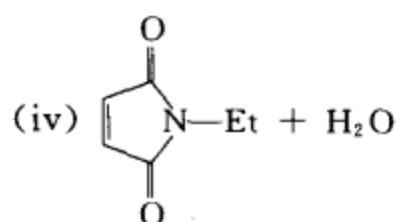
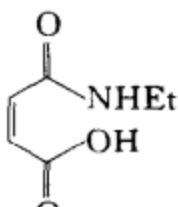


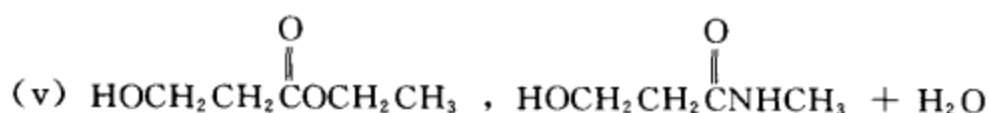
[答案]



(在第一阶段反应中,一分子 PhNH_2 用于酸酐的胺解,另一分子 PhNH_2 用于成盐反应,在第二阶段反应中,强酸和 PhNH_2 成盐,把弱的羧酸顶出来。)



(首先是酸酐的胺解生成丁二酸单酰胺 ,然后在高温下再次经加成-消除生成酰亚胺。)

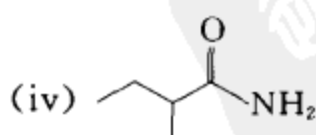
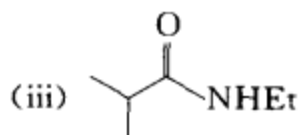
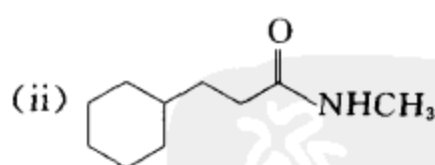
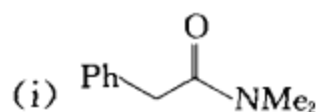


(β -丙内酯张力较大,易发生开环反应。 β -丙内酯有两个反应位点,在强酸性条件下,通过加成-消除发生酰氧键断裂生成 β -羟基酯。然后 β -羟基酯胺解生成 β -羟基酰胺)



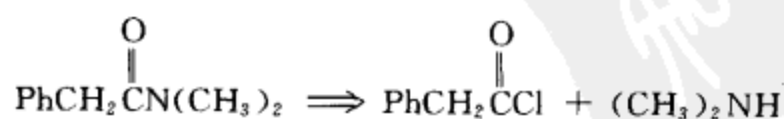
[考核内容] (1) 酰卤、酸酐、酯的胺解;(2) 酯交换和 β -丙内酯的反应;(3) 酯胺解反应的应用——制聚酰胺。

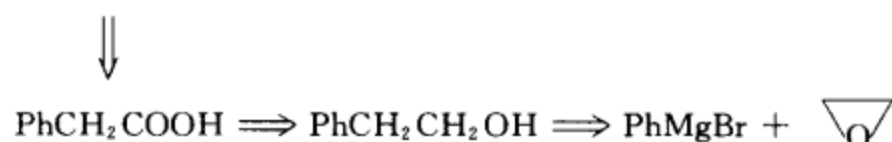
习题 14-8 选用苯、环己酮和不超过两个碳的有机物和合适的无机试剂为原料制备下列化合物。



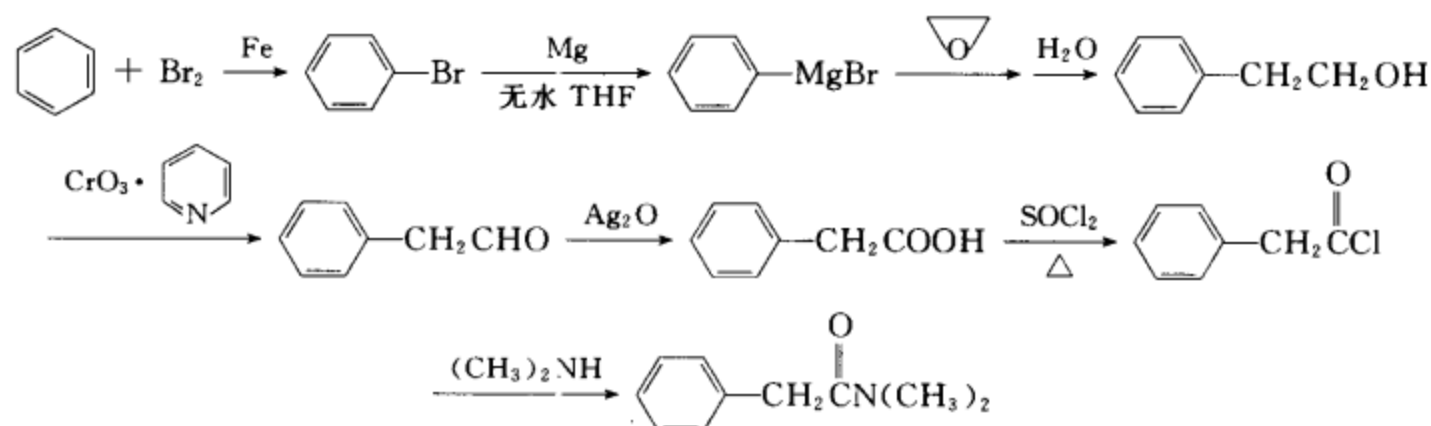
[答案]

(i) 逆合成分析

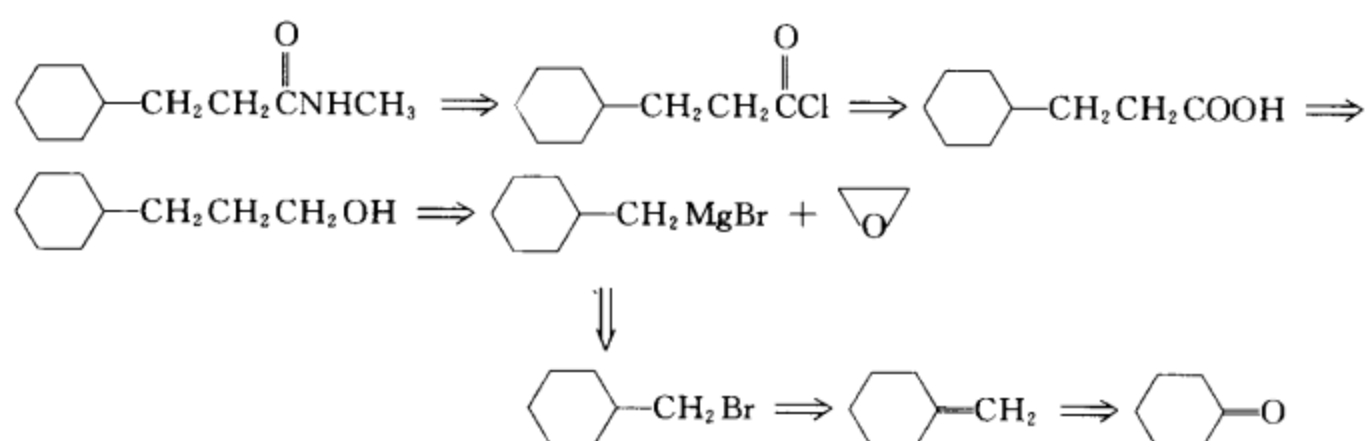




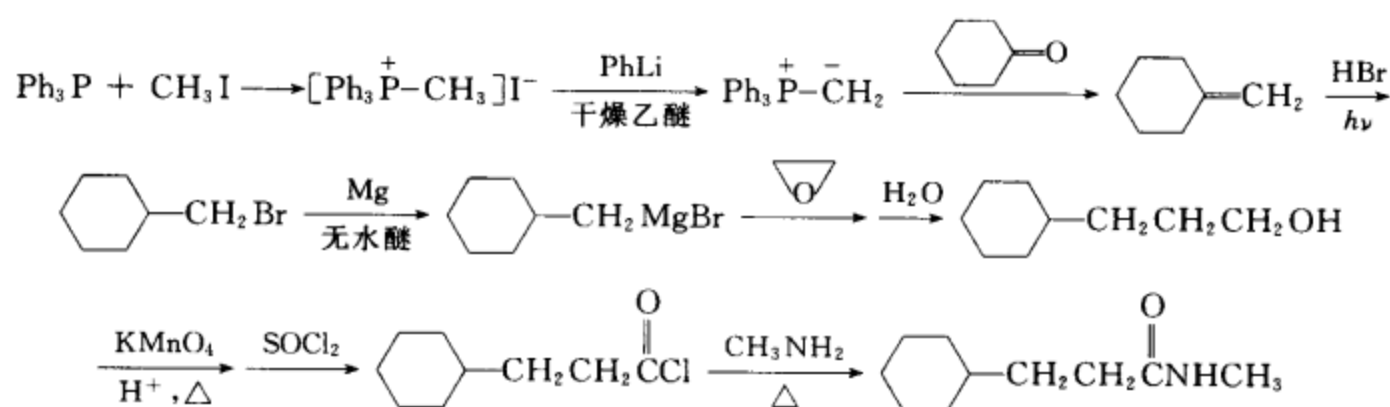
合成设计:



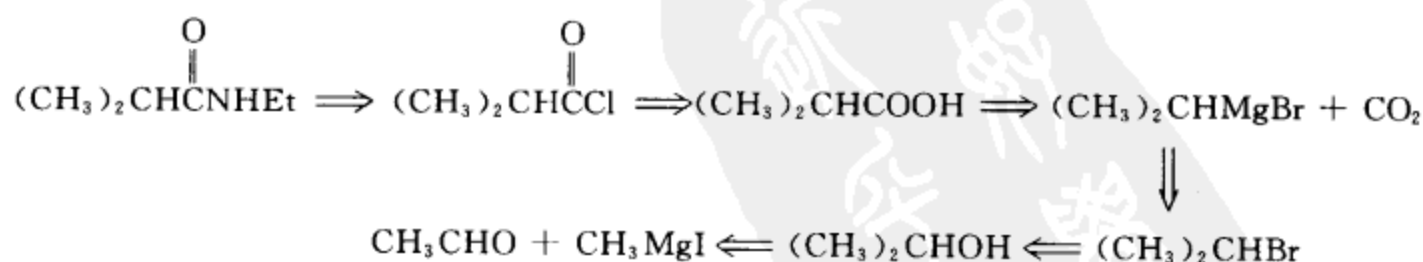
(ii) 逆合成分析



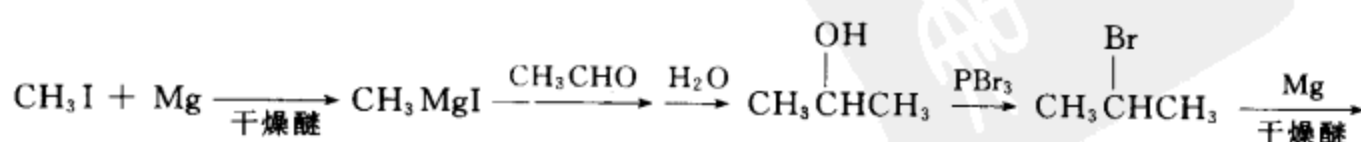
合成设计:

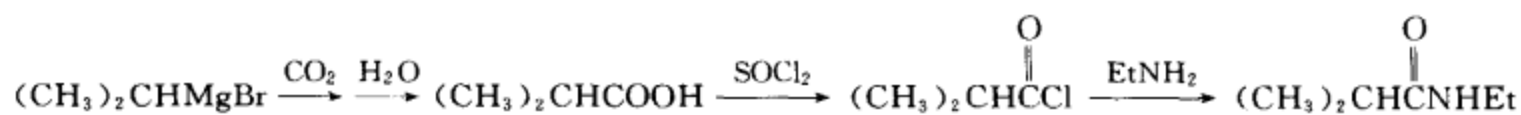


(iii) 逆合成分析

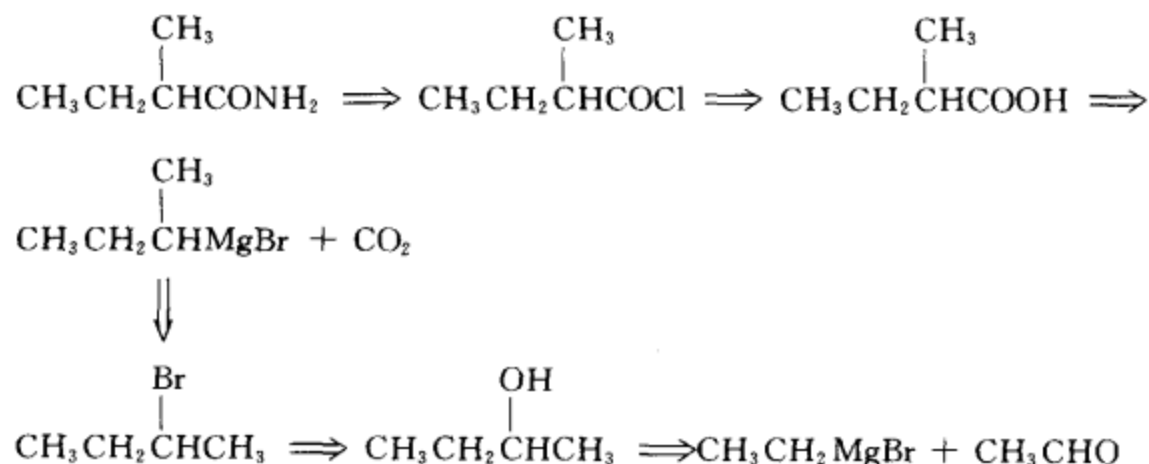


合成设计:

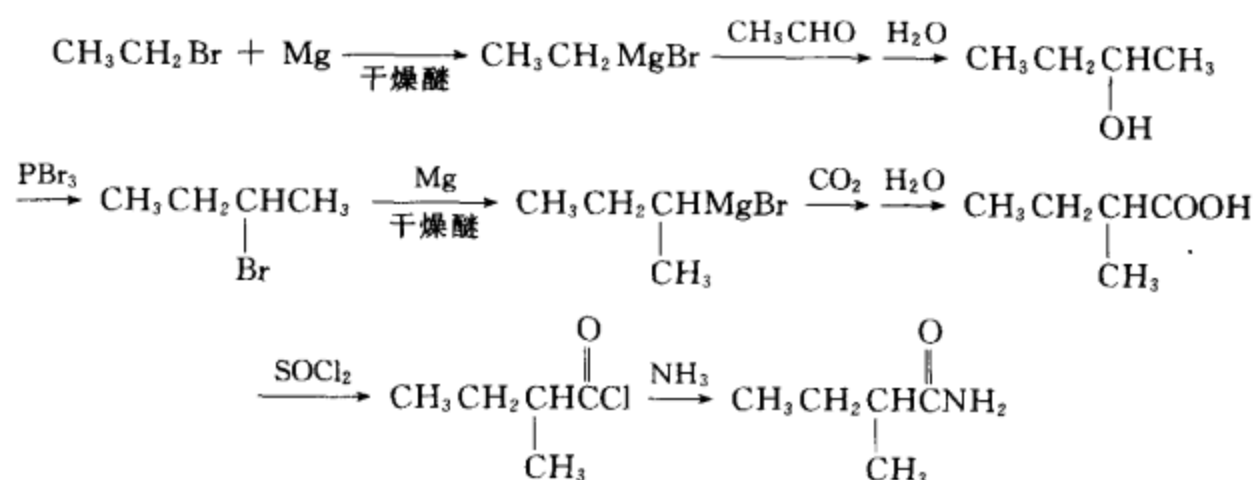




(iv) 逆合成分析



合成设计:



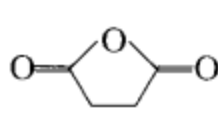
[考核内容] (1) 酰胺、酰氯、羧酸的制备及互相转换关系; (2) 利用格氏试剂制备各种碳架的醇; (3) 烯烃、卤代烃和醇的互相转换; (4) 格氏试剂和 Wittig 试剂的制备。

习题 14-9 回答下列问题: 格氏试剂和有机锂试剂能与哪些类型的有机化合物反应, 产物是什么? 总结它们的异同点。


[答案]

产物 反应物	金属有机 试剂	(1) RMgX (2) H ₂ O	(1) RLi (2) H ₂ O	反应的异同点
H ₂ O		RH	RH	相同
R—C≡CH		RH	RH	相同
R'OH, ArOH, NH ₃ , R'NH ₂ , R ₂ NH		RH	RH	相同
HCHO		RCH ₂ OH	RCH ₂ OH	相同
R'CHO		$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}'\text{CHR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}'\text{CHR} \end{array}$	相同

续表

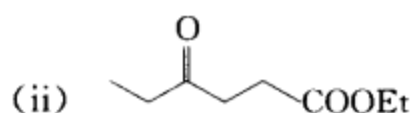
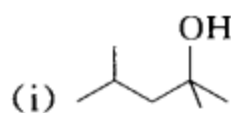
产物 反应物	金属有机 试剂	(1) RMgX (2) H ₂ O	(1) RLi (2) H ₂ O	反应的异同点
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'\text{CR}'' \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}'\text{CR}'' \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}'\text{CR}'' \\ \\ \text{R} \end{array}$	相同
R'COOH	(1) R'COOMgX↓ (2) R'COOH		$\begin{array}{c} \text{OLi} \\ \\ \text{(1) R}'-\text{C}-\text{OLi} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{(2) R}'-\text{C}-\text{R} \end{array}$	羧酸与格氏试剂反应生成不溶性的羧酸镁盐, 水解后又转变为羧酸 羧酸与有机锂试剂反应时, 成盐和亲核加成在同一体系中完成, 水解后生成偕二醇, 偕二醇不稳定, 失水生成酮
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'\text{CCl} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{OH} \\ \parallel \qquad \\ \text{R}'\text{CR} \text{ 或 } \text{R}'-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{OH} \\ \parallel \qquad \\ \text{R}'\text{CR} \text{ 或 } \text{R}'-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	相同
$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{R}'-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \\ \text{(一般不采用)} \end{array}$  (可采用)	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{R}'\text{CR} + \text{R}'\text{COMgX} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{O} \\ \qquad \parallel \\ \text{R}'\text{CR} + \text{R}'\text{COMgX} \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{(1) RCCH}_2\text{CH}_2\text{COMgX} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{(2) RCCH}_2\text{CH}_2\text{COH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{OLi} \\ \parallel \qquad \\ \text{R}'\text{CR} + \text{R}'\text{C}-\text{OLi} \\ \\ \text{R} \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \text{OLi} \\ \qquad \\ \text{R}'\text{CR} + \text{R}'\text{C}-\text{OLi} \\ \qquad \\ \text{R} \qquad \text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{OLi} \\ \parallel \qquad \\ \text{(1) RCCH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{OLi} \\ \\ \text{R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{(2) RCCH}_2\text{CH}_2\text{CR} \end{array}$	虽然均得到混合物, 但混合物的组成是不同的 都得到双官能团化合物, 但两者不同	
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OR}'' \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OMgX} \\ \\ \text{(1) R}'-\text{C}-\text{R} + \text{R}''\text{OMgX} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{(2) R}'-\text{C}-\text{R} + \text{R}''\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OMgX} \\ \\ \text{(1) R}'-\text{C}-\text{R} + \text{R}''\text{OMgX} \\ \\ \text{R} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{(2) R}'-\text{C}-\text{R} + \text{R}''\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	相同

续表

产物 反应物	金属有机试剂	(1) RMgX (2) H ₂ O	(1) RLi (2) H ₂ O	反应的异同点
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ -\text{NHR} \\ \\ -\text{NR}_2 \end{array}$		当 N 上有活泼 H 时, 首先和活泼 H 反应, 在活泼 H 都反应完后才能发生羰基的亲核加成反应	同格氏试剂	相同, 一般不采用
$\text{R}'\text{C}\equiv\text{N}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'\text{CR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'\text{CR} \end{array}$	相同
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ <p>若是一般的醛酮, 只发生羰基的亲核加成</p>		$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$ <p>或</p> $\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	格氏试剂既能发生 1,2-加成, 也能发生 1,4-加成, 哪种反应为主应根据结构分析后而定 有机锂试剂以 1,2-加成为主
		$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	相同
CO_2		RCOOH	RCOOH	相同
$\text{R}'_3\text{CX}$		$\text{R}'_3\text{C}-\text{R}$ (产率不好)	$\text{R}'_3\text{C}-\text{R}$ (产率不好)	相同
烯丙型或苯甲型卤代烃		偶联	偶联	相同

[考核内容] (1) 格氏试剂、有机锂试剂与活泼氢化合物、羰基化合物、环氧化合物、腈和卤代烃的反应; (2) 有机金属化合物在有机合成中的作用。

习题 14-10 选用合适的羧酸、羧酸衍生物以及其它必要的试剂合成。

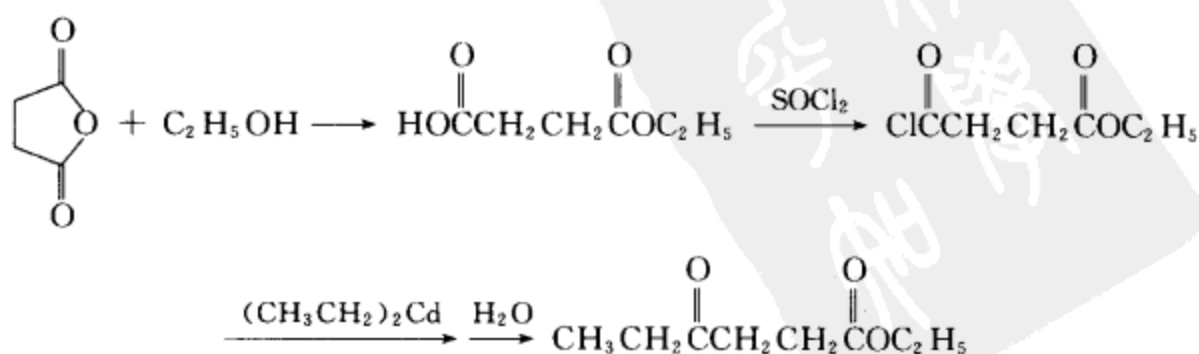


[答案]

(i) 合成设计:

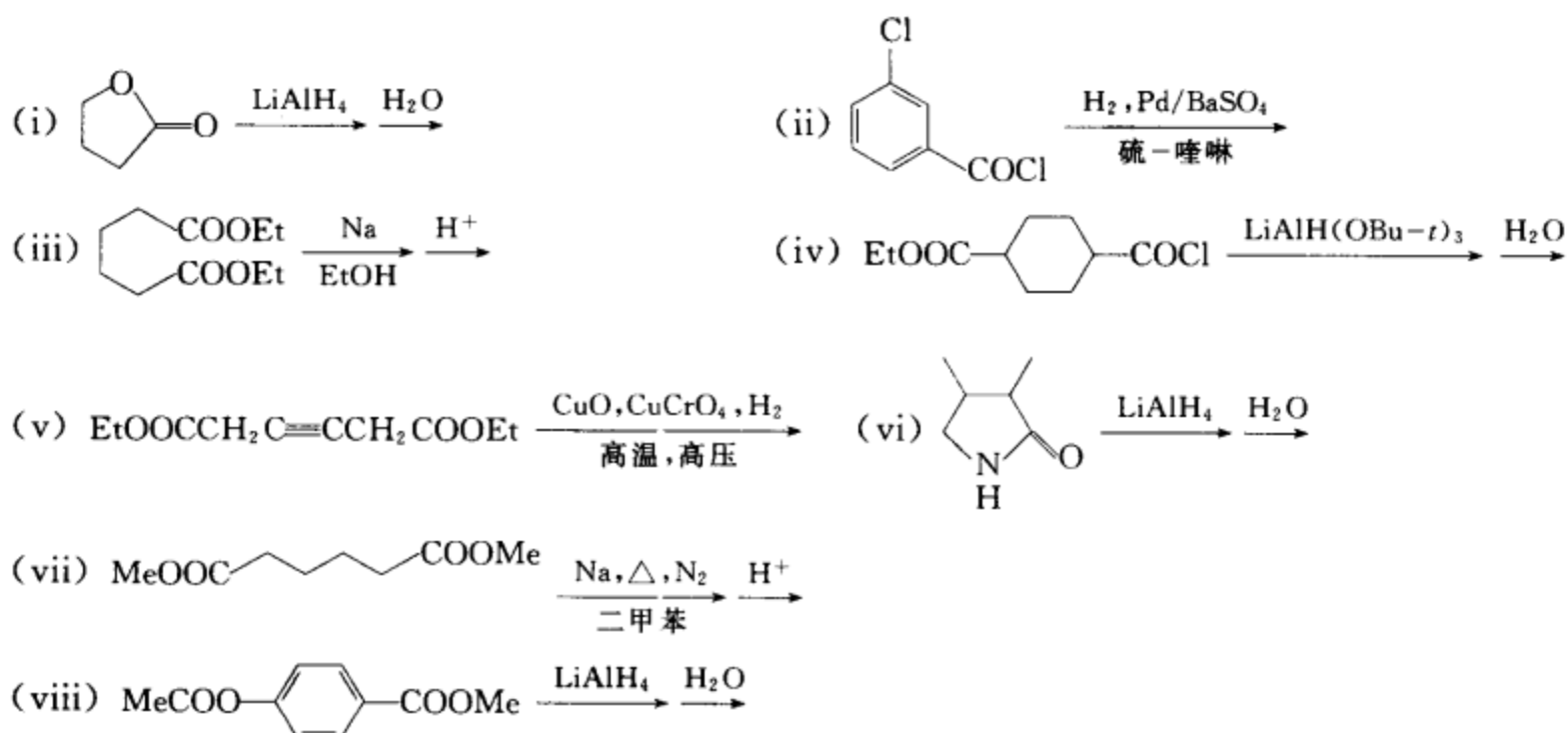


(ii) 合成设计:

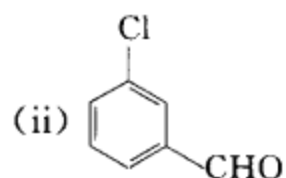


[考核内容] (1) 羧酸衍生物与有机金属化合物的反应及在合成中的应用; (2) 有机镭试剂的反应选择性。

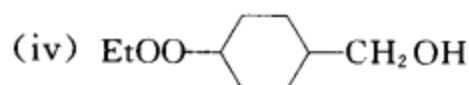
习题 14-11 完成下列反应, 写出主要产物:



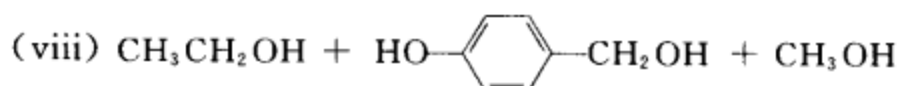
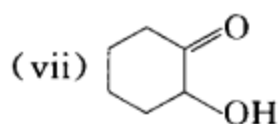
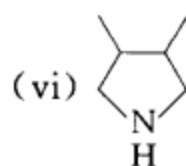
[答案] (i) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



(iii) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

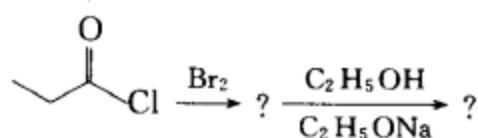


(v) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



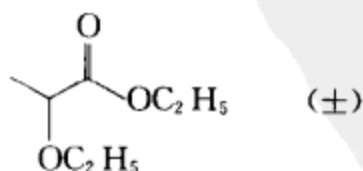
[考核内容] 羧酸衍生物的各种还原反应。

习题 14-12 请写出下列反应的主要产物及相关的反应机理。

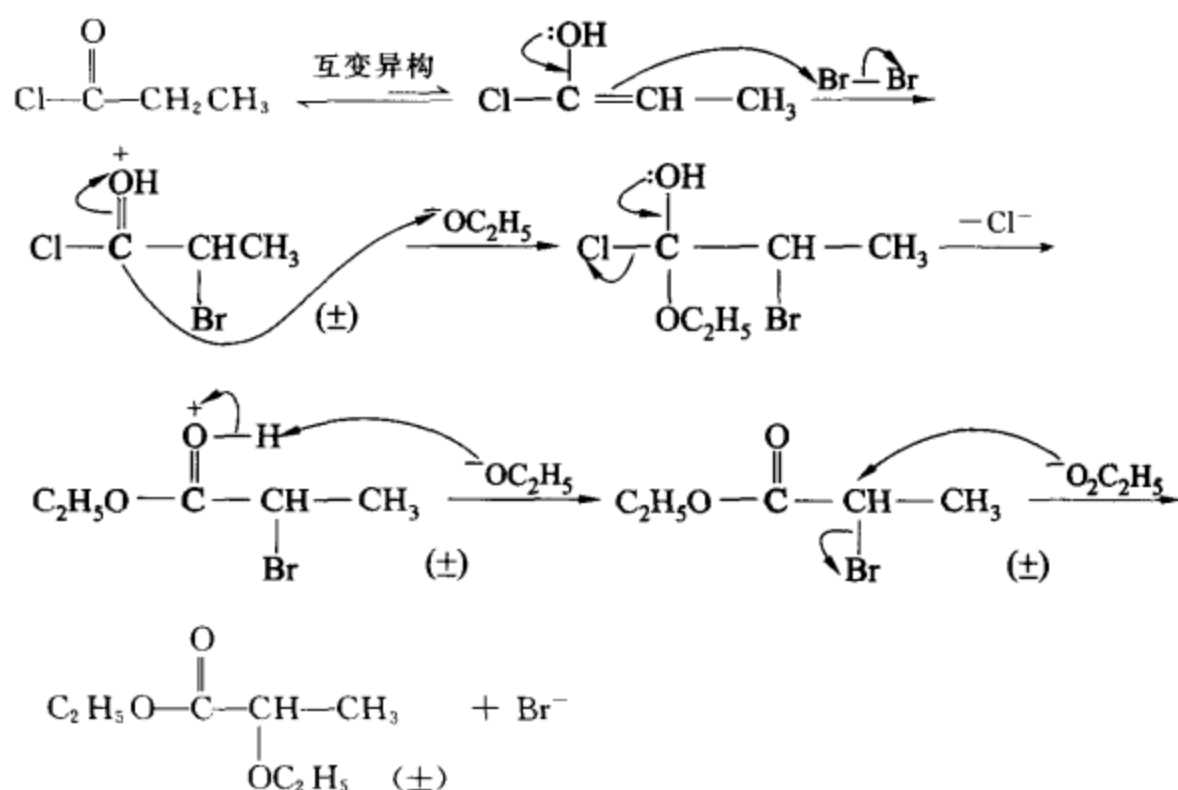


[答案] 首先发生酰氯的 α -卤代, 然后再发生酰卤的醇解和 α -碳上的亲核取代反应。

主要产物:

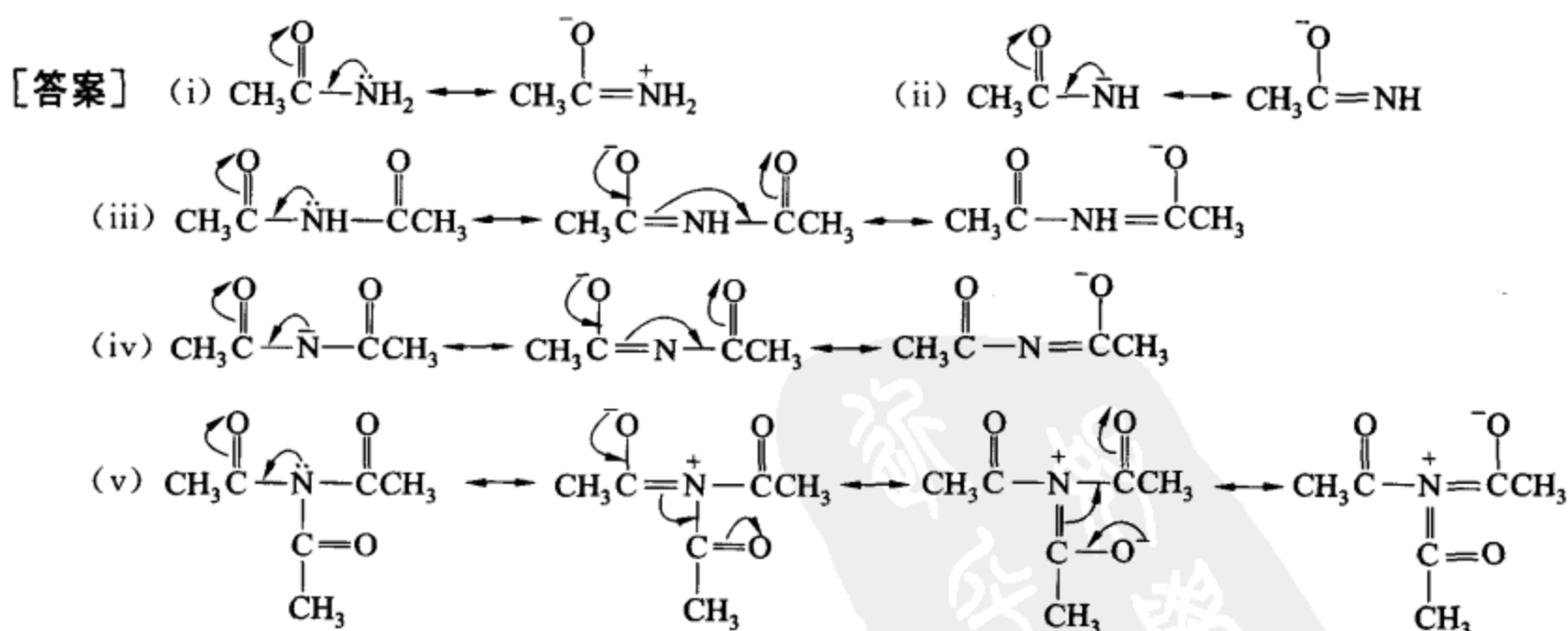
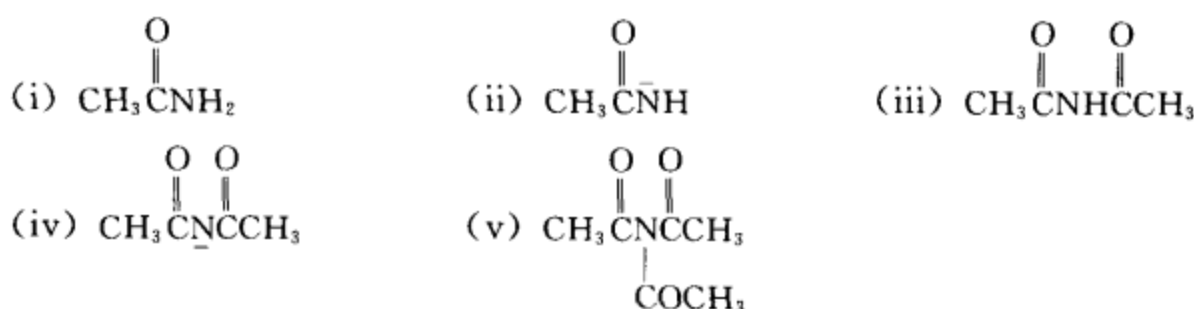


反应机理:



[考核内容] (1) 酰卤 α -H 卤代的反应机理; (2) 饱和碳上的亲核取代反应; (3) 酰卤醇解的反应机理。

习题 14-13 请用共振式表达下列各结构。



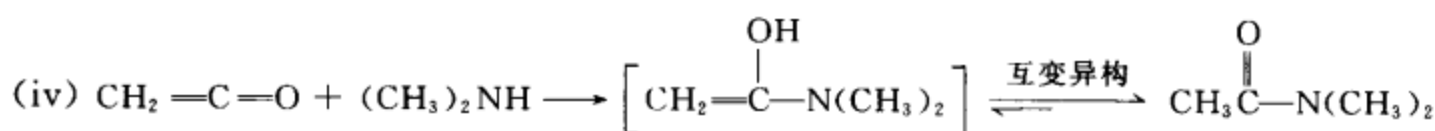
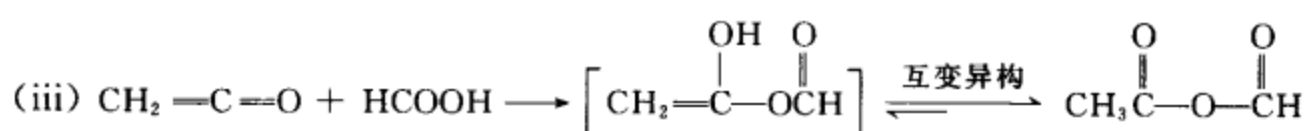
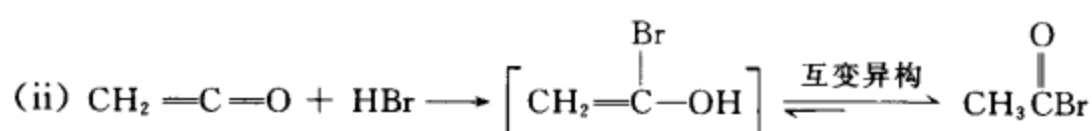
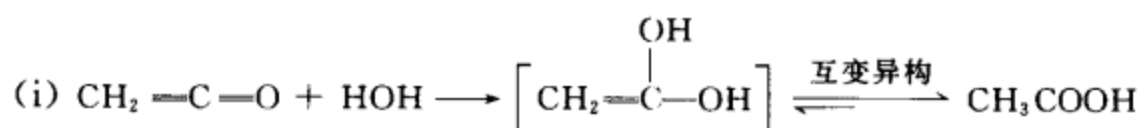
共振极限式必须符合 Lewis 结构式, 代表同一分子的极限式还必须有相同的原子排列顺序和具有相等的未成对的电子数。写共振极限式时, 只允许电子转移, 原子互相之间的连接次序不能改变。

[考核内容] 写共振式须遵守的原则要求。

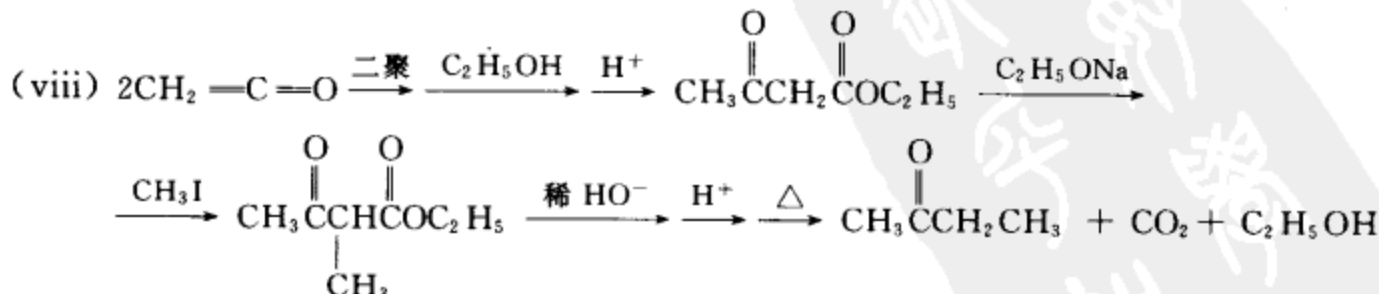
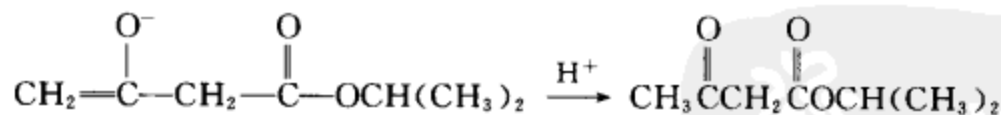
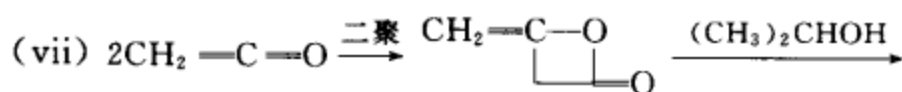
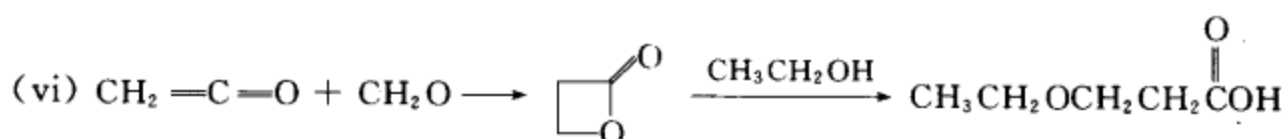
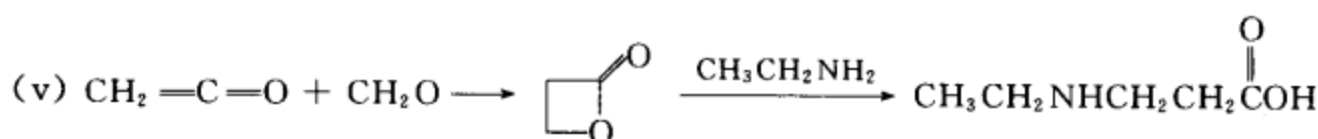
习题 14-14 请将乙烯酮转变成下列化合物:

- (i) 乙酸 (ii) 乙酰溴 (iii) 甲乙酐
 (iv) *N,N*-二甲基乙酰胺 (v) β -乙氨基丙酸 (vi) β -乙氧基丙酸
 (vii) 乙酰乙酸异丙酯 (viii) 丁酮

[答案] 乙烯酮有两个互相正交的 π 键, 羰基碳呈 sp 杂化, 整个分子为线形结构, 更易受试剂进攻而发生反应。当羰基与含活泼氢化合物发生加成反应时, 首先生成不稳定的烯醇, 很快转变成稳定化合物。加水生成羧酸, 加氢卤酸生成酰卤, 加羧酸生成酸酐, 加胺生成酰胺, 加醇生成酯。

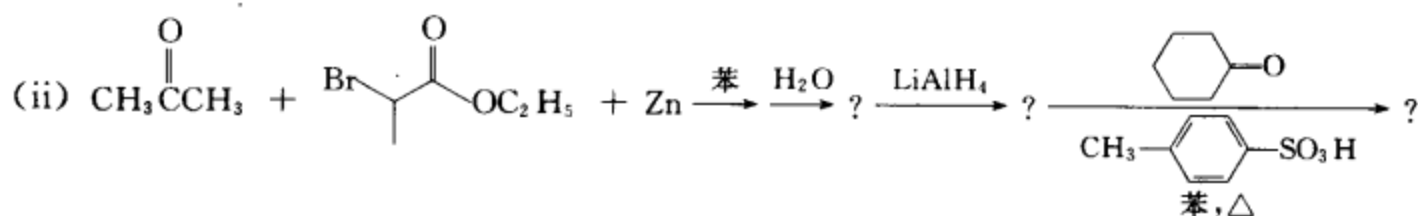
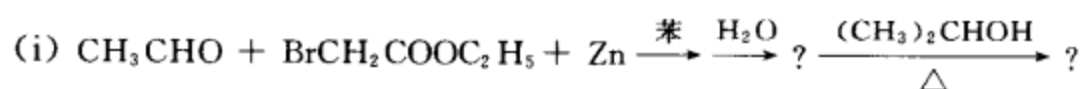


乙烯酮的碳碳双键可以和另一化合物分子中的羰基发生加成反应生成 β -丙内酯。 β -丙内酯有两个反应位点, 既可以通过 S_N2 反应发生烷氧键断裂, 也可以通过加成-消除机理发生酰氧键断裂。

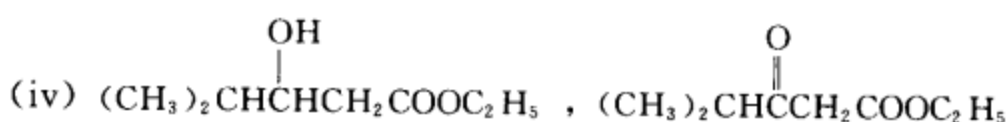
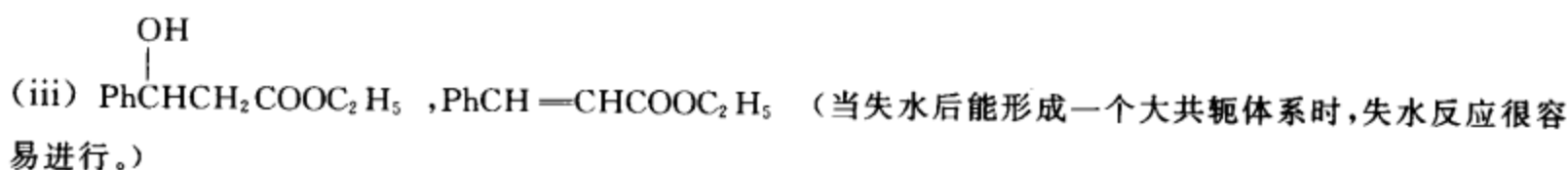
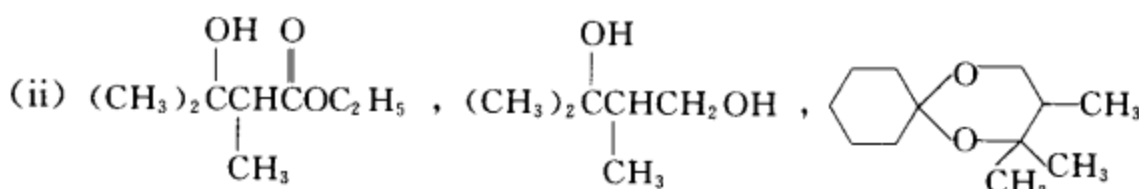
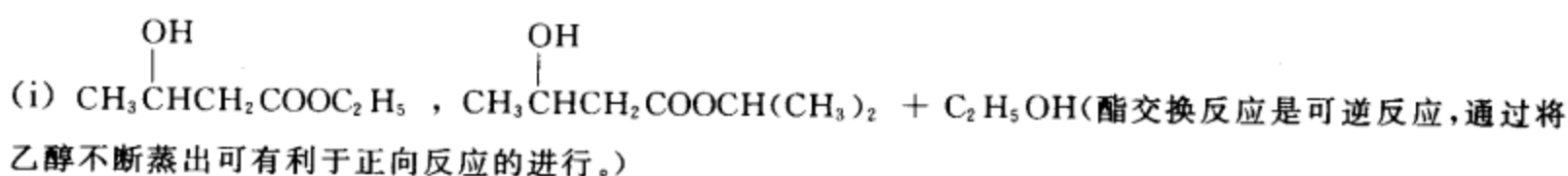


[考核内容] (1) 乙烯酮的结构和反应性; (2) β -丙内酯的结构和反应性; (3) 乙烯酮和 β -丙内酯在合成中的应用。

习题 14-15 完成下列反应,写出主要产物。

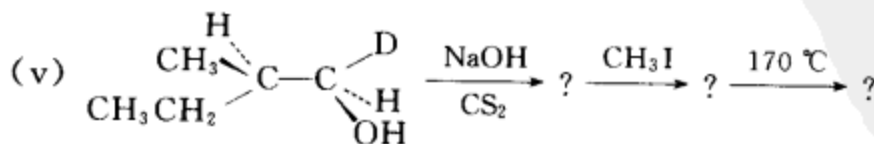
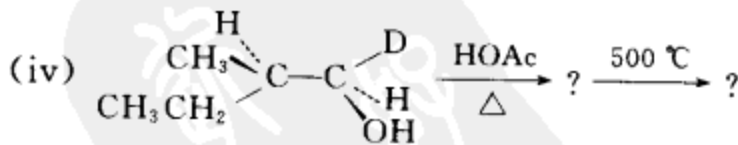
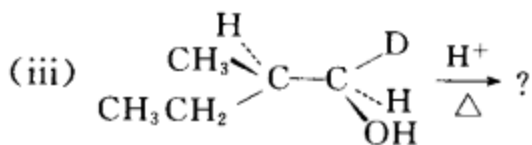
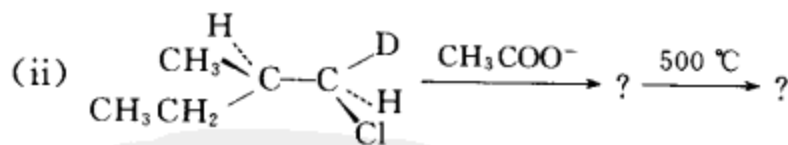
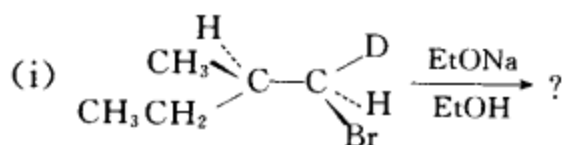


[答案]

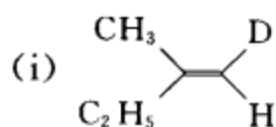


[考核内容] Reformatsky 反应及其在有机合成中的应用。

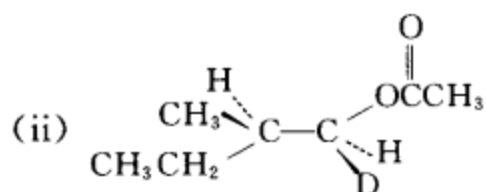
习题 14-16 完成下列反应,写出主要产物。并根据下面几个反应总结几种制备烯烃的方法及这些方法的异同点。



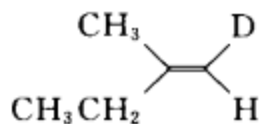
[答案]



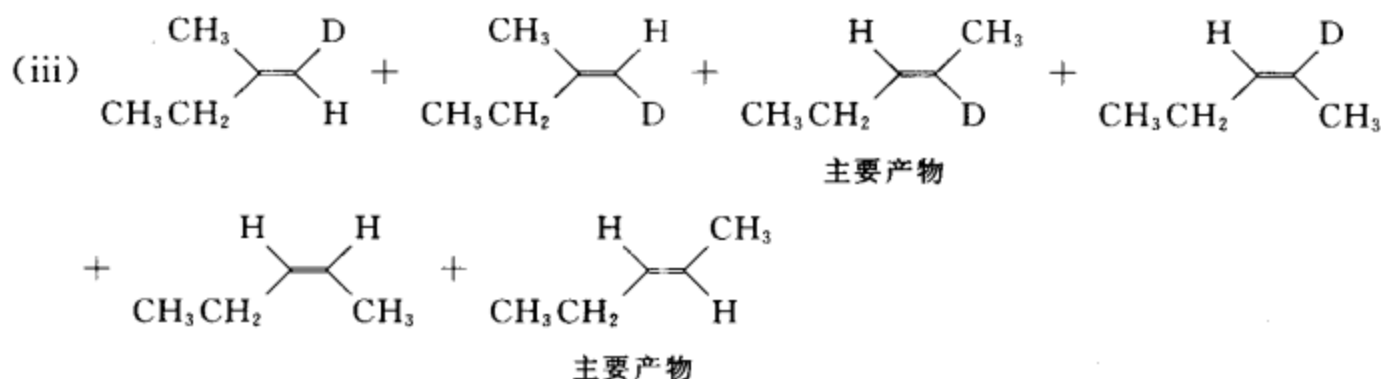
卤代烃在碱作用下发生反式共平面消除(E2 机理)。



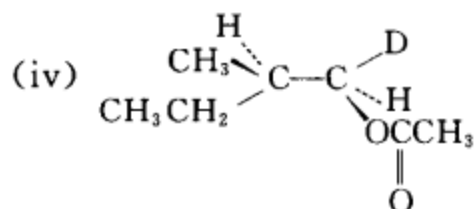
羧酸根负离子作为亲核试剂进攻卤代烃,经 S_N2 反应生成酯。



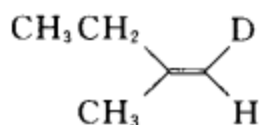
酯在高温下热裂,经六元环状过渡态发生顺式消除生成烯烃。



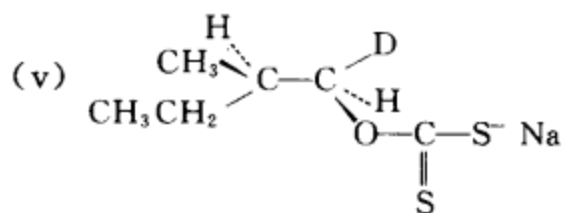
醇在酸性条件下加热经 $E1$ 机理发生消除反应。由于 $E1$ 机理要经过碳正离子中间体,由于 $C-C$ 单键可以自由旋转,所以有 Z,E 产物。由于 1° 碳正离子会重排成更稳定的 2° 碳正离子,因此有重排后的消除产物产生。因为重排后, D 和 H 均可消去,所以又有不同的消除产物。主要产物应为重排后消除生成的 E 型烯烃。



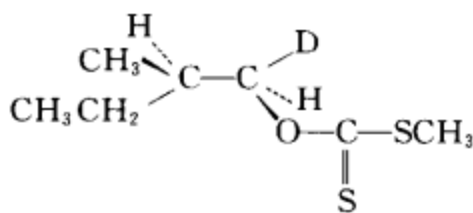
1° 醇的酯化反应是经加成-消除机理完成的,发生的是酰氧键断裂,所以连有羟基的手性碳反应后构型不变。



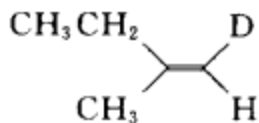
酯在高温下热裂,经六元环状过渡态发生顺式消除生成烯烃。



黄原酸盐的制备。



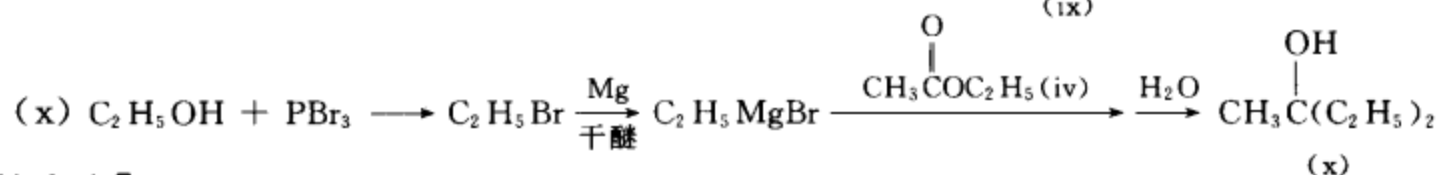
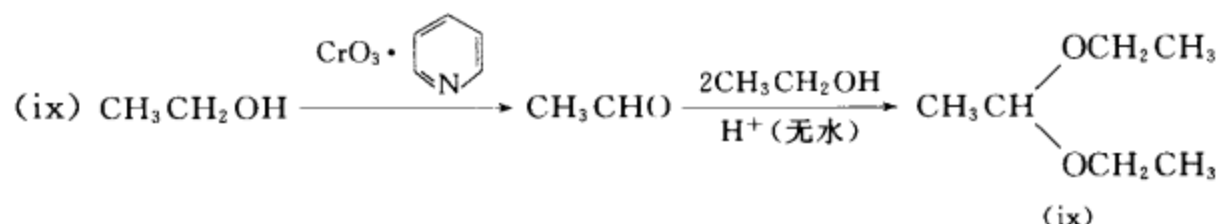
黄原酸酯的制备。



黄原酸酯在 170°C 即可发生热裂,经六元环状过渡态发生顺式消除生成烯烃。

[考核内容] (1) $E1$ 消除、 $E2$ 消除、酯热裂消除和黄原酸酯热裂消除在反应条件、区域选择性和立体选择性方面的异同点;(2) 黄原酸酯的制备;(3) 酯化反应和卤代烃与羧酸盐反应成酯方法的区别。

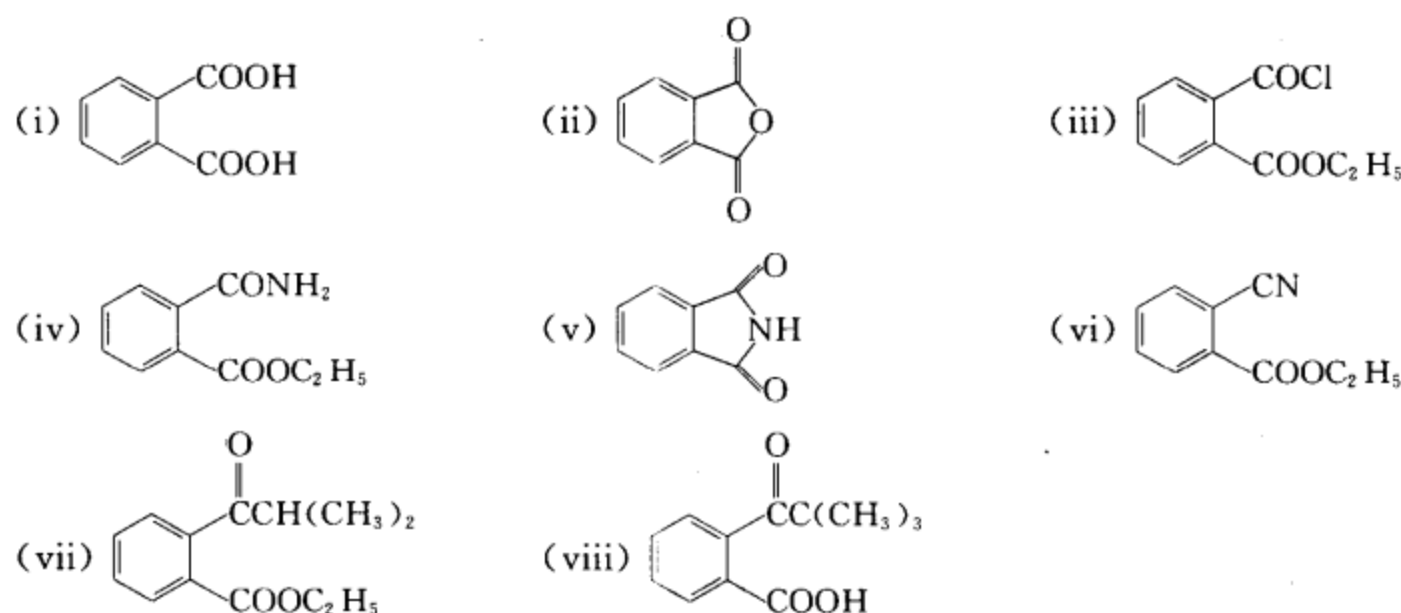
习题 14-17 用图示的方法总结羧酸和羧酸衍生物的转换关系。



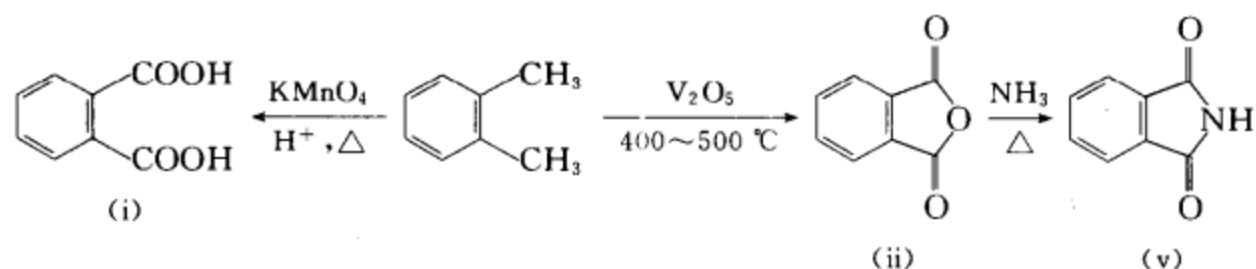
[考核内容] 应用基本化工原料合成各种有机化合物。

(学生可以自选若干种化工原料来合成各种有机物,练习合成的思路和合成的基本技巧。)

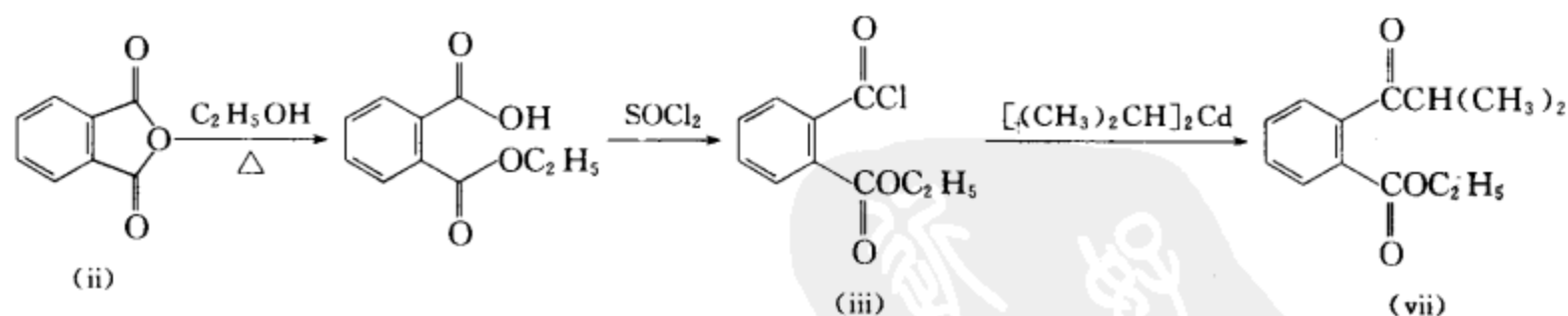
习题 14-19 请用邻二甲苯为起始原料,选用其它合适的试剂合成:



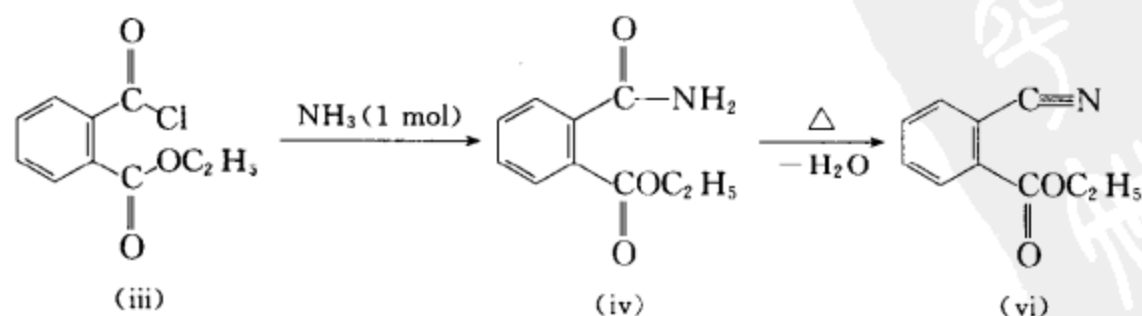
[答案] (i) (ii) (v)



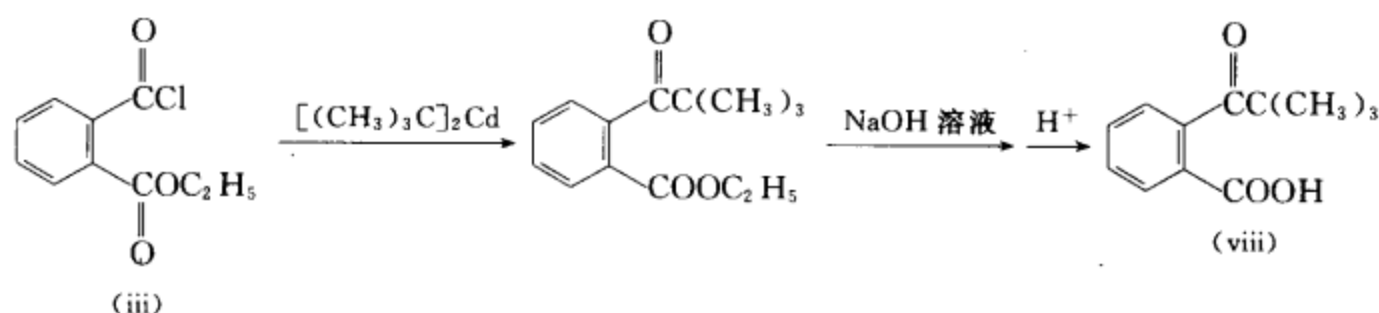
(iii) (vii)



(iv) (vi)



(viii)

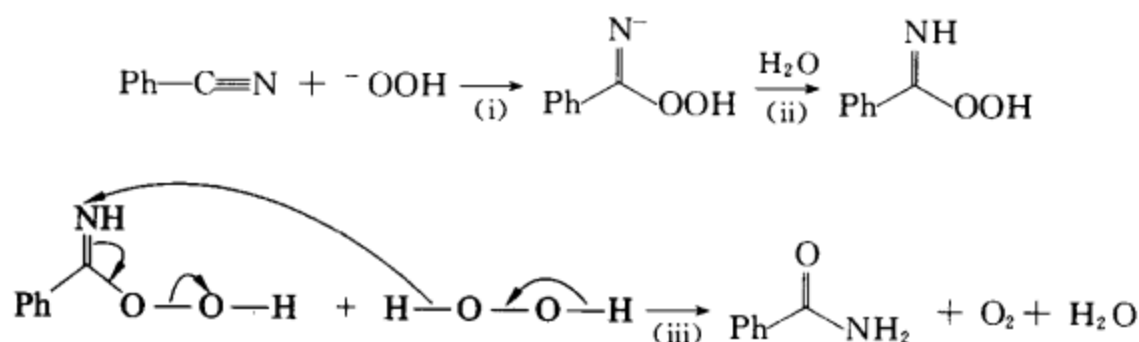


苯、甲苯、二甲苯(包括邻位、间位、对位三种)和萘简称三苯一萘,它们都是有机合成的基本原料,在有机合成中有广泛的用途。

[考核内容] 应用基本化工原料合成各种芳香化合物。

(请学生用对二甲苯为起始原料,设计合成各种芳香化合物。练习设计目标化合物和练习合成技巧。)

习题 14-20 苯甲腈在有过氧化氢存在下水解的催化机理如下所示:



请根据上述机理,说明过氧化氢在反应中的作用。

[答案] HOOH 是酸,能电离产生 H^+ 和 HOO^- , HOO^- 具有亲核性,在反应(i)中,利用 HOO^- 的亲核性可打开 $\text{C}\equiv\text{N}$ 中的一个不饱和键。

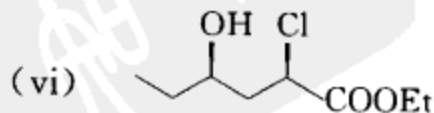
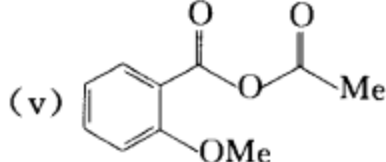
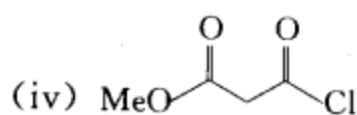
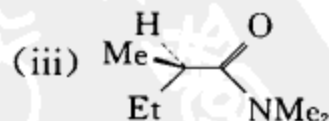
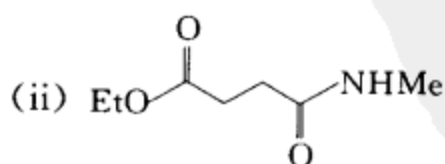
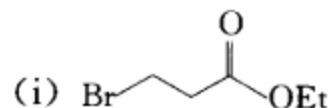
HOOH 是双氧水、很活泼,当它提供出一个正氢和一个负氢后,会释放出 O_2 ,因此提供正氢和负氢的反应比较容易进行。在反应(iii)中, HOOH 先提供一个 H^+ 帮助 $\text{Ph}-\text{C}(=\text{NH})-\text{OOH}$ 的

羟基离去,氧-氧键切断,产生 $\text{Ph}-\text{C}(=\text{NH})-\text{O}^+$, 同时再提供一个负氢给氮,然后再通过电子转移,

使 $\text{C}=\text{N}$ 键打开, $\text{C}=\text{O}$ 键形成,生成产物酰胺。

[考核内容] (1) 灵活运用酸、碱催化反应的一般规律解释实验事实;(2) 了解过氧化物的特性。

习题 14-21 用中、英文命名下列化合物:



[答案] (i) 3-溴代丙酸乙酯 ethyl 3-bromopropionate

(ii) *N*-甲基丁二酸单乙酯单酰胺或 3-甲氨基甲酰基丙酸乙酯 ethyl 3-methylaminoformylpropionate

(iii) (*S*)-*N,N*,2-三甲基丁酰胺 (*S*)-*N,N*,2-trimethylbutyramide

(iv) 2-氯甲酰基乙酸甲酯 methyl 2-chlorocarbonylacetate

(v) 乙酸邻甲氧基苯甲酸酐 acetic *o*-methoxybenzoic anhydride

(vi) (2*R*,4*R*)-4-羟基-2-氯己酸乙酯 ethyl (2*R*,4*R*)-2-chloro-4-hydroxyhexanoate

[考核内容] 各种羧酸衍生物的中、英文名称。

习题 14-22 用不超过四个碳的有机化合物为原料合成:

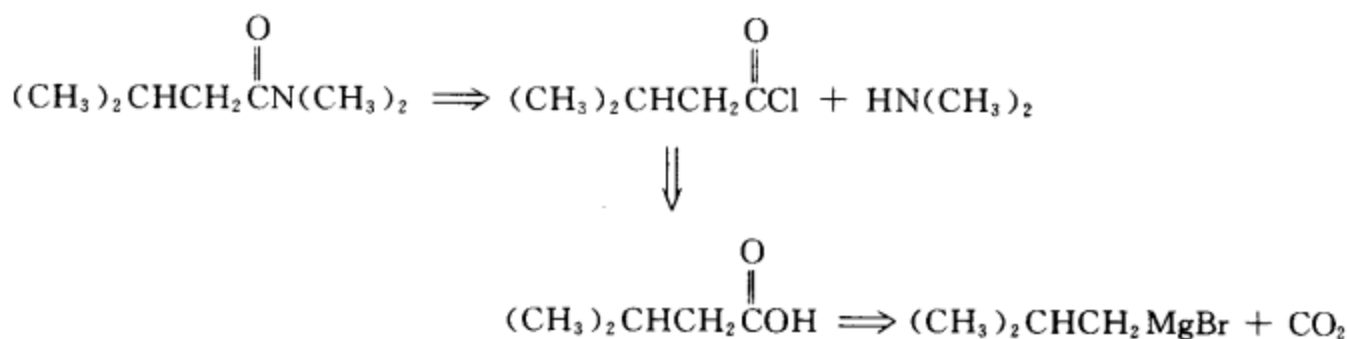
(i) *N,N*-二甲基异戊酰胺

(ii) 4-氧代-2,3-二溴己酸乙酯

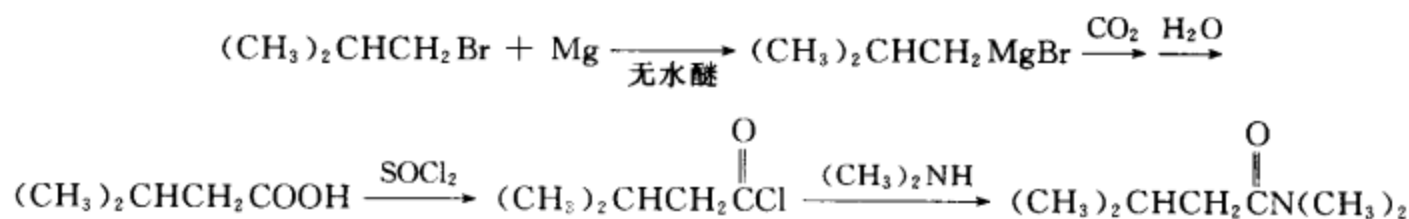
(iii) 3-二甲氨基甲酰基丙酸甲酯

(iv) 二(异丙基)酮

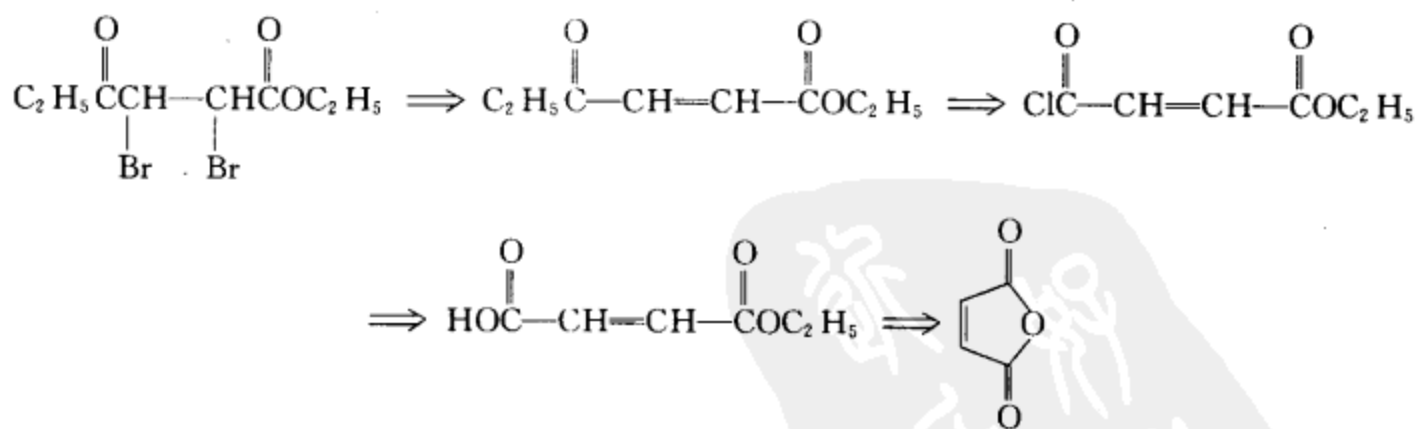
[答案] (i) 逆合成分析



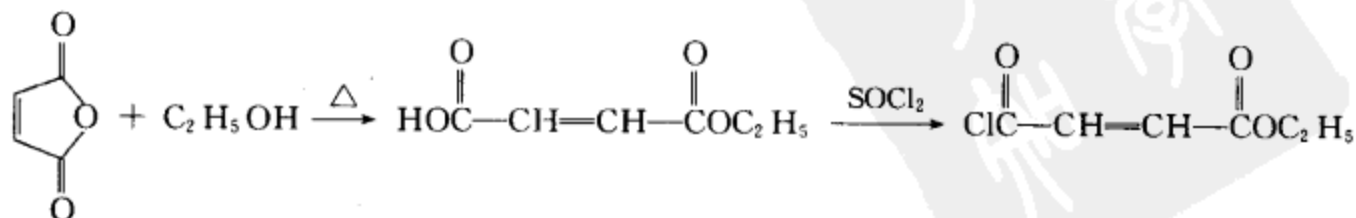
合成设计:

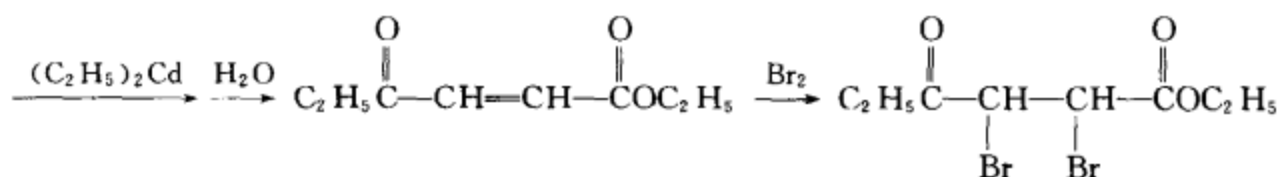


(ii) 逆合成分析

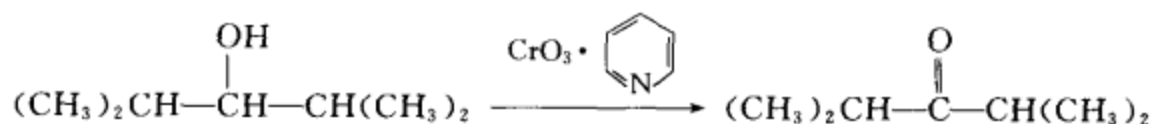
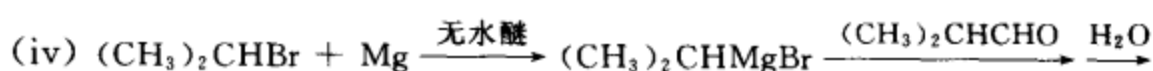
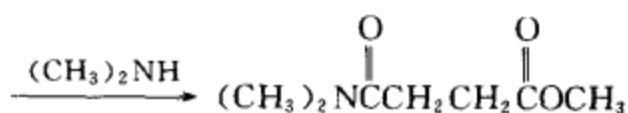
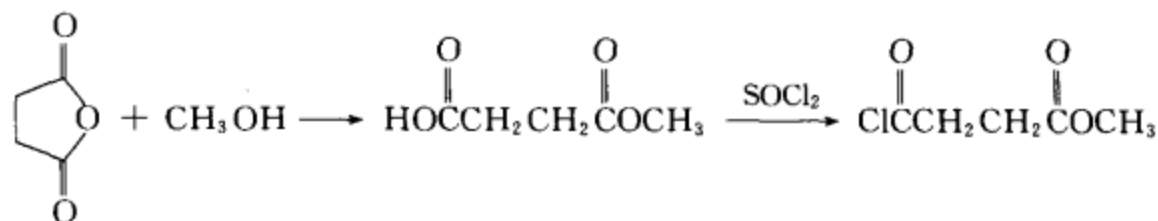


合成设计:





(iii) 合成设计



[考核内容] (1) 羧酸、羧酸衍生物的互相转换; (2) 格氏试剂在合成中的应用。

习题 14-23 将下列化合物按反应的活性排列顺序:

(i) 水解: 苯甲酰氯 邻苯二甲酸酐 苯甲酸乙酯 苯甲酰胺

(ii) 在酸性条件下, 与丙醇进行酯交换: 乙酸甲酯 乙酸乙酯 乙酸三级丁酯

(iii) 与丙酸发生酯化反应: 甲醇 乙醇 异丙醇 三级丁醇

[答案] (i) 羧酸衍生物的水解反应是经加成-消除机理完成的, 羰基的活性越强(即羰基碳的正电性越大), 亲核试剂越容易进攻。空间位阻越小, 四面体中间体越容易形成。综合电子效应和空间效应, 水解的排序为:

苯甲酰氯 > 邻苯二甲酸酐 > 苯甲酸乙酯 > 苯甲酰胺

(ii) 酯交换的关键中间体为四面体中间体, 空阻越小, 该中间体越易形成。酯交换反应是可逆反应, 如果交换下来的是小分子醇, 通过蒸除小分子醇将有利于平衡的移动。综合上述考虑, 酯交换的反应速率为:

乙酸甲酯 > 乙酸乙酯 > 乙酸三级丁酯

(iii) 丙酸与三级丁醇的酯化反应是按 S_N1 机理(碳正离子机理)进行的, 与甲醇、乙醇和异丙醇的酯化是按加成-消除机理进行的, S_N1 机理的反应速率大于加成-消除反应机理的反应速率。按加成-消除机理进行的反应, 空阻越小, 四面体中间体越易形成, 反应速率越快。综合上述考虑, 酯化反应的速率为:

三级丁醇 > 甲醇 > 乙醇 > 异丙醇

[考核内容] (1) 羧酸衍生物水解反应、酯交换反应和酯化反应的机理; (2) 结构、反应机理和反应速率的关系及分析。

习题 14-24 比较丙醛、丁酮、丙酰氯、丙酸酐、丙酸乙酯、丙酰胺的(i)羰基氧的碱性, (ii) α -氢

的活泼性, (iii) 羰基的活性。并简单阐明理由。

[答案]



(i) 羰基氧上的碱性逐渐增大。

(ii) 羰基 α -H 的活性逐渐减弱。

(iii) 羰基的活性逐渐减弱。

分析如下: 上述化合物均具有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-$ 结构, 差别仅在于羰基右侧的基团不同(见画线部分), 因此须对右侧基团作出分析。

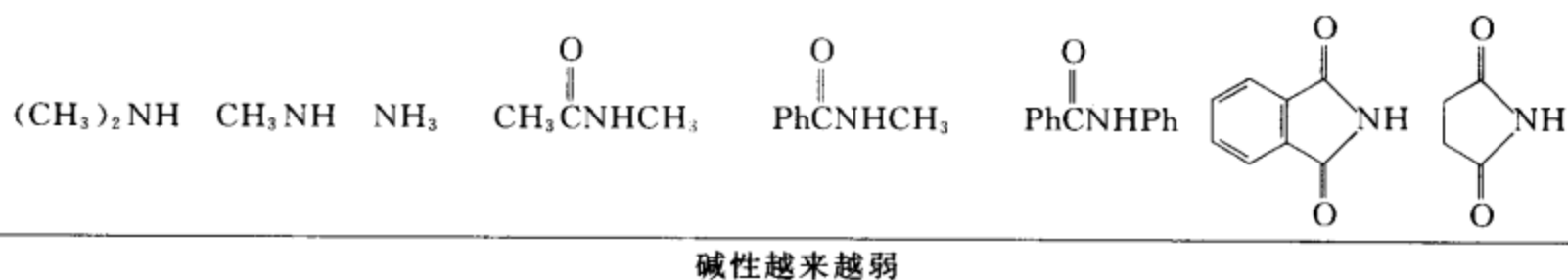
(i) 将醛基氢作为比较标准, 丁酮右侧甲基只有微弱的超共轭效应, 羰基氧的碱性比丙醛略强, 四个羧酸衍生物从左至右, 吸电子诱导效应逐渐减小, 给电子共轭效应逐渐增大, 所以羰基氧的碱性逐渐增大, 与醛、酮相比, 酰氯和酸酐, 右侧基团的吸电子能力比醛基氢大, 所以其羰基氧的碱性比醛、酮弱, 酯和酰胺右侧基团的给电子能力比甲基强, 所以其羰基氧的碱性比醛酮强。

(ii) (iii) 随着羰基右侧基团的给电子能力逐渐增强, 羰基碳的正电性逐渐减弱, 所以羰基的活性逐渐减弱, α -H 的活性也逐渐减弱。

[考核内容] (1) 各类羰基化合物中, 羰基氧碱性的排序、羰基活性的排序、 α -H 活性的排序;
(2) 结构和化学性质的依存关系及分析。

习题 14-25 比较氨、N-甲基乙酰胺、甲胺、二甲胺、N-甲基苯甲酰胺、丁二酰亚胺、N-苯基苯甲酰胺、邻苯二甲酰亚胺的碱性强弱并说明理由。

[答案]



把 H 作为比较标准, 甲基是给电子的, 酰基是吸电子的, 苯环是个电子贮存库, 当周围富电子时, 苯环可以接纳电子, 当周围缺电子时, 苯环可以提供电子。根据这些分析可以看出, 从左至右氮上的电子云密度越来越低, 所以碱性越来越弱。

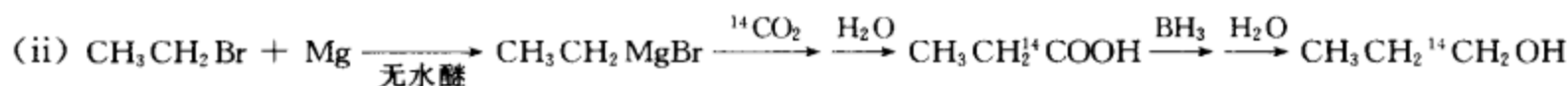
[考核内容] (1) 碱性的概念; (2) 碱性强弱的判断; (3) 结构与碱性强弱的关系和分析。

习题 14-26 选用 $^{14}\text{CO}_2$ 、 H_2^{18}O 和其它合适的原料制备:

(i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}^{18}\text{O}$ (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{14}\text{CH}_2\text{OH}$

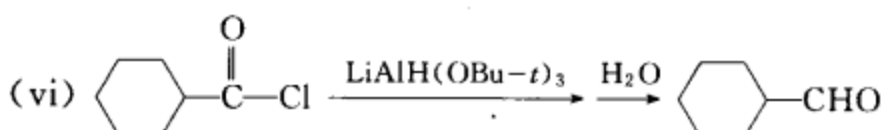
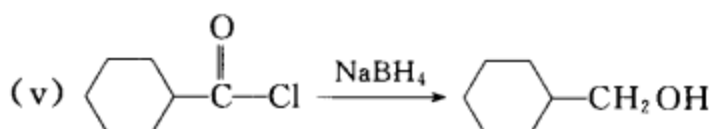
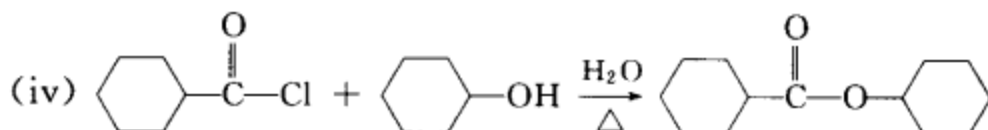
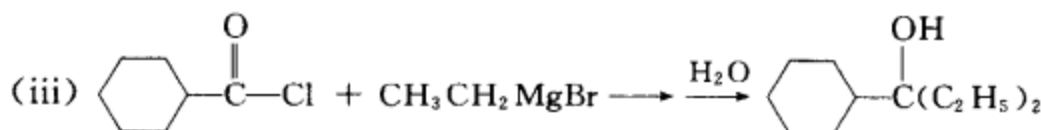
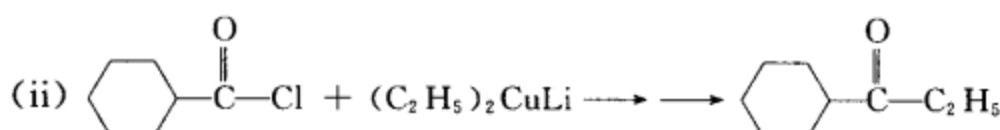
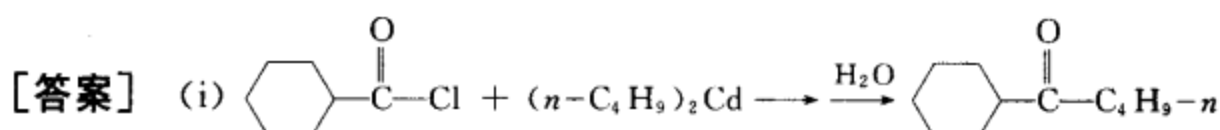
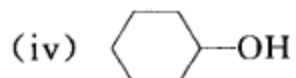
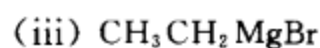
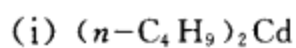
[答案] (i) $\text{Na} + \text{H}_2^{18}\text{O} \longrightarrow \text{Na}^{18}\text{OH} + \text{H}_2 \uparrow$





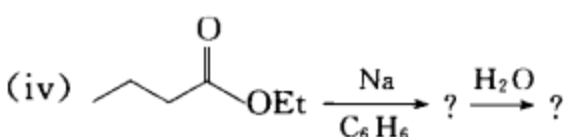
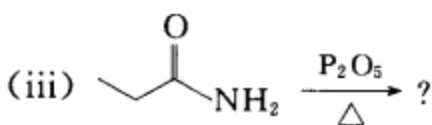
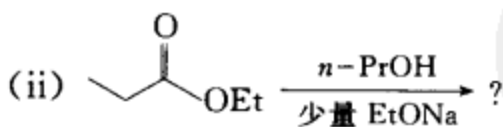
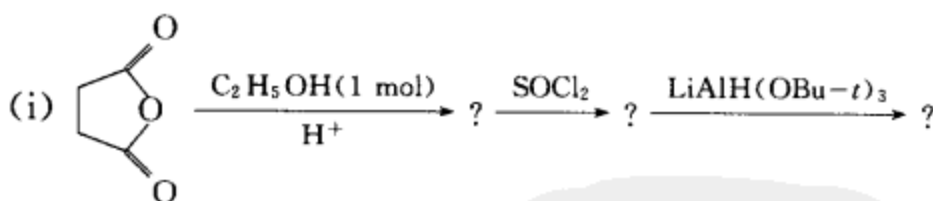
[考核内容] (1) 制备同位素标记化合物; (2) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应、醇的脱氢反应、格氏试剂的制备和格氏试剂与 CO_2 的反应, 羧酸的还原反应。

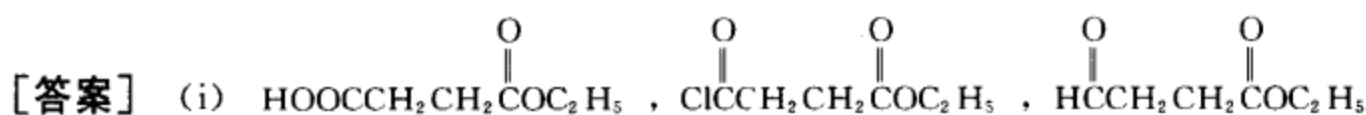
习题 14-27 写出 Cyclohexyl-COCl 分别与下列试剂反应的方程式:



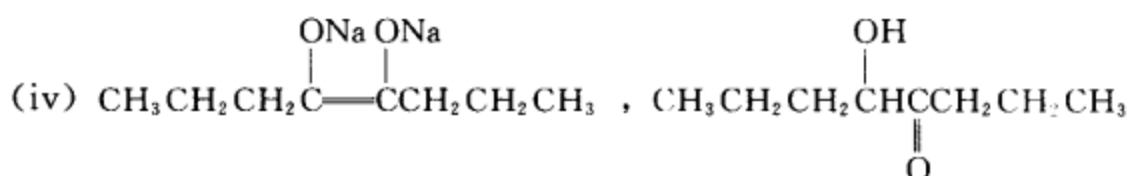
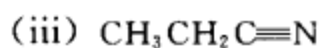
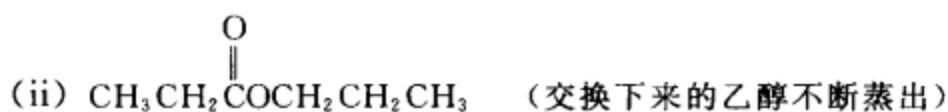
[考核内容] 酰卤的化学性质。

习题 14-28 完成下列反应:



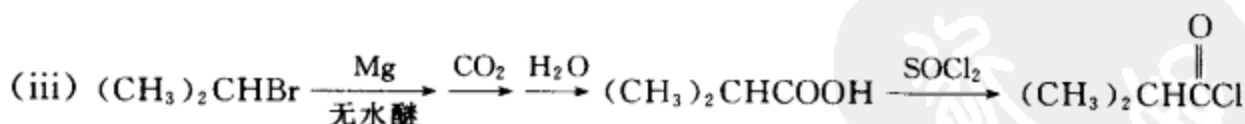
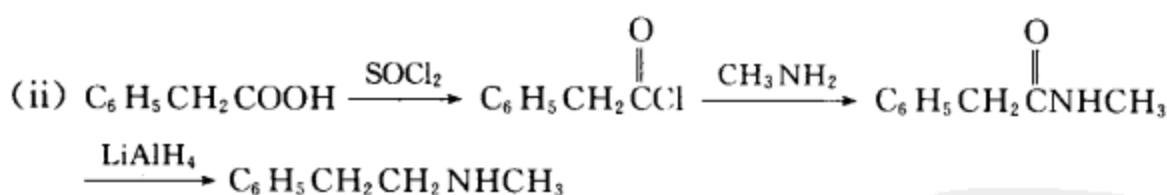
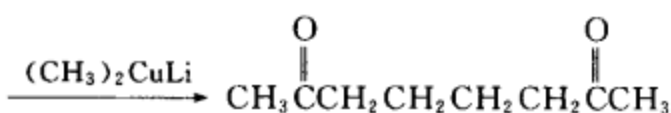
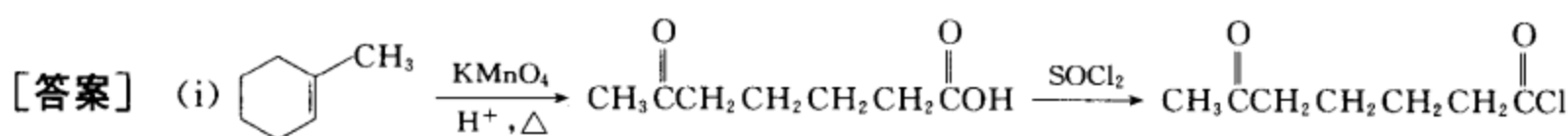
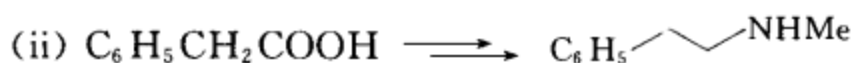
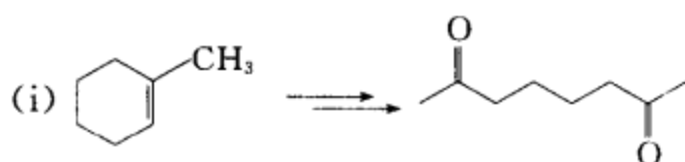


$\text{LiAlH}(\text{OBu}-t)_3$ 可以将很多羧酸衍生物还原成醛,它与醛、酮反应很慢,与氰基、硝基和酯基不反应。



[考核内容] (1) 羧酸和羧酸衍生物的互相转换;(2) $\text{LiAlH}(\text{OBu}-t)_3$ 的还原选择性;(3) 酯的双分子还原。

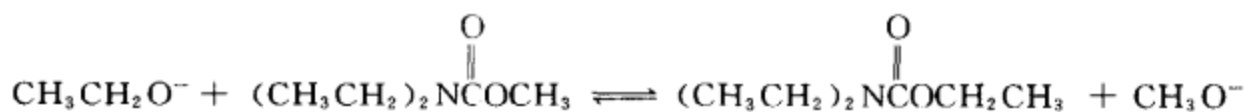
习题 14-29 完成下列转换:



[考核内容] (1) 各种官能团的转换;(2) 增加一个碳的反应。

习题 14-30 丙酸乙酯在氢氧化钠的 H_2^{18}O 溶液中进行水解,在尚未完全水解时就停止反应,丙酸三级丁酯在 $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ 中进行水解,达平衡后停止反应。请问在这两种酯的水解体系中各有哪些化合物?为什么?

[答案] 丙酸乙酯在氢氧化钠的 H_2^{18}O 溶液中进行水解是按加成-消除机理进行反应的。在水解过程中,存在下列平衡和交换:

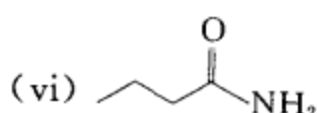
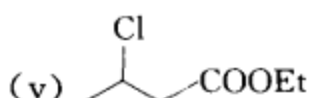
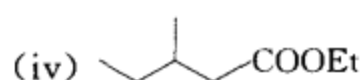
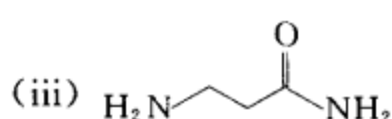
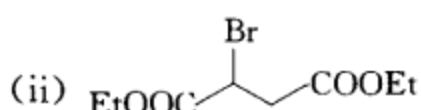
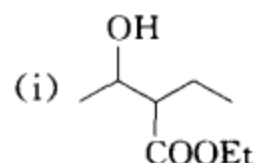


反应物是碳酸的单酰胺单酯, 酰胺部分可以发生醇解, 酯部分可以发生酯交换, 但由于 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^-$ 的亲核性比 CH_3O^- 强, CH_3O^- 的稳定性比 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}^-$ 强, 所以主要是

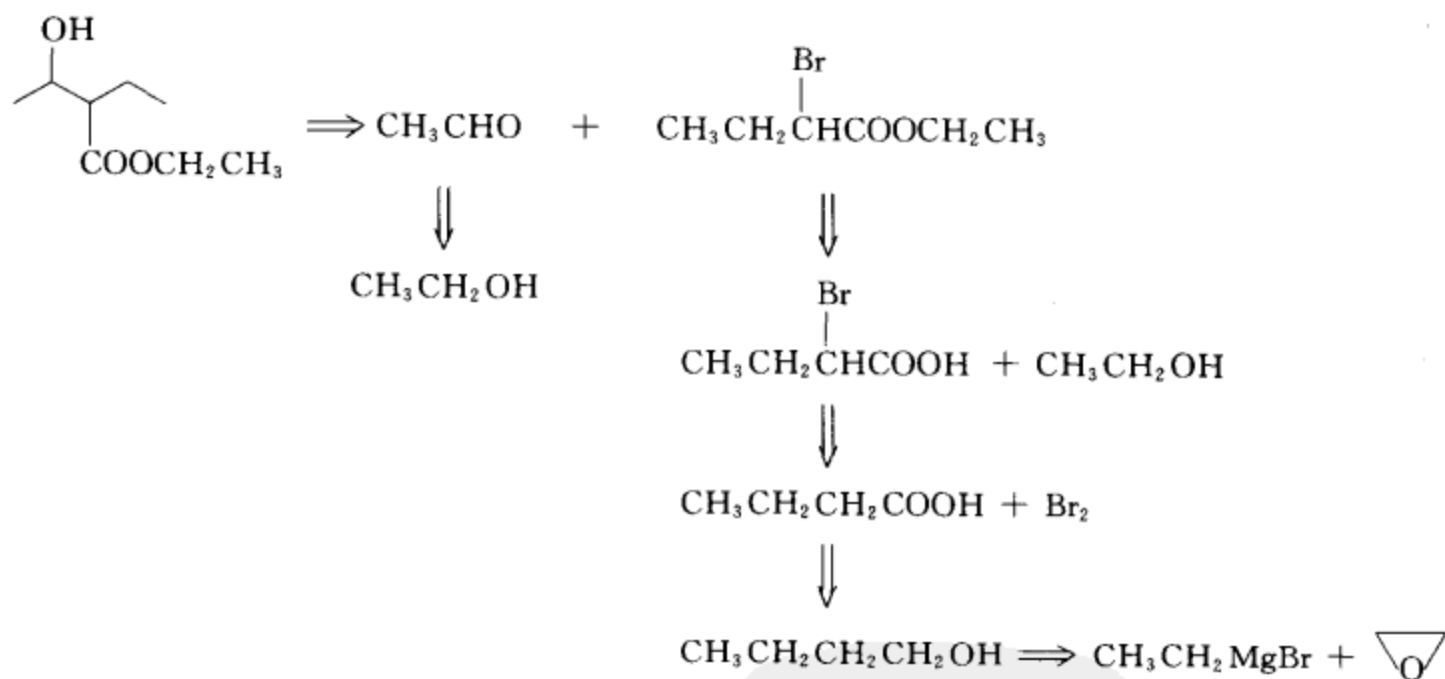
CH_3O^- 被交换下来, 但并不排除体系中也有少量 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$ 存在。

[考核内容] (1) 乙醇和氢氧化钠的酸碱反应分析; (2) 酯和酰胺的反应活性对比分析。

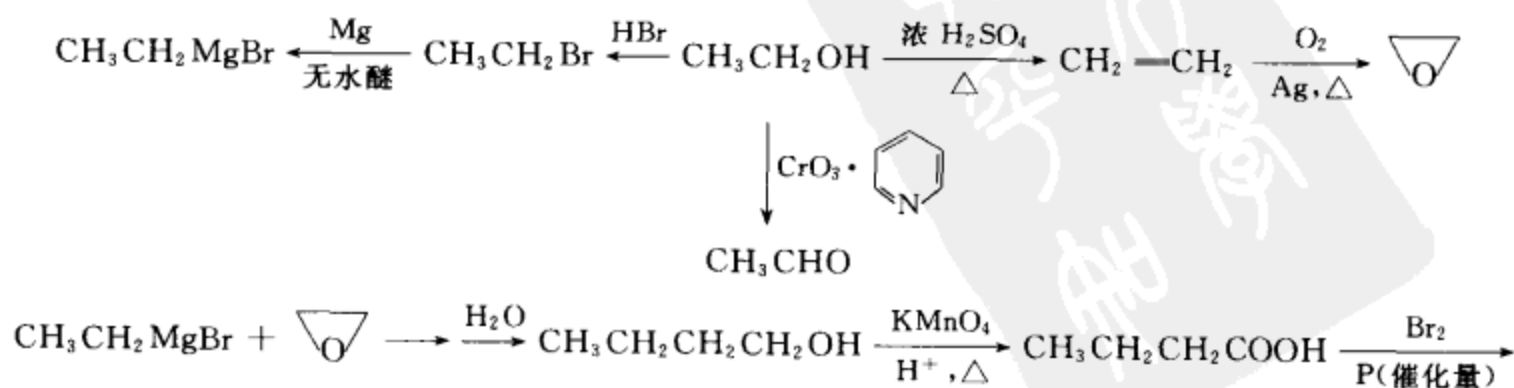
习题 14-32 用乙醇和其它必要的无机试剂为原料合成:

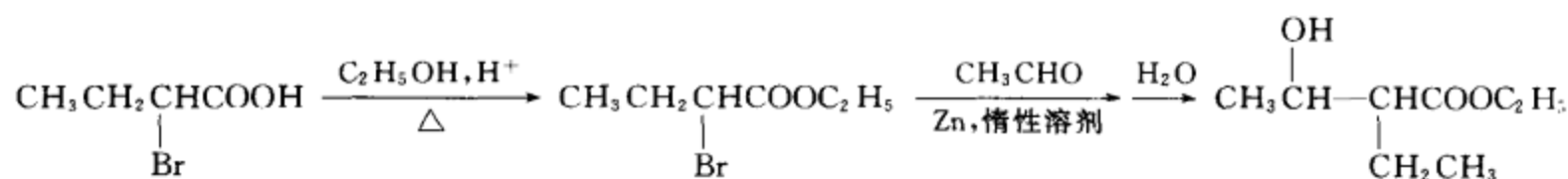


[答案] (i) 逆合成分析

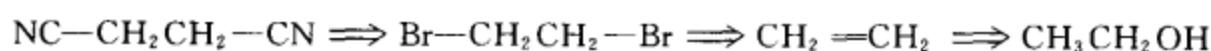
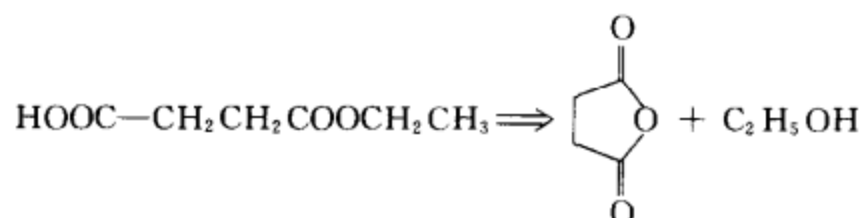
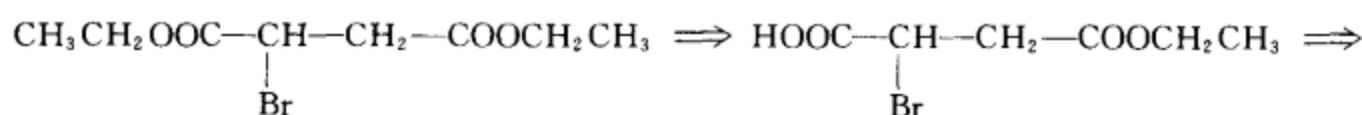


合成设计:

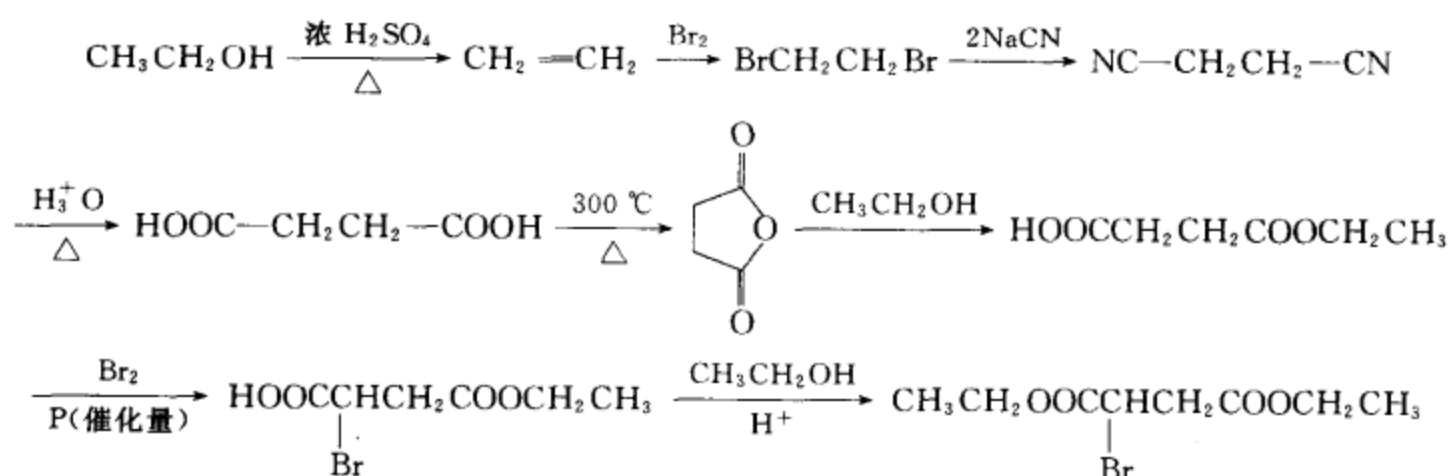




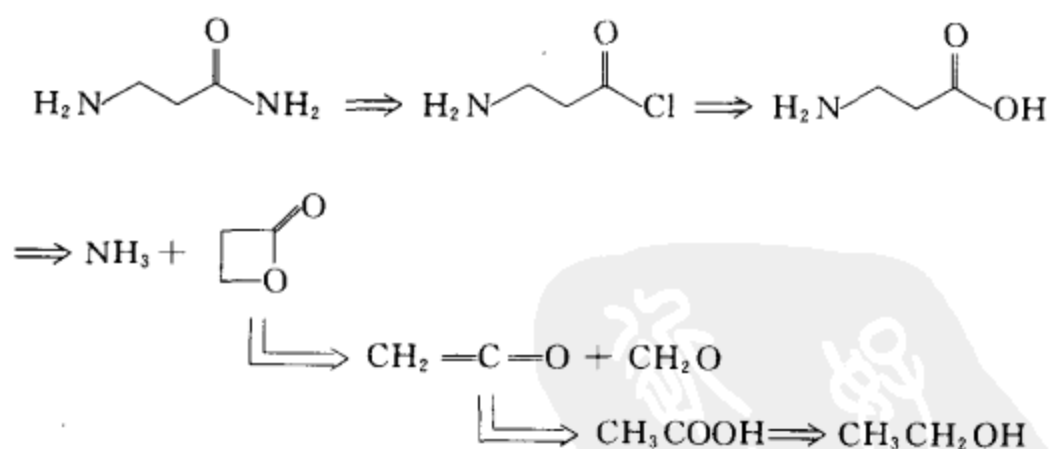
(ii) 逆合成分析



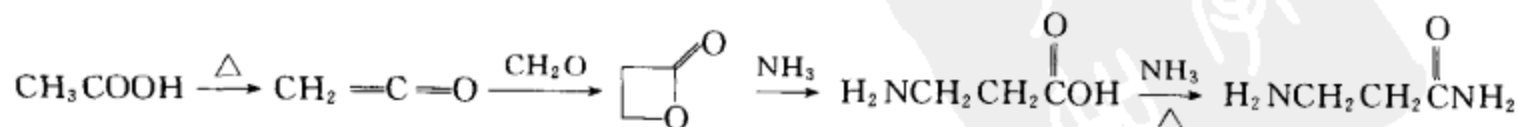
合成设计:



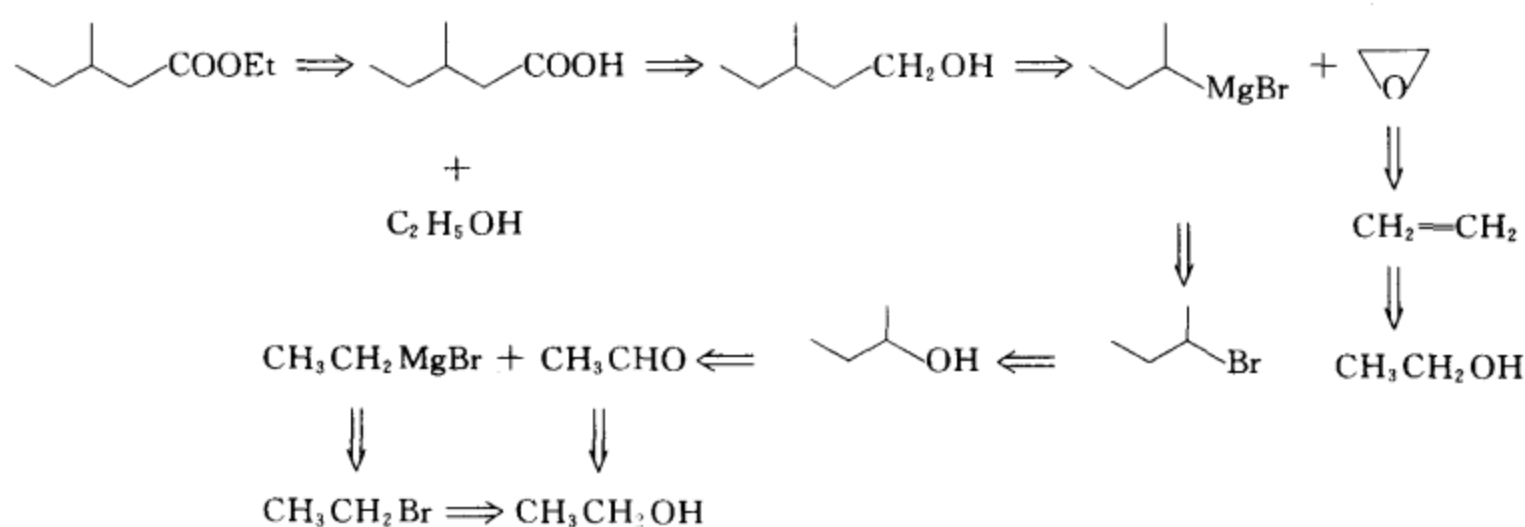
(iii) 逆合成分析



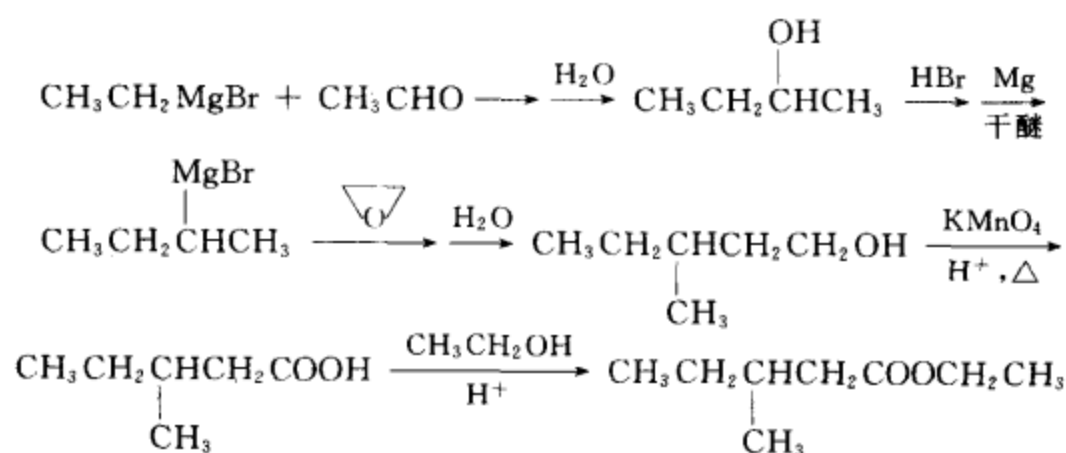
合成设计:



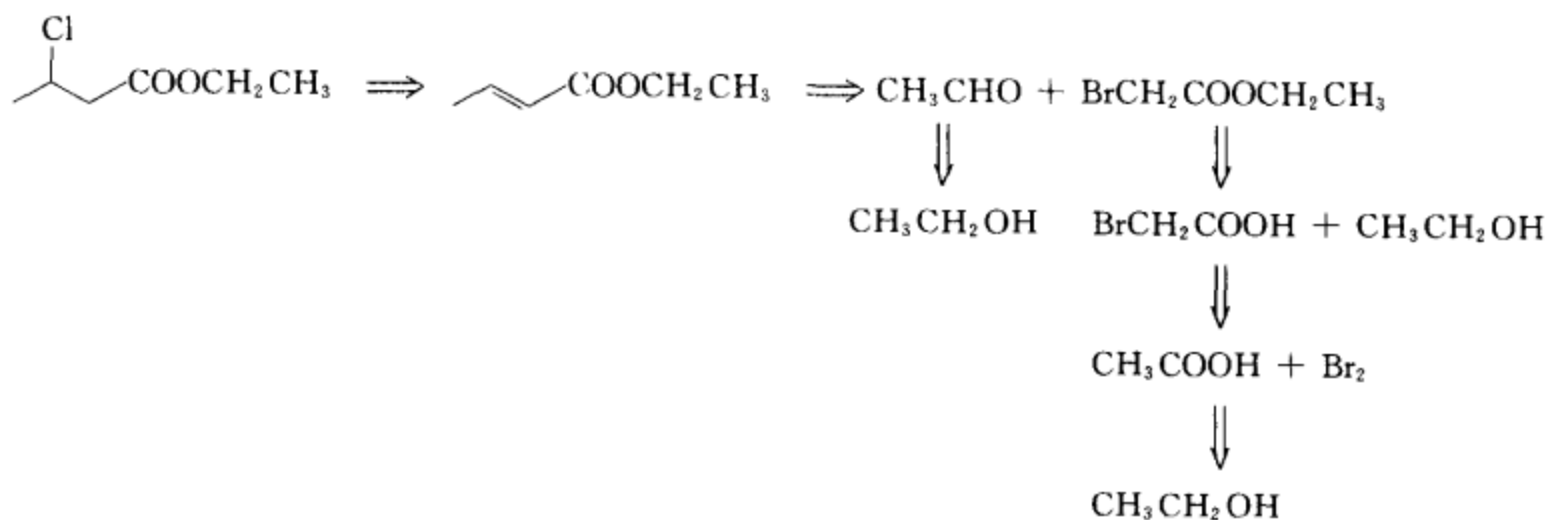
(iv) 逆合成分析



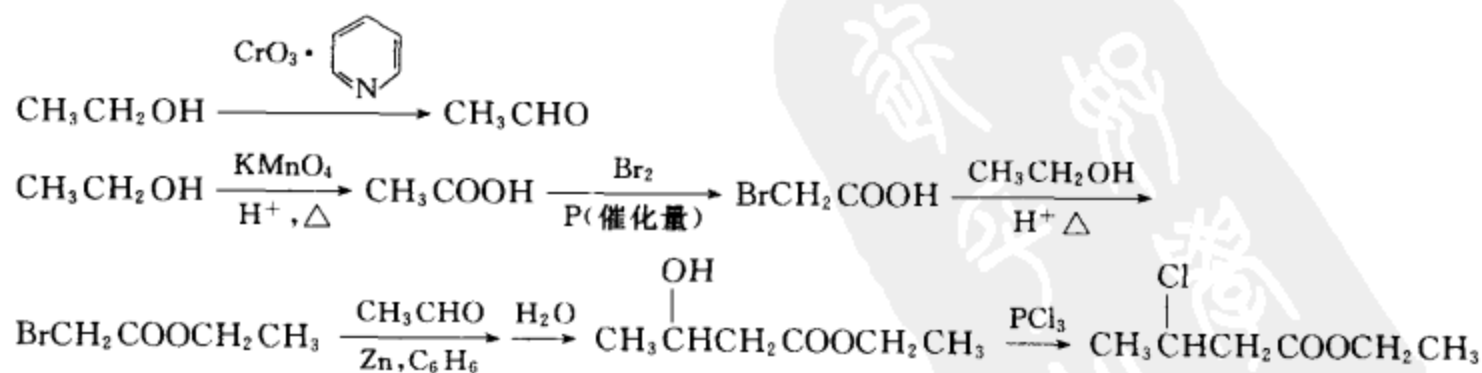
合成设计: CH_3CHO 、 环氧乙烷 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ 的制备见(i)的合成设计。



(v) 逆合成分析

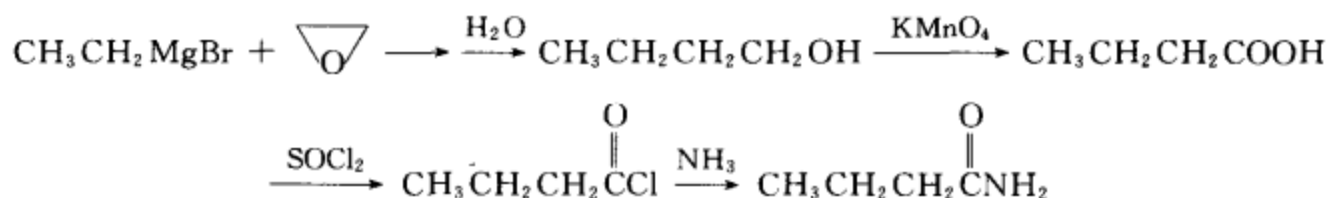


合成设计:



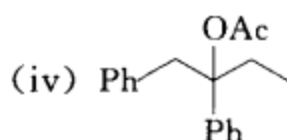
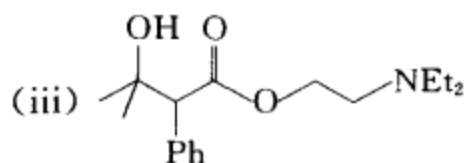
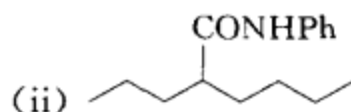
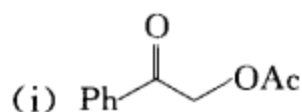
(vi) 逆合成分析(略)

合成设计:

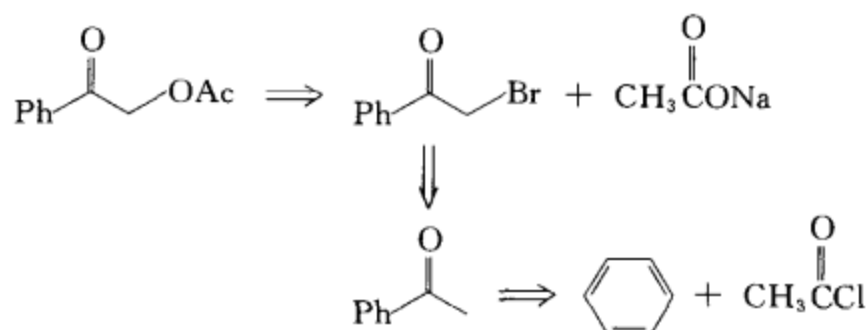


[考核内容] (1) 用乙醇为起始原料, 通过各种反应合成羧酸衍生物; (2) 建立逆合成分析的思路和逆向推理的能力。

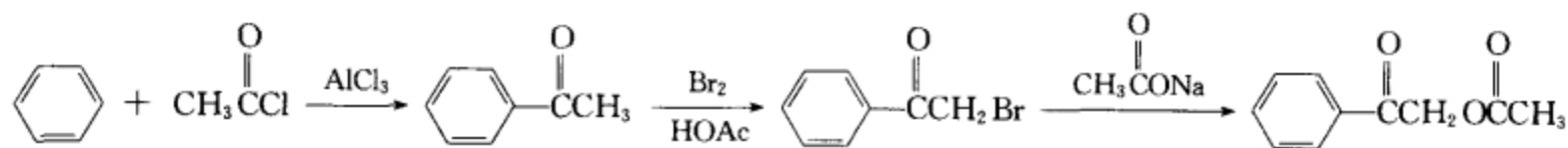
习题 14-33 用苯、不超过 4 个碳的有机物和合适的无机物为原料合成:



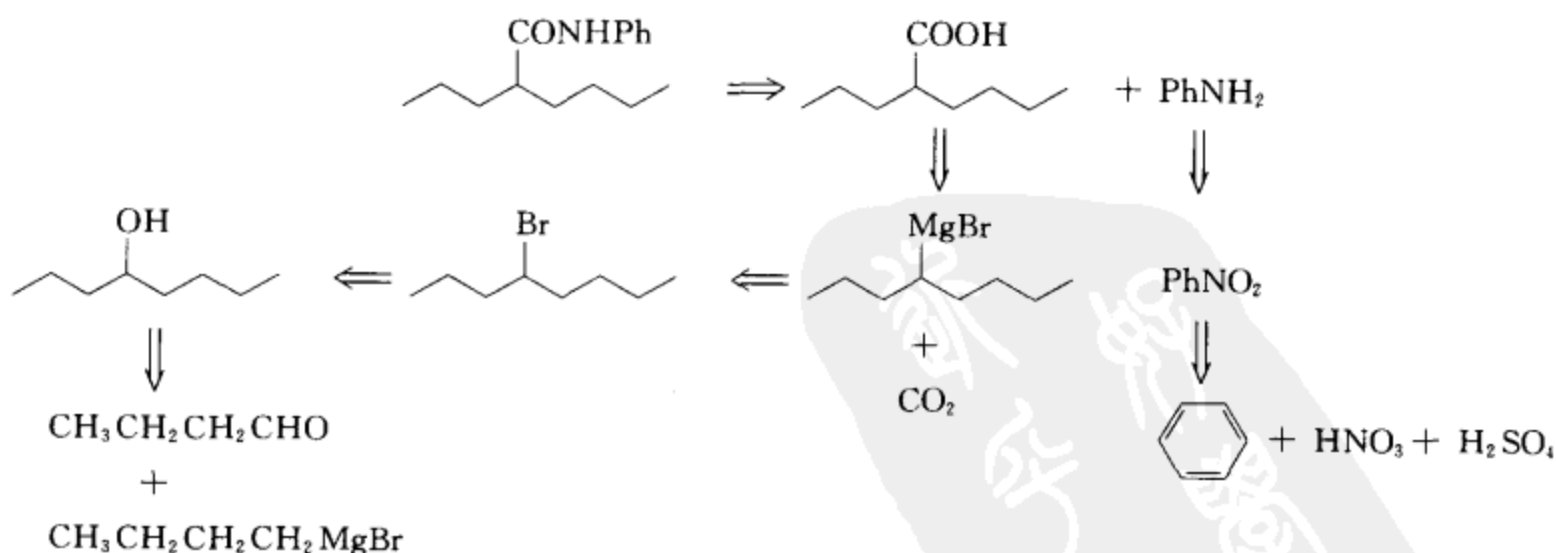
[答案] (i) 逆合成分析



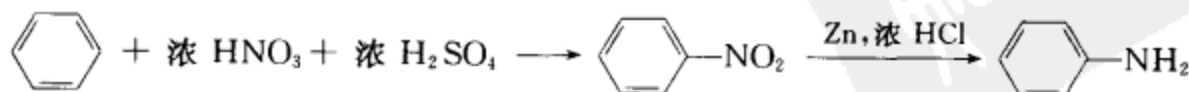
合成设计:

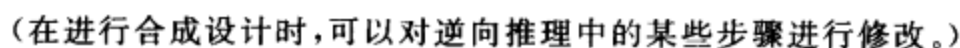
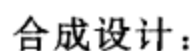
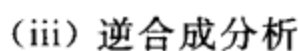


(ii) 逆合成分析

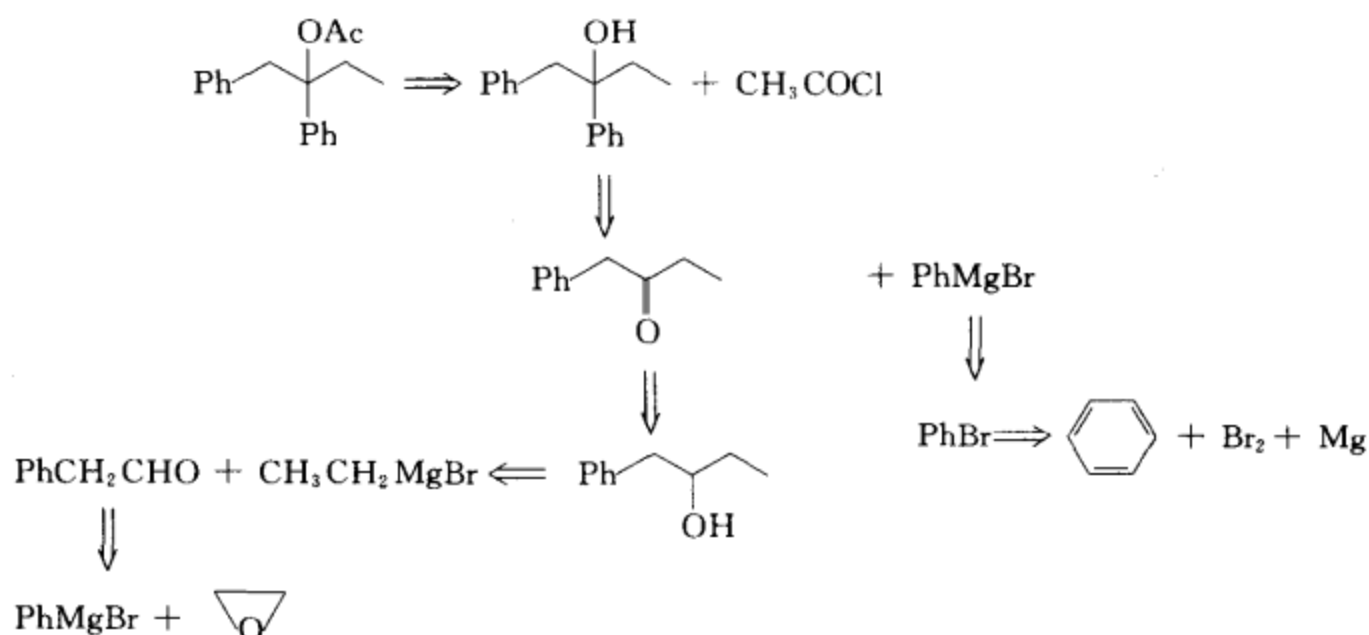


合成设计:

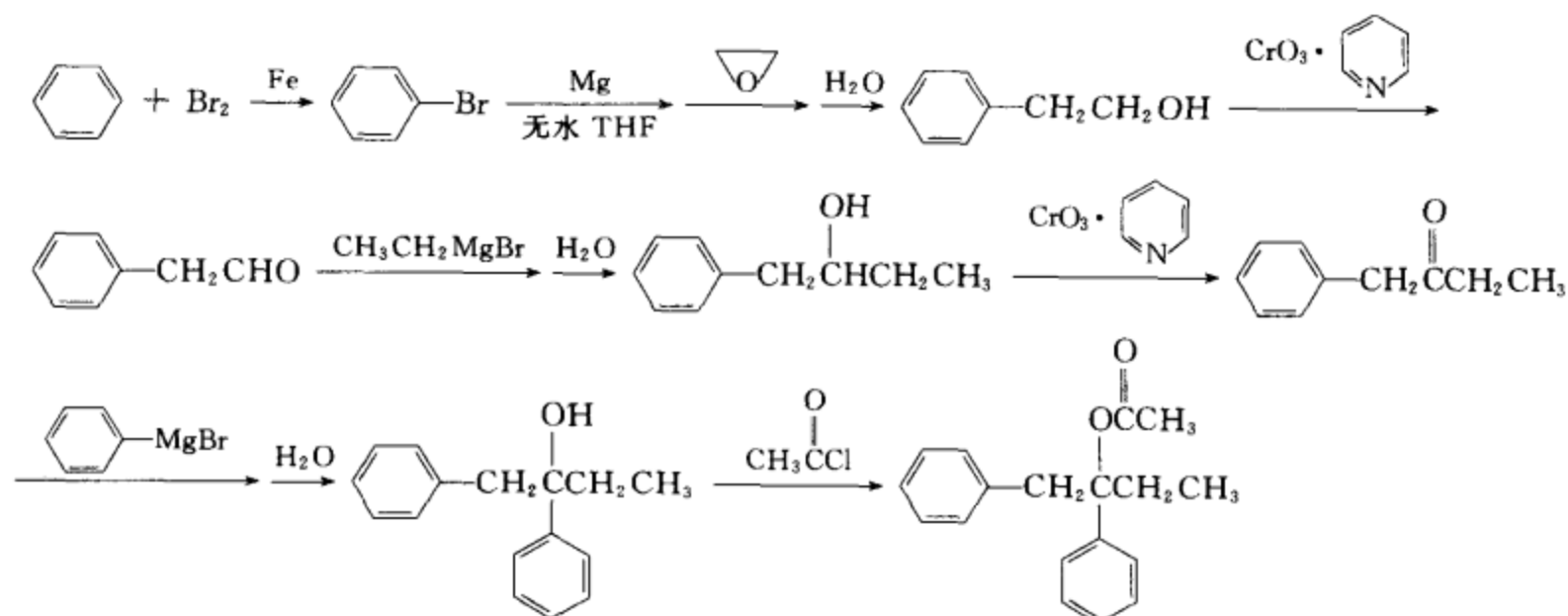




(iv) 逆合成分析



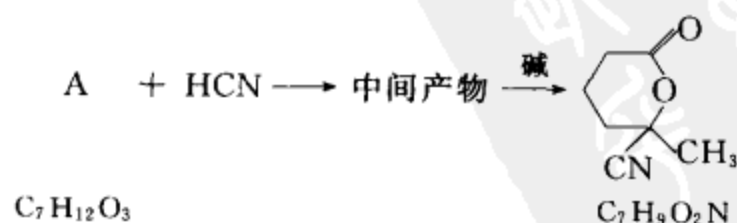
合成设计:



[考核内容] (1) 用苯和不超过 4 个碳的有机物为原料, 通过各种反应合成羧酸衍生物; (2) 建立逆合成分析的思路和逆向推理的能力。

习题 14-34 某化合物 A 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$, A 与 HCN 反应后再用碱处理, 得到化合物 5-甲基-5-氰基戊内酯。请写出化合物 A 的结构简式及由 A 生成 5-甲基-5-氰基戊内酯的反应机理。

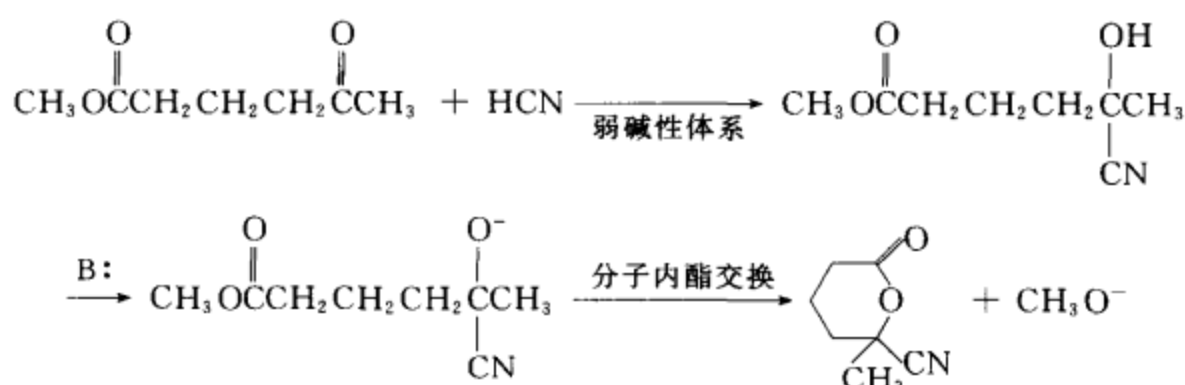
[答案] 首先根据题意列出反应物、中间产物和最终产物的关系。如下所示:



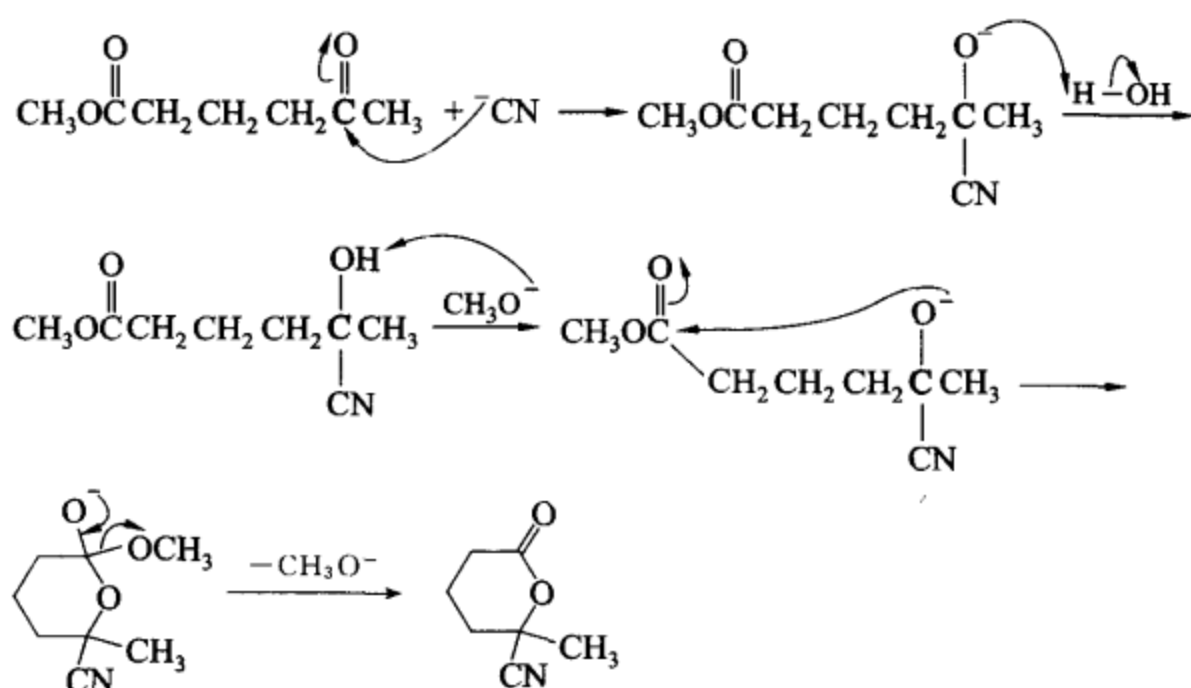
最终产物中含有 α -羟氰的结构单元, 中间碳上还连有一个甲基, 由此可以推断 A 是一个甲基酮, A 和 HCN 发生的是加成反应。由于 A 的分子式已知, 中间产物的分子式可以推算出来为 $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ 。对比中间产物和最终产物的分子式, 两者相差 CH_3OH , 由此可以推断中

间产物是经分子内的酯交换转变为最终产物的。

反应式

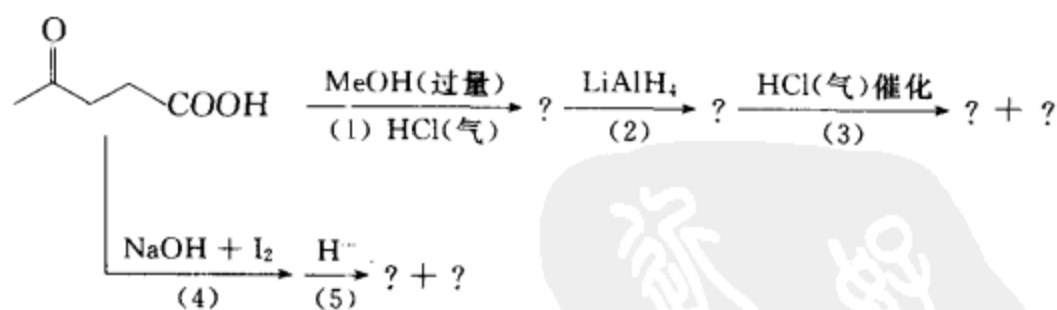


反应机理:



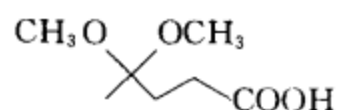
[考核内容] (1) 酮和 HCN 的亲核加成及相应的反应机理; (2) 在碱催化下分子内的酯交换反应及相应的反应机理; (3) 结构分析和推理、判断能力。

习题 14-35 完成反应式, 并写出反应(3)和反应(4), (5)的反应机理。

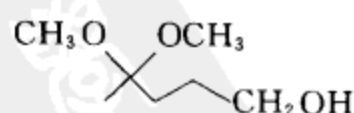


[答案]

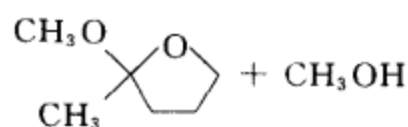
反应(1)的产物:



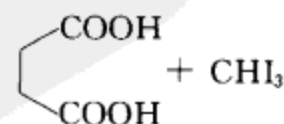
反应(2)的产物:



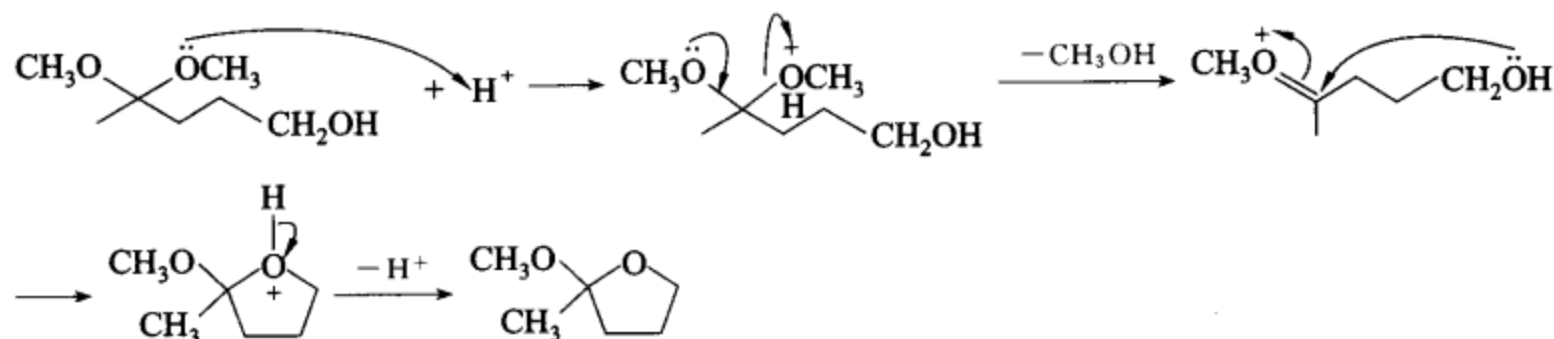
反应(3)的产物:



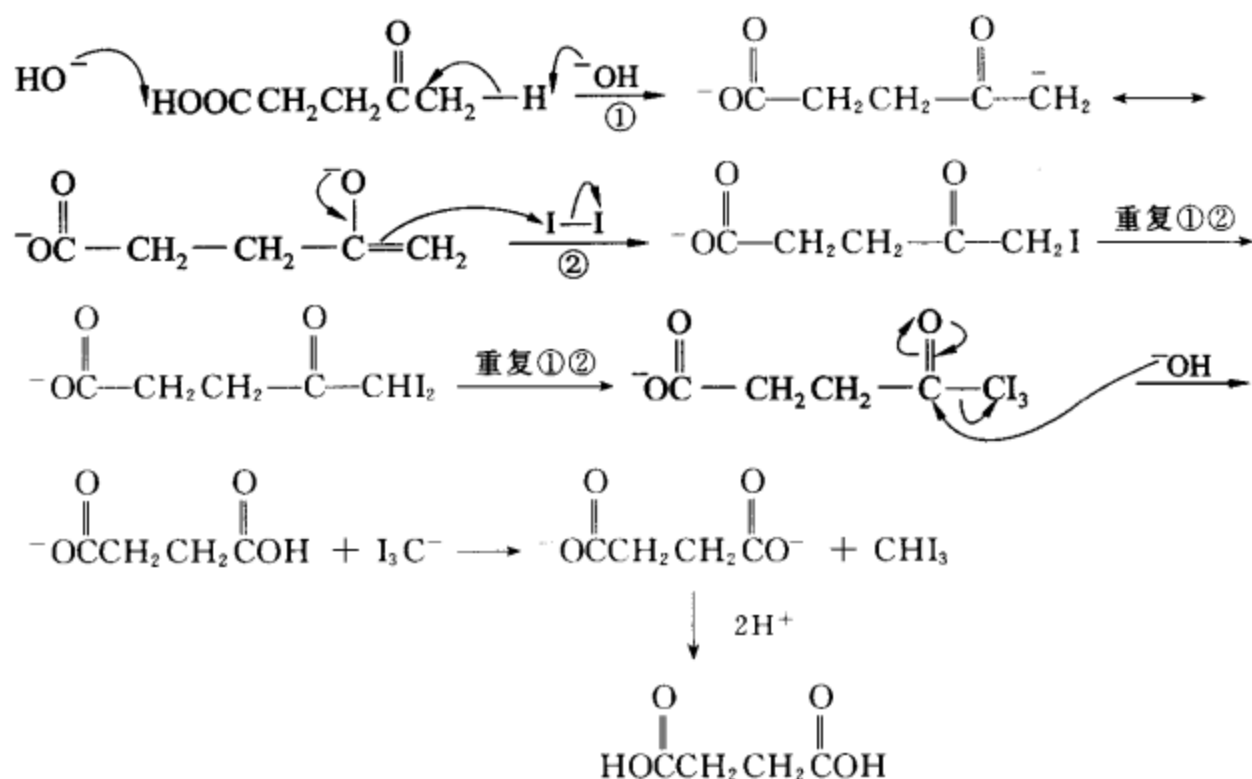
反应(4)和(5)的产物:



反应(3)的反应机理:

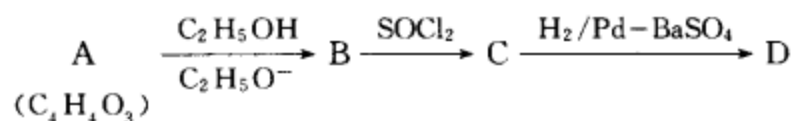


反应(4), (5)的反应机理



[考核内容] (1) 形成缩酮的反应及反应机理; (2) 羧酸的还原反应; (3) 碘仿反应及反应机理。

习题 14-36 (i) 根据下面提供的信息, 推测化合物 A, B, C, D 的结构式。



IR: 1871 cm⁻¹, 1793 cm⁻¹ 有两个特征吸收峰

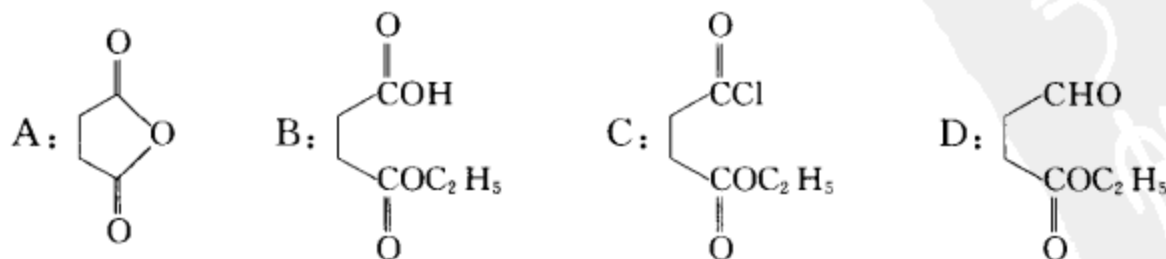
¹H NMR: 只有一个单峰

(ii) 写出由 A 生成 B 的反应机理。

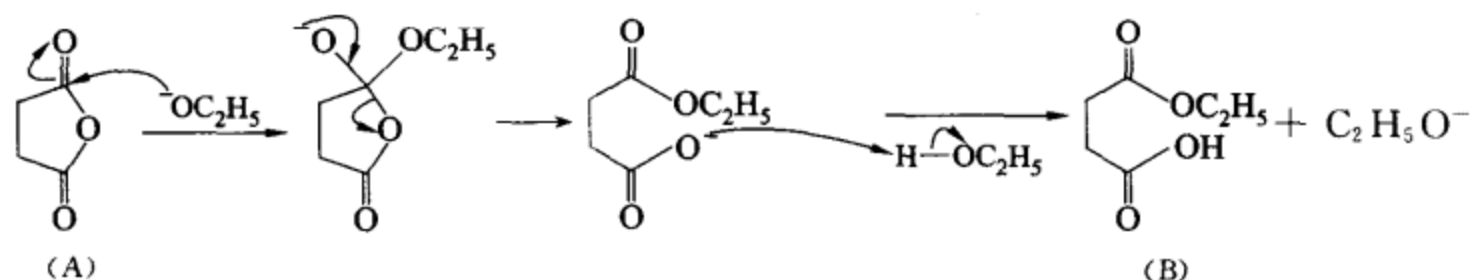
(iii) 分析 B, C, D 的核磁共振各有几组峰和各组峰的裂分情况。

[答案] (i) A 的分子式表明 A 有 3 个不饱和度。IR 数据表明 A 是酸酐, ¹H NMR 数据表明 A 有 4 个等价的氢, 所以分子应该是对称的, 综合上述情况可以推知 A 是丁二酸酐。

再根据反应的关联关系可以推知 A, B, C, D 的结构式如下:



(ii) A 生成 B 的反应机理如下:(酸酐醇解的反应机理)



(iii) B 有 5 组峰。它们的裂分情况为:单峰(1H)、三重峰(2H)、三重峰(2H)、四重峰(2H)、三重峰(3H)。

C 有 4 组峰。它们的裂分情况为:三重峰(2H)、三重峰(2H)、四重峰(2H)、三重峰(3H)。

D 有 5 组峰。它们的裂分情况为:三重峰(1H)、六重峰(2H)、三重峰(2H)、四重峰(2H)、三重峰(3H)。

[考核内容] (1) 结构和光谱的关系;(2) 酸酐醇解的反应机理;(3) 酰卤的制备和还原;(4) ¹H NMR谱中的偶合裂分。

习题 14-37 化合物(A),(B),(C),(D)的分子式均为 C₈H₈O₃。请根据下面的信息推测(A),(B),(C),(D)的结构简式。

(A) $\xrightarrow{\text{EtOH}(1\text{ mol})}$ (A)' $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ $\xrightarrow{\text{EtOH}}$ (A)'' (A)''是只有一个支链的对称分子

(B) $\xrightarrow{\text{EtOH}(1\text{ mol})}$ (B)' $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ $\xrightarrow{\text{EtOH}}$ (B)'' (B)''是有两个支链的对称分子

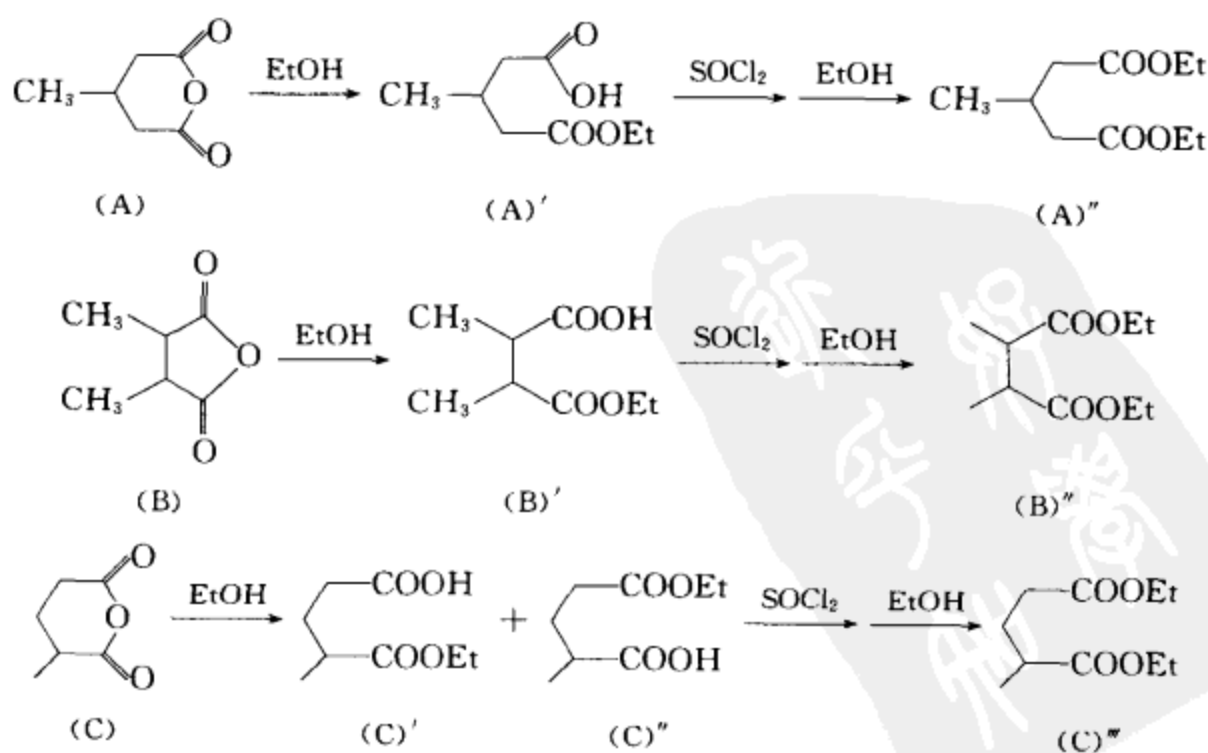
(C) $\xrightarrow{\text{EtOH}(1\text{ mol})}$ (C)' + (C)'' $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ $\xrightarrow{\text{EtOH}}$ (C)''' (C)'''只有一个甲基支链

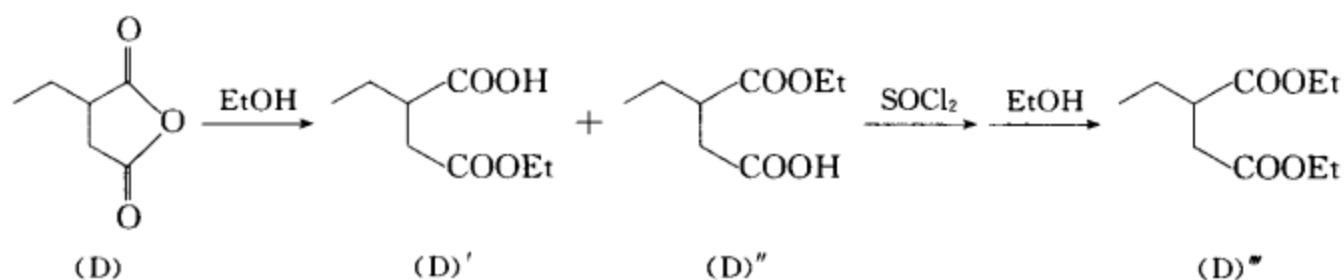
(D) $\xrightarrow{\text{EtOH}(1\text{ mol})}$ (D)' + (D)'' $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ $\xrightarrow{\text{EtOH}}$ (D)''' (D)'''只有一个乙基支链

(A)', (B)', (C)', (C)'', (D)'和(D)''互为同分异构体且均含有相同的官能团。

[答案] 根据分子式可算出分子的不饱和度为 3。 $\Omega = \frac{2 + 2 \times 6 - 8}{2} = 3$

根据反应和产物的结构对称性信息和支链信息推测(A),(B),(C),(D)应为酸酐。化合物的结构和反应如下所示:

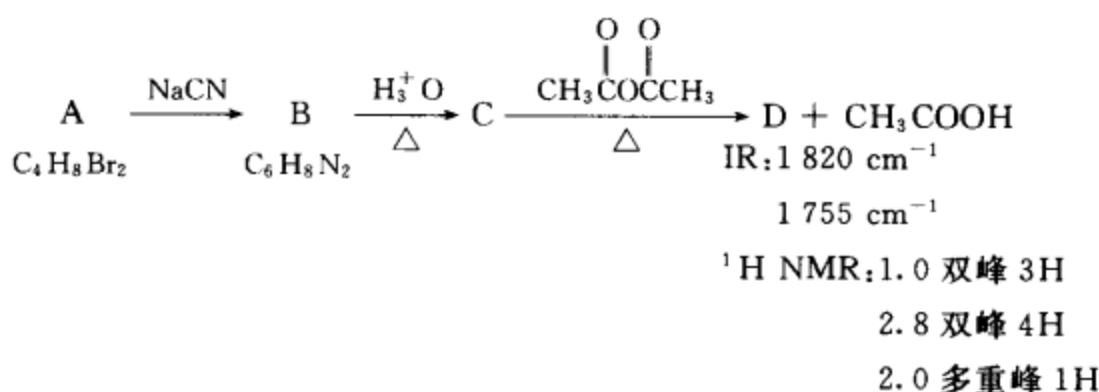




[考核内容] (1) 羧酸和羧酸衍生物的反应;(2) 结构信息的综合和分析。

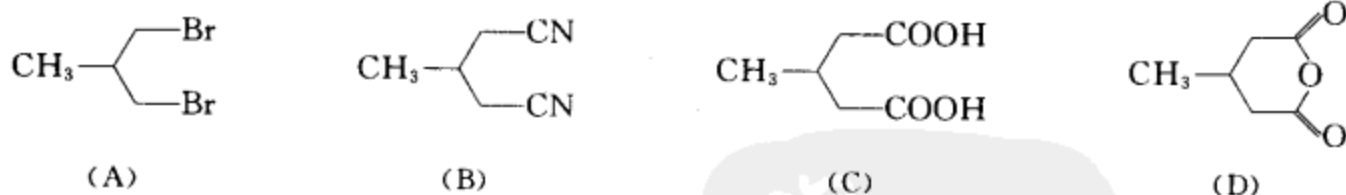
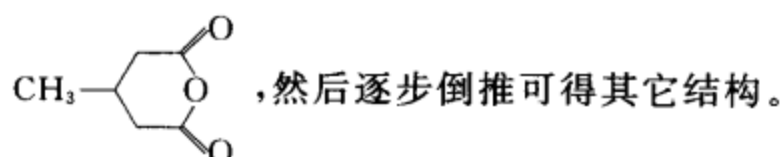
习题 14-38 一化合物的分子式为 $C_4H_8Br_2$ (A), 与 $NaCN$ 反应生成 $C_6H_8N_2$ (B), B 酸性水解生成 C, C 与乙酸酐共热生成 D 和乙酸, D 的 IR 光谱在 1820 cm^{-1} , 1755 cm^{-1} 处有强吸收, 1H NMR 有三组峰: 1.0 双峰 3H, 2.8 双峰 4H, 2.0 多重峰 1H。请推测 A, B, C, D 的构造式, 并标明各吸收峰的归属。

[答案] 首先将 A, B, C, D 的关系和信息数据用简明的方式列出如下:



由 $A \rightarrow B$ 少了两个 Br 原子, 多了两个氰基, 所以 B 是二氰, 经水解应生成二元酸 C, 二元酸在吸水剂乙酸酐作用下应生成酸酐 D, D 的红外光谱也证实了这一点。 1H NMR 数据说明

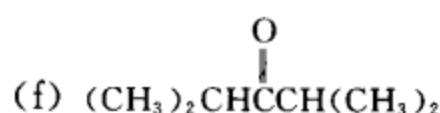
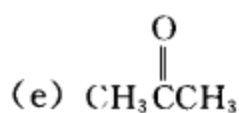
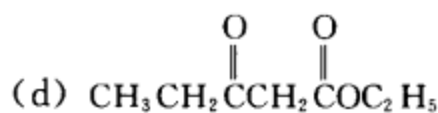
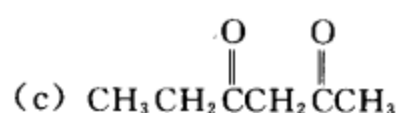
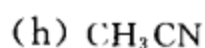
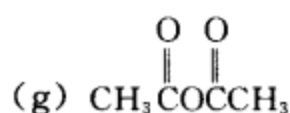
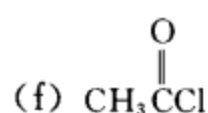
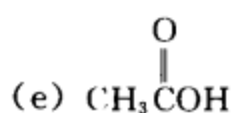
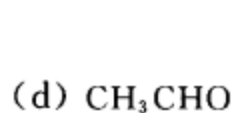
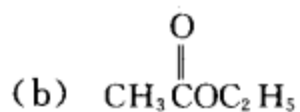
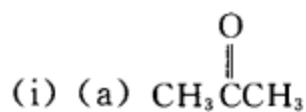
D 分子中有 $CH_3-\underset{\text{CH}_2-}{\overset{\text{CH}_2-}{CH}}$ 结构, 再加上酸酐的官能团, 可推知 D 的结构式为:



[考核内容] (1) 亲核取代、氰的水解、二元羧酸失水形成酸酐;(2) 光谱和结构的关系分析。

第 15 章 碳负离子 缩合反应

习题 15-1 请将下列各组化合物按 α -活泼氢的酸性由强到弱的顺序排列。



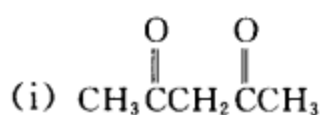
[答案]

(i) (i) > (f) > (g) > (d) > (a) > (h) \approx (b) \approx (e) > (c)

(ii) (b) > (c) > (d) > (e) > (a) > (f)

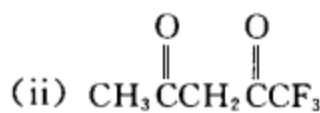
[考核内容] 电子效应和空间效应对 α -H 活性的影响。

习题 15-2 请分析下面三个 β -二羰基化合物酸性不同的原因。

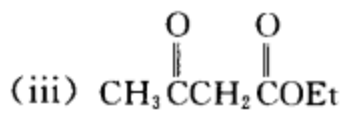


$\text{p}K_a$

9.0



4.7



11

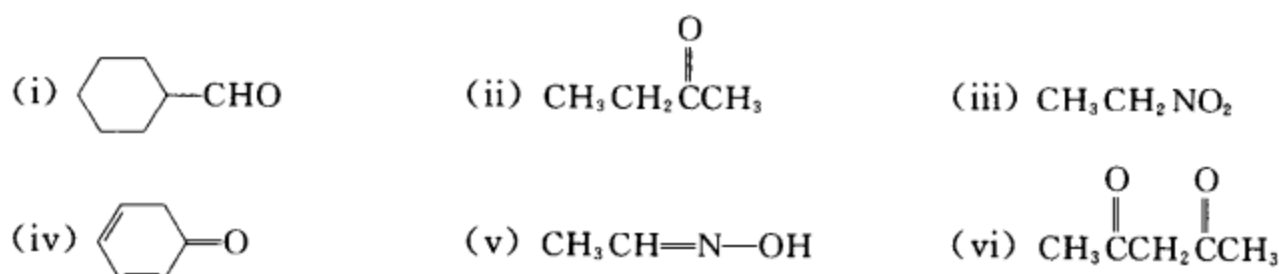
[答案] 这三个化合物结构上的差异仅在于右端羰基旁边的基团不同。(i)的右端是 $\sim\text{CH}_3$, 它与旁边的羰基有超共轭作用, 即有弱的给电子作用。(ii)的右端是 $\sim\text{CF}_3$, 由于 F 的电负性很强, 所以 CF_3 有很强的吸电子作用。(iii)的右端是 $\sim\text{OEt}$, 一方面有吸电子诱导效应, 另一方面有给电子共轭效应, 总的效果是有给电子效应。由于这三个基团的电子效应不同, 导

致了亚甲基上氢的酸性不同, 吸电子基团使其酸性增大, 所以 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCF}_3$ 的 $\text{p}K_a$ 最小。

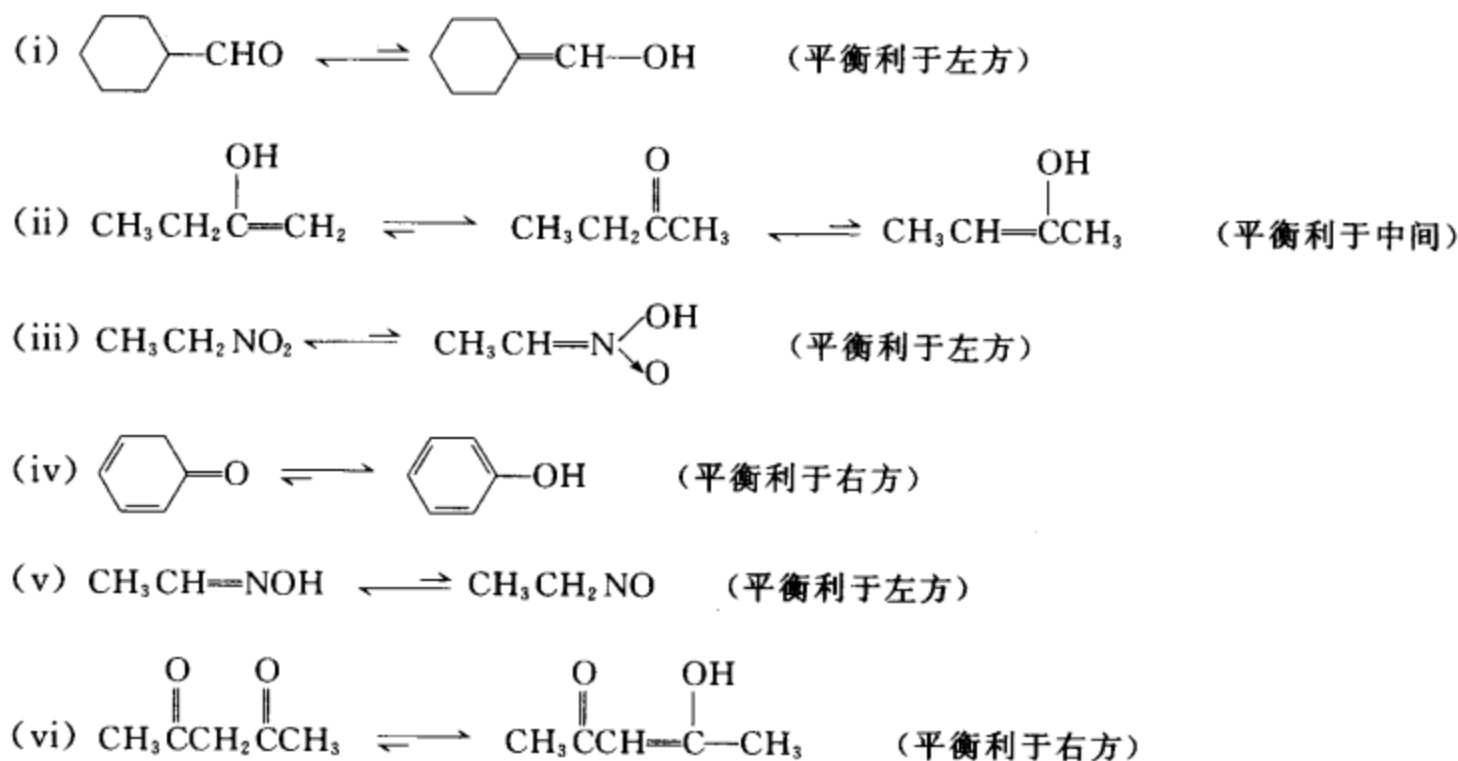
给电子基团使其酸性减小,给电子能力越强,酸性越弱。所以 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ 的酸性居中,
 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COEt}$ 的酸性最弱。

[考核内容] 取代基的电子效应对活泼亚甲基酸性的影响。

习题 15-3 请写出下列化合物的互变异构体,并指出平衡有利于哪一方?

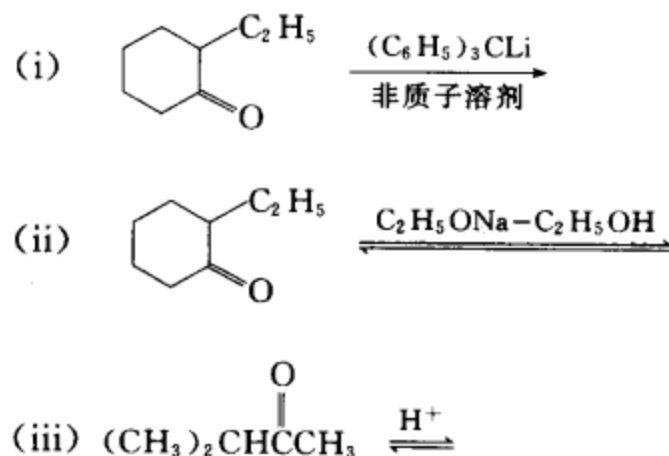


[答案]

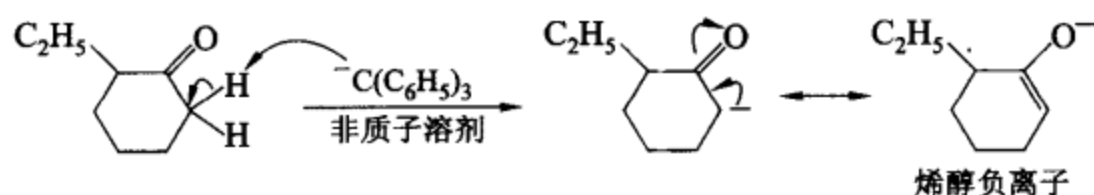


[考核内容] 酮式和烯醇式的互变异构及平衡移动的分析。

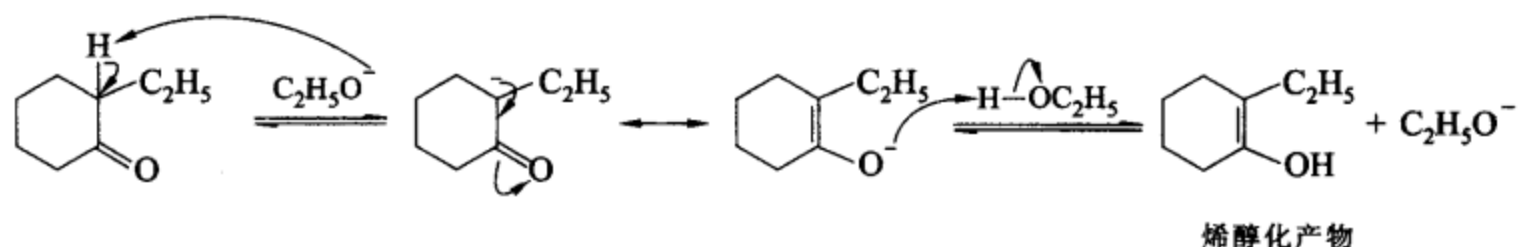
习题 15-4 写出下列反应的烯醇化产物,并写出相应的反应机理。



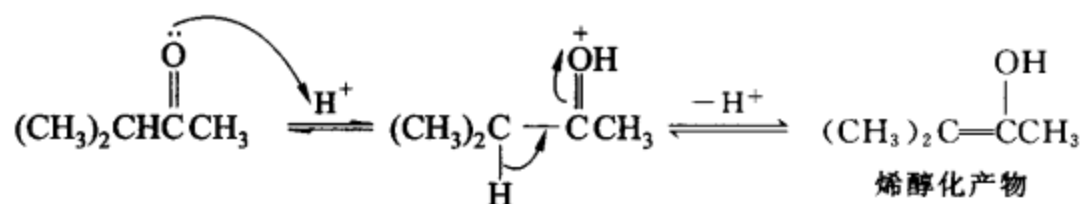
[答案] (i) 反应机理(碱催化的烯醇化反应机理,动力学控制)



(ii) 反应机理(碱催化的烯醇化反应机理,热力学控制)



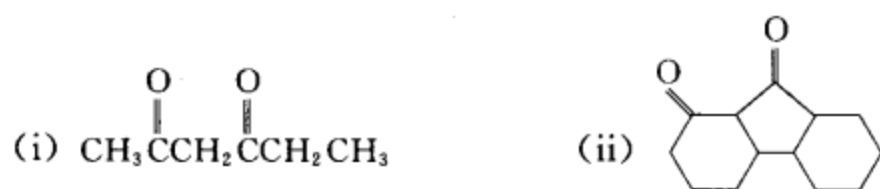
(iii) 反应机理(酸催化的烯醇化反应机理,热力学控制)



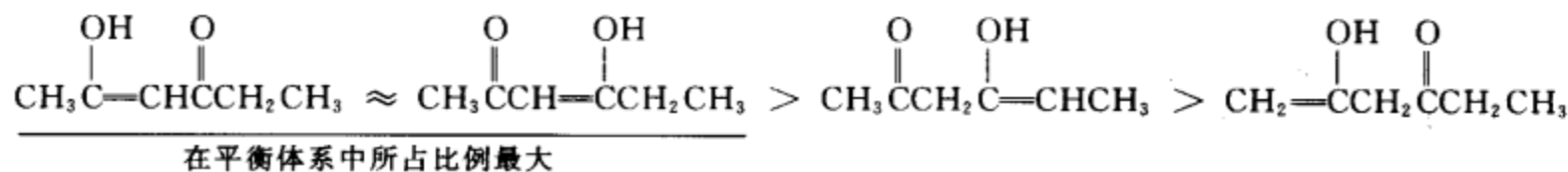
(注:不对称酮进行烯醇化反应时,酸催化得热力学控制的烯醇化产物,碱催化时,在非质子溶剂中得动力学控制的烯醇化产物,在质子溶剂中得热力学控制的烯醇化产物。)

[考核内容] 不对称酮的烯醇化反应、酸催化的反应机理、碱催化的反应机理。

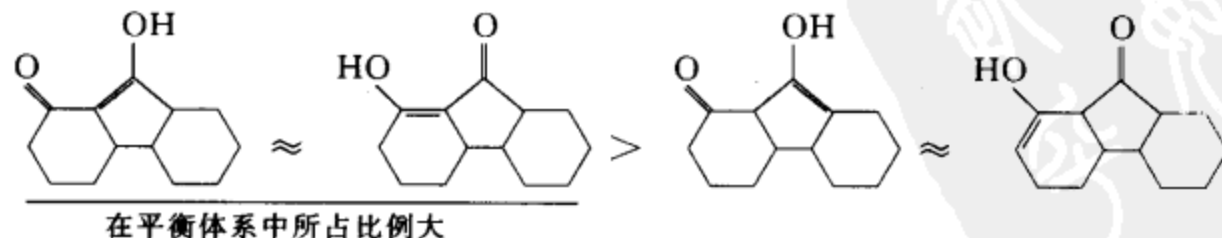
习题 15-5 写出下列化合物的所有烯醇结构式,并预测哪一种烯醇结构式最稳定? 在平衡体系中所占比例最大?(只写含一个烯醇结构的化合物。)



[答案] (i) 有 4 种烯醇结构式,稳定性排序如下:

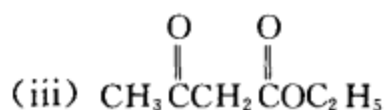
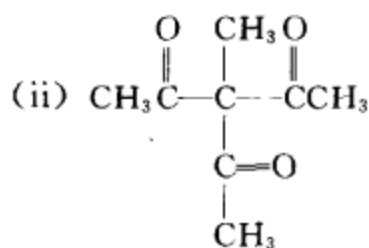
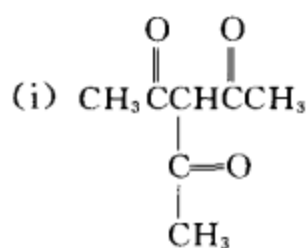


(ii) 有 4 种烯醇结构式。它们的稳定性排序如下:

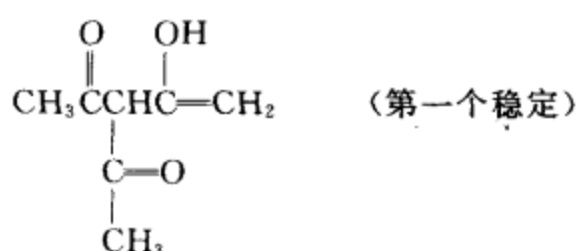
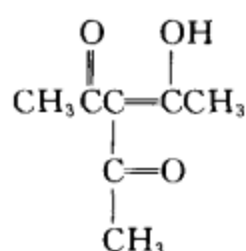


[考核内容] α -H 的活性与烯醇结构稳定性的关系。

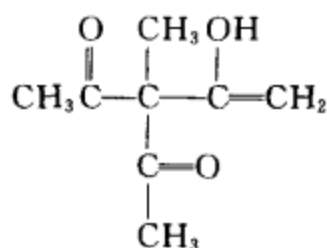
习题 15-6 写出下列各化合物的所有互变异构体,并指出哪一个互变异构体更稳定? 将下列化合物按酸性由大到小排列成序。



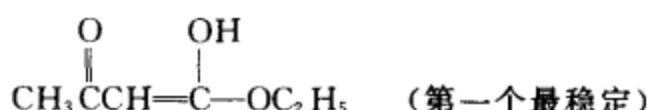
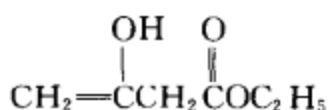
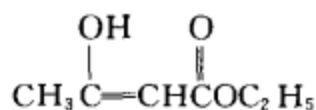
[答案] (i) 有两种互变异构体。



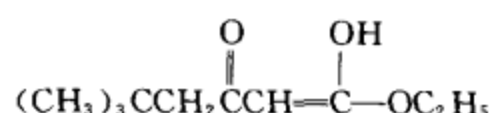
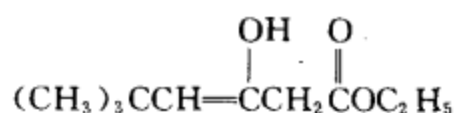
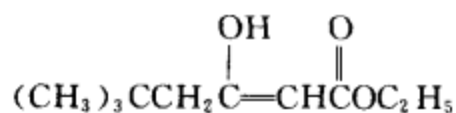
(ii) 只有一种互变异构体。



(iii) 有三种互变异构体



(iv) 有三种互变异构体



(第一个最稳定)

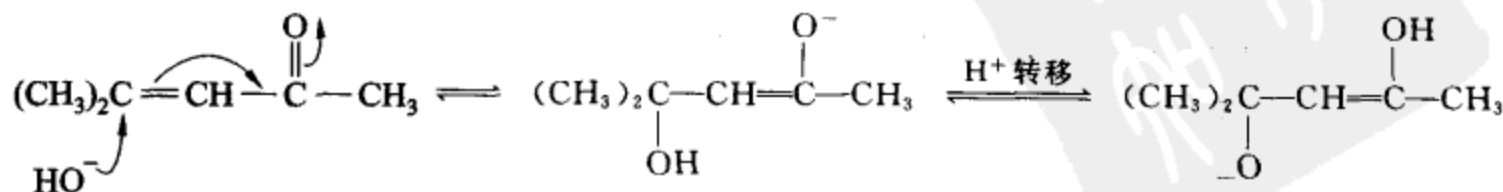
这四种化合物的酸性排序为

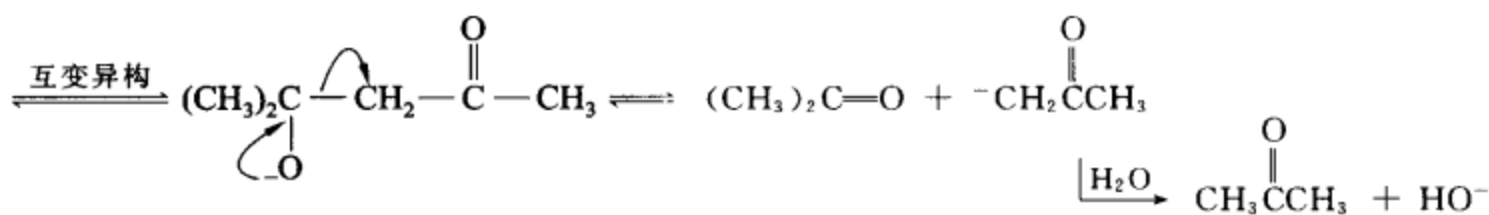


[考核内容] (1) 酮式和烯醇式的互变异构; (2) 影响 α -H 酸性强弱的因素。

习题 15-7 请写出 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}_3$ 在碱作用下发生逆向羟醛缩合反应生成丙酮的反应机理。

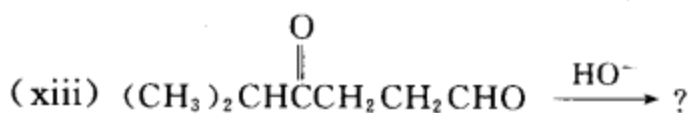
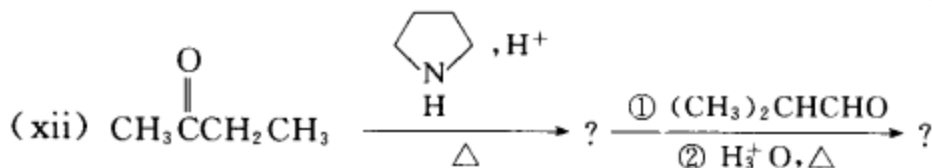
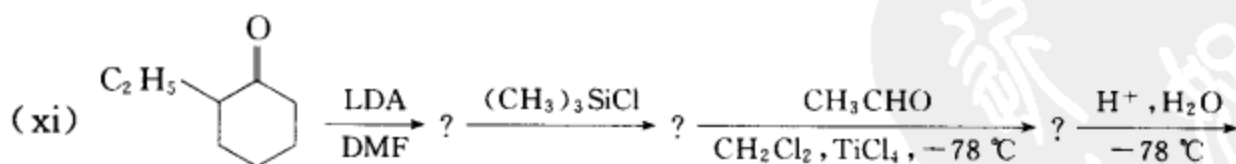
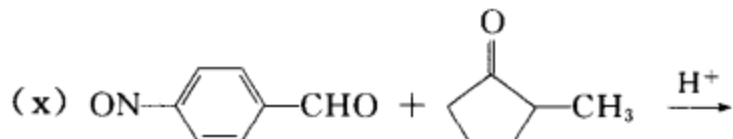
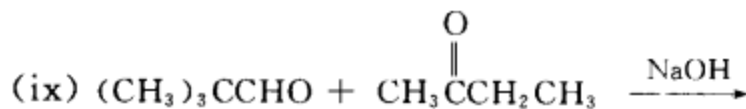
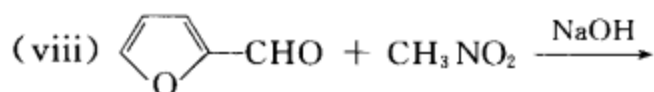
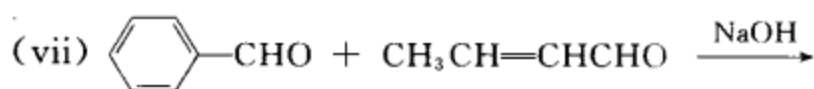
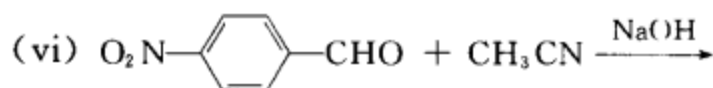
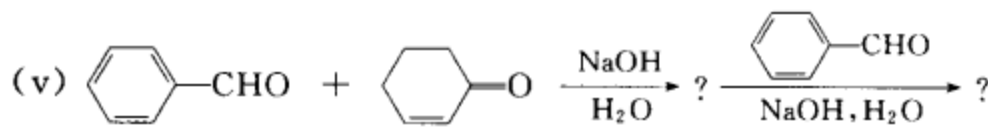
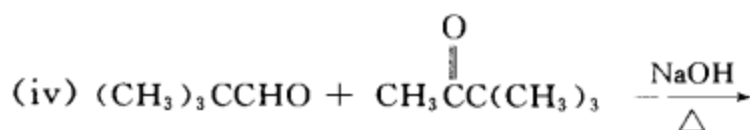
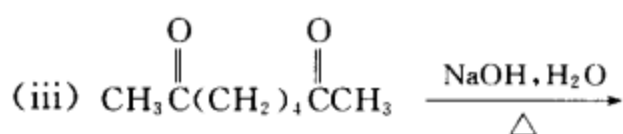
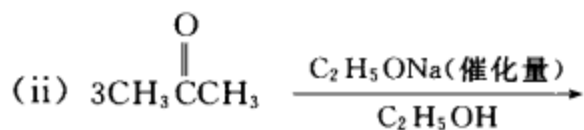
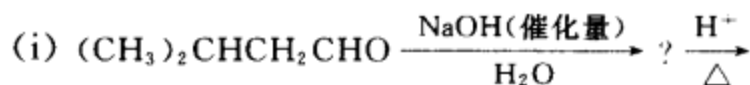
[答案]

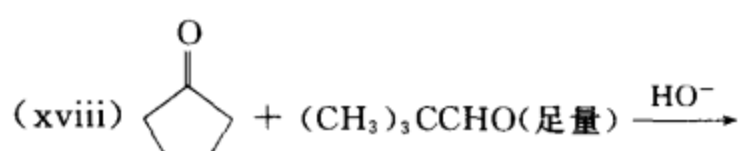
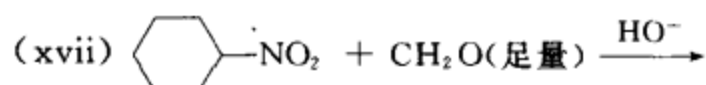
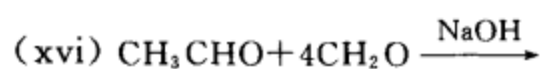
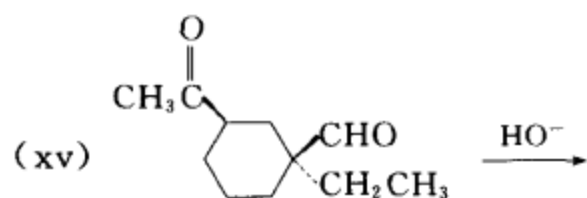
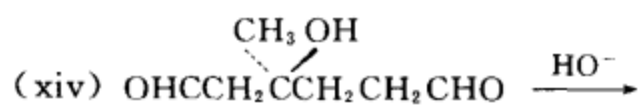




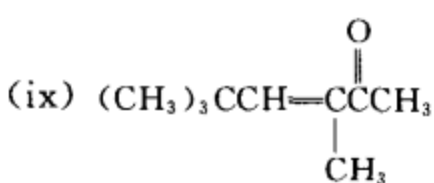
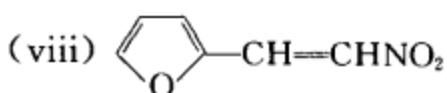
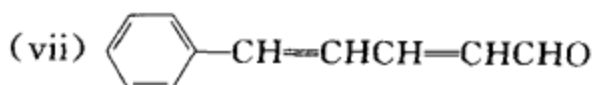
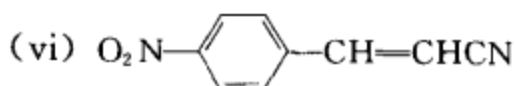
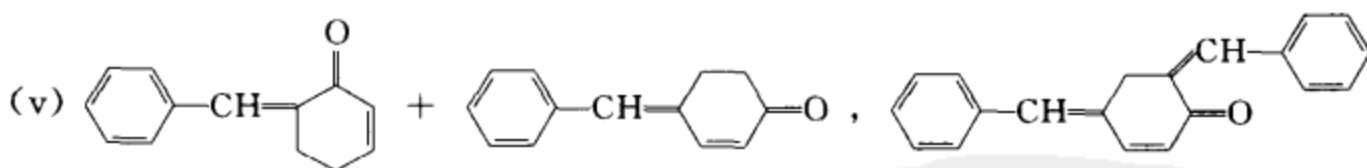
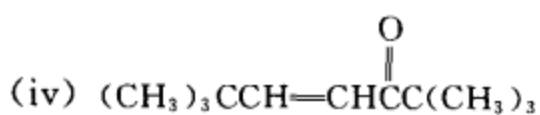
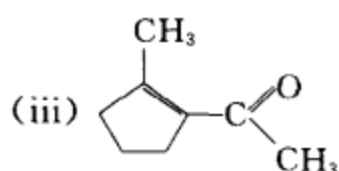
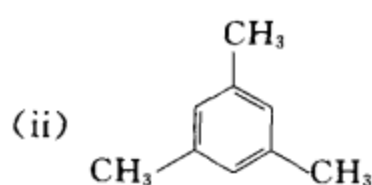
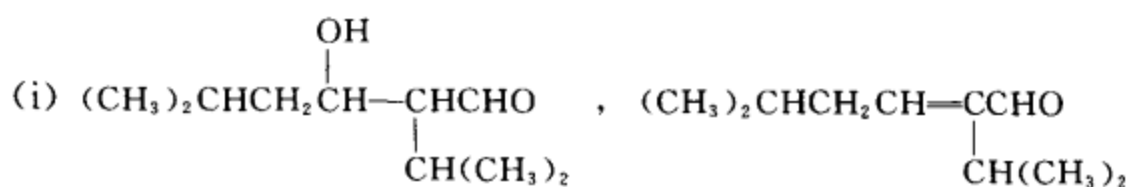
〔考核内容〕 羟醛缩合及其逆反应的反应机理。

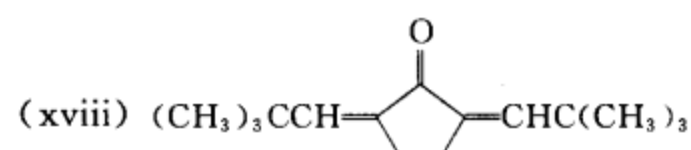
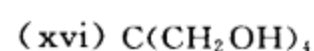
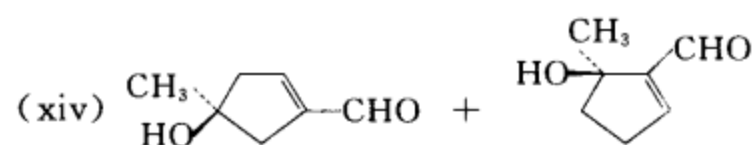
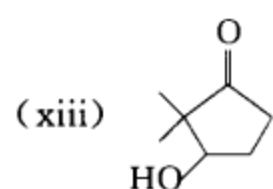
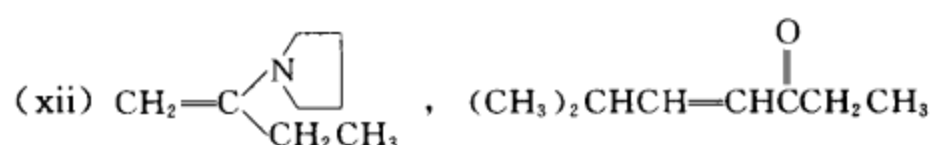
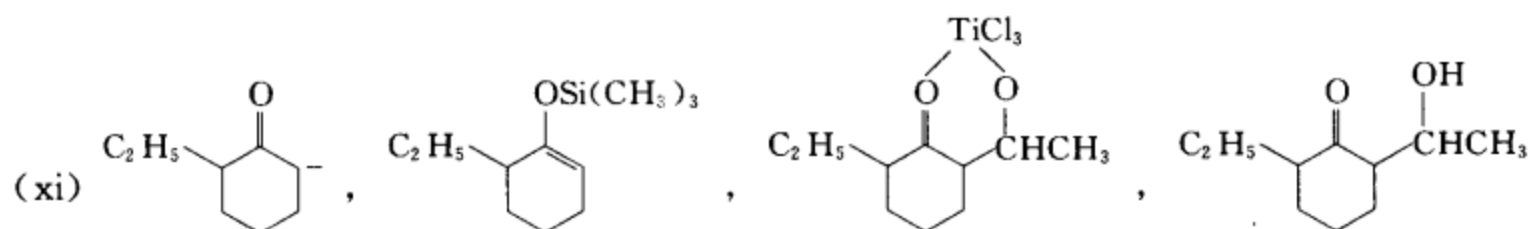
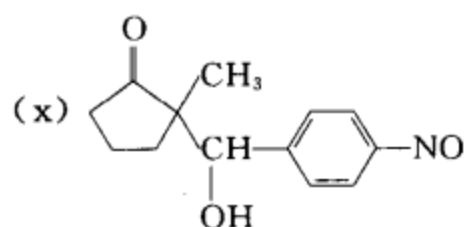
习题 15-8 完成下列反应, 写出主要产物:





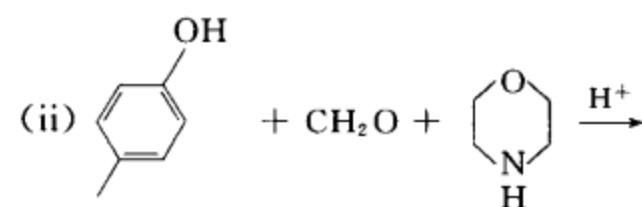
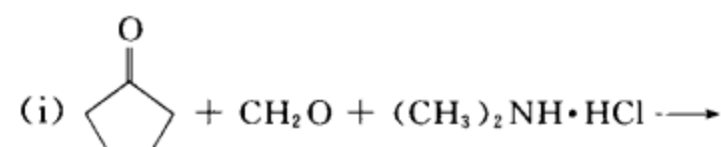
[答案]

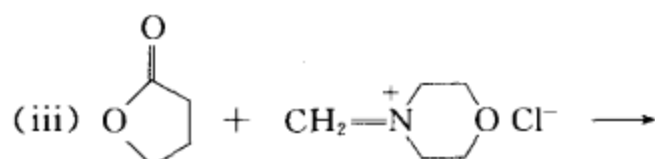




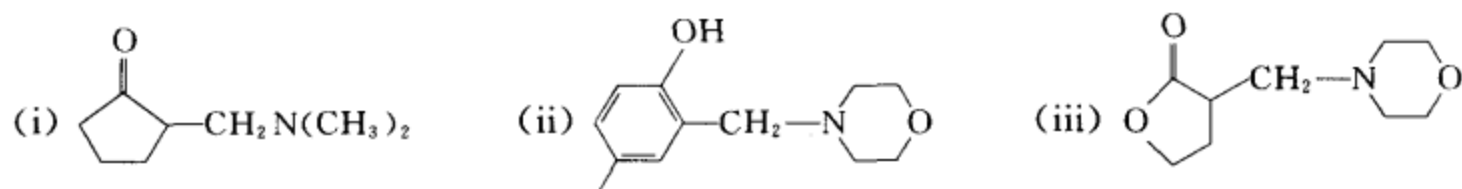
[考核内容] (1) 羟醛缩合反应, 不对称酮在反应中区域选择性的控制; (2) Cannizzaro 反应。

习题 15-9 完成下列反应, 写出主要产物。



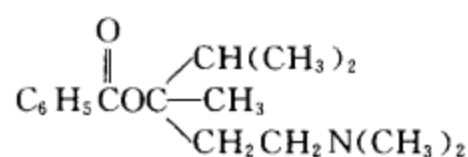


[答案]



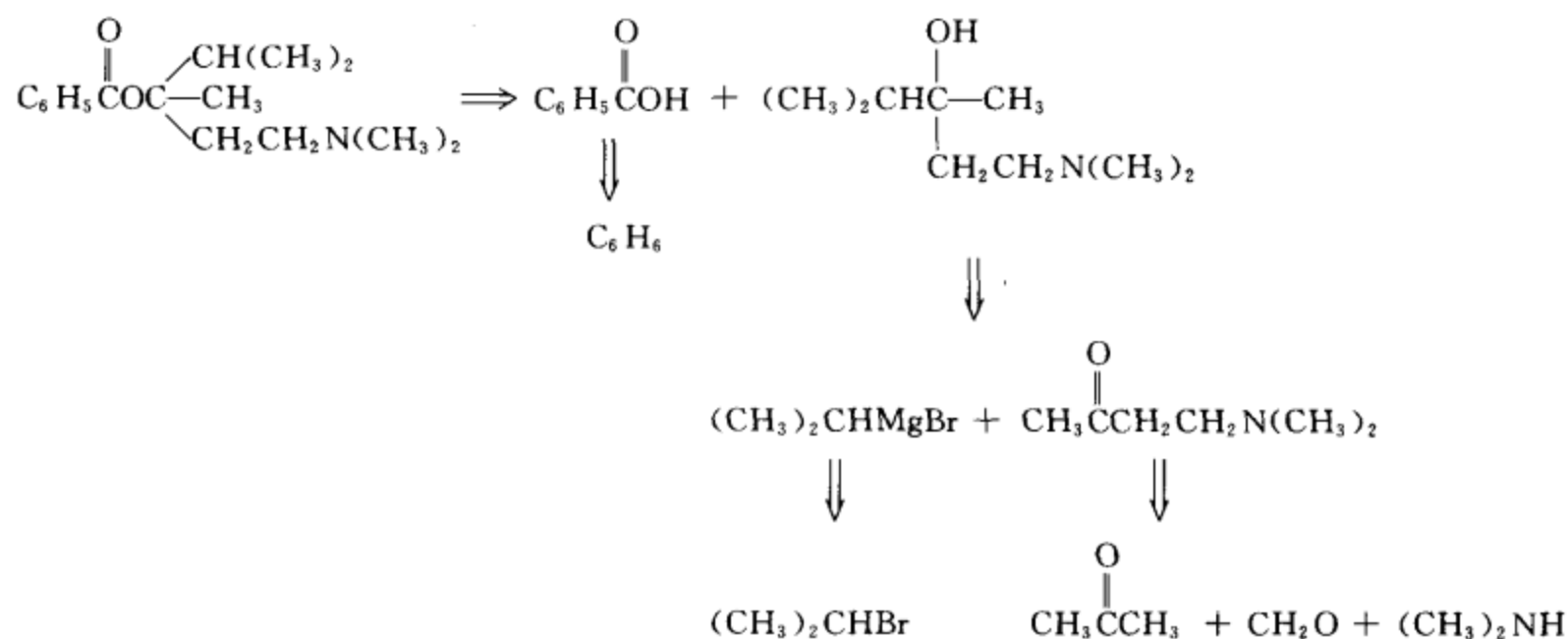
[考核内容] Mannich 反应。

习题 15-10 用苯及不超过三个碳的有机物合成

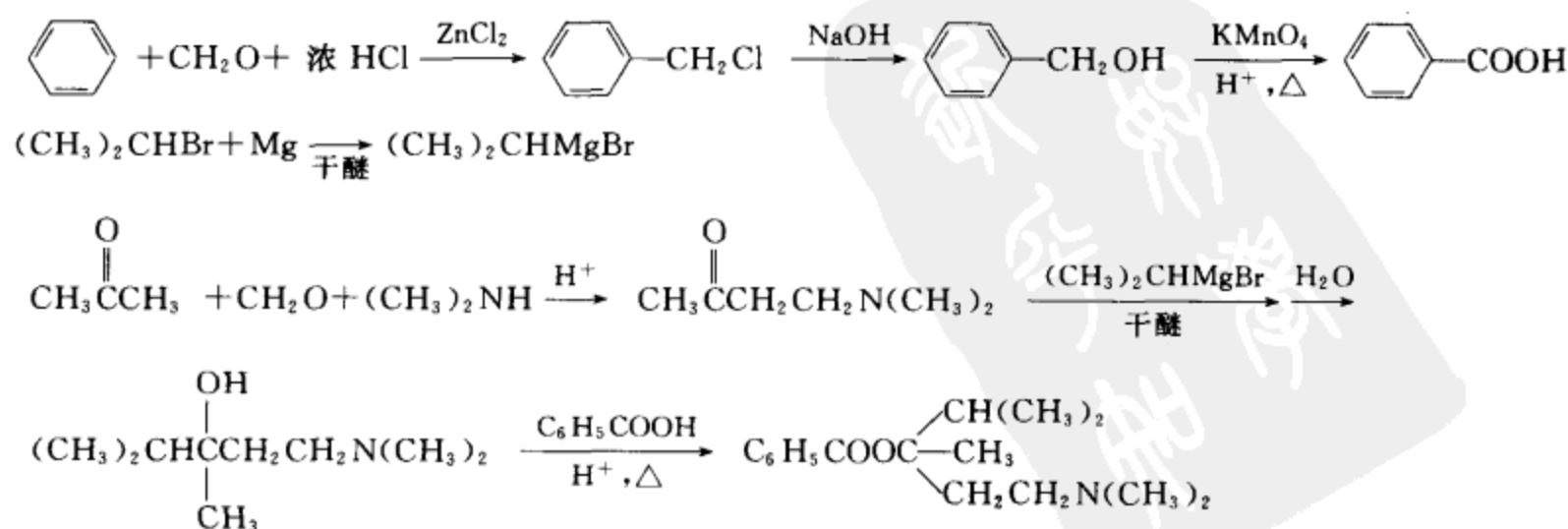


[答案]

逆合成分析:

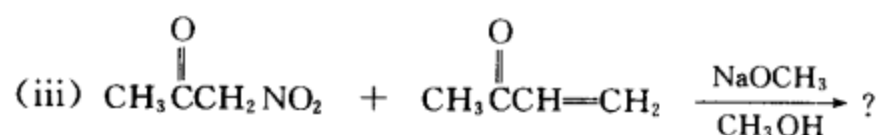
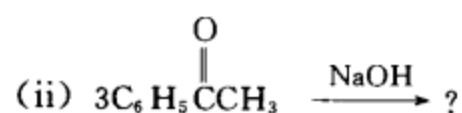
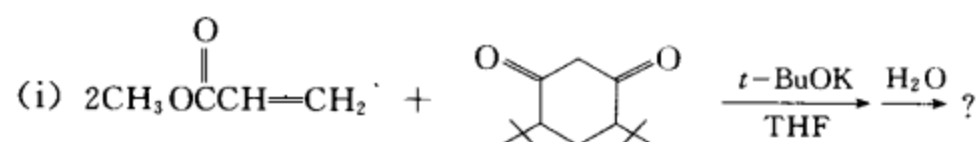


合成设计:

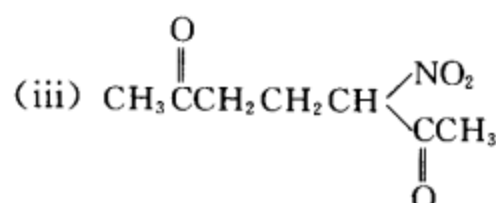
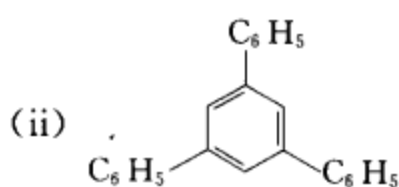
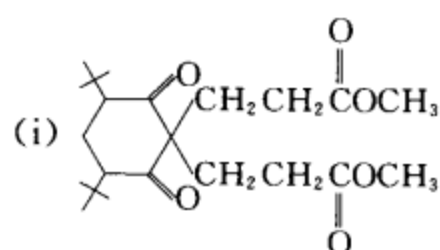


[考核内容] (1) 逆合成分析的能力; (2) 官能团引入、官能团转换、碳架组建的能力。

习题 15-11 完成下列反应, 写出主要产物。



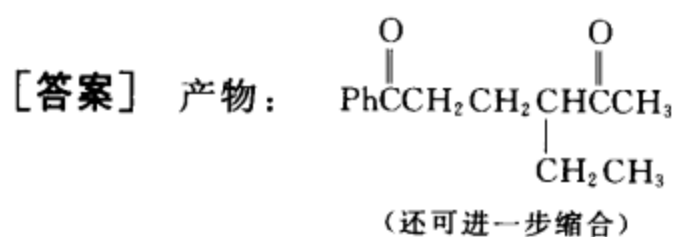
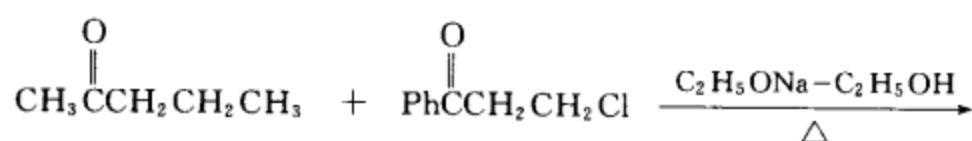
[答案]



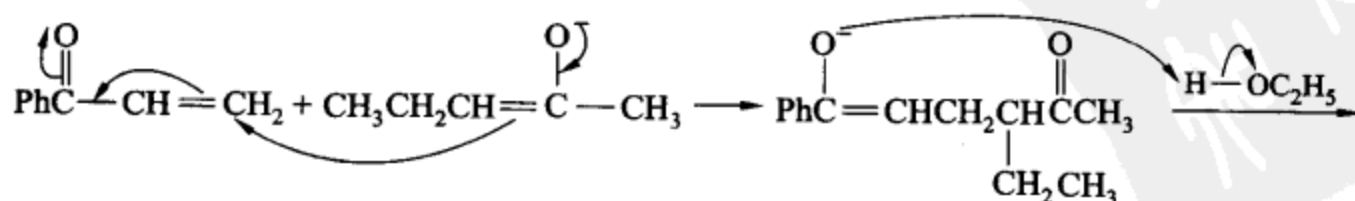
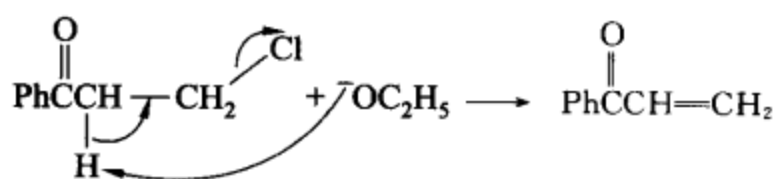
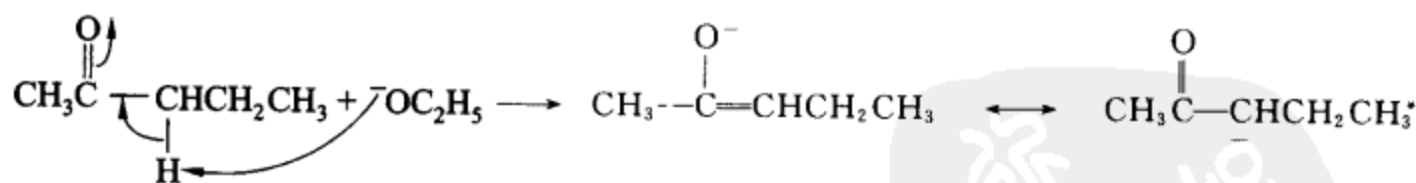
(还可进一步缩合)

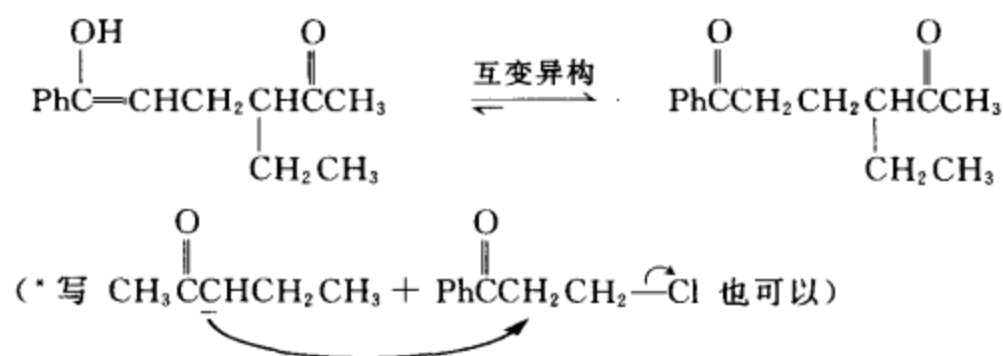
[考核内容] (1) Michael 加成反应; (2) 羟醛缩合反应。

习题 15-12 完成反应式, 并写出相应的反应机理。



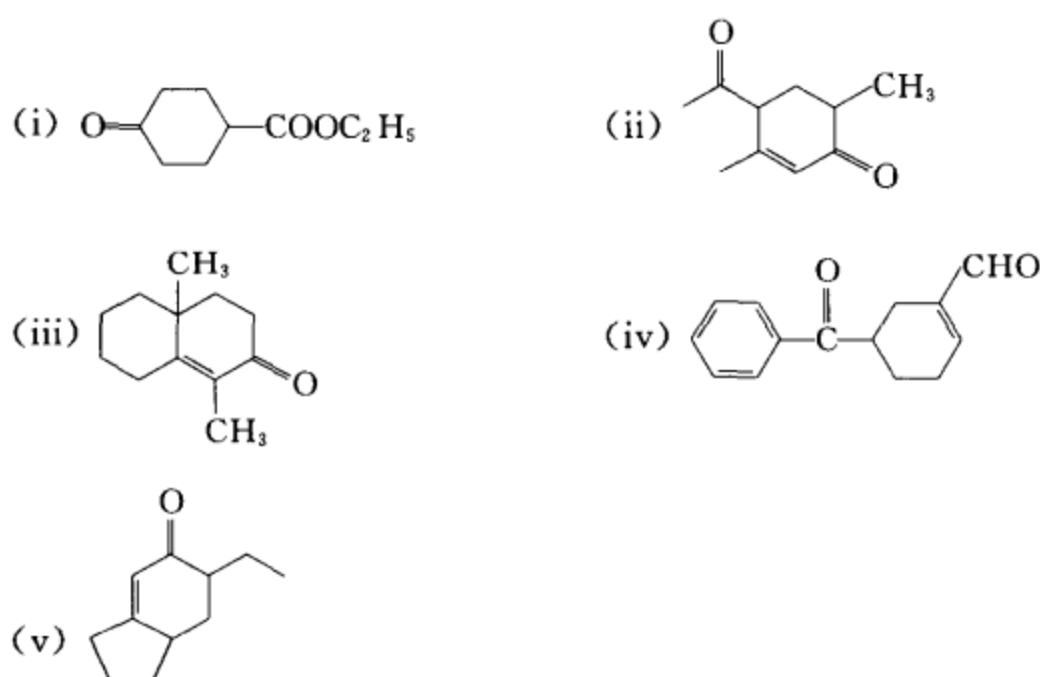
反应机理:



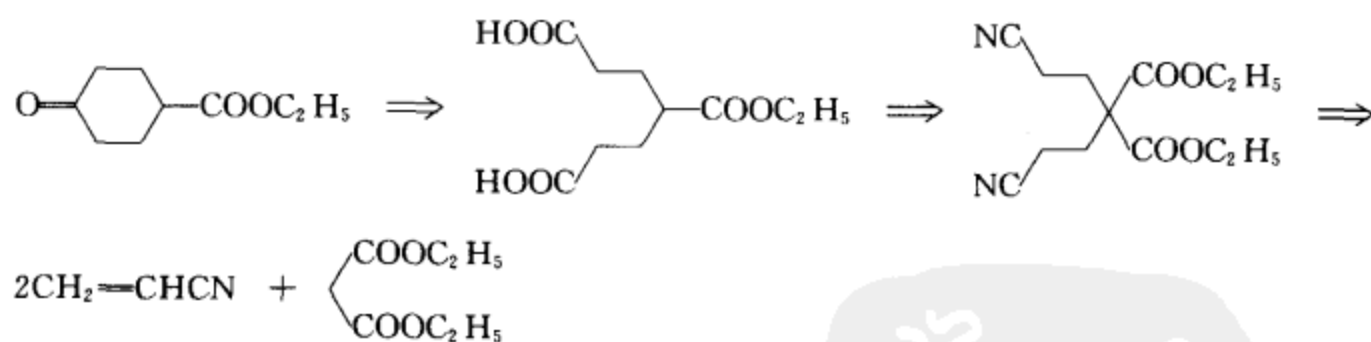


[考核内容] (1) 烯醇负离子的形成; (2) E2 消除; (3) Michael 加成; (4) 酮式和烯醇式的互变异构。

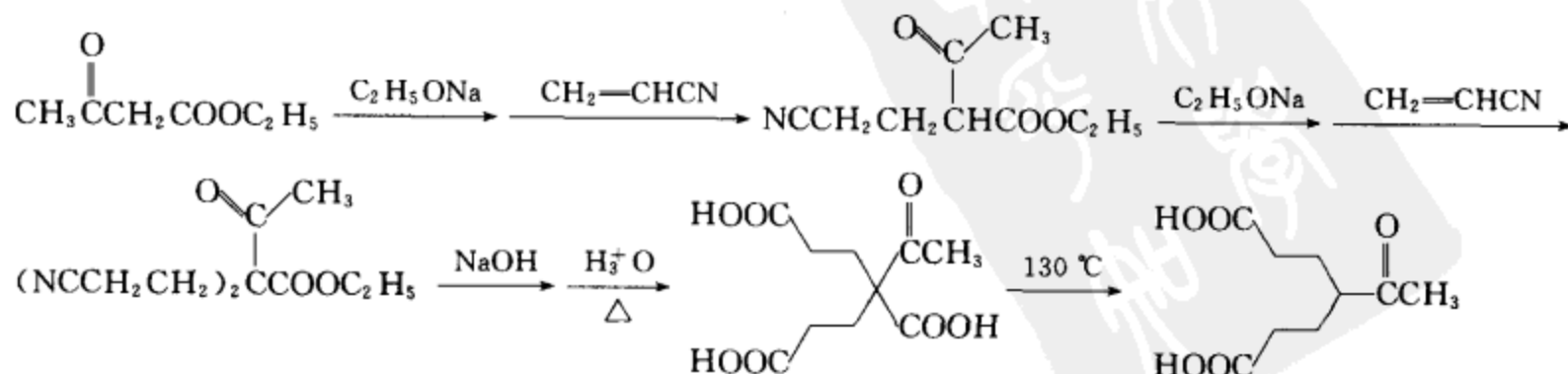
习题 15-13 用苯、环戊酮、环己酮、1,3-戊二酮、丙二酸二乙酯和不超过 4 个碳的有机化合物及其它必要的无机试剂为原料合成:

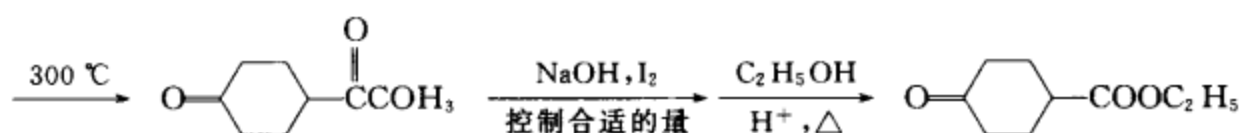


[答案] (i) 逆合成分析

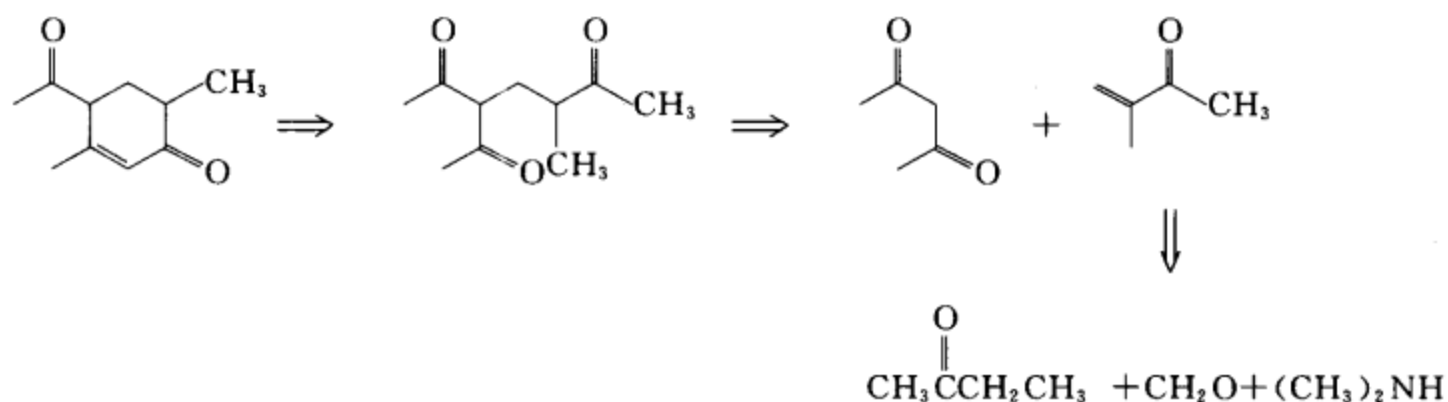


合成设计: (因脱水脱羧一步存在竞争反应, 合成路线与逆合成分析略有不同。)

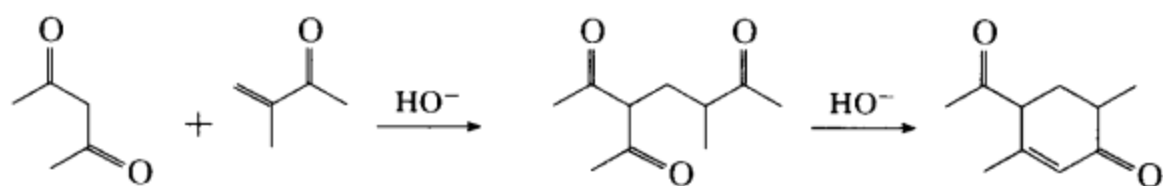
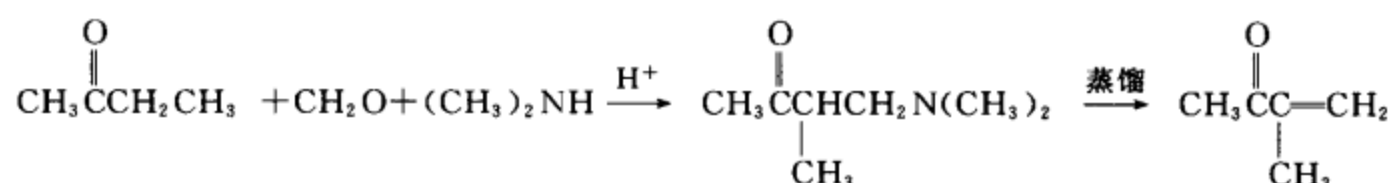




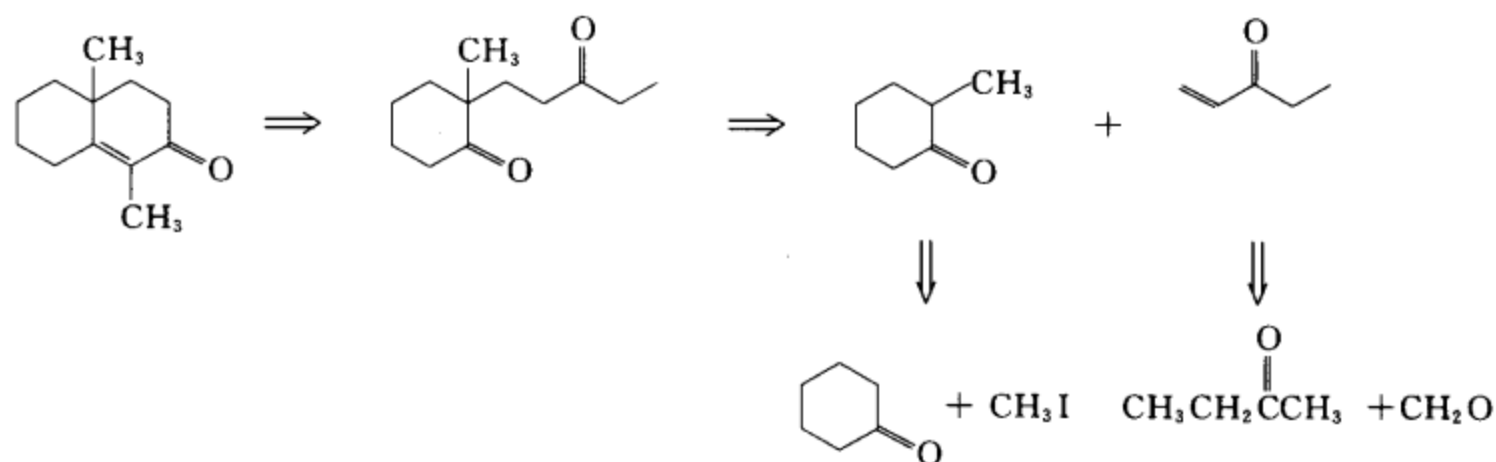
(ii) 逆合成分析



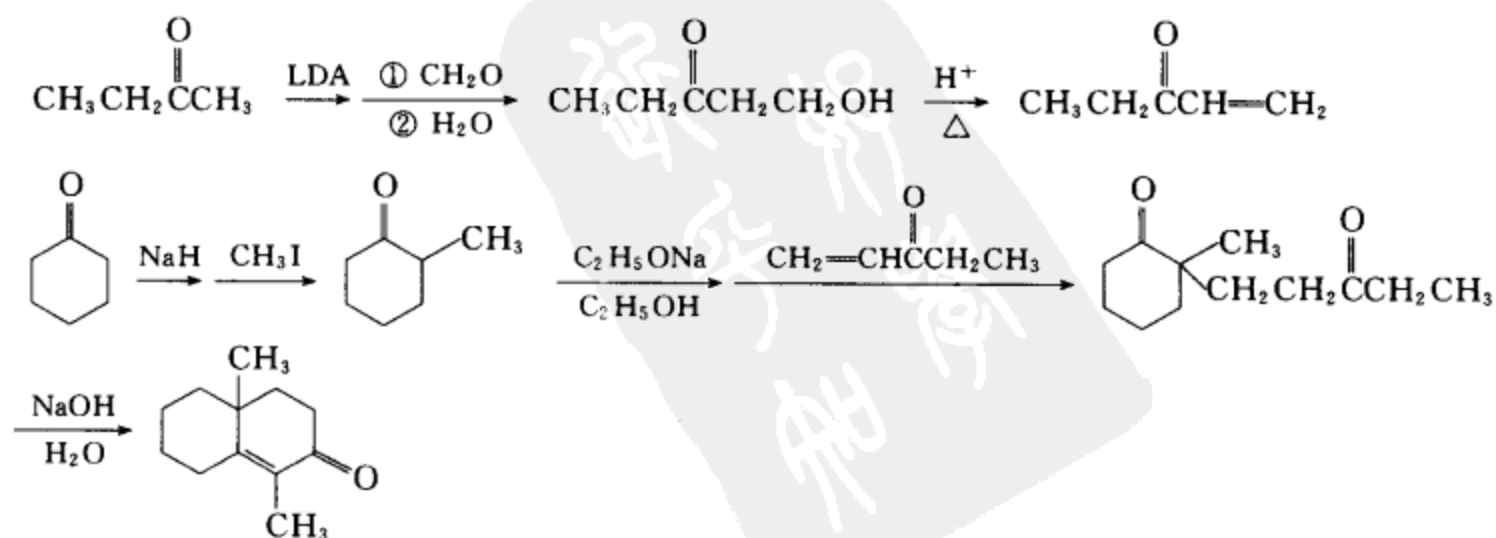
合成设计:



(iii) 逆合成分析

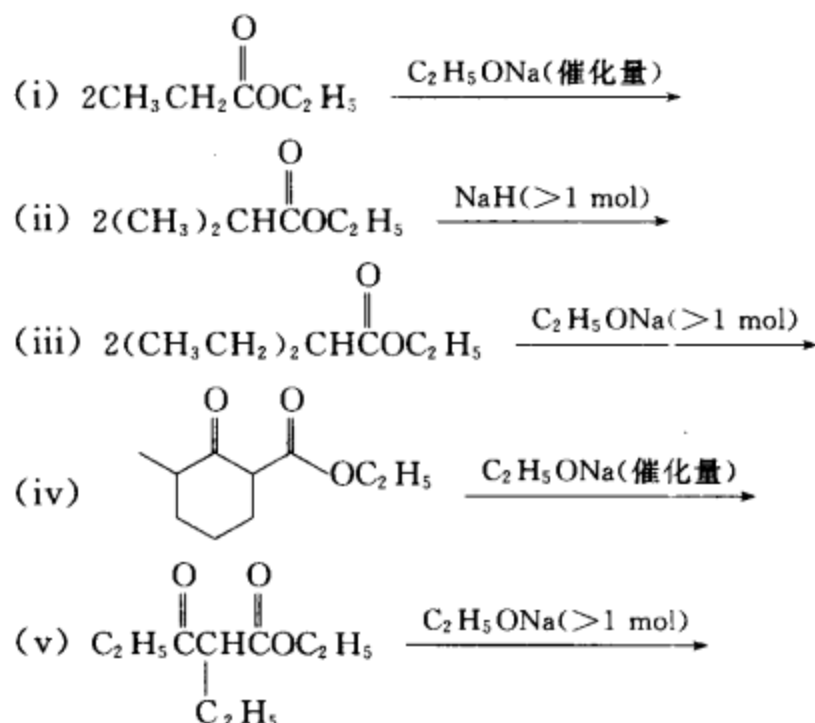


合成设计：



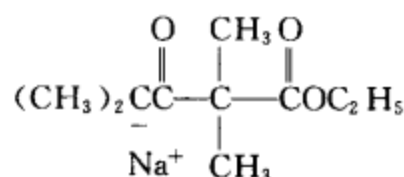
[考核内容] (1) 逆合成分析和合成设计的能力; (2) 通过 Michael 加成反应、脱羧反应、Mannich 反应、羟醛缩合反应、F-C 酰基化反应、格氏试剂的亲核加成反应等的综合应用组建分子碳架。

习题 15-14 下列反应能否发生? 如能发生, 写出主要产物。如不能发生, 阐明理由。



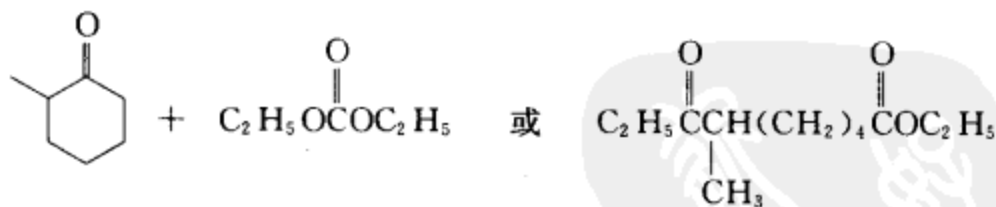
[答案] (i) 反应不能发生。因为酯缩合反应是可逆反应, 对反应机理的每一步进行分析后可知, 在该反应条件下, 对酯缩合的逆向反应有利。

(ii) 能反应。产物是

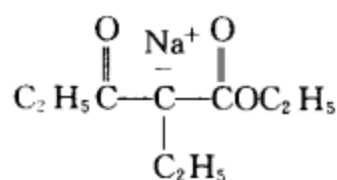


(iii) 反应不能发生。因为在酯缩合的产物中没有活泼亚甲基, 所以尽管催化剂的用量已超过了 1 mol, 但醇钠与酯缩合产物的酸碱反应仍对逆反应有利。

(iv) 反应能发生, 但由于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 只有催化量, 无法将反应物全部转变成钠盐沉淀下来, 所以发生的是酯缩合的逆反应。产物是

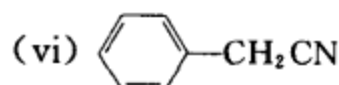
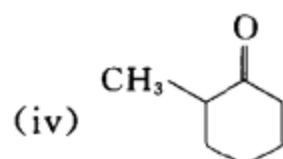
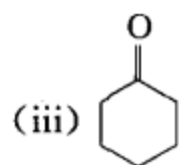
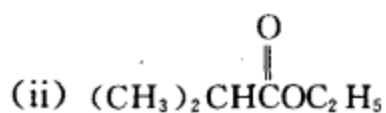


(v) 能发生酸碱反应, 反应物全部转变成钠盐。产物是



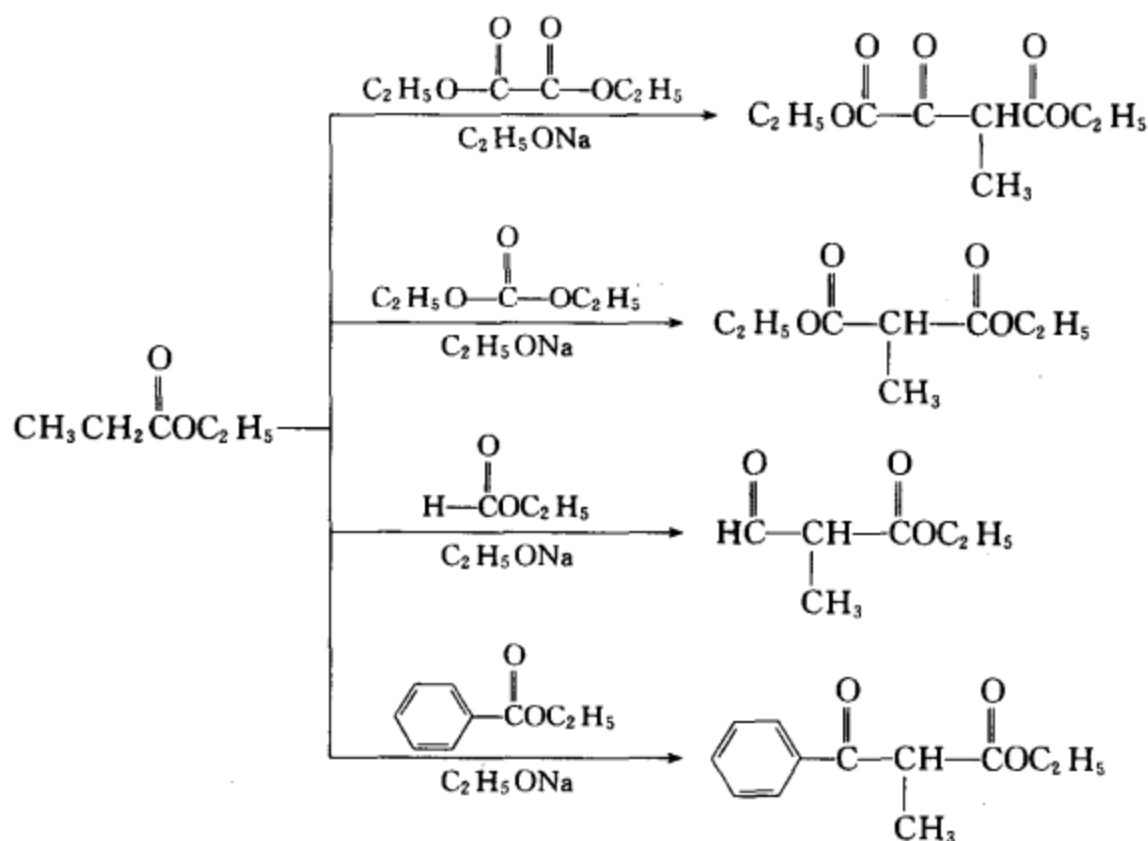
[考核内容] (1) 酯缩合的反应机理; (2) 催化剂碱性的强弱及催化剂的用量对酯缩合正、逆反应平衡移动的影响。

习题 15-15 写出下列化合物分别与(a) 草酸二乙酯,(b) 碳酸二乙酯,(c) 甲酸乙酯,(d) 苯甲酸乙酯发生酯缩合反应的反应方程式(碱性催化剂自选)。



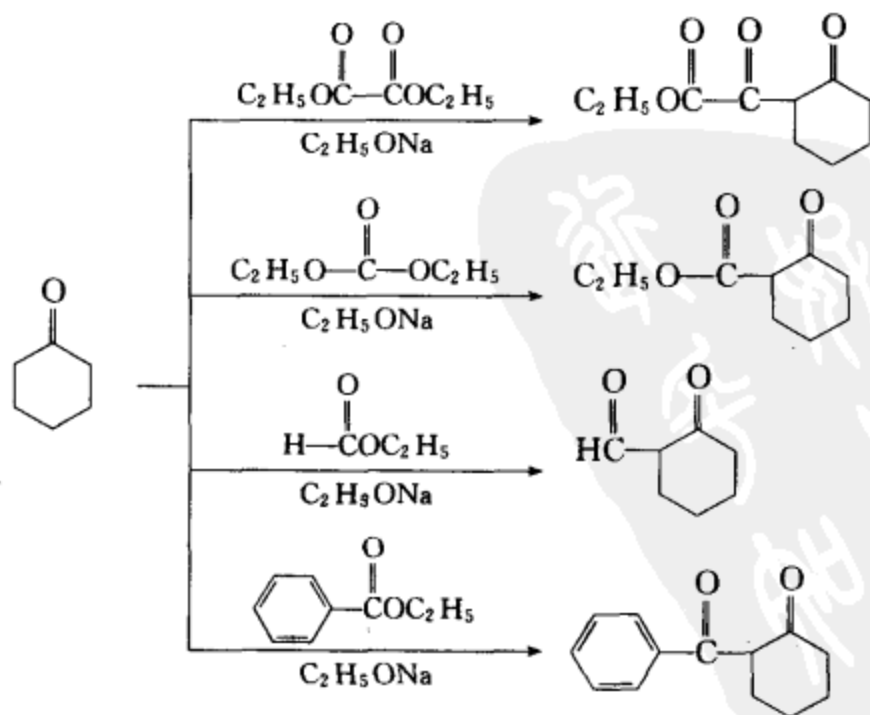
[答案]

(i)

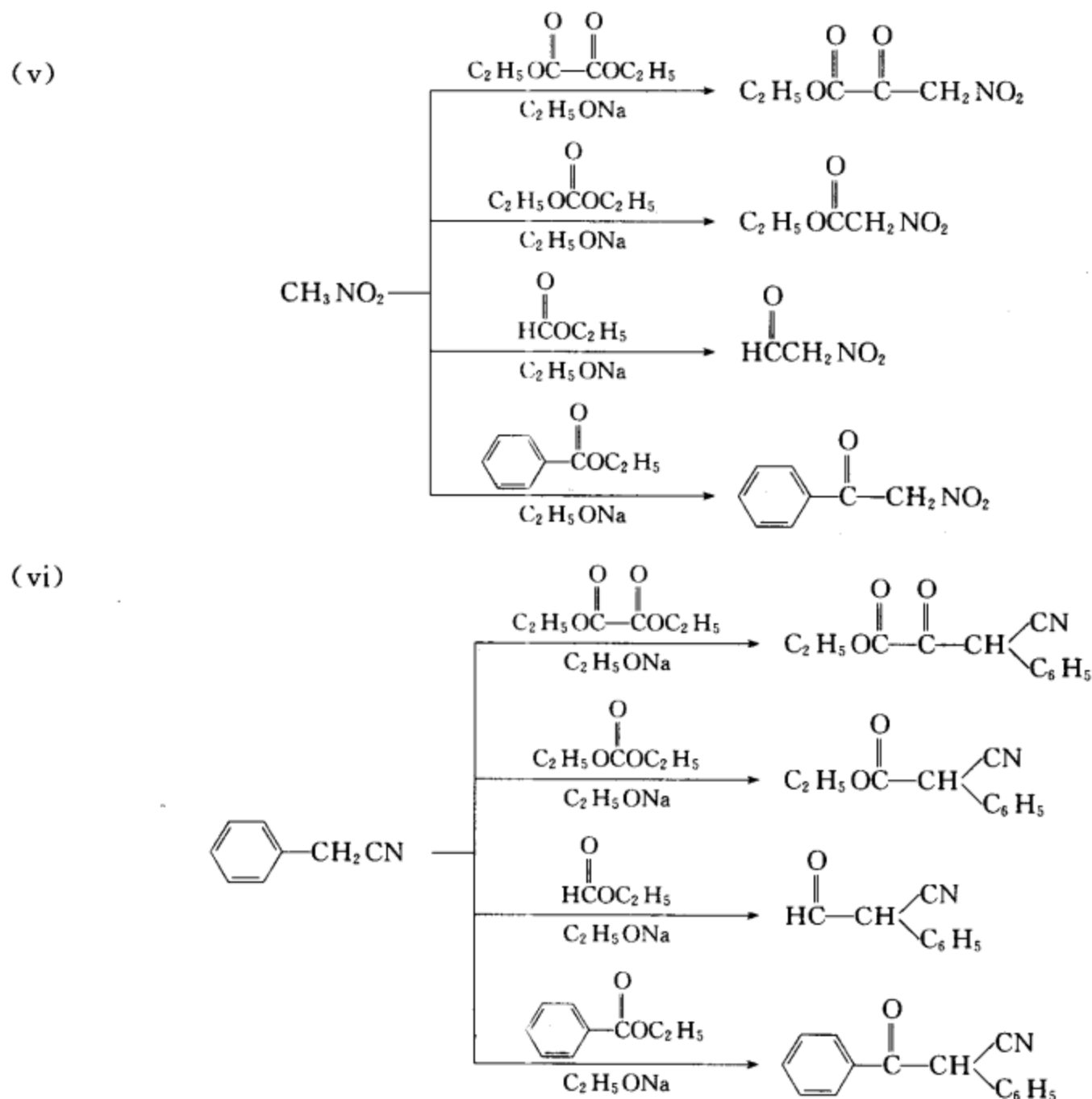


(ii) 选用 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$ 为催化剂, 反应方程式的写法与(i)类同。

(iii)

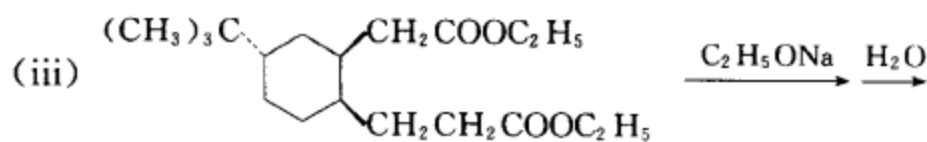
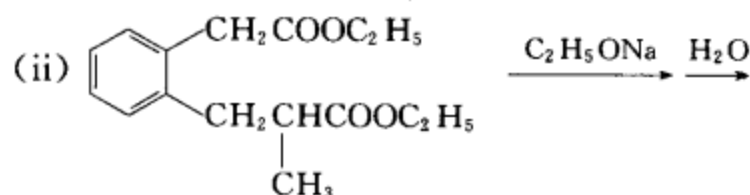
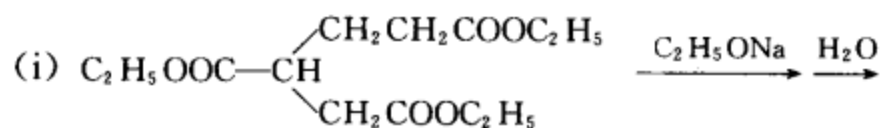


(iv) 与(iii)类似,区别仅在于不对称酮有两种产物,用强碱、非质子溶剂得动力学控制的缩合产物。用一般碱在质子溶剂中反应得热力学控制的缩合产物。(要用合适强度的碱,以便控制反应的方向。)



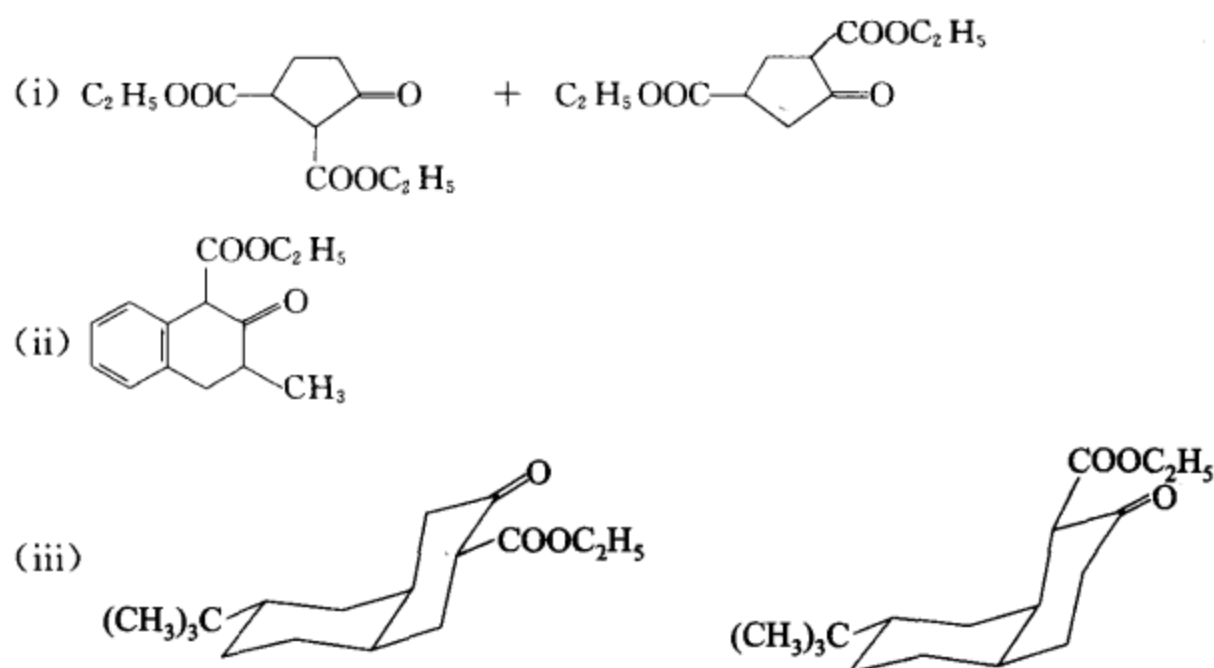
[考核内容] 草酸二乙酯、碳酸二乙酯、甲酸乙酯、苯甲酸乙酯与含 α -活泼氢的化合物的缩合反应。

习题 15-16 完成下列反应,写出主要产物。



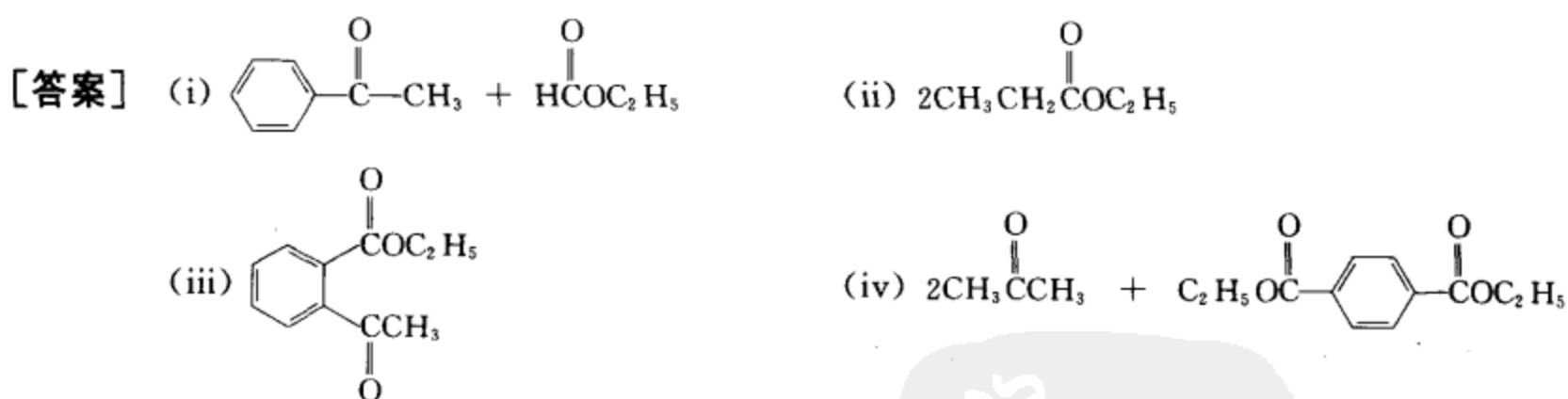
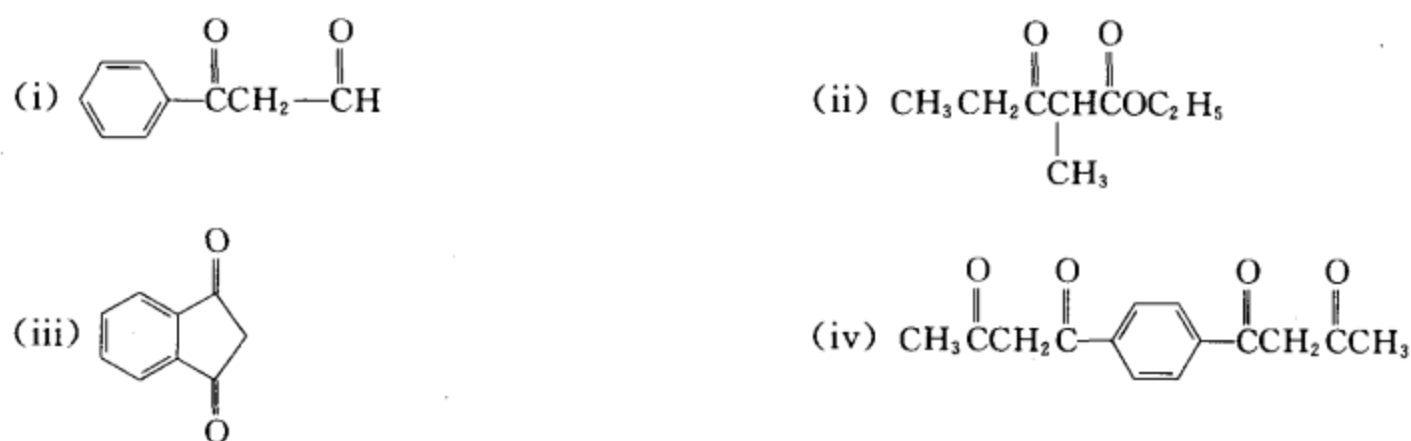
(产物用构象式表示)

[答案]



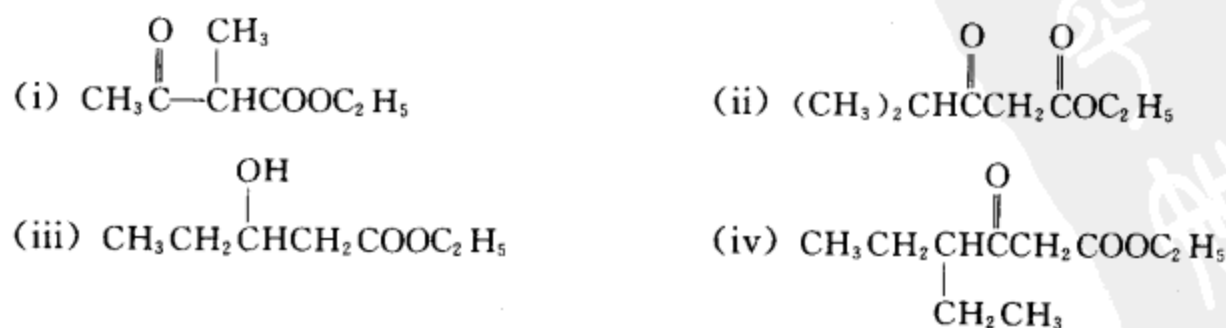
[考核内容] (1) 酯缩合反应; (2) 稠合六元环的构象表达式。

习题 15-17 选择合适的原料制备下列 β -二羰基化合物。

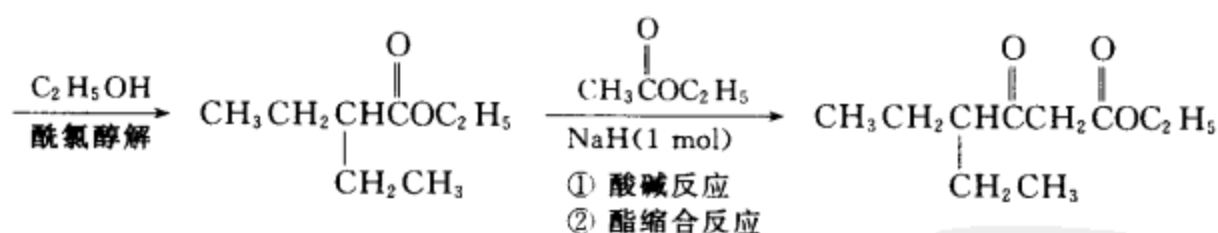
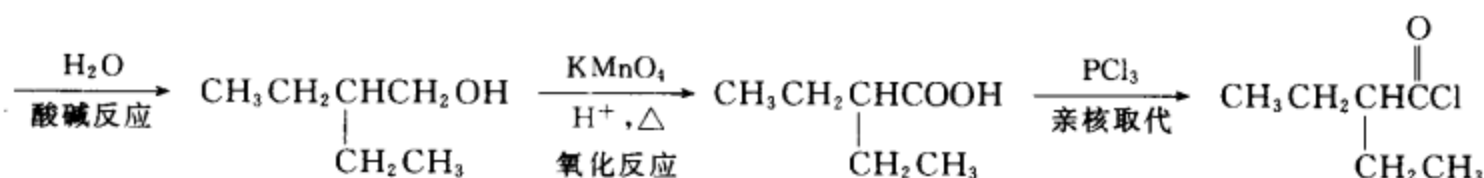
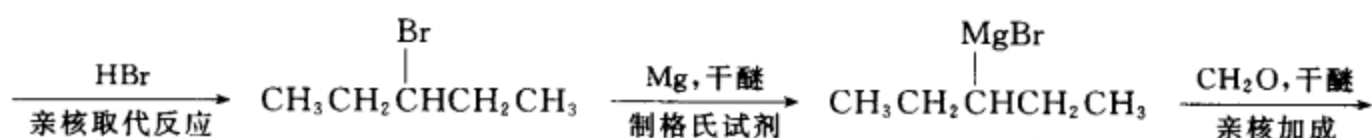
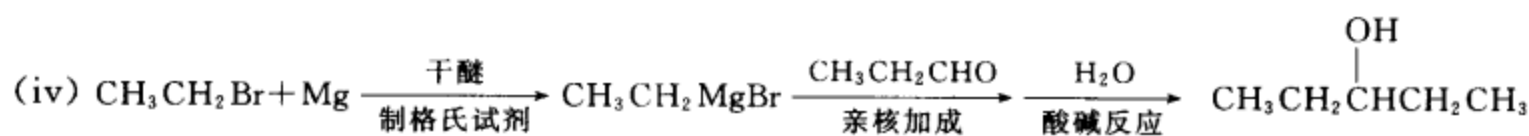
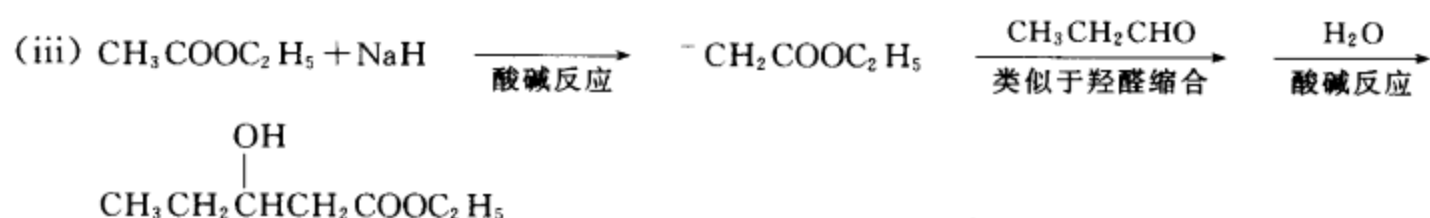
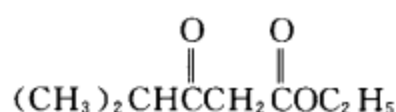
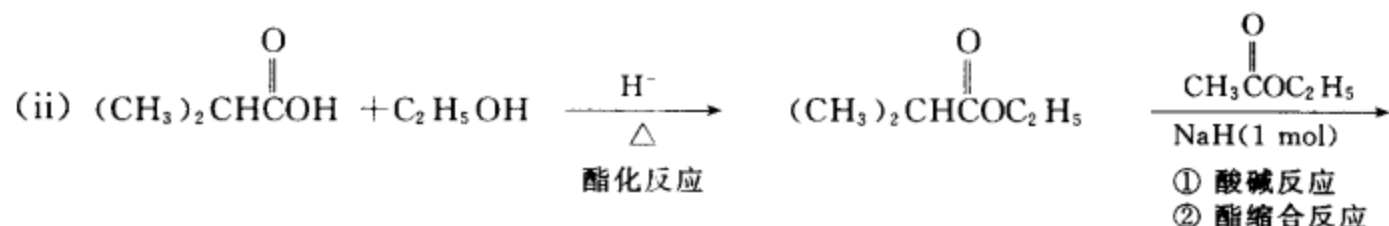
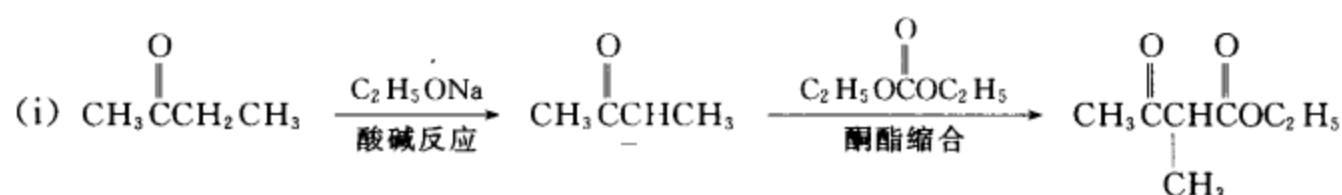


[考核内容] 制备 β -二羰基化合物的各种原料组合。

习题 15-18 用不超过四个碳的有机物合成下列化合物, 并标明各步反应的反应名称。

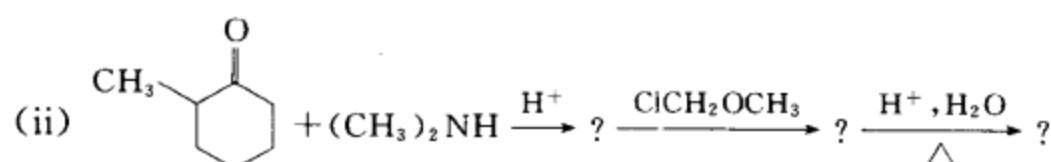
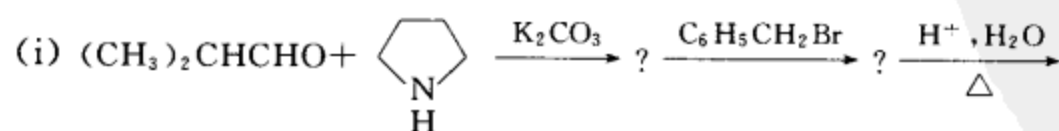


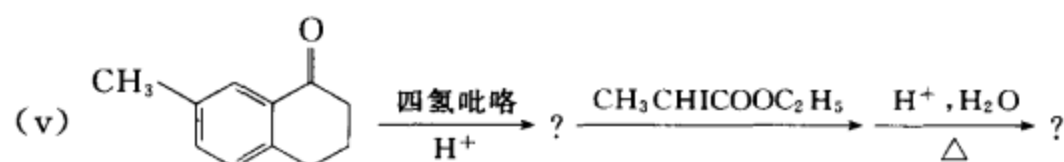
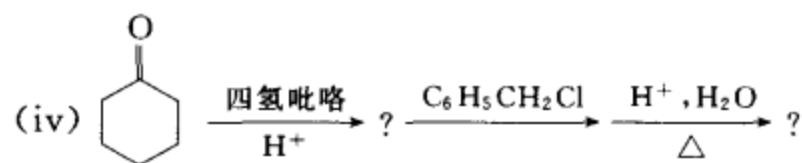
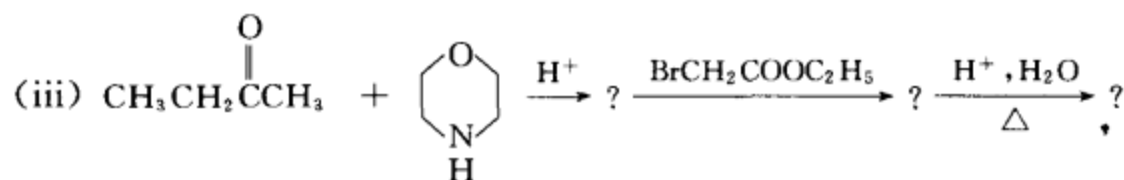
[答案]



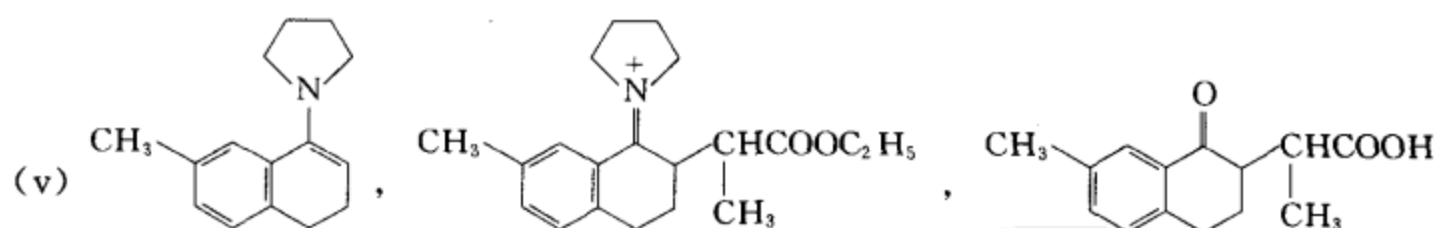
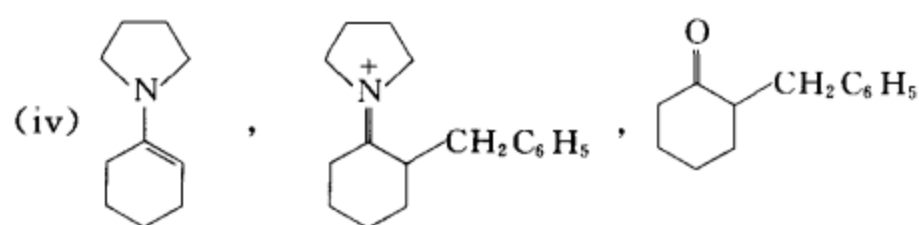
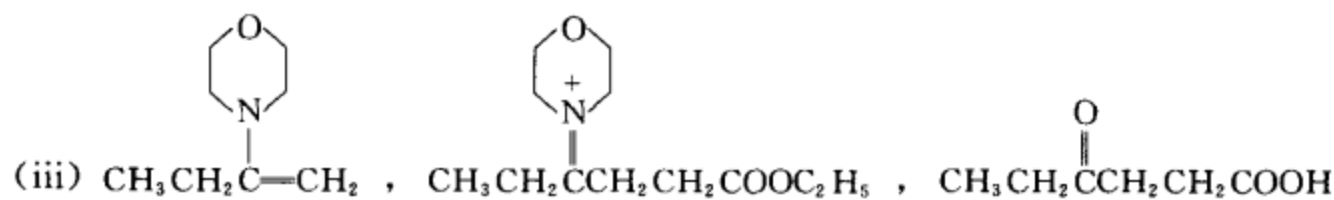
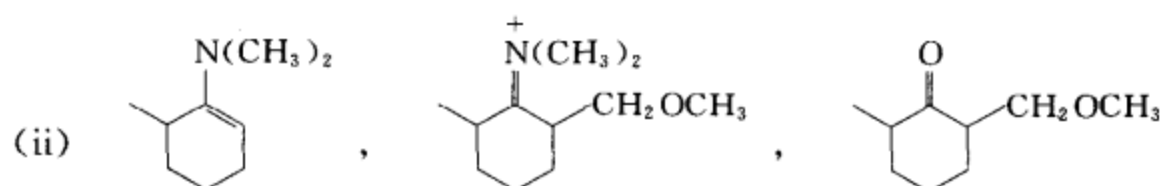
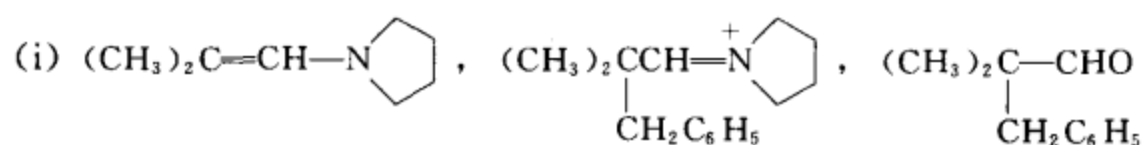
[考核内容] (1) 合成设计能力; (2) 熟悉各种反应并将它们应用于有机合成。

习题 15-19 完成下列反应, 写出主要产物:



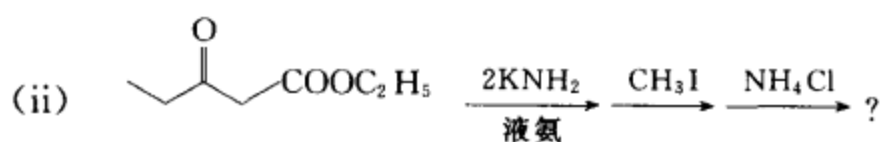
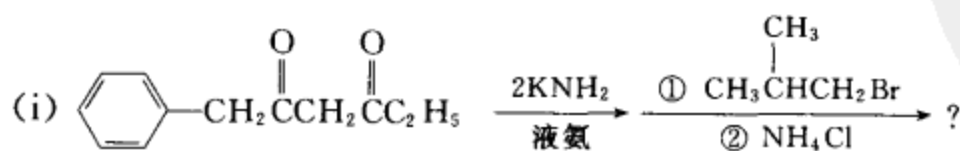


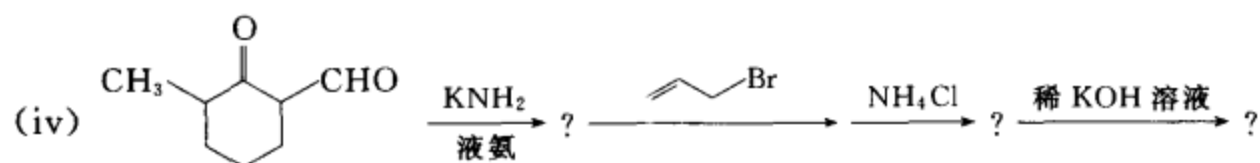
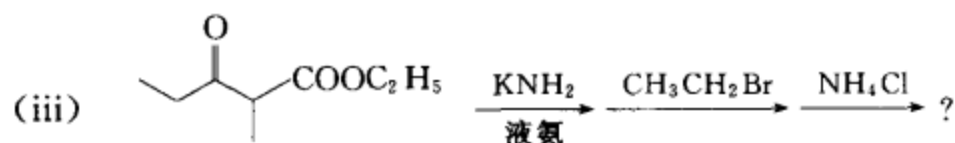
[答案]



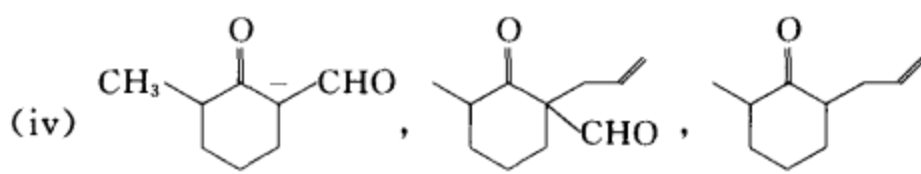
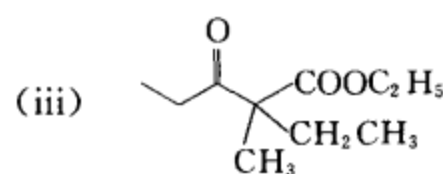
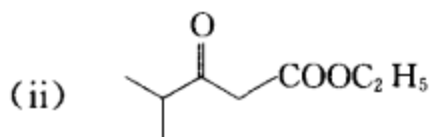
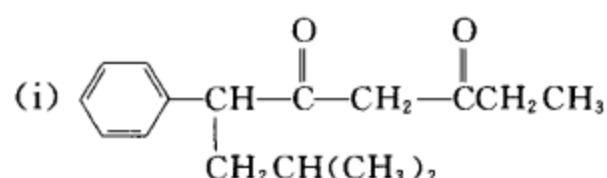
[考核内容] (1) 烯胺的制备; (2) 醛、酮经烯胺实行烃基化反应, 不对称酮在反应中的区域选择性。

习题 15-20 完成下列反应, 写出主要产物:



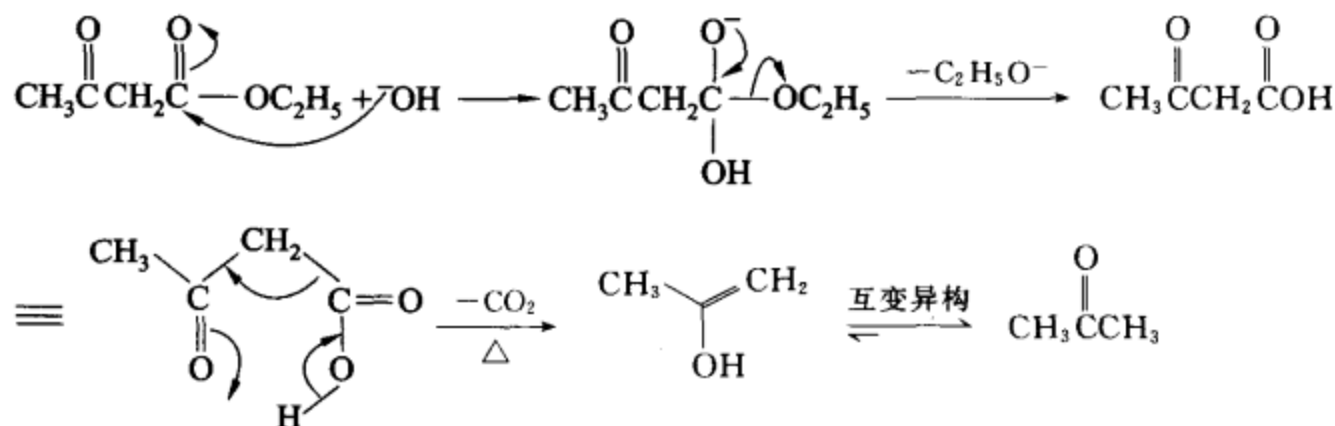


[答案]

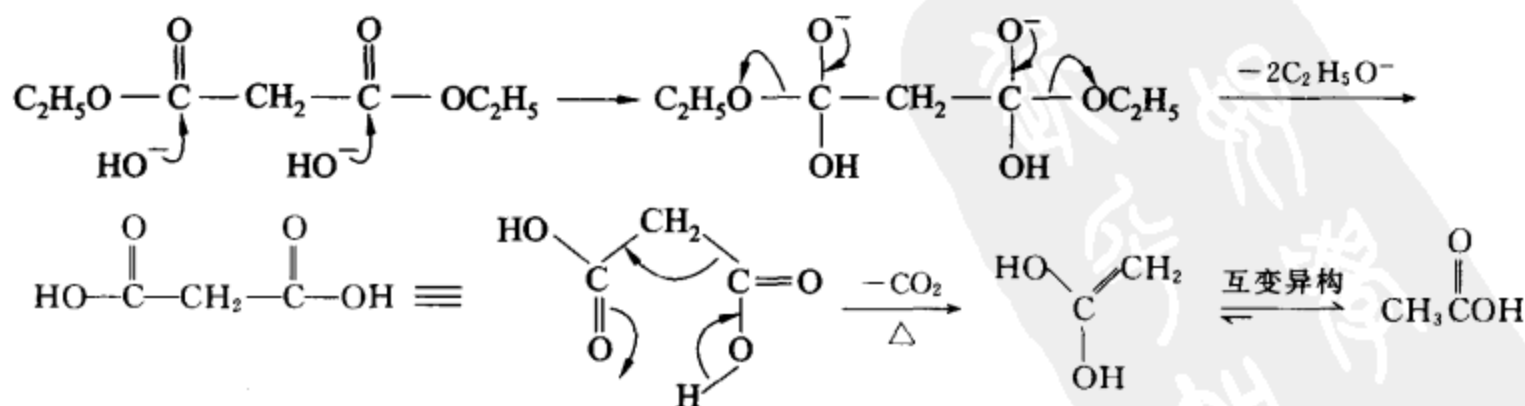
[考核内容] β -二羰基化合物的 α -烷基化和 γ -烷基化反应。

习题 15-21 请写出(i) 乙酰乙酸乙酯, (ii) 丙二酸二乙酯酮式分解的反应机理。

[答案] (i) 乙酰乙酸乙酯在稀碱中皂化失羧生成丙酮称为酮式分解。其反应机理如下所示:

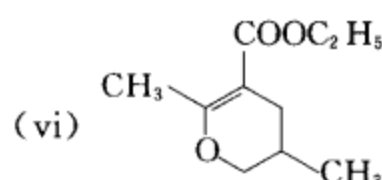
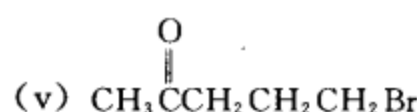
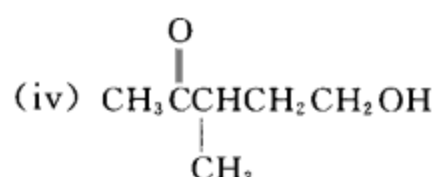
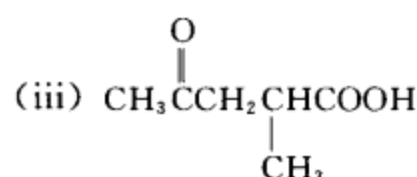
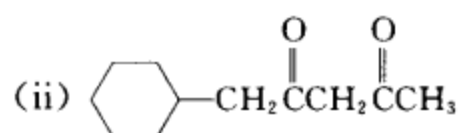
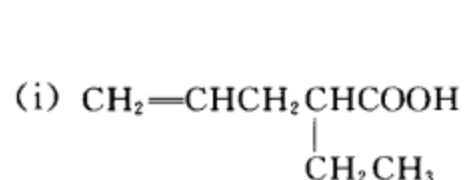


酮式分解的概念也适用于其它酮酯或 β -二酯化合物。即任何酮酯或 β -二酯化合物经在稀碱中皂化,然后酸化,加热失羧的反应都称为酮式分解。丙二酸二乙酯酮式分解的反应机理如下所示:

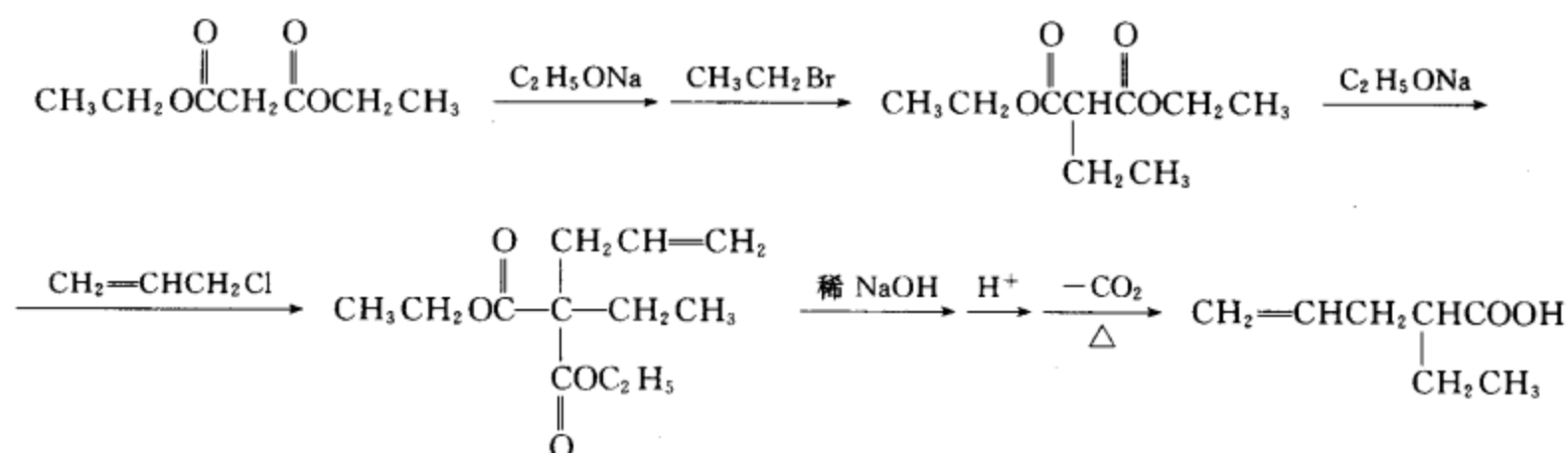


[考核内容] (1) 酮式分解的概念; (2) 酮式分解的机理; (3) β -酮酯和 β -二酯在酮式分解中的异同点。

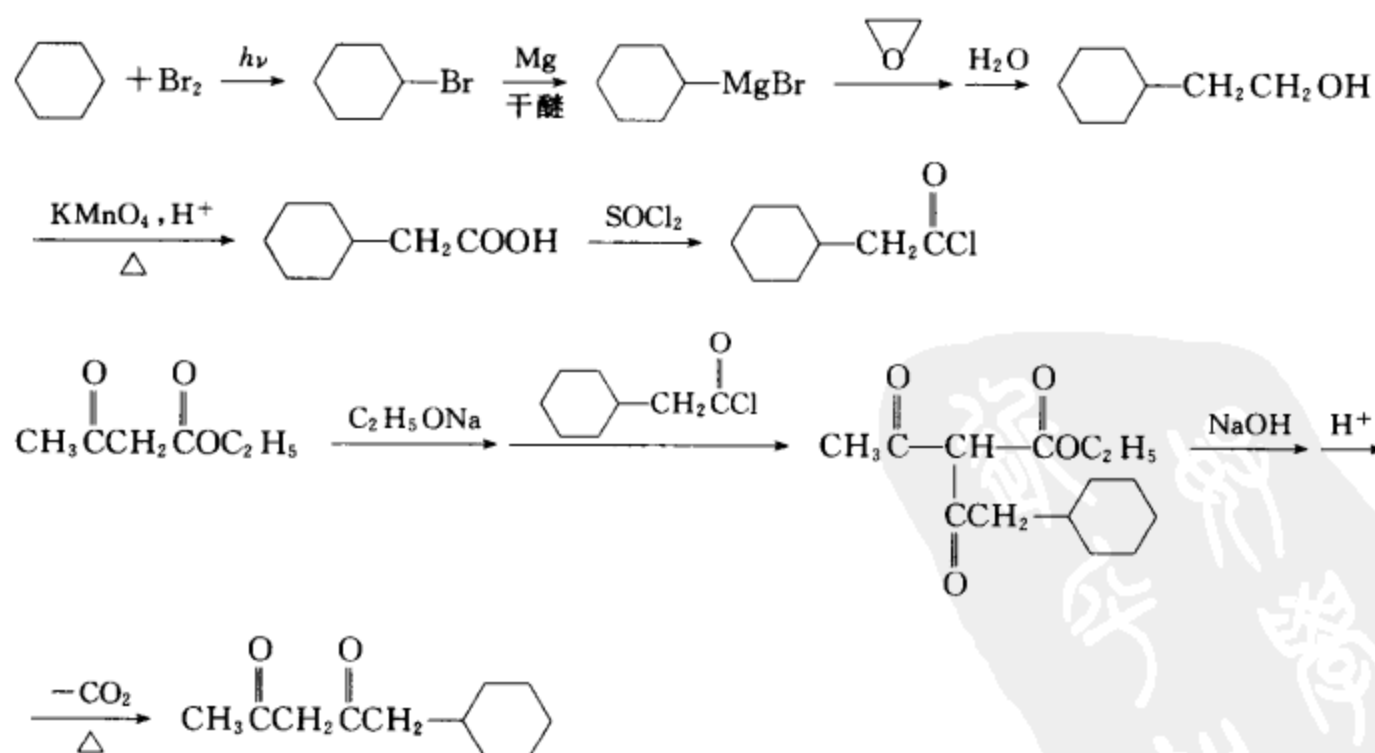
习题 15-22 从乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯及其它的必要试剂合成:



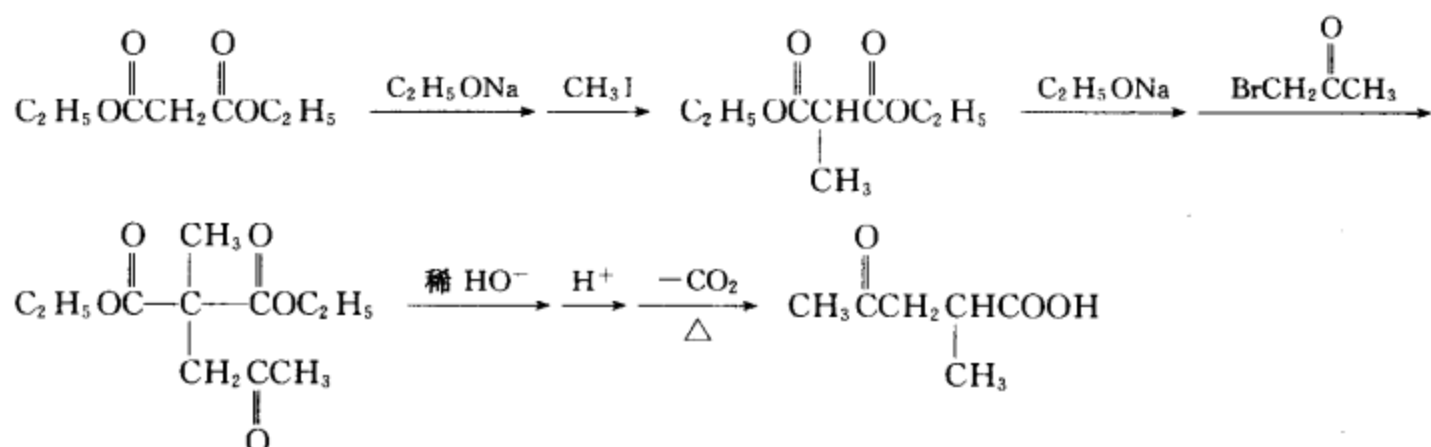
[答案] (i) 目标化合物可以看作是乙酸的衍生物, 选用丙二酸二乙酯为原料。



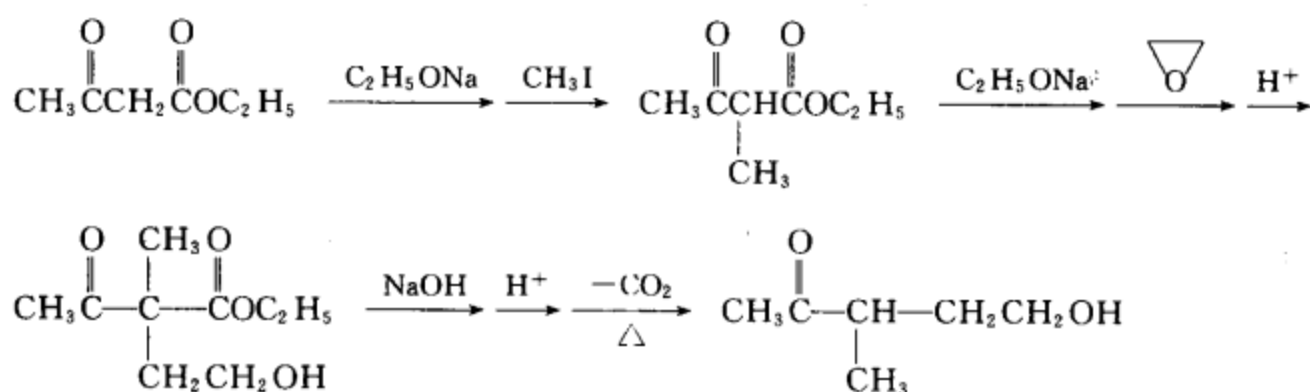
(ii) 目标化合物可看作是丙酮的衍生物, 选用乙酰乙酸乙酯为原料。



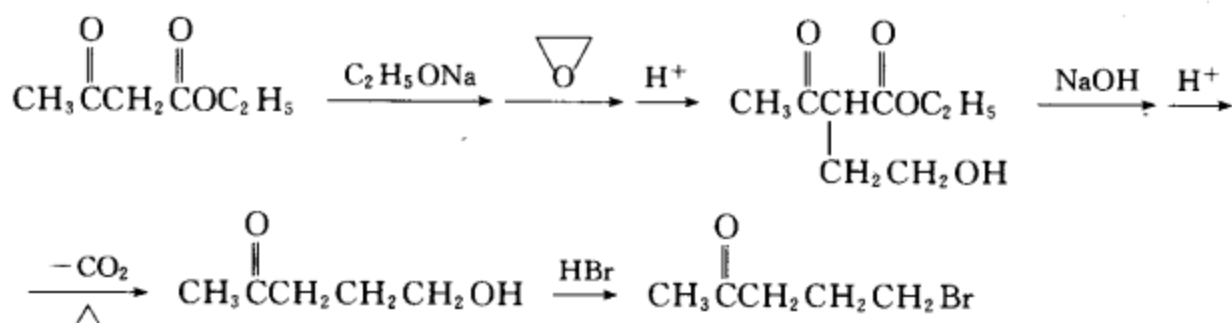
(iii) 目标化合物既可以看作是乙酸的衍生物, 也可以看作是丙酮的衍生物, 选丙二酸二乙酯为原料。



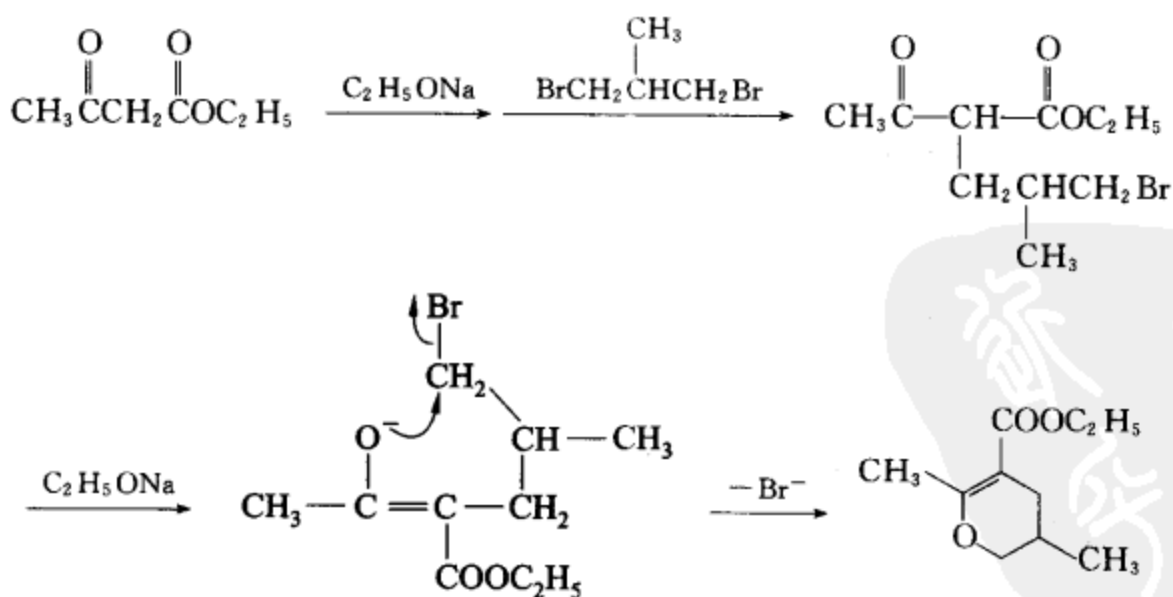
(iv) 目标化合物可以看作是丙酮的衍生物,选乙酰乙酸乙酯为原料。



(v) 目标化合物可以看作是丙酮的衍生物,选乙酰乙酸乙酯为原料。

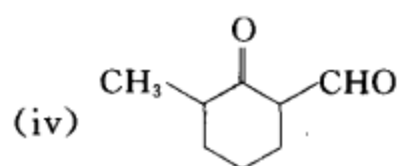
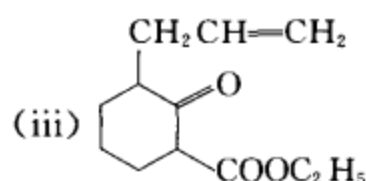
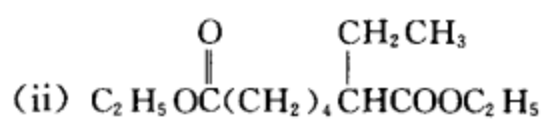
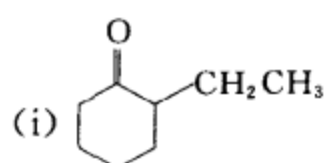


(vi) 目标化合物是乙酰乙酸乙酯的烯醇醚, 选乙酰乙酸乙酯为原料。

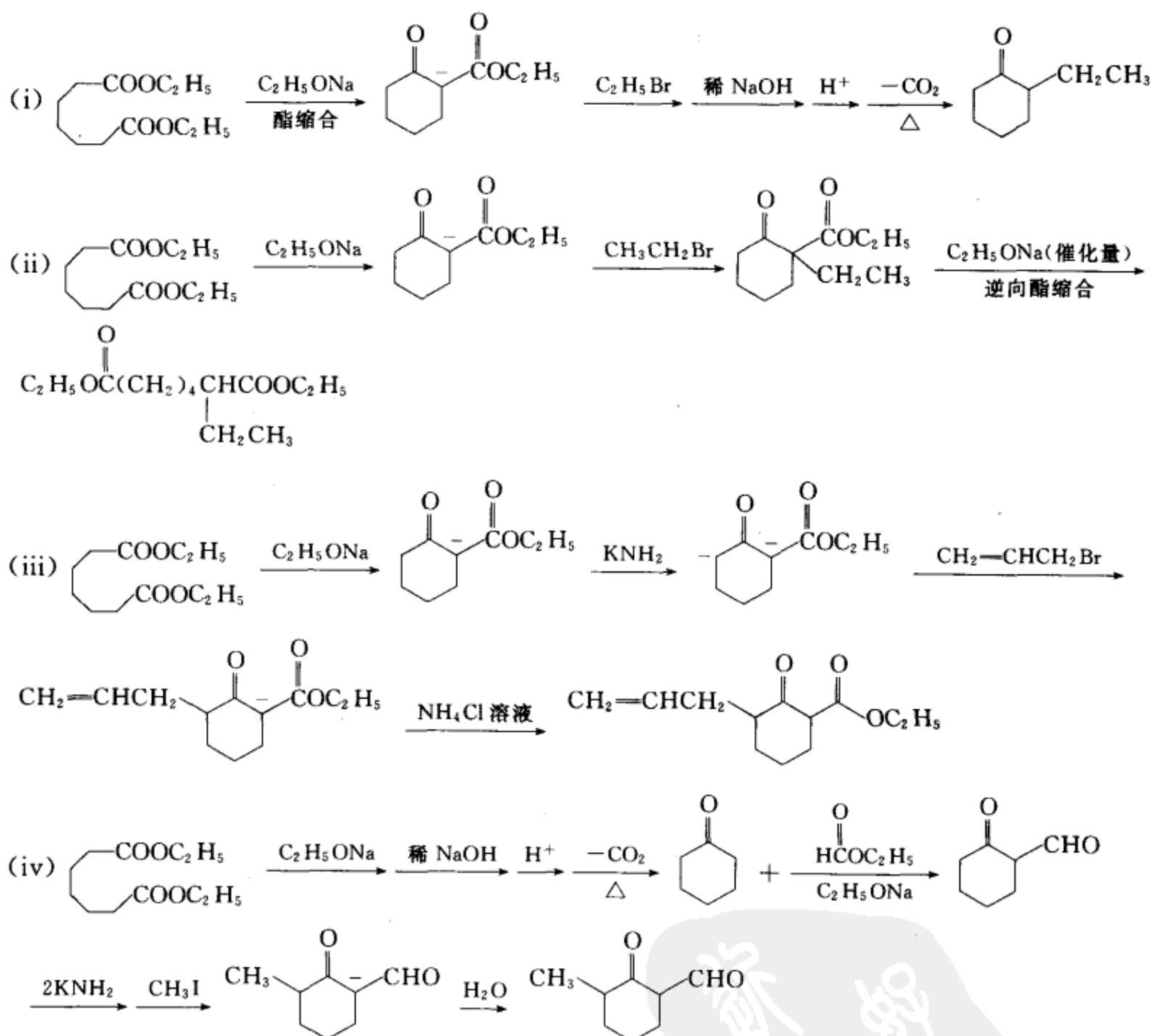


[考核内容] (1) 分析目标化合物的结构, 确定它是丙酮衍生物还是乙酸衍生物; (2) 以乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯为基本原料, 通过烷基化反应和酮式分解合成各类化合物。

习题 15-23 从庚二酸二乙酯、环己酮及必要的其它试剂合成。



[答案]

[考核内容] 利用正、逆酯缩合反应、 α -烷基化、 γ -烷基化反应合成各种化合物。

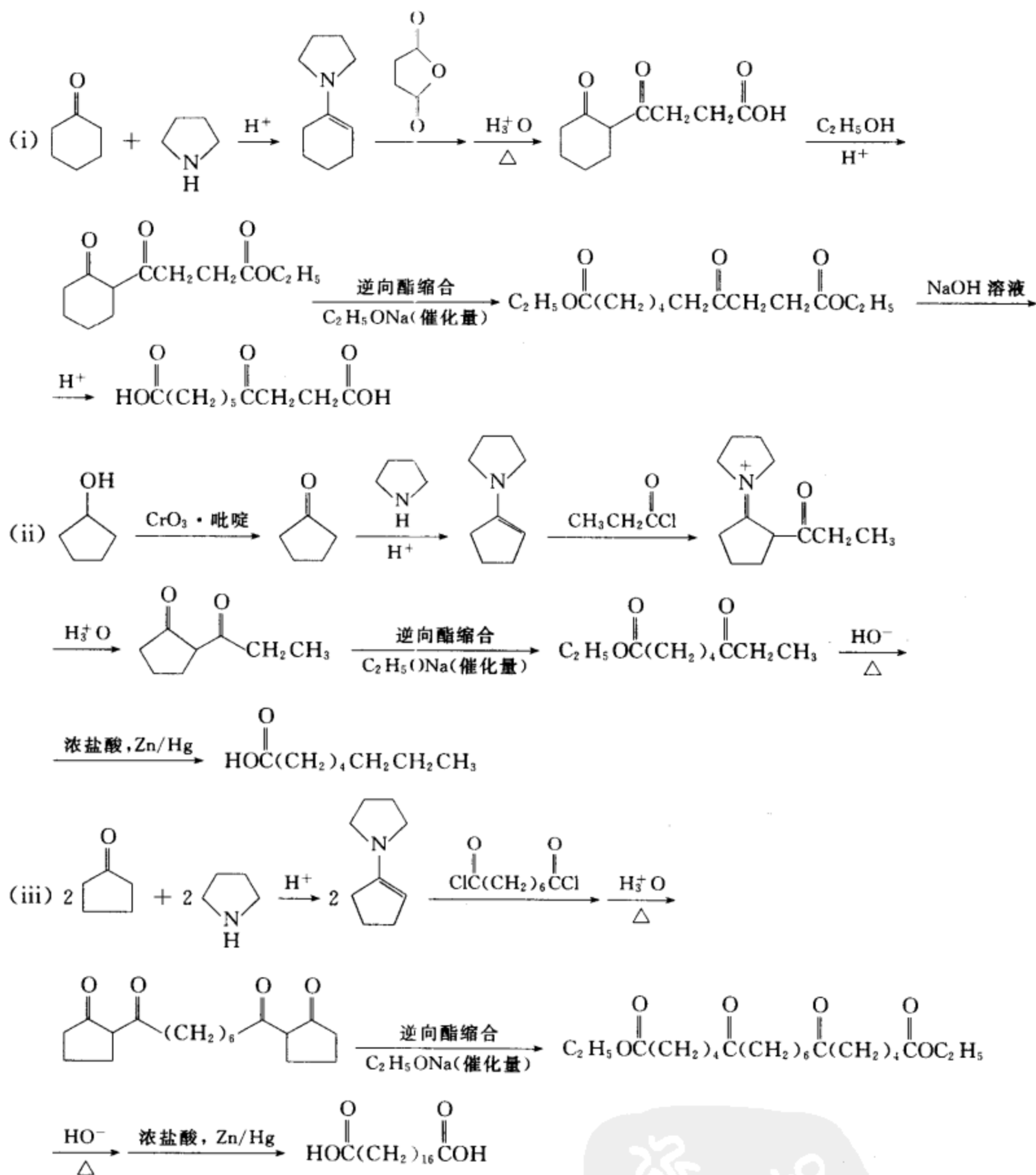
习题 15-24 由指定原料合成：

(i) 以环己酮为起始原料合成 4-氧代癸二酸

(ii) 由环戊醇合成辛酸

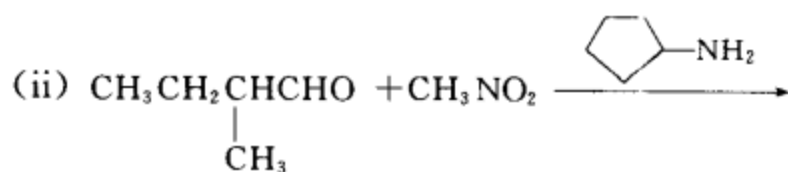
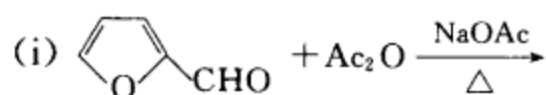
(iii) 由环戊酮和辛二酰氯合成十八碳二酸

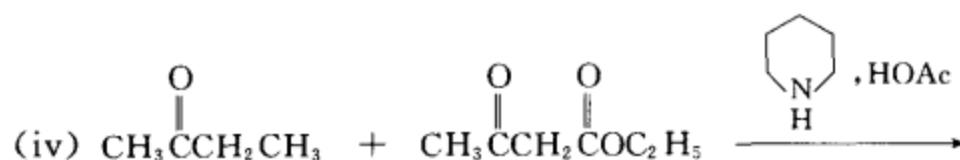
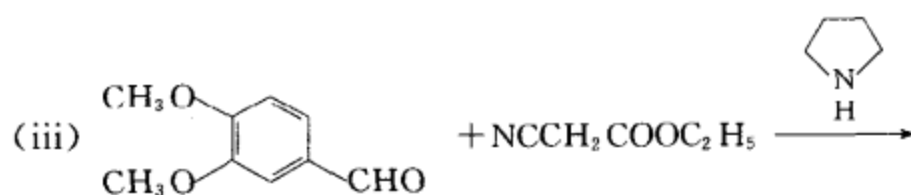
[答案]



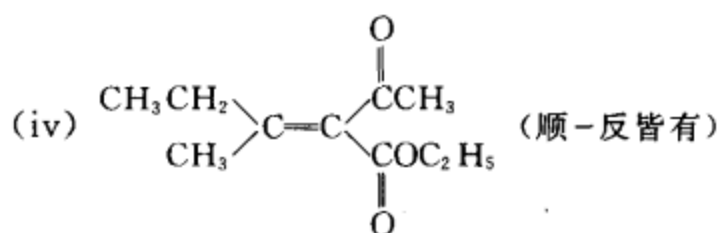
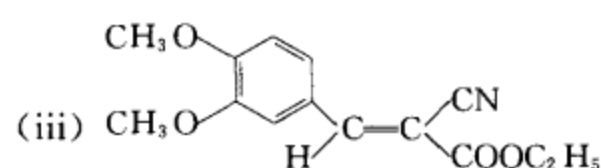
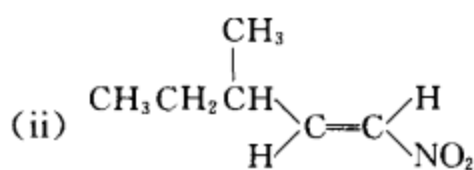
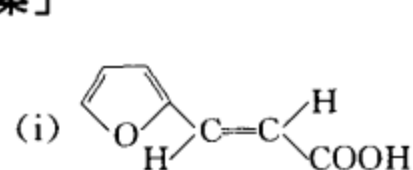
[考核内容] (1) 酮的酰基化反应、逆向酯缩合反应、Clemmensen 还原；(2) 合成长链脂肪酸。

习题 15-25 完成下列反应，写出主要产物。



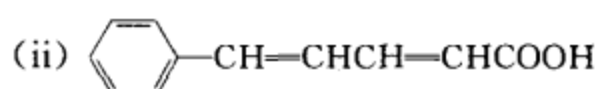
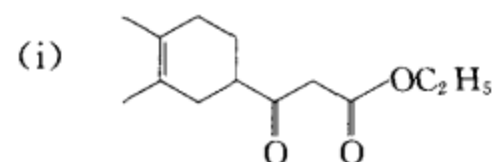


[答案]

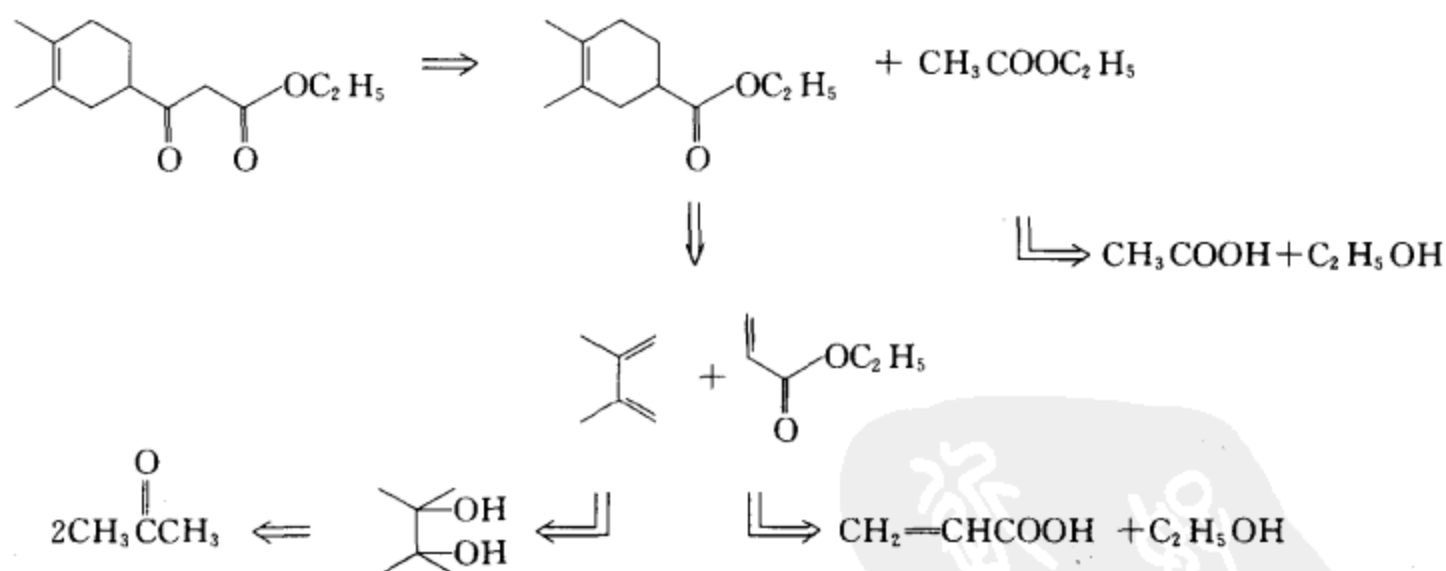


[考核内容] Knoevenagel 反应。

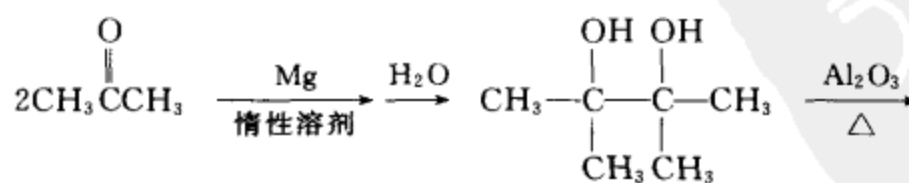
习题 15-26 用苯、不超过三个碳的有机物及必要的试剂合成：

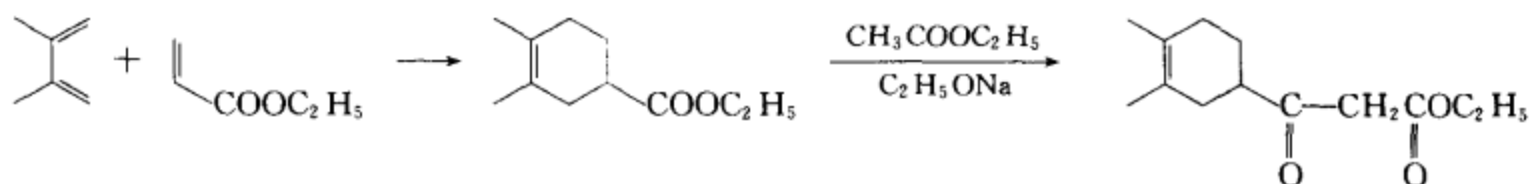
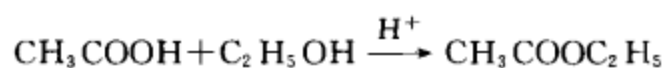


[答案] (i) 逆合成分析

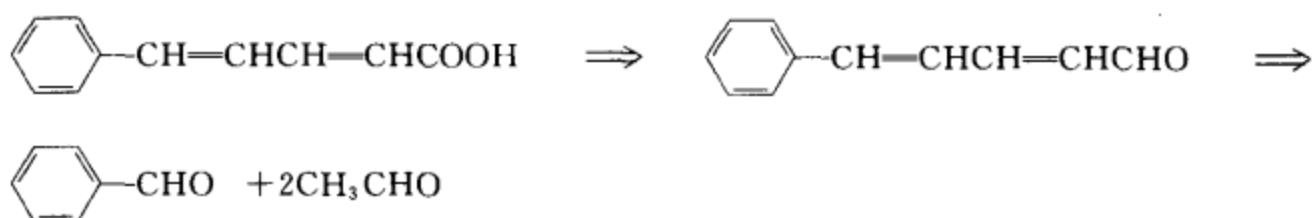


合成设计：

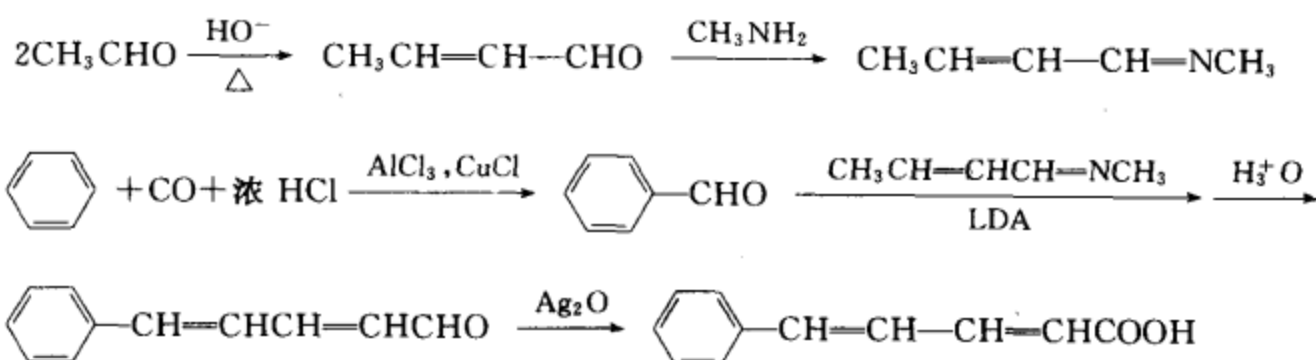




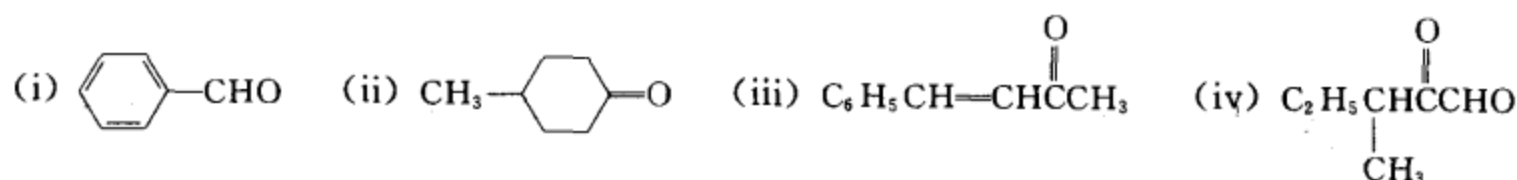
(ii) 逆合成分析



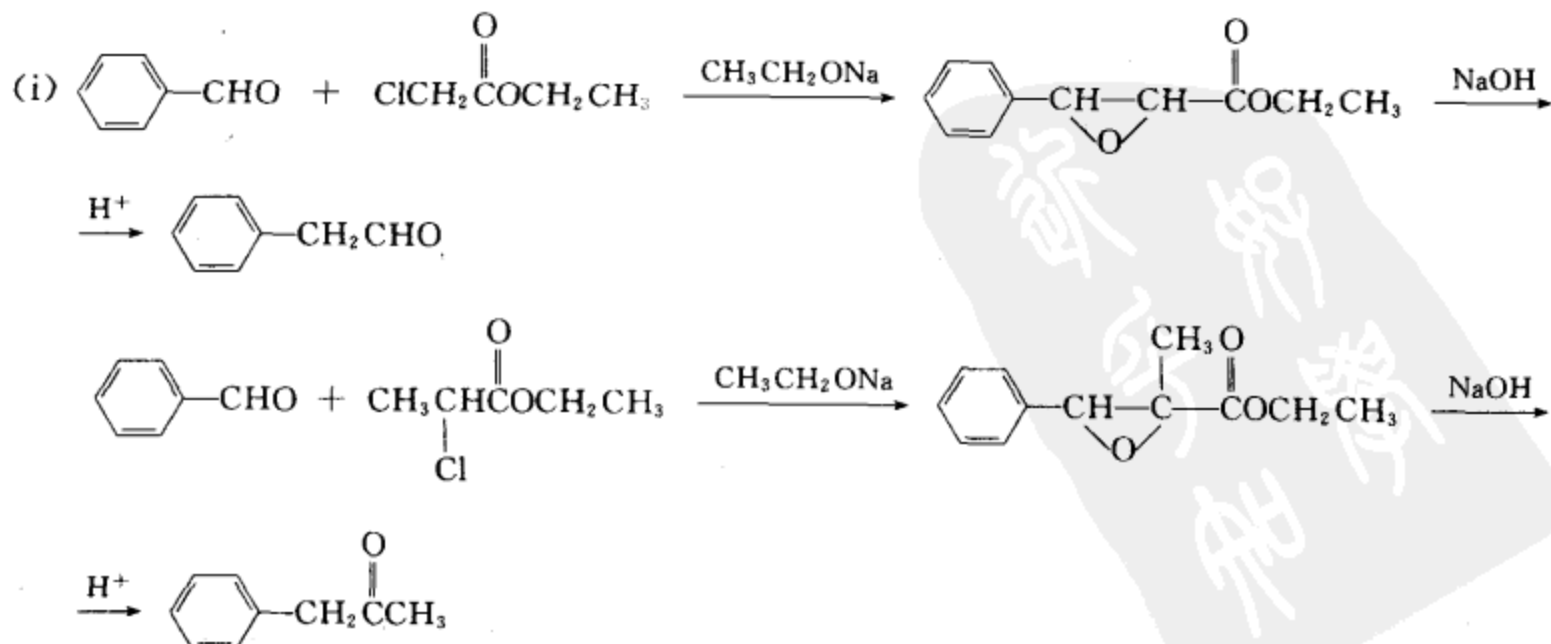
合成设计:

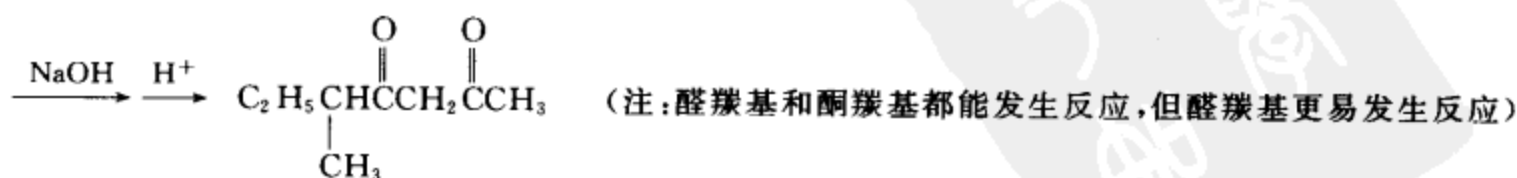
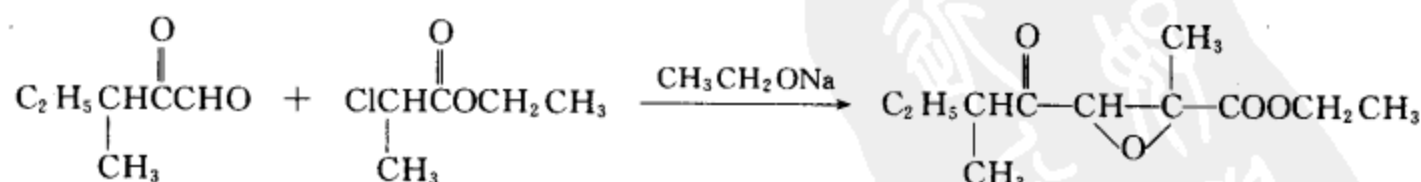
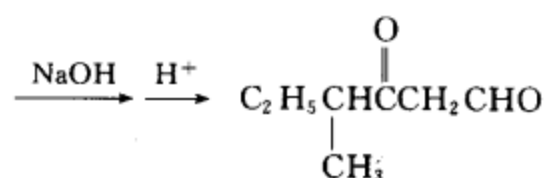
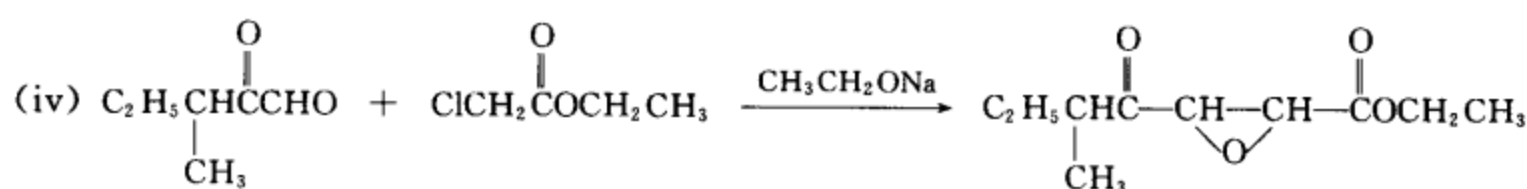
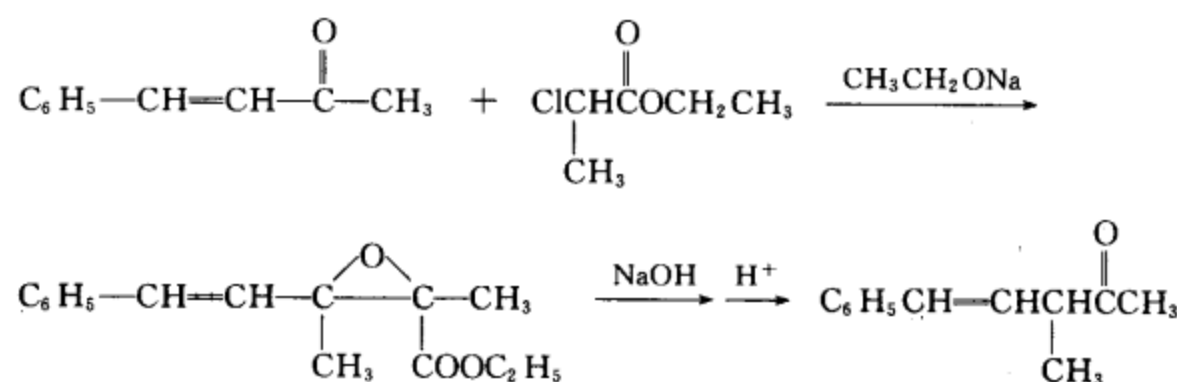
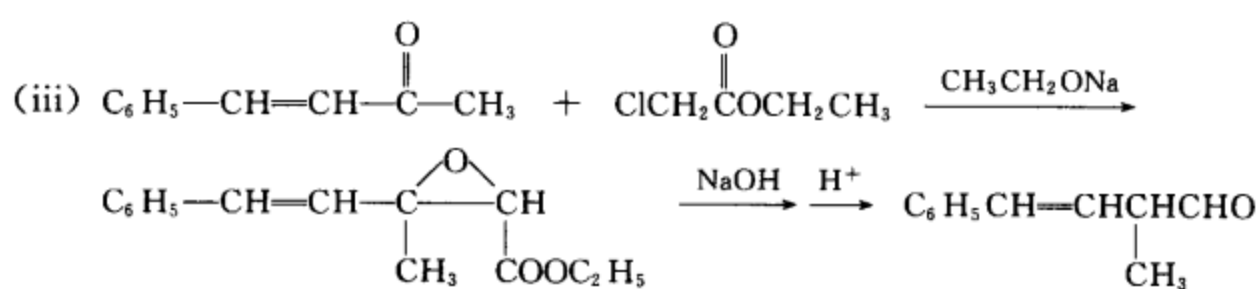
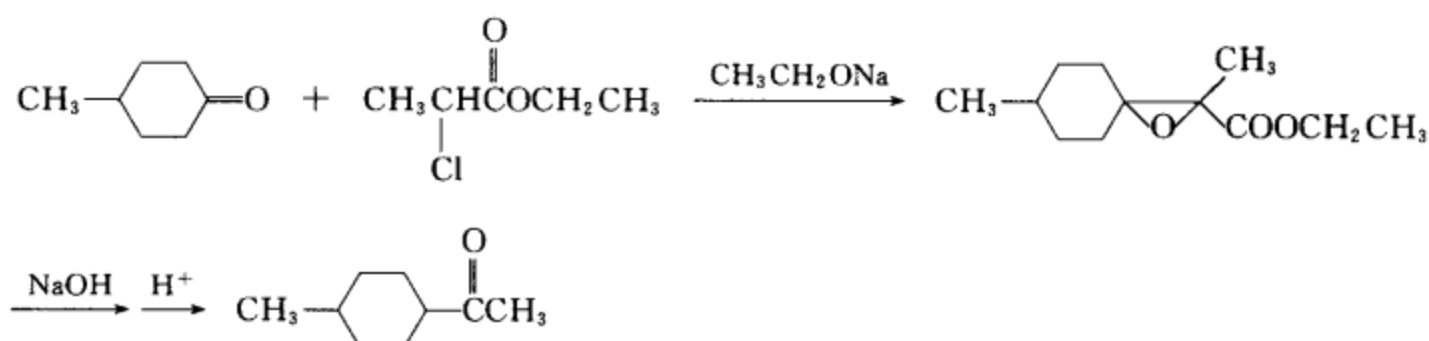
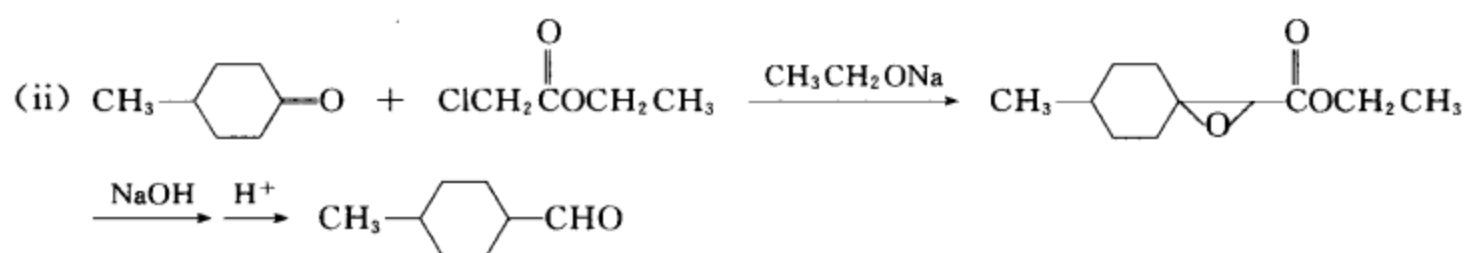


[考核内容] (1) 逆合成分析能力; (2) 综合各种反应组建分子碳架的能力; (3) 插烯系规则。

习题 15-27 写出(a) α -氯代乙酸乙酯、(b) α -氯代丙酸乙酯在乙醇钠的催化作用下分别与下列物质反应, 然后再温和水解的反应方程式。

[答案]

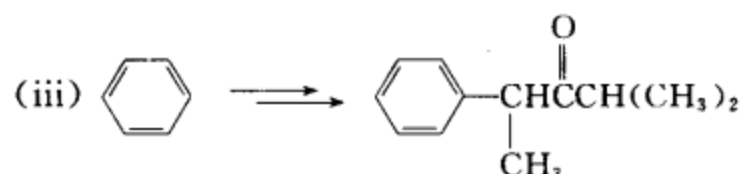
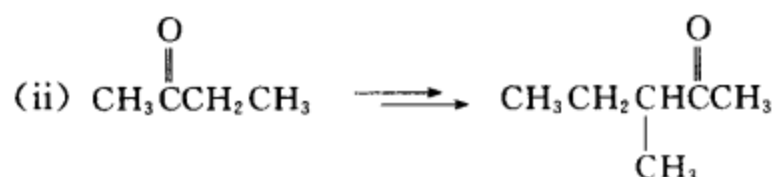
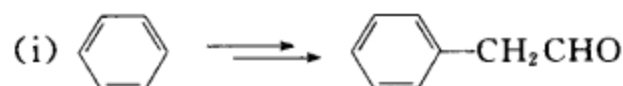




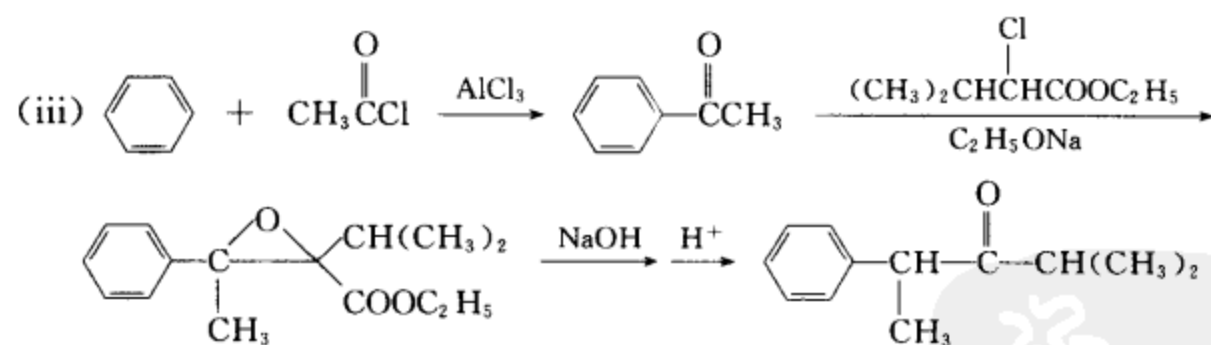
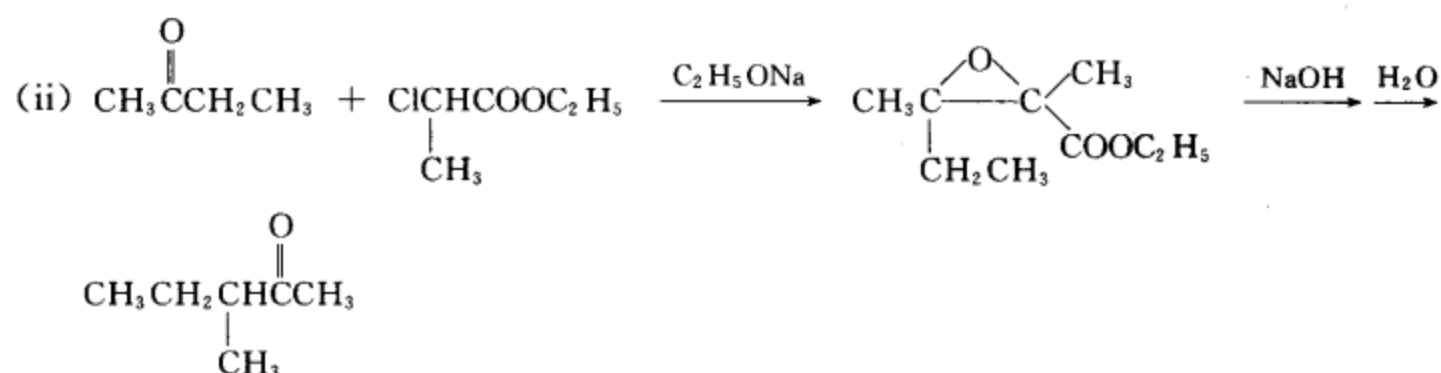
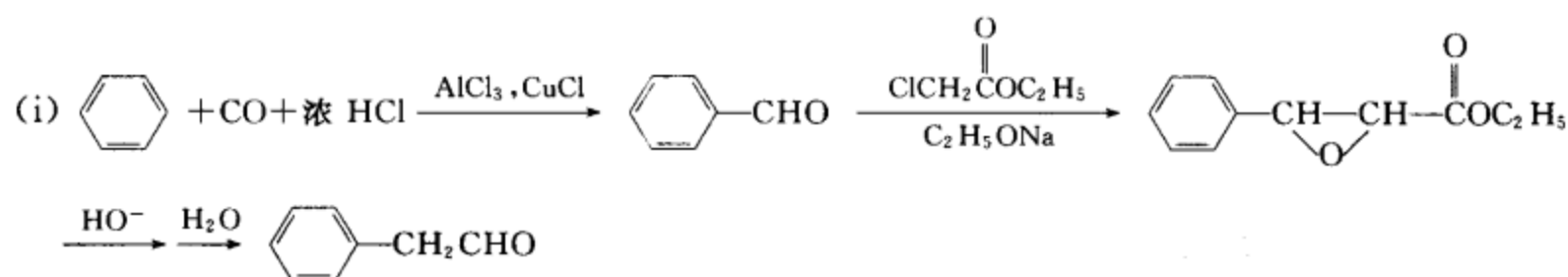
[考核内容] (1) Darzen 反应和 Darzen 反应的机理; (2) Darzen 反应在合成高一级醛、酮方面

的应用。

习题 15-28 通过 Darzen 反应完成下列转换：

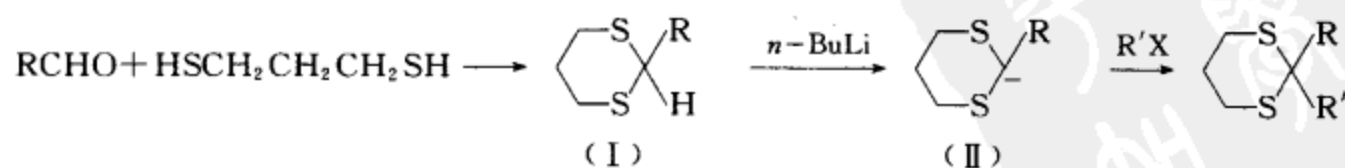


[答案]



[考核内容] 应用 Darzen 反应制备醛酮。

习题 15-29 请对下面反应中的极性翻转现象作出判断和分析。



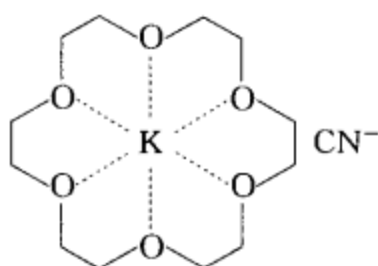
[答案] 在反应物 $\text{RCH}=\text{O}$ 中, 由于氧的电负性比碳大, 所以醛羰基的碳为正电性碳, 可以接受亲核试剂的进攻。而在中间产物 (I) 缩硫醛中, 由于缩硫醛碳上的氢具有一定的活性, 在

强碱作用下能以正离子形式离去,生成中间产物(II),在(II)中,原来带正电荷的羰基碳转变成了带负电荷的碳,其本身成了亲核试剂,当其进攻 $R'X$ 时,发生了亲核取代反应。这就是碳的极性翻转现象。极性翻转在有机合成中有很重要的应用价值。

[考核内容] 极性翻转的概念,对极性翻转现象作出判断和分析。

习题 15-30 某些安息香缩合反应在水溶液及室温情况下不发生,但在反应混合液中加入适量的冠醚,如 18-冠-6、二苯并-18-冠-6 后,缩合反应即顺利进行了。请对上述实验现象作出解释。

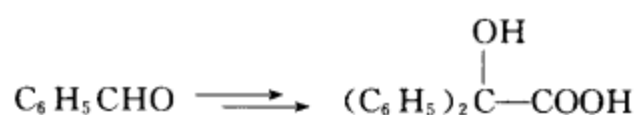
[答案] 芳香醛溶于有机相, KCN 溶于水相而不溶于有机相,由于反应物和催化剂分处于两相,只在两相界面处有可能接触,所以反应很难发生。加入冠醚后,冠醚可以与 K^+ 络合,把 K^+ 从晶格中拉出来,而 ^-CN 也随之一起出来形成如下的络合物。



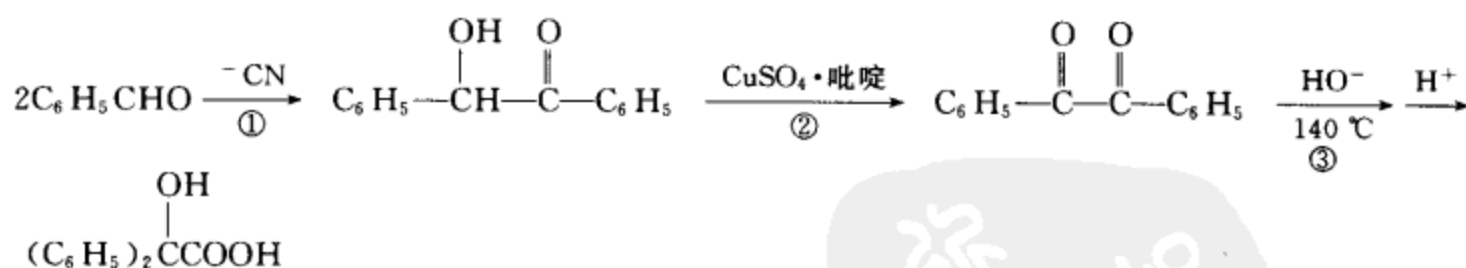
这种络合物通常以 $(K^+) CN^-$ 表示。 (K^+) 是一个伪正离子,可溶于有机溶剂中,故称为亲油阳离子。与它成离子对的 CN^- 也随之溶入有机溶剂中,从而使它很容易与芳香醛接触并参与安息香缩合反应。

[考核内容] (1) 相转移催化原理和相转移催化剂在有机合成中的应用;(2) 冠醚在相转移催化反应中的作用。

习题 15-31 完成下列转换,并写出每一步反应的类别。



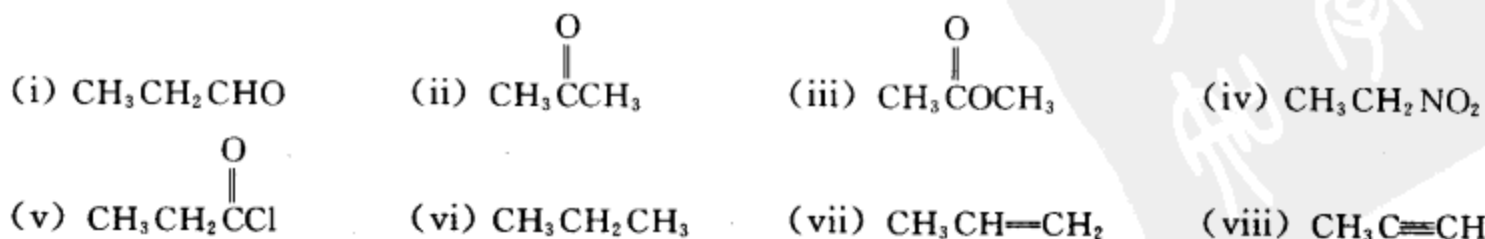
[答案]



① 是安息香缩合反应 ② 氧化反应 ③ 二苯乙醇酸重排

[考核内容] (1) 安息香缩合;(2) 二苯乙醇酸重排。

习题 15-32 将下列化合物按它们的酸性由大到小排列成序。

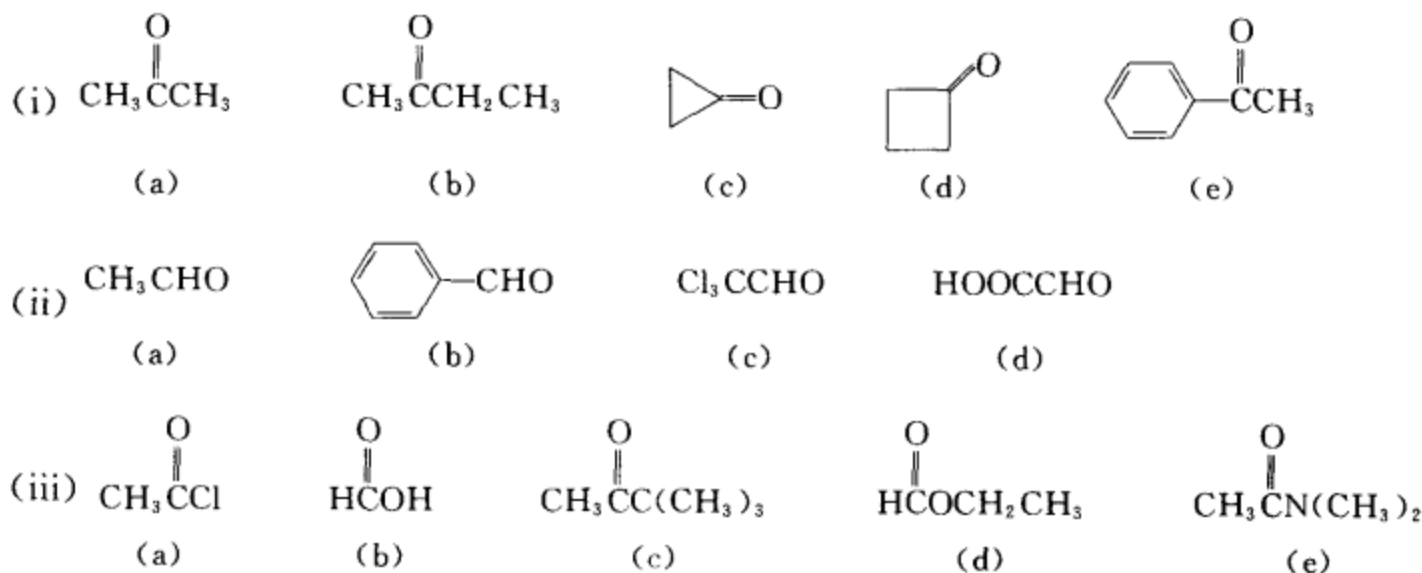


[答案]

(iv) > (v) > (i) > (ii) > (iii) > (viii) > (vii) > (vi)

[考核内容] (1) 基团的综合电子效应的分析; (2) 轨道杂化的方式对碳电负性的影响; (3) 取代基的电子效应对化合物酸性的影响。

习题 15-33 将下列各组化合物按羰基的活性由大至小排列成序:



[答案]

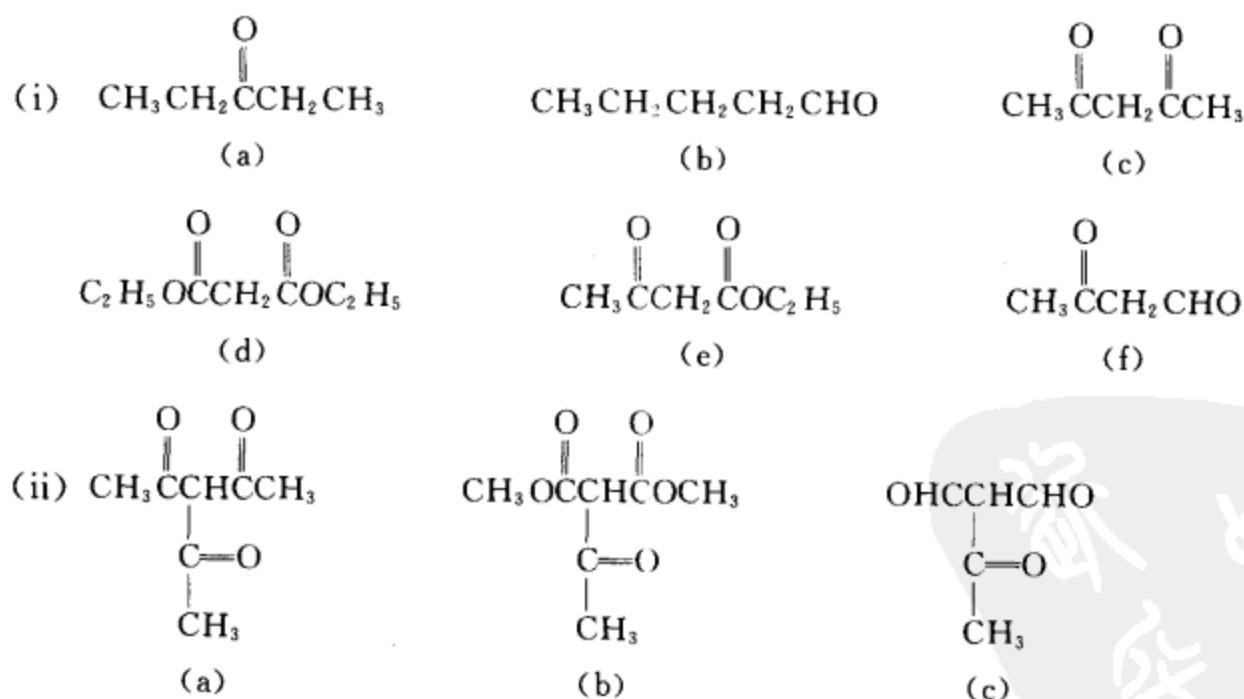
(i) (c) > (d) > (a) > (b) > (e)

(ii) (c) > (d) > (a) > (b)

(iii) (a) > (b) ≈ (d) > (c) > (e)

[考核内容] 电子效应、空间效应、角张力对羰基活性的影响。

习题 15-34 把下列化合物按烯醇式含量由多至少排列成序。



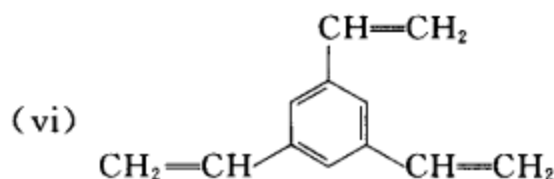
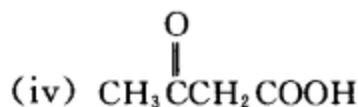
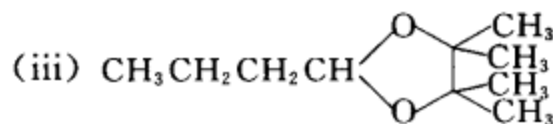
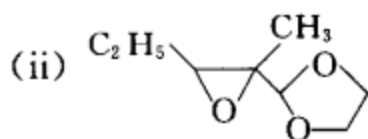
[答案]

(i) (f) > (c) > (e) > (d) > (b) > (a)

(ii) (c) > (a) > (b)

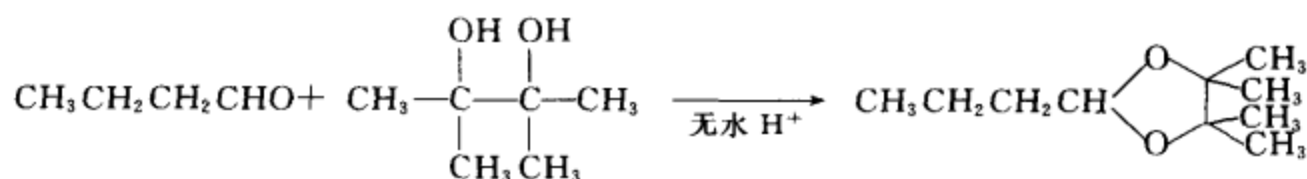
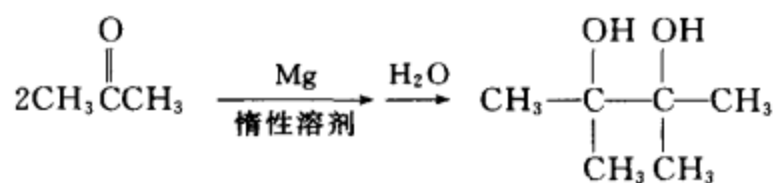
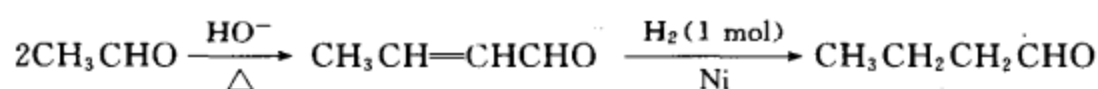
[考核内容] 电子效应和空间效应对羰基化合物烯醇式含量多少的影响。

(i) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$

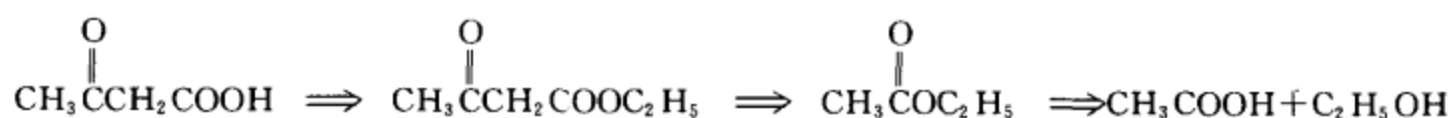

$$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH} \Rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \Rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$$
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{CHO})_2 \xrightarrow[\text{H}^+, \Delta]{\text{KMnO}_4} \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow[\text{H}^+, \Delta]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \xrightarrow[\Delta]{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}} \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{NaOH}} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}^+, -\text{CO}_2} (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH} \end{array}$$
$$\begin{array}{c}
 \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_3 \\
 \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O}
 \end{array}
 \Rightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_3 \\
 \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O}
 \end{array}
 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_3 \\
 \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O}
 \end{array}
 \Downarrow
 \begin{array}{c}
 \text{C}_2\text{H}_5 \text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CHO} \end{array} \Rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{l}
 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{HO}^-} \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{array} \xrightarrow{\text{HOCl}} \text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{array} \\
 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}} \text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\underset{\text{O}}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \\ \Downarrow \qquad \qquad \qquad \Downarrow \\ 2\text{CH}_3\text{CHO} \qquad \qquad \qquad 2\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \end{array}$$

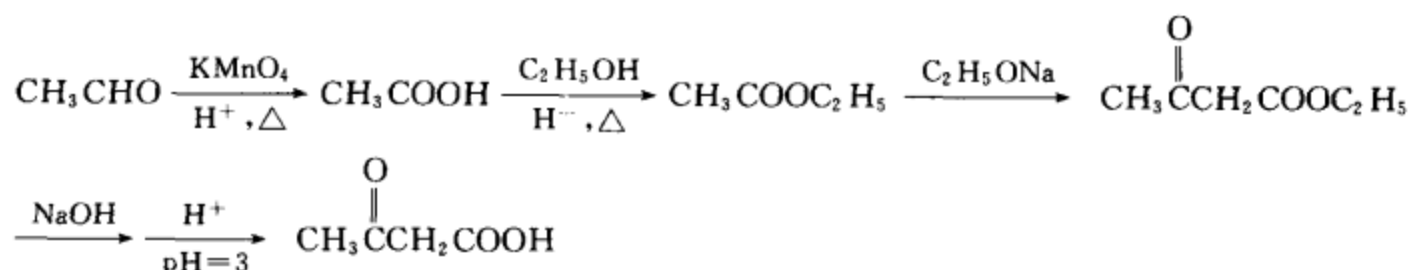
合成设计:



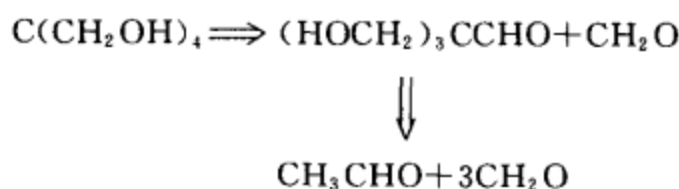
(iv) 逆合成分析



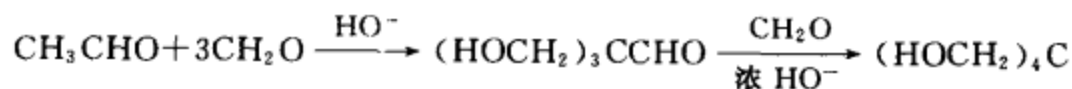
合成设计:



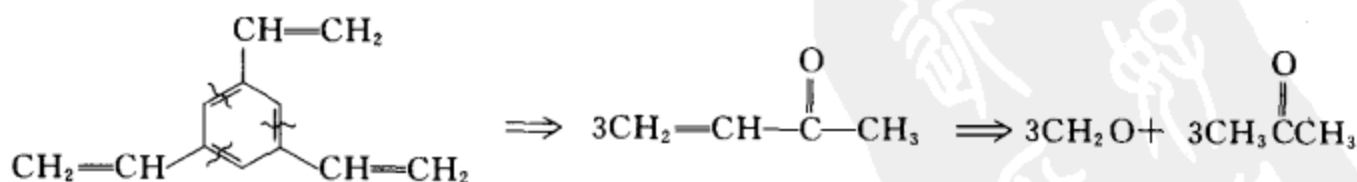
(v) 逆合成分析



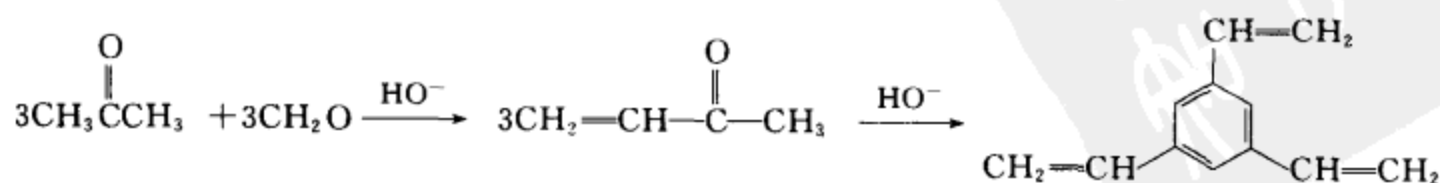
合成设计:



(vi) 逆合成分析

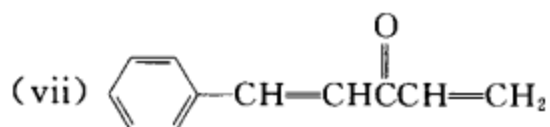
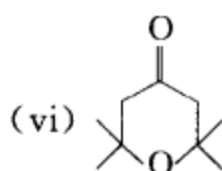
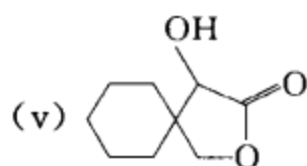
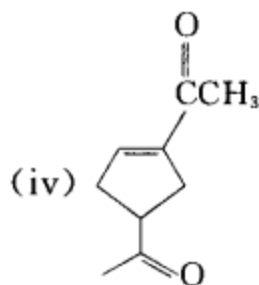
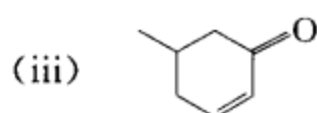
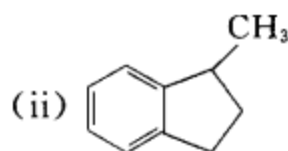
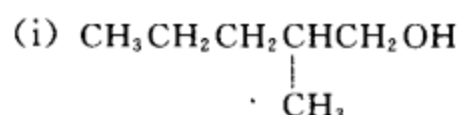


合成设计:



[考核内容] 利用各种缩合反应和其它反应结合组建目标分子。

习题 15-36 用苯、不超过四个碳的有机物及必要的无机试剂合成目标化合物。并指出每步反应的类别。

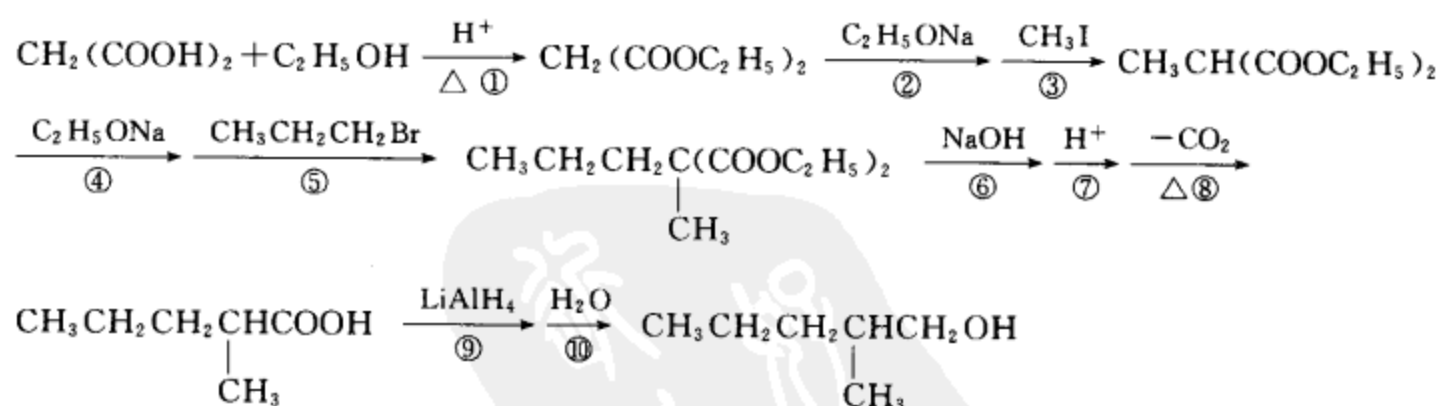


[答案] (i) 逆合成分析



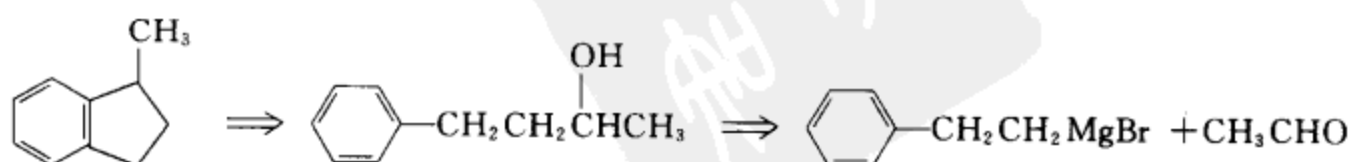
按制备乙酸衍生物的常用方法制备

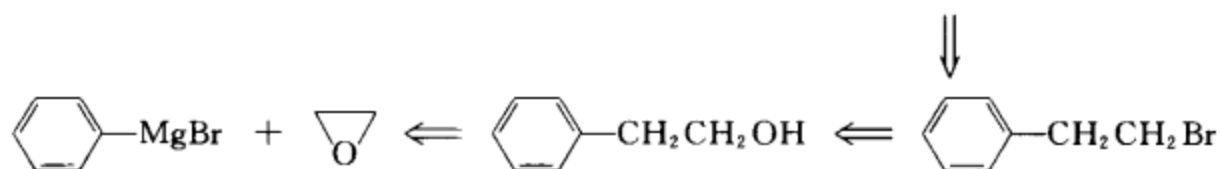
合成设计:



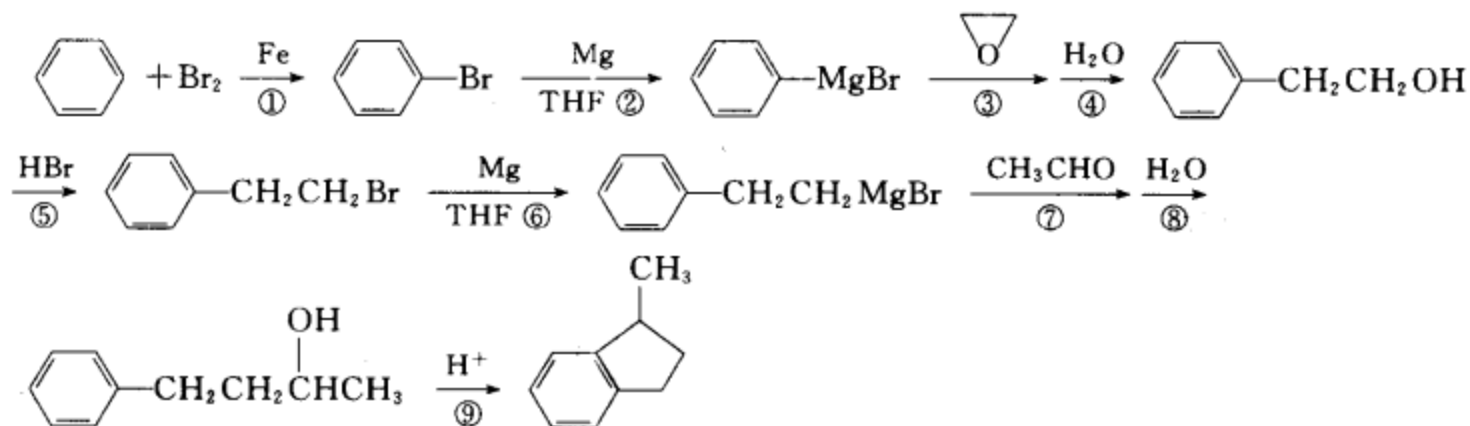
① 酯化反应, ②、④、⑦、⑩ 酸碱反应, ③、⑤ 亲核取代反应, ⑥ 皂化反应, ⑧ 脱羧反应, ⑨ 还原反应。

(ii) 逆合成分析



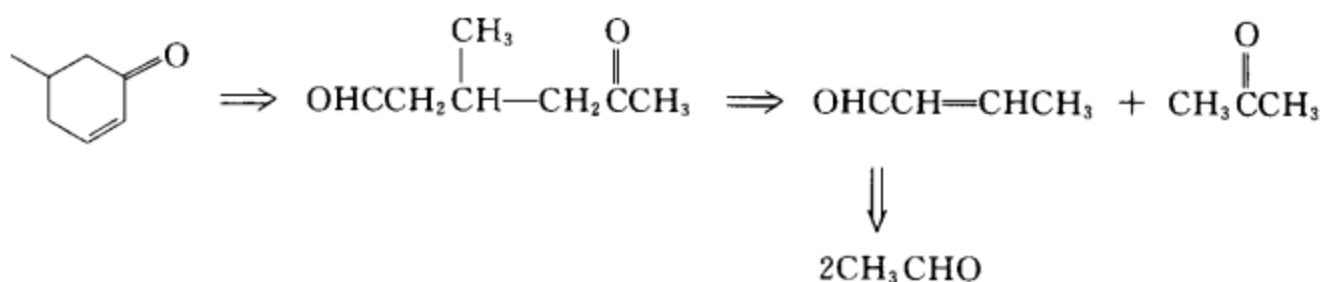


合成设计:

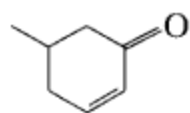
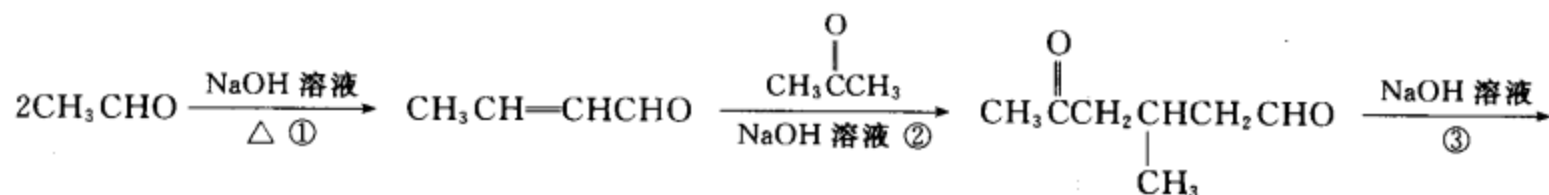


① 芳香亲电取代反应或溴化反应, ②、⑥ 制格氏试剂, ③ 亲核取代或环氧化合物的开环反应, ④、⑧ 酸碱反应, ⑤ 亲核取代反应, ⑦ 亲核加成反应, ⑨ 芳香亲电取代反应或傅氏烷基化反应。

(iii) 逆合成分析

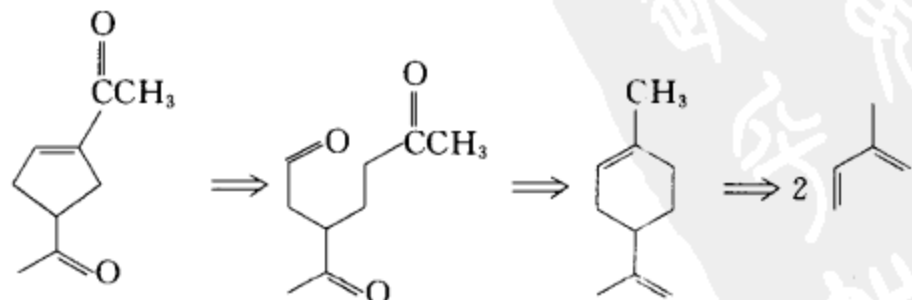


合成设计:

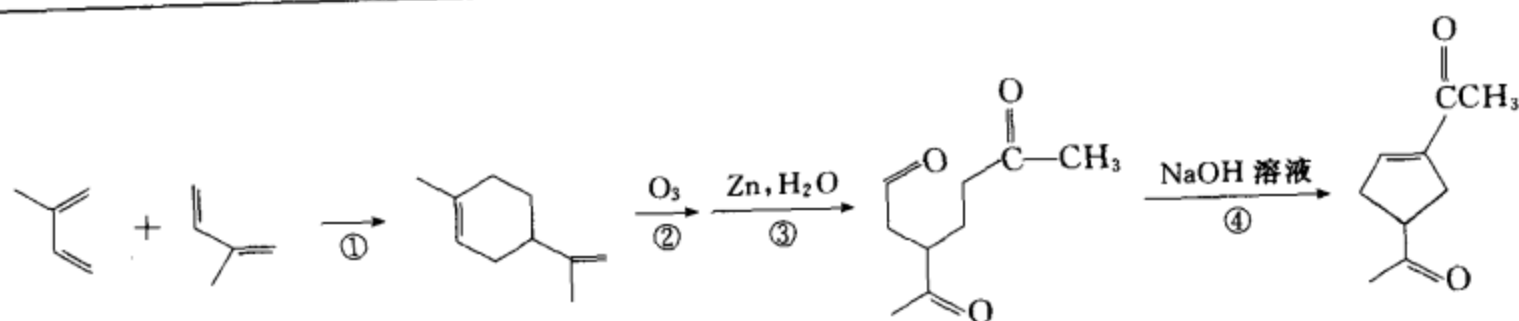


① 羟醛缩合, 然后失水, ② Michael 加成反应, ③ 分子内的羟醛缩合, 然后失水。

(iv) 逆合成分析

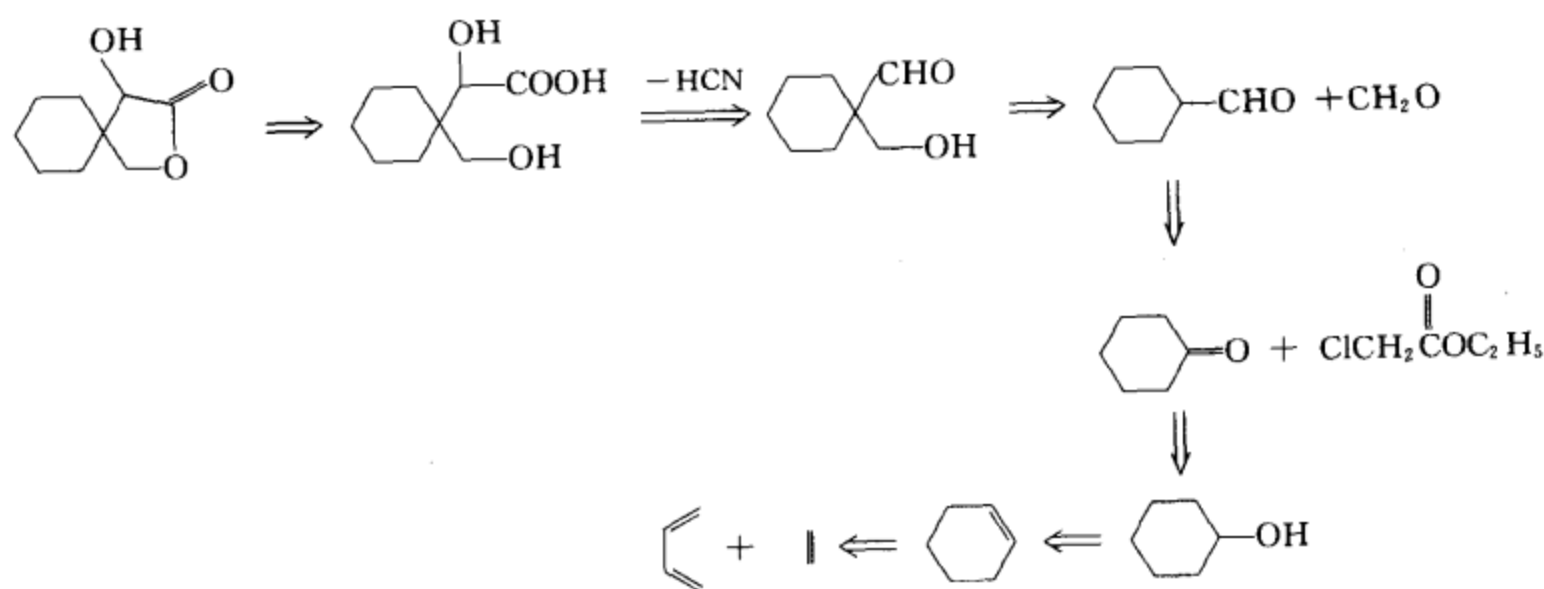


合成设计:

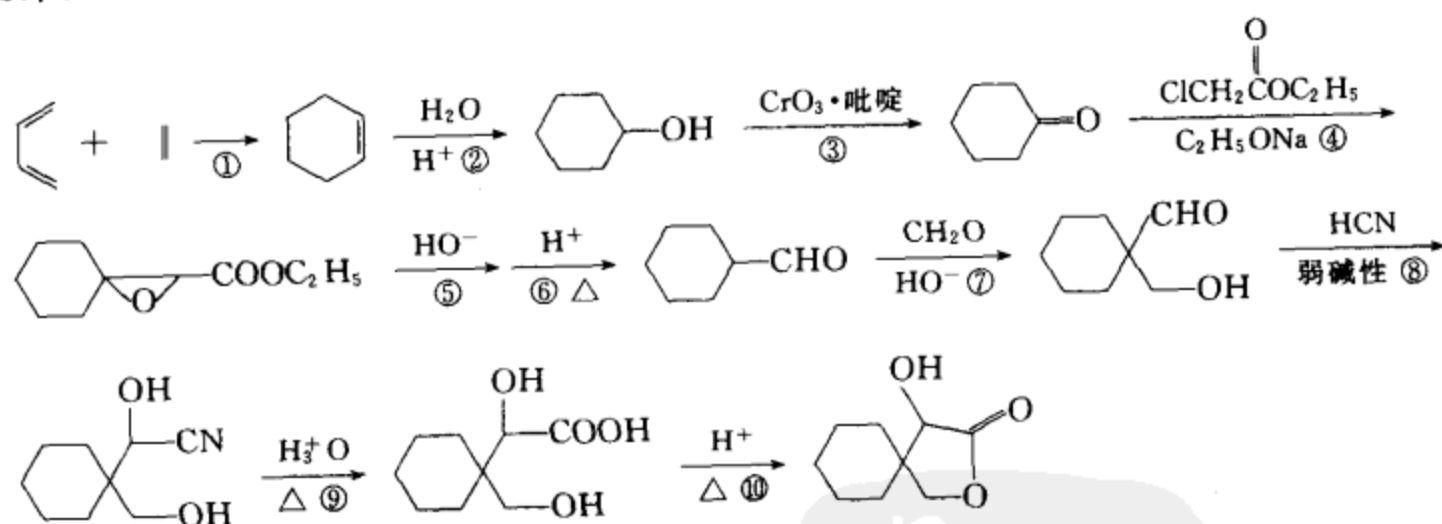


① Diels-Alder 反应, ② 烯烃的臭氧化反应, ③ 臭氧化物的分解反应, ④ 分子内羟醛缩合反应。

(v) 逆合成分析

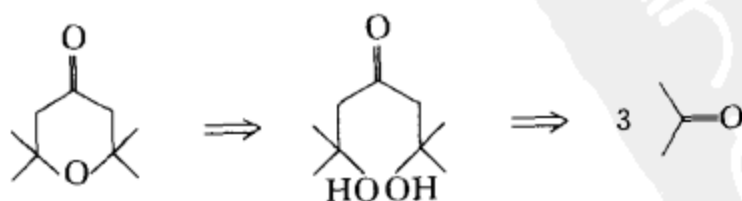


合成设计:

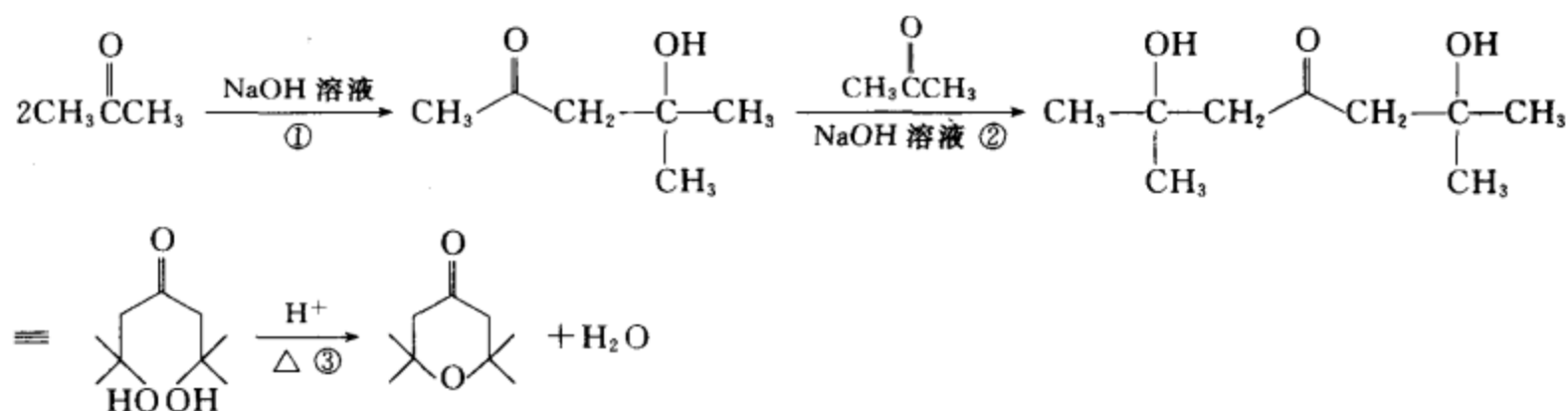


① Diels-Alder 反应, ② 亲电加成, ③ 醇的氧化, ④ Darzen 反应, ⑤ 酯的碱性水解, ⑥ 酸化、然后失羧, ⑦ 羟醛缩合, ⑧ 亲核加成, ⑨ 腈的酸性水解, ⑩ 分子内酯化反应。

(vi) 逆合成分析

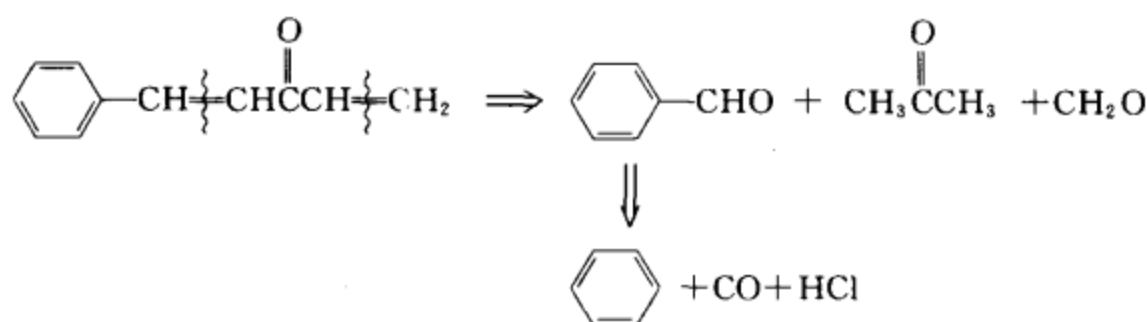


合成设计:

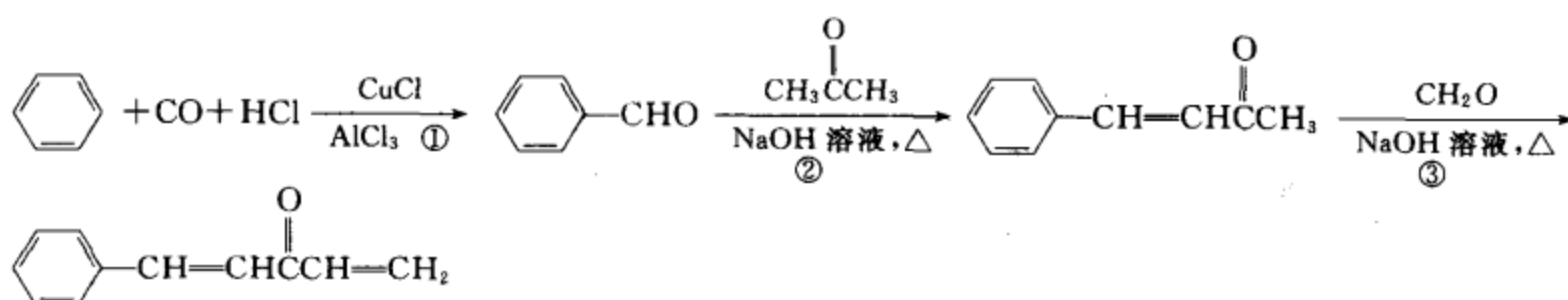


①、② 羟醛缩合反应, ③ 醇的失水反应。

(vii) 逆合成分析



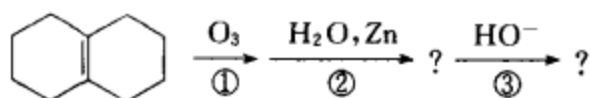
合成设计:



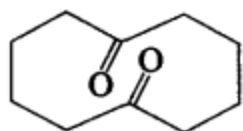
① Gattormann-Koch 反应, ②、③ 均为羟醛缩合, 然后失水。

[考核内容] (1) 逆合成分析的能力; (2) 灵活运用各种反应, 合成目标化合物。

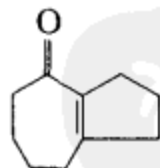
习题 15-37 完成下列反应式, 并写出③的反应机理。



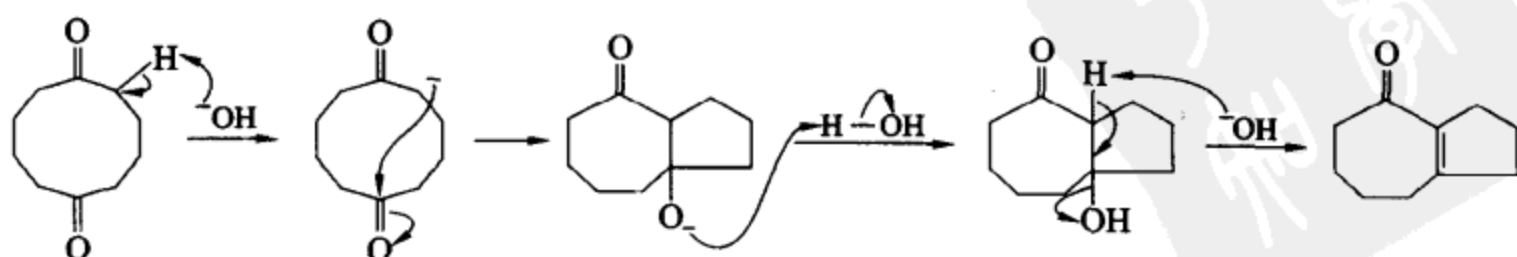
[答案] 中间产物:



最终产物:

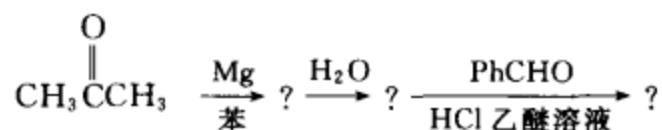


③的反应机理:

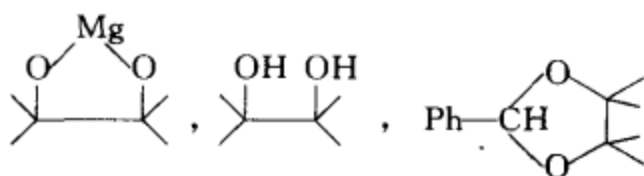


[考核内容] (1) 烯烃的臭氧化-分解反应;(2) 羟醛缩合反应及其反应机理。

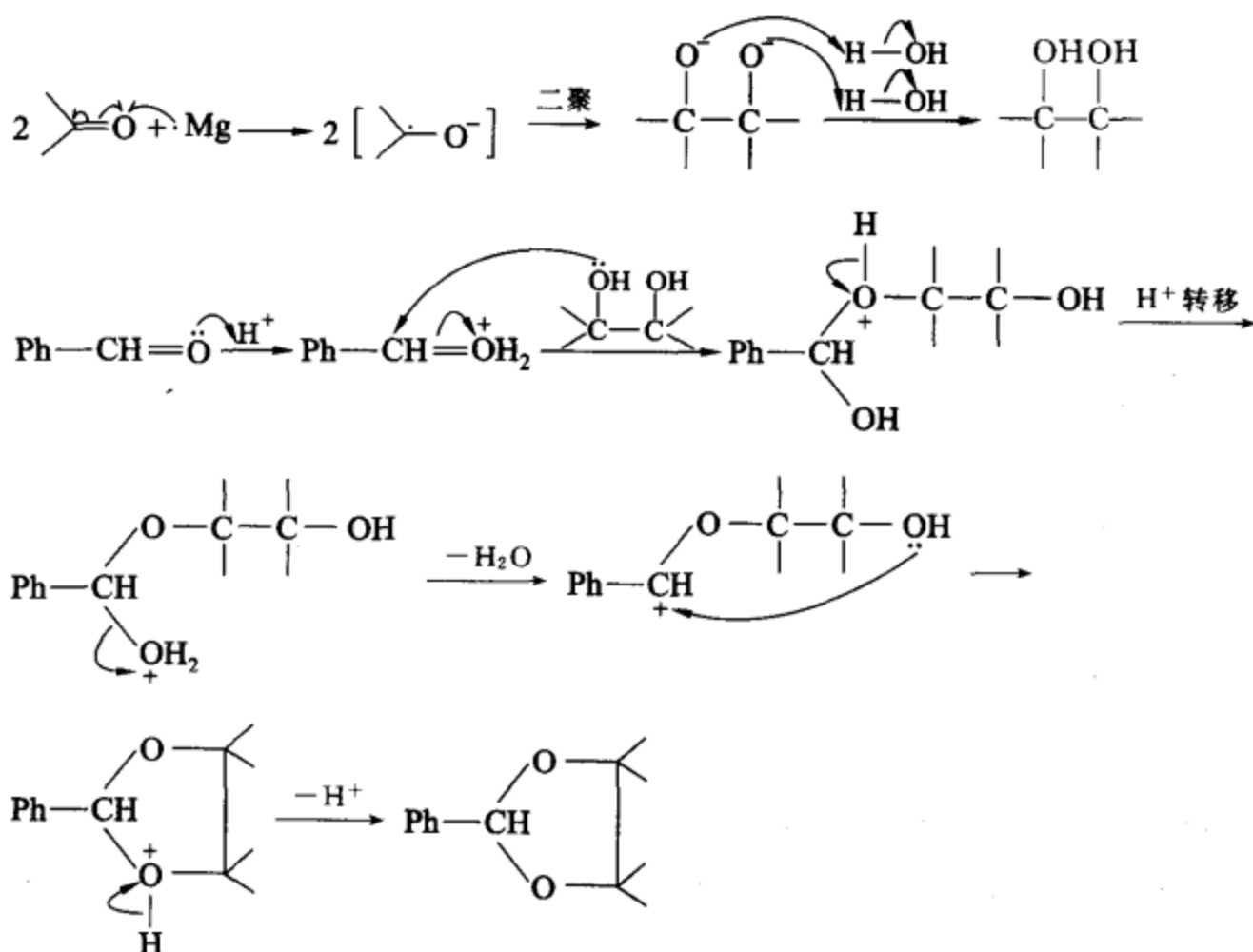
习题 15-38 完成下列反应式,并写出每一步的反应机理。



[答案] 中间产物和最终产物:

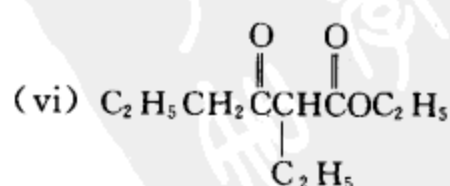
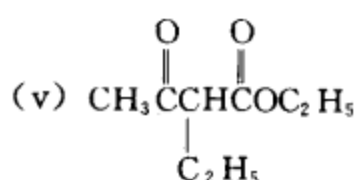
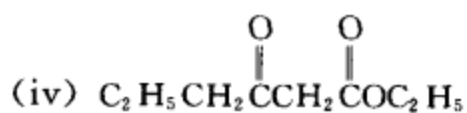
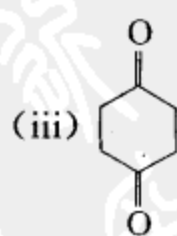
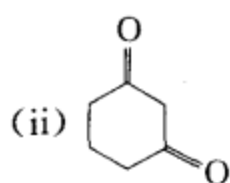
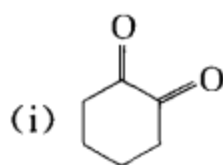


反应机理:

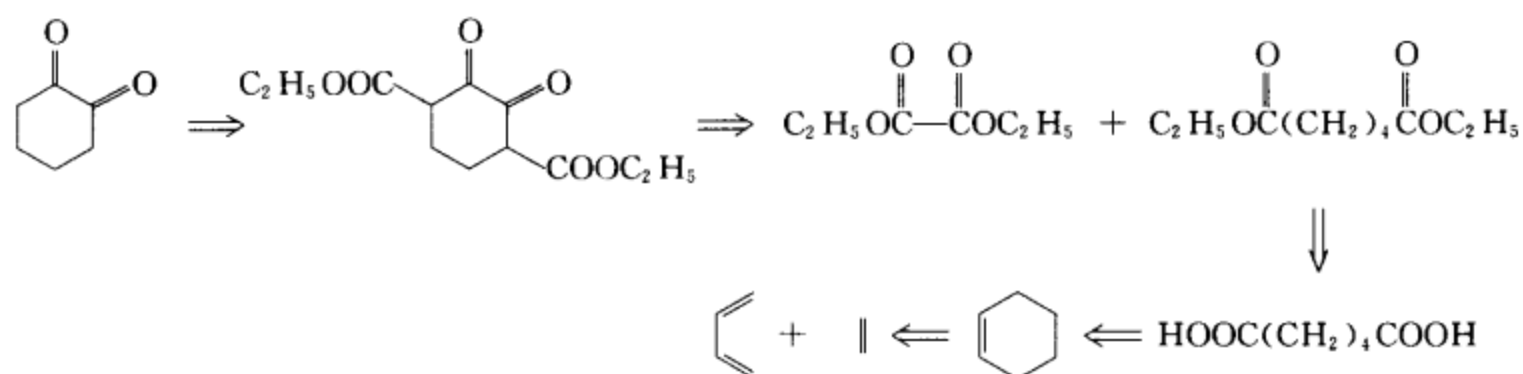


[考核内容] (1) 酮的双分子还原反应及机理;(2) 形成缩醛的反应及机理。

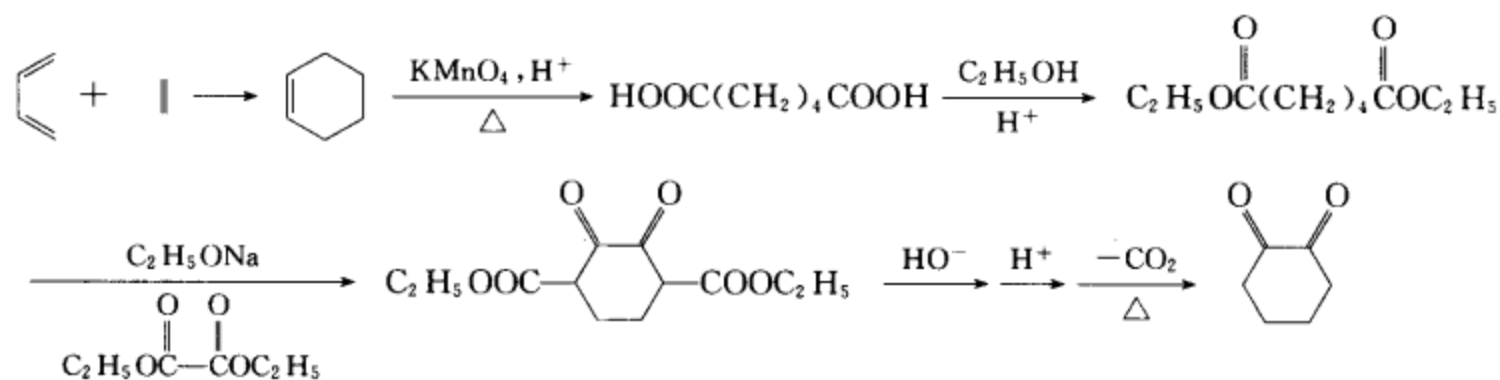
习题 15-39 由简单的原料制备下列化合物。



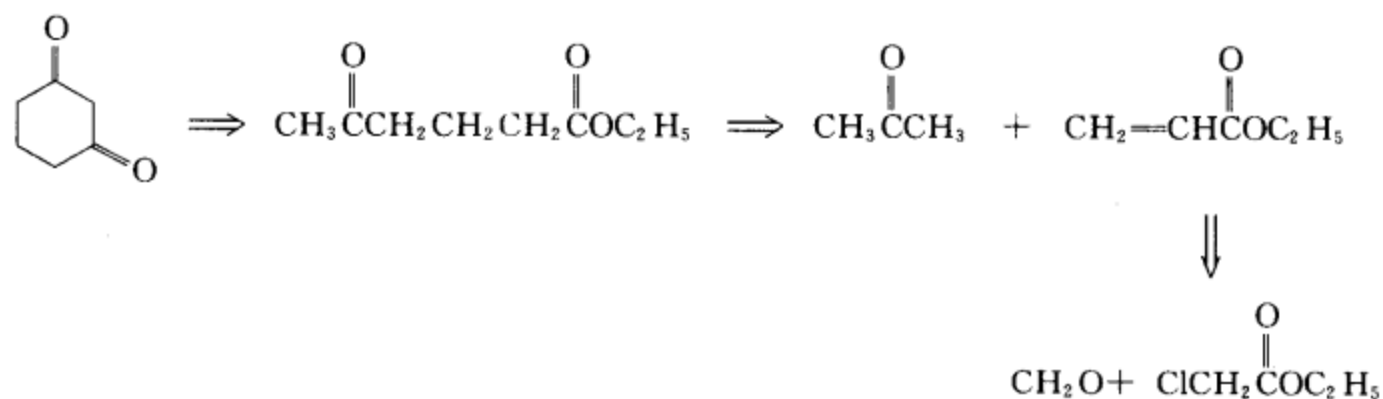
[答案] (i) 逆合成分析



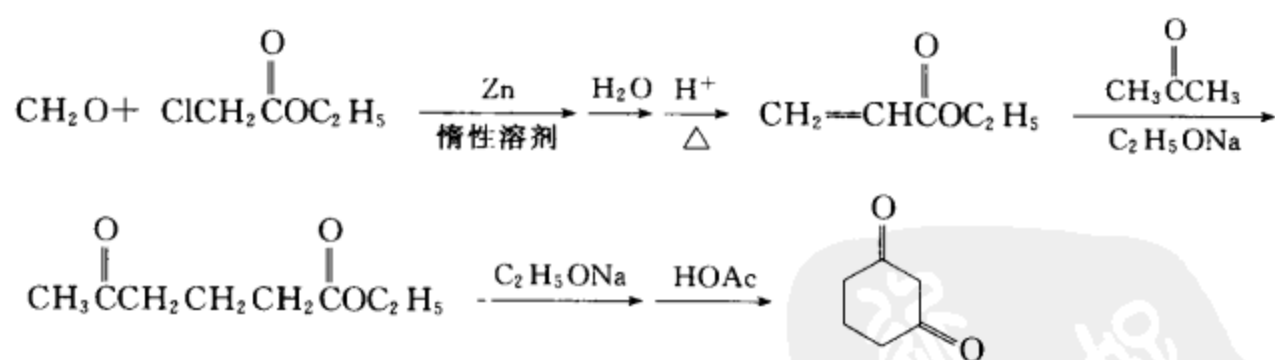
合成设计:



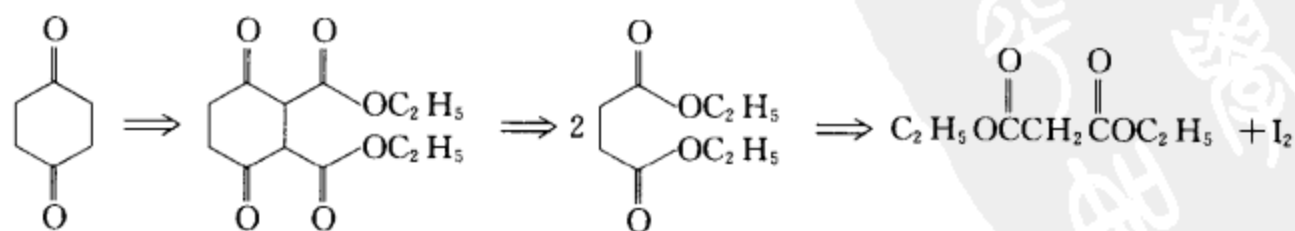
(ii) 逆合成分析



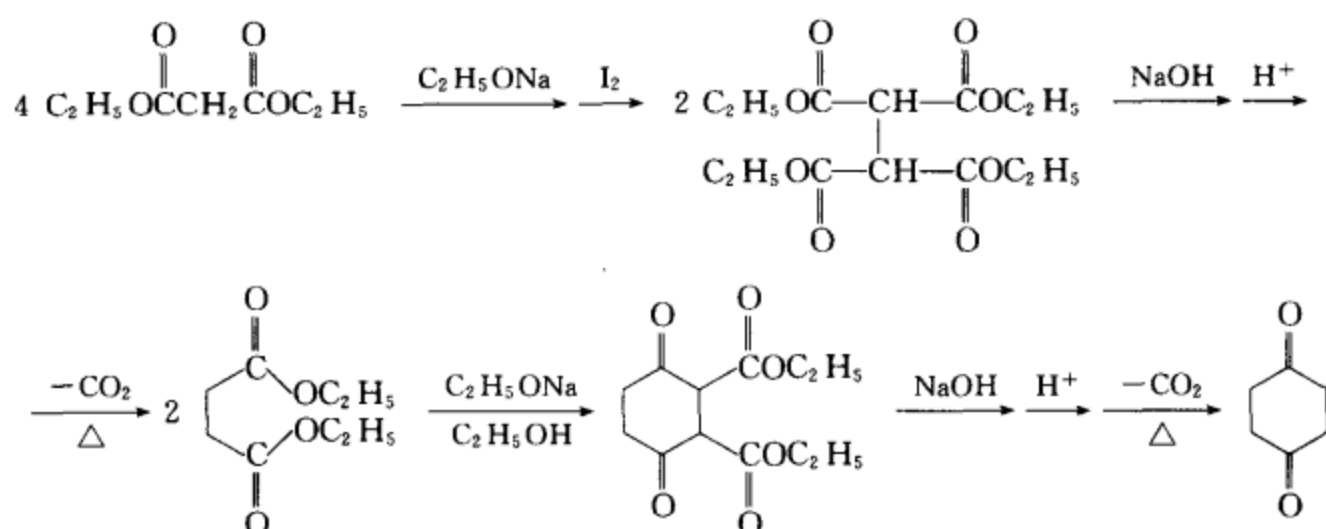
合成设计:



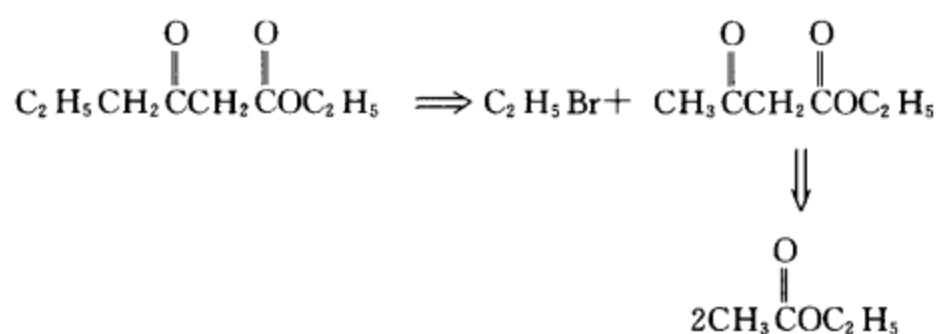
(iii) 逆合成分析



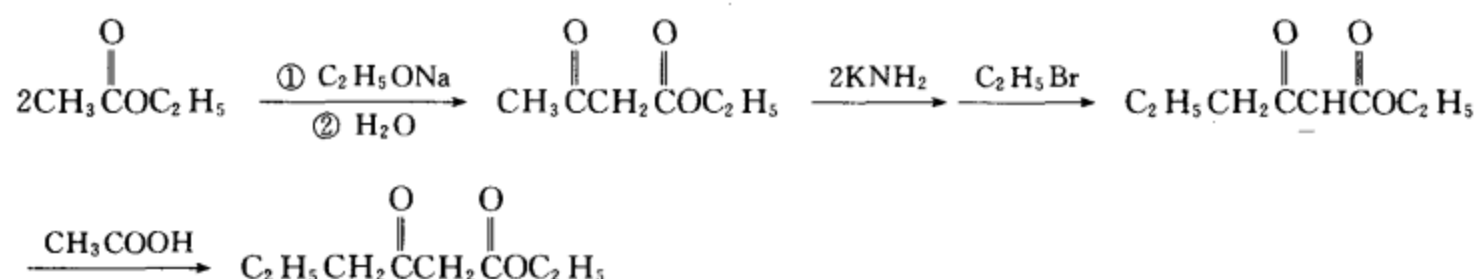
合成设计:



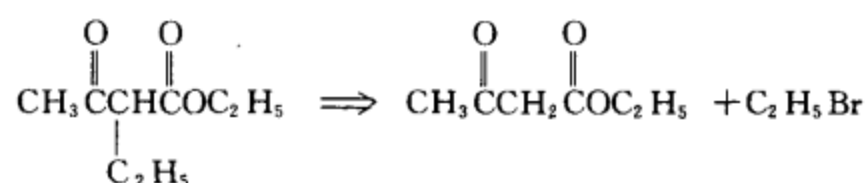
(iv) 逆合成分析



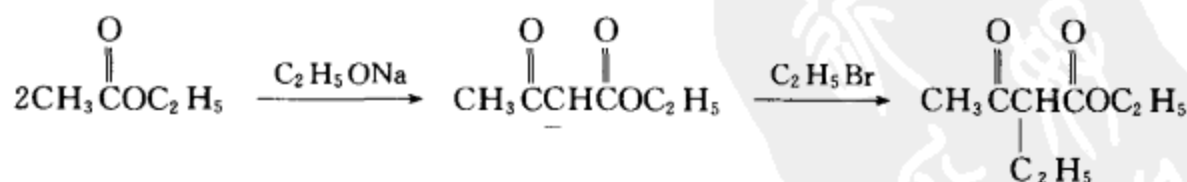
合成设计:



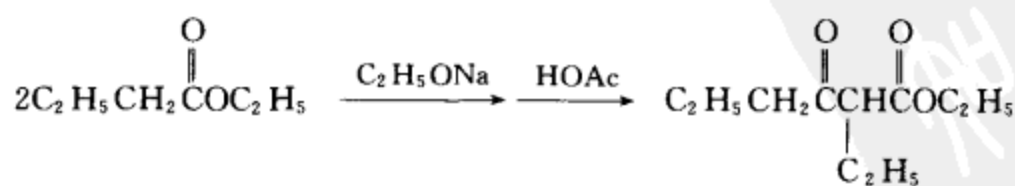
(v) 逆合成分析



合成设计:



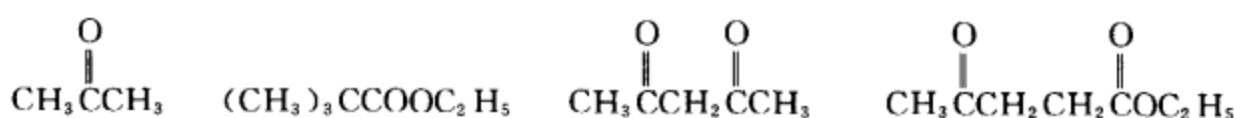
(vi) 合成设计



本题(i),(ii),(iii)提供了合成1,2-二羰基、1,3-二羰基、1,4-二羰基化合物比较通用的合成方法。本题(iv),(v),(vi)提供了制备 γ -羟基乙酰乙酸乙酯、 α -羟基乙酰乙酸乙酯和 α,γ -对称取代的乙酰乙酸乙酯的合成方法。

[考核内容] (1) 1,2-二羰基、1,3-二羰基、1,4-二羰基化合物的合成;(2) α -羟基、 γ -羟基或 α,γ -二羟基乙酰乙酸乙酯的合成。

习题 15-40 在四个玻璃试剂瓶中分别装有下列四种化合物:



请选用两种简单的试剂,鉴别哪一个试剂瓶中装的是 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ 。

[答案] $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ 的烯醇含量较高,可以采用检验烯醇的方法来鉴别。

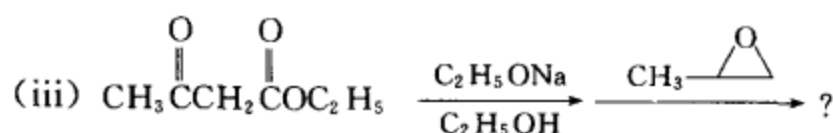
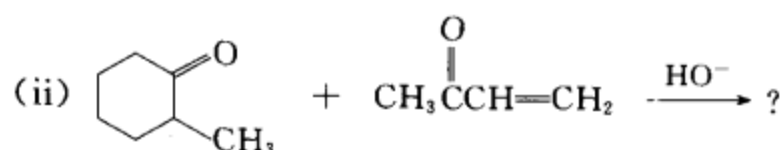
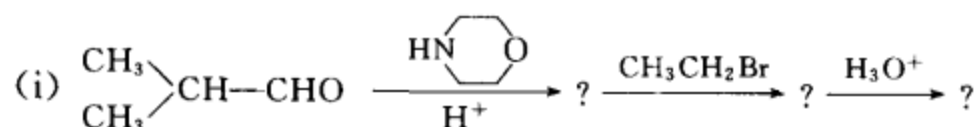
方法一:用 FeCl_3 溶液检验 三氯化铁溶液能与烯醇生成红褐色或红紫色络合物(酚干扰反应)。

方法二:用铬酐的硫酸水溶液检验 烯醇可在2秒钟内与铬酐的硫酸水溶液反应,使其由橙色转变为不透明的蓝绿色。(1. 2秒钟之后发生颜色变化为负反应。2. 一级醇、二级醇、醛也呈正反应。)

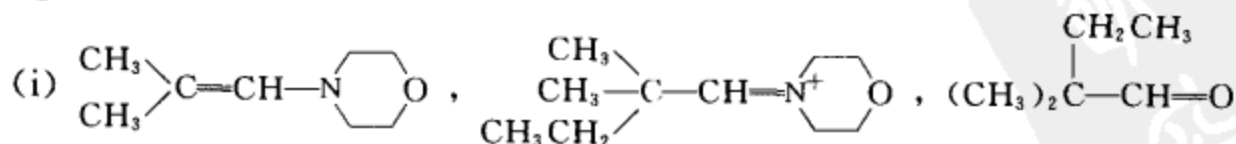
其它三种化合物不发生上述反应。

[考核内容] (1) 烯醇的鉴别;(2) 酮式和烯醇式的互变异构,结构与烯醇式含量的关系。

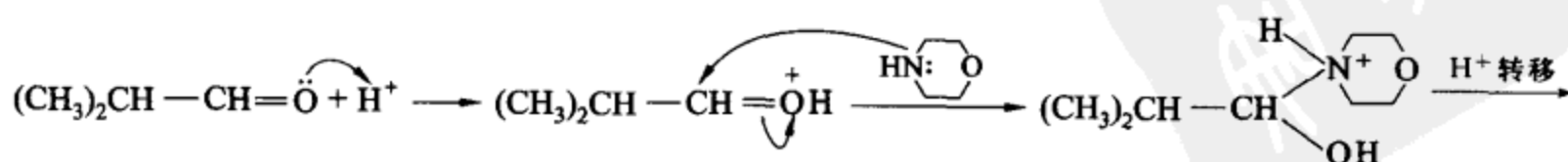
习题 15-41 完成反应式并写出下列各步反应的反应机理。

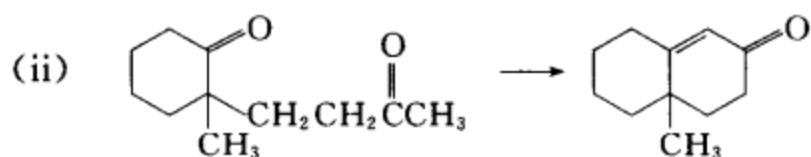
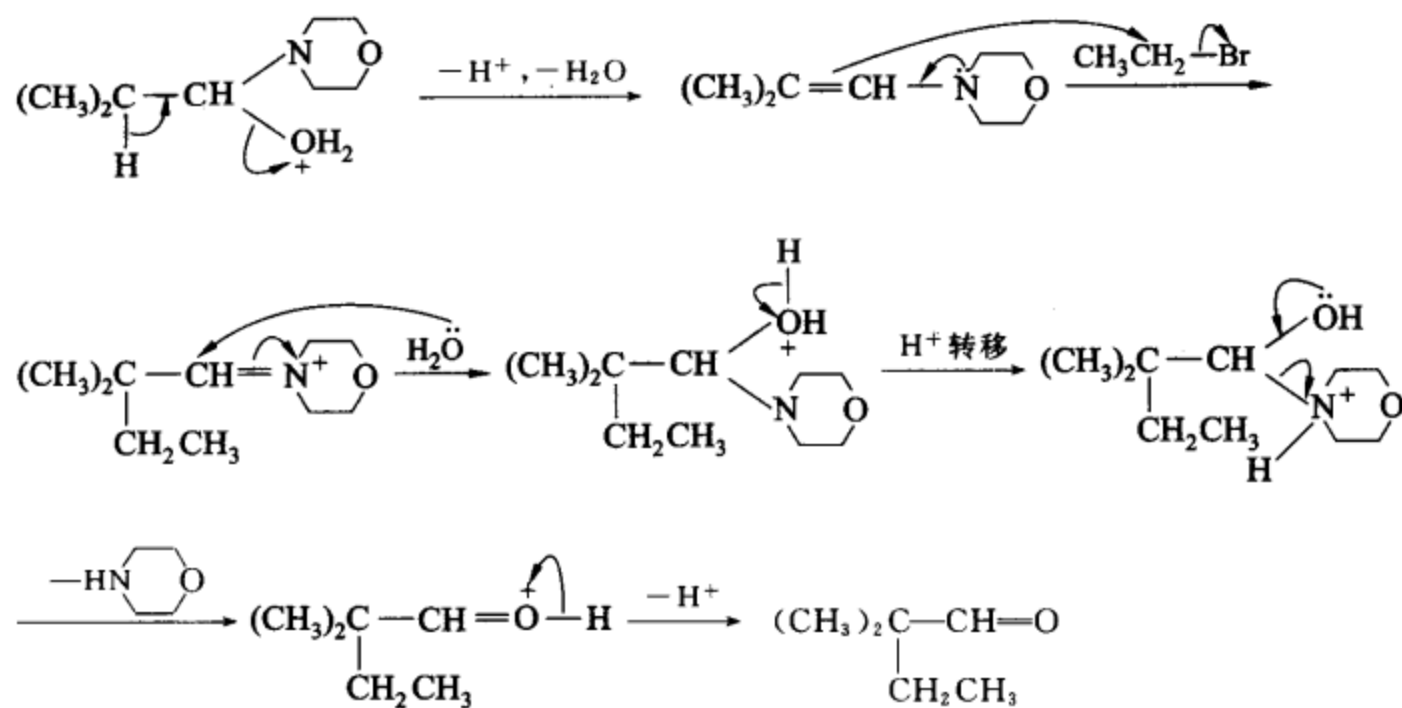


[答案]

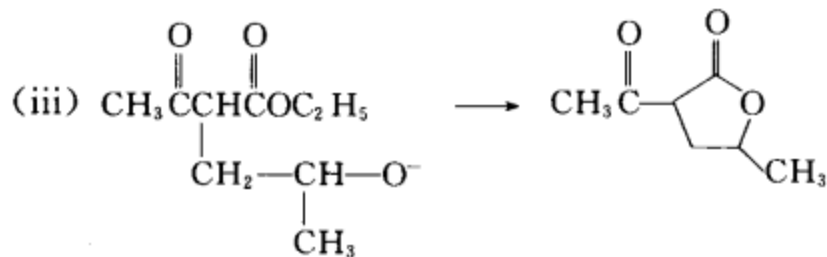
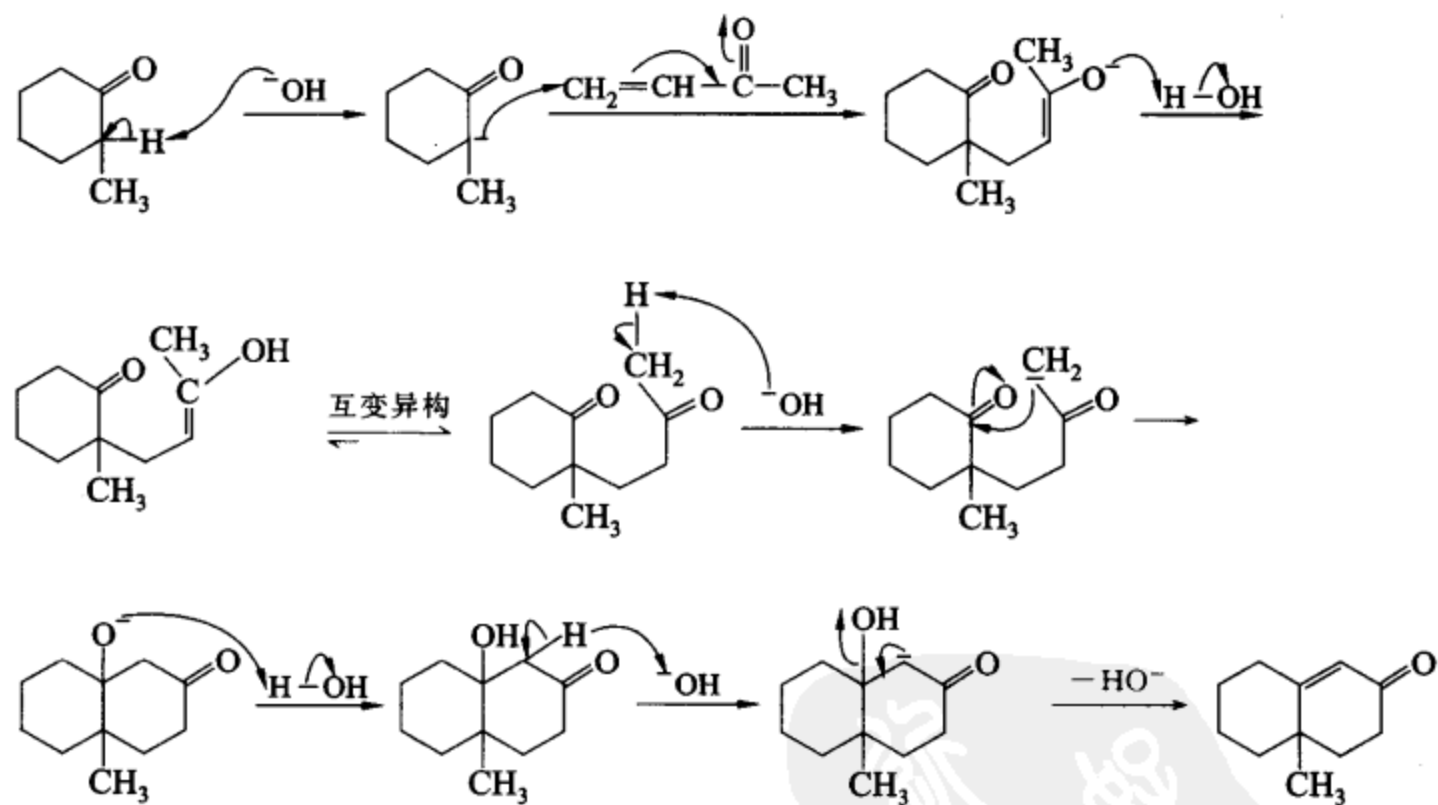


反应机理:

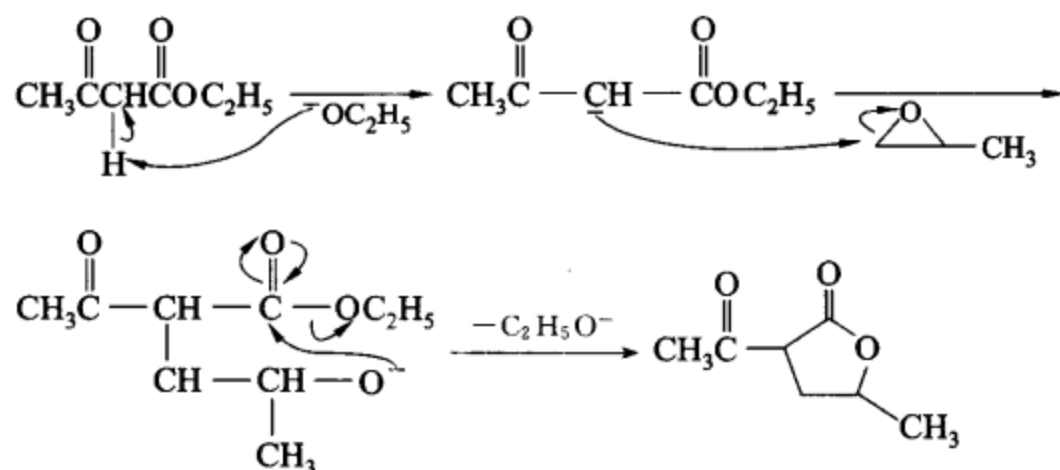




反应机理:

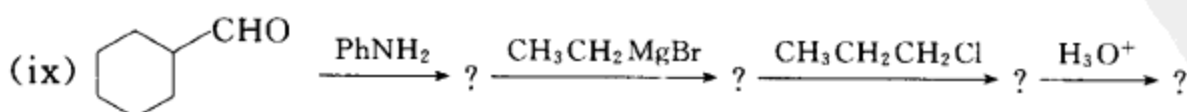
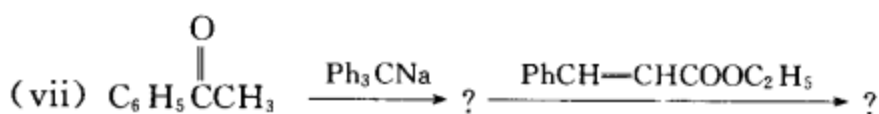
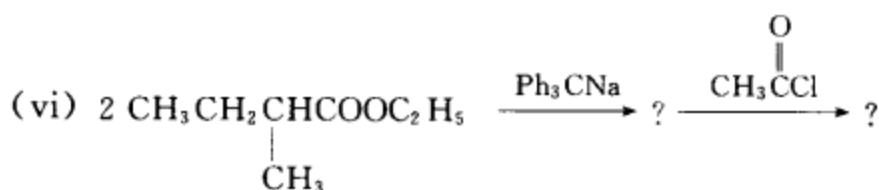
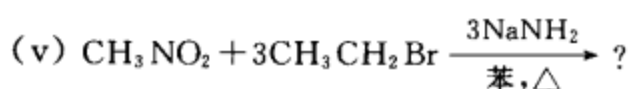
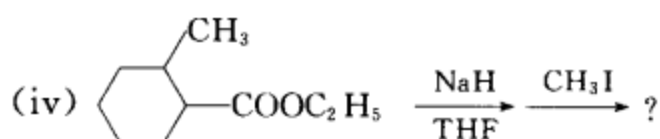
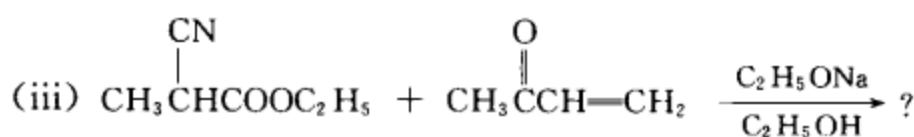
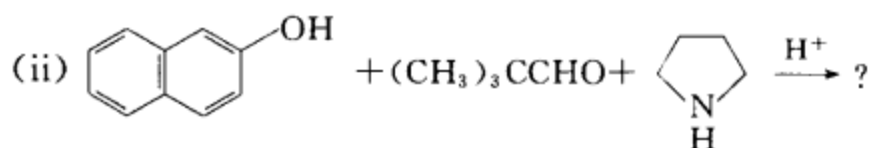
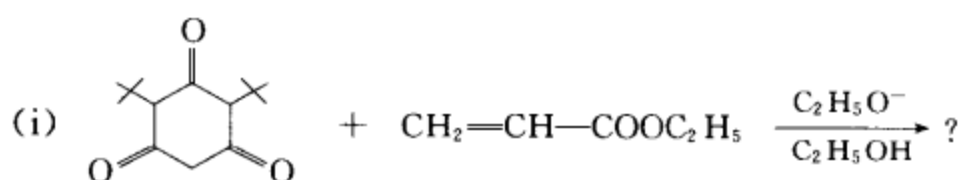


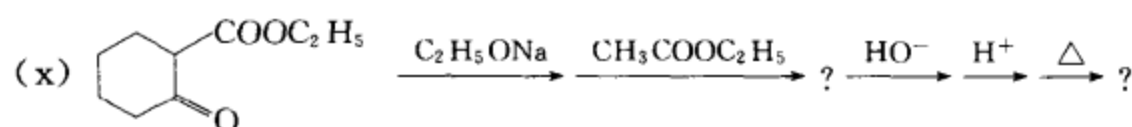
反应机理:



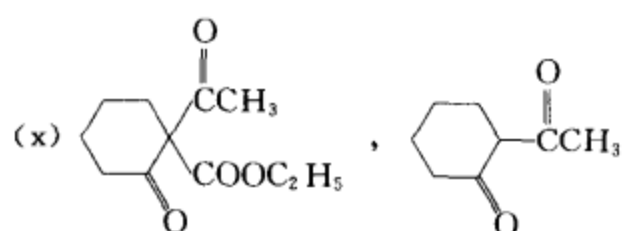
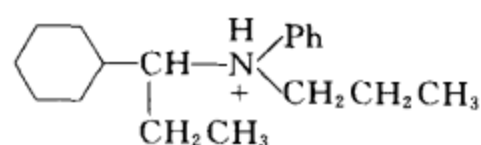
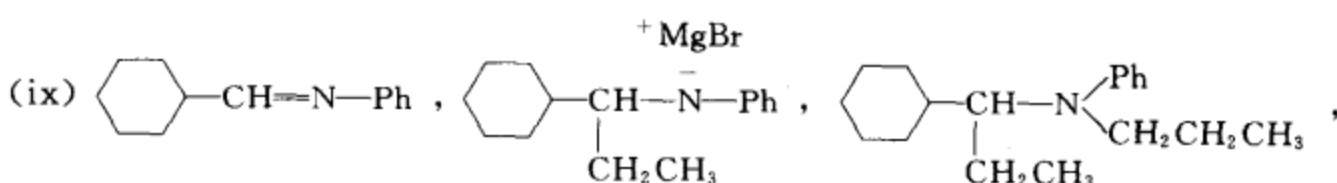
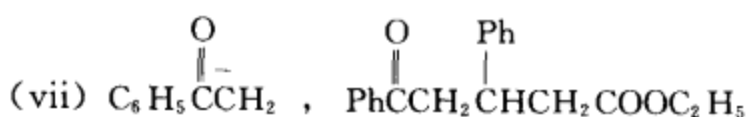
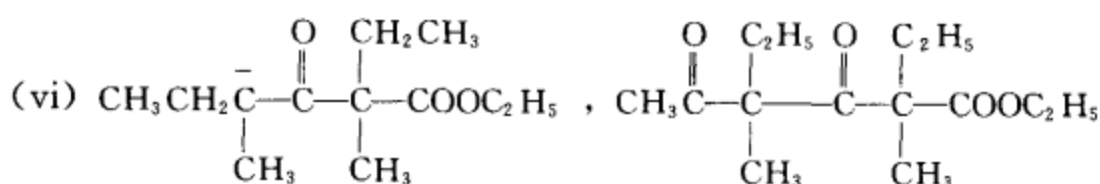
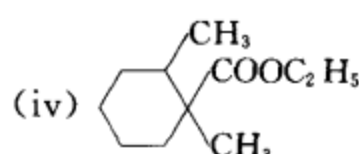
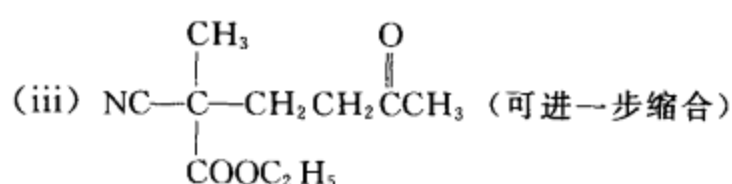
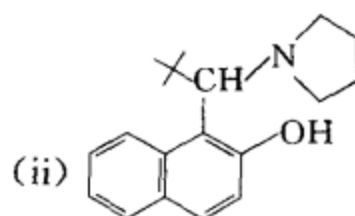
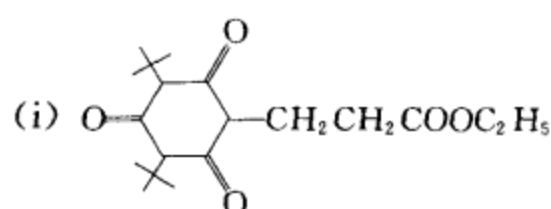
[考核内容] (1) 醛经烯胺完成 α -碳上的烷基化反应及相应的反应机理。(2) Robinson 缩环反应及相应的反应机理。(3) 碳负离子和环氧化合物的亲核开环反应, 分子内的酯交换反应和相应的反应机理。

习题 15-42 完成下列反应式:



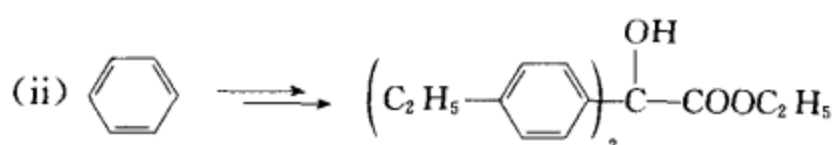
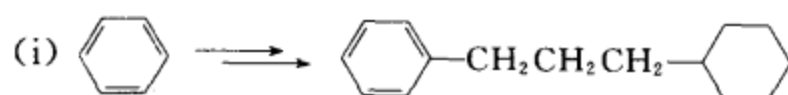


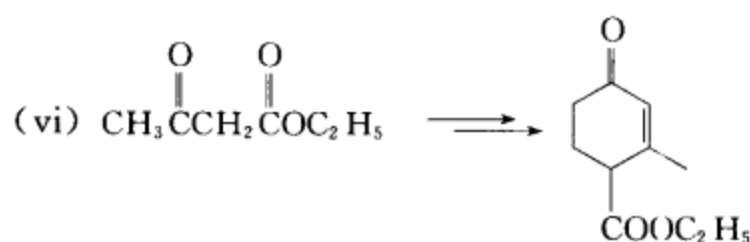
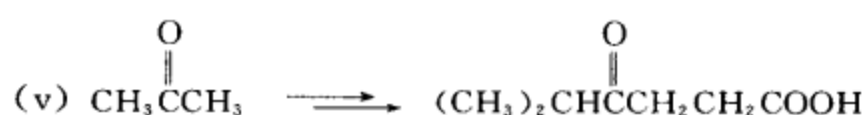
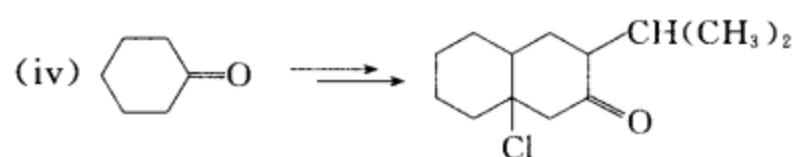
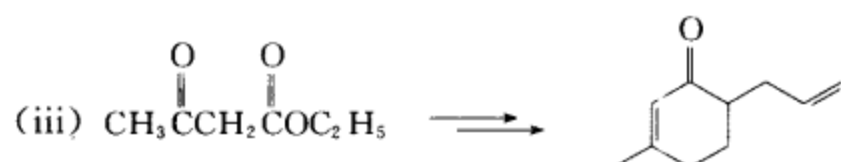
[答案]



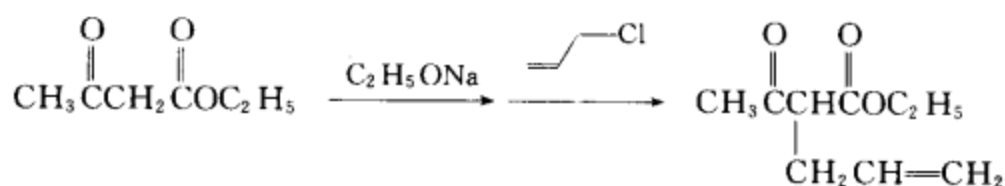
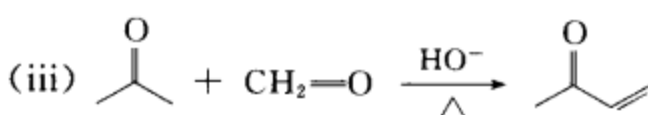
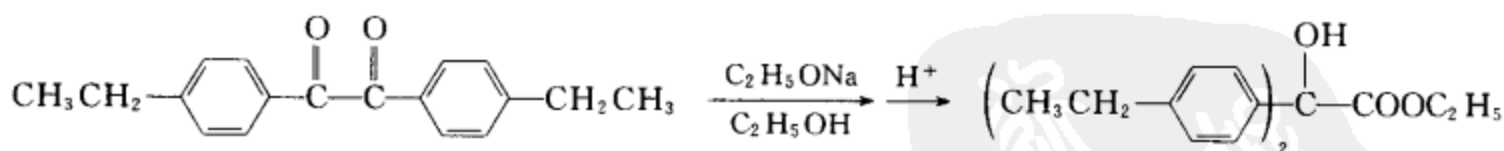
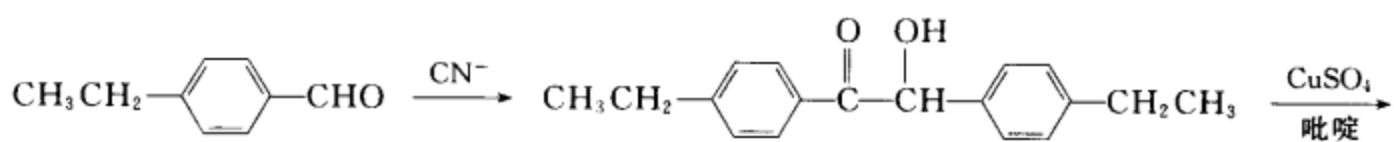
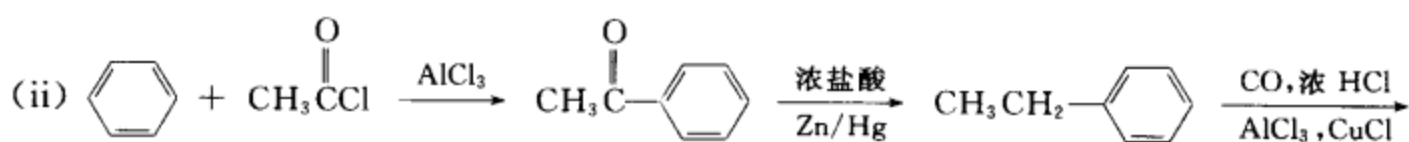
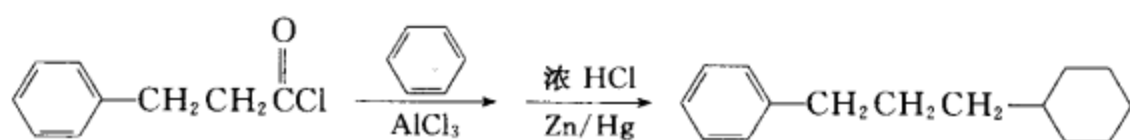
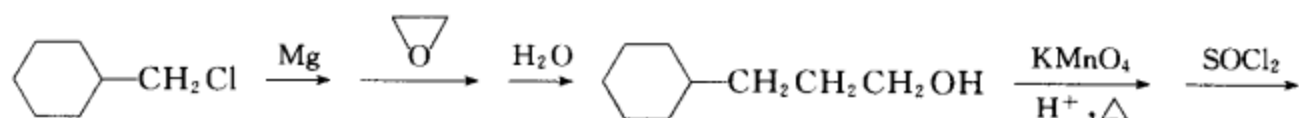
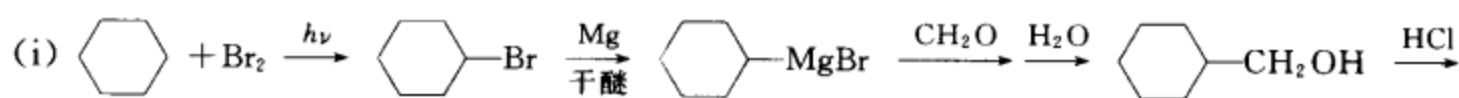
[考核内容] 碳负离子的各种反应。

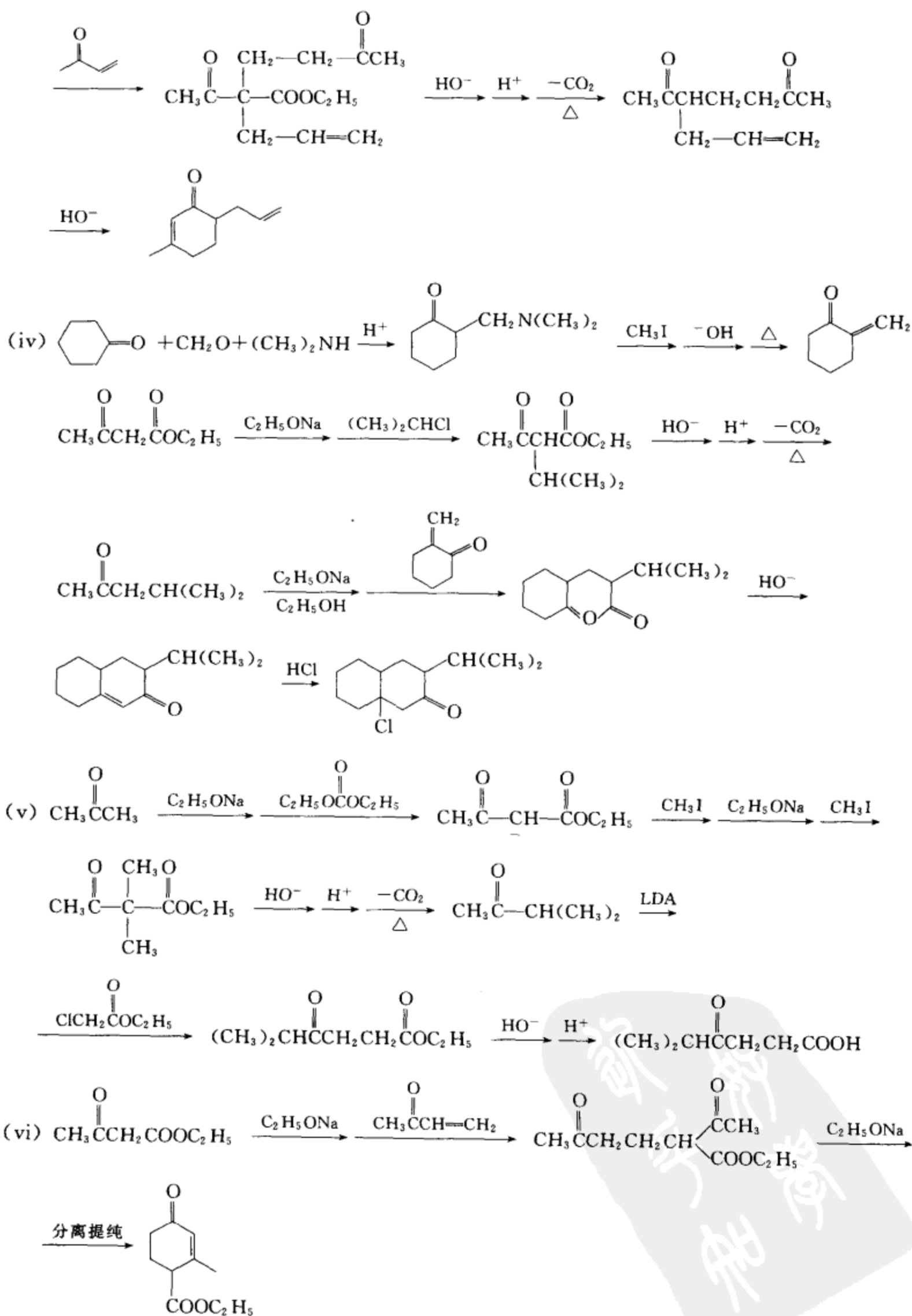
习题 15-43 选用合适的试剂,完成下列转换。





[答案]





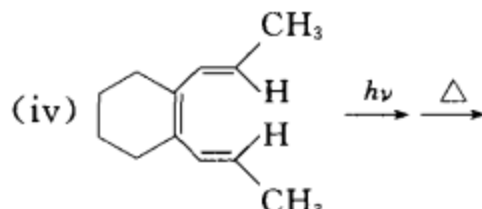
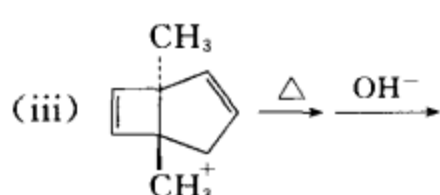
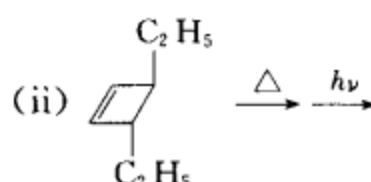
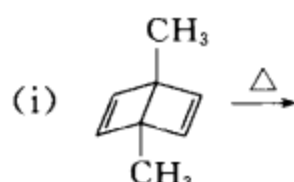
(本题直接写出合成路线,逆合成分析留给读者去做,根据不同的逆合成分析可以设计出不同的合成路线。)

[考核内容] (1) 逆合成分析;(2) 综合运用各种反应组建分子的能力。

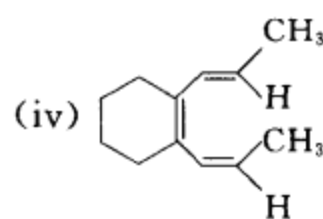
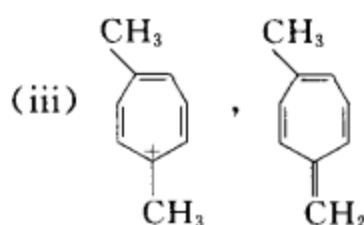
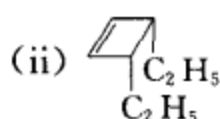
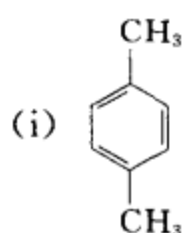


第 16 章 周环反应

习题 16-1 完成下列反应式：

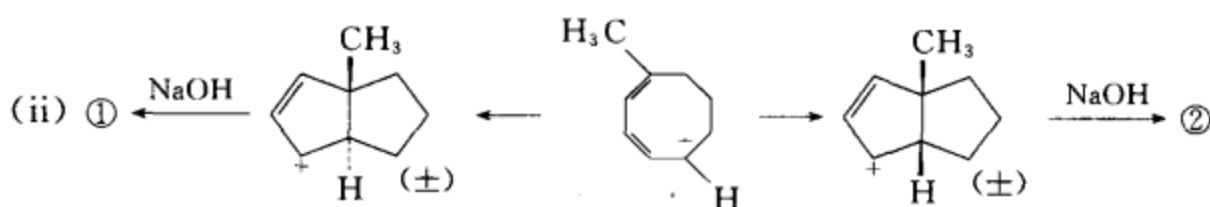
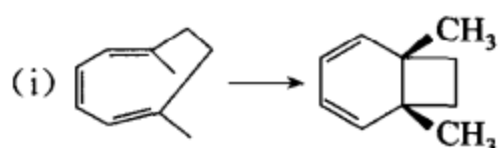


[答案]



[考核内容] 电环化反应的选择规则及应用。

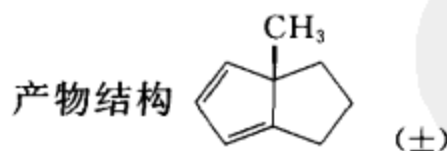
习题 16-2 写出下列反应的条件产物及产物的名称。



[答案] (i) 反应条件： $h\nu$

产物名称： $(1R,6S)$ -1,6-二甲基二环[4.2.0]-2,4-辛二烯

(ii) ① 反应条件：加热



产物名称： $(1S)$ -1-甲基二环[3.3.0]-2,4-辛二烯

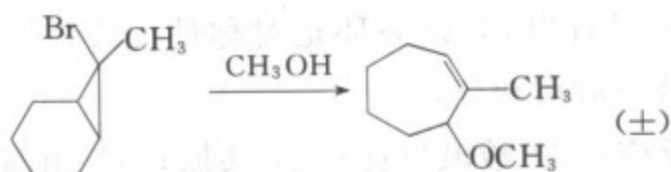
或 $(1R)$ -1-甲基二环[3.3.0]-2,4-辛二烯

② 反应条件：光照

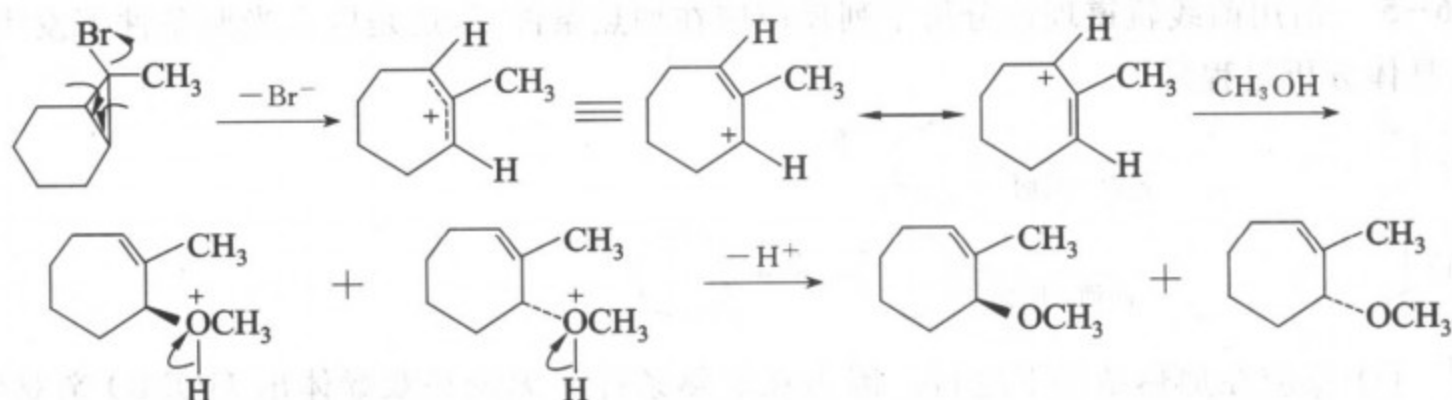
产物结构和产物名称与①相同。

[考核内容] (1) 电环化反应的选择规则及应用；(2) 桥环化合物的命名。

习题 16-3 请为下列反应设计合适的反应机理：



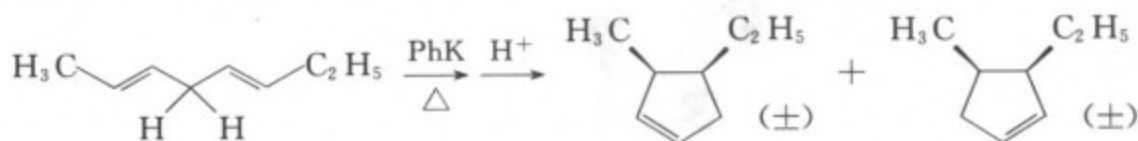
[答案]



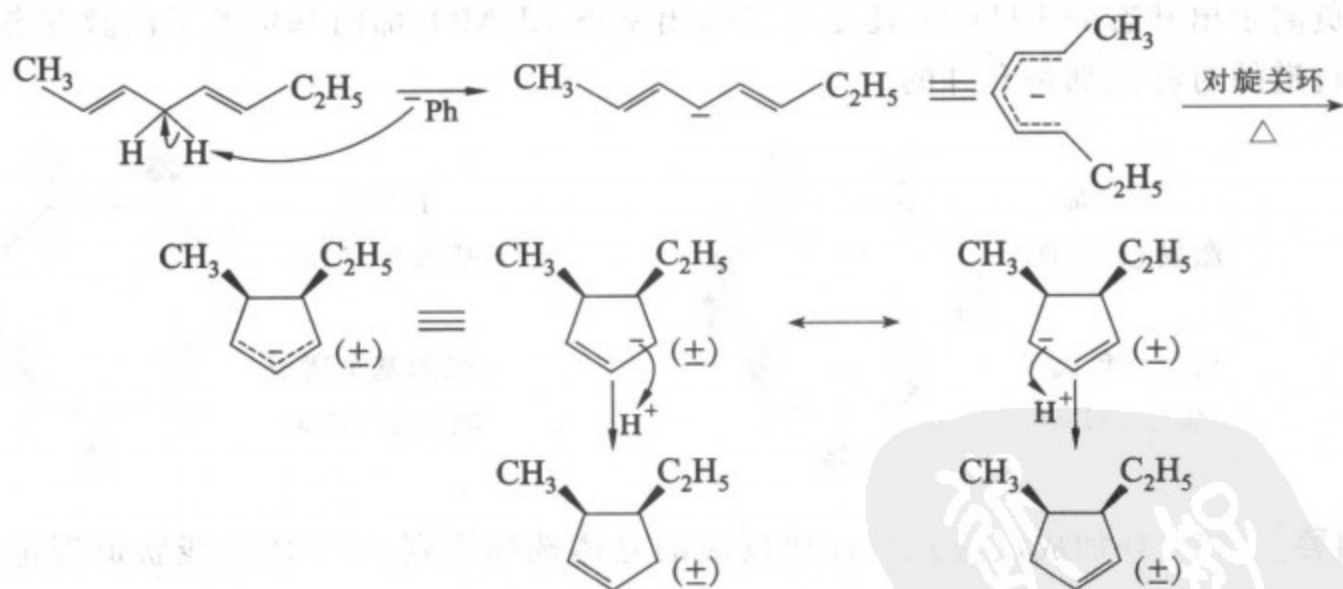
第一步反应的说明: 由于溴的电负性比碳大, 所以碳溴键的一对成键电子偏向于溴, 碳略带正性。三元环经内向对旋开环、断裂键的一对电子经 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应使溴负离子离去。上述开环反应和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应协同完成, 最后得烯丙基型碳正离子。

[考核内容] (1) 电开环反应; (2) 亲核取代反应及 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理和 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理; (3) 共振极限式和离域式的表达。

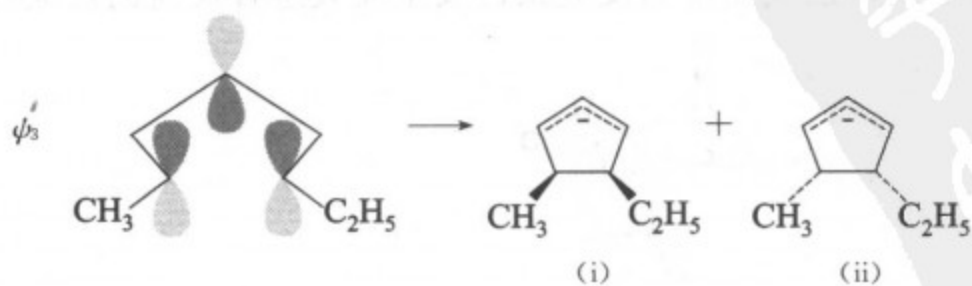
习题 16-4 写出下列反应的反应机理, 并用前线轨道理论解释为什么得到这些产物。



[答案] 反应机理:



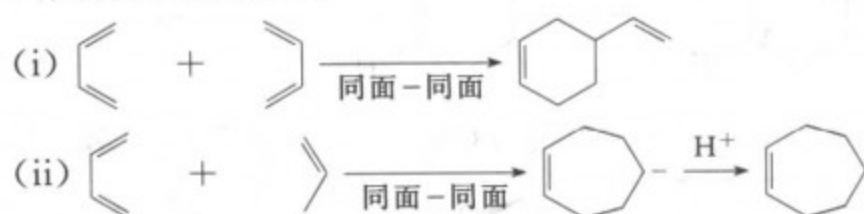
在加热条件下, 戊二烯基负离子的前线轨道是 ψ_3 。



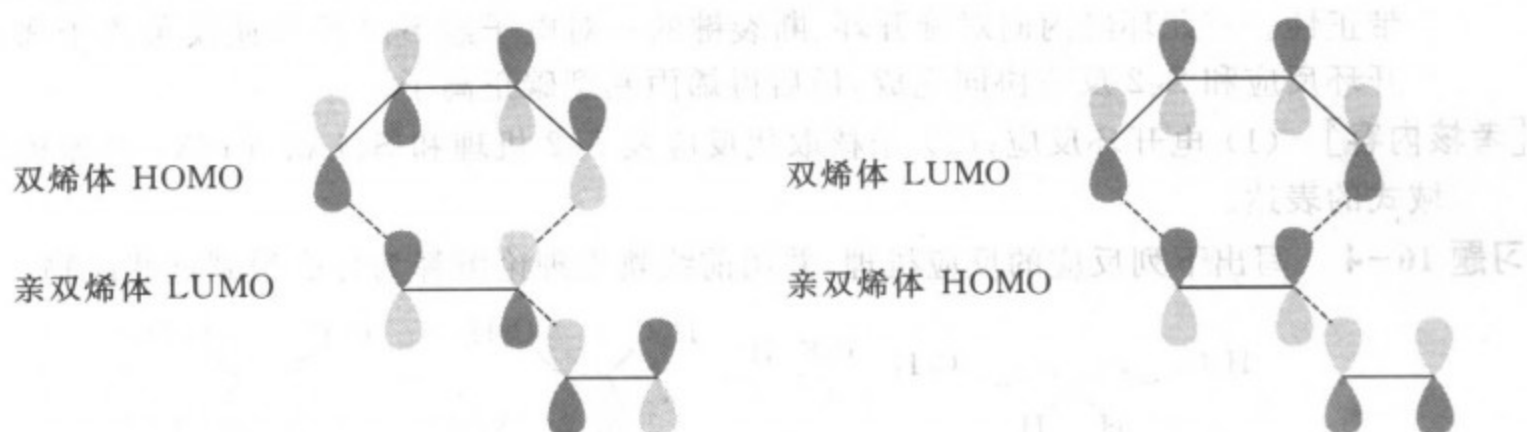
从分子轨道的对称性可以看出,对旋关环是对称性允许的。内向对旋关环得(i),外向对旋关环得(ii),(i)和(ii)是一对对映体。

[考核内容] (1) 电环化反应;(2) 酸碱反应;(3) 共振;(4) 用前线轨道理论来解释电环化反应的立体选择性。

习题 16-5 请用前线轨道理论分析下列反应应在加热条件下,还是应在光照条件下发生(要写出具体的分析过程)。



[答案] (i) 反应在加热条件下进行。因为在加热条件下无论是双烯体出 HOMO 亲双烯体出 LUMO,还是双烯体出 LUMO 亲双烯体出 HOMO,分子轨道的对称性都是允许的。

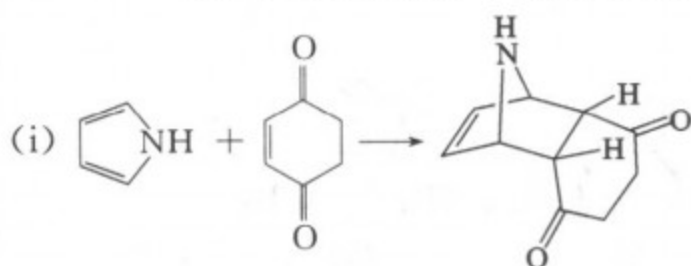


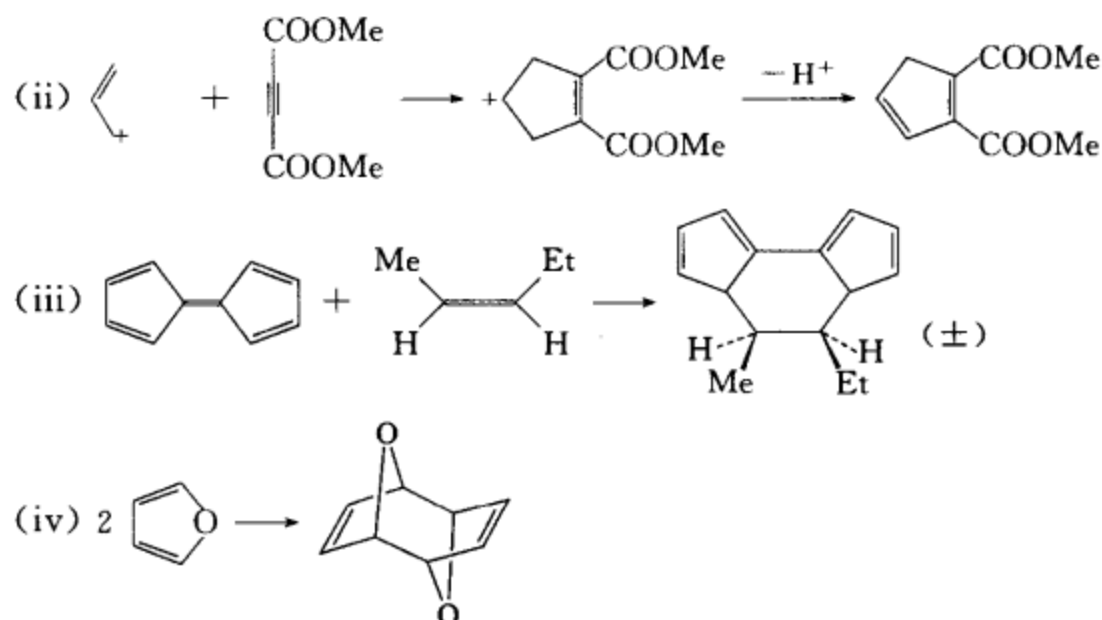
(ii) 反应在光照条件下进行。因为在光照条件下,无论是丁二烯出激发态的 HOMO,烯丙基负离子出基态的 LUMO,还是丁二烯出基态 LUMO,烯丙基负离子出激发态 HOMO,分子轨道的对称性都是允许的。



[考核内容] (1) 环加成反应及环加成反应的立体选择规则;(2) 用前线轨道理论分析环加成反应。

习题 16-6 写出下列环加成反应的反应条件及全面表达各反应的反应类别。

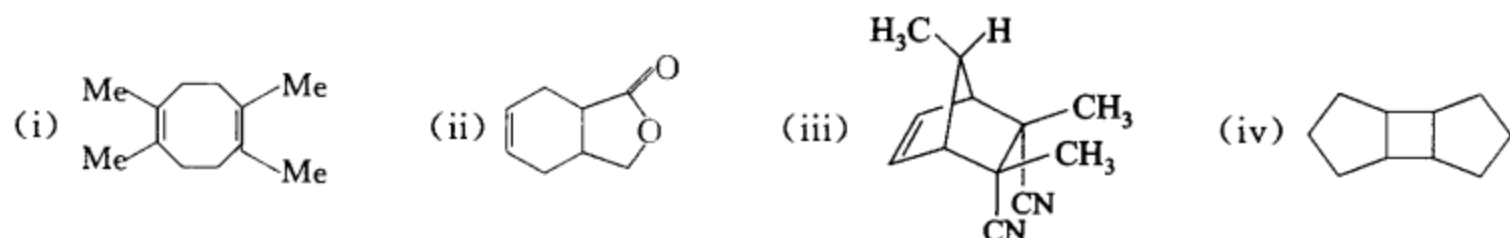




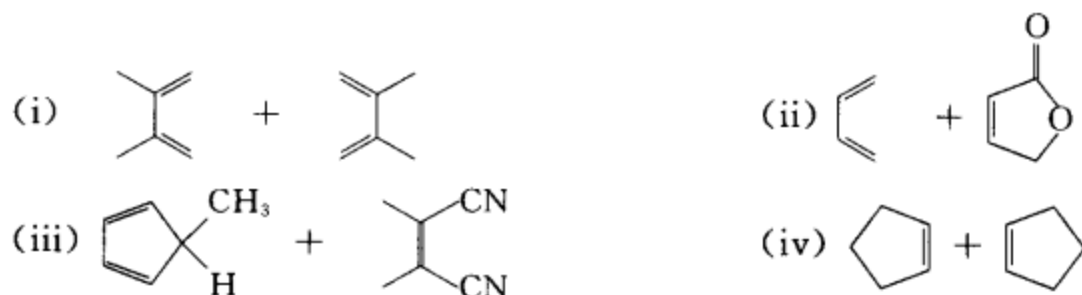
- [答案] (i) 反应条件: 加热 反应类别: $\pi 2_s + \pi 4_s$
 (ii) 反应条件: 光照 反应类别: $\pi 2_s + \pi 2_s$
 (iii) 反应条件: 光照 反应类别: $\pi 2_s + \pi 10_s$
 (iv) 反应条件: 光照 反应类别: $\pi 4_s + \pi 4_s$

[考核内容] (1) 环加成立体选择规则的应用; (2) 环加成反应的表达。

习题 16-7 请选择合适的原料和采用环加成反应制备下列化合物。

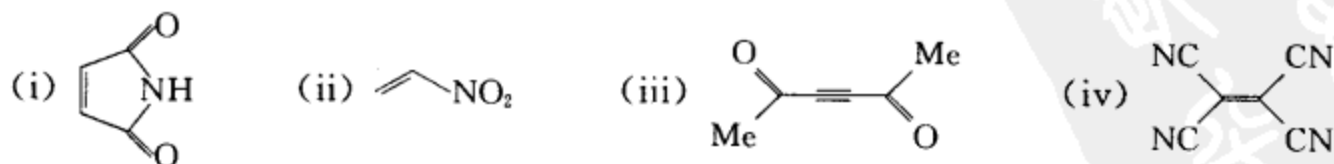


[答案]



[考核内容] 环加成反应的逆向分析。

习题 16-8 下列化合物可与 1,3-丁二烯发生正常的 Diels-Alder 反应, 请按反应难易程度将它们排列成序。



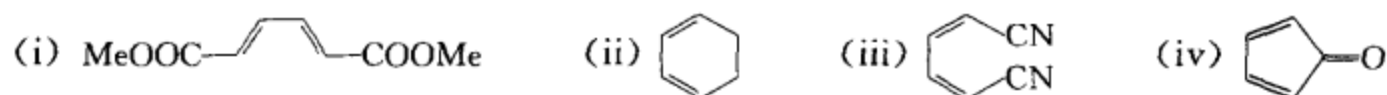
[答案] (iv) > (ii) > (iii) > (i)

(在正常的 Diels-Alder 反应中, 亲双烯体上的吸电子基团使反应易于进行, 给电子基团使反应难于进行。)

[考核内容] (1) Diels-Alder 反应的分类; (2) 正常 Diels-Alder 反应的难易分析。

习题 16-9 下列化合物可与环己烯发生正常的 Diels-Alder 反应, 请按反应难易程度将它们排

列成序。

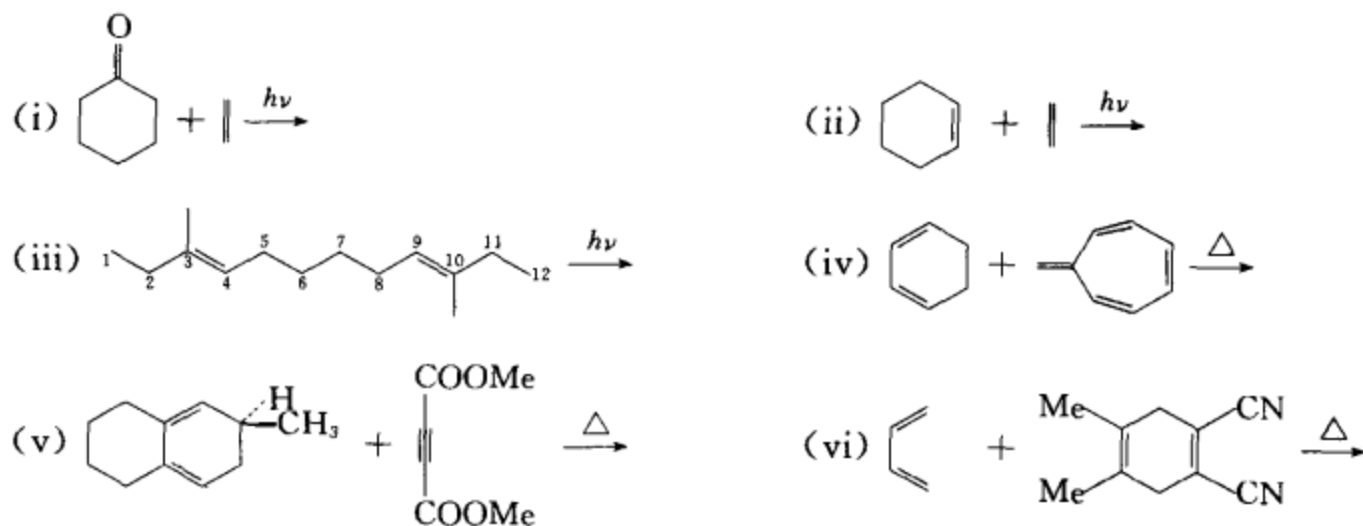


[答案] (ii) > (i) > (iv) > (iii)

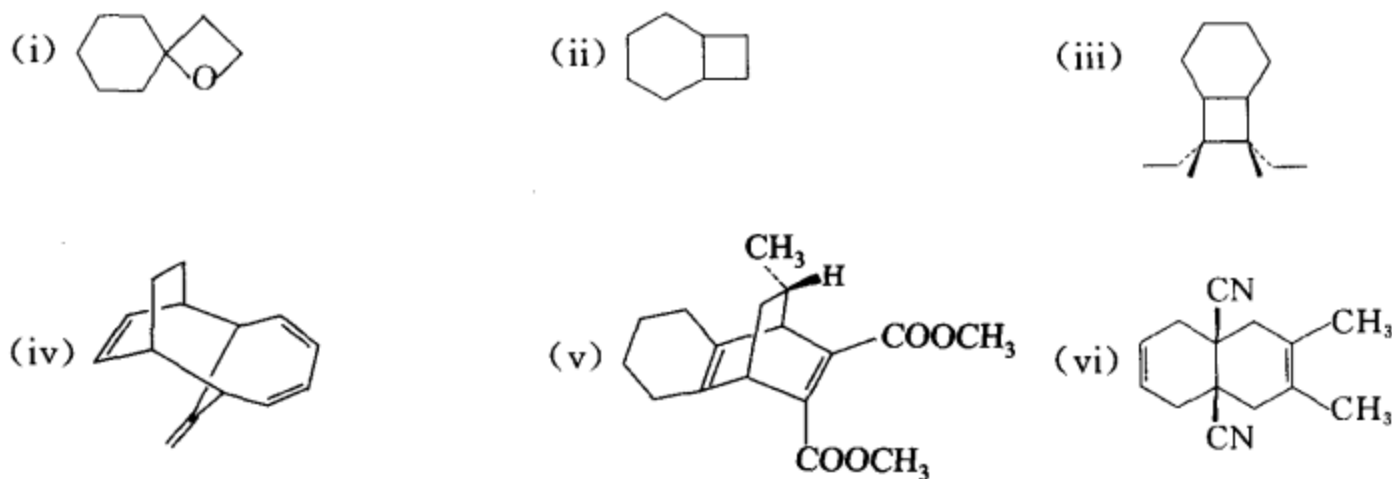
(在正常的 Diels-Alder 反应中, 双烯体上的给电子基团使反应易于进行, 吸电子基团使反应难于进行。)

[考核内容] (1) Diels-Alder 反应的分类; (2) 正常 Diels-Alder 反应的难易分析。

习题 16-10 完成下列反应:

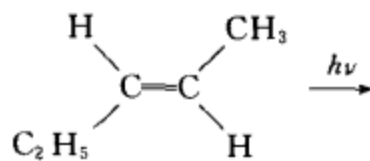


[答案]

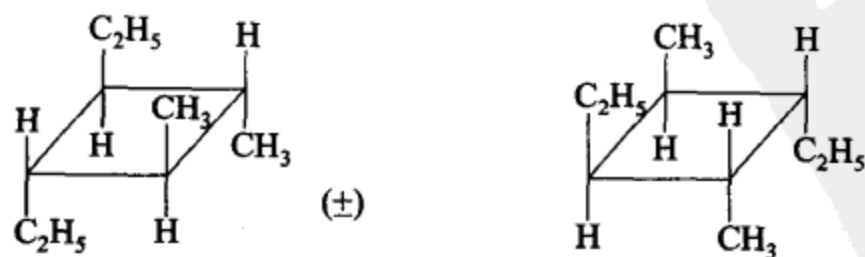


[考核内容] (1) 环加成反应和环加成反应的立体选择规则; (2) 正常的 Diels-Alder 反应的难易判别。

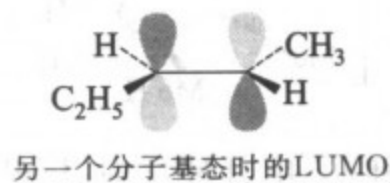
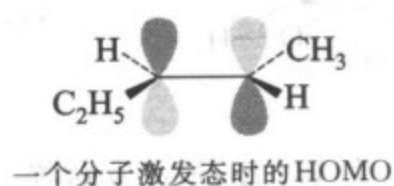
习题 16-11 写出下列反应的产物, 并用前线轨道理论予以解释。



[答案]



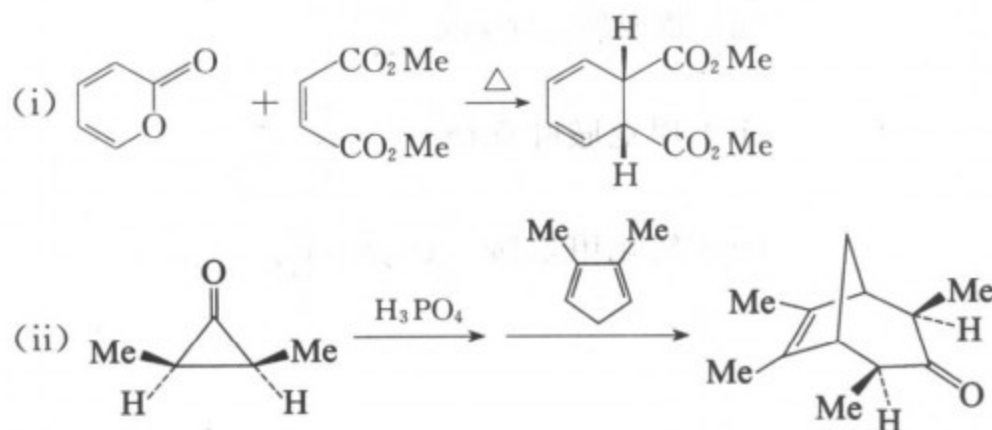
说明：当环加成反应在激发态进行时，要根据一个分子激发态的 HOMO 和另一分子基态的 LUMO 的对称性匹配来预言产物。本题的两根前线轨道为：



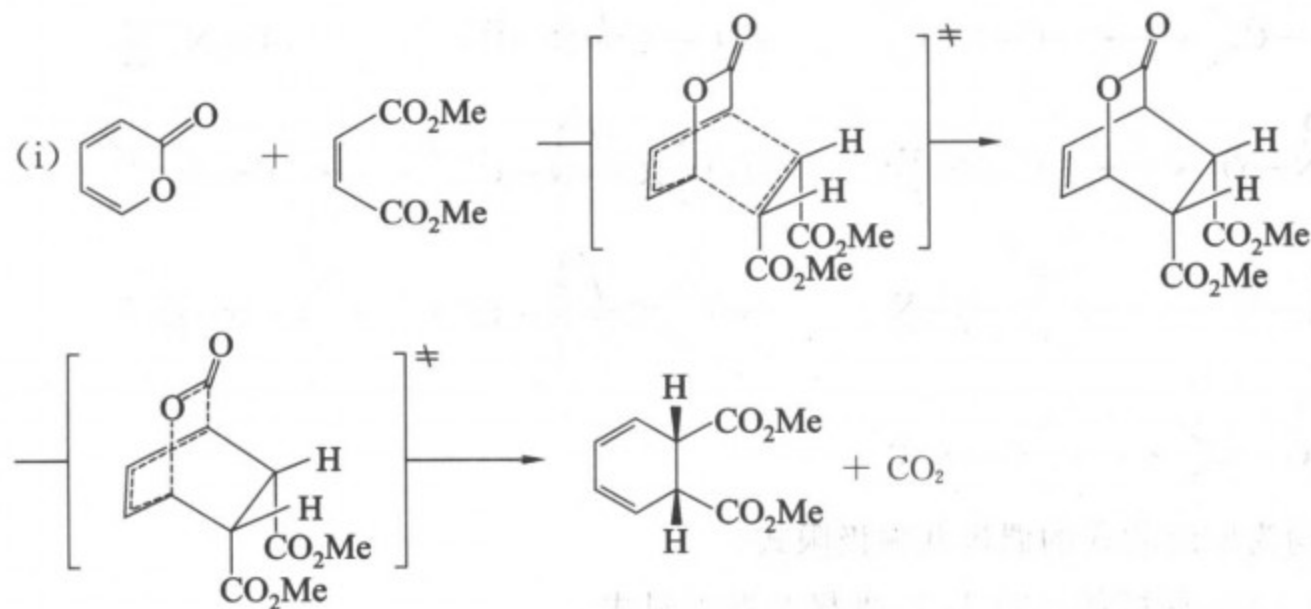
根据对称性合适来进行组合，即可写出产物。

[考核内容] 用前线轨道理论分析激发态时 2+2 环加成反应的情况。

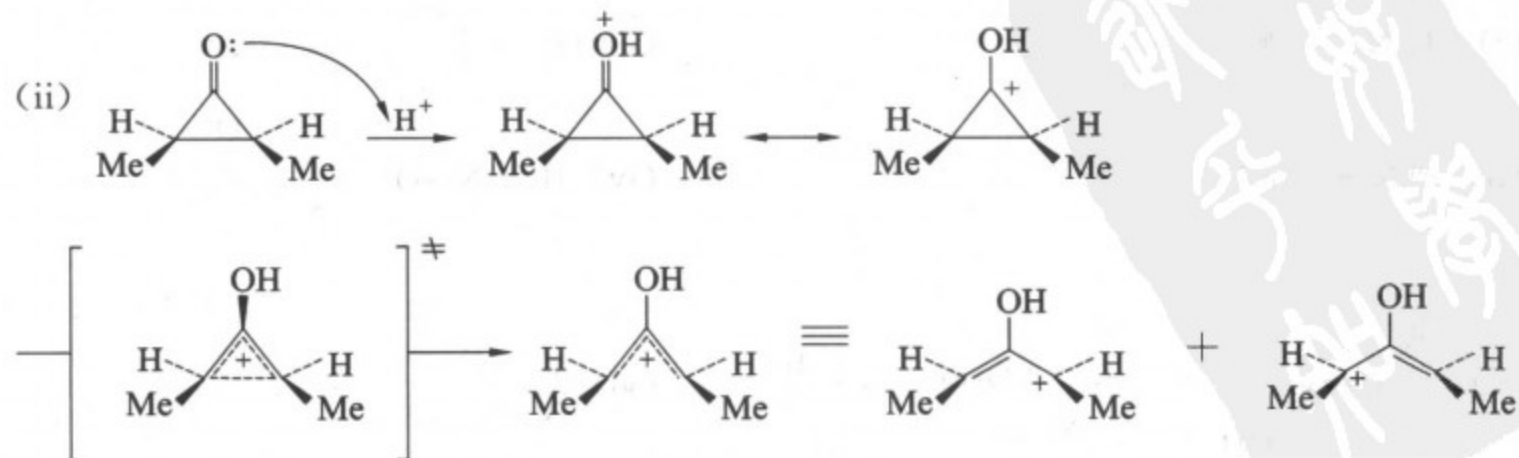
习题 16-12 写出下列转换的反应机理：

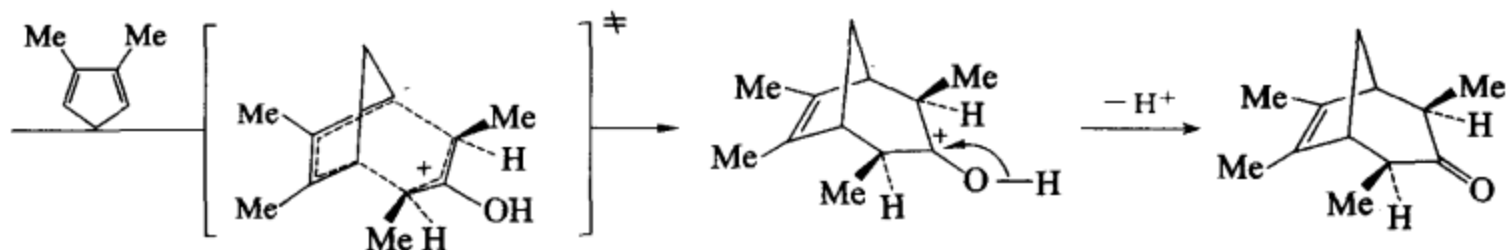


[答案]



经过一个正向的 Diels-Alder 反应和一个逆向的 Diels-Alder 反应完成转换。

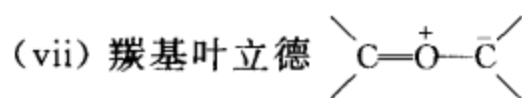
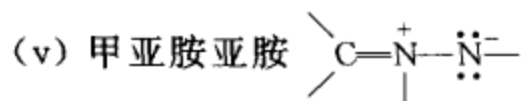
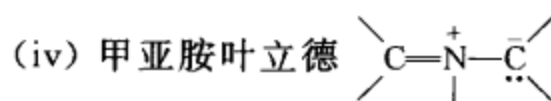
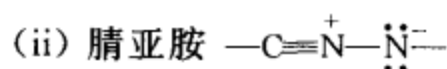
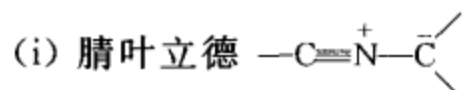




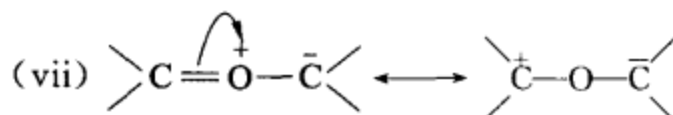
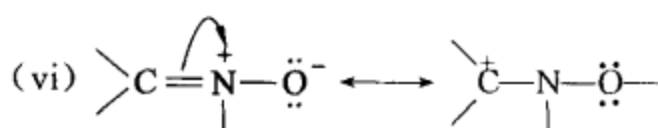
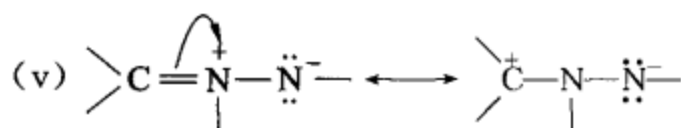
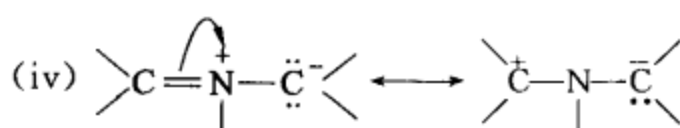
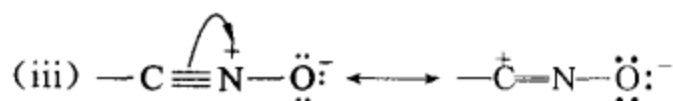
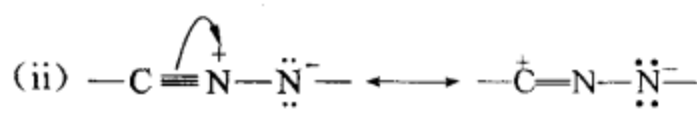
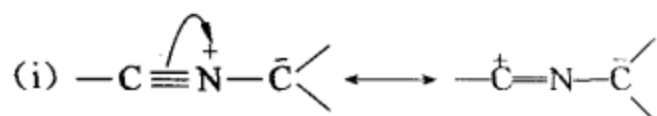
经过形成𬺇盐、电开环反应、Diels-Alder 反应和失去 H^+ 反应完成转换。

[考核内容] (1) Diels-Alder 反应及其逆反应, 相应的反应机理; (2) 电开环反应, 相应的反应机理。

习题 16-13 1,3-偶极体的种类很多, 请写出下列 1,3-偶极体的偶极共振极限式:



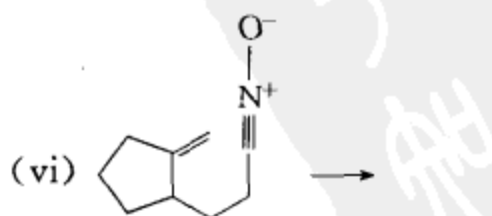
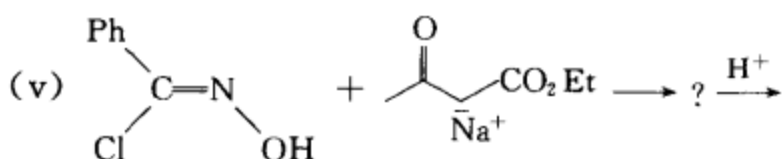
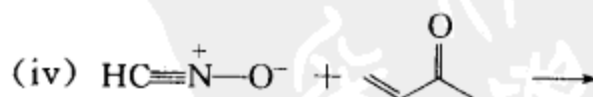
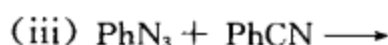
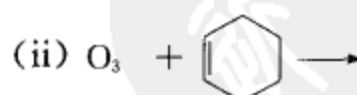
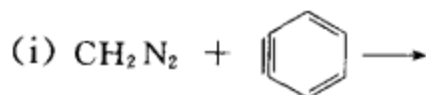
[答案]



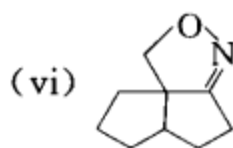
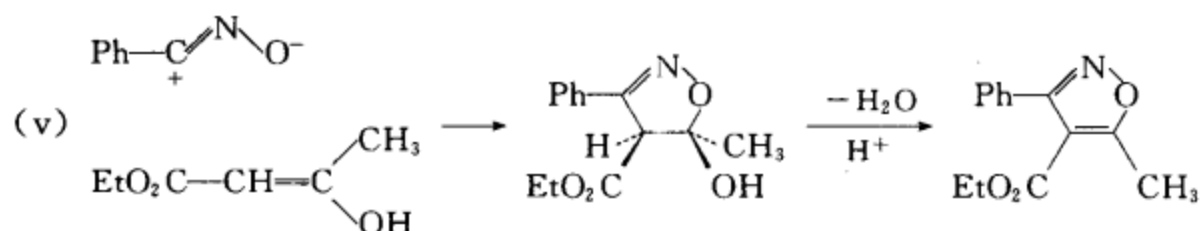
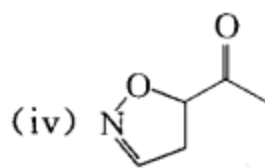
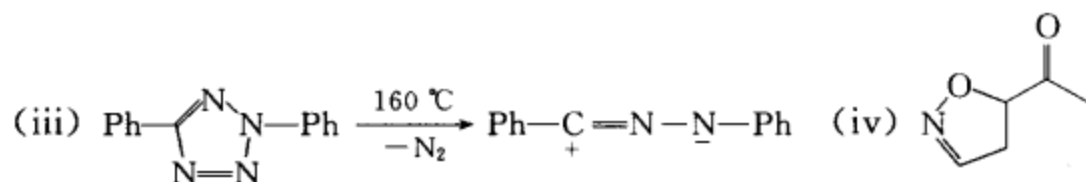
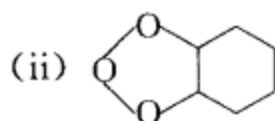
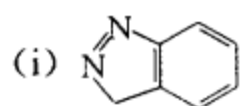
上面的右式均为原结构式的偶极共振极限式。

[考核内容] (1) 1,3-偶极体; (2) 1,3-偶极共振极限式。

习题 16-14 完成下列反应式:

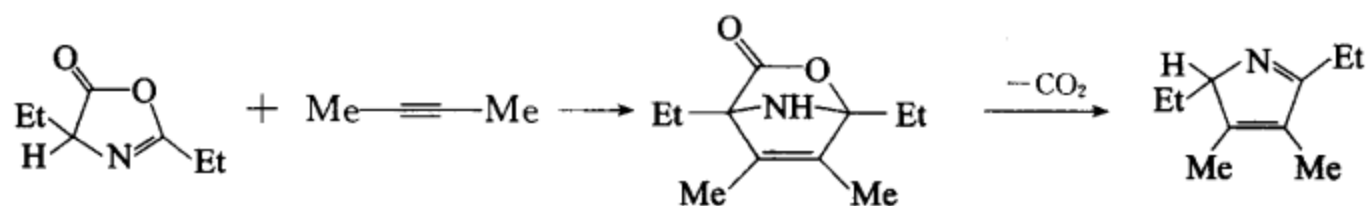


[答案]

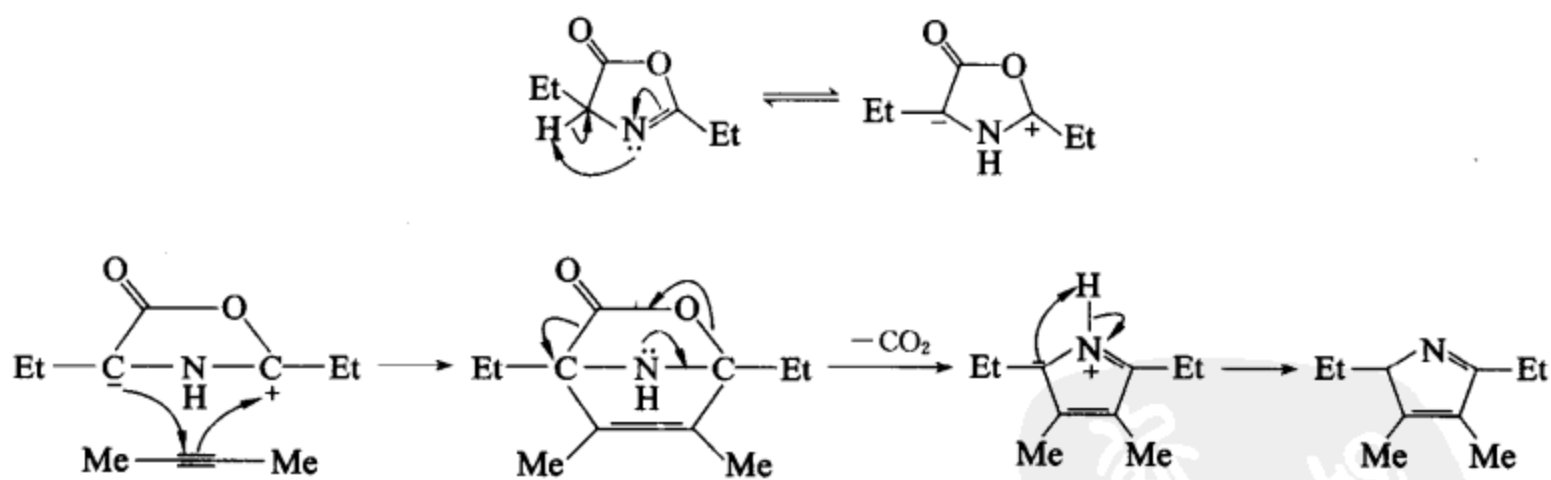


[考核内容] 1,3-偶极环加成反应。

习题 16-15 阐明下列反应的反应机理。



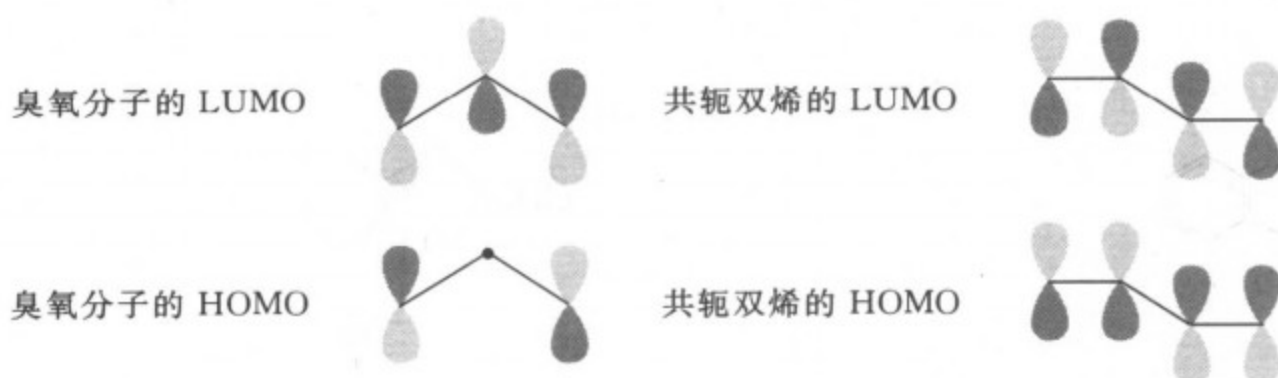
[答案] 反应机理如下:



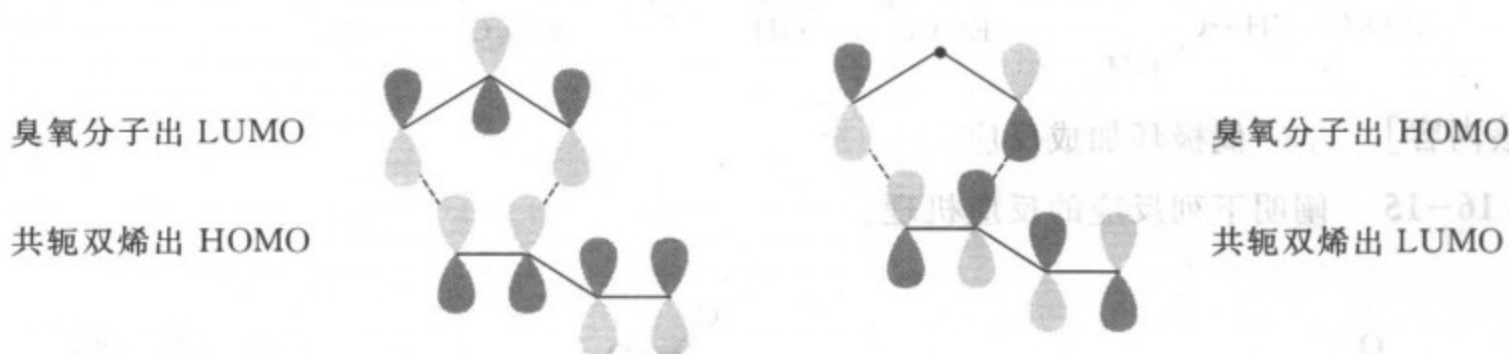
[考核内容] 1,3-偶极环加成反应及其反应机理。

习题 16-16 在加热条件下,臭氧与共轭双烯体主要生成 1,2-加成产物而不是 1,4-加成产物,请用前线轨道理论对此实验现象作出解释。

[答案] 前线轨道理论规定:在环加成反应时,一个反应物出 HOMO,另一个反应物出 LUMO,在形成新键时,轨道的对称性必须合适。臭氧分子和共轭双烯的 HOMO 和 LUMO 轨道如下所示:



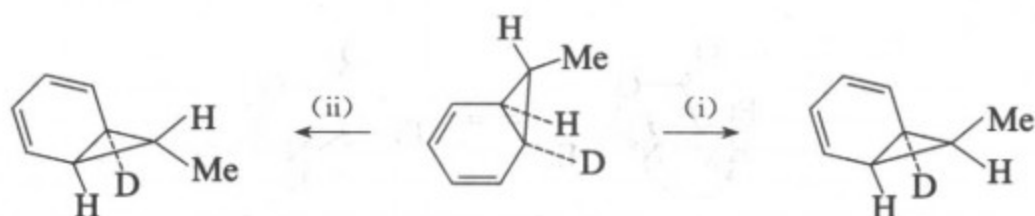
从分子轨道的对称性进行分析可知：臭氧分子与共轭双烯发生 1,4-共轭加成时，无论是臭氧分子出 HOMO，共轭双烯出 LUMO，还是臭氧分子出 LUMO，共轭双烯出 HOMO，分子轨道的对称性都是不合适的；而两者发生 1,2-加成时，无论是哪种组合，轨道的对称性都是合适的。



因此，臭氧分子与共轭双烯发生 1,2-加成反应。

[考核内容] 用前线轨道理论分析环加成反应。

习题 16-17 应用 σ 迁移反应立体选择规则分析下面两个反应各是如何进行的？



[答案] (i) 同面 1,5 σ 迁移，手性碳构型保持，所以反应需要在加热条件下进行；

(ii) 同面 1,5 σ 迁移，手性碳构型翻转，所以反应需要在光照条件下进行。

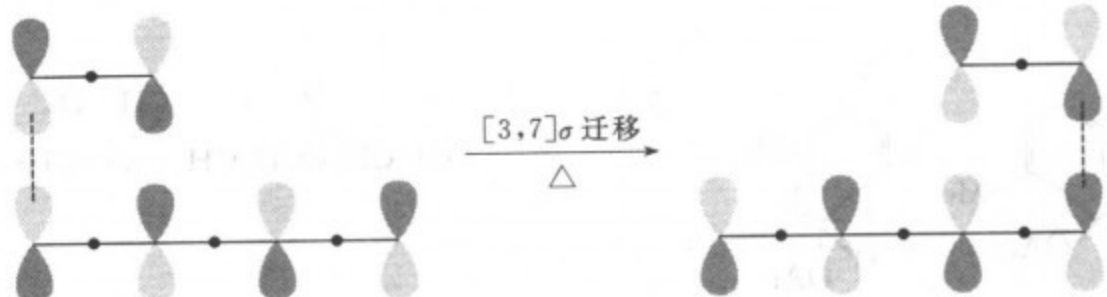
[考核内容] 应用 σ 迁移反应的立体选择规则分析 σ 迁移反应。

习题 16-18 应用前线轨道理论分析 [3,7] σ 迁移在基态时应按什么方式发生迁移？在激发态时应按什么方式发生迁移？

[答案] 前线轨道理论在处理 $[i,j]\sigma$ 迁移反应时规定：(1) 让发生迁移的 σ 键均裂，产生两个奇数碳共轭体系自由基， $[i,j]\sigma$ 迁移可以看作是这两个奇数碳共轭体系的相互作用完成的。(2) 在 $[i,j]\sigma$ 迁移反应中，起决定作用的分子轨道是这两个奇数碳共轭体系的含单电子的前线轨道。(3) 在 σ 迁移反应中，新 σ 键形成时必须发生同位相重叠。根据上述规定，[3,7] σ 迁移可以看作是一个烯丙基自由基体系和一个庚三烯自由基体系的相互作用完成的，下图是 [3,7] σ 迁移在基态和激发态时的迁移情况。

烯丙基基态时的单占轨道

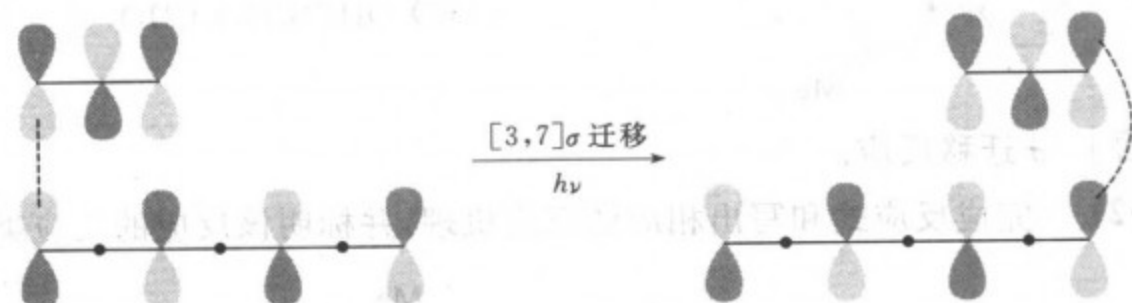
庚三烯自由基基态时的单占轨道



基态时的 $[3,7]\sigma$ 迁移同面-同面迁移是对称性允许的。

烯丙基激发态时的单占轨道

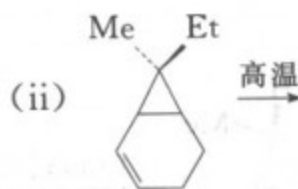
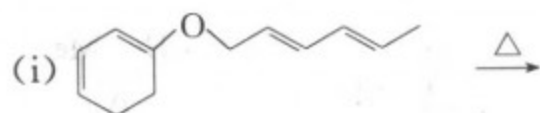
庚三烯自由基基态时的单占轨道



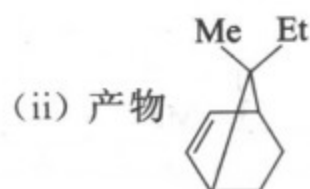
激发态时的 $[3,7]\sigma$ 迁移同面-异面迁移是对称性允许的。

[考核内容] 应用前线轨道理论分析 $[i,j]\sigma$ 迁移反应的立体选择规则。

习题 16-19 指出在加热条件下,下列 σ 迁移反应的类别及迁移方式,写出反应产物。



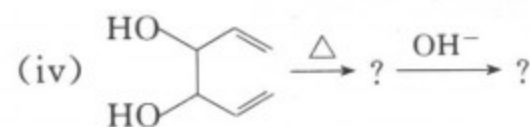
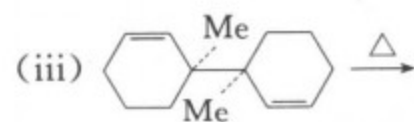
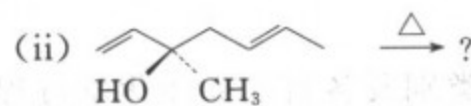
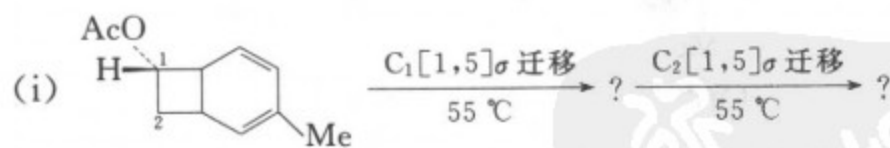
反应类别和迁移方式: $[5,5]\sigma$ 同面-同面迁移



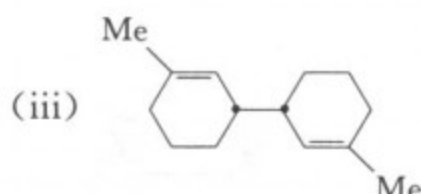
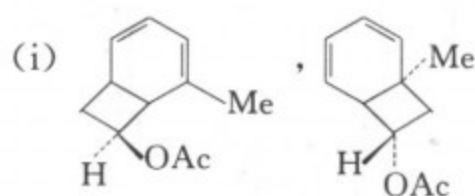
反应类别和迁移方式: $[1,3]\sigma$ 同面迁移,构型保持

[考核内容] σ 迁移反应的立体选择规则的应用。

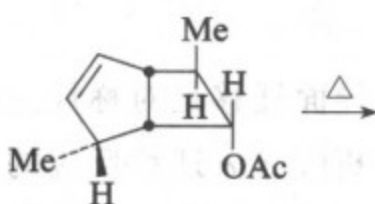
习题 16-20 完成反应式,注意产物的立体化学。



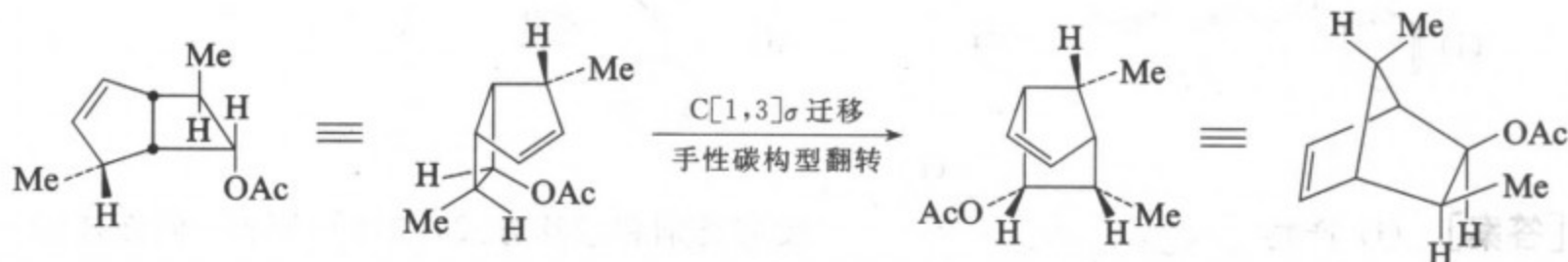
[答案]

[考核内容] σ 迁移反应。

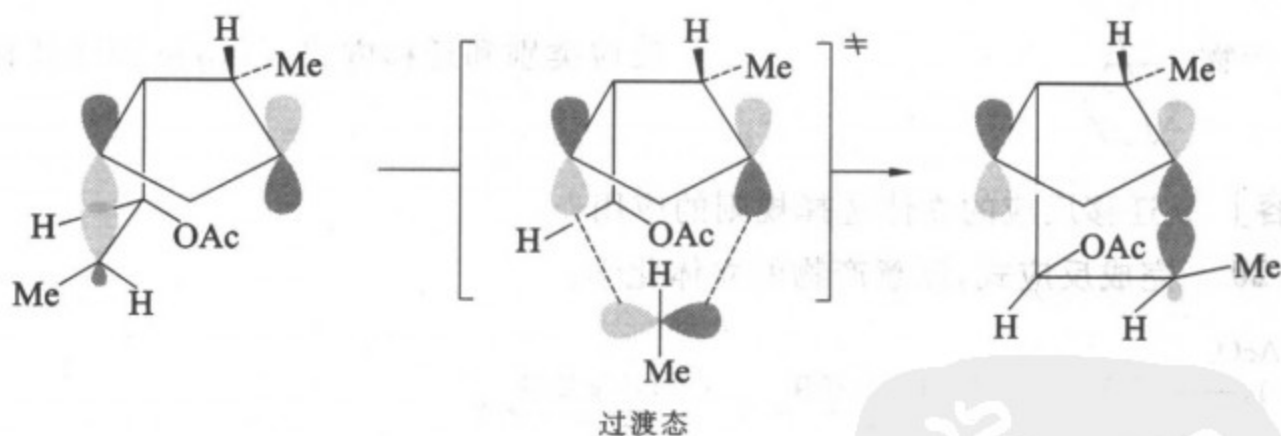
习题 16-21 完成反应式和写出相应的反应机理,并标明该反应的反应类别。



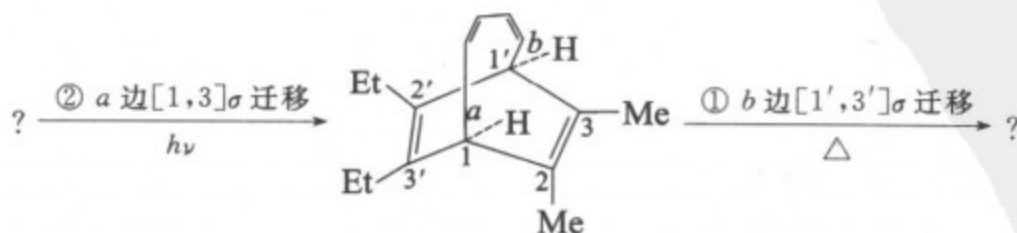
[答案] 反应式:



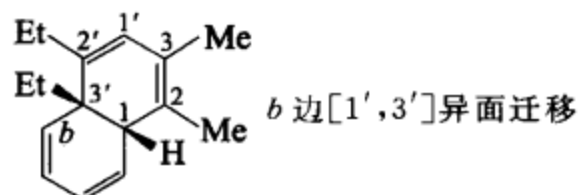
反应机理:

[考核内容] (1) $\text{C}[1,j]\sigma$ 迁移及其立体选择规则;(2) $\text{C}[1,3]\sigma$ 同面迁移,构型翻转的反应机理及前线轨道理论的分析。

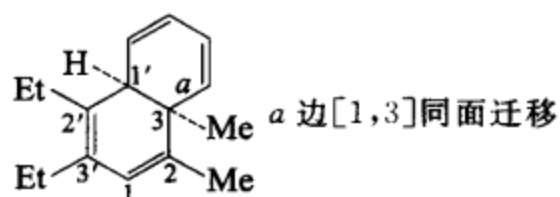
习题 16-22 完成反应式,写出相应产物。并指出①、②的反应类别及各自的立体化学过程。



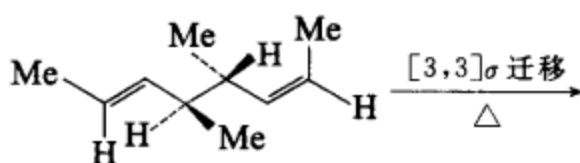
[答案] ①的产物:



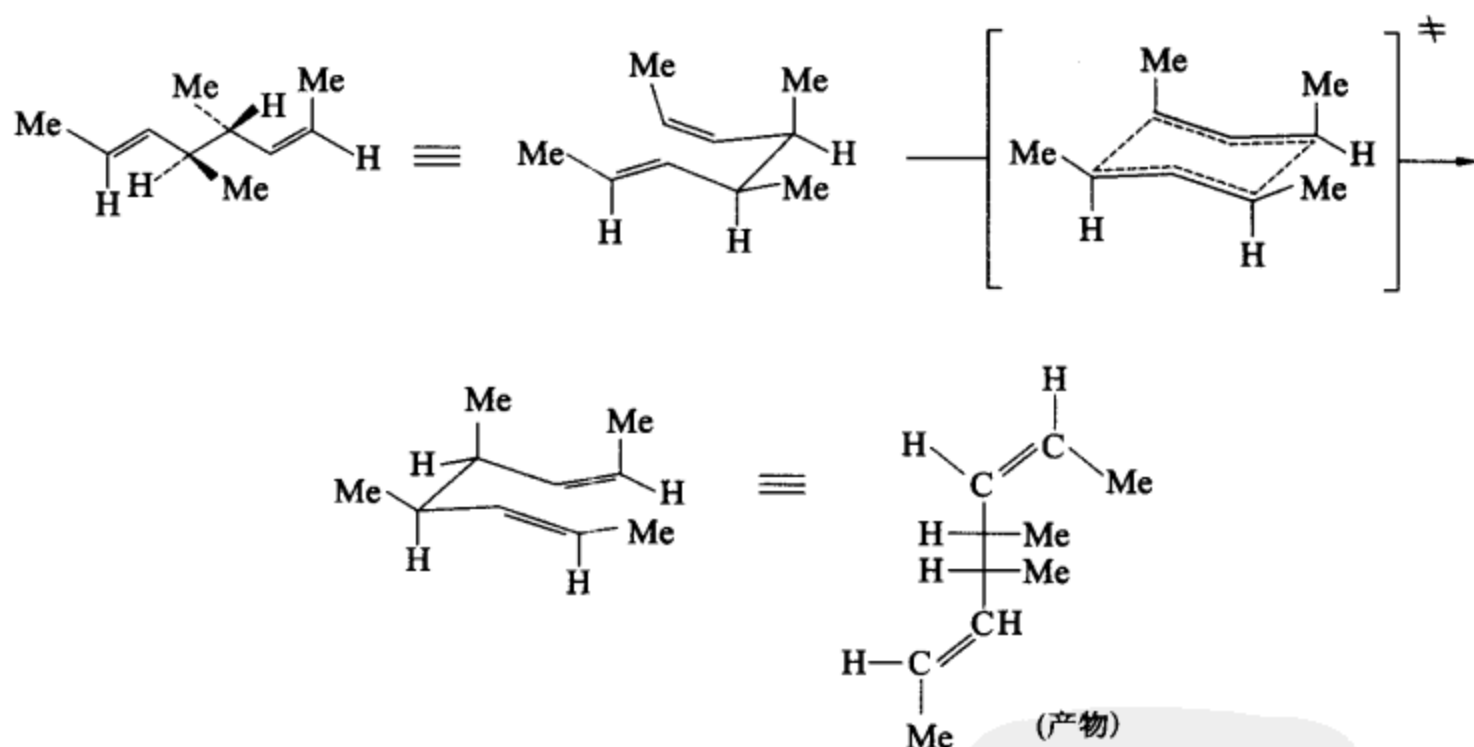
②的产物:

[考核内容] σ 迁移反应及其立体选择规则。

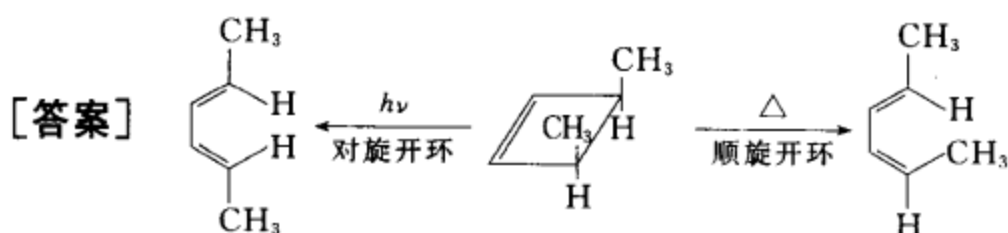
习题 16-23 请写出下列反应的主要产物及相应的反应机理。

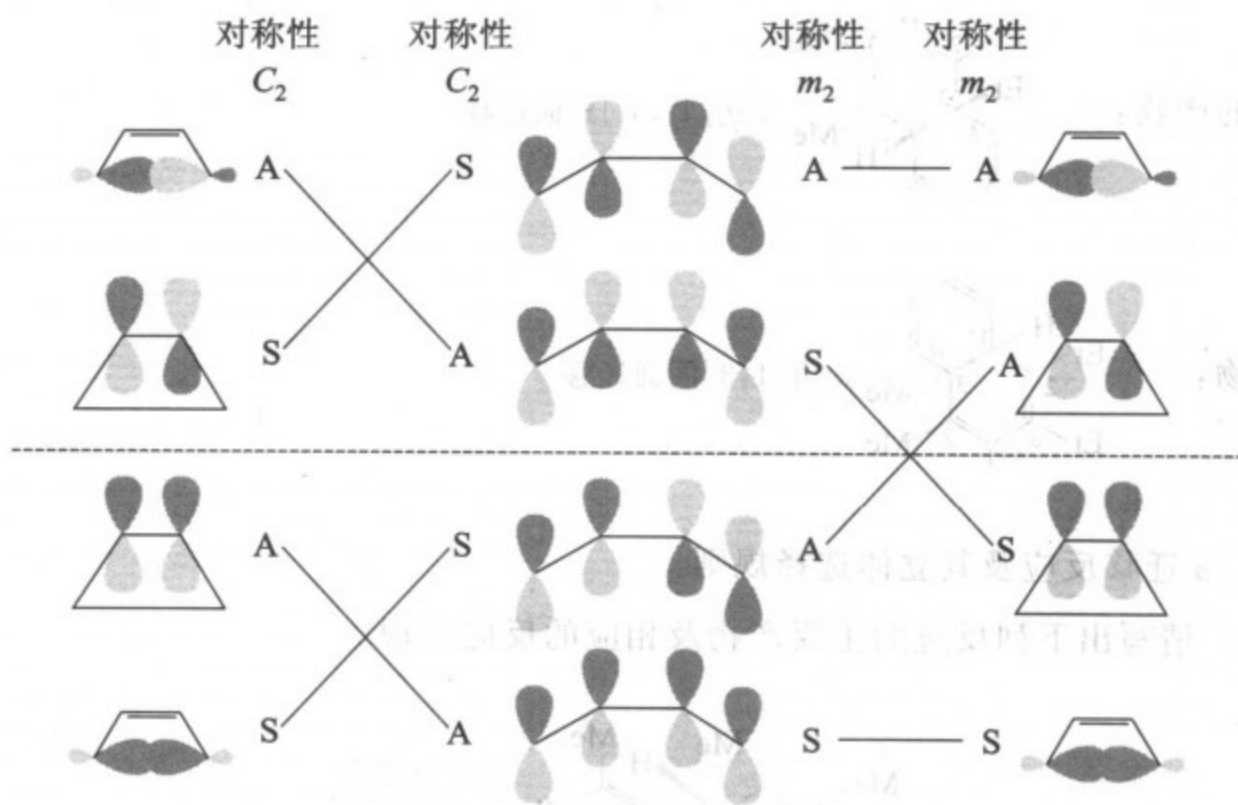


[答案]

[考核内容] $[3,3]\sigma$ 迁移反应, 产物的立体结构与六元环状过渡态构象的关系。

习题 16-24 分别写出内消旋-3,4-二甲基环丁烯在基态及在激发态发生开环反应的反应式, 相应的反应机理, 画出开环反应的能级相关图并作出分析。





内消旋-3,4-二甲基环丁烯顺旋开环能级相关图

结论:基态时顺旋开环是对称允许的

激发态时顺旋开环是对称禁阻的

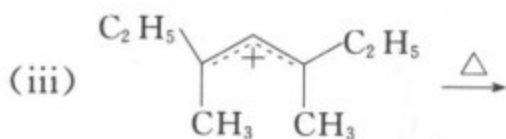
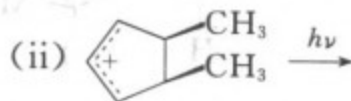
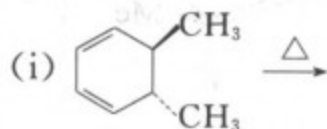
内消旋-3,4-二甲基环丁烯对旋开环能级相关图

基态时对旋开环是对称禁阻的

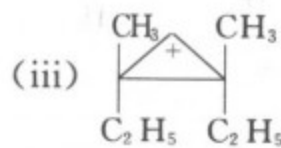
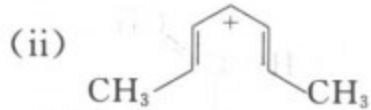
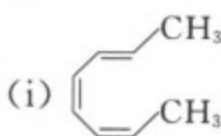
激发态时对旋开环是对称允许的

[考核内容] (1) 能级相关理论和能级相关图;(2) 应用能级相关图对电环化反应进行分析。

习题 16-25 完成下列反应式,写出主要产物。

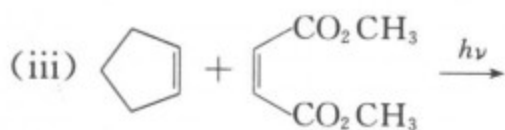
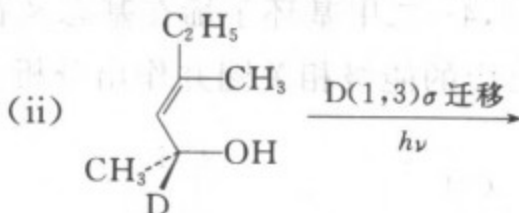
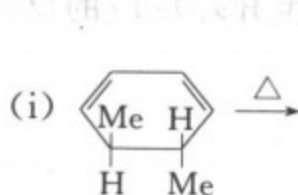


[答案]

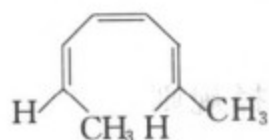


[考核内容] 电环化反应立体选择规则的应用。

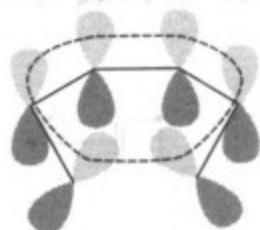
习题 16-26 完成下面的反应式,并用芳香过渡态理论解释反应。



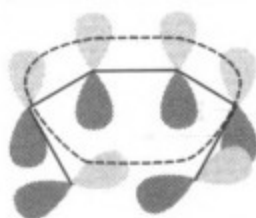
[答案] (i) 产物:



应用芳香过渡态理论解释如下:



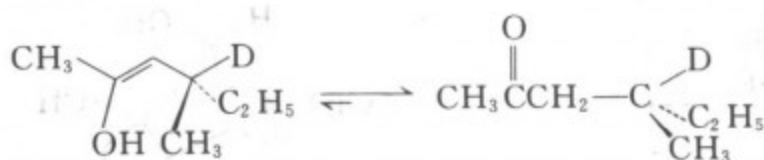
对旋开环时的过渡态经
0次变号, 是 Hückel 体系



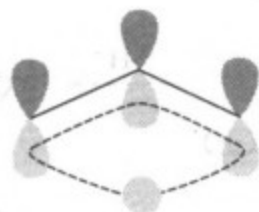
顺旋开环时的过渡态经
1次变号, 是 Möbius 体系

此反应在加热条件下进行。芳香过渡态理论要求: 在加热条件下进行的反应, 过渡态必须是芳香性的。反应体系的 π 电子属于 $4n+2$ 电子数, 加热时, $4n+2$ 电子数在 Hückel 体系中是芳香性的, 所以对旋开环是对称允许的。 $4n+2$ 电子数在 Möbius 体系中是反芳香性的, 所以顺旋开环是对称禁阻的。

(ii) 产物:



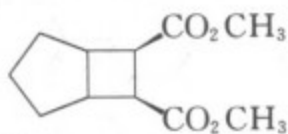
应用芳香过渡态理论解释如下:



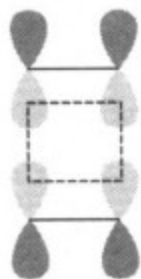
D[1,3] σ 同面迁移, 波相改变次数为 0, 属于 Hückel 体系

反应在光照条件下进行。芳香过渡态理论要求: 光照条件下进行的反应, 过渡态必须是反芳香性的。D[1,3] σ 迁移属于 $4n$ 电子数, $4n$ 电子数在 Hückel 体系中是反芳香性的, 所以光照条件下 D[1,3] σ 同面迁移是对称性允许的。

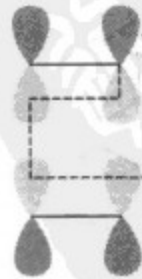
(iii) 产物:



应用芳香过渡态理论解释如下:



2+2 的同面-同面加成, 过渡态
0次变号, 属于 Hückel 体系



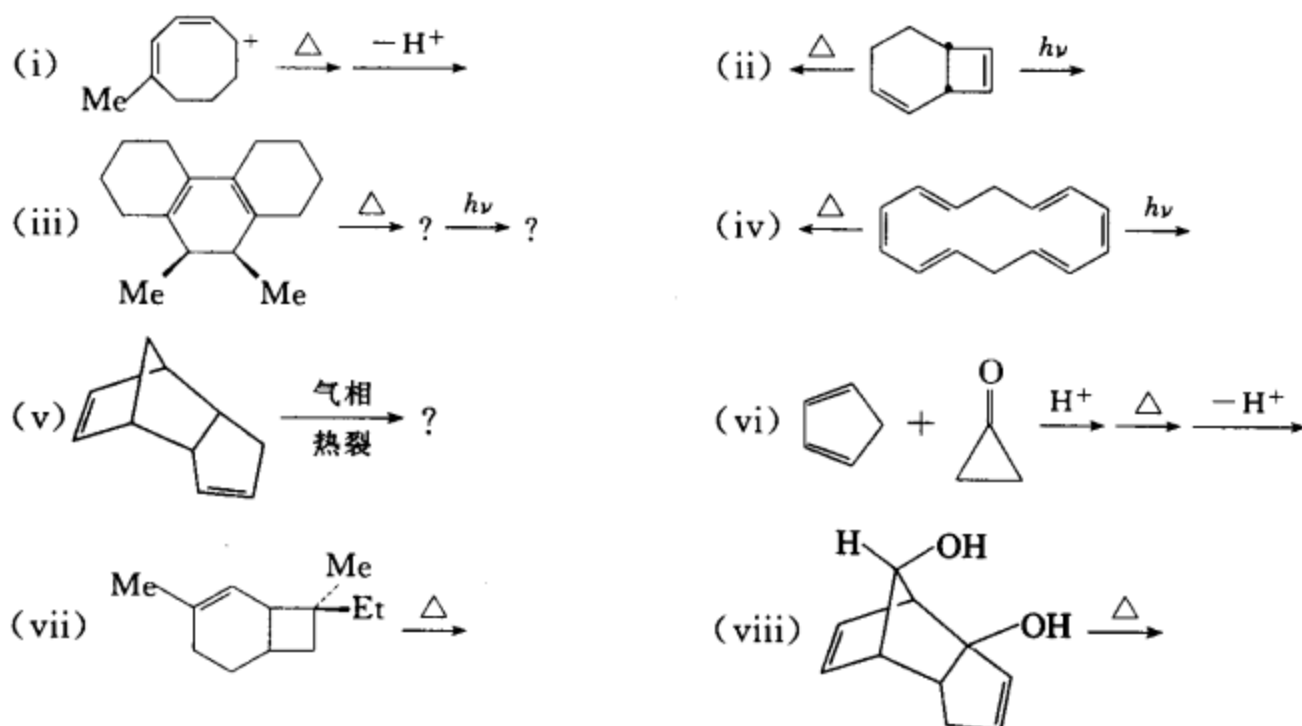
2+2 的同面-异面加成, 过渡态
1次变号, 属于 Möbius 体系

反应在光照条件下进行。芳香过渡态理论要求: 光照条件下进行的反应, 过渡态必须是反芳香性的。2+2 同面-同面加成属于 Hückel 体系, $4n$ 电子数的 Hückel 体系是反芳香性的,

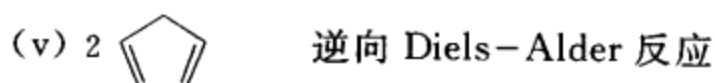
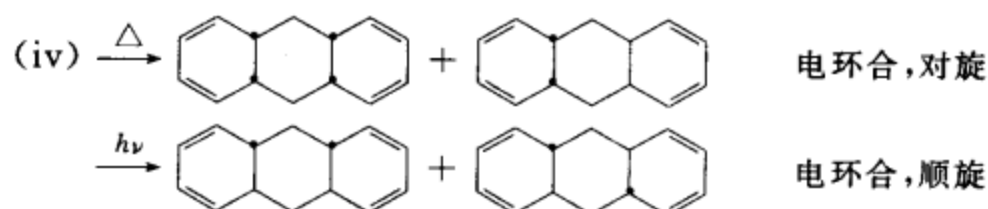
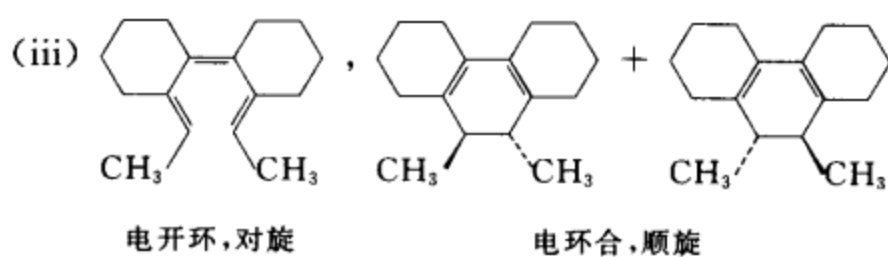
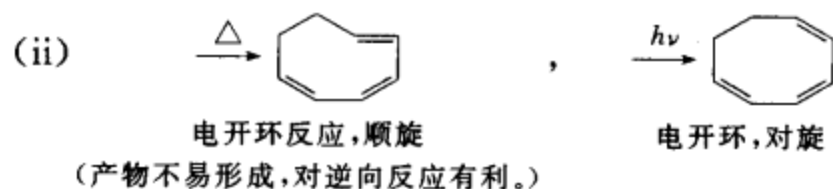
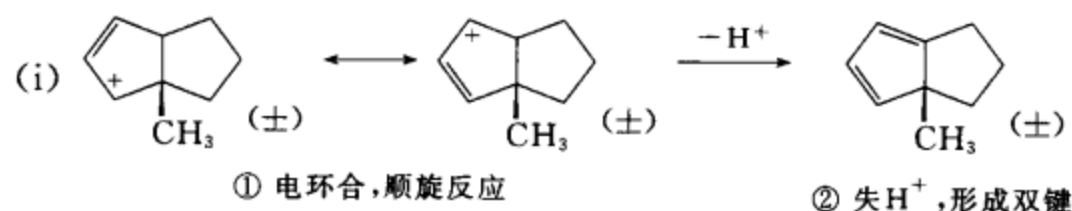
所以在光照条件下,同面-同面加成是对称允许的。

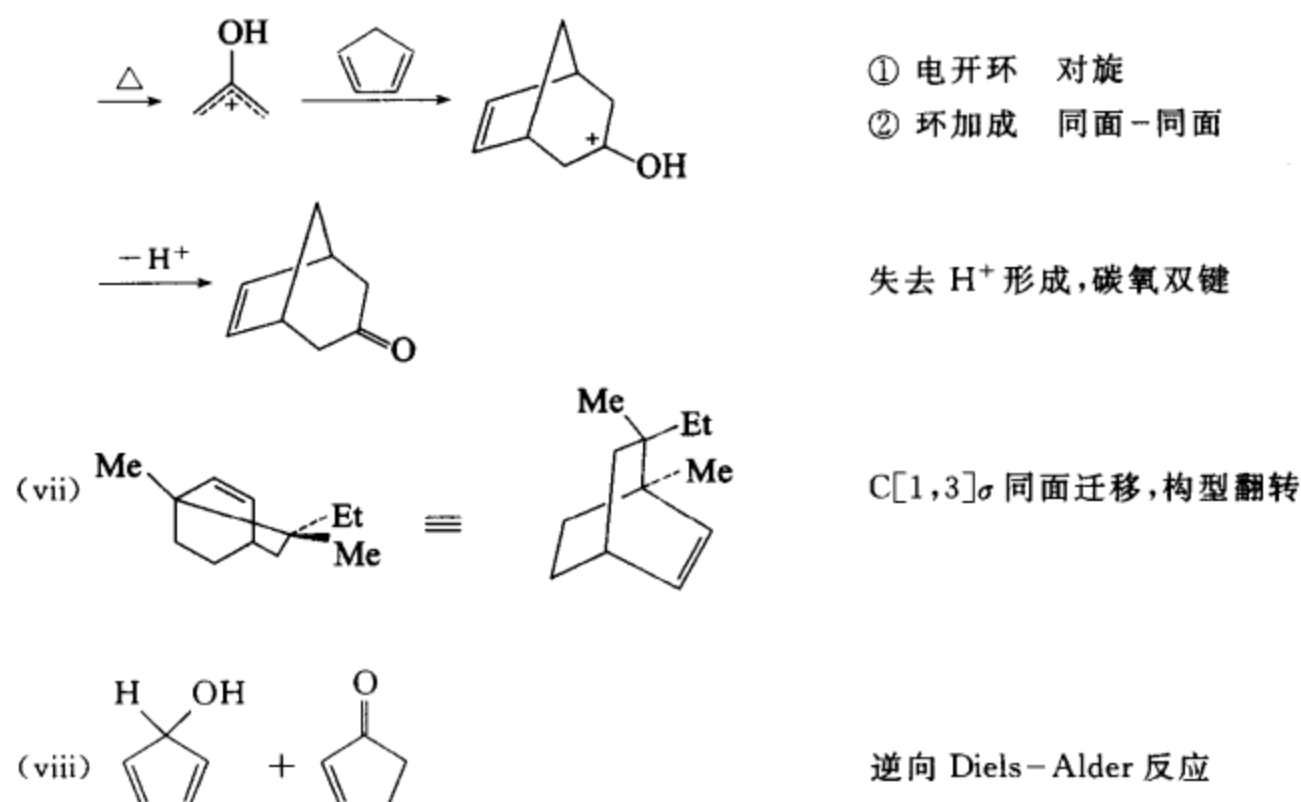
[考核内容] 用芳香过渡态理论分析周环反应的立体选择规则。

习题 16-27 下列反应均为周环反应,若反应能发生,请完成反应式,并注明反应类型及反应方式。

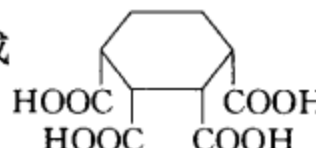


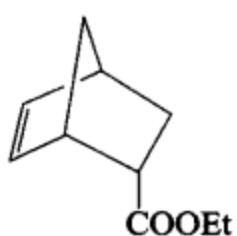
[答案]

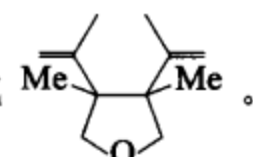




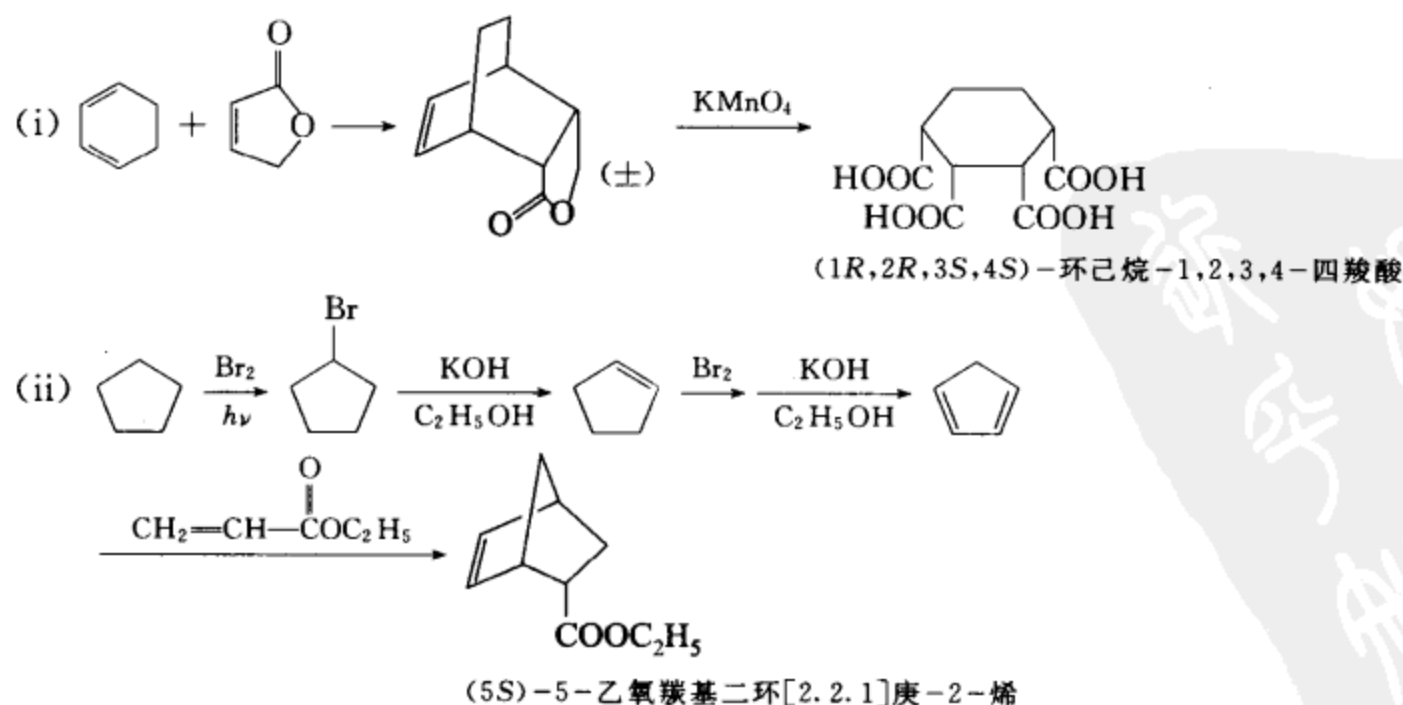
[考核内容] (1) 周环反应的类别; (2) 电环化反应、环加成反应和 σ 迁移反应的立体选择规则及应用。

习题 16-28 (i) 以环己二烯和 γ -2-丁烯酸内酯为原料, 合成 , 并写出产物的名称。

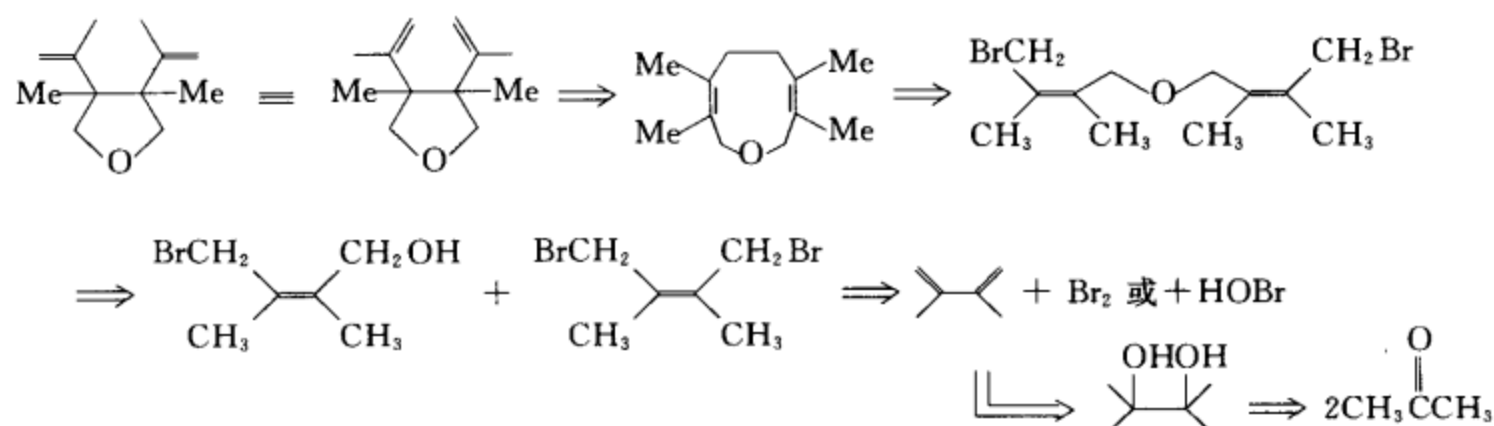
(ii) 用环戊烷、丙烯酸乙酯及必要的无机试剂合成 , 并写出产物的名称。

(iii) 用丙酮为起始原料, 选用必要的其它试剂合成 。

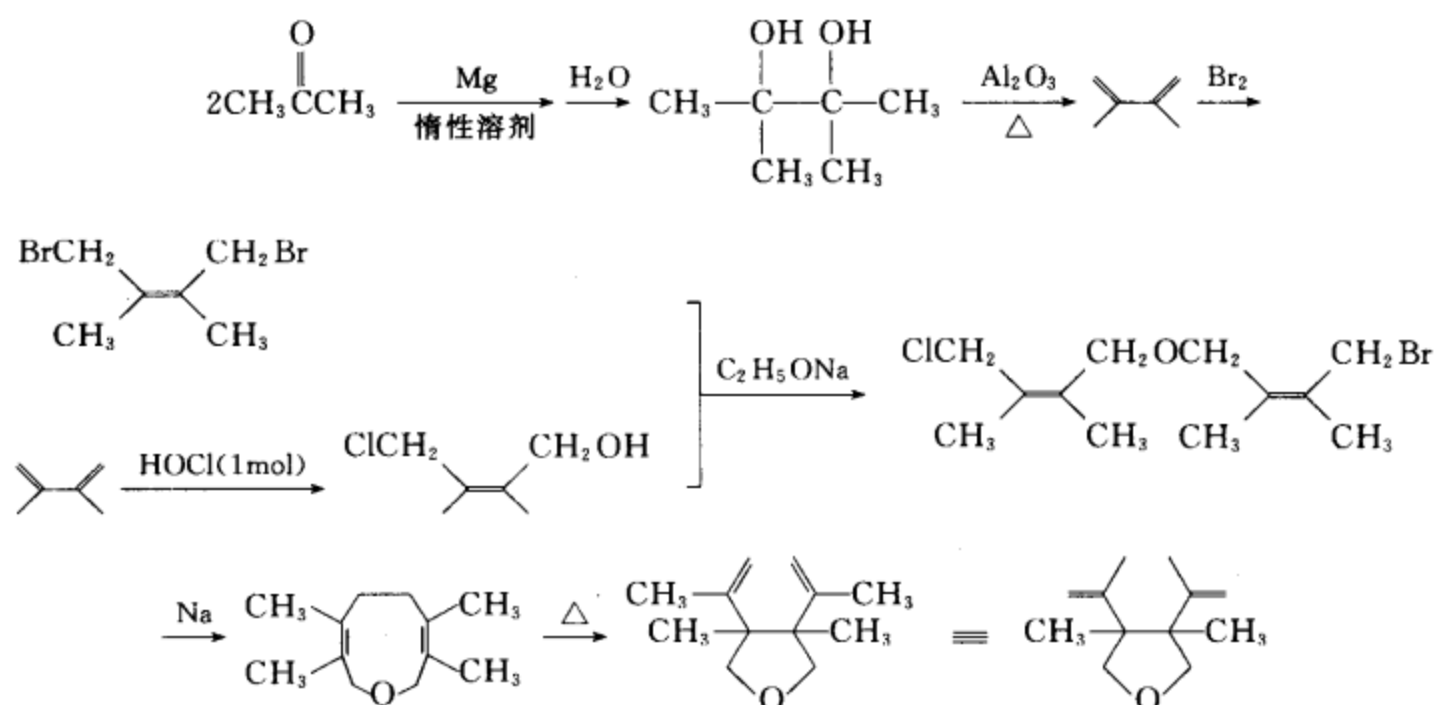
[答案]



(iii) 逆合成分析

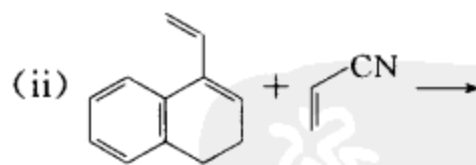
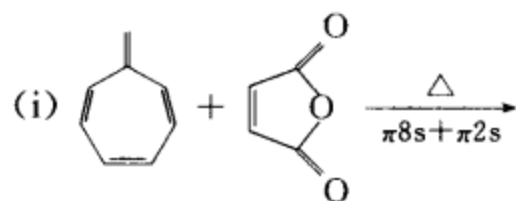
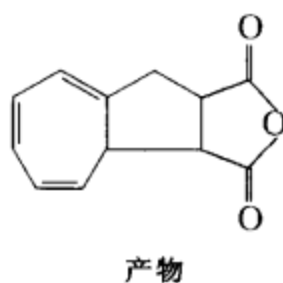
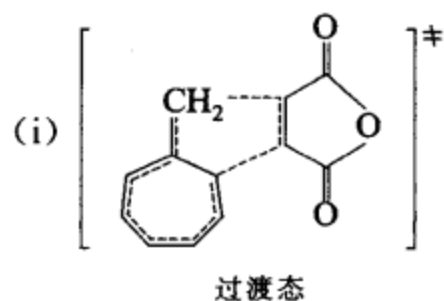


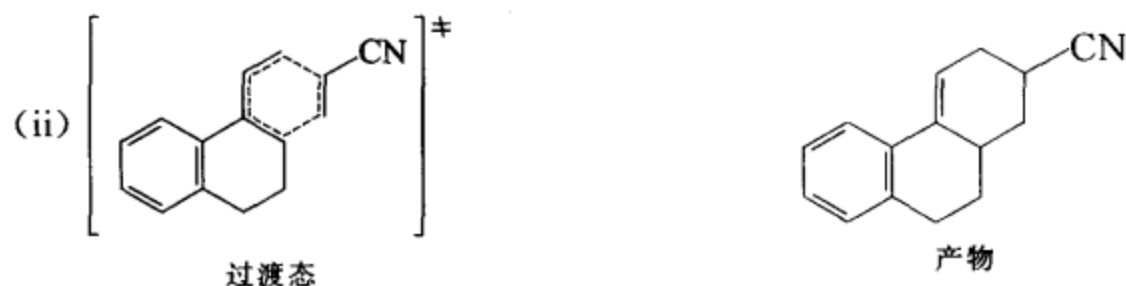
合成设计:



[考核内容] (1) 环加成反应; (2) [3,3] σ 迁移反应; (3) 将周环反应和其它反应结合起来合成各种化合物。

习题 16-29 写出下列反应的过渡态及产物。

**[答案]**



[考核内容] 环加成反应。

习题 16-30 回答下列问题。

- (i) 为什么 2,4-环戊二烯酮与环戊二烯发生[2+4]加成反应主要得内型产物,而与环戊烯反应主要得外型产物?
- (ii) 蒽与亲双烯体发生环加成反应时,为什么总是在 9,10 位与亲双烯体形成 σ 键?
- (iii) 为什么在基态时苯不能发生环加成反应,而在光照时却能发生?

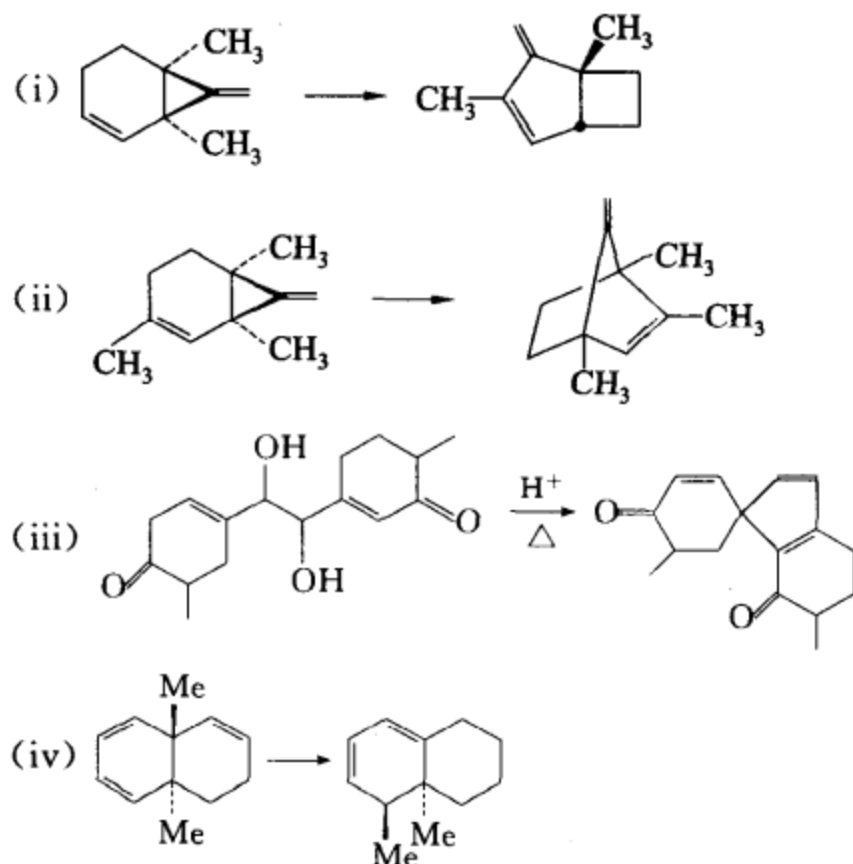
[答案] (i) 在 Diels-Alder 反应中,当双烯体上有给电子取代基,而亲双烯体上有不饱和基团与烯键共轭时,由于次级轨道的作用,优先生成内型产物。因为 2,4-环戊二烯酮作为亲双烯体符合上述条件,所以主要得内型产物。而环戊烯作为亲双烯体时,不符合上述要求,所以得稳定的外型产物。

(ii) 因为反应在 9,10 位发生,可以在产物中保持两个完整的苯环,使产物具有很好的稳定性。

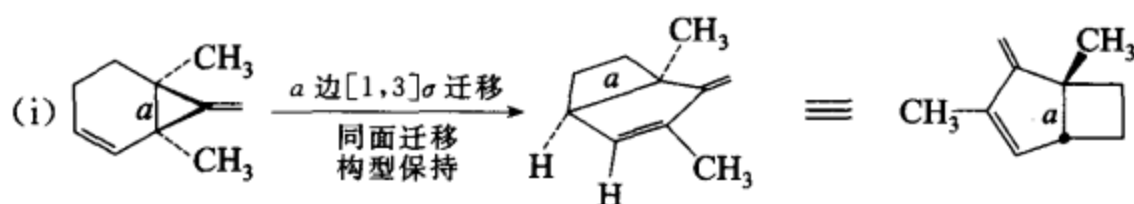
(iii) 因为苯环具有芳香性,十分稳定,在通常情况下很难破坏。在光照时,可以通过调节光的波长,使苯吸收一定能量后处于激发态,增加苯的反应活性,使反应发生。

[考核内容] (1) Diels-Alder 反应的立体选择性;(2) 环加成反应的区域选择性;(3) 周环反应是可逆反应,如何控制反应的方向。

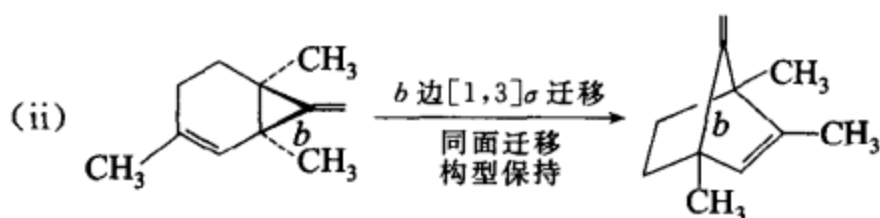
习题 16-31 写出下列反应的反应机理,并指出各反应的反应类别及反应条件。



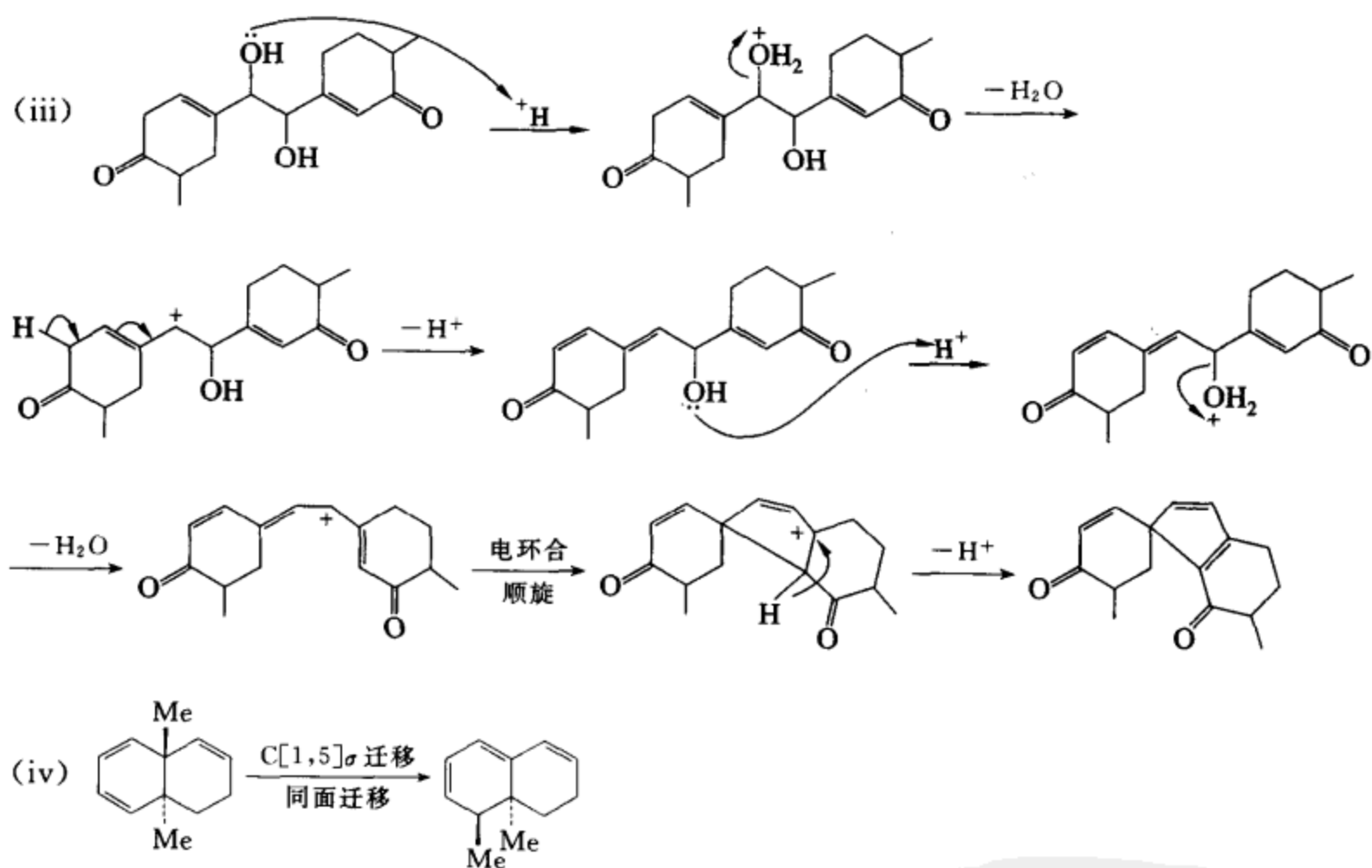
[答案]



反应需在光照条件下进行。



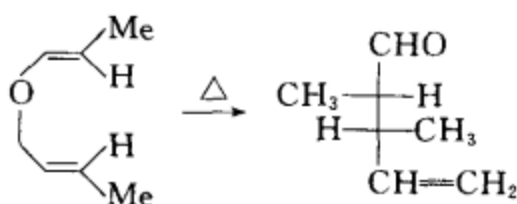
反应需在光照条件下进行。



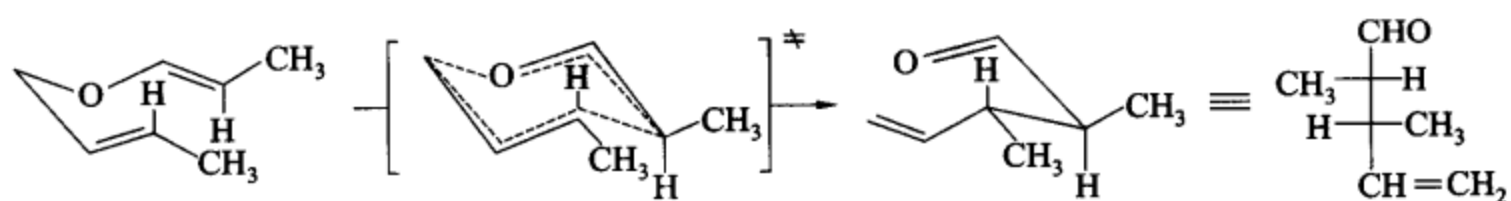
反应是在加热条件下进行的。

[考核内容] (1) σ 迁移反应及其立体选择规则; (2) 电环合反应及其立体选择规则; (3) 周环反应和其它反应的综合应用。

习题 16-32 请为下列反应提出合理的反应机理。

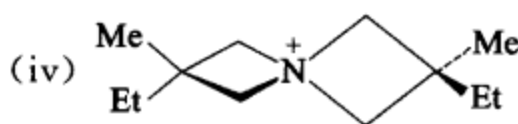
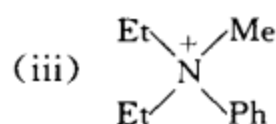
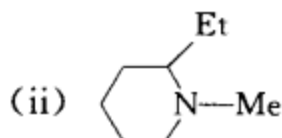
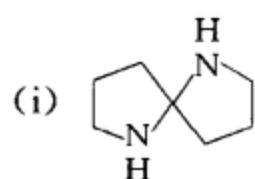


[答案]

[考核内容] $[3,3]\sigma$ 迁移、 $[3,3]\sigma$ 迁移的反应机理和过渡态的构象对产物立体结构的影响。

第 17 章 胺

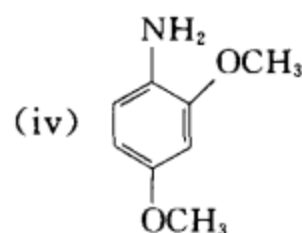
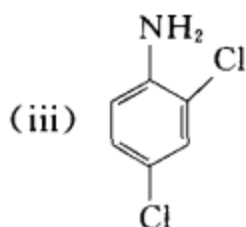
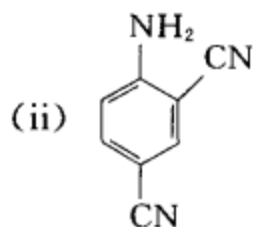
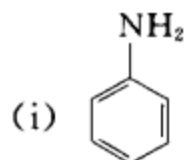
习题 17-1 指出下列化合物有无光活性：



[答案] (i)、(iv)有, (iii)无, (ii)若 N 上的三根键能迅速翻转, 无光活性; 若不能迅速翻转, 则有光活性。

[考核内容] 分子结构、手性中心和分子旋光性的关系。

习题 17-2 请比较下列化合物的碱性强弱, 并说明理由。

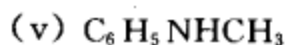
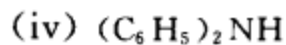


[答案] 碱性由强至弱的排序为: (iv) > (i) > (iii) > (ii)

苯环上的取代基的电子效应对芳胺的碱性强弱有影响。(iv)的苯环上有两个 $\text{CH}_3\text{O}-$, 其给电子的共轭效应大于吸电子诱导效应, 因此能使 N 上的电子云密度增高, 所以碱性最大。(iii)的苯环上有两个 $\text{Cl}-$, 其吸电子的诱导效应大于给电子的共轭效应, 因此使 N 上的电子云密度降低, 碱性减弱。(ii)的苯环上有两个 $\text{N}\equiv\text{C}-$, 其诱导效应和共轭效应都是强吸电子的, 所以使 N 上的电子云密度降低更多, 因此(ii)的碱性最弱。

[考核内容] 苯环上的取代基对芳胺碱性强弱的影响。

习题 17-3 试比较下列化合物的碱性强弱, 并阐明理由。



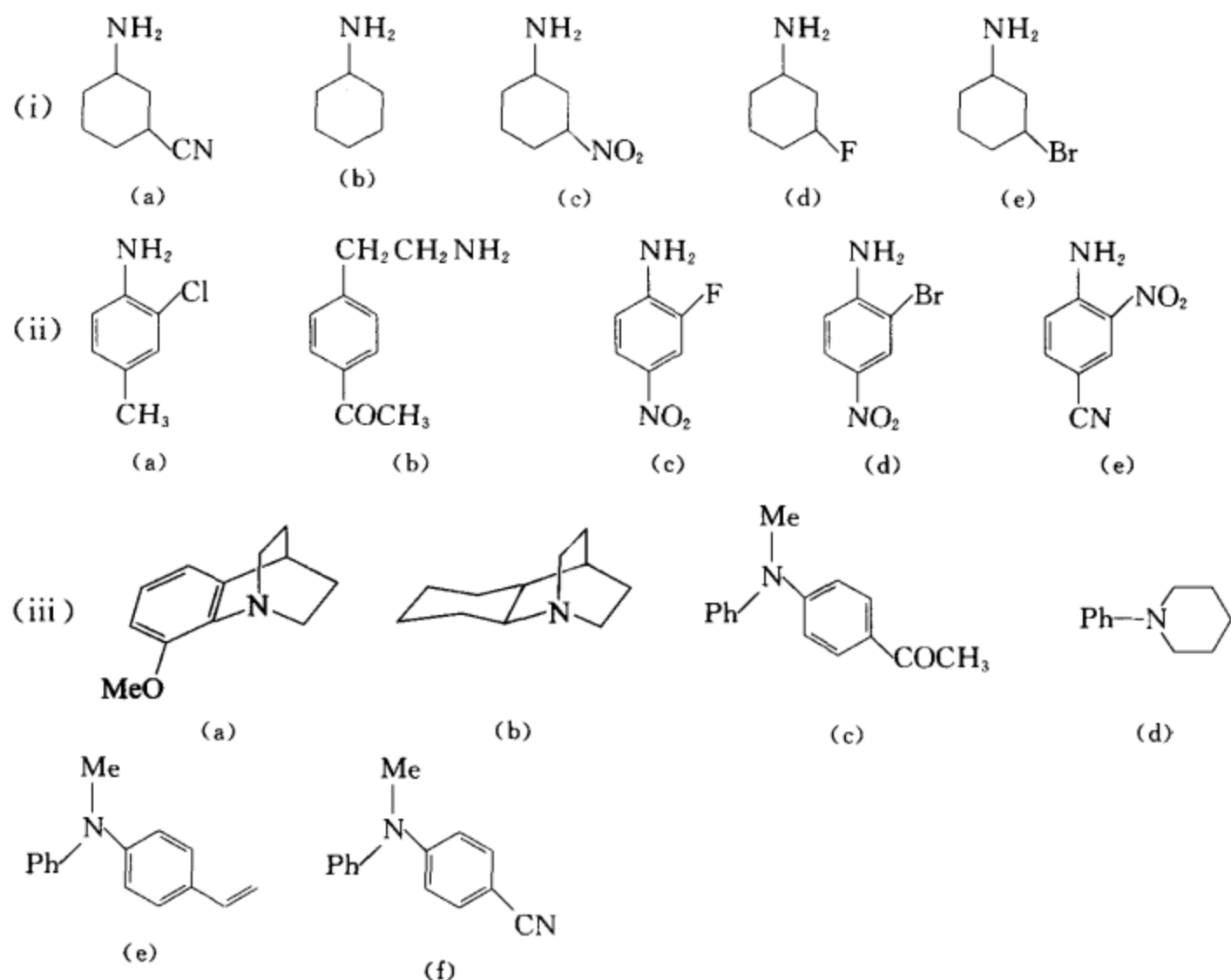
[答案]

(ii) > (i) > (vi) > (v) > (iii) > (iv)

脂肪胺的碱性比芳香胺强, 因为在芳香胺中, N 上的孤电子对因与苯环共轭而降低了碱性。在脂肪胺中, $2^\circ\text{胺} > 1^\circ\text{胺} > 3^\circ\text{胺}$, 因为烷基具有给电子作用, 氮上连的烷基越多, 从电子效应分析, 碱性应该最强, 所以 $2^\circ\text{胺} > 1^\circ\text{胺}$ 。 3°胺 由于空间位阻, 使质子不易与 N 结合, 所以碱性反而更弱。在芳香胺中, N 上连的苯环越多, 离域范围越大, 胺的碱性就越弱。

[考核内容] 取代基的电子效应和空间效应对胺碱性强弱的影响。

习题 17-4 将下列各组化合物按碱性从强到弱顺序编号：

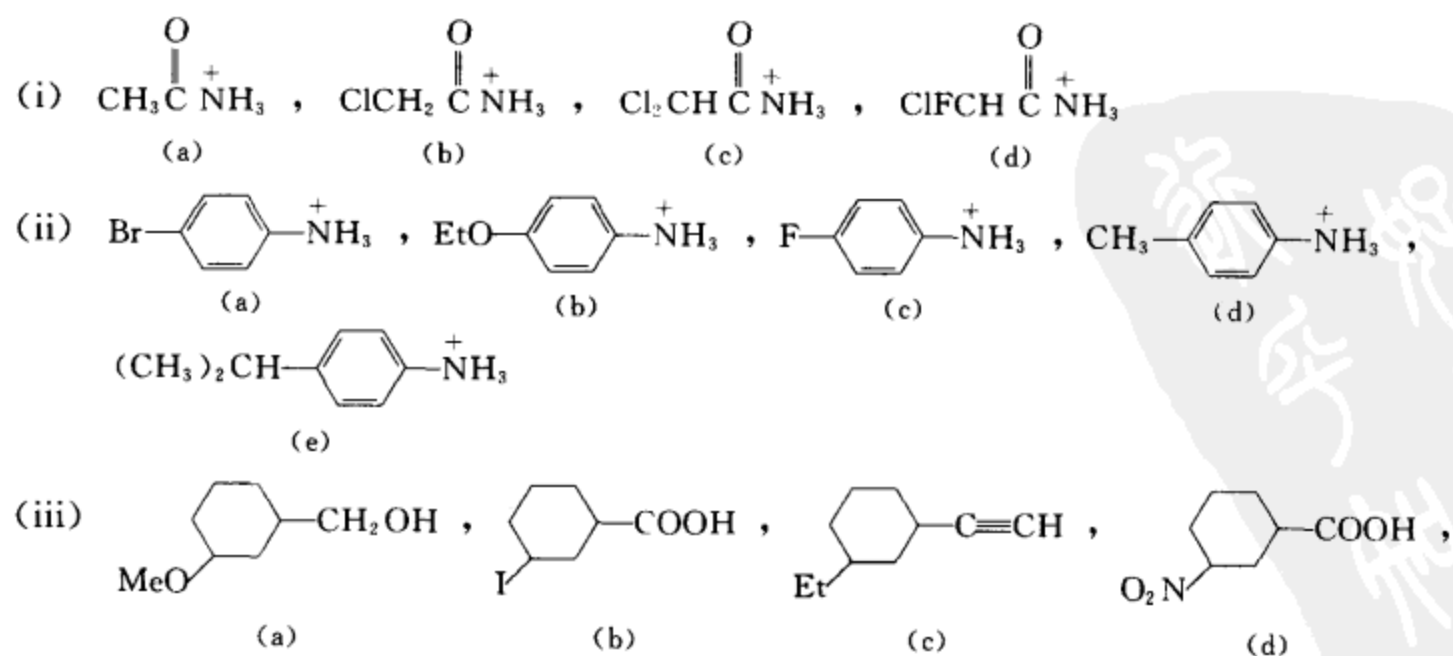


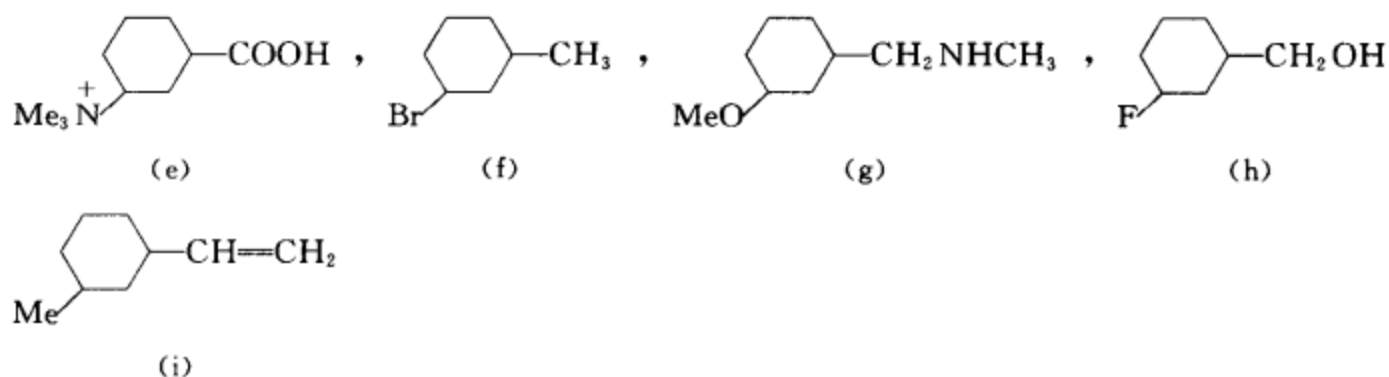
[答案]

- (i) (b) > (e) > (d) > (a) > (c)
 (ii) (b) > (a) > (d) > (c) > (e)
 (iii) (b) > (a) > (d) > (e) > (c) > (f)

[考核内容] 胺的结构和胺碱性的关系。

习题 17-5 将下列各组化合物按酸性从强到弱顺序排列。





[答案]

(i) (d) > (c) > (b) > (a)

(ii) (c) > (a) > (d) > (e) > (b)

(iii) (e) > (d) > (b) > (h) > (a) > (g) > (c) > (i) > (f)

[考核内容] 有机化合物结构和有机化合物酸性的关系。

习题 17-6 下列两个化合物互为同分异构体, 同为彻底甲基化及 Hofmann 消除反应后的产物, 根据这两个产物推断原来胺的可能结构。(只需提供一组答案)

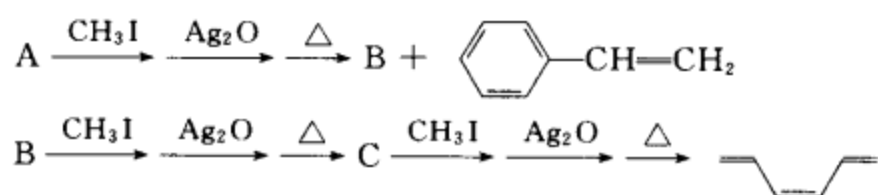


[答案]



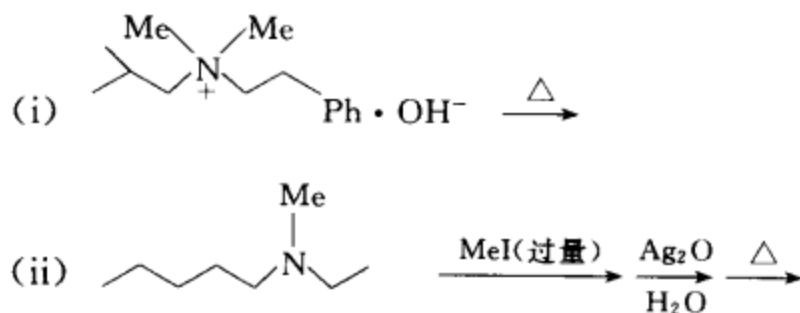
[考核内容] (1) 同分异构体; (2) 彻底甲基化反应; (3) Hofmann 消除反应; (4) 胺的结构测定。

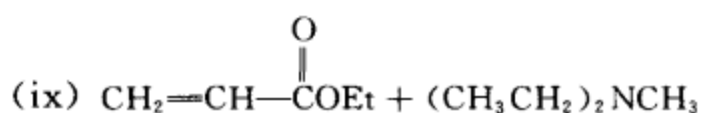
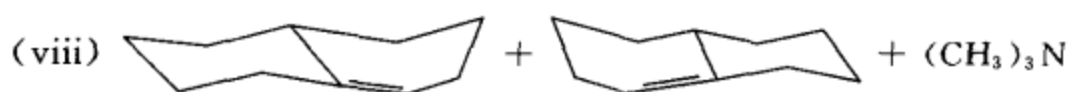
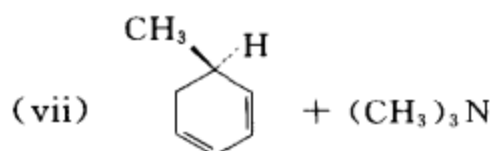
习题 17-7 根据下面提供的信息推测 A, B, C 的可能结构。(只须提供一组合理的结构)



[考核内容] 利用彻底甲基化反应和 Hofmann 消除反应推测胺的结构。

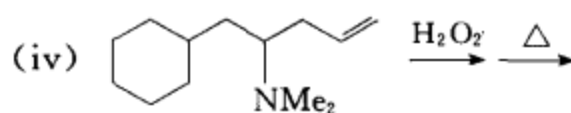
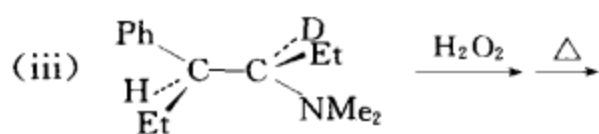
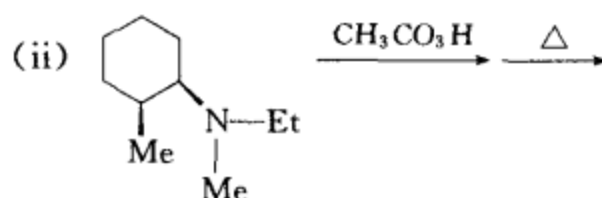
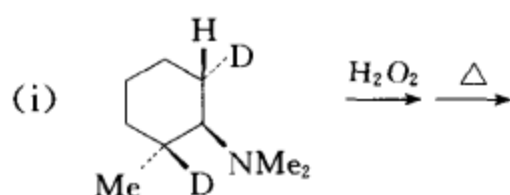
习题 17-8 完成下列反应, 写出主要产物。



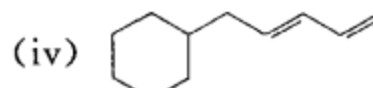
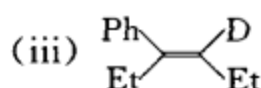
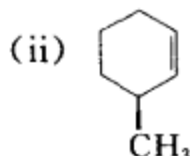
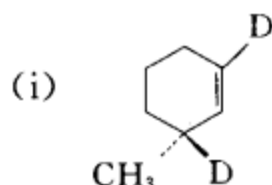


[考核内容] Hofmann 消除反应、反应机理、反应的立体选择性和区域选择性。

习题 17-9 完成下列反应, 写出主要产物。

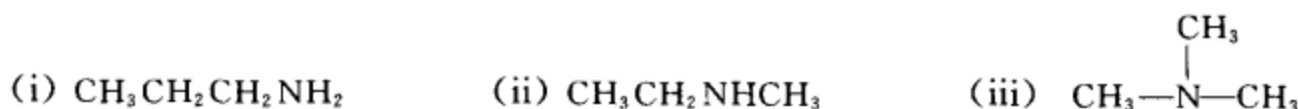


[答案]

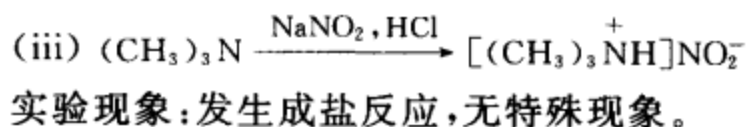
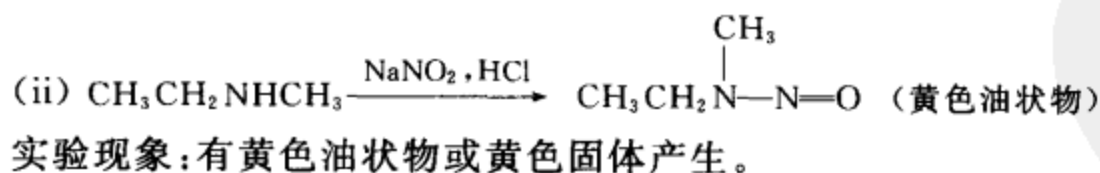
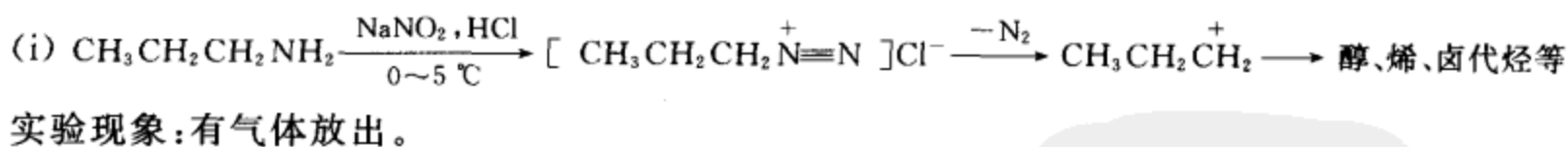


[考核内容] (1) 氧化胺的制备; (2) Cope 消除的反应机理、反应的立体选择性和区域选择性。

习题 17-10 请用实验的方法鉴别下列三种胺(写出相应的反应方程式和描述实验现象)。



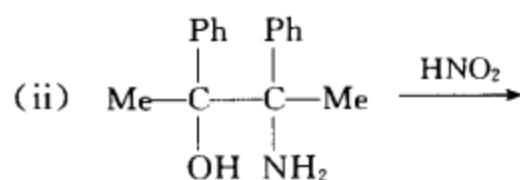
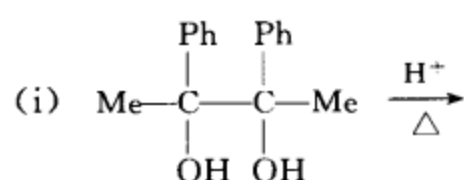
[答案] 通过胺与亚硝酸的反应来鉴别。



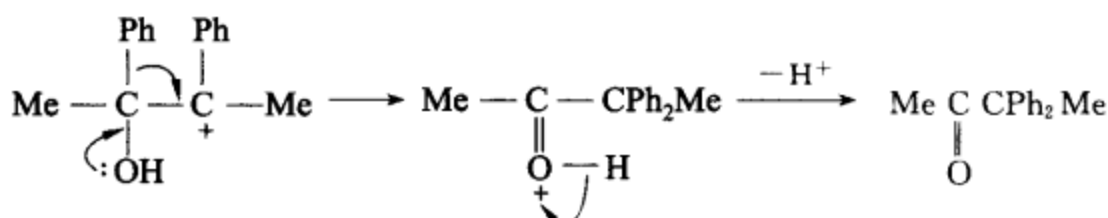
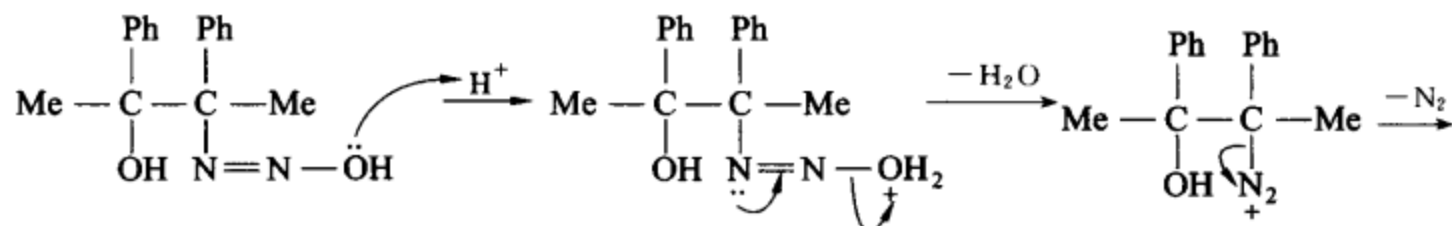
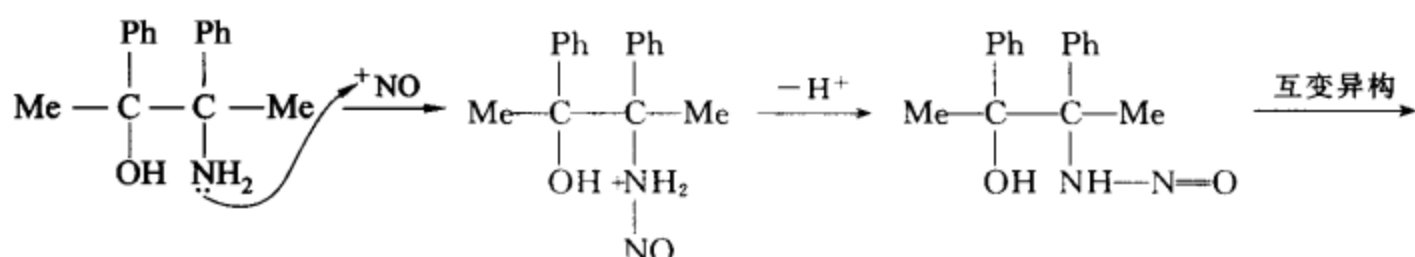
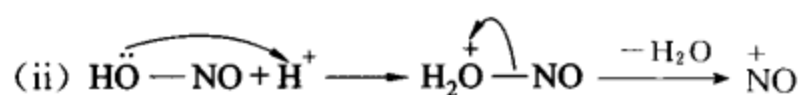
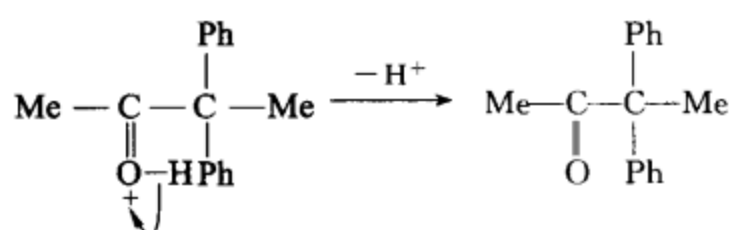
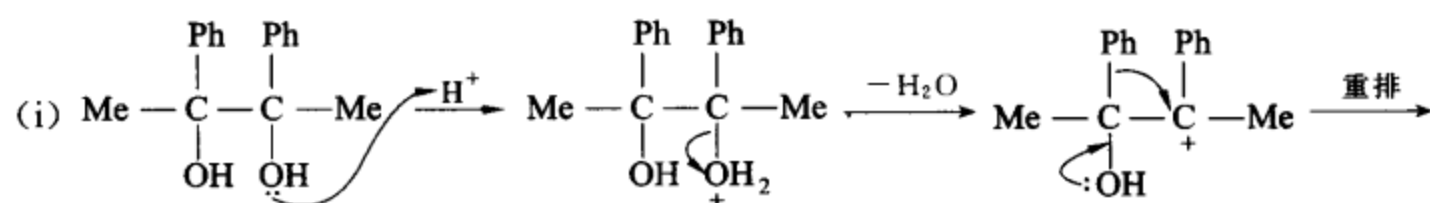
根据上述三种不同的实验现象可以区别 1° RNH₂、2° R₂NH、3° R₃N。

[考核内容] (1) 1° RNH₂、2° R₂NH、3° R₃N 的鉴别; (2) 胺和亚硝酸的反应。

习题 17-11 完成下面两个反应, 写出相应的反应机理并讨论反应的异同点。



[答案]

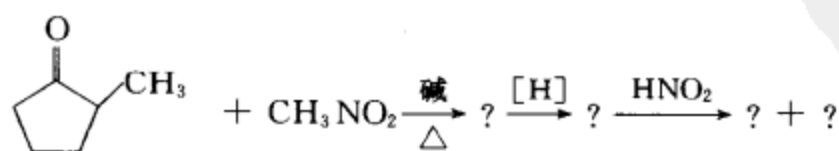


这两个反应的不同点：(i) 通过醇失去羟基产生碳正离子，(ii) 通过氨基的重氮化反应，再失去 N_2 产生碳正离子。

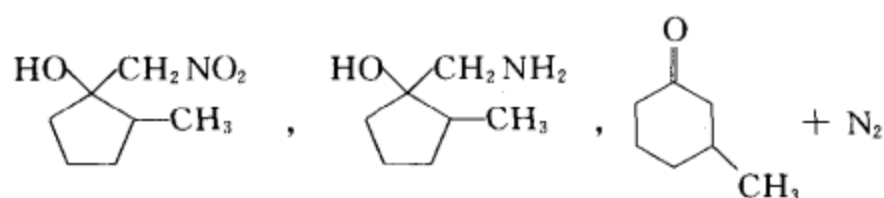
这两个反应的相同点：(i)、(ii) 在最后的苯基重排和失氢两步中是相同的。

[考核内容] (1) 频哪醇重排的反应机理；(2) 1°RNH_2 的重氮化反应机理；(3) 有机反应机理的组合。

习题 17-12 完成下面的反应式，写出中间产物和最终产物。

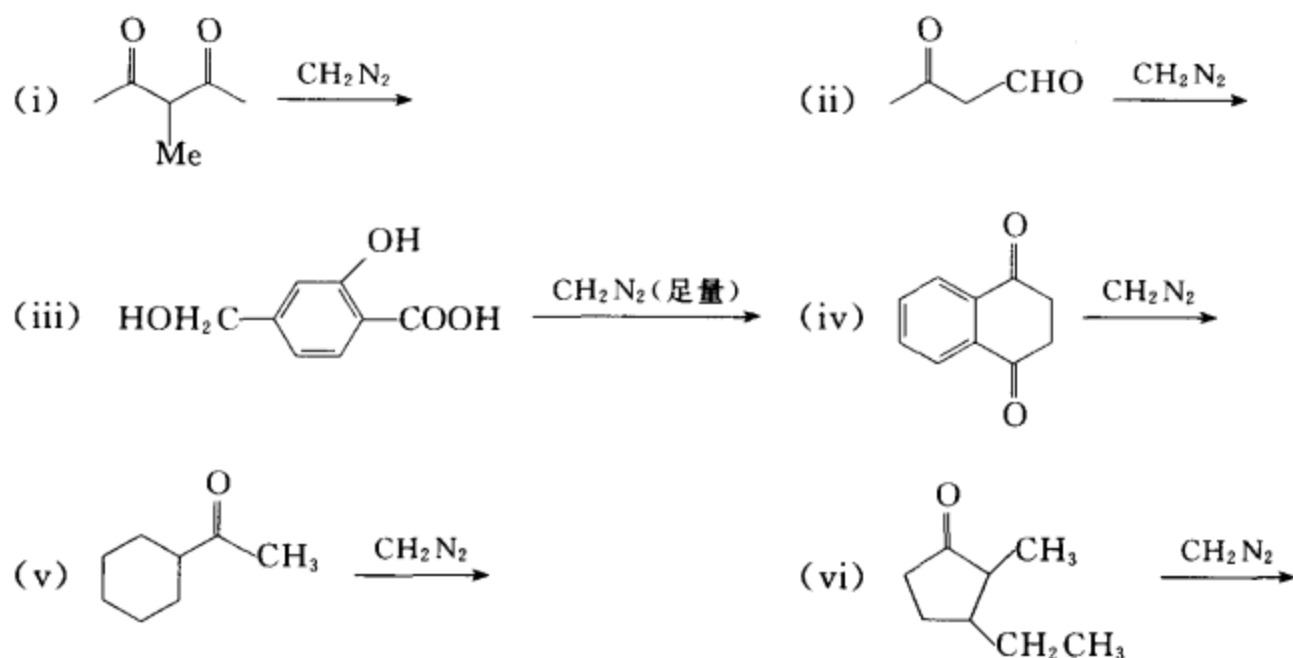


[答案]

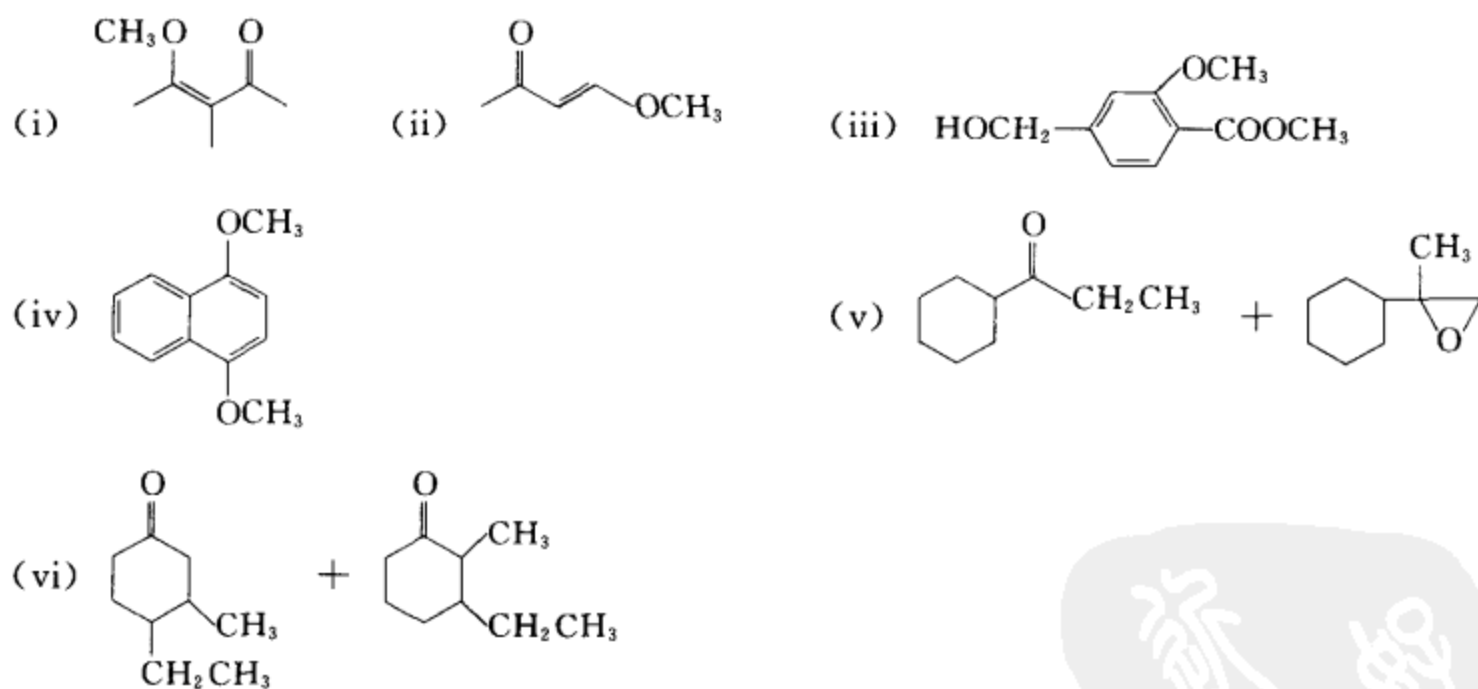


[考核内容] (1) 硝基化合物与酮的缩合反应; (2) 重氮化反应; (3) Tiffeneau-Demjanov 的扩环重排反应。

习题 17-13 完成下列反应, 写出主要产物:



[答案]

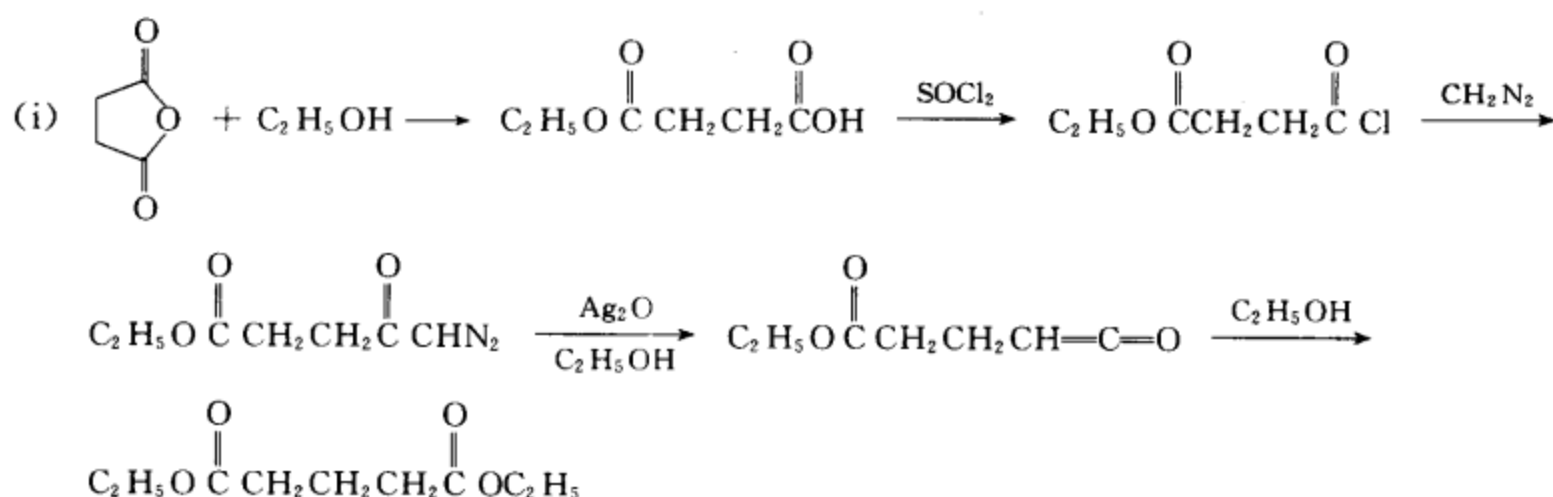


[考核内容] (1) 酮式和烯醇式的互变异构; (2) 重氮甲烷与酸性化合物的反应; (3) 重氮甲烷与醛、酮的反应。

习题 17-14 从指定原料出发, 用必要的试剂合成:

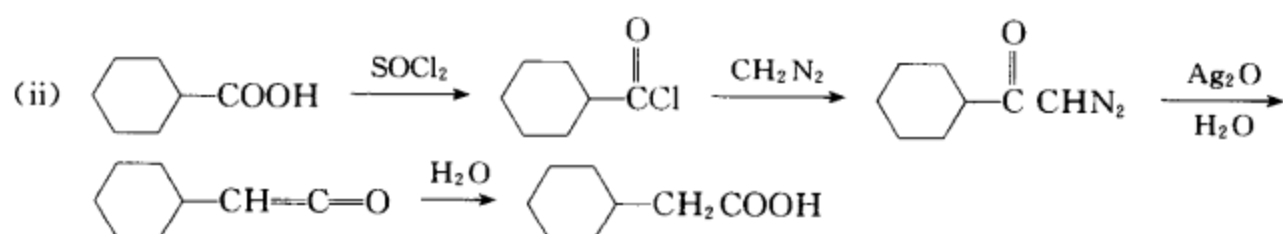
- (i) 从丁二酸酐合成戊二酸二乙酯 (ii) 从环己基甲酸合成环己基乙酸
 (iii) 从 1-环己基-1-丙醇合成 1-环己基-1-丁酮 (iv) 从环己基甲醛合成环己基乙酮

[答案]

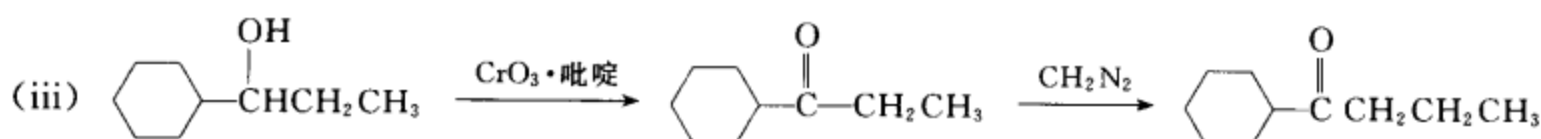


说明:通过丁二酸酐的醇解在分子中引入第一个酯基。

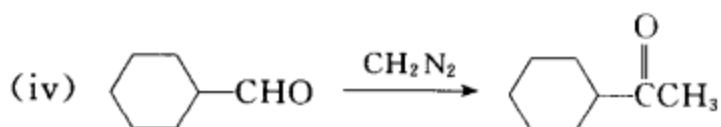
将羧基转换成酰卤,然后通过酰卤与重氮甲烷的反应及重排后在体系中增加一个碳,再与醇反应,同时引入第二个酯基。



说明:通过重氮甲烷与酰卤的反应开通了由低一级羧酸转变成高一级羧酸的途径。



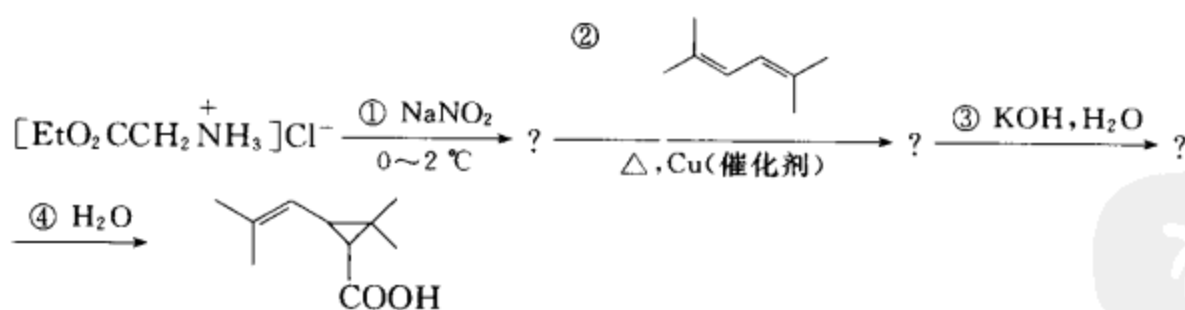
说明:通过重氮甲烷与酮的反应开通了由低一级酮转变成高一级酮的途径。



说明:通过重氮甲烷与醛的反应开通了由醛转变成多一个碳的甲基酮的途径。

[考核内容] (1) 重氮甲烷与醛、酮、酰卤的反应;(2) 重氮甲烷在有机合成中的应用。

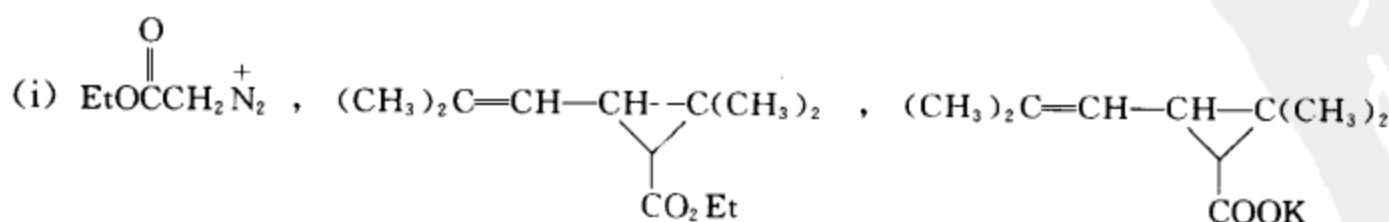
习题 17-15 (i) 完成下面的反应式:



(ii) 写出上述反应中所有化合物名称

(iii) 写出上述每一步反应的反应类别

[答案]



(ii) 三个中间产物的名称依次为:重氮乙酸乙酯,5-甲基-2,3-亚异丙基-4-己烯酸乙酯,5-甲基-2,3-亚异丙基-4-己烯酸钾盐

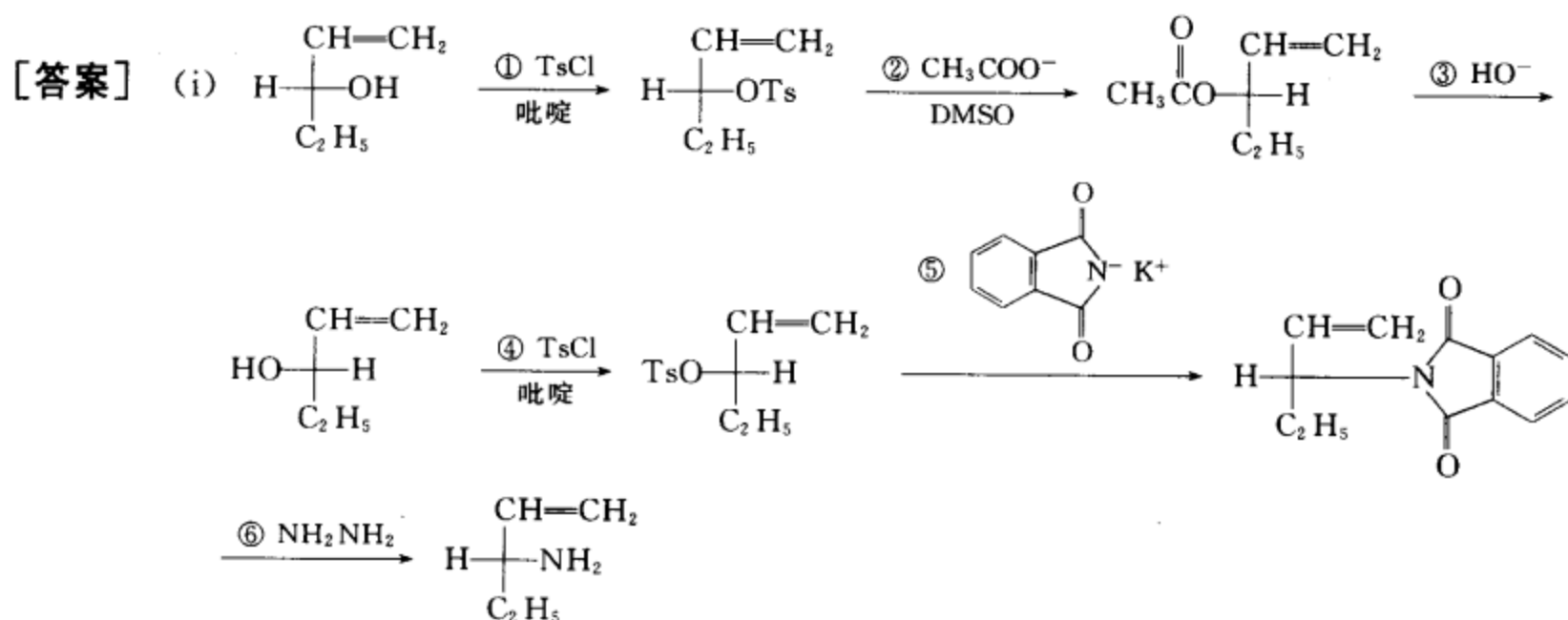
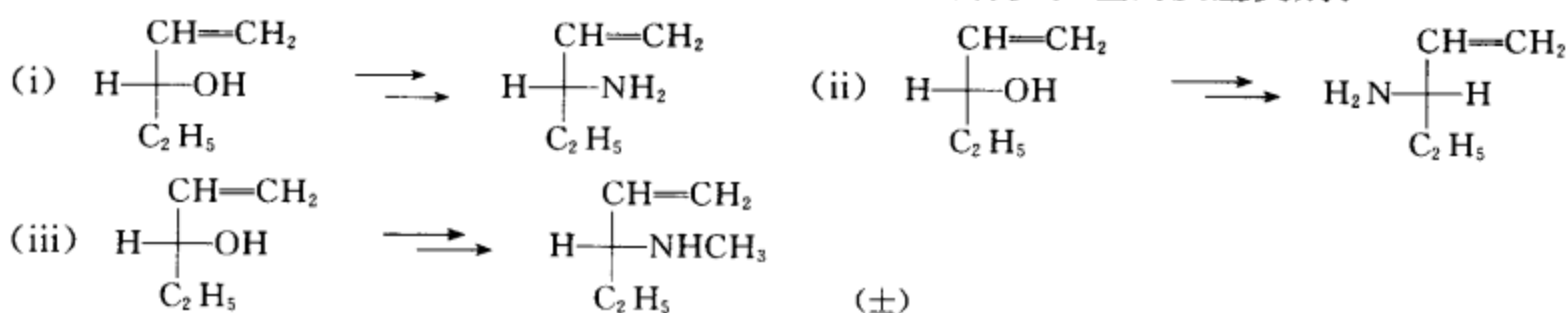
反应物的名称为:氨基乙酸乙酯的盐酸盐

产物的名称为:5-甲基-2,3-亚异丙基-4-己烯酸

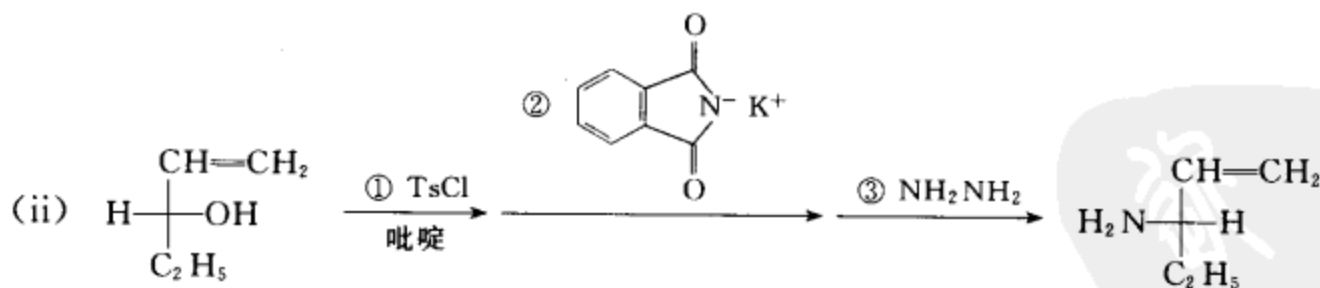
(iii) 反应类别:① 酸碱反应,重氮化反应,② 卡宾与碳碳双键的加成反应,③ 酯的碱性水解,④ 酸碱反应。

[考核内容] (1) 重氮化反应、卡宾的反应、酯水解反应的判别与应用;(2) 多官能团化合物的命名。

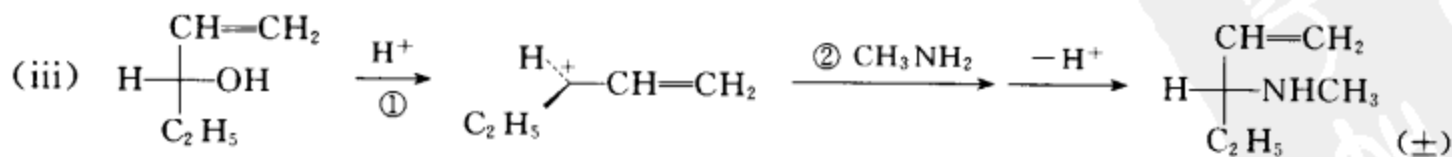
习题 17-16 选用合适的反应路线,完成下列转换,并指出各步反应的反应类别。



反应类别:①、④ 磺酰氯的醇解,②、⑤ $\text{S}_\text{N}2$ 反应,③ 酯的碱性水解,⑥ 酰亚胺的腈解。



反应类别:① 磺酰氯的醇解,② $\text{S}_\text{N}2$ 反应,③ 酰亚胺的腈解。



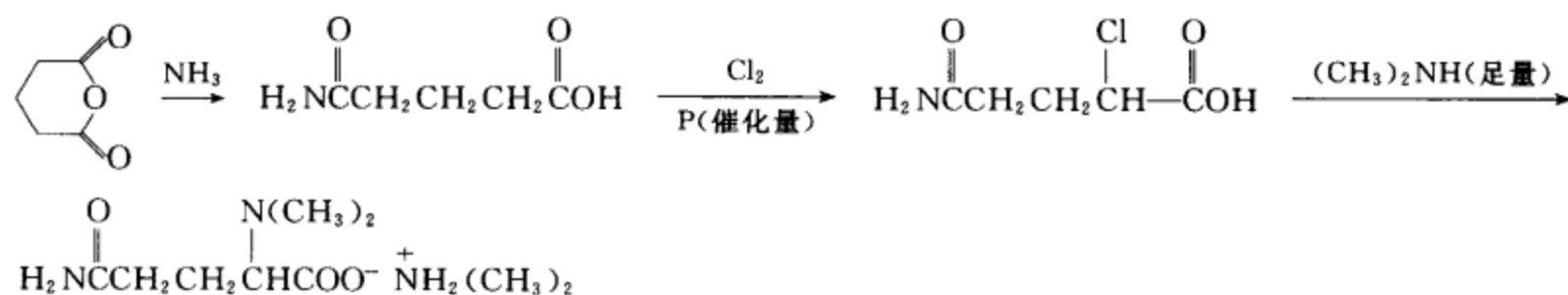
反应类别:① 先形成𬺇盐,再失水形成碳正离子,② 甲胺可以从碳正离子平面的两侧进攻,并与碳正离子结合(概率相等),③ 失去质子。

(整个过程与 S_N1 相同)

[考核内容] (1) 由醇制胺, 控制构型保持, 构型翻转, 外消旋化的反应方向; (2) 磺酰氯醇解, 酰亚胺肼解, 酯的水解, S_N1 、 S_N2 等反应的综合应用。

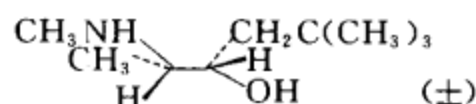
习题 17-17 用戊二酸酐为起始原料, 制备 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COO}^- \text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$

[答案]

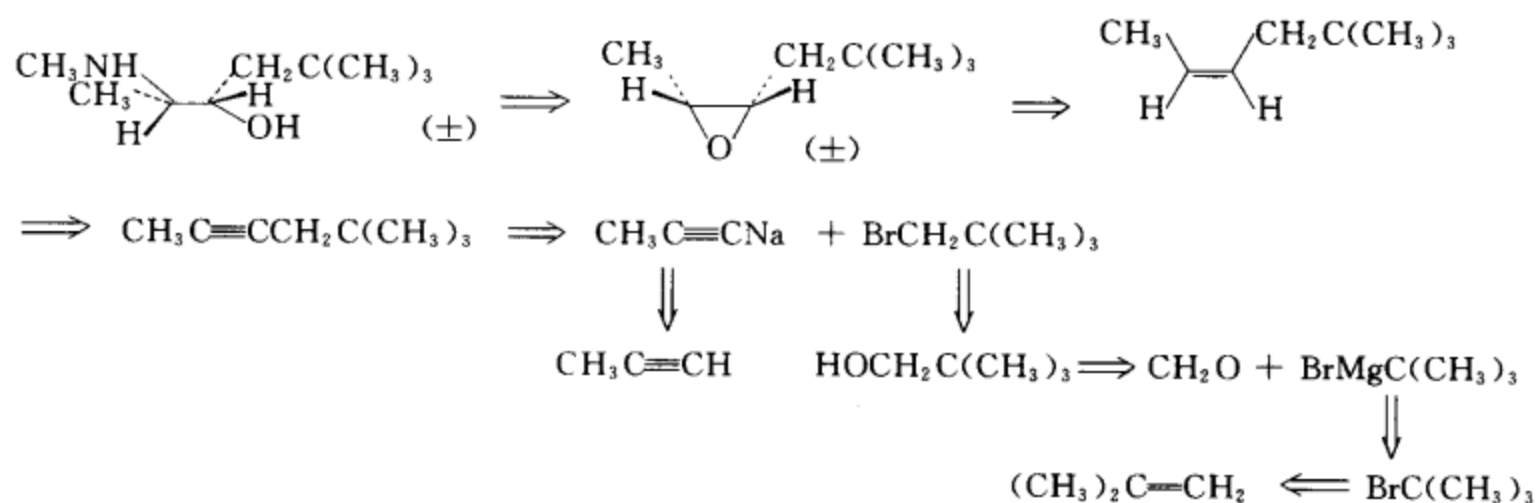


[考核内容] (1) 酸酐的氨解; (2) 羧酸的 α -卤代; (3) 胺的烷基化反应; (4) 酸的成盐反应

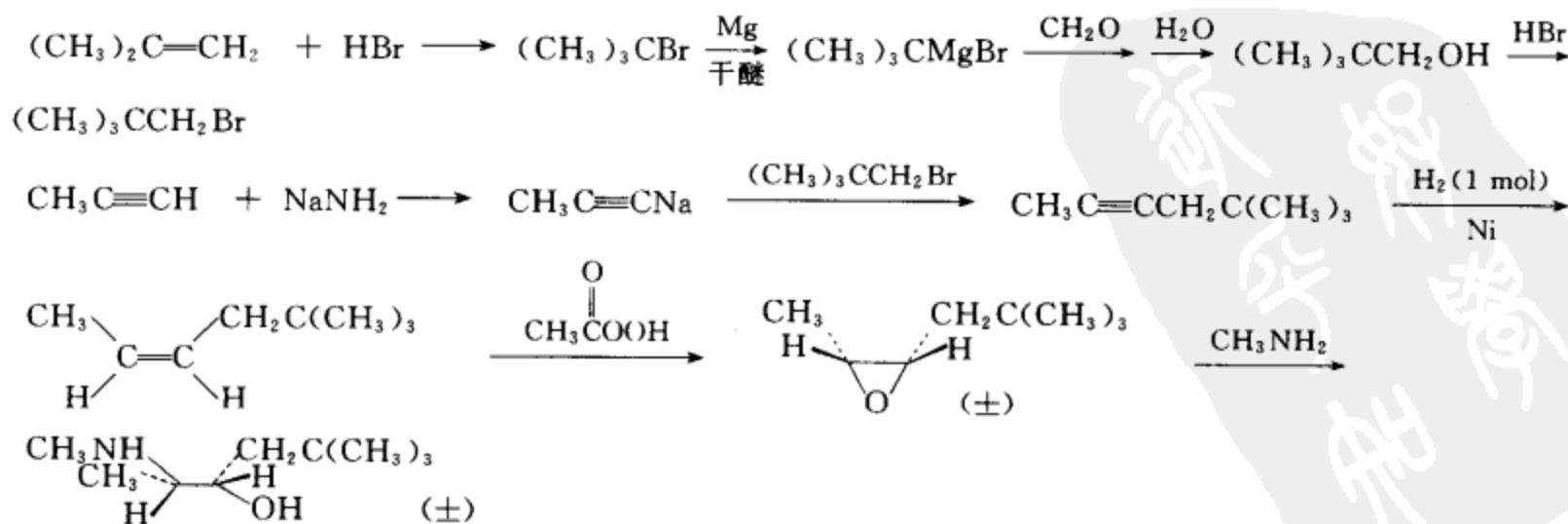
习题 17-18 用丙炔、异丁烯和甲醛为起始原料合成:



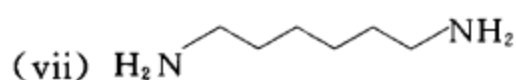
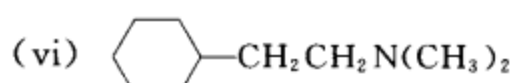
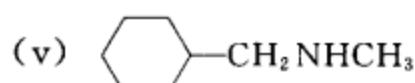
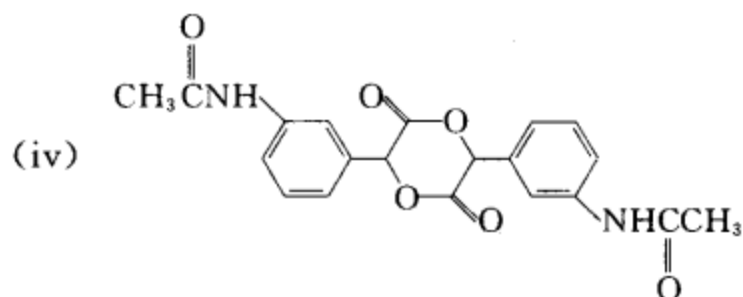
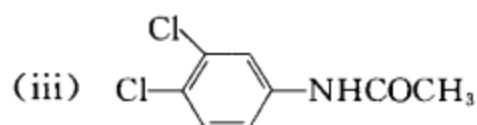
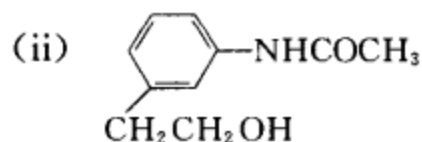
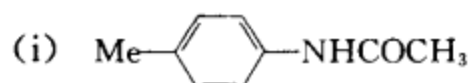
逆合成分析:



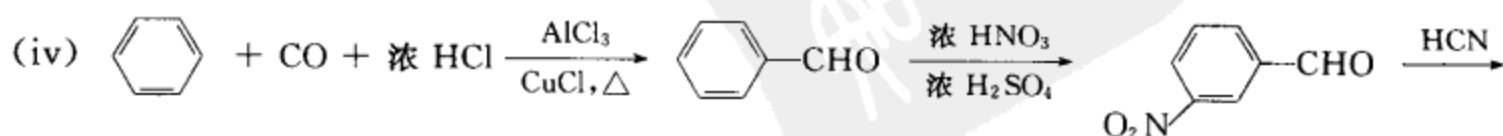
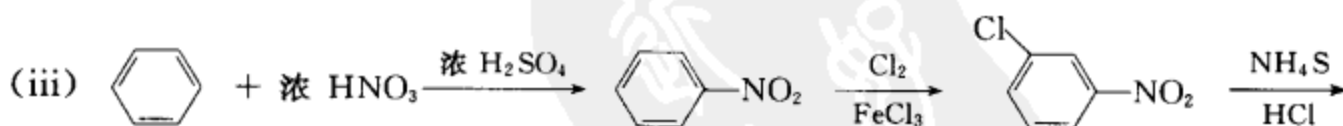
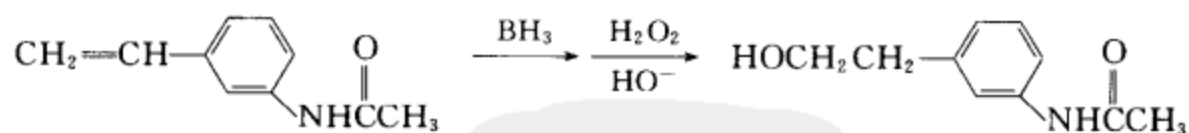
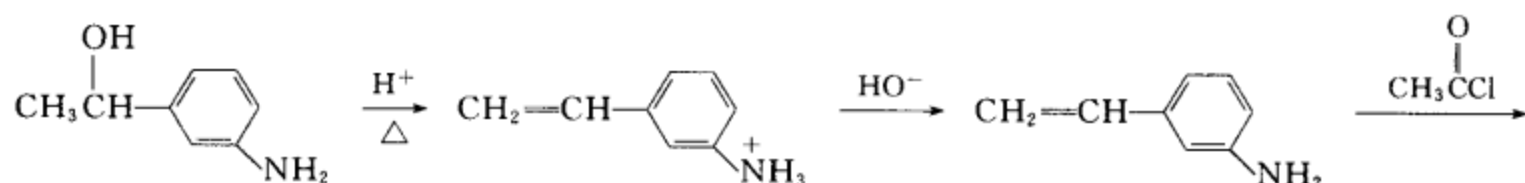
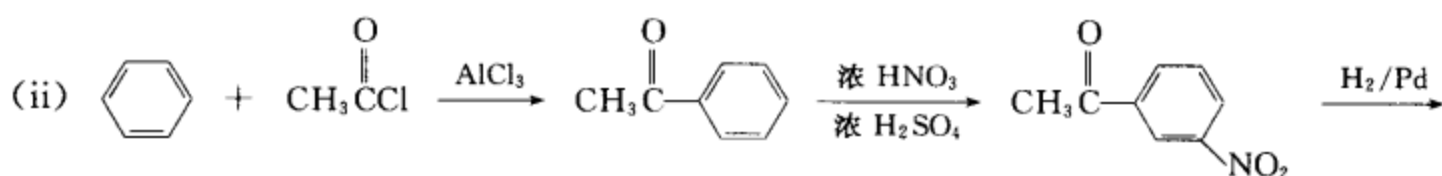
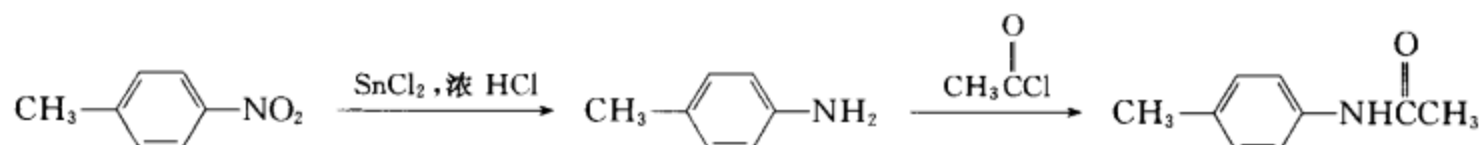
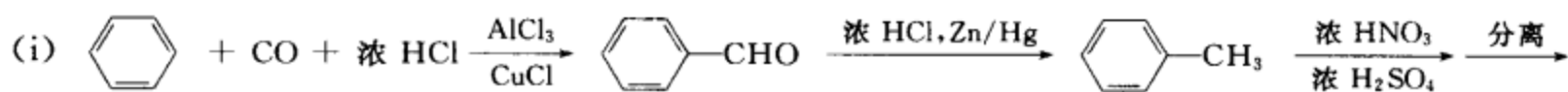
合成设计:

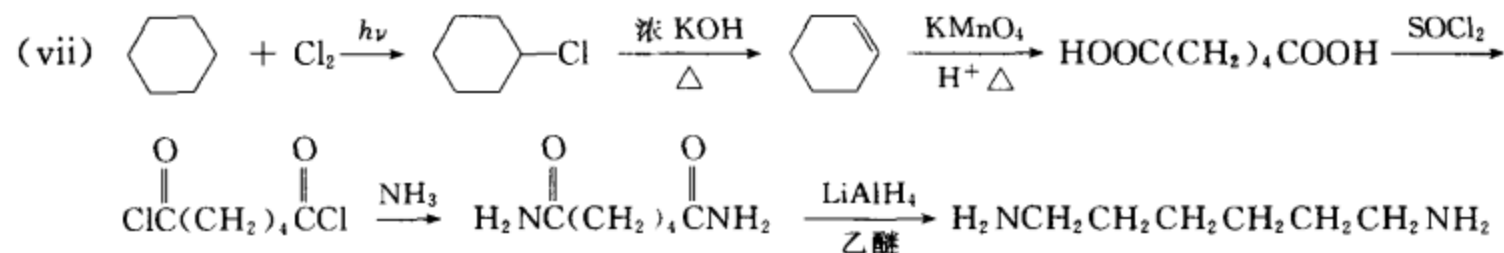
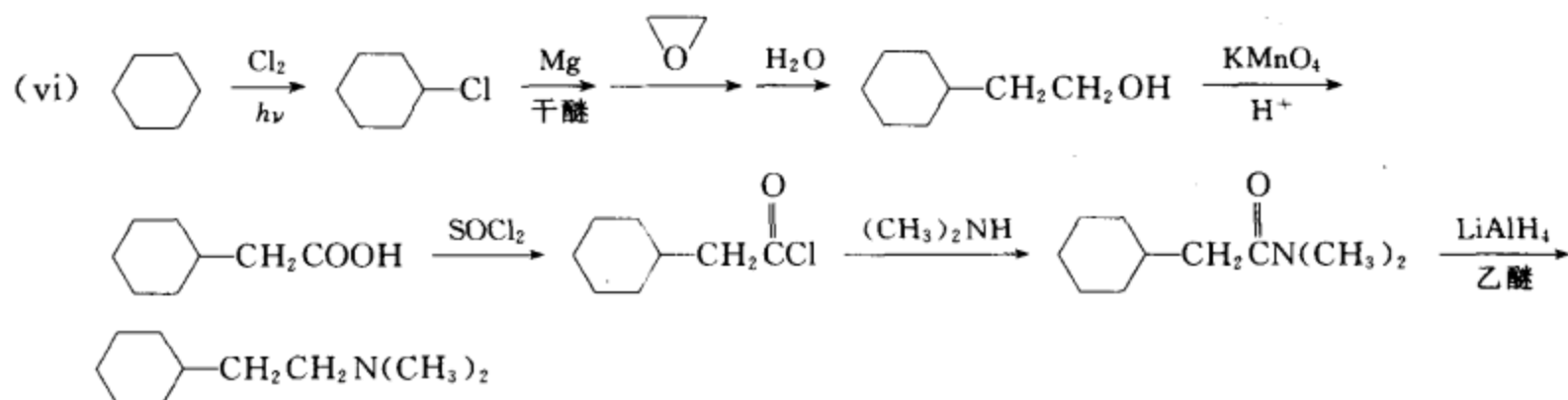
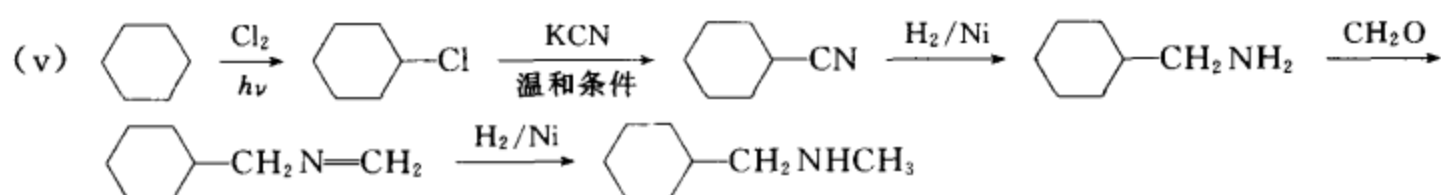
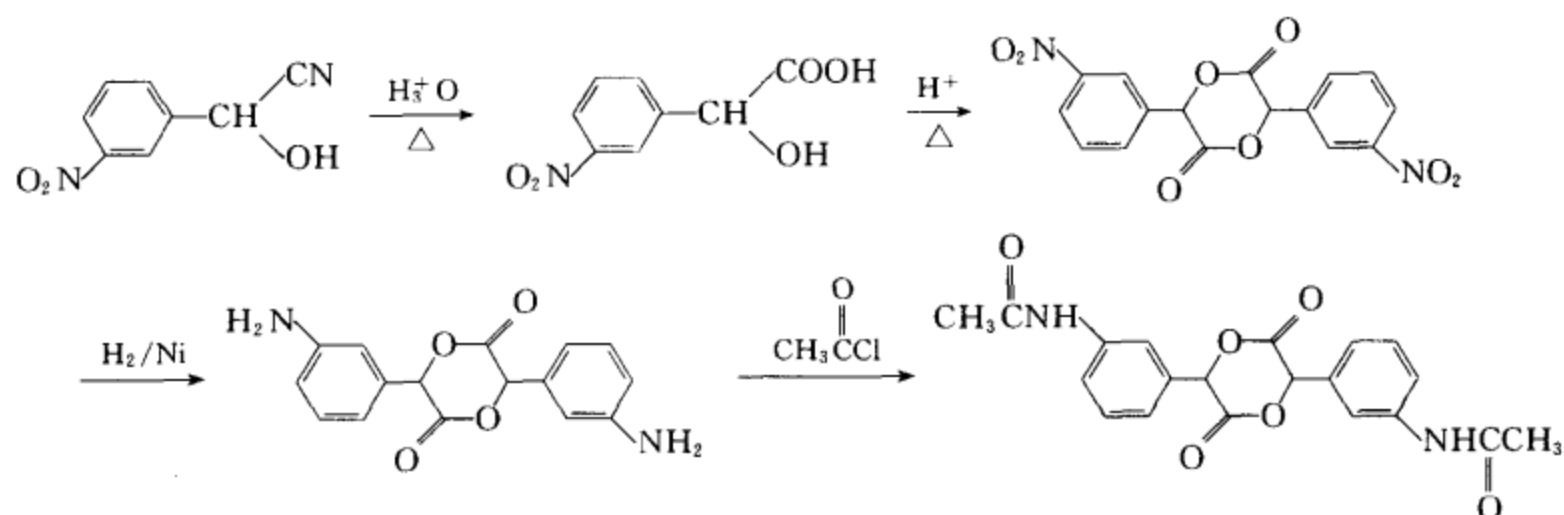


习题 17-19 用苯、环己烷、不超过四个碳的有机物和适当的无机试剂为原料合成下列化合物。



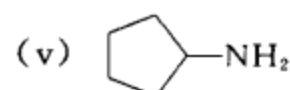
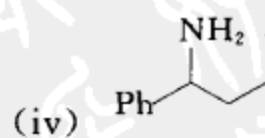
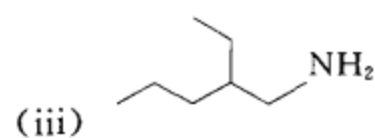
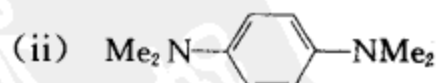
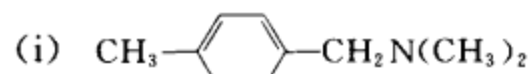
[答案]



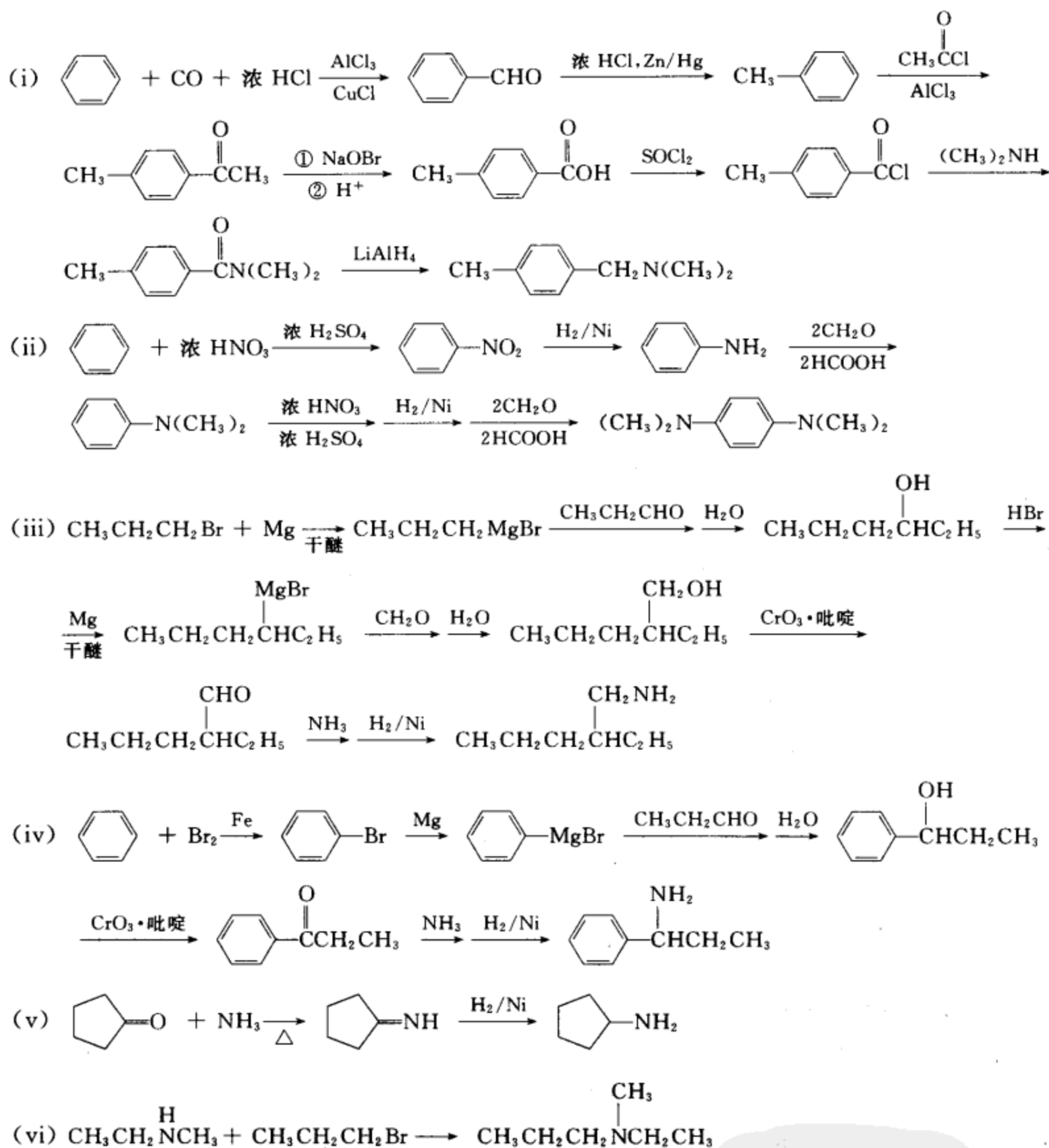


[考核内容] (1) 胺的合成; (2) 酰胺的合成; (3) 苯环上取代基的引入及取代基的定位效应; (4) 灵活应用各种反应组建化合物的碳架。

习题 17-20 从苯, 不超过五个碳的有机物及其它必要试剂通过还原氨化方法合成:

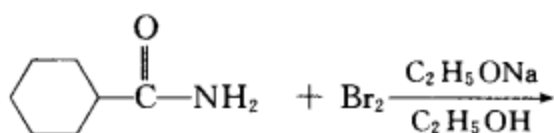


[答案]



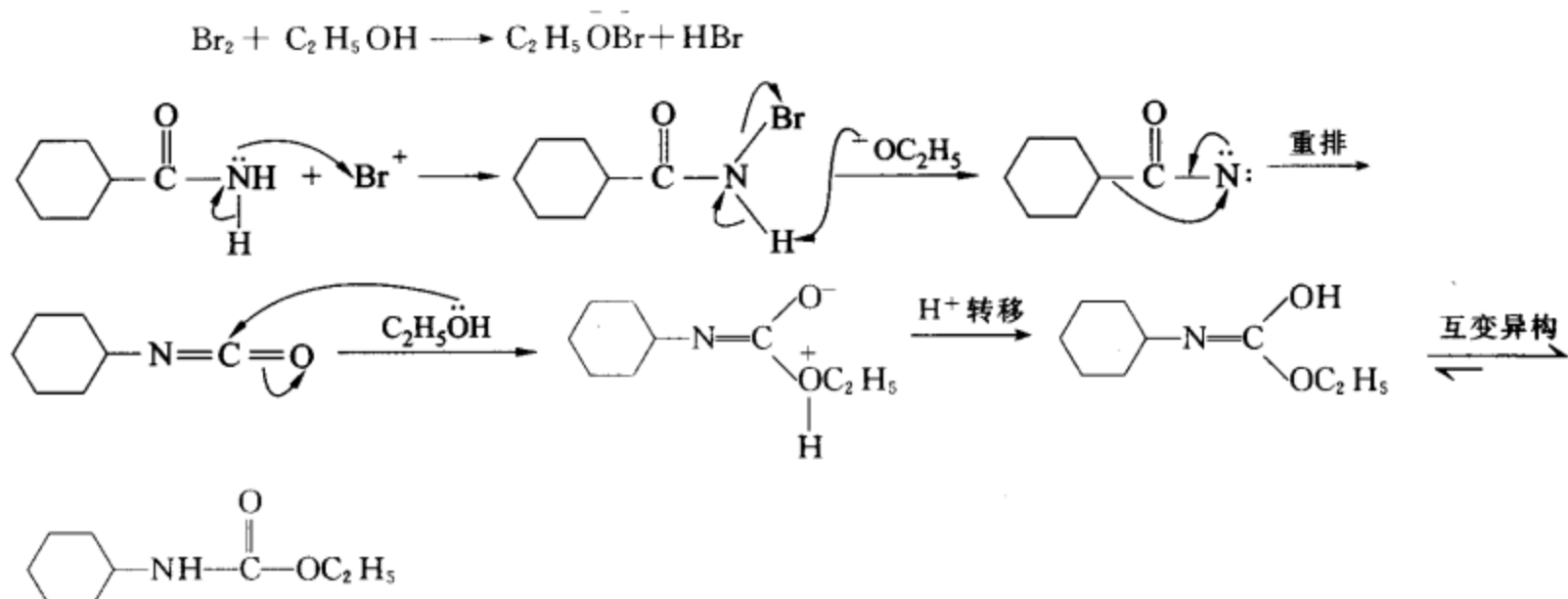
[考核内容] 胺的各种制备方法。

习题 17-21 完成下列反应, 写出相应的反应机理。



[答案] 产物: $\text{Cyclohexyl-NHC(=O)OC}_2\text{H}_5$

反应机理:



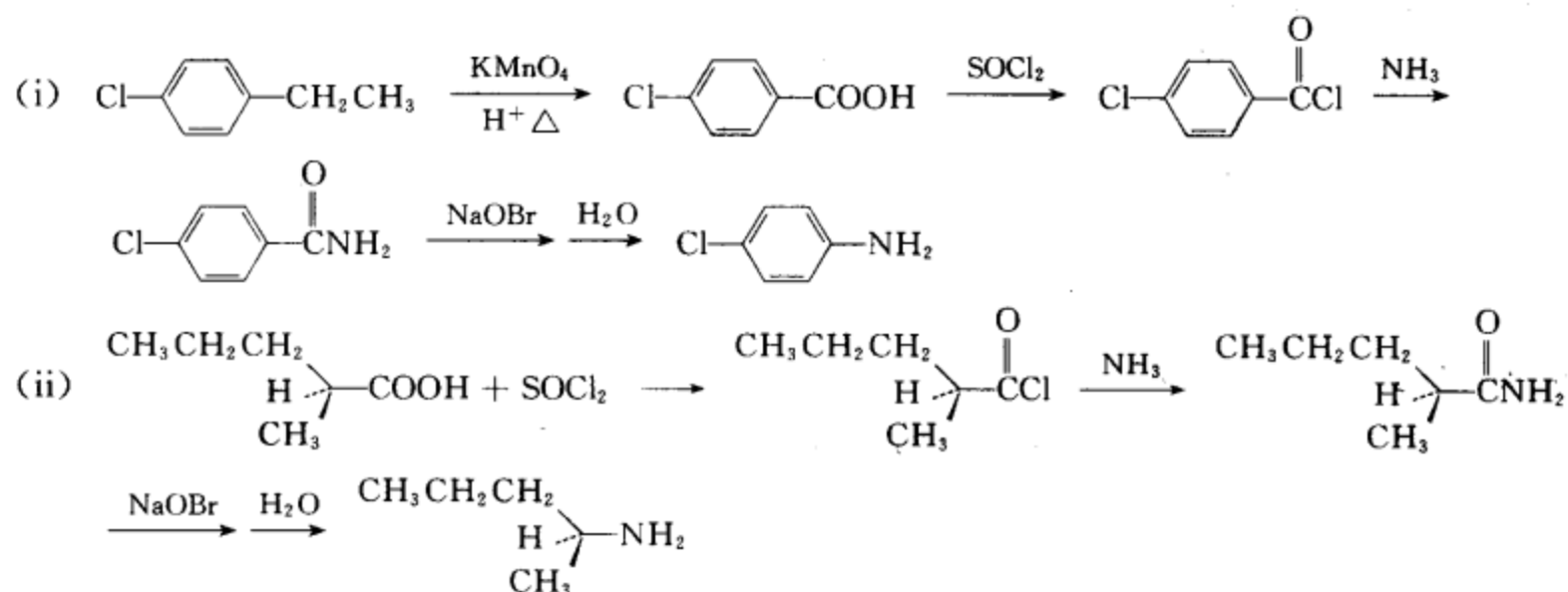
[考核内容] Hofmann 重排反应及其反应机理。

习题 17-22 完成下列转换：

(i) 对氯乙苯 \longrightarrow 对氯苯胺

(ii) (S)- α -甲基戊酸 \longrightarrow (S)-2-戊胺

[答案]



[考核内容] (1) Hofmann 重排反应, 反应机理, 立体化学; (2) 由羧酸制备少一个碳的胺。

习题 17-23 写出下列化合物的构造式, 并指出这些化合物分别是几级胺

(i) 氯化甲基乙基二异丙基铵

(ii) 三异丁基胺

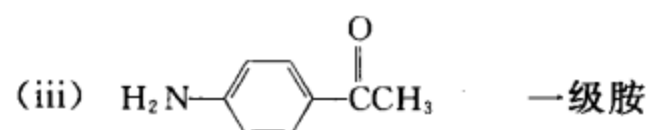
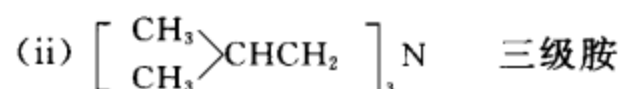
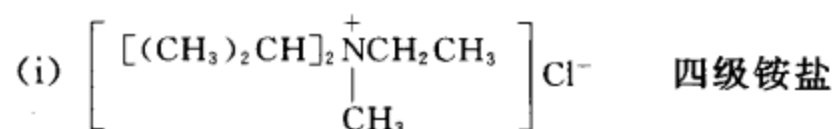
(iii) 对氨基苯乙酮

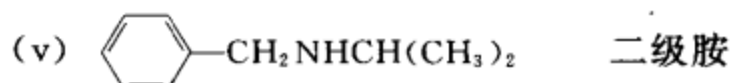
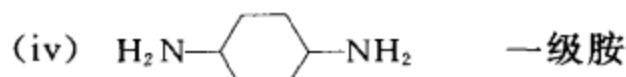
(iv) 1,4-环己基二胺

(v) N-异丙基苯甲胺

(vi) N,N-二甲基乙胺

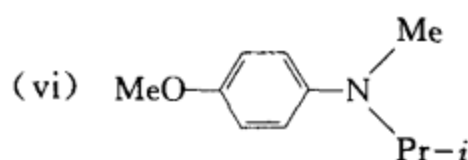
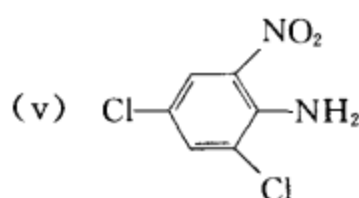
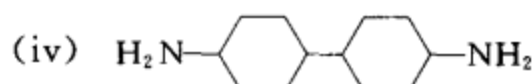
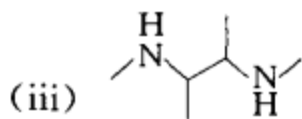
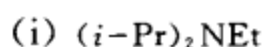
[答案]





[考核内容] 有机化合物的结构和命名

习题 17-24 用中、英文命名下列化合物:



[答案] (i) 乙基二异丙基胺 (ethyl diisopropylamine)

(ii) 氢氧化二乙基十六烷基铵 (diethyl hexadecanilammonium hydroxide)

(iii) 2,3-二甲氨基丁烷 (2,3-dimethylamino butane)

(iv) 4,4'-二氨基-1,1'-联环己烷 (4,4'-diamino-1,1'-bicyclohexane)

(v) 2-硝基-4,6-二氯苯胺 (2,4-dichloro-6-nitroaniline)

(vi) N-甲基-N-异丙基对甲氧基苯胺 (N-methyl-N-isopropyl *p*-methoxyaniline)

[考核内容] 有机化合物的中、英文命名。

习题 17-25 用甲苯以及五个碳以下的醇和必要的无机试剂为原料合成下列化合物。

(i) 三乙基胺

(ii) 甲基异丁基胺

(iii) 甲基乙基环戊基胺

(iv) 3-辛胺

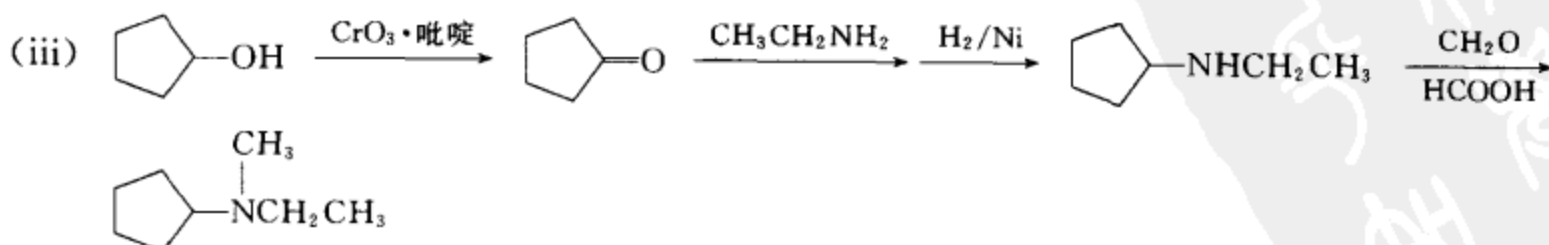
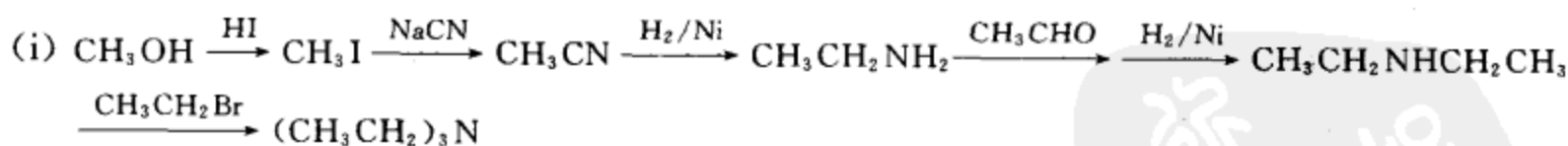
(v) N-乙基苄胺

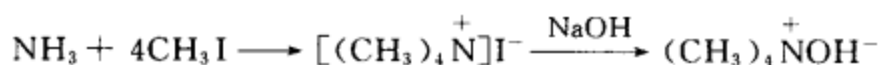
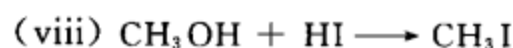
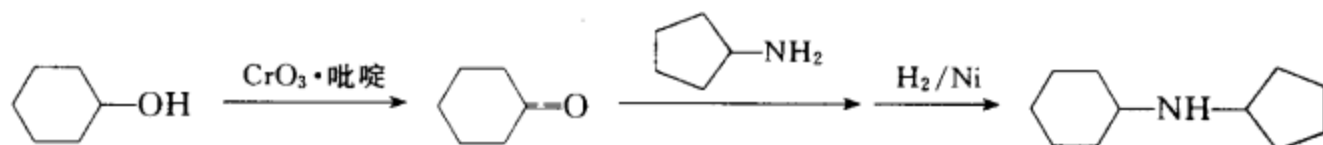
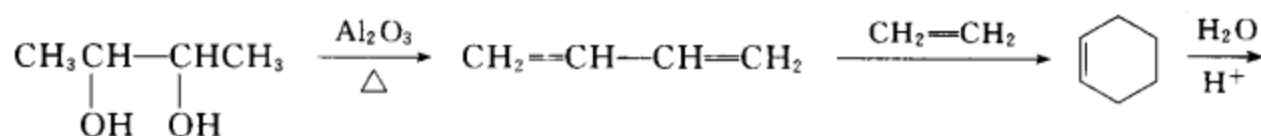
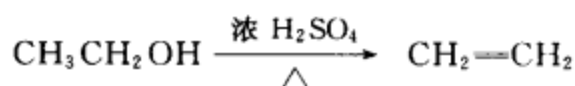
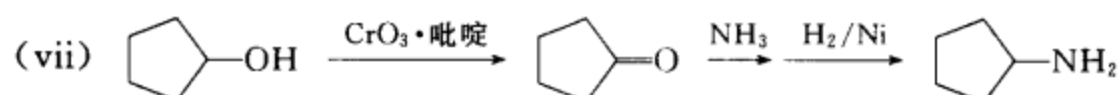
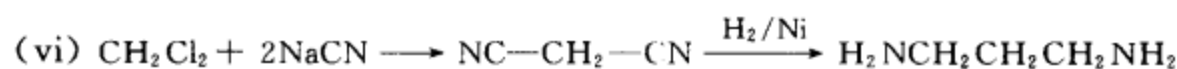
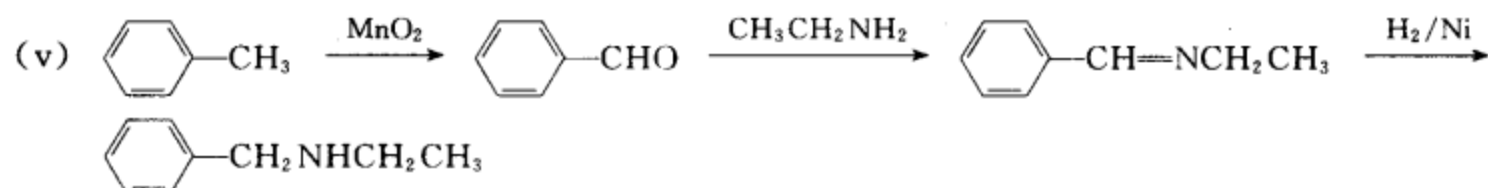
(vi) 丙二胺

(vii) N-环戊基环己胺

(viii) 氢氧化四甲基铵碱

[答案]





[考核内容] 胺、四级铵盐和四级铵碱的制备。

习题 17-26 请设计实验方案分离提纯下列混合物。

- 乙胺、二乙胺和三乙胺的混合物
- 二乙胺中含少量丙胺
- N,N*-二甲苯胺中含少量 *N*-甲苯胺

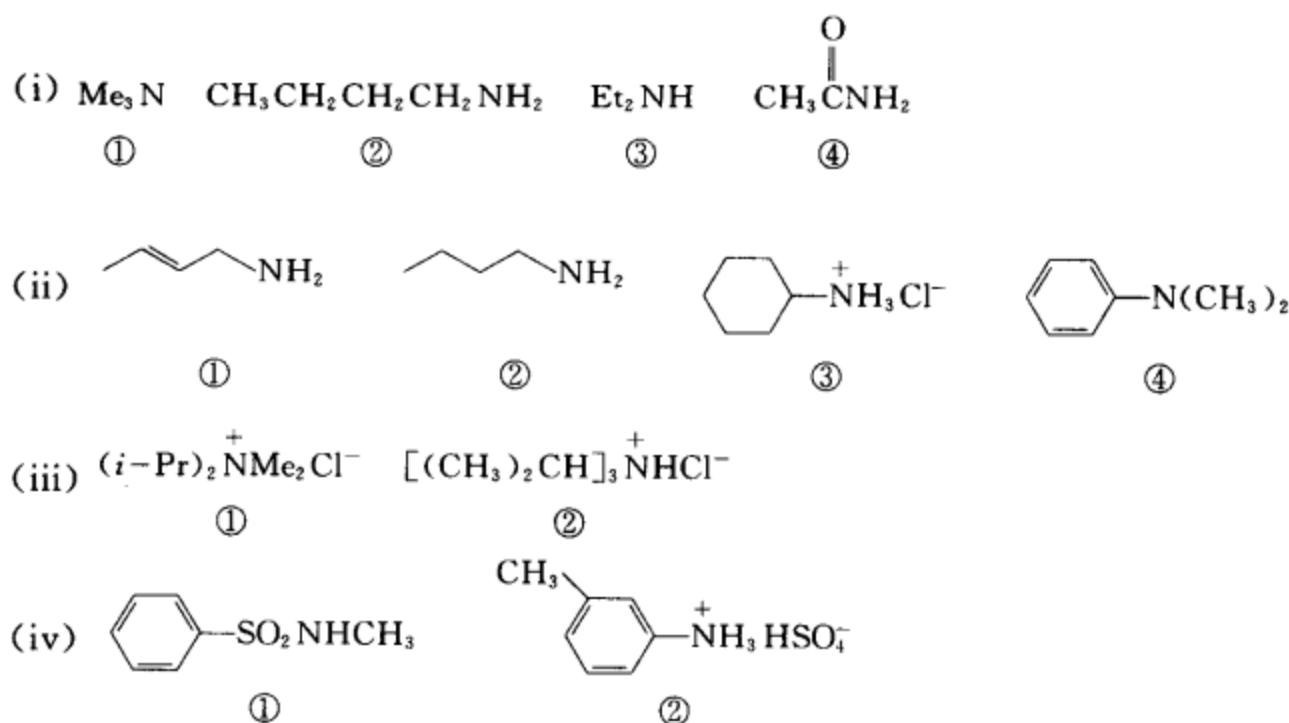
[答案] (i) 乙胺的沸点为 17 °C、二乙胺的沸点为 55 °C、三乙胺的沸点为 89 °C, 利用蒸馏的方法可以将它们一一分离提纯。

(ii) 用 $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ 处理。丙胺形成重氮盐, 溶于反应体系中, 二乙胺形成 *N*-亚硝基物, 不溶于水相, 用乙醚将其提出, 然后蒸除乙醚, 再用 $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ 将亚硝基除去, 中和提取液后, 再用乙醚提取, 蒸馏可得纯二乙胺。

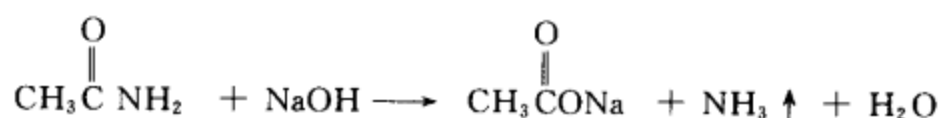
(iii) 用 CH_3COCl 处理, *N*-甲苯胺乙酰化, 而 *N,N*-二甲苯胺不被乙酰化, 然后用盐酸处理, *N,N*-二甲苯胺成盐溶于水相。用乙醚提取乙酰化产物, 剩下的水相中和后用乙醚提取, 洗涤、干燥、蒸馏得 *N*-甲基苯胺。

[考核内容] 1°胺、2°胺、3°胺的分离提纯。

习题 17-27 用化学方法鉴别下列化合物:

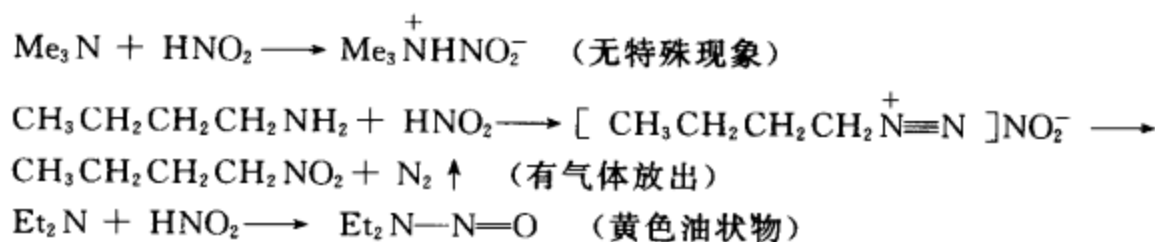


[答案] (i) 分别取少量①、②、③、④样品与 NaOH 溶液反应(加热),有 NH_3 放出的是④,反应式如下

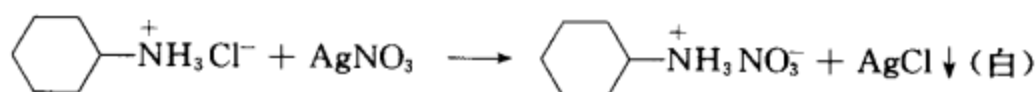


①、②、③均无气体放出,由此可检出④。

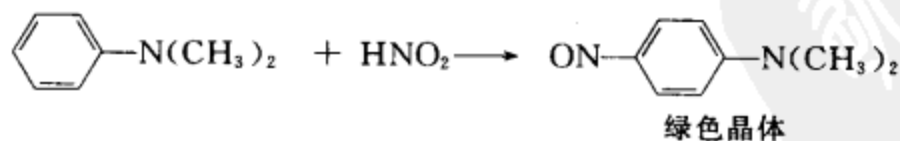
再用 HNO_2 溶液检验,有 $\text{N}_2 \uparrow$ 放出的是②,有黄色油状物出现的是③,无特殊现象的是①。相应的方程式如下:



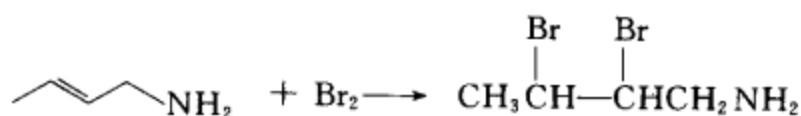
(ii) 分别取①、②、③、④样品少许,与硝酸银溶液反应,有白色 \downarrow 产生的是③,无上述现象的是①、②、④。



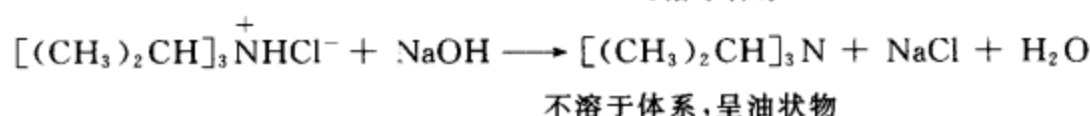
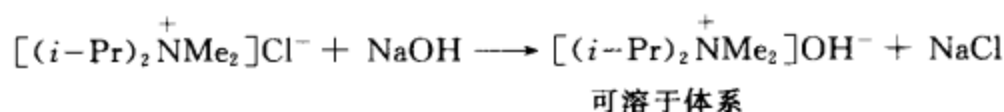
分别取样品①、②、④和亚硝酸溶液反应,出现绿色晶体的是④,放出气体的是①和②。



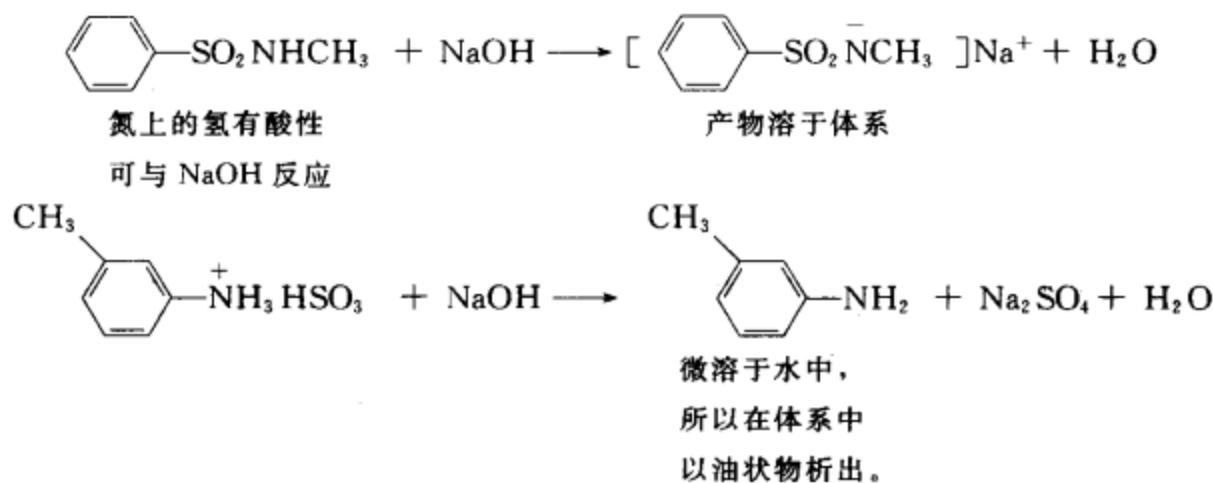
分别取①、②样品少许,与溴的四氯化碳溶液反应,溴的四氯化碳溶液立即褪色的是①,不褪色的是②。



(iii) 分别取①、②样品少许,与 NaOH 溶液反应,出现油状物的是②,无特殊现象的是①

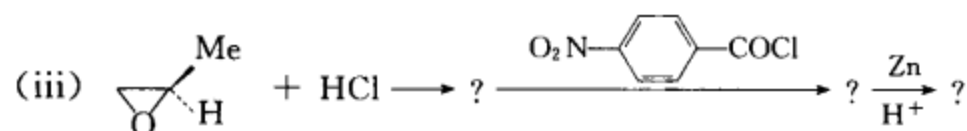
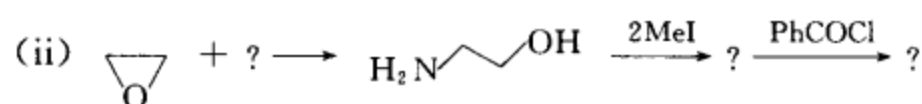
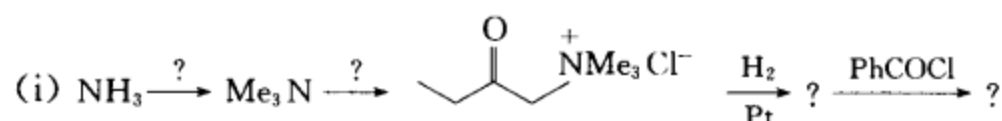


(iv) 分别取①、②样品少许,与 NaOH 溶液反应,有油状物析出的是②,可溶于 NaOH 溶液的是①。

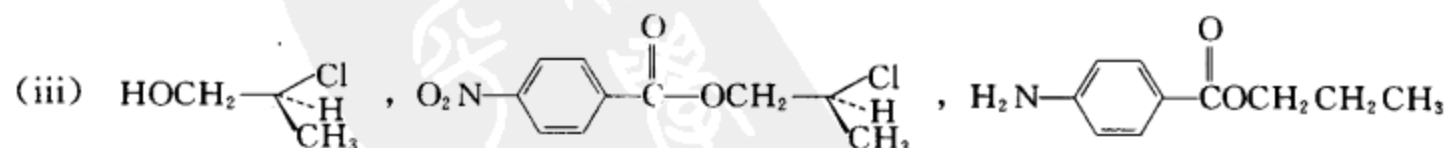
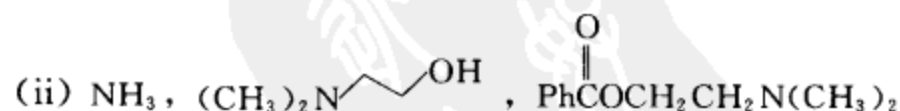
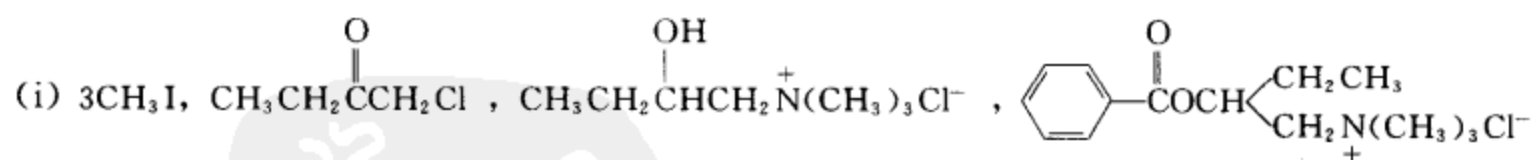


[考核内容] 1°胺、2°胺、3°胺、4°铵盐、酰胺的鉴别。

习题 17-28 填写合适的试剂完成下列反应式:

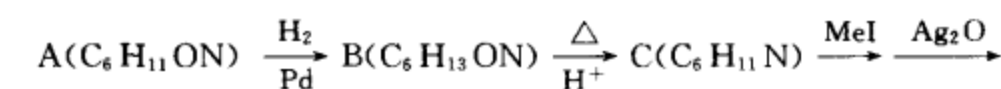


[答案]

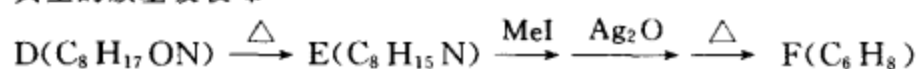


[考核内容] (1) 胺的烃基化反应;(2) 酰卤的醇解;(3) 环氧化合物的酸性开环和碱性开环,区域选择性和立体选择性;(4) 羰基化合物、硝基化合物、卤代烃的还原。

习题 17-29 根据下面提供的数据和信息,写出下列式子中 A~F 的结构式。

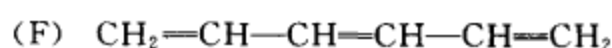
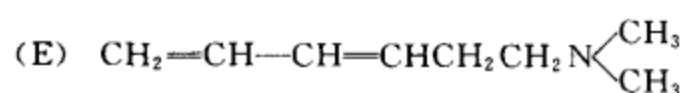
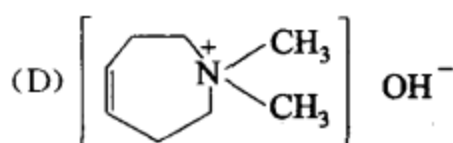
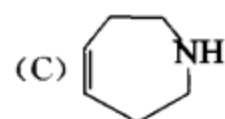
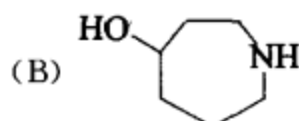
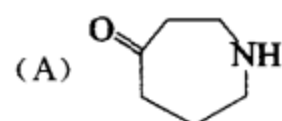


在红外图谱上有
典型的羰基吸收峰



无分支的链状稳定化合物

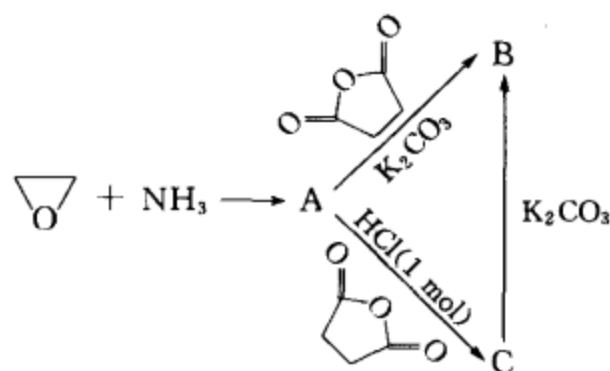
[答案]



说明: 本题的突破口是 F。从分子式可知 F 是一个六碳化合物, 因为是链状无分支化合物, 所以六个碳为一直链。分子式还表明: 分子中有三个不饱和度, 因此该分子应有三个双键或一个三键一个双键。但从整个反应路线分析可知: 发生一次醇失水反应和二次 Hofmann 降解反应, 所以可确定分子中有三个双键。因为 F 是稳定分子, 分子中不应有累积双键, 由此确定 F 为 1,3,5-己三烯。

[考核内容] (1) 醇失水反应; (2) Hofmann 降解反应; (3) 化学信息与结构关系的分析能力。

习题 17-30 (i) 写出下列图示中 A, B, C 的结构简式:

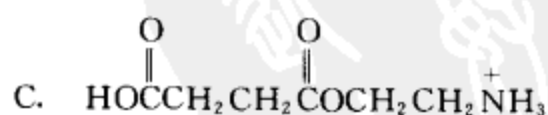


(ii) 写出由 A→B 的反应机理

(iii) 写出由 A→C 的反应机理

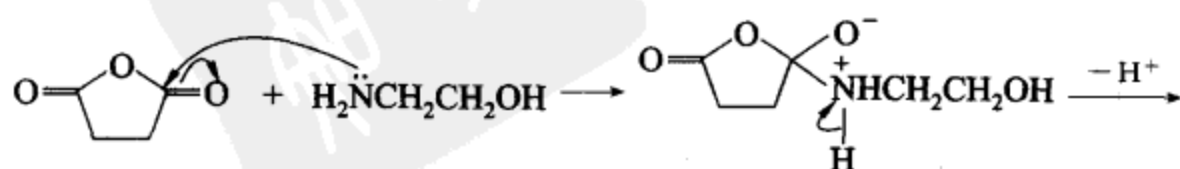
(iv) 写出由 C→B 的反应方程式

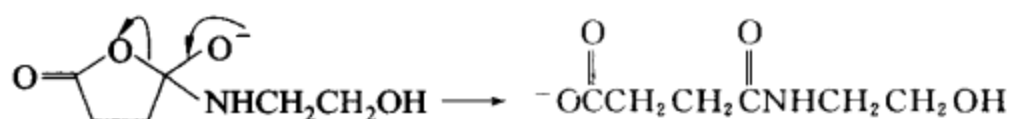
[答案]



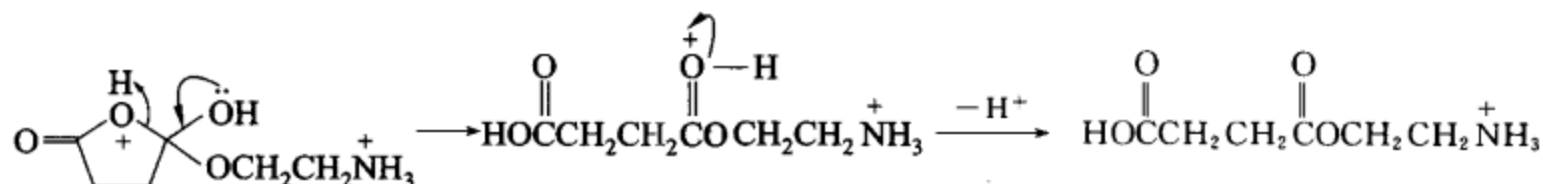
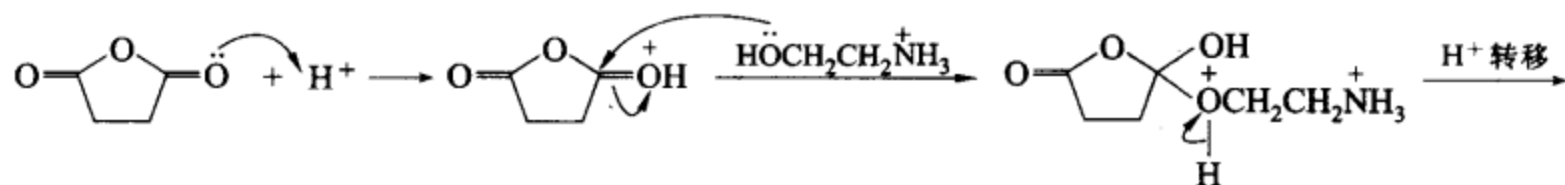
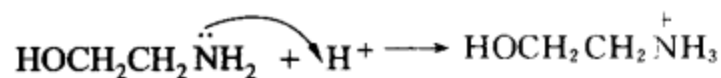
(在碱性条件下, 氨基的亲核性强, A 用氨基进攻酸酐的羰基。在酸性条件下, 氨基首先成盐, 失去了亲核性, A 用羟基去进攻酸酐的羰基。)

(ii) A→B 的反应机理

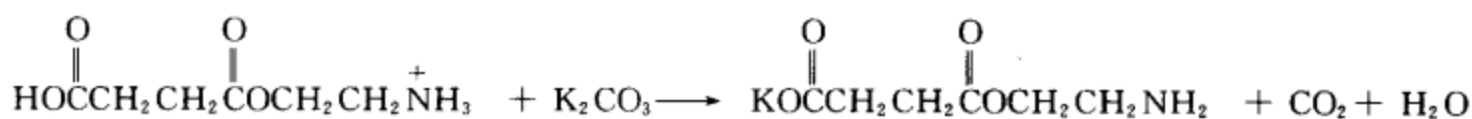




(iii) A→C 的反应机理

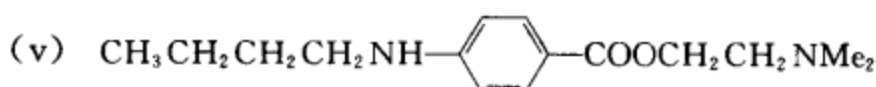
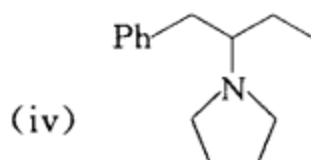
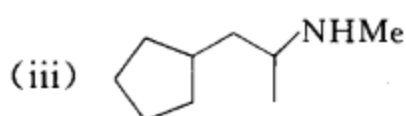
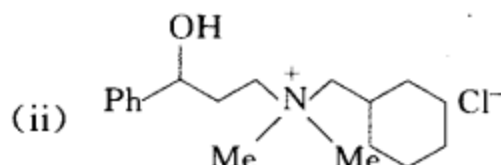
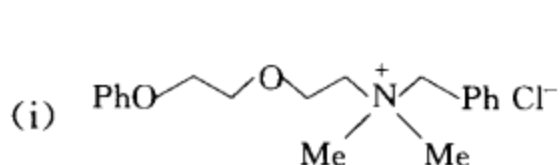


(iv) C→B 的反应方程式

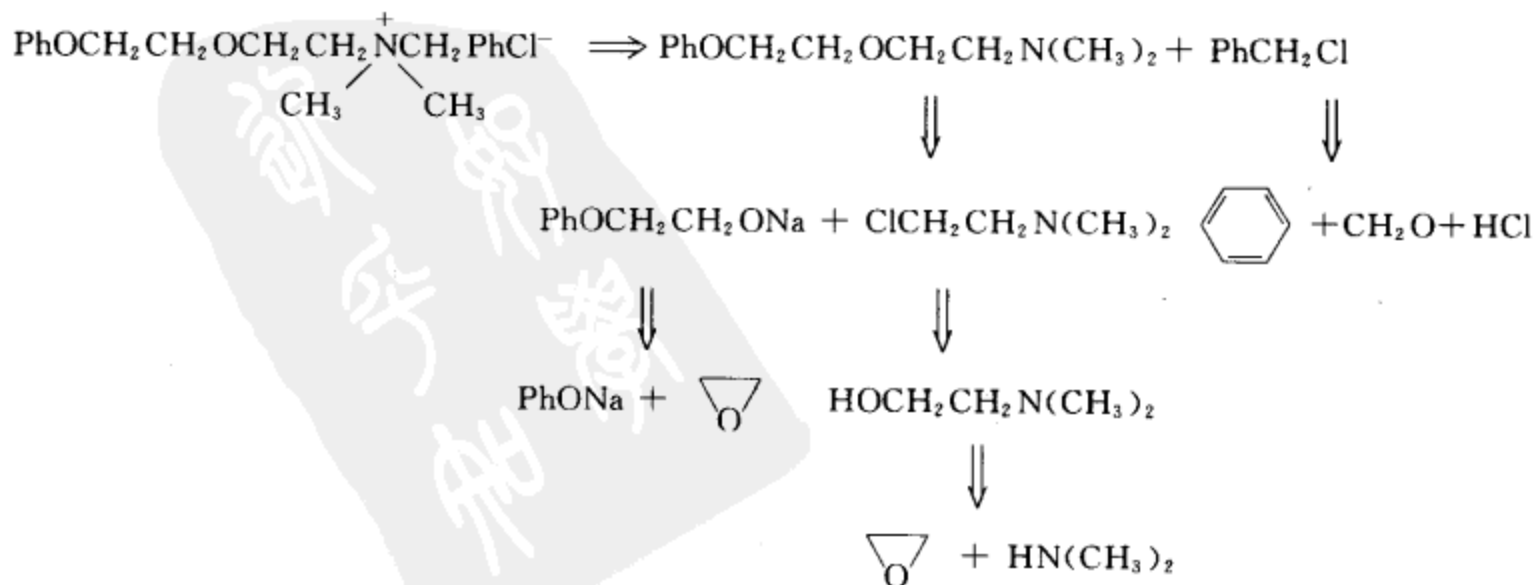


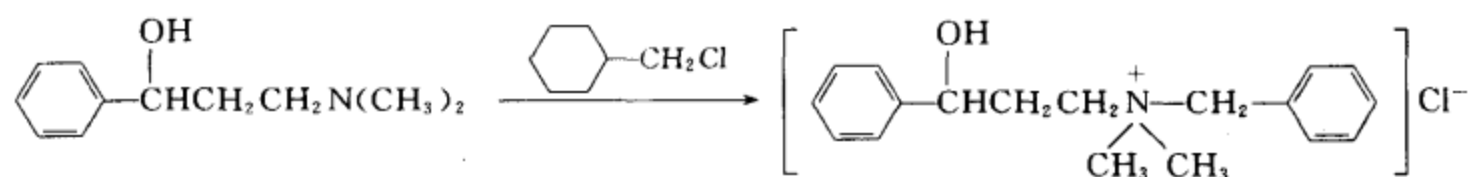
[考核内容] (1) 环氧化合物的开环反应; (2) 酸酐的氨解、酸酐的醇解及反应机理; (3) 羧酸、胺的酸碱反应; (4) 醇、胺的亲核性分析。

习题 17-31 请用环戊烷、苯和不超过三个碳的简单有机原料合成:

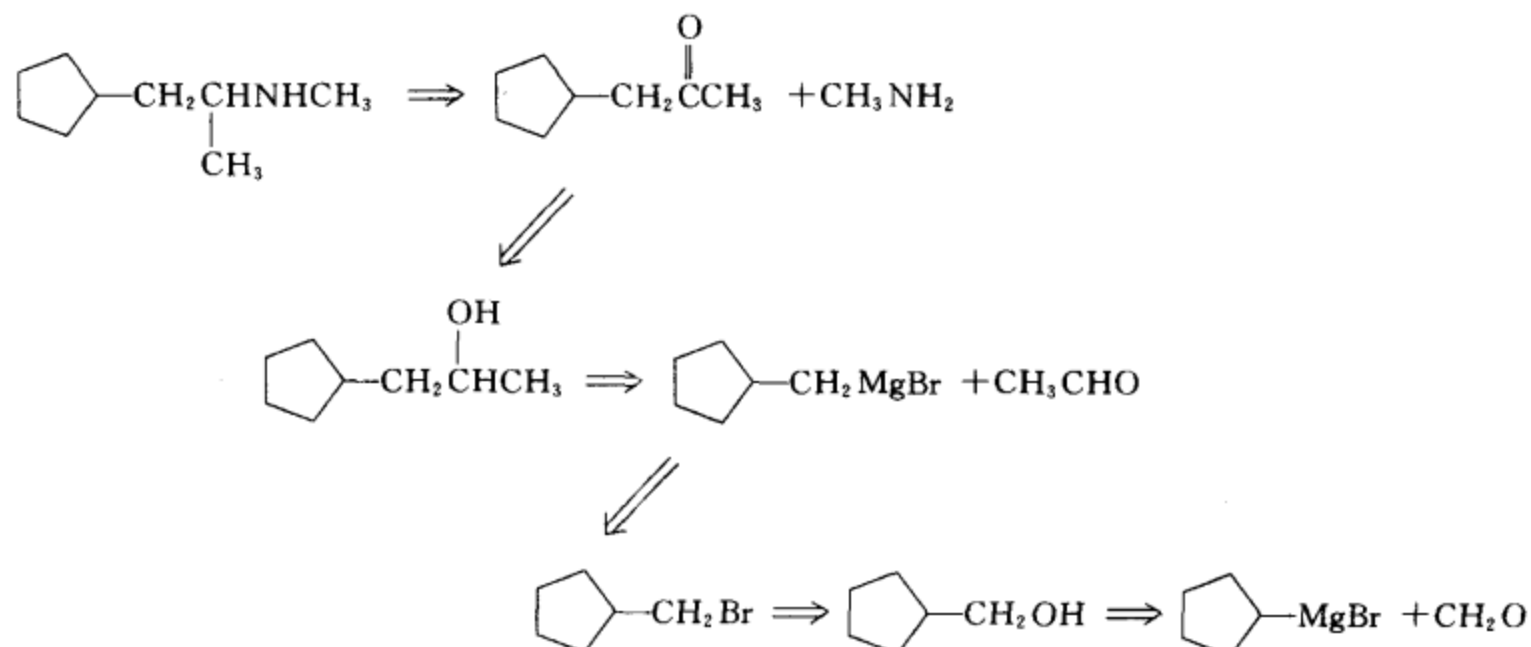


[答案] (i) 逆合成分析

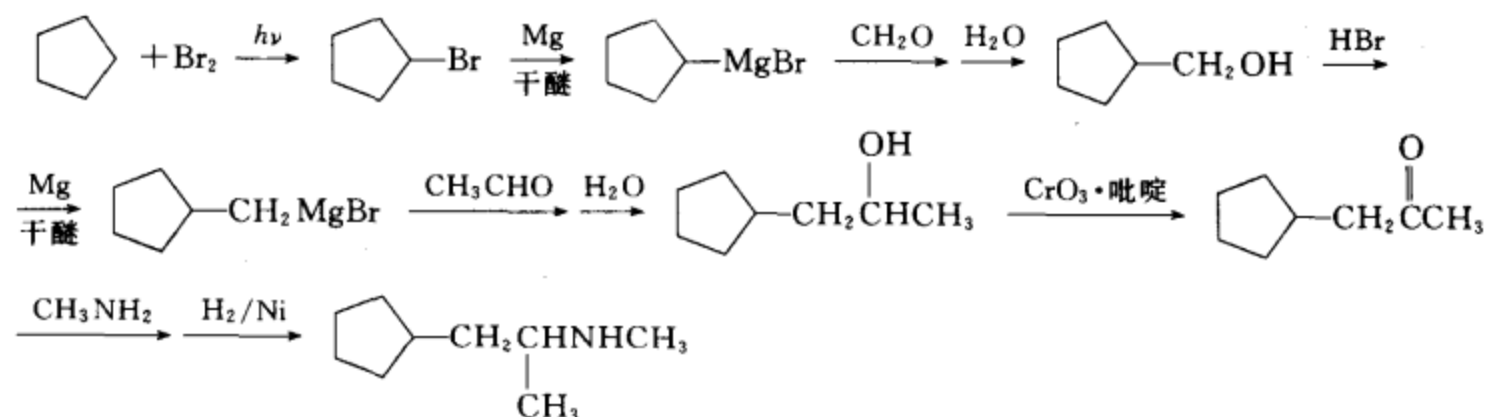




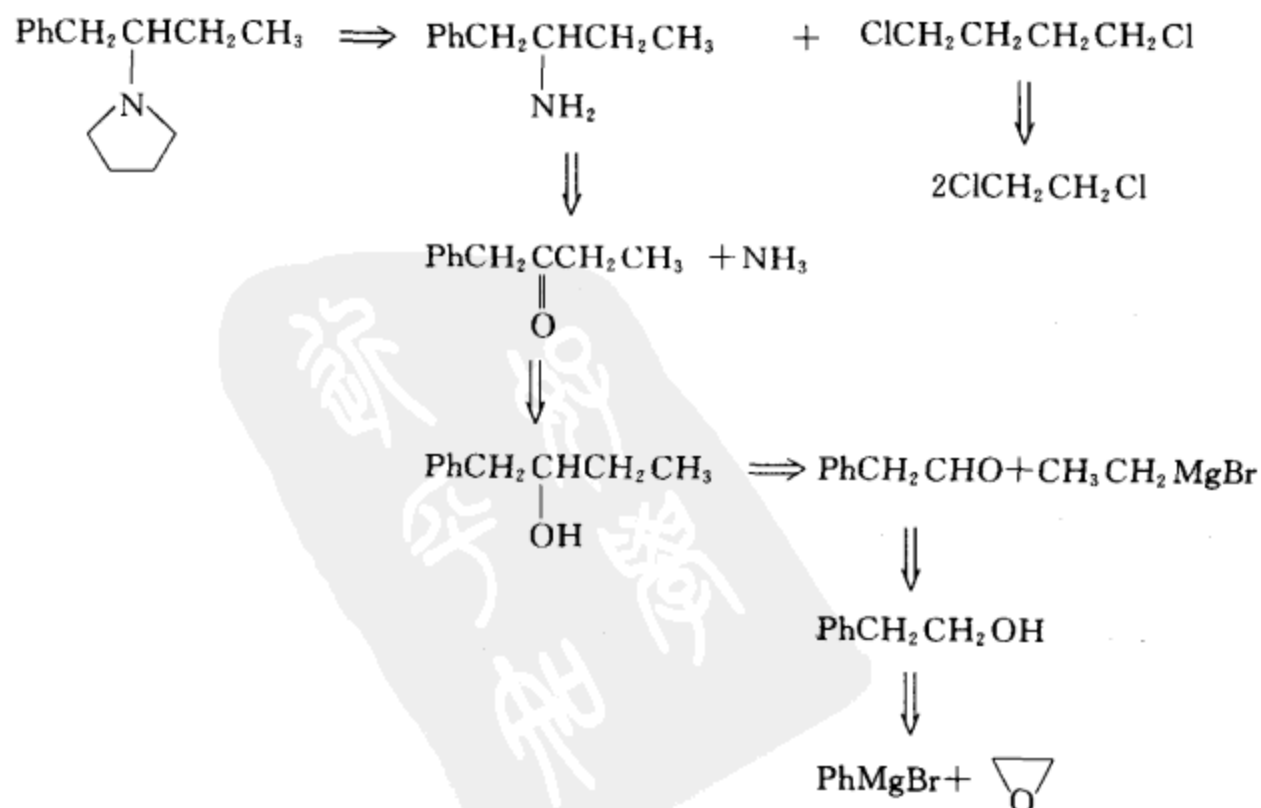
(iii) 逆合成分析



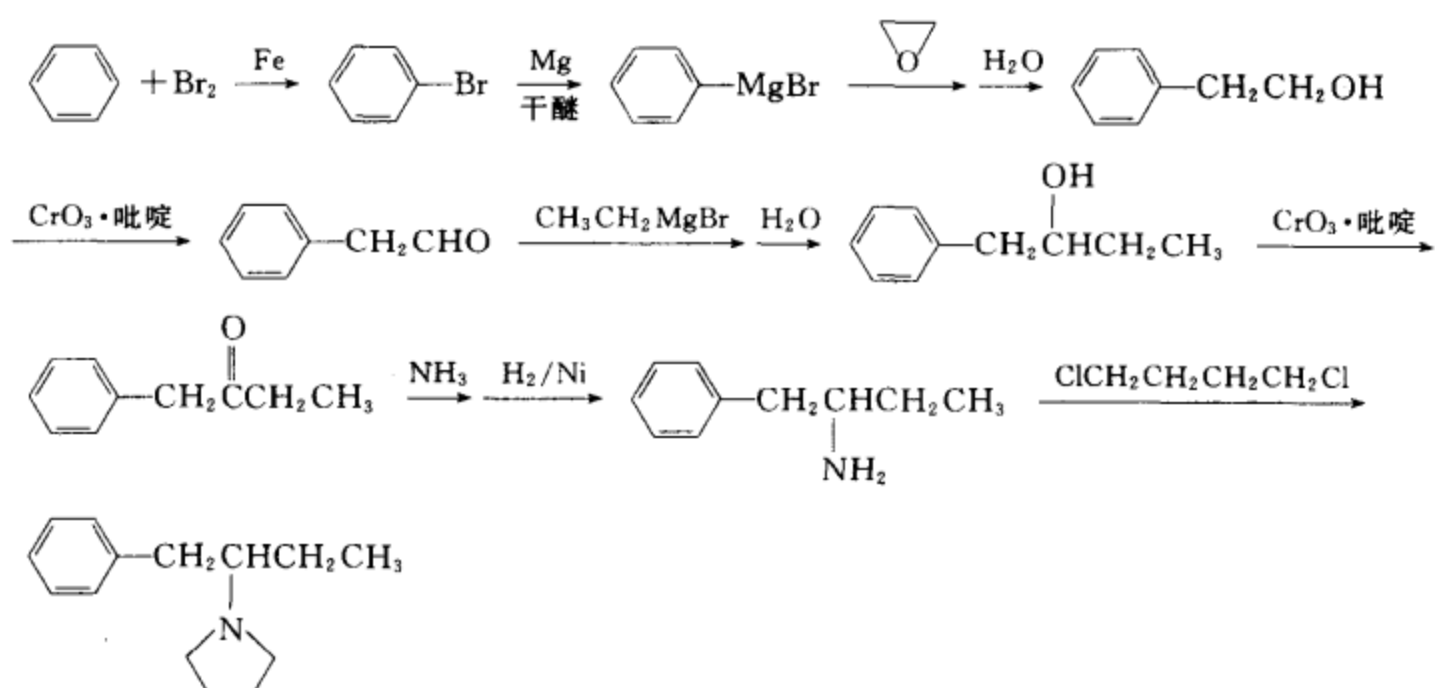
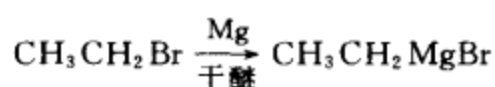
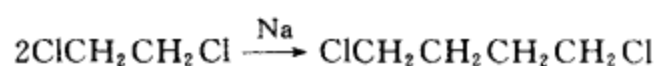
合成设计:



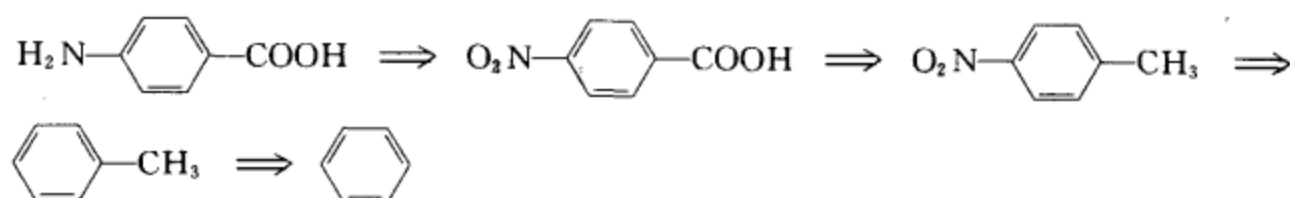
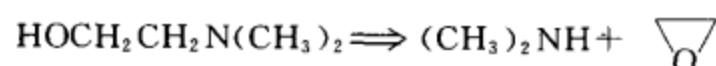
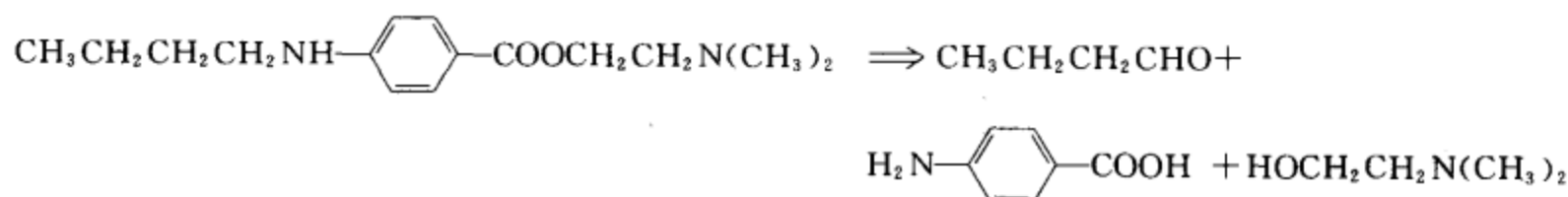
(iv) 逆合成分析



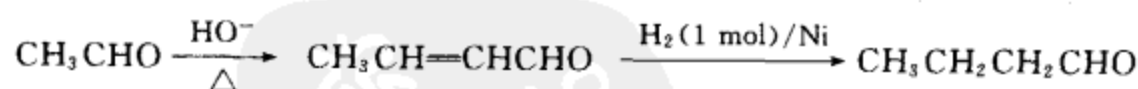
合成设计:

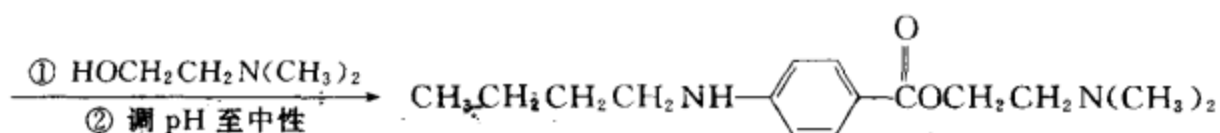


(v) 逆合成分析



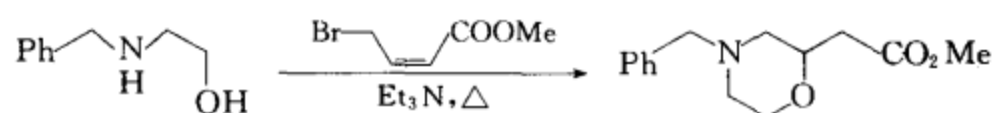
合成设计:



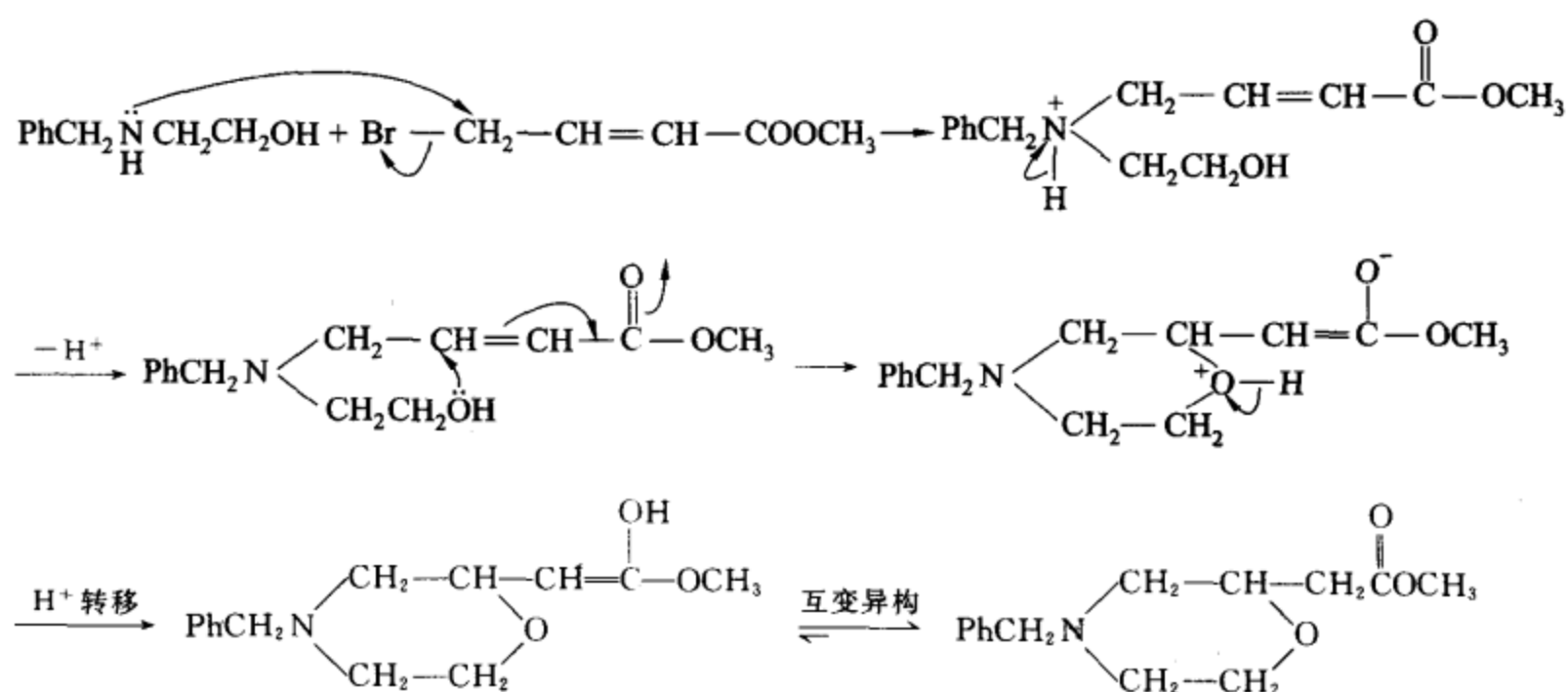


[考核内容] (1) 逆合成分析能力; (2) 综合运用各种反应组建分子骨架进行合成设计的能力。

习题 17-32 为下列转换提供合理的反应机理:



[答案]

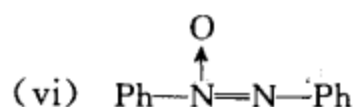
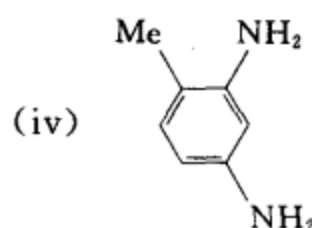
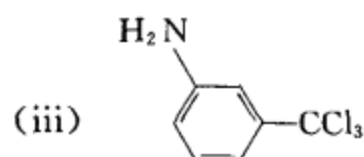
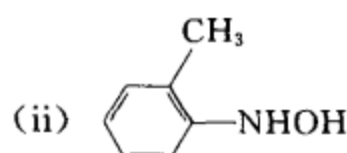
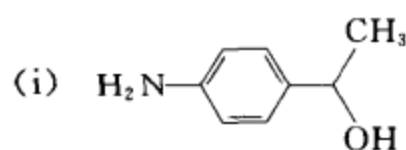


[考核内容] (1) $\text{S}_\text{N}2$ 反应(因 Br 处于烯丙位, 所以用 $\text{S}_\text{N}1$ 描述也对); (2) 共轭加成。

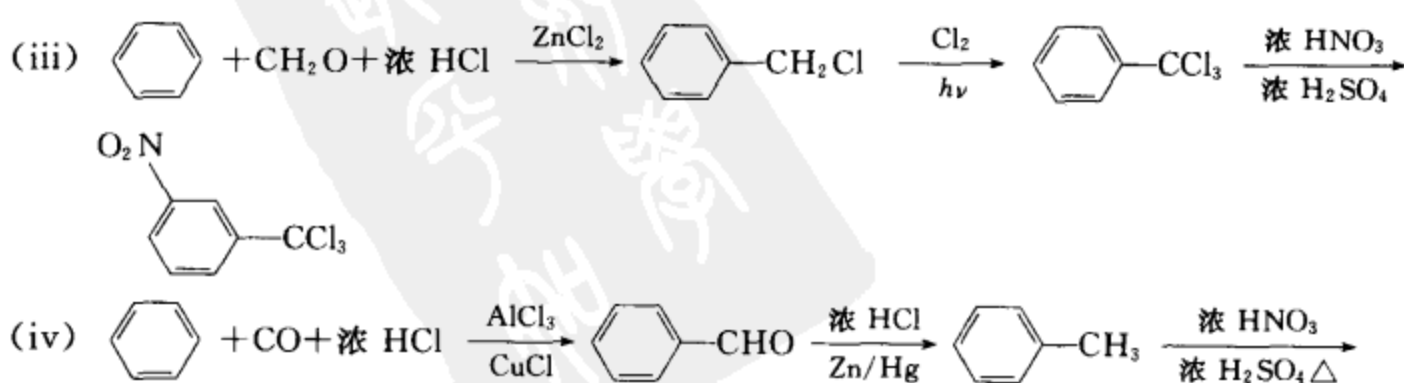
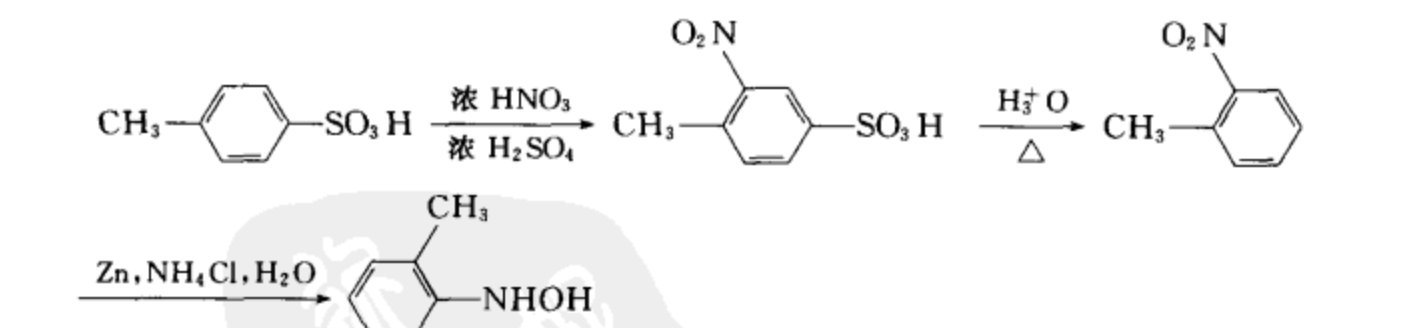
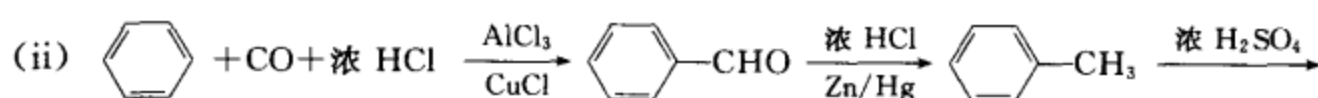
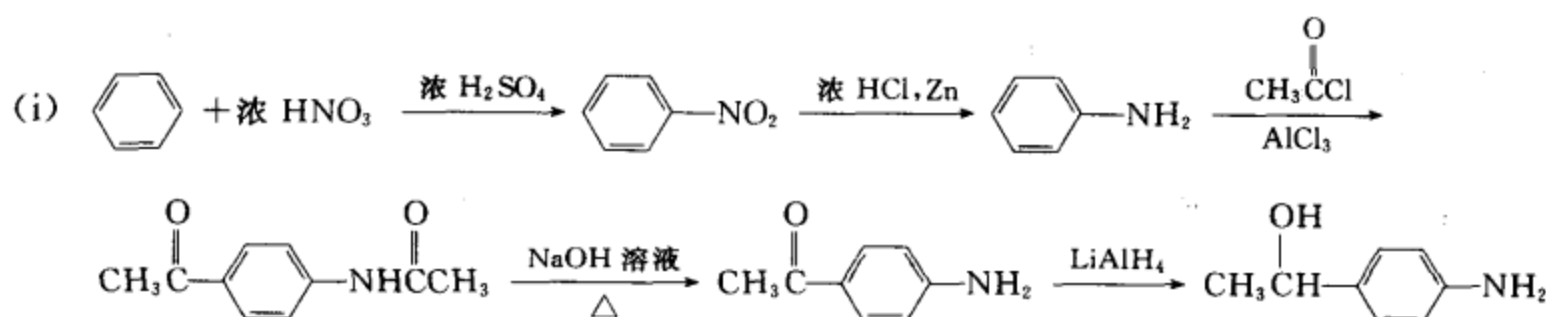


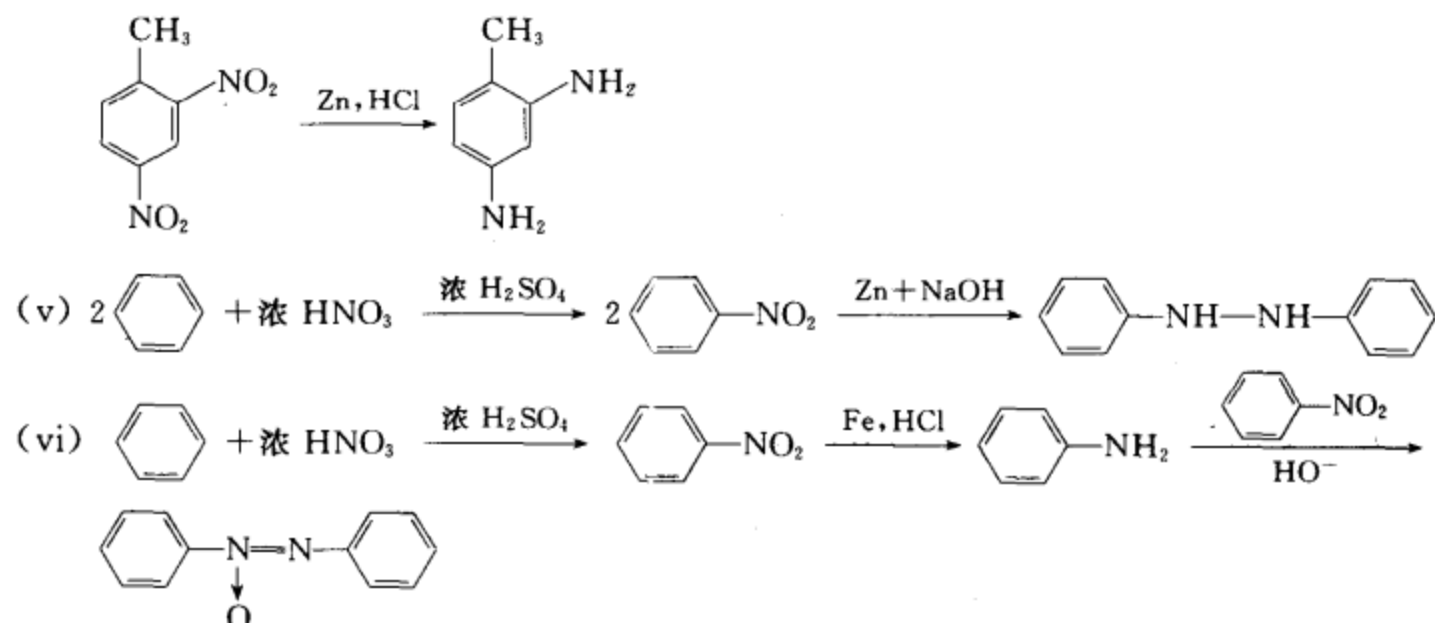
第 18 章 含氮芳香化合物 芳香亲核取代反应

习题 18-1 用苯为起始原料制备下列化合物：



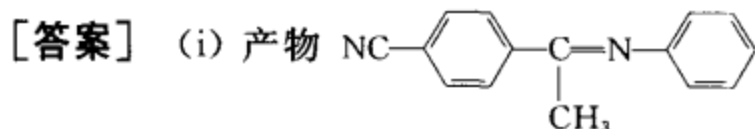
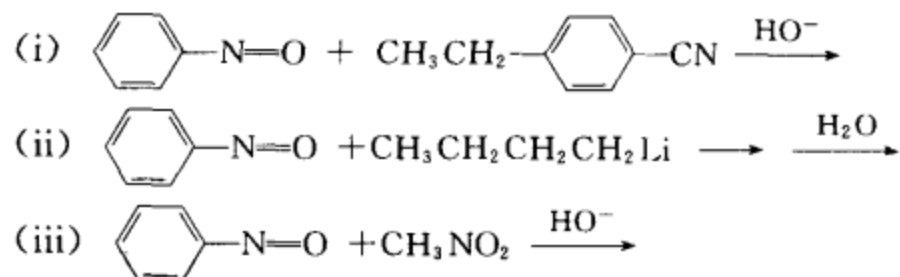
[答案]



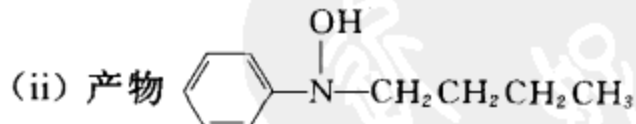
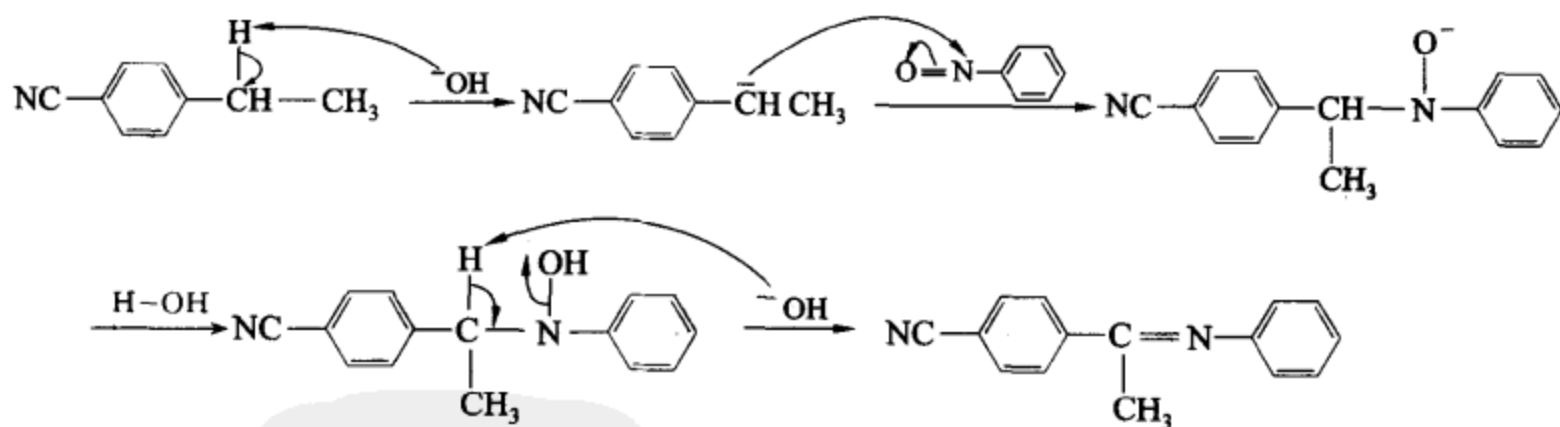


[考核内容] (1) 在苯环上引入基团,官能团的互相转换;(2) 取代基的定位效应;(3) 芳香硝基化合物的单分子还原和双分子还原。

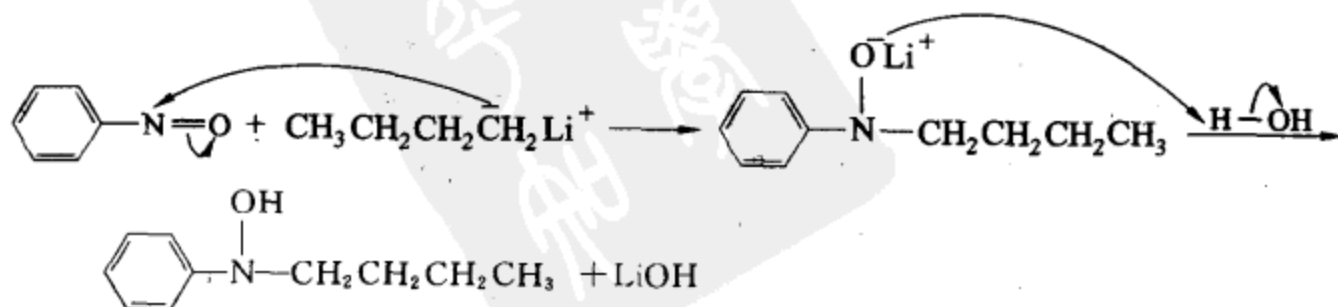
习题 18-2 完成下列反应,并写出分步的、合理的反应机理。



反应机理:

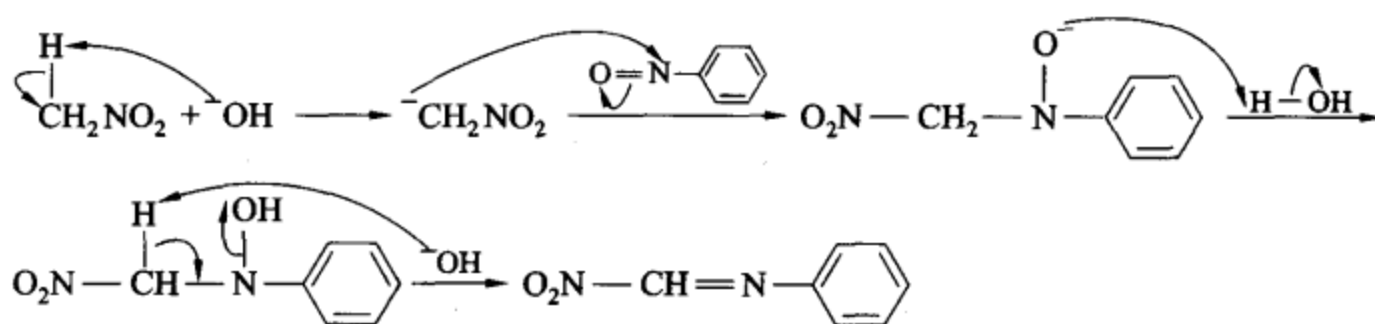


反应机理:



(iii) 产物 c1ccccc1=NCHNO2

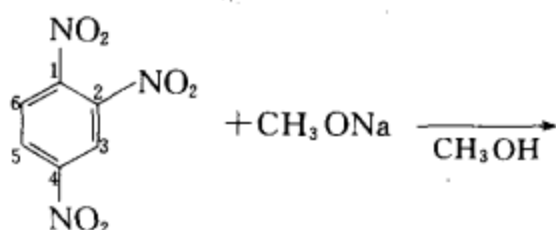
反应机理:



(上述反应说明:亚硝基具有类似羰基的性质。既能发生类似羟醛缩合型的反应,也能发生亲核加成反应。)

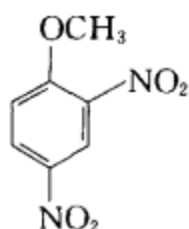
[考核内容] (1) 亚硝基化合物的缩合型反应和机理;(2) 亚硝基化合物的亲核加成反应和机理。

习题 18-3 (i) 完成下面的反应,并为该反应提出合理的、分步的反应机理。

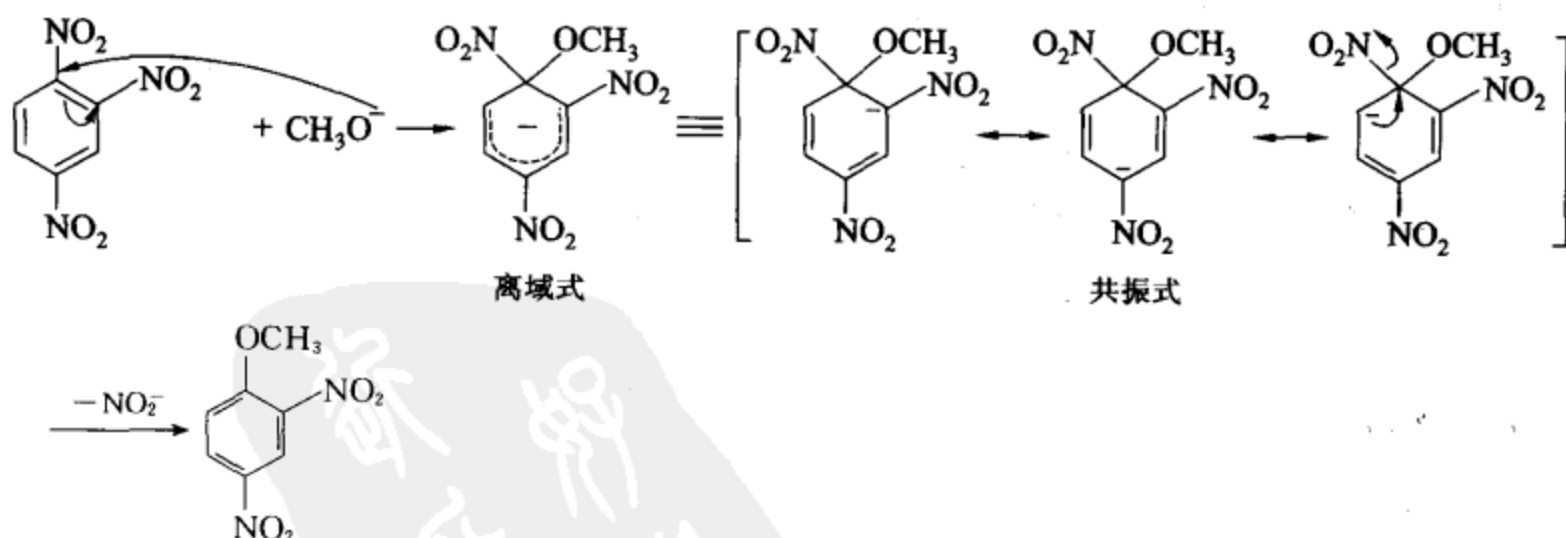


(ii) 在上面的反应中,为什么是 1 位的硝基被取代,而不是 2 位和 3 位的硝基被取代?

[答案] (i) 反应产物



反应机理:

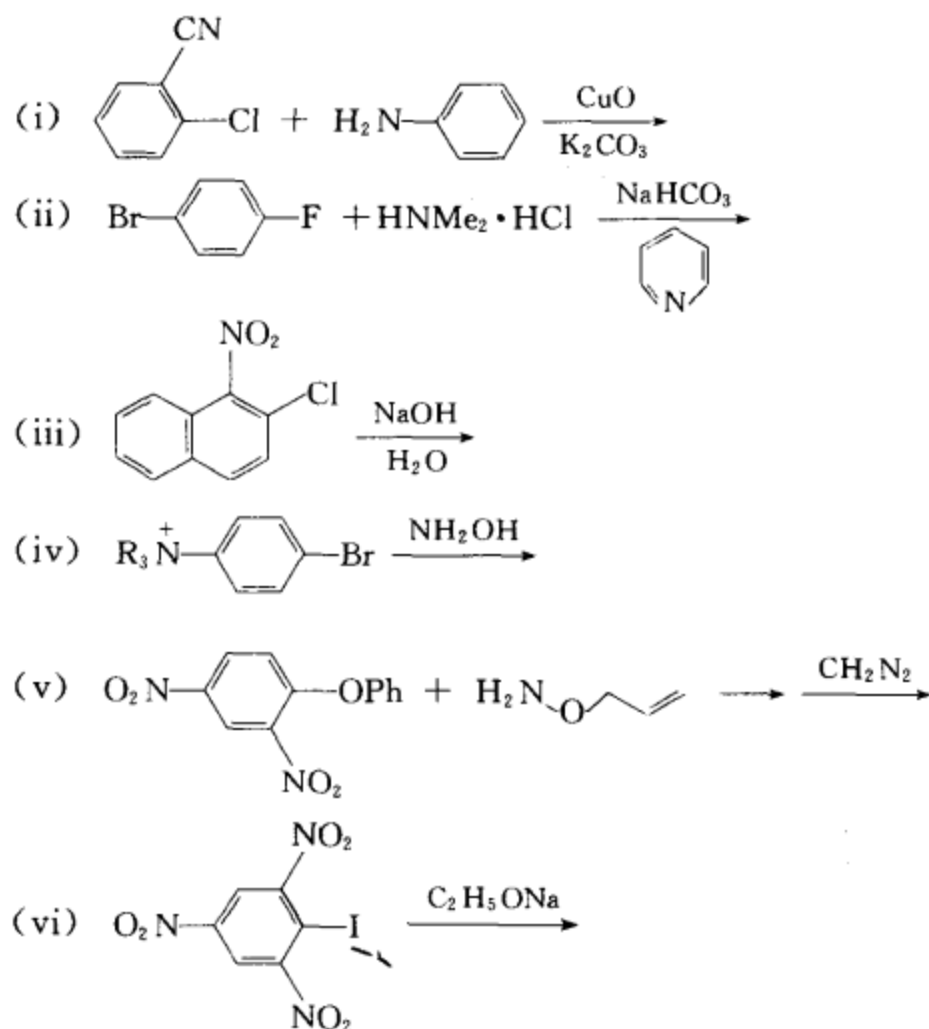


(ii) 上述反应为芳香亲核取代反应。亲核试剂 CH_3O^- 应进攻苯环上电子云密度低的位置。硝基是吸电子基团,它使整个苯环电子云密度降低,而且邻对位的电子云密度比间位降得更多,因为 1 位处于两个硝基的邻对位,即受两个硝基的强吸电子影响,比 2 位和 4 位的电子云密度更低,因此更易受亲核试剂的进攻而发生反应。

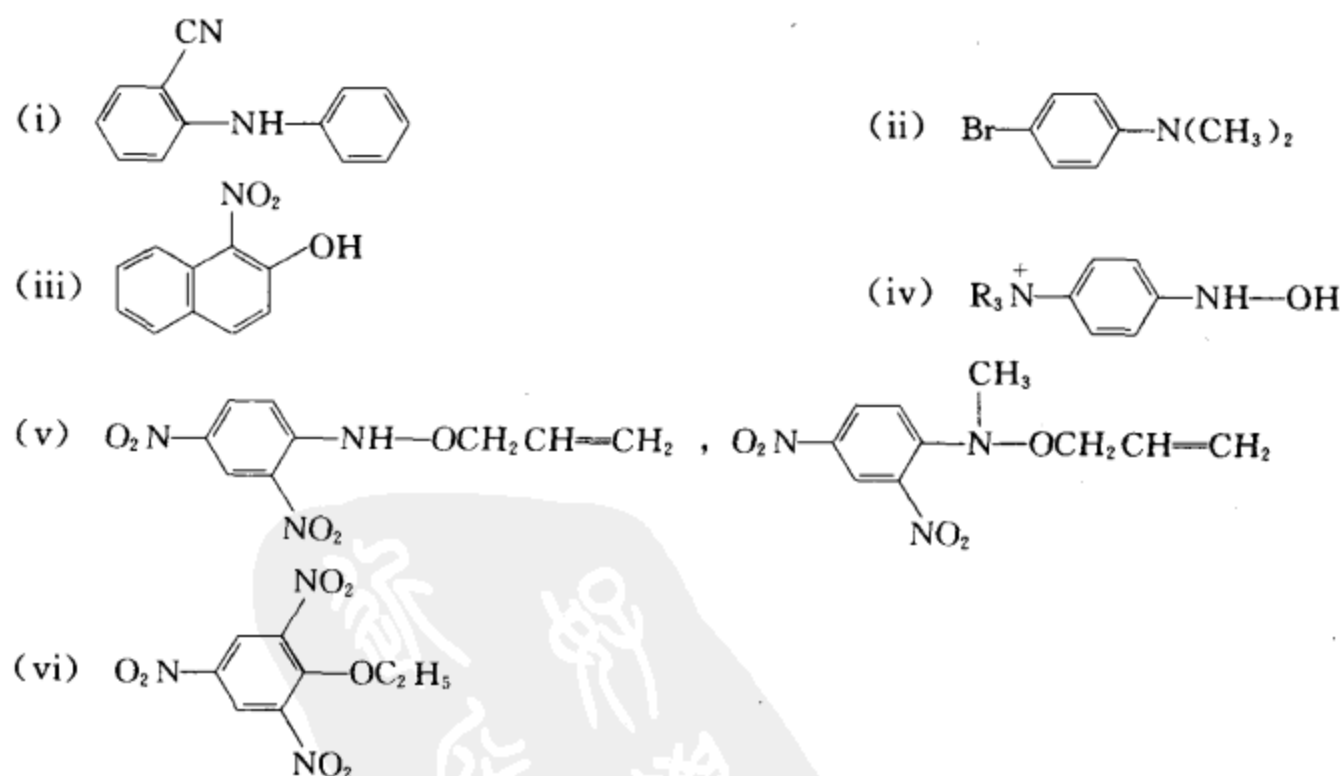
[考核内容] (1) 芳香亲核取代反应及其反应机理;(2) 在芳香亲核取代反应中,取代基的定位

效应。

习题 18-4 完成下列反应式：

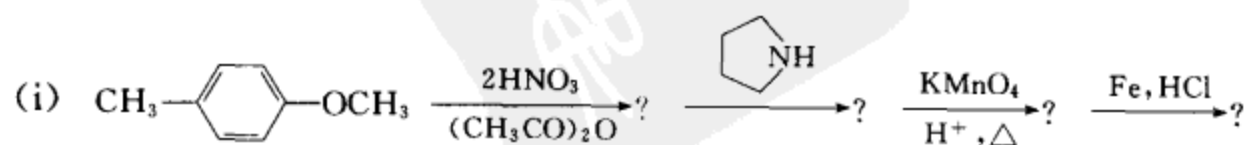


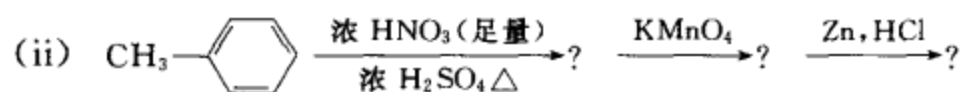
[答案]



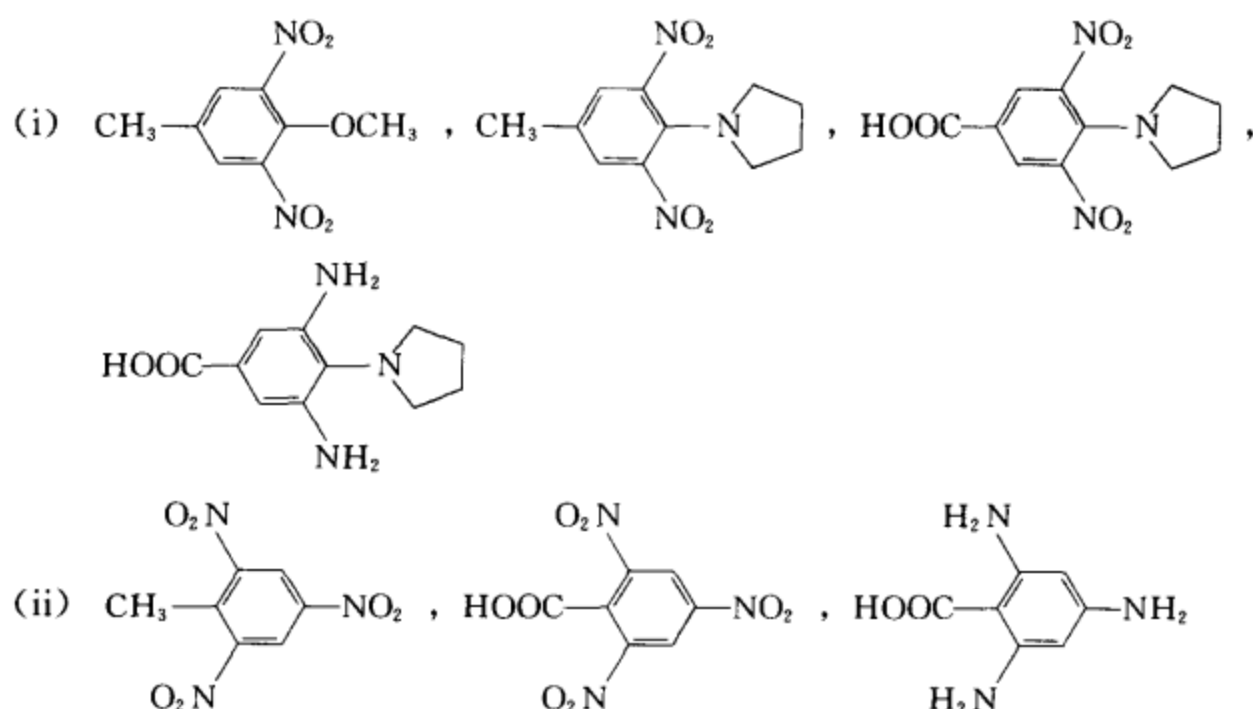
[考核内容] 芳香亲核取代反应。

习题 18-5 完成下列反应式：





[答案]



[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应及取代基的定位效应; (2) 芳香亲核取代反应及取代基的定位效应; (3) 交替进行两种芳环上的取代反应组建分子。

习题 18-6 解释下列实验结果:

- (i) 苯胺在发烟硫酸中反应, 得到间氨基苯磺酸。
 (ii) 苯胺在浓硫酸中长时间加热, 得到高产率的对氨基苯磺酸。
 (iii) 苯胺制对溴苯胺应在稀酸或弱酸介质中进行, 而不宜在强酸介质中进行。

[答案] (i) 在发烟硫酸中反应, 苯胺首先形成铵盐, 因为 —NH_3^+ 是间位定位基, 所以得到的是间氨基苯磺酸。

(ii) 苯胺在浓硫酸中反应, 首先应生成间氨基苯磺酸, 但磺化反应是可逆反应, 对氨基苯磺酸是热力学稳定的产物, 长时间加热, 动力学产物逐渐转变为热力学产物。

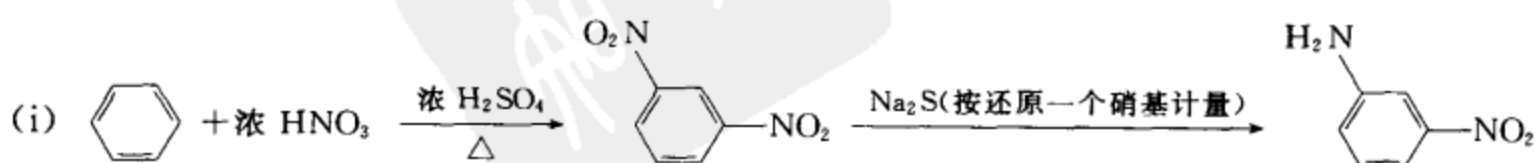
(iii) 因为在强酸中反应, 苯胺易形成铵盐而成为间位定位基, 容易得到间位取代产物。

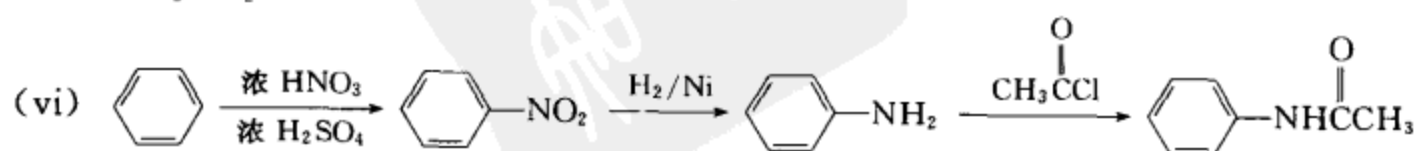
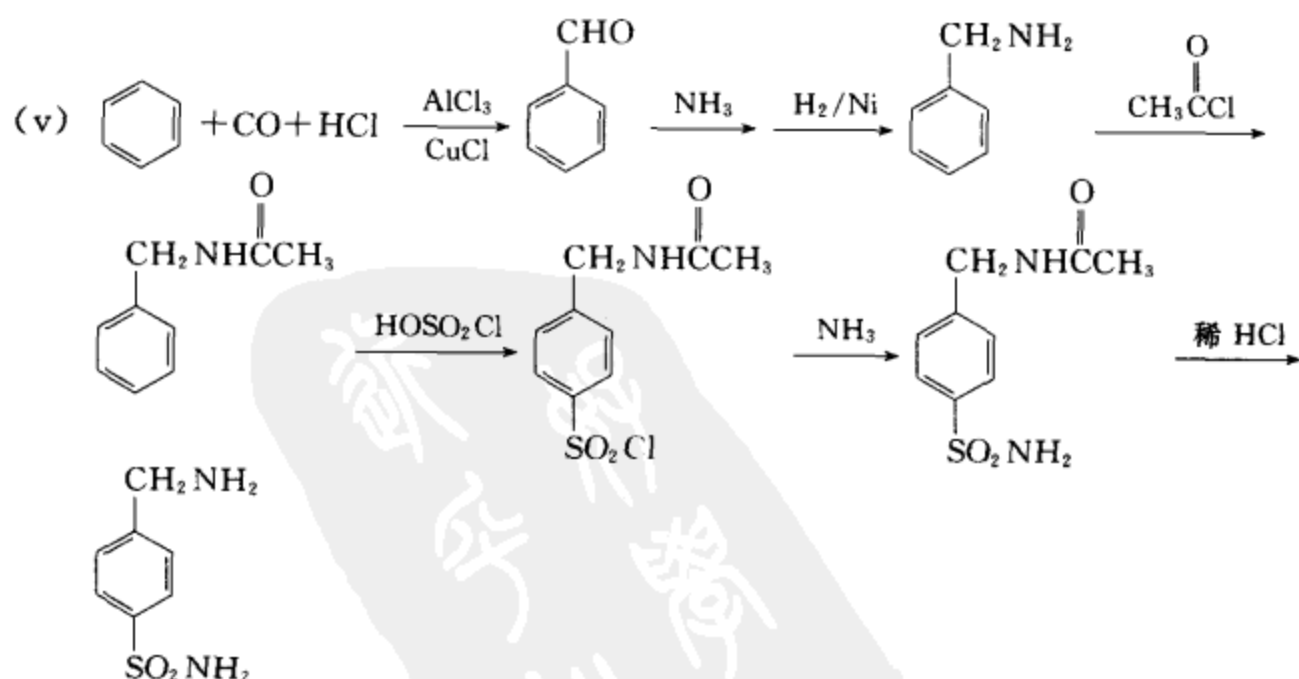
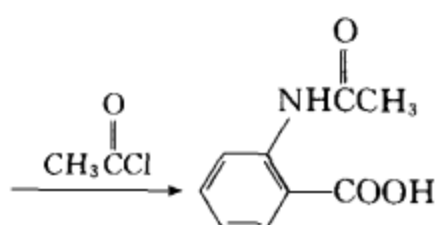
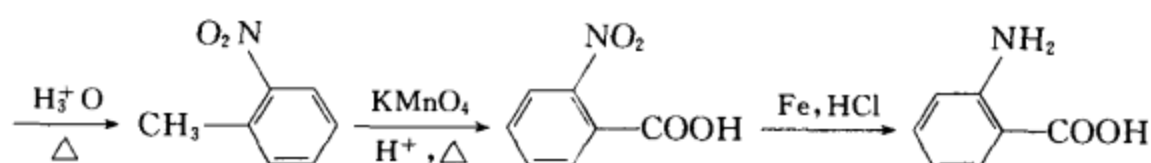
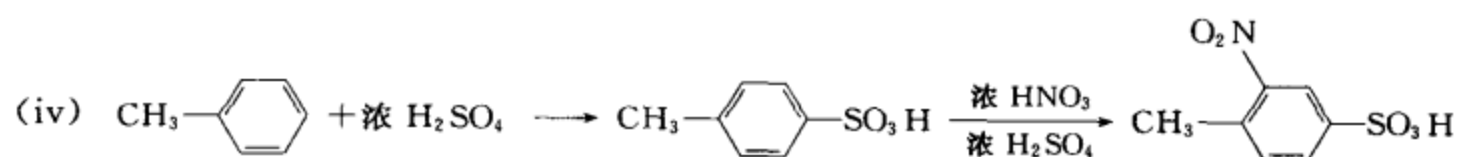
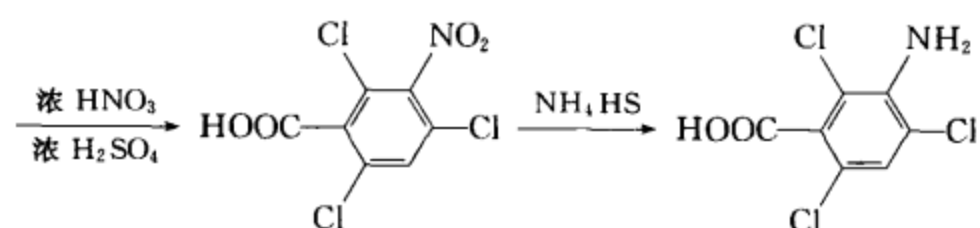
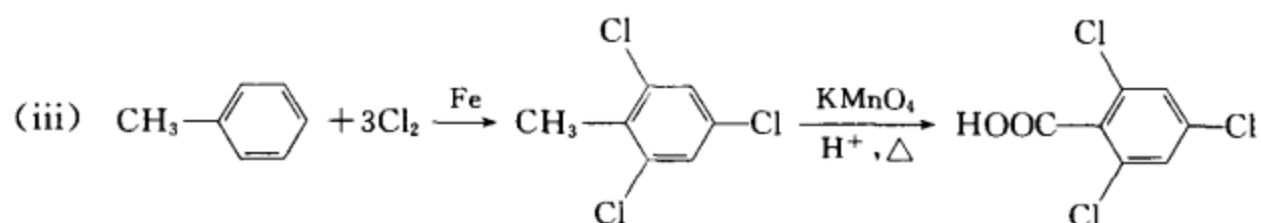
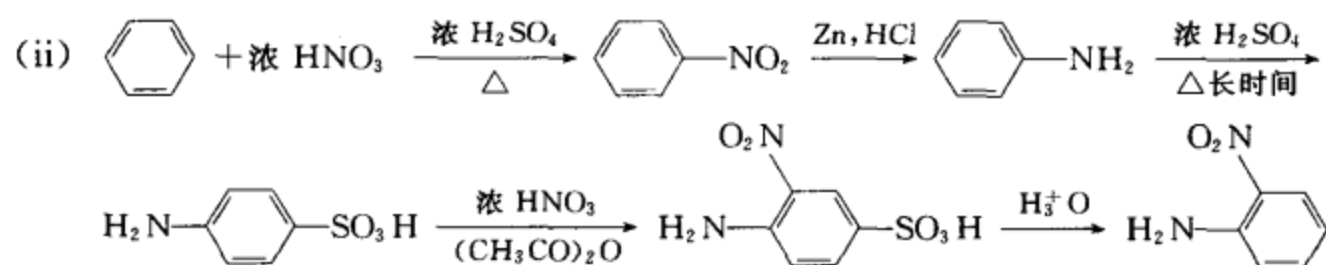
[考核内容] 反应条件对芳胺亲电取代反应定位的影响。

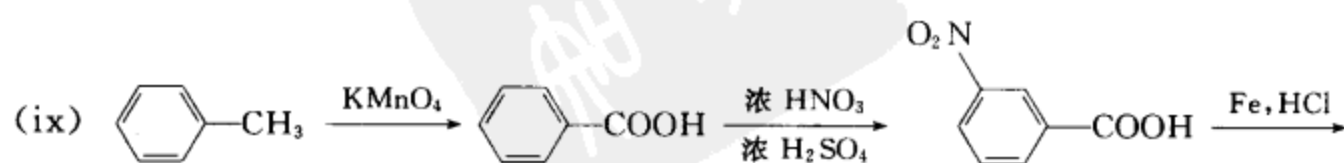
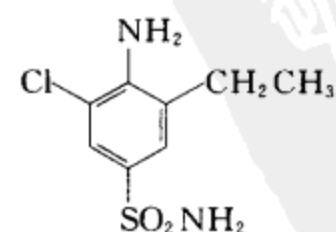
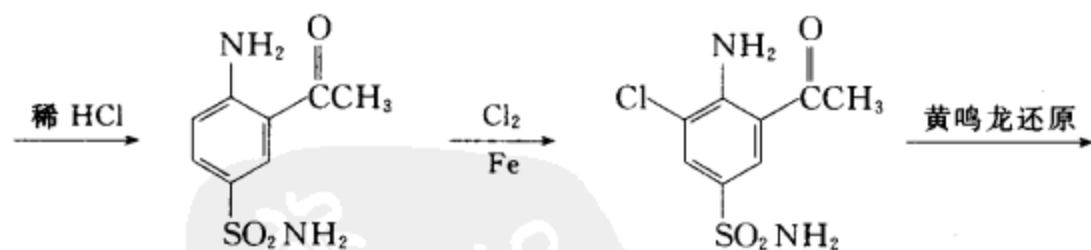
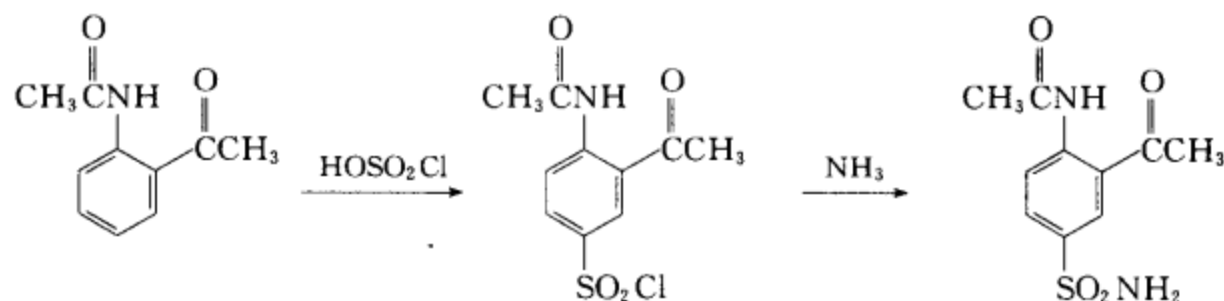
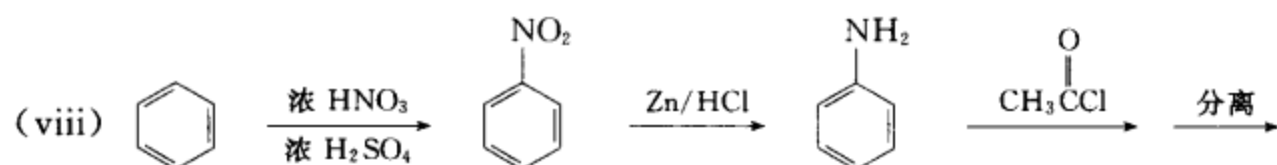
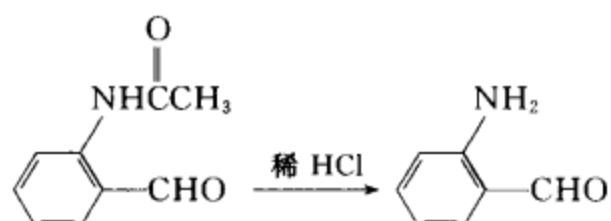
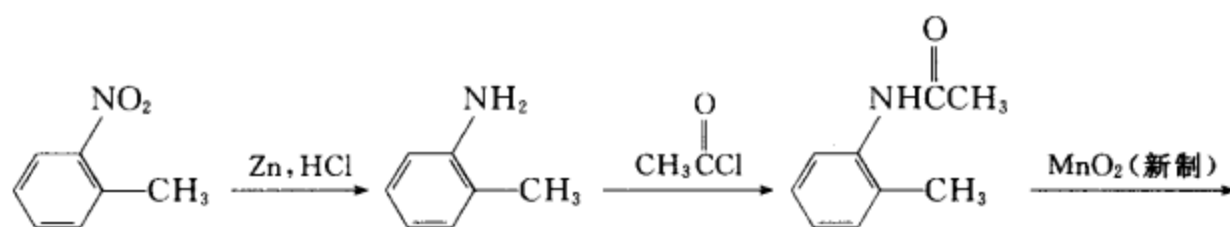
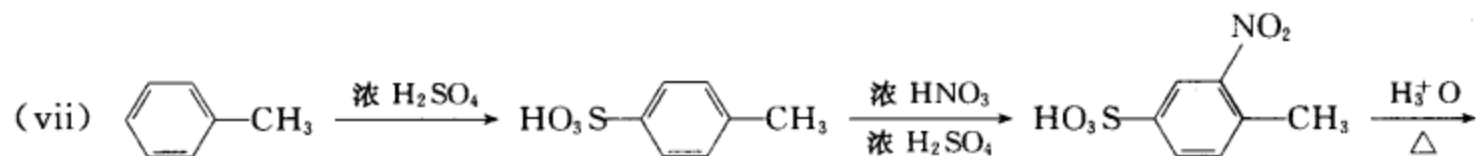
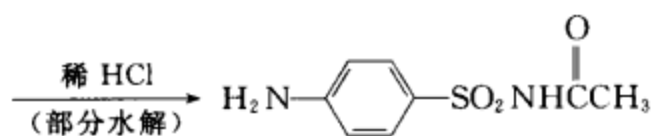
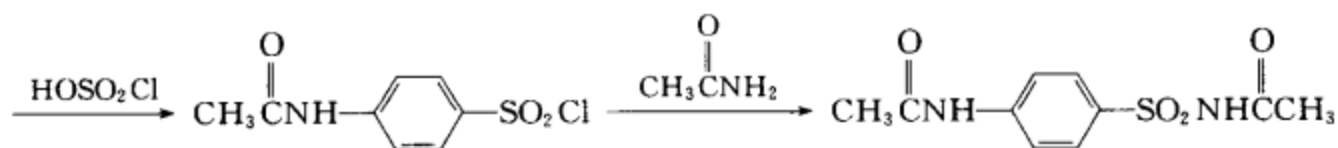
习题 18-7 以苯或甲苯为起始原料, 制备下列化合物。

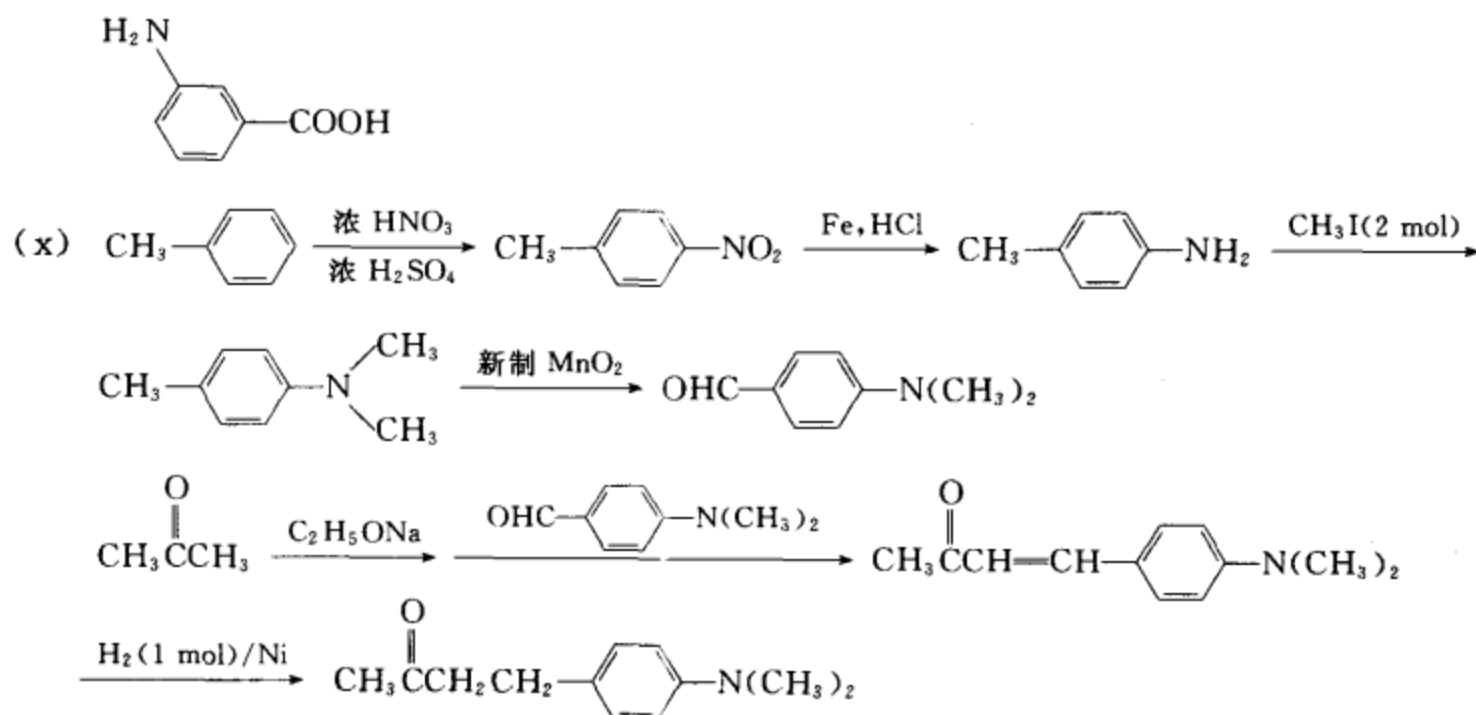
- (i) 间硝基苯胺 (ii) 邻硝基苯胺
 (iii) 3-氨基-2,4,6-三氯苯甲酸 (iv) 邻乙酰氨基苯甲酸
 (v) 对氨基苯磺酰胺 (vi) 乙酰磺胺
 (vii) 邻氨基苯甲醛 (viii) 3-乙基-4-氨基-5-氯苯磺酰胺
 (ix) 间氨基苯甲酸 (x) 4-(对-N,N-二甲氨基苯基)-2-丁酮

[答案]



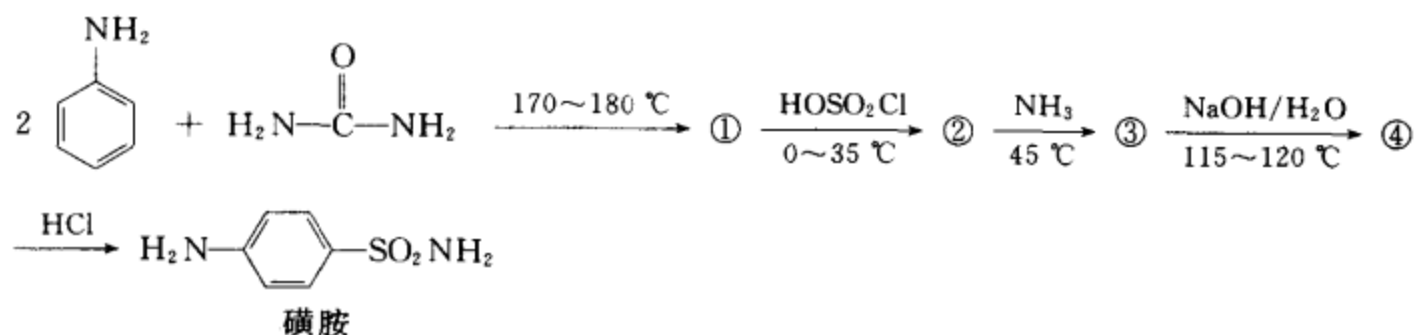




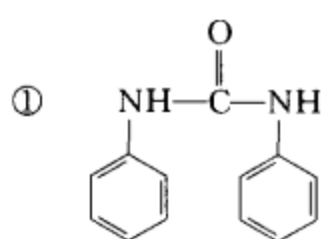


[考核内容] (1) 在芳环上引入官能团, 取代基的定位效应; (2) 官能团的转换和碳链的接长; (3) 芳核位置的保护; (4) 整体设计思路。

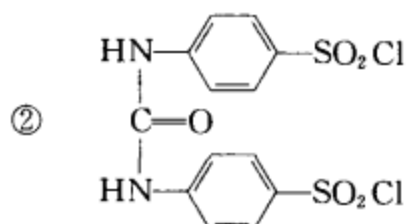
习题 18-8 写出下面反应式中的各中间产物及相应的反应名称, 用此法生产磺胺有什么优点?



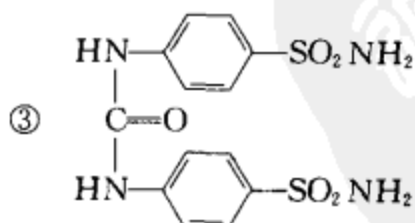
[答案]



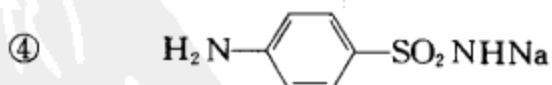
(酰胺的胺解或称酰胺的交换反应)



(芳环上的亲电取代反应)



(磺酰氯的胺解)

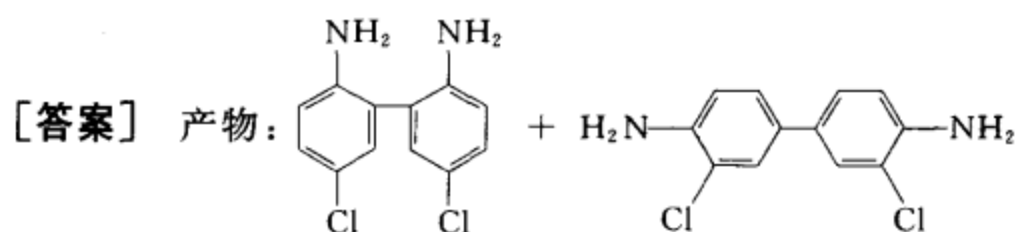
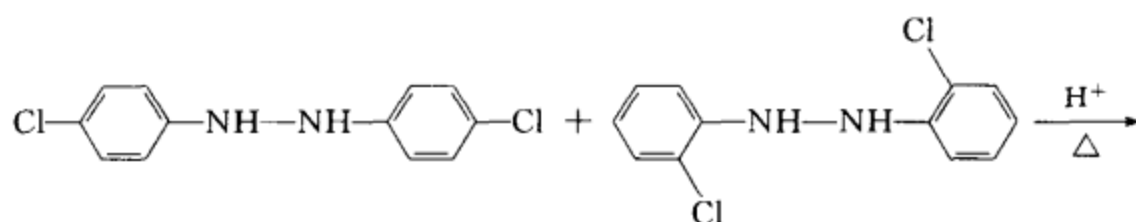


(酰胺的水解反应和磺酰胺的成盐反应)

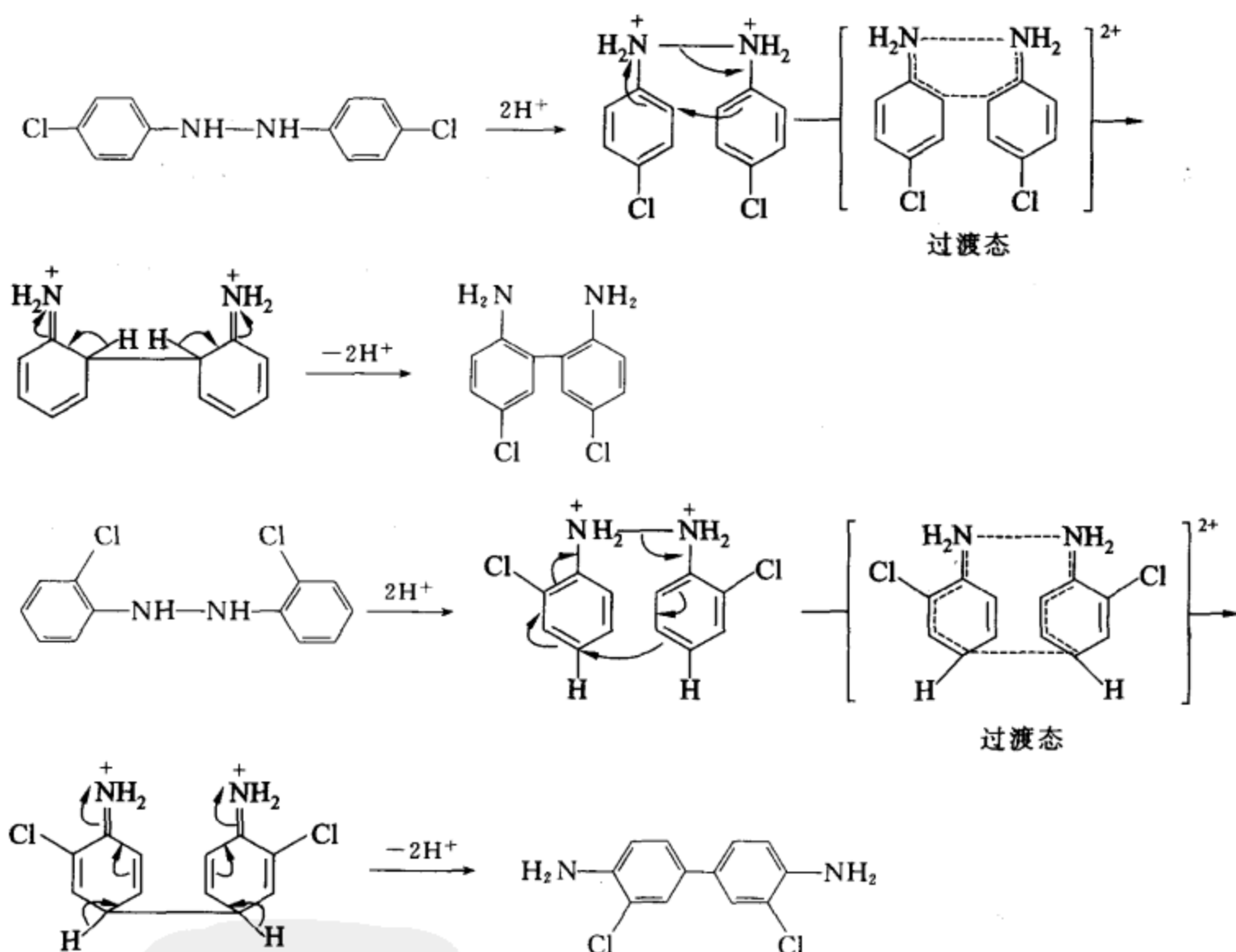
该生产方法用尿素代替了价格较高的酰化剂乙酸酐或冰醋酸。降低了生产成本。

[考核内容] (1) 羧酸衍生物的转换; (2) 磺酸衍生物的转换; (3) 了解工业生产。

习题 18-9 完成下列反应, 并提出一种合理的、分步的反应机理。

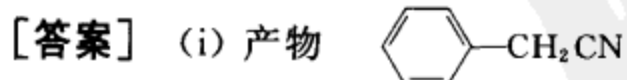
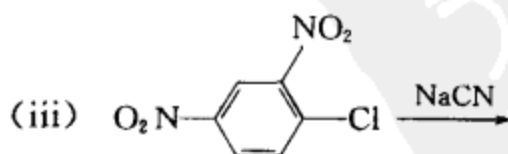
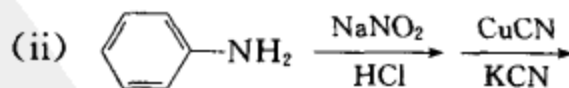
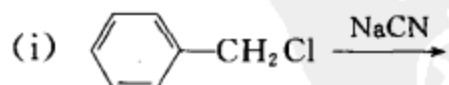


反应机理:

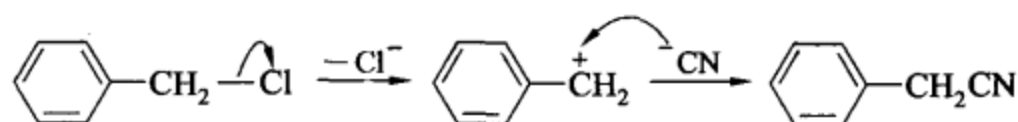


[考核内容] 联苯胺重排的反应机理。

习题 18-10 完成下列反应,并写出相应的反应机理。

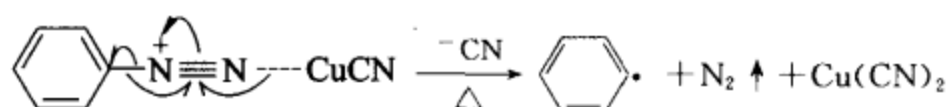
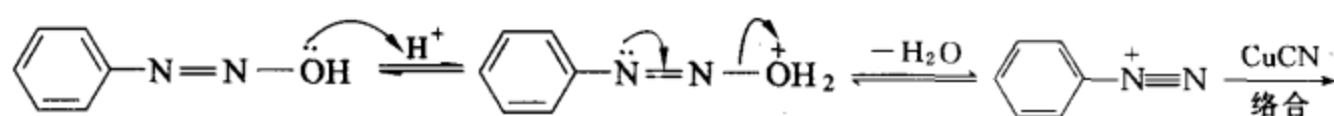
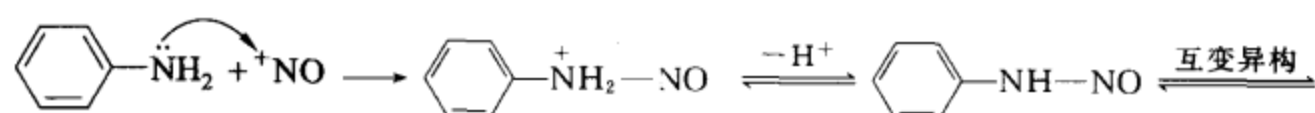
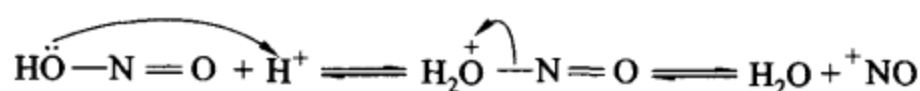


反应机理: (S_N1 反应机理)



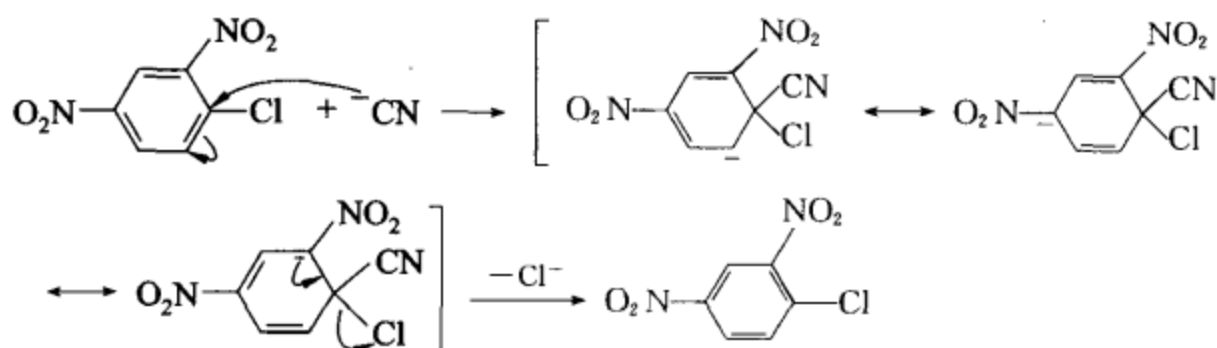
(ii) 中间产物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{Cl}^-$ 最终产物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$

反应机理: (①重氮化反应机理 ②芳香自由基型取代反应)



(iii) 产物 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{CN}$

反应机理(双分子芳香亲核取代反应 $S_N2\text{Ar}$)



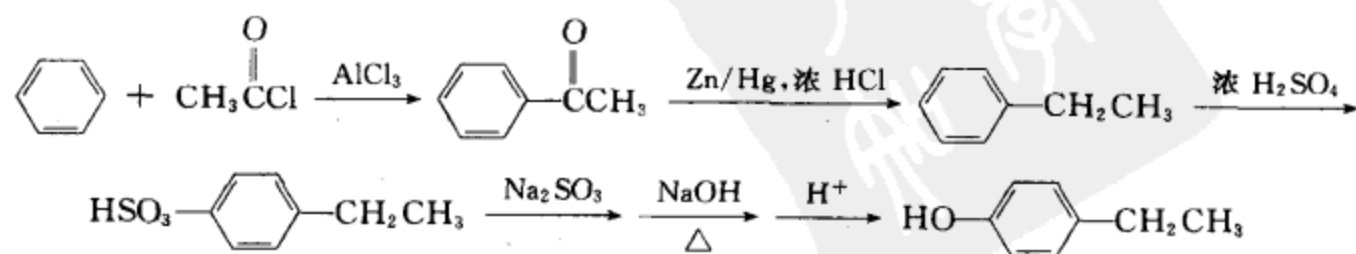
[考核内容] 取代反应的分类及各种取代反应的反应机理。

习题 18-11 以苯为起始原料, 采用两种不同的路线合成下列化合物, 并对两种合成路线作出对比分析。

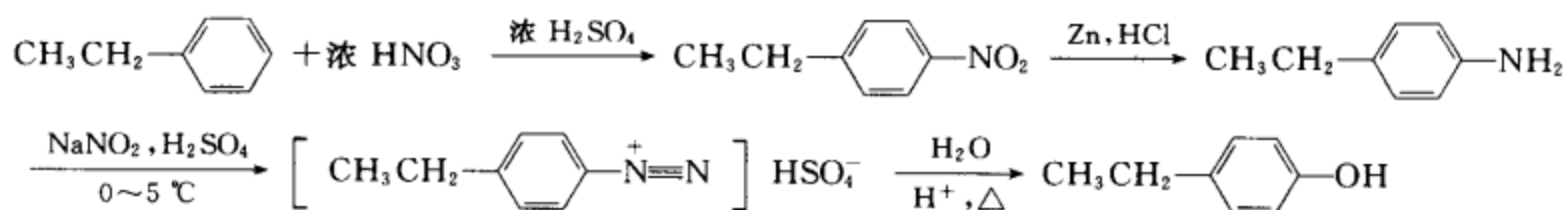
(i) 对乙基苯酚 (ii) 对硝基苯酚 (iii) 邻二氯苯

[答案]

(i) 方法一:



方法二:

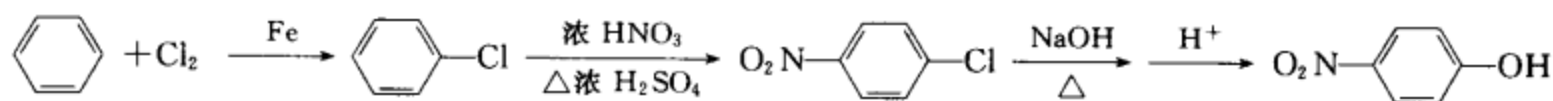


方法一在碱熔融一步需要高温,当体系中有易在高温被破坏的基团时不宜用。

(ii) 方法一:

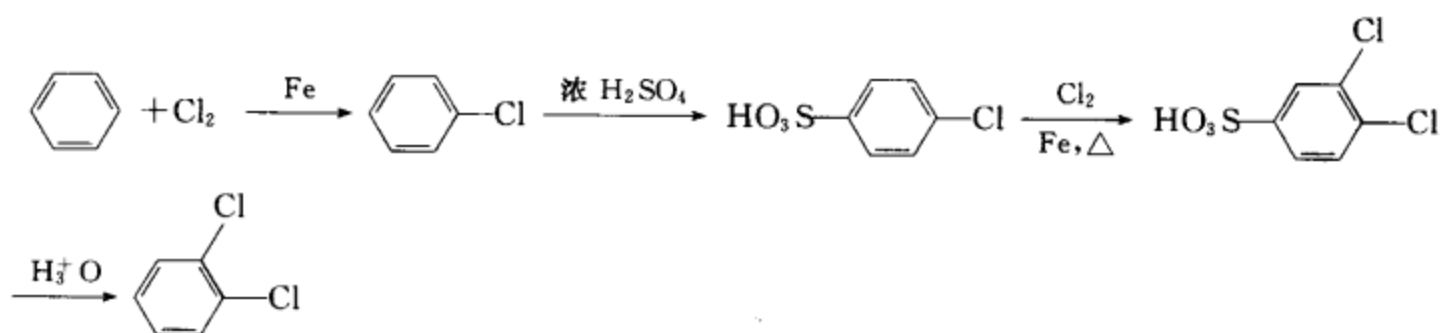


方法二:

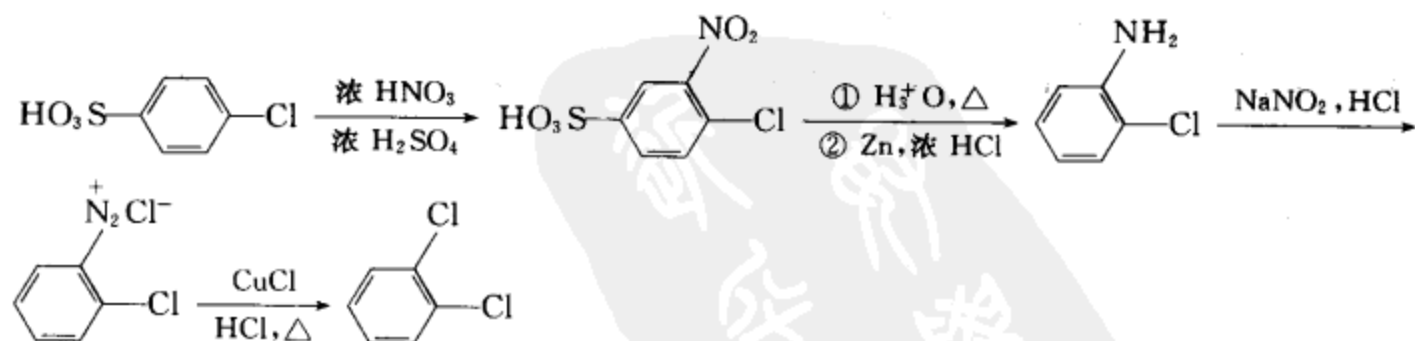


方法二的路线比方法一简捷。

(iii) 方法一:



方法二:



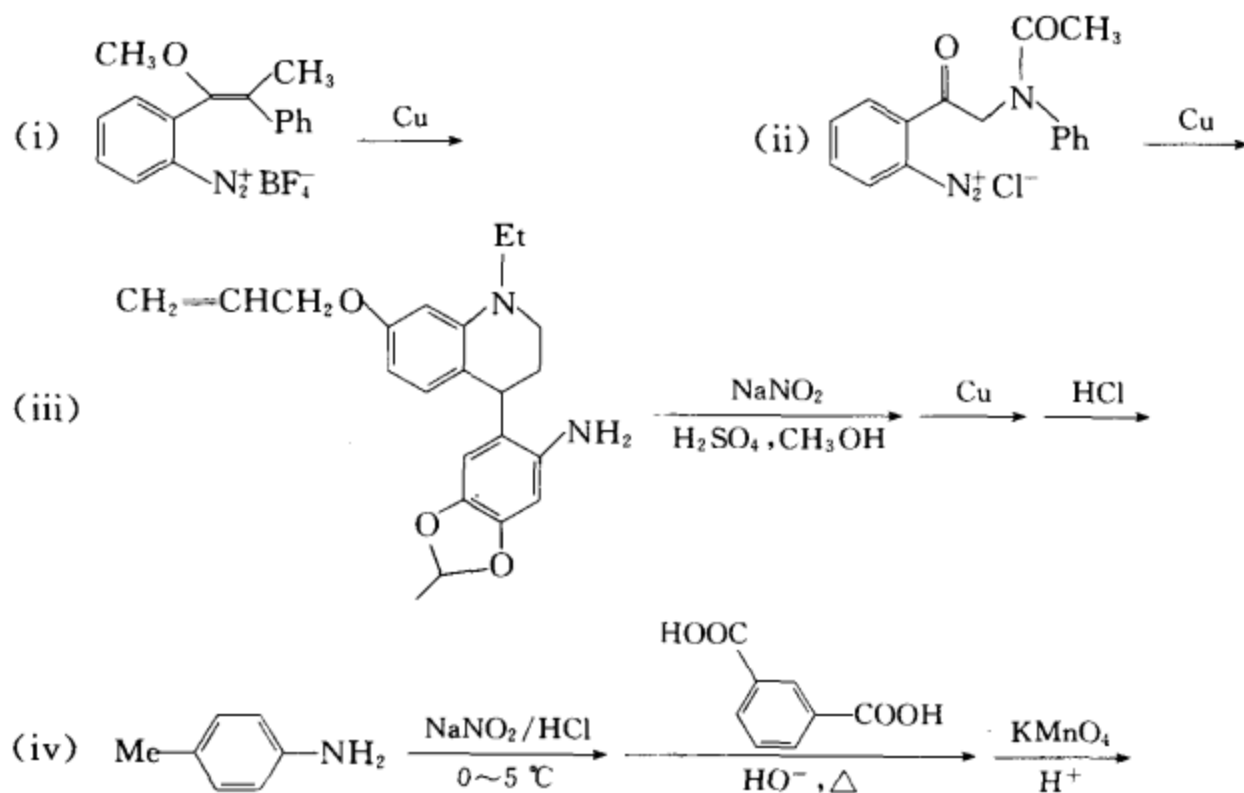
方法一比方法二简捷。

在有机合成中,一个化合物的合成路线可以是多种多样的,哪一种合成路线最好,要视具体情况而定。一般来讲,原料易得,操作简便安全,成本低,产率高,符合绿色化学要求的路线是优先考虑的路线。但有时,不同的路线具有不同的优势,这就需要作出分析,选择综合优

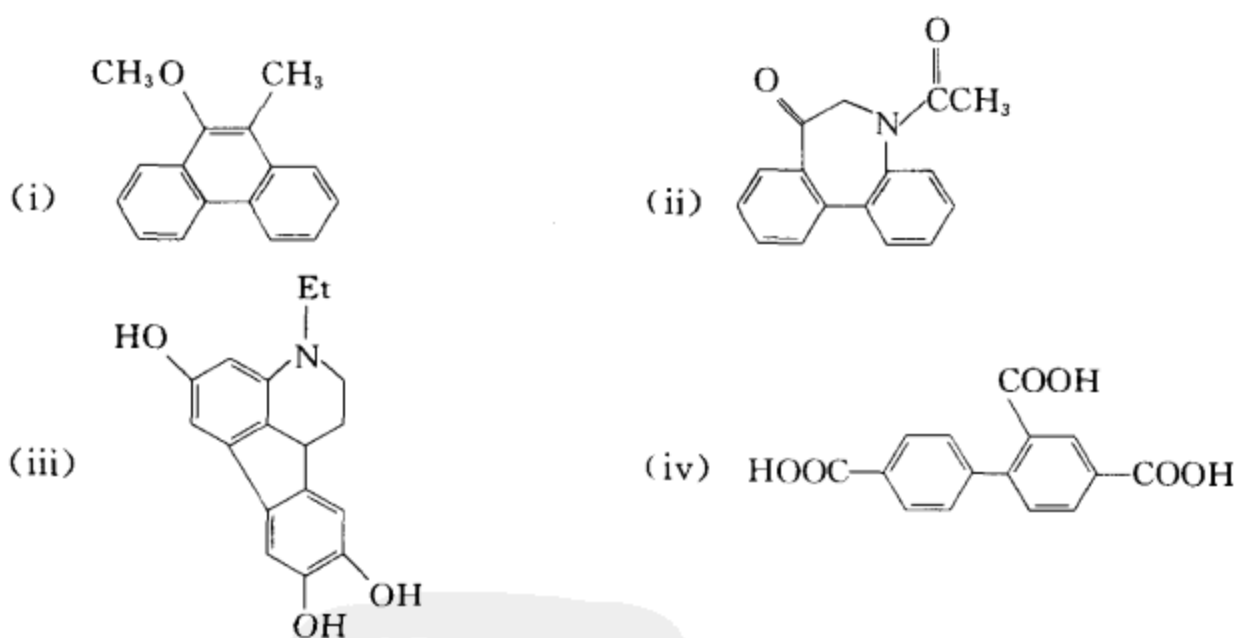
势较好的路线。

[考核内容] (1) 合成思路灵活多变的能力; (2) 运用各种芳香取代反应和定位规则组建芳香化合物骨架的能力。

习题 18-12 完成下列反应式:

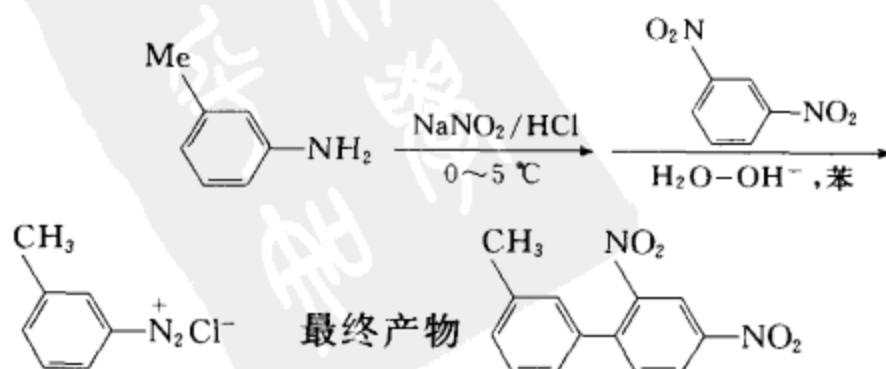


[答案]

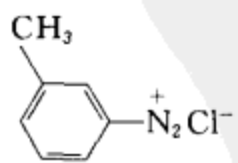


[考核内容] (1) 芳香化合物的芳基化反应; (2) 催化氢解; (3) 缩酮的酸性水解。

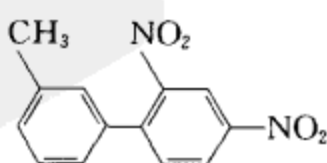
习题 18-13 完成下列反应式,并写出相应的反应机理。



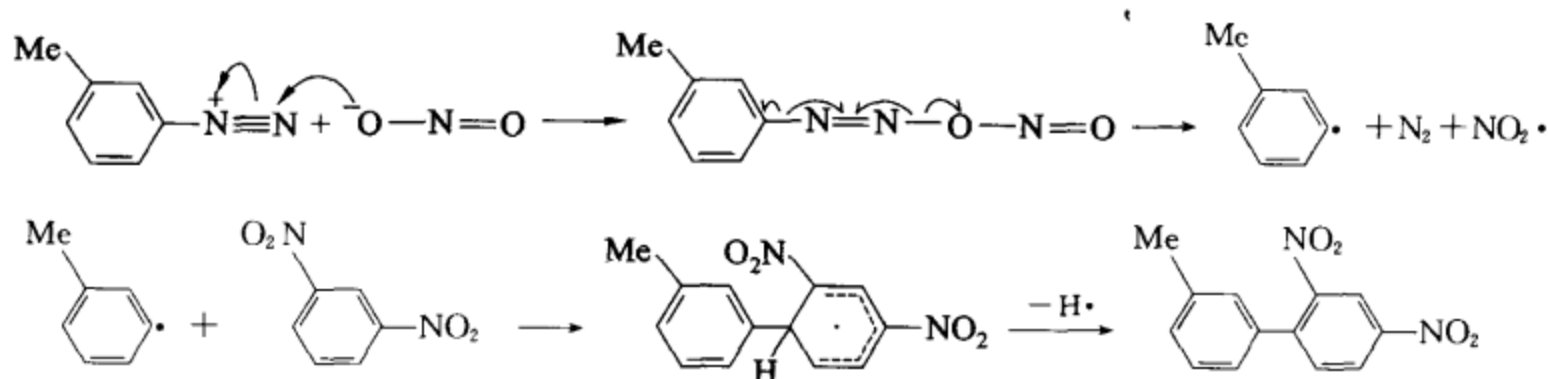
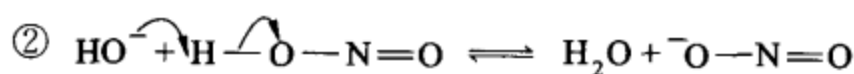
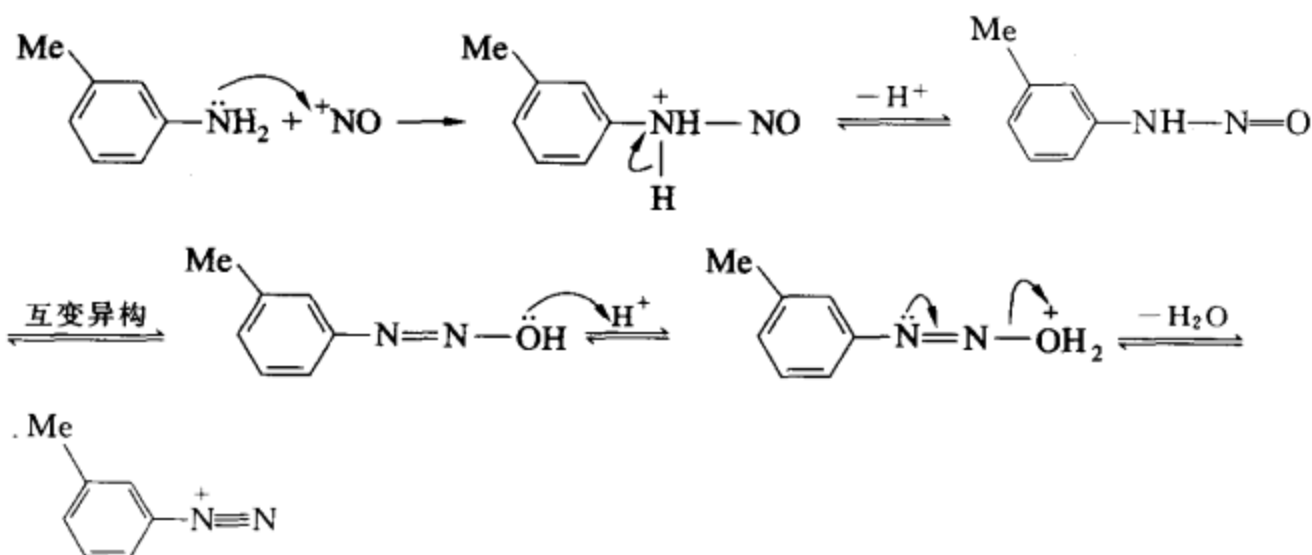
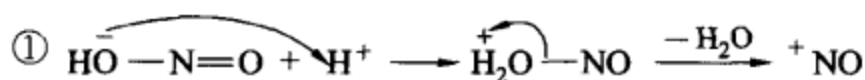
[答案] 中间产物



最终产物



反应机理(①重氮化反应 ②芳香自由基取代反应)

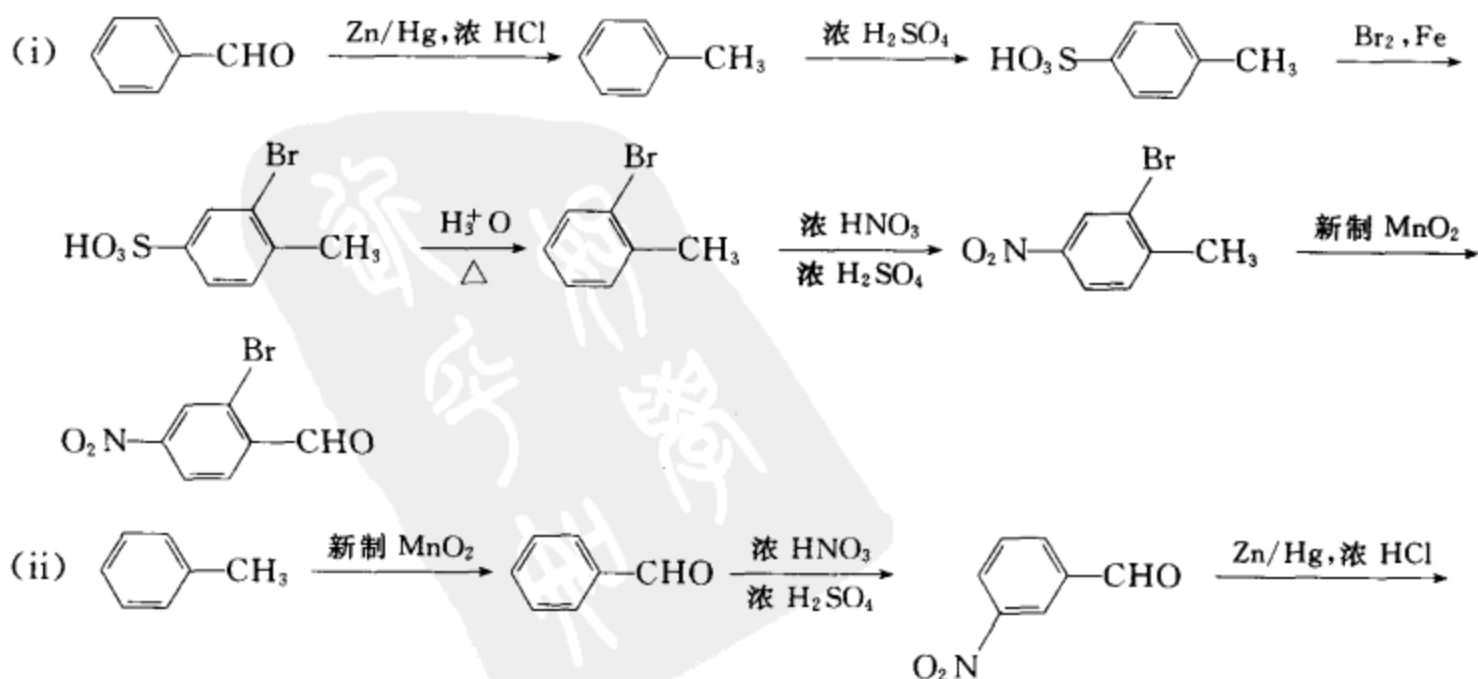


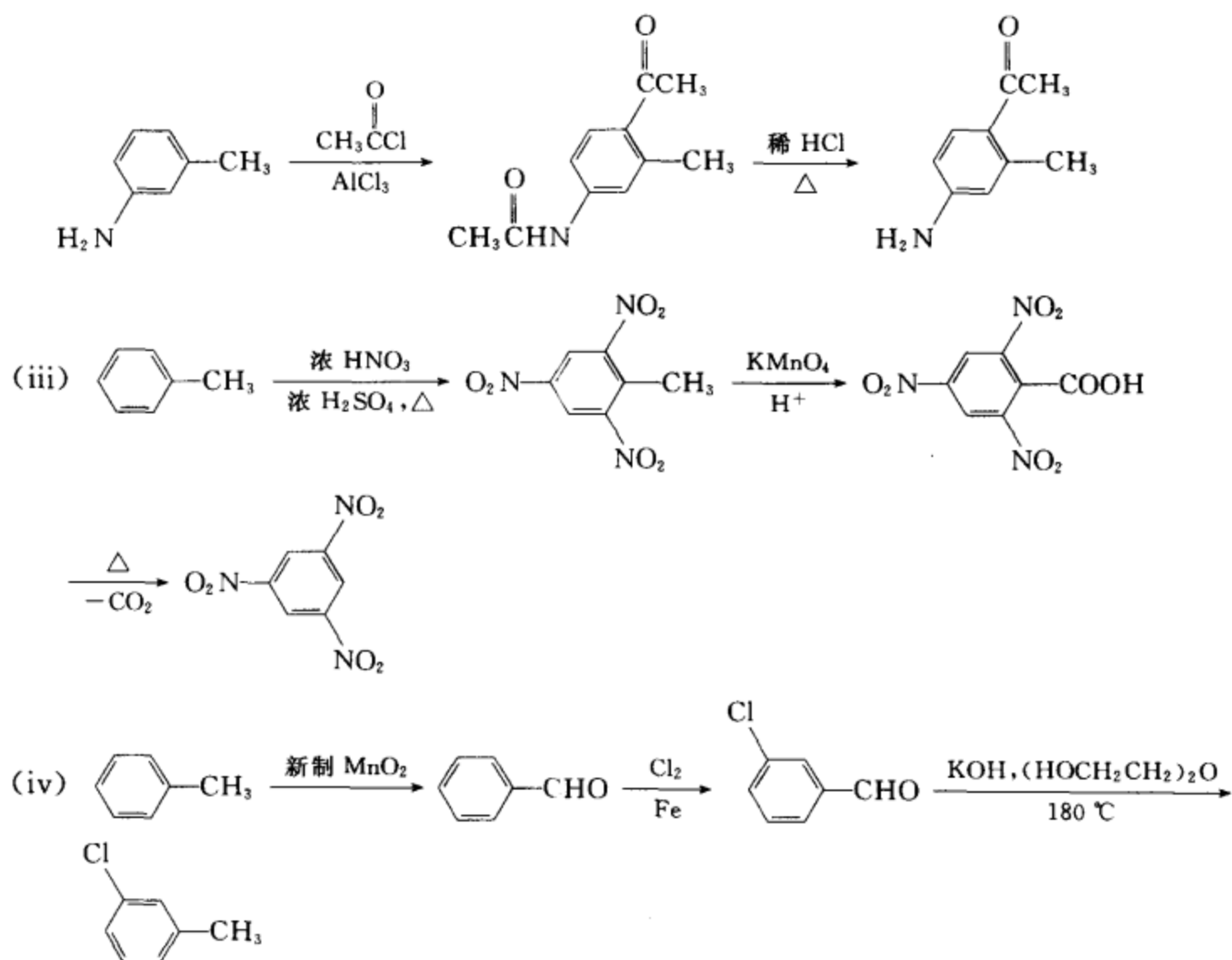
[考核内容] (1) 重氮化反应及其机理; (2) 芳香自由基取代反应及其机理。

习题 18-14 由指定原料合成目标化合物:

(i) 由苯甲醛合成对硝基邻溴苯甲醛 (ii) 由甲苯合成邻甲基对氨基苯乙酮 (iii) 由甲苯合成 1,3,5-三硝基苯 (iv) 由甲苯合成间氯甲苯

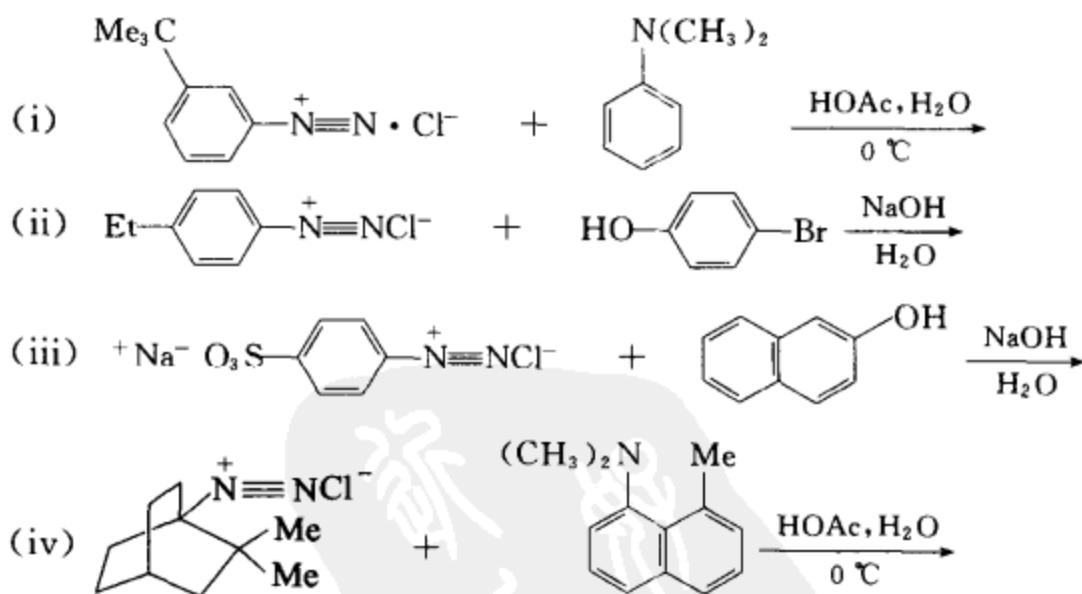
[答案]



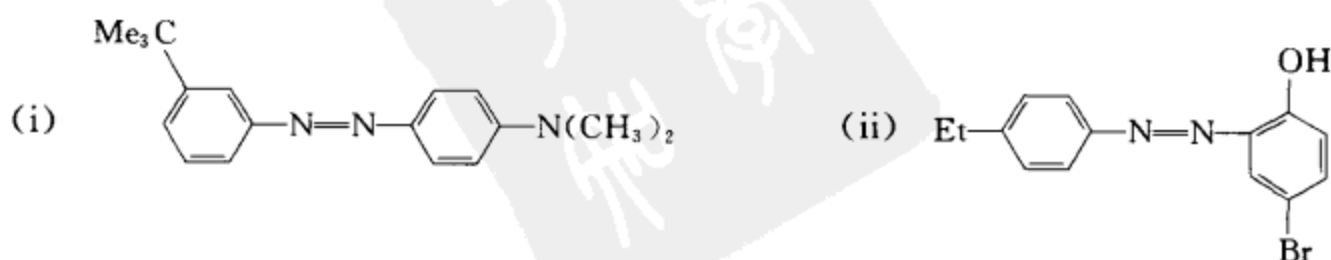


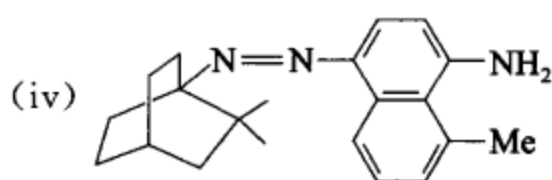
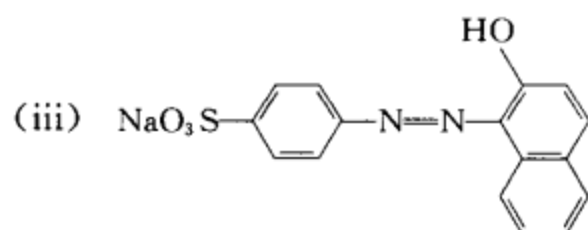
[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应, 取代基的定位效应; (2) 邻对位定位基和间位定位基的互相转换; (3) 芳核位置的保护; (4) 芳香侧链的氧化和还原; (5) 脱羧反应。

习题 18-15 完成下列反应:



[答案]

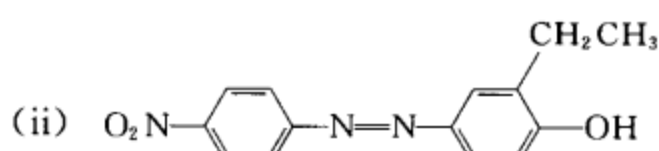
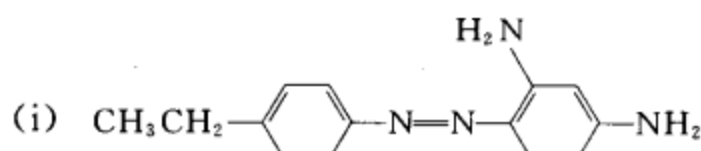




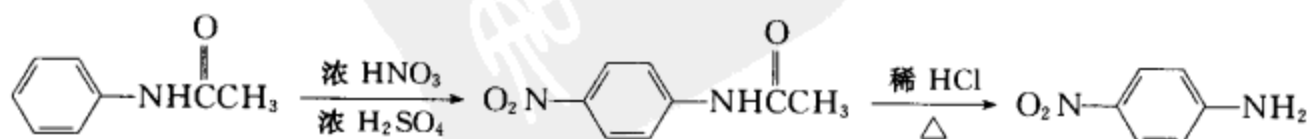
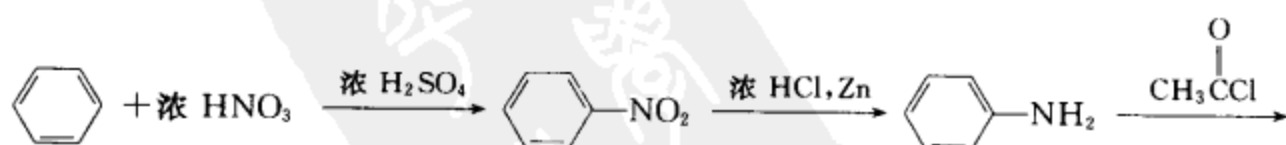
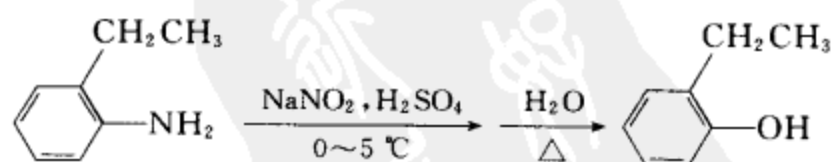
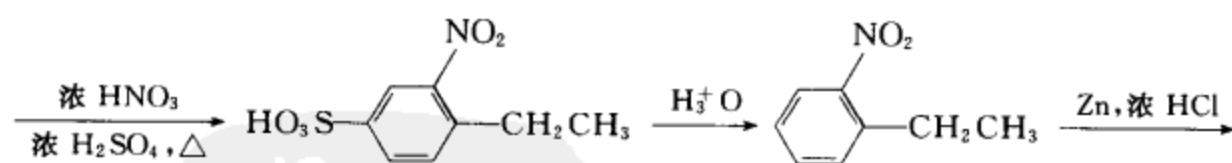
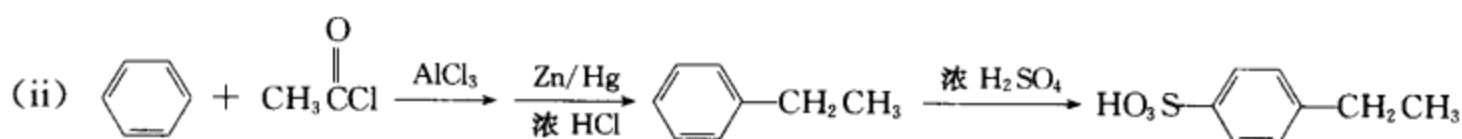
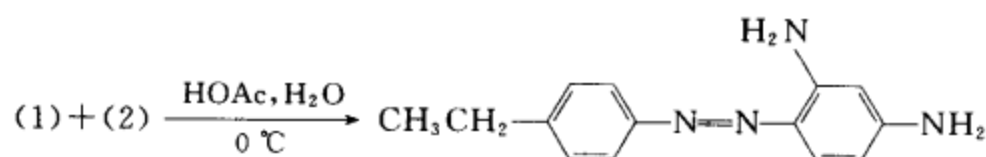
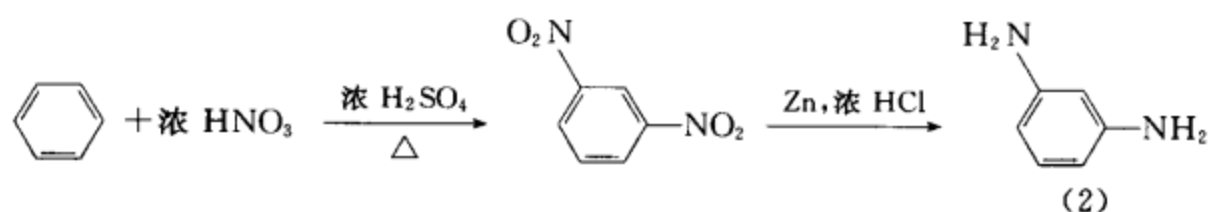
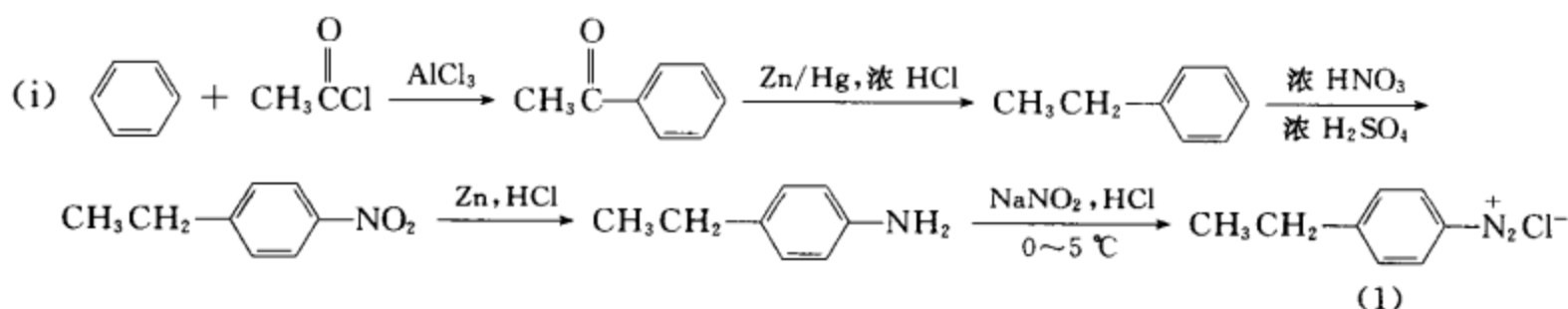
(与酚的偶联须在弱碱性条件下进行。与三级芳胺的偶联须在弱酸性条件下进行。)

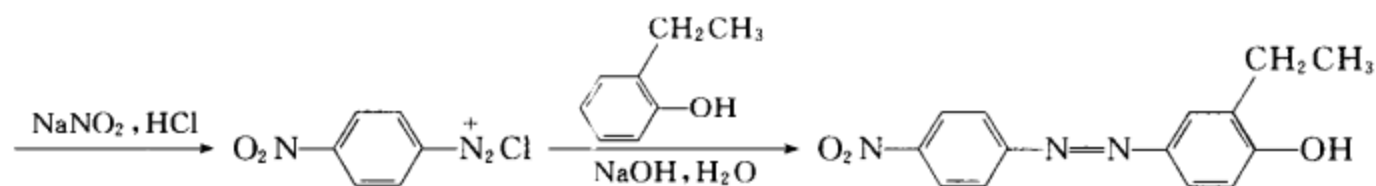
[考核内容] (1) 重氮盐与酚的偶联; (2) 重氮盐与芳胺的偶联。

习题 18-16 以苯为起始原料, 合成下列化合物:



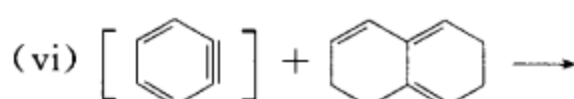
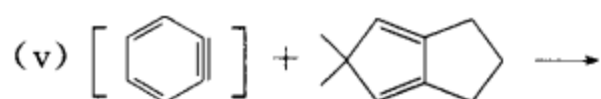
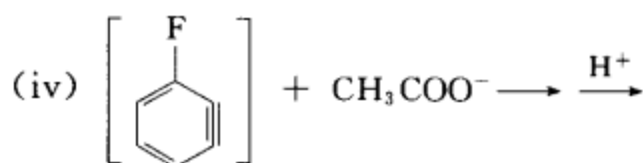
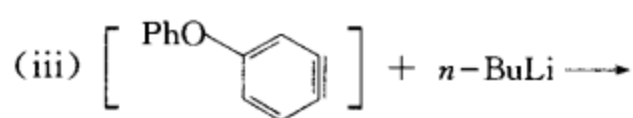
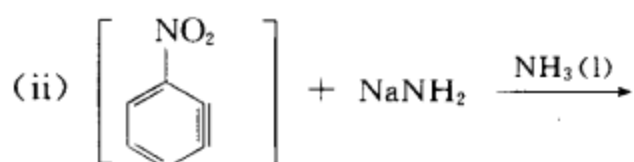
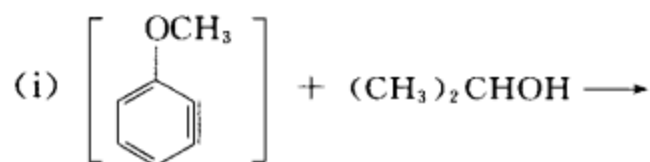
[答案]



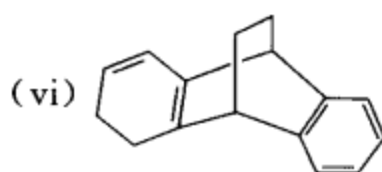
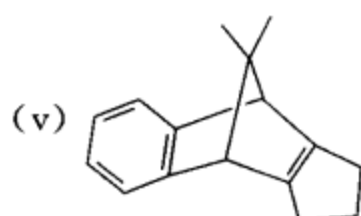
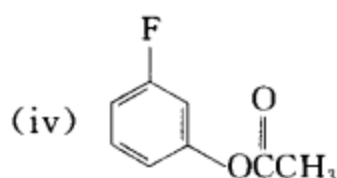
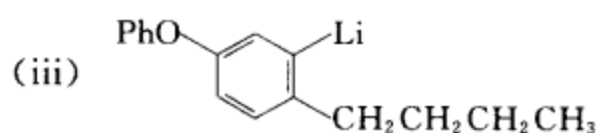
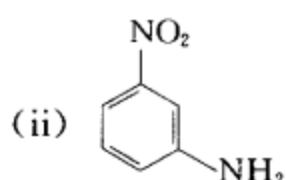
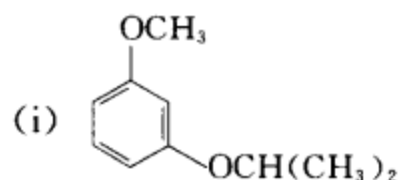


[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应, 取代基的定位效应; (2) 重氮化反应; (3) 重氮盐的偶联反应。

习题 18-17 写出下列反应的主要产物:

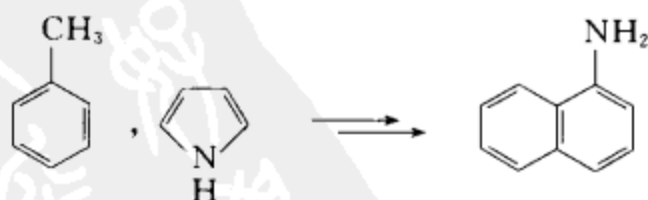


[答案]

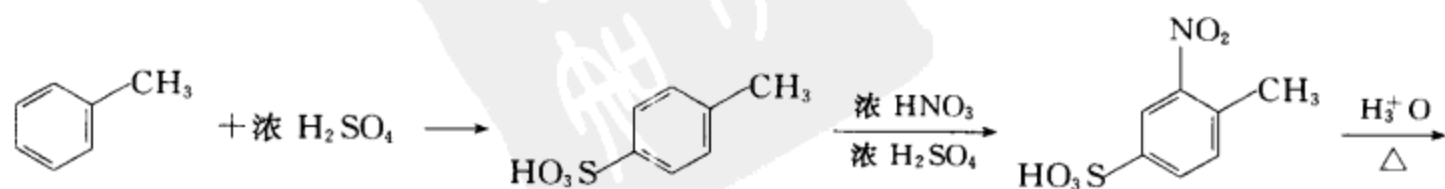


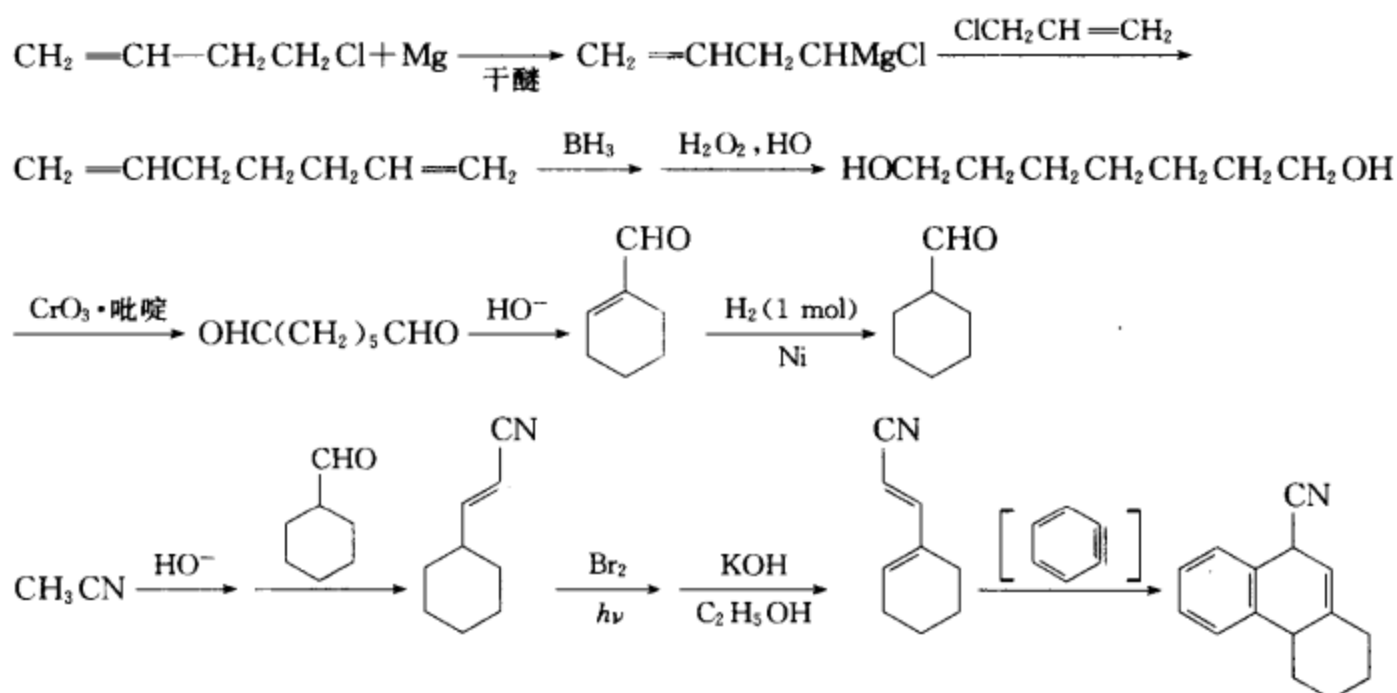
[考核内容] 苯炔的加成反应。

习题 18-18 完成下列转换:



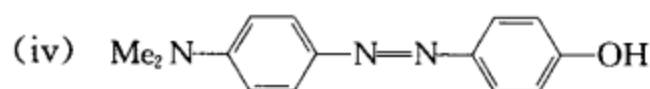
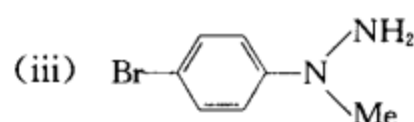
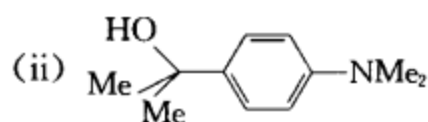
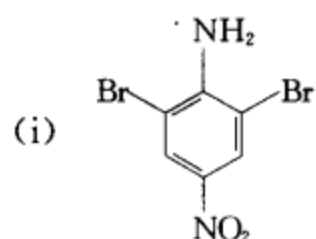
[答案]



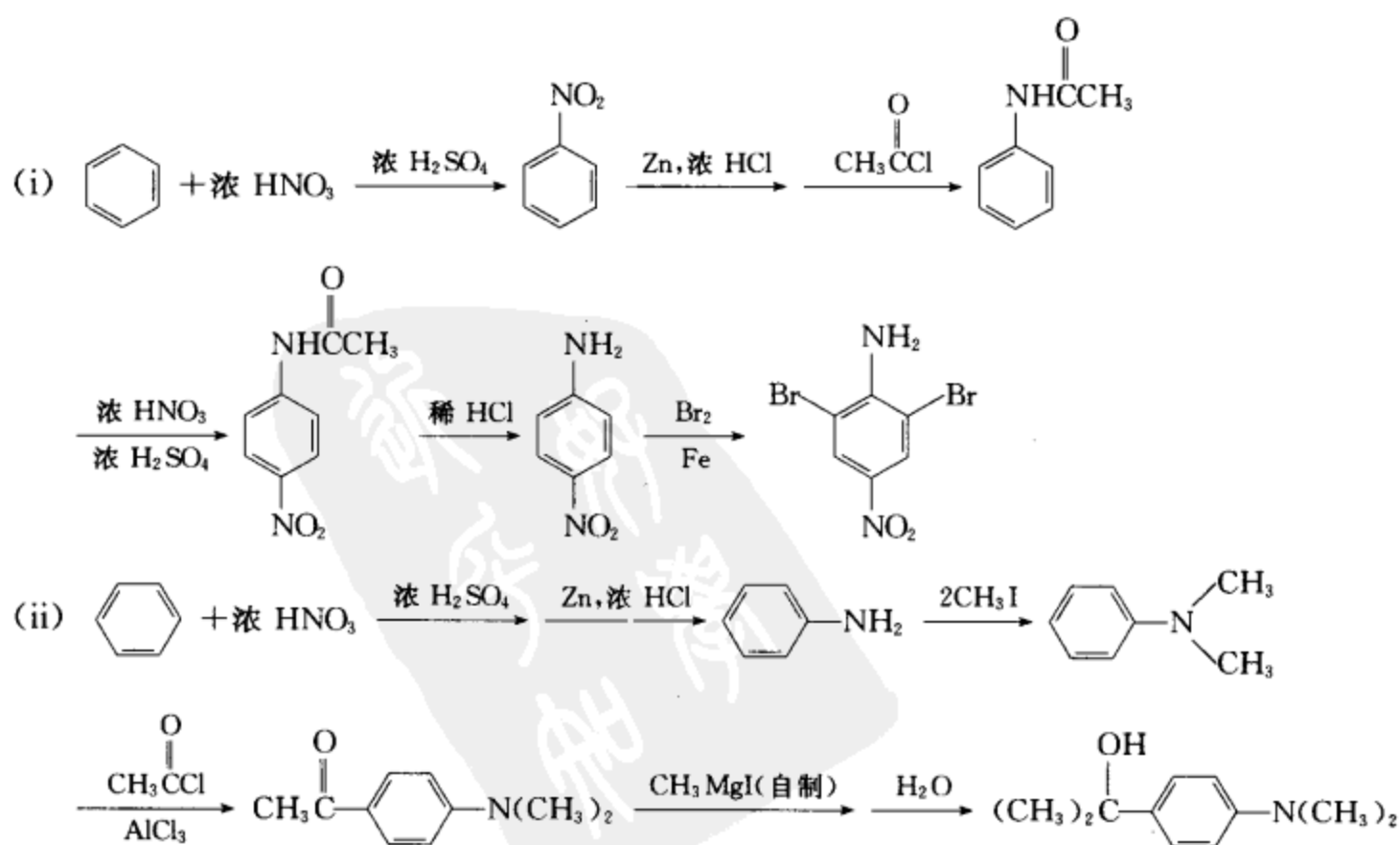


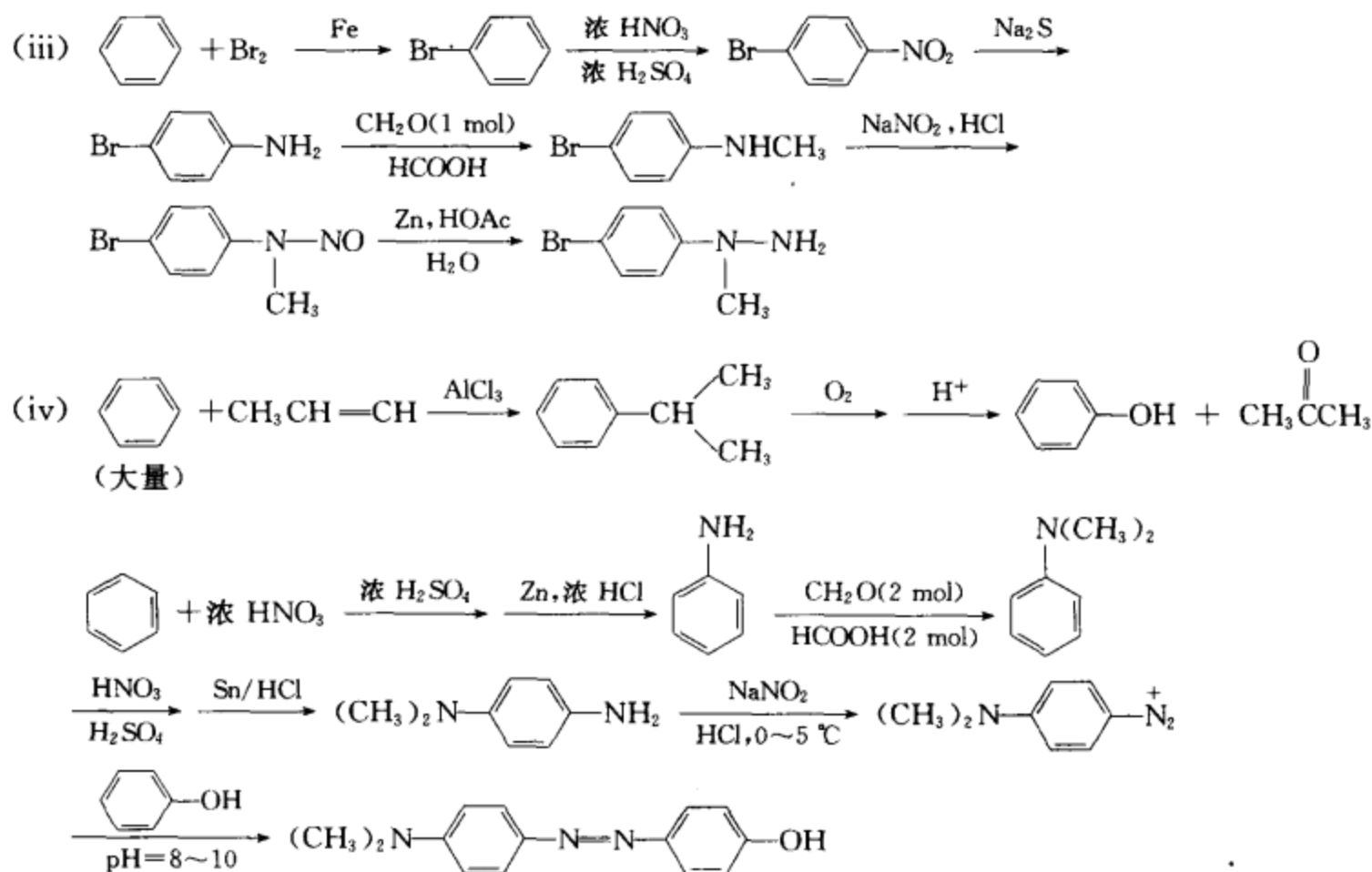
[考核内容] (1) 逆合成分析的能力; (2) 合成设计和组建分子骨架的能力; (3) 苯炔的制备和反应; (4) 长链双醛的制备; (5) 共轭多烯的制备。

习题 18-20 由苯或其它合适的有机、无机试剂为原料合成:



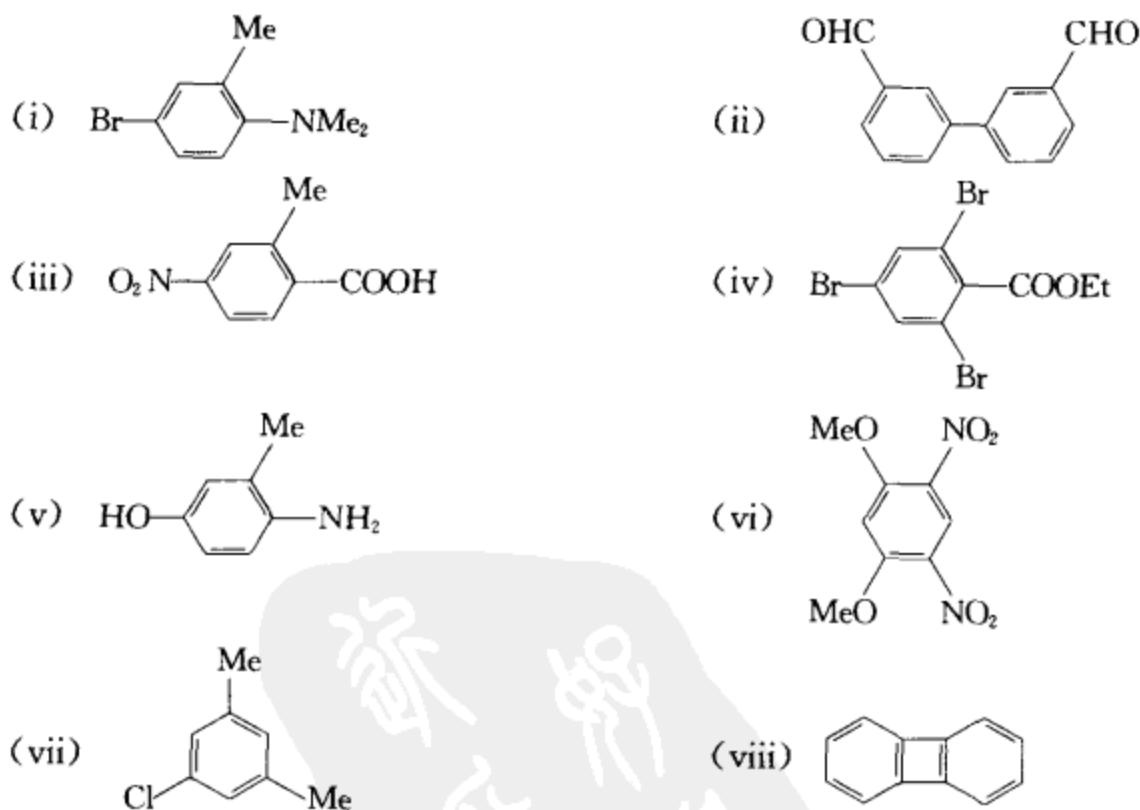
[答案]



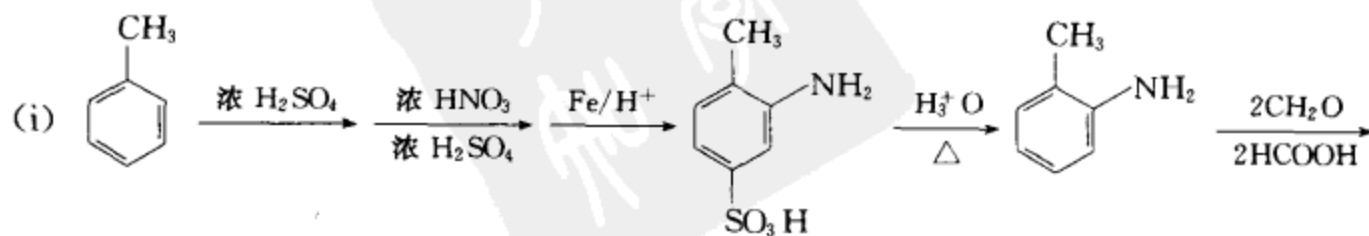


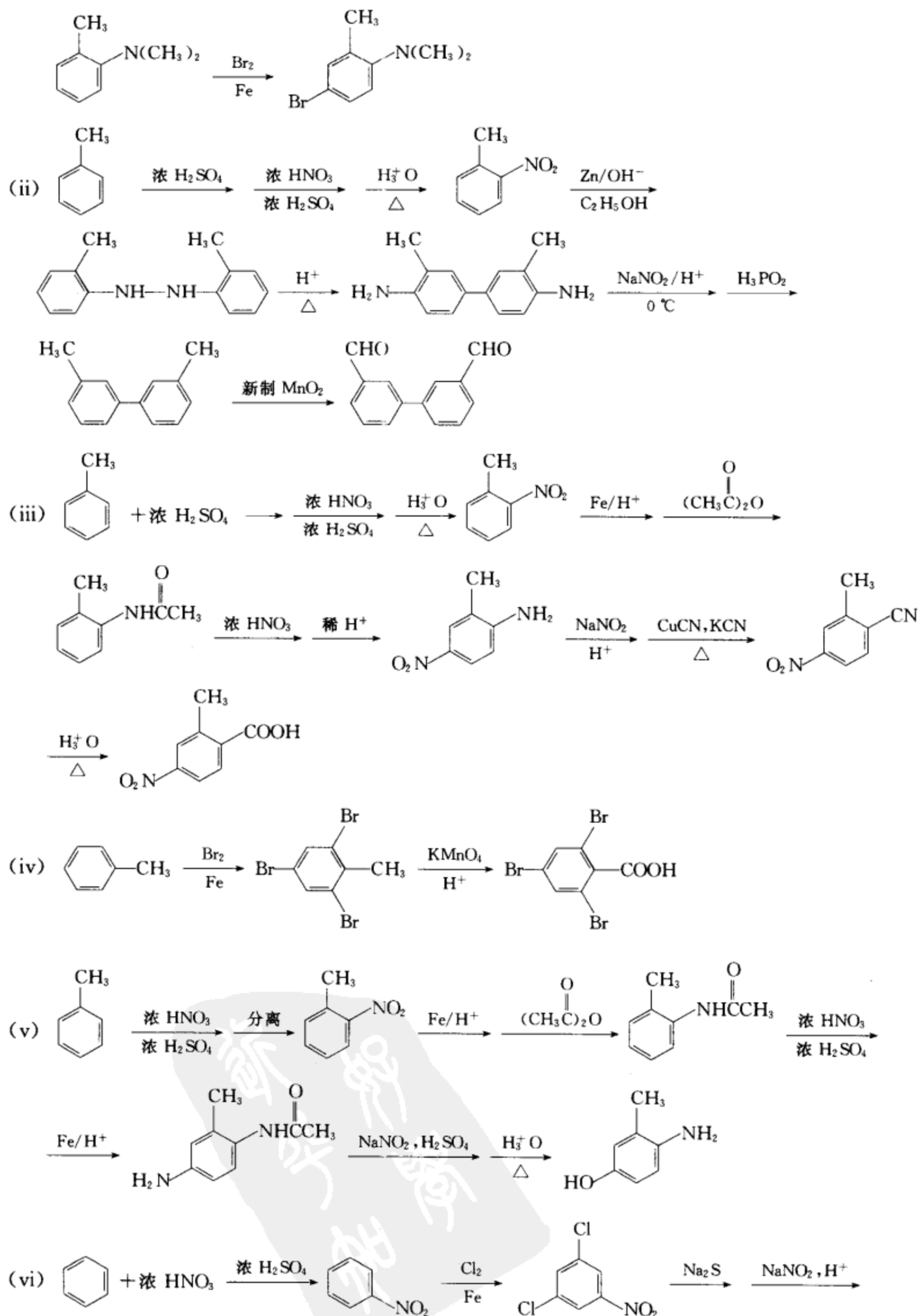
[考核内容] (1) 各种芳香亲电取代反应和取代基定位规则的应用; (2) 芳胺类及偶氮类化合物的合成。

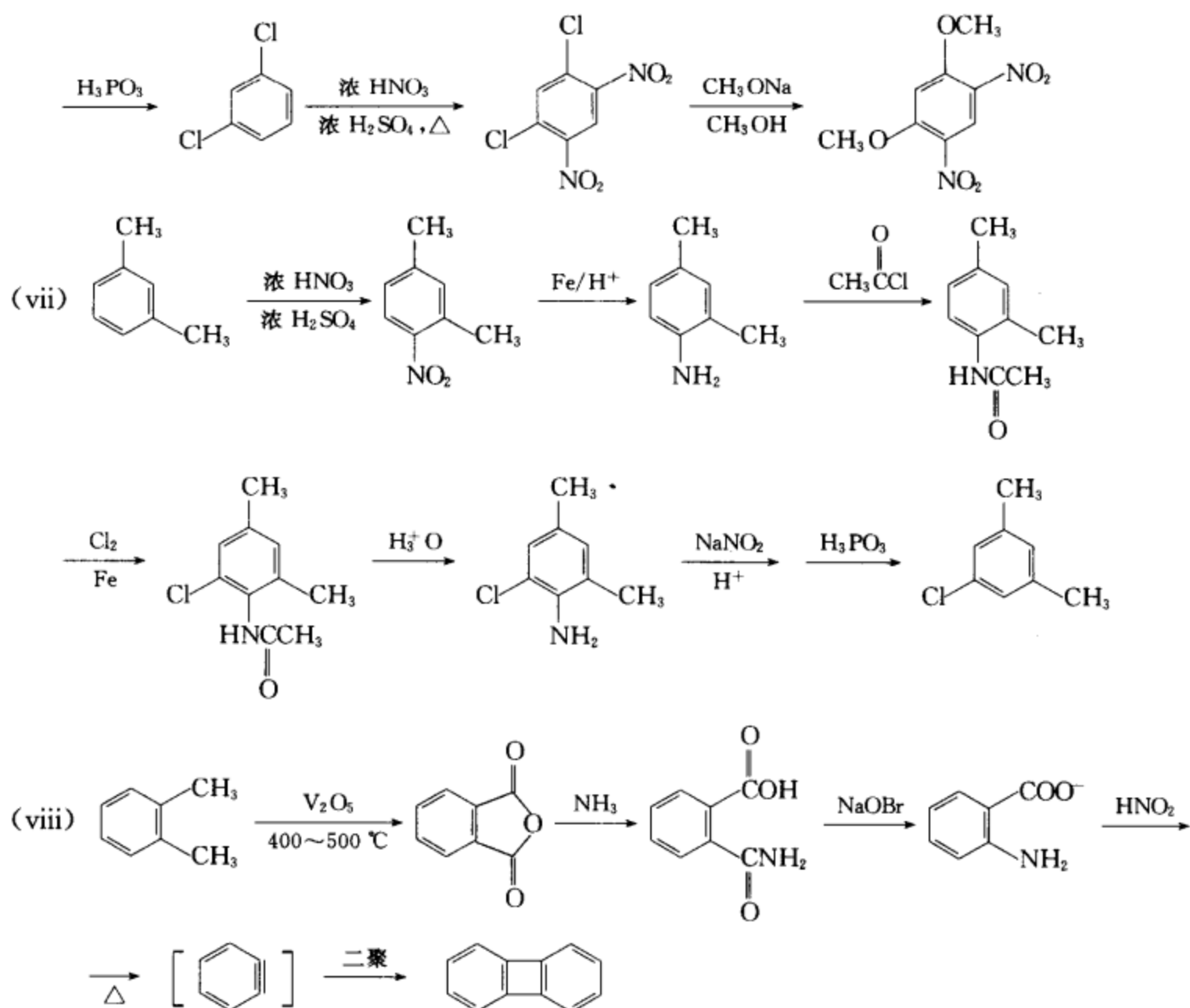
习题 18-21 由苯、甲苯或二甲苯及其它合适的试剂制备下列化合物:



[答案]

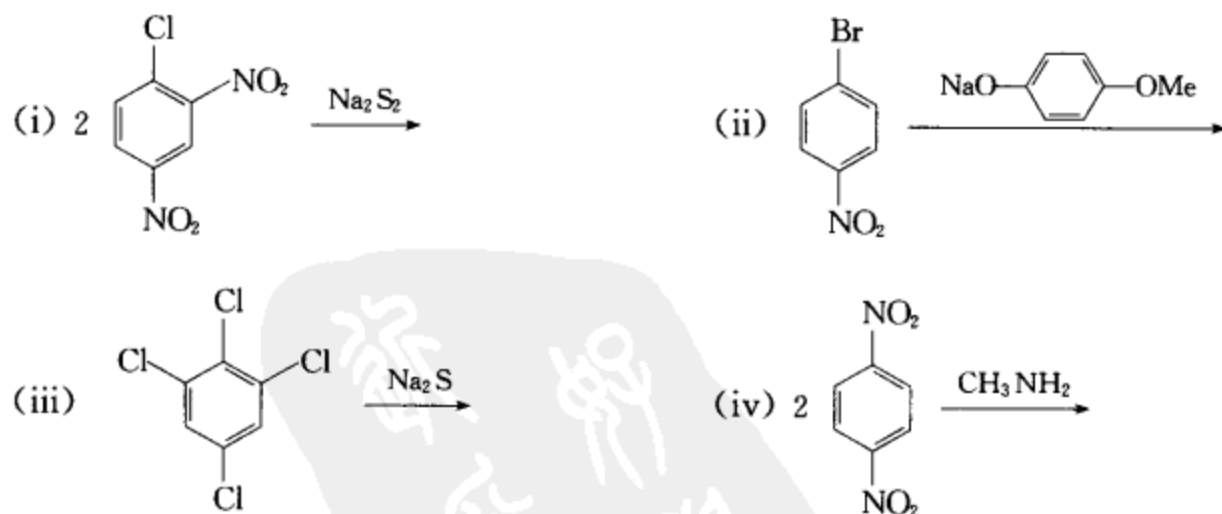




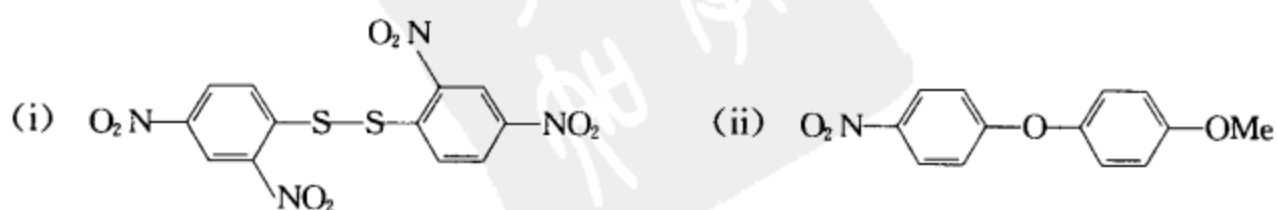


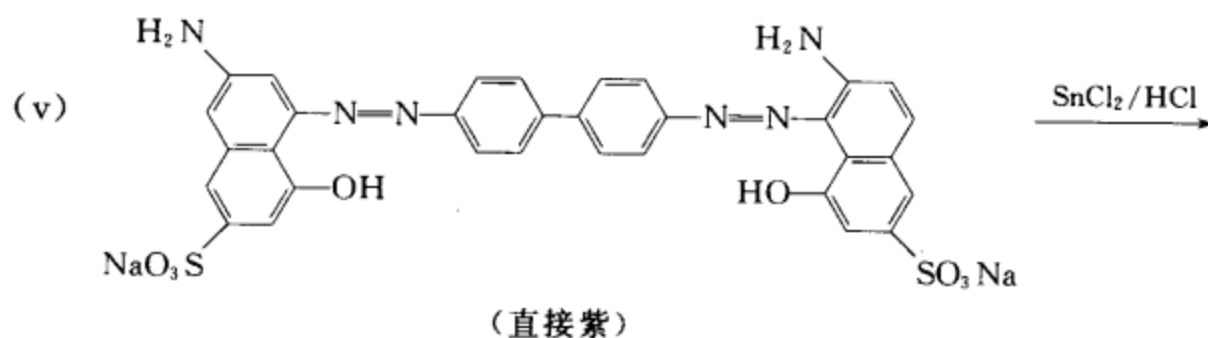
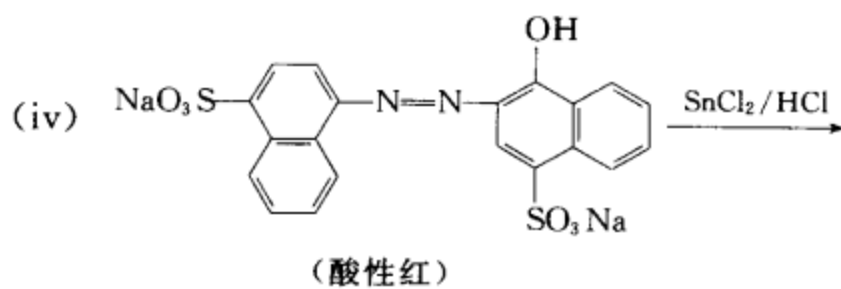
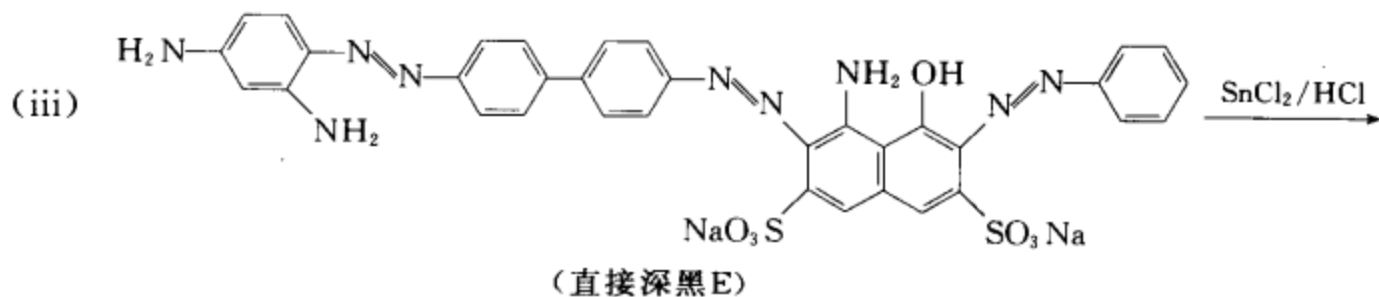
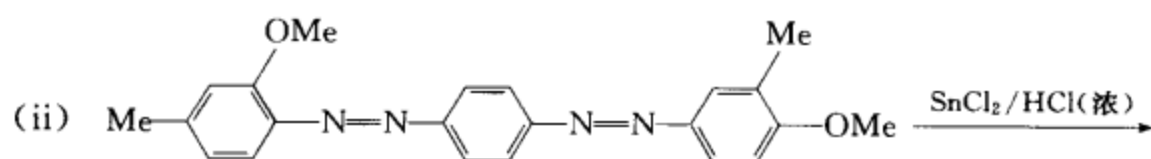
【考核内容】 芳香化合物的合成。

习题 18-22 完成下列反应式：

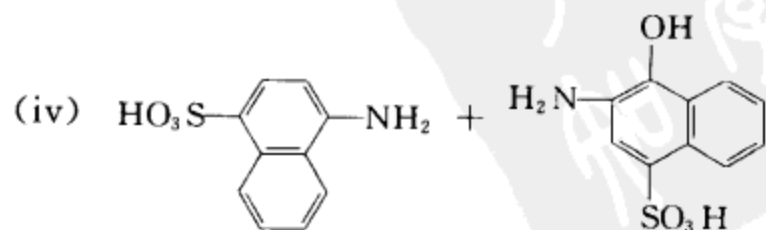
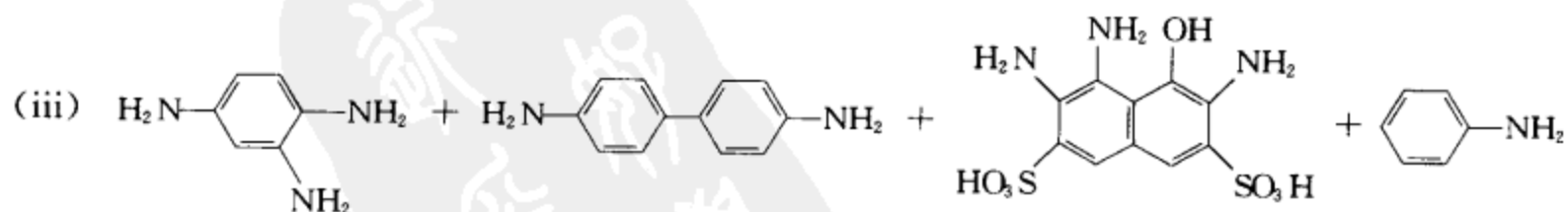
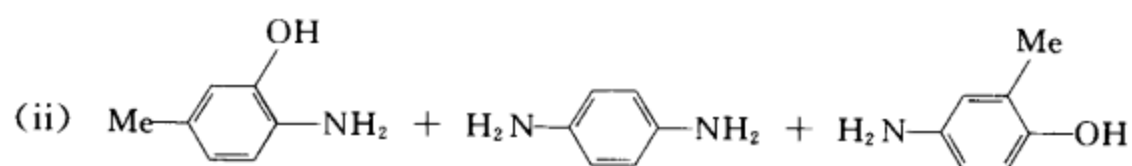
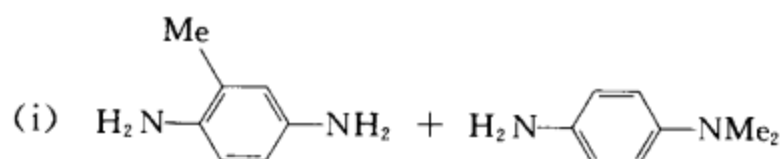


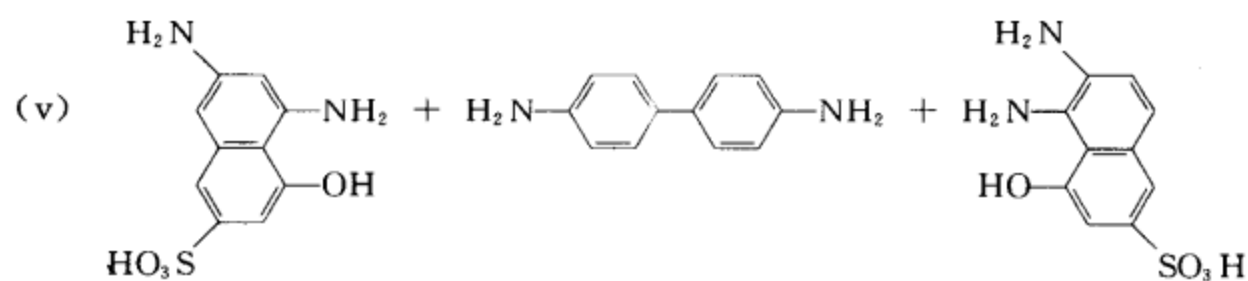
【答案】





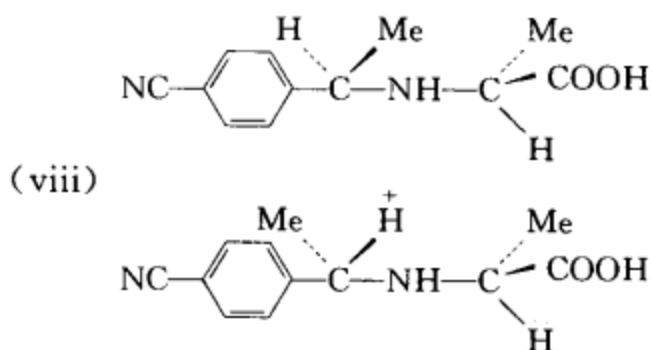
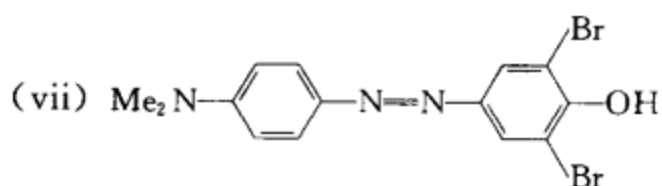
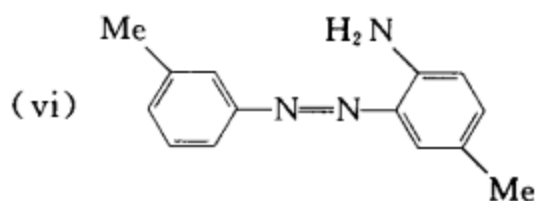
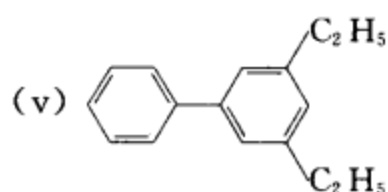
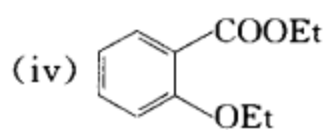
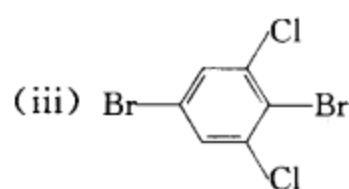
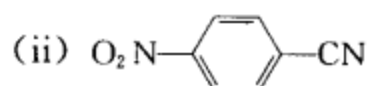
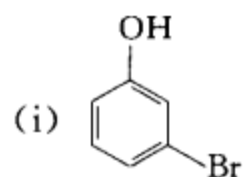
[答案]



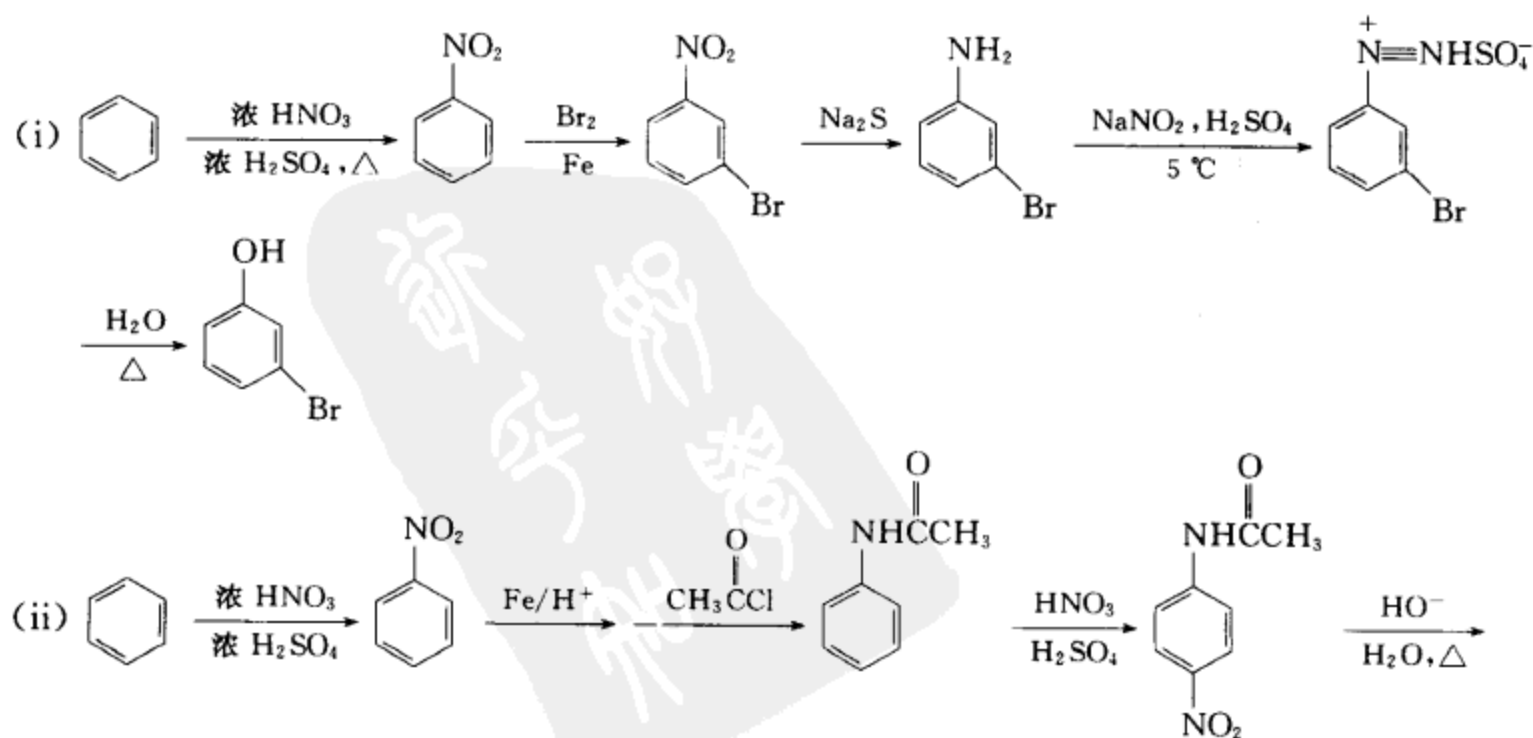


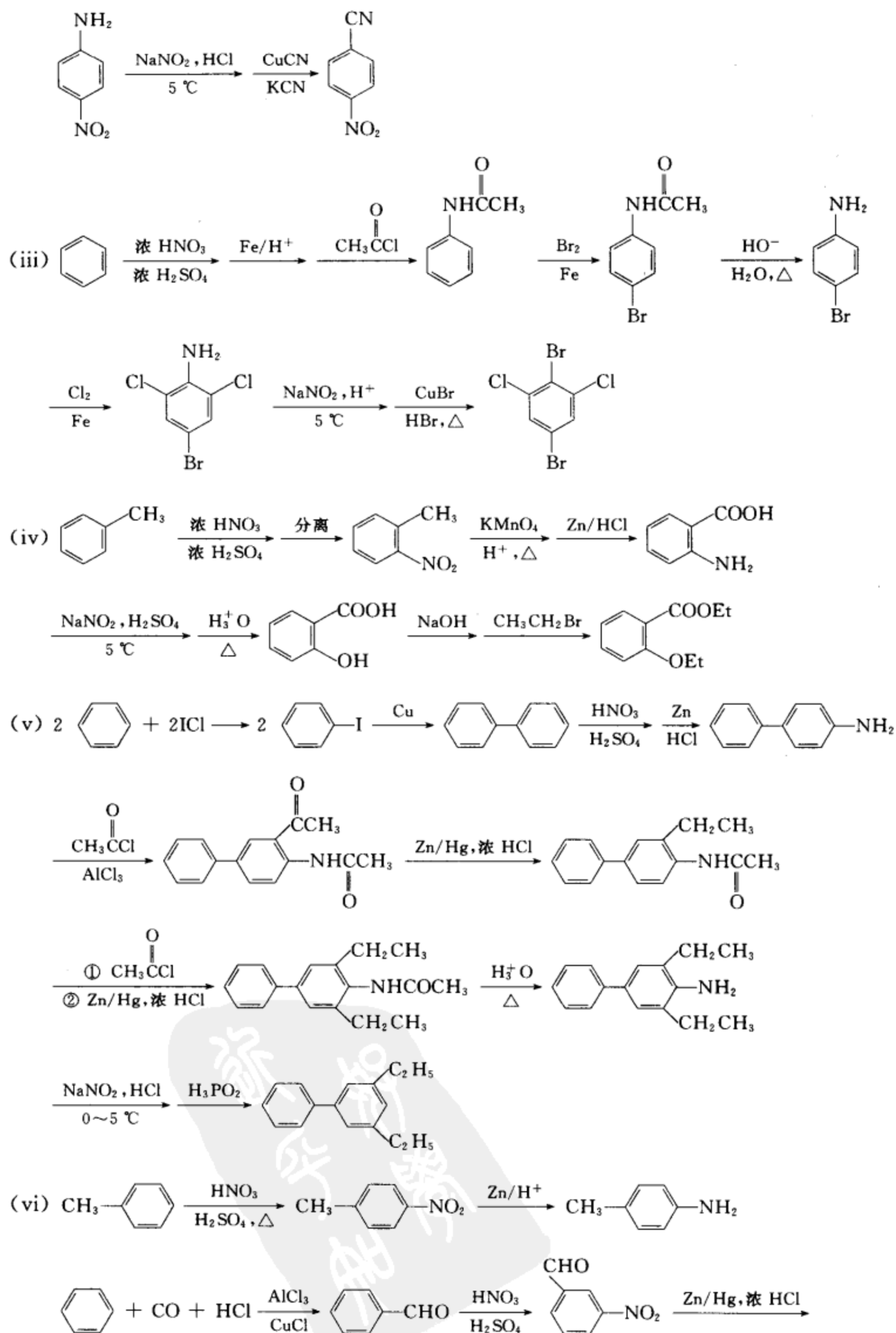
[考核内容] (1) 偶氮化合物、硝基化合物的还原反应; (2) 醚的碳氧键的断裂反应; (3) 酸碱反应。

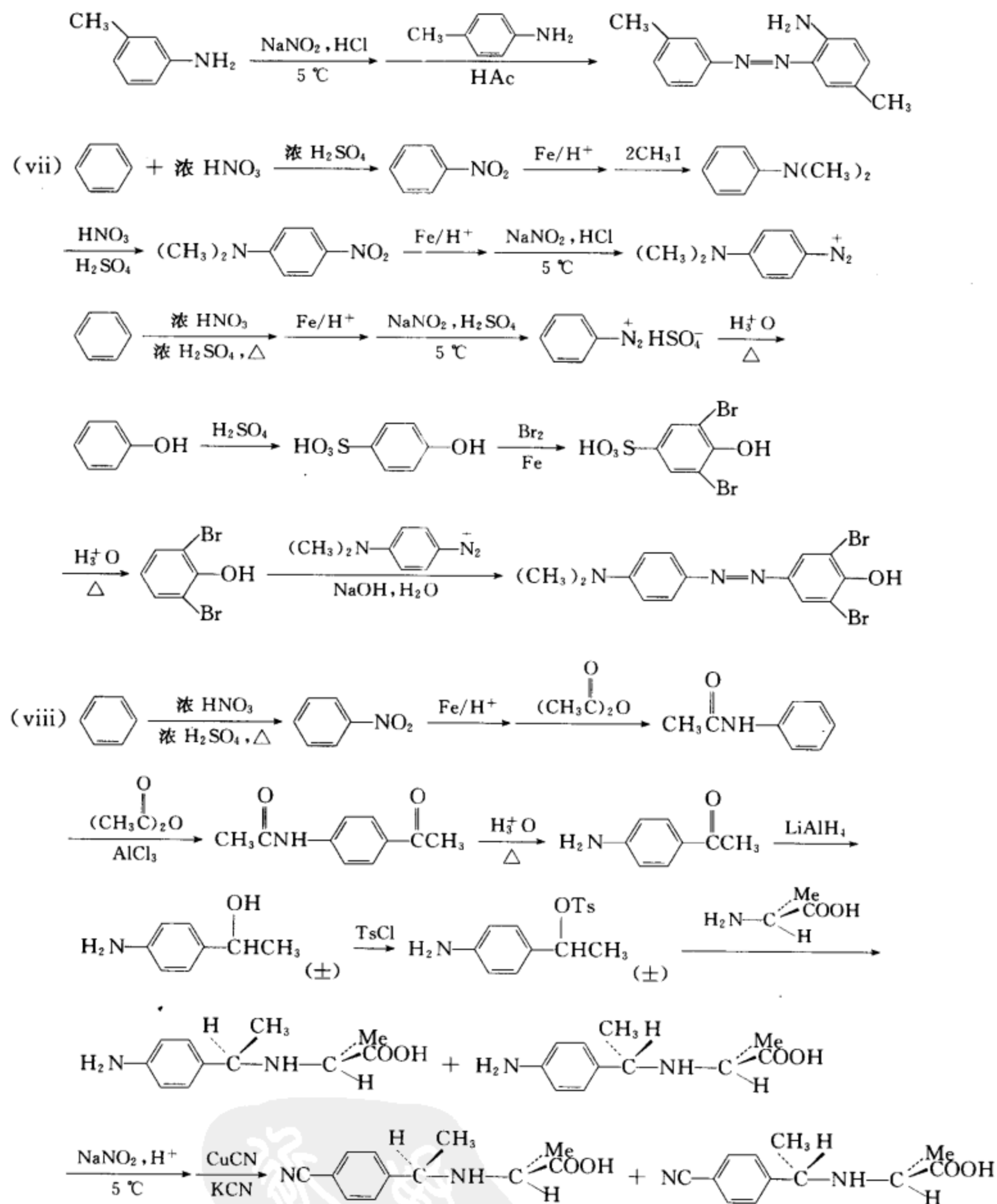
习题 18-25 以苯、甲苯为起始原料, 经重氮盐合成下列化合物:



[答案]

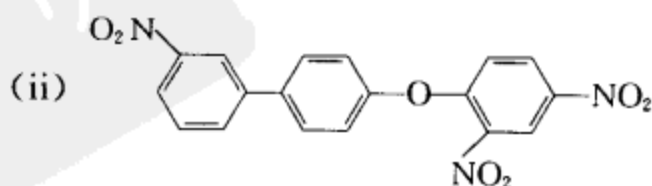
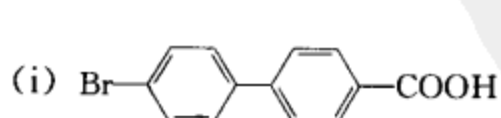


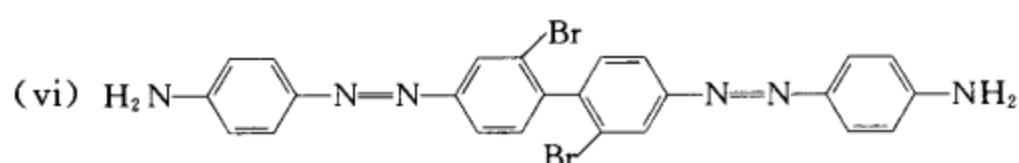
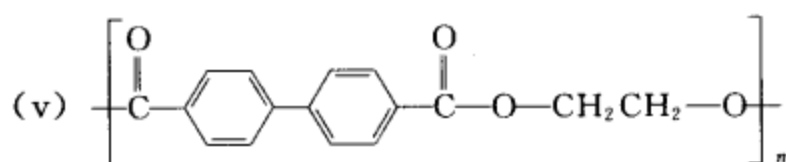
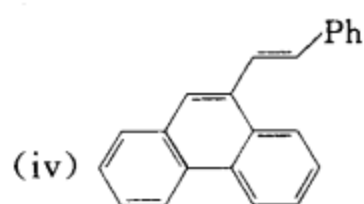
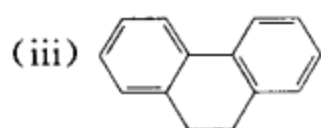




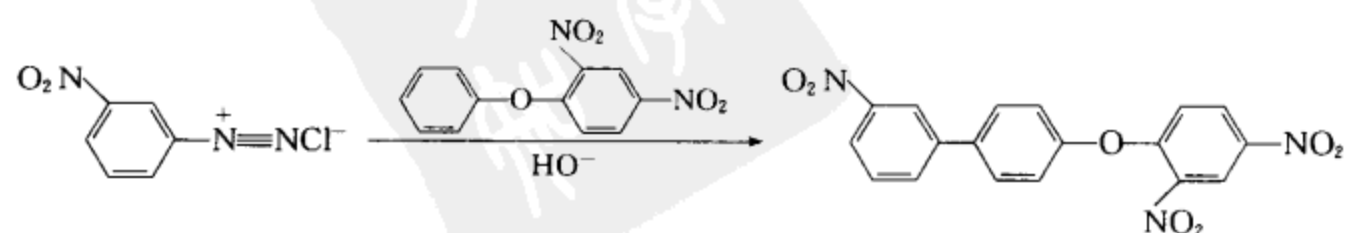
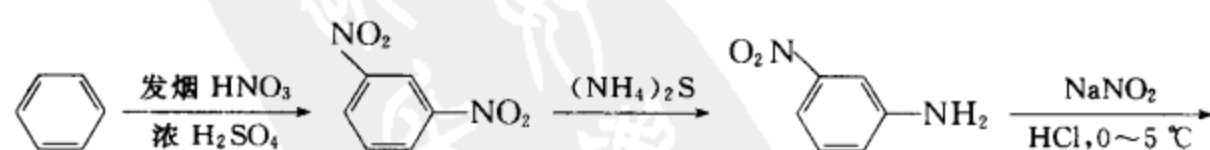
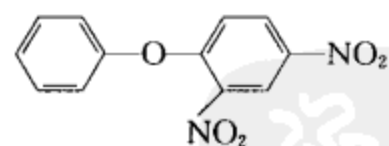
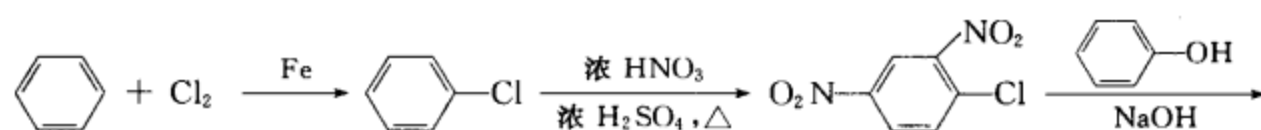
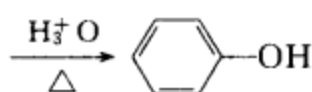
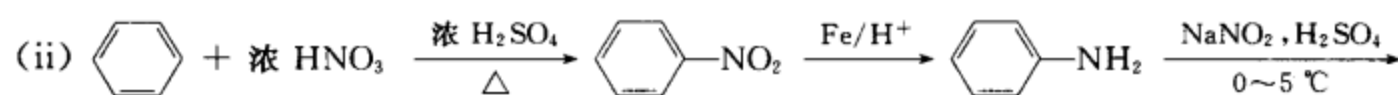
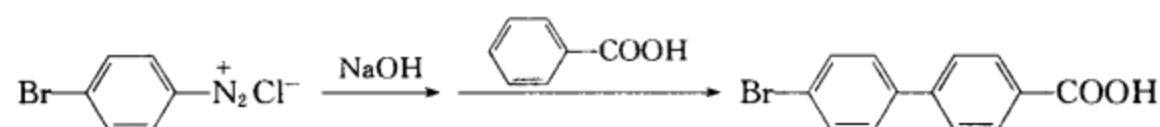
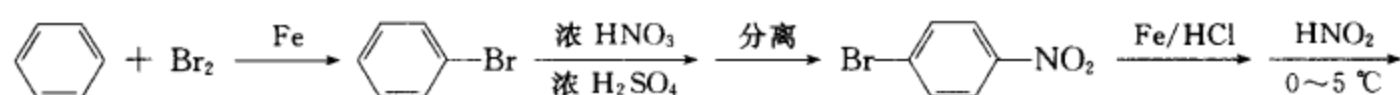
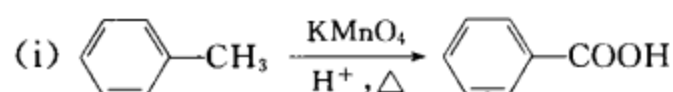
[考核内容] (1) 重氮化反应; (2) 重氮盐的反应及其在有机合成中的应用; (3) 各种芳香化合物的合成设计。

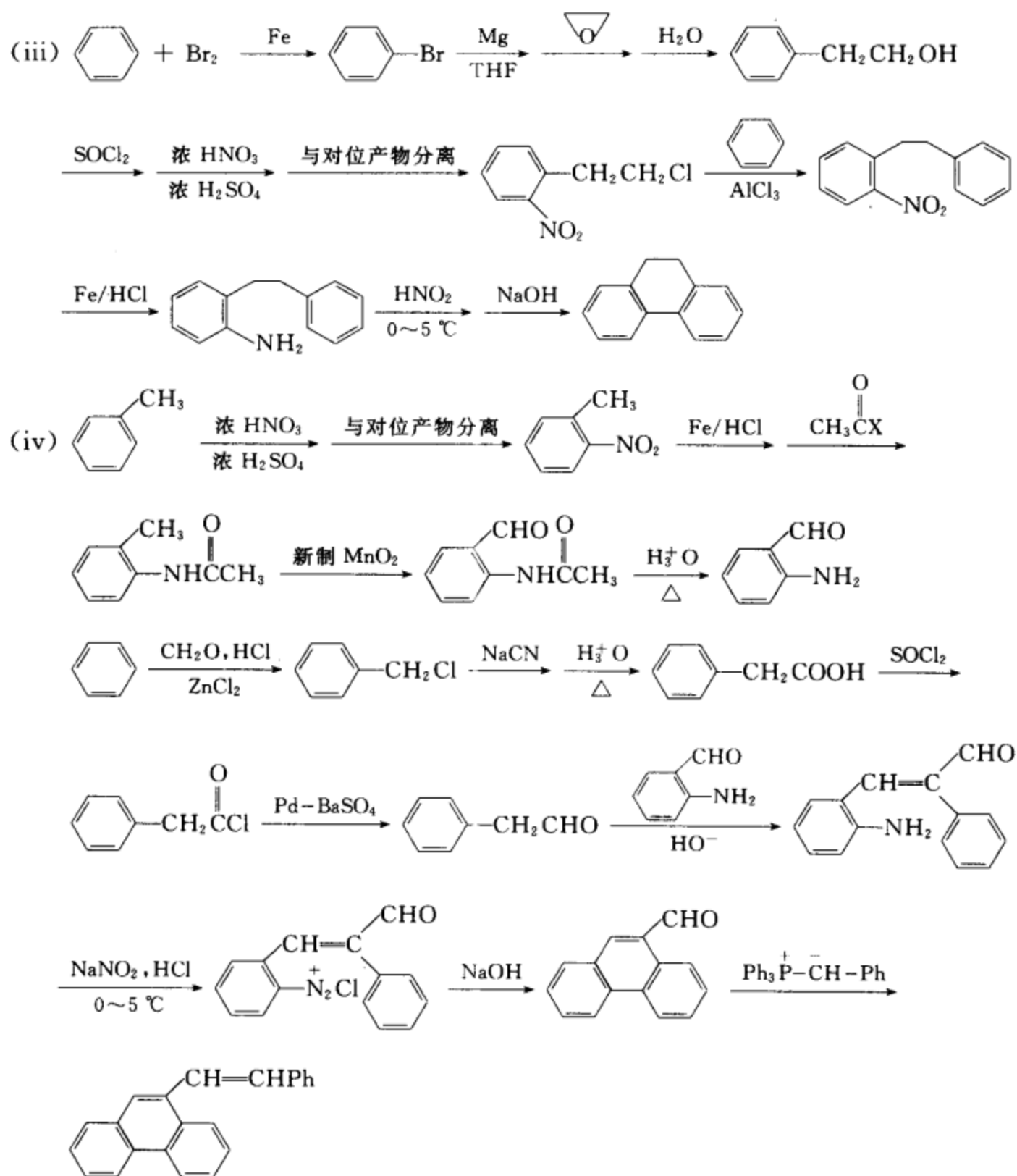
习题 18-26 以苯、甲苯及其它合适的化学试剂为原料合成下列化合物:



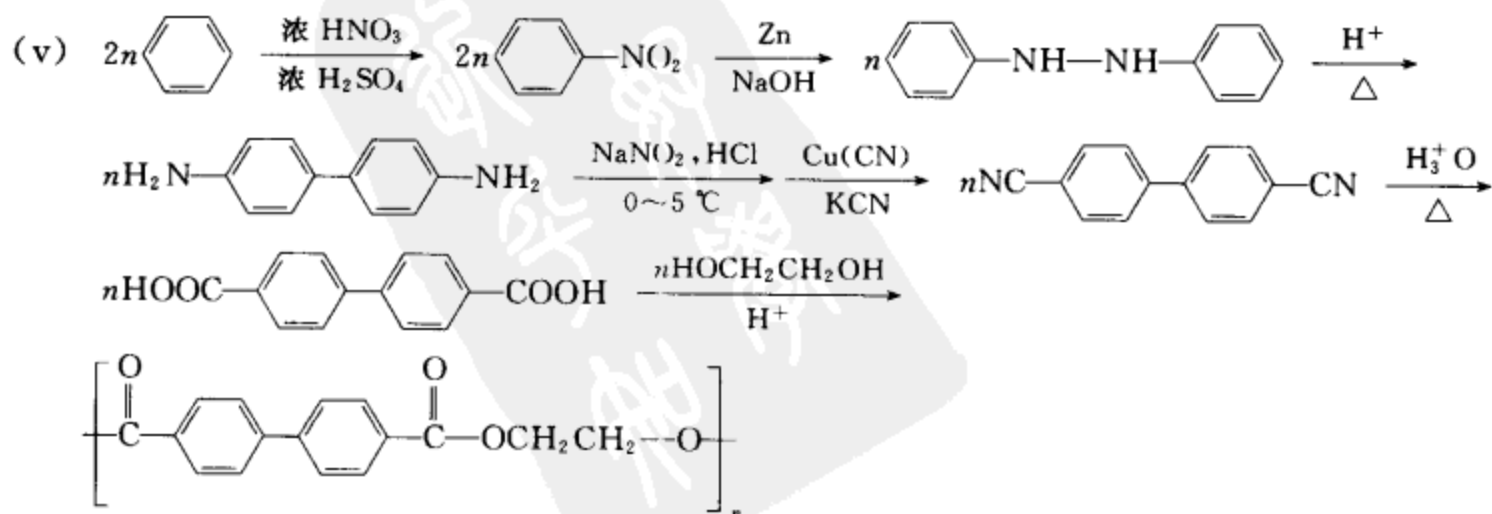


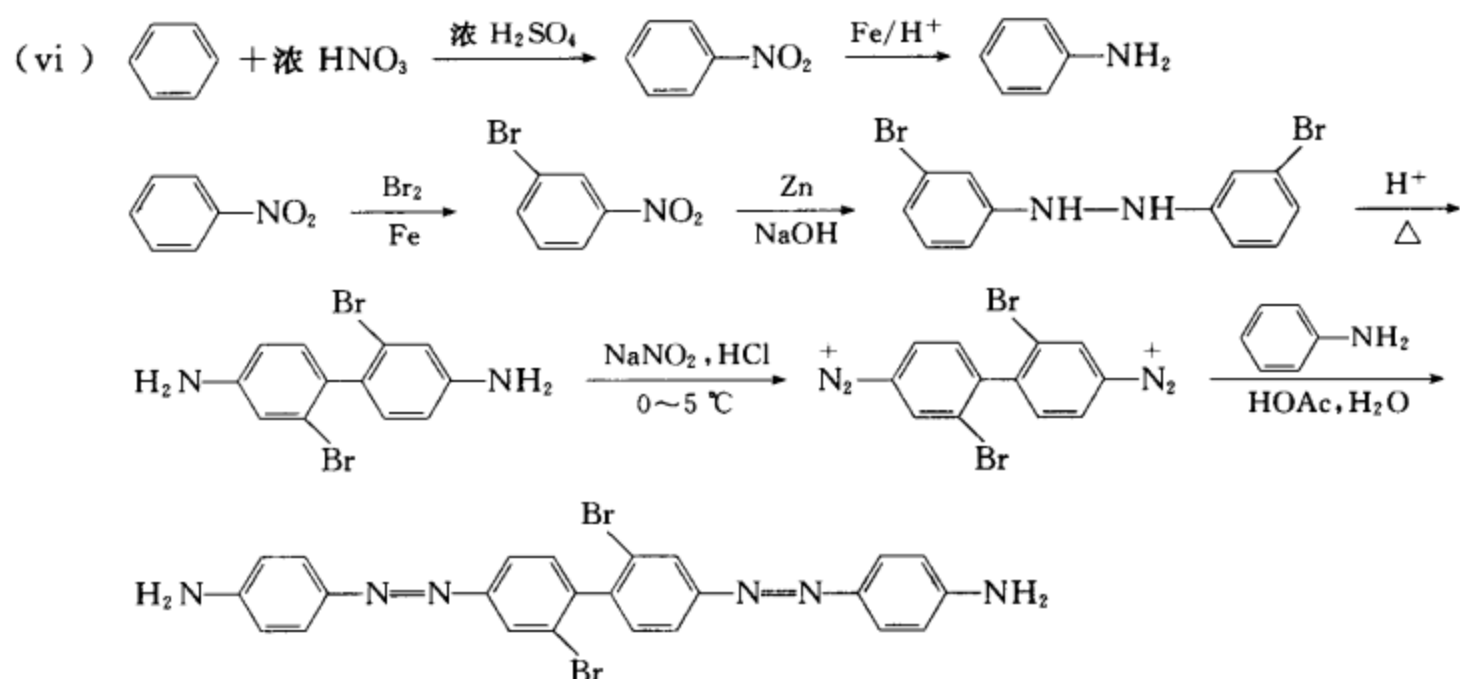
[答案]





(Wittig 试剂自制: $\text{Ph}_3\text{P} + \text{ClCH}_2\text{Ph} \rightarrow [\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{Ph}]\text{Cl}^- \xrightarrow[\text{干醚}]{\text{PhLi}} \text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}^-\text{Ph}$)

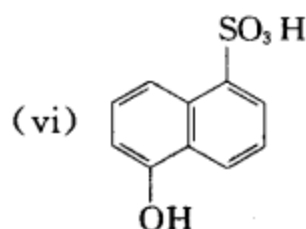
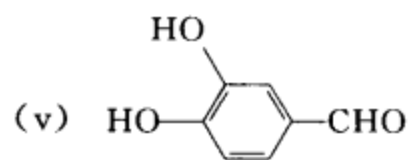
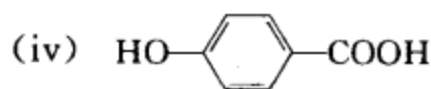
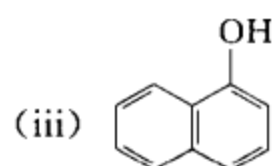
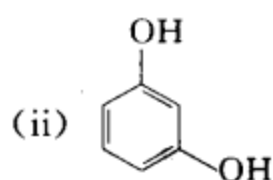
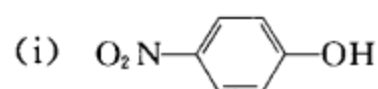




[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应、芳香亲核取代反应和芳香自由基取代反应；(2) 重氮化反应和重氮盐在合成中的应用；(3) 联苯胺的合成和联苯胺重排；(4) 取代基的定位效应；(5) 各种芳香化合物的合成设计。

第 19 章 酚 和 醌

习题 19-1 酚的命名有两种情况。按照官能团的排列次序,若酚羟基为化合物的主官能团,则将酚羟基与芳环一起作为母体,含一个羟基称为酚,两个羟基称为二酚,三个羟基称为三酚等,其它基团作为取代基处理。酚羟基不作为化合物的主官能团时,羟基作为取代基处理。请根据上述原则,写出下列化合物的中、英文名称。

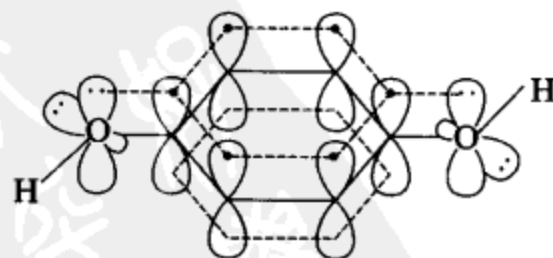


- [答案]** (i) 对硝基苯酚 *p*-nitrophenol
(ii) 间苯二酚 *m*-benzenediol
(iii) α -萘酚 α -naphthalenol
(iv) 对羟基苯甲酸 *p*-hydroxybenzoic acid
(v) 3,4-二羟基苯甲醛 3,4-dihydroxybenzaldehyde
(vi) 5-羟基-1-萘磺酸 5-hydroxy-1-naphthalene sulfonic acid

[考核内容] (1) 酚类化合物的结构和中、英文名称;(2) 多官能团化合物的命名原则。

习题 19-2 请画出对苯二酚的结构示意图。

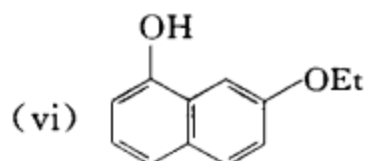
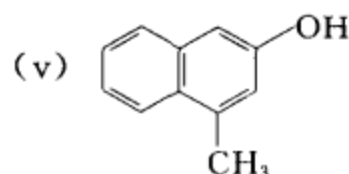
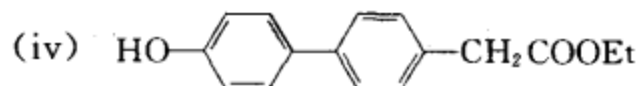
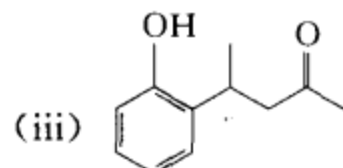
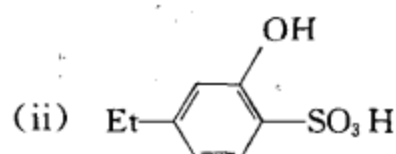
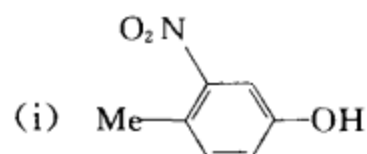
[答案]



对苯二酚的结构示意图

[考核内容] 酚的结构特点。

习题 19-3 分别用中文和英文命名下列化合物:



[答案] (i) 4-甲基-3-硝基苯酚 4-methyl-3-nitrophenol

(ii) 4-乙基-2-羟基苯磺酸 4-ethyl-2-hydroxybenzenesulfonic acid

(iii) 4-(邻羟基苯基)-2-戊酮 4-(*o*-hydroxyphenyl)-2-pentanone

(iv) 4-(对羟基苯基)苯乙酸乙酯 ethyl 4-(*p*-hydroxyphenyl)benzoate

(v) 4-甲基-2-萘酚 4-methyl-2-naphthalenol

(vi) 7-乙氧基-1-萘酚 7-ethoxy-1-naphthalenol

[考核内容] 多官能团化合物的命名原则。

习题 19-4 写出下列化合物的构造式及英文名称:

(i) 9,10-菲二酚

(ii) 3,6-二甲基-9-蒽酚

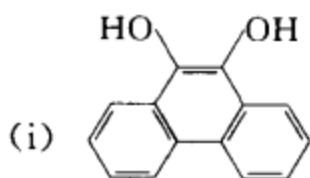
(iii) 2,4-二氯苯酚

(iv) 2,4-二羟基苯甲酸乙酯

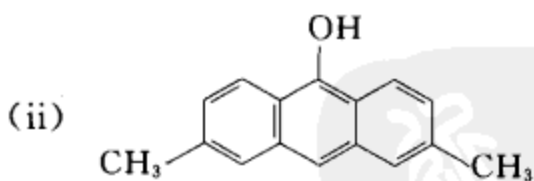
(v) 2,2-联苯二酚

(vi) 3,5-二苯基苯酚

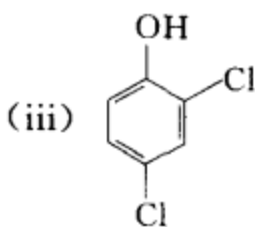
[答案]



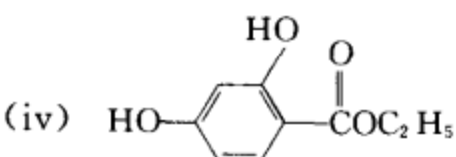
9,10-phenanthrenediol



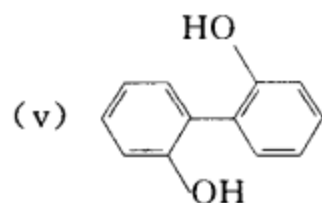
3,6-dimethyl-9-anthrol



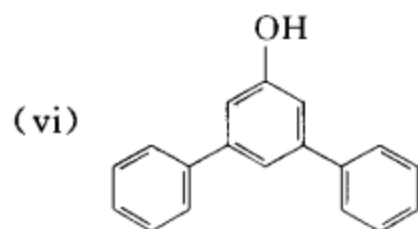
2,4-dichlorophenol



ethyl 2,4-dihydroxy benzoate



2,2'-bibenzenediol or 2,2'-biphenyldiol

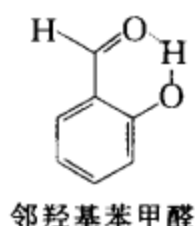
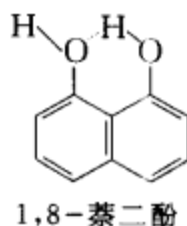
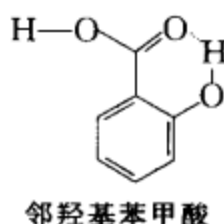
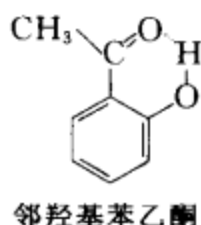
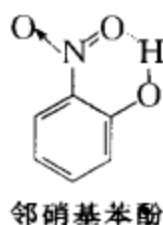


3,5-diphenylphenol

[考核内容] 多环酚的命名。

习题 19-5 列举 5 个能形成分子内氢键的酚类化合物,并画出它们的含有分子内氢键的结构示意图。

[答案]



[考核内容] 氢键的概念和含分子内氢键化合物的结构特点。

习题 19-6 请根据你对结构的分析,将邻羟基苯甲醛、间羟基苯甲醛和对羟基苯甲醛按熔点由高到低和沸点由高到低的顺序排列,并简述按此排列的理由。

[答案] 熔点由高到低和沸点由高到低的顺序均为

对羟基苯甲醛 > 间羟基苯甲醛 > 邻羟基苯甲醛

这三个化合物分子中都有酚羟基,都能形成氢键,但邻羟基苯甲醛形成的是分子内的氢键,而间或对羟基苯甲醛形成的是分子间的氢键,后者在汽化或熔化时要克服分子间的缔合作用,所以间或对羟基苯甲醛的熔点和沸点都比邻羟基苯甲醛高。对羟基苯甲醛的极性比间羟基苯甲醛大,且分子的对称性较好,分子易排列整齐,所以对羟基苯甲醛的沸点和熔点都比间羟基苯甲醛高。

(文献值:对羟基苯甲醛 mp 115~116 °C,易升华;间羟基苯甲醛,mp 108 °C,bp 240 °C;邻羟基苯甲醛 mp -7 °C,bp 196~197 °C)

[考核内容] (1) 氢键 分子间氢键 分子内氢键;(2) 结构对熔点、沸点的影响。

习题 19-7 请将下列化合物按酸性的强弱排序,并说明按此排列的理由。

(i) 邻氯苯酚、邻氟苯酚、邻碘苯酚、邻溴苯酚

(ii) 邻氯苯酚、间氯苯酚、对氯苯酚

(iii) 2-硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4,6-三硝基苯酚

(iv) 2,6-二甲基苯酚、2,6-二新戊基苯酚

(v) 对乙氧基苯酚、对乙基苯酚、对硝基苯酚

[答案]

(i) 邻溴苯酚 > 邻碘苯酚 > 邻氯苯酚 > 邻氟苯酚

25 °C, pK_a 8.42 8.46 8.48 8.81

(卤素具有吸电子诱导效应和给电子共轭效应, 吸电子诱导效应为 $F > Cl > Br > I$, 给电子共轭效应为 $F > Cl > Br > I$, 总的电子效应是两种电子效应的综合, 总的电子效应的吸电子强弱排序与上述酸性强弱排序一致。)

(ii) 邻氯苯酚 > 间氯苯酚 > 对氯苯酚

25 °C, pK_a 8.48 9.02 9.38

(氯的吸电子诱导作用: 邻位 > 间位 > 对位, 氯的给电子共轭作用邻 ≈ 对 > 间, 总的电子效应是吸电子的, 且邻 > 间 > 对, 所以酸性排序如上所示。)

(iii) 2,4,6-三硝基苯酚 > 2,4-二硝基苯酚 > 2-硝基苯酚

25 °C, pK_a 0.25 4.09 7.22

(硝基具有强的吸电子诱导效应和吸电子共轭效应, 因此苯环上硝基越多, 酚的酸性越强。)

(iv) 2,6-二甲基苯酚 > 2,6-二新戊基苯酚

(两个邻位的大基团将会阻碍溶剂对酚羟基解离所起的溶剂化作用, 从而引起酚的酸性减弱。)

(v) 对硝基苯酚 > 对乙基苯酚 > 对乙氧基苯酚

(硝基是吸电子基团, 乙基是弱给电子基团, 乙氧基是强给电子基团。吸电子基团使酚羟基上的氢易离去, 酸性增强。给电子基团使酚羟基上的氢不易离去, 酸性减弱。)

[考核内容] (1) 取代基电子效应的分析; (2) 取代基的电子效应和空间效应对苯酚酸性的影响。

习题 19-8 用简单的方法鉴别下列化合物: 苯甲酸、苯酚、苯胺盐酸盐和乙酰苯胺。

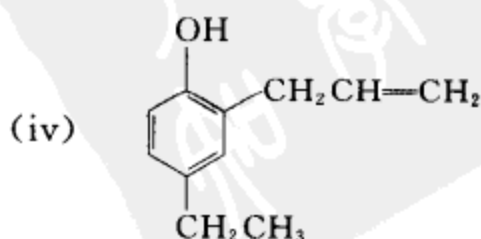
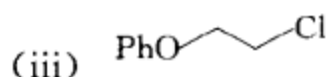
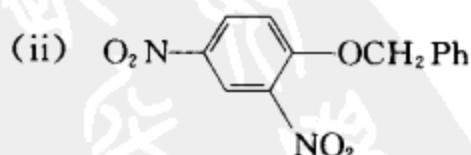
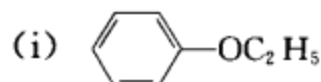
[答案] 首先各取样品少许, 分别试验它们在冷水中的溶解情况: 苯胺盐酸盐能溶于冷水, 而其余三种只能稍溶于冷水。

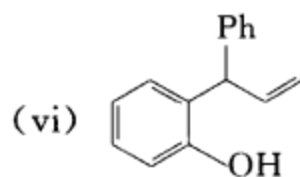
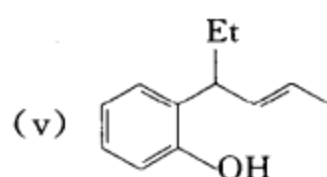
然后用碳酸氢钠溶液分别处理苯甲酸、苯酚和乙酰苯胺, 能发生反应并溶于体系的是苯甲酸, 不溶于体系的是苯酚和乙酰苯胺。

最后用氢氧化钠溶液分别处理苯酚和乙酰苯胺, 能与氢氧化钠溶液反应并溶于体系的是苯酚。加热才能与氢氧化钠溶液反应, 并析出油状物的是乙酰苯胺。

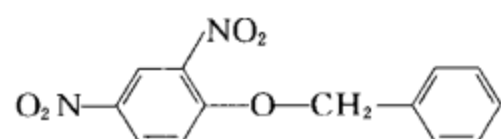
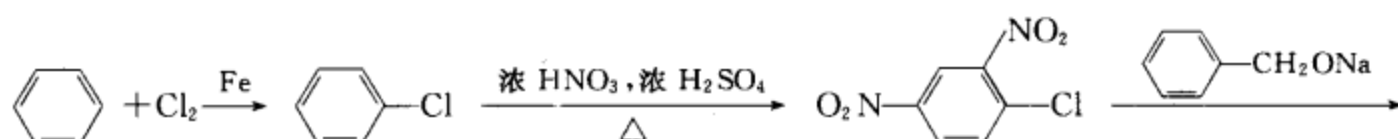
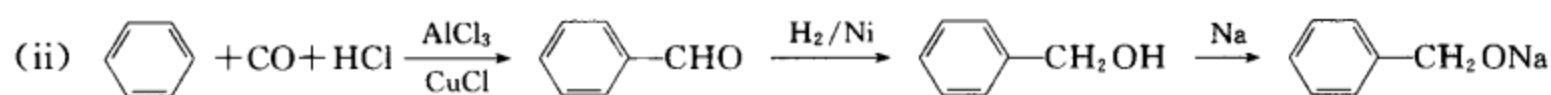
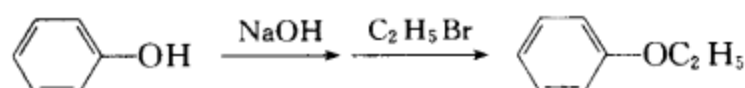
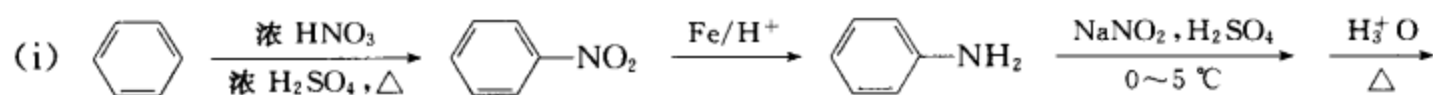
[考核内容] (1) 苯甲酸、苯酚、苯胺盐酸盐、乙酰苯胺在水中的溶解性能。(2) 苯甲酸、苯酚、苯胺、乙酰苯胺的酸碱性。(3) 利用溶解性和酸碱性鉴别化合物。

习题 19-9 选用苯和其它合适的有机、无机试剂为原料合成下列化合物:

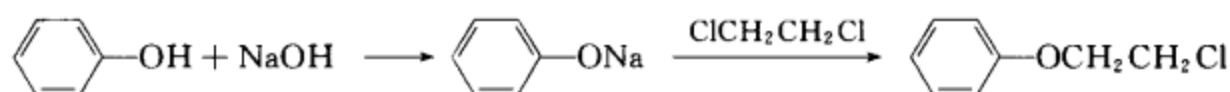




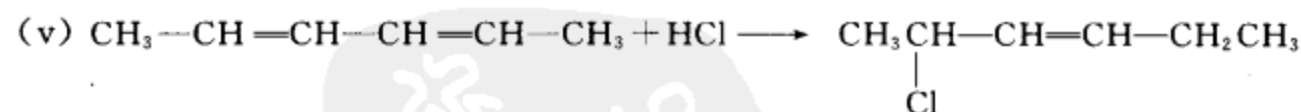
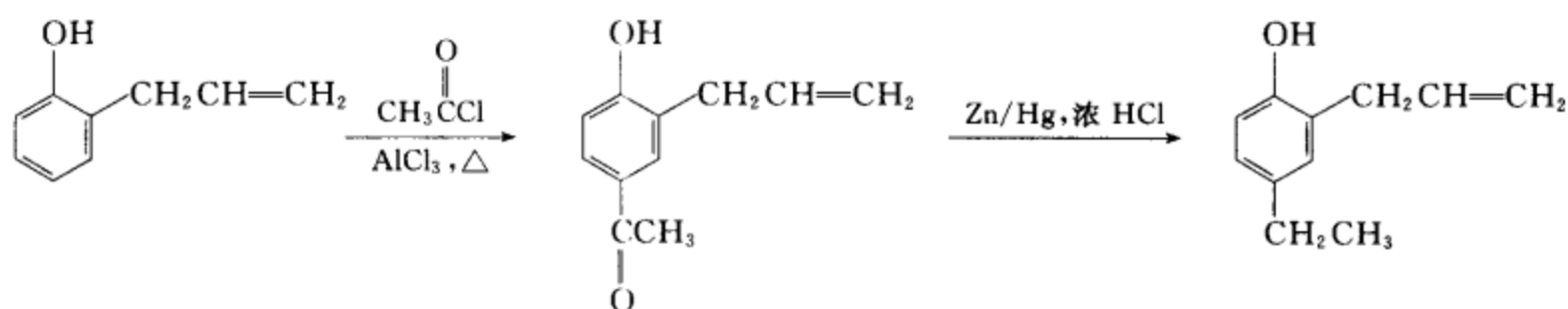
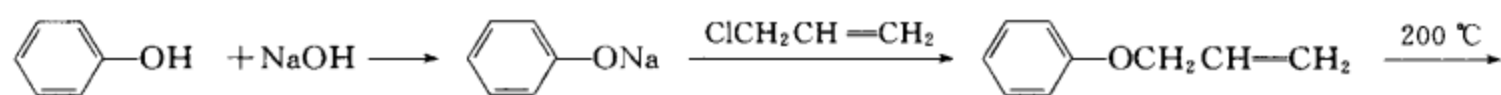
[答案]



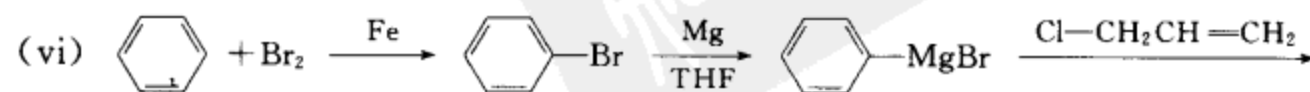
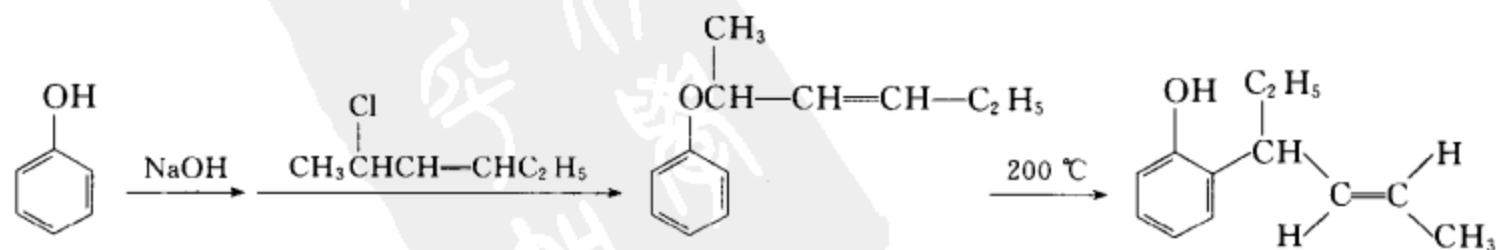
(iii) 按(i)合成苯酚

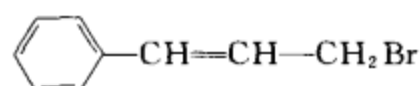
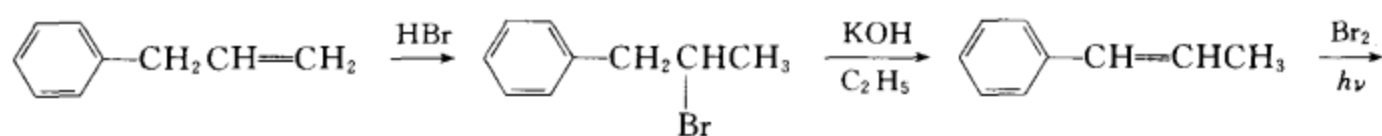


(iv) 按(i)合成苯酚

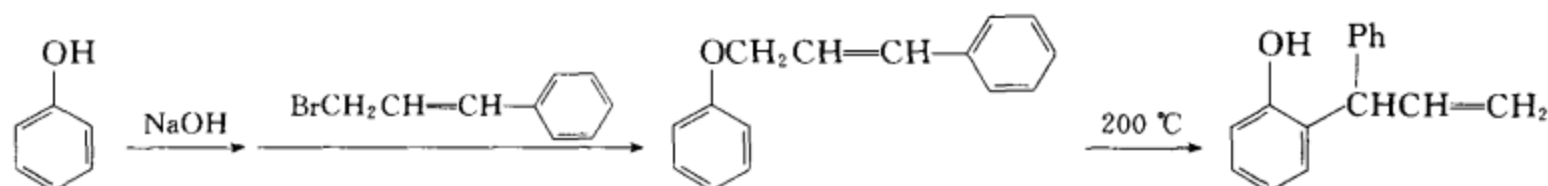


按(i)合成苯酚



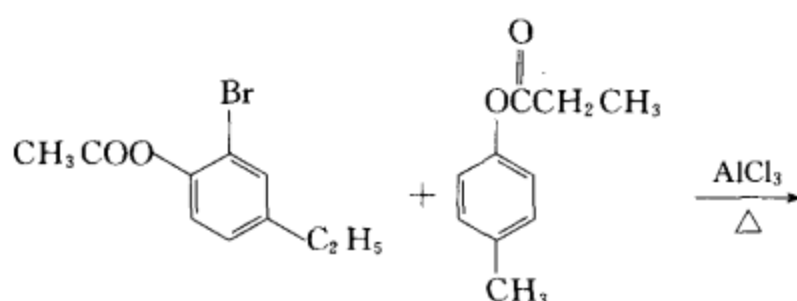


按(i)合成苯酚

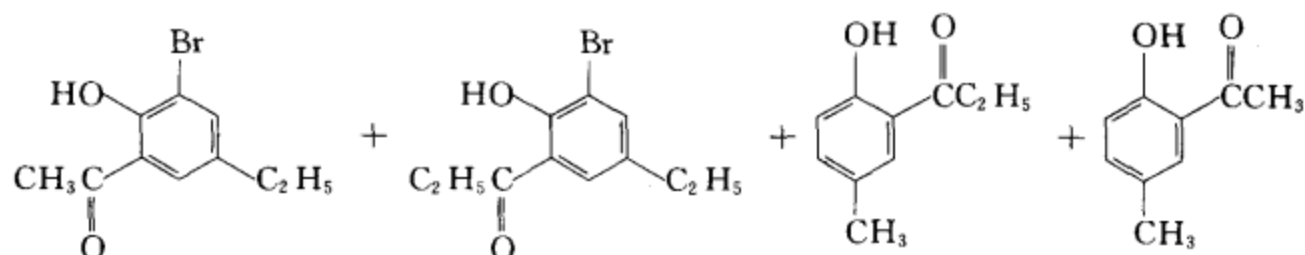


[考核内容] (1) 苯酚的制备; (2) 苯酚的成醚反应和 Claisen 重排; (3) 芳香亲核取代反应。

习题 19-10 完成下列反应, 写出反应产物和反应名称。

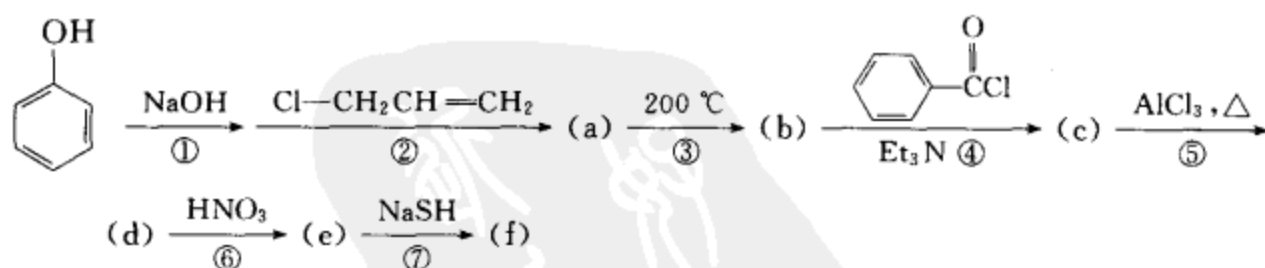


[答案] 该反应为 Fries 重排反应。因为 Fries 重排是分子间的重排, 因此可以得到四种产物。它们是:

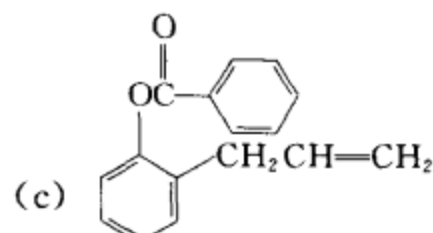
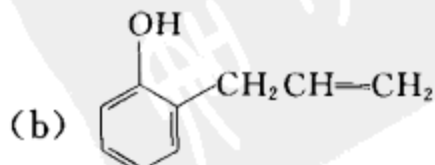
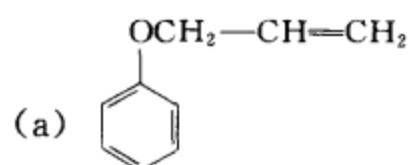


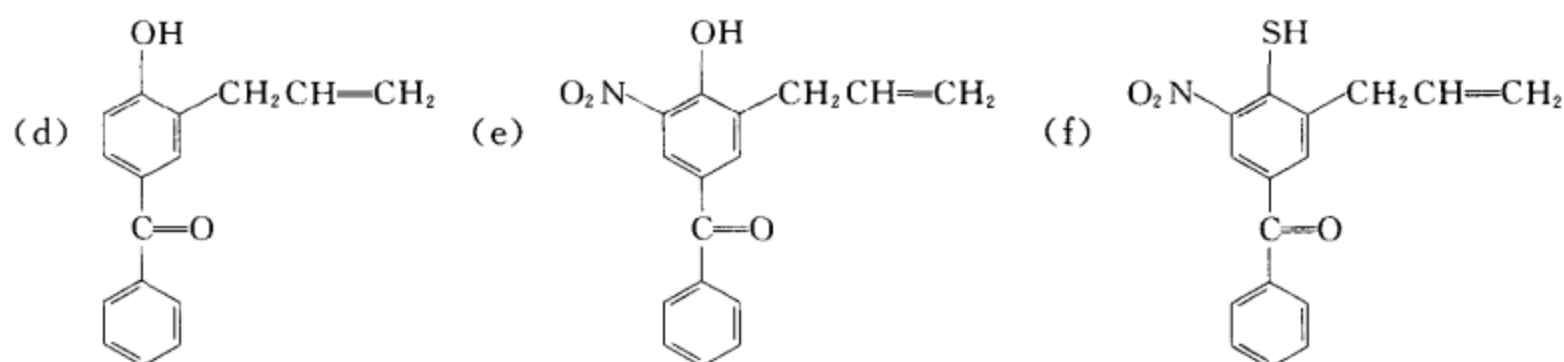
〔考核内容〕 Fries 重排及其反应机理。

习题 19-11 完成下列反应式, 写出(a), (b), (c), (d), (e), (f)的结构式, 并写出每步反应的反应名称。



[答案]





反应类别:

- ① 酸碱反应, ② 亲核取代反应(S_N1 和 S_N2), ③ Claisen 重排反应;
④ 酚的成酯反应, ⑤ Fries 重排, ⑥ 硝化反应, ⑦ 芳香亲核取代反应。

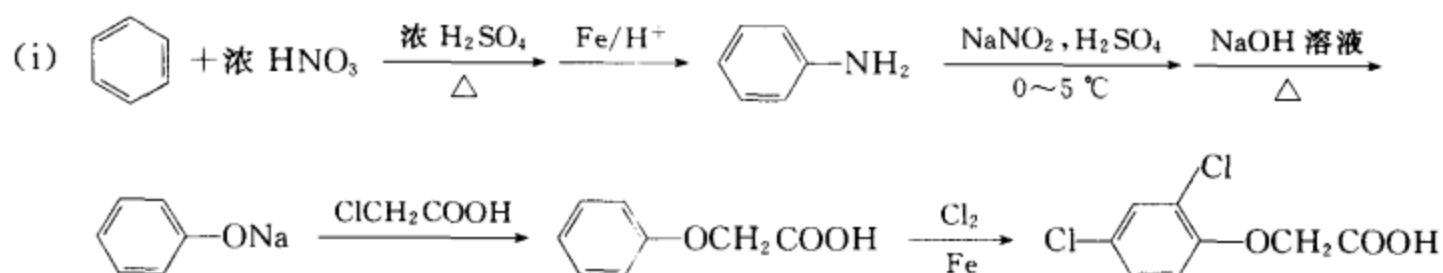
[考核内容] 以上 7 类反应。

习题 19-12 (i) 用苯、不超过两个碳的有机物和合适的无机试剂为原料制备 2,4-二氯苯氧基乙酸(简称 2,4-D)

(ii) 阐述 2,4-D 的主要化学性质并用化学反应式表示

(iii) 列举 2,4-D 在工农业生产中的两个应用实例。

[答案]



(ii) 具有羧酸、醚和卤苯的通性, 具体略。

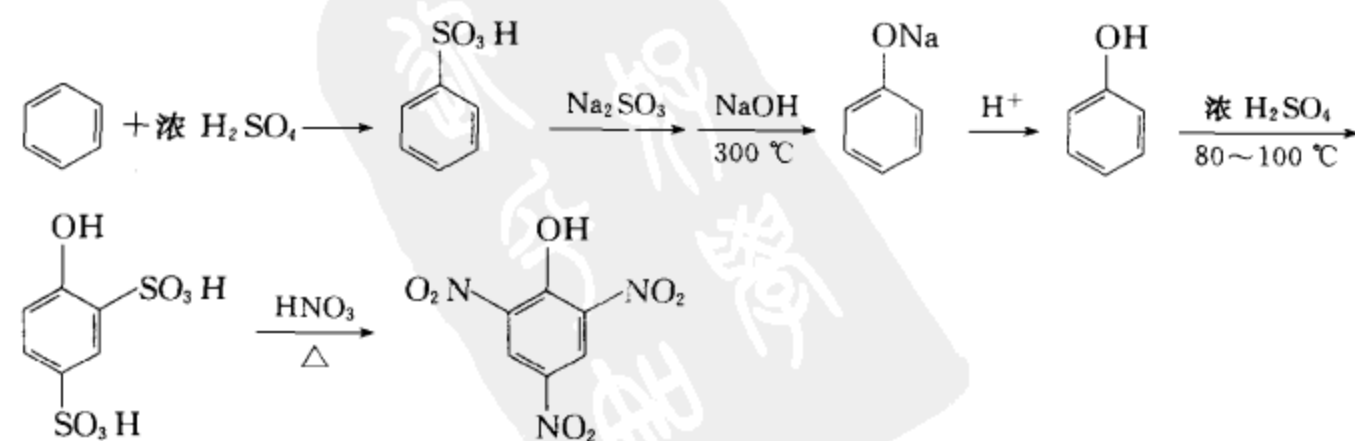
(iii) 用途一: 是最先工业化的高效有机除草剂。常用于水稻、麦类禾本科作物田间除阔叶杂草。

用途二: 在工业上可用作测定钼的试剂。

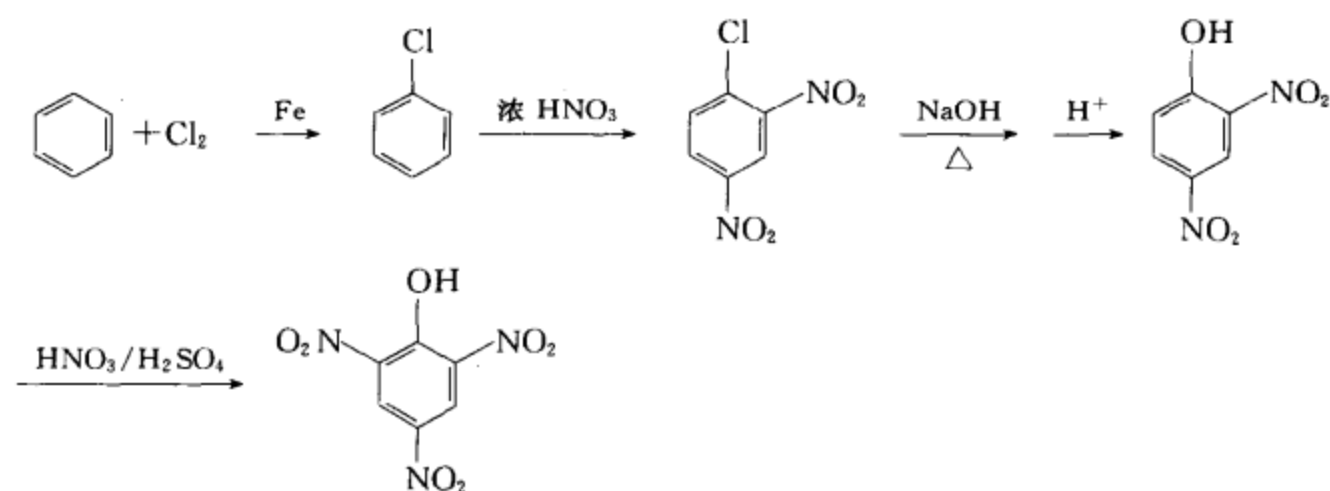
[考核内容] (1) 2,4-D 的合成方法; (2) 命名、结构和根据结构分析化合物的化学性质; (3) 了解一些工业生产的情况。

习题 19-13 以苯为起始原料, 选用两种合成路线制备苦味酸。

[答案] 合成路线一:

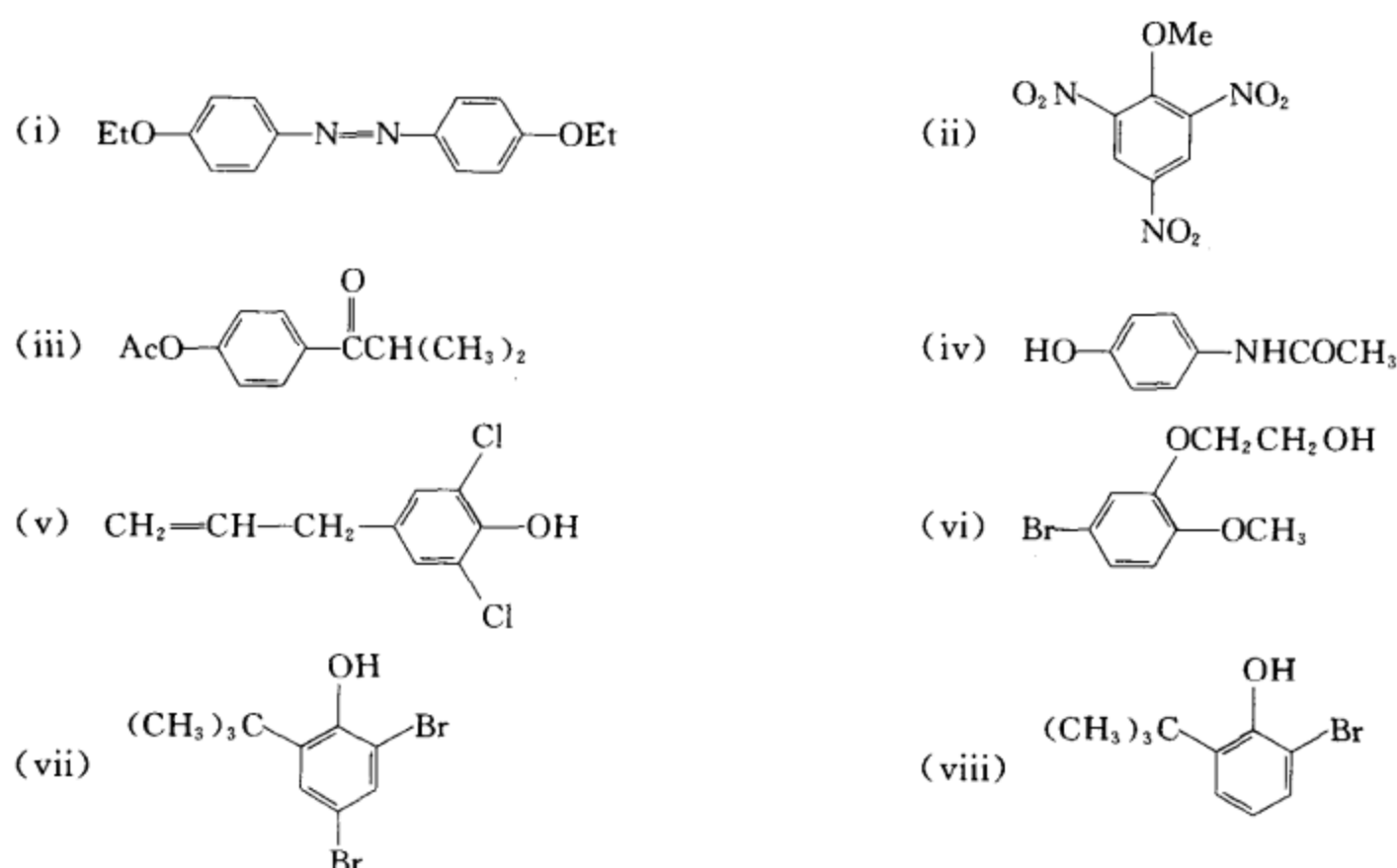


合成路线二:

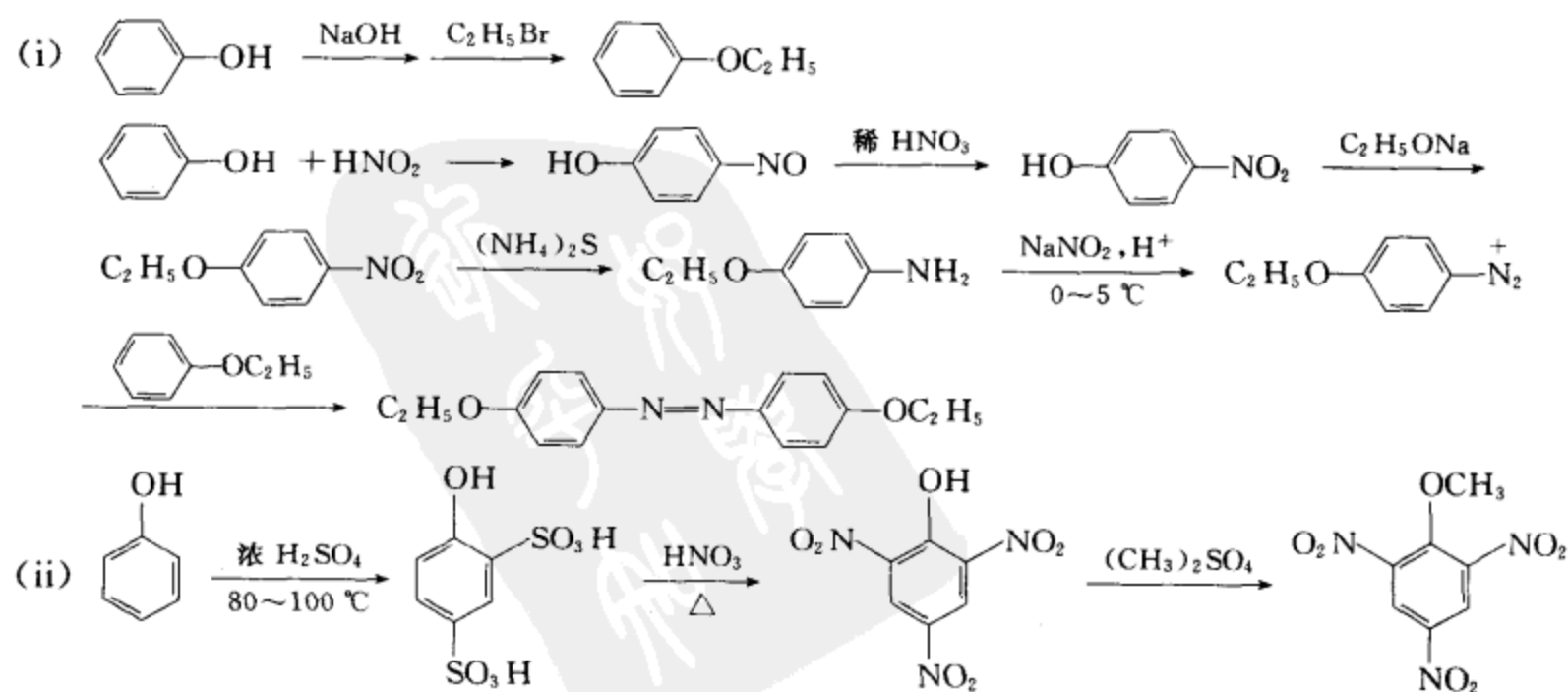


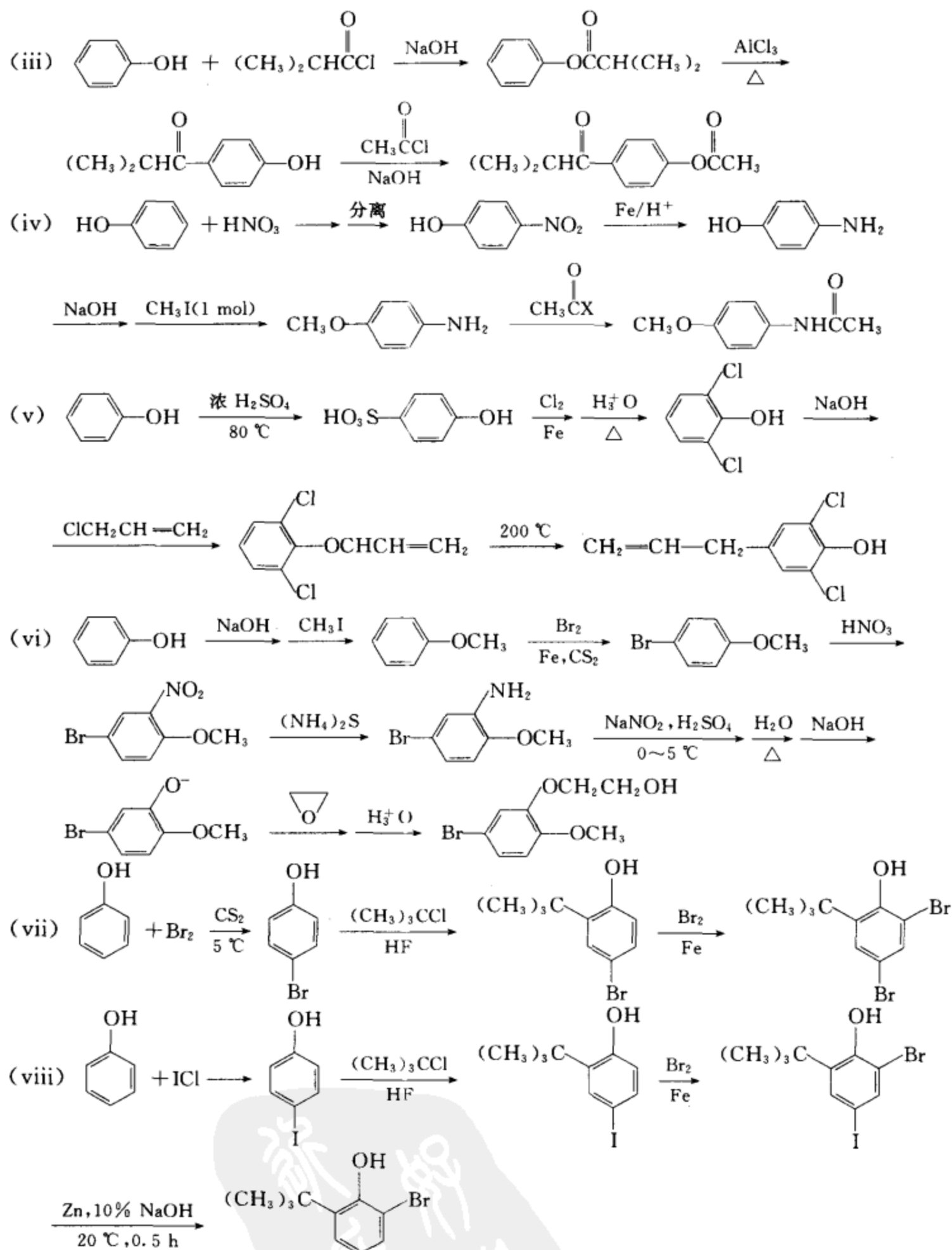
[考核内容] (1) 苦味酸的结构; (2) 苦味酸的合成; (3) 合成设计的多样化。

习题 19-14 以苯酚为原料合成下列化合物:



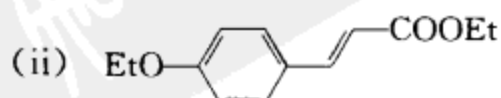
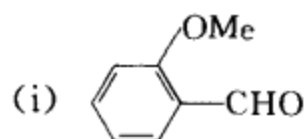
[答案]

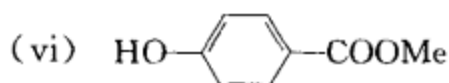
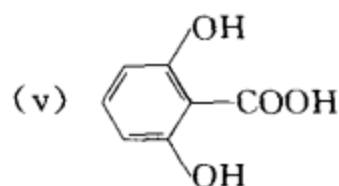
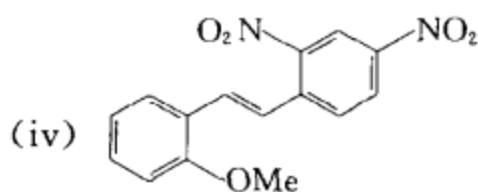
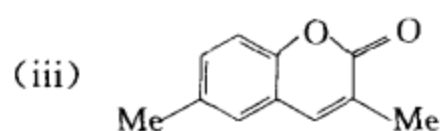




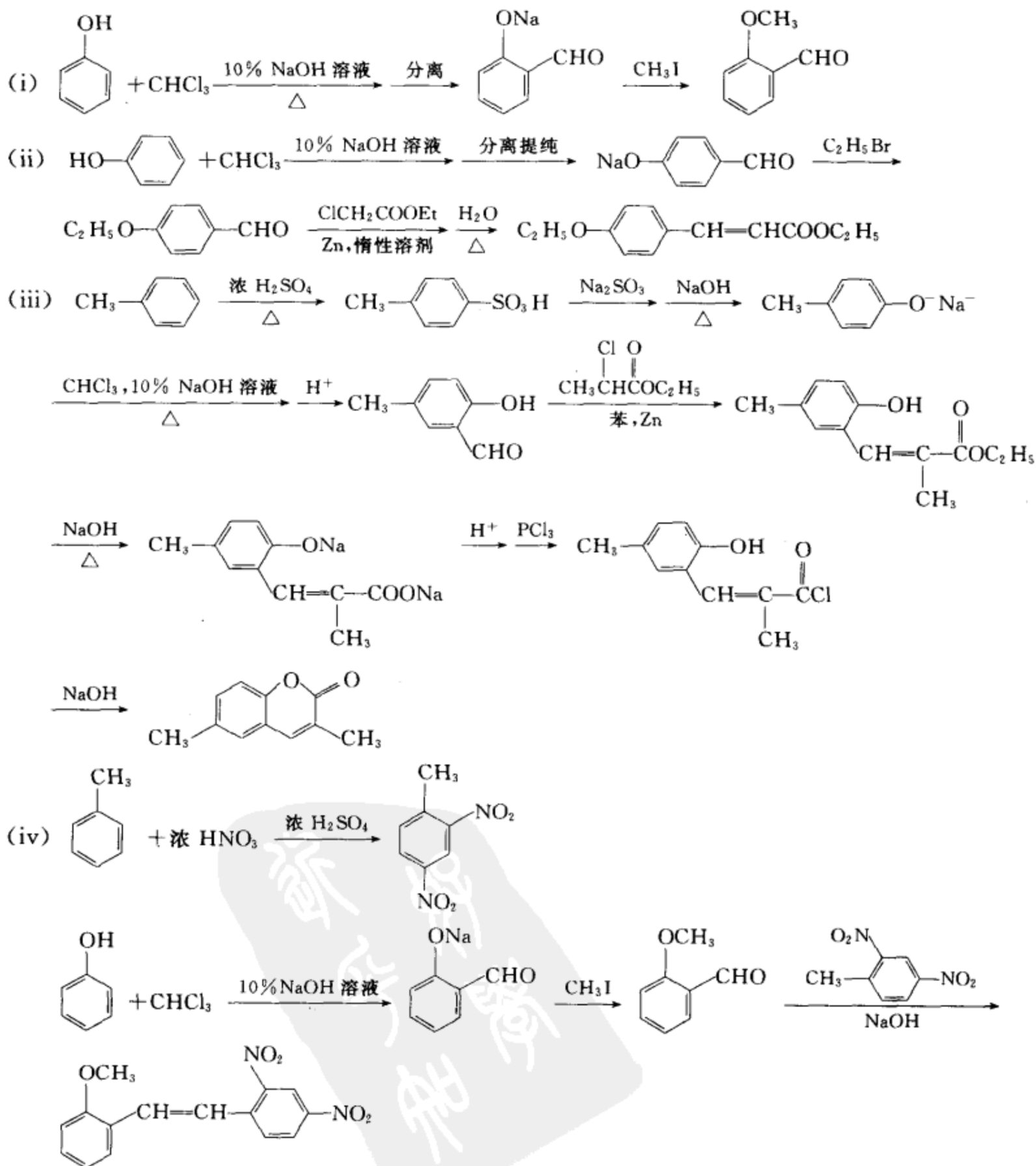
[考核内容] (1) 苯酚的各种反应; (2) 以苯酚为起始原料, 合成各种酚和酚醚类化合物。

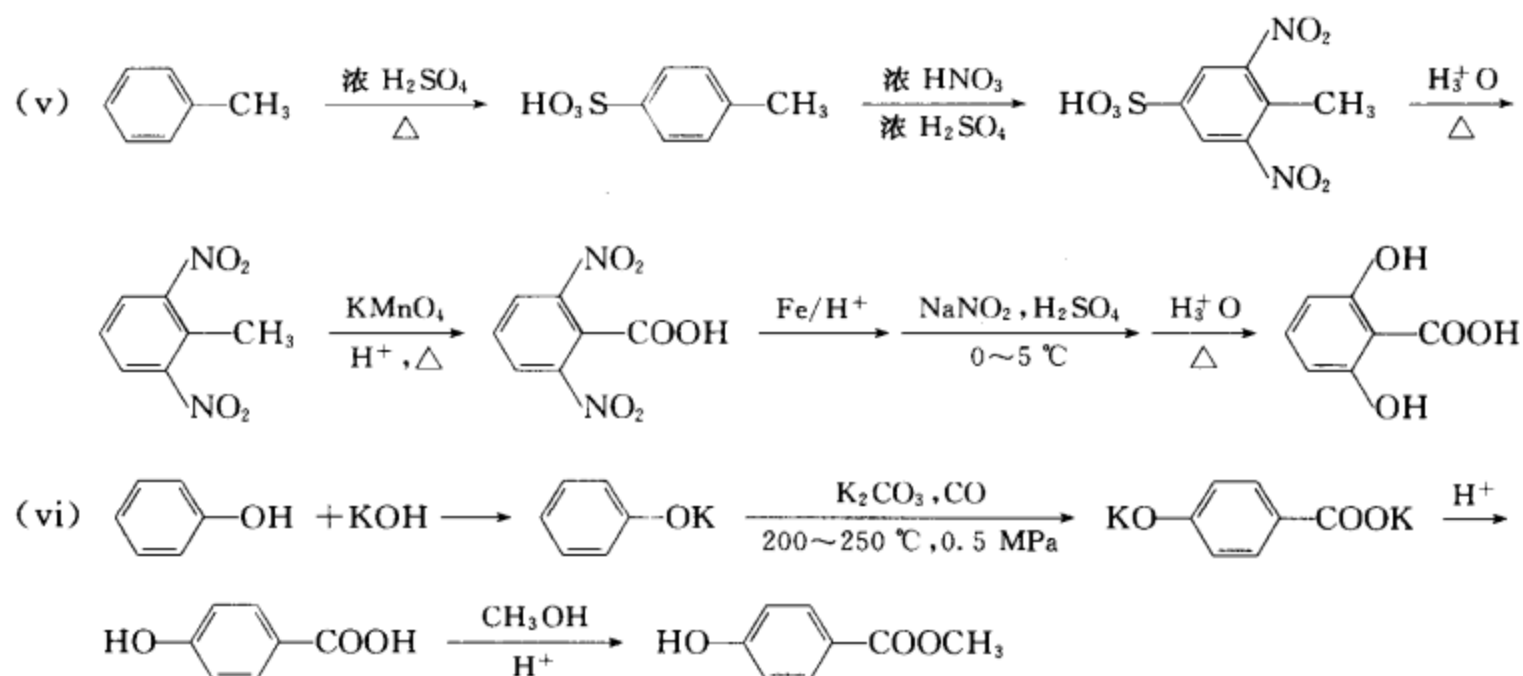
习题 19-15 用苯酚或甲苯为起始原料合成:





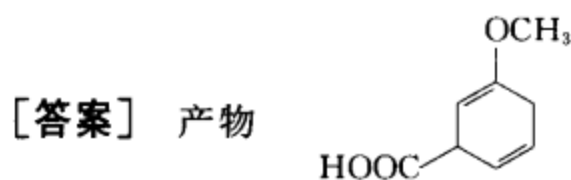
[答案]



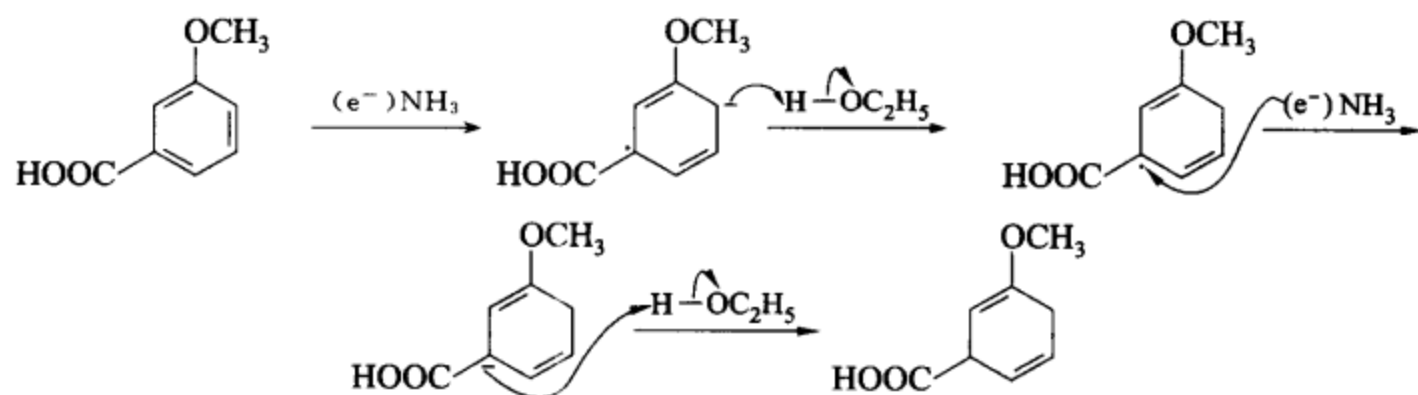


[考核内容] (1) 酚的制备; (2) Reimer-Tiemann 反应; (3) Kolbe-Schmitt 反应; (4) 与醛相关的缩合反应; (5) 取代基的定位效应和芳香化合物的合成设计。

习题 19-16 写出间甲氧基苯甲酸 Birch 还原反应的产物以及反应机理。



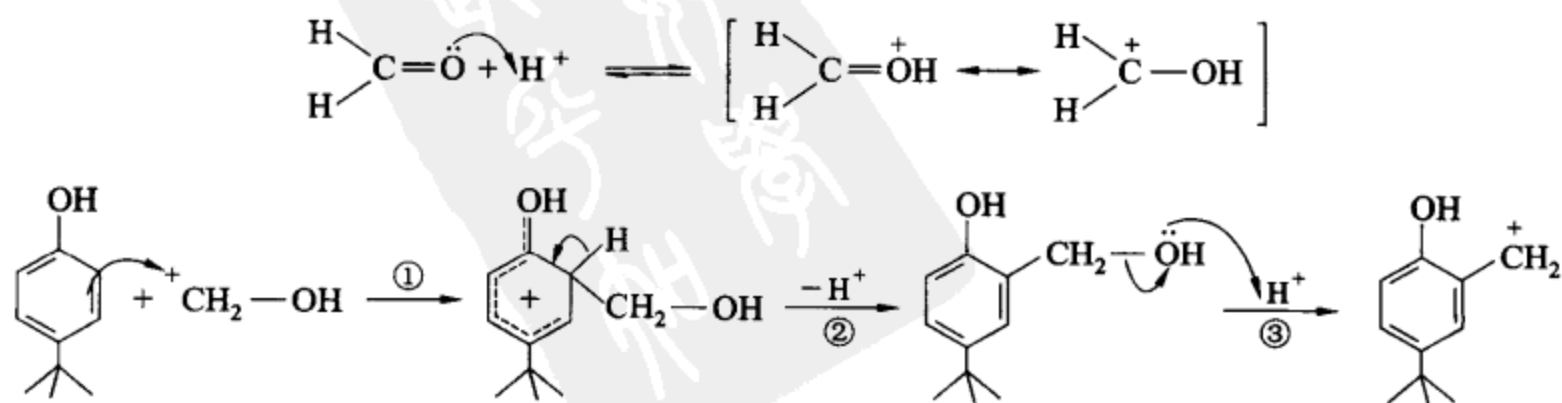
反应机理:

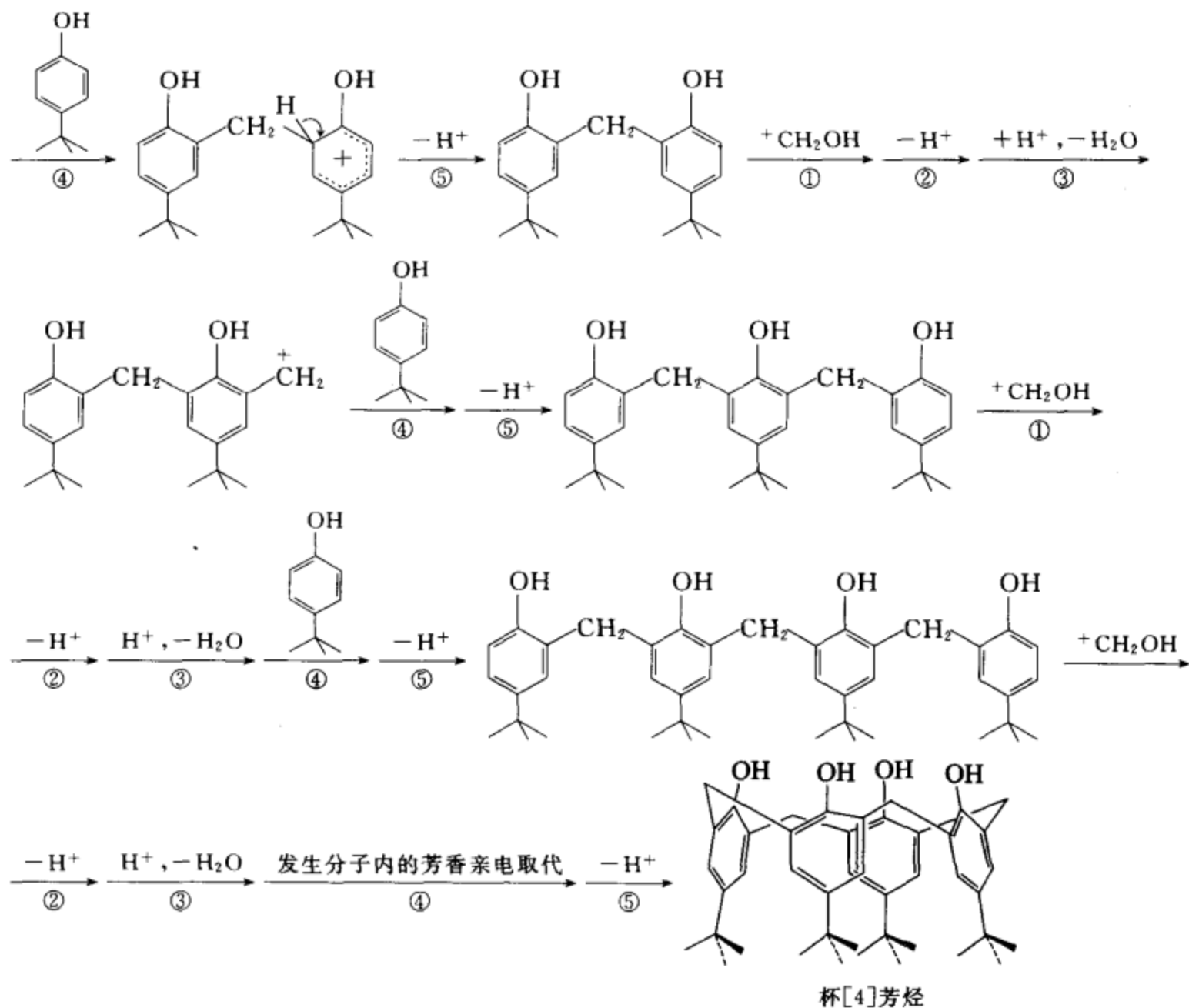


[考核内容] Birch 还原及其反应机理。

习题 19-17 写出由苯酚和甲醛制备杯[4]芳烃的反应机理。

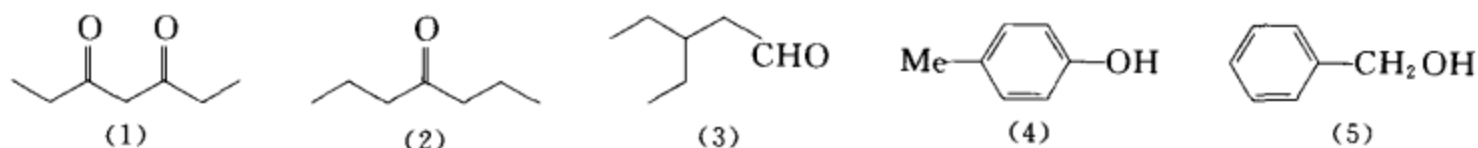
[答案]





[考核内容] 苯酚和甲醛缩合的反应机理。

习题 19-18 请用简便的方法鉴别下列化合物：



[答案] 首先用 2,4-二硝基苯肼鉴别,将化合物分成两组。呈正反应(生成沉淀)的是(1)、(2)、(3),不呈正反应的是(4)、(5)。

然后用三氯化铁溶液试验,在(1)、(2)、(3)中,与三氯化铁溶液呈正反应的是(1),因为在(1)中烯醇含量较高,而烯醇与三氯化铁溶液呈特征颜色反应。在(4)、(5)中,呈特征颜色反应的是(4),不呈正反应的是(5)。

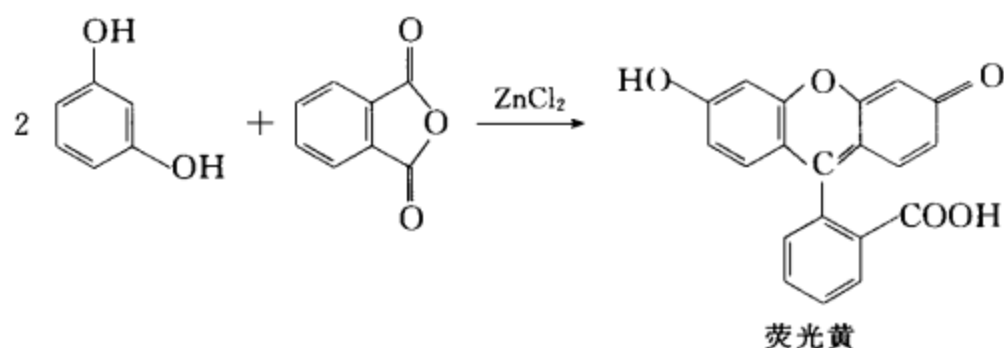
(2)和(3)可用 Tollens 试剂或 Fehling 试剂来区别。呈正反应(即出现银镜或出现 $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ 红色沉淀)的是(3),呈负反应的是(2)。

[考核内容] (1) 检验醛的特征反应;(2) 检验醛、酮的特征反应;(3) 检验烯醇和酚的特征反应;(4) 检验普通醇的特征反应。

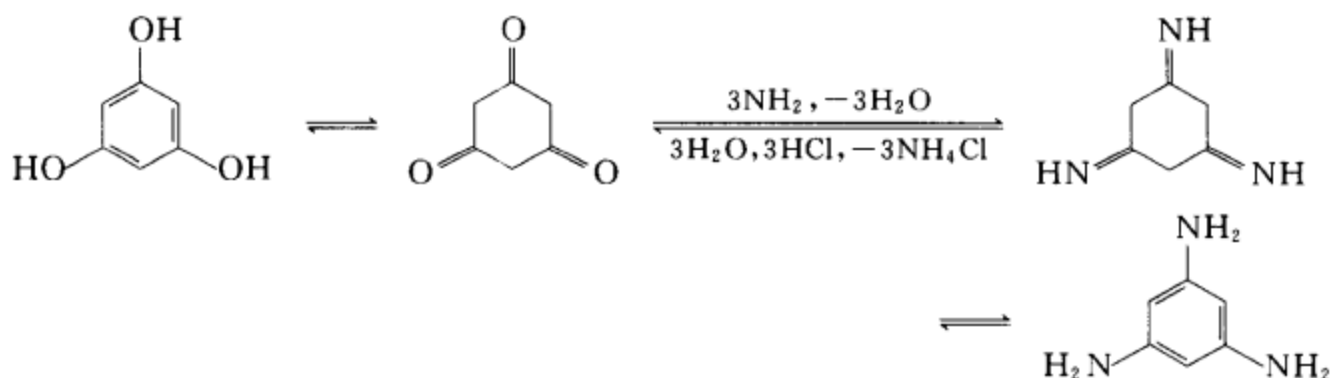
习题 19-19 查阅文献,列举间苯二酚和间苯三酚在有机合成中的用途(各举一例)。

[答案] 间苯二酚是制备染料、酚醛树脂、胶黏剂等重要原料。例如:间苯二酚在浓硫酸或氯

化锌的作用下,与邻苯二甲酸酐反应,生成荧光染料——荧光黄。



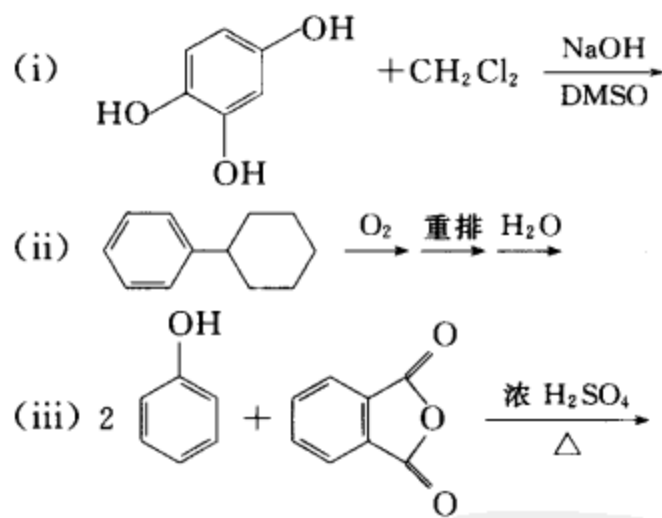
间苯三酚可以发生酮式和烯醇式的互变异构,因此由间苯三酚可以转变为间苯三胺。



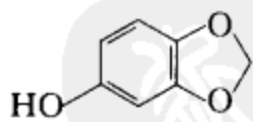
间苯三酚可以发生酚的一切反应,间苯三胺可以发生胺的一切反应。在有机合成中很有用处。

[考核内容] (1) 间苯二酚和间苯三酚的性质;(2) 间苯二酚和间苯三酚的用途。

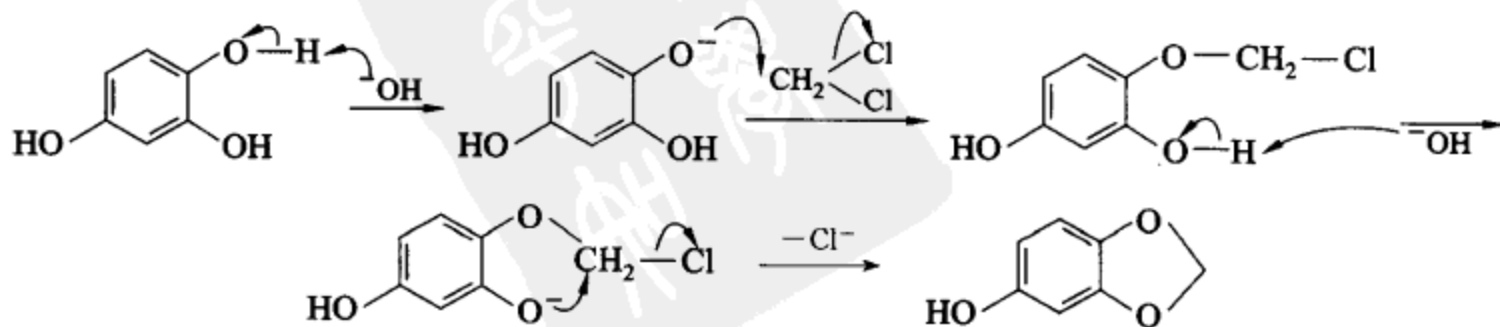
习题 19-20 完成反应式,并写出反应的机理:



[答案] (i) 产物

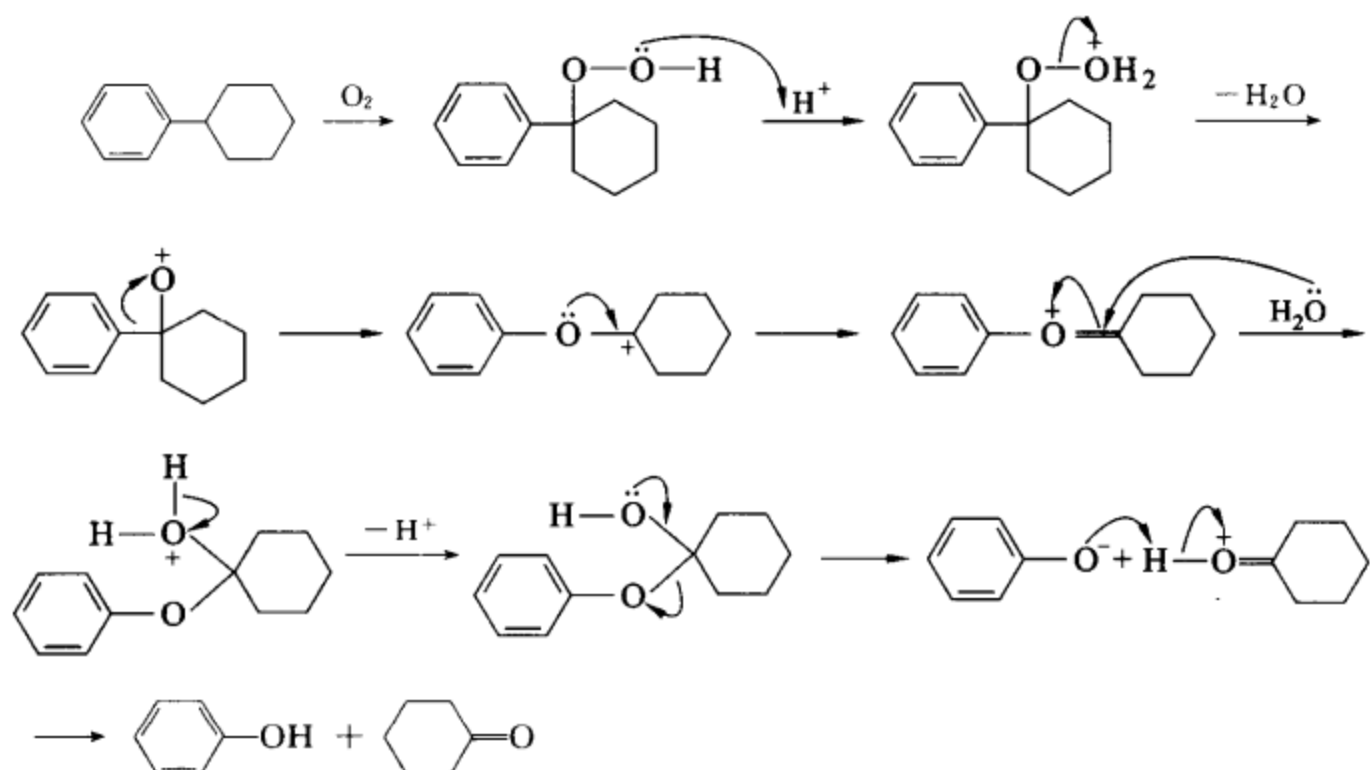


反应机理:

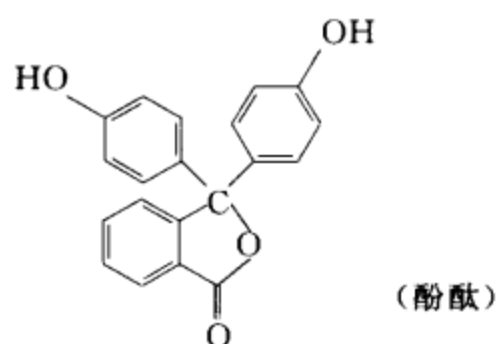


(ii) 产物 c1ccccc1O + C1CCCCC1=O

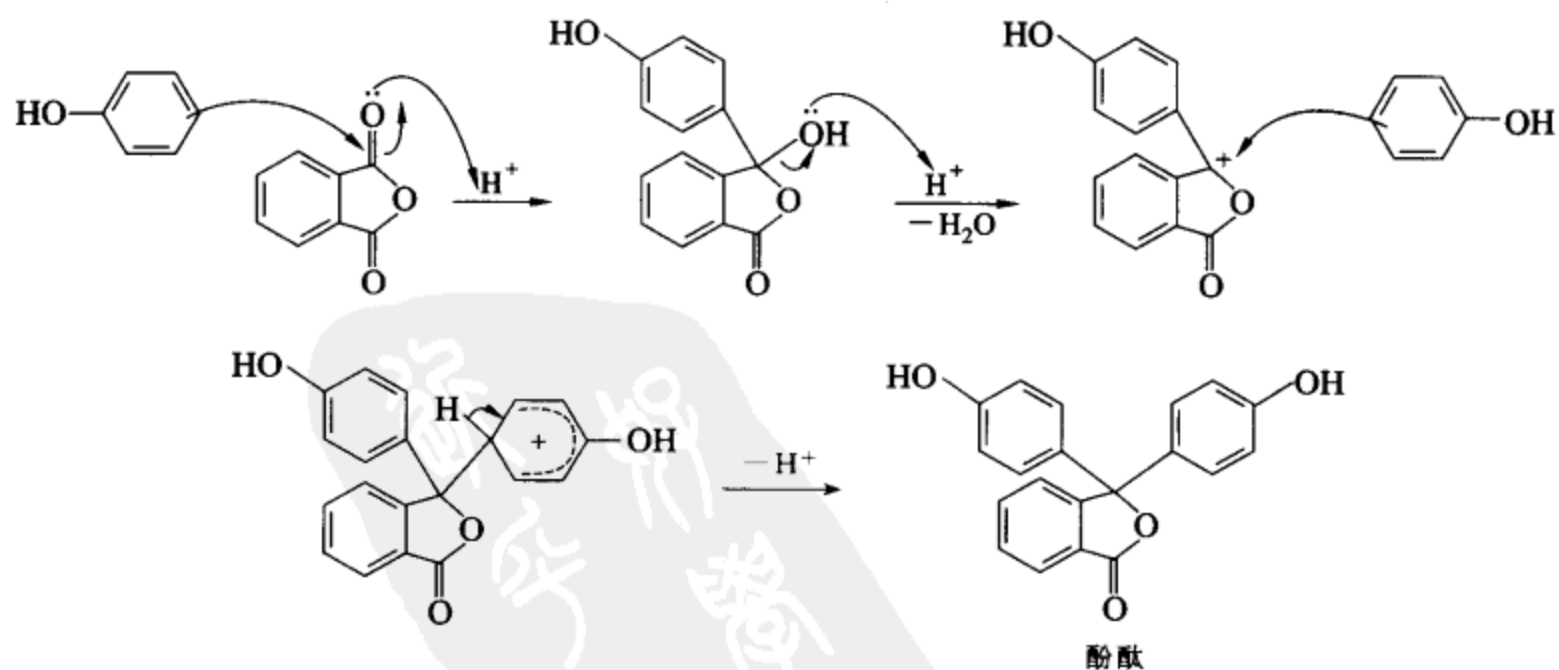
反应机理:



(iii) 产物

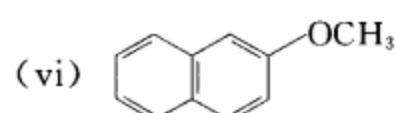
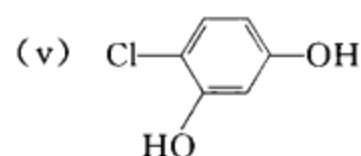
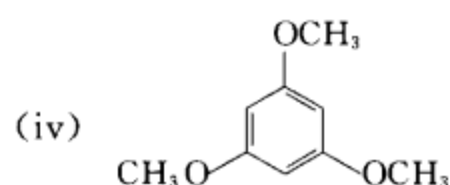
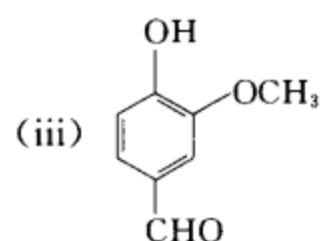
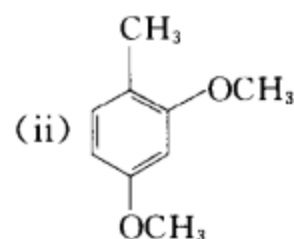
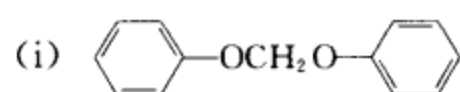


反应机理:

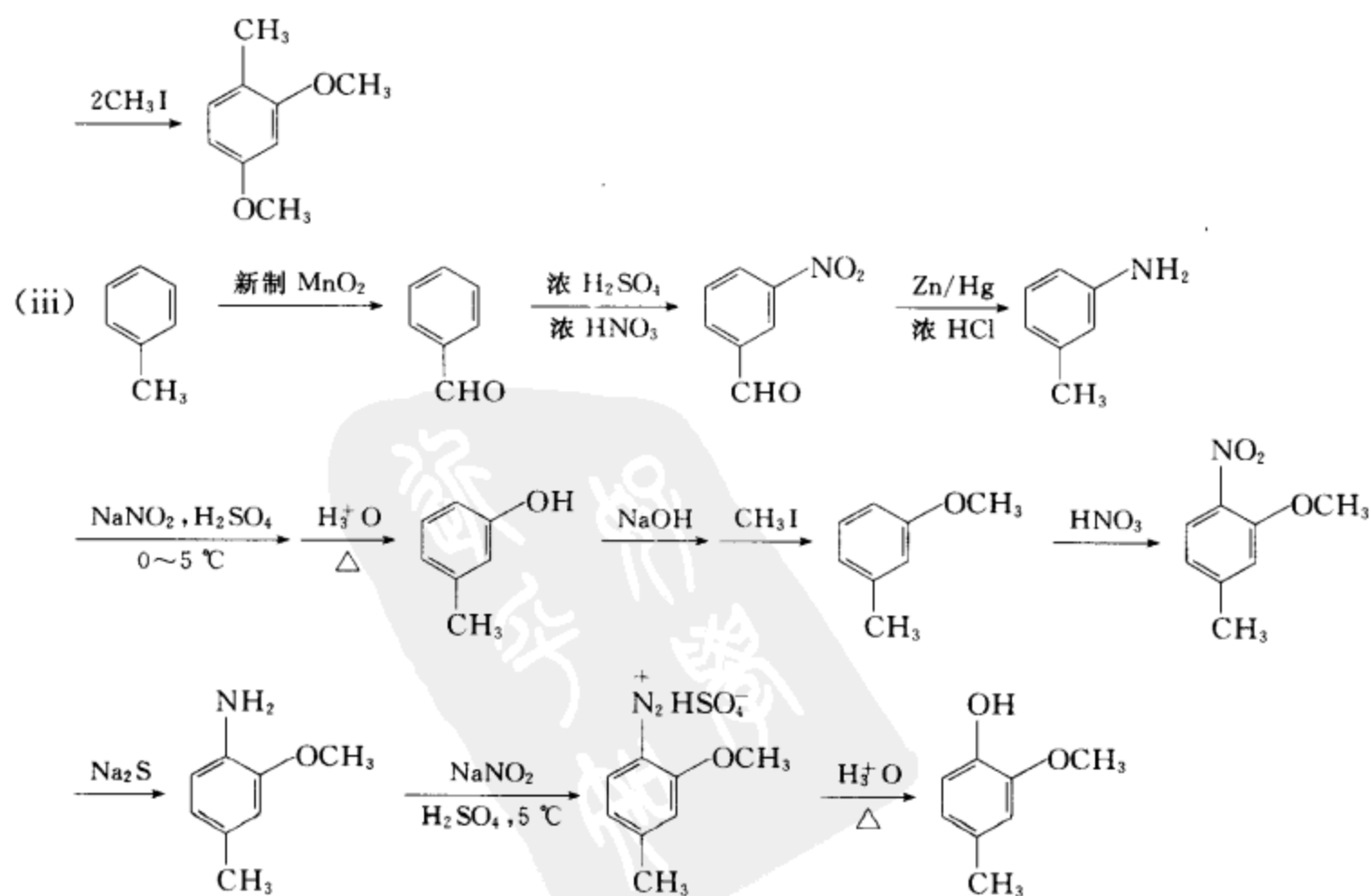
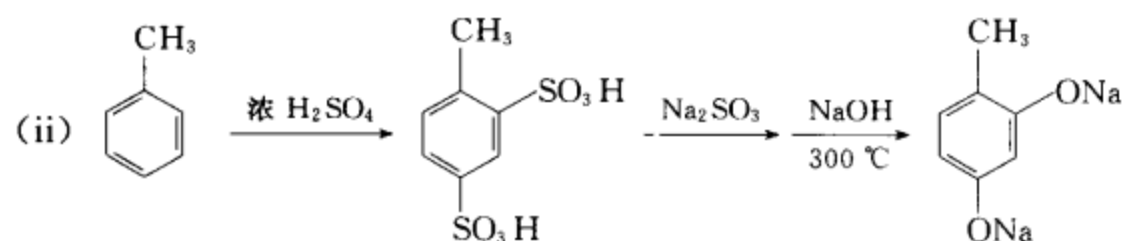
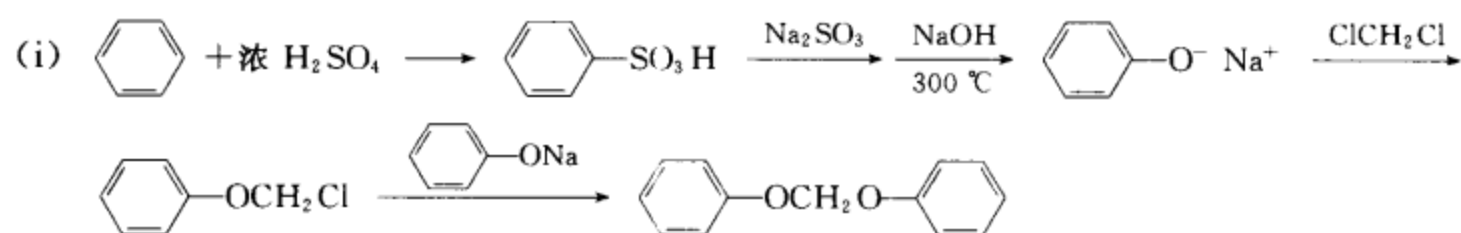


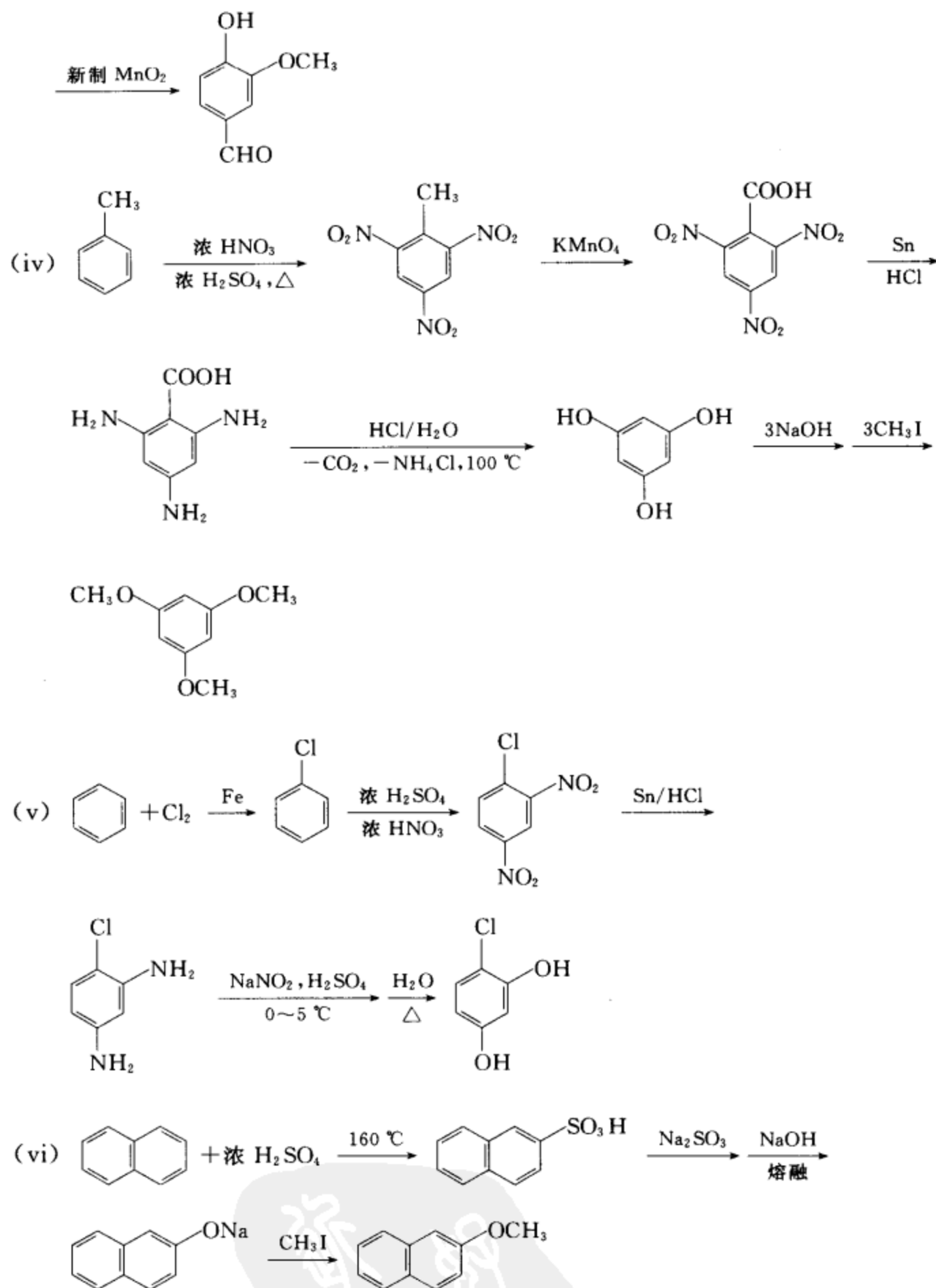
[考核内容] (1) 酚的化学性质; (2) S_N2 反应; (3) 酚的制备、异丙苯氧化重排的反应机理; (4) 苯酚和邻苯二甲酸酐合成酚酞的反应机理。

习题 19-21 以苯、甲苯、均三甲基或萘为原料合成:



[答案]

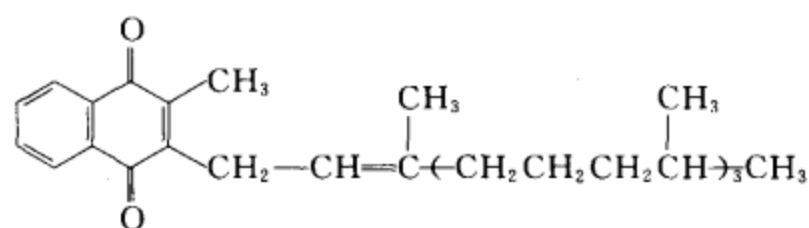
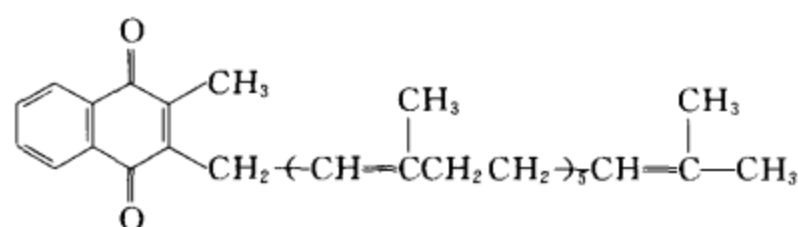
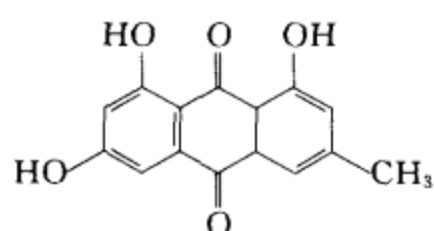




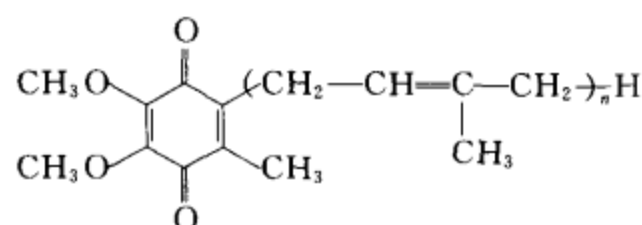
〔考核内容〕 酚的制备和酚的反应。

习题 19-22 自然界有许多有用的醌类化合物。例如：维生素 K_1 存在于多种绿叶蔬菜中，有促进凝血酶原生成的作用，可以治疗凝血能力降低的疾病。维生素 K_2 存在于血液中，是细菌代谢的产物。大黄素是中药大黄的有效成分，也是黄色色素。辅酶 Q_n 是一类广泛存在于细胞中的物质，在体内新陈代谢中起十分重要的作用。请写出上述四种物质的结构简式。

[答案]

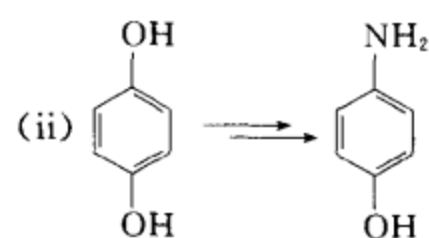
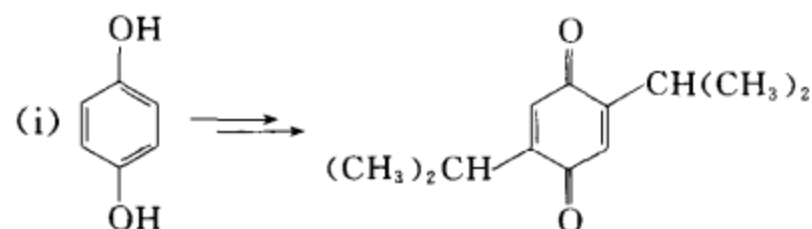
维生素 K₁维生素 K₂

大黄素

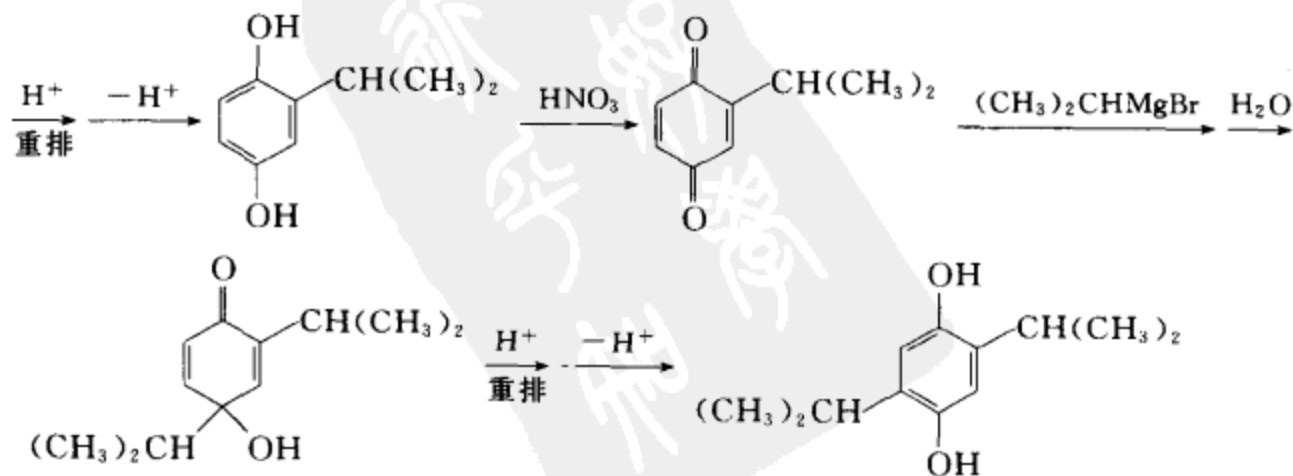
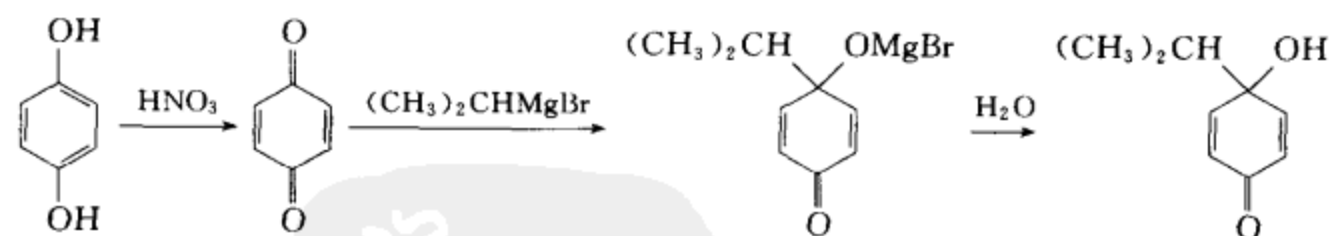
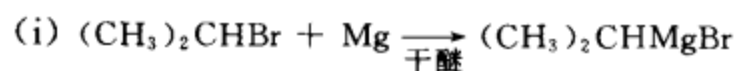
辅酶 Q_n

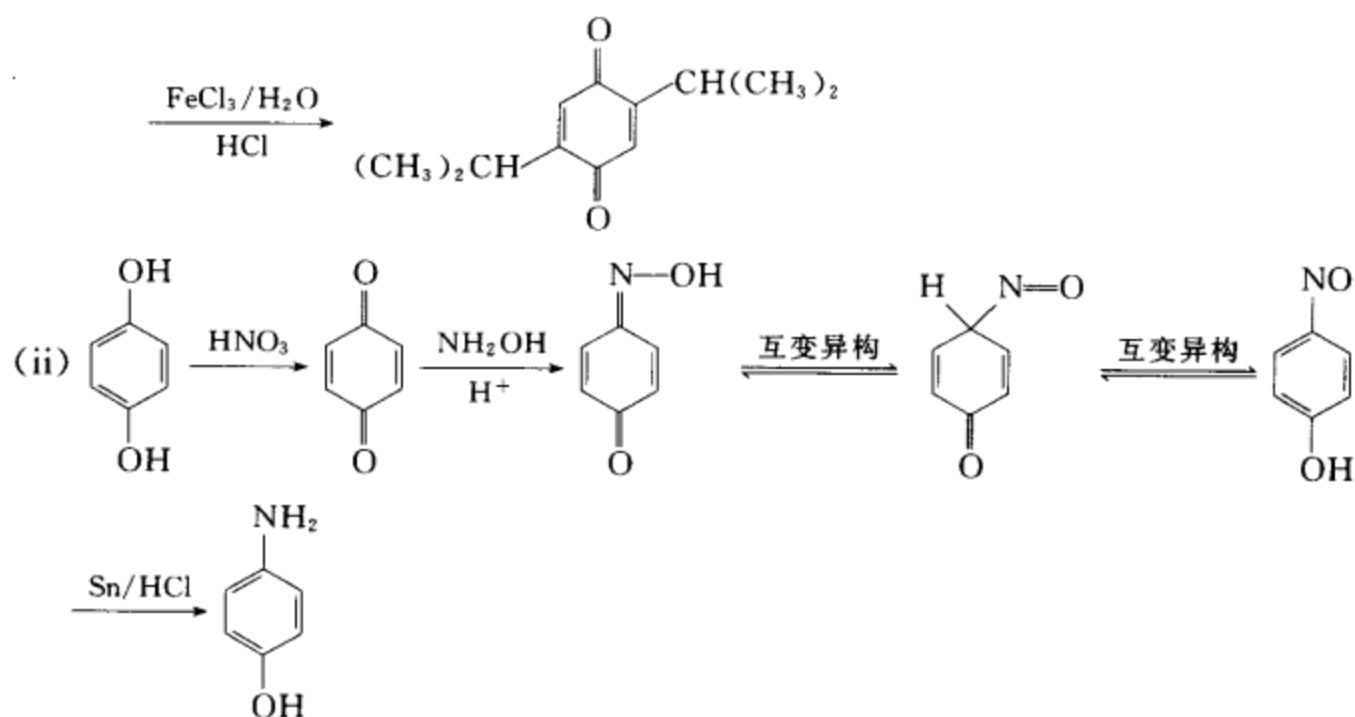
[考核内容] 了解自然界存在的醌类化合物及其应用。

习题 19-23 完成下列转换：



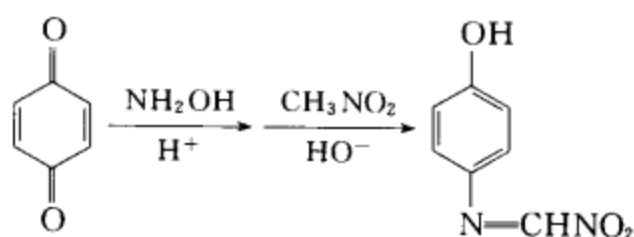
[答案]



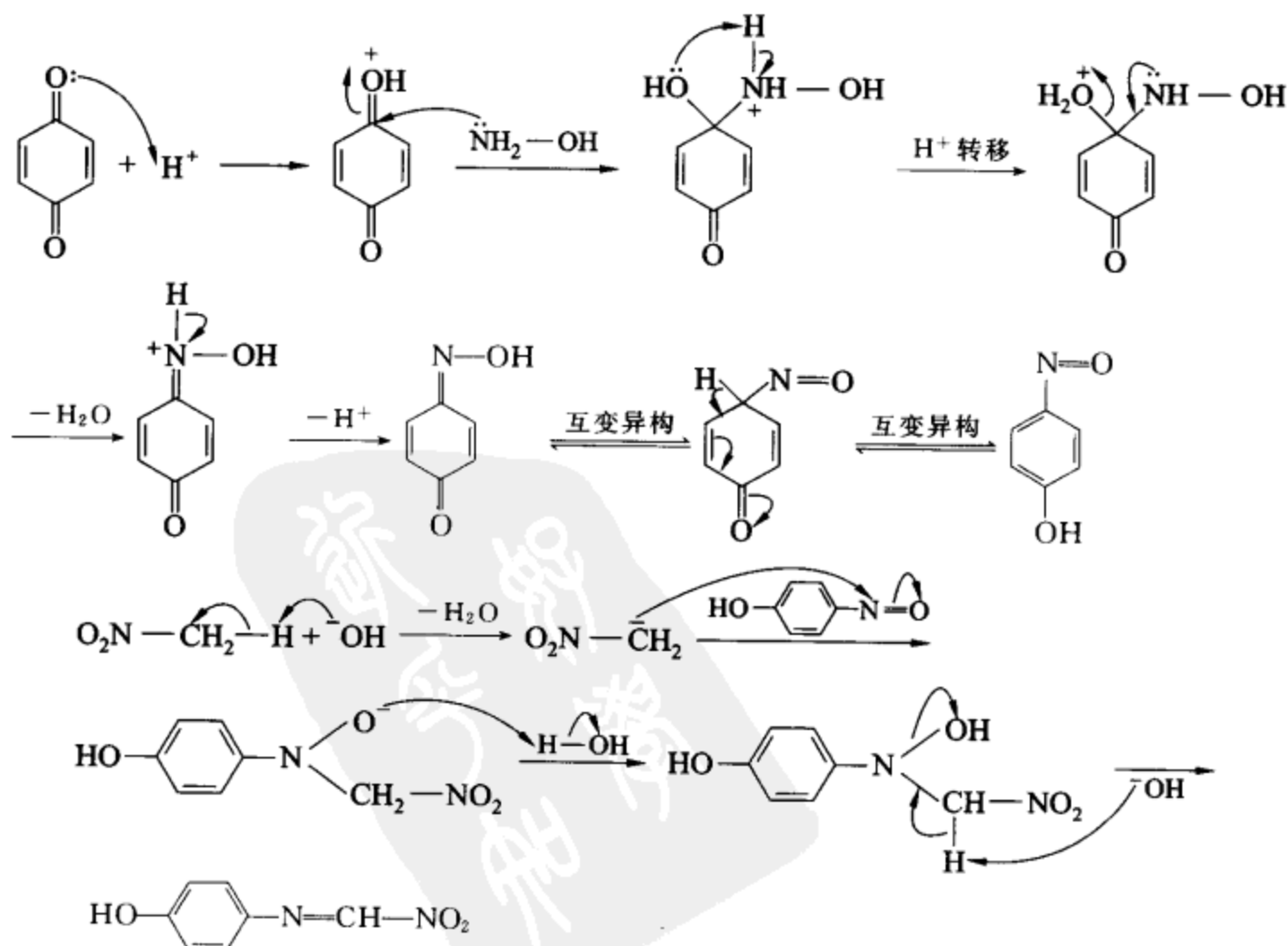


[考核内容] (1) 对苯醌的制备;(2) 对苯醌的反应。

习题 19-24 为下列转换提出一个合理的反应机理。

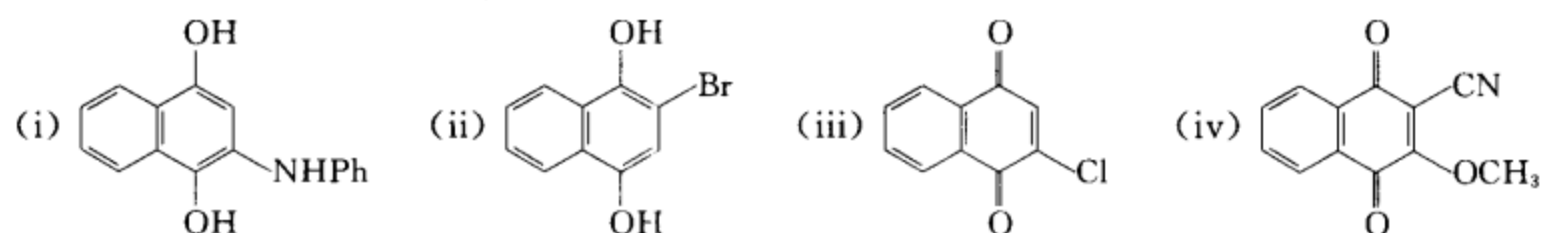


[答案]

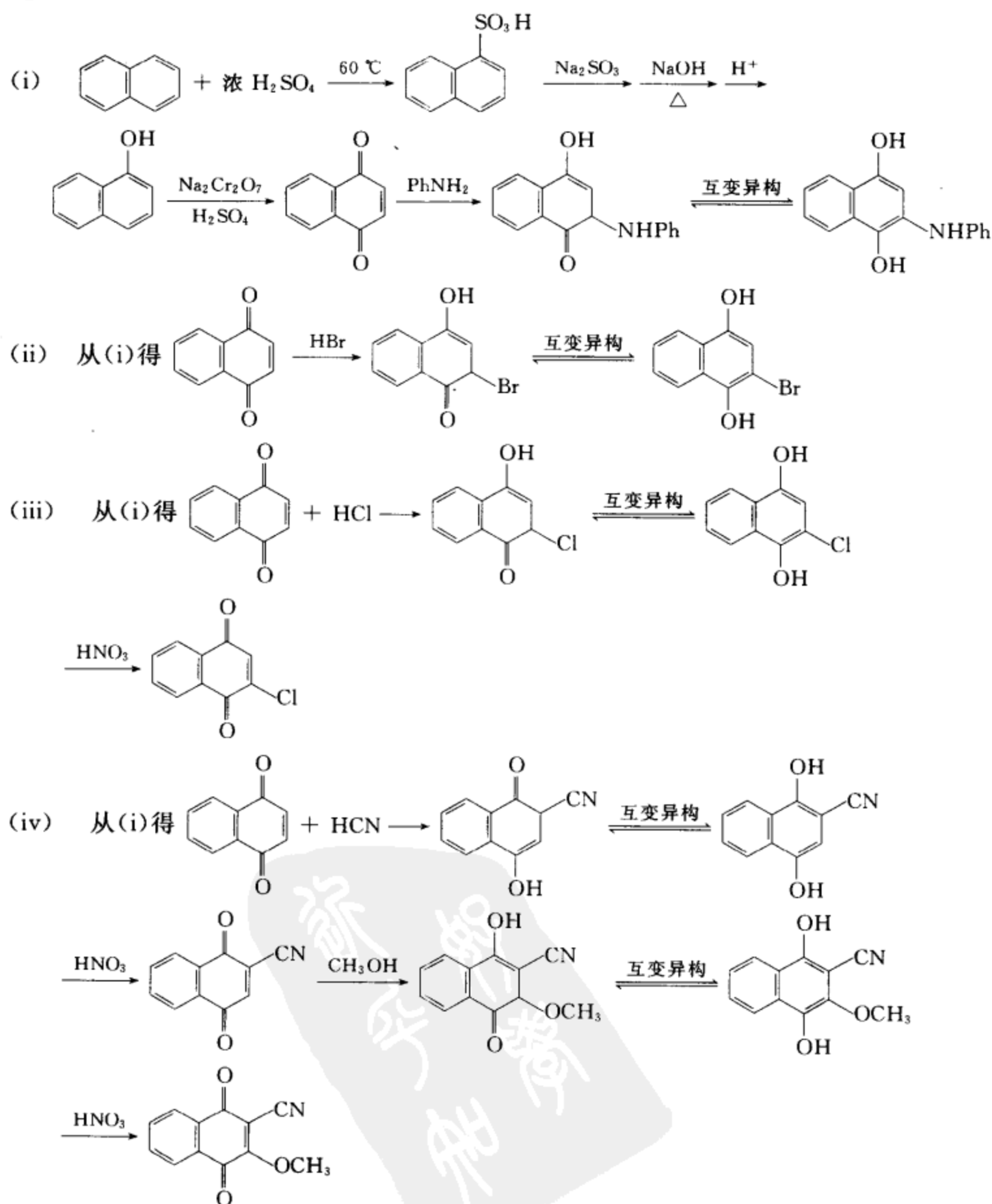


[考核内容] (1) 醌的亲核加成反应; (2) 硝基化合物与亚硝基化合物的醇醛缩合型反应。

习题 19-25 以萘为起始原料合成:

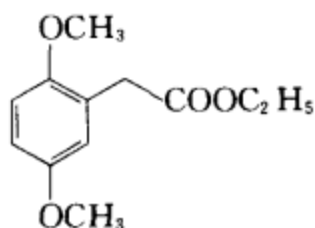


[答案]

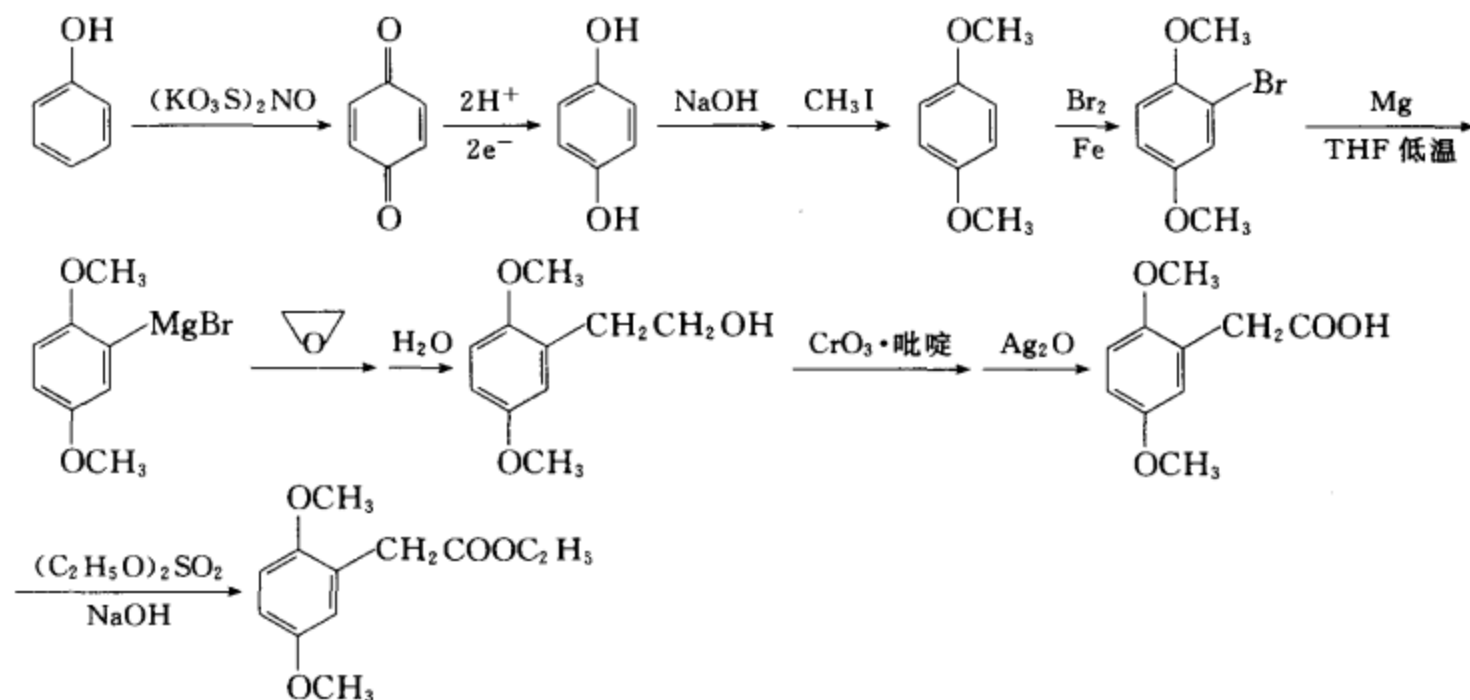


[考核内容] (1) 萘醌的制备; (2) 萘醌的共轭加成; (3) 酮式和烯醇式的互变异构。

习题 19-26 以苯酚为起始原料合成

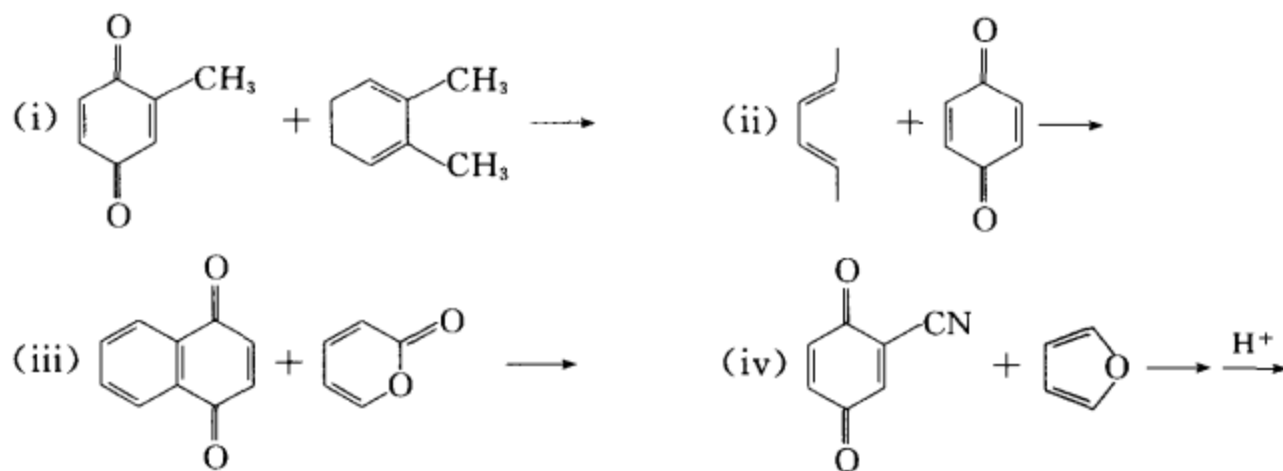


[答案]

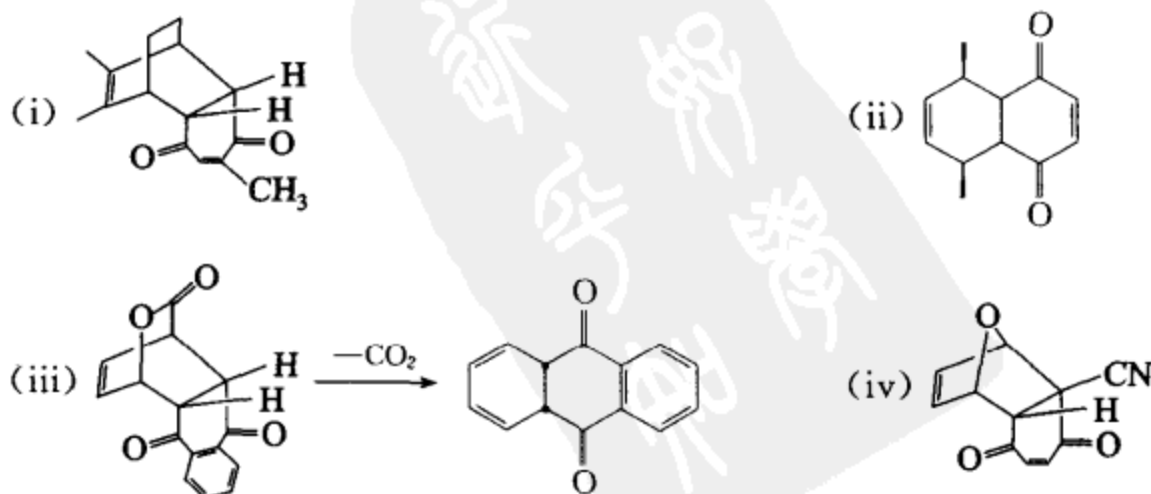


[考核内容] 应用各种反应组建分子骨架和进行合成设计的能力。

习题 19-27 完成下列反应式:



[答案]



[考核内容] (1) 醌是典型的亲双烯试剂; (2) Diels-Alder 反应, 反应的区域选择性和立体选择性。

习题 19-28 试将甲苯、苯甲醇、苯酚和苯甲酸的混合物分离为单一的纯净物质。

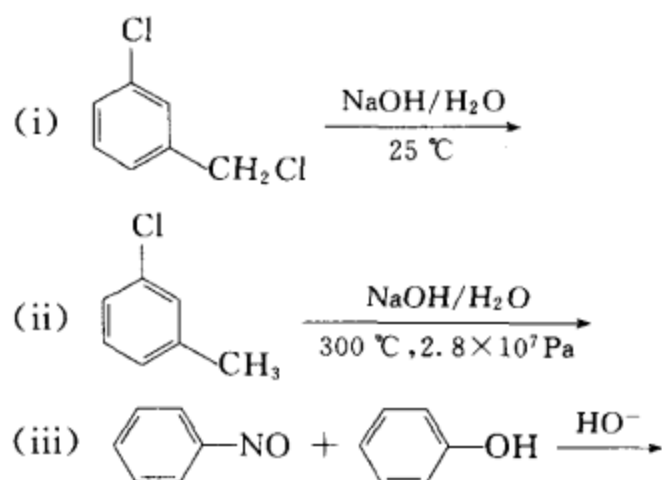
[答案] 先用碳酸氢钠溶液提取, 分出水层后酸化, 苯甲酸固体析出, 过滤, 滤饼为苯甲酸。

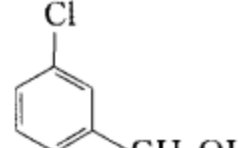
用碳酸氢钠溶液提取后的有机层再用氢氧化钠水溶液提取, 分出水层后酸化, 有部分苯酚固体析出, 滤出苯酚后, 水层用苯提取, 将苯提取液蒸馏, 苯蒸出后, 剩余物为苯酚, 把两部分苯酚合并。

用氢氧化钠提取后的有机层用干燥剂干燥, 除去干燥剂后蒸馏, 在 110°C 收集甲苯馏分, 在 205°C 收集苯甲醇馏分。(苯甲醇沸点较高, 也可用减压蒸馏法蒸出。)

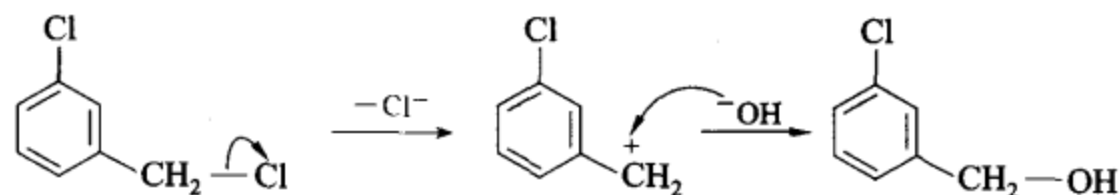
[考核内容] (1) 有机化合物的分离提纯; (2) 苯甲酸、苯酚的酸性强弱。

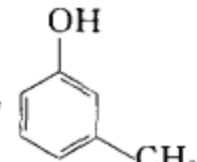
习题 19-29 完成下列反应, 并写出相应的反应机理。



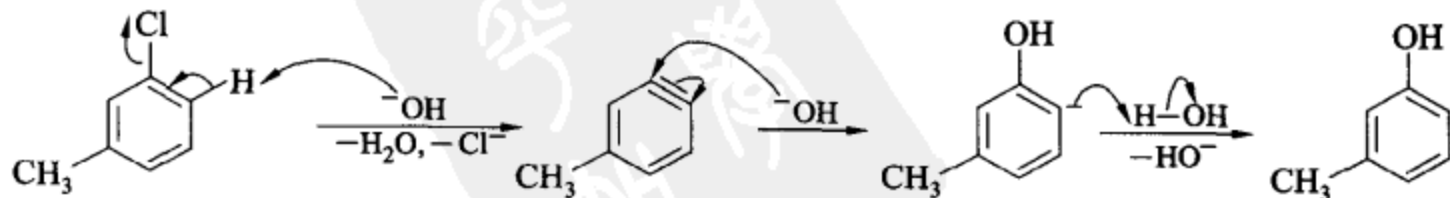
[答案] (i) 产物 

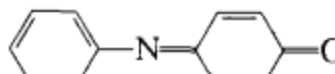
反应机理: $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理



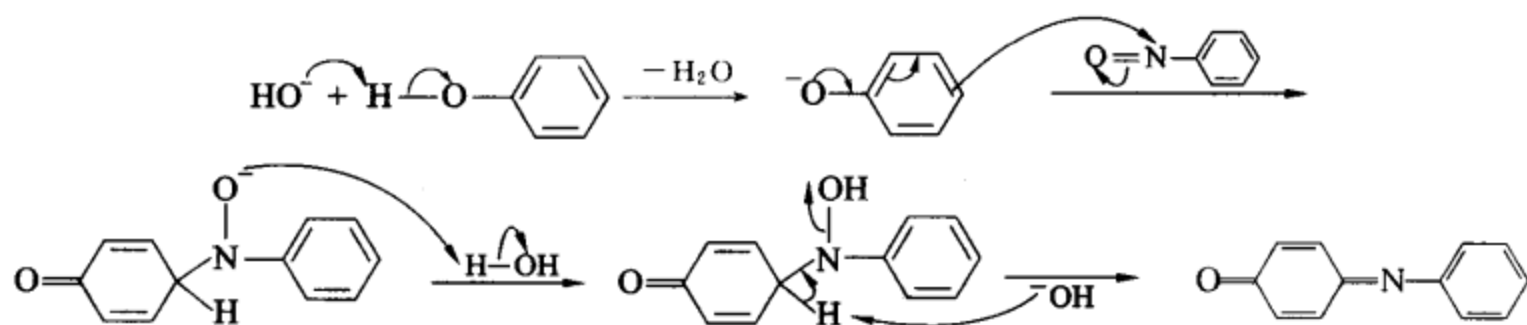
(ii) 产物 

反应机理: 苯炔中间体机理的芳香亲核取代反应。



(iii) 产物 

反应机理: 缩合反应



[考核内容] (1) S_N1 反应机理; (2) 芳香亲核取代的苯炔中间体机理; (3) 醇醛缩合型反应。

习题 19-30 请设计一个实验, 证明 Fries 重排是分子间的。

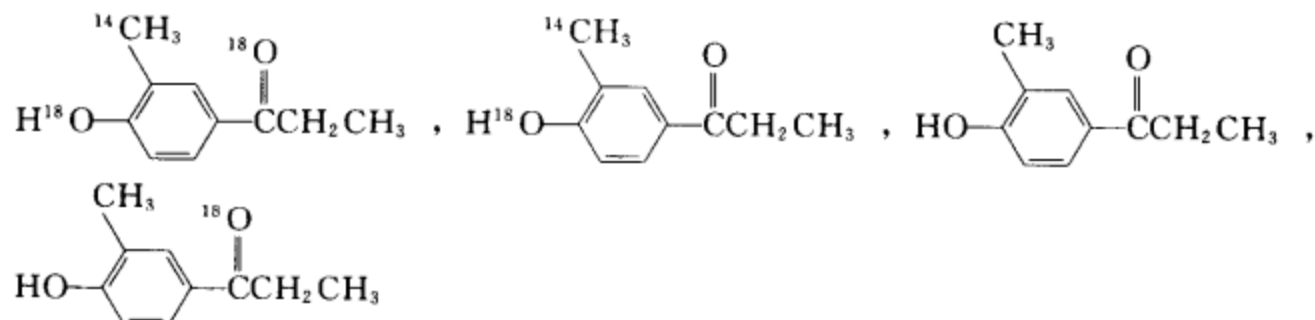
[答案] 采用同位素示踪和交叉实验的方法来证明。将下列两种不同的化合物放在同一个体系中进行 Fries 重排。



若产物中只有下列两种重排产物, 则重排反应是分子内的。

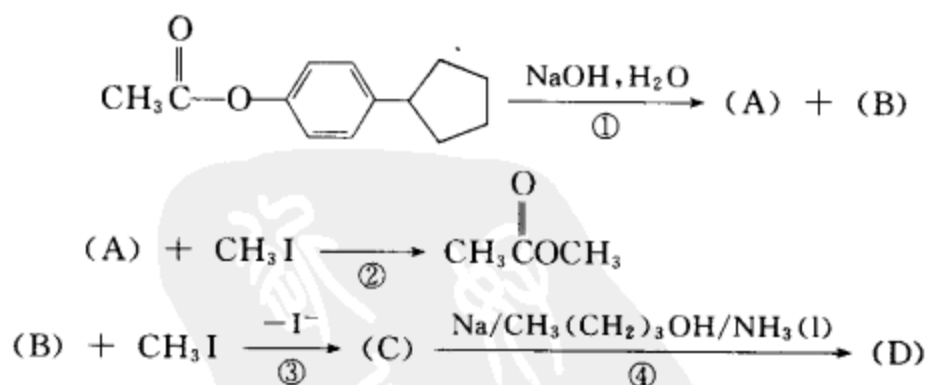


若产物中有下列四种重排产物, 则重排反应是分子间的。

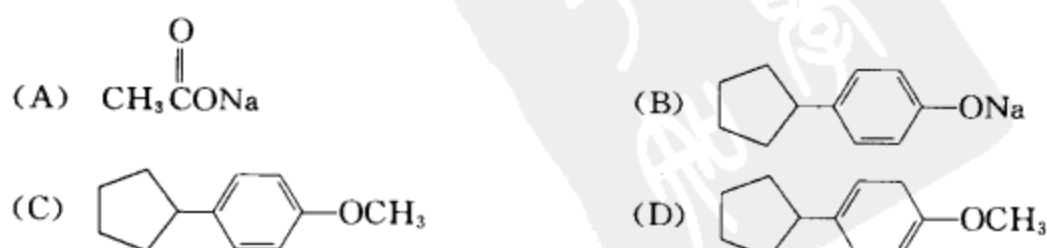


实验结果表明: 重排反应为分子间的。

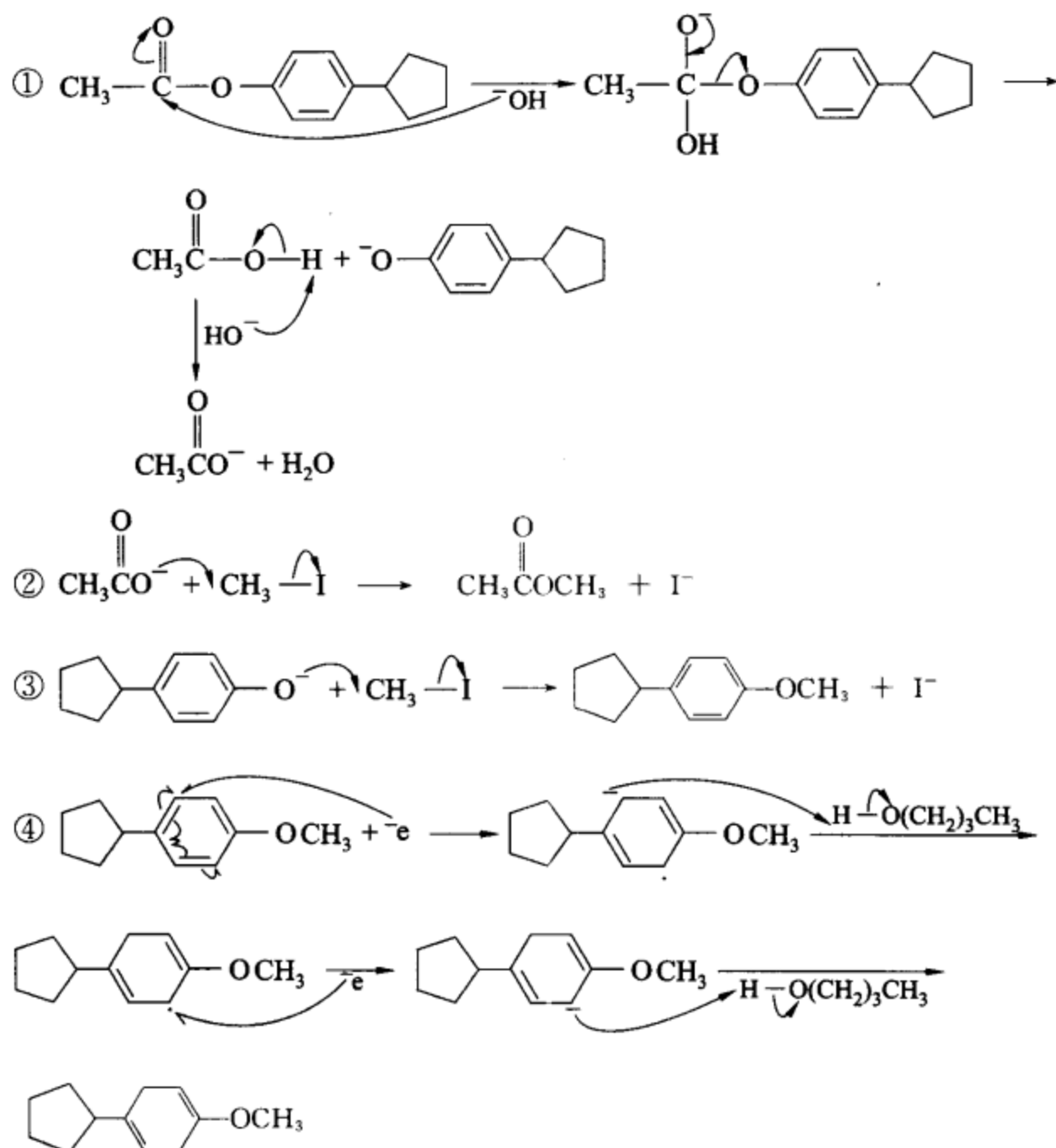
习题 19-31 写出下列各步反应的反应产物及它们相对应的反应机理。



[答案] 产物

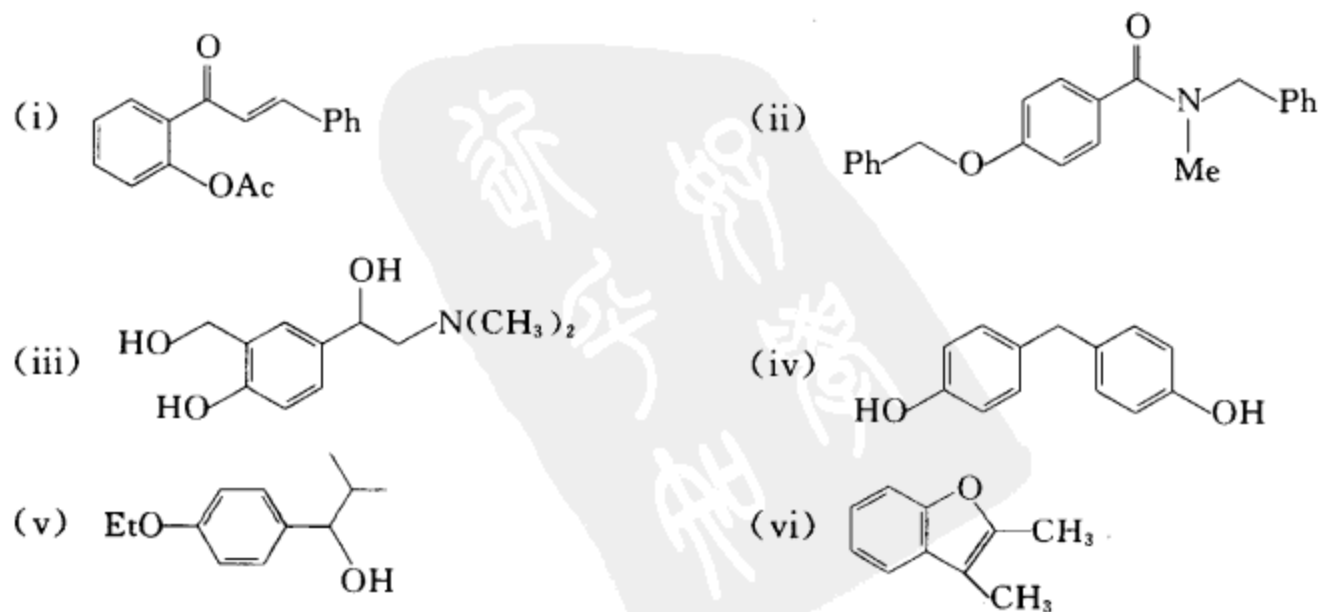


反应机理:

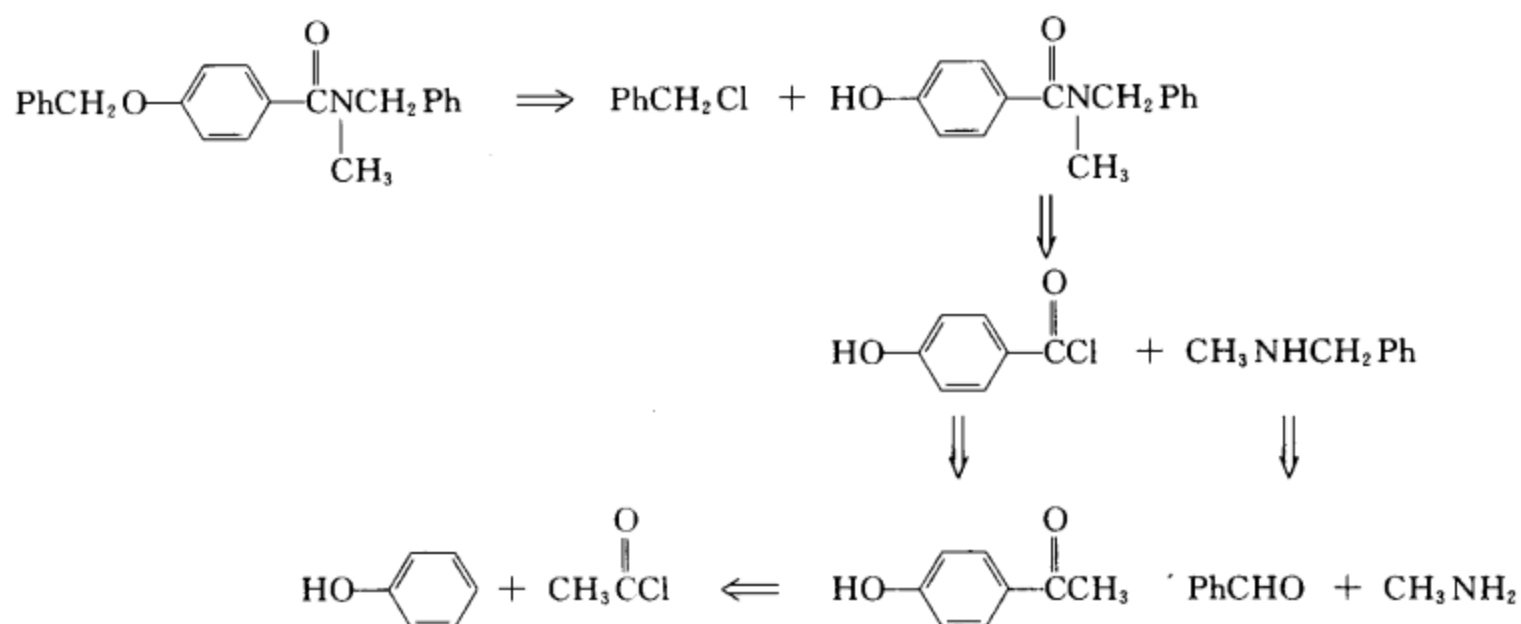


[考核内容] (1) 酯的皂化反应; (2) 羧酸盐或酚盐与卤代烃的 S_N2 反应; (3) 芳香醚的 Birch 还原。

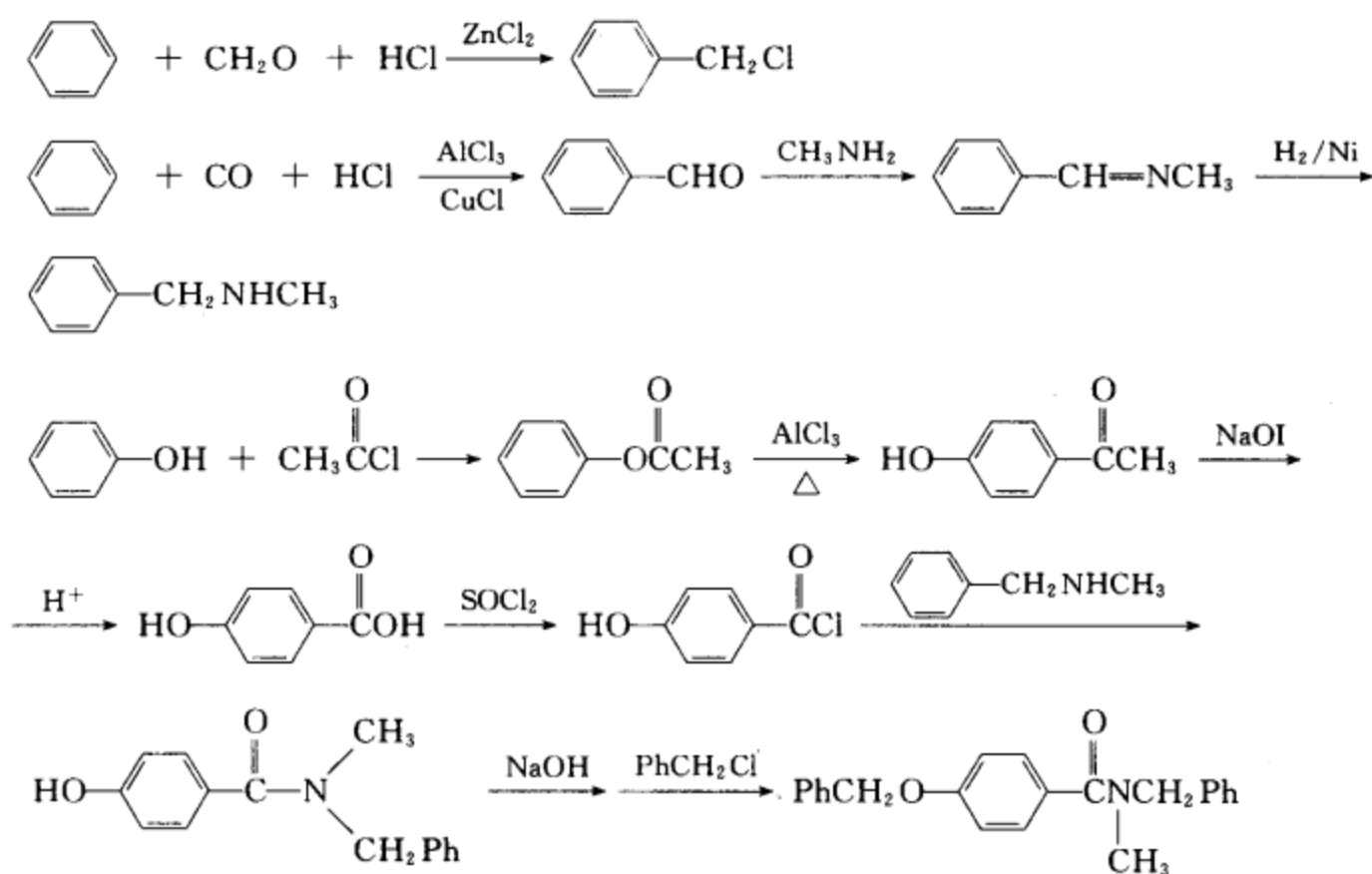
习题 19-32 以苯、甲苯、苯酚为起始原料和选用其它合适试剂制备下列化合物。



(ii) 逆合成分析

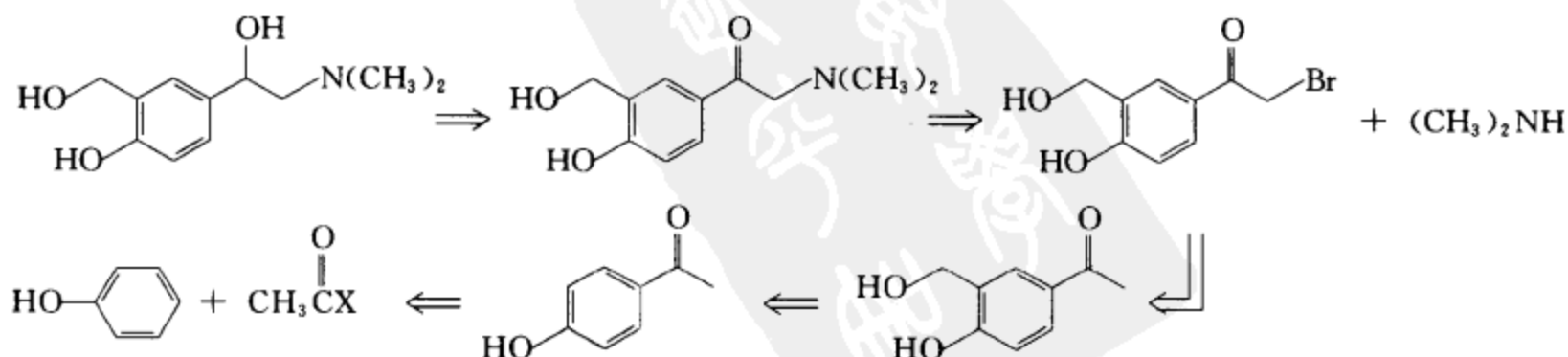


合成设计:

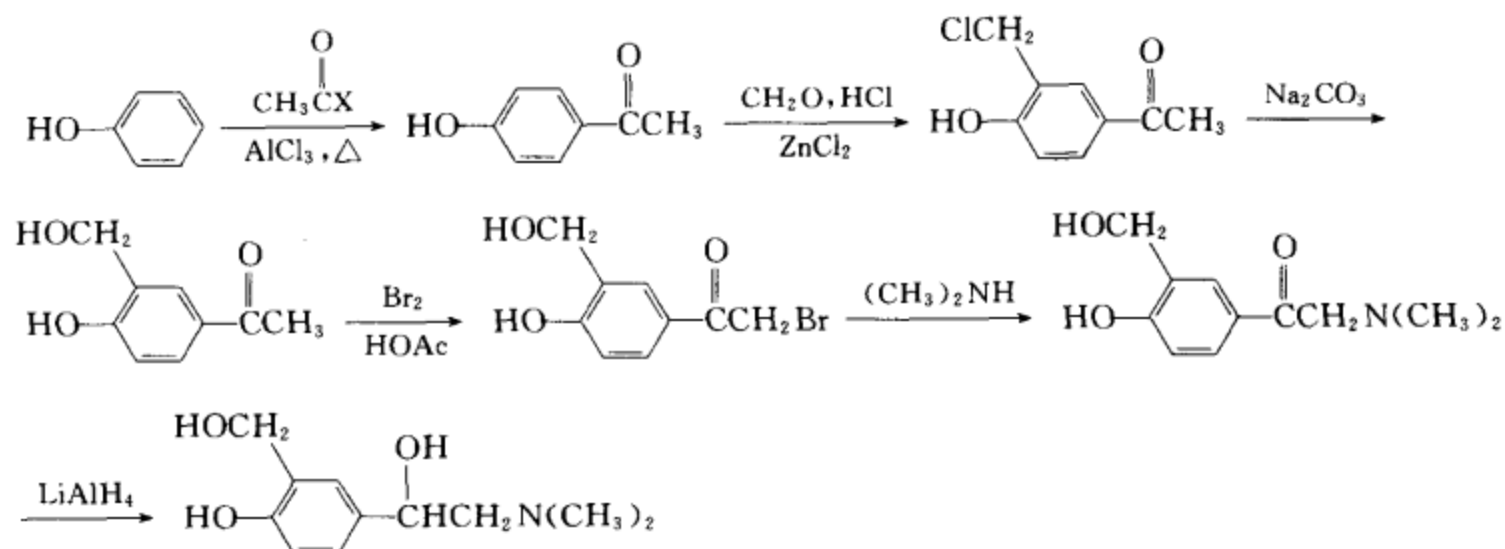


[考核内容] (1) 氯甲基化反应; (2) Gattermann-Koch 反应; (3) 醛的还原氨化反应; (4) 酚的成酯反应; (5) Fries 重排反应; (6) 卤仿反应; (7) Williamson 醚合成法。

(iii) 逆合成分析

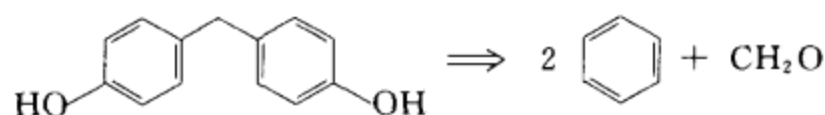


合成设计:

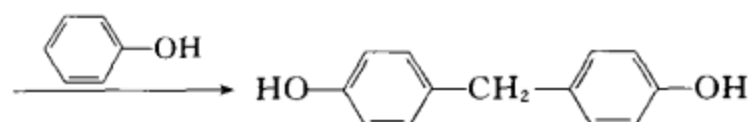
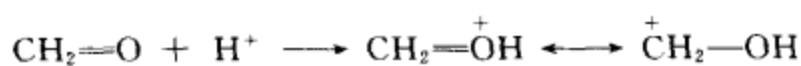


[考核内容] (1) 傅氏酰基化反应; (2) 氯甲基化反应; (3) S_N 反应; (4) α -卤代反应; (5) 还原反应。

(iv) 逆合成分析

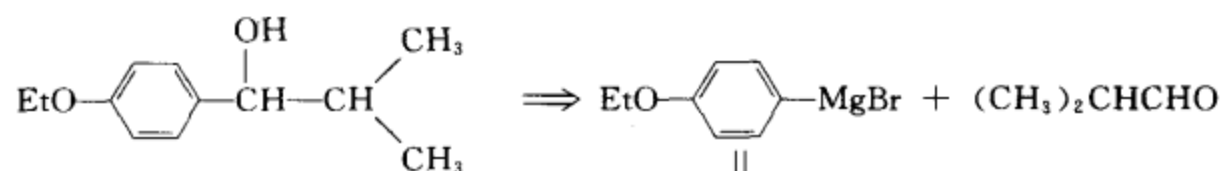


合成设计:

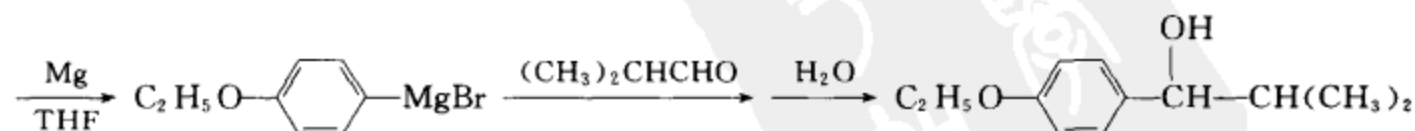
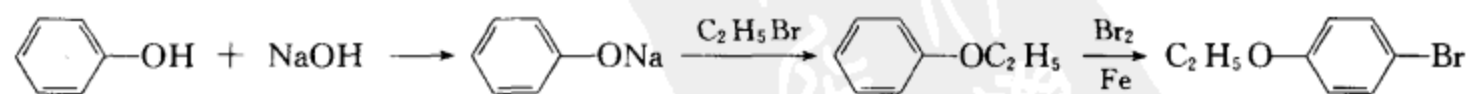


[考核内容] 芳香亲电取代反应。

(v) 逆合成分析

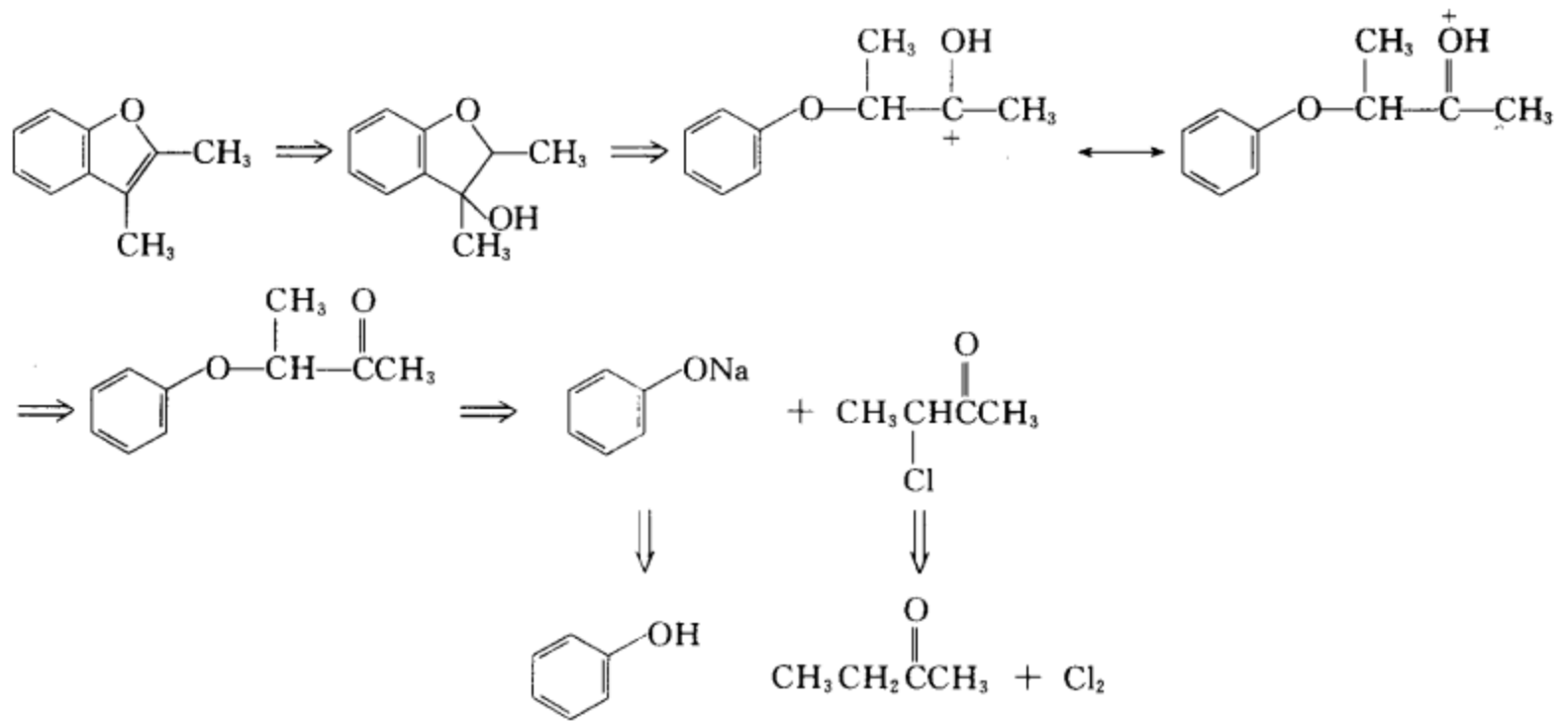


合成设计:

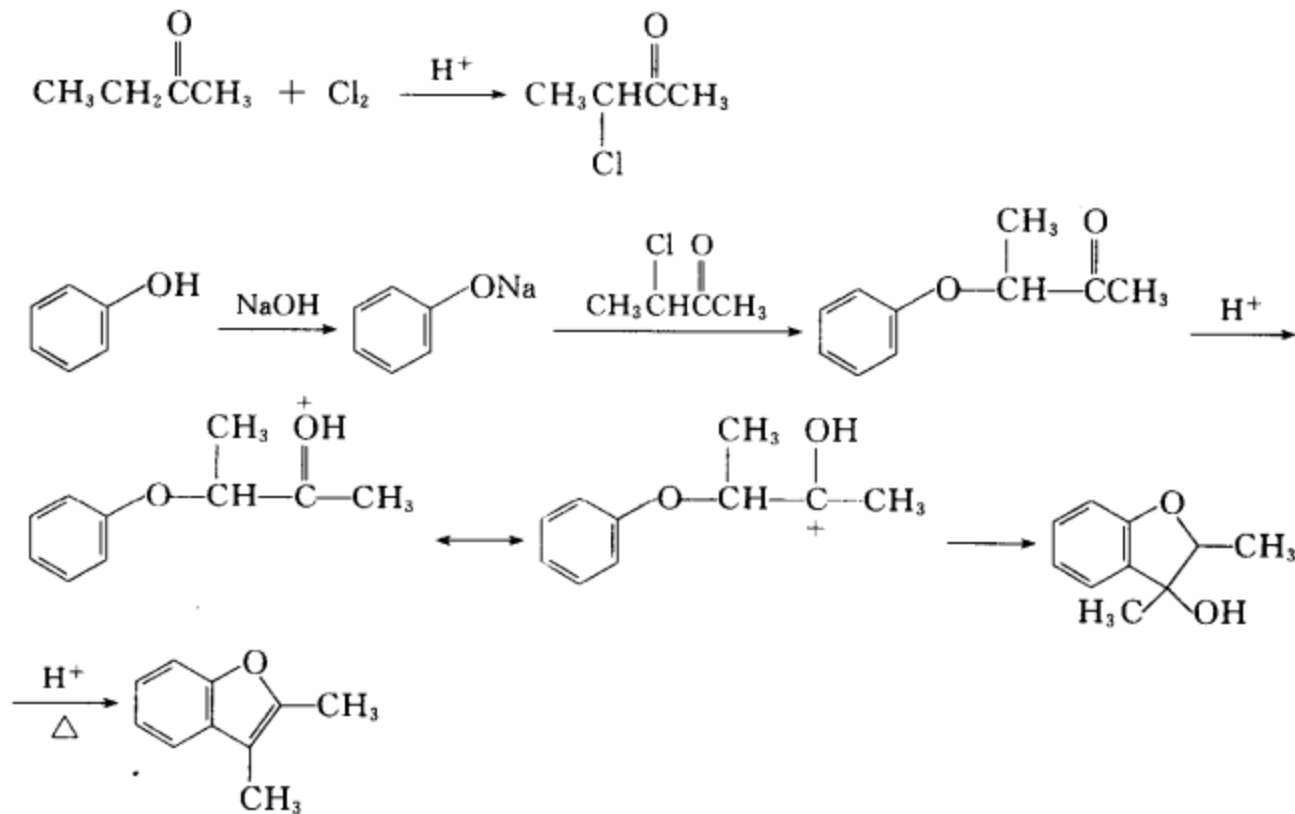


[考核内容] (1) 酚的成醚反应; (2) 醛和格氏试剂的亲核加成反应;

(vi) 逆合成分析

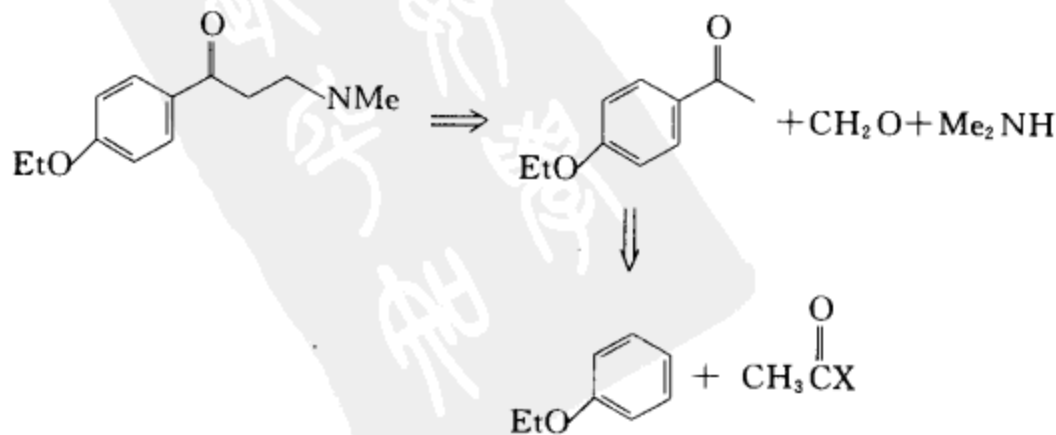


合成设计:

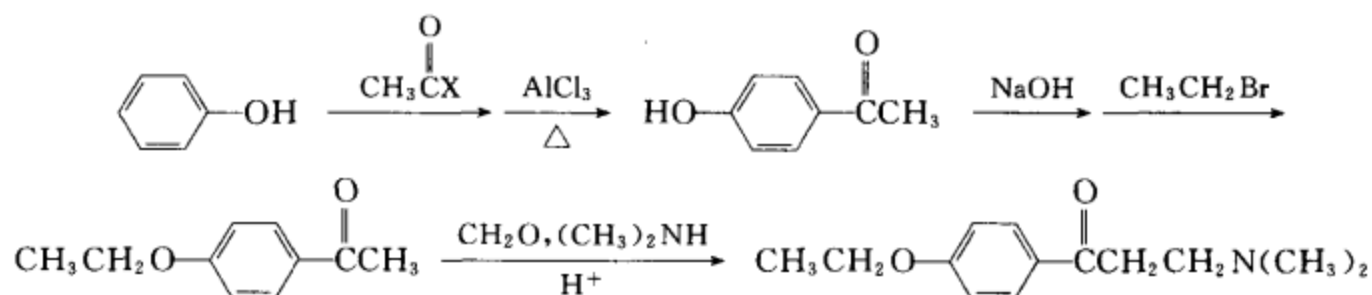


[考核内容] (1) 不对称酮的 α -卤代、区域选择性; (2) 酚的成醚反应; (3) 分子内傅氏烷基化反应; (4) 醇的失水反应。

(vii) 逆合成分析

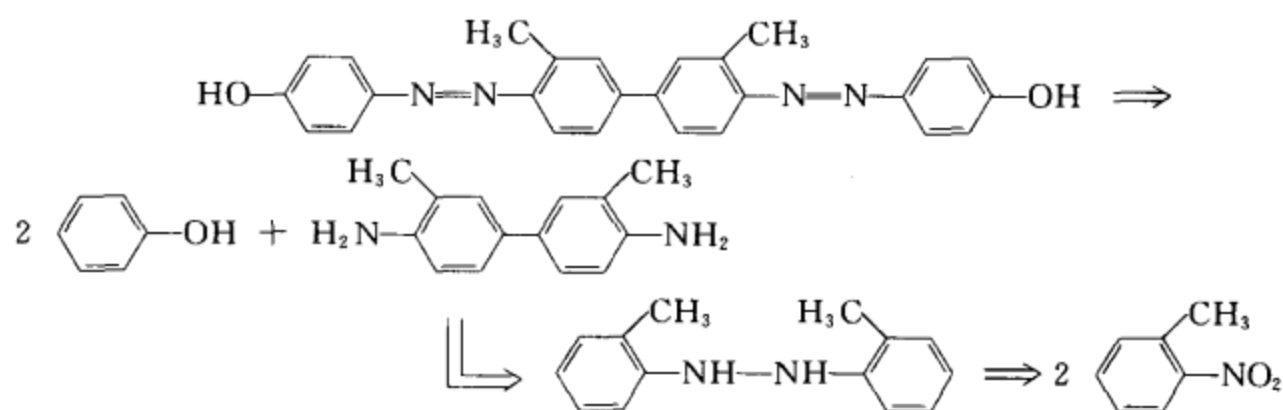


合成设计：



[考核内容] (1) 酚的成酯反应; (2) Fries 重排; (3) 酚的成醚反应; (4) 胺甲基化反应。

(viii) 逆合成分析

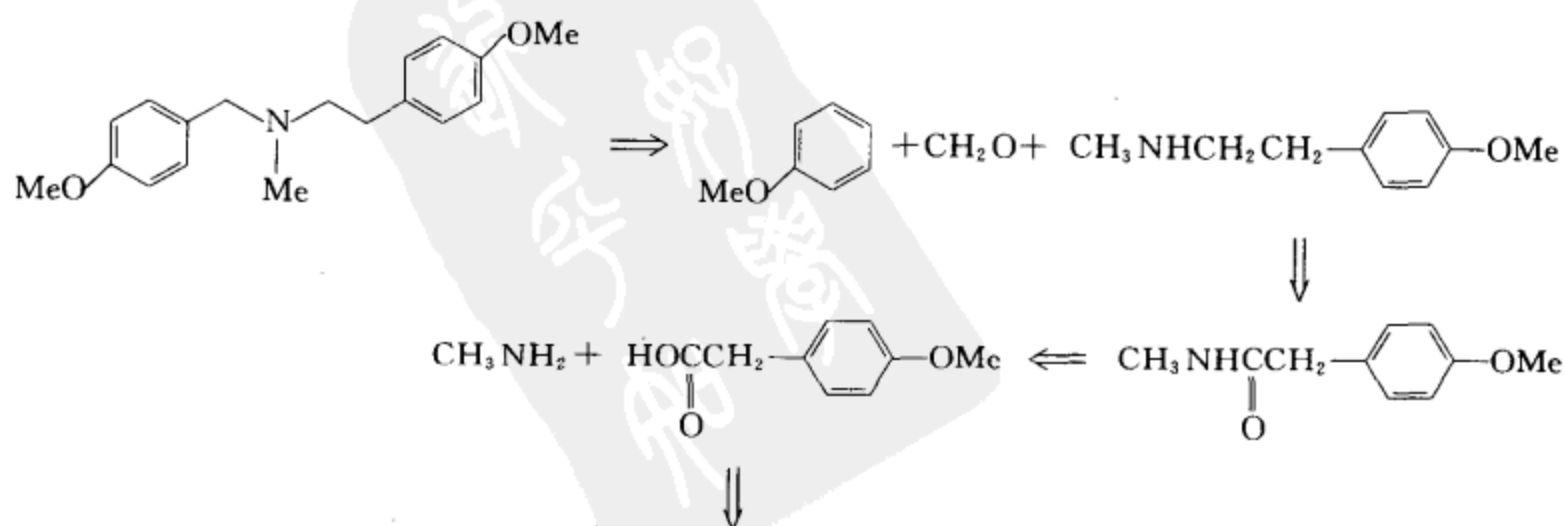


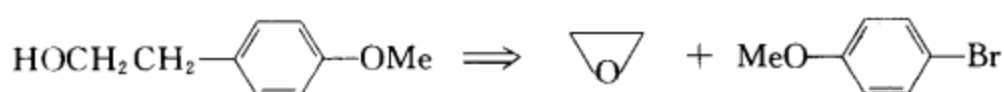
合成设计



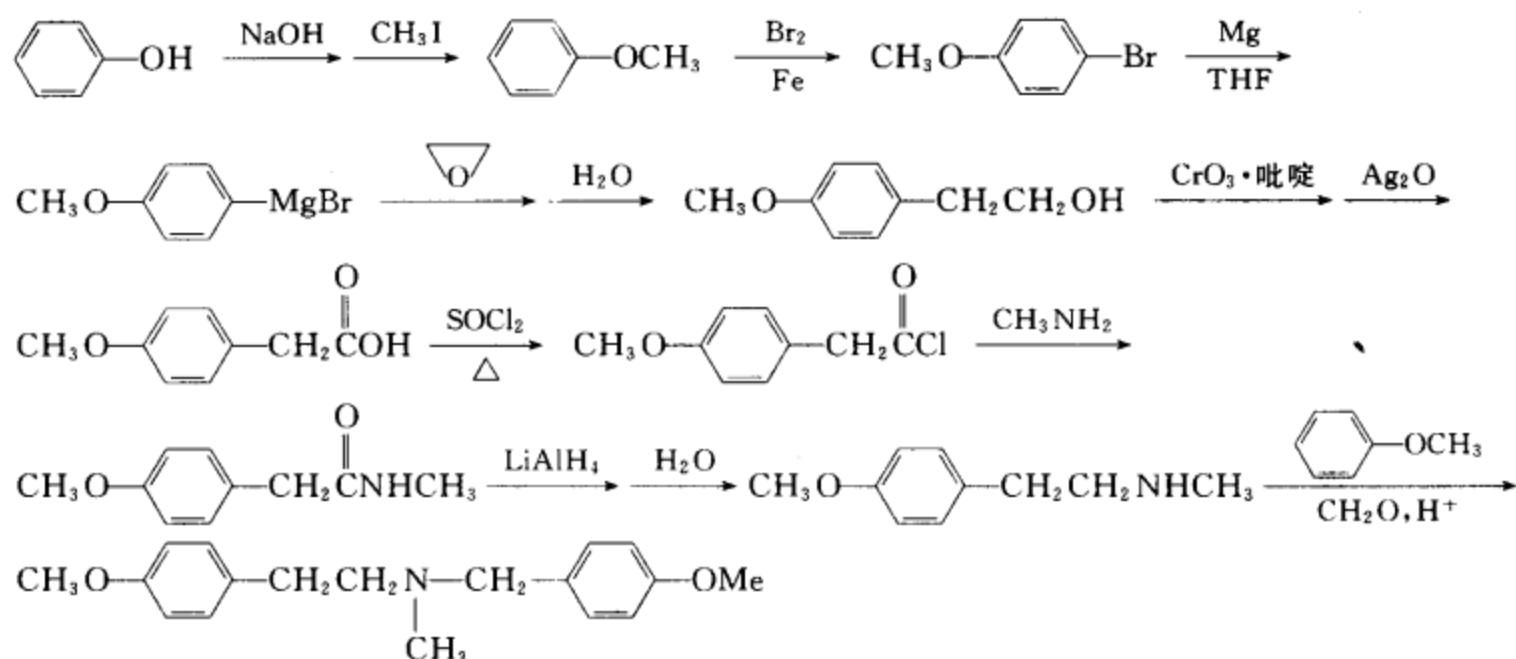
[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应; (2) 硝基化合物的双分子还原反应; (3) 联苯胺重排反应; (4) 重氮盐与酚的偶联反应。

(ix) 逆合成分析



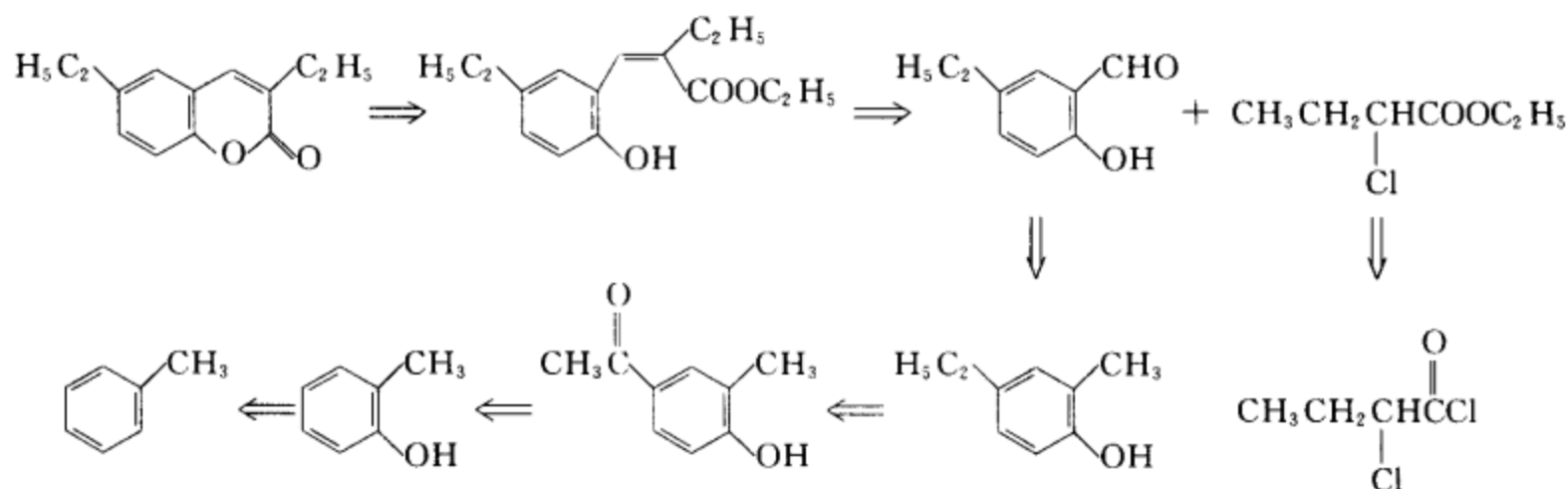


合成设计:

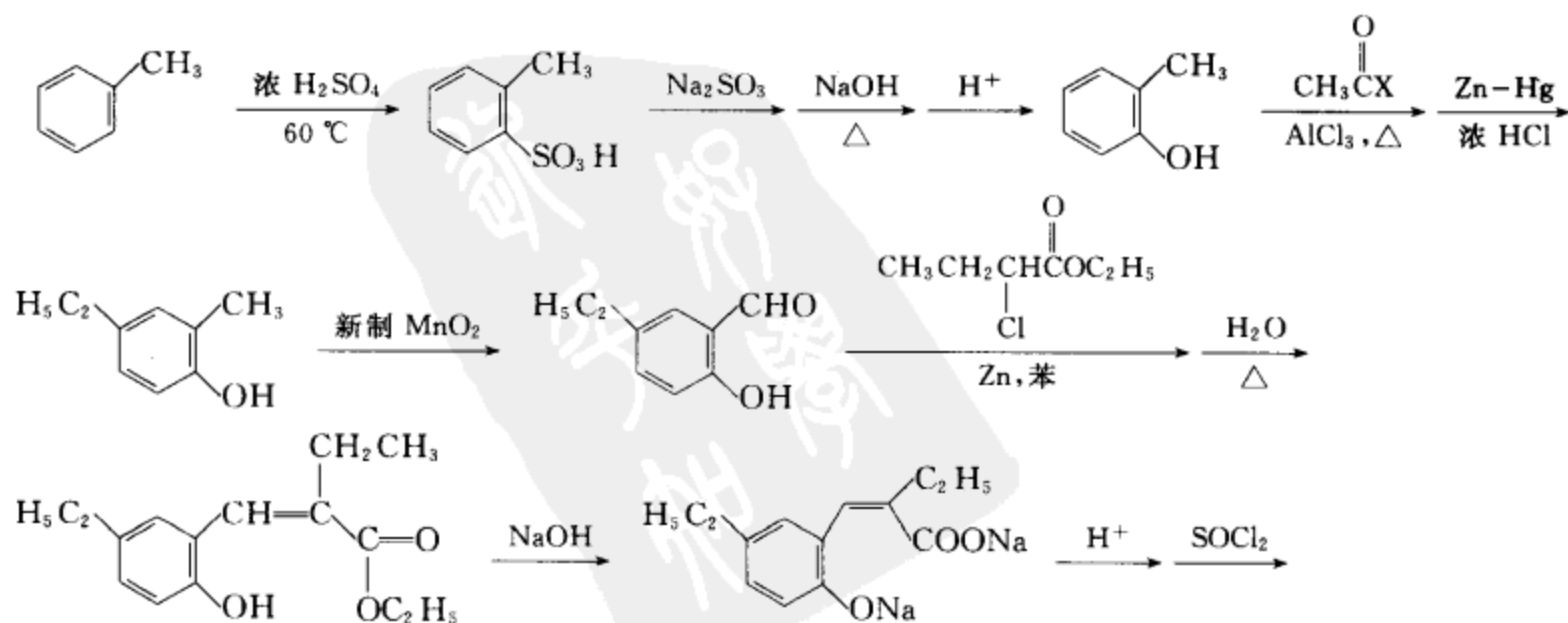


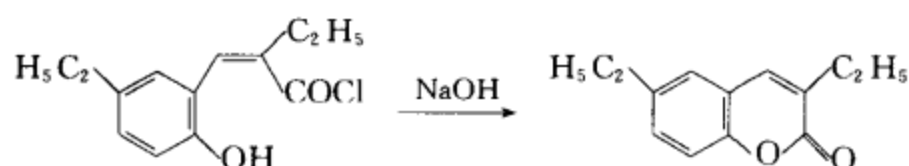
[考核内容] (1) 酚的成醚反应; (2) 格氏试剂与环氧化合物的开环反应; (3) 醇的选择性氧化, 醛的温和氧化; (4) 羧酸和羧酸衍生物的互相转换; (5) 胺甲基化反应。

(x) 逆合成分析



合成设计:

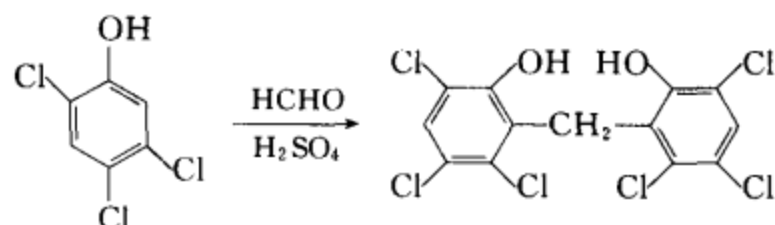




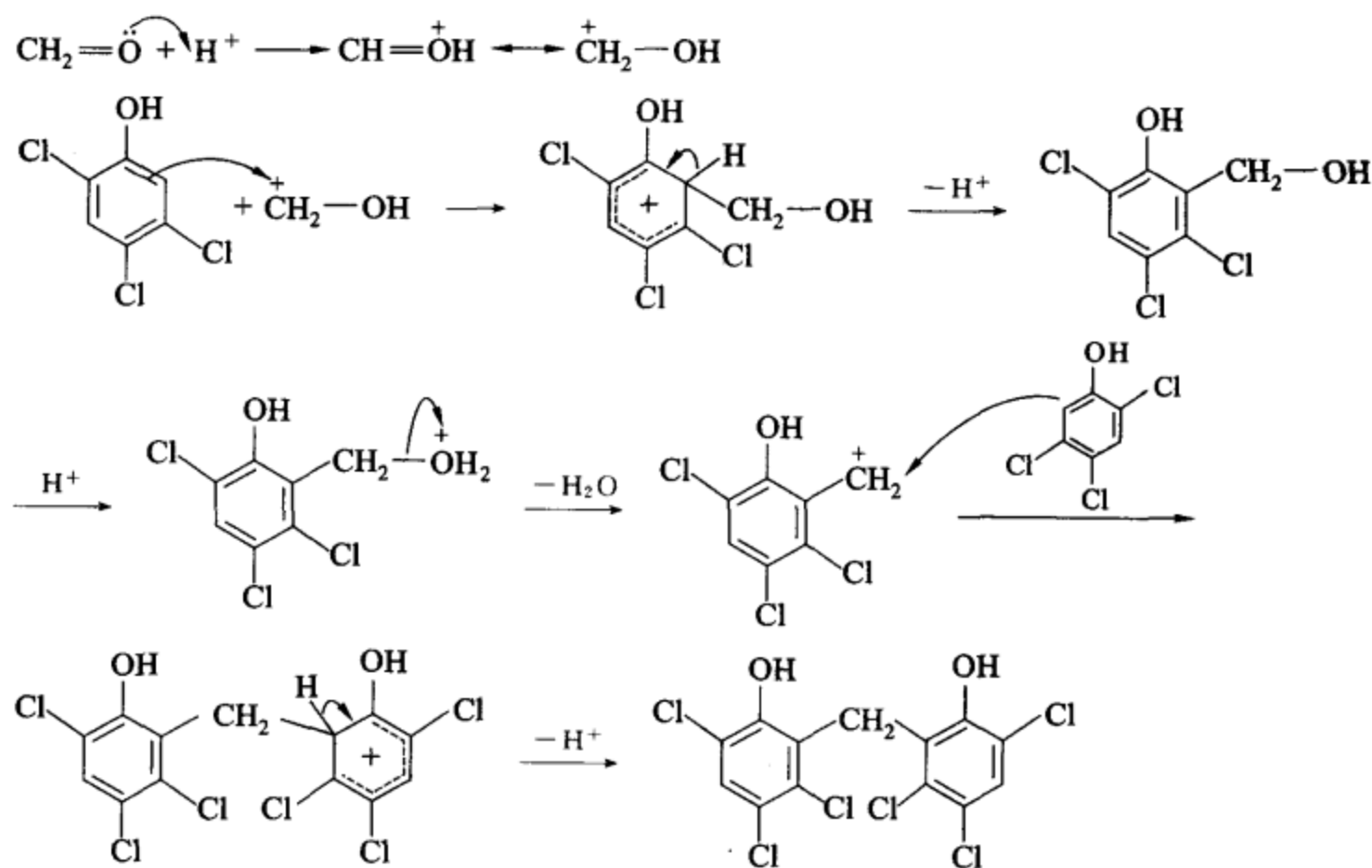
[考核内容] (1) 芳香亲电取代反应; (2) 酚的成酯反应和 Fries 重排; (3) Reformatsky 反应; (4) 羧酸和羧酸衍生物的互相转换。

[本题主要考查逆合成分析和合成设计的能力, 各小题涉及的反应见各小题的考核内容。]

习题 19-33 为下列转换提出合理的反应机理。



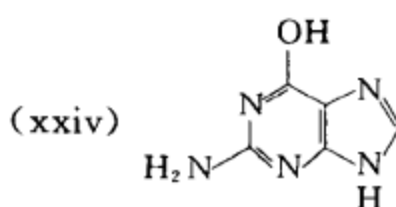
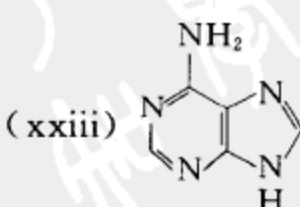
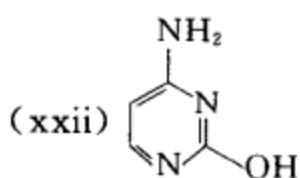
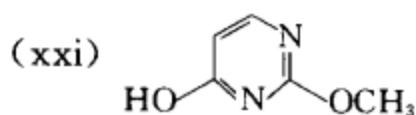
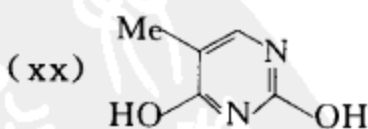
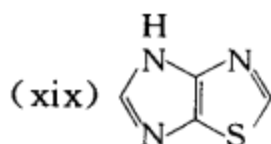
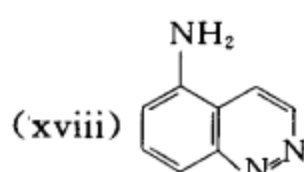
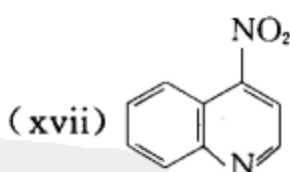
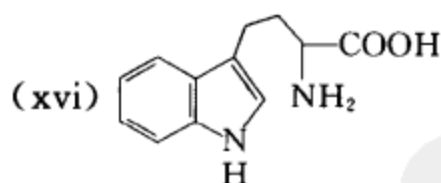
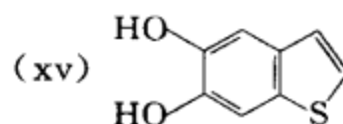
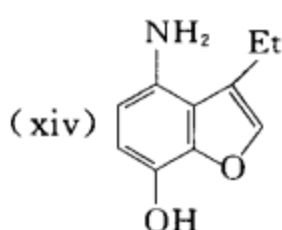
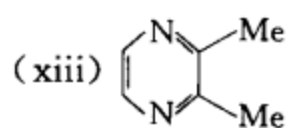
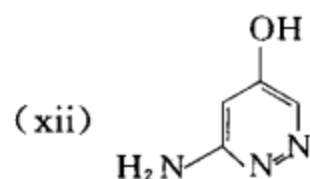
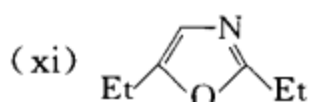
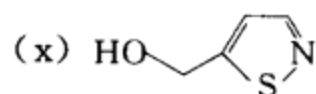
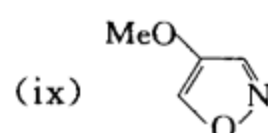
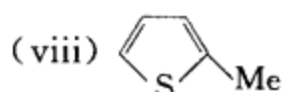
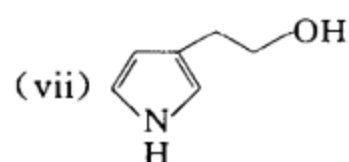
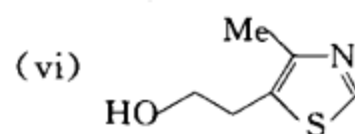
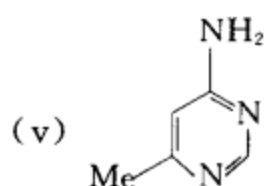
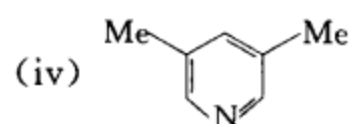
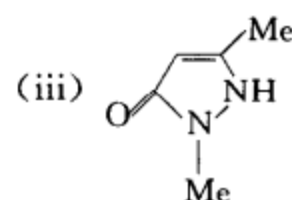
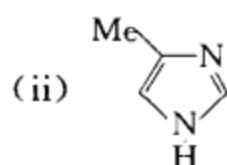
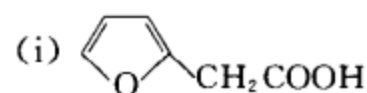
[答案]



[考核内容] 芳香亲电取代反应及其反应机理。

第 20 章 杂环化合物

习题20-1 用中、英文命名下列杂环化合物：



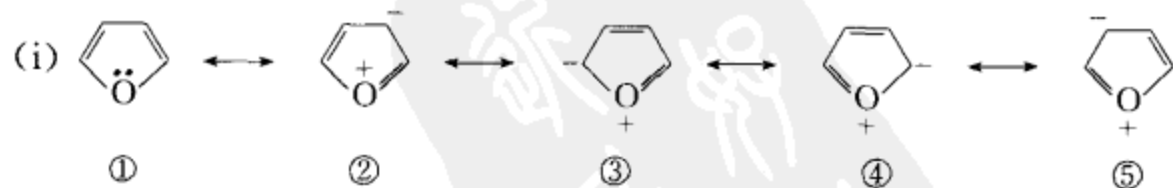
[答案]

- | | |
|--|---|
| (i) 2-(α -呋喃)乙酸 | 2-(α -furyl) acetic acid |
| (ii) 4(5)-甲基咪唑 | 4(5)-methylimidazole |
| (iii) <i>N</i> ,3-二甲基-5-吡唑酮 | <i>N</i> ,3-dimethyl-5-pyrazol-5-one |
| (其互变异构体的中、英文名称为
<i>N</i> ,3-二甲基-5-羟基吡唑, <i>N</i> ,3-dimethyl-5-hydroxypyrazole) | |
| (iv) 3,5-二甲基吡啶 | 3,5-dimethylpyridine |
| (v) 4-甲基-6-氨基嘧啶 | 4-amino-6-methylpyrimidine |
| (vi) 4-甲基-5-(β -羟乙基)噻唑 | 5-(β -hydroxyethyl)-4-methylthiazole |
| (vii) 2-(β -吡咯)乙醇 | 2-(β -pyrrole)ethanol |
| (viii) α -甲基噻吩 | α -methylthiophene |
| (ix) 4-甲氧基异噁唑 | 4-methoxyisooxazole |
| (x) 5-羟甲基异噻唑 | 5-hydroxymethylisothiazole |
| (xi) 3,5-二乙基噁唑 | 3,5-diethyloxazole |
| (xii) 3-氨基-5-羟基吡嗪 | 3-amino-5-hydroxypyridazine |
| (xiii) 2,3-二甲基吡嗪 | 2,3-dimethylpyrazine |
| (xiv) 3-乙基-4-氨基-7-羟基苯并呋喃 | 4-amino-3-ethyl-7-hydroxybenzofuran |
| (xv) 5,6-二羟基苯并噻吩 | 5,6-dihydroxybenzothiophene |
| (xvi) 4-(β -吲哚)-2-氨基丁酸 | 2-amino-4-(β -indole)butanoic acid |
| (xvii) 4-硝基-喹啉 | 4-nitroquinoline |
| (xviii) 5-氨基苯并[<i>e</i>]吡嗪 | 5-aminobenzo[<i>e</i>]pyridazine |
| (xix) 4 <i>H</i> -咪唑并[4,5- <i>d</i>]噻唑 | 4 <i>H</i> -imidazo[4,5- <i>d</i>]thiazole |
| (xx) 5-甲基-2,4-二羟基嘧啶 | 2,4-dihydroxy-5-methylpyrimidine |
| (xxi) 4-羟基-2-甲氧基嘧啶 | 4-hydroxy-2-methoxypyrimidine |
| (xxii) 4-氨基-2-羟基嘧啶 | 4-amino-2-hydroxypyrimidine |
| (xxiii) 6-氨基嘌呤 | 6-aminopurine |
| (xxiv) 2-氨基-6-羟基嘌呤 | 2-amino-6-hydroxypurine |

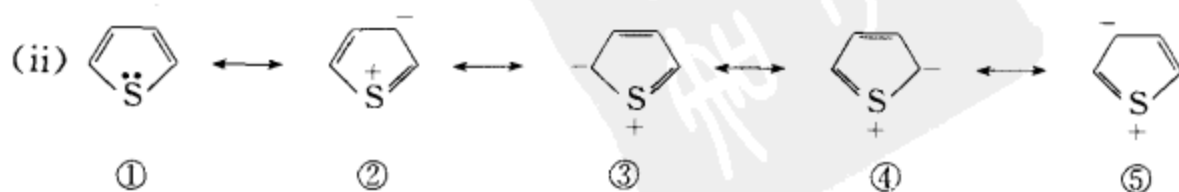
[考核内容] 杂环化合物的中、英文命名。

习题 20-2 请写出(i)呋喃、(ii)噻吩的主要共振极限式,并指出其中哪一个共振极限式最稳定。

[答案]



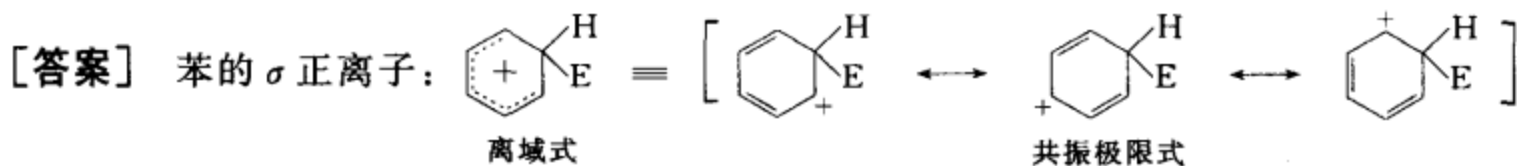
① 最稳定,因为①不带电荷。②⑤ 最不稳定,因为这两个共振式不仅带+、-电荷,而且+、-电荷相离较远。



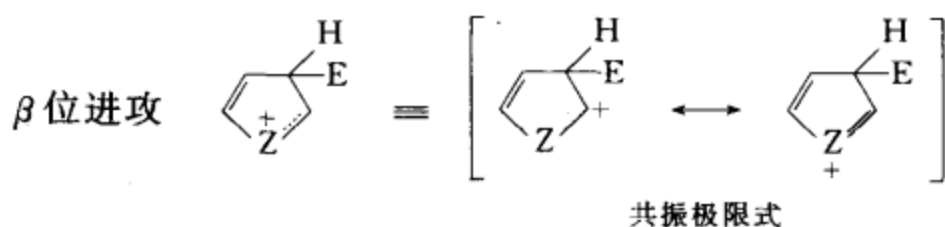
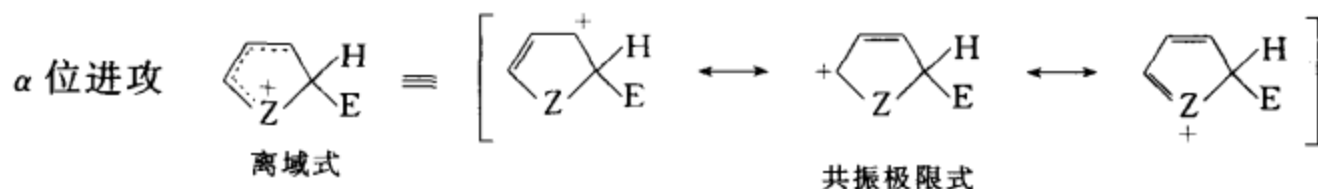
① 最稳定, ②⑤ 最不稳定[讨论同(i)]。

[考核内容] (1) 共振式的书写; (2) 共振式稳定性的判断和分析。

习题 20-3 分别写出苯、呋喃、噻吩、吡咯发生亲电取代反应时 σ 正离子的共振极限式, 并分析这些 σ 正离子的稳定性。



呋喃、噻吩、吡咯的 σ 正离子有两种, 一种是亲电试剂在 α 位进攻形成的, 另一种是亲电试剂在 β 位进攻形成的。



$Z=O$ 为呋喃的 σ 正离子, $Z=NH$ 为吡咯的 σ 正离子, $Z=S$ 为噻吩的 σ 正离子。

σ 正离子的稳定性为: 吡咯 > 呋喃 > 噻吩 > 苯。

分析如下: (1) 苯 σ 正离子的所有共振极限式都不满足八隅体结构, 而呋喃、吡咯、噻吩都有一个满足八隅体结构的共振式, 所以苯的 σ 正离子最不稳定。

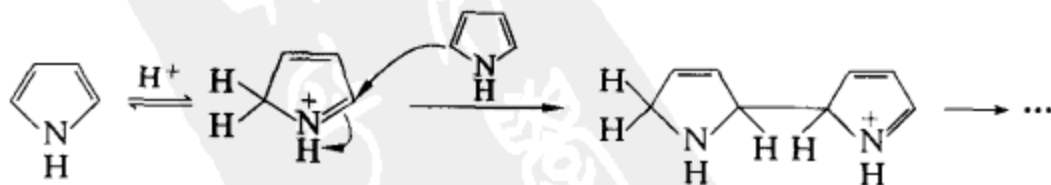
(2) 碳、氮、氧都是第二周期的元素, 彼此都能很好共轭; 而硫是第三周期的元素, 硫与碳的共轭不如碳氮、碳氧的共轭好。所以呋喃、吡咯的 σ 正离子的稳定性比噻吩的 σ 正离子的稳定性好。

(3) 因为氧的电负性比氮大, 正电荷在氮上比在氧上稳定, 所以吡咯 σ 正离子比呋喃 σ 正离子稳定。对于同一个分子, 亲电试剂进攻 α 位形成的 σ 正离子的离域范围比进攻 β 位形成的 σ 正离子的离域范围大, 也更稳定。

[考核内容] (1) 苯、呋喃、吡咯、噻吩的 σ 正离子的表达; (2) 苯、呋喃、吡咯、噻吩的 σ 正离子的稳定性比较和分析。

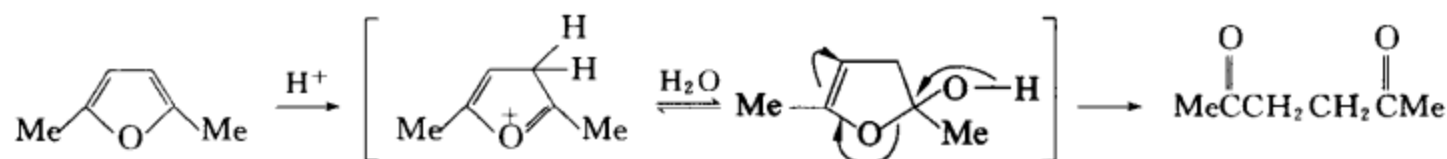
习题 20-4 吡咯、呋喃、噻吩的硝化反应能否在强酸条件下进行? 为什么?

[答案] 吡咯不能在强酸条件下硝化, 因为在强酸的作用下吡咯会发生聚合而被破坏。



(但如吡咯环上有吸电子取代基则会使环稳定。)

呋喃类化合物也不能在酸性条件下硝化, 因为在酸性条件下呋喃会开环转化成 1,4-二羰基化合物。

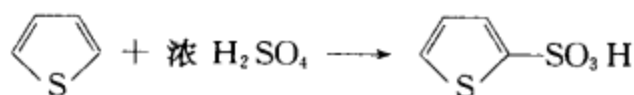


噻吩可以在强酸条件下硝化。

[考核内容] (1) 吡咯、呋喃、噻吩在强酸条件下的稳定性。(2) 吡咯、呋喃、噻吩的硝化反应。

习题 20-5 如果苯中含有少量杂质吡咯、噻吩,请设计一个简便的提纯苯的实验方案,并用反应式表示提纯过程中涉及的反应。

[答案] 用浓 H_2SO_4 处理反应体系,吡咯会因聚合而被破坏(反应式参见 20-4 题),聚合物可通过过滤除去。噻吩很容易与浓硫酸发生磺化反应而溶于浓硫酸中,从苯中分离出去。噻吩的磺化反应如下所示:

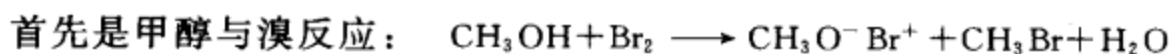


[考核内容] (1) 除去苯中吡咯、噻吩杂质的方法;(2) 吡咯的酸性聚合;(3) 噻吩的磺化反应。

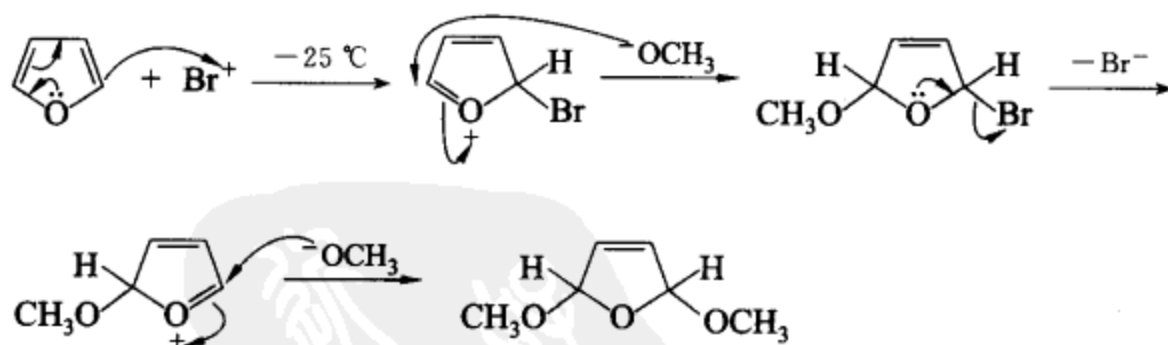
习题 20-6 (i) 呋喃在溴的甲醇溶液中反应,没有得到溴化产物,而是得到 2,5-二甲氧基二氢呋喃,请写出相应的反应方程式并解释原因。

(ii) 2,5-二甲氧基二氢呋喃经催化氢化后再用酸性水溶液处理,得到什么化合物,请写出相应的反应方程式并标明反应类别。

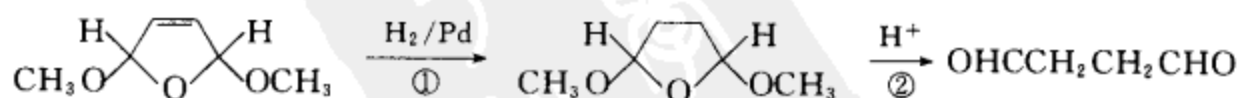
[答案] (i) 呋喃在溴的甲醇溶液中发生如下反应:



生成的次溴酸甲酯很不稳定,形成后立即与具有共轭双烯性质的呋喃发生 1,4-加成反应,继而再发生 1,2-亲核加成生成 2,5-二甲氧基二氢呋喃。

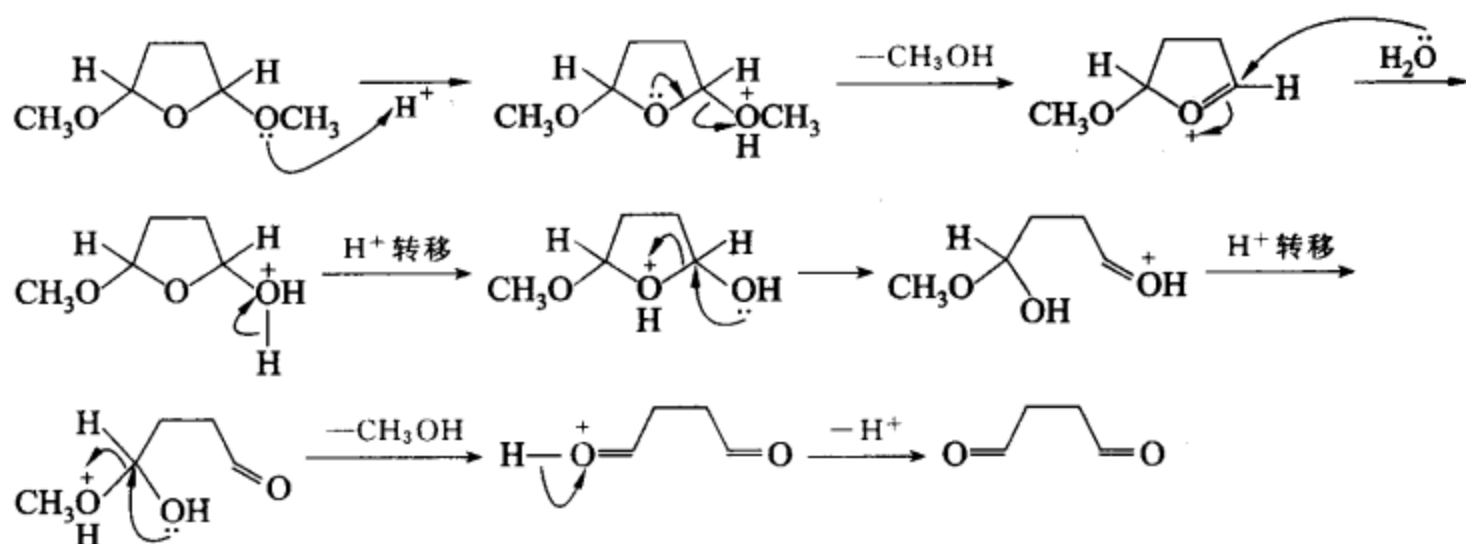


(ii) 2,5-二甲氧基二氢呋喃经加氢后,再用酸性水溶液处理得丁二醛。反应式如下:



① 是催化加氢反应。

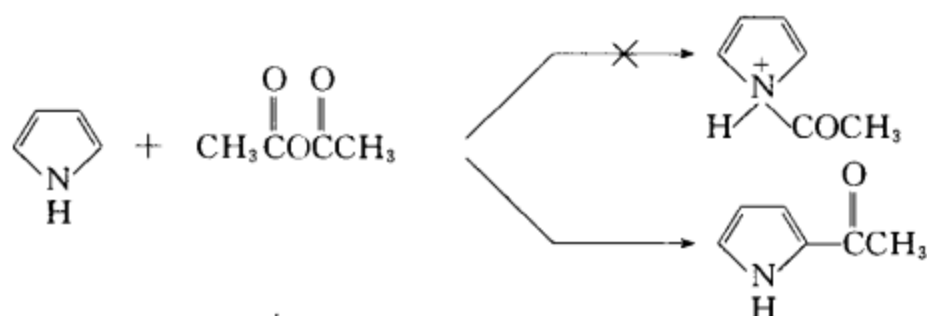
② 是形成缩醛的逆反应。反应过程如下:



[考核内容] (1) 甲醇和溴的反应; (2) 呋喃的共轭加成; (3) 催化加氢反应; (4) 形成缩醛的逆反应。

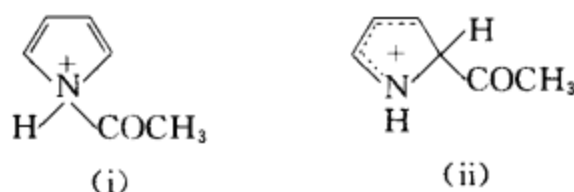
习题 20-7 吡咯与乙酸酐反应不形成 N -乙酰基吡咯, 而是生成 α -乙酰基吡咯。为什么?

[答案]



(1) 从电荷密度分析, α -C 上的电荷密度比 N 上的电荷密度高。所以 α -C 更容易向羰基碳进攻。

(2) 如反应在 N 上发生, 生成如下(i)的氮正离子, 因为该氮正离子的氮为 sp^3 杂化, 正电荷不能离域。如反应在碳上发生, 生成如下(ii)的碳正离子, (ii)中的正电荷可以离域, 相对比较稳定, 比较容易形成。

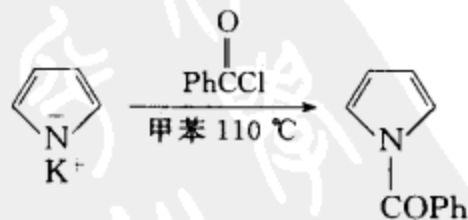


所以最后生成的是 α -乙酰吡咯, 而不是 N -乙酰吡咯。

[考核内容] N 和 α -C 乙酰化反应的难易分析。

习题 20-8 用吡咯钾盐与酰氯反应, 可以得到 N -酰基吡咯而得不到 C -酰基吡咯, 为什么?

[答案]



因为在吡咯钾盐中, N 上有两对未共用电子, 一对可以参与环的共轭, 形成一个封闭的共轭体系。另一对未参与共轭的电子, 可以发起亲核进攻, 使酰基化反应发生。

[考核内容] 吡咯盐的酰基化反应。

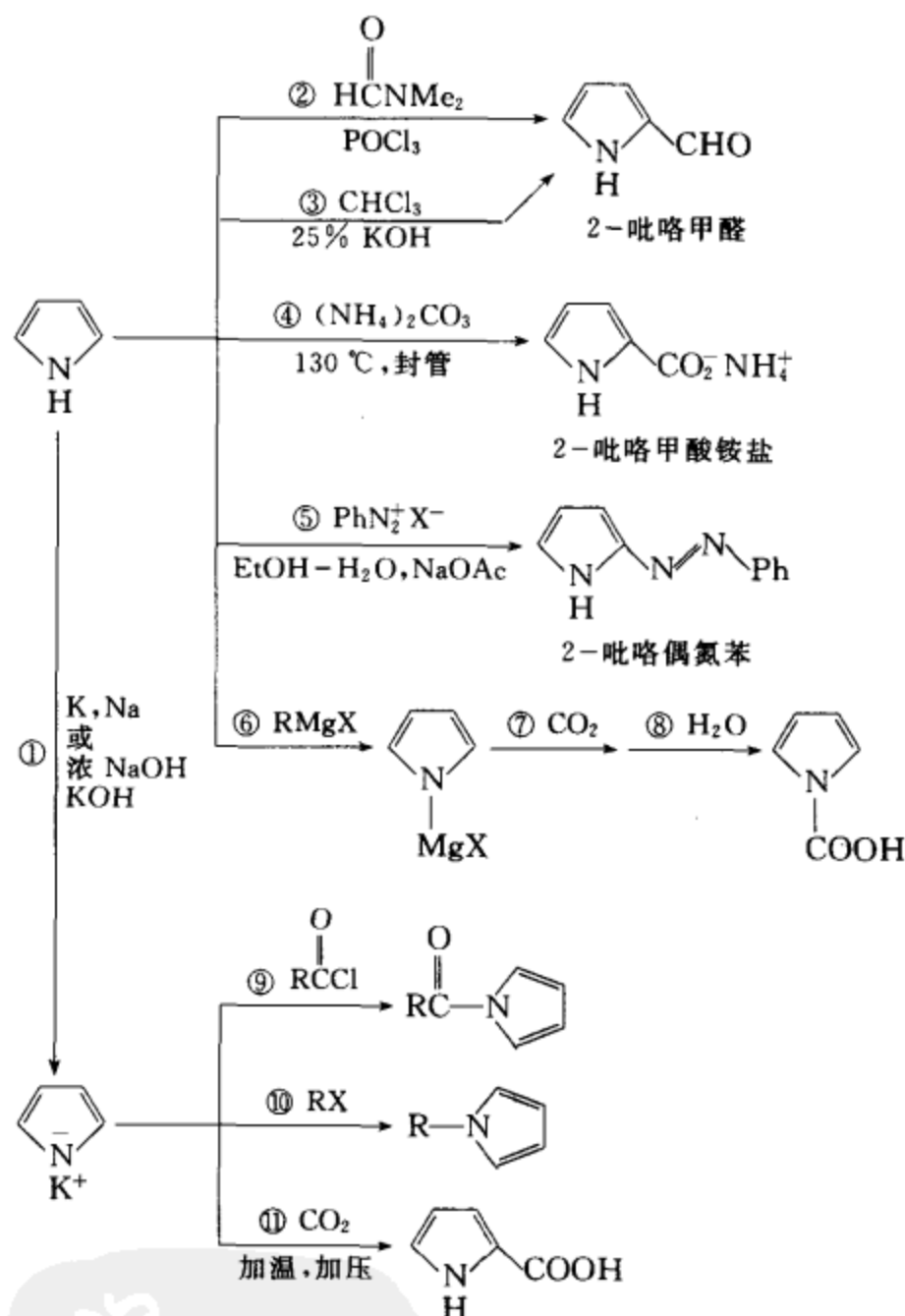
习题 20-9 下面的图示归纳了吡咯的一些重要反应。请根据图示回答问题。

(i) 写出每一步反应的反应类别。

(ii) 哪些反应表明吡咯的性质与酚的性质很类似？

(iii) 哪些反应表明吡咯的性质与苯胺的性质很类似？

(iv) 请写出① 由吡咯生成 2-吡咯偶氮苯 ② 由吡咯钾盐生成 *N*-烷基吡咯 ③ 由吡咯盐生成 *N*-酰基吡咯 ④ 由吡咯盐生成吡咯 2-羧酸的反应机理。

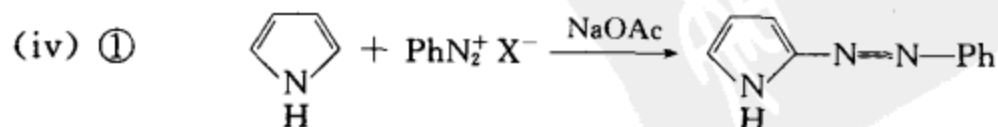


[答案] (i) ① 酸碱反应 ② Vilsmeier 反应 ③ Reimer-Tiemann 反应 ④ Kolbe 反应

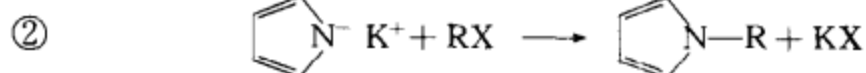
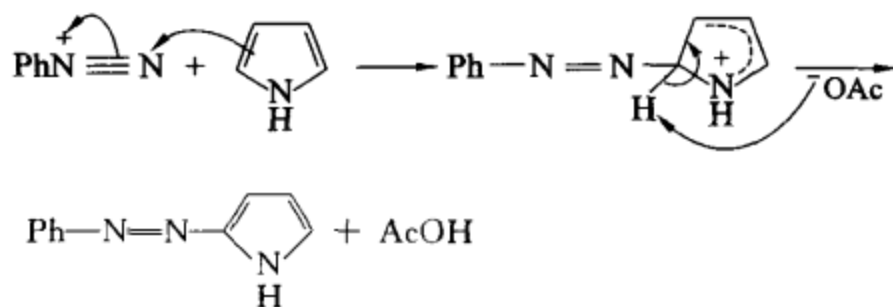
⑤ 与重氮盐的偶联反应 ⑥ 酸碱反应 ⑦ 亲核加成 ⑧ 酸碱反应 ⑨ 吡咯盐的酰基化反应 ⑩ 吡咯盐的烷基化反应 ⑪ 吡咯盐的 Kolbe 反应

(ii) ①, ③, ④, ⑥ 表明吡咯的性质与酚有类似之处。

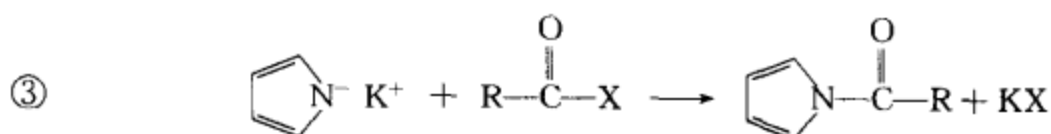
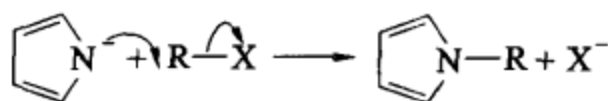
(iii) ②, ⑤, ⑥, ⑨, ⑩ 表明吡咯的性质与胺有类似之处。



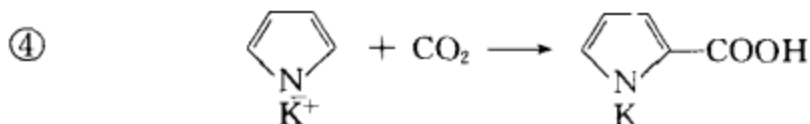
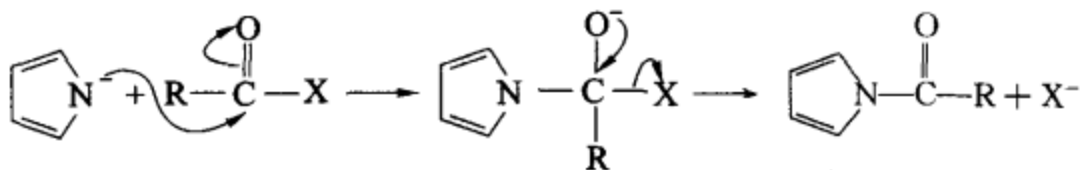
反应机理(芳香亲电取代反应)



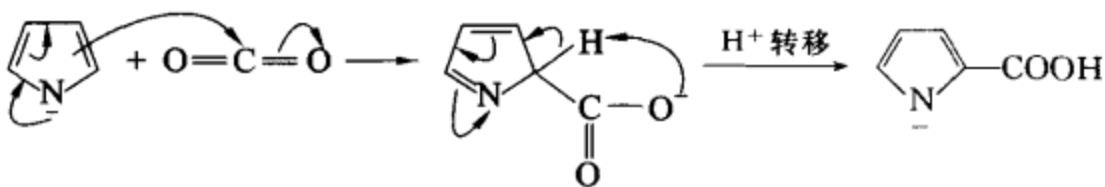
反应机理($\text{S}_{\text{N}}2$ 机理,若 RX 的异裂很快,且形成的碳正离子稳定,也可以是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理。)



反应机理(酰基碳上的亲核取代反应)

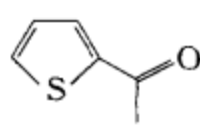
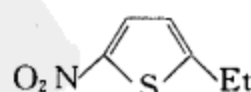
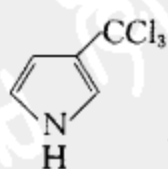
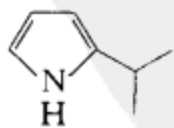
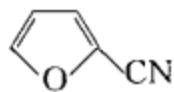
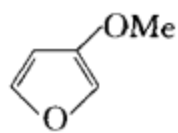


反应机理(羰基的亲核加成反应,对芳环而言,也可以看作是芳香亲电取代反应。)

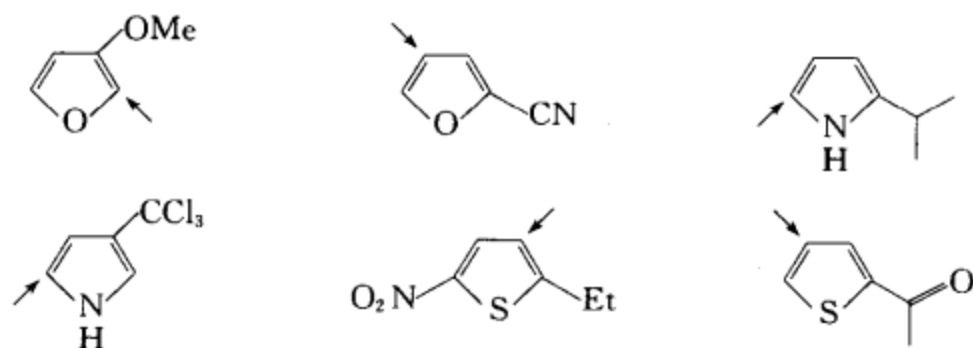


[考核内容] (1) 吡咯的性质;(2) 吡咯盐的性质;(3) 芳环上的各种重要反应(详见答案(i));
(4) 芳香亲电取代反应的机理, $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理或 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理,酰基碳上亲核取代反应的机理,羰基亲核加成的反应机理。

习题 20-10 若下列化合物发生硝化反应,请用箭头表示硝基主要进入芳环的哪一个位置:

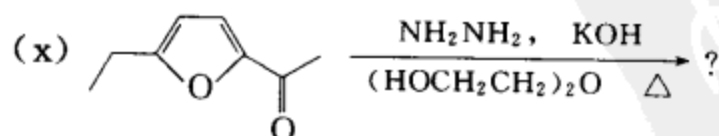
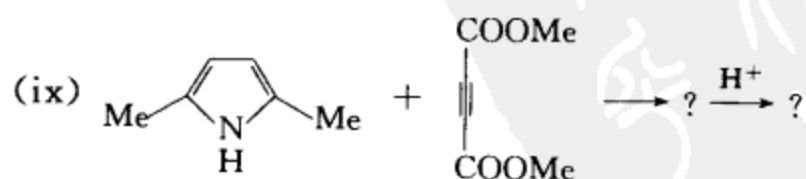
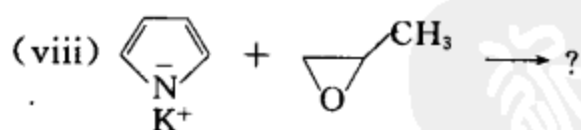
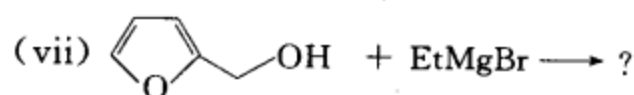
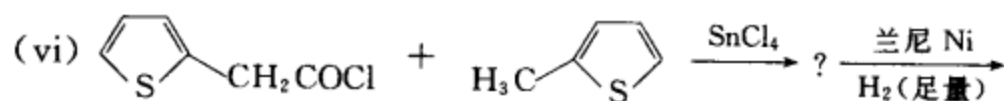
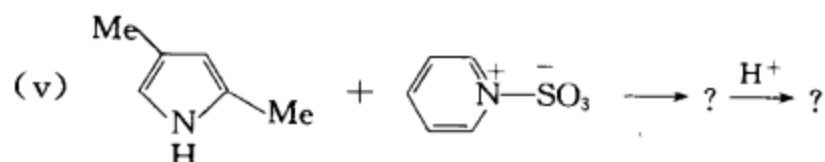
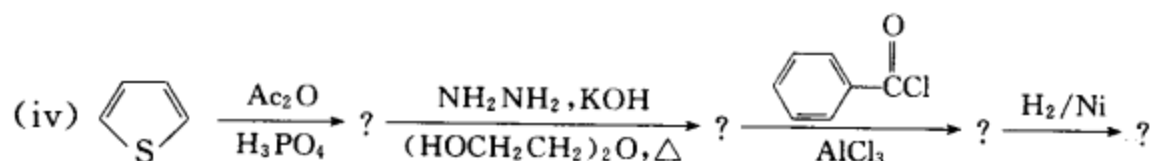
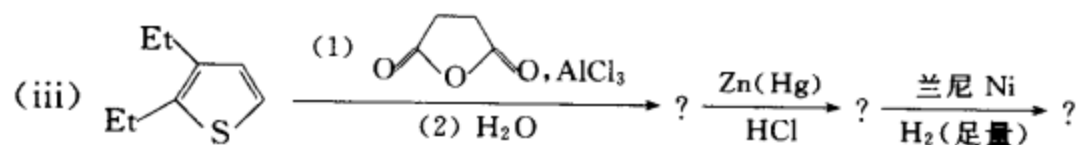
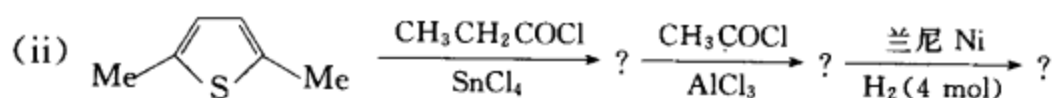
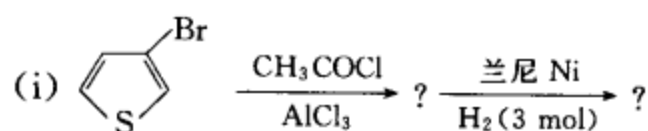


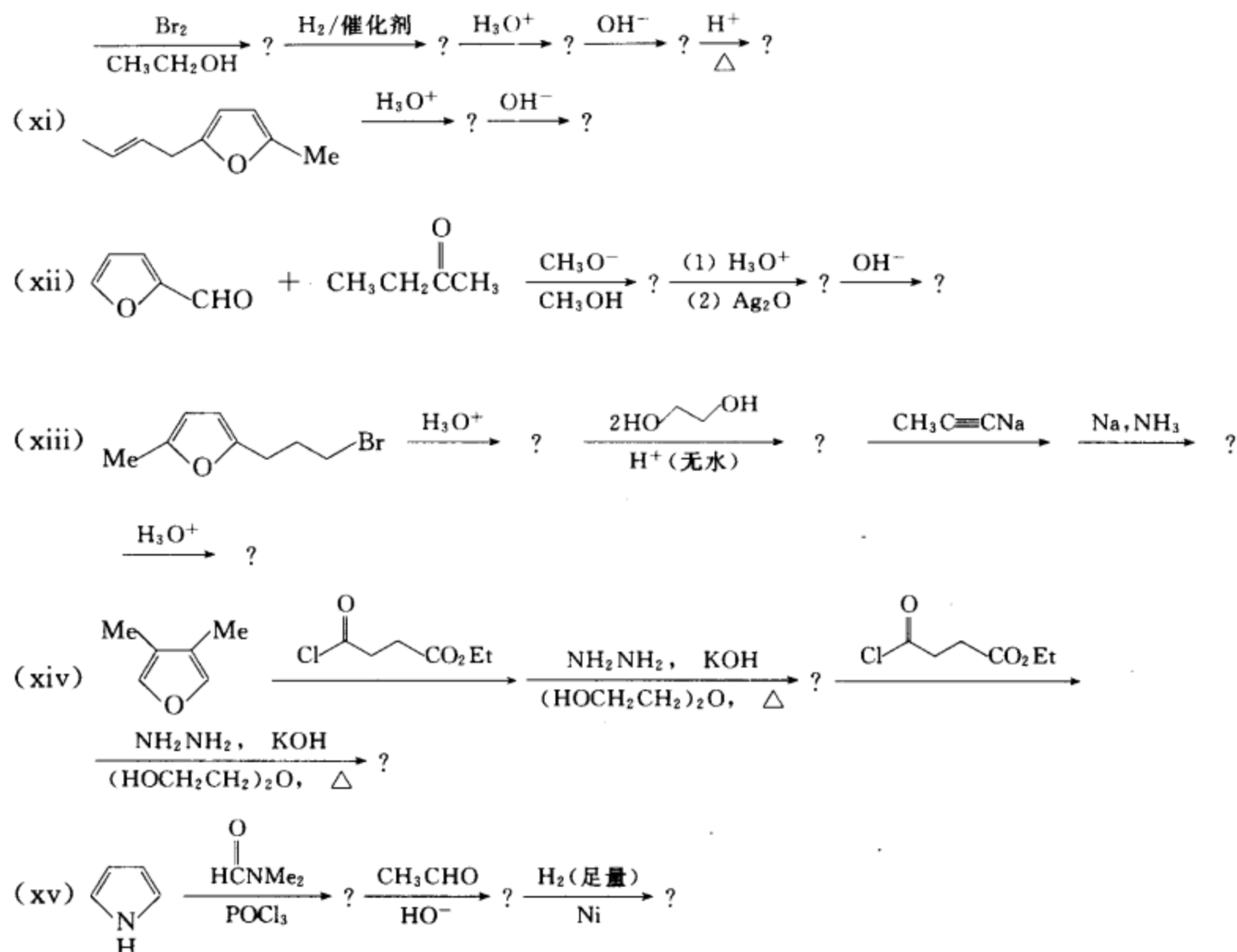
[答案]



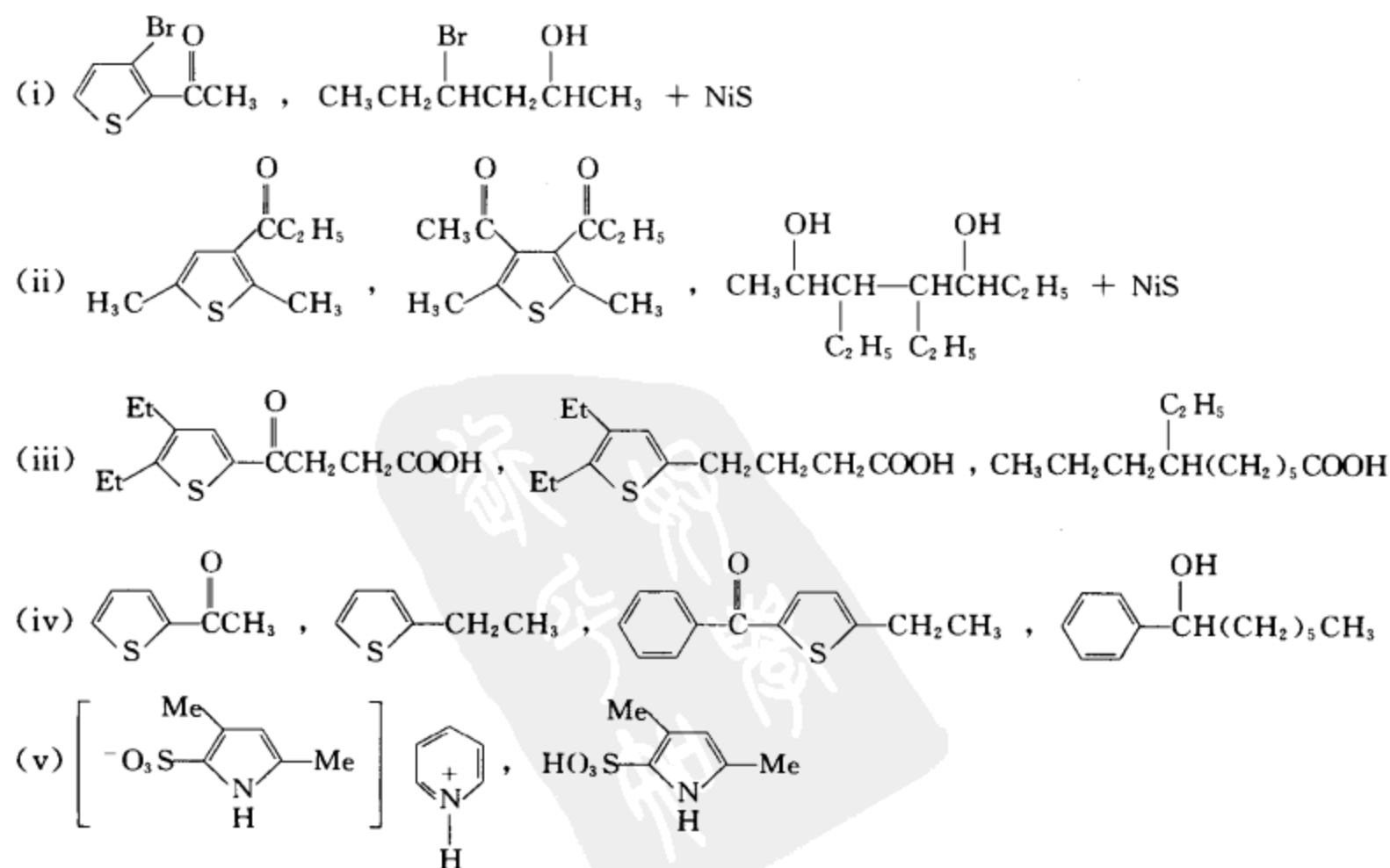
[考核内容] (1) 取代基的定位效应; (2) 杂原子的定位效应。

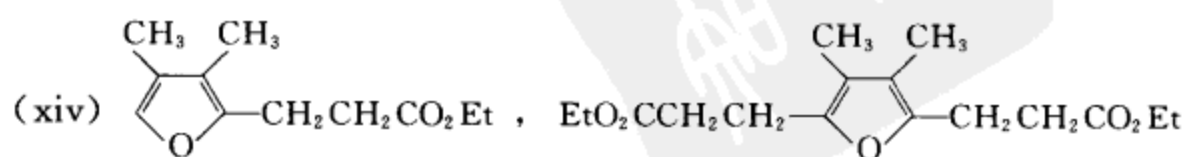
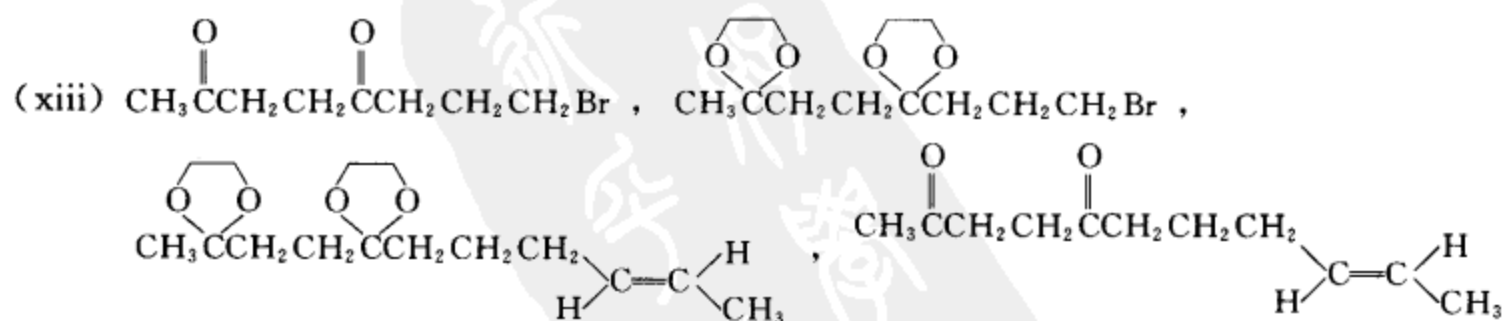
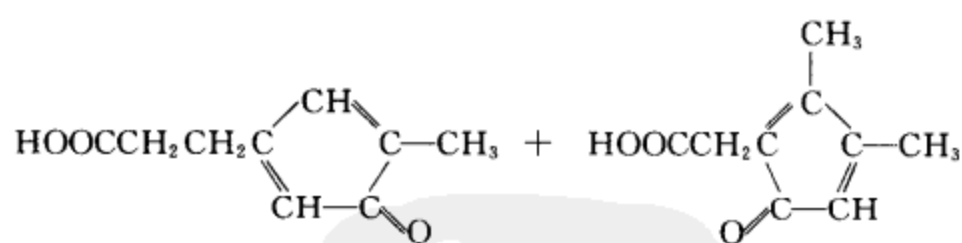
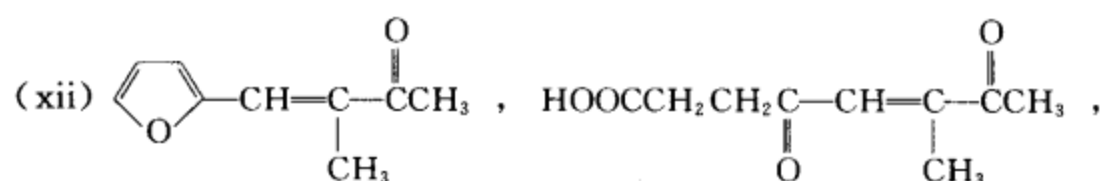
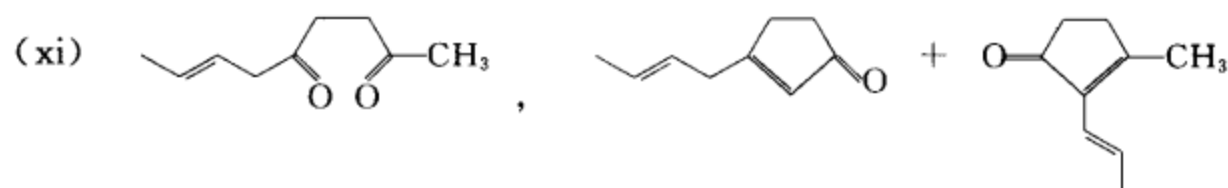
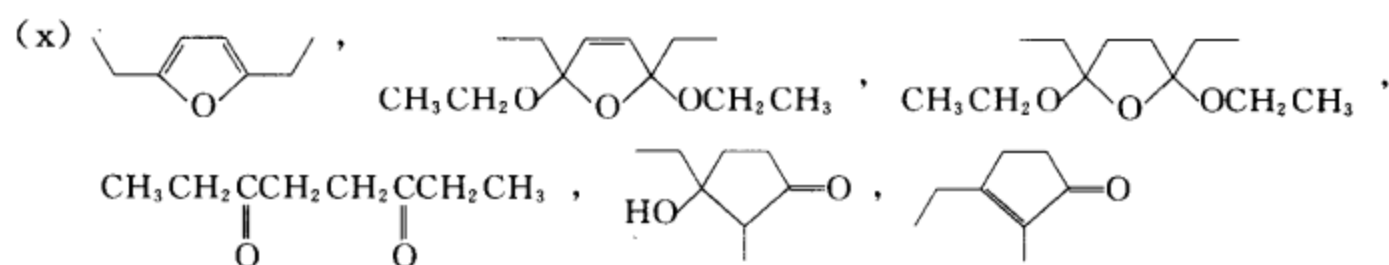
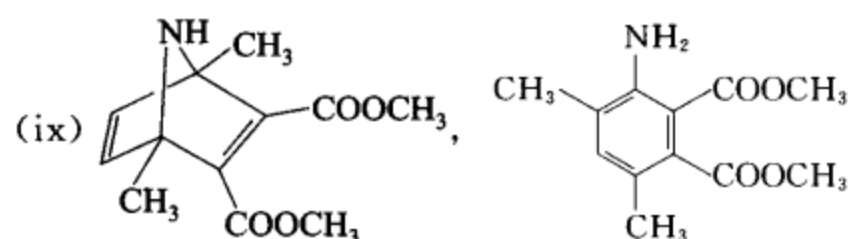
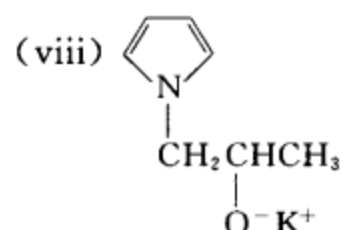
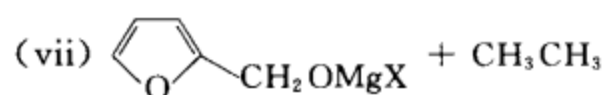
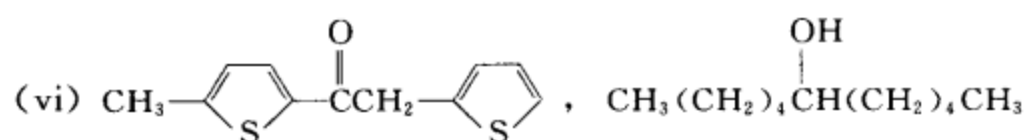
习题 20-11 完成下列反应, 写出主要产物:

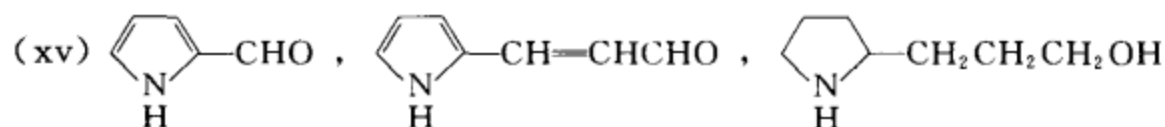




[答案]

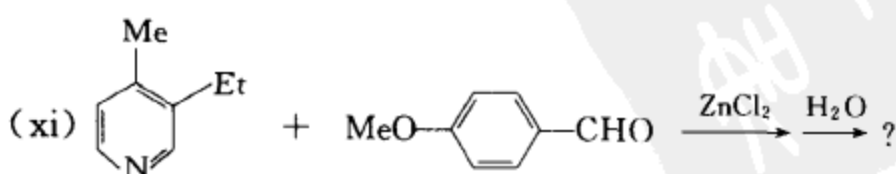
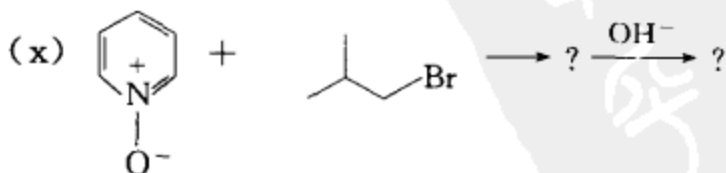
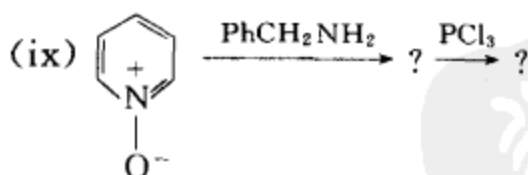
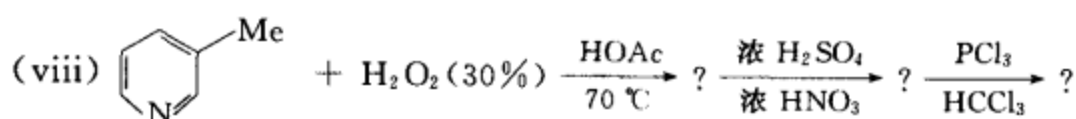
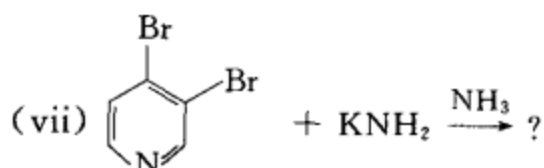
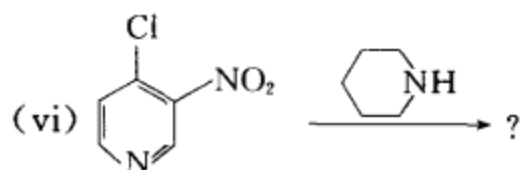
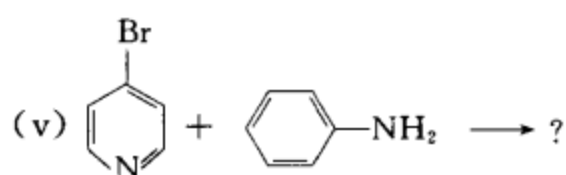
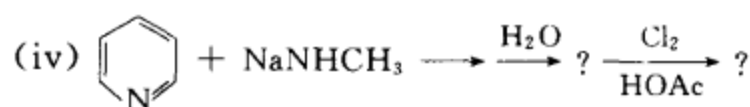
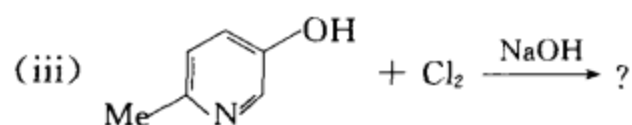
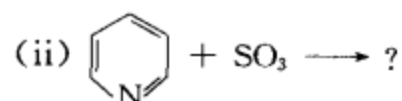
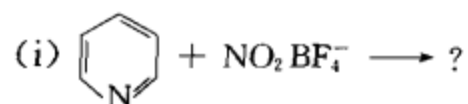


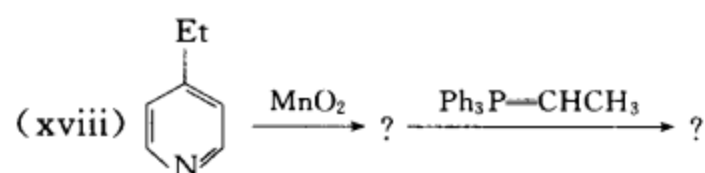
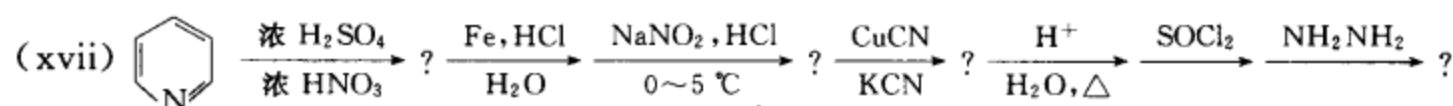
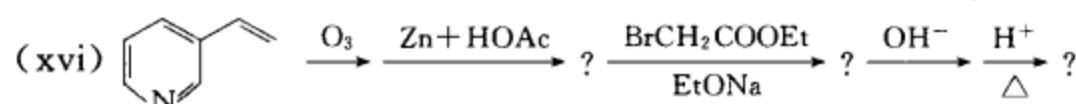
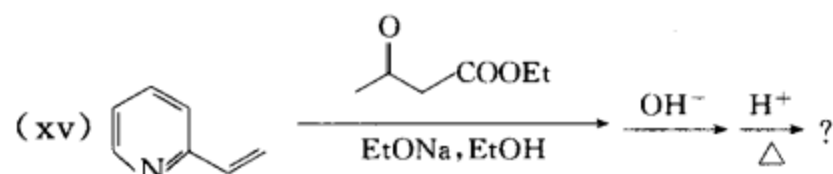
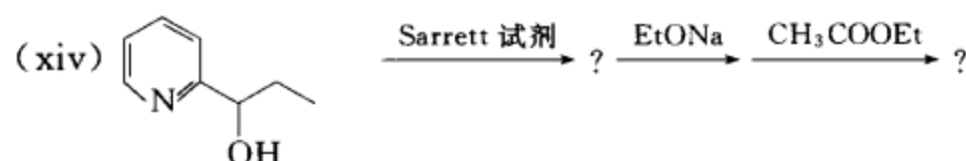
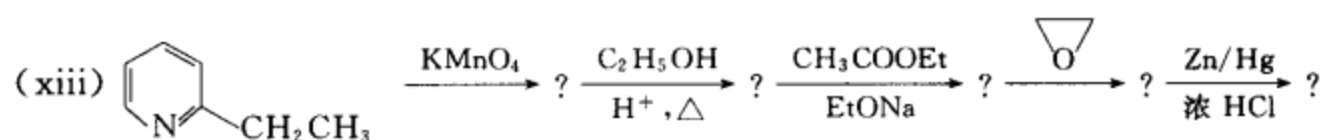
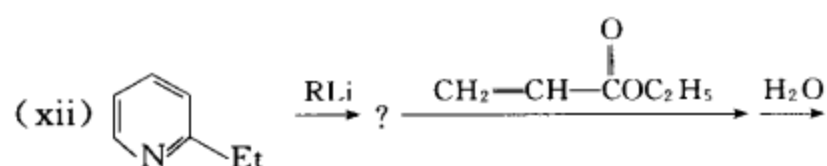




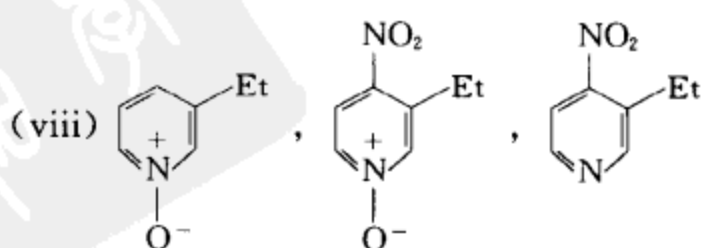
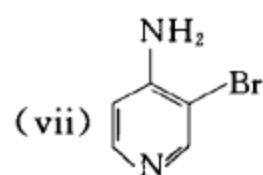
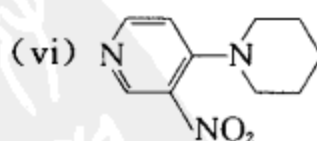
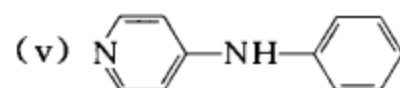
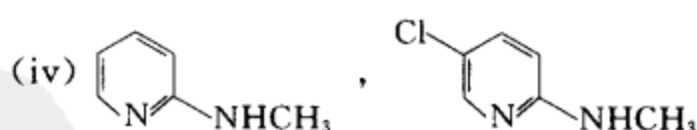
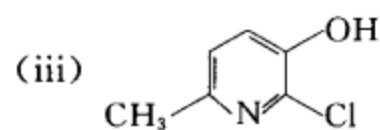
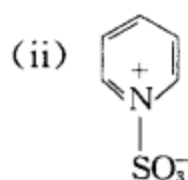
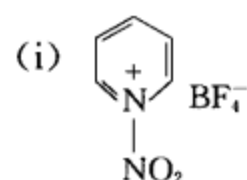
[考核内容] 呋喃、吡咯、噻吩及其衍生物的各种反应。

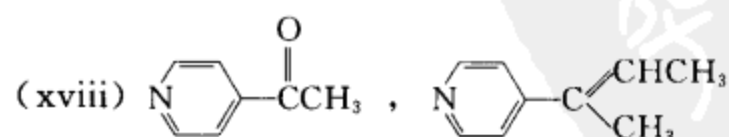
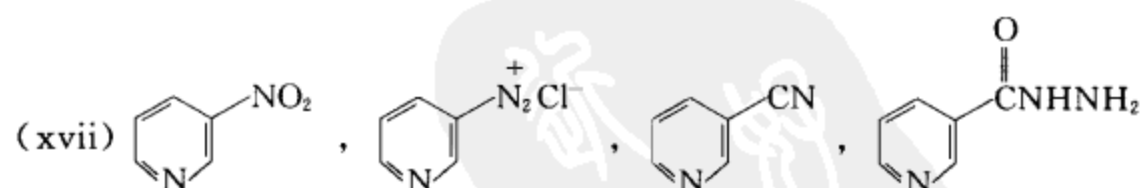
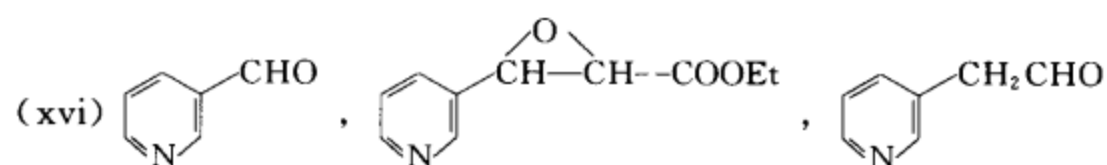
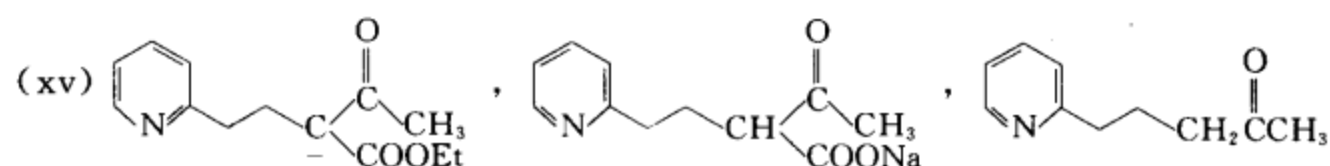
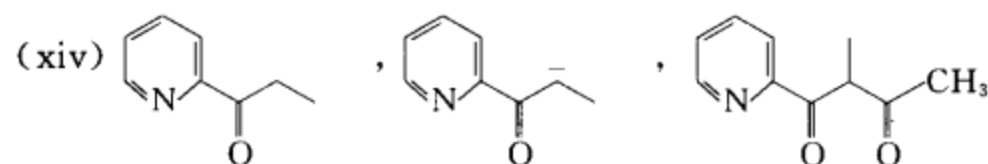
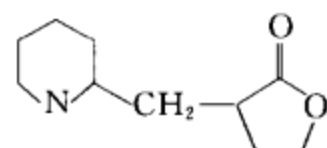
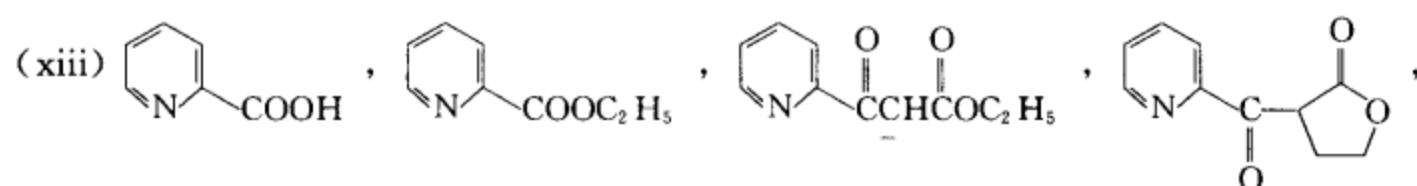
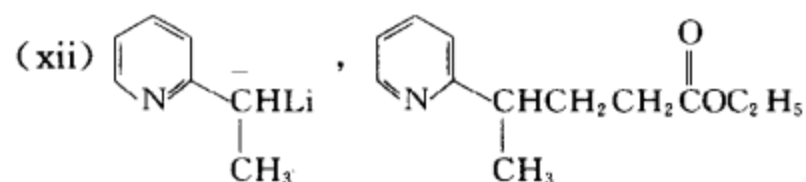
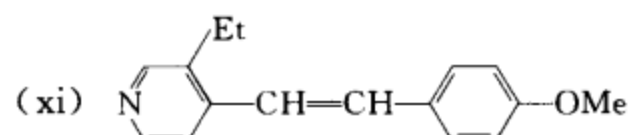
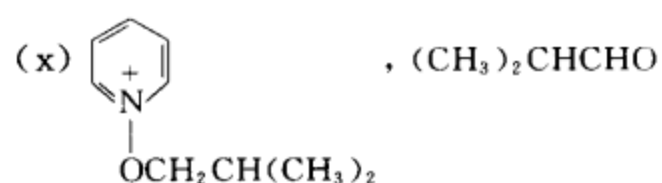
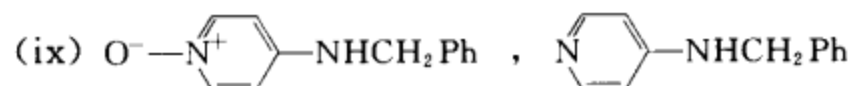
习题 20-12 完成下列反应, 写出主要产物。





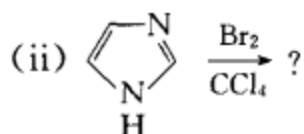
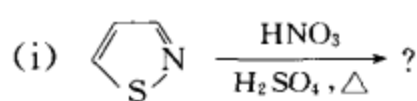
[答案]

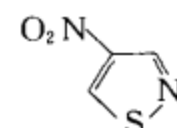




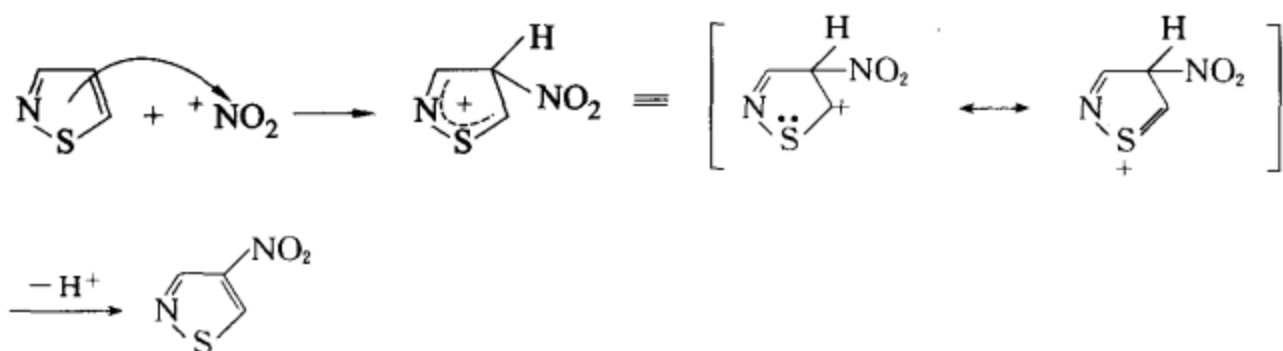
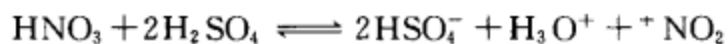
[考核内容] 吡啶的各种性质。

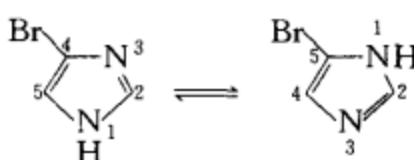
习题 20-13 完成下列反应式,并写出相应的反应机理。



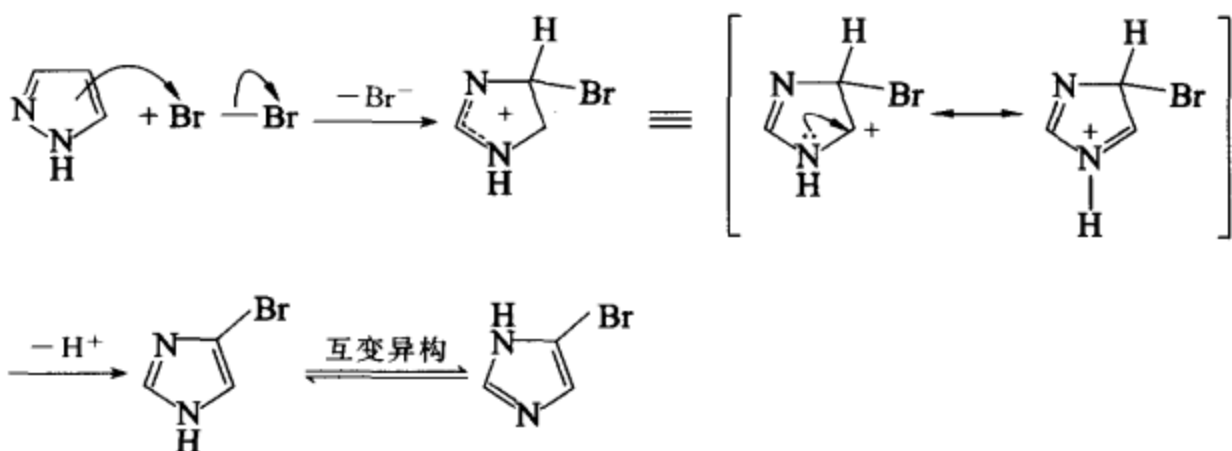
[答案] (i) 产物  (1,2-噻的亲电取代反应主要在 C-4 位上发生。)

反应机理:



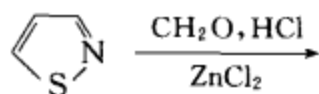
(ii) 产物  (1,3-噻的亲电取代反应主要在 C-4, C-5 位上发生。)

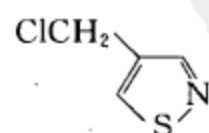
反应机理:



[考核内容] 1,2-噻、1,3-噻的亲电取代反应,定位规则,反应机理。

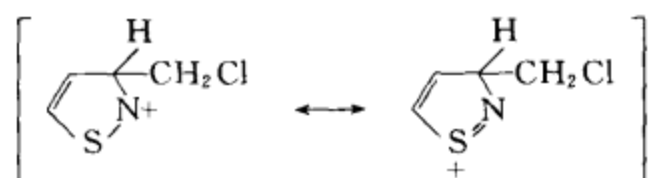
习题 20-14 写出下列反应的主要产物,并用共振理论解释定位效应。



[答案] 主要产物为 

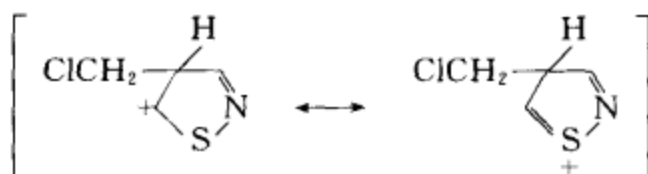
用共振论解释定位效应:

在 C-3 位进攻:

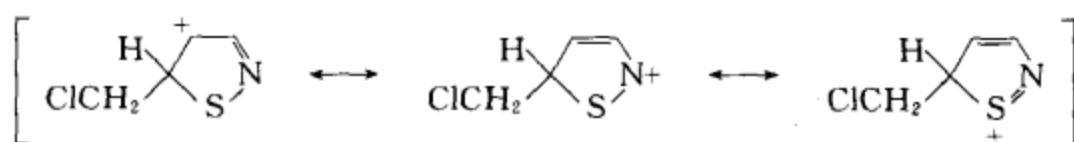


特别不稳定

在 C-4 位进攻:



在 C-5 位进攻:

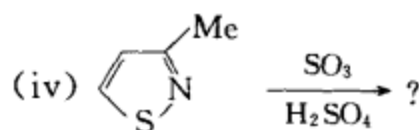
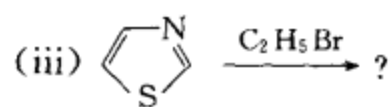
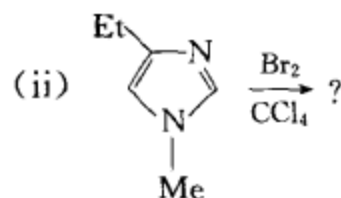
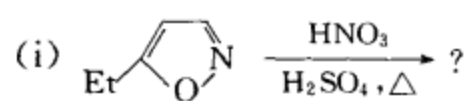


特别不稳定

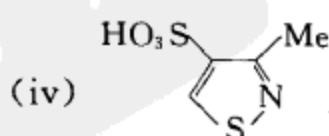
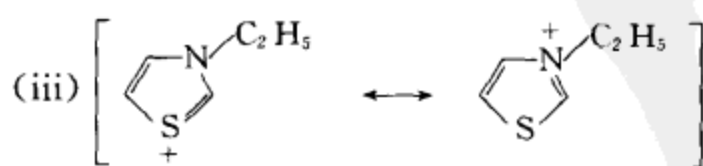
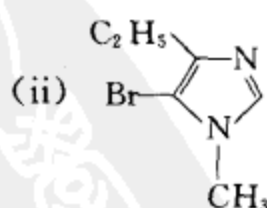
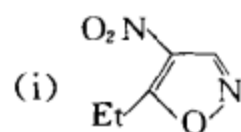
在 C-3、C-5 位进攻时,有带 6 电子 N^+ 的共振结构,在 C-4 位进攻,有带 6 电子 C^+ 的共振结构,因为 N 的电负性比 C 大,所以,带 6 电子 N^+ 的结构很不稳定,所以主要产物为 C-4 位进攻的产物。

[考核内容] (1) 1,2-噻的亲电取代反应;(2) 用共振论解释 1,2-噻亲电取代反应的定位规则。

习题 20-15 完成下列反应:

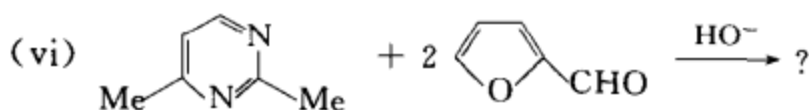
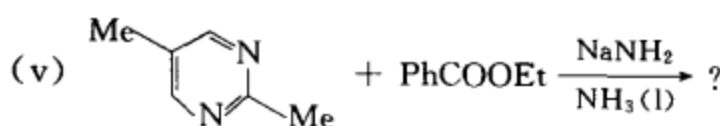
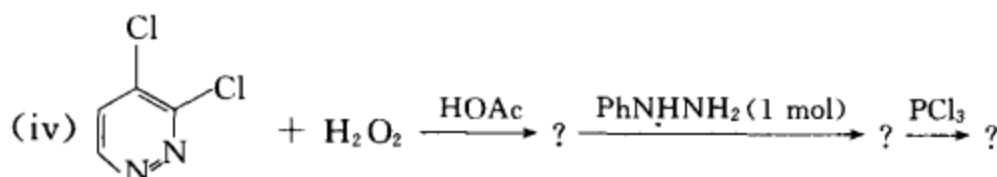
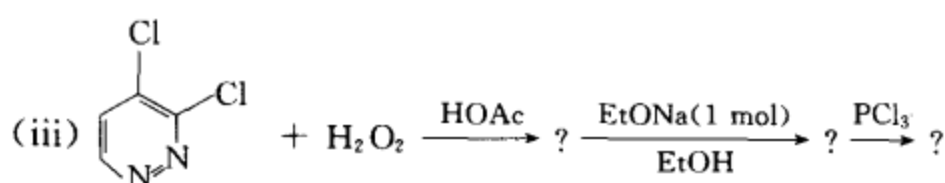
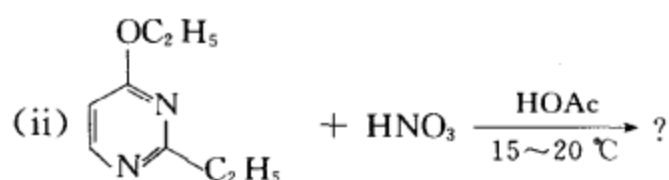
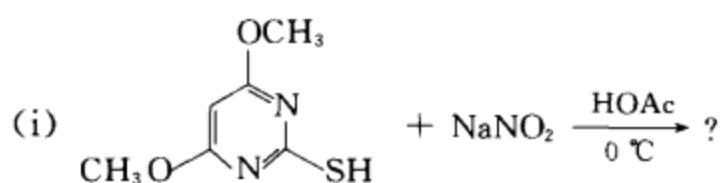


[答案]

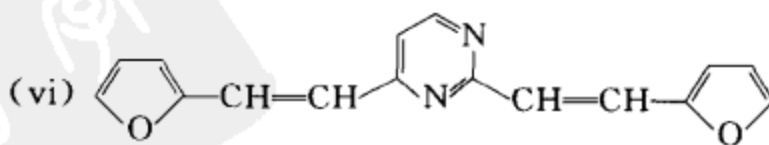
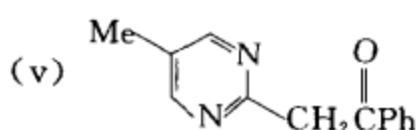
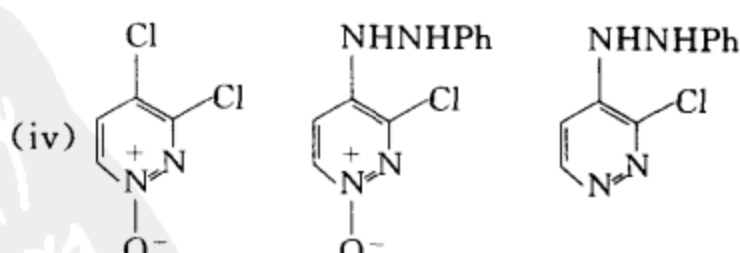
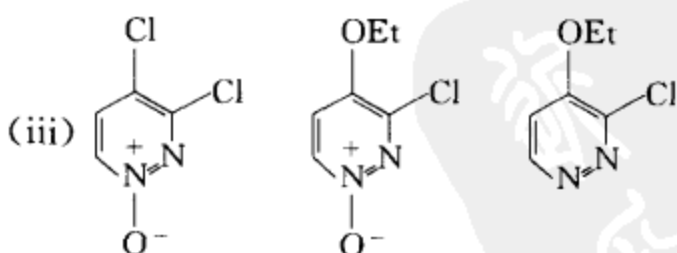
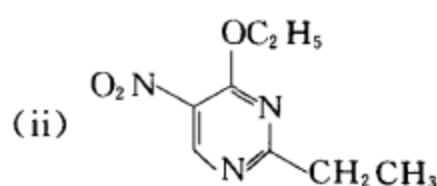
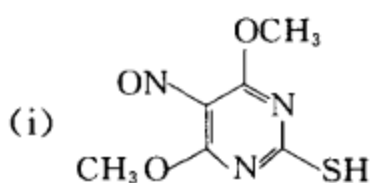


[考核内容] 1,2-唑和 1,3-唑的亲电取代反应, 定位规则。

习题 20-16 完成下列反应, 写出主要产物:

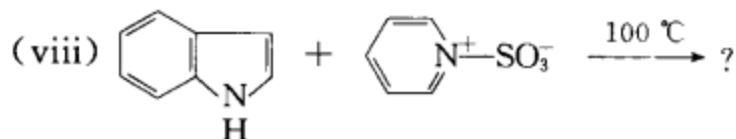
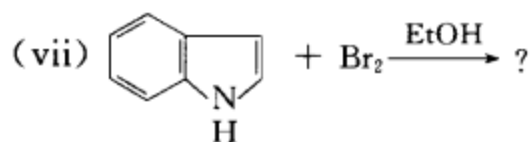
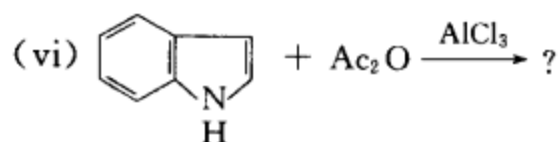
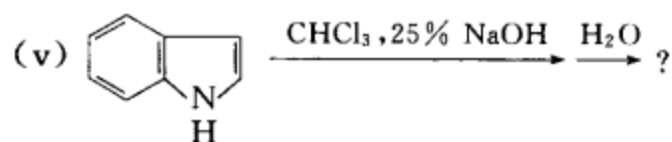
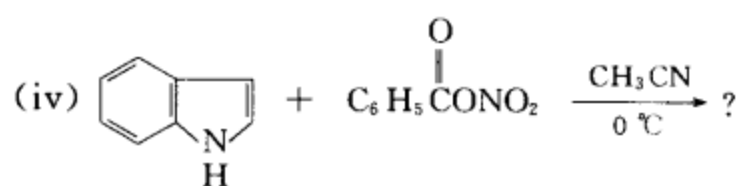
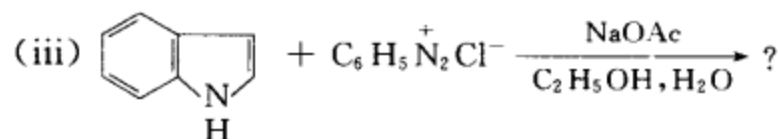
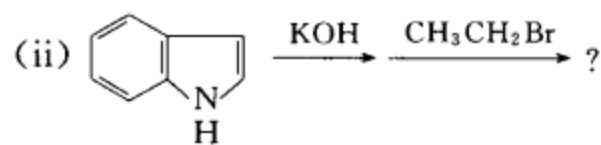
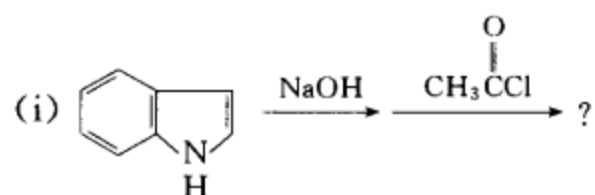


[答案]

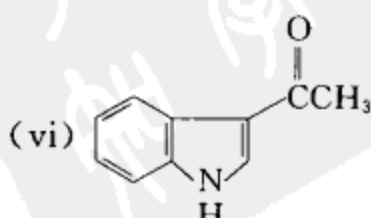
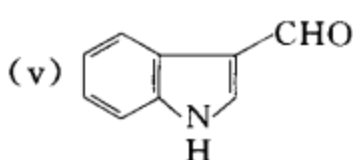
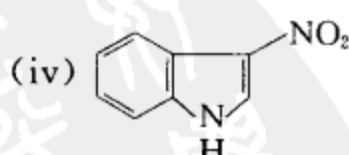
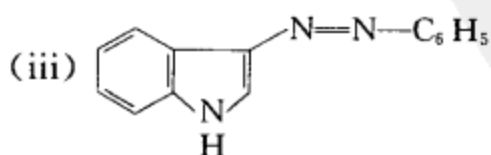
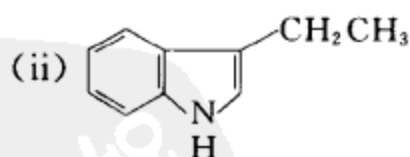
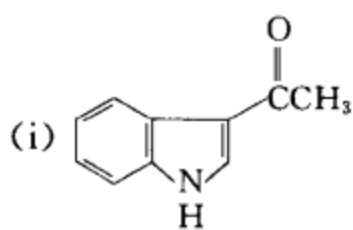


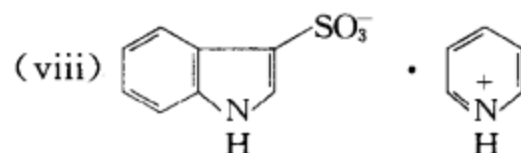
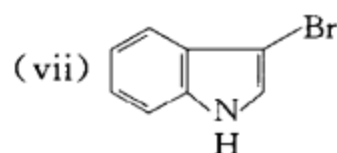
[考核内容] 嘧啶类化合物的各种反应。

习题 20-17 完成下列反应式, 写出主要产物。



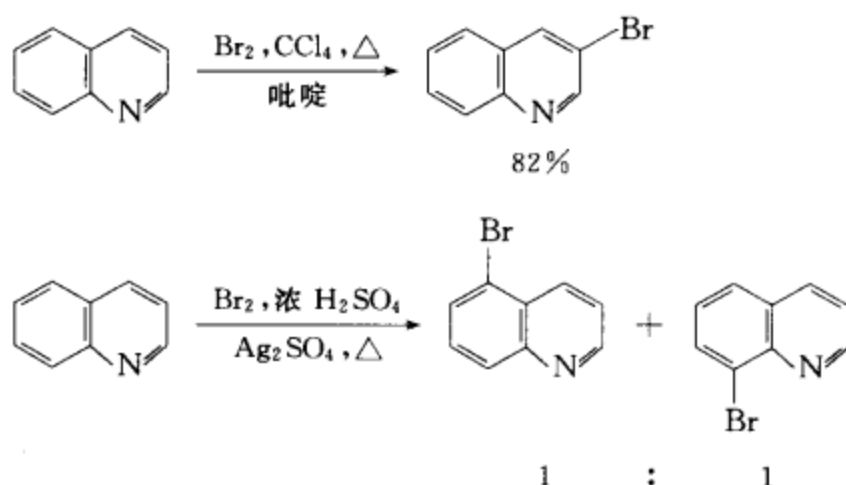
〔答案〕 吲哚的芳香亲电取代反应主要在 C-3 位上发生。





[考核内容] 吲哚环上的各种反应。

习题 20-18 解释下面两个实验结果。



[答案] 上述实验结果表明:反应体系的环境对喹啉芳香亲电取代反应的定位有影响。在强酸介质中反应时,喹啉氮上能接受质子,形成氮正离子,致使杂环上的电子云密度降低,亲电取代反应较难发生,所以溴化反应主要在苯环上发生。当反应在有机溶剂中进行时,N没有接受质子,由于氮的电负性大于碳,致使杂环上的电子云密度比苯环上的高,所以溴化反应主要在杂环上发生。

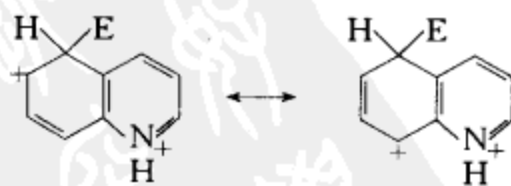
[考核内容] 反应体系对反应定位影响的分析。

习题 20-19 在酸性条件下,喹啉和异喹啉的亲电取代反应为什么在 C-5 和 C-8 位上发生?

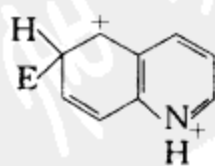


[答案] (1) 在强酸作用下,氮与质子结合,形成氮正离子,致使杂环上的电子云密度降低,所以芳香亲电取代反应在苯环上发生。

(2) 芳香亲电取代反应在 C-5、C-8 位上发生,可以用中间体正离子的稳定性来说明。如果亲电试剂在 C-5 位或 C-8 位进攻,有两个具有保留吡啶环系的稳定的极限式参与共振;



而在 C-6 位进攻,只有一个具有保留吡啶环系的稳定的极限式参与共振。



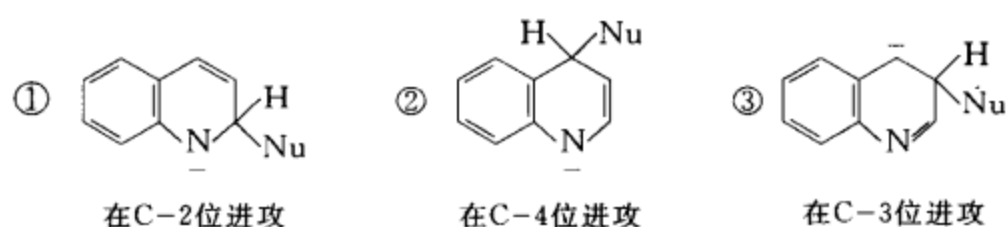
前者中间体正离子稳定,过渡态势能低,故喹啉的亲电取代反应在 C-5 及 C-8 位发生。

同样理由,异喹啉的亲电取代反应也在 C-5 或 C-8 位发生,但主要在 C-5 位。

[考核内容] 喹啉、异喹啉芳香亲电取代反应定位规律的分析。

习题 20-20 请用共振理论解释,喹啉的芳香亲核取代反应为什么主要在 C-2、C-4 位发生,而异喹啉的芳香亲核取代反应为什么主要在 C-1 位发生?

[答案] 这可以从中间体负离子的稳定性来解释。



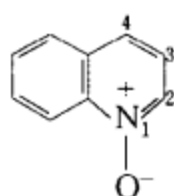
亲核试剂在喹啉的 C-2、C-4 位上进攻时,各有一个保留完整苯环结构且负电荷在电负性较大的氮上的共振极限式①或②,由于该共振结构较稳定,因此在喹啉环上的这些位置发生反应,过渡态势能较低,反应易于进行。而亲核试剂在喹啉的 C-3 位上进攻时,只能得到一个保留完整苯环结构,而负电荷在碳上的共振式③,该共振结构不如①、②稳定,所以反应不易在 C-3 位上发生。

异喹啉的定位情况分析与上述类似。

[考核内容] 用共振理论解释喹啉、异喹啉芳香亲电取代反应的定位规律。

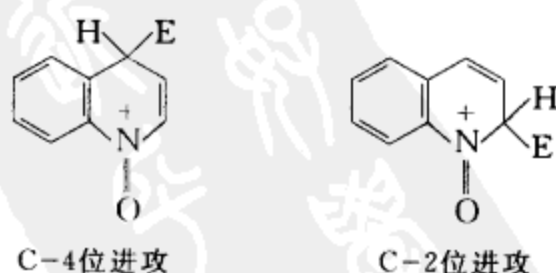
习题 20-21 请分析喹啉的 N-氧化物的芳香亲电取代反应在哪个位置上发生,为什么?

[答案] 芳香亲电取代反应主要在 C-2 位、C-4 位上发生。



原因如下:① 因为当亲电试剂进攻时,连在杂环氮上的氧具有提供电子的能力,可使杂环的电子云密度升高,所以亲电取代反应在杂环上发生。

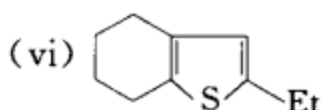
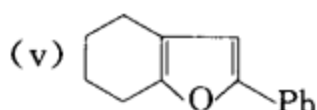
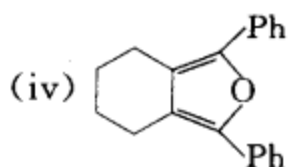
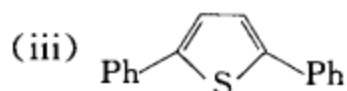
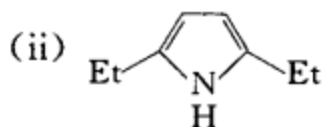
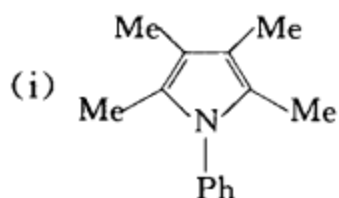
② 当亲电试剂进攻 C-2 或 C-4 位时,都有一个所有原子都满足八隅电子构型的极限式参与共振,杂化体相对比较稳定。



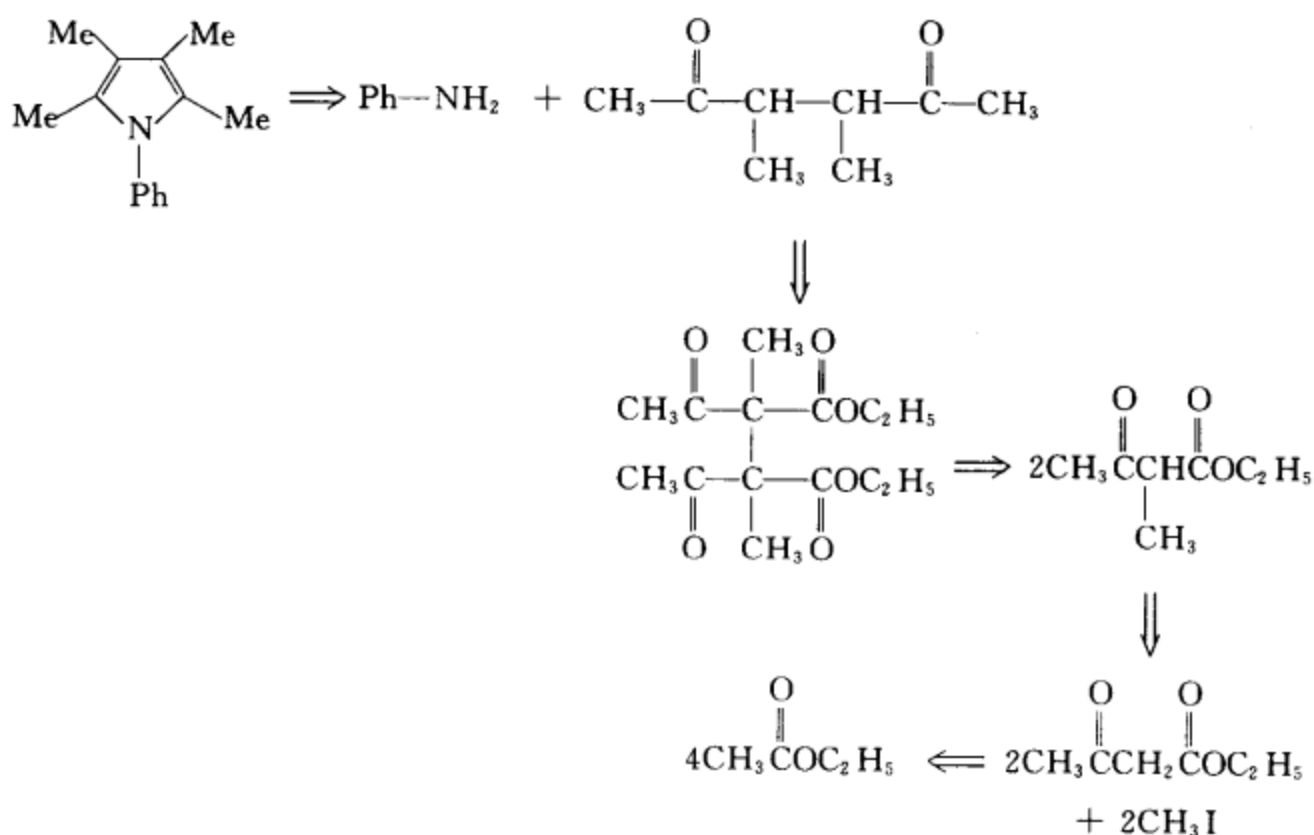
而在 C-3 位进攻时,没有这种稳定的极限式参与共振。所以,喹啉 N-氧化物的芳香亲电取代反应在 C-2、C-4 位进行。

[考核内容] 喹啉 N-氧化物芳香亲电取代反应定位规律的分析。

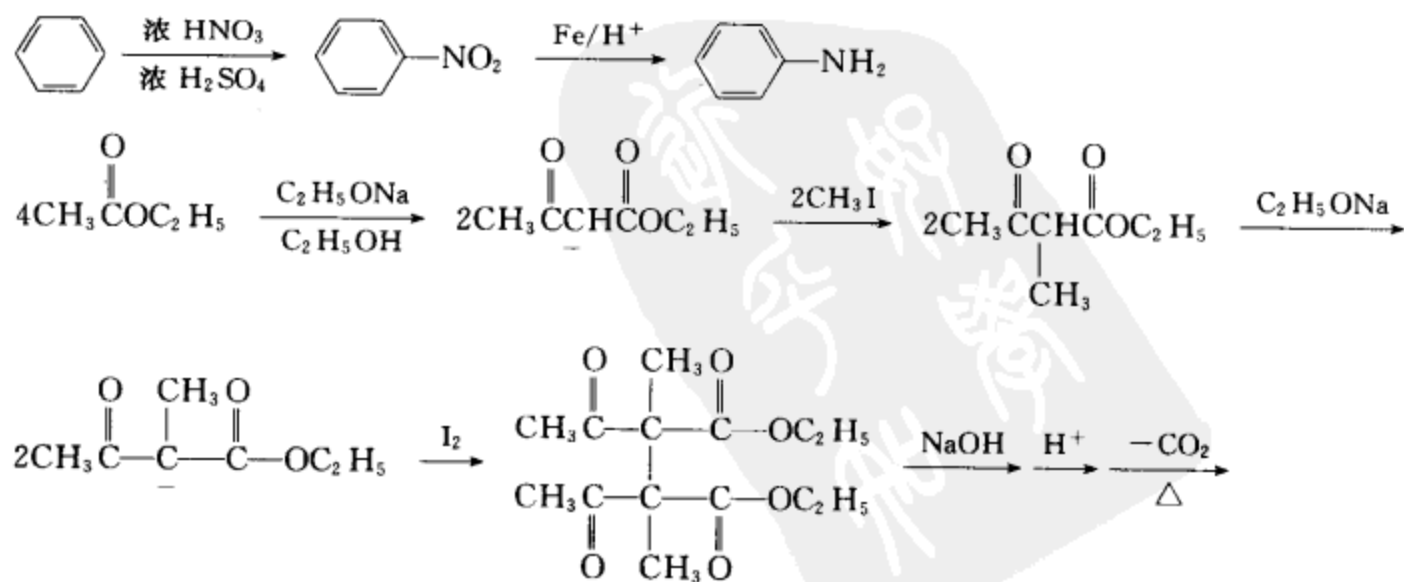
习题 20-22 选用合适的原料制备下列化合物。

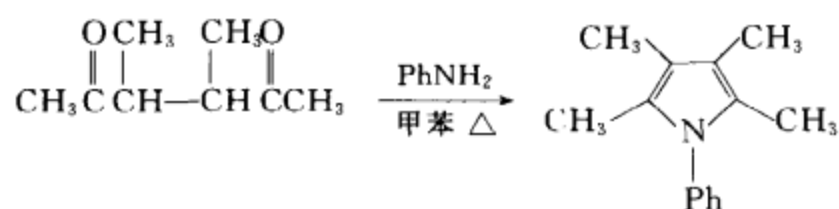


【答案】 (i) 逆合成分析

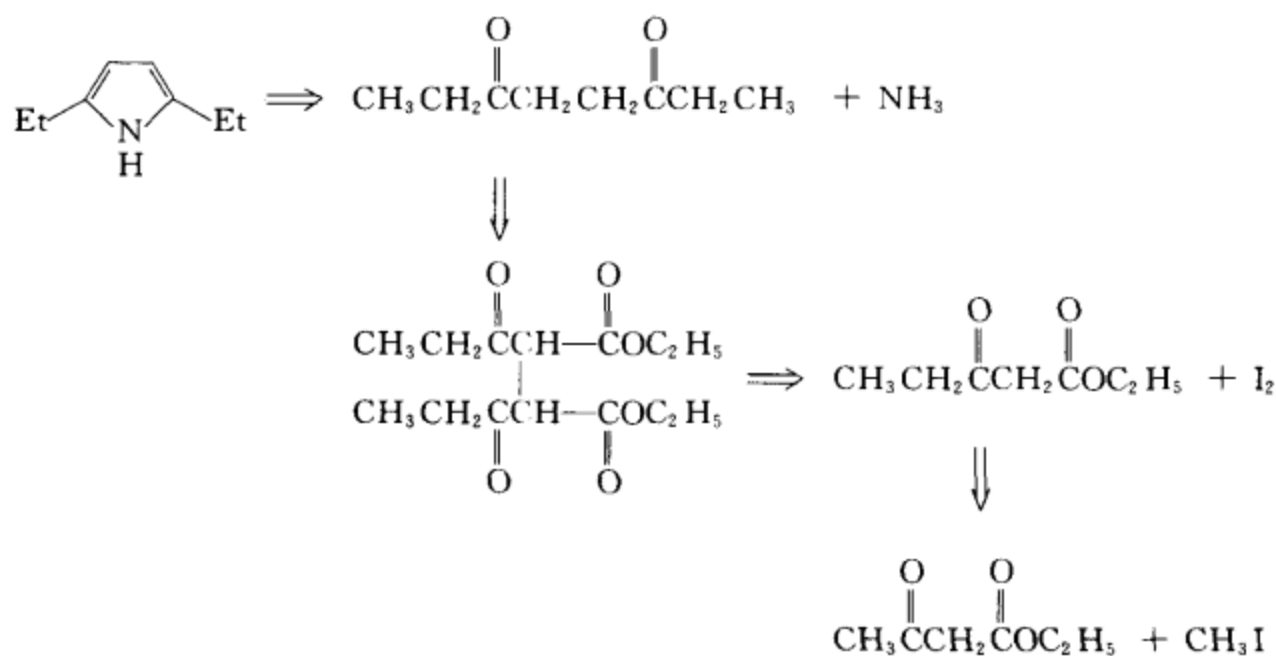


合成设计:

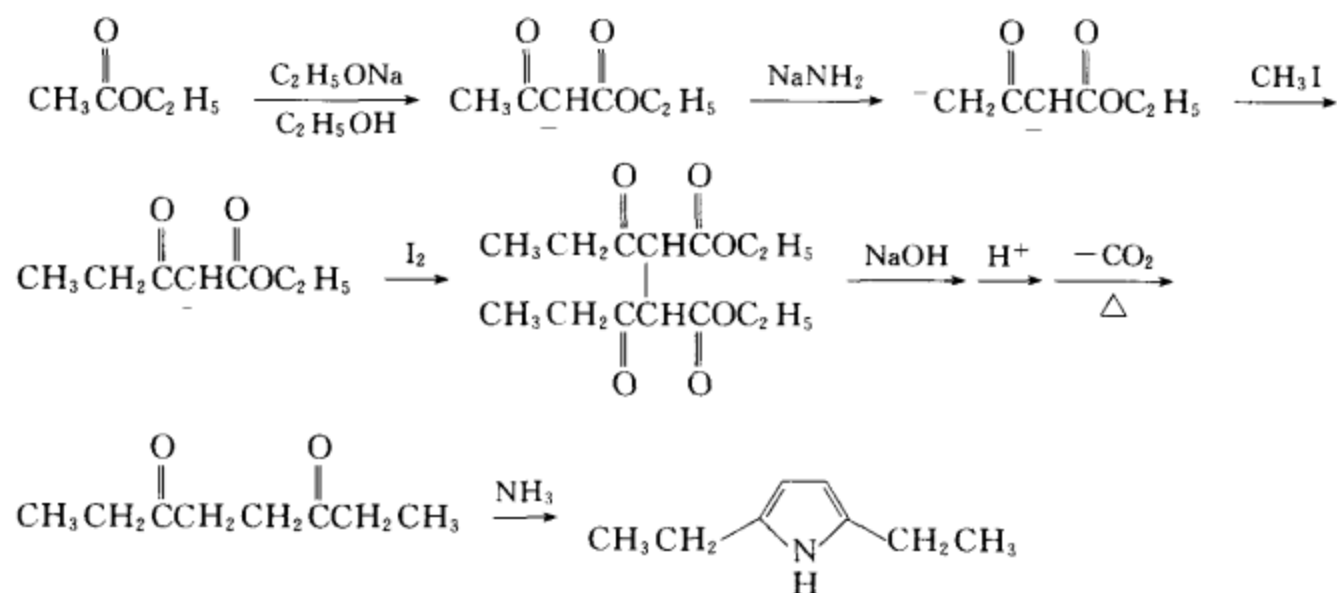




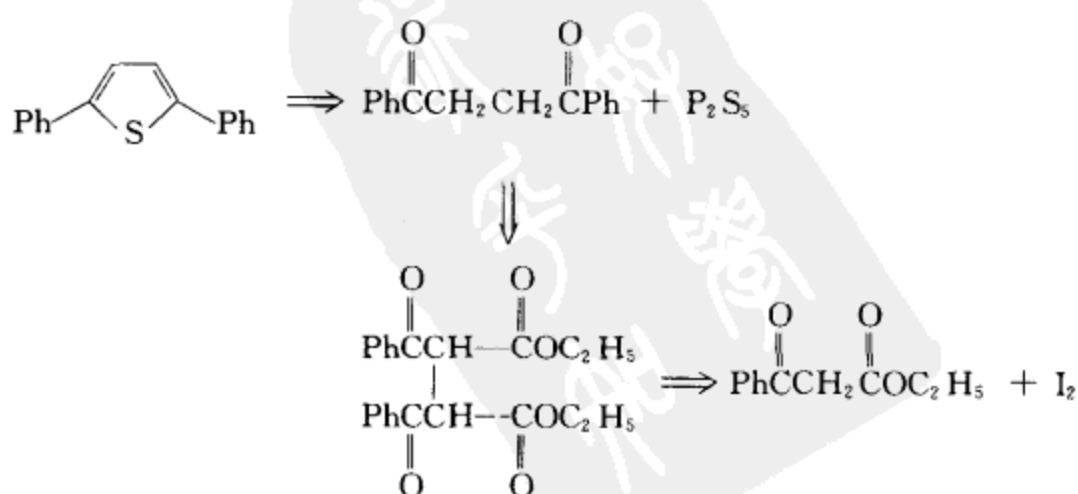
(ii) 逆合成分析

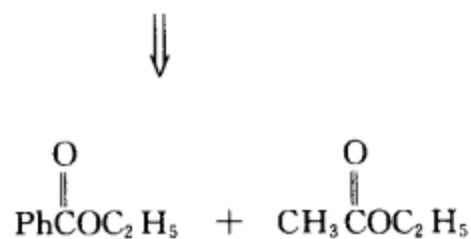


合成设计:

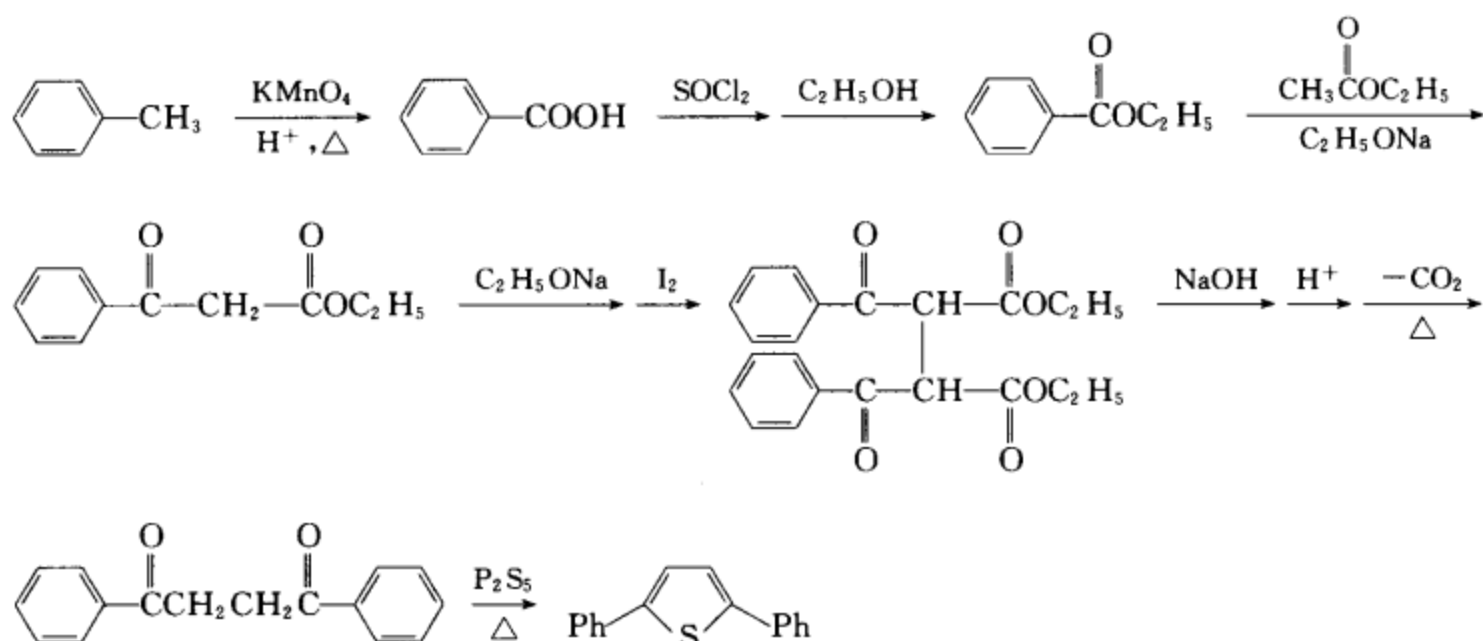


(iii) 逆合成分析

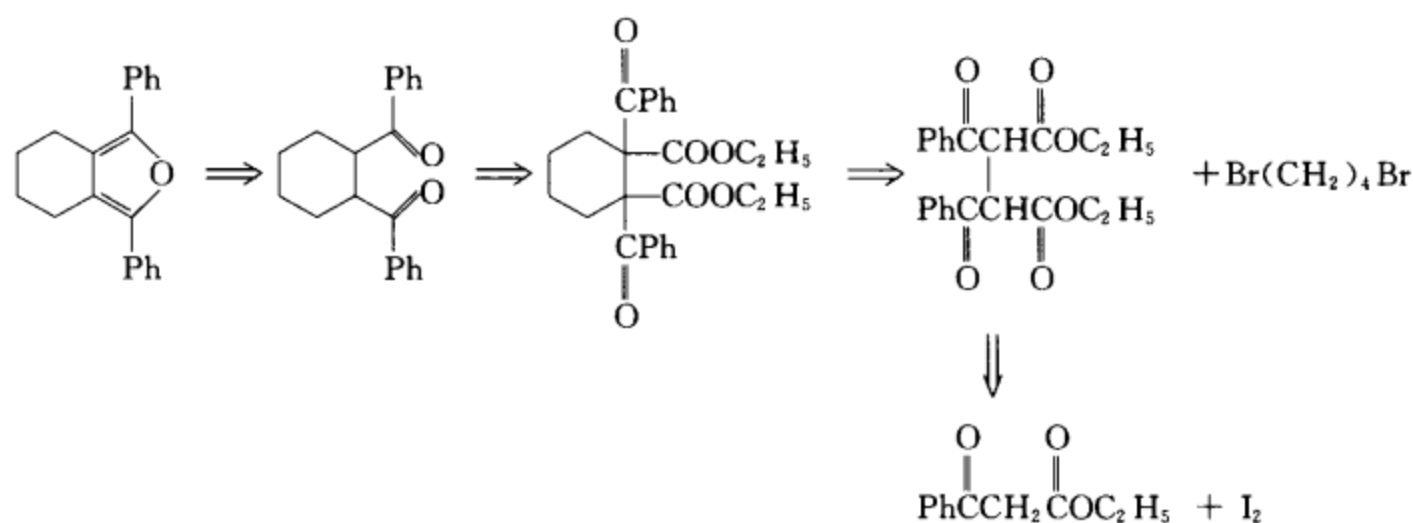




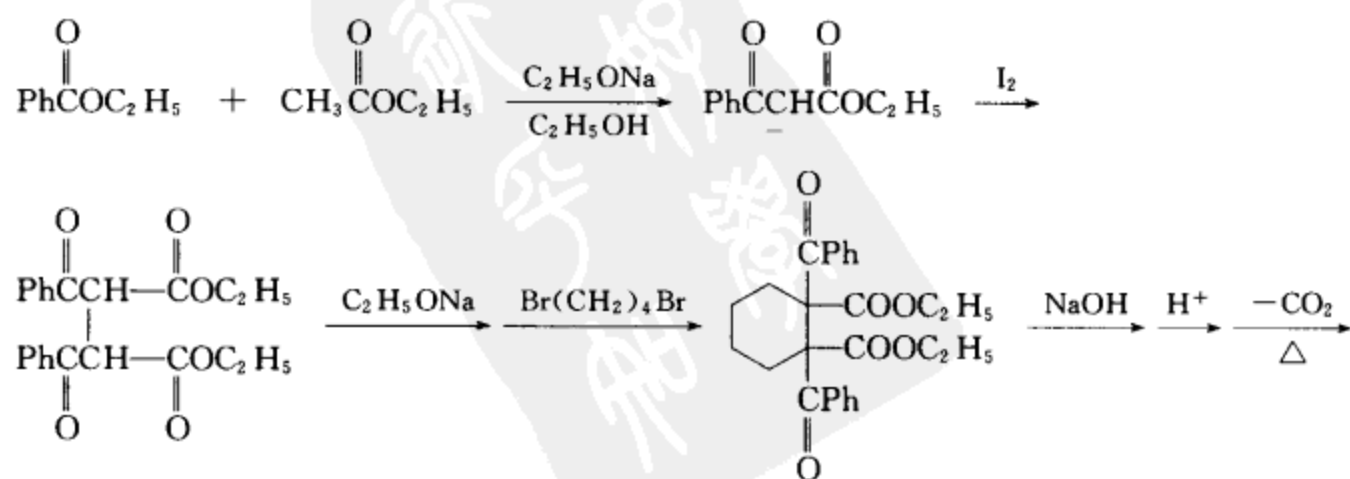
合成设计:

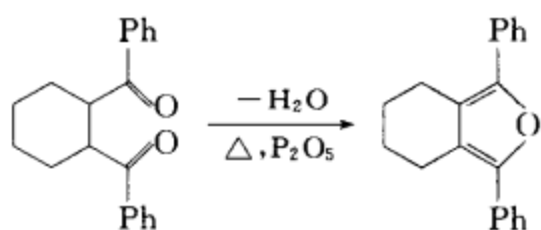


(iv) 逆合成分析

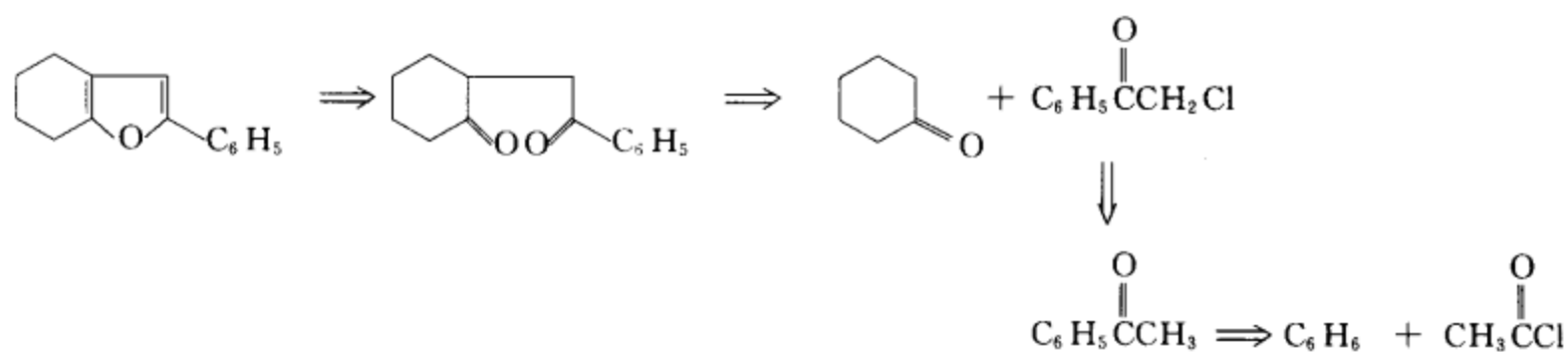


合成设计:

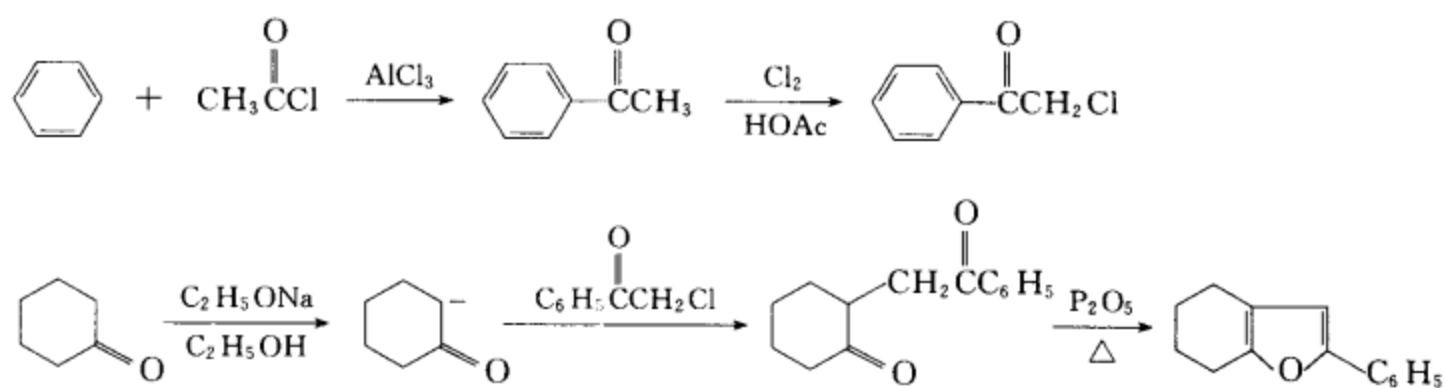




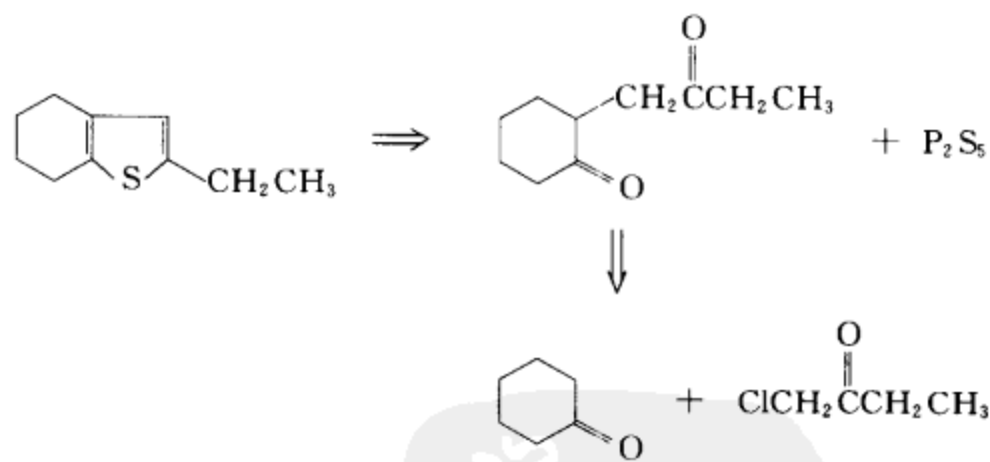
(v) 逆合成分析



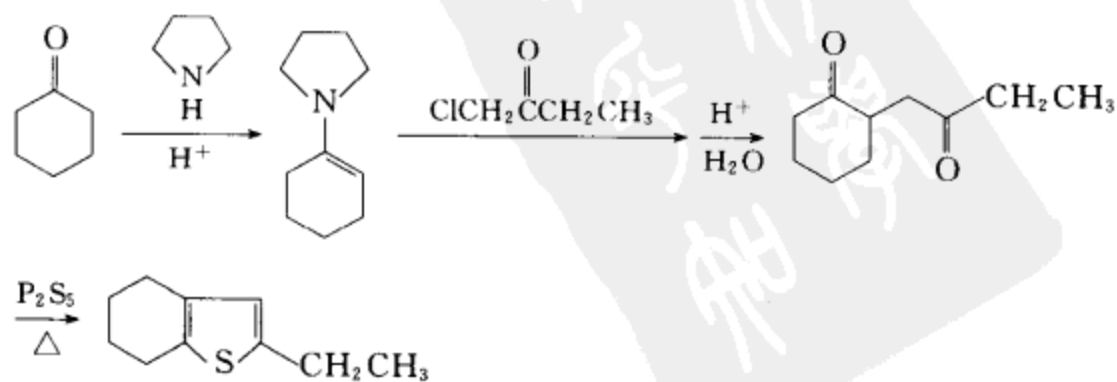
合成设计:



(vi) 逆合成分析

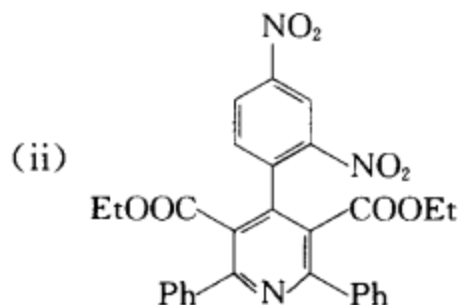
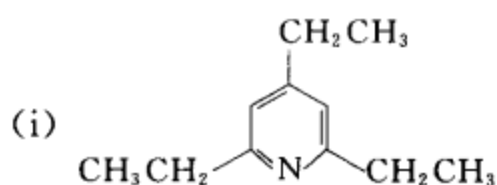


合成设计:

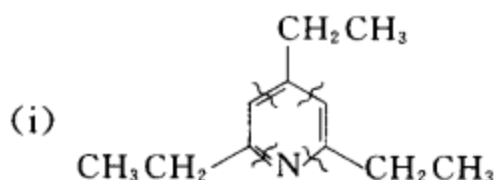


[考核内容] (1) 1,4-二羰基化合物的一般合成方法;(2) β -二羰基化合物的合成及它们的酮式分解;(3) 利用 1,4-二羰基化合物合成咪唑、吡咯、噻吩类化合物。

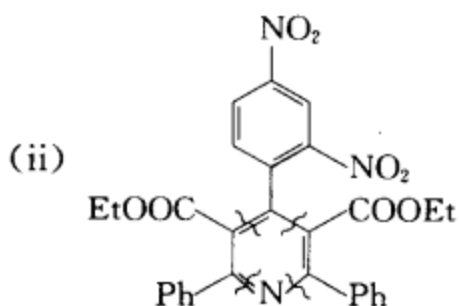
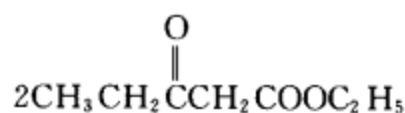
习题 20-23 请对下列化合物作出合理的切割,并指出它们的合成前体。



[答案] 用波纹线来切割:



原料前体为: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}, \text{NH}_3$



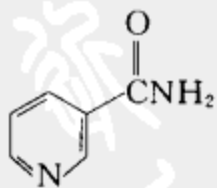
原料前体为: , NH_3



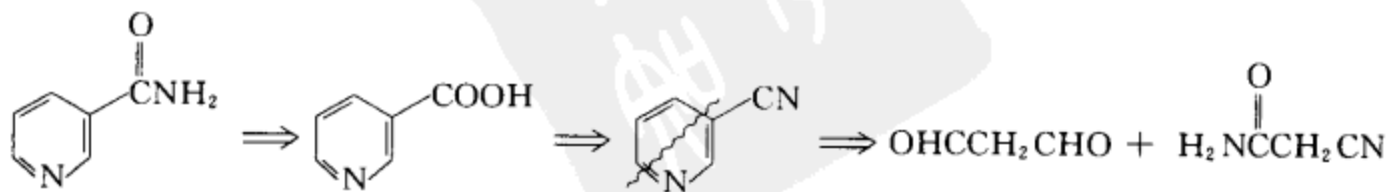
[考核内容] 通过切割,推出目标化合物的合成前体。

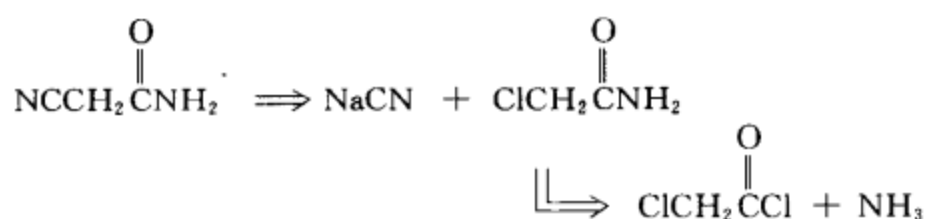
习题 20-24 3-吡啶甲酰胺又称为烟酰胺,它能参与机体的氧化还原过程,能促进组织的新陈代谢。请选用不超过四个碳的有机物和合适的无机试剂合成烟酰胺。

[答案] 烟酰胺的结构式为:

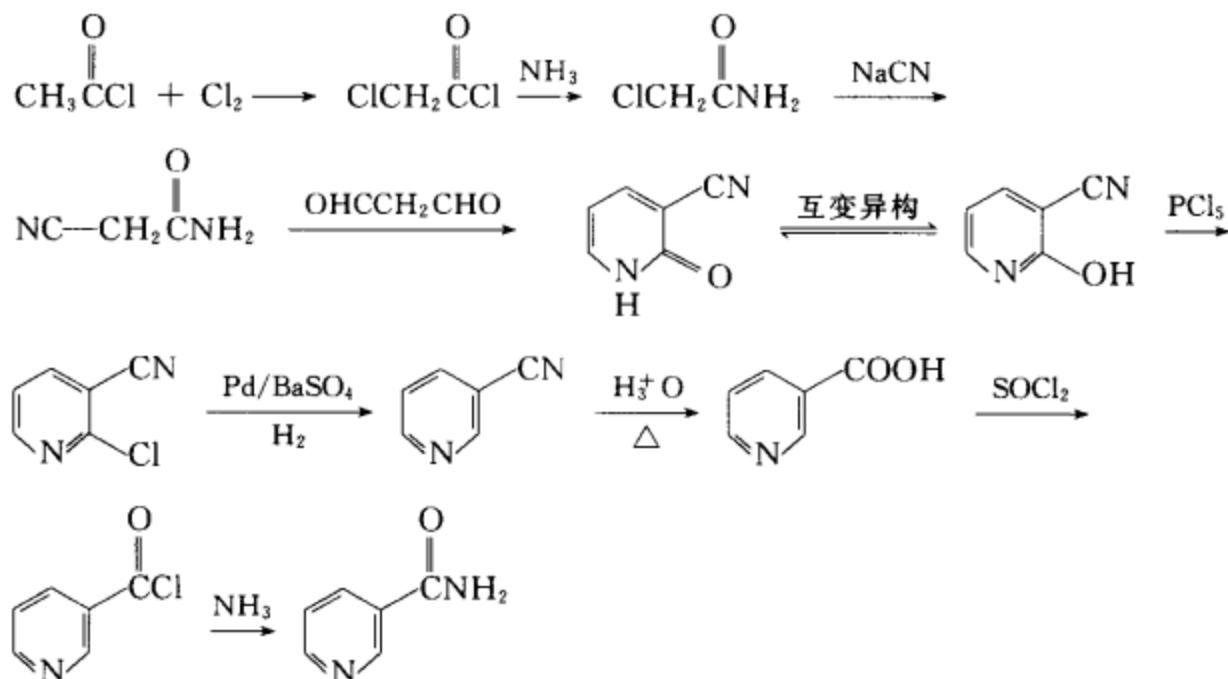


逆合成分析:





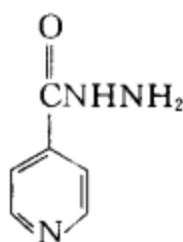
合成设计:



[考核内容] (1) 根据名称写出结构;(2) 吡啶类化合物的逆合成分析和合成设计。

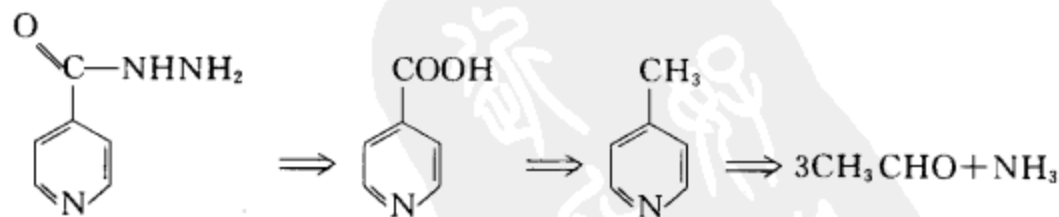
习题 20-25 “雷米封”是一个很好的医治结核病的药物,通过查阅文献回答下列问题。

- (i) 写出“雷米封”的结构式。
- (ii) 根据结构式写出“雷米封”的学名。
- (iii) 选用不超过四个碳的有机物和合适的无机试剂合成“雷米封”。

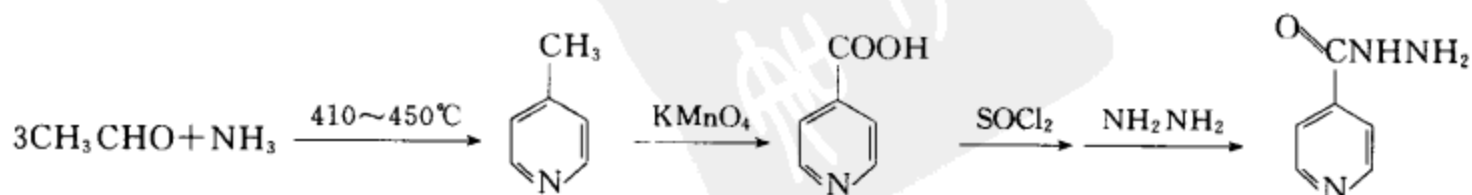


[答案] (i) “雷米封”的结构式为

- (ii) 其学名为 4-吡啶甲酰肼(也称为异烟肼)

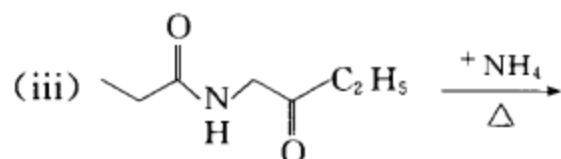
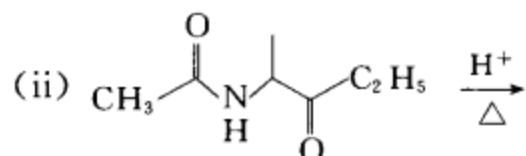
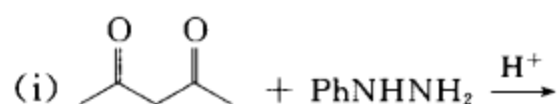


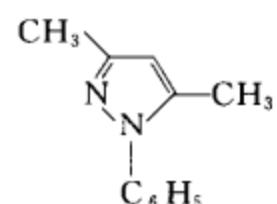
合成设计:



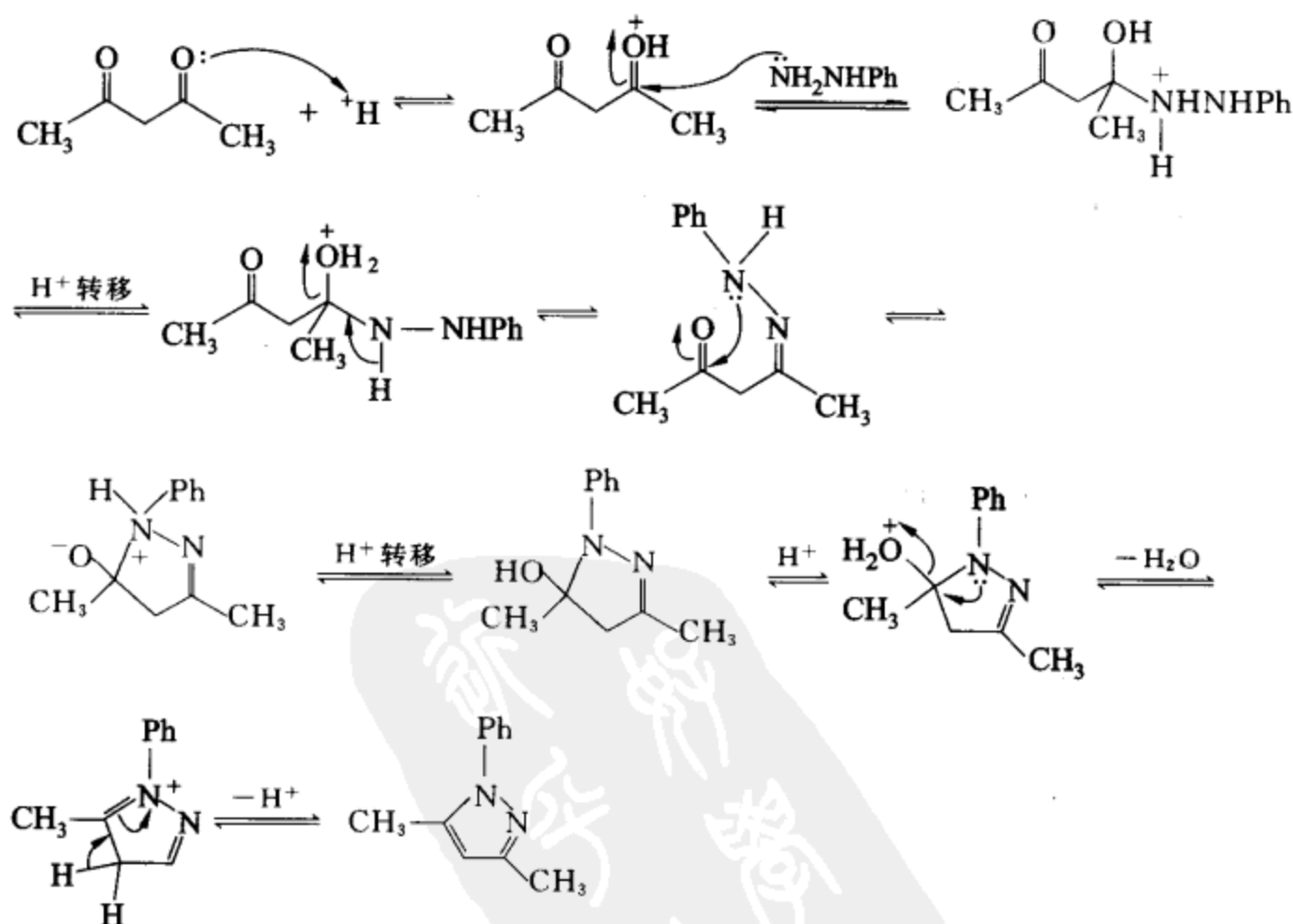
[考核内容] (1) 常用文献的查阅能力;(2) 杂环化合物的结构和命名;(3) “雷米封”的合成。

习题 20-26 完成下列反应式,写出相应的反应机理和产物的名称。



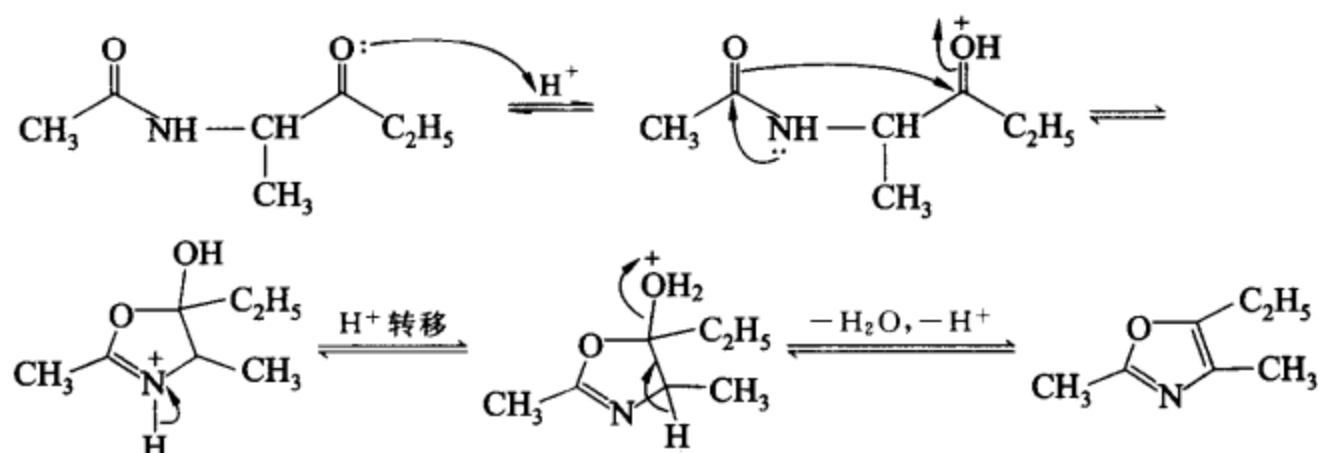
[答案] (i) 产物:  名称: 3,5-二甲基-1-苯基吡唑

反应机理:



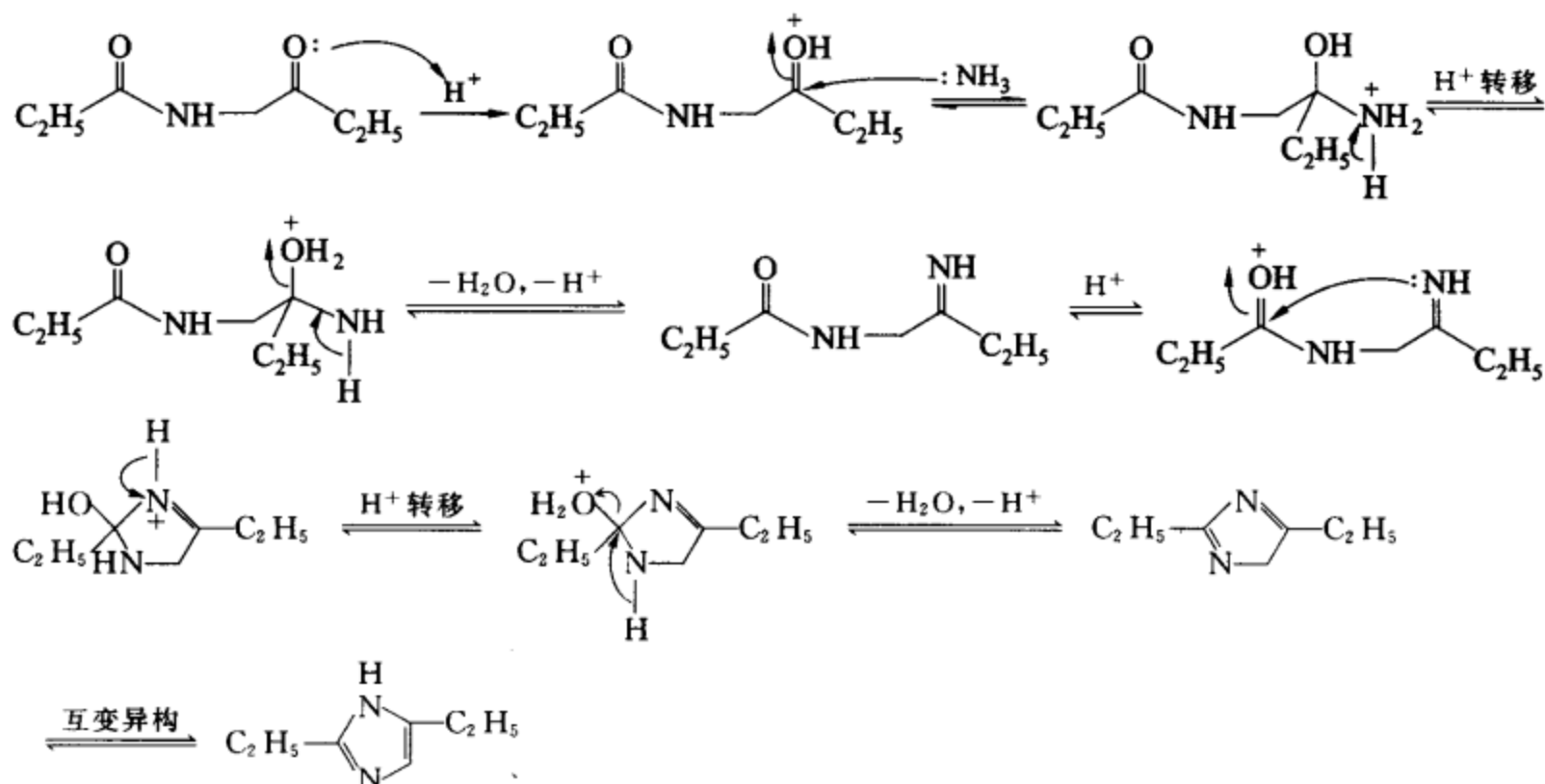
(ii) 产物:  名称: 2,4-二甲基-5-乙基噁唑

反应机理:



(iii) 产物: $\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5$ 名称: 2,5-二乙基咪唑 (互变异构后为 2,4-二乙基咪唑)

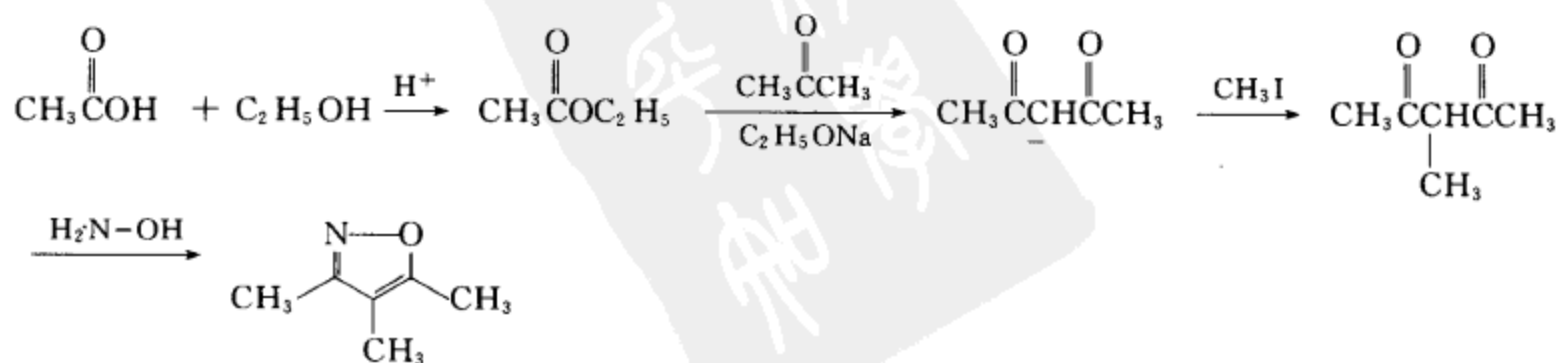
反应机理:



[考核内容] (1) 吡唑的一般合成方法和反应机理; (2) 噁唑的一般合成方法和反应机理; (3) 咪唑的一般合成方法和反应机理。

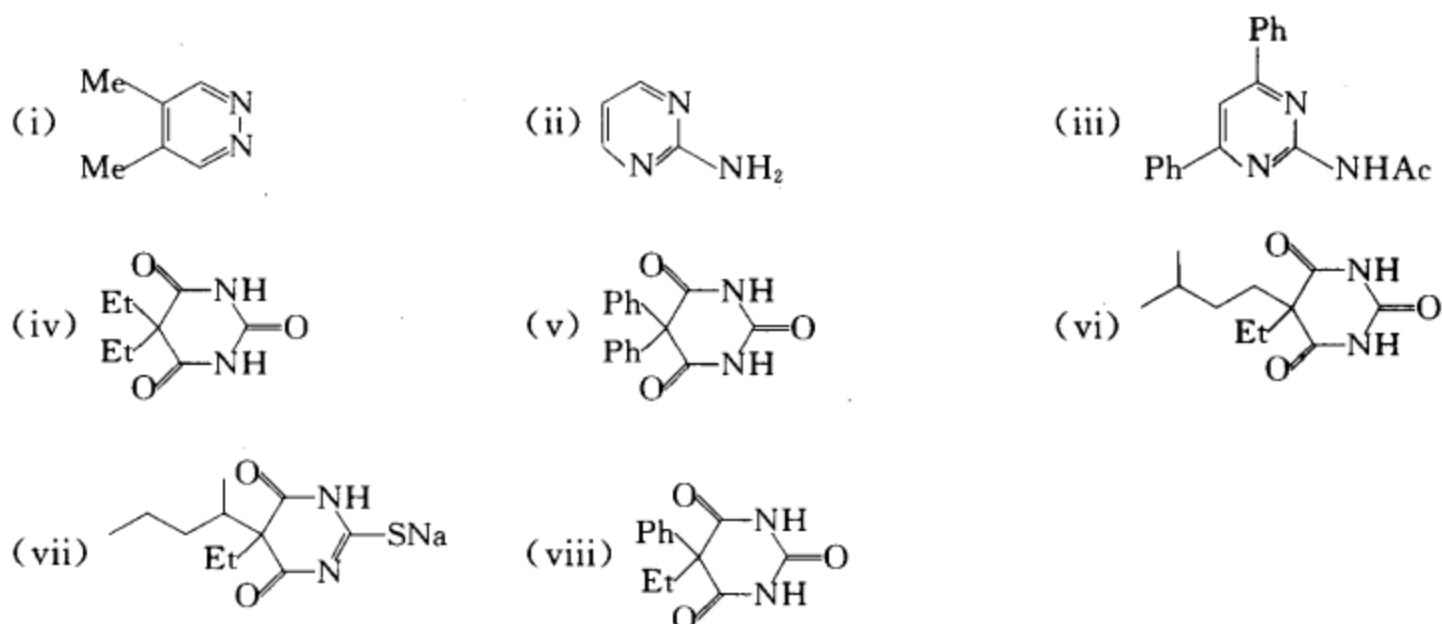
习题 20-27 用不超过三个碳的有机物和合适的无机试剂制备 3,4,5-三甲基异噁唑。

[答案]

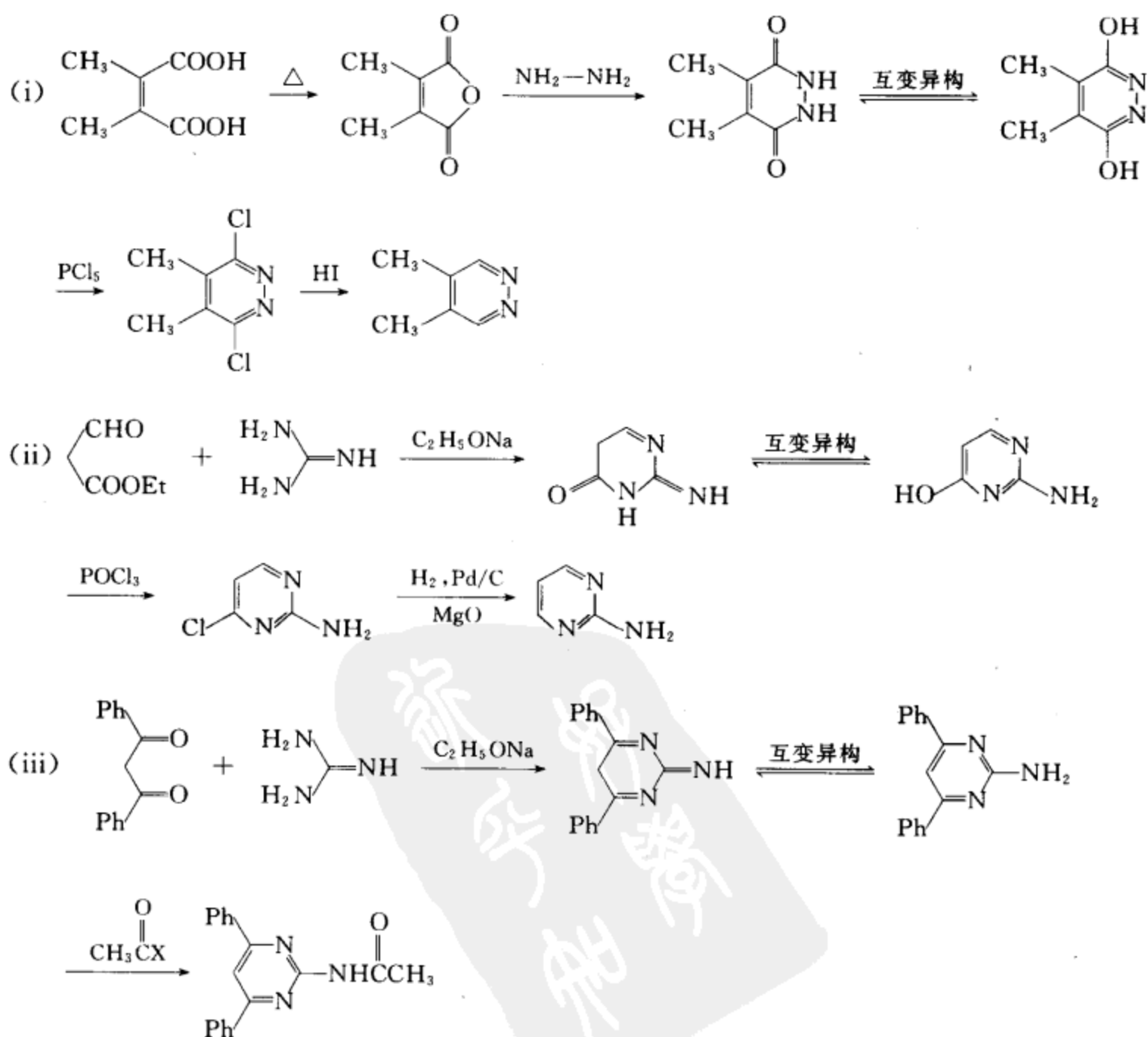


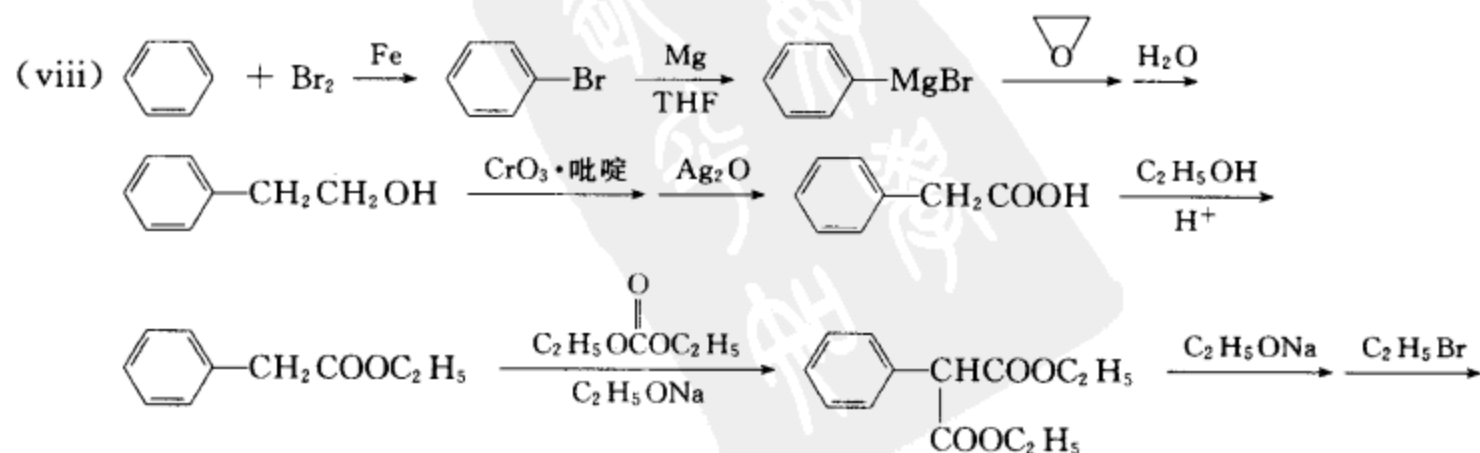
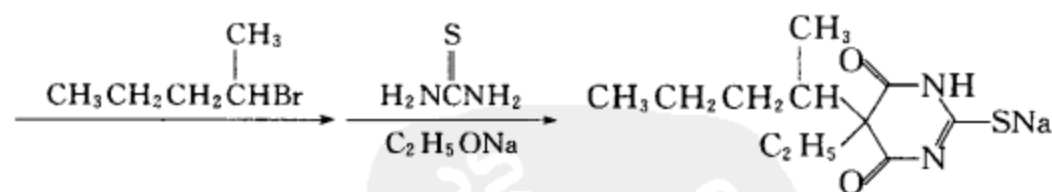
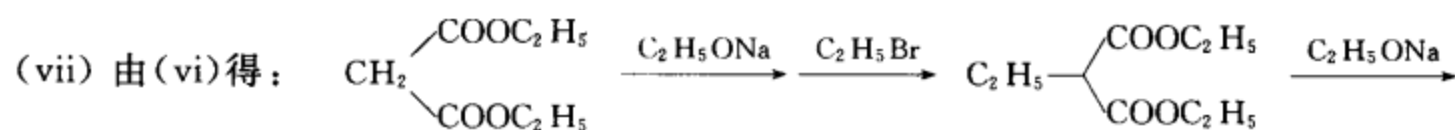
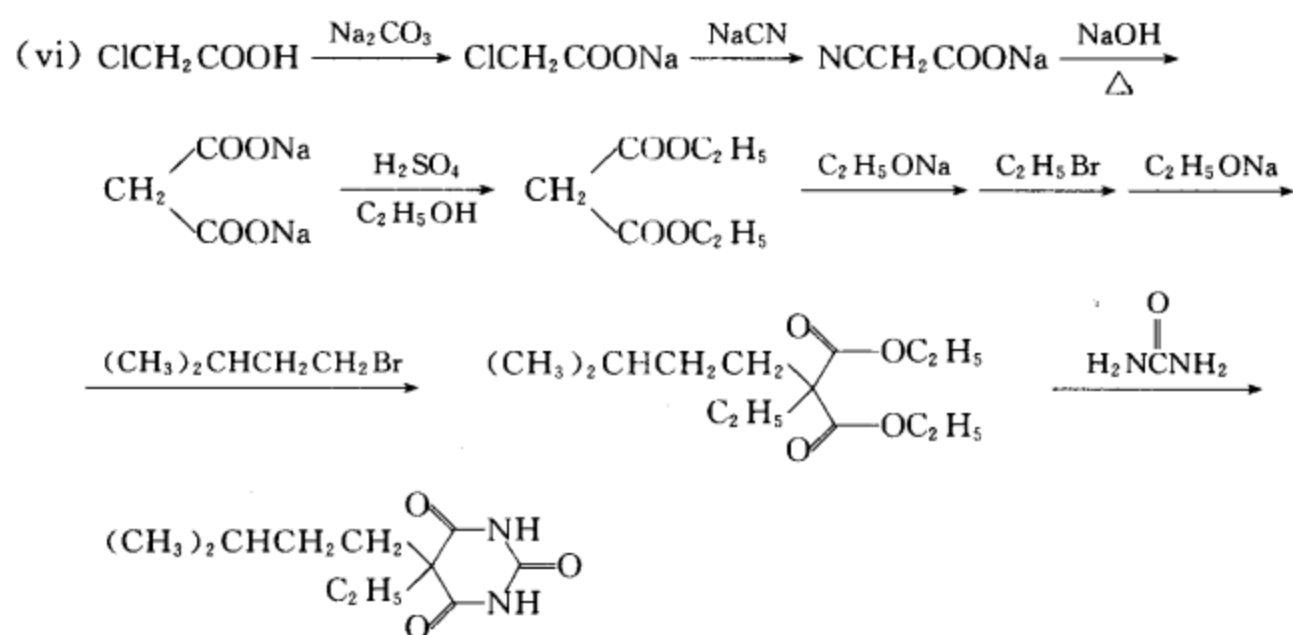
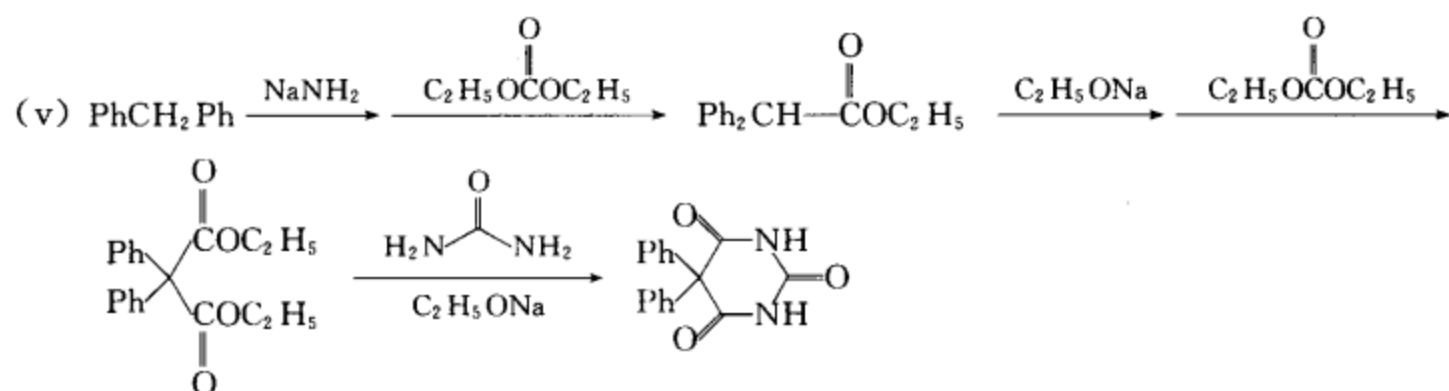
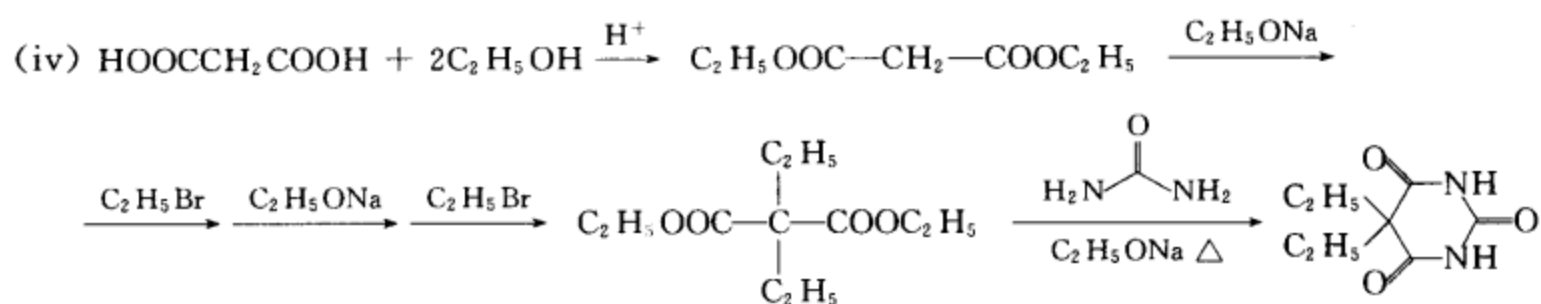
[考核内容] 异噻唑类化合物的合成。

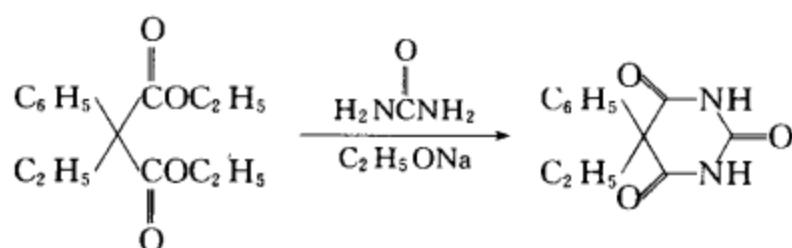
习题 20-28 请选用苯和不超过 5 个碳的有机物和适当的无机物为原料合成：



[答案]

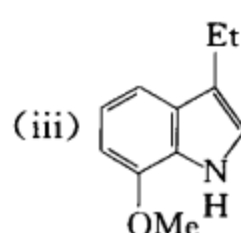
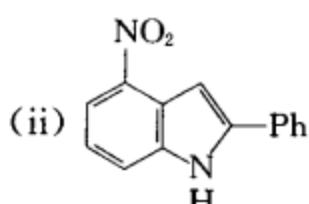
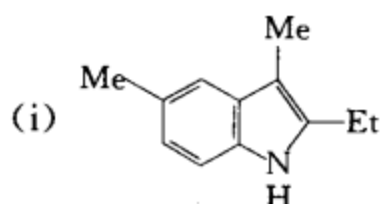




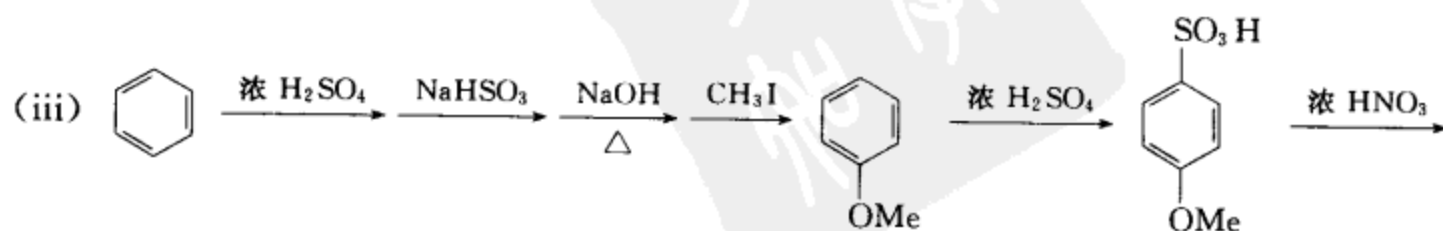
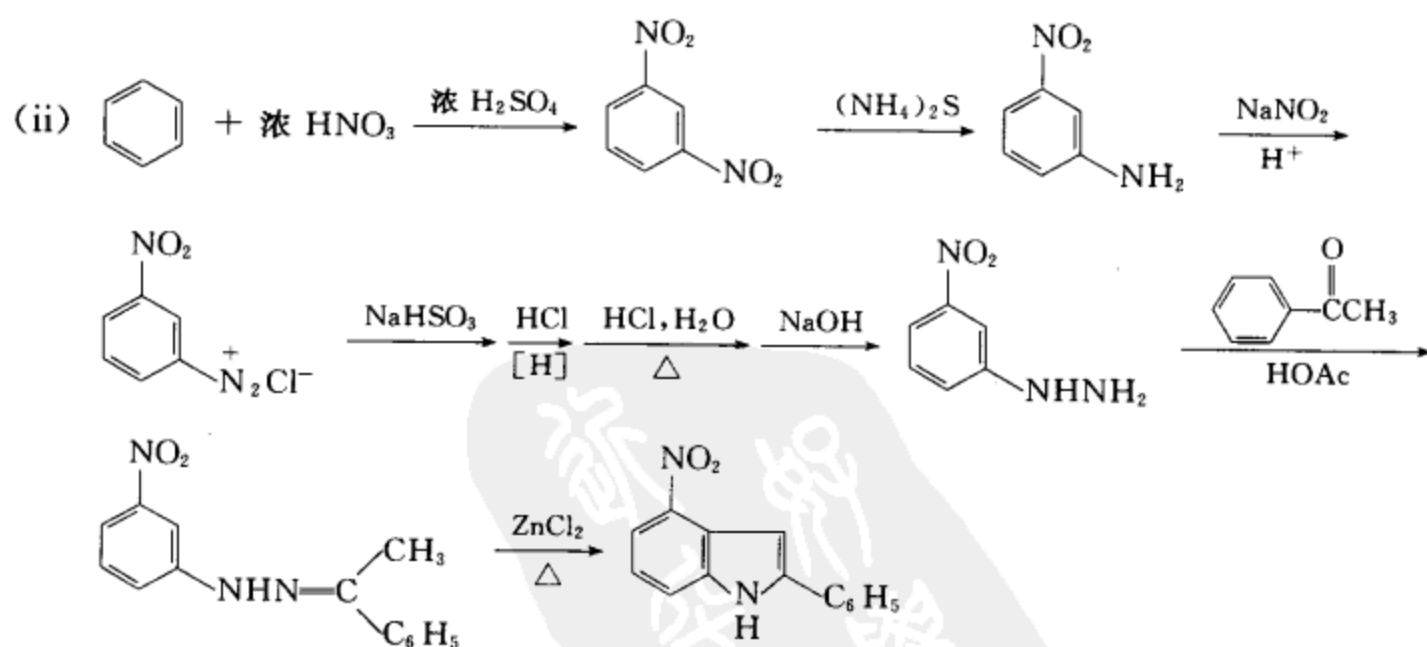
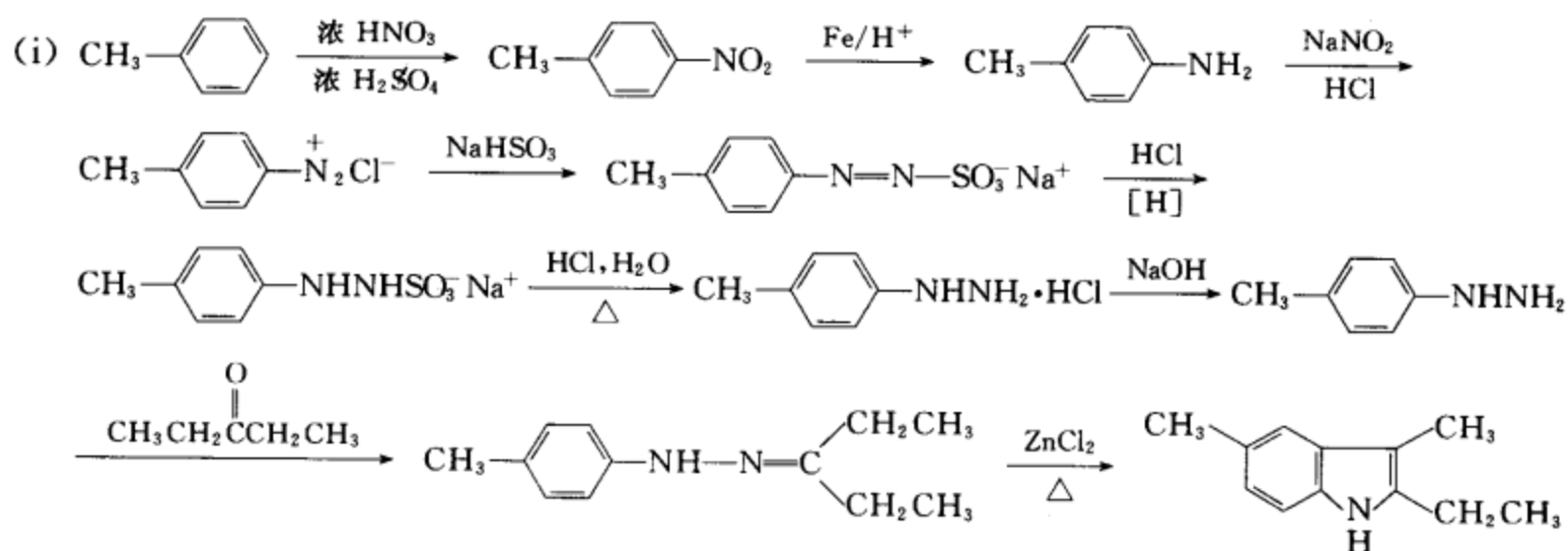


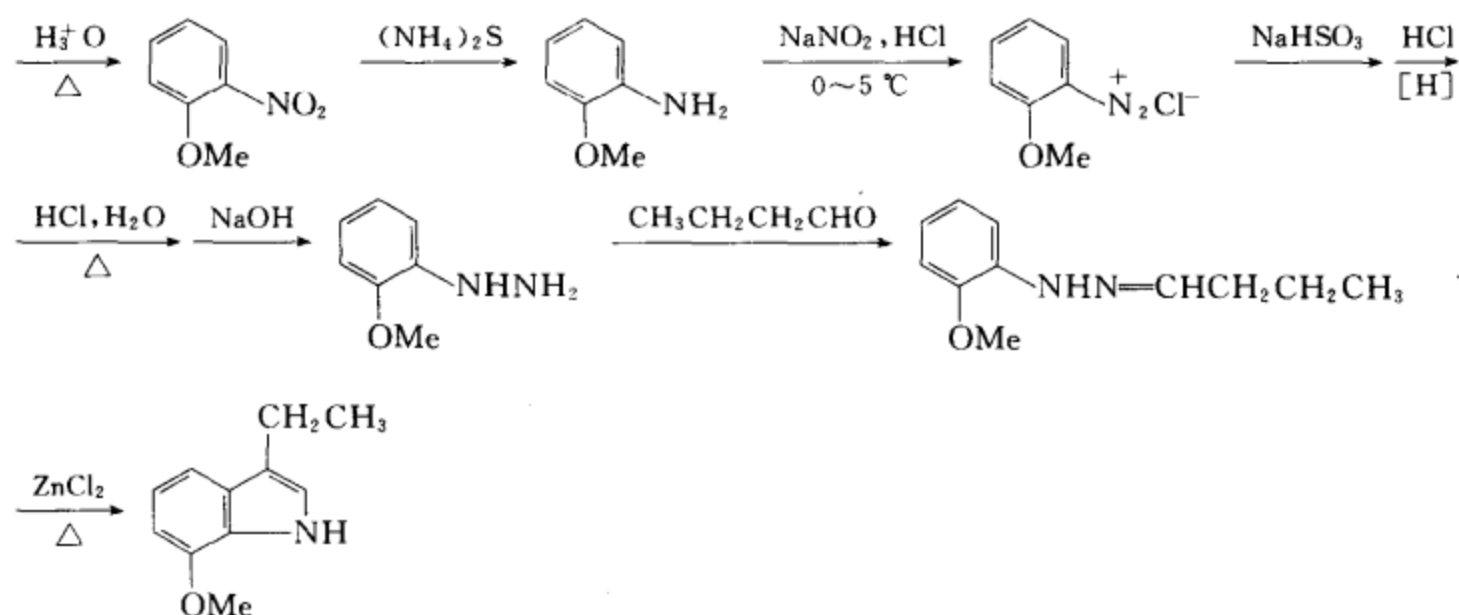
[考核内容] (1) 二噻环系的合成; (2) 应用 β -二羰基化合物制巴比妥类药物。

习题 20-29 选用苯、甲苯和不超过三个碳的有机物为原料合成下列化合物。



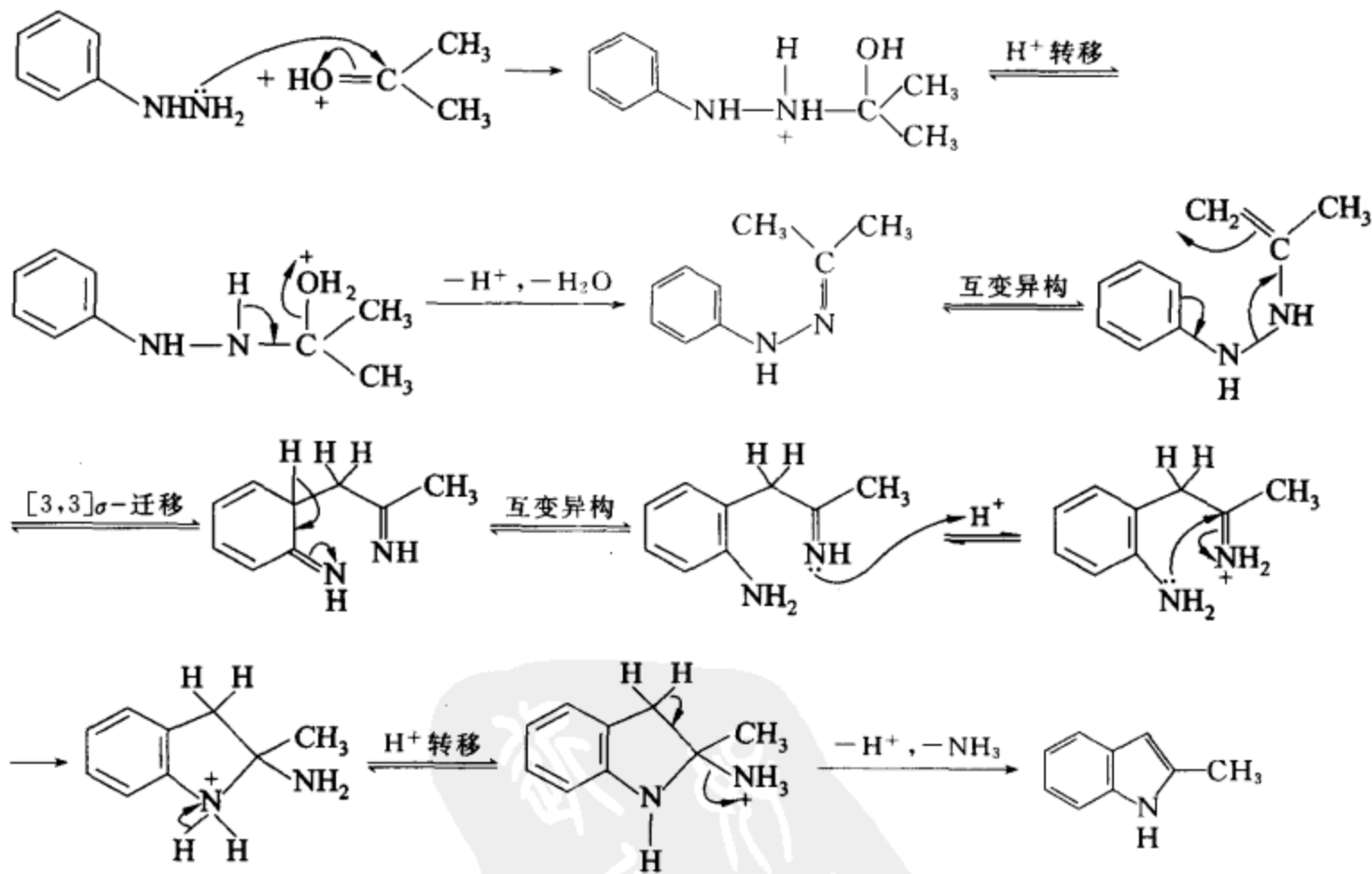
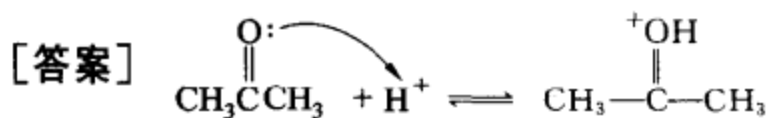
[答案]





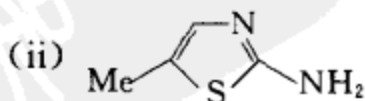
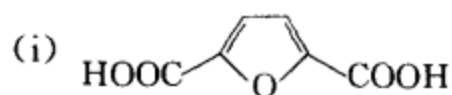
[考核内容] 吡啶衍生物的合成。

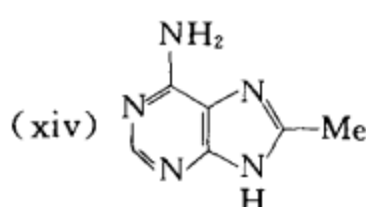
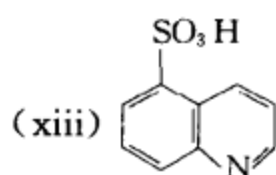
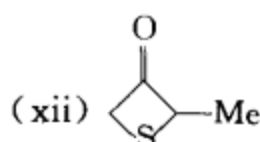
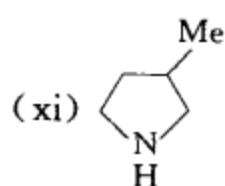
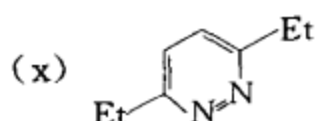
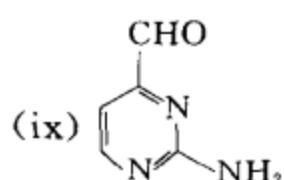
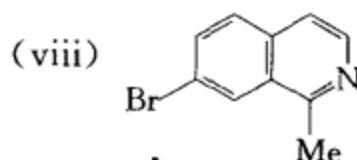
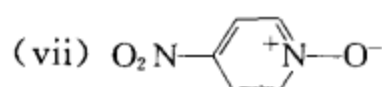
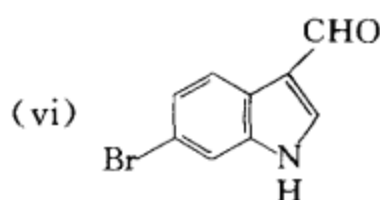
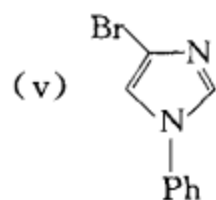
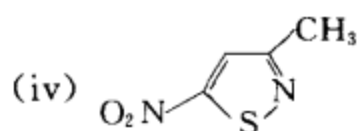
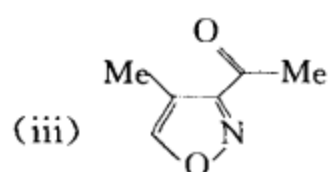
习题 20-30 写出苯肼与丙酮在氯化锌催化作用下生成 2-甲基吲哚的反应机理。



〔考核内容〕 Fischer 吡啶合成法的反应机理。

习题 20-31 写出下列化合物的中文名称。





[答案] (i) 2,5-呋喃二羧酸

(iii) 4-甲基-3-乙酰基异噁唑

(v) N-苯基-4-溴咪唑

(vii) 对硝基吡啶-N-氧化物

(ix) 2-氨基嘧啶-4-甲醛

(xi) 3-甲基四氢吡咯

(xiii) 喹啉-5-磺酸

(ii) 5-甲基-2-氨基噻唑

(iv) 3-甲基-5-硝基异噻唑

(vi) 6-溴吲哚-3-甲醛

(viii) 1-甲基-7-溴异喹啉

(x) 3,6-二乙基哒嗪

(xii) 2-甲基-3-噻丁酮

(xiv) 8-甲基-6-氨基嘌呤

[考核内容] 杂环化合物的中文命名。

习题 20-32 下列杂环化合物与所给的试剂发生一取代反应, 请写出反应方程式。

(i) 呋喃与乙酸酐在三氟化硼作用下反应

(ii) 噻吩与硫酸反应

(iii) 吡啶与氨基钠反应

(iv) α -呋喃甲醇与 Cl_2 反应

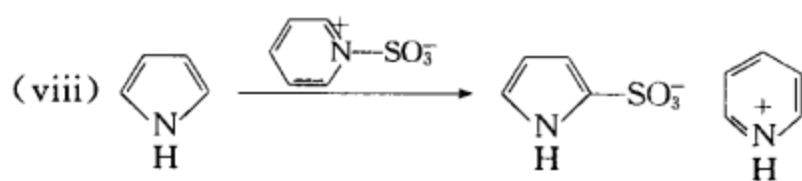
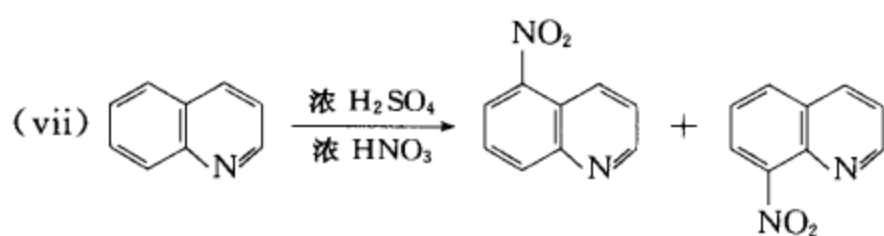
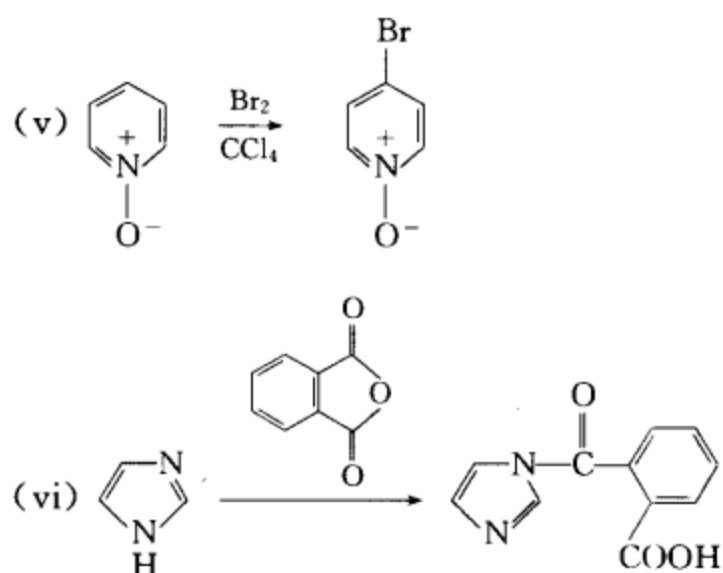
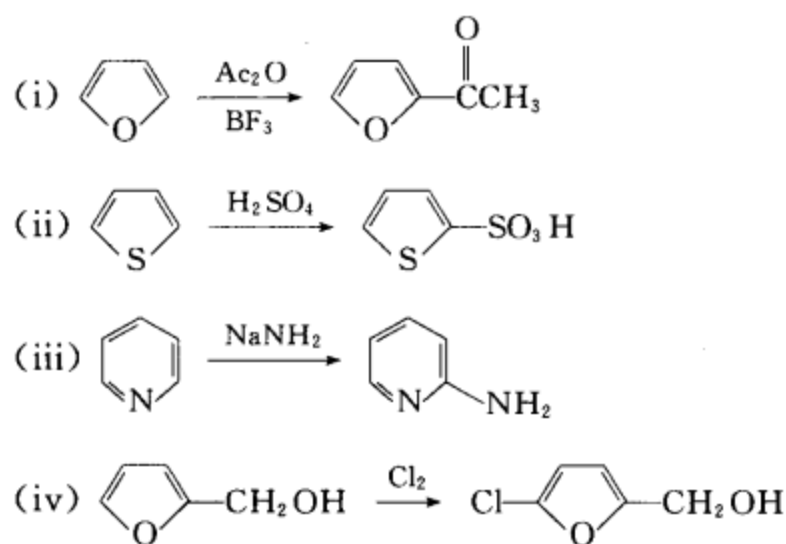
(v) N-氧化吡啶与溴的四氯化碳溶液反应

(vi) 咪唑与邻苯二甲酸酐反应

(vii) 喹啉与浓硝酸和浓硫酸的混合酸反应

(viii) 吡咯与吡啶三氧化硫加合物反应

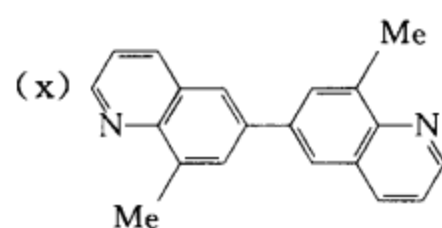
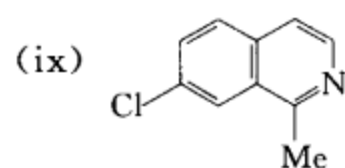
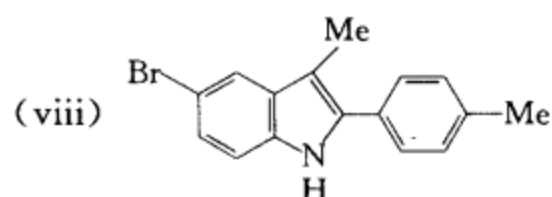
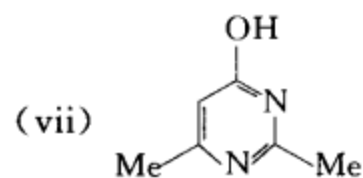
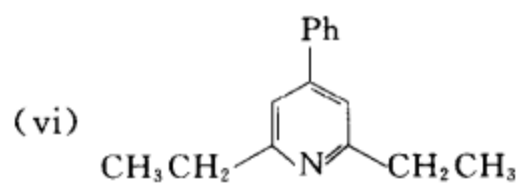
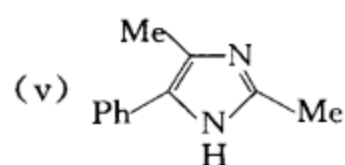
[答案]



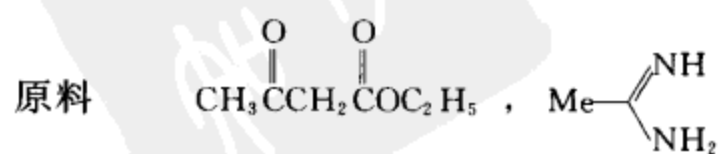
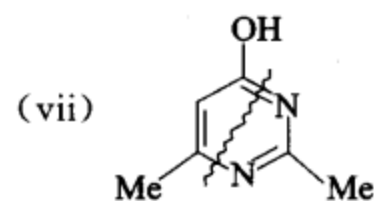
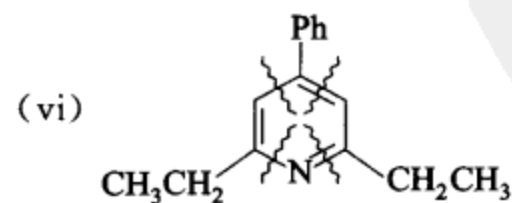
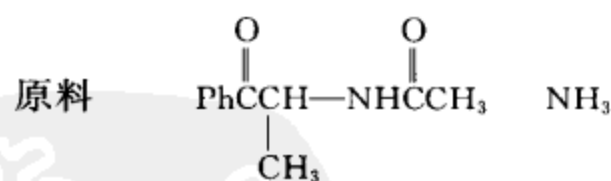
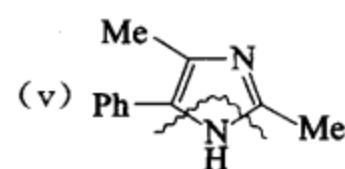
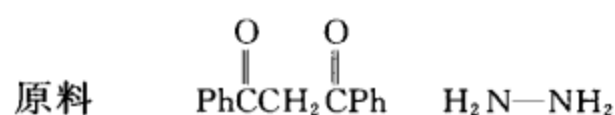
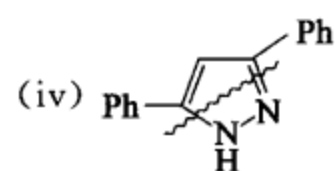
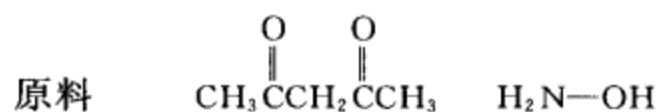
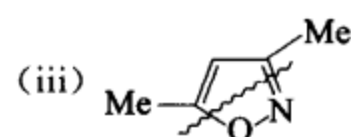
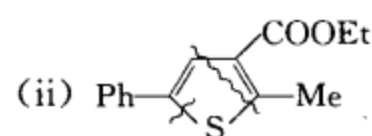
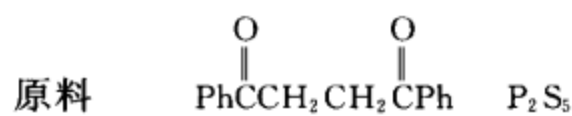
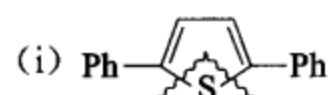
[考核内容] 杂环化合物芳香亲电取代反应的定位规律。

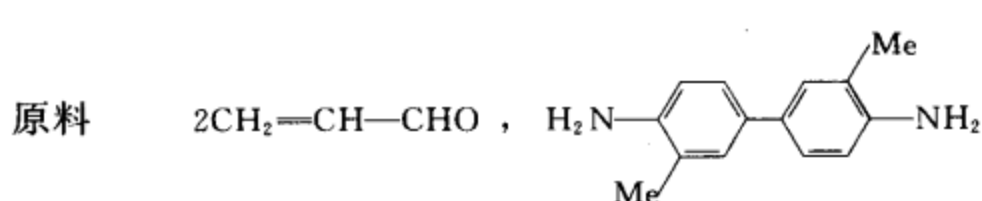
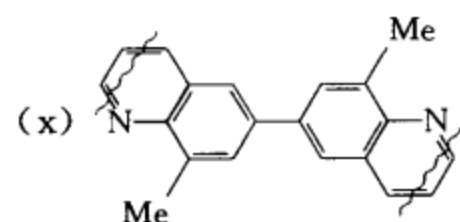
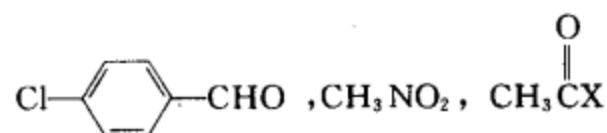
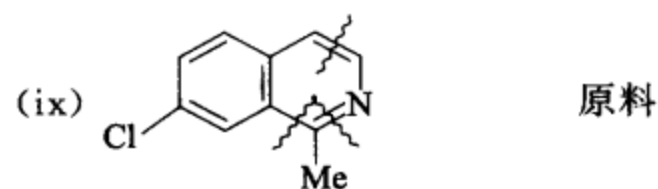
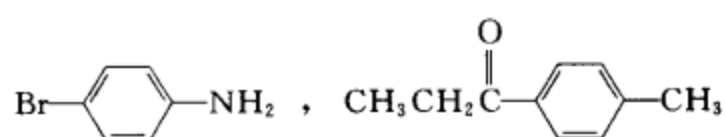
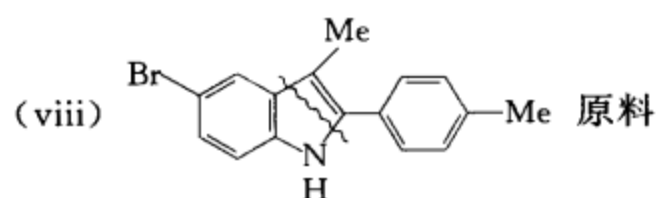
习题 20-33 请对下列化合物作出合理的切割,并指出它们的合成前体。





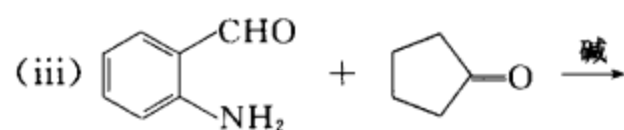
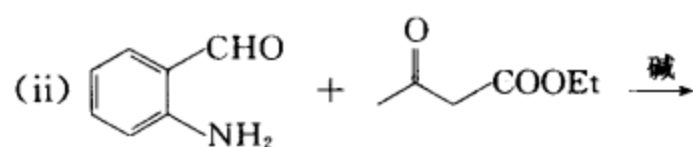
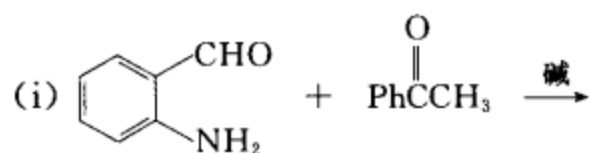
[答案] 用波纹线作切割线。



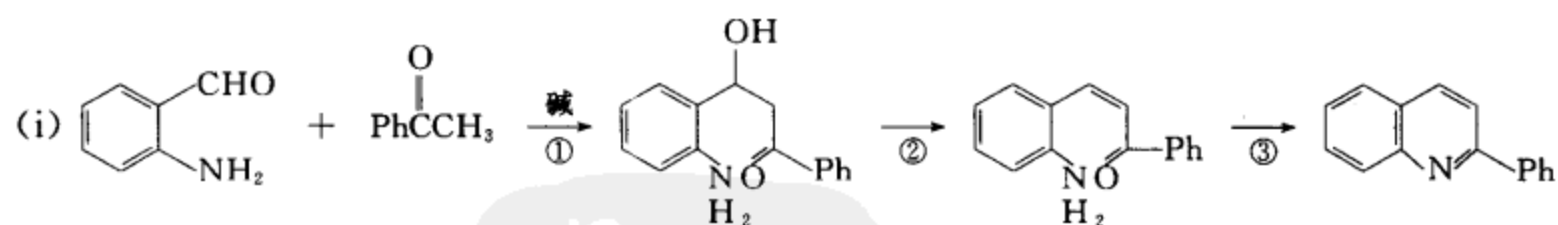


[考核内容] (1) 通过切割,推出目标化合物的合成前体(逆合成思路);(2) 各种杂环化合物的经典合成方法。

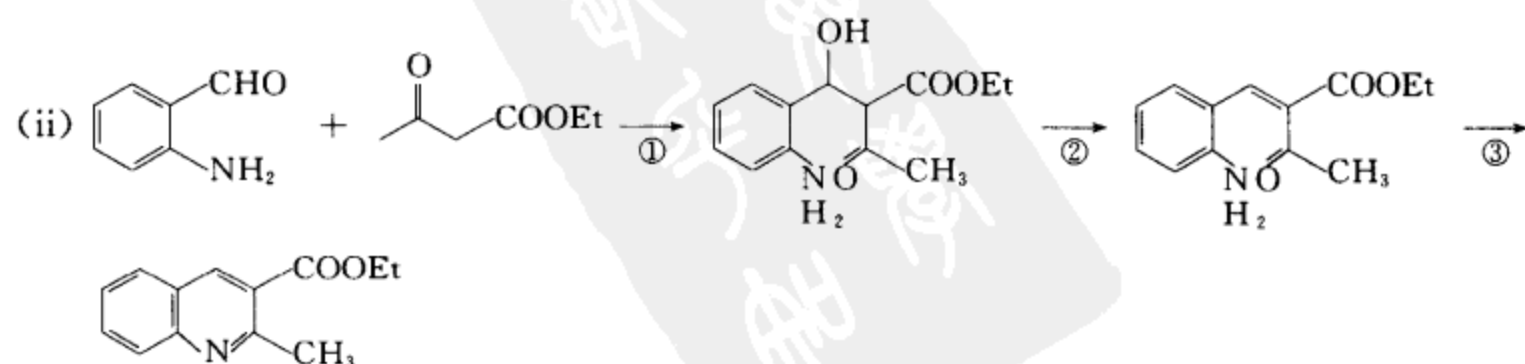
习题 20-34 完成下列反应,并写出反应体系中发生了哪些类型的反应。



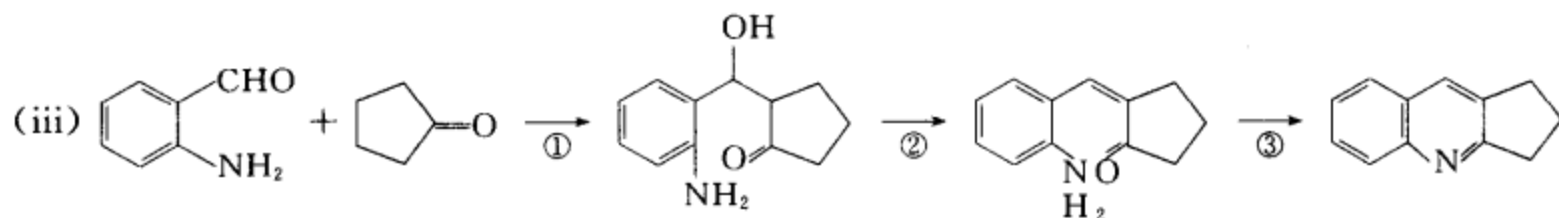
[答案]



① 羟醛缩合型反应 ② 失水反应 ③ 胺和酮的亲核加成,再失水



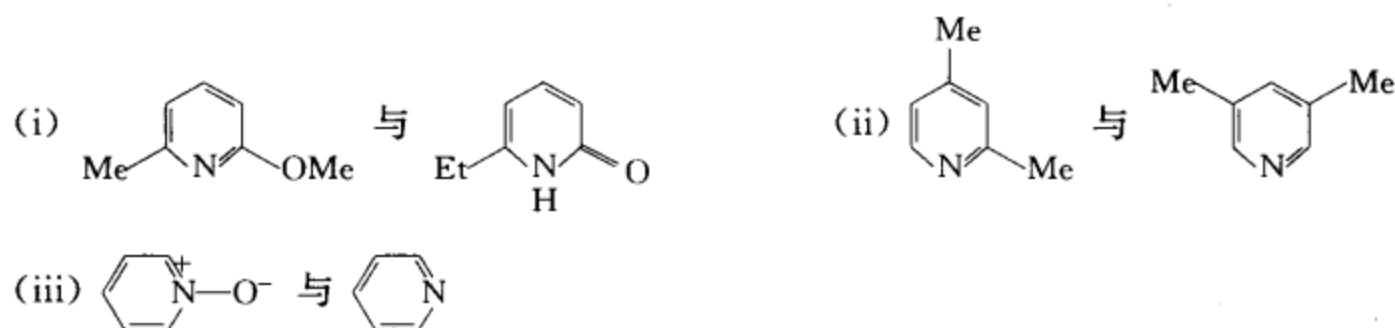
① 羟醛缩合型反应 ② 失水反应 ③ 胺和酮的亲核加成,再失水



① 羟醛缩合型反应 ② 失水反应 ③ 胺和酮的亲核加成,再失水

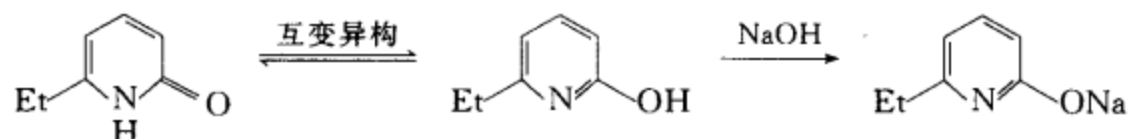
[考核内容] 羟醛缩合型反应和胺与酮(或醛)的亲核加成反应在合成含氮杂环化合物中的应用。

习题 20-35 举例说明下列各组化合物在化学性质上的区别。

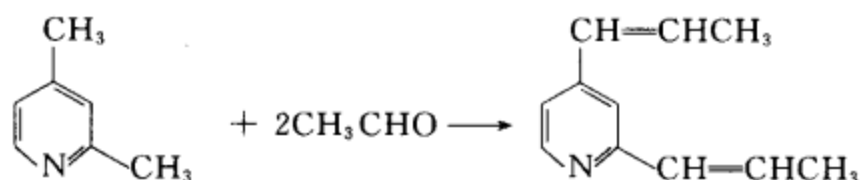


[答案]

(i) 左式没有酸性,右式有活泼氢,能溶于碱中。



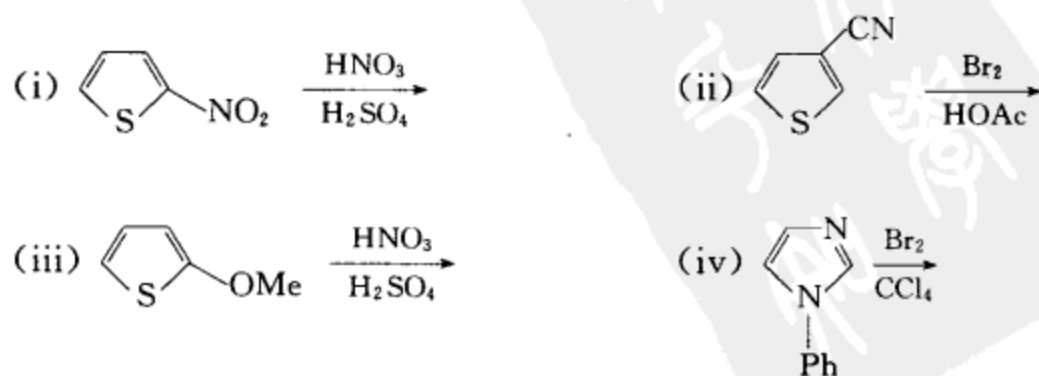
(ii) 右式的两个甲基在 3,5 位,不能发生缩合反应。左式的两个甲基在 2,4 位,甲基上的氢有酸性,在碱的作用下,能与醛、酮类化合物发生缩合反应

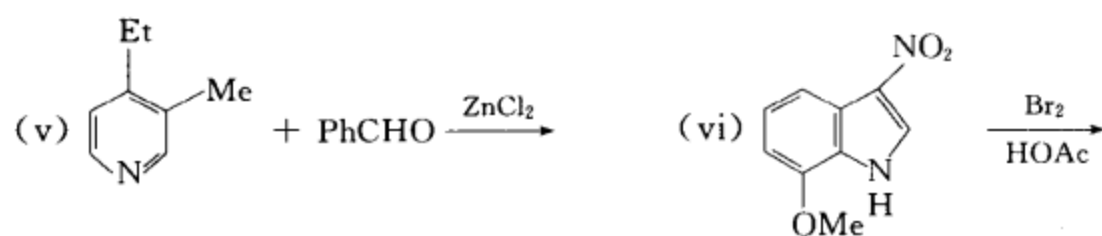


(iii) 右式是吡啶,左式是吡啶氧化物。吡啶不易发生亲电取代反应,如发生,取代基主要进入 C-3 位和 C-5 位。吡啶易发生亲核取代反应,亲核取代反应主要在 C-2 位和 C-4 位发生。吡啶氧化物既容易发生芳香亲电取代反应,也容易发生芳香亲核取代反应,而且这两种取代反应都易在 C-2 位和 C-4 位发生。

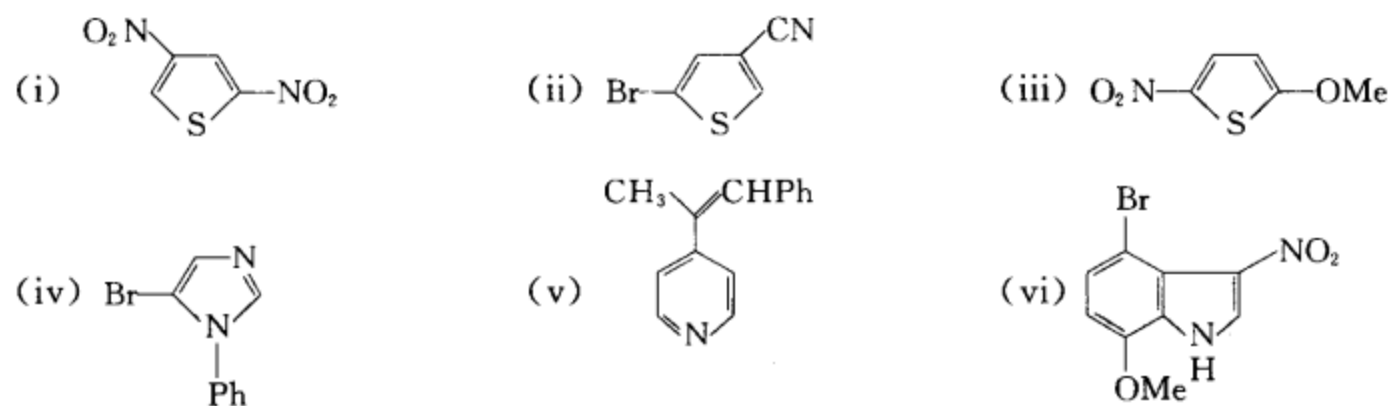
[考核内容] 对吡啶及吡啶氧化物的结构和性质的关系作出分析。

习题 20-36 预测下列反应的主要产物:



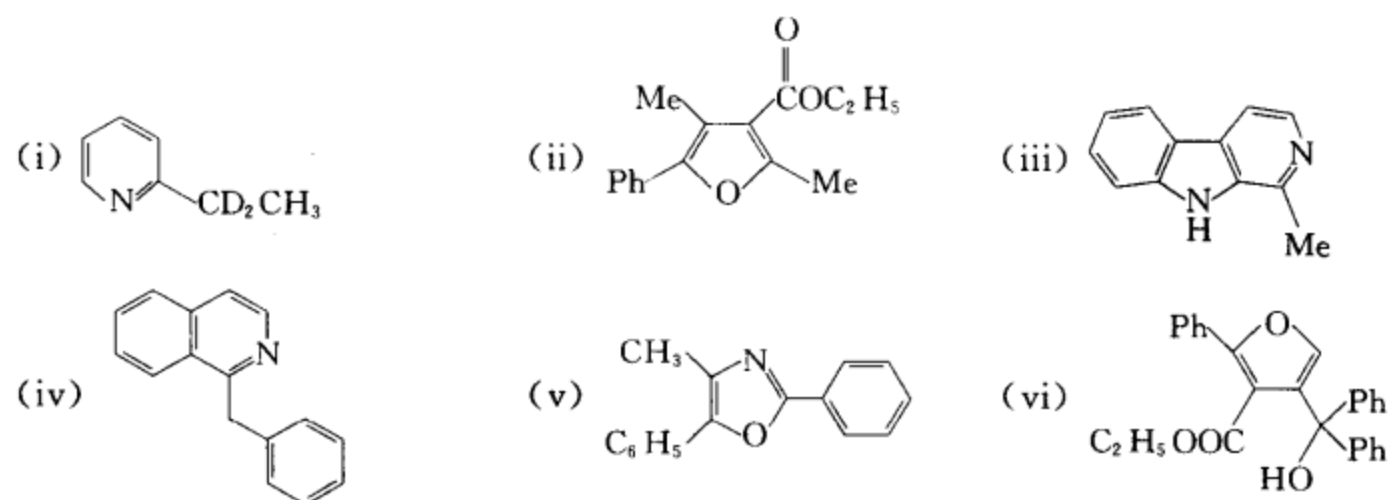


[答案]

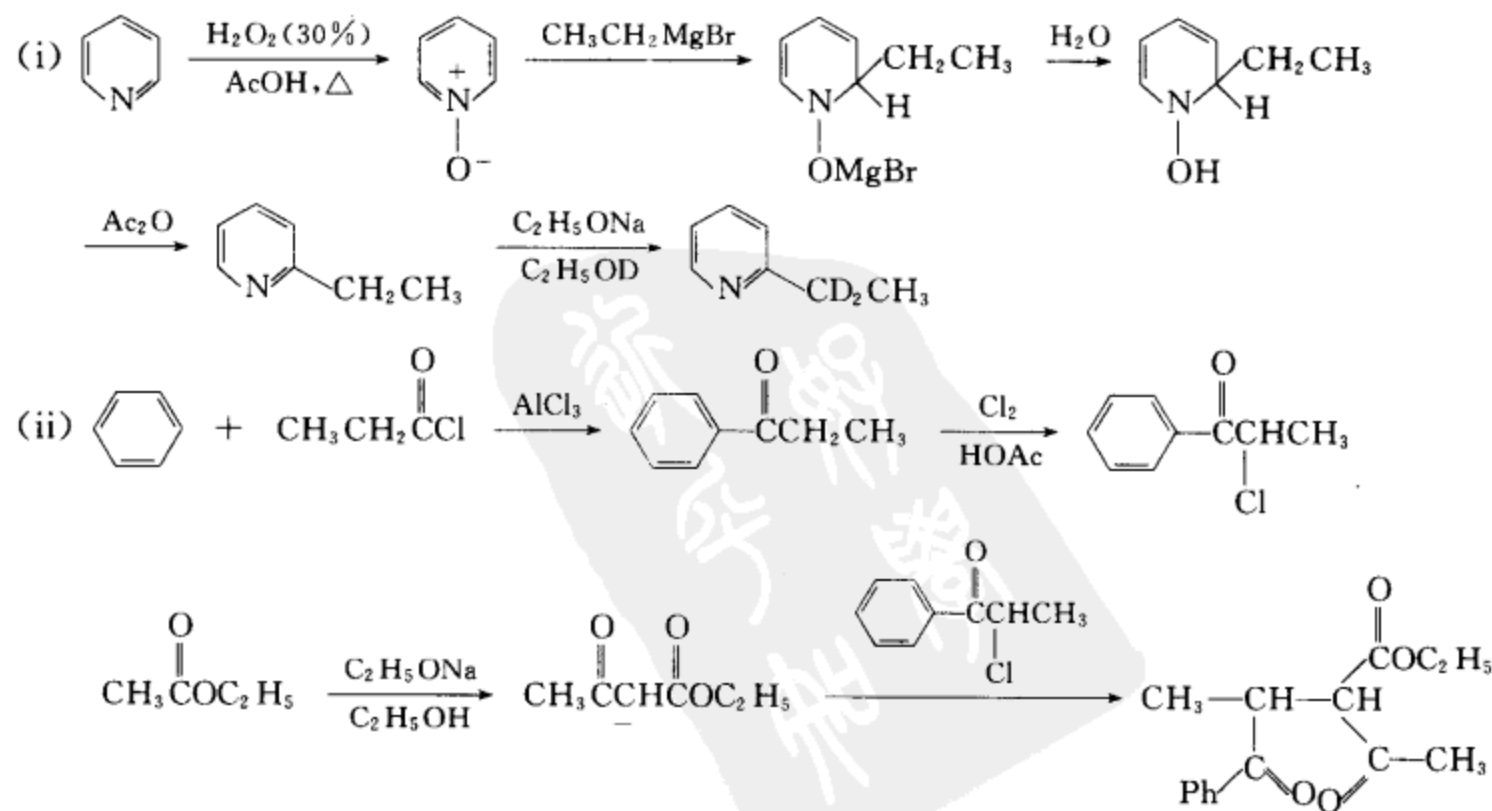


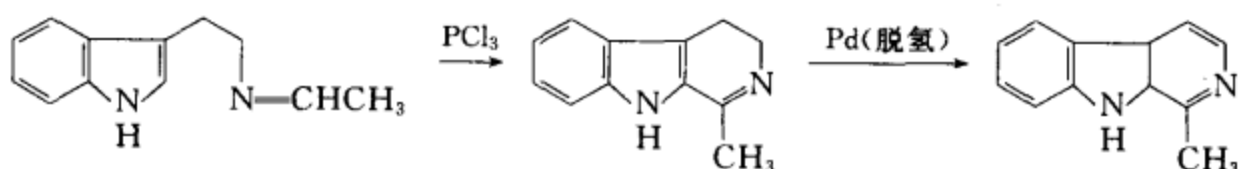
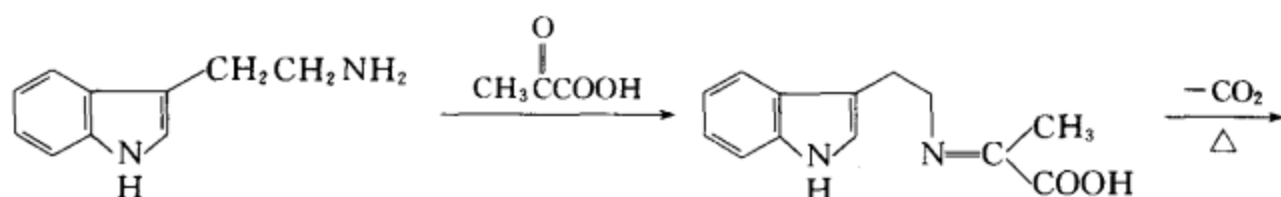
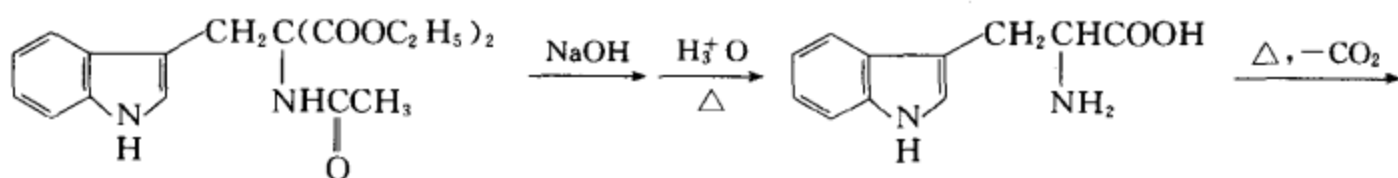
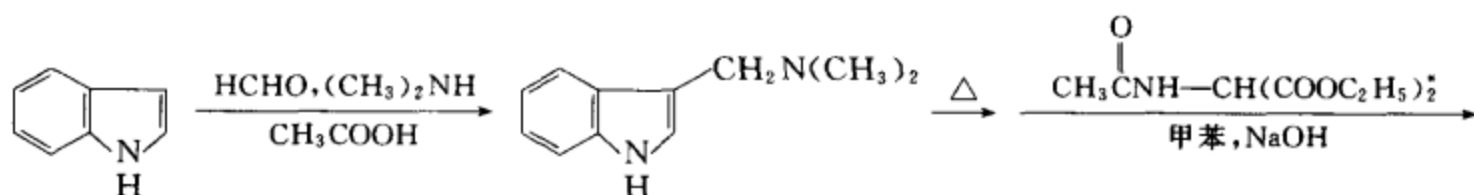
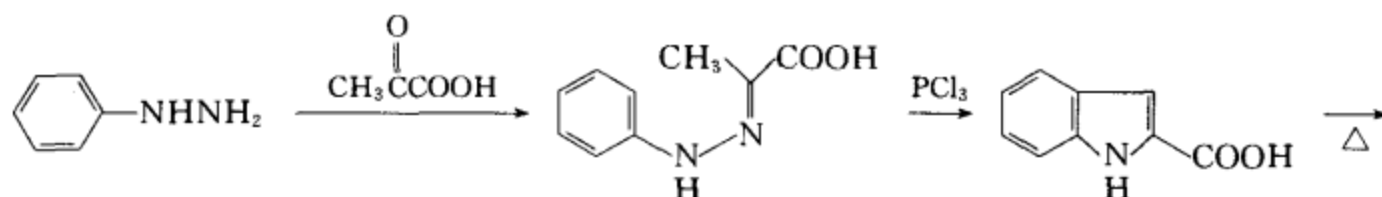
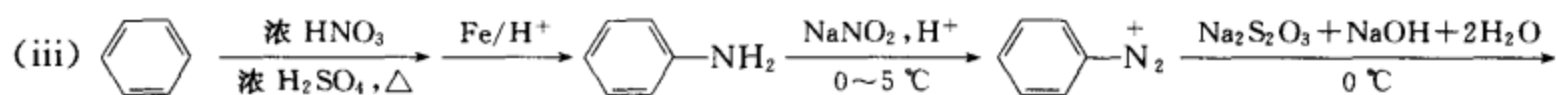
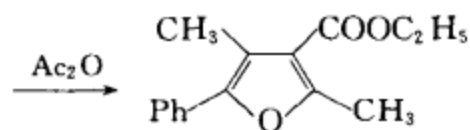
[考核内容] (1) 杂环化合物芳香亲电取代反应的定位规律; (2) 吡啶衍生物的缩合反应。

习题 20-37 选用苯、甲苯或吡啶为起始原料, 及选用其它合适的试剂制备下列化合物:

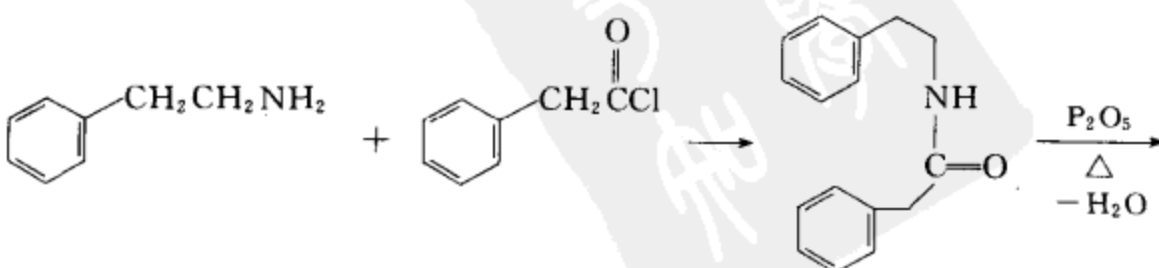
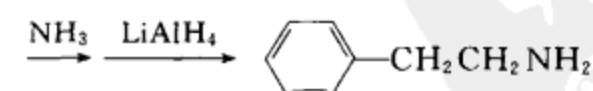
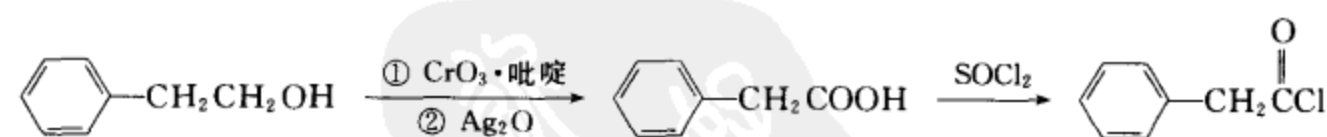
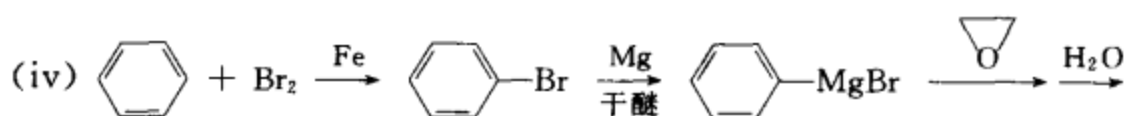


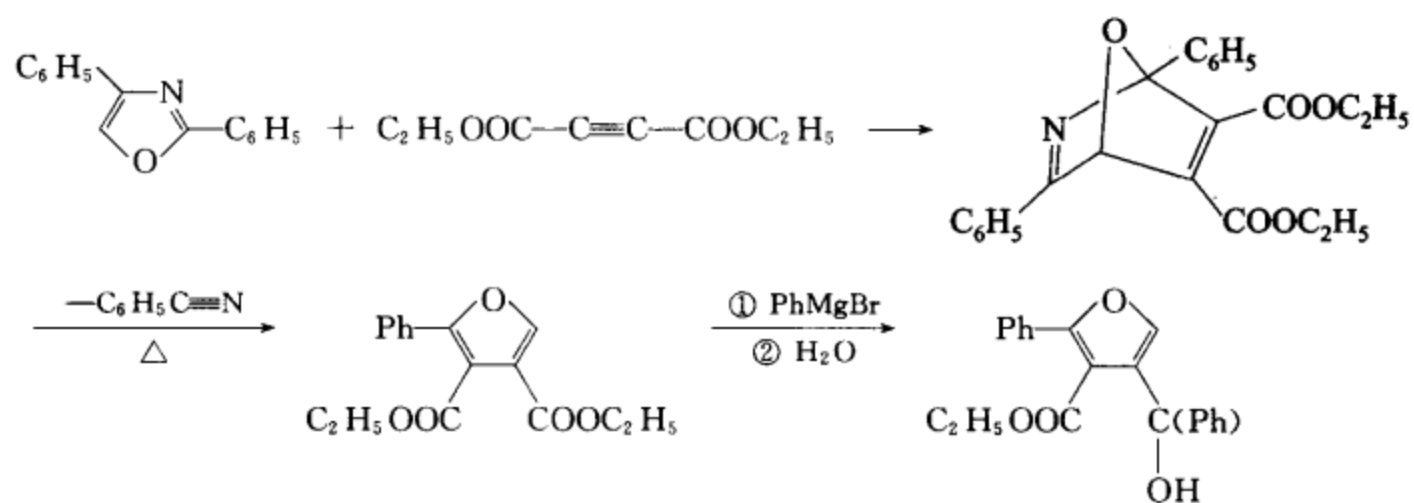
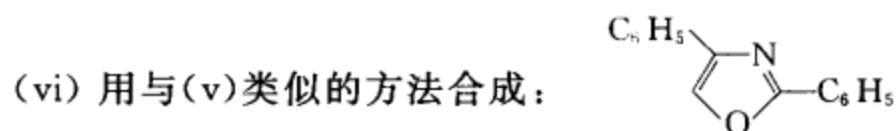
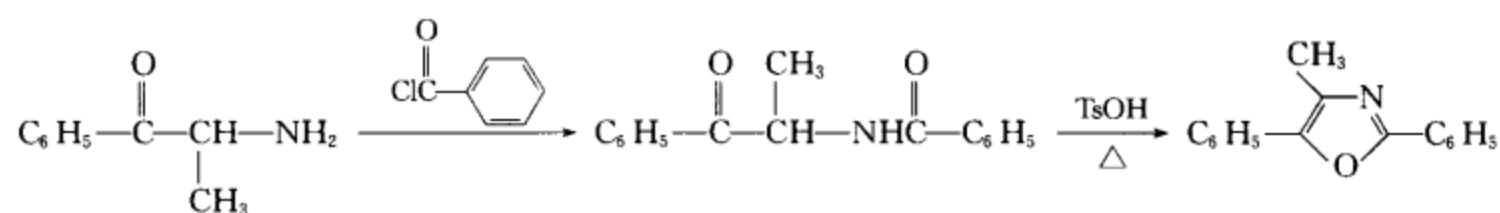
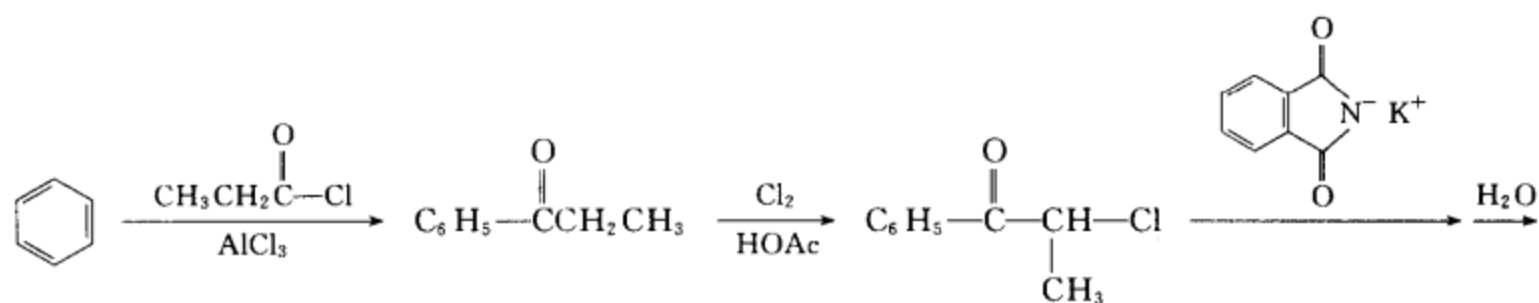
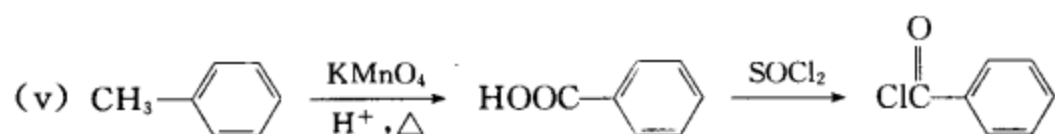
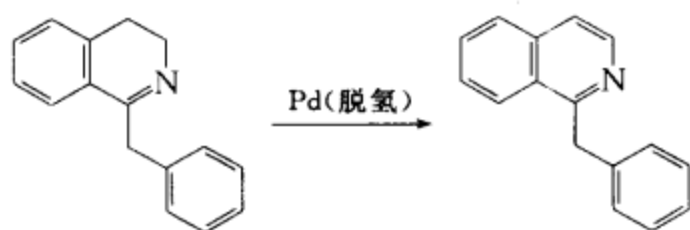
[答案]





* $\text{CH}_3\text{CNHCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 的合成参见氨基酸的合成方法。



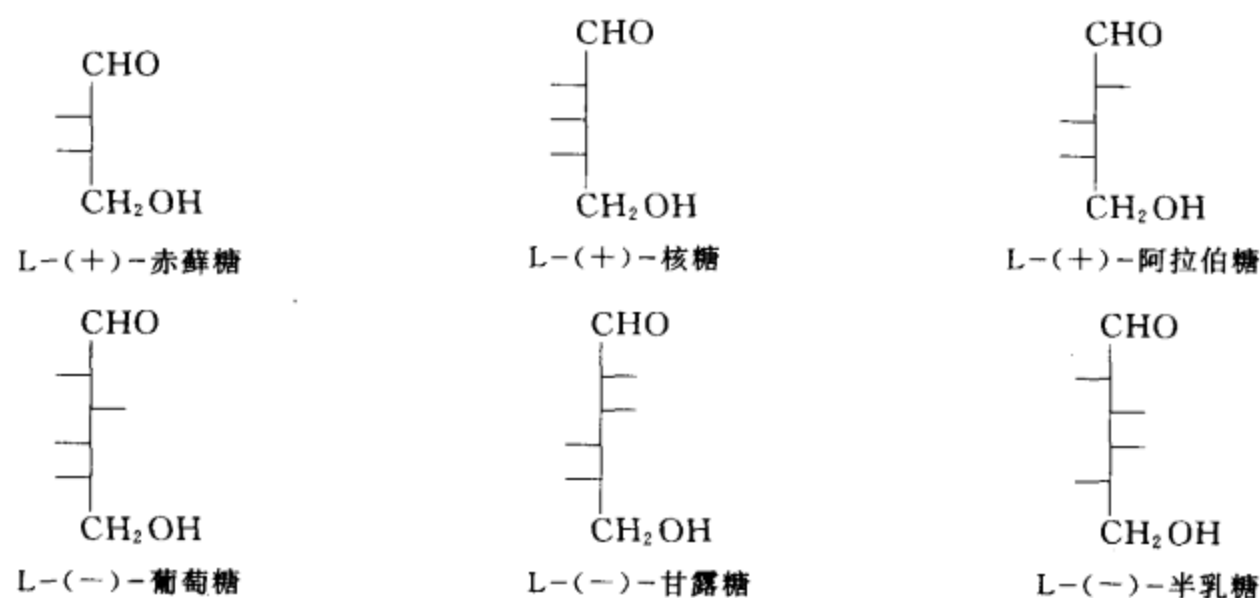


[考核内容] 各类杂环化合物的合成。

第 21 章 单糖、寡糖和多糖

习题 21-1 写出 L-(+)-赤藓糖、L-(+)-核糖、L-(+)-阿拉伯糖、L-(-)-葡萄糖、L-(-)-甘露糖和 L-(-)-半乳糖的 Fischer 投影式。

[答案]

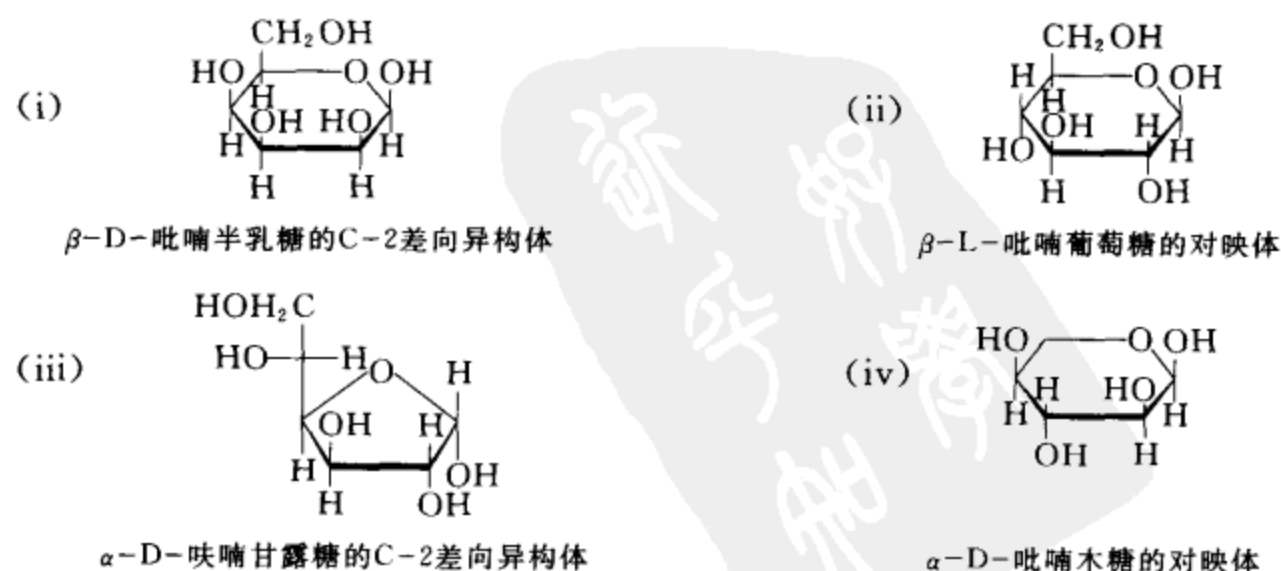


[考核内容] (1) 糖的 D 构型和 L 构型的规定; (2) 对映体的概念; (3) 糖 Fischer 投影式的表达方式。

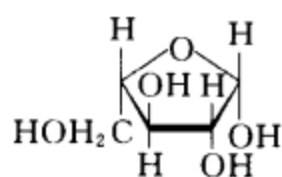
习题 21-2 写出下列化合物的 Haworth 透视结构式:

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| (i) β -D-吡喃半乳糖的 C-2 差向异构体 | (ii) β -L-吡喃葡萄糖的对映体 |
| (iii) α -D-呋喃甘露糖的 C-2 差向异构体 | (iv) α -D-吡喃木糖的对映体 |
| (v) α -L-呋喃阿拉伯糖的端基差向异构体 | (vi) β -D-呋喃核糖的 C-3 差向异构体 |
| (vii) β -L-呋喃蔗糖端基差向异构体 | (viii) α -D-呋喃赤藓糖 C-3 差向异构体 |

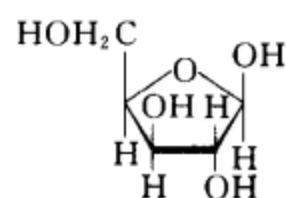
[答案]



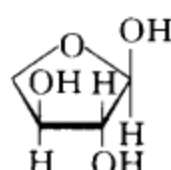
(v)

 α -L-呋喃阿拉伯糖的端基差向异构体

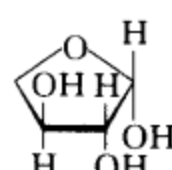
(vi)

 β -D-呋喃核糖的C-3差向异构体

(vii)

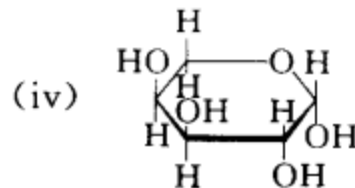
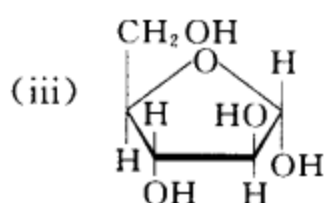
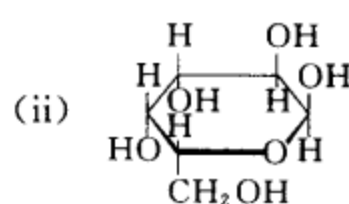
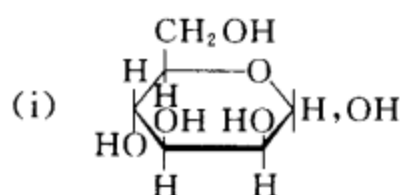
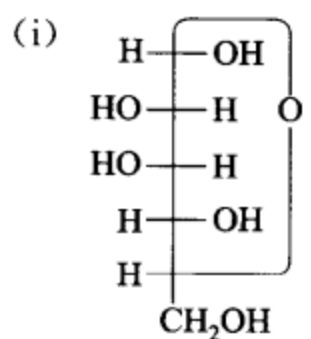
 β -L-呋喃苏阿糖的端基差向异构体

(viii)

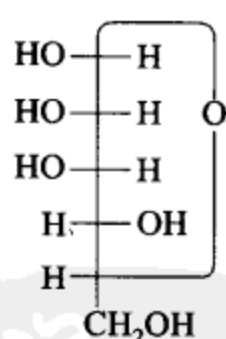
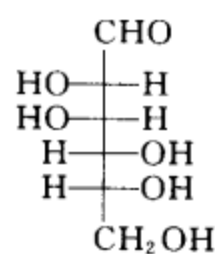
 α -D-呋喃赤藓糖的C-3差向异构体

[考核内容] (1) 差向异构体的概念;(2) 对映体的概念;(3) 糖的结构和名称的对应关系;
(4) 糖的Haworth 透视结构式的表达。

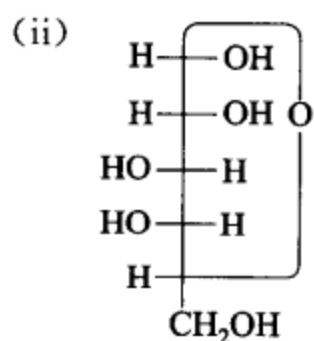
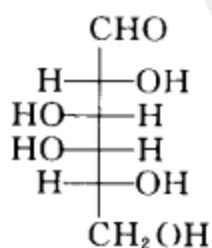
习题 21-3 将下列各 Haworth 透视结构式写成链形的 Fischer 投影式并命名。

**[答案]** α -D-吡喃甘露糖

和

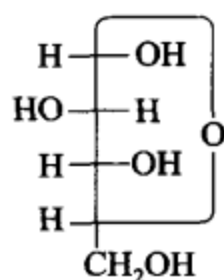
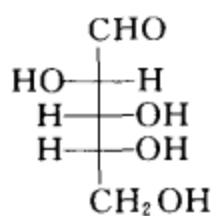
 β -D-吡喃甘露糖

D-甘露糖

 α -D-吡喃半乳糖

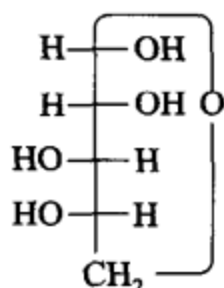
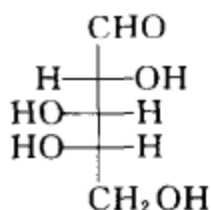
D-半乳糖

(iii)

 α -D-呋喃阿拉伯糖

D-阿拉伯糖

(iv)

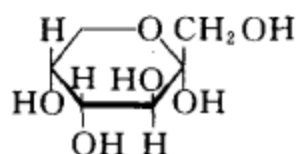
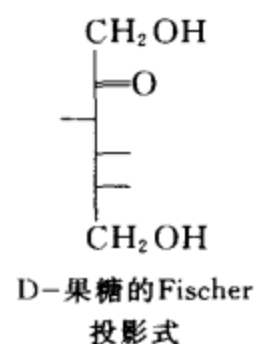
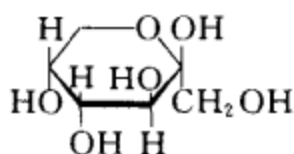
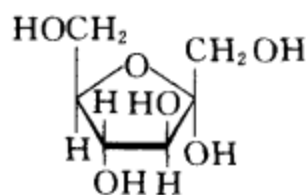
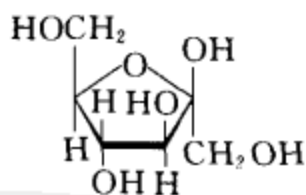
 α -L-吡喃阿拉伯糖

L-阿拉伯糖

[考核内容] (1) 糖的链形结构和糖的环形结构的互相转换;(2) 糖 Fischer 投影式的表达方式;(3) D 构型糖和 L 构型糖的定义;(4) 糖的命名。

习题 21-4 写出 D-果糖的 Fischer 投影式, α -D-(+)-吡喃果糖、 β -D-(+)-吡喃果糖、 α -D-(+)-呋喃果糖、 β -D-(+)-呋喃果糖的 Haworth 透视式。

[答案]

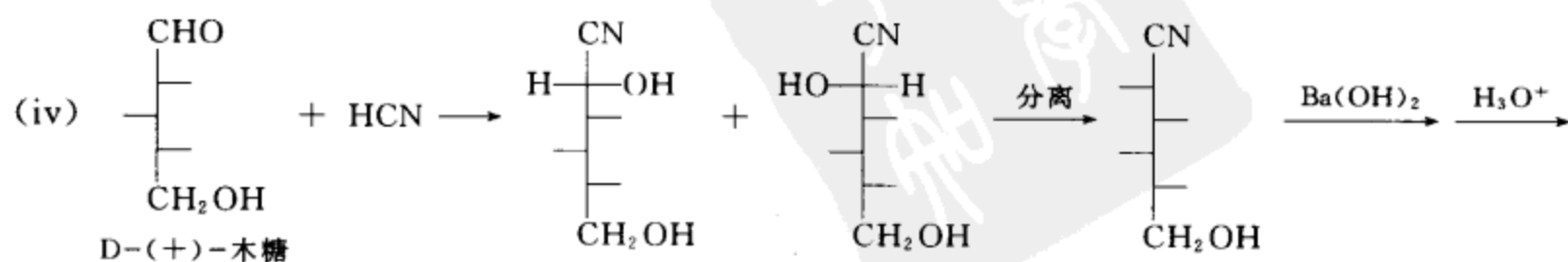
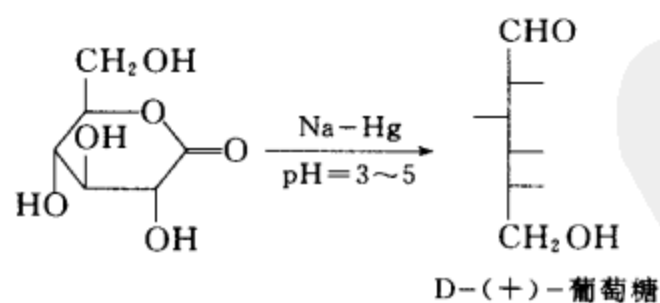
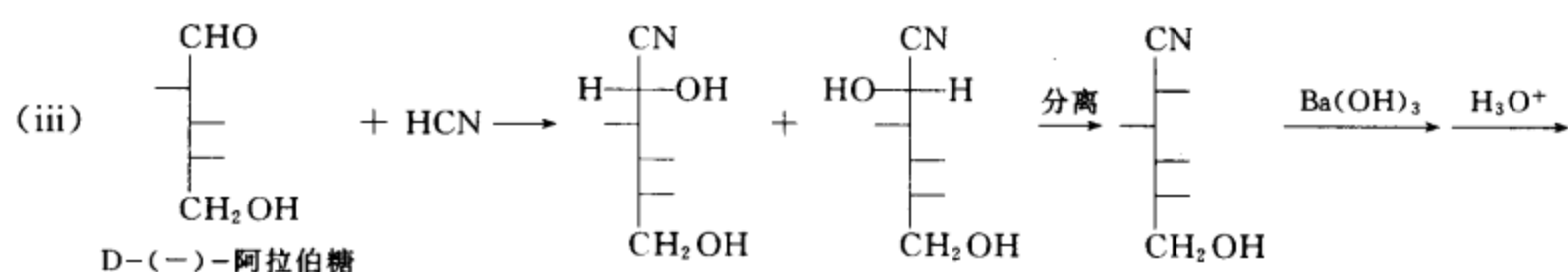
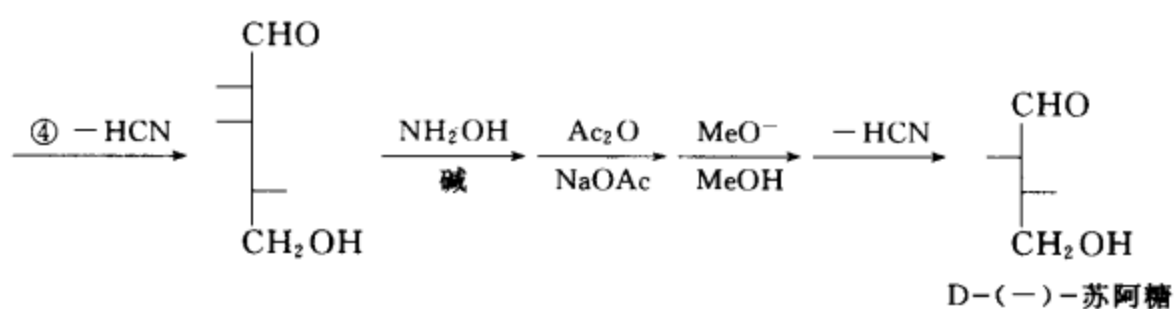
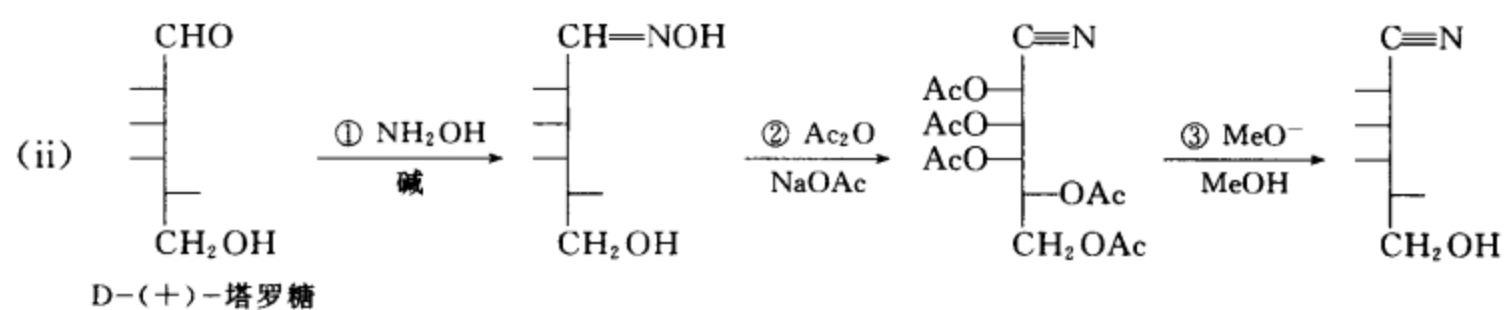
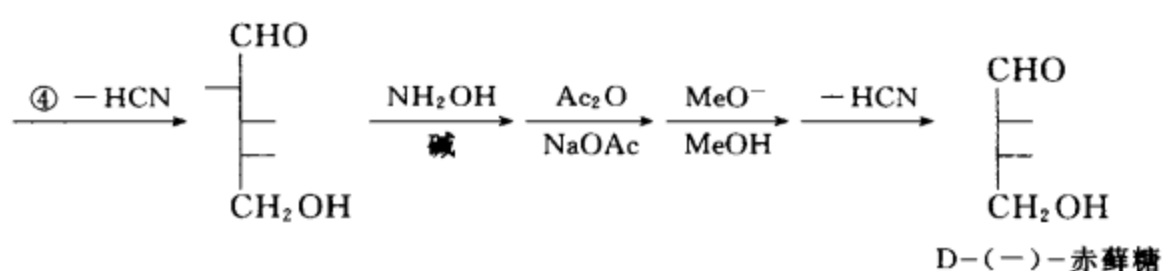
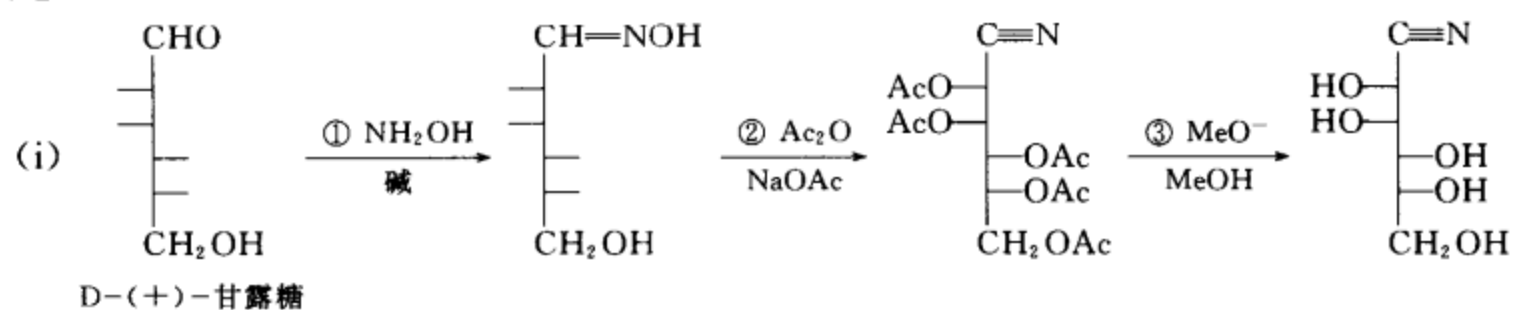
 α -D-吡喃果糖的 Haworth 透视式 β -D-吡喃果糖的 Haworth 透视式 α -D-呋喃果糖的 Haworth 透视式 β -D-呋喃果糖的 Haworth 透视式

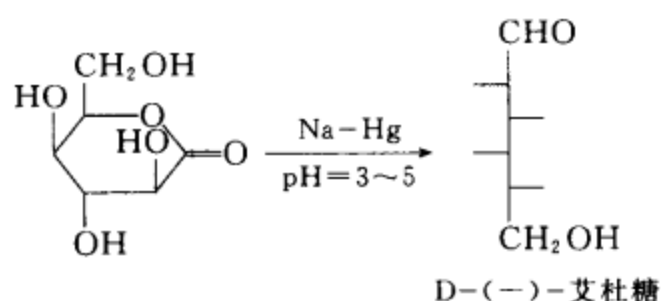
[考核内容] (1) 果糖的链形结构和环形结构;(2) 果糖 Fischer 投影式的表达方式;(3) 果糖 Haworth 透视式的表达方式。

习题 21-5 完成下列转换:

- (i) 由 D-(+)-甘露糖转变为 D-(-)-赤藓糖
- (ii) 由 D-(+)-塔罗糖转变为 D-(-)-苏阿糖
- (iii) 由 D-(-)-阿拉伯糖转变为 D-(+)-葡萄糖
- (iv) 由 D-(+)-木糖转变为 D-(-)-艾杜糖

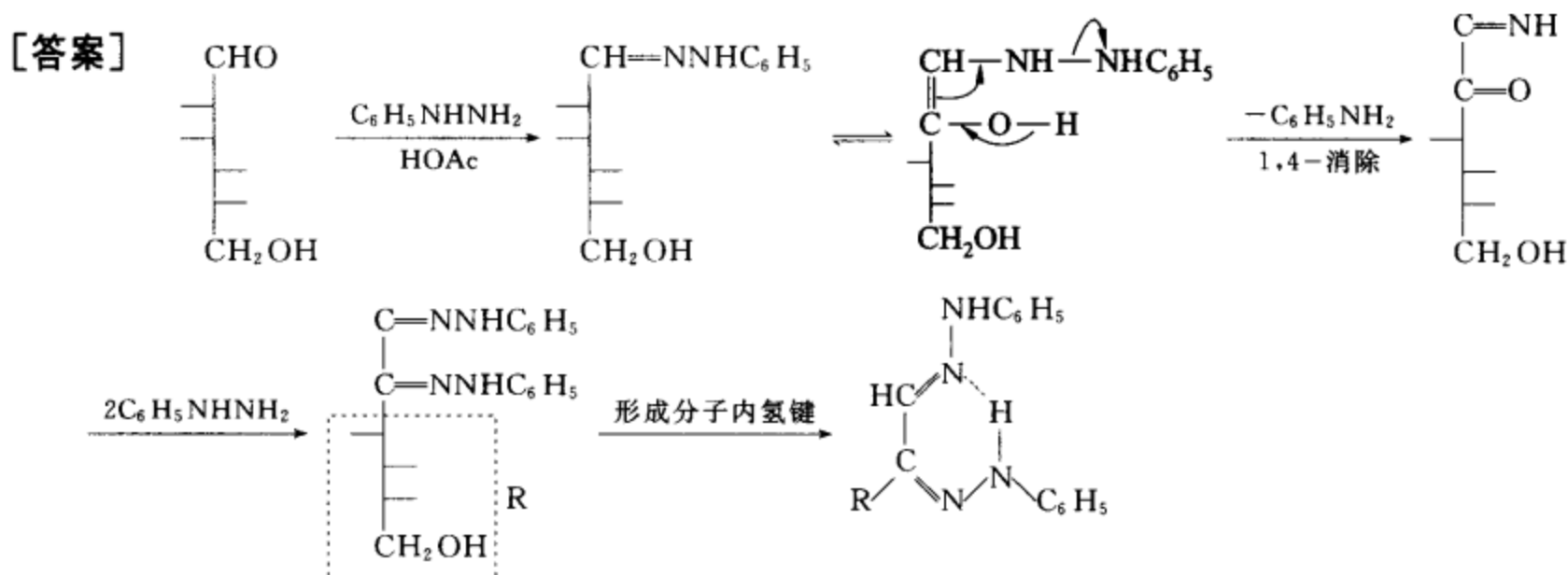
[答案]





[考核内容] (1) 糖的递增反应; (2) 糖的递降反应。

习题 21-6 写出 D-甘露糖与苯肼形成脎的反应详细过程。



[考核内容] 糖成脎的反应过程。

习题 21-7 在 D-己醛糖中, 哪个可以与 D-(+)-半乳糖形成相同的脎? 在 D-戊醛糖中, 哪个可以与 D-(-)-核糖形成相同的脎?

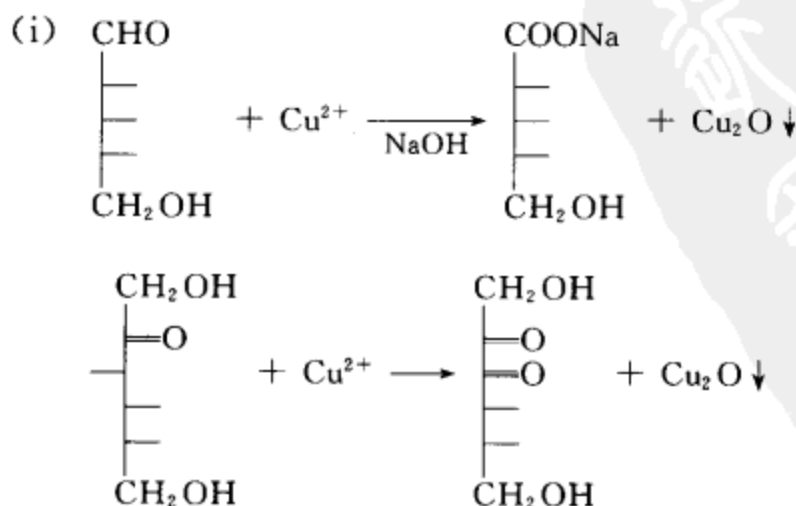
[答案] D-(+)-塔罗糖可以与 D-(+)-半乳糖形成相同的脎。D-(-)-阿拉伯糖可以与 D-(-)-核糖形成相同的脎。

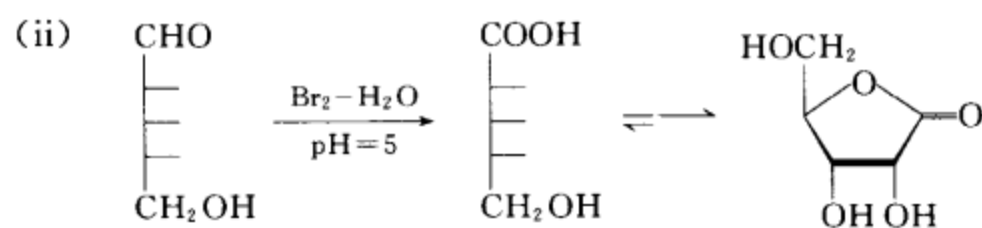
[考核内容] 糖的成脎反应。

习题 21-8 分别写出 D-核糖、D-果糖与下列氧化剂反应的反应方程式。

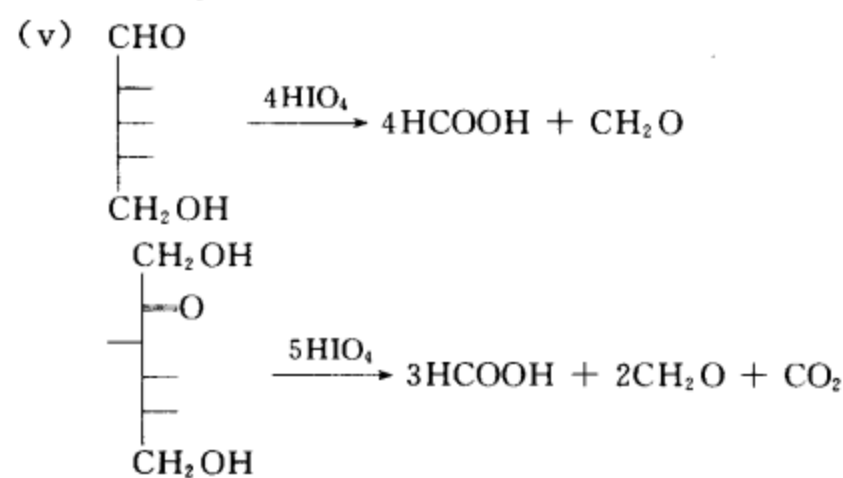
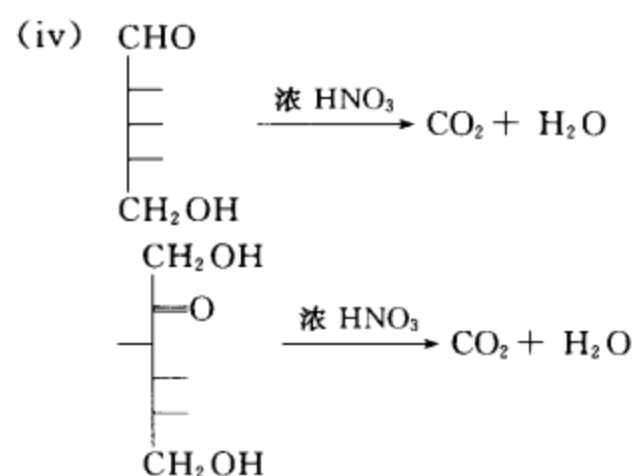
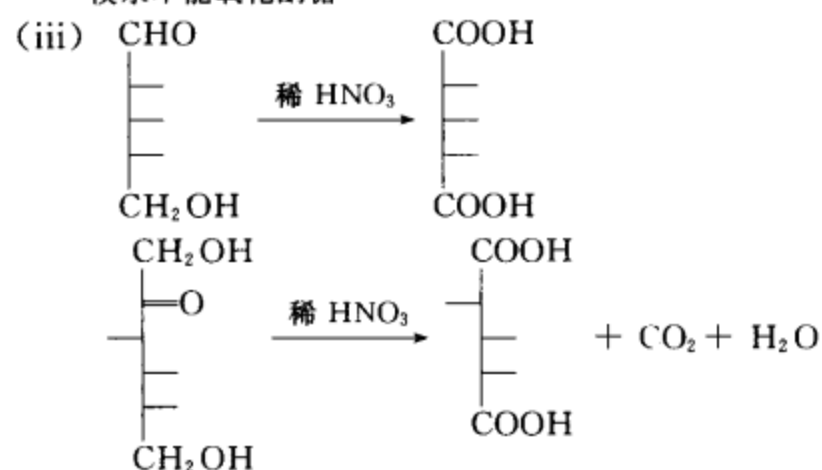
(i) Fehling 试剂 (ii) 溴水 (iii) 稀硝酸 (iv) 浓硝酸 (v) 高碘酸

[答案]





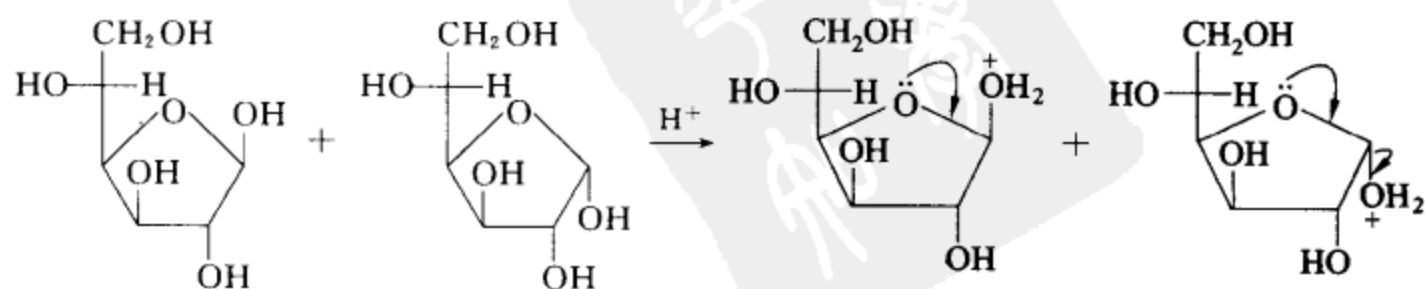
溴水不能氧化酮糖

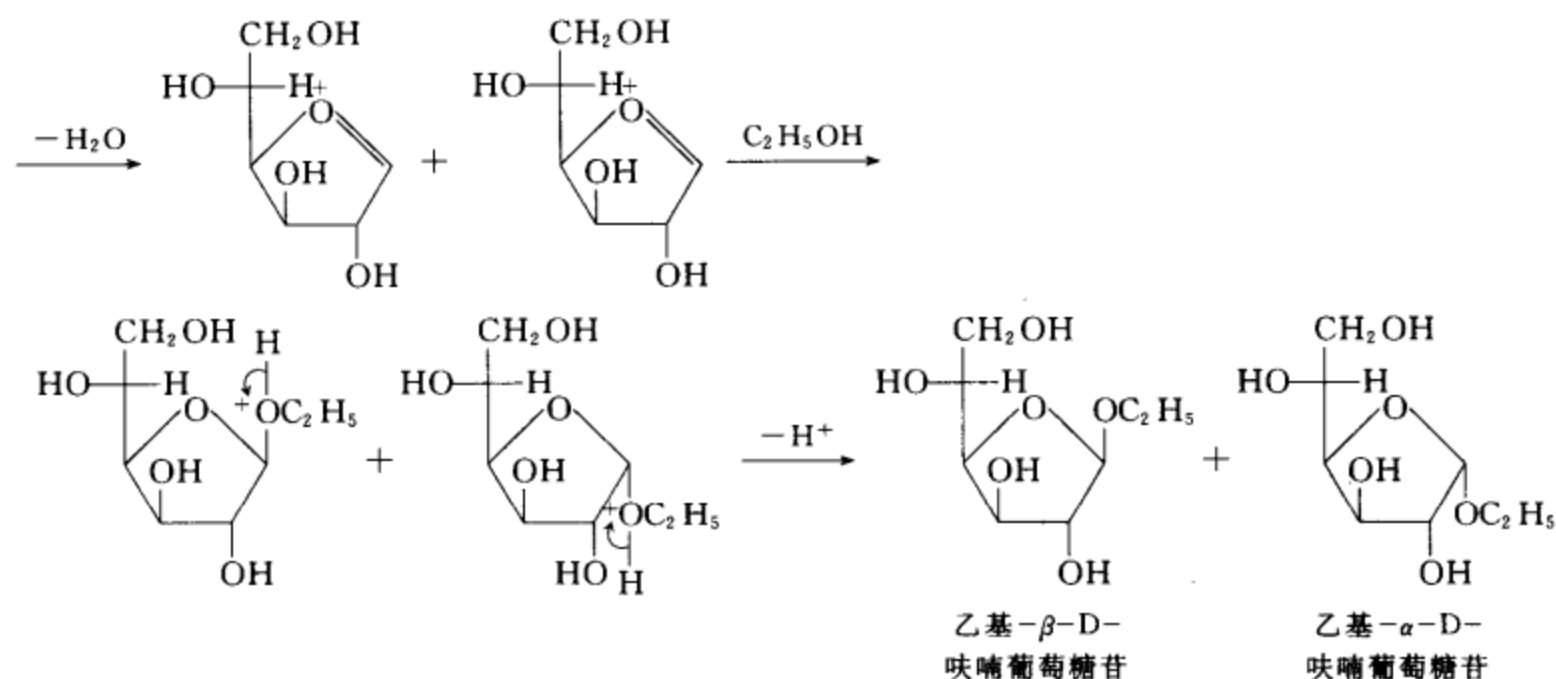


[考核内容] 糖的各种氧化反应。

习题 21-9 写出 D-呋喃葡萄糖在 HCl 气作用下与一分子乙醇形成乙基- α -D-呋喃葡萄糖苷及乙基- β -D-呋喃葡萄糖苷的反应机理。

[答案]

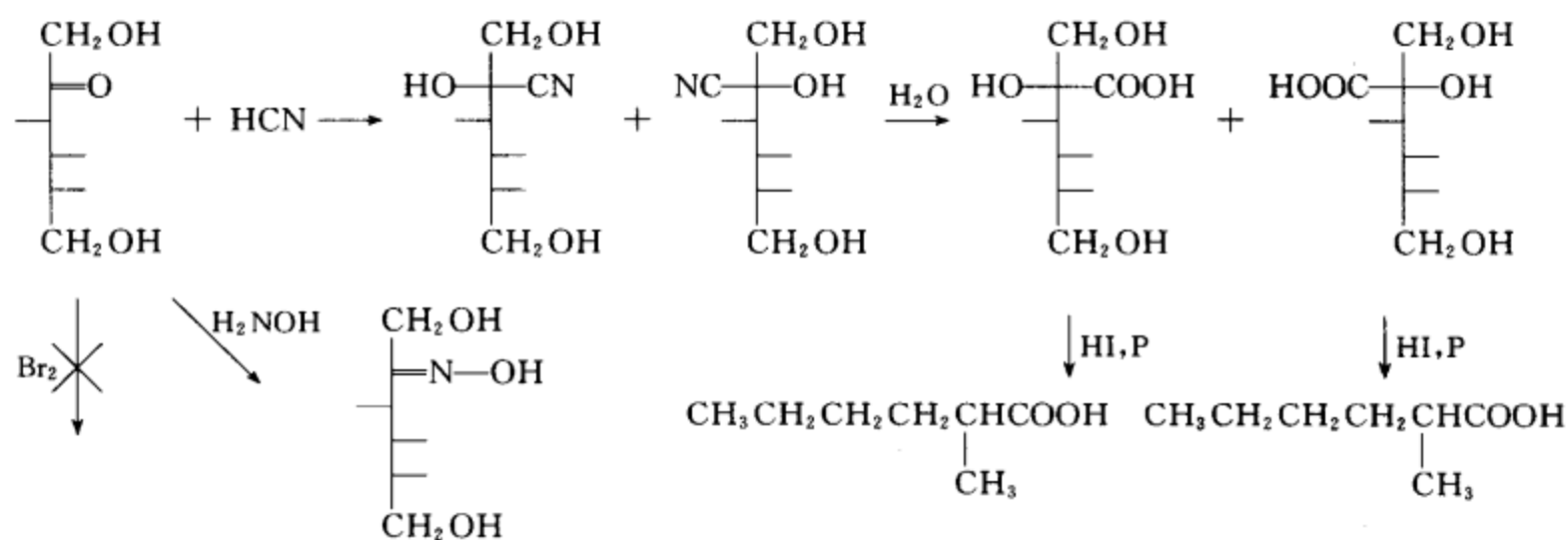




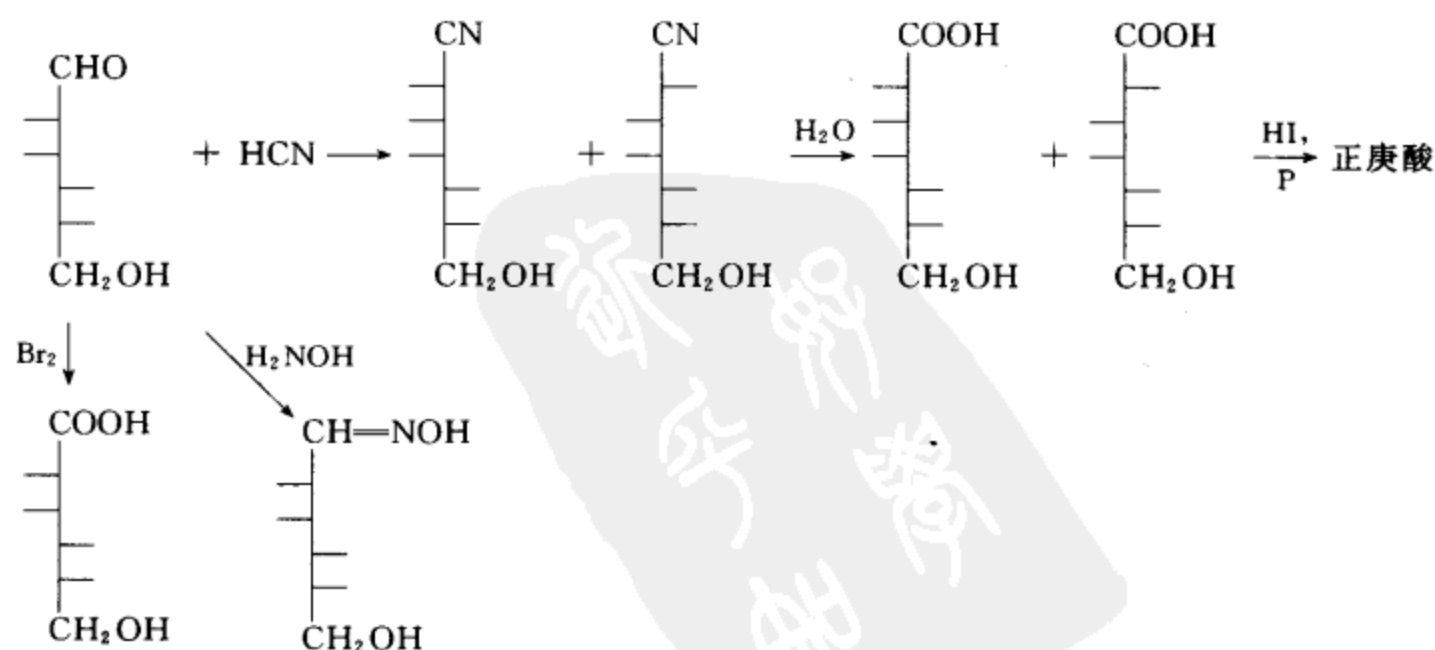
〔考核内容〕 形成糖苷的反应机理。

习题 21-10 分别用果糖和甘露糖进行教材中 21.9 节中的四个反应, 写出相应的反应方程式。

〔答案〕 果糖的反应

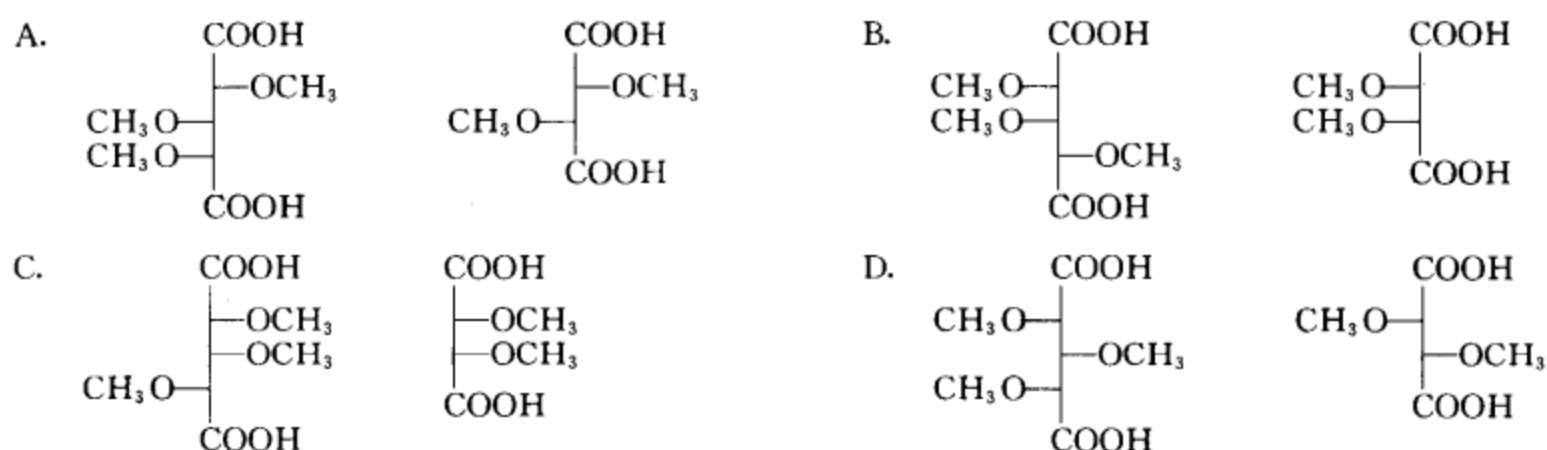


甘露糖的反应

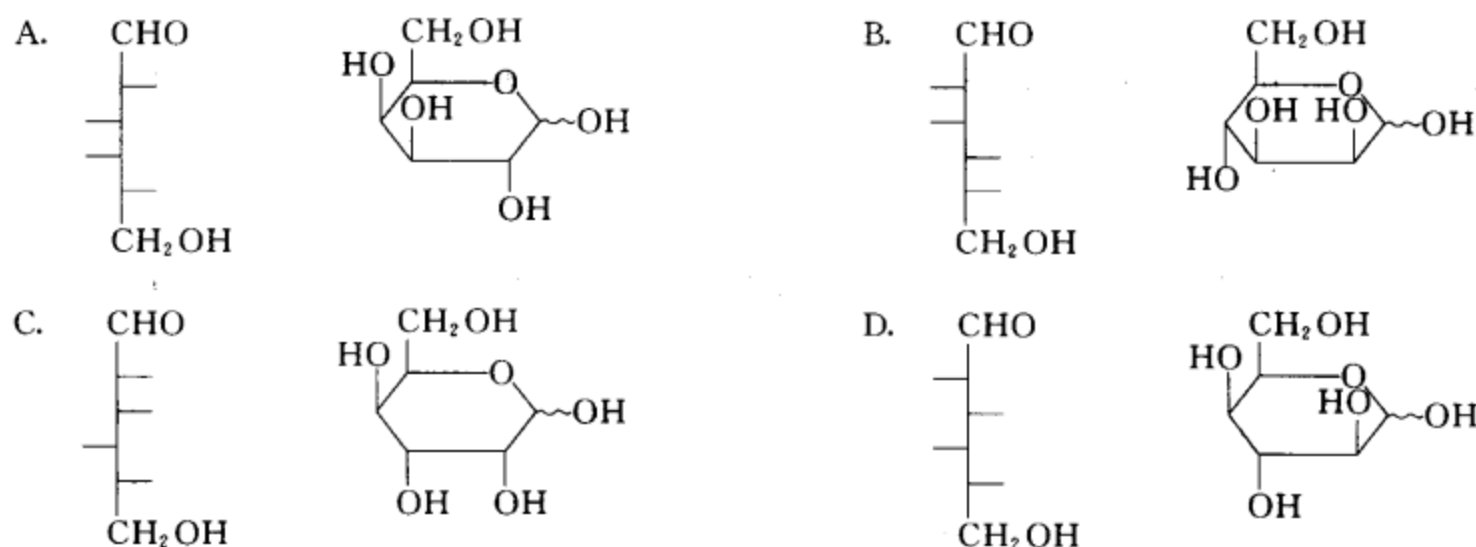


〔考核内容〕 糖碳架结构测定的反应。

习题 21-11 A, B, C, D 四个 D 型六碳醛糖分别用甲基化法处理后得到下列碎片, 请根据这些碎片推出 A, B, C, D 的结构, 并用 Fischer 投影式和 Haworth 透视式表达。



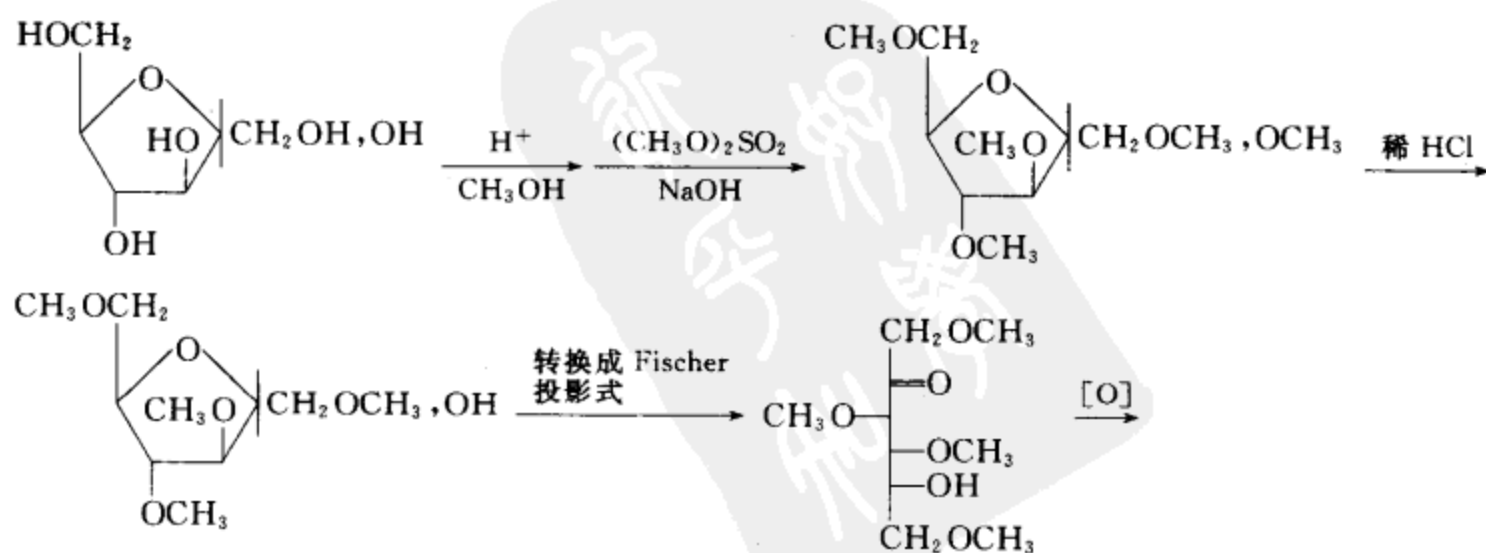
[答案]

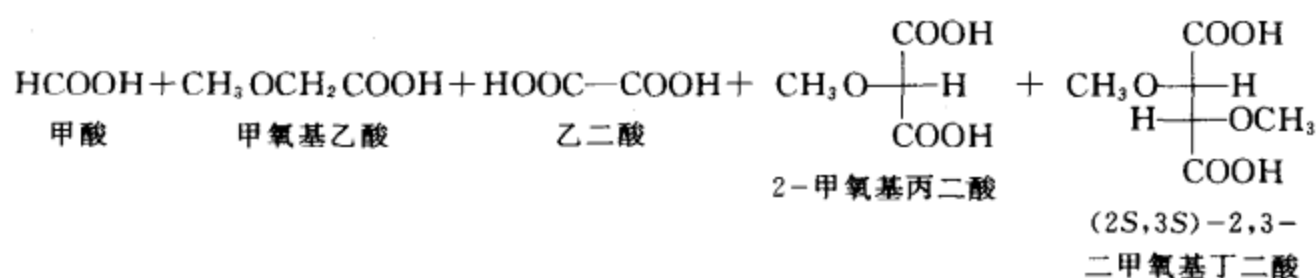


[考核内容] (1) 糖的 Fischer 投影式的表达; (2) 糖的 Haworth 透视式的表达; (3) 甲基化法测糖环形的结构; (4) 糖环形结构和链形结构的互相转换; (5) 糖的 D 构型和 L 构型的含义。

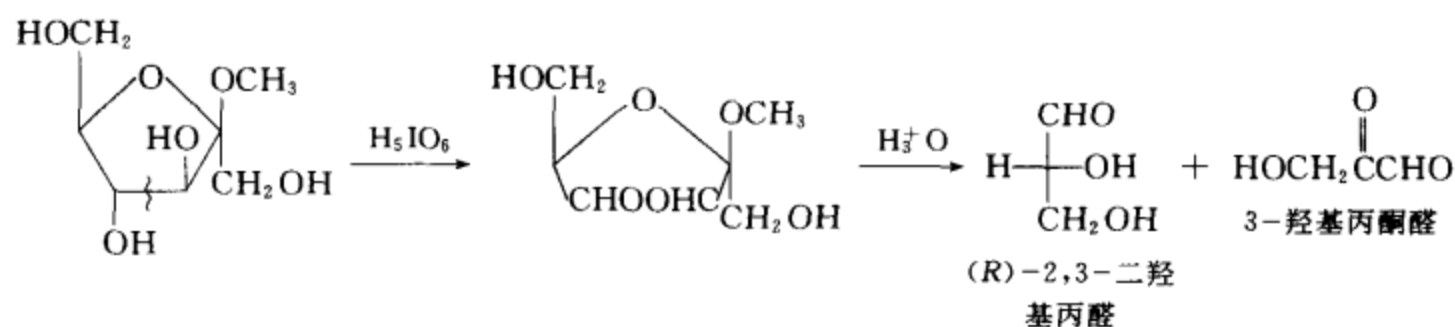
习题 21-12 用甲基化法处理 D-呋喃果糖和用高碘酸法处理甲基- β -D-呋喃果糖苷, 各得到什么结果, 用反应式表示。

[答案] 用甲基化法处理得五个碎片, 反应式和结果如下所示





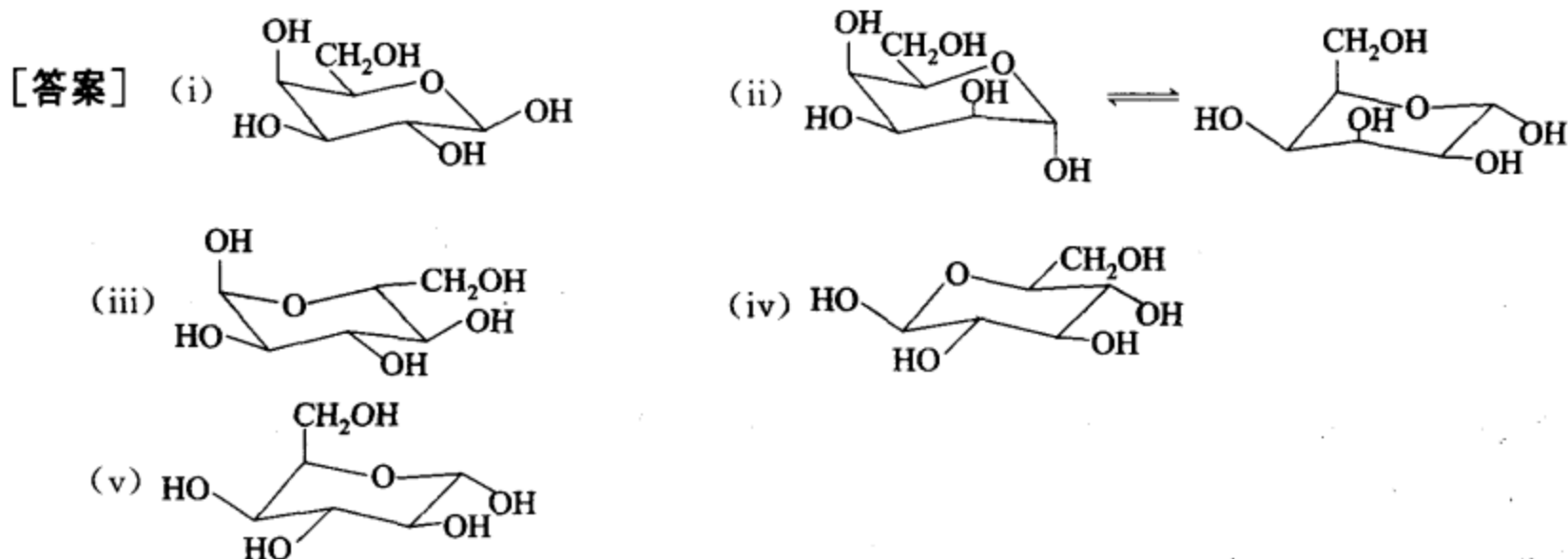
用高碘酸法处理甲基- β -D-呋喃果糖苷,再水解得两个碎片,反应式和结果如下所示:



[考核内容] (1) 甲基化法测糖环形结构的基本思路;(2) 高碘酸法测糖环形结构的基本思路。

习题 21-13 写出下列化合物的优势的构象式

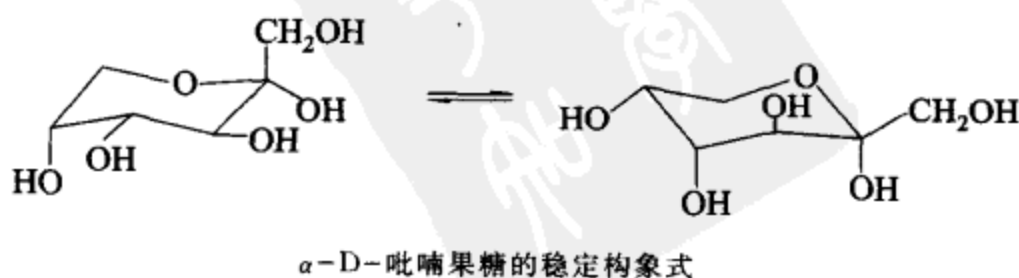
- (i) β -D-吡喃半乳糖 (ii) α -D-吡喃塔罗糖
 (iii) α -L-吡喃葡萄糖的对映体 (iv) β -L-吡喃甘露糖的 C-2 差向异构体
 (v) α -D-艾杜糖

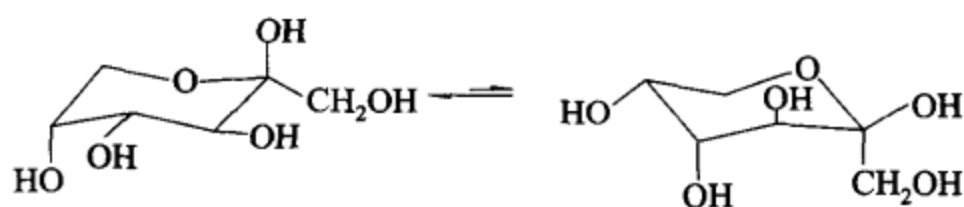


[考核内容] (1) 糖的结构和命名;(2) α 构型和 β 构型的概念;(3) 对映体和差向异构体的概念;(4) 糖的环形结构、构象表达式和优势构象的概念。

习题 21-14 分别写出 α -及 β -D-吡喃果糖的稳定构象式。

[答案]



 β -D-吡喃果糖的稳定构象式

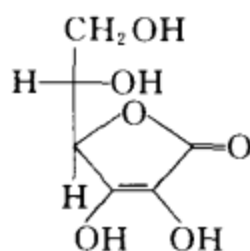
[考核内容] (1) 糖的结构和命名; (2) α 构型和 β 构型的概念; (3) 糖的环形结构、构象表达式和稳定构象式的概念。

习题 21-15 (i) 写出维生素 C 的 Haworth 透视式。

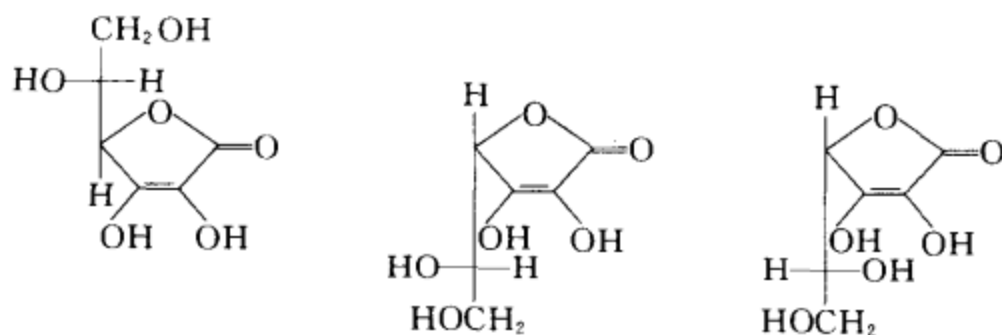
(ii) 维生素 C 中有几个手性碳, 它有几个光活异构体, 写出它们的 Haworth 透视式。

[答案]

(i)



(ii) 维生素 C 中有两个手性碳, 除去维生素 C, 还可写出三个光活异构体, 它们的 Haworth 透视式如下所示。



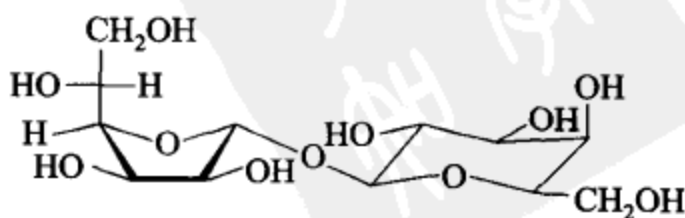
[考核内容] (1) 维生素 C 的结构; (2) Haworth 透视式的画法; (3) 手性碳的概念; (4) 手性碳数目与旋光异构体数目的关系。

习题 21-16 写出下列双糖的构象式:

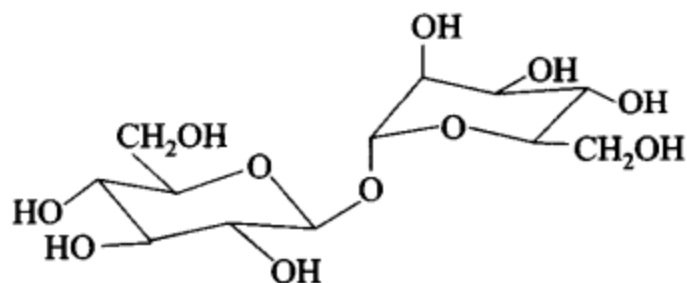
- (i) α -D-呋喃甘露糖基- β -D-吡喃半乳糖苷
- (ii) β -D-吡喃葡萄糖基- α -D-吡喃甘露糖苷
- (iii) β -D-呋喃果糖基- α -D-吡喃半乳糖苷
- (iv) 4-O- β -D-呋喃核糖基-D-吡喃葡萄糖
- (v) 2,3,6-三-O-乙基- β -D-吡喃葡萄糖
- (vi) 6-O-甲基-2-O-(α -D-吡喃半乳糖基)- β -D-呋喃果糖苷

[答案]

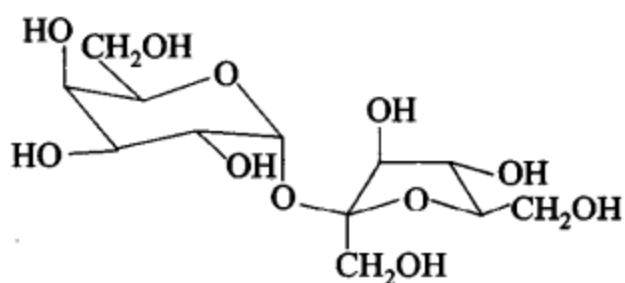
(i)



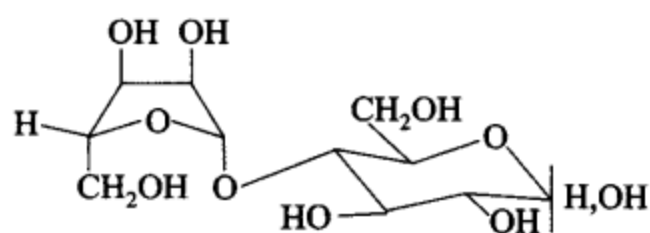
(ii)



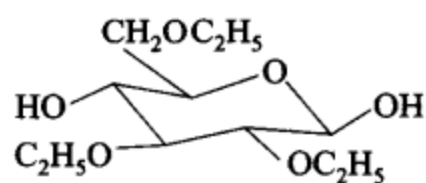
(iii)



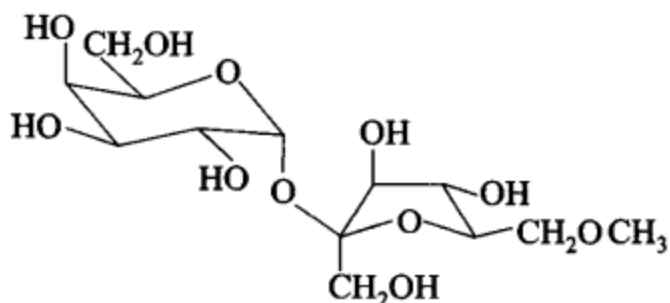
(iv)



(v)



(vi)



[考核内容] (1) 双糖的结构和命名; (2) α 构型、 β 构型、L 构型、D 构型的概念; (3) 双糖的构象表示法; (4) 糖苷的概念。

习题 21-17 写出下列化合物的构象式和名称。

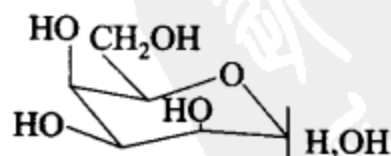
(i) D-甘露糖的 C-4 差向异构体

(ii) α -D-(+)-呋喃葡萄糖的对映体

(iii) 氨基- β -D-吡喃半乳糖苷的端基差向异构体 (iv) β -D-吡喃果糖的端基差向异构体

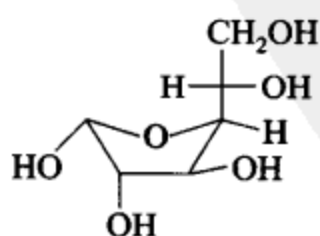
[答案]

(i)

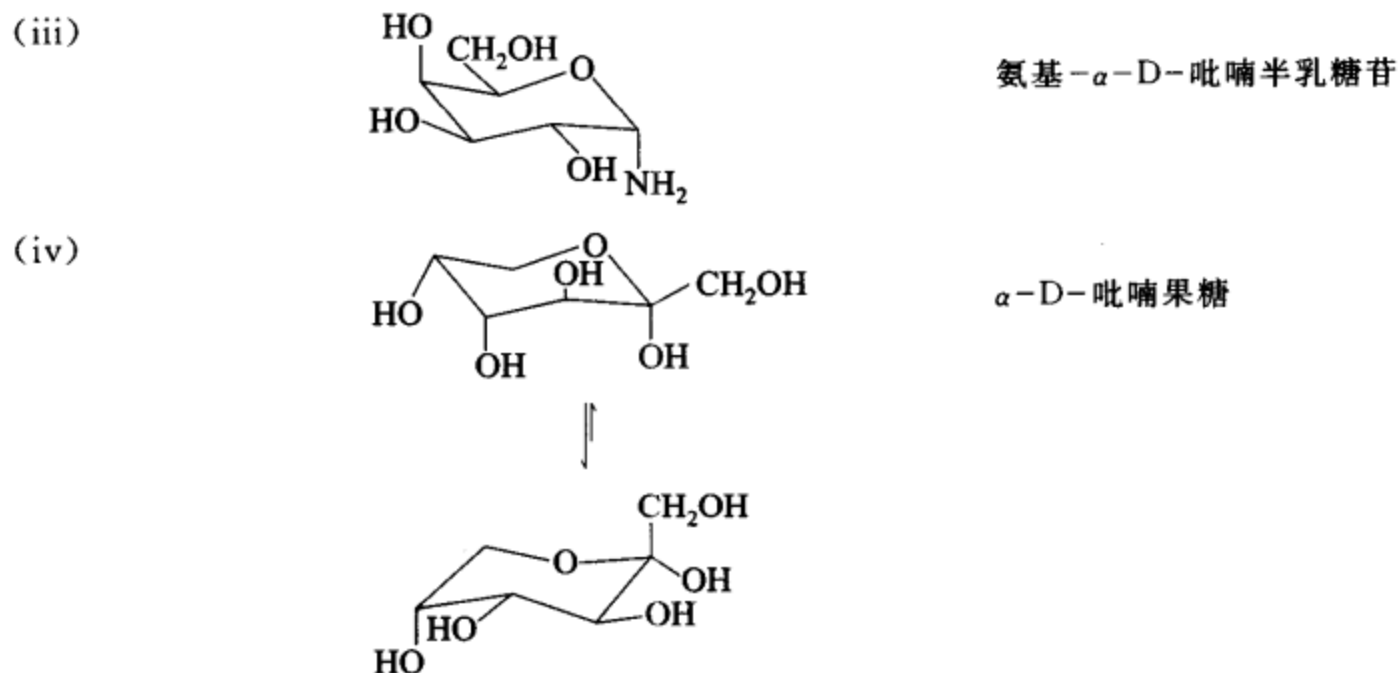


D-(+)-塔罗糖

(ii)

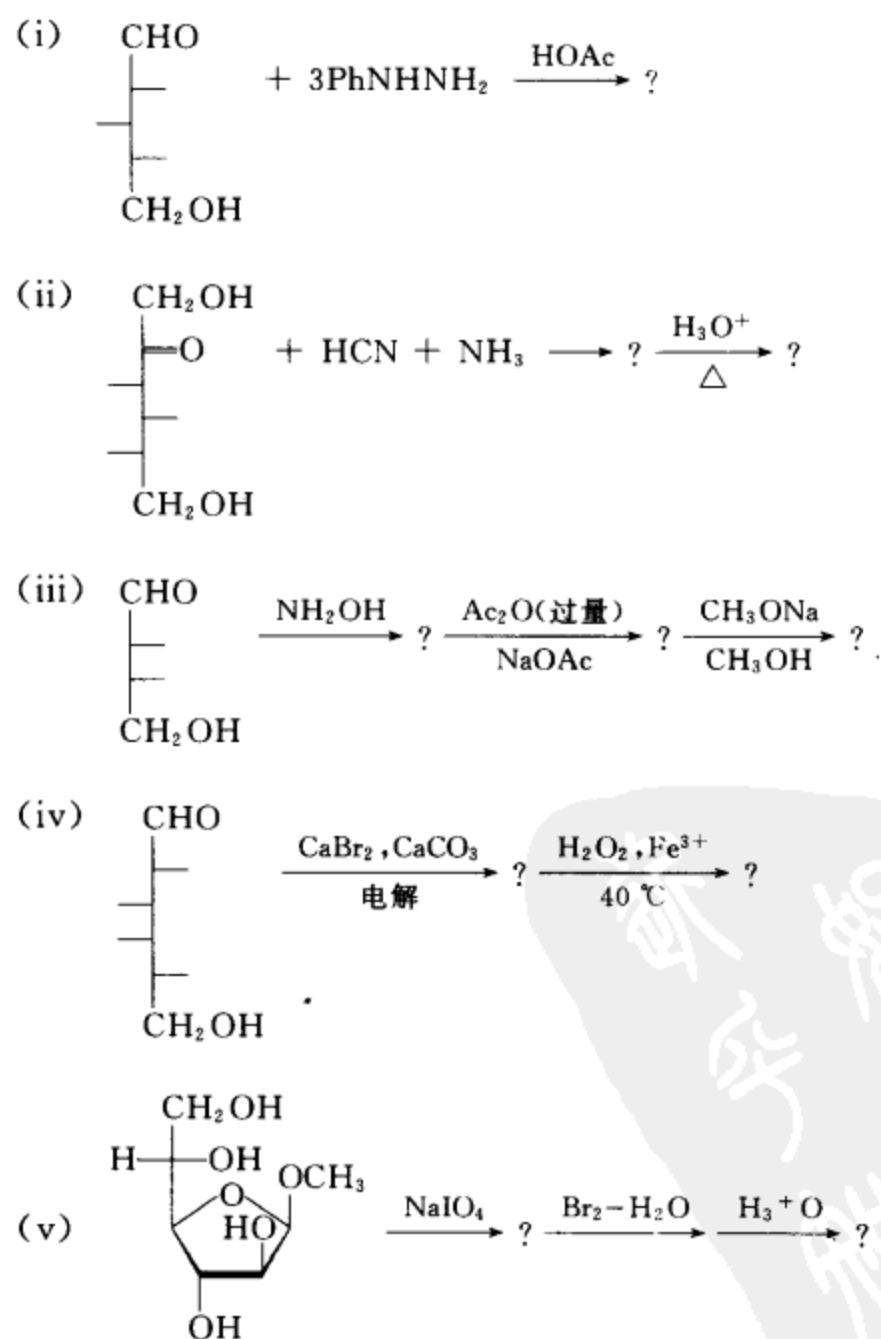


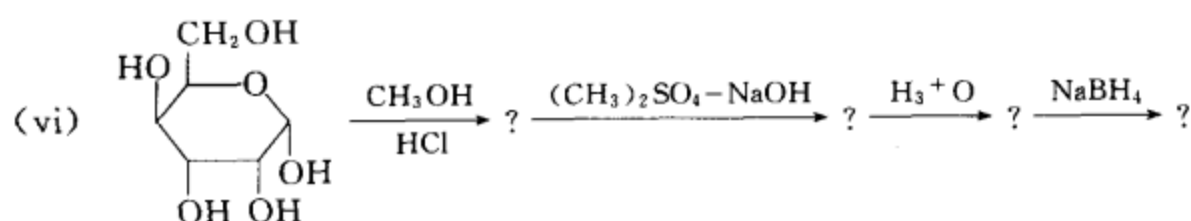
α -L-(-)-呋喃葡萄糖



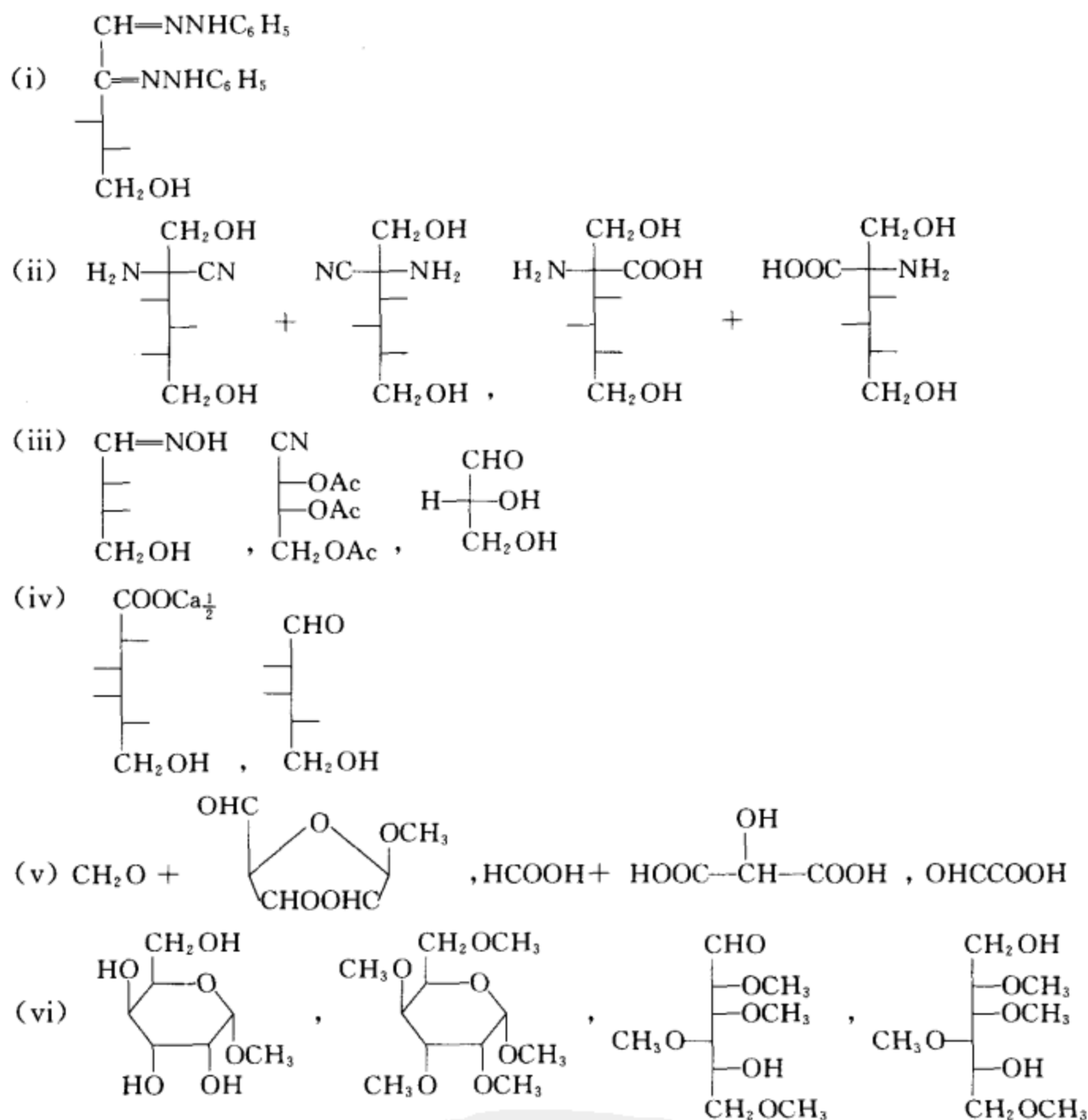
[考核内容] (1) 糖和糖苷的命名; (2) 糖和糖苷的构象表达式; (3) 对映体和差向异构体等概念。

习题 21-18 完成下列反应, 写出主要产物。



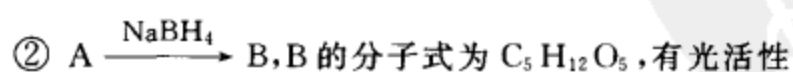
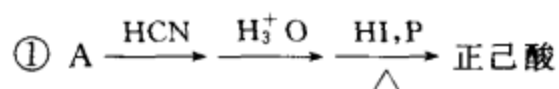


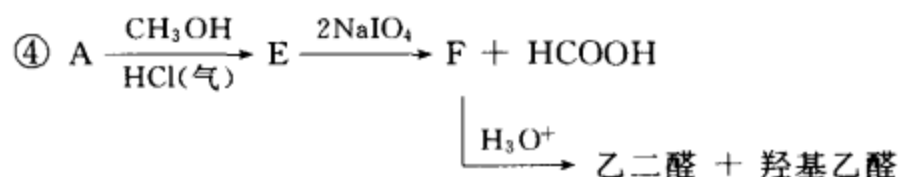
[答案]



[考核内容] (1) 糖的成脎反应; (2) 糖的递增反应和递减反应; (3) 糖的氧化反应和糖的还原反应; (4) 糖的甲基化反应; (5) 糖的成苷反应和苷键被破坏的反应。

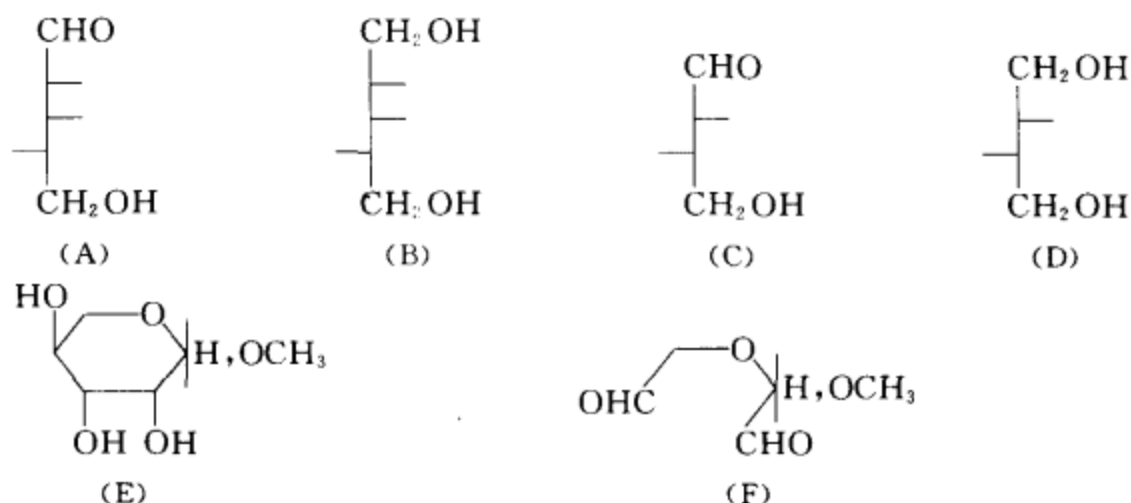
习题 21-19 某 L-戊糖(A)的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, A 能发生银镜反应和能还原 Fehling 溶液, A 还能进行下列反应:





请根据上述信息,推测 A,B,C,D,E 和 F 的结构式,并写出它们的名称。

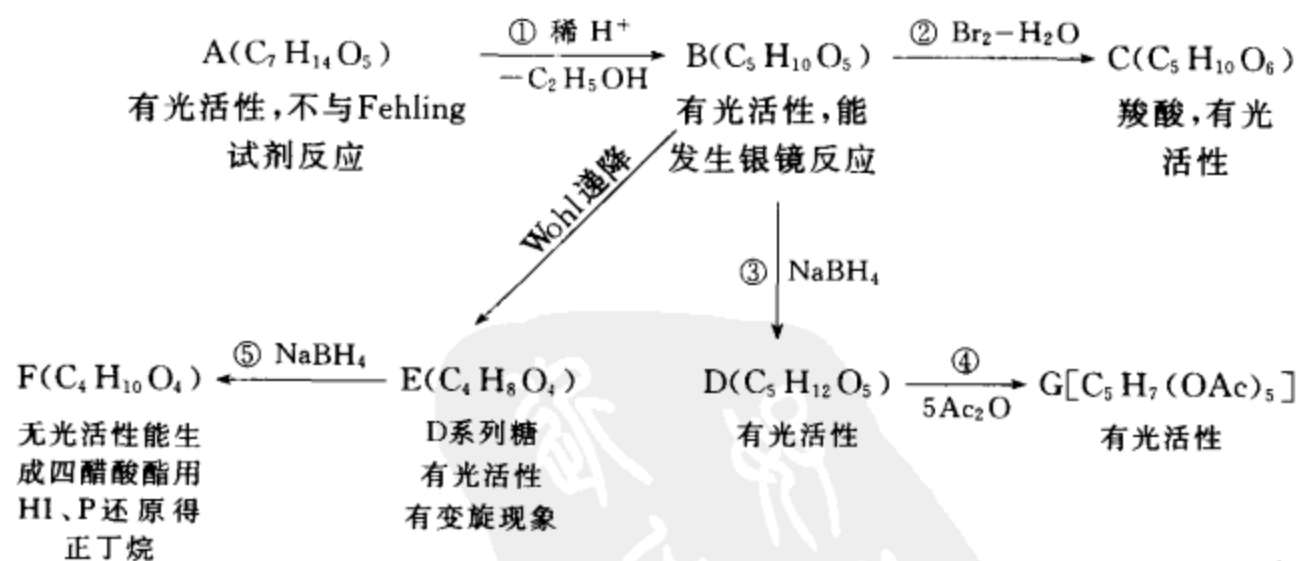
[答案] 结构式:



名称:(A) L-(+)-来苏糖 (B) L-来苏糖醇 (C) L-(+)-苏阿糖
 (D) L-苏阿糖醇 (E) 甲基-L-来苏糖苷
 (F) (R)或(S)-2-甲氧基-2-甲酰甲氧基乙醛

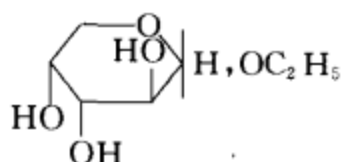
[考核内容] (1) 将化学反应信息转换成结构信息的能力,逻辑推理和测定结构的能力;(2) 糖结构式的表达方式,L 构型和 D 构型的定义;(3) 糖和多官能团化合物的命名;(4) 糖的各种反应。

习题 21-20 请根据下面图示中给出的信息推测 A,B,C,D,E,F,G 的结构式,并写出图示中各反应的反应类别和各化合物的名称。



[答案] 结构和名称:

A



乙基-D-(-)-阿拉伯糖苷

B		D-(-)-阿拉伯糖
C		D-阿拉伯糖酸
D		D-阿拉伯糖醇
E		D-(-)-赤藓糖
F		D-赤藓糖醇
G		D-阿拉伯糖醇五醋酸酯

反应类别: ① 苷键水解 ② 氧化反应 ③ 还原反应
 ④ 酸酐的醇解 ⑤ 还原反应

[考核内容] (1) 糖及其衍生物的命名; (2) 糖的各种反应; (3) 结构和旋光的关系; (4) D 构型、L 构型的概念; (5) 化学反应信息和结构信息的关系。

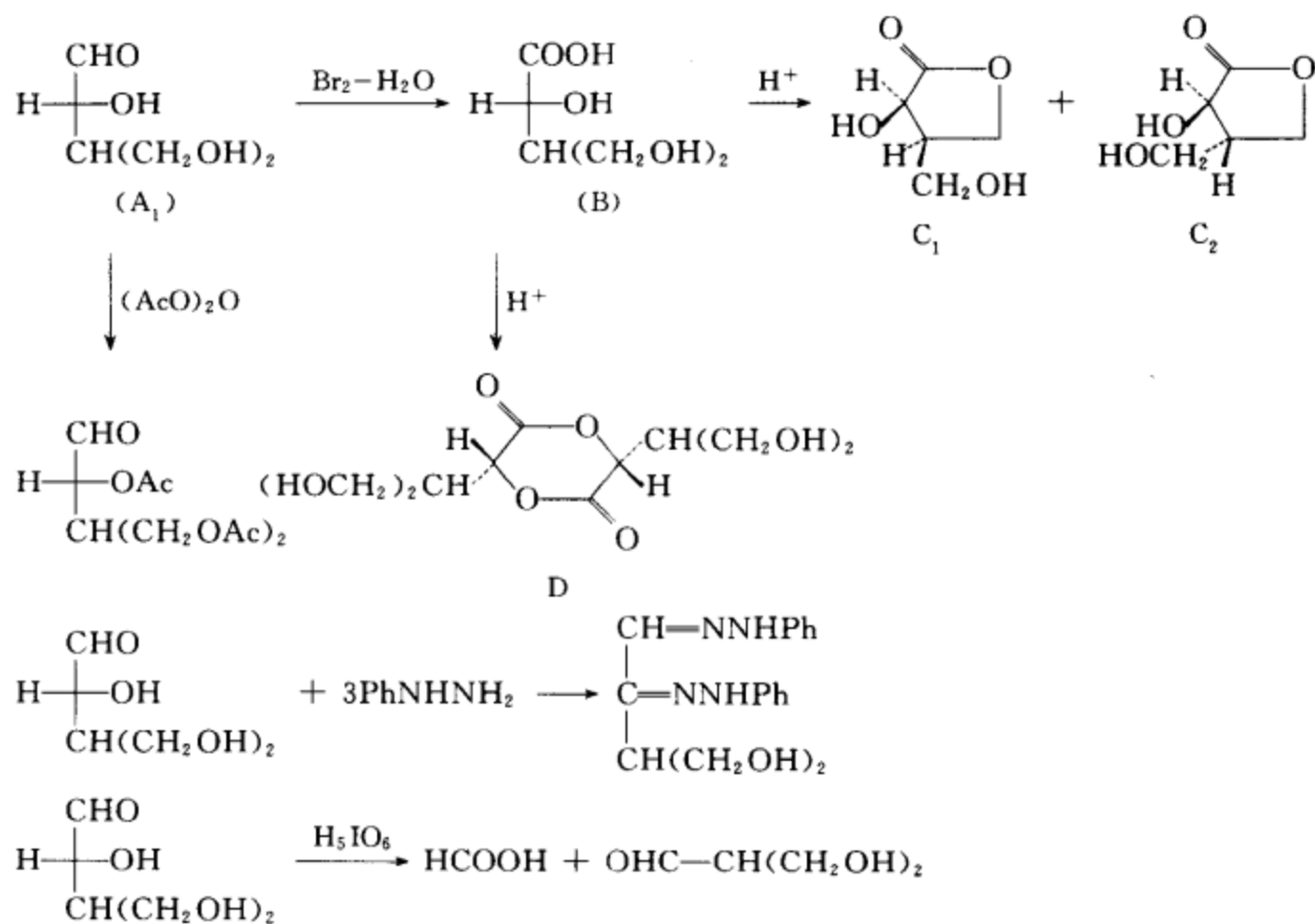
习题 21-21 化合物 A ($C_5H_{10}O_4$), 用溴水氧化得一羧酸 B ($C_5H_{10}O_5$), B 能形成稳定的内酯 C₁ 或 C₂, 两分子 B 能形成交酯 D。A 与乙酸酐反应生成三乙酸酯, 与苯肼反应生成脎。用高碘酸氧化 A, 只消耗 1 mol 高碘酸。请推出 A 可能的结构式并写出相关的反应方程式。

[答案]

A 有两种可能的结构 A₁ 或 A₂

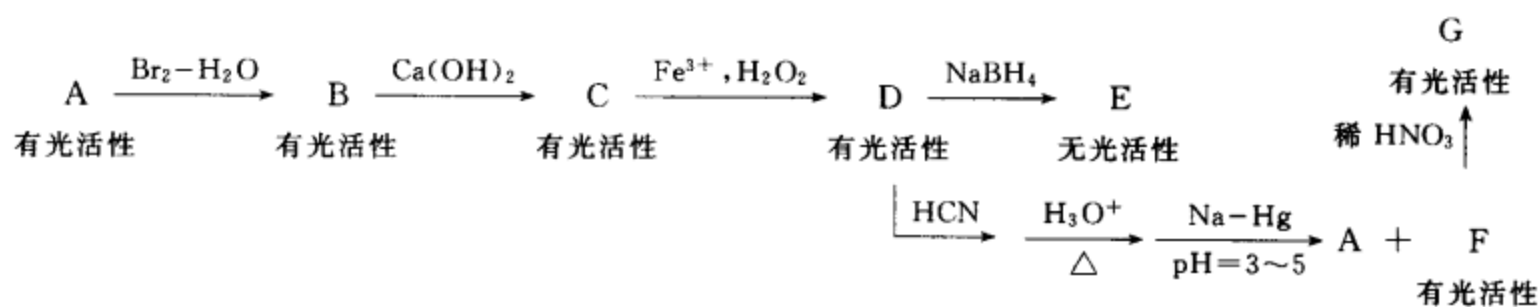


相关的反应式(以 A₁ 为例)



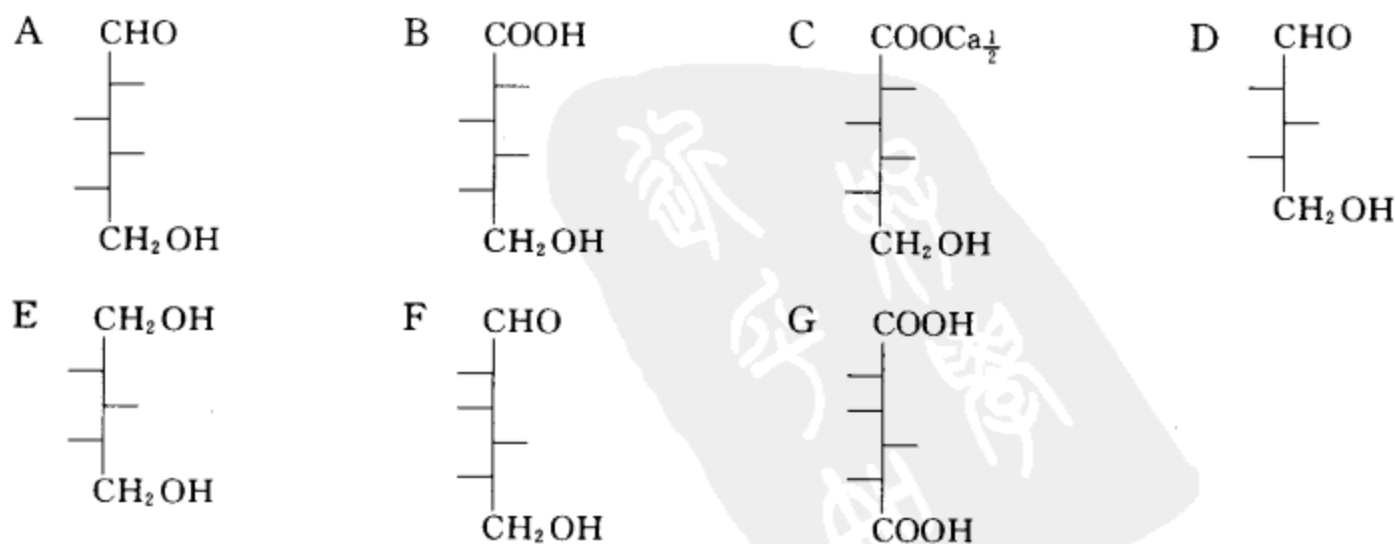
[考核内容] (1) 单糖的各种反应;(2) 将化学反应的信息转变成结构信息的能力。

习题 21-22 已知 A 是 L-己醛糖, 请根据下面的图示推出 A, B, C, D, E, F, G 的结构式。



(答案不是唯一的,只要给出一组合理的答案即可。)

[答案]



[考核内容] 糖的各种反应和结构测定。

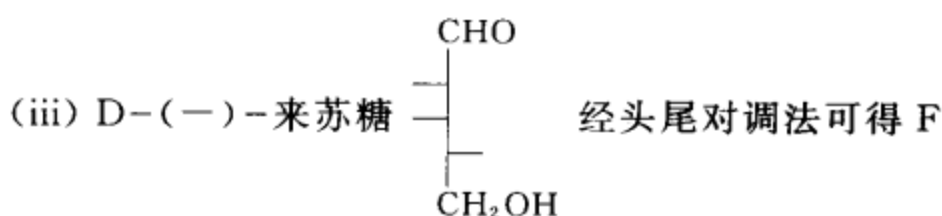
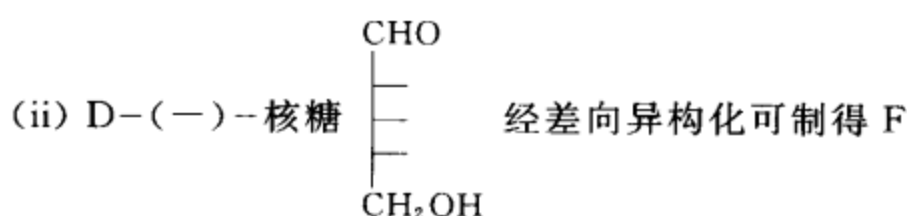
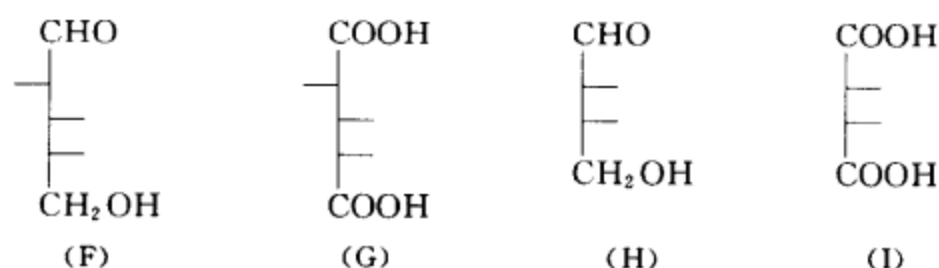
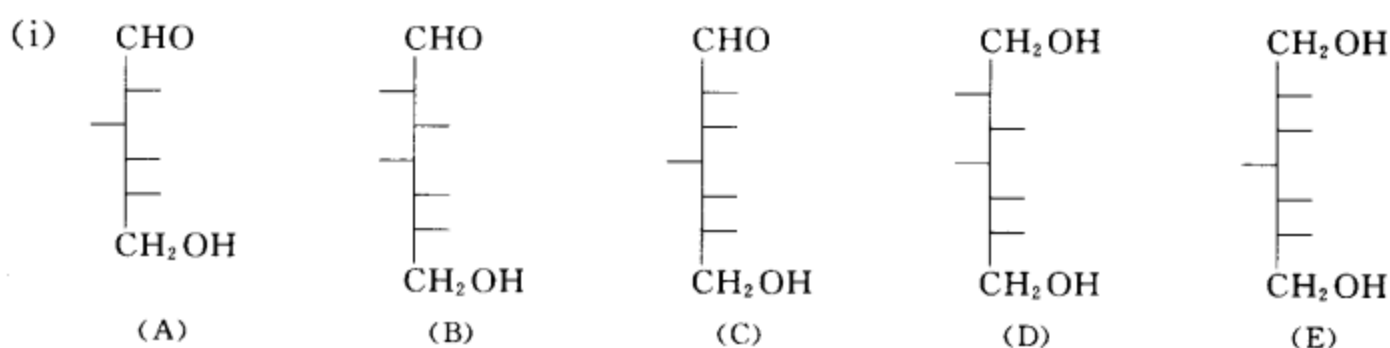
习题 21-23 已知 A 为某有光活性的 D-己醛糖,以 A 为原料,用 Kiliani 氰化增碳法合成两个新的 D-庚醛糖 B 和 C, B 经 NaBH_4 还原得 D, D 有光活性。C 经 NaBH_4 还原得 E, E 无光活性。A 用 Ruff 降解法得 F, F 用稀 HNO_3 氧化得 G, F 和 G 均有光活性。F 再用 Ruff 降解法得 H, H 有光活性。H 用稀 HNO_3 氧化得 I, I 无光活性。

(i) 请写出 A, B, C, D, E, F, G, H, I 的 Fischer 投影式。

(ii) 请问哪一种糖经差向异构化可制得 F, 写出该糖的 Fischer 投影式和名称。

(iii) 请问哪一种糖经头尾对调法可得 F, 写出该糖的 Fischer 投影式和名称。

[答案]



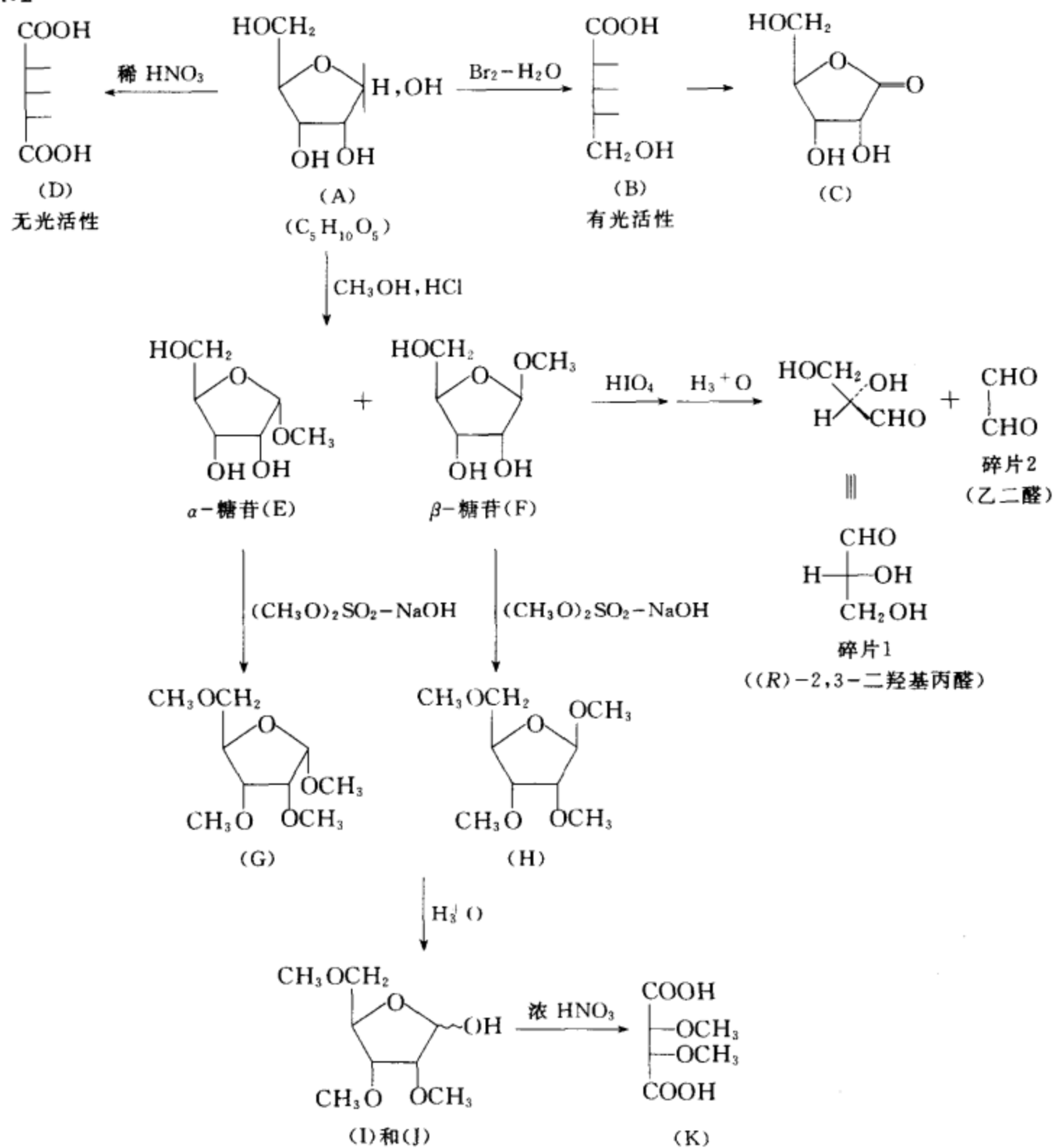
[考核内容] 糖的各种反应与糖结构测定的关系。

习题 21-24 某 D 型单糖 A 的化学式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, 有变旋现象。A 用溴水氧化得 B, B 有光活性, 且很快形成内酯 C, A 用稀 HNO_3 氧化得 D, D 无光活性。A 与甲醇及含 HCl (气) 的溶液作用, 生成 α -糖苷 E 及 β -糖苷 F, 再用 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2\text{-NaOH}$ 使之完全甲基化, 得到多甲基衍生物 G、H, 它们的化学式均为 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5$ 。将 G、H 进行酸性水解得 I、J, 然后用浓硝酸谨慎氧化, 得到最长碳链的二元酸 K, K 的化学式为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, 无旋光性。

(i) 试推断单糖 A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K 的结构式及各步反应式。

(ii) 若将 E 和 F 用高碘酸处理后, 再酸性水解, 可以得到什么碎片, 写出这些碎片的结构式和名称。

[答案]

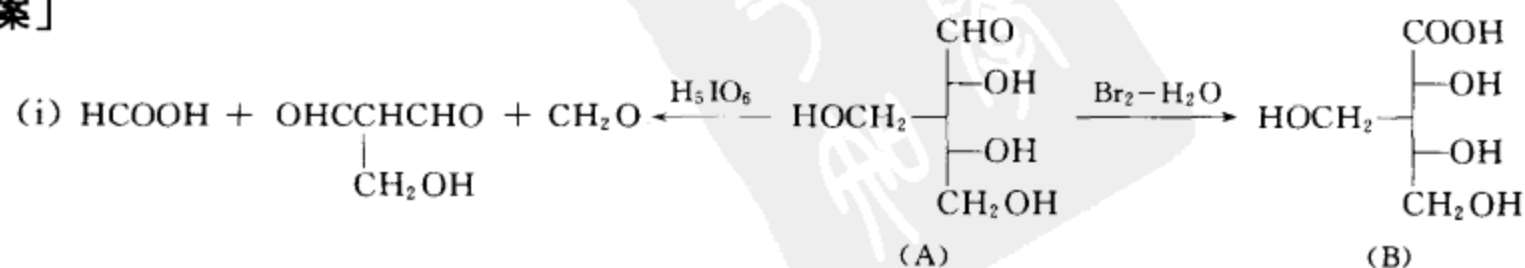


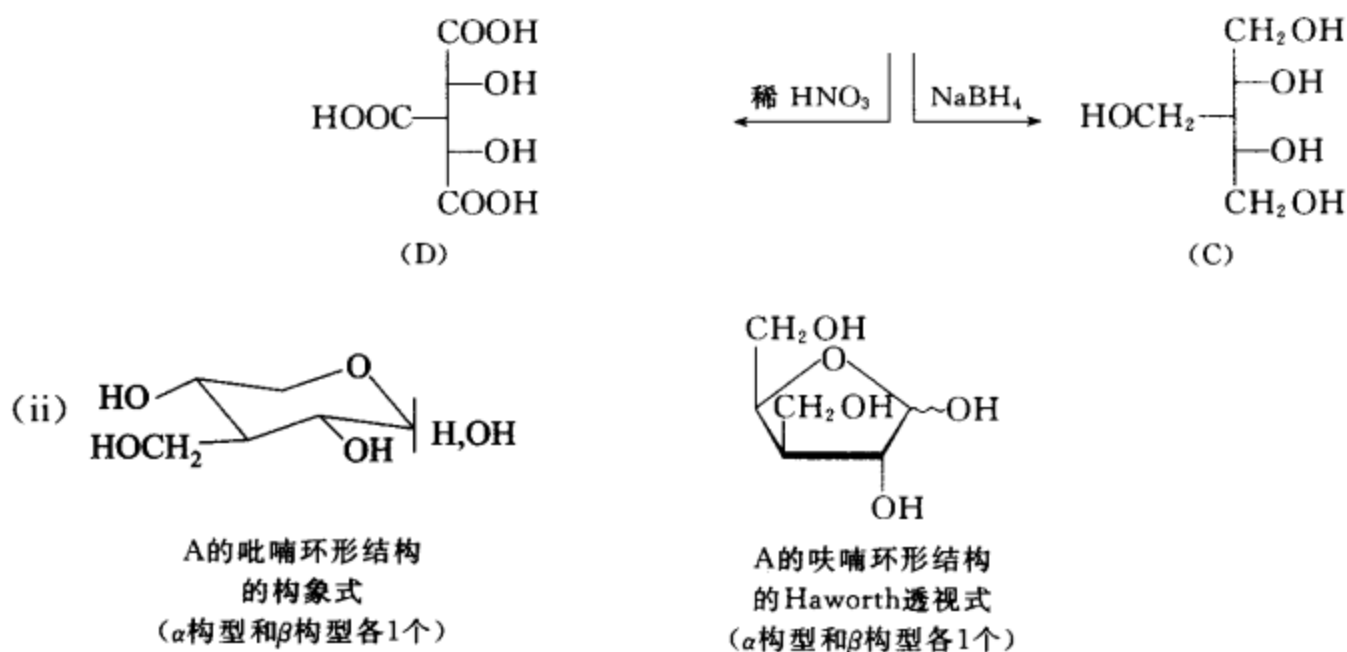
习题 21-25 某具有光活性的 D 型糖 A, 其化学式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, 其 C-3 为 S 构型。A 用溴水氧化得 B, B 有光活性。A 用 NaBH_4 还原得 C, C 无光活性。A 用稀硝酸氧化得 D, D 为一三元羧酸, 也无光活性。A 用高碘酸处理, 需消耗 2 mol 高碘酸。

(i) 请推断 A 的结构式并写出上述各反应的反应式。

(ii) 请写出 A 的呋喃环结构的 Haworth 透视式和写出 A 的吡喃环结构的构象式。

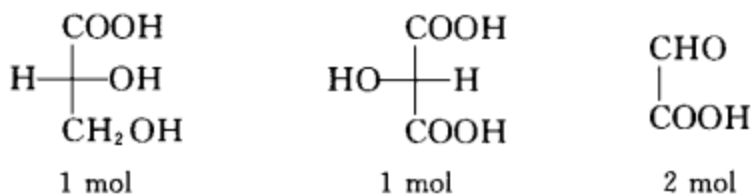
[答案]





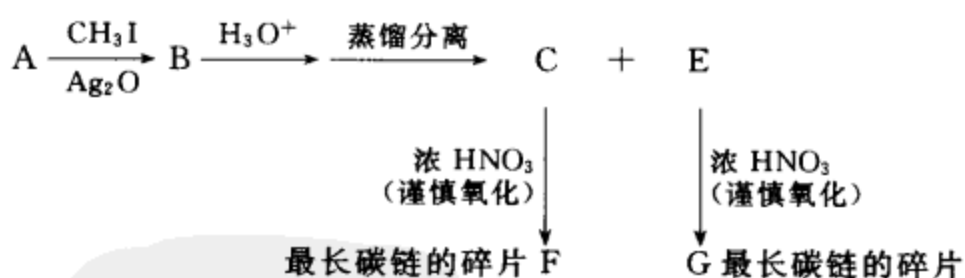
[考核内容] (1) 糖的反应和糖的结构测定; (2) 呋喃糖的 Haworth 透视式; (3) 吡喃糖的构象式。

习题 21-26 某双糖的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 无变旋现象, 也不与 Tollens 试剂、Fehling 试剂、Benedict 试剂反应。该双糖既能用 α -D-葡萄糖苷酶水解, 又能用 β -D-葡萄糖苷酶水解。用高碘酸氧化产生一分子甲酸、一分子甲醛和一分子五醛化合物, 该五醛化合物经溴水氧化后再水解得下列碎片:

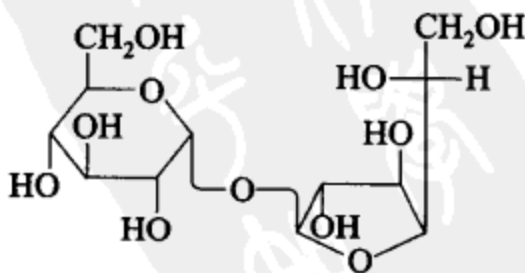


(i) 请推出该双糖的结构式。

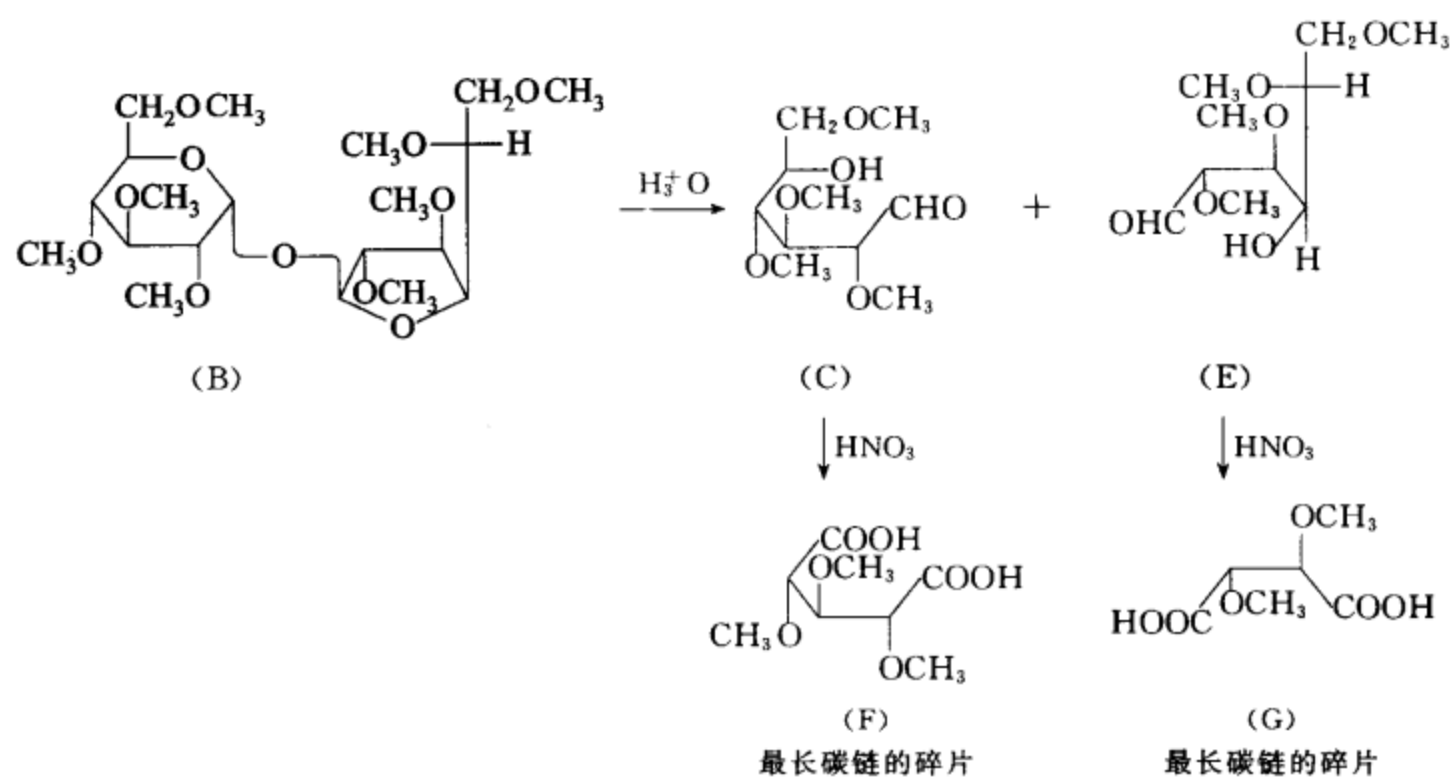
(ii) 写出下列反应式中 B, C, E, F, G 的结构式。



[答案] (i) 双糖的结构式为



(ii) B, C, D, E, F, G 的结构式如下:

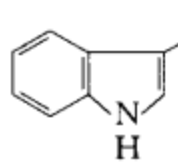


[考核内容] (1) 糖的各种反应; (2) 将糖的化学反应的信息转变成结构信息的能力。



第 22 章 氨基酸 多肽 蛋白质 酶和核酸

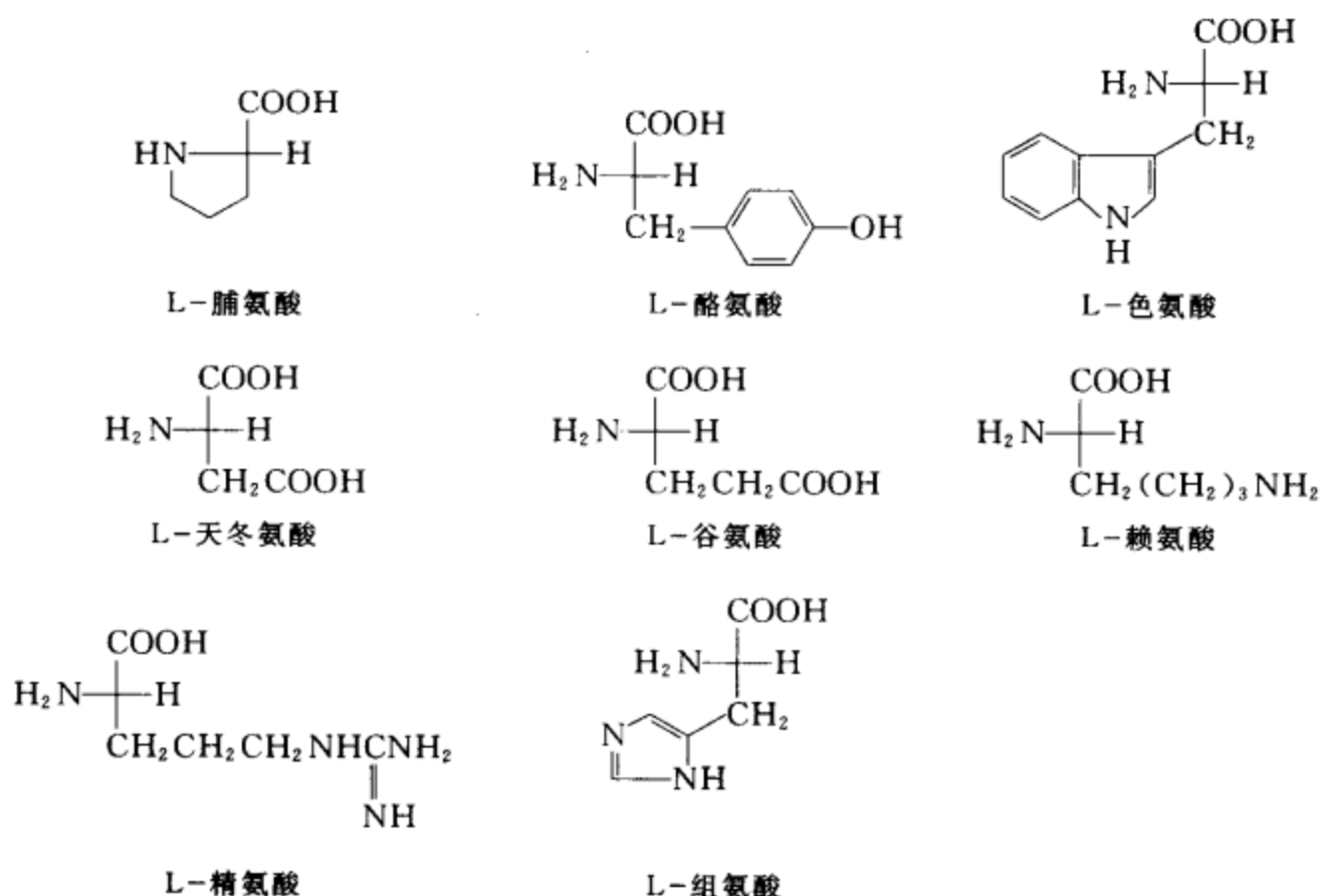
习题 22-1 写出八种必需氨基酸的结构式,中、英文名称和代号。

中文名称	(英文名称)	代号	结构式
[答案] 缬氨酸	(valine)	Val	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
亮氨酸	(leucine)	Leu	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
异亮氨酸	(isoleucine)	Ile	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
苯丙氨酸	(phenylalanine)	Phe	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
苏氨酸	(threonine)	Thr	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
蛋氨酸	(methionine)	Met	$\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
色氨酸	(tryptophan)	Trp	
赖氨酸	(lysine)	Lys	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

[考核内容] 氨基酸的结构和中、英文名称。

习题 22-2 写出教材中表 22-1 中所有氨基酸的 Fischer 投影式。

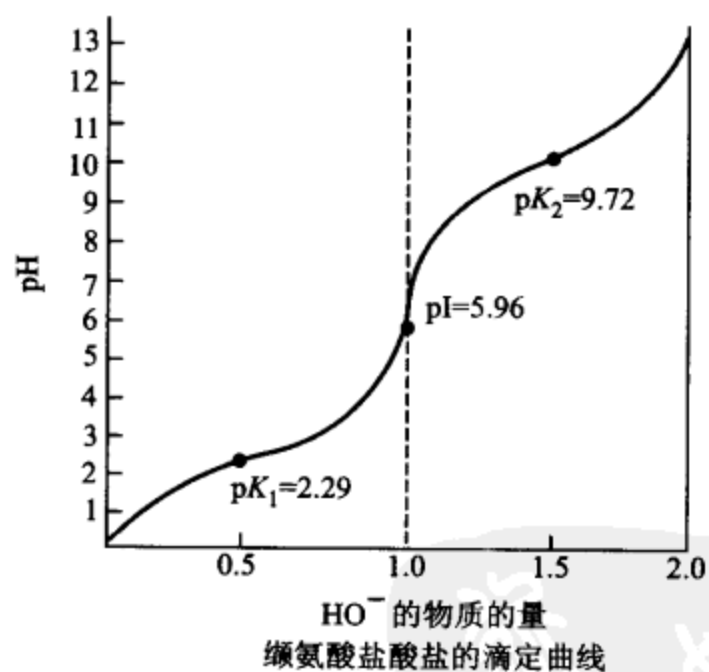
[答案]	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>甘氨酸</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>L-丙氨酸</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>L-缬氨酸</p>
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p>L-亮氨酸</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHC}_2\text{H}_5 \end{array}$ <p>L-异亮氨酸</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>L-苯丙氨酸</p>
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$ <p>L-半胱氨酸</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}) \end{array}$ <p>L-苏氨酸</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2 \end{array}$ <p>L-谷酰胺</p>
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2 \end{array}$ <p>L-天冬酰胺</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3 \end{array}$ <p>L-蛋氨酸</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>L-丝氨酸</p>



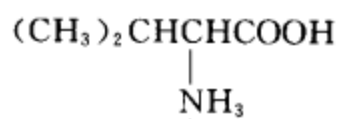
[考核内容] (1) 氨基酸的 L 构型和 D 构型; (2) 氨基酸的 Fischer 投影式。

习题 22-3 根据教材中表 22-1 中的数据, 画出缬氨酸盐酸盐用氢氧化钠溶液滴定时的滴定曲线图。

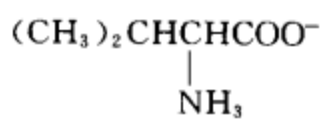
[答案]



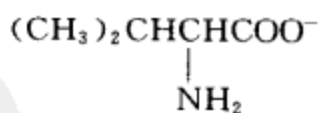
滴定前的结构:



等电点时的结构:



滴定终点时的结构:



[考核内容] (1) pK_1 、 pI 、 pK_2 的含义; (2) 根据 pK_1 、 pI 、 pK_2 数据绘制滴定曲线。

习题 22-4 根据教材中表 22-1 中各氨基酸的 pI 值, 比较中性氨基酸、碱性氨基酸和酸性氨基酸的等电点有什么区别。

[答案] 中性氨基酸的等电点在 6.0 左右, 酸性氨基酸的等电点在 3.0 左右, 而碱性氨基酸的等电点在 7.6~10.8。

[考核内容] (1) 等电点的概念; (2) 中性氨基酸、碱性氨基酸、酸性氨基酸等电点的区别。

习题 22-5 在 pH=2.5, 3.5, 7.5, 11 时, 天冬氨酸在水溶液中主要以什么形式存在?

[答案] pH=2.5 时主要以 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{NH}_3^+}}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ 形式存在

pH=3.5 时主要以 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{NH}_3^+}}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ 形式存在

pH=7.5 时主要以 $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{NH}_3^+}}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ 形式存在

pH=11 时主要以 $^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{NH}_2}}{\text{CH}}-\text{COO}^-$ 形式存在

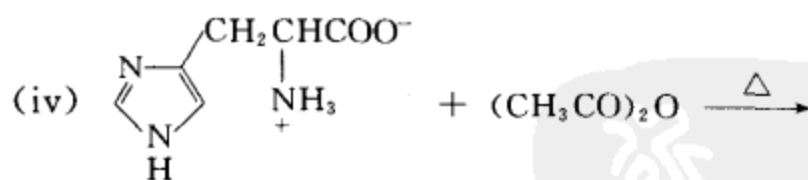
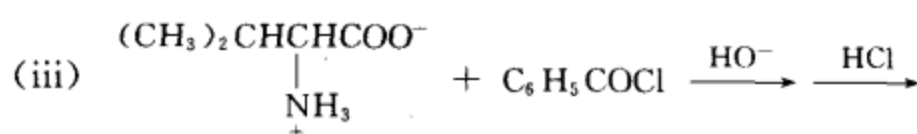
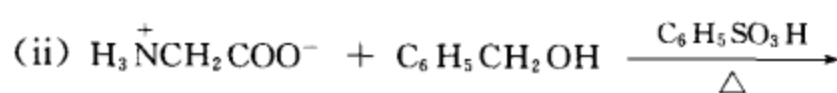
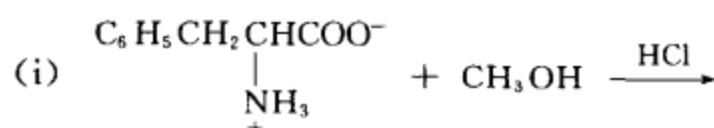
[考核内容] 体系酸碱性与氨基酸存在形式之间的关系。

习题 22-6 酪氨酸的盐酸盐是几元酸, 请指出在用碱滴定时, 质子解离的先后次序, 并简单作出分析。

[答案] 酪氨酸的盐酸盐是三元酸。在用碱滴定时, 质子解离的先后次序是: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{OH}$ 。因为 $-\text{COOH}$ 的 $\text{p}K_a$ 为 2.20, $-\text{NH}_3^+$ 的 $\text{p}K_a$ 为 9.11, 酚羟基的 $\text{p}K_a$ 为 10.07。 $\text{p}K_a$ 越小, 酸性越强, 酸性强的酸首先解离。

[考核内容] (1) $\text{p}K_a$ 和酸性强弱的关系; (2) 酸性强弱对解离的影响。

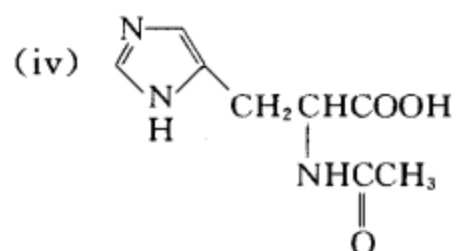
习题 22-7 完成下列反应式, 写出产物的名称并指出体系中发生了什么反应?



[答案] (i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\underset{\substack{| \\ \text{NH}_3^+\text{Cl}^-}}{\text{CH}}\text{COOCH}_3$ 苯丙氨酸甲酯盐酸盐 发生了酸碱反应和酯化反应

(ii) $[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ 甘氨酸苄酯苯磺酸盐 发生了酸碱反应和酯化反应

(iii) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\underset{\substack{| \\ \text{NHCC}_6\text{H}_5}}{\text{CH}}\text{COOH}$ N-苯甲酰基缬氨酸 发生了酸碱反应和酰卤的胺解反应



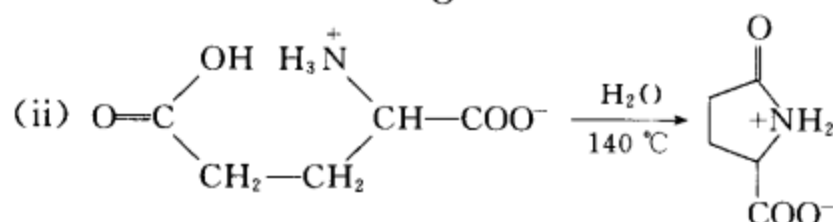
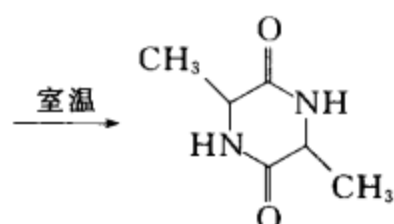
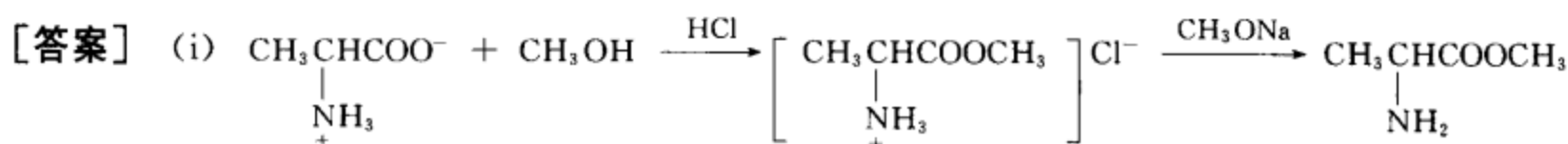
N-乙酰基组氨酸 发生了酸碱反应和酸酐的胺解反应

[考核内容] (1) 氨基酸的存在形式及体系的酸碱性对氨基酸存在形式的影响; (2) 酯化反应; (3) 酰卤的胺解反应; (4) 酸酐的胺解反应。

习题 22-8 请选用合适的氨基酸制备

(i) 3,6-二甲基-2,5-二酮哌嗪

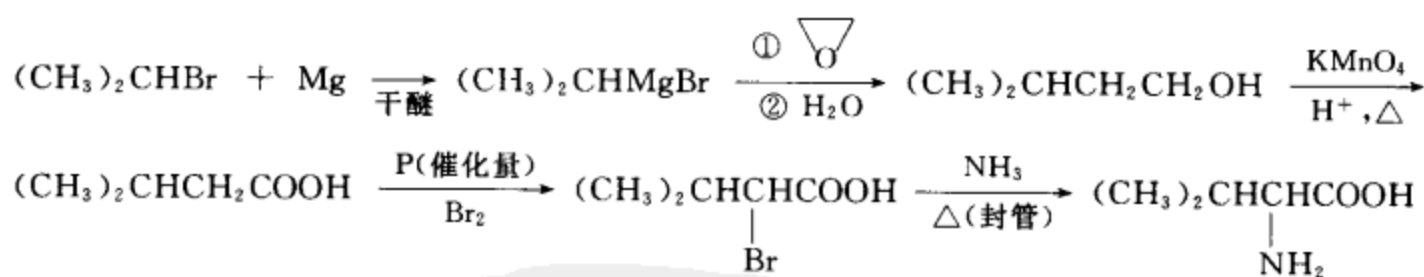
(ii) 焦谷氨酸



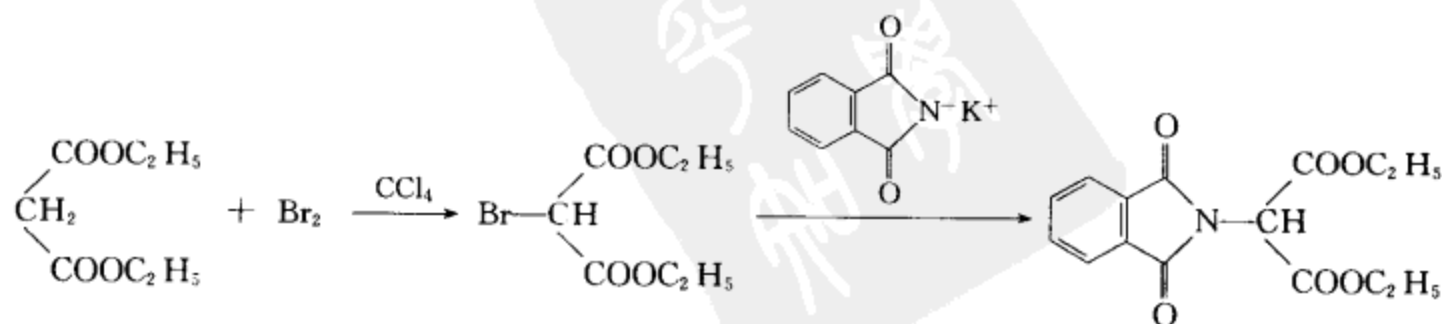
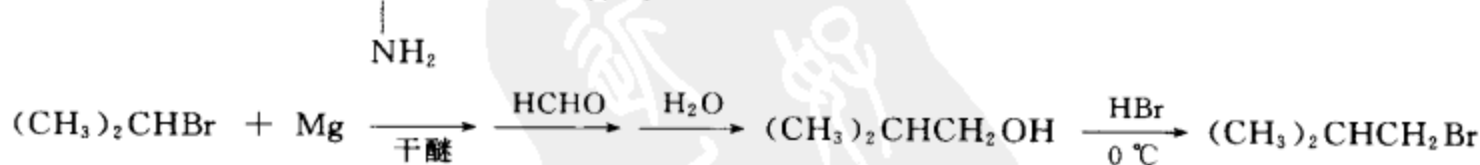
[考核内容] 氨基酸的性质。

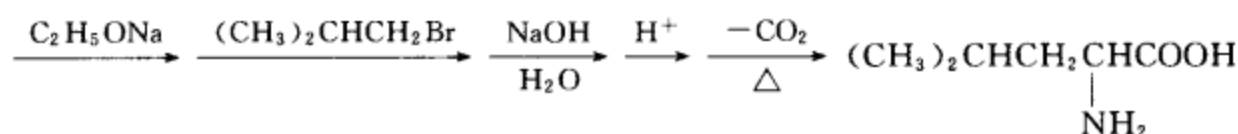
习题 22-9 用苯、环己烷、不超过三个碳原子的有机化合物、丙二酸酯、邻苯二甲酰亚胺的钾盐以及其它必要的试剂合成八个必需氨基酸。

[答案] (i) 缬氨酸 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCOOH}$ 的合成

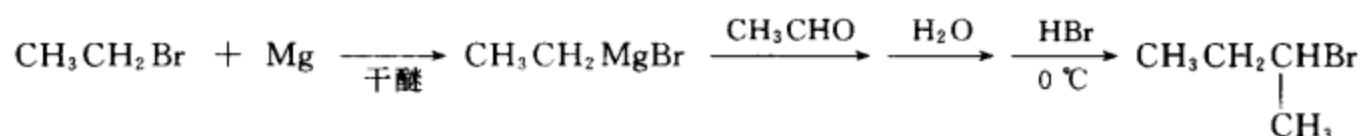


(ii) 亮氨酸 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHCOOH}$ 的合成





(iii) 异亮氨酸 $\left(\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCHCOOH}}} \right)$ 的合成



以下合成过程与(ii)同,只须将 $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHBr}}$ 代替 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 即可。

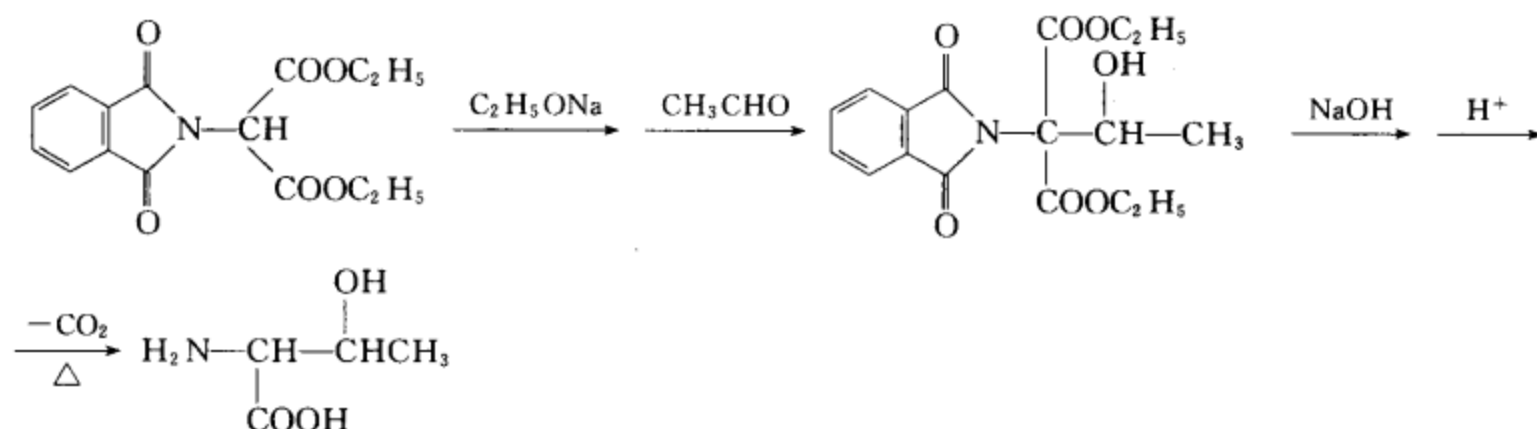
(iv) 苯丙氨酸 $\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCOOH}} \right)$ 的合成



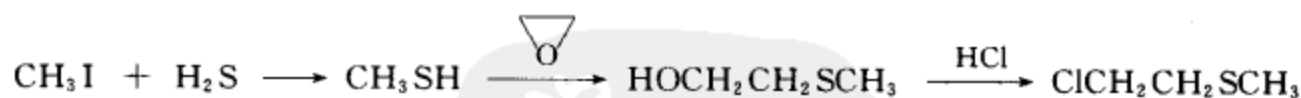
以下合成过程与(ii)同,只须将 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 代替 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 即可。

(v) 苏氨酸 $\left(\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\underset{\text{OHNH}_2}{\text{CHCHCOOH}}} \right)$ 的合成

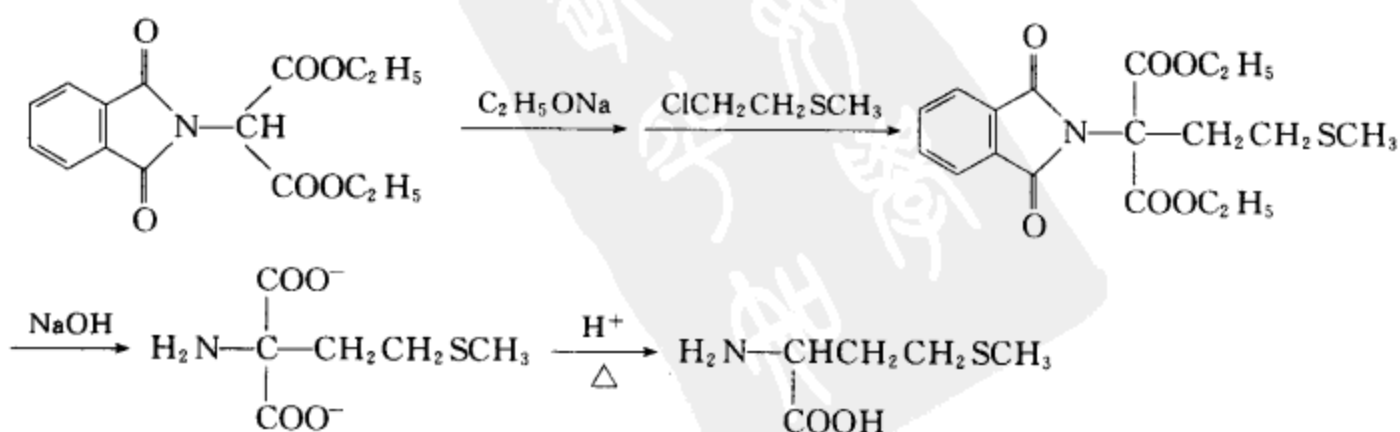
由(ii)得:



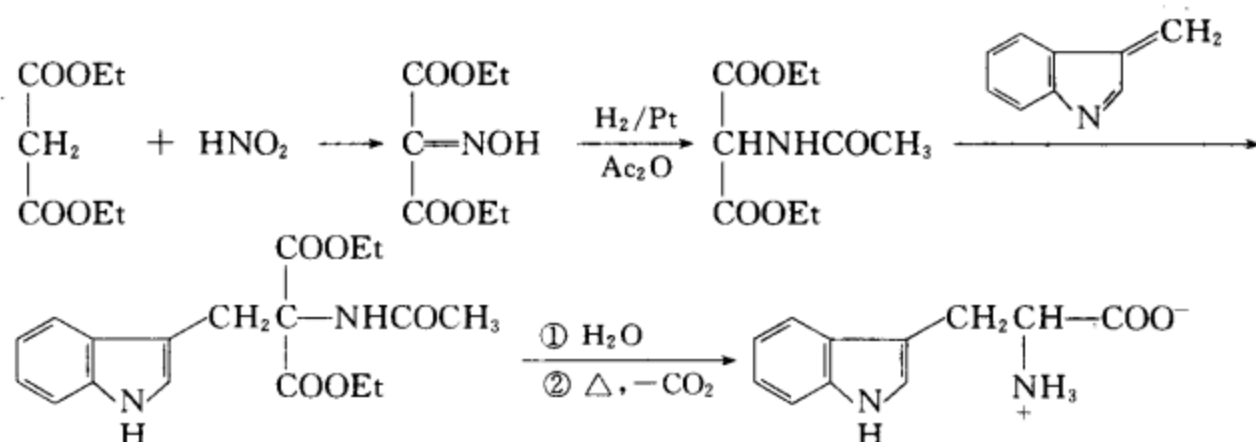
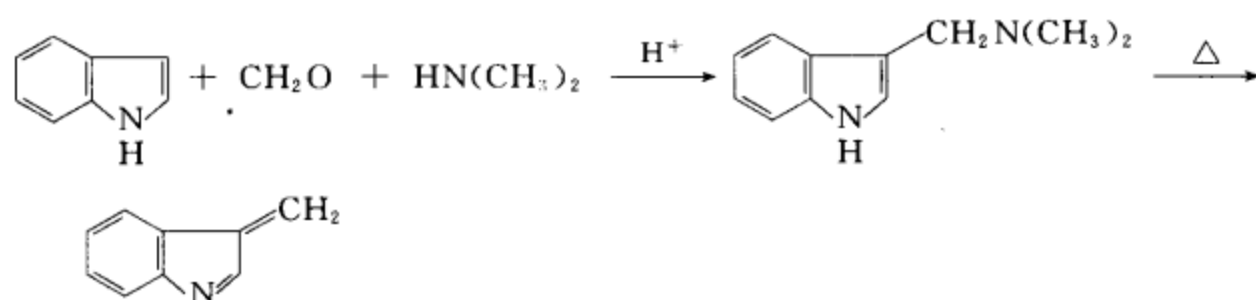
(vi) 蛋氨酸 $\left(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCOOH}} \right)$ 的合成



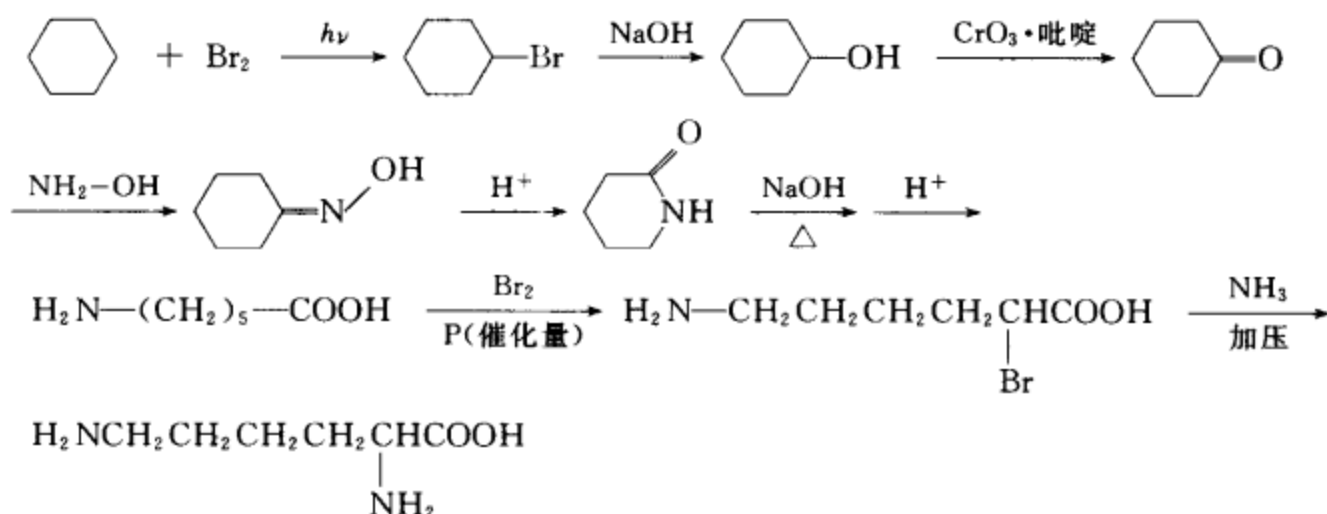
由(ii)得:



(vii) 色氨酸 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]$ 的合成



(viii) 赖氨酸 $\left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CHCOOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]$ 的合成



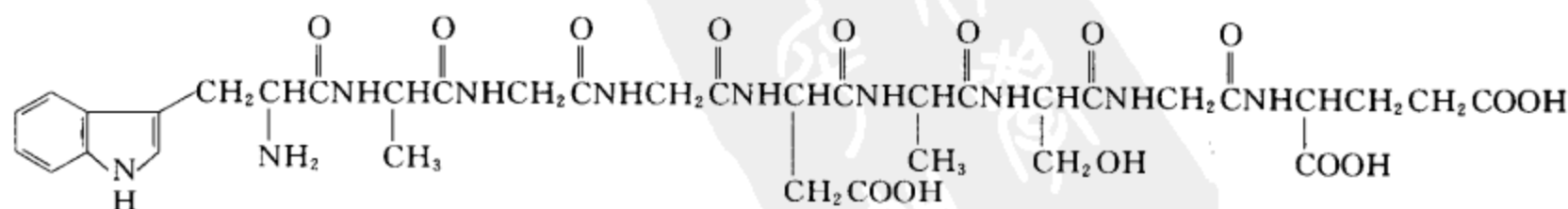
[考核内容] 氨基酸的基本合成方法。

习题 22-10 Delxa 促睡眠肽是一个九肽,其名称缩写为

Trp-Ala-Gly-Gly-Asp-Ala-Ser-Gly-Glu

请写出该九肽的结构式和中文名称。

[答案] 结构式:



中文名称:色氨酸-丙氨酸-甘氨酸-甘氨酸-天冬氨酸-丙氨酸-丝氨酸-甘氨酸-谷氨酸

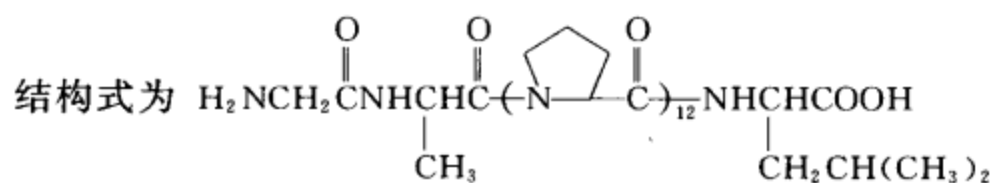
(缩写名称:色-丙-甘-甘-天冬-丙-丝-甘-谷)

[考核内容] 多肽的结构和多肽的中文名称。

习题 22-11 请写出甘氨酸-丙氨酸-(脯氨酸)₁₂-亮氨酸的中、英文名称的缩写和结构式。

[答案] 中文缩写: 甘-丙-(脯)₁₂-亮

英文缩写: Gly-Ala-(Pro)₁₂-Leu



[考核内容] 多肽的结构和多肽的中、英文名称。

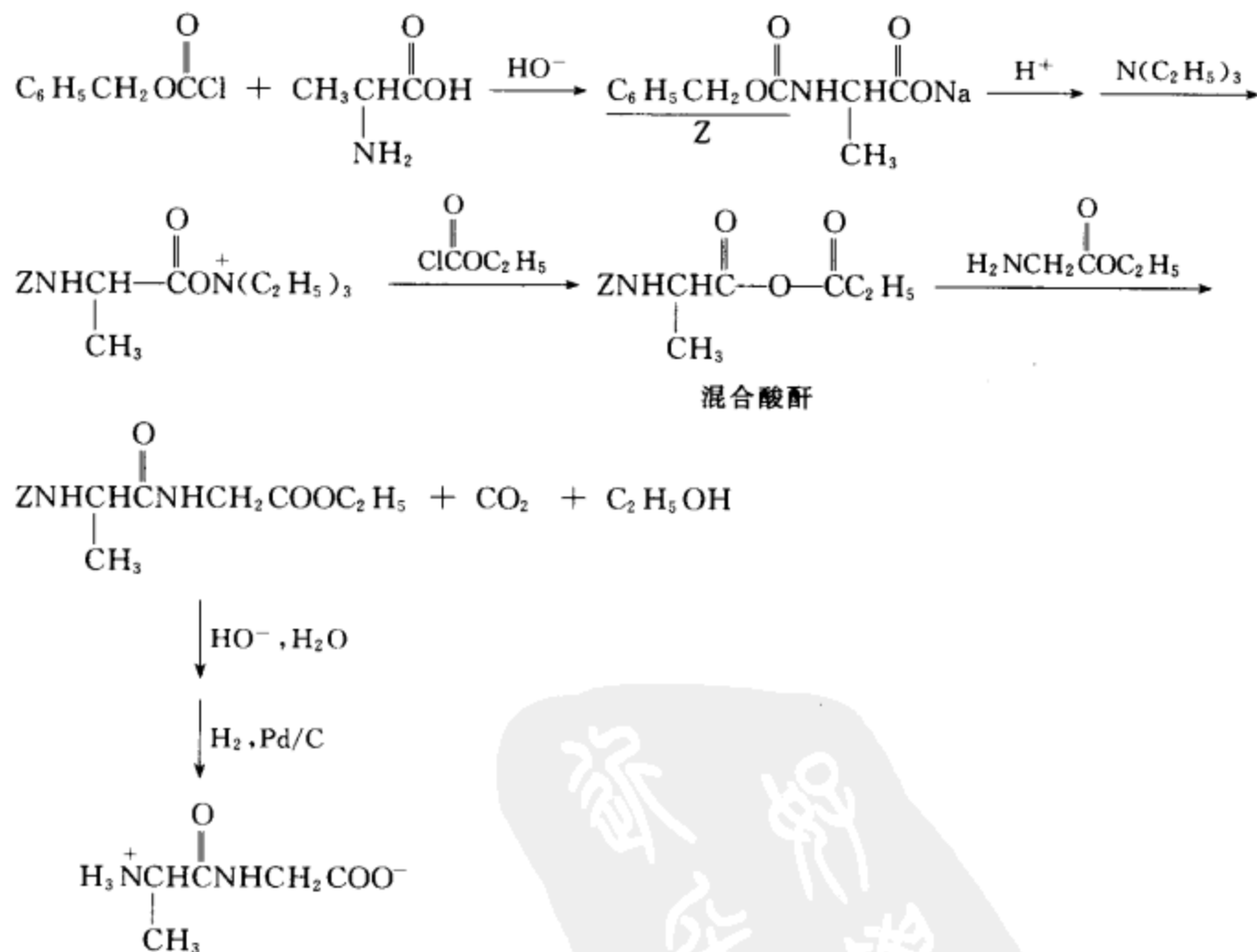
习题 22-12 (i) 分别用混合酸酐法、活泼酯法、环状酸酐法合成 Ala-Gly。

(ii) 用 Z 作保护基, 用 DCC 为接肽试剂合成 Leu-Ala-Gly-Ile-Phe, 若每接一个肽键的产率为 85%, 现需要 2 g 产物, 则每种氨基酸原料各需多少克?

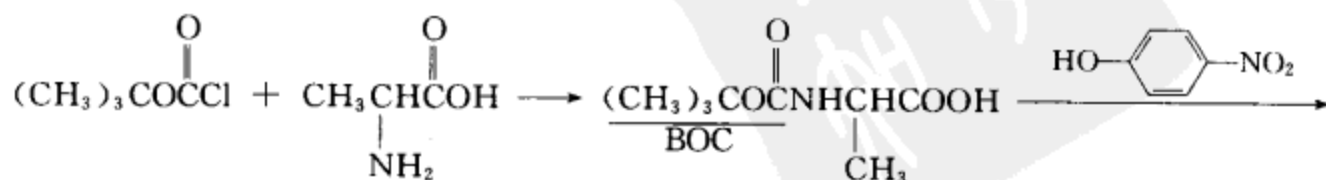
[答案] (i) Ala-Gly 的结构式为

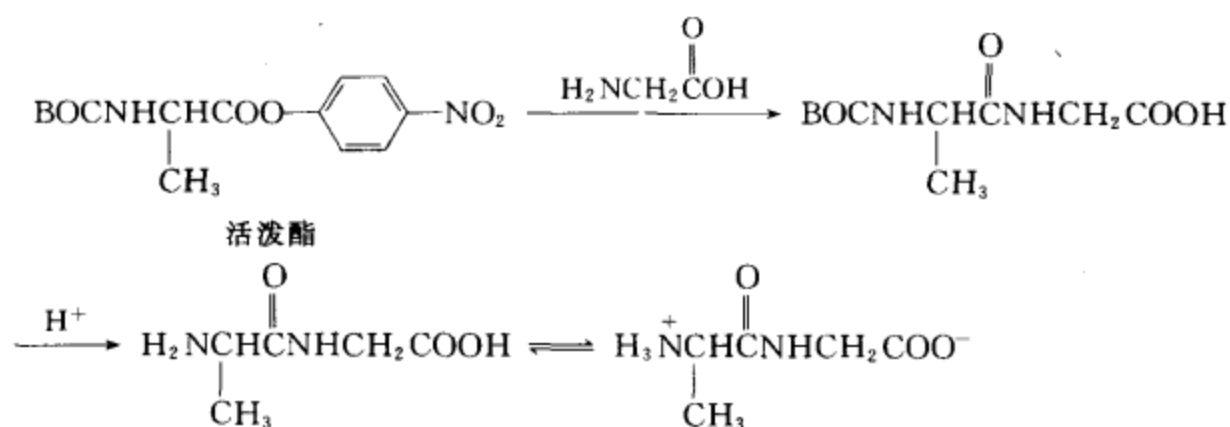
$$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{COOH}$$

混合酸酐法合成:

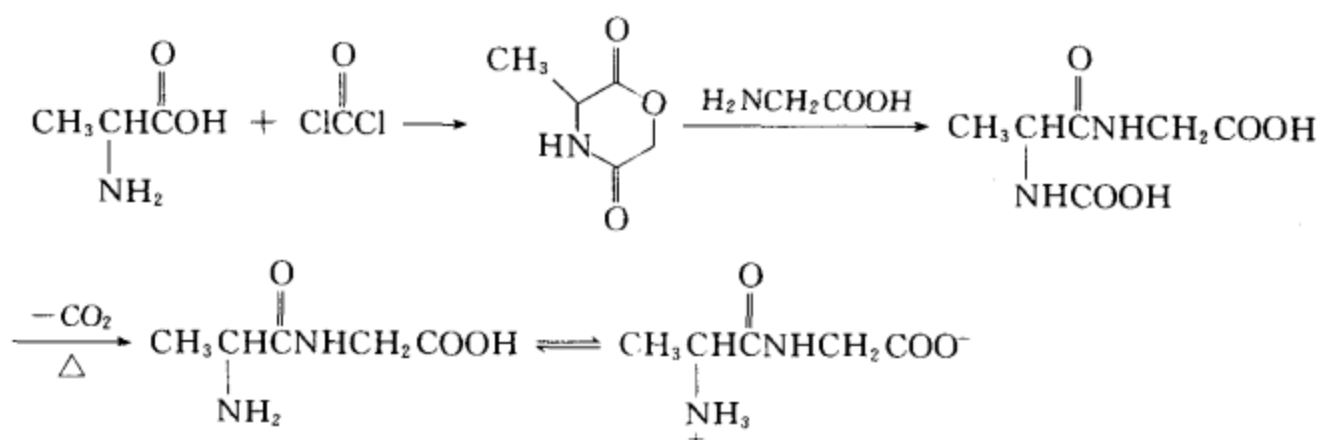


活泼酯法合成:





环状酸酐法:



(ii) 解题思路:

① 求出各原料氨基酸的相对分子质量, ② 求出此 5 肽的相对分子质量, ③ 确定接肽的合成路线, ④ 根据每种氨基酸在接肽过程中使用的次数确定其用量。(原料的用量与接肽的合成路线有关, 因此本题只列出解题思路)

[考核内容] (1) 常用的接肽方法: 混合酸酐法、活泼酯法和环状酸酐法; (2) 常用的氨基保护基及其缩写符号; (3) 常用的羧基保护基; (4) 多肽的表达方式和结构; (5) 多肽的命名。

习题 22-13 根据下列各个肽水解所得的组分, 推测肽的氨基酸单元的排列顺序。

(i) 含半胱氨酸、组氨酸、亮氨酸、赖氨酸、色氨酸组分, 分解后得下列片断: 组-赖-半胱-亮, 半胱-亮-色。

(ii) 含精氨酸、脯氨酸、甘氨酸、丝氨酸、苯丙氨酸组分, 分解后得下列片断: 精-脯-脯, 甘-苯丙-丝, 脯-苯丙-精, 脯-甘-苯丙, 丝-脯-苯丙。

[答案] (i) 组-赖-半胱-亮-色

(ii) 精-脯-脯-甘-苯丙-丝-脯-苯丙-精

[考核内容] 根据肽的水解片断推测肽的结构。

习题 22-14 赖氨酸的等电点大于 pH 7 还是小于 pH 7? 把赖氨酸溶在水中, 要使它达到等电点应当加酸还是加碱?

[答案] 赖氨酸的等电点为 9.74, 大于 pH 7。把赖氨酸溶于水, 要使它达到等电点应加碱。

[考核内容] (1) 等电点的概念; (2) pH 与酸、碱的关系。

习题 22-15 请采用简单的方法区分下列氨基酸:

(i) 甘氨酸 (ii) 苯丙氨酸 (iii) 脯氨酸 (iv) 天冬氨酸 (v) 赖氨酸

[答案] 方法一: 不同的氨基酸有不同的等电点, 因此通过测定氨基酸的等电点可以鉴别氨基

酸。下面五个氨基酸的等电点分别为, 甘氨酸 5.97 苯丙氨酸 5.48 脯氨酸 6.30 天冬氨酸 2.77 赖氨酸 9.74

方法二: 凡具有游离氨基的氨基酸水溶液都能和水合茚三酮反应生成一种紫色的化合物。若用纸色谱法分离氨基酸, 再用茚三酮为显色剂, 则可根据出现紫色的 R_f 值确定该点代表哪种氨基酸。(注: 脯氨酸分子中只有亚氨基, 它和水合茚三酮反应时呈现橙黄色。)

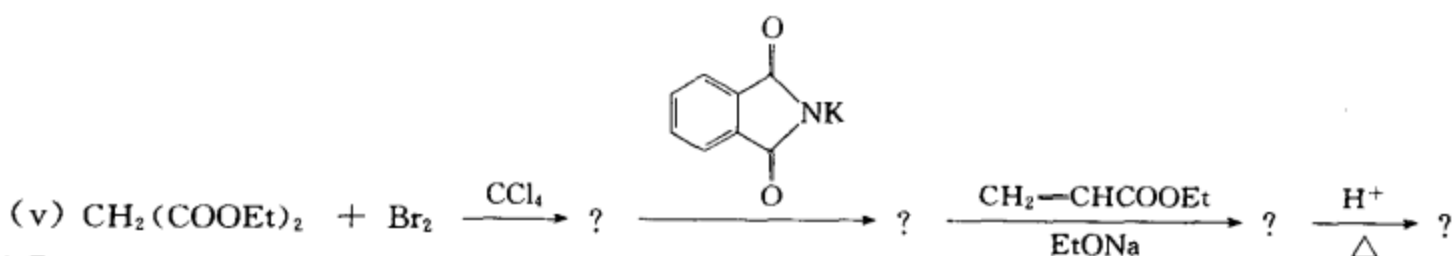
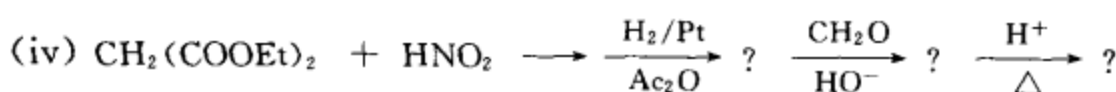
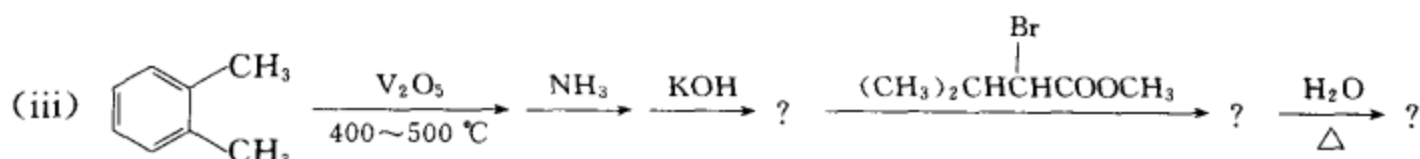
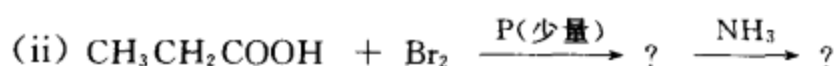
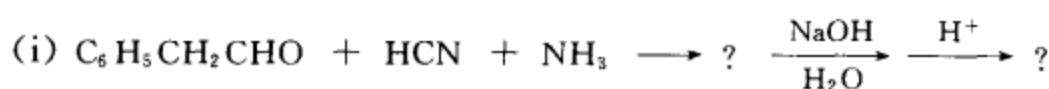
[考核内容] 氨基酸的鉴别。

习题 22-16 请用 Fischer 投影式表达下列氨基酸:

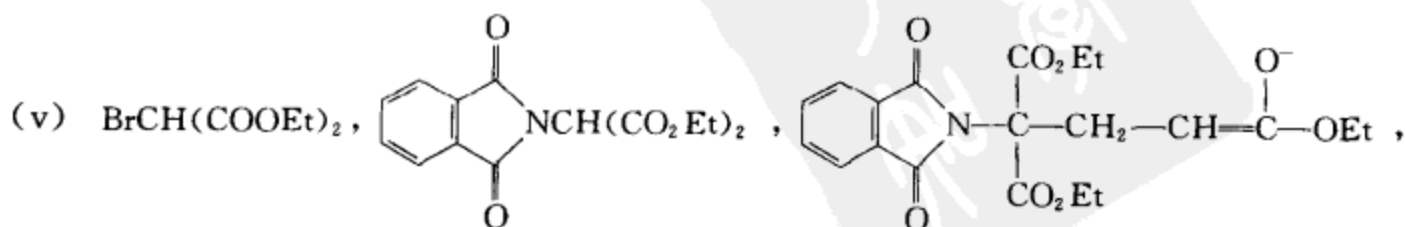
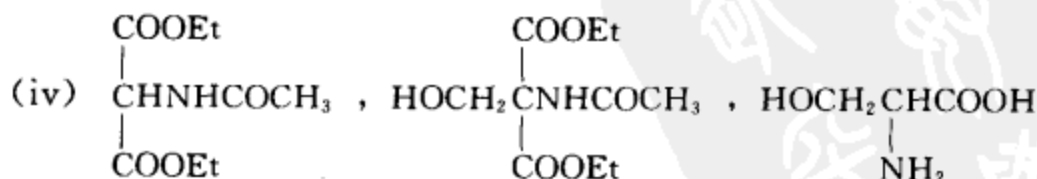
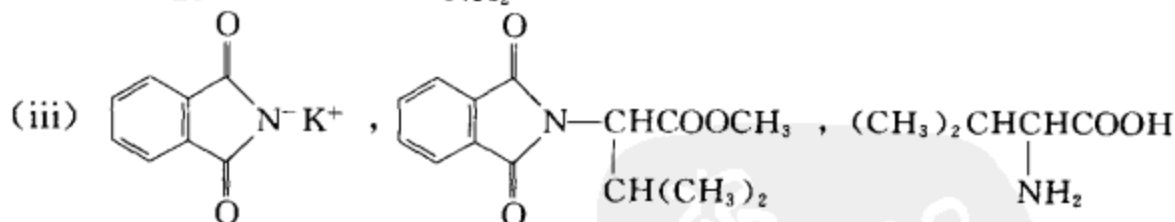
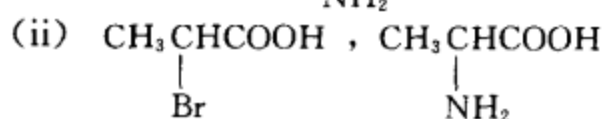
(i) Tyr (ii) Gly (iii) Ala (iv) Glu (v) Met (vi) Asp

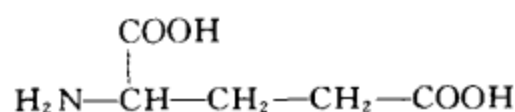
[答案] 参见习题 22-2。

习题 22-17 完成下列反应式:



[答案] (i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

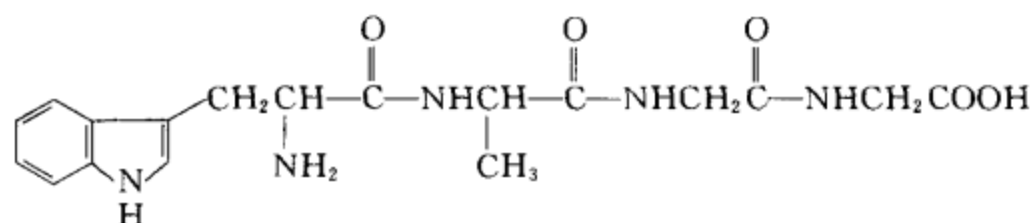




[考核内容] 氨基酸常用的合成方法:(1) Strecker 法;(2) Hell-Volhard-Zelinski- α -溴化法;
(3) Gabriel 法;(4) 丙二酸酯法。

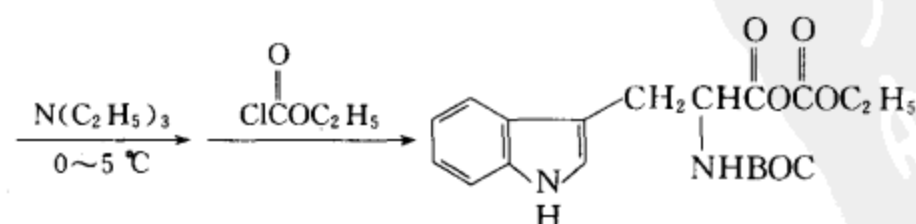
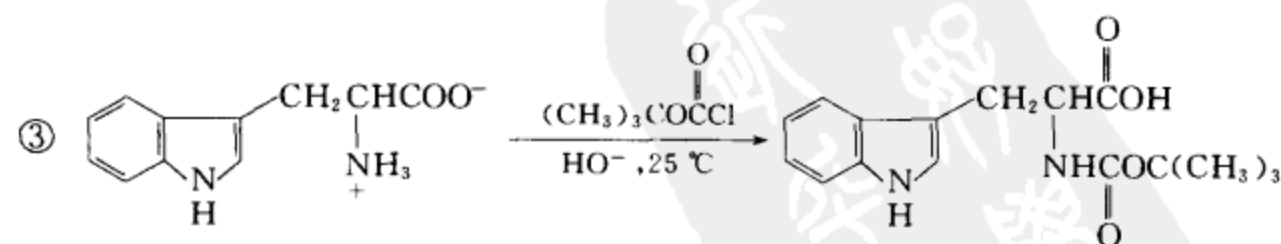
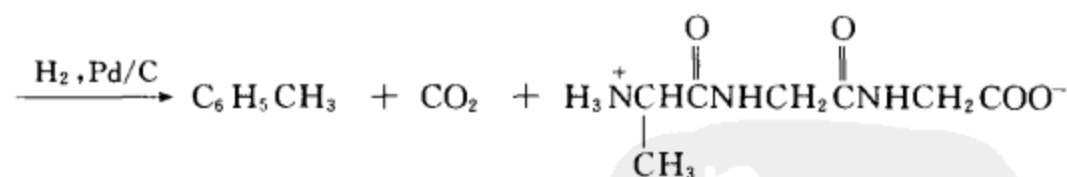
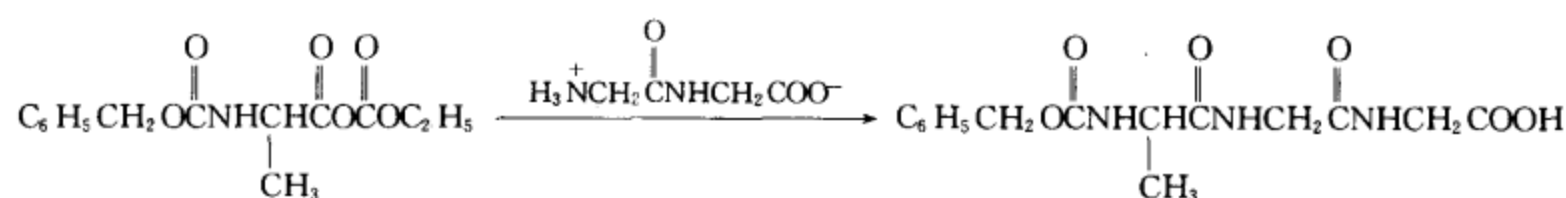
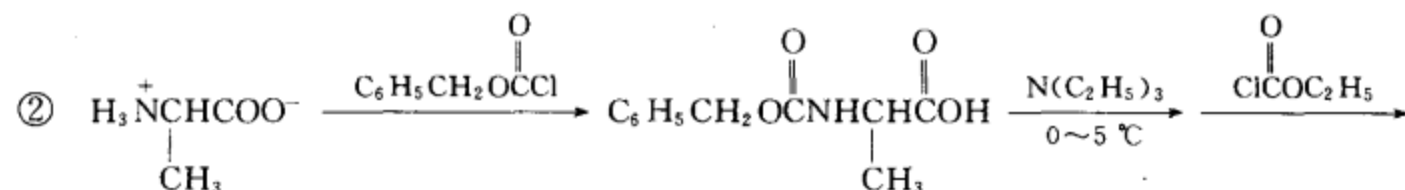
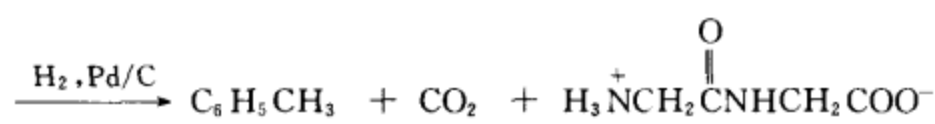
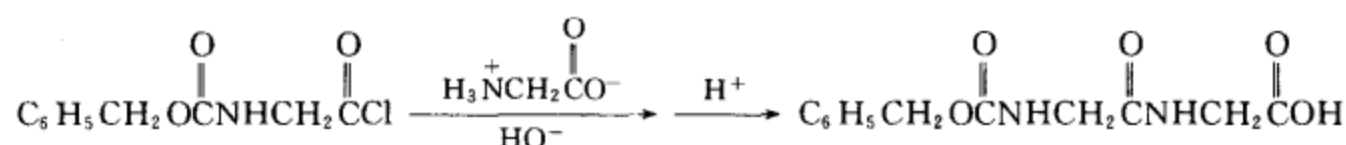
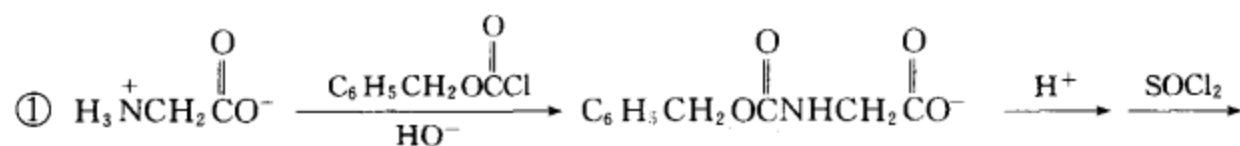
习题 22-18 请用合适的方法合成四肽 Trp-Ala-Gly-Gly。

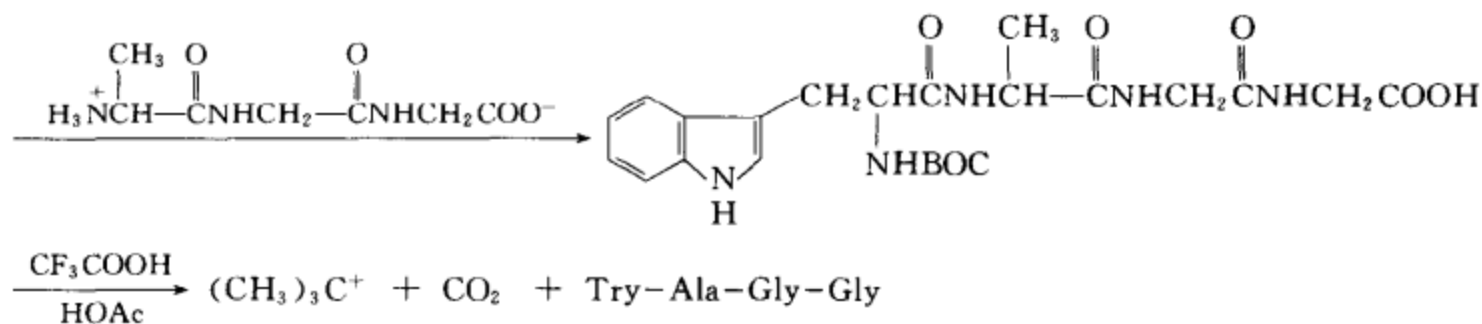
[答案] Trp-Ala-Gly-Gly 的结构式如下所示:



合成思路:

① 先合成 Gly-Gly, ② 再合成 Ala-Gly-Gly, ③ 最后合成四肽。





[考核内容] 肽的合成。

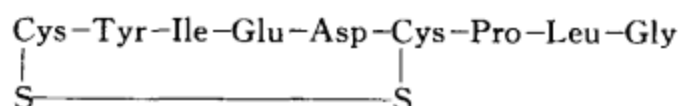
习题 22-19 在教材中表 22-1 中,无旋光性的氨基酸有 ①,含氮杂环的氨基酸有 ②,含硫氨基酸有 ③,含羟基(不包括羧羟基)的氨基酸有 ④,含胍基的氨基酸有 ⑤。

[答案] ① 甘氨酸 ② 脯氨酸、色氨酸、组氨酸 ③ 半胱氨酸、蛋氨酸 ④ 苏氨酸、丝氨酸、酪氨酸 ⑤ 精氨酸

[考核内容] 氨基酸的结构。

习题 22-20 某八肽含下列氨基酸:谷氨酸、异亮氨酸、天冬氨酸、亮氨酸、脯氨酸、甘氨酸、胱氨酸和酪氨酸。用 Sanger 法测定知道 N-端是半胱氨酸,用 C-端氨基酸测定法知道 C-端是甘氨酸。将此八肽用部分裂解法裂解为小碎片,再用端基测定法测定得到四个二肽和两个三肽。它们分别是:(1) Asp-CySO₃H, (2) Ile-Glu, (3) CySO₃H-Tyr, (4) Leu-Gly, (5) CySO₃H(Leu,Pro), (6) Tyr-(Glu,Ile)。将此八肽氧化后,用酶部分裂解,再用端基测定法测定得到两个四肽,它们分别是:(7) CySO₃H-(Glu,Tyr,Ile), (8) Asp-(CySO₃H,Leu,Pro)。请推测此八肽化合物的结构和八肽化合物氧化产物的结构。

[答案] 八肽结构



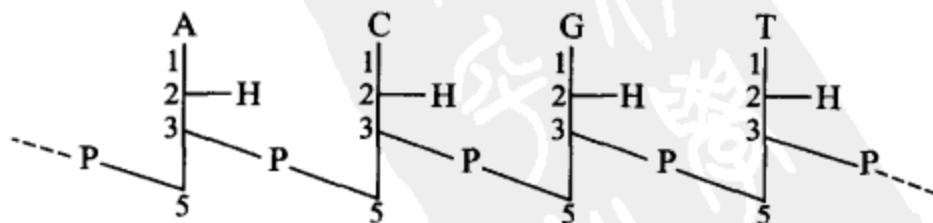
八肽氧化产物的结构



[考核内容] 多肽中氨基酸排序的测定。

习题 22-21 回答下列问题:

- (i) 核酸的基本结构单元是什么?
- (ii) DNA 和 RNA 在结构上的主要区别是什么?
- (iii) Z, Boc, A, C, G, U, dT, dA, dC, dG 等符号的含义是什么?
- (iv) 请阐明下面缩写式的含义。



[答案] (i) 核酸的基本结构单元是: D-核糖、D-2-脱氧核糖、胸腺嘧啶、腺嘌呤、尿嘧啶、鸟嘌呤、胞嘧啶、磷酸。

(ii) RNA 是 D-核糖的核苷通过磷酸聚合而形成的。D-核糖的核苷包括:腺苷、鸟苷、胞苷和尿苷。

DNA 是 D-2-脱氧核糖的核苷通过磷酸聚合而形成。D-2-脱氧核糖的核苷包括:2-脱氧胸苷、2-脱氧腺苷、2-脱氧胞苷和 2-脱氧鸟苷。

(iii) Z 是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})$ 的缩写符号

A 是腺嘌呤的缩写符号

G 是鸟嘌呤的缩写符号

dT 是 2-脱氧胸苷的缩写符号

dC 是 2-脱氧胞苷的缩写符号

Boc 是 $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(=\text{O})$ 的缩写符号

C 是胞嘧啶的缩写符号

U 是尿嘧啶的缩写符号

dA 是 2-脱氧腺苷的缩写符号

dG 是 2-脱氧鸟苷的缩写符号

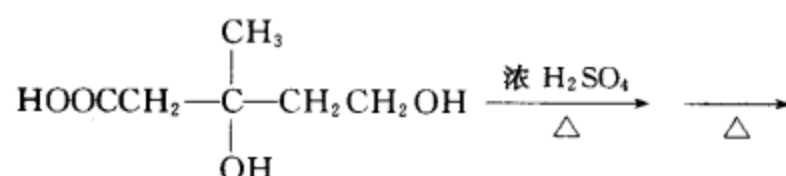
(iv) 该缩写式是四个脱氧核苷结合而成的结构片段,四条竖线代表四个脱氧核糖,2 位上是一个氢,1 位上从左至右分别被 A, C, G, T 取代,两个脱氧核苷通过一分子磷酸在 3 位及 5 位上结合起来。

[考核内容] (1) 核酸的结构组成;(2) DNA 与 RNA 在结构上的区别;(3) 缩写符号和缩写式的含义。



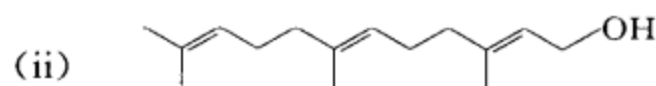
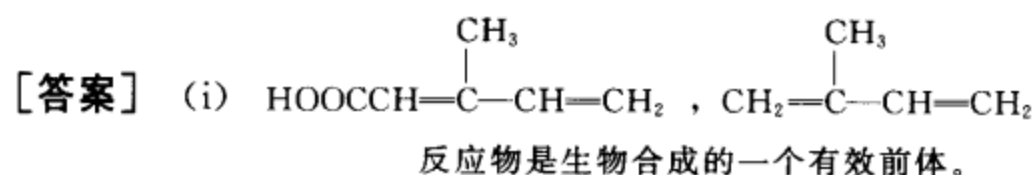
第 23 章 萜类化合物 甾族化合物和生物碱

习题 23-1 (i) 完成下面的反应式,并阐明反应物在生物合成中的作用。



(ii) 写出法呢醇的结构式和中、英文系统命名的名称。

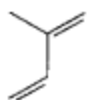
(iii) 写出生成固塔波胶和天然橡胶的单体的结构式和中、英文名称。



(2E,6E)-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二-三烯-1-醇

(2E,6E)-3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodeca-triene-1-ol

(iii) 固塔波胶的单体



(S)-反异戊二烯

(S)-transisoprene

天然橡胶的单体

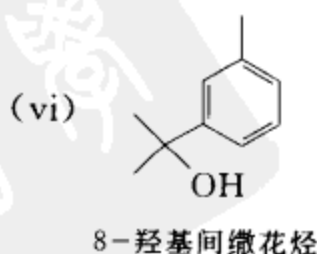
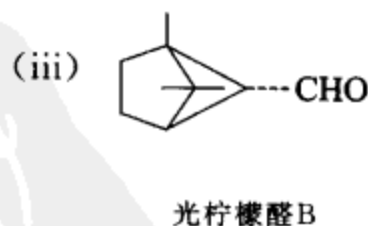
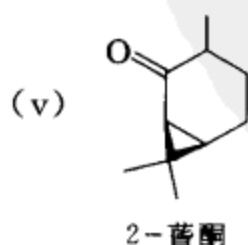
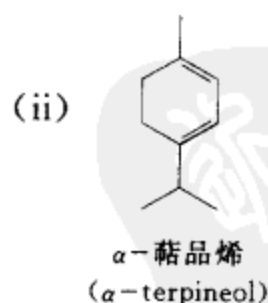
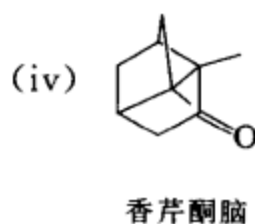
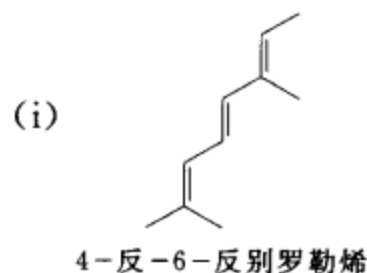


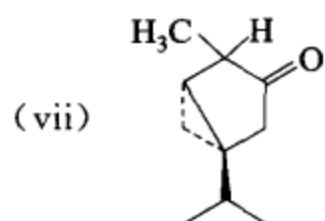
(S)-顺异戊二烯

(S)-cisisoprene

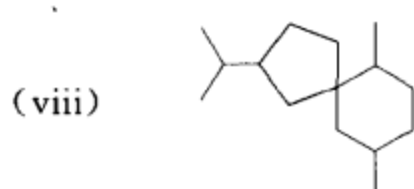
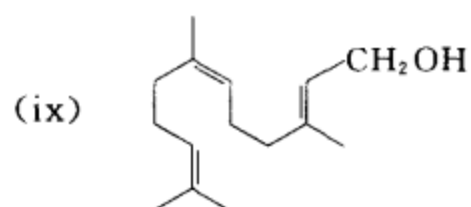
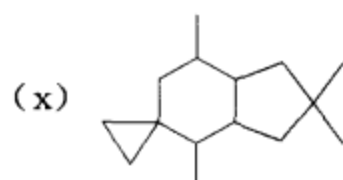
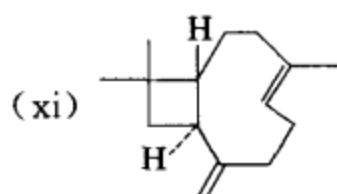
[考核内容] (1) 萜类化合物的生物合成和结构组成;(2) 烯和醇的命名;(3) 异戊二烯在工业上的应用。

习题 23-2 将下列化合物划分为若干个异戊二烯单位,并指出它们分别属于哪一类(指单萜、倍半萜等):

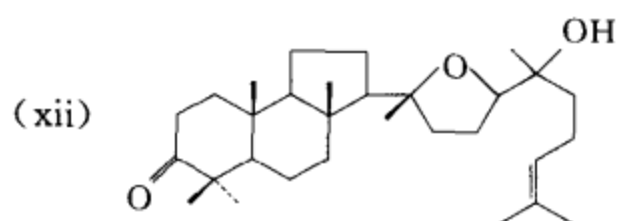




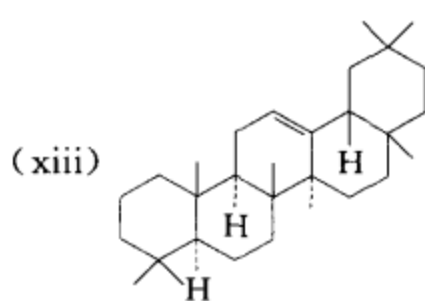
异侧柏酮

沉香螺旋烷
(agarospiroane)法呢醇
(farnesol)伊鲁烷
(illdane)

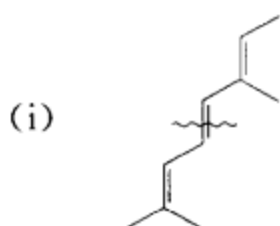
石竹烯



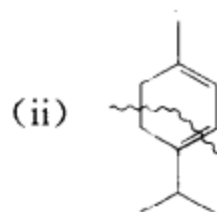
马拉巴醇

 Δ^{12} -齐墩果烷

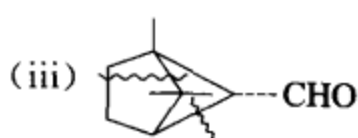
[答案]



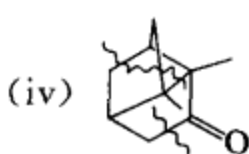
单萜



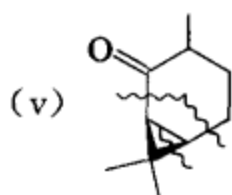
单萜



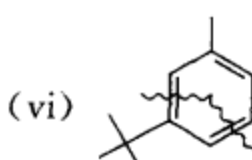
单萜



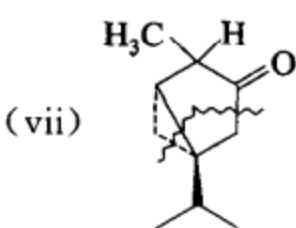
单萜



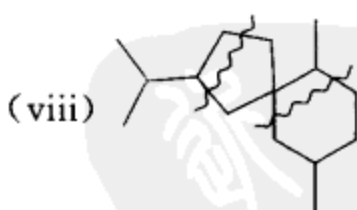
单萜



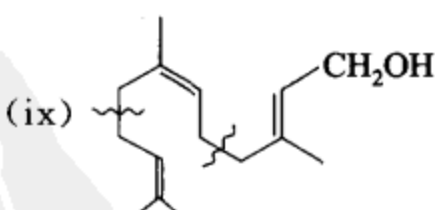
单萜



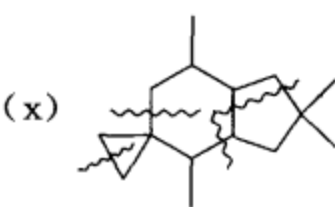
单萜



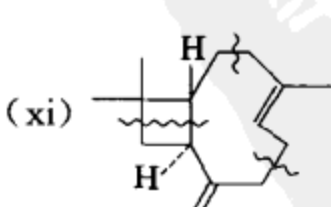
倍半萜



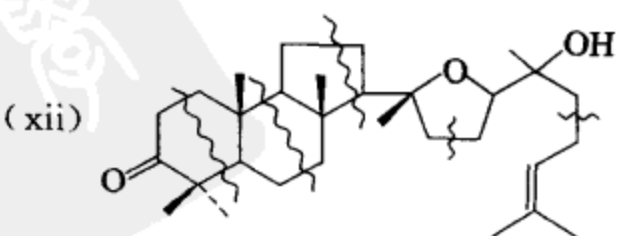
倍半萜



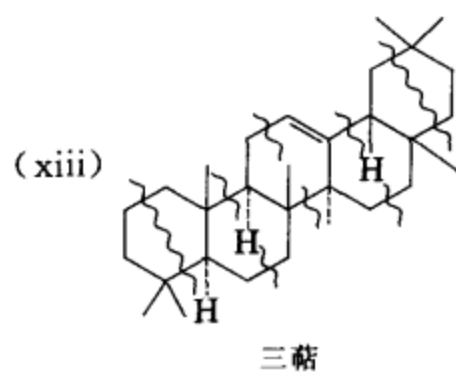
倍半萜



倍半萜



三萜

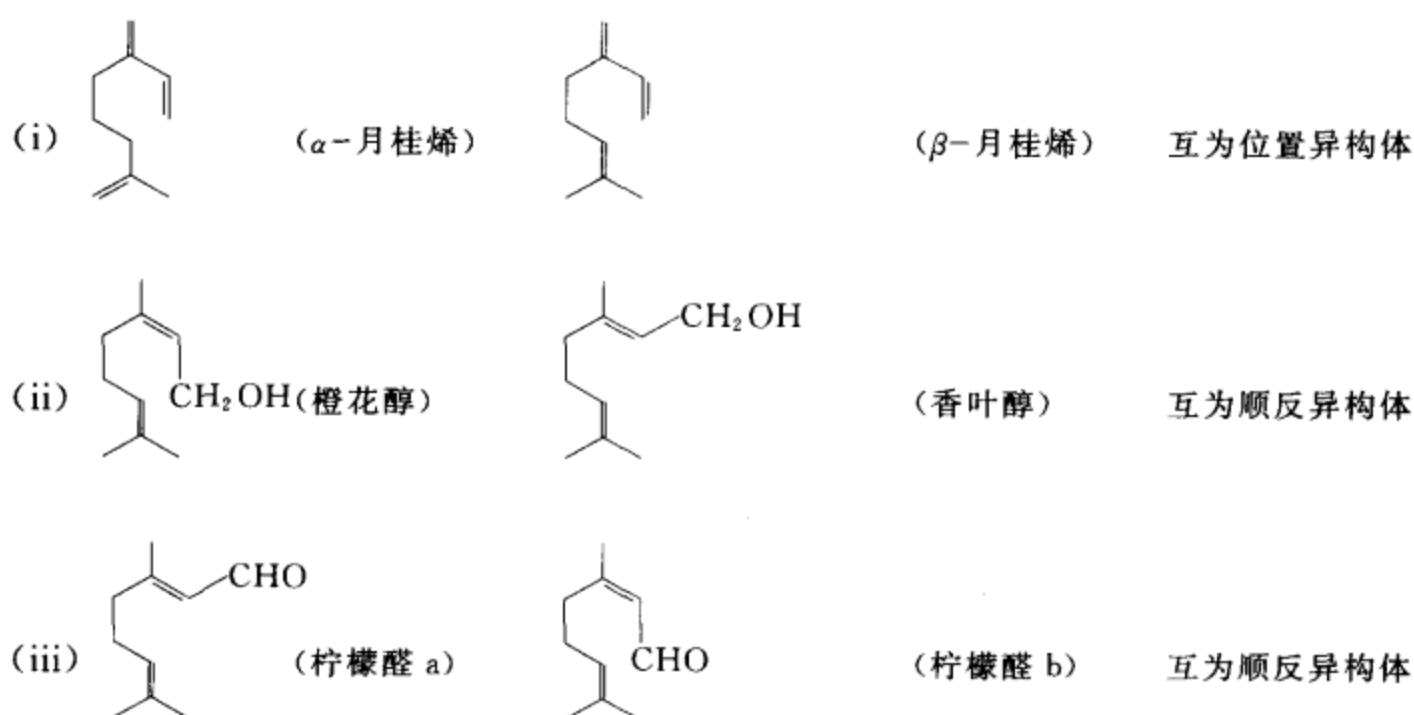


[考核内容] 萜类化合物的结构组成和分类。

习题 23-3 请指出下列各组化合物互为什么异构体？

(i) α -月桂烯, β -月桂烯 (ii) 橙花醇, 香叶醇 (iii) 柠檬醛 a, 柠檬醛 b

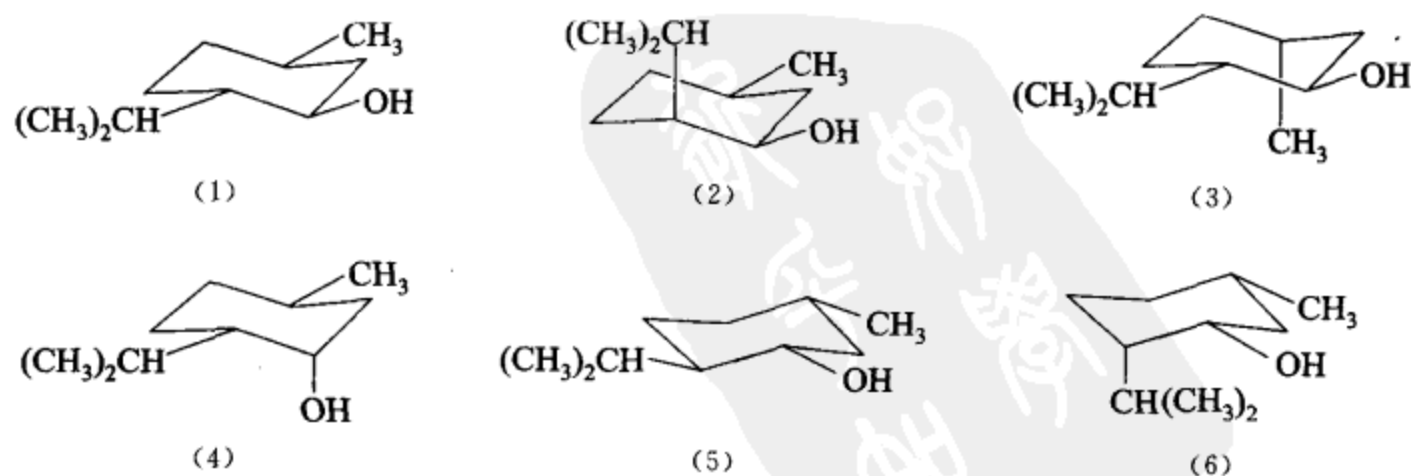
[答案]

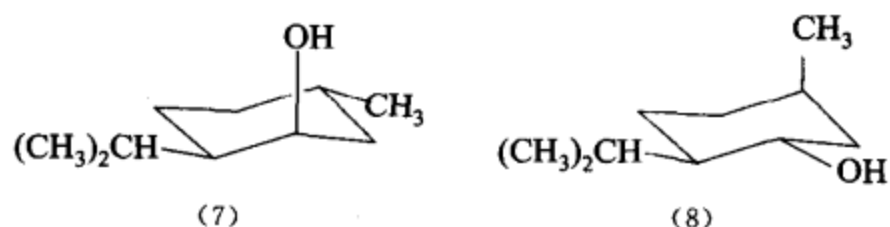


[考核内容] (1) 同分异构体的分类；(2) 一些萜类化合物的结构。

习题 23-4 写出薄荷醇的八个光活异构体的优势构象式。哪一种薄荷醇在自然界存在最多？分析说明原因。

[答案]

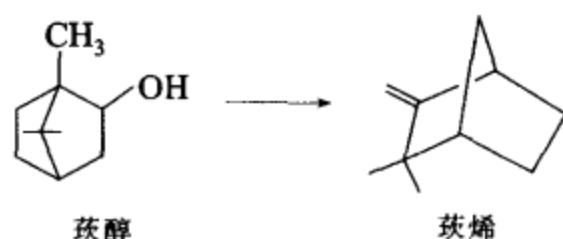




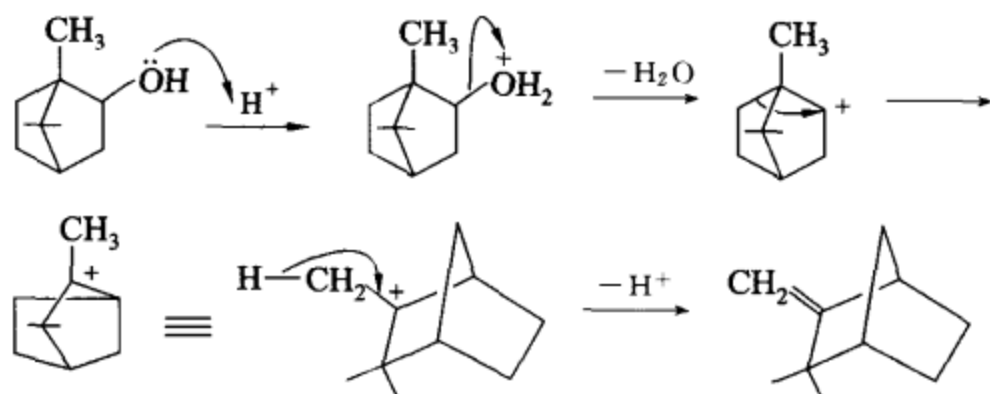
右旋薄荷醇(1)和左旋薄荷醇(5)在自然界存在最多,因为它们的构象最稳定。(由天然薄荷油中分离得到的主要是左旋薄荷醇。)

[考核内容] (1) 手性碳原子与旋光异构体数目的关系;(2) 优势构象的概念。

习题 23-5 写出下列转换的反应条件和反应机理。

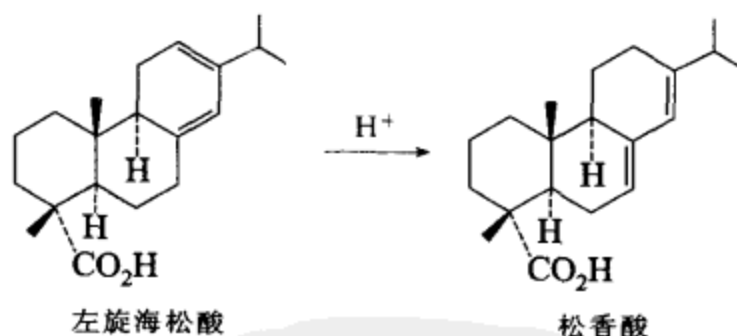


[答案] 上述转换须在酸性条件下完成。具体过程如下所示:



[考核内容] (1) 醇的失水反应;(2) E1 机理和碳正离子重排。

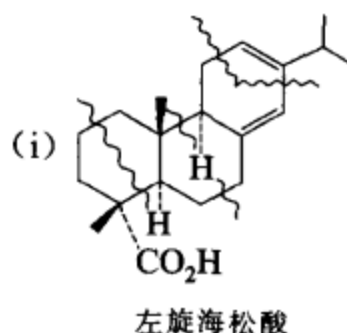
习题 23-6 松香酸可由左旋海松酸在酸的作用下转变而来。



(i) 请按异戊二烯规则划分松香酸的结构单位。

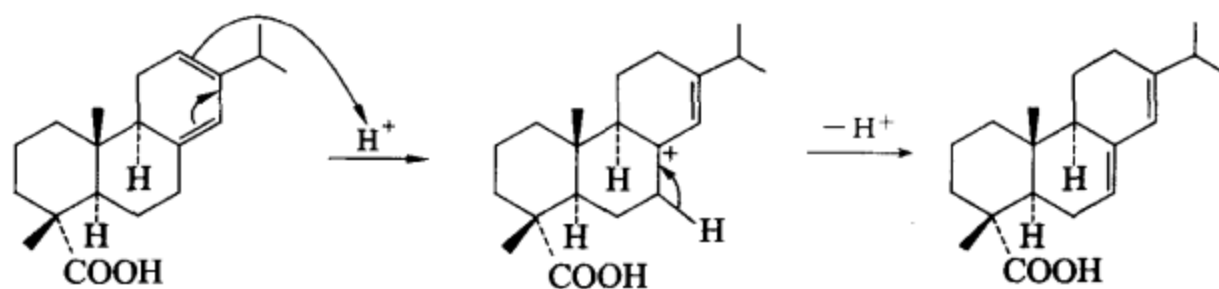
(ii) 写出由左旋海松酸转变成松香酸的反应机理。

[答案]



有四个异戊二烯单位,属于二萜。

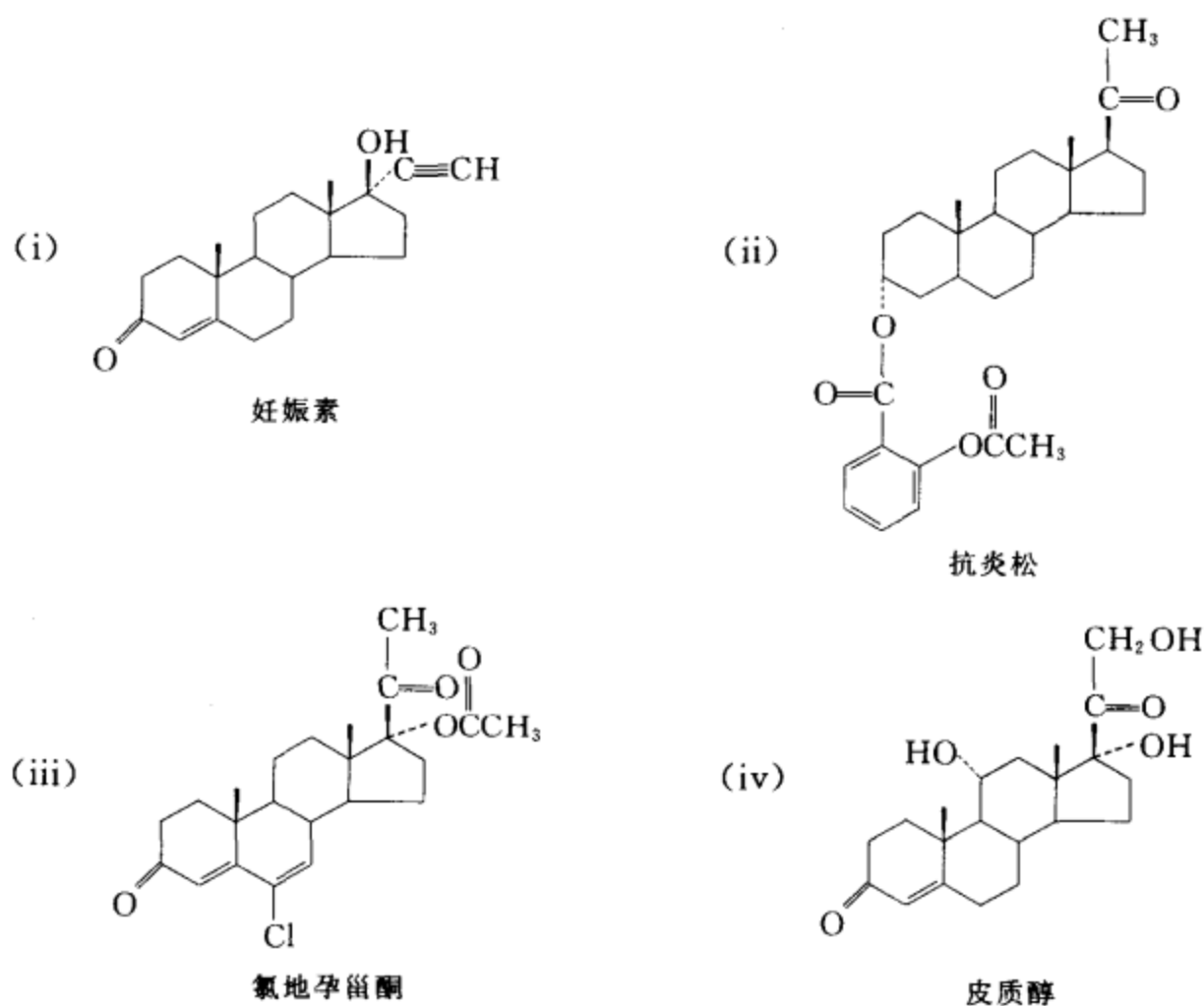
(ii) 由左旋海松酸转变成松香酸的反应机理如下所示:



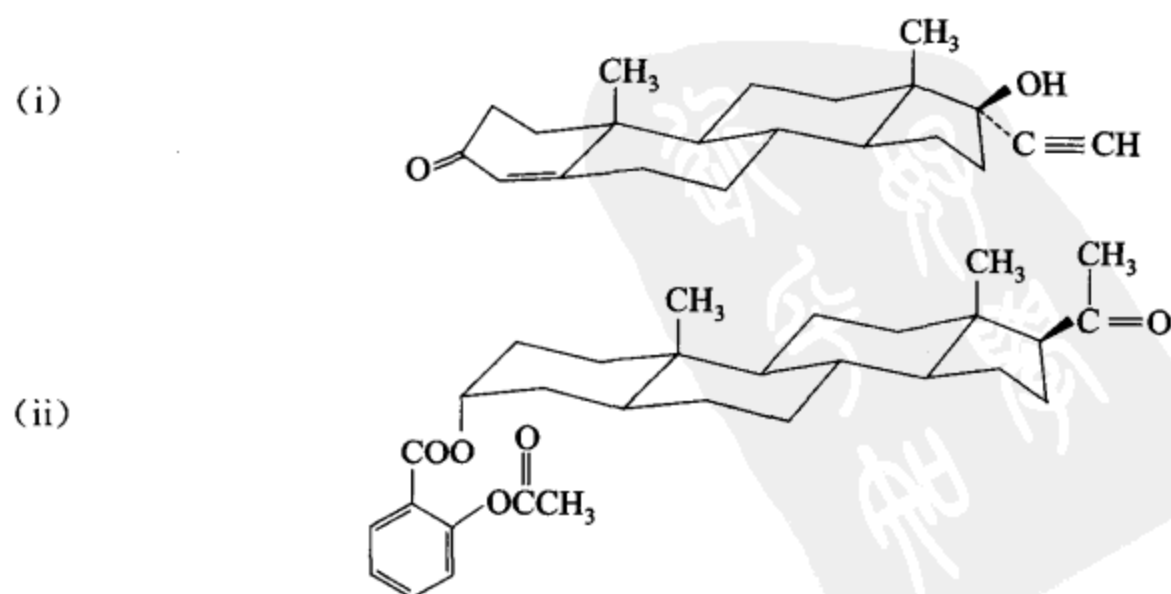
上述转换说明,在一定的酸性条件下,双键可以发生移位。

[考核内容] (1) 异戊二烯规则;(2) 在酸性条件下双键移位的机理。

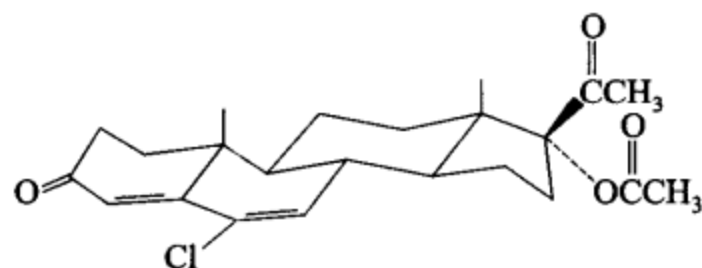
习题 23-7 写出下列化合物的构象式。



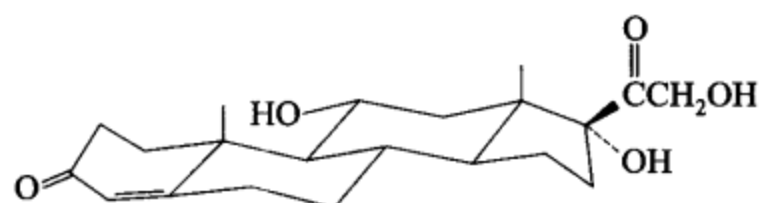
[答案]



(iii)

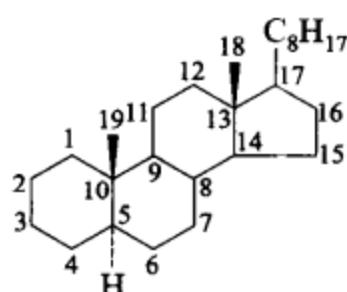
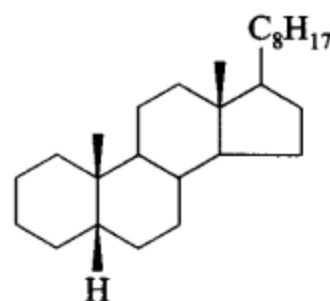


(iv)



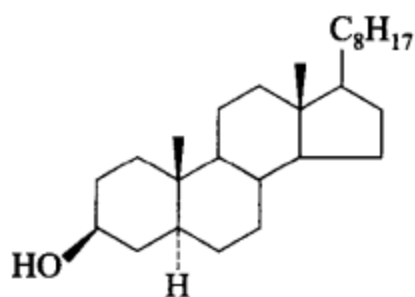
[考核内容] 甾族化合物的构象式。

习题 23-8 胆甾烷有一对 C-5 差向异构体, 分别称为 5α -胆甾烷和 5β -胆甾烷(α 表示基团在环平面下方, β 表示基团在环平面上方), 它们的结构式如下:

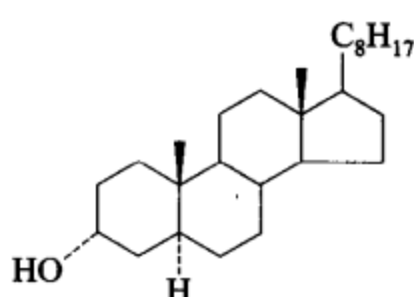
 5α -胆甾烷 5β -胆甾烷

请根据胆甾烷的命名方式命名下列化合物。

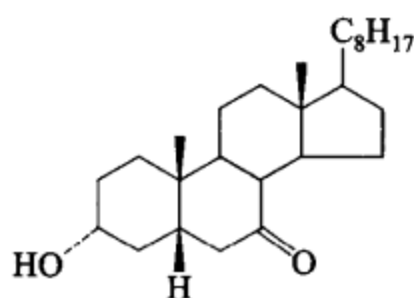
(i)



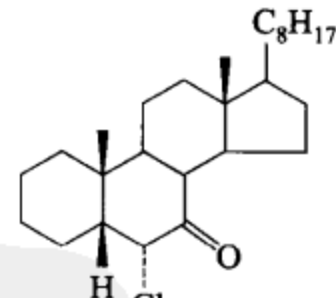
(ii)



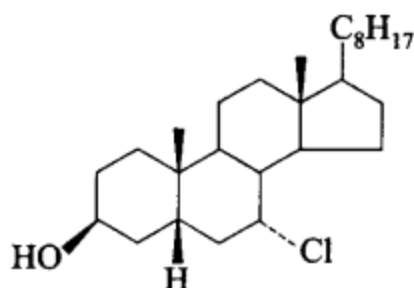
(iii)



(iv)



(v)

[答案] (i) 3β -羟基- 5α -胆甾烷(ii) 3α -羟基- 5α -胆甾烷(ii) 3α -羟基- 5α -胆甾烷(iv) 6α -氯- 5β -胆甾-7-酮(v) 3β -羟基- 7α -氯- 5β -胆甾烷

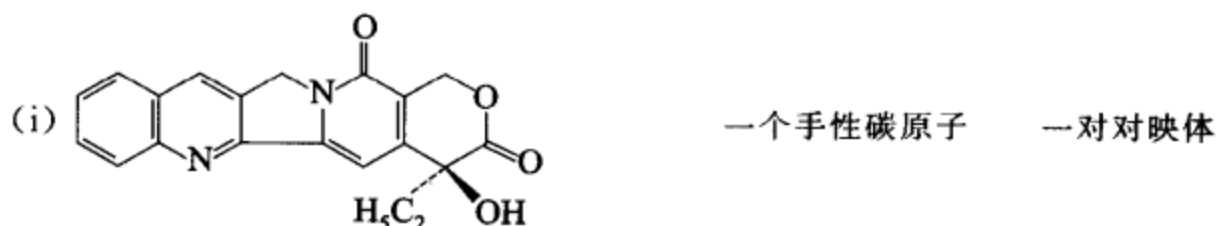
[考核内容] 甾族化合物的命名。

习题 23-9 下面是四个生物碱的中、英文名称和分子式：

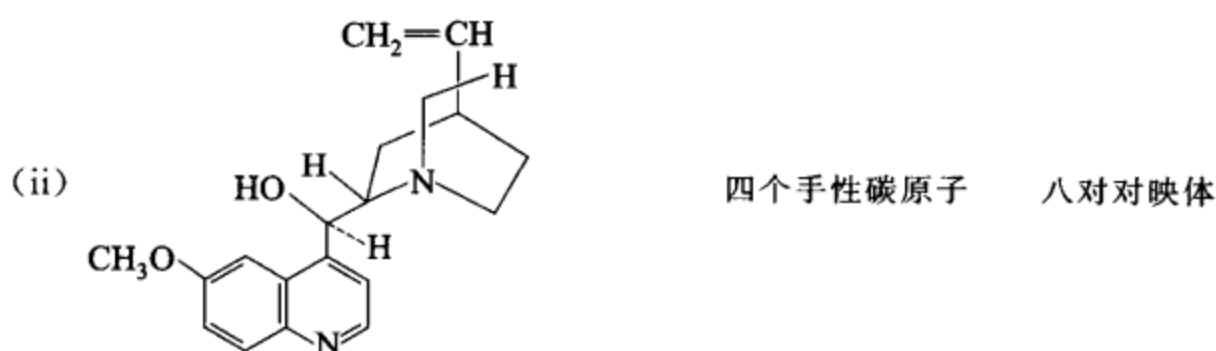
- (i) 喜树碱 camptothecin ($C_{20}H_{16}N_2O_4$) (ii) 金鸡纳霜 quinine ($C_{20}H_{24}N_2O_2$)
 (iii) 一叶萩碱 securinine ($C_{13}H_{15}NO_2$) (iv) 吐根碱 emetine ($C_{29}H_{40}N_2O_4$)

查阅相关文献(1) 写出它们的结构简式；(2) 指出它们的分子中有几个手性碳，从理论上计算应该有多少对对映体；(3) 它们有哪些生理活性？

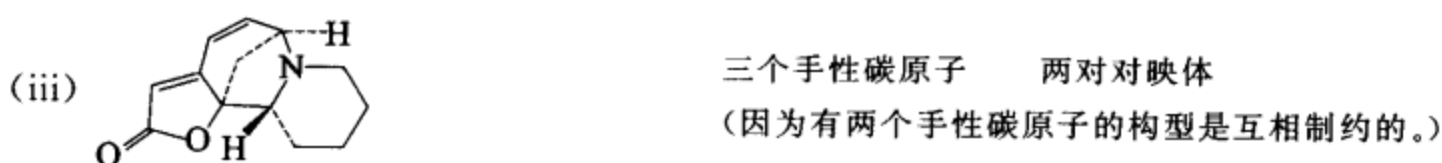
[答案]



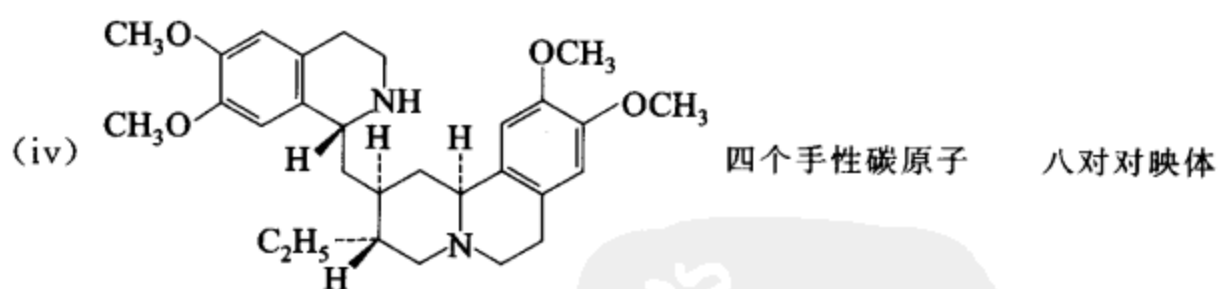
喜树碱具有抗癌活性。能治疗胃癌、肠癌、白血病等。



金鸡纳霜又称奎宁。是治疗疟疾的特效药。但用药量不正确时，会出现激烈头痛，腹泻，耳鸣，出现视力障碍和皮疹等。



一叶萩碱对中枢神经特别是脊髓有兴奋作用。

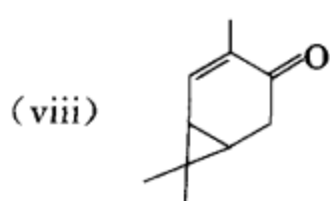
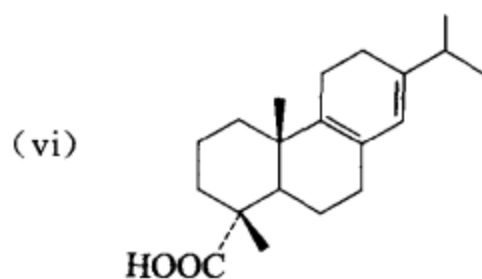
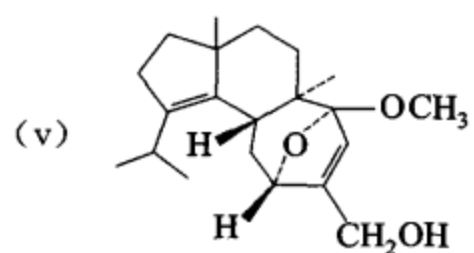
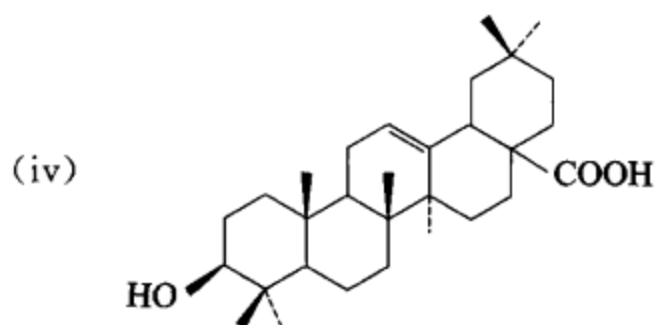
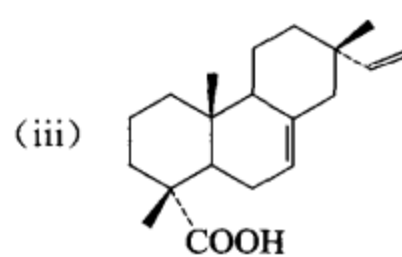


吐根碱可用于治疗急性阿米巴痢疾和阿米巴性肝脓肿。

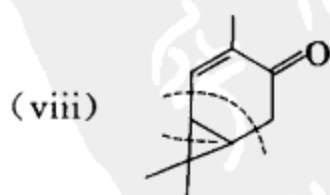
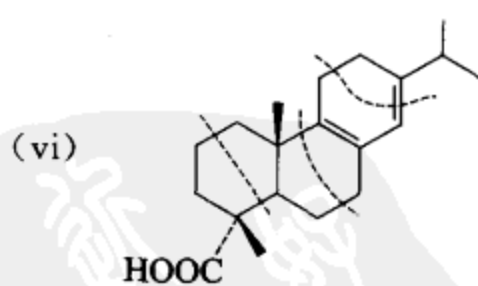
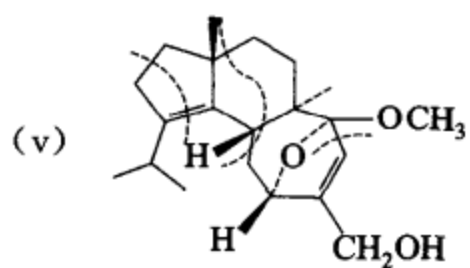
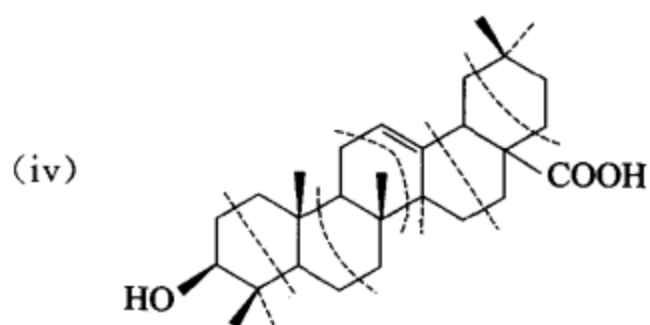
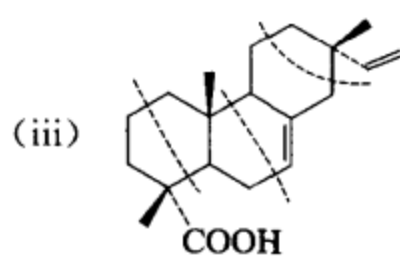
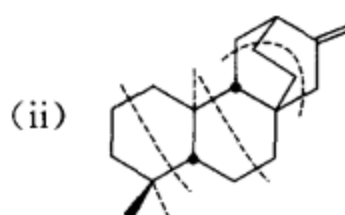
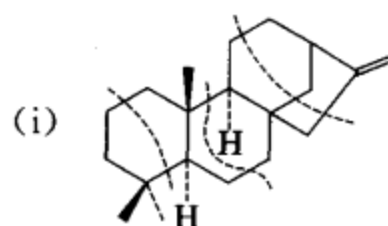
[考核内容] (1) 查阅文献；(2) 手性碳原子数目和旋光异构体数目的关系，对映体的概念；(3) 生物碱的生理活性。

习题 23-10 请将下面几个萜类化合物划分成异戊二烯单位：



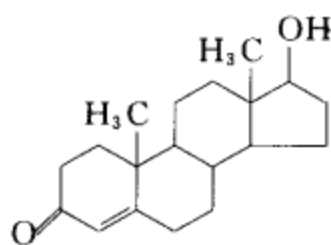


[答案]



[考核内容] 异戊二烯规则。

习题 23-11 睾酮的结构式如下：



请写出胆固醇与下列试剂反应的反应方程式：

(i) $\text{Br}_2, \text{CCl}_4$

(ii) 浓 HBr

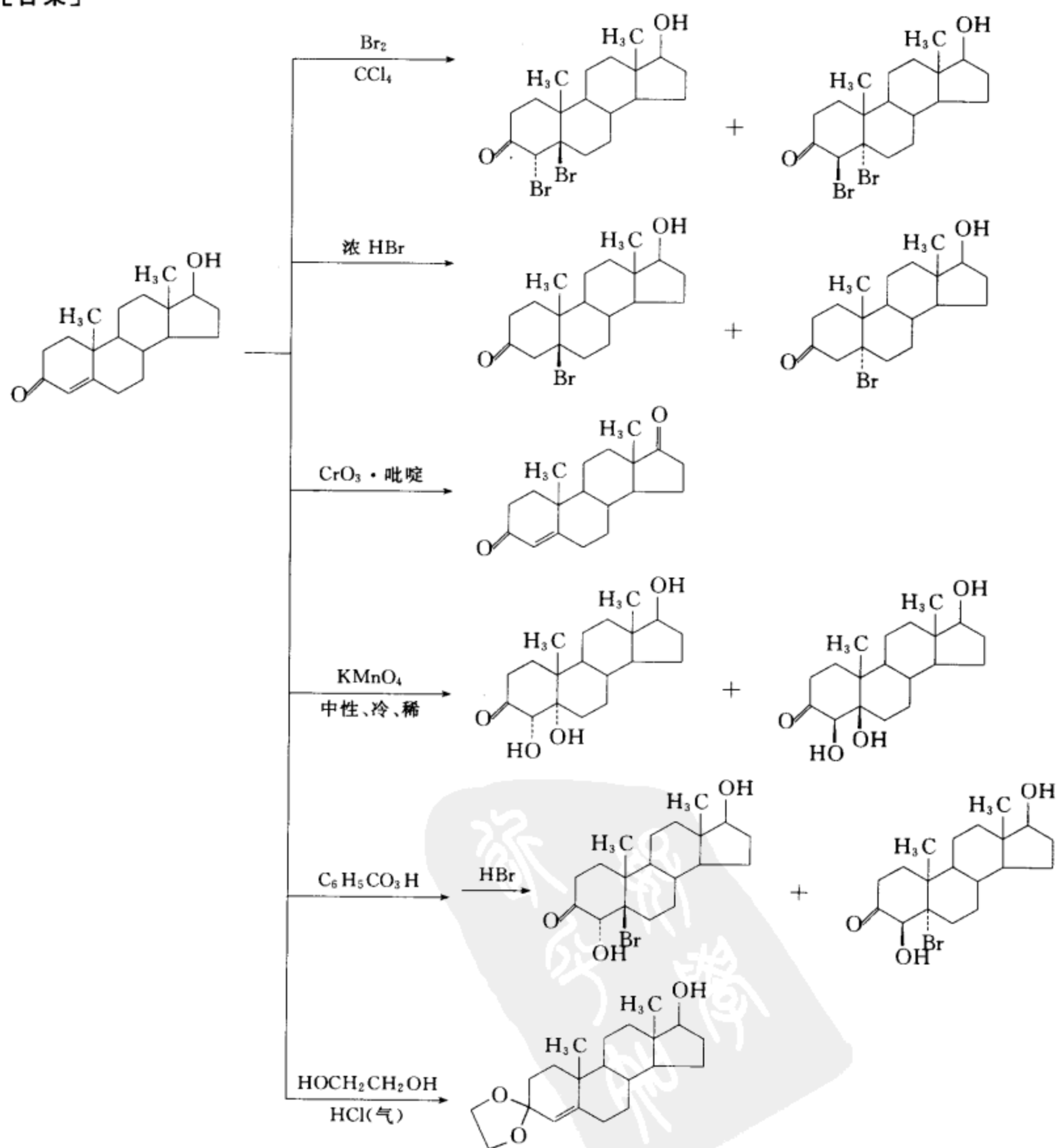
(iii) $\text{CrO}_3 \cdot \text{吡啶}$

(iv) KMnO_4 冷、稀、中性

(v) ① $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_3\text{H}$ ② HBr

(vi) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{HCl}(\text{气})$

[答案]



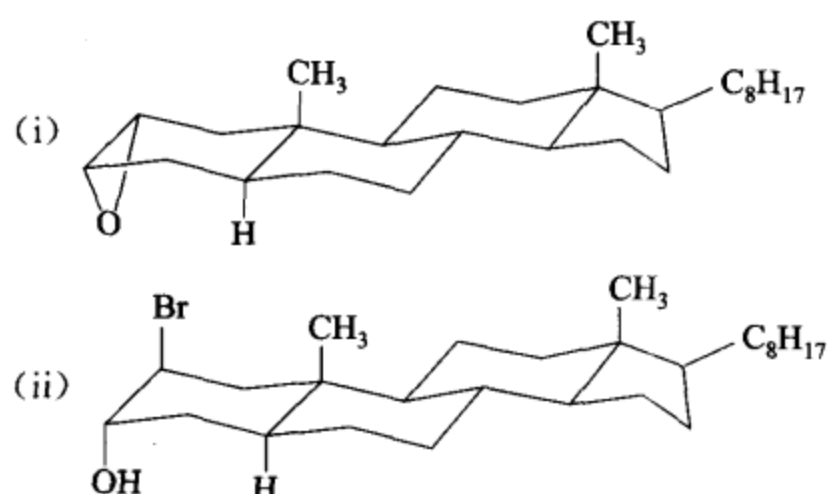
[考核内容] 烯烃、醇、酮、环氧化合物的性质。

习题 23-12 请写出下列化合物的构象式：

(i) $2\alpha, 3\alpha$ -环氧- 5α -胆甾烷

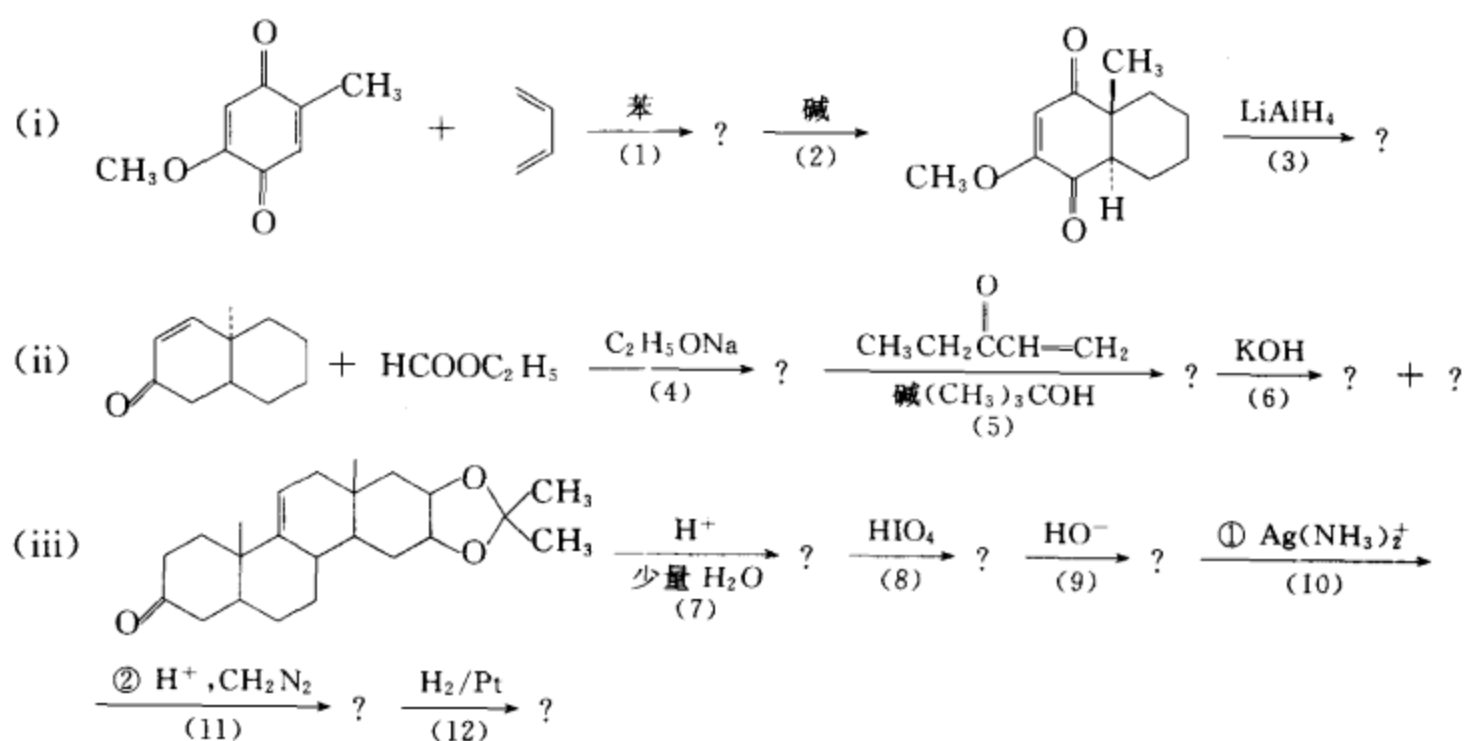
(ii) 2β -溴- 5α -胆甾- 3α -醇

[答案]

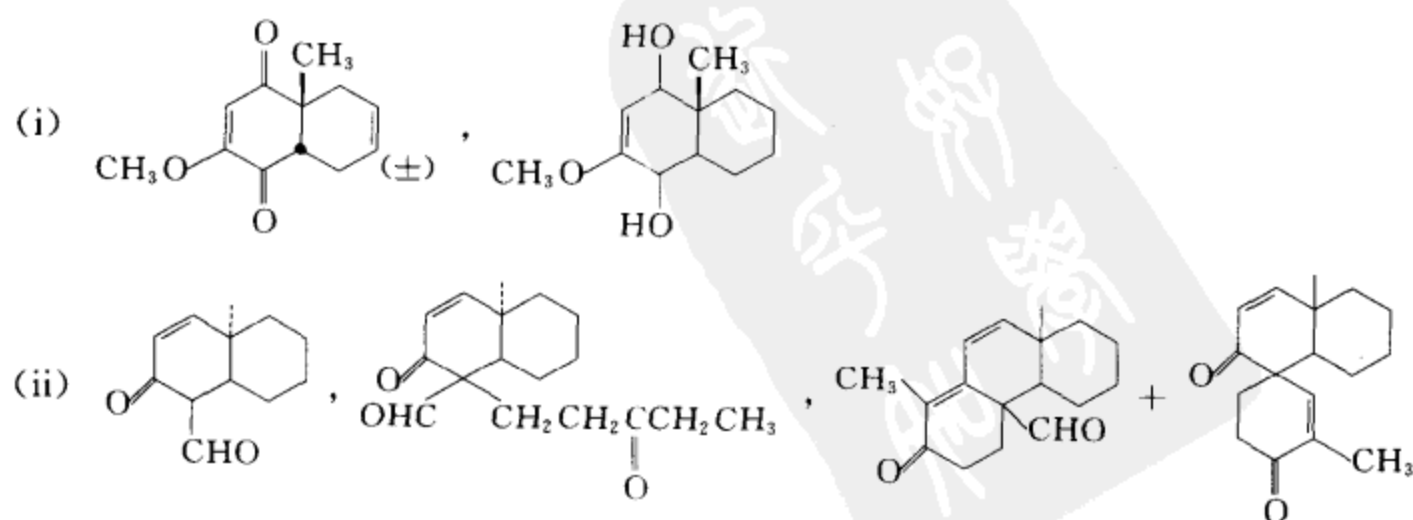


[考核内容] 甾族化合物的命名、结构和构象表达式。

习题 23-13 完成下列反应式：



[答案]



第二部分

考题选编



(一) 考题选编和解题示例

本部分的绝大部分题目选自考卷,题型有选择题、填空题、结构和命名题、静态立体化学题、完成反应式题、反应机理题、测结构题和合成题。每道题均含题目、答案、简单说明或分析。希望通过对这些考题的分析、解答,使读者在了解有机化学的重要知识点、建立解题的基本思路和养成用正确的书写格式完成解题过程及答案的习惯方面有些启发。

(I) 选择题

实例一 下列化合物没有芳香性的是()。

- (A) 吡啶 (B) 环戊二烯负离子 (C) 吡喃 (D) 环庚三烯正离子

答案 (C)

说明:上述化合物中,只有吡喃环不含封闭的环状的 $(4n+2)\pi$ 电子的共轭体系,即不符合 $(4n+2)$ 规则。所以吡喃无芳香性。

实例二 下列叙述正确的是()。

- (A) 葡萄糖和甘露糖是一对互变异构体
(B) 葡萄糖和甘露糖是一对 C-1 差向异构体
(C) 在碱性条件下,葡萄糖和果糖能经差向异构化互变
(D) 在碱性条件下,葡萄糖和甘露糖能经差向异构化互变

答案 (D)

说明:葡萄糖和甘露糖是一对 C-2 差向异构体,所以(A)和(B)均不对。葡萄糖是醛糖,果糖是酮糖,不是差向异构体,所以(C)也不对。正确答案是(D)。

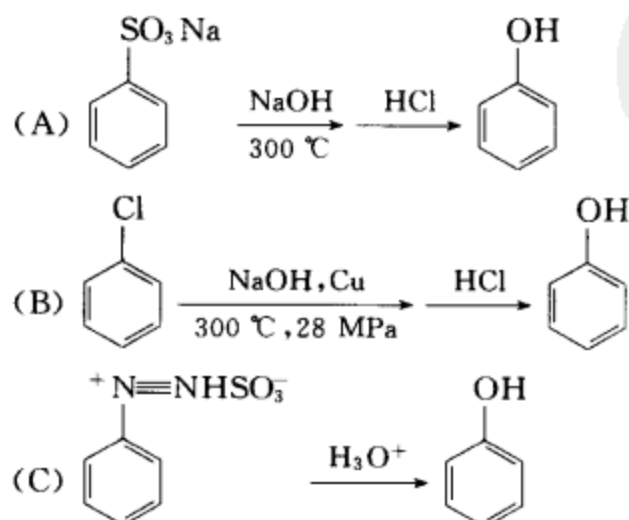
实例三 下列哪种条件可得酚酯()。

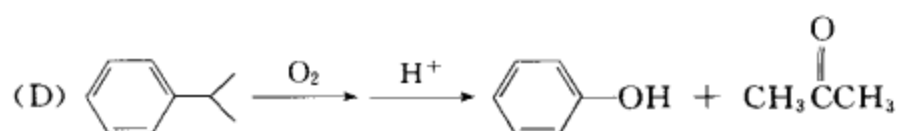
- (A) 羧酸+酚(酸或碱催化) (B) 酰氯+酚(碱催化)
(C) 酯交换 (D) 腈+酚+水

答案 (B)

说明:酚有酸性,酚羟基氧的电子对与苯环共轭,在酸性条件下酚不能发生酯化和酯交换反应。在碱性条件下,酚形成酚盐,酚盐负离子进攻酰氯的羰基碳,经加成-消除机理形成酚酯。因此正确答案是(B)。

实例四 下列四种制酚的方法,哪种是经过苯炔中间体机理进行的?





答案 (B)

说明:上述四种均为制酚的方法。(A)法是碱熔融法,这是一种较老的工业制酚方法,现在有的地方仍在用。(B)法是苯炔中间体机理法,需要在高温高压下完成,是本题的正确选项。(C)法是重氮盐水解法。(D)法是异丙苯氧化重排法,这是一种较近代的制酚方法。符合绿色化学的思想。本题既考核了各种制酚方法的反应机理,也反映了工业生产的近况。

实例五 呋喃和吡咯的磺化试剂是()。

- (A) 浓硫酸 (B) 浓硫酸+浓硝酸 (C) 稀硫酸 (D) 吡啶三氧化硫加合物

答案 (D)

说明:呋喃在酸性条件下易开环,吡咯在酸性条件下易聚合。所以呋喃和吡咯进行磺化反应时要用温和的非质子的磺化试剂。

实例六 下列化合物有芳香性的是()。

- (A) 六氢吡啶 (B) 四氢吡咯 (C) 四氢呋喃 (D) 吡啶 N-氧化物

答案 (D)

说明:上述化合物中,只有吡啶 N-氧化物含有封闭的环状的 $(4n+2)\pi$ 电子的共轭体系,即符合 $(4n+2)$ 规则。所以正确选项为(D)。

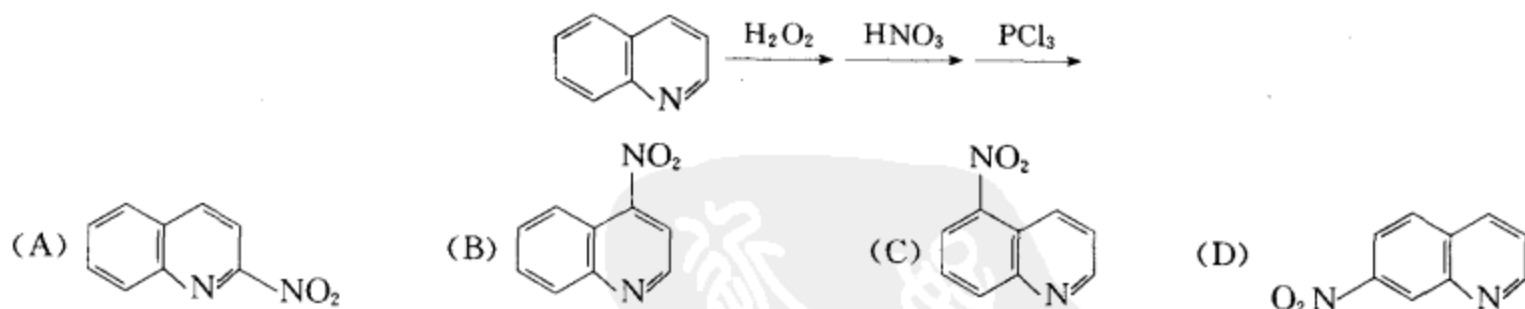
实例七 室温条件下,除去苯中少量噻吩的方法是加入浓硫酸,震荡,分离。其原因是()。

- (A) 苯易溶于浓硫酸
(B) 噻吩不溶于浓硫酸
(C) 噻吩比苯易磺化,生成的噻吩磺酸溶于浓硫酸
(D) 苯比噻吩易磺化,生成的苯磺酸溶于浓硫酸

答案 (C)

说明:本题考核苯和噻吩进行芳香亲电取代反应的难易,及除去苯中少量杂质噻吩的方法。把理论知识和实验方法进行结合是学习化学的一个方向。

实例八 下面反应的产物是()。



答案 (B)

说明:第一步是喹啉氧化成 N-氧化物;第二步是喹啉 N-氧化物硝化,由于 N-氧化物中的氧具有电子储存库的作用,当亲电试剂进攻时, O^- 能提供电子,起邻对位定位基的作用。因此亲电取代在杂环上进行,基团主要进入 N 的对位;第三步是 N-氧化物的还原。

实例九 萜类化合物在生物体内是下列哪种化合物合成的()?

- (A) 异戊二烯 (B) 异戊烷 (C) 异戊醇 (D) 乙酸

答案 (D)

说明:尽管萜类化合物在组成上含有异戊二烯结构单元,但其在生物体内是由乙酰类化合物合成的,所以正确选项是(D)。

实例十 橙花油醇的构造式为 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$,它属于()。

(A) 单萜 (B) 半萜 (C) 倍半萜 (D) 双萜

答案 (A)

说明:绝大多数萜类化合物分子中的碳原子数是异戊二烯五个碳原子的倍数,所以萜类化合物可以按碳原子数分类。含 10 个碳原子即两个异戊二烯结构单元是单萜,所以正确选项是(A)。

(II) 填空题

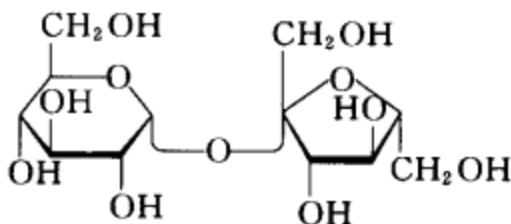
实例一 化合物 A 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$,且氯化时只能给出一种三氯代烃。则 A 的结构式是_____。

答案 $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$

考核点 在分子式符合 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ 的同分异构体中找出一个结构对称且分子中所有的氢都是等性的化合物。

实例二 化合物蔗糖的 Haworth 透视式是_____。

答案



考核点 Haworth 透视式的表达和蔗糖的结构。

实例三 核酸的基本结构单元是_____。

答案 D-核糖、D-2-脱氧核糖、腺嘌呤、鸟嘌呤、胸腺嘧啶、尿嘧啶、胞嘧啶、磷酸。

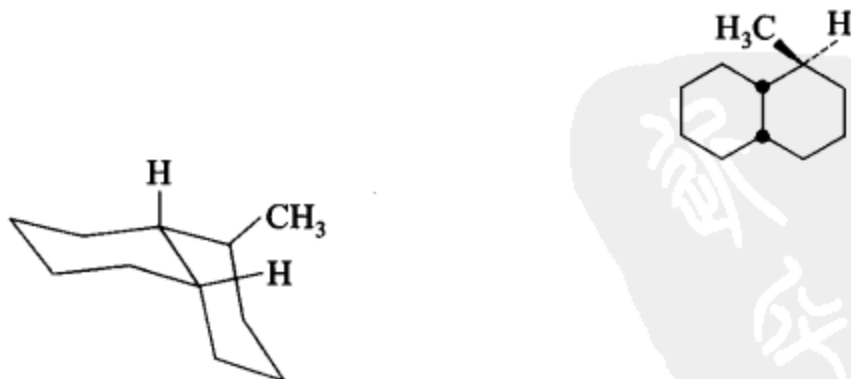
考核点 核酸的基本结构组成。(同时传递一个信息:化学在生命活动中的重要性。)

实例四 有一个羰基化合物,分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$,核磁共振谱只有两个单峰,其结构式是_____。

答案 $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$

考核点 (1) 同分异构体的概念;(2) 不等性质子和等性质子的概念;(3) 偶合裂分的概念和规律。

实例五 下列化合物的优势构象式为_____。



答案

考核点 (1) 顺或反十氢化萘的平面表达式和构象表达式及互相转换;(2) 手性碳在平面式及构象式中的正确表示;(3) 优势构象的概念。

实例六 实验室中常用溴的四氯化碳溶液鉴定烯键。该反应属于_____。

答案 亲电加成反应

考核点 烯烃与溴加成的反应机理。

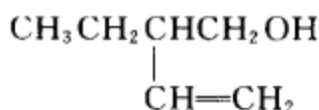
实例七 氢溴酸与 3,3-二甲基-1-丁烯加成生成 2,3-二甲基-2-溴丁烷。该反应的反应过程中发生了_____重排。

答案 碳正离子

考核点 烯烃与氢溴酸加成反应的机理;(2) Markovnikov 规则;(3) 碳正离子的稳定性和碳正离子重排;(4) 结构和名称的关系。

实例八 分子式为 $C_6H_{12}O$ 的手性醇,经催化氢化吸收一分子氢后得到一个新的非手性醇。则该醇的可能结构是_____。

答案



考核点 (1) 手性化合物的结构特点;(2) 催化氢化反应及哪些化合物能发生催化氢化反应;(3) 分子式和不饱和度的关系。

实例九 2,3-丁二醇跟高碘酸反应得到_____。

答案 CH_3CHO

考核点 邻二醇与高碘酸的氧化反应。

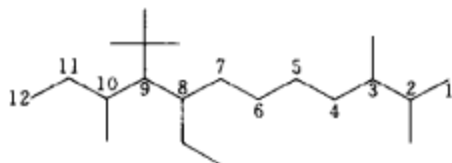
实例十 以质量计,无水乙醇含乙醇_____。

答案 99.5%

考核点 化学常识。让同学了解绝对乙醇、无水乙醇、普通乙醇、变性乙醇等名称的含义。

(Ⅱ) 结构和命名题

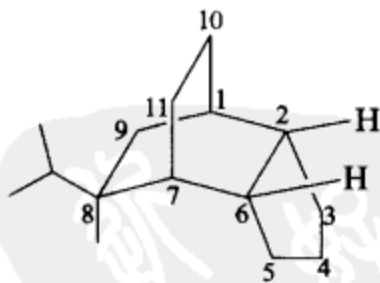
实例一 写出下列化合物的中文名称。



答案 2,3,10-三甲基-8-乙基-9-三级丁基十二烷

考核点 烷烃的命名。

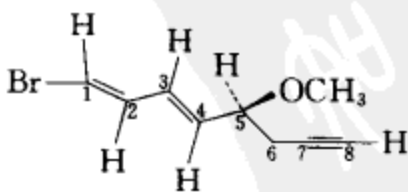
实例二 写出下列化合物的中文名称。



答案 (1R,2S,6S,7S,8R)-8-甲基-8-异丙基三环[5.2.2.0^{2,6}]十一烷

考核点 (1) 桥环烃的命名;(2) 手性碳 R,S 构型的确定。

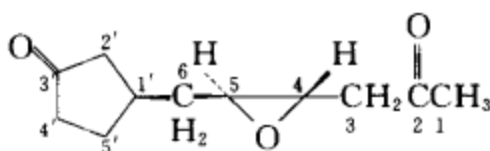
实例三 写出下列化合物的中文名称。



答案 (5*S*,1*E*,3*E*)-5-甲氧基-1-溴-1,3-辛二烯-7-炔

考核点 (1) 多官能团化合物的命名,尤其是烯炔共存时的命名(参见教材 2.5.2);(2) 烯烃 *Z*, *E* 构型的确定;(3) 手性碳 *R*,*S* 构型的确定。

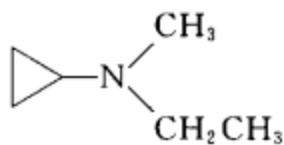
实例四 写出下列化合物的中文名称。



答案 (4*S*,5*S*)-6-[(*R*)-3-氧代环戊基]-4,5-环氧-2-己酮

考核点 (1) 环、链共存复杂结构化合物的命名;(2) 多官能团化合物的命名;(3) 环氧化合物的命名;(4) 手性碳 *R*,*S* 构型确定。

实例五 写出下列化合物的中、英文名称。



答案 中文名称:甲基乙基环丙胺

英文名称:cyclopropylethylmethylaniline

考核点 胺的命名。

实例六 写出下列化合物的中、英文名称。

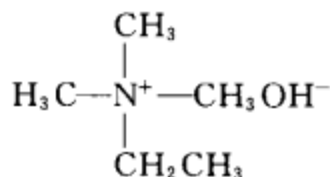


答案 中文名称:*N*-乙基-1,2-乙二胺

英文名称:*N*-ethyl-1,2-ethanediamine

考核点 二元胺的命名。

实例七 写出下列化合物的中、英文名称。

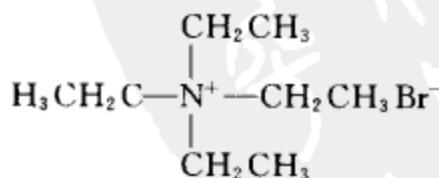


答案 中文名称:氢氧化乙基三甲基铵

英文名称:ethyltrimethylammonium hydroxide

考核点 四级铵碱的命名。

实例八 写出下列化合物的中、英文名称。



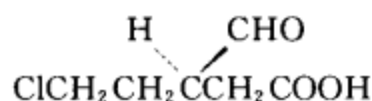
答案 中文名称:溴化四乙铵

英文名称:tetraethylammonium bromide

考核点 四级铵盐的命名。

实例九 写出(R)-3-甲酰基-5-氯戊酸的结构简式。

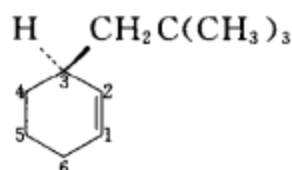
答案



考核点 (1) 多官能团化合物的命名;(2) 手性碳 R,S 构型的确定。

实例十 写出(S)-3-新戊基环己烯的结构简式。

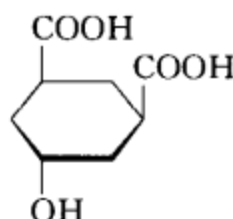
答案



考核点 取代环烯烃的命名;(2) 手性碳 R,S 构型的确定。

实例十一 写出 *r*-1,反-5-羟基-顺-3-环己二甲酸的结构简式。

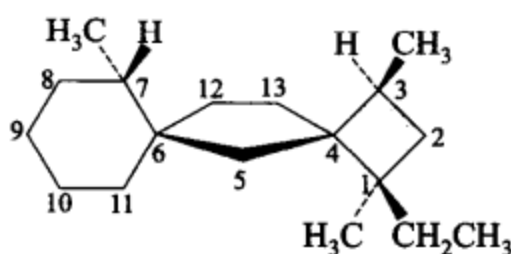
答案



考核点 (1) 多元酸的命名;(2) 多取代环状化合物顺反关系的表达。

实例十二 写出(1*R*,3*S*,4*S*,6*S*,7*S*)-1,3,7-三甲基-1-乙基二螺[3.1.5.2]十三烷的结构简式。

答案

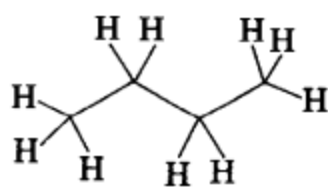
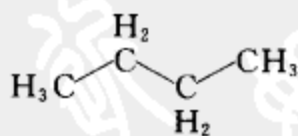


考核点 (1) 螺环化合物的命名;(2) 手性碳 R,S 构型的确定。

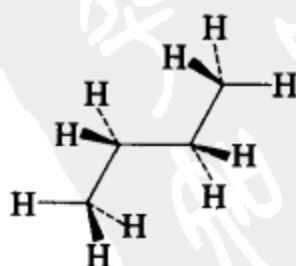
(IV) 静态立体化学

实例一 用锯架式、伞形式、Newman 式正确书写下面化合物的优势构象式。

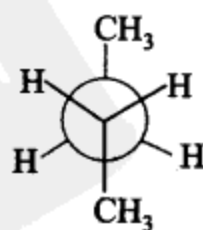
答案



锯架式



伞形式

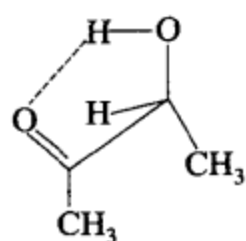


Newman 式

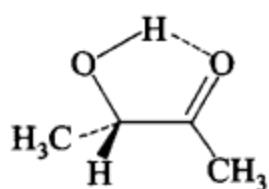
考核点 (1) 锯架式、伞形式和 Newman 式的正确书写;(2) 优势构象的概念。

实例二 用锯架式、伞形式、Newman 式正确书写 3-羟基-2-丁酮的优势构象式。

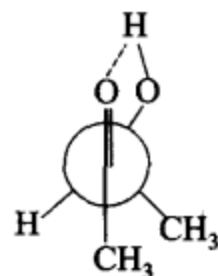
答案



锯架式



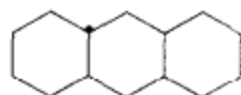
伞形式



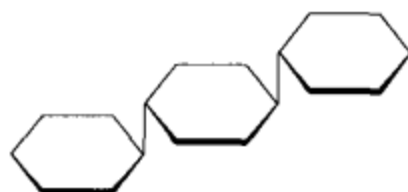
Newman 式

考核点 (1) 锯架式、伞形式、Newman 式的正确书写;(2) 优势构象的概念;(3) 氢键对构象稳定性的影响。

实例三 请写出下列化合物的优势构象式。



(1)



(2)

答案



(1)

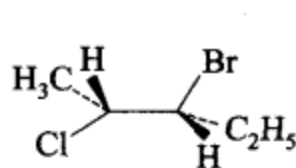


(2)

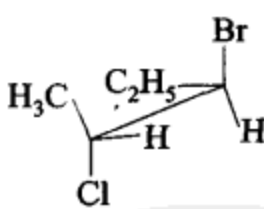
考核点 (1) 多环化合物的构象式表达;(2) 优势构象的概念。

实例四 请画出 (2R,3R)-2-氯-3-溴戊烷的锯架式、伞形式、Newman 式和 Fischer 投影式。

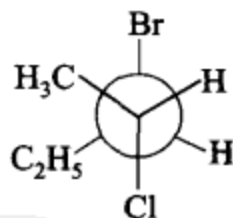
答案



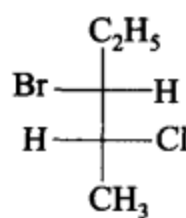
伞形式



锯架式



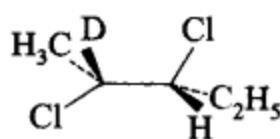
Newman 式



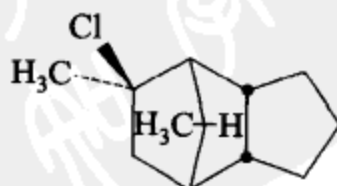
Fischer 投影式

考核点 (1) 结构与名称的关系;(2) R,S 构型的确定;(3) 伞形式、锯架式、Newman 式、Fischer 投影式的表达。

实例五 下列化合物有几个手性碳? 有几个旋光异构体? 写出这些旋光异构体的结构式。指出旋光异构体之间的关系。

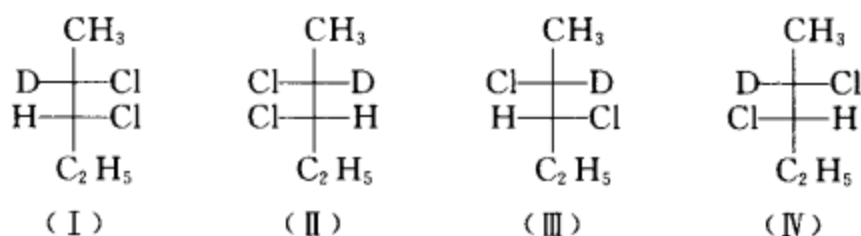


(1)



(2)

答案 (1) 2 个手性碳, 共有 4 个旋光异构体。结构式如下:



(I) 和 (II)、(III) 和 (IV) 互为对映体。(I) 和 (III)、(IV), (II) 和 (III)、(IV) 互为非对映体。

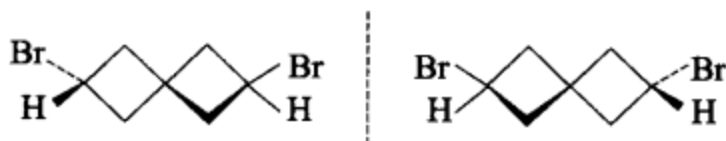
(2) 有 6 个手性碳, 但由于桥连的关系, 其中有两组桥头碳的构型转换互相制约, 所以总共只有 16 个旋光异构体。结构式和旋光异构体的关系略, 读者自己完成。

考核点 (1) 手性碳的概念; (2) 手性碳与旋光异构体数目的关系; (3) 桥头手性碳互相制约对旋光异构体数目的影响; (4) 手性化合物结构式的表达; (5) 旋光异构体之间的各种关系。

实例六 判断下面的化合物有无手性碳? 有无对称面? 有无光活性异构体? 如有, 写出光活性异构体的结构。



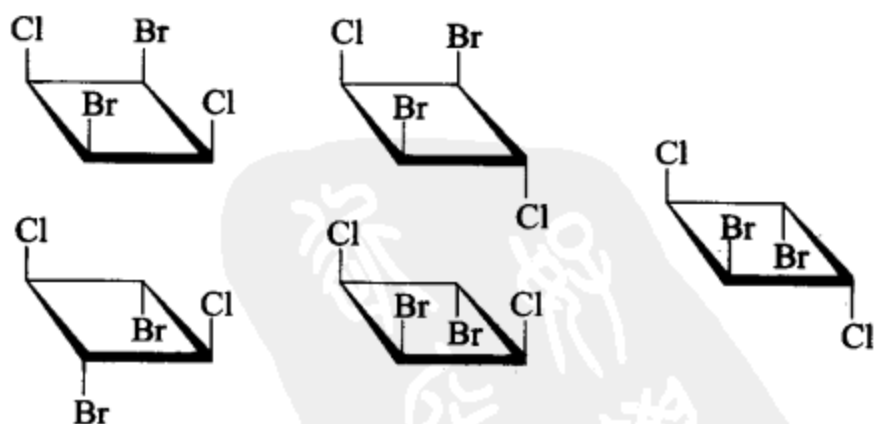
答案 无手性碳, 无对称面, 有光活性异构体, 它们是一对对映体, 结构如下:



考核点 (1) 手性碳的判断; (2) 对称面的含义和判断; (3) 光活性化合物的判断; (4) 手性轴化合物立体结构的表达。

实例七 写出 1,3-二溴-2,4-二氯的所有构型异构体, 判断这些化合物有无光活性? 并指出无光活性分子中的对称因素。

答案

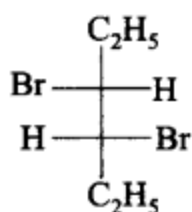


均为无光活性分子, 有对称面

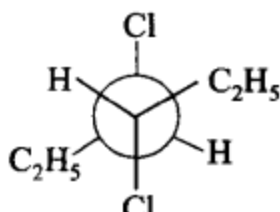
无光活性分子, 有对称中心

考核点 (1) 名称和结构的关系; (2) 构型异构体的含义; (3) 对称因素的概念和内涵; (4) 手性分子的判别和依据。

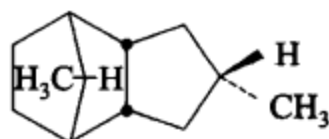
实例八 判断下列化合物有无光活性?



(1)



(2)

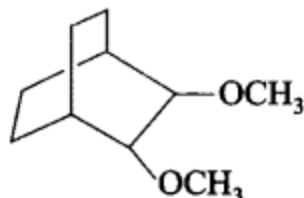


(3)

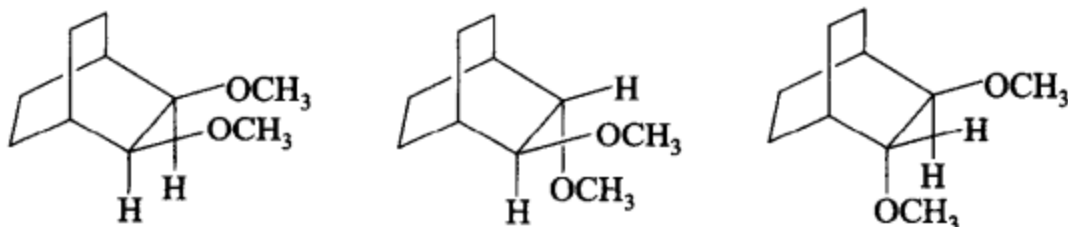
答案 (1) 有光活性; (2) 无光活性; (3) 无光活性。

考核点 手性化合物的判断。

实例九 下列化合物有几个手性碳? 有几个光活性异构体? 写出这些光活性异构体的结构。



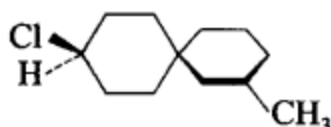
答案 有 2 个手性碳, 有 3 个光活性异构体, 这些光活性异构体的结构如下:



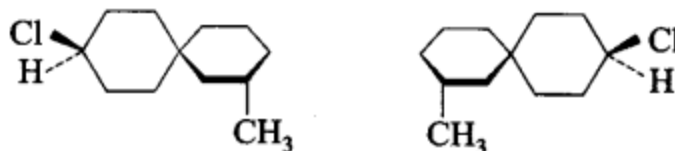
考核点 (1) 手性碳的判断; (2) 手性碳数目与旋光异构体数目的关系; (3) 分子中有相同手性碳时对旋光异构体数目的影响; (4) 手性化合物立体结构的表达。

实例十 下列化合物有几个手性碳? 有几个光活性异构体? 写出这些光活性异构体的结构。

(本题只要求从平面式出发来回答问题。若从构象式出发来讨论, 问题较为复杂。)



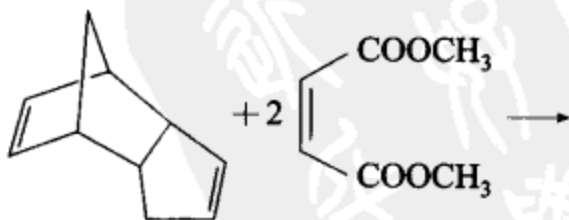
答案 有 1 个手性碳, 有 2 个光活性异构体, 这些光活性异构体的结构如下:



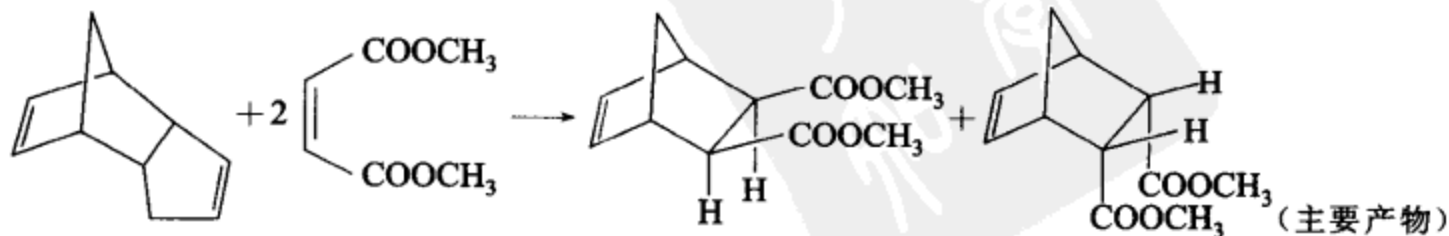
考核点 (1) 手性化合物的判断; (2) 手性轴化合物光活性的判断; (3) 手性螺环化合物立体结构的表达。

(V) 完成反应式

实例一



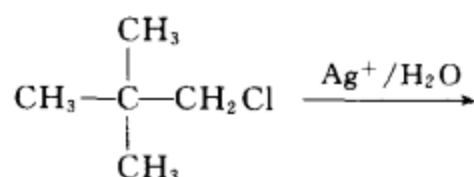
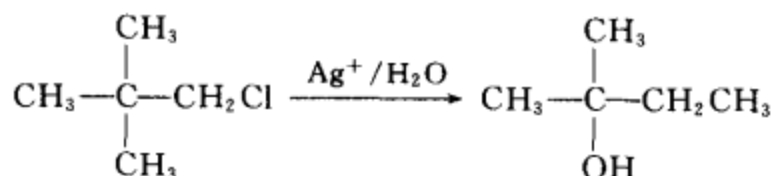
答案



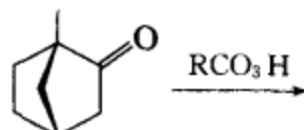
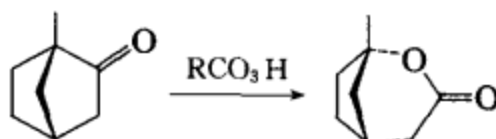
考核点 D-A 反应

第一步是逆向的 D-A 反应,产物是环戊二烯。

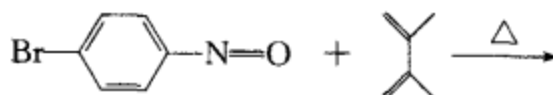
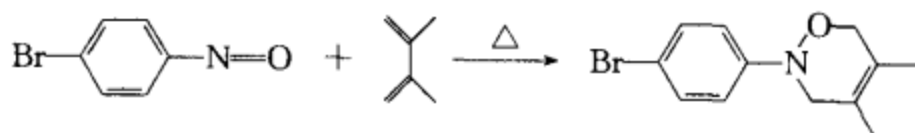
第二步反应是环戊二烯与顺丁烯二酸二甲酯发生正向 D-A 反应,以内型产物为主。

实例二**答案**

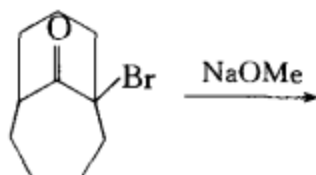
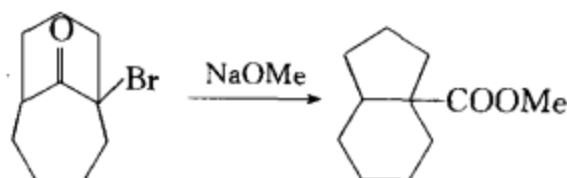
考核点 (1) $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的反应机理;(2) Ag^+ 的作用;(3) 邻基参与。

实例三**答案**

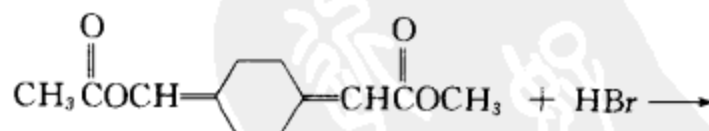
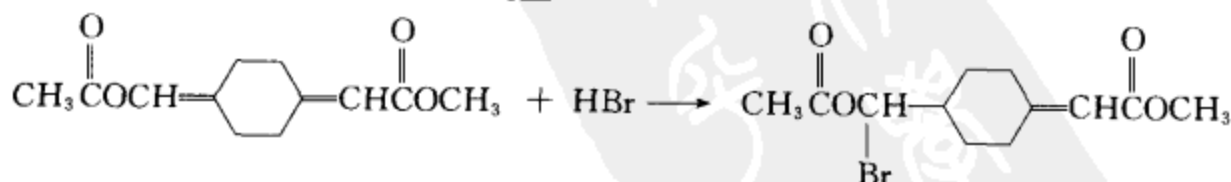
考核点 (1) Baeyer-Villiger 氧化重排;(2) 该反应中,迁移基团的迁移顺序;(3) 迁移基团的构型保持。

实例四**答案**

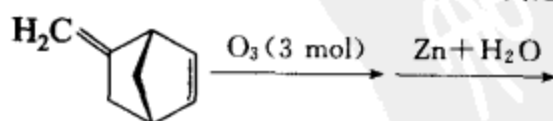
考核点 (1) D-A 反应;(2) 该反应无催化剂,苯环上又有吸电子基团,不能发生 F-C 反应。

实例五**答案**

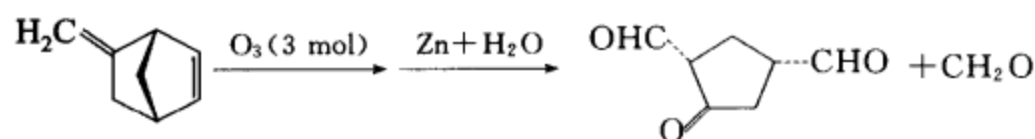
考核点 α -卤代酮在碱性条件下发生 Favorski 重排反应。

实例六**答案**

考核点 选择亲电加成的反应部位、不对称试剂加成时的区域选择性。

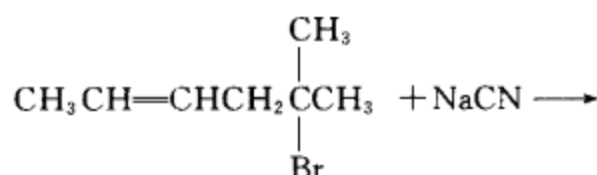
实例七

答案

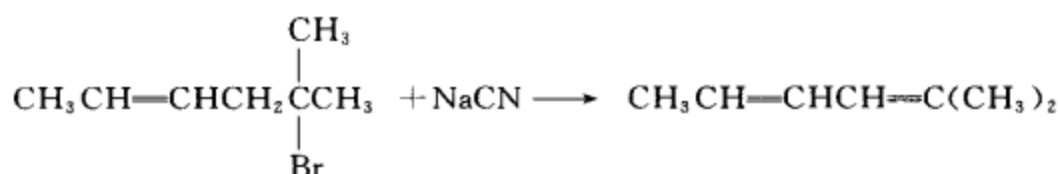


考核点 臭氧化-分解反应,产物立体结构的表达。

实例八

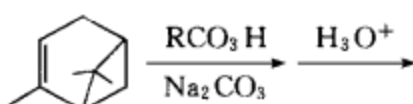


答案

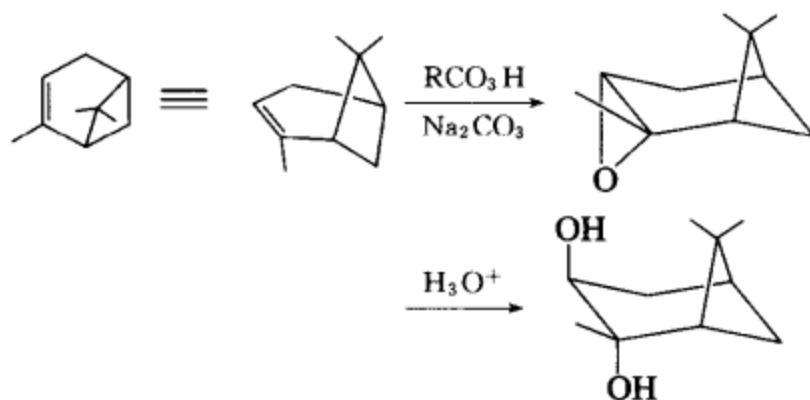


考核点 三级卤代烃遇碱以消除为主,优先生成共轭体系。

实例九

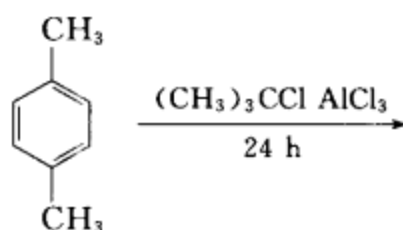


答案

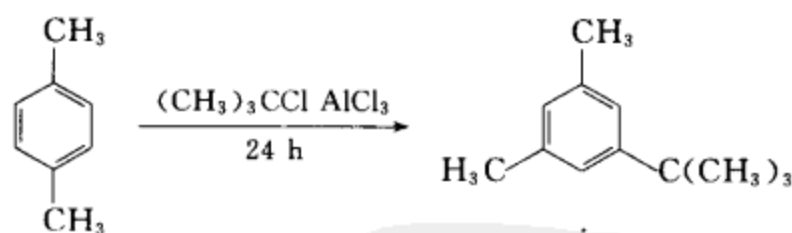


考核点 立体选择性和构象最小改变原理。

实例十

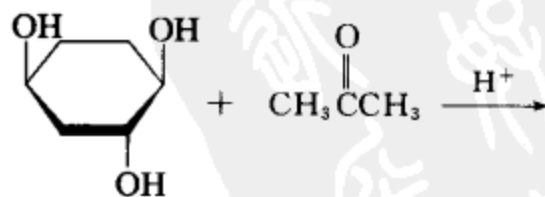


答案

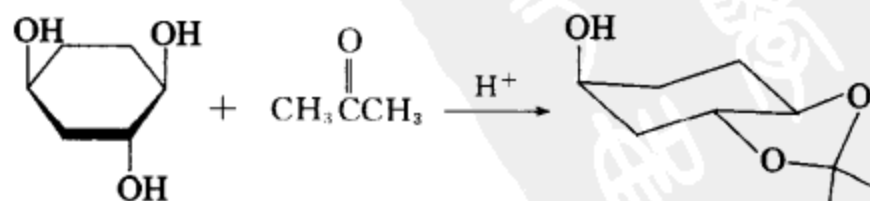


考核点 傅氏烷基化反应,反应的可逆性,热力学和动力学问题。

实例十一

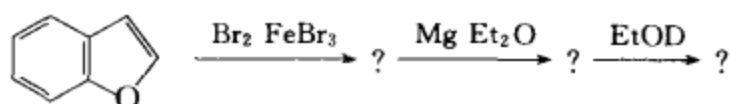


答案

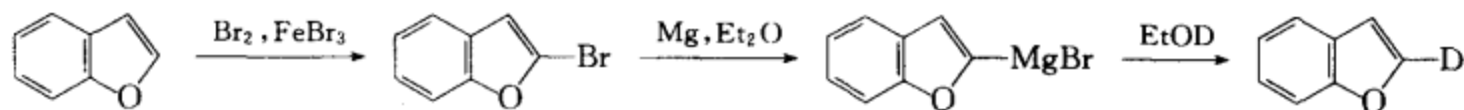


考核点 形成缩酮,区域选择性,构象和立体结构的表达。

实例十二

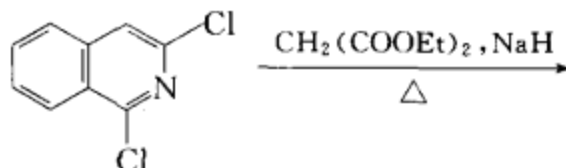


答案

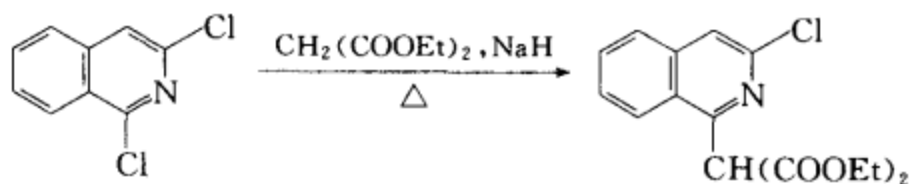


考核点 (1) 杂环化合物的芳香亲电取代反应; (2) 格氏试剂的制备和格氏试剂的反应; (3) 分子中引入同位素的方法。

实例十三

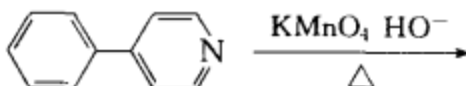


答案

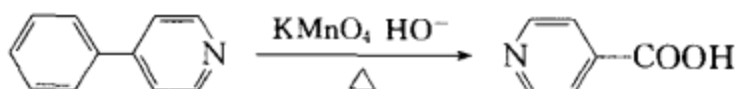


考核点 杂环化合物的芳香亲核取代反应。

实例十四

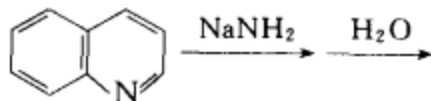


答案

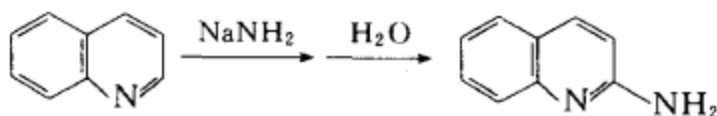


考核点 杂环化合物的氧化反应及氧化反应的一个普遍规律。

实例十五

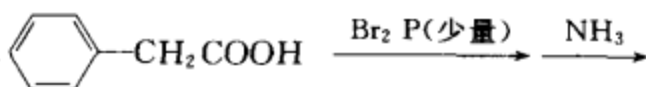


答案

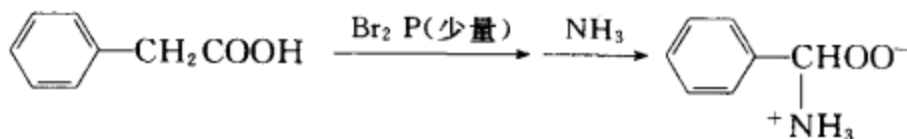


考核点 杂环化合物的芳香亲核取代反应——Chichibabin 反应。

实例十六

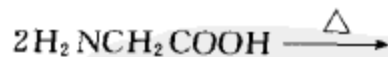


答案

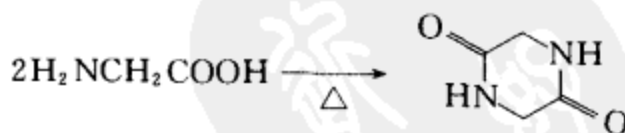


考核点 (1) 氨基酸的制备; (2) Hell-Volhard-Zelinski 反应; (3) 亲核取代反应。

实例十七

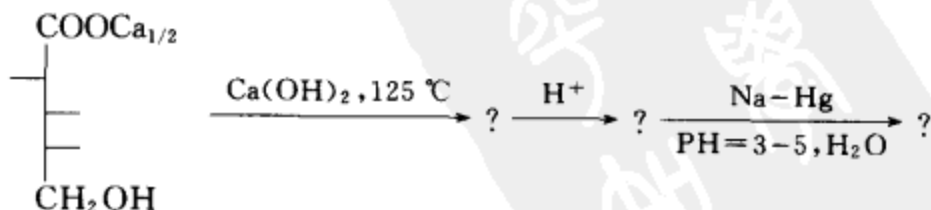


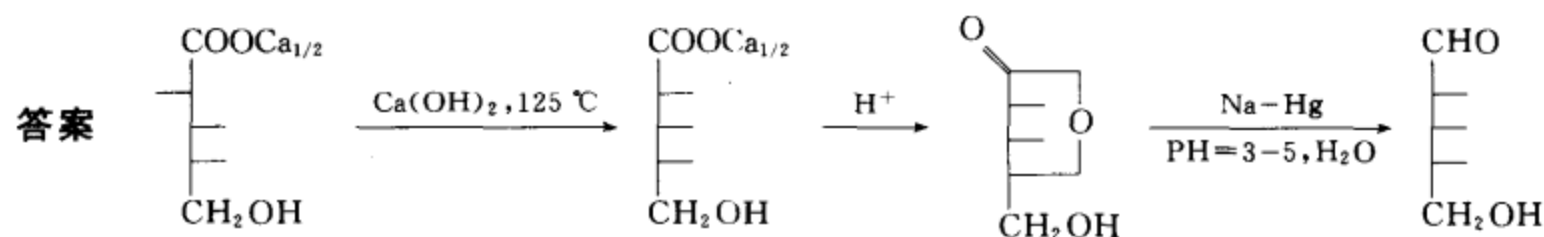
答案



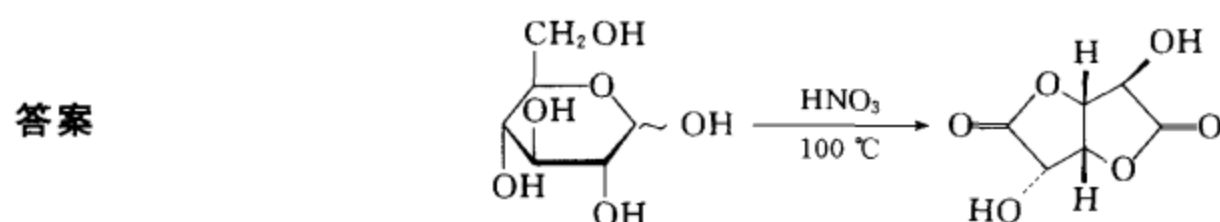
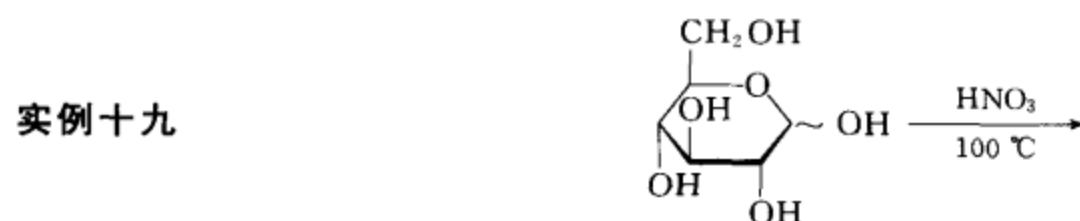
考核点 (1) 氨基酸的反应; (2) 酰胺的制备; (3) 成环规律。

实例十八

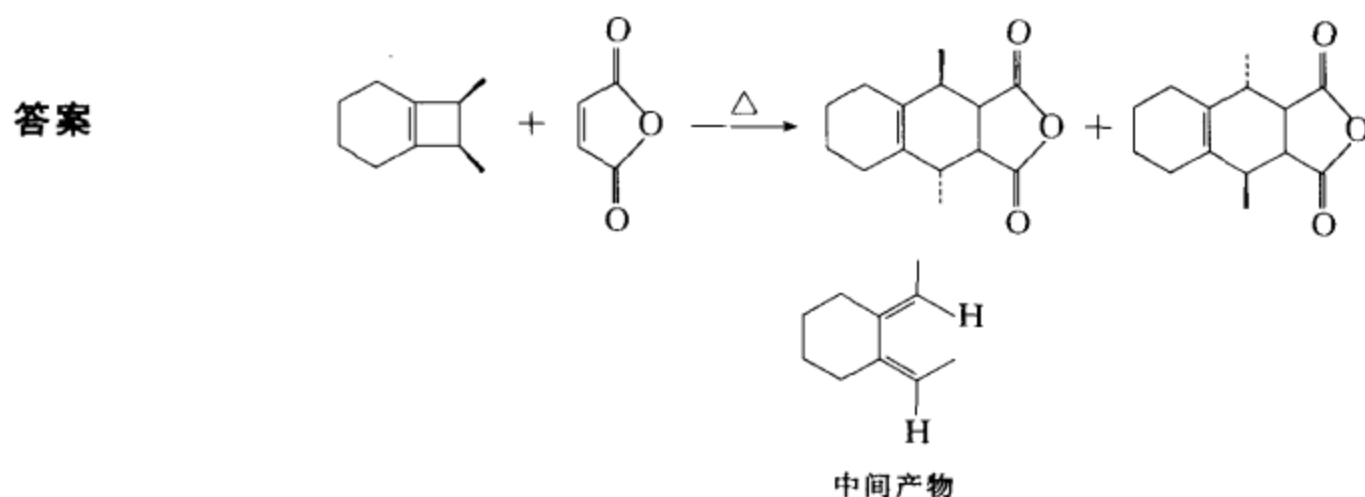
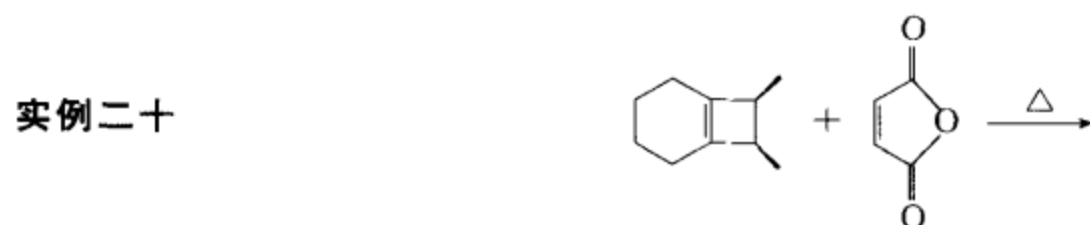




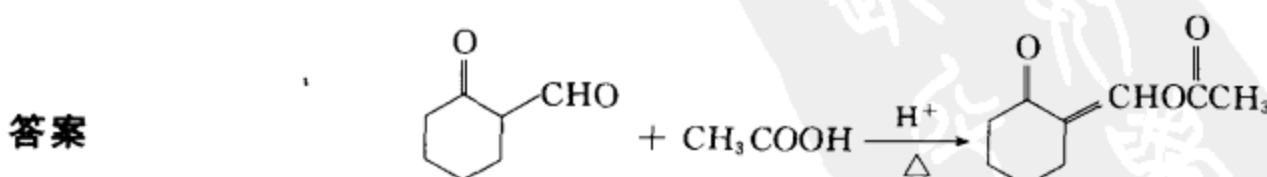
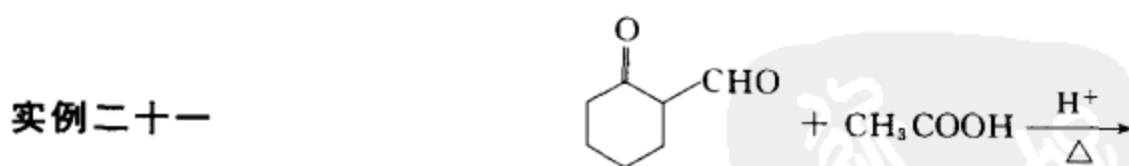
考核点 糖酸钙的差向异构化反应, 糖酸 γ -丁内酯的还原。



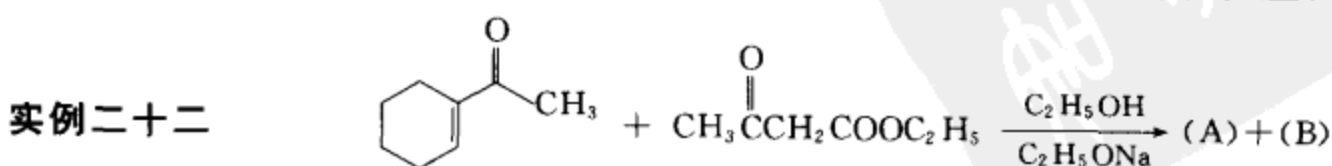
考核点 (1) 糖的氧化反应; (2) 糖二酸的成酯反应; (3) 糖二酸双内酯环形结构的表达。



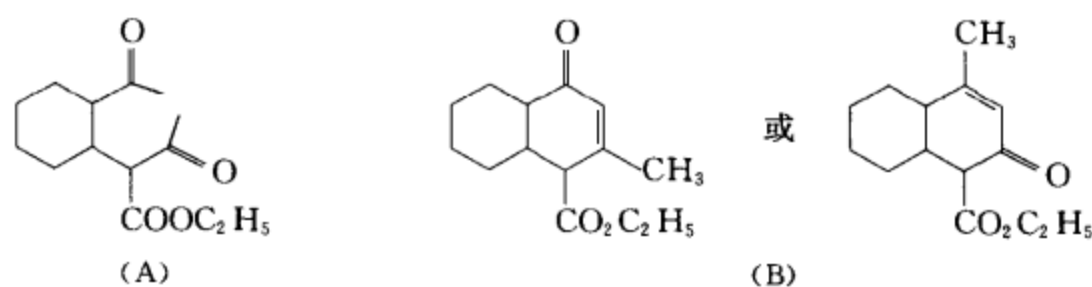
考核点 (1) 电开环反应; (2) D-A 反应; (3) 周环反应的立体选择规则。



考核点 (1) 酮式和烯醇式的互变异构; (2) 烯醇式的含量; (3) 酯化反应。



答案

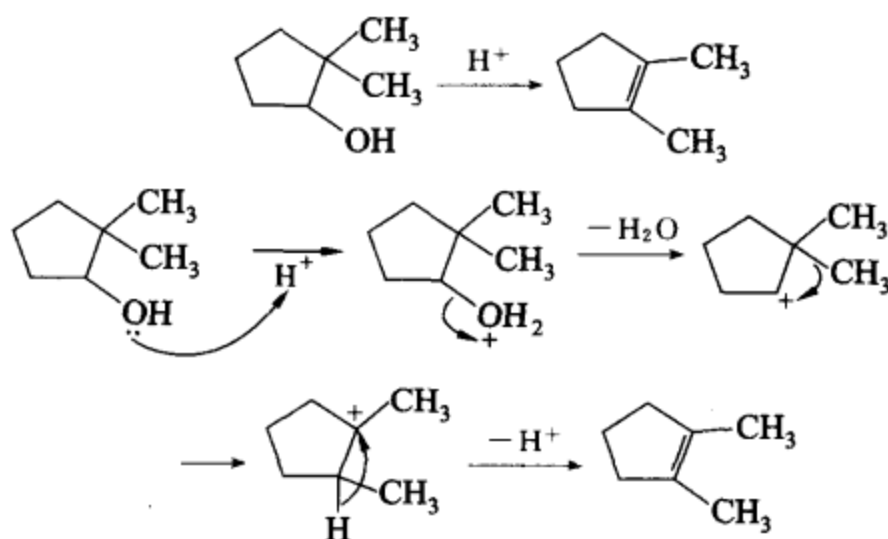


考核点 (1) 烯醇负离子的形成; (2) Michael 加成; (3) 分子内的羟醛缩合。

(VI) 反应机理题

实例一 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。

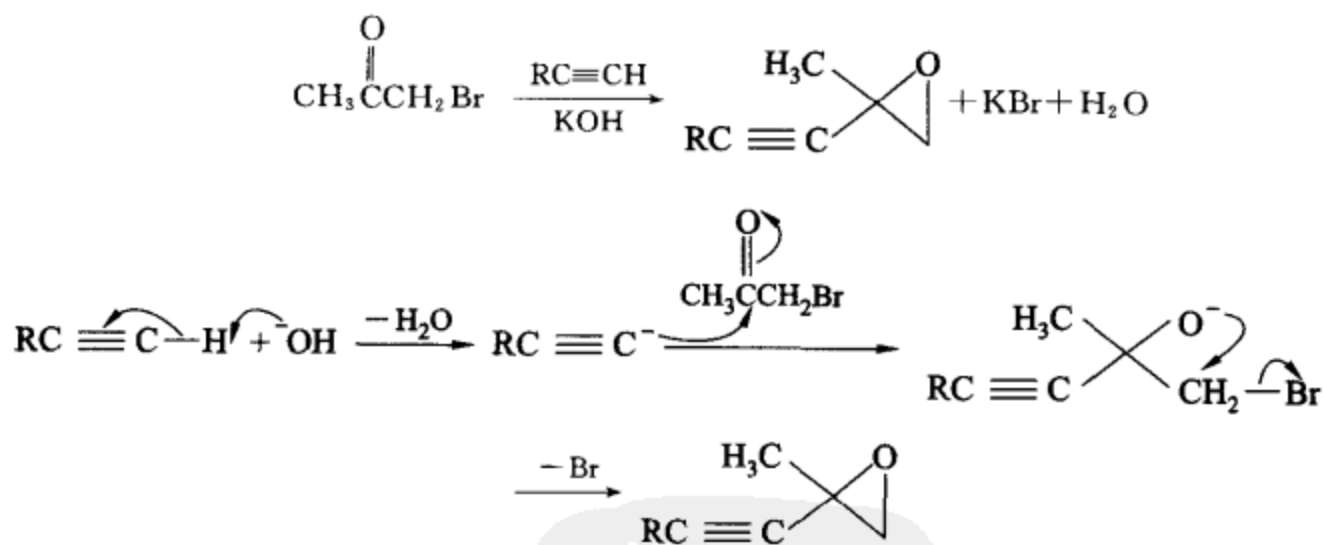
答案



考核点 E1 消除 碳正离子重排。

实例二 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。

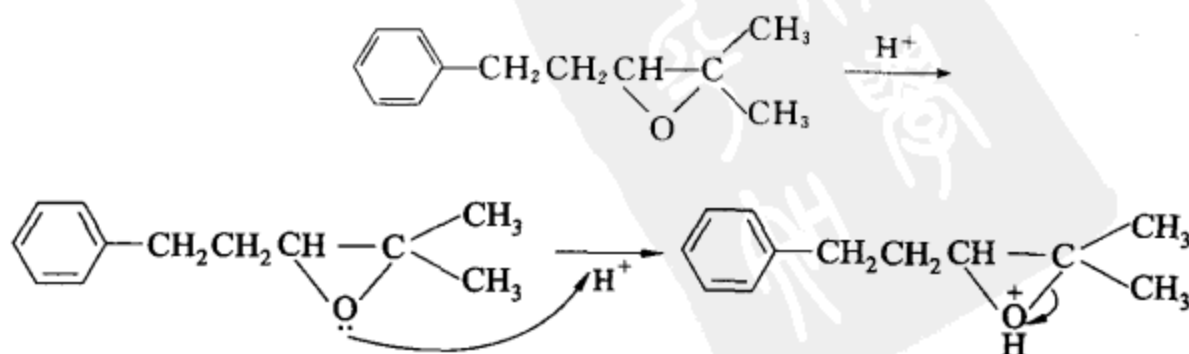
答案

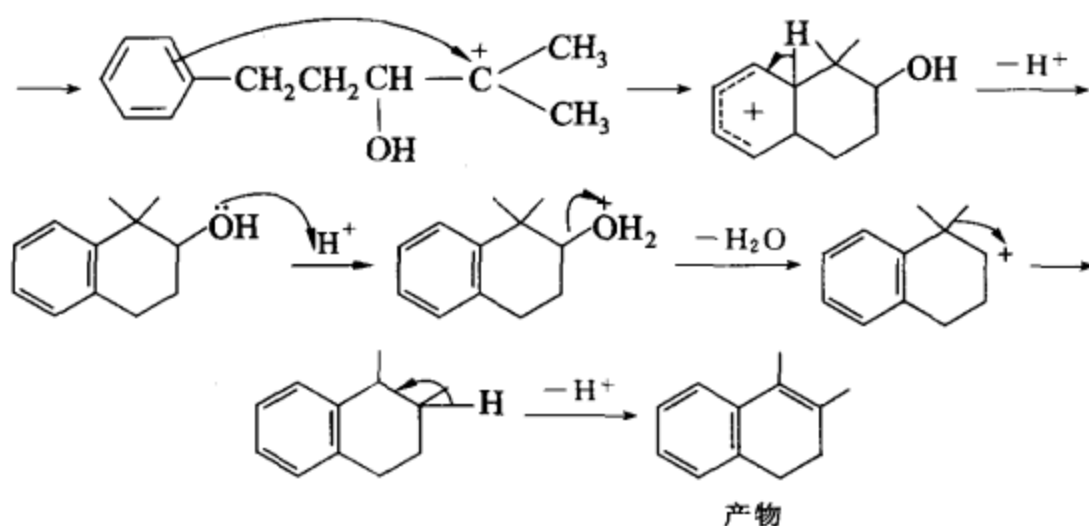


考核点 酸碱反应 亲核加成 分子内 S_N2。

实例三 写出下列反应的产物，并提出合理的、分步的反应机理。

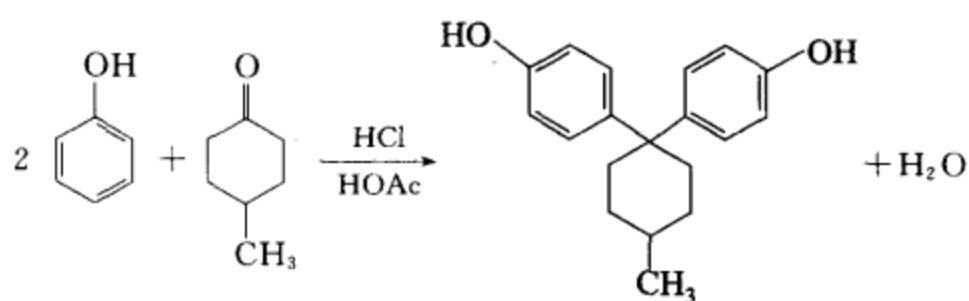
答案



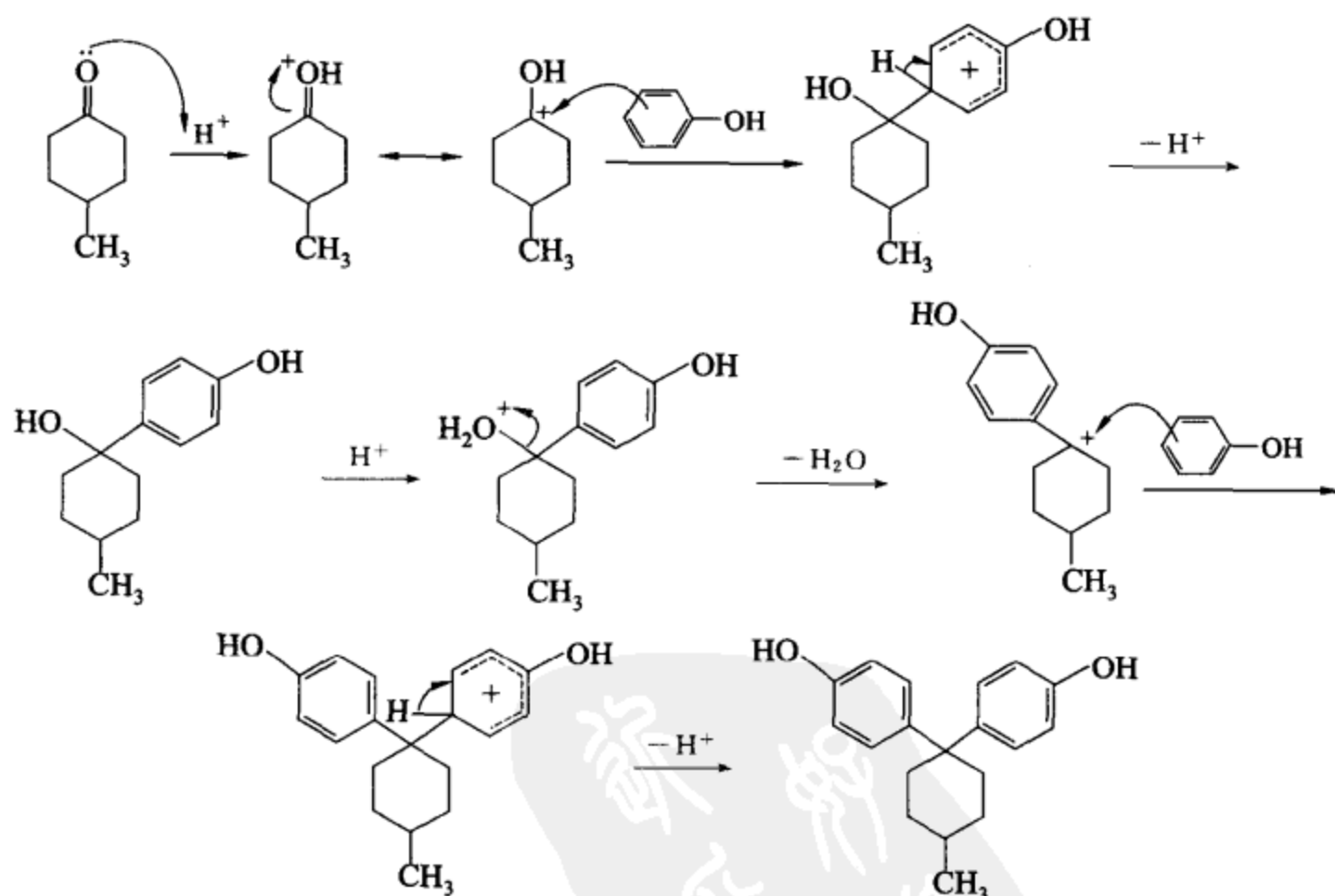


考核点 环氧化合物的酸性开环, 傅氏烷基化反应, 醇失水, 重排反应。

实例四 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。

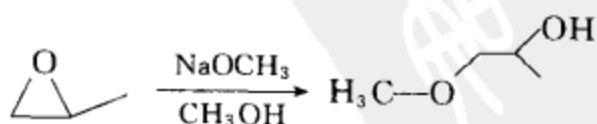


答案



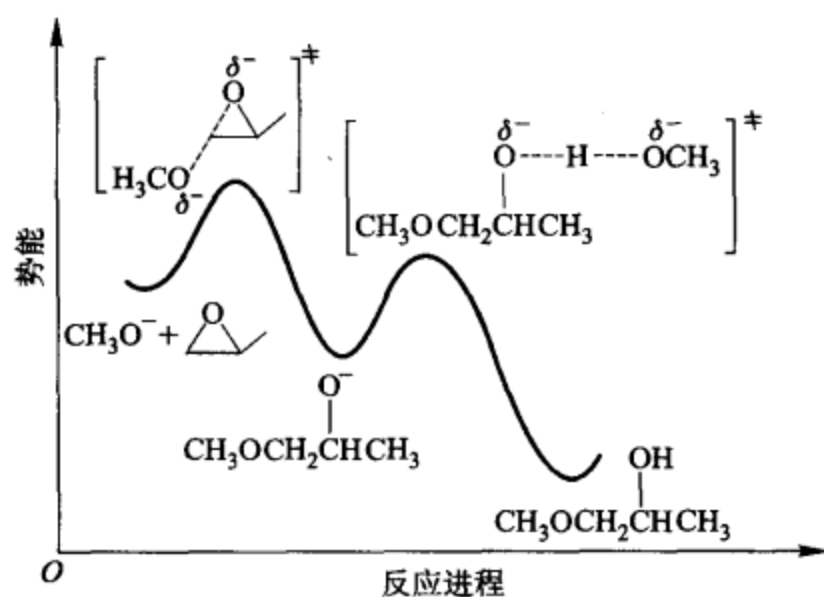
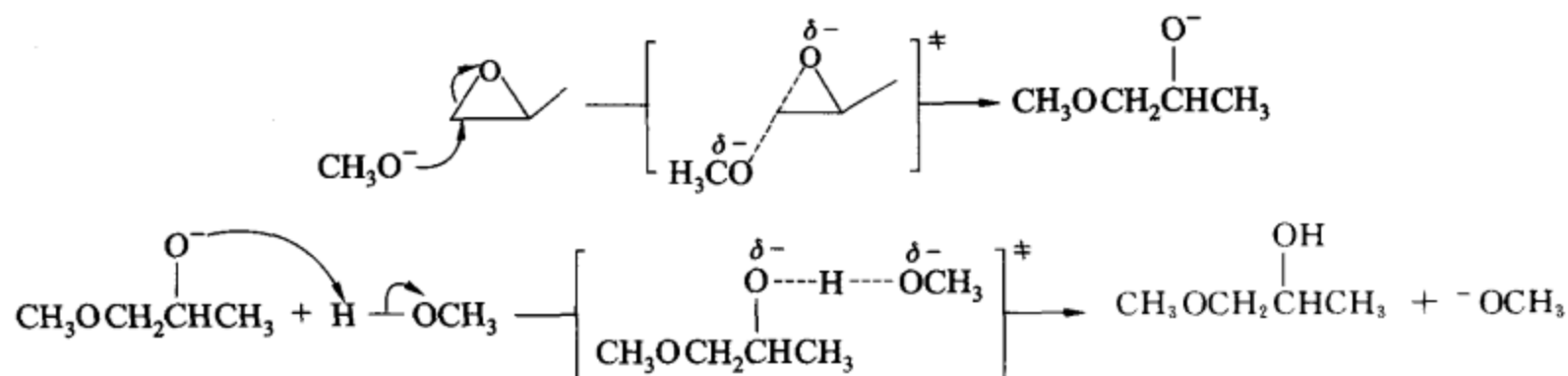
考核点 傅氏酰基化反应, 醇失水。

实例五 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。并画出相应的反应势能图。



答案

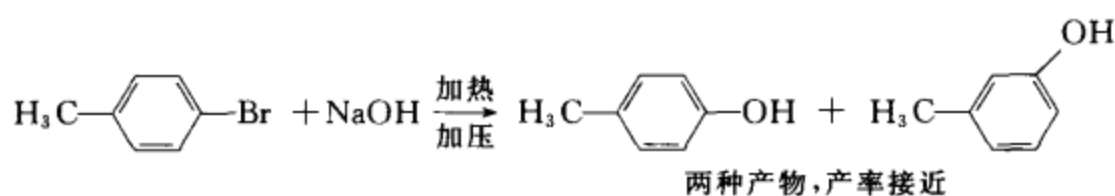
机理



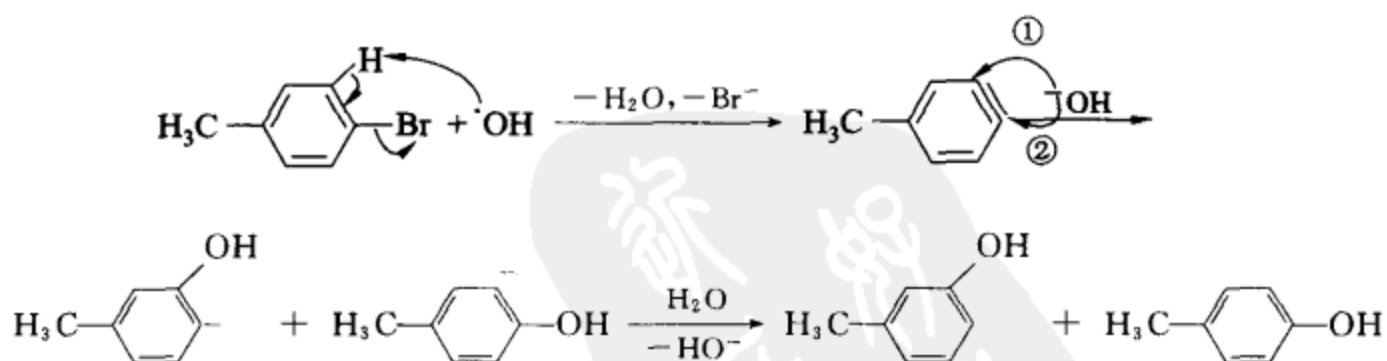
反应势能图

考核点 环氧化合物的碱性开环, $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 反应势能图的绘制。

实例六 根据下述实验事实: (1) 提出合理的、分步的反应机理。(2) 写出反应机理的名称。

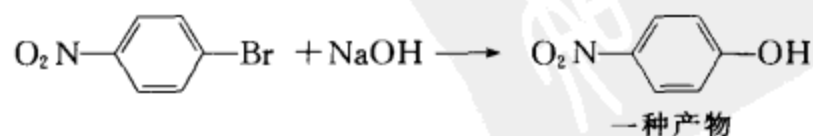


答案

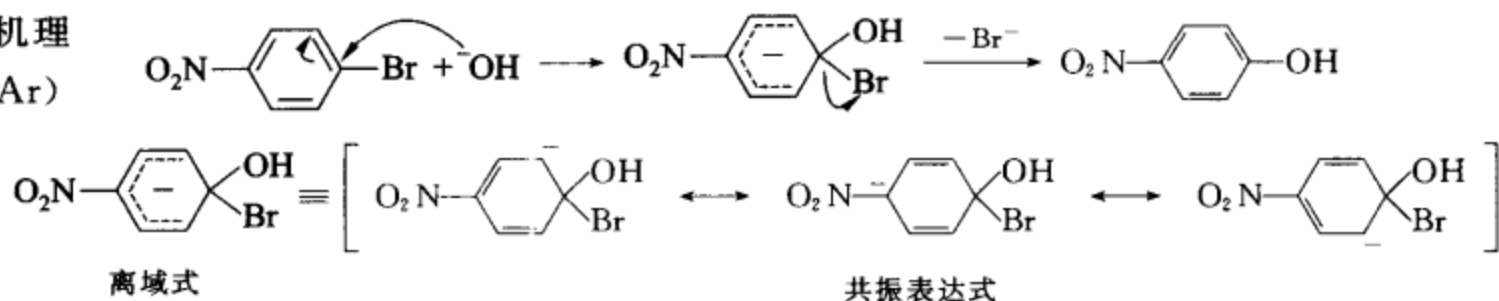


考核点 芳香亲核取代反应、苯炔中间体机理。

实例七 根据下述实验事实: (1) 提出合理的、分步的反应机理。(2) 写出反应机理的名称。

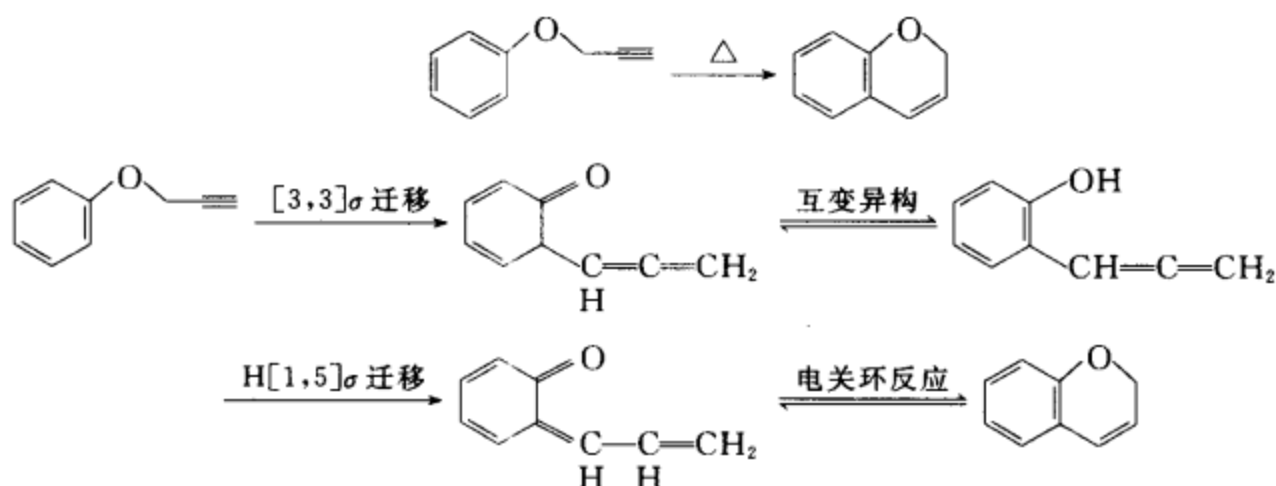


答案

反应机理
(S_N2Ar)考核点 芳香亲核取代反应, S_N2Ar 机理。

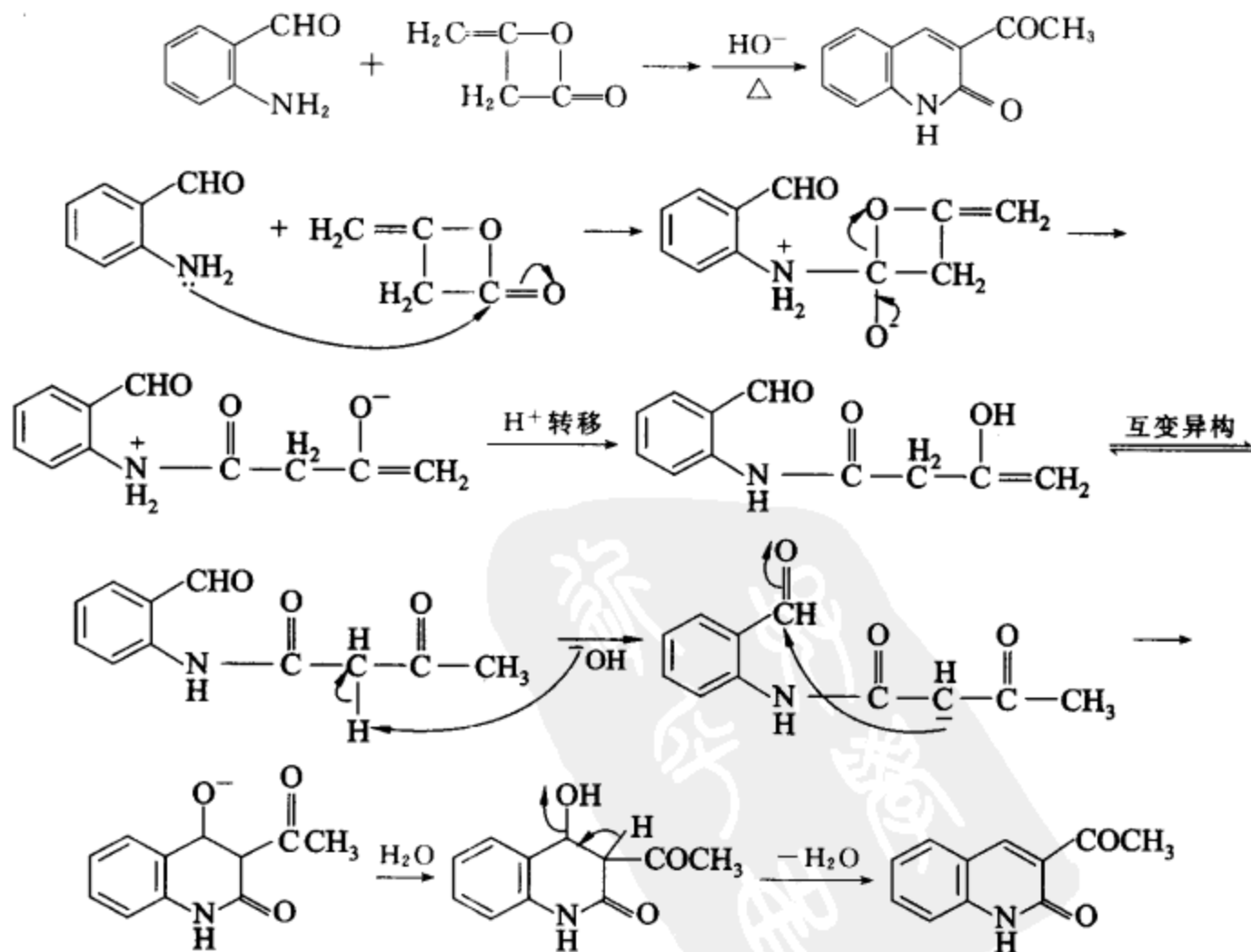
实例八 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。

答案

考核点 σ 迁移反应, 电环合反应。

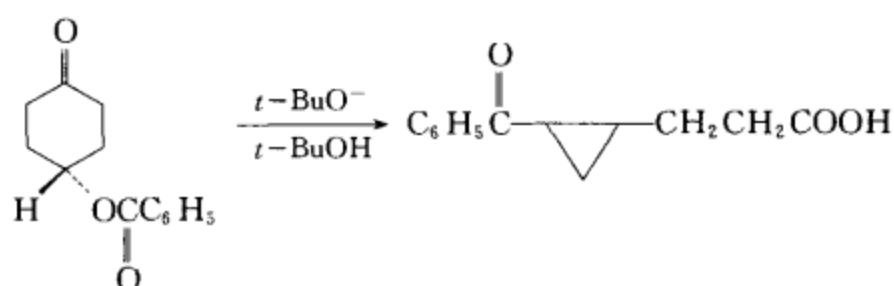
实例九 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。

答案

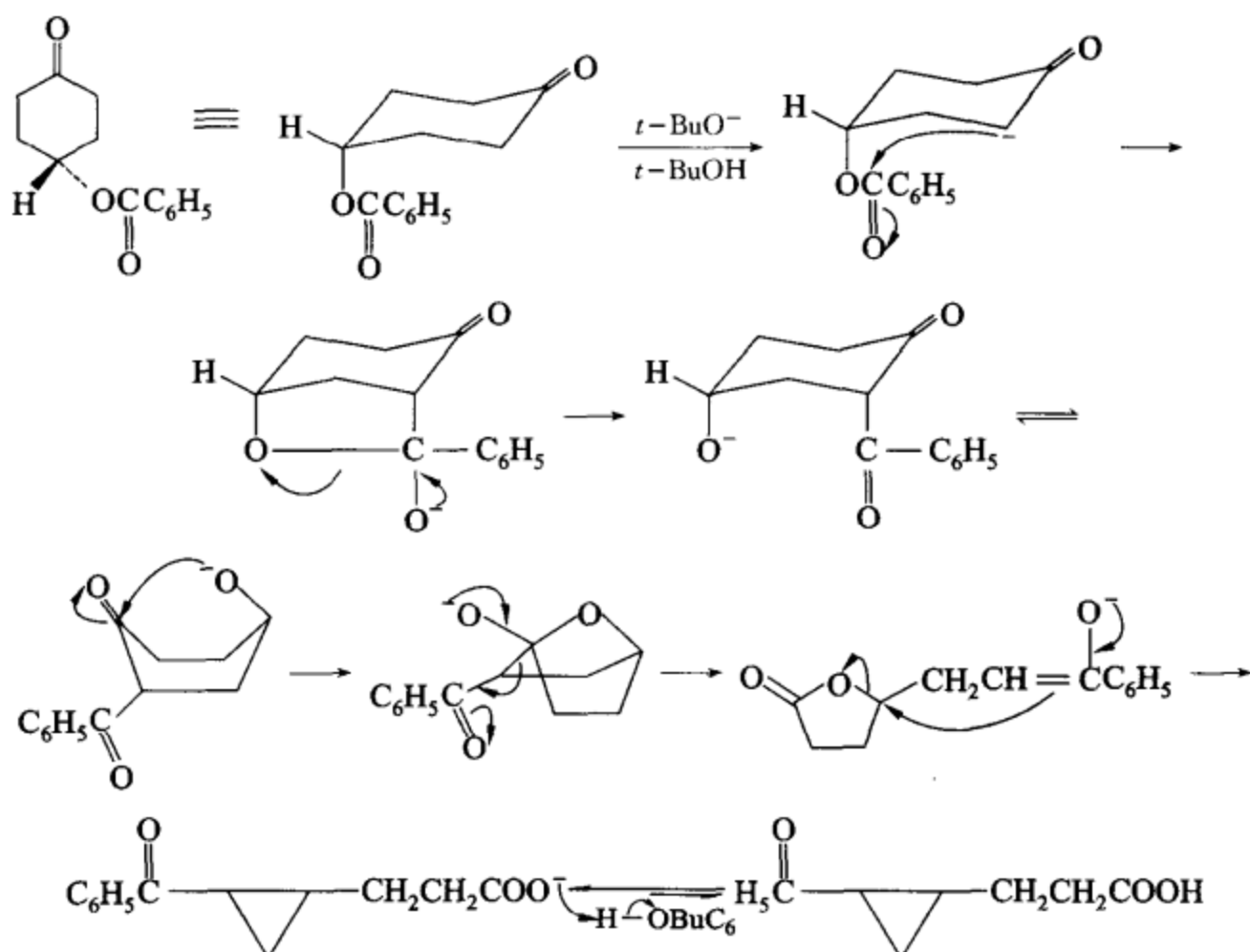


考核点 内酯的胺解, 酸碱反应, 互变异构, 醇醛缩合反应, 消除反应。

实例十 请为下列转换提出合理的、分步的反应机理。



答案



考核点 酮酯缩合, 构象转换, 亲核加成, 取代反应。

(VI) 测结构题

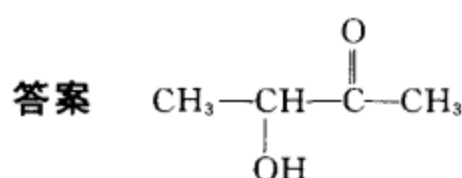
实例一 分子式为 $C_4H_8O_2$ 的化合物, 溶于 $CDCl_3$ 中, 测得 ^1H-NMR 谱, $\delta=1.35$ (双峰, 3H), $\delta=2.15$ (单峰, 3H), $\delta=3.75$ (单峰, 1H), $\delta=4.25$ (四重峰, 1H)。如溶在 D_2O 中测 ^1H-NMR 谱, 其谱图相同, 但在 3.75 的峰消失。此化合物的 IR 在 1720 cm^{-1} 处有强吸收峰。请写出此化合物的结构式。

分析: 1. 由分子式推出 $\Omega = (2 + 2 \times 4 + 0 - 8) / 2 = 1$;

2. 由 $\delta=2.15$ (单峰, 3H) 推出有甲基;

3. 由 $\delta=3.75$ (单峰, 1H), 但在 D_2O 中该峰消失推出有羟基;

4. 由 $\delta=1.35$ (双峰, 3H), $\delta=4.25$ (四重峰, 1H) 推出有 CH_3CH- 。

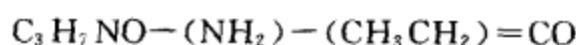


实例二 某化合物的分子式为 C_3H_7NO , 其 ^1H-NMR 谱为: 6.5 (宽单峰, 2H), 2.2 (四重峰, 2H), 1.2 (三重峰, 3H)。请推出该化合物的结构式。

分析: 1. 由分子式推出 $\Omega = (2 \times 3 + 1 - 7 + 2) / 2 = 1$,

2. 由 $\delta = 6.5$ (宽单峰, 2H) 推出有一 NH_2 ,

3. 由 $\delta = 2.2$ (四重峰, 2H), $\delta = 1.2$ (三重峰, 3H) 推出有 CH_3CH_2- 。



实例三 某化合物的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$, 其 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (在 D_2O 中) 为 7.2 (单峰, 5H), 3.7 (三重峰, 2H), 2.7 (三重峰, 2H) IR: 3350 cm^{-1} (宽), 3090 cm^{-1} , 3030 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 750 cm^{-1} 。请推出该化合物的结构式。

分析: 1. 由分子式推出 $\Omega = (2 \times 8 - 10 + 2) / 2 = 4$;

2. 由 $\delta = 7.2$ (单峰, 5H) 推出有 C_6H_5- ;

3. 由 $\delta = 3.7$ (三重峰, 2H) 2.7 (三重峰, 2H) 推出有一 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

4. 由红外 3350 cm^{-1} (宽) 推出有 OH , 3090 cm^{-1} , 3030 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 推出有 C-H , 1610 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 推出有 C_6H_5 , 1050 cm^{-1} 推出有 C-O , 750 cm^{-1} 推出为一取代。

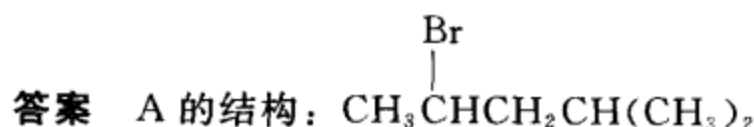


实例四 卤代烷 A 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$, 经 $\text{KOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 处理后, 将所得到的主要烯烃用臭氧氧化及还原性水解后得到 CH_3CHO 及 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ 。试推出卤代烷的结构。

分析: 1. 由分子式推出 $\Omega = 0$

2. 由用臭氧-氧化及还原性水解后得到 CH_3CHO 及 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, 推出中间化合物烯烃的结构为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

3. 由 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$, 经 $\text{KOH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 处理后得到 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$, 可推出 A 的结构。



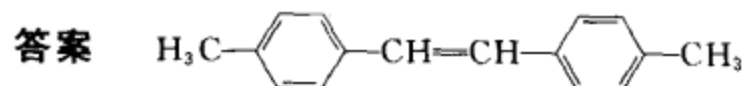
实例五 化合物 A 的分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$, 能使 Br_2-CCl_4 和稀冷 KMnO_4 溶液褪色, 在温和条件下催化加氢可以加一分子氢, 若用 KMnO_4 酸性溶液氧化, 则仅得到一种二元酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ (B), B 的一溴取代物只有一种。试推出该化合物的可能结构。

分析: 1. 由分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ 推出 $\Omega = 9$ 。

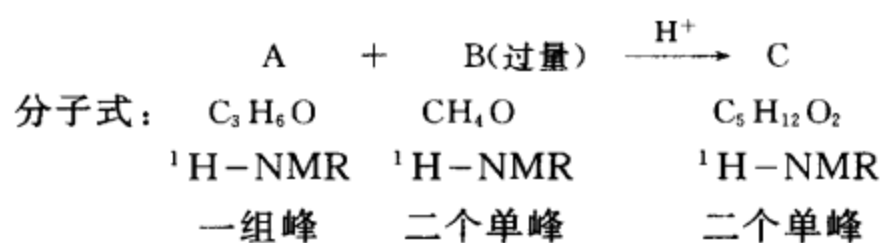
2. 由能使 Br_2-CCl_4 和稀冷 KMnO_4 溶液褪色, 在温和条件下催化加氢可以加一分子氢推出分子中有一个双键。

3. 由若用 KMnO_4 酸性溶液氧化, 则仅得到一种二元酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ 可推出化合物 A 的分子有对称性。

4. 由 B 的一溴取代物只有一种可推出该二元酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ 是对苯二甲酸。



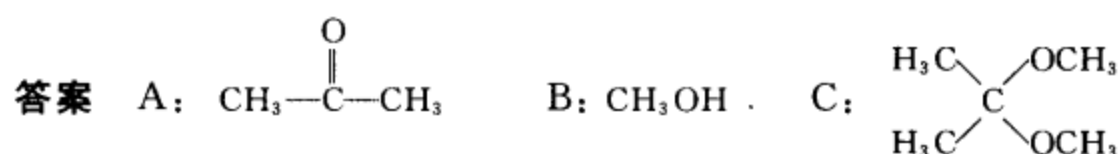
实例六 根据下列信息推测 A, B 和 C 的结构。



分析: A. 分子的不饱和度是 1, 分子中 6H 必须处于等价的化学环境, 所以只能是丙酮。

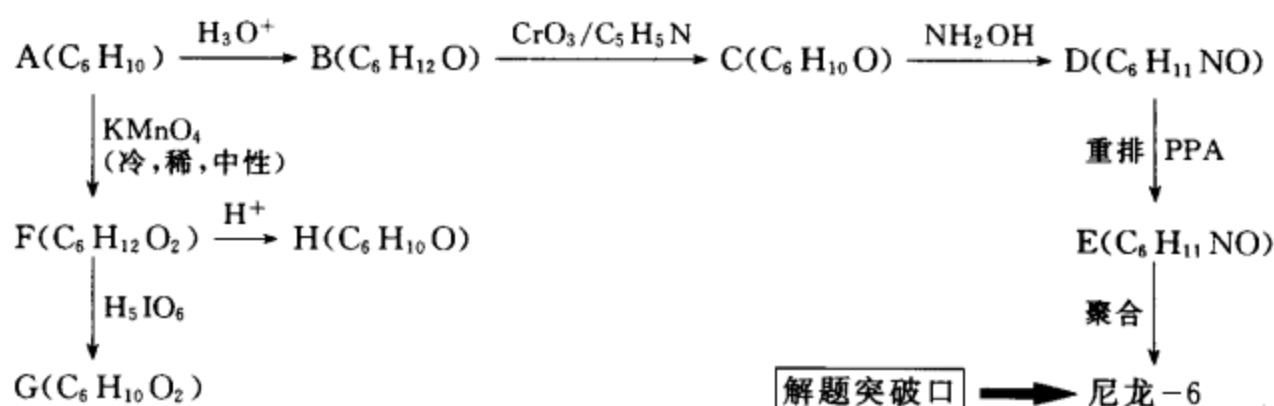
B. 分子的不饱和度为 0, 分子中又只有一个碳和两种环境的 H, 所以只可能是甲醇。

C. 分子的不饱和度是 0, 12 个 H 只有两个单峰, 说明分子必须高度对称, 两种不同环境的氢彼此必须保持一定的距离, 以保证互相不偶合, 所以该分子只能是醚和有一个四级碳。

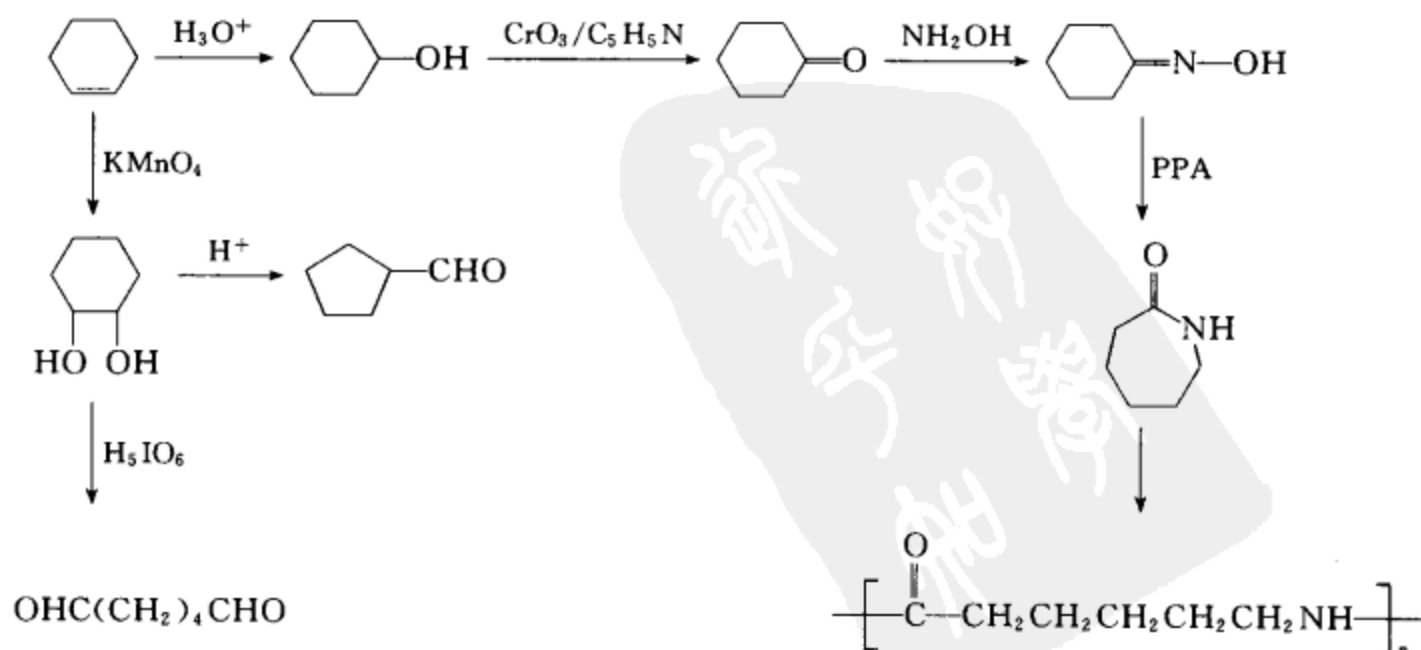


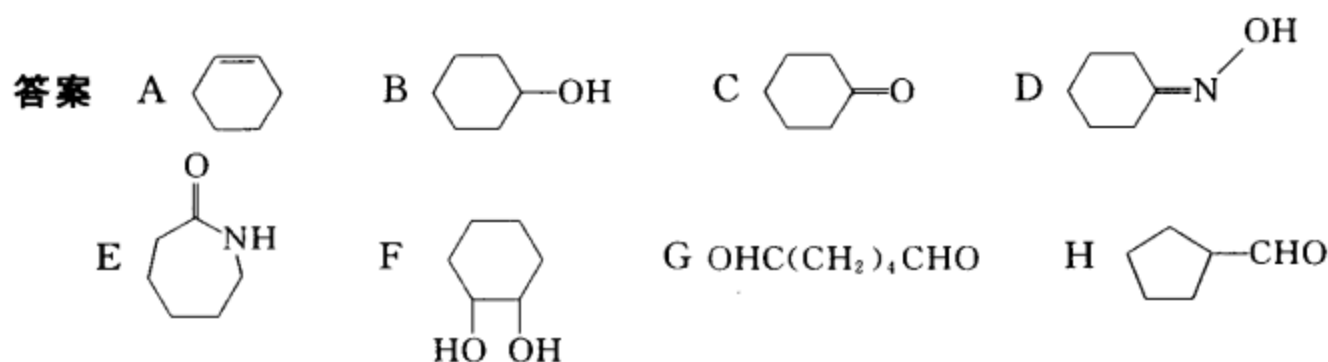
实例七 化合物 A (C_6H_{10}) 在酸性水溶液中转变为 B ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$), B 用 CrO_3 吡啶处理后得 C ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$), C 和羟胺反应得 D ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$), D 用多聚磷酸处理后得重排产物 E, E 是制备人造纤维尼龙 6 的单体。A 用冷的、稀的、中性的 KMnO_4 溶液处理后得 F ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$), F 用高碘酸氧化只得一种直链化合物 G ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$), F 用浓硫酸处理得 H ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$)。请写出 A ~ H 的结构式。

分析: 1. 数据整理



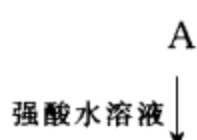
2. 从突破口着手, 逐步推出各个结构直至 A, 然后根据 A 和相应的反应条件, 逐步写出反应中间体 F 和最后的反应产物 G 和 H。





实例八 某含氧杂环化合物 A, 与强酸水溶液加热得到 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)$, B 与苯肼呈正反应, 与 Tollens、Fehling 试剂呈负反应, B 的红外光谱在 1715 cm^{-1} 有强吸收, 其核磁共振谱在 2.6 及 2.8 有两个单峰, 其面积比为 2:3。请写出 A 与 B 的结构式。

分析:



$\Omega=2$

红外光谱 1715 cm^{-1} 有强吸收

$\text{C}=\text{O}$

核磁共振谱在 2.6 及 2.8 有两个单峰, 其面积比为 2:3

两个甲基, 两个亚甲基, 分子对称

与苯肼呈正反应

有醛或酮的羰基

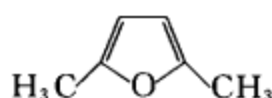
与 Tollens、Fehling 试剂呈负反应

无醛基

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 - 2(\text{CH}_3) - 2(\text{CH}_2) - (\text{C}=\text{O}) = 0$$

答案 B 的结构式为 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$

A 的结构式为



实例九 某化合物 A($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$) 能溶于氢氧化钠水溶液, 但不溶于碳酸氢钠水溶液, 与溴水作用生成二溴化物 B($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$)。A 的光谱数据如下: IR/ cm^{-1} , 3 600~3 250(宽), 1 602, 1 498, 1 383, 1 378, 830。 $^1\text{H-NMR}$ δ : 1.3(单峰), 4.9(单峰), 7.9(对称多重峰), 其面积比为 9:1:4。请写出 A 与 B 的结构式。

分析: 1. $\text{A}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})$ $\Omega=4$

2. 能溶于氢氧化钠水溶液, 但不溶于碳酸氢钠水溶液, 可能是酚。

3. IR/ cm^{-1} , 3 600~3 250(宽),

有羟基

1 602, 1 498

有苯环

1 378, 830

有对位二取代苯

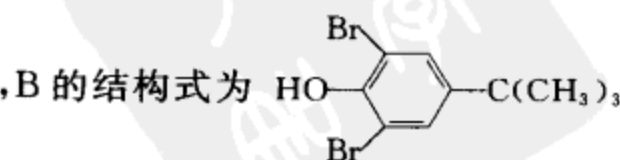
4. $^1\text{H-NMR}$ δ : 1.3(单峰), 4.9(单峰),

有叔丁基

7.9(对称多重峰), 其面积比为 9:1:4,

$$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{OH} - \text{C}_6\text{H}_4 = 0$$

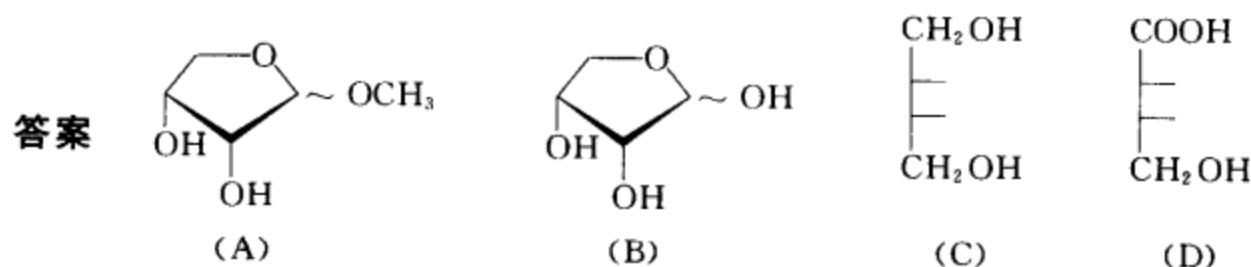
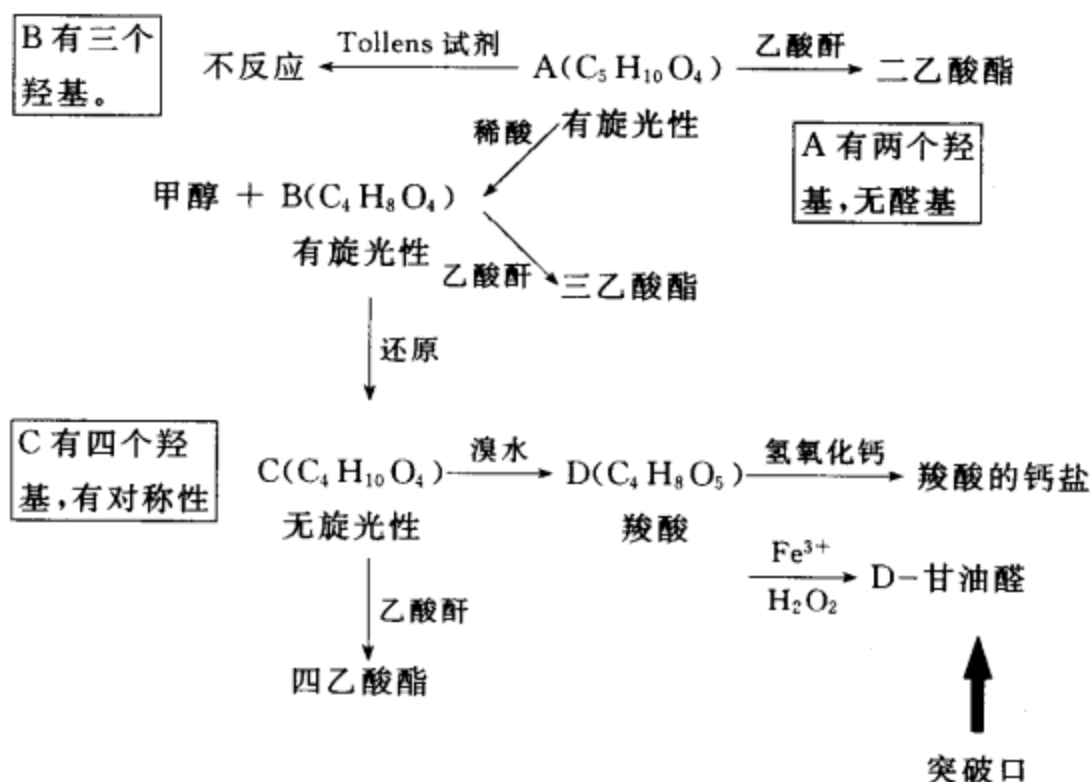
答案 A 的结构式为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$



实例十 某化合物 A($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$) 有旋光性, 和乙酸酐反应生成二乙酸酯, 但不能与 Tollens 试剂

反应, A 用稀酸处理得甲醇和 B($C_4H_8O_4$), 后者有旋光性, 和乙酸酐反应生成三乙酸酯, B 经还原生成无旋光性的 C($C_4H_{10}O_4$), 后者和乙酸酐反应生成四乙酸酯, B 用溴水温和氧化得产物 D, D 是一个羧酸($C_4H_8O_5$), 此羧酸的钙盐用 H_2O_2, Fe^{3+} 处理得 D-甘油醛。请推测 A, B, C, D 的结构式。

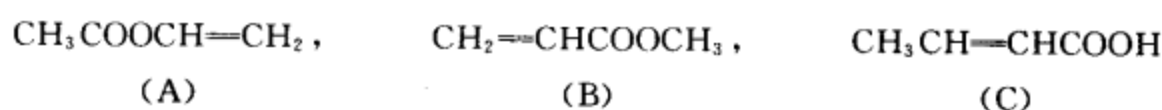
数据整理和分析:



实例十一 根据下列数据判断化合物的结构并作出分析:

分子式: $C_4H_6O_2$ IR/ cm^{-1} 3 070, 1 765, 1 649, 1 370, 1 225, 1 140, 955, 880

可能的结构:



分析和答案 1. 没有 $-OH$ 吸收峰, 所以不可能是(C)。

2. 没有 1720 cm^{-1} 吸收峰(α, β -不饱和酸酯的羰基峰), 所以不可能是(B)。

3. 与(A)的 IR 数据相符, 所以, 可能的结构是(A)。

3070 cm^{-1} (不饱和化合物的 C—H 峰) 1765 cm^{-1} (酯的羰基峰)

1649 cm^{-1} (C=C 吸收峰) 1370 cm^{-1} (乙酰基中的甲基)

$1225\text{ cm}^{-1}, 1140\text{ cm}^{-1}$ (C—O—C) $955\text{ cm}^{-1}, 880\text{ cm}^{-1}$ (乙烯基的面外弯曲)

实例十二 指出下列两个化合物在核磁共振图谱中有哪些相似之处?



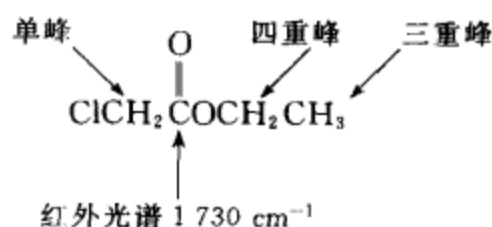
分析和答案 下列相似之处:

1. 在 $\delta 7.0$ 附近都有较对称的苯环氢的吸收峰。
2. 都有活泼氢的吸收峰, 该吸收峰在重水交换时消失。
3. 甲基峰和亚甲基峰都为不偶合的单峰。

实例十三 某化合物 A ($C_4H_7ClO_2$), 其核磁共振有 a, b, c 三组峰, a 在 $\delta 1.25$ 处有一个三重峰, b 在 3.95 处有一个单峰, c 在 4.21 处有一个四重峰。红外光谱在 1730 cm^{-1} 区域有一强的吸收峰。化合物 B ($C_5H_{10}O$), 其核磁共振有 a', b' 二组峰, a' 在 $\delta 1.05$ 处有一个三重峰, b 在 2.47 处有一个四重峰, 红外光谱在 1700 cm^{-1} 附近有特征吸收峰。A 与 B 在 Zn 作用下于苯中反应, 然后再水解得化合物 C ($C_9H_{18}O_3$), C 在 H^+ 催化作用下加热得 D ($C_9H_{16}O_2$), C 先用 NaOH 水溶液处理, 然后再酸化得化合物 E ($C_7H_{14}O_3$)。请根据上述事实推测化合物 A, B, C, D, E 的结构简式。

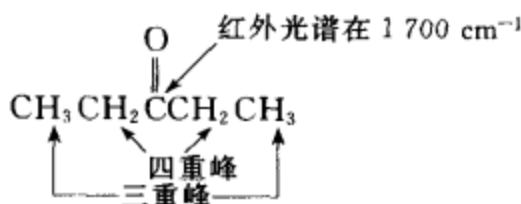
分析和答案 1. 根据 A 的光谱数据确定 A 的结构:

某化合物 A ($C_4H_7ClO_2$), 其核磁共振有 a, b, c 三组峰, a 在 $\delta 1.25$ 处有一个三重峰, b 在 3.95 处有一个单峰, c 在 4.21 处有一个四重峰。红外光谱在 1730 cm^{-1} 区域有一强的吸收峰。



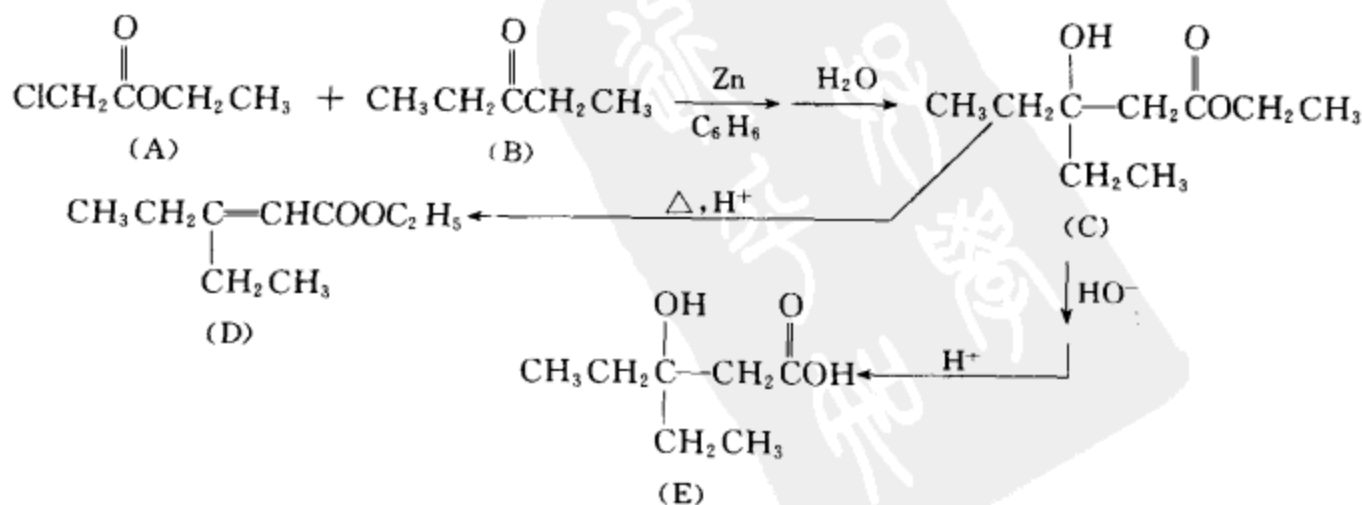
2. 根据 B 的光谱数据确定 B 的结构:

化合物 B ($C_5H_{10}O$), 其核磁共振有 a', b' 二组峰, a' 在 $\delta 1.05$ 处有一个三重峰, b 在 2.47 处有一个四重峰, 红外光谱在 1700 cm^{-1} 附近有特征吸收峰。



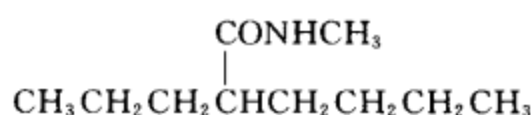
3. 根据实验事实写出反应方程式, 并推测化合物 C, D, E 的结构简式。

A 与 B 在 Zn 作用下于苯中反应, 然后再水解得化合物 C ($C_9H_{18}O_3$), C 在 H^+ 催化作用下加热得 D ($C_9H_{16}O_2$), C 先用 NaOH 水溶液处理, 然后再酸化得化合物 E ($C_7H_{14}O_3$)。

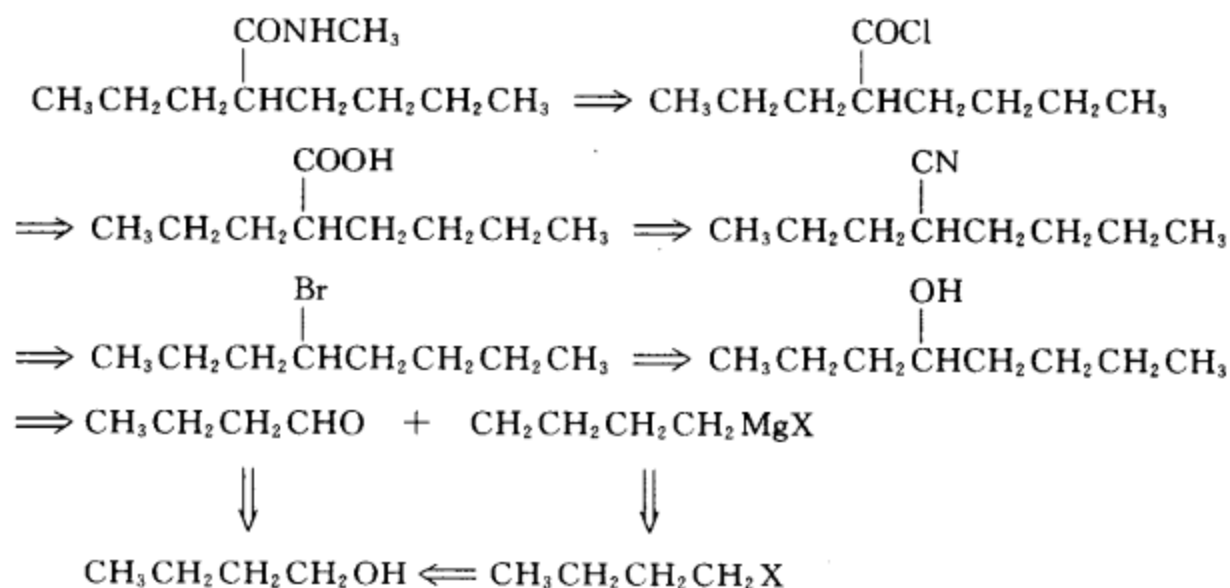


(Ⅶ) 合成题

实例一 选用不超过四个碳的有机物为起始原料合成目标化合物。

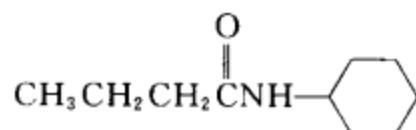


逆合成分析:

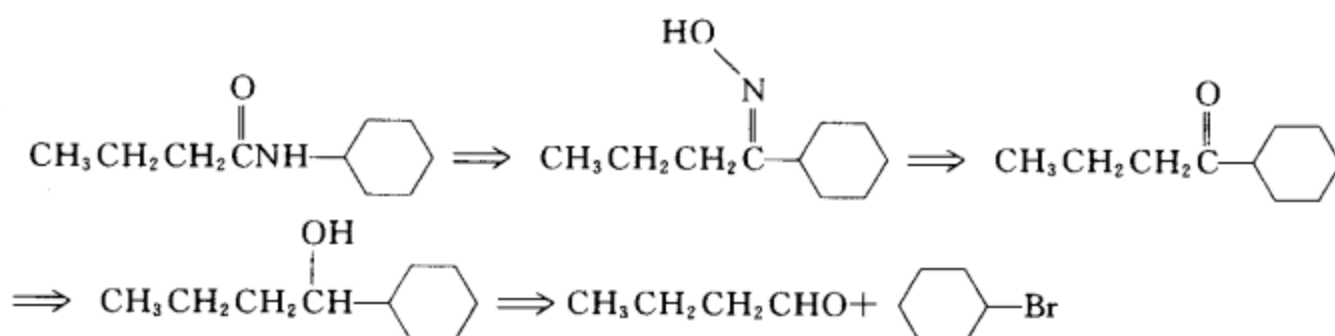


合成路线(略)

实例二 选用不超过六个碳的有机物为起始原料合成目标化合物。

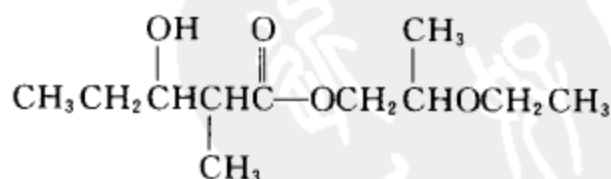


逆合成分析:

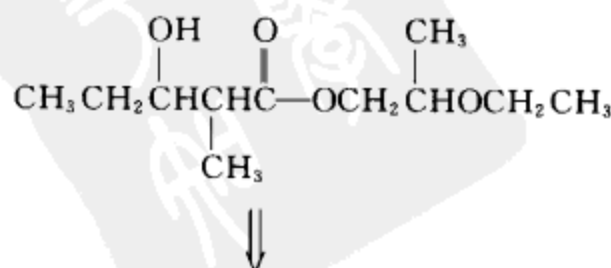


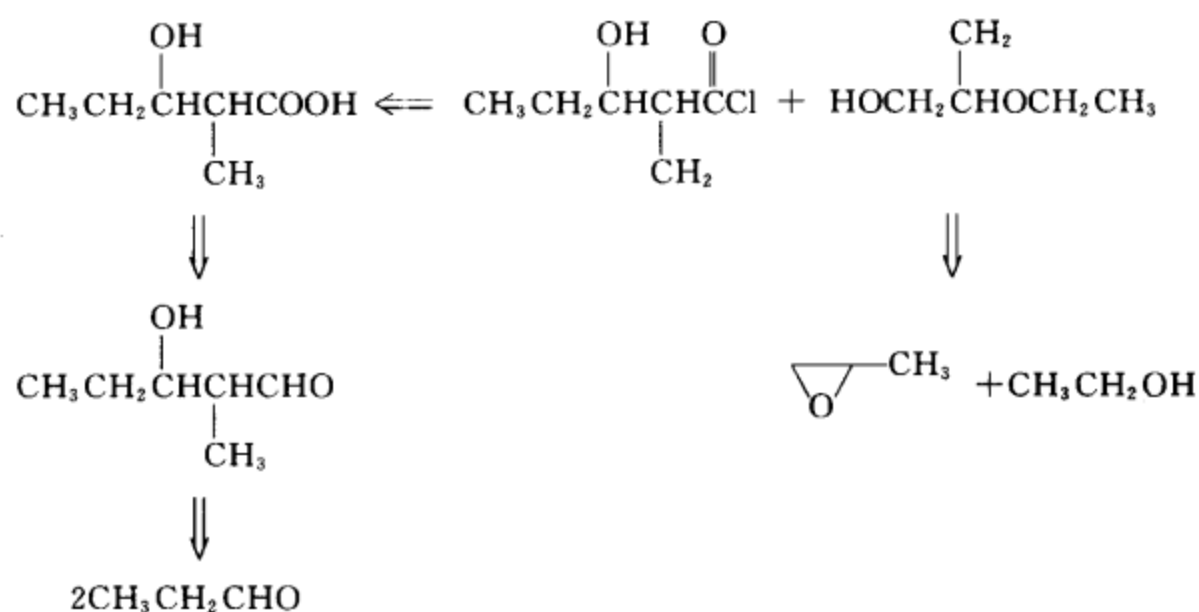
合成路线(略)

实例三 选用不超过四个碳的有机物为起始原料合成目标化合物。

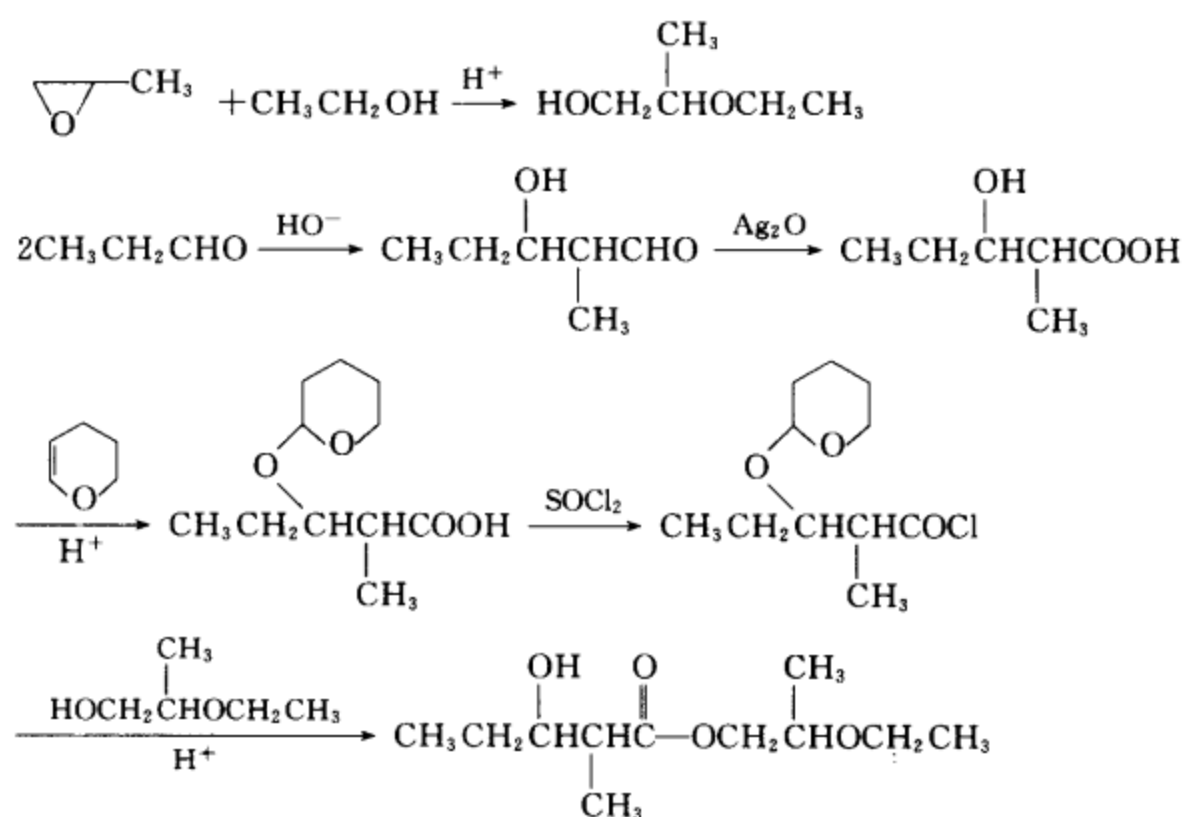


逆合成分析:



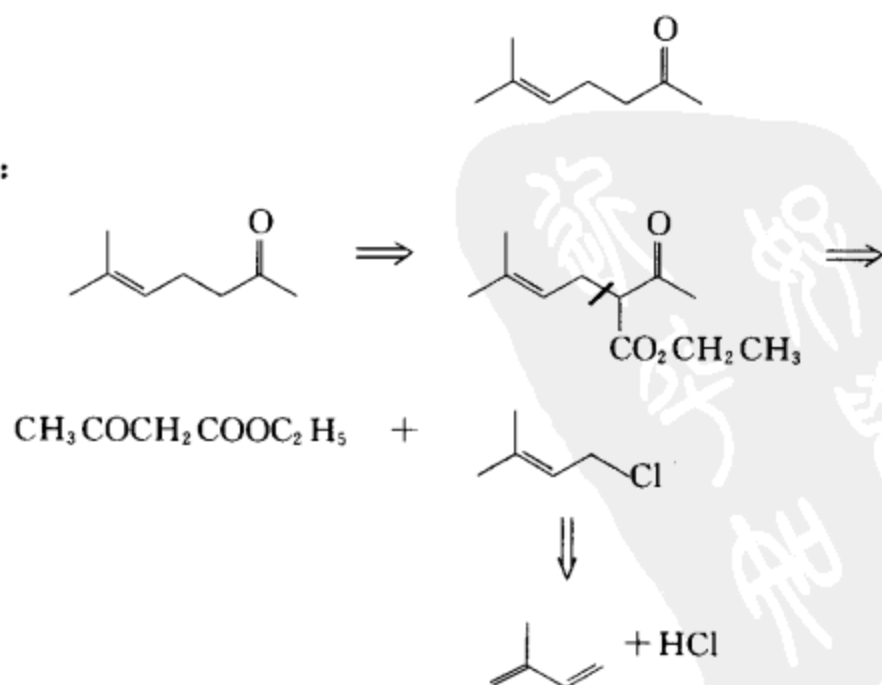


合成路线:

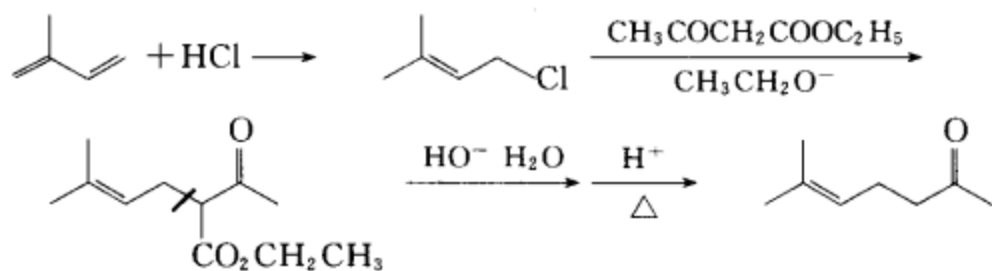


实例四 选常用的有机物为起始原料合成目标化合物。

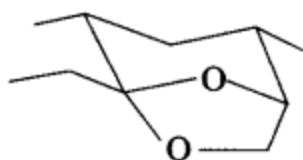
逆合成分析：



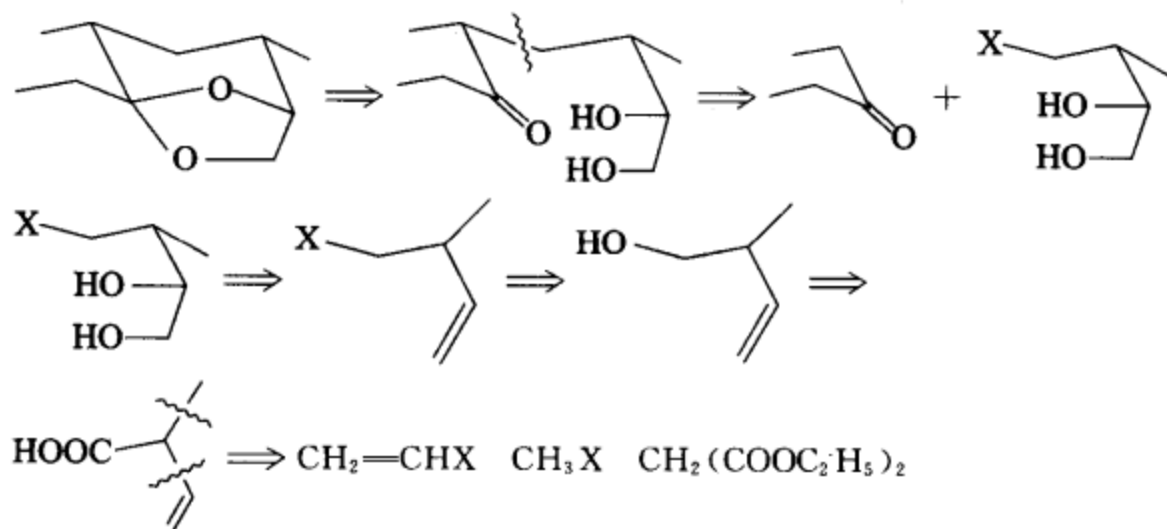
合成路线:



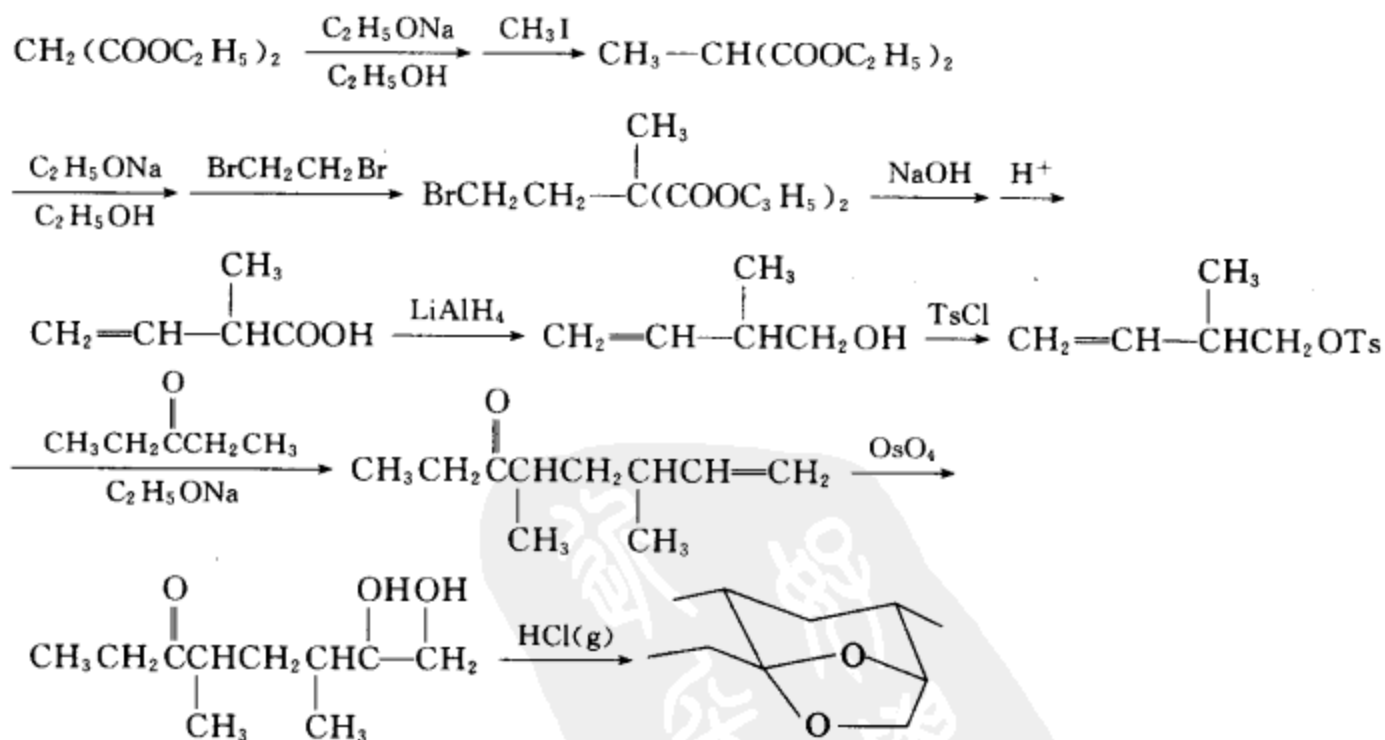
实例五 选常用的有机物为起始原料合成目标化合物。



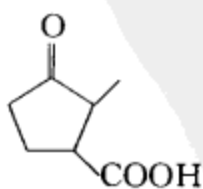
逆合成分析:



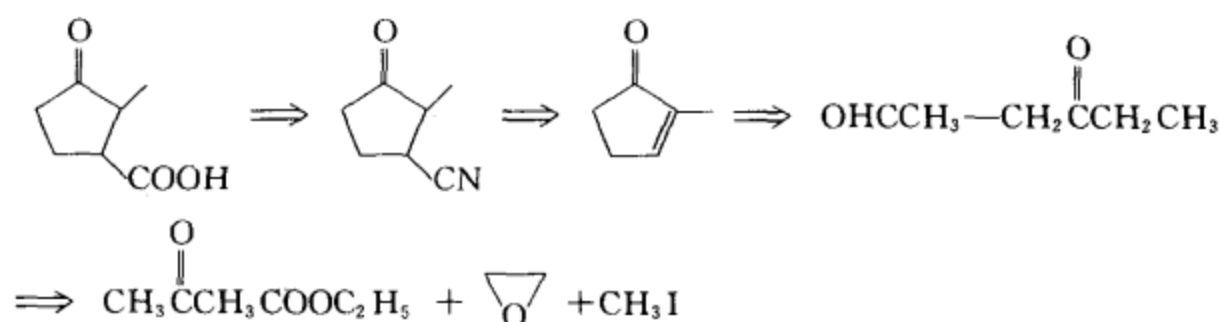
合成路线:



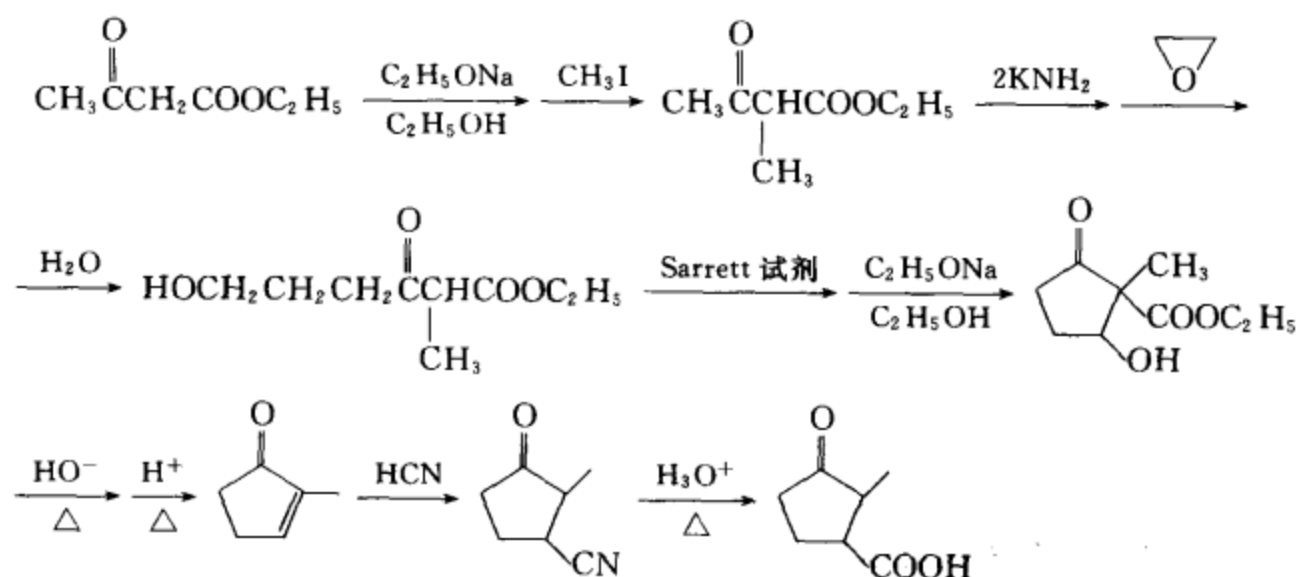
实例六 选常用的有机物为起始原料合成目标化合物。



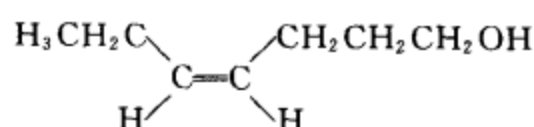
逆合成分析:



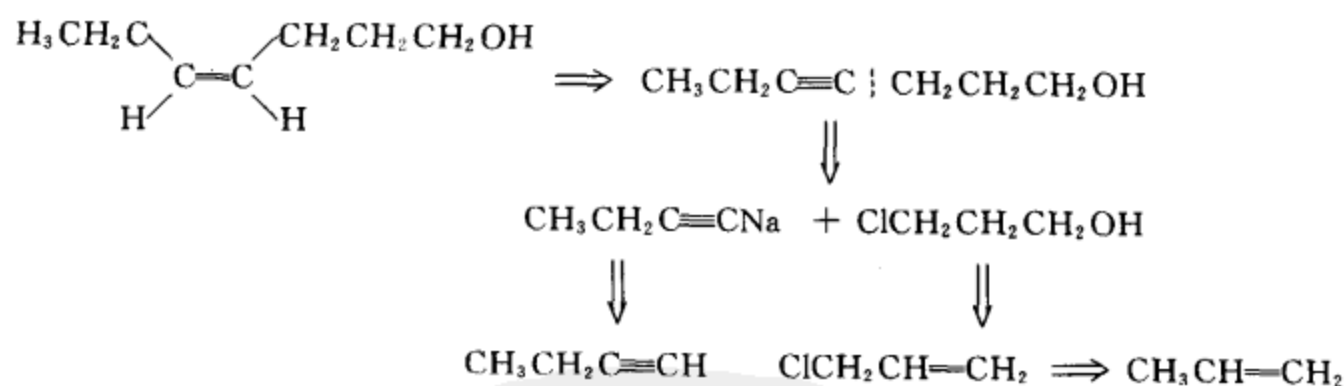
合成路线:



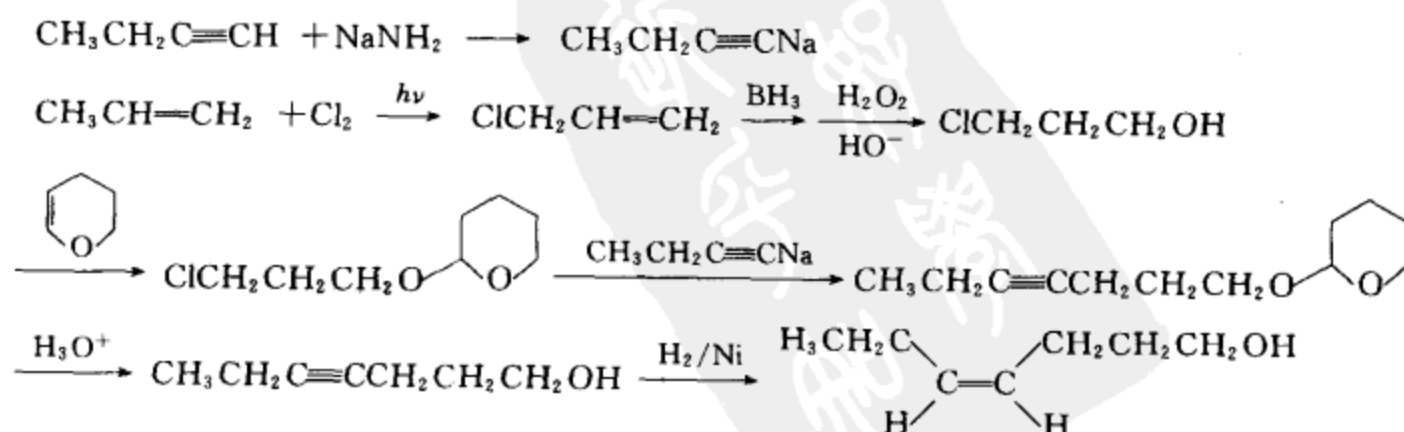
实例七 用不超过四个碳的有机物合成:



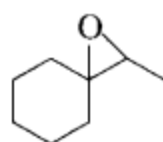
逆合成分析:



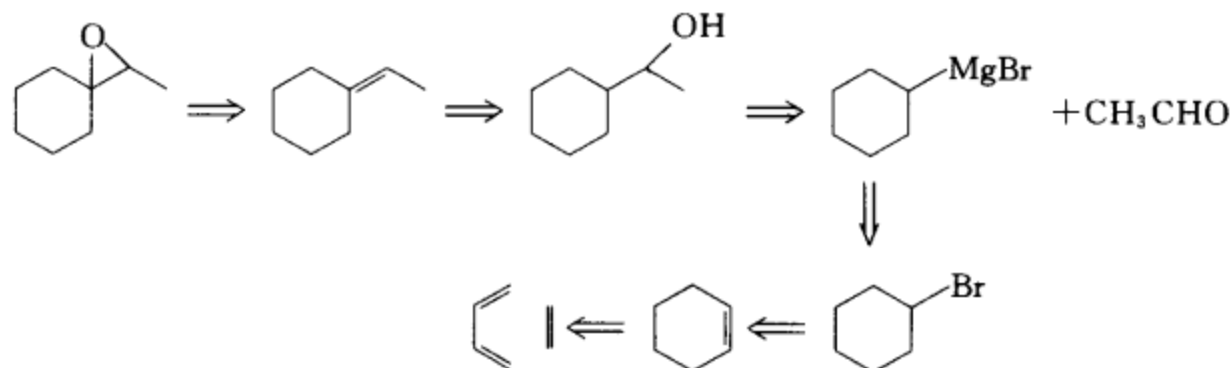
合成路线:



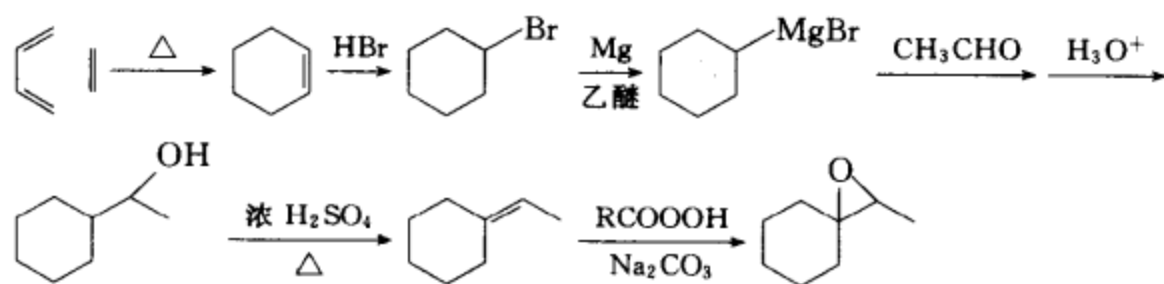
实例八 用不超过四个碳的有机物合成:



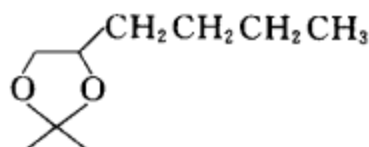
逆合成分析:



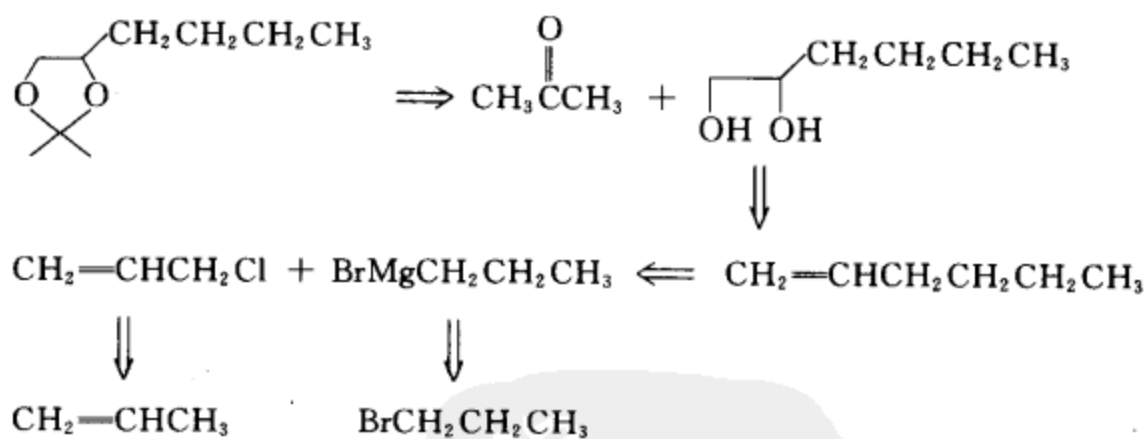
合成路线:



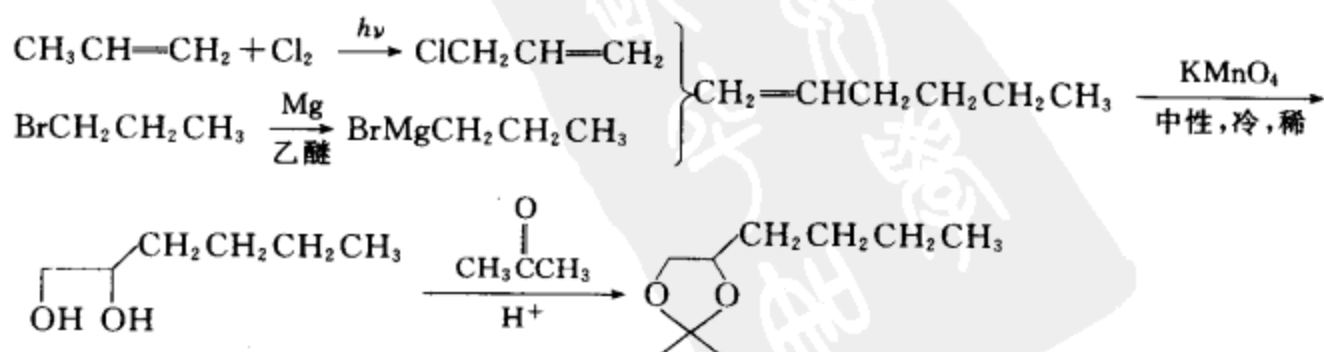
实例九 用不超过四个碳的有机物合成:



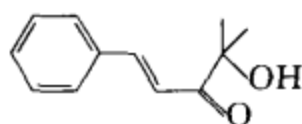
逆合成分析:



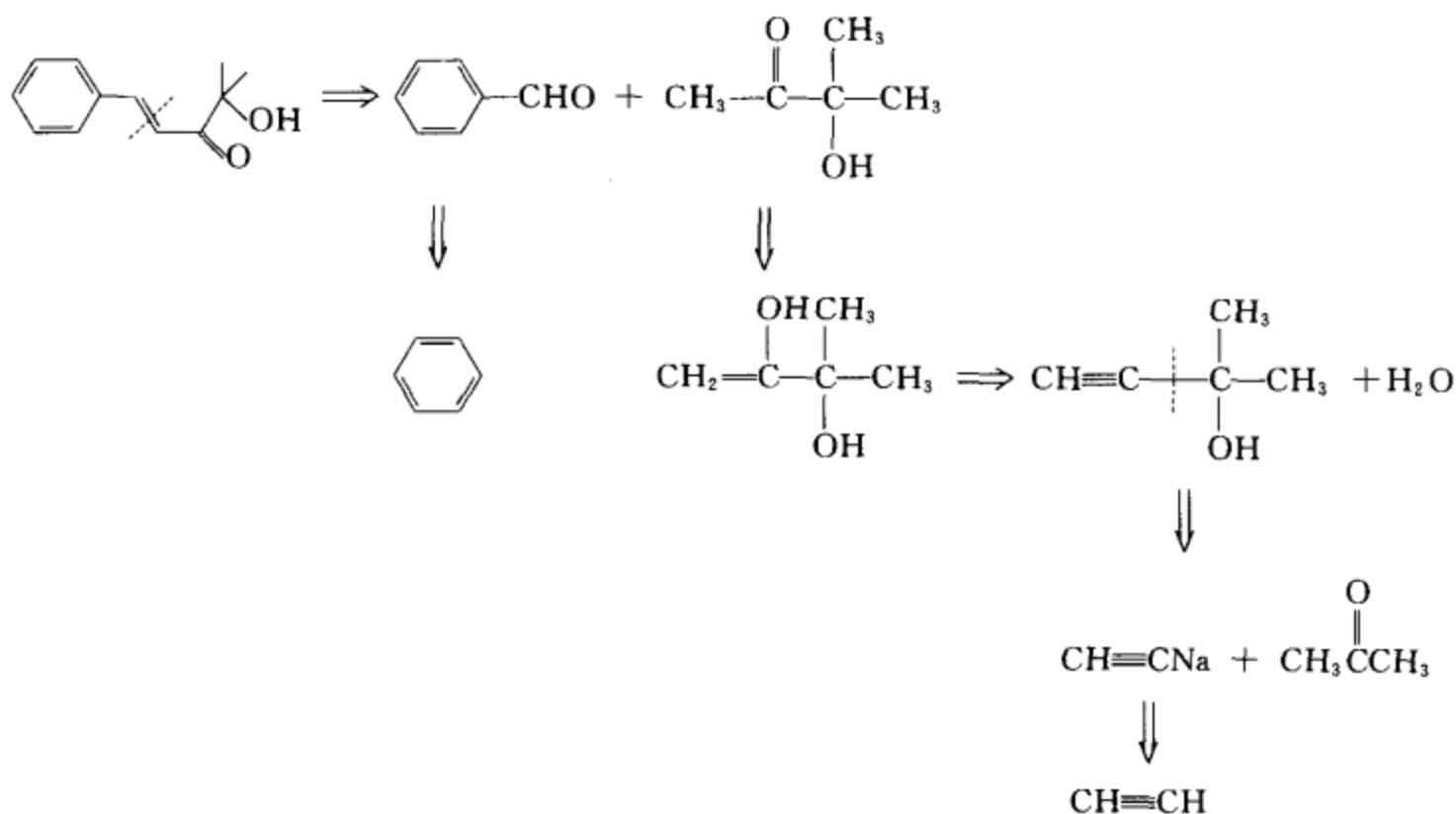
合成路线:



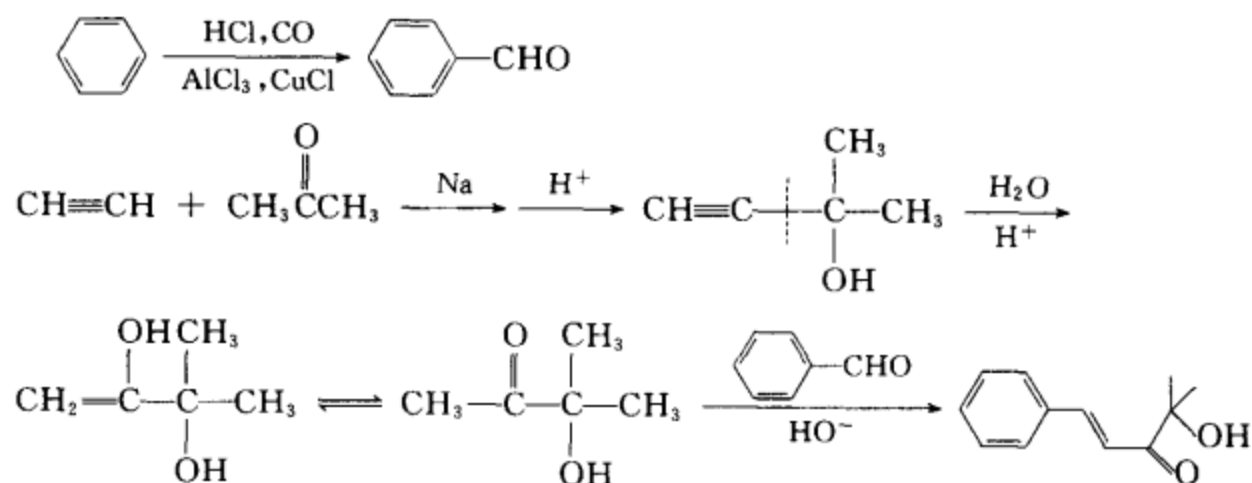
实例十 用苯和不超过四个碳的有机物合成:



逆合成分析:

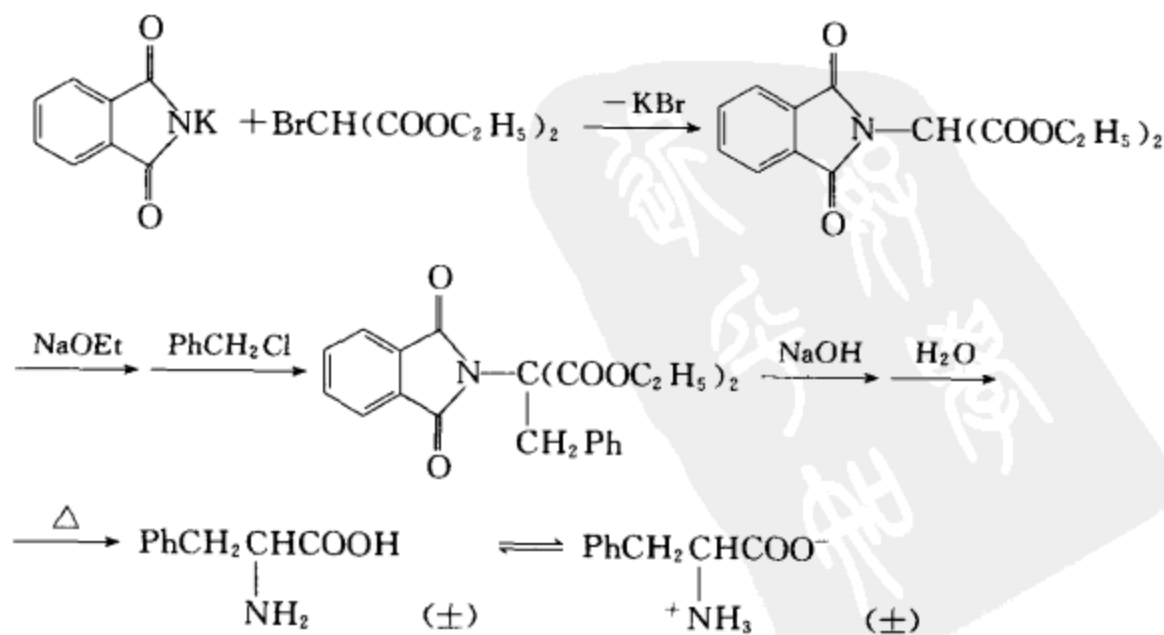


合成路线:

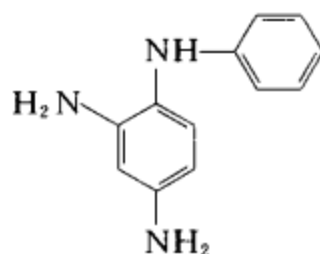


实例十一 有邻苯二甲酰亚胺钾、 α -溴代丙二酸二乙酯和苄氯合成(±)苯丙胺酸。

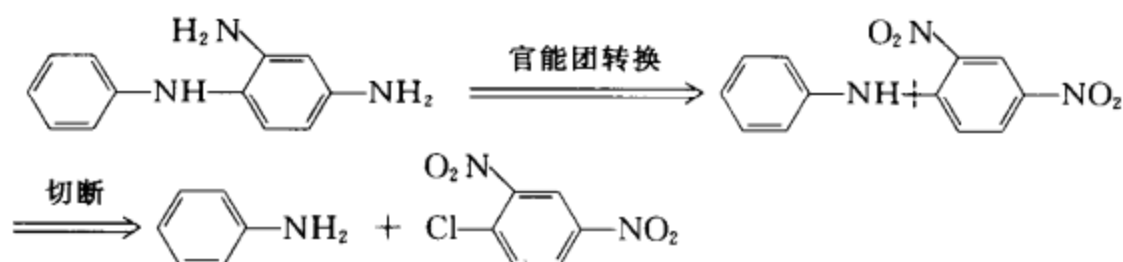
合成路线:



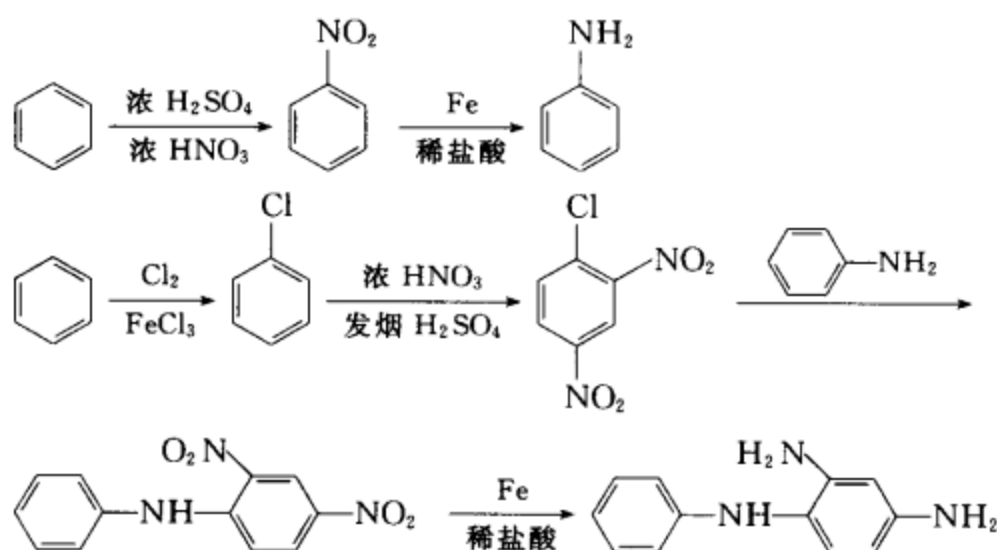
实例十二 选用苯和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物：



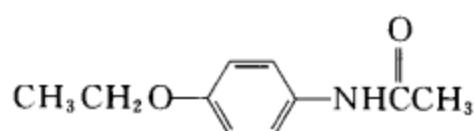
逆合成分析：



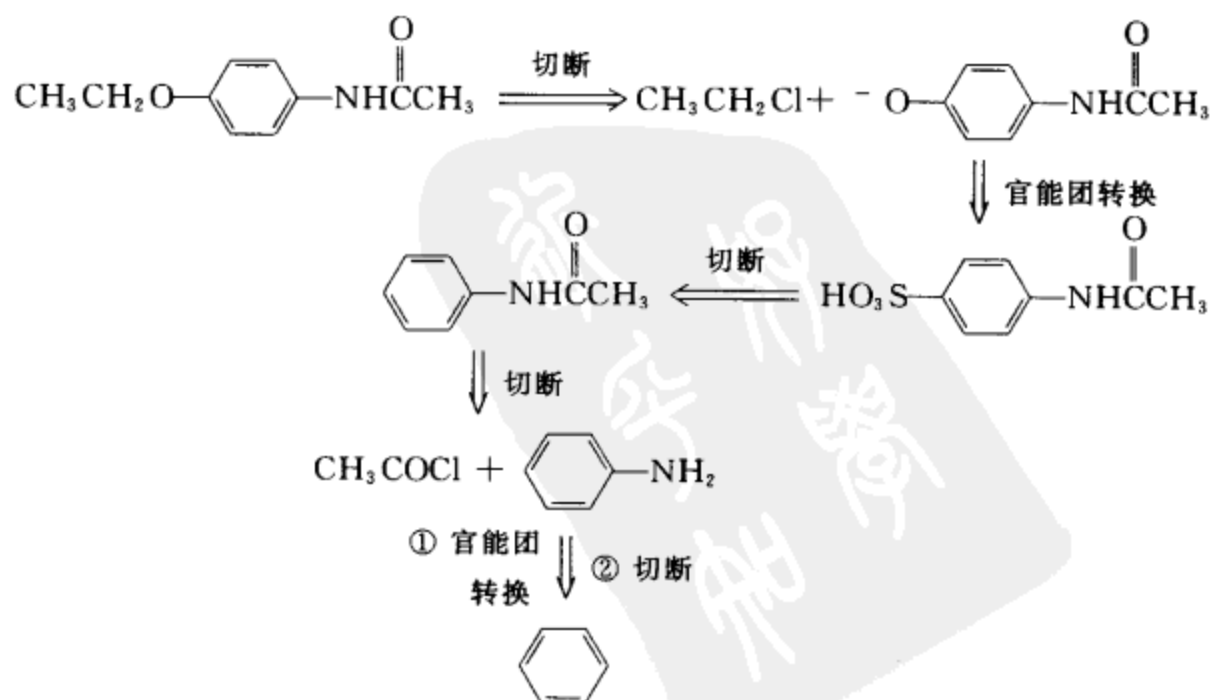
合成路线：



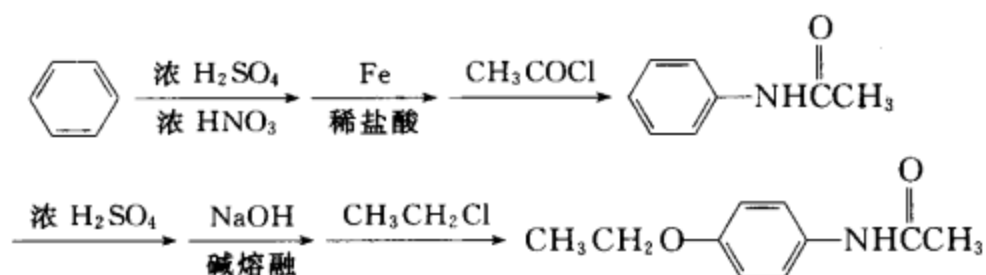
实例十三 选用苯和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物：



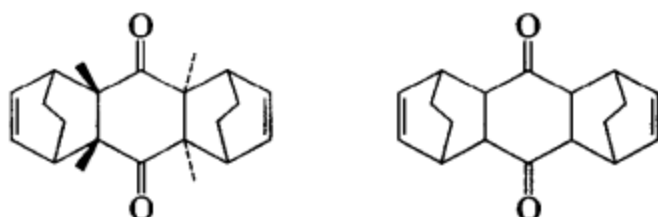
逆合成分析：



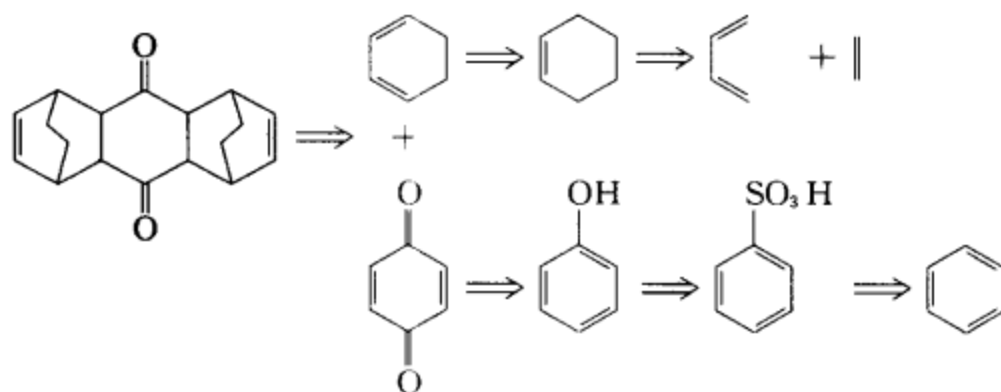
合成路线:



实例十四 选用苯、萘和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物:

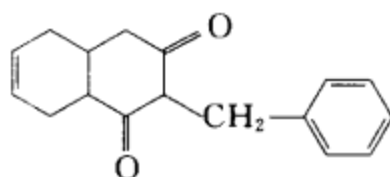


逆合成分析:(只对其中一个目标化合物作出分析。)

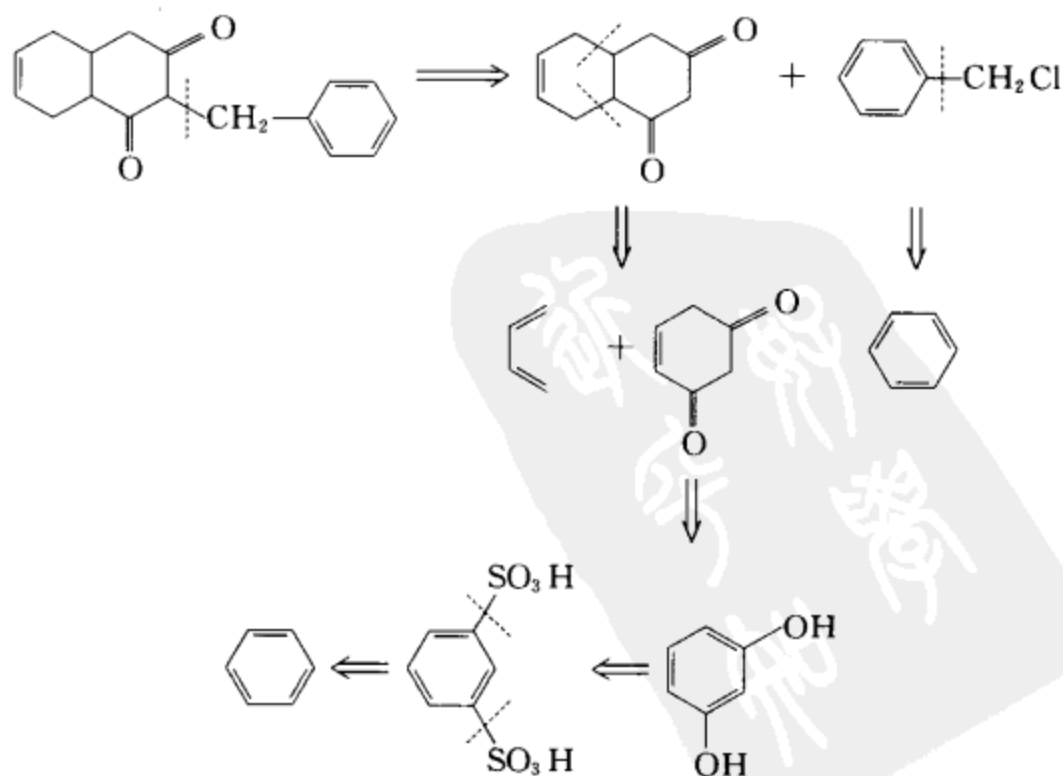


合成路线(略)

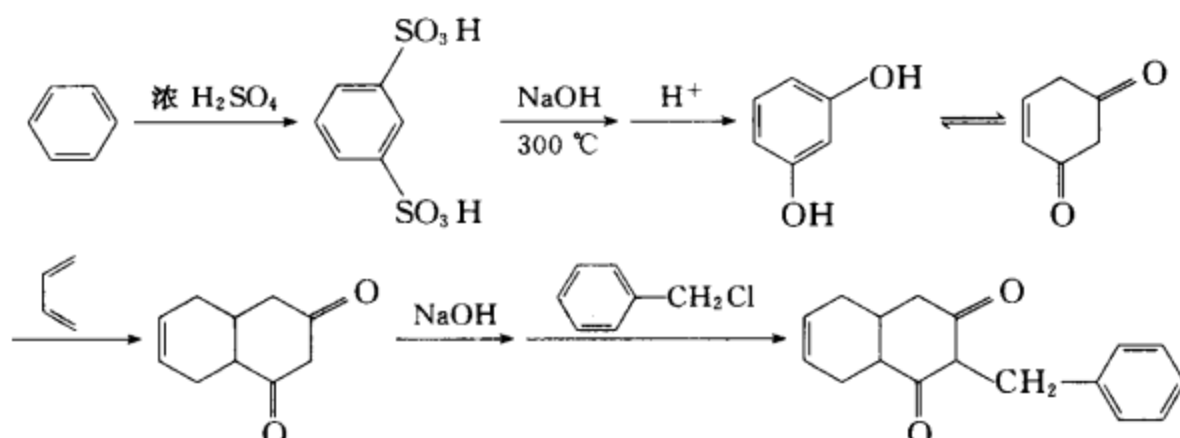
实例十五 选用苯和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物。



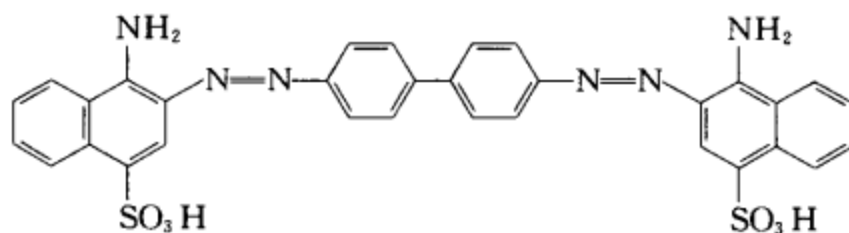
逆合成分析:



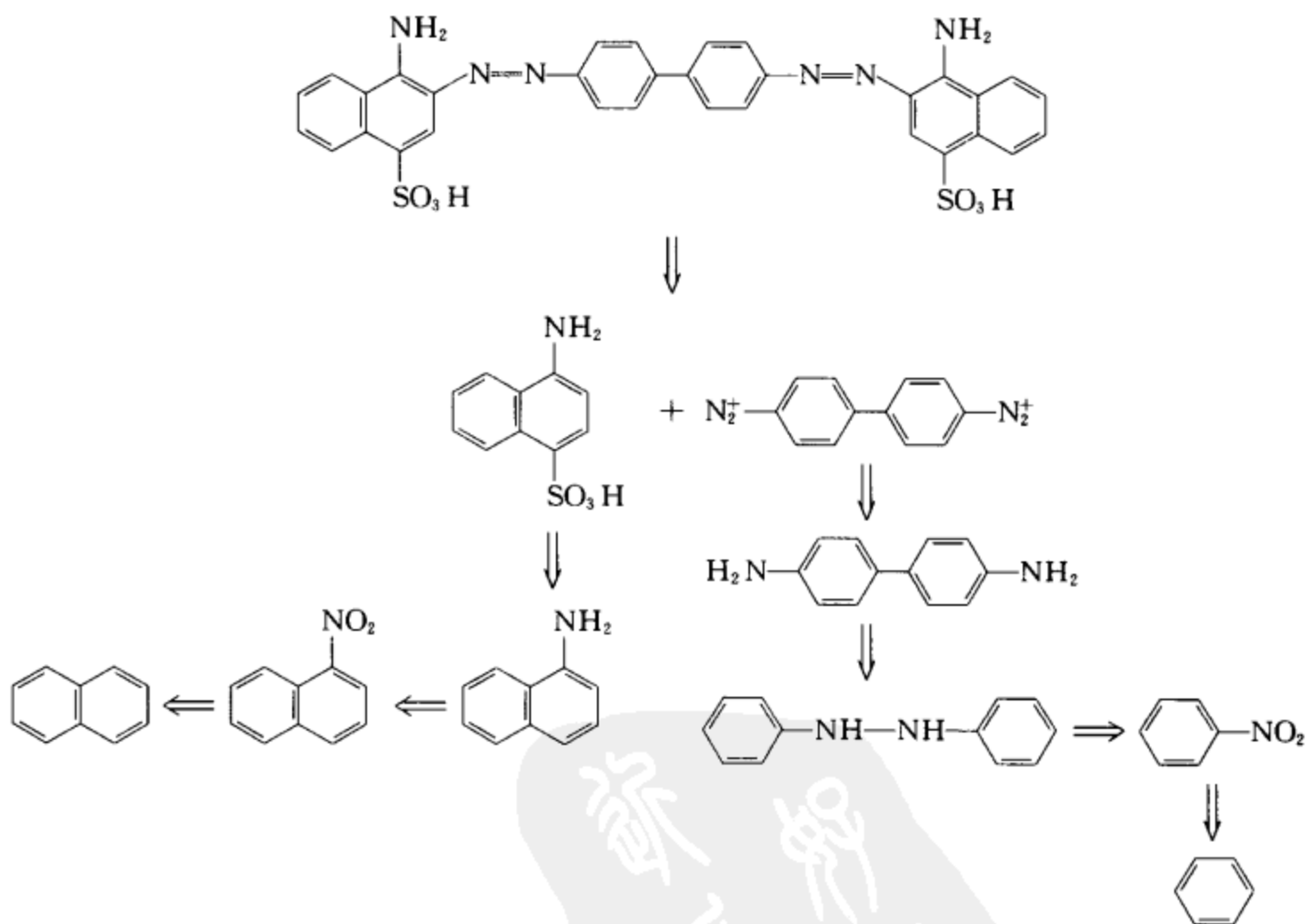
合成路线:



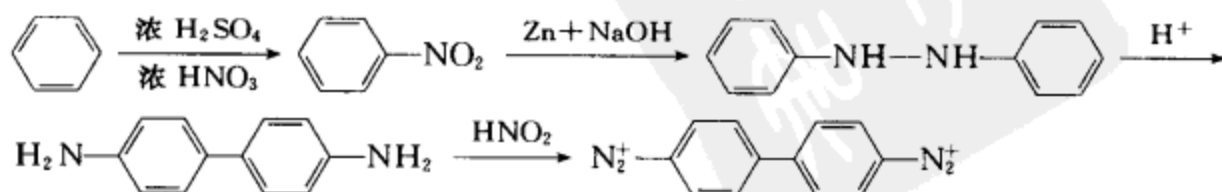
实例十六 选用苯、萘和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物。

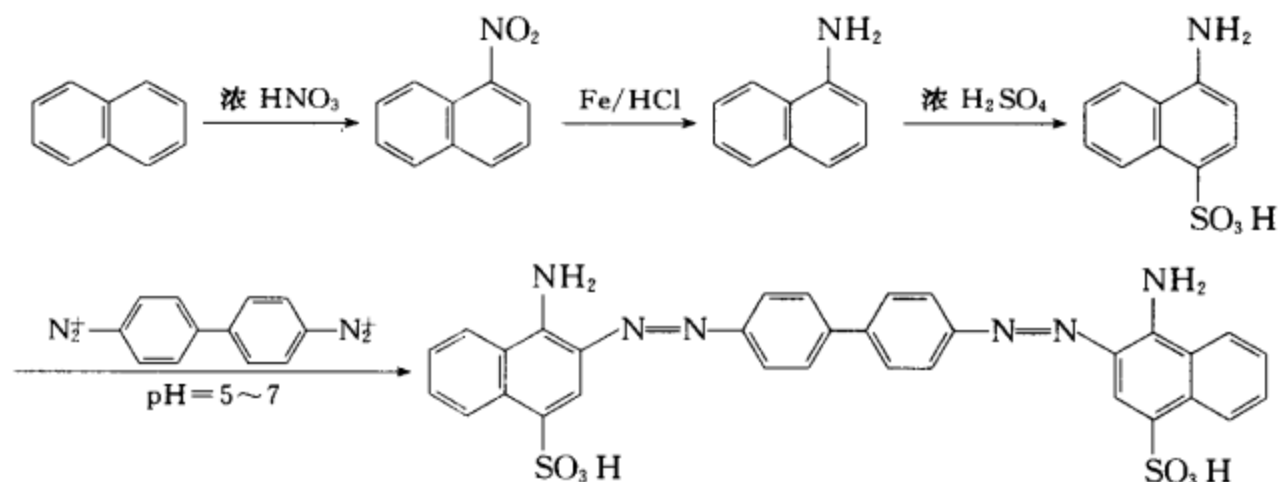


逆合成分析:



合成路线:



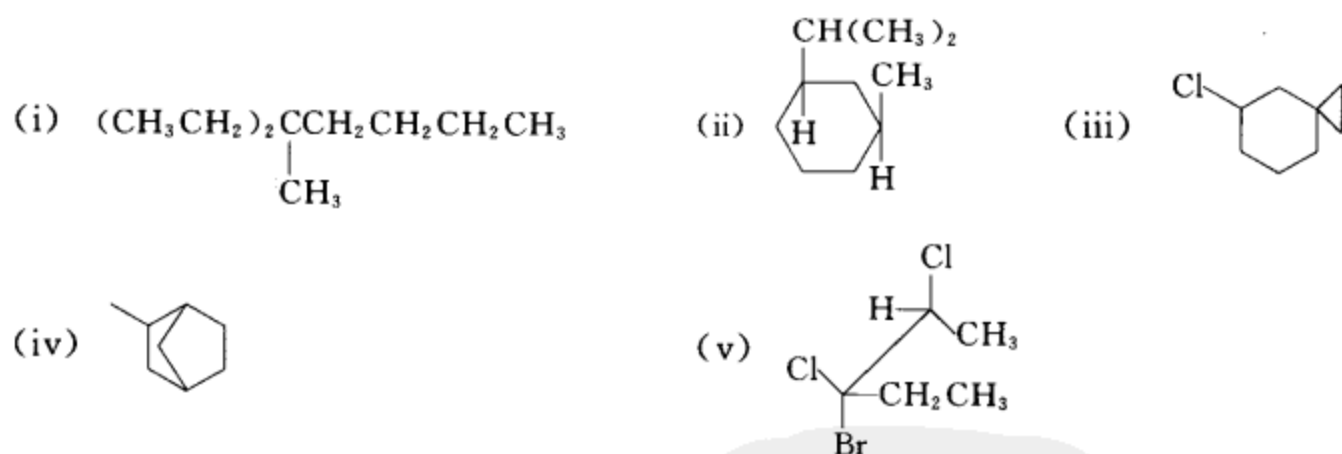


(二) 考卷选编

这一部分选择了本科生学习期间的一套考题。目的是让学生了解考题的格式、题型及难度要求。考试要求与教学要求是一致的,但一套考题不可能覆盖全部教学要求。应考前,学生应按教学要求系统进行复习。

考卷一 (第一次作业抽查)

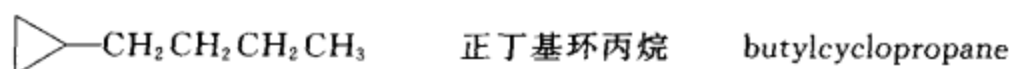
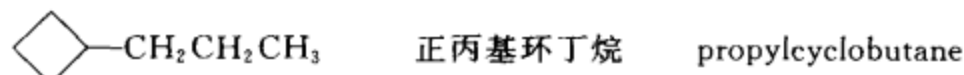
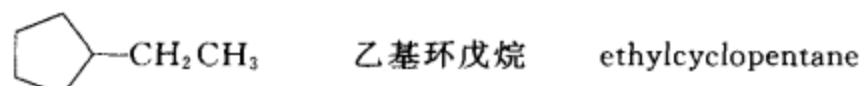
[1-1] 用 IUPAC 命名法和 CCS 命名法命名下列化合物。



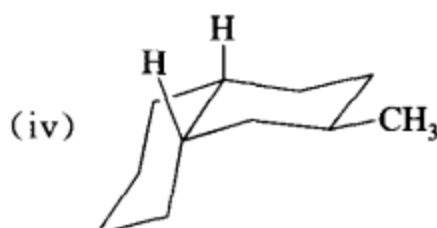
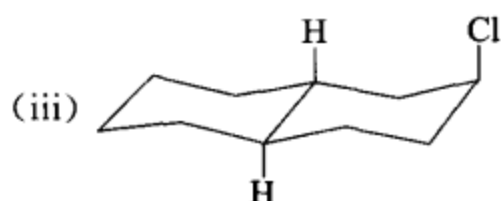
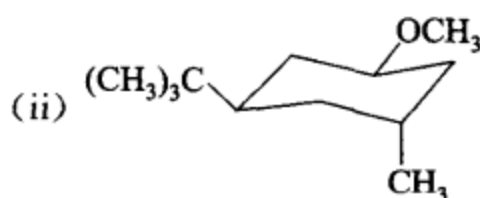
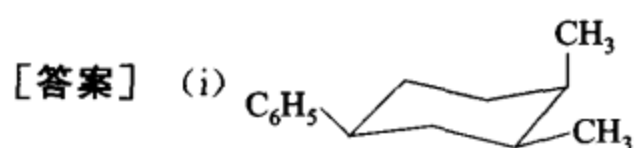
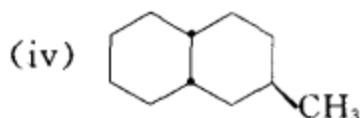
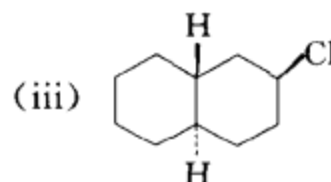
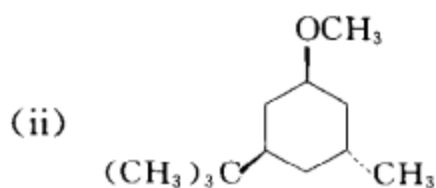
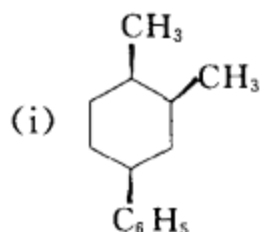
- [答案] (i) 3-甲基-3-乙基庚烷 3-ethyl-3-methylheptane
(ii) (1S,3R)-1-甲基-3-异丙基环己烷 (1R,3S)-1-isopropyl-3-methylcyclohexane
(iii) 5-氯螺[2.5]辛烷 5-chlorospiro[2.5]octane
(iv) 2-甲基二环[2.2.1]庚烷 2-methylbicyclo[2.2.1]heptane
(v) (2S,3S)-2,3-二氯-3-溴戊烷 (2S,3S)-3-bromo-2,3-dichloropentane

[1-2] 写出符合(i)分子式为 C_6H_{12} 的饱和烃, (ii) 分子中只有一个甲基的所有化合物的构造式, 并用 IUPAC 命名法和 CCS 命名法命名。

- [答案] 甲基环己烷 methylcyclohexane

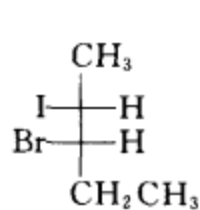


[1-3] 写出下列化合物的优势构象式。

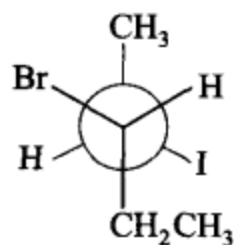


[1-4] 写出(2*R*,3*S*)-3-溴-2-碘戊烷的 Fischer 投影式,并写出其优势构象的锯架式、伞式和 Newman 式。

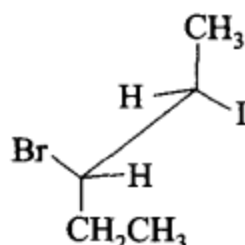
[答案]



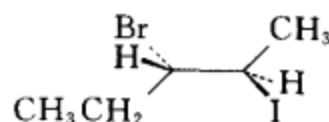
Fischer 投影式



Newman 式

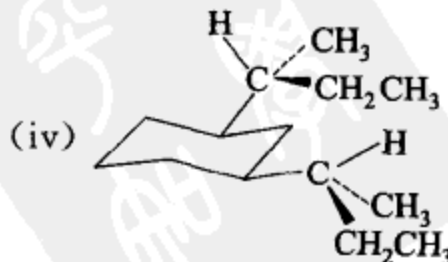
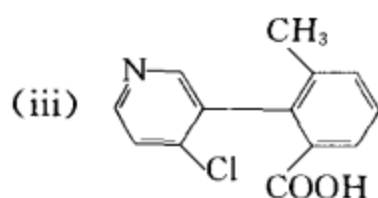
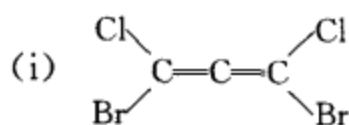


锯架式



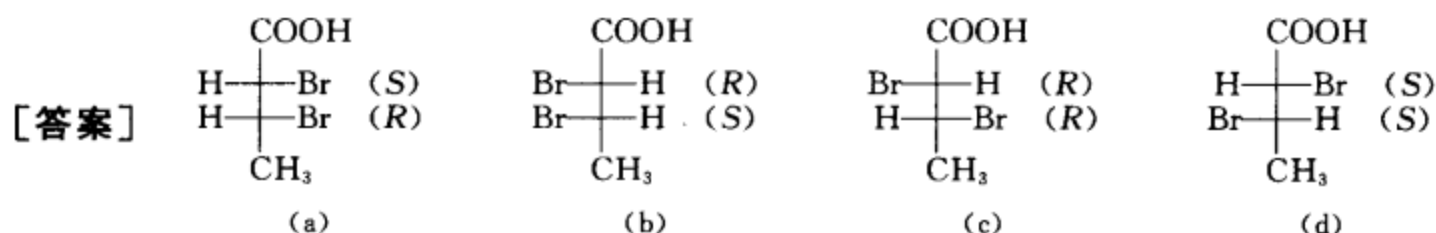
伞式

[1-5] 指出下列化合物有无光活性:



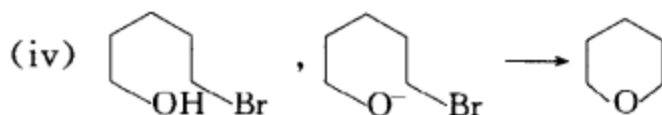
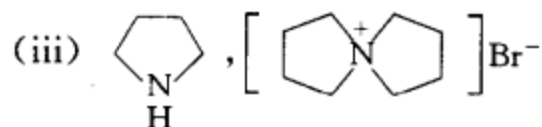
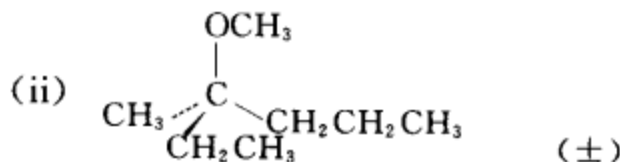
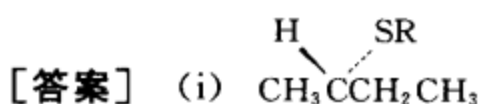
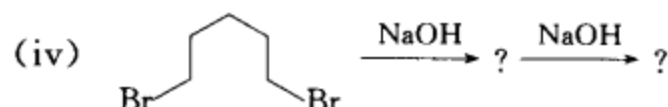
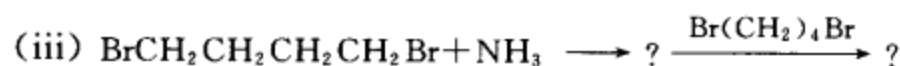
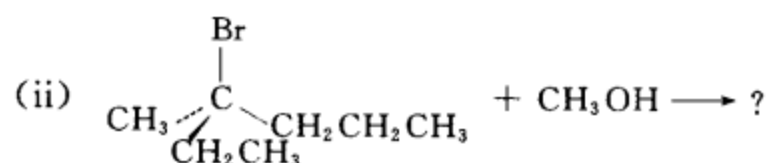
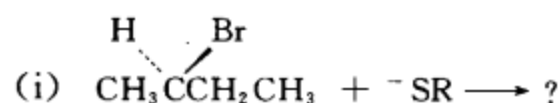
[答案] (i) 有 (ii) 无 (iii) 有 (iv) 有

[1-6] 用 Fischer 投影式表示 $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCOOH}$ 的旋光异构体, 指出这些旋光异构体彼此间的关系, 并用 R 、 S 表示分子中手性碳的构型。

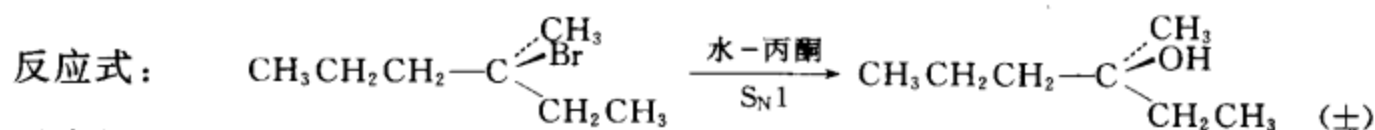


有以上四个旋光异构体。其中(a)与(b)、(c)与(d)为两对对映体。(a)与(c)、(a)与(d)、(b)与(c)、(b)与(d)为四对非对映体。

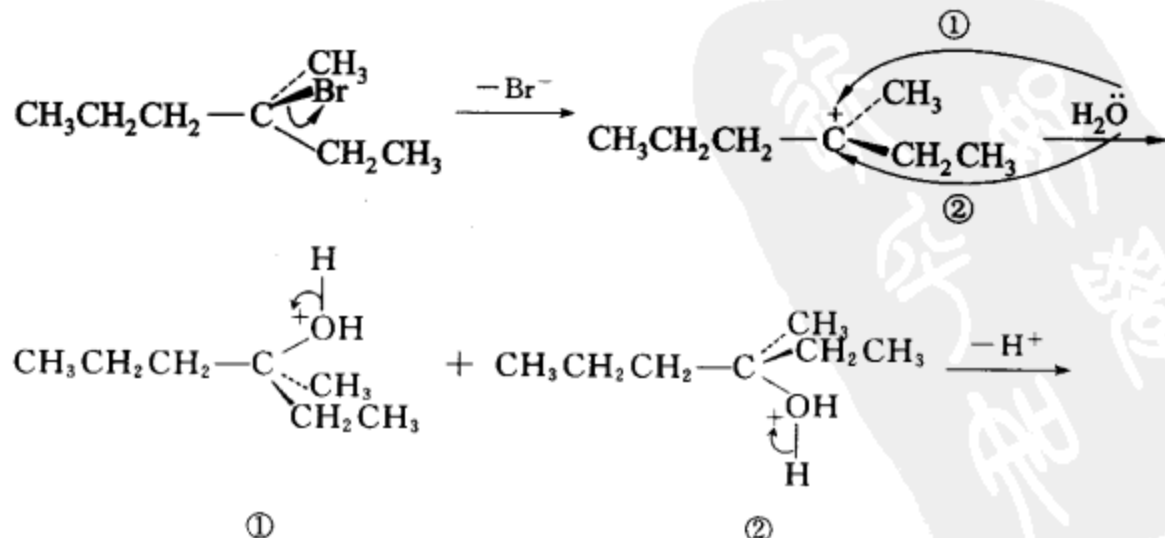
[1-7] 完成反应式(写出主要产物, 注意标明产物的立体构型)。

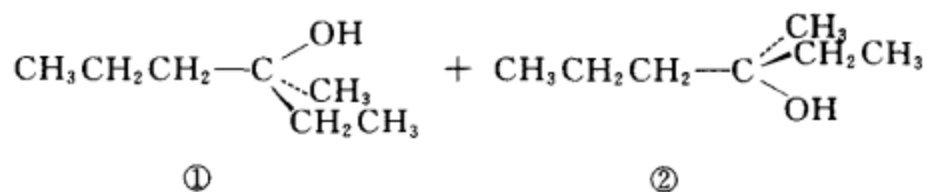


[1-8] (S)-3-甲基-3-溴己烷在水-丙酮中反应得外消旋体 3-甲基-3-己醇解释原因并写出该反应的反应机理。(用弯箭头表示电子对的转移, 用鱼钩箭头表示单电子的转移, 并写出各步反应可能的中间体。)



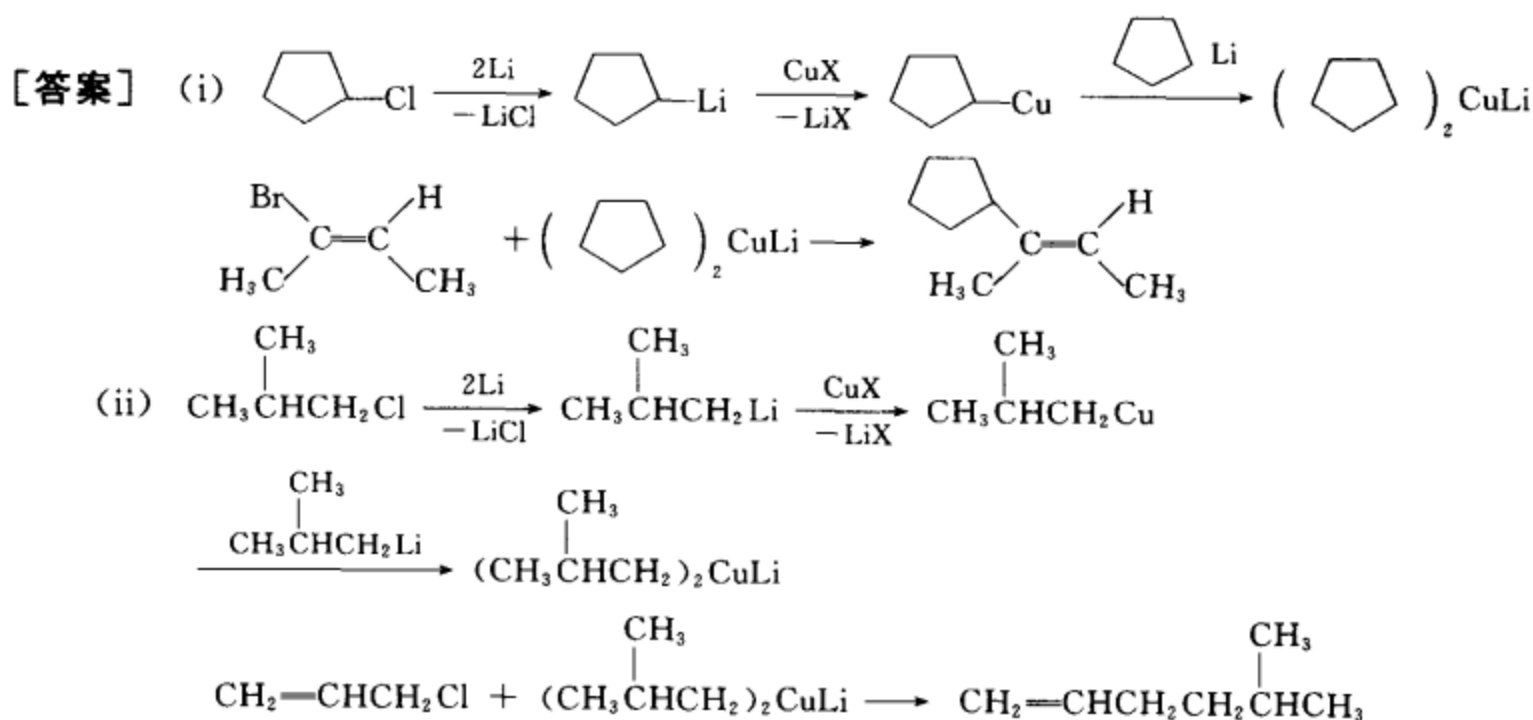
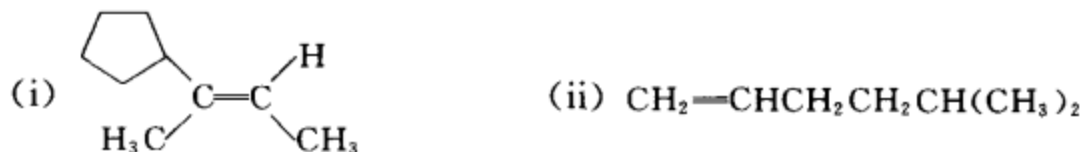
反应机理:





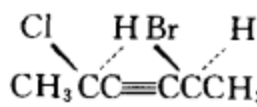
(因碳正离子平面的两侧空阻相同,所以得一对对消旋体。)

[1-9] 用不超过 6 个碳的卤化物为原料合成:

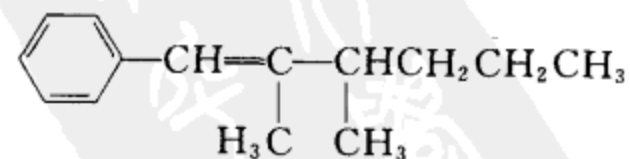


考卷二 (第二次作业抽查)

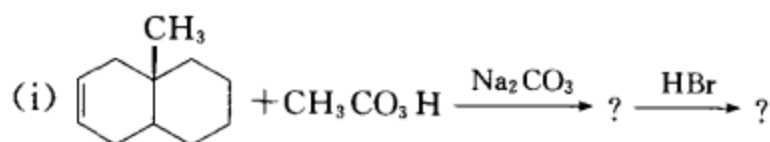
[2-1] 命名题

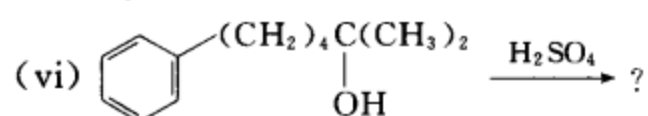
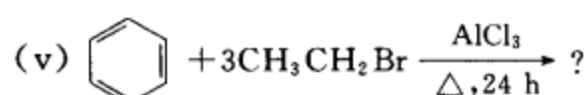
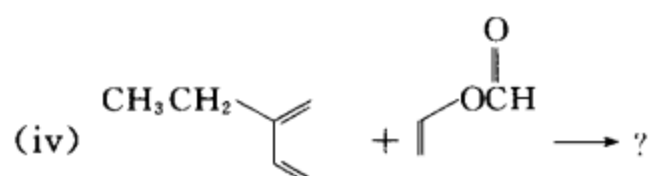
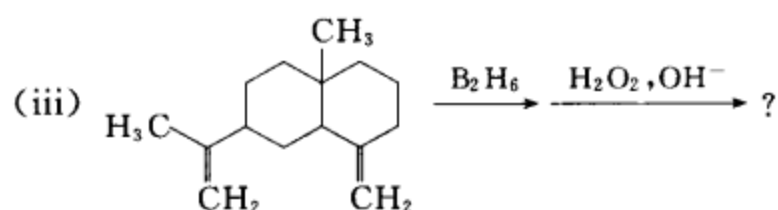
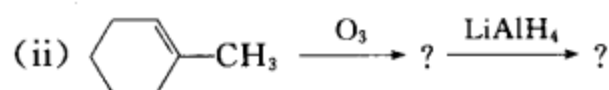
- (i) 化合物  的中文名称是 _____, 英文名称是 _____。
- (ii) 化合物 2,3-dimethyl-1-phenyl-1-hexene 的中文名称是 _____。
- 构造式是 _____。

[答案] (i) (2R,5S)-2-氯-5-溴-3-己炔, (2S,5R)-2-bromo-5-chloro-3-hexyne

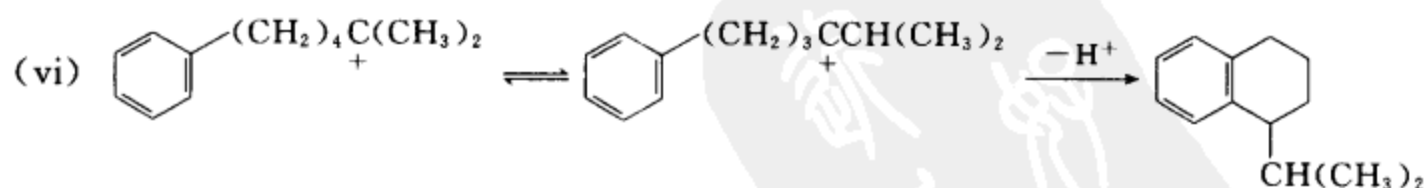
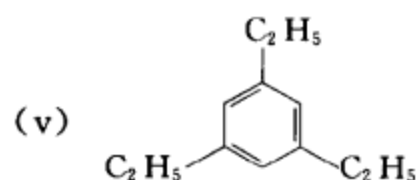
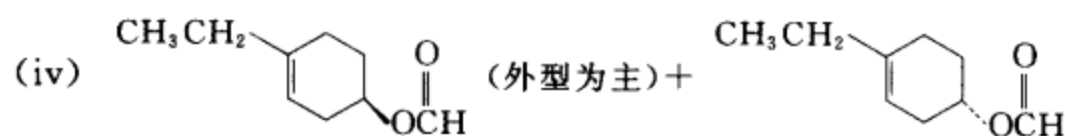
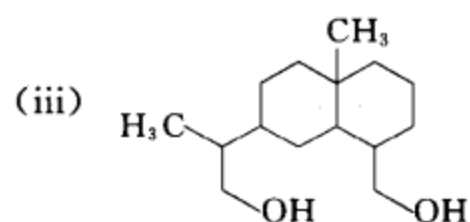
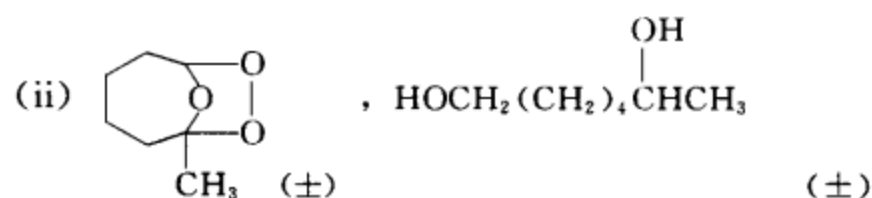
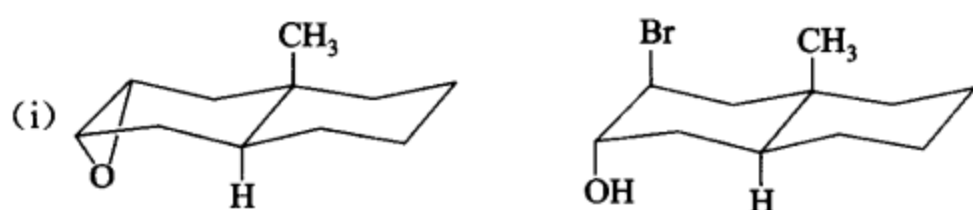
(ii) 2,3-二甲基-1-苯基-1-己烯, 

[2-2] 完成反应式(写出主要产物,注意标明产物的立体构型)。



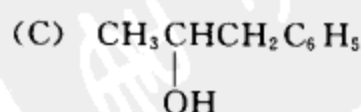
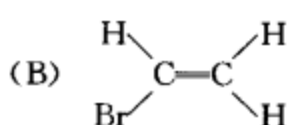
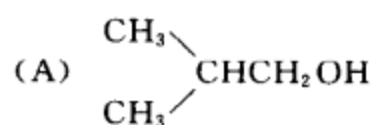


[答案]



[2-3] 问答题

(i) 下列化合物,各有多少组不等价的质子?

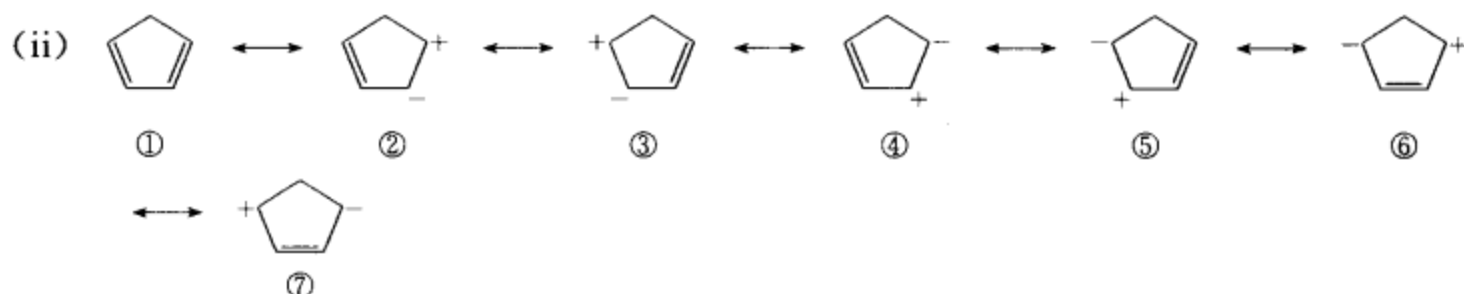


(ii) 写出环戊二烯的极限式,用共振的方法表示之,并指出哪些极限式是等价的?(只写七

个最稳定和较稳定的极限式。)

(iii) 苯甲酸硝化的主要产物是什么? 写出该硝化反应过程中产生的活性中间体碳正离子的极限式和离域式。

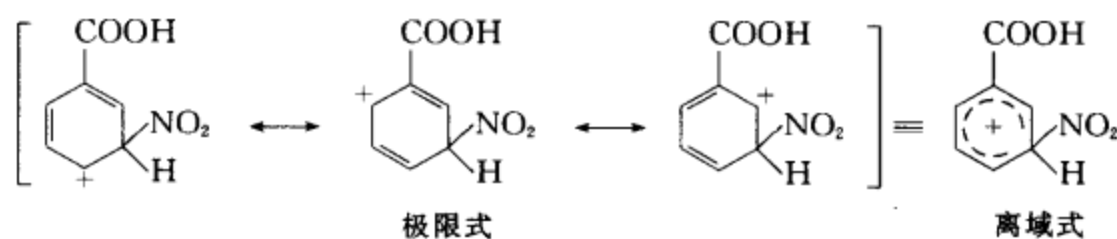
[答案] (i) (A) 4 组 (B) 3 组 (C) 6 组(未考虑苯环上氢的差别)



②与③等价, ④与⑤等价, ⑥与⑦等价。

(iii) 主要产物是间硝基苯甲酸。

碳正离子的极限式和离域式如下所示:

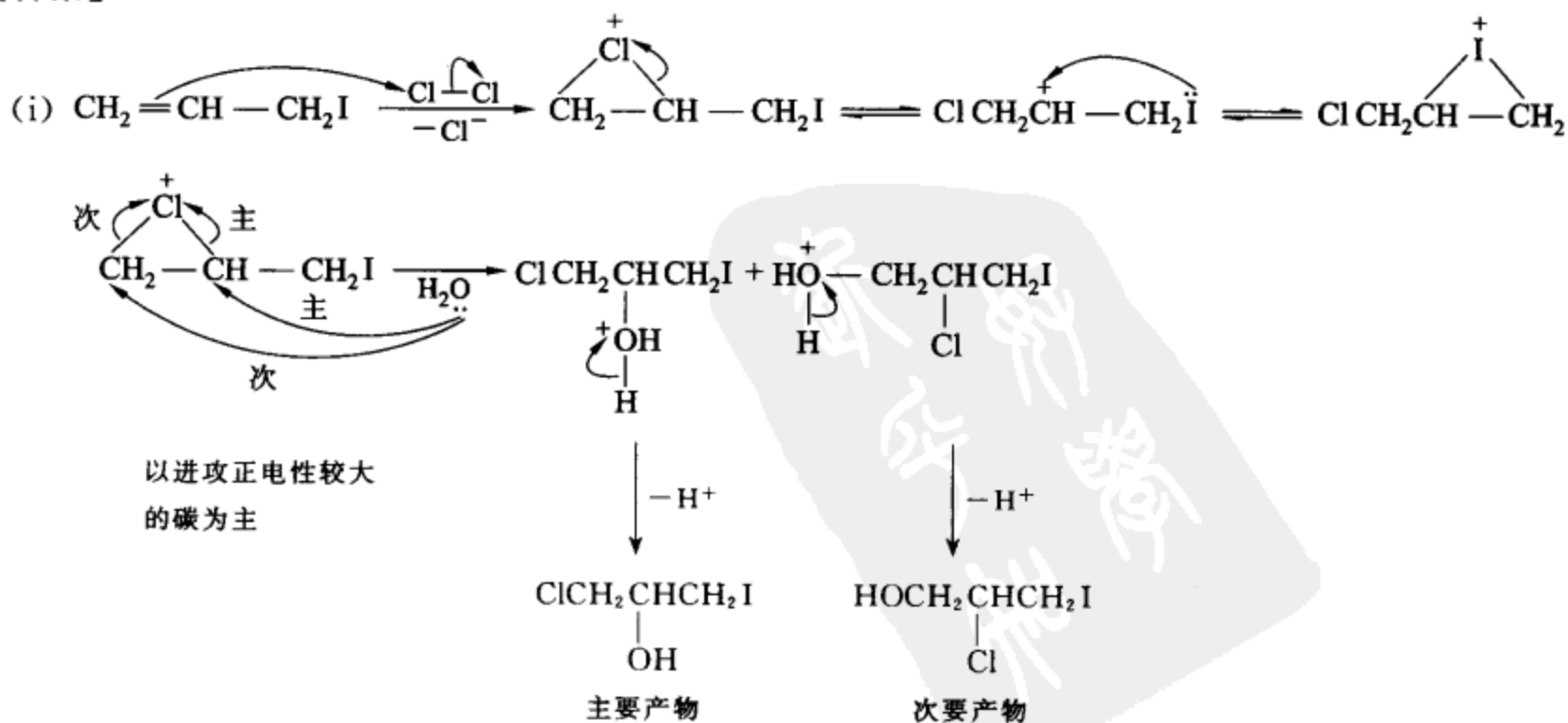


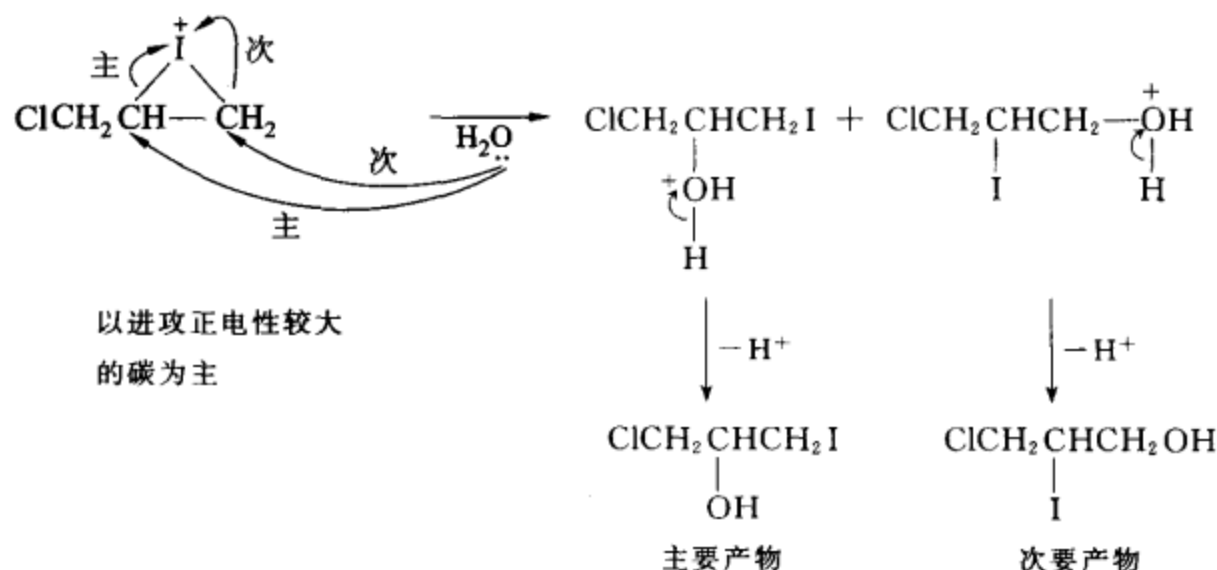
[2-4] 反应机理题

(i) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$ 在 Cl_2 的水溶液中发生反应, 主要产物为 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{I}$, 同时还产生少量 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{I}$ 和 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{I})\text{CH}_2\text{OH}$ 。请写出该反应的反应机理, 并解释上述实验事实。(用弯箭头表示电子对的转移, 用鱼钩箭头表示单电子的转移, 并写出各步反应可能的中间体。)

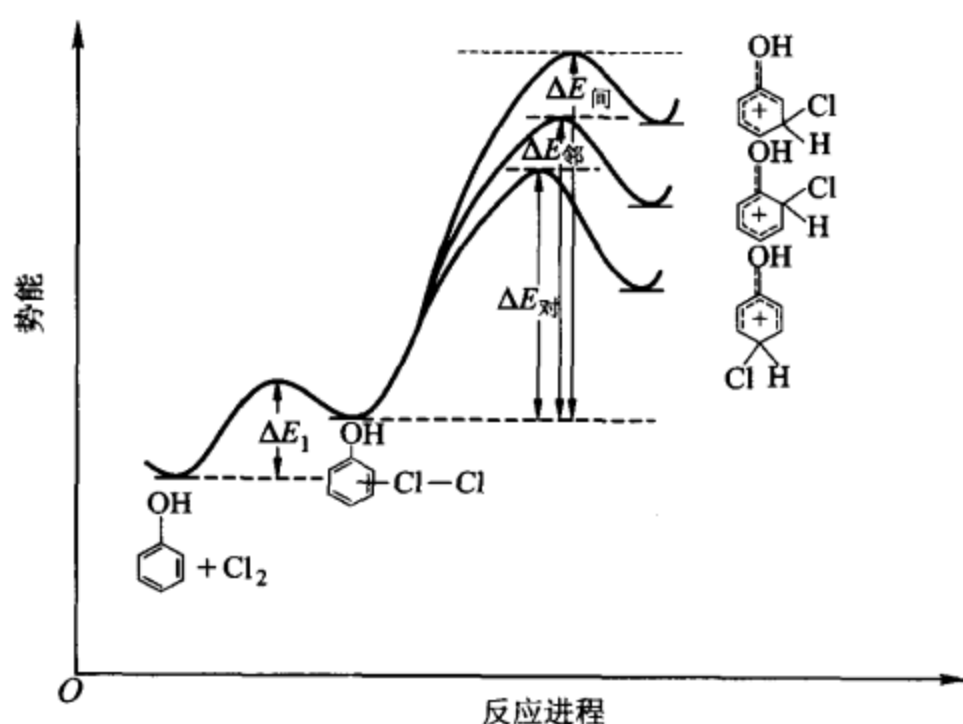
(ii) 画出苯酚氯化时, 形成邻、间、对中间体碳正离子的相对能量关系的示意图。并简单阐明理由。

[答案]





(ii)



苯酚氯化时,形成邻、间、对中间体碳正离子的相对能量关系示意图

对位有较大的给电子共轭效应,而且吸电子诱导效应较间位和邻位均小。间位有吸电子诱导效应,给电子共轭效应很小,邻位也有较大的给电子共轭效应,但其吸电子诱导效应最大。综合两种电子效应,对位电子云密度相对最高,邻位次之,而间位最低。所以发生亲电取代反应时,对位进攻活化能最低,邻位次之,间位最高。

[2-5] 测结构题

(i) 化合物 A (C_9H_{14}), 具有旋光性。将 A 用铂进行催化氢化生成 B (C_9H_{20}), 不旋光; 将 A 用 Lindlar 催化剂小心催化氢化生成 C (C_9H_{16}), 也不旋光; 但如将 A 置于钠的液氨溶液中反应, 生成 D (C_9H_{16}), 却有旋光。试推测 A, B, C, D 的结构。

(ii) 有一无色液体化合物, 化学式为 C_6H_{12} , 它与溴的四氯化碳溶液反应, 溴的红棕色消失。该化合物的核磁共振谱中, 只在 $\delta=1.6$ 处有一个单峰, 写出该化合物的构造式。

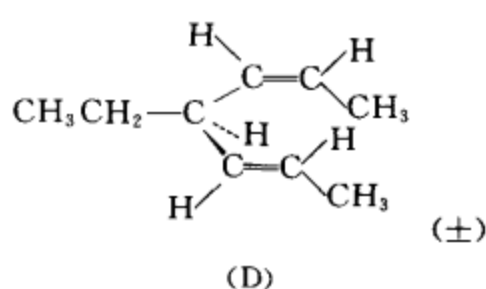
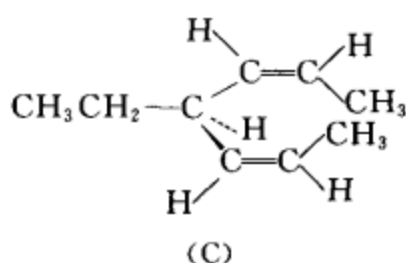
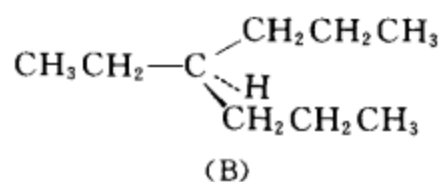
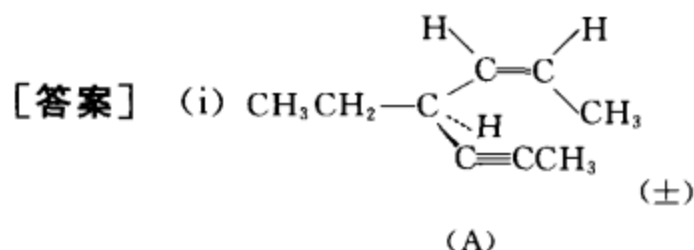
(iii) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ 三个异构体的核磁共振数据如下所示, 请写出甲、乙、丙的构造式。

(甲) $\delta=2.25$ (单峰, 3H), 7.05 (单峰, 4H), 2.8 (多重峰, 1H), 1.24 (双峰, 6H)

(乙) $\delta=7.25$ (多重峰, 5H), 1.35(单峰, 9H)

(丙) $\delta=7.15$ (单峰, 5H), 2.5(双峰, 2H), 1.9(多重峰, 1H), 0.9(双峰, 6H)

(iv) 有一未知物经元素分析: C 为 68.13%, H 为 13.72%, O 为 18.15%, 测得相对分子质量为 88.15。与金属钠反应可放出氢气。该未知物的核磁共振谱在 $\delta=0.9$ 处有一个二重峰(6H), $\delta=1.1$ 处有一个二重峰(3H); $\delta=1.6$ 处有一个多重峰(1H), $\delta=2.6$ 处有一个单峰(1H), $\delta=3.5$ 处有一个多重峰(1H)。请推出该未知物的结构并标出各峰的归属。



(ii) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

(iii) (甲) $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (乙) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (丙) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

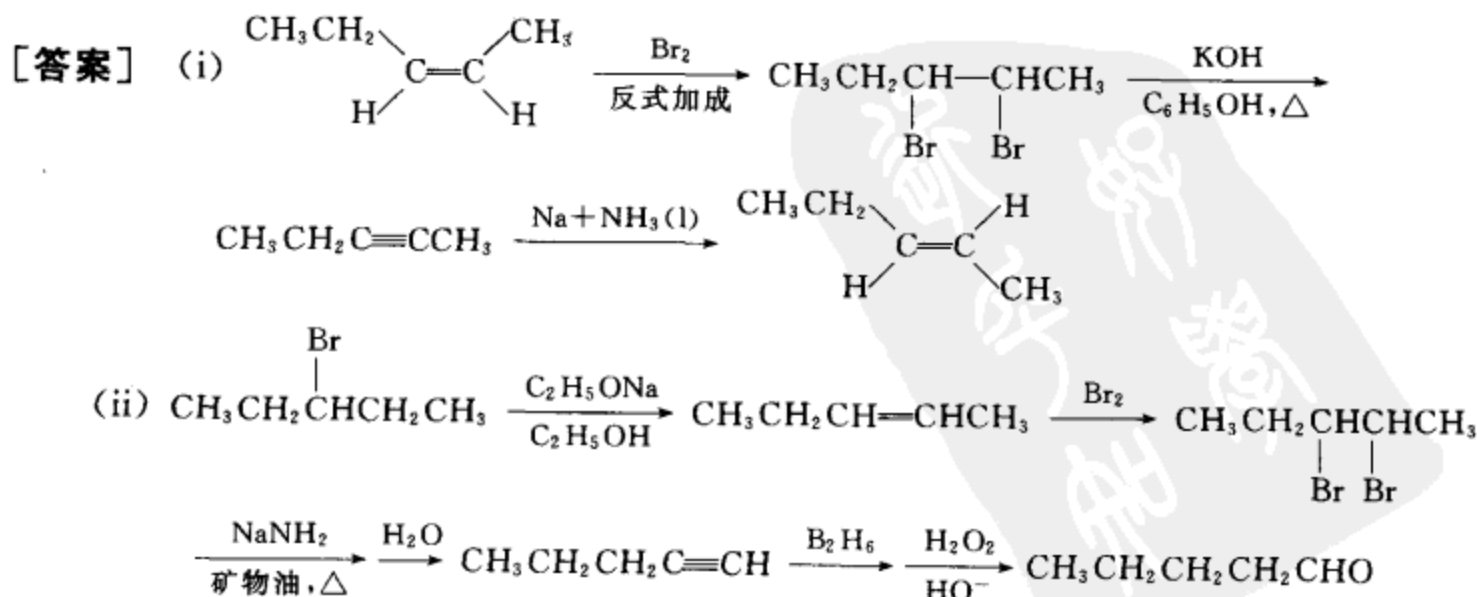
(iv) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$

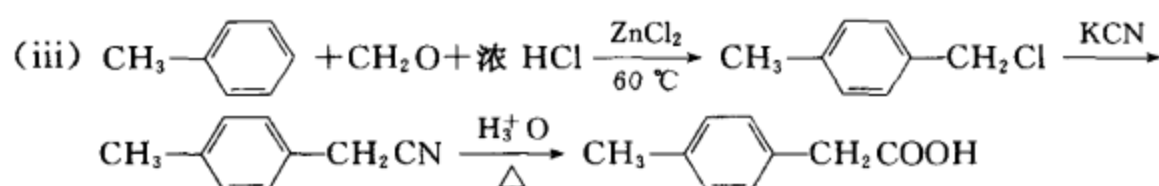
[2-6] 合成题

(i) 将(Z)-2-戊烯转为(E)-2-戊烯。

(ii) 由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 合成 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ 。

(iii) 以甲苯或苯为起始原料, 选择合适试剂合成 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

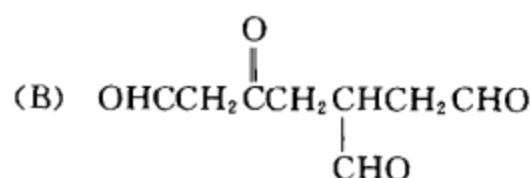
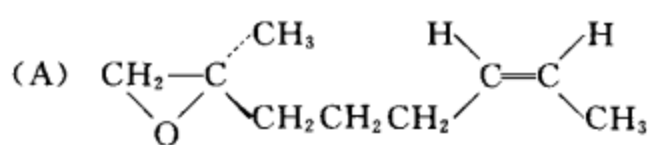




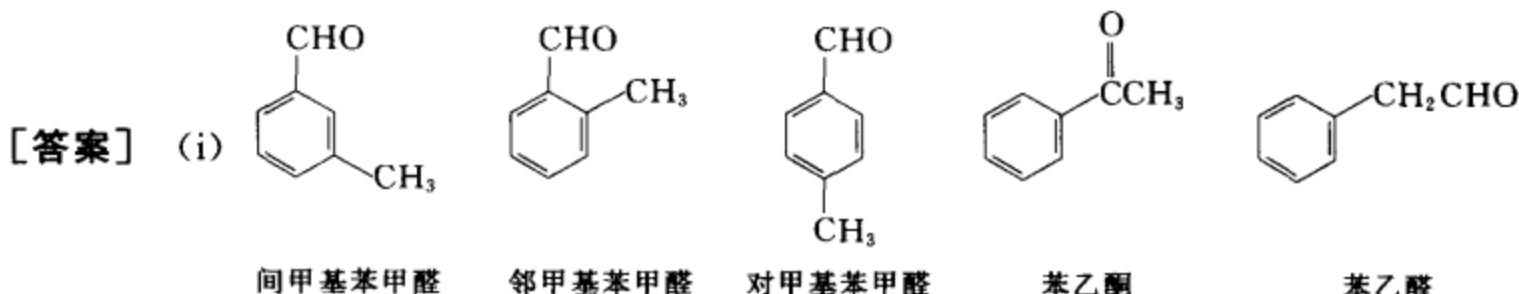
考卷三 (第一学期期末考试卷)

[3-1] 同分异构和命名题

- (i) 写出所有分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ 、含有苯环的羰基化合物的结构式和中文名称。
 (ii) 写出下列化合物的中、英文名称。



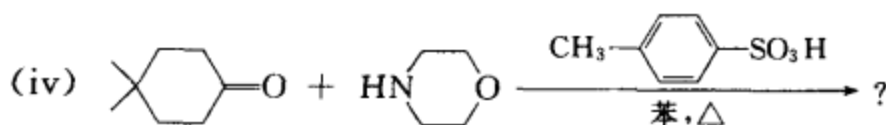
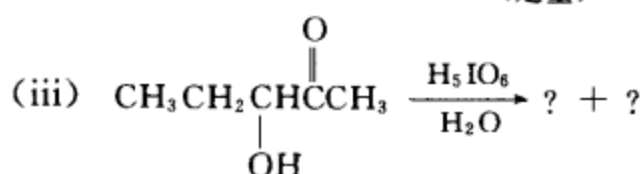
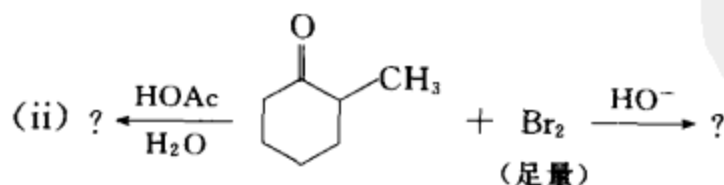
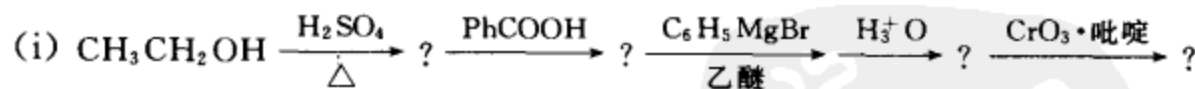
(iii) 写出 的中文名称。

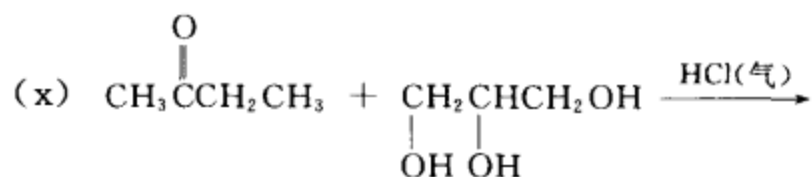
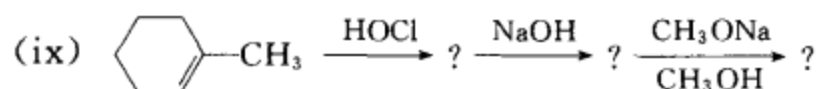
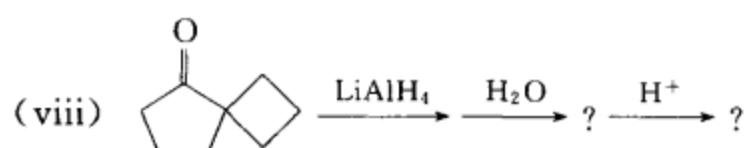
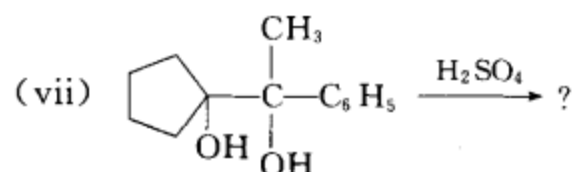
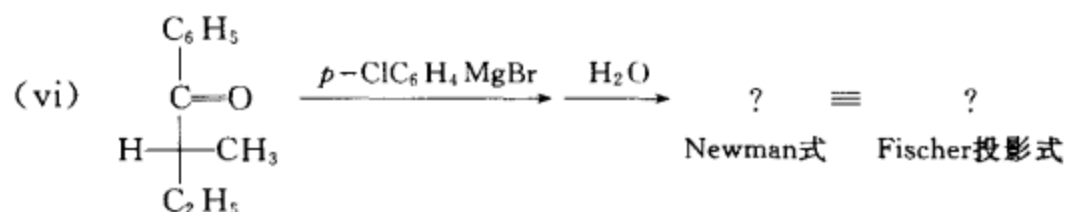
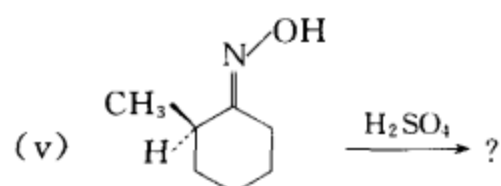


- (ii) (A) (2Z,7R)-7-甲基-7,8-环氧-2-辛烯
 (2Z,7R)-7,8-epoxy-7-methyl-2-octene
 (B) 3-甲酰基-5-氧代庚二醛
 3-formyl-5-oxoheptanedial


(iii) 五环[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,10}.0^{4,7}]癸烷

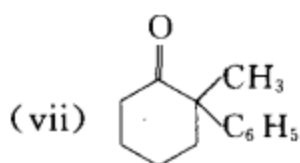
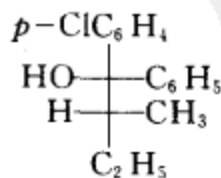
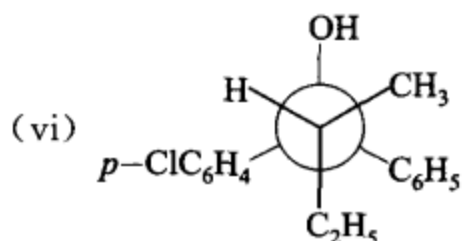
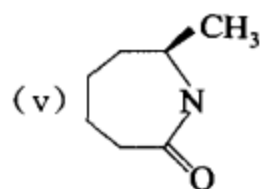
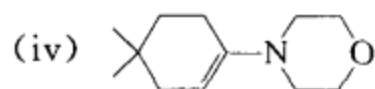
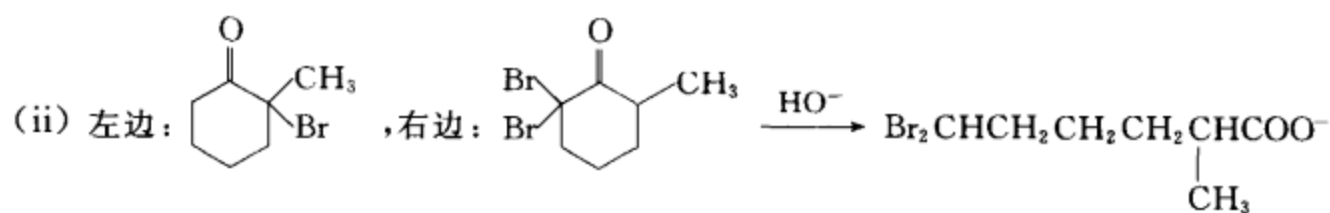
[3-2] 完成反应式(写出主要产物,注意标明产物的立体构型)。

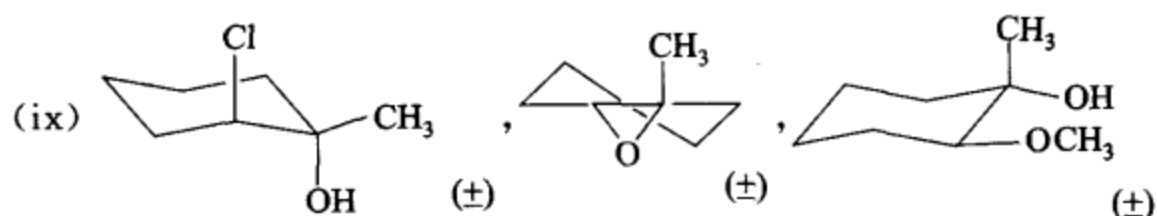
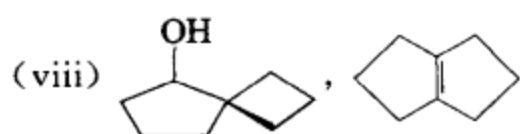




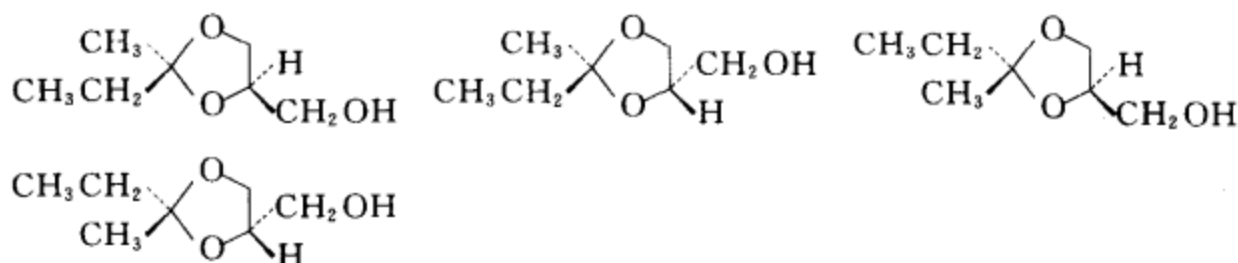
(本题写出所有可能产生的产物)

[答案] (i) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$

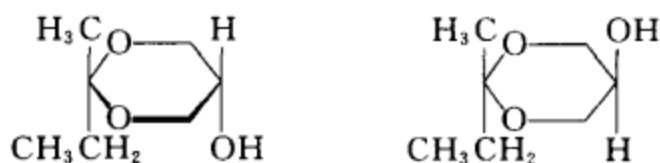




(x) 四个旋光异构体



两个顺反异构体



[3-3] 测结构题

(i) 根据下列数据推测化合物的结构。

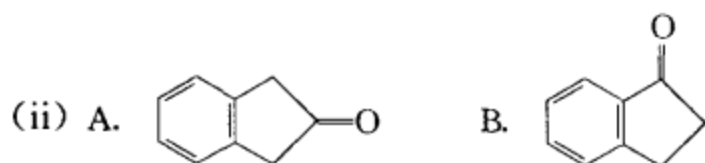
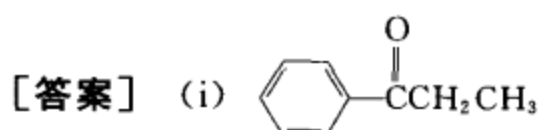
分子式: $C_9H_{10}O$, IR 在 1680 cm^{-1} 有吸收峰, $^1\text{H-NMR}$: 1.1 (三重峰, 3H), 3.0 (四重峰, 2H), 7.7 (多重峰, 5H)。

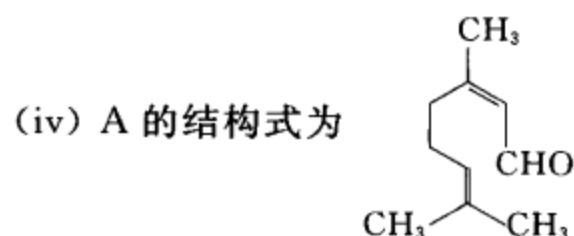
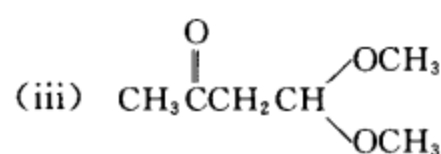
(ii) A, B 互为同分异构体, 分子式为 C_9H_8O 。A, B 的 IR 在 1715 cm^{-1} 附近有一强吸收峰。A 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据为: δ_H : 7.2~7.4 (多重峰, 4H), 3.4 (单峰, 4H), B 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据为: δ_H : 7.1~7.4 (多重峰, 4H), 3.1 (三重峰, 2H), 2.5 (三重峰, 2H)。请推测 A, B 的结构式。

(iii) 某化合物 A 的分子式为: $C_6H_{12}O_3$, IR 在 1710 cm^{-1} 处有强吸收。

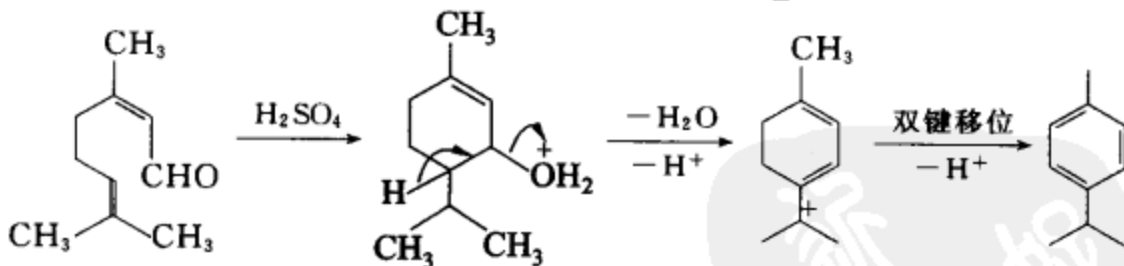
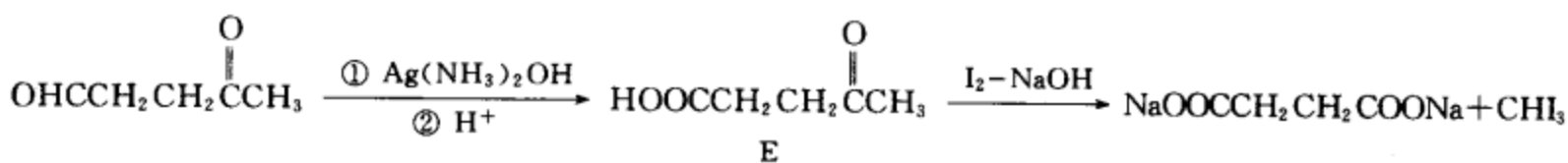
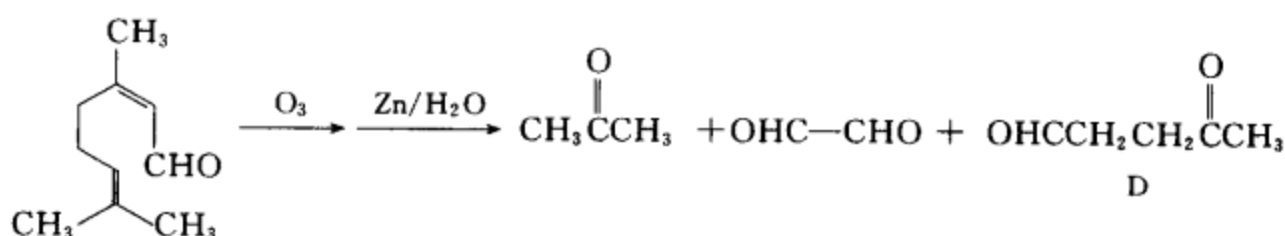
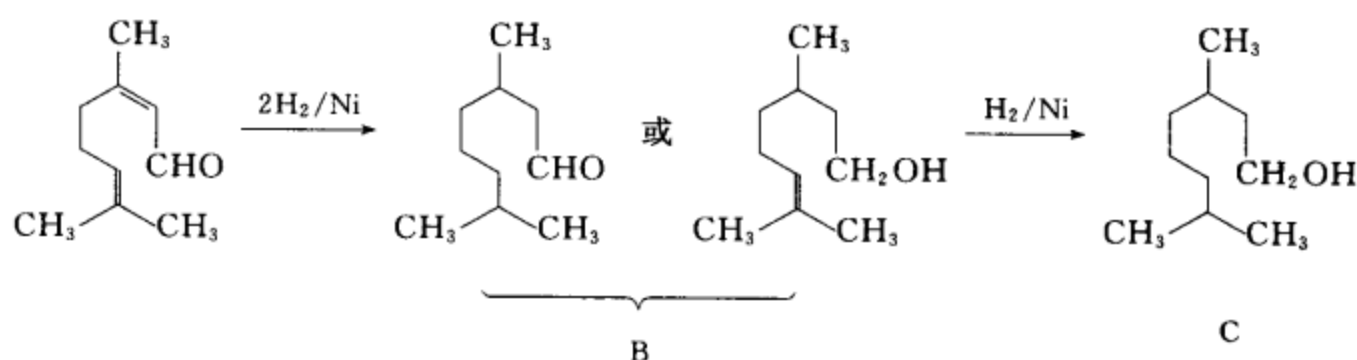
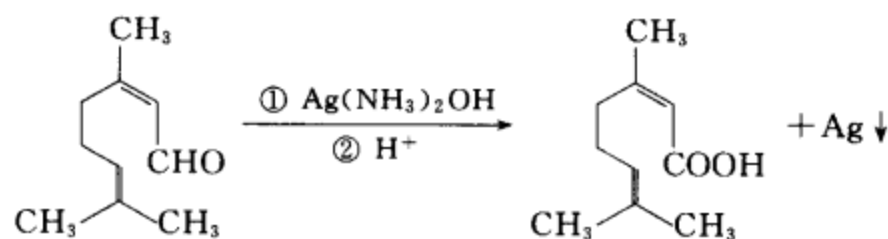
$^1\text{H-NMR}$ 的数据为: 2.1 (单峰, 3H), 2.6 (双峰, 2H), 3.2 (单峰, 6H), 4.7 (三重峰, 1H); 该化合物本身不能与 Tollens 试剂反应, 但经稀酸处理后, 再与 Tollens 试剂作用, 有银镜生成。请推测 A 的结构。

(iv) 某化合物 A, 分子式为 $C_{10}H_{16}O$, 与 Tollens 试剂作用生成银镜。A 经 Ni 催化加氢可以先后得到化合物 B 和化合物 C, B 的分子式为 $C_{10}H_{20}O$, C 的分子式为 $C_{10}H_{22}O$ 。A 经臭氧化-还原水解得到乙二醛、丙酮和化合物 D, D 被 AgNO_3 的氨水溶液氧化为化合物 E, 分子式为 $C_5H_8O_3$, E 经 $\text{I}_2\text{-NaOH}$ 溶液作用生成碘仿。A 与 H_2SO_4 共热, 可以得到对异丙基甲苯。试推测 A 的结构式, 并用反应式表示各步反应。



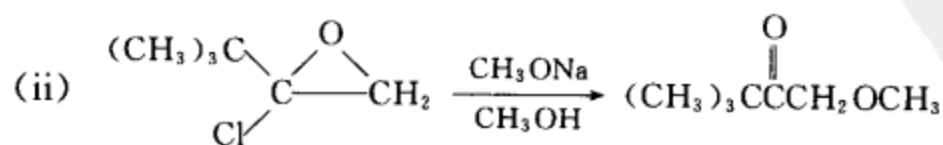
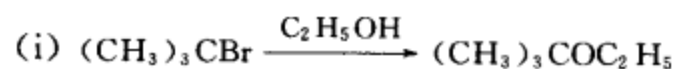


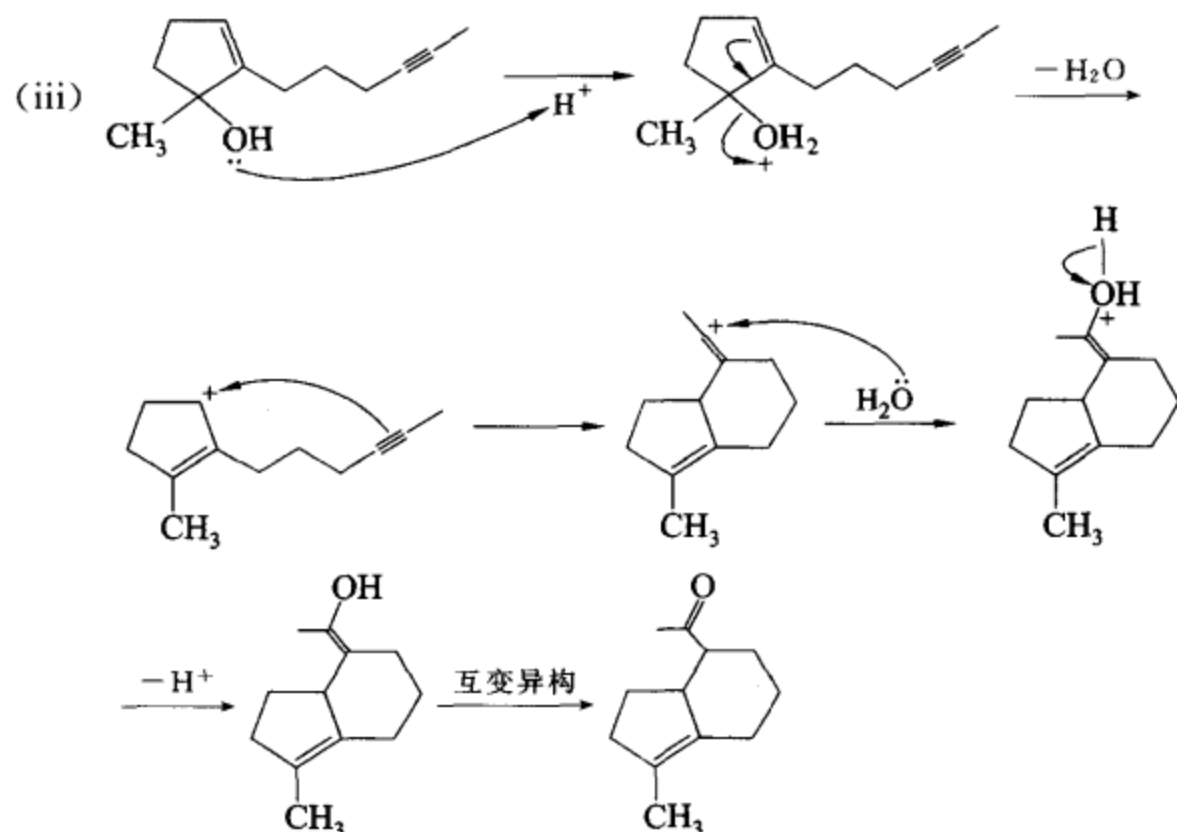
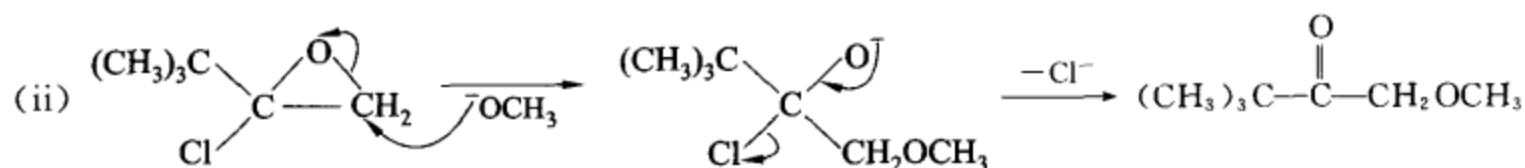
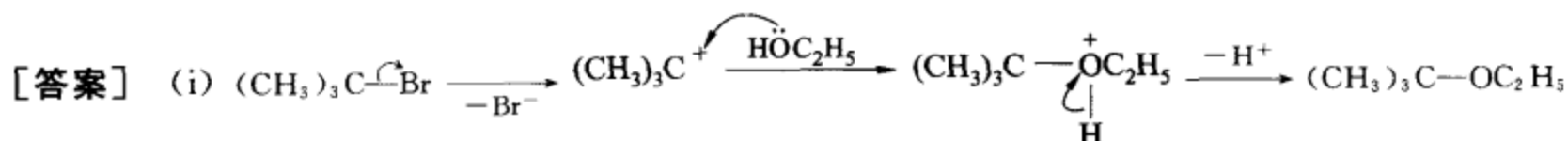
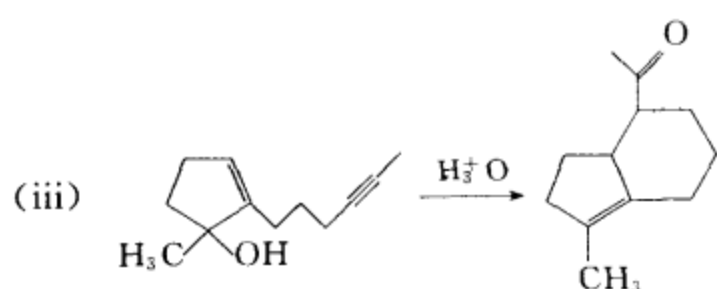
相关的反应方程式为



[3-4] 反应机理题

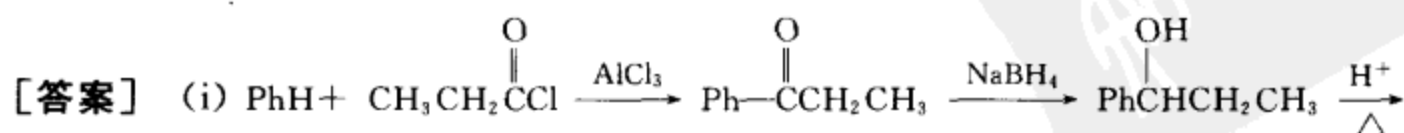
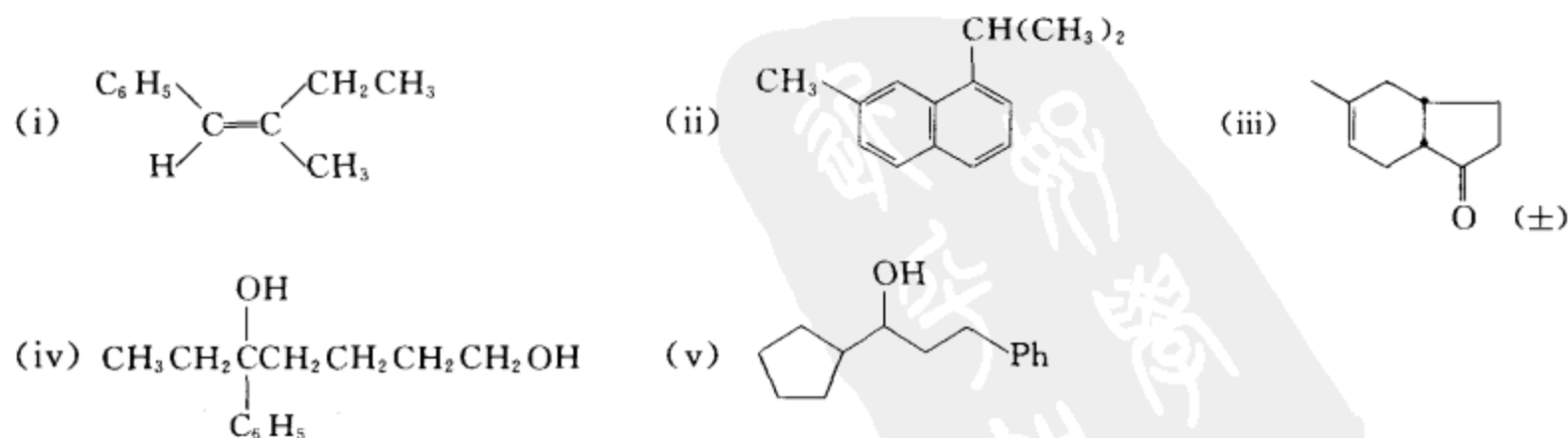
请为下列反应提出合理的、分步的反应机理。(用弯箭头表示电子对的转移,用鱼钩箭头表示单电子的转移,并写出各步反应可能的中间体。)

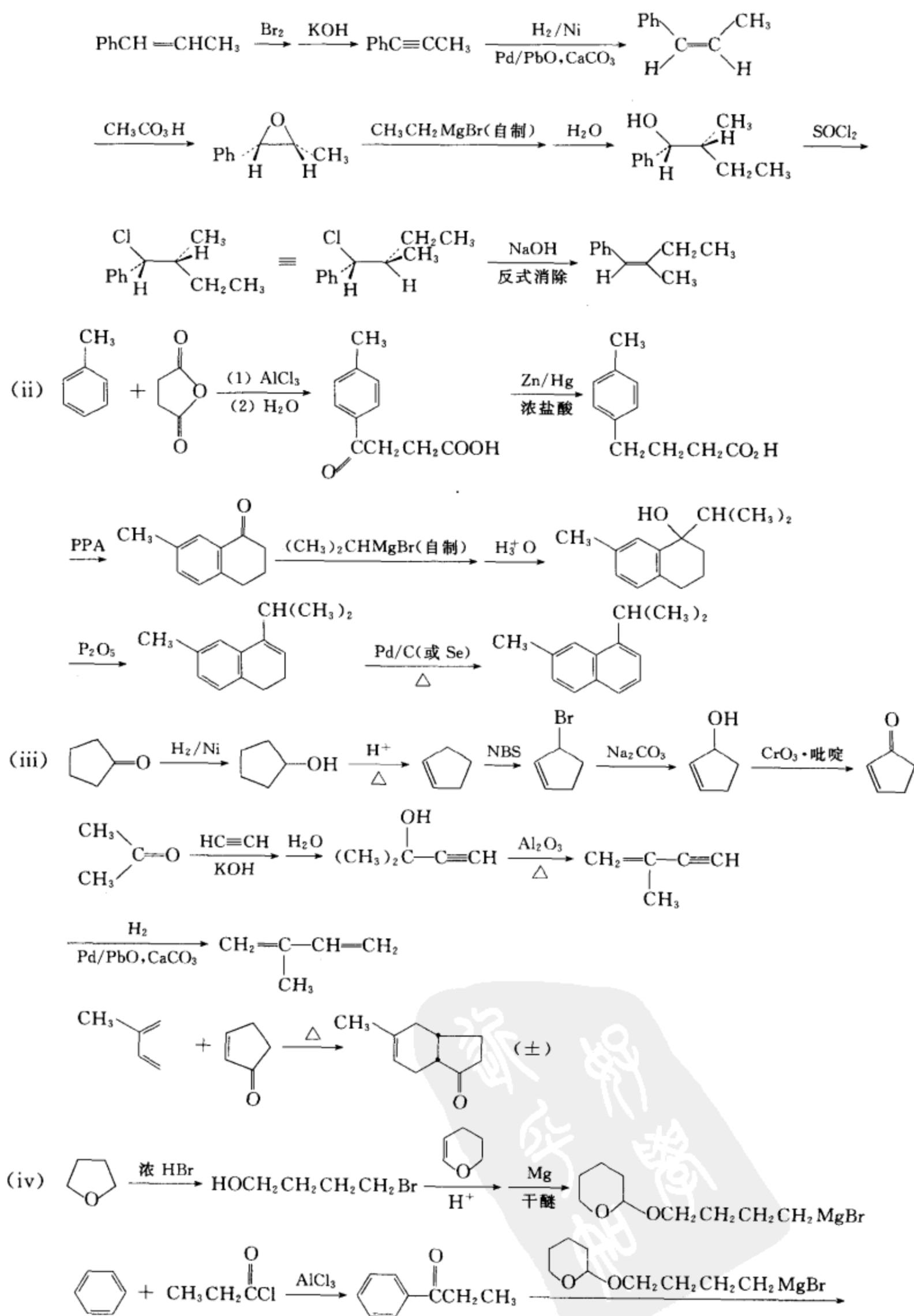


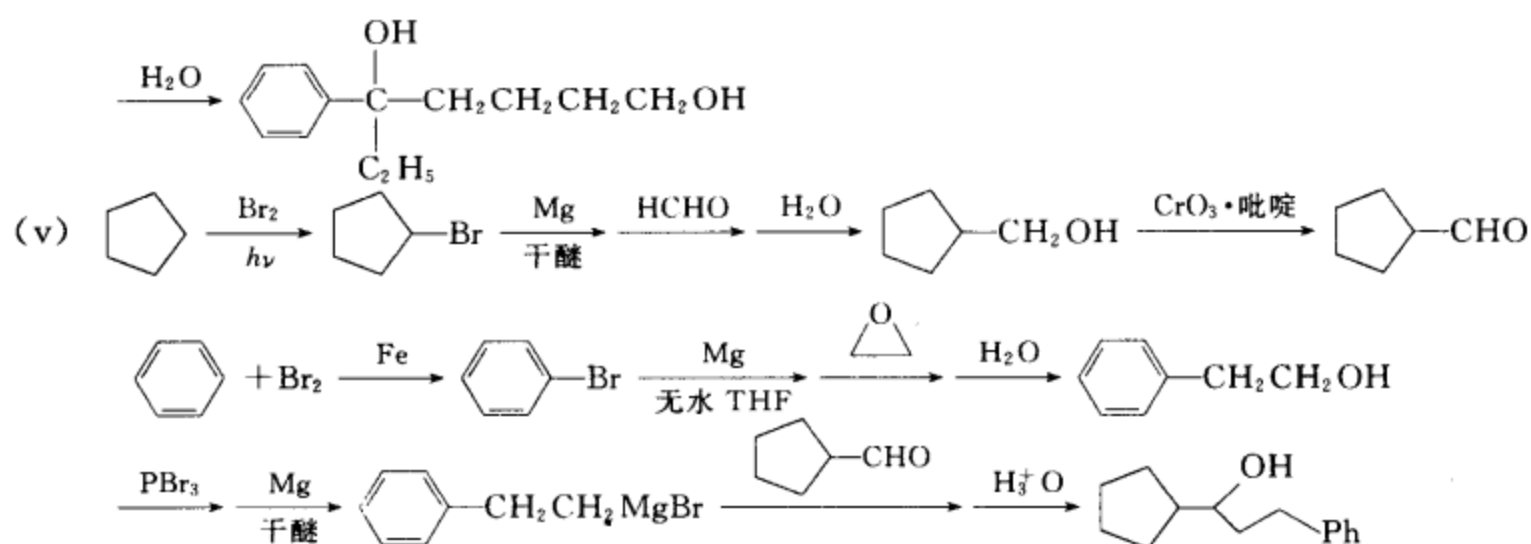


[3-5] 合成题

由苯、甲苯、环戊烷、环戊酮、四氢呋喃、二氢吡喃、四碳和四碳以下的单官能团有机物和合适的无机试剂为原料制备下列化合物。



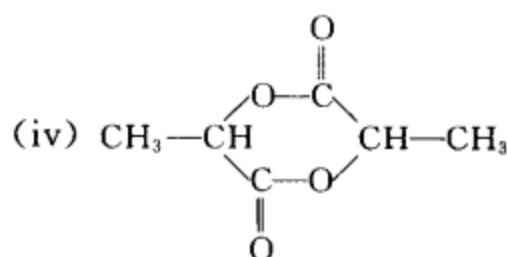
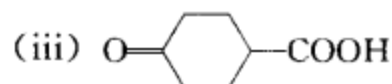
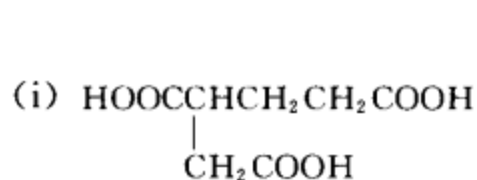




考卷四 (第三次作业抽查)

[4-1] 命名题

写出下列化合物的中、英文名称。



[答案] (i) 1,2,4-丁烷三羧酸 1,2,4-butanetricarboxylic acid

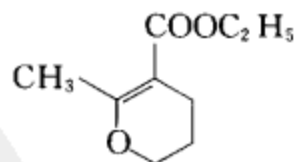
(ii) 3-氰基丁酰氯 3-cyanobutryl chloride

(iii) 4-氧代环己烷甲酸 4-oxocyclohexane carboxylic acid

(iv) 丙交酯 Lactide

[4-2] 机理题 请为下列反应提出合理的、分步的反应机理(用弯箭头表示电子对的转移,用鱼钩箭头表示单电子的转移,并写出各步反应可能的中间体)。

(i) 从乙酰乙酸乙酯及 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 在醇钠作用下反应,主要得到

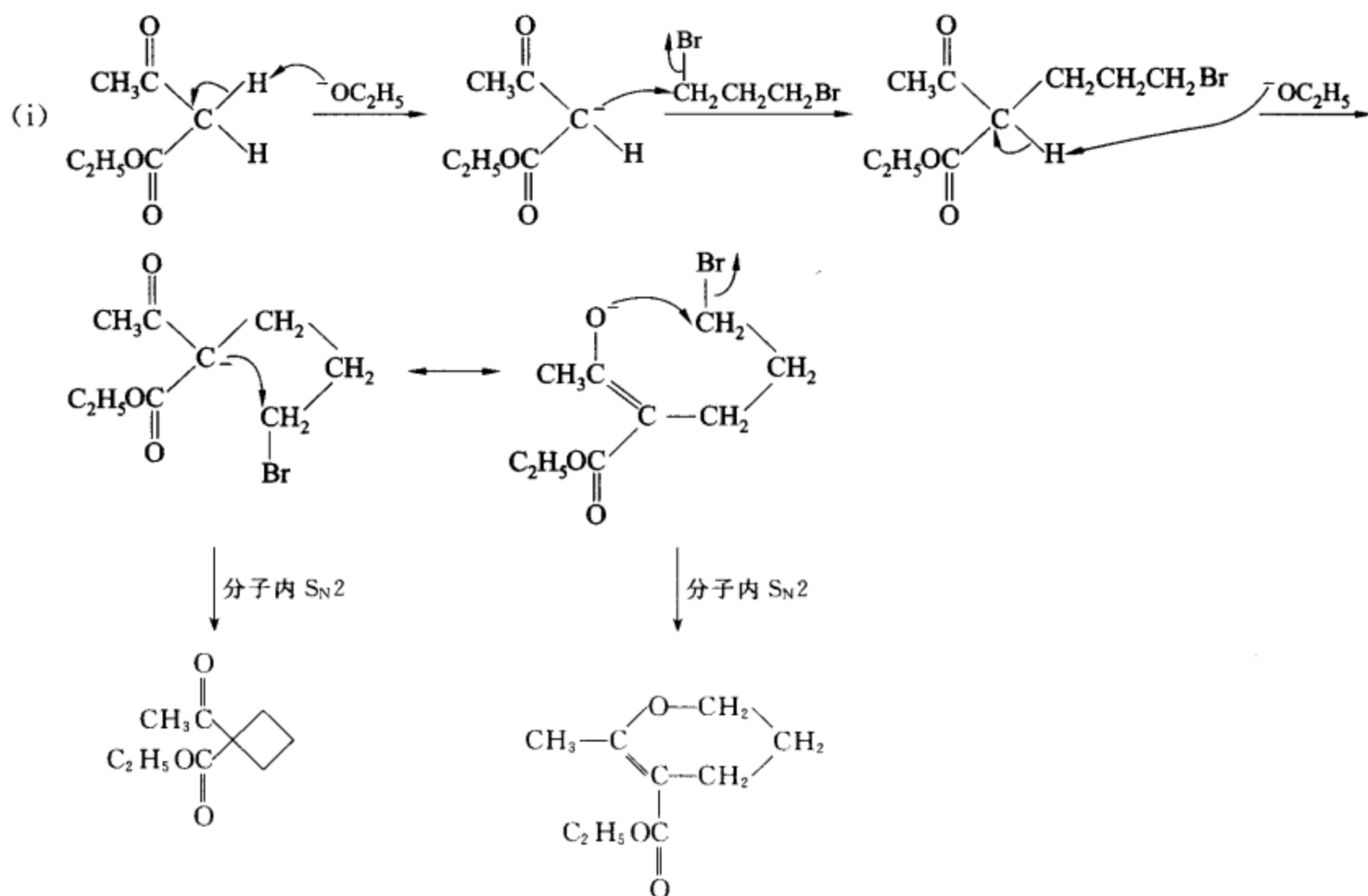


而不是 CC1(C(=O)OCC)C(=O)C1。写出反应机理,解释原因。

(ii) 写出下面化合物脱羧的反应机理。

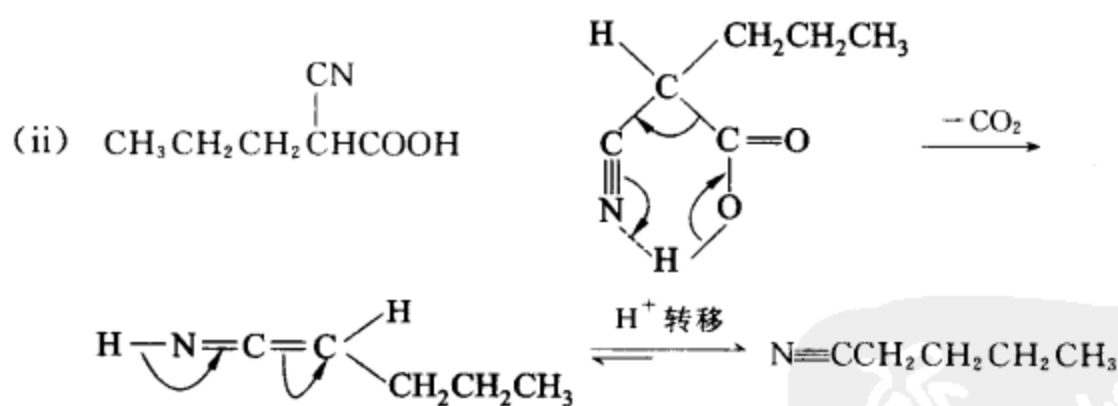


[答案]

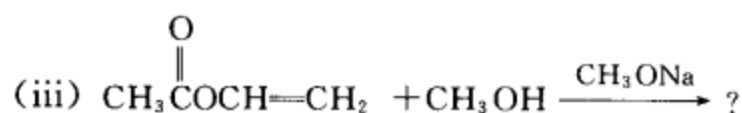
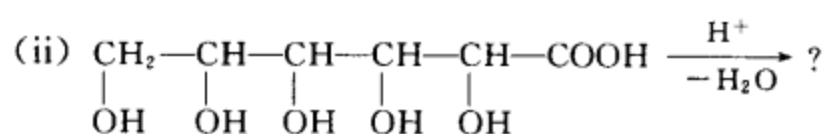
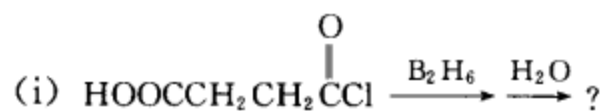


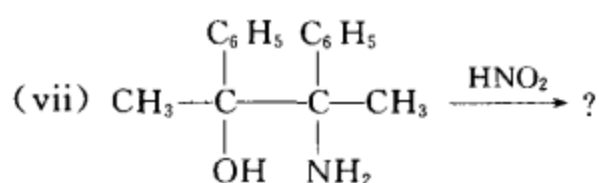
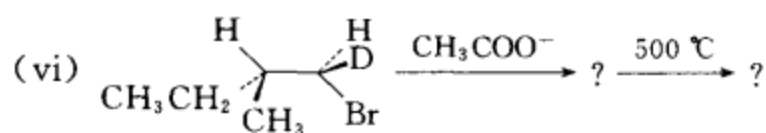
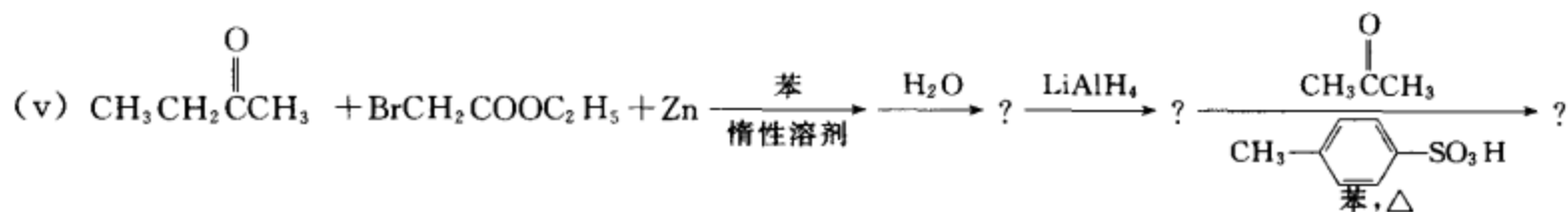
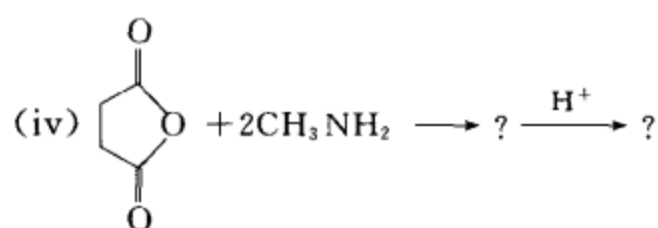
碳亲核性比氧强, 反应易进行。
但产物为四元环, 热力学不稳定

产物为六元环,
热力学稳定

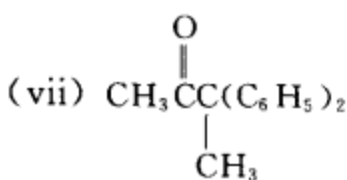
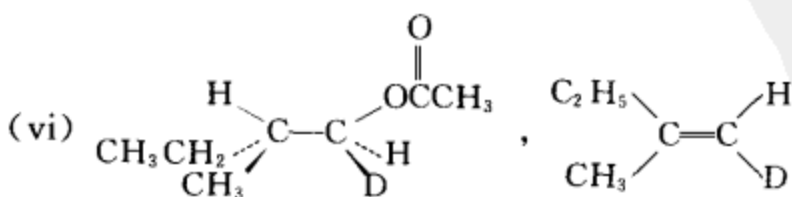
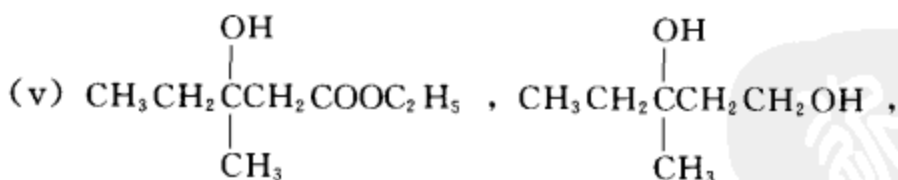
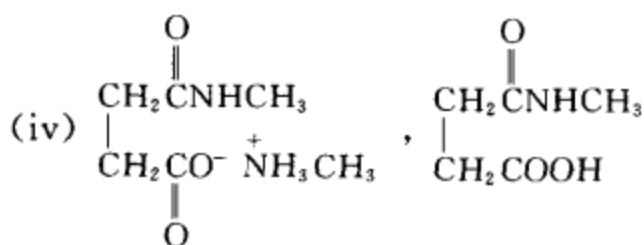
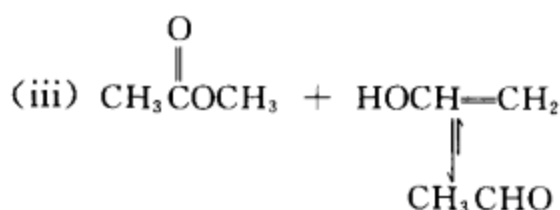
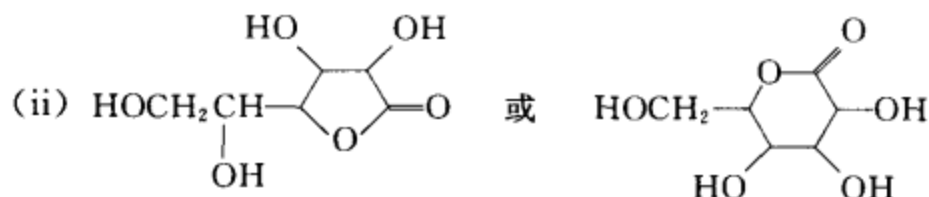


[4-3] 完成反应式:





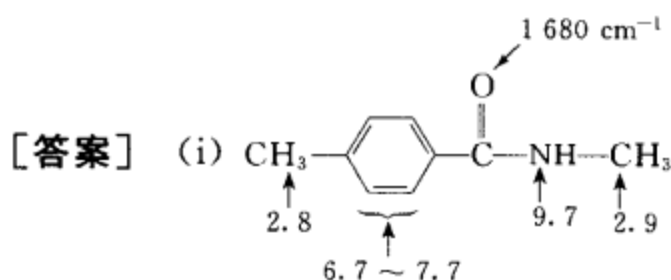
[答案] (i) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$



[4-4] 测结构题

(i) 根据化合物所给化学式、红外和核磁共振数据,推测其构造式,并标明各吸收峰的归属。分子式 $C_9H_{11}NO$ 。IR,波数/ cm^{-1} : 1680 处有强吸收峰;NMR, δ_H : 2.8(单峰,3H), 2.9(单峰,3H), 6.7~7.7(多重峰,4H), 9.7(单峰,1H)。此化合物与 D_2O 一起振荡, $\delta 9.7$ 处峰消失。此化合物用强氧化剂氧化后进行水解,得对苯二甲酸。

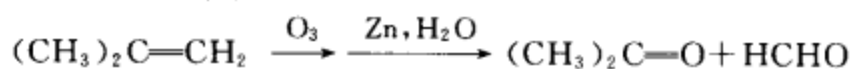
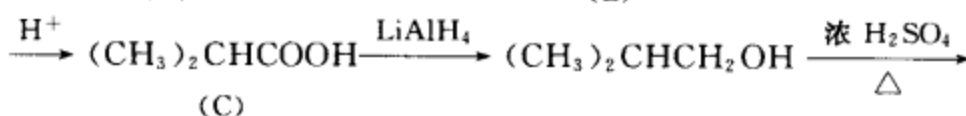
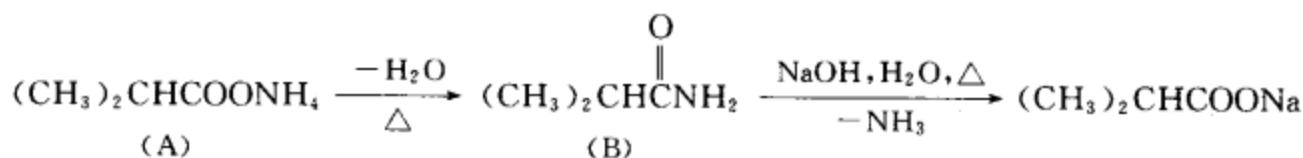
(ii) 有一个化合物 A 溶于水内,但不溶于乙醚,含有 C, H, O, N。A 加热后失去一分子水得一化合物 B; B 和氢氧化钠水溶液煮沸,放出一个有气味的气体,残余物经酸化后,得一不含氮的酸性物质 C; C 与氢化铝锂反应后的物质用浓硫酸作用,得到一个气体烯烃,相对分子质量 56,该烯烃经臭氧化后用 Zn, H_2O 分解,得到一个醛和一个酮。推断 A 的构造式和写出各步反应式。



注 2.8, 2.9 为两个甲基上的氢,但归属不太好区分,如要明确区分,可作二维谱。

(ii) A 的结构: $(CH_3)_2CHCOONH_4$

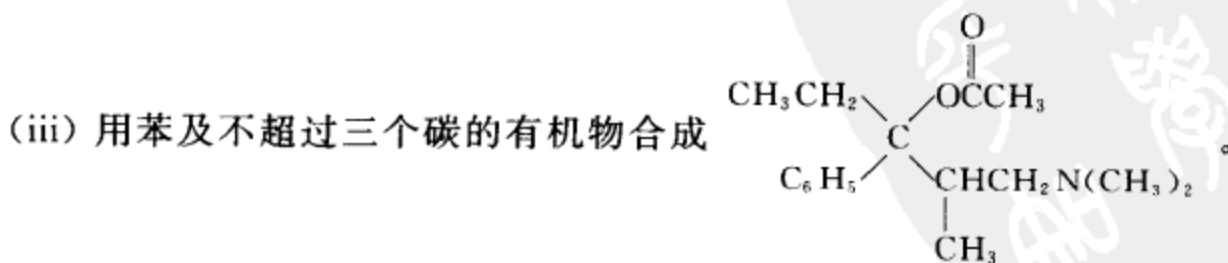
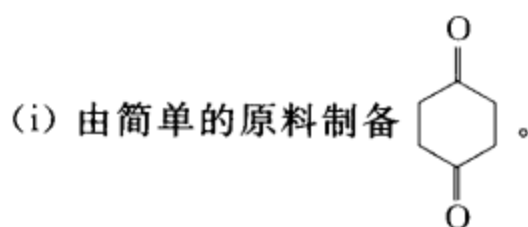
各步反应:

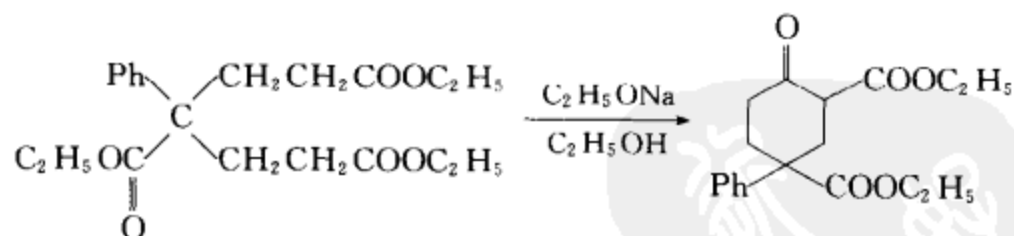
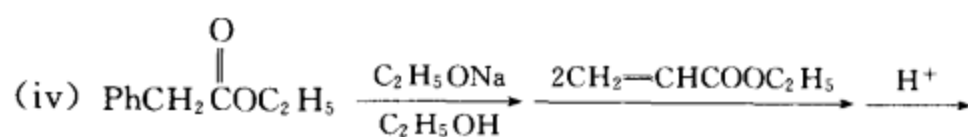
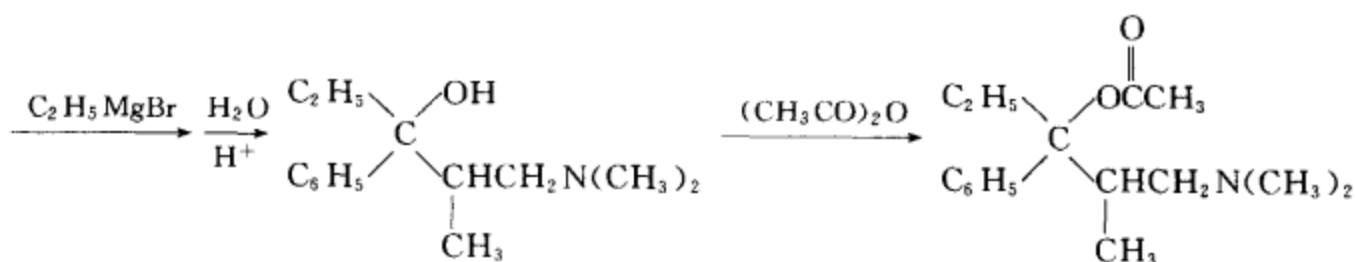
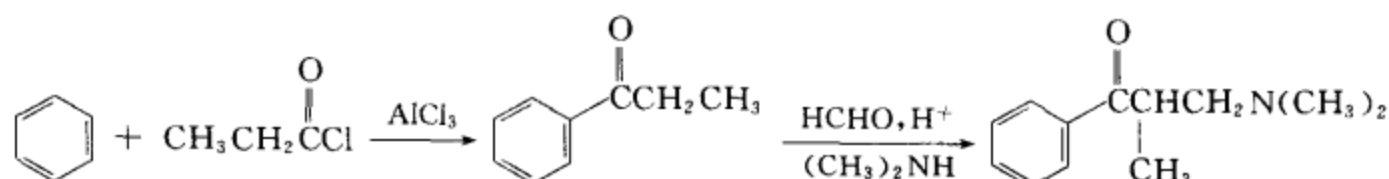
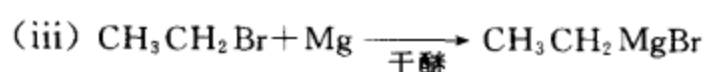
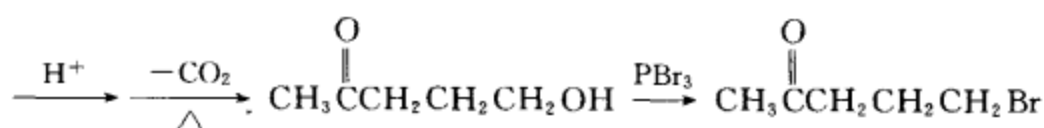
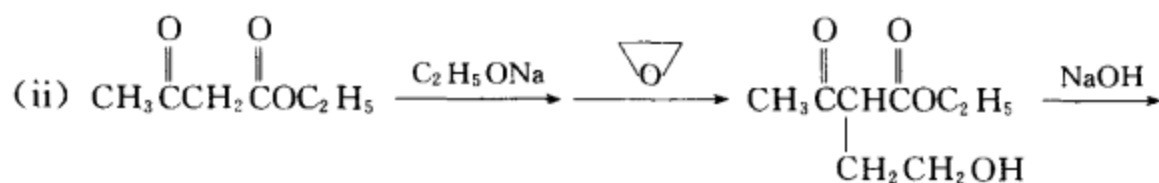
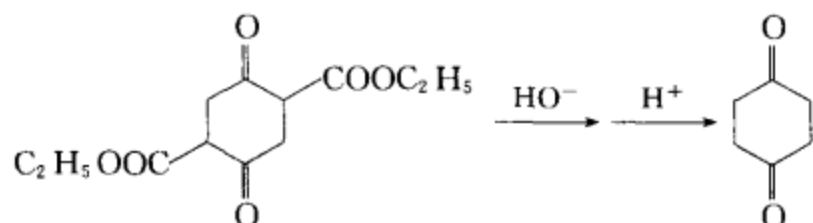
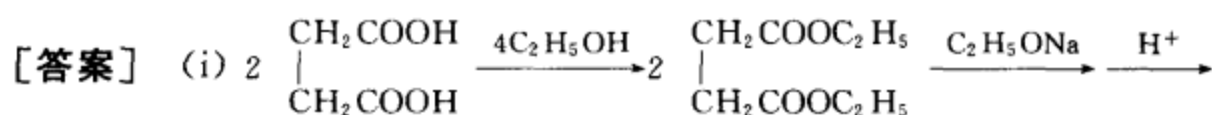
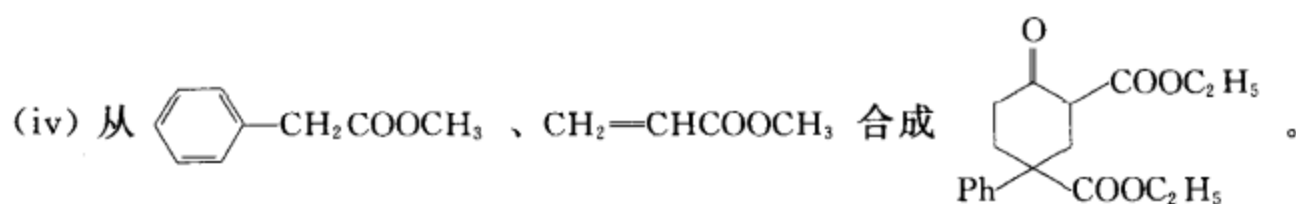


气体烯烃

相对分子质量 56

[4-5] 合成题

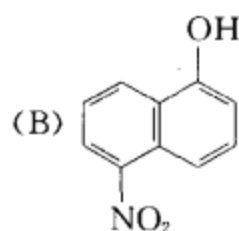
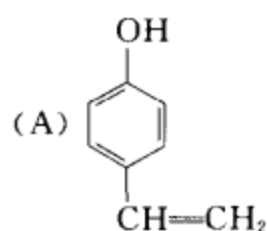




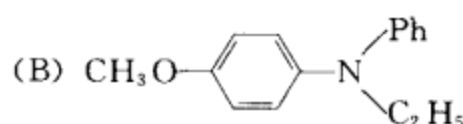
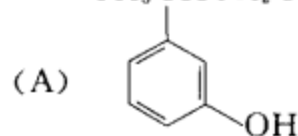
考卷五 (第二学期期末考试卷)

[5-1] 命名题

(i) 写出下列化合物的英文名称。



(ii) 写出下列化合物的中文名称。



(iii) 写出蔗糖的构象式及其学名, 指出构象式中的苷键及写出它们的名称。

[答案]

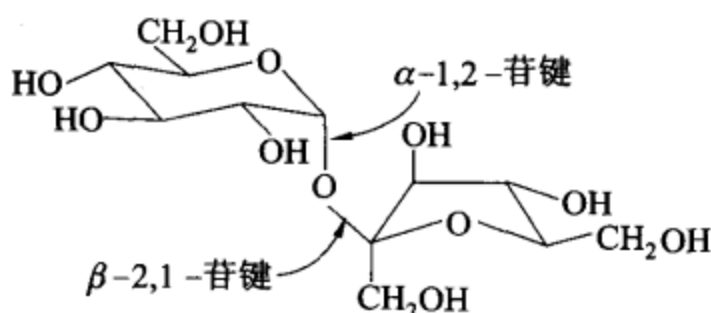
(i) (A) *p*-vinylphenol

(B) 5-nitro-1-naphthol

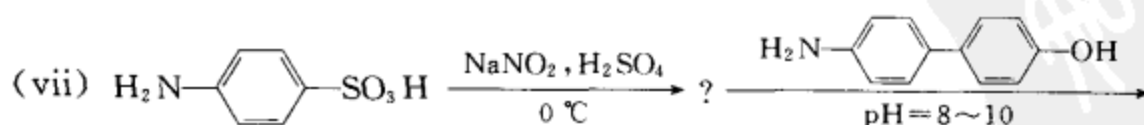
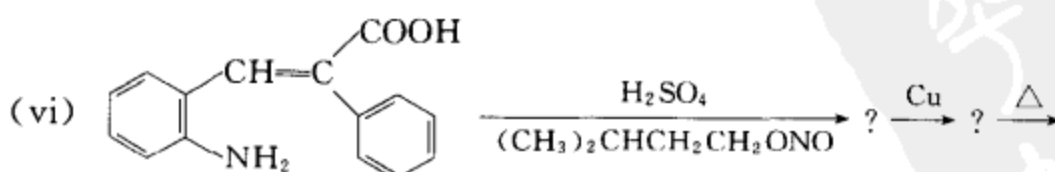
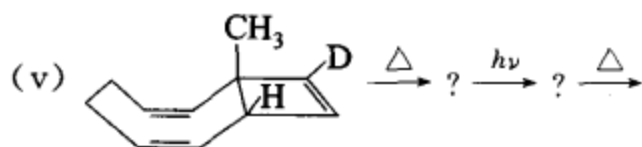
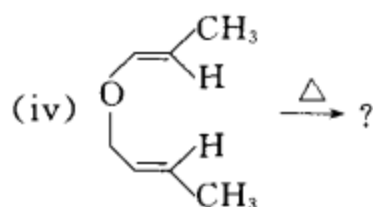
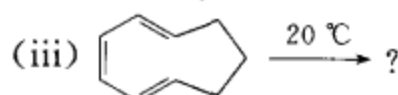
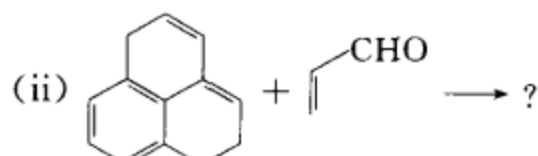
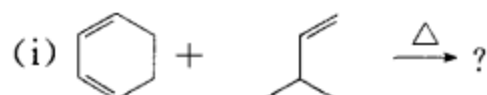
(ii) (A) 3-间羟苯基丁酸

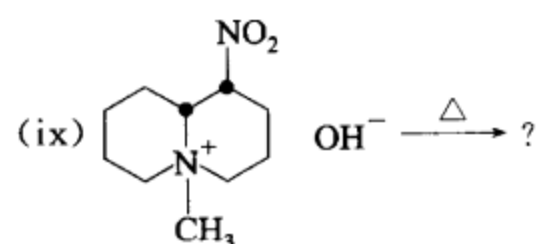
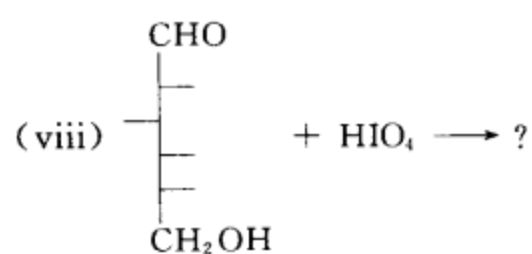
(B) *N*-乙基-*N*-苯基对甲氧基苯胺

(iii) 蔗糖的构象式

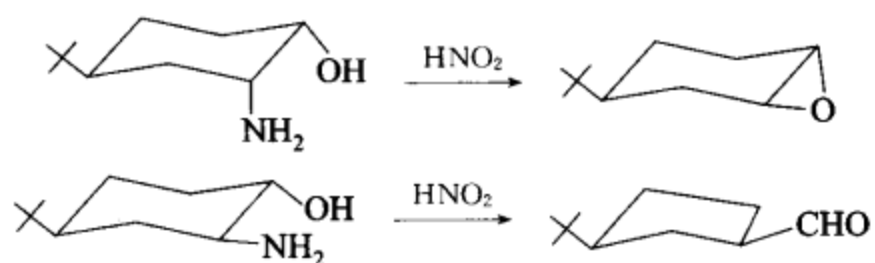


[5-2] 完成反应式(写出主要产物, 注意产物的立体构型)。

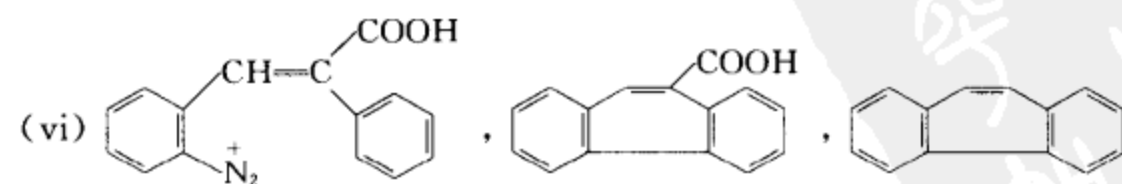
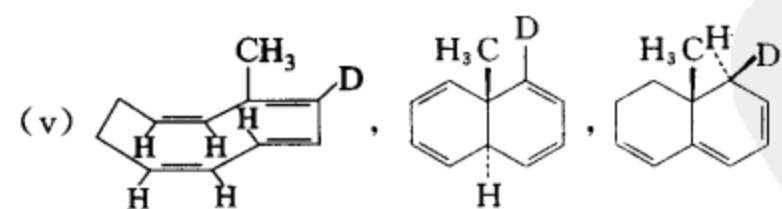
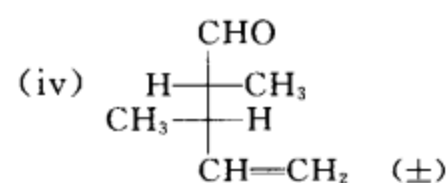
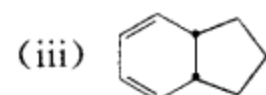
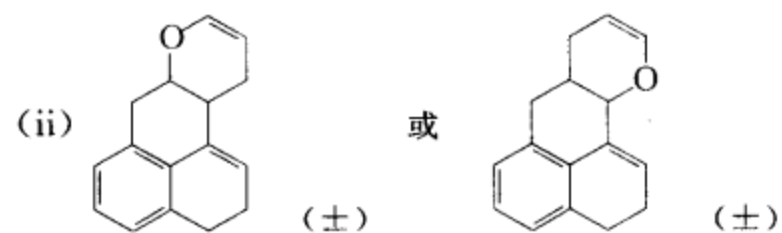
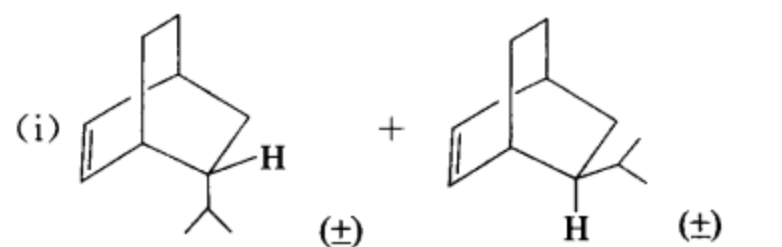


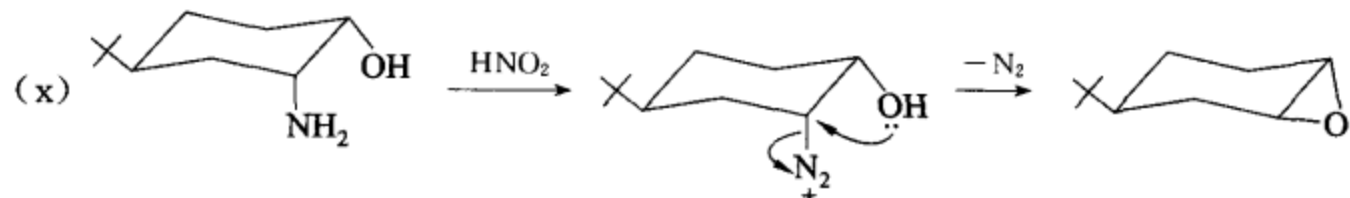
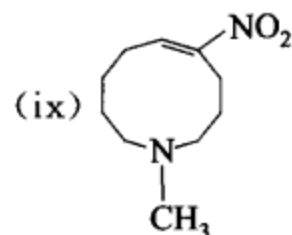
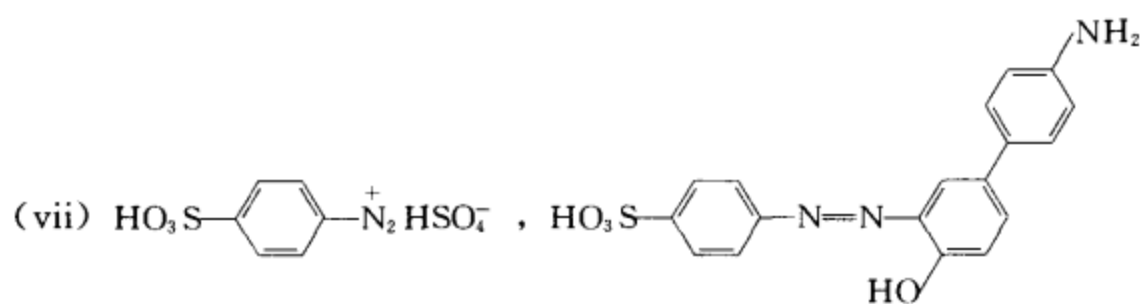


(x) 解释下列实验现象



[答案]





没有处于反式位置的键，
迁移困难，速率慢；所以氧
利用孤对电子与 C^+ 结合

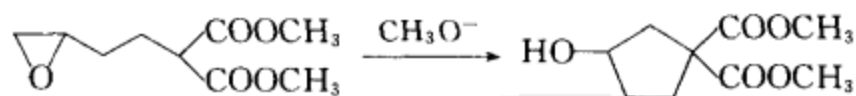


有处于反式位置的键，迁
移速率快，所以发生重排

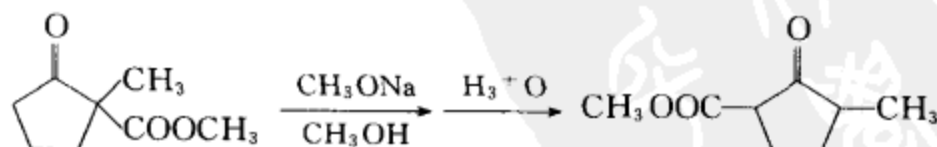
在有机反应中，速率的竞争将决定反应产物的比率，而速率的快慢，与反应条件和反应产物的立体结构等均有关。

[5-3] 反应机理(用弯箭头表示电子对的转移,用鱼钩箭头表示单电子的转移)。

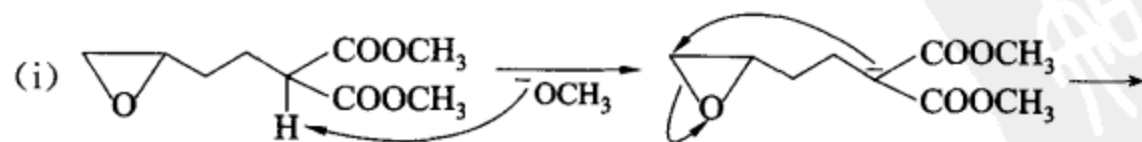
(i) 请为下列反应提出合理的、分步的反应机理,并写出各步可能的中间体。

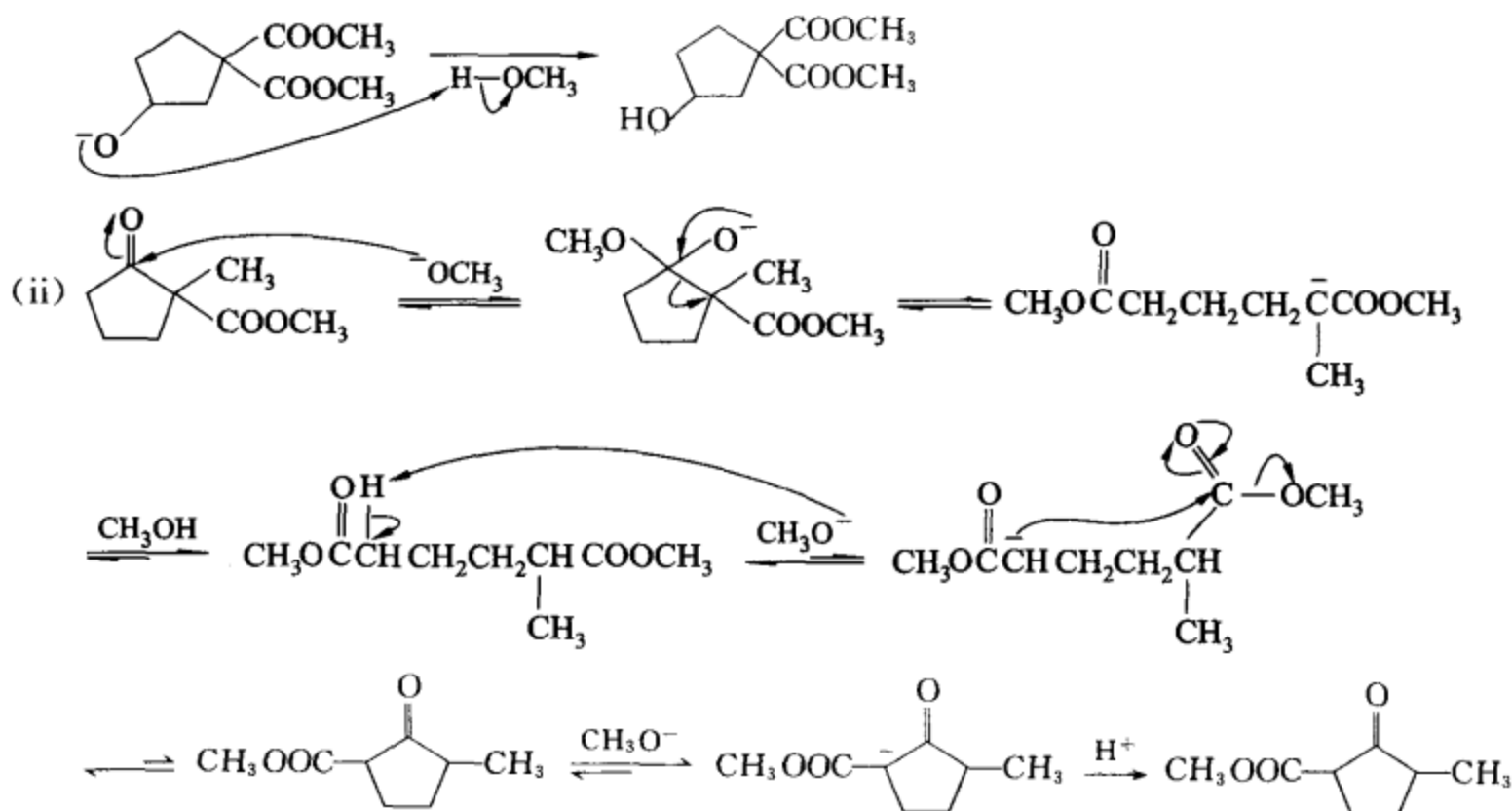


(ii) 请为下列反应提出合理的、分步的反应机理,写出各步可能的中间体,指出每步反应的类别,并简单阐明反应物能转变成产物的原因。



[答案]





发生上述转换的原因是酸碱平衡的结果。根据强酸和强碱反应生成弱酸、弱碱的原理，当酯的 α -碳上只有一个活泼氢时，用 CH_3O^- 作酯缩合的催化剂，有利于逆反应。而当 α -碳上有两个氢时，平衡有利于酯缩合。

[5-4] 测结构题

(i) 芳香化合物 A 和 B，分子式均为 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ ，A 与亚硝酸钠和盐酸于低温反应能生成重氮盐，但不能发生芳环上的亲电或亲核取代反应。B 不能生成相应的重氮盐，在碱性溶液中也与对甲苯磺酰氯反应，但能发生芳环上的亲电取代反应，且分离到两个异构体。A 和 B 的 $^1\text{H-NMR}$ 数据如下：

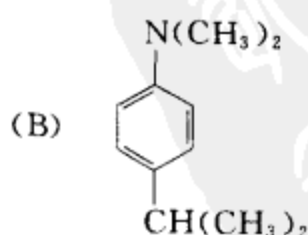
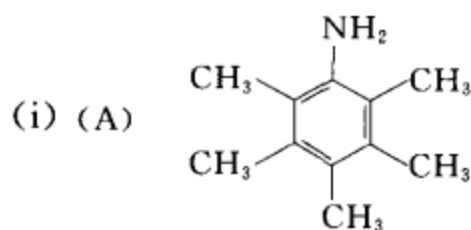
A: $\delta 2.0$ (单峰, 3H); 2.5 (单峰, 6H); 2.3 (单峰, 6H); 3.2 (单峰, 2H)

B: $\delta 1.0$ (双峰, 6H); 2.6 (七重峰, 1H); 3.1 (单峰, 6H); 7.1 (多重峰, 4H)。

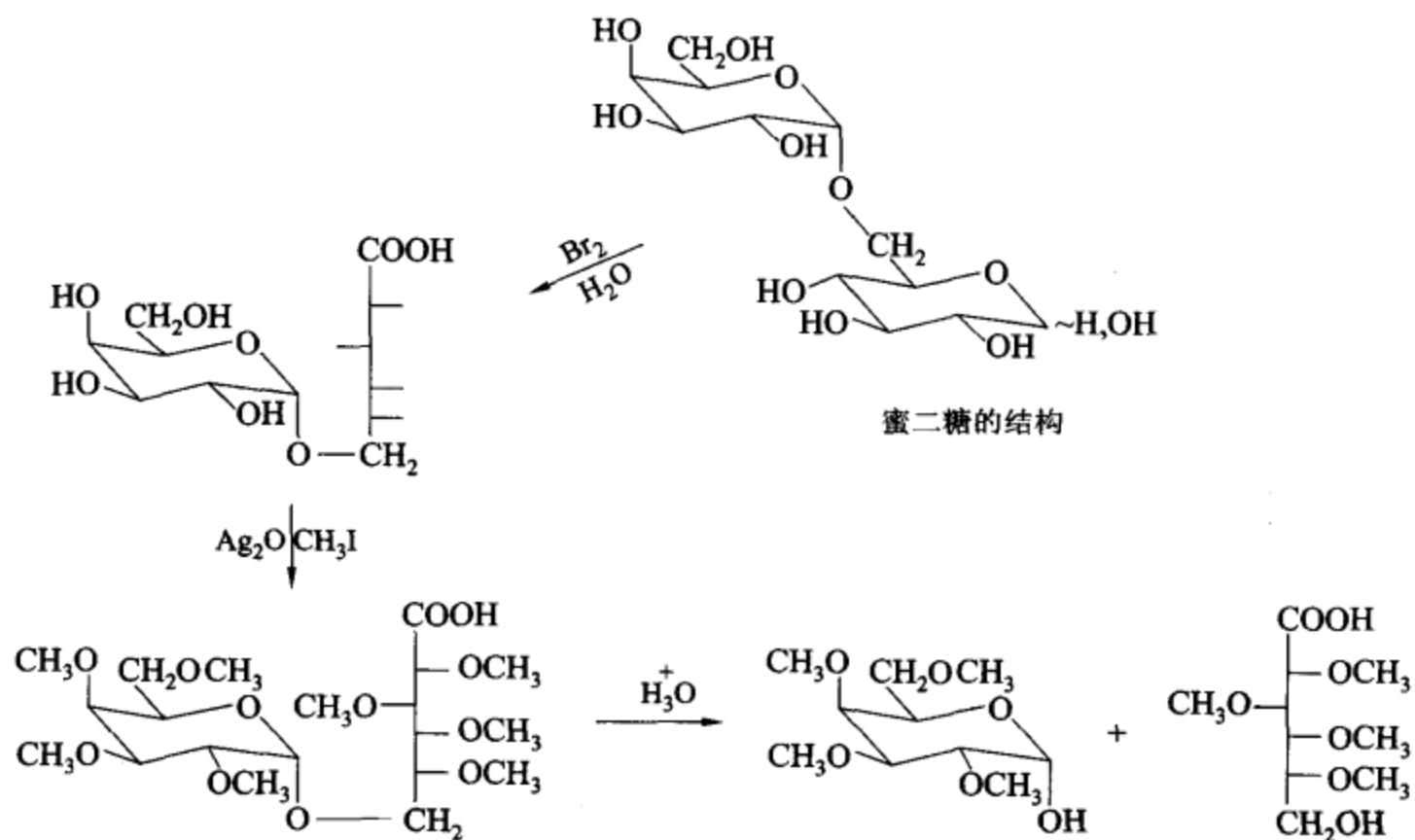
请推出 A、B 的结构式。

(ii) 在甜菜糖蜜中有一种三糖称做棉子糖。棉子糖部分水解后可得到蜜二糖。蜜二糖是还原性双糖，是 (+)-乳糖的异构物，能被麦芽糖酶水解，但不能被苦杏仁酶水解。蜜二糖经溴水氧化后彻底甲基化再用酸催化水解，得 2,3,4,5-四-O-甲基-D-葡萄糖酸和 2,3,4,6-四-O-甲基-D-半乳糖。写出蜜二糖的结构式及题中画线部分的反应方程式。

[答案]

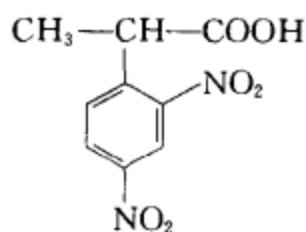


(ii)

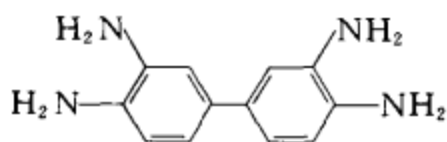


[5-5] 合成题

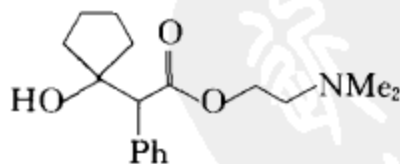
- (i) 试由 D-赤藓糖合成 D-阿拉伯糖
 (ii) 试由苯、不超过三个碳的有机试剂及合适的无机试剂合成



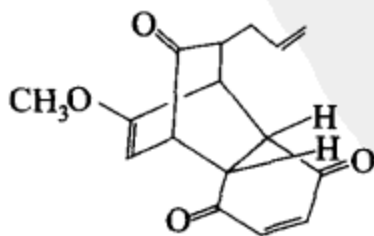
- (iii) 试由苯为起始原料合成

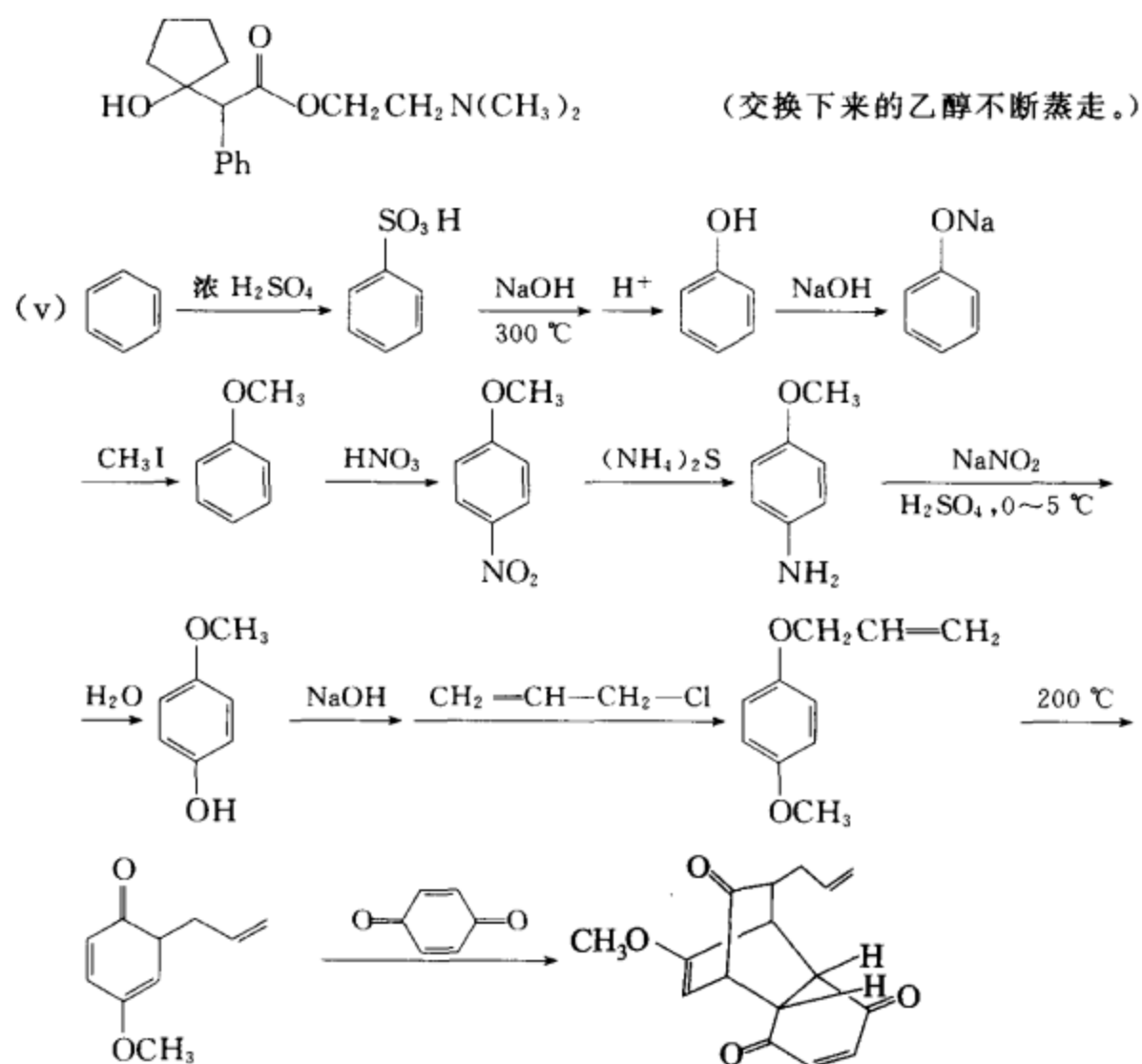


- (iv) 用苯、环戊酮和不超过三个碳的有机试剂及合适的无机试剂合成扩瞳剂:



- (v) 用苯为起始原料合成





(三) 自 测 题

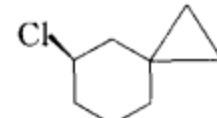
本部分选择了六份考卷, 不给答案, 供读者自测用。

考 卷 一

一、命名和静态立体化学题

1. 写出 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{CH}$ 的中、英文名称。

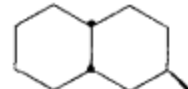
中文名称 _____, 英文名称 _____。

2. 写出  的中、英文名称, 画出它的稳定构象式, 并指出哪一个是优势构象。

中文名称 _____。

英文名称 _____。

构象式

3. 写出  的中、英文名称, 画出它的一对构象转换体, 并指出哪一个是优势构象。

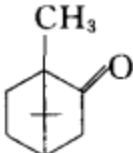
中文名称 _____。

英文名称 _____, _____。

构象式

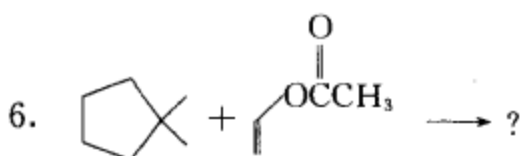
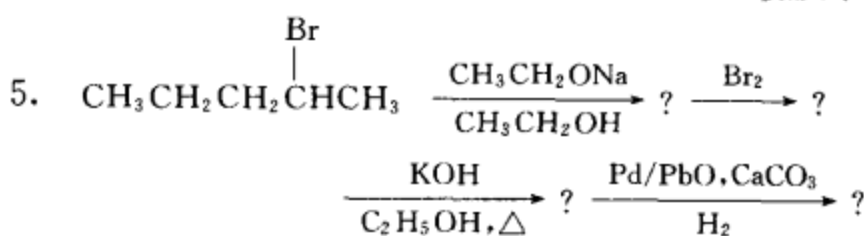
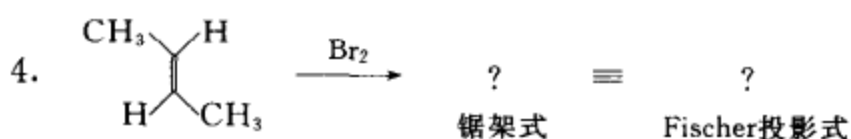
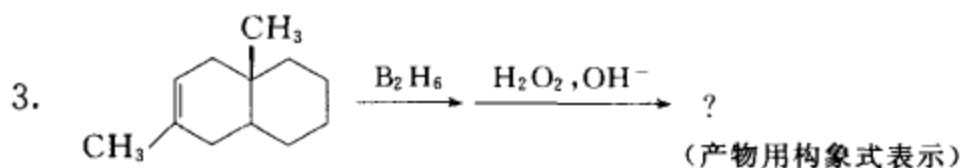
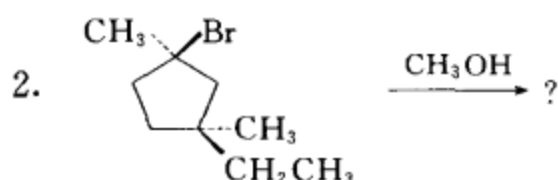
4. 写出(2R,3S)-3-溴-2-碘戊烷的 Fischer 投影式,并写出其优势构象的锯架式、伞形式、Newman 式。

_____、_____、_____、_____。
Fischer 投影式 锯架式 伞形式 Newman 式

5. 樟脑的结构为: 。请回答下面的问题:

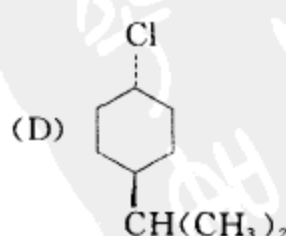
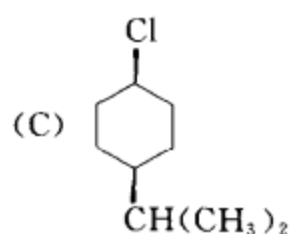
- (1) 樟脑分子有几个不对称碳原子? ()
- (2) 有几个旋光异构体? ()
- (3) 画出这些旋光异构体的构象式。
- (4) 指出这些旋光异构体之间的关系。

二、完成下列反应式,写出主要产物,注意立体化学。

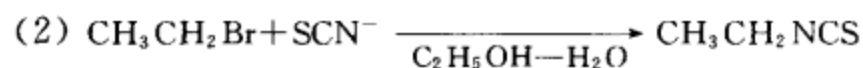
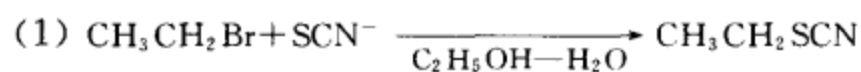


三、反应机理题

1. 下列化合物(C)与(D)进行 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应,哪一个化合物反应快? 为什么?



2. 下面两个亲核取代反应,哪一个反应更快? 请阐明原因。

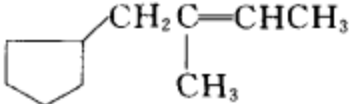


3. 写出溴在碱性稀水溶液中与(R)-4-乙基环己烯反应的反应产物及反应过程。

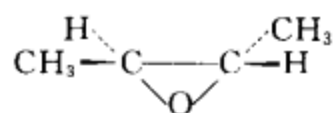
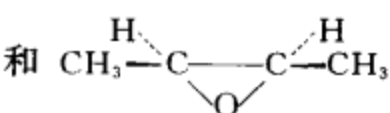
四、提纯化合物: 环己烷(bp81 °C)、环己烯(bp83 °C), 很难用蒸馏方法分离, 请设计一个方法将它们分离提纯。(用反应式说明分离过程。)

五、结构测定: 化合物 A(C₉H₁₄), 具有旋光性; 将 A 用铂进行催化氢化生成 B(C₉H₂₀), 不旋光; 将 A 用 Lindlar 催化剂小心催化氢化生成 C(C₉H₁₆), 也不旋光; 但如将 A 置液氨中与金属钠反应, 生成 D(C₉H₁₆), 却有旋光。试推测 A, B, C, D 的结构。

六、合成题

1. 用 6 个或 6 个碳以下的卤代烃为起始原料, 合成 。

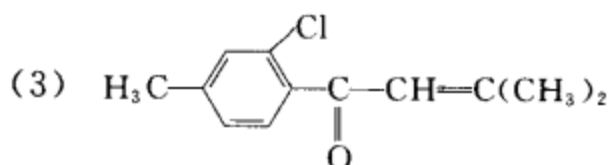
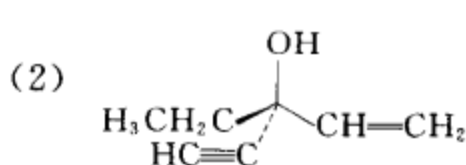
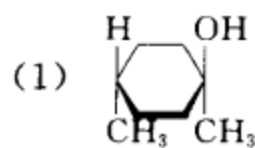
2. 用 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ 为起始原料合成 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ 。

3. 用 2-丁炔为起始原料合成  和 。

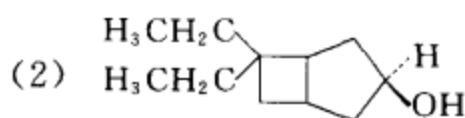
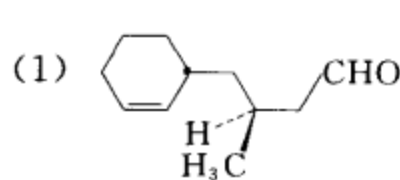
考 卷 二

一、命名题

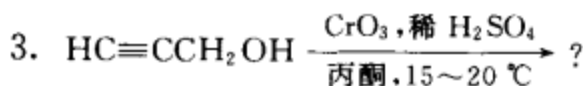
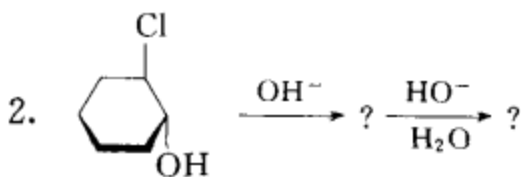
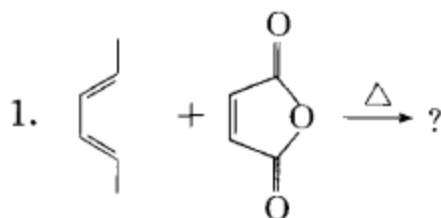
1. 写出下列化合物的中文名称。

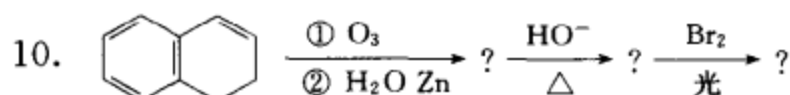
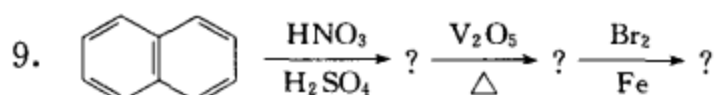
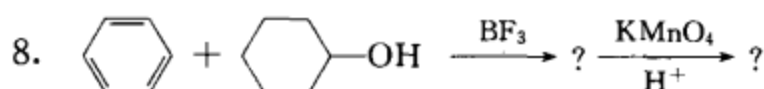
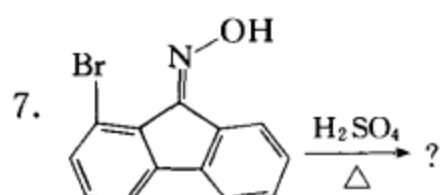
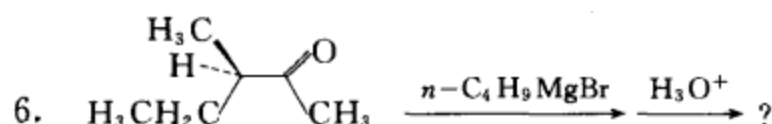
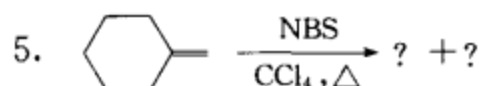
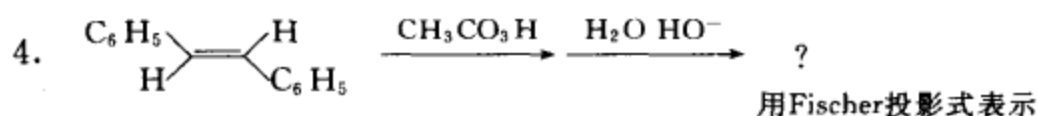


2. 写出下列化合物的英文名称。



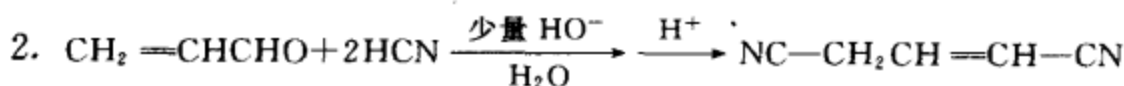
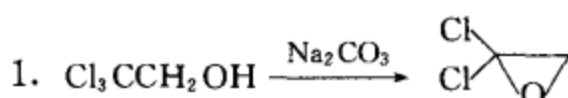
二、完成反应式(写出主要产物, 注意立体化学)。





三、反应机理题

请为下列转换提出合理的反应机理。(须写出详细过程,用箭头表示电子对的转移,用鱼钩箭头表示单电子对的转移。)



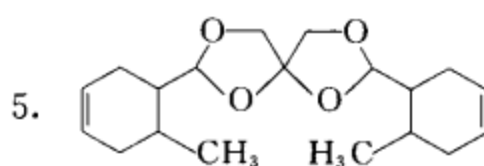
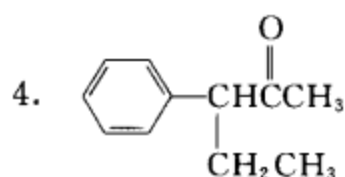
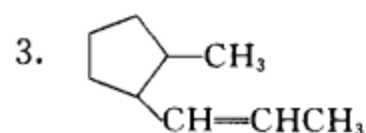
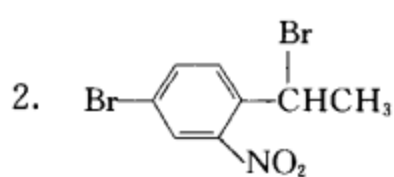
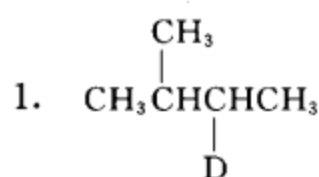
四、测结构题

1. 化合物 A (C_9H_{12}), 在光照下与等物质的量的 Cl_2 作用, 生成产物 B (主要产物) 和 C, 它们的分子式均为 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$ 。B 没有旋光性, 不能拆分。C 是混合物, 没有旋光性。但能被拆分成一对对映体。A 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱数据为 δ : 1.25 (双峰, 6H), 2.95 (七重峰, 1H), 7.25 (单峰, 5H)。请写出 A、B 和 C 的构造式。再用 Fischer 投影式表示 C 的一对对映体, 并分别用 R、S 表示其构型。

2. 某化合物 A ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 在 NaOH 溶液中受热时可生成化合物 B ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$), B 在酸性条件下可脱水生成化合物 C ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$); A、B、C 都能发生银镜反应。将 C 与 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{H}^+$ 作用后再与 1 mol O_3 作用, 然后在锌粉存在下水解得化合物 D 和 E。D ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 的氢核磁共振谱中只有一个信号峰, E ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) 的氢核磁共振谱中只有两个信号峰, E 发生银镜反应后再酸化生成化合物 F ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$), F 的氢核磁共振谱中也只有两个信号峰; E 在浓 NaOH 溶液中可转变为化合物 G ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$)。试写出 A、B、C、D、E、F、G 的结构式。

五、合成题

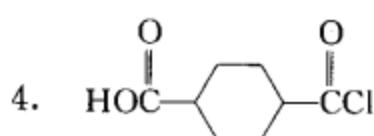
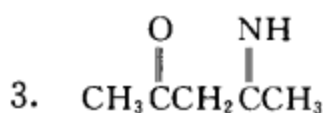
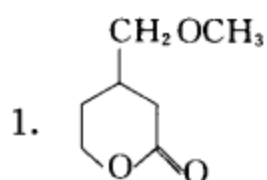
用苯、环己醇、四个或四个碳以下的常用有机物和合适的无机试剂合成下列化合物。



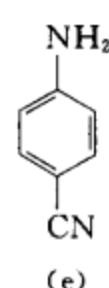
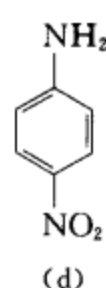
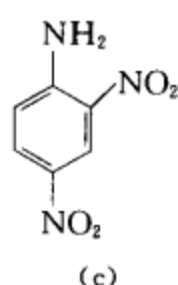
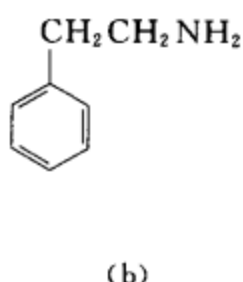
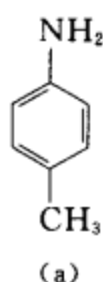
考卷三

一、命名题

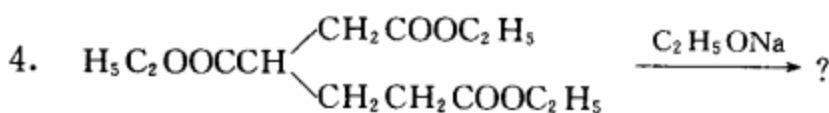
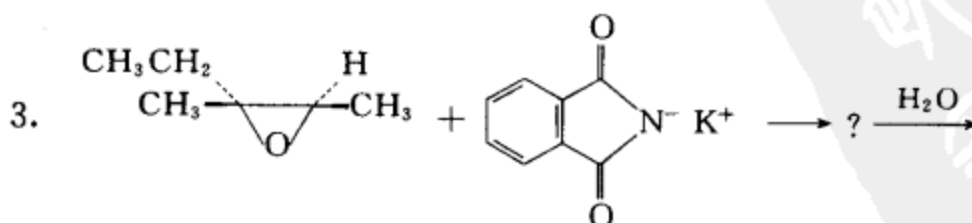
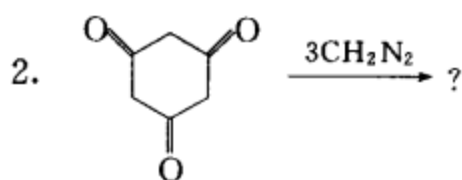
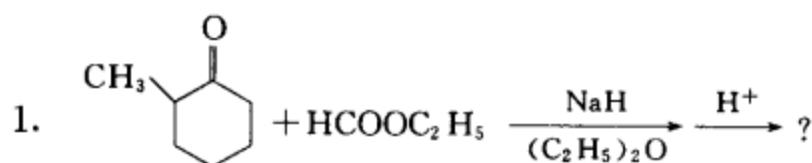
写出下列化合物的中、英文名称。

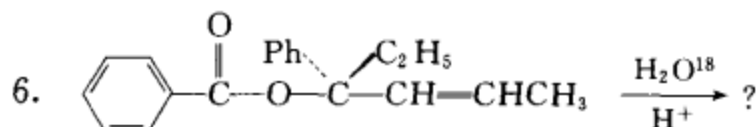
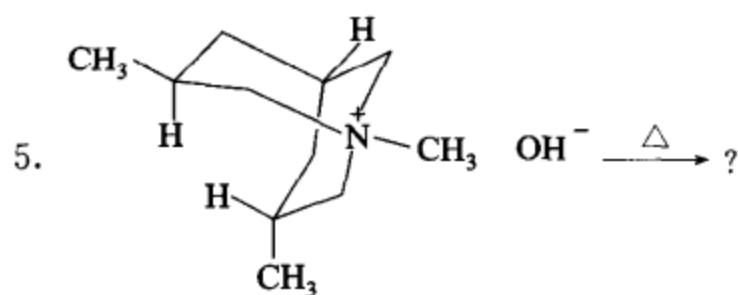


二、将下列化合物按碱性从强到弱的顺序排列：



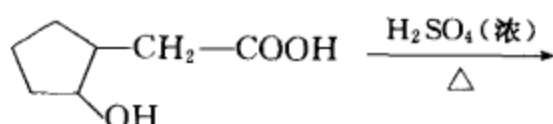
三、完成反应式：



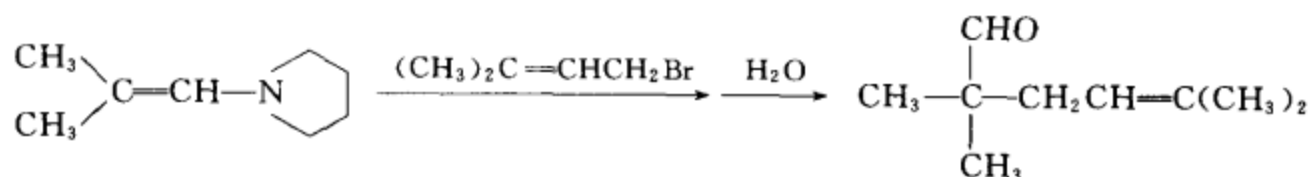


四、反应机理题(用箭头表示电子对的转移,用鱼钩箭头表示单电子的转移)。

1. 完成反应式,并为下述反应提出合理的、可能的、分步的反应机理。



2. 写出下列反应的反应机理。



五、测结构题


1. 根据化学式、红外光谱、核磁共振数据,推测化合物的结构式,并标明各吸收峰的归属。

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, IR 波数/ cm^{-1} : 3 010, 2 900, 1 735, 1 600, 1 500 处有较强的吸收峰; $^1\text{H-NMR}$ δ_{H} : 1.3(三重峰, 3H), 2.4(四重峰, 2H), 5.1(单峰, 2H), 7.3(单峰, 5H)

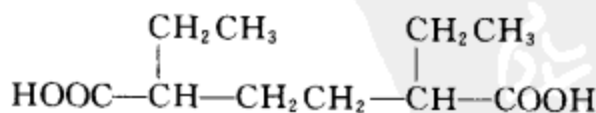
2. 一个化合物 A, 分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$, 与 NaCN 反应得化合物 B, B 在酸性水溶液中充分加热回流反应得化合物 C, C 与乙酸酐一起加热得化合物 D 和乙酸, D 的红外谱在 1755 cm^{-1} 和 1820 cm^{-1} 处有吸收峰, 其 $^1\text{H-NMR}$ 谱 δ_{H} : 2.8(三重峰, 4H), 2.5(五重峰, 2H)。请推导 A, B, C, D 的结构式, 并注明化合物 D 的 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的吸收峰的相应位置。

六、合成题

1. 用间氯甲苯为起始原料合成间氯苯胺。

2. 用不超过三个碳的有机物及适当的无机试剂为原料合成 。

3. 用不超过四个碳的有机物及适当的无机试剂为原料合成

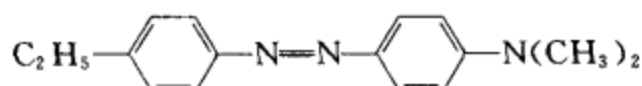


4. 用甲苯为起始原料合成 。

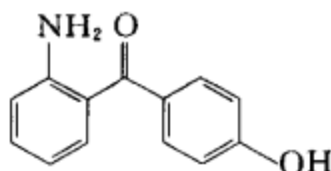
考 卷 四

一、命名和结构题

1. 写出下列化合物的中文名称



2. 写出下列化合物的英文名称



3. DDQ 的结构式是_____。

4. 在等电点时,赖氨酸的主要结构简式为_____。

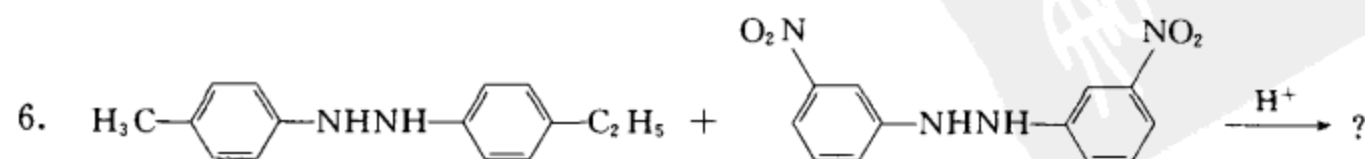
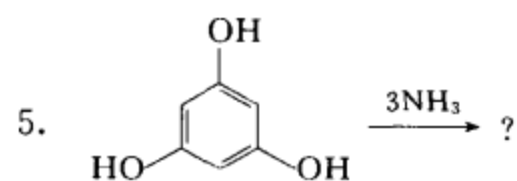
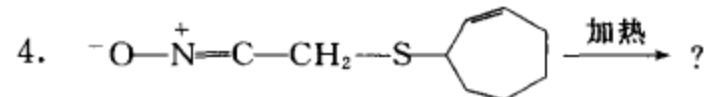
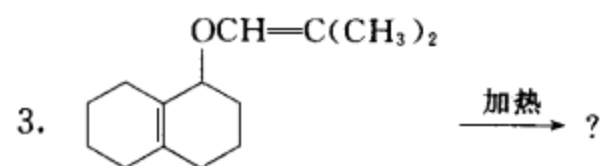
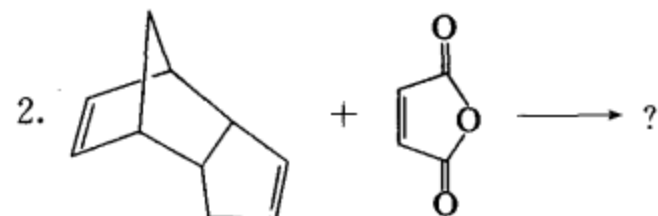
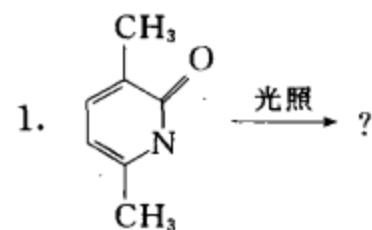
5. 写出 6-O-(α -D-吡喃半乳糖基)-D-吡喃葡萄糖的 Haworth 透视式和构象式,并指出苷键的种类。

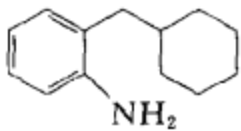
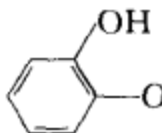
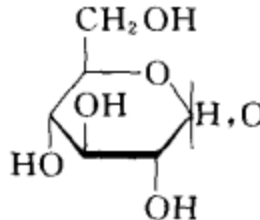
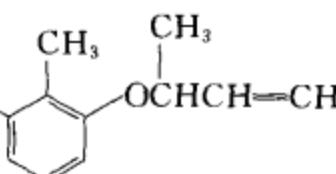
二、问答题

1. 判断邻羟基苯甲醛与对羟基苯甲醛沸点的相对高低和在水中溶解度的相对大小,用文字和结构式阐明作出上述判断的理由。

2. 画出吡咯和吡啶的共轭体系的轨道图。判断吡咯氮和吡啶氮的碱性强弱并简述理由。

三、完成反应式(写出主要产物,注意立体化学)。



7.  $\xrightarrow[\text{HCl}]{\text{NaNO}_2}$? $\xrightarrow[\text{Cu}]{\text{加热}}$? $\xrightarrow{\text{MnO}_2}$?
8.  + $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{-\text{OH}}$? $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$? $\xrightarrow{\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2}$?
9.  $\xrightarrow{\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}}$? + ?
动力学产物 热力学产物
10.  \longrightarrow ?

四、测结构题

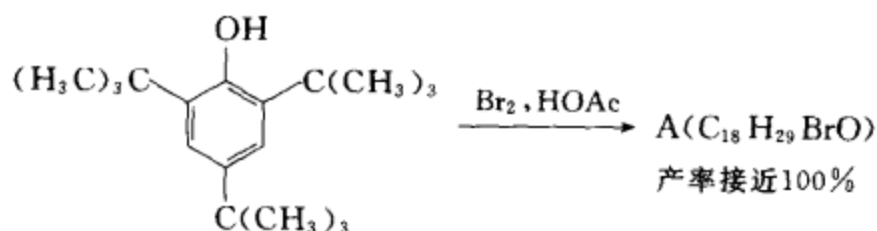
1. 有五个 D-型己糖 A, B, C, D, E; A 的构型为 2R, 3S, 4R; 除 C 外, 其它各糖均可用溴水氧化; A, B, C 生成相同的脎; D, E 生成相同的脎; 分别将 A 和 E 用 HNO_3 氧化, 得到旋光的糖二酸 A', E'; A' 和 E' 是对映体。

(1) 写出 A, B, C, D, E 的开链的 Fischer 投影式。

(2) 写出 B 的 α -吡喃型构象式。

(3) 写出 C 的 β -呋喃型 Haworth 透视式。

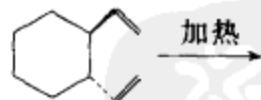
2. 已知



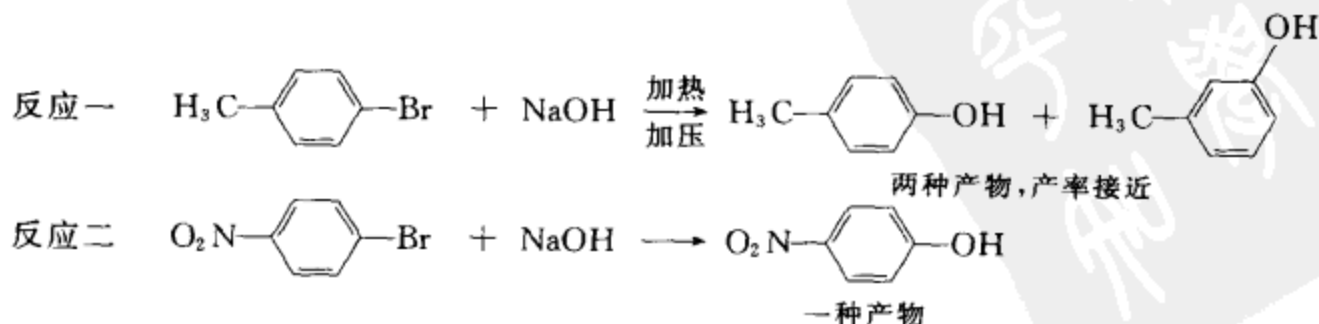
A 的红外光谱在 1630 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} 处有吸收峰, $^1\text{H-NMR}$ 有三组峰: 1.19(单峰, 9H), 1.26(单峰, 18H), 6.90(单峰, 2H)。请写出 A 的结构简式及各吸收峰的归属。

五、反应机理题

1. 写出反应产物及相应的反应机理。



2. 根据下述实验事实: (1) 提出合理的、分步的反应机理。(2) 写出反应机理的名称。(3) 阐明反应按所选机理进行的原因。



六、合成题

选用苯、萘和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成下列化合物。

-
-
-
-
-

考 卷 五

一、结构和命名题

写出下列化合物的中文名称：

-
-

写出下列化合物的英文名称：

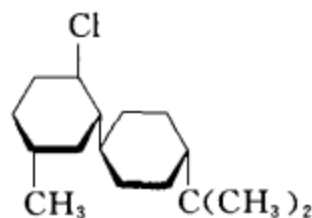
-

写出下列化合物的结构简式：

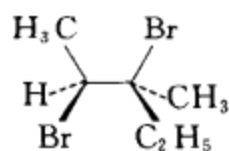
- 2-甲基-3,4-环氧-1-己烯-5-炔
- (1S,4R)-4-甲氧基-3-氧代环己乙醛

二、立体化学题

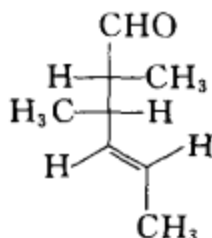
- 用锯架式画出 1,2-二氯乙烷的优势构象式。
- 用 Newman 式画出 2,3-丁二醇的优势构象式。
- 用伞式画出 (2R,3S)-3-甲基-1,4-二氯-2-丁醇的优势构象式。
- 画出下面结构的优势构象式。



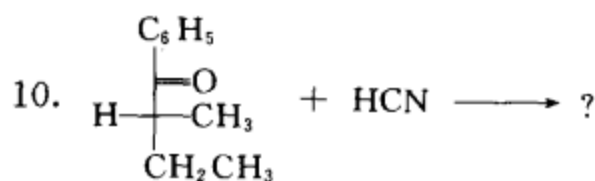
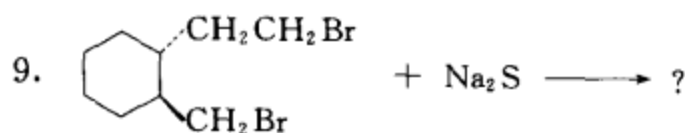
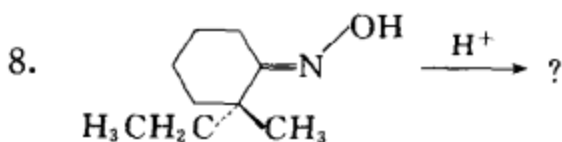
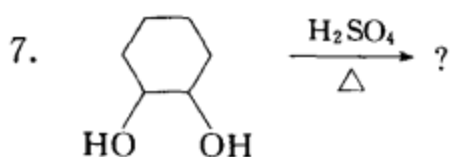
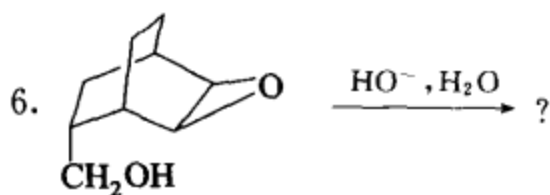
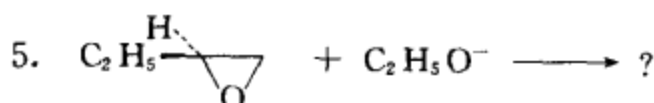
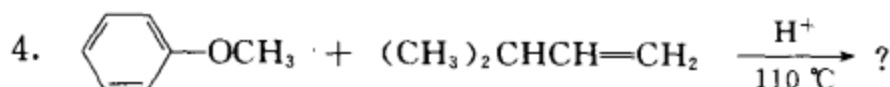
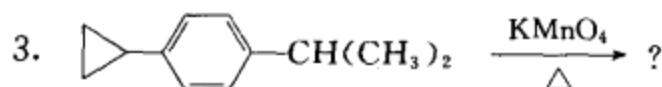
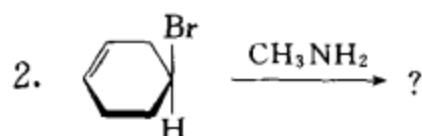
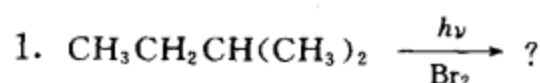
5. 将下式改为 Fischer 投影式、锯架式、Newman 式。



6. 下列化合物各有几个手性碳？用 * 标记。它有几个旋光异构体？写出这些旋光异构体的立体结构式，并判别它们的关系。



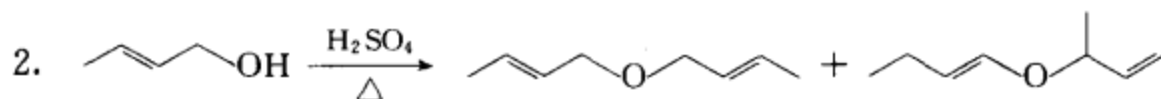
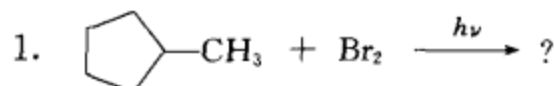
三、完成反应式(写出主要产物,注意立体化学)。



四、反应机理

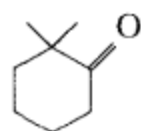
请为下列转换提出合理的反应机理。(须写出详细过程,用箭头表示电子对的转移,用鱼钩

箭头表示单电子的转移。)



五、测结构题

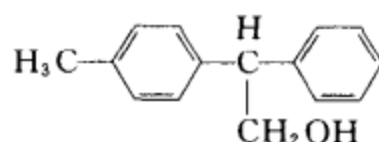
- 某化合物 A(C₈H₁₀O) 的红外光谱 σ/cm^{-1} 在 3 350(宽), 3 090, 3 030, 2 900, 1 610, 1 500, 1 050, 750, 700 处有吸收峰, ¹H-NMR(在 D₂O 中) 给出 δ 7.2(5H, 单峰), 3.7(2H, 三重峰), 2.7(2H, 三重峰) 的谱图, 请推出该化合物的结构式。
- 某化合物 A(C₇H₁₄O) 在 K₂Cr₂O₇-H₂SO₄ 溶液作用下得到 B, B 与 CH₃MgI 作用后再经水解得 C(C₈H₁₆O), C 在浓硫酸作用下生成 D(C₈H₁₄), D 与冷的、稀的高锰酸钾中性溶液反应得 E(C₈H₁₆O₂), E 在浓硫酸作用下可生成两种酮 F 和 G, 其中 G 的结构为



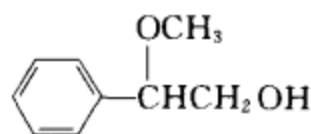
请根据上面的信息推测 A, B, C, D, E, F 的结构式。

六、合成题

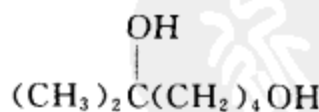
- 用 1-丁醇为起始原料合成 2-丁酮。
- 用环己醇为起始原料合成 1-甲基环己烯。
- 用苯、甲苯、三个或三个碳以下的常用有机物和合适的无机试剂合成下列化合物。



- 用苯乙烯、甲醇和三个碳以下的常用有机物和合适的无机试剂合成下列化合物。



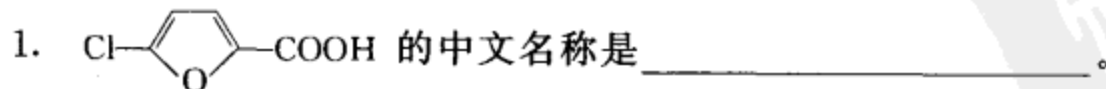
- 用四碳、四碳以下的常用有机物和合适的无机试剂合成下列化合物。

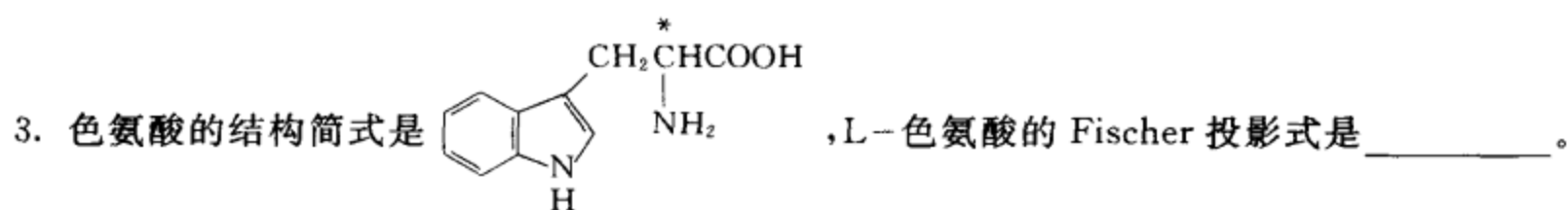
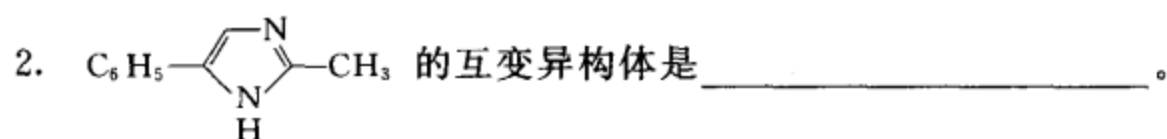


考 卷 六

一、填空题

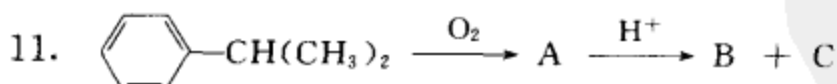
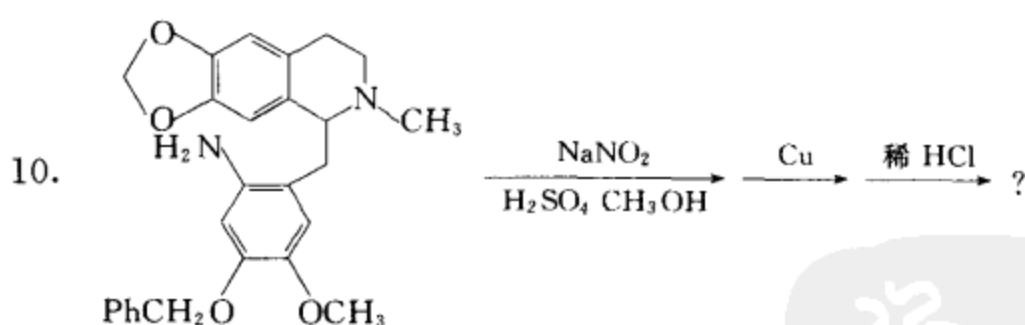
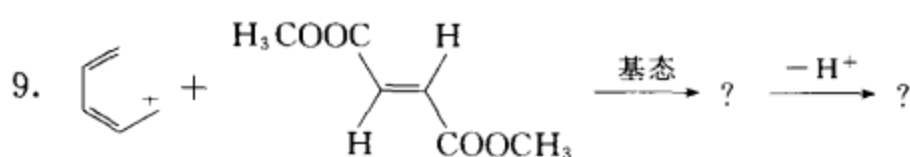
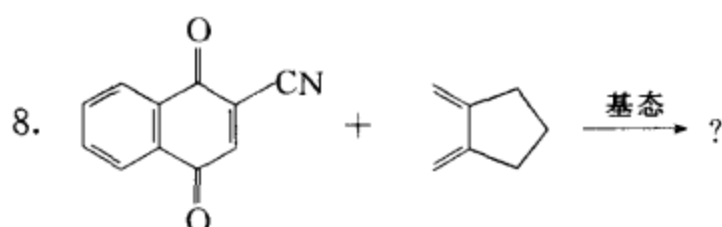
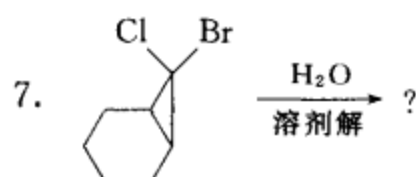
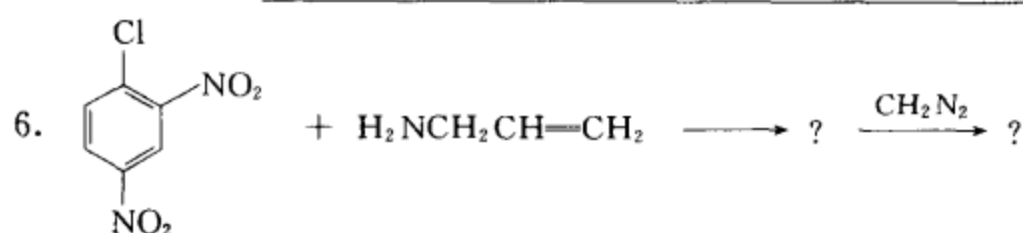
完成反应式部分写出主要产物, 如有立体化学问题请注明。





4. β -D-吡喃半乳糖的 Haworth 透视式是_____, 其优势构象式是_____。

5. 蔗糖的构象式是_____, 其中文学名是_____。



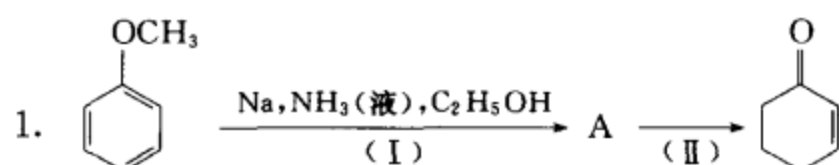
请填空: 芳香化合物 B 的结构简式是_____, 化合物 C 的结构简式是_____。利用上述反应来制备对苯二酚时, 相关的反应方程式是_____。

二、测结构题

某 D 型单糖 A 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, 能还原 Fehling 试剂, 能生成脎与发生变旋现象。用溴水氧化 A 得到的一元酸 B 有光活性, 如用稀硝酸氧化 A 得到的二元酸 C 无光活性。A 与甲醇在含有 HCl (气) 的溶液中反应, 得到 α -及 β -糖苷 D 和 E, 再用 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2-\text{NaOH}$

使之完全甲基化,得到多甲氧基衍生物 F 和 G。它们的分子式均为 $C_8H_{16}O_4$ 。将 F 和 G 在酸性条件下水解,得到 H 和 I,然后再用浓 HNO_3 氧化,氧化后的产物中,碳链最长的二元酸 J 的分子式为 $C_5H_8O_5$ 。D, E, F, G, H, I, J 均有旋光性。请推断单糖 A 的结构式,并写出上述各步反应式。

三、反应机理题

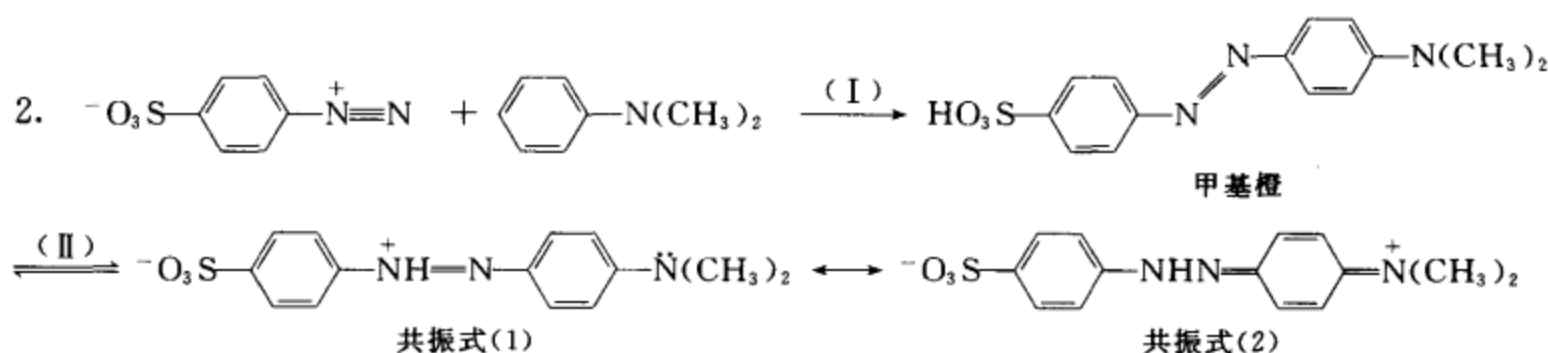


请填空:

A 的结构简式是 _____, 名称是 _____,

(I) 的反应名称是 _____。(II) 的反应条件是 _____。

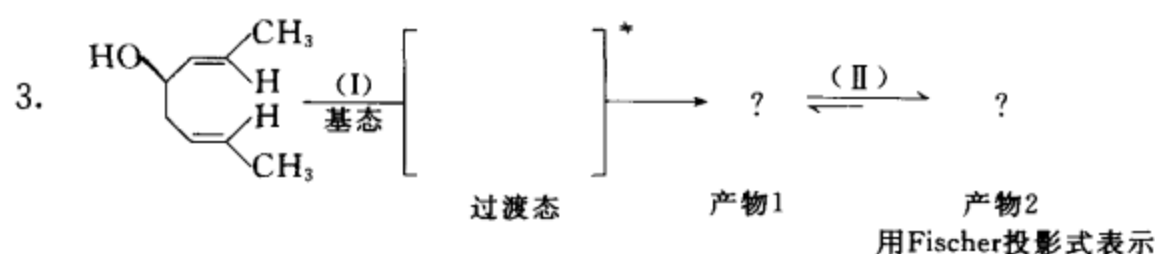
写出(I)的反应机理。



A. 在共振结构(1)上用箭头表示由共振式(1)转变成共振式(2)时电子转移的情况。

B. 芳香亲电取代反应有哪几种反应机理? 写出它们的名称: _____。

C. 写出(I)的反应机理。



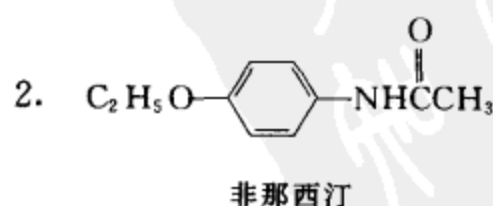
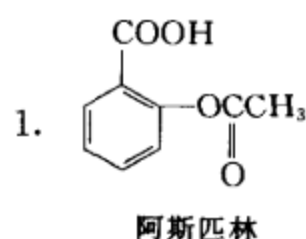
A. 在上面的反应式中填写过渡态和产物。

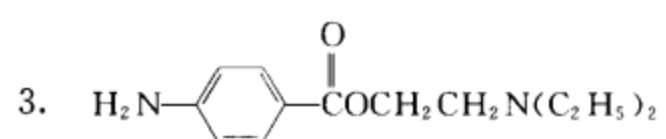
B. 在产物 1 上用箭头表示电子对的转移(表明产物 1 转变成产物 2 的过程)。

C. (I)和(II)各是什么反应?

四、合成题

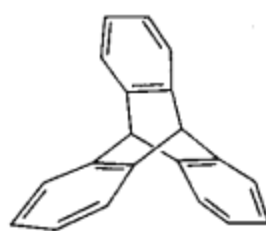
用易得的化工原料:苯、甲苯、萘、蒽及其它不超过 4 个碳的单官能团有机化合物和合适的无机试剂合成:





普鲁卡因

4.



色烯

