

有机化学习指导 及考研试题精解

姜文凤 陈宏博 编著

(修订版)



大连理工大学出版社

目 录

第一部分 同步学习指导

第一章 有机化合物的命名	2
主要知识点	2
重点内容概要	2
典型例题	3
同步练习题	8
同步练习题参考答案	10
第二章 有机化合物的同分异构现象	12
主要知识点	12
重点内容概要	12
典型例题	18
同步练习题	24
同步练习题参考答案	27
第三章 有机化合物的波谱分析	29
主要知识点	29
重点内容概要	30
典型例题	37
同步练习题	42
同步练习题参考答案	45
第四章 饱和烃	48
主要知识点	48
重点内容概要	48
典型例题	52
同步练习题	57
同步练习题参考答案	60
第五章 不饱和烃	64
主要知识点	64

●有机化学习指导及考研试题精解

重点内容概要	65
典型例题	72
同步练习题	89
同步练习题参考答案	94
第六章 芳烃	99
主要知识点	99
重点内容概要	99
典型例题	104
同步练习题	115
同步练习题参考答案	120
第七章 卤代烃	125
主要知识点	125
重点内容概要	126
典型例题	132
同步练习题	145
同步练习题参考答案	149
第八章 醇 酚 醚	153
醇	153
主要知识点	153
重点内容概要	153
典型例题	156
同步练习题一	163
同步练习题一参考答案	167
酚	173
主要知识点	173
重点内容概要	174
典型例题	177
同步练习题二	185
同步练习题二参考答案	188
醚	192
主要知识点	192
重点内容概要	192
典型例题	195

同步练习题三	204
同步练习题三参考答案	206
第九章 醛 酮 醌	211
主要知识点	211
重点内容概要	211
典型例题	220
同步练习题	240
同步练习题参考答案	246
第十章 羧酸及其衍生物	257
主要知识点	257
重点内容概要	258
典型例题	265
同步练习题	281
同步练习题参考答案	287
第十一章 有机含氮化合物	298
主要知识点	298
重点内容概要	299
典型例题	308
同步练习题	331
同步练习题参考答案	338
第十二章 杂环化合物	348
主要知识点	348
重点内容概要	348
典型例题	355
同步练习题	367
同步练习题参考答案	371
第十三章 糖 氨基酸 核酸	375
主要知识点	375
重点内容概要	376
典型例题	385
同步练习题	397
同步练习题参考答案	404
第十四章 周环反应	414

● 有机化学习指导及考研试题精解

主要知识点	414
重点内容概要	414
典型例题	418
同步练习题	421
同步练习题参考答案	424
第十五章 有机合成	427
主要知识点	427
重点内容概要	427
典型例题	447
同步练习题	454
同步练习题参考答案	456
第二部分 考研试题精解	
基本概念题	464
完成反应题	470
反应机理题	483
合成题	496
推导结构题	511
附录 硕士生入学考试试题选登	523
清华大学 2000 年研究生入学考试试题	523
浙江大学 2000 年硕士生入学考试试题(甲)	527
浙江大学 2000 年硕士生入学考试试题(乙)	530
天津大学 1999 年硕士生入学考试试题	533
天津大学 2000 年硕士生入学考试试题	540
同济大学 2000 年研究生入学考试试题	546
南开大学 2000 年研究生入学考试试题	549
华东理工大学 2000 年研究生入学考试试题	554
华南理工大学 2000 年研究生入学考试试题	557
中国科学院-中国科学技术大学 2000 年硕士生入学考试试题	565
中国科学院-中国科学技术大学 2001 年硕士生入学考试试题	568
北京化工大学 1999 年硕士生入学考试试题	572
大连理工大学 2001 年研究生入学考试试题	576
大连理工大学 2002 年研究生入学考试试题	583

第一章 有机化合物的命名

● 主要知识点 ●

1. 有机化合物的分类
2. 有机化合物的命名方法
 - (1)命名法概述
 - (2)系统命名法
 - (3)烃的命名
 - (4)烃类衍生物的命名

● 重点内容概要 ●

一、系统命名方法

命名有机化合物主要是用系统命名法。一般规则是：

- (1)按“官能团的优先次序”来确定分子所属的主官能团类；
- (2)选取含有主官能团在内的最长碳链作为母体；
- (3)将母体化合物进行编号，使主官能团位次尽量小；
- (4)确定取代基位次及名称；
- (5)按“次序规则”给出取代基列出顺序，较优基团后列出；
- (6)写出化合物的全称。

二、官能团的优先次序

多个官能团取代的有机化合物命名时，需先选定主官能团作为命名时母

体化合物的名称,一般按下列次序: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $(-\text{C}(=\text{O})-\text{O})_2$, $-\text{COOR}$,
 $-\text{COCl}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, 排在前面的是
 主官能团,排在后面的看做取代基。这个次序称为“官能团的优先次序”。
 $-\text{OR}$, $-\text{X}$, $-\text{NO}_2$ 一般只做取代基。

三、“次序规则”内容

(1) 将各取代基的中心原子按原子序数由大到小排列,大者为“优先”基团;若为同位素则质量大的为“优先”基团;孤对电子排在最后。例如: $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{D} > \text{H} > :$ 。(用“ $>$ ”表示优于)

(2) 若两个取代基的中心原子相同,则比较与它直接相连的几个原子,先比较各组中原子序数最大者,若还是相同,再依此类推比较第二个,第三个等等。例如 $-\text{OH} > -\text{CH}_2\text{OCH}_3 > -\text{CH}_2\text{OH} > -\text{H}$ 。

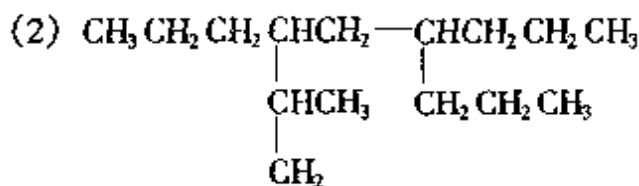
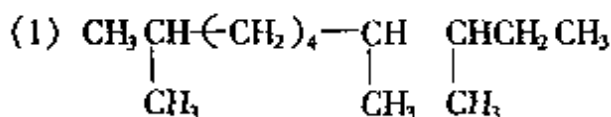
(3) 含有双键或三键的基团,则相当于连有二个或三个组成双键或三键的

原子。例如 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 相当于 $\begin{array}{cc} (\text{C}) & (\text{C}) \\ | & | \\ -\text{C}- & -\text{C}- \\ | & | \\ (\text{C}) & (\text{C}) \end{array}$, $-\text{C}=\text{O}$ 相当于 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{O} \\ | \quad | \\ (\text{O}) \quad (\text{C}) \end{array}$ 。

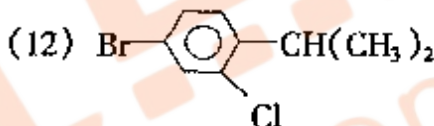
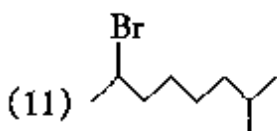
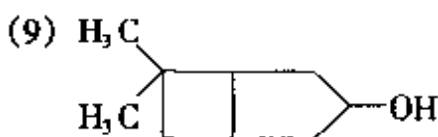
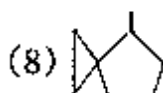
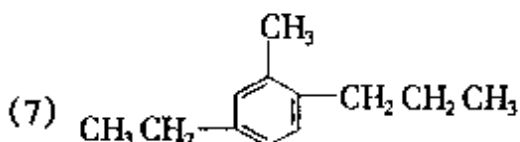
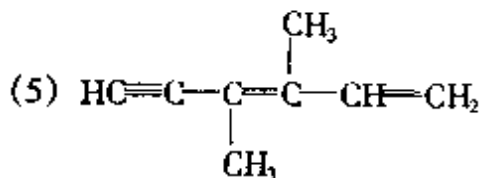
(4) 当取代基的构造完全相同,只是构型不同时,则 $R > S, Z > E$ (R, S, Z, E 的含义详见第二章)。

● 典型例题 ●

【例 1】命名下列化合物:



●有机化学习指导及考研试题精解



解析 (1)该化合物的母体是链烷烃,最长碳链含有 10 个碳原子即癸烷,按“最低序列”原则将其编号,所谓“最低序列”指的是碳链以不同方向编号,得到两种或两种以上的不同编号的序列,则顺次逐项比较各系列的不同位次,最先遇到的位次最小者,定为“最低系列”。因此,化合物 1 命名为 2,7,8-三甲基癸烷,而不叫 3,4,9-三甲基癸烷。

(2)该化合物的母体是链烷烃,最长碳链含有 9 个碳原子即壬烷,按“最低序列”原则将其编号,并根据取代基列出次序,命名为 4-丙基-6-异丙基壬烷。

(3)该化合物的母体是烯炔,命名烯炔时,选含双键和三键的最长链为主链,编号从靠近双键或三键的一端开始,使不饱和键的编号尽可能小。如果两种编号相同,则使双键具有较小的位次。化合物 3 命名为 3-戊烯-1-炔。

(4)1-戊烯-4-炔

(5)3,4-二甲基-1,3-己二烯-5-炔

(6)5-庚烯-1,3-二炔

(7)1-甲基-5-乙基-2-丙基苯

(8)该化合物为螺环化合物。按螺环化合物的命名原则,命名为:4-甲基

螺[2.4]-庚烷。

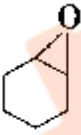
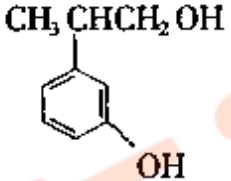
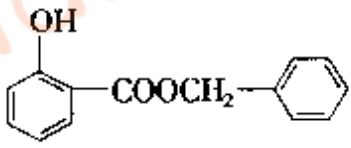
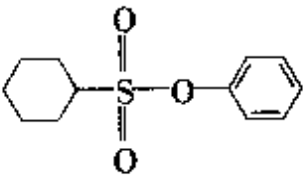
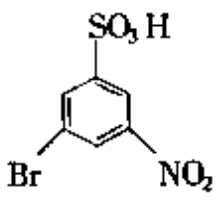
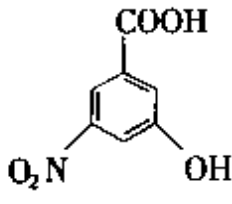
(9)该化合物为桥环化合物。按桥环化合物命名原则,命名为:6,6-二甲基二环[3.2.0]-3-庚醇。

(10)亚乙基环己烷

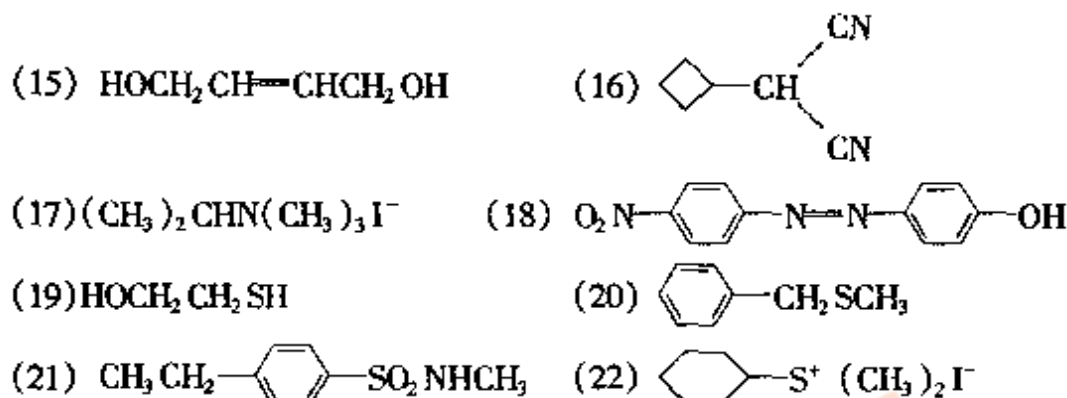
(11)一般将卤素作为取代基,烷烃为母体。命名为:2-甲基-7-溴辛烷。

(12)2-氯-4-溴-异丙基苯。

【例2】命名下列化合物

- (1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- (2) 
- (3) 
- (4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_3$
- (5) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CHO}$
- (6) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
- (7) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}=\text{CHCOOH}$
- (8) 
- (9) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{CH}_3$
- (10) $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
- (11) $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}(=\text{O})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
- (12) 
- (13) 
- (14) 

●有机化学习指导及考研试题精解



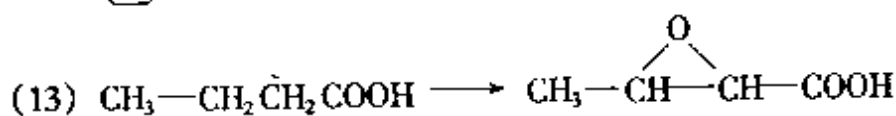
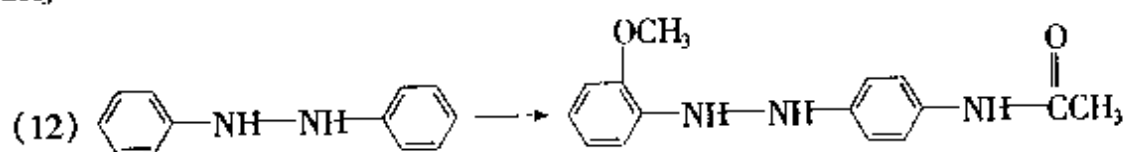
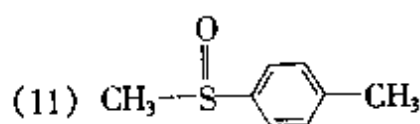
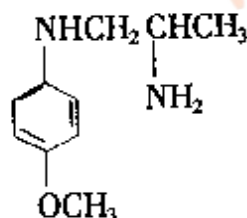
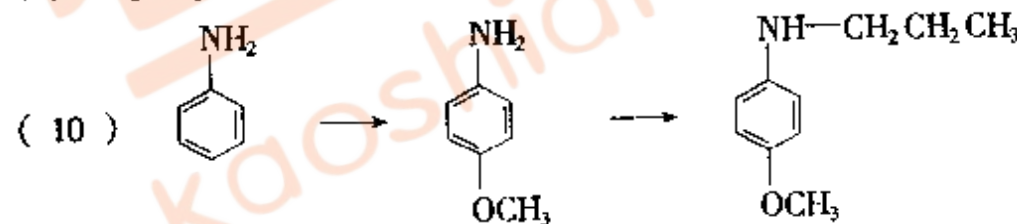
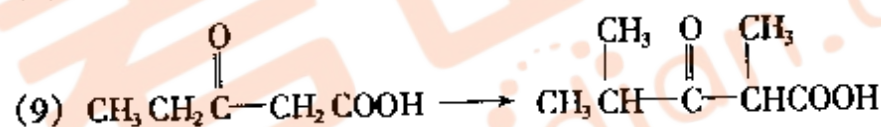
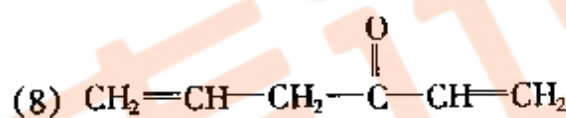
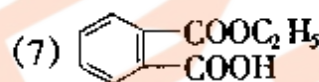
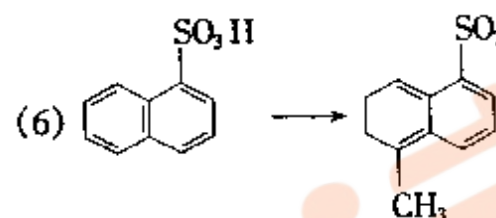
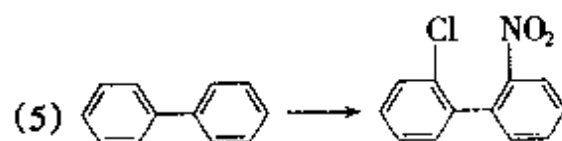
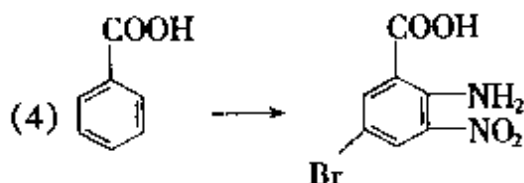
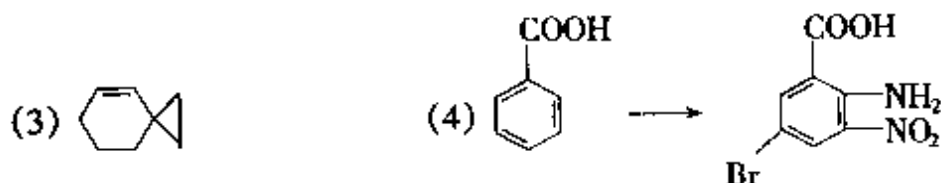
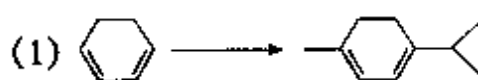
- 解 (1) 2-氯乙基乙烯基醚 (2) 氧化环己烯
 (3) 2-(3-羟基苯基)-1-丙醇 (4) 1-戊烯-3-酮
 (5) 3-庚烯-6-酮醛 (6) 4-氨基苯甲酸
 (7) 2-戊烯-4-酮酸 (8) 2-羟基苯甲酸苄酯
 (9) 1,3-丁二胺 (10) N,N-二甲基甲酰胺
 (11) 对甲基苯基乙基砷 (12) 环己烷磺酸苯酯
 (13) 3-硝基-5-溴苯磺酸 (14) 3-硝基-5-羟基苯甲酸
 (15) 2-丁烯-1,4-二醇 (16) 环丁基丙二腈
 (17) 碘化异丙基三甲基铵 (18) 4-硝基-4'-羟基偶氮苯
 (19) 2-巯基乙醇 (20) 甲基苄基硫醚
 (21) N-甲基-4-乙基苯磺酰胺 (22) 碘化二甲基环己砷

【例3】 写出下列化合物的结构式

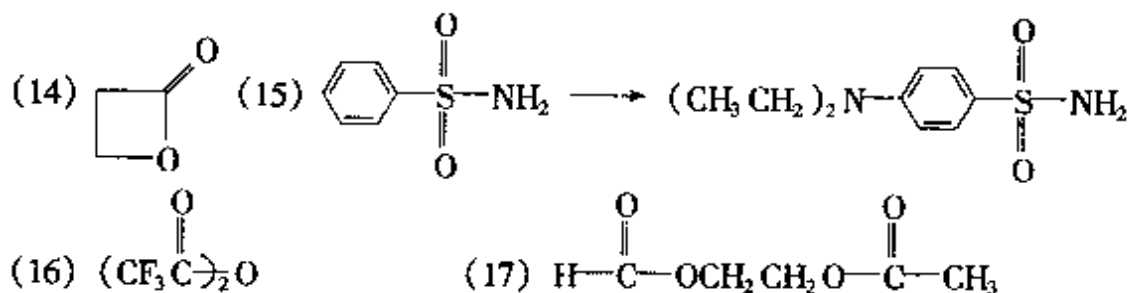
- (1) 1-甲基-4-异丙基-1,3-环己二烯 (2) 1,4-二甲基二环[2.2.2]辛烷
 (3) 螺[2.5]辛-4-烯 (4) 2-氨基-3-硝基-5-溴苯甲酸
 (5) 2-硝基-2'-氯联苯 (6) 5-甲基-1-萘磺酸
 (7) 邻苯二甲酸单乙酯 (8) 烯丙基乙烯基酮
 (9) α, γ -甲基- β -戊酮酸 (10) N-(2-氨基丙基)对甲氧基苯胺
 (11) 甲基对甲苯基亚砷 (12) 2-甲氧基-4'-乙酰胺基氢化偶氮苯
 (13) 2,3-环氧丁酸 (14) β -丙内酯
 (15) 对 N,N-二乙氨基苯磺酰胺 (16) 三氟乙酸酐
 (17) 乙二醇甲乙酸酯

解析 该题要求根据化合物的名称写出结构式。解答这类习题时,一般先写出母体,然后再写上取代基。

第一章 有机化合物的命名

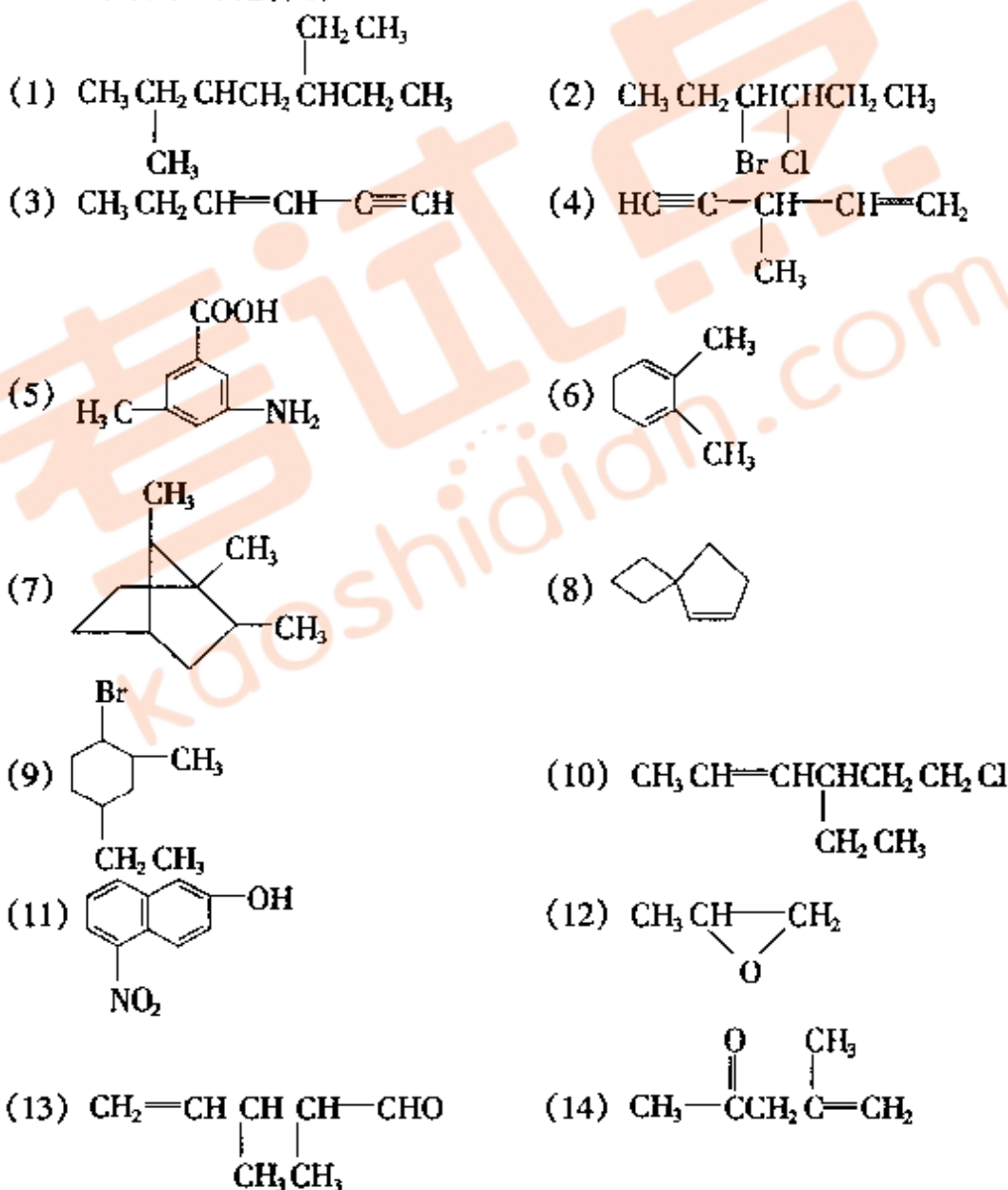


● 有机化学学习指导及考研试题精解

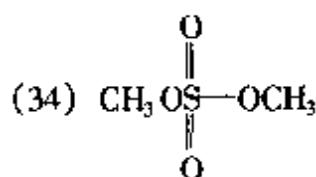
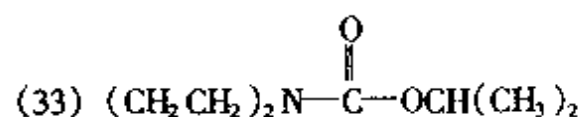
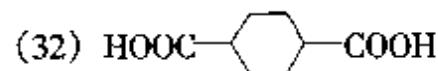
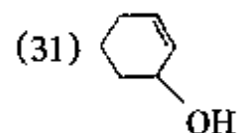
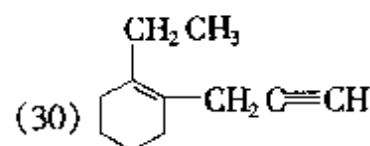
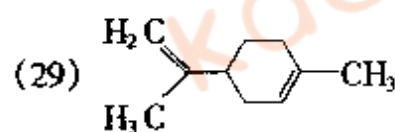
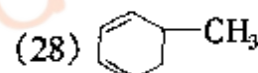
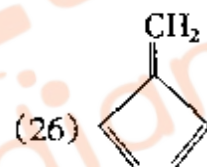
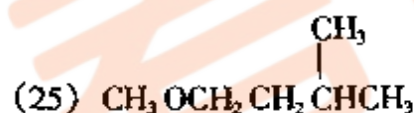
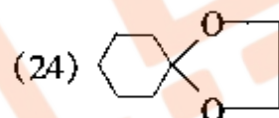
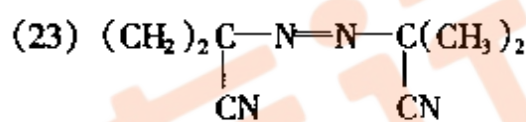
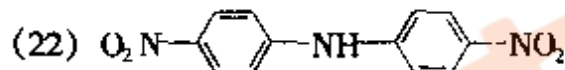
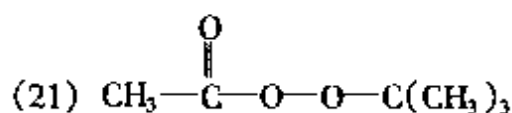
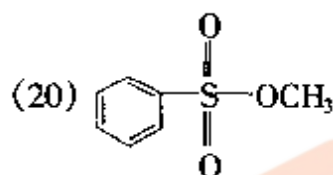
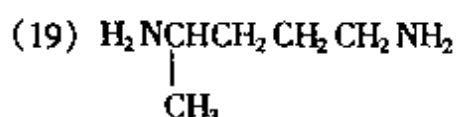
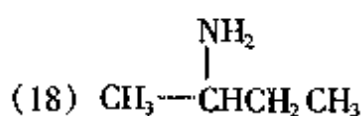
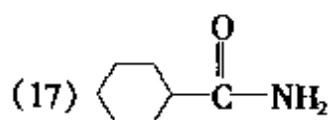
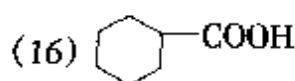
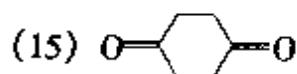


● 同步练习题 ●

1-1 命名下列化合物



第一章 有机化合物的命名



1-2 写出下列化合物的结构式

(1) 3-甲基-3-乙基-6-异丙基壬烷

(2) 亚乙基环己烷

●有机化学学习指导及考研试题精解

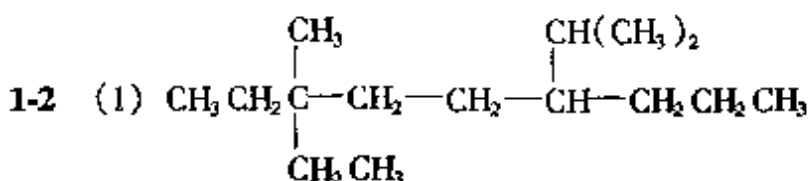
- | | |
|-----------------------|--------------------|
| (3) 5-甲基-1,3-环戊二烯 | (4) 二环[4.1.0]庚烷 |
| (5) 螺[4.5]癸-1,6-二烯 | (6) 甲基苄基酮 |
| (7) α -甲基丙烯酸甲酯 | (8) N-苯基苯甲酰胺 |
| (9) N-乙基-N-亚硝基苯胺 | (10) 氯化三乙基铊 |
| (11) 4,4'-二羟基二苯酮 | (12) 二缩乙二醇二甲醚 |
| (13) 2,4-戊二烯醛 | (14) 4-正己基-1,3-苯二酚 |

1-3 写出下列英文缩写所代表的有机化合物的结构式:

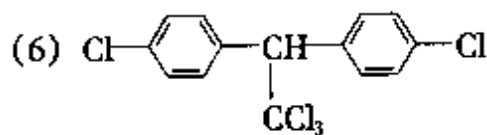
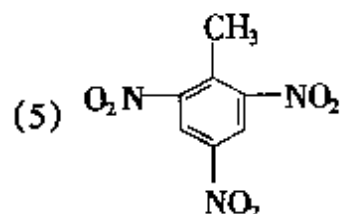
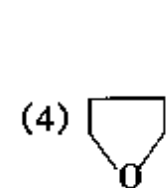
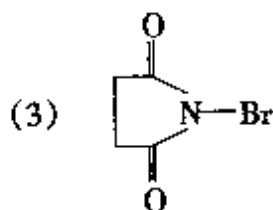
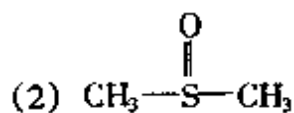
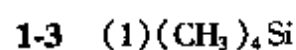
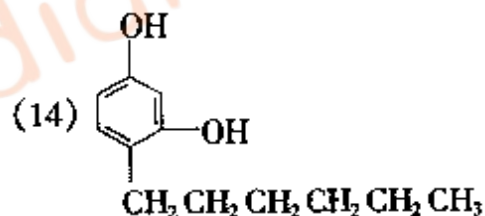
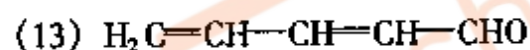
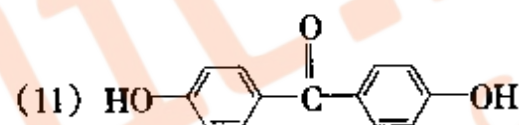
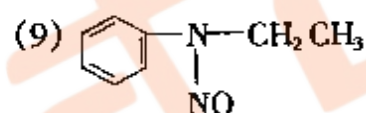
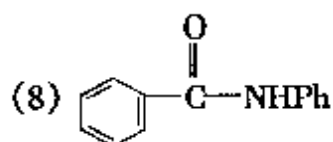
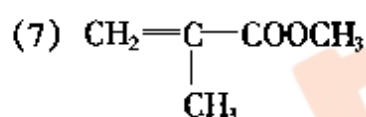
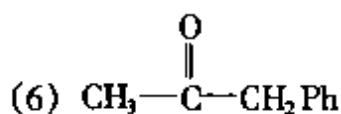
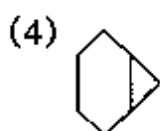
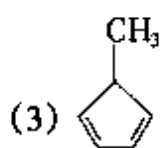
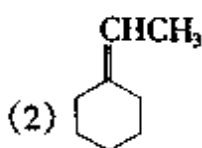
- (1) TMS (2) DMSO (3) NBS (4) THF (5) TNT (6) DDT (7) F_{12} (8) F_{114}

● 同步练习题参考答案 ●

- | | |
|---------------------------------|----------------------|
| 1-1 (1) 3-甲基-5-乙基庚烷 | (2) 3-氯-4-溴己烷 |
| (3) 3-己烯-1-炔 | (4) 3-甲基-1-戊烯-4-炔 |
| (5) 3-甲基-5-氨基苯甲酸 | (6) 2,3-二甲基-1,3-环己二烯 |
| (7) 1,2,7-三甲基双环[2.2.1]庚烷 | (8) 螺[3.4]-5-辛烯 |
| (9) 2-甲基-4-乙基-1-溴环己烷 | (10) 4-乙基-6-氯-2-己烯 |
| (11) 5-硝基-2-萘酚 | (12) 1,2-环氧丙烷 |
| (13) 2,3-二甲基-4-戊烯醛 | (14) 4-甲基-4-戊烯-2-酮 |
| (15) 1,4-环己二酮 | (16) 环己烷羧酸 |
| (17) 环己烷甲酰胺 | (18) 2-氨基丁烷, 或 2-丁胺 |
| (19) 1,4-二氨基戊烷, 或 1,4-戊二胺 | (20) 苯磺酸甲酯 |
| (21) 过氧乙酸叔丁酯 | (22) 4,4'-二硝基二苯胺 |
| (23) 偶氮二异丁腈 | (24) 环己酮缩乙二醇 |
| (25) 甲基-3-甲基丁基醚, 或 3-甲基-1-甲氧基丁烷 | |
| (26) 5-亚甲基-1,3-环戊二烯 | (27) 1-苯基-1,3-丁二烯 |
| (28) 5-甲基-1,3-环己二烯 | (29) 1-甲基-4-异丙烯基环己烯 |
| (30) 1-乙基-2-炔丙基环己烯 | (31) 2-环己烯醇 |
| (32) 1,4-环己基二羧酸 | (33) 二乙胺基甲酸异丙酯 |
| (34) 硫酸二甲酯 | |



第一章 有机化合物的命名



第二章 有机化合物的同分异构现象

● 主要知识点 ●

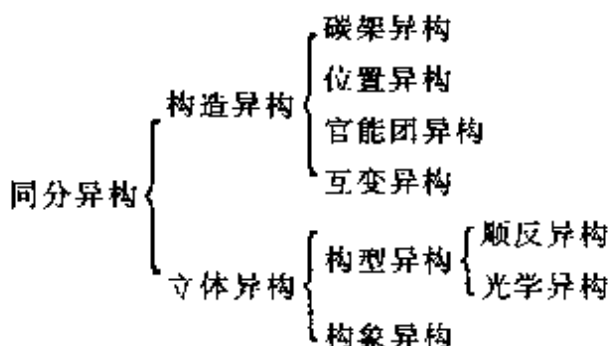
1. 构造异构现象
2. 顺反异构现象
3. 光学异构现象
 - (1) 旋光性和比旋光度
 - (2) 手性和对称性
 - (3) 含有一个手性碳原子的光学异构现象
 - (4) 构型的表示与标记
 - (5) 含有多个手性碳原子的光学异构现象
 - (6) 碳环化合物的光学异构现象
 - (7) 内消旋体、外消旋体及外消旋体的拆分
 - (8) 含手性轴和手性面的光学异构现象
 - (9) 不对称合成
4. 构象异构现象

● 重点内容概要 ●

一、同分异构现象的分类

化合物具有相同分子式,但有不同结构和性质的现象称为同分异构现象。具有同分异构现象的化合物互称同分异构体。同分异构可分成如下类型:

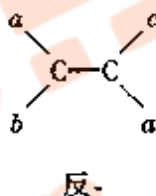
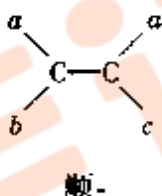
第二章 有机化合物的同分异构现象



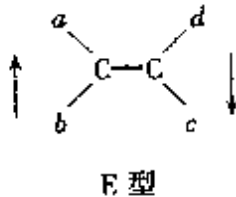
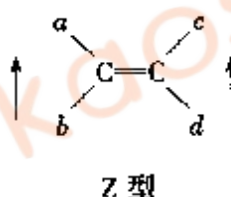
二、顺反异构现象

1. 含 $C=C$ 键化合物的顺反异构

当双键两个碳原子上各连有不同的两个原子或基团时,由于 π 键不能绕形成双键两原子轴线自由旋转,因而出现了不同空间排列,即顺反异构:



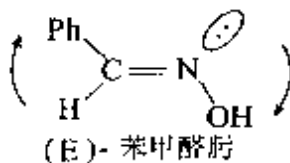
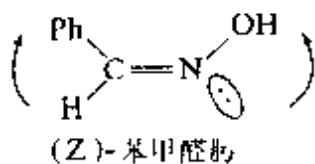
若双键两个碳原子上连有四个完全不同的原子或基团,按“顺序规则”分别比较每个碳原子上连接的两个原子或基团,若两个较优基团在 π 键平面同侧者为 Z 型异构体,在异侧者为 E 型异构体。假设 $a > b, c > d$, 则:



分子中有一个以上双键时,应分别判断每个双键是 Z 型还是 E 型,命名时,分别标记出每个双键的构型。

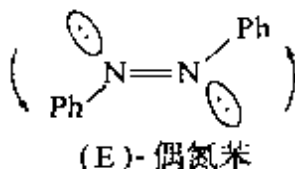
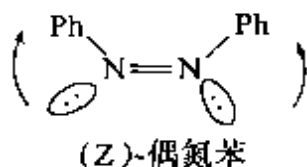
顺、反和 Z、E 是两种标记方法,顺式不一定是 Z 型,反式不一定是 E 型。

2. 含 $C=N$ 键化合物的顺反异构

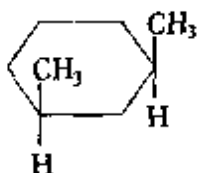


●有机化学学习指导及考研试题精解

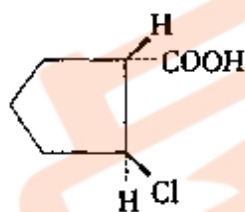
3. 含 N=N 键化合物的顺反异构



4. 含有碳环化合物的顺反异构



顺-1,3-二甲基环己烷



反-2-氯环戊基甲酸

这里需要注意的是以上两个环状化合物均有光学异构体,区别这些异构体,还必须用 R、S 标记。(见光学异构现象)

三、光学异构现象

1. 几个重要的术语和概念

(1)旋光性物质:在偏振光通过某物质时,能使偏振光的平面发生旋转的性质称为旋光性,具有旋光性的物质称为旋光性物质。

$$(2) \text{比旋光度: } [\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{\rho_B \cdot L}$$

式中: α 为旋光度; ρ_B 为样品的质量浓度,单位为 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,如果试样为纯液体则 ρ_B 改为 ρ (密度),单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; L 为盛样管的长度,单位为 dm ; t 为测样时的温度,单位为 $^{\circ}\text{C}$; λ 为旋光仪用的光源的波长(通常用钠光源,用 D 表示,波长为 589nm)。

比旋光度是旋光性物质的一个物理常数。比旋光度按右旋和左旋分别用 (+) 和 (-) 表示。

(3)手性分子:物质的分子与其镜像不能重叠,它们之间相当于左手和右手的关系,把这种特征称为物质的手性。具有手性的分子称为手性分子,手性分子具有旋光性。

第二章 有机化合物的同分异构现象 ●

(4)对称面(σ):如果有一个“平面”能把分子切成互为镜像的两半,该平面就是分子的对称面。

(5)对称中心(i):若分子中有一点“ i ”,分子中任何一个原子或基团向 i 连线,在其延长线的相等距离处都能遇到相同的原子或原子团,则该 i 点称为该分子的对称中心。具有对称面或对称中心的分子不具有手性,也不具有旋光性。

(6)手性碳原子:连有四个不同原子或基团的碳原子有不对称性,称为手性碳原子或不对称碳原子,用“ $*$ ”表示,是分子的不对称中心或手性中心。手性是指整个物质的性质,手性中心是指其中某一原子的性质,二者无必然的联系。

(7)对映体:分子与其镜像不能重叠,互相对映,则该分子与其镜像分子互称为对映异构体或简称为对映体。分子有手性,则就存在对映异构体。

(8)非对映体:构造相同,不互为对映体的立体异构体称为非对映体。

(9)外消旋体:等量对映体的混合物叫做外消旋体。

(10)内消旋体:如果分子有二个或二个以上手性中心,并有一个内在的对称面,这个分子叫做内消旋体,它不具有旋光性。

(11)外消旋体的拆分:用某种方法将外消旋体分开成纯的左旋体和右旋体的过程叫做外消旋体的拆分。

(12)不对称合成:反应物分子中一个对称结构单元,用一个试剂转化为一个不对称的结构单元,产生不等量对映异构体的反应称为不对称合成。

(13)旋光纯度($O.P$)和对映体过剩率($e.e$)

旋光纯度是对单一的对映体组成的纯度的一种量度。

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

旋光纯度有时也用对映体过剩率($e.e$)值表示。所谓 $e.e$ 值是指一个对映体超过另一个对映体的百分数,一般情况下旋光纯度和 $e.e$ 值是相等的。

$$e.e\% = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100\%$$

$$\text{或 } e.e = [R]\% - [S]\%$$

2. 对映体的性质

(1)旋光度数值相同,旋光方向相反。其他物理性质如熔点、沸点、折射

●有机化学习指导及考研试题精解

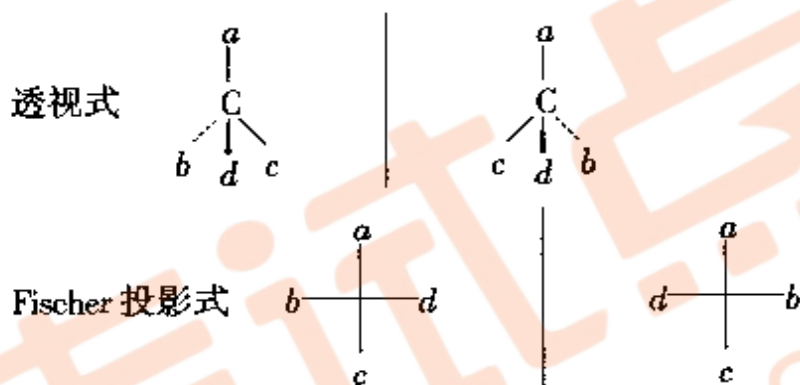
率等都相同。

(2)除与旋光性试剂作用外,对映异构体的化学性质相同(能进行相同的化学反应,酸性或碱性等相同),但与旋光性试剂作用时,就会表现出差异,如反应速度等不同。非对映体的物理、化学性质均不相同。

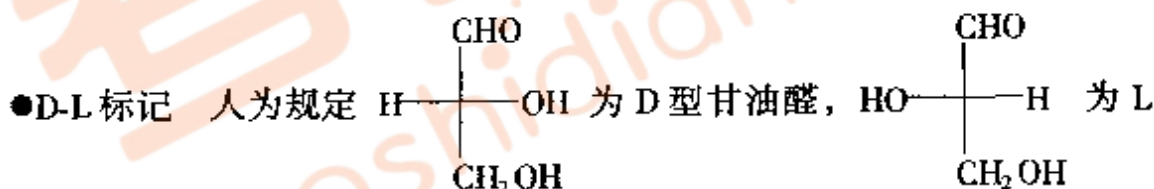
3. 含有一个手性碳原子化合物的对映异构

含有一个手性碳原子的化合物,由于没有对称面和对称中心,具有一对对映体。

(1)构型表示



(2)构型标记



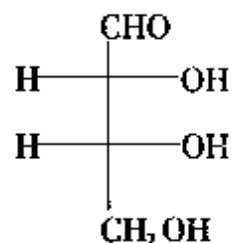
型甘油醛。其他化合物的构型以甘油醛的构型为参照标准,在保持手性碳构型不变的转变过程中,可由 D 型甘油醛转化来的化合物标记为 D 型,可由 L 型甘油醛转化来的化合物标记为 L 型。这种标记方法除在糖类、氨基酸构型中应用外已很少使用。

●R-S 标记 首先按“顺序规则”将手性碳上连的四个原子或基团(如 a, b, c, d)按优先性排列成序。如 $a > b > c > d$,则把次序最小的原子或基团 d 放在离观察者的远方,其余三个 a, b, c 分别在观察者较近的平面上。如果 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 按顺时针方向排列,称手性碳为 R 型;如果按逆时针排列,则为 S 型。D-L、R-S 与 $(+)$ 、 $(-)$ 无关。D-L、R-S 是构型标记方法,而 $(+)$ 、 $(-)$ 表示旋光方向,是通过旋光仪测出来的。

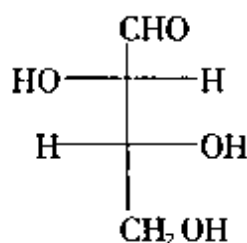
●赤式-苏式标记 赤式表示在 Fischer 投影式或重叠式构象中 2 个不同

第二章 有机化合物的同分异构现象

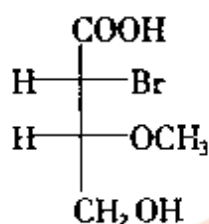
手性碳原子上相同或相似的基团同处于碳链的一侧,而处于异侧的则为苏式。如:



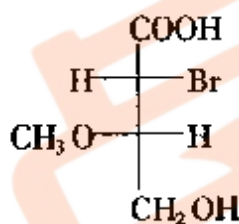
赤式(赤鲜糖)



苏式(苏阿糖)



赤式



苏式

4. 含多个手性碳原子化合物的对映异构

含 n 个不相同的手性碳原子时,具有 2^n 个异构体,组成 2^{n-1} 对外消旋体。

含有相同的手性碳原子时,其异构体数目小于 2^n 个。

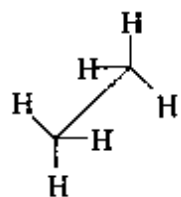
多个手性碳原子的构型表示与标记,需分别表示和标记出每一个手性碳原子。

四、构象异构现象

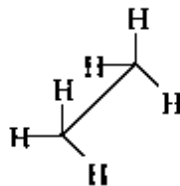
由于 σ 键旋转而产生的分子中原子或基团在空间的不同排列方式叫构象。最稳定的构象叫优势构象,具有不同能量的构象叫做构象异构体。构象异构体的构造和构型均相同。

例如,乙烷分子绕 C—C 键轴旋转时,会有无数个构象异构体,其中有两个典型的构象异构体,称为极限构象异构体:

用锯架式表示



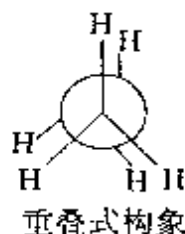
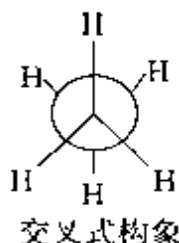
交叉式(反叠式)构象



重叠式(顺叠式)构象

● 有机化学学习指导及考研试题精解

用纽曼(Newmann)投影式表示



乙烷分子的交叉式构象较稳定(优势构象),重叠式构象中, C—H 的 σ 电子对间距离最近,排斥力最大,分子热力学能最高,最不稳定。交叉式构象与重叠式构象能量差为 $12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

● 典型例题 ●

【例 1】 将某旋光物质 1.5 g 溶于乙醇中,制得 50 ml 溶液,置该溶液于 10 cm 的旋光管中,在钠光源下于 20°C 测得其旋光度为 $+2.79^\circ$,求其比旋光度。如果改在 5 cm 长旋光管的旋光仪中测试,则其旋光度是多少? 如果旋光管长仍为 10 cm,而将测定溶液由 50 ml 稀释到 150 ml,则旋光度是多少?

解 (1)首先求其比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$

因为 $\alpha = +2.79^\circ$, $\rho_B = \frac{1.5}{50} = 0.03 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $L = 10 \text{ cm} = 1 \text{ dm}$

所以 $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{\rho_B \cdot L} = \frac{2.79}{0.03 \times 1} = +93^\circ$

(2)当 $L = 5 \text{ cm}$ 时,求其旋光度 α

因为 $[\alpha]_D^{20} = 93^\circ$, $\rho_B = 0.03 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $d = 5 \text{ cm} = 0.5 \text{ dm}$

所以 $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \rho_B \cdot d = 93 \times 0.03 \times 0.5 = +1.39^\circ$

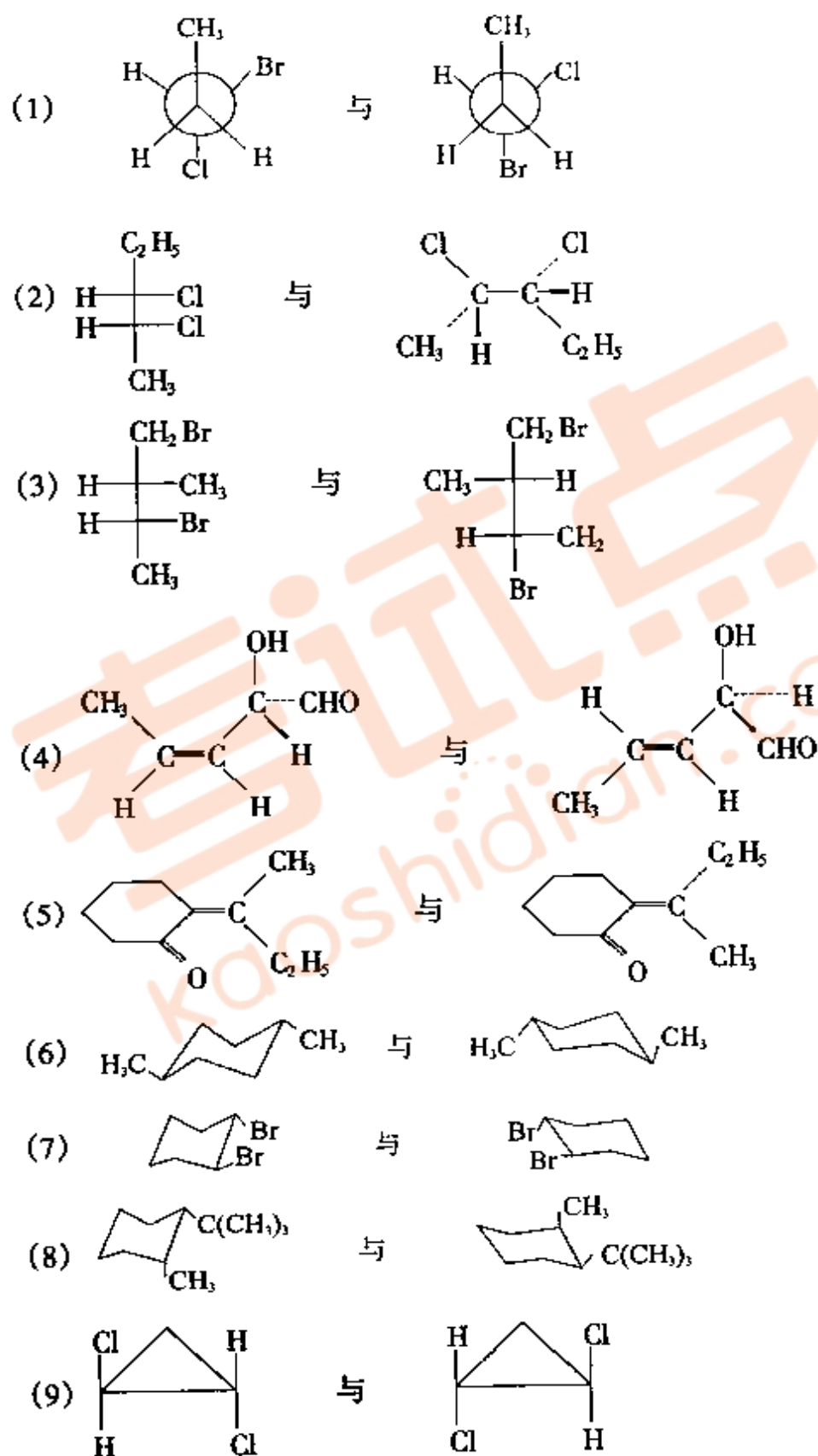
(3)当溶液稀释至 150 ml 时,求其旋光度

因为 $[\alpha]_D^{20} = +93^\circ$, $d = 10 \text{ cm} = 1 \text{ dm}$, $\rho_B = \frac{1.5}{150} = 0.01 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$

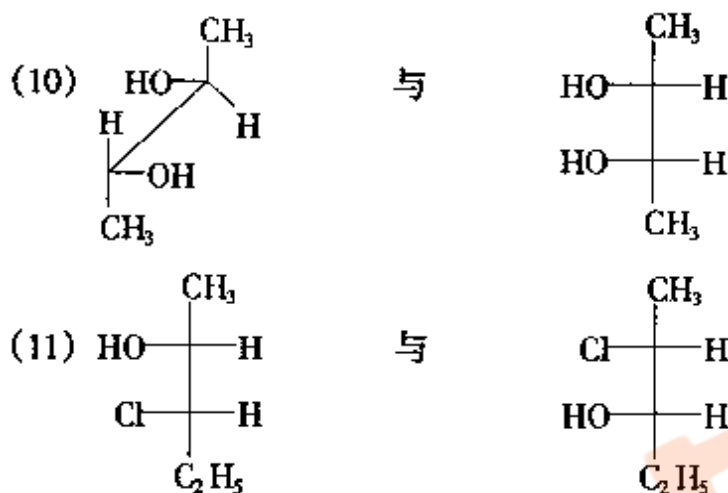
所以 $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \rho_B \cdot L = 93 \times 0.01 \times 1 = +0.93^\circ$

【例 2】 指出下列各组化合物中,哪组是构造异构体、对映体、非对映体(包括顺反异构体)、相同化合物?

第二章 有机化合物的同分异构现象



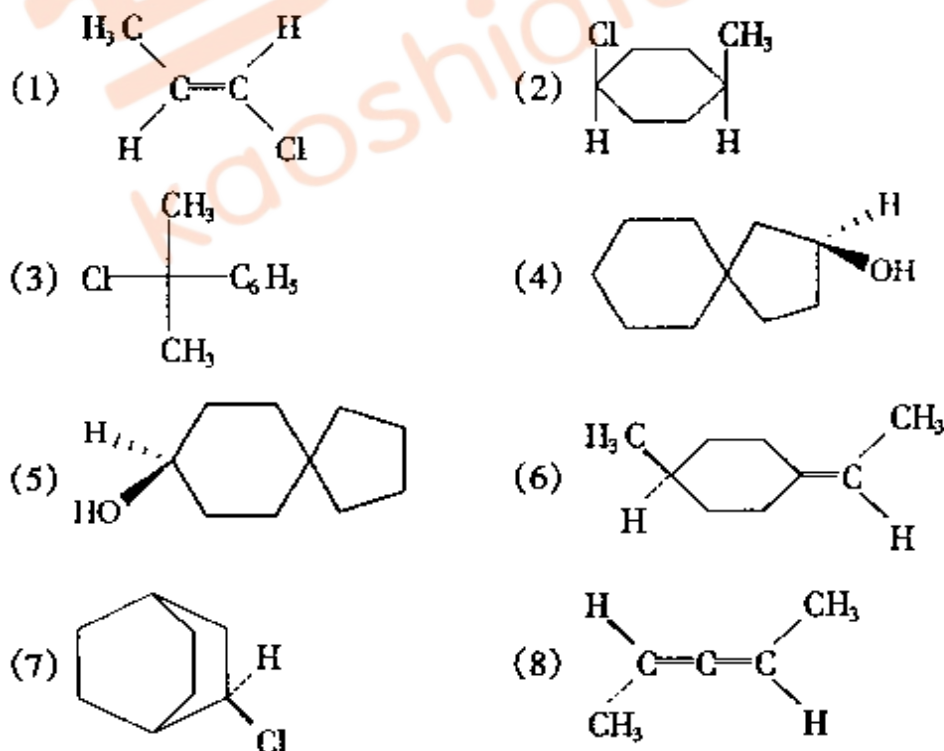
●有机化学习题指导及考研试题精解



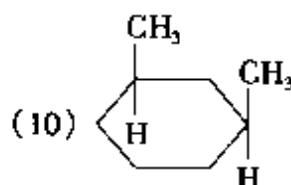
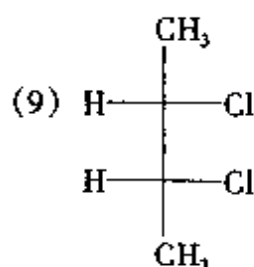
解析 解答这类习题时,首先应该看被比较的化合物构造是否相同,如果分子组成相同,构造不同,则互为构造异构体;如果构造相同,再比较构型,构型相同,则是同一化合物;构型不同,但互为镜像关系,则互为对映体;构型不同,又不互为镜像关系,则互为非对映体。

(1)互为对映体 (2)互为对映体 (3)互为对映体 (4)互为非对映体
(5)顺反异构体(属于非对映体) (6)相同化合物 (7)互为对映体 (8)同一化合物 (9)互为对映体 (10)相同化合物 (11)互为构造异构体

【例3】 下列化合物中,哪些具有光学活性?



第二章 有机化合物的同分异构现象

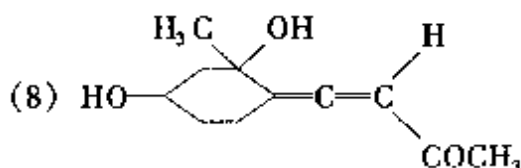
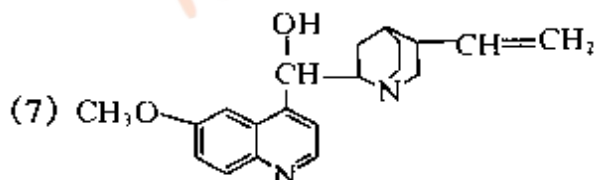
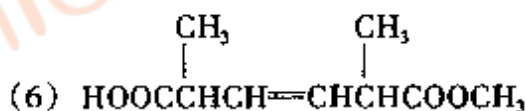
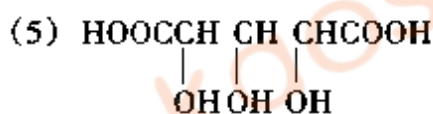
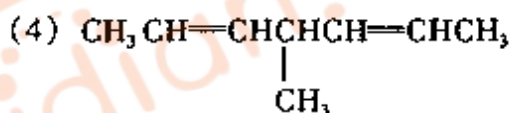
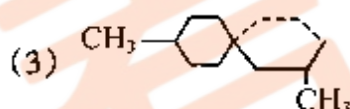
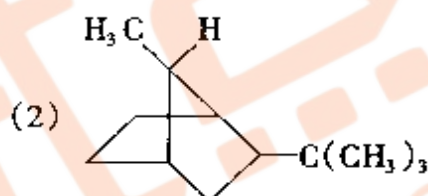
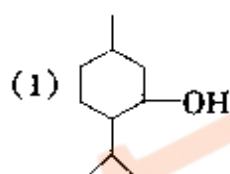


解析 一般可以用分子中是否具有对称面或对称中心来判断该分子是否有光学活性。具有对称面或对称中心的分子不具有光学活性。

化合物 1、2、3、5、9、10 有对称面,无光学活性。

化合物 4、6、7、8 无对称面和对称中心,因而具有光学活性。

【例 4】 下列各化合物中有几个手性碳原子? 各有几个构型异构体?



解析 解此类题必须要考虑分子是否有对称面或对称中心,有多少个手性碳原子,有没有桥头手性碳原子,有没有顺反异构等因素。

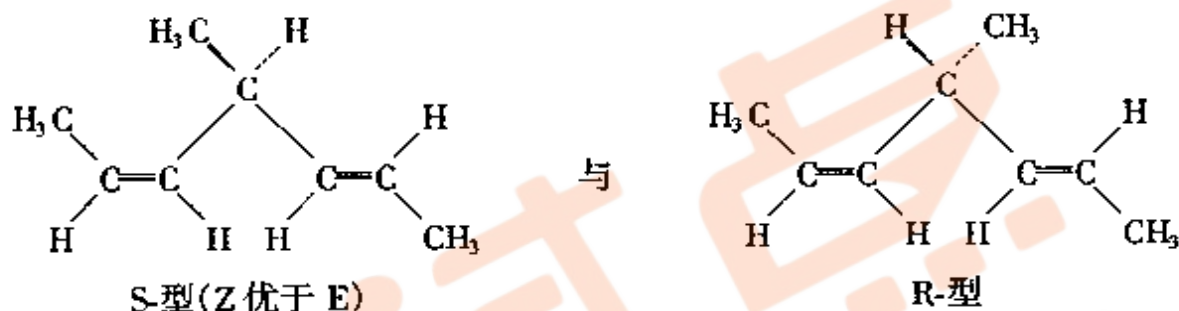
●有机化学习指导及考研试题精解

(1)该化合物分子中有三个手性碳原子,可产生 8 个构型异构体。

(2)该化合物分子中有 4 个手性碳原子,其中有 2 个桥头手性碳原子,由于桥头不能翻转,2 个桥头碳原子只按一个计算,故有 8 个构型异构体。

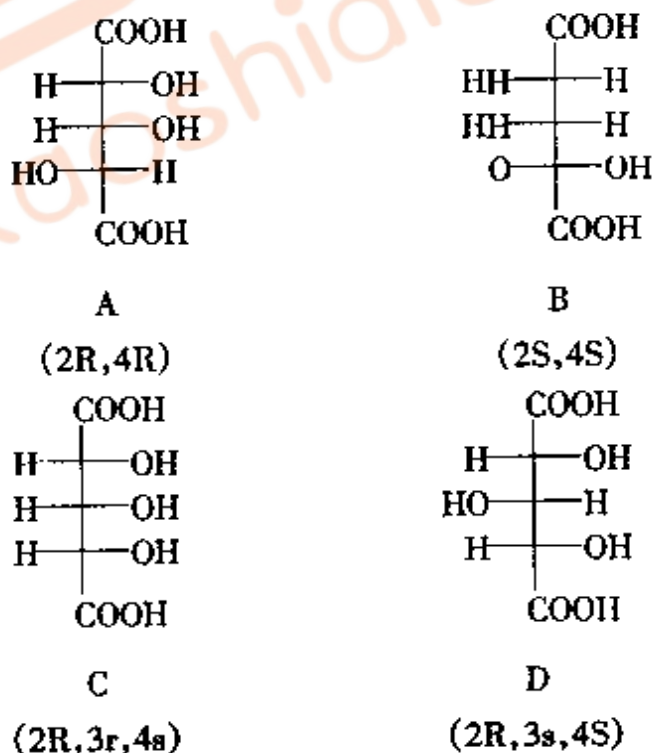
(3)该化合物分子中有 2 个手性碳原子,故有 4 个构型异构体。

(4)该化合物分子中有两个双键,均能产生顺反异构体,但由于是对称结构,故有三个顺反异构体,构型标记分别为(Z,Z)、(Z,E)、(E,E);当两个双键均为 Z 型或 E 型时,化合物分子中无手性碳原子,当两个双键分别为 Z 型、E 型时,化合物中含有一个手性碳原子,因此存在一对对映体,即



综上所述,化合物(4)应有 4 个构型异构体

(5)该化合物分子中,C-2、C-4 为相同手性碳原子,C-3 是否是手性碳原子,取决于 C-2、C-4 的构型,当 C-2、C-4 构型相同时,C-3 是非手性碳原子(如化合物 A、B);当 C-2、C-4 构型不同时,C-3 为手性碳原子(如化合物 C、D),一分子中由于具有对称面而无光学活性:



第二章 有机化合物的同分异构现象

化合物 C、D 中的 C-3 被称为“假手性碳原子”，通常用小写英文字母 r、s 表示其构型，与假手性碳原子相连的基团中，两个构造相同。构型不同的基团，规定 R 型基团优于 S 型基团，因此，化合物(5)共有 4 个构型异构体。

(6)该化合物分子中有 2 个不同的手性碳原子和一个能产生顺反异构体的双键，故有 8 个构型异构体。

(7)该化合物分子中有 4 个手性碳原子，故有 16 个构型异构体。

(8)该化合物分子中有 2 个不同的手性碳原子和一个手性轴，故有 8 个构型异构体。

【例 5】 肾上腺素存在于肾上腺体内，医学上用来刺激心脏，升高血压，左旋肾上腺素比右旋体强心作用大，纯左旋体的 $[\alpha]_D^{20} = -50.72^\circ$ (稀 HCl 中)。问：(1)如果商品的 $[\alpha]_D^{20} = -10.14^\circ$ ，商品的旋光纯度是多少？(2)样品中含左旋体多少？

解析 (1)商品的旋光纯度 = $\frac{\text{样品实测的比旋光度}}{\text{纯对映体的比旋光度}} \times 100\% = \frac{10.14}{50.72} \times 100\% = 20\%$

(2)由于旋光纯度为 20%，即说明样品中有 20% 的左旋体和 80% 的外消旋体。因此，样品中含左旋体的量为：20% + 40% = 60%。

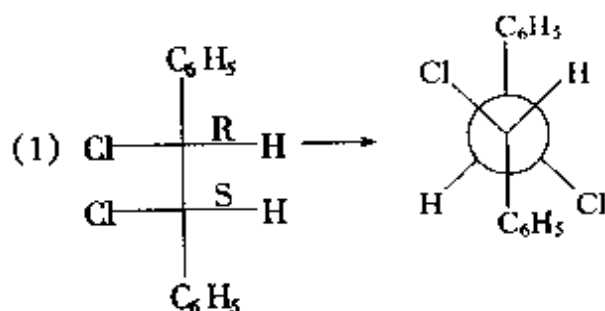
【例 6】 用纽曼投影式写出下列化合物中最稳定的构象：

(1) (1R, 2S)-1,2-二氯-1,2-二苯基乙烷

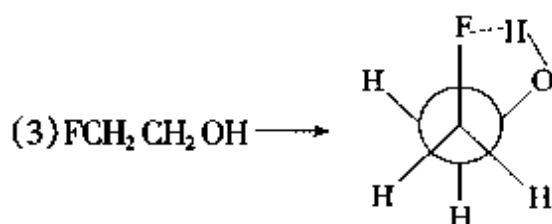
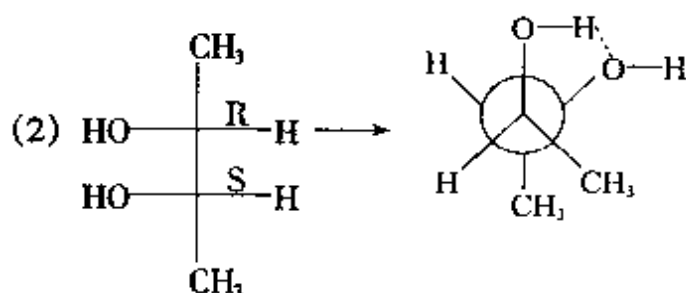
(2) (2R, 3S)-2,3-丁二醇

(3) $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

解析 初学者可先根据题意写出相应的 Fischer 投影式，再将其按空间位阻、氢键形成的可能性等因素，转变为最稳定的纽曼投影式构象(优势构象)。



● 有机化学学习指导及考研试题精解

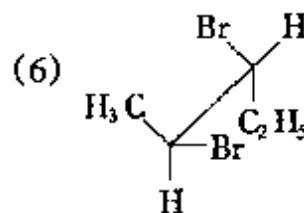
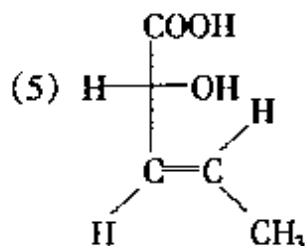
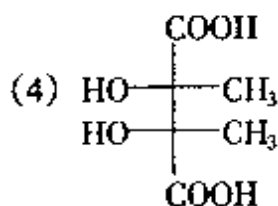
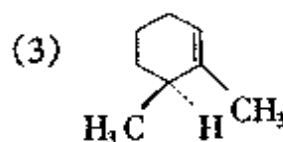
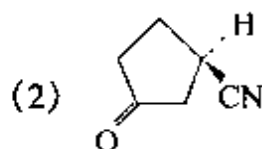
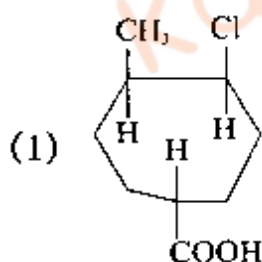


● 同步练习题 ●

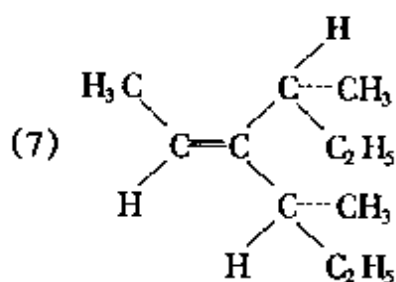
2-1 写出下列化合物的结构式:

- (1) (S)-3-甲基-3-甲氧基-4-己烯-2-酮
- (2) (S)-3-乙基-1-庚烯-5-炔
- (3) (2Z,4E)-2,4-己二烯
- (4) (2R,5S)-2,5-二甲基环己酮
- (5) (1R,3R,4S)-1-甲基-4-异丙基-3-氯环己烷
- (6) (R,E)-4-氟-2-氟-3-氯-2-戊烯

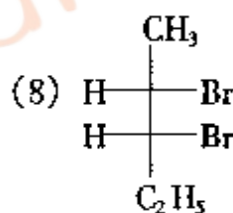
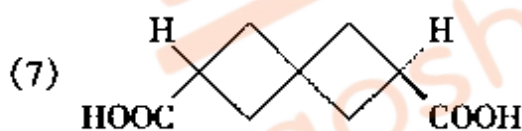
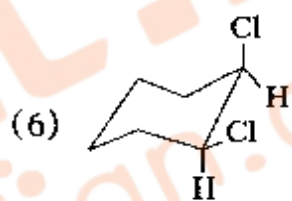
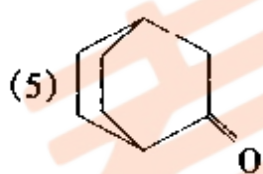
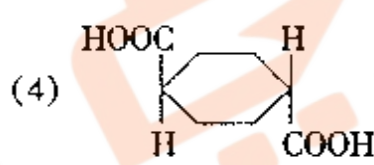
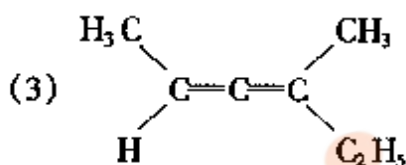
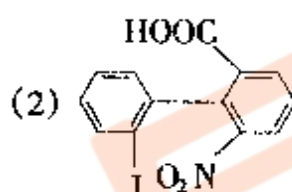
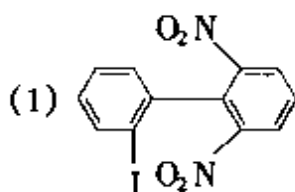
2-2 命名下列化合物:



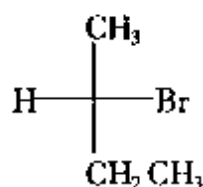
第二章 有机化合物的同分异构现象



2-3 下列各化合物中,哪些分子具有手性?



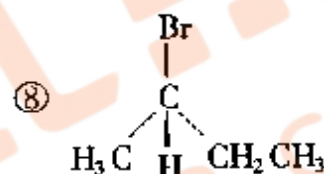
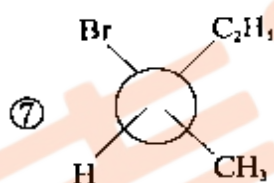
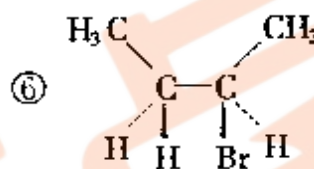
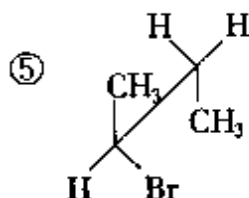
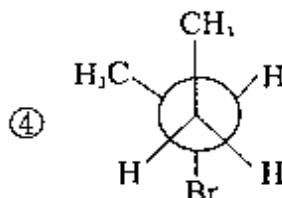
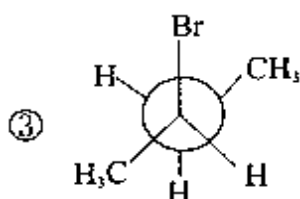
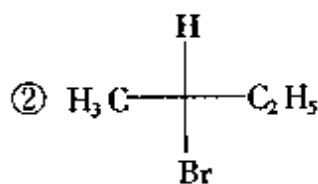
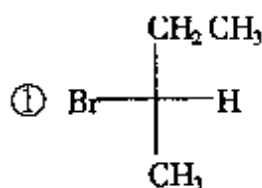
2-4 下面是给出的 Fischer 投影式:



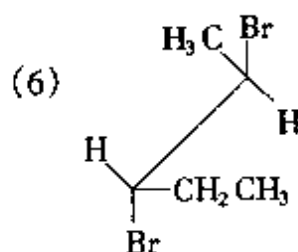
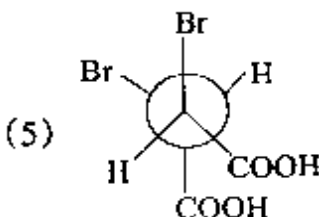
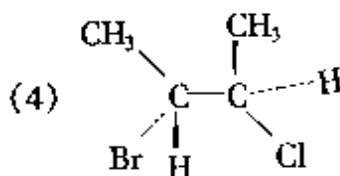
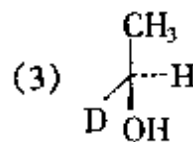
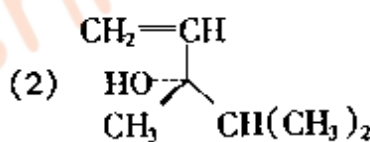
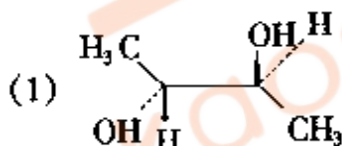
(1) 这个结构是 R 型还是 S 型?

(2) 确定下面的每个结构跟上面的结构是相同的还是它的对映体。

●有机化学习指导及考研试题精解



2-5 将下列各化合物的结构式改写成 Fischer 投影式,并标出各手性碳原子的构型。



2-6 以下各组化合物,在下述各性质方面表现相同还是不同?

(1)(R)-2-氯丁烷与(S)-2-氯丁烷;

(2)D-苏阿糖与 D-赤鲜糖;

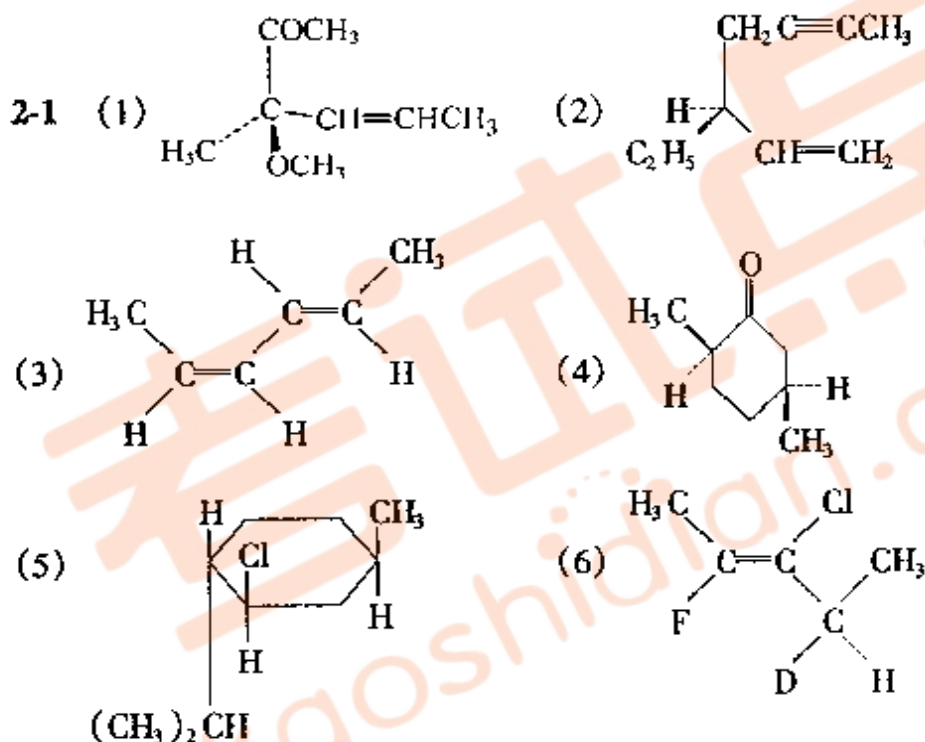
第二章 有机化合物的同分异构现象

(3)内消旋酒石酸与外消旋酒石酸。

A. 熔点或沸点 B. 旋光; C. 溶解度

2-7 化合物 $\text{CH}_3\overset{\text{Br}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}\text{CH}=\text{CH}_2$ 有几个构型异构体? 以 C_3-C_4 为旋转轴, 用 Newmann 投影式表示出各异构体的优势构象。

● 同步练习题参考答案 ●



2-2 (1)(1R,4R,5S)-4-甲基-5-氯环庚烷甲酸

(2)(R)-3-氰基环戊酮

(3)(S)-1,6-二甲基环己烯

(4)(2R,3S)-2,3-二甲基-2,3-二羟基丁二酸

(5)(R,E)-2-羟基-3-戊烯酸

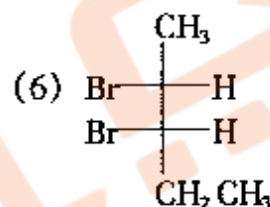
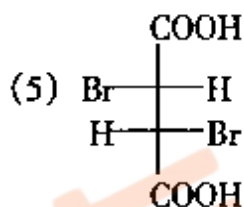
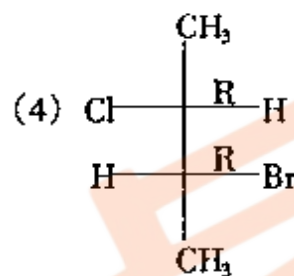
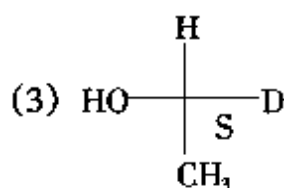
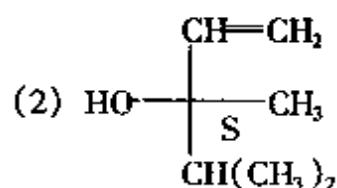
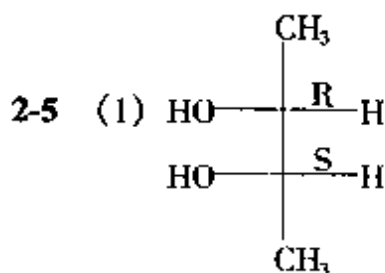
(6)(2S,3R)-2,3-二溴戊烷

(7)(Z,1'R,4S)-4-甲基-3-(1'-甲基丙基)-2-己烯

2-3 2,3,7,8 有手性

2-4 (1)S 型 (2)相同: ②、③、④、⑤、⑧, 对映体: ①、⑥、⑦

●有机化学学习指导及考研试题精解



2-6

A. 熔点或沸点

B. 旋光

C. 溶解度

(1) 相同

大小相同, 方向相反

相同

(2) 不同

不同

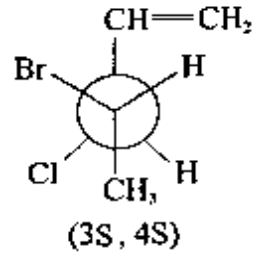
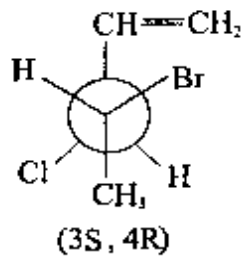
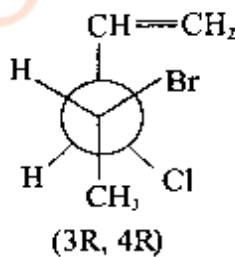
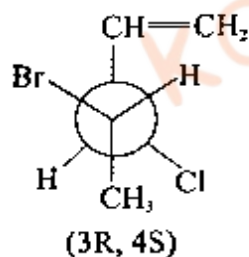
不同

(3) 不同

相同

不同

2-7 有 4 个光学异构体, 其优势构象分别为



第三章 有机化合物的波谱分析

● 主要知识点 ●

1. 红外光谱(IR 谱)

- (1) 红外光谱的基本原理
- (2) 影响红外光谱吸收峰位置的主要因素
- (3) 常见官能团在红外光谱中吸收峰的大致位置及峰形
- (4) 红外光谱在有机化学领域中的应用

2. 核磁共振氢谱(PMR)

- (1) 核磁共振信号产生的原理
- (2) 化学位移的含义、表示方法及影响化学位移的主要因素
- (3) 常见官能团中氢原子化学位移值的大致范围
- (4) 自旋偶合裂分产生的原因及 $n+1$ 规律
- (5) 积分曲线的含义
- (6) PMR 谱在有机化学领域中的应用

3. 紫外光谱(UV 谱)

- (1) 紫外光谱产生的原理
- (2) 红移; 蓝移; 发色团; 助色团, 摩尔消光系数(ϵ); 增色效应; 减色效应;

R 带; B 带等基本概念

- (3) 一些典型基团的紫外吸收光谱
- (4) 紫外光谱的应用

4. 质谱(MS)

- (1) 质谱分析的基本原理
- (2) 简单判别分子离子峰的方法

●有机化学学习指导及考研试题精解

(3)质谱的应用

● 重点内容概要 ●

一、红外光谱

1. 基本原理

分子运动包括振动-转动方式,其能级是量子化的,用红外光照射试样分子时,若吸收的能量等于分子振动-转动运动的能级差时即可产生吸收。该吸收光谱称为红外光谱。红外光谱是以波长 λ 或波数 σ 为横坐标,表示吸收峰的峰位;以透射比(百分数)为纵坐标,表示吸收强度。波数通常为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,其中 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 区域称为官能团区,一般用于确定某些官能团是否存在; $1500 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 区域称为指纹区,不同分子结构的细微变化可在这一段内反映出来。

2. 影响红外吸收峰位置的主要因素

(1) $\sigma = 1037 \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, 红外吸收峰的峰位(σ)取决于键的力常数 k (键能)和折合质量 μ (与键两端所连原子的质量有关)。

(2)与分子内部结构因素如诱导效应、共轭效应、氢键效应、空间效应有关。

(3)与分子外部环境因素(物态、溶剂性质等)有关。

分子的振动方式很多,但不是所有的振动都引起红外吸收,只有偶极矩发生变化的振动,方能在红外光谱中出现相应的吸收峰。产生红外光谱的两个必要条件是:①红外辐射光的频率(能量)等于分子振动的频率 $\gamma_{\text{红外}} = \gamma_{\text{振}}$; ②振动过程中有偶极矩变化。

3. 应用

(1)测定分子中是否存在官能团。

(2)可以鉴别饱和、不饱和脂肪族化合物以及芳香族化合物。

(3)可以鉴别烯和苯的取代情况。

(4)对简单分子的结构进行初步推测。

4. 重要的有机化合物基团的特征频率(表 3-1)

表 3-1 红外光谱 8 个重要区段与有机化合物基团特征频率

区段	波数/cm ⁻¹	振动类型	相关有机化合物中基团的特征频率/cm ⁻¹	说明
特 征 频 率 区	(I) N—H 和 O—H 伸缩 振动区	3 750 ~ 3 000	O—H 伸缩 醇 单体 3 650 ~ 3 590(s)*; 缔合 3 400 ~ 3 200(s,b) 酸 单体 3 560 ~ 3 500(m); 缔合 3 000 ~ 2 500(s,b)	无论单体还是 缔合, $\nu_{\text{N-H}}$ 吸收 都比 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收 尖而弱
			N—H 伸缩 胺 1°: 3 500(m) 和 3 400(m); 2°: 3 500 ~ 3 300(m) 亚胺 3 400 ~ 3 300(m) 酰胺 3 350(m) 和 3 180(m); —取代酰胺 3 320 ~ 3 060(m)	
	(II) 不饱和 C— H 伸缩振动 区	3 300 ~ 3 010	$\equiv\text{C-H}$ 伸 缩 炔 3 300(s)	醛基的 $\nu_{\text{C-H}}$ 吸收于 2 820 cm ⁻¹ 和 2 720 cm ⁻¹ 处
			=C-H 伸 缩 烯 3 090 ~ 3 010(m) 芳环 ~ 3 030	
特 征 频 率 区	(III) 饱和 C—H 伸缩振动 区	3 000 ~ 2 800	C—H 伸缩 烷烃 CH_3 : 2 962 ± 10(s) 和 2 872 ± 10(s) CH_2 : 2 926 ± 10(s) 和 2 853 ± 10(s)	3 000 cm ⁻¹ 为区 分饱和与不饱和 和 $\nu_{\text{C-H}}$ 的分界 线 (>H 的 $\nu_{\text{C-H}}$ 吸收在 3 050 cm ⁻¹ 处)
	(IV) 三键和累 积双键伸 缩振动区	2 400 ~ 2 100	$\text{C}\equiv\text{C}$ 伸 缩 炔 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 2 140 ~ 2 100(s) $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ 2 260 ~ 2 190(v,w)	
			$\text{C}\equiv\text{N}$ 伸 缩 腈 2 260 ~ 2 240(m)	
			—N=C=O 伸 缩 异氰酸酯 2 275 ~ 2 240(s)	
			—C=C=O 伸 缩 烯酮 ~ 2 150	

●有机化学习指导及考研试题精解

(续表)

	区段	波数/cm ⁻¹	振动类型	相关有机化合物中基团的特征频率/cm ⁻¹	说明
特征频率区	(V) 羰基伸缩振动区	1 900 ~ 1 630	C=O 伸缩	酸酐 1 850 ~ 1 800(s); 1 790 ~ 1 740(s) 酰卤 1 815 ~ 1 770(s) 酯 1 750 ~ 1 735(s) 醛 1 740 ~ 1 720(s) 酮 1 725 ~ 1 705(s) 酸 1 725 ~ 1 700(s) 酰胺 1 690 ~ 1 630(s)	酸酐两峰相距 60 cm ⁻¹
	(VI) 双键伸缩振动区	1 675 ~ 1 500	C=C 伸缩 C=N 伸缩 N=N 伸缩	烯 1 680 ~ 1 620(v) 芳环 1 600(v); 1 580(m); 1 500(v); 1 450(m) 亚胺、肟 1 690 ~ 1 640(v) 偶氮 1 630 ~ 1 575(v)	
	(VII) 饱和 C—H 面内弯曲振动区	1 475 ~ 1 300	C—H 面内弯曲	烷烃 CH ₃ : 1 470 ~ 1 430(m); 1 380 ~ 1 370(s) CH ₂ : 1 485 ~ 1 445(m) CH: 1 340(w)	有 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 和 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 基团时, 1380 ~ 1370 cm ⁻¹ 处峰裂分为双峰
指纹区	(VIII) 不饱和 C—H 面外弯曲振动区	1 000 ~ 650	=C—H 面外弯曲	烯 单取代烯 995 ~ 985(s); 915 ~ 905 顺式取代烯 ~ 690(s) 反式取代烯 970 ~ 960(s) 同碳二取代烯 895 ~ 885 三取代烯 840 ~ 790(s) 芳烃 5 个相邻氢原子 770 ~ 730(vs); 710 ~ 640(s) 4 个相邻氢原子 770 ~ 735(vs) 3 个相邻氢原子 810 ~ 750(vs) 2 个相邻氢原子 860 ~ 800(vs) 1 个氢原子 900 ~ 860(m)	
			≡C—H 面外弯曲	炔 665 ~ 625(s)	

注: 强度符号: vs(很强)、s(强)、m(中)、w(弱)、v(可变); 峰形符号: b(宽)

二、核磁共振氢谱

1. 核磁共振信号产生的原理

核磁共振是无线电波与处于磁场中的分子内自旋核相互作用, 引起核自旋能级的跃迁而产生的。若用一定频率的电磁波照射外磁场中的氢核, 当电

第三章 有机化合物的波谱分析 ●

磁波的能量正好等于两个核自旋能级之差时,氢核就吸收电磁波的能量,从低能级跃迁到高能级,发生核磁共振,称为核磁共振氢谱。

2. 基本概念

(1)化学位移:氢原子在不同化合物或同一化合物的不同位置,由于化学环境不同所受屏蔽作用不同,实际感受到的磁场强度不同,由此产生的核磁共振信号位置的变化称为化学位移。化学位移的表示采用相对标准,通常用 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}(\text{TMS})$ 为标准物,用 δ 来表示, $\delta = (\gamma_{\text{样品}} - \gamma_{\text{标准}}) \div \gamma_{\text{标准}} \times 10^6$, TMS 的 δ 定为零,其他化合物的 δ 应为负值,为方便,负号省略。 δ 值愈大则出现在低场,而 δ 值愈小则出现在高场。

(2)磁各向异性效应:构成化学键的电子,在外加磁场作用下,产生一个各向异性的磁场,使处于化学键不同空间位置上的质子受到不同的屏蔽作用,即磁各向异性。处于屏蔽区域的质子的 δ 移向高场,处于去屏蔽区域的质子的 δ 移向低场。

(3)自旋偶合裂分:由于氢原子核磁矩的空间取向差异,使得相邻氢原子感受到的外加磁场强度发生微小变化,导致原有的吸收峰发生分裂,称为自旋偶合裂分。自旋偶合裂分所产生的谱线的间距称为偶合常数,一般用 J 表示,单位为 Hz。在一级谱 ($J/\Delta\gamma \geq 20$) 和近似一级谱 ($6 \leq J/\Delta\gamma < 20$) 中,峰的裂分符合 $n+1$ 规律, n 为相邻碳原子上磁全同氢核的数目。

(4)磁全同氢核:分子中的一组氢核,若不但化学位移全同,且对组外任一核的偶合常数也相同,则这组核称为磁全同氢核。

3. 影响化学位移的因素

化学位移来源于核外电子对核产生的屏蔽效应,因而影响电子云密度的因素都将影响化学位移。影响最大的是诱导效应和磁各向异性效应。电负性大的基团吸电子能力强,通过诱导效应使邻近质子核外电子云密度降低,屏蔽效应随之降低,使质子的共振频率移向低场。

4. 应用

核磁共振氢谱图可以给出以下有机物分子结构信息:

- (1)由峰的组数可知道分子中有几种类型的质子;
- (2)由峰的强度(峰面积或积分曲线的高度)比可知每种质子的数目;
- (3)由峰的裂分情况可知相邻质子数目;
- (4)由峰的化学位移(δ 值)可知质子在分子中的化学环境;

● 有机化学学习指导及考研试题精解

(5) 由裂分峰外形或偶合常数数值可知哪种质子是相邻的。

5. 不同类型质子的化学位移

见表 3-2 和图 3-1。

表 3-2 不同类型质子的化学位移

质子类别	δ	质子类别	δ
RCH_3	0.9	$\text{R-SO}_3\text{H}$	11 ~ 12
R_2CH_2	1.25	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	9.5
R_3CH	1.50	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CCH}_3 \end{array}$	2.0
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	4.5 ~ 5.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CCH}_2\text{R}_2 \end{array}$	2.2
$\text{RCH}\equiv\text{C}-\text{H}$	2 ~ 3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CCH}_2\text{R}_2 \end{array}$	2.4
RCH_2I	3.15	RCOOH	10 ~ 13
R_2CHI	4.2	$\text{RNH}_2, \text{R}_2\text{NH}$	0.4 ~ 3.5
RCH_2Br	3.3	$\text{ArNH}_2, \text{ArRNH}$	2.9 ~ 4.8
R_2CHBr	4.1	RCONH_2	5.0 ~ 6.5
RCH_2Cl	3 ~ 4		
R_2CHCl	4.0		
RCH_2F	4		
ROH	0.5 ~ 5.5		
Ar-OH	4 ~ 8		
R-SH	0.9 ~ 2.5		

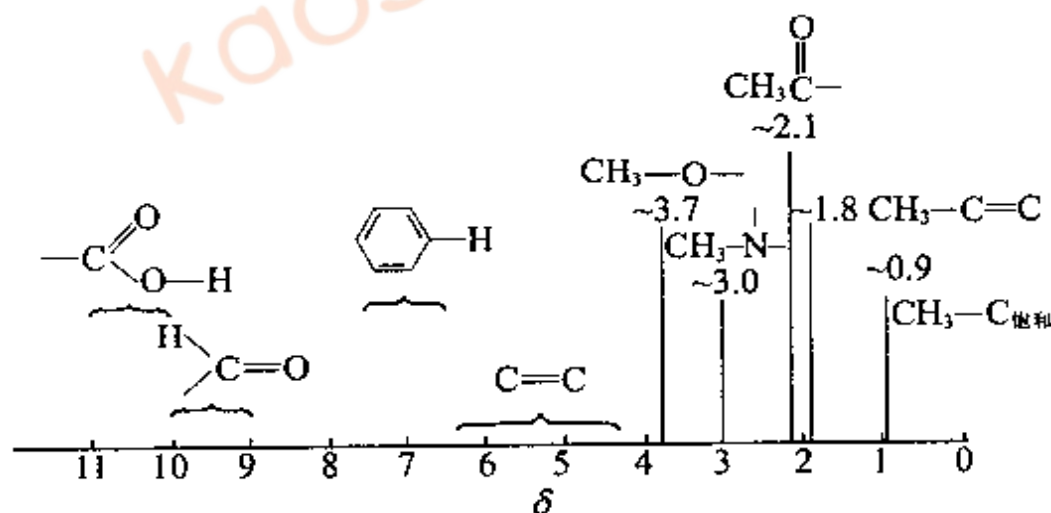


图 3-1 常见结构的化学位移大致范围

三、紫外光谱

1. 基本原理

若控制光源,使紫外光按波长由短到长的顺序依次照射试样分子时,外层价电子就吸收与激发能相应波长的光,从基态跃迁到能量高的激发态。将吸收强度随波长的变化记录下来,得到的吸收曲线即为紫外吸收光谱,简称紫外光谱。紫外光区域的波长为 $10 \sim 400 \text{ nm}$,分为远紫外区($10 \sim 200 \text{ nm}$)和近紫外区($200 \sim 400 \text{ nm}$)。紫外光谱通常是指接近紫外区的吸收光谱。

2. 电子跃迁的类型

各类电子吸收紫外光后,由稳定的基态向激发态(反键轨道)的跃迁,主要有以下 4 种类型:

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁是能级差最大的跃迁,需要的能量最大,一般发生在 $< 200 \text{ nm}$ 的远紫外区。

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁:在醇醚卤代烃等化合物中, O、N、X 原子上未成键的 n 电子吸收紫外光后被激发到 σ^* 轨道,发生 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。虽然 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁所需能量比 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 低,但大部分吸收仍在远紫外区。

(3) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁:有机分子中同时存在双键和孤对电子,如醛、酮等,可发生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量少,产生的紫外吸收波长最长,且吸收强度弱。

(4) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁:不饱和双键 π 电子跃迁到 π^* 轨道,可发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。孤立双键 π 电子的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收峰在远紫外区,但共轭双键 π 电子的跃迁向长波递增,吸收峰一般在 200 nm 以上,且为强吸收。

主要电子跃迁及相应能量如图 3-2 所示。

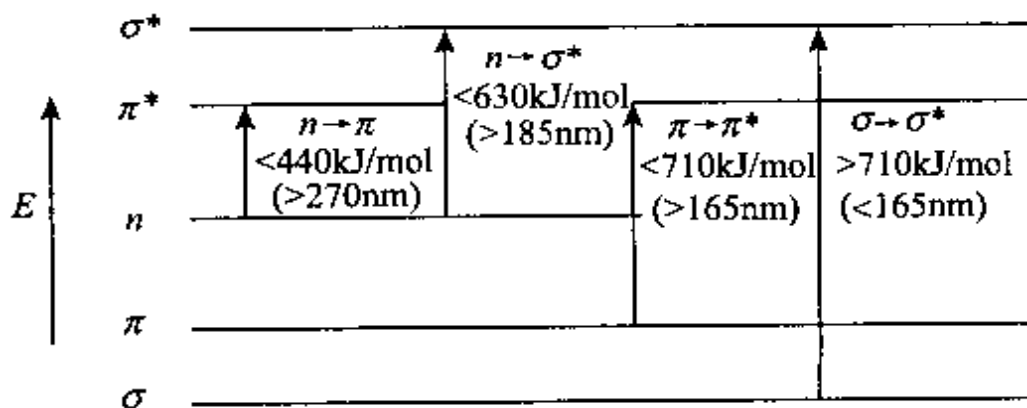


图 3-2 主要的电子跃迁及其所需能量

●有机化学习指导及考研试题精解

3. 基本概念

(1)生色团:吸收紫外光或可见光能引起价电子跃迁的基团称为生色团。

(2)助色团:指本身在紫外光或可见光区不显吸收,当连接一个生色团后,使生色团的吸收峰移向长波,并可能使其吸收强度增加的原子或基团,如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{X}$ 等。

(3)红移、蓝移:由于取代基或溶剂的影响,使吸收峰向长波方向移动的现象称为红移;反之,则称为蓝移。当共轭体系长度增加或共轭体系中的氢原子被各种基团取代后,都能观测到吸收峰的红移。

(4)摩尔吸收系数(κ):是浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液在 1 cm 厚度的吸收池中,于一定波长下测得的吸光度,单位为 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (通常省略)。

4. 应用

紫外光谱反映了分子中生色团和助色团的特性,主要用来推测不饱和基团的共轭关系,以及共轭体系中取代基的位置、种类和数目等。

5. 主要生色团吸收峰的位置

主要生色团吸收峰的位置列于表 3-3。

表 3-3 一些生色团吸收峰的位置

生色团	化合物	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	跃迁类型	κ_{max}	溶剂
>C=C<	乙烯	165	$\pi \rightarrow \pi^*$	15 000	正己烷
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	乙炔	173	$\pi \rightarrow \pi^*$	6 000	气体
>C=O	丙酮	279	$n \rightarrow \pi^*$	15	正己烷
$-\text{COOH}$	乙酸	204	$n \rightarrow \pi^*$	41	甲醇
$-\text{COCl}$	乙酰氯	220	$n \rightarrow \pi^*$	100	正己烷
$-\text{COOR}$	乙酸乙酯	204	$n \rightarrow \pi^*$	60	水
$-\text{CONH}_2$	乙酰胺	217	$n \rightarrow \pi^*$	63	水
>C=C-C=C<	1,3-丁二烯	224	$\pi \rightarrow \pi^*$	20 900	正己烷
>C=C-C=O	丙烯醛	210	$\pi \rightarrow \pi^*$	5 500	水
芳基	苯	315	$n \rightarrow \pi^*$	13.8	乙醇
		204	$\pi \rightarrow \pi^*$	7 900	正己烷
		256	$\pi \rightarrow \pi^*$	200	正己烷

四、质谱

1. 基本原理

被测试样在高真空条件下汽化,经高能电子流轰击,失掉一个外层电子而生成分子离子(M^+),分子离子还可以继续裂解成一系列碎片离子,这些正离子在外加电场和磁场的作用下,做定向运动,由于质荷比(m/z ,即质量与所带电荷之比)不同从而偏转半径不同,最终按质荷比大小顺序被检测器一一记录下来,称之为质谱。分子离子和碎片离子通常只带一个电荷,质荷比通常即表示相对分子质量或碎片的式量。分子离子和碎片离子峰的相对强度称为丰度,丰度最高的峰为基峰,其强度定为 100。

2. 应用

- (1)可以通过分子离子峰来精确确定试样的相对分子质量。
- (2)可以根据质谱裂分的一般规律和碎片峰的丰度推测被测有机化合物的结构。

● 典型例题 ●

【例 1】 某化合物的分子式为 C_8H_8O , IR 谱: 3100 cm^{-1} 以上无吸收, 1690 cm^{-1} 处有强吸收, 1600 、 1580 、 1500 、 1460 cm^{-1} 处有较强吸收, 2960 、 1380 cm^{-1} 处有中强吸收, 770 、 710 cm^{-1} 处有强吸收。沸点 202°C , 试确定其结构。

解析 解析红外光谱图的一般步骤:

(1)根据有机化合物的分子式计算不饱和度:

$$\text{不饱和度} = \text{C 原子数} + 1 - \frac{\text{H 原子数}}{2} - \frac{\text{卤原子数}}{2} + \frac{\text{三价氮原子数}}{2}$$


(2)分析官能团区的吸收峰,推断分子中可能存在的官能团。

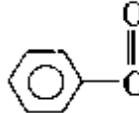
该化合物的不饱和度为 5, 不饱和度 ≥ 4 即可能有苯环存在。

IR 谱在 3100 cm^{-1} 以上无吸收,证明分子中无 $-\text{OH}$, 在 1690 cm^{-1} 有较强吸收,说明分子中有羰基,又因为在 2820 cm^{-1} 、 2720 cm^{-1} 附近无醛基的

●有机化学学习指导及考研试题精解

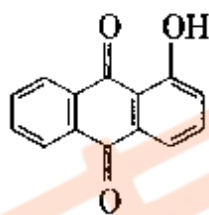
γ_{C-H} 峰,故该化合物属于酮类;1 600、1 580、1 500 cm^{-1} 等处的强峰,均表示分子中有苯环结构,而 700 ~ 750 cm^{-1} 的两个峰说明该化合物可能为单取代苯的衍生物;在 2 960 及 1 360 cm^{-1} 处的吸收峰表示含有一 CH_3 。

综合分析,该化合物分子中含有 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C—}}$, —CH_3 ,  碎片,其分子

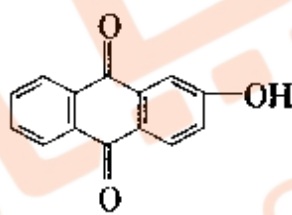
式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$,故该化合物的可能结构为 ,经与标准光谱复核,并对照沸点,证明该结论正确。

【例 2】 简要回答下列问题

(1) A、B 为同分异构体,它们在红外光谱图中存在如下的差别,试解释。



A



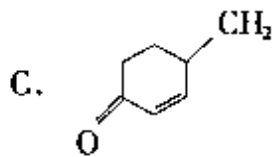
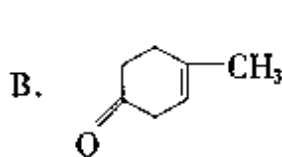
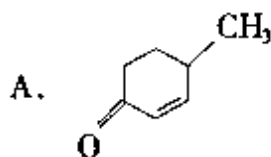
B

$\nu_{C=O}$ 1 622 cm^{-1} , 1 675 cm^{-1} $\nu_{C=O}$ 1 676 cm^{-1} , 1 673 cm^{-1}

ν_{O-H} 2 848 cm^{-1} ν_{O-H} 3 615 cm^{-1} ~ 3 605 cm^{-1}

(2) 化合物 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 及 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_3$, 哪一个能吸收波长较长的光线(只考虑 $\pi-\pi^*$ 跃迁)。

(3) 下列化合物,何者吸收的光波最长? 何者最短?

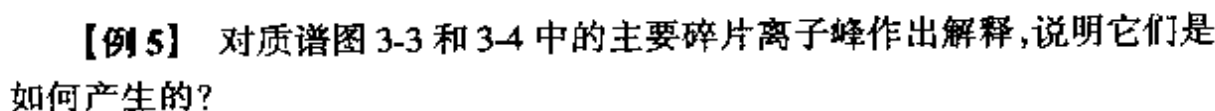
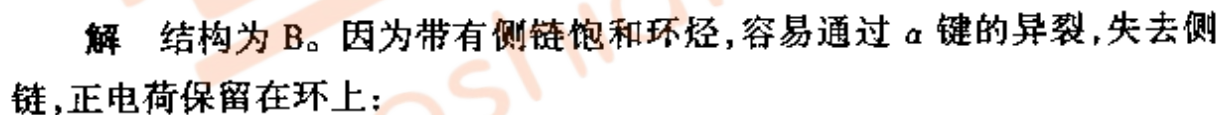
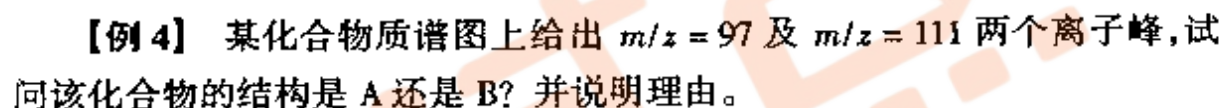


解 (1) 由于化合物 A 中有一个羰基与相邻的羟基形成分子内氢键,使羟基与羰基的振动频率有所下降,而另一个羰基保持不变。化合物 B 中,两个羰基与羟基由于位置的原因,均不能形成氢键。

(2) 化合物 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_3$ 吸收较长的波长,因分子链上有助色团 ($-\text{OCH}_3$),使吸收红移。

【例3】某化合物($C_8H_{11}NO$),其PMR谱数据如下:

解 该化合物的不饱和度为 4, $\delta 6.7$ 附近有吸收, 说明含有苯环, 苯环上有 4 个氢且峰形对称, 说明是对位二取代, $\delta 1.3$ 处有 3 个氢且为三重峰, $\delta 4.2$ 处有 2 个氢且为四重峰, 说明是 CH_3CH_2- , 且连有强吸电子基, $\delta 3.6$ 处有 2 个氢且为单峰, 可能为 $-\text{NH}_2$ 。综上分析: 该化合物的结构可能是



●有机化学习指导及考研试题精解

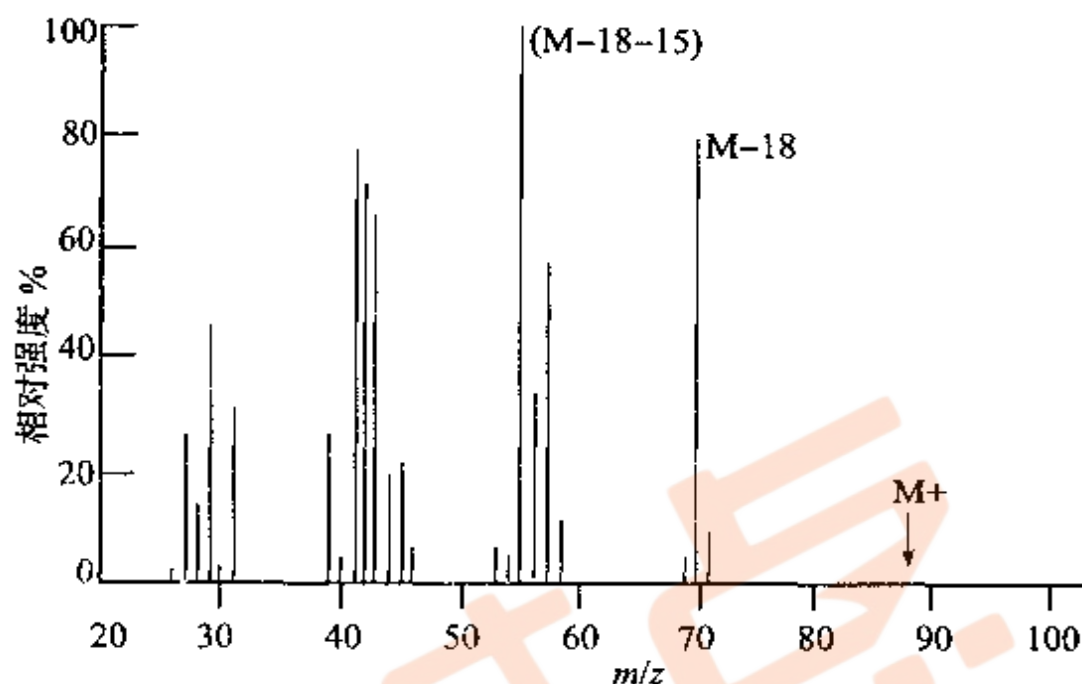


图 3-3

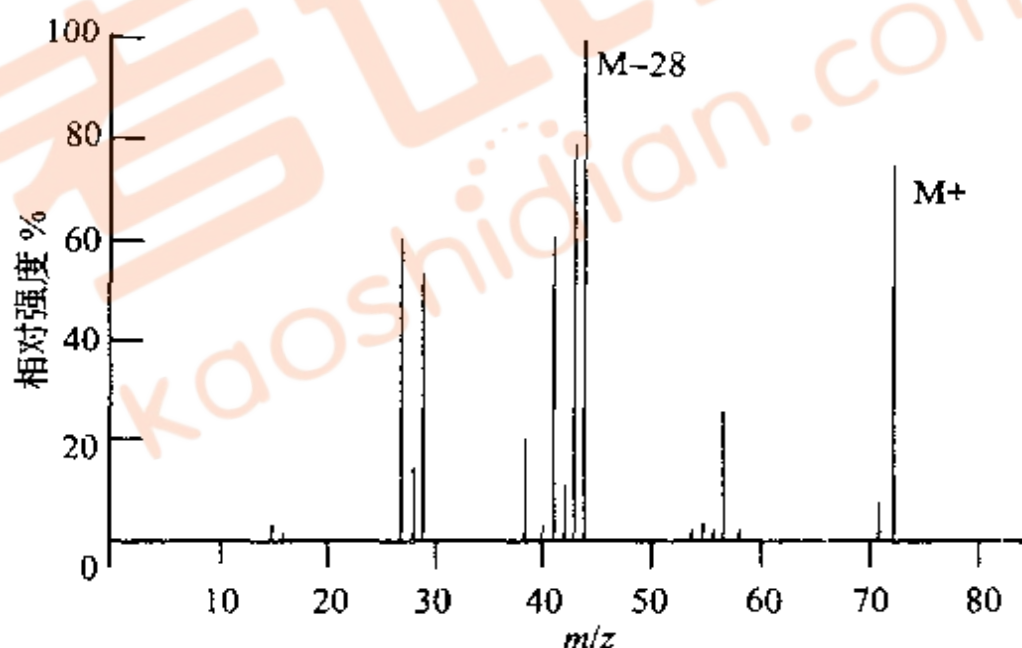
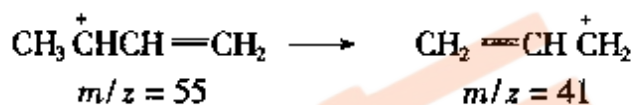
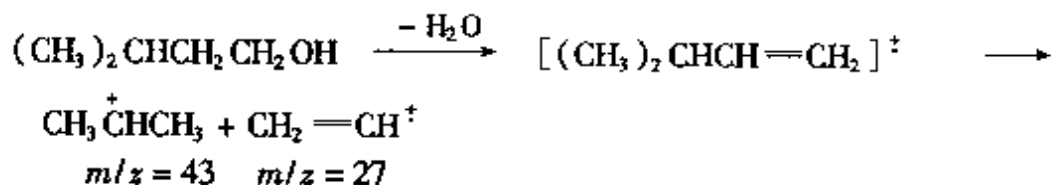


图 3-4

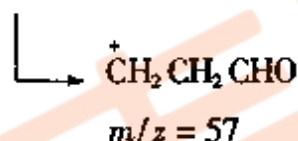
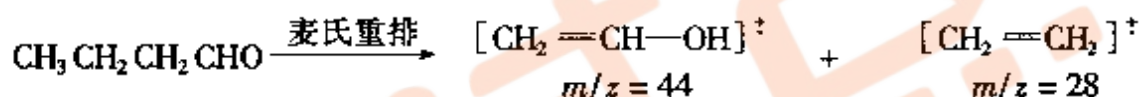
解 由于醇分子容易脱水,所以分子离子峰未出现,而 $M-18$ 峰为分子脱水后得到的碎片: $[(CH_3)_2CHCH=CH_2]^+$, $m/z = 55$ 为烯烃发生 β -断裂产生的碎片: $CH_3\dot{C}HCH=CH_2$, $m/z = 41$ 为再次断裂产生的丙烯基正离子碎片:

第三章 有机化合物的波谱分析

$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $m/z = 43$ 为异丙基正离子碎片; CH_3CHCH_3 , 裂解过程如下:



(2) $m/z = 72$ 为分子离子峰, $m/z = 57$ 为失去甲基的碎片峰, $m/z = 44$ 为麦氏重排产生的碎片, 主要裂解过程如下:



【例 6】一个化合物分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$, 其红外光谱和核磁共振谱如图 3-5, 3-6 所示, 推测化合物的结构

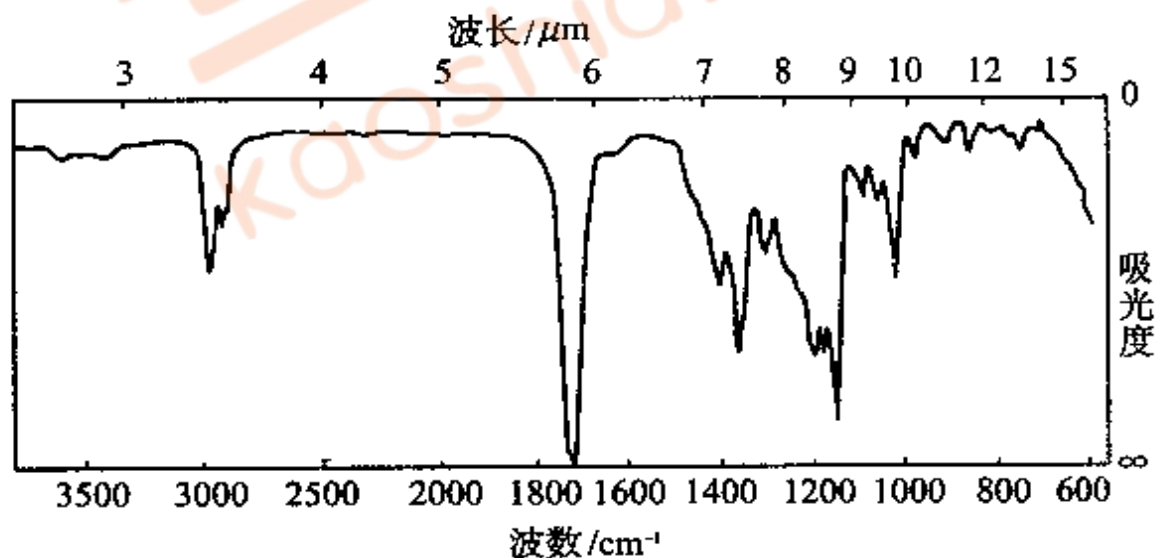


图 3-5

● 有机化学习指导及考研试题精解

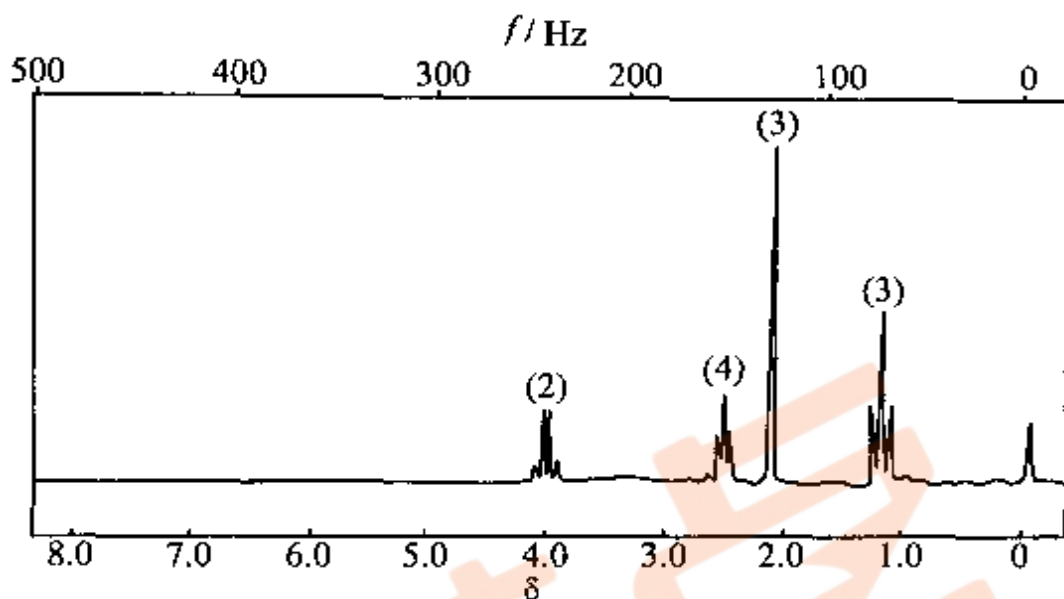


图 3-6

解 该化合物不饱和度为 2。在红外光谱中, 1730 cm^{-1} 附近的吸收峰有小的裂分指示可能含有 2 个羰基。在核磁共振谱中, 在 $\delta 2.1$ 处有相当于

3H 的单峰, 可能含有 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, 在 $\delta 4.0$ 左右有一个相当于 2 个氢的四重峰, 在 $\delta 1.2$ 处有一个相当于 3H 的三重峰, 这是相邻的甲基和亚甲基偶合裂分的特征, 说明含有 CH_3CH_2- , 由化学位移可知, 亚甲基可能连在氧原子上, 红外光谱在 1200 cm^{-1} 附近有吸收, 说明有 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, 因此该化合物可能含有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$, $\delta 2.5$ 处有复杂的多重峰, 相当于 4H, 说明剩下的 4 个质子化学位移类似, 它们的相互偶合裂分不是一级图谱, 但这 4 个质子在相邻的亚甲基上, 即可能含有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 单元。

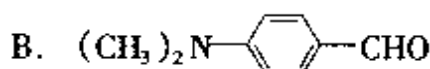
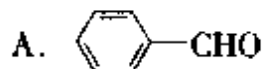
综上所述: 该化合物可能的结构为 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 。逐一核对所有信息, 证明所推结构合理。

● 同步练习题 ●

3-1 简要回答下列各题

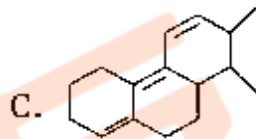
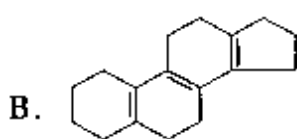
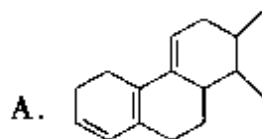
(1) 试解释为什么化合物 A 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 频率 (cm^{-1}) 大于 B 的 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 频率

(cm^{-1})。



(2) 具有分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 的化合物, 在 IR 谱图中只有两个比 1500 cm^{-1} 更高位置的吸收谱带 2950 cm^{-1} 和 3350 cm^{-1} , 这个化合物属于哪一类?

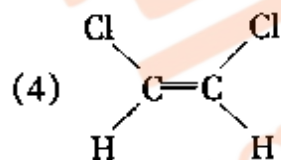
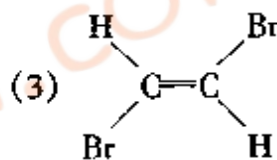
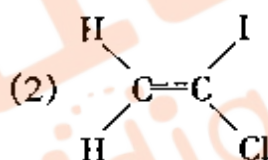
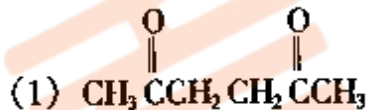
(3) 下列三种环烯化合物, 它们的 κ 吸收带分别为 284、313、323 nm, 请指出它们分别对应的结构。



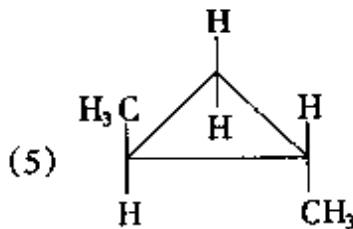
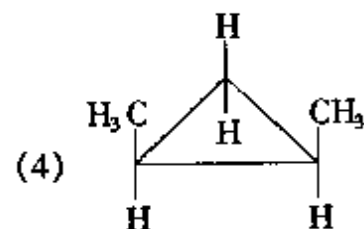
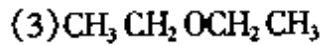
(4) 3-甲基戊烷的质谱在 $M-15$ 处有一弱峰, 然而在 $M-29$ 处却有一强峰, 请解释。

(5) 仲醇通常在 m/z 为 45、59、73 等处出现明显的峰。

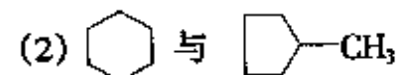
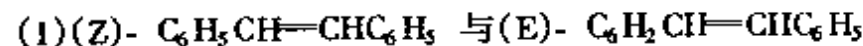
3-2 在下列化合物中, 哪些能产生自旋-自旋偶合? 如果有偶合裂分, 应产生几重峰?



3-3 指出下列化合物中有几种氢?





3-4 如何应用红外光谱区分下列各组异构体?



●有机化学学习指导及考研试题精解

(3) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

(4)  与 

3-5 化合物 A、B 和 C 具有相同的分子式 C_5H_8 , 在催化氢化时都生成正戊烷。它们的紫外光谱如下:

A $\lambda_{\text{max}} = 176 \text{ nm}$; B $\lambda_{\text{max}} = 211 \text{ nm}$; C $\lambda_{\text{max}} = 215 \text{ nm}$

已知 1-戊烯的 $\lambda_{\text{max}} = 178 \text{ nm}$, 推断 A、B 和 C 的结构。

3-6 化合物 A 为饱和烷烃, 质谱图如图 3-7, 推测 A 的结构。

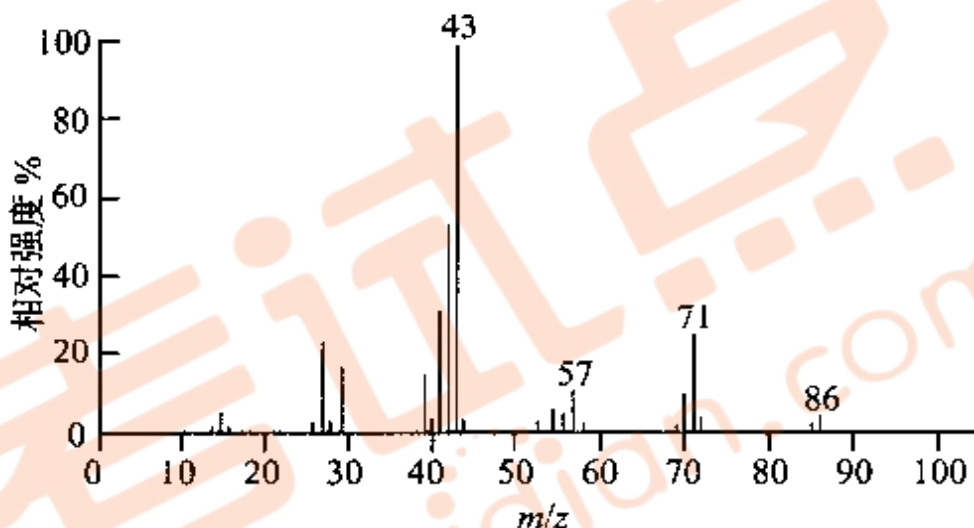


图 3-7

3-7 根据所给波谱数据, 推测化合物的可能结构。

(1) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$

PMR: $\delta 1.04$ (双峰, 6H), $\delta 1.95$ (多重峰, 1H), $\delta 3.35$ (双峰, 2H)

(2) $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$

PMR: $\delta 2.02$ (单峰, 3H), $\delta 5.08$ (单峰, 1H), $\delta 7.25$ (多重峰, 10H)

IR: 1720 cm^{-1} 有强吸收

(3) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$

PMR: $\delta 1.2$ (三重峰, 3H), $\delta 2.2$ (单峰, 3H), $\delta 3.5$ (单峰, 2H), $\delta 4.1$ (四重峰, 2H)

IR: 有两个不同的 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C—}}$

第三章 有机化合物的波谱分析

3-8 已知化合物 A ($C_6H_6O_2$), 其 IR 谱和 PMR 谱图如图 3-8、3-9, 试推测 A 的结构。

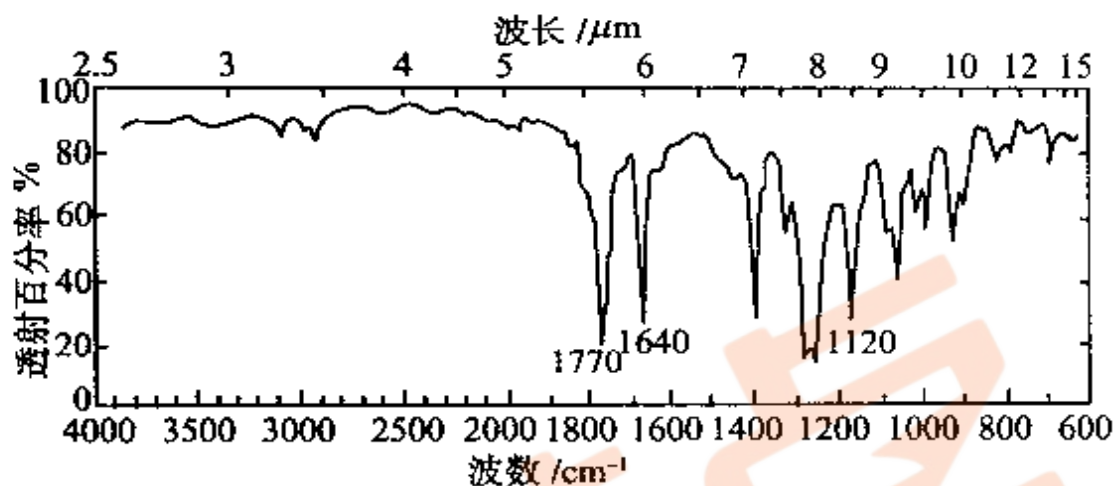


图 3-8

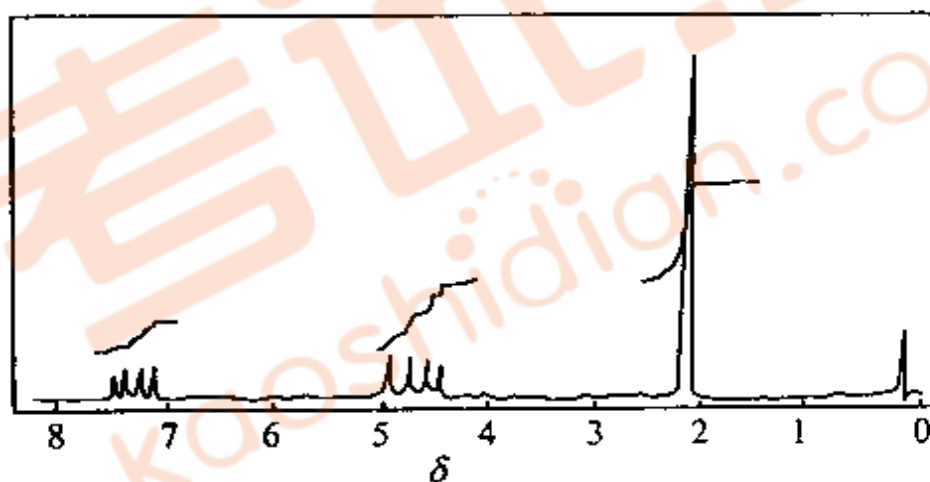


图 3-9

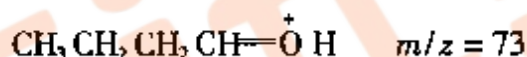
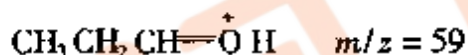
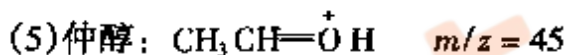
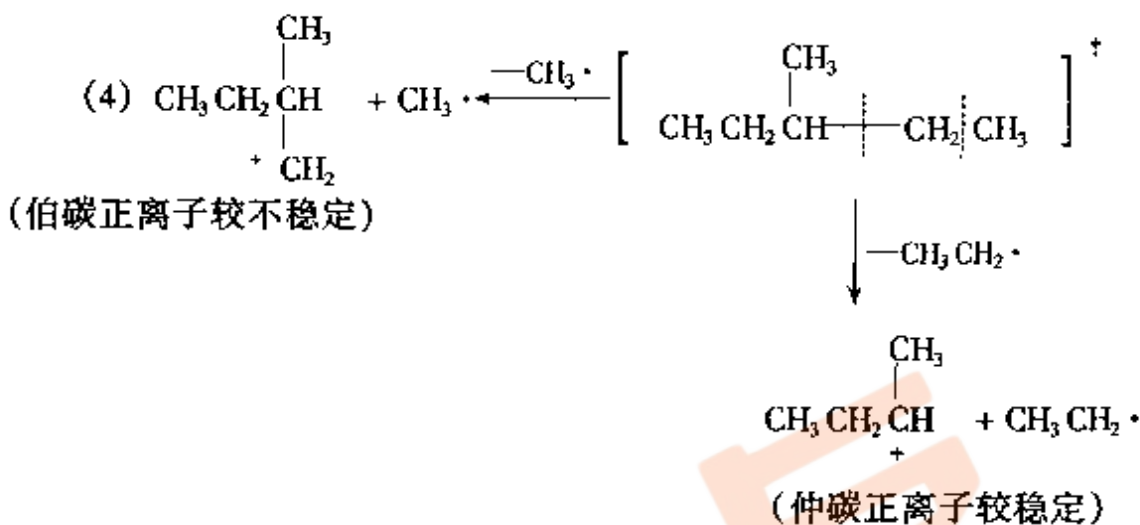
● 同步练习题参考答案 ●

3-1 (1) 因 A 中只有苯环与 $C=O$ 共轭, 而 B 又增加了氮原子与苯环形成的 $P-\pi$ 共轭, 导致 $C=O$ 力常数比 A 更小, 因此频率较低。

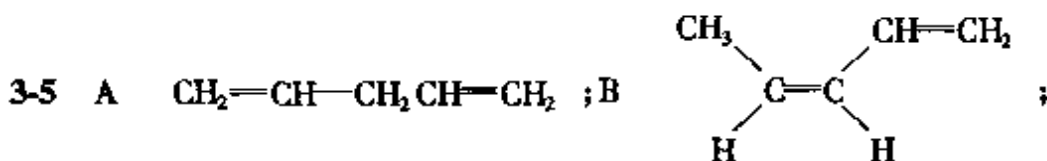
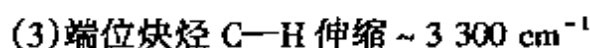
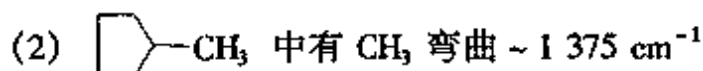
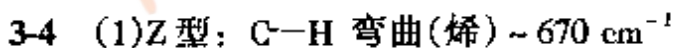
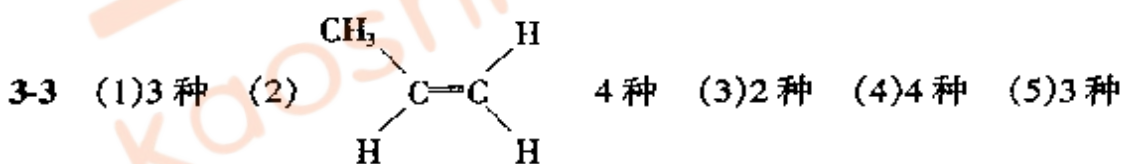
(2) 不饱和度为 1, 此化合物为含羟基的环状化合物。

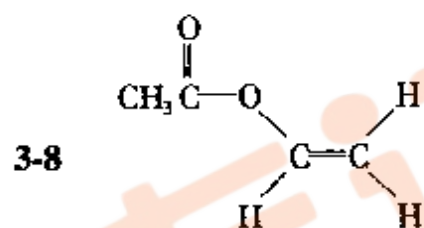
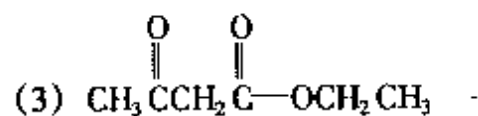
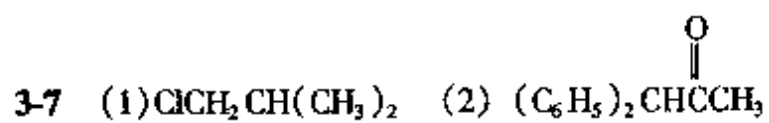
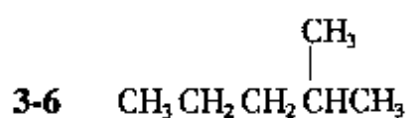
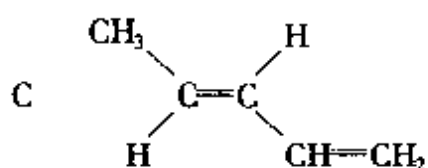
(3) 共轭链越长, 取代越多, 同环双烯、环外双键越多, 紫外吸收波长愈长。A 313 nm, B 323 nm, C 284 nm。

●有机化学学习指导及考研试题精解



3-2 (1)无偶合裂分 (2)同碳偶合(两个H是不等性的,且连在同一碳上)裂分为双重峰 (3)无偶合裂分 (4)无偶合裂分 (5)单峰,无裂分,因为D的自旋量子 $z=1$,磁矩小,在质子共振区域没有信号,与相邻质子不发生偶合 (6)两组单峰,无裂分





第四章 饱和烃

● 主要知识点 ●

1. 链烷烃

- (1) 链烷烃的结构
- (2) 链烷烃的构象
- (3) 链烷烃的结构与物理性质, 如熔点、沸点等的关系
- (4) 链烷烃的燃烧焓和生成焓与各异构体的相对稳定性的关系
- (5) 链烷烃的化学性质
 - ① 链烷烃的卤代反应
 - ② 卤代反应机理
 - ③ 链烷烃的氧化反应
 - ④ 链烷烃的裂解及异构化反应

2. 环烷烃

- (1) 环烷烃的结构
- (2) 角张力, 扭转张力, 范德华张力
- (3) 环己烷及取代环己烷的构象
- (4) 小环烷烃的化学性质

● 重点内容概要 ●

一、链烷烃

1. 链烷烃的结构

链烷烃只含碳和氢两种元素, 具有通式 C_nH_{2n+2} 的饱和烃。碳原子以 sp^3

杂化轨道与其他碳原子的 sp^3 杂化轨道或氢原子的 s 轨道交盖,形成了 C—H 和 C—C σ 键,键角接近 $109^\circ 28'$,由于 σ 键键能较大,化学性质稳定,在常温下与强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂都不起反应。

2. 链烷烃的物理性质

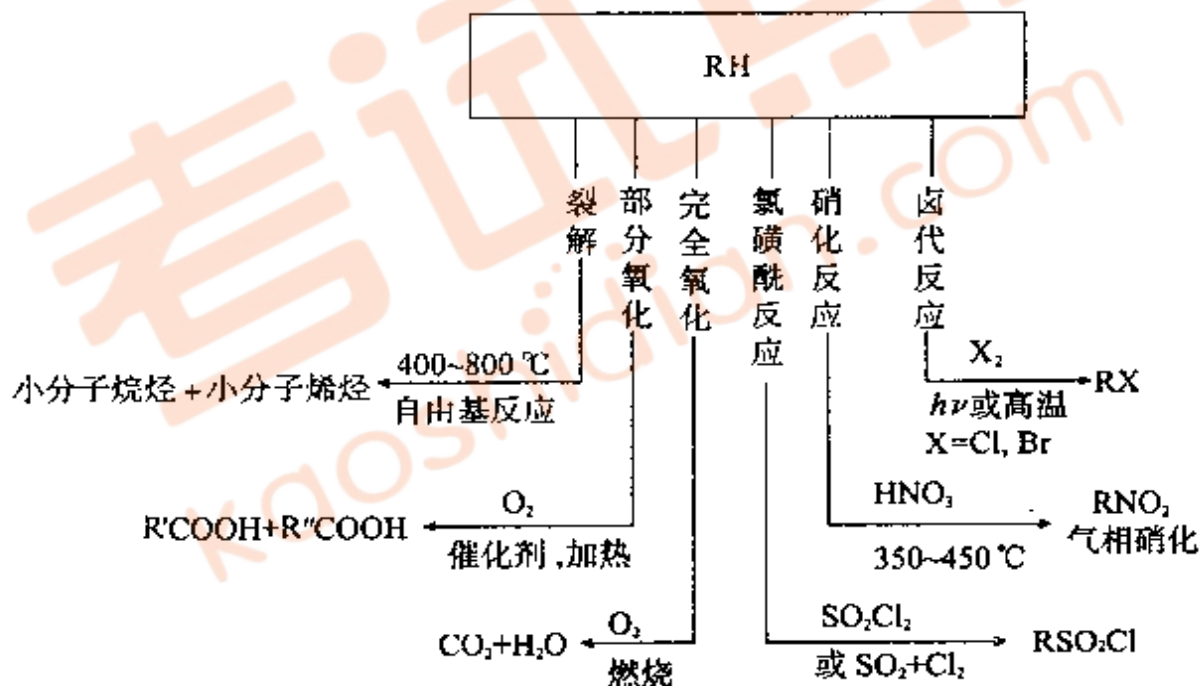
(1)正构烷烃的沸点随着相对分子质量增加而有规律地升高。

(2)同碳数的烷烃异构体中,正构的沸点最高,含支链越多,沸点越低;支链相同者,分子对称性越好,沸点越高。

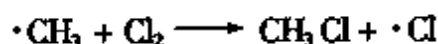
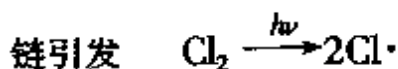
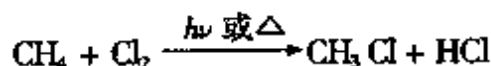
(3)正构烷烃的熔点随着相对分子质量的增加而升高,但含偶数碳原子烷烃的熔点比相邻奇数碳原子的熔点高。

(4)同碳数的烷烃异构体中,分子具有高度对称性时,熔点较高。

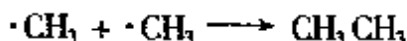
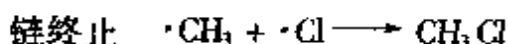
3. 链烷烃的化学性质



(1)卤代反应机理(以甲烷氯代为例)



●有机化学学习指导及考研试题精解



卤代反应特点:

①自由基型反应。

②烷基自由基的形成快慢决定反应的速度。

③卤素反应活性: $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 \gg \text{I}_2$ (氟代反应, 引起爆炸, 碘代反应吸热不易进行, 一般只适用于氯代、溴代)。

④烷基自由基的稳定性: $3^\circ\text{R}\cdot > 2^\circ\text{R}\cdot > 1^\circ\text{R}\cdot > \text{CH}_3\cdot$ 。

⑤烷烃中氢原子被卤代的活性: $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3-\text{H}$ 。

⑥室温下, 叔、仲、伯氢原子氯代速率近似比为 5.1:3.8:1.0; 127℃时, 溴代速率近似比为 1 600:82:1; 溴代选择性好于氯代选择性。

⑦可以发生多次卤代, 生成多卤代烷烃。

(2) 氧化反应

烷烃燃烧生成二氧化碳和水的反应是完全氧化反应。反应放出大量的热, 称为燃烧焓, 用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示, 单位 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。含同数碳原子的烷烃异构体中, 燃烧焓越大, 说明该烷烃的能量越高, 越不稳定。

二、环烷烃

1. 环烷烃的结构

环烷烃可分为小环($\text{C}_3 \sim \text{C}_4$)、普通环($\text{C}_5 \sim \text{C}_7$)、中环($\text{C}_8 \sim \text{C}_{11}$)和大环($\geq \text{C}_{12}$)。

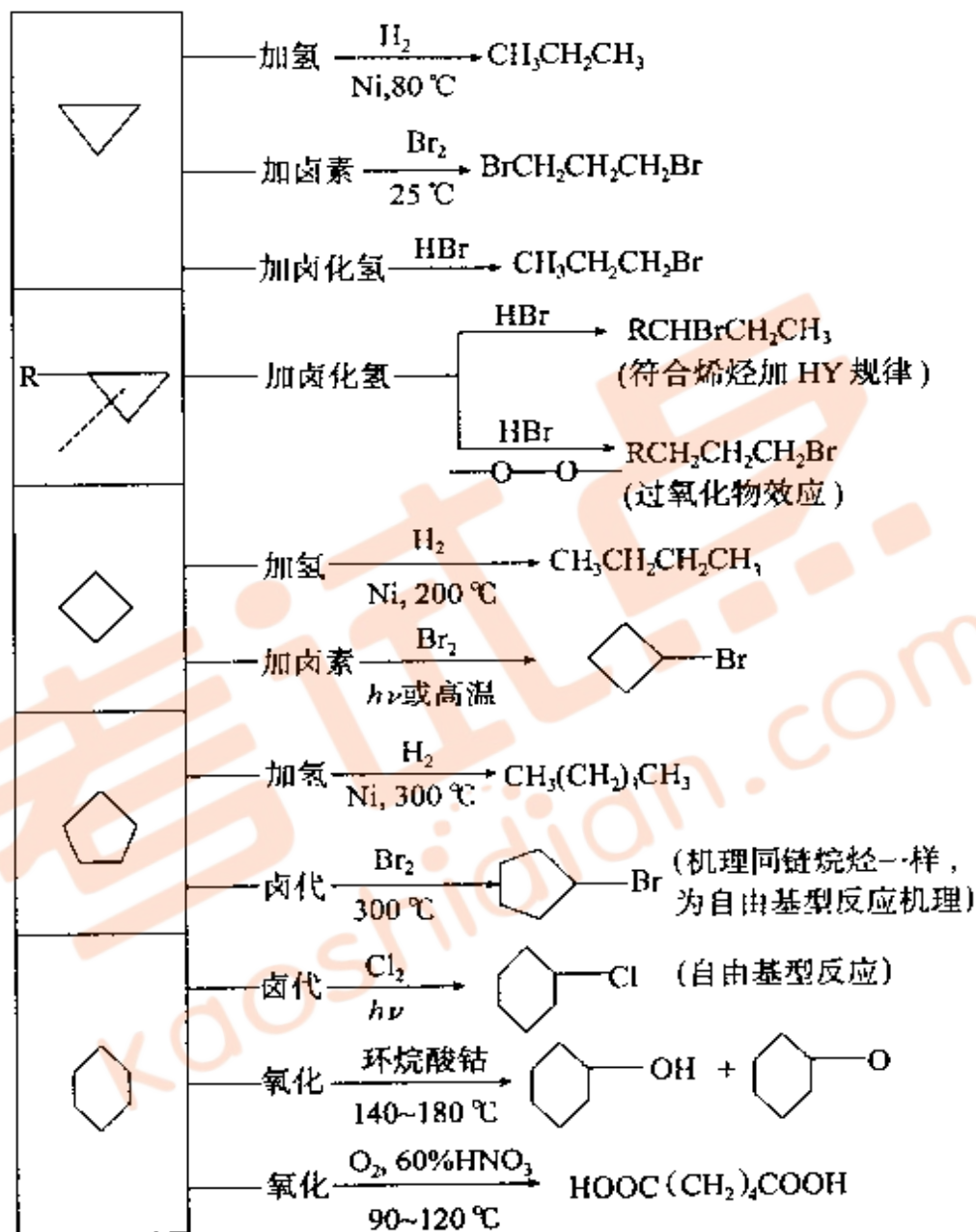
小环烷烃由于几何形状的限制, 成环碳原子在成键时, 不能充分交盖, 而是形成交盖不充分的弯曲键, 因此容易开环。其他环烷烃与链烷烃相似, 碳原子均为 sp^3 杂化, C—C, C—H 键均为 σ 键, 性质较稳定。




2. 环己烷及取代环己烷的稳定构象

(1) 环己烷的稳定构象为椅式构象。

(2) 取代环己烷的稳定构象, 一元取代环己烷取代基在 e 键上的构象较稳定; 多元取代环己烷, e 键上取代基多的构象稳定, 大体积取代基在 e 键上的构象稳定。

3. 环烷烃的化学性质



(1) 加氢开环活性:  >  > 

(2) 小环烷烃与溴作用, 可用于区别其他烷烃。

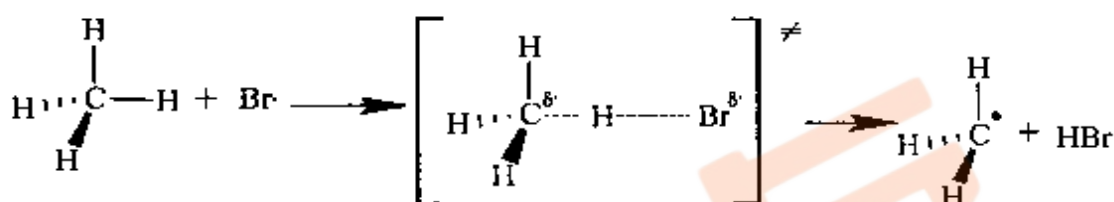
(3) 小环烷烃不易氧化(与 KMnO_4 不反应), 可区别于烯烃。

● 有机化学习指导及考研试题精解

● 典型例题 ●

【例 1】以甲烷的溴代为例,讨论反应 $\text{Br}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HBr}$ 中过渡态和活性中间体 $\cdot\text{CH}_3$ 的状态。并画出相应的能线图。

解



sp^3 杂化

由 sp^3 杂化逐渐转化为 sp^2 杂化

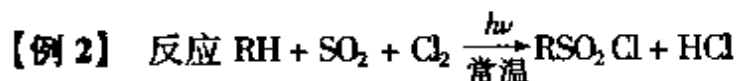
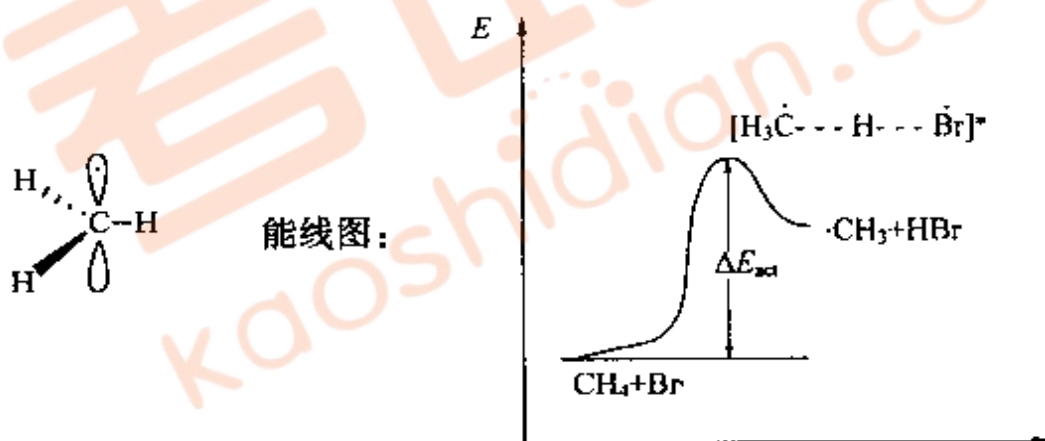
sp^2 杂化

四面体构型

过渡态

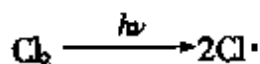
平面构型

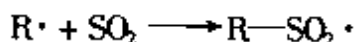
$\cdot\text{CH}_3$ 中碳原子为 sp^2 杂化状态,平面构型,孤电子在垂直于碳氢原子所在平面的 p 轨道上:



称为氯磺酰化反应,亦称 Reed 反应。工业常利用此反应由高级烷烃生成烷基磺酰氯和烷基磺酸钠 ($\text{R}-\text{SO}_2\text{ONa}$),它们均为合成洗涤剂的原料,请参考烷烃卤化反应机理,写出烷烃氯磺酰化的反应机理。

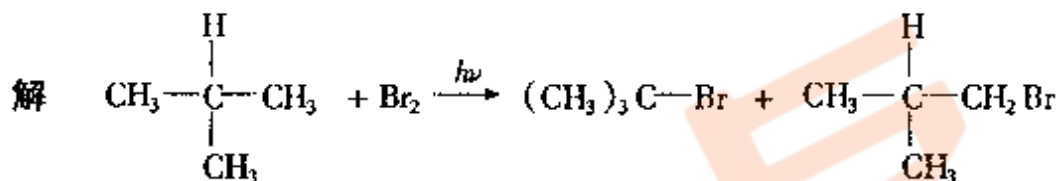
解 烷烃氯磺酰化反应的机理为自由基机理:





.....

【例3】 如果烷烃溴化时,其相应氢原子溴化的活性比为伯氢:仲氢:叔氢 = 1:80:1 600。计算 α -甲基丙烷溴化时各一溴取代物的相对量。



伯氢:叔氢 = 9:1, 溴代活性比为伯氢:叔氢 = 1:1 600

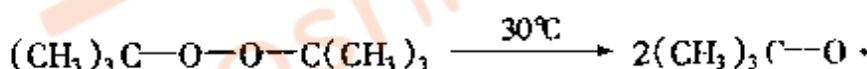
所以 2-甲基-1-溴丙烷的相对量为

$$\frac{9 \times 1}{9 \times 1 + 1 \times 1\,600} \times 100\% = 0.6\%$$

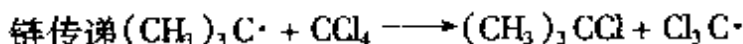
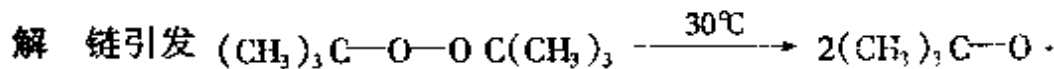
2-甲基-2-溴丙烷的相对量为

$$\frac{1 \times 1\,600}{9 \times 1 + 1 \times 1\,600} \times 100\% = 99.4\%$$

【例4】 叔丁基过氧化物是一种稳定而便于操作的液体,可作为一个方便的自由基来源:



异丁烷和 CCl_4 的混合物在 $130^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 时十分稳定,假如加入少量叔丁基过氧化物就会发生反应,主要生成叔丁基氯和氯仿,同时也得到少量的叔丁醇,其量相当于所加的过氧化物。试写出这个反应的可能机理。



.....

【例5】 $R-(+)-1$ -氯-2-甲基丁烷自由基氯代时,所得产物的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ 。

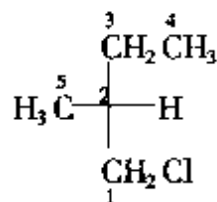
●有机化学习指导及考研试题精解

(1) 试预测能有几种产物, 写出产物的构造式;

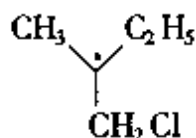
(2) 通过精密分馏, 可得到几个馏分?

(3) 各馏分有无旋光性, 为什么?

解析 (1) R-(-)-1-氯-2-甲基丁烷的结构为

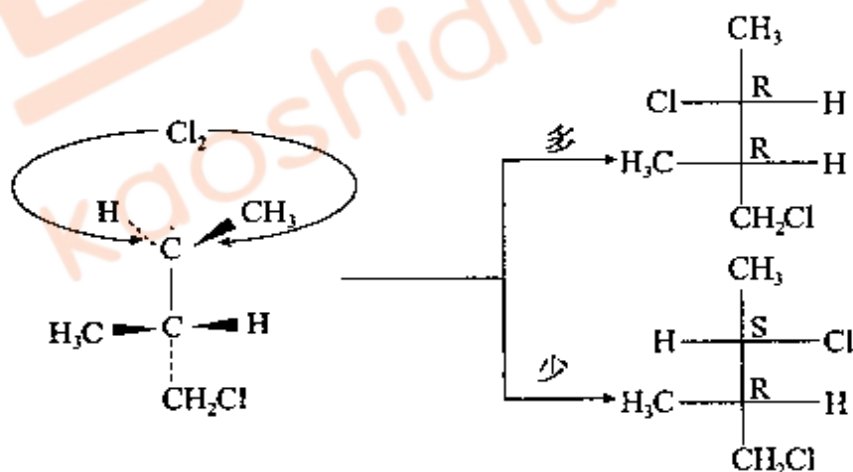


分子中有 5 种碳原子上的氢可被氯代, 但取代 C_2 上的氢时, 形成自由基



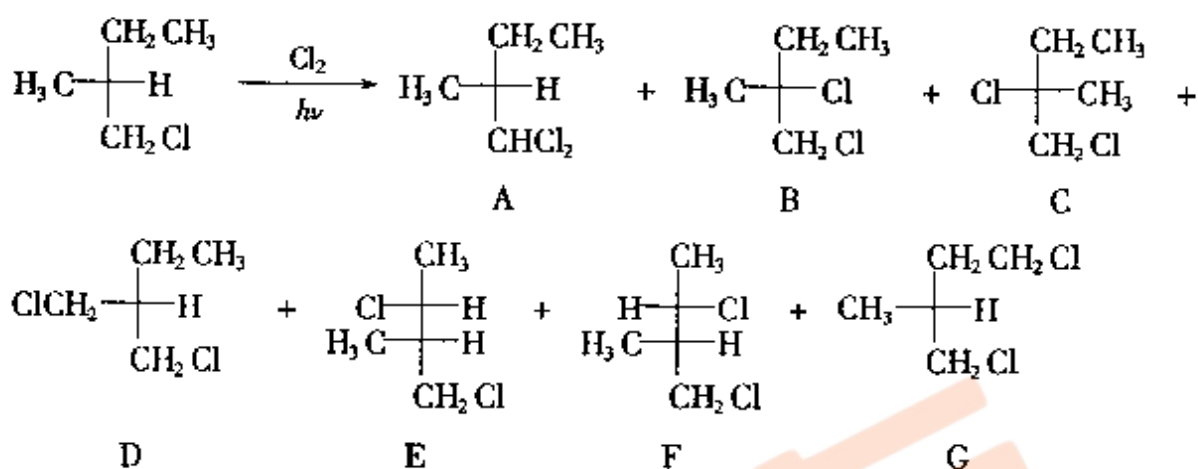
, 为平面结构, Cl_2 可以从平面两边进攻, 机会相等, 因此, 可生

成一对对映体。取代 C_3 上的氢时, 形成自由基后, Cl_2 可以从自由基所在平面的两侧进攻, 但机会不等, C_2 上的氢被氯代后, 将新产生一个手性碳, 因此, 将生成下面两种产物:



这两种产物中, 原手性碳的构型不变, 新手性碳的构型刚好相反, 二者互为非对映体。

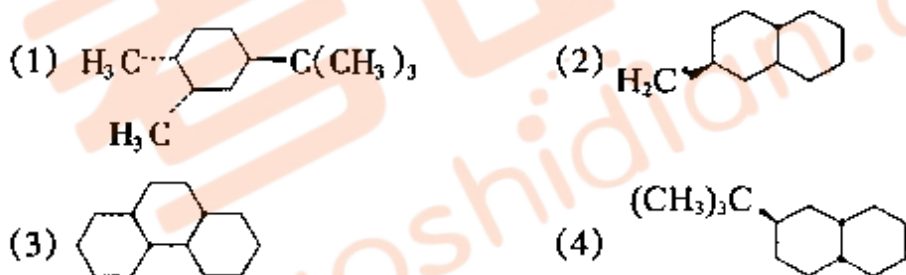
综上所述, R-(-)-1-氯-2-甲基丁烷氯代时, 共有 7 种产物:



(2) 上面 7 种物质经过精密分馏可分出 6 个馏分。由于不同的物质沸点不同,对映体沸点相同,应在同一馏分中(B 和 C),非对映体沸点不同,应不在同一馏分中(E 和 F),因此共有 6 个馏分。

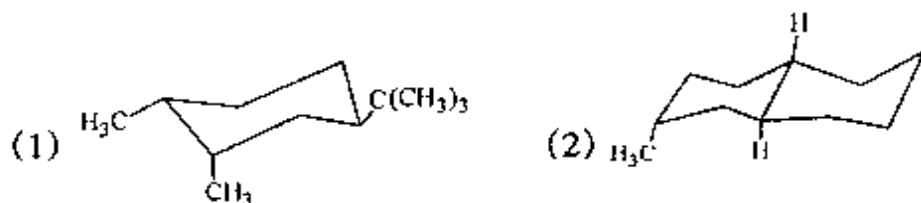
(3) 对映体 B、C 所组成的馏分为外消旋体,无旋光性。由于化合物 D 无手性,该馏分无旋光性,其余 4 种馏分有旋光性。

【例 6】 写出下列化合物最稳定的构象式

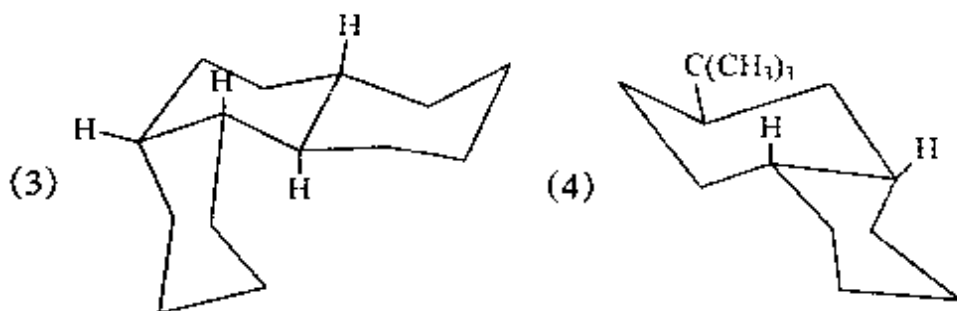


(·表示桥头氢原子伸向纸面上方)

解析 上面 4 个化合物的基本结构单位均为环己烷,环己烷的椅式构象较稳定,有取代基时,应将较大基团放在 e 键上,其他基团能否放在 e 键上,取决于该基团与较大基团的顺、反关系,如果有手性碳原子,应注意使手性碳原子的构型保持不变:





●有机化学学习指导及考研试题精解




(先画出中间环的构象)

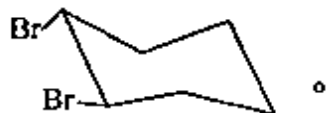
【例 7】 写出顺和反式 1,2-二溴环己烷的稳定构象。

解析 顺-1,2-二溴环己烷中  有一对称面,分子没有手性,其稳定构象为

。而反-1,2-二溴环己烷分子中既没有对称面,又没有对称中心,应有一对对映体。即



因此,反-1,2-二溴环己烷的稳定构象应是  或其镜相



【例 8】 比较下列化合物的指定性质。

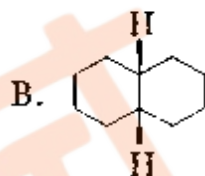
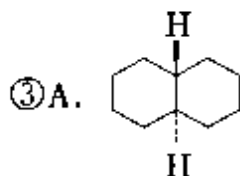
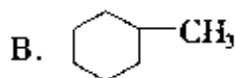
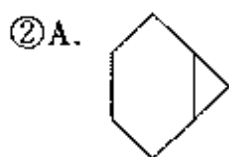
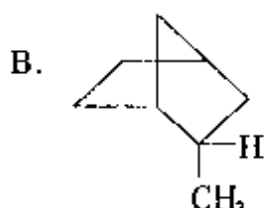
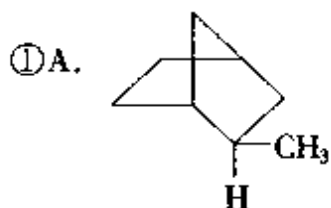
(1) 自由基的稳定性

A. $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}(\text{CH}_3)_2$ B. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$

(2) 沸点

A. 3,3-二甲基戊烷 B. 正庚烷 C. 2-甲基庚烷 D. 正戊烷 E. 2-甲基己烷

(3) 燃烧焓



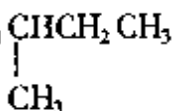
解 (1) 自由基的稳定性为 $3^\circ\text{R}\cdot > 2^\circ\text{R}\cdot > 1^\circ\text{R}\cdot$, 故 $C > A > B$ 。


(2) 烷烃为非极性分子, 其沸点主要决定于相对分子质量的大小; 相同相对分子质量时, 决定于分子中支链的多少。相对分子质量大的沸点高, 支链多的沸点低。故 $C > B > E > A > D$ 。

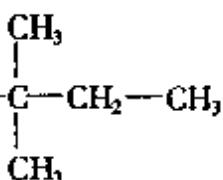
(3) 可以通过比较各组化合物的相对稳定性来比较燃烧焓值的大小: 同碳原子数的烷烃, 越稳定, 燃烧焓值越小。因此 ① $A < B$, ② $A > B$, ③ $A < B$ 。

● 同步练习题 ●

4-1 比较下列各组化合物的指定性质

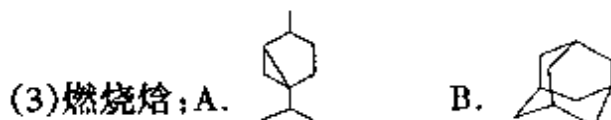
(1) 熔点: ① A. $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ C. 

② A.  B. $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ C. $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$

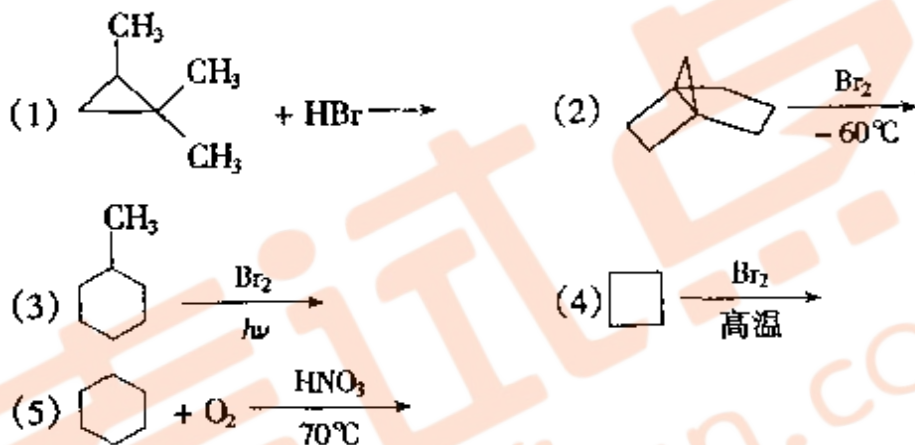
(2) 沸点: A.  B. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

●有机化学习指导及考研试题精解

- C. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ D. $\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 E. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

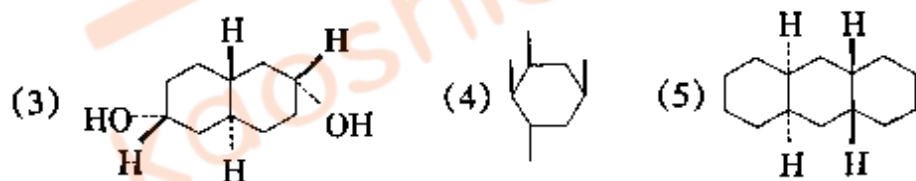


4-2 写出下列反应的主要产物。

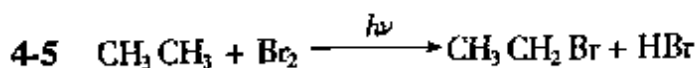


4-3 写出下列化合物稳定的构象式

- (1) 顺-1-甲基-4-叔丁基环己烷 (2) 顺-1,3-环己二醇

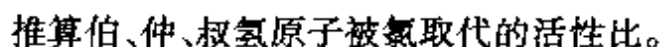


4-4 简要说明甲烷氯化比全氘代甲烷(CD_4)氯化的速度要快约 20 倍的原因。



- (1) 写出此反应的机理。
 (2) 定性地画出此反应链增长阶段的能量变化曲线, 标出曲线各顶点相应的结构。
 (3) 指出哪些是中间体, 哪些是过渡态, 并指出它们在曲线上的位置。

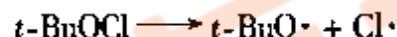
4-6 已知



4-8 用次氯酸叔丁酯($t\text{-BuOCl}$)对烷烃进行一元氯化。



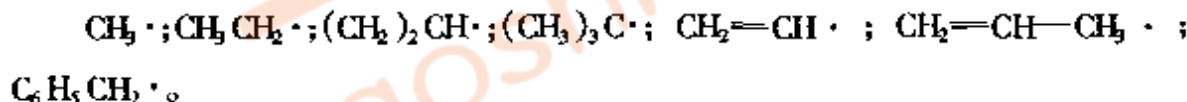
假设引发阶段是



写出这个反应的链传递阶段。

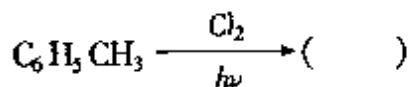
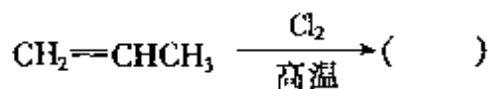
49 某烃的分子式为 C_6H_2 , 含有一个三碳环, 核磁共振谱显示出两组吸收峰, 其中一组为二重峰, 另一组为四重峰, 试推测该烃的构造。

4-10 (1)根据键离解能数据,排列下述自由基的稳定性:



键离解能数据如下 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): CH_3-H 435; $\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$ 410;
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$ 397; $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$ 381; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$ 461;
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$ 368; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$ 360。

(2)根据(1)的结论,预测下列反应的主要产物:



4-11 考虑两步反应: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} C$ 。它的反应过程能量关系

●有机化学学习指导及考研试题精解

如图 4-1。问：

(1) 整个反应 $A \rightarrow C$ 是放热反应还是吸热反应？

(2) 整个反应 $A \rightarrow C$ 有几个过渡态？

(3) 下列哪一个速度常数大小顺序正确？

A. $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$

B. $k_2 > k_3 > k_1 > k_4$

C. $k_4 > k_1 > k_3 > k_2$

D. $k_3 > k_2 > k_4 > k_1$

(4) 哪一个是最稳定的化合物？

(5) 哪一个是最不稳定的化合物？

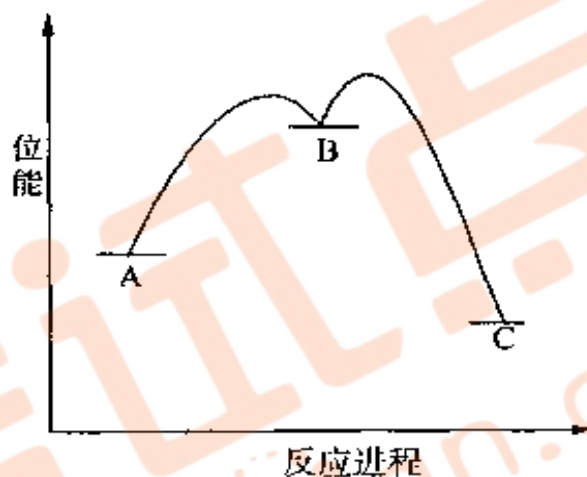


图 4-1

4-12 甲烷与氯气通常需要加热到 250℃ 以上才能反应，但加入少量 (0.02%) 四乙基铅 [$Pb(C_2H_5)_4$] 后，则在 140℃ 就能发生反应，试解释之，并写出反应机理。

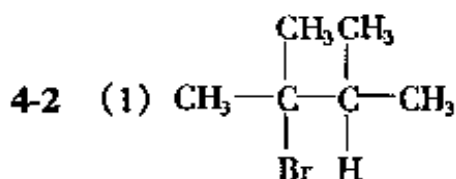
● 同步练习题参考答案 ●

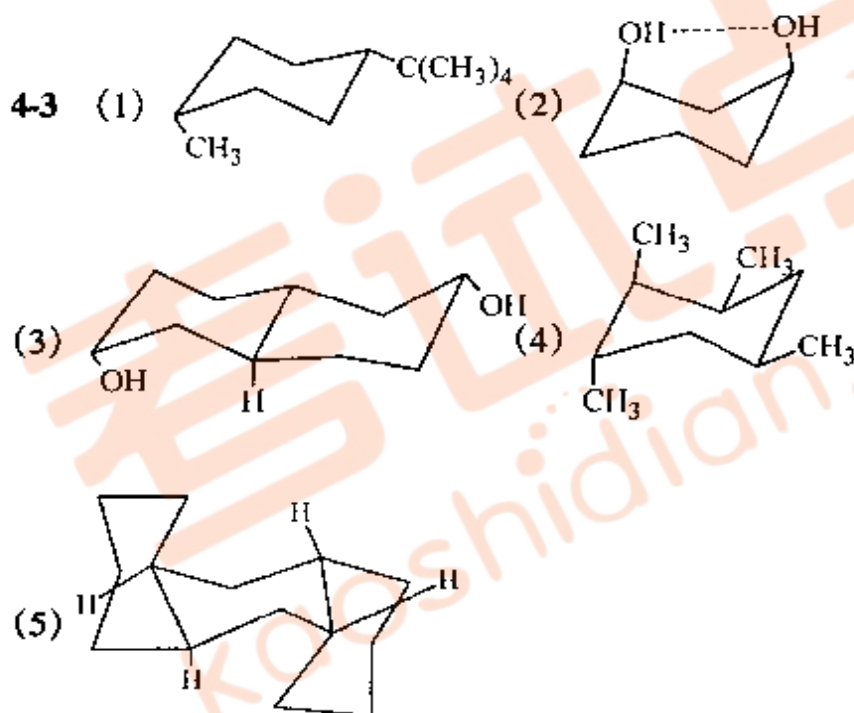
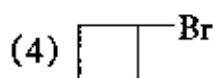
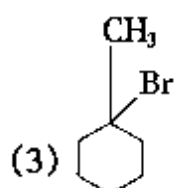
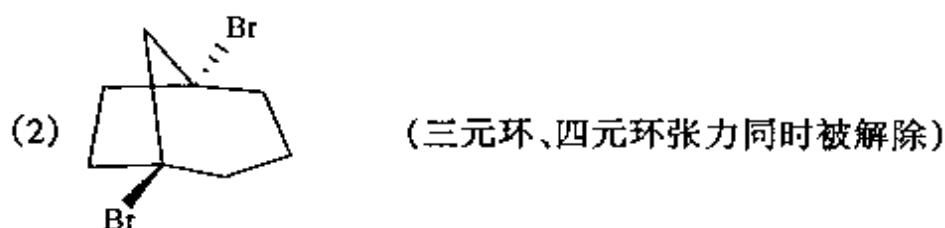
4-1 (1) ① $A > B > C$

② $A > B > C$

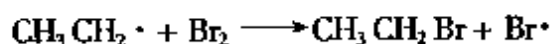
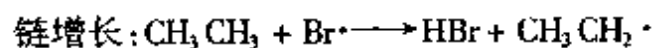
(2) $C > B > D > A > E$

(3) $A > B$

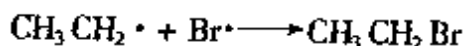
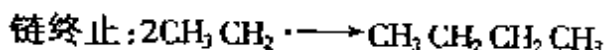




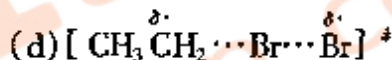
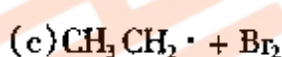
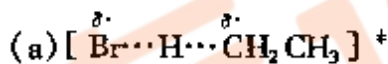
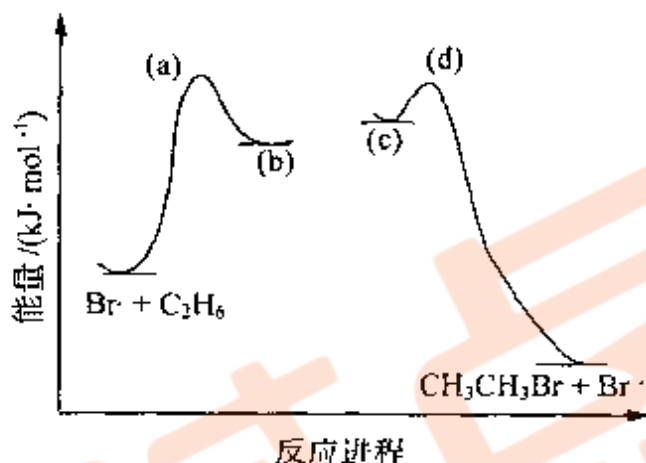
4-4 由于甲烷氯化反应的决速步骤为 $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 (\text{CD}_4) \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\cdot$ ($\text{CD}_3\cdot$), 这一步要断裂 $\text{C}-\text{H}(\text{C}-\text{D})$ 键, 而 $\text{C}-\text{D}$ 键的键能比 $\text{C}-\text{H}$ 键的键能大, 因此 CD_4 氯化时需要的反应活化能要比 CH_4 氯化时大, 反应速度就慢, 所以甲烷氯化要比全氘代甲烷氯化快。



●有机化学习指导及考研试题精解



(2) 能量曲线



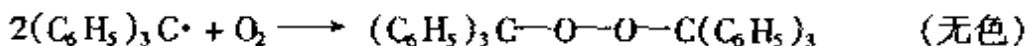
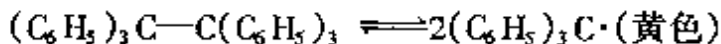
(3) (a)、(d) 为过渡态

(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 为中间体

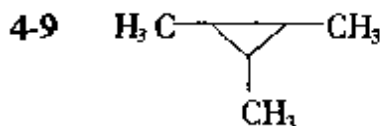
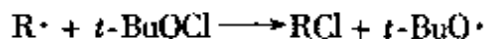
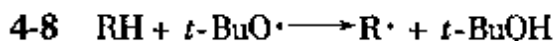
4-6 氯代反应活性

$$1^\circ\text{H}:2^\circ\text{H}:3^\circ\text{H} = \frac{34+16}{9} : \frac{28}{2} : \frac{22}{1} \approx 1:2.5:4$$

4-7 由于三苯甲基自由基比较稳定, 因此六苯乙烷在溶液中部分离解为三苯甲基自由基(呈黄色):

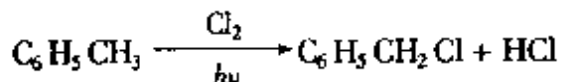
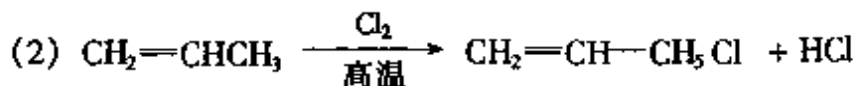


氧消耗完后六苯乙烷又很快离解出 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$, 并达到平衡, 溶液又呈黄色。



第四章 饱和烃

4-10 (1)键离解能越小,对应的自由基越易产生,越稳定: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\cdot > (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot > (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot > \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot > \text{CH}_3\cdot > \text{CH}_2=\text{CH}\cdot$



4-11 (1) $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 是放热反应

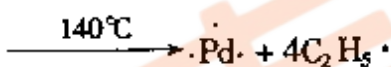
(2) $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 之间有两个过渡态

(3)B是正确的顺序

(4)C是最稳定的化合物

(5)B是最不稳定的化合物

4-12 C—Pd键的解离能为 $205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 而 C—Cl 键的解离能为 $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, C—Pd 键在 140°C 可均裂产生自由基从而引发反应: $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$



...

第五章 不饱和烃

● 主要知识点 ●

1. 烯烃

- (1) 烯烃的结构
- (2) 烯烃的光谱特征 (IR, ^1H NMR 谱)
- (3) 烯烃的化学性质

① 烯烃的亲电加成反应; ② 亲电加成反应机理及活性规律; 用烷基的电子效应、碳正离子的稳定性来阐明马尔科夫尼科夫 (Markovnikov) 规则的本质; ③ 烯烃的过氧化物效应; ④ 烯烃的氧化反应; ⑤ 烯烃的催化氢化反应; ⑥ 烯烃的 α -H 的反应; ⑦ 烯烃与碳烯的加成。

2. 炔烃

- (1) 炔烃的结构
- (2) 炔烃的光谱特征 (IR, ^1H NMR 谱)
- (3) 炔烃的化学性质

① 炔烃的亲电加成反应; ② 炔烃的亲核加成反应; ③ 炔烃的氧化反应; ④ 炔烃的还原反应。

3. 二烯烃

- (1) 共轭和共振的概念
- (2) 共轭二烯烃的结构
- (3) 共轭二烯烃的性质
- ① 1,2-加成与 1,4-加成反应; ② 双烯合成 (Diels-Alder) 反应。
- (4) 热力学稳定性与化学活泼性的关系

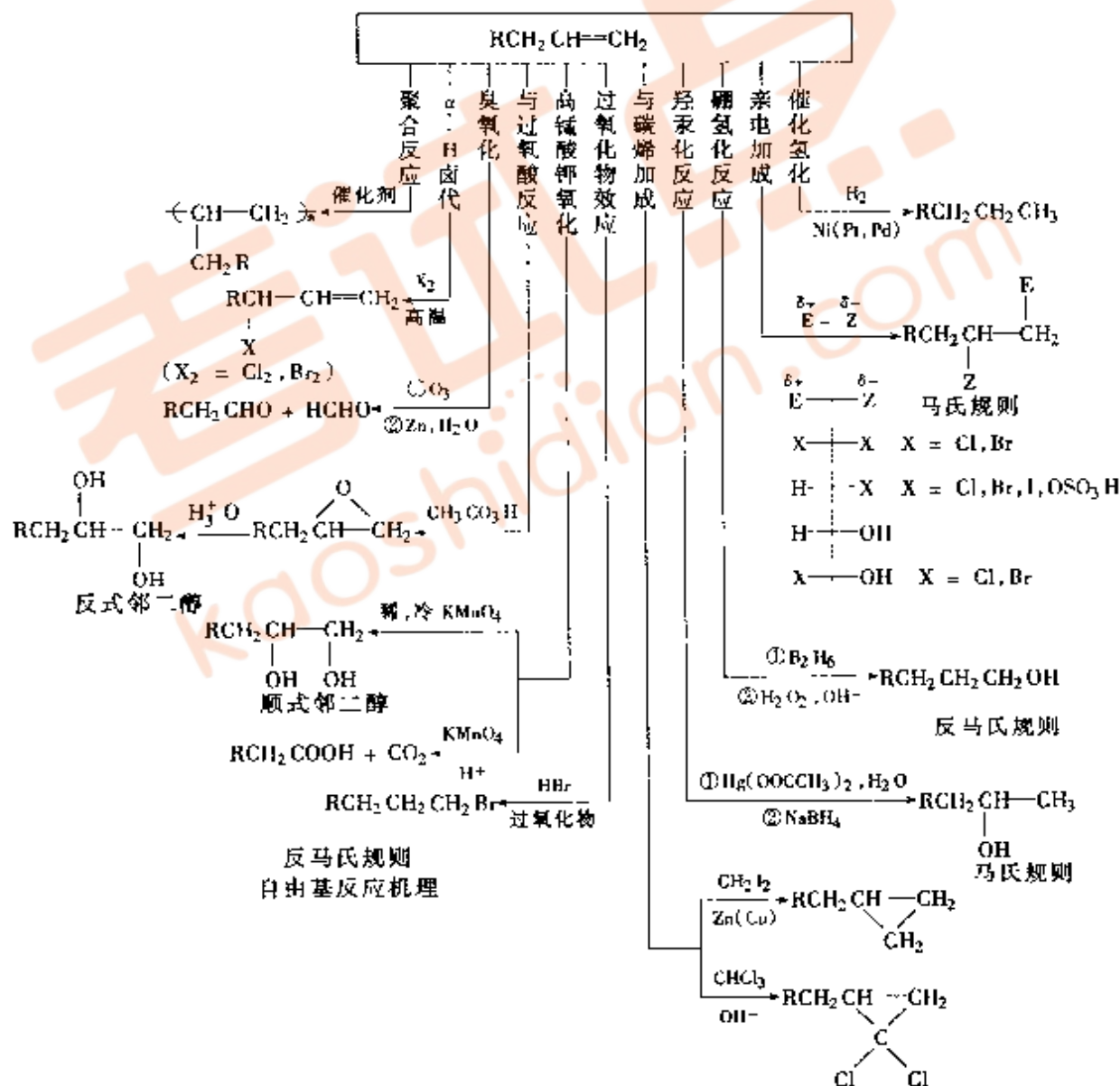
● 重点内容概要 ●

一、烯烃

1. 烯烃的结构

组成双键的两个碳原子均为 sp^2 杂化, 它们彼此重叠形成 $C-C$ σ 键, 每个碳原子剩下的 p 轨道再侧面交叠, 形成 π 键, 因此碳碳双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成的。其典型的化学性质是与亲电试剂作用, 发生亲电加成反应。

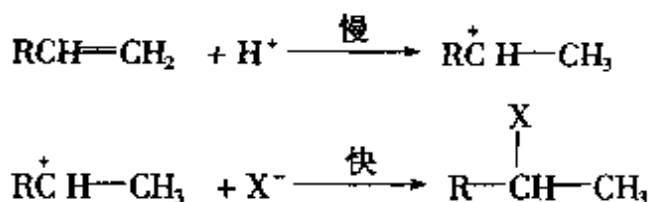
2. 烯烃的化学性质



● 有机化学学习指导及考研试题精解

(1) 亲电加成反应机理

① 与 HX 的加成



特点:

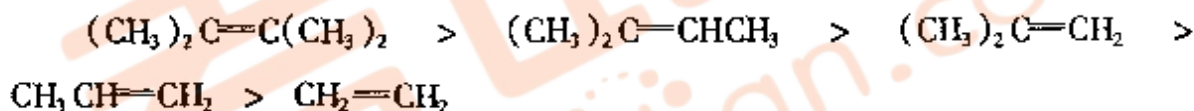
a. 分步反应, 中间体为碳正离子, 有重排现象。

b. 产物遵循马氏规则: 酸的质子主要加到含氢较多的双键碳原子上, 而负性基团加到含氢较少的双键碳原子上。其本质是形成较稳定的碳正离子中间体。碳正离子的稳定性为 $3^\circ\text{R}^+ > 2^\circ\text{R}^+ > 1^\circ\text{R}^+ > \text{CH}_3^+$ 。

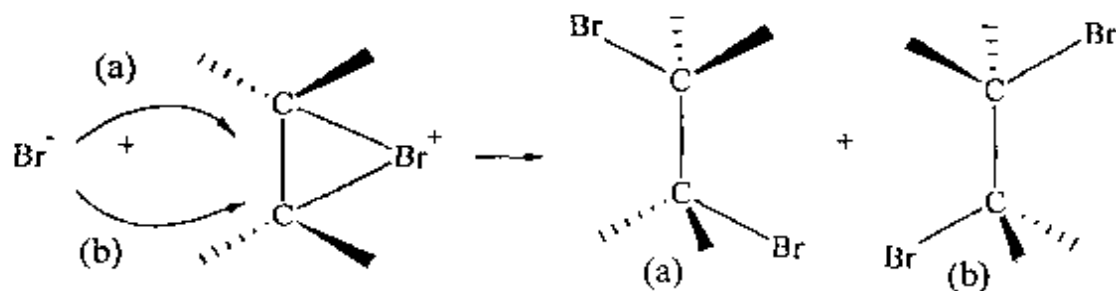
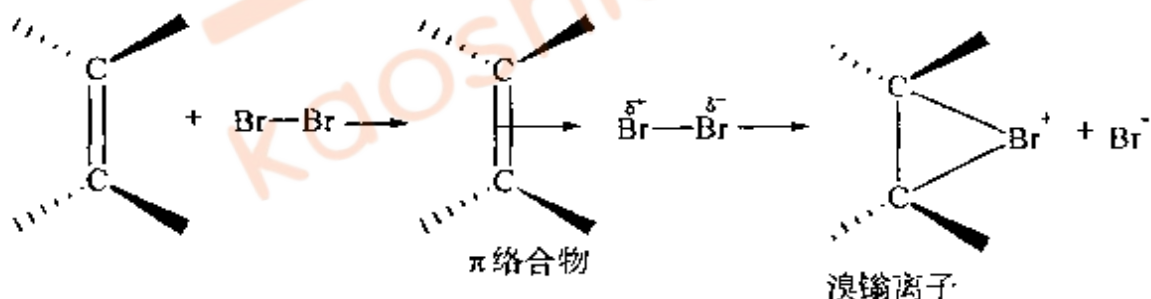
c. 氢卤酸的反应活性为



d. 烯烃加成反应活性为

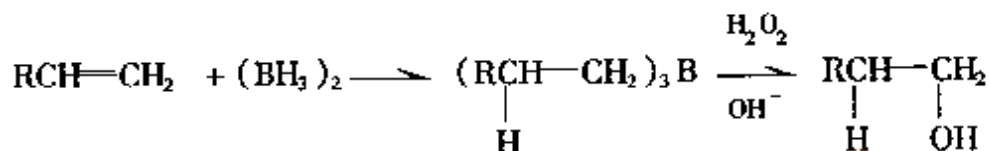


② 与 Br_2 的加成



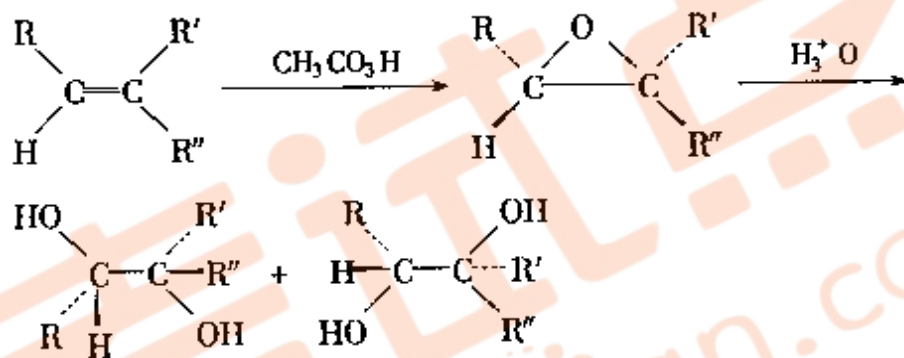
特点: a. 分步反应, 中间体为溴鎓离子。 b. 反式加成。 c. Br^- 进攻时, 如溶液中有其他亲核性基团, 会与 Br^- 竞争进攻溴鎓离子的碳原子, 形成副产物。 d. 不同卤素与同一烯烃反应的活性为: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。

(2) 烯烃的硼氢化-氧化反应



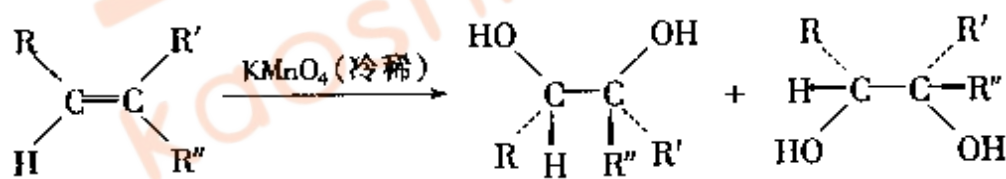
特点: a. 反马氏规则。 b. 顺式加成。

(3) 与过氧酸反应



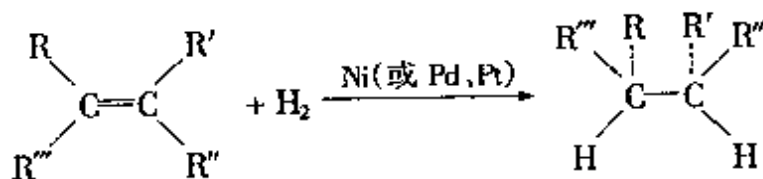
特点: 生成反式邻位二醇。

(4) 与高锰酸钾的反应



特点: 生成顺式邻位二醇。

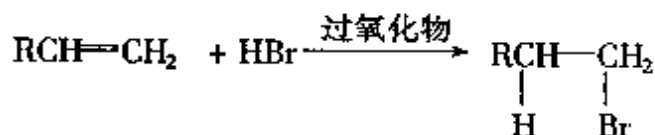
(5) 催化氢化



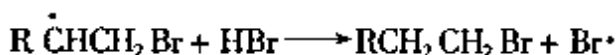
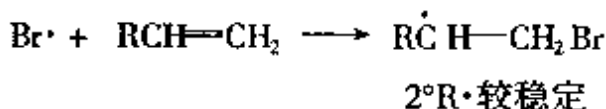
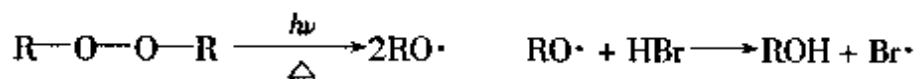
特点: 一般为顺式加成。

(6) 过氧化物效应 (一般只限于 HBr)

●有机化学习指导及考研试题精解



机理:



.....

特点:a. 反马氏产物。b. 自由基反应机理。

二、炔烃

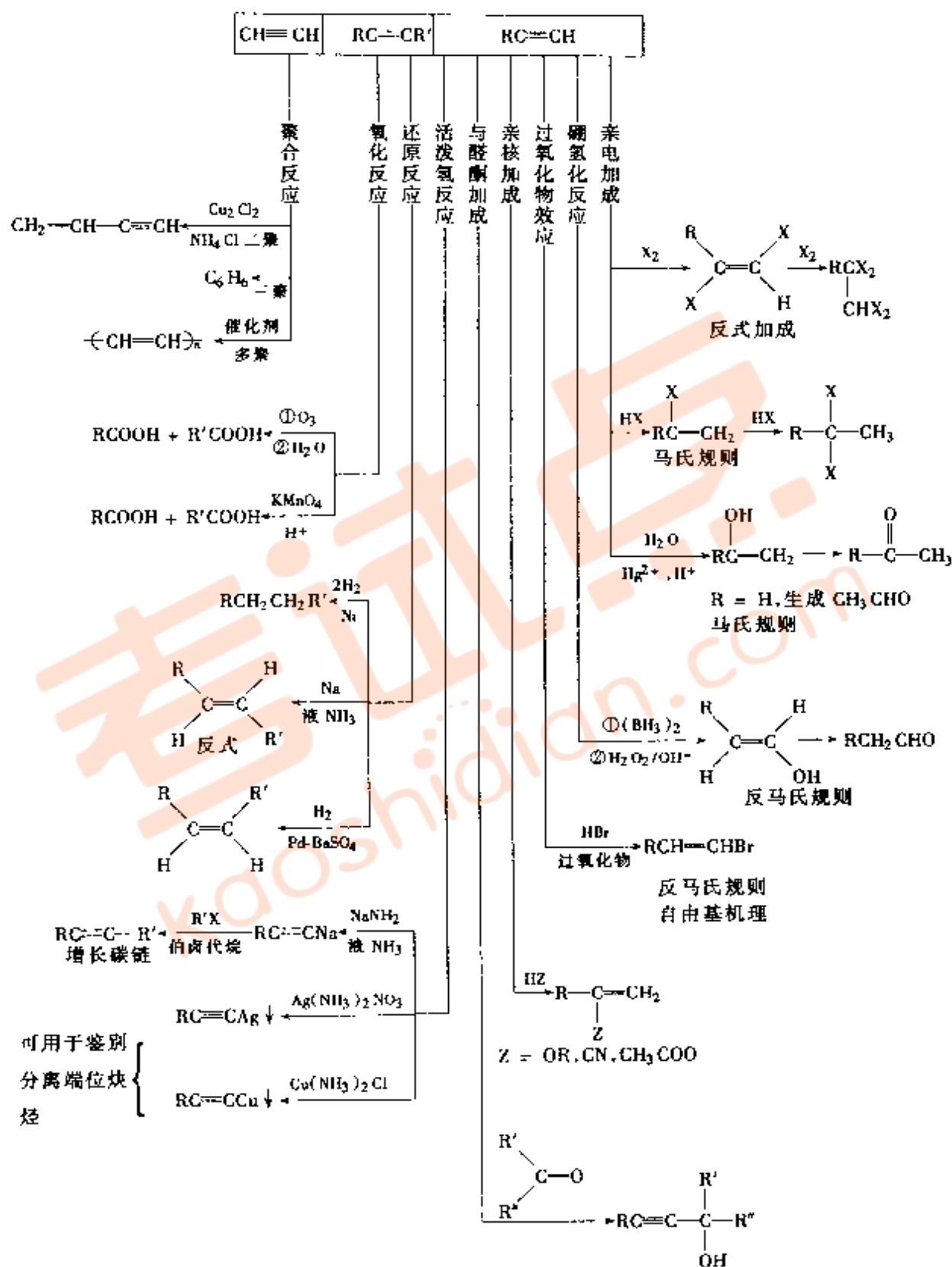
1. 炔烃的结构

炔烃分子中,组成碳碳叁键的两个碳原子均为 sp 杂化,两个碳原子的 sp 杂化轨道彼此交盖形成 $\text{C}-\text{C}$ σ 键,以另一个 sp 杂化轨道与相连的碳或氢的轨道交盖形成 σ 键。两个碳原子再以两个未杂化的 p 轨道彼此侧面交叠形成两个 π 键。由于 π 键存在,炔烃也能发生亲电加成反应,但 sp 杂化的碳原子对 π 电子云有较强的束缚,故亲电加成活性不如烯烃。然而炔烃却可以进行亲核加成反应。

2. 炔烃的化学性质

与烯烃比较:

- 亲电加成反应较烯烃难;
- 亲核加成反应较烯烃易;
- 催化氢化反应较烯烃易;
- 氧化反应较烯烃难;
- 端位炔烃有活泼氢的反应,如炔氢酸性及炔负离子的反应。



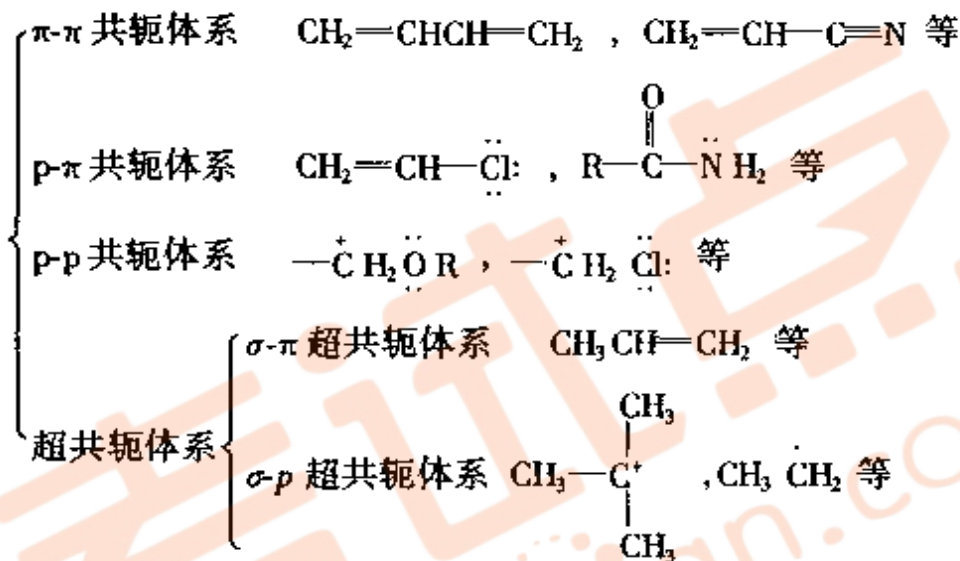
●有机化学习指导及考研试题精解

三、二烯烃

1. 共轭、共振作用

共轭作用是一种电子的离域共享作用,共振是用来表示共轭作用的一种形式。

(1) 共轭体系



(2) 共振论

经典结构式难于表示具有共轭作用分子的真实状态,而用它们的共振结构式却能较好地表示共轭作用和分子状态。共振论认为,对电子离域体系的化合物,需要用几个可能的经典结构式表示,真实分子是这几个可能的经典结构的共振杂化体。这些经典的结构叫做极限结构或共振结构。稳定的共振结构对共振杂化体的贡献较大。

共振结构式书写规则:

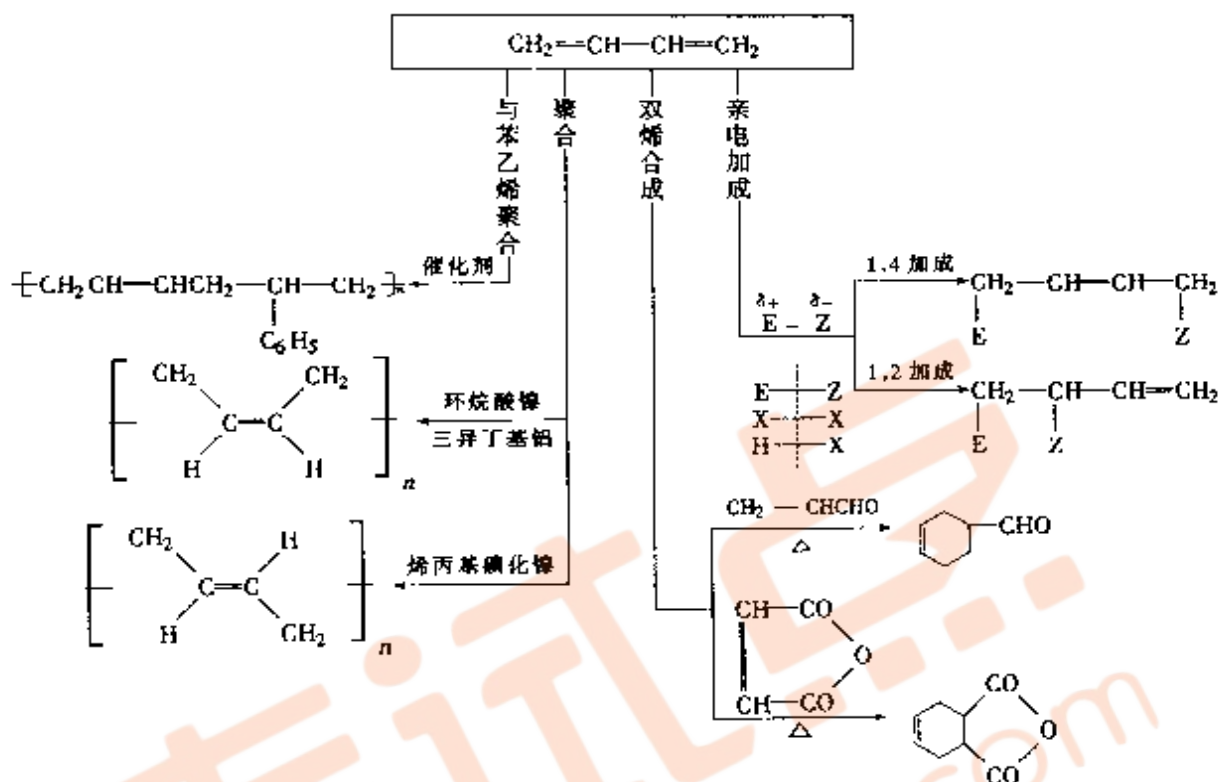
①只允许可移动电子(π 电子,未共享电子对及成对电子)移动,而原子核的位置不能移动。

②所有共振结构式必须符合 Lewis 结构式。

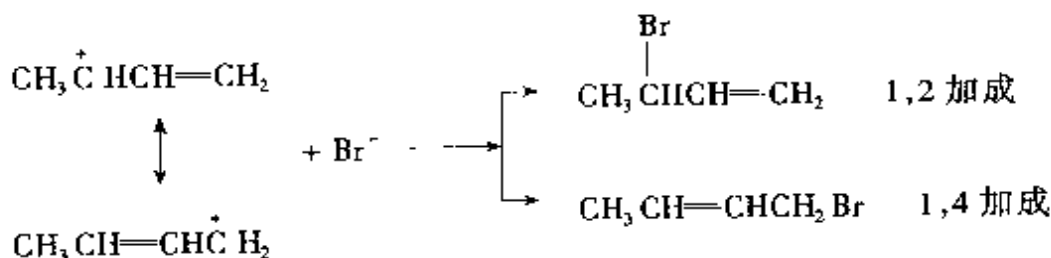
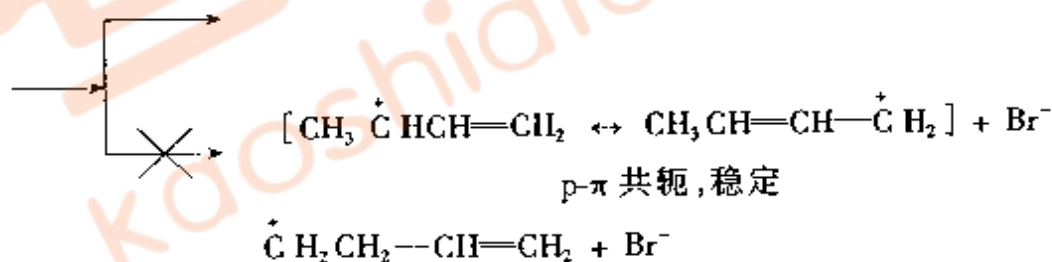
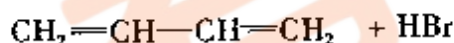
③所有共振结构式中,未成对电子数应相等。

④主要共振式必须具有合理的键长和键角。

2. 共轭二烯烃的化学性质



(1) 共轭二烯烃的 1,2 加成与 1,4 加成

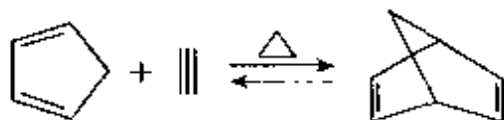


(2) 双烯合成 (Diels-Alder 反应)

共轭二烯烃(双烯体)与含有 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的不饱和化合物(亲双烯体)进行 1,4-环加成反应,生成六元环烯烃,称为双烯合成反应。

● 有机化学学习指导及考研试题精解

如:

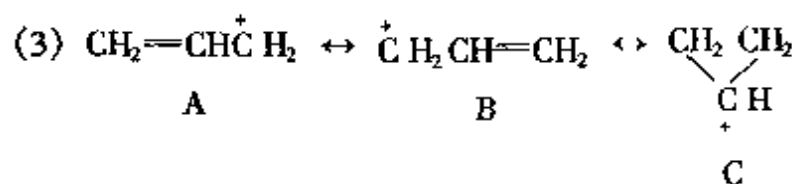
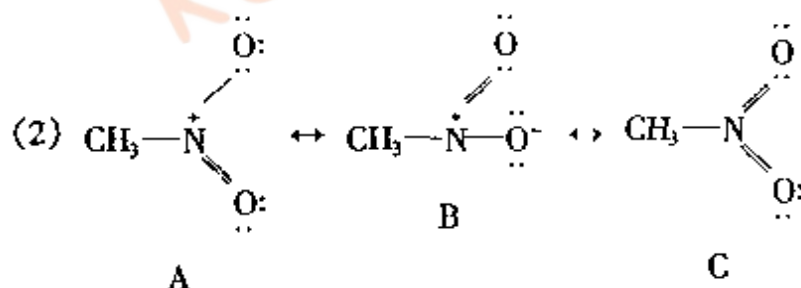
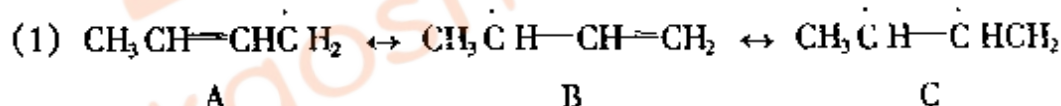


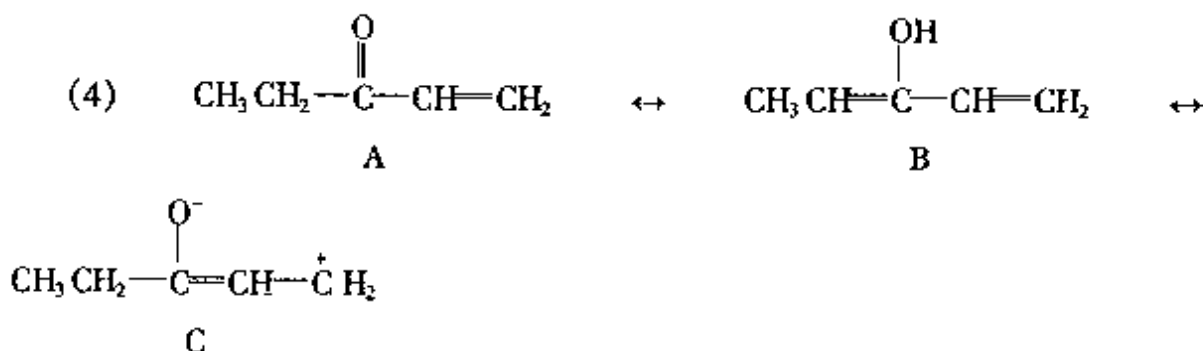
反应特点:

- 通过环状过渡态进行的协同反应, 具有高度的立体专一性。
- 反应是可逆的。
- 一般的双烯合成反应, 连有给电子基的双烯体与连有吸电子基的亲双烯体反应速率快。
- 1-取代的双烯体与单取代的亲双烯体反应主要生成邻位产物, 2-取代的双烯体则主要生成对位产物。
- 环状的双烯体与单取代或环状的亲双体反应时, 主要生成内向型产物。

● 典型例题 ●

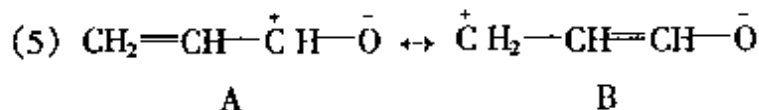
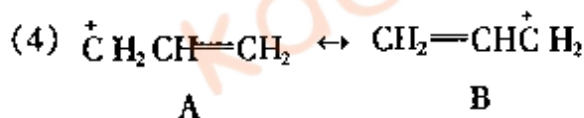
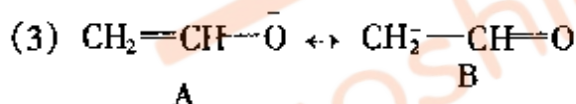
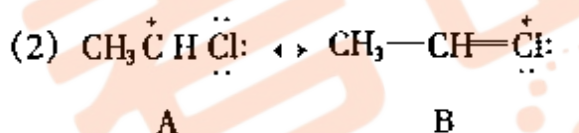
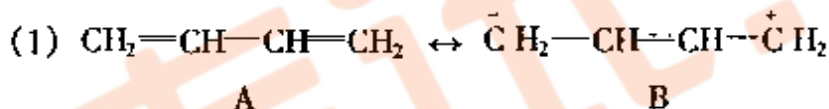
【例 1】 指出下列共振结构中, 哪个式子是错误的? 为什么?





解析 根据共振结构式的书写原则(1)中 C 式是错误的,因为未成对电子数不一致。(2)中 C 式是错误的,它不符合 Lewis 结构式,氮原子价电子的电子数已超过 8 个。(3)中 C 式是错误的,因为 C 式改变了碳的骨架。(4)中 B 式是错误的,因为 B 式有原子核的移动。

【例 2】 下列各对共振结构式中,哪个共振结构式对共振杂化体的贡献较大?



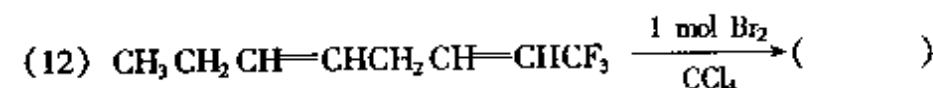
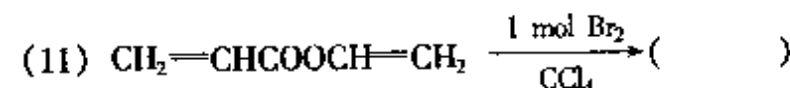
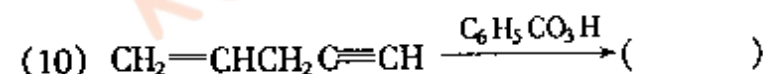
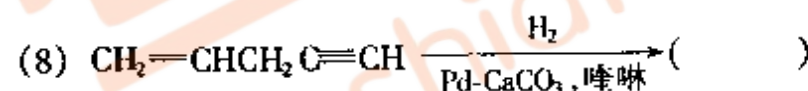
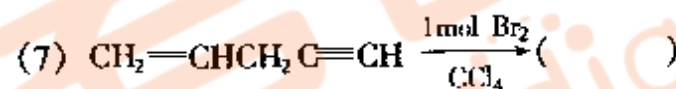
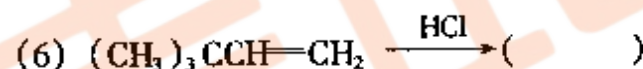
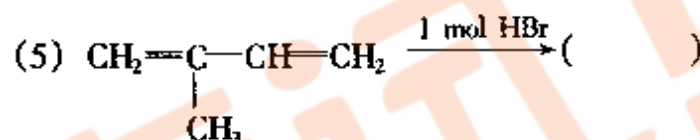
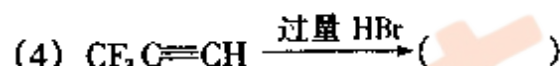
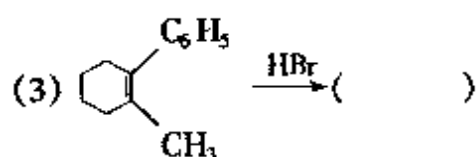
解析 稳定的共振结构对共振杂化体的贡献较大,不同极限结构对共振杂化体的贡献大小,大致有如下规则:a.共价键数目相等的极限结构,对共振杂化体的贡献相同;b.共价键多的极限结构比共价键少的极限结构更稳定,贡献大;c.电荷分离的极限结构不如没有分离的极限结构贡献大,且正、负电荷分离越远,贡献越小;d.在共振结构式中,负电荷在电负性较大的原子上较稳定,贡献大;e.共振结构式中所有的原子均有完整的电子层,则较稳定,贡

●有机化学学习指导及考研试题精解

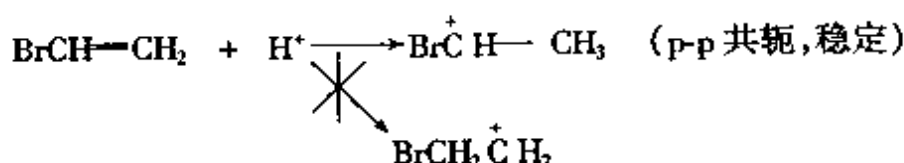
献大。

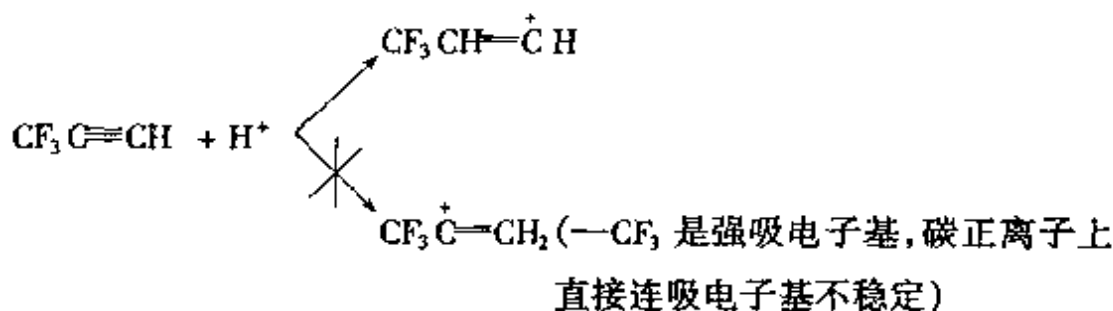
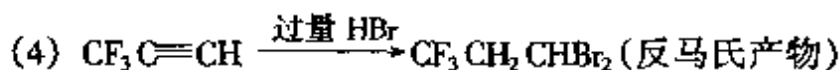
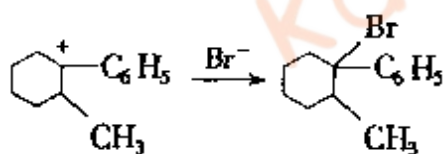
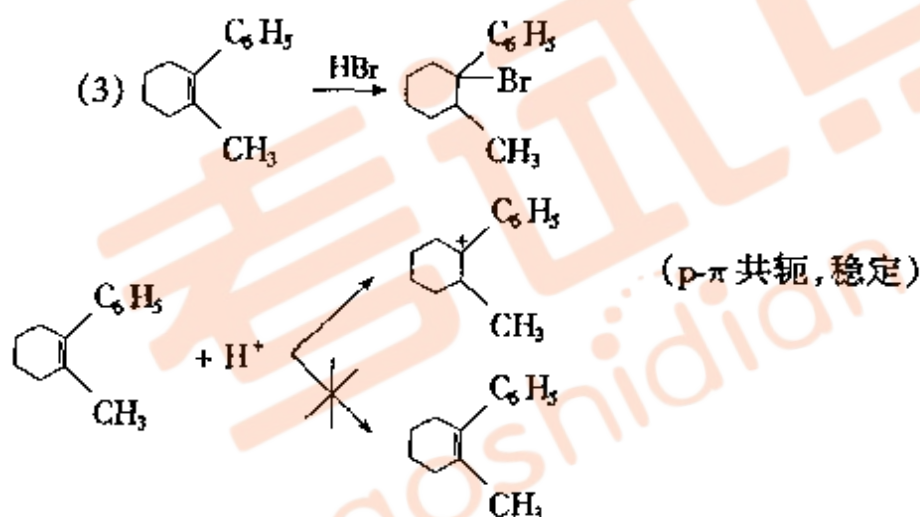
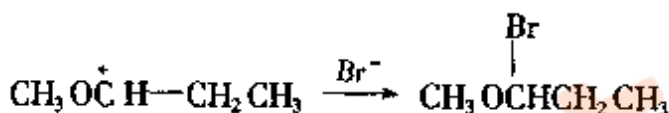
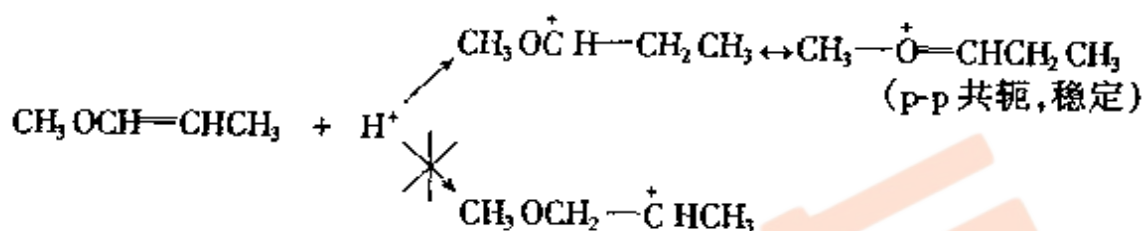
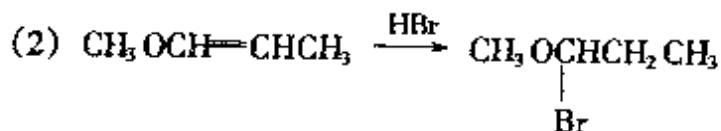
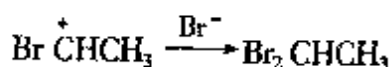
因此, (1) 中 A 式贡献大(规则 b); (2) 中 B 式贡献大(规则 e); (3) 中 A 式贡献大(规则 d); (4) 中 A、B 贡献相等(规则 a); (5) 中 A 式贡献较大(规则 c)。

【例 3】完成下列反应

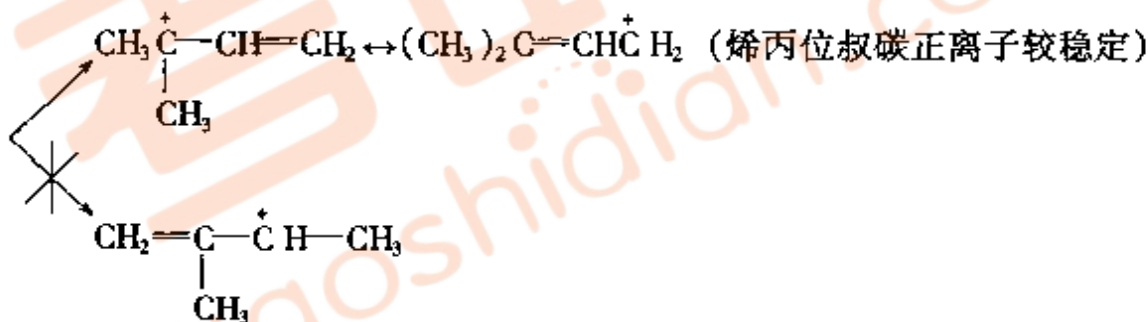
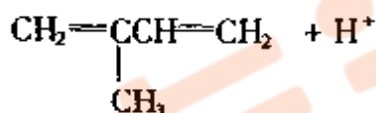
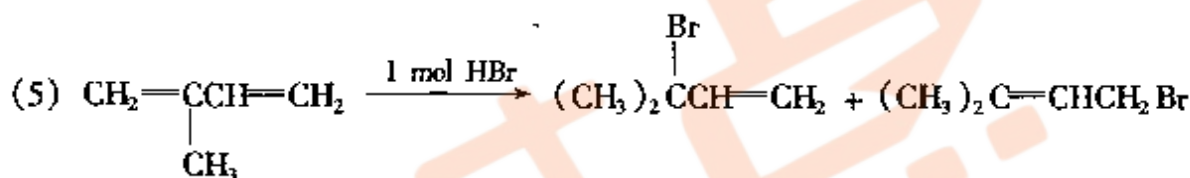
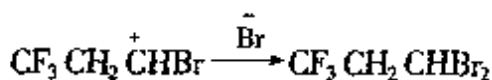
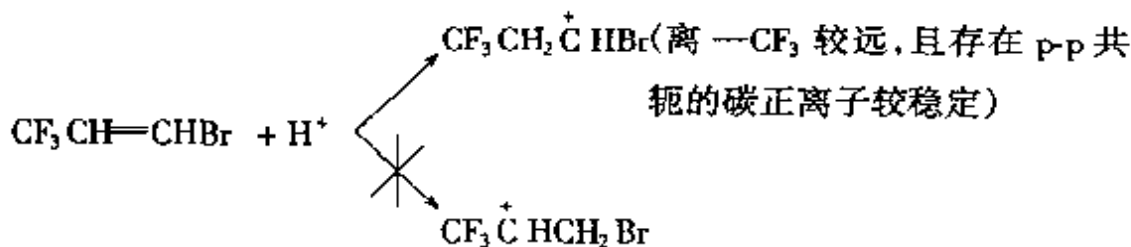
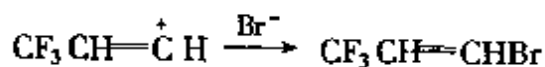


解析 (1) $\text{BrCH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{Br}_2\text{CHCH}_3$ (马氏产物)

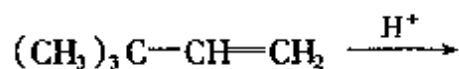
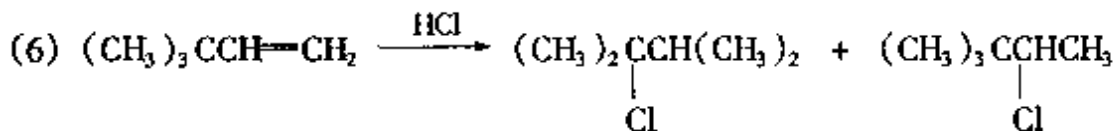


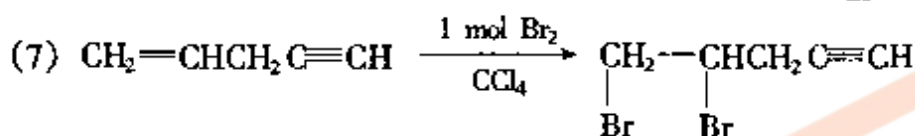
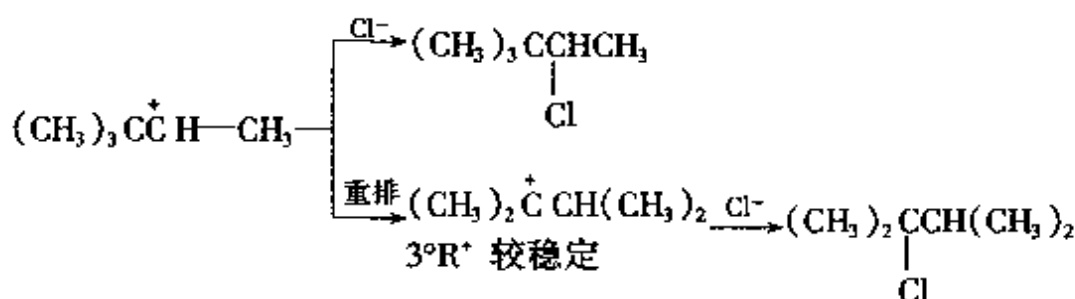


●有机化学学习指导及考研试题精解

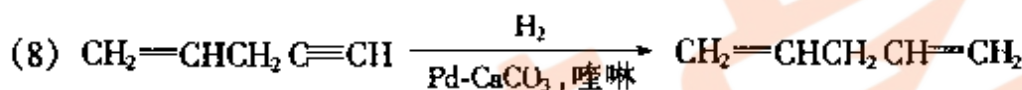


由以上反应可知, 不饱和烃与 HX 加成, 氢原子加在哪一个碳原子上, 决定于形成的碳正离子中间体的稳定性, 越稳定的碳正离子中间体越易形成, 马柯尼科夫规则的本质也在于此。

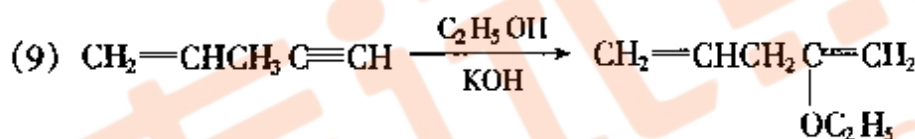




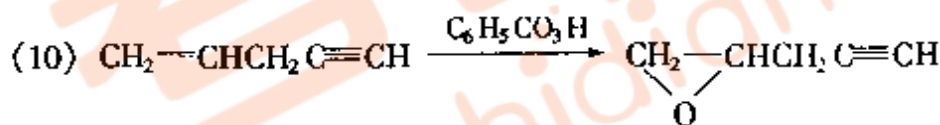
双键比叁键更易发生亲电加成反应。



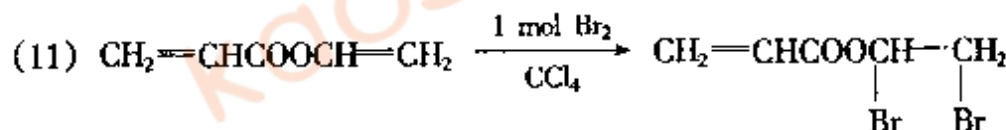
叁键比双键更容易发生催化氢化反应。



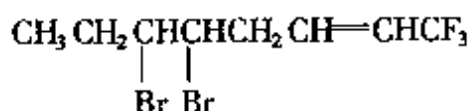
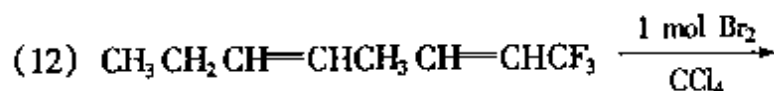
叁键比双键更容易发生亲核加成反应。



双键比叁键更易被氧化。



电子云密度大的碳-碳双键较易发生亲电加成反应。



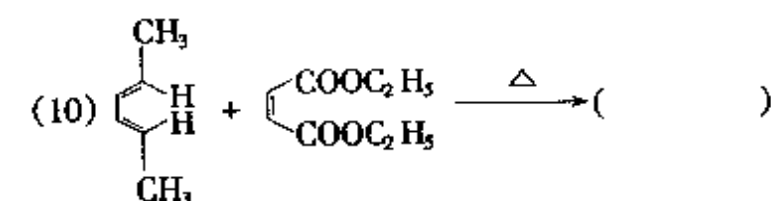
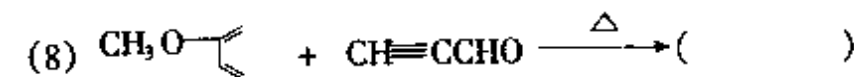
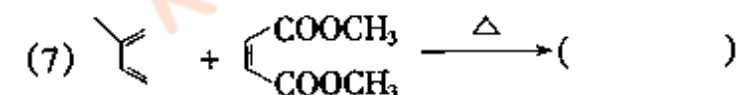
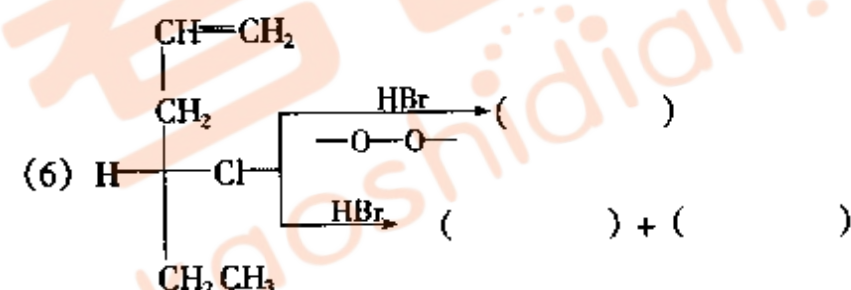
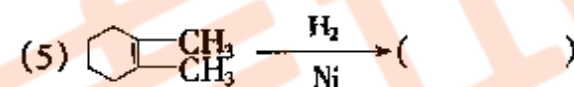
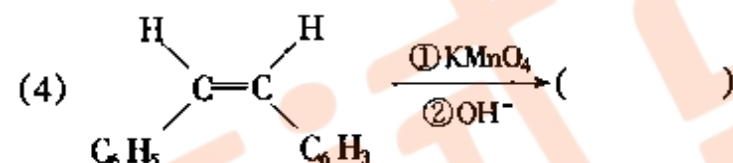
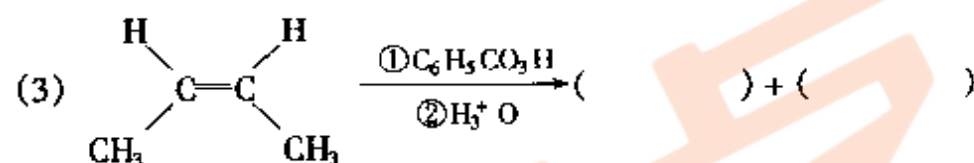
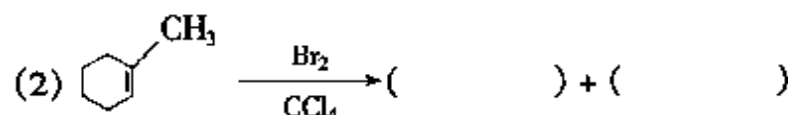
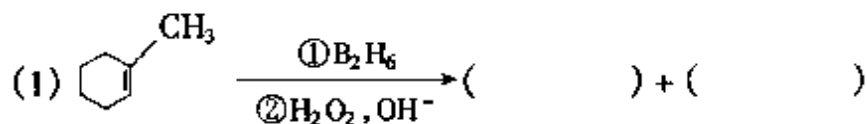
原因同反应(11)。

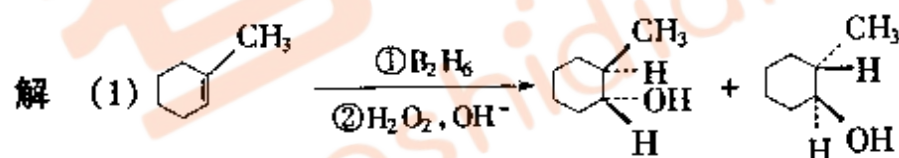
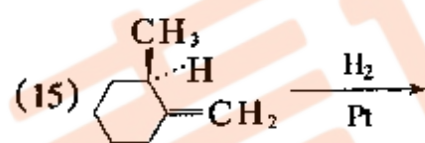
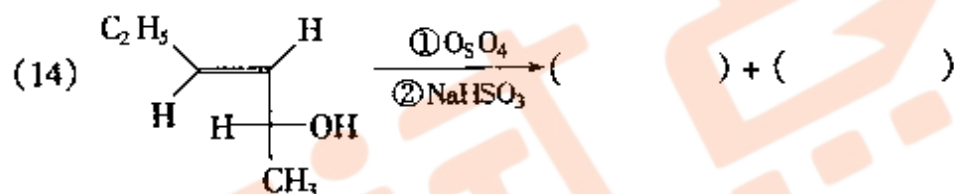
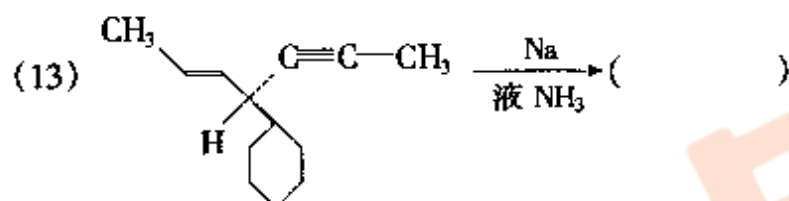
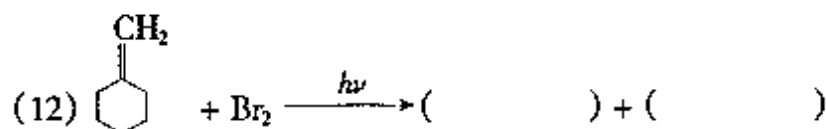
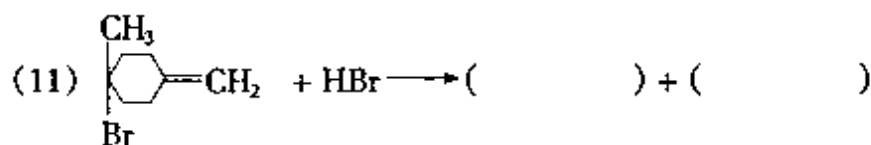
由以上反应可知,不饱和烃发生亲电加成反应时,双键比叁键更易进行,且电子云密度越高,反应活性越大。叁键比双键易于催化氢化,亲核加成,但

●有机化学学习指导及考研试题精解

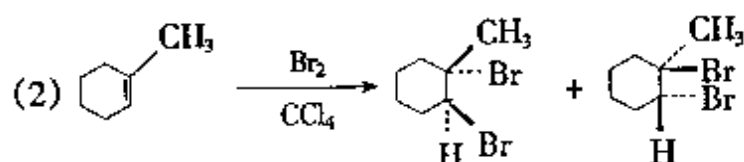
比双键不易氧化。

【例4】 给出下列反应产物的构型式：

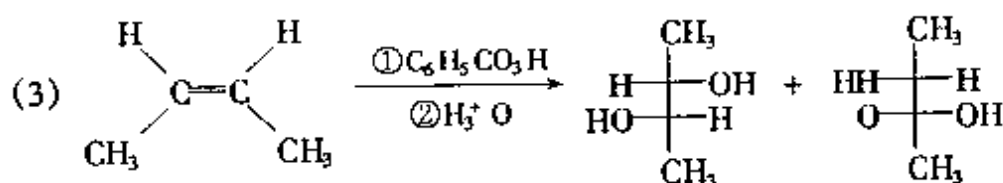




烯烃的硼氢化、氧化水解生成的产物是反马氏醇,且是顺式加成产物(氢原子与羟基连在环的同一侧)。

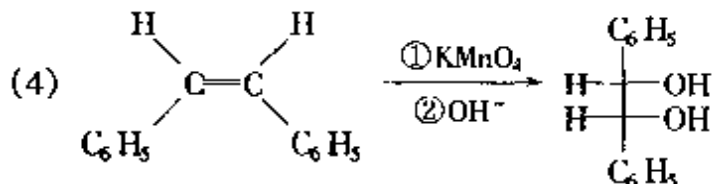


烯烃与溴的加成为亲电加成反应机理,中间体是溴鎓离子,得到反式加成产物。

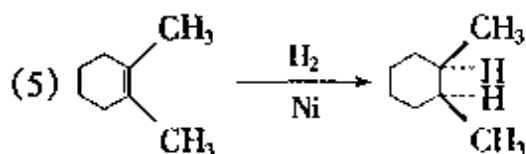


●有机化学习指导及考研试题精解

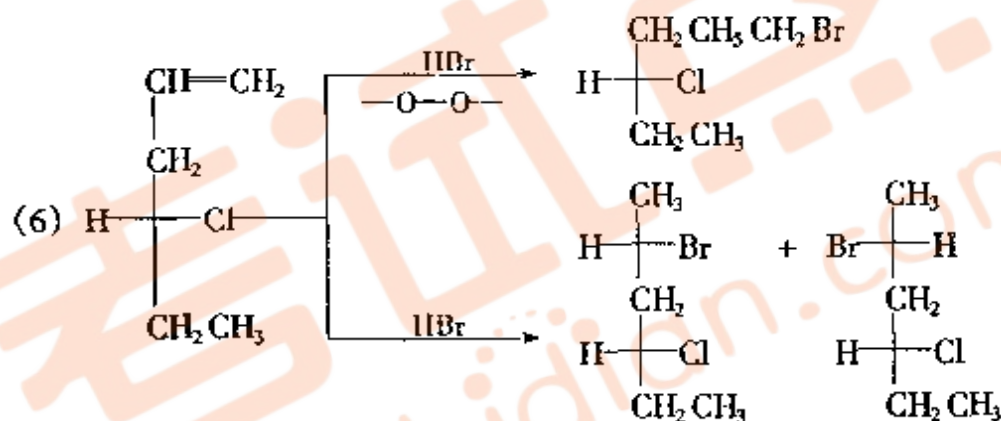
烯烃与过氧化物作用生成环氧化物,再水解,得到反位二元醇。



烯烃与稀的碱性 KMnO_4 作用,生成顺式 α -二醇。

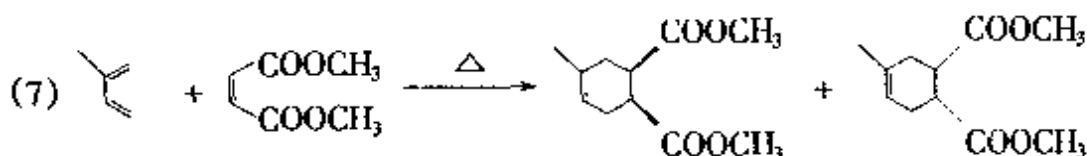


烯烃催化氢化为顺式加氢产物。

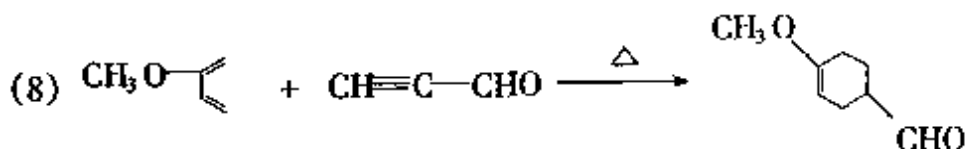


烯烃在过氧化物作用下,与 HBr 反应是自由基机理,为反马氏加成产物,无新的手性碳原子产生。

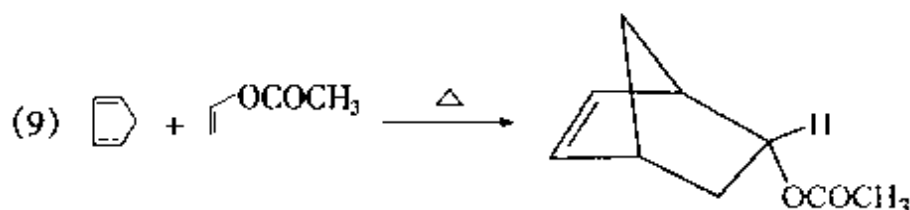
烯烃在无过氧化物作用下,与 HBr 反应是亲电加成反应,是碳正离子中间体,产物中新生成了一个手性碳原子,因此产物为一对非对映体。



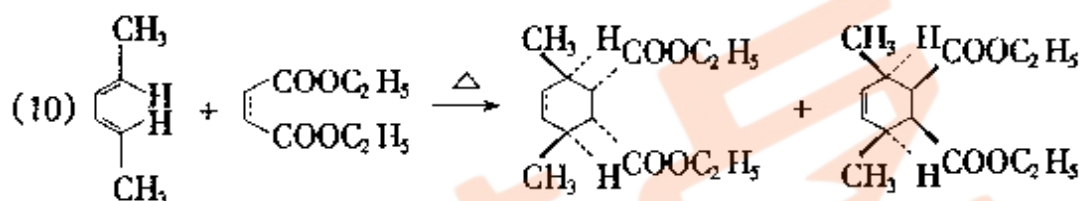
Diels-Alder 反应是协同反应,具有立体专一性,反应过程中,保持反应物的构型。



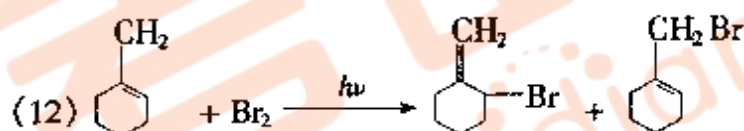
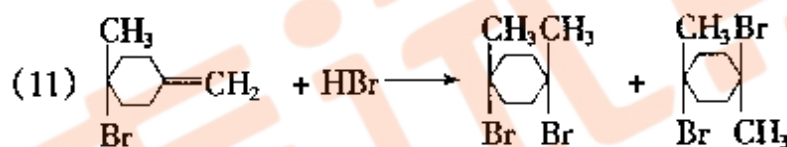
2-取代双烯体发生 Diels-Alder 反应, 主要生成对位产物。



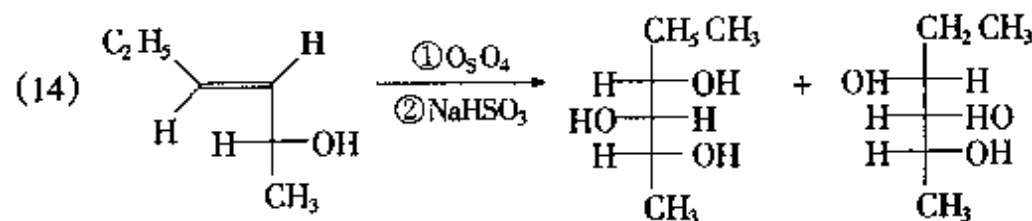
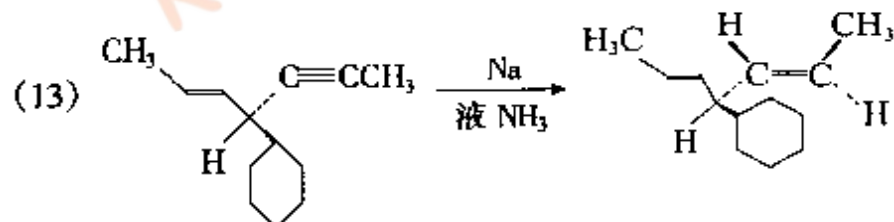
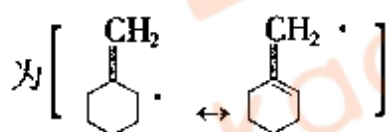
环状的双烯体与单取代的亲双烯体反应时, 主要生成内向型产物。



主产物中 $-\text{CH}_3$ 与 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 处于反位, 空间障碍小。



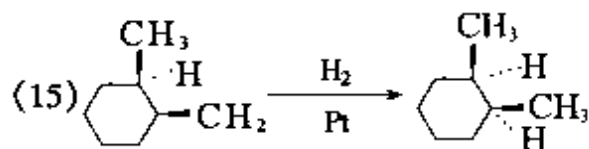
烯烃与卤素在光的作用下反应为自由基机理, α -H 被卤素取代, 中间体



烯烃与① O_3O_4 /② NaHSO_3 作用, 类似于与 $\text{KMnO}_4/\text{OH}^-$ 作用生成顺式邻

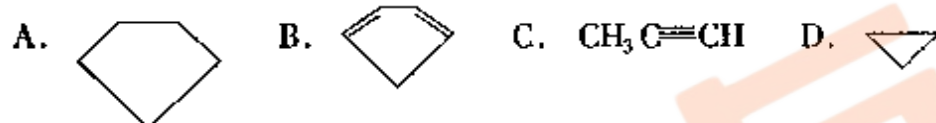
●有机化学学习指导及考研试题精解

位二醇。



催化氢化是发生在位阻较小的面上的顺式加成。

【例 5】 用化学方法鉴别以下化合物



解析 用化学方法鉴别化合物有两点基本要求：一是反应条件不苛刻，操作简单，二是反应现象明显，容易观察。

鉴别题表达方式有多种，常用的方法有叙述式、表格式、图解式和反应式表述式。

(1)叙述式

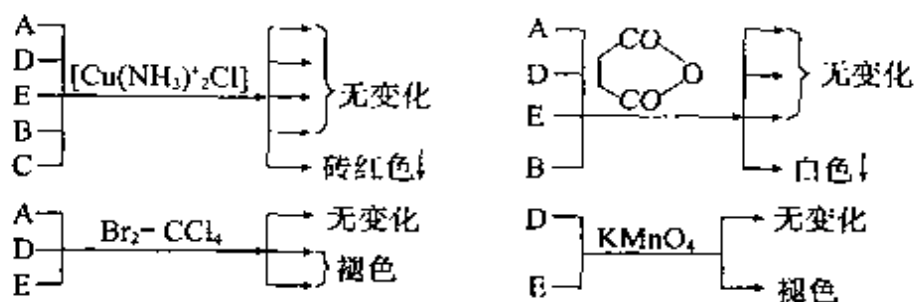
取各化合物少许，分别加入氯化亚铜的氨溶液，能产生砖红色沉淀的是 C，其余无现象的是 A、B、D、E。再分别取 A、B、D、E 少许，各加入顺丁烯二酸酐，产生白色固体的是 B，无此现象的为 A、D、E。再分别取 A、D、E 少许，分别加入 $\text{Br}_2\text{-CCl}_4$ ，颜色褪去的为 D、E，无此现象的为 A。在 D 和 E 中分别加入 KMnO_4 溶液，使 KMnO_4 溶液褪色的为 E，无此现象的为 D。

(2)表格式

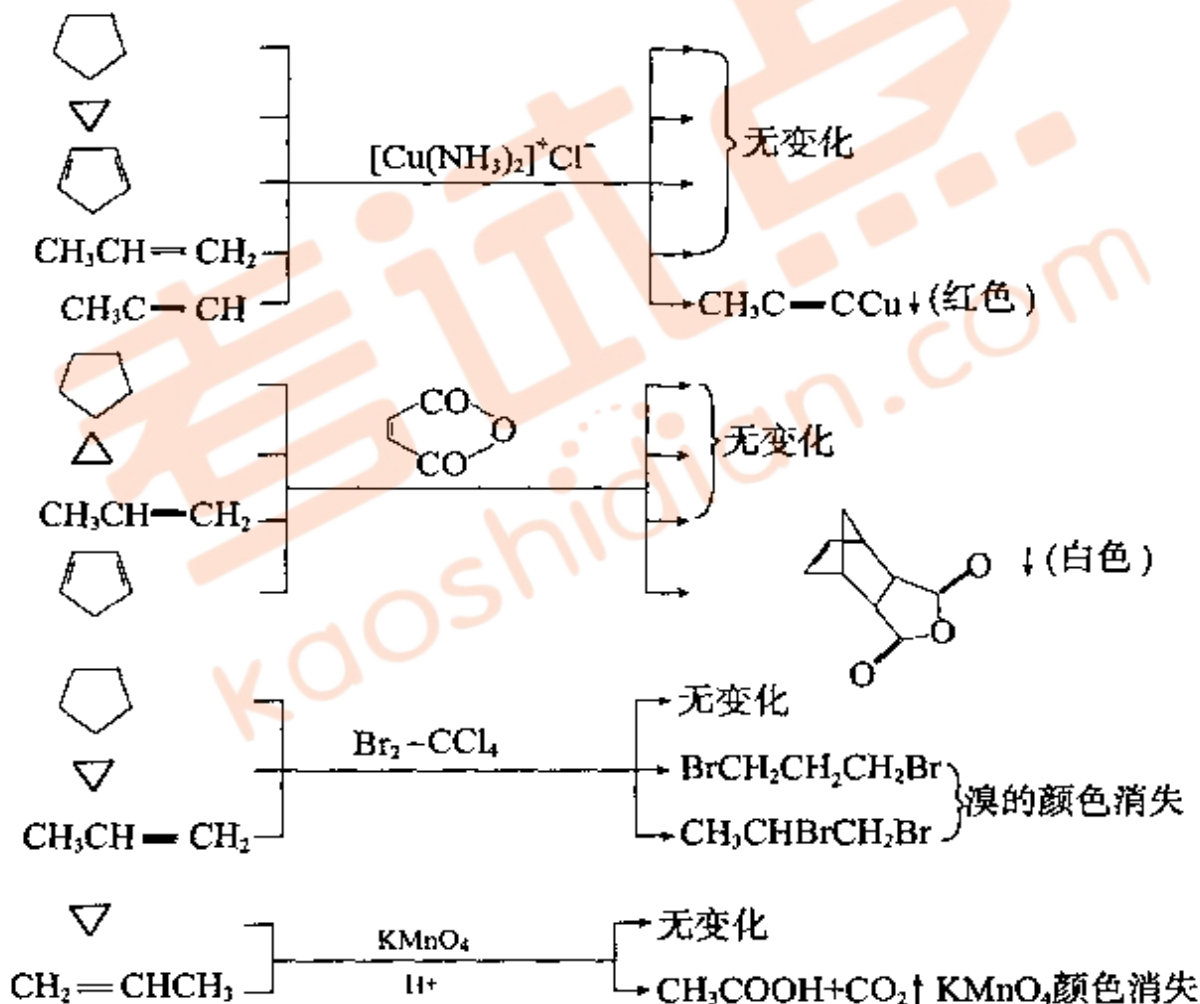
试剂	反应现象	结论				
		A	B	C	D	E
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{Cl}^-$	砖红色沉淀	-	-	+	-	-
顺丁烯二酸酐	白色沉淀	-	+	-	-	-
$\text{Br}_2\text{-CCl}_4$	颜色褪去	-	-	-	+	+
KMnO_4	颜色褪去	-	-	-	-	+

注：“+”表示有此现象；“-”表示无此现象

(3)图解式



(4) 反应式表述式

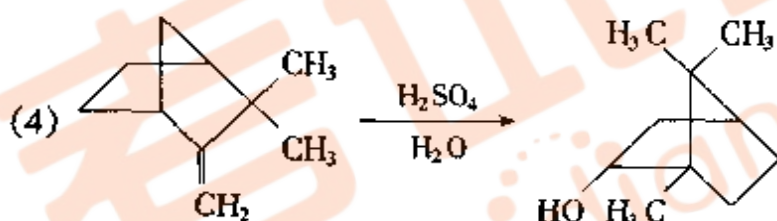
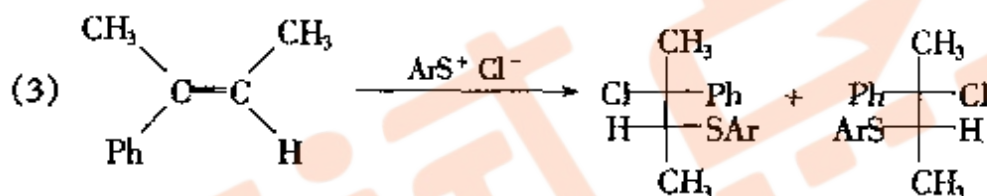
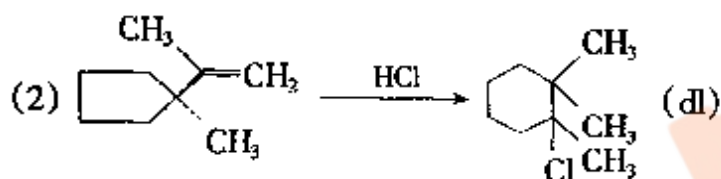
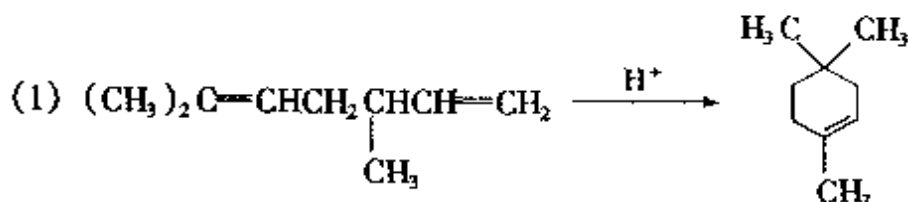


通过以上几种表达方法,可以清楚看出各表达式的优、缺点。其中图解式简明易辨,层次清晰。而反应式表述式的优点是表述清楚,并可以通过书写反应式达到复习所学知识的目的。根据不同的鉴别问题,可以选用不同的

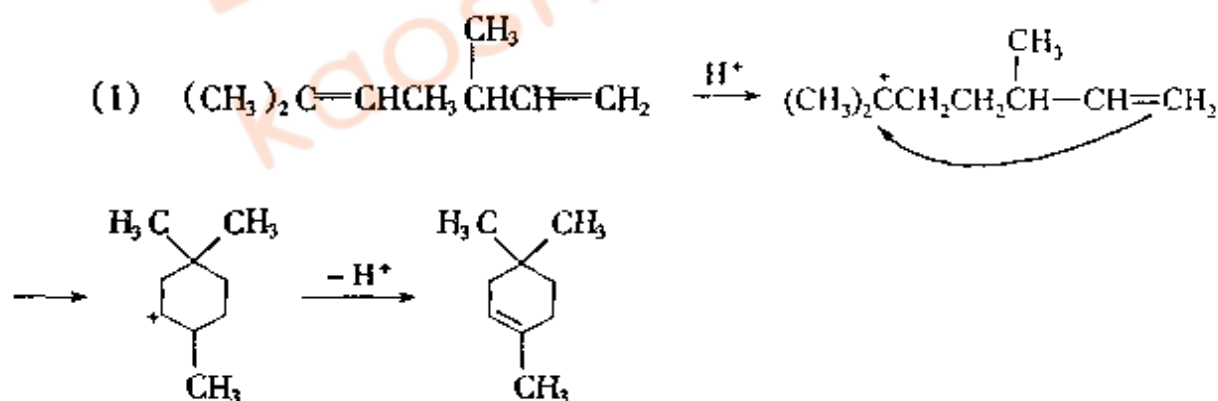
●有机化学习指导及考研试题精解

表达方式。

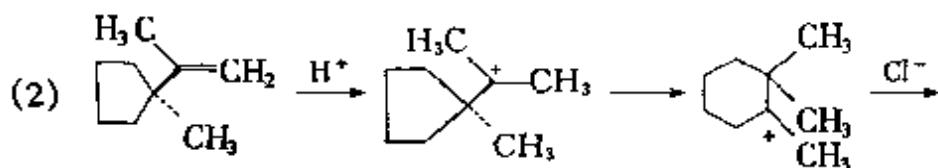
【例6】 写出下述反应的机理：

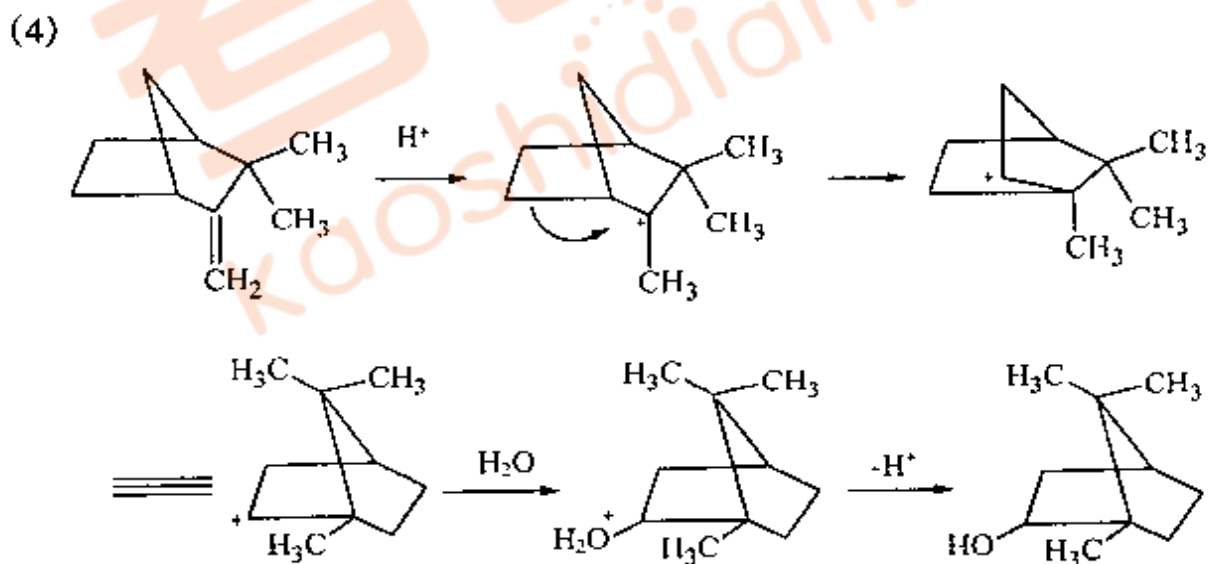
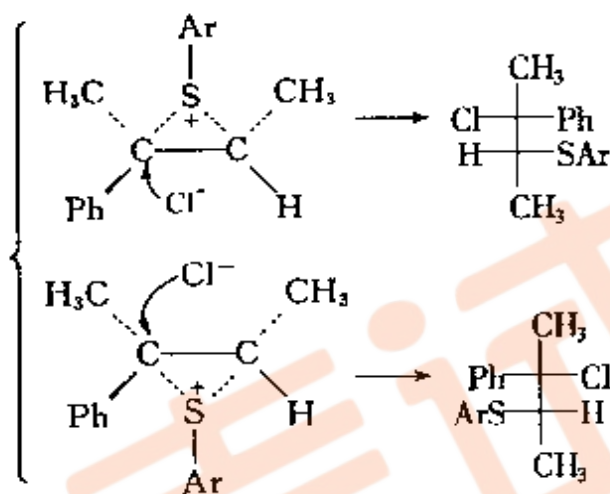
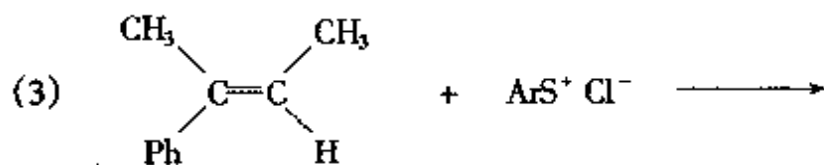
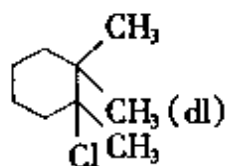


解



碳正离子作为亲电试剂对烯烃进行分子内亲电加成。

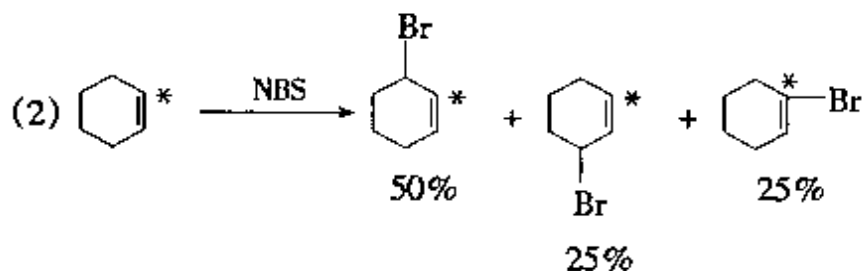




【例 7】用共振论解释：

(1) $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCl}$ 比 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 稳定

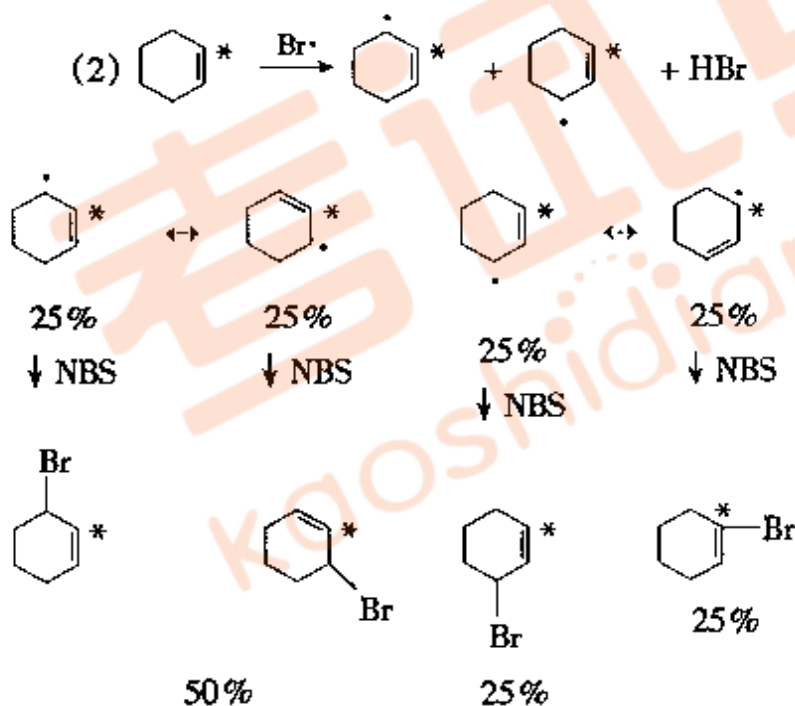
●有机化学习指导及考研试题精解



(3) 在 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 中 $\text{C}-\text{Cl}$ 键比一般的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键短

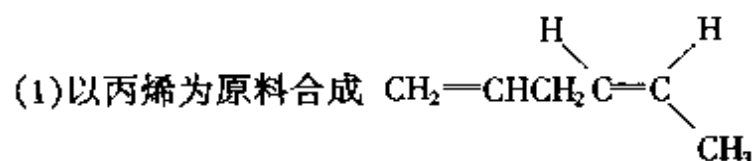
解 (1) $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}\ddot{\text{Cl}} \leftrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\dot{\text{Cl}}$

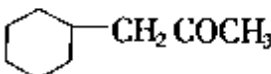
由于 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCl}$ 中缺电子的碳与氯上未共用电子对共振, 形成了八隅体, 这种效应大于氯的吸电子诱导效应。而 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 中没有这种共振效应存在。



(3) 由于 $\text{CH}_2=\text{CH}\ddot{\text{Cl}} \leftrightarrow \ddot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\dot{\text{Cl}}$, 氯原子的未共用电子对与 π 键共振时, 使氯原子和碳原子之间具有一定的双键性质, 键长缩短。

【例 8】 按要求合成下列化合物。

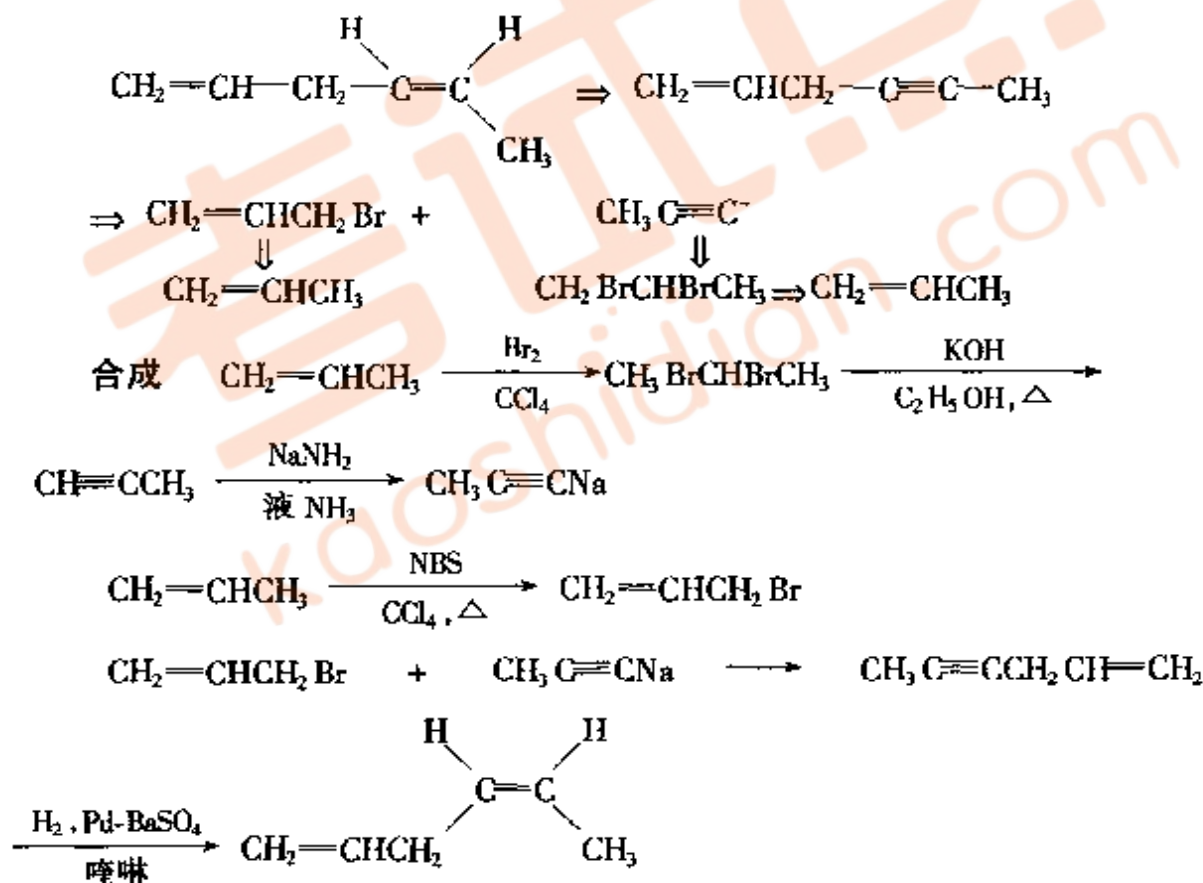


(2) 以乙炔、丙烯为原料合成 

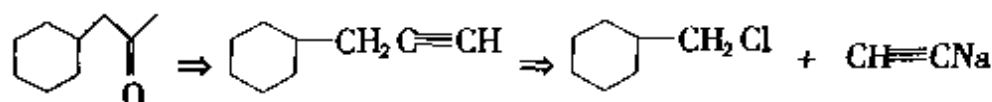
(3) 以乙炔为原料合成 (2R, 3S)-2, 3-二羟基丁烷

解析 有机合成是有机化学的重要组成部分, 它通常是指从简单的有机物和无机物, 通过化学反应制取较复杂的有机物的过程。选用的合成路线应该是: ①原料易得和廉价; ②反应收率高, 副反应少, 反应条件缓和且易控制; ③设计路线短而合理。合成时一般采用“倒推法”, 即从合成产物“倒推”至需要的反应物, 有时也用“倒推”与“正推”相结合的方法。(详见下篇有机合成)

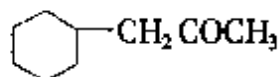
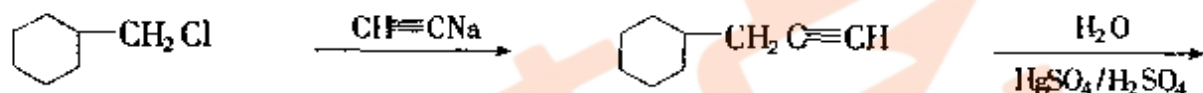
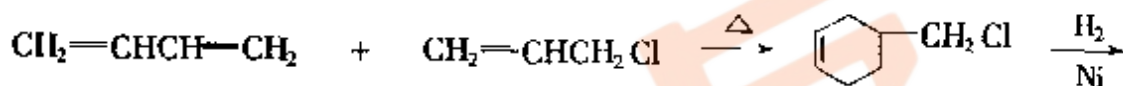
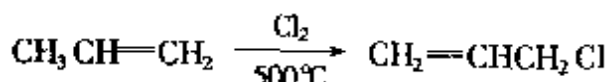
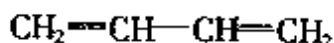
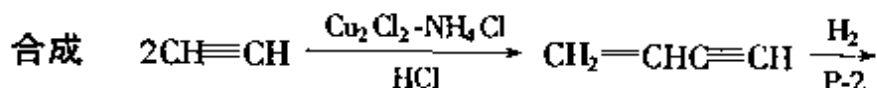
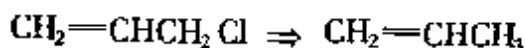
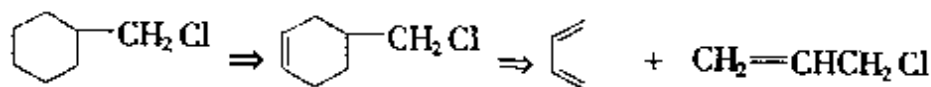
(1) 本题是一个增长碳链且涉及构型的合成问题, 增长碳链的方法之一: $RX + R'C \equiv CNa \rightarrow R'C \equiv CR$, 顺、反构型问题可以通过炔烃选择性还原来实现。采用“倒推法”合成:



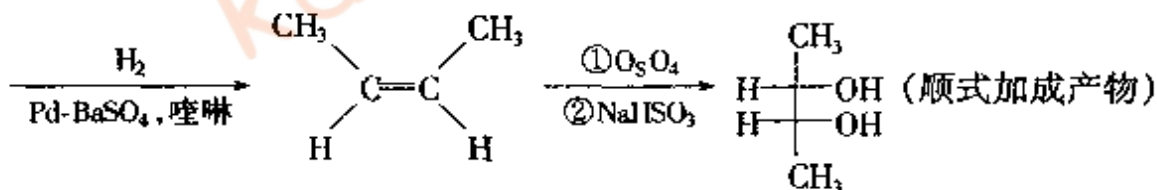
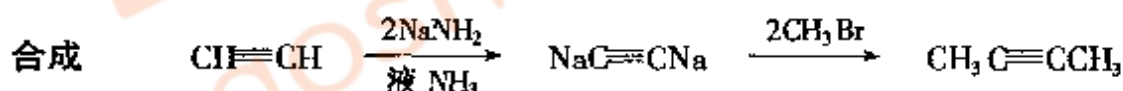
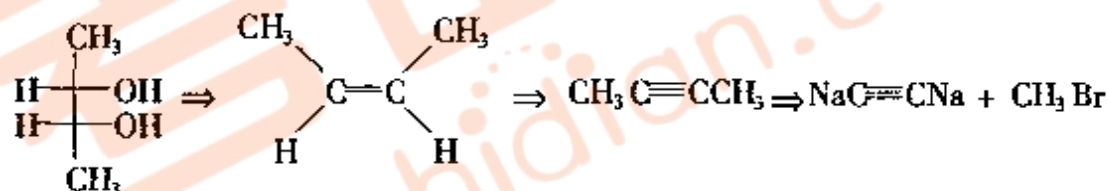
(2) 本题是由链状化合物合成环状化合物的合成问题, 可以利用 Diels-Alder 反应实现这一转化。采用“倒推法”合成:



●有机化学学习指导及考研试题精解



(3)采用“倒推法”合成:内消旋的二醇由顺式烯烃氢化得到,顺式烯由炔催化氢化得到。

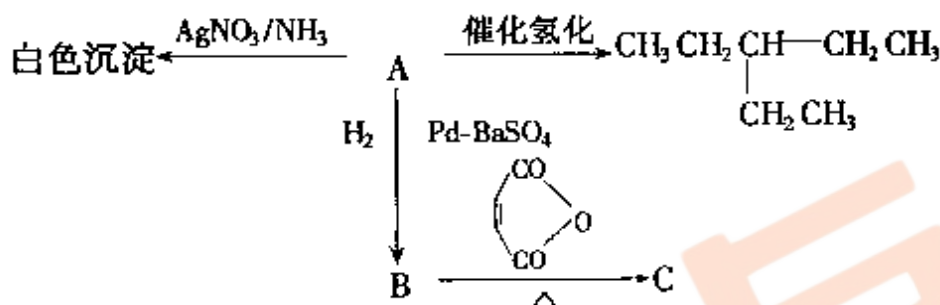


【例9】分子式为 C_7H_{10} 的某开链烃 A, 可发生下列反应: A 经催化加氢可生成 3-乙基戊烷; A 与 $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ 溶液反应可产生白色沉淀; A 在 Pd/BaSO_4 作用下吸收 1 mol H_2 生成化合物 B; B 可以与顺丁烯二酸酐反应生成化合物 C。试推测 A、B 和 C 的构造。

解析 推导结构题,一般可按下面的解题顺序思考:①将题中给的各种信息,用简明的表述反映出各化合物的变化关系,②根据化学式,计算不饱和

度;③观察反应前后化学式的变化,确定反应类型;④在给出的众多信息中找到解题的突破口;⑤从突破口入手,顺着给出的信息进行综合分析,进而推出各化合物可能的结构;⑥验证所推结构是否满足所给的各种信息。

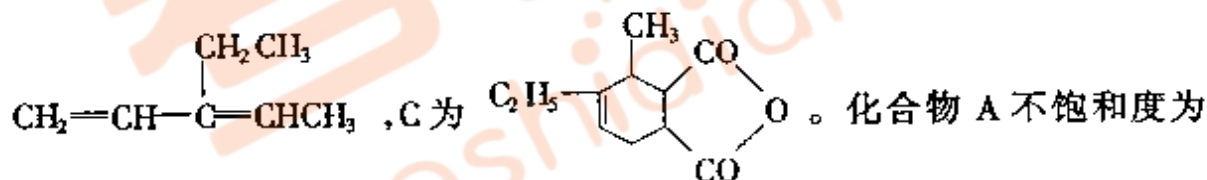
该题的简明图式:



化合物 A 的不饱和度为 3

关键性反应是 A 催化氢化生成 3-乙基戊烷,并且 A 能使 $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ 溶液生成白色沉淀,说明化合物 A 为端位炔烃,同时 A 吸收 1 mol H_2 生成 B 后能发生 Diels-Alder 反应,说明 B 是共轭二烯烃, A 中也存在与叁键共轭的双键,

即 A 可能的结构为 $\text{CH}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$, B 为

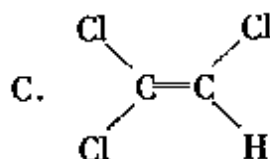
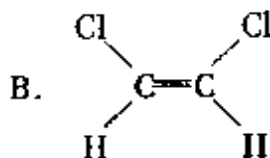


3,并符合题中给的各种信息,证明所推结构正确。

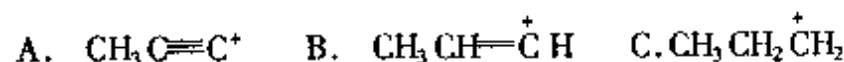
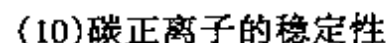
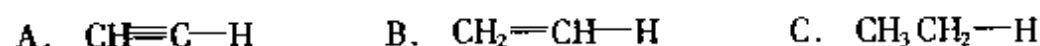
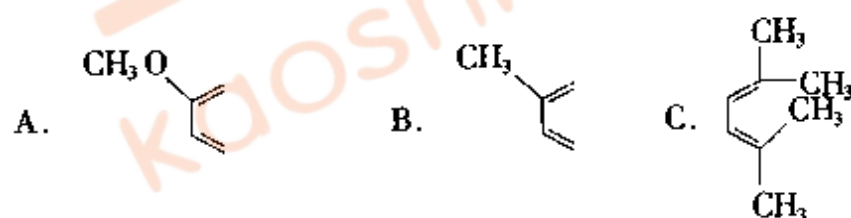
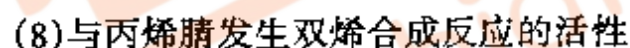
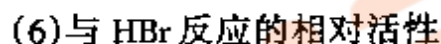
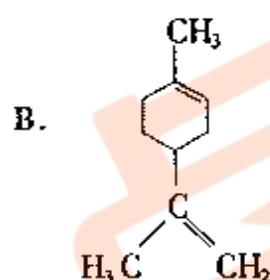
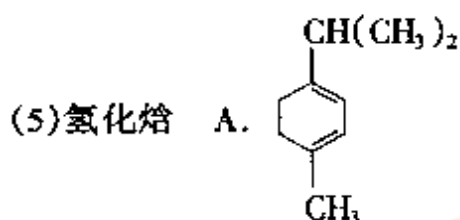
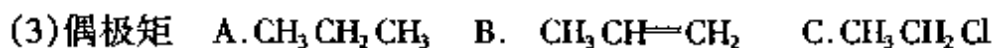
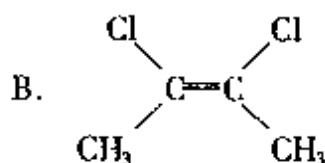
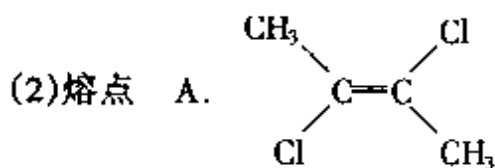
● 同步练习题 ●

5-1 将下列化合物按指定性质由大到小排列:

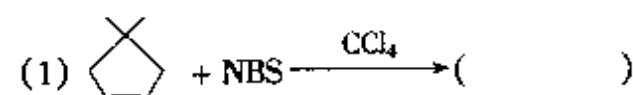
(1)沸点 A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

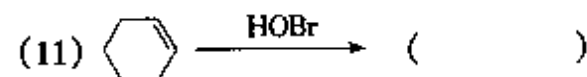
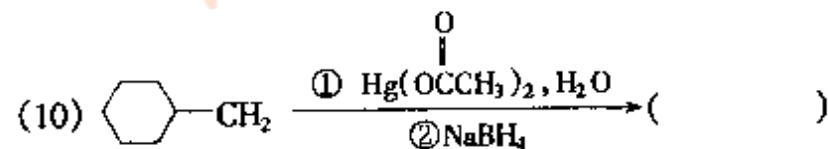
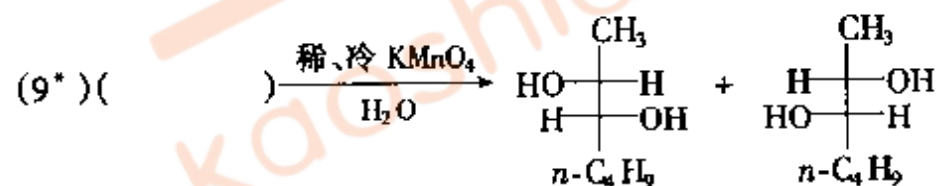
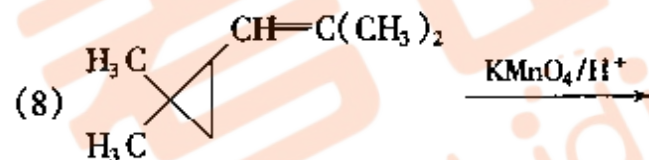
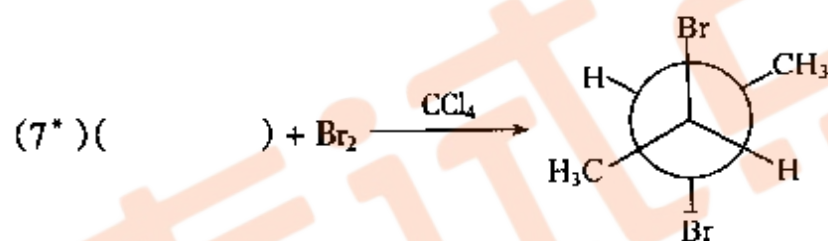
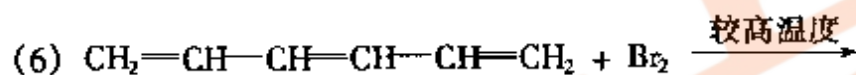
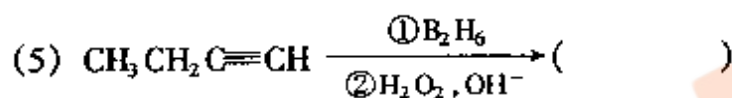
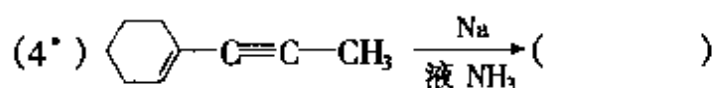
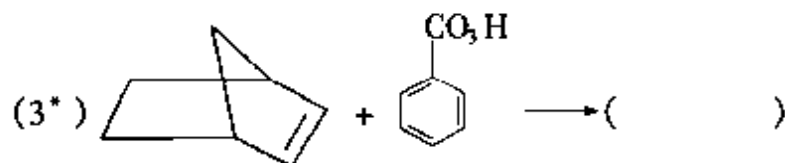
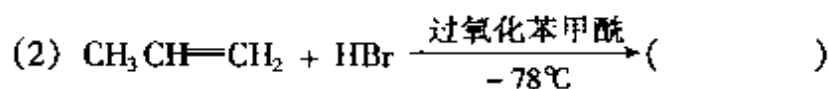


●有机化学习指导及考研试题精解



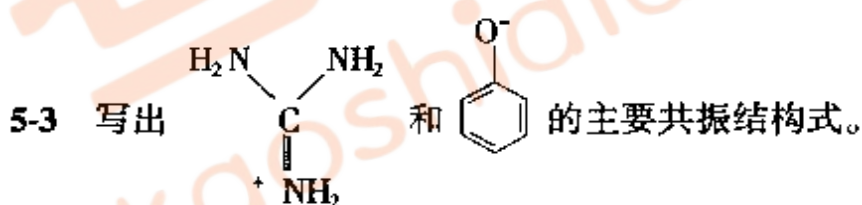
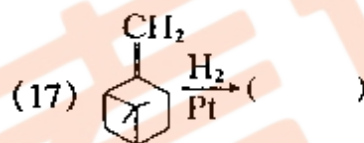
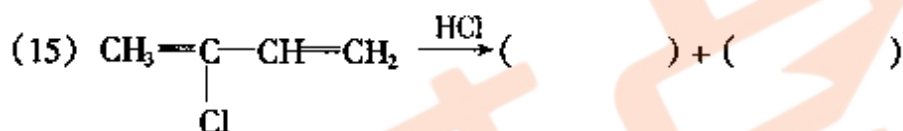
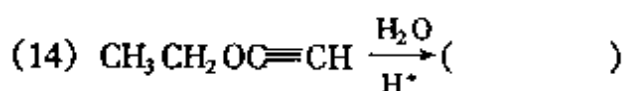
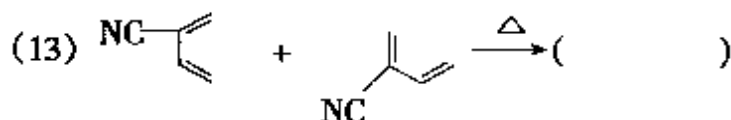
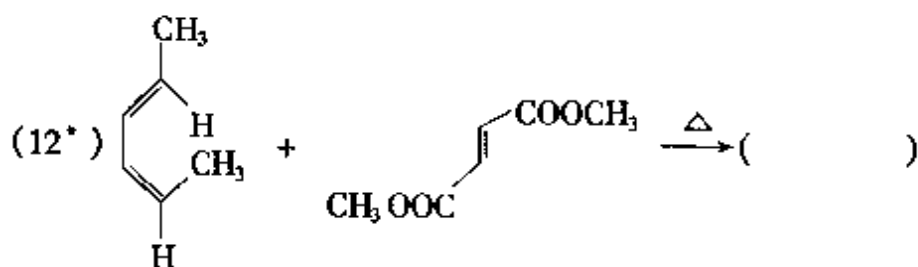
5-2 完成反应(有 * 标注的,给出反应物或产物的构型)





写出稳定构象式

●有机化学习指导及考研试题精解



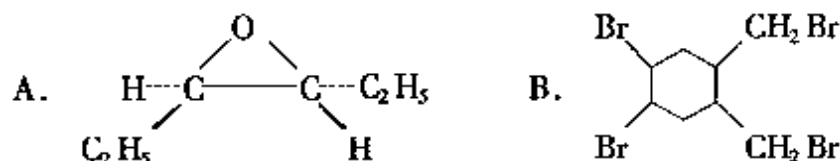
5-4 用 IR 谱鉴别 (1)丁烷与 1-丁烯 (2)1-丁炔与 2-丁炔

5-5 用化学方法除去

(1)乙烯中少量的乙炔 (2)环己烷中少量的环己烯

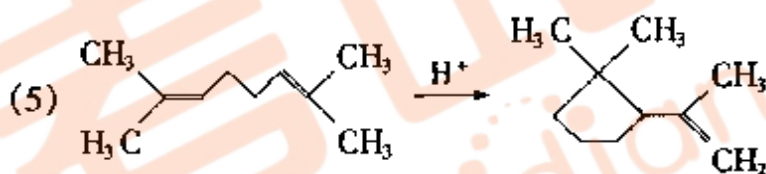
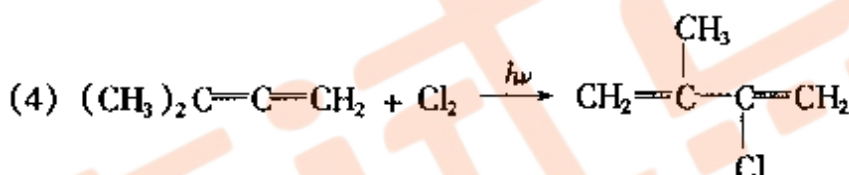
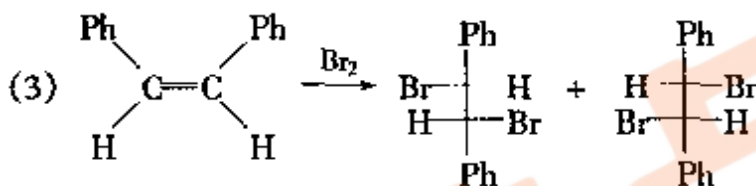
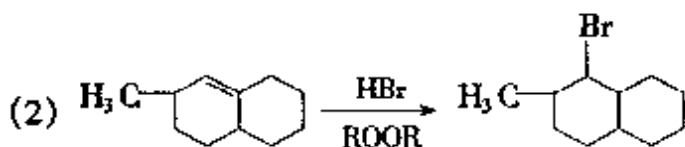
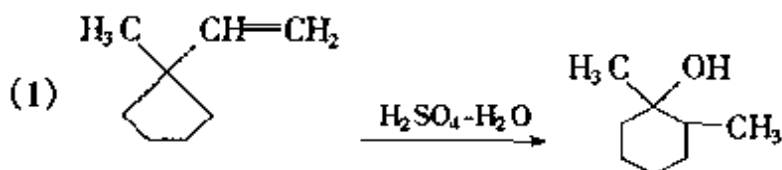
5-6 合成题(无机试剂任选):

(1)由乙炔为原料合成:



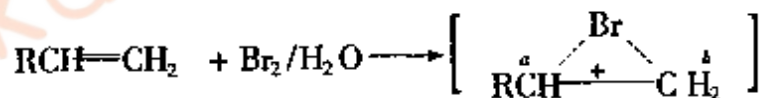
(2)由乙炔、丙烯为原料合成正戊醛。

5-7 推测下列反应的机理：



5-8 解释下列各种卤素与烯烃加成的反应速度差异。卤素分别为 I_2 、 ICl 、 $BrCl$ 时, 相对反应速度为 $1:1 \times 10^5:4 \times 10^6$ 。

5-9 Br_2/H_2O 与不对称烯烃加成, 公认机理为



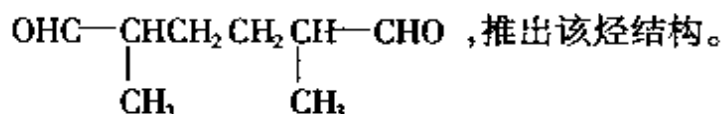
首先形成溴鎓离子中间体, 然后 H_2O 进攻三元环, 得到产物, 符合马氏规则, 如何解释加成的取向。

5-10 推导结构

(1) 某化合物 A 的分子式为 C_5H_8 , 在液 NH_3 中与 $NaNH_2$ 作用后, 再与 1-溴丙烷作用, 生成分子式为 C_8H_{14} 的化合物 B; 用 $KMnO_4$ 氧化 B 得到分子式为 $C_4H_8O_2$ 的两种不同的酸 C 和 D。A 在 $HgSO_4$ 存在下与稀 H_2SO_4 作用, 可得到酮 E ($C_5H_{10}O$)。试写出 A ~ E 的构造式, 并用反应式表示上述转变过程。

● 有机化学学习指导及考研试题精解

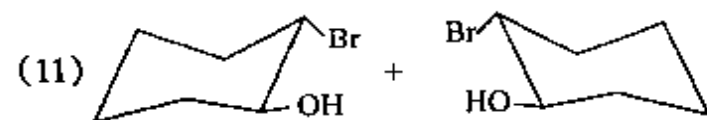
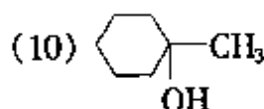
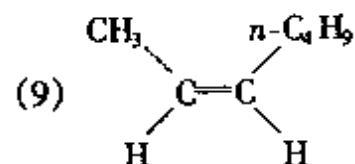
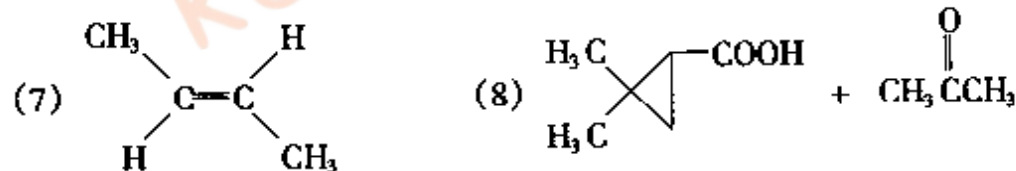
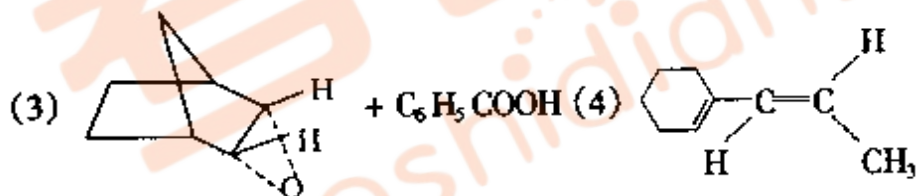
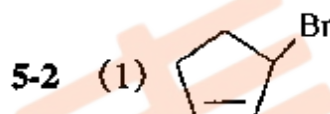
(2) 某烃分子式为 C_6H_{14} , 可与 1 mol 氢加成, 经臭氧化分解得到二醛

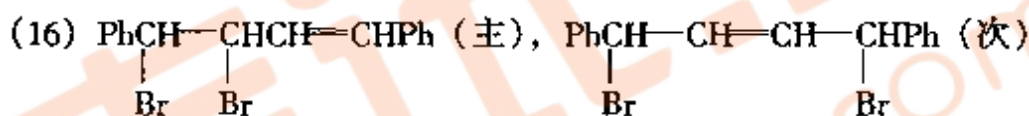
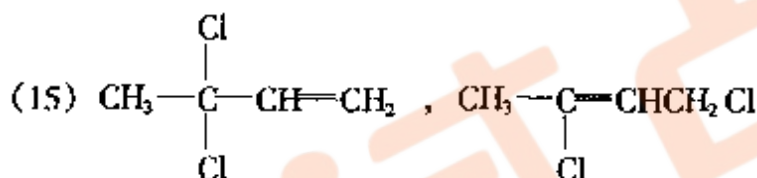
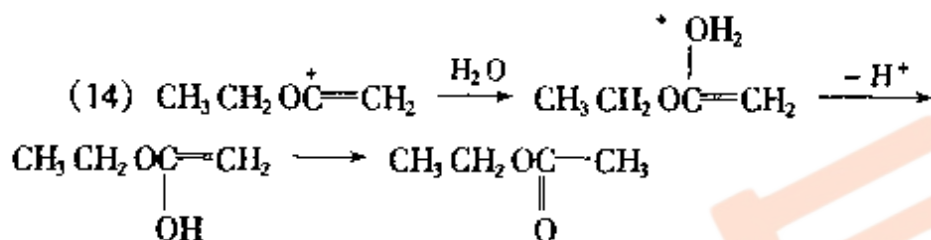
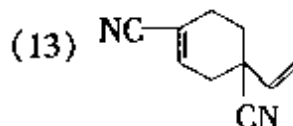
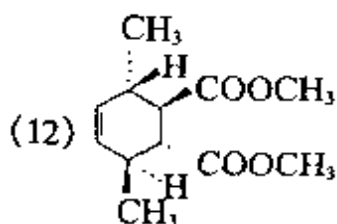


5-11 (R,Z)-5-溴-3-甲基-2-己烯与 Br_2 的 CH_3OH 溶液作用, 在所得的生成物中存在几种分子式均为 $C_6H_{16}\text{OBr}_2$ 的化合物。试以 Fischer 投影式表示这几种化合物的结构, 并预测精密分馏时可得几个分子式为 $C_6H_{16}\text{OBr}_2$ 的馏分。

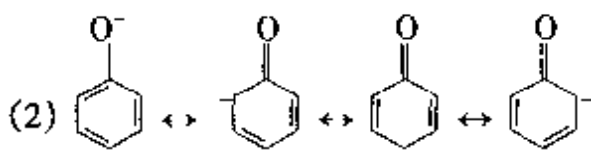
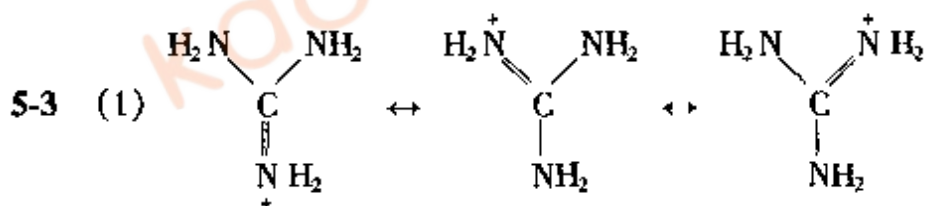
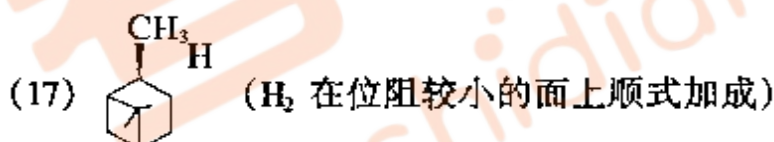
● 同步练习题参考答案 ●

- 5-1 (1) $B > A > C$ (2) $A > B$ (3) $C > B > A$
 (4) $A > D > B > C$ (5) $B > A$ (6) $D > A > B > C$
 (7) $D > C > B > A$ (8) $A > B > C$ (9) $A > B > C$
 (10) $C > B > A$





1,2 加成产物既是动力学控制产物,又是热力学控制产物。



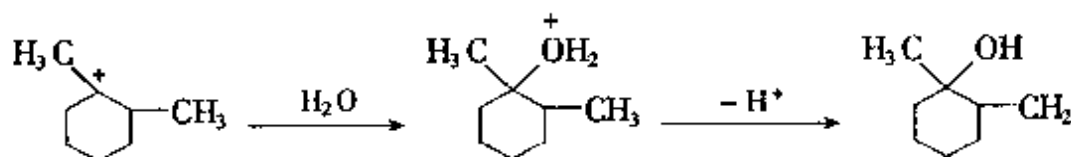
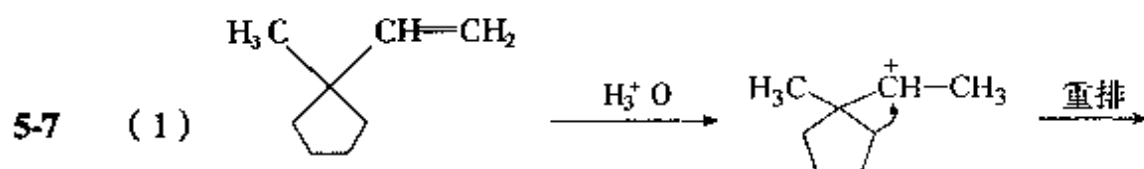
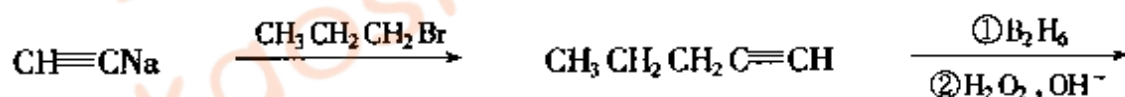
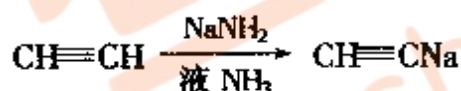
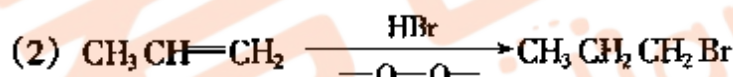
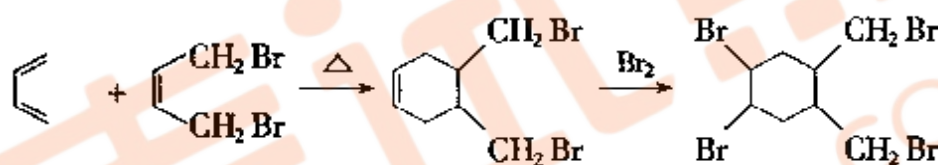
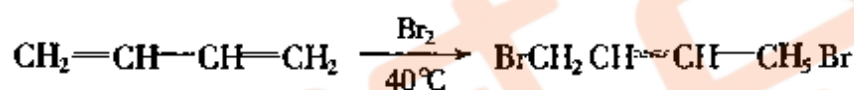
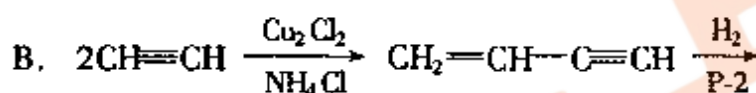
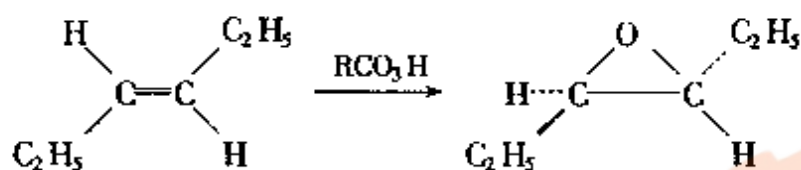
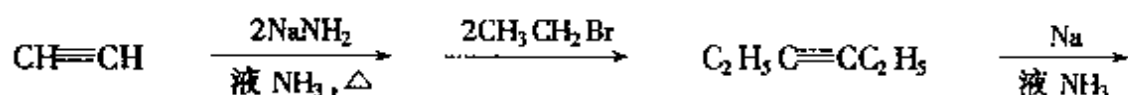
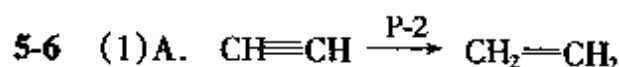
5-4 (1) IR 谱在 3000 cm⁻¹ 无吸收峰的为丁烷

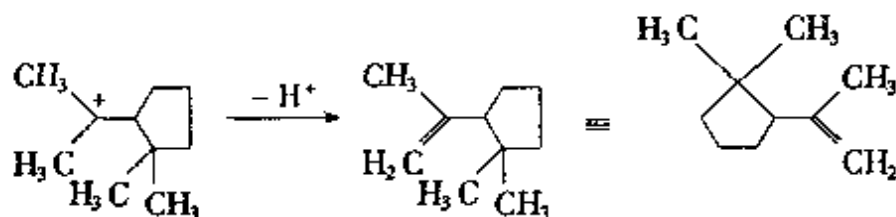
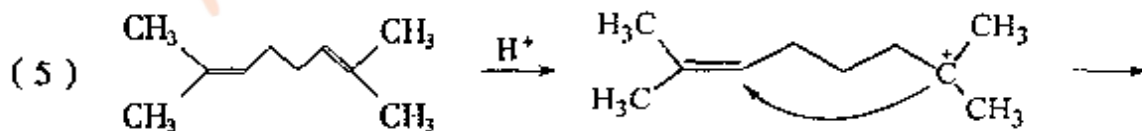
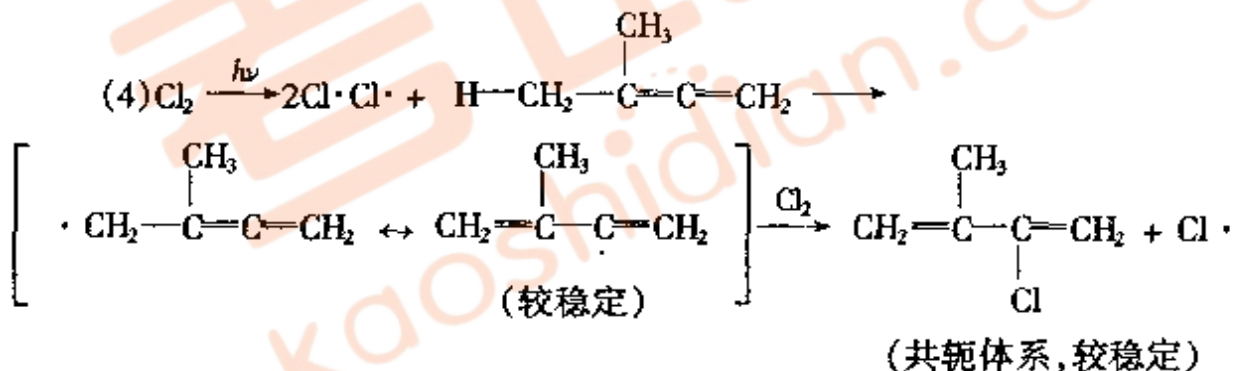
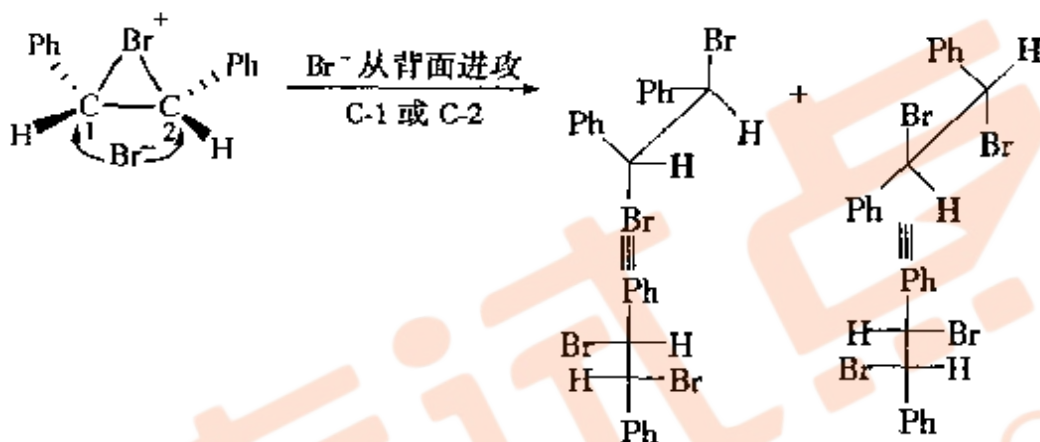
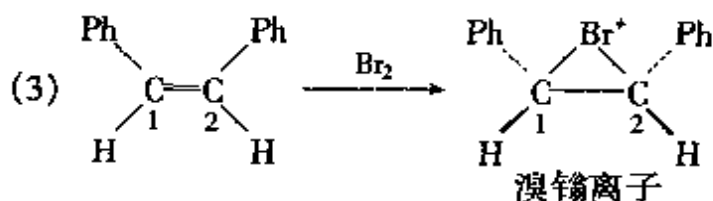
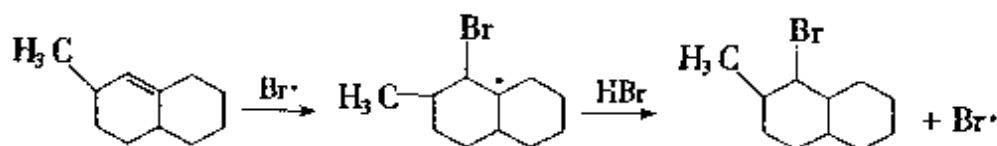
(2) IR 谱在 3300 cm⁻¹ 处有吸收峰的为 1-丁炔

5-5 (1) 用 Ag(NH₃)₂OH 溶液洗涤,可除去乙炔

●有机化学学习指导及考研试题精解

(2) 用冷浓 H_2SO_4 洗去环己烯



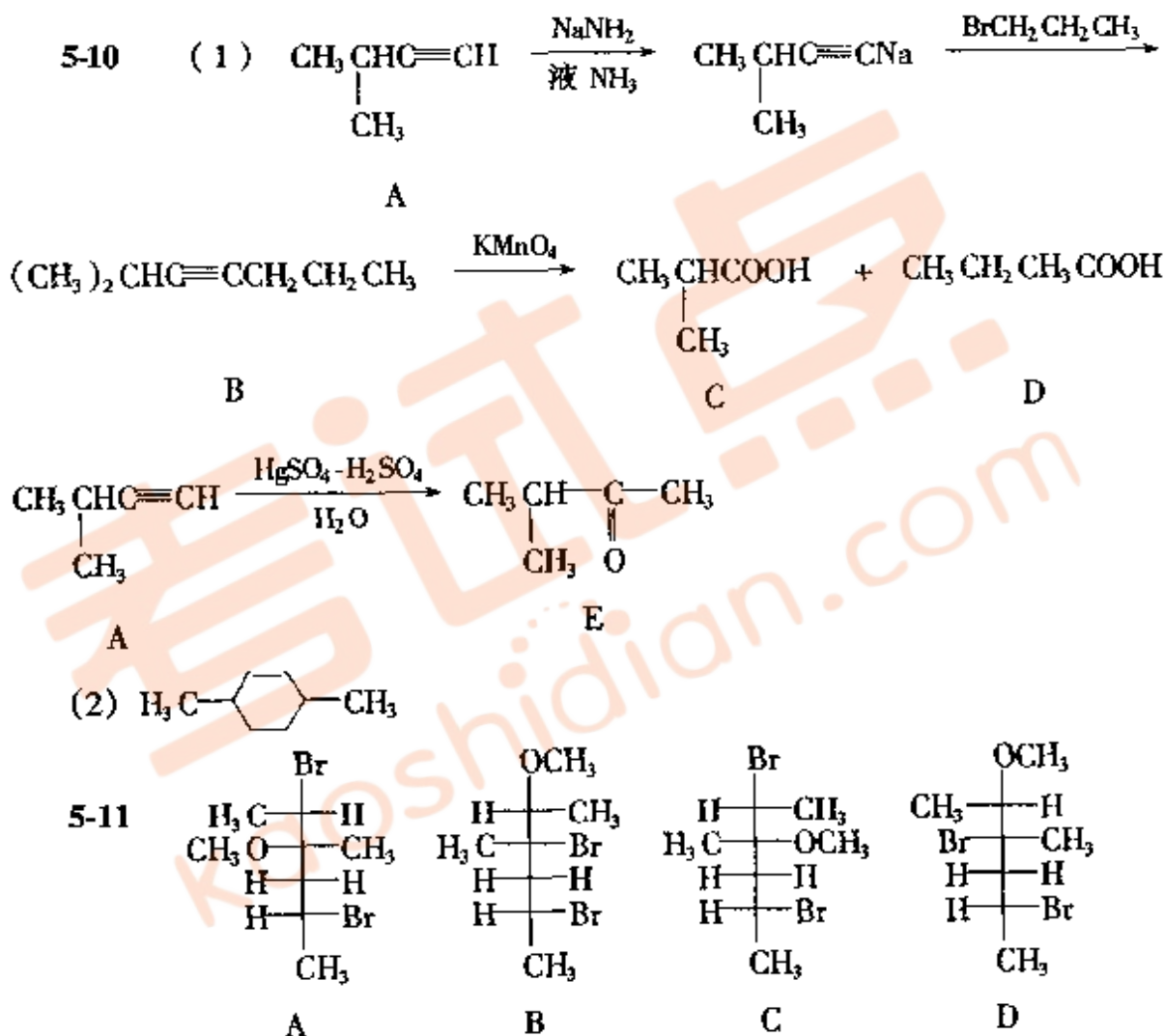


5-8 卤素与烯烃加成为亲电加成。卤素正离子与烯烃加成这一步是决定反应速度步骤。因为氯的电负性比碘大,因此 ICl 中的碘比碘分子中的碘

●有机化学学习指导及考研试题精解

亲电能力大,所以 ICl 比 I_2 的加成速度快 10^5 倍。 BrCl 和烯烃加成速度比 ICl 快 40 倍,这是由于 Br^+ 比 I^+ 活泼的原故。

5-9 加成得到不对称溴鎓离子,正电荷在两个碳 a、b 中分布不均匀,a 与烷基相连,水分子将进攻更具碳正离子特征的 a,因此,取向符合马氏规则。



化合物 A 与 C, B 与 D 是非对映体,其他化合物之间为构造异构体。因此上述四种化合物的混合物在精密分馏时得四个馏分。

第六章 芳 烃

● 主要知识点 ●

1. 苯的结构

2. 单环芳烃的物理性质

邻、间、对二取代苯的熔、沸点规律;苯环及取代苯环上的 C—H 键、C=C 骨架的 IR 谱;苯环及取代苯环上氢的化学位移(^1H NMR 谱)。

3. 单环芳烃的化学性质

苯环上的亲电取代反应;苯环上亲电取代反应定位规律及其应用;苯环氧化反应;苯环侧链上的反应。

α -H 的卤代、氧化反应。

4. 稠环芳烃的化学性质

萘环的亲电取代反应;取代萘的亲电取代反应定位规律;萘环的氧化、还原反应;蒽、菲的化学性质。

5. 非苯系芳烃

轮烯、芳香性、休克尔 $4n+2$ 规则。

● 重点内容概要 ●

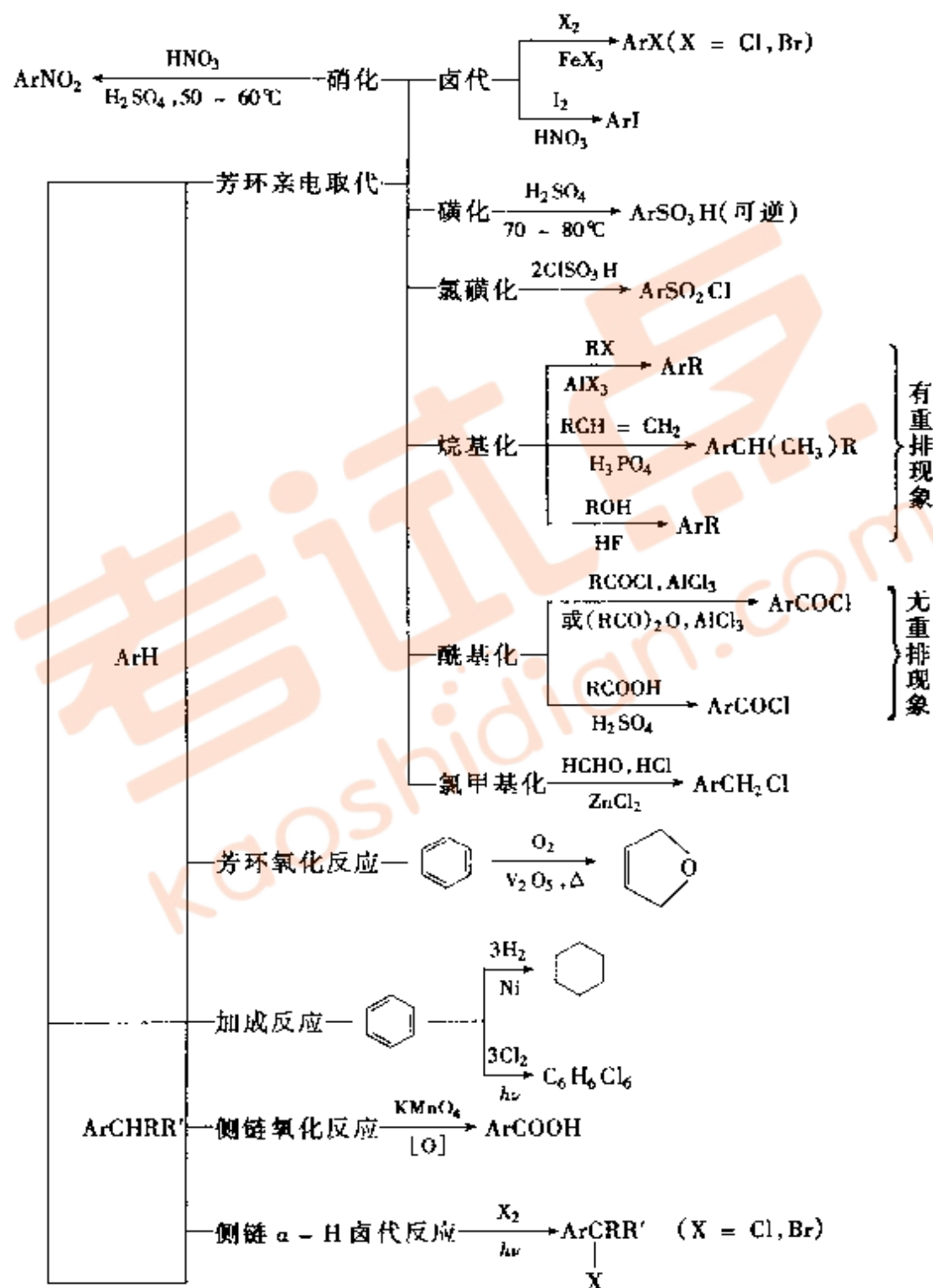
一、苯的结构

苯是具有高度不饱和的环状闭合共轭体系,六个碳原子在同一平面上,构成正六边形,每个碳原子均以 sp^2 杂化轨道与相邻碳原子的 sp^2 杂化轨道形成 C—C σ 键,与一个氢原子的 s 轨道形成 C—H σ 键,苯分子中共组成六个 C—C σ 键和六个 C—H σ 键,每个碳原子都有一个没有杂化的 p 轨道互相平行且垂直于 σ 键所在平面,侧面互相交叠形成完全离域的大 π 键。

●有机化学学习指导及考研试题精解

苯环具有 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的离域能,体现了苯的热力学稳定性。

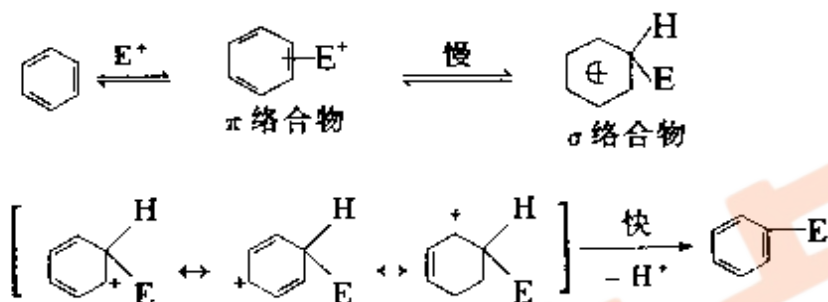
二、单环芳烃的化学性质



1. 苯环上的亲电取代反应

苯环平面上下方有 π 电子,和烯烃相似,苯环也能提供电子,起着碱的作用;不同的是,烯烃与亲电试剂发生亲电加成反应,而苯则发生亲电取代反应。这正是芳香性在化学性质上的反映。

亲电取代反应机理用通式表示如下:



苯与亲电试剂 E^+ 作用时,亲电试剂先与离域的 π 电子结合,生成 π 络合物,然后亲电试剂从苯环的 π 体系中得到两个 π 电子,与苯环上一个碳原子形成 σ 键,生成 σ 络合物。此时,这个碳原子由 sp^2 杂化变成 sp^3 杂化状态,苯环中六个碳原子形成的闭合体系被破坏,变成四个 π 电子离域在五个碳原子上。 σ 络合物能量比苯环高,不稳定。它很容易从 sp^3 杂化碳原子上失去一个质子,碳原子由 sp^3 杂化状态恢复到 sp^2 杂化状态,再形成六个 π 电子离域的闭合共轭体系——苯环,从而降低了体系能量,产物比较稳定,生成了取代苯。这也是苯环发生亲电取代反应而不发生亲电加成反应的原因。 σ 络合物的生成,一般是不可逆的,它是决定反应速度的步骤。

2. 芳环上亲电取代反应活性和定位规律

(1) 反应活性

芳环上亲电取代反应的活性与芳环上的电子云密度有关,电子云密度比苯环上大的芳烃,其亲电取代反应的活性比苯大,反之则比苯小。

凡芳环上连有 $-O^-$, $-N(CH_3)_2$, $-NH_2$, $-OH$, $-OCH_3$, $-NHCOCH_3$, $-OCOCH_3$, $-R$, $-C_6H_5$ (活化能力渐弱) 等基团时,环上的电子云密度增大,这些取代基称为活化基团。当芳环上连有 $-N^+(CH_3)_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_3H$, $-CHO$, $-COCH_3$, $-COOH$, $-CCl_3$, $-Cl$ (钝化能力渐弱) 等基团时,环上电子云密度减小,使芳环钝化,这些取代基称为钝化基团。

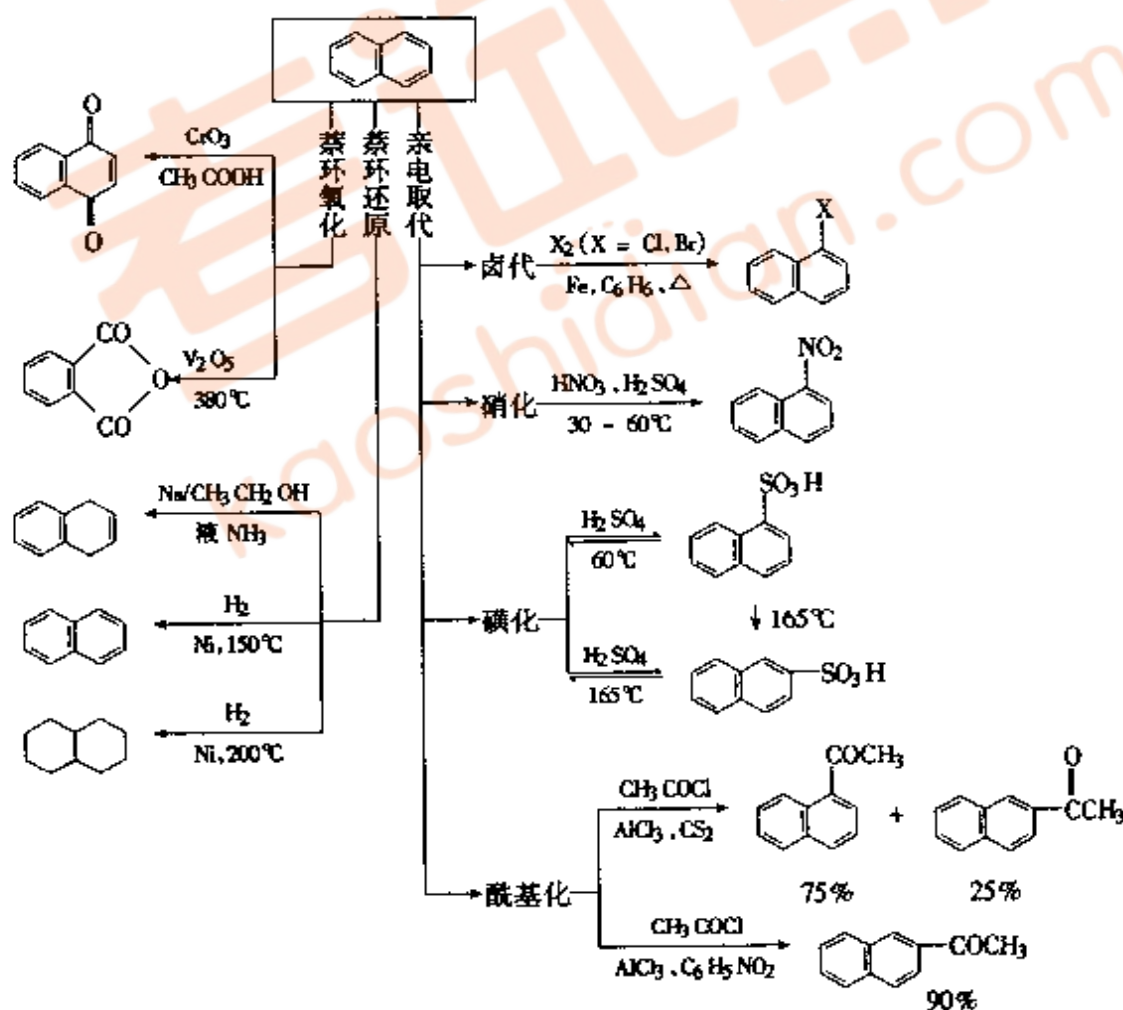
(2) 定位规律

●有机化学习指导及考研试题精解

一元取代苯起亲电取代反应时,新导入的取代基在苯环上的位置由原有取代基的性质决定,原取代基称为定位基。定位基为活化基团及卤素原子时,新取代基主要进入它的邻位和对位,称为邻对位定位基,也称为第一类定位基;而定位基为钝化基团(卤素原子除外)则有利于新取代基进入它的间位,称为间位定位基,也称为第二类定位基。当苯环上两类定位基同时存在时,新导入取代基的位置主要由邻对位定位基决定;苯环上有两个同类定位基时,新导入的取代基位置由活化或钝化作用强的基团决定。

从结构上看,第一类定位基与苯环直接相连的原子上只有单键(苯基除外)且多数有孤对电子或是负离子;第二类定位基与苯环直接相连的原子上有重键且重键的另一端是电负性大的元素或带正电荷。

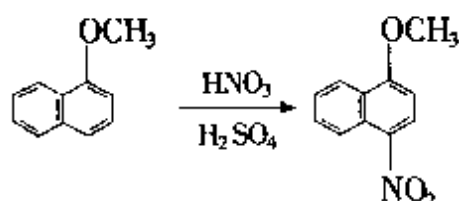
三、萘的化学性质



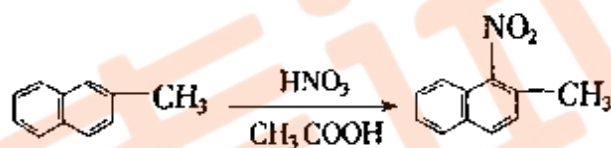
四、萘环芳烃的亲电取代反应定位规律

萘分子有两个苯环,当萘环上有取代基时,再进一步取代时,新导入的取代基进入的位置可以是与原取代基同环,也可以是异环,这主要取决于原有取代基的定位作用。一般可遵循下列规律:

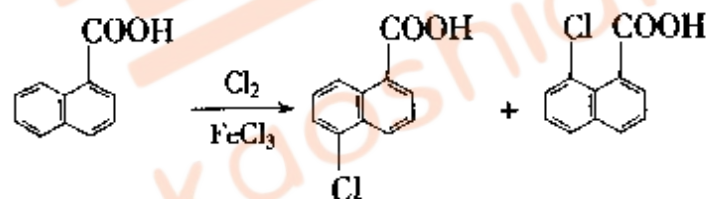
(1)原取代基为第一类定位基,并在 α 位时,新导入的基团主要进入同环的另一个 α 位,但有的也进入原取代基的邻位。例如



(2)原取代基为第一类定位基,并在 β 位时,新导入的基团通常进入同环的 α 位。例如



(3)原取代基为第二类定位基时,无论在 α 位还是 β 位,均发生异环取代,新导入的基团进入异环的 α 位(5位或8位)。例如



(4)值得注意的是,在 Friedel-Crafts 酰基化和磺化反应中,有一些特殊现象,新导入基团进入位置与溶剂、温度等有关。

五、非苯系芳烃

休克尔(Hückel)规则:一个单环化合物只要具有平面离域体系,它的 π 电子数为 $4n+2$ ($n=0,1,2,3\cdots$),就有芳香性。也称为 $4n+2$ 规则。

符合休克尔规则,具有芳香性并不含苯环的烃类化合物称为非苯系芳烃。主要包括一些环多烯和芳香离子等。

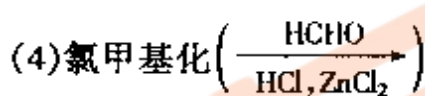
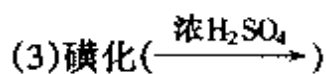
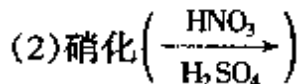
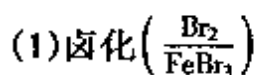
注意,当 $n \geq 7$ 时,休克尔规则不一定适用; $n=2$ 的[10]轮烯,由于环上

●有机化学学习指导及考研试题精解●

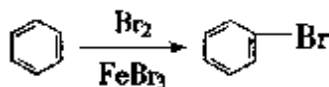
碳原子不能在同一平面,故也无芳香性。

● 典型例题 ●

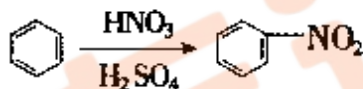
【例1】 写出苯在下述各亲电取代反应的条件下,产生的亲电试剂 E^+ 的结构及反应式:



解析 (1) 卤化: $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3 \longrightarrow \text{FeBr}_4^- + \text{Br}^+$



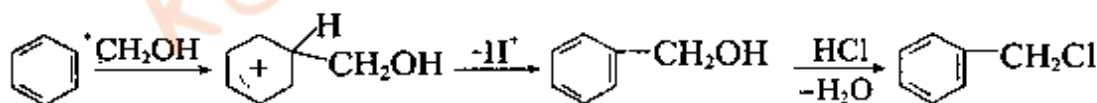
(2) 硝化: $\text{HONO}_2 + 2\text{OHSO}_3\text{H} \longrightarrow 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+$



(3) 磺化: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$

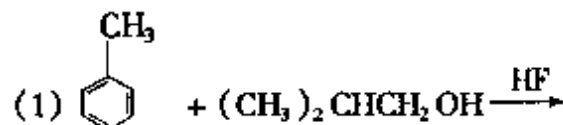


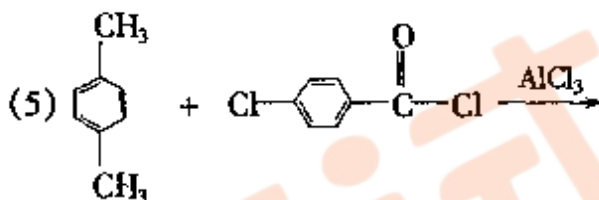
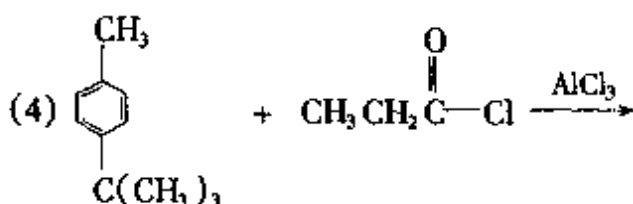
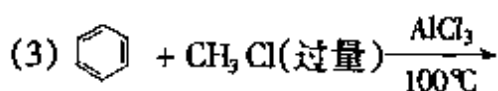
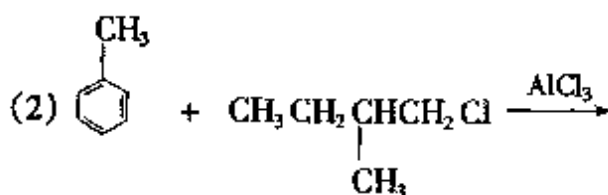
(4) 氯甲基化: $\text{HCHO} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}\text{H} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+$



注意: 卤化、硝化反应不可逆, 而磺化反应为可逆反应, 在稀 H_2SO_4 中加热时可以脱去磺酸基, 因此在合成中可以用于占位。

【例2】 写出下列 Friedel-Crafts 反应(F-C)的主要产物:





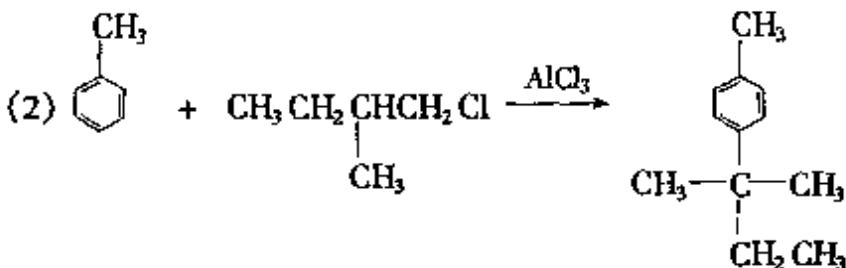
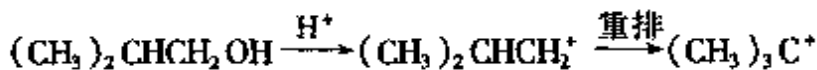
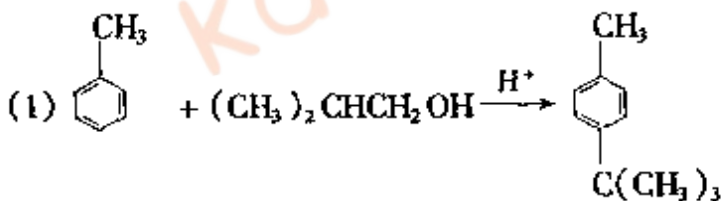
解析 反应(1)~(3)为 F-C 烷基化反应。烷基化反应的特点:

a. 碳正离子为亲电试剂,有重排现象,易发生异构化反应。

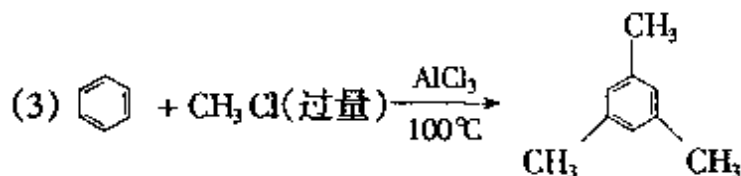
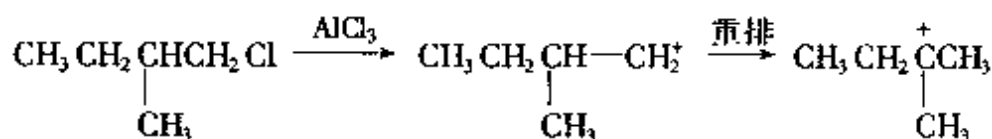
b. 苯环上有强吸电子基如 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}$ 等不发生烷基化反应。

c. 烷基化反应可逆,因而易歧化。

d. 易多烷基取代。



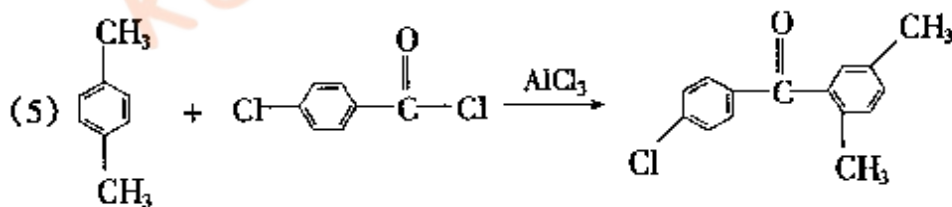
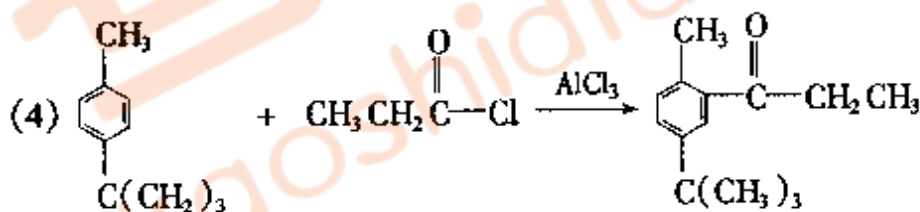
●有机化学学习指导及考研试题精解



因为烷基化反应可逆且易多烷基取代,所以在低温(0°C)时为动力学控制,产物为1,2,4-三甲苯;高温时为热力学控制,产物为稳定的1,3,5-三甲苯。除卤烃、醇外烯烃也可做烷基化试剂。

反应(4)~(5)为 F-C 酰基化反应,酰基化反应的特点:

- 该反应 E^+ 为 $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, 不发生重排。
- 不发生多酰基取代。
- 反应不可逆。
- 苯环上有强吸电子基,不发生酰基化反应。
- 催化剂用量较大,至少是酰基化试剂的二倍以上,因为酰基化产物与 Lewis 酸络合,消耗催化剂。



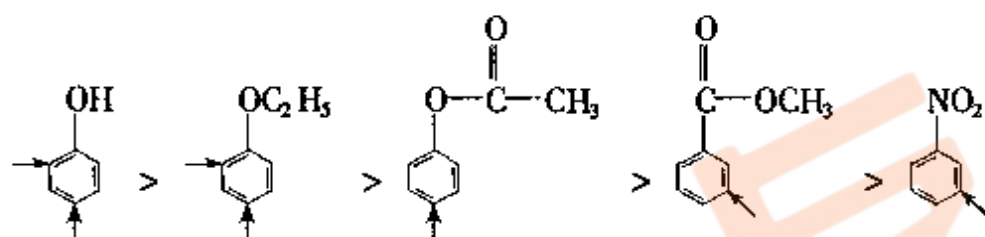
酰基化试剂除酰卤外,酸酐、羧酸也能作为酰基化试剂。且酰卤的活性较高。

【例3】 给出 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOCCH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 在环上发生亲电取代反应的活性次序,并指出取代基进入的主要位置。

解析 芳环上发生亲电取代反应的活性取决于芳环上的电子云密度,电子云密度大,亲电取代反应活性高。如果环上连有活化基团,则增加了环上

电子云密度。

$\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_3$ 、 $\text{—OC}_2\text{H}_5$ 、 —OH 均为活化基团,且活化能力渐强;而 —COOCH_3 、 —NO_2 为钝化基团,且钝化能力渐强,故环上发生亲电取代反应的活性为

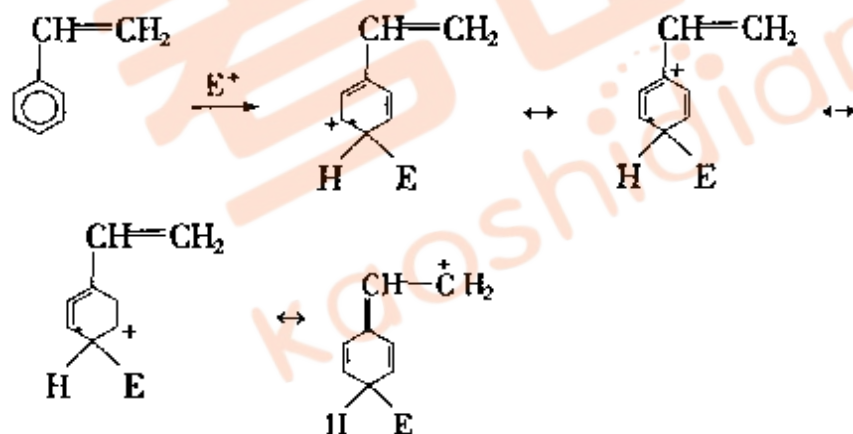


根据定位规律可以判断取代基进入的主要位置(箭头所指位置)。

【例 4】 利用共振理论解释苯乙烯中的乙烯基是第一位基。

解 亲电试剂 E^+ 进攻乙烯基的对位(邻位)所产生的 σ 络合物较进攻间位所产生的 σ 络合物稳定。

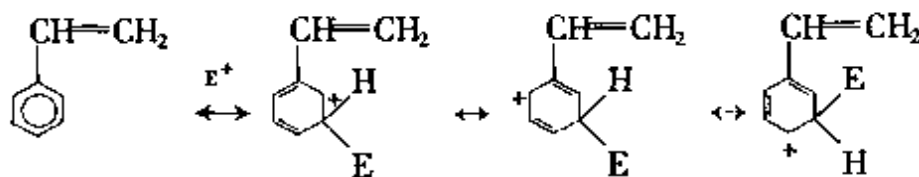
进攻对位:



(特别稳定,乙烯基帮助分散了正电荷)

进攻邻位有相同的结果。

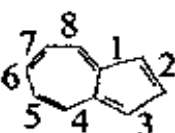
进攻间位:



乙烯基没有起到分散正电荷的作用,且只有三个共振式,故没有进攻邻、

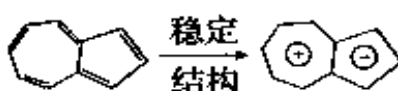
●有机化学学习指导及考研试题精解

对位所产生的 σ 络合物稳定,故乙烯基为第一定位基(邻、对位定位基)。

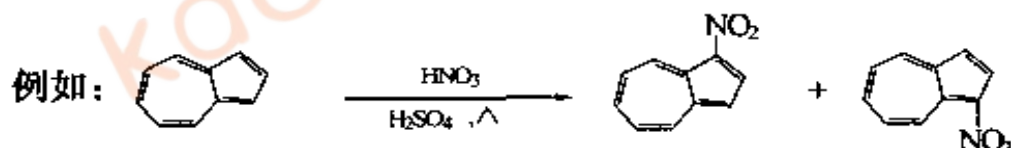
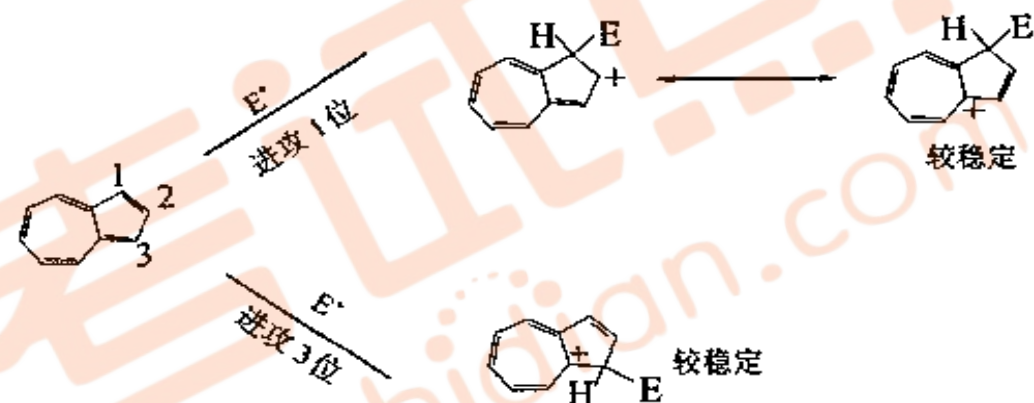
【例 5】 萘的结构式为 , 试判断萘是否具有芳香性? 如有,

亲电取代反应发生在几元环上? 具体在哪个位置上发生取代?

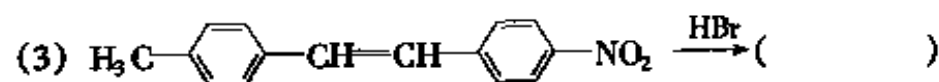
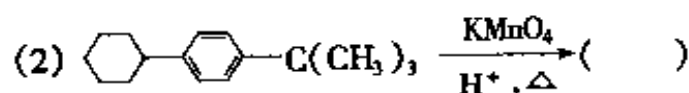
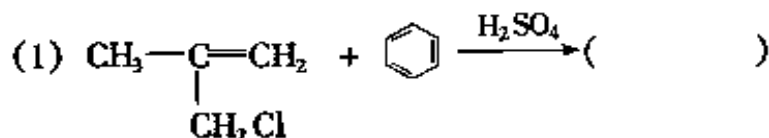
解 萘有芳香性,并且亲电取代反应发生在五元环的 1,3 位上。

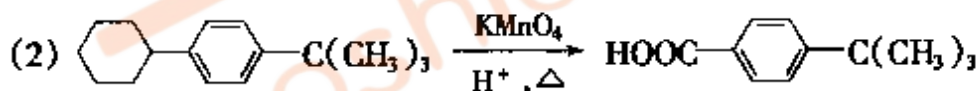
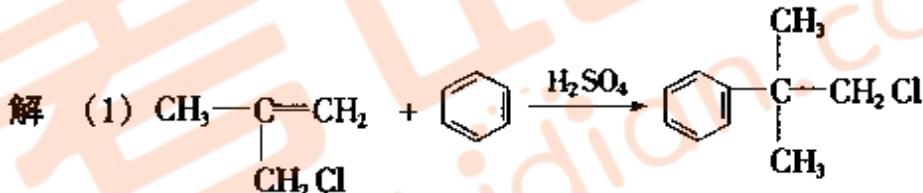
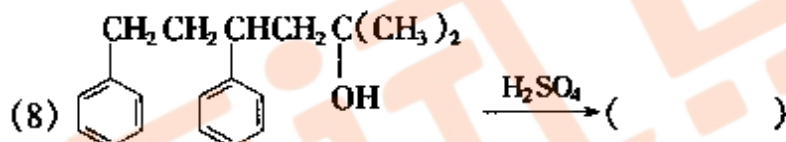
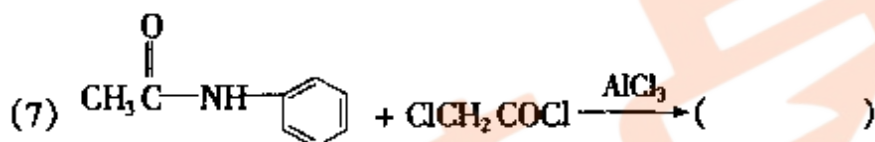
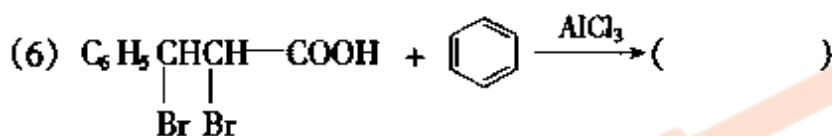
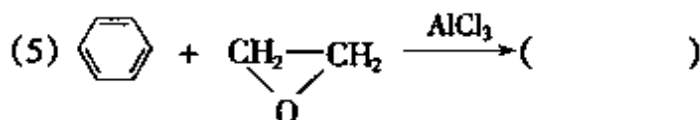
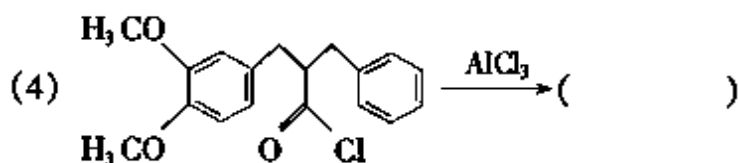
因为:  两个环分别有 6 个电子,是典型的非苯

芳烃,有芳香性。五元环上显负电性,易受亲电试剂进攻。进攻发生在 1,3 位上时,可形成较稳定的中间体:

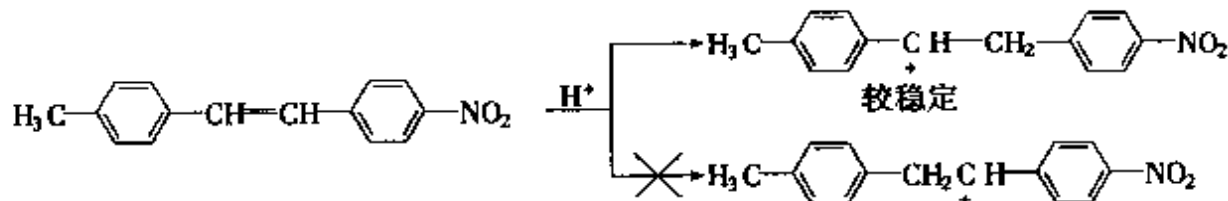
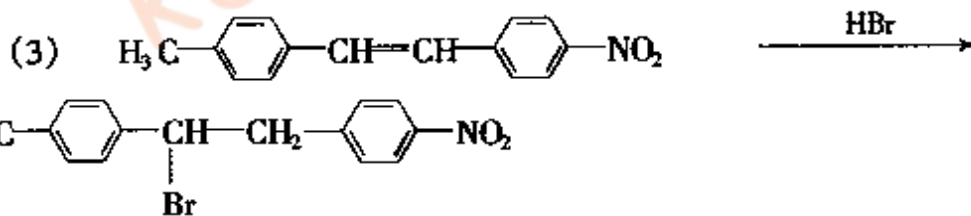


【例 6】 写出下列反应的主要产物:

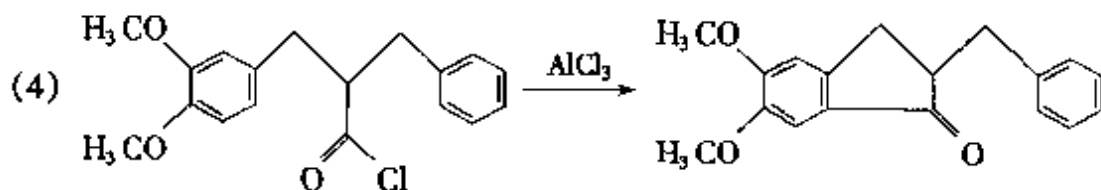




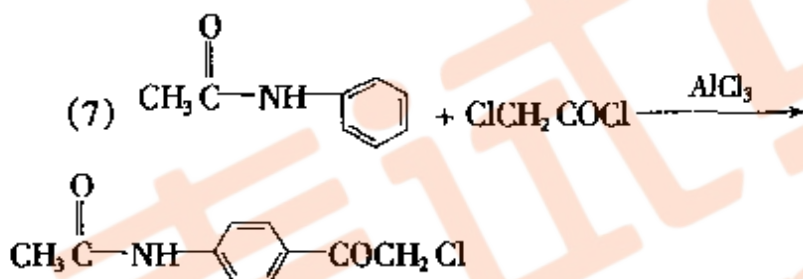
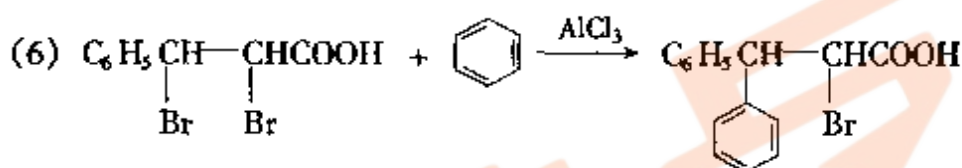
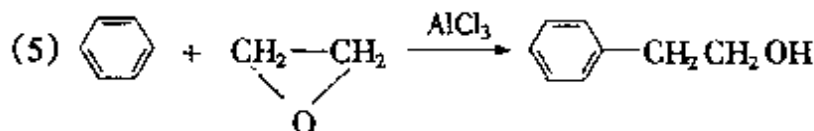
(含 α -H 的烷基苯, 不管链多长, 都氧化为 $-\text{COOH}$)



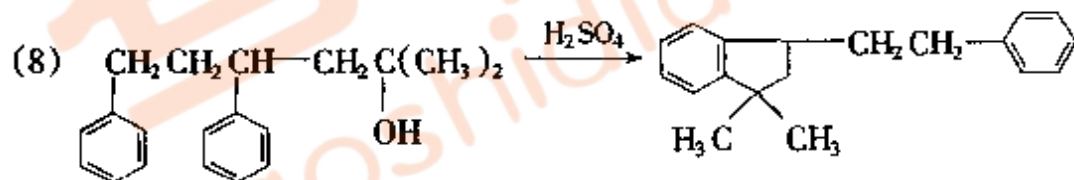
●有机化学学习指导及考研试题精解



(电子云密度大的苯环上较易发生亲电取代反应(付-克酰基化反应))

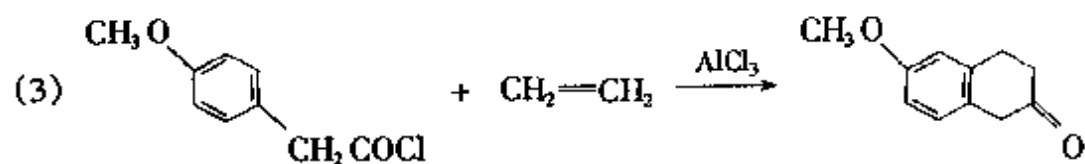
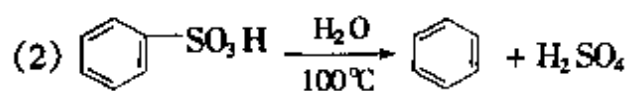
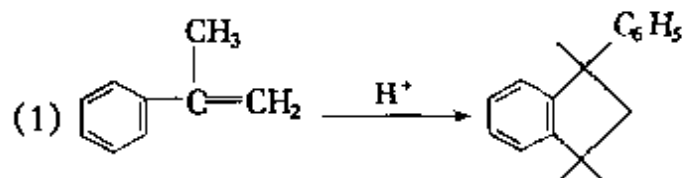


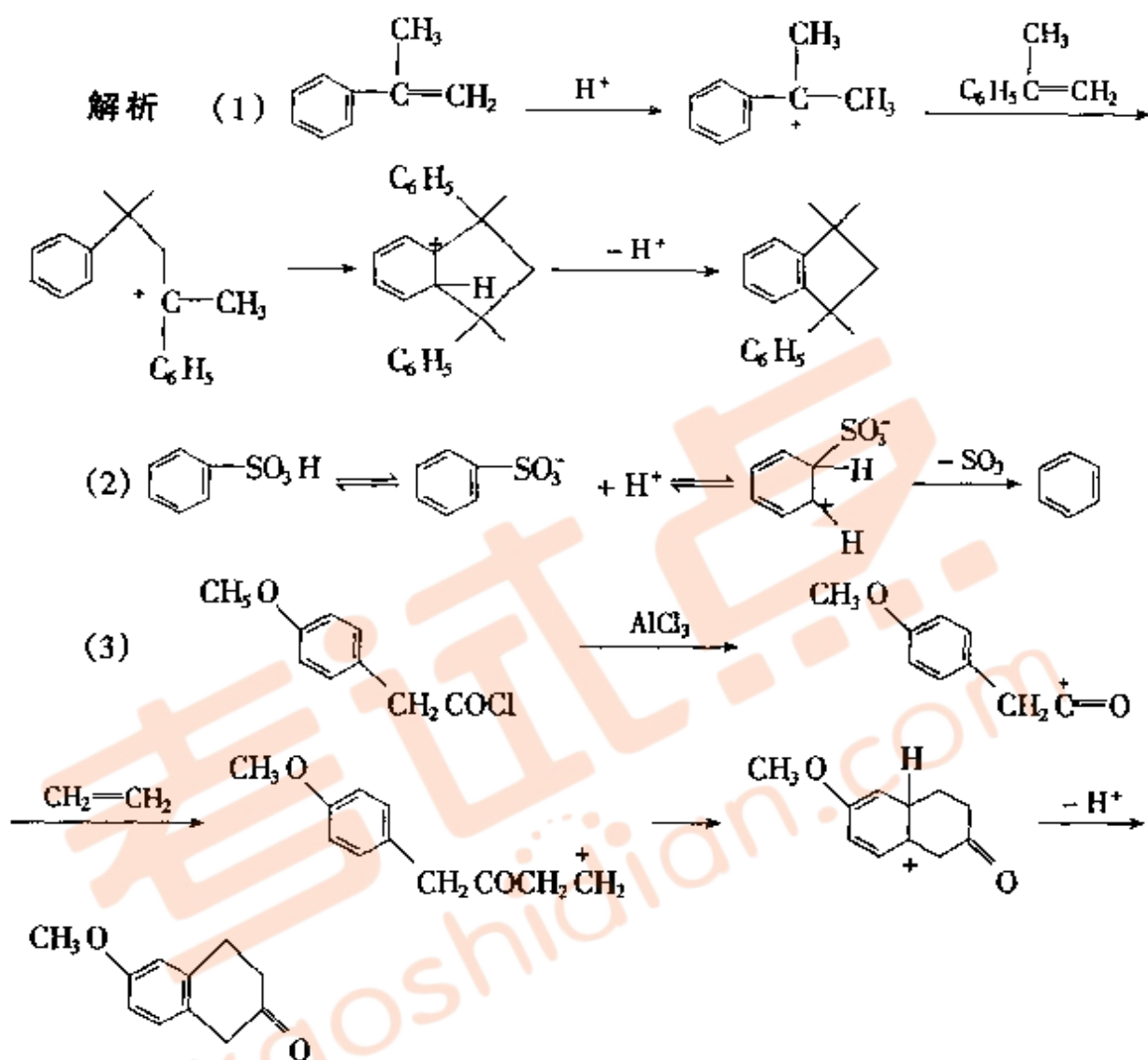
(酰氯活泼)



(分子内付-克烷基化反应,醇为烷基化试剂)

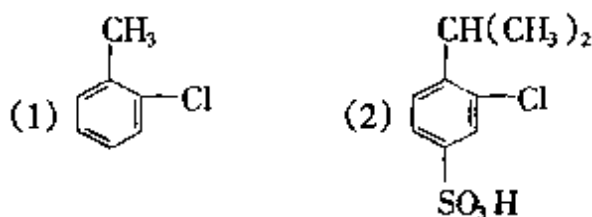
【例 7】 对下列反应提出合理的机理





碳正离子是有机化学反应中重要的活性中间体之一。在反应中,一般碳正离子可以:①重排成更稳定的碳正离子;②与负离子或其他的碱性分子结合;③消去一个氢离子形成烯烃;④与烯烃加成形成一个更大的碳正离子;⑤使芳香烃烷基化(亲电取代);⑥从烷烃中夺取一个氢负离子。

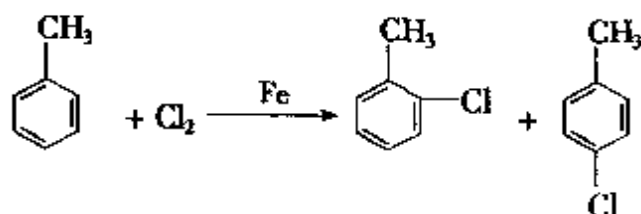
【例 8】 以苯或甲苯及 $\leq C_3$ 的烃为原料(无机试剂任选),合成下列化合物:



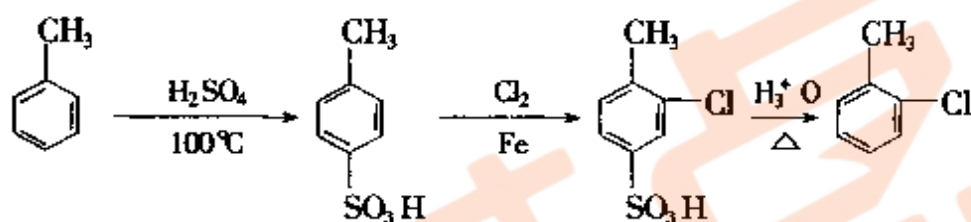
●有机化学学习指导及考研试题精解

解析

(1)方法一



方法二



方法一生成的邻位氯代甲苯和对位氯代甲苯不易分离,影响产率。

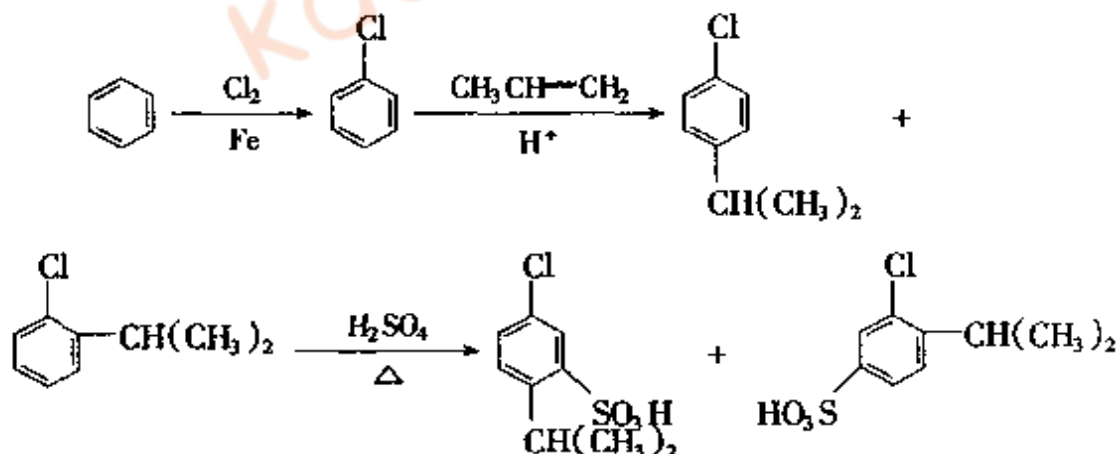
方法二利用磺化反应可逆的特点,引入 $-\text{SO}_3\text{H}$ 占用对位,使 $-\text{Cl}$ 只进入邻位,然后去掉 $-\text{SO}_3\text{H}$,产物容易分离提纯,为较佳合成路线。

(2)方法一

先磺化,后氯化,最后烷基化,由于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{Cl}$ 都使苯环钝化,因而很难烷基化,产率低。

方法二

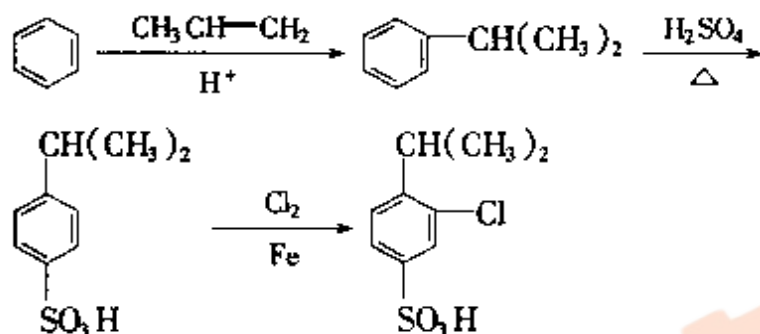
先氯化,后烷基化,最后磺化:



不足:氯代后使苯环钝化,影响烷基化;且对位烷基化产物会多于邻位产物,因而产率不高。

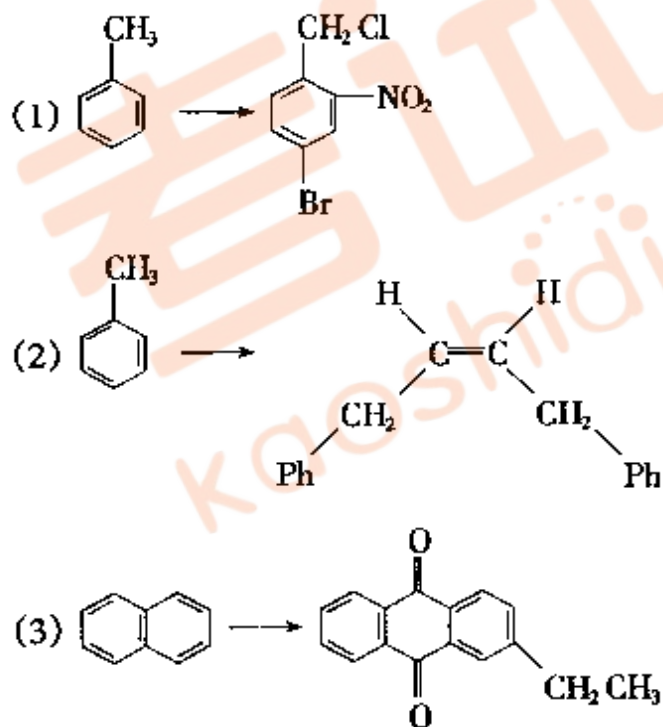
方法三

先烷基化,后磺化,最后卤代:

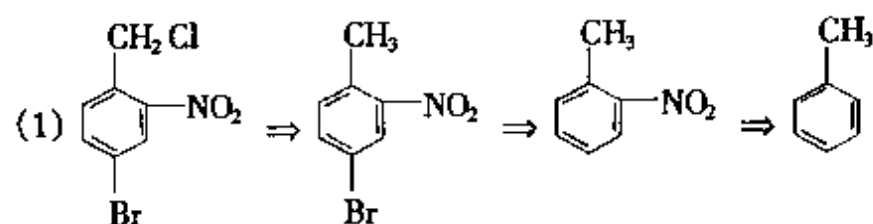


优点:磺化主要在对位,卤代主要在异丙基邻位,产率高,副产物少。因此,方法三为较佳合成路线。

【例 9】完成下列转化:

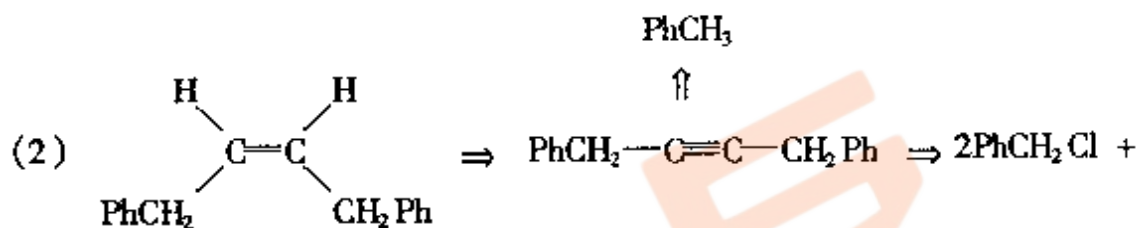
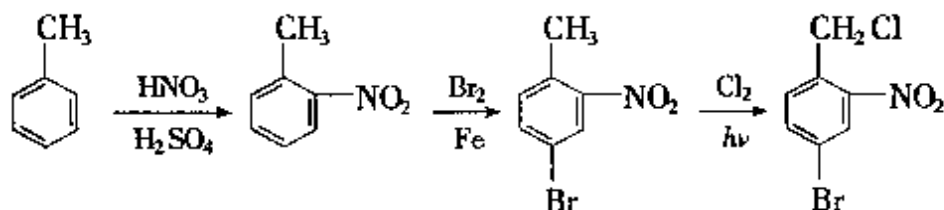


解析 采用“倒推法”完成转化。



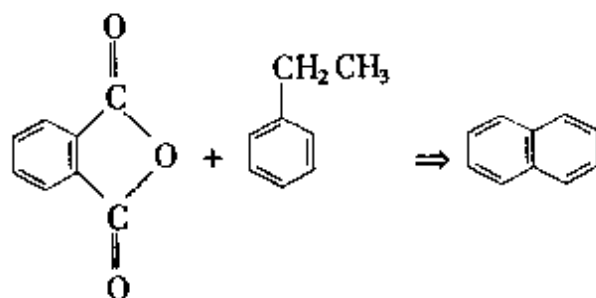
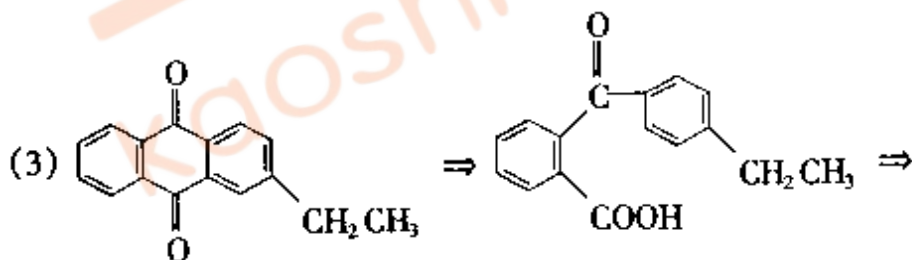
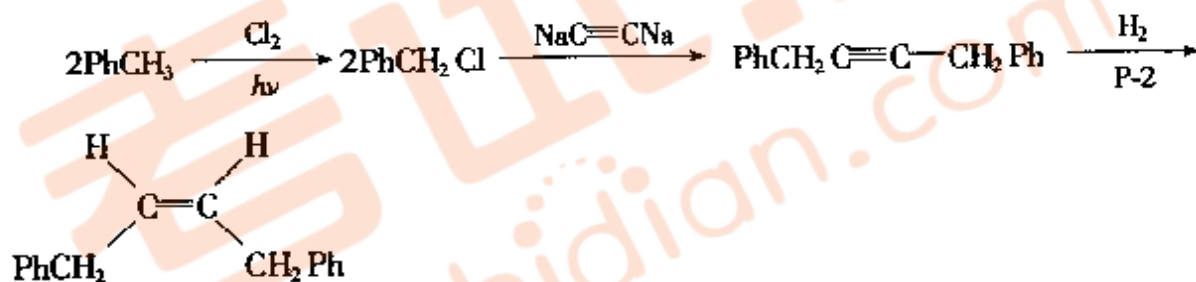
●有机化学学习指导及考研试题精解

合成

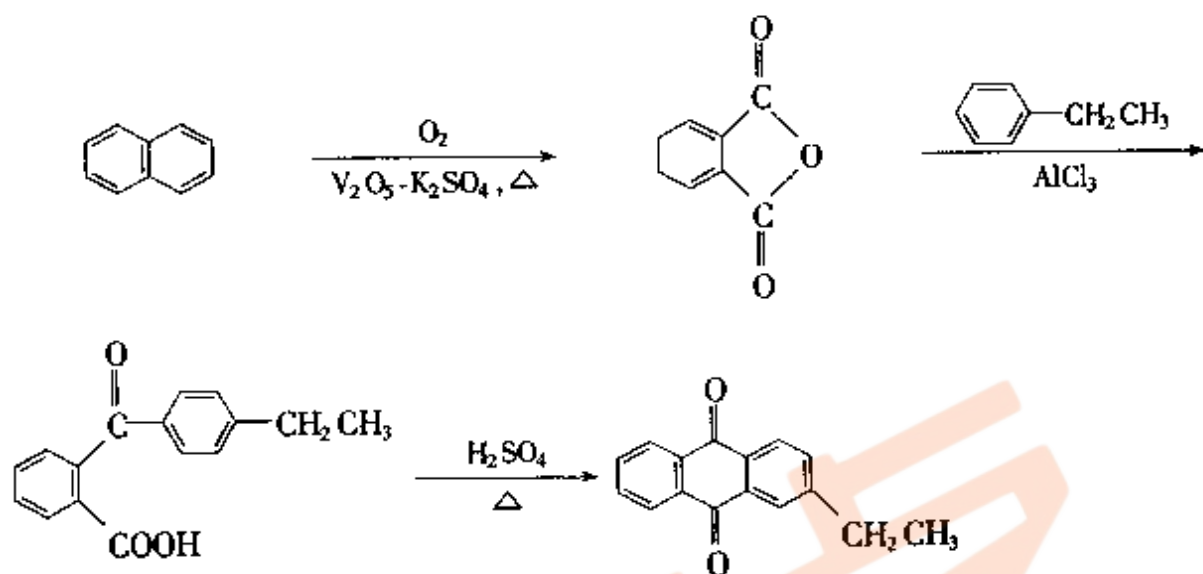


NaC≡CNa

合成

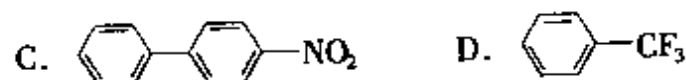
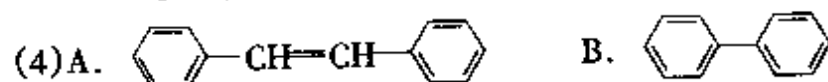
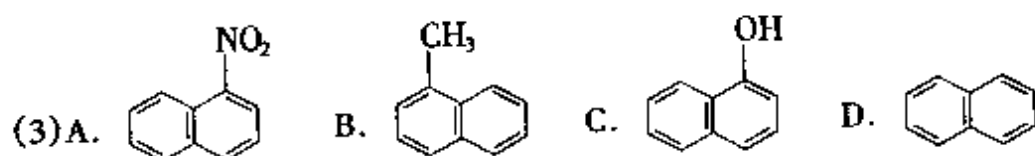
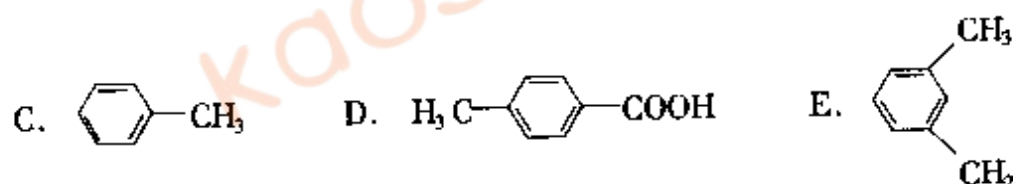
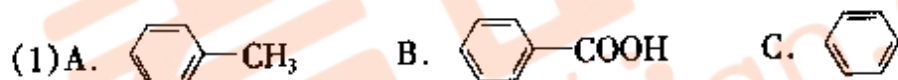


合成



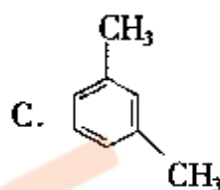
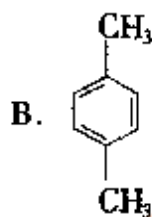
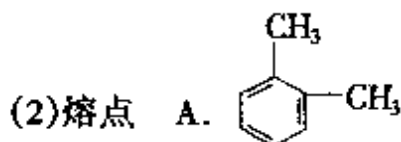
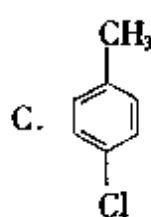
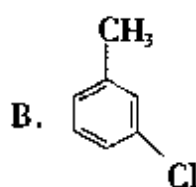
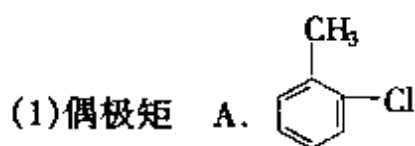
● 同步练习题 ●

6-1 把下列各组化合物按发生环上亲电取代反应的活性大小排列成序:

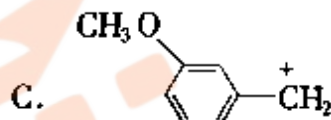
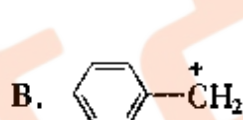
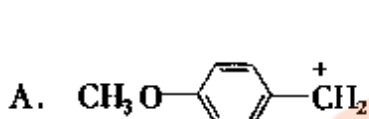


6-2 比较下列化合物的指定性质

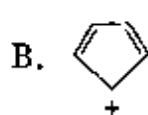
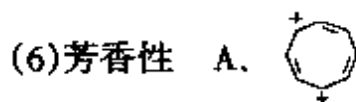
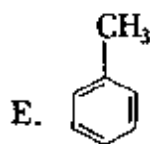
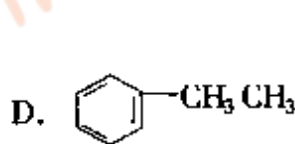
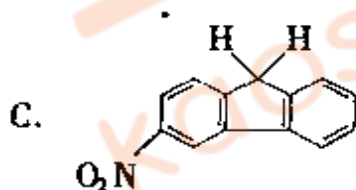
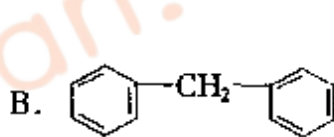
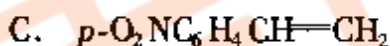
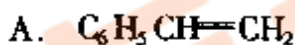
●有机化学习指导及考研试题精解



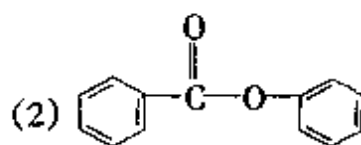
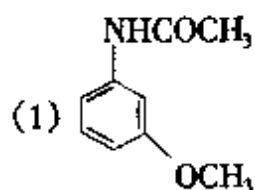
(3)碳正离子的稳定性

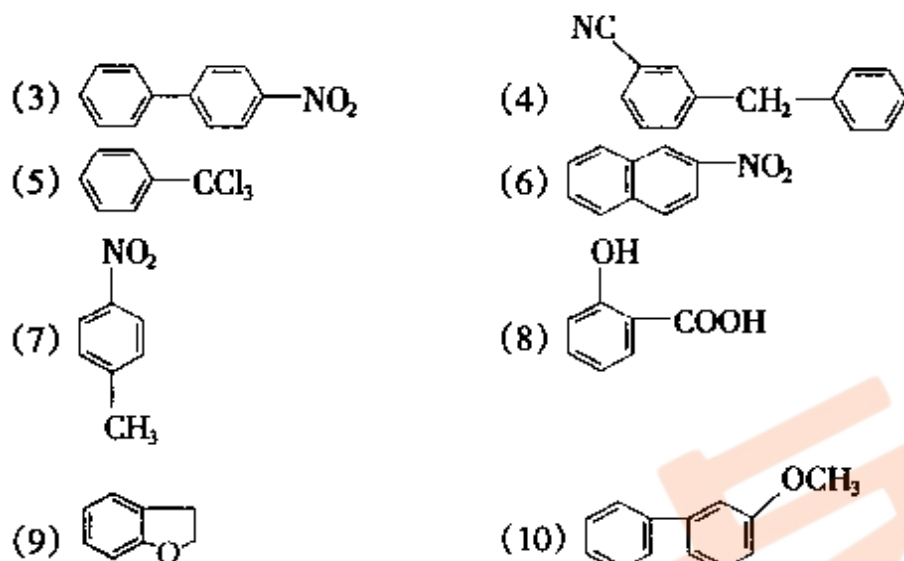


(4)与 HBr 发生亲电加成反应的反应速率

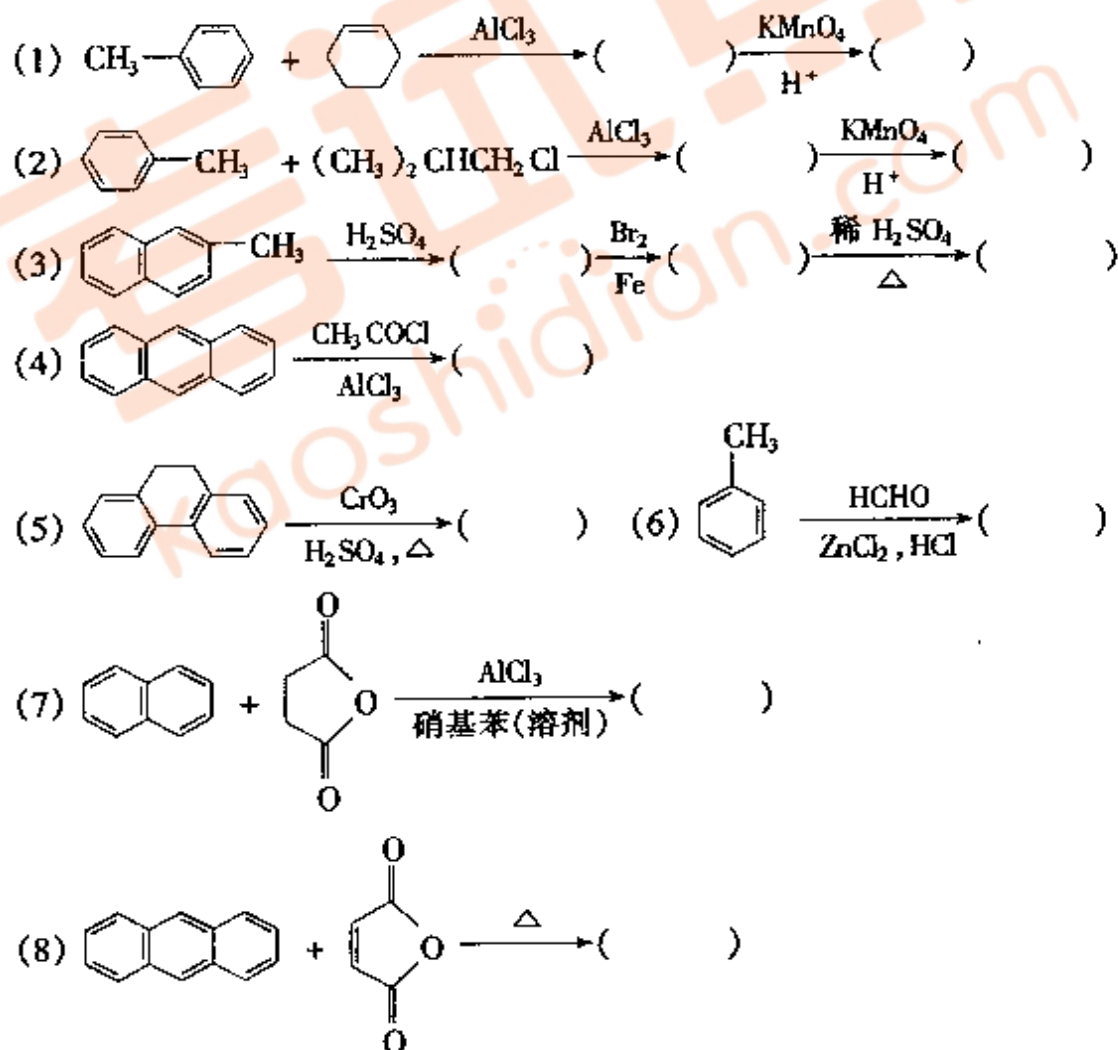


6-3 用箭头表示下列化合物在发生亲电取代反应时,亲电试剂进入环上的主要位置

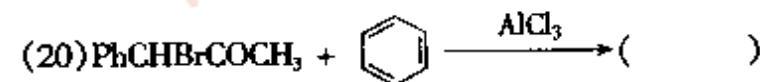
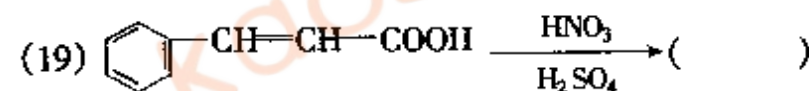
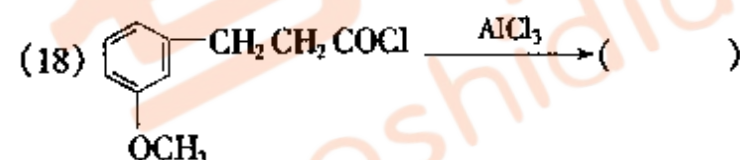
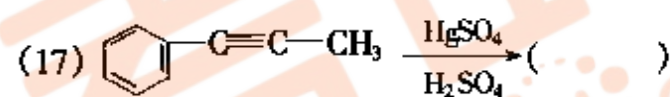
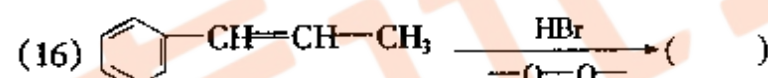
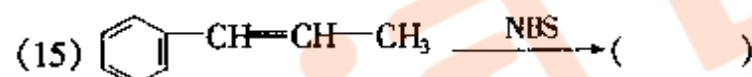
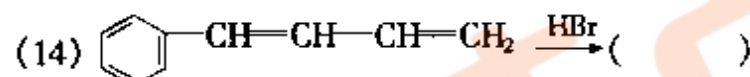
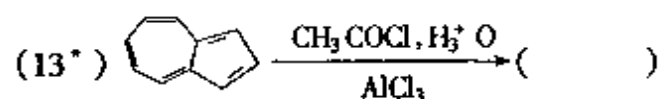
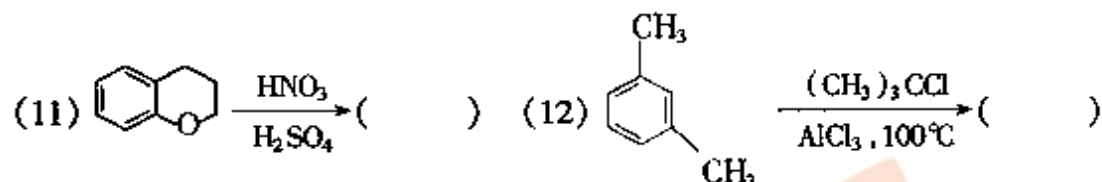
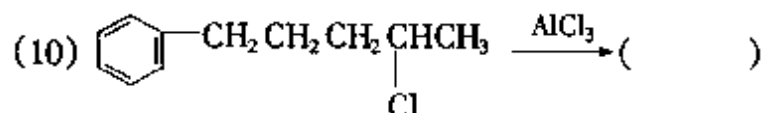
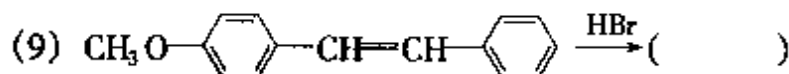




6-4 写出下列反应的主要产物

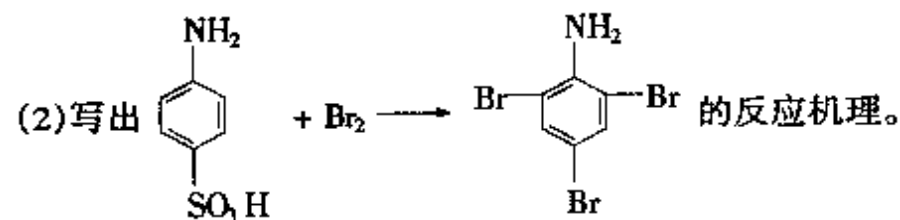


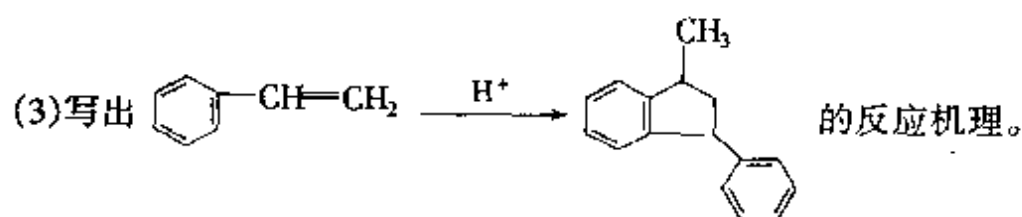
●有机化学习指导及考研试题精解



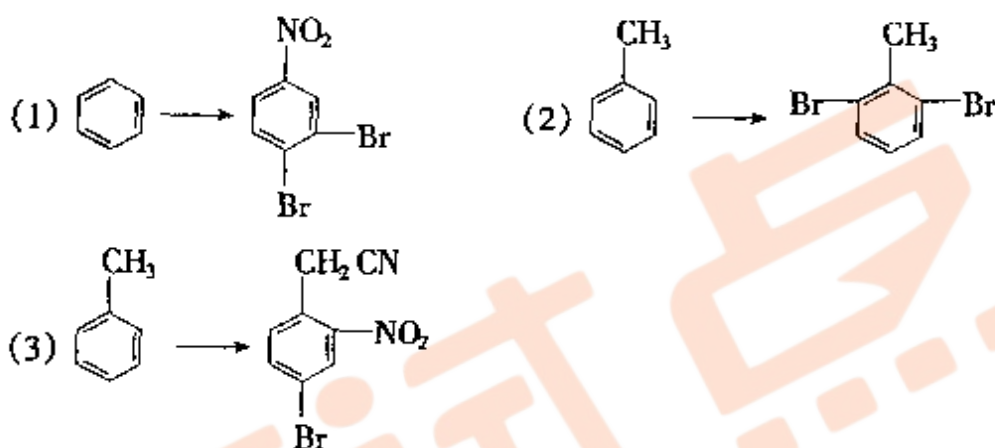
6-5 反应机理

(1) 写出 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 与溴分别在 Fe 粉催化和在光照或加热条件下的反应产物和反应机理。



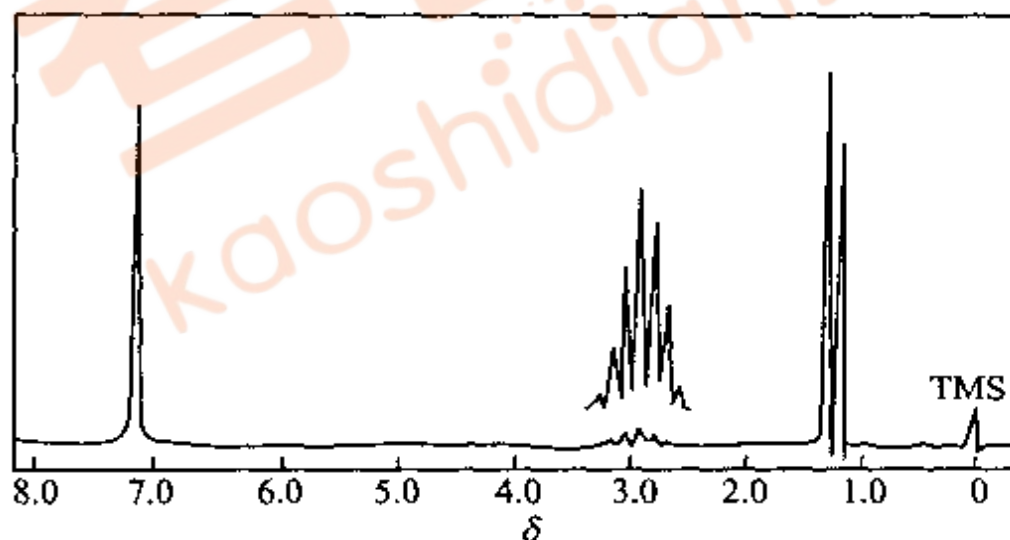


6-6 完成下列转化



6-7 推导结构

(1) 由芳烃 C_9H_{12} 的核磁共振谱, 确定该化合物的构造式。

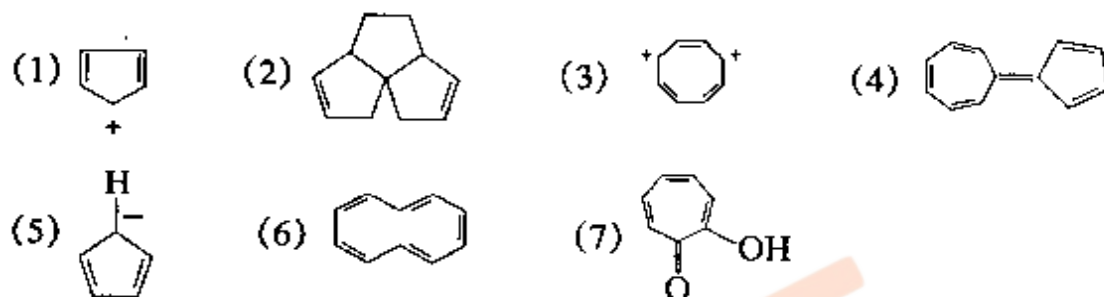


(2) 某芳烃 A (C_9H_8) 与 $Cu(NH_3)_2Cl$ 水溶液反应生成红色沉淀, 在温和条件下, A 用 Pd/C 催化加氢得 B (C_9H_{12})。B 经 $KMnO_4$ 氧化生成酸性物质 C ($C_8H_8O_4$), C 经加热失水得 D ($C_8H_4O_3$)。A 与丁二烯反应得化合物 E ($C_{13}H_{14}$), E 在 Pd/C 催化下脱氢得 2-甲基联苯。请推测 A~E 的结构式, 并写

●有机化学学习指导及考研试题精解

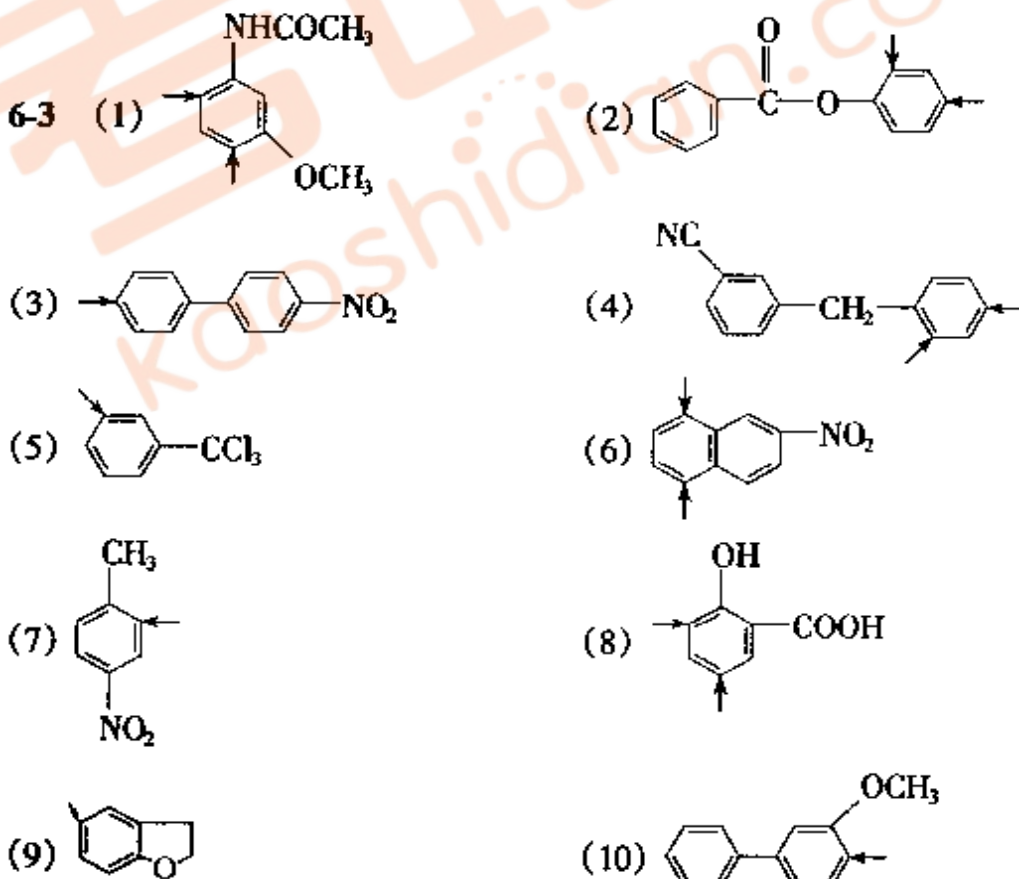
出有关反应式。

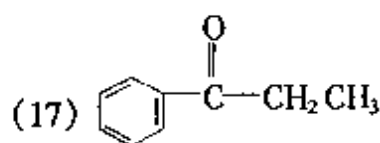
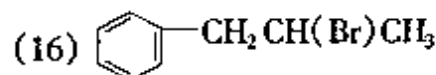
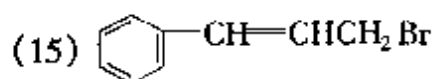
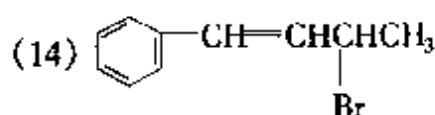
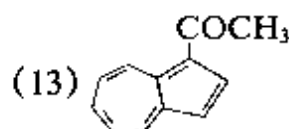
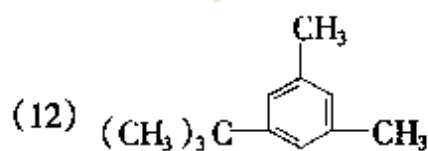
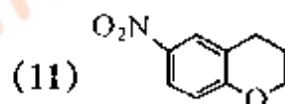
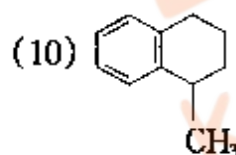
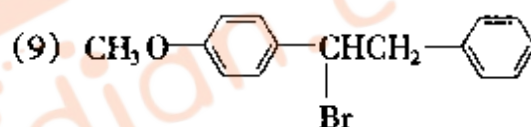
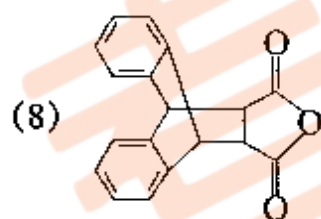
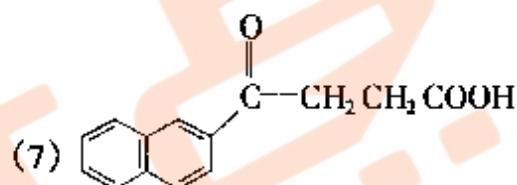
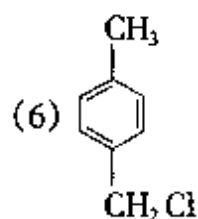
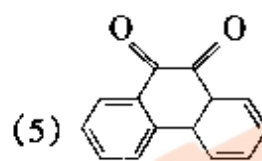
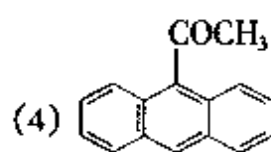
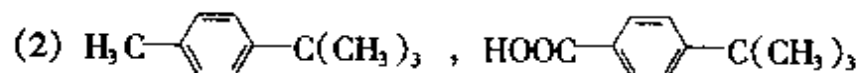
6-8 根据 Hückel 规则判断下列各化合物是否具有芳香性。



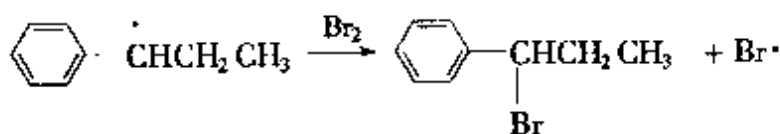
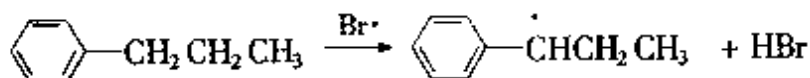
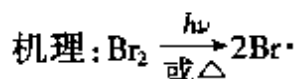
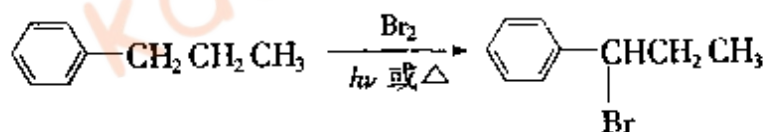
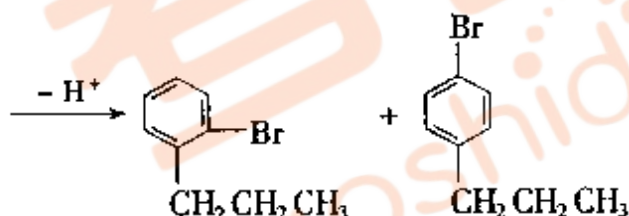
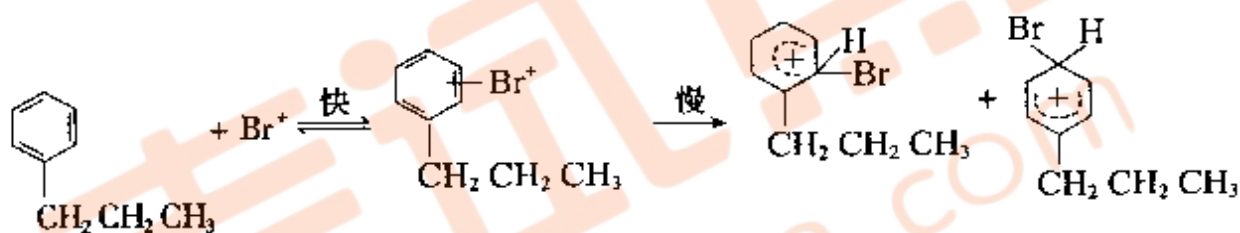
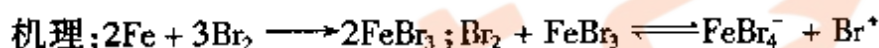
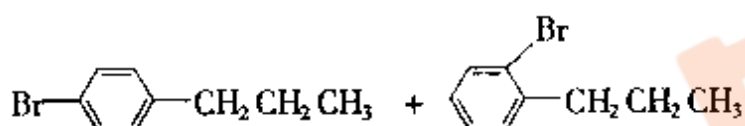
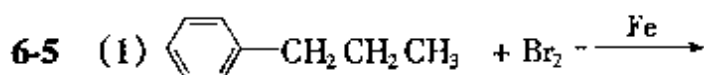
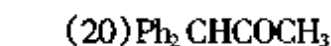
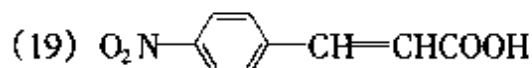
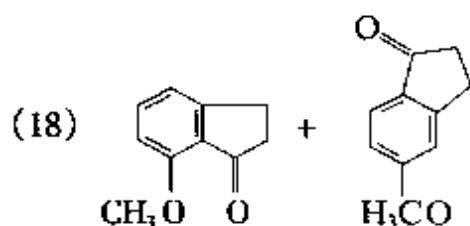
● 同步练习题参考答案 ●

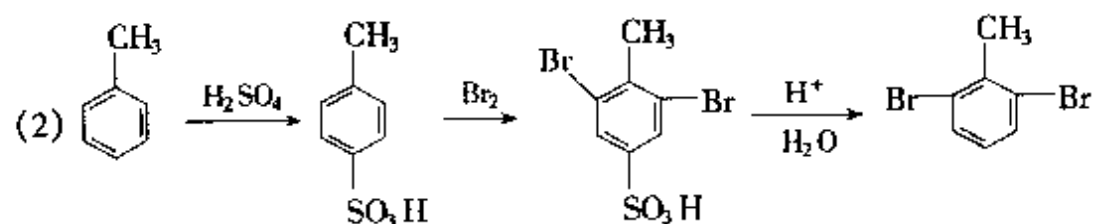
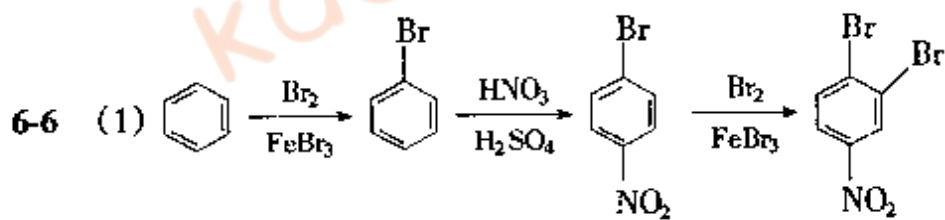
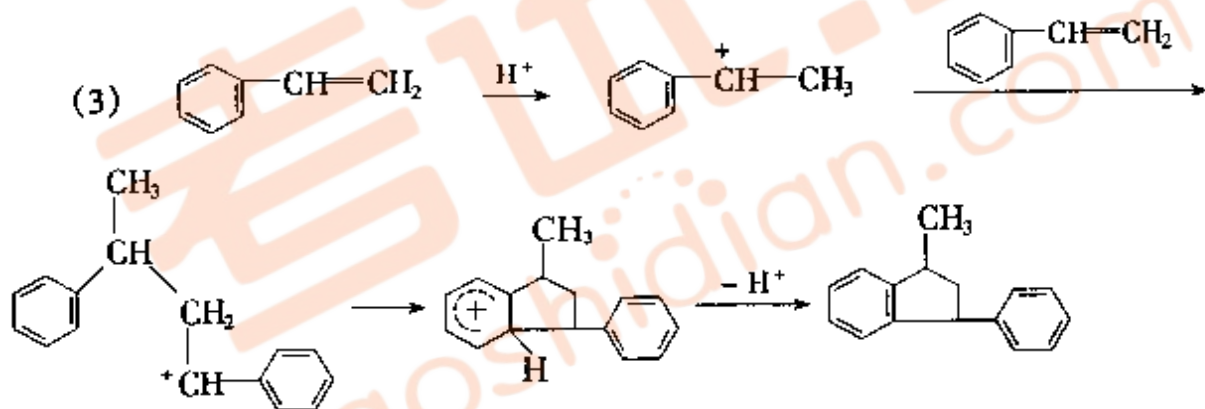
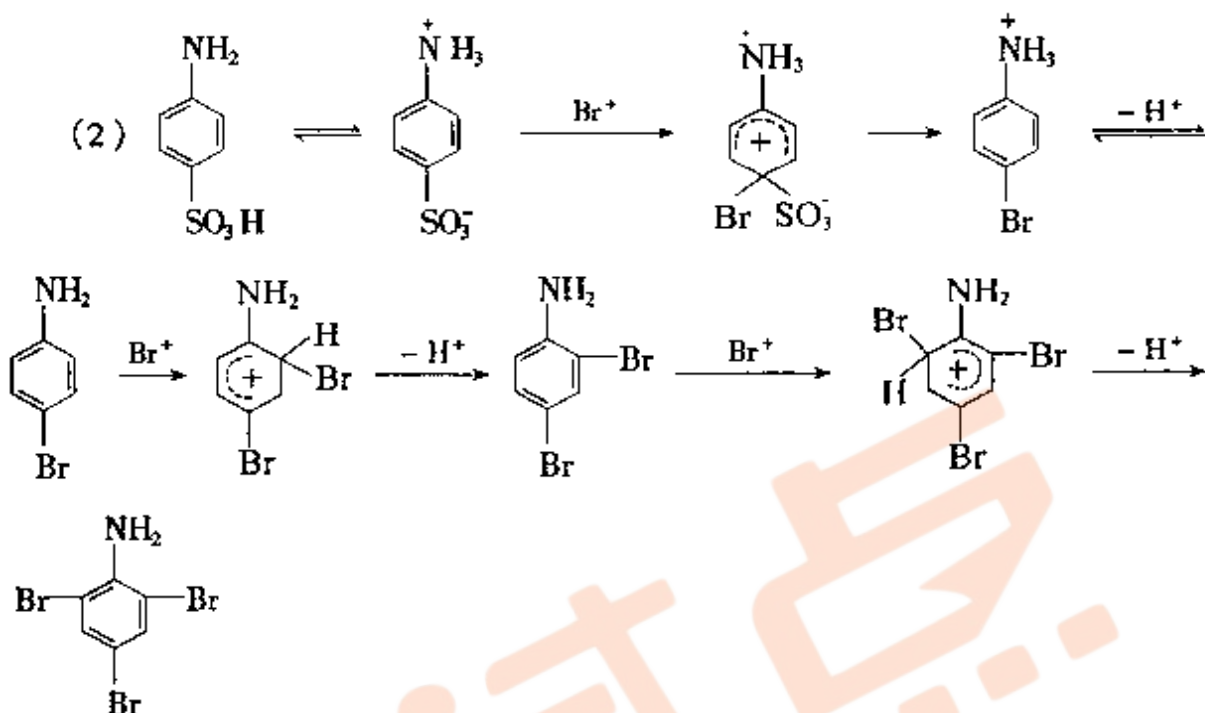
- 6-1 (1) $A > C > D > B > E$ (2) $E > A > C > D > B$
 (3) $C > B > D > A$ (4) $A > B > C > D$
 6-2 (1) $C > B > A$ (2) $B > A > C$
 (3) $A > B > C$ (4) $B > A > C$
 (5) $C > A > B > E > D$ (6) $A > B$



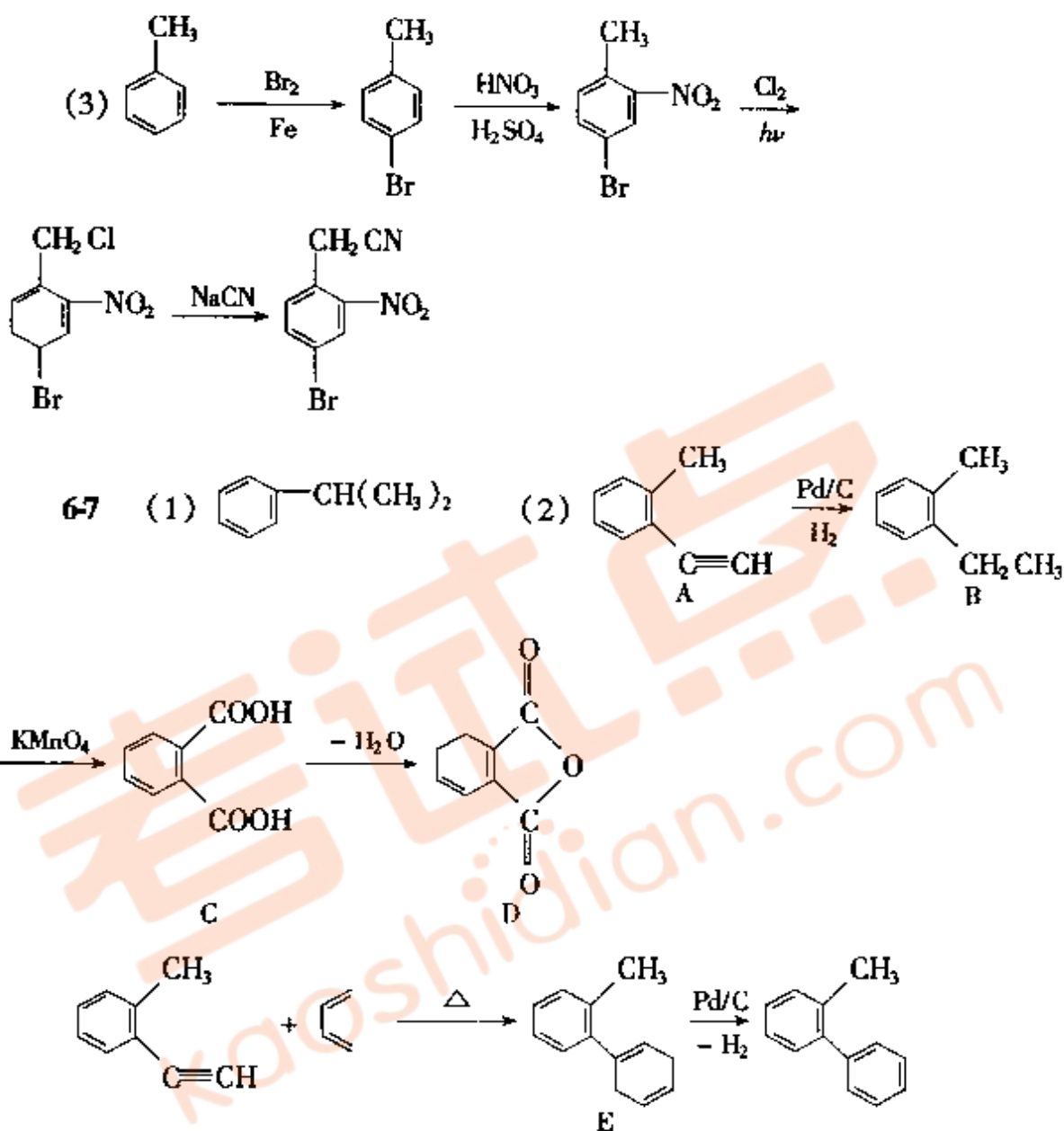


●有机化学习指导及考研试题精解





●有机化学习指导及考研试题精解



第七章 卤代烃

● 主要知识点 ●

1. 卤代烃的结构和分类

(1) 卤代烷的结构(伯、仲、叔单卤代烷烃)

(2) 烯卤和芳卤的结构

(3) 烯丙基卤和苄卤的结构

2. 卤代烃的物理性质

(1) 一卤代烷烃及二卤代苯的熔点、沸点、相对密度的变化规律。

(2) 卤代烃典型化合物的红外光谱和核磁共振波谱的特征。

3. 卤代烃的化学性质

(1) 卤代烷的亲核取代反应及反应机理(S_N1 , S_N2)。

(2) 卤代烷消除卤化氢(β -消除)的反应及其机理($E1$, $E2$)。

(3) 卤代烷的 S_N 反应和 E 反应的影响因素及规律性。

(4) 芳卤的亲核取代反应及其机理和规律。

(5) 苯炔和二氯卡宾的生成与应用。

(6) 卤代烃的还原反应

(7) 卤代烃与金属的反应(Li 、 Na 、 Mg 、 Zn 、 Al 等)

● 有机化学学习指导及考研试题精解

(8) RMgX 的反应与应用

(9) 芳卤的环上亲电取代反应

4. 卤烃的制法

● 重点内容概要 ●

一、卤代烃的结构

1. 卤代烷烃 (R-X)

在卤代烷中,极性的碳卤键(C-X)是其结构特征,卤素(-X)的-I作用使 $\alpha\text{-C}$ 呈缺电子性,而-I作用传递又使 $\alpha\text{-H}$ 和 $\beta\text{-H}$ 有一定的“酸性”;因此卤代烷可以进行 S_{N} 反应和 E 反应。由于 α -碳的级别不同,有伯、仲、叔卤代烷之分。

2. 烯卤、芳卤

卤素连在不饱和碳上,形成烯卤或芳卤。其结构特征是: $\text{C}=\text{C}-\text{X}$;

即存在卤原子与双键之间的 $\text{p}-\pi$ 共轭体系。卤素的-I作用使双键的电子密度下降,卤素的 $+\text{C}$ 作用使 π 键极化并使 C-X 键强度增加。因此,烯卤中 C-X 键和 $\text{C}=\text{C}$ 键的反应活性不如卤烷和烯烃。

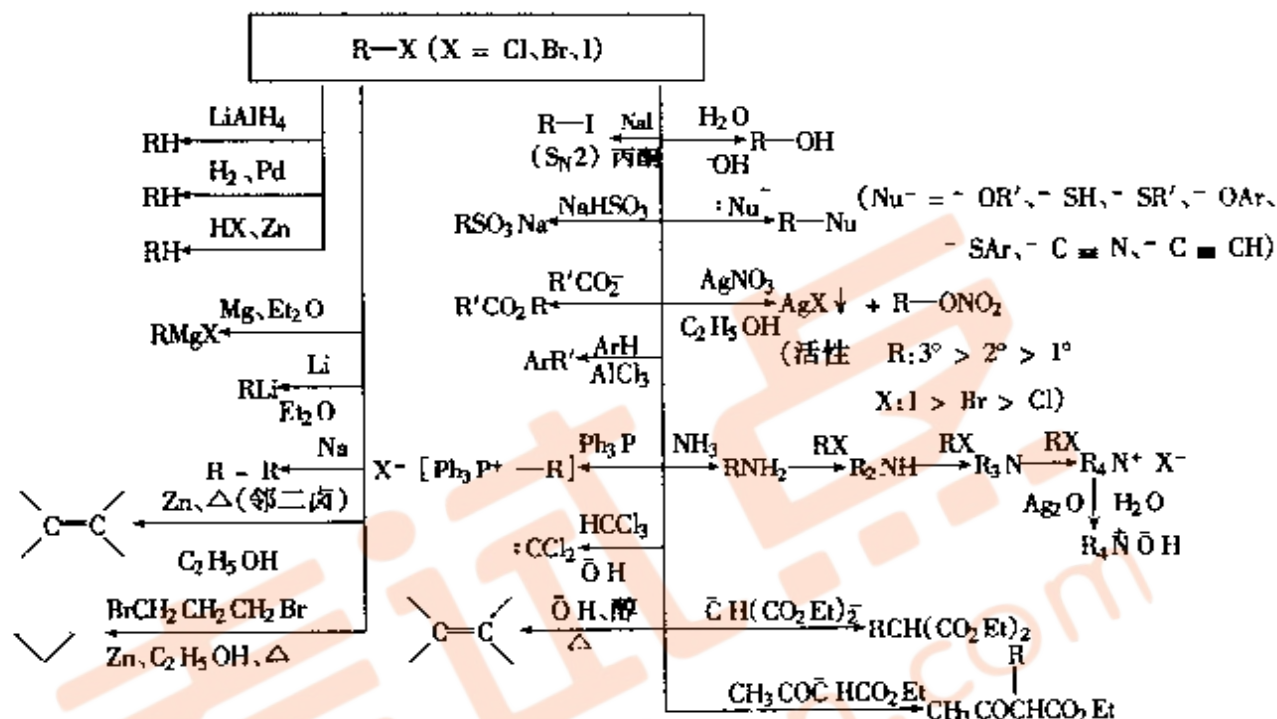
3. 烯丙基卤和苄卤

在烯丙基卤和苄卤中,碳碳双键和卤素之间相隔一个饱和碳原子,结构

特征是: $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$ 。双键的影响,使卤素原子有很高的化学反应活性,

容易发生亲核取代反应和消除反应。

二、卤代烃的化学性质

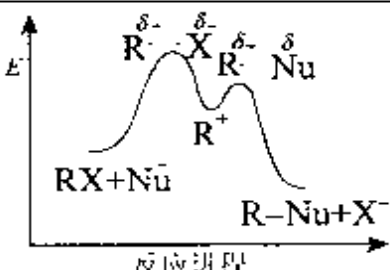
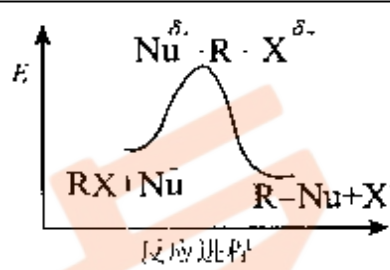


1. $\text{S}_\text{N}1$ 与 $\text{S}_\text{N}2$ 反应的对比

	$\text{S}_\text{N}1$	$\text{S}_\text{N}2$
反应机理	$\text{R-X} \xrightleftharpoons{\text{慢}} \text{R}^+ + \text{X}^-$ $\text{R}^+ + \text{Nu}^- \rightarrow \text{R-Nu}$ 两步反应	$\text{Nu}^- + \text{R-X} \rightarrow \left[\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \\ \text{Nu} \cdots \text{C} \cdots \text{X} \end{array} \right]$ \downarrow $\text{Nu-R} + \text{X}^-$ 一步反应
动力学	$v = k[\text{R-X}]$ 一级反应(单分子)	$v = k[\text{R-X}][\text{Nu}^-]$ 二级反应(双分子)
立体化学	产物通常为外消旋体(C^+ 为平面构型, 发生外消旋化反应)	产物通常为构型转化(Nu^- 从 C-X 的 X^- 离去反方向攻击中心碳发生瓦尔登翻转)

● 有机化学习指导及考研试题精解

(续表)

	S_N1	S_N2
R-X 的反应活性	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\text{X} \gg \text{CH}_2=\text{CHX}$ R^+ 的稳定性起决定性作用	$\text{CH}_3\text{X} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ \gg \text{CH}_2=\text{CHX}$ 反应中心碳上的立体因素起决定性作用
反应过程中能量变化曲线		
竞争反应	消除反应(E1) C^+ 重排变化	消除反应(E2)

在卤代烷的亲核取代反应中, RX 的结构是决定反应机理取向主要因素, 一般地:

RX 结构	R_3CX	R_2CHX	RCH_2X	CH_3X
S_N 反应取向	S_N1	S_N1, S_N2	S_N2	S_N2

卤代烷的结构也是影响 S_N 反应速率的重要因素。一般情况下有:

S_N1 反应速率 $3^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX} > 1^\circ\text{RX} > \text{CH}_3\text{X}$

S_N2 反应速率 $3^\circ\text{RX} < 2^\circ\text{RX} < 1^\circ\text{RX} < \text{CH}_3\text{X}$

综合结果有:

S_N 反应速率 $\text{CH}_3\text{X} > 1^\circ\text{RX} > 2^\circ\text{RX} < 3^\circ\text{RX}$

其他影响 S_N 反应速率的因素主要是离去基的性质, 亲核试剂的性质, 溶剂的性质等。在卤代烷中卤负离子的离去性越强 (C-X 键变形性越大) 对 S_N1 反应越有利; 亲核试剂的亲核性越强 (Nu^- 或 Nu^\ominus 的给电子性强), 对 S_N2 反应越有利。在极性溶剂中, S_N1 速率增加; 而对 S_N2 反应来讲, 质子性溶剂的极性增加, 采用 Nu^- 时, 速率有下降, 采用 Nu^\ominus 时, 速率有增加; 在非质子极性溶剂中, 使用 Nu^- 时, 速率显著增加。

2. E1 与 E2 反应的对比

	E1	E2
反应机理	<p>两步反应</p>	<p>一步反应</p>
动力学	$v = k[RX]$ 一级反应(单分子)	$v = k[RX][B^-]$ 二级反应(双分子)
立体化学	非立体专一性的	发生变化的 $\beta C-H$ 键和 $\alpha C-X$ 键应共平面,以反式消除为有利
R - X 的反应活性	$3^\circ RX > 2^\circ RX > 1^\circ RX$ (要求有适于形成 R^+ 的条件)	$3^\circ RX > 2^\circ RX > 1^\circ RX$ (要求有适于反式消除的条件)
反应控制步骤的过渡态		
竞争反应	S_N1 反应和 C^+ 的重排变化	S_N2 反应

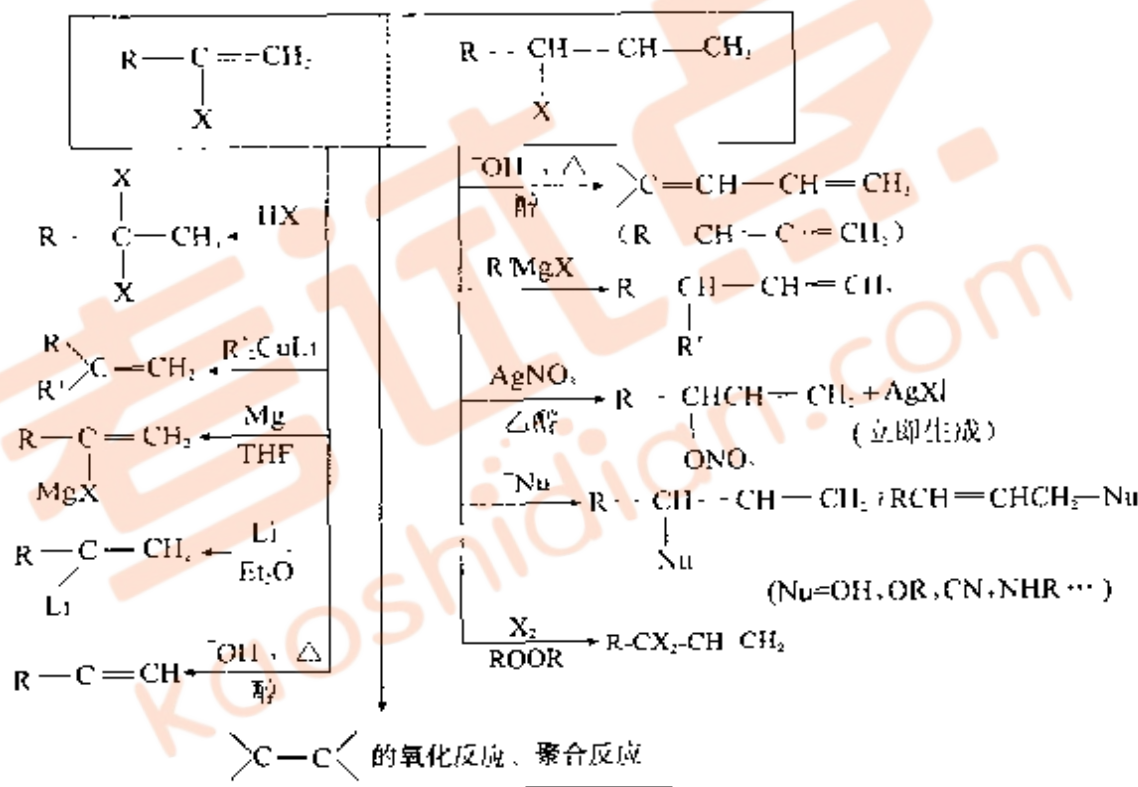
在卤代烃的 β -消除反应中,除了 R-的结构之外,离去基的碱性大小、攻击 β -H 的碱的性质、溶剂条件等也影响着消除反应机理和反应速率。离去基 X^- 的碱性小有利于 E1 和 E2 机理。当所用碱 B^- 的强度较小,浓度较低,溶剂的极性较强时, $3^\circ RX$ 较易按 E1 机理反应;当所用碱 B^- 的强度较大、浓度较高,溶剂的极性较弱时,卤代烃一般按 E2 机理发生 β -消除反应。

需要注意的是:①叔卤代烃在较大浓度 Na^+ 的作用下一般为 E2 反应。②卤代烃的 β -H 的酸性增强时对 E_2 反应有利。③由于在 E2 反应中过渡态时负电荷有较高分散状态,溶剂以较弱极性的醇有利(对强碱的溶解性也好)。④消除产物为烯烃,反应为吸热,故反应进行时应给以能量补充——加热。

●有机化学习指导及考研试题精解

⑤在 E2 反应中,以反式消除 HX 为有利,当只能按顺式消除 HX 时,生成的烯烃为顺式的。⑥2-位取代的仲卤代烷发生 E2 消除时,产物可有两种取向,一般以生成内烯烃为主,且以反式为稳定;当碱的体积很大,碱性较强,而且卤代烷 3-位碳上的 β -H 受空间障碍不易被碱攻击时,产物以生成端烯烃为主。⑦桥头碳上连有卤原子的叔卤代烃通常条件下不发生消除反应,而且取代反应(S_N1 和 S_N2)也很难进行(如:与 $AgNO_3$ 长时间作用无明显反应现象)。

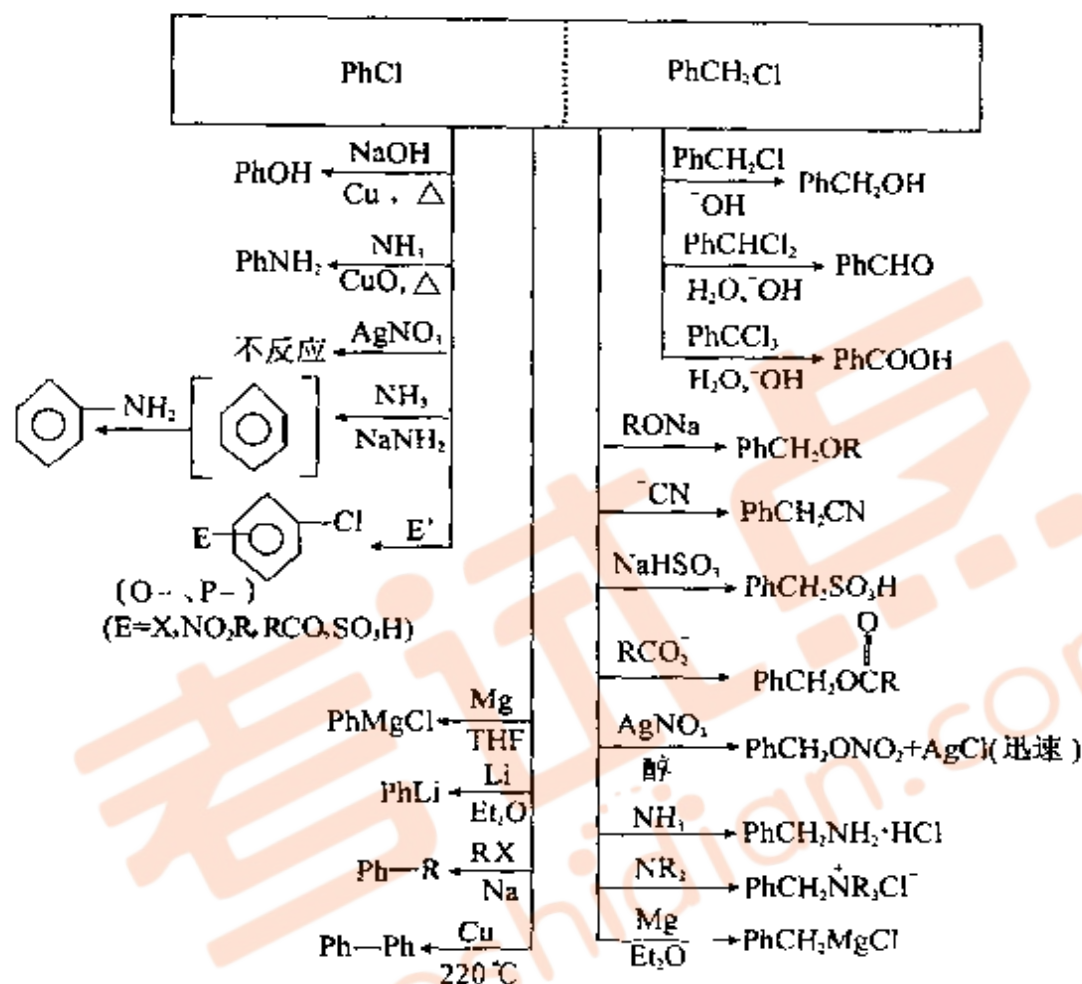
三、卤代烯烃的化学性质



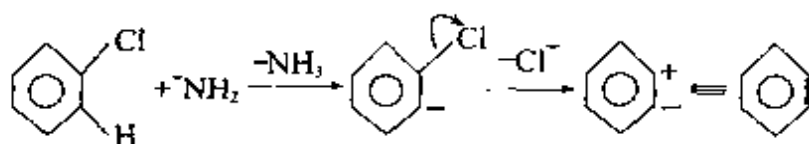
(1)在烯卤中, X—与 >C=C< 之间的 p- π 共轭作用导致 X—不易离去;而且 X—的 -I 效应使 C=C 上的亲电加成反应活性也降低,但 sp^2 C—H 键极性增强,在强碱作用下烯卤脱 HX 生成炔烃。

(2)在烯丙基卤中,由于在反应中生成的过渡态或中间体的稳定性好,所以卤原子的离去活性很高,容易在 Nu 的作用下发生 S_N2 和 S_N1 反应,且常常生成烯丙基重排产物。在消除反应中,通常以生成共轭二烯为主。

四、卤代芳烃的化学性质



芳卤(ArCl)的亲核取代反应活性较低,当 Ar 上有吸电子基时,卤负离子的离去活性增加, S_N 反应可顺利进行。卤代苯与 NaNH₂/NH₃ (1)作用生成苯胺是苯炔机理;即:消除-加成机理。苯炔是高活性的反应中间体,其生成过程与反式 1-氯丙烯顺式消除卤化氢生成炔烃相似。即:

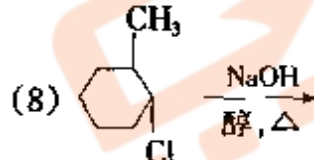
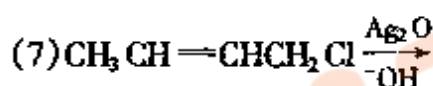
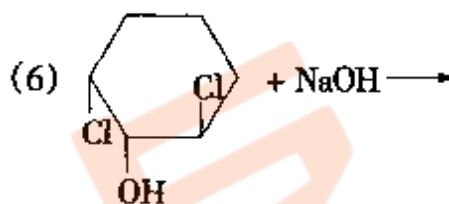
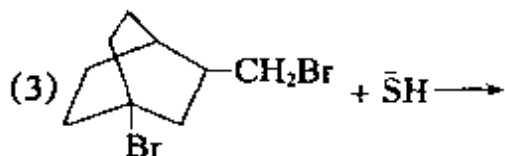
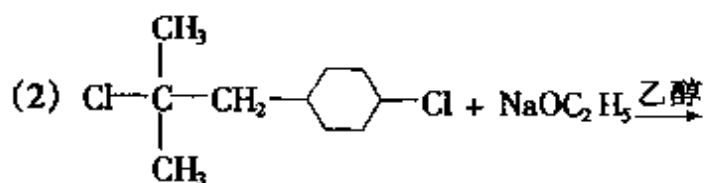


苯卤的反应活性类似于烯丙基卤;其 S_N 反应可用来合成多种化合物。卤代芳烃与金属的作用有重要的应用;如 PhMgX、PhCH₂MgX、PhLi 的生成, Wurtz-Fittig 反应和 Ullmann 反应等。

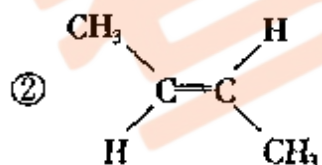
RMgX		(RLi)	
$\text{ROH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{ROMgX} \xrightarrow{[\text{O}]}$		$\text{Cyclopropane} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
$\text{R-D} \xrightarrow{\text{D}_2\text{O}}$		$\text{R'CHO} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R'CH(OH)R}$	
$\text{XMgC}\equiv\text{CR}' \xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{CR}'}$		$\text{R'COR'} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C}(\text{OH})(\text{R}')\text{R'}$	
$\text{R}_2\text{Cd} \xrightarrow{\text{CdCl}_2}$		$\text{R'CO}_2\text{R''} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}_2\text{C}(\text{OH})\text{R'}$	
$\text{R}_2\text{P} \xrightarrow{\text{PCl}_3}$		$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCO}_2\text{H}$	
$\text{R}_2\text{Sn} \xrightarrow{\text{SnCl}_4}$		$\text{R'CN}=\text{NR''} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R'CH(R)NHR''}$	
$\text{R}_2\text{Hg} \xrightarrow{\text{HgCl}_2}$		$\text{R'CN} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{R'}$	
$\text{R-C(=O)R'} \xrightarrow{\text{PhLi}} \text{PhCl}$		$\text{RCOCl} \xrightarrow{\text{低温}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{R'}$	
$\text{R-C(=O)R'} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R-CO}_2\text{Li}$		$\text{Cyclohexanone} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	
$\text{R}_2\text{CuLi} \xrightarrow{\text{CuX}}$		$\text{R'CH=CHCHX} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R'CH=CHCH(R)X}$	
$\text{Ph}_3\text{P}^-\text{C}\equiv\text{C}^- \xrightarrow{\text{PhLi}} \text{Ph}_3\text{P}^-\text{C}(\text{H})\text{C}\equiv\text{C}^-\text{X}$			
$\text{Pyridine-Li} \xrightarrow{\text{PhLi}}$			

● 典型例题 ●

$$(1) \text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{Br}}{\underset{(\text{S})}{\text{CH}}}-\text{CH}_3 \begin{cases} \xrightarrow{\text{①}^- \text{CN}} \\ \xrightarrow[\text{② 乙醇, } \Delta]{\text{NaOH}} \end{cases}$$

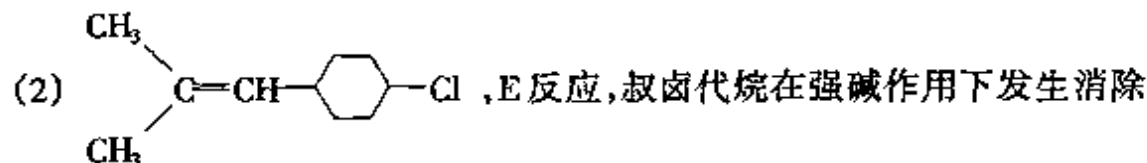
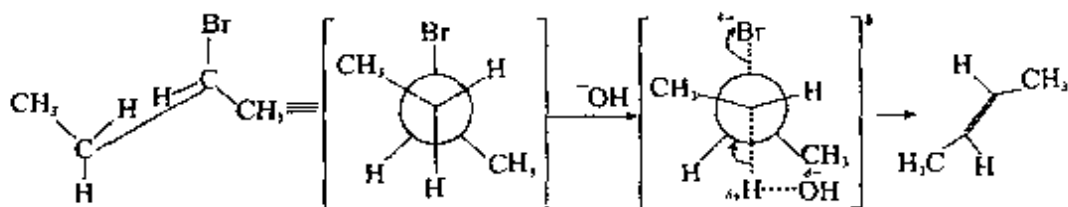


解析 (1) ① $\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ R 构型, $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 强亲核试剂对仲卤代烷发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 手性碳构型翻转。



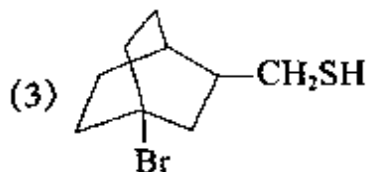
(E 式), E2 反应, 仲卤代烷在 NaOH 的醇溶液中受

热, 发生双分子消除反应, 反式消除有利, 过渡态构象稳定; 生成内烯烃以反式产物稳定性好。



X 的反应是主反应, 而仲卤烷的反应活性较小。产物以内烯烃为主。

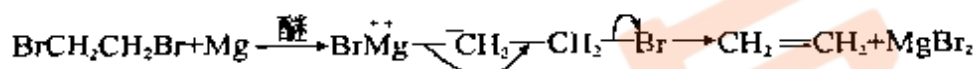
●有机化学习指导及考研试题精解




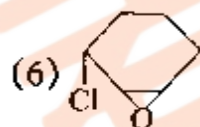
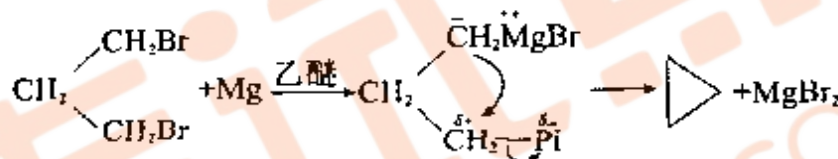
, $\text{S}_{\text{N}}2$, 伯卤代烷在较强亲核试剂的作用下发生

$\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 而桥头的叔卤代烷因刚性结构及空间障碍, 使其不能发生 $\text{S}_{\text{N}}1$ 或 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。

(4) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, E2 反应, 先生成的有机镁在分子内与邻位的卤原子发生脱 MgX_2 反应(1,2-消除)

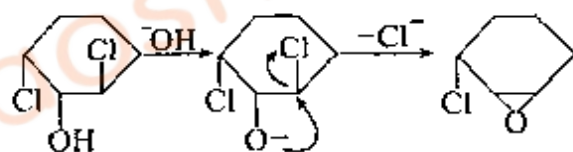


(5) , E 反应, 先生成的有机镁在分子内与相间的卤原子发生脱 MgX_2 反应(1,3-分子内消除)。



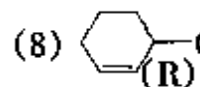
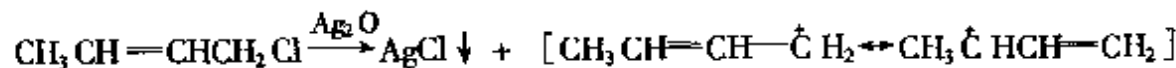
, 分子内 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应($\text{S}_{\text{N}}\text{i}$), 离去基处于进攻基团的反位时, 有

利于反应进行。

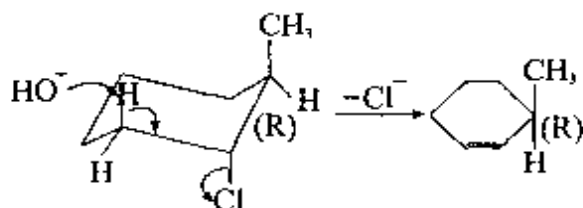


(7) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 及 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应, 先行解离生成的

伯碳烯丙位碳正离子可重排生成仲碳正离子, 结果生成两个醇。



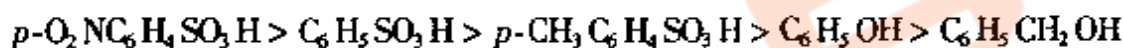
, E2 反应, 反式共平面消除 HX 是 E2 反应的立体化学特征, 反应物叔碳上的氢与 Cl 是同侧的, 不利于消去。



【例2】 试比较下面各负离子作为离去基时的离去活性次序。

- A. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ C. $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$
 D. $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ E. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}^-$

解析 离去基的离去活性越大,则其碱性应越小。以上各离去基均为负离子,它们各自的共轭酸的酸性大小次序为



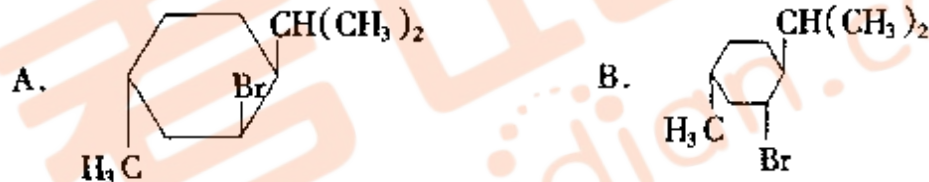
所以负离子的碱性及其离去活性次序为

碱性: $\text{D} < \text{A} < \text{C} < \text{B} < \text{E}$

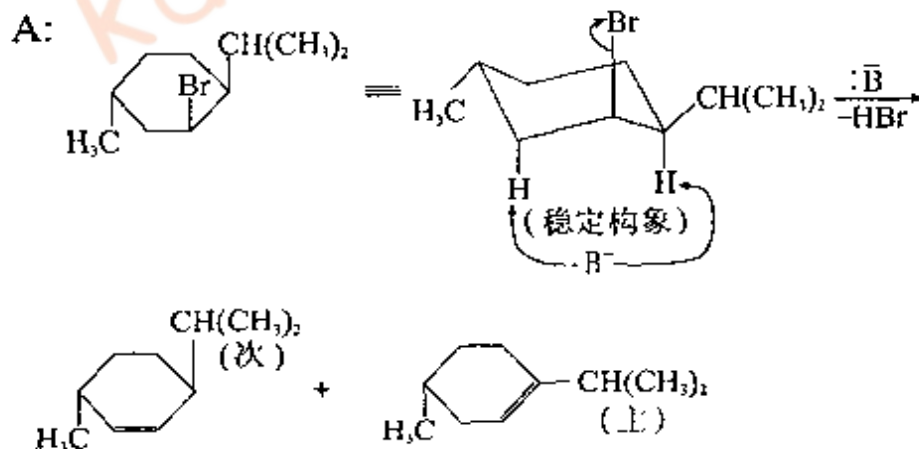
离去活性: $\text{D} > \text{A} > \text{C} > \text{B} > \text{E}$

即负电荷分散程度大者,碱性小,而离去活性大。

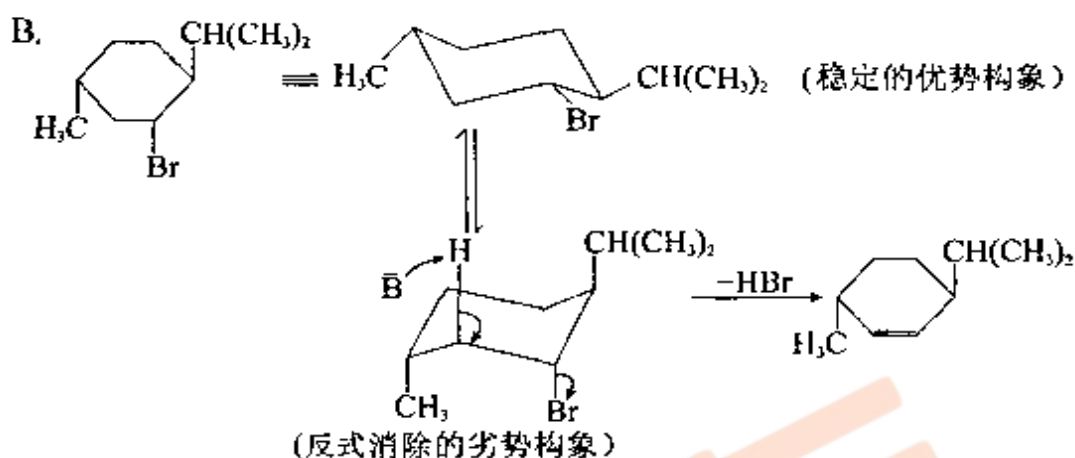
【例3】 预计下面两个化合物按 E2 反应所得产物及反应速率的大小。



解析 卤代烷(及卤代环己烷)按 E2 机理反应时,消除的 $\beta\text{-H}$ 和 $\alpha\text{-Br}$ 以处于反式共平面有利,消除反应速率大小与反应中卤代烷采取的构象优劣有关。

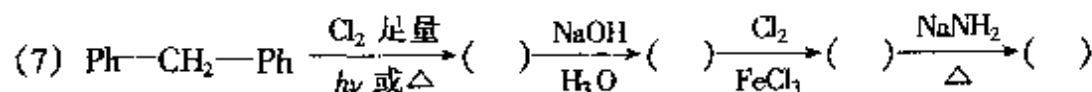
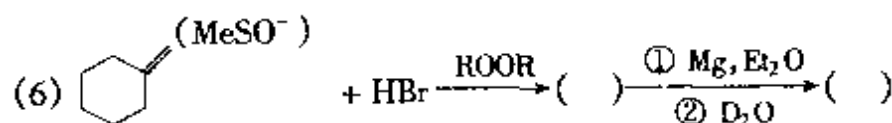
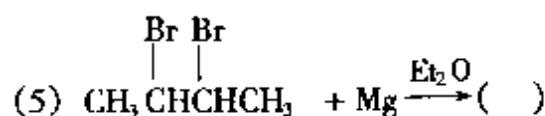
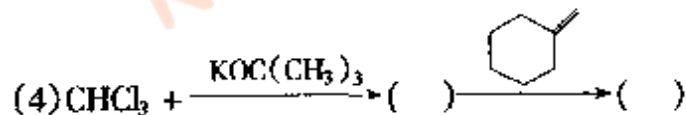
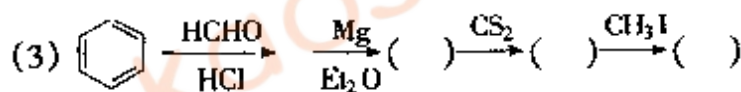
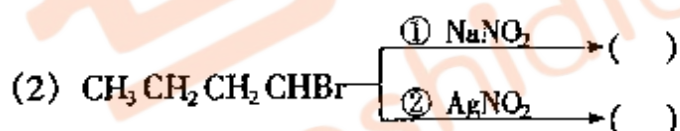
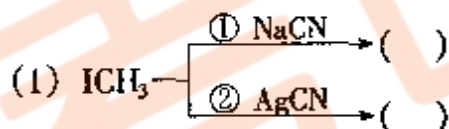


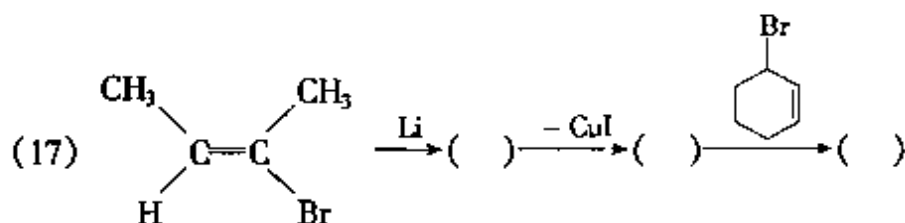
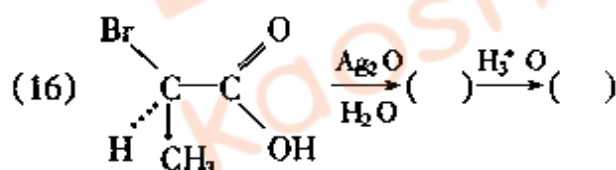
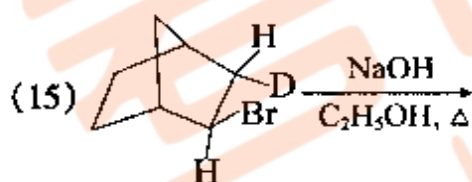
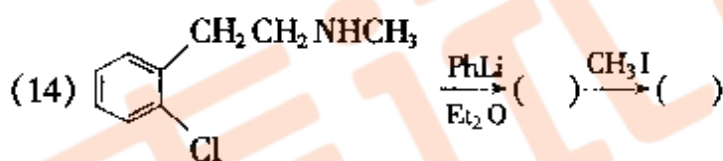
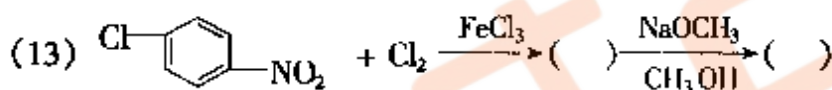
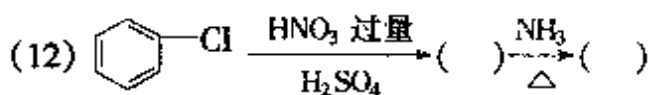
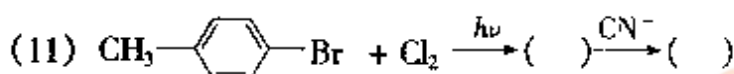
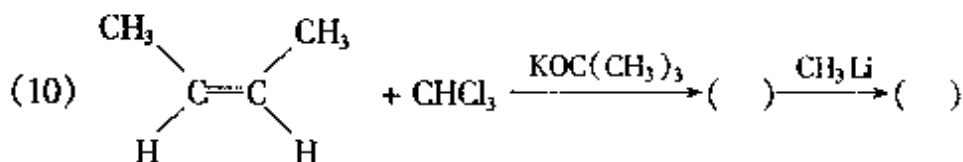
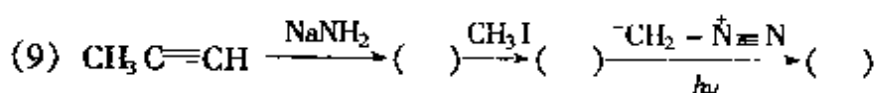
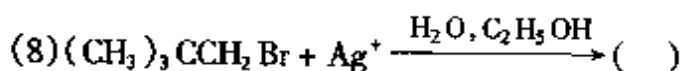
●有机化学习指导及考研试题精解



A 的反应构象中有两个 β -H 处于 Br 的反式共平面,既是稳定的构象也是消除的有利构象, β -消除速率较快而且产物有两个,以生成取代较多的烯烃为主产物。化合物 B 优势构象不是 E2 消除反应的有利构象,当翻转成消除构象时,则成为最不稳定的劣式构象,内能最大(三个较大基团都在 a 键上), β -消除反应速率较慢,而产物有一个。

【例 4】完成下列各反应或转化,写出反应产物并说明之:



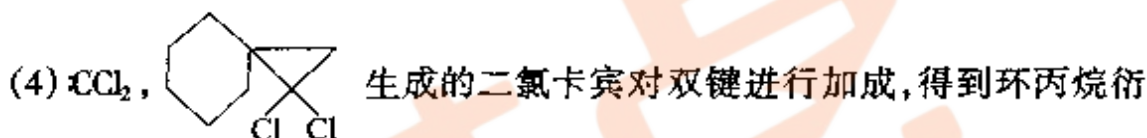
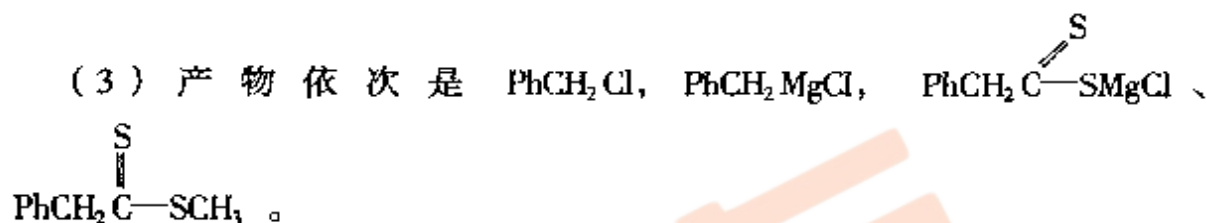
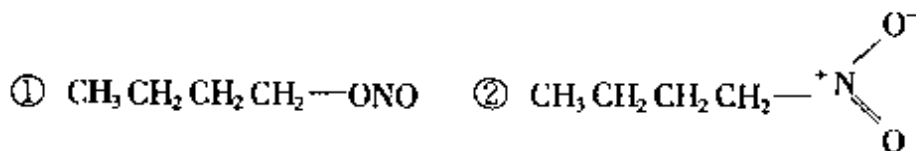


解析 (1)①的产物为 CH_3CN , ②的产物为 CH_3NC 。在 NaCN 中, 亲核中心在 $[\text{:C}\equiv\text{N:}]^-$ 中的碳原子上; 当亲核试剂为 AgCN 时, 亲核中心在 $[\text{:C}\equiv\text{N:}]^-$ 中的氮原子上。 $[\text{:}\dot{\text{C}}\equiv\text{N:}]^-$ 是一个两可亲核试剂。

(2) $[\text{NO}_2]^-$ 也是一个两可亲核试剂, 即: 在 NaNO_2 中, 亲核中心在 $^- \text{O}$ 上,

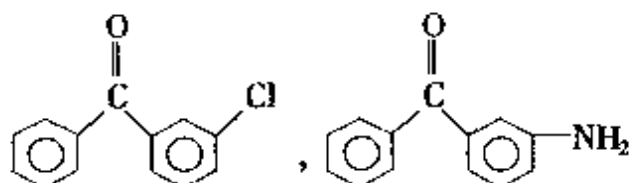
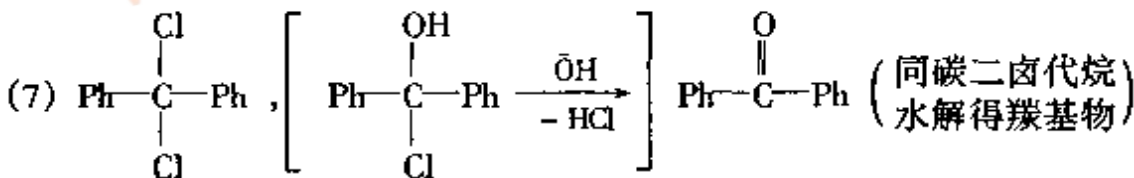
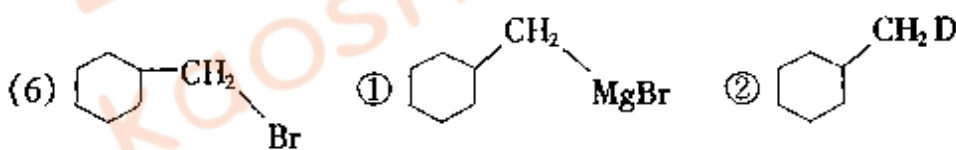
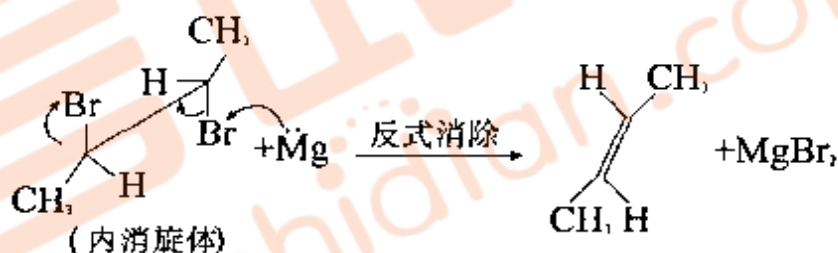
●有机化学学习指导及考研试题精解

在 AgNO_2 中, 亲核中心在 $\tilde{\text{N}}$ 上。则产物为

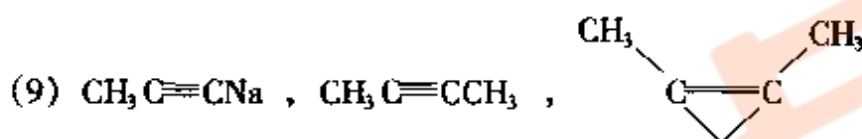
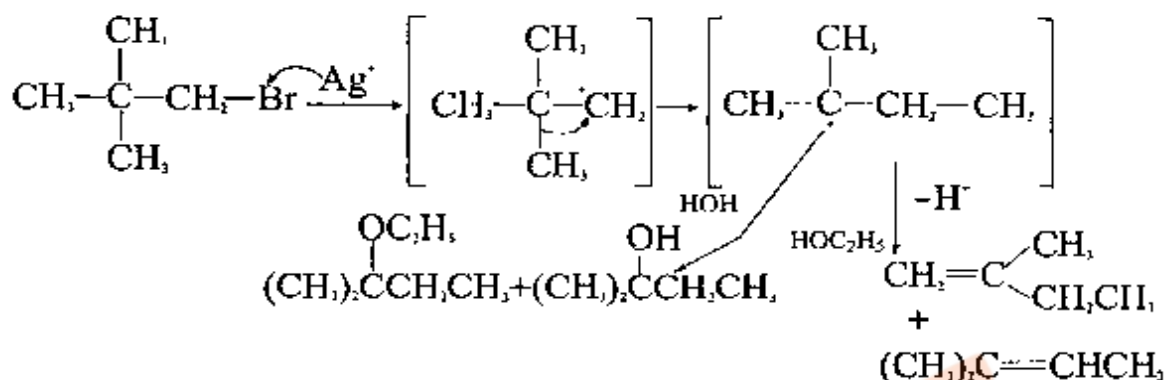


生物。

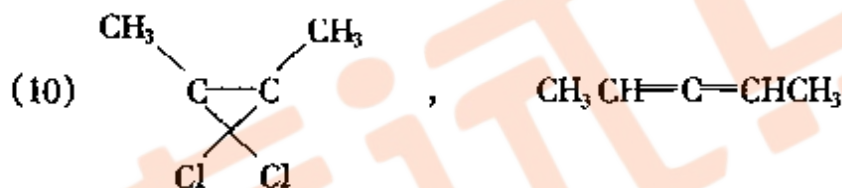
(5) 邻二溴代物在 Mg 作用下发生反式消除反应生成烯烃:



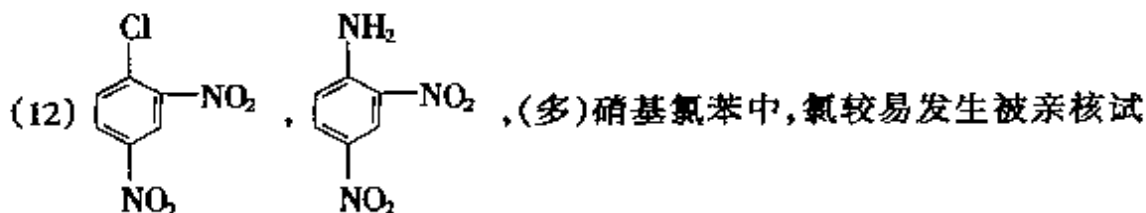
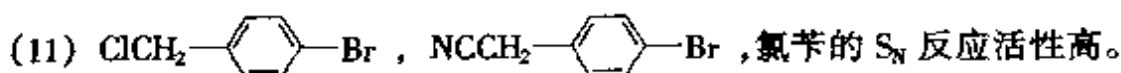
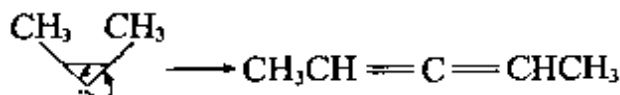
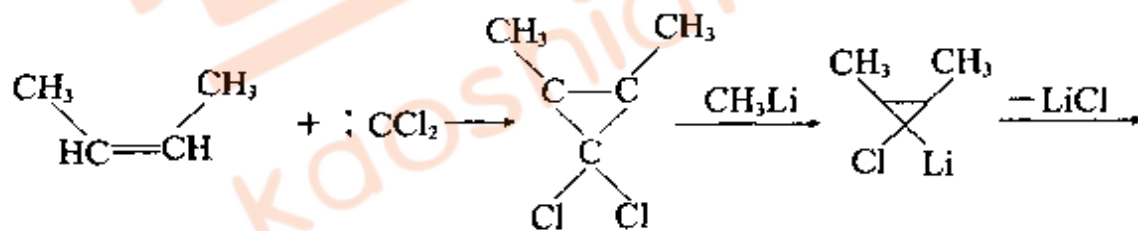
(8) 在 Ag^+ 的作用下反应底物先生成较不稳定的 1° 碳正离子, 而后发生 C^+ 重排, 生成较稳定的 3° 碳正离子, 而后再生成产物:



重氮甲烷光分解生成碳烯($:\text{CH}_2$),然后与炔烃的三键发生顺式加成。

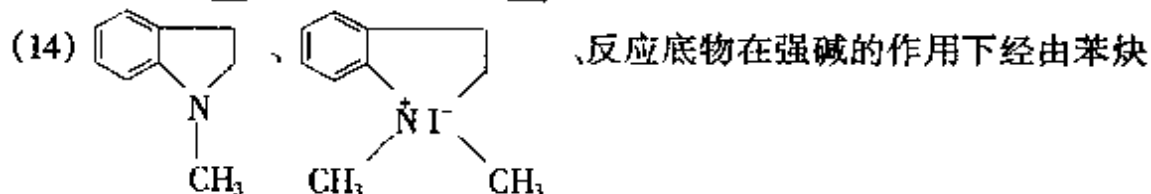
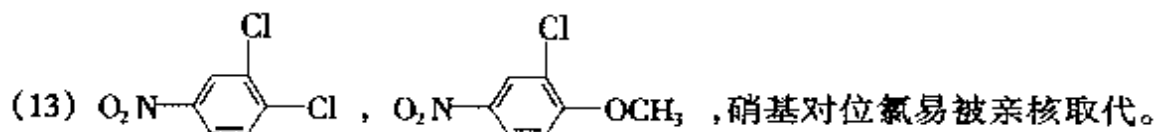


HCCl_3 与强碱作用生成 $:\text{CCl}_2$,后者加成到双键上,生成环丙烷衍生物;该产物与 CH_3Li 反应,又生成环丙烷碳烯,然后进一步重排(因有环张力)转变成丙二烯型产物:

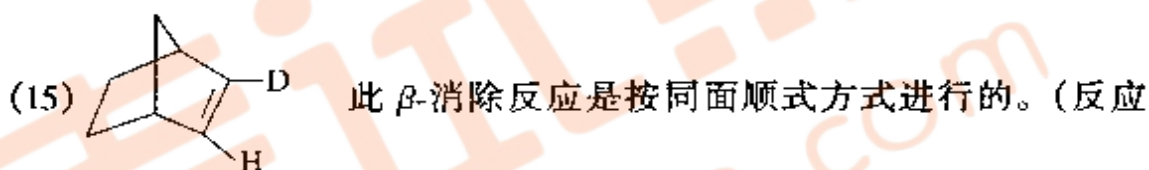
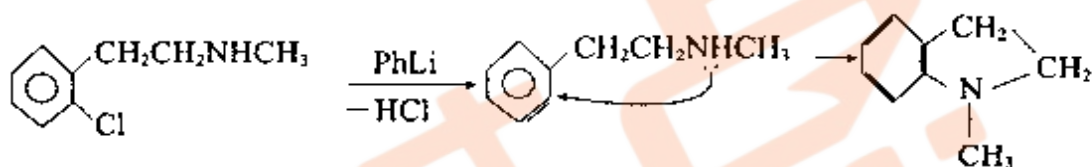


●有机化学学习指导及考研试题精解

剂取代的反应

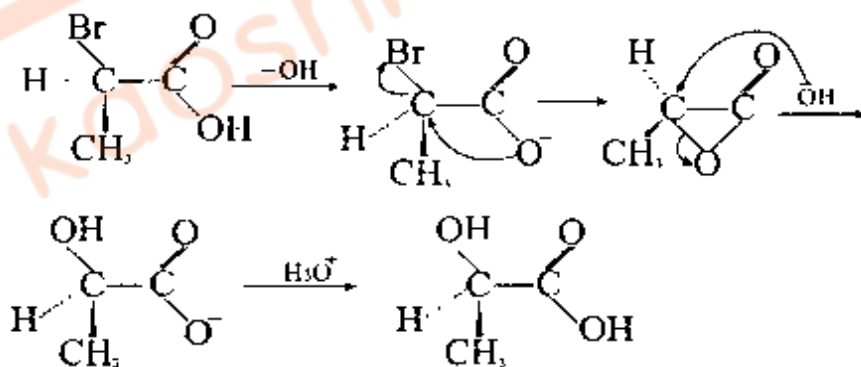


机理生成了分子内的取代产物:N-甲基二氢吲哚。后者与 CH_3I 作用生成季铵盐



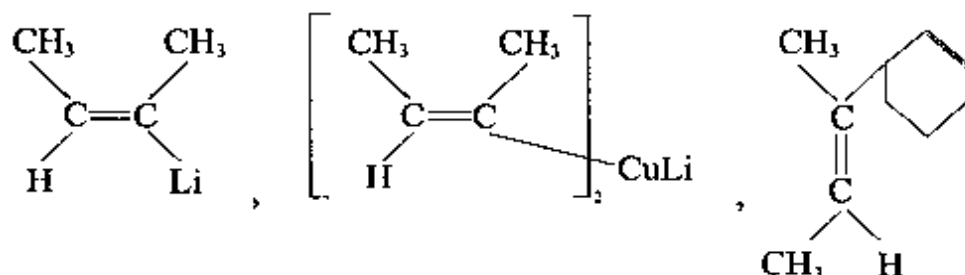
物中 2 位和 3 位的两个碳是重叠式构象关系)

(16)产物中手性碳的构型保持:



这是一个有“邻基参与”的亲核取代反应,邻位的亲核性基在反应中的介入,不但可以保持产物中手性碳的构型与反应物一致,还可以促进反应的进行(反应过程中手性碳共发生了两次构型翻转)。

(17)

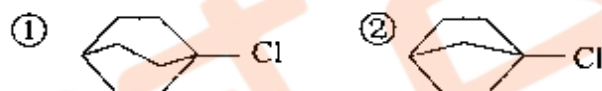


【例 5】按题意要求回答下列各问：

(1) 下列三个化合物与 NaI 在丙酮溶液中反应的速率大小次序如何？为什么？

① $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ ② $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ③ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

(2) 下面两个化合物与 AgNO_3 的乙醇溶液反应时，哪一个较易进行？



(3) 在 E2 反应中，所用的碱为 $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ 时，溶剂为 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 时，哪种情况对 E2 有利？

(4) 在 1°RX 的 $\text{S}_\text{N}1$ 反应中，其反应活性很小。但 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ 在乙醇中可以观察到速率很快的 $\text{S}_\text{N}1$ 反应，为什么？

(5) 和 谁与 KI 的丙酮溶液反应较快？

(6) 在一般的 $\text{S}_\text{N}2$ 反应中， RCH_2Cl 水解生成 RCH_2OH 的反应通常是很慢的，如果加入少量的 KI 于反应体系中，则生成 RCH_2OH 的速度会明显增加。为什么？

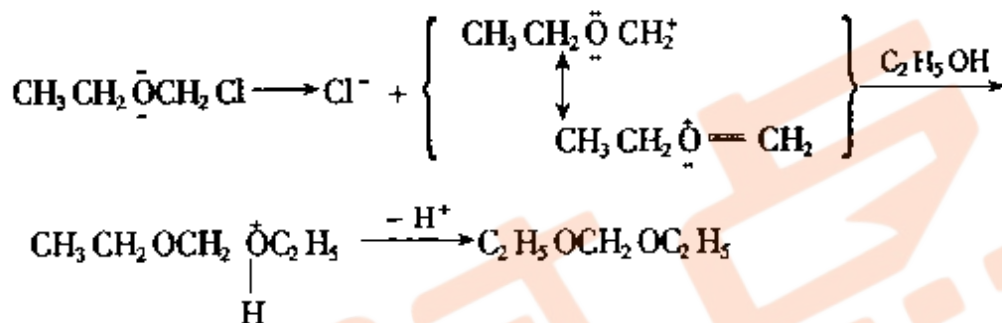
解析 (1) 在丙酮溶剂中 NaI 与伯卤代烷发生 $\text{S}_\text{N}2$ 反应。由于 I^- 在反应中是从背后攻击 $\alpha\text{-C}^\delta+$ 的，所以空间位阻小者 ($\beta\text{-C}$ 上连有的烃基少者) 反应易于进行。反应速率大小次序为 ③ > ② > ①。

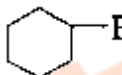
(2) 这两个反应物都是叔卤代烷，且为桥头碳氯代烃，因此 $\text{S}_\text{N}2$ 机理的反应不可能发生 (中心碳的背后空间障阻太大)。只能是以 $\text{S}_\text{N}1$ 机理与 AgNO_3 进行十分缓慢的反应；从有利于 C^+ 形成的角度看，化合物 ① 的三个桥上都有两个 CH_3 ，而化合物 ② 有一个桥上只有一个 CH_3 ，由于碳链较长，所以 ① 可以形成类似平面构型的 C^+ ，而 ② 则会因环张力太大而不易形成类似于平面的 C^+ 。所以化合物 ① 的反应较快一些。

●有机化学学习指导及考研试题精解

(3) 在非质子极性溶剂 DMSO 中发生 E2 反应较快。DMSO 与试剂 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 之间不发生溶剂化, 使碱的性能不减弱; 而质子性溶剂 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 可以通过氢键(溶剂化作用)降低负离子的碱性, 而减低反应活性。

(4) 由于形成的 C^+ 邻位有氧原子, 氧上的孤对电子与 C^+ 的 p 轨道可以交盖, 使 C^+ 上的正电荷离域而得到较大的稳定化作用。



(5) -Br 的反应快。在仲卤代烷的亲核取代反应中, 无论是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理还是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理, 生成的中间体或过渡态都会有反应中心碳原子具有 sp^2 杂化的特征。由于三元环的张力约束作用, 使其难于形成 sp^2 杂化的典型构型状态, 因此反应较慢。

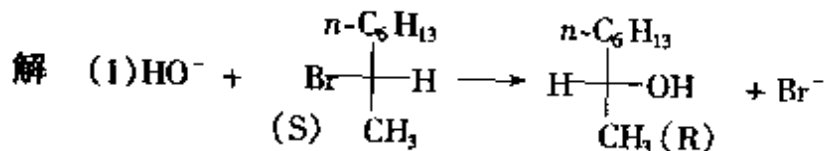
(6) I^- 是强亲核试剂, 易与 RCH_2Cl 反应生成 RCH_2I , 后者中 I 是一个比 Cl 更易离去的基团, 所以 RI 易发生进一步的水解生成醇; 同理, 释放出的 I^- 可以循环式地参与反应而起催化剂的作用。

【例 6】 光学纯的 (S) - (+) - $\text{CH}_3\text{CHBr}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 的 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +36^\circ$ 。将一个比旋光为 $+30^\circ$ 的上述样品与稀 NaOH 反应, 生成了 (R) - (-) - $\text{CH}_3\text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 其 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -5.97^\circ$, 而生成物在光学纯状态下 $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -10.3^\circ$ 。试回答下列各问:

- (1) 用 Fischer 投影式写出本反应方程式。
- (2) 计算反应物和产物的光学纯度百分数。
- (3) 计算外消旋化和构型转化的百分数。
- (4) 计算试剂中心碳正面和背面进攻的百分数。

(5) 根据(4)的结果, 在这个反应中, 对于仲卤代烷的 S_{N} 反应可以得出怎样的结论?

(6) 改变什么条件可以提高构型转化产物?



$$(2) \text{反应物的光学纯度} = \frac{+30^\circ}{+36^\circ} \times 100\% = 83\%$$

$$\text{产物的光学纯度} = \frac{-5.97^\circ}{-10.3^\circ} \times 100\% = 58\%$$

$$(3) \text{构型转化百分率} = \frac{58\%}{83\%} \times 100\% = 70\%$$

$$\text{外消旋化百分率} = 100\% - 70\% = 30\%$$

$$(4) \text{背面进攻反应的百分率} = 70\% + \frac{1}{2} \times (30\%) = 85\%$$

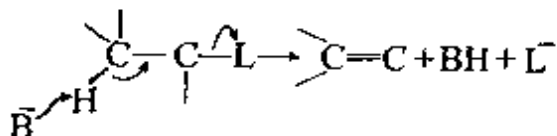
$$\text{正面进攻反应的百分率} = \frac{1}{2} (30\%) = 15\%$$

(5) 较高构型转化百分率说明了上述反应主要是按 S_N2 机理进行的, 而按 S_N1 机理进行的反应不占主导地位。在仲卤代烷的亲核取代反应中 S_N1 机理和 S_N2 机理同时存在是典型特征。

(6) 提高亲核试剂 (^-OH) 的浓度, 可以加强 S_N2 机理的反应, 得到更多的构型转化产物。

【例 7】在卤代烷的 β -消除反应中, 一般有 $E1$ 、 $E2$ 、 $E1cb$ 三种典型机理, 试对这三种消除反应及影响因素和消除方向等做一简要说明。

解 对卤代烷的 β -消除反应, 根据所用碱的强度、离去基的活性、 β -H 的酸性、反应物和产物的空间因素等情况, 反应机理可以是不同的。由于反应物中 β -H 和离去基 L 必定要脱离反应底物, 根据它们离去的先后可分为三种历程:



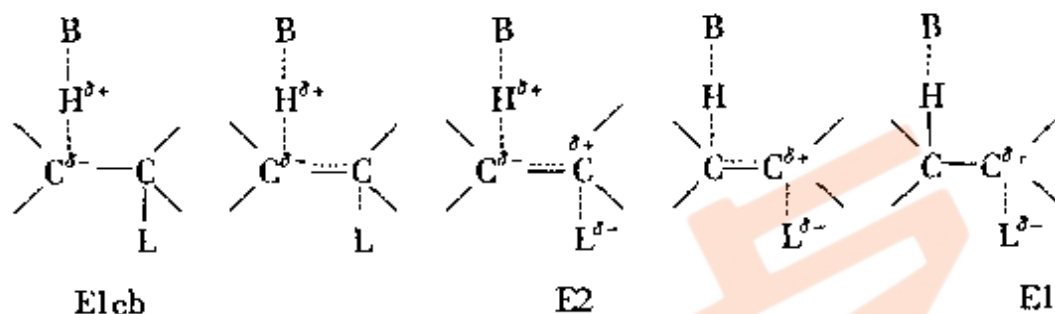
(1) $E1$ 机理: 单分子消除。L $^-$ 带一对成键电子先行离去, 生成碳正离子, 然后再失去 β -H, (与碱结合成 HB)。生成烯烃, 反应是分步完成的。

(2) $E2$ 机理: 双分子消除。L 带一对电子的离去和 β -H 在碱 B^- 的攻击下

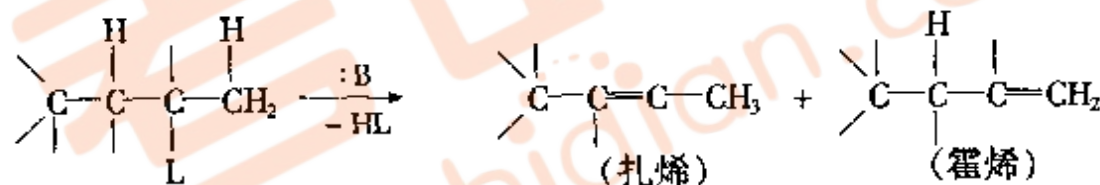
●有机化学习指导及考研试题精解

脱除是同步发生的,生成烯烃是一步完成的。

(3)E1cb 此为共轭碱单分子消除。首先是 B^- 进攻 β -H,生成碳负离子(称共轭碱 ConjugateBase),其后 L^- 带着一对成键电子离去,生成烯烃一般是协同进行的。



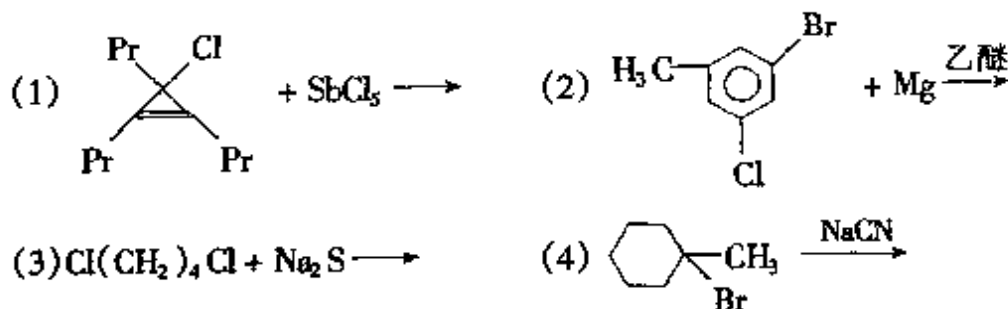
三种典型机理的影响因素主要有: $E1$ 与 S_N1 是竞争反应,在碱存在下,高温和溶剂极性加强有利于 $E1$ 。 $E2$ 与 S_N2 是竞争反应,强碱、高温及弱极性溶剂有利于 $E2$ 。当 β -H 有较高酸性时,试剂碱性增强,浓度增大,有利于 $E1cb$ 机理。生成的产物烯烃可有两种取向。如:

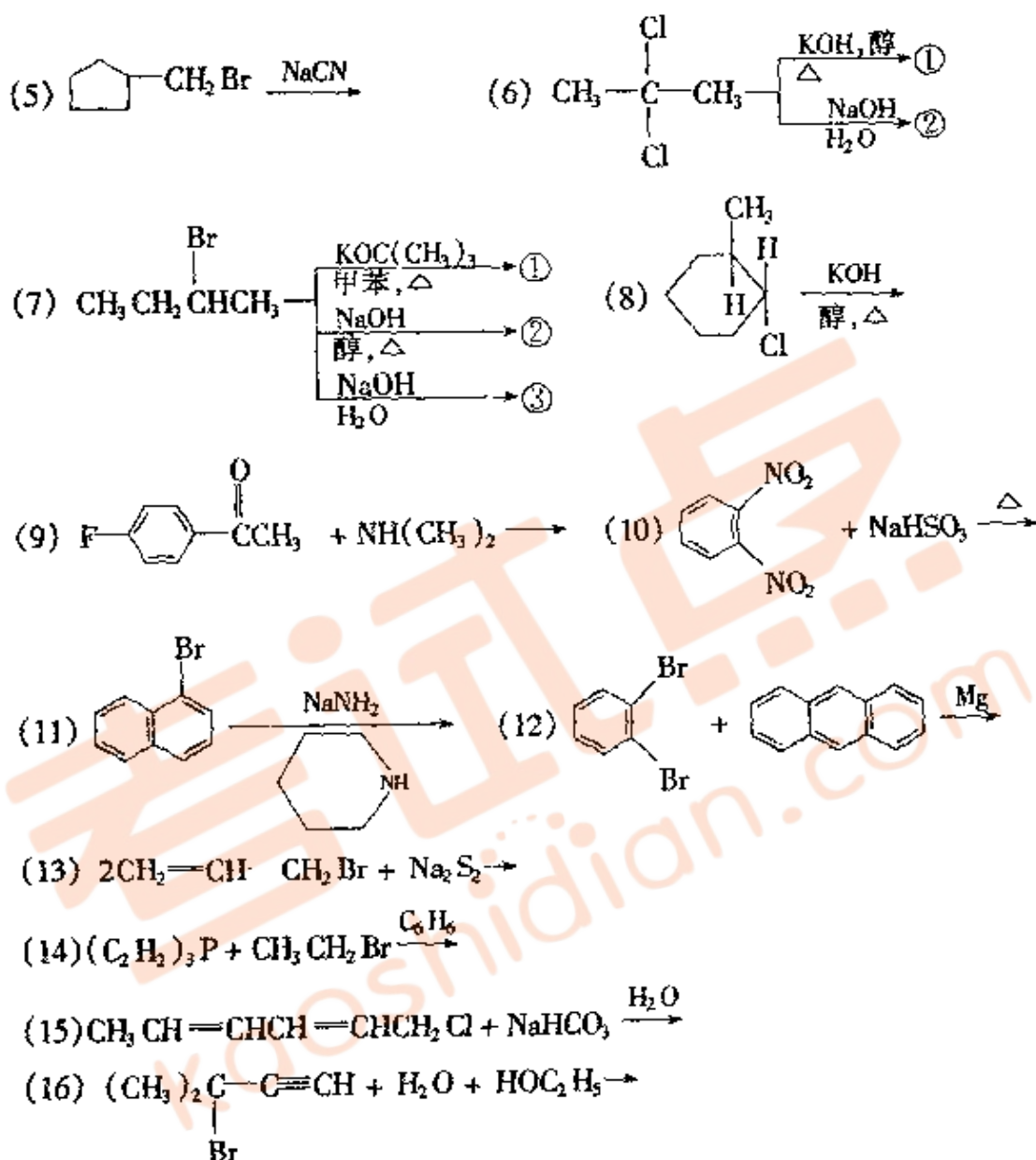


一般: B 的碱性强,体积大,霍烯生成较多;底物的中部 β -H 离去障碍大时,霍烯也较多。当 L 不易离去时, B 首先选择酸性较强、空间阻碍小的 β -H 消去。

●同步练习题●

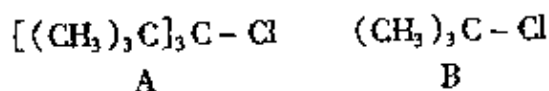
7-1 完成下列反应,写出主产物





7-2 回答下列各题:

(1) 下面两个化合物按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应机理进行水解时, 下列各叙述是否正确?



① A 比 B 反应快, 因为溶剂分子较易与 A 中的 Cl 的结合并将其从 A 中置换。

② A 比 B 反应快, 因为达到过渡态时, 从其间张力的解除程度看 A 比 B 的程度大。

●有机化学学习指导及考研试题精解

③B 比 A 反应快,因为 B 的空间张力比 A 大,所以 B 更易形成碳正离子。

④B 比 A 反应快,因为由 B 形成的碳正离子的稳定性比由 A 形成的碳正离子要小。

⑤A 和 B 的反应速率几乎是相同的,因为空间效应在 S_N1 反应中不起作用。

(2)下面所述各条件对于 S_N1 和 S_N2 的反应速率的增加是有利还是不利?

①把反应物 RL(L 为离去基)或亲核试剂 Nu^- 的浓度加大。

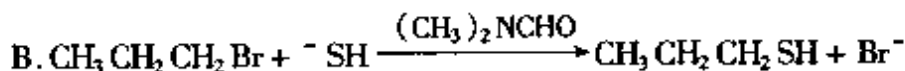
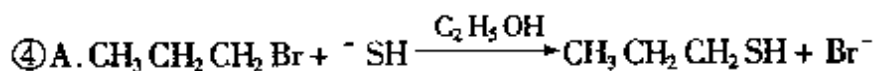
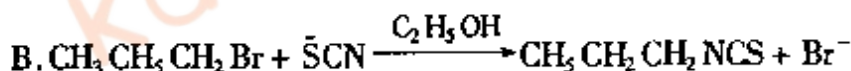
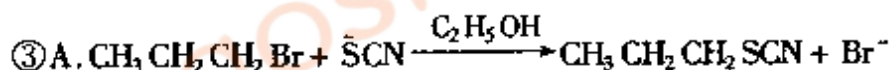
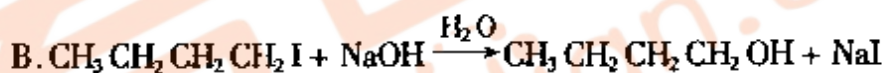
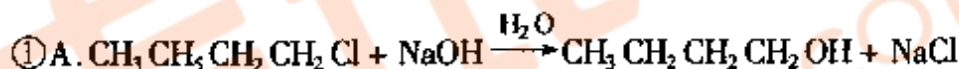
②使用的溶剂为丙酮或 $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的混合物。

③反应物 RL 的 $\alpha\text{-C}$ 上的烷基数目增加。

④所用亲核试剂的亲核性增加。

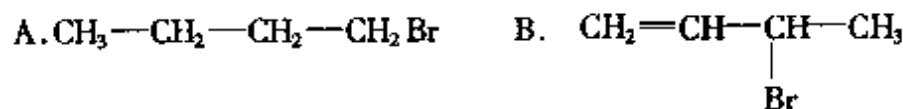
⑤反应物 RL 中的离去基(负离子)的碱性增强。

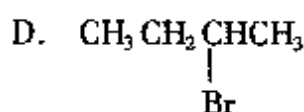
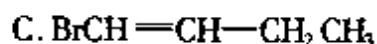
(3)下面各对反应中哪一个进行较快?



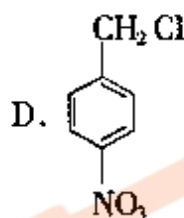
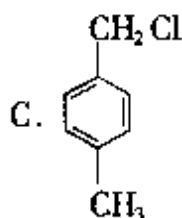
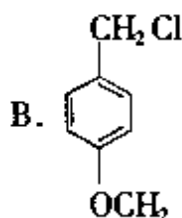
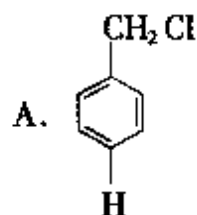
(4)回答下列各问:

①在 $\text{NaI}/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 溶液中下面各化合物与 NaI 反应的活性大小顺序如何?

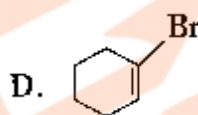
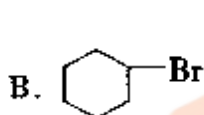
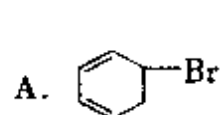




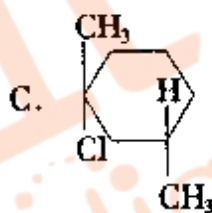
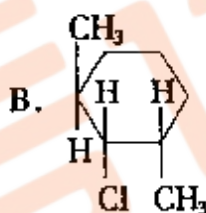
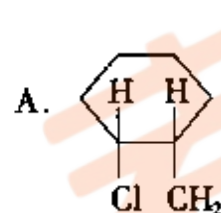
②在 2% AgNO_3 乙醇溶液中, 下列各化合物与之反应的活性大小顺序如何?



③下列各化合物在 $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中, 消除 HBr 反应的活性次序如何?



④下列各化合物发生 β -消除 HCl 的反应活性次序如何?



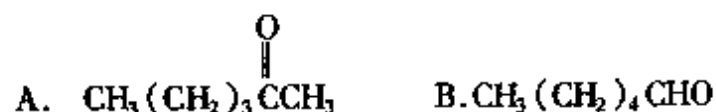
7-3 按指定要求合成化合物(试剂任选)

(1)从苯出发合成

(2)从苯出发合成

(3)从苯出发合成

(4)由不多于两个碳的有机物出发, 合成:

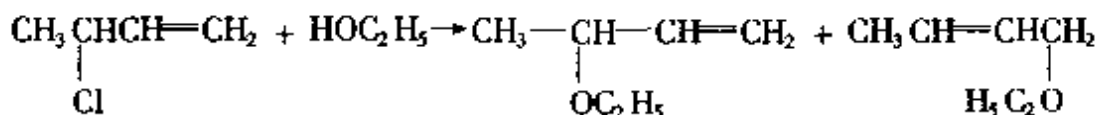


7-4 解释下列各反应现象

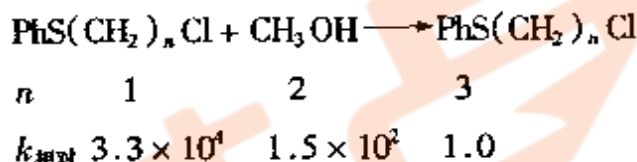
●有机化学学习指导及考研试题精解

(1)新戊基碘在乙酸中用 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ 处理时,得到的产物是乙酸叔戊酯。

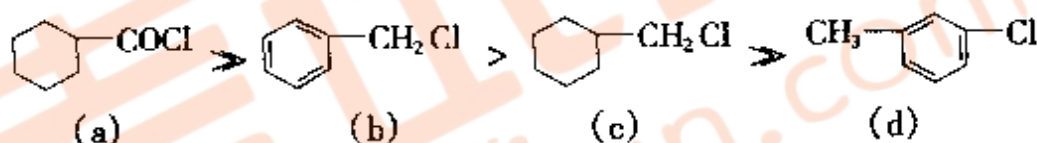
(2)在下面的反应中,如果反应体系中加入 NaOC_2H_5 ,则反应速率取决于 $[\text{RCl}]$ 和 $[\text{NaOC}_2\text{H}_5]$ 两者,且反应产物以 3-乙氧基-1-丁烯为主,但有很少量的丁二烯生成。



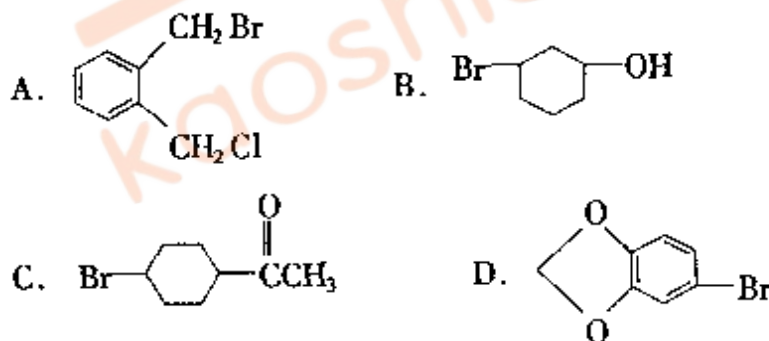
(3)下面的化合物在甲醇中反应生成对应的甲基醚,各自的反应速率常数有明显的区别,为什么?



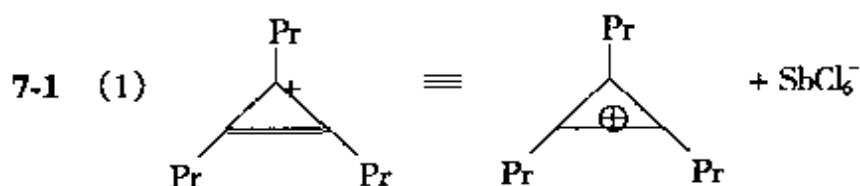
(4)在 NaOH 水溶液中,下面四个化合物水解有明显的速率差别。为什么?

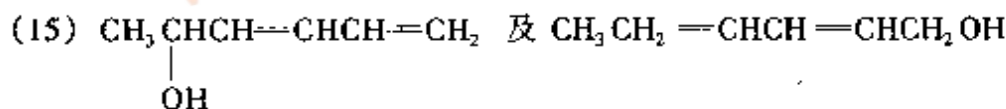
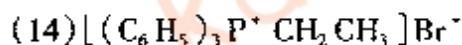
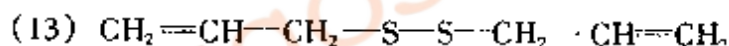
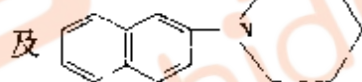
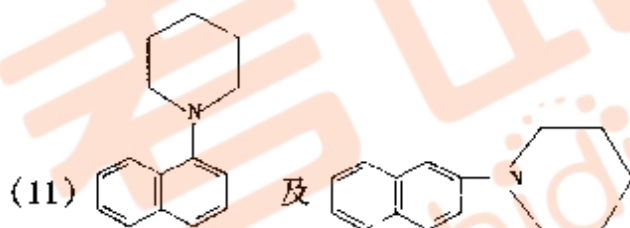
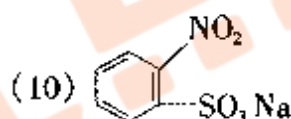
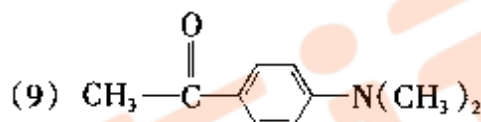
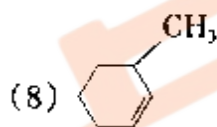
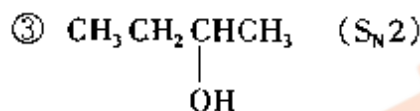
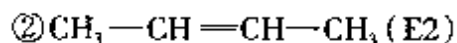
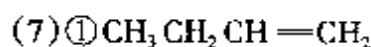
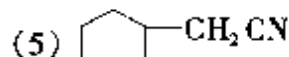
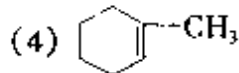
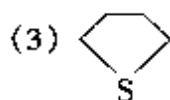
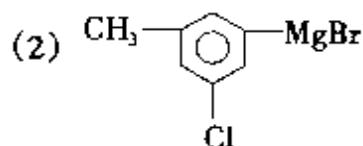


(5)下面五个化合物中只有化合物 D 可以与金属镁形成稳定的 Grignard 试剂,为什么?

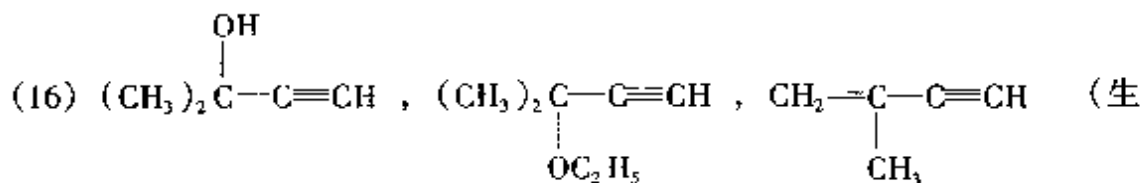


● 同步练习题参考答案 ●





(烯丙位 C^+ 的重排)



成炔丙位 C^+ 时,有 E1 产物)

7-2 (1)②中的叙述是比较正确的。

●有机化学学习指导及考研试题精解

(2)① $[RL]$ 或 $[N_u]$ 增加时对 S_N2 反应的速度增加有利;在 S_N1 反应中速度加快与 $[RL]$ 增加有关而与 $[N_u]$ 无关。

② $H_2O-HOC_2H_5$ 为溶剂时,极性增加,对增大 S_N1 反应速度有利;对 S_N2 反应来说,如果亲核试剂为 N_u^\ominus ,则有减小 S_N2 反应速度的作用,如果亲核试剂为 N_u 则对 S_N2 反应速度的影响较小。溶剂为丙酮时,对 S_N2 反应速度的增加有利(较弱极性的非质子性溶剂对 S_N2 有利)。

③ $\alpha-C$ 上的烃基增多,对 S_N1 反应速度的增加是有利的(中间体 C^+ 稳定性加强),而对 S_N2 反应速度有减小的作用($\alpha-C$ 上的空间障碍大,不利于 N_u 对 $\alpha-C$ 的攻击)。

④ Nu 的亲核性增强对 S_N2 反应速度的增加有利,对 S_N1 影响不大。

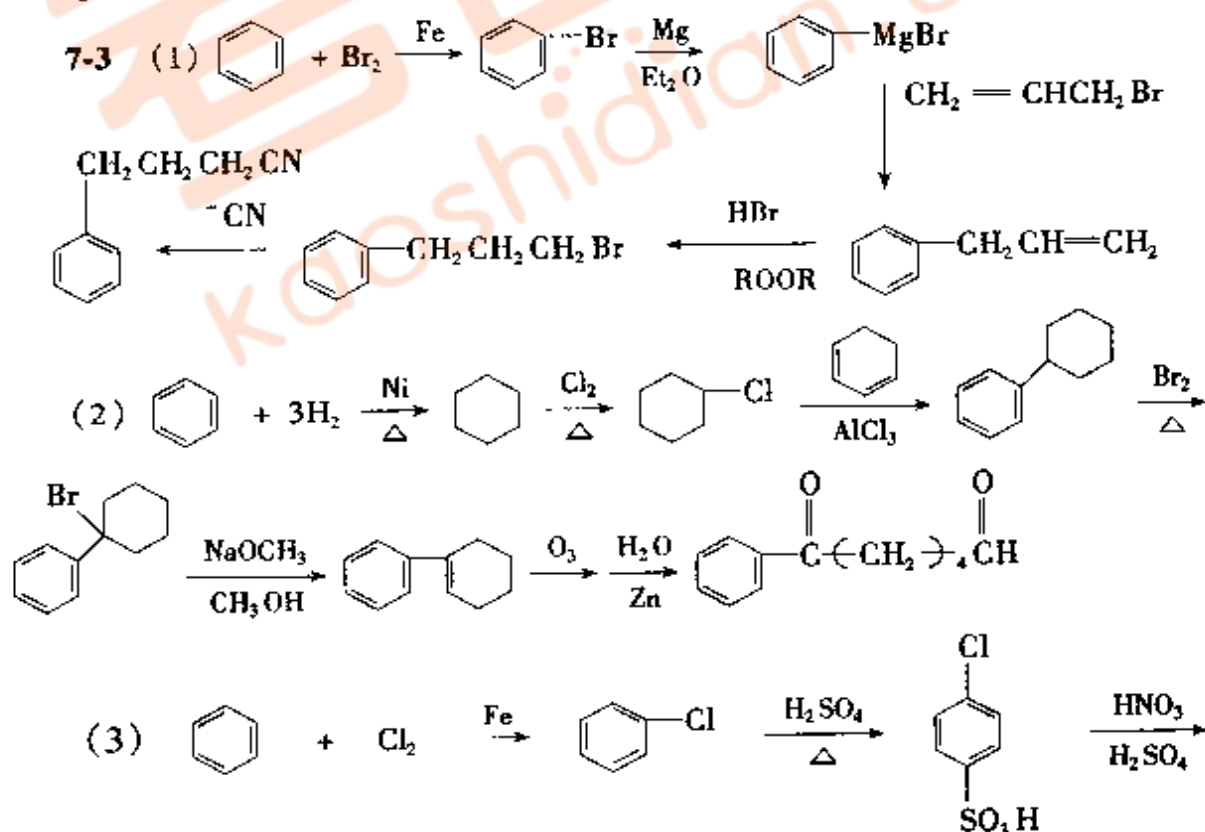
⑤ L^- 的碱性增强对 S_N2 反应速度有明显的减小作用,对 S_N1 反应速度的增加也不利。

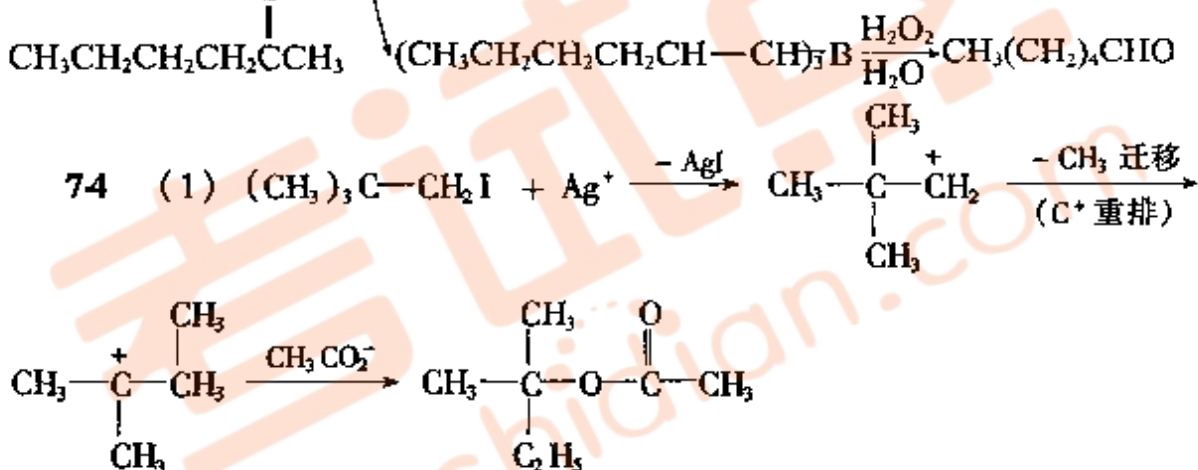
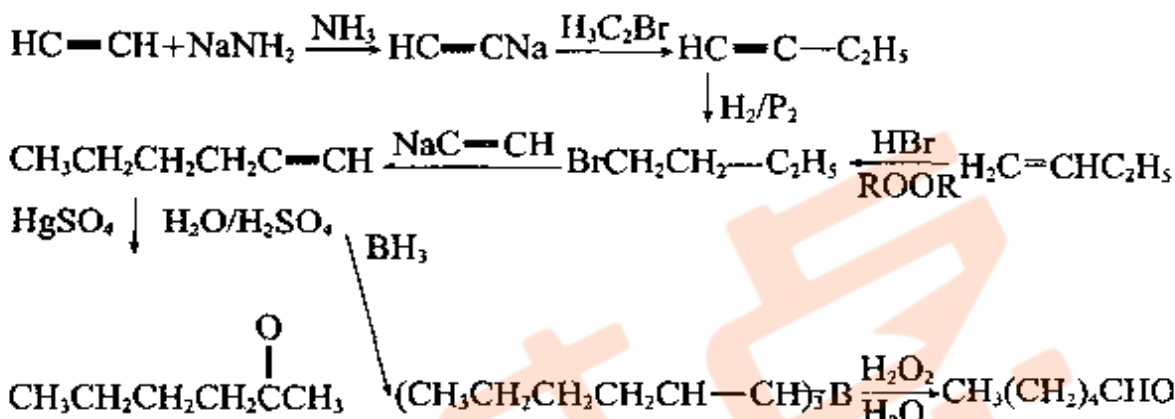
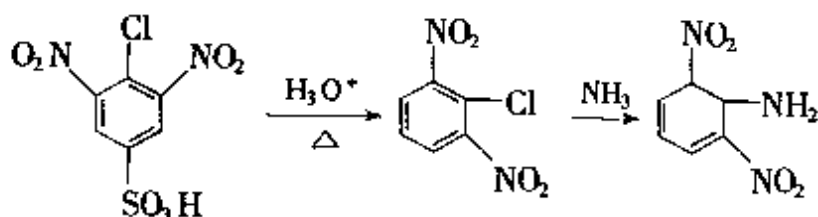
(3)①B较快;②B较快;③A较快;④B较快。

(4)① $B > A > D > C$ (S_N2 反应) ② $B > C > A > D$ (S_N1 反应)

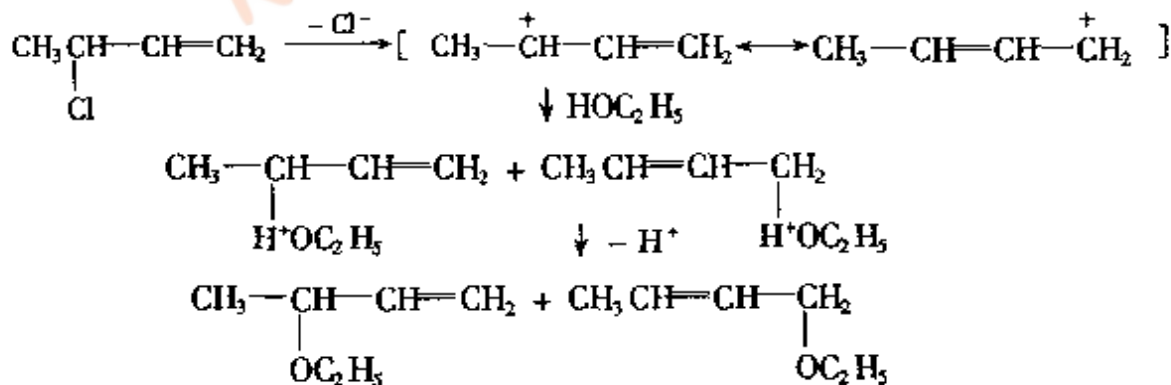
③ $A > C > B > D$

④ $C > A > B$ (反式消除,稳定构象有利)





(2) 反应物为丙烯位仲卤代烃, 由于 HOC_2H_5 亲核性相对较弱, 反应体系中 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理将占有相当份额, 因此有两种取代反应产物。



(3) 当 S 与 Cl 之间的 CH_2 个数不同时, 反应的中间体形态不同。 PhSCH_2Cl 可以形成较稳定的八偶体中间体:

●有机化学学习指导及考研试题精解

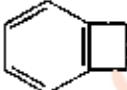
$\text{PhS}^+ = \text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{PhS} \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ 所以反应活性最高;而 $\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 则可通过邻基

参与形成三元环硫盐正离子 $\text{PhS}^+ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$, 则使反应活性增加;在

$\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 与 CH_3OH 的反应中,不存在前两种有利的反应中间形态,是一般的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。

(4)化合物(A)是酰氯,氯连在羰基碳上,亲核取代反应(碱性水解)活性极高;所得产物是羧基负离子,化学稳定性非常好,故反应速率最高。苄氯中氯的水解既可以是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理,又可以是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理,所经过的中间体或过渡态都比较稳定,所以反应速率较大。化合物(C)是伯卤代烷,按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理反应的活性小于化合物(B),故其水解反应速率较小。化合物(D)为氯代甲苯,属芳卤化合物,氯与苯环之间存在 $p-\pi$ 共轭作用,所以苯环上的氯非常不易被 OH^- 取代,故反应速率最低。

(5)化合物 D 是溴代苯类物质,分子内存在的醚键与苯环有 $p-\pi$ 共轭效应(+C),当该化合物与 Mg 作用形成格氏试剂时,苯环上的高密度 π 电子云可以与 Mg^+ 形成较稳定的 $p \rightarrow d$ 配价键,所以产物稳定。化合物 B 中存在 $-\text{OH}$,它可使格氏试剂分解,而化合物 C 中存在羰基是亲电中心,它可与生成的格氏试剂反应生成叔醇,而且酮类物质可被 Mg 还原,所以 C 不可用来制格氏试剂。化合物 A 的两个苄卤是相邻的,在 Mg 作用下可发生脱卤反应

生成 ;因此也不适合用来制取格氏试剂。

第八章 醇 酚 醚

醇

● 主要知识点 ●

1. 醇的结构

- (1)伯、仲、叔饱和醇及烯丙醇、苄醇的结构特征。
- (2)氢键对醇的物理性质的影响。
- (3)醇的光波谱特征(IR 和 NMR)。

2. 醇的化学性质

- (1)醇的酸性反应。
- (2)醇的碱性和亲核性反应。
- (3)醇羟基的取代反应及其反应机理。
- (4)醇的脱水反应及其反应机理。
- (5)醇的氧化反应。

3. 醇的制法

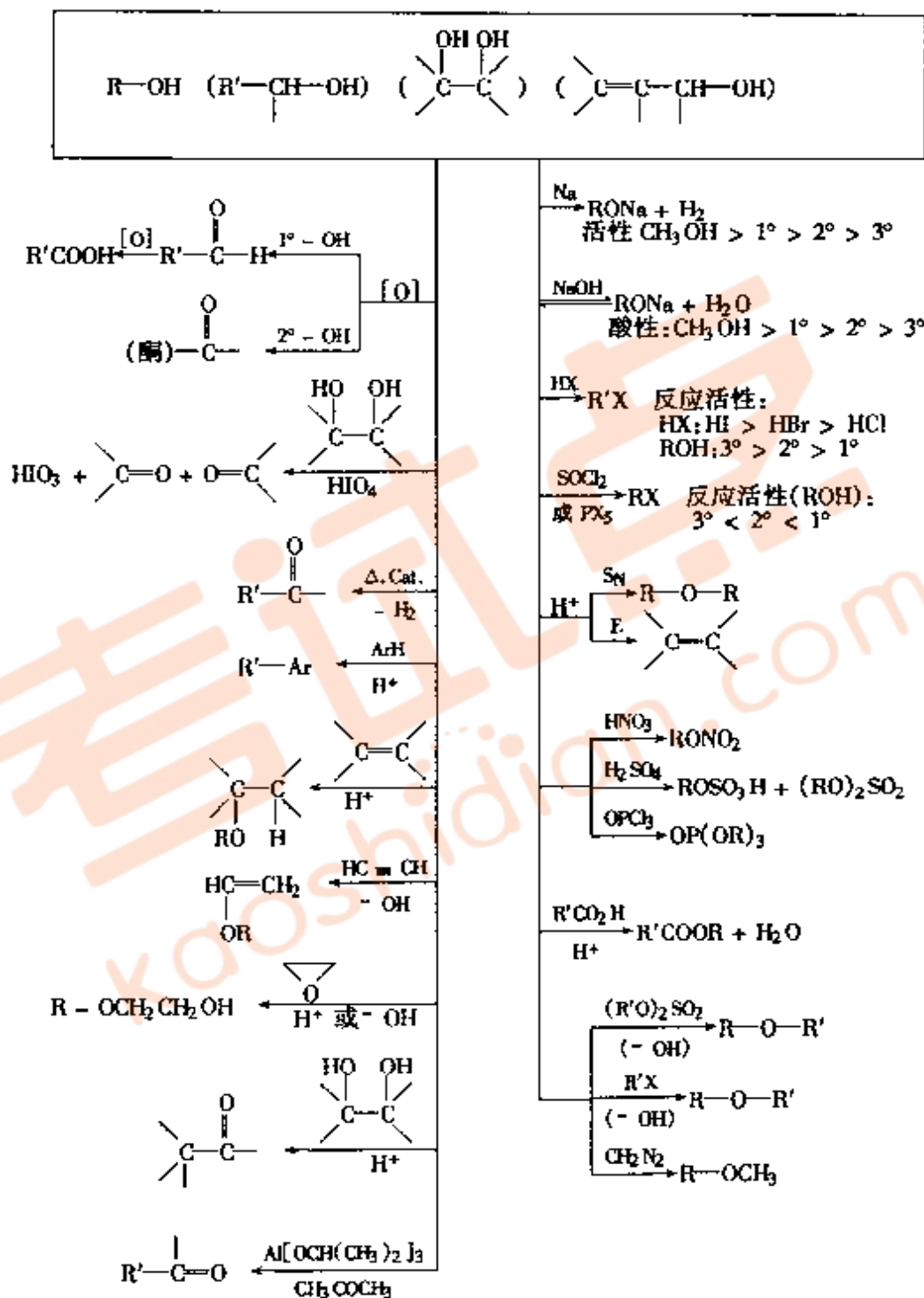
● 重点内容概要 ●

一、醇的结构

醇的官能团是羟基($R-OH$),醇中的 $\alpha-C$ 和羟基中的氧原子都是 sp^3 杂化;氧原子的吸电子作用使醇羟基的氢有酸性,而且 $\alpha-C-H$ 键也有活泼性,导致伯、仲醇可发生氧化反应。烷基的给电子作用又使醇羟基的氧具有一定的弱碱性和亲核性。由于羟基中 $O-H$ 键是强极性的,故醇分子间及醇和水之间可形成氢键,对醇的理化性质产生一定的影响。

●有机化学学习指导及考研试题精解

二、醇的化学性质

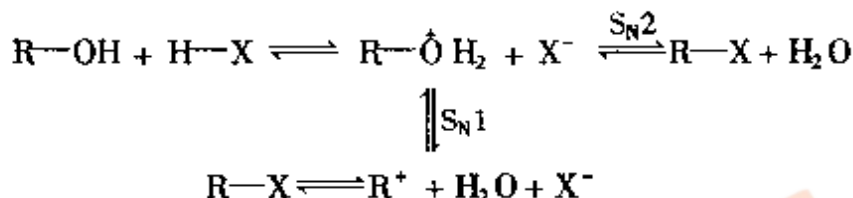


1. 醇羟基的取代反应

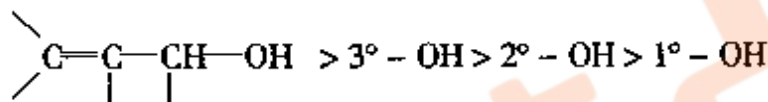
醇与 PBr_3 、 PCl_5 、 $SOCl_2$ 等的反应生成卤代烃, 反应通常是按 S_N2 机理进行

的,反应中不生成 R^+ ,故没有重排产物生成。

醇与 HX 、 H_2SO_4 等质子酸的反应,先生成铎盐,然后亲核性负离子 X^- 或 SO_3H^- 取代铎盐中的 H_2O ,得到产物。叔醇和仲醇按 S_N1 机理反应,伯醇可按 S_N2 机理反应:



烯丙醇或苄醇的反应由于过渡态或中间体正碳离子都与双键有很好的离域稳定作用故有较高的反应活性。即:

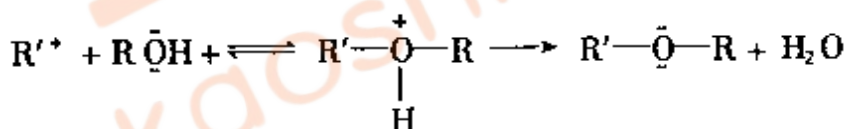
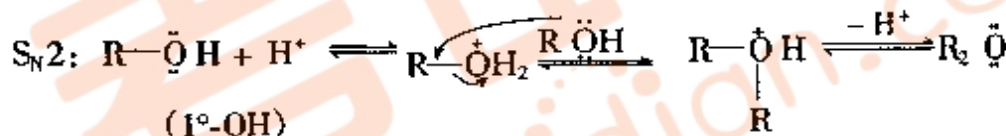


需特别注意的是反应按 S_N1 机理进行时,会有 C^+ 的重排。

2. 醇的脱水反应

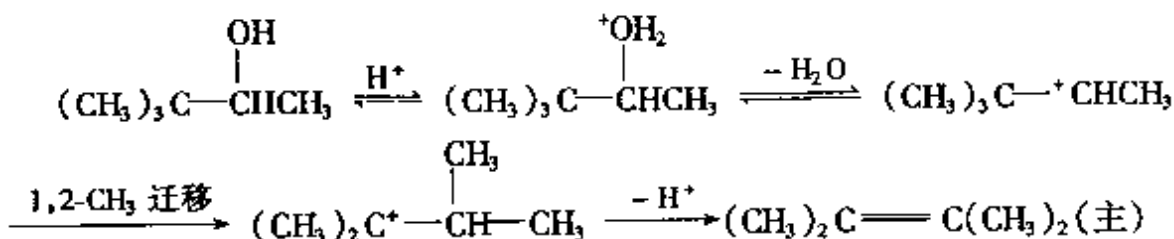
醇脱水反应是酸催化。

分子间脱水生成醚有 S_N1 和 S_N2 两种机理:



($R'OH$:叔醇、仲醇)

醇的分子内脱水生成烯烃,多为 $E1$ 机理,产物一般情况下符合查依采夫规则。如:

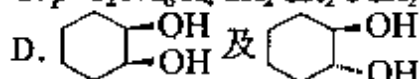
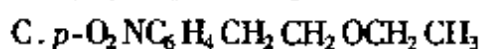
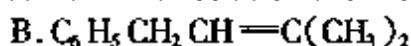
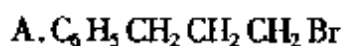


邻位二醇的 pinacol 重排反应也属于 S_N1 机理的分子内脱水,但迁移的烃基以处于离去 H_2O 的反位为有利。

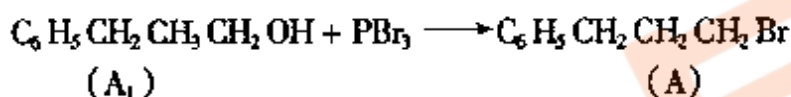
●有机化学学习指导及考研试题精解

● 典型例题 ●

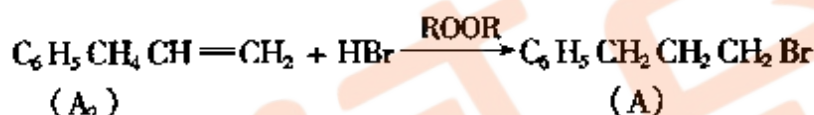
【例 1】 从苯出发选择较合理的路线合成下列化合物(试剂可任选):



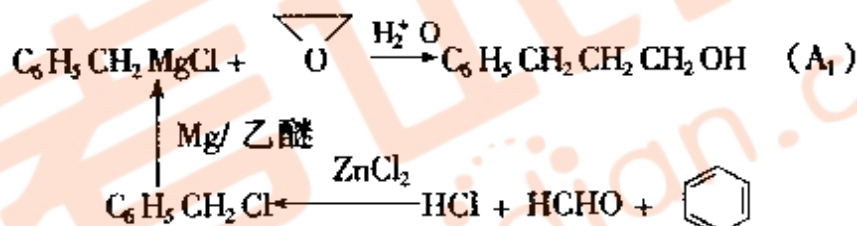
解析 化合物 A 与苯相比,是在苯环上引入了一个正丙基,而且在端碳上有取代基溴。由逆推法可知下面两反应能直接制得 A。



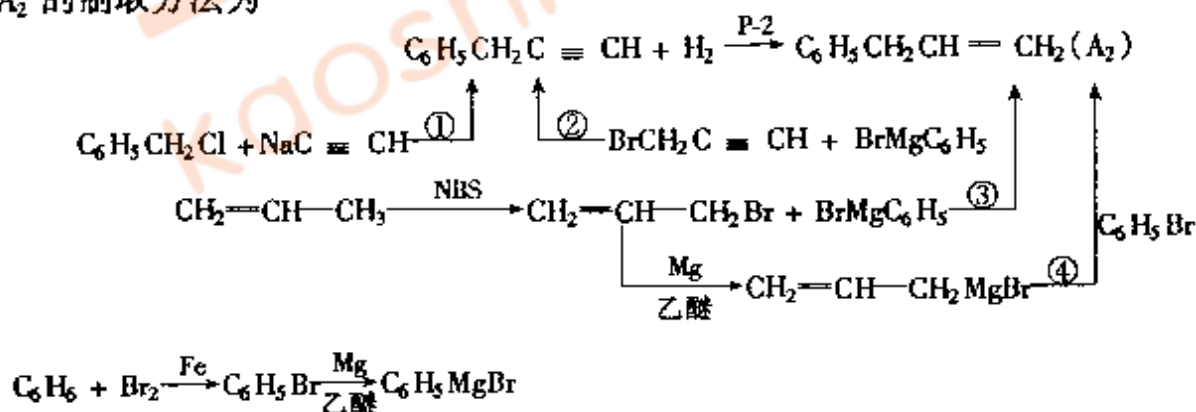
(不使用 HBr, 以避免生成重排产物)



A_1 的合成可由下面的过程完成:



A_2 的制取方法为

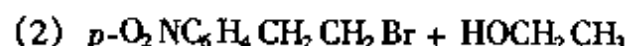
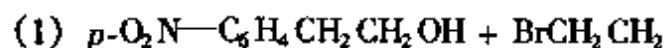


由合成炔烃路线制 A_2 的方法不如由丙烯法合成 A_2 方便,而且路线③好于路线④,因为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ 可在生成时与 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 反应生成 1,5-己二烯。

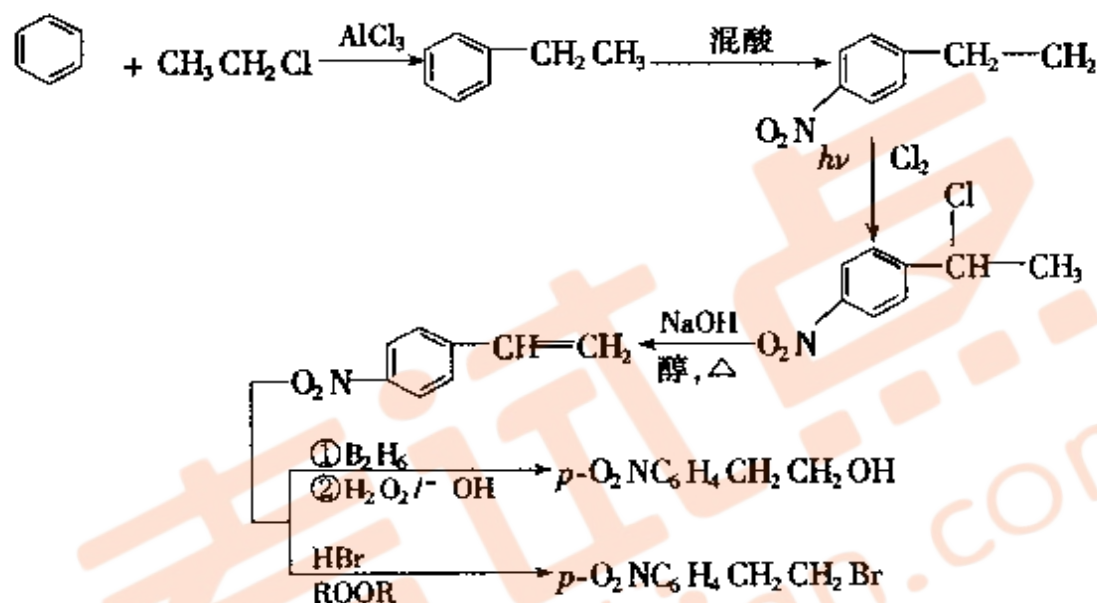
从合成反应的步骤、目标产物的选择性和收率以及试剂的来源等方面综

合分析;以选取 A₁ 路线为好。

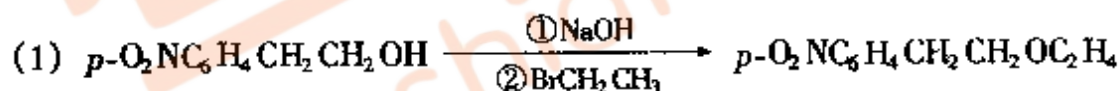
化合物 B 是一个混醚,采用 Williamson 合成法可有如下两种切割方式:



通过对硝基苯乙烯可以制得它的衍生物醇或卤代烃。而苯环上有硝基存在时,羟基的引入应在先;故合成方法应为

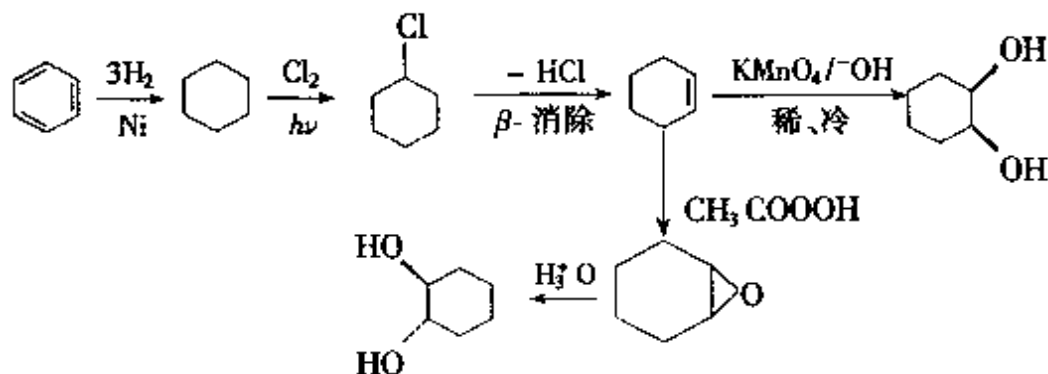


最后合成混醚时,以选择下面的反应为好。



而方法(2)将得到较多的消除副产物,这不但使收率下降,而且也不利于产物的分离提纯。

化合物 C 的合成显然是由环己烯的氧化水解制邻位二醇的方法得到的。即:



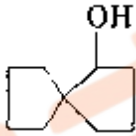
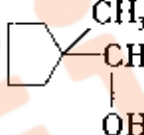
● 有机化学习指导及考研试题精解

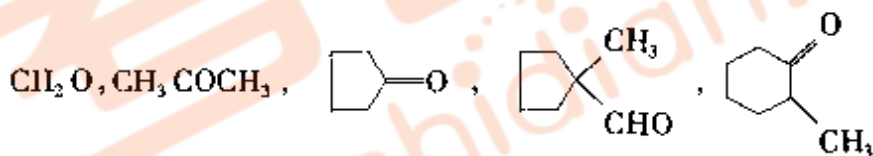
【例 2】 下面五个苄醇与 HBr 作用可生成相应的苄基溴, 试给出这五个苄醇进行该反应的活泼性次序。

- A. $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ B. $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$
 C. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ D. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ E. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$

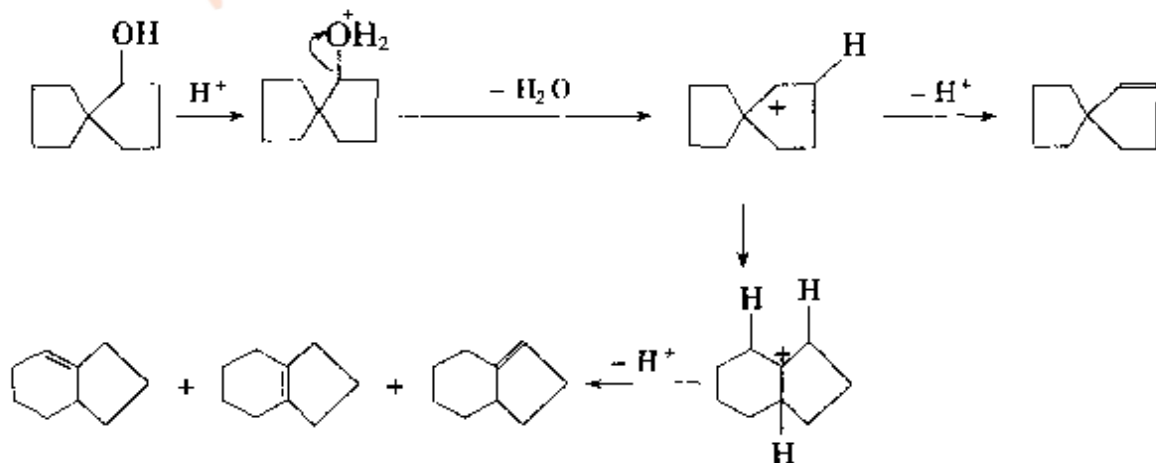
解析 苄醇与 HBr 反应, 其速率控制步骤为质子化的醇失去 H_2O 生成苄基碳正离子; 碳正离子的稳定性大小与形成过渡态 $\text{R}^{\ddagger} \cdots \text{OH}_2^+$ 所需活化能的大小相对应, 因此决定了整个反应速率的大小。在苄基苯环上有吸电子效应 ($-I$ 和 $-C$) 的基团存在时, 将使 C^+ 的稳定性下降不易生成, 导致反应活性减小, 反应速率降低。在苄基碳上连接有多个苯环时, 正电荷分散得好, 且稳定性高、易生成, 对应的苄醇的反应活性就越高。根据上述分析, 五个苄醇与 HBr 反应的活泼性次序为

$$E > D > C > A > B$$

【例 3】 A. 写出  在 H^+ 作用下分子内脱水生成环烯烃的反应机理。B. 化合物  在 H^+ 作用下分子内脱水生成了烯烃, 将烯烃臭氧化后还原水解, 发现有如下产物, 请写出这些烯烃的生成过程。

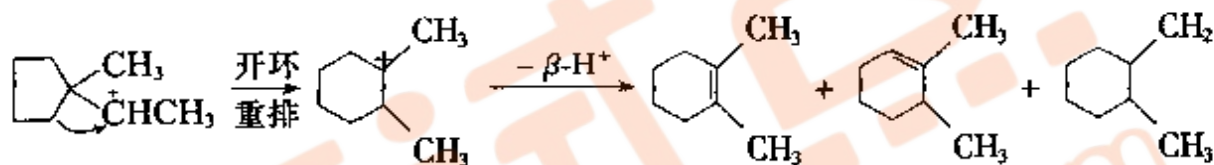
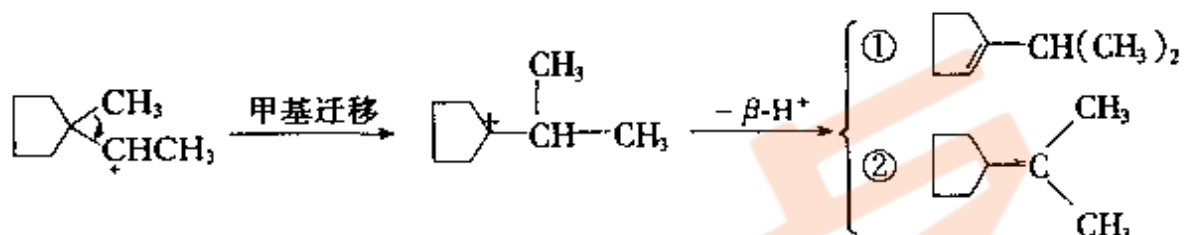
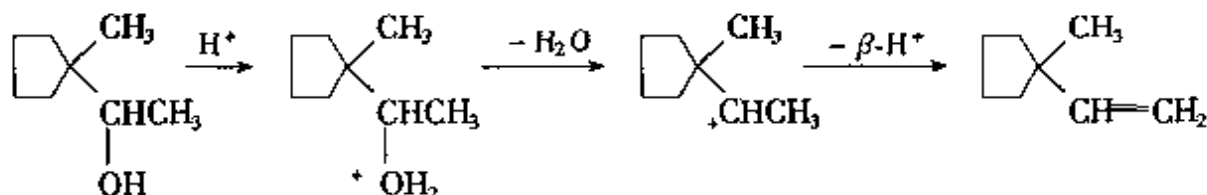


$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3, \text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}, \text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{COCH}(\text{CH}_2)_2$
 解析 A:



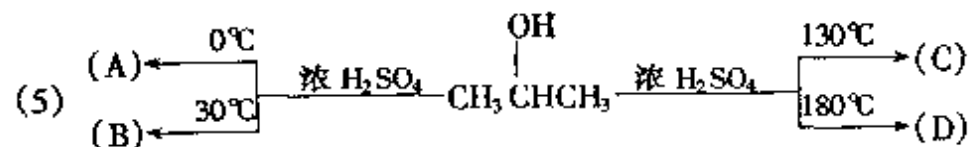
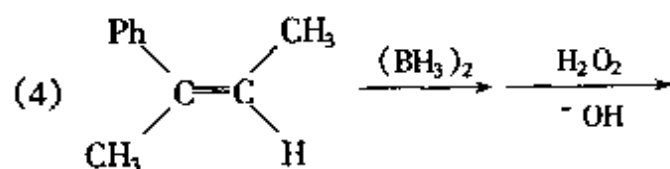
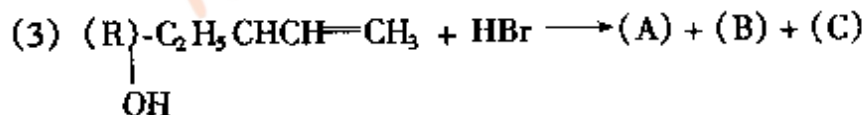
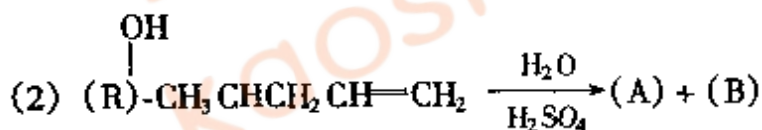
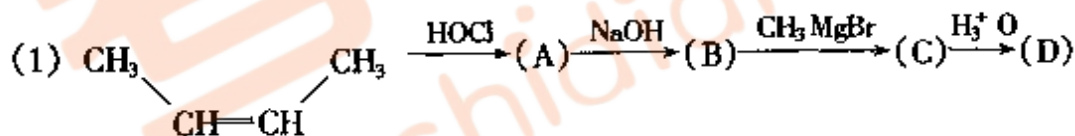
反应物质子化后脱水得到仲碳正离子,直接离去 β -H 得到一个螺环烯;仲碳正离子重排成叔碳正离子后再离去 β -H,则可得到三个桥环烯。

B:

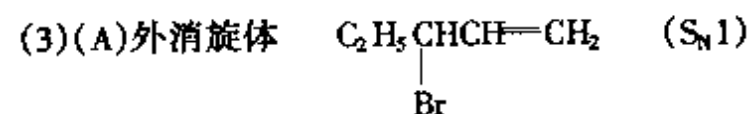
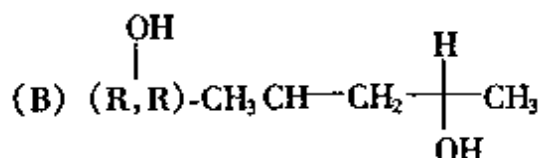
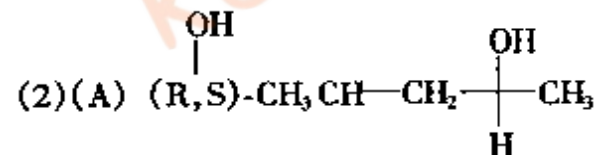
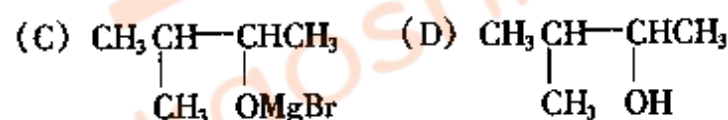
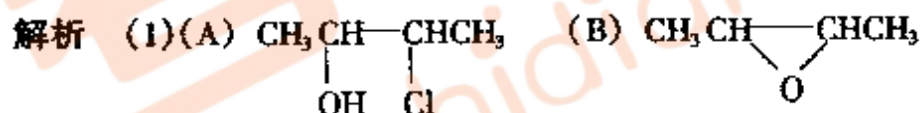
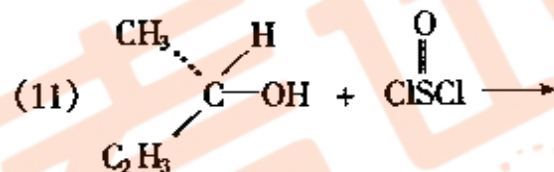
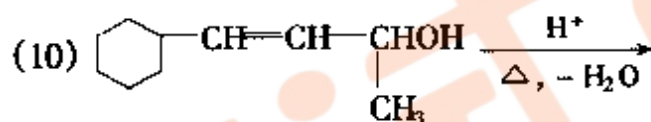
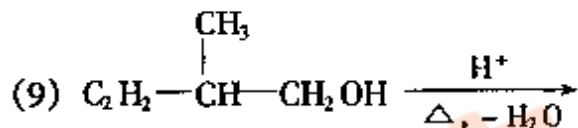
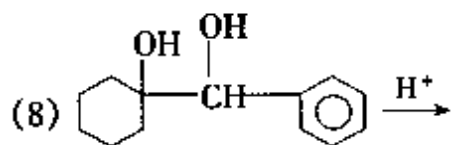
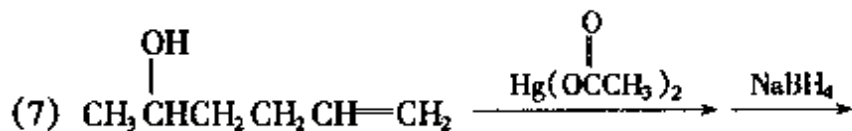
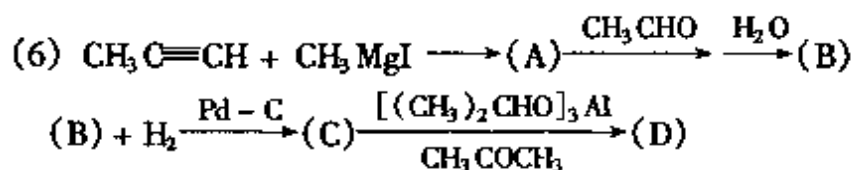


在生成的六个烯中进行 O_3 氧化, 然后在 Zn 粉存在下水解, 将得到题中所列出的各种羰基化合物。

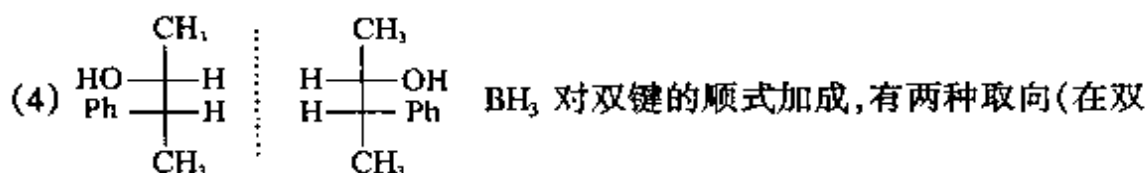
【例 4】 完成下列反应或转化



●有机化学习指导及考研试题精解



(C)顺式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ($\text{S}_{\text{N}}1$,重排产物)

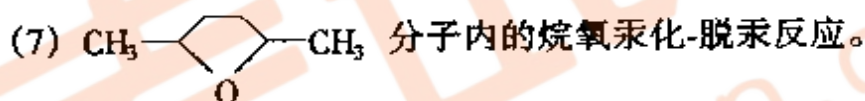
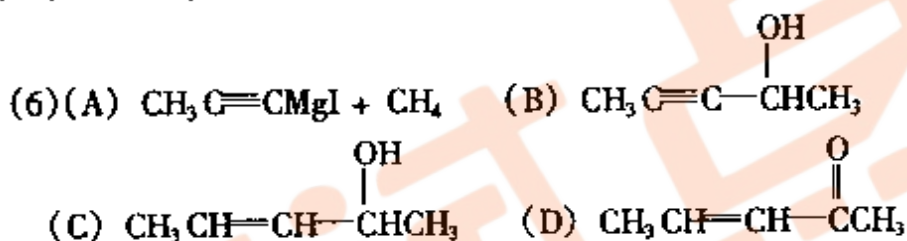


键的平面上、下方),得外消旋产物

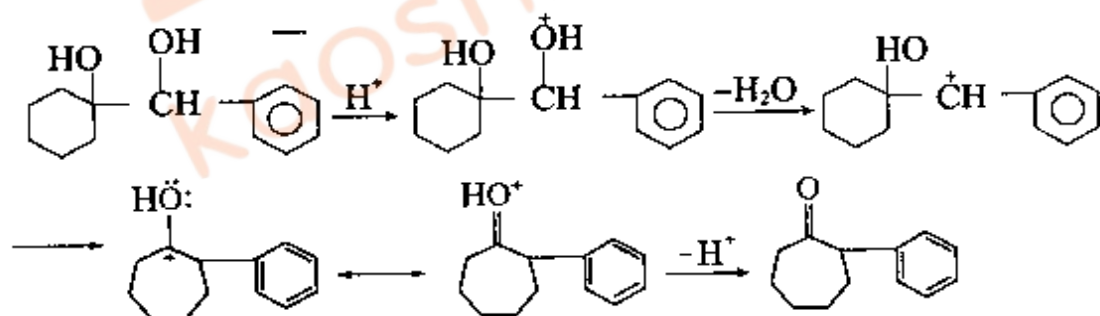
(5)(A) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{O}}\text{H}_2\text{HSO}_4$ (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOSO}_3\text{H}$

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

醇在较低温与浓 H_2SO_4 生成铎盐,在室温下醇与浓 H_2SO_4 作用则生成硫酸氢酯,在加热下分子间脱水生成醚,在更高的温度下分子内脱水生成烯烃



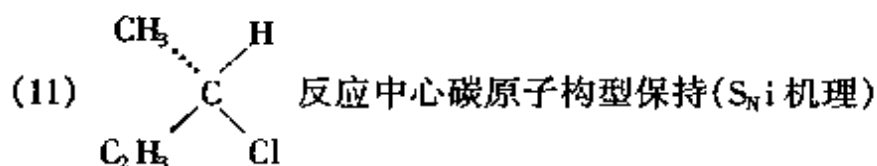
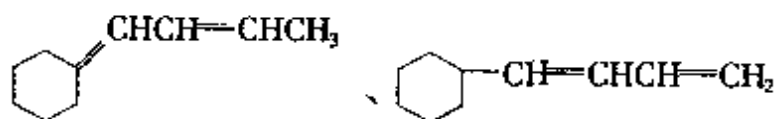
(8)邻位二醇在酸作用下发生 pinacol 重排,较活泼的羟基容易与 H^+ 结合,然后离去 H_2O ,重排后生成的 C^+ 由于有 $p-\pi$ 共轭作用而比较稳定,最后离去 H^+ 生成羰基化物。即:



(9)按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理脱水是主反应,产物有二: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (主)、
 $\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ (次)

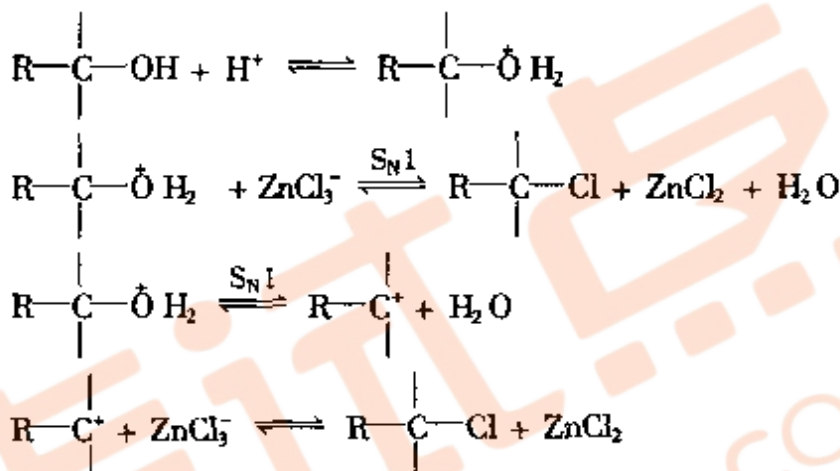
(10)按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理脱水,产物有两个:

●有机化学学习指导及考研试题精解



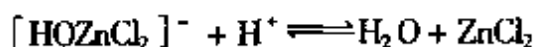
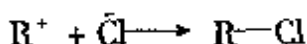
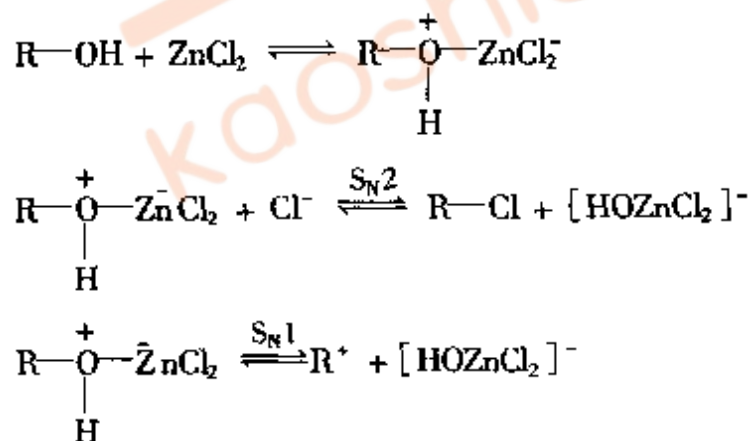
【例 5】写出醇在 Lucas 试剂存在下与浓 HCl 反应的可能机理。

解析 $\text{HCl} + \text{ZnCl}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{ZnCl}_3]^-$



对叔醇和仲醇而言,是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理,并且反应较易进行,对于伯醇,则为 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理,并且反应进行较慢。

醇也可按下面的机理与 HCl 反应:



【例 6】推导化合物的结构

A. 某化合物 $\text{M}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ 的核磁共振谱有如下数据: $\delta = 0.8$ (双重峰, 6H), $\delta =$

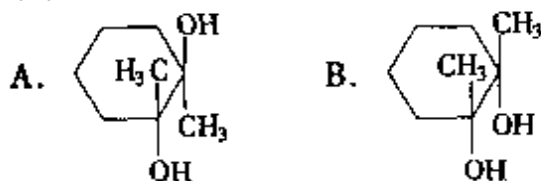
●有机化学学习指导及考研试题精解

(3) 排列出正辛醇、正己醇、3-己醇、2-甲基-2-戊醇的沸点高低次序。

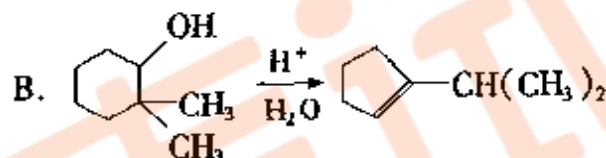
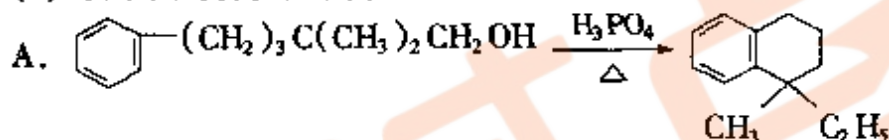
(4) 下面两个化合物在 NaOH/醇溶液中发生反应, 各生成什么主要产物?



(5) 下面两个化合物各进行频呐醇重排后所得主要产物是什么?



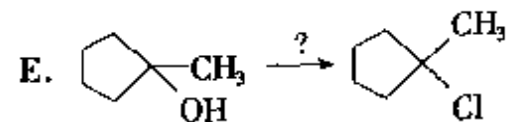
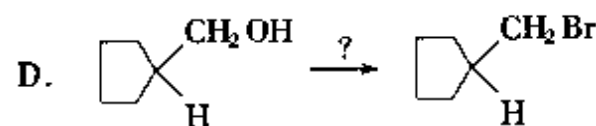
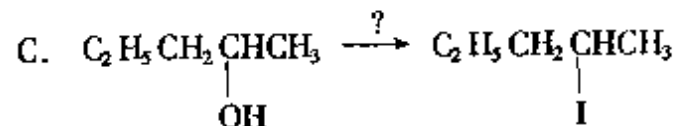
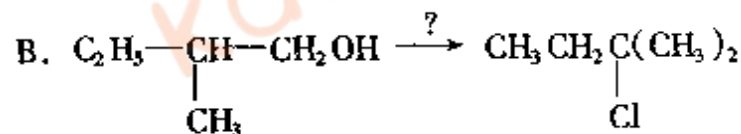
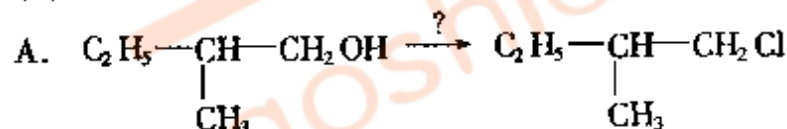
(6) 写出下列各反应的机理:

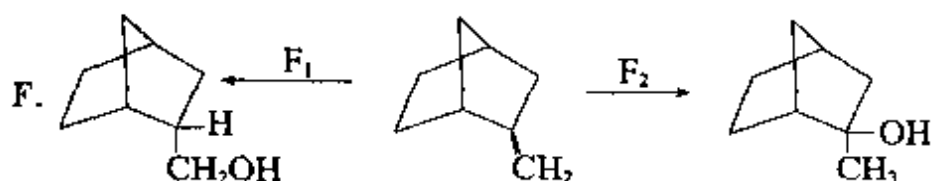


(7) 写出 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 在下列三个条件下的反应产物:

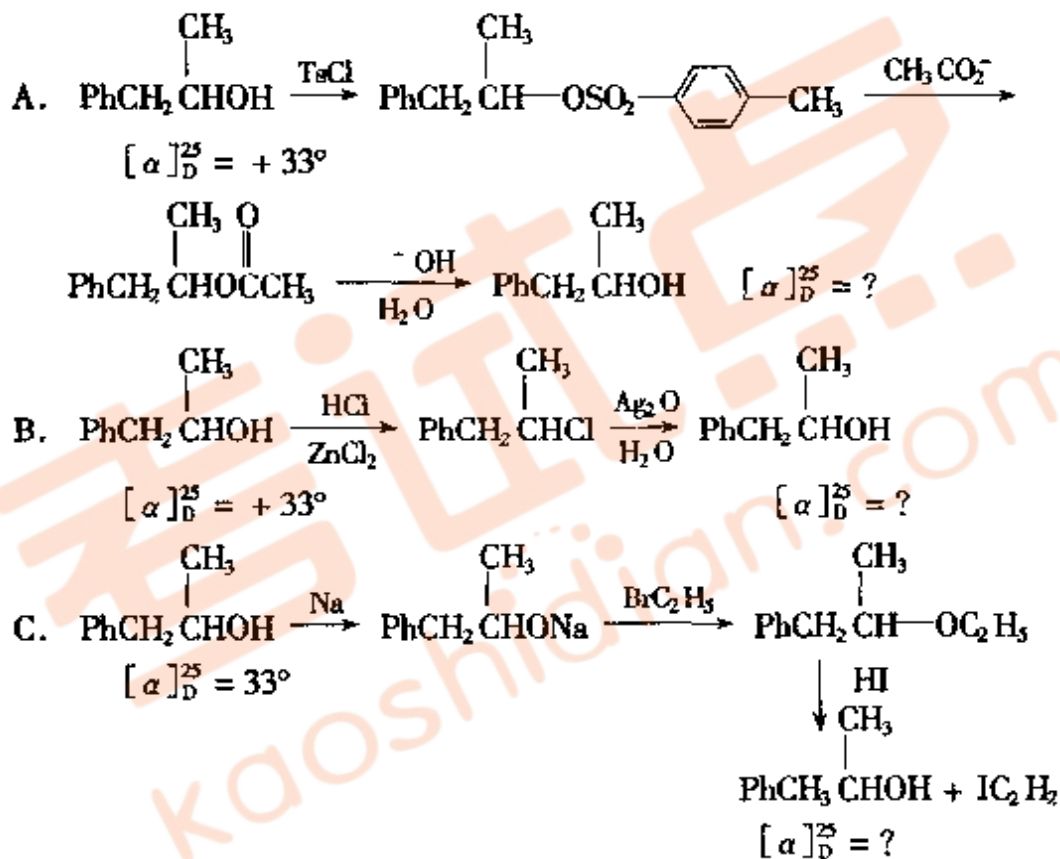
A. $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}, \text{NaBH}_4$ B. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ C. $\text{B}_2\text{H}_6, \text{H}_2\text{O}_2/\bar{\text{O}}\text{H}$

(8) 在下列各转化中给出合理的反应试剂:





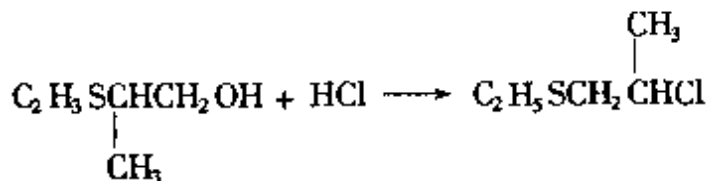
(9) 已知右旋的 $\text{PhCH}_2\text{CHOHCH}_3$ 比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = +33^\circ$, 该化合物在下面的三个转化反应中, 其产物的光学活性将如何变化?



(10) 写出乙硫醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 与下列试剂反应的产物:

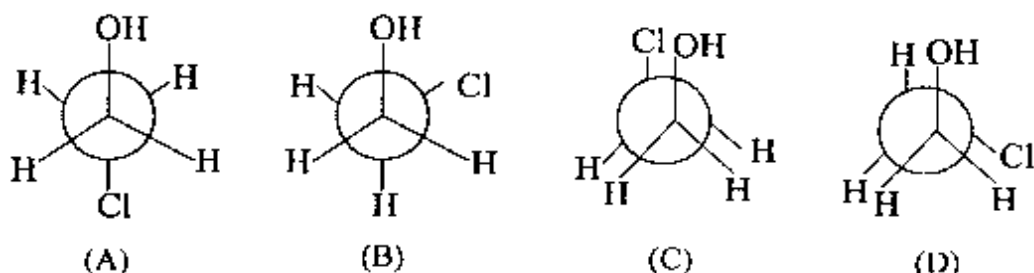
A. NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ B. HgO C. H_2O_2 D. KMnO_4/H^+

(11) 写出下面反应的机理



(12) 在 2-氯乙醇的下列各构象式中, 哪个是优势构象? 哪个是脱 HCl 生成环氧乙烷的有利构象?

● 有机化学学习指导及考研试题精解

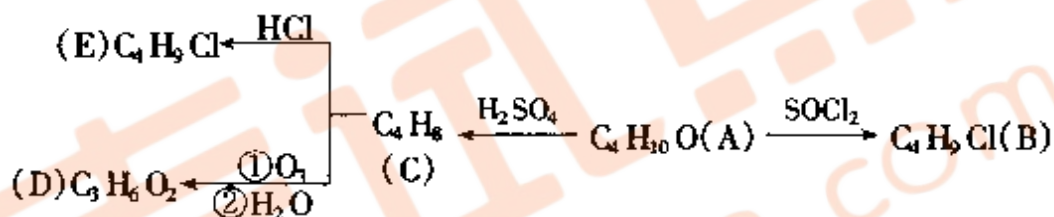


(13) 反式和顺式的 1,2-环戊二醇的红外光谱在 $3300 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个较宽的吸收峰; 当使用 CCl_4 稀释上述两个化合物后, 顺式二醇仍存在这种宽吸收峰, 而反式二醇的红外吸收峰则向较高波数方向偏移并形成一较窄的峰。这是为什么?

(14) 下列各化合物在痕量酸存在下将给出几个 NMR 信号, 各信号是几重峰?

A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ B. $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$

(15) 根据下列转化反应, 写出 A、B、C、D、E 的结构。



(16) 写出下列二元醇用高碘酸氧化与反应速率大小次序。

A. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ B. $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCH}_3$
 C. $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{OH}$ D. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$
 E. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

8-2 合成下列化合物(试剂任选)

(1) 选取适当的反应物合成 $\text{Cyclohexyl-OC}(\text{CH}_3)_3$

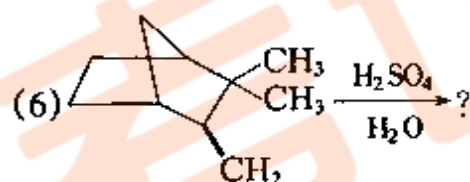
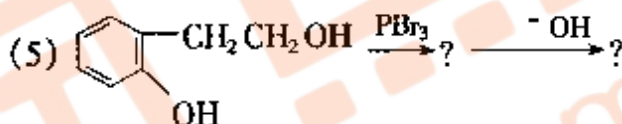
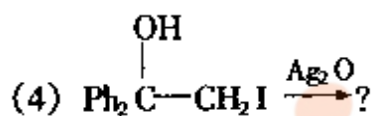
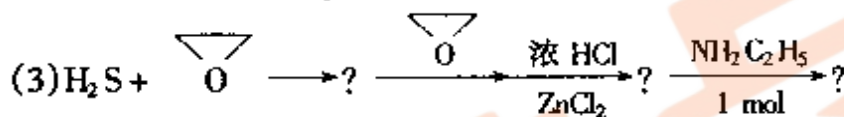
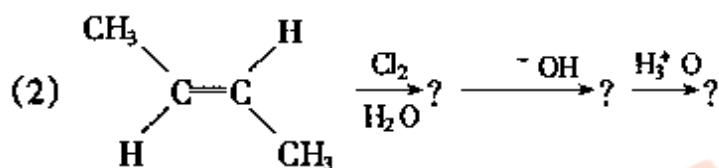
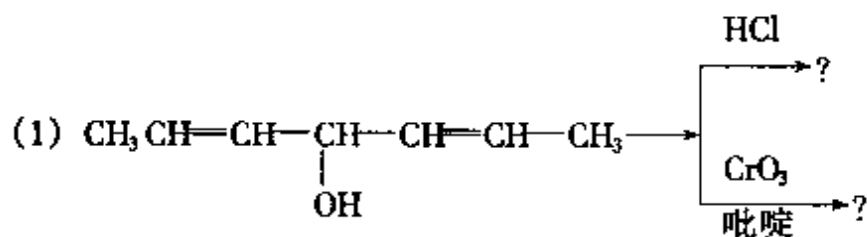
(2) 选取适当的原料合成 $\text{Cyclohexyl-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

(3) 以苯为起始物合成 $\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CHO}$

(4) 由乙烯或乙炔合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(5) 写出由乙烯合成吗啉的反应过程。

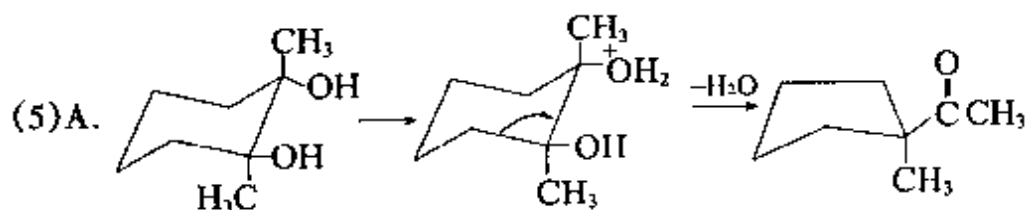
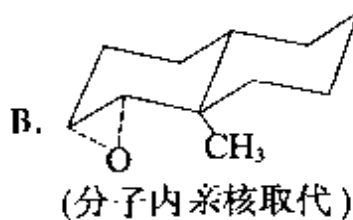
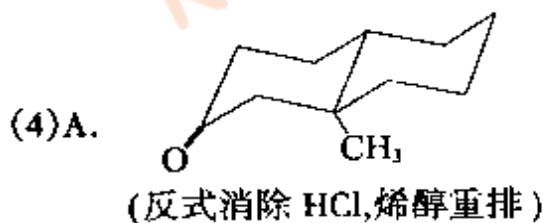
8-3 完成下列反应或转变



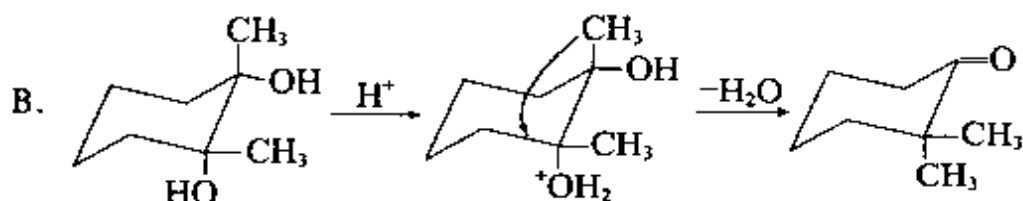
● 同步练习题一参考答案 ●

8-1 (1) $\text{B} > \text{A} > \text{C}$ (2) $\text{A} > \text{B} > \text{C}$

(3) 正辛醇 > 正己醇 > 3-己醇 > 2-甲基-2-戊醇

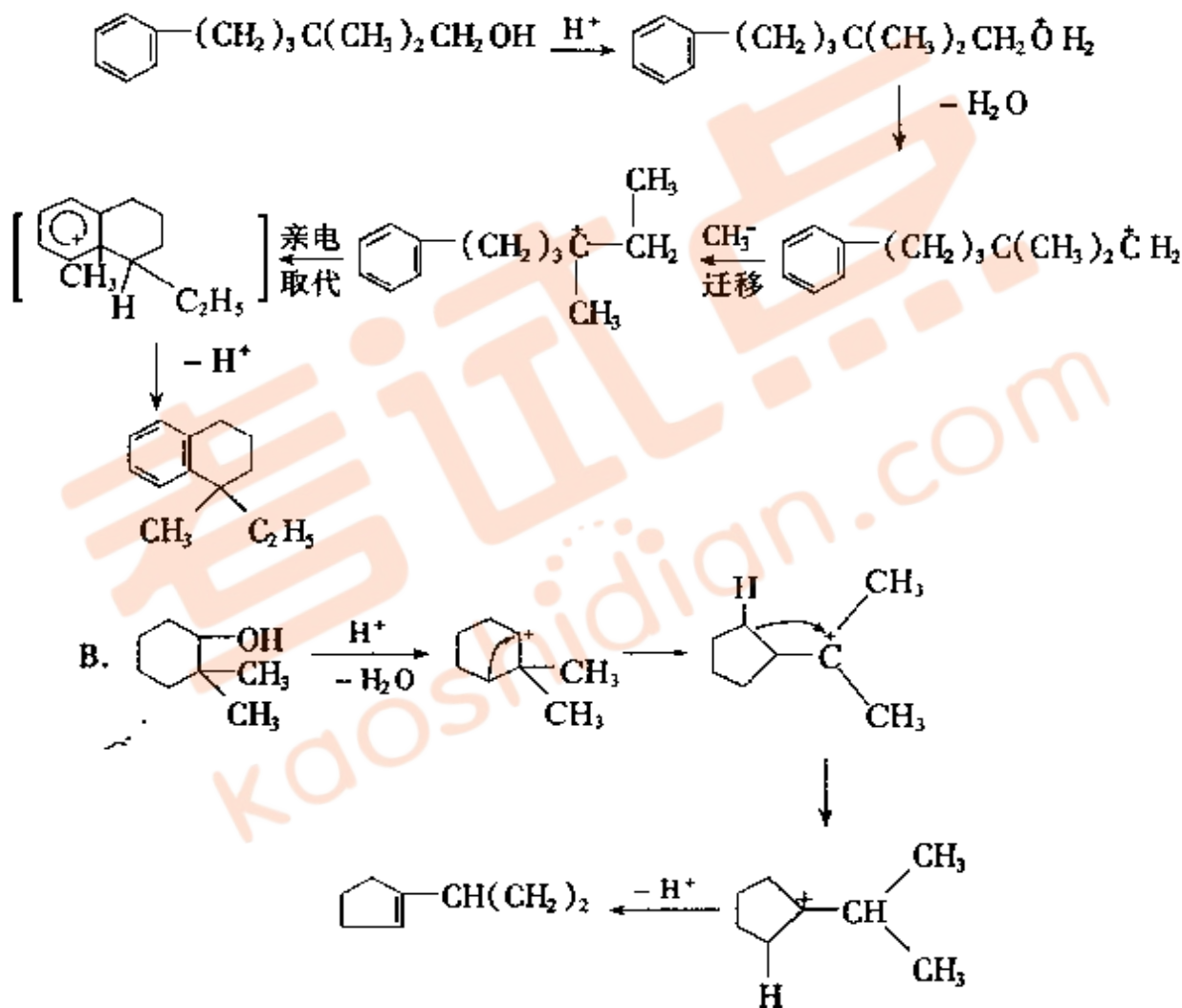


● 有机化学学习指导及考研试题精解

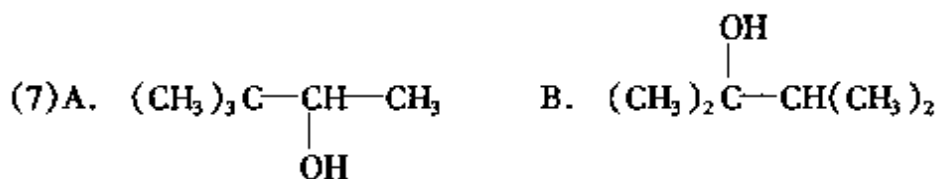


在频呐醇重排过程中,处于质子化羟基反位的烷基迁移有利,即反式重排优先。

(6)A.



最先生成的 C^+ 还可以发生另外的重排,得到其他的烯烃。本题中的产物是 C^+ 进行了两次重排后的结果;连续的 C^+ 重排不多见,而且产物也较少。



C. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$

羟汞化脱汞反应可避免 C^+ 重排, α -烯烃的硼氢化氧化水解可用于制伯醇。

(8) A. $\text{SOCl}_2/\text{吡啶}$ ($\text{S}_{\text{N}}2$) B. 浓 HCl/ZnCl_2 ($\text{S}_{\text{N}}1$)

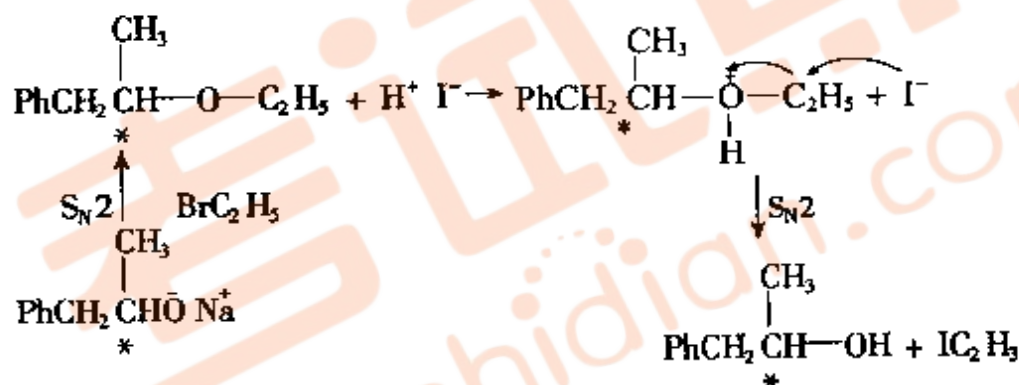
C. ① $\text{TsCl}/\text{吡啶}$, ② $\text{NaI}/\text{丙酮}$ D. PBr_3 E. $\text{HCl}/0^\circ\text{C}$

F. F_1 $\text{B}_3\text{H}_6, \text{H}_2\text{O}_2/\bar{\text{O}}\text{H}^-$; F_2 $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}, \text{NaBH}_4$

(9) A. TsCl 与反应物作用生成磺酸酯, 手性碳原子的构型不变, CH_3CO_2^- 对磺酸酯的手性碳原子亲核攻击是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理, 水解不涉及手性碳, 故 $[\alpha]_D^{25} = -33^\circ$ 。

B. 在两步反应中手性碳原子经历了 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理, 故产物为非消旋体, 则 $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$ 。

C. 在三步反应中, 不涉及手性碳原子, 所以生成物的构型与反应物相同; 则 $[\alpha]_D^{25} = +33^\circ$ 。



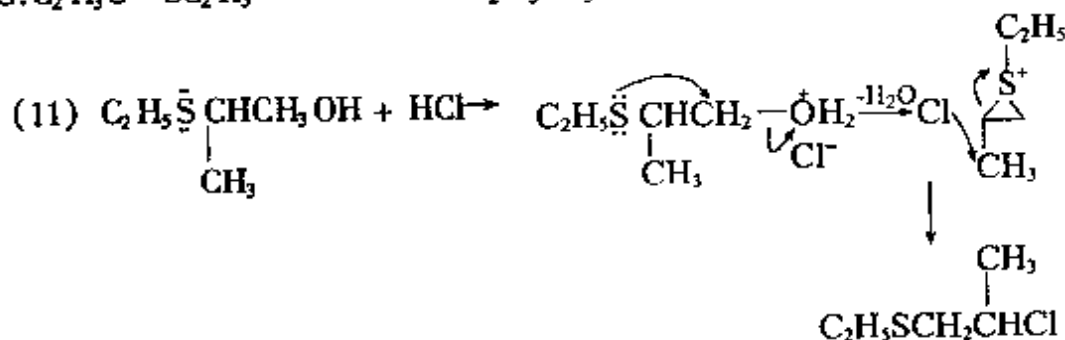
(10) 硫醇的化学性质类似醇, 但硫醇的酸性、还原性、亲核性等都强于醇。各反应结果为

A. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}, \text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$

B. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$

C. $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{SC}_2\text{H}_5$

D. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

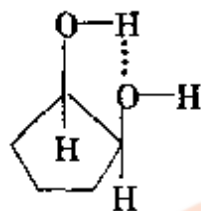


乙硫基作为邻基参与了反应, 生成了三元环状硫正离子, 而后 Cl^- 亲核反应得到产物。

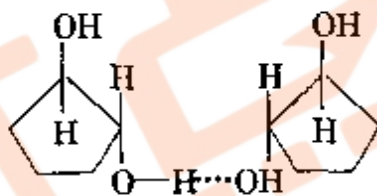
●有机化学学习指导及考研试题精解

(12)(B)是优势构象,相邻的—OH和—Cl可以形成分子内氢键而获更大的稳定性。在 $Y-CH_2CH_2OH$ 类型化合物中,当Y为—OH,—NH₂,—F,—Cl,—OCH₃,—NHCH₃,—N(CH₃)₂,—NO₂等时,邻位交叉构象较对位交叉构象稳定,都因可形成分子内氢键。(A)是消除HCl生成环氧乙烷的有利构象。处于对位交叉的—OH和—Cl,恰好可以进行分子内的S_N2反应(在⁻OH存在下)。

(13)邻位二醇的分子内或分子间可形成氢键,这种作用使其红外吸收峰变宽;当用非质子性溶剂稀释样品后,顺式邻二醇仍可形成分子内氢键,故它的红外吸收峰形和位置不变,而反式邻位二醇则因稀释不能形成分子间氢键,又不能形成分子内氢键,没有了分子间的缔合作用;所以它的红外吸收峰向高波数方向移动,峰形变窄。

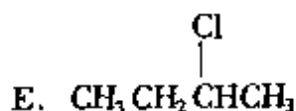
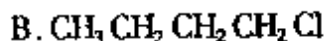
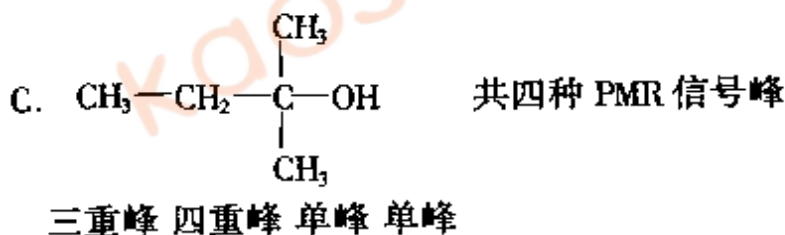
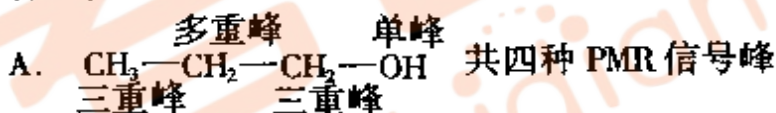


(分子内氢键)

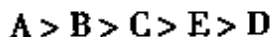


(分子间氢键)

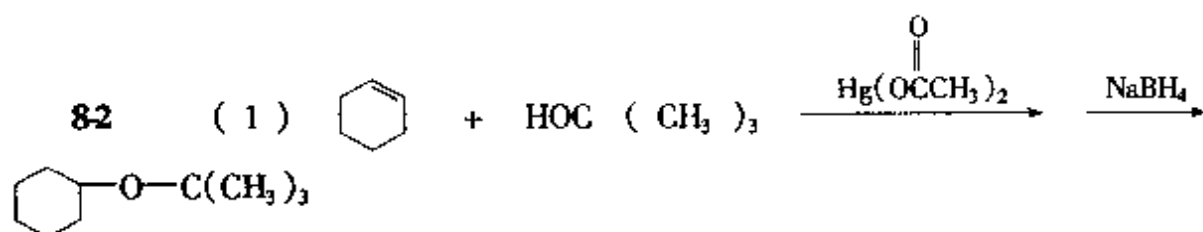
(14)在痕量酸存在下醇的—OH上的氢与相邻碳上的氢之间不发生偶合。各化合物中磁不等性质子的种类就是PMR信号峰的数目。

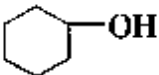


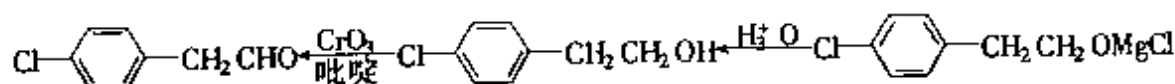
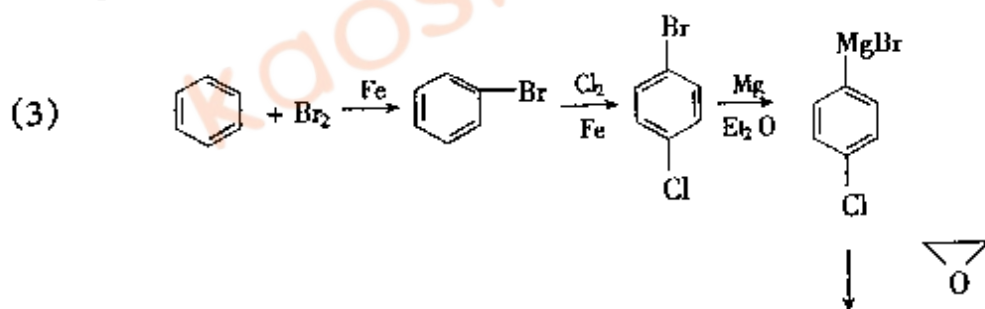
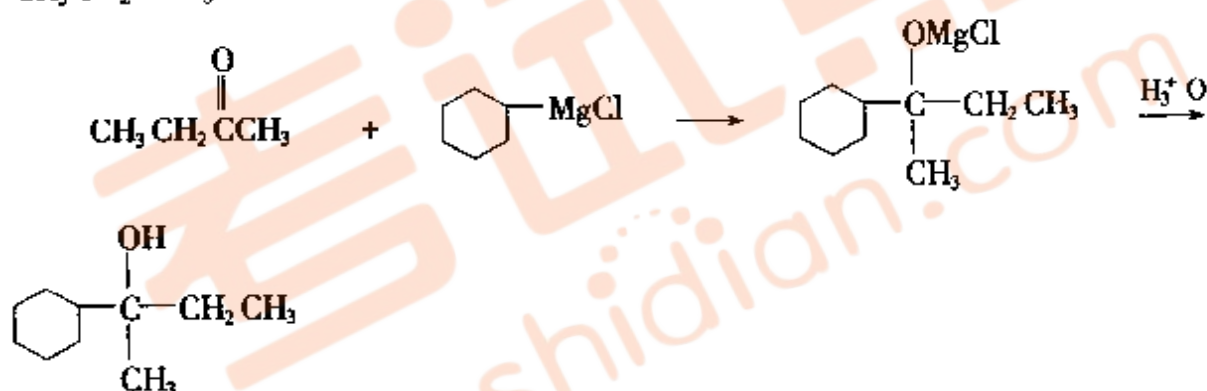
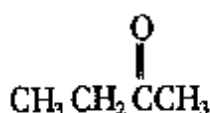
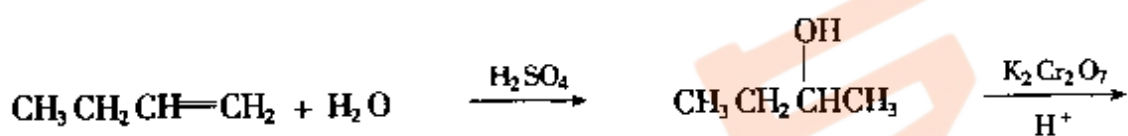
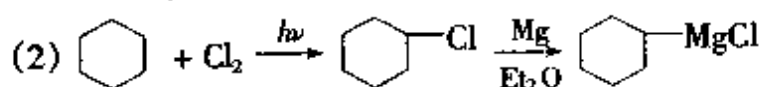
(16)邻位二醇与高碘酸的反应受空间障碍的影响;位阻越大,反应活性越低,速率越小。所以各邻二醇的反应速率大小次序为



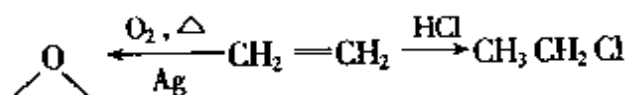
第八章 醇 酚 醚



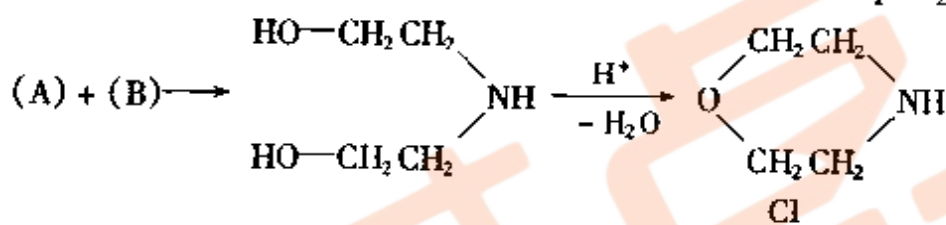
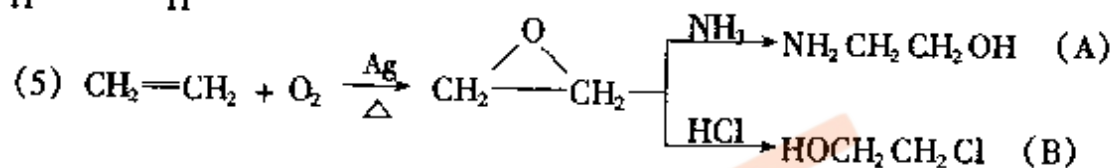
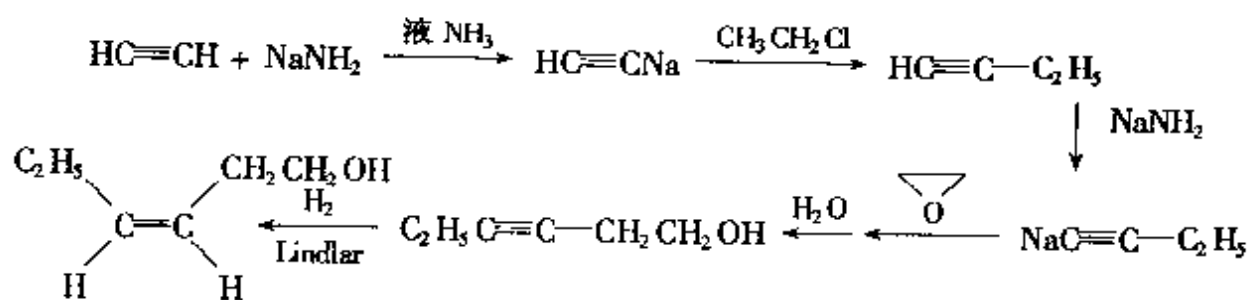
也可以采用  + $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 组合。



(4) 目标化合物为顺式烯醇, 应由相应的炔醇加成制得, 而较高级炔烃的合成应由炔钠法来实现。则合成路线为

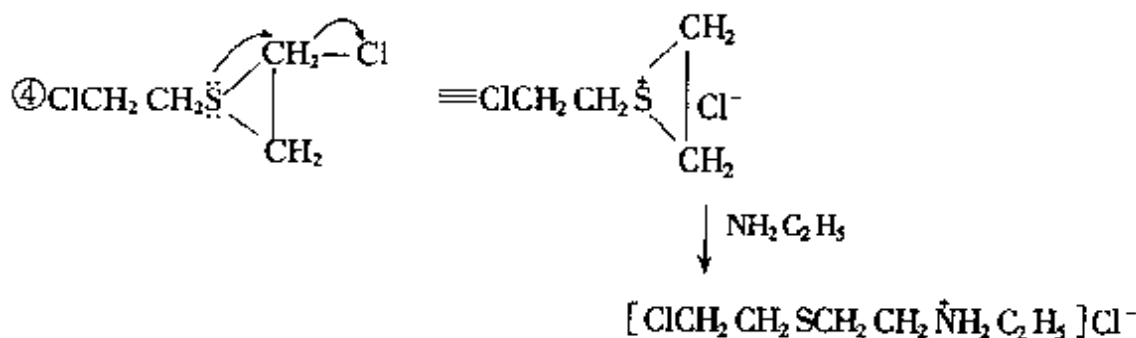
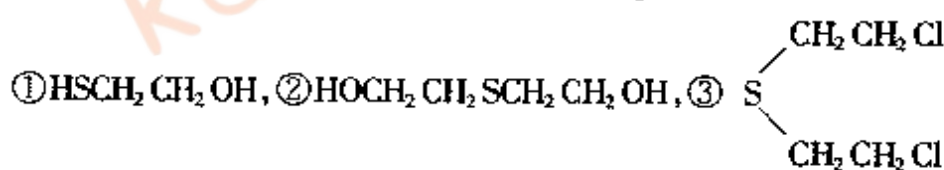
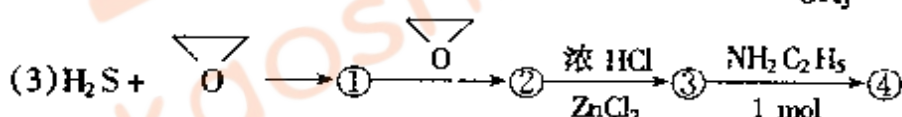
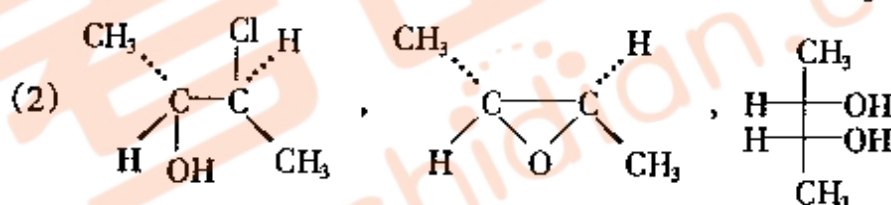


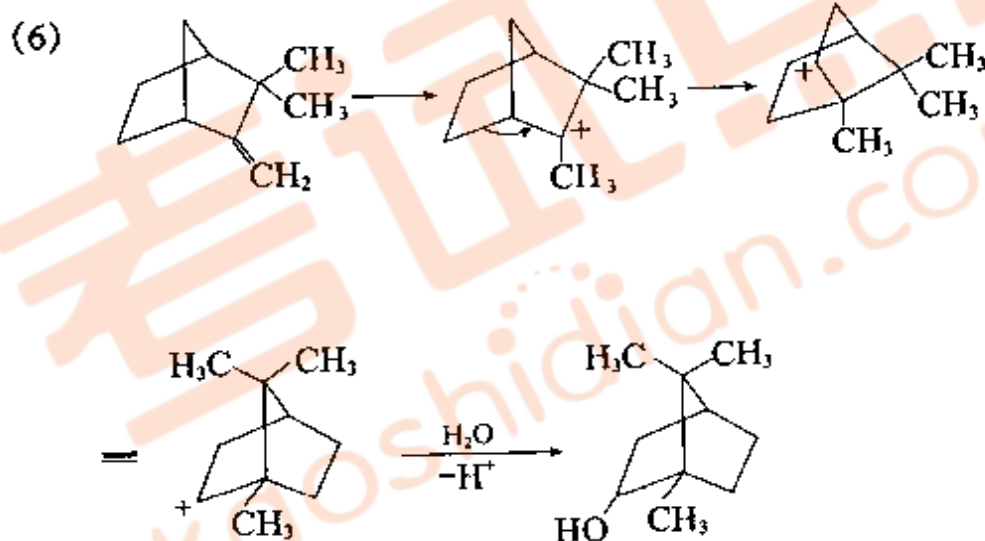
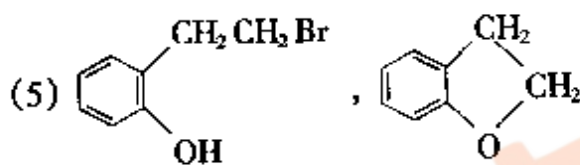
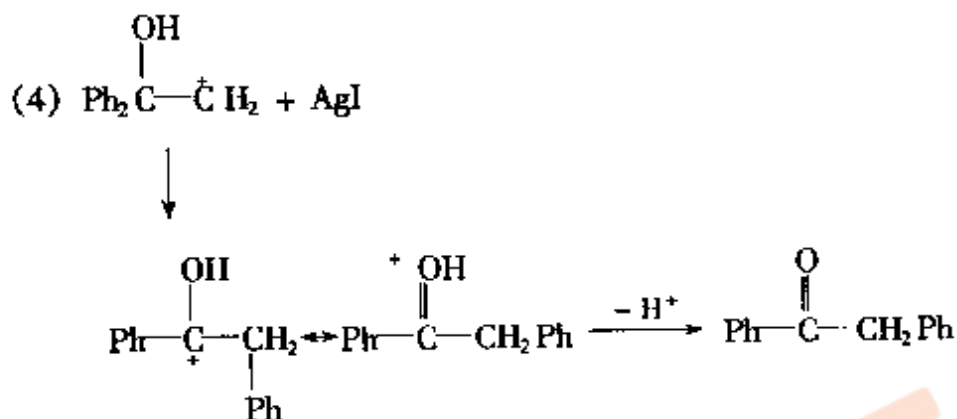
●有机化学习指导及考研试题精解



8-3 (1)与 HCl 作用: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3$

与 CrO_3 作用: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CHCH}_3$





酚

● 主要知识点 ●

1. 酚的结构

(1) 酚的结构特征及其对酚类化合物物理和化学性质的影响。

● 有机化学学习指导及考研试题精解

(2) 酚类化合物的波谱特征 (IR、UV、NMR)

2. 酚的化学性质

(1) 酚的弱酸性及其共轭碱的碱性和亲核性。

(2) 芳醚及羧酸酚酯的生成 (包括 Claisen 重排和 Fries 重排)。

(3) 酚或酚氧负离子在芳环上的取代反应。

(4) 酚的氧化和还原反应。

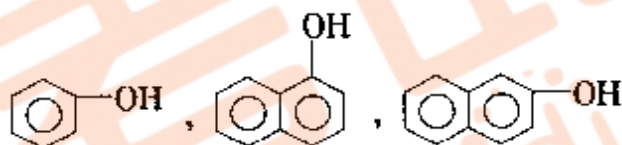
(5) 酚羟基被取代的反应。

3. 酚的制法

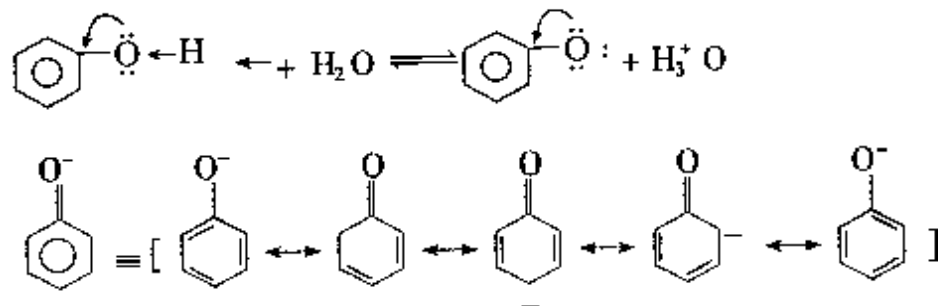
● 重点内容概要 ●

一、酚的结构

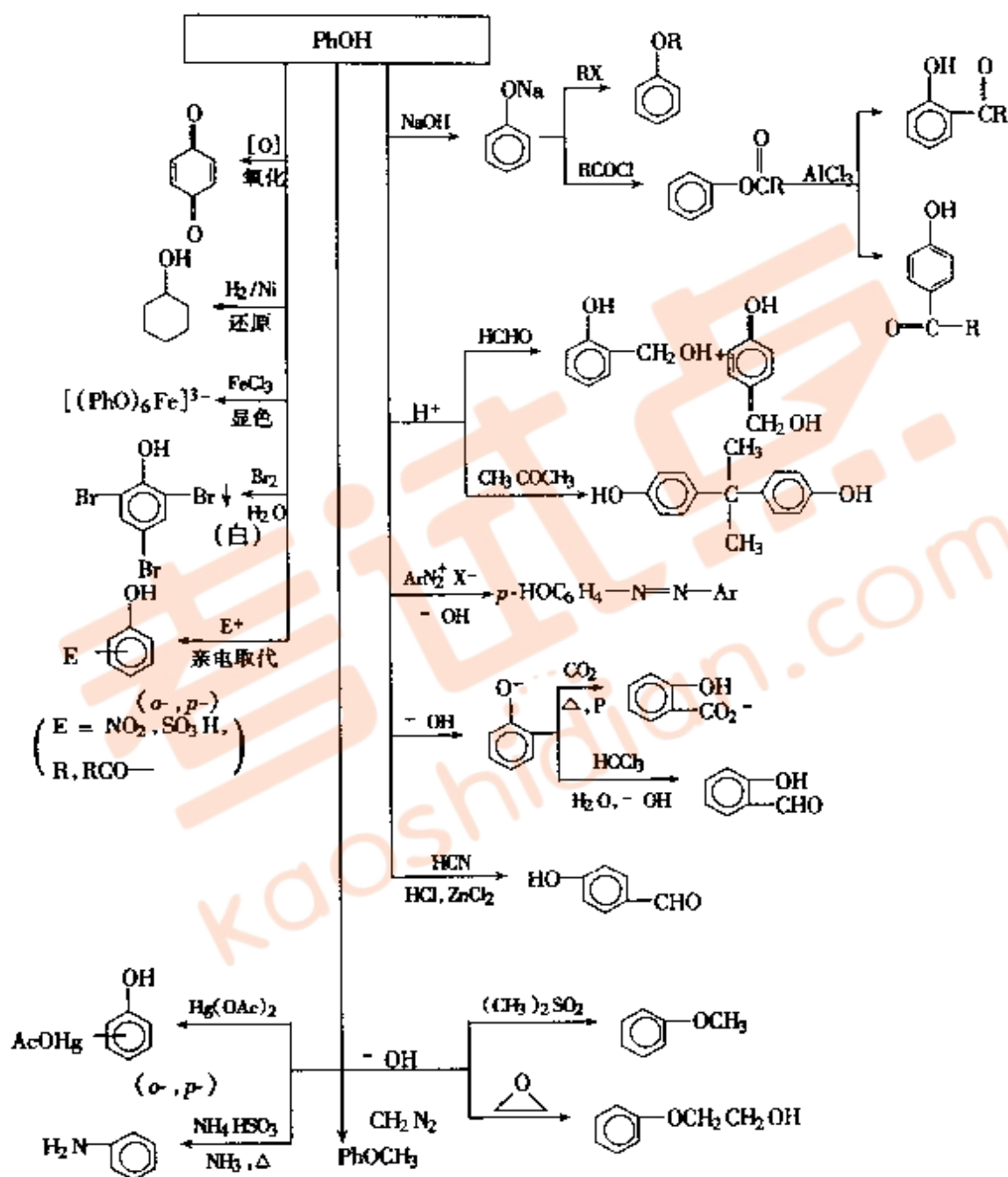
最简单的酚是苯酚和萘酚：



在酚的分子中,羟基氧与芳环有较强的 $p-\pi$ 共轭作用,使芳环高度活化,易进行环上的亲电取代反应。这种共轭作用也使酚羟基不像醇羟基那样较易被取代。由于氧原子向芳环的 $+C$ 作用和自身较强的 $-I$ 效应,使酚有较明显的酸性;在水溶液中会发生一定的离解,生成的酚氧负离子,又因电子的高度离域而稳定化。



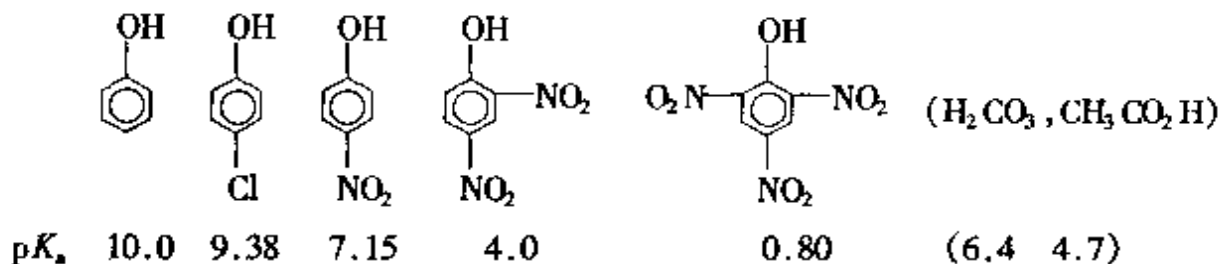
二、酚的化学性质



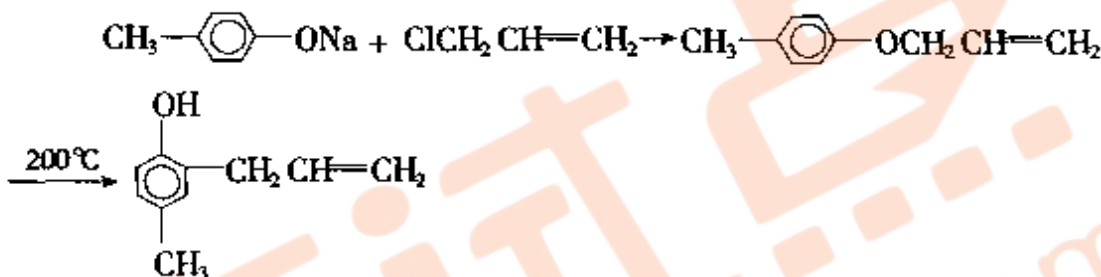
1. 酚羟基的反应

(1) 酚羟基有酸性, 当芳环上存在第二类定位基时, 酚的酸性增加。例如:

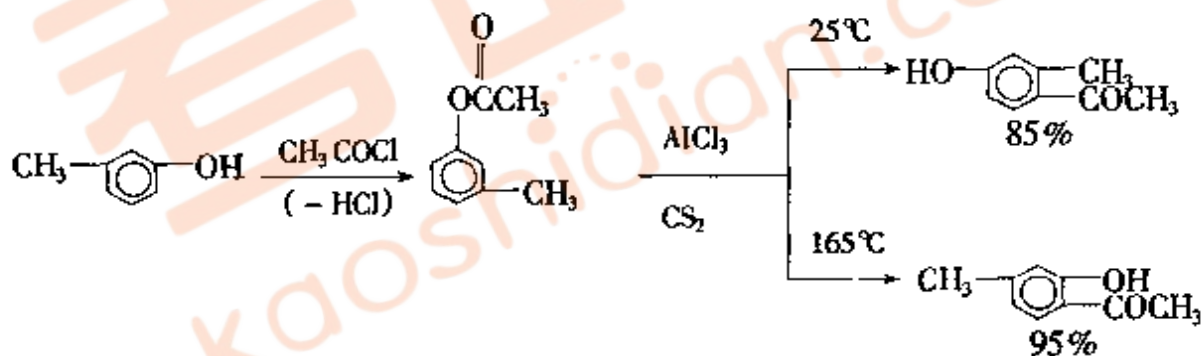
●有机化学学习指导及考研试题精解



(2) 酚羟基的烷基化反应和酰基化反应都是在碱性下进行比较有利, 此时是酚氧负离子起一个亲核试剂的作用与试剂发生亲核反应。当酚生成烯丙基醚或羧酸酯后, 可分别发生 Claisen 重排反应或 Frise 重排反应, 生成烯丙基酚或酚酮。Claisen 重排:



Frise 重排:



在 PhNO_2 中进行 Frise 重排时, 对位产物为主。

2. 酚环上的亲电取代反应

(1) 酚以分子态进行环上亲电取代反应时, 可发生多种反应; 但应注意的是:

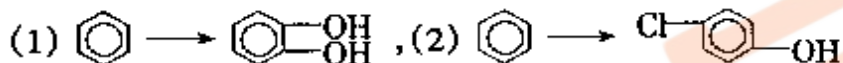
- 卤化反应往往是生成多卤代酚, 如三溴苯酚的生成, 可用于鉴别苯酚。
- 硝化反应要使用稀硝酸, 以避免或减少发生氧化副反应。
- 萘酚的磺化反应中, 磺化试剂的选择和反应温度的控制对主产物有明显的影响。

d. 卤代烷、烯烃、醇、醚等都可以用于酚的烷基化反应,在反应中不但有烷基的异构化,而且容易发生多烷基化。

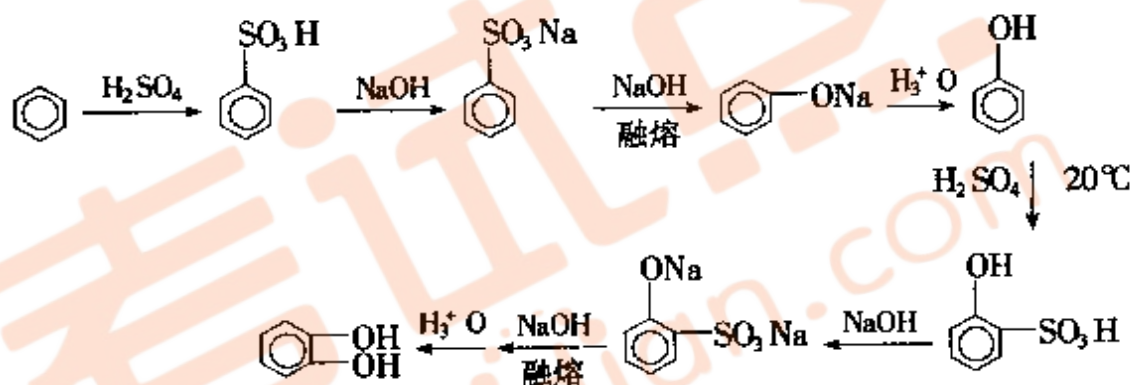
(2) 酚氧负离子的芳环上有较高的电子密度,不但可与弱亲电试剂如 HCHO 、 CH_3COCH_3 等发生缩合反应,而且可与重氮盐偶合,能发生 Kolbe-Schmidt 反应及 Reimer-Tiemann 反应。

● 典型例题 ●

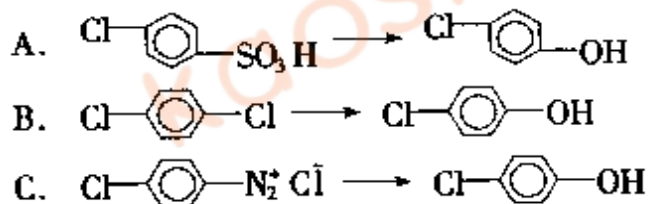
【例 1】 试由指定原料出发,合成目标化合物



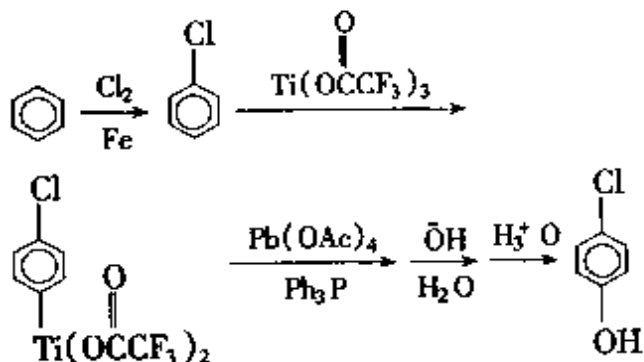
解析 (1) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 是邻位二酚,可由磺酸碱熔法制得。



(2) 要得到较高纯度和高收率的对氯代苯酚,在实验室中,以铊盐为好,而下面的三条路线由于有较多副产物或过程较多不可取:

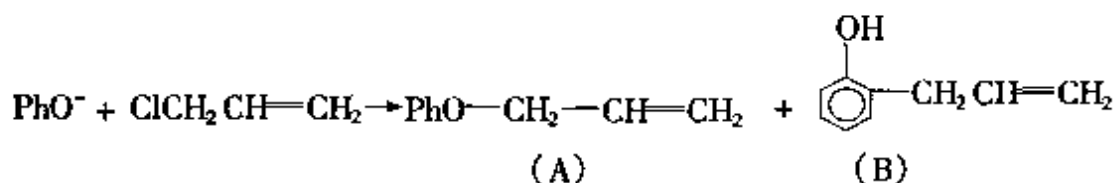


所以有:

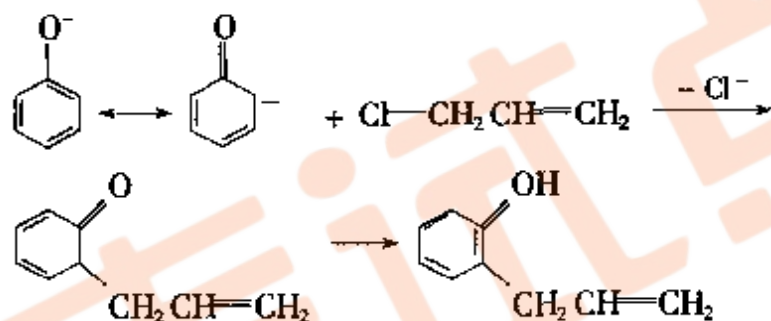


●有机化学学习指导及考研试题精解

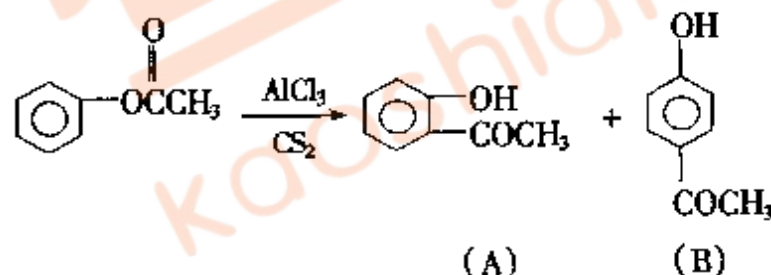
【例 2】 为什么 $\text{PhO}^- \text{Na}$ 与 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 反应时,能生成两类产物?
即:



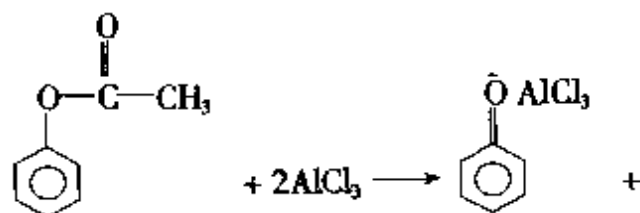
解析 产物 A 是 PhO^- 与 $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 之间发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的结果。在 PhO^- 的共振结构中,氧原子邻位的苯环上有较多的负电荷,活泼的 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 与之发生环上的亲电取代反应,结果生成了邻位的烯丙基酚。

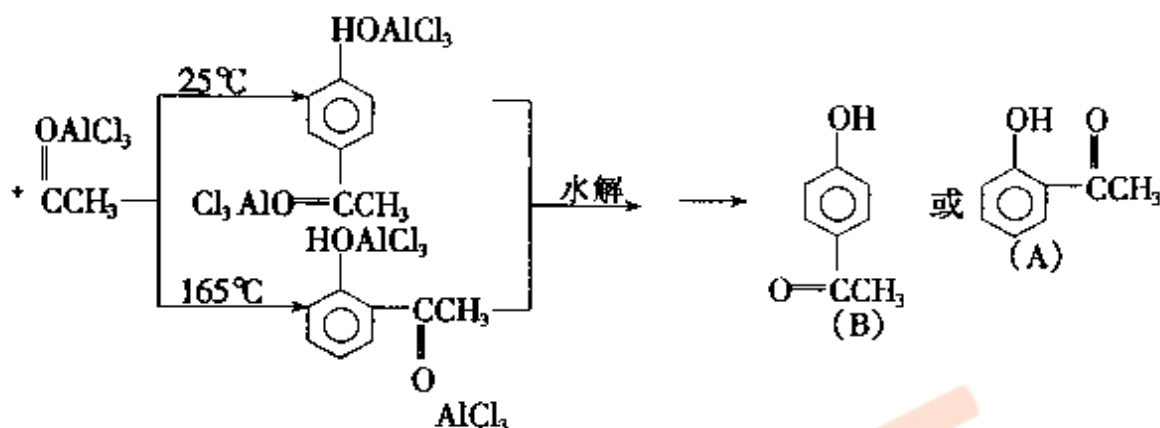


【例 3】 在下面的 Fries 重排反应中,两个产物如何分离? 为什么在较低的温度时重排产物以对位为主,而在较高温度时以邻位重排产物为主?



解析 邻位重排产物可以形成分子氢键,可采用水蒸汽蒸馏法将它从混合物中蒸出来。在 Fries 重排反应中,开始是苯酚酯与 AlCl_3 结合,发生酯的酰氧键断裂,生成的“酰基”正离子再向苯环攻击氧原子的邻位或对位完成酰化反应。





低温时,络合的 $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{AlCl}_4^-$ 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-\text{AlCl}_3$ 反应以对位空间障碍小的方位有利,反应活化能较低,容易形成产物(B),这是速率控制产物。邻位的反应则因空间位阻大,需活化能大,故要在较高温度下反应才行;而生成的产物(A)可有分子内氢键,比较稳定;这是平衡控制产物。

【例 4】比较下列两组酚类化合物的酸性大小,并说明理由。

A. $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$, $m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

B. $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

解析 酸性由强到弱的次序为

A. $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} > m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

B. $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} > p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{OH} > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

硝基 $-\text{NO}_2$ 的诱导效应和共轭效应都是吸电子的($-I$ 、 $-C$),两种作用都使酚的酸性增强;但 $-\text{NO}_2$ 的 $-C$ 效应只是对与它相邻或相对位置的酚羟基产生作用,间位硝基对 $-\text{OH}$ 的吸电子影响只是一 I 而无 $-C$ 。 Cl 连接在酚环上时对环上的 π 电子的影响为 $-I$ 和 $+C$,但诱导效应超过其共轭效应,故 Cl 从整体上是吸电子的,而且吸电子的诱导作用随着 Cl 与 OH 的距离的增大而减弱;另外, Cl 的 $+C$ 效应也是邻、对位的,间位氯酚中酚羟基不受 Cl 的 $+C$ 效应影响。 $-\text{CH}_3$ 是给电子基,对酚氧负离子氧上的负电荷的分散不利;使酚的酸性下降。

【例 6】写出对甲基苯酚与下列试剂反应的主产物:

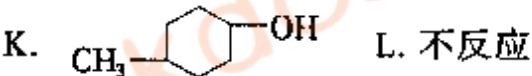
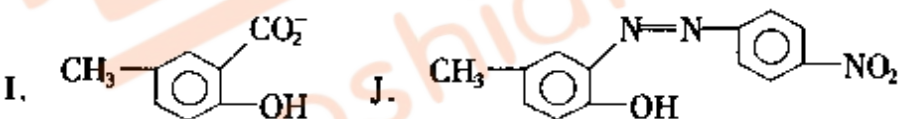
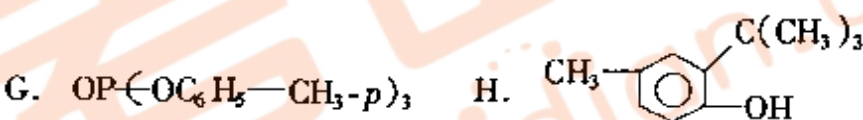
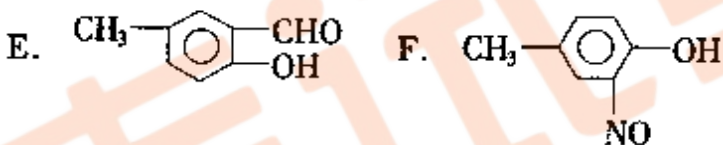
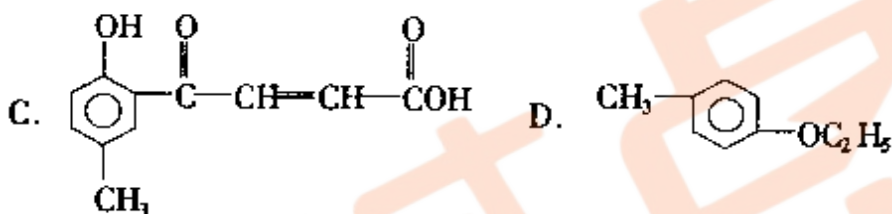
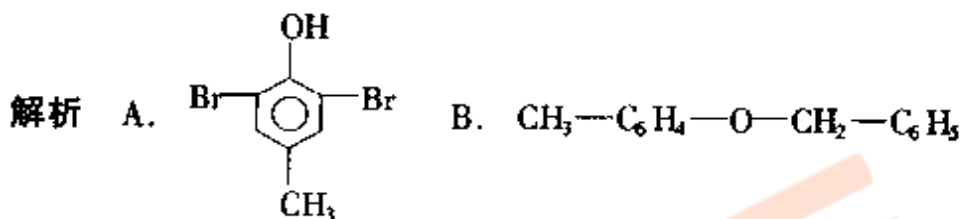
A. $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$

B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}/^-\text{OH}$

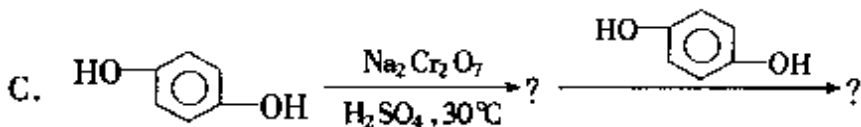
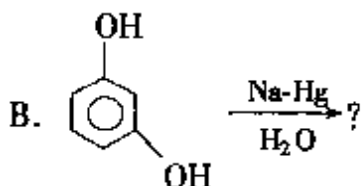
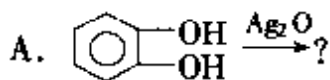
C. 顺酐/ $\text{AlCl}_3, \text{H}_3^+\text{O}$

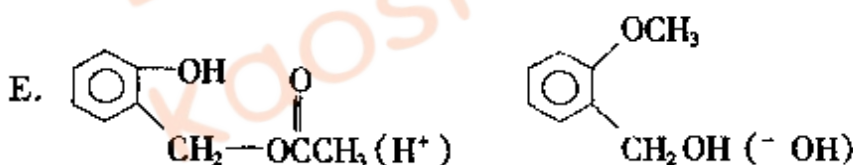
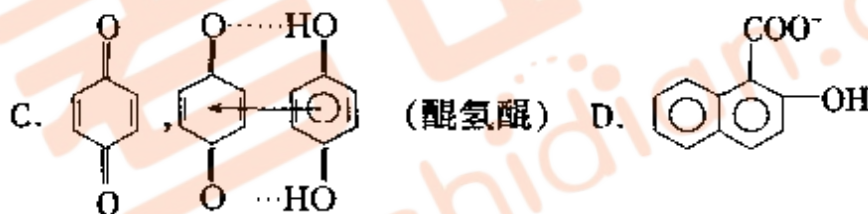
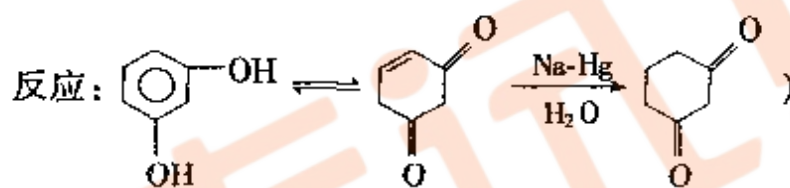
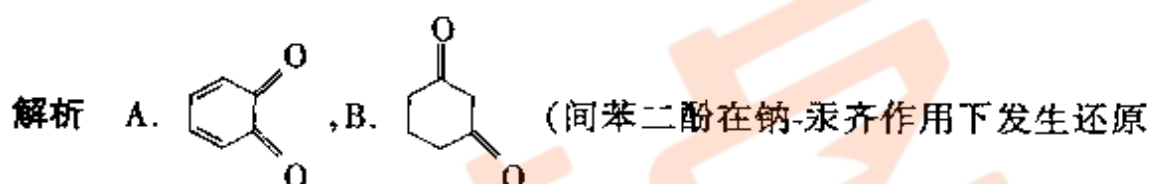
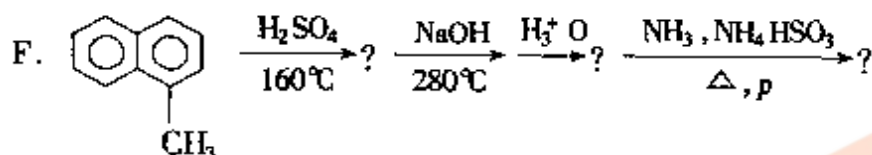
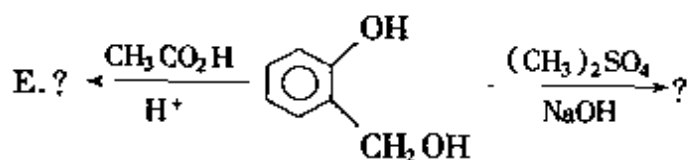
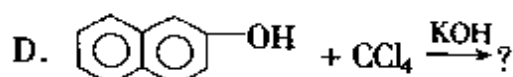
● 有机化学习指导及考研试题精解

- D. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2 / ^-\text{OH}$ E. $\text{CHCl}_3 / ^-\text{OH}$ F. HNO_2
 G. OPCl_3 H. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$
 I. $\text{CO}_2 / \text{KOH}, \Delta, \text{P}$ J. $p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{Cl}^- / ^-\text{OH}$
 K. H_2 / Ni L. $\text{NaHCO}_3 / \text{H}_2\text{O}$

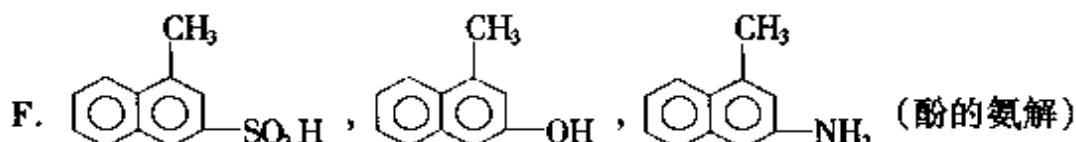


【例 7】完成下列反应或转变：





在酸催化下苯醇活泼,与 CH_3COOH 发生酯化;在 OH^- 作用下,酚羟基酸性较强,与硫酸二甲酯作用生成甲醚。

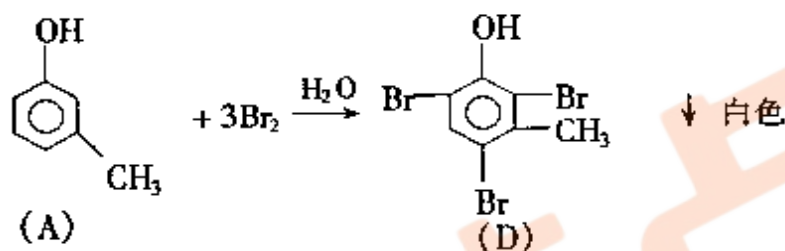


【例 8】 化合物 A、B、C 分子式均为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ 。A 溶于 NaOH 水溶液,但不溶于 NaHCO_3 水溶液, A 与 $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 作用可立即生成化合物 D ($\text{C}_7\text{H}_5\text{OBr}_3$, 白色固体); A 与 FeCl_3 溶液作用有显色反应。B 不溶于 NaOH 溶液,但可以与 HCl 反应。

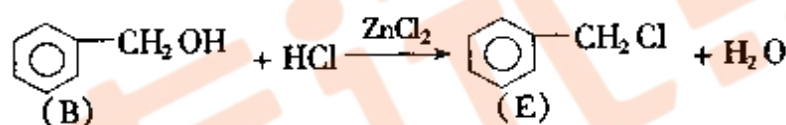
●有机化学学习指导及考研试题精解

ZnCl_2 (Lucas 试剂) 迅速作用生成化合物 E ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$)；化合物 C 不溶于 NaOH 溶液，而且对碱十分稳定；与金属钠作用不放出 H_2 。写出 A、B、C、D、E 的结构。已知 A、B、C 的核磁共振谱中在 $\delta = 7.3$ 左右都有较强的信号峰出现。

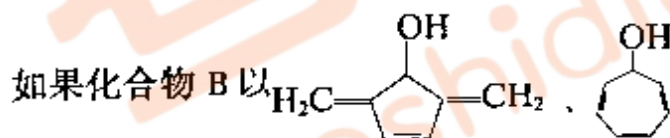
解析 从分子式 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 看，A、B、C 均是不饱和度为 4 的同分异构体；A 与 Br_2 可迅速反应，且有酚羟基的特征反应；所以 A 为间甲基苯酚。化学位移在 $\delta = 7.3$ 处有信号，表示有苯环存在。



化合物 B 是苄醇，它与 Lucas 试剂反应迅速，生成苄氯

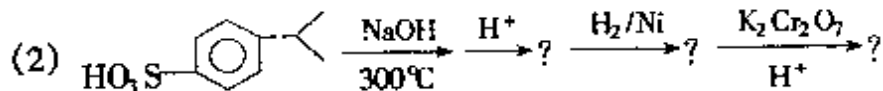
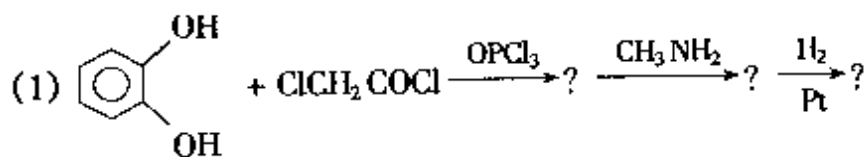


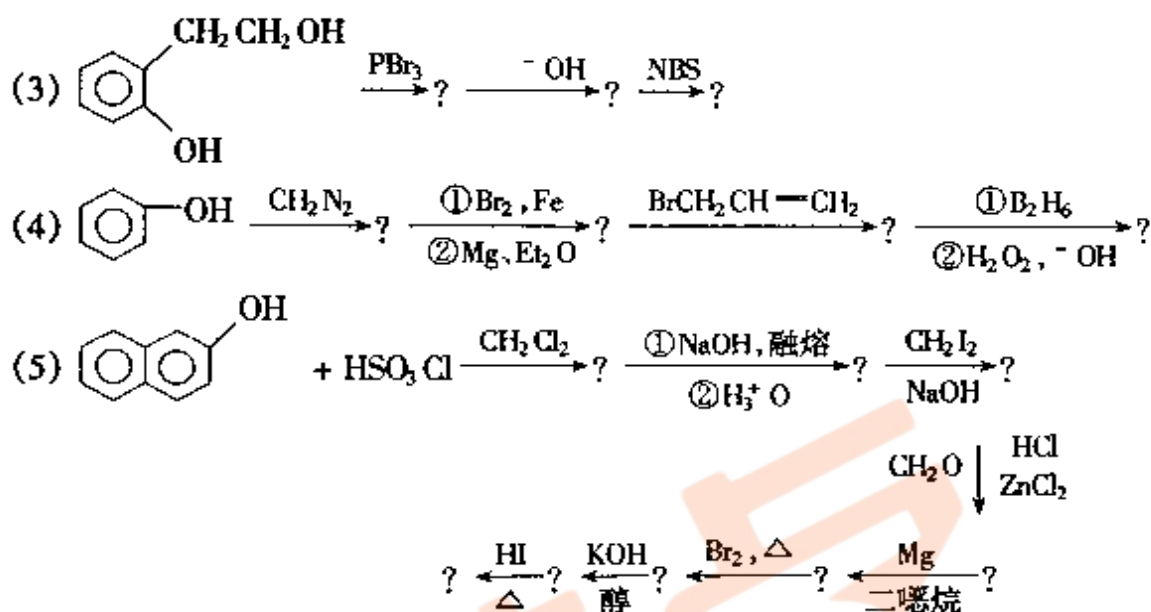
化合物 C 既不是酚，也不是醇，那只能是醚类化合物。醚的化学性质很稳定，不与碱作用；从分子式看，化合物 C 为苯甲醚最合适。



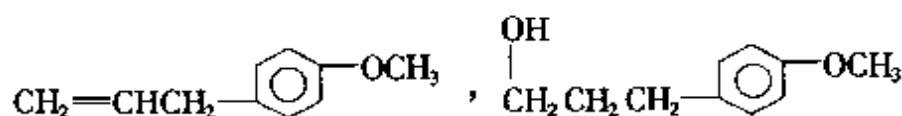
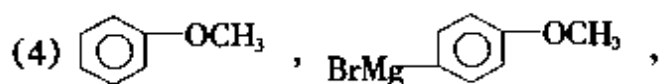
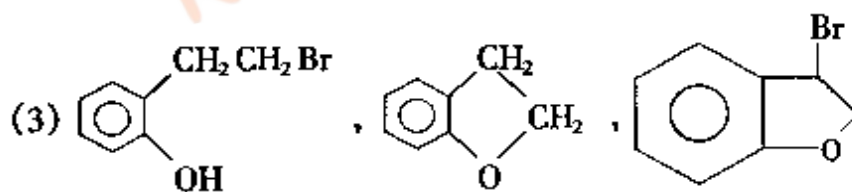
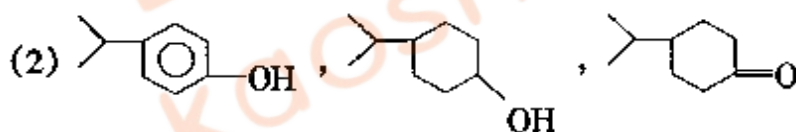
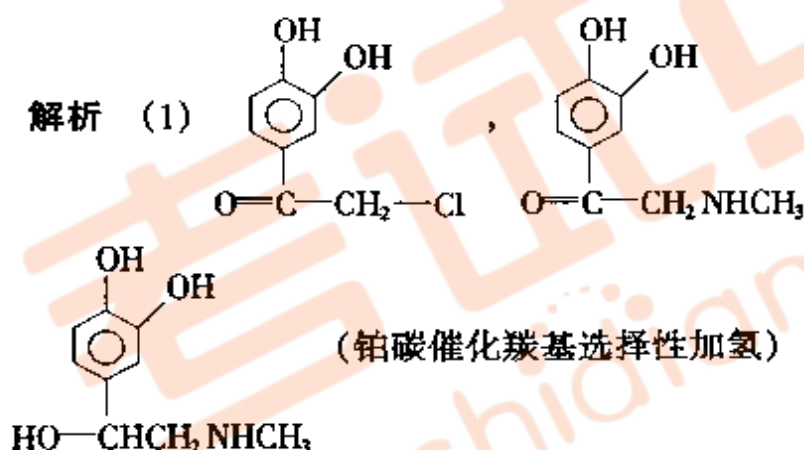
或 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ 以及其他不饱和醇结构存在，化合物 C 以不饱和醚的结构存在时，则分子内因不存在苯环而与 $\delta \approx 7.3$ 的 NMR 信号不符。如果化合物 B 属于不饱和醛、酮，则在 HCl 的作用下生成加成产物而不是取代产物。

【例 9】 完成下列转化

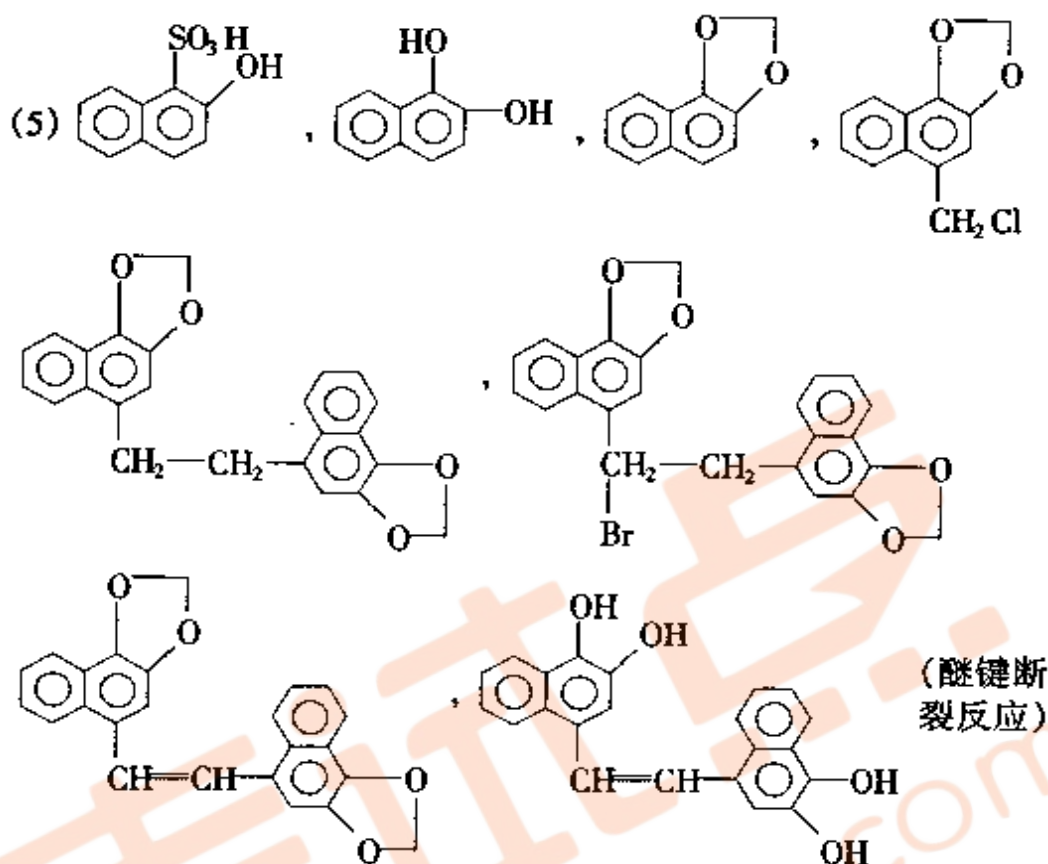




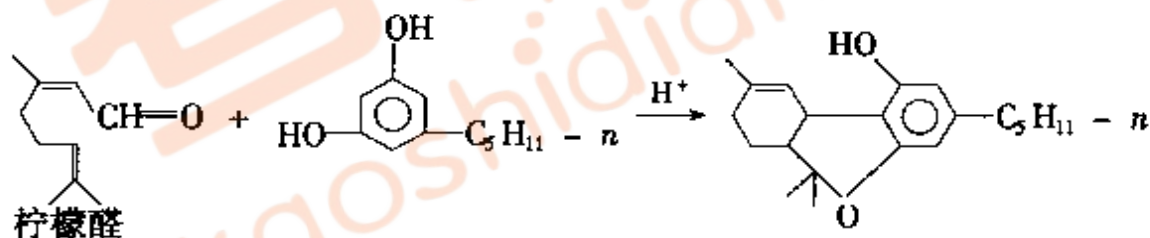
解析 (1)



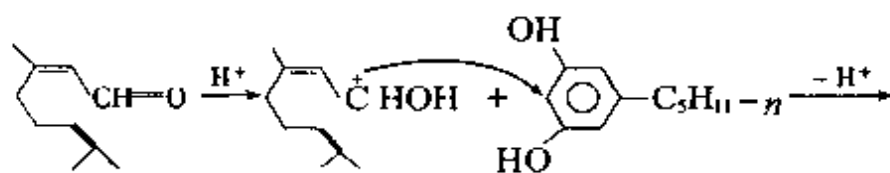
●有机化学习题指导及考研试题精解

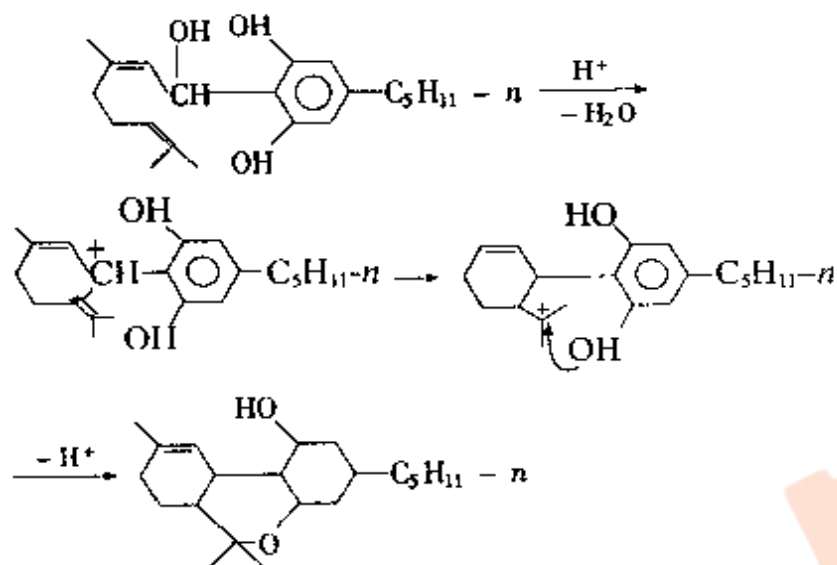


【例 10*】 试写出下面反应中产物生成的可能机理。



解析 从产物结构分析,可得出的推论是:在酸催化下柠檬醛与间酚发生了亲电取代类型的缩合反应,中间体应是 C^+ ;而叔丁基结构部分应是酚羟基对双键的加成或对 C^+ 的亲核加成。不饱和醛的羰基氧原子有一定的碱性,与质子作用后可以形成碳正离子,并向芳环攻击完成亲电取代,而生成的苯醇反应活性很高,在 H^+ 作用下脱 $-OH$ 生成苯基烯丙基碳正离子;该 C^+ 与末端双键加成发生分子内异构化,重新生成的 C^+ 与 $-OH$ 作用便得到醚。即

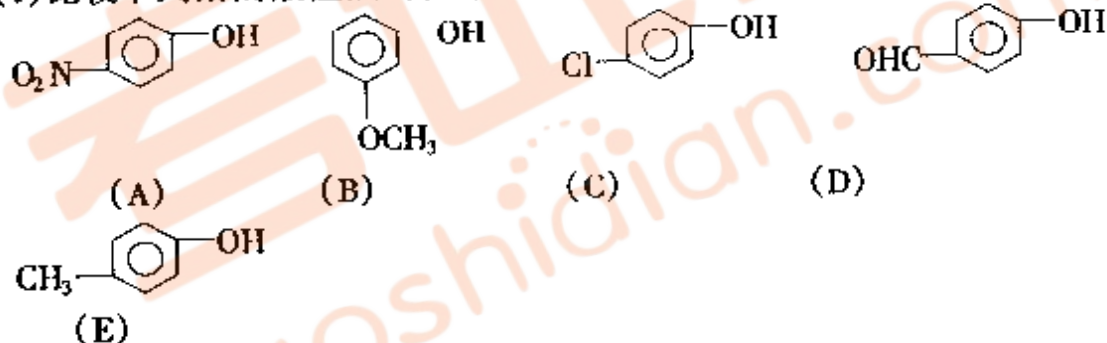




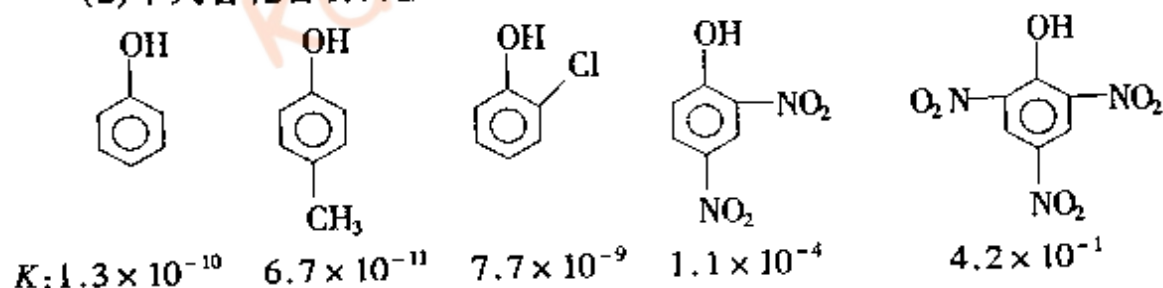
● 同步练习题二 ●

8-4 回答下列问题:

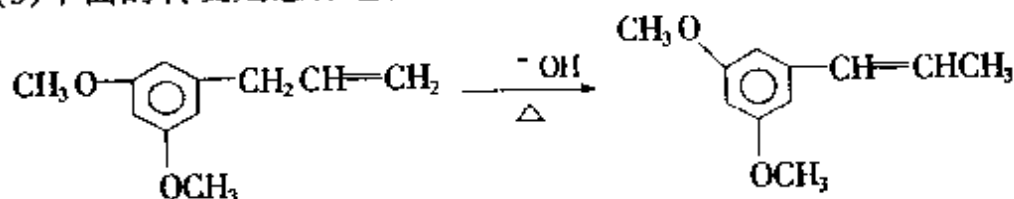
(1) 比较下列酚的酸性强弱次序



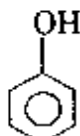
(2) 下列各化合物哪些可以溶解在 NaHCO_2 水溶液中?







(3) 下面的转变是怎样进行的?



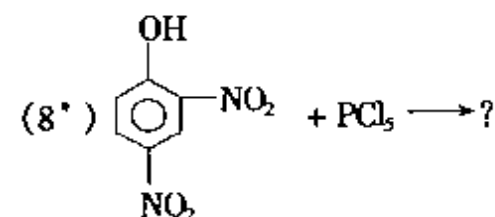
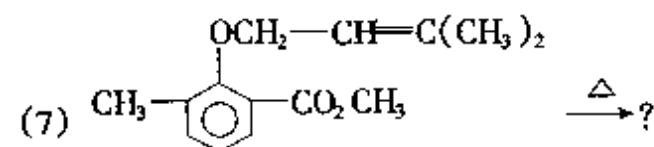
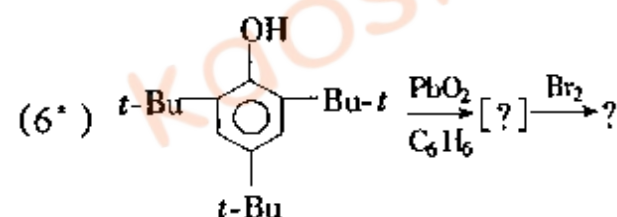
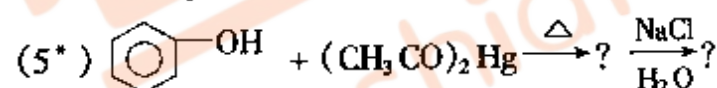
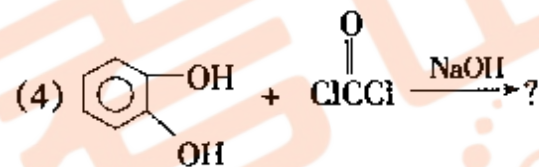
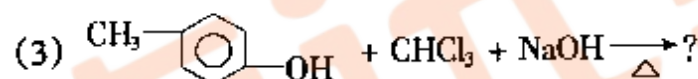
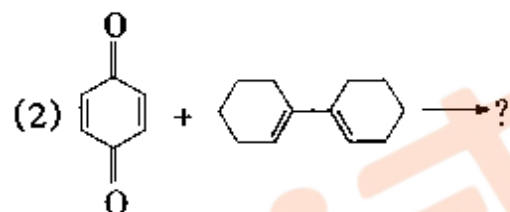
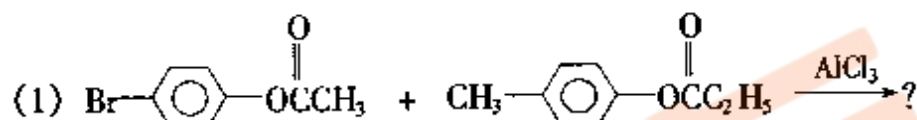
●有机化学习指导及考研试题精解

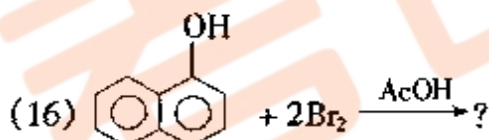
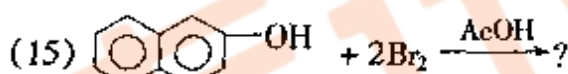
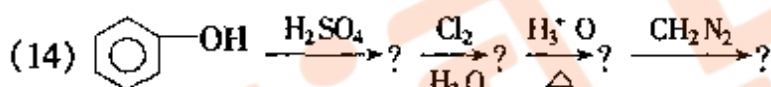
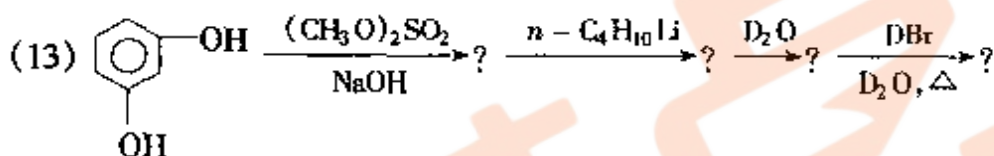
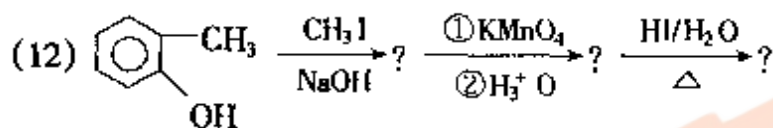
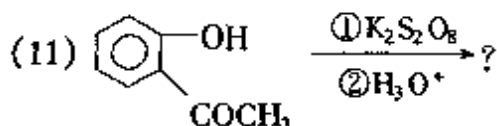
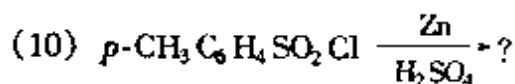
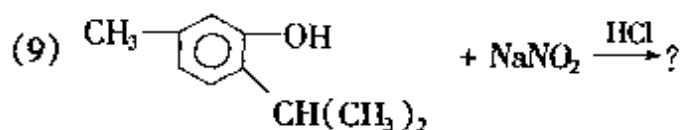
(4) $C_6H_5CH_2OOH$ 在质子作用下分解生成  和 CH_2O , 这是怎样进行的?

(5) -O-C()₃ 在 H^+ 存在下转化为 HO --C()₃,

试写出这个转变的机理。

8-5 完成下列反应或转化

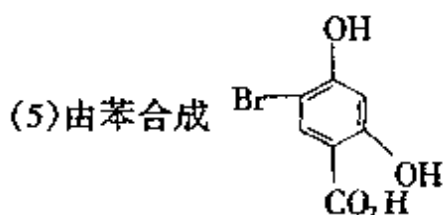
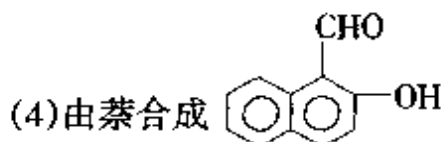
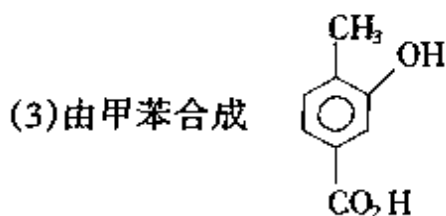




8-6 完成下列各题

(1) 如何从 PhOH 、 PhCH_2OH 和 PhCOOH 的混合物中分离各个组分？试画出分离流程图。

(2) 试分别写出由苯酚制备水杨酸的 Kolbe 反应和由苯酚制备邻羟基苯甲醛的 R-T 反应可能的反应机理。



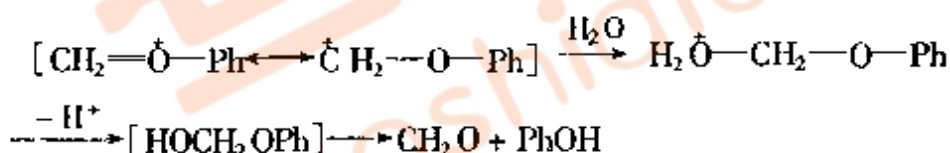
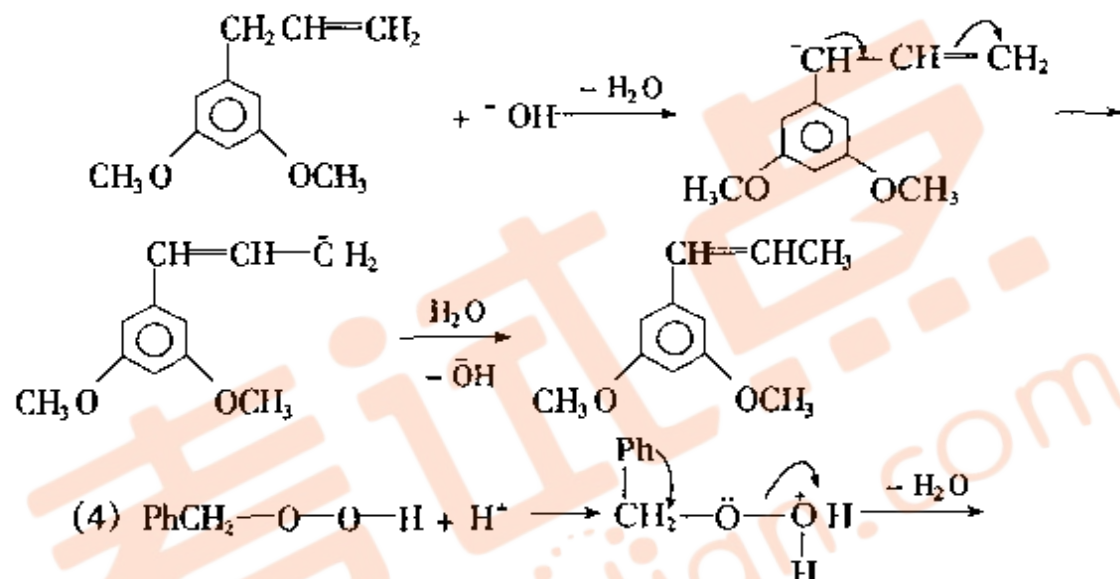
●有机化学习指导及考研试题精解

●同步练习题二参考答案●

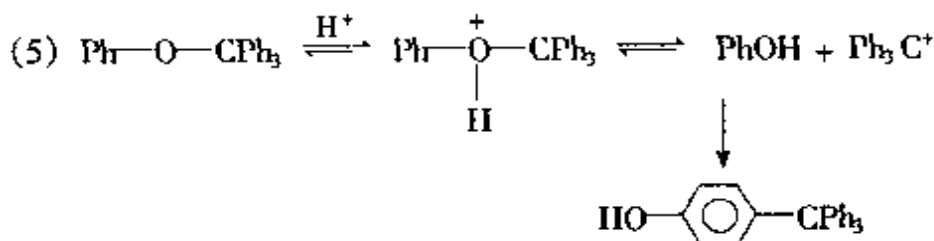
8-4 (1)酸性 (A) > (D) > (C) > (B) > (E)

(2) H_2CO_3 的 $K_a = 4.3 \times 10^{-7}$, 硝基酚的酸性解离常数大于 10^{-6} , 故可溶于 NaHCO_3 溶液中。

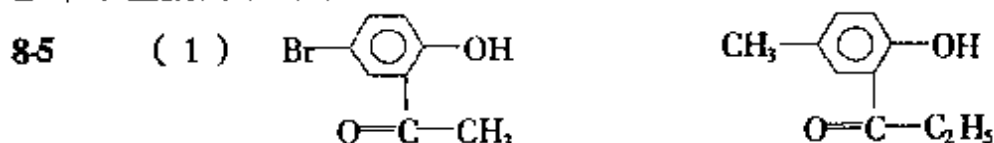
(3) 间位的两个 $-\text{OCH}_3$ 对 $\alpha\text{-H}$ 的酸性有增强作用, 在 ^-OH 作用下生成的苄基碳负离子重排后得到共轭体系增大的负离子:

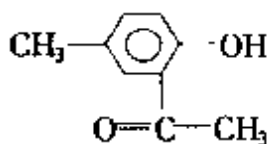
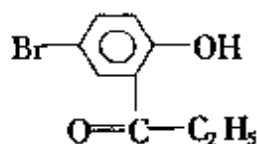


此重排分解过程与异丙苯过氧化在酸介质中重排分解成苯酚和丙酮过程是相同的。

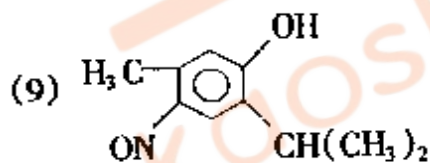
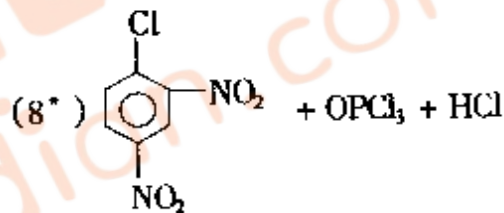
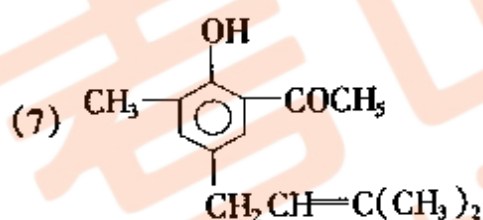
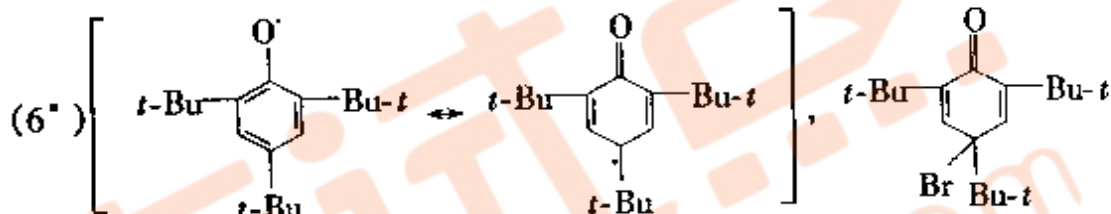
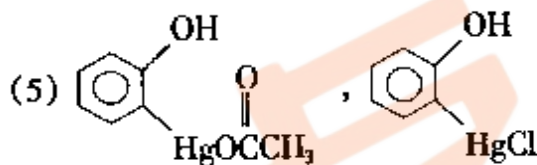
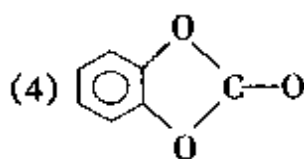
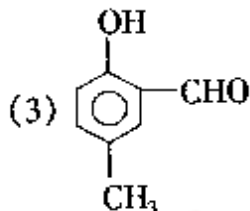
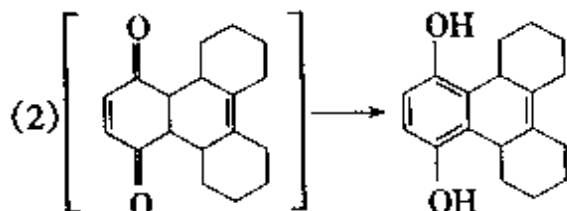


三苯甲基正离子对苯酚的亲电取代以对位产物为主。

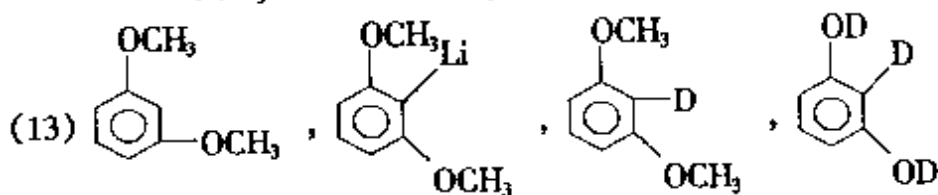
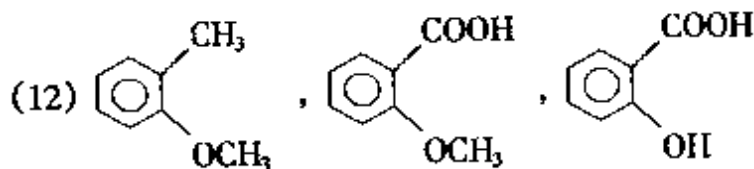
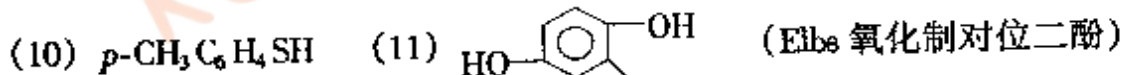




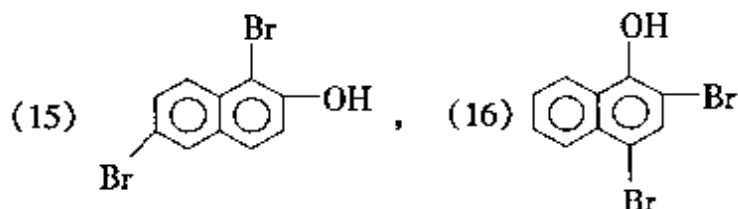
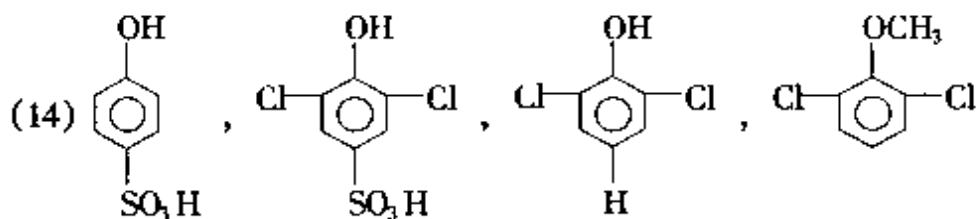
Fries 重排在分子间进行时,可有交叉产物生成。



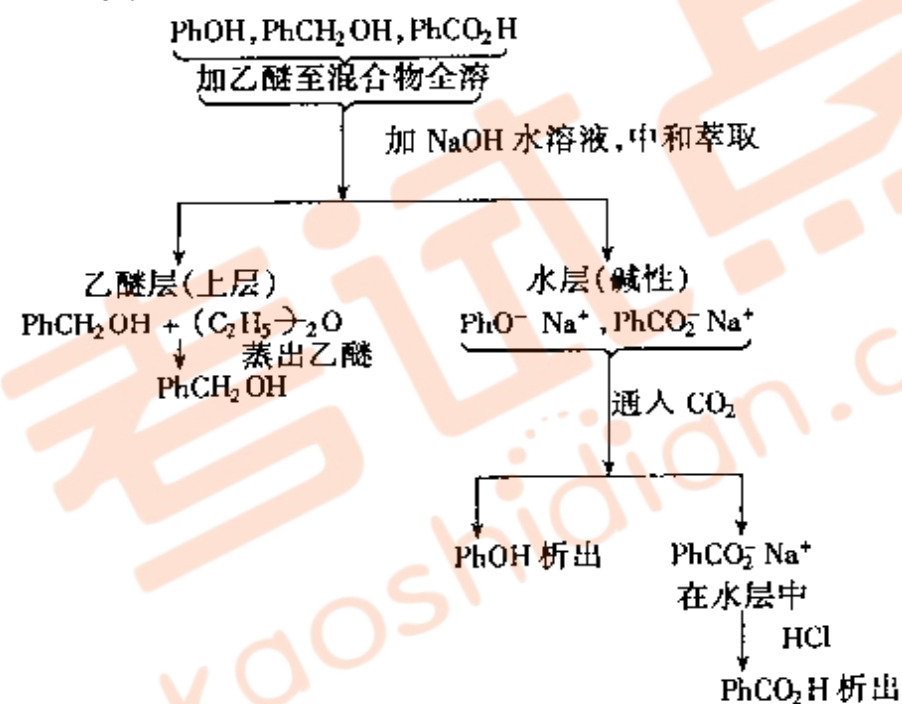
酚的亚硝化一般是对位产物为主。



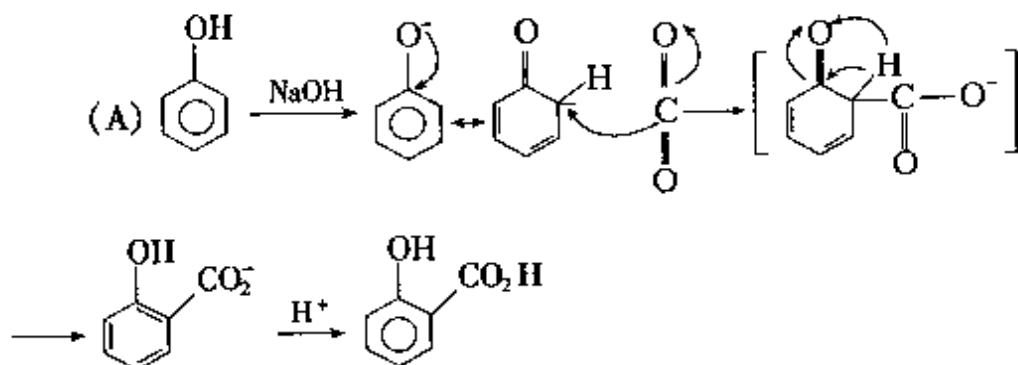
● 有机化学学习指导及考研试题精解

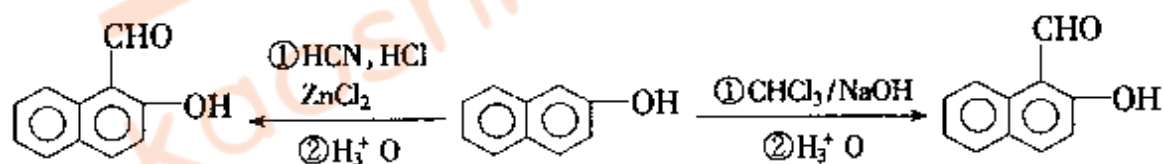
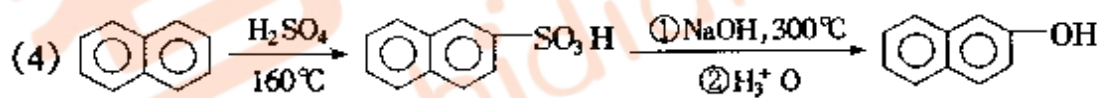
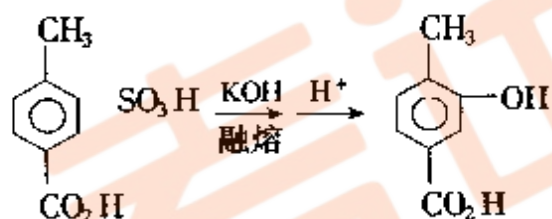
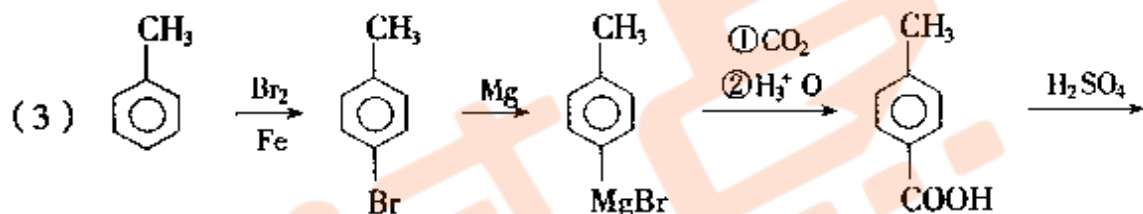
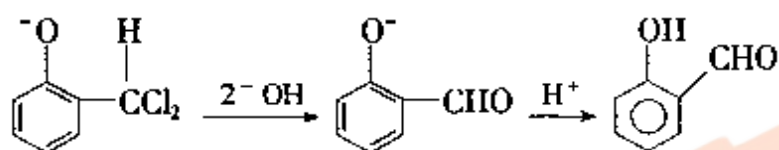
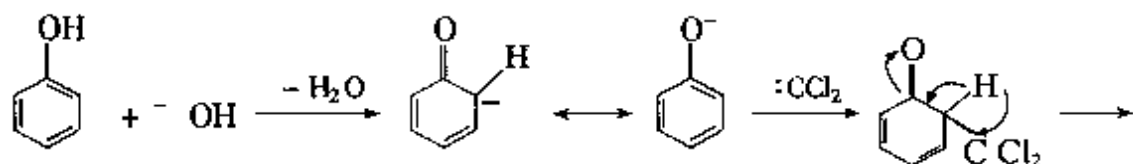
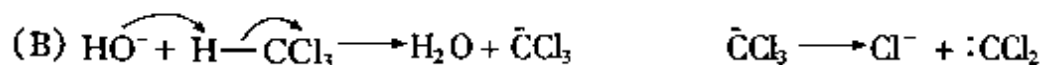


8-6 (1)



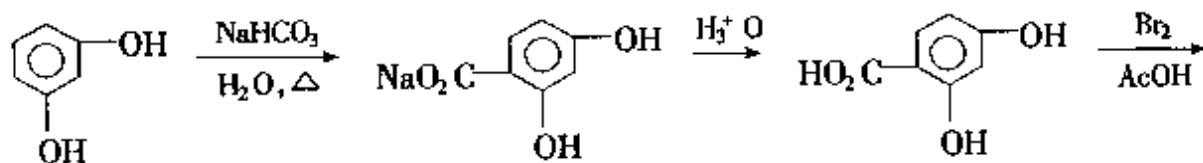
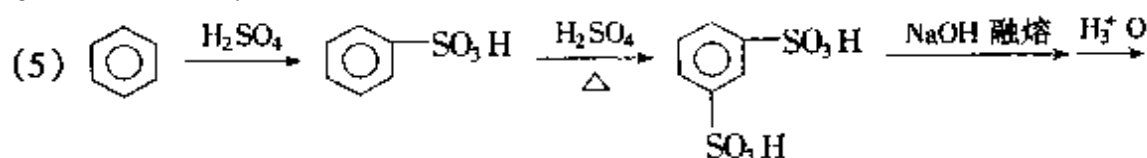
(2) 两个较合理的反应机理为



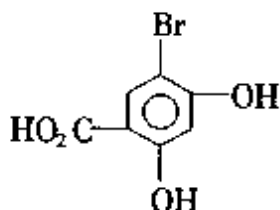


(Gattermann 法)

(R-T 反应)



● 有机化学习指导及考研试题精解



醚

● 主要知识点 ●

1. 醚的结构

- (1) 单醚、混醚、饱和醚、不饱和醚、脂肪族醚、芳香族醚的结构特点。
- (2) 醚的红外光谱和核磁共振谱特征。

2. 醚的化学性质

- (1) 醚的碱性：与质子酸或 Lewis 酸成盐。
- (2) 醚键断裂的反应：消去反应和亲核取代反应。
- (3) 醚的 α C—H 键的氧化反应。
- (4) 烯丙基芳基醚的 Claisen 重排反应。
- (5) 芳醚的环上亲电取代反应。
- (6) 环氧乙烷的开环反应。

3. 醚的制法

● 重点内容概要 ●

一、醚的结构

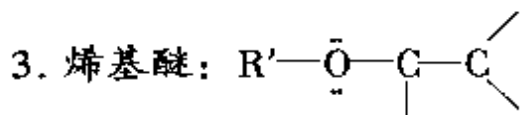
1. 饱和醚： $R-\ddot{O}-R'$

醚键 $C-O-C$ 是结构特征，饱和烃基的给电子作用（+I 效应）使氧原子有较高的电子密度而呈现出 Lewis 碱的性质。醚的 α -H 受氧的影响则有一定的活性。

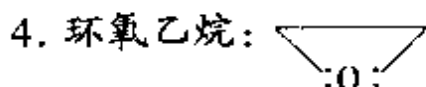
2. 芳醚： $Ar-\ddot{O}-R'$

与芳环直接相连的氧原子对芳环有给电子的共轭作用（+C 效应），使氧

的 Lewis 碱性下降,而芳环的电子密度增加;醚键由于存在 $p-\pi$ 共轭,稳定性增加。



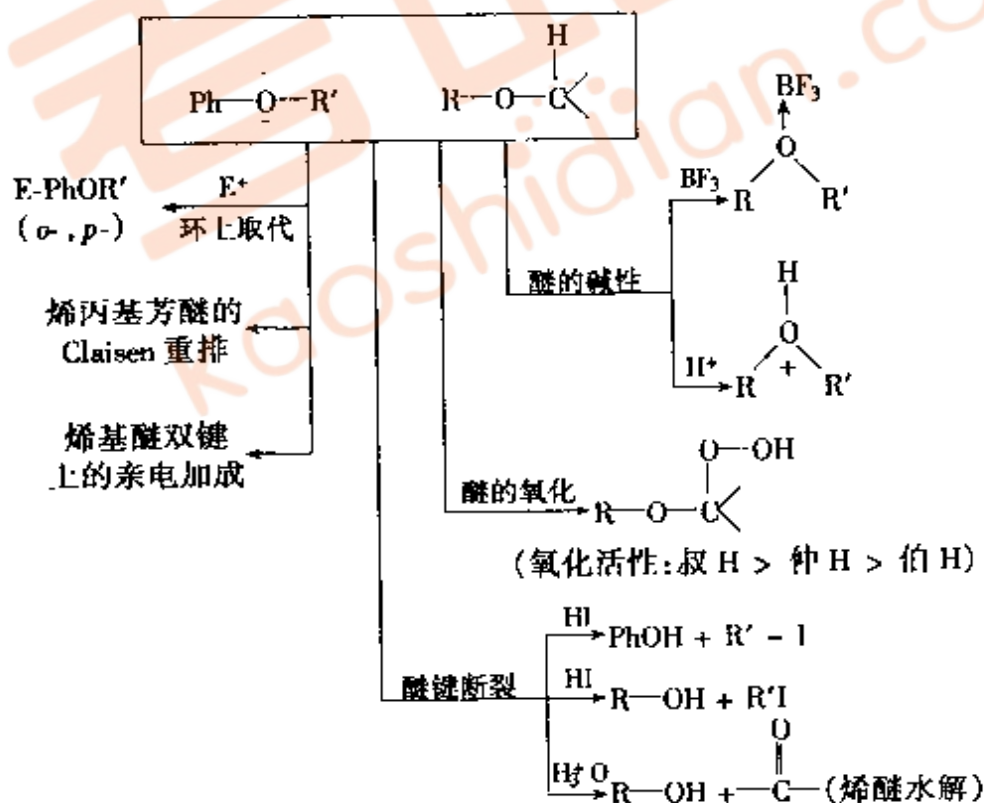
醚键中氧与不饱和碳相连,存在 $p-\pi$ 共轭效应;双键的影响使醚的化学活性增高,醚键的稳定性降低。



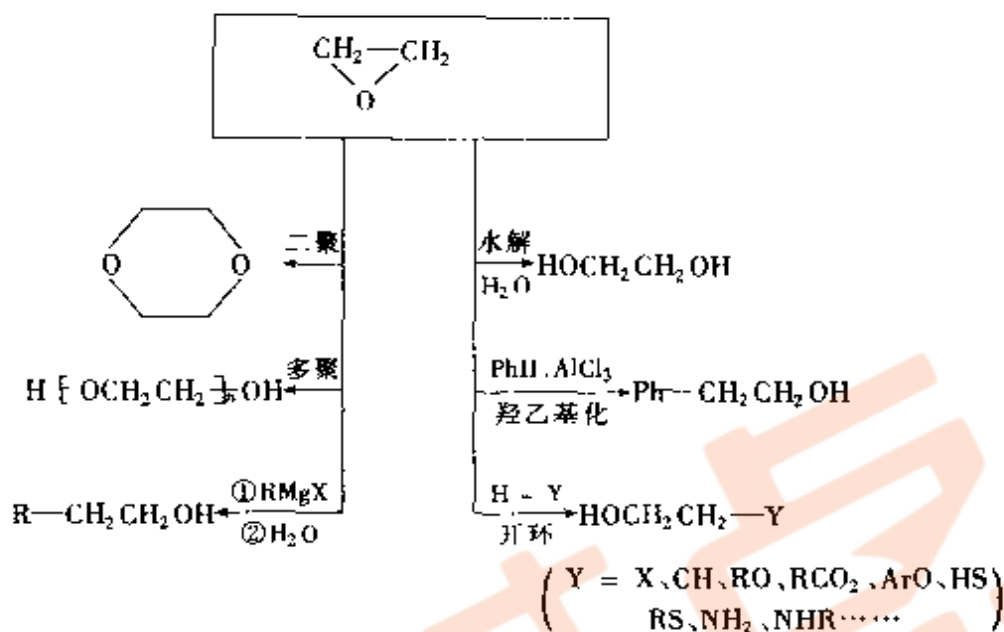
氧的强吸电子作用及三元环存在很大的环张力,导致醚键的不稳定性;由此产生开环反应。

开链的脂肪族醚有与烷烃相类似的结构,所以具有特殊的化学稳定性;一般情况下不与氧化剂、还原剂作用,在碱中也很稳定。

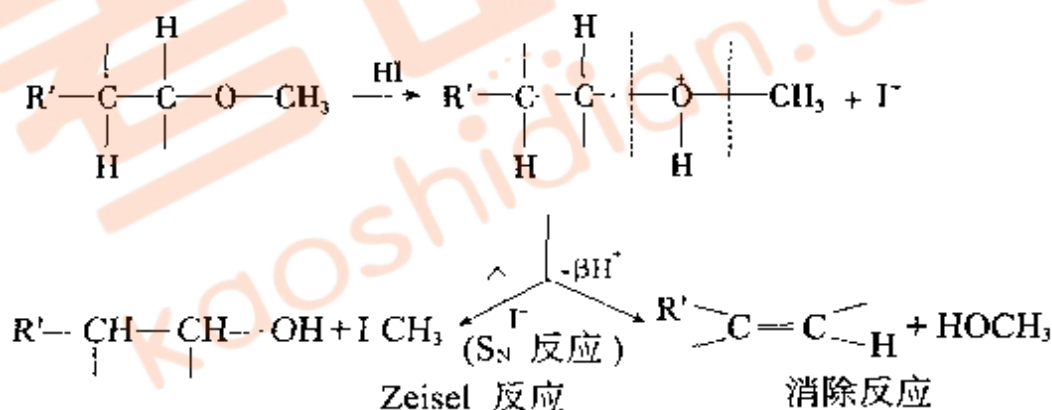
二、醚的化学性质



●有机化学学习指导及考研试题精解

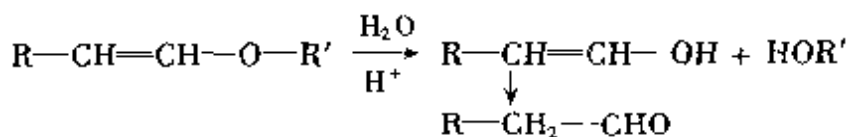


(1) 醚的碱性很弱, 只有与强 Lewis 酸或质子酸才形成盐, 且易水解。醚在浓 HI 或 HBr 中生成的钅盐在受热时发生醚键断裂反应, 这是醚的重要化学性质之一。即:



I^- 是较强的亲核试剂, 它优先攻击较小的伯烷基, 发生 $\text{S}_\text{N}2$ 反应, 完成醚键断裂。当醚的 α -C 上连有支链时, 尤其是叔碳醚, 这时消除反应是主要的。

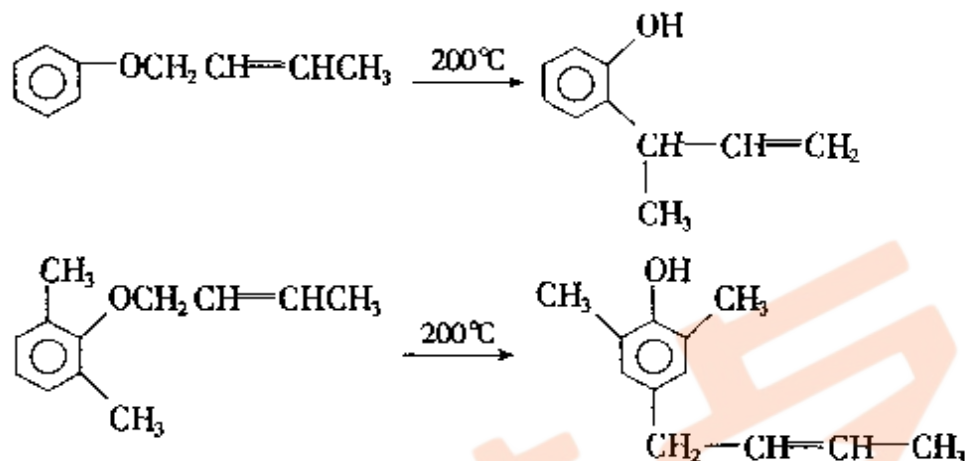
烯基醚发生酸性水解也是醚键的断裂, 生成的烯醇重排成为羰基化合物:



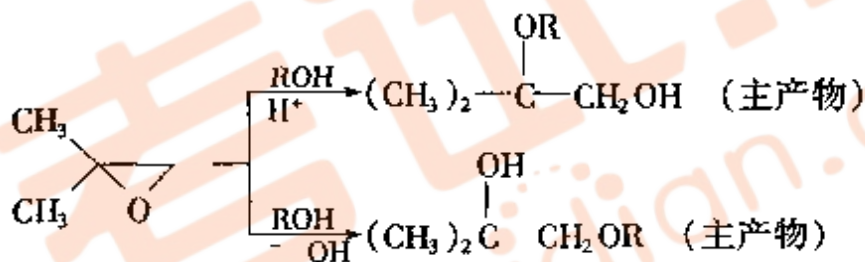
芳醚的醚键断裂则生成稳定的酚类:



(2) 烯丙基芳基醚在受热时(200℃)发生 Claisen 重排反应, 这是特殊的醚键断裂反应。如:



(3) 不对称取代的环氧乙烷与 HY 作用发生开环反应, 也属醚键断裂; 但在酸性或碱性条件下的加成开环方向不同。如:



酸性条件下的开环可看做是 $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{CH}_2$ 按 $\text{S}_\text{N}1$ 机理开环, ROH 攻击较稳定的 C^+ 离子。碱性条件下的开环可看做是 RO^- 以 $\text{S}_\text{N}2$ 机理攻击空间障碍小, 缺电子性强的 CH_2 。

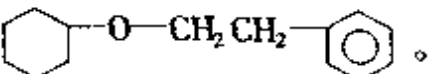
● 典型例题 ●

【例 1】完成下列各化合物的合成, 试剂任选。

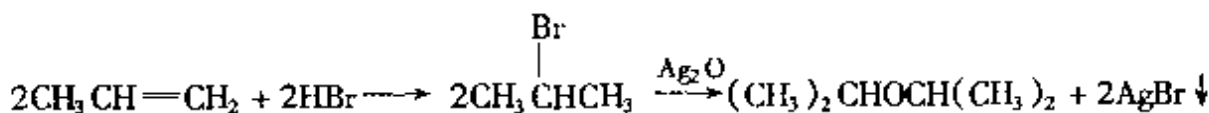
(1) 由 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 出发, 合成 (A) $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$ 和 (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 及 (C) $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

(2) 由 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$ 合成 (A) $p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 和 (B) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$

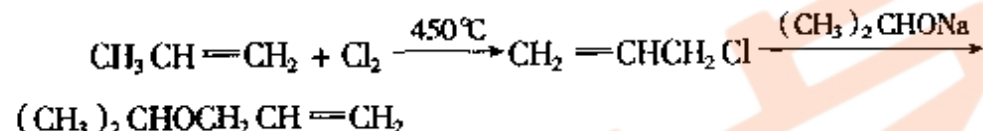
●有机化学学习指导及考研试题精解

(3)由 C_6H_6 合成(A) $(C_6H_5)_2O$ 和(B) $o-ClCH_2=CHCH_2OC_6H_4CH_2CH=CH_2$ 及(C) .

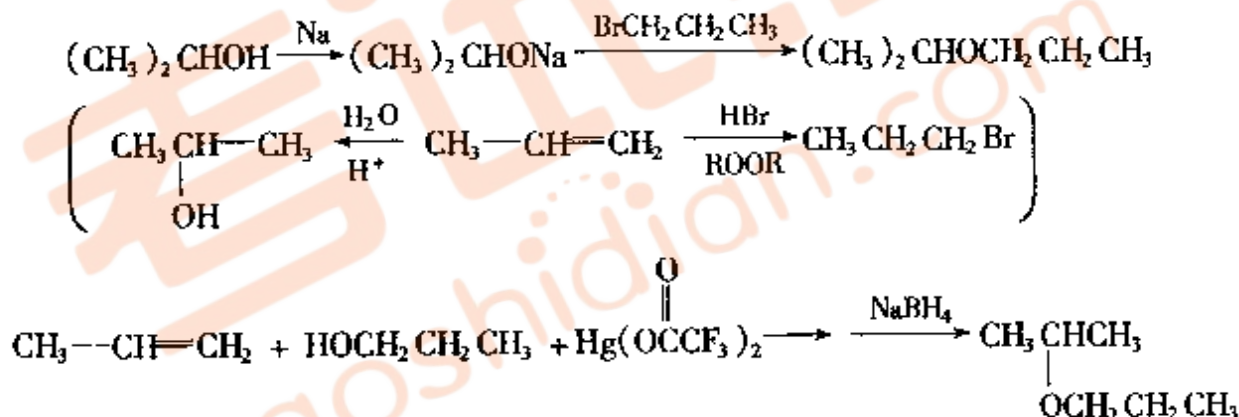
解 (1)(A) $[(CH_3)_2CH]_2O$ 是单醚,可采用较活泼的仲卤代烷与 Ag_2O 作用来制取:



(B) $(CH_3)_2CHOCH_2CH=CH_2$ 可由 Williamson 法制得

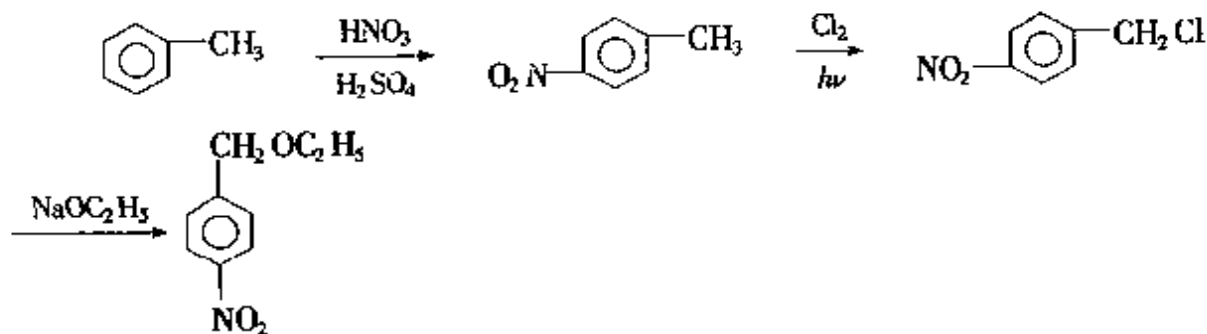


(C) $(CH_3)_2CHOCH_2CH_2CH_3$ 是简单的混醚,可以由 Williamson 法制得,也可以由烷氧汞化-脱汞反应制得

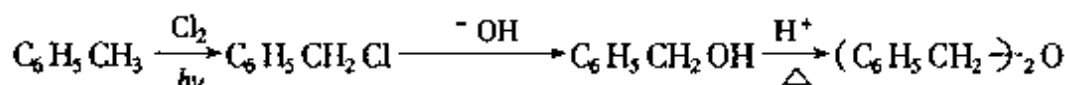


由 $(CH_3)_2CHOCH_2CH=CH_2$ 催化加氢也是可取的方法。

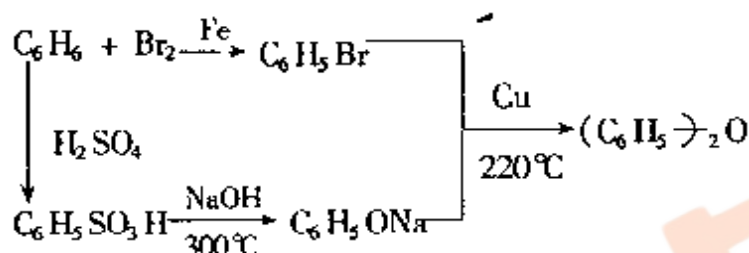
(2)(A) $p-O_2NC_6H_4CH_2OC_2H_5$ 是混醚,且含一个苯基,从甲苯出发的合成路线为



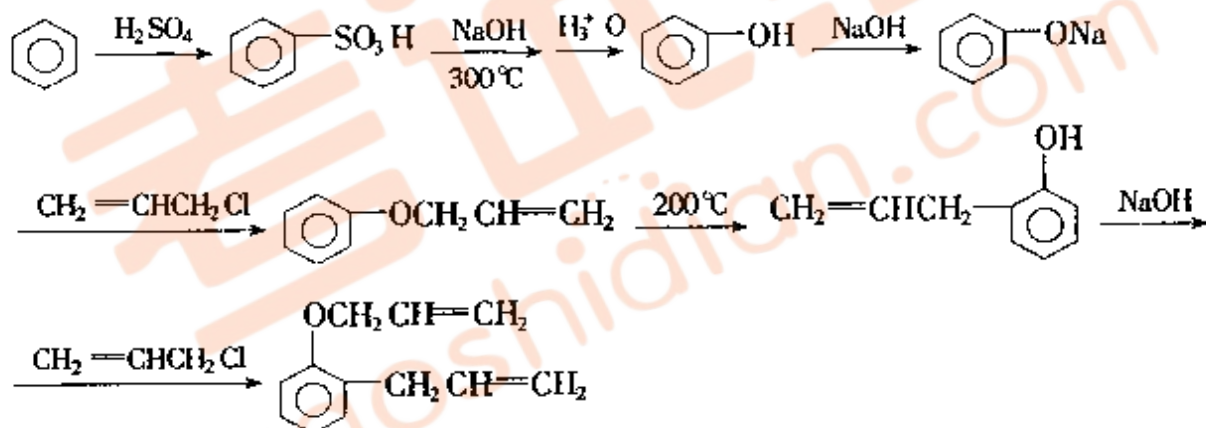
(B) $(C_6H_5CH_2)_2O$ 是单醚, 可由苄醇分子间脱水制取:



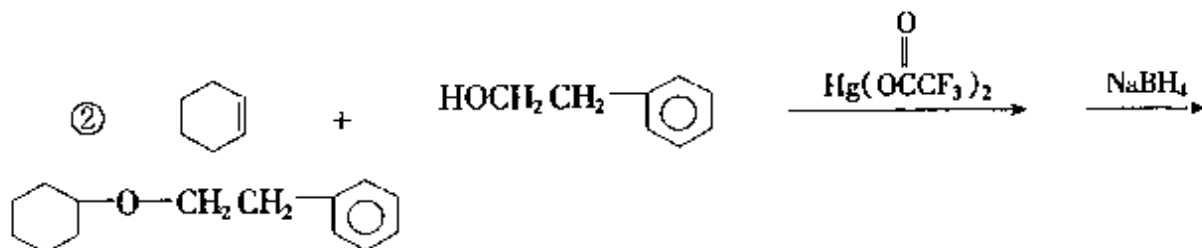
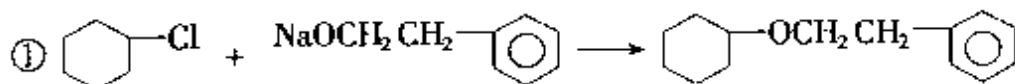
(3)(A) $(C_6H_5)_2O$ 是二苯醚, 可由 Ullmann 法制取:



(B) $o-CH_2=CHCH_2OC_6H_4CH_2CH=CH_2$ 是芳醚, 苯环上醚键的邻位上有烯丙基, 可由 Claisen 重排制得:

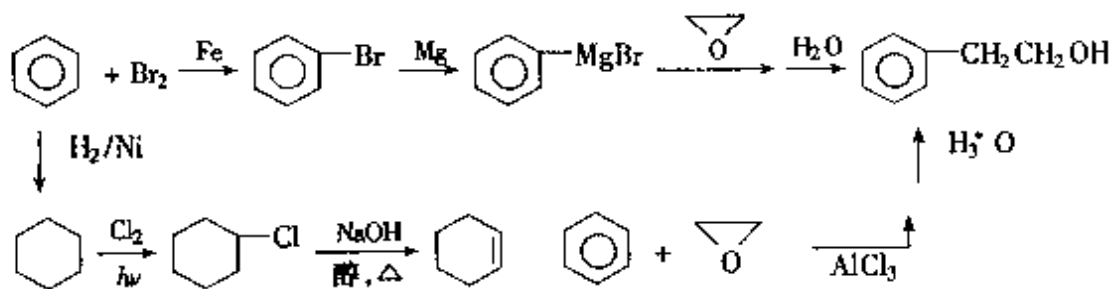


(C) 该混醚可由下面两条路线制得



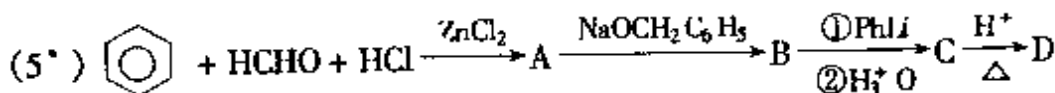
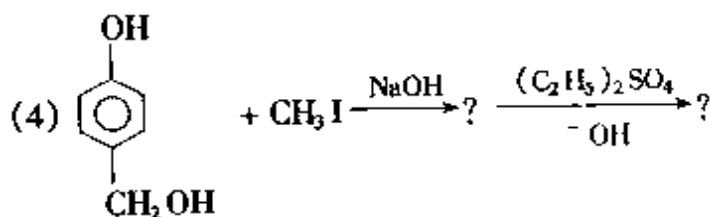
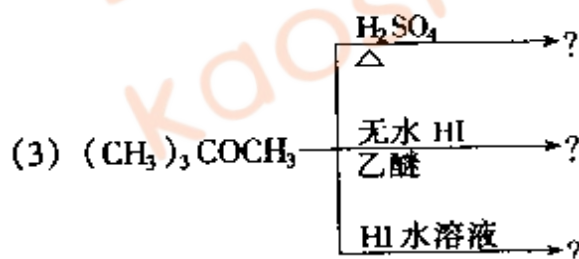
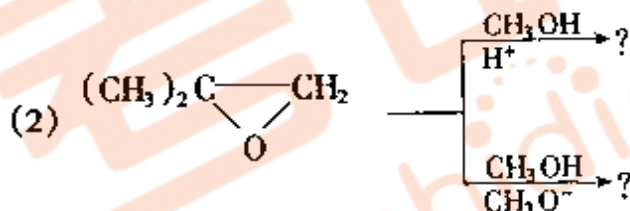
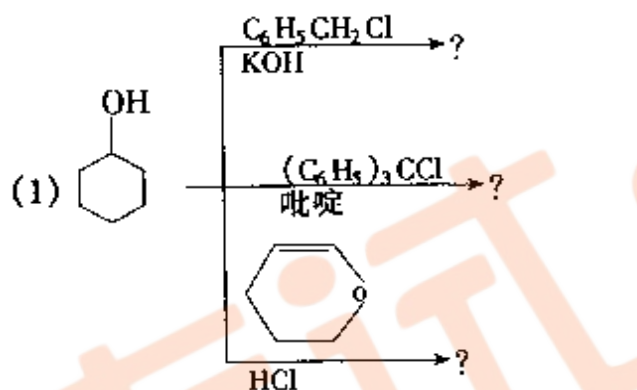
原料来源为

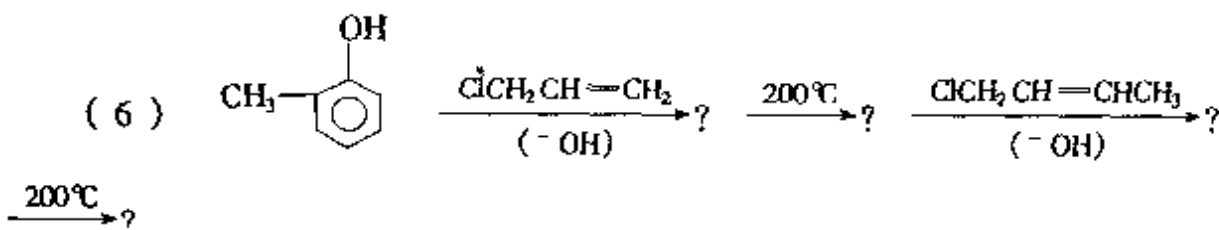
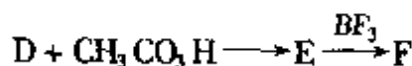
●有机化学习指导及考研试题精解



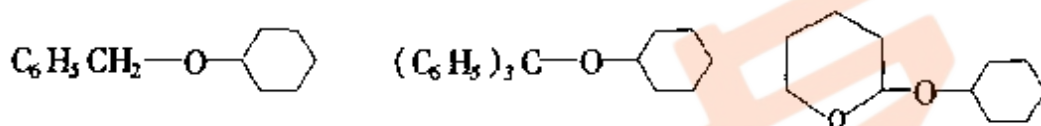
其中以苯的羟乙基化制备 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 较好。

【例2】完成下列反应或转变。

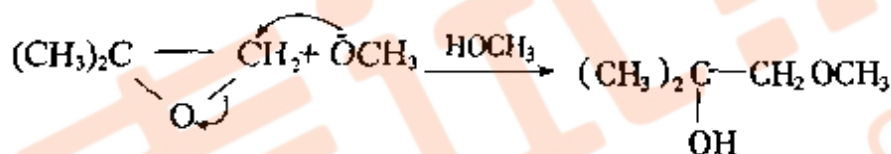




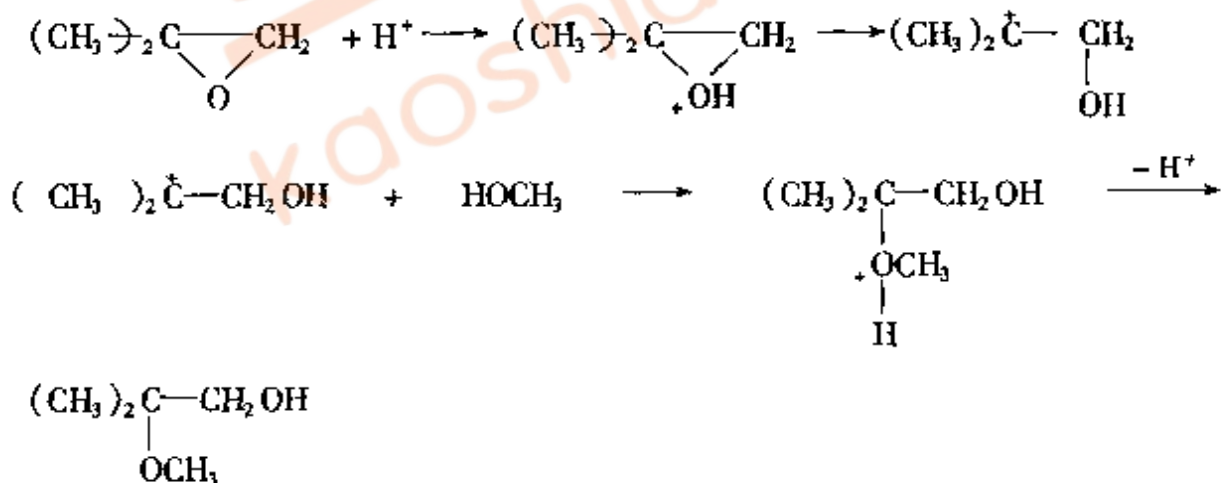
解 (1) 醇与苄氯、三苯氯甲烷、二氢吡喃的反应均生成醚, 是常用的羟基保护反应。所得产物依次是



(2) 环氧乙烷的醇解开环反应, 在 CH_3O^- 作用下主要是按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理发生的, CH_3O^- 攻击取代基较少的碳:

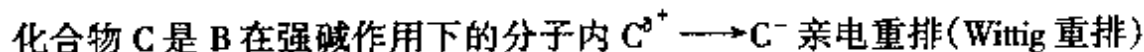
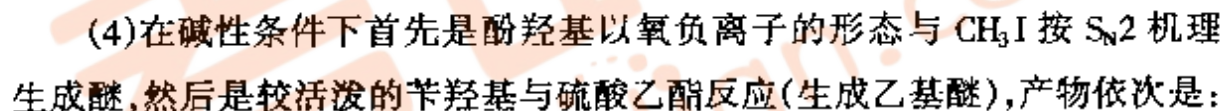
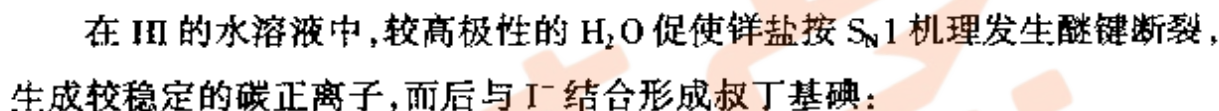
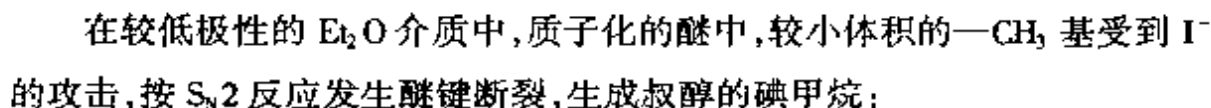


在酸性介质中, 是按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理发生开环反应的, 主要产物是按生成较稳定的 C^+ 方向得到的:

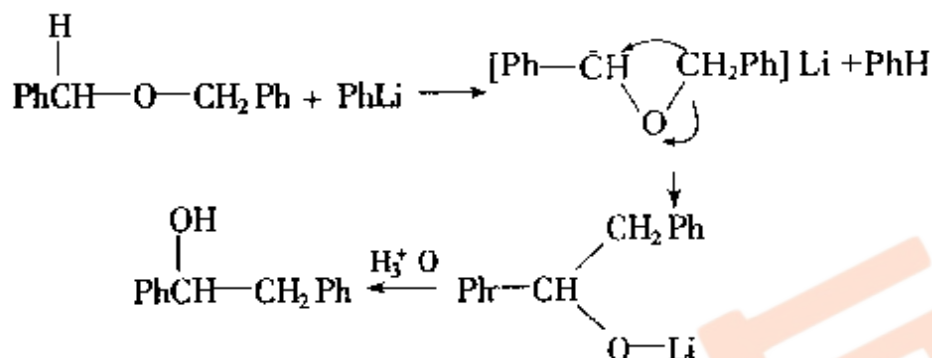


(3) 甲基叔丁基醚在不同的酸性介质中发生分解的产物不同, 这是由不同的反应机理决定的:

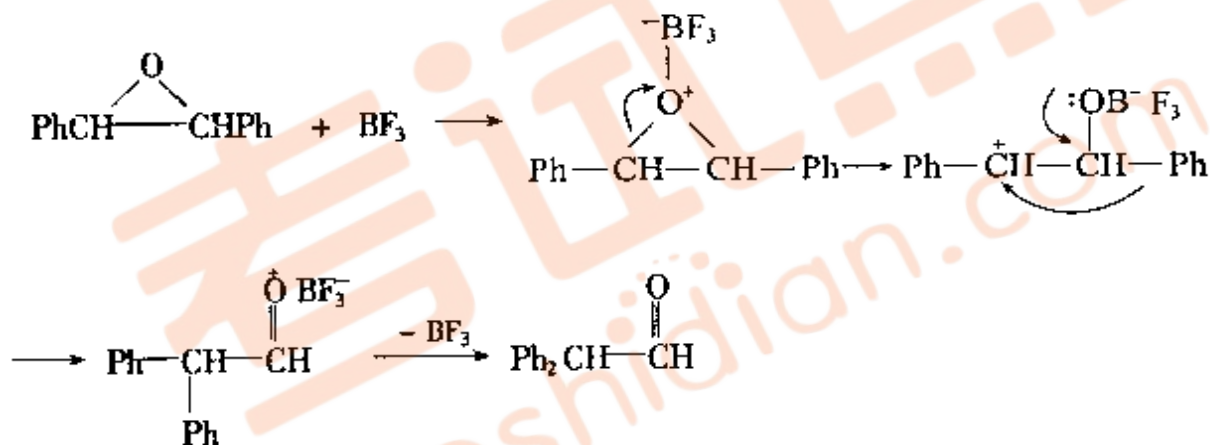
在 H_2SO_4 中受热时, 生成的铯盐分解, 生成了烯烃, 可以看做是 $\text{E}1$ 机理:



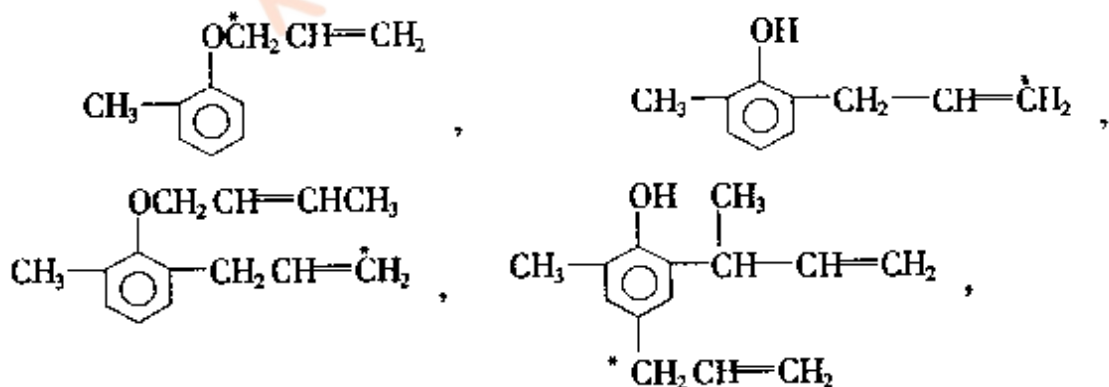
产物;二苄基醚的 α -H 有较弱的酸性,在 PhLi 作用下,可生成较稳定的碳负离子,而后发生 Wittig 重排,酸化后得到苄醇:



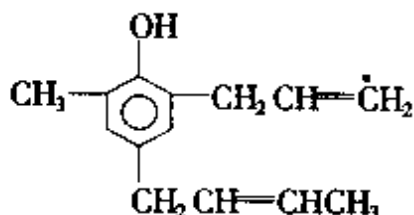
化合物 F 是 E 在 BF_3 作用下, 分子内发生如下重排的结果:



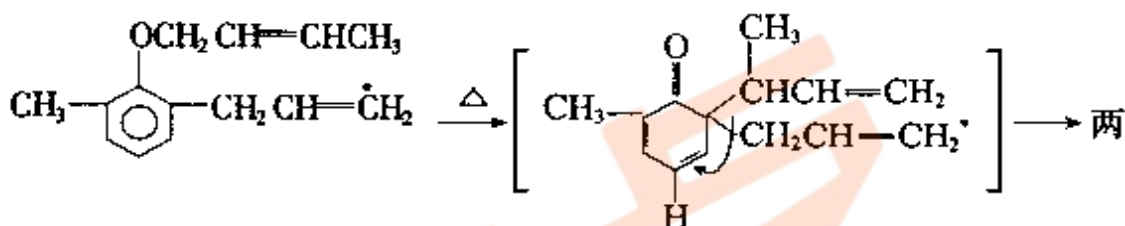
(6)各步转化产物依次是



●有机化学习指导及考研试题精解



在最后一步的 Claisen 重排中,有两个产物生成,它们是由同一个中间体分别迁移不同的烯丙基到对位得到的。



个重排产物

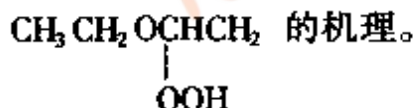
【例 3】 简要回答下列各题

(1)为什么互为异构体的醚和醇在水中的溶解度比较相近,而醚的沸点比醇的沸点要低?

(2)为什么 ArOR 类型的醚在 HI 作用下发生裂解时,得到的产物是 ArOH 和 RI ,而不是 ArI 和 ROH ? 为什么常用 HI 进行醚键断裂的反应?

(3)醚的游离基取代反应为什么优先发生于 α -碳上? $(\text{RCH}_2)_2\text{O}$ 与 $(\text{R}_2\text{CH})_2\text{O}$ 相比,谁更易被氧化生成过氧化物?

(4)为什么乙醚在蒸馏处理之前要检验是否有过氧化物存在? 如何进行检验? 如发现有过氧化物存在,应如何除去? 试写出乙醚与 O_2 作用生成



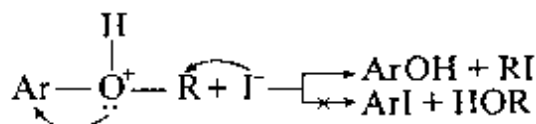
(5)为什么 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{O}$ 既不能由 Williamson 法制取,也不能用 H_2SO_4 脱水法制得? 应怎样制备叔丁基醚?

解 (1)较低级的醇、醚都可以与水分子形成分子间氢键,所以有相近的溶解度。由于醚分子中不存在 $-\text{OH}$,因此不能形成分子间氢键,故分子间的引力较醇小得多,所以醚的沸点较醇低。

(2)芳基、烷基混醚与 HI 作用生成铎盐后, I^- 对缺电子的 $\alpha\text{-C}^+$ 发生亲

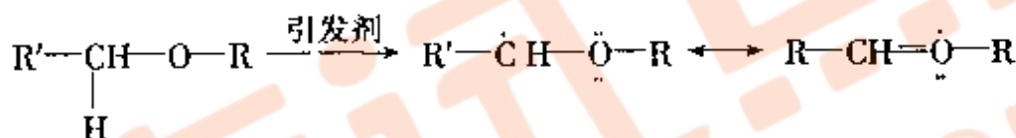
第八章 醇 酚 醚

核攻击,从直接与质子化的氧相连的芳基和烷基的 α -C 缺电子程度看,烷基的 α -C 较缺电子,而 I^- 的 S_N2 亲核攻击不易在芳环上进行,况且氧与芳环的 $p-\pi$ 共轭作用使芳环不易按 S_N1 机理生成正离子;所以 I^- 对烷基的 α -C 发生亲核取代最有利;从而得到 $ArOH$ 和 RI 。



在醚键断裂的反应中,使用 HI 是因其酸性强,而且 I^- 的亲核性也较强;卤化氢的反应活性为 $HI > HBr > HCl > HF$ 。

(3) 烷基醚在进行自由基取代反应时,如果在 α -C 上形成了自由基,则可通过 $p-p$ 共轭作用使生成的 α -C 自由基比较稳定,从而有利于反应进行:

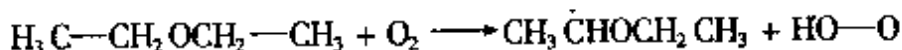


$(RCH_2)_2O$ 与 $(R_2CH)_2O$ 相对比,由于仲 α -C 上形成的自由基比伯 α -C 上形成的自由基稳定性大,所以 $(R_2CH)_2O$ 易于发生氧化反应生成过氧化物。苄基醚及烯丙基醚更易发生 α -C 上的氧化反应,生成过氧化物。

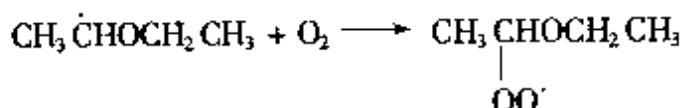
(4) 久置的醚中可含有过氧化物;在蒸馏乙醚时,其中含有的过氧化物因乙醚的蒸出而浓度变大,受热时会发生爆炸;因此要在蒸馏前检验是否有过氧化物存在,以防发生危险事故。可以采用碘化钾淀粉试纸进行显色检验,如果有正反应(试纸变蓝),表明有过氧化物存在,则可以向醚中加入 $FeSO_4$ 溶液,经充分搅拌,可以破坏过氧化物。

乙醚的 α -C-H 的氧化反应机理可如下描述:

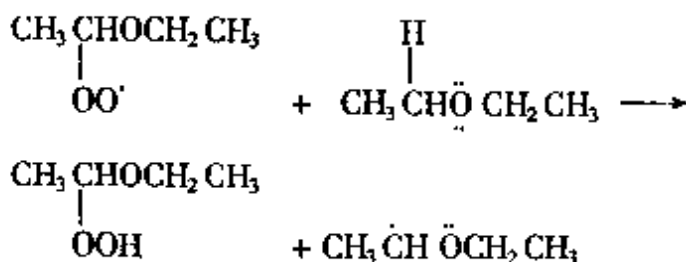
① 引发阶段:



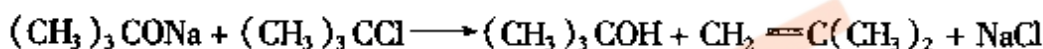
② 增长阶段:



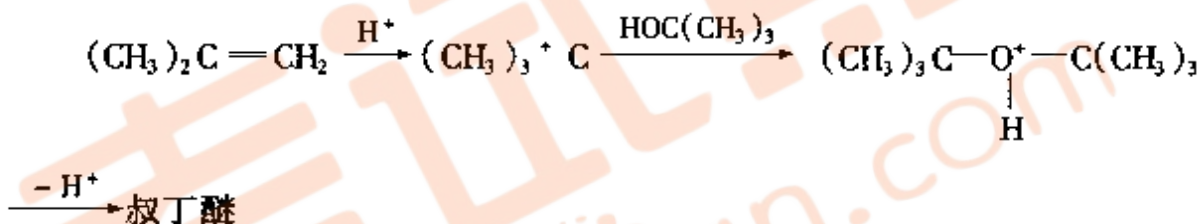
● 有机化学学习指导及考研试题精解



(5) 当采用 Williamson 法制备叔丁基醚时, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^- \text{Nu}$ 会使 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ 发生消除反应生成烯烃;

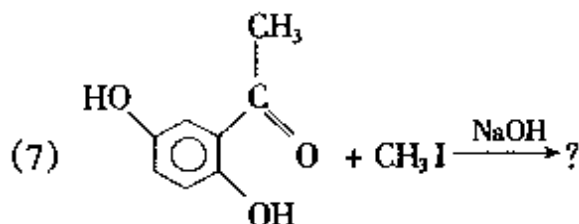
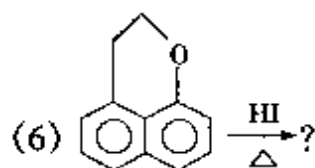
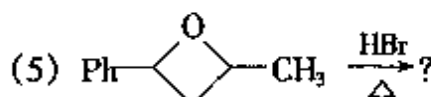
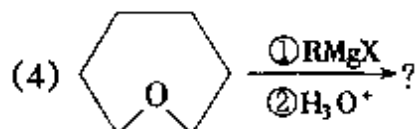
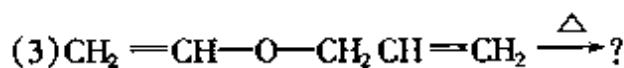
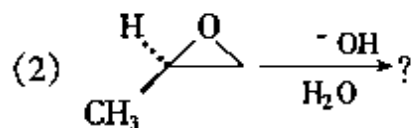
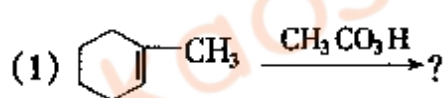


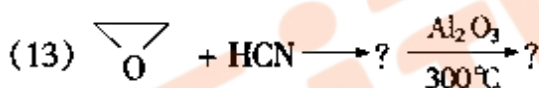
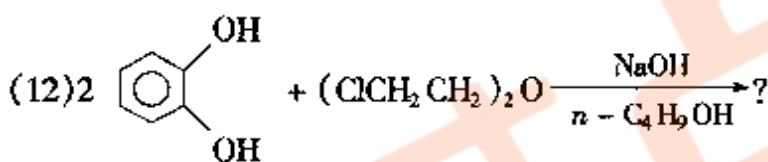
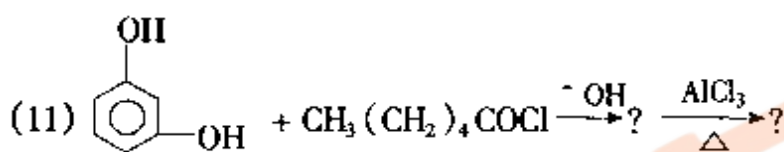
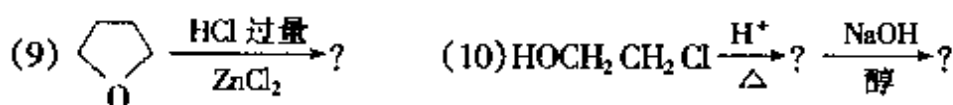
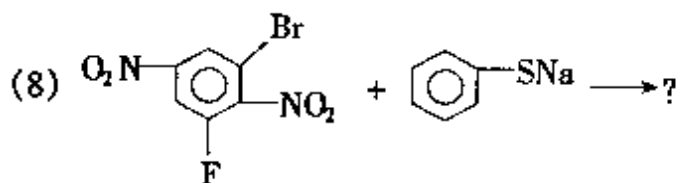
而 H_2SO_4 与 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 作用, 生成的 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 也会发生脱去 $\beta\text{-H}^+$ 的反应生成异丁烯。由异丁烯与叔丁醇在三氟醋酸汞催化下发生烷氧汞化反应, 再用 NaBH_4 还原脱汞, 可得叔丁醚。如果由异丁烯经酸催化在加压下与叔丁醇作用可生成叔丁醚, 但会因空间阻碍较大而难于顺利进行如下反应:



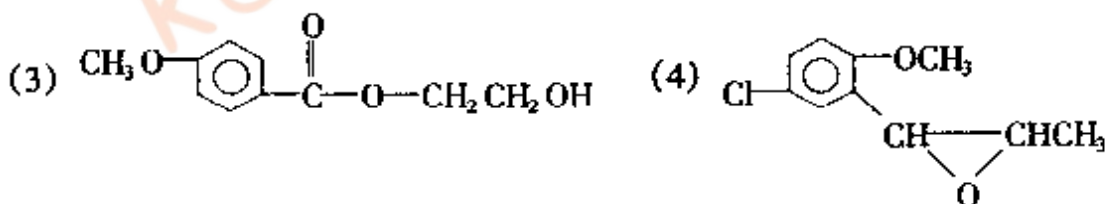
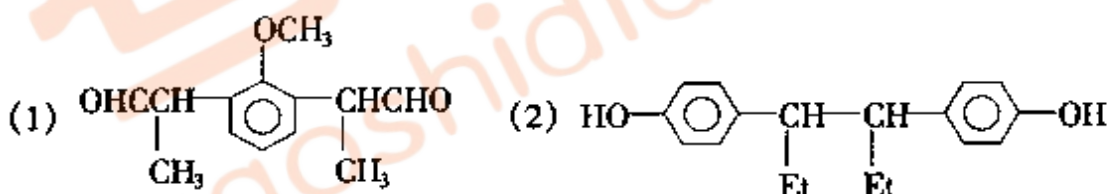
● 同步练习题三 ●

8-7 完成下列反应或转化



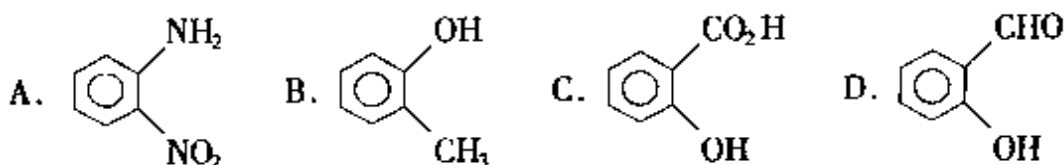


8-8 由苯酚合成下列化合物(其他试剂任选):

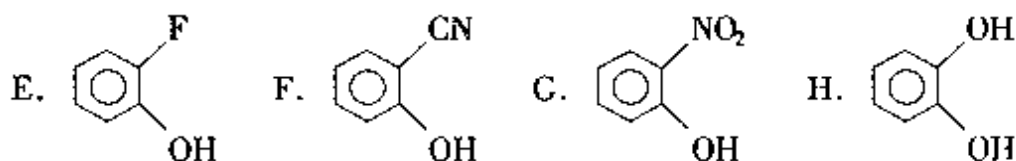


8-9 简要回答下列各问

(1) 下列各化合物哪个能形成分子内氢键?

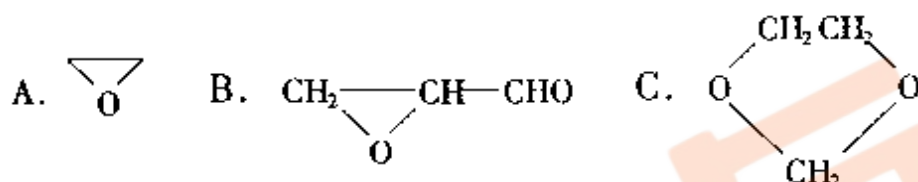


●有机化学学习指导及考研试题精解



(2) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 与 HI 在乙醇中反应的主要产物是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, 而与 HCl 在乙醇中反应的主要产物是 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 。为什么?

(3) 下列各个化合物的核磁共振谱图中各有几个 NMR 信号?

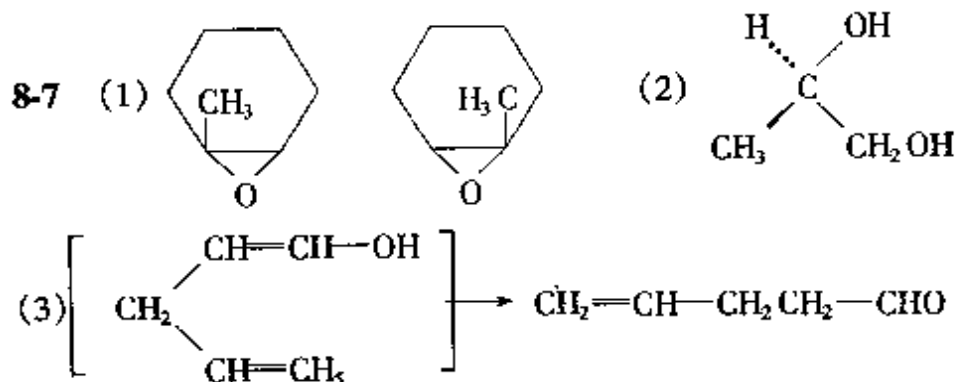


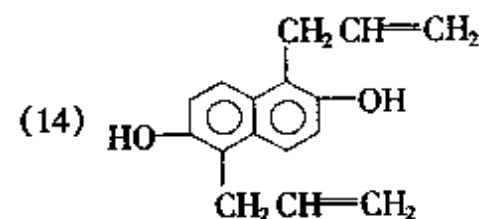
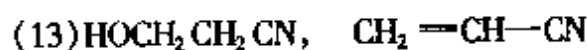
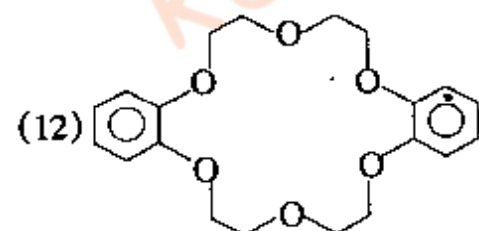
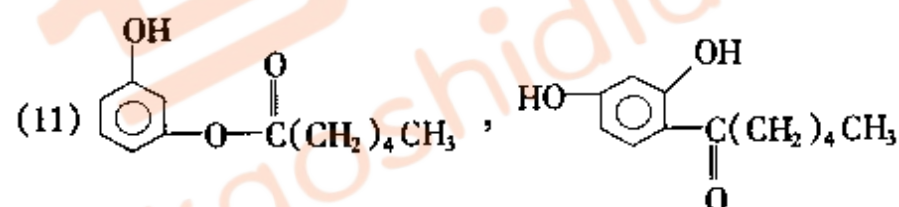
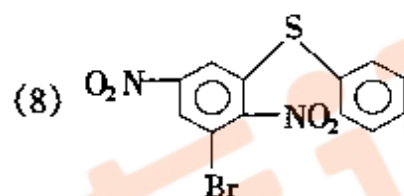
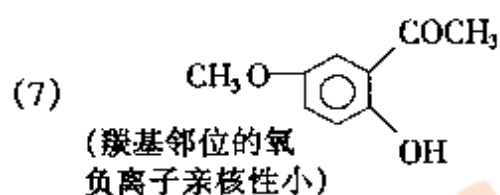
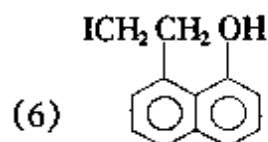
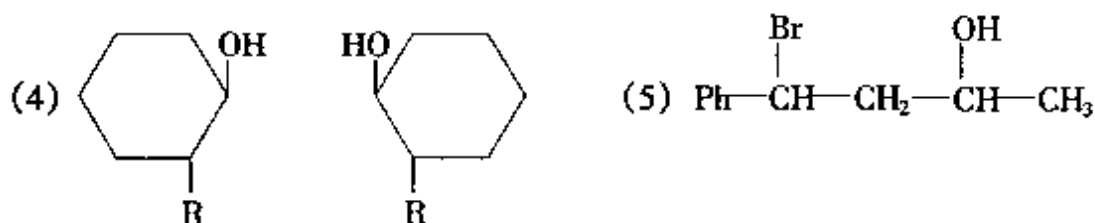
(4) 写出 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 在 H^+ 作用下生成 $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ 的机理。

8-10 推导化合物结构:

化合物 A、B、C 分子式都是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$; 均不溶于水, 可溶于冷的浓 H_2SO_4 中。用 AgNO_3 处理时, B 产生沉淀而 A 和 C 不生成沉淀。A、B、C 都不与稀 KMnO_4 和 Br_2/CCl_4 溶液作用。用热的碱性 KMnO_4 氧化 A、B、C 后再酸化, A 生成酸 D($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$), B 生成酸 E($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$), C 不变化。用热的浓 HBr 处理时, A 变为 F($\text{C}_7\text{H}_7\text{OBr}$), B 变为 G($\text{C}_7\text{H}_7\text{OBr}$), C 变为 H($\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}$), E 变为 I($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$), 已知 H 为邻溴苯酚, I 为邻羟基苯甲酸。当对羟基苯甲酸在 NaOH 存在下与 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 反应, 然后酸化可得化合物 J($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$); J 与 Br_2/Fe 作用可得到 D。试确定 A、B、C、D、E、F、G、J 的结构。

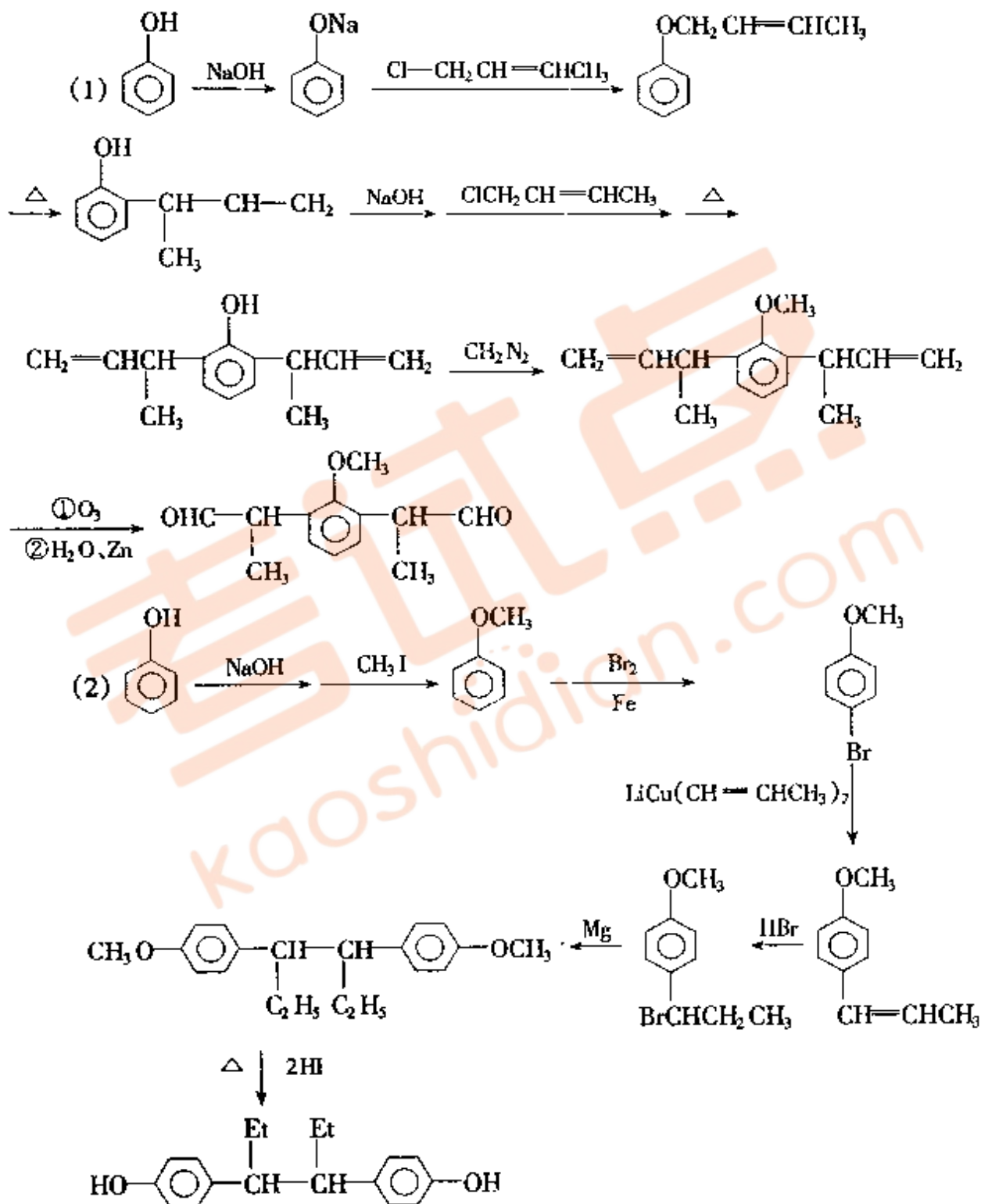
● 同步练习题三参考答案 ●

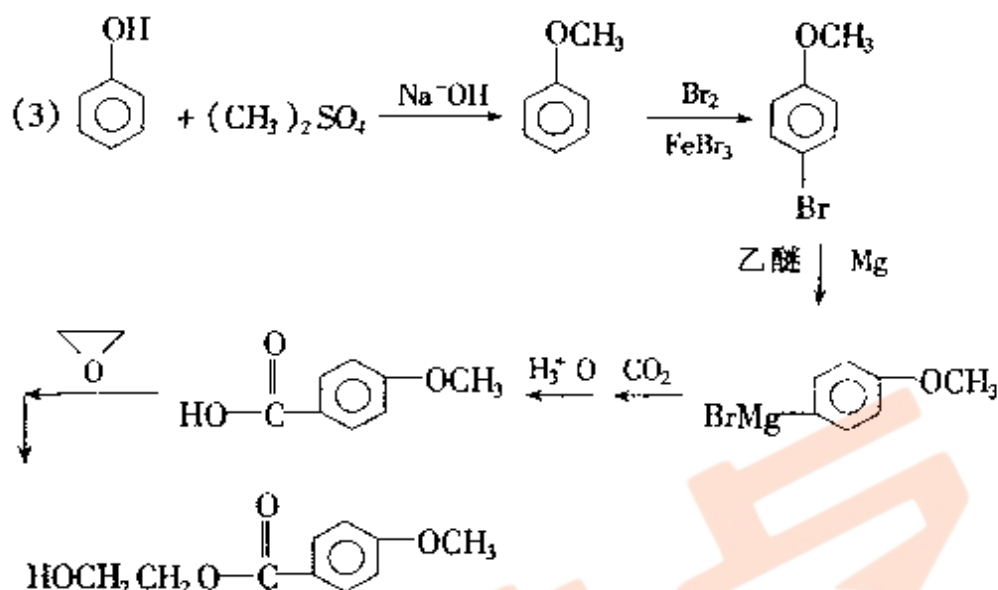




● 有机化学学习指导及考研试题精解

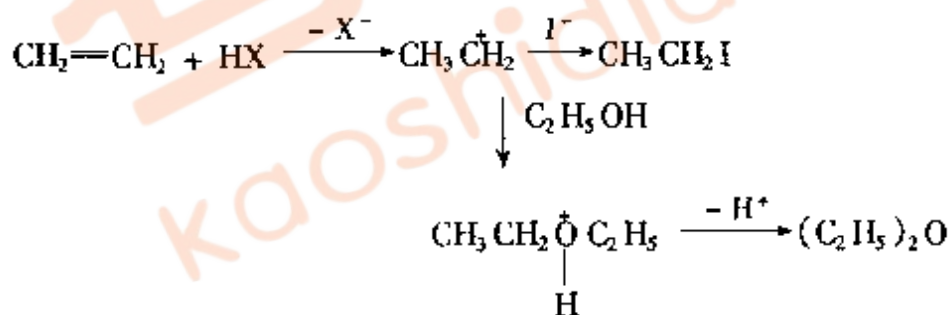
8-8





8-9 (1)除化合物 B 和 F 不能形成分子内氢键之外,余者均可形成分子内氢键。

(2)乙烯在乙醇中与 HI 或 HCl 作用时,先生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$,由于存在下列亲核活性次序, $\text{I}^- > \text{HOCH}_2\text{CH}_3 > \text{Cl}^-$;所以当有大量乙醇存在时,竞争反应(S_{N})以亲核能力强者为主反应生成主要产物。即:



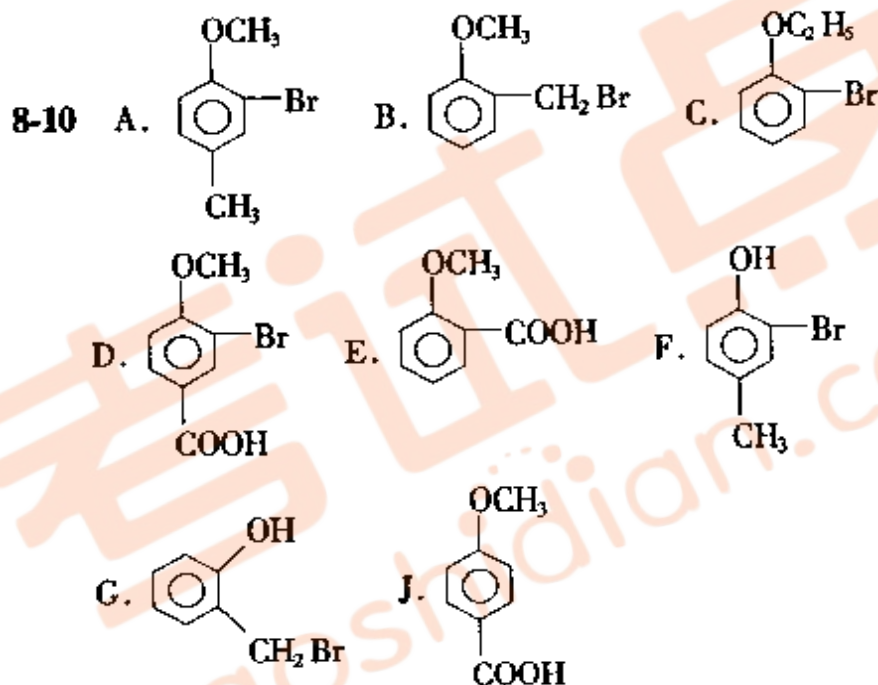
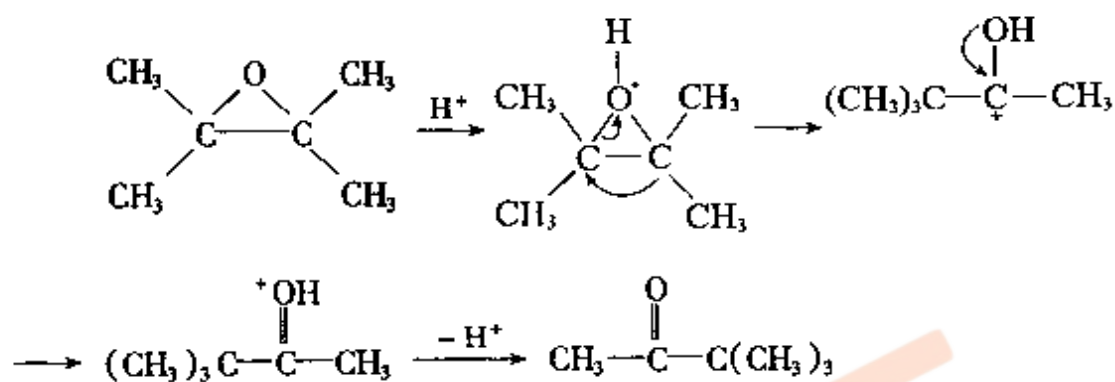
(3)化合物 A 中只有一种 H,故其 NMR 信号是一个(4 个磁等性质子);化

合物 B 中有 4 种磁不等性质子,所以可有 4 个 NMR 信号 $\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CHO} \\ \text{a} & \text{d} \\ \text{H} & \text{O} & \text{H} \\ \text{b} & & \text{c} \end{array} \right)$;化

合物 C 中有两种磁不等性质子,故它可有两种 NMR 信号。

●有机化学习指导及考研试题精解

(4)



第九章 醛 酮 醌

● 主要知识点 ●

1. 羰基化合物的结构

- (1)脂肪族醛、酮的结构特征;
- (2)芳香族醛、酮的结构特征;
- (3) α 、 β -不饱和醛、酮及醌的结构特征;
- (4)羰基化合物与烯醇型化合物的互变异构;
- (5)醛、酮、醌的光波谱特征。

2. 羰基化合物的化学性质

- (1)醛、酮的亲核加成反应及反应机理;
- (2)醛、酮的 α -H 卤代反应;
- (3)醛、酮的缩合反应及反应机理;
- (4)醛、酮的氧化和还原反应;
- (5) α 、 β -不饱和醛、酮及醌的化学特性:
插烯规律、共轭加成、选择性氧化还原反应
- (6)芳香族醛、酮、醌在芳环上的反应。

3. 醛、酮、醌的制法

● 重点内容概要 ●

一、醛、酮、醌的结构

羰基 $\text{C}=\text{O}$ 是醛、酮、醌的特征官能团; sp^2 杂化的氧原子使羰基碳原

●有机化学学习指导及考研试题精解

子高度缺电子,因此易受到亲核试剂的攻击。羰基有较强的极性,氧原子具有 Lewis 碱的性质。羰基的强 -I 和 -C 效应使羰基化合物的 α -H 有一定的酸性。

醛的结构特点是醛基 $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH} \end{array} \right)$ 中含有氢,羰基的化学活性较高,且可被氧化为羧基。

酮的结构特点是羰基碳上有两个烃基,它们的给电子作用(+I和+C)和立体障碍,使酮羰基的化学活性下降(与醛相比),但环酮的情况有所不同。

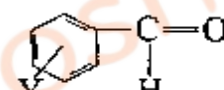
醌是环状环己二烯二酮类化合物,醌环上六个原子都在同一平面上,有 α, β -不饱和酮的特点,高度不饱和性导致了醌环有较活泼的化学性质。

按烃基的结构,醛可分为四类:

(1) 甲醛: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (化学性质活泼,有较强的还原性)

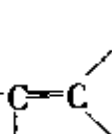
(2) 一般的脂肪族醛: $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ (R: 饱和烃基)

(3) α, β -不饱和醛: $\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \qquad | \qquad | \end{array}$ ($\pi-\pi$ 共轭体系)

(4) 芳醛: ArCHO  (Y 的电子效应对醛羰基的影响明显)

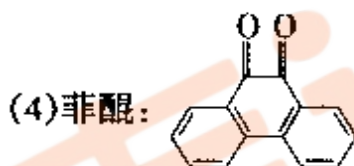
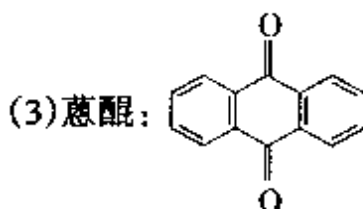
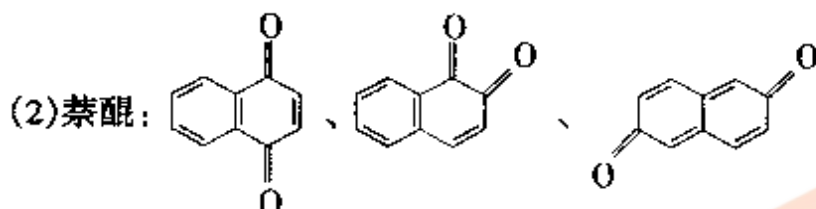
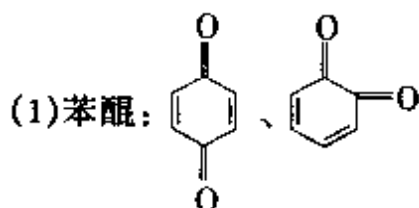
酮可分为三类:

(1) 脂肪族酮: $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ (R, R' 为饱和烃基)

(2) α, β -不饱和酮: $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}=\text{C}$  ($\pi-\pi$ 共轭体系)

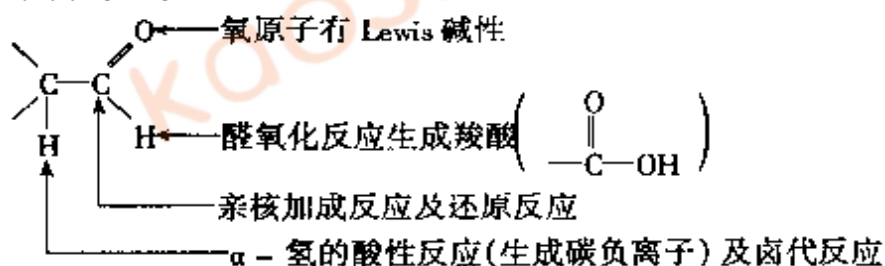
(3) 芳酮: $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}$ 、 $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ (羰基的活性明显下降)

醌主要有四类:

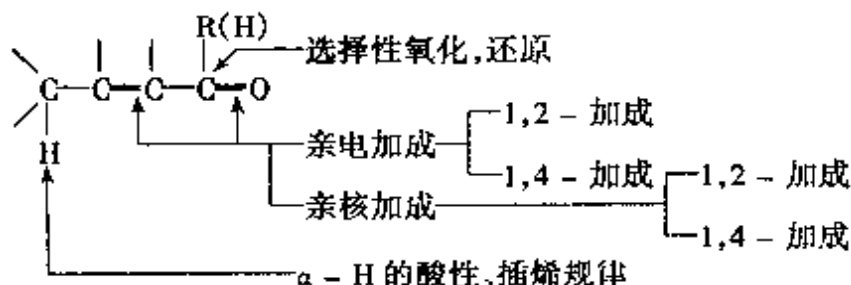


有 α -H (在 sp^3 杂化的 α -C 上) 的醛酮, 由于羰基的吸电子作用, α -H 的 ^1H NMR 谱中化学位移一般在 2.0 ~ 2.5。醛基中氢的 ^1H NMR 化学位移值很高, 一般在 9 ~ 10。醛和酮都是羰基化合物, 它们在结构上的相似和不同, 表现在化学性质上的一致性和反应活性的不同。

结构与性质的对应:

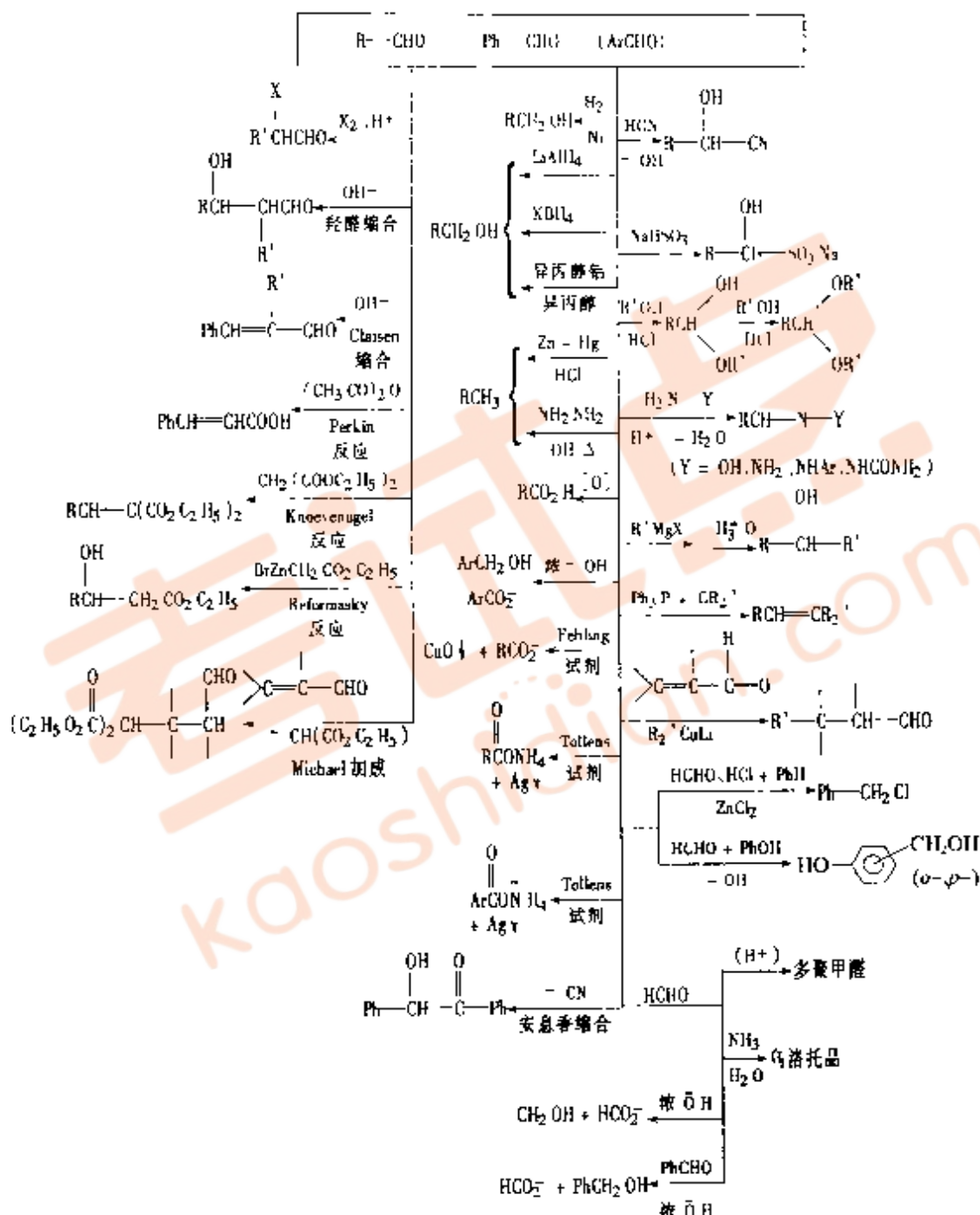


α, β -不饱和醛酮的结构与特性:

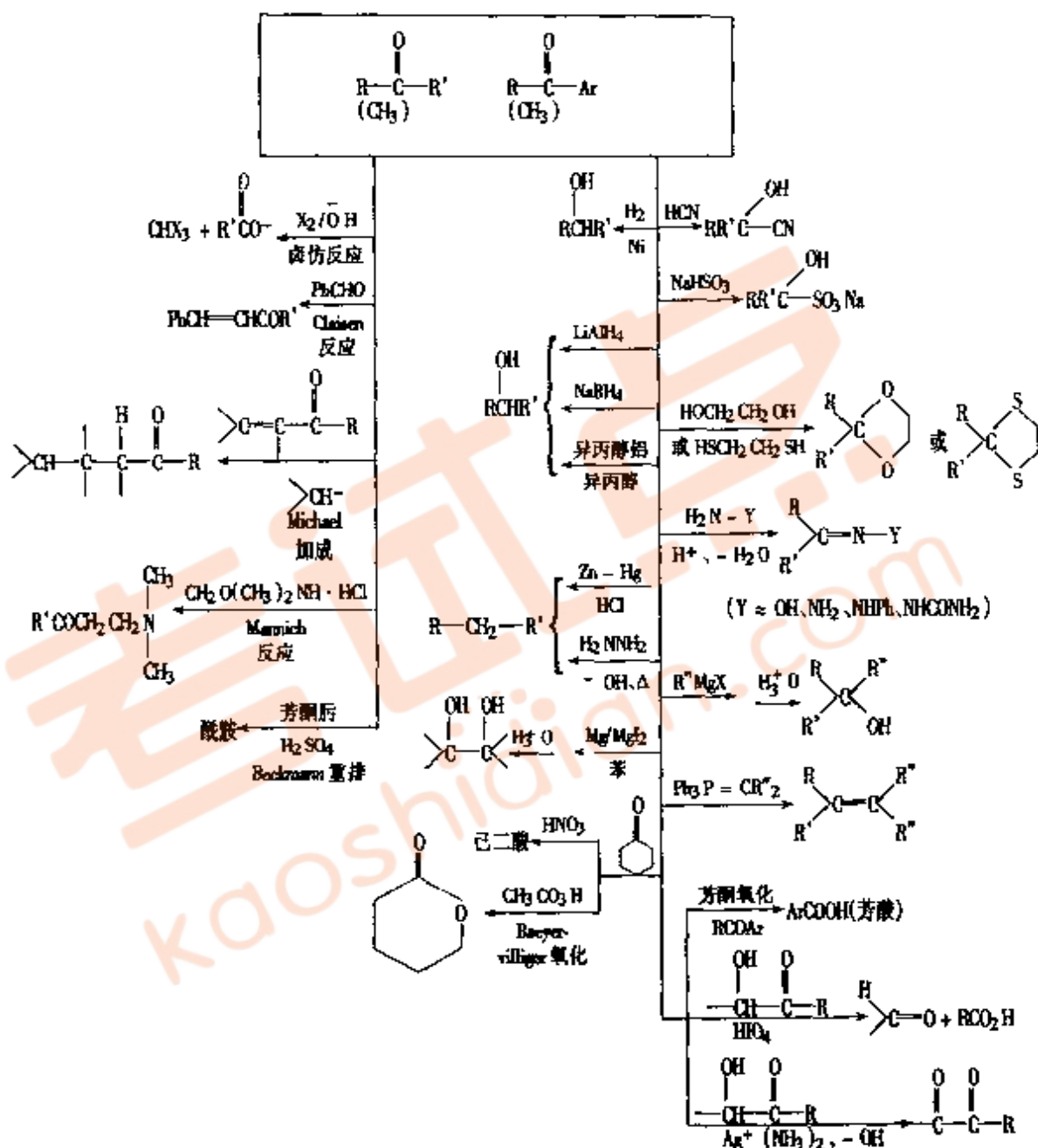


● 有机化学学习指导及考研试题精解

二、醛的化学反应



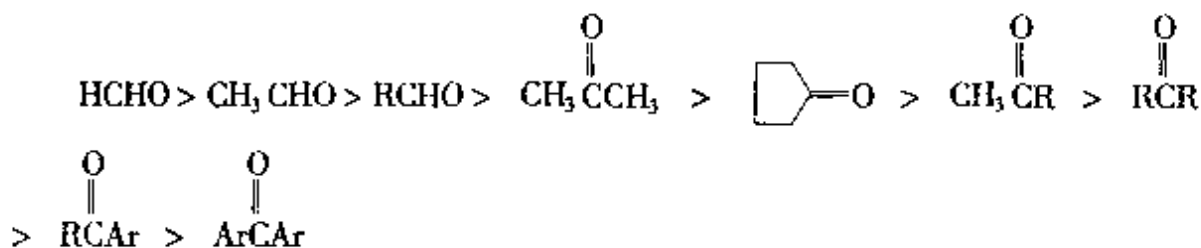
三、酮的化学反应



四、关于羰基化合物的亲核加成和缩合反应

(1) 羰基化合物的亲核加成反应活性取决于羰基碳的缺电子程度和烷基对羰基的空间屏蔽程度。一般有如下反应活性次序：

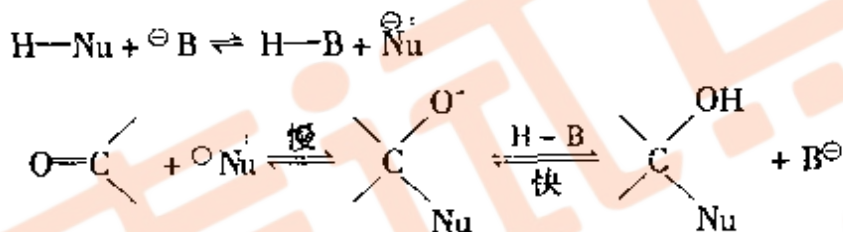
●有机化学学习指导及考研试题精解



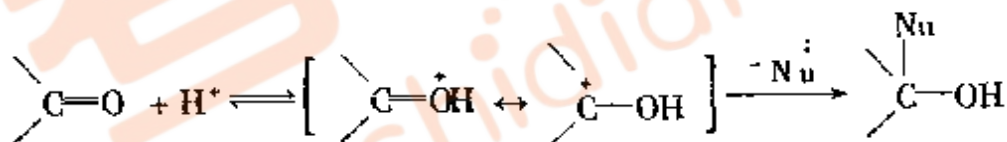
(2) 碳负离子 (RMgX 、 RLi 、 $\text{HC}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+$ 、 $\text{P}^-\text{R}'\text{R}''$ 、 $-\text{CH}^-\text{R}'$) 对羰基的

亲核加成可顺利地进行, 而亲核性相对弱的试剂与羰基化合物的加成反应往往可逆, 而且需要酸或碱催化, 反应机理为

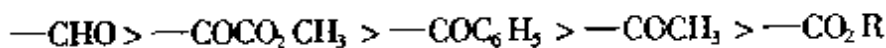
① 碱催化:



(2) 酸催化:

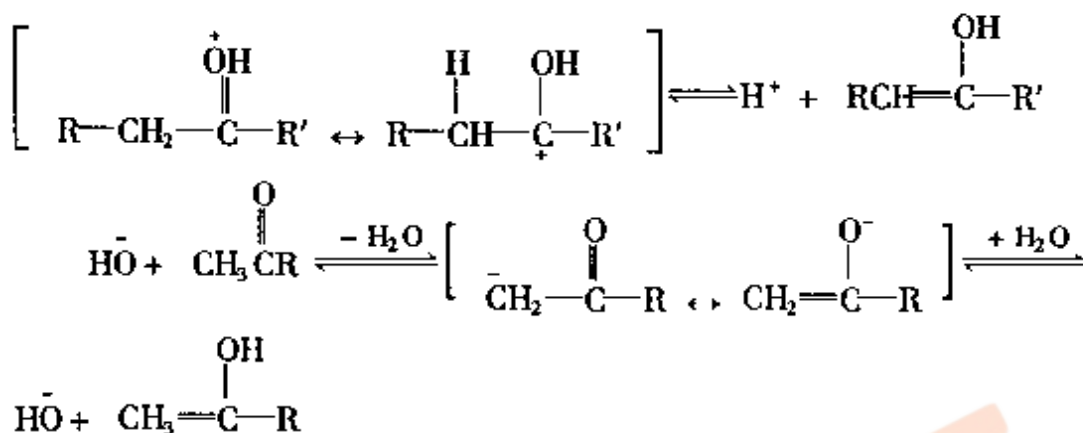


(3) 醛、酮的缩合反应是烯醇负离子对羰基的亲核加成。由于醛的 α -H 酸性和羰基的活性都大于酮, 故醛的缩合反应易于酮。通常情况下不同的官能团对 α -H 的活化能力有如下次序:



一般情况下, α -H 的酸性越强, 则醛、酮的烯醇化程度越大; 能够使 α -H 酸性增强的官能团除羰基以外, 还有一X, $-\text{CN}$, $-\text{OR}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$ 等。在缩合反应中(以及在 α -H 卤代反应中), 反应的速率取决于烯醇型平衡的建立及移动的快慢。酸或碱均可催化醛或酮与其烯醇型的互变动态平衡。即:



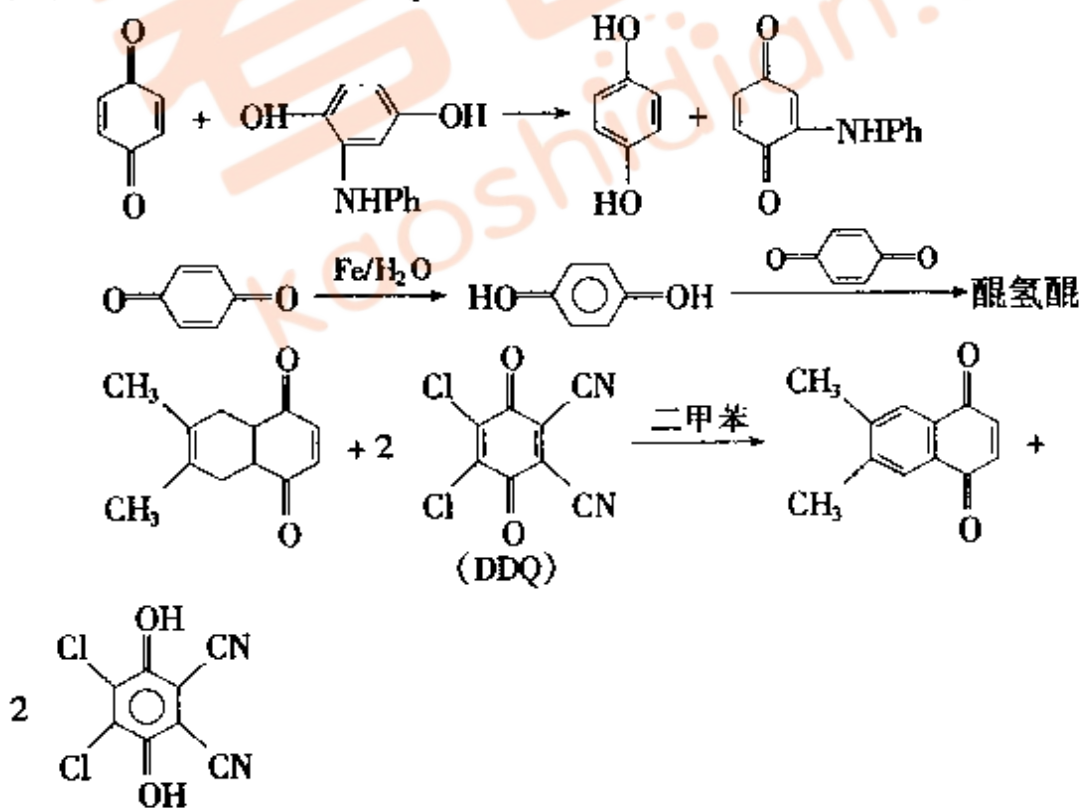


五、醌的结构与化学特性

由于醌的结构特征是分子中含有环己二烯二酮结构单元；则醌属于一类特殊的 α,β -不饱和环状共轭二酮。在萘醌、蒽醌和菲醌中由于存在独立的苯环，所以其化学活性较苯醌低；而邻位醌的化学活性高于对位醌。

两个羰基的存在使醌环高度缺电子，所以苯醌表现出较高的不饱和性；可以发生加成反应、还原反应、Diels-Alder 反应。

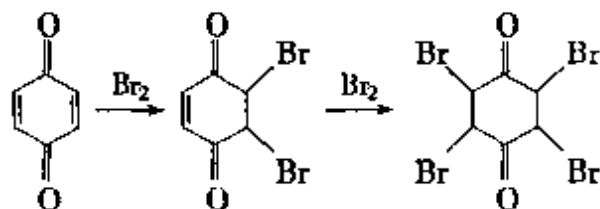
苯醌很容易被还原成酚；醌类的标准氧化还原电势越高，越易被还原；高度缺电子的取代苯醌 DDQ 可用于环烯烃的芳构化脱氢试剂。如：



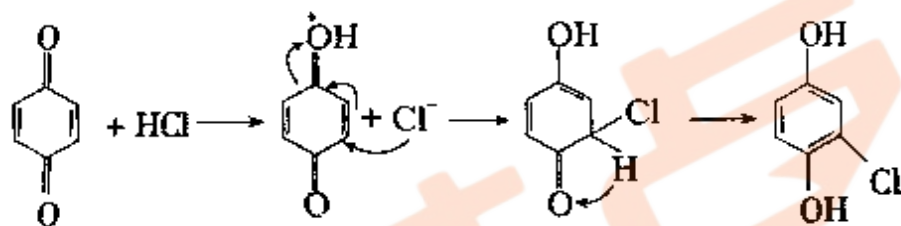
●有机化学学习指导及考研试题精解

在苯醌的加成反应中,使用的试剂不同,加成方向和产物不同。例如:

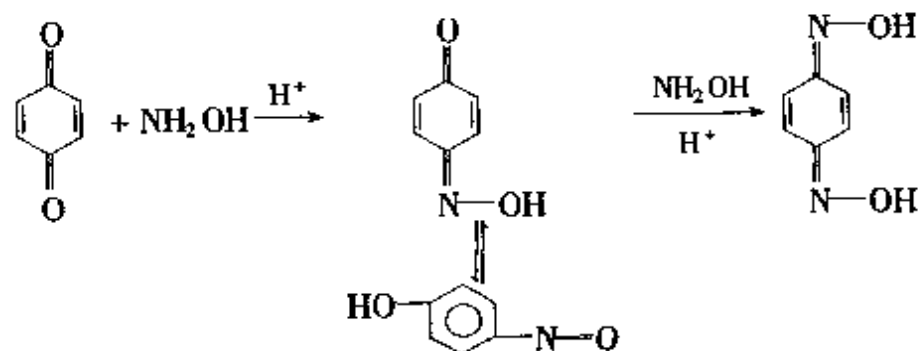
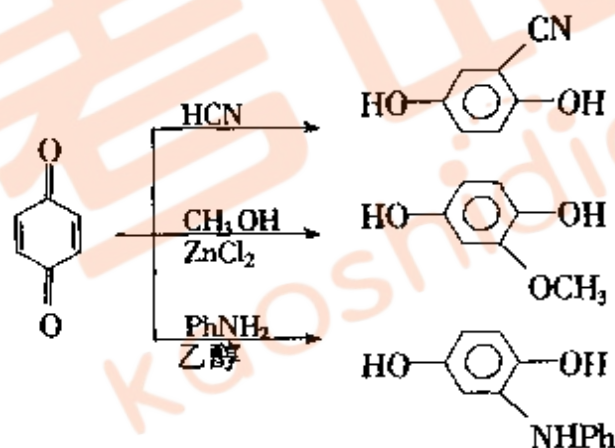
(1)与 Br_2 的加成是亲电加成反应,发生在 $\text{C}=\text{C}$ 上:



(2)与 HCl 的亲电加成是 1,4-加成:

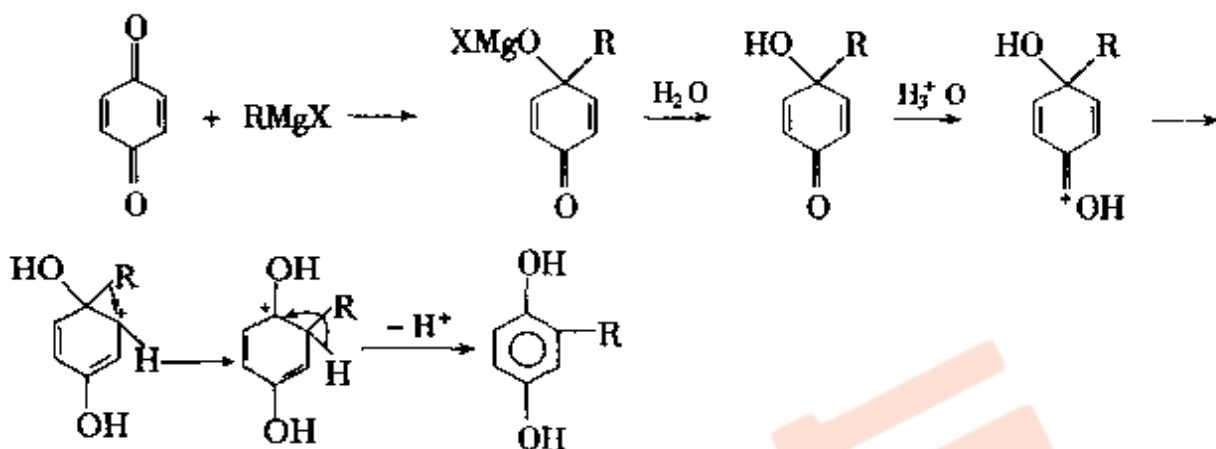


(3)与 HCN 、 ROH 、 RNH_2 等亲核试剂的加成也是 1,4-共轭加成,而与 NH_2OH 的加成则发生在羰基上,得到醌二肟:

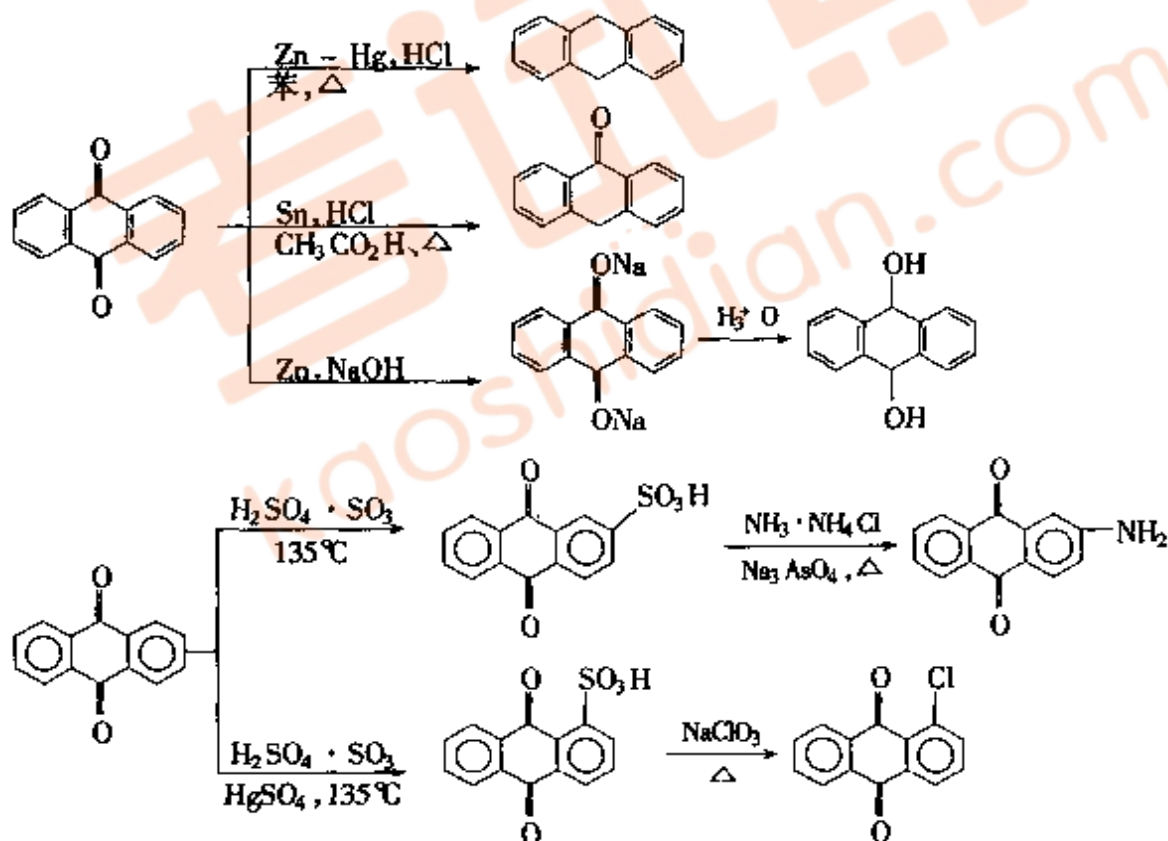


(4)与 RMgX 反应是羰基上的亲核加成,生成的醌醇在酸性条件下可重

排成酚：

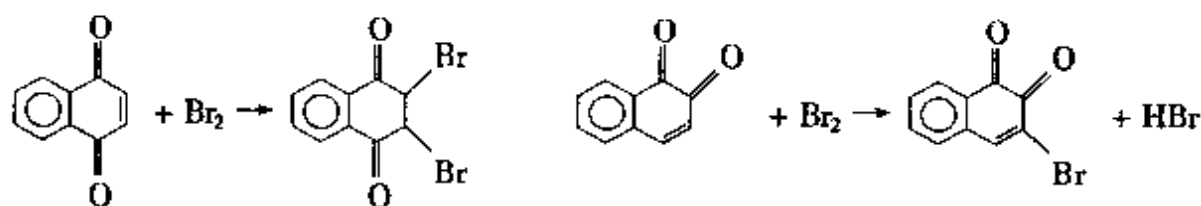


9,10-蒽醌是醌类化合物中最稳定的；具有明显的芳醌性质。羰基可还原为不同的产物；在环上发生的磺化反应以及磺酸基被取代的反应是重要的性质。例如：



蒽醌的热力学稳定性高于苯醌低于蒽醌，而化学活性却低于苯醌高于蒽醌。蒽醌和亲核试剂的反应与苯醌相似；1,4-蒽醌和1,2-蒽醌与 Br_2 的反应则不同。如：

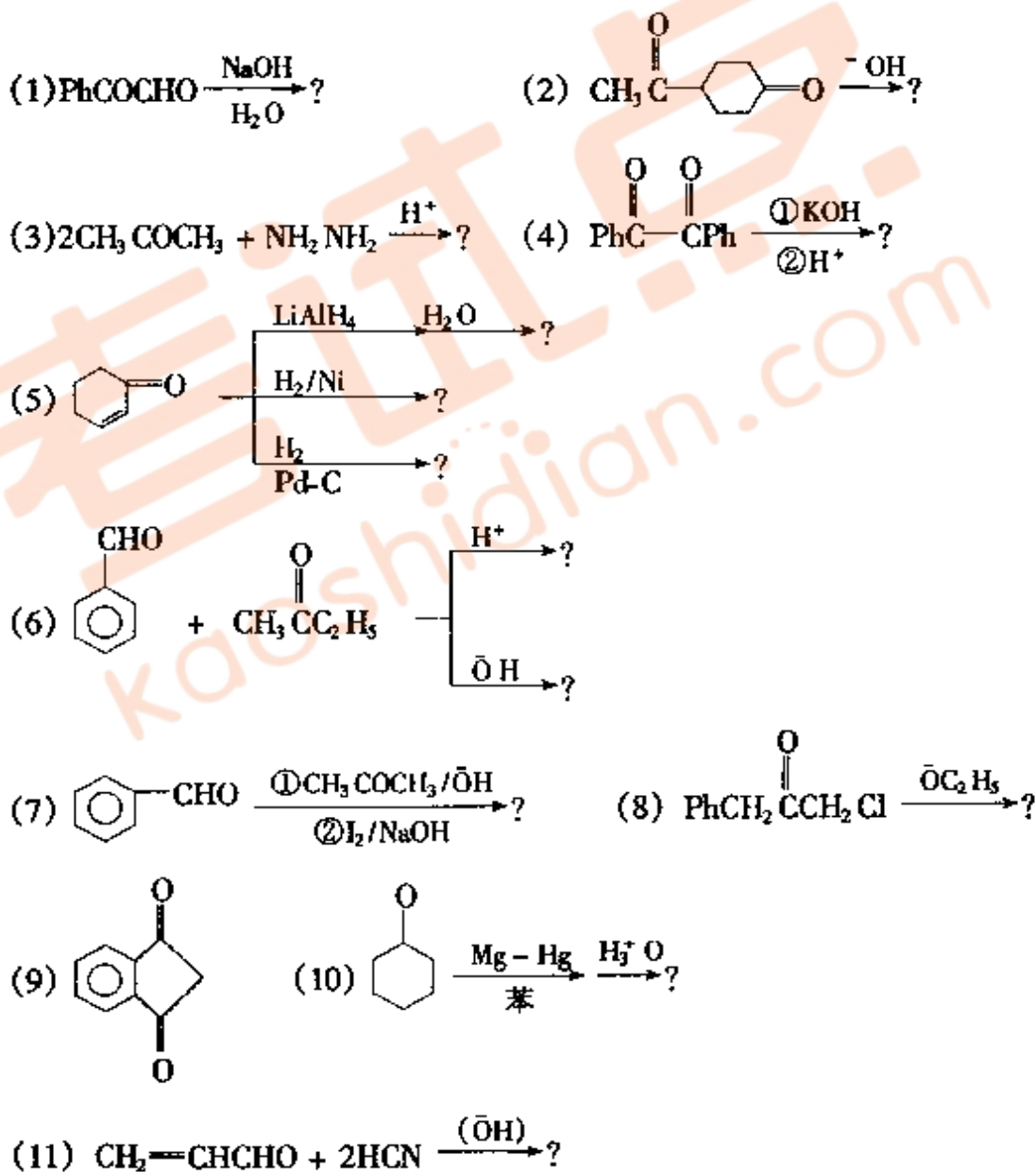
●有机化学学习指导及考研试题精解

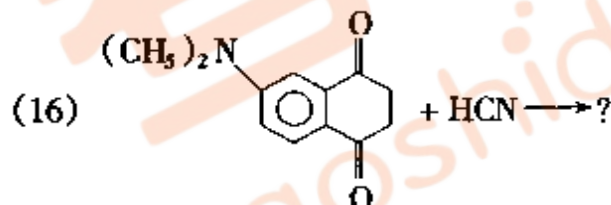
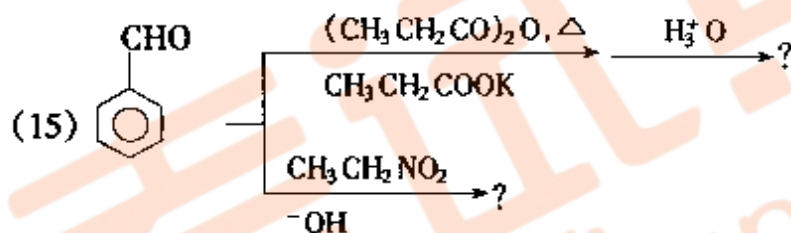
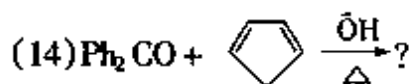
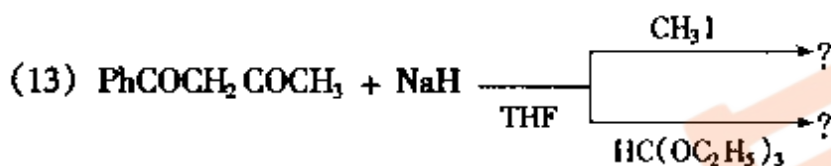
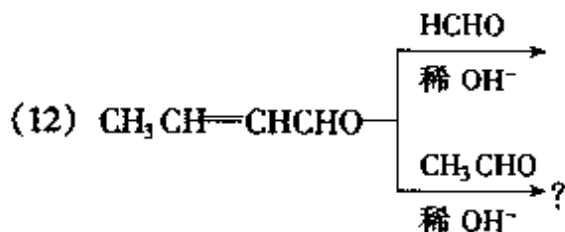
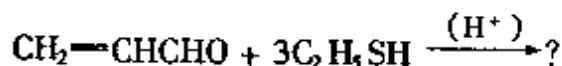


9,10-菲酮具有 α -二酮的特性。

● 典型例题 ●

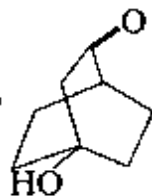
【例 1】 完成下列各反应, 写出主要反应产物





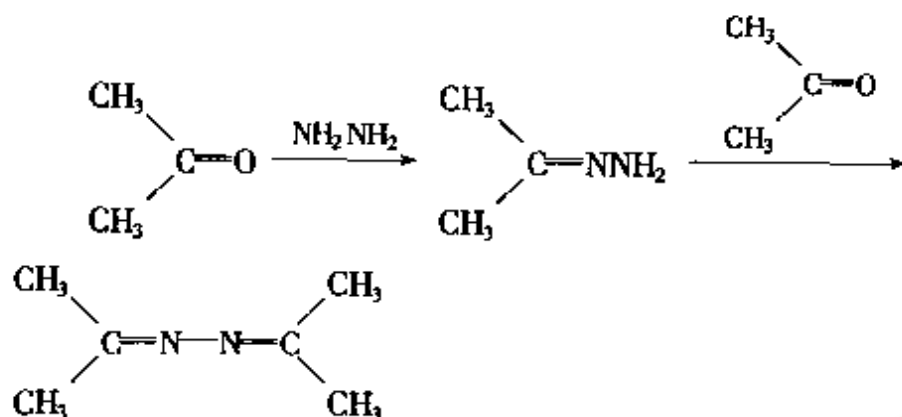
解析 (1) 无 α -H 的二羰基化合物在碱的作用下, 发生歧化反应, 其中醛羰基被氧化, 酮羰基被还原, 反应产物是: PhCHOHCO_2^- 。

(2) δ -二酮在碱的作用下发生分子内的缩合反应; 产物为

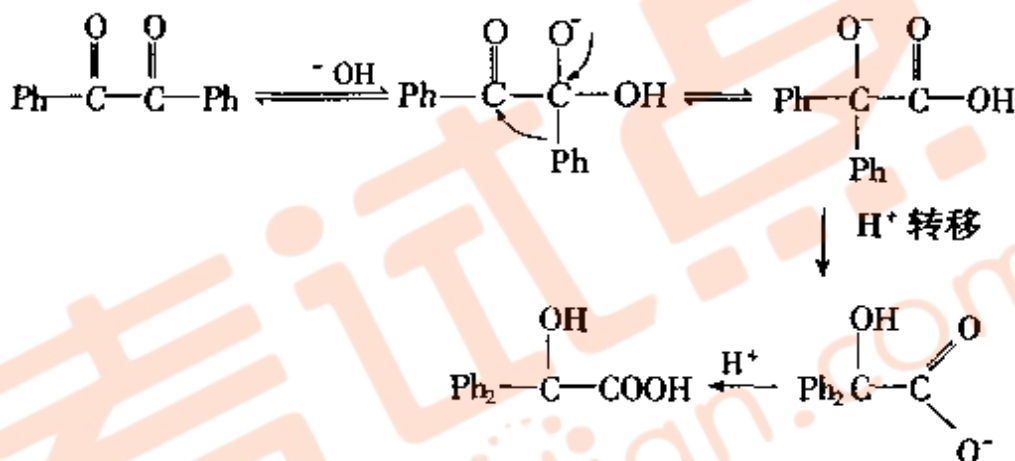


(3) 肼与酮的亲核加成生成腙, 后者的氨基可再与一分子酮作用, 生成连氮化合物。反应为

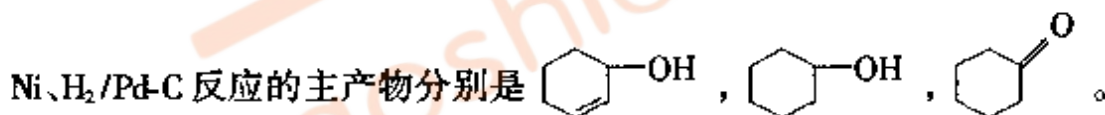
●有机化学学习指导及考研试题精解



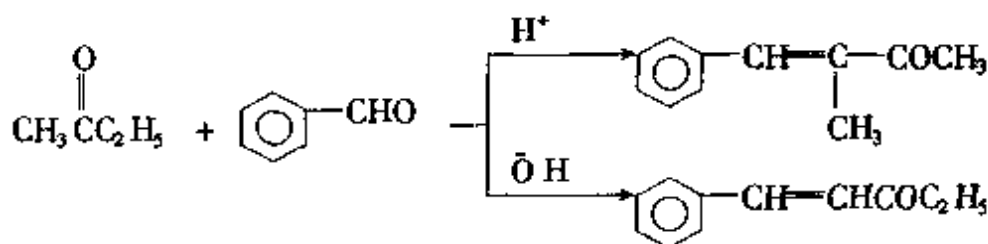
(4) α -二酮在强碱作用下,发生分子内重排生成 α -羟基酸;反应过程为



(5) α 、 β -不饱和酮在不同的还原条件下,所得产物不同,与 LiAlH_4 、 H_2/Ni 、 $\text{H}_2/\text{Pd-C}$ 反应的主产物分别是



(6) 苯甲醛的羰基比较活泼,与酮的 α -C 发生缩合反应时,催化条件不同,缩合主产物也不同。在酸性介质中,酮的烯醇化主要生成热力学控制的较稳定的烯醇型;而在碱催化条件下,酮发生去质子烯醇盐化,则 α -H 酸性强者及生成的碳负离子稳定性好的动力学控制的中间产物是主要的,并由此决定了交叉缩合的主产物。即:

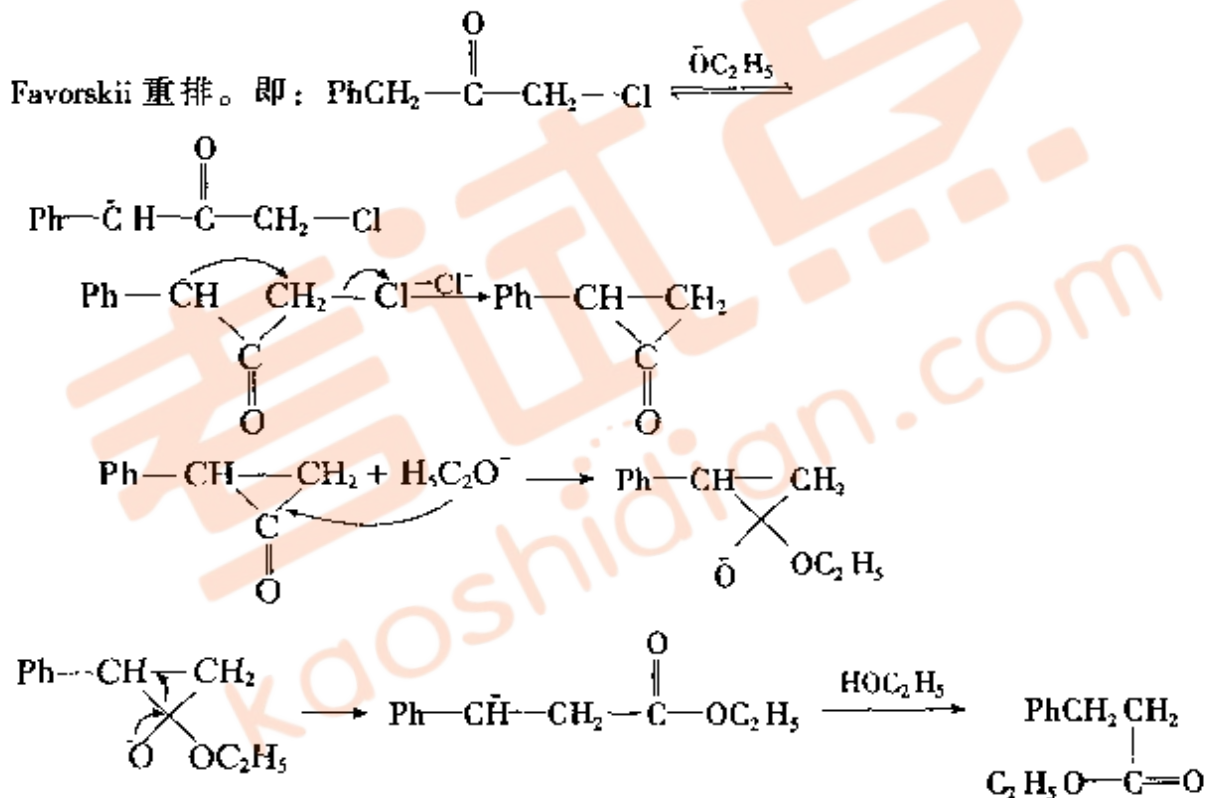


有烯醇型稳定性: $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_3 > \text{CH}_2=\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}_2\text{H}_5$

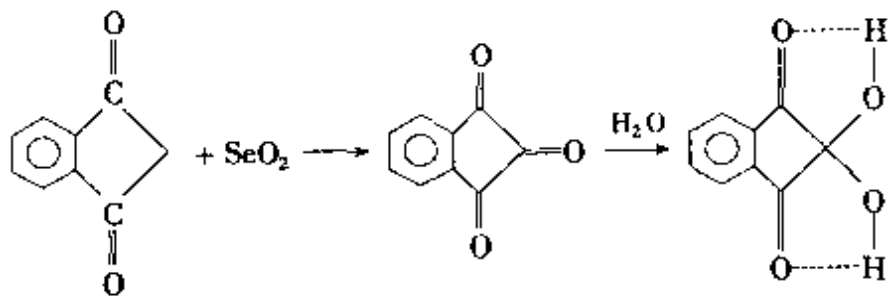
有碳负离子稳定性: $\bar{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\bar{\text{C}}\text{HCH}_3$

(7) 苯甲醛与丙酮的交叉缩合, 产物为甲基酮; 后者在 $\text{I}_2/\text{NaOH}(\text{NaOI})$ 作用下发生 α -H 的卤代, 最后生成碘仿和羧酸盐。即 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2^-$ 和 CHI_3 。

(8) α -卤代酮在强碱作用下, 发生分子内的重排反应, 最终得到酯。此为



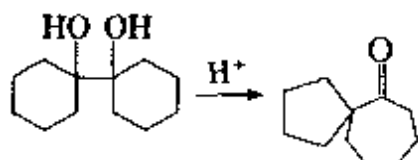
(9) β -2 酮的 α -H 有较高的活泼性, 在 SeO_2 氧化下 α -C 变成羰基, 得到茚三酮, 后者可与水加成得到水合晶体。即



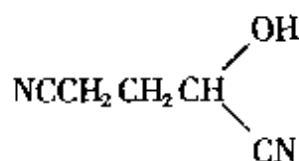
●有机化学习指导及考研试题精解

与苯环相邻的两个羰基不加水是因共轭体系存在及产物有分子内氢键而稳定所致。

(10) 酮与 Mg-Hg 作用, 酸性水解得邻二醇, 后者重排得到酮:



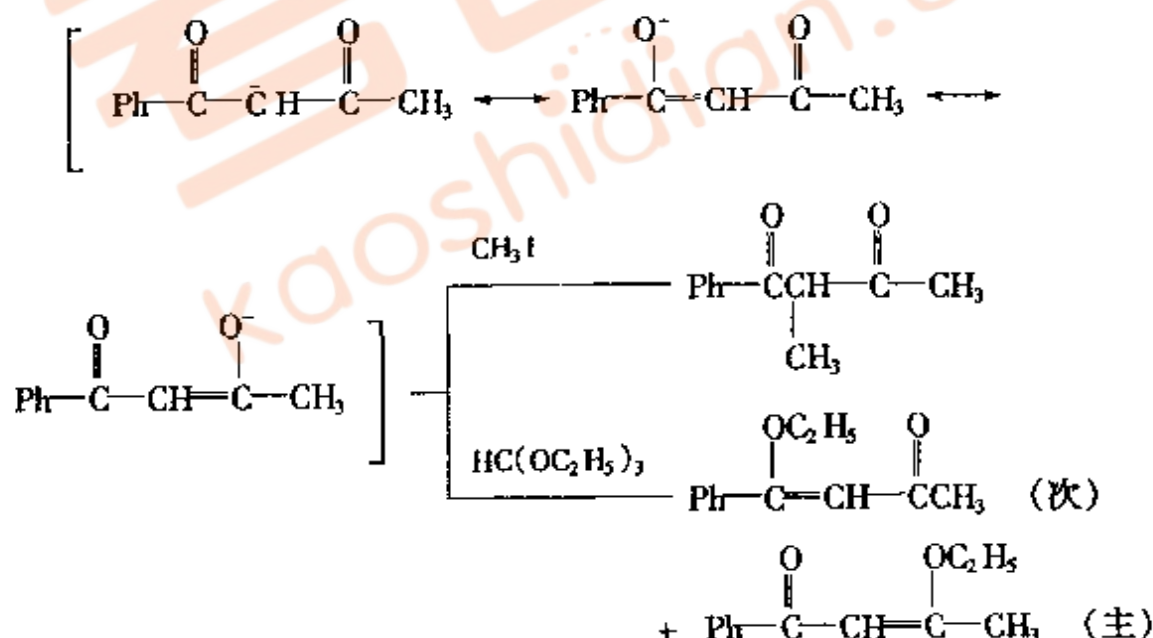
(11) 丙烯醛与一分子 HCN 共轭加成后, 再加成一分子 HCN , 得产物是



; 三分子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 与丙烯醛反应, 先是 1,4 共轭加成, 而后是生成硫代缩醛, 即为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ 。

(12) α 、 β -不饱和醛分别与 HCHO (三分子) 和 CH_3CHO 发生交叉缩合得产物分别为 $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCH}=\text{CHCHO}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$ 。

(13) 烯醇负离子与 CH_3I 的 $\text{S}_\text{N}2$ 反应产物以亚甲基上甲基化为主; 而与 $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 反应时, 产物以生成醚为主。

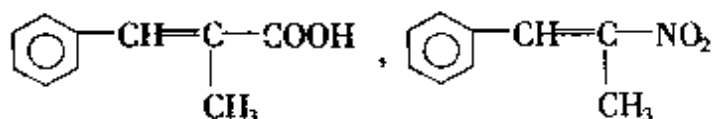


本题目中烯醇负离子对 CH_3I 的反应也有少量醚生成。而 $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 在醚化反应时, 产物有主次之分。

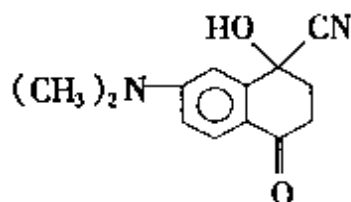
(14) 环戊二烯的 α -H 也有一定的酸性, 在碱的作用下生成的碳负离子与

二苯基酮加成;产物为 $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}_6\text{H}_5$ 。

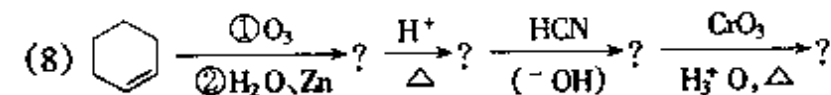
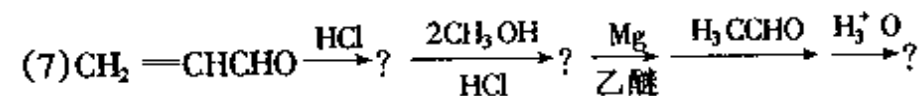
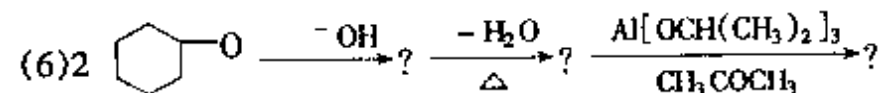
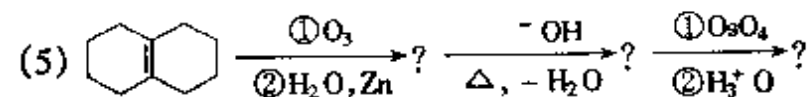
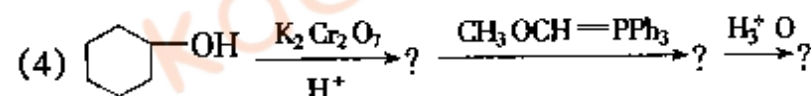
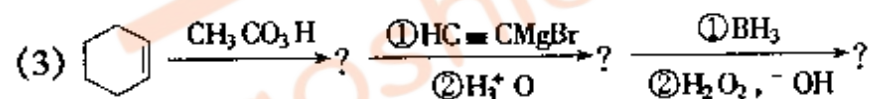
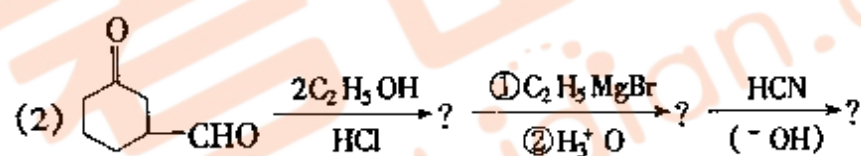
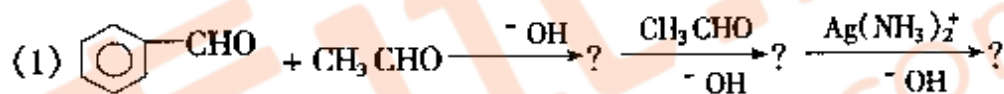
(15) 丙酸酐与苯甲醛发生 Perkin 反应, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ 的亚甲基在碱性条件下与苯甲醛也发生类似的缩合反应。产物分别是



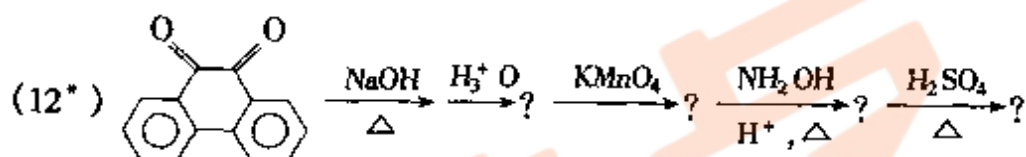
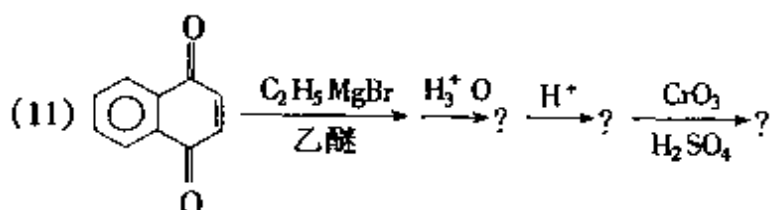
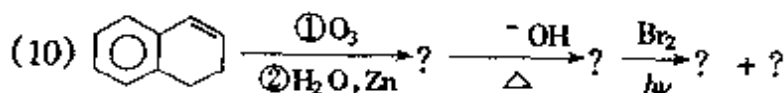
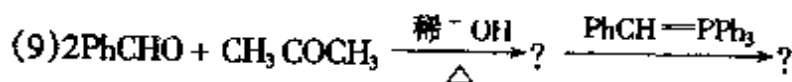
(16) 两个羰基中, 与 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 处于对位的, 受到 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ 给电子共轭, 故该羰基亲核加成活性较小, 反应主产物为



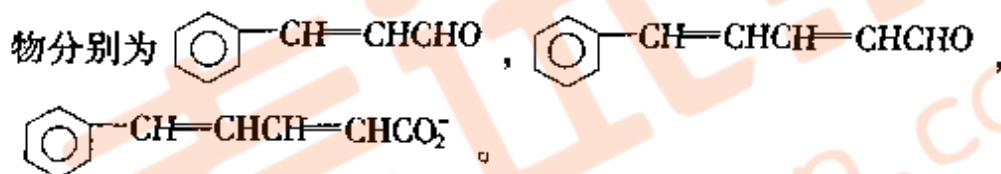
【例 2】完成下列各转化



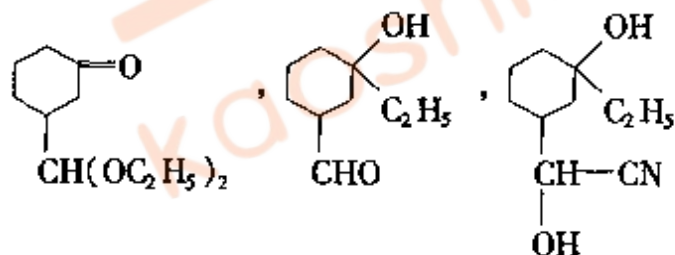
●有机化学学习指导及考研试题精解



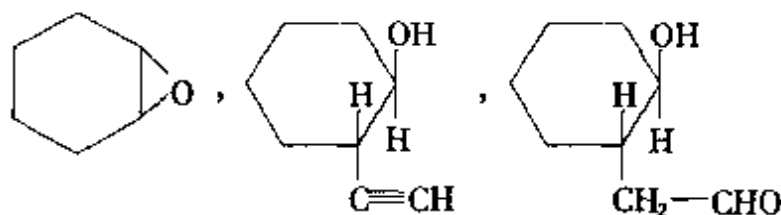
解析 (1) 苯甲醛与乙醛发生交叉的羟醛缩合, 所得主产物月桂醛与一分子乙醛进一步缩合得到更大共轭体系的醛, 然后是醛基的选择性氧化。产物分别为



(2) 醛羰基活性高, 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 生成缩醛, 然后酮与格氏试剂加成生成叔醇, 水解后恢复的醛再与 HCN 加成得到 α -羟基腈。产物分别是

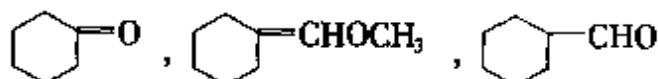


(3) 烯烃环氧化后与 $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ 加成, 而后是 $\text{—C}\equiv\text{CH}$ 的硼氢化、氧化水解反应。产物依次为

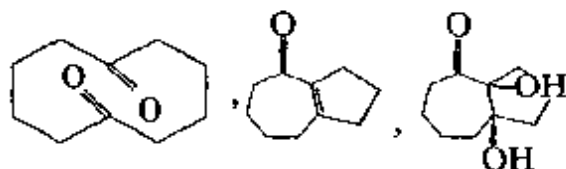


(4) 仲醇氧化得到酮, 再与 Wittig 试剂作用得到烯烃, 烯基醚水解得到

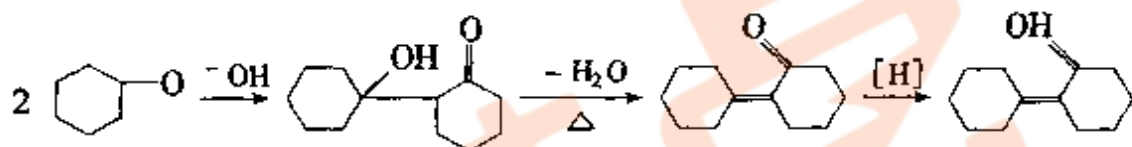
醛。产物依次是



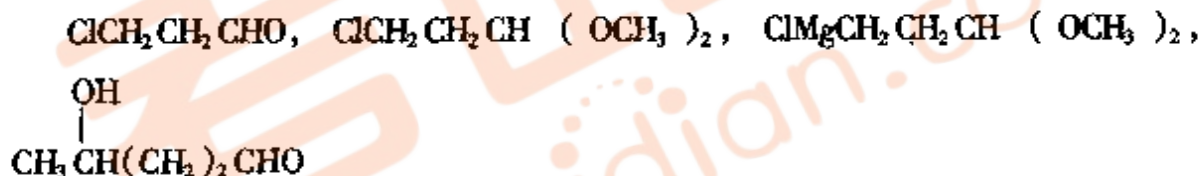
(5) O_3 氧化得到二酮, 分子内缩合得双环烯酮, 选择性氧化后水解得二羟基酮。产物分别是:



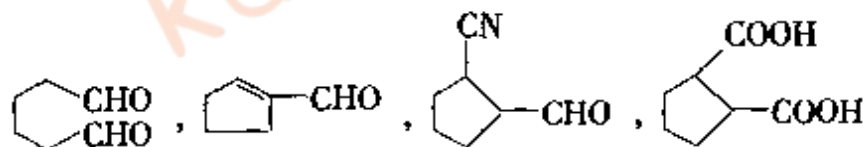
(6) 环己酮分子间缩合, 脱水生成 α, β -不饱和酮, 选择性还原生成醇:



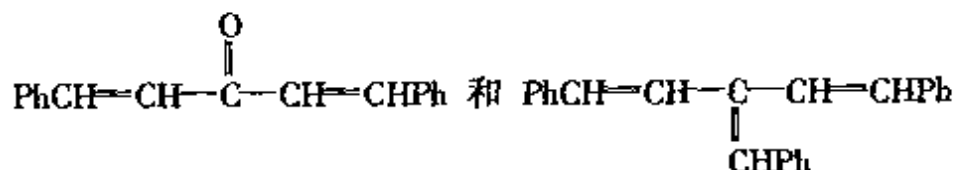
(7) α, β -不饱和醛与 HCl 发生 1,4-亲电加成, 生成 β -氯代乙醛, 与 HOCH_3/HCl 反应保护羰基后, 再与 Mg 反应生成格氏试剂, 最后与乙醛加成, 水解得 α -羟基戊醛。转化产物依次为



(8) 最先生成的己二醛在酸催化下分子内缩合得环戊烯甲醛, 后者与 HCN 发生 1,4-亲核加成, 然后醛基氧化及腈基水解, 生成二羧酸。转化产物依次为

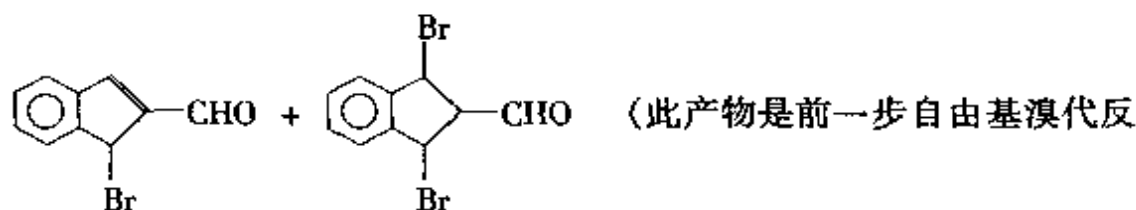
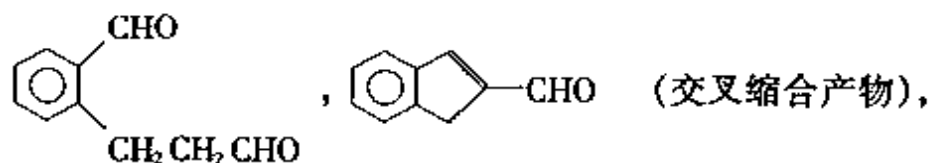


(9) 一分子丙酮与两分子苯甲醛缩合得二苯乙烯基酮, 后者与 Wittig 试剂作用得烯烃。产物分别是



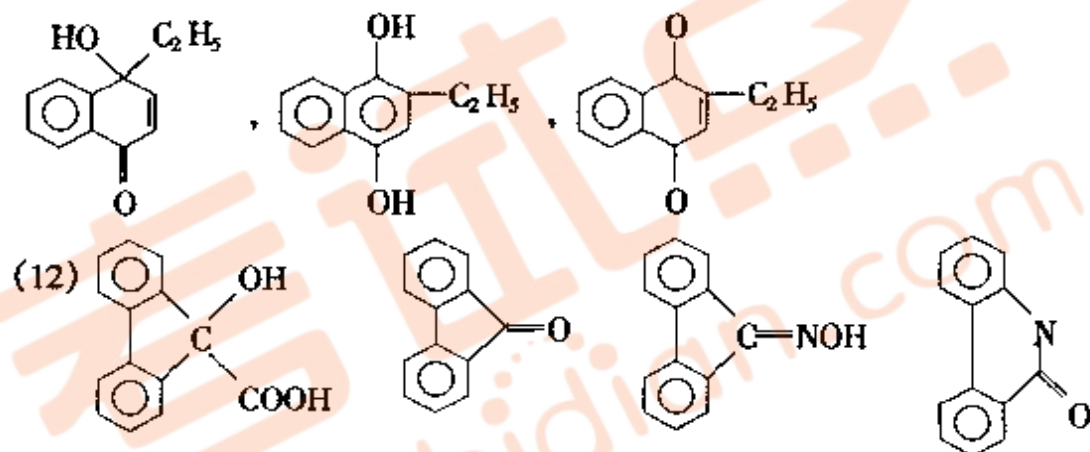
(10) 转化产物分别是

● 有机化学学习指导及考研试题精解



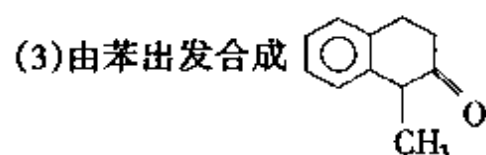
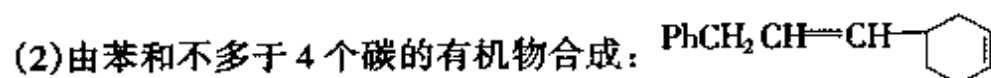
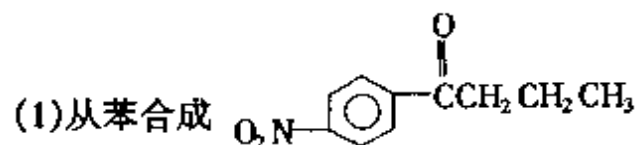
应产物与伴生产物 HBr 发生共轭加成生成的)

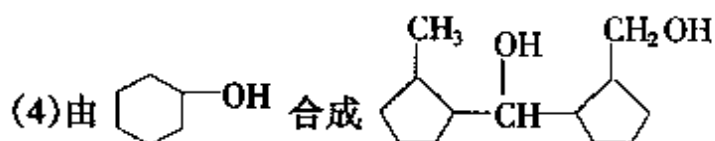
(11) 醌与格氏试剂发生 1,2-加成, 生成的醌醇在酸的作用下重排成酚, 后者再氧化成醌。产物依次为



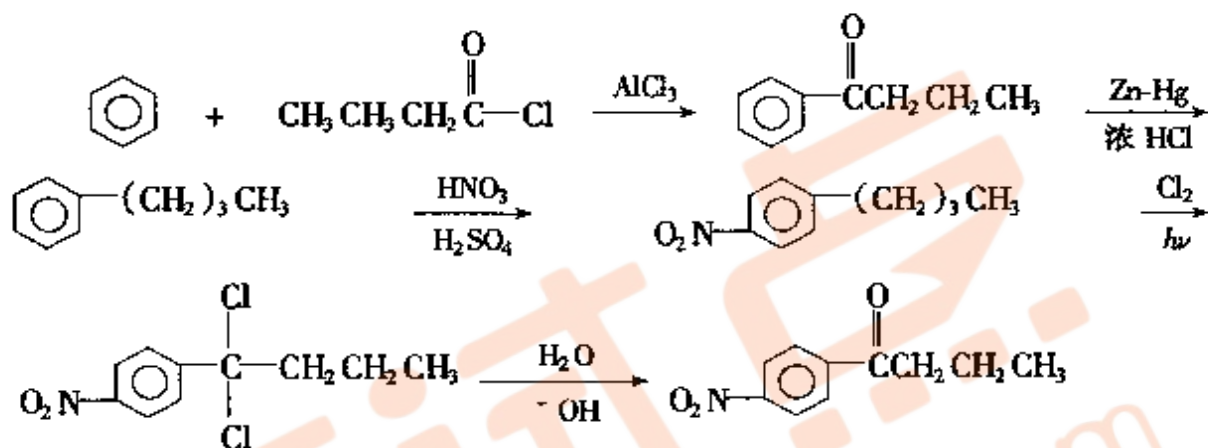
菲醌相当于 α -二酮, 在碱(OH^-)的作用下重排生成羟基乙酸, KMnO_4 又将其氧化为芴酮, 后者与 NH_2OH 反应生成肟, 然后在 H_2SO_4 作用下重排为酰胺。

【例 3】合成下列化合物

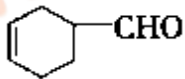


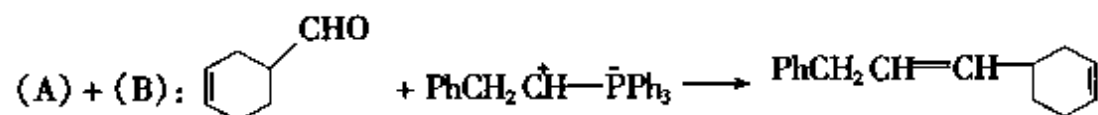
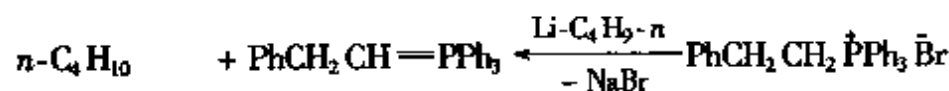
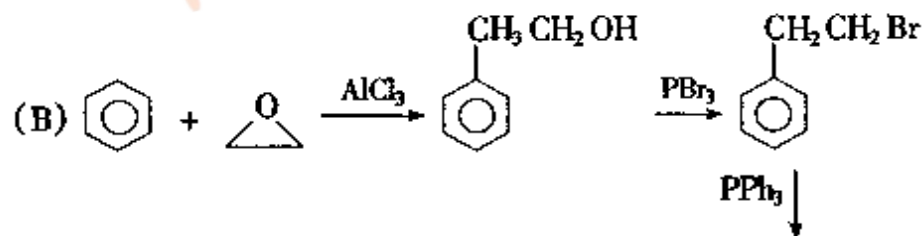
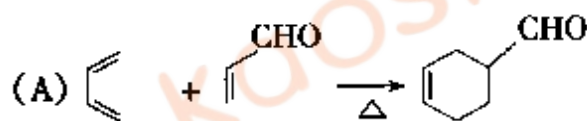


解析 (1) 产物中有两个第二类定位基在苯环上, 它们之间的位置关系与定位规律不一致; 故在合成反应中, 需应用官能团性质转化的操作。合成过程为



本题使用了羰基的制备和还原, 然后再恢复羰基的转化方法; 是由产物的各取代基之间的内在制约和联系决定的。

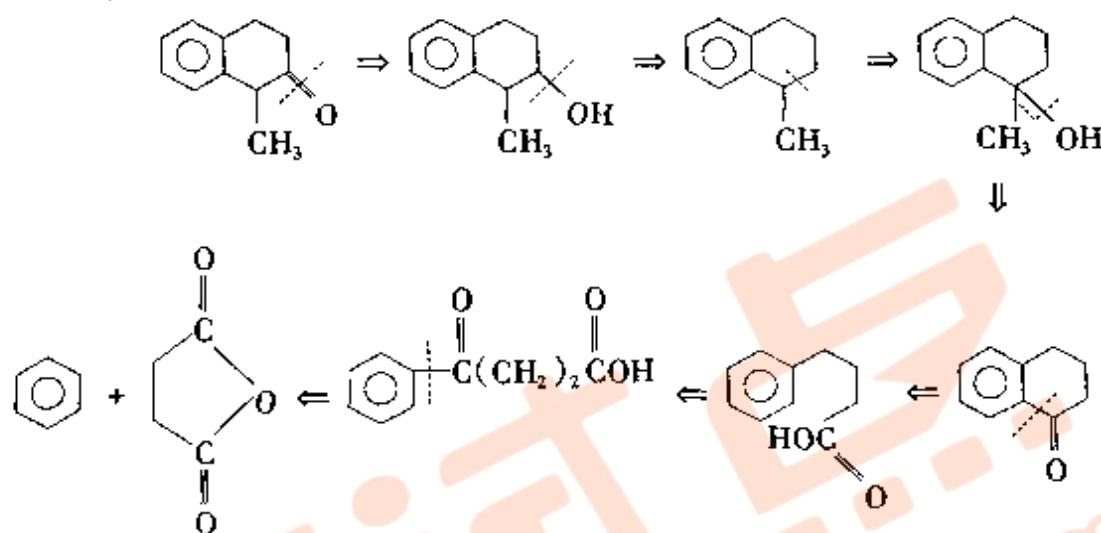
(2) 从产物结构分析得: 分子中的不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 键互不共轭。根据分子切割可知, 最终合成物可以由 $\text{PhCH}_2\text{CH}=\text{PPh}_3$ 和  CHO 通过 Wittig 反应制取。而反应物和试剂的合成成为



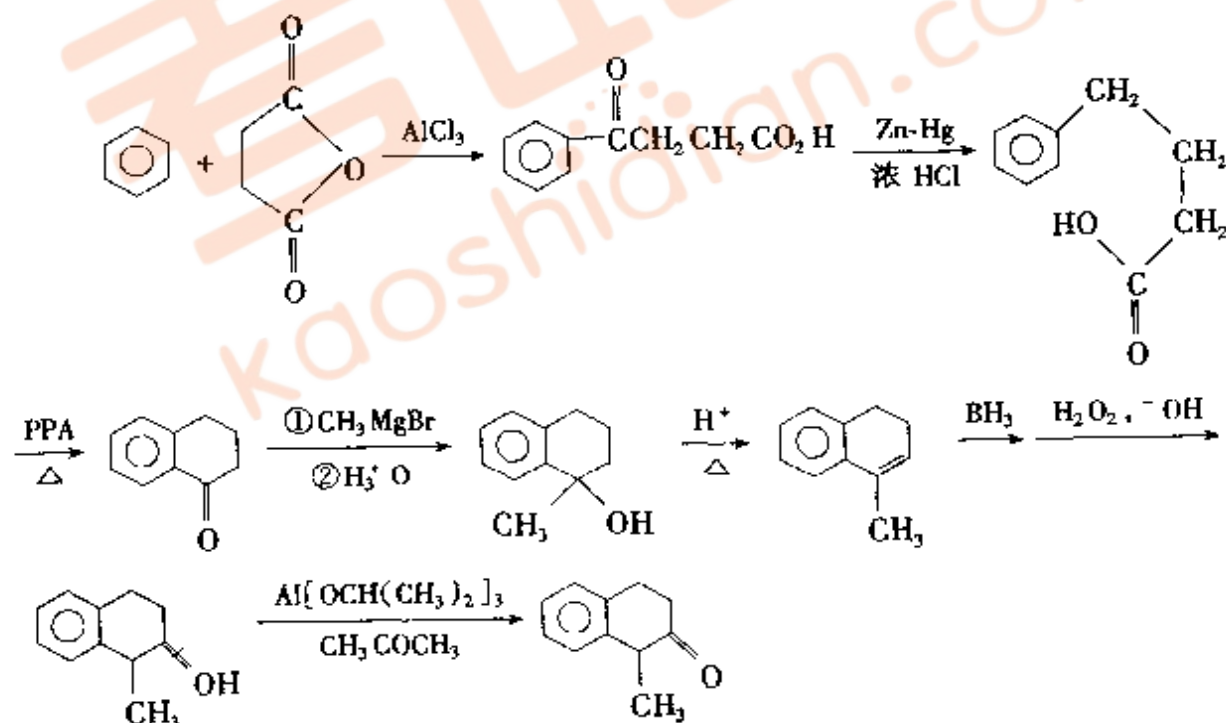
● 有机化学习题指导及考研试题精解

用 Wittig 反应制备烯烃,不但反应条件缓和、收率高,且适用范围很广;既能用于脂肪或脂环族也能用于芳香族的醛、酮;同时,分子中含有 $C=C$, $C\equiv C$, OH , OR , X , NO_2 , NR_2 , $COOR$ 等官能团时也不受影响。

(3) 目标化合物的逆推路线为

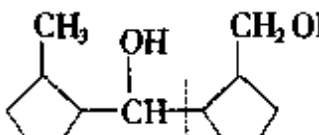


所以,整个合成过程为

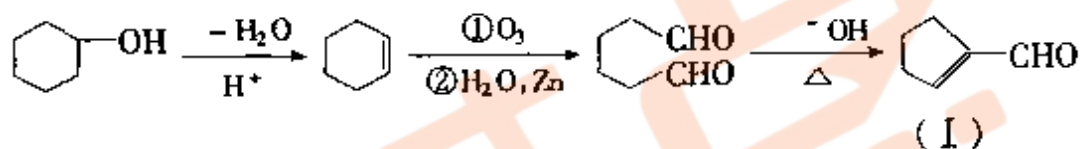


最后一步氧化反应如果使用 $K_2Cr_2O_7$ 等氧化剂,可产生一定量的氧化副产物(苯环的侧链 α -氢的反应)

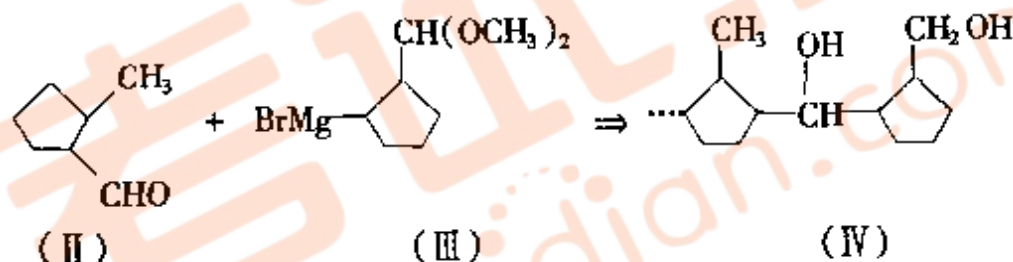
以丁二酸酐、顺酐或邻苯二甲酸酐为酰化剂与苯(或取代苯)、萘(或取代萘)反应,再经过若干反应步骤($\text{C}=\text{O}$ 还原,再环化,与 RMgX 加成、脱水、脱氢等)最后生成苯、萘、蒽菲的衍生物,此为 Haworth 合成法。

(4)产物  是含有两个五元脂环的二醇。醇的制法

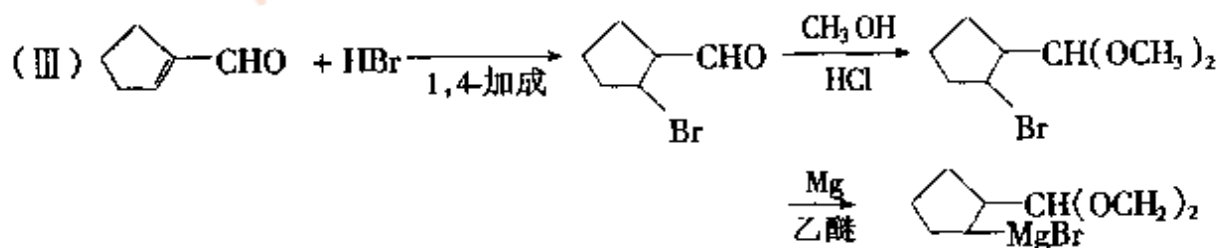
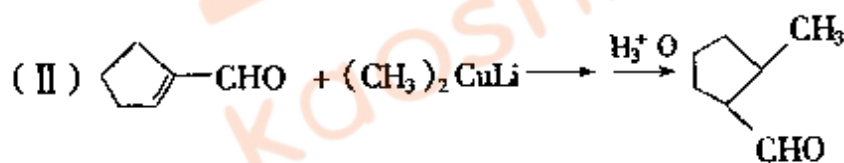
虽然有烯烃加水法、卤烃水解法,但在增长碳链的合成法中多为羰基还原法。指定的原料为六元环,而产物中为五元环,必然要涉及到变骨架的成环反应。由环己醇合成五元环的路线应是



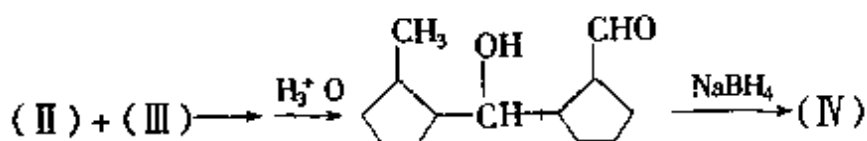
将目标产物按五元环(I)分割为



则(II)和(III)可分别由(I)制得



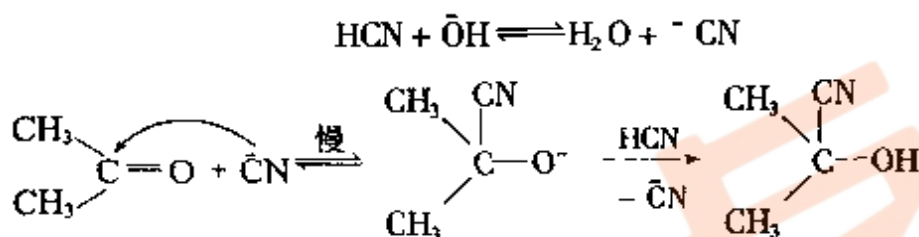
所以目标化合物合成方法为



●有机化学习指导及考研试题精解

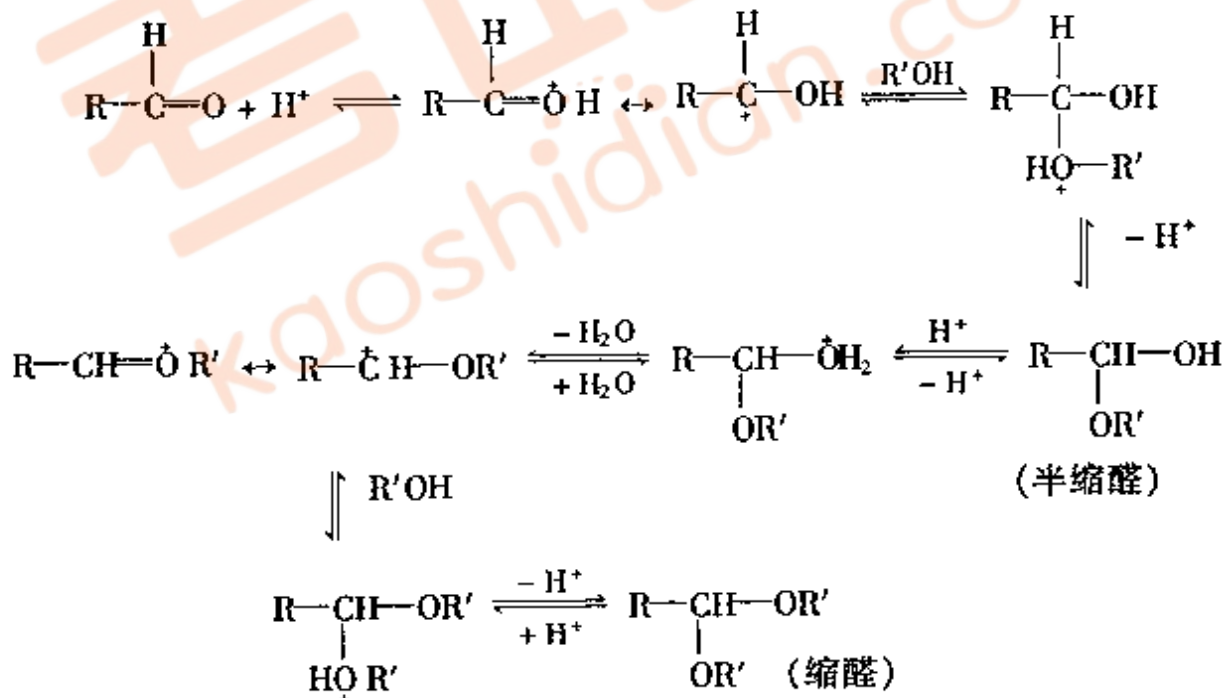
【例4】在丙酮与HCN的加成反应中,微量的碱便可催化反应迅速进行,而在酸性条件下反应速率比中性条件下还要慢;醛或酮与ROH的反应要在酸催化下才能生成缩醛或缩酮,而且缩合产物在碱溶液里很稳定,但在酸溶液中却易水解。如何解释这些事实?

解析 醛或酮与HCN的反应在 OH^- 存在时,反应可迅速进行,说明 CN^- 是对羰基加成的活泼质点;碱的存在有利于 CN^- 的生成并按下式完成反应:



在酸性条件下不利于HCN的解离平衡向生成 CN^- 方向移动,所以使反应速率下降。

醇与羰基的亲核加成中,醇羟基的氧原子是亲核中心,由于醇的亲核性较弱,故用酸催化,达到活化羰基的目的使反应顺利进行。即

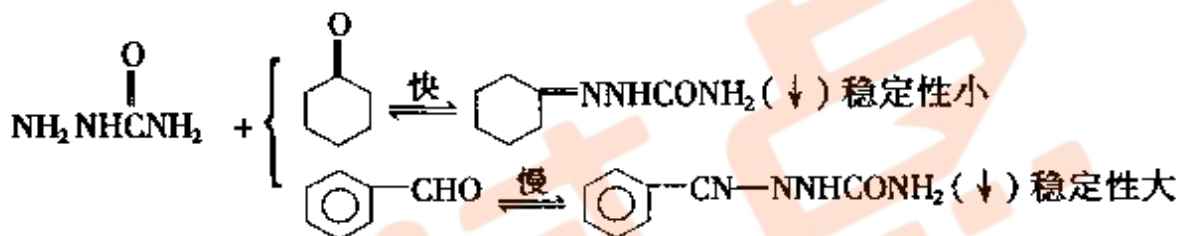


从半缩醛到缩醛是两分子醇的分子间脱水,故应酸催化;由于反应是一系列的平衡的移动,所以缩合产物在酸溶液中可以水解成羰基化合物,这一特点可用来在反应中保护羰基。由于缩醛或缩酮是醚类化合物,所以对碱是

稳定的。

【例 5】 将环己酮和苯甲醛及氨基脲按 1:1:1 mol 比混合后,体系中最初生成了大量的环己酮的缩氨基脲,但继续搅拌反应混合物,3~4 小时之后,生成的沉淀物大多是苯甲醛的缩氨基脲。这是为什么?

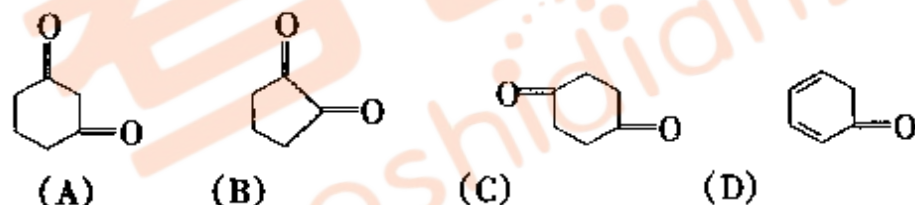
解析 苯甲醛中羰基与苯环是共轭的,发生亲核加成反应时,较环己酮的羰基活性低,反应速率较小。最初的反应是动力学控制的,故环己酮的反应优先;由于反应是可逆的,所以热力学控制的平衡移动的结果是生成有共轭体系的产物是主要的,即 $\text{PhCH}=\text{NNHCONH}_2$ 的生成是最终产物。



【例 6】 比较下列指定性质

(1) 环丁酮、环戊酮、环己酮与 NaBH_4 反应的活泼性次序如何?

(2) 下列各化合物的烯醇化程度大小次序如何?

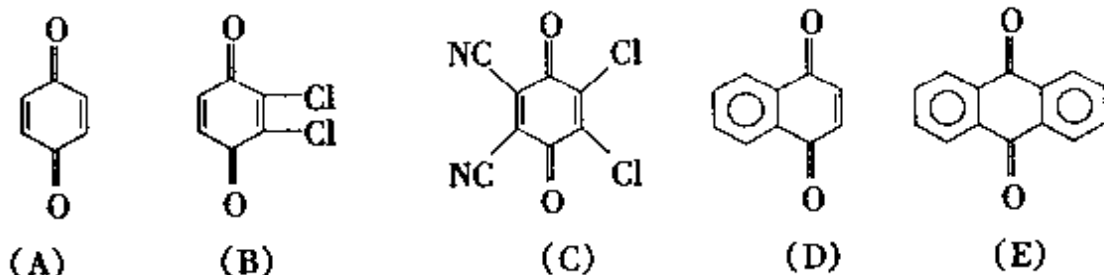


(3) 下列化合物的亲核加成反应活性次序如何?

(A) CF_3CHO (B) CH_3CHO (C) ClCH_2CHO (D) CH_3COCH_3

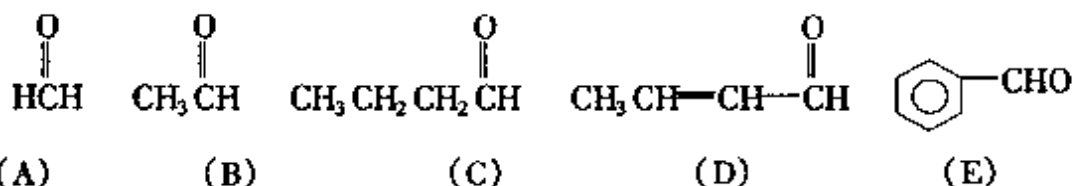
(E) $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_3$

(4) 下列化合物的氧化性强弱次序如何?



(5) 下列化合物与 Tollens 试剂反应的速率大小次序如何?

●有机化学学习指导及考研试题精解



解析 (1)与 NaBH_4 反应的活性次序:

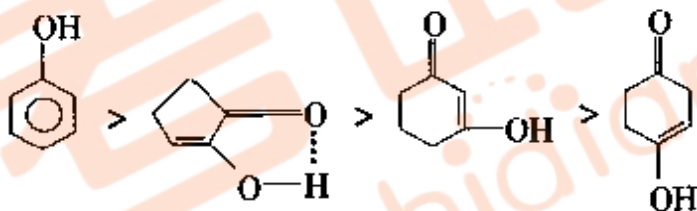


环丁酮分子内张力较大,当它还原成环丁醇时 sp^2 杂化的碳原子变为饱和,张力解除较大;所以反应活性最大。环戊酮的还原过渡态是重叠构象,存在扭转张力,内能较高,热力学稳定性较差,所以反应活性相对最小。环己酮的还原产物是椅式构象。比较稳定,故反应活性居中。

(2)烯醇化程度大小次序取决于 $\alpha\text{-H}$ 的酸性大小及烯醇式的稳定性大小。因此有如下次序



即热力学稳定性为



(3)羰基缺电子性增加及空间障碍较小者,亲核加成反应活性较大。因此有如下亲核加成反应活性次序:



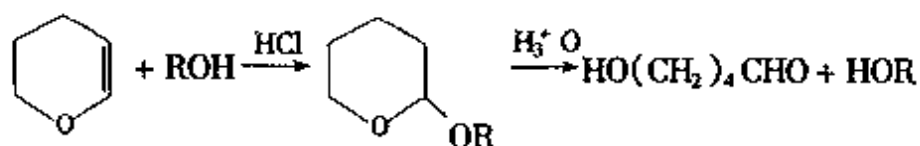
(4)酮环上有吸电子基时,其氧化还原电位越高,氧化性越大,易于被还原。因而氧化性强弱次序为



(5)醛被 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{OH}^-$ 氧化的反应是否易发生,主要取决于醛羰基的活性,如果羰基上连接的烃基有强给电子作用时,羰基活性下降,不易被 Tollens 试剂氧化。所以有如下反应活性次序

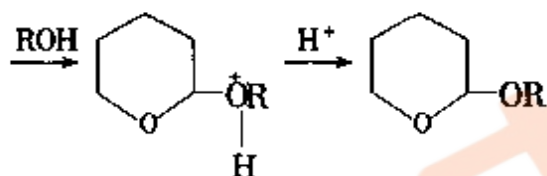
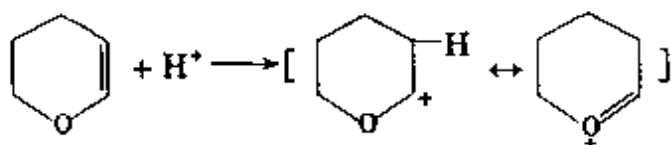


【例 7】在痕量干燥 HCl 存在下,二氢吡喃与醇反应生成四氢吡喃醚:

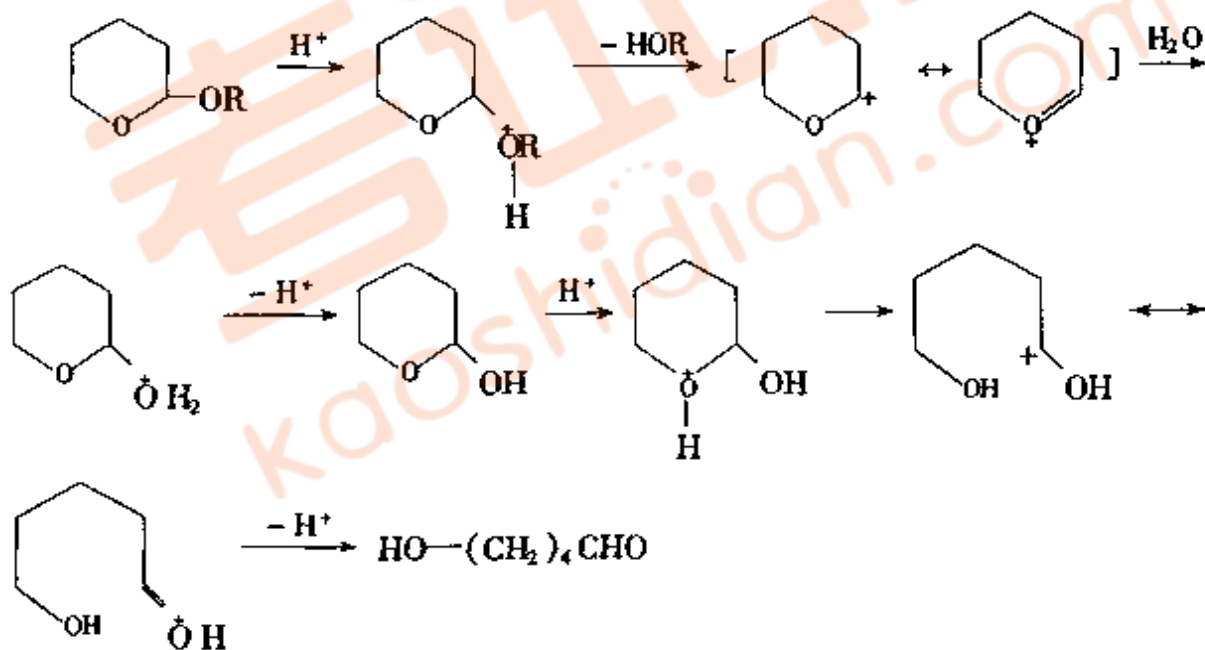


该产物在酸溶液中水解得到 δ^5 -羟基戊醛。试写出这两个反应的合理机理或反应过程。上述反应的应用意义是什么？

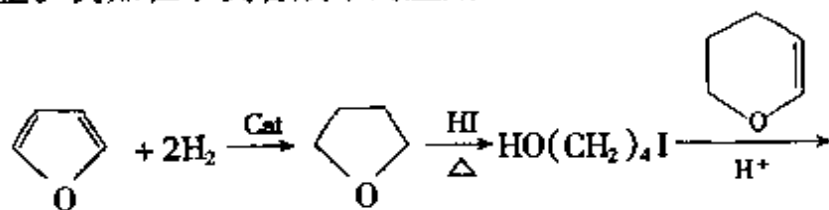
解析 四氢吡喃醚的生成是醇对 $\text{C}=\text{C}$ 的亲电加成：



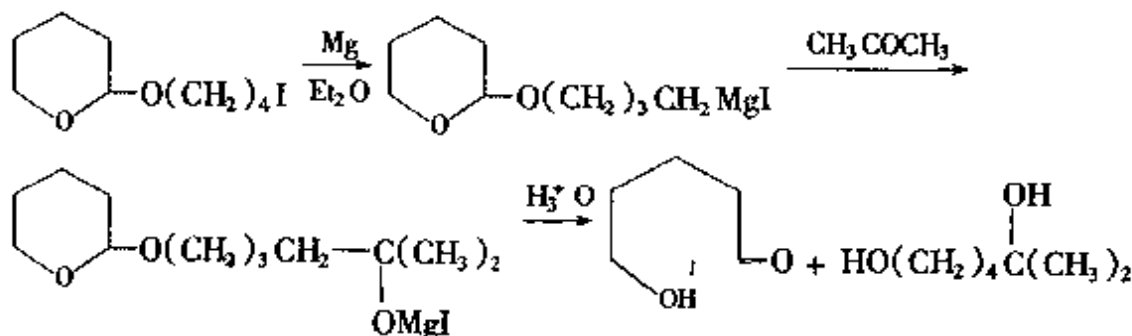
该醚是一个缩醛，在 H_3O^+ 的作用下水解是缩醛的逆反应，反应过程为



二氢吡喃与醇羟基作用生成缩醛型四氢吡喃醚，在有机合成上可用来保护羟基。例如在下例合成中的应用：



●有机化学习指导及考研试题精解



【例8】(1)化合物 A(C₅H₈O₂), 可被还原为正戊烷, 与 NH₂OH 作用可生成二肟, 也有碘仿反应和银镜反应。写出 A 的结构。

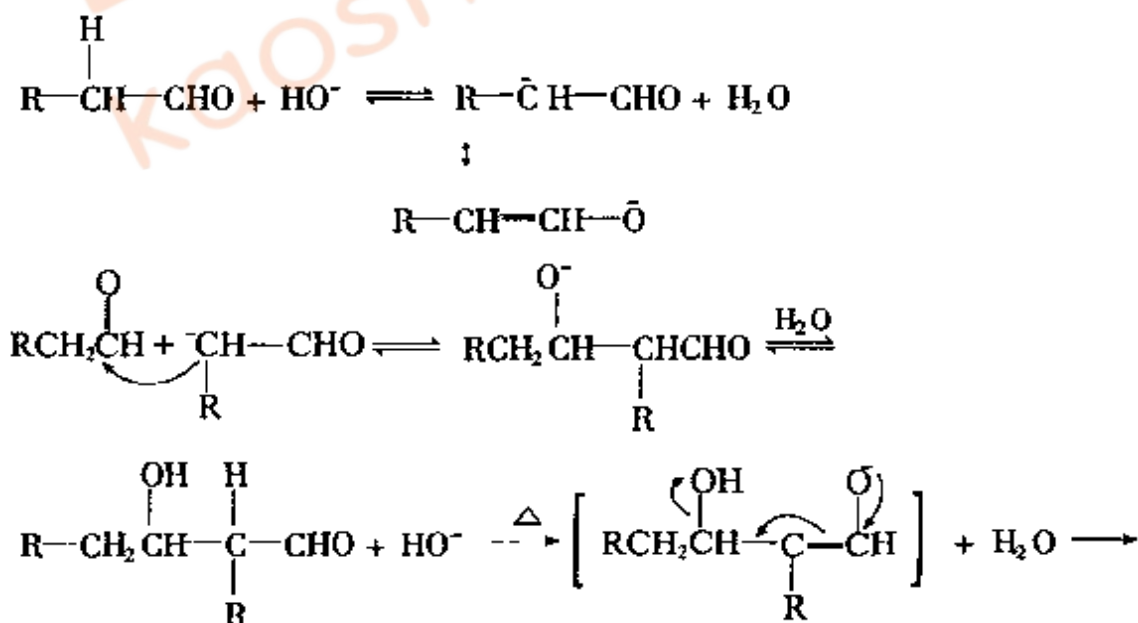
(2)化合物 B(C₄H₆O), 有如下光波谱分析数据, 写出 B 的结构。UV: λ_{max} = 213 及 320 nm; IR(cm⁻¹) 有: 3000, 2900, 1675, 1602 等吸收; PMR 有 δ = 2.1 (3H, 单峰), 在 δ = 5.0 ~ 6.0 内有多重峰。

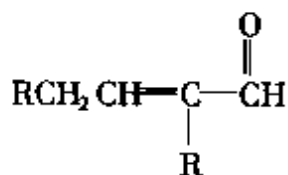
解析 (1)A: $\text{OHC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$

(2)B: H₂C=CHCOCH₃ 双键上的三个氢是互相偶合的磁不等性质子, 共轭体系使 UV 的 λ_{max} 出现红移, 1675cm⁻¹ 是羰基峰。

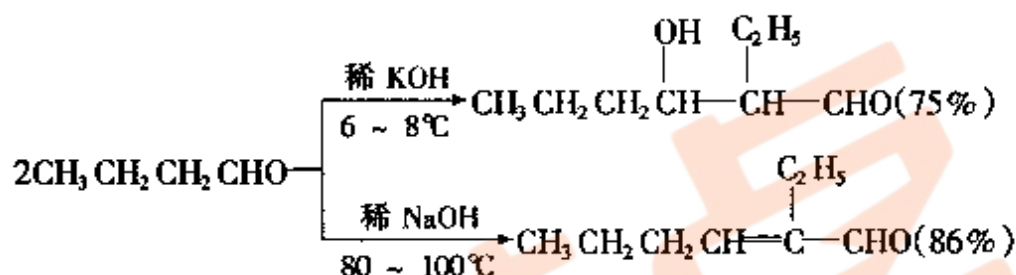
【例9】醛 RCH₂CHO 在碱或酸作用下都可发生羟醛缩合反应, 试写出它们的反应机理。

解 (1)碱催化下发生的羟醛缩合反应是烯醇型的碳负离子对羰基的加成缩合。机理为

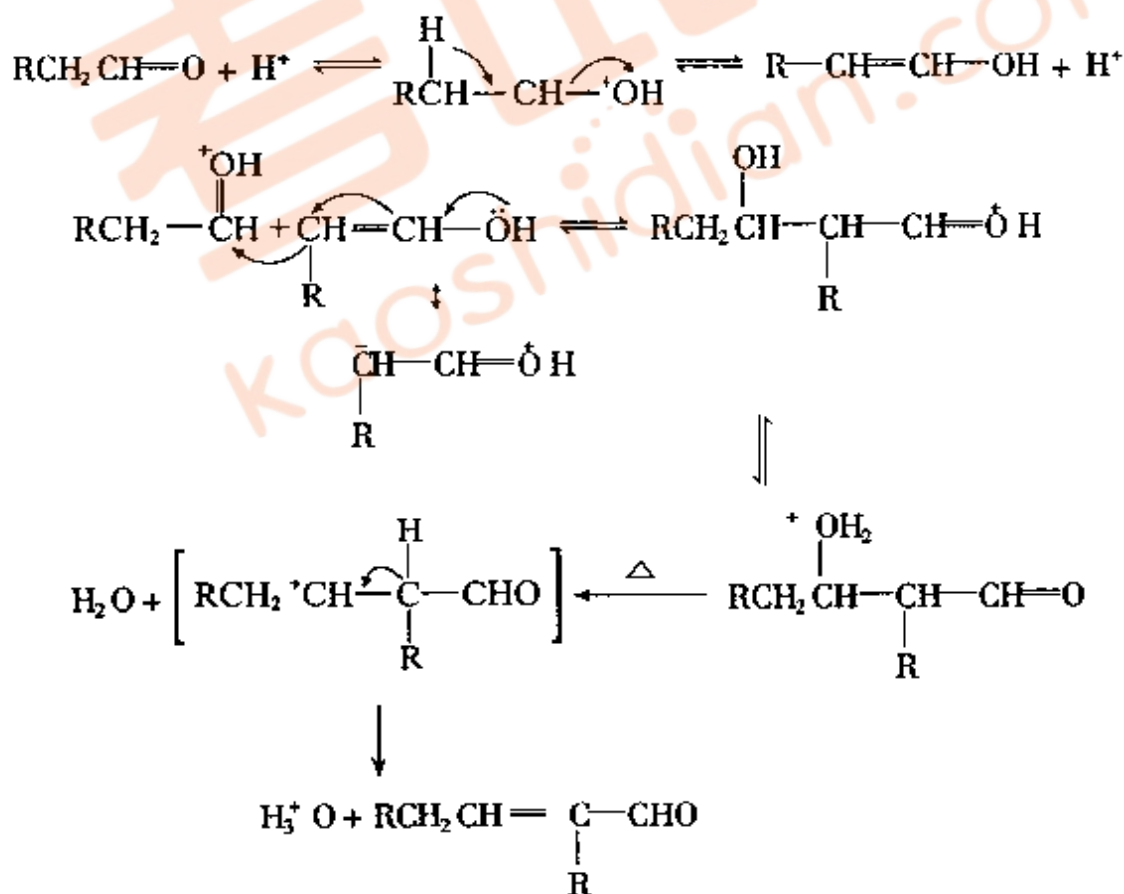




碱催化下的羟醛缩合反应产物是 β -羟基醛, 使用碱 (NaOH) 的浓度在 5% ~ 15% 为宜, 如果碱的浓度过高, 则逆向的分解反应会增加, 使平衡收率下降。在加热时, 有利于缩合脱水反应。如:

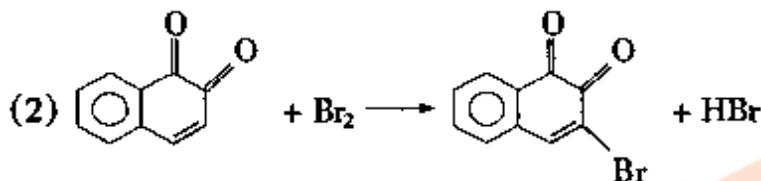
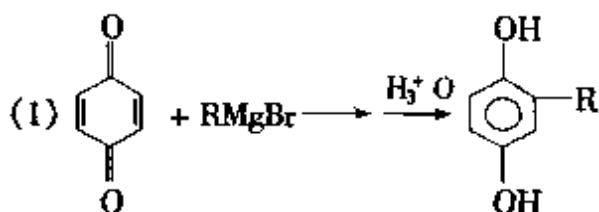


(2) 醛在酸催化下的羟醛缩合是烯醇的富电子双键碳对活化的羰基加成, 反应进行虽然较慢, 但因 β -羟基醛在酸性条件下脱水较易发生, 使反应有较强的“推动力”。反应机理为

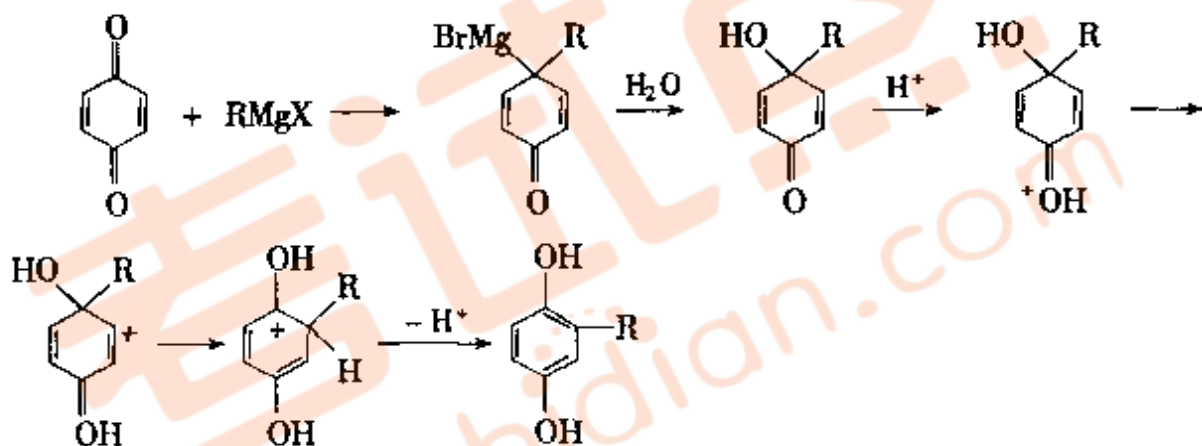


● 有机化学习指导及考研试题精解

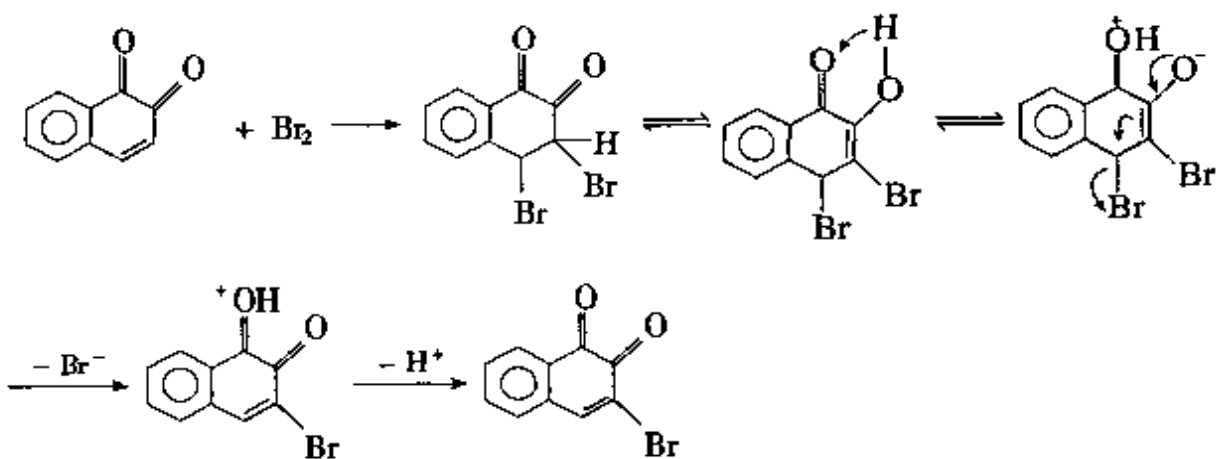
【例 10】 试用反应式描述下面两个反应的转变过程：



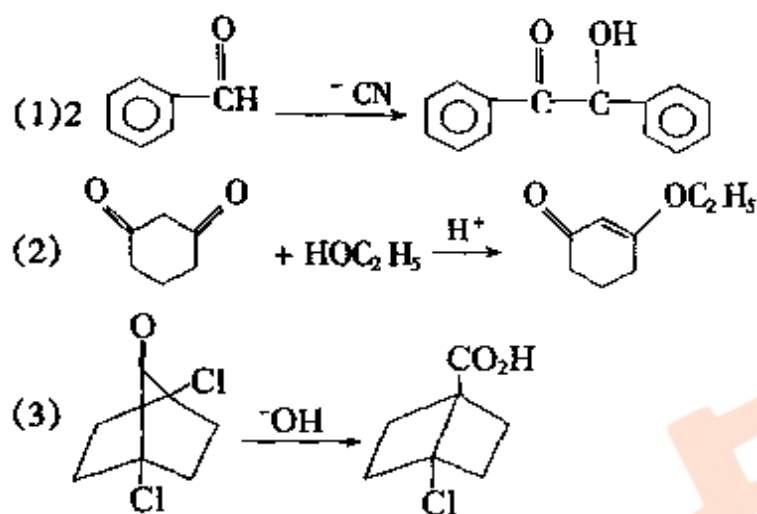
解 (1) 苯醌与一分子 RMgBr 反应, 1,2-加成生成醌醇, 在酸性条件下, 该产物重排生成烷基对苯二酚:



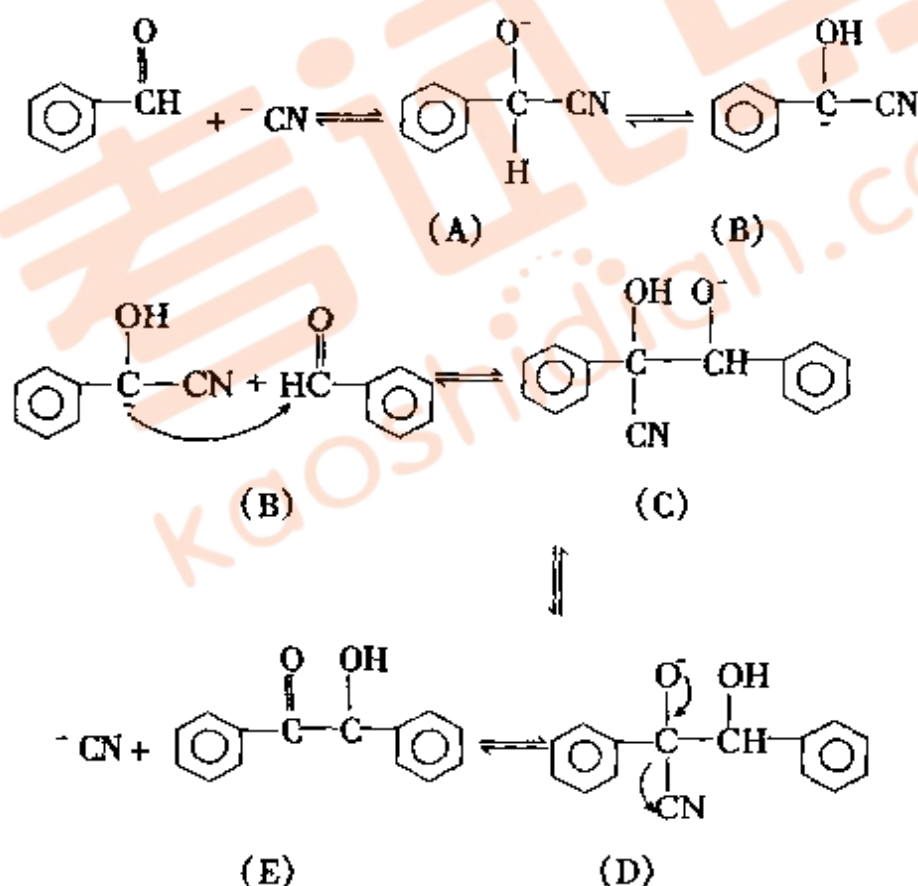
(2) 1,2-萘醌的 $\text{C}=\text{C}$ 双键与 Br_2 发生亲电加成, 生成二溴化物, 由于产物中 α -H 的酸性很强, 而苄基溴又有较高的离去活性; 所以, 在烯醇型化合物转变时, 又生成醌, 结果相当于在 β -位上发生了亲电取代。即



【例 11】 写出下面三个反应的机理



解 (1) 苯甲醛在 ^-CN 作用下发生如下机理的安息香缩合反应:

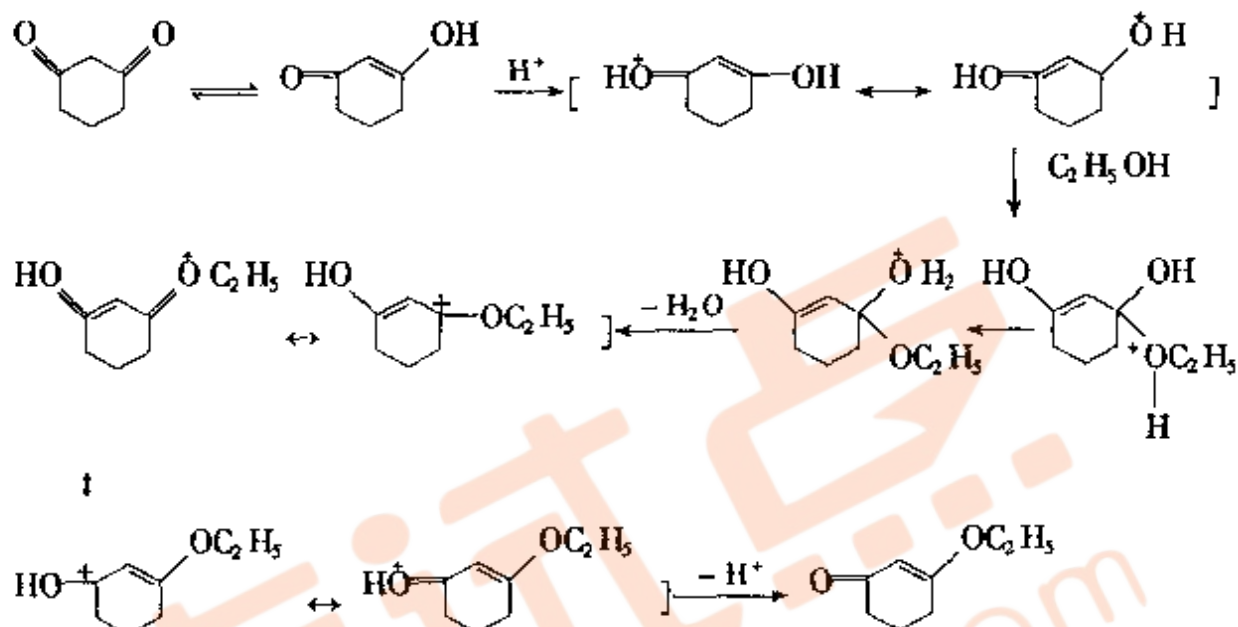


(A)的生成是 ^-CN 对苯甲醛亲核加成,(A)的 α -H有明显酸性,转移后得稳定的 α -C $^-$ 负离子(B),(B)对苯甲醛的亲核加成生成(C),(C)中的 α -腈醇酸性较强,质子转移后生成(D);(D)离去 ^-CN 后,得到缩合产物(E)—— α -羟

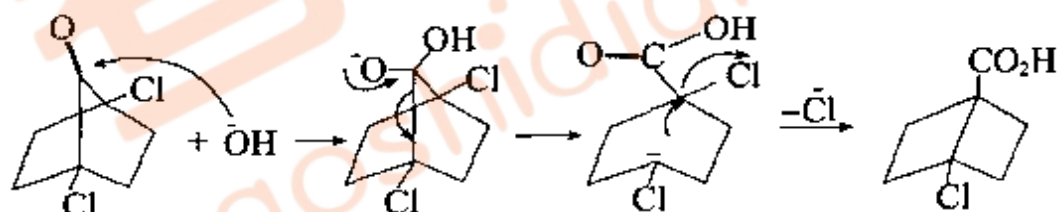
● 有机化学学习指导及考研试题精解

基酮。

(2) 1,3-环己二酮亚甲基上的 α -H 有酸性, 其烯醇型在 H^+ 作用下与 C_2H_5OH 反应, 经过烯醇型碳正离子的重排生成 α, β -不饱和酮。即

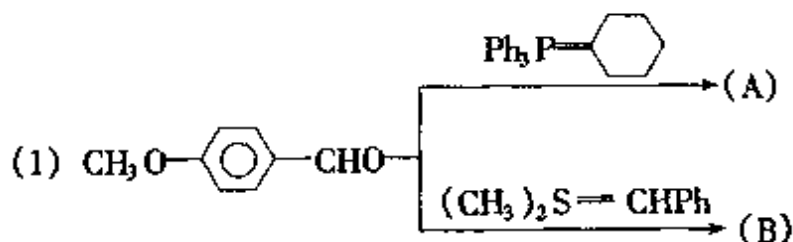


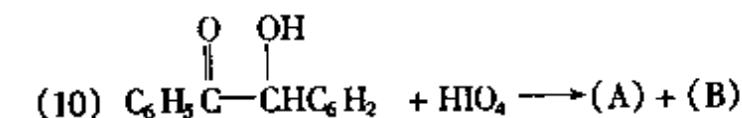
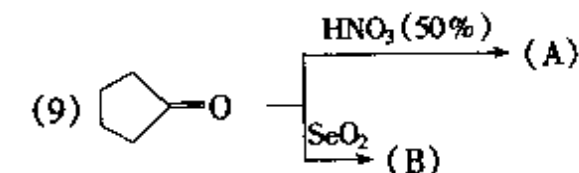
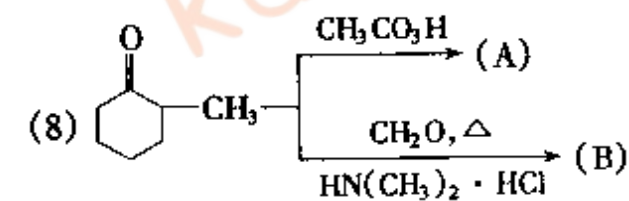
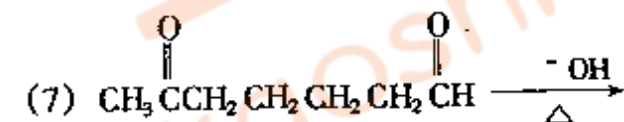
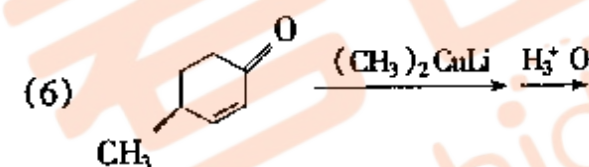
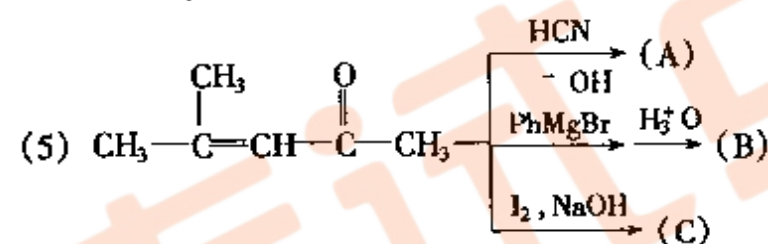
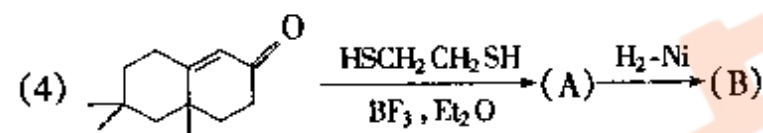
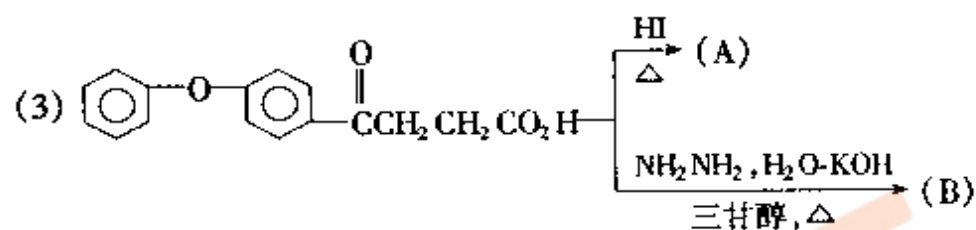
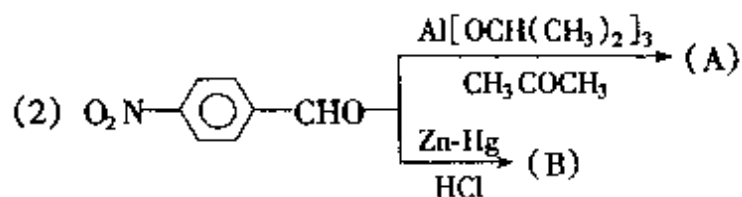
(3) OH^- 攻击羰基后(空间有利)生成的氧负离子转变为氯代碳负离子, 而后进行分子内的亲核取代反应, 生成立体选择性双环结构。即



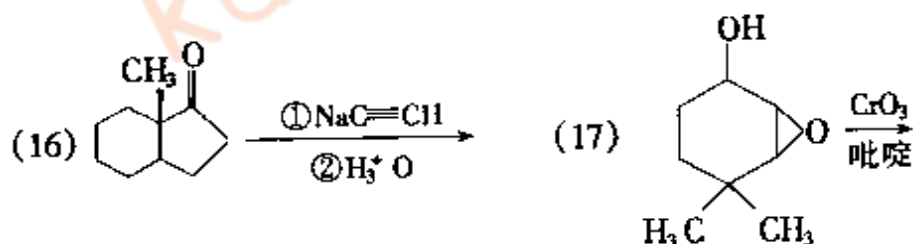
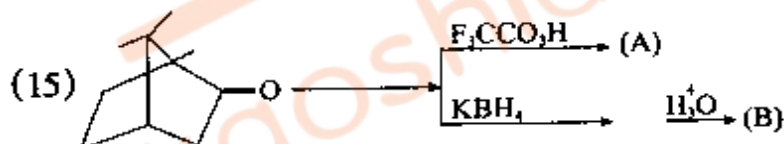
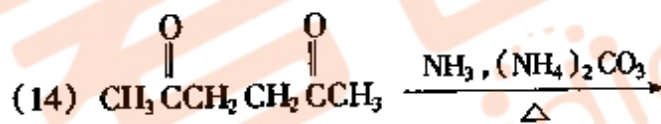
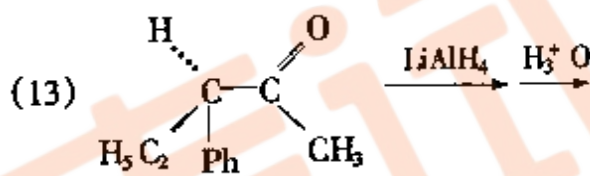
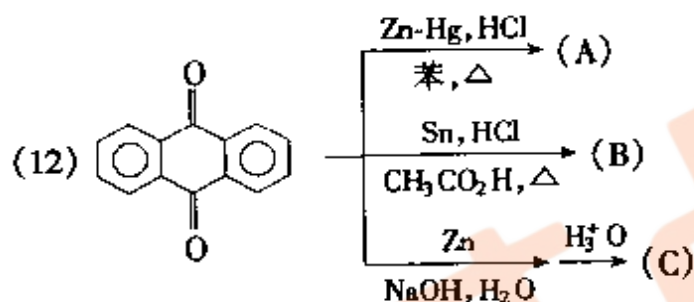
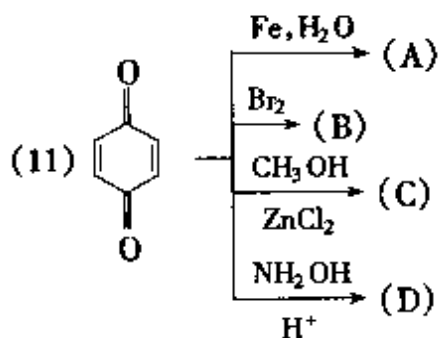
● 同步练习题 ●

9-1 完成下列各反应, 写出主产物

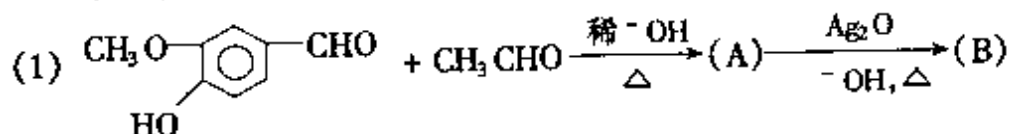


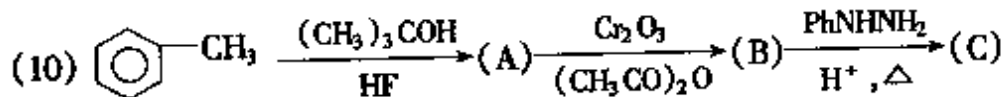
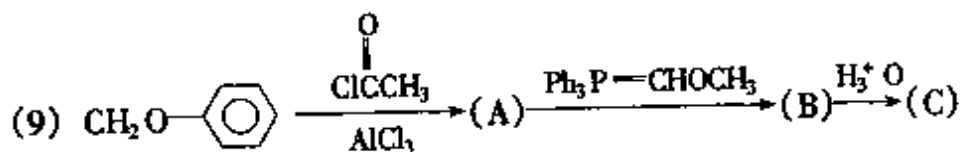
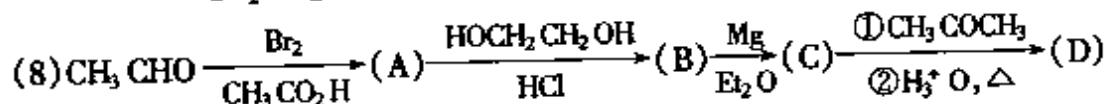
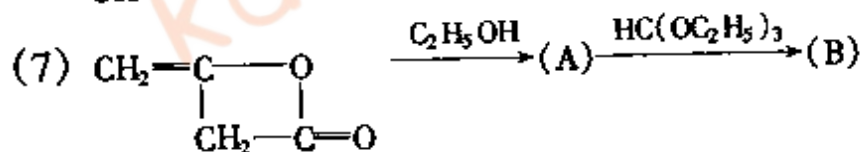
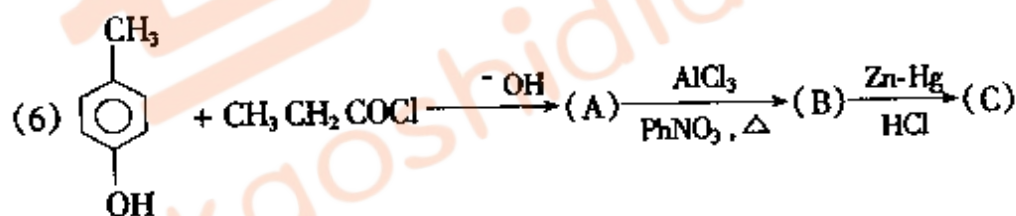
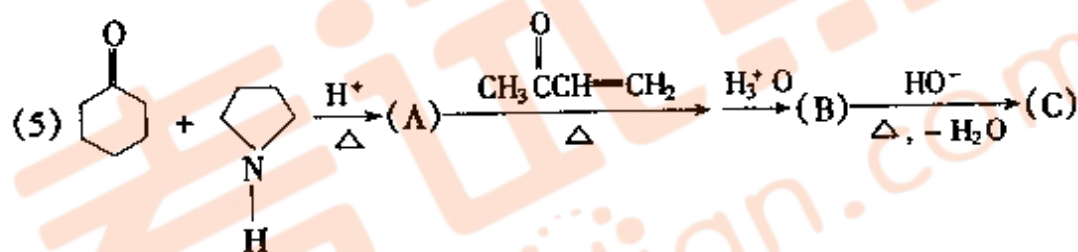
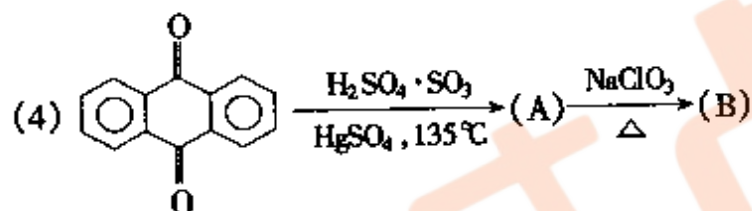
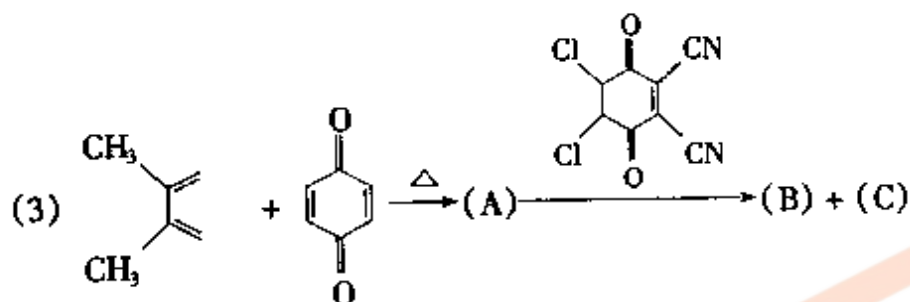


●有机化学学习指导及考研试题精解

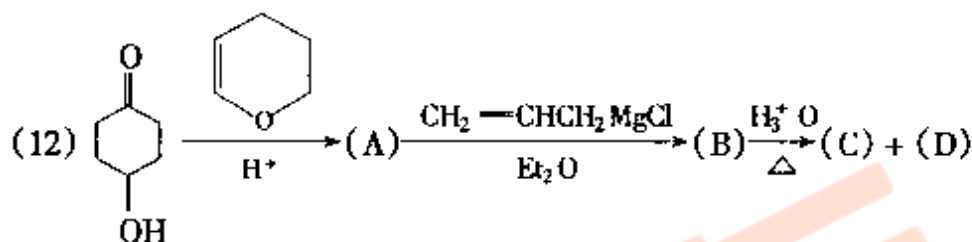
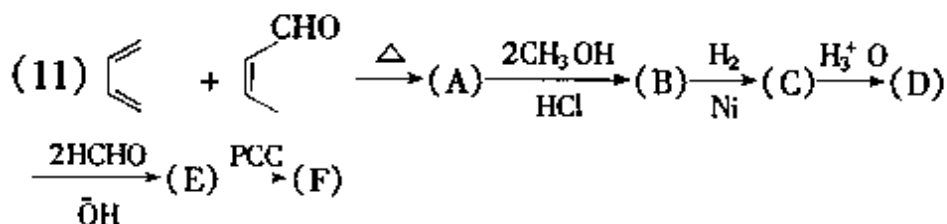


9-2 完成下列转化

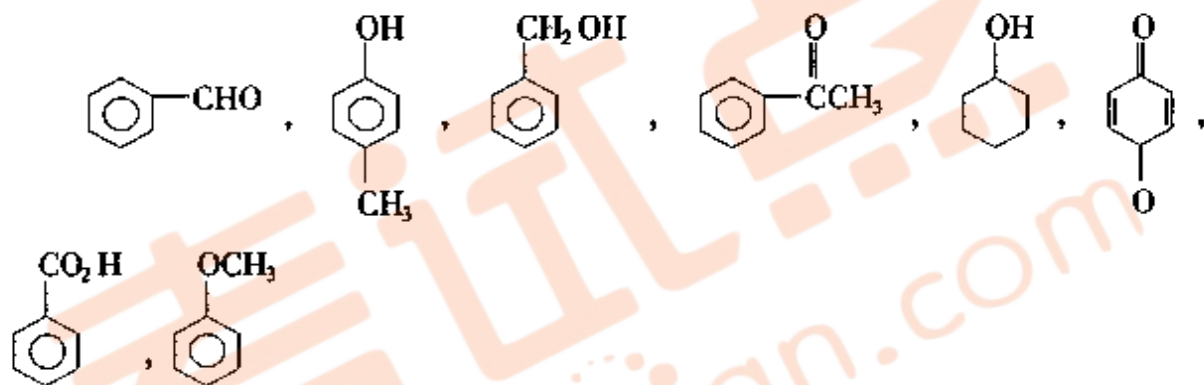




●有机化学学习指导及考研试题精解



9-3 用化学方法鉴别下列各化合物



9-4 推导化合物的结构：

(1) 化合物 A ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 在 NaOH 溶液中受热可生成化合物 B ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2$), B 在酸性条件下可脱水生成化合物 C ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$), A、B、C 都可发生银镜反应。把 C 与 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}/\text{HCl}$ 作用然后再与 O_3 作用, 经过 $\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$ 水解后得到化合物 D 和 E。D ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) 的 PMR 谱中只有一个化学位移信号, E ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) 的 PMR 谱中有两个化学位移信号, E 经银镜反应后酸化生成 F ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$), F 的 PMR 谱中也只有两个化学位移信号; E 在浓碱溶液中可转变为 G ($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{Na}$)。试写出 A、B、C、D、E、F、G 的结构式。


(2) 化合物 A ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$) 不与 Lucas 试剂及 Tollens 试剂作用, 与 2,4-二硝基苯肼反应生成腙, 但无碘仿反应。A 与 NH_2OH 作用只生成一个肟 B ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$), B 的 Hoffmann 重排产物也只有一种; A 与 NaBH_4 反应得环己烷的衍生物 C ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$), C 只有顺反异构。A 与 $\text{HCHO}-\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ 反应的产物经中和得到 D ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}$), D 受热分解得到 E ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$), E 与 $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$


作用得 F, F 与 H_2-Ni 作用控制加氢后生成化合物 $G(C_8H_{14})$; G 氧化可得 A 的异构体 $H(C_7H_{12}O)$ 。G 吸收 1 mol H_2 后生成 $I(C_8H_{16})$, I 可有三个立体异构体;而 E 与 $LiAlH_4$ 作用,水解产物是可有四个立体异构体的 $J(C_8H_{14}O)$, E 与 HCN 的反应产物是也有四个立体异构体的 $K(C_9H_{13}ON)$;当 E 与 $NH(CH_3)_2$ 反应时,又可生成化合物 D。A 与四氢吡咯反应脱水后生成一碱性化合物 L, L 与 E 作用后水解得化合物 $M(C_{15}H_{24}O_2)$, M 在 $Mg-MgI_2/PhH$ 中缓慢回流后再水解可得到一个二元醇 $N(C_{15}H_{28}O_2)$;N 在 HIO_4 的作用下又可转变为 M。试写出 A~N 的结构。

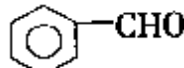

(3) 化合物 $A(C_{12}H_{20})$ 具有旋光活性;A 加成一分子氢后的产物为 B ($C_{12}H_{22}$), B 也有旋光活性;A 经臭氧化还原水解得到 $C(C_6H_{10}O)$, C 仍具有旋光活性。C 与 NH_2OH 反应生成肟 D, C 在 CH_3CO_3H 作用下生成 5-甲基- δ -环内酯。写出 A、B、C、D 的结构式。

(4) 一不饱和酮 $A(C_9H_{16}O)$ 与 CH_3MgI 反应,水解后得产物 B ($C_6H_{12}O$) 和 C ($C_6H_{12}O$)。B 与 Br_2-NaOH 作用转变成 3-甲基丁酸钠, C 在硫酸氢钾存在下受热脱水生成 D (C_8H_{10}), D 与乙炔二羧酸二甲酯反应生成 E ($C_{12}H_{16}O_4$);E 在 DDQ 作用下生成 3,5-二甲基邻苯二甲酸二甲酯。写出 A、B、C、D、E 的结构式和有关反应。

9-5 合成化合物, (除指定原料之外, 其他试剂任选)

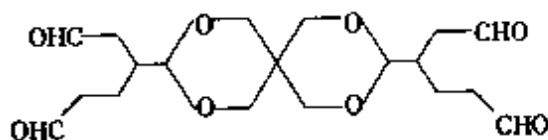
(1) 由  合成 $PhCHBrCHBrCH_2Cl$ 。

(2) 由  合成 $CH_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 。

(3) 由  和  合成 $CH_3O-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{Ph}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{Ph}$ 及

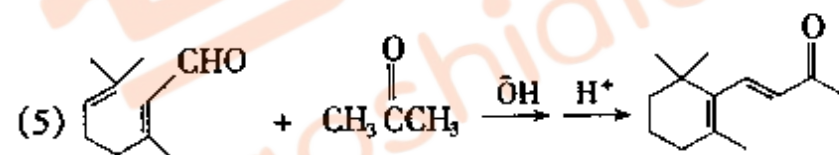
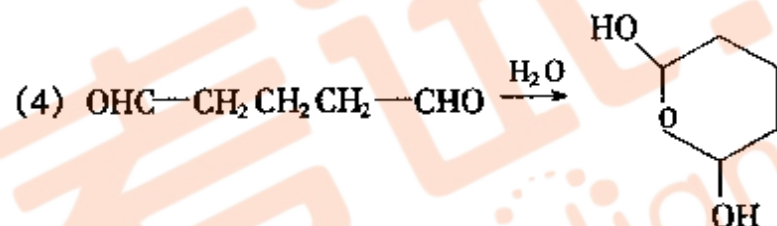
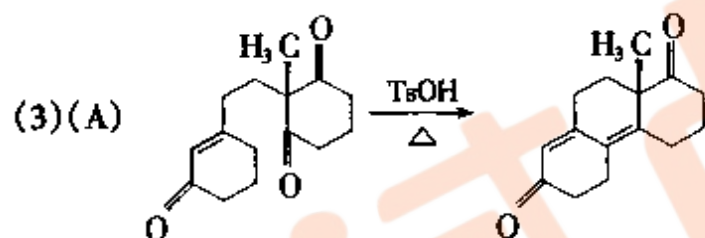
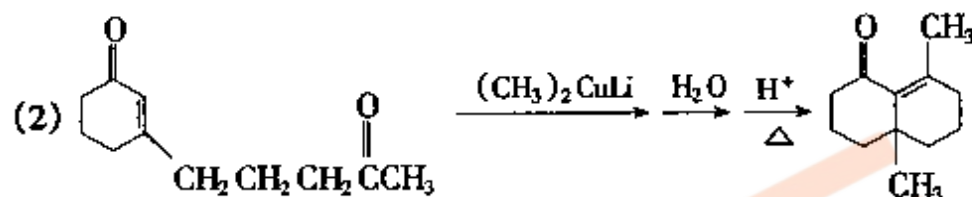
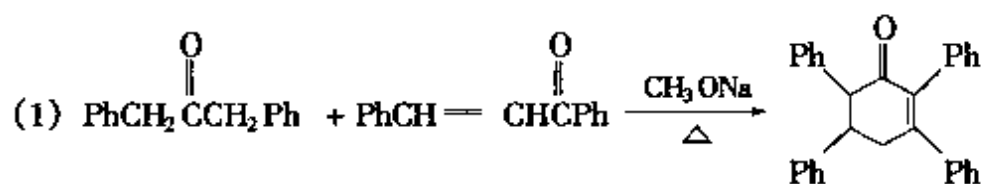
$PhCH=\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}=\text{CHPh}$ 。

(4) 由不多于四个碳的有机物合成:

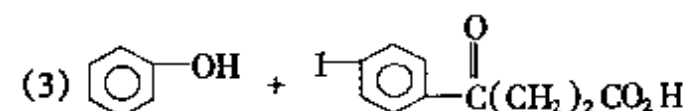
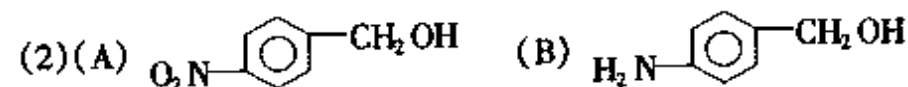
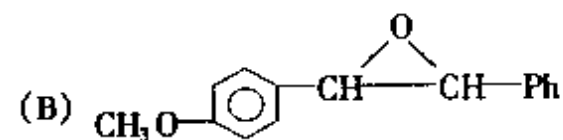
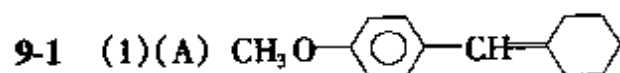


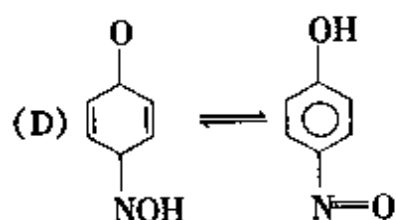
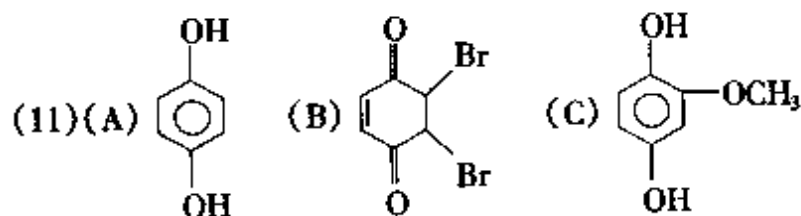
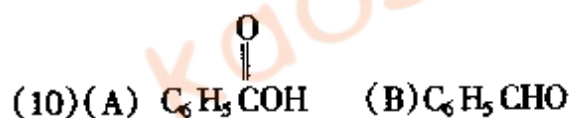
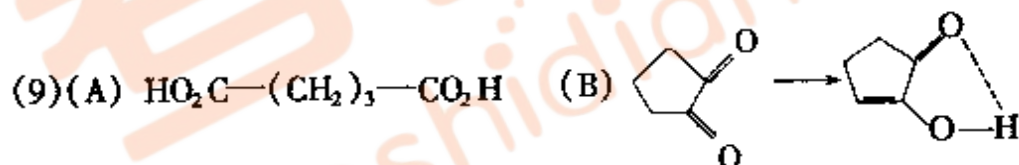
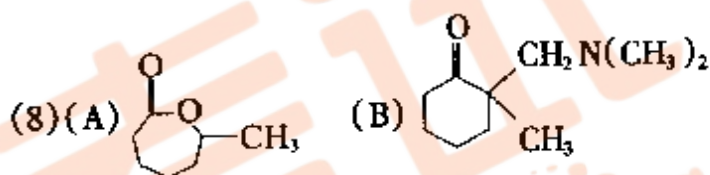
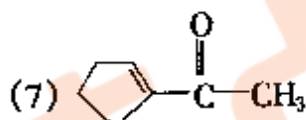
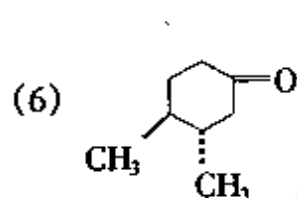
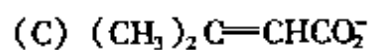
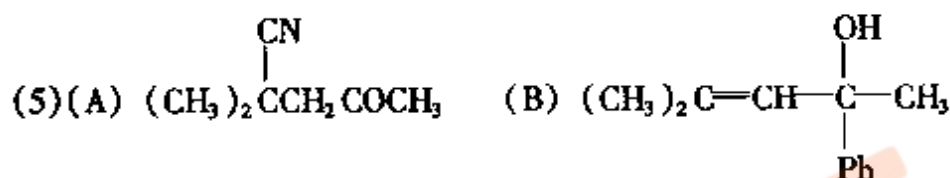
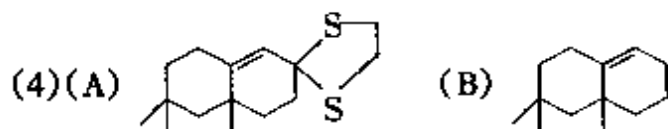
● 有机化学学习指导及考研试题精解

9-6 写出下列各反应机理

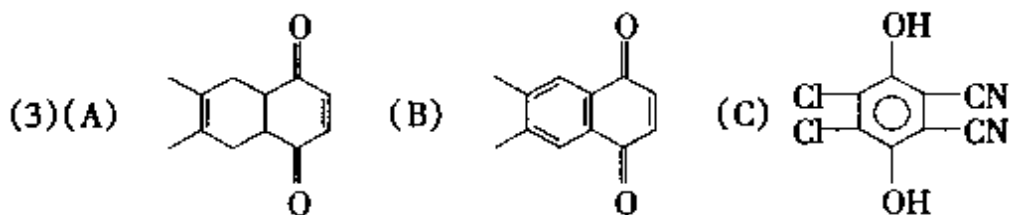
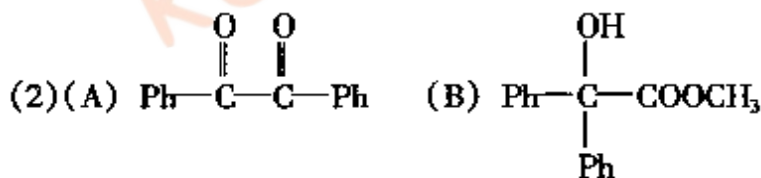
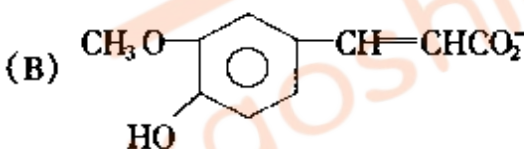
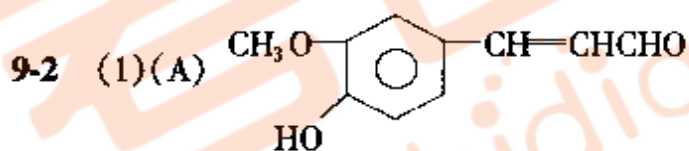
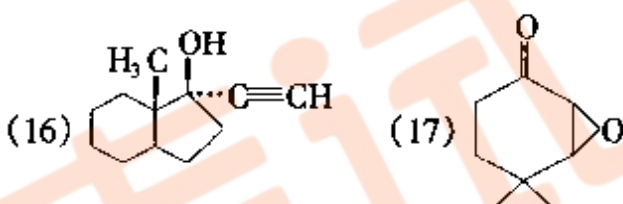
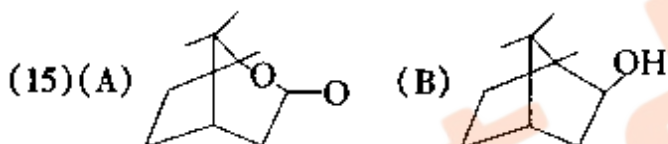
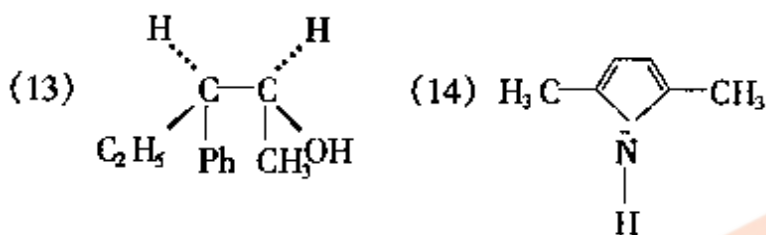
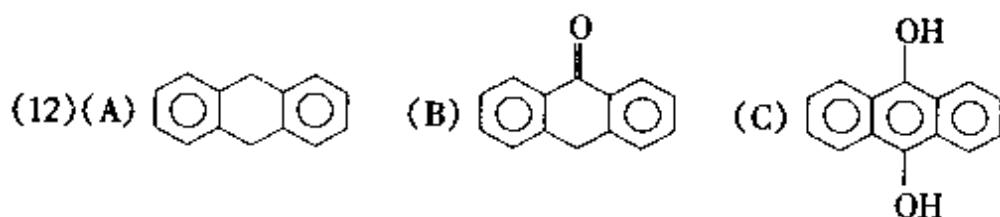


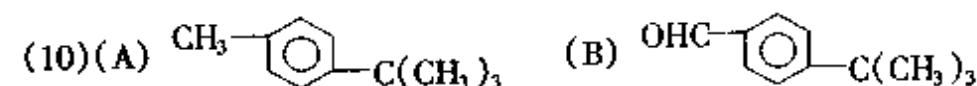
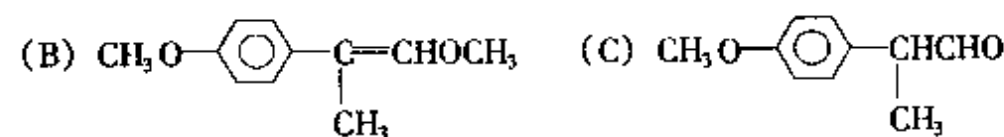
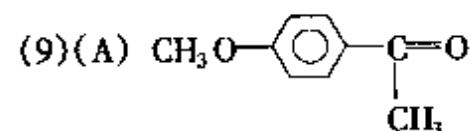
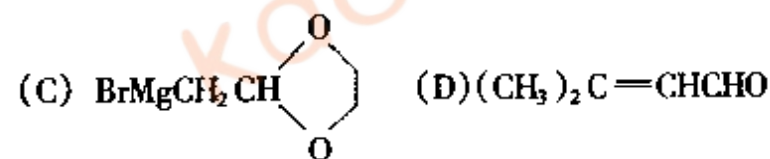
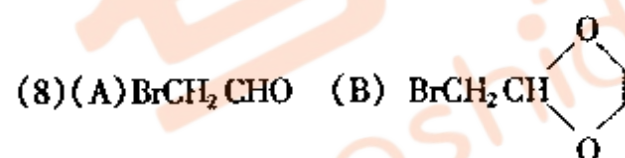
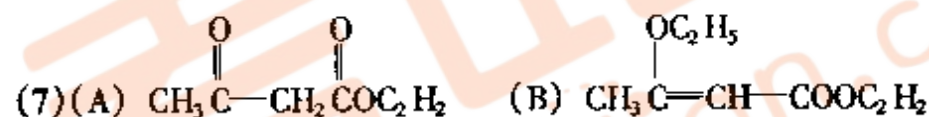
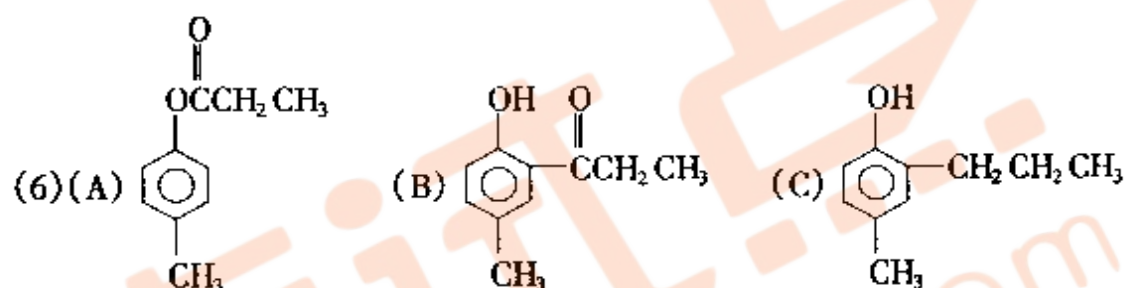
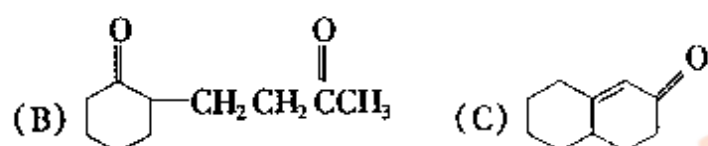
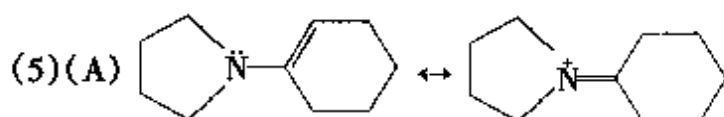
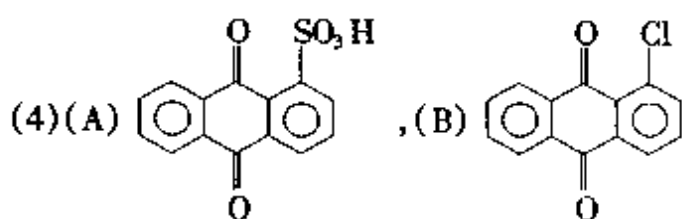
● 同步练习题参考答案 ●



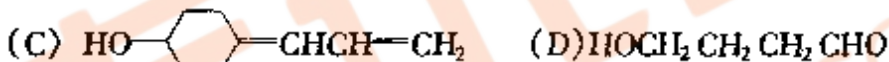
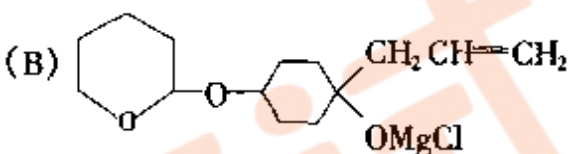
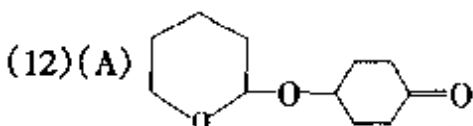
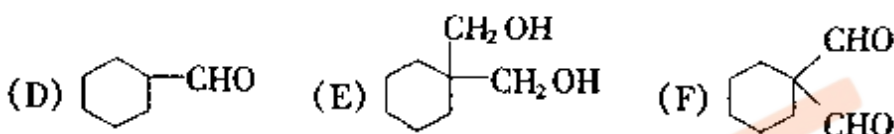
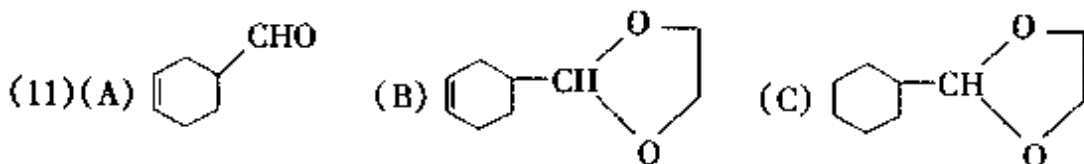
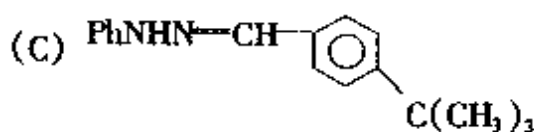


●有机化学习指导及考研试题精解




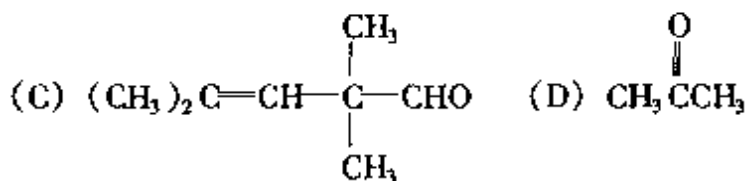
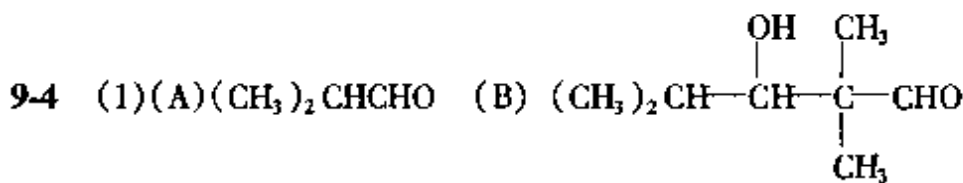


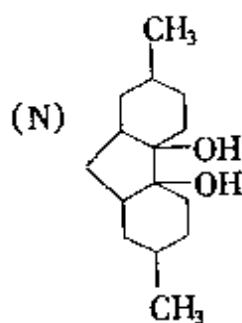
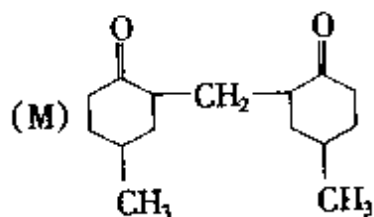
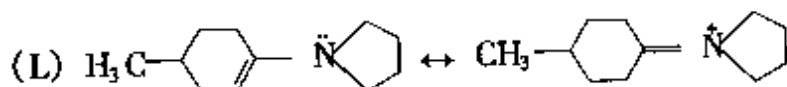
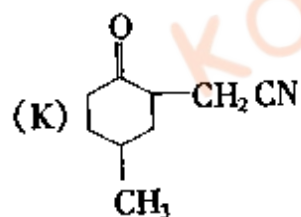
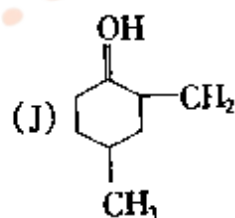
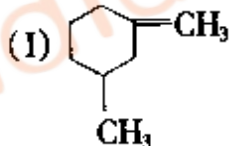
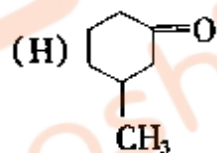
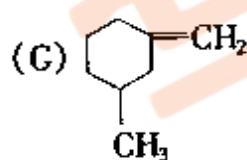
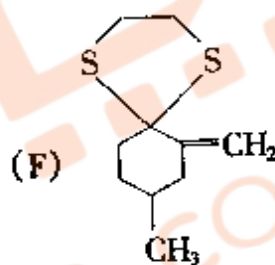
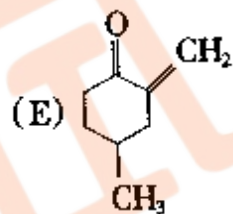
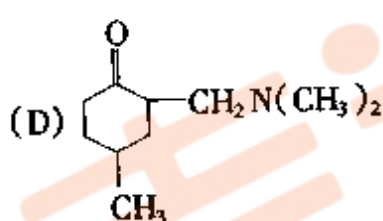
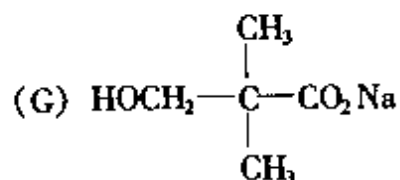
●有机化学学习指导及考研试题精解



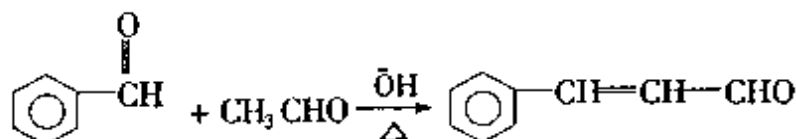
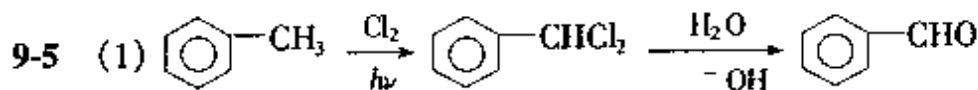
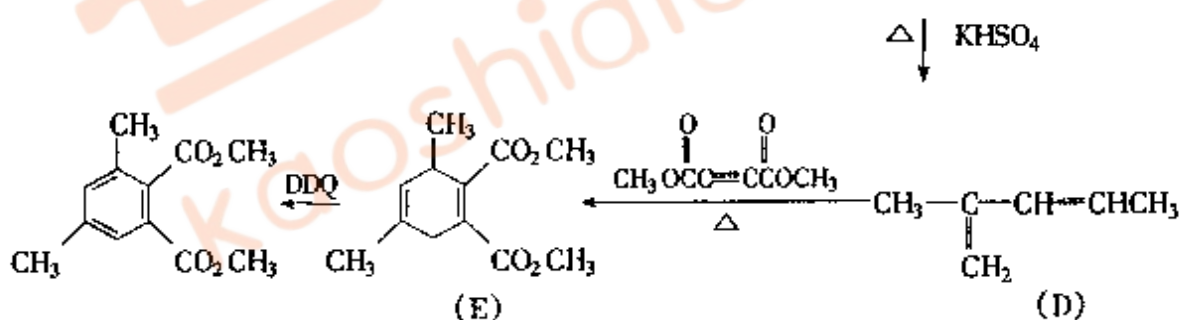
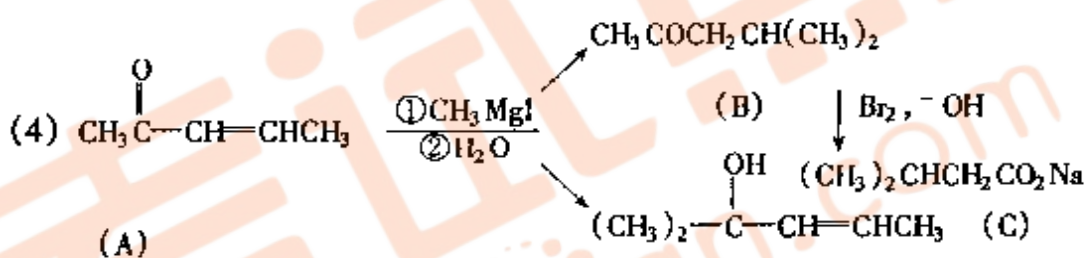
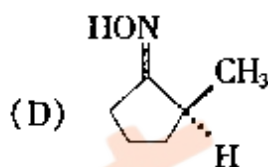
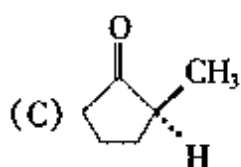
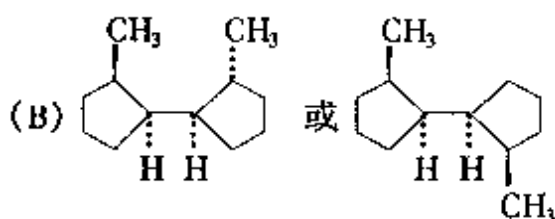
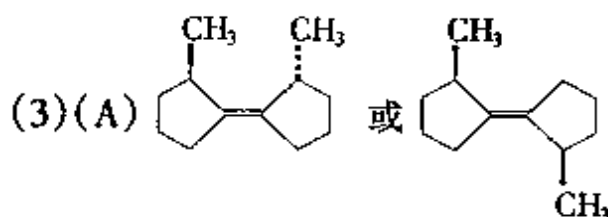
9-3 采用排除法鉴别:

在水中有较好溶解性,并在加入 Na_2CO_3 有 CO_2 气放出者为苯甲酸;与 FeCl_3 溶液呈颜色反应者为甲基苯酚;有银镜反应者为苯甲醛;有碘仿反应者为苯乙酮;可使 Br_2/CCl_4 或 KMnO_4/H^+ 褪色并能与 2,4-二硝基苯肼反应生成沉淀者是对苯醌;与 Lucas 试剂作用时,迅速发生反应溶液浊化者为苯甲醇,较慢浊化者为环己醇;无上述反应现象者为苯甲醚(可与 HI 作用,受热分解,生成 CH_3I 和 ,后者加 $\text{Br}_2-\text{H}_2\text{O}$,有白色沉淀立即生成)。

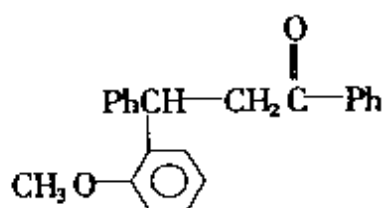
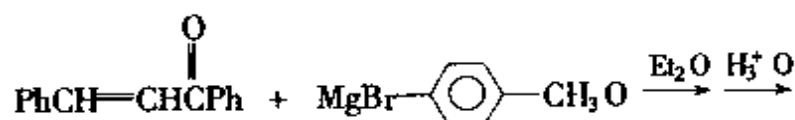
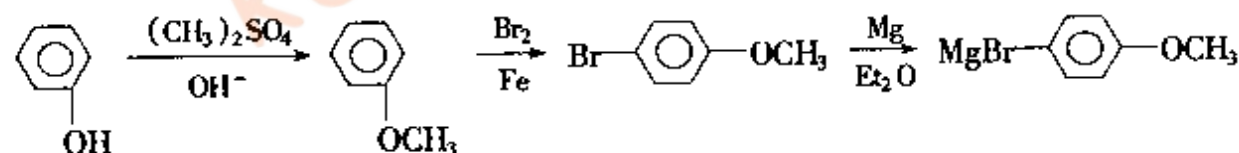
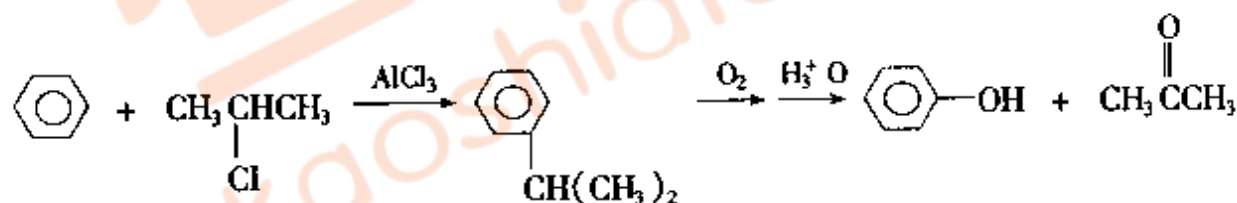
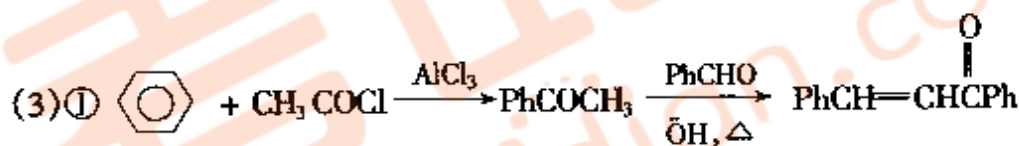
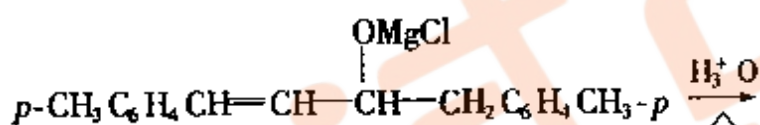
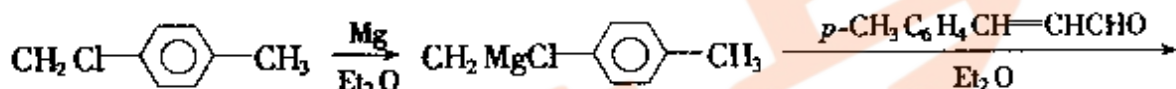
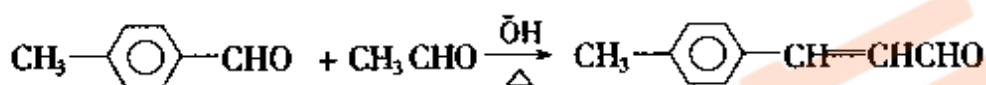
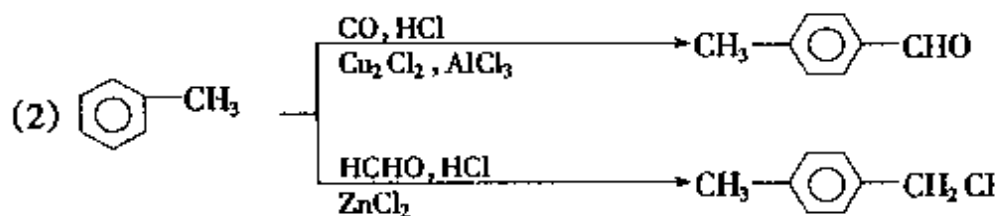
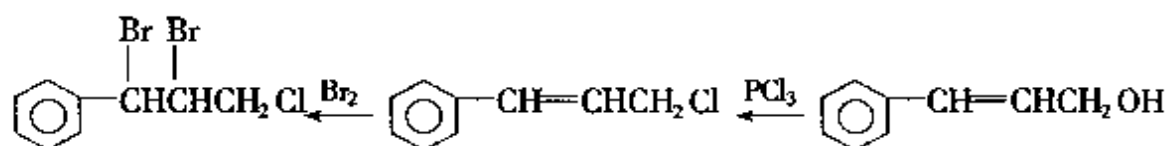




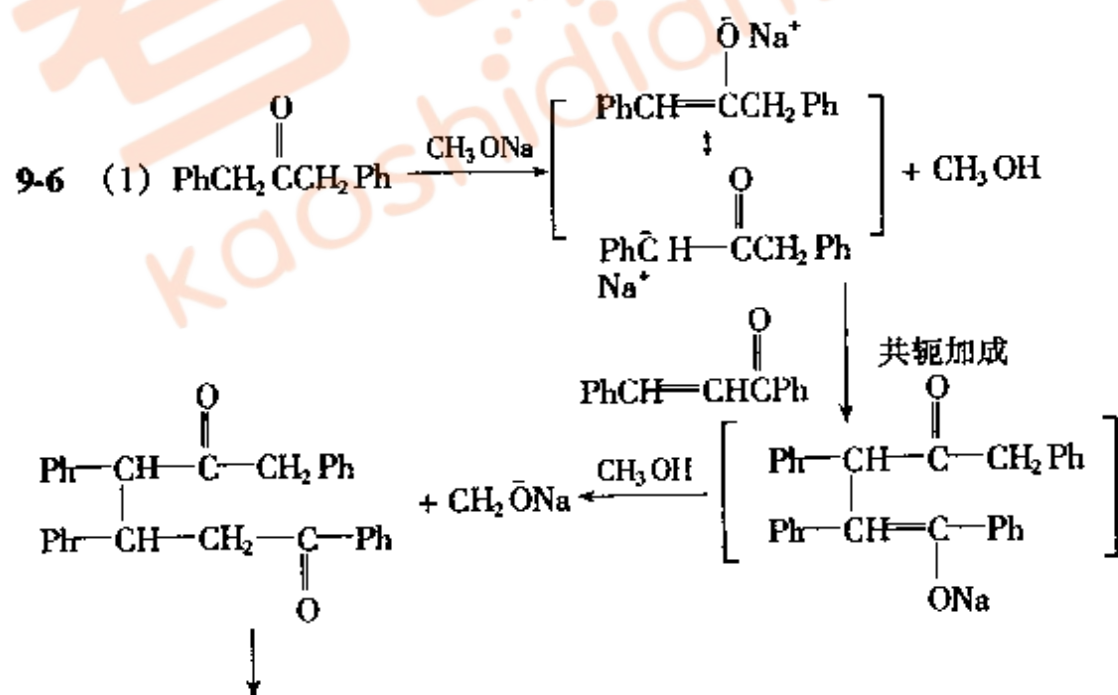
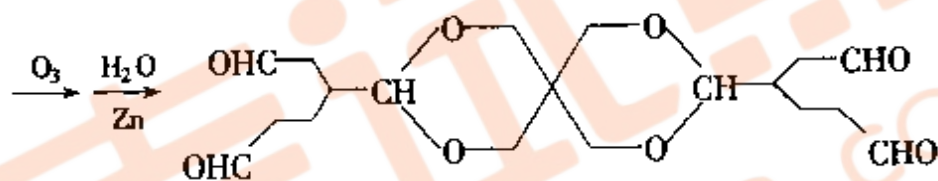
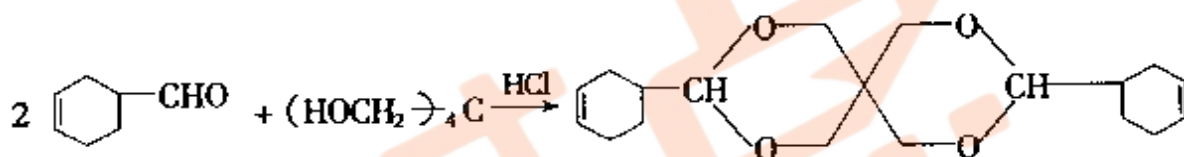
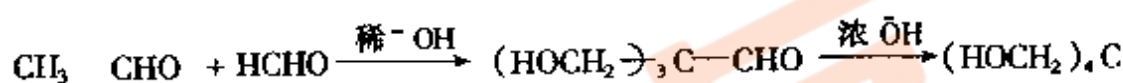
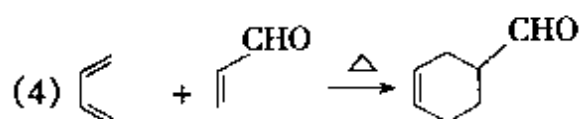
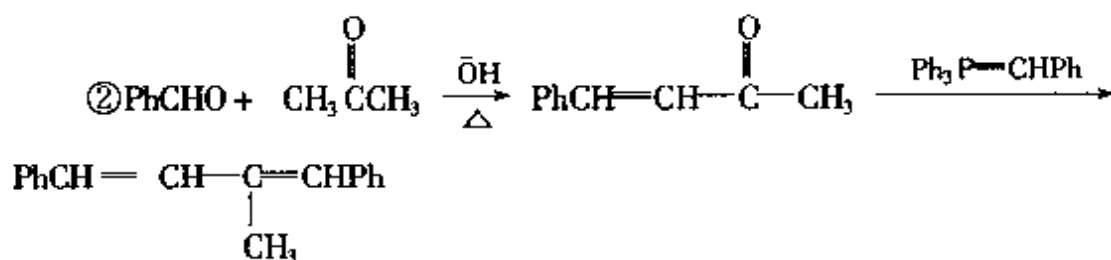
●有机化学习指导及考研试题精解

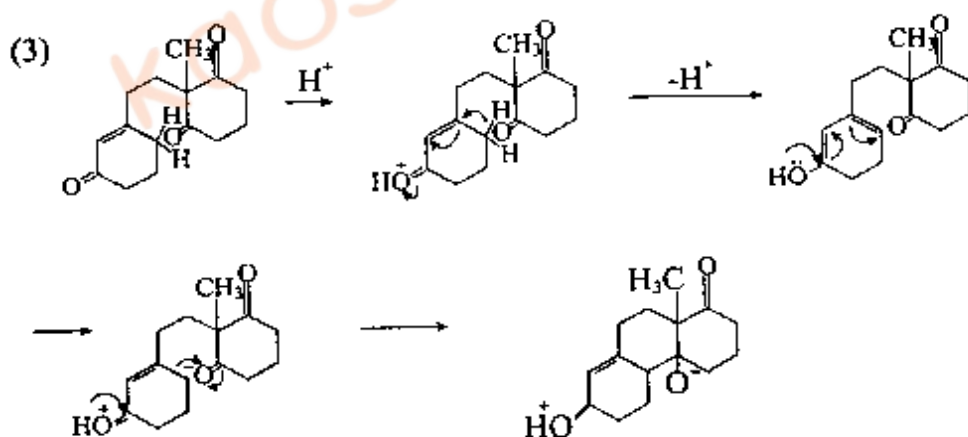
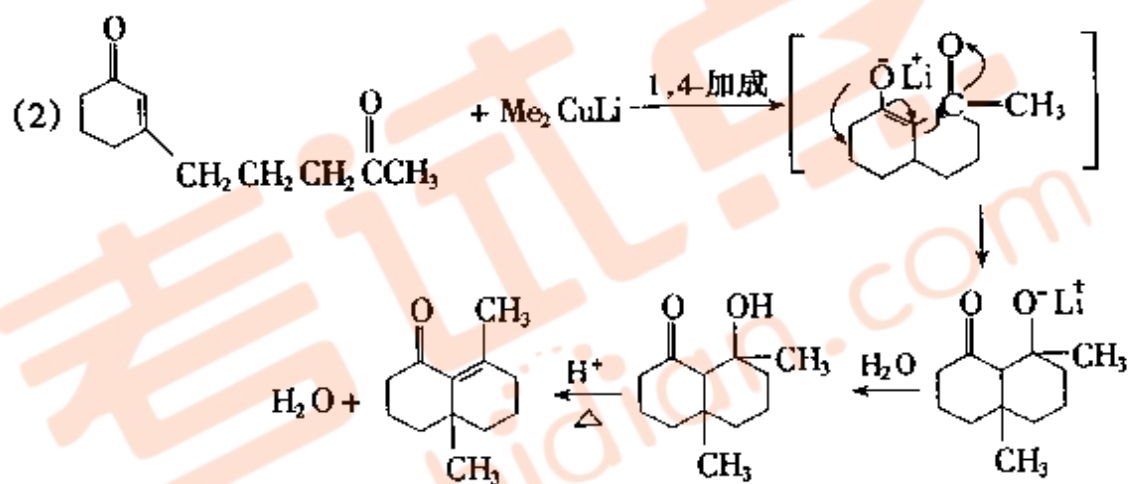
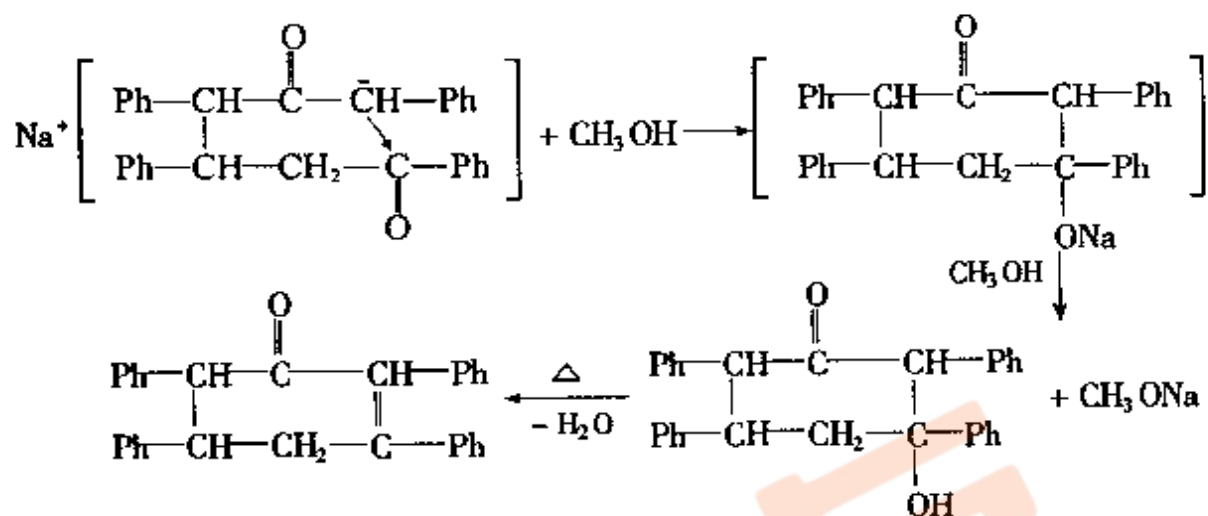


异丙醇 | 异丙醇铝

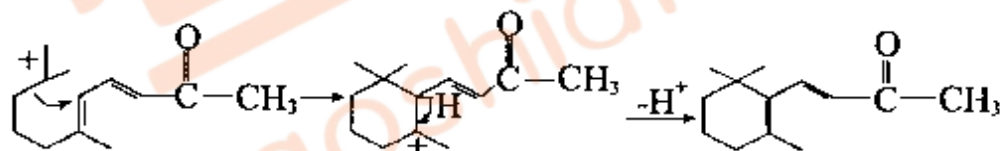
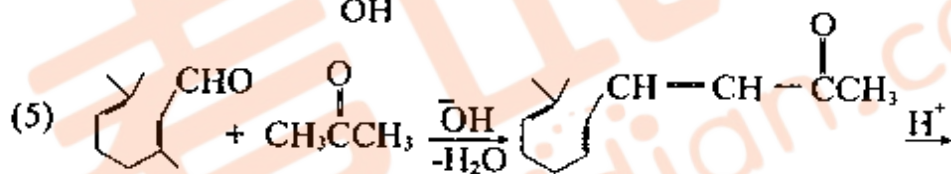
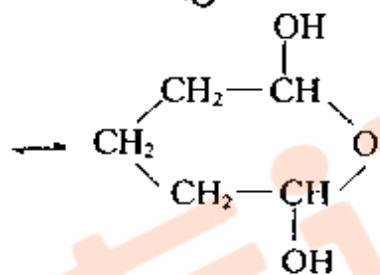
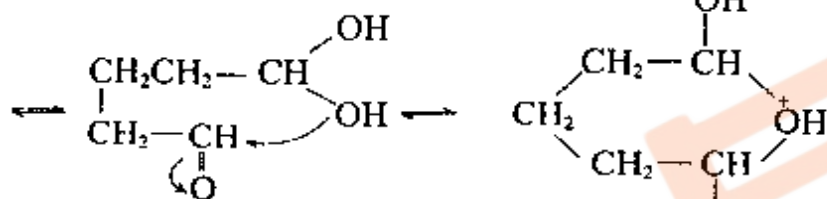
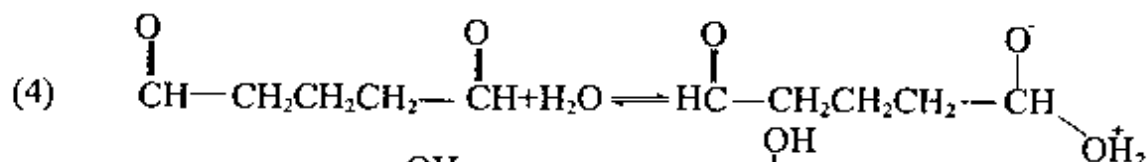


●有机化学习指导及考研试题精解





●有机化学习指导及考研试题精解



第十章 羧酸及其衍生物

● 主要知识点 ●

1. 羧酸及其衍生物的结构特征

- (1) 脂肪羧酸的结构(饱和与不饱和一元酸及多元酸);
- (2) 芳香羧酸的结构(取代芳酸及多元芳酸);
- (3) 羧酸衍生物的结构(酰卤、酸酐、酯、酰胺);
- (4) 羧酸及其衍生物的 IR 和 NMR 波谱特征。

2. 羧酸的化学性质

- (1) 羧酸的酸性(羧酸盐的生成及其表面活性)及其影响因素;
- (2) 羧酸衍生物的生成(RCOCl , RCOOCR' , RCOR' , RCONH_2);
- (3) 羧酸的还原与脱羧反应;
- (4) 羧酸的 α -H 卤代(α -卤代羧酸);
- (5) 取代羧酸的生成(羟基酸, 羧基酸, 氨基酸);
- (6) 羟基酸、羧基酸的化学特性;
- (7) 羧酸的汉斯狄克反应(制卤烃);
- (8) 羧酸与 RMgX 或 RLi 的反应。

3. 羧酸衍生物的化学性质

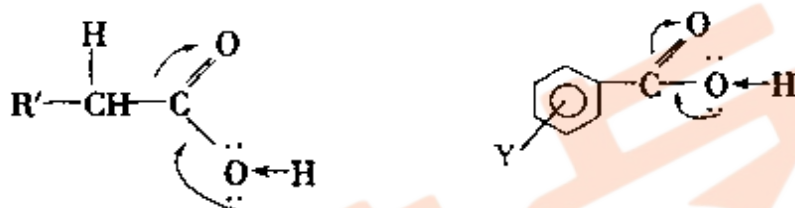
- (1) 酰卤的水解、醇解、氨(胺)解、酸解;
- (2) 酐的醇解、氨(胺)解及 α -H 的反应;
- (3) 酯的生成与水解反应机理和酯的醇解;
- (4) 酯的缩合反应及其反应机理;
- (5) 酰胺的脱水和水解及降解(Hofmann)反应;
- (6) 酰胺“酸碱性”及二酰亚胺的 Gabriel 法合成伯胺;
- (7) 羧酸衍生物的还原(H_2/Cat , LiAlH_4);

● 有机化学学习指导及考研试题精解

- (8) 羧酸衍生物与 RMgX 的反应;
 (9) β -酮酸酯和丙二酯的合成法及 Michael 加成反应;
 (10) 典型碳酸衍生物的重要化学性质及应用。

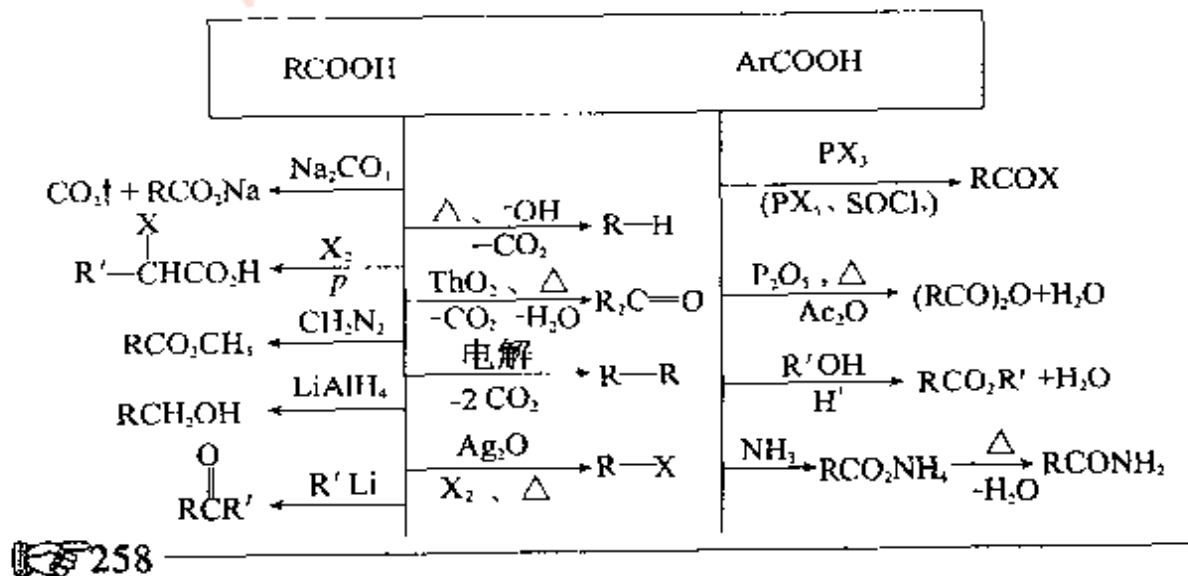
● 重点内容概要 ●

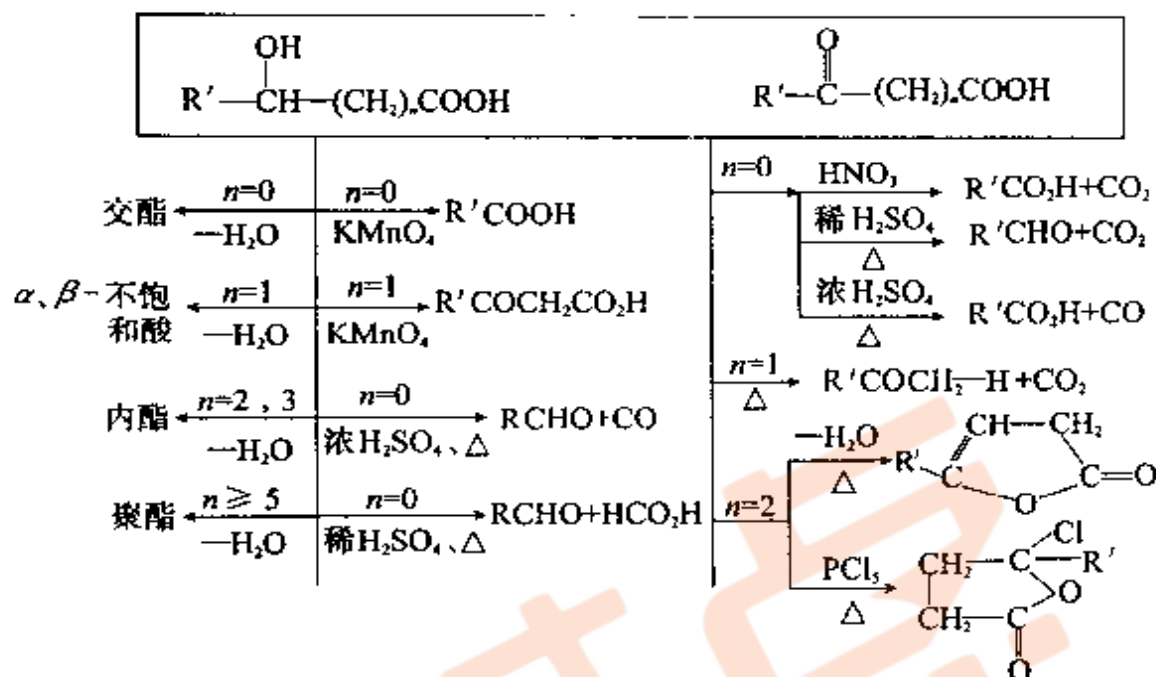
一、羧酸的结构



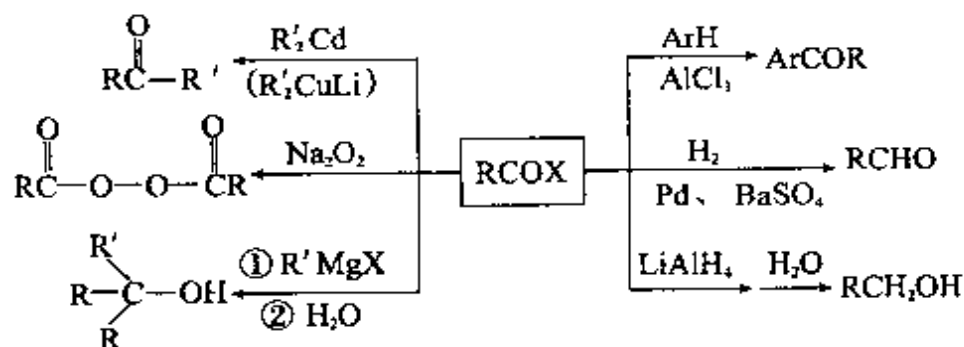
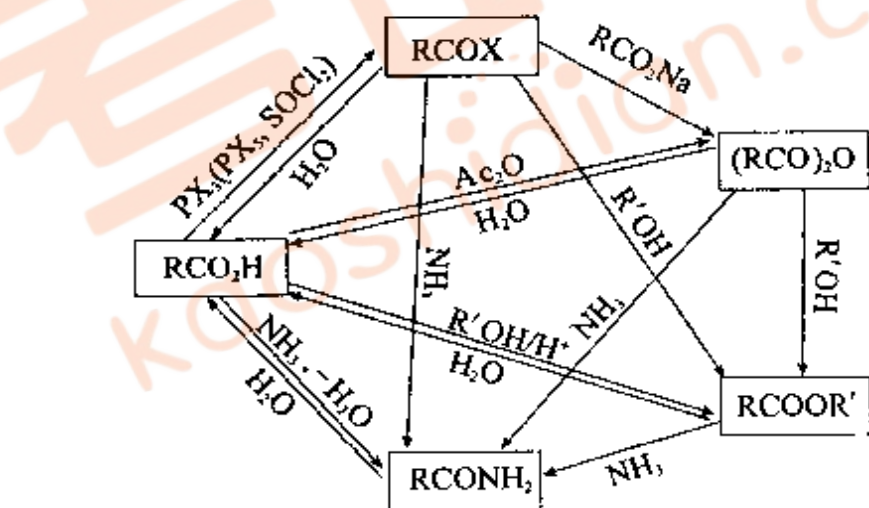
在脂肪酸和芳香酸的羧基中 ($-\text{CO}_2\text{H}$), 存在着羰基的吸电子作用 ($-I$ 、 $-C$) 和羟基氧原子的共轭作用 ($+C$) 及其诱导作用 ($-I$), 结果使羧基中的氢有酸性。当脂肪酸的 α -C 上或芳酸的环上存在吸电子作用的官能团时, 会使羧基负离子稳定性增加而体现出酸性增大。羧基中的 $p-\pi$ 共轭体系使羰基的缺电子性质下降, 导致其亲核加成反应活性大大低于醛或酮; 在芳酸中由于共轭体系的加强, 羰基的活性更为下降; 在脂肪酸中, α -H 的活性 (如卤代反应) 仍然存在但不及醛、酮的 α -H 活性高; 在较强的反应条件下或较高活性试剂的作用下, 羧基中的羟基可被取代, 生成酰卤、酸酐、酯、酰胺等。

二、羧酸的化学性质

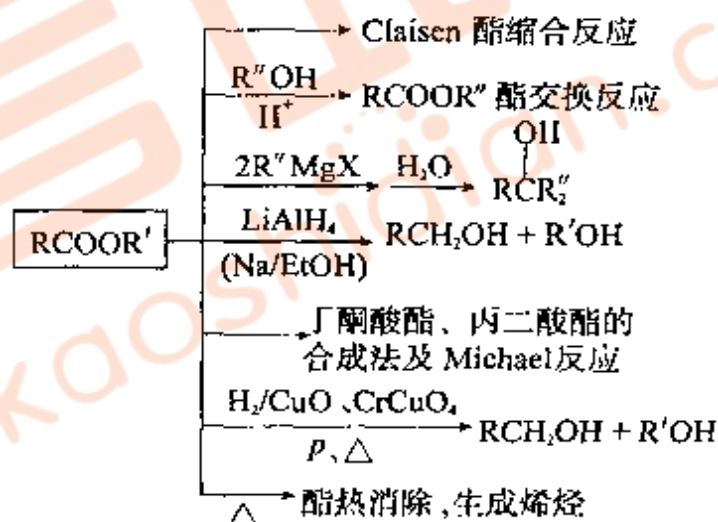
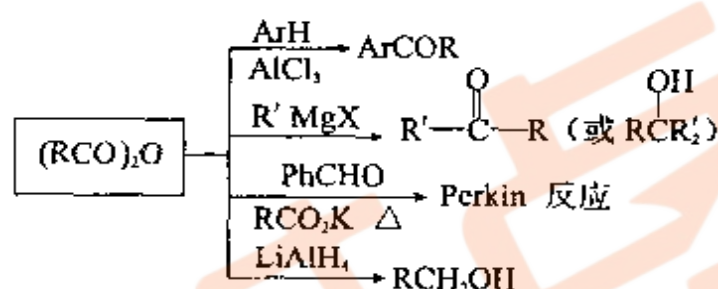
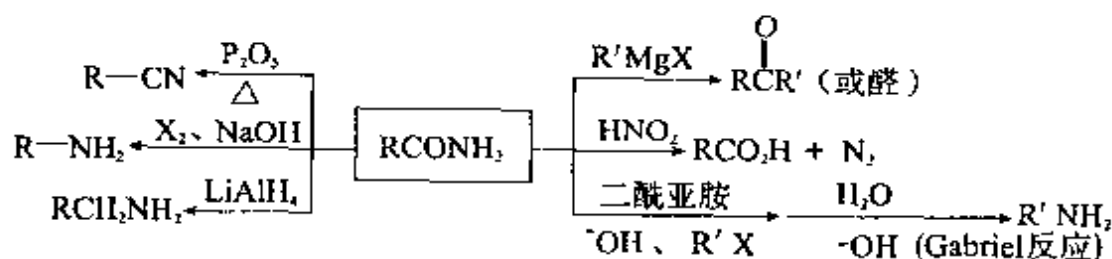




三、羧酸衍生物的相互转变和化学性质

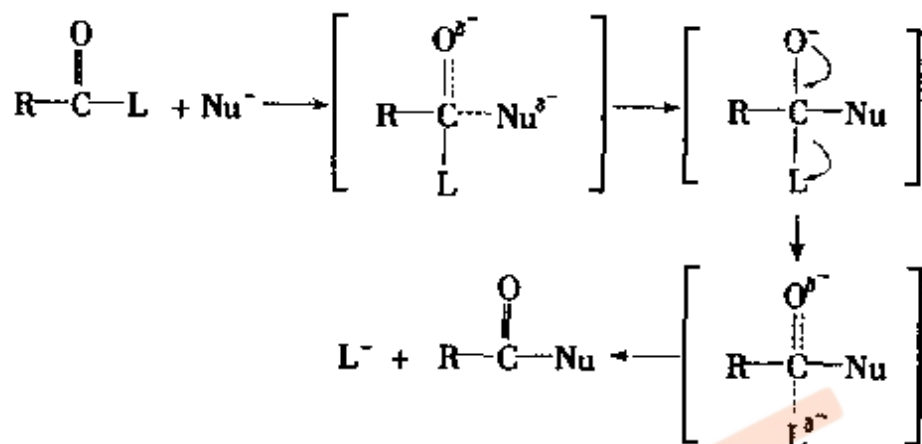


● 有机化学学习指导及考研试题精解



1. 羧酸及其衍生物之间的转化

羧酸与羧酸衍生物的相互转化既是它们各自的重要化学性质, 又是相应的制备方法。这些转变反应是通过亲核试剂对羰基的亲核加成, 然后消除离去基团来进行的; 即加成-消除机理:



亲核试剂 Nu^- 对羰基的亲核加成活性及离去基(L)对羰基碳原子的电子效应和离去相对能力是影响反应活性的重要因素。

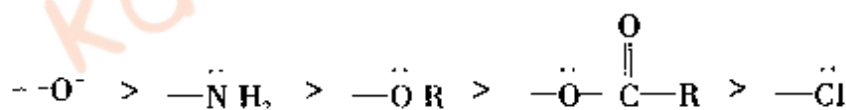
(1) 离去基团离去的相对能力:

L^- 愈稳定,碱性愈小,则离去性越强。离去基团离去的活性为 $\text{Cl}^- > \text{RCO}_2^- > \text{RO}^- > ^-\text{NH}_2 > ^-\text{NR}_2$ 。

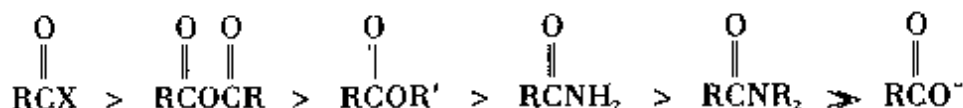
(2) 离去基团对羰基碳原子的电子效应

在 $\text{RC}-\text{L}$ 中, $\text{C}-\text{L}$ 键极性越强,羰基碳越缺电子,对 Nu^- 的加成显示出越大的反应活性, $-\text{L}$ 与羰基的给电子共轭效应越明显,羰基的共振稳定化程度就越大,因此与 Nu^- 反应的活性就越低。

$-\text{L}$ 的 +C 效应强弱次序为



对一定的 Nu^- 而言,RCOL 的反应活性次序为



2. 碳负离子及相关反应的应用

碳负离子是强碱,也具有强亲核性。碳负离子作为亲核试剂进攻缺电子碳,可形成新的 $\text{C}-\text{C}$ 键,可用于合成众多的有机化合物。碳负离子一般有两类:一是金属有机化合物(如: RMgX , RLi , $\text{RC}\equiv\text{CNa}$, R_2CuLi , R_2Cd 等),

●有机化学学习指导及考研试题精解

二是烯醇负离子(如醛、酮、酯、 β -二羰化物等的 α -H 在碱的作用下生成的 α -碳负离子)。

碳负离子常见的反应类型有:质子化反应,烷基反应,酰基反应,芳基化反应,亲核加成反应,迈克尔加成反应(稳定的碳负离子与 α 、 β -不饱和醛、酮、酸、酯、腈或硝基化合物的共轭加成)。

(1)碳负离子的稳定性

碳负离子的中心碳上 s 轨道成分多者,稳定性好:



碳负离子的中心碳上连有吸电子诱导效应的基团时,稳定性好:

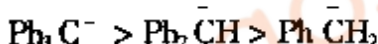
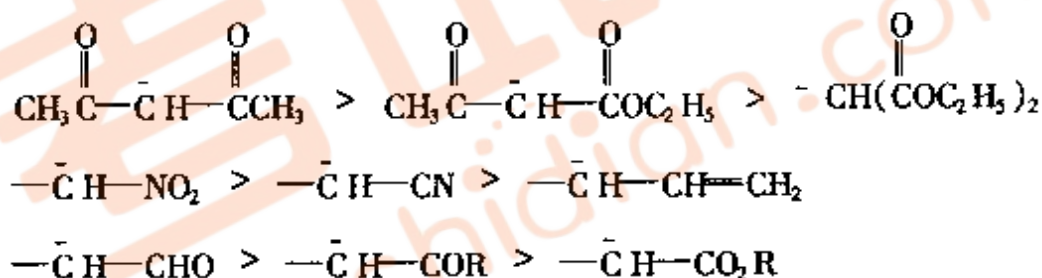


供电子基使碳负离子稳定性下降,如稳定性次序为

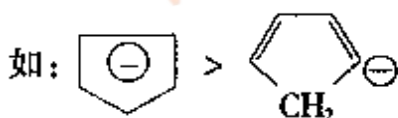


碳负离子的未共用电子对参与共轭体系时,负电荷分散性好,稳定性好。

如稳定性:



碳负离子具有一定的芳香性时,稳定性增加。



(2)碳负离子反应的应用

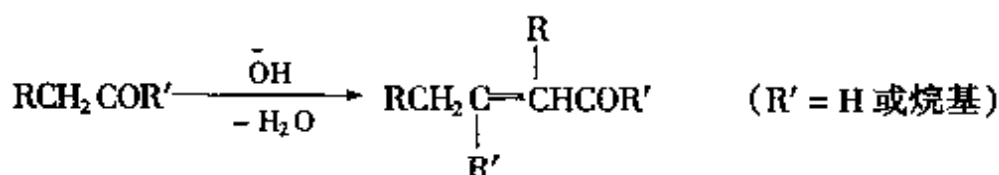
从碳负离子的反应和相应产物看,有三大方面的应用
缩合反应,亲核取代反应,亲核加成反应。

A. 缩合反应

碳负离子同羰基加成后消除一个小分子的反应。如:

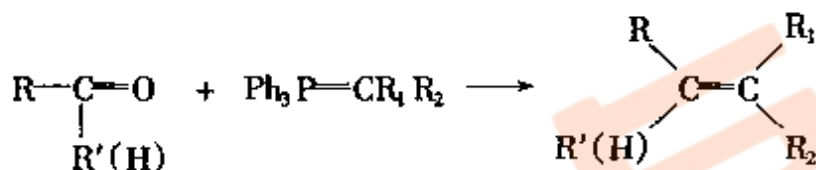
a. 羟醛缩合

由醛或酮制备 α, β -不饱和醛、酮:



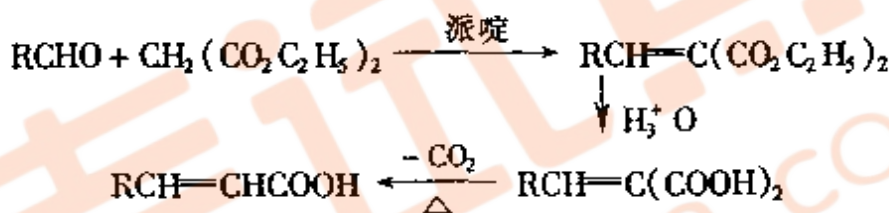
b. Wittig 反应

由醛或酮制备烯烃:



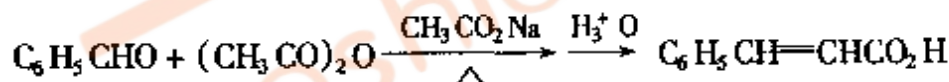
c. Knoevenagel 反应

由醛制备 α, β -不饱和酯、酸:



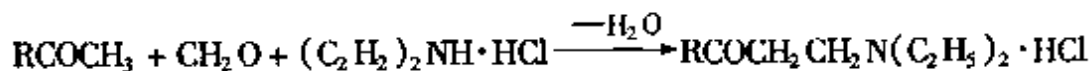
d. Perkin 反应

由苯甲醛制肉桂酸及其同系物:



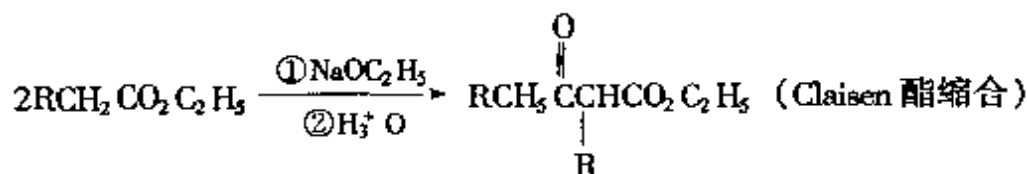
e. Mannich 反应

由含 α -H 的酮制备 β -胺基酮:

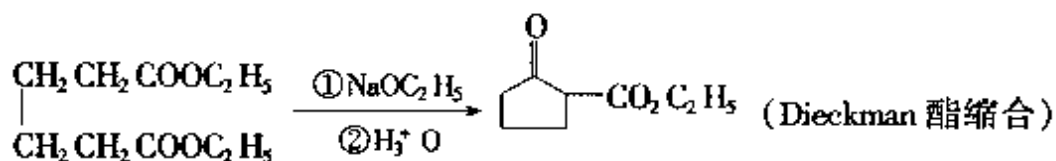


B. 亲核取代反应

a. Claisen 酯缩合反应, 用来合成一系列的 1,3-位双官能团的链状或脂环状化合物:



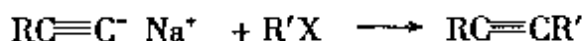
●有机化学习指导及考研试题精解



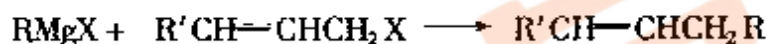
b. 酰氯的烷基化反应,用以合成酮类化合物:



c. 炔钠的烷基化反应,用以合成较高级炔烃:



d. 格氏试剂或有机铜锂试剂与卤代烃的反应,用来合成烃类化合物:

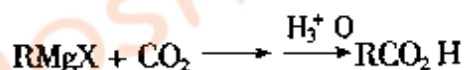
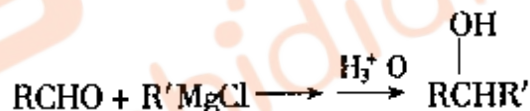


e. 乙酰乙酸乙酯亚甲基上的烃基化和酰基化,用以合成链状或环状的一取代丙酮、二取代丙酮、 α -酮酸、1,3-二酮、1,4-二酮等化合物。

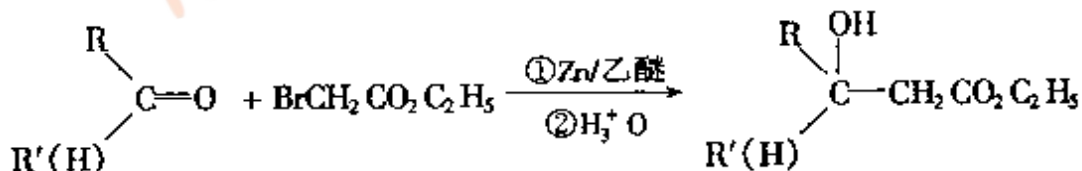
f. 丙二酸二乙酯的亚甲基上烃基化反应,用以合成链状或环状的一、二取代乙酸或二元羧酸。

C. 亲核加成反应

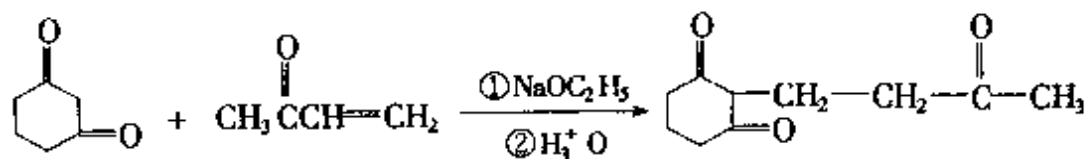
a. 格氏试剂或有机铜锂试剂与羰基加成,用来合成醇或羧酸。如:



b. Reformatsky 反应,用于制备 β -羟基酸酯

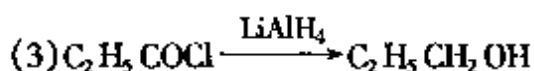
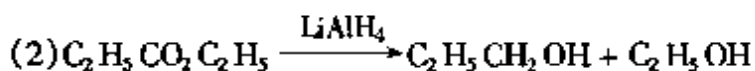
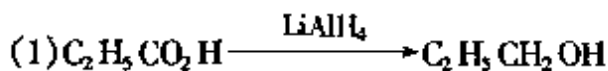


c. Michael 反应,含活泼亚甲基化合物(β -二羰基物)在碱存在下与 α 、 β -不饱和化合物进行 1,4-加成,可用于制备 1,5-双官能团化合物。



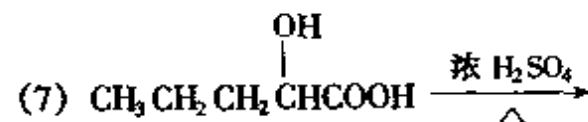
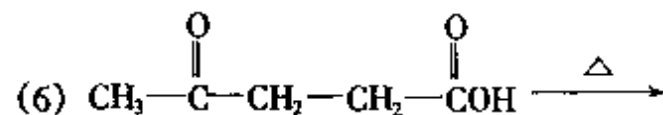
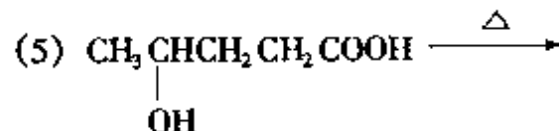
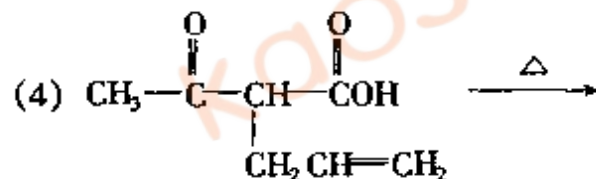
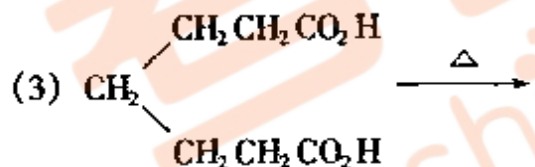
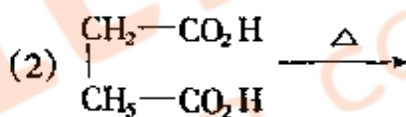
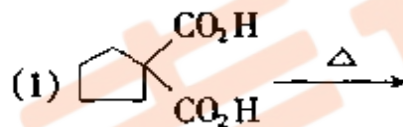
● 典型例题 ●

【例 1】 比较下面反应进行时的反应活性

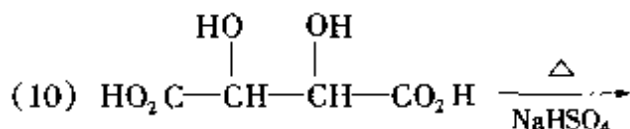
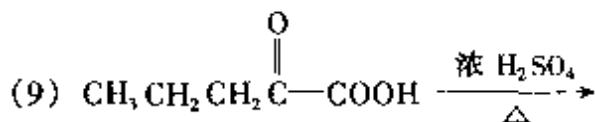
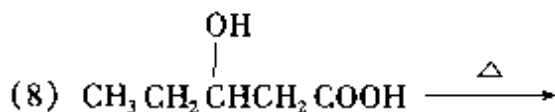


解 羧酸及其衍生物与 LiAlH_4 的反应, 是负氢 H^- 对羰基的亲核加成, 而羰基的反应活性是酰卤 > 酸酐 > 酯 > 酰胺 > 羧酸负离子。所以反应活性次序为 (3) > (2) > (4) > (1)。

【例 2】 完成下列反应



●有机化学学习指导及考研试题精解



解 (1)丙二酸型二元酸受热脱羧生成一元酸,这是丙二酸类化合物的特征反应,多用于有机合成中。

(2) β -二羧酸受热发生分子内脱水生成酸酐。

(3)间隔 4 个或 5 个 $-\text{CH}_2-$ 的二元酸在受强热时,脱羧生成酮,有制备意义。

(4) β -酮酸受热脱羧生成酮,是制备取代酮的重要反应;多用于“三乙”合成法中的甲基酮的合成。

(5) α -(或 δ^-)羟基酸受热分子内脱水生成环内酯。

(6) γ -酮酸受热时分子内脱水生成 β -不饱和内酯。

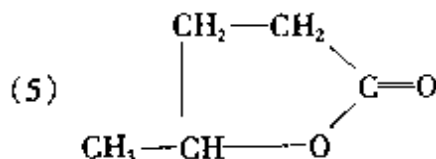
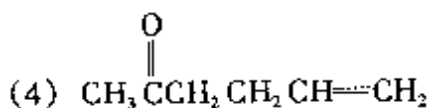
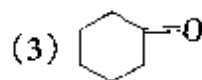
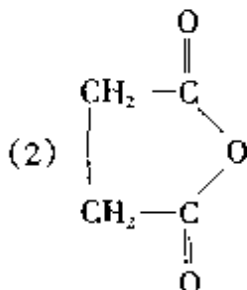
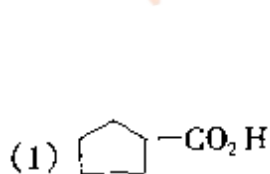
(7) α -羟基酸在浓 H_2SO_4 中受热,分解出水和一氧化碳,生成减少一个碳原子的醛。

(8) β -羟基酸在受热时,脱水生成 α, β -不饱和酸。

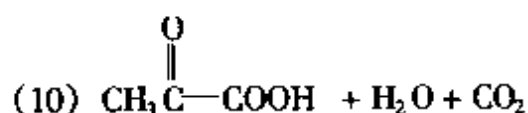
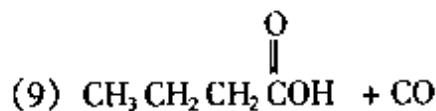
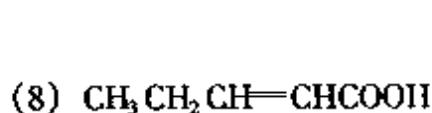
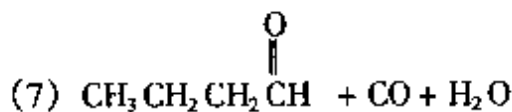
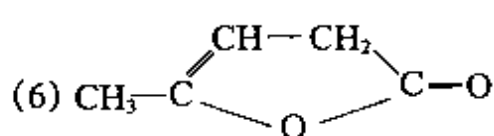
(9) α -酮酸在浓 H_2SO_4 中受热,分解出一氧化碳生成减少一个碳的羧酸。

(10)酒石酸在 NaHSO_4 或 KHSO_4 中受热,脱水,脱羧,生成丙酮酸。

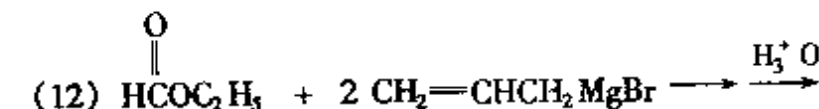
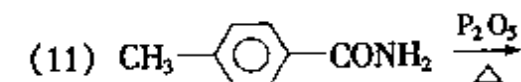
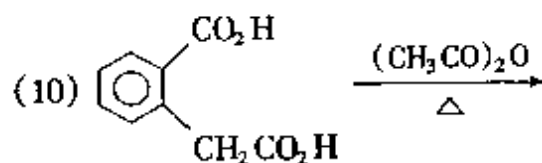
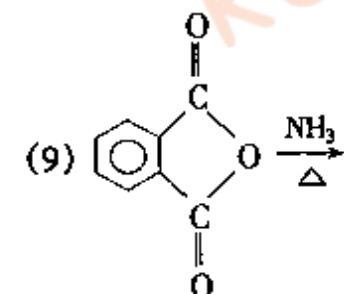
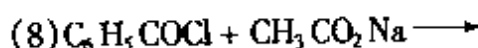
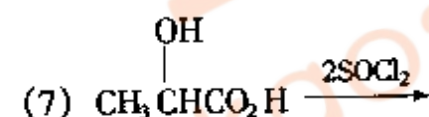
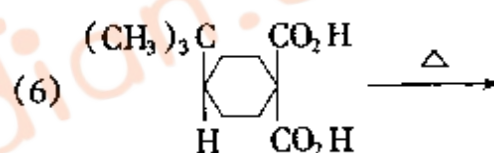
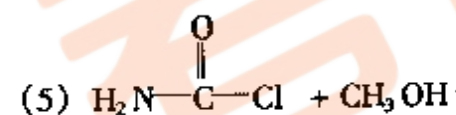
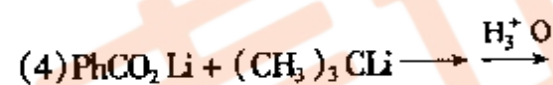
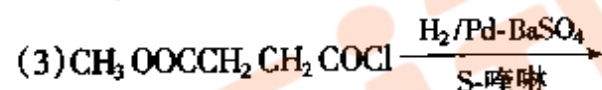
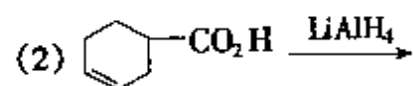
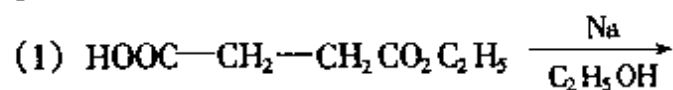
上述各反应的产物依次为



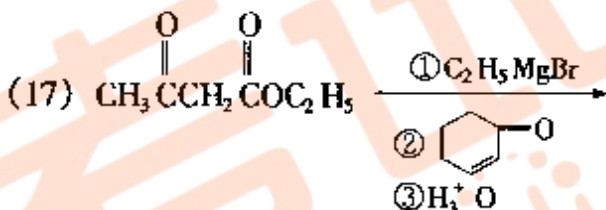
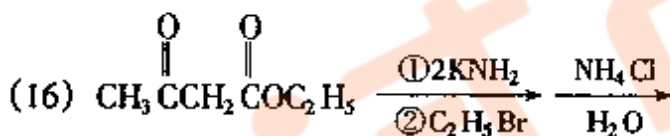
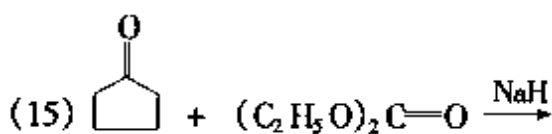
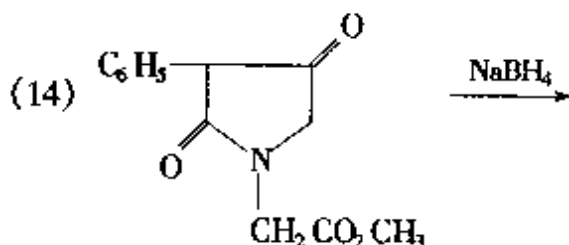
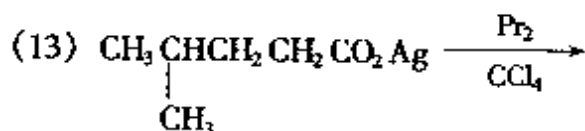
第十章 羧酸及其衍生物



【例 3】完成下列各反应,写出主产物。



●有机化学习指导及考研试题精解



解 (1) $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 不还原羧基, 可还原酯和醛、酮的羰基。可借此反应间接还原羧基。

(2) $\text{Cyclohexyl-CH}_2\text{OH}$, LiAlH_4 可直接还原羧基, 而对 $\text{C}=\text{C}$ 不作用。

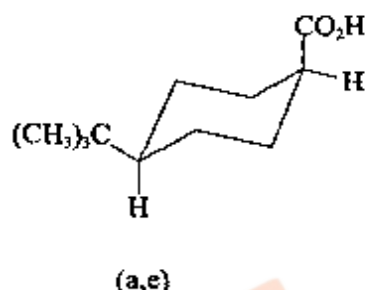
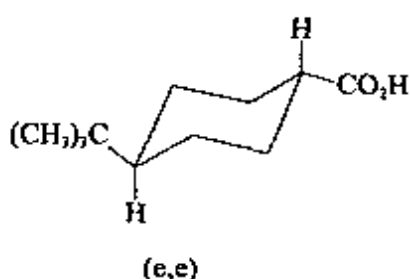
(3) $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, 酰氯的选择性还原, 生成醛, 而酯不被还原。

(4) $\text{PhC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 烷基锂与羧酸锂反应生成酮, 此反应可用来从羧酸直接制备酮。

(5) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$, 氨基甲酰氯的醇解, 生成氨基甲酸甲酯。氨基甲酰氯是高活性中间体, 由光气在低温下不完全氨解生成, 醇解时反应发生在酰氯键上。

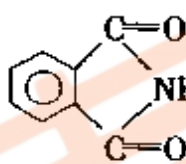
(6) 同碳二元酸受热脱羧生成 4-甲基环己基羧酸, 其中以反式异构体为

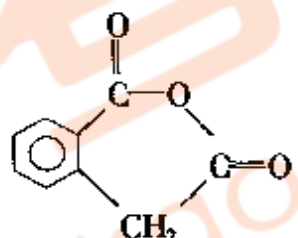
主(e-e 键优势构象)。



(7) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$, α -OH 和羧羟基均与 SOCl_2 作用。

(8) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$, 酐氯与羧酸根作用生成混酐。

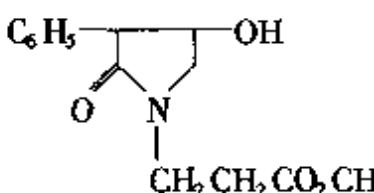
(9) , 苯酐氨解生成邻羧基苯甲酰胺, 加热再脱水生成邻苯二甲酰亚胺。

(10)  在 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}$ 作用下, 分子内脱水生成酐。

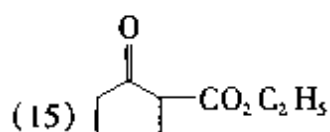
(11) $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}$, 酰胺脱水生成腈。

(12) $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$, 甲酸酯与格氏试剂作用生成对称烷基仲醇。

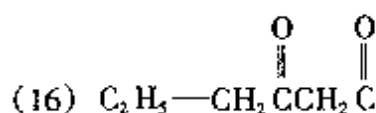
(13) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 羧酸银与 Br_2 作用生成少一个碳的 Br 代烷。

(14) , NaBH_4 不还原酯, 也不还原酰胺(但可还原酰氯和醛酮)。

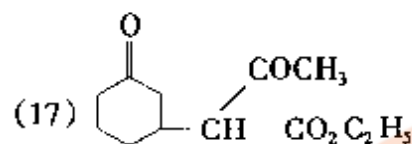
● 有机化学学习指导及考研试题精解



, 酮 α -C 上的酯酰化, 生成 β -酮酸酯。此反应可起到增强酮的 α -H 活性的作用, 并可引导进一步的碳负离子反应。



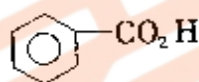
, 在过量的强碱中, 乙酰乙酸乙酯生成双负离子: $\text{CH}_2^--\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}^--\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$, 而下一步的烷基化反应发生在 α -C 上有利。



RMgBr 是一个碱性试剂, 与“三乙”反应生成负离子, 后者与 α, β -不饱和酮发生共轭加成。

【例 4】回答下列问题:

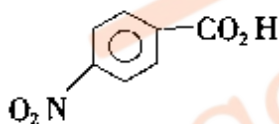
(1) 排列化合物酸性大小的次序。



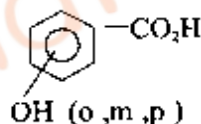
(a)



(b)

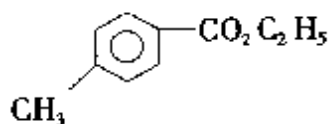


(c)

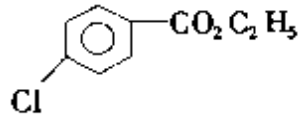


(d)

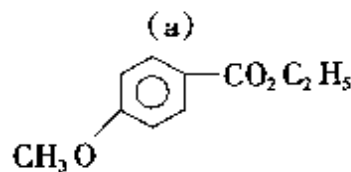
(2) 排列化合物碱性水解反应速率大小次序:



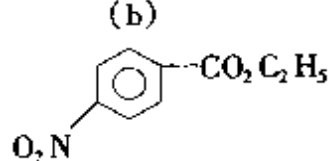
(a)



(b)

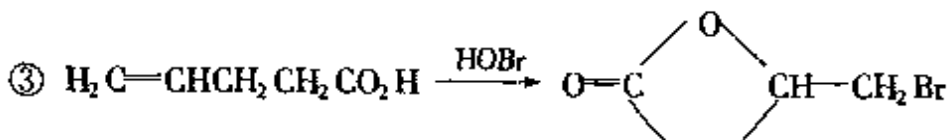
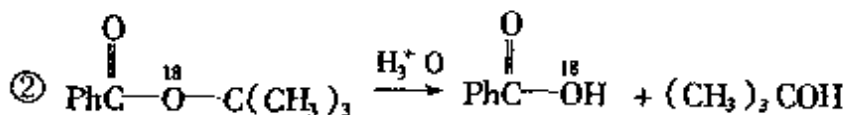


(c)



(d)

(3) 用反应式描述下列反应的历程

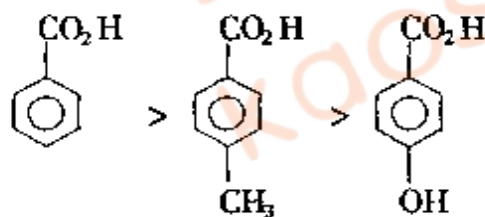
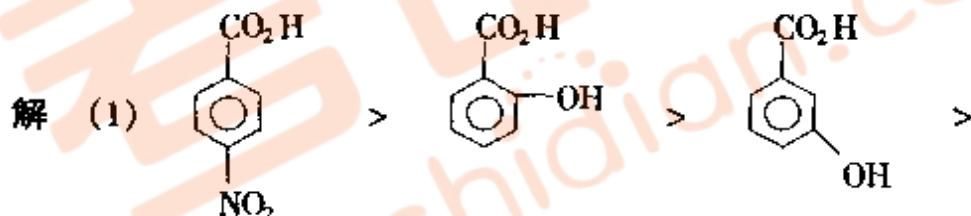
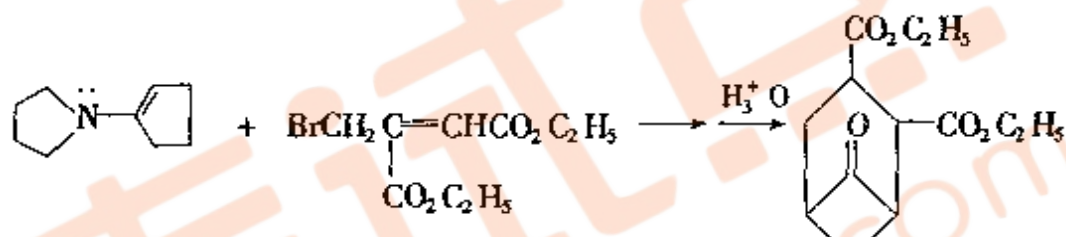


(4) 苯甲酸和邻氯苯甲酸的固体混合物是否可以用甲酸钠的水溶液处理使它们彼此分开?

已知: HCO_2H PhCO_2H $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$

K_a 17.7×10^{-5} 6.3×10^{-5} 1.20×10^{-3}

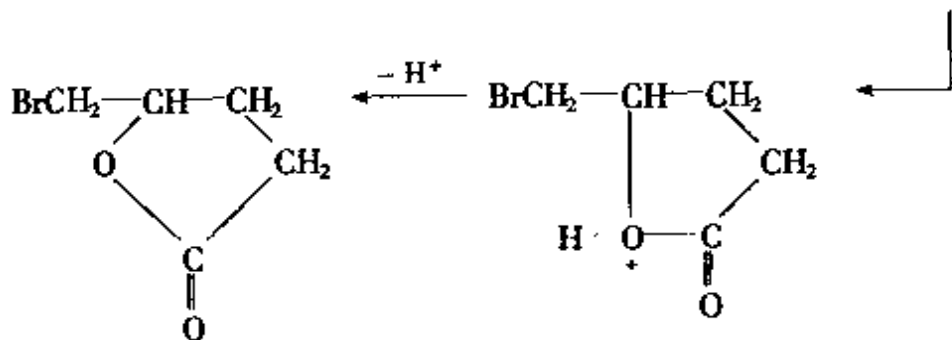
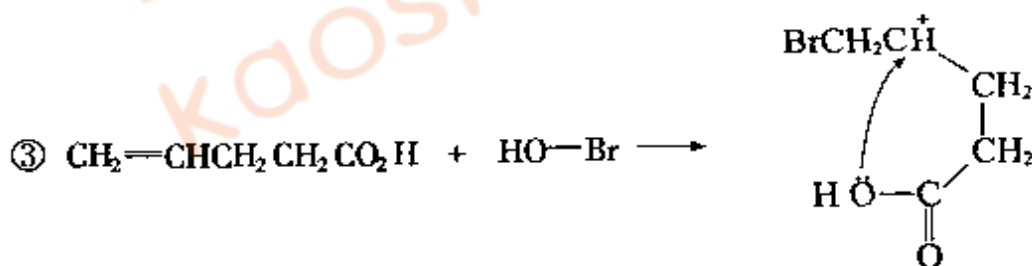
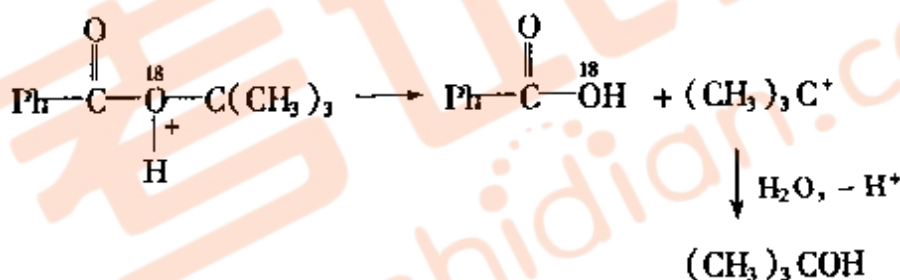
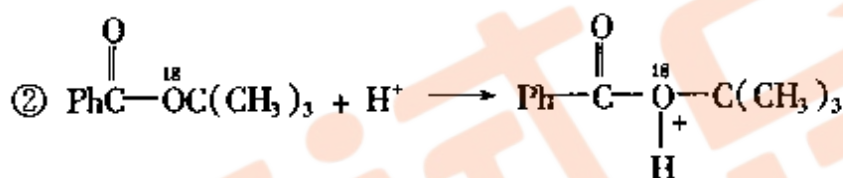
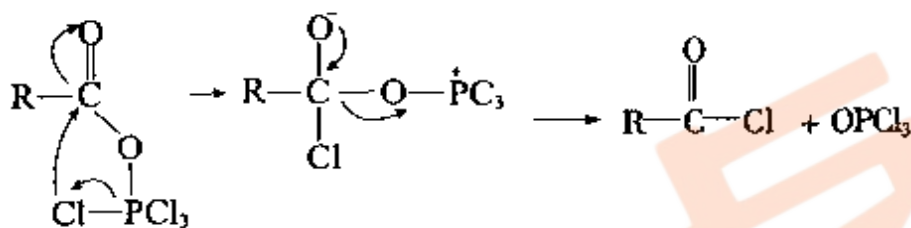
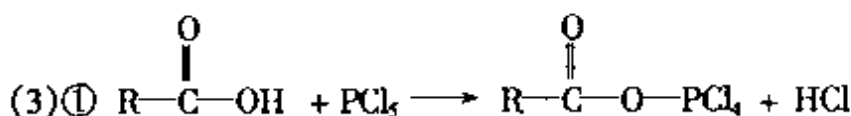
(5) 写出下面反应的机理:



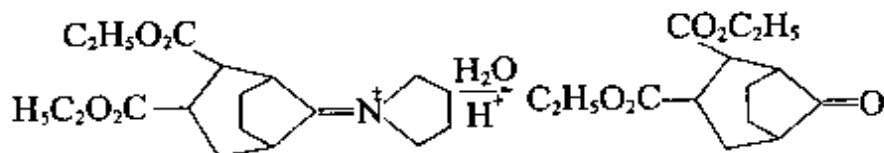
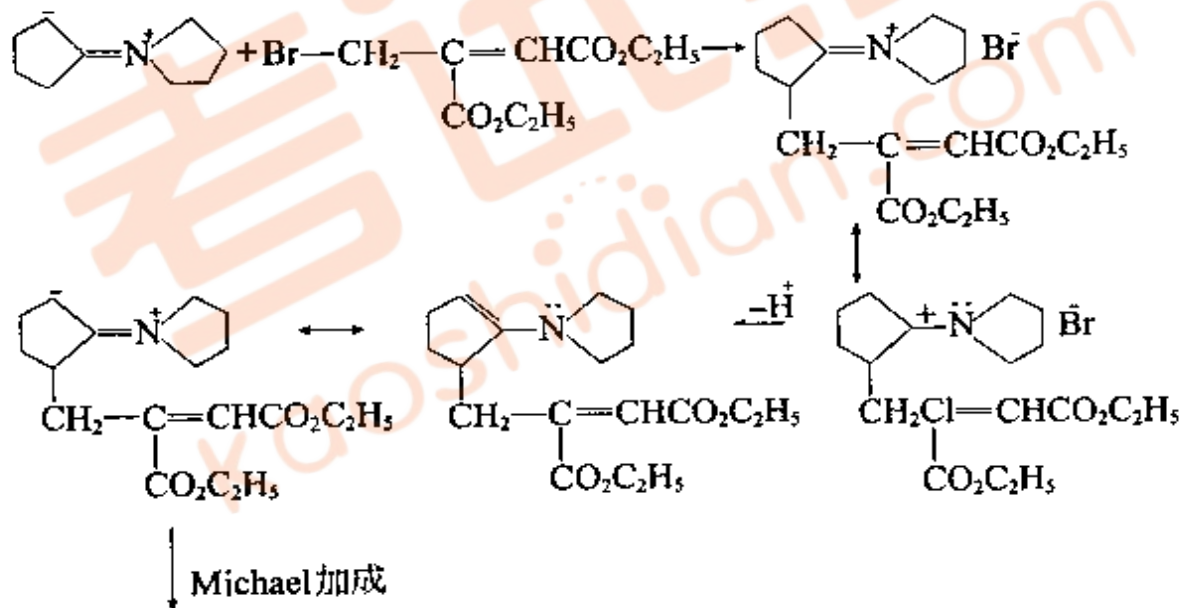
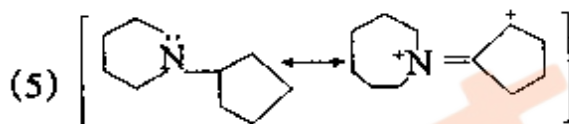
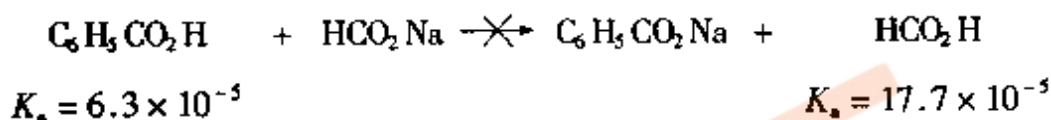
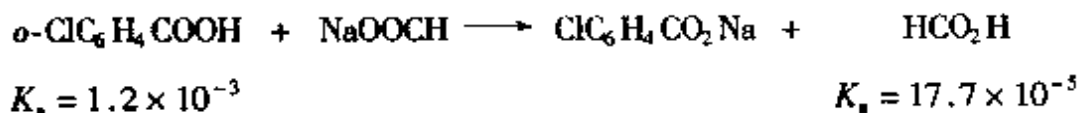
取代基对苯甲酸酸性的影响取决于取代基的电子效应和场效应以及立体效应的影响和程度。 $-\text{NO}_2$ 是强吸电基 ($-I, -C$), 可对羧基负离子有很好的电荷分散 (离域) 作用, 故 $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 酸性强; $-\text{CH}_3$ 是给电子基 ($+I, +C$), 所以 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 酸性小于苯甲酸; 而对位的 $-\text{OH}$, 通过苯环与 $-\text{CO}_2\text{H}$ 形成强给电 $p\text{-}\pi$ 共轭体系, 故 $p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 酸性最小; 间位羟基对 $-\text{CO}_2\text{H}$ 只显示 $-I$ 效应, 因此酸性强于苯甲酸, 邻位羟基由于可与 $-\text{CO}_2^-$ 形成分子内氢键使羧基负离子稳定性增加, 故 $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 酸性强于 $m\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 。

●有机化学学习指导及考研试题精解

(2) 酯的碱性水解反应不可逆, 反应速率控制步骤取决于 OH^- 对羰基的亲核加成, 羰基缺电子程度大小可决定反应活性的高低。根据苯环上取代基(都是对位)的性质(电子效应)可以得出如下反应速率大小次序: (d) > (b) > (a) > (c)

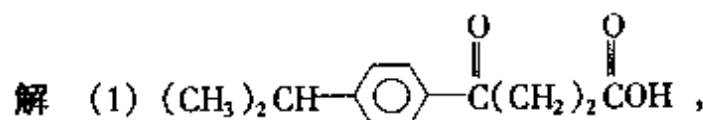
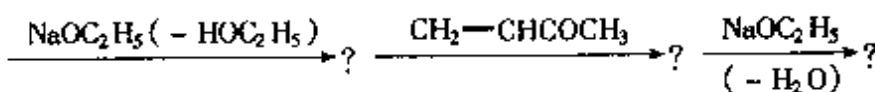
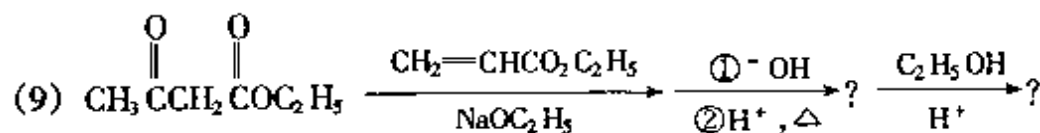
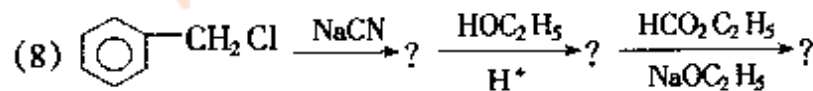
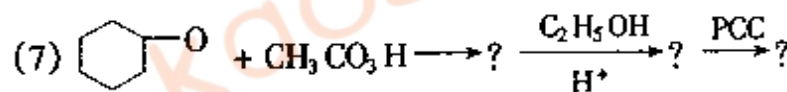
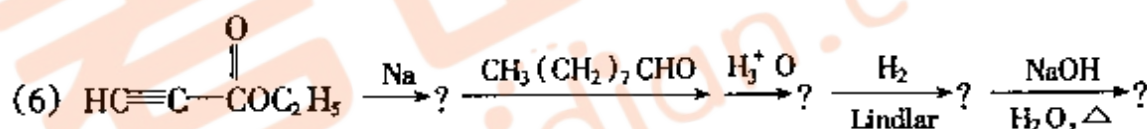
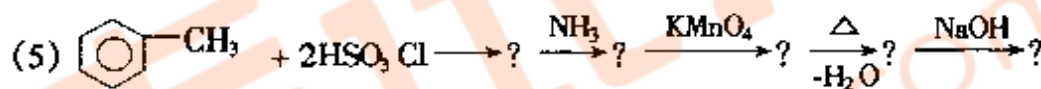
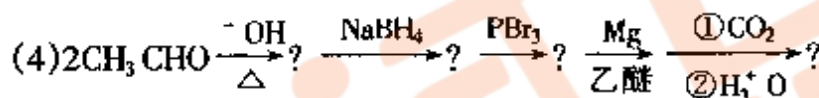
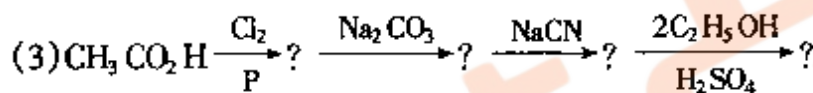
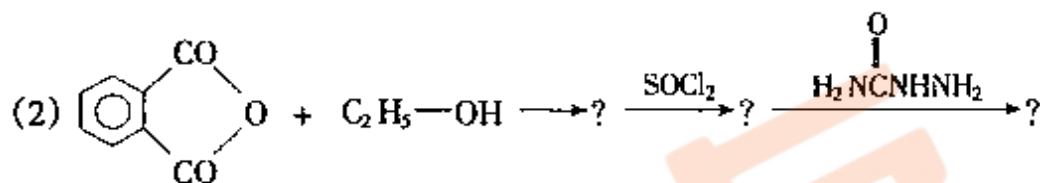
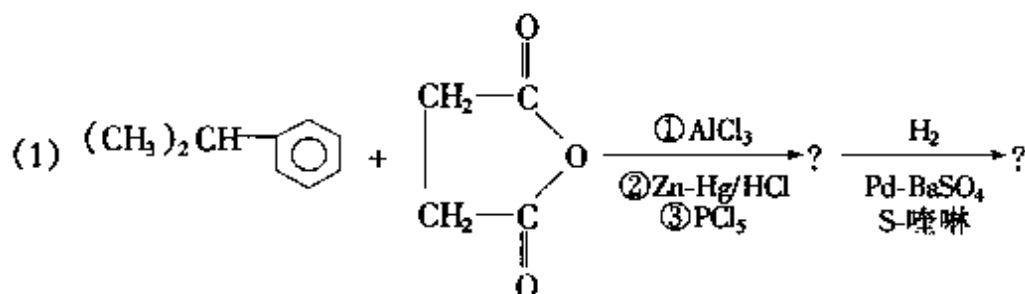


(4)使用甲酸钠水溶液可以将苯甲酸和邻氯苯甲酸相互分离开。因甲酸的酸性强于苯甲酸而弱于邻氯苯甲酸,所以邻氯苯甲酸能以其钠盐的形态溶于水相,而苯甲酸则不能转移到水相。

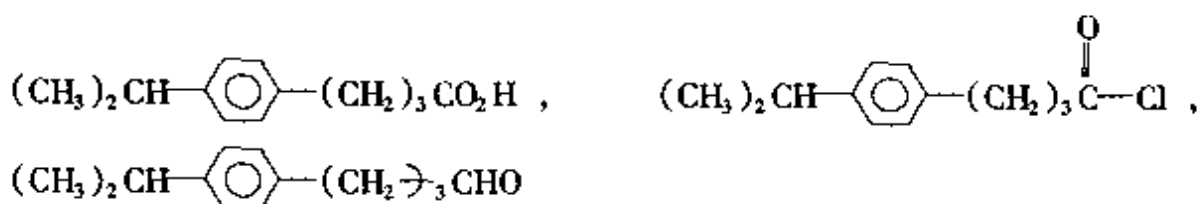


【例 5】 完成下列转变

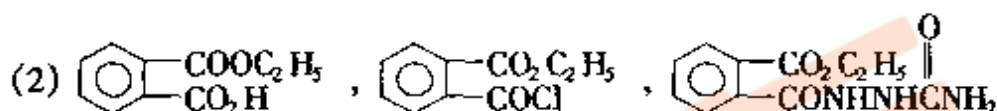
●有机化学学习指导及考研试题精解



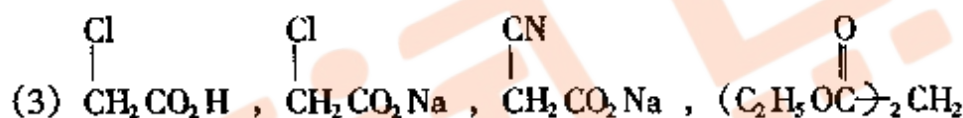
第十章 羧酸及其衍生物



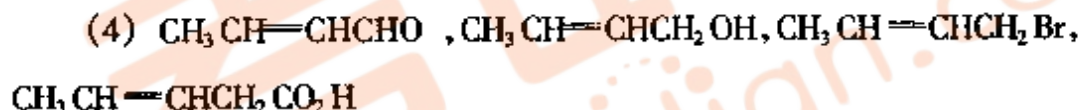
异丙基的存在使酰化产物主要在对位; Zn-Hg/HCl 只还原酮, 用 PCl_5 可得较高收率的酰氯。



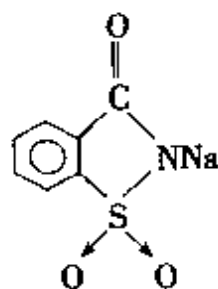
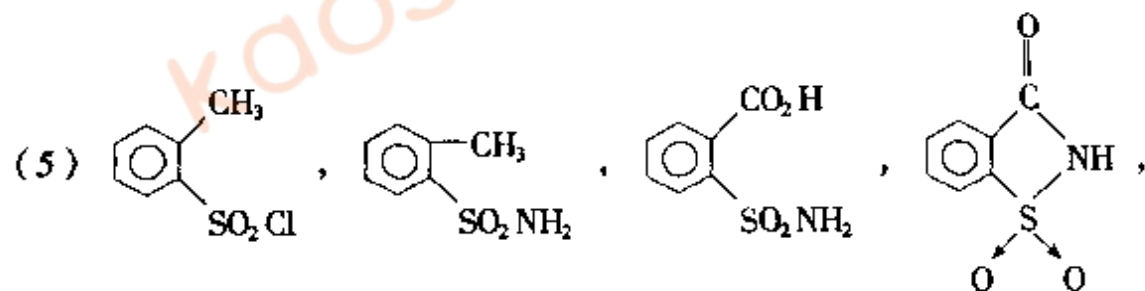
酸酐乙醇解后用 SOCl_2 制备单酰氯, 可得到高纯度产物, 氨基脲活泼的氨基进行酰氯氨解。



氯乙酸中和之后方能与 NaCN 反应, 生成腈, 否则将放出 HCN 。

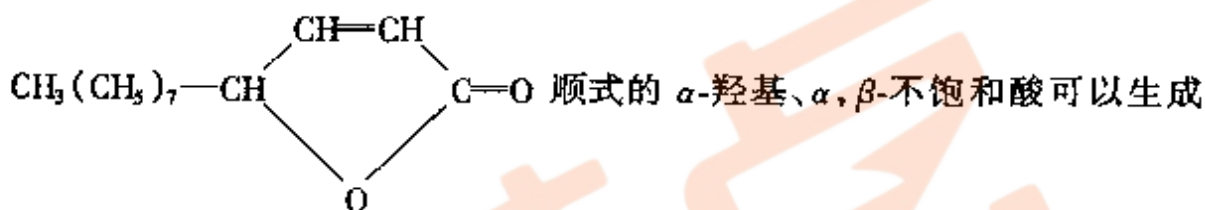
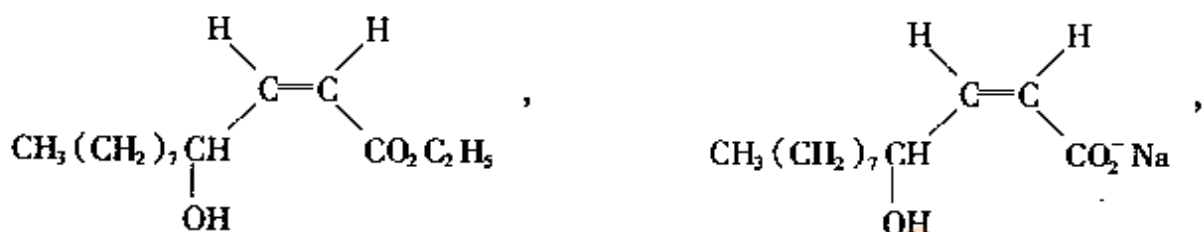
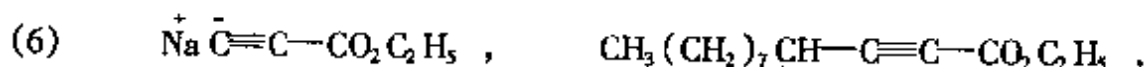


α, β -不饱和醛与 NaBH_4 作用选择性还原羰基, PBr_3 与烯丙醇作用得伯溴代烃。

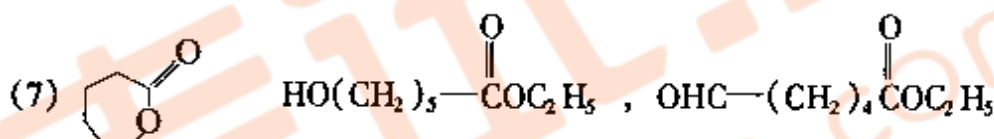


邻羧基磺酸的亚酰胺有酸性, 可与 NaOH 中和成盐。

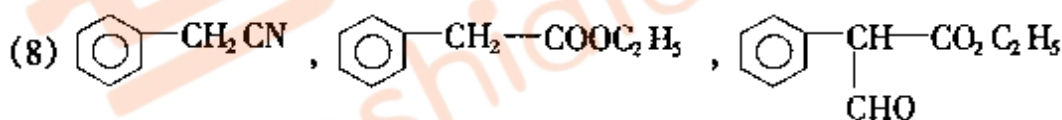
●有机化学学习指导及考研试题精解



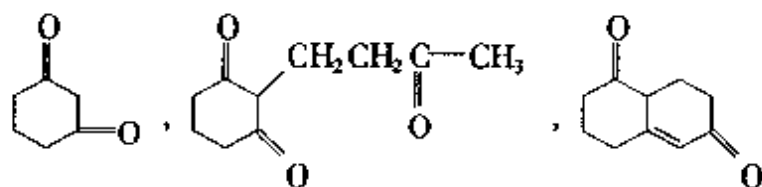
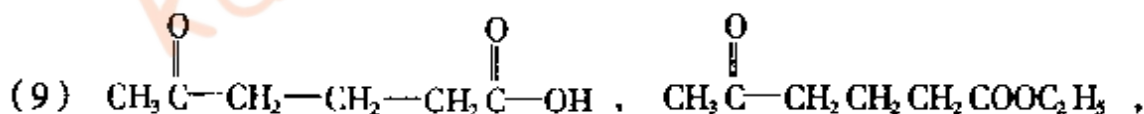
不饱和环内酯。



环己酮过氧酸氧化生成内酯,再与乙醇发生酯交换反应,然后醇氧化。

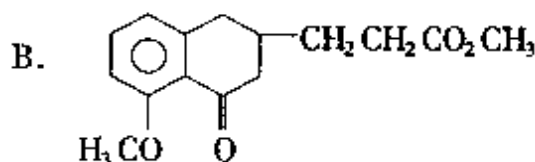
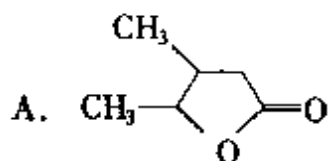


甲酸酯的交叉缩合反应用于合成增加一个碳的醛。

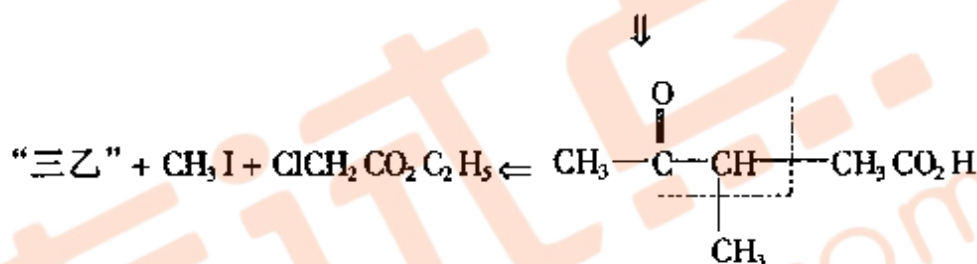
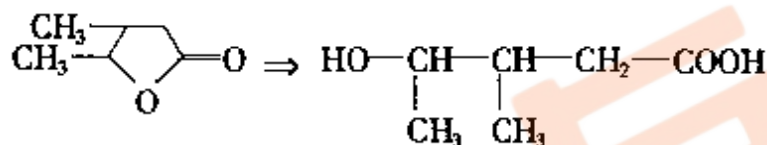


采用“三乙”法合成酮酸,酯化反应后分子内进行缩合反应生成 β -二酮,后者与 α,β -不饱和酮发生共轭加成反应,最后进行分子内羟酮缩合。

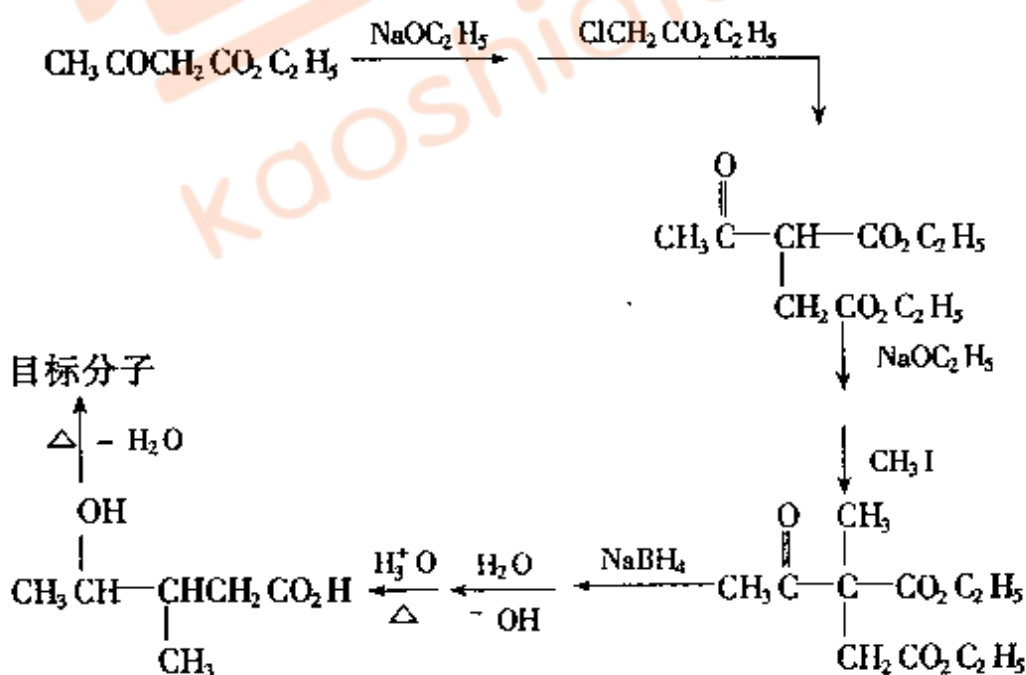
【例6】 采用适当的有机原料,合成化合物(试剂任选)



解 A. 目标物是一个 α -内酯, 应从对应的羟基酸脱水制得。 α -羟基酸可由 α -羧基酸还原得到, 由“三乙”合成法可以得到 α -羧基酸。倒推过程为

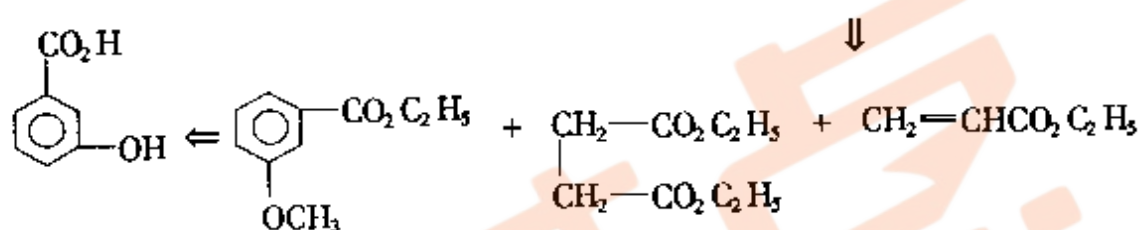
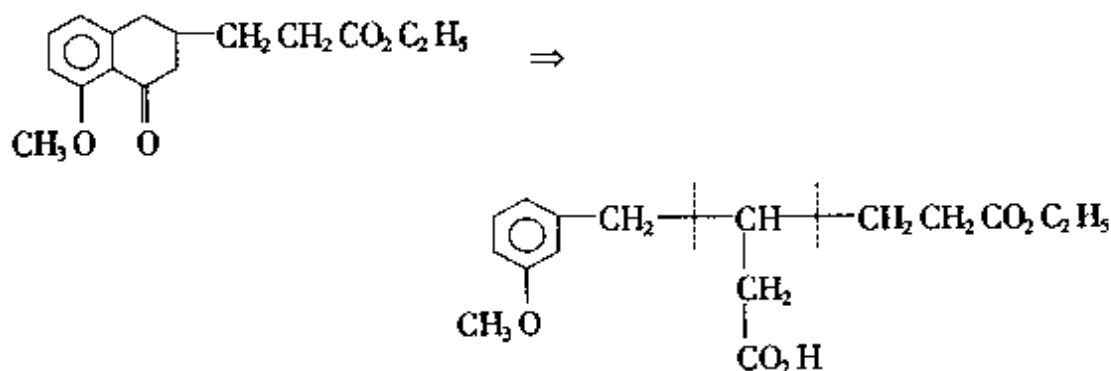


所以合成过程为

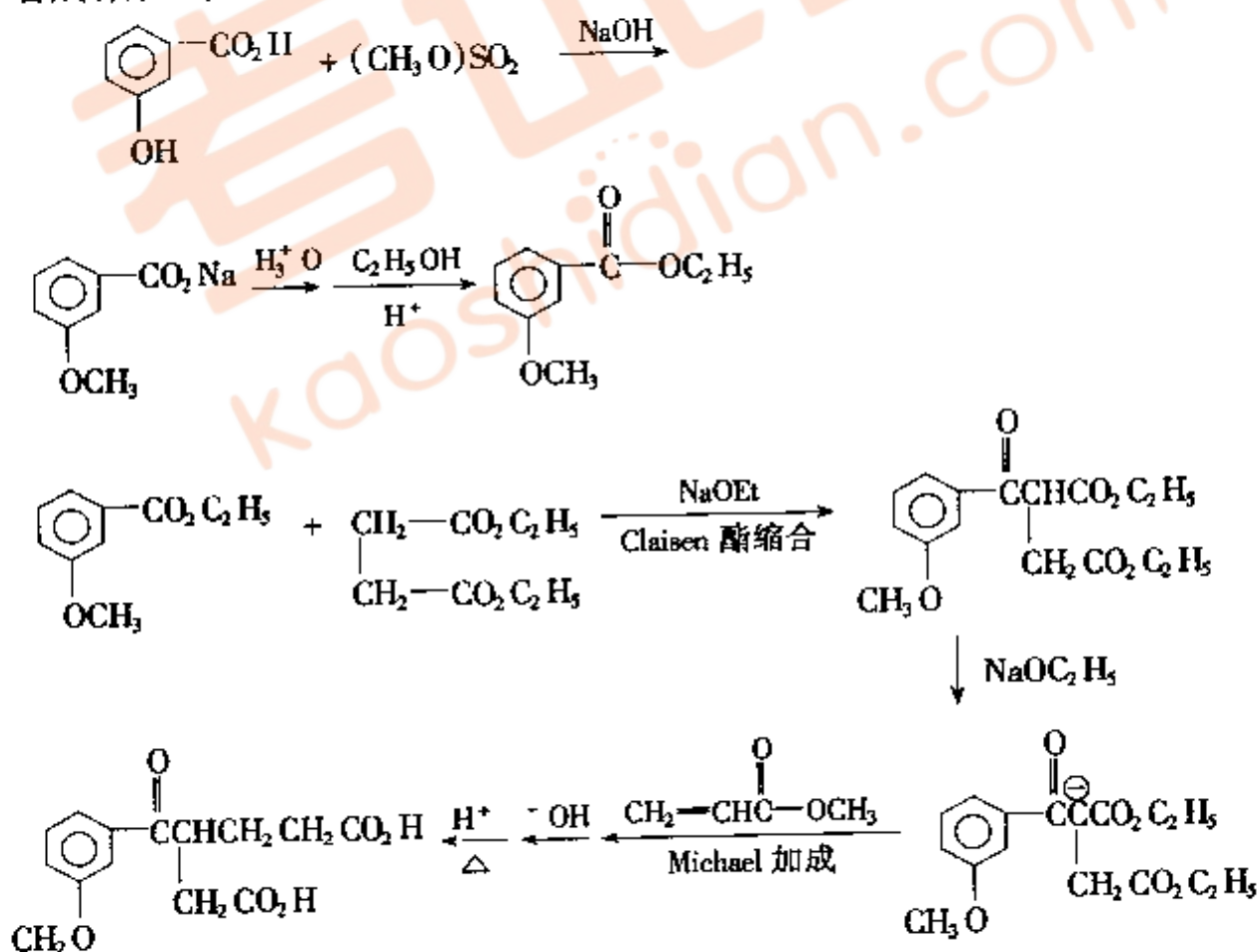


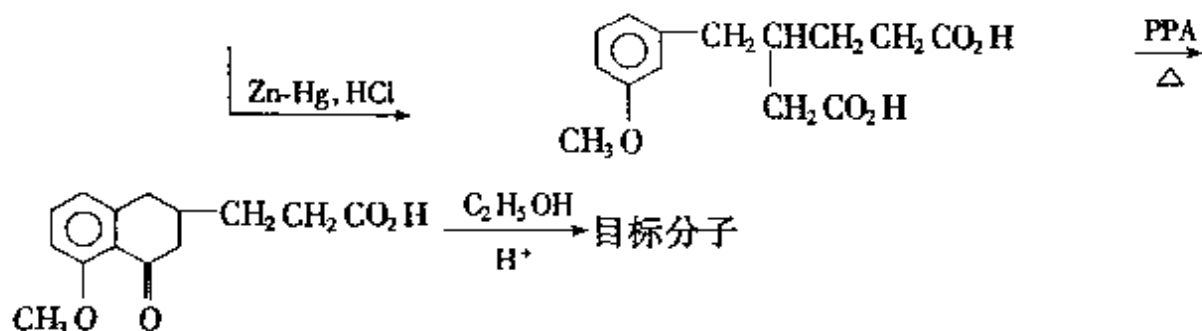
B. 目标分子为多官能团化合物, 主体是芳酮。可进行如下切割:

● 有机化学学习指导及考研试题精解



因此可推知,目标化合物应由上述的“片断”,经过酯缩合 Michael 加成等合成骨架。合成路线为





【例 7】 回答下列问题

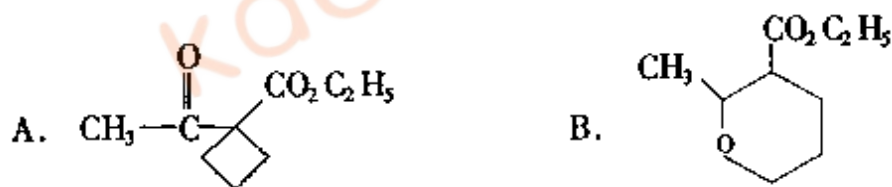
(1) 为什么 CH_3COOH 的沸点比相对分子质量相近的有机化合物的沸点要高, 但却低于 CH_3CONH_2 的沸点?

(2) 为什么在下面列出的化合物中, 其羰基的伸缩振动频率是逐渐增大的?

	RCO_2^-	RCONH_2	RCO_2H	$\text{RCO}_2\text{R}'$	RCOCl
cm^{-1} :	1550 - 1630	1630 - 1690	1700 - 1725	1735 - 1750	1780 - 1850

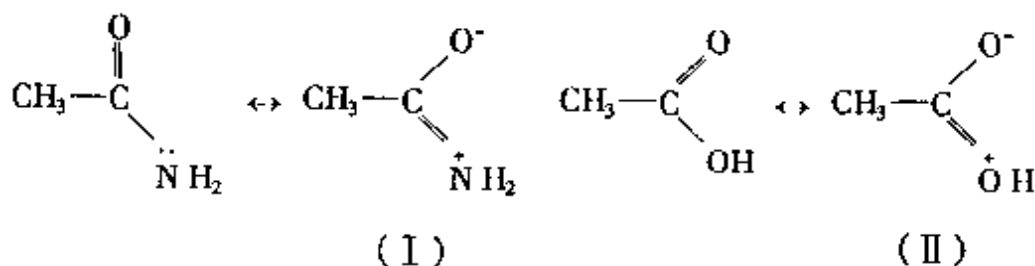
(3) 2,4-戊二酮与 KCN 在乙酸中作用, 所得产物水解后生成两个二元酸 A 和 B, 分子式均为 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。A 受热时可生成双内酯, 而 B 则不能。写出 A 和 B 的 Fischer 投影式。

(4) 一名研究生使用“三乙”在乙醇中与 1,3-二溴丙烷和两摩尔 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 作用, 欲合成化合物 A, 但却得到了大量的化合物 B。这是什么原因。

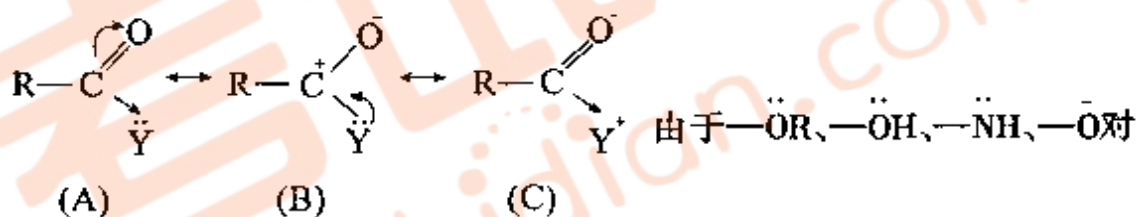


解 (1) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 中的 $-\text{CO}_2\text{H}$ 是强极性官能团; 而且分子间的氢键作用也强, 可形成双分子缔合体 (相当于分子质量增加一倍), 因此有较高的沸点。 CH_3CONH_2 也是强极性分子, 分子间的作用力因氮上有两个氢原子可供形成氢键而进一步加强。从 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 和 CH_3CONH_2 的共振式看, (I) 较 (II) 稳定性高, (I) 的偶极作用大于 (II), 即 (I) 的分子间力大于 (II); 故 CH_3CONH_2 的沸点高于 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 。

●有机化学习指导及考研试题精解



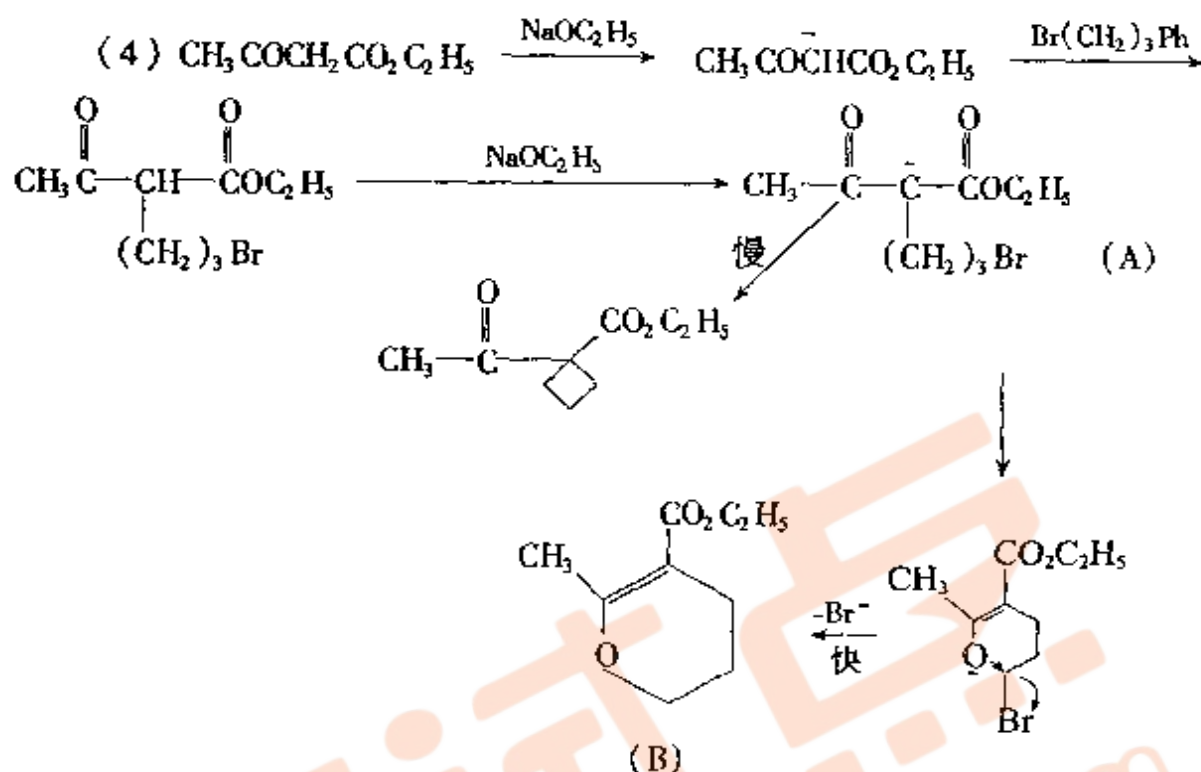
(2) 羰基的特征越明显, 其 IR 谱中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收波数(cm^{-1})越高。如果有给电子基参与了和 $\text{C}=\text{O}$ 形成的电子离域体系, 则因 π 电子离域使 $\text{C}=\text{O}$ 特征下降, 而导致其 IR 的吸收波数下降。从共振结构看, Y 的 -I 效应使羰基碳原子的正电性增加, 不利于 (B) 的形成, 而有利于 (A) 的形成; 当 Y 上的孤对电子能很好地参与离域时 (+C 效应强) 将有利于 (C) 的形成:



$\text{C}=\text{O}$ 有良好的 +C 效应, 且依次增强, 它们的 (C) 式易于形成; 因此使羰基的特性下降。在酰氯中, 由于 $-\text{Cl}$ 是 -I 效应大于 +C 效应的基团, 其 (A) 式中的羰基性质较强, 所以其 $\text{C}=\text{O}$ 的 IR 伸缩振动频率最高。

(3) A 是外消旋体, B 是内消旋体





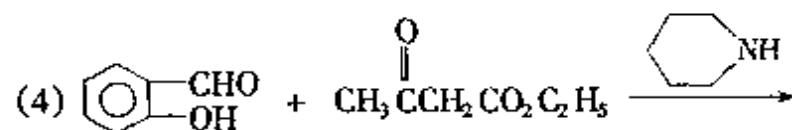
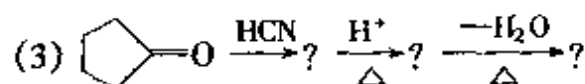
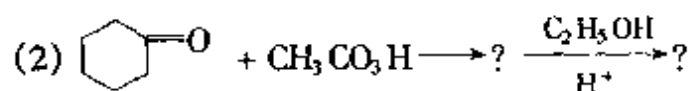
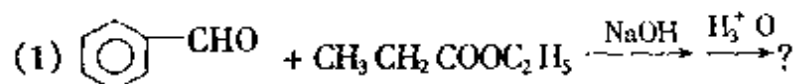
第二次生成的烯醇负离子(A)进行分子内的醚化反应,空间上有利,所以生成相应的“副”产物(B)较多。

● 同步练习题 ●

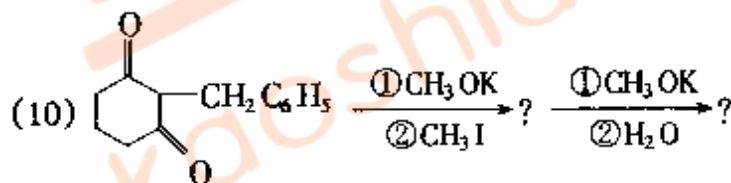
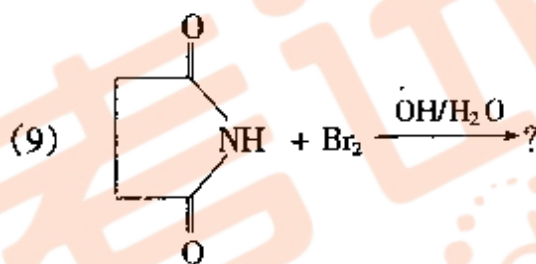
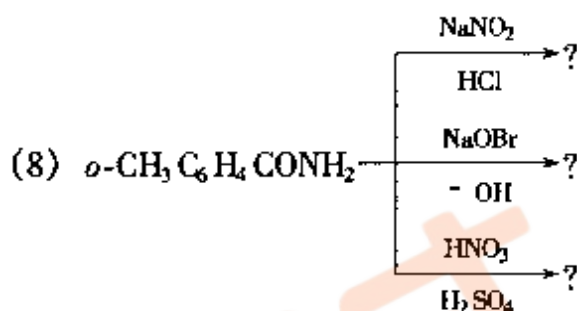
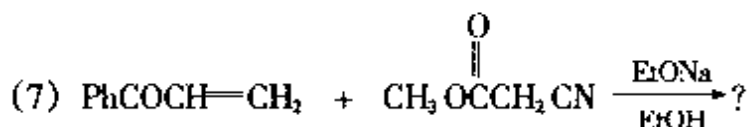
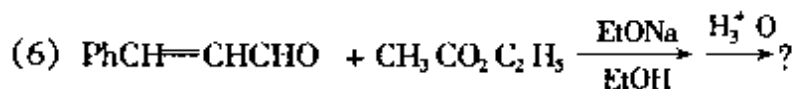
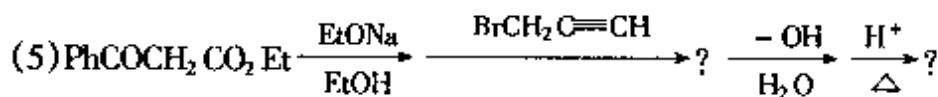
10-1 写出下列各化合物转变成苯甲酸的反应式

(1)甲苯 (2)溴苯 (3)苯甲腈 (4)苯乙酮 (5)三氯甲基苯 (6)苯甲醛 (7)苯甲醇 (8)苯甲酸乙酯 (9)苯甲酰胺 (10)苯甲酰氯 (11)邻苯二甲酸酐 (12)苯乙烯

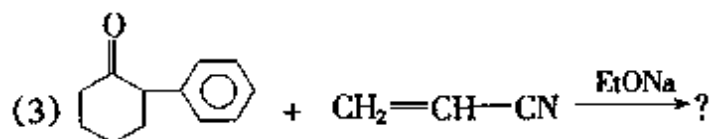
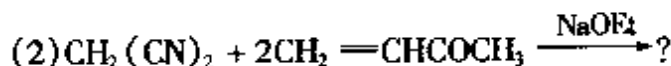
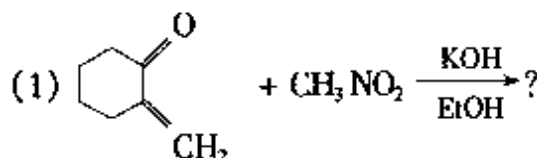
10-2 写出下列反应产物

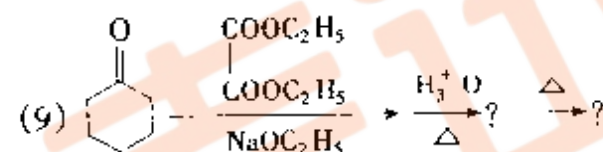
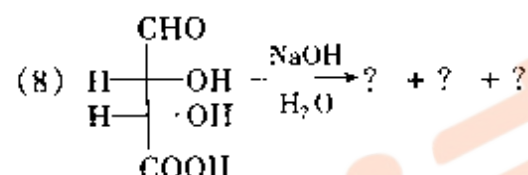
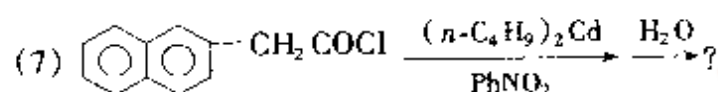
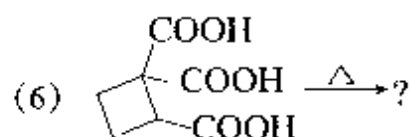
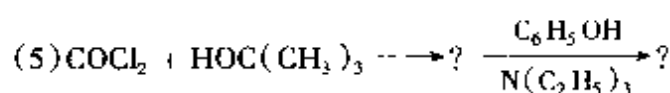
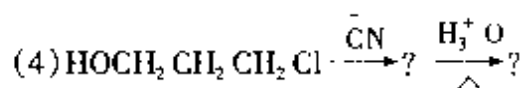


●有机化学学习指导及考研试题精解

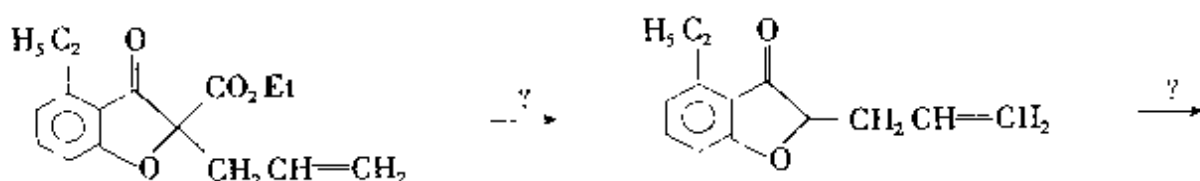
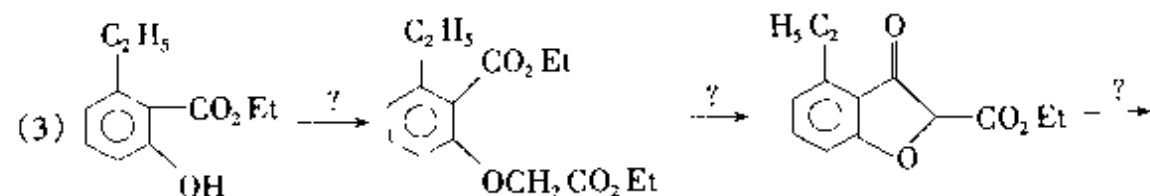
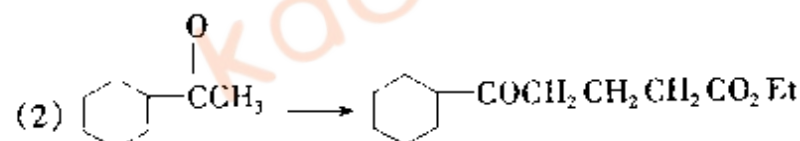
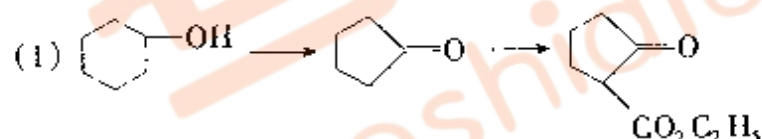


10-3 完成下列反应,写出主要产物

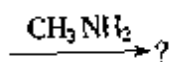
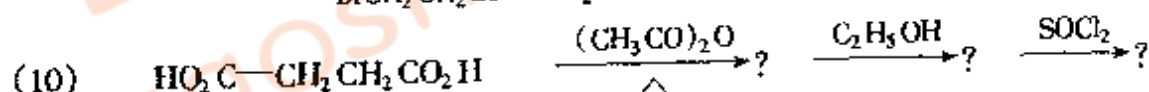
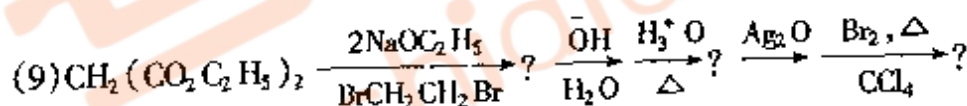
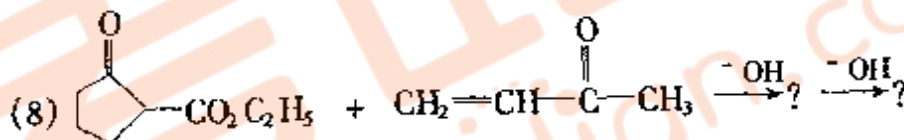
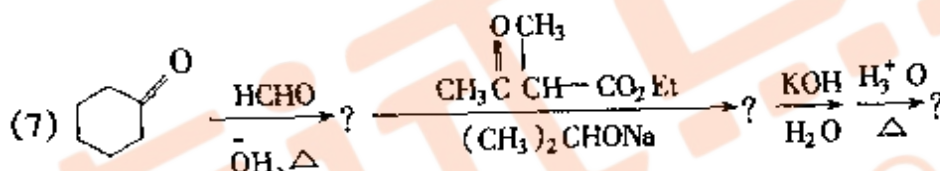
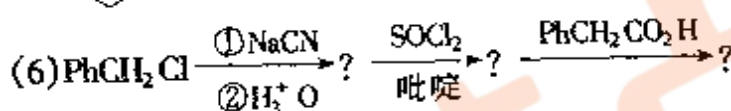
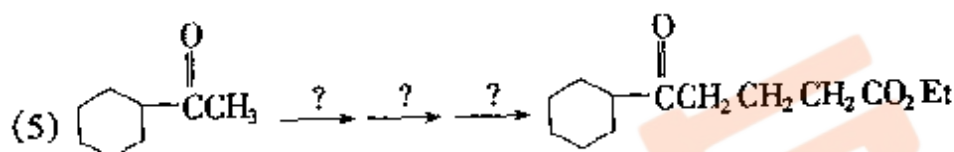
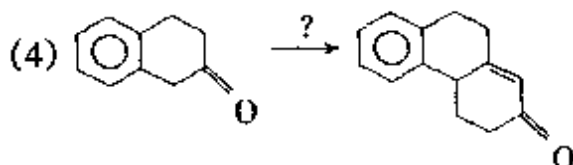
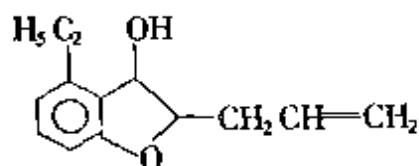




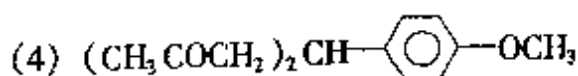
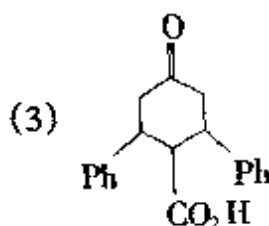
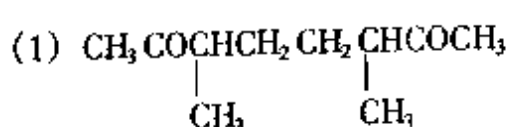
10-4 完成下列各转变

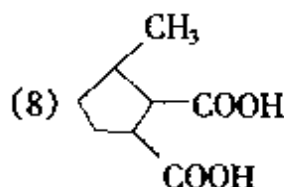
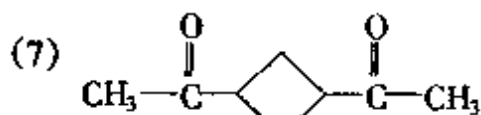
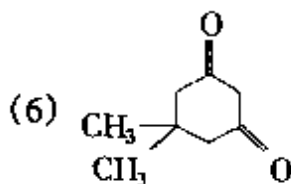
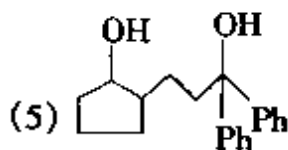


●有机化学学习指导及考研试题精解

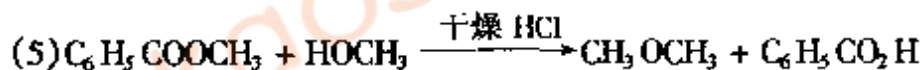
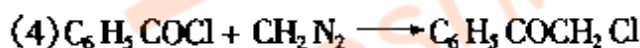
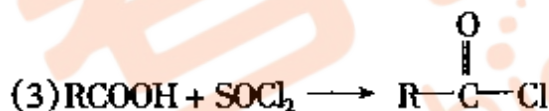
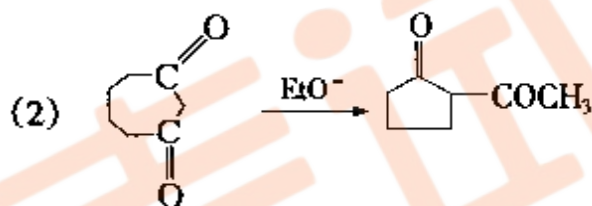
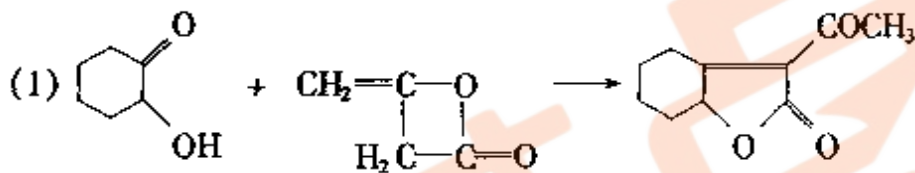


10-5 合成化合物(由“三乙”或丙二酸酯出发)



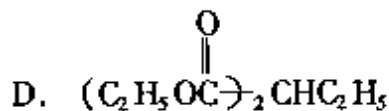
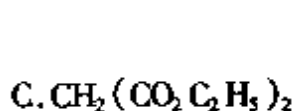
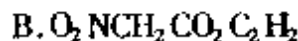


10-6 写出下列反应的机理

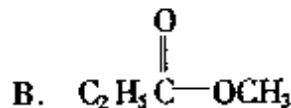
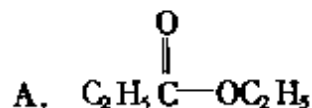


10-7 回答下列各问

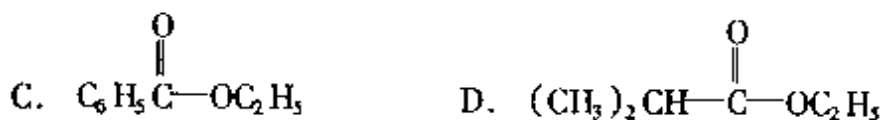
(1) 比较化合物的酸性大小:



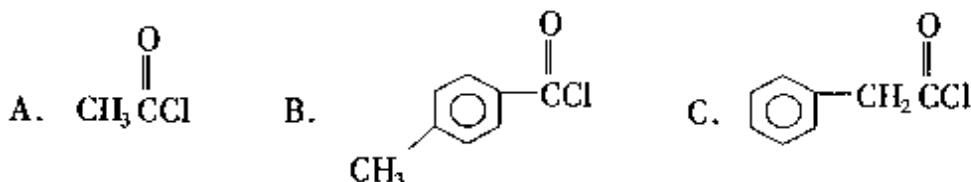
(2) 比较化合物酸性水解速率大小:



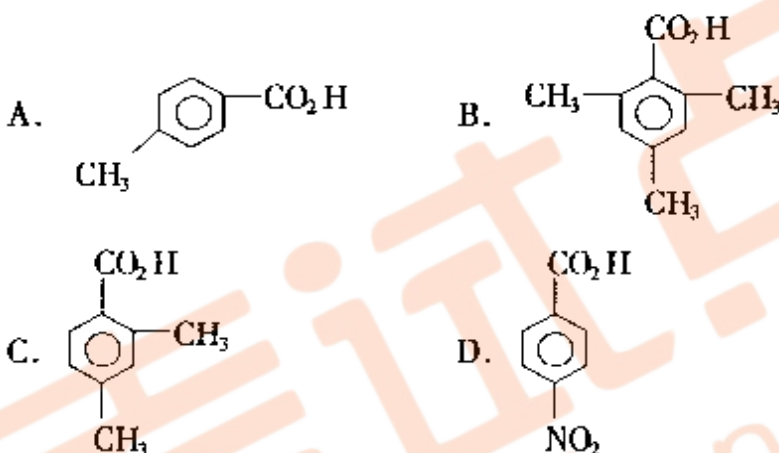
●有机化学学习指导及考研试题精解



(3)比较化合物水解反应的速率大小:



(4)比较与正丁醇酯化反应的速率大小:



(5) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 和 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 哪个酸性较强? 为什么?

(6) β -羟丙内酯在 H^+ 或 OH^- 催化下与 CH_3OH 作用, 分别得到什么产物? 为什么?

10-8 推导化合物的结构

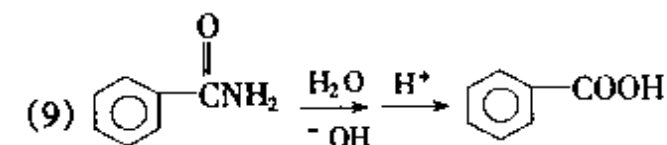
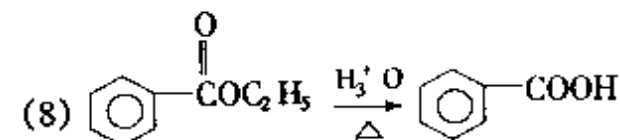
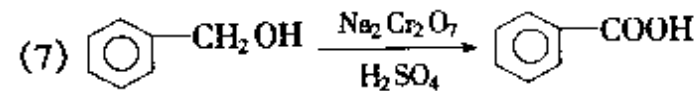
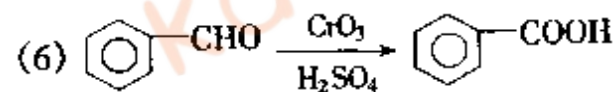
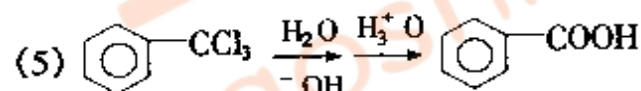
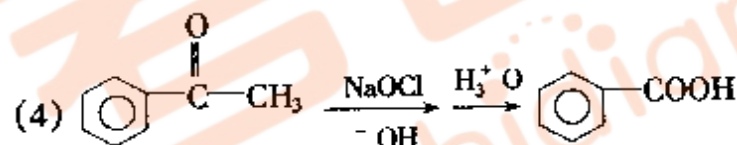
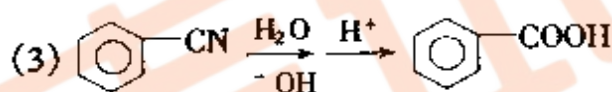
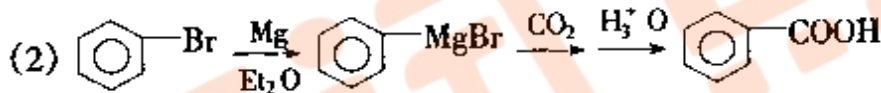
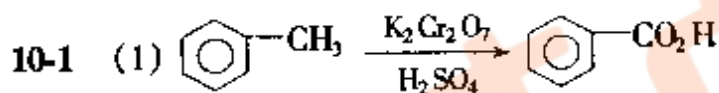
(1)某化合物 A($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$), 它的 IR 谱在 1740 cm^{-1} 、 1250 cm^{-1} 、 1060 cm^{-1} 处均有强吸收, 在 $>2950\text{ cm}^{-1}$ 范围无吸收。A 的 ^1H NMR 谱有两个单峰, 分别为 $\delta=3.4$ 和 $\delta=1.0$, 强度比为 1:3。写出 A 的结构。

(2)化合物 A($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$), 与碱不作用; 在稀酸中可水解生成 B($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) 和 C($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$); C 与金属钠作用可放出气体, 但 C 无碘反应; B 能进行银镜反应, B 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在 H_2SO_4 存在下反应生成化合物 D。D 与 Cl_2/p 作用后再水解得到化合物 E; E 在稀硫酸中加热得到化合物 F($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$); F 的同分异构体 G 可由化合物 C 氧化得到。写出 A、B、C、D、E、F、G 的结构式。

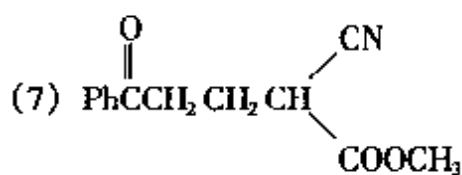
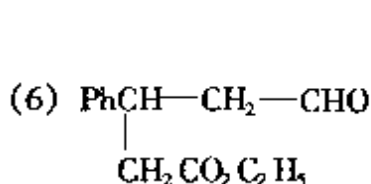
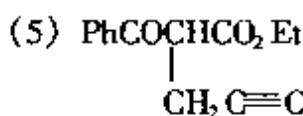
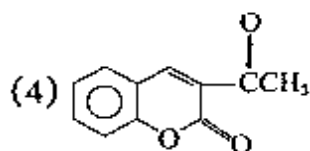
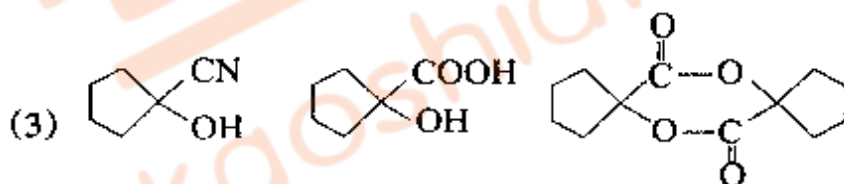
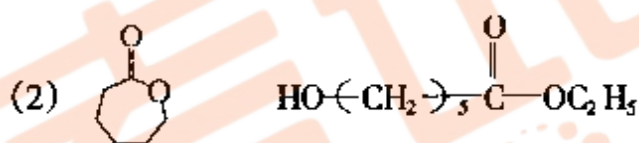
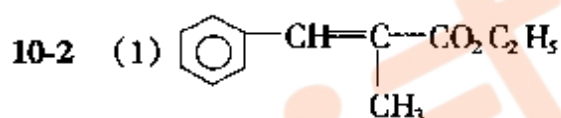
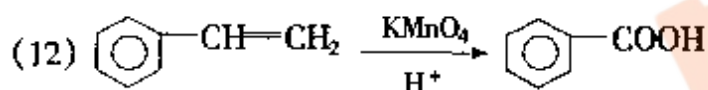
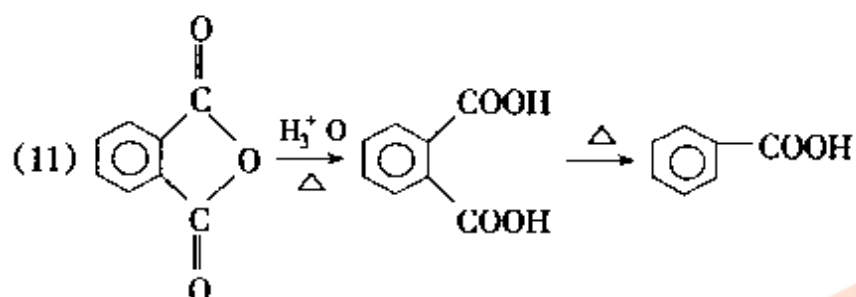
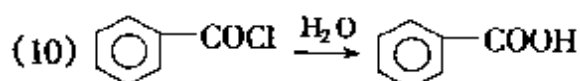
(3)化合物 A($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) 用 OsO_4 氧化得到饱和化合物 B($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$); B 用高

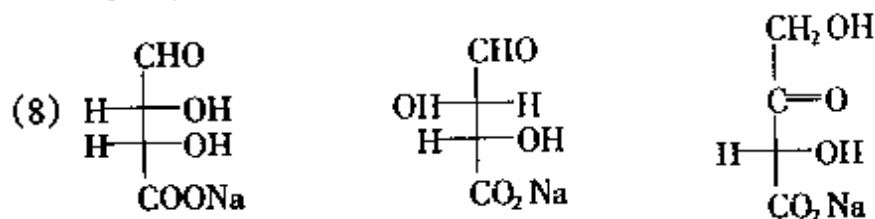
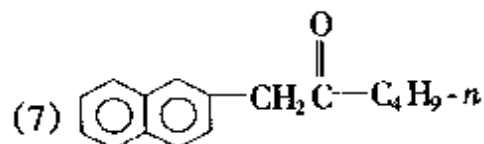
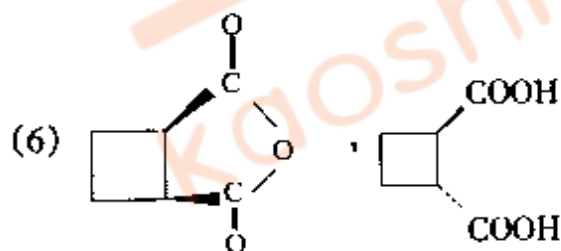
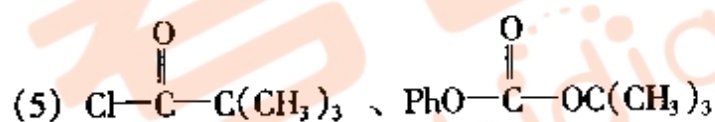
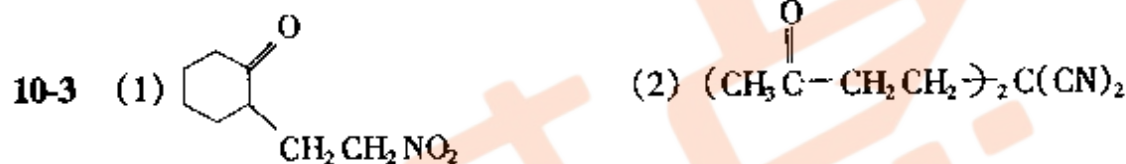
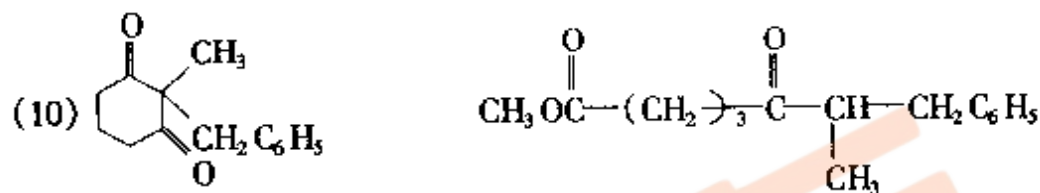
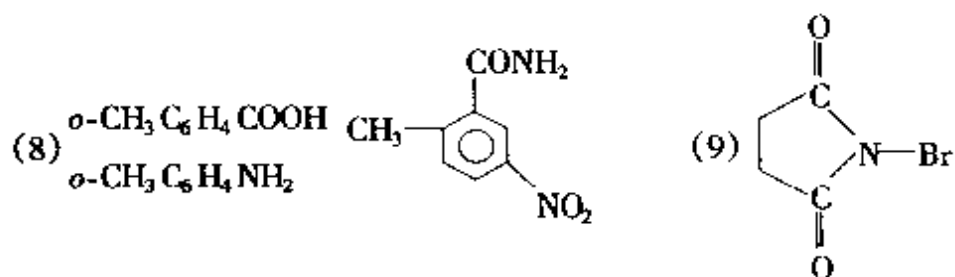
碘酸氧化得到一个酮 C (C_5H_8O)。B 与 20% 的 H_2SO_4 共热得到另一个酮 D ($C_{10}H_{16}O$)；D 在冰醋酸中与 Br_2 反应生成化合物 E ($C_{10}H_{15}OBr$)。E 与吡啶共沸得化合物 F ($C_{10}H_{14}O$)；F 与溴代丁二酰亚胺作用转变为化合物 G ($C_{10}H_{13}OBr$)；G 与吡啶共热则转变成化合物 H ($C_{10}H_{12}O$)。在温和条件下用铬酸处理 H 得到了产物 I ($C_8H_{10}O_5$)，缓慢加热 I 脱一分子 CO_2 后生成了 J ($C_7H_{10}O_3$)。J 有银镜反应，J 的银镜反应产物酸化后得化合物 K；K 再加热脱羧生成了环戊酸。用臭氧处理化合物 H，在 Zn 存在下水解，没有得到甲醛。试写出化合物 A ~ K 的结构式。

● 同步练习题参考答案 ●

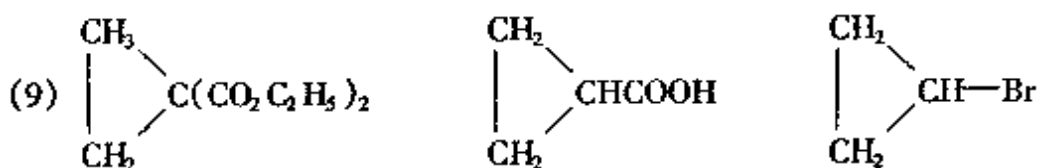
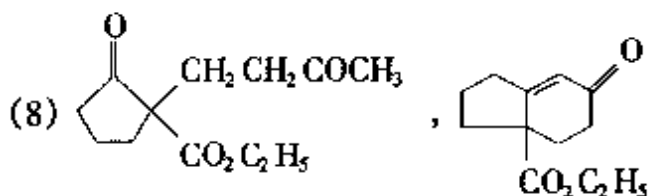
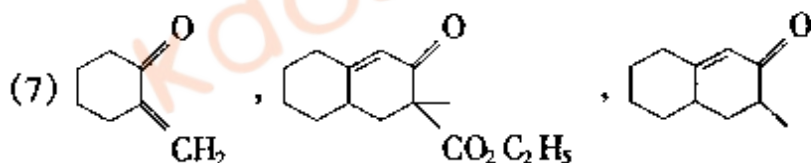
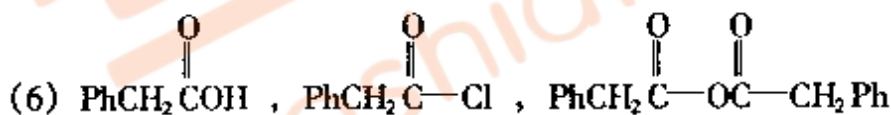
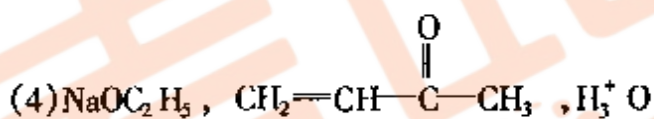
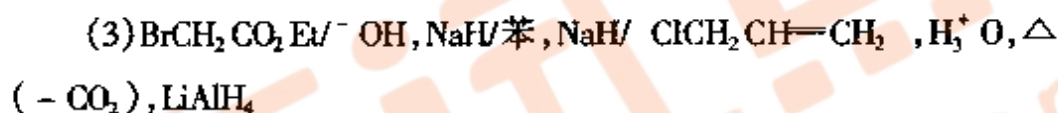
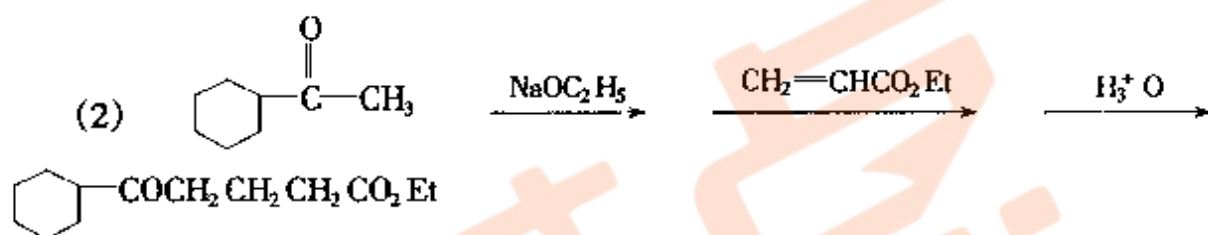
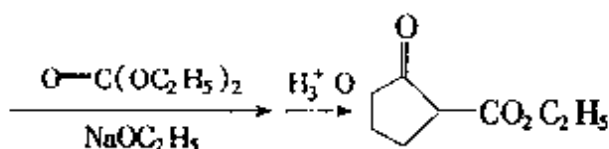
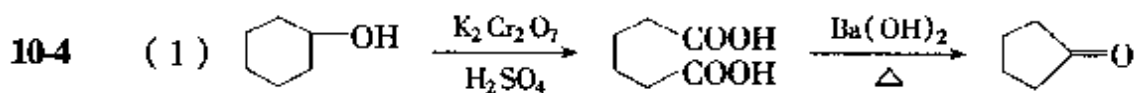
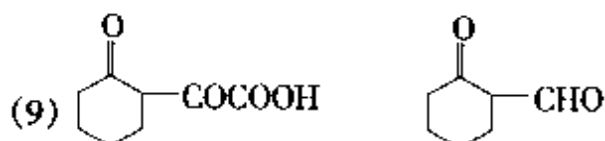


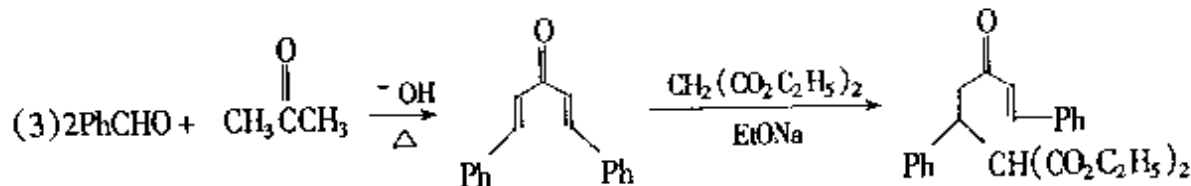
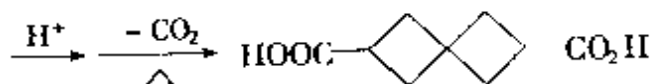
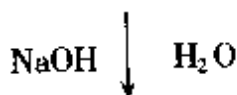
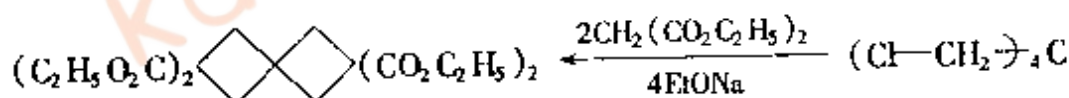
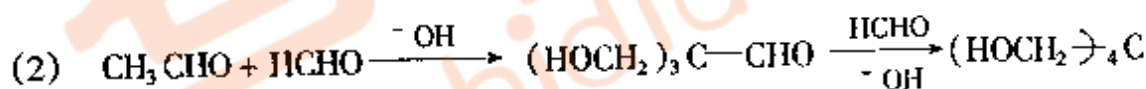
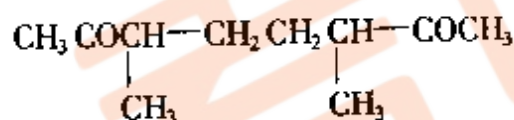
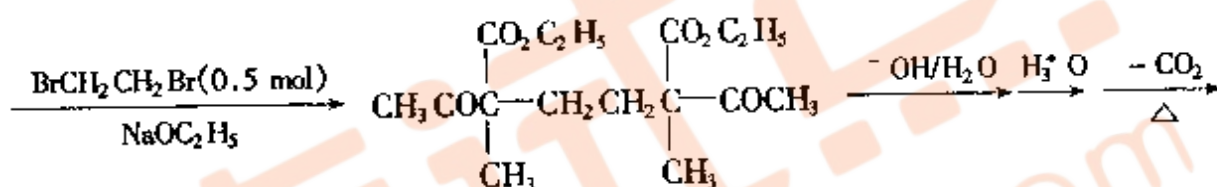
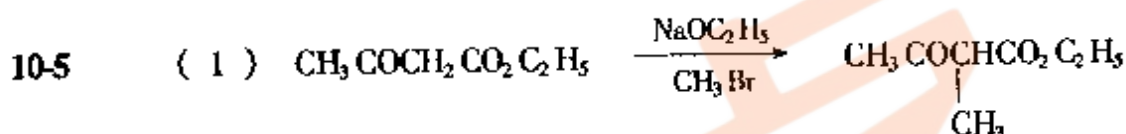
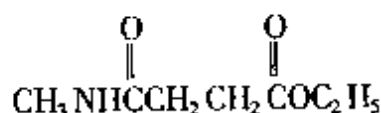
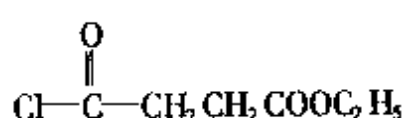
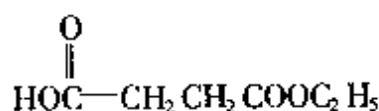
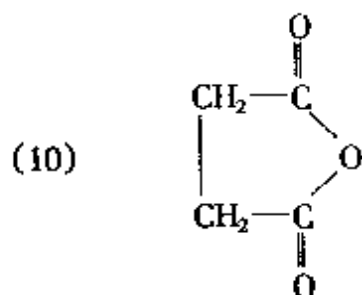
●有机化学学习指导及考研试题精解



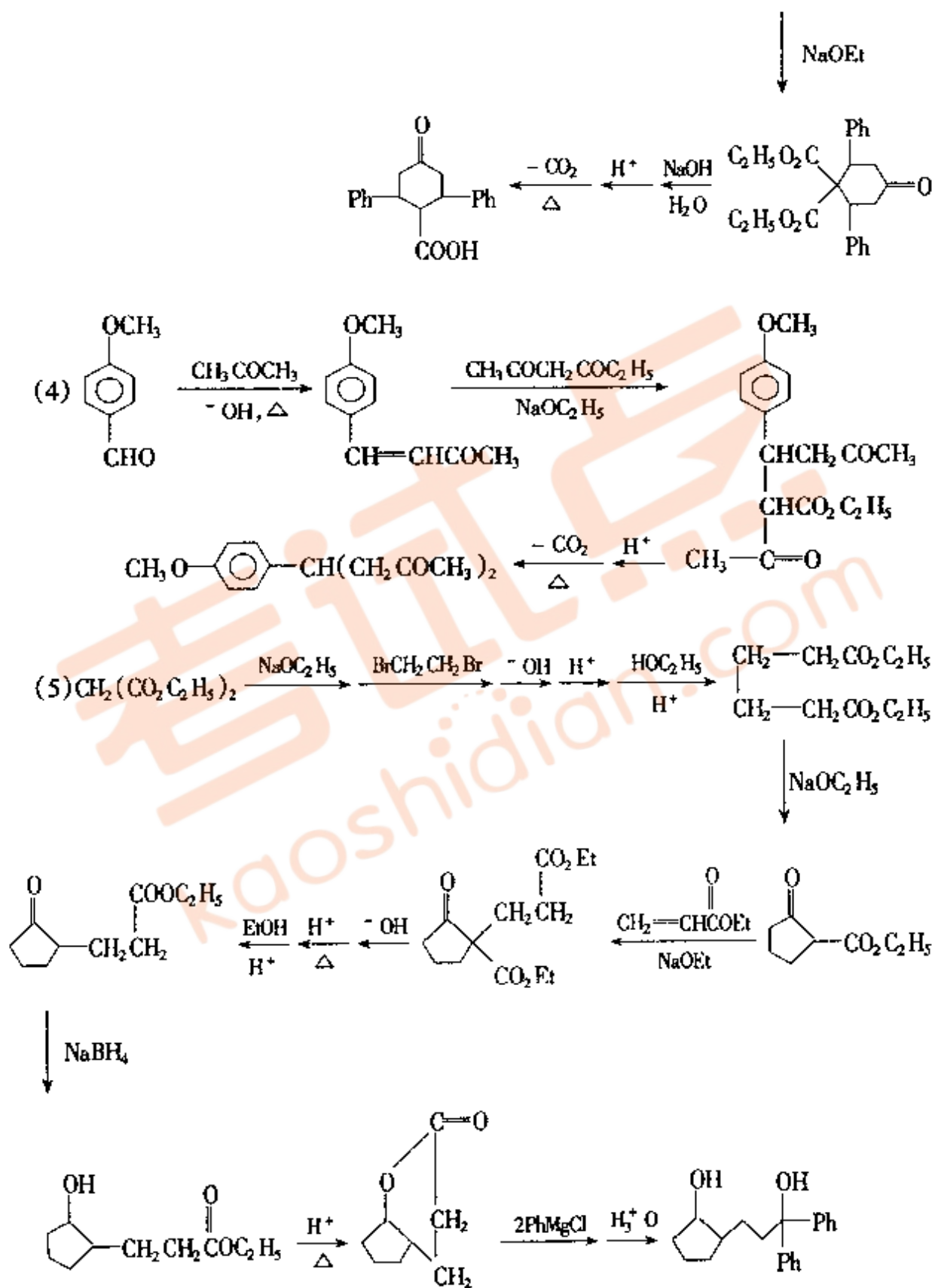


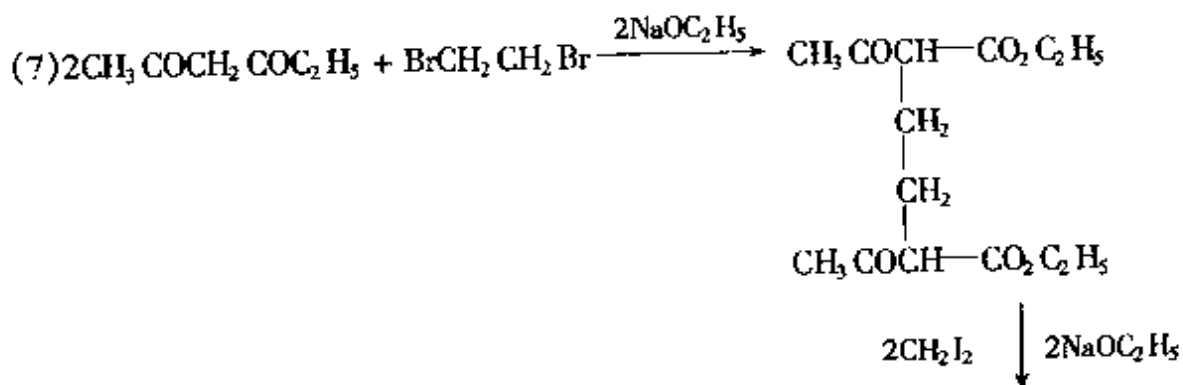
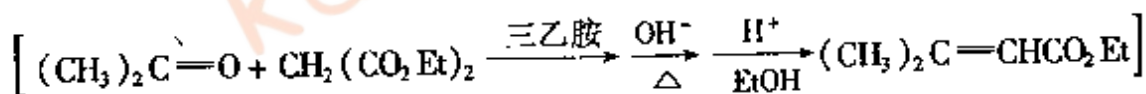
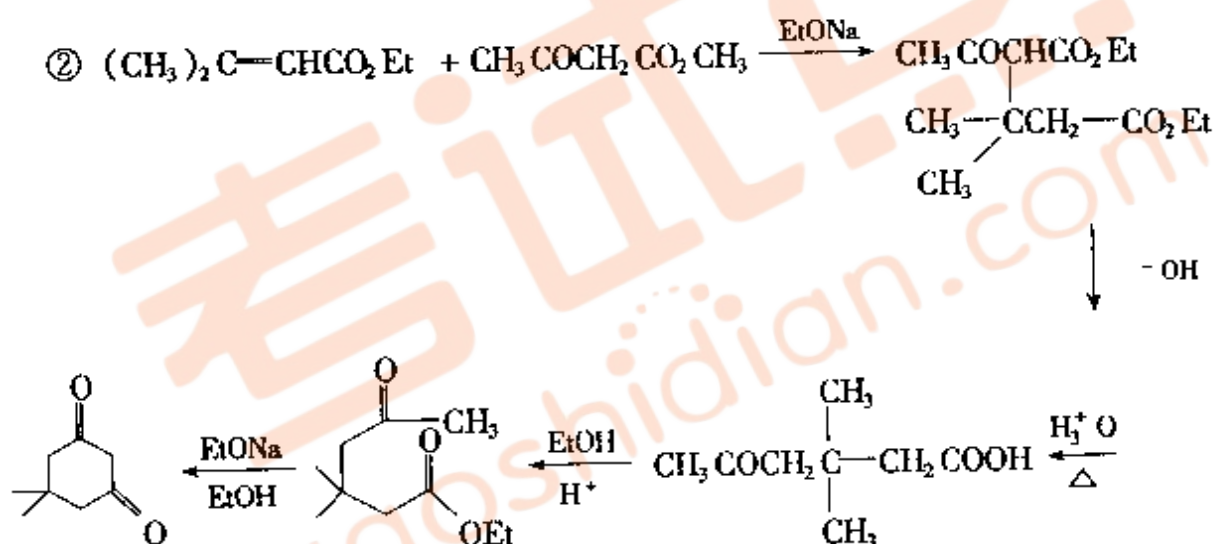
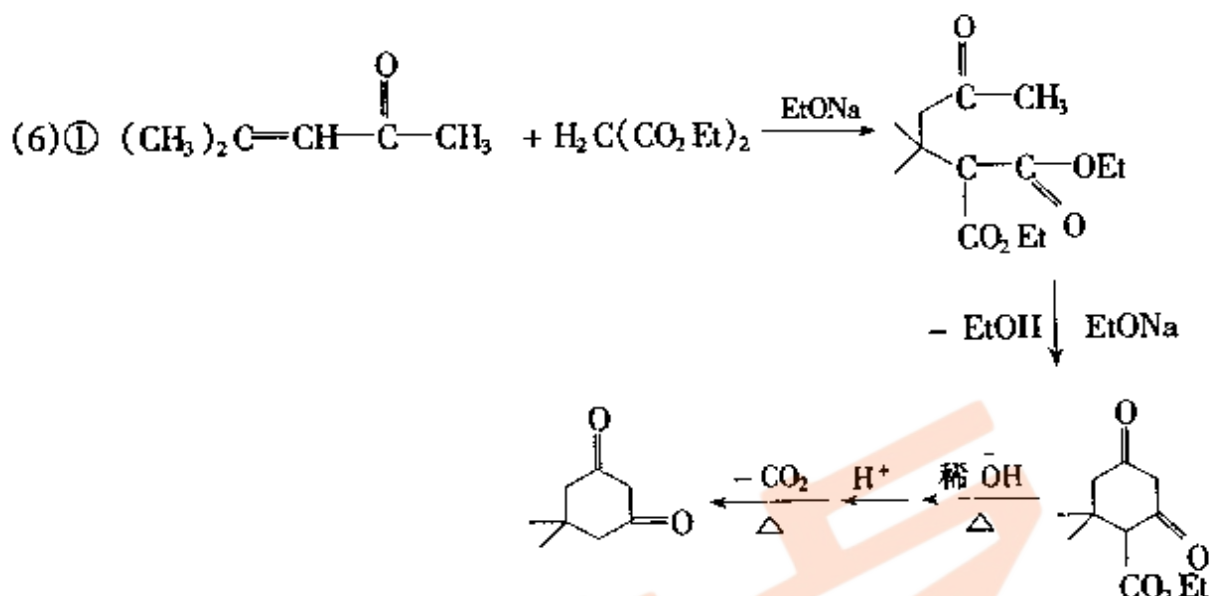
● 有机化学习指导及考研试题精解



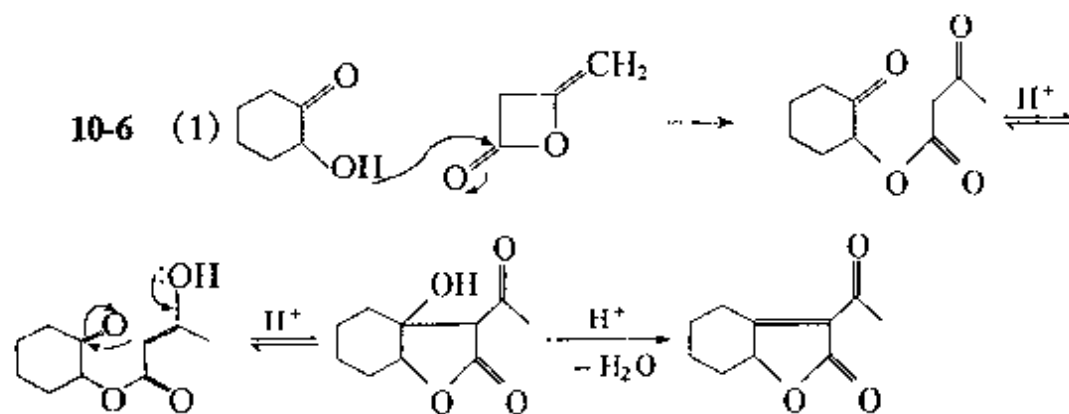
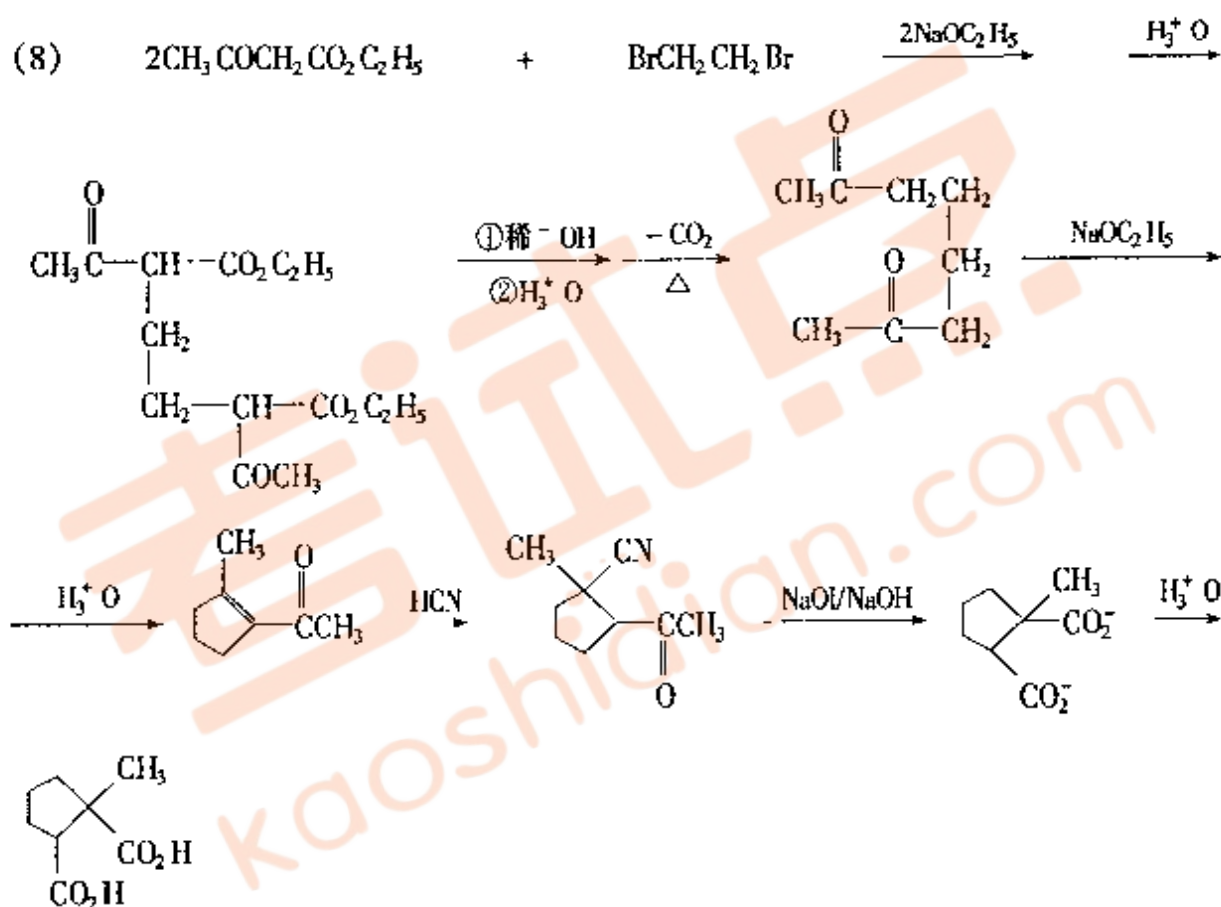
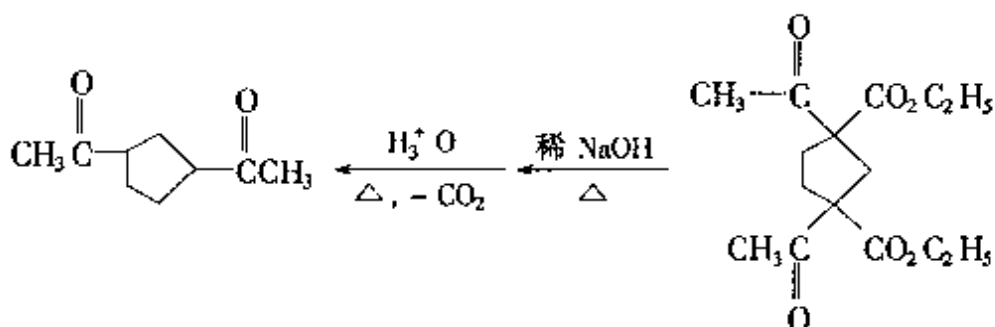


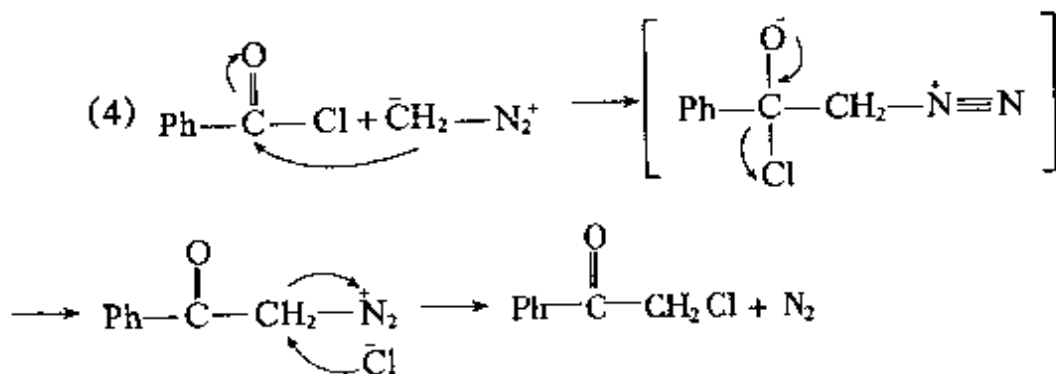
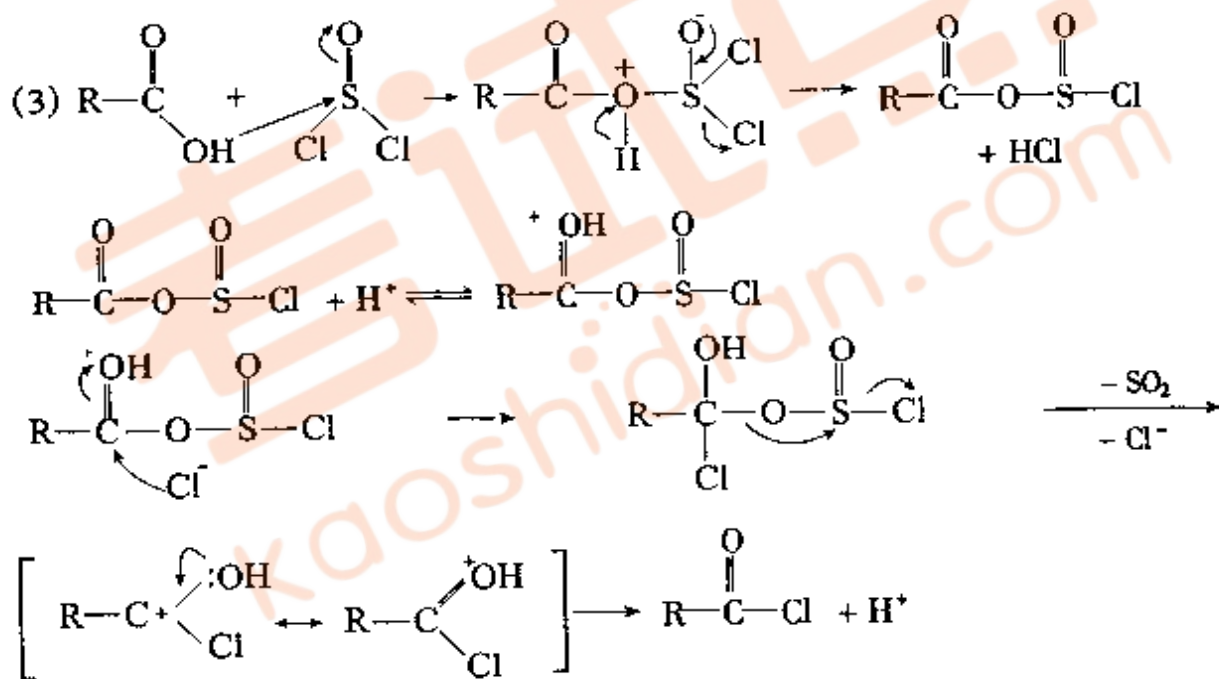
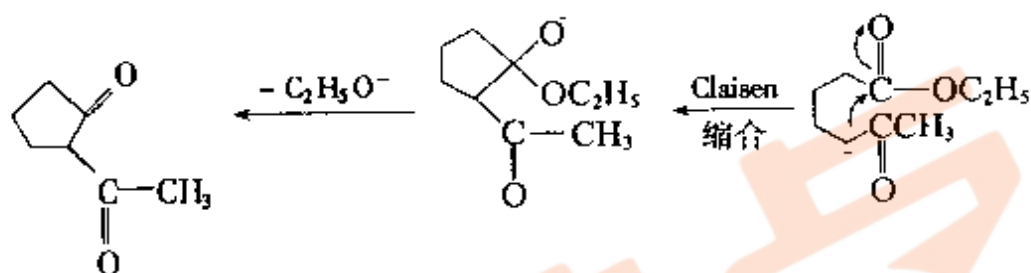
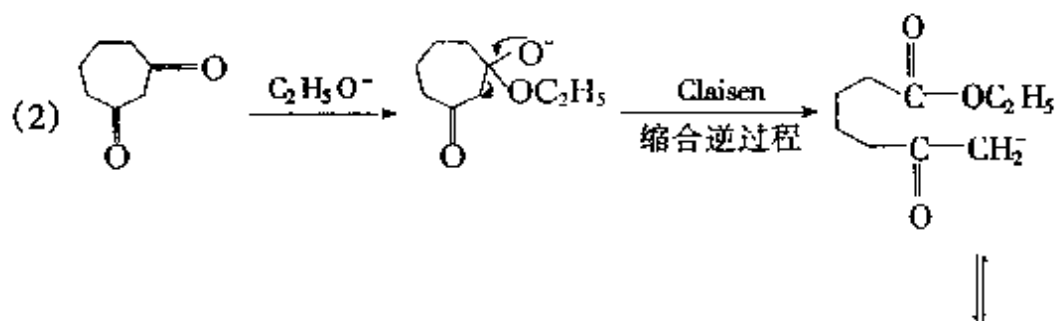
●有机化学习指导及考研试题精解



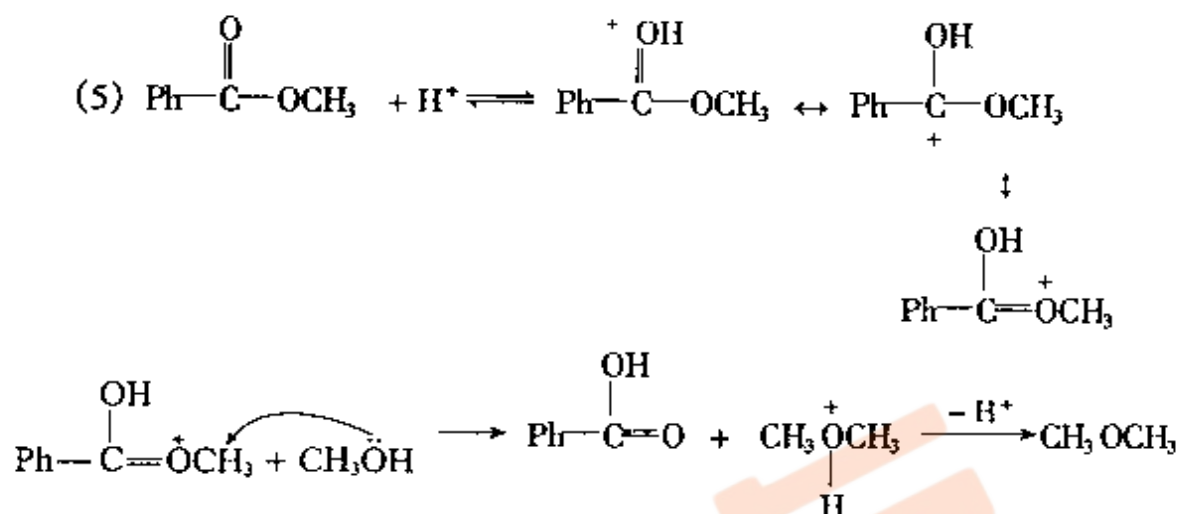


●有机化学习指导及考研试题精解





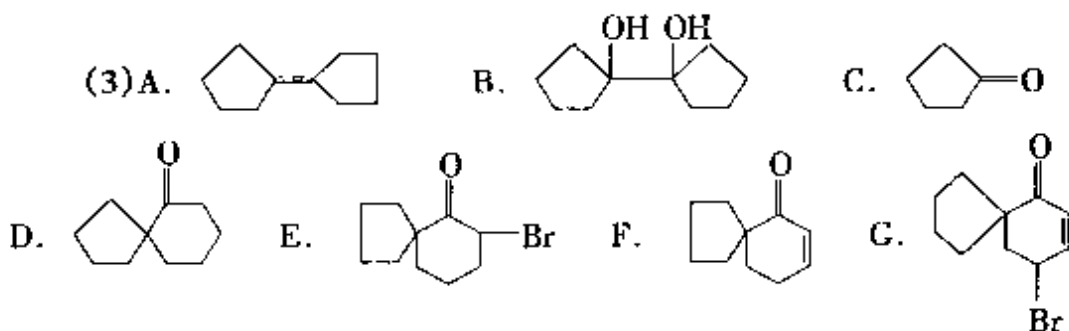
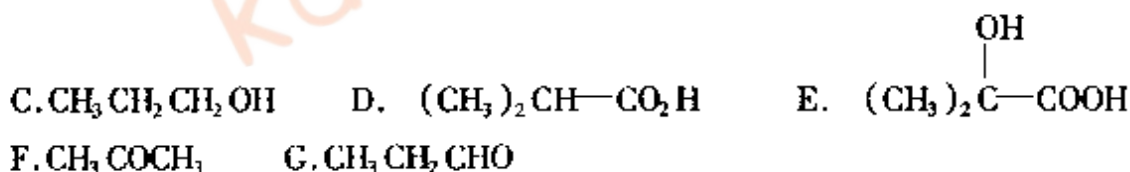
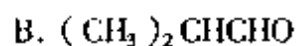
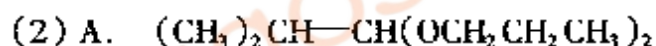
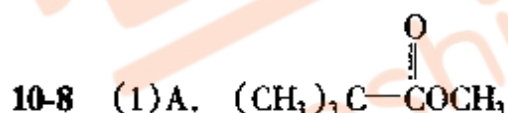
●有机化学习指导及考研试题精解

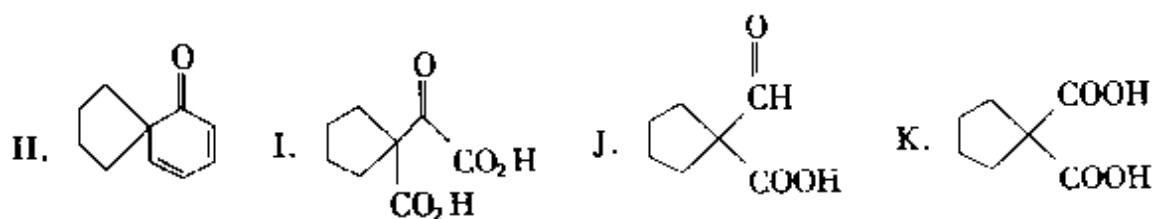


10-7 (1) $B > A > C > D$; (2) $B > A > D > C$; (3) $A > C > B$; (4) $D > A > C > B$

(5) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 酸性较 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 酸性强。在 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}^-$ 中不存在负电荷的 $p-\pi$ 离域体系, 所以 CH_3CO_3^- 较 CH_3CO_2^- 不稳定, 故 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 酸性较小。

(6) 在 H^+ 存在时, 内酯发生烷氧键断裂, 生成产物为 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; 在 $^- \text{OH}$ 存在时, 内酯发生酰氧键断裂, 生成产物为 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 。





第十一章 有机含氮化合物

● 主要知识点 ●

1. 胺类

(1) 胺的结构。

(2) 胺的物理性质。

(3) 胺的化学性质。

① 碱性。

② 氮上的烃基化、酰基化及 Hinsberg 反应。

③ 与 HNO_2 反应。

④ 芳环上的取代反应。

⑤ 氧化反应及 Cope 消去反应。

⑥ 季铵盐、季铵碱及 Hofmann 热消去反应。

(4) 胺的制法

① 硝基化合物还原。

② 卤代烃或醇的氨解。

③ 醛或酮的氨化还原。

④ 含 C—N 键化合物的还原。

⑤ 由羧酸衍生物制备：

a. 酰胺的 Hofmann 降级反应；

b. 柯蒂斯 (Curtius) 反应；

c. 施密特 (Schmidt) 反应；

⑥ 盖布瑞尔 (Gabriel) 合成法。

2. 重氮及偶氮化合物

- (1) 重氮盐的制备及结构;
- (2) 芳香重氮盐的性质及其应用。
- ① 取代反应
- ② 偶合反应
- (3) 重氮甲烷的反应。

3. 硝基化合物

- (1) 结构;
- (2) 物理性质;
- (3) 化学性质:
- ① α -氢的活性;
- ② 还原反应;
- ③ 硝基对苯环的影响。

4. 腈、异氰和异氰酸酯

- (1) 结构;
- (2) 性质。

● 重点内容概要 ●

一、胺 类

1. 胺的结构

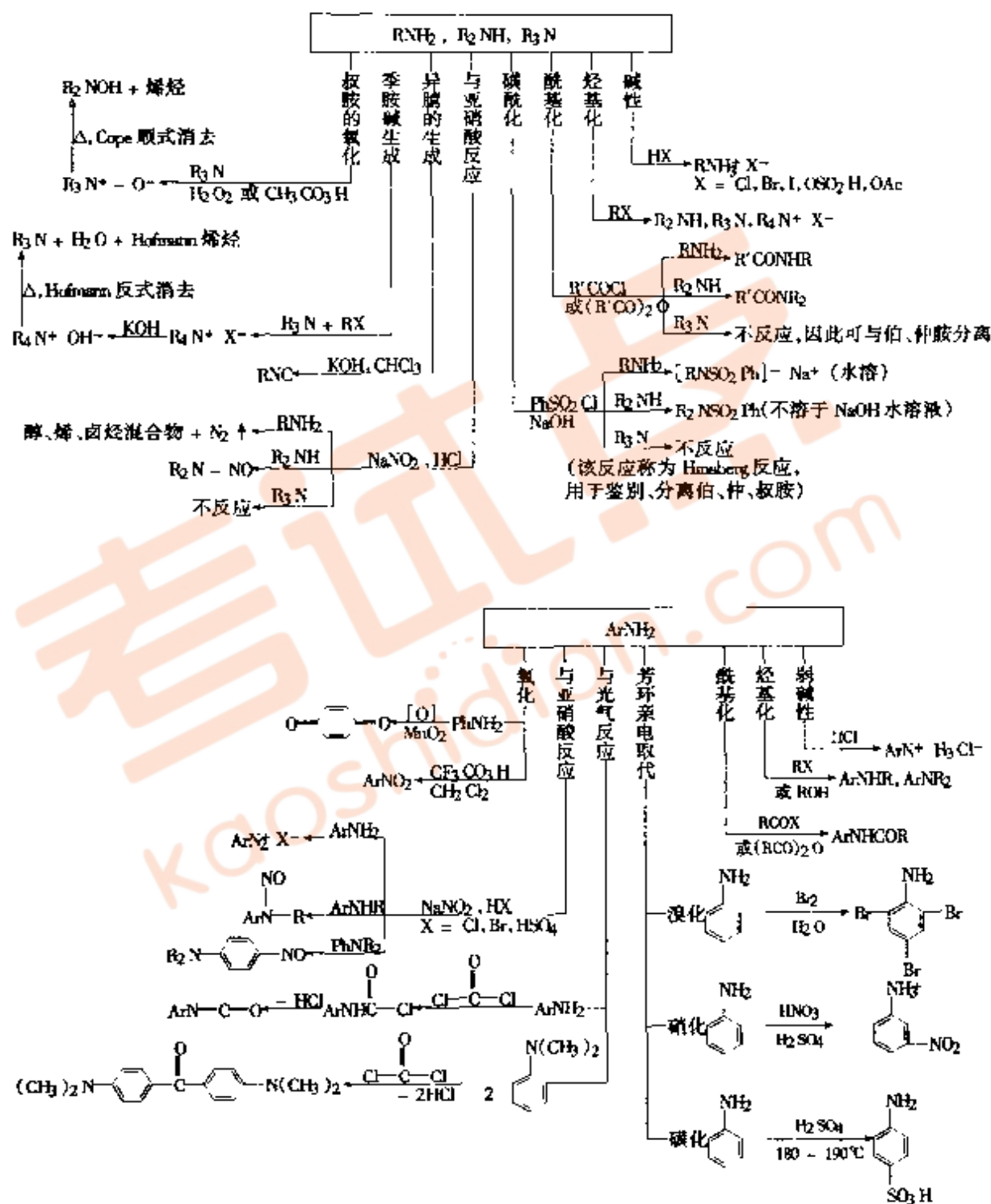
胺的结构与 NH_3 相似,氮原子为 sp^3 杂化,且具有棱锥形结构。氮原子上的未共用电子对单独占据一个 sp^3 杂化轨道。胺类可以根据氮原子上所连烃基的数目不同分为伯、仲、叔胺及季胺盐。

2. 胺的物理性质

除叔胺外,伯、仲胺均可形成分子间氢键,因此,相对分子质量相同的脂肪胺中,其沸点高低次序为 $1^\circ\text{胺} > 2^\circ\text{胺} > 3^\circ\text{胺}$,又因氮原子的电负性小于氧原子,所形成氢键的强度相对弱些,故其沸点低于相对分子质量相近的醇和羧酸。但伯、仲、叔胺都能与水形成氢键,所以,较低级胺均溶于水。

● 有机化学学习指导及考研试题精解

3. 胺的化学反应



(1) 胺的碱性

胺具有弱碱性,不能使酚酞变色。

胺类的碱性用 K_b 来表示:



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2][\text{H}_2\text{O}]}$$

一般脂肪胺 $\text{p}K_b = 3 \sim 5$,芳香胺的 $\text{p}K_b = 7 \sim 10$ 。多元胺的碱性大于一元胺。

由于结构不同,胺类的碱性有如下规律:

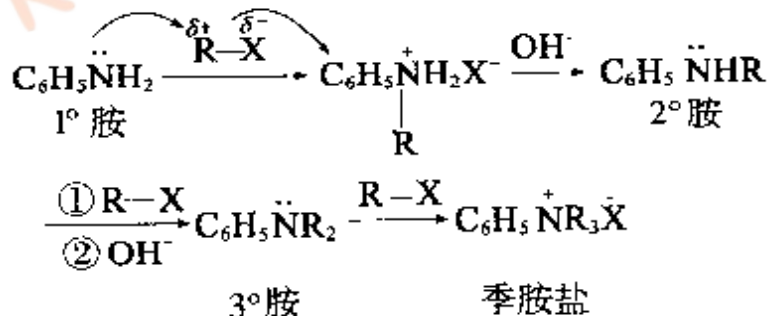
①对于脂肪族胺,在气相或非质子性溶剂中,通常是叔胺 > 仲胺 > 伯胺 > 氨(烷基的供电子性)。

②在水溶液中的碱性通常是仲胺 > 伯胺 > 叔胺 > 氨(溶剂化作用及空间效应综合影响的结果)。

③芳胺的碱性比脂肪族胺弱,且当氨基的对位有取代基时,其碱性主要体现了电子效应的影响,即连吸电子基时,使碱性下降;连有供电子基时,将使碱性增强。当取代基位于氨基的间位时,除少数基团外(如甲基等),一般使碱性减弱。至于取代基位于氨基的邻位时,则因情况较为复杂(如电子效应、空间效应、场效应、氢键等)对碱性将会有不同的影响。

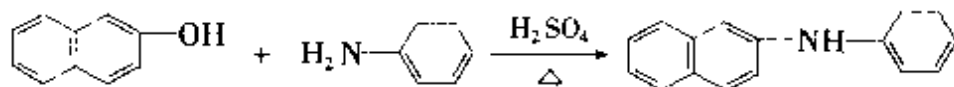
(2) 胺的烃基化和酰基化反应

① 烃基化反应



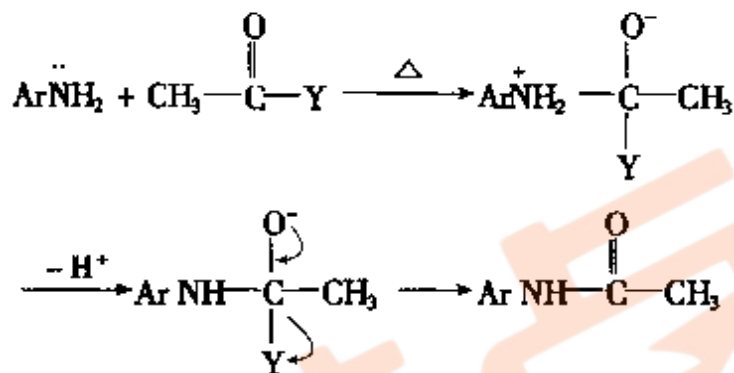
常用的烃基化试剂除 RX 外,还可以用 ROH , ArOH 等。如:

● 有机化学习指导及考研试题精解



② 酰基化反应

该反应为加成-消去反应机理：

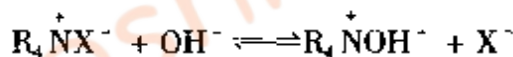


(Y = -Cl, -Br, -O-C(=O)-R 等)

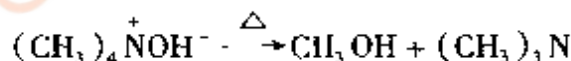
用途：可用于鉴定伯胺和仲胺；可用于将叔胺从各种胺的混合物中分离出来；保护氨基。

(3) Hofmann 热消去反应

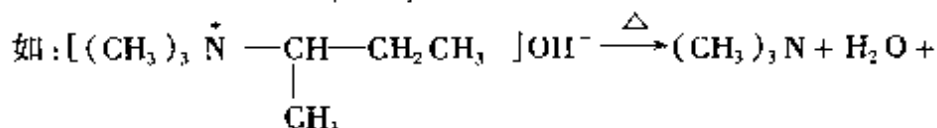
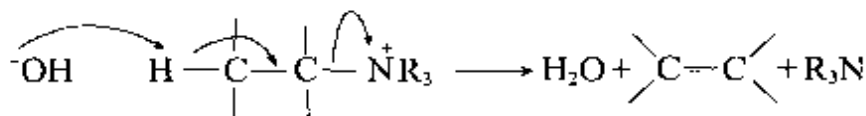
季胺碱受热分解生成叔胺和烯烃的反应称为 Hofmann 热消去反应。



① 不含 β -H 季胺碱热分解，生成醇和叔胺



② 含 β -H 的季胺碱加热分解，生成叔胺和烯烃，由于反应中间体为碳负离子（稳定性为 $^\cdot\text{CH}_3 > 1^\circ\text{R}^\cdot > 2^\circ\text{R}^\cdot > 3^\circ\text{R}^\cdot$ ），故主要生成双键上连有较少取代基的烯烃。

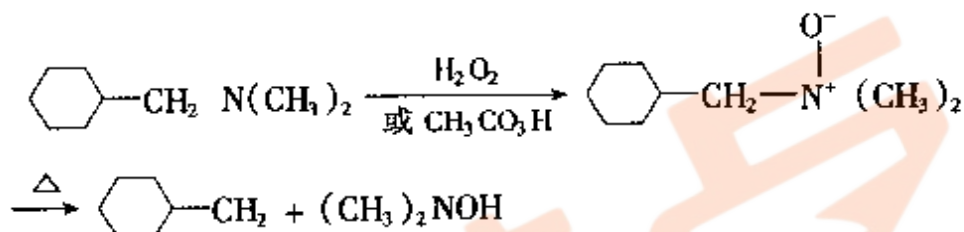




③ Hofmann 热消去反应为反式消除,生成 Hofmann 烯烃。

④ 利用过量的碘甲烷与胺作用生成季铵盐,再转化成季铵碱,最后热消去为烯烃及三甲胺的反应,称为 Hofmann 彻底甲基化反应,利用该反应可推测出原来胺的结构。

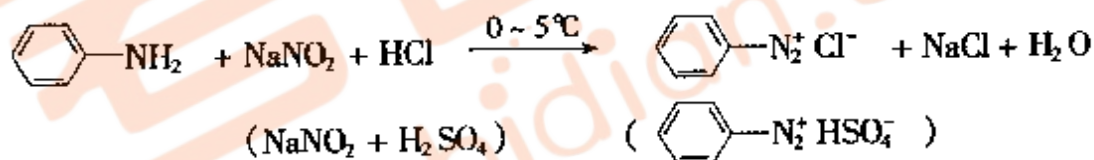
(4) 叔胺的氧化和 Cope 消去



Cope 消去为顺式消去。

二、重氮化合物

1. 重氮盐的制备



① 不能直接使用 HNO₂, 因为 HNO₂ 不稳定。

② 无机酸一般为 HCl 或 H₂SO₄, 应稍过量, 若酸不足, 生成的重氮盐可与未反应的苯胺发生偶合反应; 而酸过量些可使未反应的苯胺成盐, 抑制偶合反应的发生。

但亚硝酸不可过量, 因为它可使重氮盐分解。

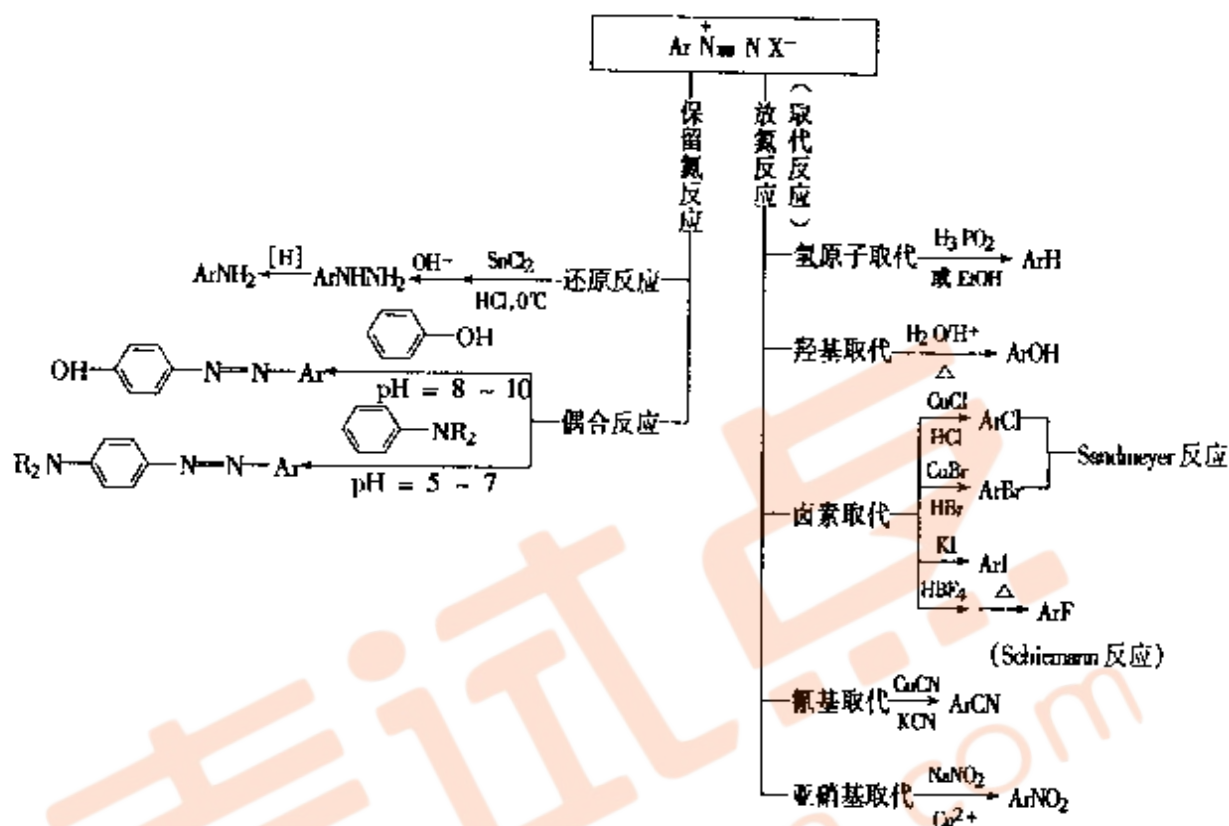
③ 反应须在低温(0~5℃)进行, 否则重氮盐不稳定, 容易分解。

④ 苯环上连吸电子基的重氮盐稳定, 如 NO₂-C₆H₄-N₂⁺Cl⁻ 可以在 40~60℃ 时制备。

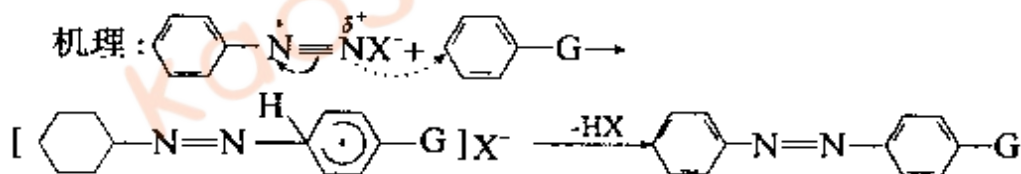
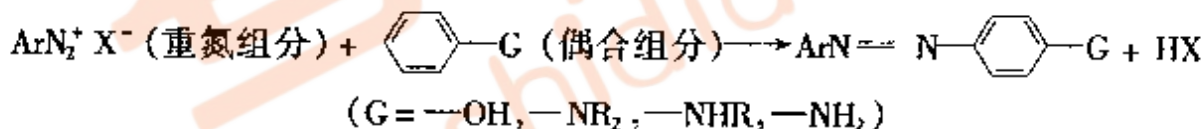
⑤ 干燥的重氮盐不稳定而分解(放 N₂), 因此重氮盐的制备及使用都要保持在低温的酸性介质中。

●有机化学学习指导及考研试题精解

2. 重氮盐的性质



(1) 偶合反应



该反应机理为芳环的亲电取代反应机理。

①由于重氮盐是较弱的亲电试剂,所以只能和像酚、芳胺这类活性较高的化合物发生偶合反应。

②重氮组分的芳环上,连有吸电子基时,亲电能力增加,偶合组分的芳环上连供电子基时,有利于亲电试剂进攻。

③与酚偶合的最佳条件 pH = 8 ~ 10,与芳胺偶合的最佳条件 pH = 5 ~ 7。

(2) 取代反应

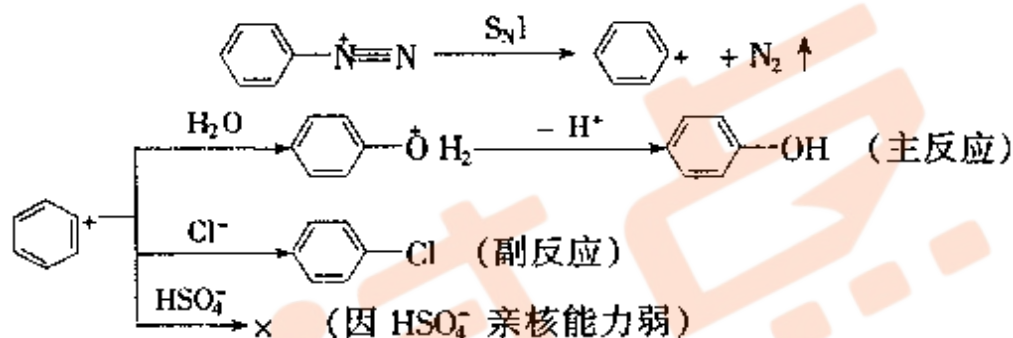
第十一章 有机含氮化合物

重氮盐上的 $-\text{N}_2^+ \text{X}^-$ 基团可被 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{CN}$ 等原子或原子团取代,同时放出氮气,故称为取代反应。

当被羟基取代时,应注意下列问题:

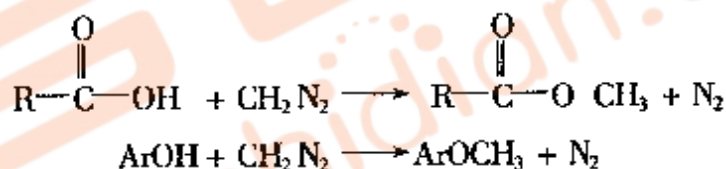
①该反应在酸性条件下进行,其目的在于防止生成的酚与未反应的重氮盐发生偶合反应。

②该反应使用重氮硫酸盐,而不使用重氮盐酸盐。因为使用重氮盐酸盐除生成酚外,会有副产物氯苯类化合物生成:

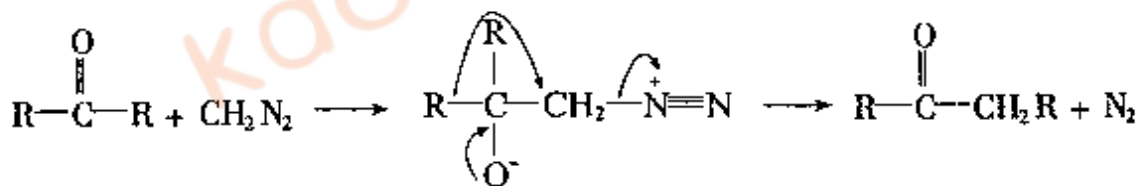


3. 重氮甲烷的反应

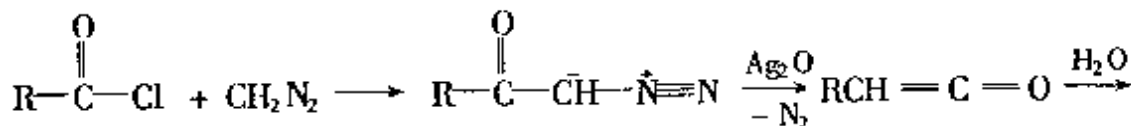
(1)与含活泼氢化合物的反应——甲基化反应



(2)与醛、酮反应



(3)Wolff 重排和 Arndt - Eistert 反应

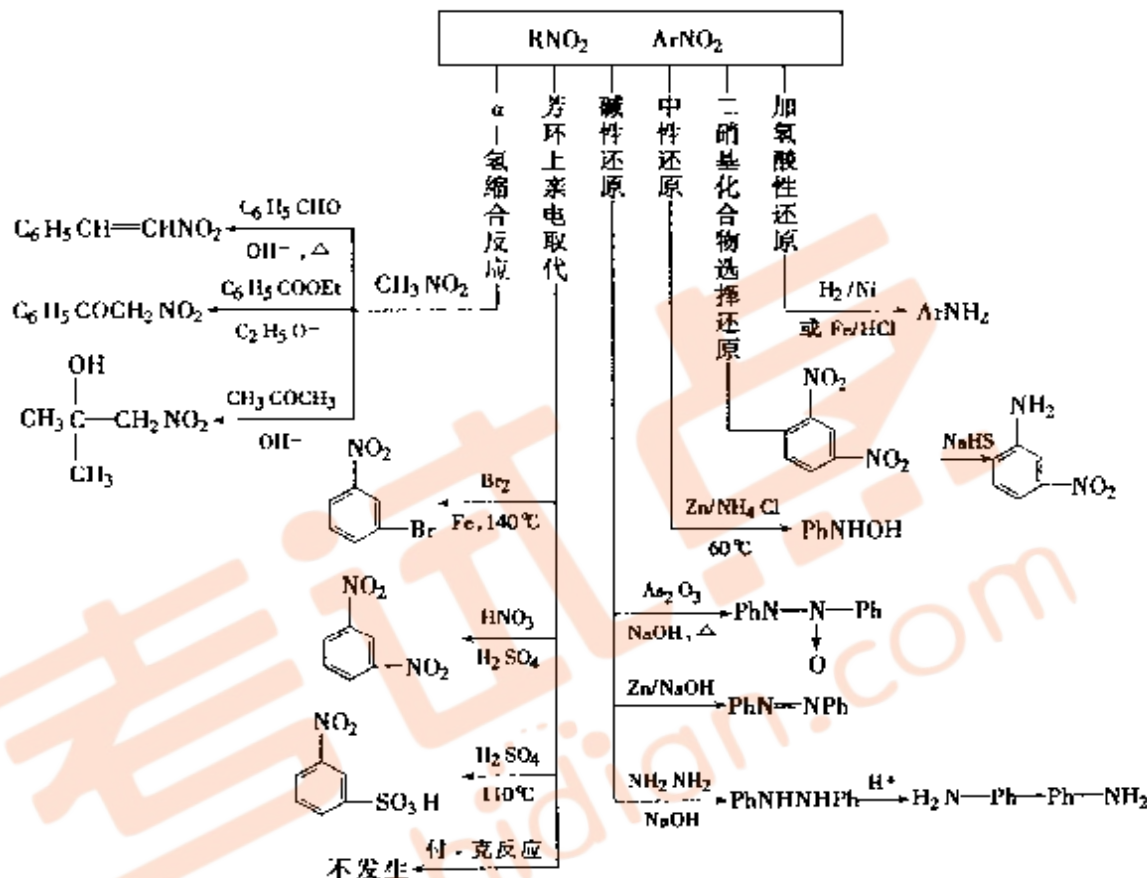


RCH_2COOH

● 有机化学学习指导及考研试题精解

三、硝基化合物

1. 硝基化合物的性质



2. 硝基对苯环的影响

- (1) 硝基钝化苯环, 不易发生亲电取代反应如付-克反应。
- (2) 硝基使苯环上的卤原子容易进行亲核取代反应。
- (3) 硝基的存在使酚羟基的酸性增强。

四、腈、异氰和异氰酸酯

1. 腈类(RCN 、 $ArCN$)

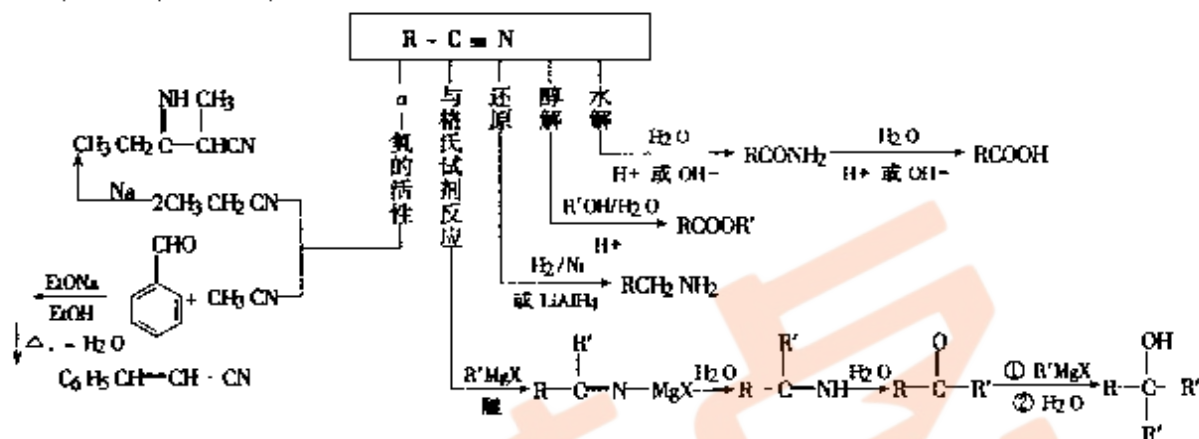
(1) 腈的结构

氰基是强极性基团, 其吸电子作用仅次于硝基, 这是由于氰基中的氮原子是 sp 杂化状态, 它以 sp 杂化轨道与碳原子的一个 sp 轨道重叠形成 σ 键, 另以两个 p 轨道与碳原子的两个 p 轨道形成两个互相垂直的 π 键, sp 杂化的

第十一章 有机含氮化合物

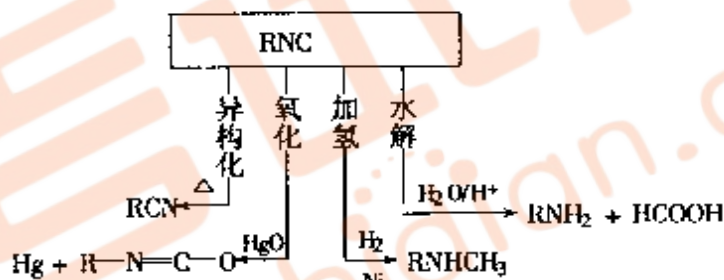
氮原子的电负性很大(4.67), π 键容易极化, 腈类的分子极性较大, 它们的沸点比相应的相对分子质量相近的烃、醚、醛、酮、胺均高, 而与醇相近, 较羧酸低。

(2) 腈的化学性质

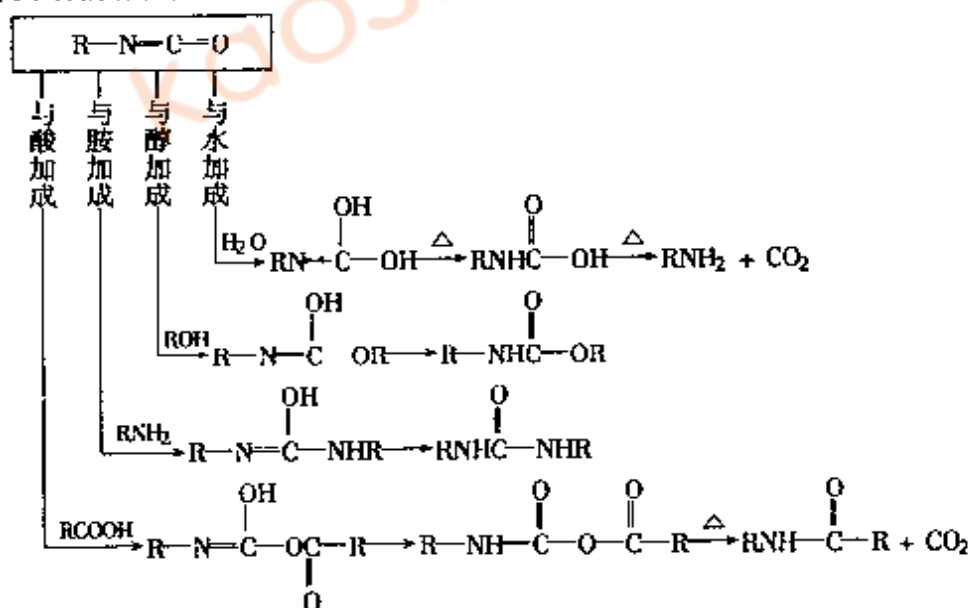


2. 异氰和异氰酸酯

(1) 异氰(R-N=C:)的性质



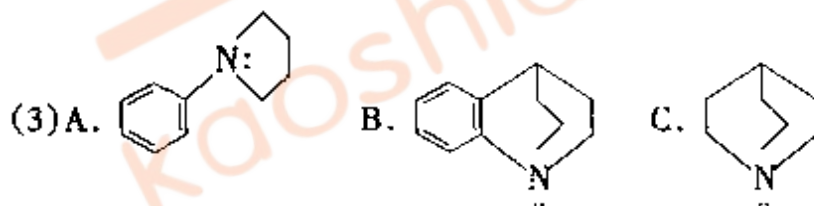
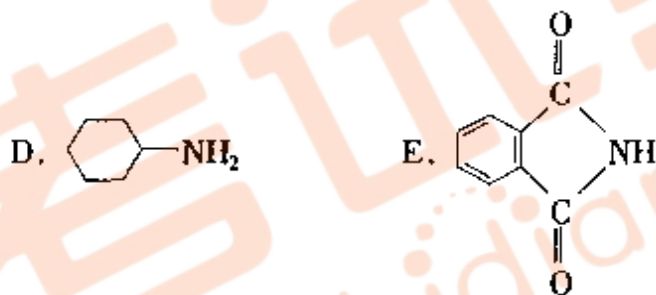
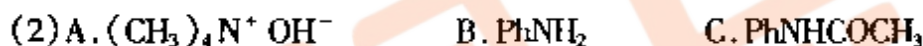
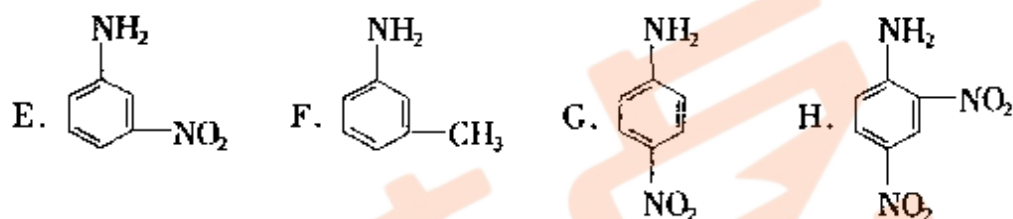
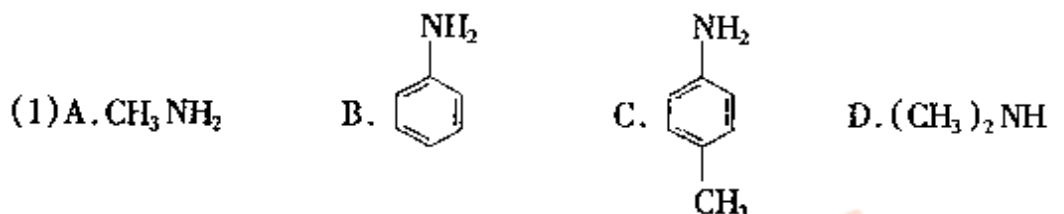
(2) 异氰酸酯(R-N=C=O)的性质



●有机化学学习指导及考研试题精解

● 典型例题 ●

【例 1】 比较下列各组化合物的碱性强弱,并从结构上予以解释。



解析 有机含氮化合物的碱性强弱一般从氮原子上的电子云密度大小及空间位阻考虑或看其是否容易与质子结合成键来判断。也可以由其共轭酸的酸性强弱判断。

(1) 化合物 A、D 为脂肪族胺,其碱性比芳胺强,且 D 为 2° 胺,故碱性 $\text{D} > \text{A} > \text{芳胺}$;芳胺 C、F 连有供电子的甲基,且 C 中甲基在氨基对位,且有 +I 和 +C 效应, D 中甲基位于氨基间位,只有 +I 效应,故碱性为 $\text{C} > \text{F} > \text{B}$;芳胺 E、G、H 中均含有吸电子基,降低了氮原子上的电子云密度,使碱性减弱,其中 H

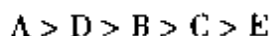
中连两个吸电子基, G 中 $-\text{NO}_2$ 在氨基对位具有 $-I$ 、 $-C$ 效应, E 中 $-\text{NO}_2$ 在氨基间位, 只有 $-I$ 效应, 故其碱性强弱次序为 $B > G > E > H$ 。

综上所述(1)中各化合物的碱性强弱次序为



(2) 季铵碱在水溶液中完全电离, 其碱性与 NaOH 相当; 由于酰胺或酰亚胺分子中与氮原子相连的羰基可将氮上电子云向氧原子上离域, 导致氮原子上的电子云密度下降。因此, 碱性减弱。

故(2)中各化合物的碱性强弱次序为



(3) 化合物 C 中氮原子上未共用电子对没有和苯环的离域作用。B 中氮原子上未共用电子对有可能离域到苯环上, 但由于刚性结构比较难离域, 化合物 A 中氮原子的未共用电子对可以离域到苯环上, 降低了氮原子的电子云密度。故其碱性强弱次序为

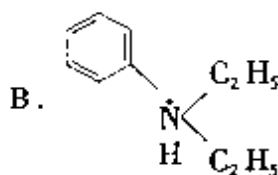
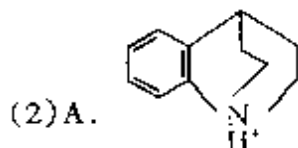
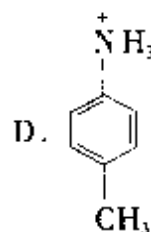
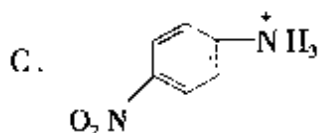
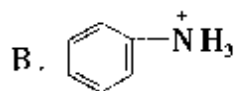
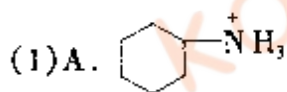


(4) 带有未共用电子对的氮原子杂化轨道中 s 成分越多, 对电子对的束缚越紧, 使其不易与质子结合, 碱性越弱。

CH_3CN 中的 N 原子上未共用电子对占 sp 杂化轨道, s 成分最多, 碱性最弱; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{NCH}_3$ 中 N 原子为 sp^2 杂化, s 成分居中, CH_3NH_2 中的 N 原子为 sp^3 杂化, s 成分最少, 碱性最强, 故碱性强弱次序为

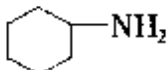

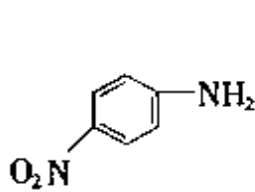
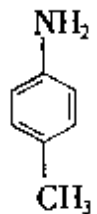


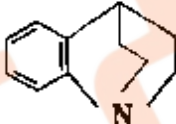
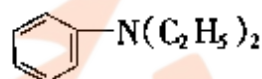
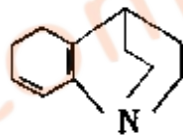
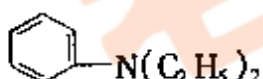
【例 2】 比较下列两组化合物的酸性大小。



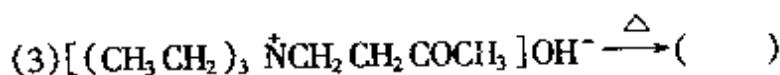
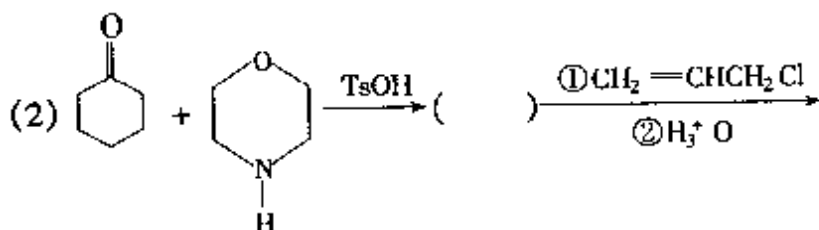
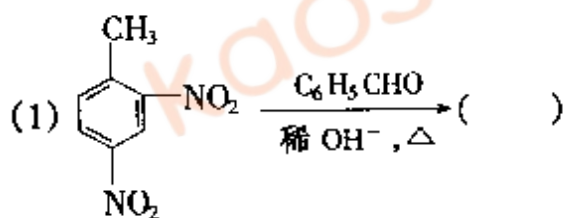
●有机化学学习指导及考研试题精解

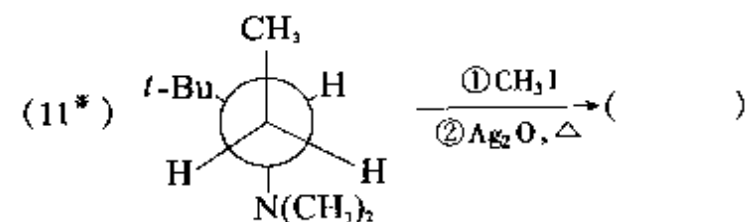
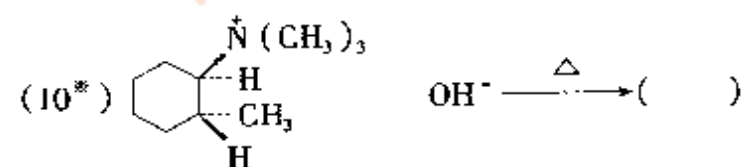
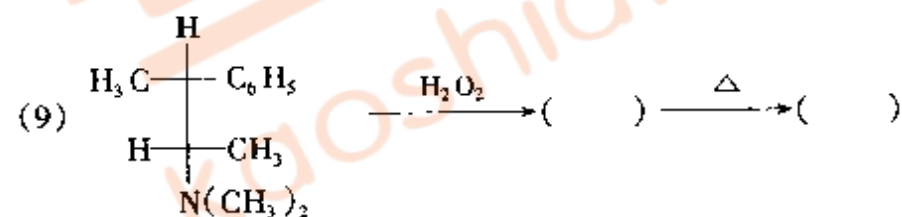
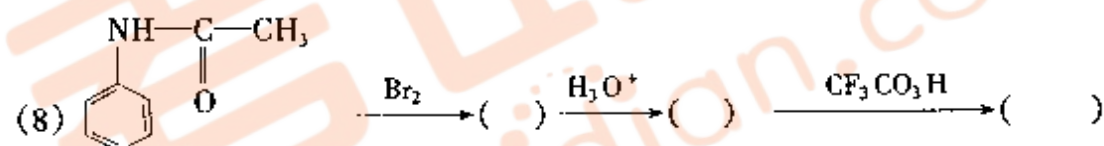
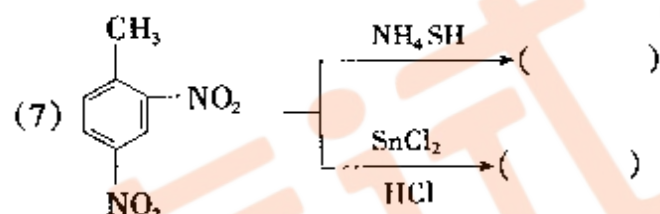
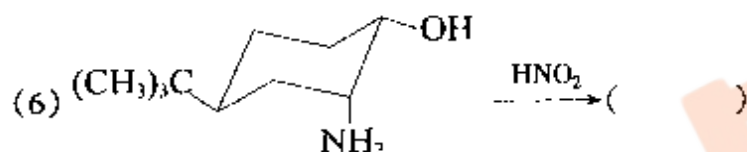
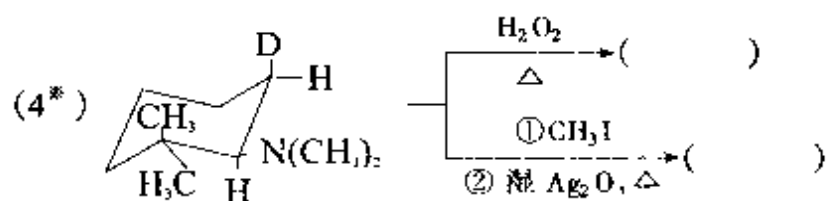
解析 (1)比较化合物酸性强弱,可由对应的共轭碱的碱性强弱比较,共轭碱的碱性越强,其共轭酸的酸性越弱,反之亦然。

化合物 A、B、C、D 的共轭碱分别为 A'、、B'、、C'、、D'、, 其碱性强弱次序为 $A' > D' > B' > C'$, 故共轭酸强弱次序为 $C > B > D > A$ 。

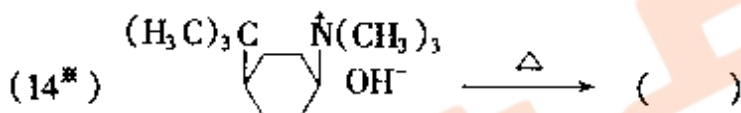
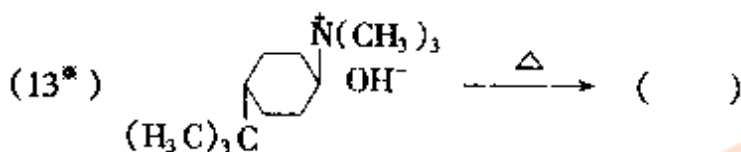
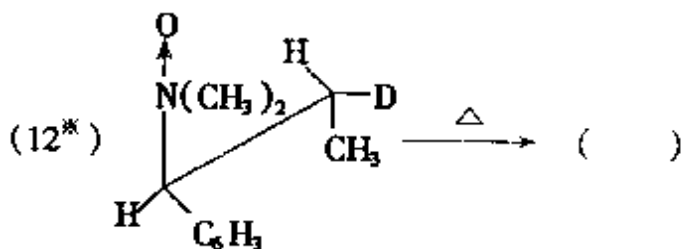
(2)化合物 A、B 的共轭碱分别为  及  ,前者由于环的刚性,使氮原子上未共用电子对不能与苯环中大 π 键电子形成共轭体系,其结构近似于脂肪族叔胺、因此共轭碱的碱性为  $>$  。故其共轭酸的酸性强弱为 $B > A$ 。

【例 3】完成下列反应(有※标注的,写出构型式)。

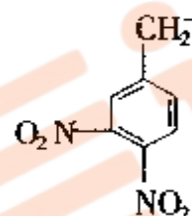




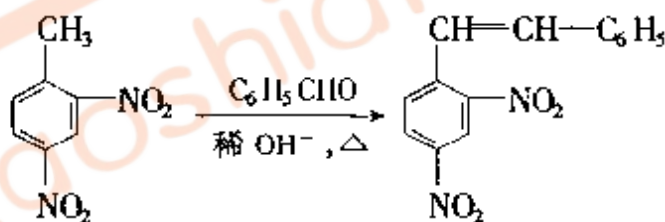
●有机化学习指导及考研试题精解



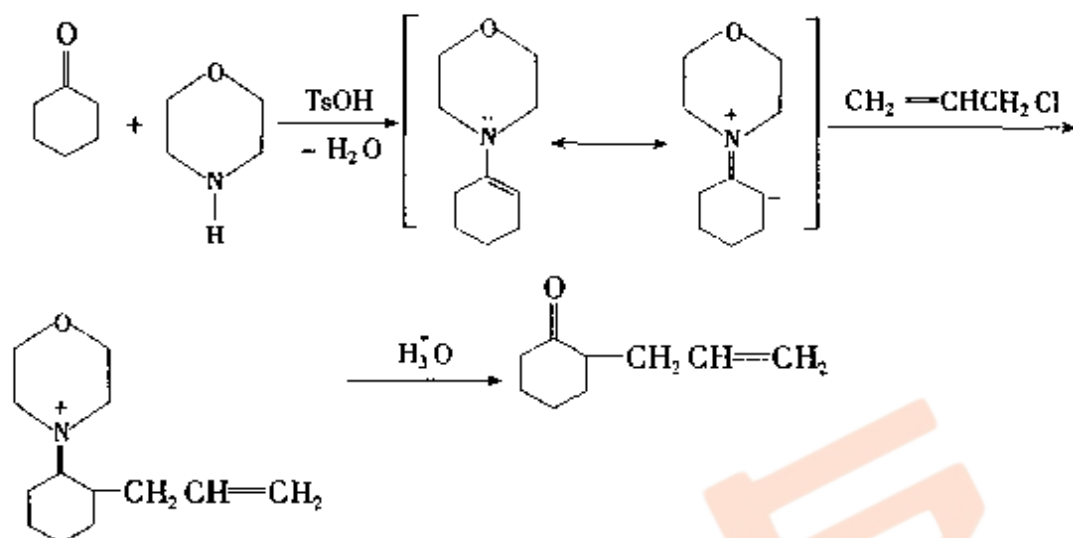
解析 (1)由于 $-\text{NO}_2$ 的吸电子作用,使 $-\text{CH}_2$ 上的氢较为活泼,在碱的

作用下,形成 ,该碳负离子进攻 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 中的羰基,发生了类

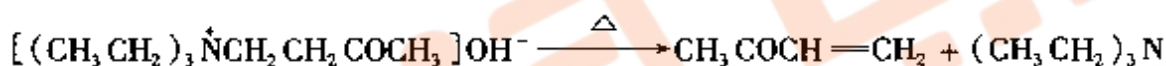
似于羟醛缩合的反应。即:



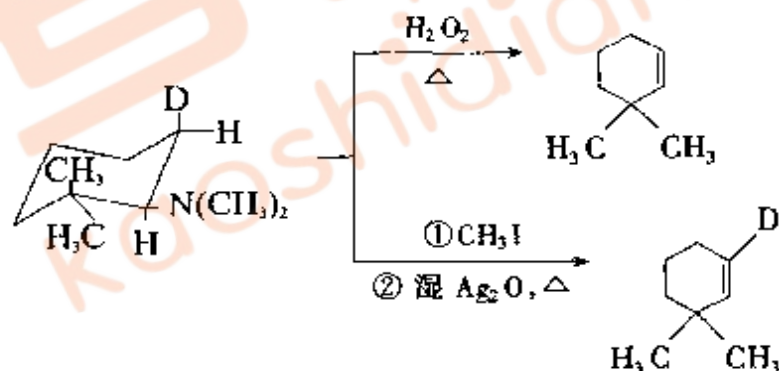
(2)醛、酮与仲胺加成得到烯胺,而后烯胺可以与卤烃、 α -卤代酮、酰卤、 α 、 β -不饱和羰基化合物等发生亲核加成反应,产物水解后将得到 α -位取代的醛或酮。为什么对醛酮的 α 位进行烃基化等反应时,要经过烯胺,然后再烃基化呢? 因为醛酮的 α -H 的酸性较弱,需在强碱 NaOH 或 RONa 作用下,才能夺取 α -H 生成烯醇负离子,然后再烃基化,但这样一方面强碱容易对 $\text{R}-\text{X}$ 直接作用,使烃化产率下降,另一方面强碱也易使醛酮发生 Aldol 缩合反应,因此通过烯胺不仅使相应碳原子上的电子云密度高,有较强的亲核性,而且还抑制了副反应的发生。即:



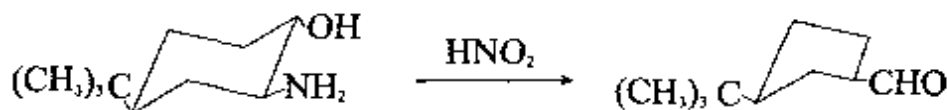
(3) 季胺碱在加热时, 发生 Hofmann 消去生成烯烃, 该化合物中有多个 β -H, 由于与 $-\text{CO}-$ 相连的碳原子上的 β -H 酸性较强, 更易离去, 即



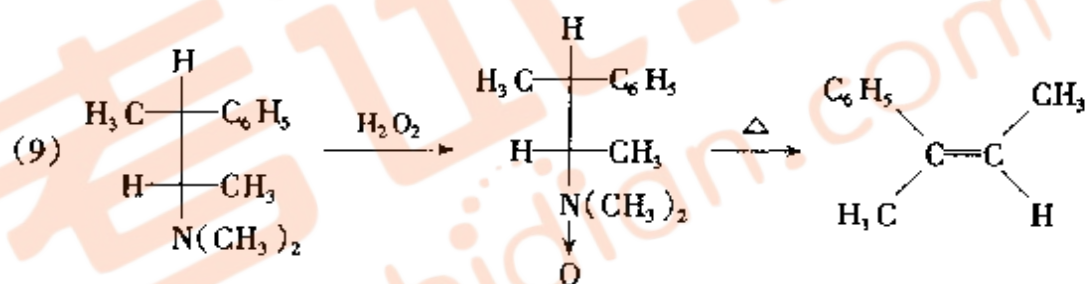
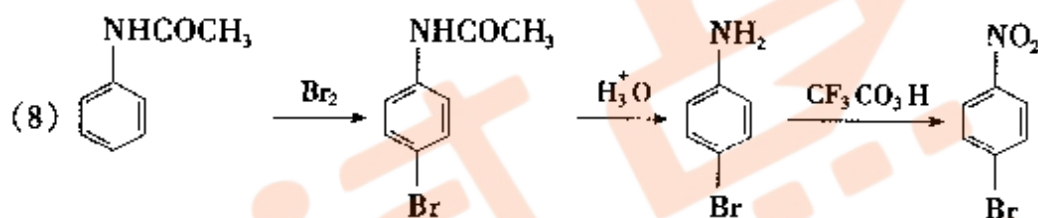
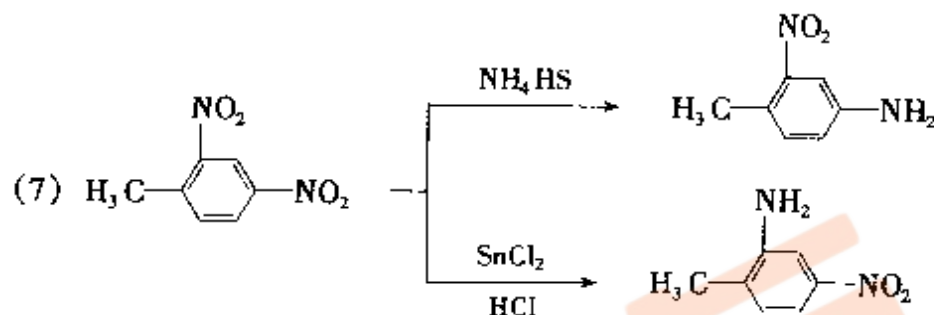
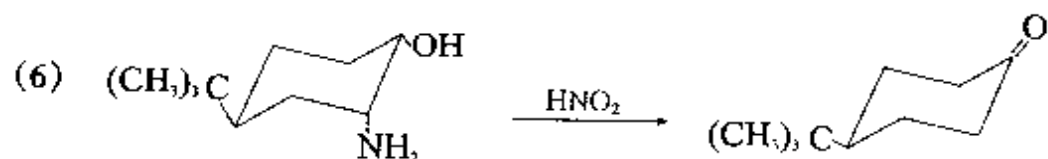
(4) 叔胺在 H_2O_2 作用下生成叔胺氧化物。后者在加热条件下与 β -氢发生顺式消去反应, 生成烯烃; 季胺碱发生 Hofmann 热消去在多数条件下是按 E2 的反式共平面消去机理进行的。



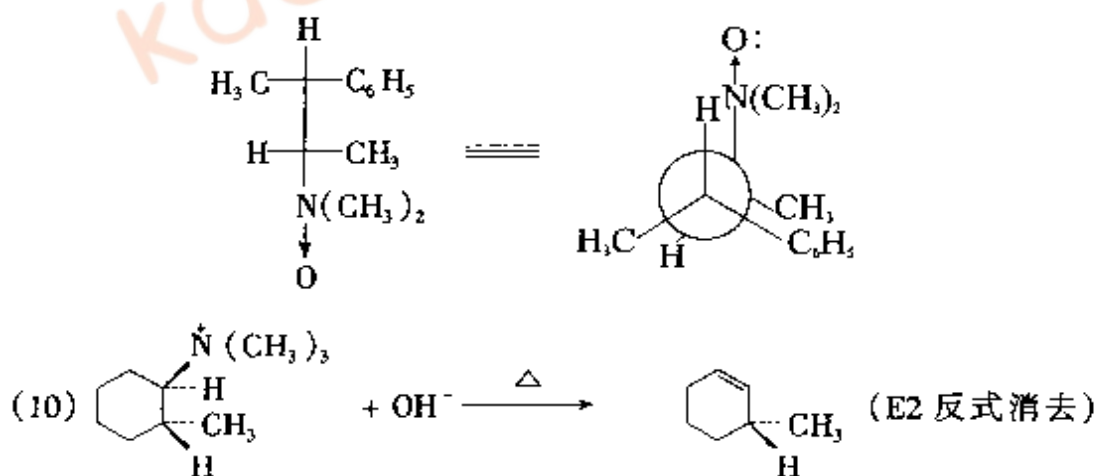
(5)、(6)题均发生了类似于频哪醇的重排反应, 且立体化学为反位迁移。即离去基团与迁移基团处于反位。因此(5)题为

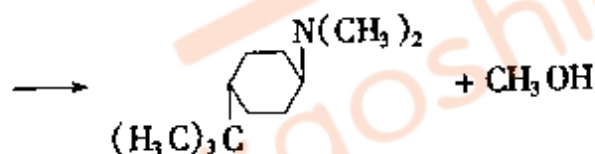
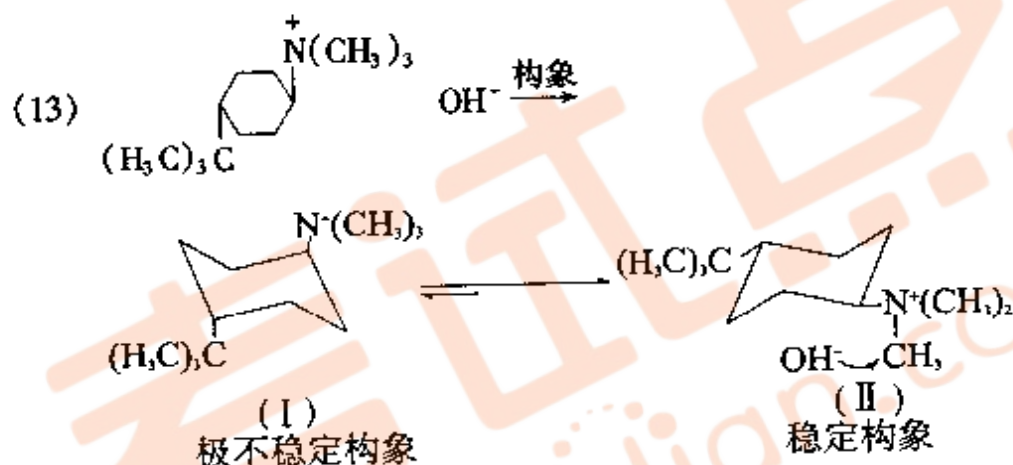
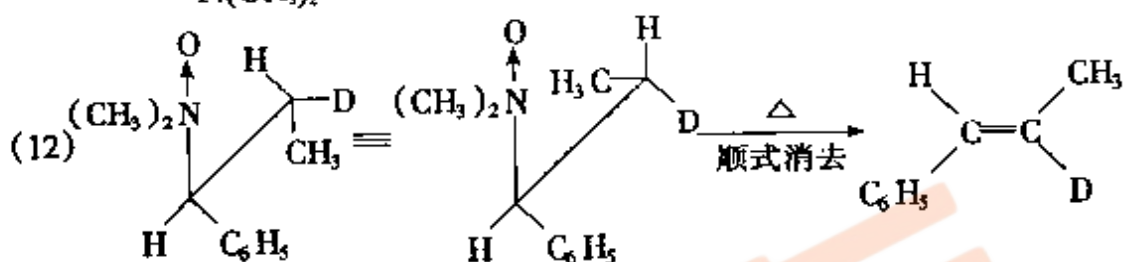
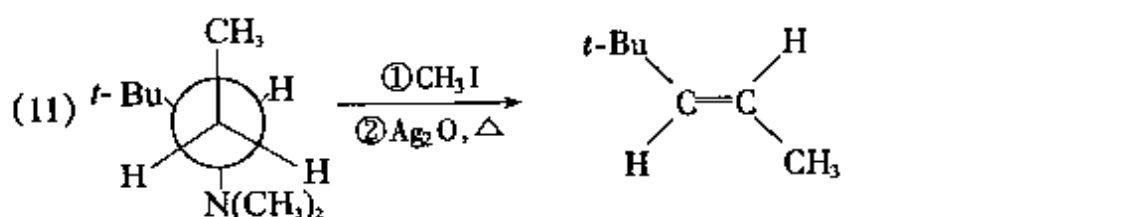


● 有机化学习指导及考研试题精解

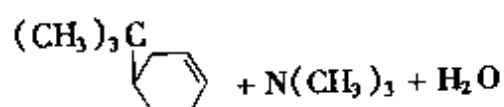
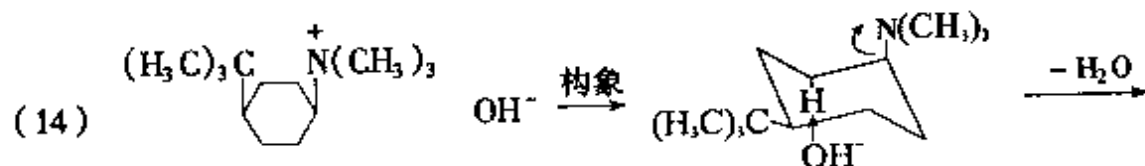


注意 在第二步叔胺氧化物按顺式发生消去反应。因此,顺式消去过渡态的构象为



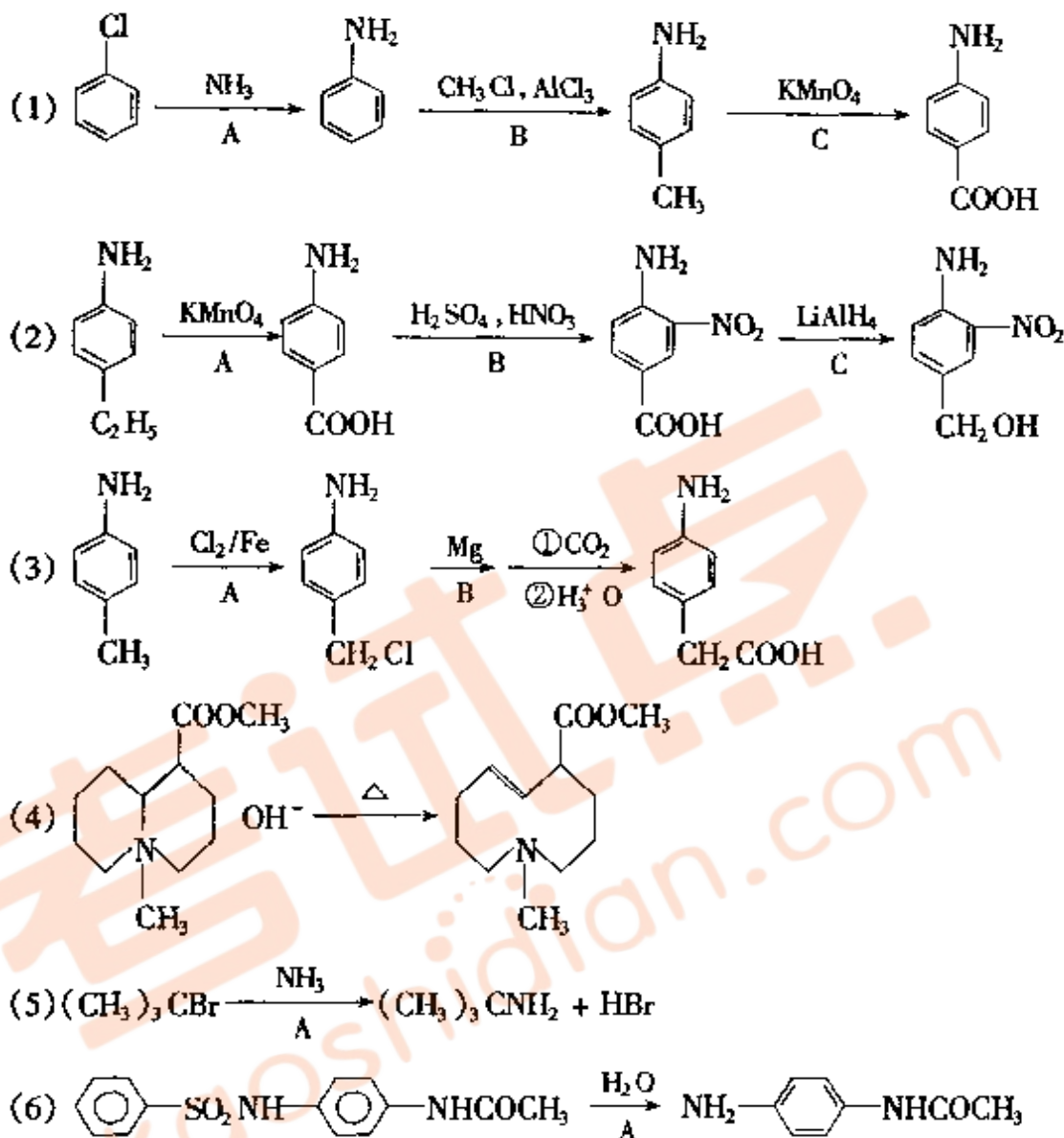


由于季铵碱消除是反式共平面消除,该化合物反式共平面的构象(I)存在的可能性太小,故主要发生了上述反应。



【例4】下列反应错在何处?

●有机化学习指导及考研试题精解

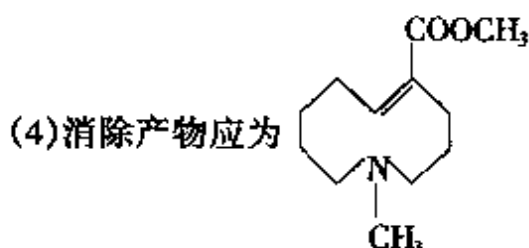


解析 (1)A 必须在高温高压下才能完成, B 步苯胺不能进行付-克反应。

C 步中 $-\text{NH}_2$ 也可被氧化, 须把 $-\text{NH}_2$ 转化为 $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ (保护 $-\text{NH}_2$) 后, 再氧化。

(2)A、B 两步都应保护 $-\text{NH}_2$, C 步中 $-\text{NO}_2$ 同时被还原成 $-\text{NH}_2$ 。
 $-\text{NO}_2$ 比 $-\text{COOH}$ 更易被还原。

(3)A 步中应发生环上亲电取代反应, 而不是侧链取代。B 步中生成的 Grignard 试剂会与胺发生反应。

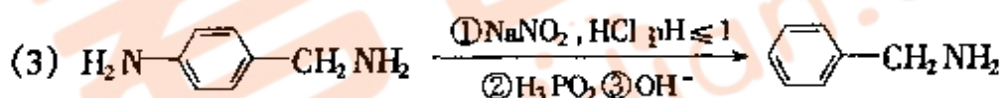
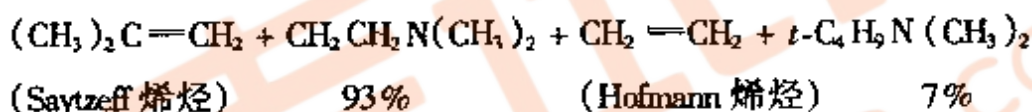
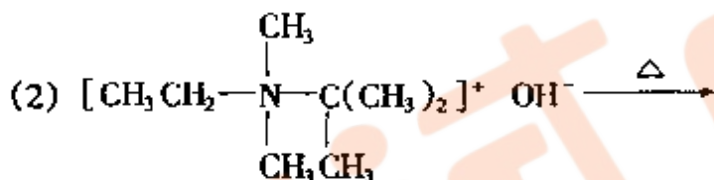


(5) 叔卤代烃氮解, 容易得消除产物。

(6) 酰胺较磺酰胺更易水解。

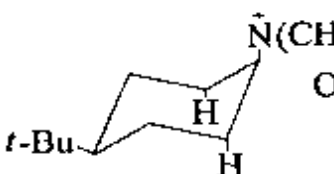
【例 5】解释以下实验事实:

(1) 氢氧化(4-叔丁基环己基)三甲铵的顺式异构体受热可以发生 Hofmann 消去反应, 而在类似条件下反式异构体却不能发生 Hofmann 消去反应。



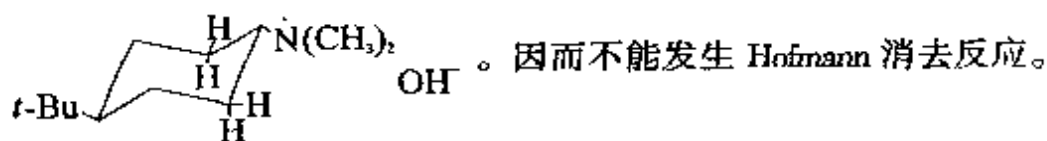
解析 (1) Hofmann 消去反应为反式消去, 离去基团必须与 β 位的 H 处于反式共平面位置, 在顺式异构体中, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 基处于 a 键, 其 β 位有两个

H 与之处于反式共平面位置:



OH^- 因而可以发生

Hofmann 消去反应。反式异构体的稳定构象中, $t\text{-Bu}$ 和 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 均处于 e 键, 与 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 处于 β 位的 H 都不在反式共平面内:

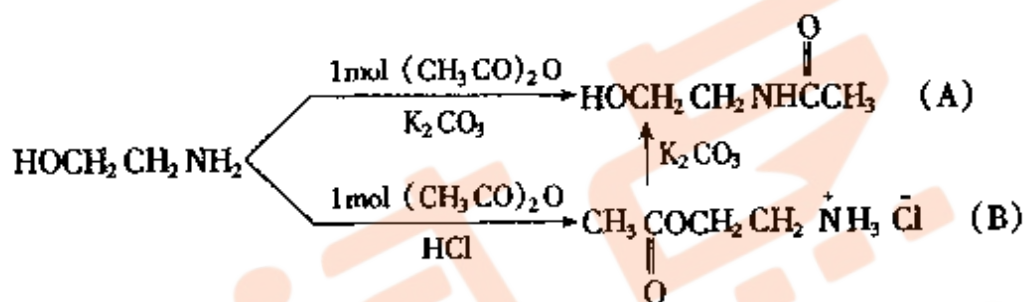


●有机化学学习指导及考研试题精解

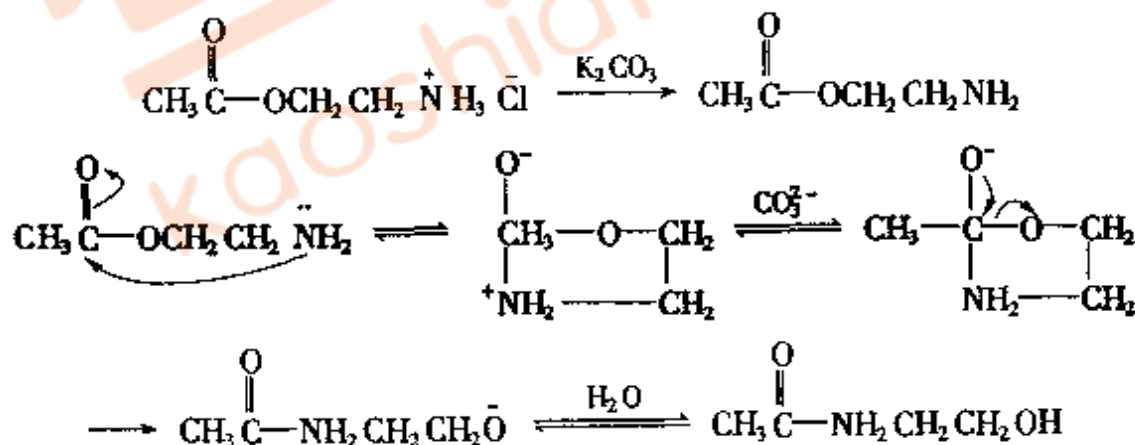
(2)该季铵碱中,由于 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 上有 9 个 $\beta\text{-H}$,而 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 上仅有 3 个 $\beta\text{-H}$,因而消去 $t\text{-C}_4\text{H}_9$ 上的 $\beta\text{-H}$ 动力学上更有利,且形成的是较稳定的烯烃。

(3)发生重氮化反应,伯胺必须以游离氨基形式反应。脂肪胺碱性比芳香胺碱性强,在 $\text{pH} \approx 1$ 时,脂肪伯胺已质子化,失去了亲核性,故不能发生重氮化反应;芳香伯胺在 $\text{pH} \approx 1$ 时,虽一部分以 ArNH_3^+ 形式存在,但同时还有足够浓度的 ArNH_2 进行重氮化,进而发生下一步反应。

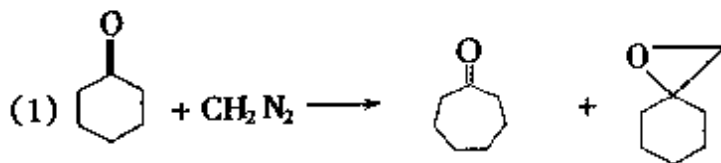
【例 6】解释下列实验事实,并写出产物 B 转化为产物 A 的机理。

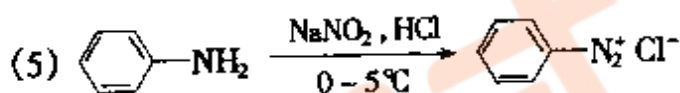
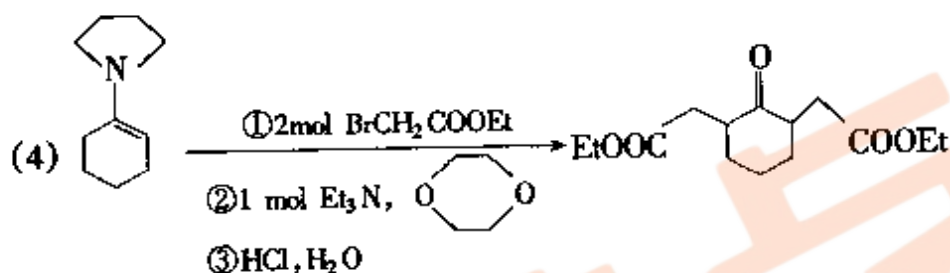
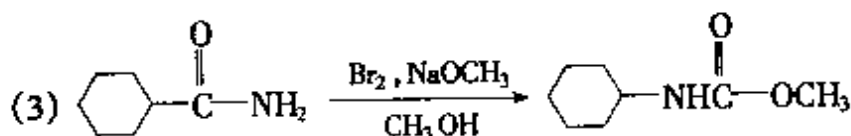
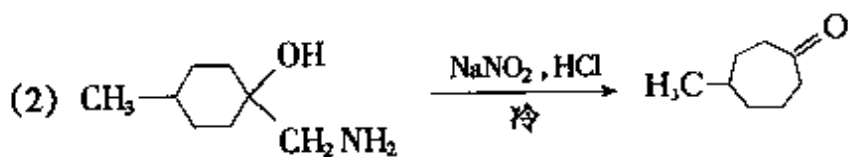


解析 碱性条件下,胺的亲核性比羟基的亲核性强,酰基化优先在 N 原子上发生,生成酰胺 A;而在酸性条件下,胺被质子化,失去亲核性,因此酰基化在氧原子上发生,生成酯 B。B 在碱作用下游离出胺,经分子内的酯胺解,酰基转移,生成较稳定的酰胺 A:

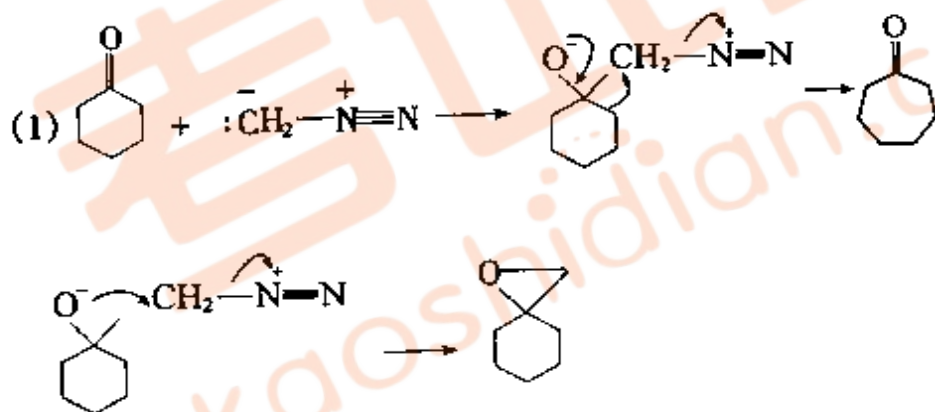


【例 7】对下述反应建议相应的反应机理。

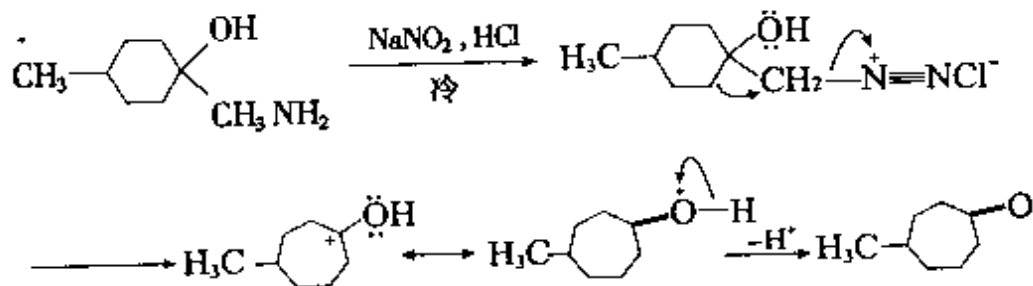




解



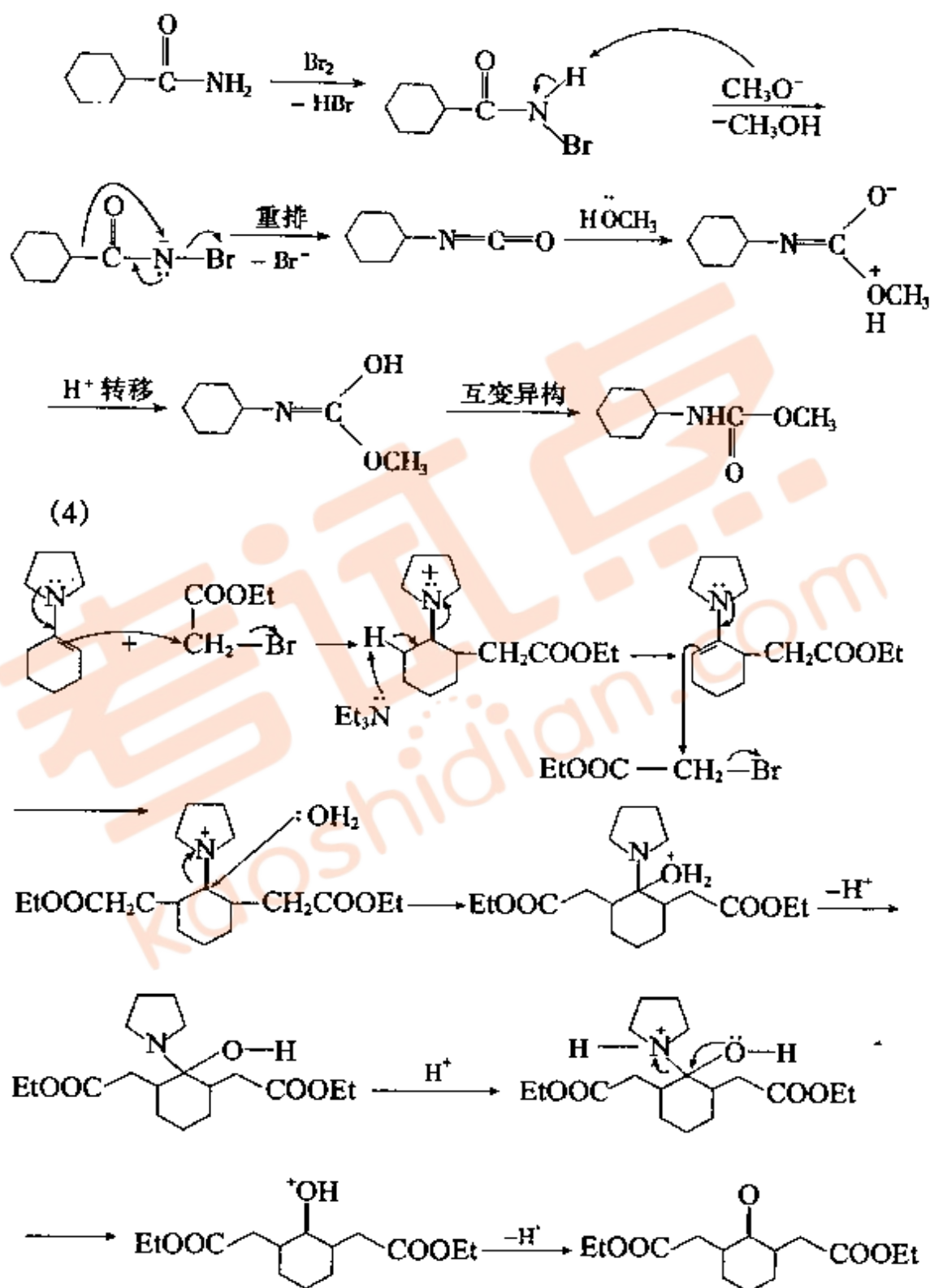
(2) 此反应类似于吡啶醇重排:

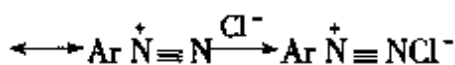
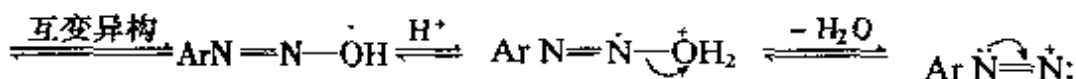
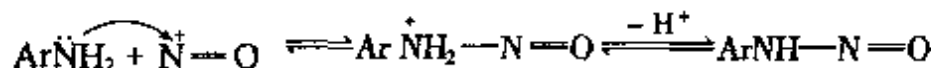
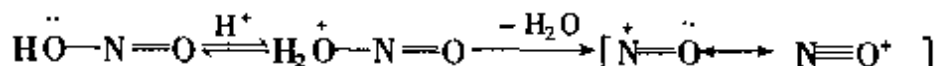
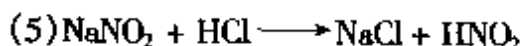


(3) 此反应属于 Hoffmann 重排, 得到异氰酸酯后再与甲醇作用生成氨基

●有机化学学习指导及考研试题精解

甲酸酯:



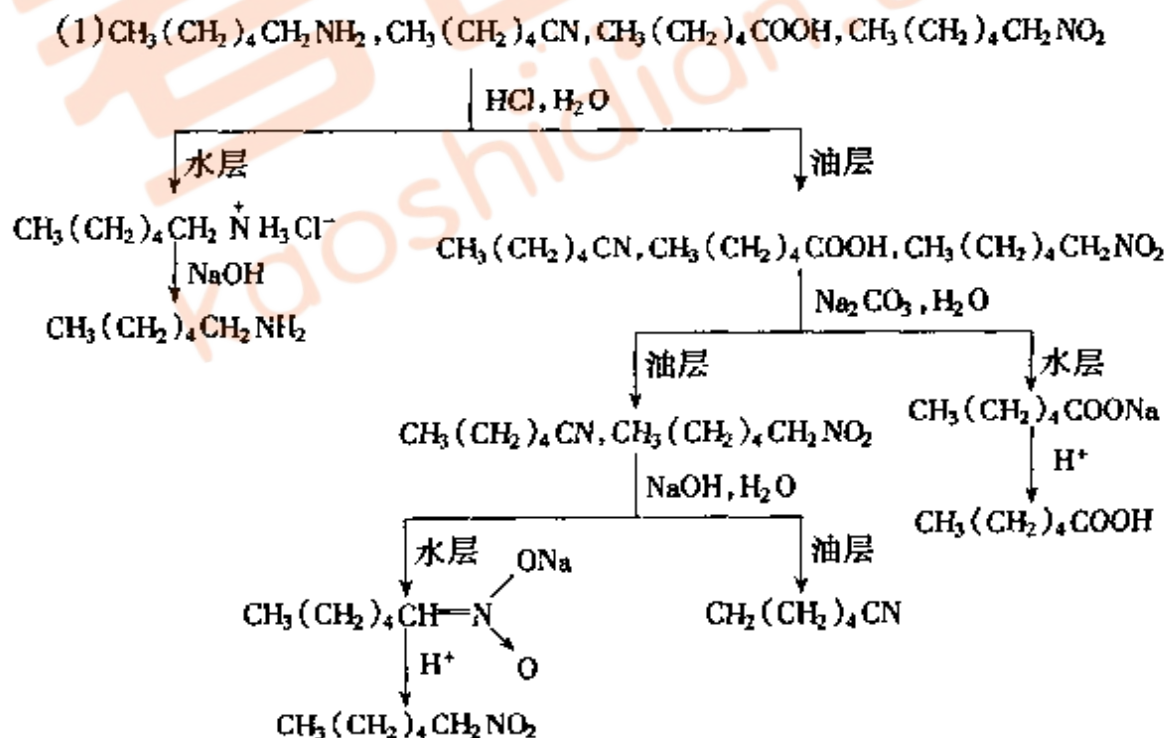


【例 8】 用化学方法如何分离下列混合物？

- (1) A. 正己胺 B. 正己腈
C. 正己酸 D. 1-硝基己烷

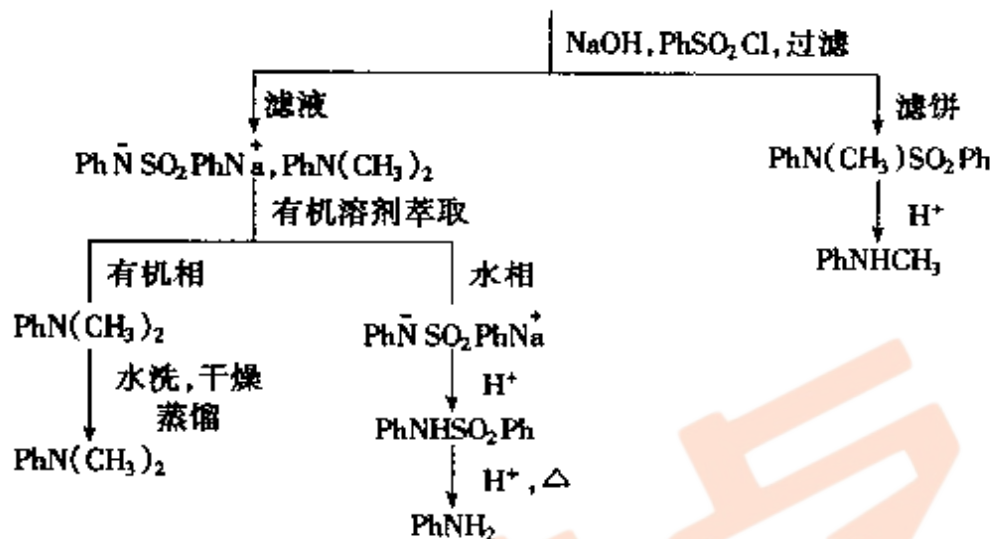
- (2) A. PhNH_2 B. PhNHCH_3 C. $\text{PhN}(\text{CH}_3)_2$

解析 第一组混合物中各组分的酸、碱性不同，一般利用成盐反应进行分离。第二组混合物中各组分分别为伯、仲、叔胺，其化学性质不同，可以用兴斯堡反应进行分离。分离流程如下：

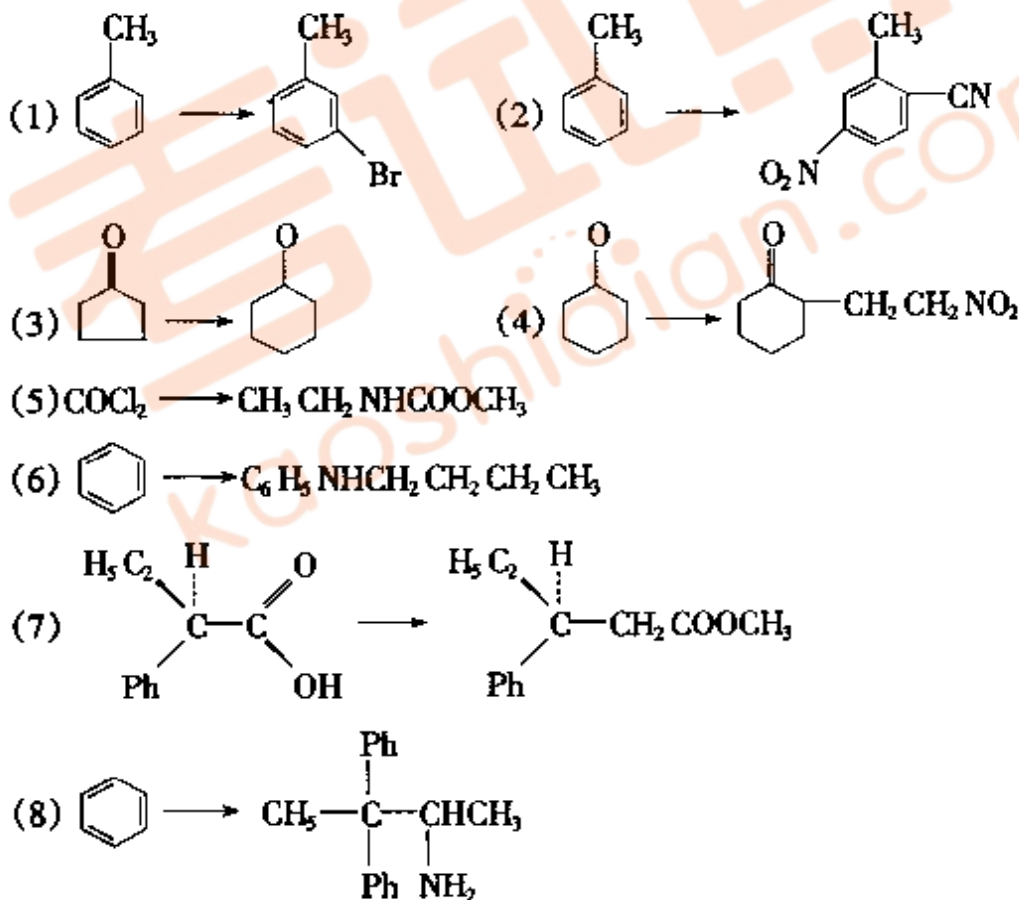


●有机化学学习指导及考研试题精解

(2) $\text{PhNH}_2, \text{PhNHCH}_3, \text{PhN}(\text{CH}_3)_2$

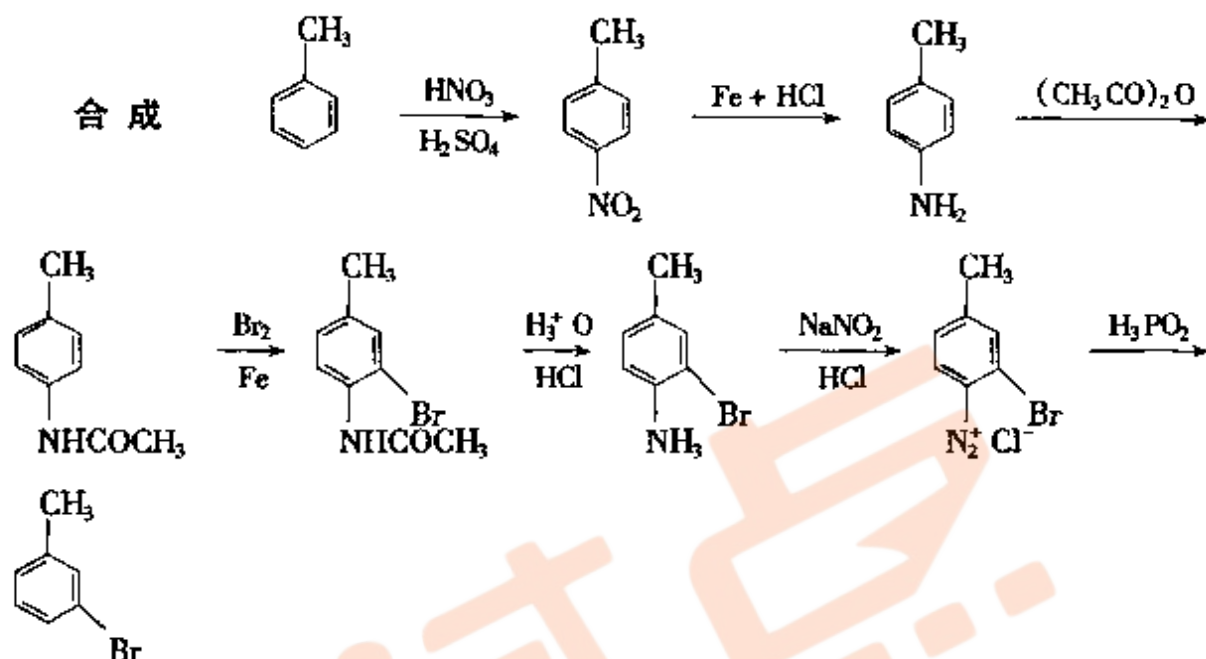


【例 9】完成下列转化

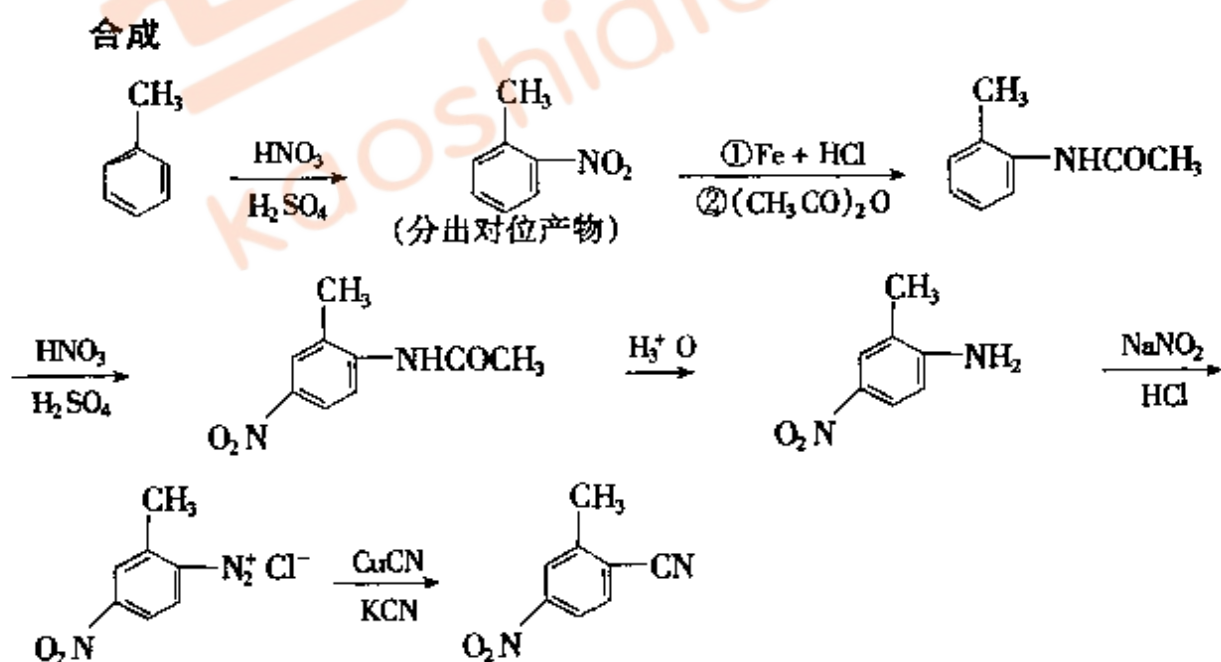


解析 (1) 分析苯环上的 $-\text{CH}_3$ 为邻对位定位基, 直接溴代将不能得到间位溴化产物, 因此, 只有采取在 $-\text{CH}_3$ 的对位引入一个定位能力更强的邻

对位定位基,溴代后,再将其除去的方法以合成目标分子。



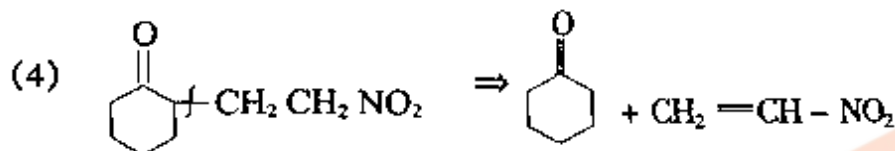
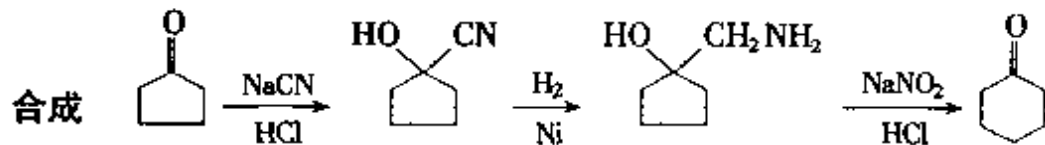
(2)分析 由原料到目标分子,需要在苯环上引入 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{CN}$, $-\text{CN}$ 不能直接引入苯环,可由 $-\text{N}_2^+$ 转化为 $-\text{CN}$; $-\text{NO}_2$ 虽可以通过硝化反应引入苯环,但不能直接引到甲基的间位,因此应先在一 $-\text{CH}_3$ 邻位上引入一个强的邻对位定位基,然后再引入 $-\text{NO}_2$ 。






(3)分析 原料到目标分子需增加一个碳原子,利用酮的性质,与 HCN

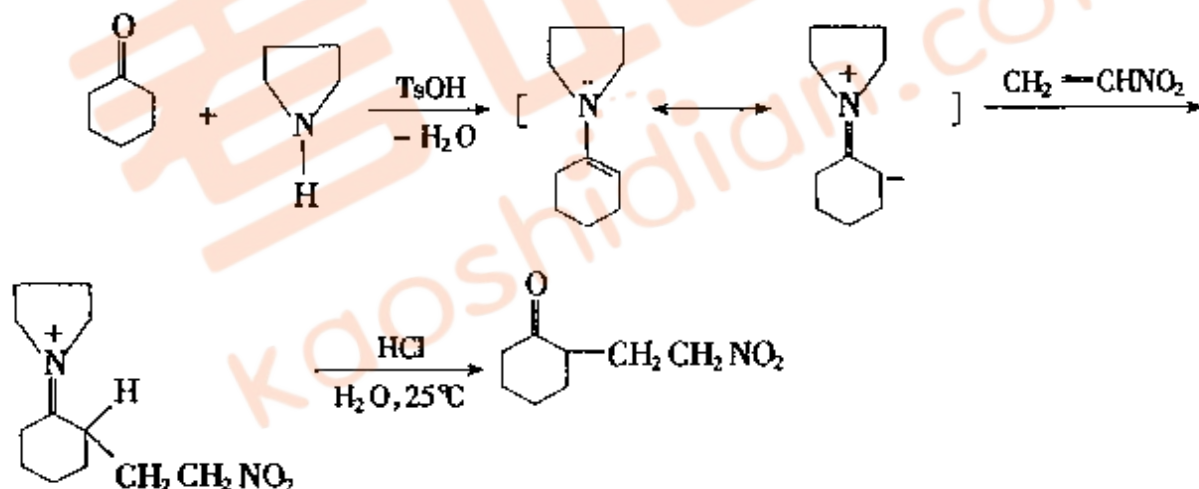
●有机化学习指导及考研试题精解

反应可以生成增加一个碳原子的化合物,然后可通过还原、重氮化、重排反应合成目标分子。

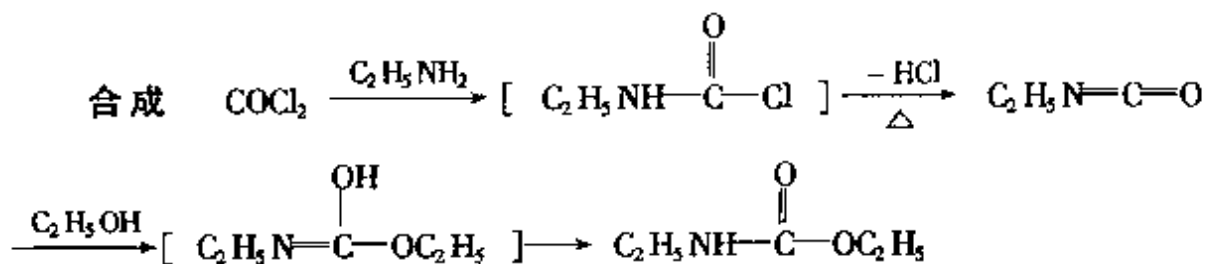


即目标分子可以通过  与 $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$ 进行 Michael 加成反应来合

成,为增加  的活性而避免副反应,一般先将  与仲胺作用生成烯胺,然后再进行 Michael 加成反应。

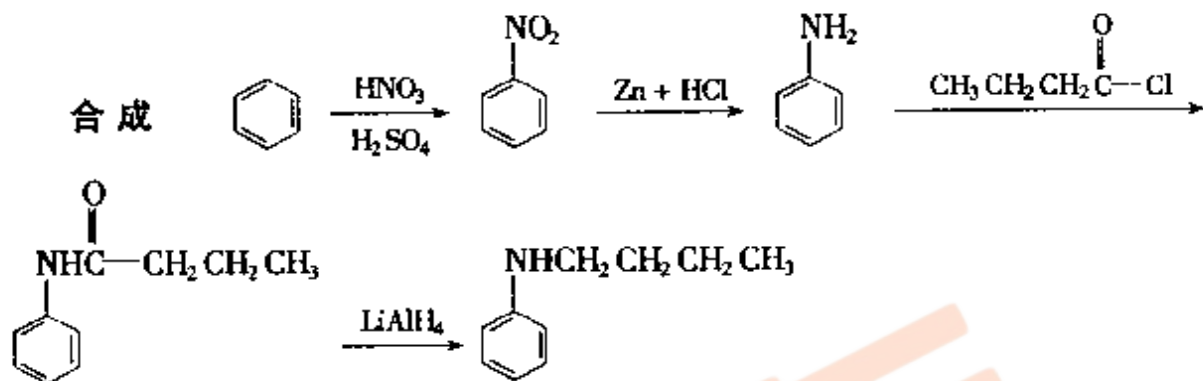


(5)分析 目标分子为氨基甲酸酯,可以通异氰酸酯与醇作用来合成。而异氰酸酯可通过光气与胺反应制备。

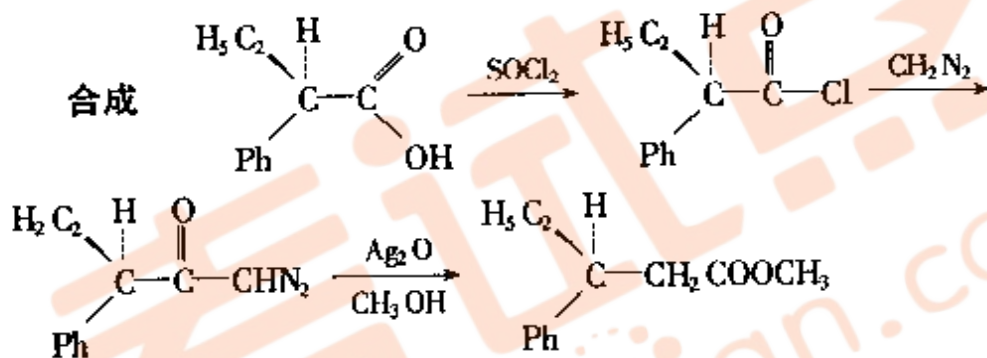


第十一章 有机含氮化合物

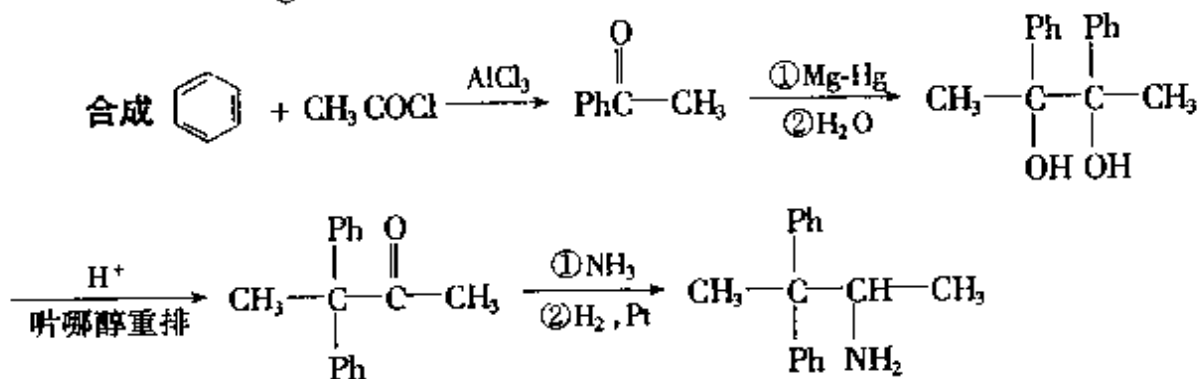
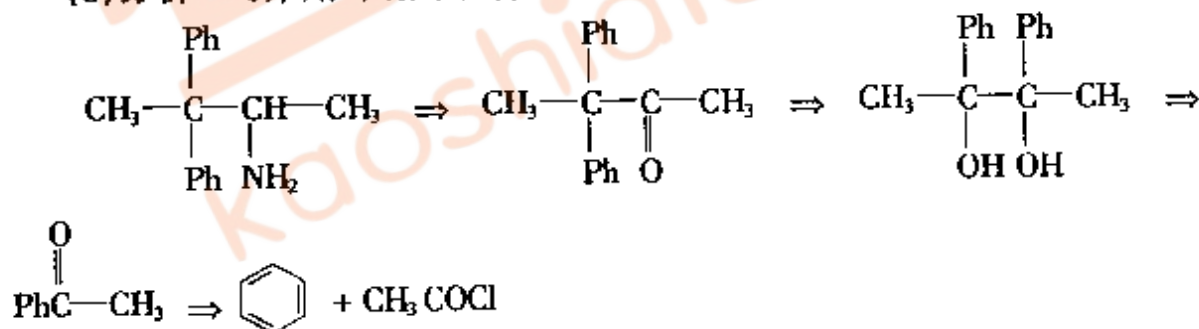
(6)分析 目标分子为仲胺,一般可通过苯胺的酰基化,然后还原来制备(苯胺烷基化容易发生多烷基化,而生成仲胺、叔胺等的混合物)。



(7)分析 目标分子是羧酸甲酯,可由羧酸与甲醇作用制备,而该羧酸和原料相比增加了一个碳原子,可通过 Arndt-Eistert 反应完成这种碳链增长。

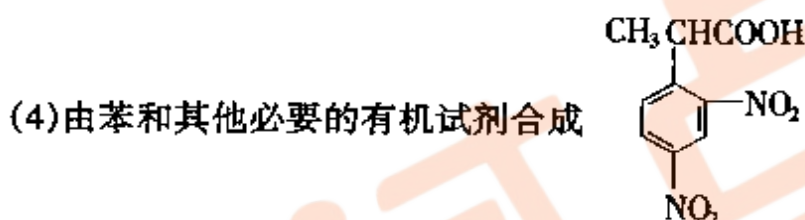
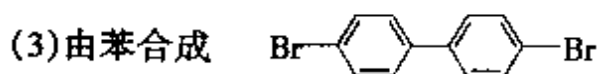
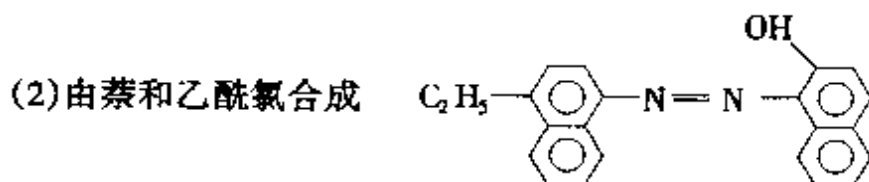
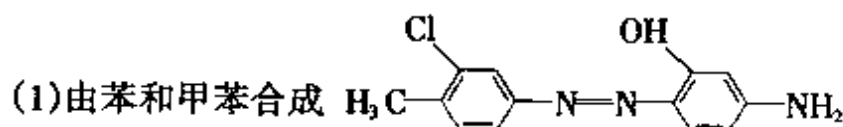


(8)分析 可采用“倒推法”合成

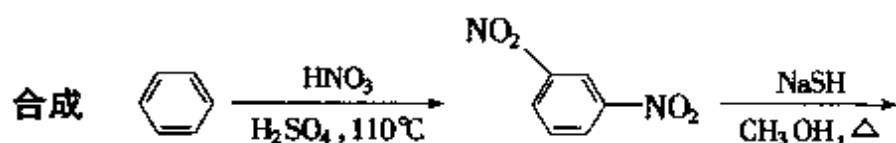
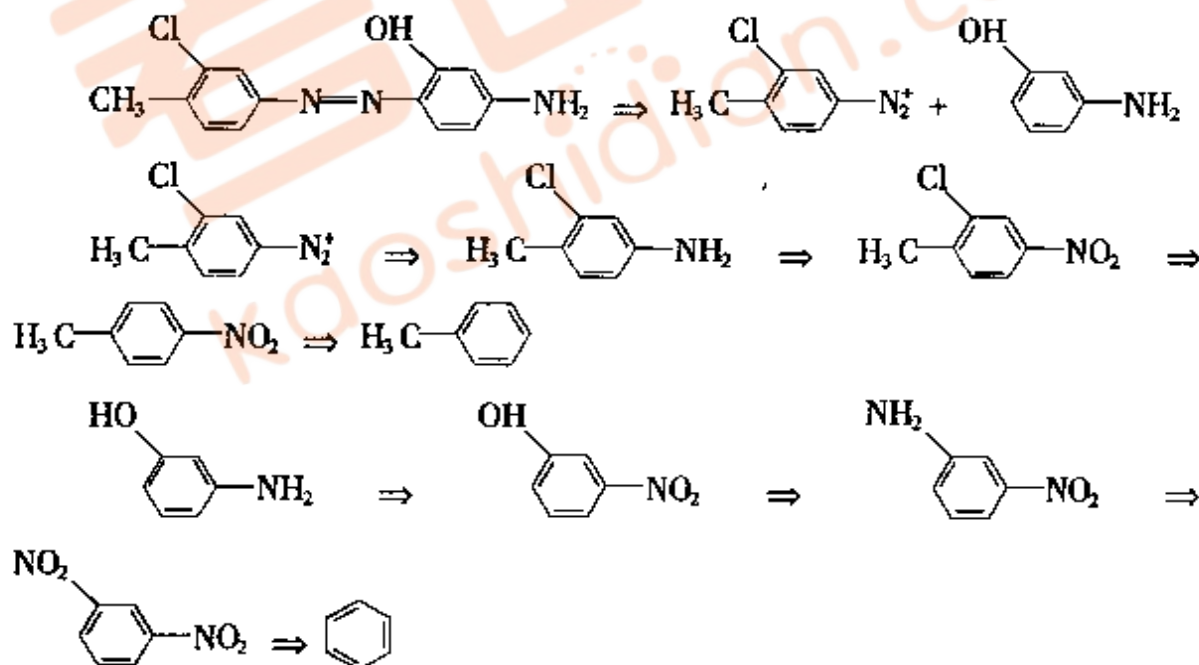


●有机化学学习指导及考研试题精解

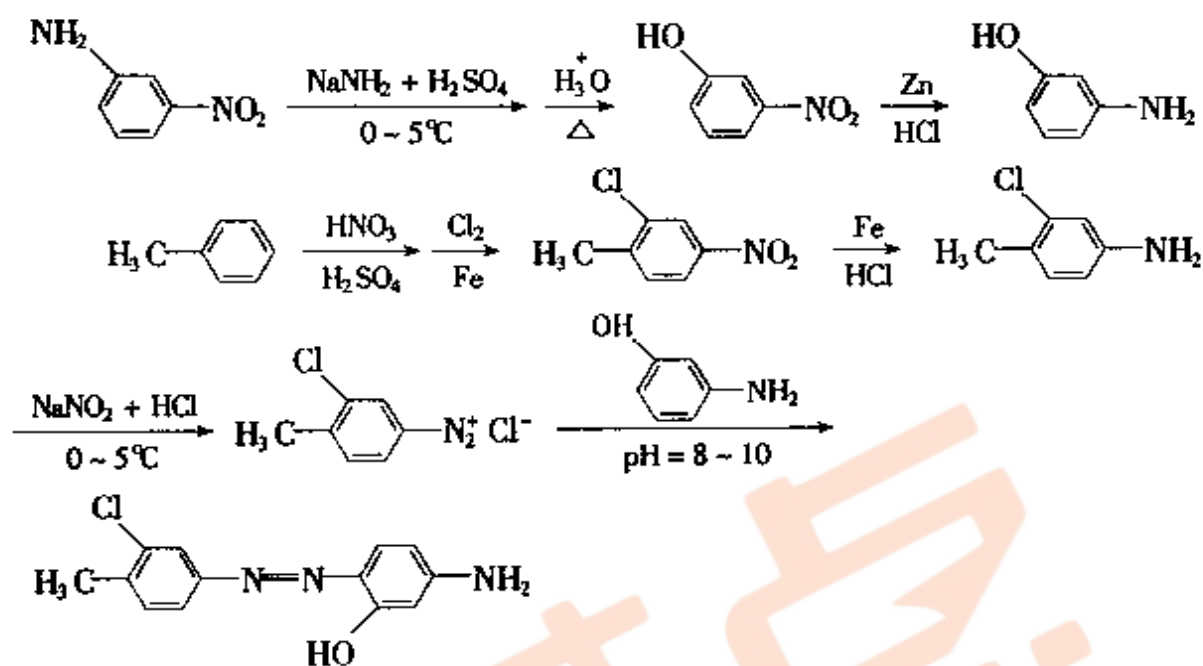
【例 10】 由指定原料合成下列化合物(无机试剂任选)。



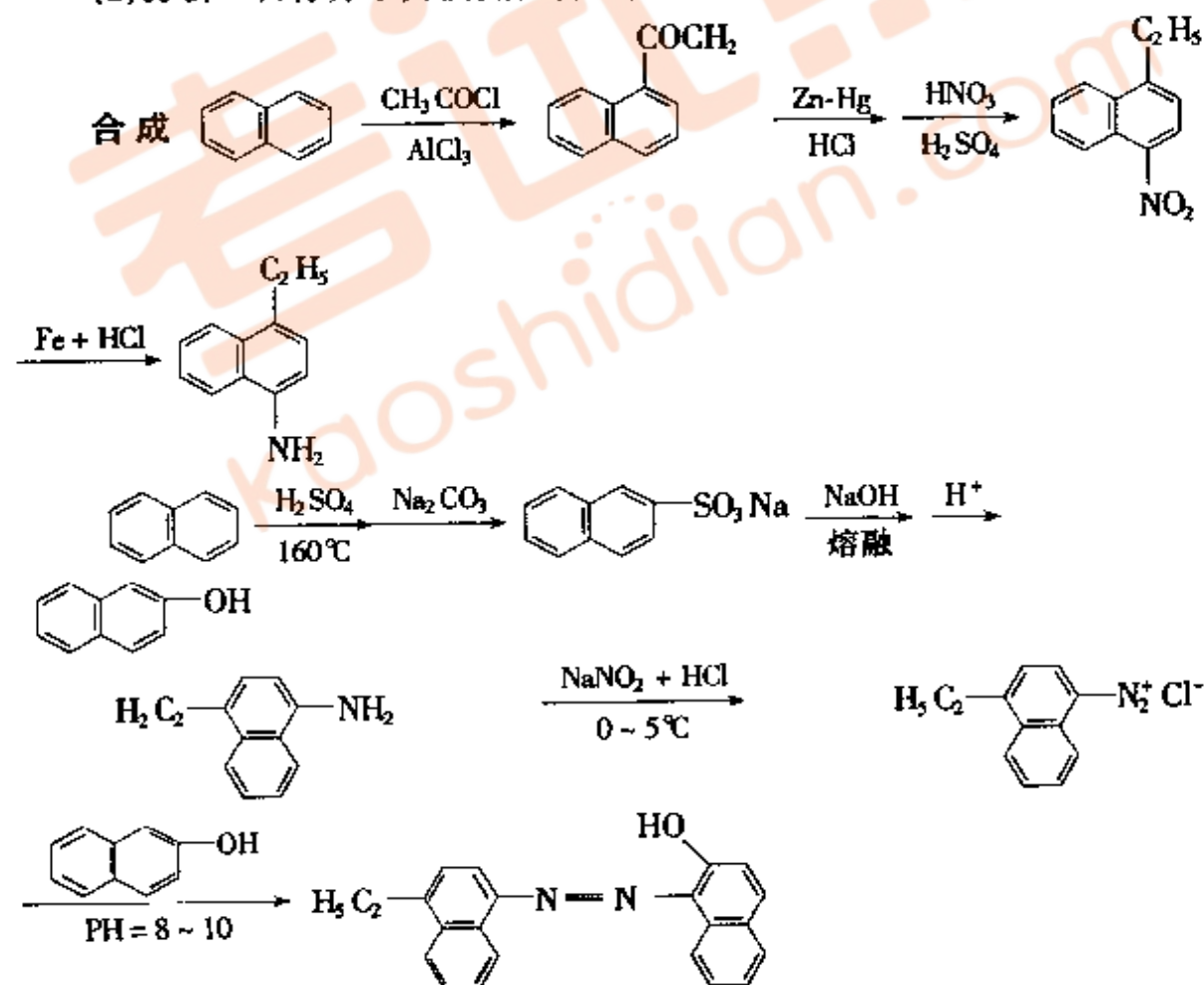
(1)分析 由原料到目标分子,需要利用重氮盐与酚或芳胺的偶合反应完成,采用“倒推法”合成。



第十一章 有机含氮化合物

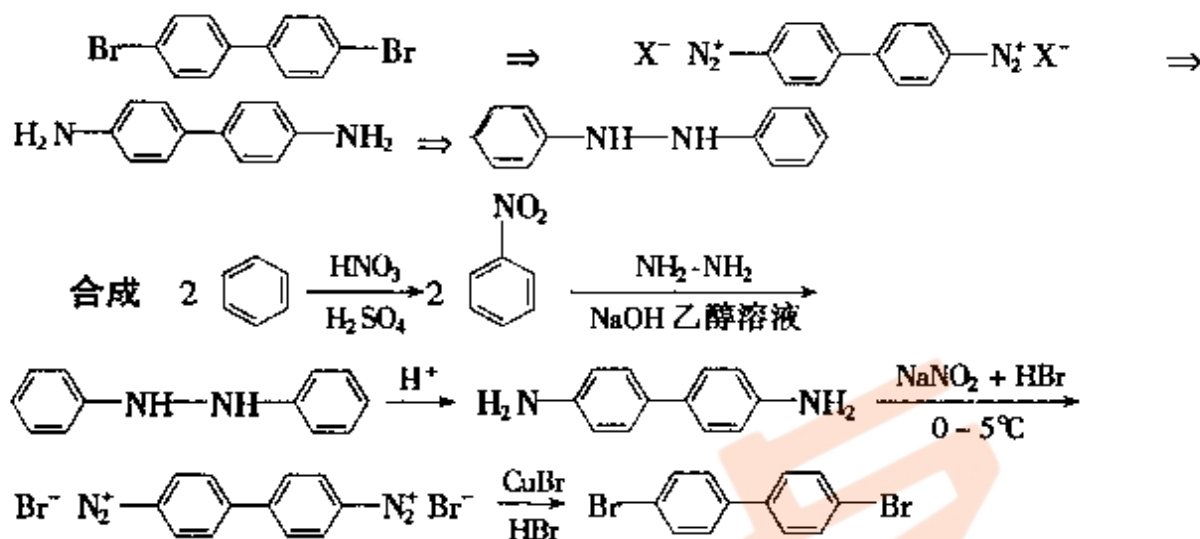


(2)分析 目标分子为偶氮化合物,可利用偶合反应合成。

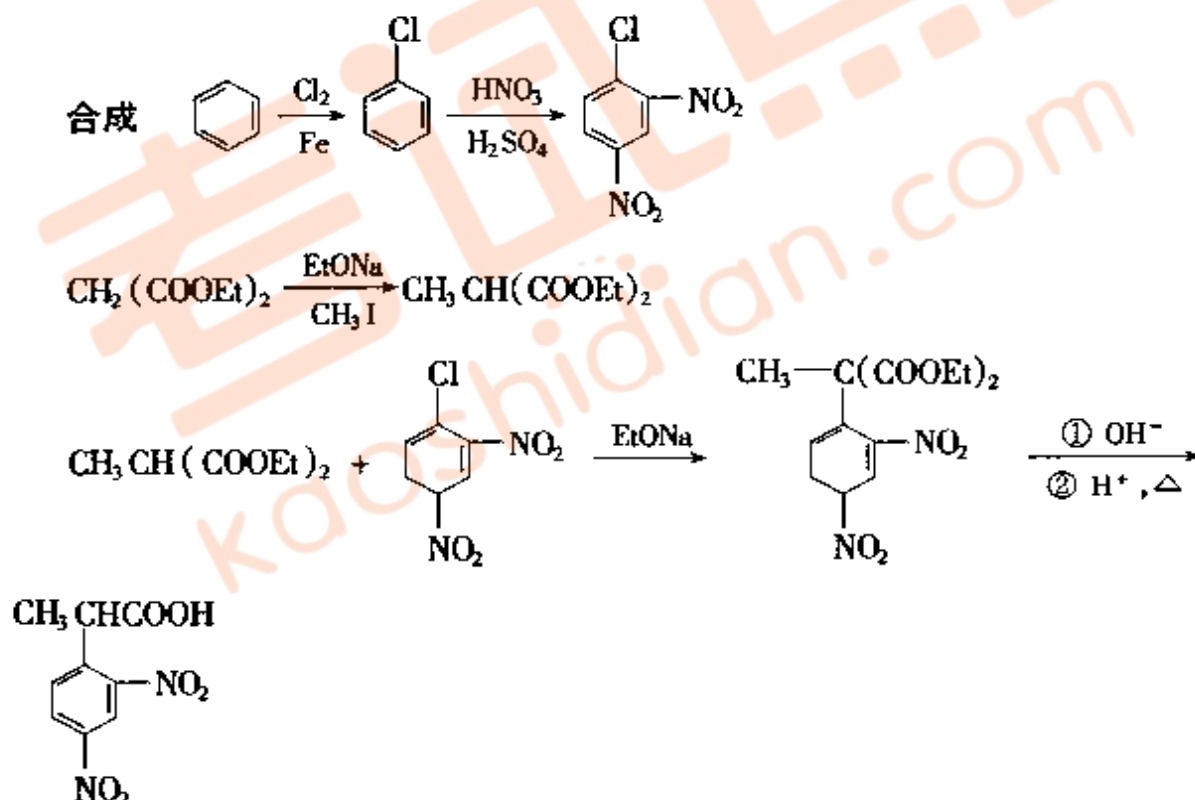


● 有机化学学习指导及考研试题精解

(3) 分析 采用“倒推法”合成

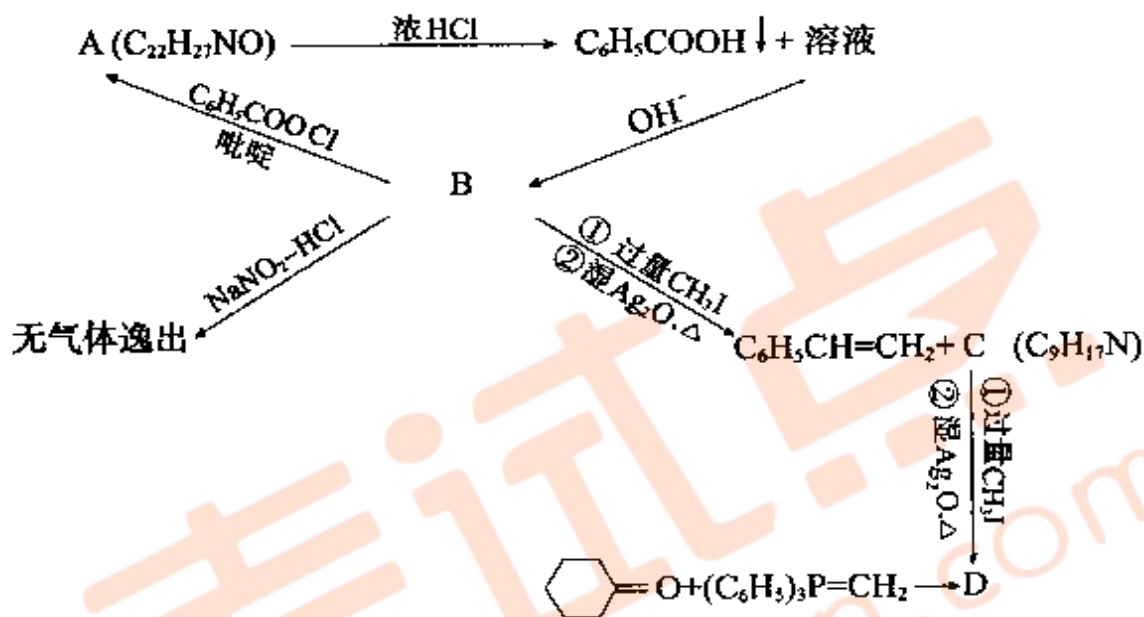


(4) 分析 目标分子为羧酸, 可由丙二酸酯法合成。





【例 11】 化合物 A(C₂₂H₂₇NO) 不溶于酸和碱, 但与浓盐酸一起加热得一溶液, 冷却后有苯甲酸晶体析出, 过滤出苯甲酸后的清液用碱处理, 使之呈碱性, 有液体 B 分出, 在吡啶中将 B 与苯甲酰氯反应, 又得到 A。B 用 NaNO₂/HCl 水溶液处理, 无气体逸出; B 与过量的 CH₃I 反应后用湿的 Ag₂O 处理, 再

解析 (1)將題中信息用簡明圖式表示出來:

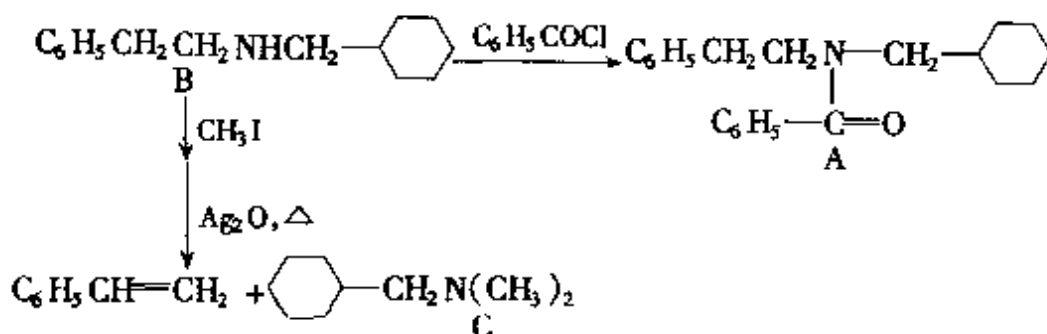


(3)寻找关键性反应

本题中关于 B、D 的信息给出较多,是解答本题的关键。D 可用环己酮与 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ 反应制备,所以 D 是 。寻找 B 与 D 的关系可发现, B 经 Hofmann 热消去得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 C, 而 C 再经 Hofmann 热消去生成 D。因为 B 溶于浓 HCl, 加碱后又析出, 可以判断 B 是碱, 并 B 与 $\text{NaNO}_2\text{-HCl}$ 反应无气体逸出且可发生 Hofmann 热消去反应生成烯烃, 可判断 B 是胺, 但不是伯胺。又根据 A 在浓 HCl 中水解生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 和 B 的盐, 说明 B 不是叔胺, 因而 B 只能是仲胺。根据 B 的 Hofmann 热消去产物可推知 B 的构造式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{-}$ 。

(4)以 B 为突破口推出 A、C 的构造

●有机化学习指导及考研试题精解



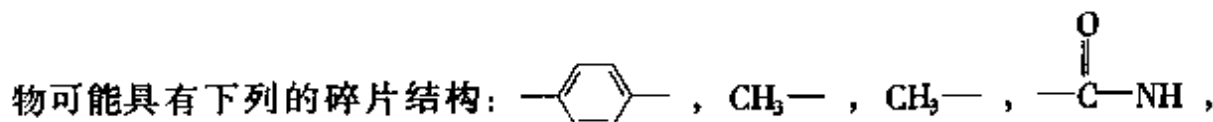
(5)根据推出的 A、B、C、D 的结构去核对题中所有信息,证实所推构造正确。

【例 12】某未知化合物 A($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$),不溶于水、稀酸或碱。不与酰氯反应,但在 NaOH 溶液中进行回流水解可得产物 B,经鉴定 B 为对甲基苯胺。未知物 A 的红外光谱: 3106 cm^{-1} 强,尖; $3100 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 弱; 1720 cm^{-1} 强; 1660 cm^{-1} 强; $1600 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 中强; 820 cm^{-1} 强。核磁共振谱: $\delta 7.7(1\text{H})$ 宽; $\delta 7.25(4\text{H})$ 峰对称; $\delta 3.55(2\text{H})$, 单峰; $\delta 2.3(6\text{H})$ 。试确定未知物 A 的结构。

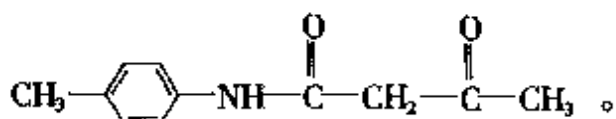
解析 这是一道以光谱信息为主的推导结构题。必须掌握官能团的特征吸收及质子化学位移。

该化合物的不饱和度为 6,因此未知物可能含有一个苯环。A 的红外光谱在 3106 cm^{-1} 处有一中强的尖带,说明存在着 N—H 伸缩振动(根据化学性质已否定分子中存在—OH 的可能性),而在 1660 cm^{-1} 处有一强的吸收带,说明 A 具有一个仲酰胺基。在 1720 cm^{-1} 处有一强的吸收带,说明分子中还可能含有一个酮的羰基。我们还注意到在 $3100 \sim 3000\text{ cm}^{-1}$, $1600 \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 有中强吸收带,证明有苯环存在,而在 820 cm^{-1} 处有强的吸收带,说明 A 具有对位二取代苯环。这一点也可由核磁共振谱中 $\delta 7.25$ 处的 4H 的峰对称得到证实。

在 $\delta 7.7$ 处具有一个质子,说明是 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 中的质子。在 $\delta 2.30(6\text{H})$ 处说明有两个甲基,根据化学位移值,这两个甲基连在苯环上或羰基上都是合理的。在 $\delta 3.55$ 处的单峰具有两个质子,可能是一个亚甲基。因此该化合物可能具有下列的碎片结构:




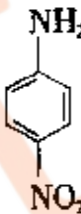

$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$, $\text{—CH}_2\text{—}$, 这些碎片的总和, 正好符合 A 的分子式, 且根据 A 在 NaOH 溶液中进行回流水解可得对甲基苯胺, 推测 A 的可能结构为



● 同步练习题 ●

11-1 选择填空

(1) 下列各组化合物, 碱性最强的是(), 最弱的是()。

- ① A. NH_3 B.  C.  D. 

E. CH_3NH_2

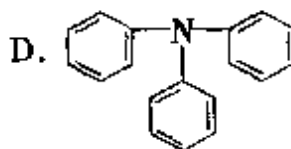
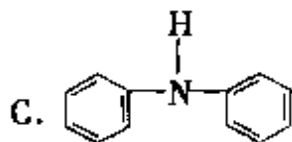
② A. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

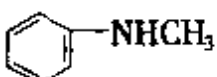
B. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

C. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$

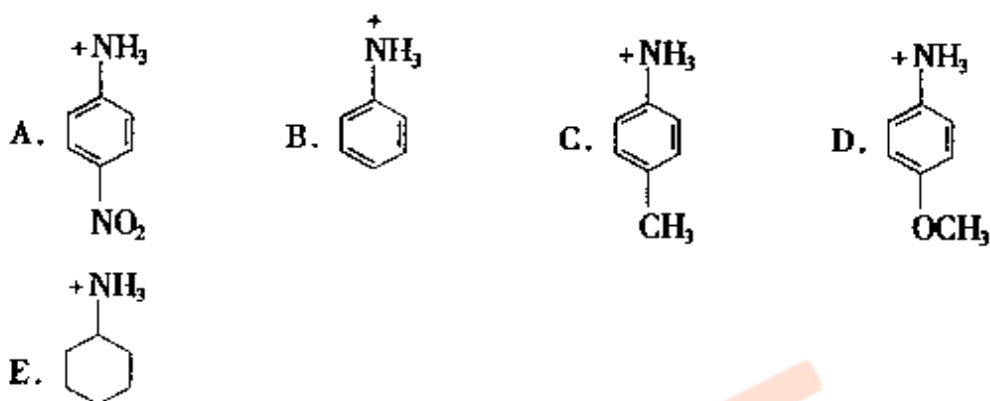
- ③ A.  B. 



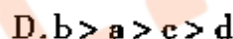
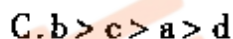
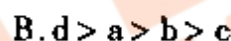
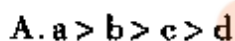
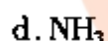
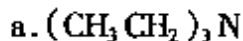
E. 

(2) 下列化合物中酸性最强的是(), 最弱的是()。

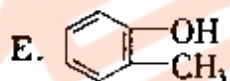
●有机化学学习指导及考研试题精解



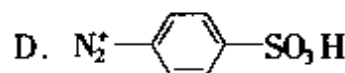
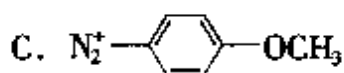
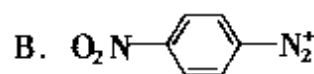
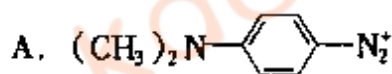
(3) 下列化合物按碱性强弱顺序排列, 在气相中正确的排列是(), 在水溶液中正确的排列是()。



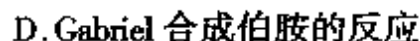
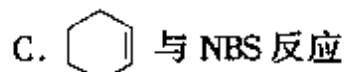
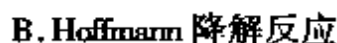
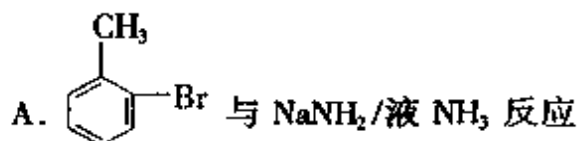
(4) 下列化合物中能与重氮盐发生偶合反应的是()。

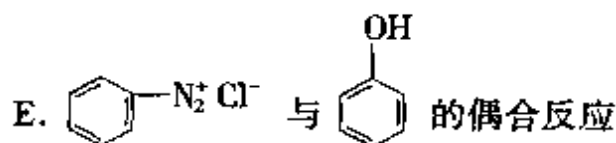


(5) 下列化合物中发生偶合反应的活性高的是(), 活性低的是()。



(6) 下列反应按亲电取代机理进行的是(), 按自由基机理进行的是()。

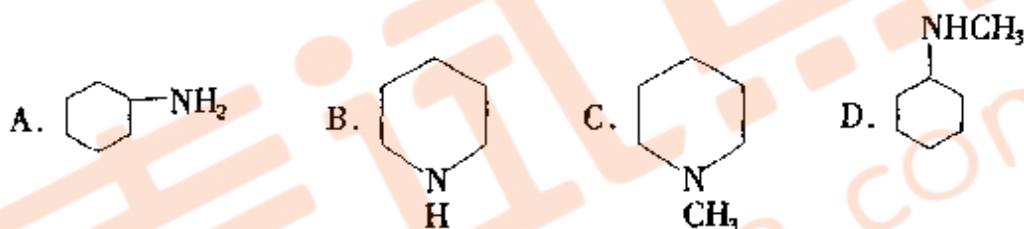




(7) 下列各组化合物中沸点最高的是(), 最低的是()。

- ① A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$
 C. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 ② A. CH_3CN B. CH_3CHO
 C. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ D. CH_3OCH_3

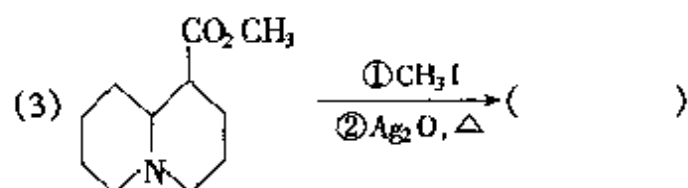
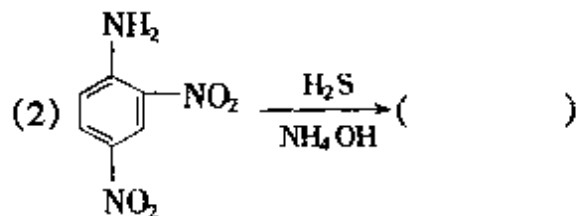
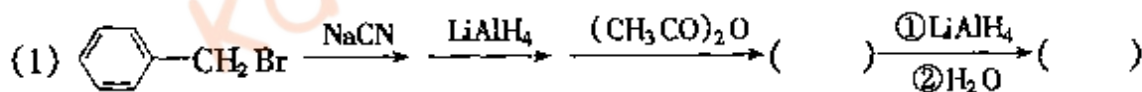
(8) 下列化合物的 IR 谱在 $3500 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 区域内出现两个吸收峰的是(), 没有吸收峰的是()。



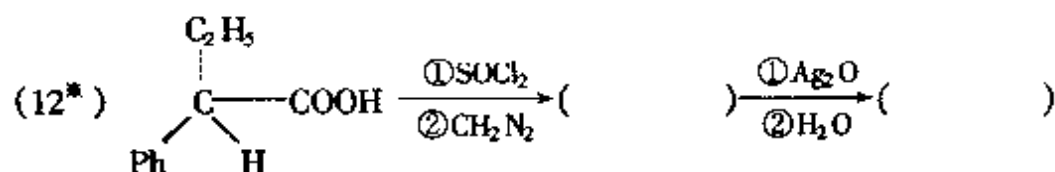
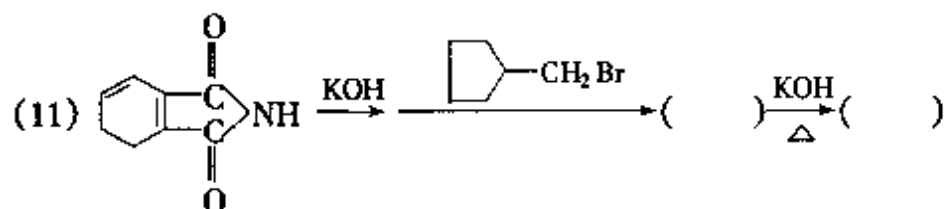
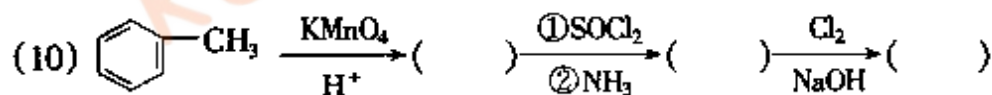
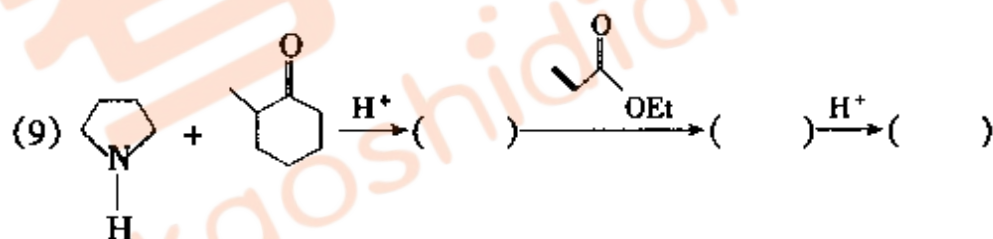
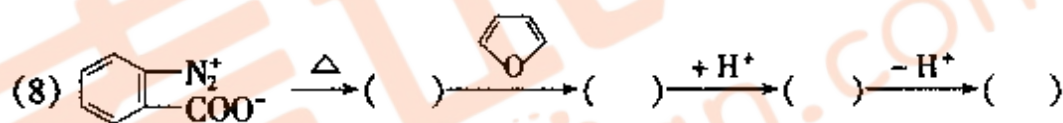
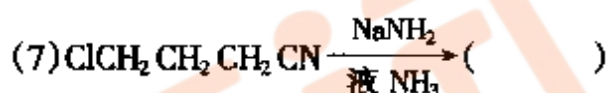
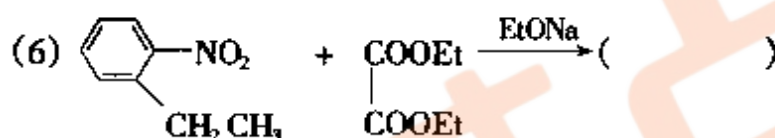
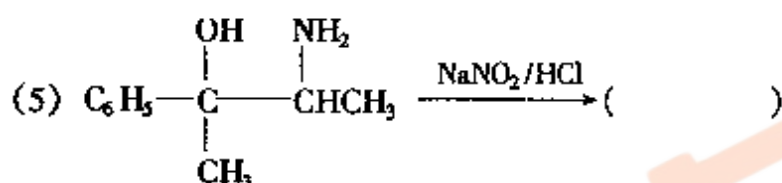
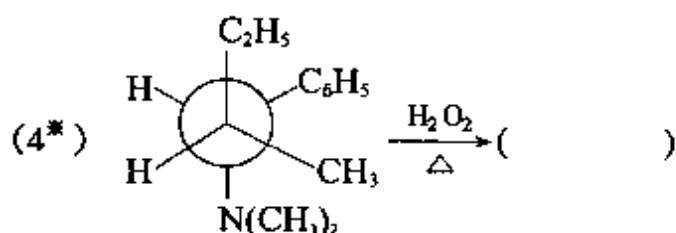
(9) 硝基苯在 $\text{Zn} + \text{NaOH}$ 的条件下还原, 还原产物主要是()。

- A. 苯胺 B. 偶氮苯
 C. 氧化偶氮苯 D. 氢化偶氮苯

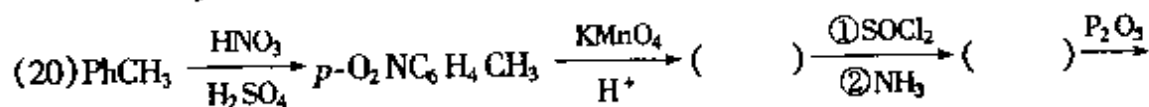
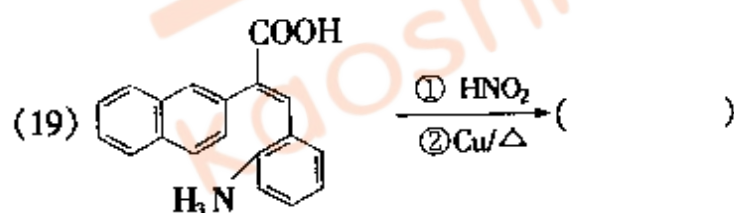
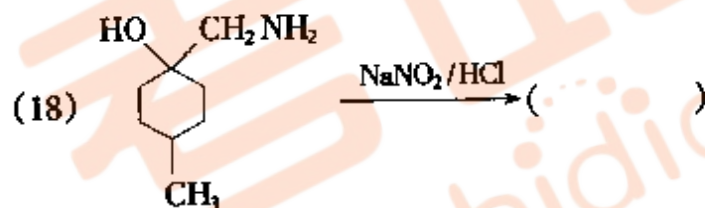
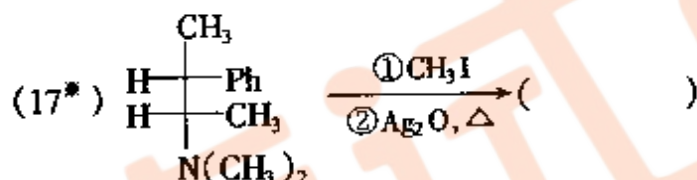
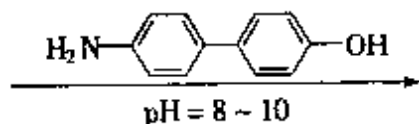
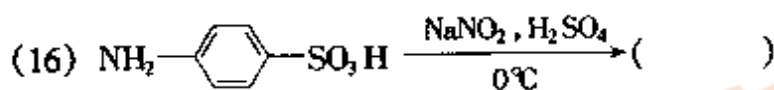
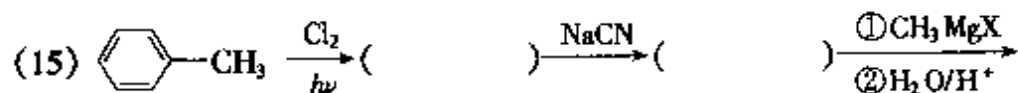
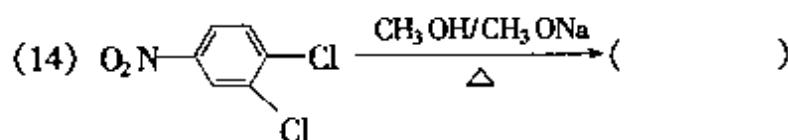
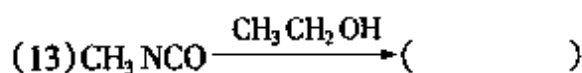
11-2 完成反应式(有※标记的, 给出立体构型)



●有机化学习指导及考研试题精解

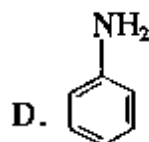
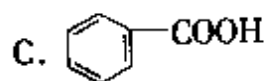
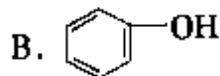
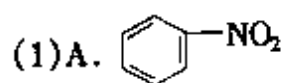


第十一章 有机含氮化合物

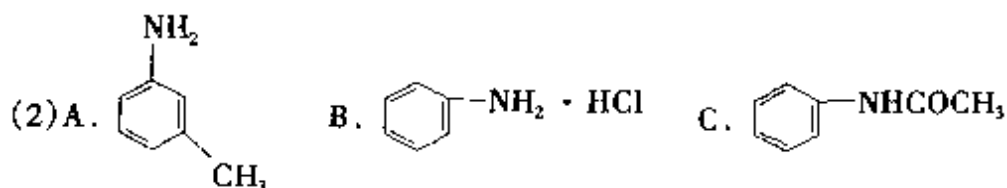


()

11-3 用化学方法分离下列混合物



● 有机化学学习指导及考研试题精解

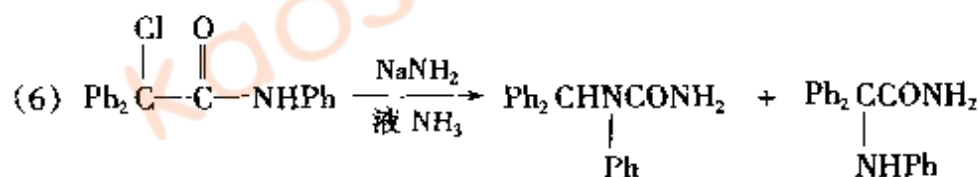
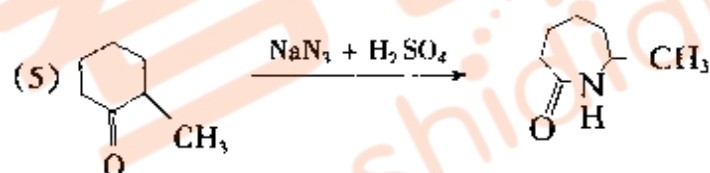
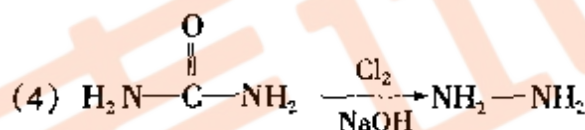
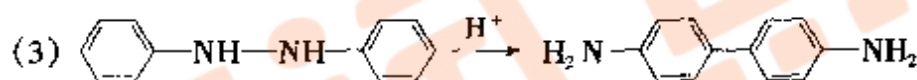
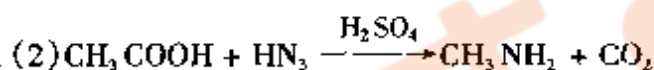
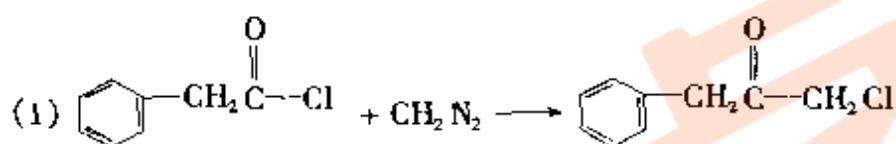


11-4 用简便的化学方法鉴别下列各组化合物

(1) A. 苯胺 B. 苯酚 C. 环己醇 D. 环己胺 E. 环己酮

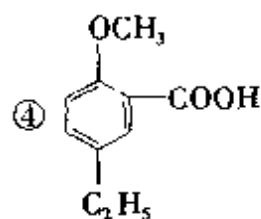
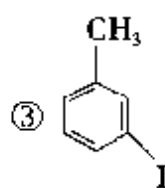
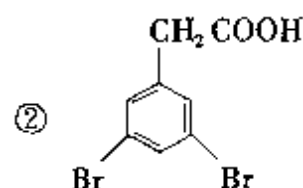
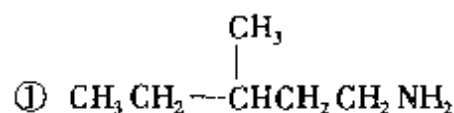
(2) A. 苯胺 B. N-甲基苯胺 C. N,N-二甲基苯胺 D. 苯甲酰胺

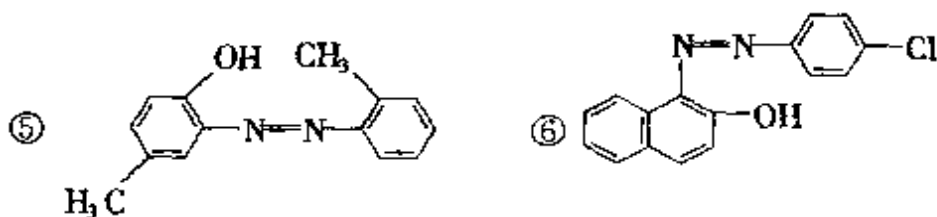
11-5 写出下列反应可能的机理:

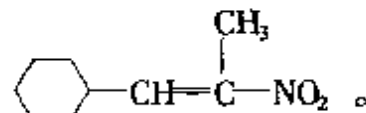


11-6 合成题

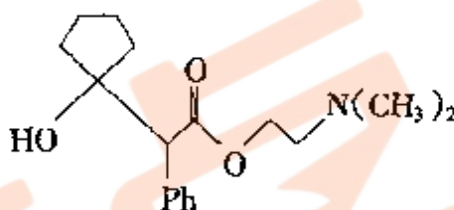
(1) 以苯、甲苯、萘及必要的试剂合成下列化合物:





(2)由简单的开链化合物合成 。

(3)选择必要的试剂合成扩瞳剂



(4)由邻硝基乙苯为惟一有机试剂合成 2,3-二氯乙苯(无机试剂任选)。

(5)由 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ 为惟一有机试剂合成① $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ ② $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2$

③ $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ ④ $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{-n}$ ⑤ $(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_2\text{NH}$

11-7 推断结构

(1)某化合物 A($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$), 其 ^1H NMR δ 1.75 (3H, s), 2.25 (3H, s), 3.22 (3H, s), 7.13 ~ 7.48 (4H, m), A 不溶于稀酸, 将 A 与 NaOH 溶液共热, 然后酸化, 得两化合物: 乙酸和某种胺 B 的胺盐, B ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$) 经高压氢化得 C ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$), C 经 Hofmann 彻底甲基化, 消耗 2 mol CH_3I , 得 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 和 3-甲基环己烯, 试推测 A、B、C 的构造。

(2)化合物 A($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$) 还原得到化合物 B($\text{C}_6\text{H}_6\text{ClN}$)。B 用 NaNO_2 和稀硫酸于 0°C 处理后, 再与 CuBr 作用, 得到的化合物经硝化, 只分离出两种一硝化物 C 和 D, 其分子式均为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrClNO}_2$ 。将 C 和 D 与 NaOH 溶液加热反应, 分别得到 E($\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}_2$) 和 F($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$), 它们的 IR 谱在 $3200 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 处有宽峰, 并不受溶液浓度的影响。试推出 A ~ F 的构造。

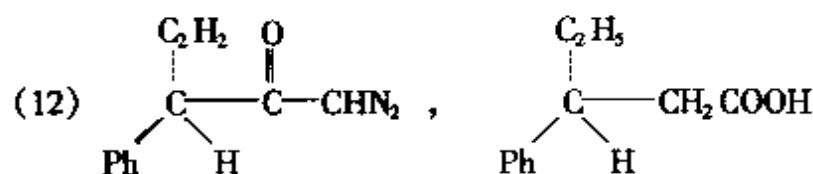
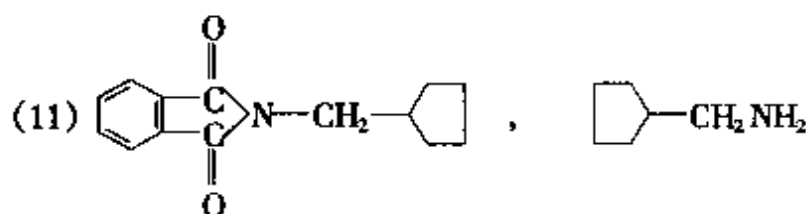
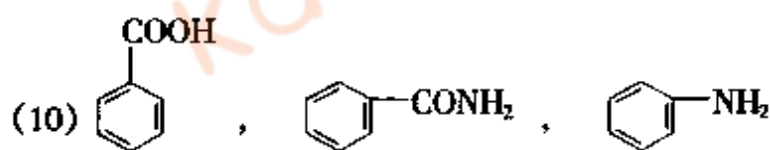
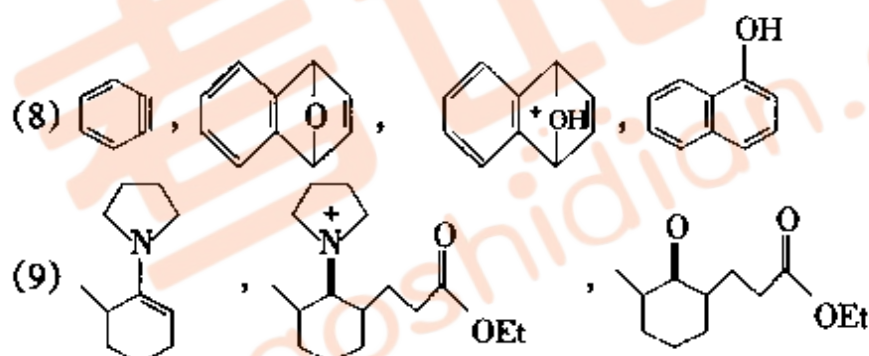
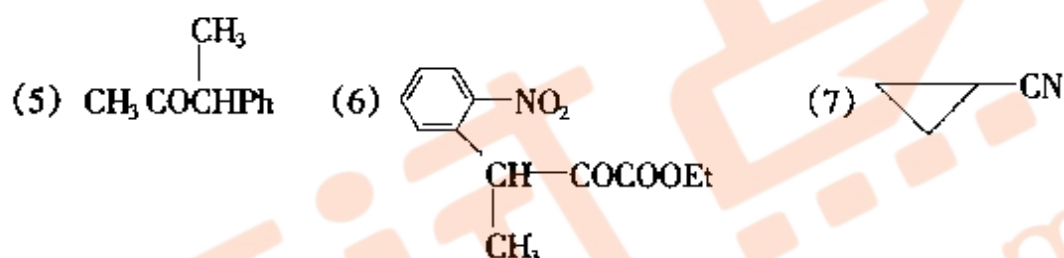
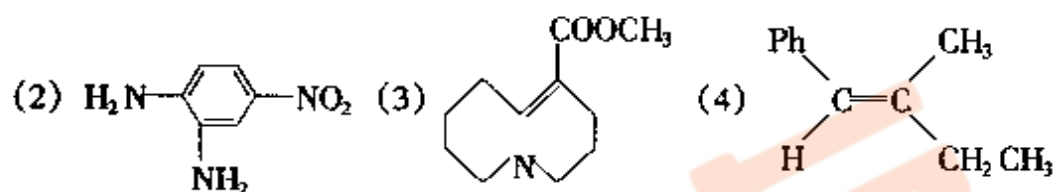
(3)化合物 E($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$), 与过量碘甲烷作用得到 F($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{IN}$)。F 用湿氧化银处理并加热后生成 G($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$), G 再与过量碘甲烷作用, 并经湿氧化银处理及加热得到 H(C_7H_{12}) 和三甲胺。H 经高锰酸钾氧化得到 2,4-戊二酮, 写出 E 的可能结构(一个或多个)。

● 有机化学学习指导及考研试题精解

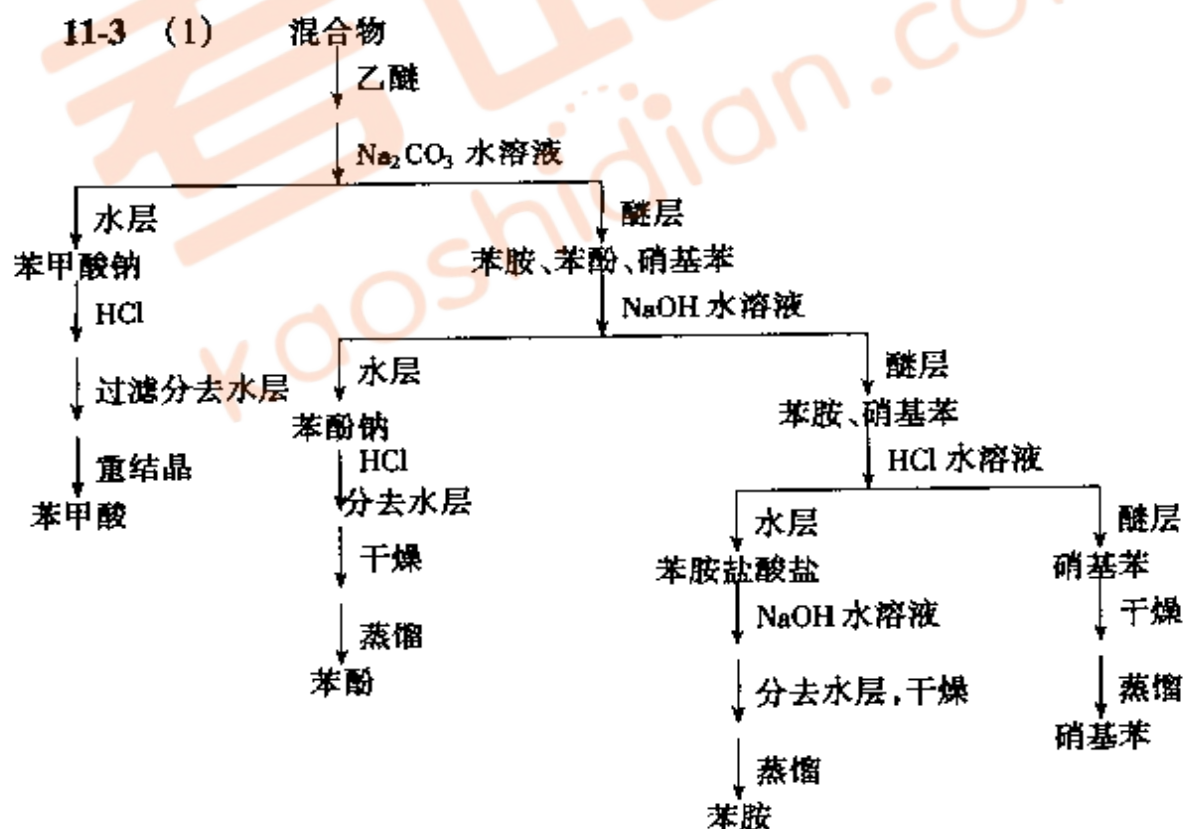
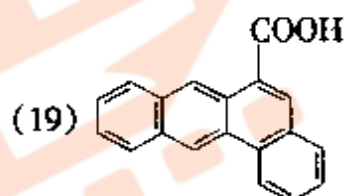
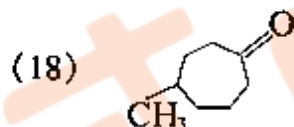
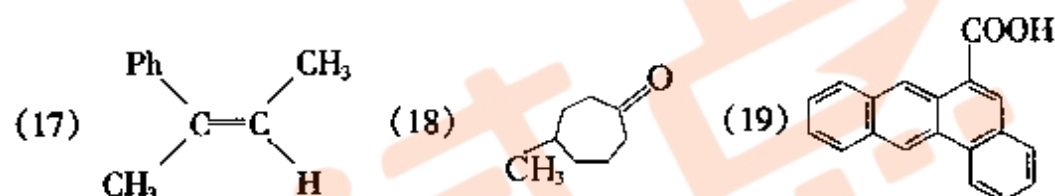
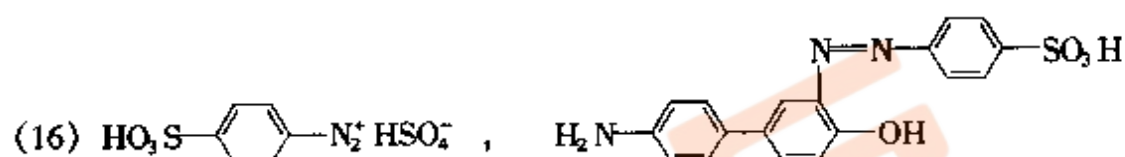
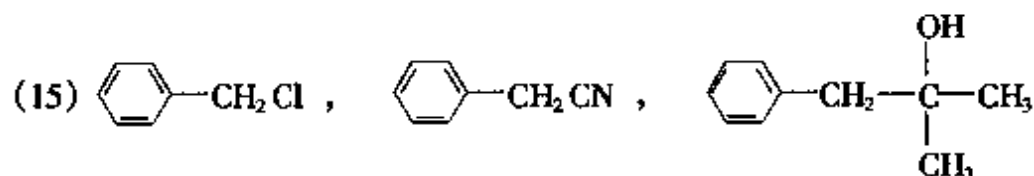
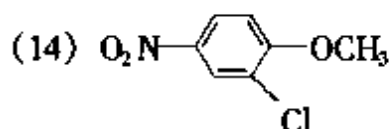
● 同步练习题参考答案 ●

- 11-1 (1) ①B, C ②D, B ③A, D (2) A, E (3) A, C (4) B, E
 (5) B, A (6) E, C (7) ①D, C ②A, D (8) A, C (9) D

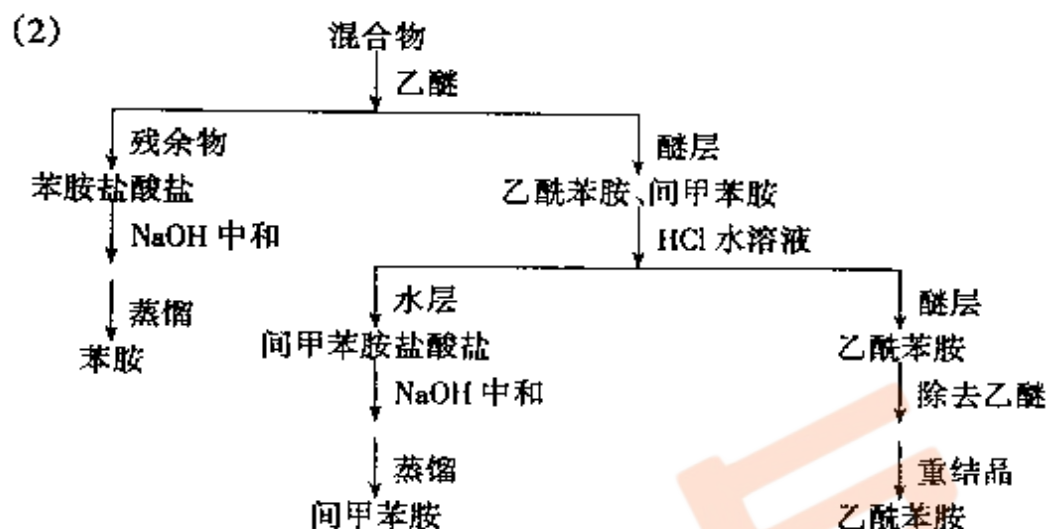
11-2 (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$



第十一章 有机含氮化合物

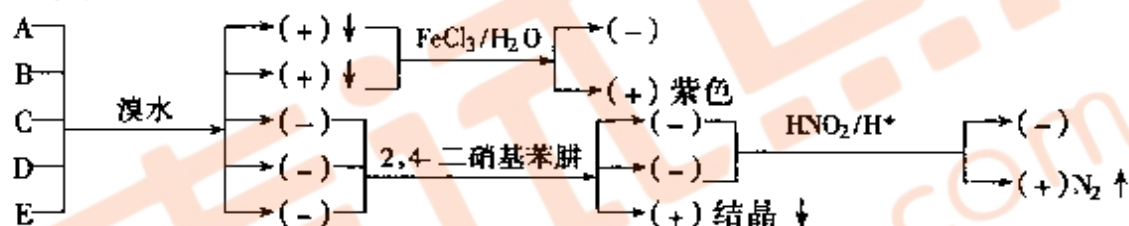


● 有机化学习指导及考研试题精解

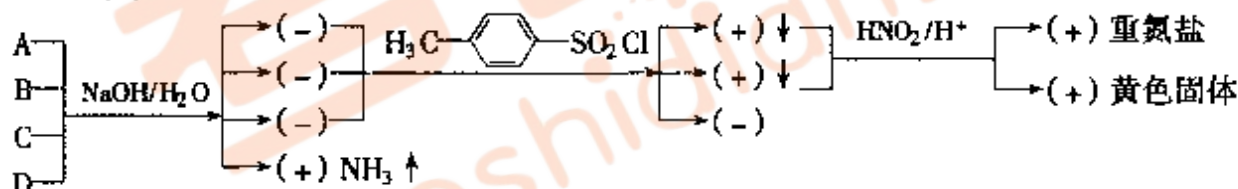


11-4

(1)

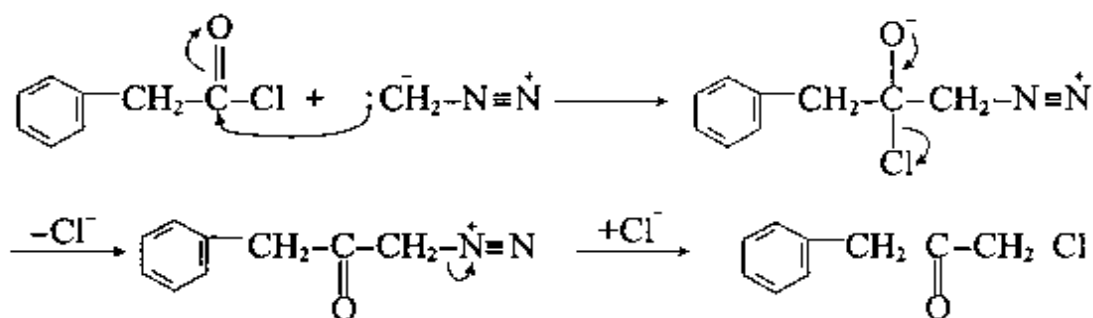


(2)

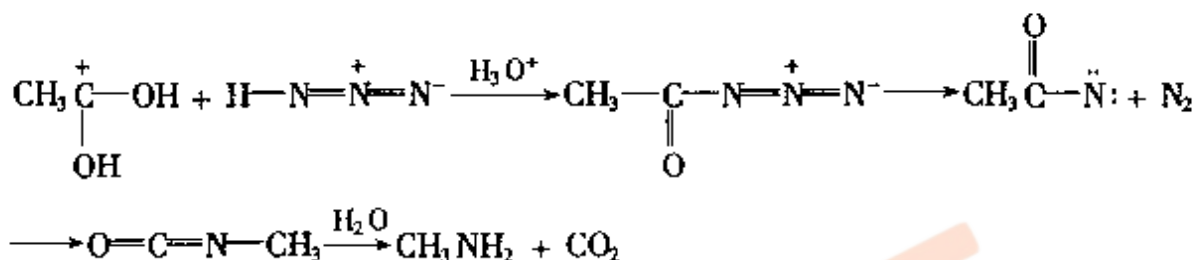
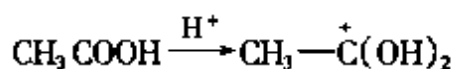


11-5

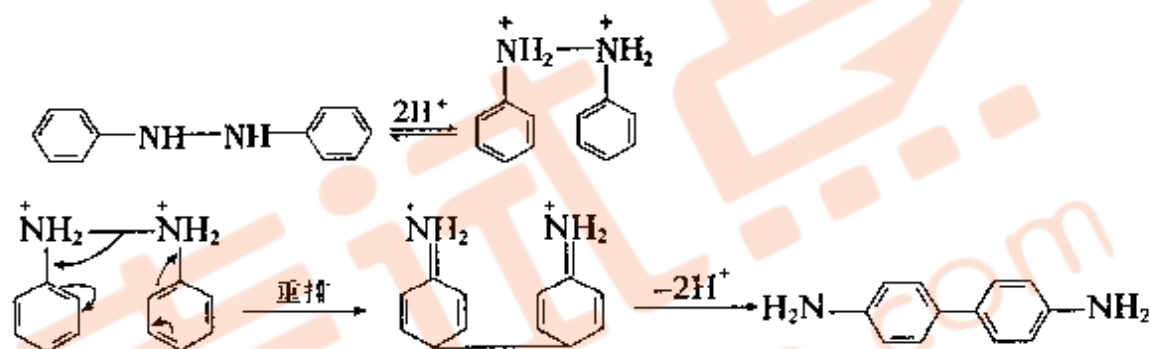
(1)



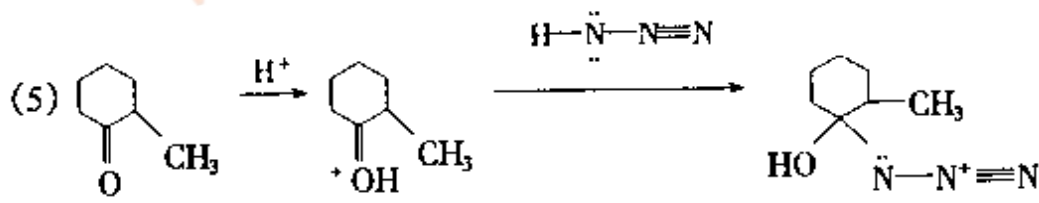
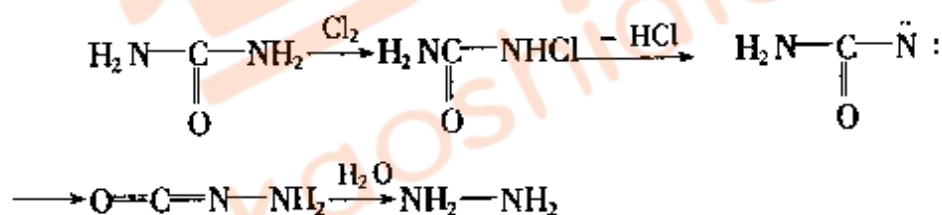
(2) Schmidt 重排



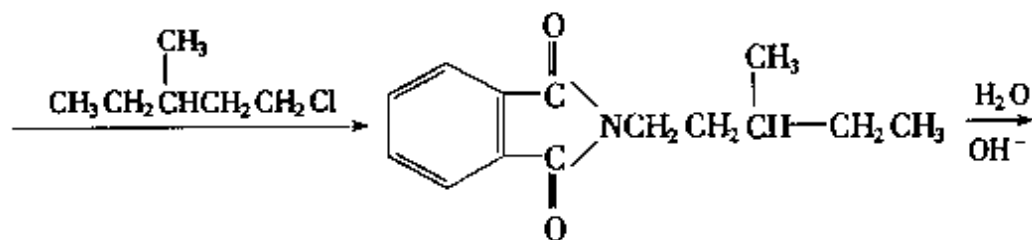
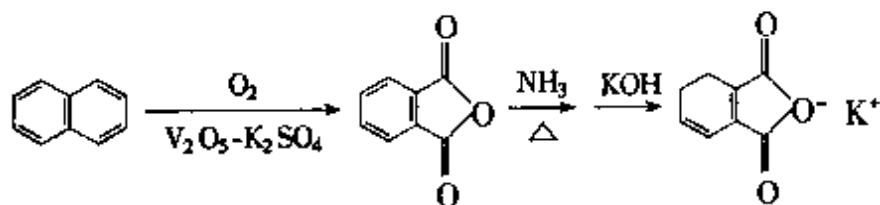
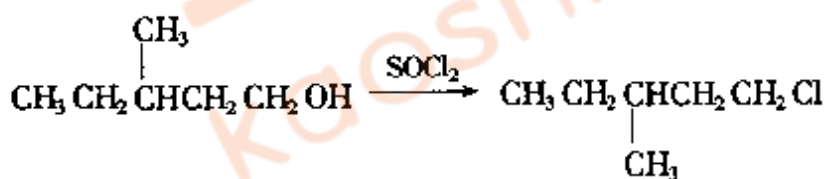
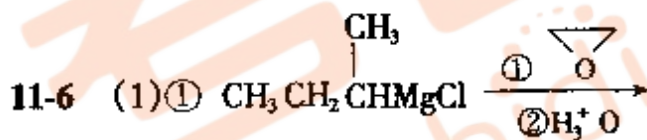
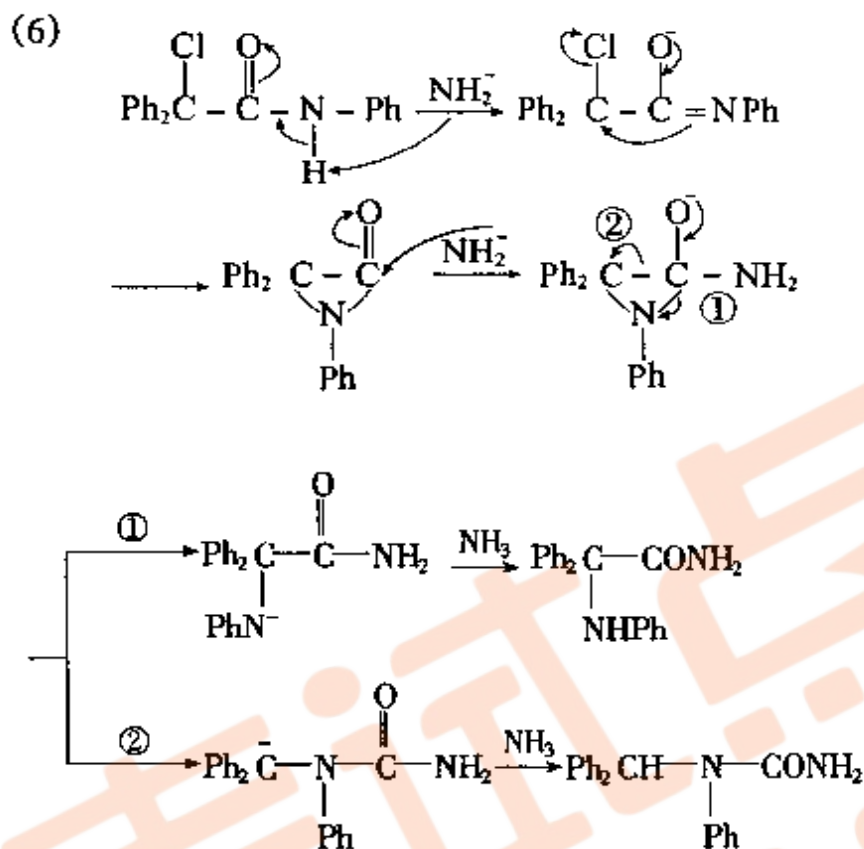
(3) 联苯胺重排

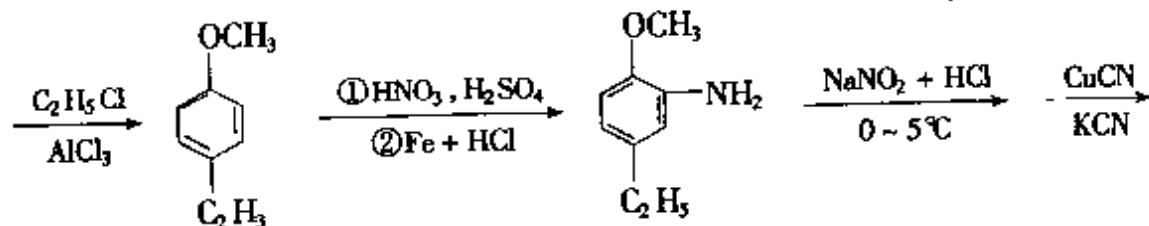
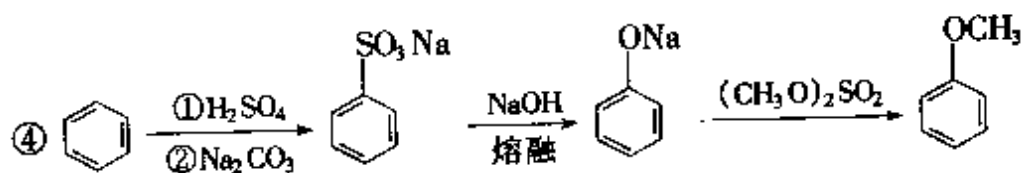
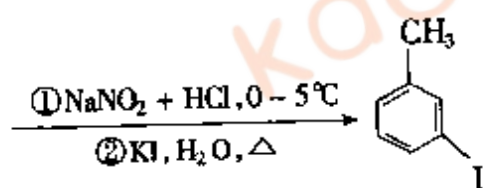
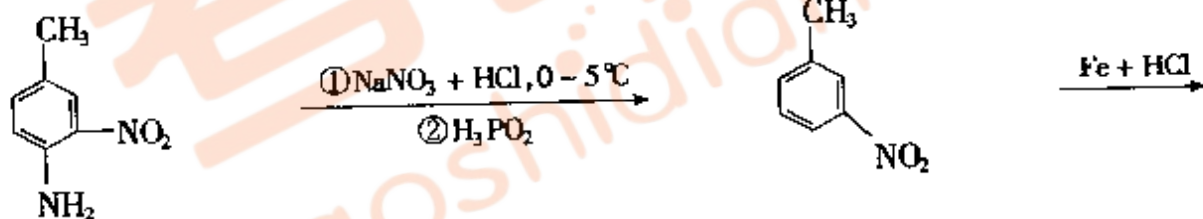
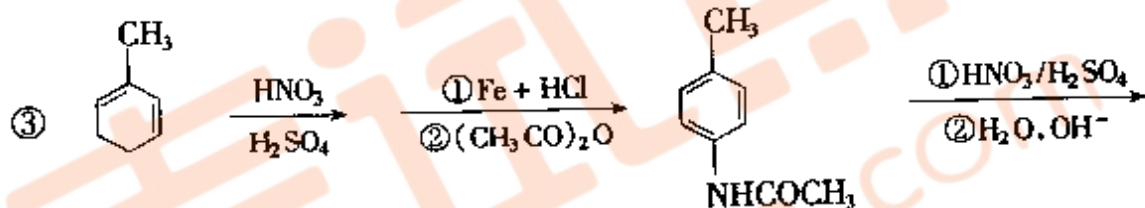
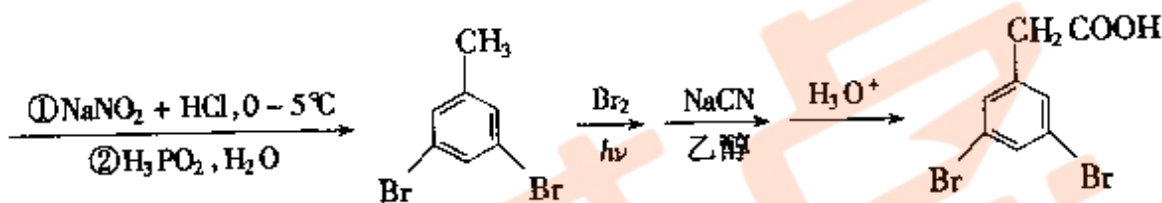
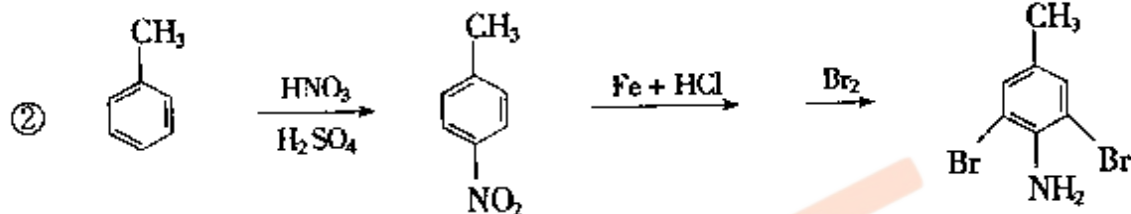
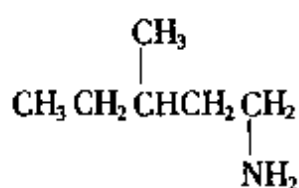


(4) Hofmann 重排

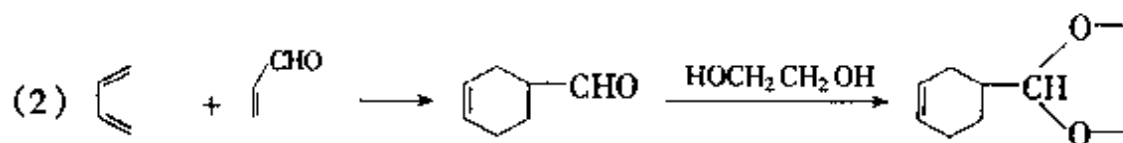
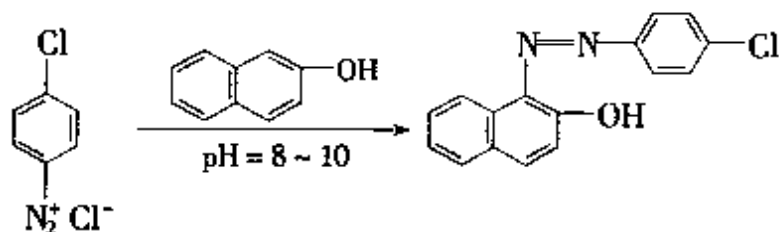
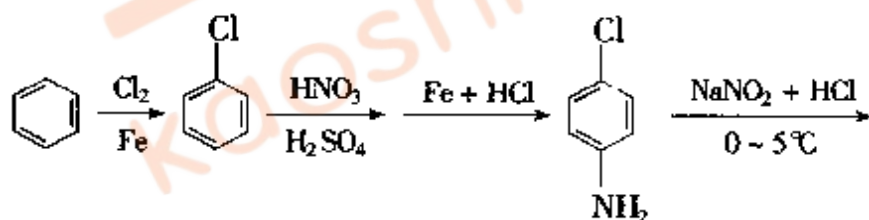
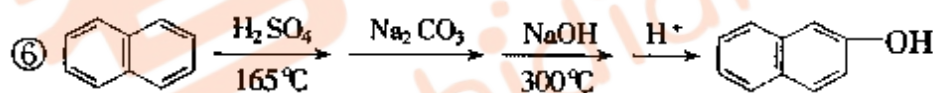
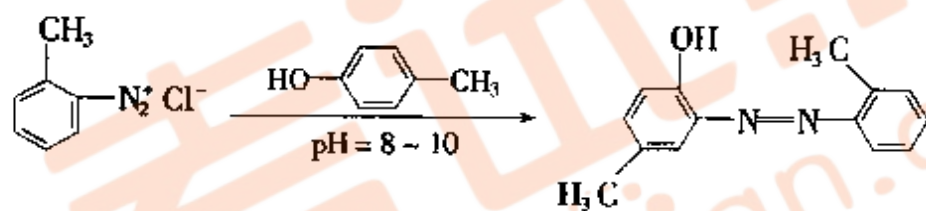
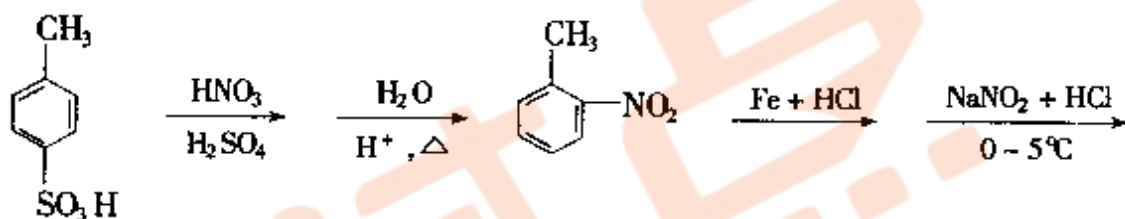
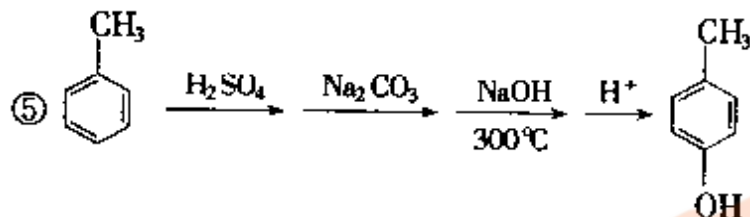
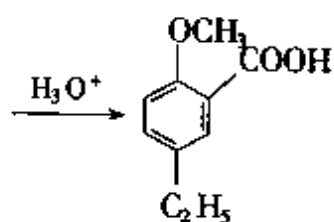


●有机化学习指导及考研试题精解

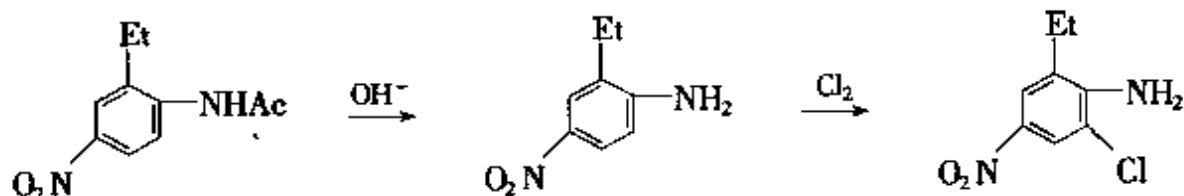
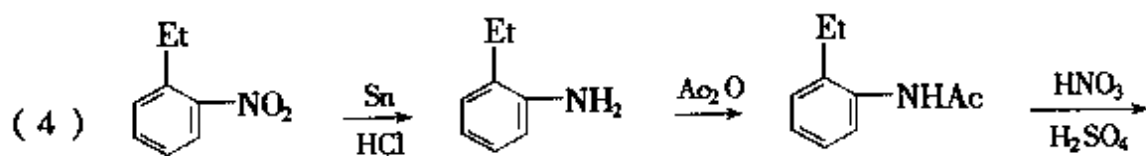
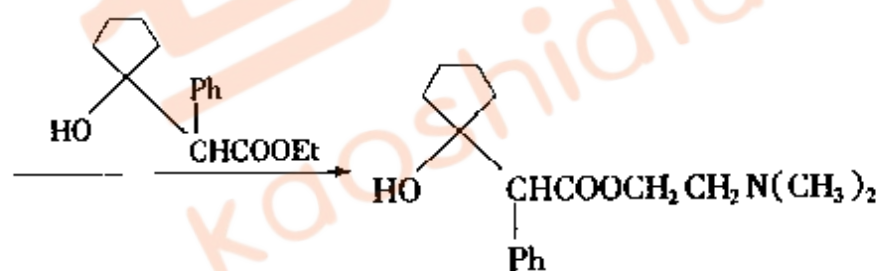
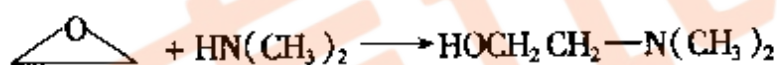
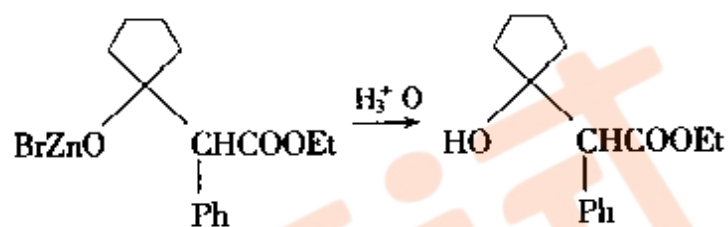
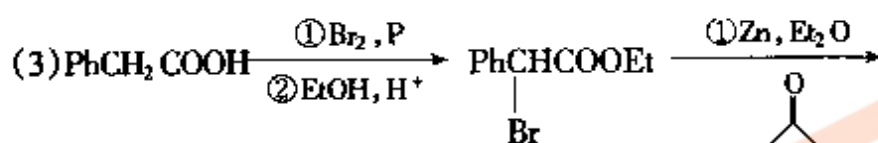
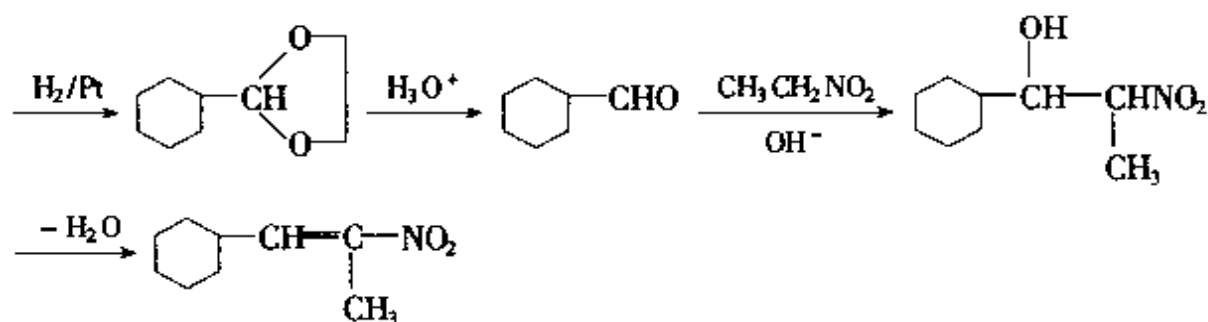




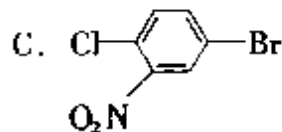
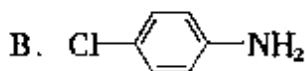
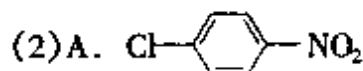
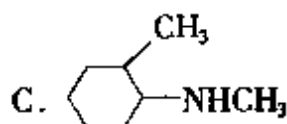
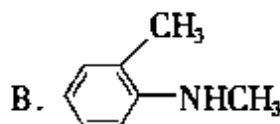
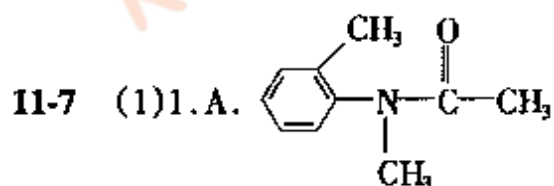
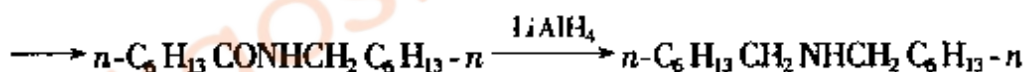
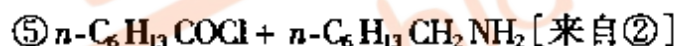
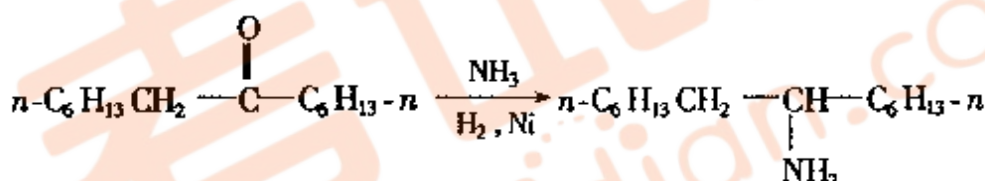
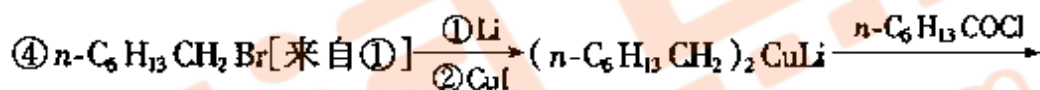
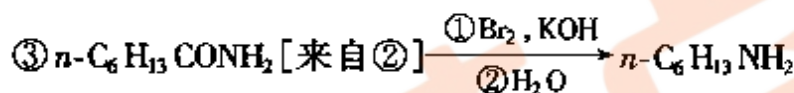
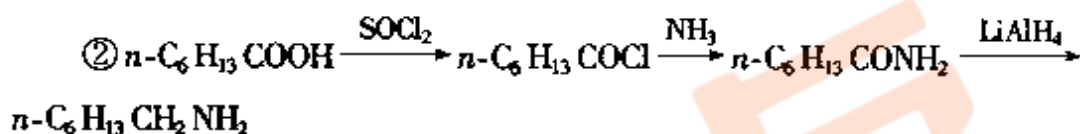
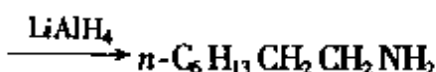
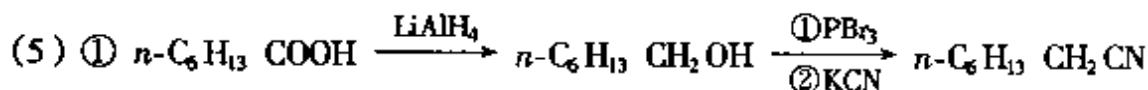
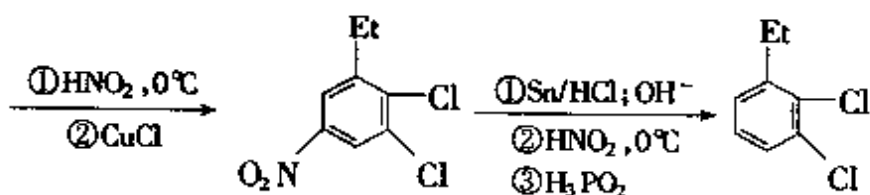
● 有机化学学习指导及考研试题精解

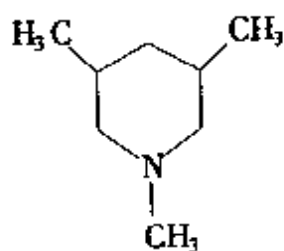
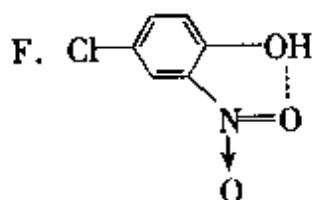
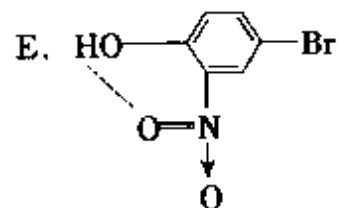
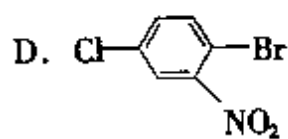


第十一章 有机含氮化合物

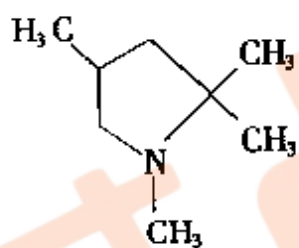


●有机化学学习指导及考研试题精解





或



或



(稳定性较小)

第十二章 杂环化合物

● 主要知识点 ●

1. 五元杂环化合物(呋喃、吡咯、噻吩、糠醛)

- (1) 命名、结构、芳香性;
- (2) 物理、化学性质及亲电取代反应定位规律;
- (3) 鉴别方法及合成方法。

2. 六元杂环化合物(吡啶)

- (1) 命名、结构、芳香性;
- (2) 吡啶的性质。

①碱性;②亲电取代反应;③亲核取代反应;④还原反应;⑤烷基吡啶侧链上的反应。

(3) 吡啶环的鉴别及合成方法

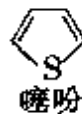
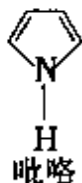
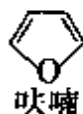
3. 稠杂环化合物(吲哚、喹啉、异喹啉)

- (1) 命名、结构、芳香性;
- (2) 稠杂环化合物的性质。
- ①碱性;②亲电取代反应;③亲核取代反应;④氧化反应;⑤还原反应。
- (3) 稠杂环化合物的合成方法。

● 重点内容概要 ●

一、五元杂环化合物

1. 呋喃、吡咯、噻吩的结构及芳香性



●有机化学学习指导及考研试题精解

一卤代吡咯。如果分子中有吸电子基存在,则可较好地得到一卤代吡咯。

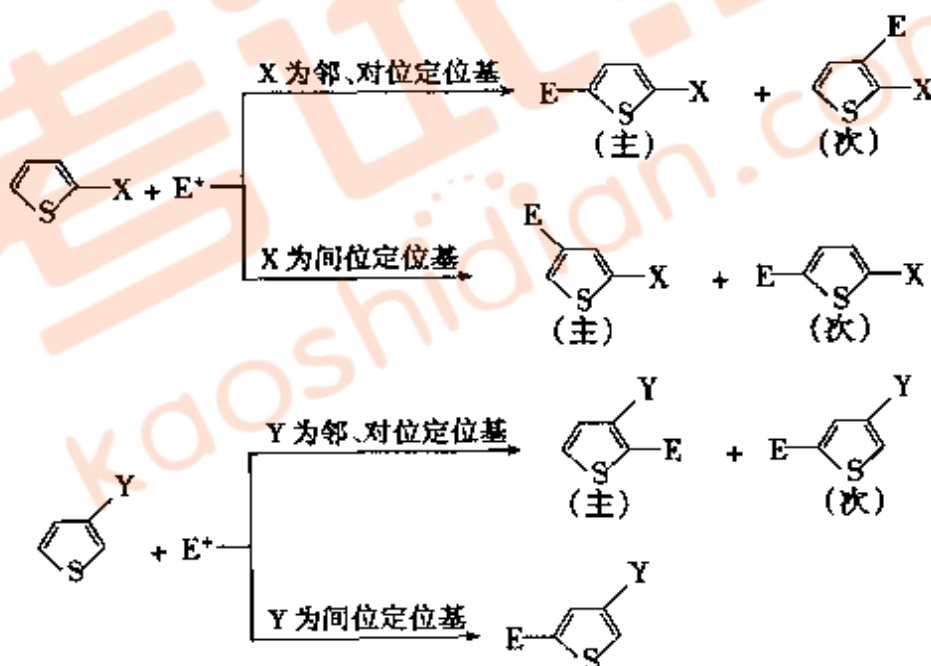
(2)硝化和磺化反应

除噻吩可用一般的硝化试剂如混酸和磺化试剂如硫酸,进行硝化和磺化反应外,呋喃、吡咯均需采用温和的试剂进行硝化(如用硝酸乙酰酯)、磺化(如用吡啶三氧化硫)。因为强酸的 H^+ 可与电负性强的 N 或 O 原子结合,破坏了杂环的 π 键,失去了芳香性而显示出环状二烯的特性,而发生水解,聚合等反应。

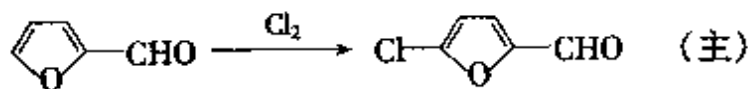
(3)烷基化和酰基化

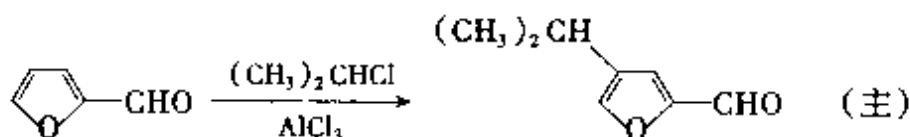
呋喃、噻吩、吡咯的烷基化反应一般难以控制在一取代阶段,尤其是吡咯,故用处不大。酰基化反应的催化剂不可使用 $AlCl_3$ 等强 Lewis 酸,以防开环和生成树脂状物质。

3.五元杂环化合物的亲电取代反应定位规律



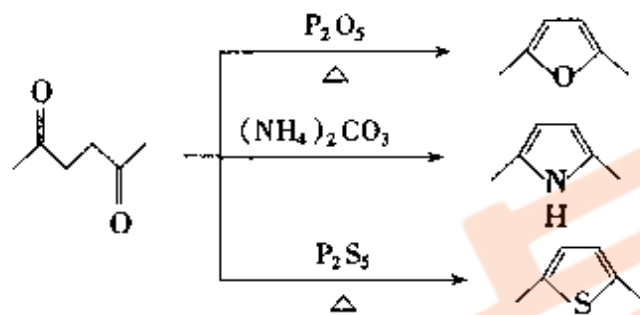
对于呋喃和吡咯来说,也遵循上述定位规律,但当 α -位有间位定位基时(如 $-CHO$ 、 $-COOH$ 等),4-位取代和 5-位取代哪个是主要产物则与反应试剂有关。





4. 五元杂环化合物的制法

Poal-Knorr 合成法:



二、六元杂环化合物

1. 吡啶的结构及芳香性



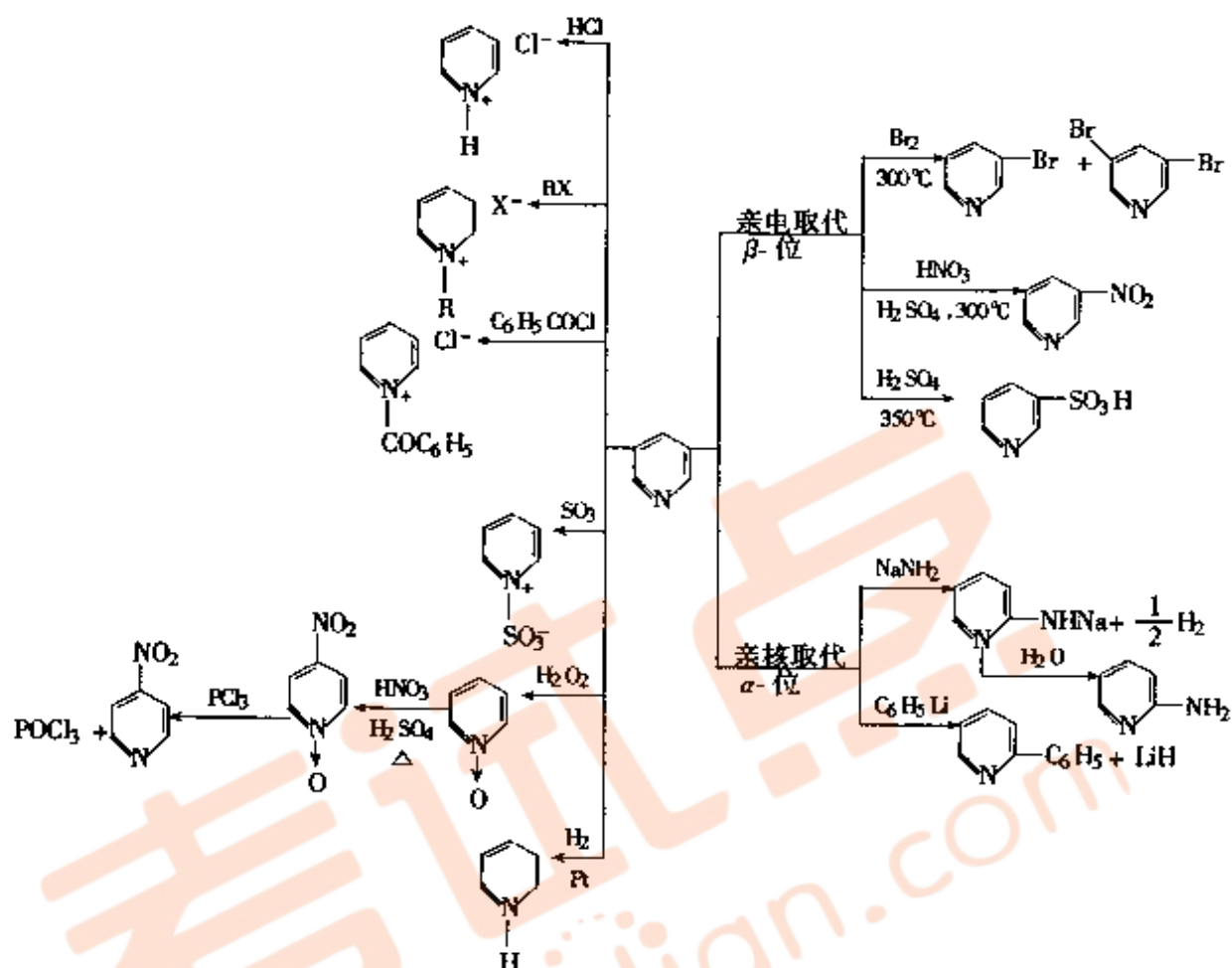
吡啶是含有一个氮原子的六元杂环化合物,其中每个碳原子和氮原子均为 sp^2 杂化,每个碳原子及氮原子都以 sp^2 杂化轨道与相邻的原子形成 σ 键,组成一个平面的环。另外,五个碳原子和一个氮原子的 p 轨道上各有一个电子,这六个轨道彼此平行,侧面交叠,垂直于 σ 键所在的平面,形成了一个 π_6^6 的大 π 键——闭合的共轭体系,符合 Hückel $4n+2$ 规则。因此,吡啶也具有芳香性。但由于氮的电负性比碳强,因而吡啶环上电子云密度比苯要低,其亲电取代反应活性与硝基苯相似,不发生付-克酰基化反应。

吡啶中氮原子的第三个 sp^2 杂化轨道上有一对未共用电子,故显碱性,其碱性远比吡咯强而又比脂肪胺弱得多;同时吡啶又是亲核试剂。碱性强弱次序为:脂肪胺 > 吡啶 > 苯胺 > 吡咯

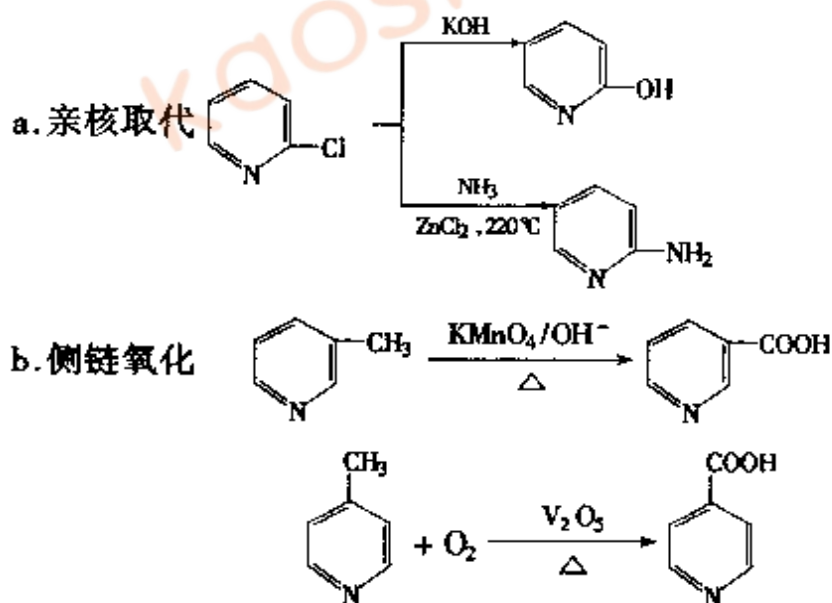
2. 吡啶的化学性质

(1) 吡啶环上的反应

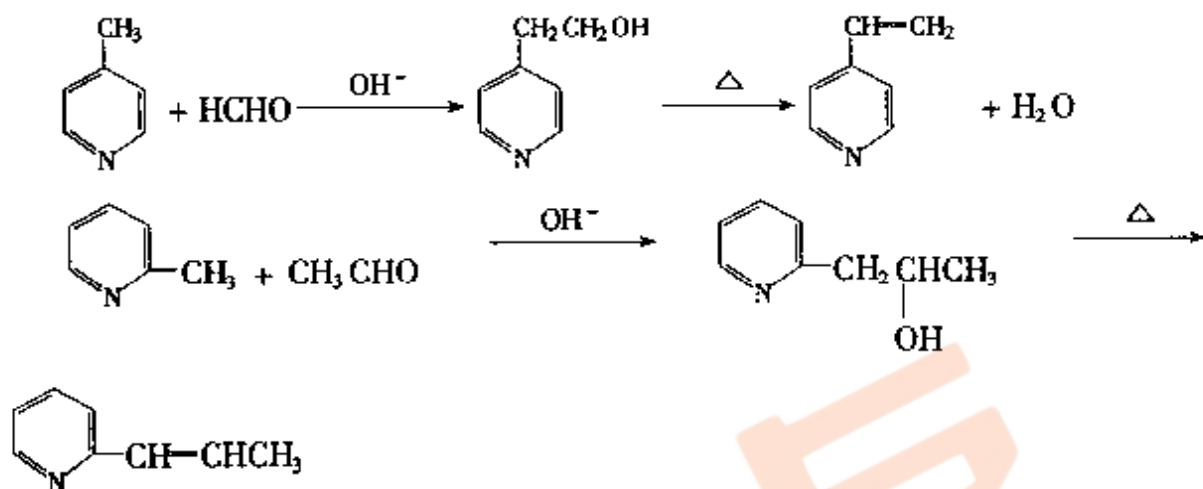
●有机化学学习指导及考研试题精解



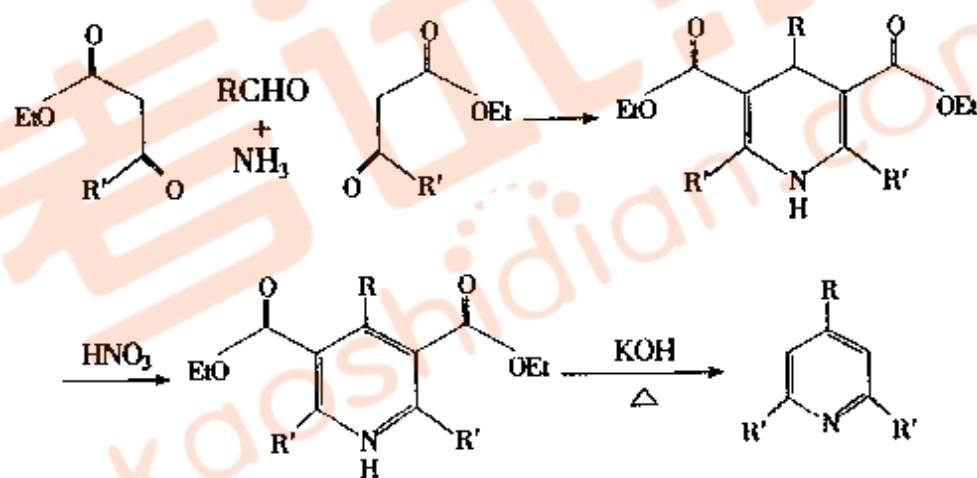
(2) 吡啶侧链上的反应



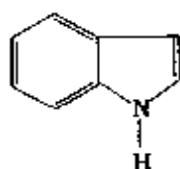
c. 缩合反应



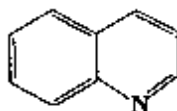
3. 吡啶环的合成
Hantzsch 合成法



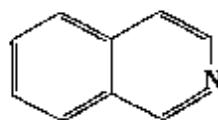
三、稠杂环化合物



吲哚



喹啉

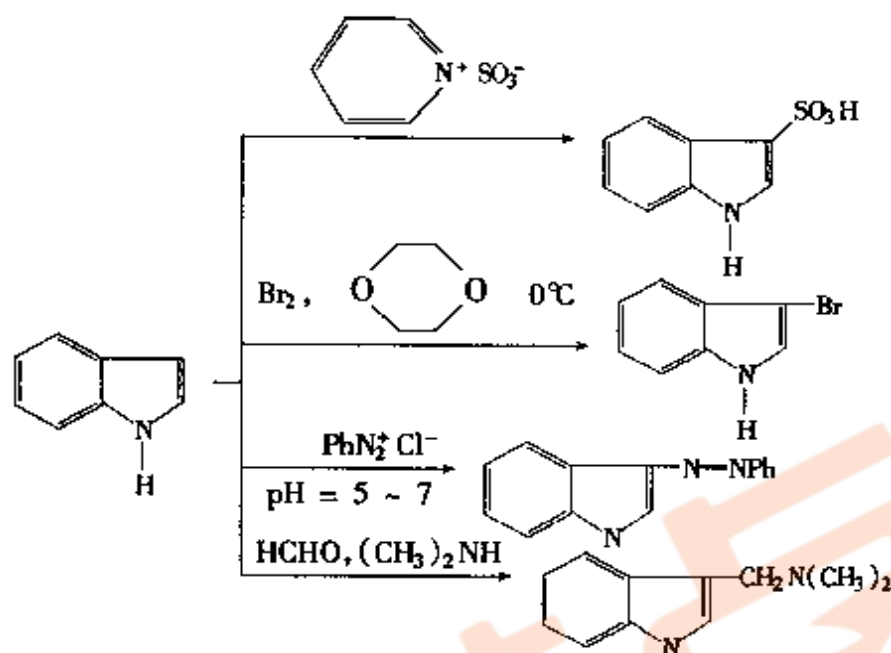


异喹啉

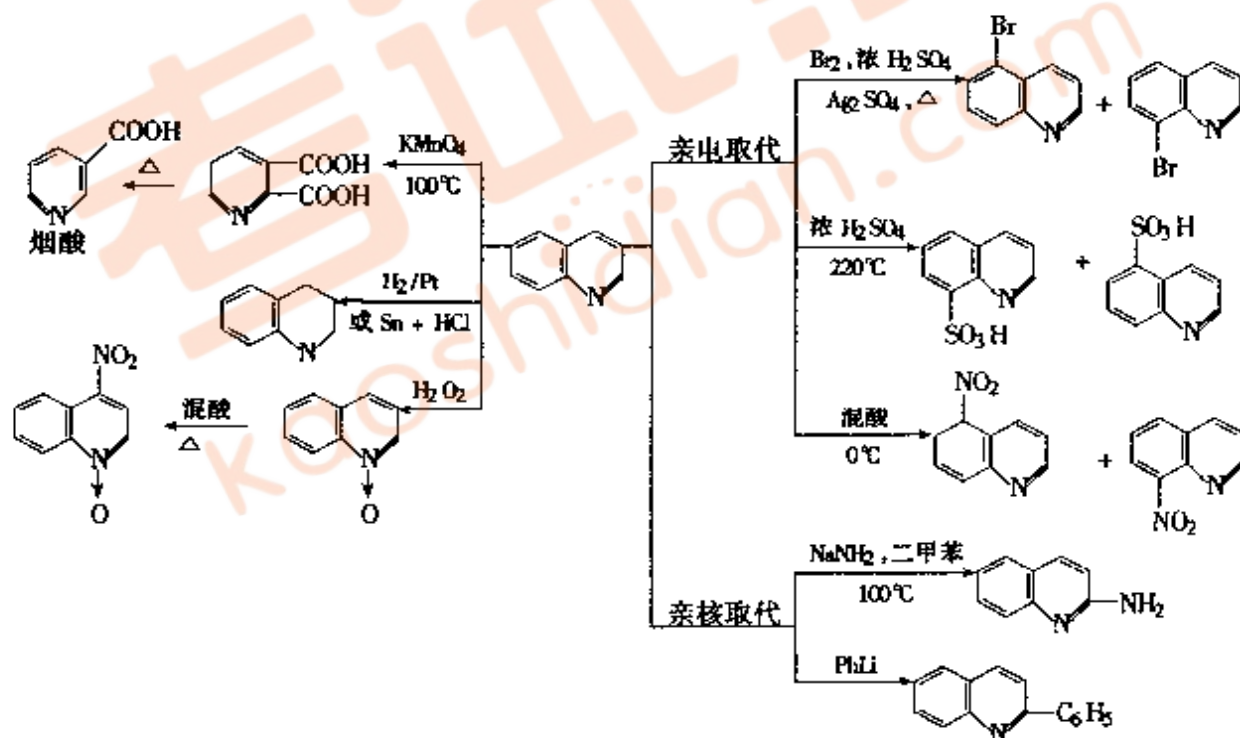
1. 化学性质

(1) 吲哚

●有机化学学习指导及考研试题精解



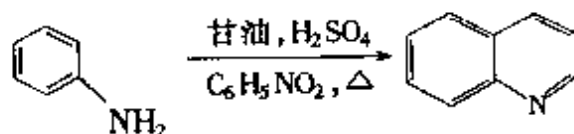
(2) 喹啉



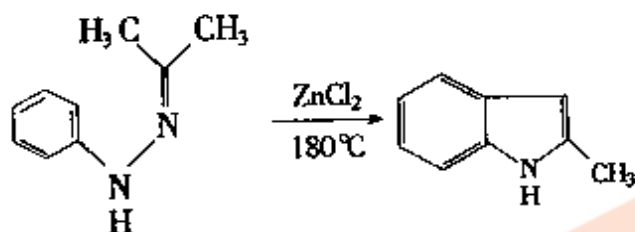
异喹啉的性质与喹啉相似

2. 稠杂环化合物的制备

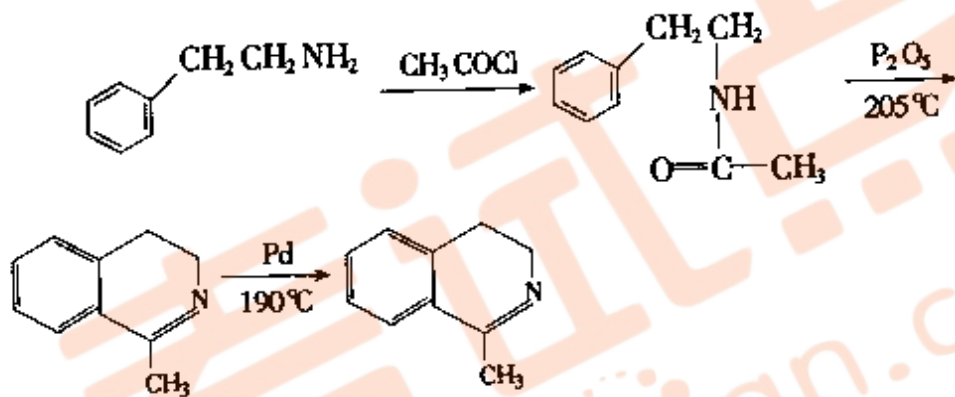
(1) Skraup 喹啉合成法



(2) Fischer 吲哚合成法

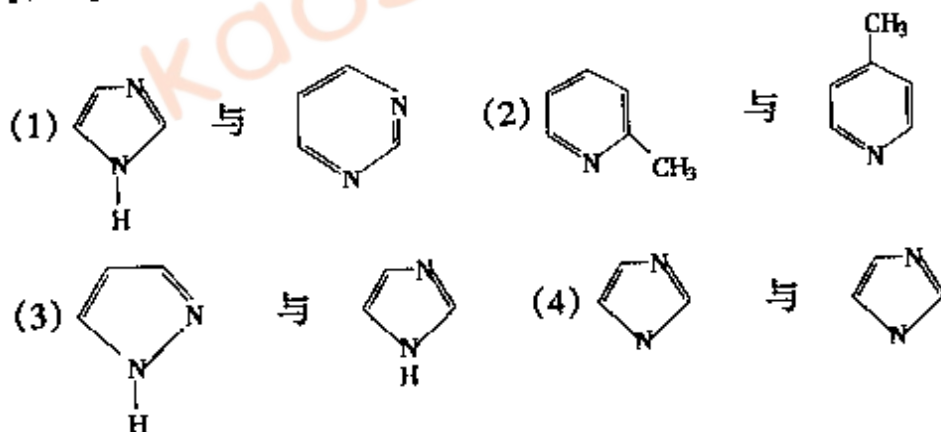


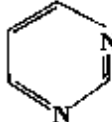
3. Doebner-Miller 异喹啉合成法



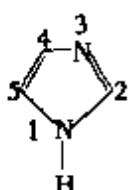
● 典型例题 ●


【例 1】 比较下列各对化合物的碱性强弱,并说明理由。



解 (1) 后者碱性强, 因为  中两个氮原子均有一对未共用电子

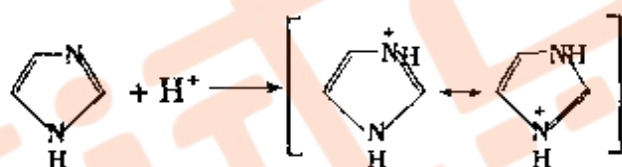
●有机化学学习指导及考研试题精解

不参与形成共轭体系。而  中只有 3 号氮原子有一对未共用电子不

参加共轭体系。故  的碱性较强。

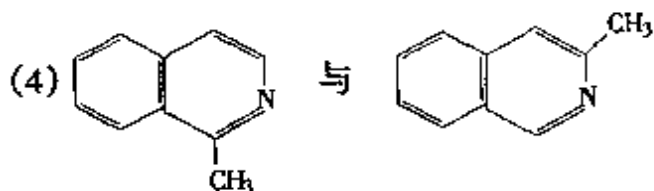
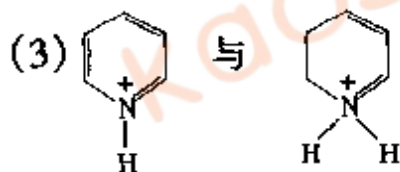
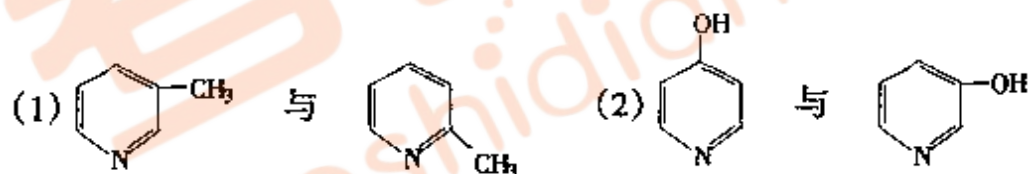
(2) 后者碱性强, 因为前者邻位上的甲基阻碍了氮原子与 H^+ 的结合。

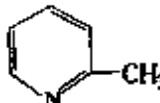
(3) 后者碱性较强。因为后者的共轭酸有两个能量相同的等价共振结构式, 正电荷主要分布在氮原子上, 且满足八隅体结构, 从而使其稳定性增加, 因而碱性较强:



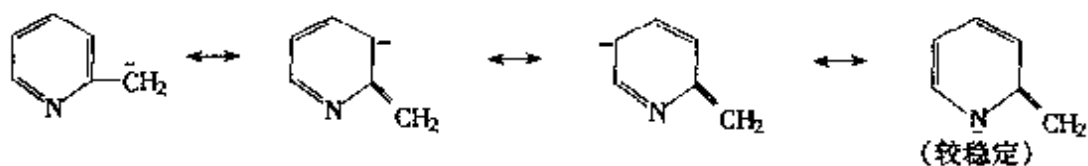
(4) 前者碱性较强。因为氧的电负性大于硫。

【例 2】比较下列各对化合物的酸性。



解析 (1)  酸性较强, 因其共轭碱的负电荷能分散到电负性

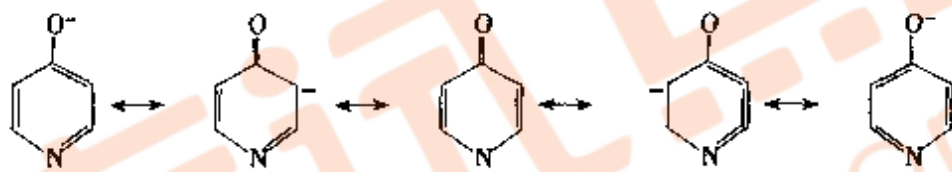
较强的氮原子上:



而 的共轭碱的负电荷不能分散到电负性较强的氮原子上:

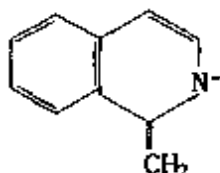


(2) 的酸性强。因其共轭碱较稳定。



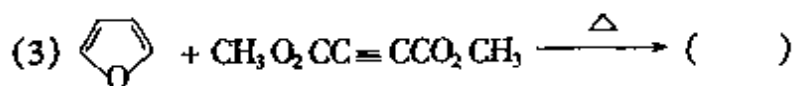
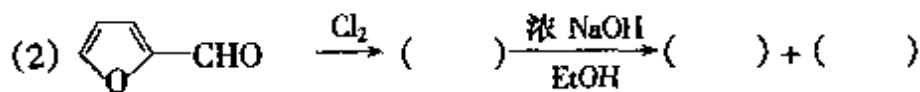
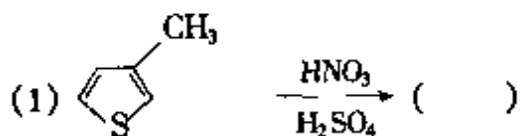
(3) 前者酸性强, 因其共轭碱 的碱性较 弱。

(4) 前者酸性强。因其共轭碱有稳定的共振极限结构式:

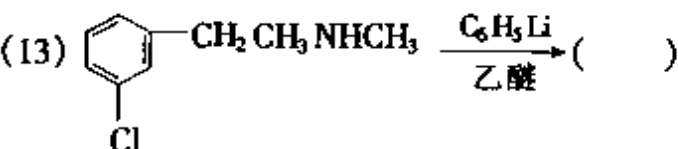
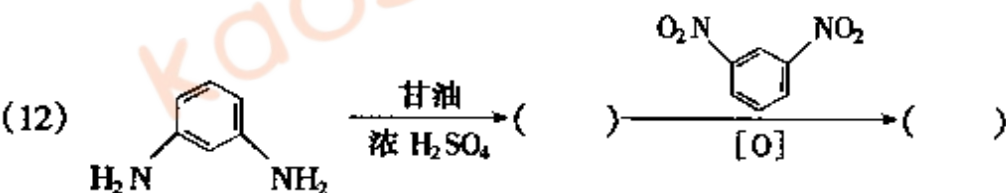
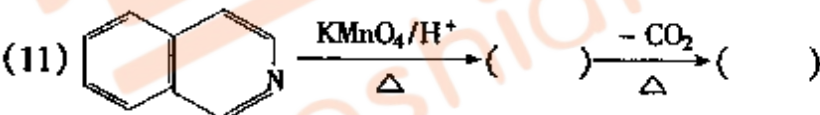
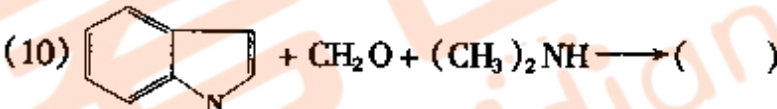
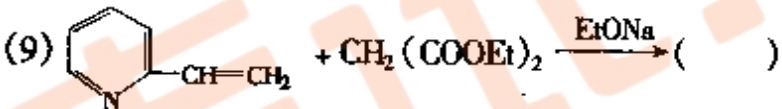
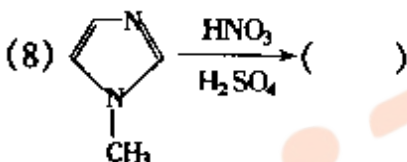
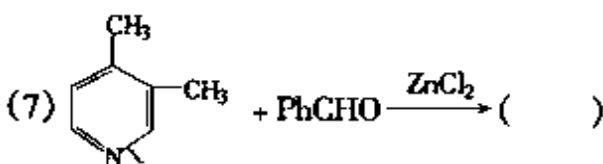
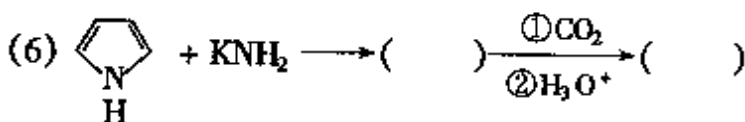
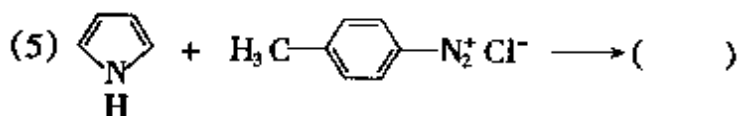
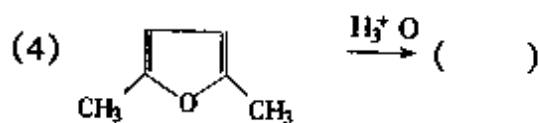


负电荷在电负性较大的氮原子上, 同时还保留了一个完整的苯环。而后者的共轭碱无此稳定的极限结构。

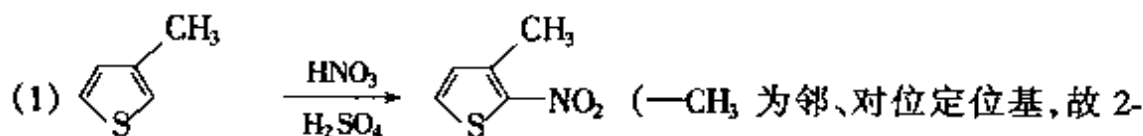
【例 3】完成下列反应, 写出主要有机产物:



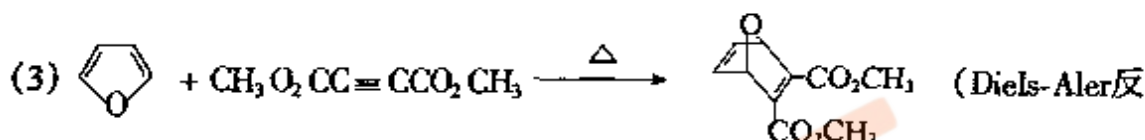
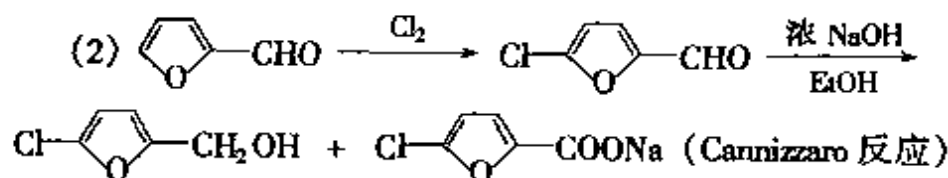
●有机化学学习指导及考研试题精解



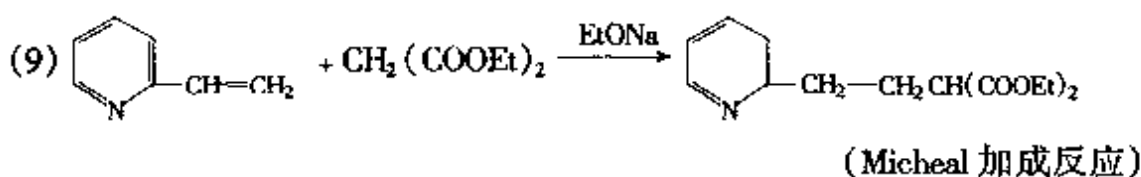
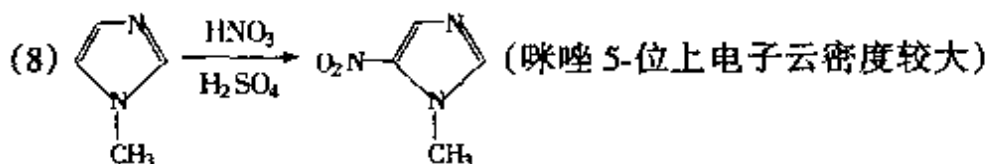
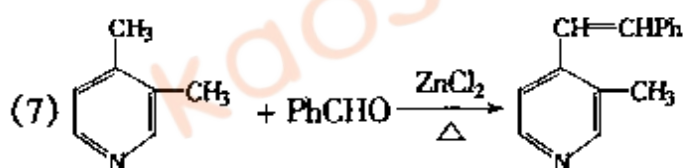
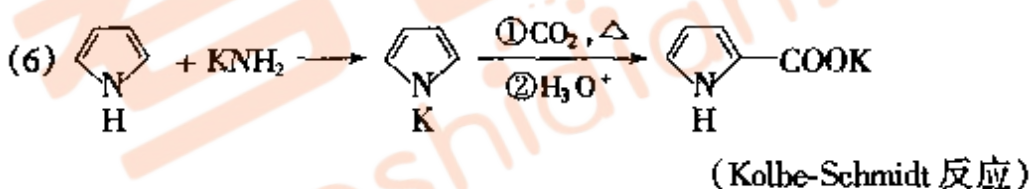
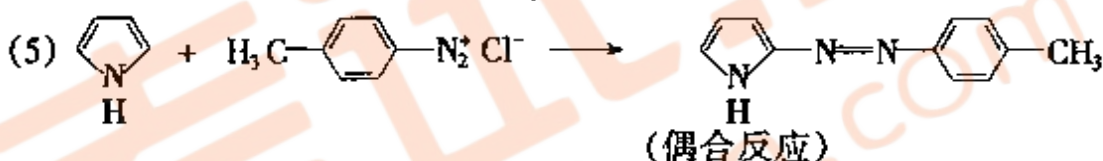
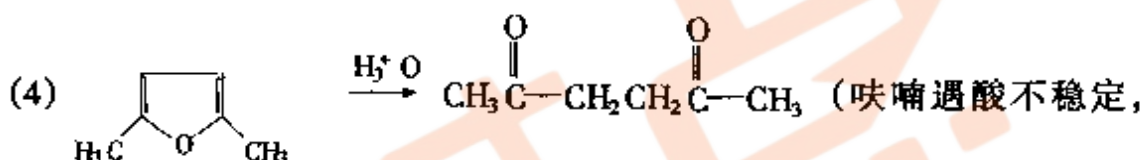
解析



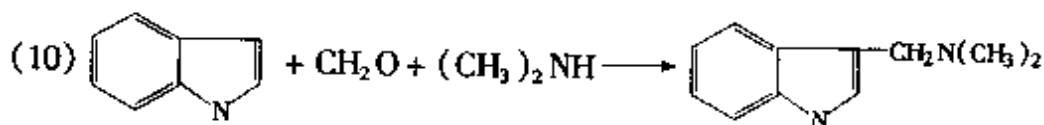
取代产物为主产物)



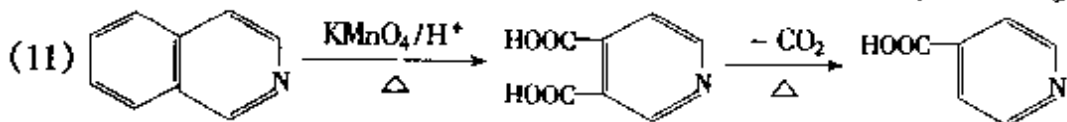
应)



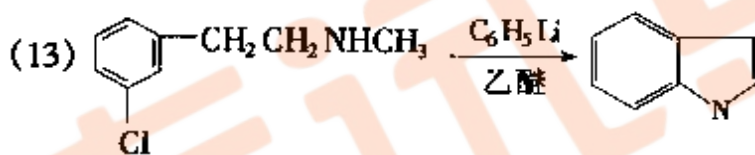
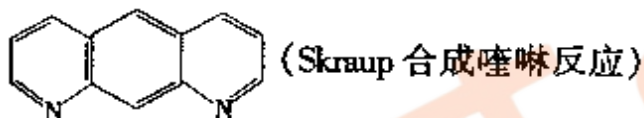
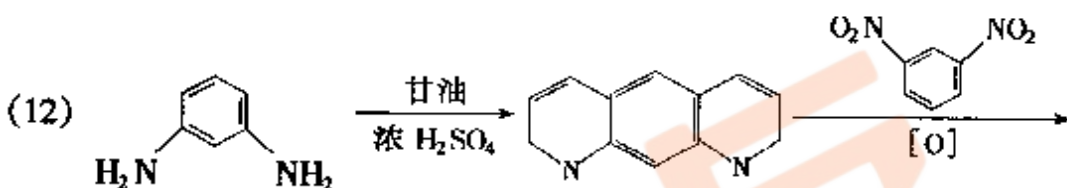
● 有机化学学习指导及考研试题精解



(Mannich 反应)

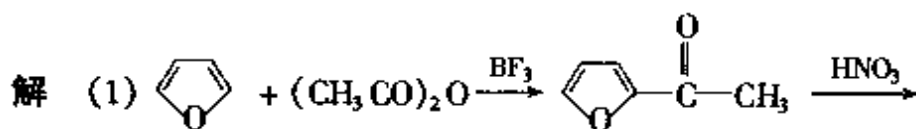
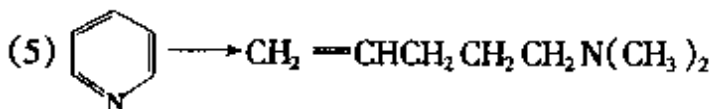
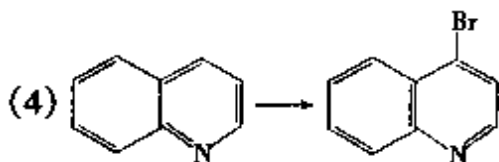
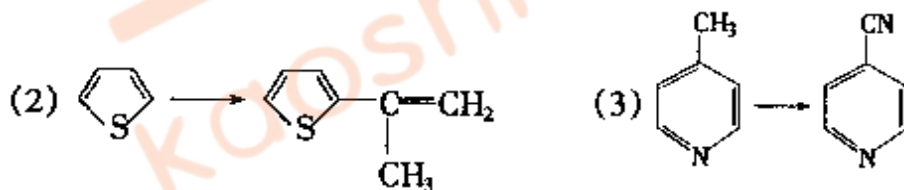
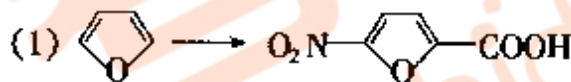


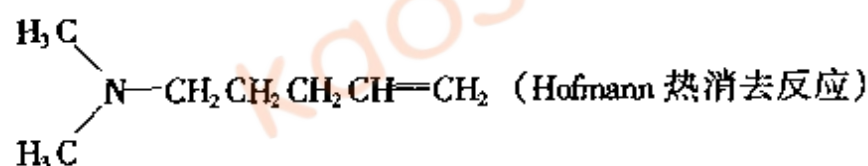
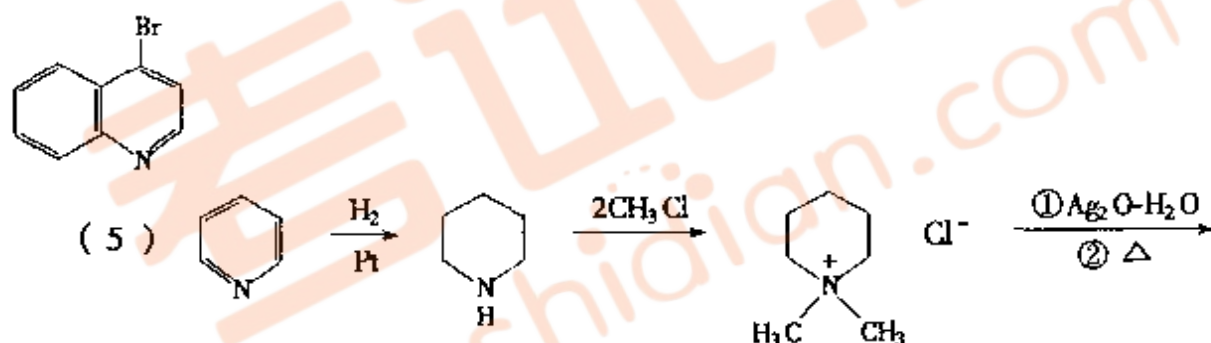
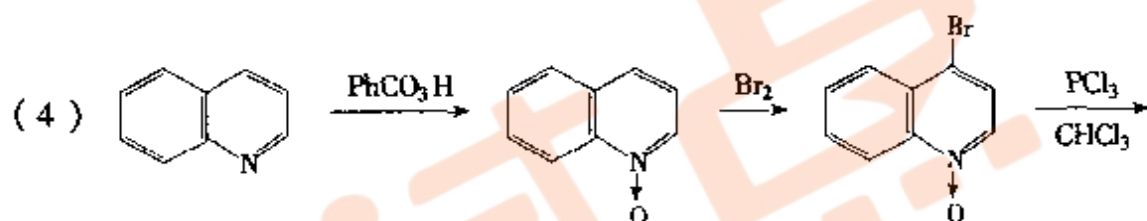
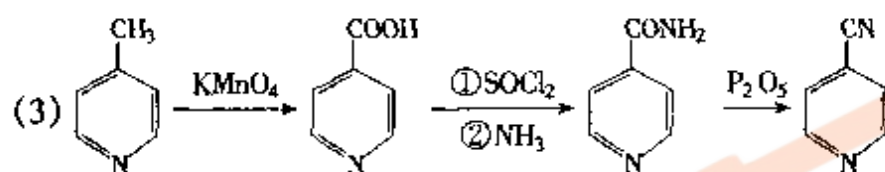
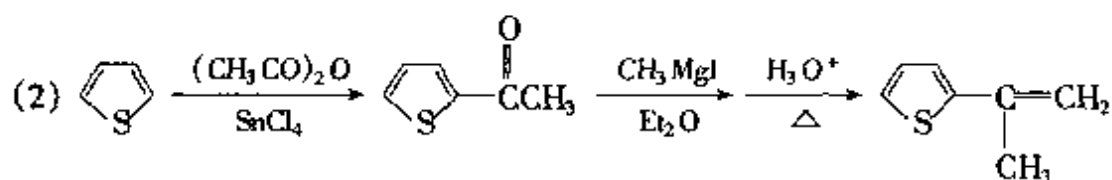
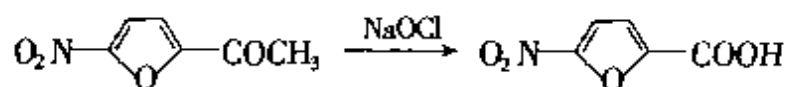
(苯环更易被氧化)



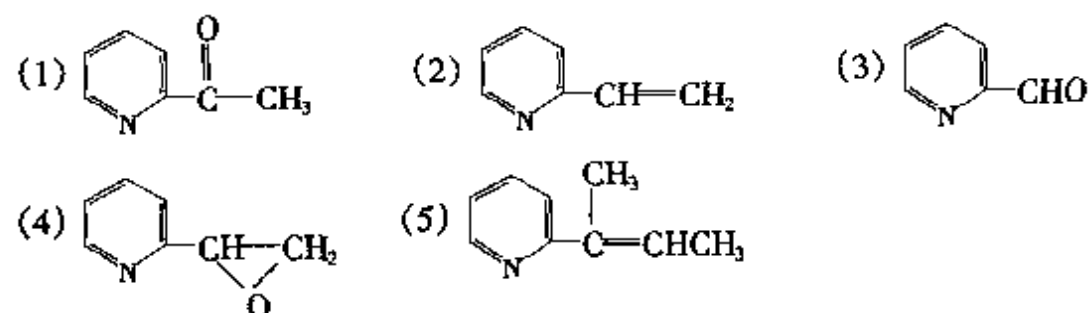
(先生成苯炔, 然后加成)

【例 4】完成下列转化





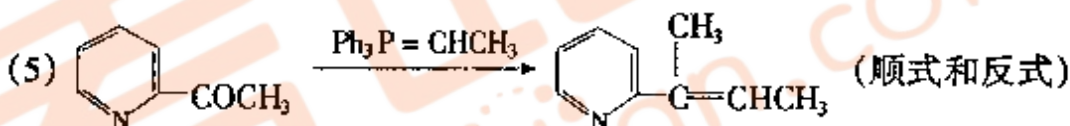
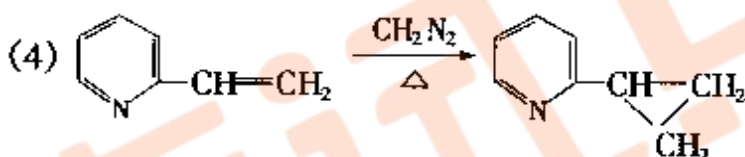
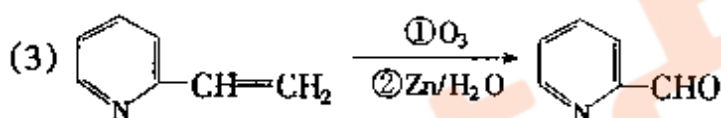
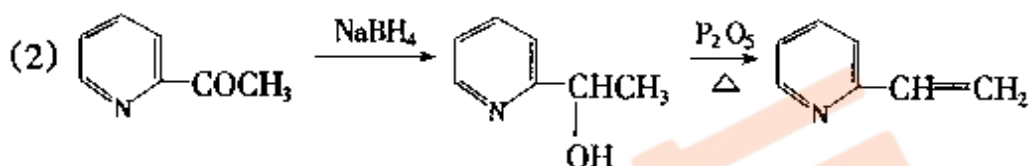
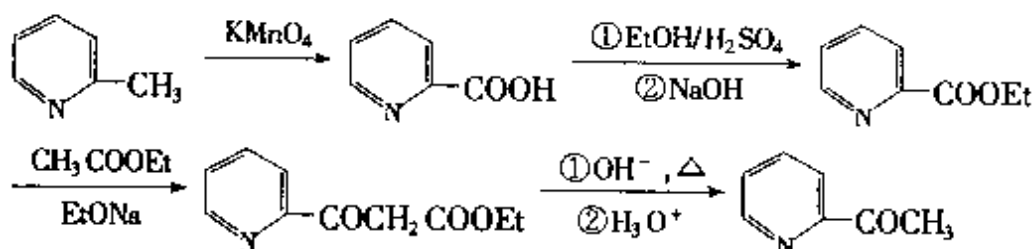
【例 5】由 2-甲基吡啶合成下列化合物：



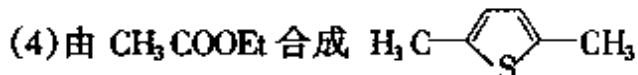
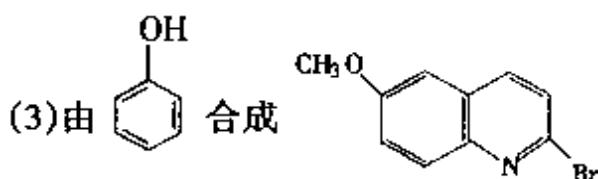
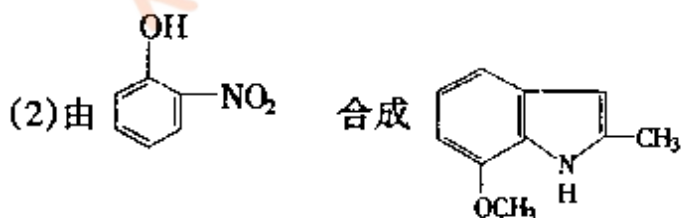
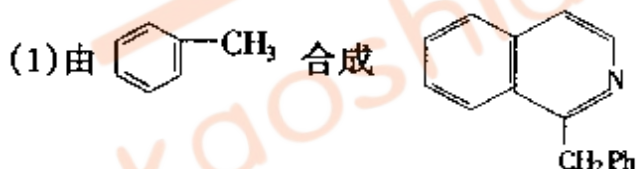
解 (1) 吡啶不发生付-克酰基化反应, 且亲电取代反应主要在 β -位上发

●有机化学学习指导及考研试题精解

生。

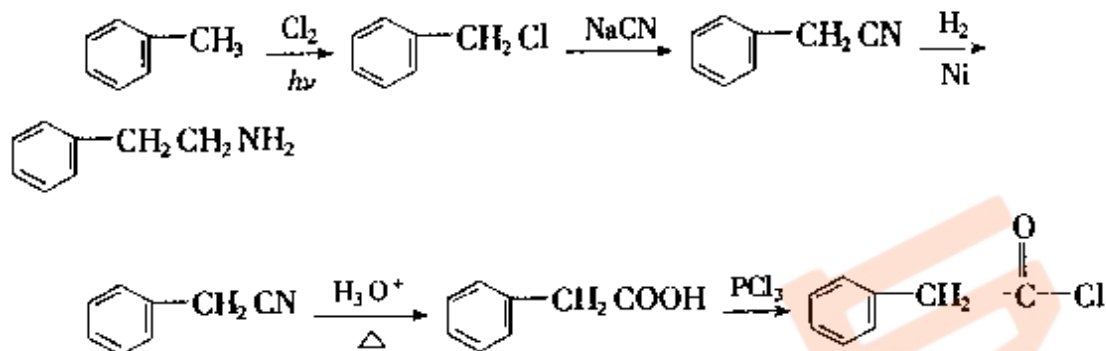


【例 6】由指定原料合成下列化合物。

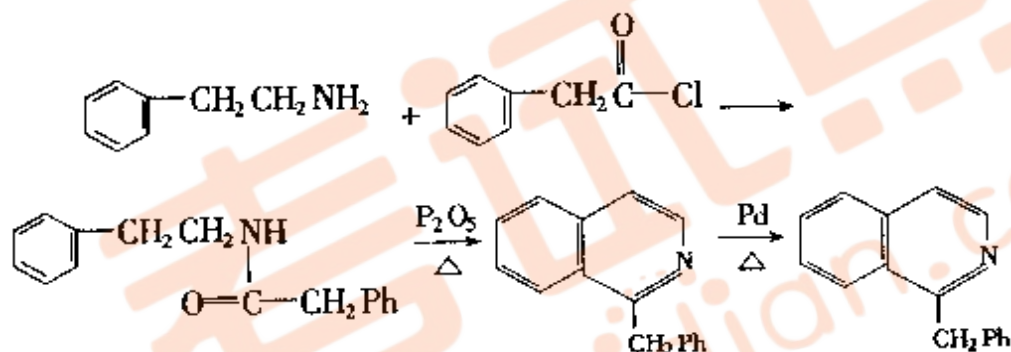


解析 (1) 目标分子含有异喹啉环, 利用 Doebner-Miller 异喹啉合成法合成。

A. 首先合成 $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 PhCH_2COCl :

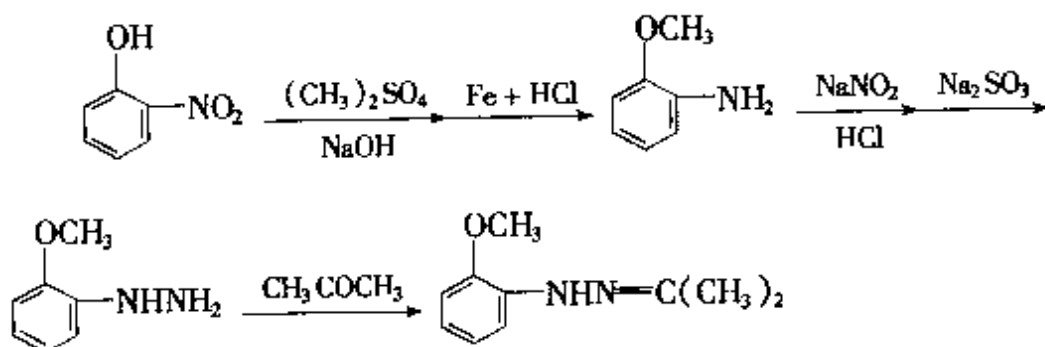


B. Doebner-Miller 异喹啉合成法:



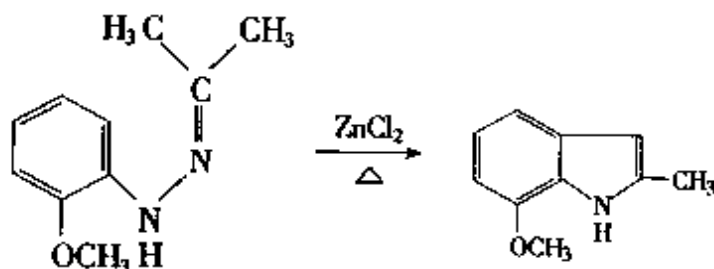
(2) 目标分子为吡啶类化合物, 可由 Fischer 吡啶合成法合成。

A. 首先合成 Ph-OCH_3 和 $\text{Ph-NHN=C(CH}_3)_2$



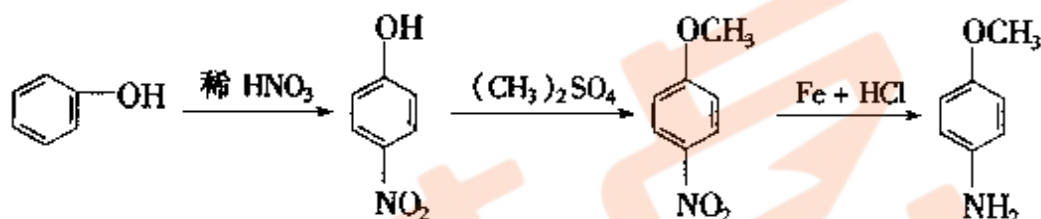
B. Fischer 吡啶合成反应:

● 有机化学习指导及考研试题精解

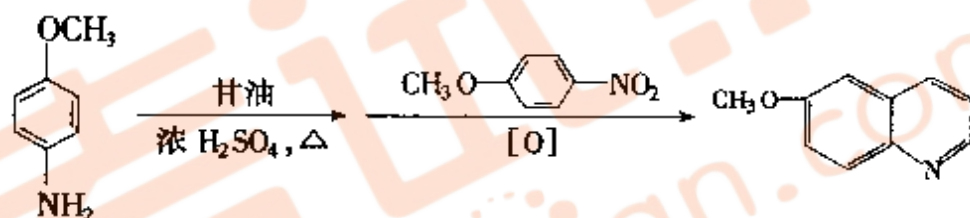


(3) 目标分子为喹啉类化合物, 可利用 Skroup 反应合成喹啉环。

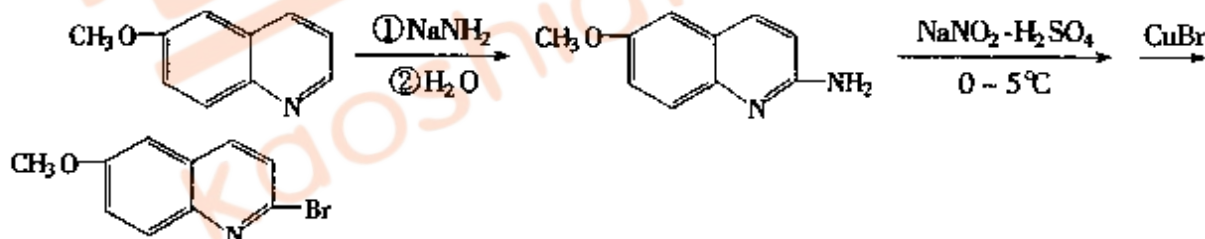
A. 首先合成 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$



B. Skroup 合成喹啉环:

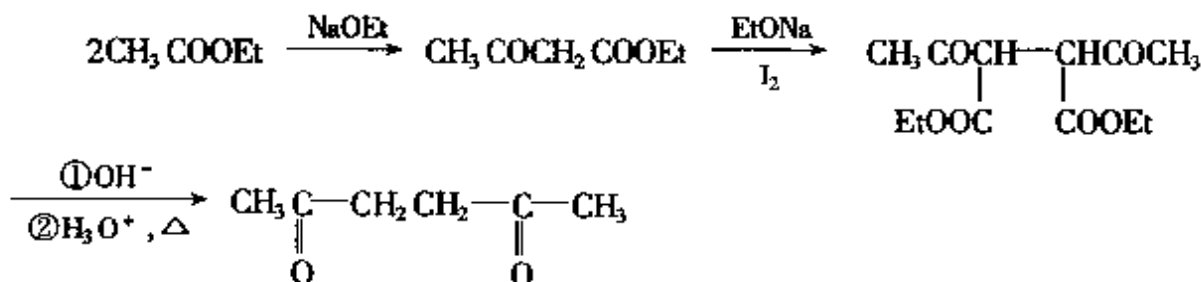


C. 在喹啉环上引入取代基 - Br:

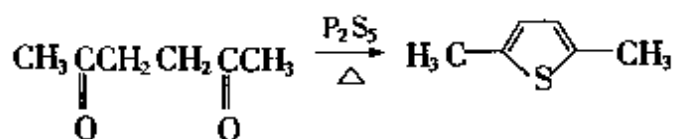


(4) 目标分子为喹啉类化合物, 可用 Paal-Knorr 合成法合成。

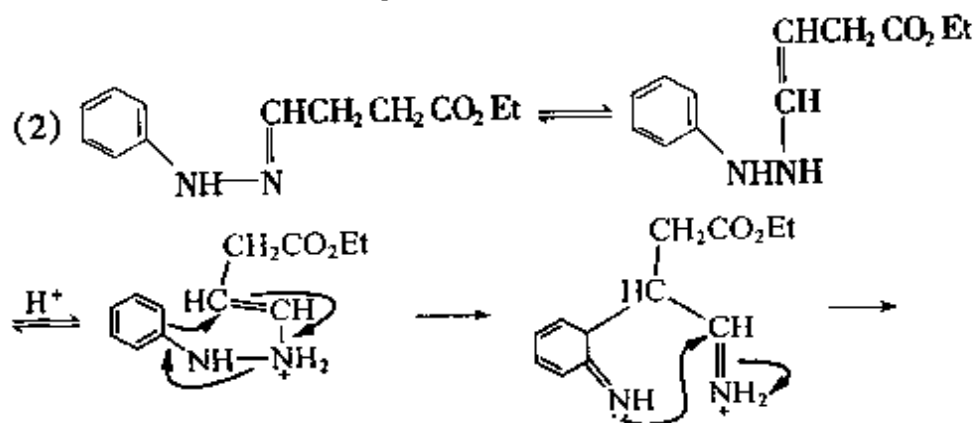
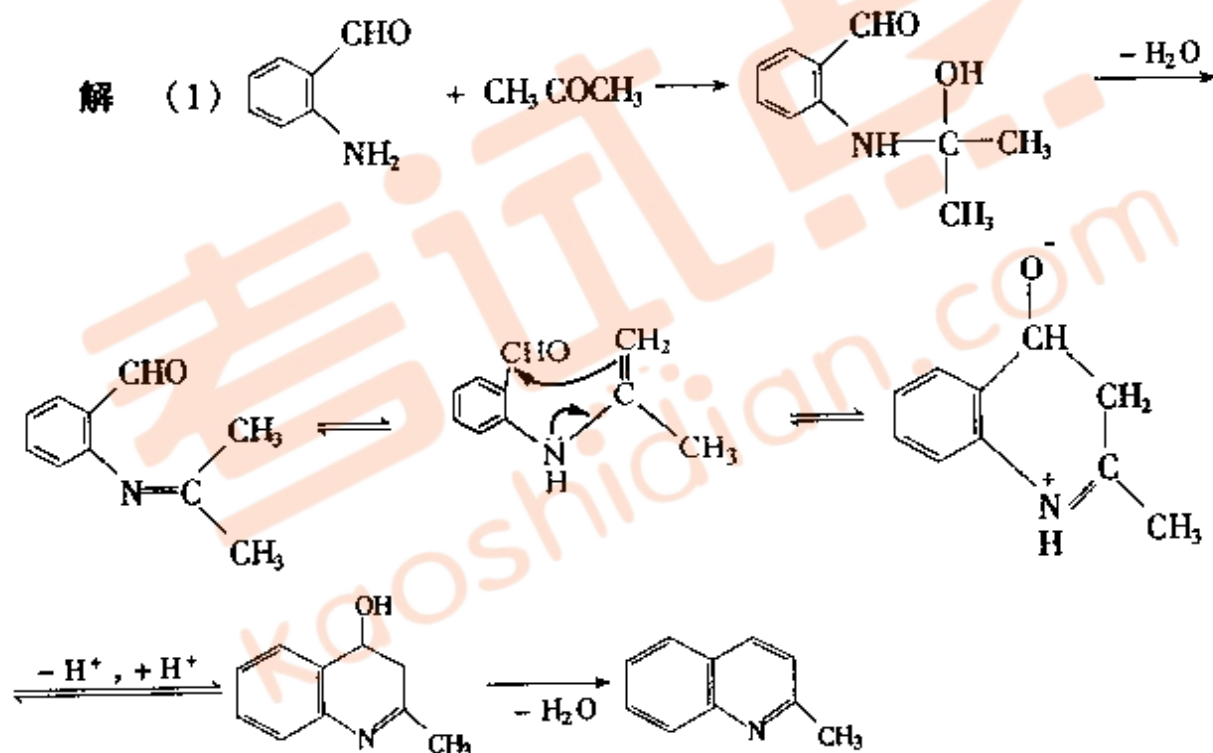
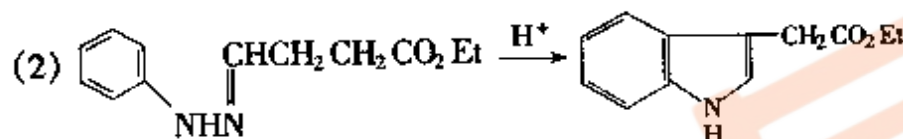
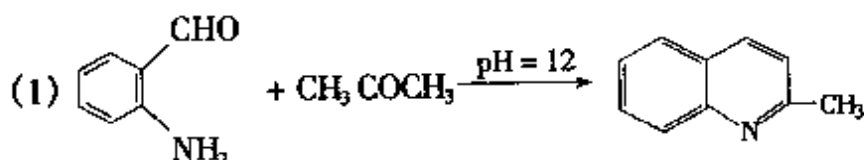
A. 首先合成 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$:



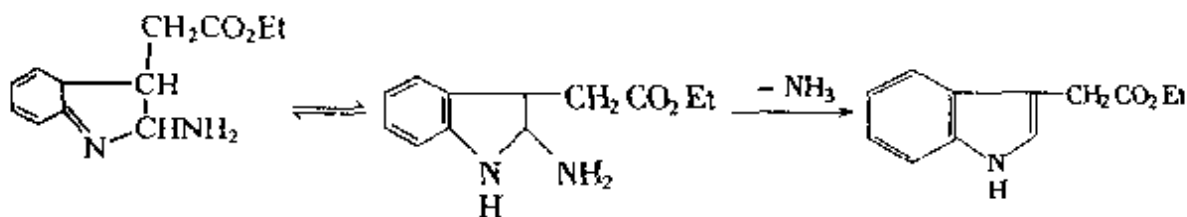
B. Paal-Knorr 合成反应:



【例 7】 写出下列反应可能的机理：



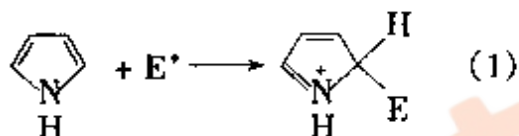
●有机化学学习指导及考研试题精解



【例8】解释下列现象：

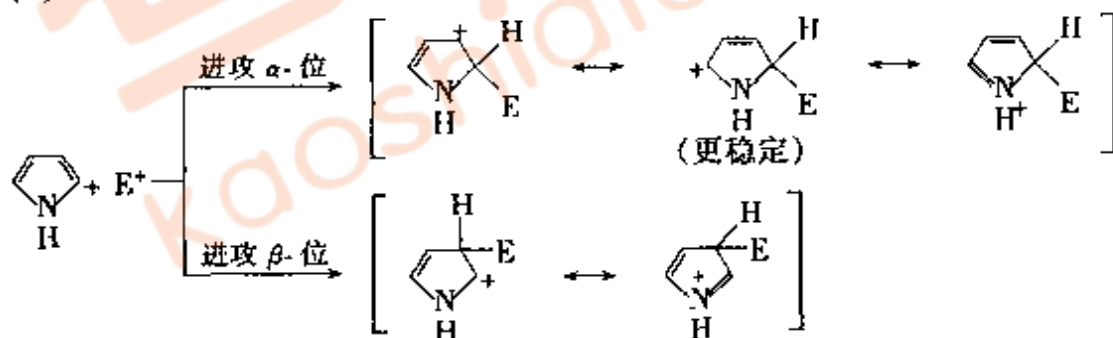
- (1) 亲电取代反应吡咯比呋喃活泼。
- (2) 亲电试剂进攻吡咯的 α -位或进攻吡啶的 β -位。
- (3) 亲电试剂进攻苯并呋喃的 α -位或进攻呋喃的 β -位。

解 (1) 从它们形成的 σ 络合物稳定性考虑：

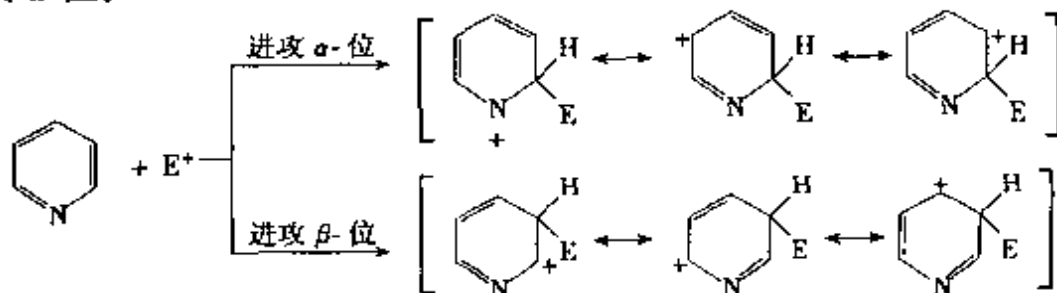


式(1)中正电荷落在氮上,式(2)中正电荷落在氧上,由于氮原子电负性较氧原子电负性小,故式(1)较式(2)更稳定。因此吡咯更易发生亲电取代反应。

(2)

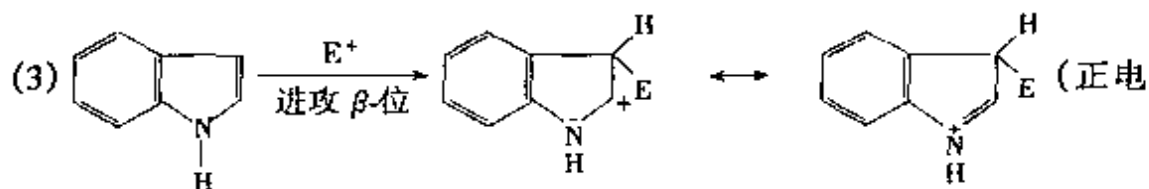


进攻 α -位得到 σ 络合物更稳定(有三个共振极限结构),所以,亲电试剂进攻 α -位。

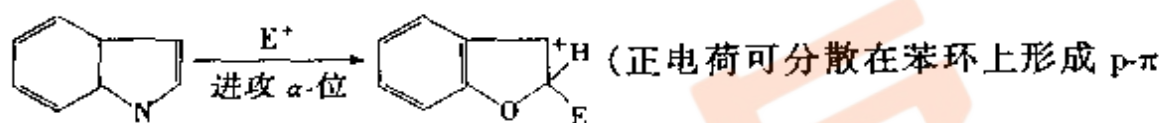


第十二章 杂环化合物

进攻 α -位得到的 σ 络合物不稳定(有一个氮原子上带正电荷的极限结构),故亲电试剂主要进攻吡啶的 β -位。



荷可分散在氮原子上且满足八隅体结构)

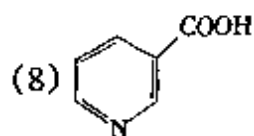
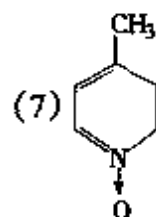
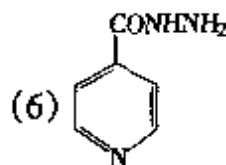
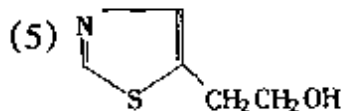
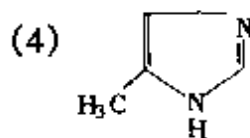
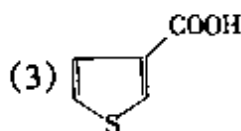
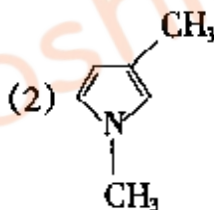
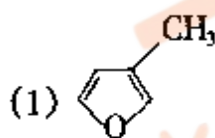


共轭体系)

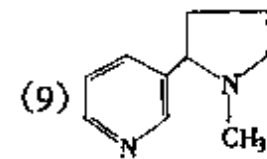
吡啶 β -位亲电有利,因为中间体 σ 络合物受氮的给电子共轭效应的影响而较稳定;而氧原子电负性大,正电荷分散在氧原子上的可能性小,氧原子的给电子效应较氮原子弱得多,因此,苯并呋喃的亲电进攻在 α -位进行,所得的中间体 σ 络合物与苯环共轭而较稳定。

● 同步练习题 ●

12-1 命名下列化合物

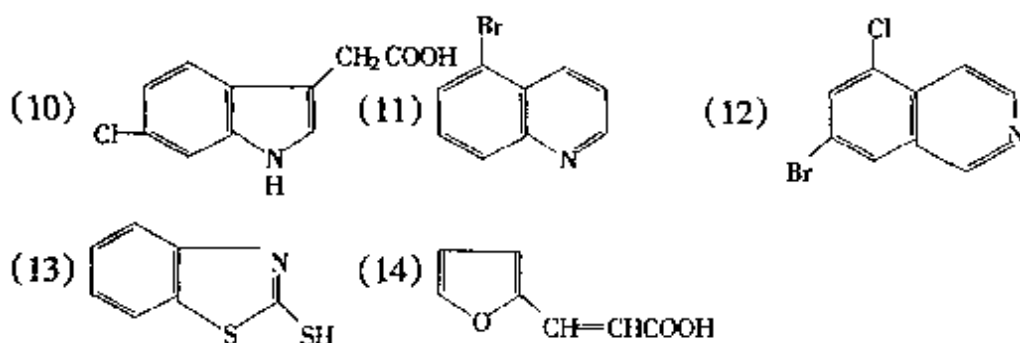


(俗名)



(俗名)

●有机化学学习指导及考研试题精解



12-2 填空题

(1)下列化合物能溶于水的是()。

A. 吡咯 B. 噻吩 C. 苯 D. 吡啶

(2)下列化合物不能发生付-克酰基化反应的是()。

A. 吡咯 B. 噻吩 C. 苯 D. 硝基苯 E. 吡啶

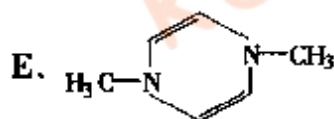
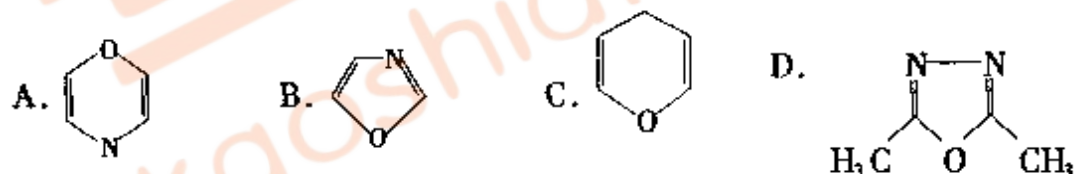
(3)下列化合物芳香性由大到小的顺序为()。

A.  B. 吡咯 C. 噻吩 D. 呋喃

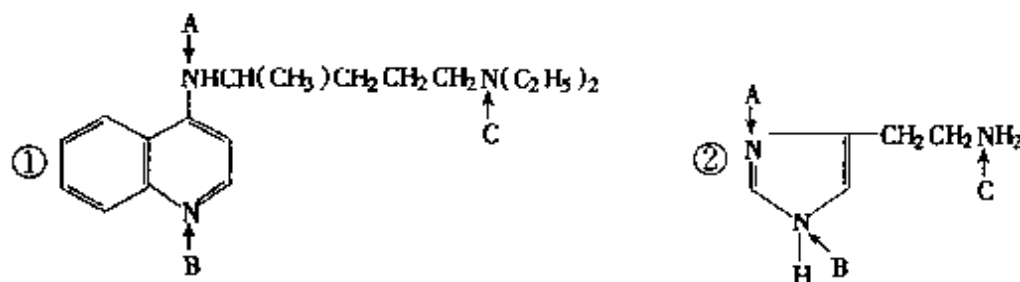
(4)下列化合物发生亲电取代反应的活性由大到小的顺序是()。

A. 吡咯 B. 苯 C. 噻吩 D. 呋喃 E. 吡啶

(5)下列化合物中不具有芳香性的是()。



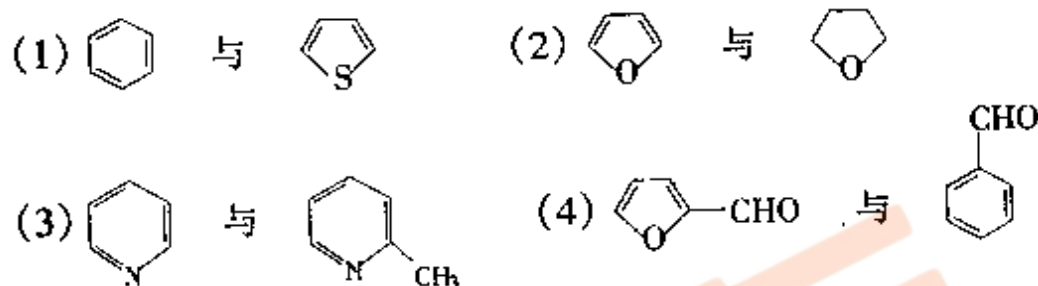
(6)下列各化合物中不同氮原子的碱性由强到弱的次序为()。



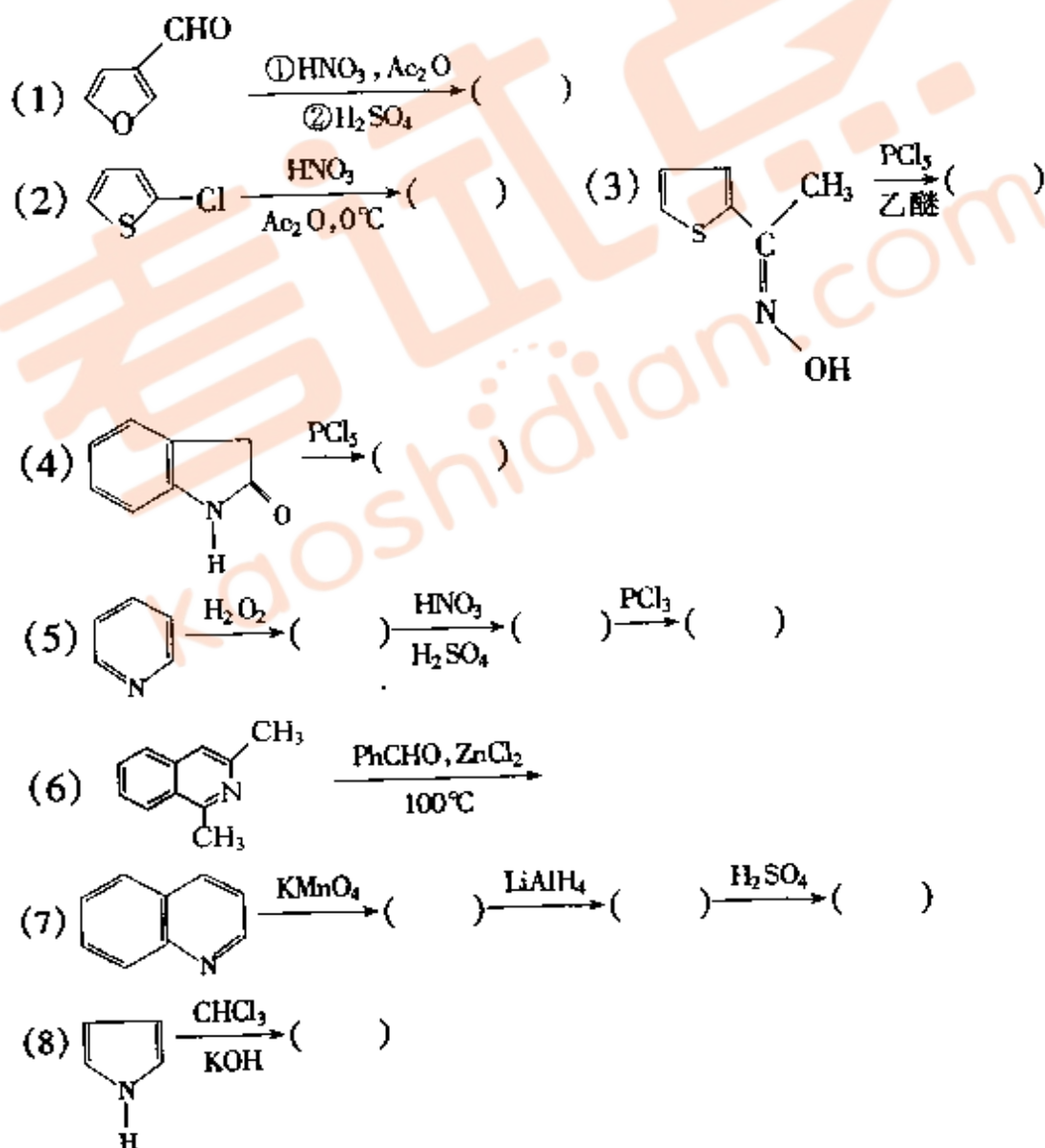
(7)用什么方法除去①苯中少量的噻吩;②苯中少量的吡啶?

- A. 用浓 H_2SO_4 洗 B. 用盐酸洗 C. 用 NaOH 溶液洗
D. 用分子筛吸附 E. 用石油醚洗

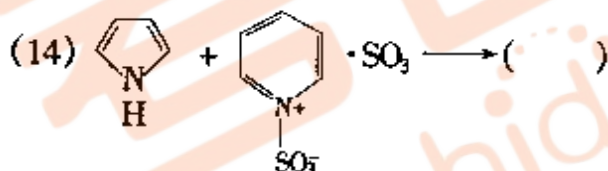
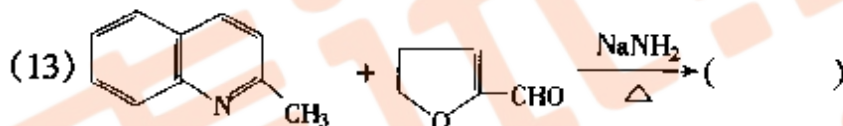
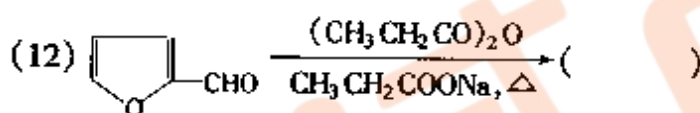
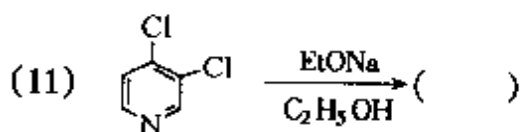
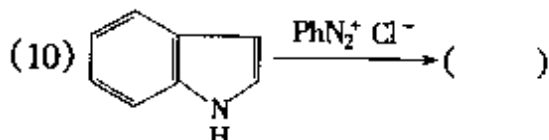
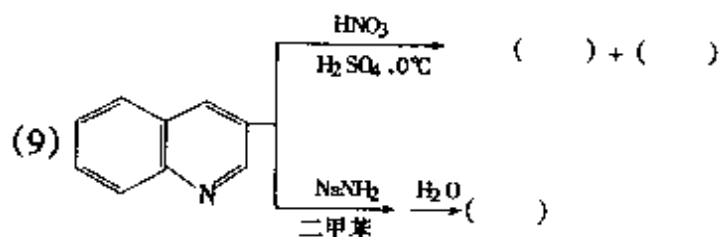
12-3 鉴别下列各组化合物:



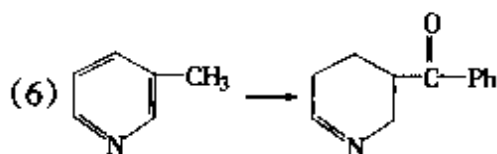
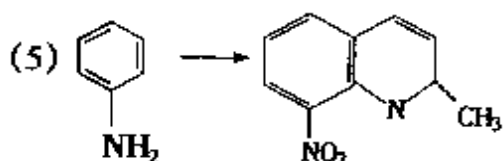
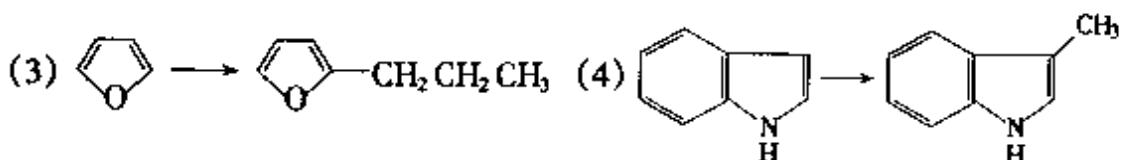
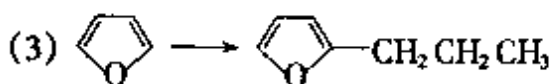
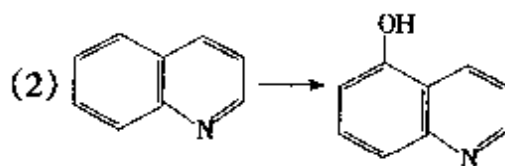
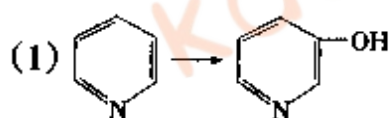
12-4 完成下列反应

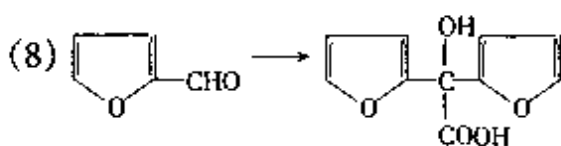
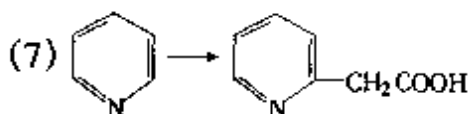


● 有机化学学习指导及考研试题精解



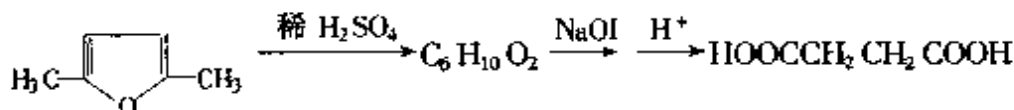
12-5 完成下列转化





12-6 用活性中间体的稳定性解释在亲电取代时吡咯比呋喃活泼。

12-7 呋喃和它的衍生物对质子酸很敏感,容易发生下列反应:



试写出中间产物的构造式和各步反应式。

● 同步练习题参考答案 ●

12-1 (1)3-甲基呋喃 (2)1,3-二甲基吡咯

(3)3-噻吩甲酸 (4)5-甲基咪唑

(5)5-羟乙基噻唑 (6)4-吡啶甲酰胺(俗名雷米封)

(7)4-甲基吡啶-N-氧化物 (8)俗名烟酸 (9)俗名尼古丁

(10)6-氯吡啶-3-乙酸 (11)5-溴噻啉 (12)5-氯-7-溴异噻啉

(13)2-巯基苯并噻唑 (14)3-(2-呋喃基)-丙烯酸

12-2 (1)D (2)D、E (3)A>C>B>D (4)A>D>C>B>E

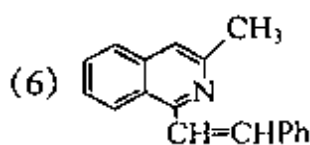
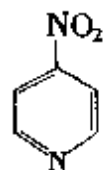
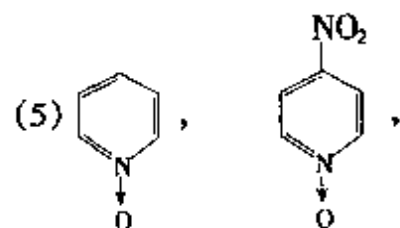
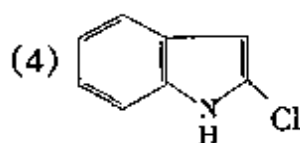
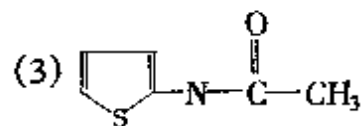
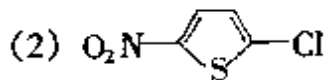
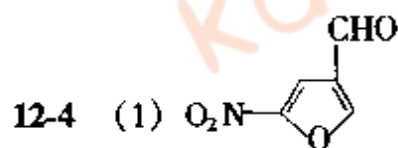
(5)A、C、E (6)①C>B>A ②C>A>B (7)①A ②B

12-3 (1)用靛红-硫酸试剂检验,噻吩显蓝色,而苯不反应。

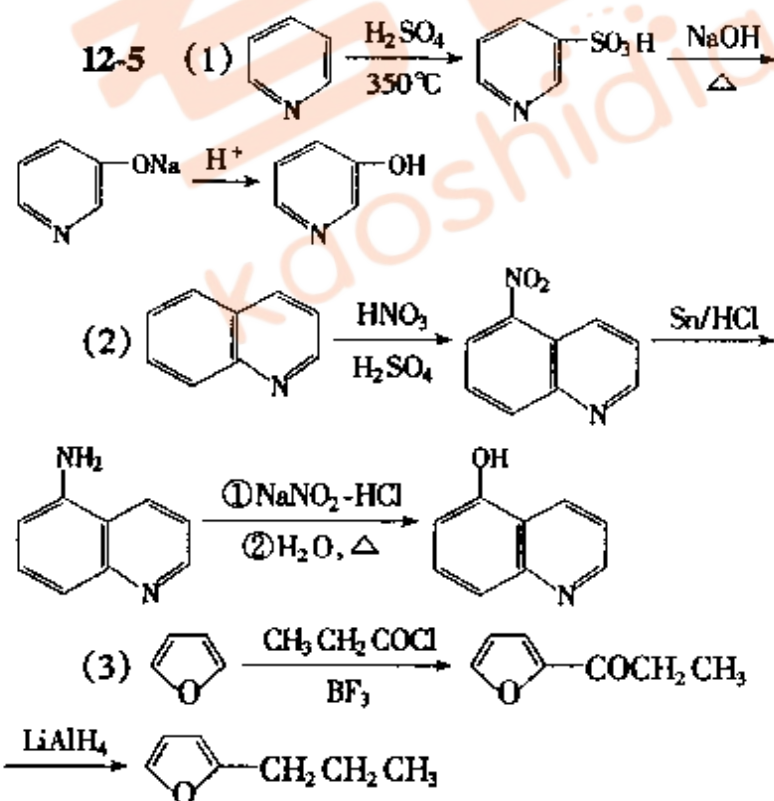
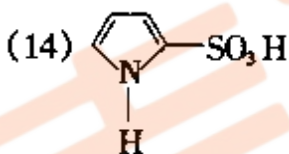
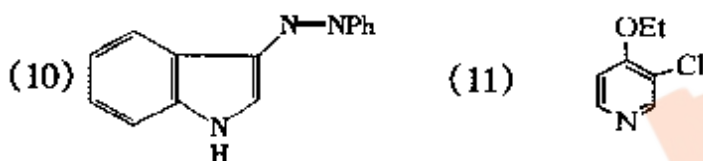
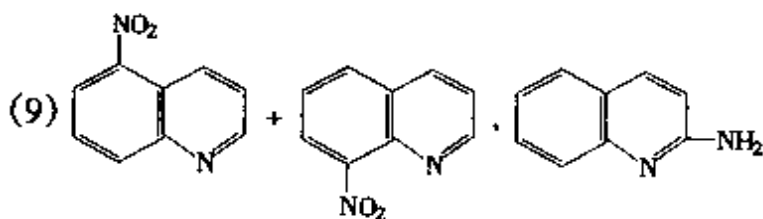
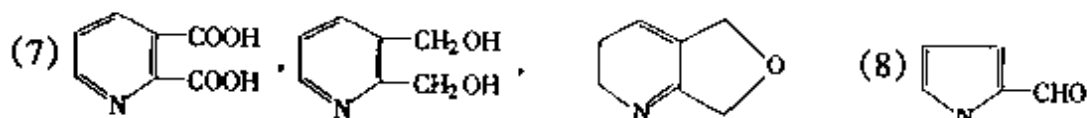
(2)呋喃与顺丁烯二酸酐发生 Diels-Alder 反应,生成白色固体。

(3)用 KMnO_4 溶液试验, α -甲基吡啶能使之褪色。

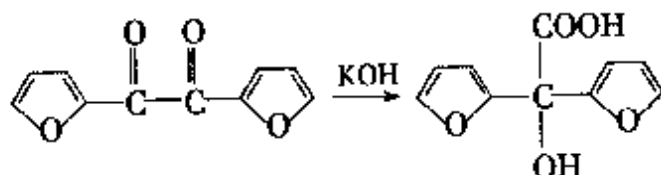
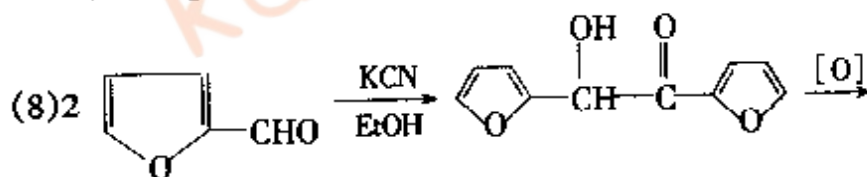
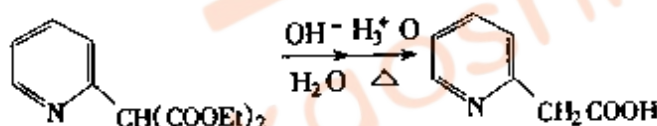
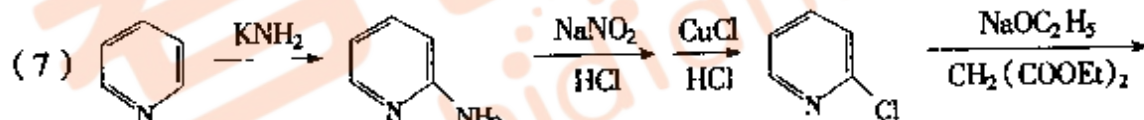
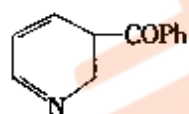
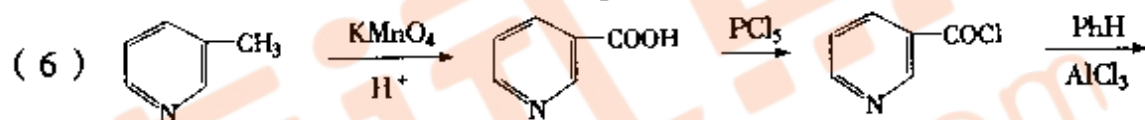
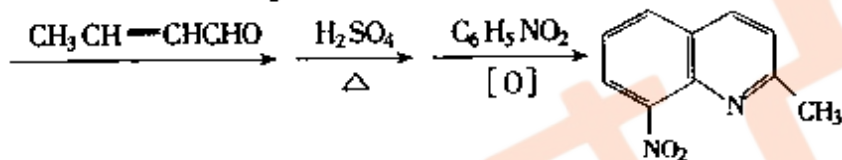
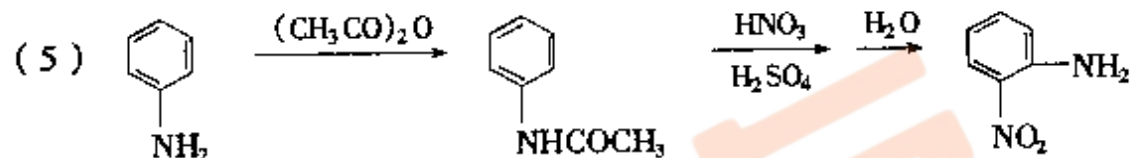
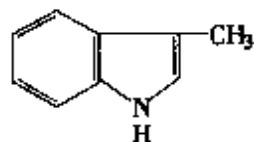
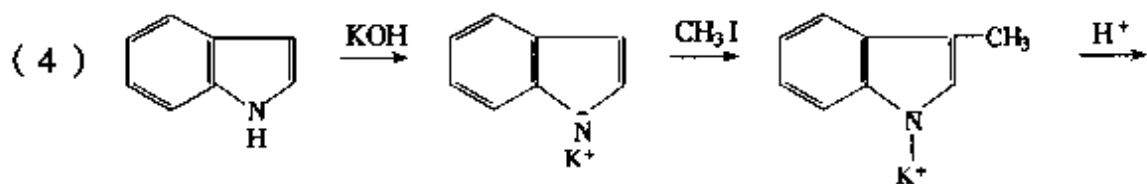
(4)用苯胺-醋酸试剂检验,糖醛显红色。



●有机化学学习指导及考研试题精解



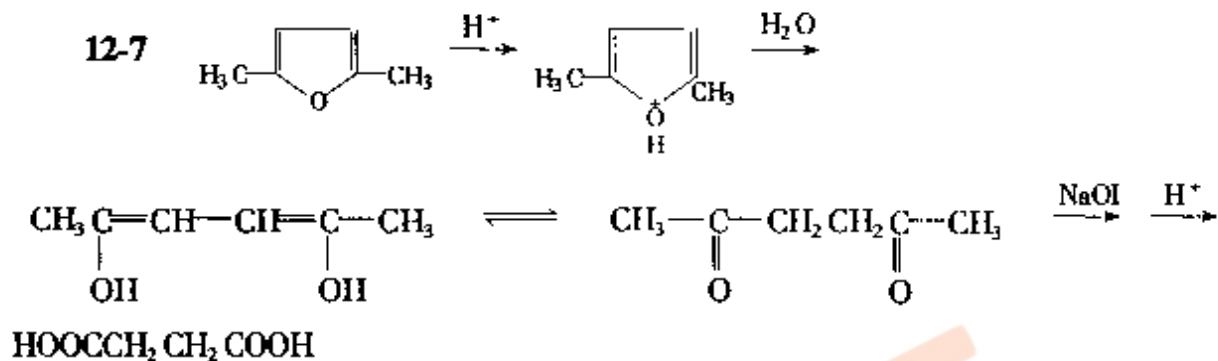
第十二章 杂环化合物



12-6 [nH]1cc(E)cc1 与 [O]1cc(E)cc1 比较,前者稳定,因为氧的电负性比氮大,氧

●有机化学学习指导及考研试题精解

原子带正电荷较不稳定,因而亲电取代反应吡咯比呋喃活泼。



第十三章 糖 氨基酸 核酸

● 主要知识点 ●

1. 糖类化合物

(1) 单糖的结构与分类

单糖的开链式结构及 Fischer 投影式和相对构型

单糖的环式结构及构象

单糖的分类和名称

(2) 单糖的化学性质

氧化反应($\text{Br}_2\text{-H}_2\text{O}$ 氧化、 HNO_3 氧化、 HIO_4 氧化、Totens 及 Benedict 试剂氧化)。

还原反应, 差向异构化、生成脎、生成苷、醚化和酯化、变旋光现象。

(3) 单糖的递升和递降方法

(4) 重要的单糖、二糖和多糖的结构特征

(葡萄糖、甘露糖、半乳糖、果糖、核糖、脱氧核糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖、纤维二糖、淀粉、纤维素、壳聚糖。)

2. 氨基酸

▪ (1) 氨基酸的结构和分类

(2) 氨基酸的特性

两性、等电点、鉴别、受热反应

(3) α -氨基酸的制法

(4) 肽链的结构、肽链的合成及分析

3. 核酸

核苷、核苷酸、核酸(RNA、DNA)的组成与结构特征。

● 有机化学习指导及考研试题精解

● 重点内容概要 ●

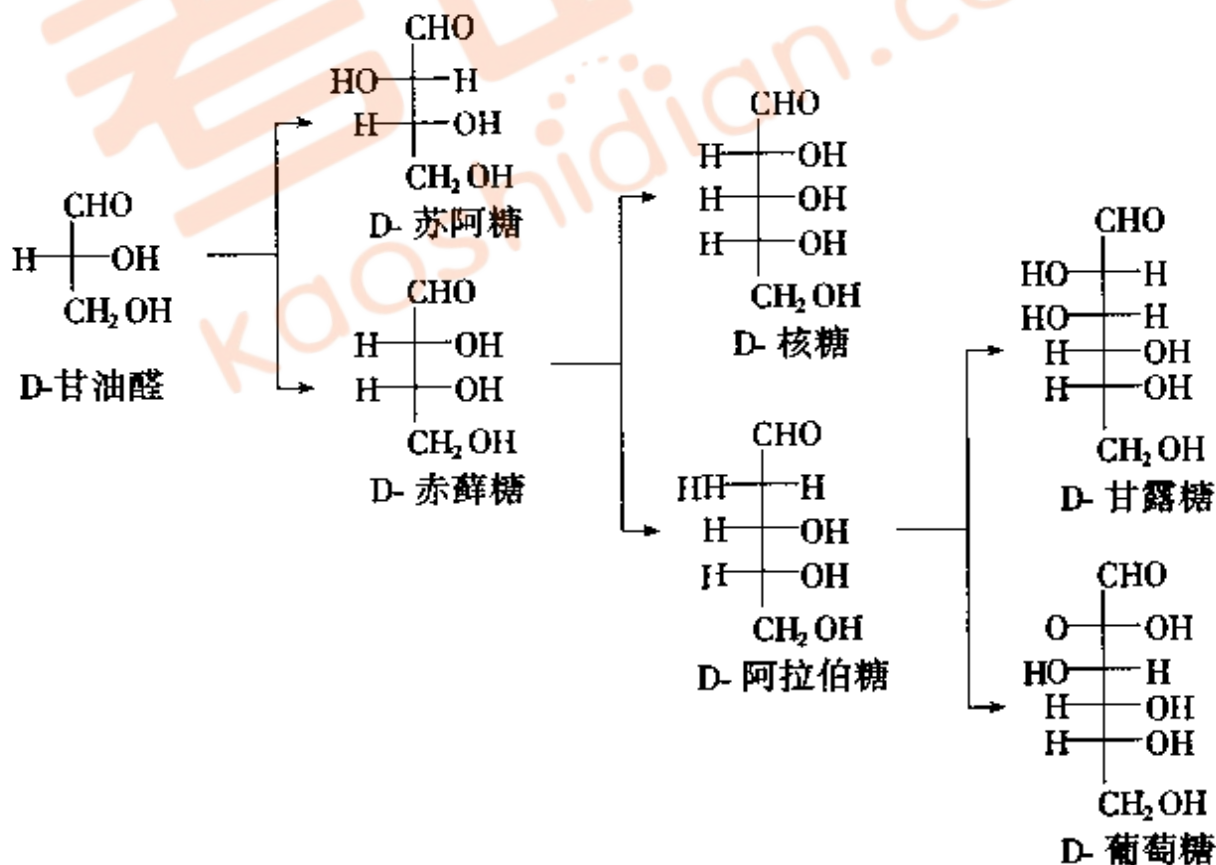
一、单糖的结构

单糖是多羟基醛、酮。在符合通式 $C_nH_{2n}O_n$ 的单糖中有一个羰基碳原子；而其余的碳原子都是饱和的，并且每个碳上连有一个羟基。

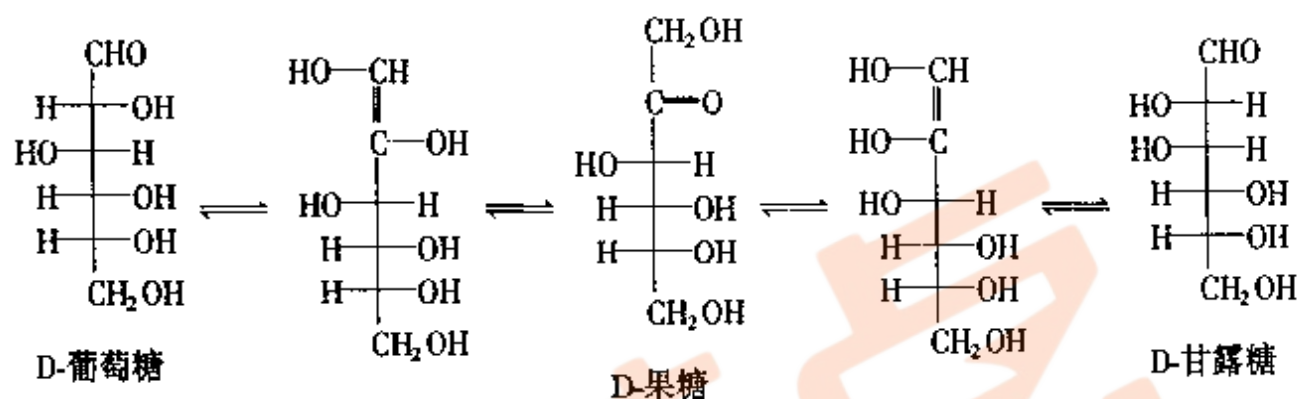
单糖有开链式结构和氧环式结构两种形态。通常情况下单糖是以氧环式结构存在的(即：半缩醛或半缩酮结构)。

1. 开链结构

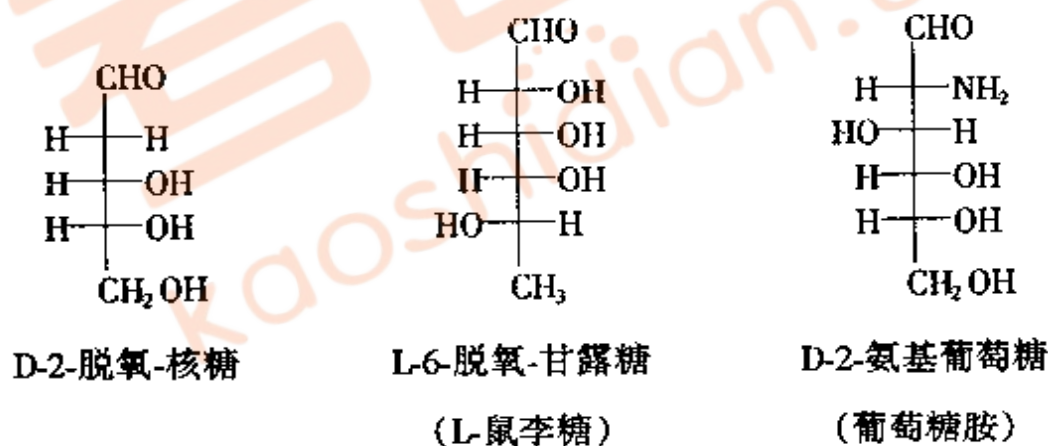
在单糖的开链结构中，其 Fischer 投影式的构型标记采用的是相对法(即 D/L 法)；在 Fischer 投影式中，编号最大的手性碳原子上的羟基在右侧为 D 型，反之为 L 型；天然的单糖多属 D-系列。如 D-系列的醛糖(开链式)是由 D-甘油醛导出的。即



其中 D-赤藓糖和 D-苏阿糖、D-核糖和 D-阿拉伯糖、D-甘露糖和 D-葡萄糖是差向异构体。差向异构体之间只有一个而且是同一个序号的手性碳原子构型不同之外,其它的手性碳原子的构型是相同的,但是醛糖和酮糖之间应属同分异构体,虽然两者之间在碱性条件下,由差向异构化可以相互转变。即:



糖的差向异构化是糖的转化和糖脎的生成及酮糖的还原性的根本所在。并不是所有的单糖都具有 $C_nH_{2n}O_n$ 通式,在少数的单糖中,可以有缺一个或两个氧原子的情况,此为脱氧糖,还有氨基替代了羟基的氨基糖。如:

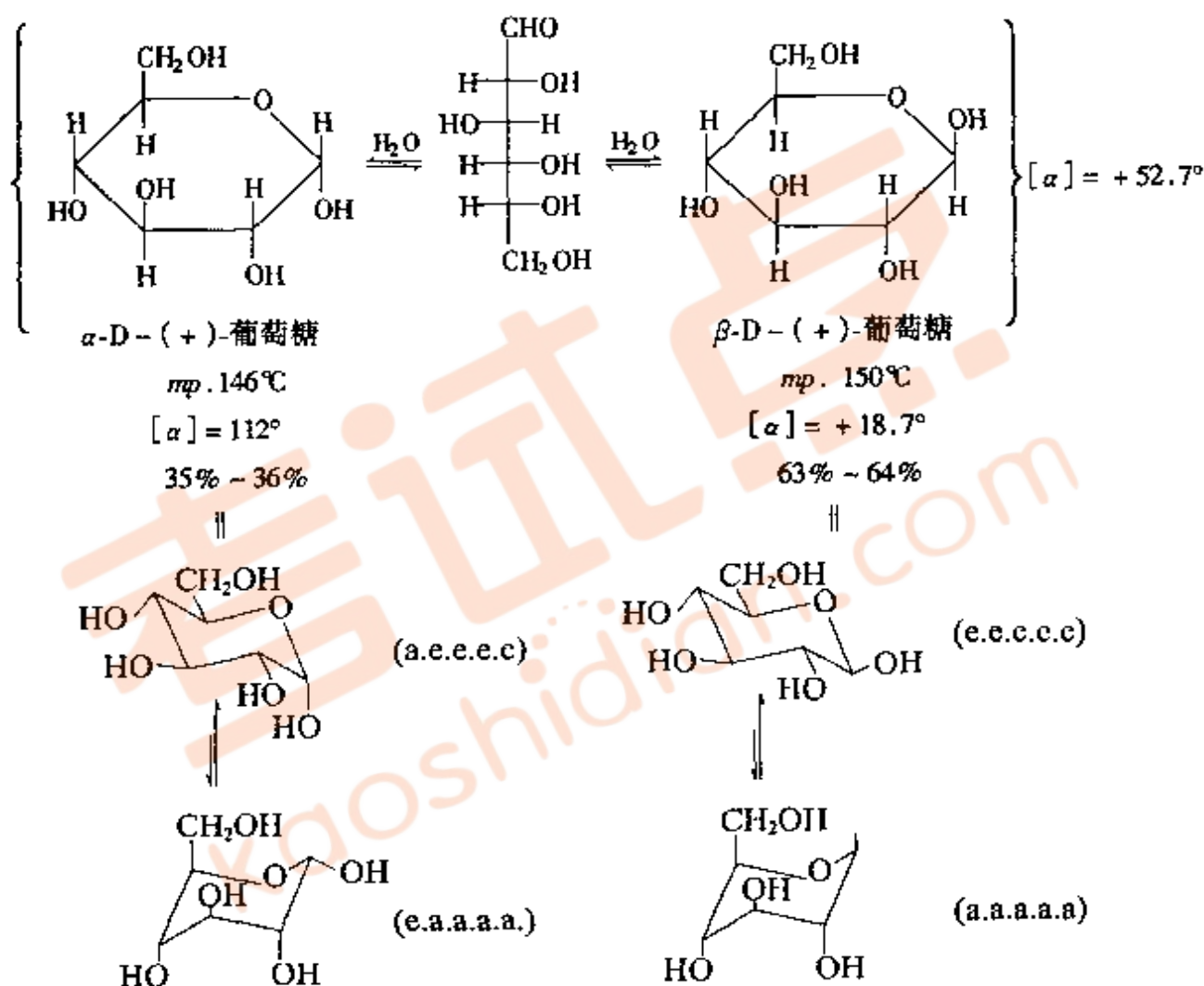


2. 氧环式结构

单糖的氧环式(也称 Haworth 氧环式)结构是己醛糖、戊醛糖或己酮糖的半缩醛、半缩酮形态。原来开链式单糖的羰基碳(sp^2 杂化)转变为饱和碳(sp^3 杂化)且有手性。新生成的这个手性碳原子叫作苷原子,苷原子上的羟基为苷羟基。由于苷羟基的取向不同,则产生了 α 、 β -异构体。在己醛糖吡喃环式结构中苷羟基与 C_5 上的 CH_2OH 在同侧为 β -型,在异侧为 α -型。在葡

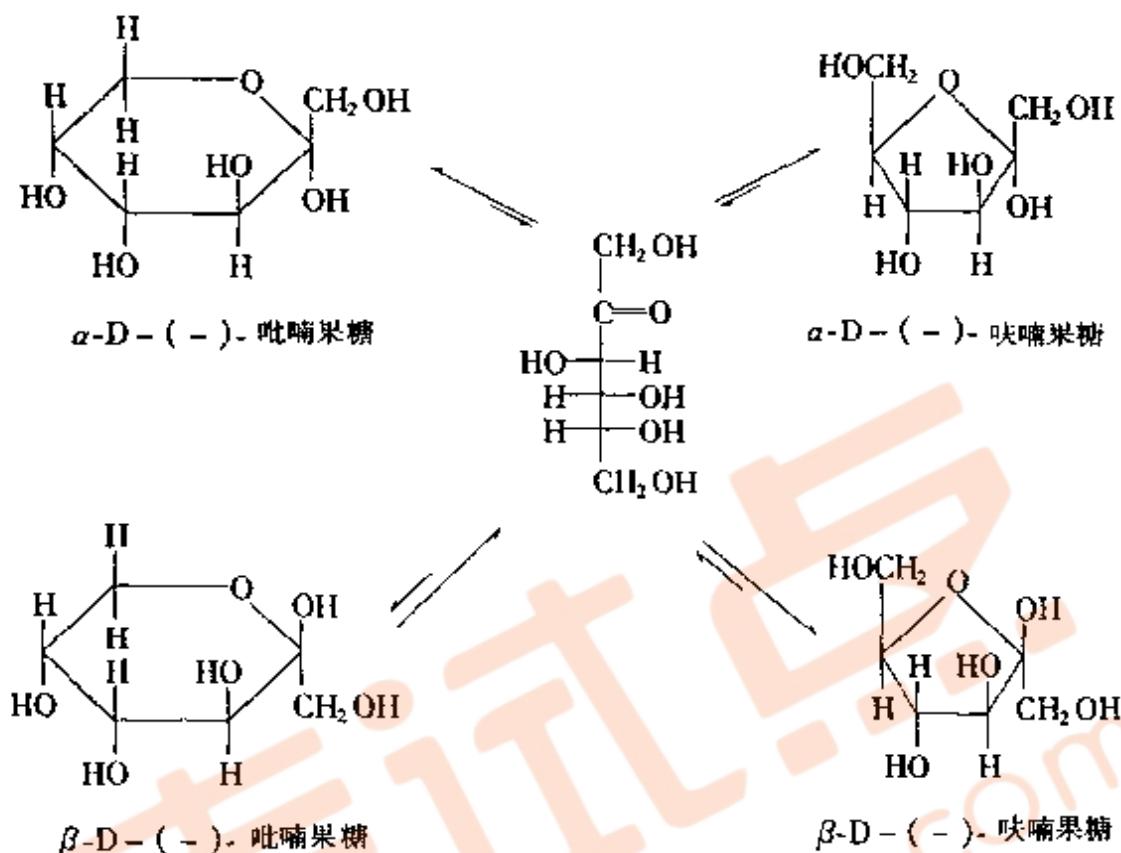
●有机化学学习指导及考研试题精解

葡萄糖的水溶液中 α -和 β -异构体(也称异头物,属差向异构体)通过开链式结构达成互变平衡;而且有变旋光现象。 α -、 β -异构体有各自固定熔点和比旋光度。在六元的氧环式 D-型己醛糖结构中,具有稳定构象的异构体在平衡体系中有较多的含量。



在 D-型己醛糖的氧环式中,苷羟基的化学活泼性高于其它的羟基,容易进一步醚化(生成缩醛或缩酮)成苷(形成糖苷键)或酰化(生成酯);并因此使氧环式糖的变旋光活性消失。

D-型己酮糖也有氧环式,而且在平衡体系中,既有吡喃环型也有呋喃环型。如:



3. 糖苷

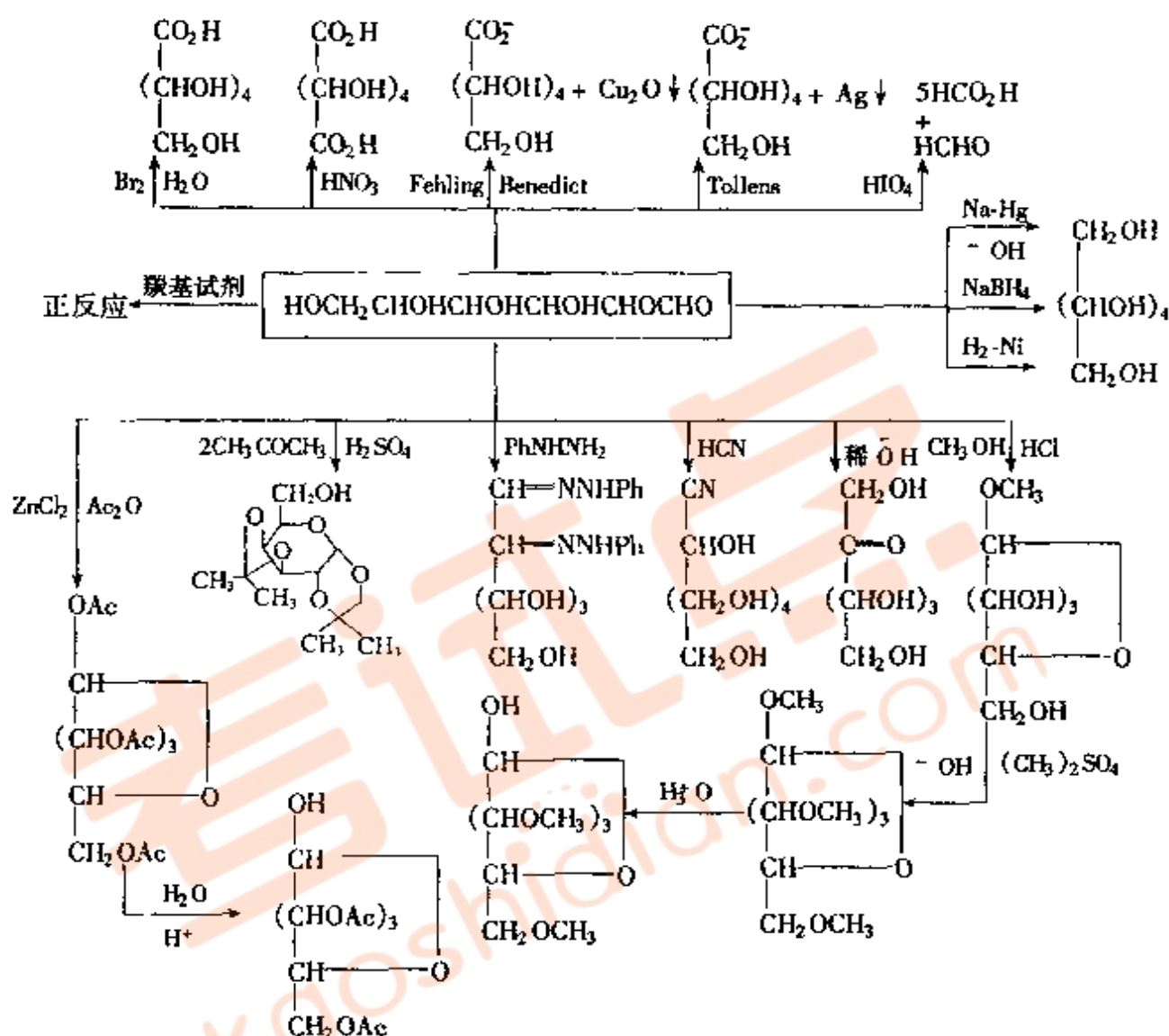
单糖的苷羟基与另一分子醇中的羟基作用脱水形成糖苷键(C—O—C型),产物为糖苷(具有缩醛或缩酮的结构)。在低聚糖和多糖中,糖苷键是连接单糖的纽带。不同的单糖及不同的糖苷键,使不同的低聚糖或多糖有不同的特征。两个单糖之间的糖苷键可以是各自的苷羟基形成糖苷(以“ \leftrightarrow ”标记),也可以是一方提供苷羟基而另一方提供非苷原子上的羟基形成糖苷(以“ \rightarrow ”标记);这就构成了糖苷键的多样性和不同糖的结构特异性。一般来说,酶对不同的糖苷的水解作用有选择性。如:麦芽糖酶只能使 α -葡萄糖苷水解,而对 β -葡萄糖苷无效;苦杏仁酶只能使 β -葡萄糖苷水解,而对 α -葡萄糖苷无效。这种选择水解特性是判断不同类型(α -或 β -)糖苷键的基础。

二、单糖的化学性质

单糖是多羟基醛、酮类化合物;它既有羟基的性质又有羰基的性质;而且还有半缩醛、酮的特征。由于官能团的相互影响,单糖还表现出一定的特殊

●有机化学习指导及考研试题精解

性质。



三、氨基酸的结构、分类、构型、化学性质及制法

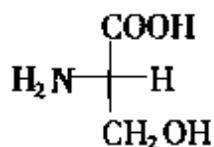
1. 结构、分类、构型

(1) 在羧酸的烃基中引入氨基 ($-\text{NH}_2$), 便构成氨基酸。根据氨基在烃基上的位置不同, 可分为 α -, β -, γ -, δ -... ω -氨基酸。由蛋白质水解所得的氨基酸, 绝大多数都是 α -氨基酸。

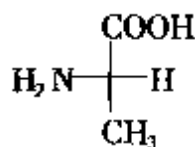
(2) 氨基酸中, 氨基和羧基数目相等时, 为中性氨基酸 (等电点: $4.0 < \text{IP} < 7.0$), 羧基数目多于氨基时为酸性氨基酸 (等电点 $\text{IP} < 4.0$), 羧基数目少于氨基时为碱性氨基酸 (等电点 $\text{IP} > 7.0$)。

第十三章 糖 氨基酸 核酸

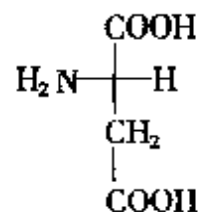
(3)从蛋白质水解所得 α -氨基酸除甘氨酸外,其它的 α -氨基酸至少含有一个手性碳原子,都有光学活性。它们的相对构型(D/L 标记)是以丝氨酸为参照标准的。如:



L-丝氨酸

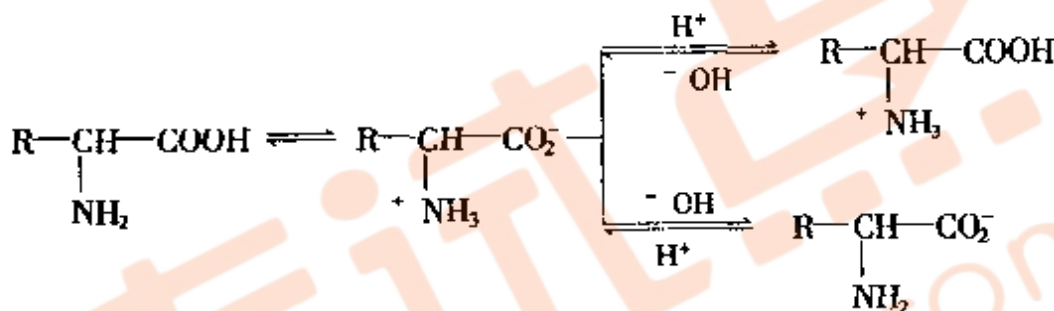


L-丙氨酸

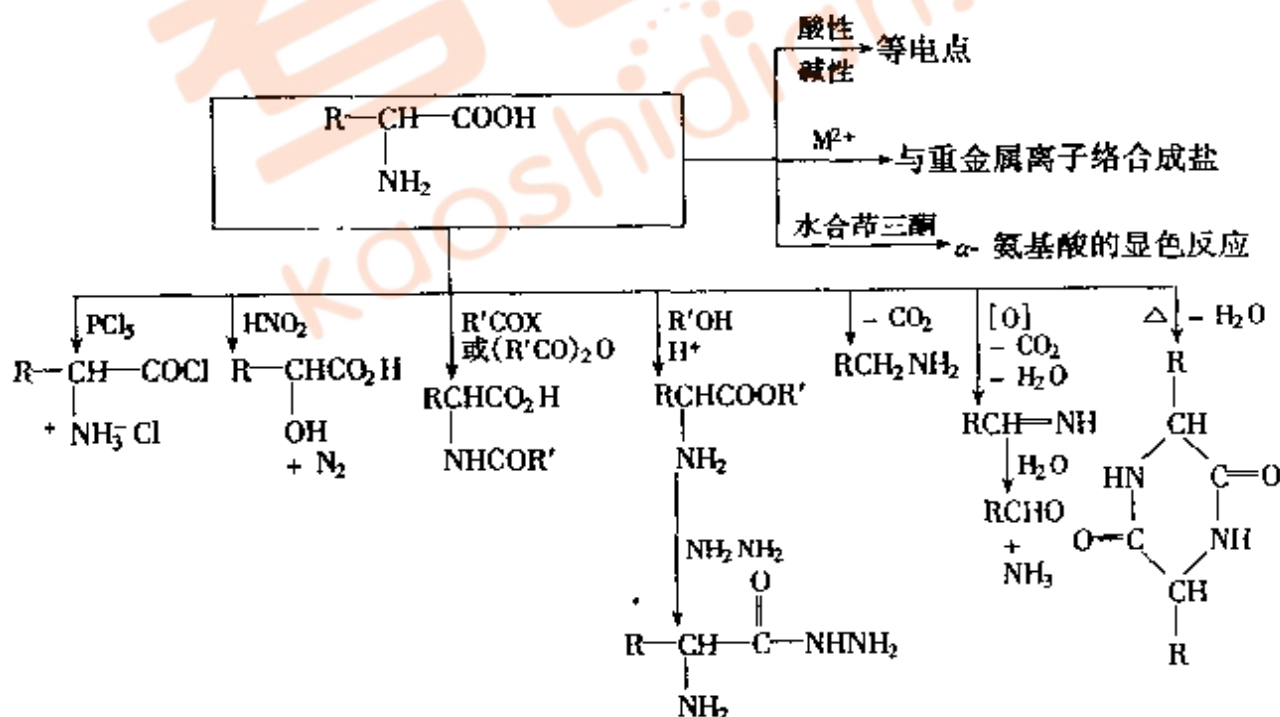


L-天门冬氨酸

(4) α -氨基酸中有氨基和羧基,呈现两性,是内盐,属偶极离子(两性离子)。既可与酸,又可与碱反应。即



2. α -氨基酸的化学性质



●有机化学学习指导及考研试题精解

3. 氨基酸的制法

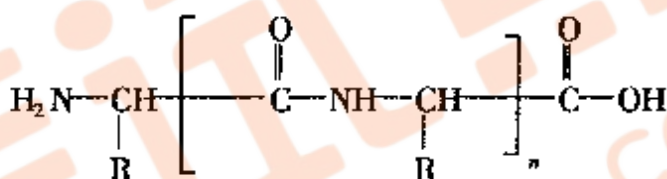
- (1) α -卤代酸的氨解
- (2) Gabriel 法
- (3) Strecker 合成
- (4) 丙二酸酯法(邻苯二甲酰亚胺法、N-乙酰氨基法、Schmidt 法)
- (5) α -酮基酸的还原氨化法

四、肽

1. 肽的结构与分类

肽是聚酰胺类物质,结构特征是具有肽键:一分子氨基酸的氨基和另一

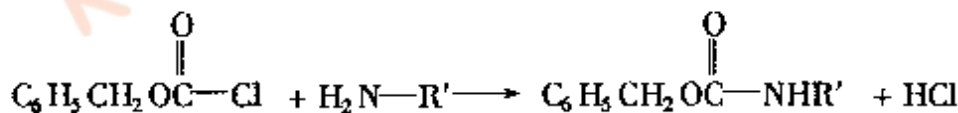
分子氨基酸的羧基之间脱水形成的酰胺键 $\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$ 称为肽键。肽链的通式为



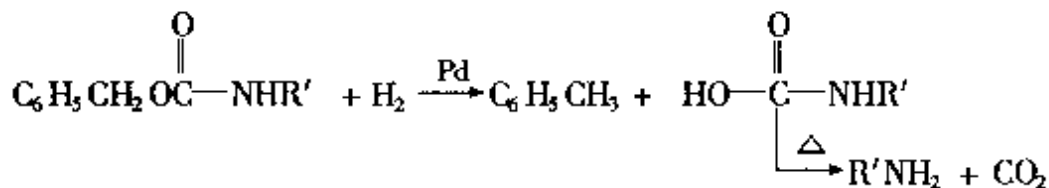
由两个 α -氨基酸形成的肽叫二肽($n=1$),由三个 α -氨基酸形成的肽叫三肽($n=2$),当 $n=3,4,5\cdots$ 时叫做四肽、五肽、六肽……。由多个 α -氨基酸形成的肽链叫多肽。

2. 肽链的合成

为了使指定的 —NH_2 和 $\text{—CO}_2\text{H}$ 相互作用形成肽键,就需要把其它的 —NH_2 保护起来。如:

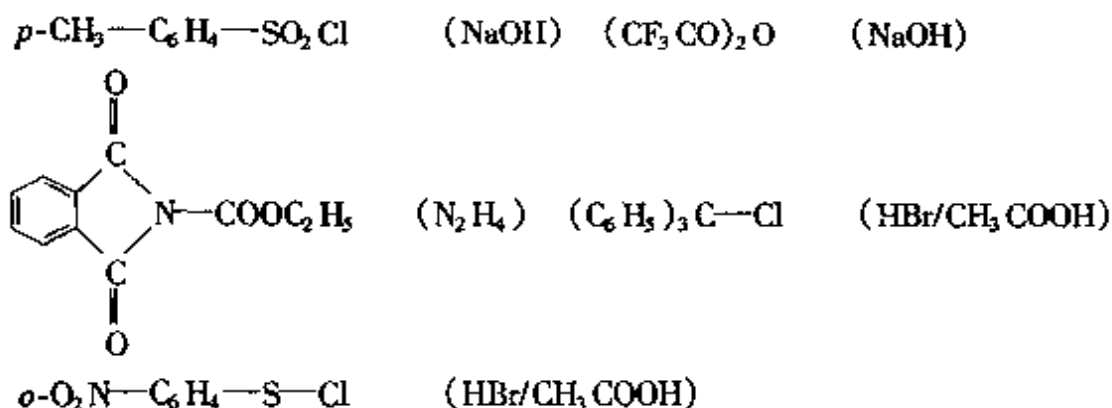


生成的酰胺在催化加氢时,发生如下变化又使氨基游离出来:

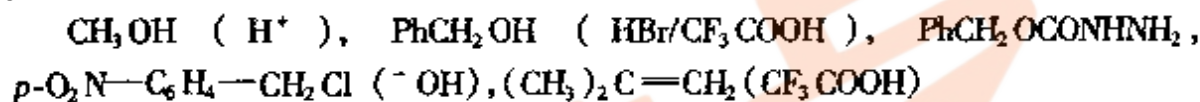


保护氨基除了使用氯甲酸苄酯外,还有下列试剂可用:





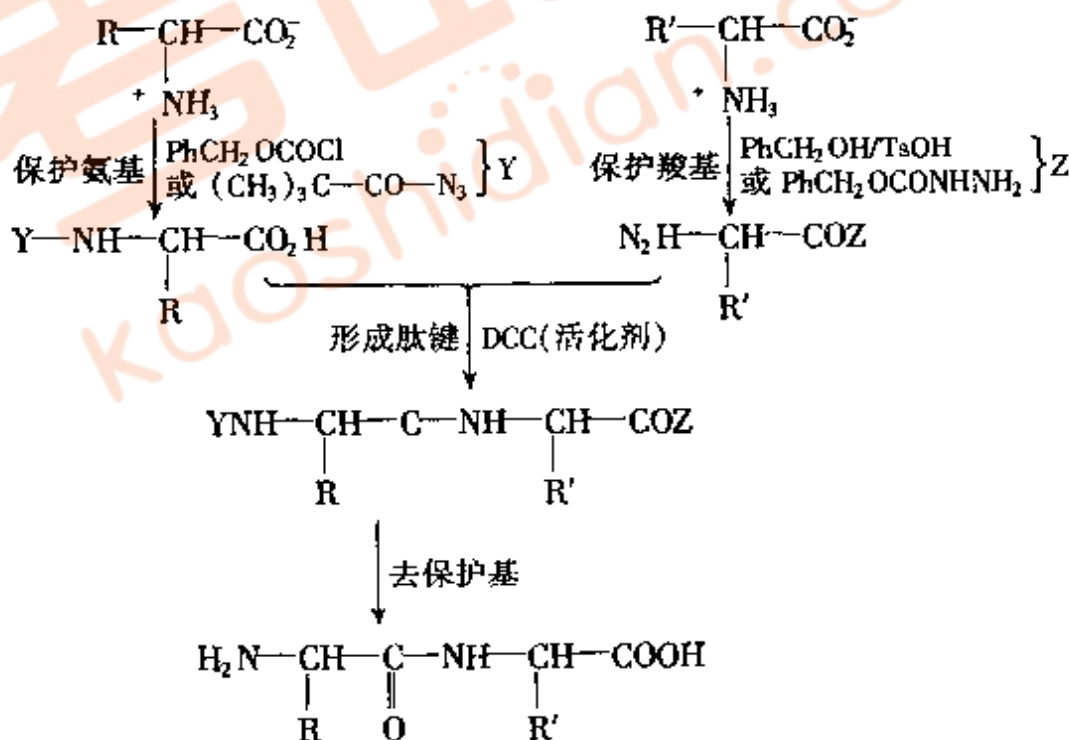
在合成肽链时,也有将羧基保护的情况,一般使用下列试剂与羧基作用生成苄酯、叔丁酯或甲酯。



然后在温和条件下由水解或氢解(对苄酯)的方法脱除保护基。

肽键的生成,一般要将游离的羧基($\text{—CO}_2\text{H}$)转变成酰氯(—COCl)、酰基叠氮(—CON_3)或加入 DCC 等,使羧基活化,然后于温和条件下与游离的氨基作用发生氨解反应生成相应的肽键。

多肽的合成:



3. 多肽的结构分析

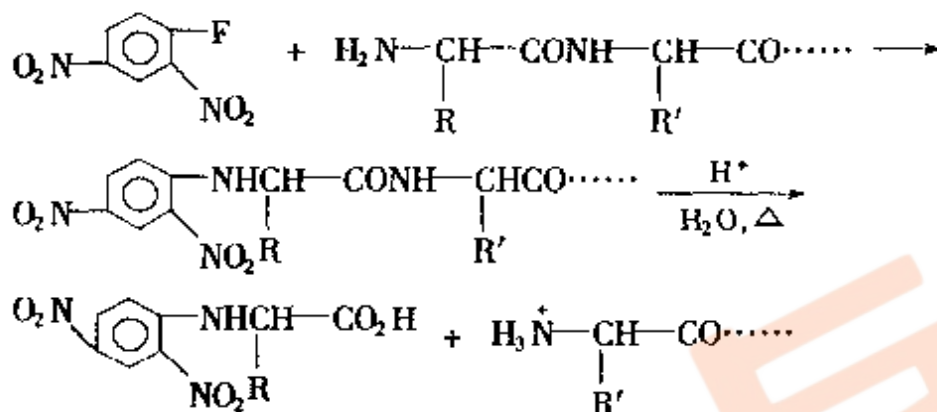
测定多肽的组成是用酸性水解法,将所得所有 α -氨基酸用层析法分离;

●有机化学习指导及考研试题精解

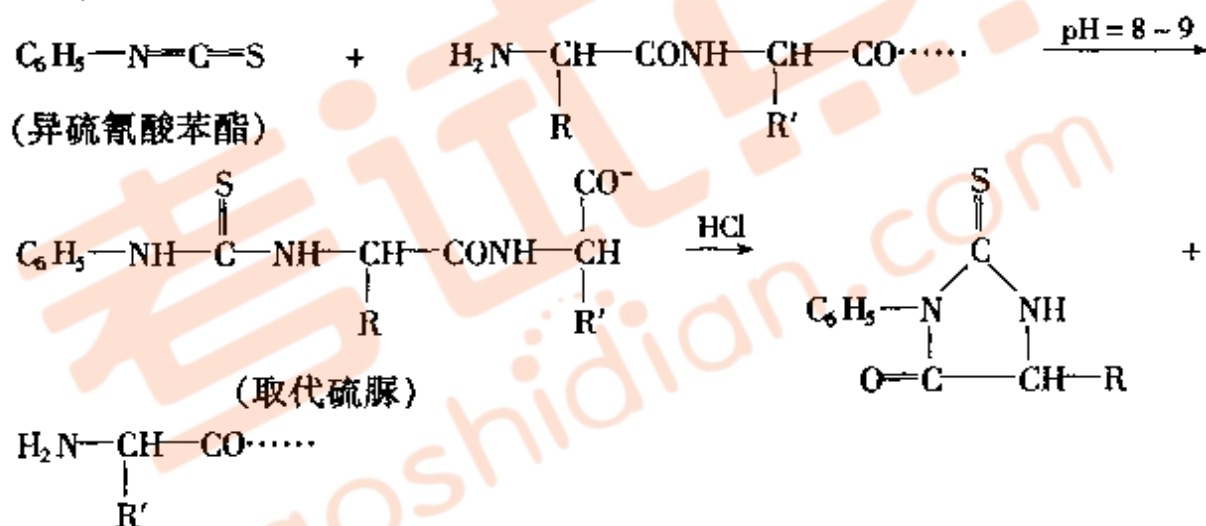
进行组成和含量的分析。

确定多肽分子中各氨基酸的排列次序,则常采用端基分析法。即:

(1)2,4-二硝基氟苯降解法



(2)Edman 降解法

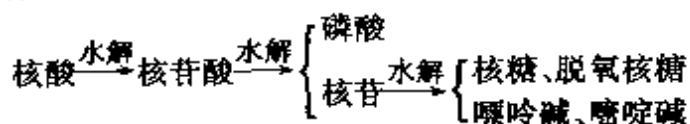


(3)羧基多肽酶法

羧基多肽酶可使靠近游离羧基的一个肽键水解;逐次水解,依次分析水解下来的氨基酸,可以推知肽链的构成。

五、核酸

核酸存在于生物细胞中,是酸性物质。核酸包括两大类:核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)。核酸是由核苷酸以磷酸二酯键连接起来的生物大分子物质。核苷酸由碱基、核糖和磷酸组成。



第十三章 糖 氨基酸 核酸●

在稀碱中, RNA 可水解成四种含不同碱基的核糖核苷酸; 用酶法可以将 DNA 水解成四种含不同碱基的脱氧核糖核苷酸。每一种核苷酸都由等分子的核糖(或脱氧核糖)、磷酸和某一种碱基所组成。

核苷酸进一步水解得到核苷和磷酸, 核苷由戊糖(核糖或 α -脱氧核糖)和碱基组成。

核糖(或脱氧核糖)的 1 位碳原子与嘧啶类碱基的第 1 位氮原子连接构成嘧啶核苷(或嘧啶脱氧核苷), 而与嘌呤类碱基的第 9 位氮原子连接构成嘌呤核苷(或嘌呤脱氧核苷)。这些核苷中的糖苷键(C—N)都是 β -型。

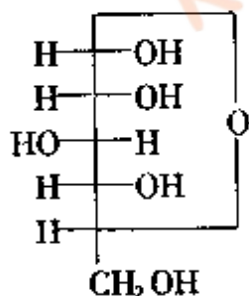
从 RNA 的水解可以得到的核苷主要有: 腺嘌呤核苷(以 A 表示)、鸟嘌呤核苷(以 G 表示)、胞嘧啶核苷(以 C 表示)、尿嘧啶核苷(以 U 表示), 从 DNA 的水解主要可得: 腺嘌呤脱氧核苷、鸟嘌呤脱氧核苷、胞嘧啶脱氧核苷、胸腺嘧啶脱氧核苷(分别以 dA、dG、dC、dT 表示)。

核苷酸是核苷与磷酸缩合所生成的磷酸酯, 即为核糖核苷酸和脱氧核糖核苷酸。在核苷酸中磷酸酯基可在戊糖的 2'-、3'-、5'-位上, 磷酸酯基的存在形态也可不同。

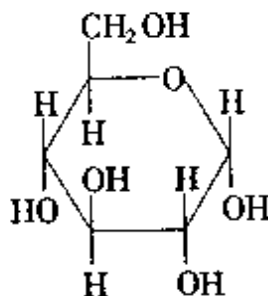
● 典型例题 ●

【例 1】怎样识别 D-型吡喃葡萄糖的 α -和 β -差向异构体?

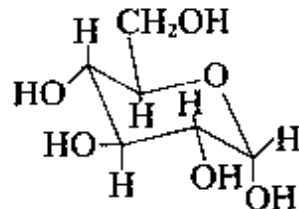
解析 在 D-型吡喃葡萄糖的 Fischer 式中, 苷羟基处于碳链右侧者为 α -异构体, 反之为 β -异构体; 在 Haworth 式中, 苷羟基与 C-5 上的羟甲基($^6\text{CH}_2\text{OH}$)处于吡喃环两侧者为 α -异构体, 反之为 β -异构体; 在 D-型吡喃葡萄糖的构象式中, 苷羟基在 e 键上的椅式构象为 β -异构体, 而苷羟基在 a 键上的为 α -异构体。例如:



α -型

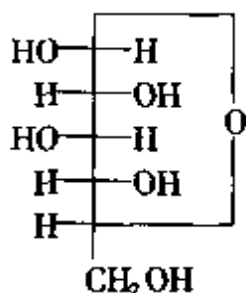


α -型

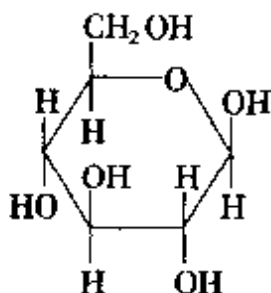


α -型

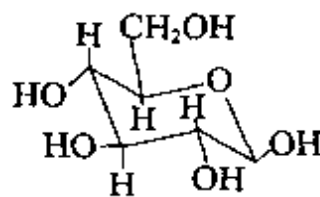
●有机化学习指导及考研试题精解



β -型



β -型



β -型

【例2】 写出己醛糖与下列试剂作用的产物。

- (1) HIO_4 (2) Fehling 试剂 (3) HNO_3 (4) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$
 (5) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ (6) $\text{H}_2\text{O}/^-\text{OH}$ (7) HCN (8) PhNHNH_2
 (9) H_2/Ni (10) NaBH_4 (11) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4/^-\text{OH}$ (12) $(\text{Ac})_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$

解析 (1) $5\text{HCO}_2\text{H} + \text{HCHO}$ 。己醛糖有四个仲碳上的羟基相邻,两个端碳一个为 $-\text{CHO}$,另一个为 $-\text{CH}_2\text{OH}$,故在 HIO_4 氧化时生成五分子甲酸和一分子甲醛。

(2) $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{COO}^-$, $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ 。醛基被氧化。

(3) $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CHOH})_4-\text{CO}_2\text{H}$ 。在 HNO_3 作用下己醛糖被氧化生成糖二酸。

(4) $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ 。 $\text{Br}/\text{H}_2\text{O}$ 氧化己醛糖生成己醛糖酸。

(5) 生成甲基己醛糖苷(α -, β -)。

(6) 在碱水溶液中己醛糖经过互变异构生成差向异构体及己酮糖。

(7) $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\overset{*}{\underset{\text{CN}}{\text{CH}}}-\text{OH}$ 。醛基与 HCN 加成($\overset{*}{\text{C}}$: R, S)。

(8) 生成己醛糖脎: $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_3\overset{\text{NHIIPh}}{\underset{\text{NHIIPh}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{NNHPh}$ 。

(9)、(10) 醛基还原生成己六醇, $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ 。

(11) 生成四-O-甲基-甲基己醛糖苷。

(12) 生成己醛糖的五乙酐酯。

【例3】 用简便方法区别下列各组化合物。

- (1) 甲基-D-吡喃葡萄糖苷和 2-O-甲基-D-吡喃葡萄糖
- (2) 甘露糖和果糖
- (3) 葡萄糖二酸和甲基葡萄糖苷
- (4) D-葡萄糖和 L-葡萄糖
- (5) 核糖和 2-脱氧核糖
- (6) 葡萄糖和山梨醇

解析 (1) 糖苷不能还原 Fehling 溶液。

(2) 果糖不能使 $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 褪色, 而甘露糖则能。

(3) 葡萄糖二酸可使 Na_2CO_3 水溶液放出 CO_2 。

(4) 可以用旋光仪测定旋光性来区别。

(5) 2-脱氧核糖不能生成脎, 而核糖则能成脎。

(6) 葡萄糖能还原 Tollens 试剂, 而山梨醇不能。

【例 4】 根据下列实验事实, 推断乳糖的结构。

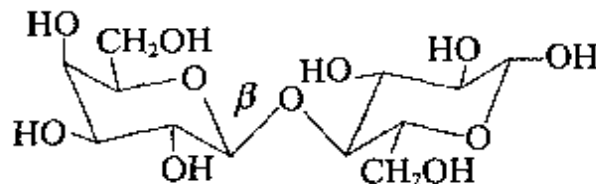
(1) 乳糖能被 β -葡萄糖苷酶水解生成 D-葡萄糖和 D-半乳糖。

(2) 乳糖是还原糖, 有变旋光现象。

(3) 乳糖的脎进行分解可得 D-半乳糖和 D-葡萄糖脎。

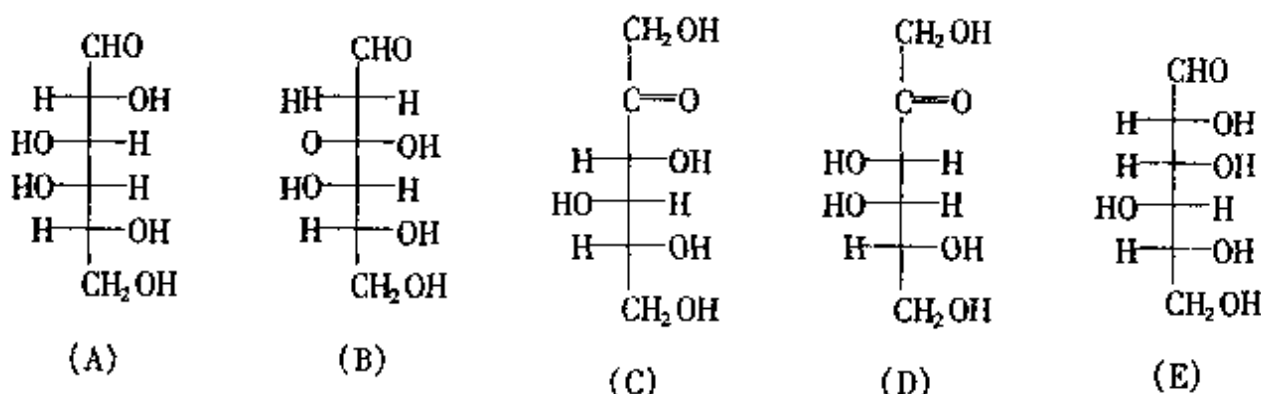
(4) 将乳糖温和氧化、甲基化后再水解得到 2,3,5,6-四-O-甲基-D-葡萄糖酸和 2,3,4,6-四-O-甲基-D-半乳糖

解析 由(1)可知乳糖是 D-葡萄糖和 D-半乳糖构成的 β -糖苷, α -或 β -糖苷酶可选择性水解 α -或 β -糖苷键。由(2)可知乳糖中存在游离的苷羟基。由(3)可知游离的苷羟基在葡萄糖单元中, 半乳糖提供了“苷”碳原子构成糖苷键。由(4)可知两个单糖部分都是吡喃环型, 而且葡萄糖是以 C-4 位上的一OH 与半乳糖的 β -苷羟基构成苷键。即:



【例 5】 下列哪些化合物与过量的 PhNHNH_2 作用, 可生成相同的脎?

●有机化学习指导及考研试题精解

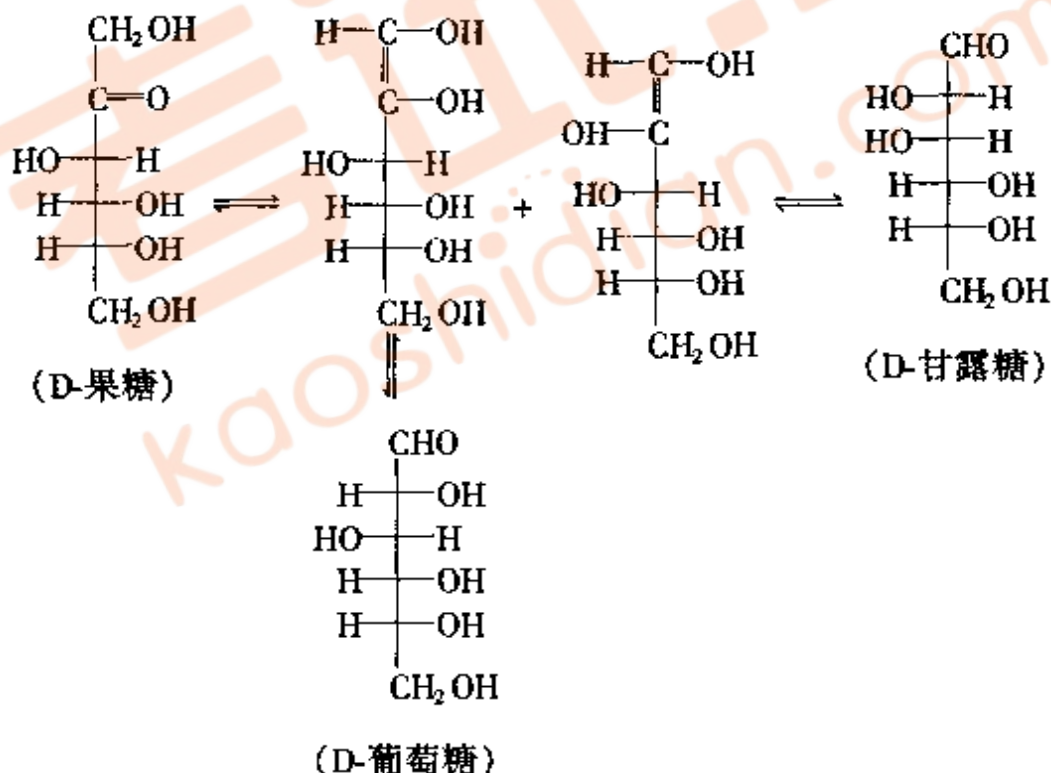


解析 (A)和(D);(B)和(C)及(E)

不同的己糖生成相同的脎,其 C-3, C-4, C-5 的构型应相同。

【例 6】 D-葡萄糖, D-果糖, D-甘露糖三者碱性溶液中可建立起互变平衡,试写出这一平衡反应式。

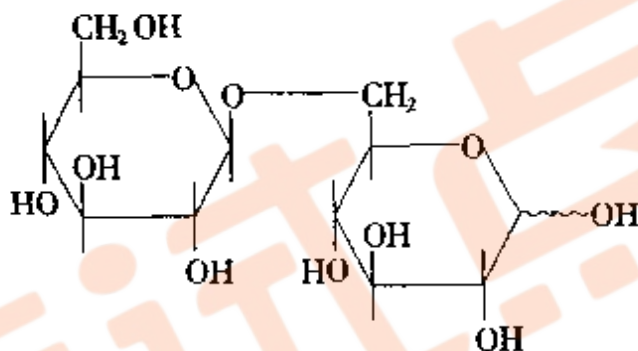
解析 α -羟基酮(如果糖)在碱性水溶液中,可以形成烯二醇结构(互变平衡),而 E 和 Z 两种构型的烯二醇可异构化为不同的醛糖。



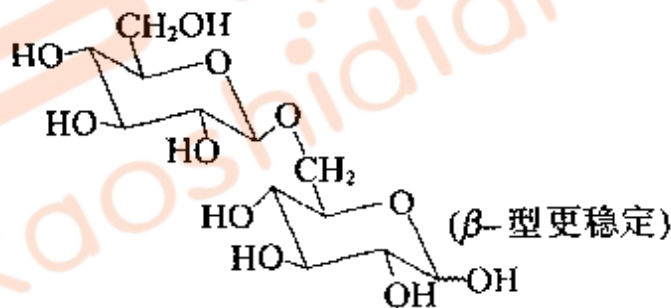
由于有上述互变平衡,所以有 D-果糖可以与 Fehling 试剂及 Tollens 试剂呈正反应。上述平衡也表明了醛糖也可以通过烯二醇与酮糖建立平衡,而 C-2 差向异构体的二个不同的醛糖之间也能建立平衡。

【例7】 某二糖分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，可被 Fehling 溶液氧化， β -葡萄糖苷酶可将其水解为两分子吡喃葡萄糖。若将此二糖甲基化后再水解，则得到等量的 2,3,4,6-四-O-甲基-D-吡喃葡萄糖和 2,3,4-三-O-甲基-D-吡喃葡萄糖，试写出该二糖的结构及其稳定的构象式。

解析 由题意可知此二糖应是 β -葡萄糖苷，甲基化后的水解产物说明此二糖的糖苷键为(1 \rightarrow 4)型。即该二糖是 6-O-(β -D-吡喃葡萄糖苷基)-D-吡喃葡萄糖。其结构为



稳定的构象式为

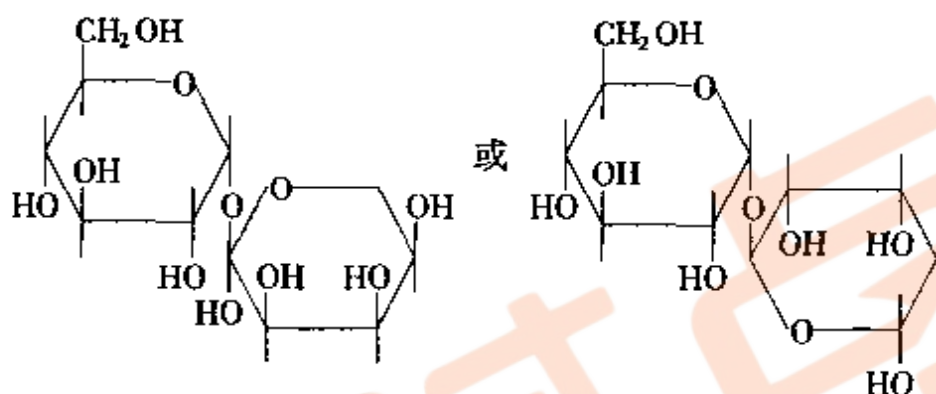


【例8】 某二糖 A 的分子式为 $C_{11}H_{20}O_{10}$ ，它不能还原 Fehling 溶液，但可被 α -葡萄糖苷酶水解成 D-葡萄糖和 D-戊糖。A 可以生成七-甲氧基衍生物 B，B 经酸性水解后，得 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖和二-O-甲基戊糖 C，C 经溴水氧化生成 2,3,4-三-O-甲基-D-核糖酸。试推测 A 的结构，并写出 A 的稳定构象式。

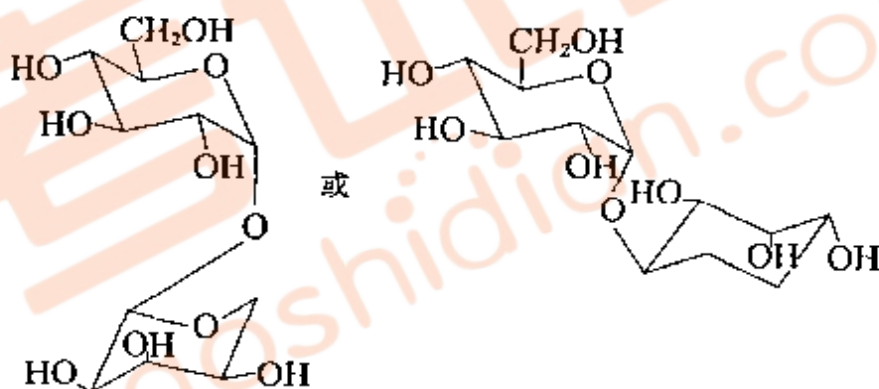
解析 由题意可知 A 为非还原性二糖，既是葡萄糖苷，又是戊糖苷，而且是 α -葡萄糖苷，但对于戊糖而言， α -或 β -戊糖苷未定。由于 C 是 2,3,4-三-

●有机化学学习指导及考研试题精解

0-甲基-D-核糖酸,其开链结构为 $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$, 所以 A 的结构为



稳定的构象式为



【例 9】 — D-型非还原性糖类化合物 A, 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$, 无变旋光现象。A 经稀盐酸水解得到还原性糖 B, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; B 经硝酸氧化得到非光学活性的二元酸 C, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$; B 经 Ruff 降解得到还原性糖 D, 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$; D 经硝酸氧化生成光学活性的二元酸 E, 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$ 。当把 A 用 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2\text{-NaOH}$ 处理后再用稀盐酸处理, 然后用 HNO_3 加热, 得到 2,3-二甲氧基丁二酸和 2-甲氧基丙二酸。试写出 A、B、C、D、E 的结构; 并写出相关反应的反应式。

解析 化合物 A 是 D-型糖类, 在反应过程中 D-型结构保持不变, 而 E 为

第十三章 糖 氨基酸 核酸

有旋光活性的五碳二元酸;因而 E 的结构应为

$$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \quad \text{或} \quad \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

由此可推知 D 的结构为

$$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \quad \text{或} \quad \begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

。由于 D 为 B 的 Ruff

降解产物,所以 B 的可能结构为

$$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \quad \text{及} \quad \begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \quad \text{或}$$

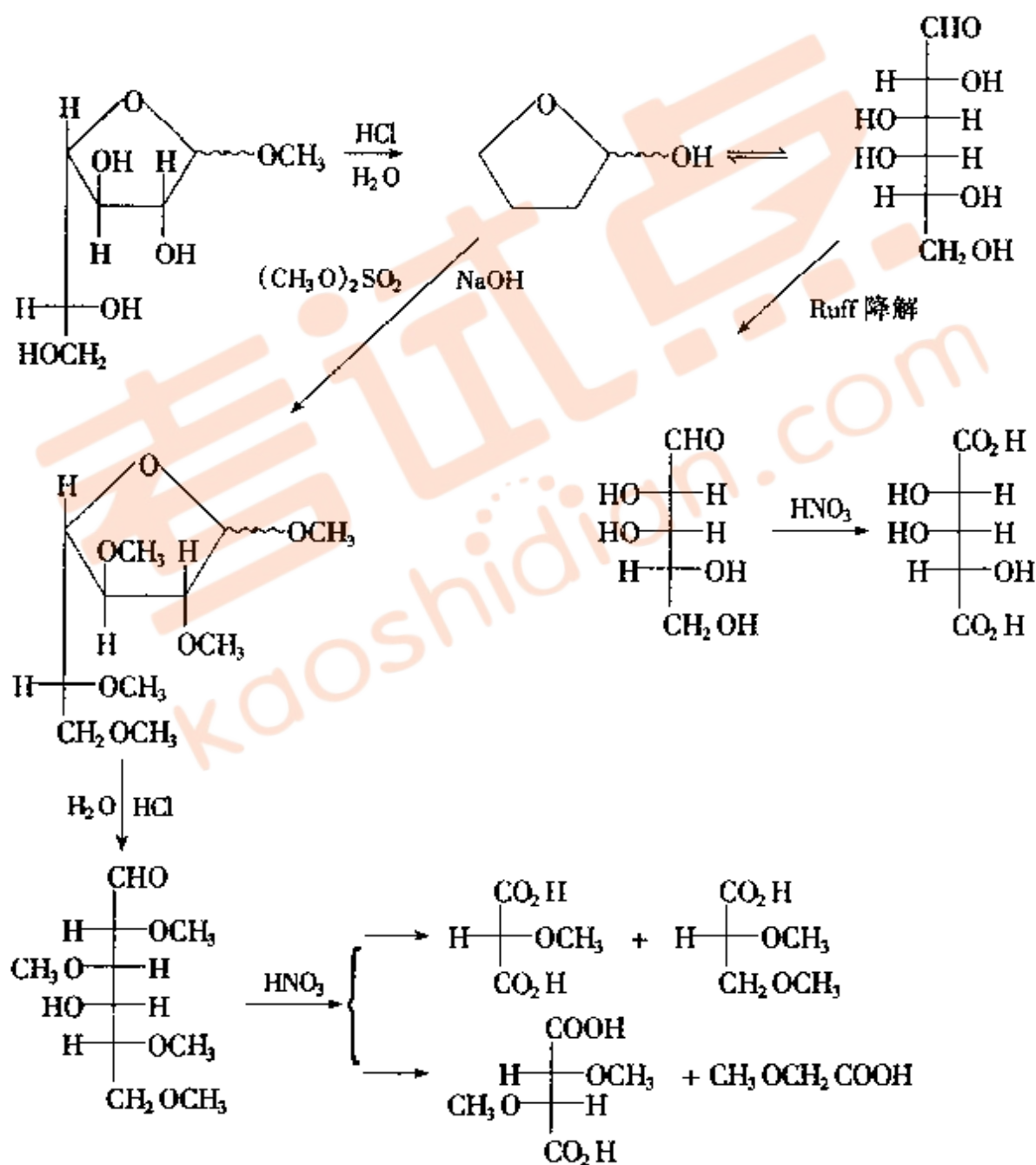
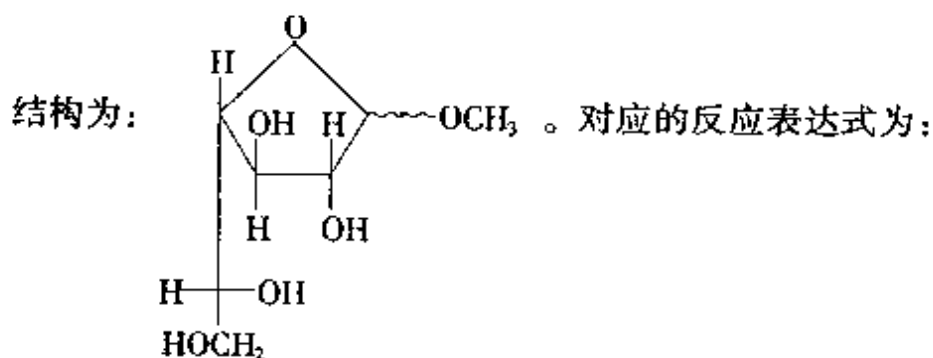
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 及 $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 。从 B 的 HNO_3 氧化产物是非光学活性的二

酸,所以 B 的结构只能为 $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{O}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HH}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 。因此 D 的结构应为 $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$,

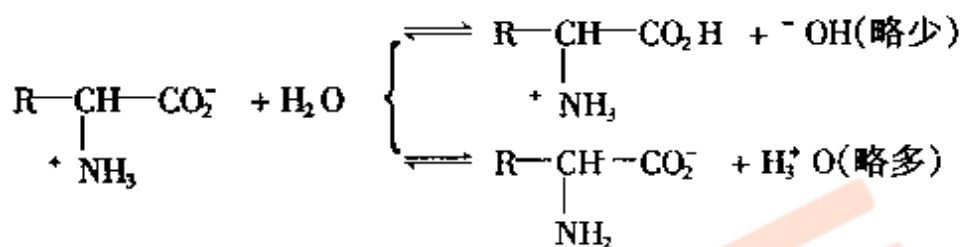
而 C 的结构应为 $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HH}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$, E 的结构则是 $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{HH}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ 。由题意可推知,

A 为 B 的甲基糖苷,它可能为吡喃型或呋喃型环状结构;由 A 经过 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2\text{-NaOH}$,稀盐酸,热 HNO_2 处理后生成的产物分析,可以确定 A 的

●有机化学习指导及考研试题精解

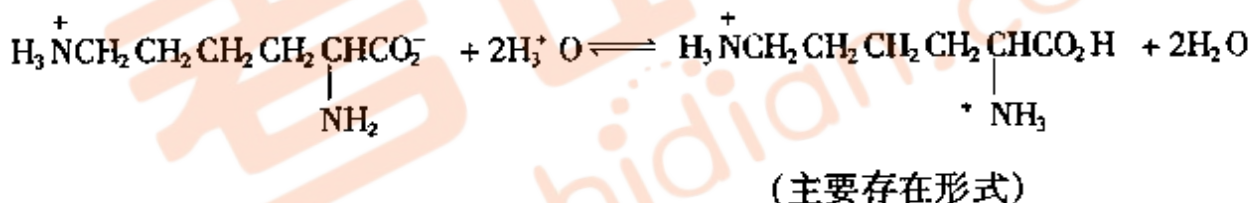


解析 氨基酸溶于 $\text{pH}=7$ 的纯水中的溶液 $\text{pH}=6$, 表明氨基酸的偶极离子在水中生成相应的负离子略多于相应的正离子, 即



【例 11】 赖氨酸的结构为 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{H})(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$, 试写出在强酸性

解析 在强酸性水溶液中:


$$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCO}_2^-} + ^-\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCO}_2\text{H}} + \text{H}_2\text{O}$$

(主要存在形式)

$$\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCO}_2^-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_3^+}{\text{CHCO}_2^-} + ^-\text{OH}$$

[I]

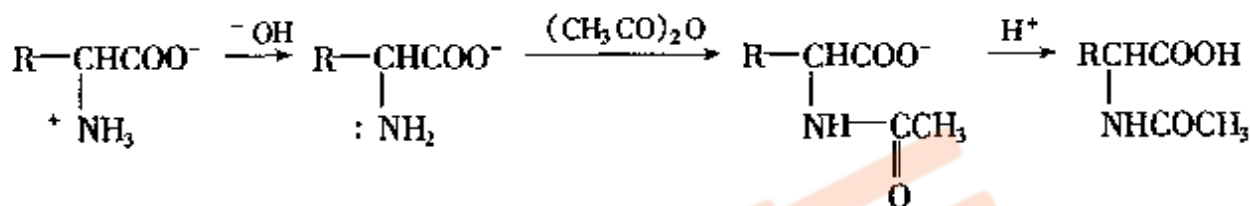
[II]

【例 12】 为什么 α -氨基酸与乙酐的反应或与醇的反应分别生成酰胺和

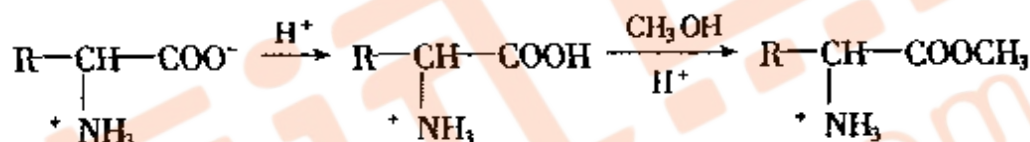
●有机化学学习指导及考研试题精解

酯要比一般的伯胺与乙酰反应及羧酸与醇的反应都慢？

解析 在氨基酸中的 —NH_2 上的孤对电子由于 —NH_3^+ 的形成失去了与乙酰的亲核反应活性,只有在加入一定量的碱使 —NH_2 完全游离则生成酰胺的反应才可顺利进行:



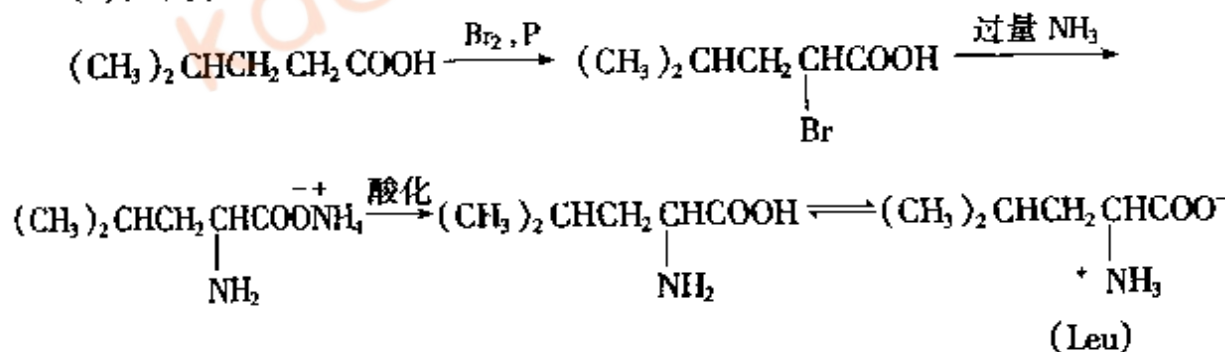
同样,当氨基酸中的羧基 —COOH 是以 —COO^- 存在时,其羰基的亲电性很弱,与 CH_3OH 作用不能迅速生成酯;当加入一定量的酸时,使 —COOH 恢复后,才可以使酯化反应加速:



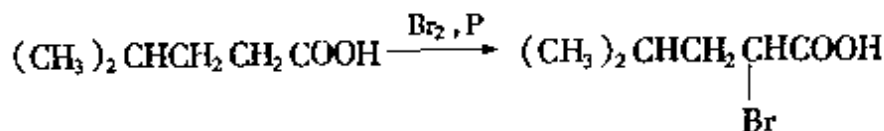
【例 13】试写出由 4-甲基戊酸或 3-甲基丁醛合成亮氨酸(Leu)的合成路线。有关的试剂可以任选。

解析 由 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$ 出发合成亮氨酸 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2]$ 的路线可有下列几种:

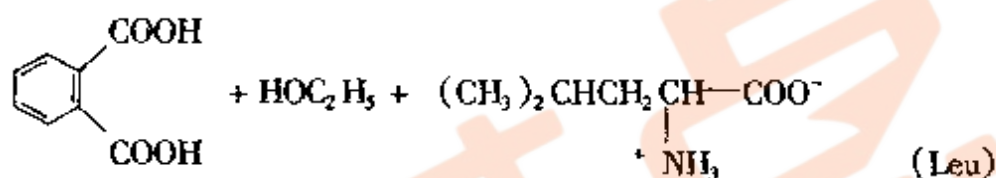
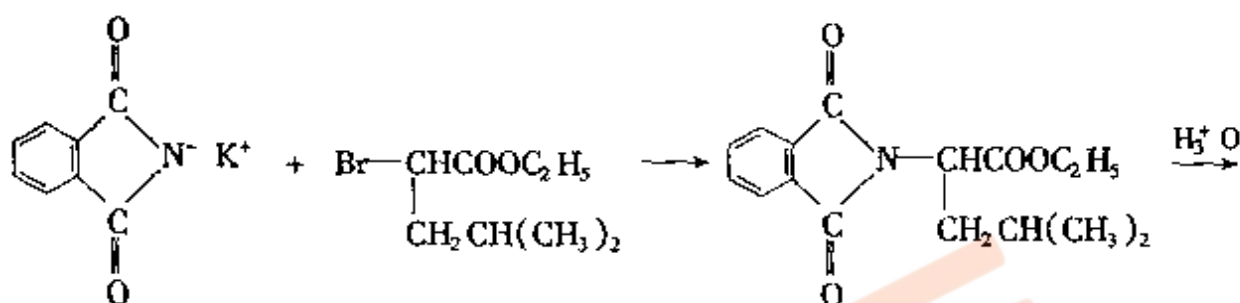
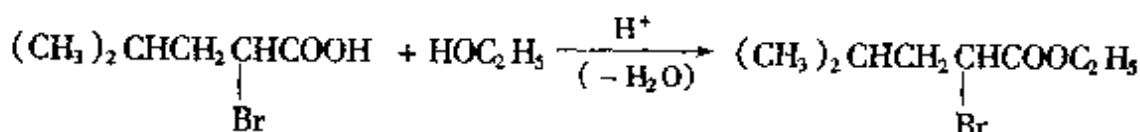
(1) 卤代酸的氨解



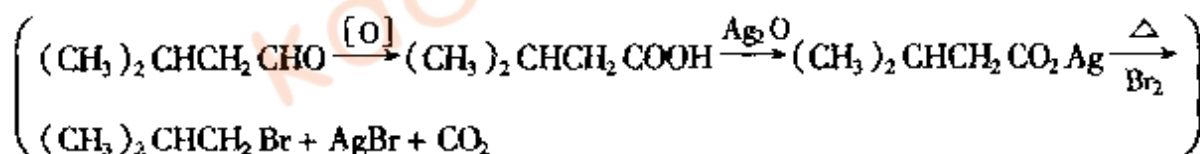
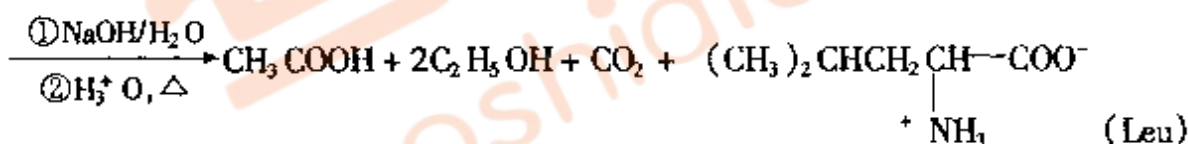
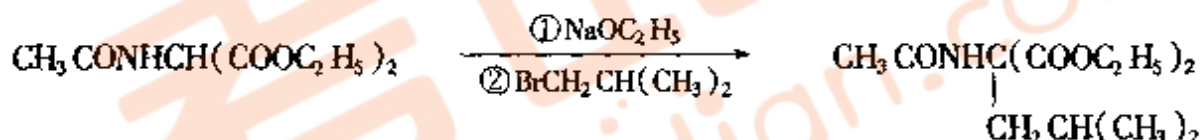
(2) Gabriel 合成法



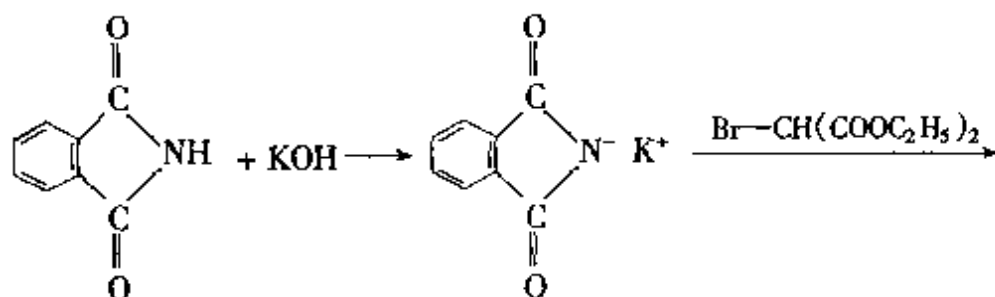
第十三章 糖 氨基酸 核酸



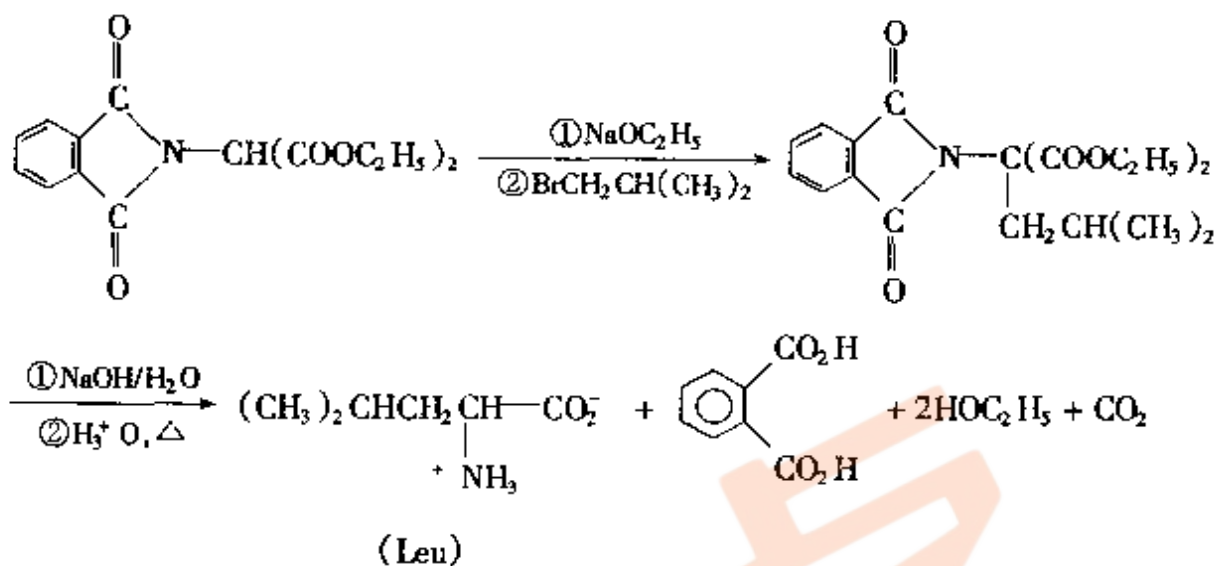
* (3) 乙酰胺基丙二酸酯合成法



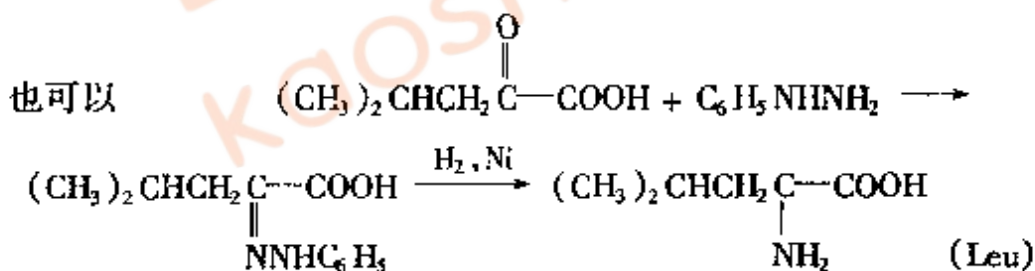
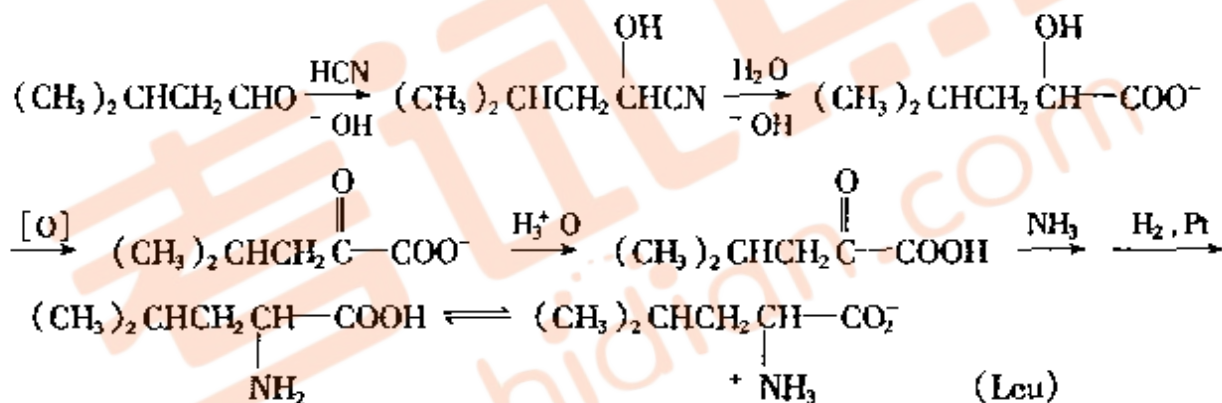
(4) 由(3)中制得的 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 经过邻苯二甲酰亚胺丙二酸酯法也可合成亮氨酸



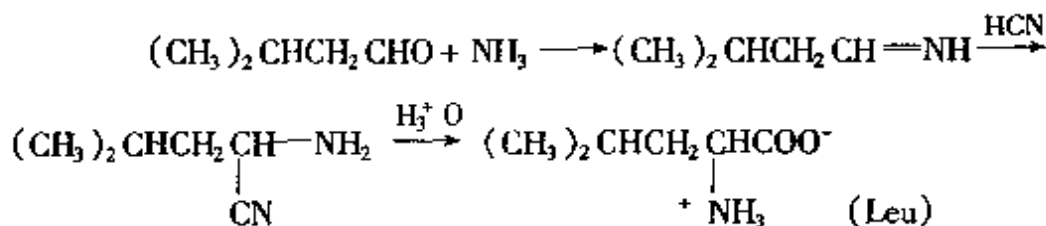
●有机化学学习指导及考研试题精解



(5) 酮酸的还原氨化合成路线



(6) Strecker 合成法

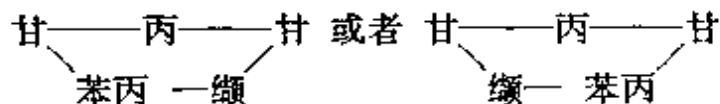


【例 14】 一个五肽, 由甘, 丙, 苯丙, 缬组成, 它与 HNO_2 反应无 N_2 放

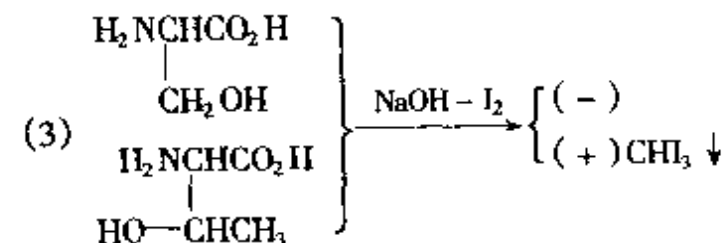
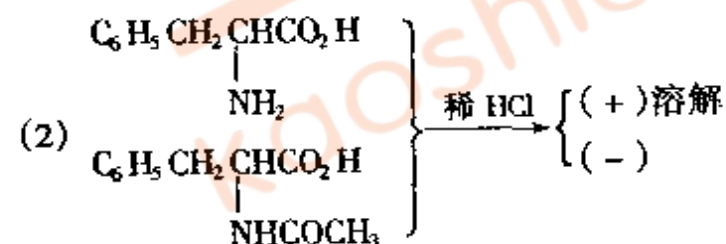
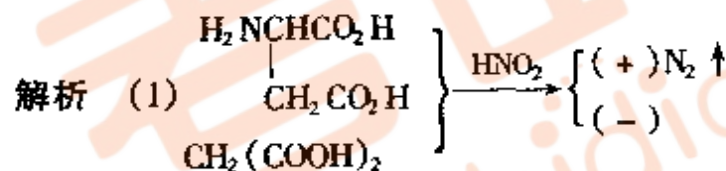
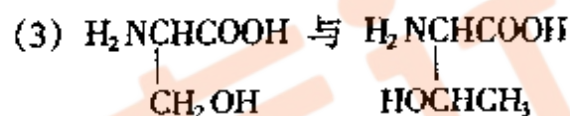
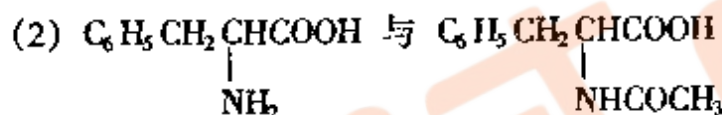
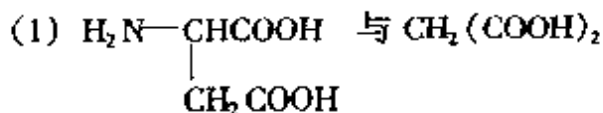
第十三章 糖 氨基酸 核酸 ●

出,经部分水解后可以得到丙-甘和甘-丙二肽,试写出这个五肽中各氨基酸的连接次序。

解析 由于与 HNO_2 反应无 N_2 放出,这表明五肽的肽链中无游离的 $-\text{NH}_2$,则可能是一个环状的多肽。又二肽丙-甘和甘-丙及五肽组成中有 2 摩尔的甘氨酸;所以应有甘-丙-甘顺序。因此,可能有如下两个可能的五肽:



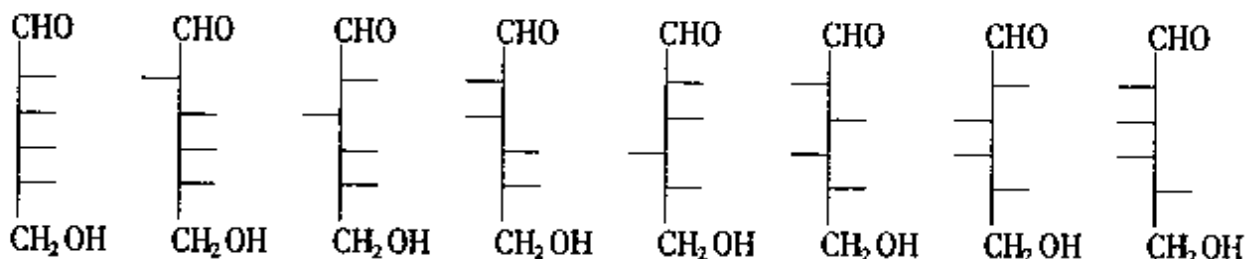
【例 15】 如何用化学方法区别下列各对化合物?



● 同步练习题 ●

13-1 画出下列 D-己醛糖的 β -吡喃环状构型式。

●有机化学学习指导及考研试题精解



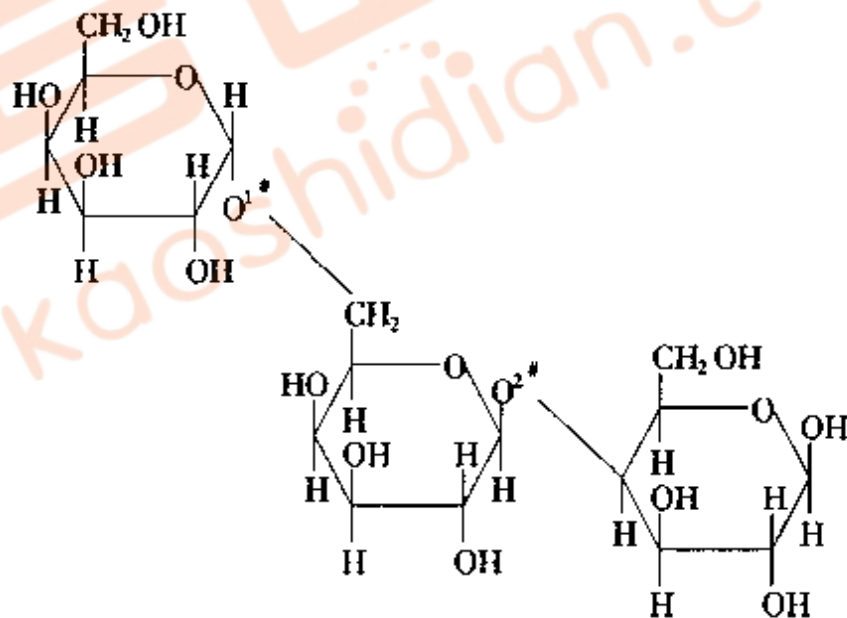
13-2 在下列各化合物中,哪个生成的糖脎与 D-吡喃葡萄糖生成的糖脎不相同?

A. D-呋喃葡萄糖, B. D-呋喃甘露糖, C. D-呋喃果糖, D. D-吡喃果糖, E. D-吡喃半乳糖, F. D-吡喃阿卓糖, G. D-呋喃核糖

13-3 写出 α -D-甘露糖与下列试剂反应的产物。

(1) Ac_2O , 吡啶; (2) HIO_4 ; (3) CH_3OH , HCl 然后 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, NaOH , 最后 HCl 水溶液; (4) H_2NOH ; (5) CH_3OH , HCl 而后 HIO_4 ; (6) HCN/NaCN , 而后 H_3^+O , 然后 $\text{Na}(\text{Mg})$, CO_2 。

13-4 指出下面三糖中 $1'$ 和 $2'$ 糖苷键的类型, 这个三糖是由什么单糖构成的? 这个三糖是否为还原型糖?



13-5 D-核糖的立体结构测定可按如下步骤进行:

(1) 链的递降(a: NH_2OH ; b: Ac_2O ; c: $^- \text{OH}$)生成 D-赤藓糖。

(2) 用 HNO_3 氧化 D-赤藓糖生成内消旋酒石酸。

(3) 链的递升(a: HCN ; b: $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$; c: Na-Hg pH = 5)生成二个己糖。

第十三章 糖 氨基酸 核酸

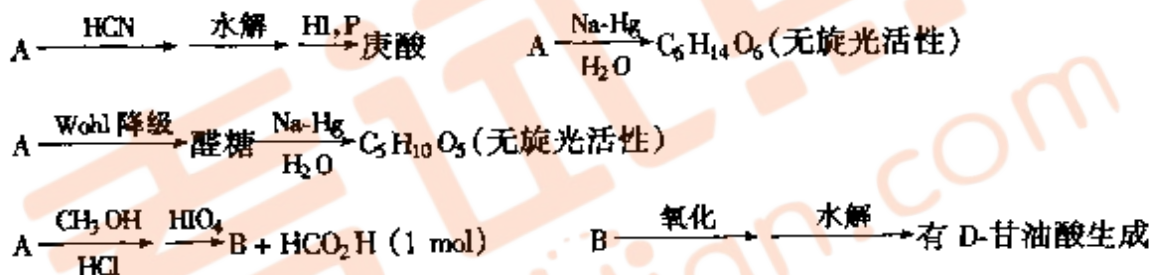
(4)用 HNO_3 分别氧化这两个己糖,一个产物有光学活性,另一个产物无光学活性。

(5)D-核糖用 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ 处理,得到分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ 的两个异构体,这两个异构体都能与一分子的 HIO_4 作用,但无甲醛和甲酸生成。试写出上述所有反应并推测有关物质的结构。

13-6 推导化合物的结构。

(1)某己醛糖 A 经过 Wohl 降级生成戊醛糖 B,后者经 HNO_3 氧化得到旋光性的三羟基二羧酸。B 再用 Wohl 降级法降级,然后再经过 HNO_3 氧化得到 $(-)-(2S,3S)$ -酒石酸。试写出 A、B 的结构式。

(2)化合物 A 是一个己糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$),A 有旋光活性,A 能还原 Fehling 溶液,并可以进行下列反应,试写出 A 的结构式。



(3)一个己醛糖 A,用 HNO_3 氧化可变成内消旋的糖二酸 B,A 经过 Ruff 降级成为 C,C 再用 HNO_3 氧化得到一个旋光性的糖二酸 D,如果把 C 再经过 Ruff 降级成 E,然后又在 HNO_3 氧化下则得到了 L-(+)-酒石酸 F。试写出 A ~ F 的构型简式。

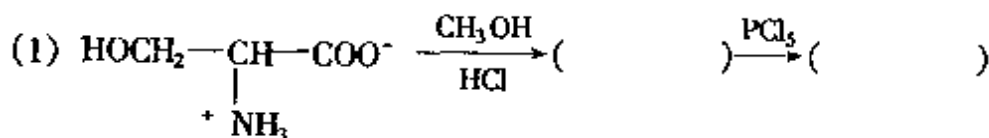
(4)化合物 A($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$)是一个三肽,在甲醛存在下滴定 A 可消耗 1 mol 的 NaOH ;将 A 用 HNO_2 处理时放出 1 mol 的 N_2 并生成化合物 B($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$)。B 与稀 NaOH 共热后再酸化可得到乳酸和甘氨酸,试写出 A 和 B 的结构式。

(5)一个五肽(甘、亮、丙、苯丙)的部分水解产物中有二肽丙-甘和甘-丙存在。 HNO_3 与这个五肽作用不放出 N_2 ,试写出这五个肽可能的顺序。

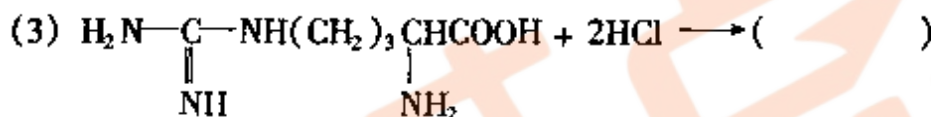
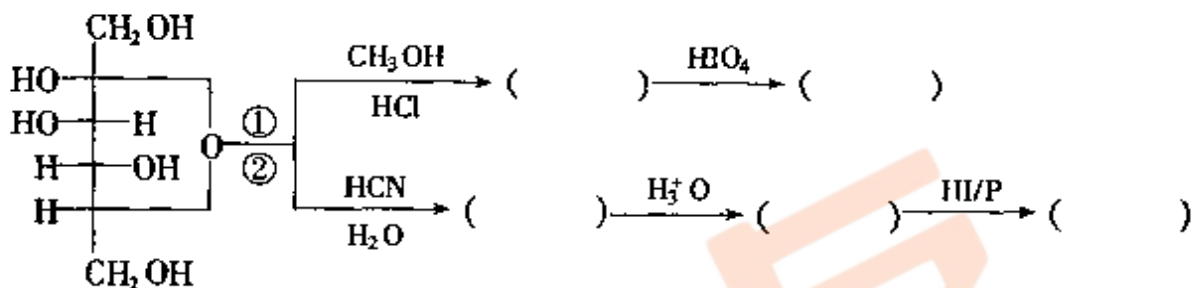
(6)一个多肽完全水解后生成的氨基酸比例为:亮₂、精、半、胱、谷、异亮、缬₂、酪、苯丙。部分水解时生成三肽:亮-缬-缬,亮-精-半胱,酪-异亮-苯丙,苯丙-谷-亮,精-半-胱-亮。试写出这个多肽中氨基酸的连接次序。

13-7 按要求完成下列各题。

●有机化学学习指导及考研试题精解



(2)完成下列反应。

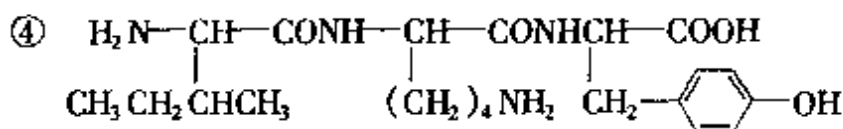
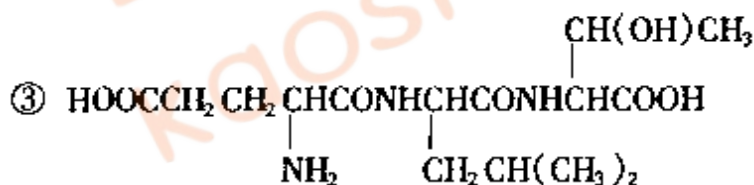


(4)分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ 的 α -氨基酸,当它与 HNO_2 作用时生成盐,再用稀 NaOH 处理此盐又可得到该氨基酸。试推测 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ 的构造。

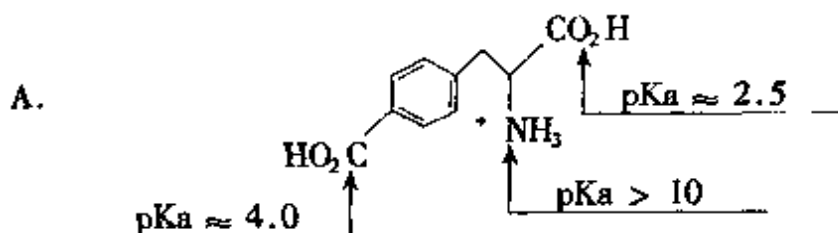
(5)半胱氨酸的酸性水溶液的 pH 逐步增加时,半胱氨酸的存在状态如何变化?

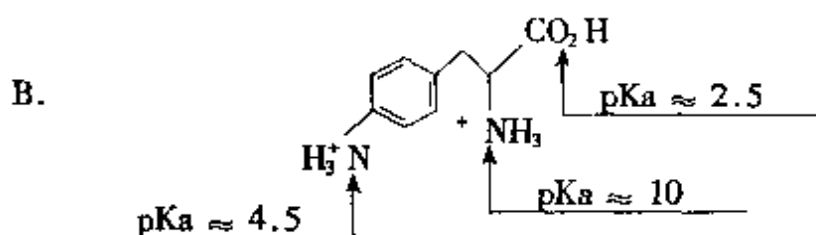
(6)写出下列多肽的结构式或名称:

①甘-丙-苯丙-亮 ②丝氨酰蛋氨酰脯氨酸



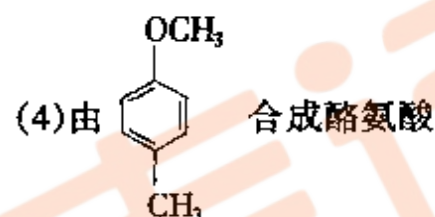
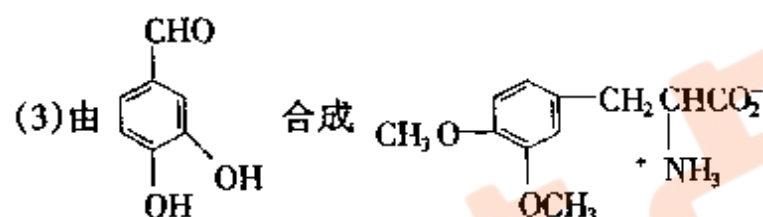
(7)试确定下面氨基酸的等电点。





13-8 合成下列化合物(试剂任选)。

(1)由丙烯醛合成蛋氨酸 (2)由丙烯酸甲酯合成谷氨酸

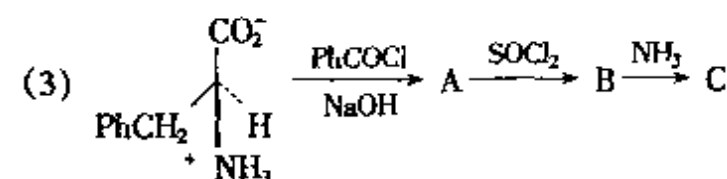


13-9 合成下列化合物

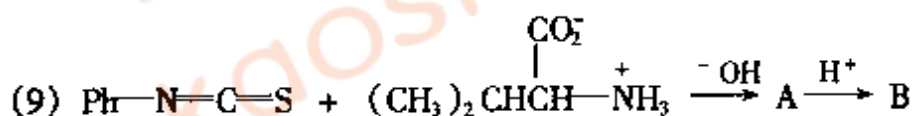
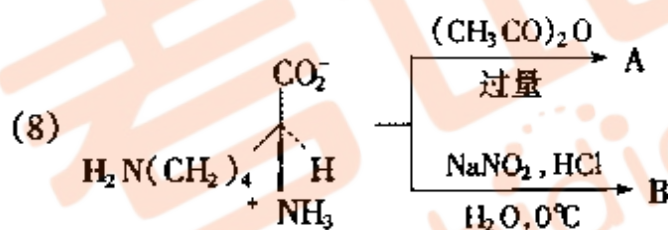
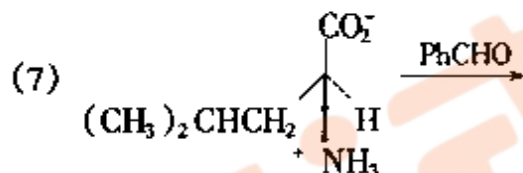
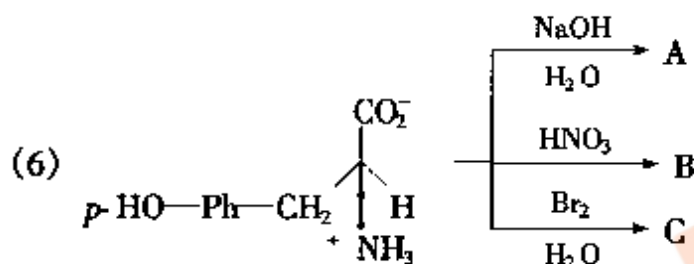
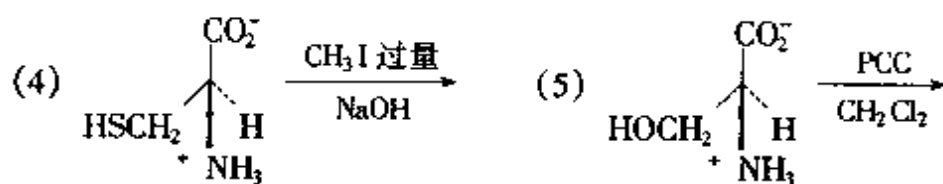
(1)由 $\text{PhCH}_2\text{OCOCl}$ 为氨基保护试剂, PhCH_2OH 为羧基保护试剂, DCCl ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_{11}$) 为羧基活化剂, 写出合成 Val-Ala(缬氨酰丙氨酸)的反应式。

(2)由光学活性的纯 L-缬氨酸与外消旋的丝氨酸合成二肽; 写出生成物的立体结构式, 并用 R, S 标出其构型。

13-10 完成下列反应



●有机化学学习指导及考研试题精解



13-11 由邻苯二甲酰亚胺、丙二酸酯、甲硫醇、环氧乙烷等有机原料合成蛋氨酸($\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO}^-)\text{NH}_3^+$)。

13-12 利用 $\text{PhCH}_2\text{OCOCl}$ 为 $-\text{NH}_2$ 的保护基, 写出由游离氨基酸合成甘-丙-酪三肽的反应式。

13-13 在下列各题中选择正确的答案

(1) DNA 碱基配对主要靠:

a. 范德华力 b. 氢键 c. 共价键 d. 疏水作用

(2)双链 DNA 有较高的熔解温度是由于它含有较多的:

- a. 嘌呤 b. 嘧啶 c. A 和 T d. C 和 G e. A 和 C

(3)DNA 与 RNA 两类核酸分类的主要依据是:

- a. 空间结构不同 b. 所含碱基不同
c. 核苷酸之间连接方式不同 d. 所含戊糖不同

(4)DNA 与 RNA 完全水解后产物的特点是:

- a. 核糖相同、碱基小部分相同 b. 核糖不同、碱基相同
c. 核糖相同、碱基不同 d. 核糖不同、碱基不同
e. a、b、c、d 都不对

(5)游离核苷酸中,磷酸最常位于:

- a. 戊糖的 C_5' 上 b. 戊糖的 C_3' 上 c. 戊糖的 C_2' 上
d. 戊糖的 C_2' 和 C_3' 上 e. 戊糖的 C_2' 和 C_5' 上

(6)核酸中,核苷酸之间的连接方式是:

- a. 2',3'-磷酸二酯键 b. 2',5'-磷酸二酯键
c. 3',5'-磷酸二酯键 d. 氢键 e. 离子键

(7)下列哪一种碱基只存在于 RNA 而不存在于 DNA:

- a. 腺嘌呤 b. 胞嘧啶 c. 胸腺嘧啶 d. 尿嘧啶 e. 鸟嘌呤

(8)有关 DNA 的二级结构,下列叙述哪一种是错误的?

- a. DNA 二级结构是双螺旋结构 b. DNA 双螺旋结构是空间结构 c. 双螺旋结构中两条链方向相同 d. 双螺旋结构中碱基之间相互配对 e. 二级结构中碱基之间一定有氢键相连

(9)有关 RNA 二级结构的叙述哪一项是错误的?

- RNA 的二级结构:a. 大多数是以单链形式存在 b. 可呈发卡结构 c. 有时可形成突环 d. 一定是 A 不等于 U, G 不等于 C。

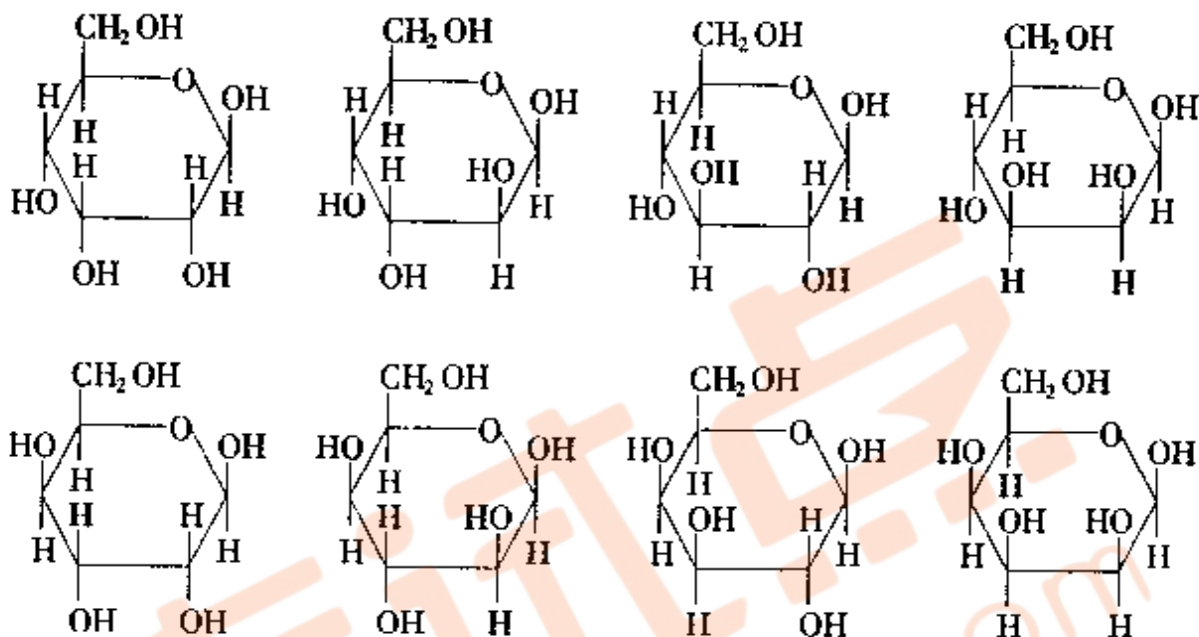
(10)下列关于核酸结构的叙述,哪一项是错误的?

- a. 在双螺旋中,碱基对形成一种近似平面的结构 b. G 和 C 之间是 2 个氢键相连而成 c. 双螺旋中每 10 对碱基对可使螺旋上升一圈 d. 双螺旋中大多数为右手螺旋,但也有左手螺旋 e. 双螺旋中碱基的连接是非共价的结合

● 有机化学学习指导及考研试题精解

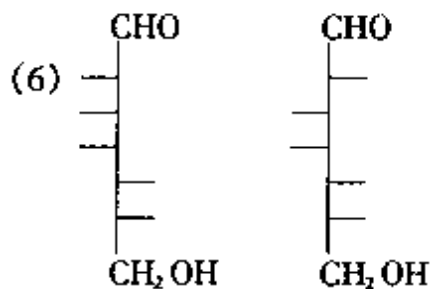
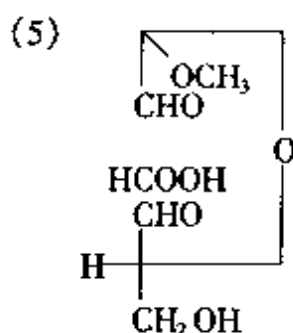
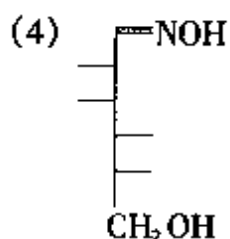
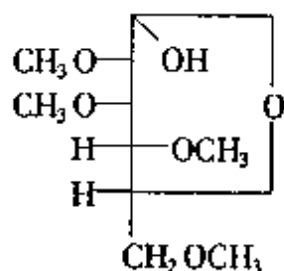
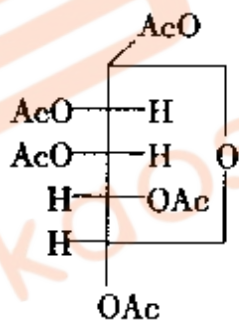
● 同步练习题参考答案 ●

13-1



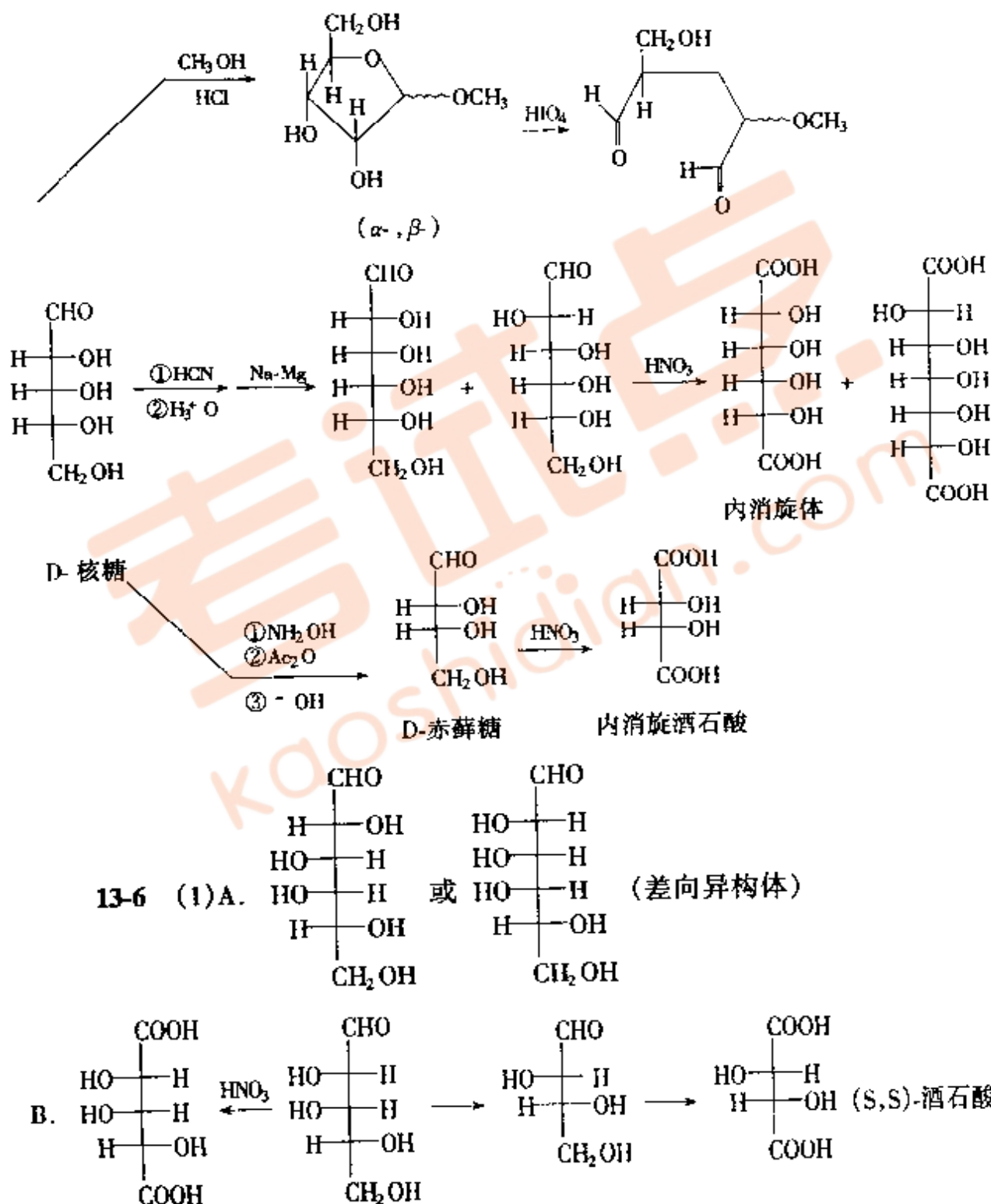
13-2 D-吡喃半乳糖、D-吡喃阿卓糖、D-呋喃核糖

13-3 (1) (2) $5\text{HCOOH} + \text{HCHO}$ (3)



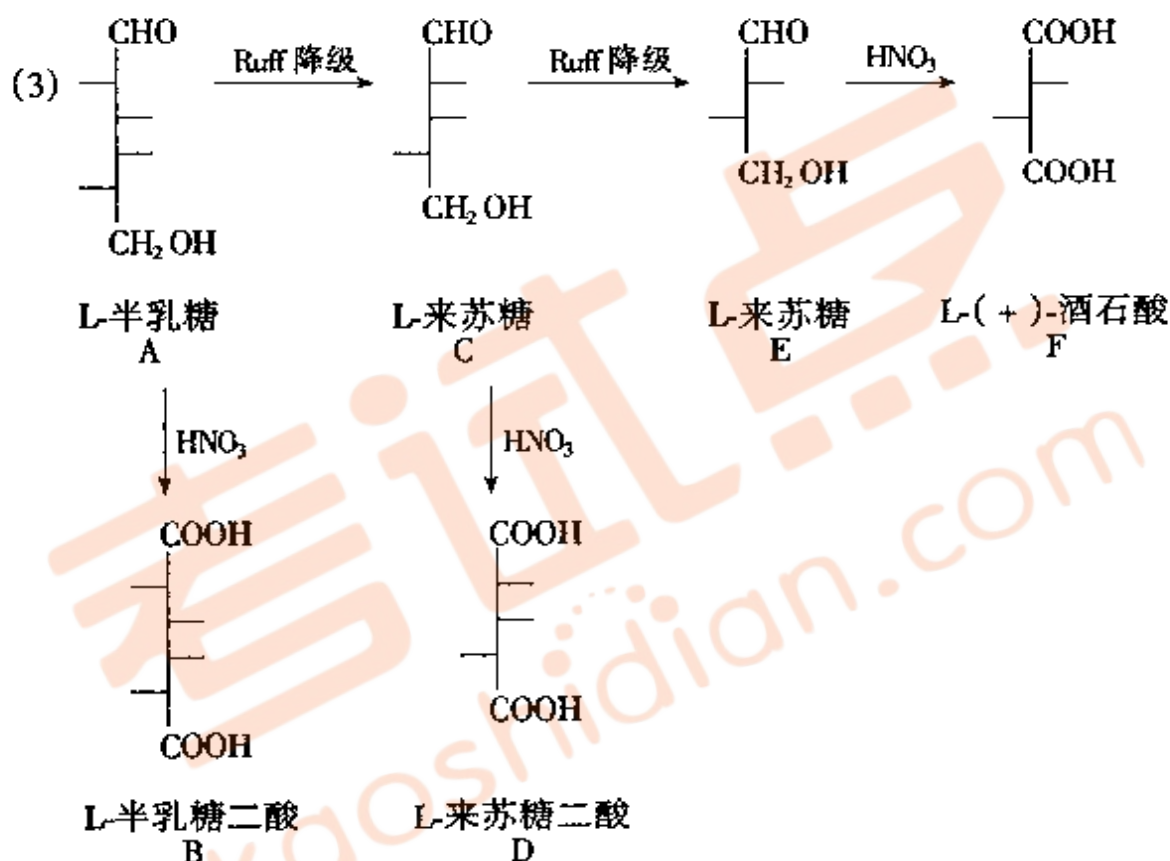
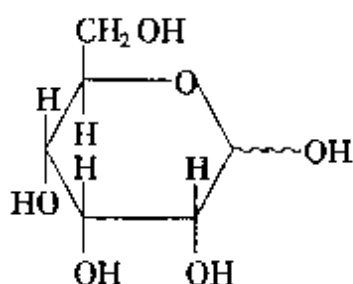
13-4 1*: α -1,6 糖苷键 2*: β -1,4 糖苷键 由半乳糖构成,是还原糖

13-5



●有机化学习指导及考研试题精解

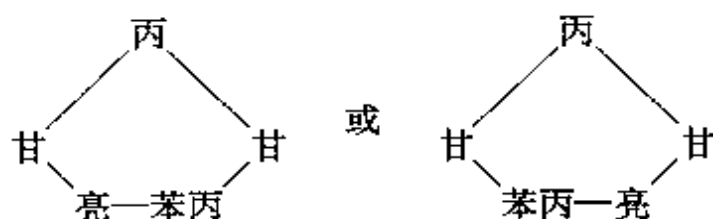
(2) A 是 (α -) 或 (β -) D 型吡喃阿洛糖:



(4) A. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$

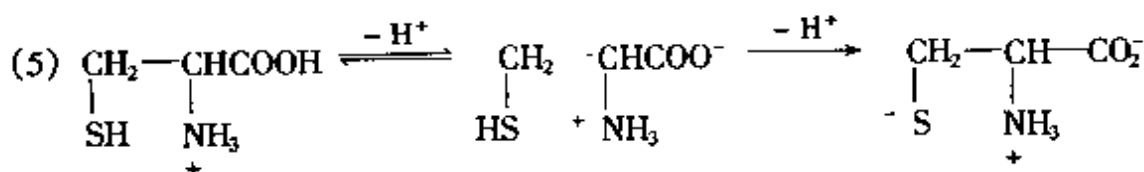
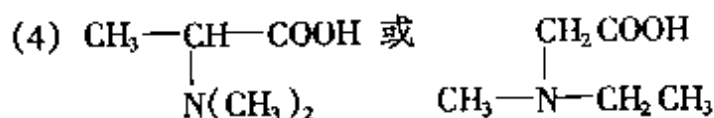
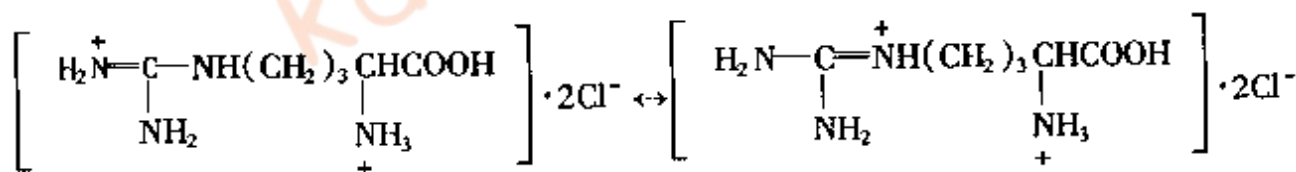
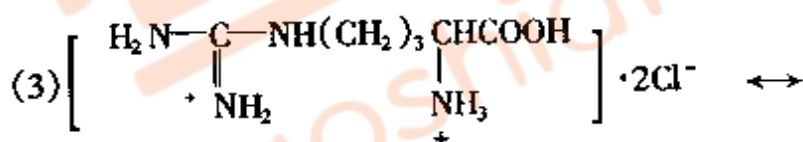
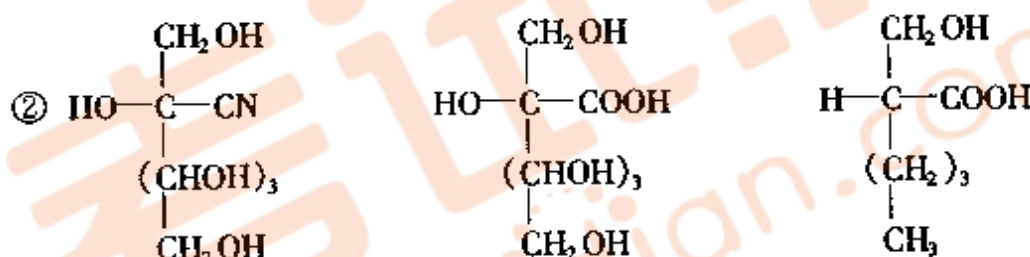
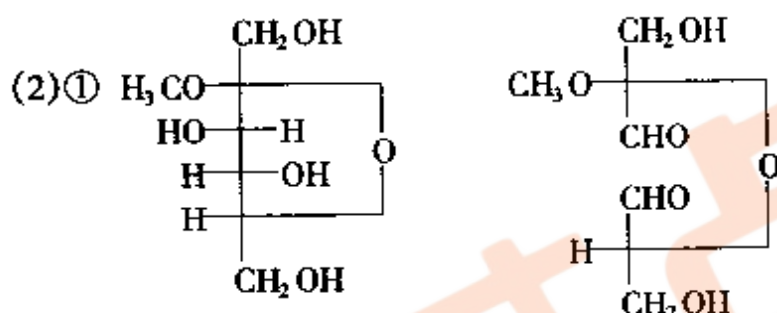
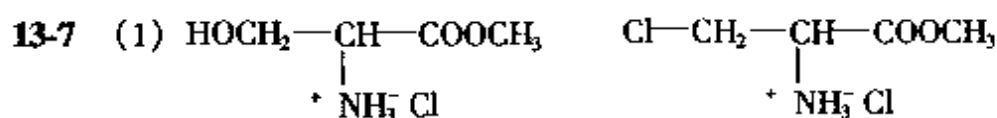
B. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CONHCH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$

(5) 无 N_2 放出, 应为环状多肽(无游离 $-\text{NH}_2$), 应为

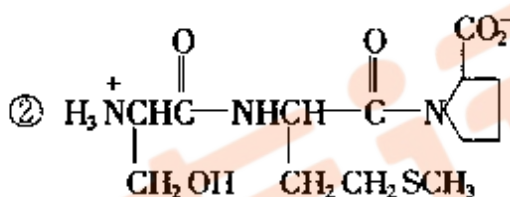
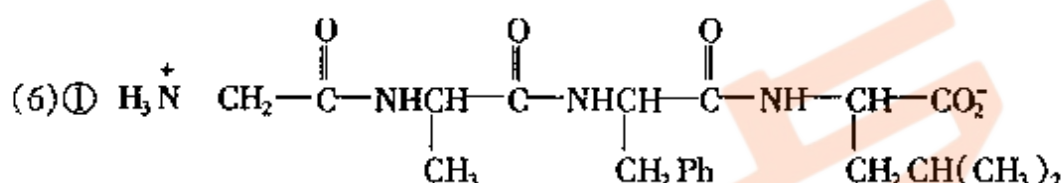
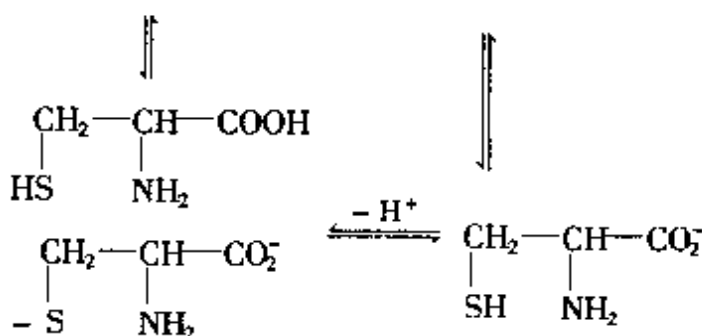


第十三章 糖 氨基酸 核酸

(6) 酪-异亮-苯丙为多肽中 N-端的三肽; 亮-缬-为多肽中 C 端的三肽; 整个多肽的顺序应为: 酪-异亮-苯丙 + 苯丙-谷-亮 + 亮-精-半胱 + 精-半胱-亮 + 亮-缬-缬; 即: 酪-异亮-苯丙-谷-亮-精-半胱-亮-缬-缬



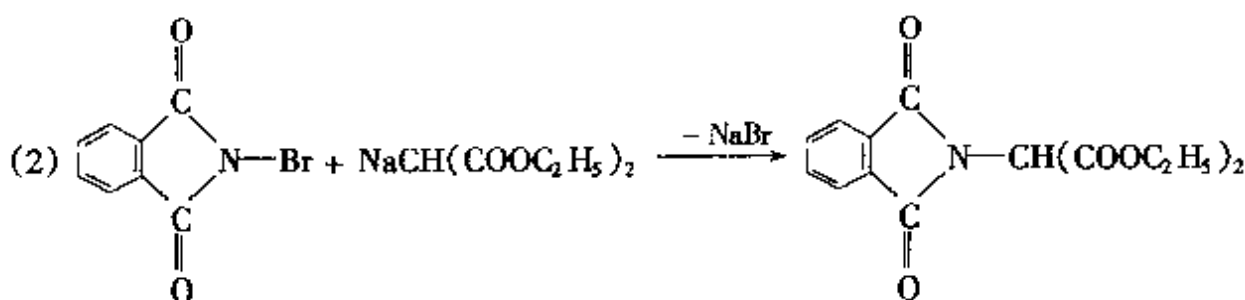
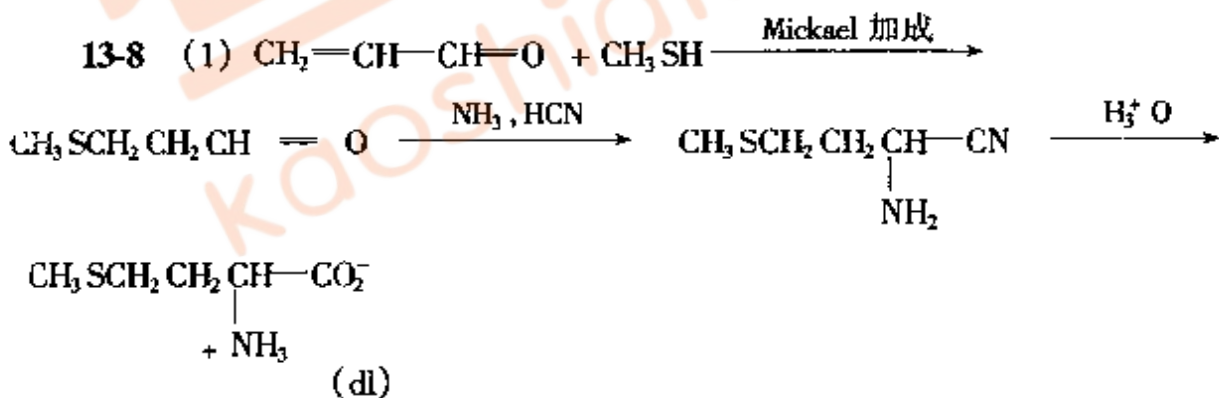
●有机化学习指导及考研试题精解

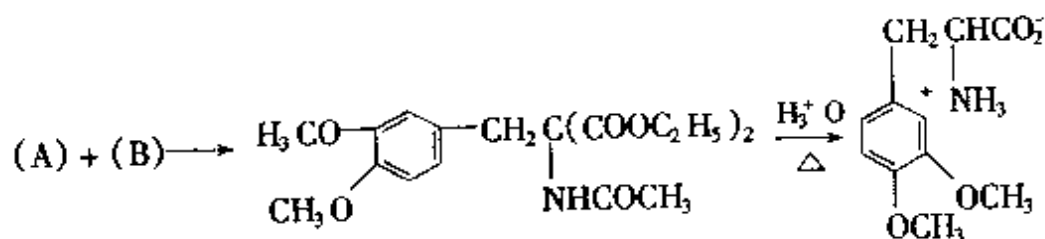
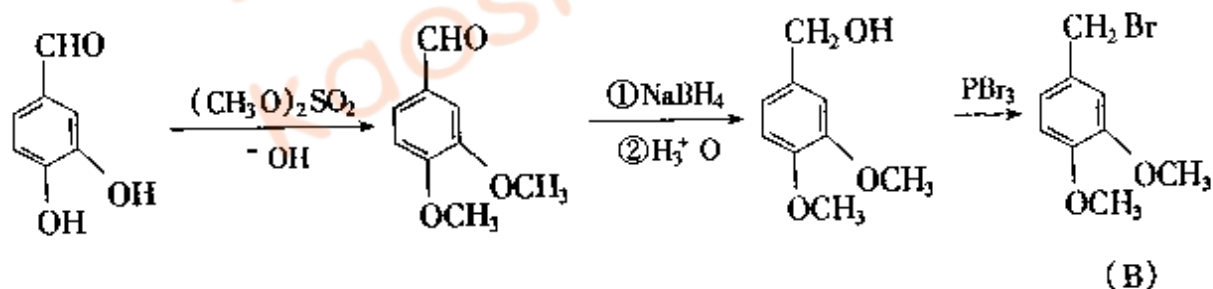
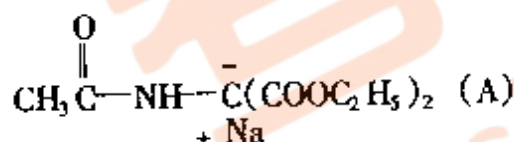
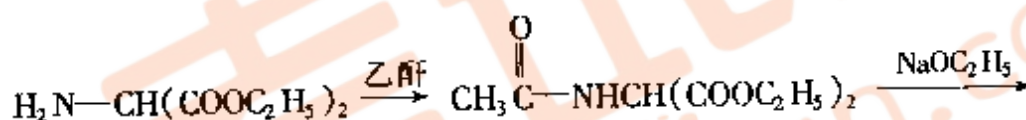
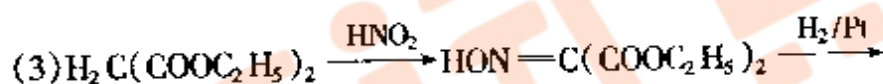
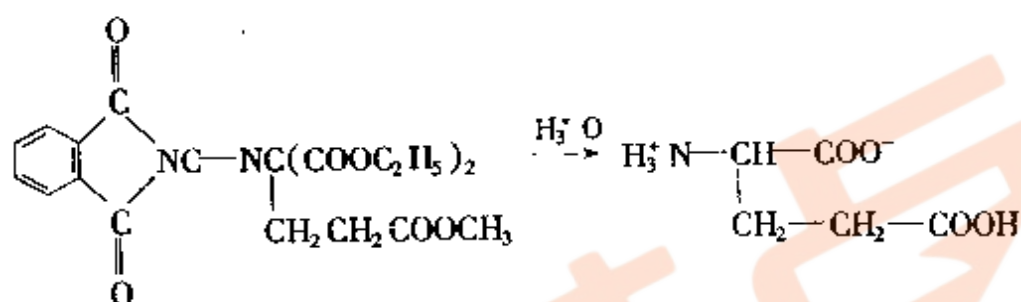
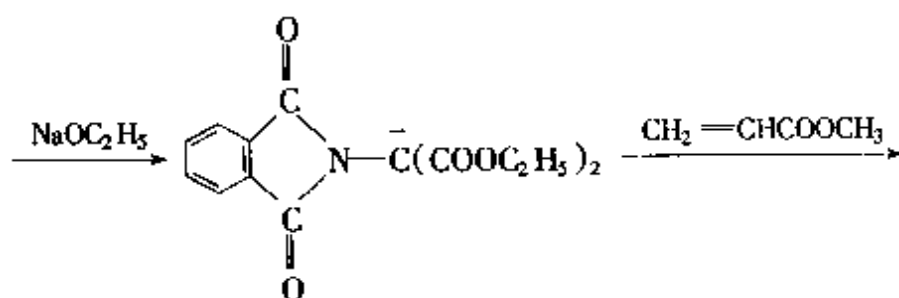


③谷氨酰亮氨酰苏氨酸(谷-亮-苏)

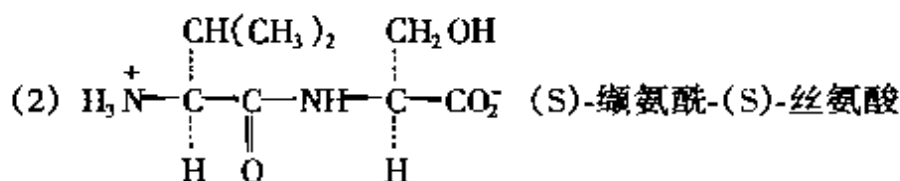
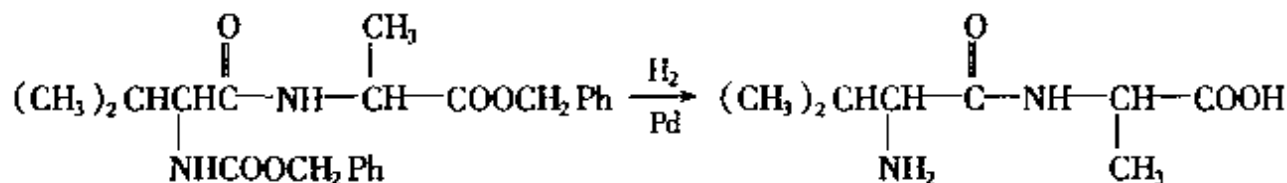
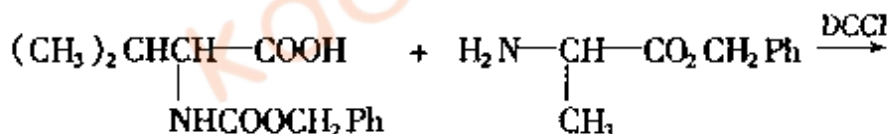
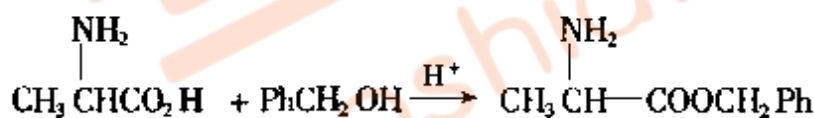
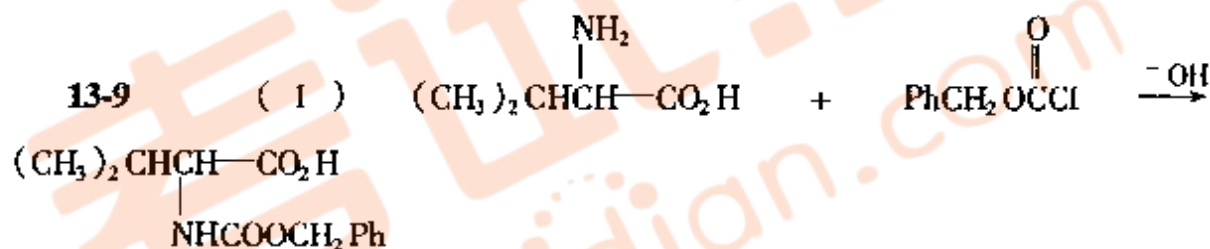
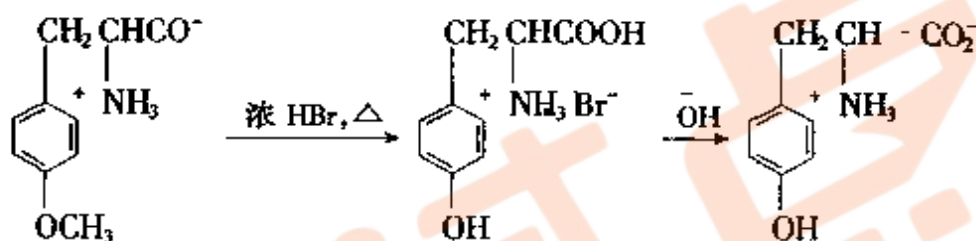
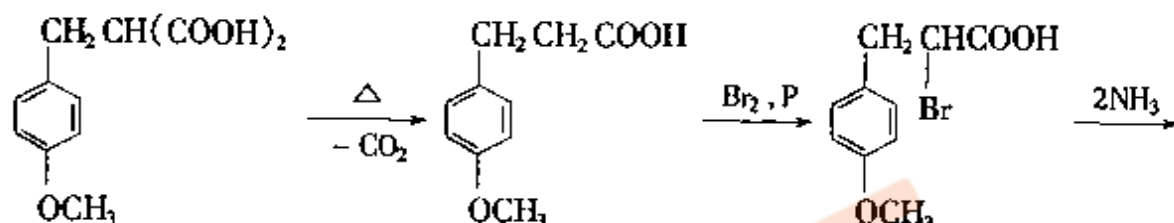
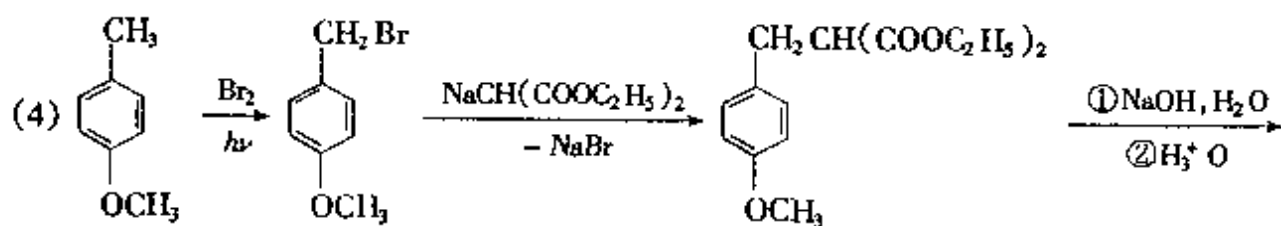
④异亮氨酰赖氨酰酪氨酸(异亮-赖-酪)

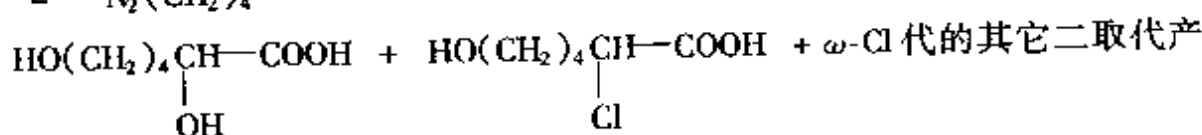
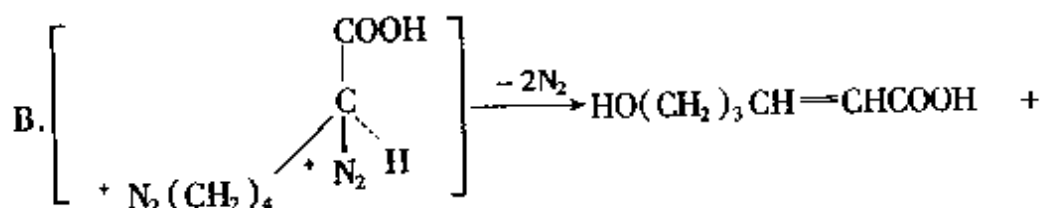
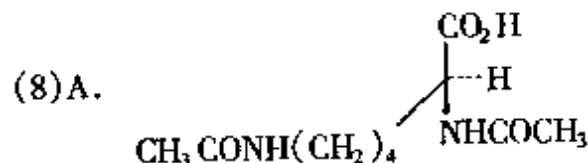
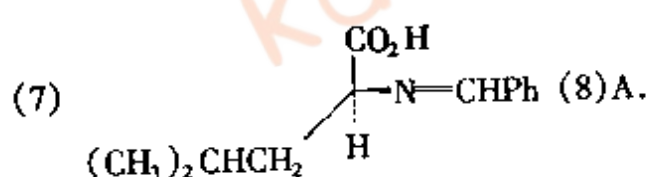
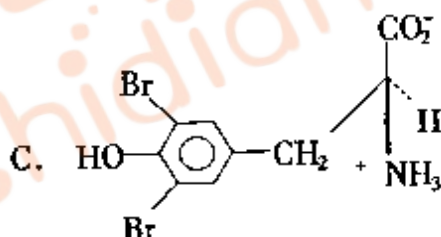
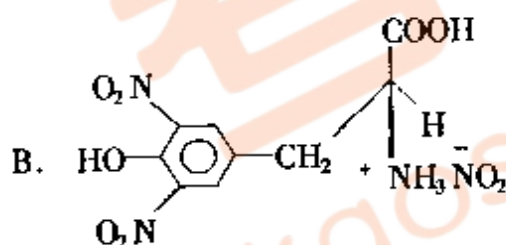
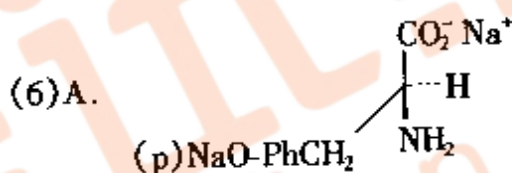
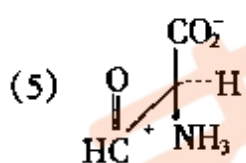
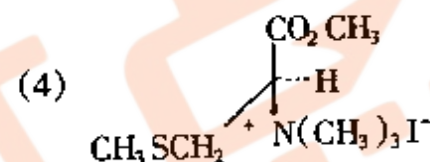
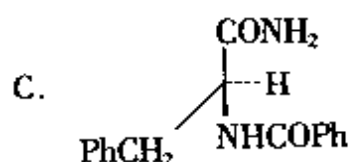
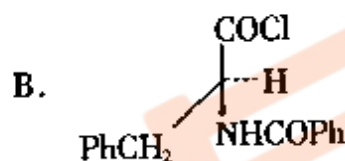
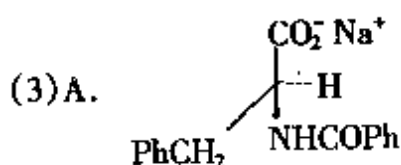
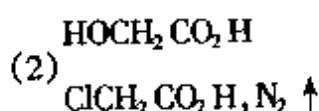
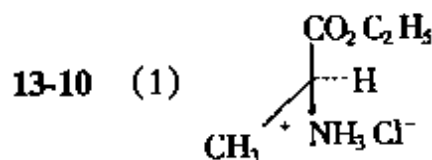
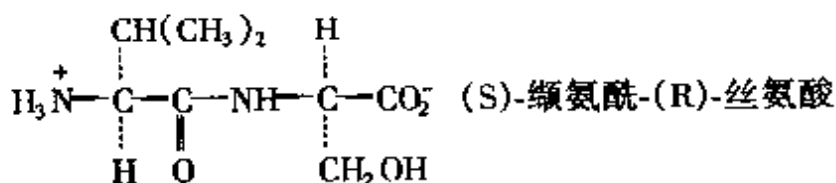
(7) A. $\text{pH}_i \approx \frac{4 + 2.5}{2}$, B. $\text{pH}_i \approx \frac{4.5 + 10}{2} = 7.25$





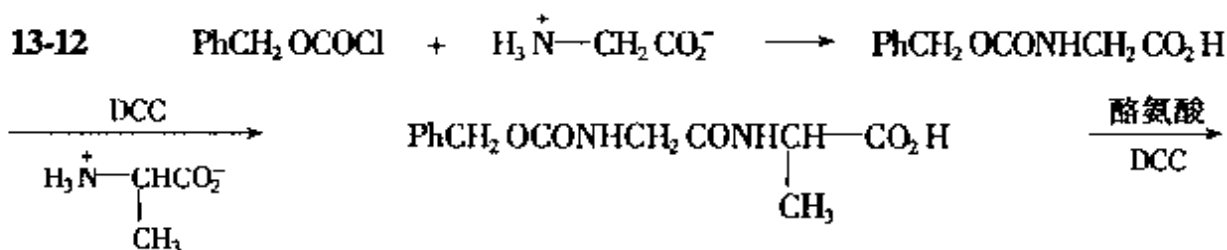
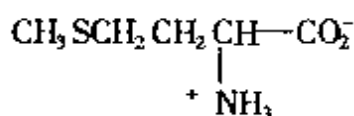
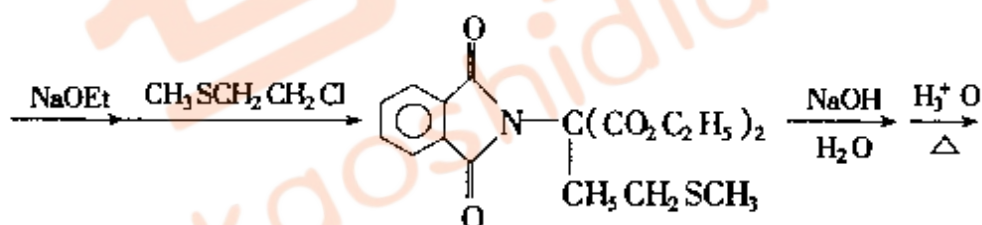
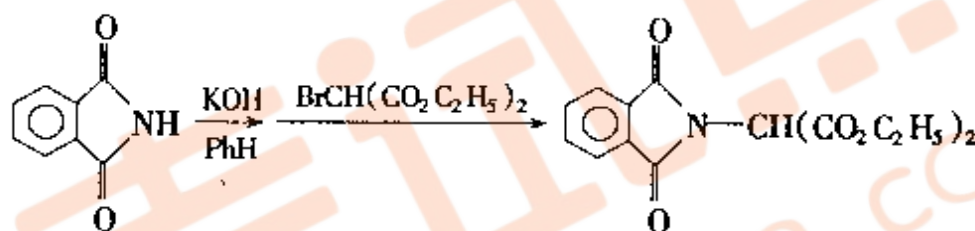
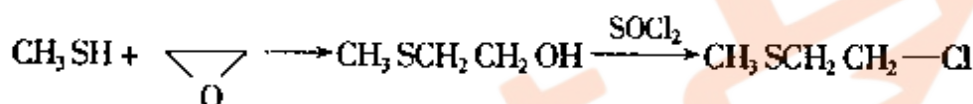
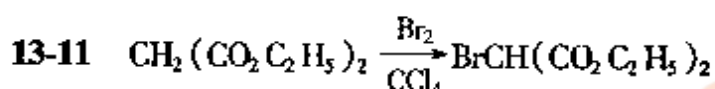
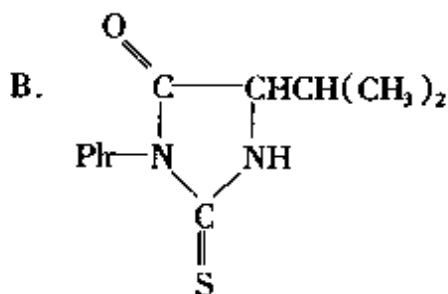
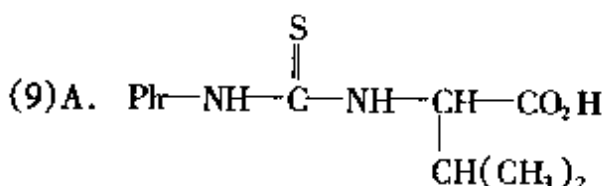
●有机化学学习指导及考研试题精解

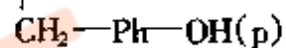
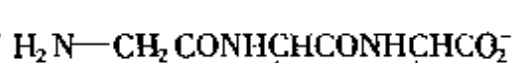
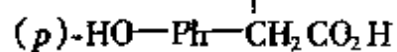




●有机化学学习指导及考研试题精解

物 + 末端消除产物





13-13 1.b 2.d 3.d 4.d 5.a 6.c 7.d 8.c 9.e 10.b

第十四章 周环反应

● 主要知识点 ●

1. 周环反应的主要类型

- (1) 电环化反应;
- (2) 环加成反应;
- (3) σ -迁移反应, 包括 H-迁移、C-迁移、Cope 重排、Claisen 重排。

2. 分子轨道对称守恒原理

3. 各类周环反应的选择规律

● 重点内容概要 ●

一、周环反应

1. 定义

在化学反应过程中, 化学键的断裂与生成是同步完成的反应叫做协同反应, 如果通过环状过渡态进行的协同反应则称为周环反应。

2. 特点

(1) 反应过程中, 旧键断裂与新键形成通过环状过渡态同时一步完成, 不存在活性中间体状态;

(2) 该反应既不是离子型反应, 也不是自由基型反应。因此, 反应不受酸、碱影响, 亦不受自由基引发剂的影响, 但却受光或热制约;

(3) 反应有明显的立体化学属性, 反应产物具有高度的立体化学专一性。即在一定条件下反应, 一种构型的反应物只得到某一特定构型的产物。

二、分子轨道对称守恒原理

Woodward 和 Hoffmann 共同提出分子轨道对称守恒原理:在协同反应中,反应物的分子轨道在整个反应过程中直至转变为产物,其对称性应保持不变,此时反应称为对称性允许的,反应容易发生。反之,则称为对称性禁阻的,反应难以发生。

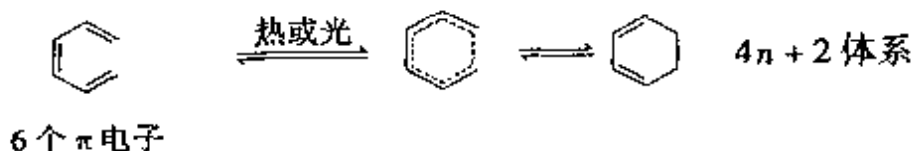
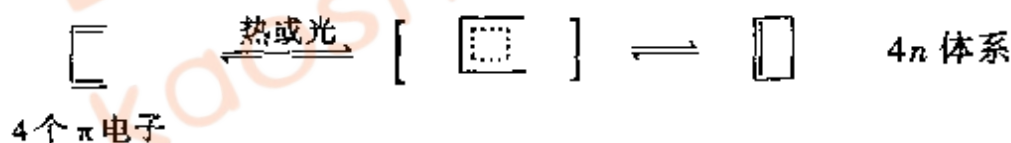
分子轨道对称守恒原理的表述方法有多种,如前线轨道理论、能级相关理论和芳香族过渡态理论等。其中以前线轨道理论较为简单而且形象,容易接受。所谓前线轨道,是指分子中能量最高的电子占有轨道(HOMO)和能量最低的空轨道(LUMO)。前线轨道在反应过程中起着关键作用,因此考虑轨道的对称性,关键是前线轨道的对称性。

三、周环反应的类型

周环反应主要包括三种类型:

1. 电环化反应

直链共轭多烯烃在周环反应中经过环状过渡态在末端的两个烯键碳原子之间形成一个 σ 键,同时双键发生位移,生成比直链共轭多烯少一个双键的环状共轭多烯,这种反应(包括逆反应)称之为电环化反应。例如:



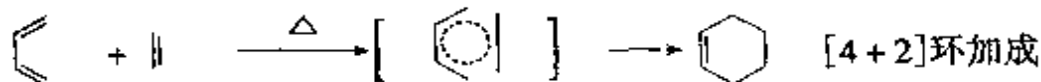
电环化反应的选择规则:

π 电子数	热	光
$4n$	顺旋	对旋
$4n+2$	对旋	顺旋

●有机化学学习指导及考研试题精解

2. 环加成反应

两个 π 电子体系在周环反应中,通过环状过渡态在体系的两端同时形成两个 σ 键的成环反应称为环加成反应,通常是立体专一的顺式加成。根据参与反应的 π 电子数可分为 $[2+2]$, $[4+2]$, $[4+4]$, $[6+2]$ 环加成等等。例如:

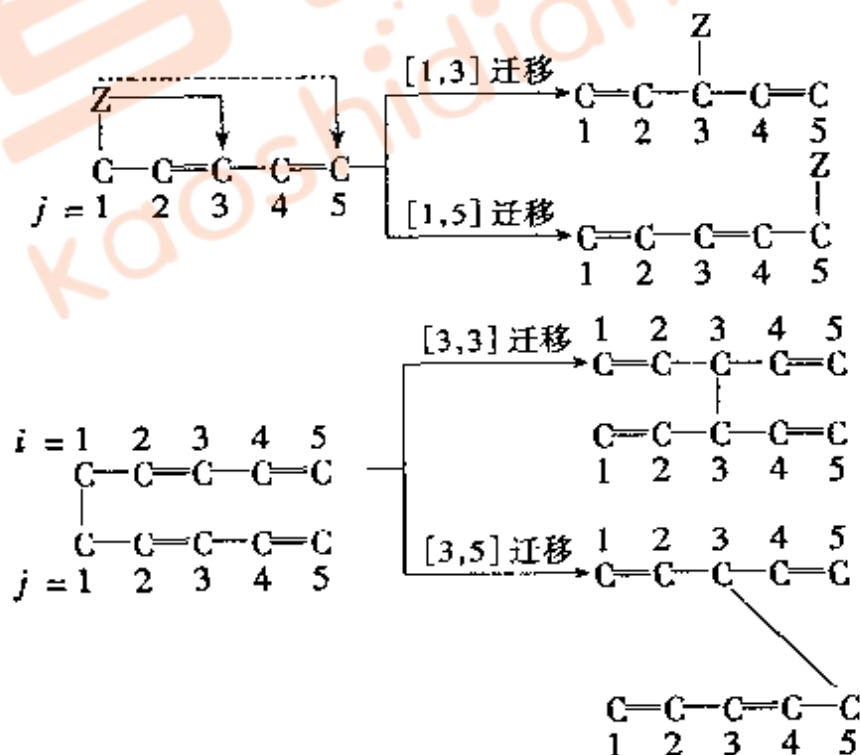


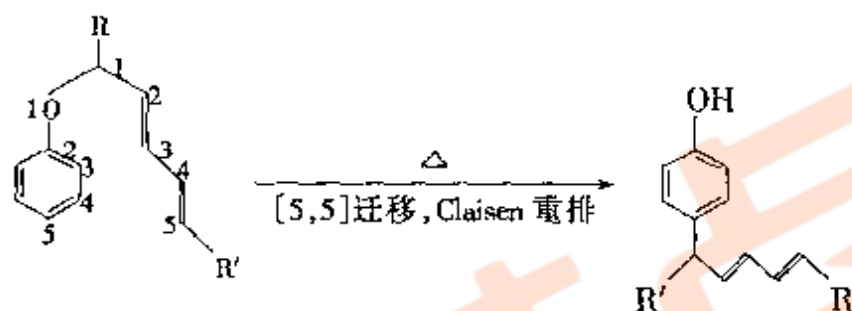
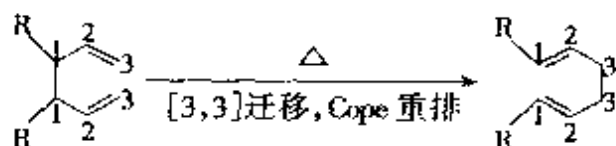
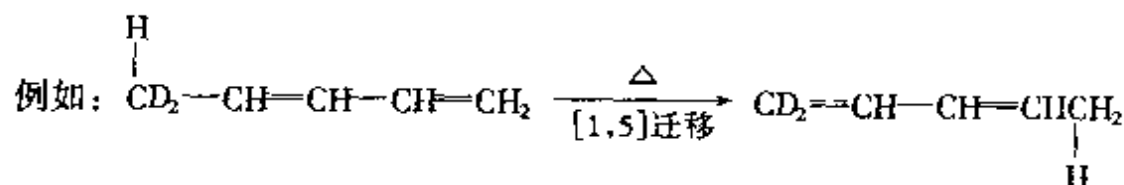
环加成反应的选择规则(同面)

π 电子数	热	光
$4n$	禁阻	允许
$4n+2$	允许	禁阻

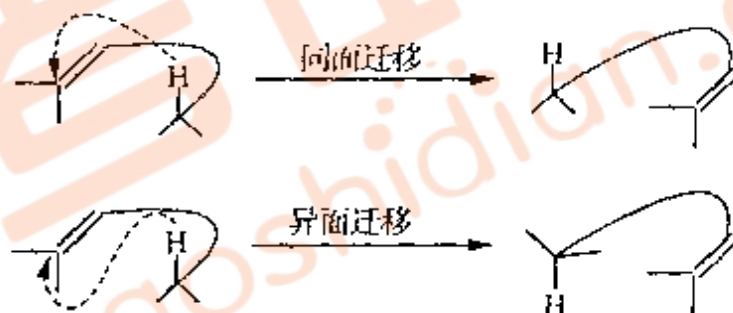
 3. σ 迁移反应

分子中与共轭 π 键体系相邻的 σ 键迁移到共轭 π 键体系的另一端,同时 π 键发生位移,整个过程是一步协同完成的,称之为 σ 迁移反应。根据迁移 σ 键迁移后所连接的原子的位置而分为 $[1,j]$ 迁移和 $[i,j]$ 迁移。





进行 σ 迁移时, 迁移的原子或基团迁移到新的位置上有两种不同的立体化学途径。一种是同面迁移, 即迁移的原子或基团在 π 体系的同一侧形成新键; 另一种是异面迁移, 即迁移的原子或基团在 π 体系的另一侧形成新键:



究竟按何种途径迁移, 取决于 π 体系轨道的对称性, 它遵循分子轨道对称守恒原理。 σ 迁移反应一般选择性规则见表 14-1、表 14-2。

表 14-1 $[1, j]$ σ 迁移的选择性规则

$[1, j]$	电子数*	热	光
$[1, 3]$	$4n$	a(异面)	s(同面)
$[1, 5]$	$4n + 2$	s	a
$[1, j]$	$4n$	a	s
$[1, j]$	$4n + 2$	s	a

* 指参加反应的总电子数

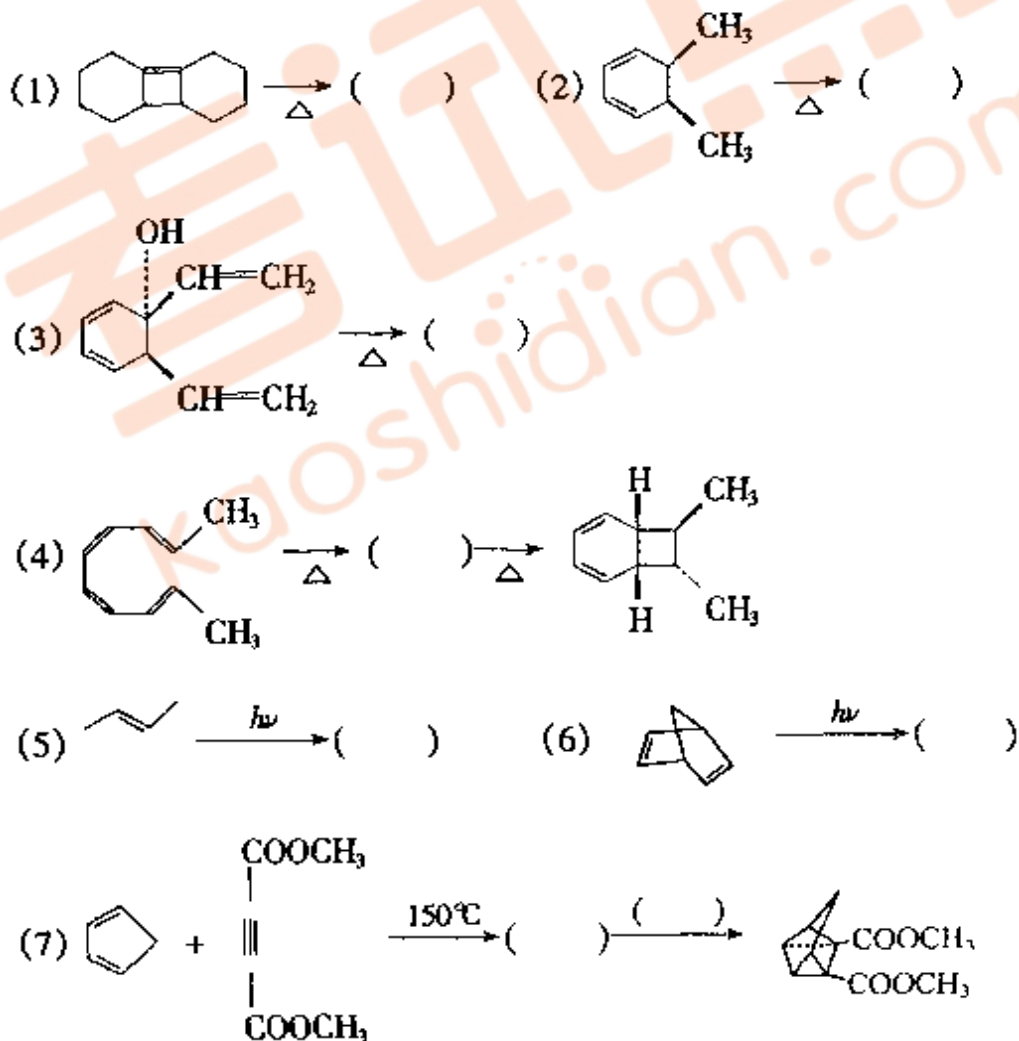
● 有机化学学习指导及考研试题精解

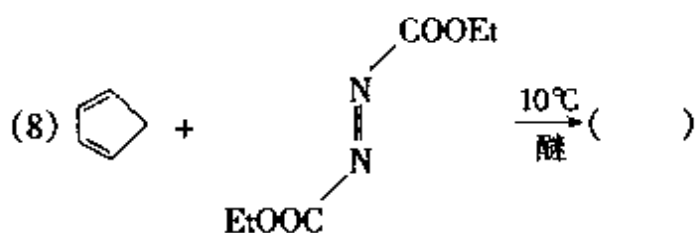
表 14-2 $[1, j] \sigma$ 迁移反应的选择性规则

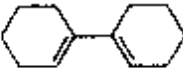
$[i, j]$	电子数	热	光
[3, 3]	$4n + 2$	s-s	s-a
		a-a	a-s
[3, 5]	$4n$	s-a	s-s
		a-s	a-a
[5, 5]	$4n + 2$	s-s	s-a
		a-a	a-s

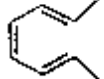
● 典型例题 ●

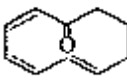
【例 1】完成下列反应

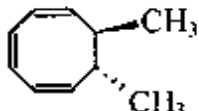


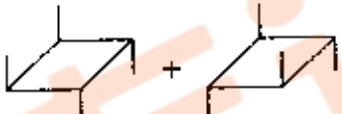
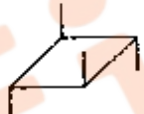



解: (1)  (电环化反应, $4n$ 体系)

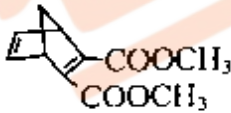
(2)  (电环化反应, $4n+2$ 体系)

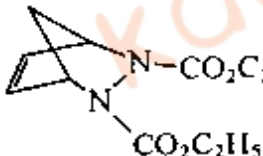
(3)  [3,3] 迁移

(4)  (电环化反应, $4n$ 体系)

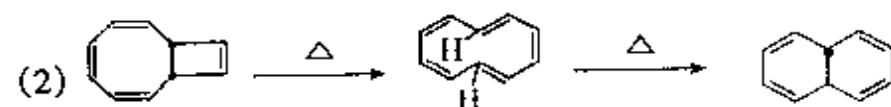
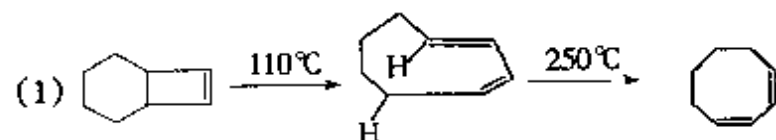
(5)  +  [2+2] 环加成

(6)  [2+2] 环加成

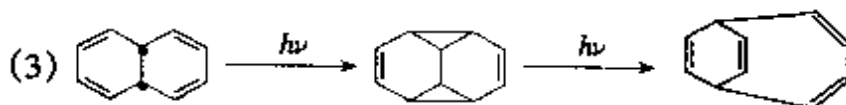
(7)  $h\nu$ [4+2] 环加成后再 [2+2] 环加成

(8)  [4+2] 环加成

【例 2】试说明下列反应中发生了什么类型的协同反应?




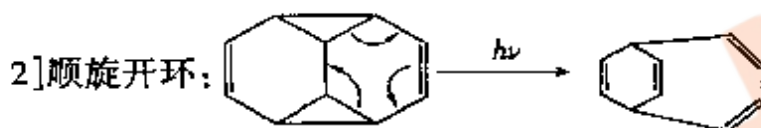
●有机化学习指导及考研试题精解



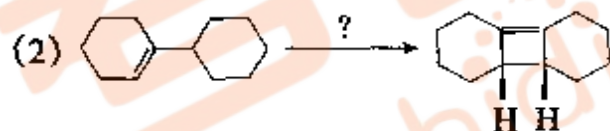
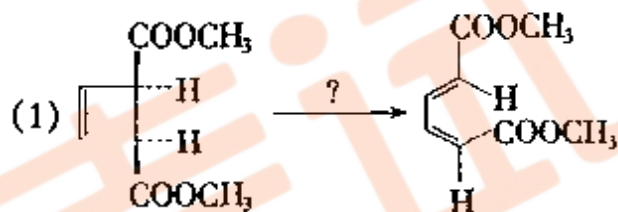
解: (1) 第一步顺旋开环($4n$ 体系, 加热), 第二步 1,5-H 同面迁移。

(2) 第一步, 环丁烯($4n$ 体系), 加热, 顺旋开环; 第二步, 三烯($4n+2$ 体系), 加热, 对旋关环。

(3) 第一步, 分子内[4+4]同面—同面加成生成 , 第二步[4+



【例 3】 预测下列反应是在“光”还是在“热”的作用下实现的?

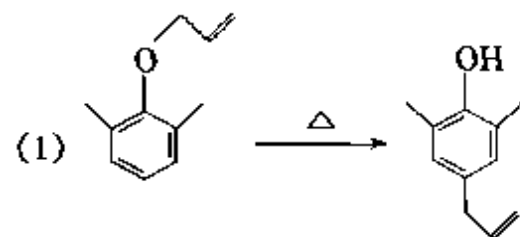


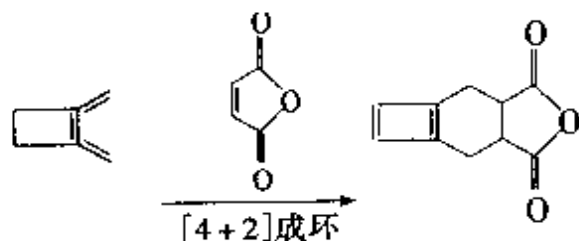
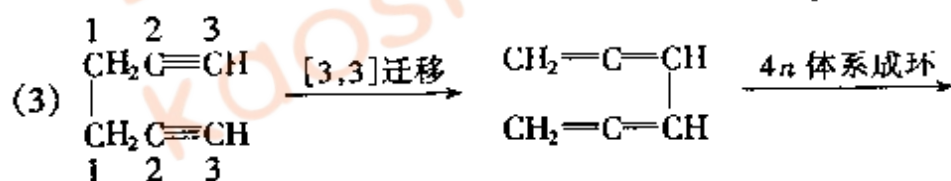
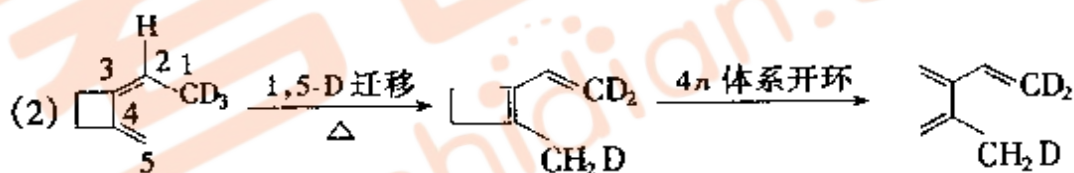
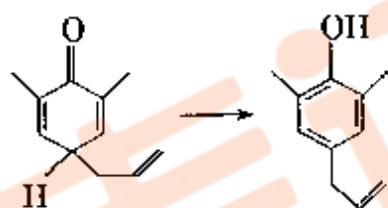
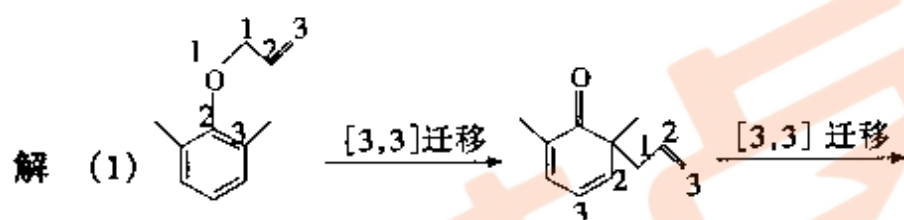
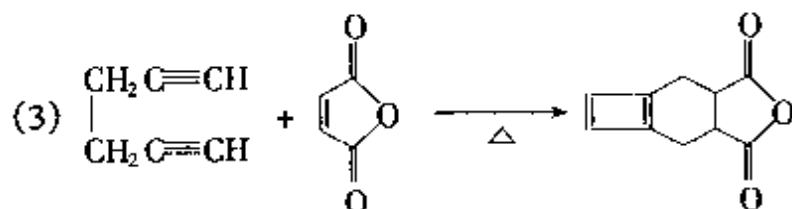
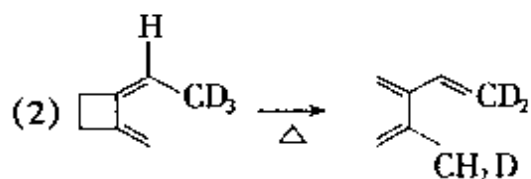
解: (1) 此反应是 $4n$ 体系, 通过顺旋可生成产物, 因此是热反应。

(2) 此反应是 $4n$ 体系, 通过对旋关环可生成产物, 因此是光反应。

(3) 此反应是 $4n$ 体系, 通过顺旋关环可生成产物, 因此是热反应。

【例 4】 对下列反应提出合理的反应机理:

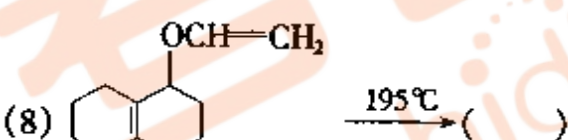
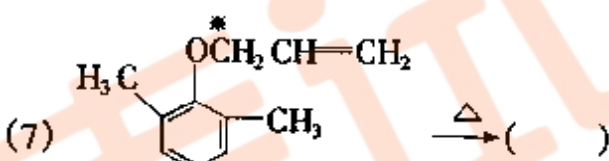
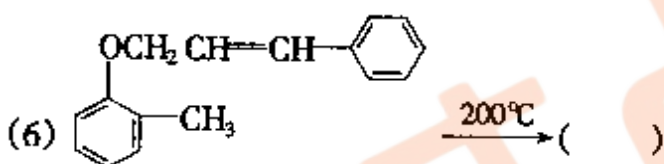
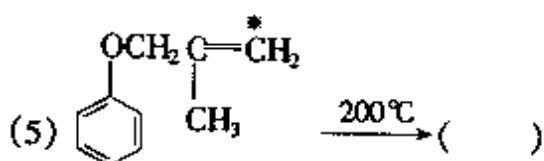
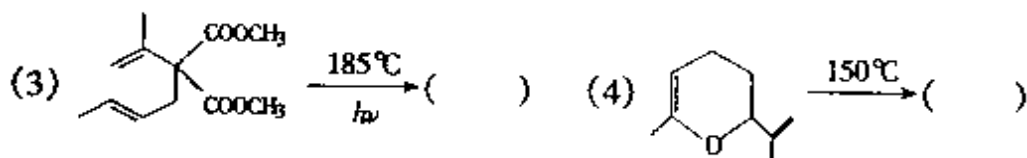
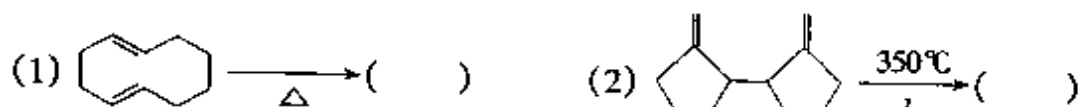




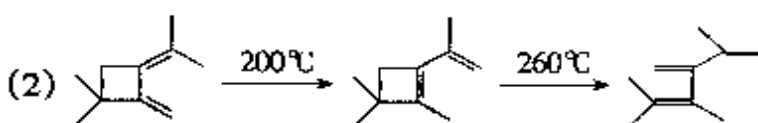
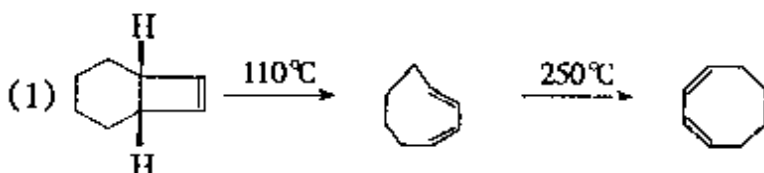
● 同步练习题 ●

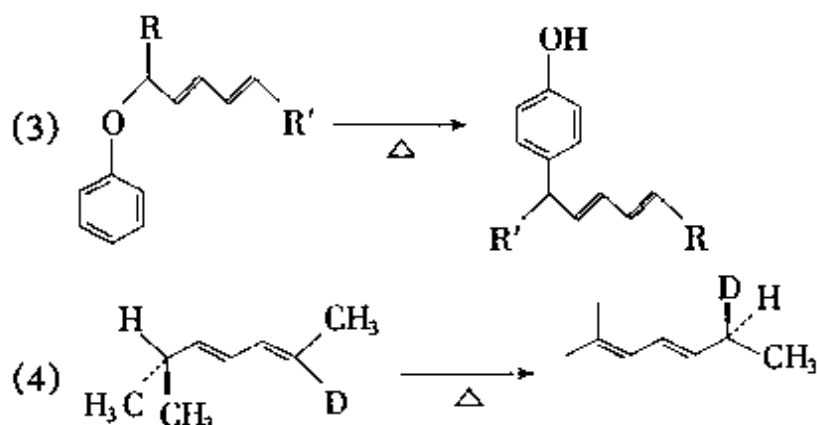
14-1 完成下列反应式：

●有机化学学习指导及考研试题精解

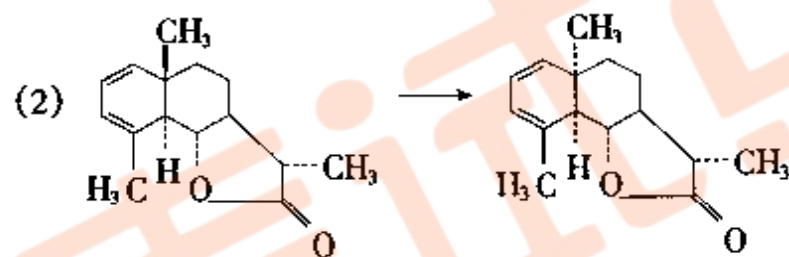
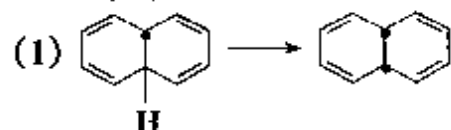


14-2 指出下列协同反应的类型。

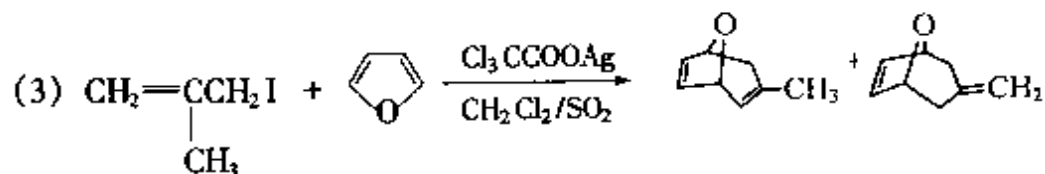
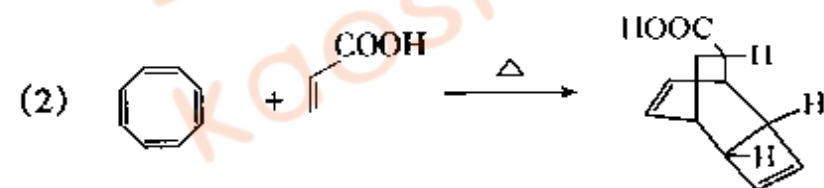
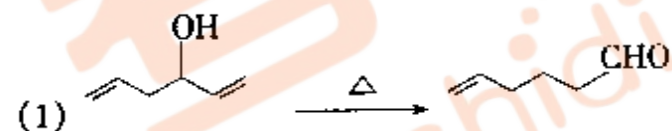




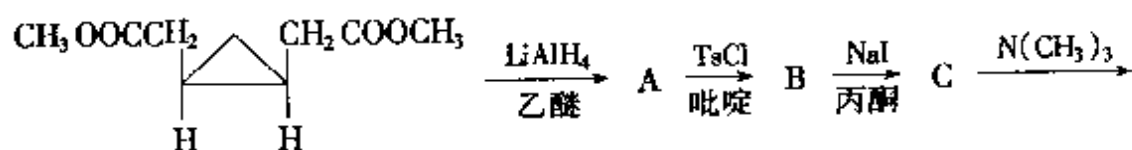
14-3 如何通过光或热实现下列转化:



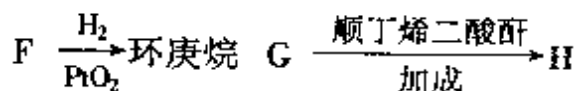
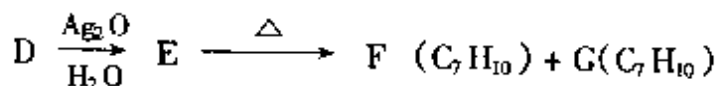
14-4 对下列反应提出合理的机理:



14-5 给出下列反应中 A~H 的结构式,并说明 F 和 G 的形成过程。

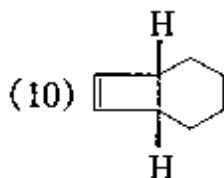
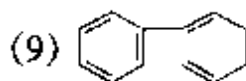
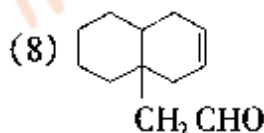
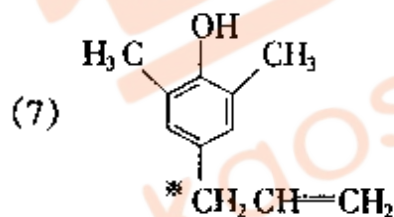
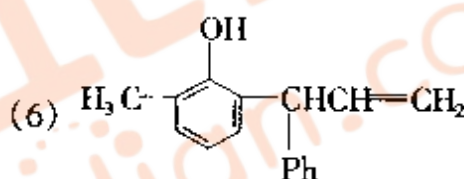
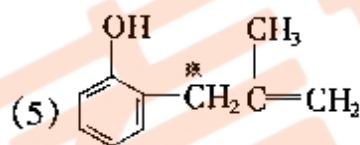
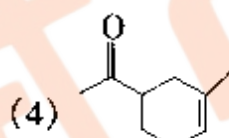
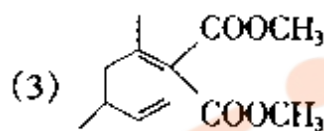
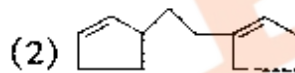
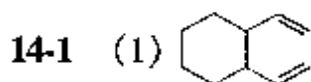


● 有机化学学习指导及考研试题精解



化合物 F 在 215 nm 以上的紫外区无吸收, G 在紫外区 $\lambda_{\text{max}}^{\text{己烷}} = 248 \text{ nm}$ 处有吸收。

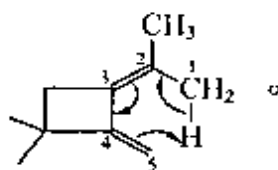
● 同步练习题参考答案 ●



14-2

(1) 第一步: 电环化反应 $4n$ 体系, 热, 顺旋开环;

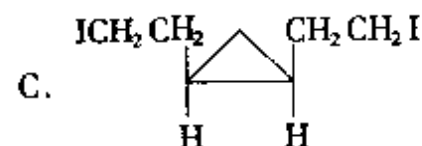
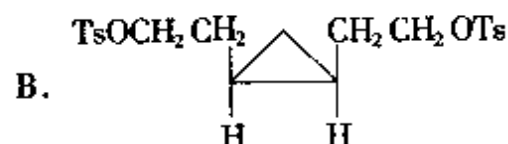
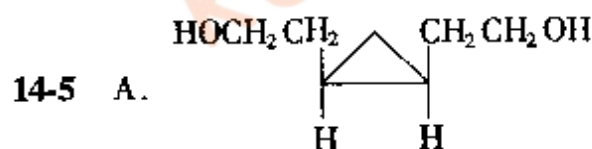
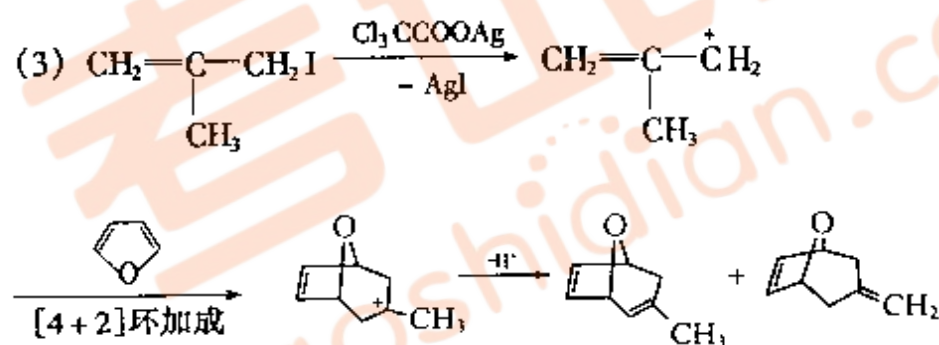
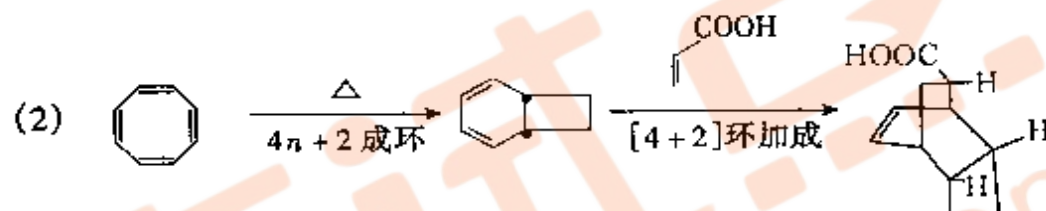
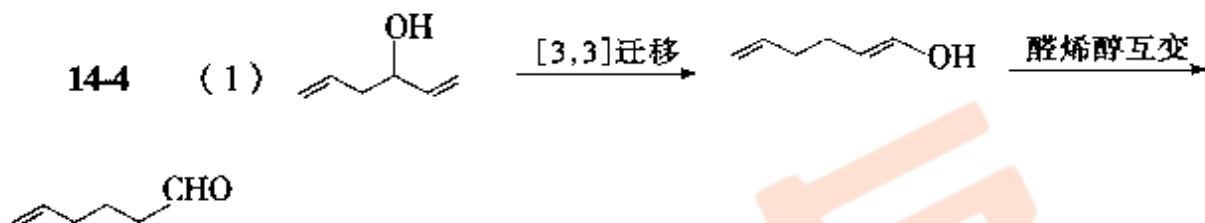
第二步: [1,5]-H 迁移, 热, 同面



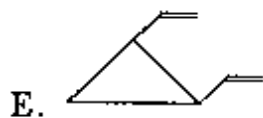
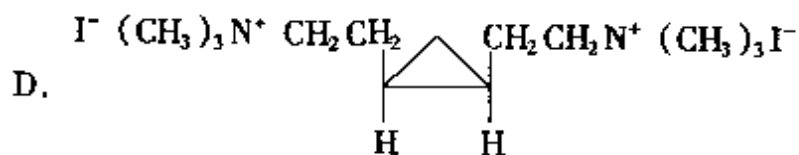
- (2) 第一步: [1,5]-H 迁移, 热, 同面;
 第二步: 电环化开环, $4n$ 体系, 热, 顺旋。
 (3) [5,5] σ 迁移。 (4) [1,5]-H σ 同面迁移。

14-3 (1) 先光照, 再加热。

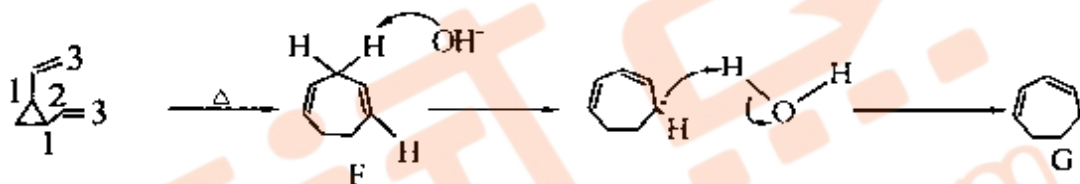
(2) 先光照, 再加热。



●有机化学习指导及考研试题精解



F 是 E 在加热下进行[3,3]迁移形成的:



F 不共轭,故无紫外吸收。G 有共轭双键,故有紫外吸收。

第十五章 有机合成

● 主要知识点 ●

1. 有机合成路线设计的一般原则

2. 有机合成路线设计

(1) 有机合成路线设计的主要方法——逆合成法。

(2) 设计合成路线的基本内容。

① 碳骨架的建立；

② 官能团的引入；

③ 官能团的保护；

④ 立体化学的选择和控制。

3. 有机合成路线设计技巧——导向基的应用

4. 常见化合物的拆分方法

● 重点内容概要 ●

一、基本概念

1. 有机合成

有机合成一般是指通过一系列有机反应,将一些易得的、廉价的原料(单质、简单的无机物和有机物)制备成结构较为复杂的、更有价值的有机化合物的过程。

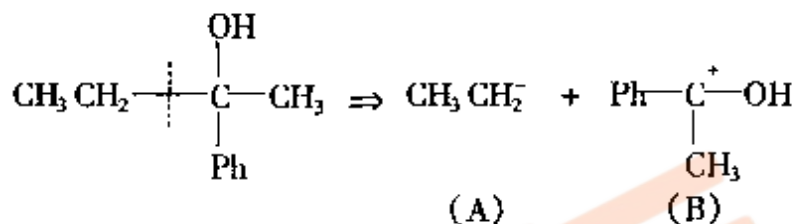
2. 目标分子

有机合成的目的是从方便易得的原料出发,设计一个产率尽可能高的所需化合物分子的程序,同时副反应少,且便于分离提纯。这样打算或准备要合成的化合物分子称为目标分子。

●有机化学习指导及考研试题精解

3. 合成子

在有机合成路线设计采用逆合成法过程中,要通过逐步切断,使目标分子分解为简单的、并非实际存在的、概念性的结构单元,这些结构单元称为合成子,例如:



(A)和(B)为合成子。

4. 逆合成法

逆合成法也叫逆推法、倒推法,是指在设计合成路线时,由预期合成的产物——目标分子出发,一步一步地回推出需要使用的起始原料,来设计合理的合成路线的方法。这个方法与合成过程相反,故称逆合成法。逆合成法通常表示为:目标分子 \Rightarrow 中间产物 \Rightarrow 起始原料。

二、有机合成路线设计的一般原则

- (1)原料廉价易得,反应操作简便,条件温和易于实现;
- (2)合成反应的产率高,副反应少,易于分离;
- (3)合成路线尽可能短。

三、有机合成路线设计

1. 有机合成路线设计的基本方法——逆合成法

简单的目标分子可以从原料开始,逐步转变而合成,为顺推法。比较复杂的目标分子则常常必须用逆合成法。因为已知的仅仅是所需合成的目标分子,不从目标分子及其结构出发逐步回推则将无从着手合成。

2. 设计合成路线的基本内容

(1)碳骨架的建立

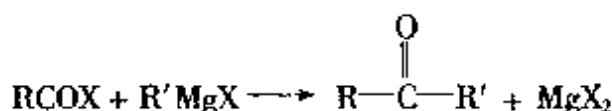
任何有机物都有其特定的碳架,若起始原料不能满足目标分子碳架的要求,那么在设计合成路线时首先要考虑如何建立目标分子的碳骨架。碳骨架的建立方法可包括增碳反应、减碳反应、重排反应、成环反应、开环反应、环扩

大或环缩小反应等。

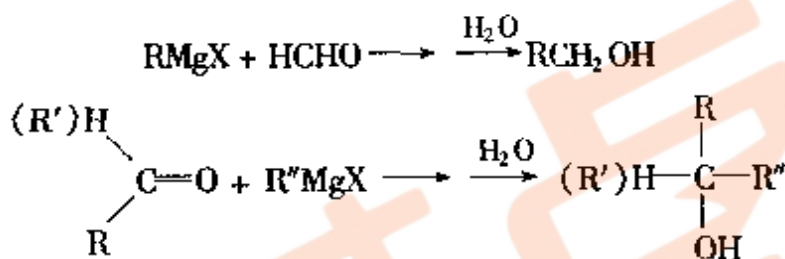
① 常见碳链增长的反应

● 格氏试剂反应及类似的有机金属化合物的反应

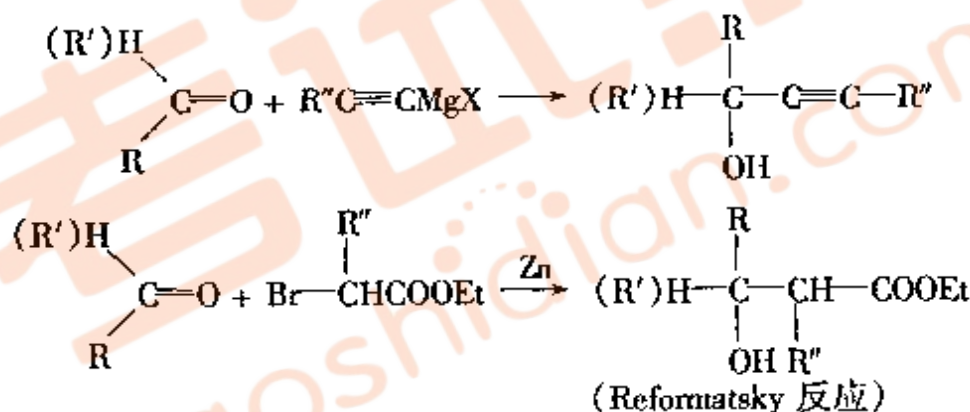
a. 与酰卤反应生成酮



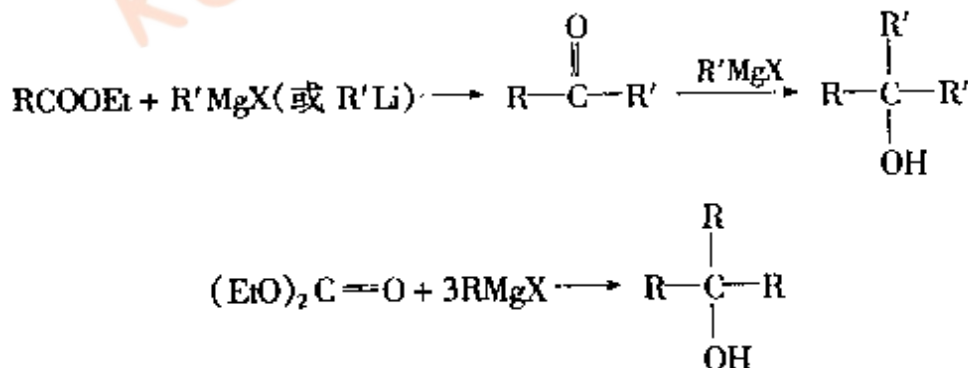
b. 与醛酮反应生成醇



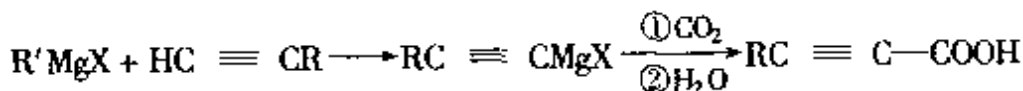
以上反应亦可用烷基锂代替烷基卤化镁。



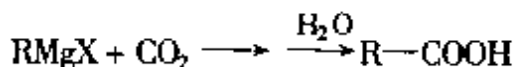
c. 与酯反应生成酮及叔醇



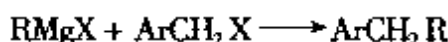
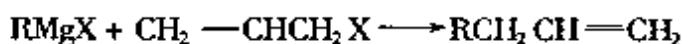
d. 与 CO_2 作用生成羧酸



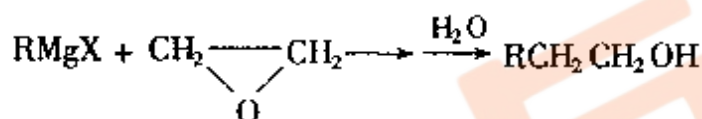
●有机化学学习指导及考研试题精解



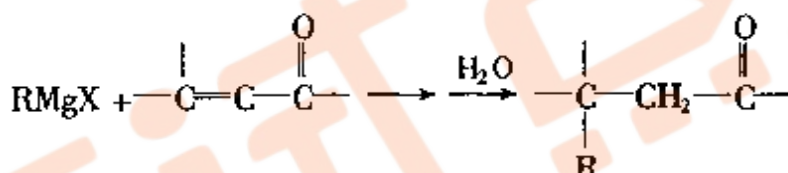
e. 与卤烃反应生成烃



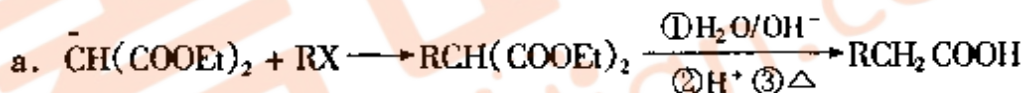
f. 与环氧乙烷作用生成伯醇



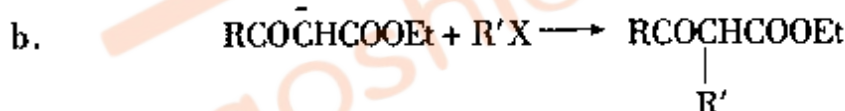
g. 与不饱和酮作用生成酮



● 活泼亚甲基上的反应

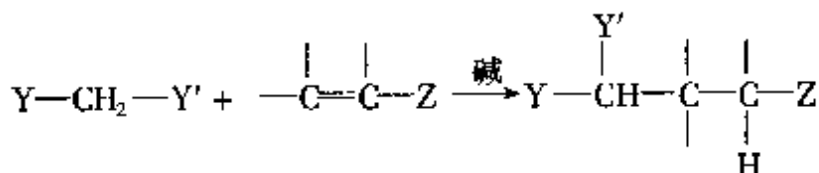


主要用于合成那些结构复杂的羧酸。

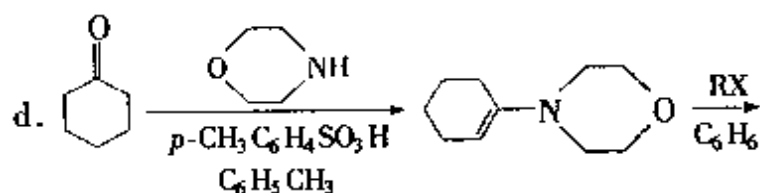


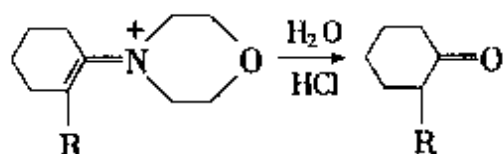
经酸式分解或酮式分解,可合成羧酸、甲基酮、酮酸、二酮等。

c. Michael 反应

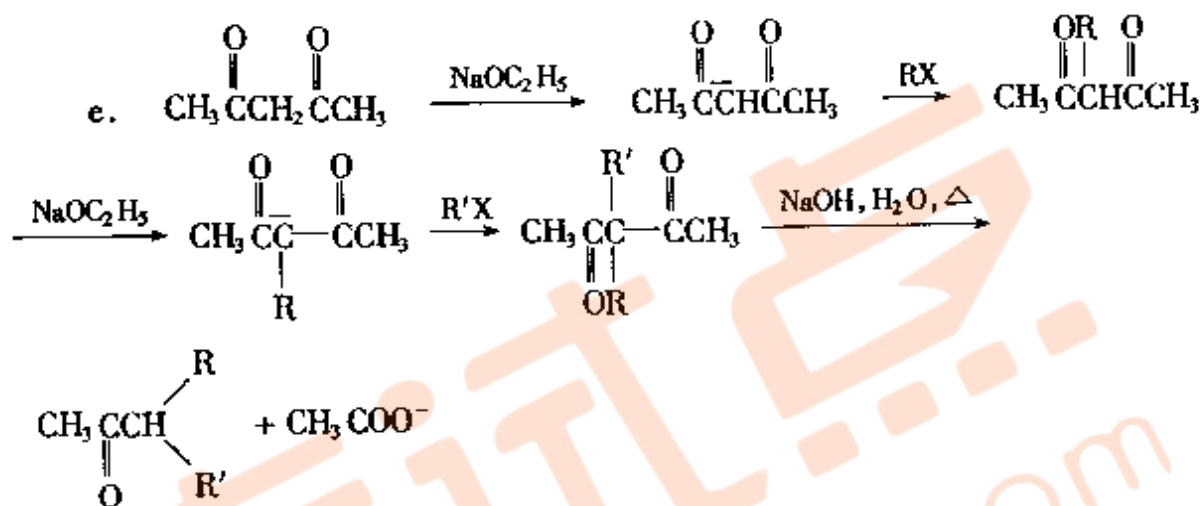


(Y, Y' = CN, COR, COOR, Ph, SO₂R, NO₂; Z = COR, COOR, CN, CHO)



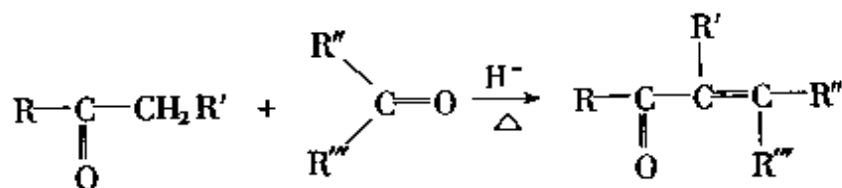
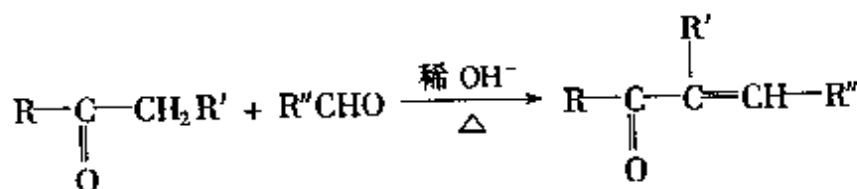
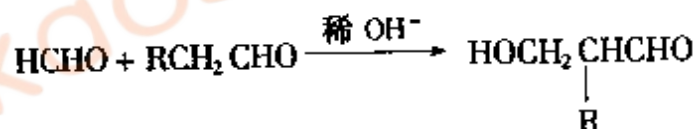
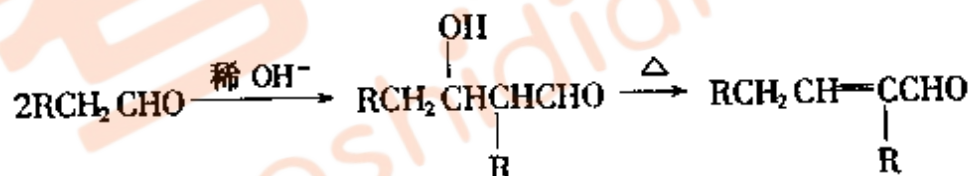


(除与 RX 作用外,还可以与 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ 、 $\text{ClCH}_2\text{COOEt}$ 等作用)

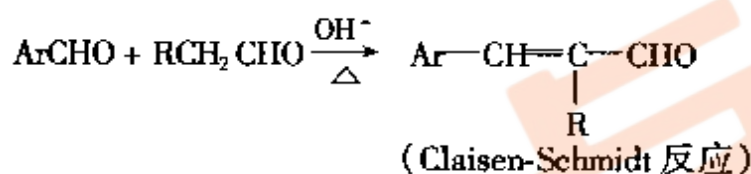
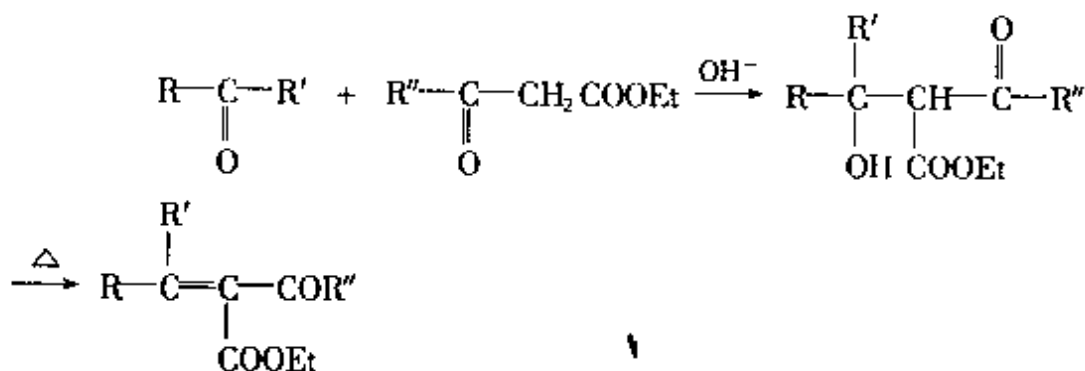


● 分子间的缩合反应

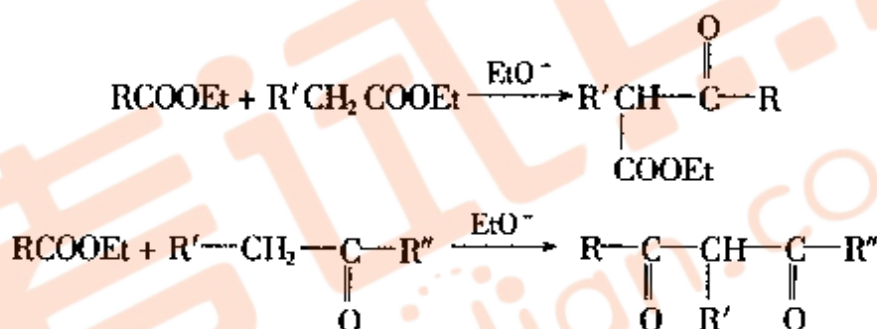
a. 羟醛型缩合反应



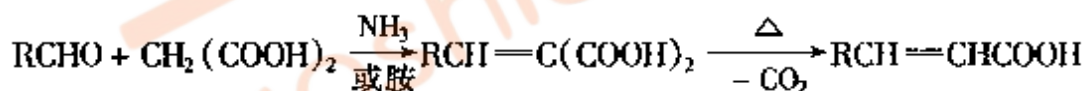
● 有机化学习指导及考研试题精解



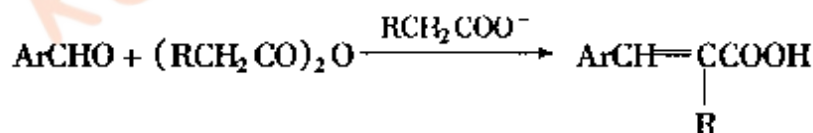
b. Claisen 缩合反应



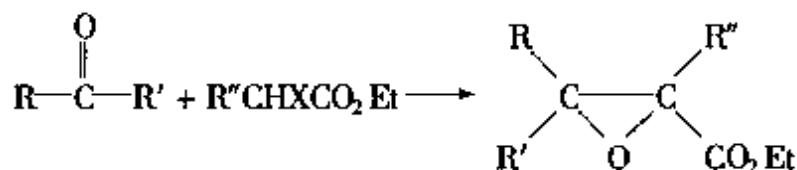
c. Knoevenagel 缩合反应



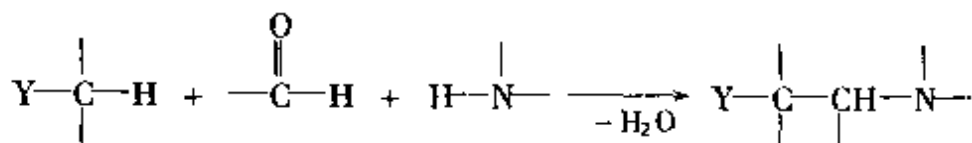
d. Perkin 反应



e. Darzens α, β-环氧酸酯缩合反应

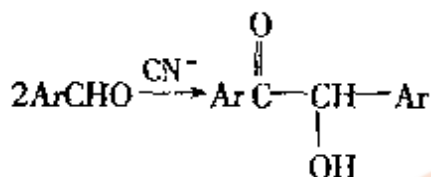


f. Mannich 反应



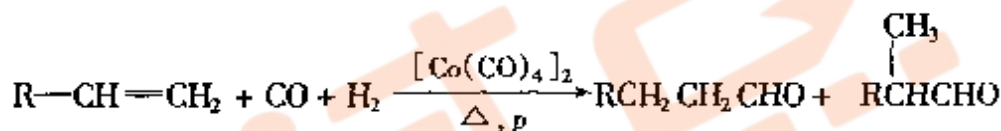
(Y = COR, CHO, COOH(R), NO₂)

g. 苯偶姻(也称安息香)缩合反应



● 其他反应

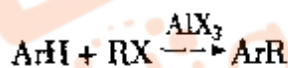
a. 烯烃的羰基化反应



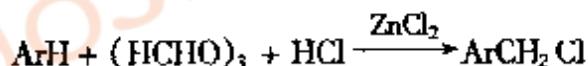
b. 炔负离子的烷基化反应



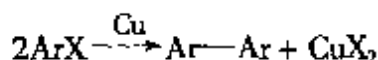
c. 芳烃的 Friedel-Crafts 反应



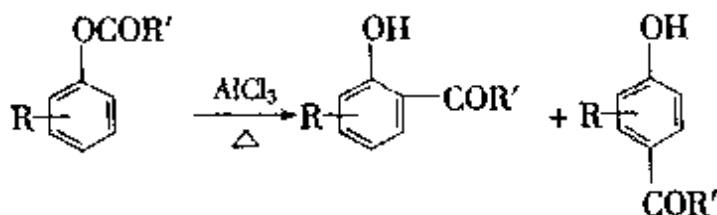
d. 氯甲基反应



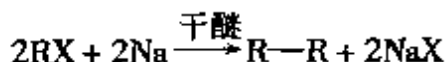
e. Ullmann 反应



f. Fries 重排

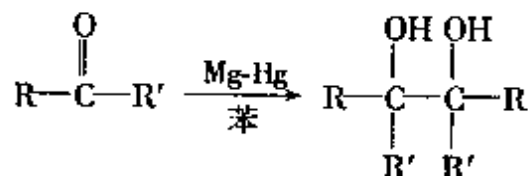


g. Wurtz 反应

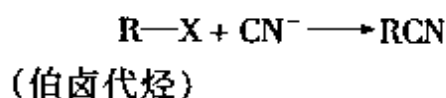


● 有机化学习指导及考研试题精解

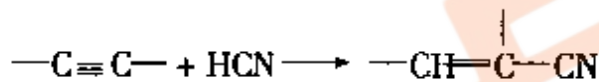
h. 酮的双分子还原



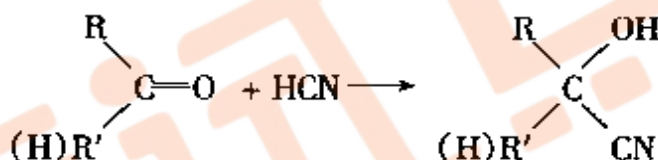
i. 卤代烃的氰解



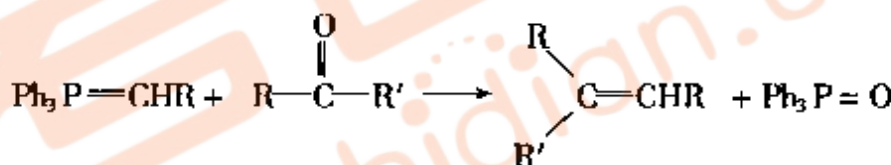
j. 炔烃加 HCN



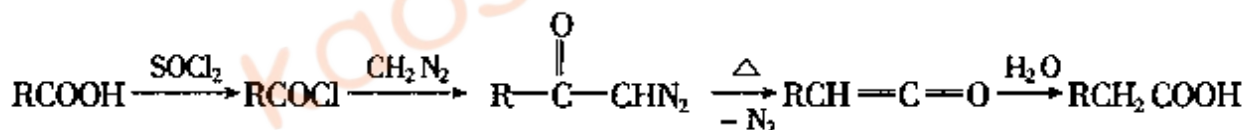
k. 醛、酮加 HCN



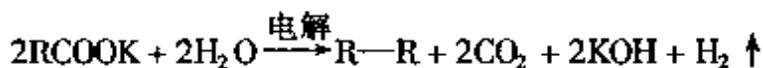
l. Wittig 反应



m. Arndt-Eistert 反应

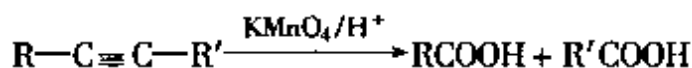
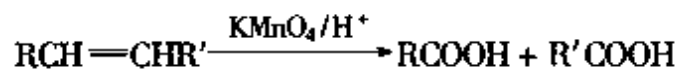


n. Kolbe 反应

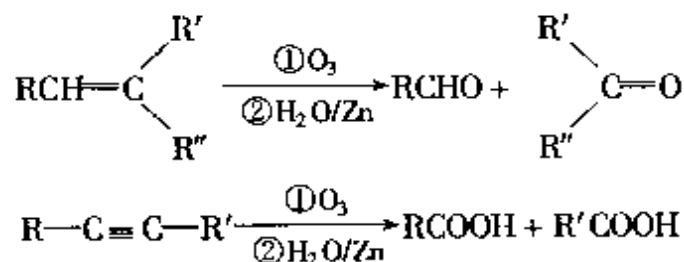


② 碳链缩短的反应

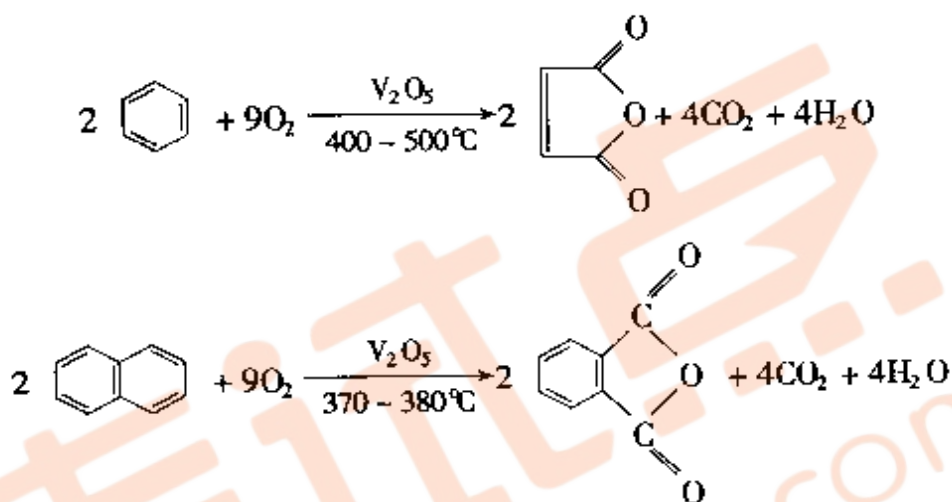
a. 不饱和烃与酸性高锰酸钾溶液作用



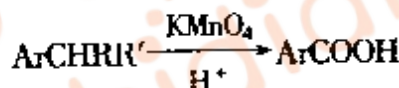
b. 不饱和烃的臭氧化



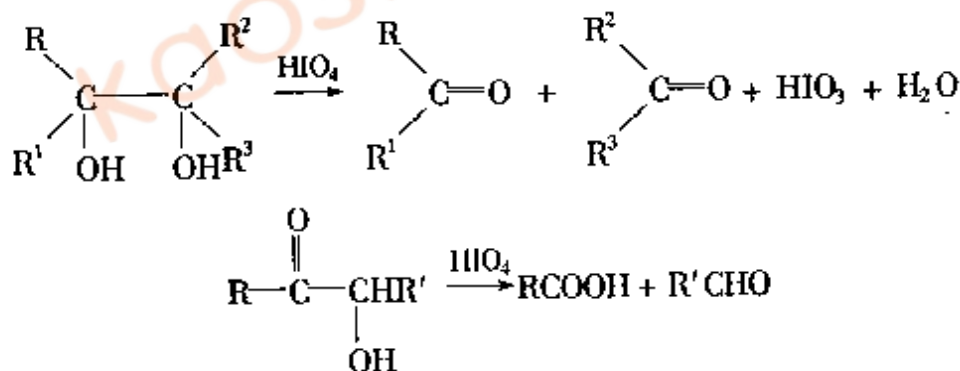
c. 苯和萘的强烈氧化:



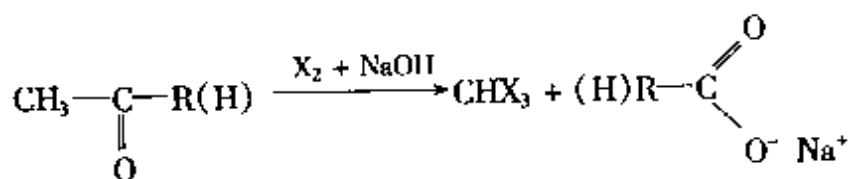
d. 烷基苯的氧化



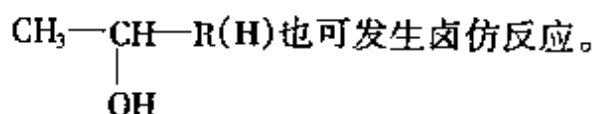
e. α -二醇, α -羟基醛酮的 HIO_4 氧化



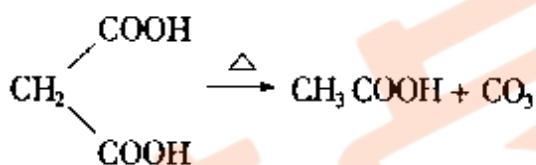
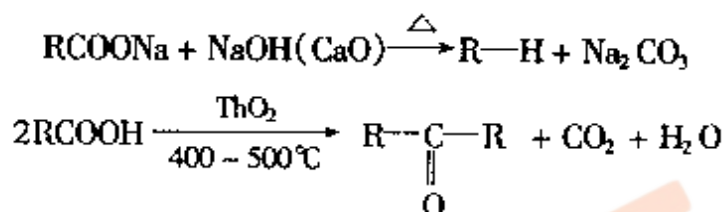
f. 卤仿反应



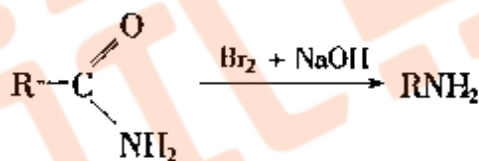
●有机化学学习指导及考研试题精解



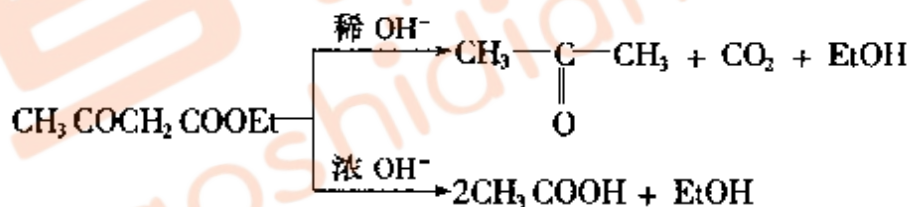
g. 脱羧反应



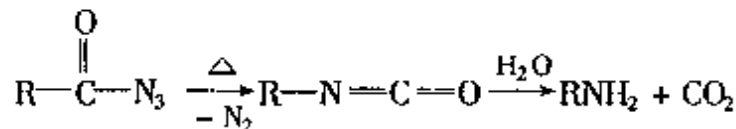
h. Hofmann 酰胺降级反应



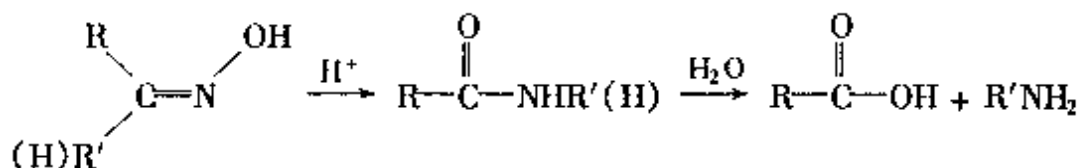
i. β -酮酸酯的分解



j. Curtius 重排

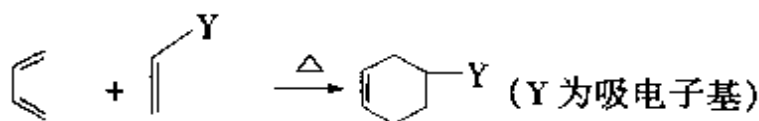


k. Beckmann 重排

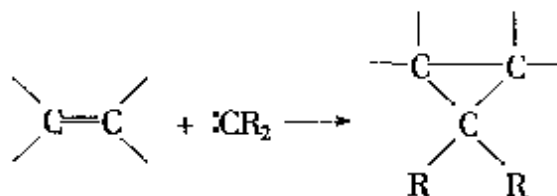


③成环反应

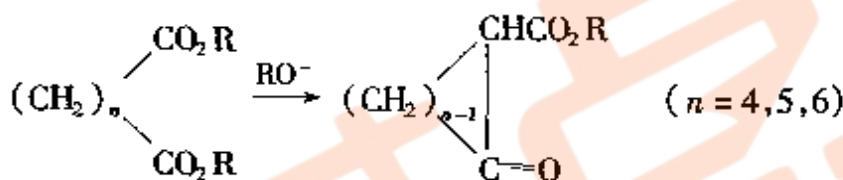
a. Diels-Alder 环加成反应



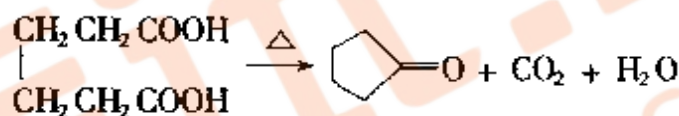
b. 烯烃与卡宾类的加成反应



c. Deckmann 缩合反应

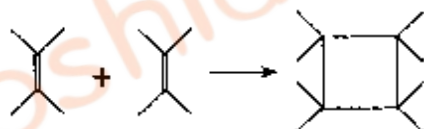


d. 二元羧酸受热脱羧反应

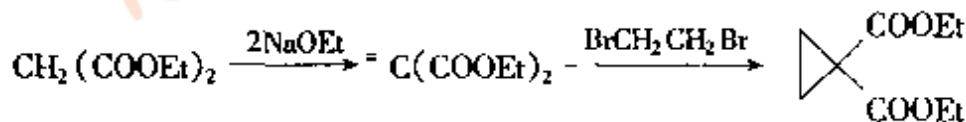


e. 在分子中的适当位置同时能提供碳正和碳负的化合物(通常为双官能团化合物)在适当条件下可以成环。

f. [2+2]加成



g. 丙二酸二乙酯法

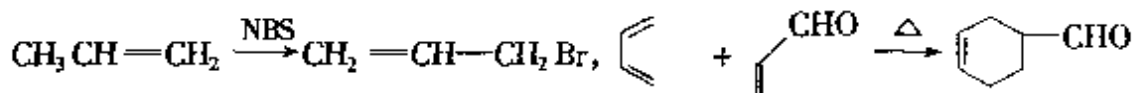


同样方法可以合成四、五、六元环。

(2) 官能团的转换

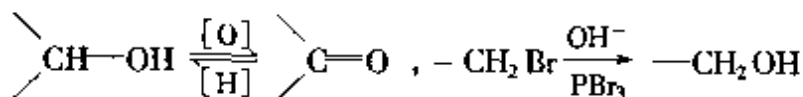
碳架建立以后,往往需要选用适当的化学反应,在适当的部位引入目标分子所需的官能团。实现这一目标的方法有:

① 官能团的引入。如:

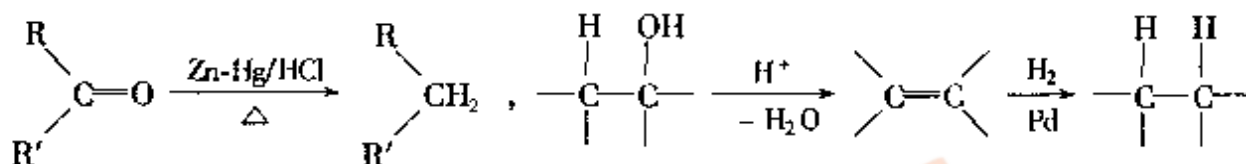


●有机化学学习指导及考研试题精解

②官能团的相互转换。如：



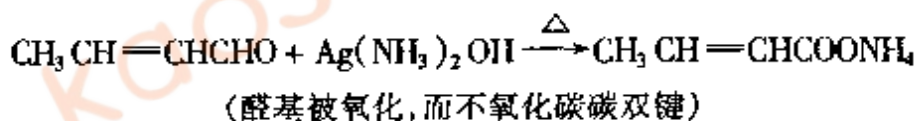
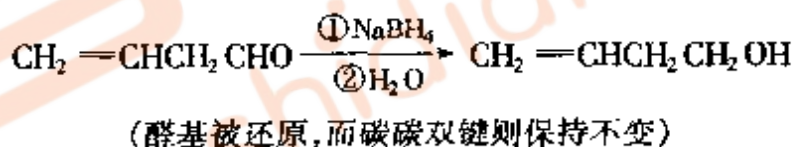
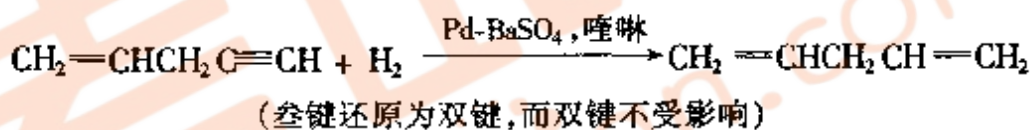
③官能团的除去。如：



(3)官能团的保护

在有机合成过程中,原料和中间产物的分子中常常不只含有一个官能团。为了使其中一个官能团转变成另一官能团时,其他官能团保持不变,必须采取一定的手段。其中,一种方法是采用高选择性的试剂,另一种方法则是先将不希望发生反应的官能团保护起来,待反应完成后,再重复。这后一种方法称为官能团的保护。起保护作用而引入的基团叫做保护基。

①选择性试剂的应用,如：



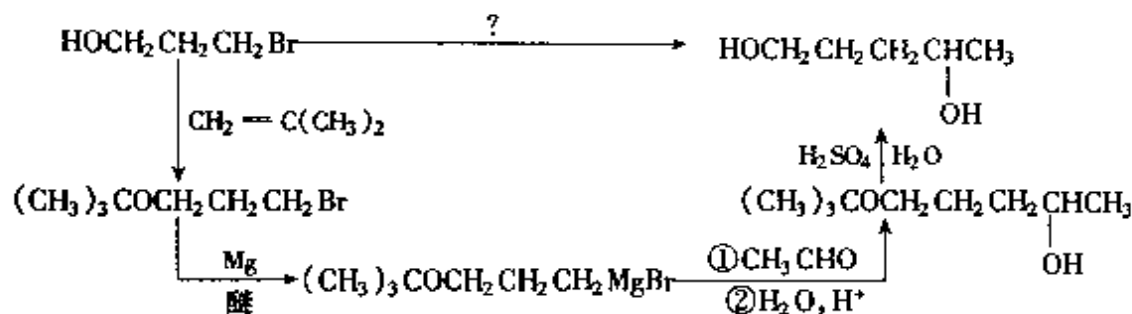
上述反应中, Pd-BaSO₄、喹啉、NaBH₄、Ag(NH₃)₂OH 均起着选择性试剂的作用。

②保护基的应用:一个合适的保护基应具有下列特点:

- 它容易引入所要保护的分子中;
- 它与被保护基形成的结构能经受住所要发生的反应的条件;
- 它可以在不损及分子其余部分的条件下很容易除去。这一点十分重要,否则岂不成“保护其名,占领其实”了。

保护基的应用例子很多,例如化合物分子中有溴又有羟基,不能直接与 Grignard 试剂进行反应,需用醚化的办法保护羟基,再进行一系列反应,最后

再把羟基复原：



常见官能团的保护及解除方法列于表 15-1。

表 15-1 常见官能团的保护及解除方法

被保护基团	保护基的引入及解除方法
醇羟基	转化成醚 $\text{—O—H} \xrightarrow[\text{H}_2\text{-Pd}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}} \text{—O—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (对 OH^- 、 RMgX 、 CrO_3 、 LiAlH_4 稳定)
	转化成酯 $\text{—O—H} \xrightarrow[\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}]{\text{CH}_3\text{COCl}} \text{—O—C(=O)—CH}_3$ (对 CrO_3 、 H^+ 稳定)
	转化成混合型缩醛 $\text{—O—H} \xrightarrow[\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}]{\text{3,4-二氢-2H-吡喃}, \text{H}^+} \text{—O—(3,4-二氢-2H-吡喃)}$ (对 OH^- 、 RMgX 、 CrO_3 、 LiAlH_4 稳定)
	转化成醚 $\text{—O—H} \xrightarrow[\text{HI 或 BF}_3 + \text{RSH}]{\text{CH}_3\text{I 或 } (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4, \text{NaOH}} \text{—O—CH}_3$ (对 OH^- 、 RMgX 、 CrO_3 稳定)
酚羟基	转化成酯 $\text{—O—H} \xrightarrow[\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}]{\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}, \text{吡啶}} \text{—O—SO}_2\text{CH}_3$ (对 CrO_3 、 H^+ 稳定)

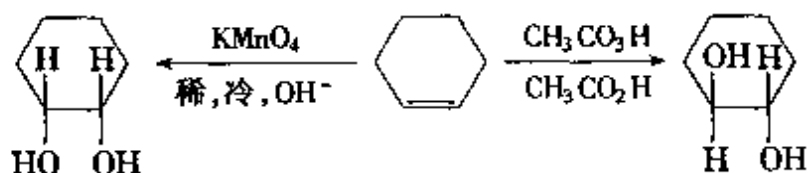
●有机化学学习指导及考研试题精解

(续表)

被保护基团	保护基的引入及解除方法
羰基	<p>转化成缩醛或缩酮</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \xrightleftharpoons[\text{H}_3\text{O}^+]{2\text{ROH, 干 HCl}} \begin{array}{c} \text{O—R} \\ \\ \text{—CH—} \\ \\ \text{O—R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array} \xrightleftharpoons[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH, H}^+} \begin{array}{c} \text{O—CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O—CH}_2 \end{array}$ <p>(对还原剂、中性和碱性条件下的氧化剂、RMgX 稳定)</p>
羧基	<p>转化成酯</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} \xrightleftharpoons[\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}]{\text{ROH, H}^+} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \backslash \\ \text{O—R} \end{array}$ <p>(对 RCOCl 稳定, 可防止某些酸(尤其是芳酸)脱羧)</p>
氨基	<p>转化成盐</p> $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array} \xrightleftharpoons[\text{OH}^-]{\text{H}^+} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH}_2^+ \\ \diagdown \end{array}$ <p>转化成酰胺</p> $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, H}^+ \text{ 或 } \text{OH}^-]{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N—C—CH}_3 \end{array}$ <p>(对氧化剂、烷基化剂稳定)</p> <p>转化成苄胺或取代苄胺</p> $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array} \xrightarrow[\text{H}_2, \text{R, CH}_3\text{COOH}]{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl, OH}^-} \begin{array}{c} \text{N—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>(对 H^+、OH^-、RMgX 稳定)</p>

(4) 立体化学的选择性和控制

当合成反应生成的产物可能不只一种构型时,为了获得目标分子要求的构型,可以通过立体化学的选择性加以控制。环己烯氧化为邻二醇,因氧化剂不同可以控制生成不同构型的产物:



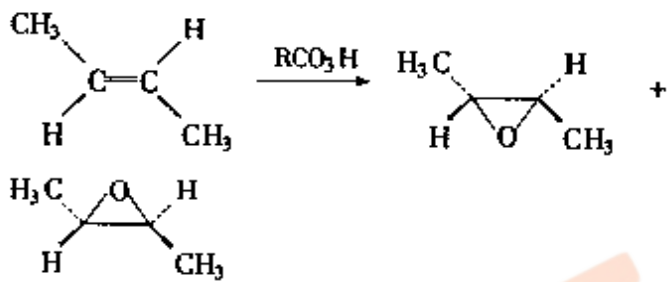
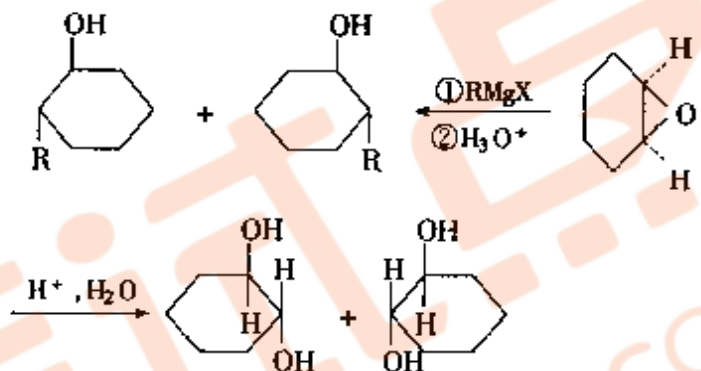
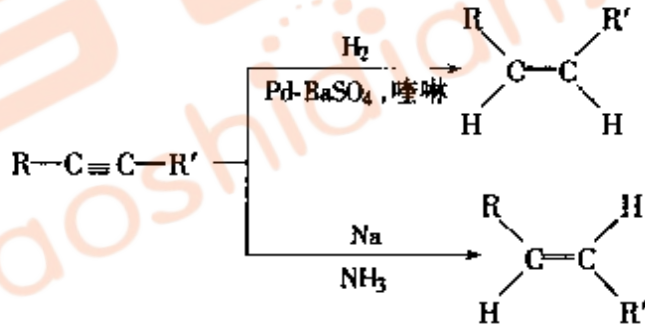
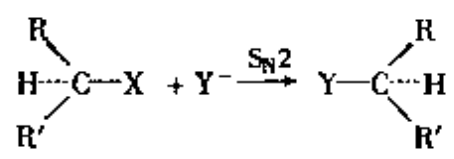
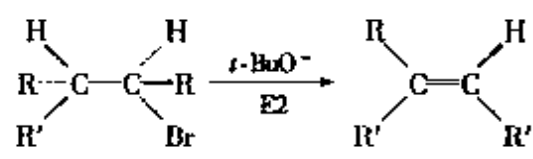
常见的具有立体选择性的反应见表 15-2。

表 15-2 具有立体选择性的反应

反应类型	举 例	立体化学特征
烯烃与 X_2 加成		反式加成
烯烃的硼氢化		顺式水合
烯烃的氧化		顺式 α -二醇
烯烃的环丙基化		构型不变

●有机化学学习指导及考研试题精解

(续表)

反应类型	举 例	立体化学特征
烯烃的环氧化		构型不变
环氧化合物开环		反式开环
炔烃催化加氢		顺式加氢 反式加氢
卤代烃的 S_N2 反应		构型反转
卤代烃的 E2 消除		反式消除

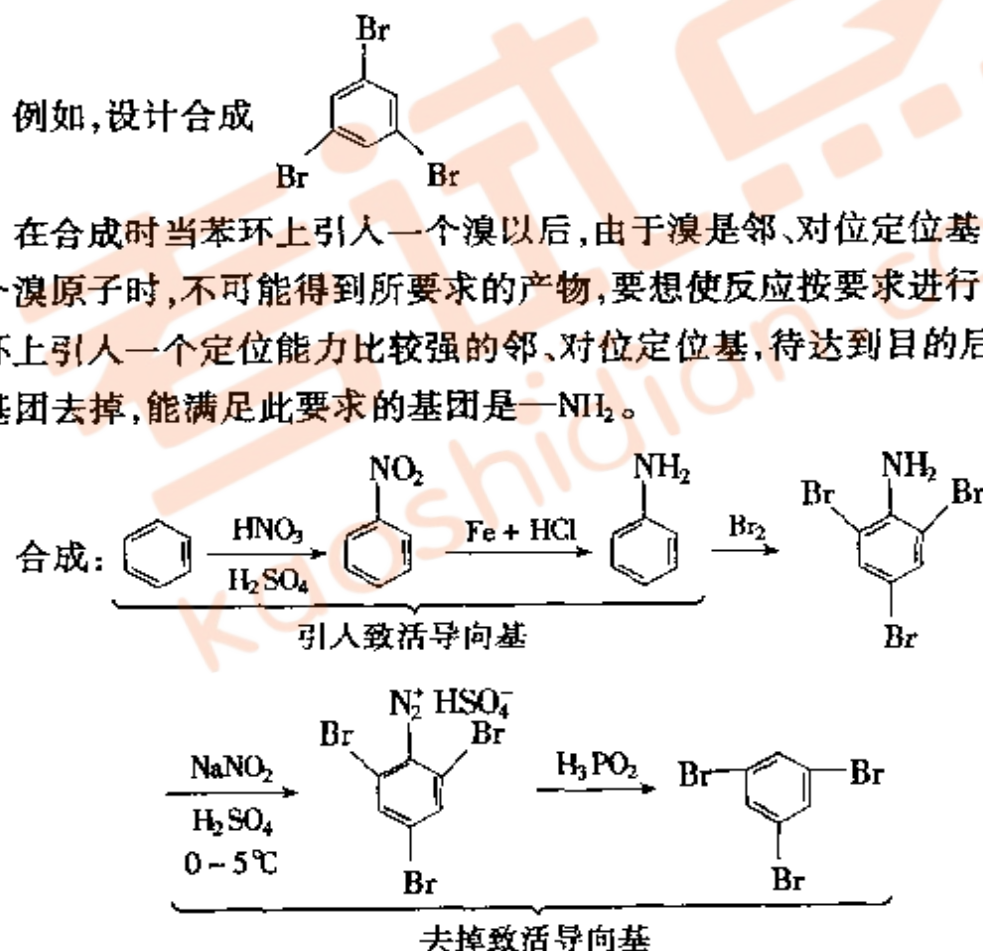
三、有机合成路线设计的技巧——导向基的应用

在有机合成中,为了使反应能按人为设计的合成路线进行,常常需要在反应发生前,在反应物上引入一个控制单元,以使反应能按设计的方向进行,此控制单元称为导向基。导向基通常是既容易引入,又容易除去的原子或基团。

导向基可分为活化导向基、钝化导向基和位阻导向基三种。

1. 活化导向基的应用

在分子中引入致活基团,不仅能使反应在所要求的部位进行,还可使本来难以发生的反应得以实现。

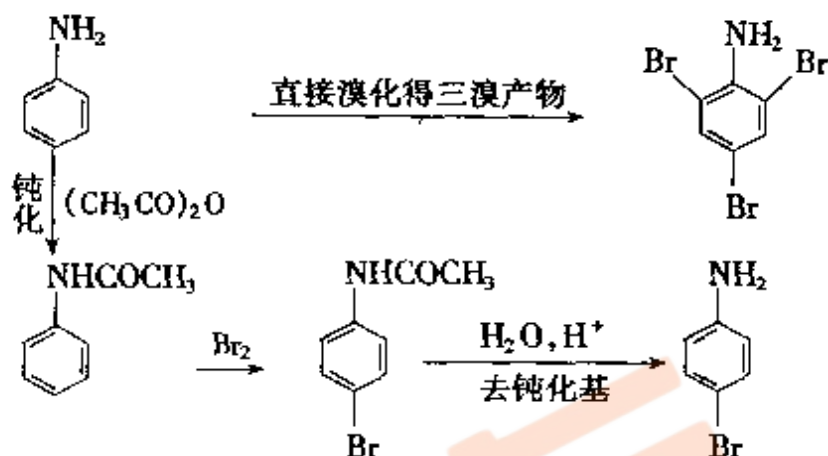


2. 钝化导向基的应用

钝化导向基使分子的某一部位钝化,活化能够导向,钝化同样也可以导向。例如,在氨基上乙酰化可以起钝化氨基的作用,而且溴化反应主要进入

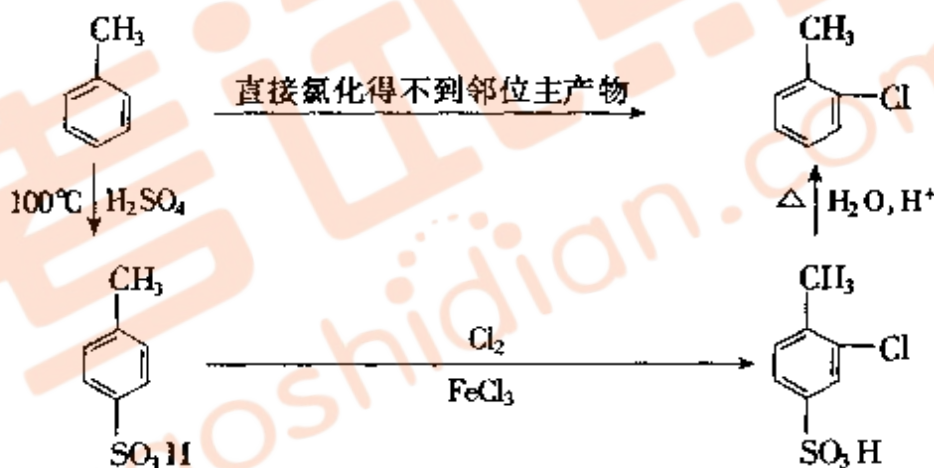
●有机化学学习指导及考研试题精解

对位:



3. 位阻导向基的应用

磺酸基可以作为位阻导向基。例如,甲苯在较高温度下磺化主要占据对位,对甲苯氯化制取邻位产物起到了位阻作用(占位):



四、常见化合物的拆分方法

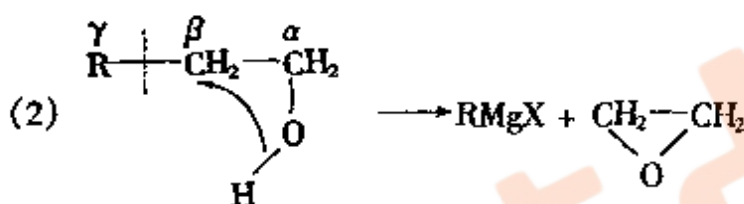
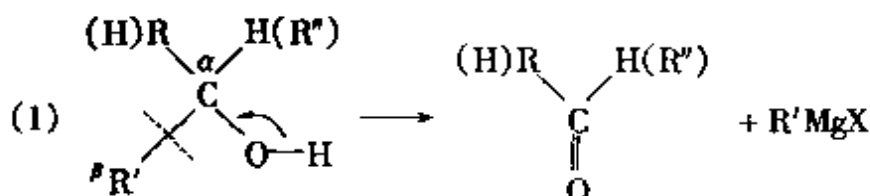
分子的拆开是结构分析的一种处理办法,系想象在目标分子中有价键被打断,因而能推断出合成它所需使用的原料。因为复杂分子的合成都包含有分子骨架由小到大的变化,所以正确运用拆开法就成为解决复杂分子合成问题的关键。

拆开的方法一般是:①围绕官能团处拆开;②碳-杂原子处拆开;③链分支处拆开;④由两种官能团形成的官能团先拆开为原来形成它的官能团。总之,“拆”是手段,“合”是目的,因此在下手“拆”之前必须“胸有成竹”,就是能

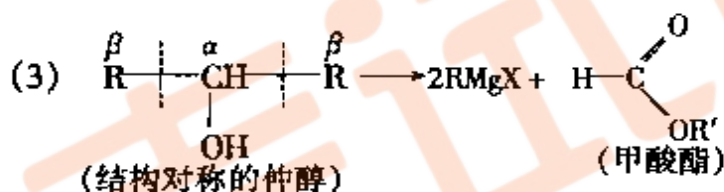
有将碎片连得上的本领,为此要学“拆”,必须先学“合”,能“合”才能“拆”,这正是“解铃还须系铃人”。

以下为几类常见化合物的拆开方法。

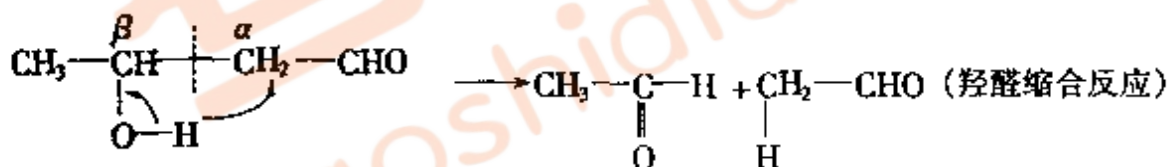
1. 醇的拆开方法



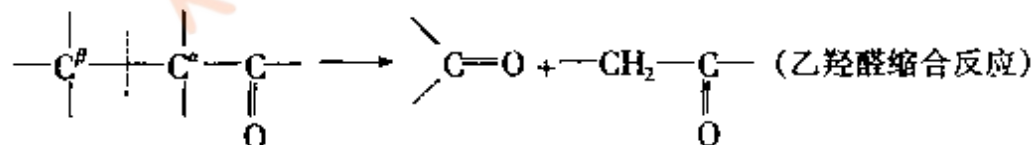
比 R 增加二个碳的伯醇。



2. β -羟基醛(酮)类化合物的拆开方法

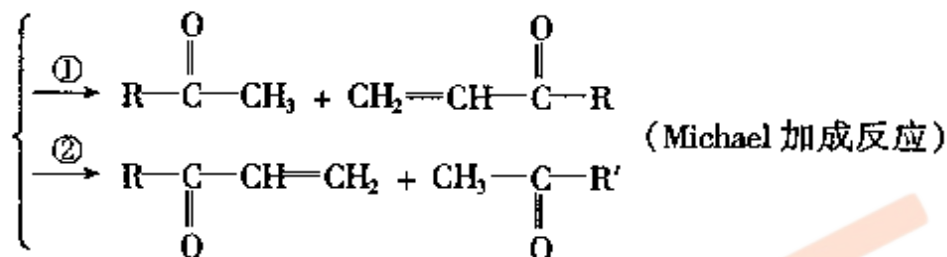
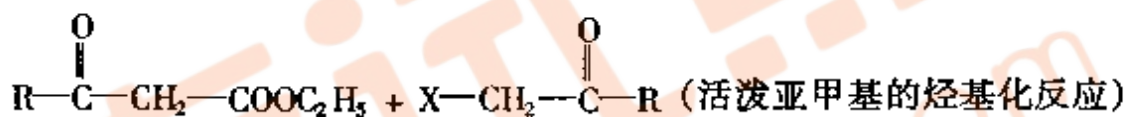


3. α, β -不饱和化合物的拆开方法

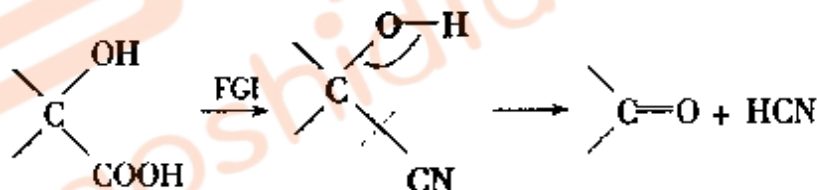


4. 1,3-二羰基化合物的拆开方法



$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\alpha'\text{CH}_2-\overset{\textcircled{1}}{\text{CH}_2}-\beta\text{CH}_2-\overset{\textcircled{2}}{\text{CH}_2}-\alpha\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$$

$$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\beta\text{CH}_2-\overset{\cdot\cdot}{\text{---}}-\alpha\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} \longrightarrow$$


(1) α -羟基酸


$$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{R} \end{array} \xrightarrow{\text{FGI}} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad \quad | \\ \text{O}-\text{H} \quad \quad \text{C}\equiv\text{CR} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ || \\ \text{C}=\text{O} \end{array} + \text{HC}\equiv\text{CR}$$

FGI:官能团互换,即将一个官能团换写成另一个官能团,以使拆开成为可能的一种方法。

五、合成题的解题方法


(1) 首先分析目标分子的结构特征, 并与给定原料进行对比, 初步确定该目标分子在合成时是否需要增碳、减碳、开环或关环以及立体化学控制等。

(2) 从目标分子出发, 用逆合成法依次拆开直至起始原料。

(3) 从合成方向检查, 对逐条可能的合成路线进行分析, 筛选出一条最佳合成路线。

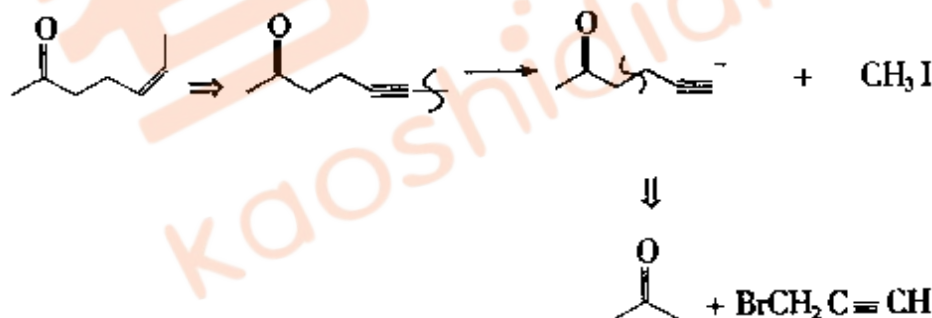
(4) 最后从头至尾完成合成反应, 并注明反应条件、试剂等。

● 典型例题 ●

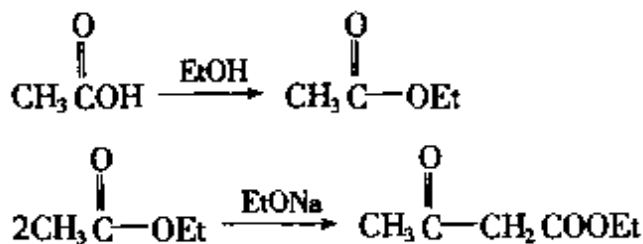
【例 1】 试由 $\leq C_3$ 的有机物为原料, 设计  的合成路线。

分析 该题属于碳链增长的合成问题。在合成过程中涉及到官能团的保护、导向基的应用及立体选择性等内容。

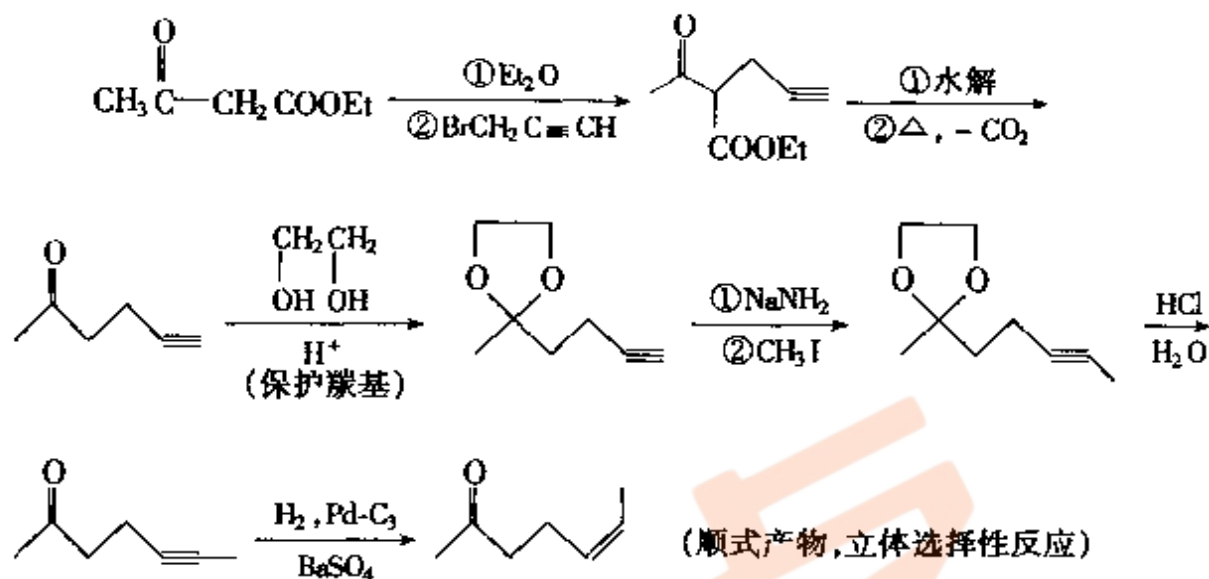
采用逆合成法合成:

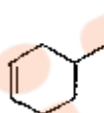


合成 丙酮的 α -H 不够活泼, 为使烷基化在 α -C 上发生, 需要引入 $-\text{COOEt}$ (导向基) 使 α -H 活化。

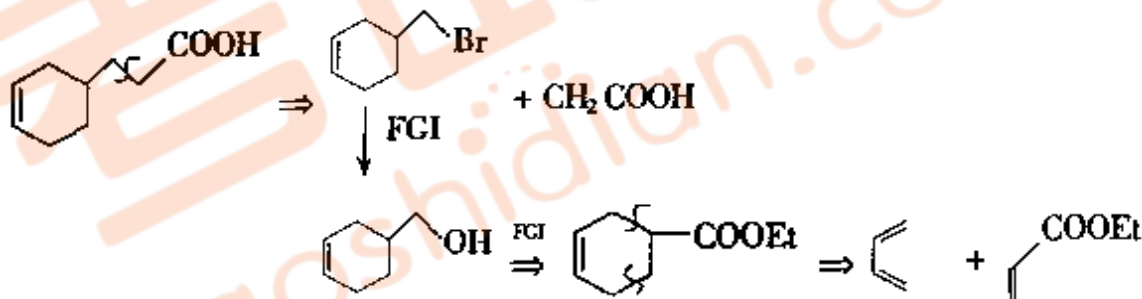


●有机化学学习指导及考研试题精解

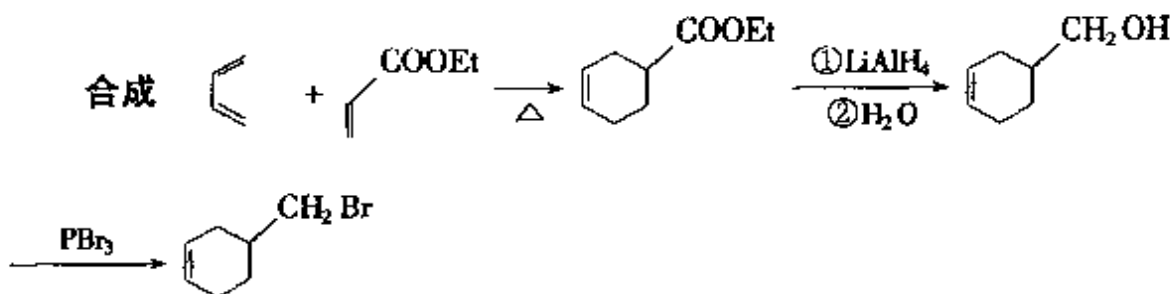


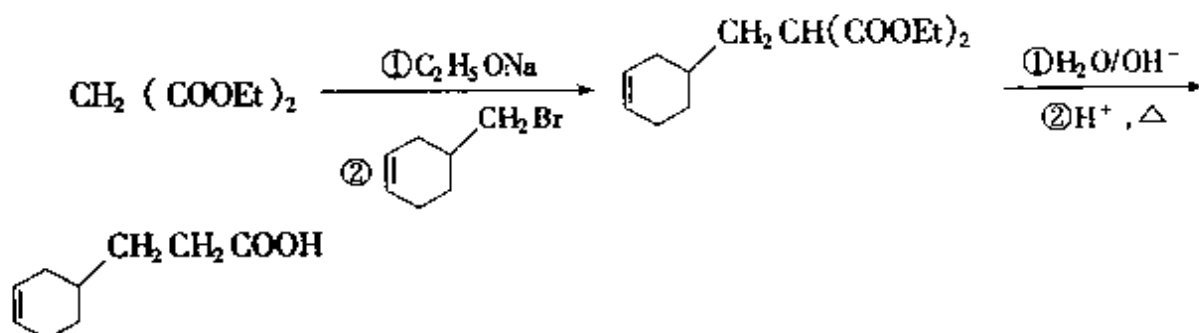
【例2】 试设计  的合成路线。

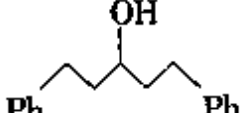
分析

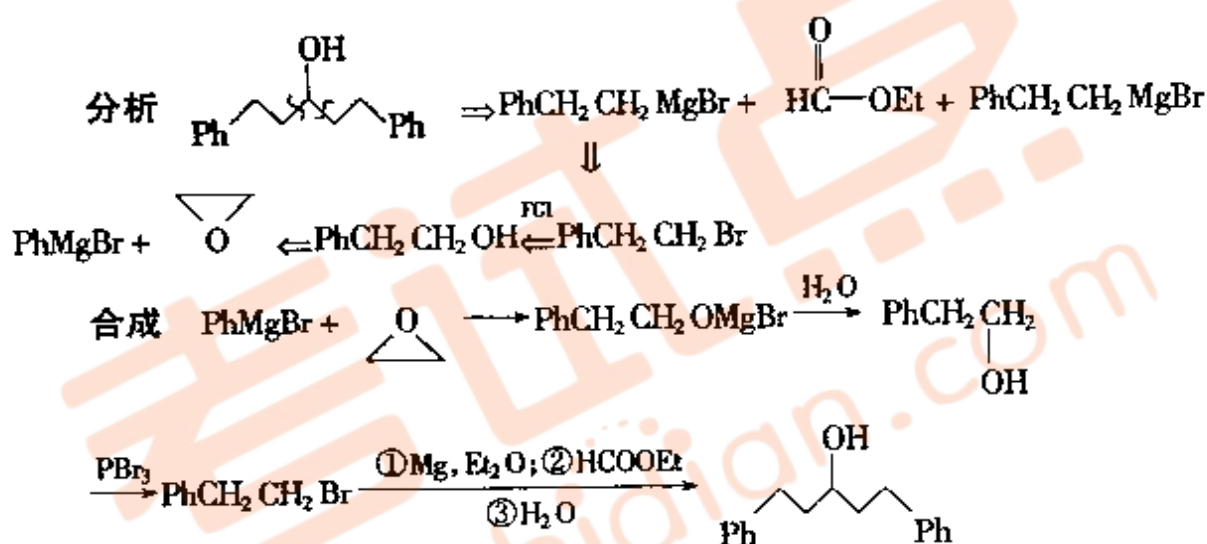


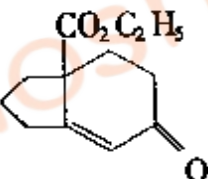
由于 CH_3COOH 分子中的 $\alpha\text{-H}$ 活性太低, 难以与 $\text{cyclohexyl-CH}_2\text{X}$ 发生反应, 需要引入致活导向基, 以增加 $\alpha\text{-H}$ 的反应活性, 故引入乙酯基, 可用丙二酸酯代替乙酸。



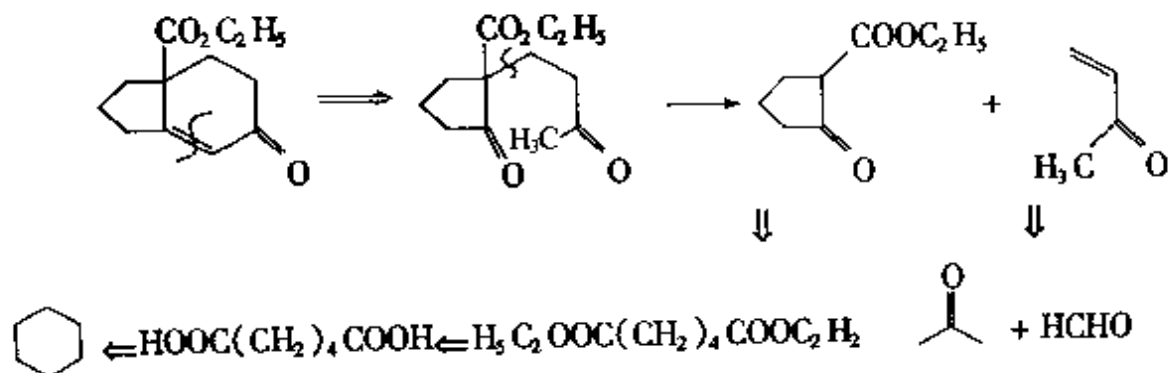


【例3】 试设计  的合成路线。



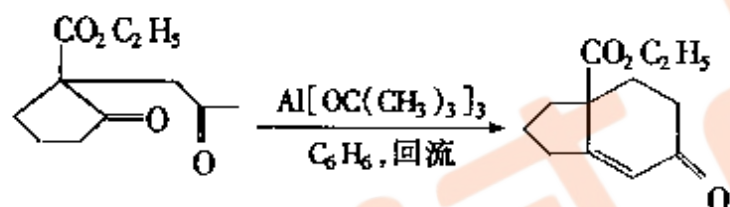
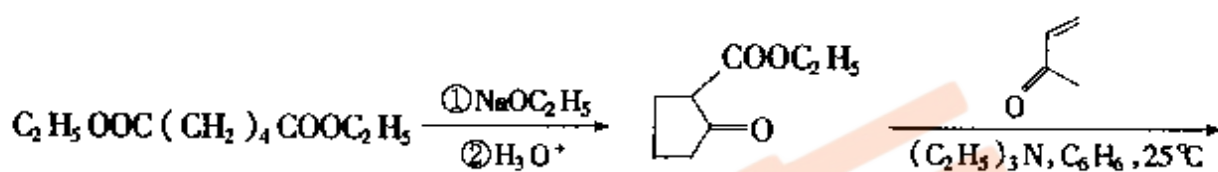
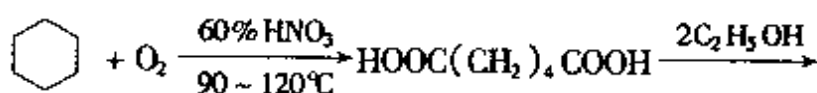
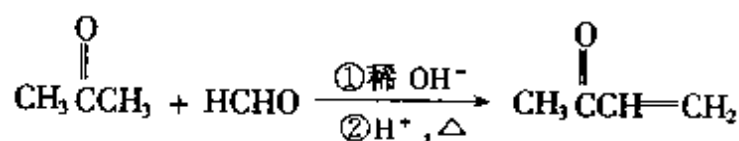
【例4】 试设计  的合成路线。

分析 利用 α, β -不饱和酮的拆分方法可将目标分子拆开：



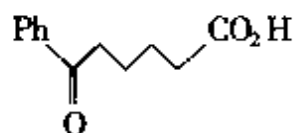
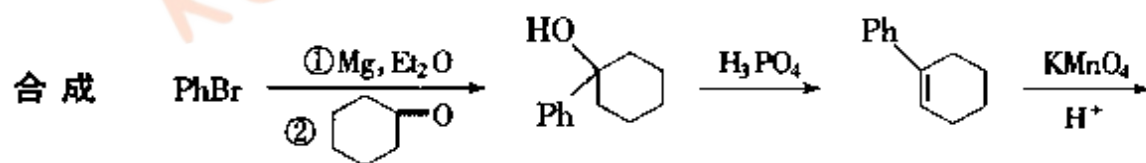
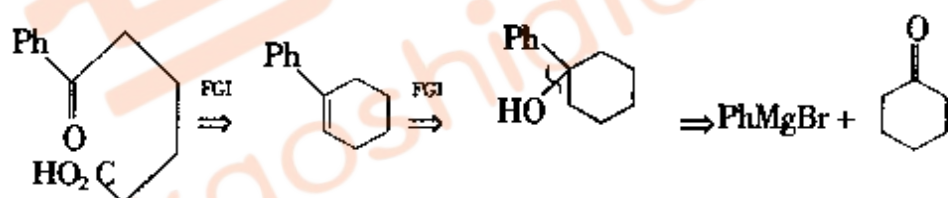
●有机化学学习指导及考研试题精解

合成



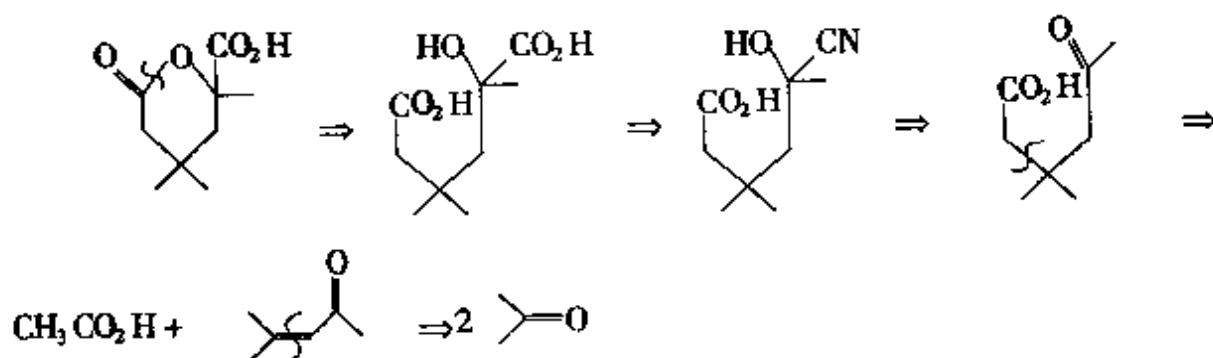
【例5】 试设计 $\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 的合成路线。

分析 该化合物属于 1,6-二羰基化合物,采用逆合成法合成:

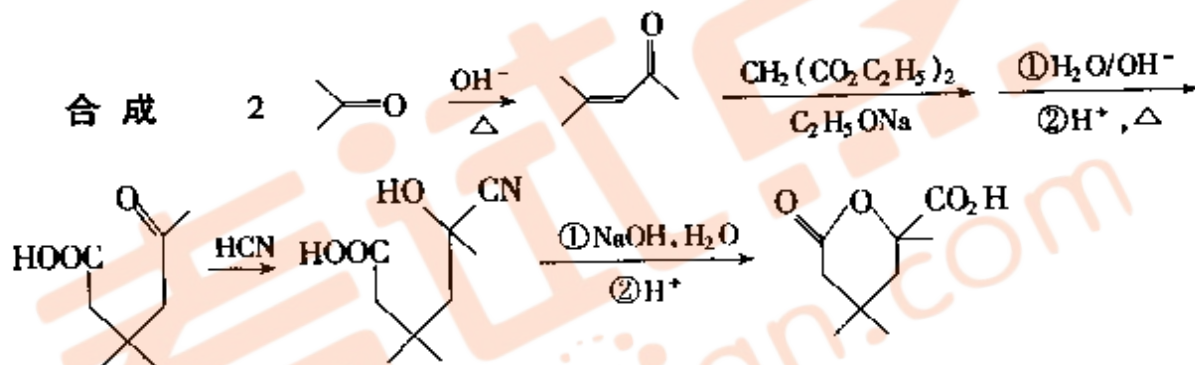


【例6】 试设计 $\text{Cyclohexanone-CO}_2\text{H}$ 的合成路线。

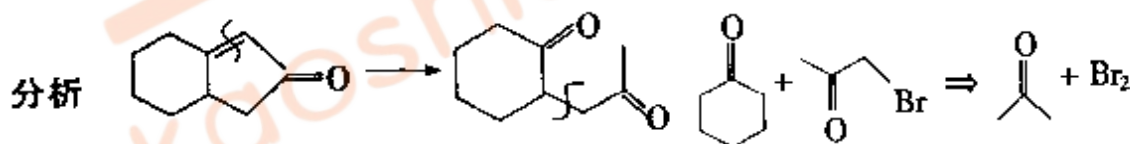
分析



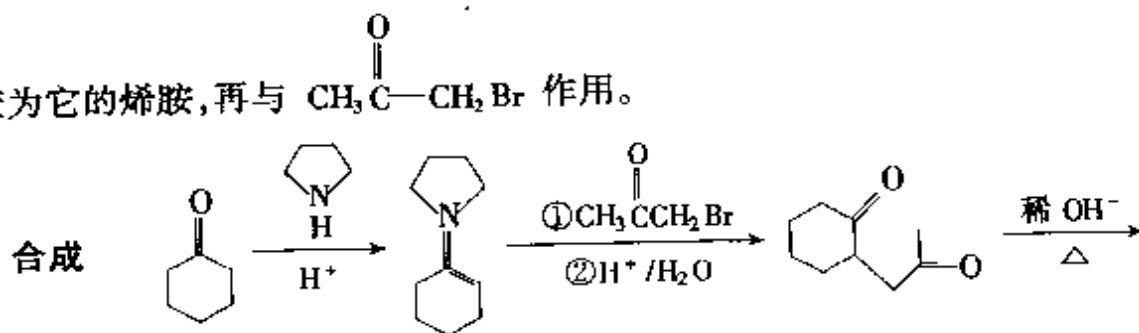
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 的 α -H 活性低, 难与 α, β -不饱和羰基化合物发生迈克尔加成反应, 故用 $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 代替。



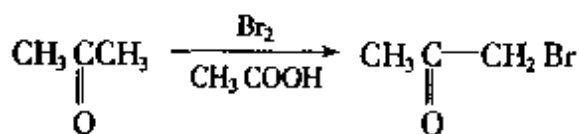
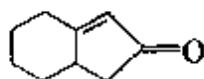
【例7】试设计  的合成路线。



环己酮在碱的作用下与 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$ 反应, 副产物多, 一般将环己酮转变为它的烯胺, 再与 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$ 作用。



●有机化学学习指导及考研试题精解



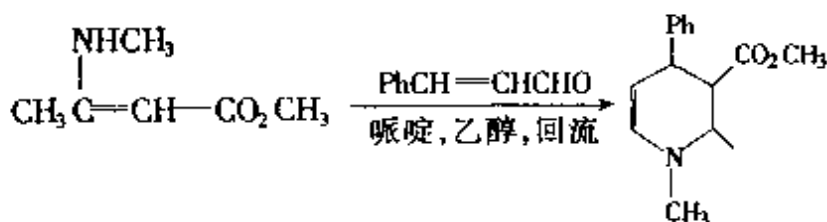
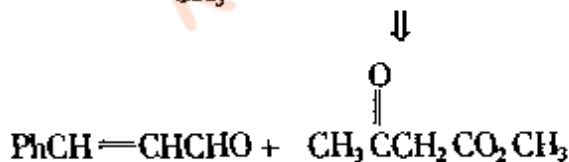
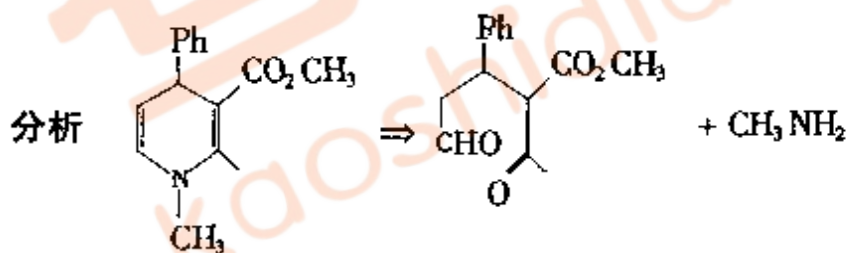
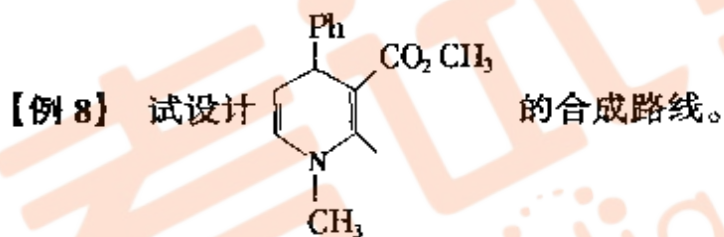
醛、酮变成烯胺再烷基化的方法较它们的碱催化直接烷基化法有下列优点：

(1) 因为反应中不需碱或其他的催化剂，因此羰基化合物发生自身缩合反应倾向小。

(2) 反应容易得到一烷基化产物，且较易分离。

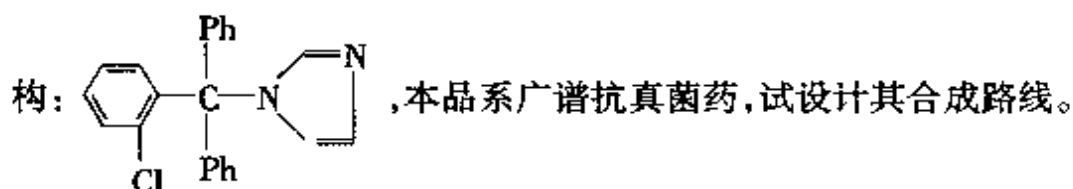
(3) 当不对称酮的烯胺烷基化时，主要生成在取代较少的 α -碳上反应的产物。

烯胺除能发生烷基化外，还可以发生酰基化及 α, β -不饱和酮、腈、酯等作用，可得到高收率的一烷基化羰基化合物，因而提供了一个可与碱催化的迈克尔加成选择使用的方法。

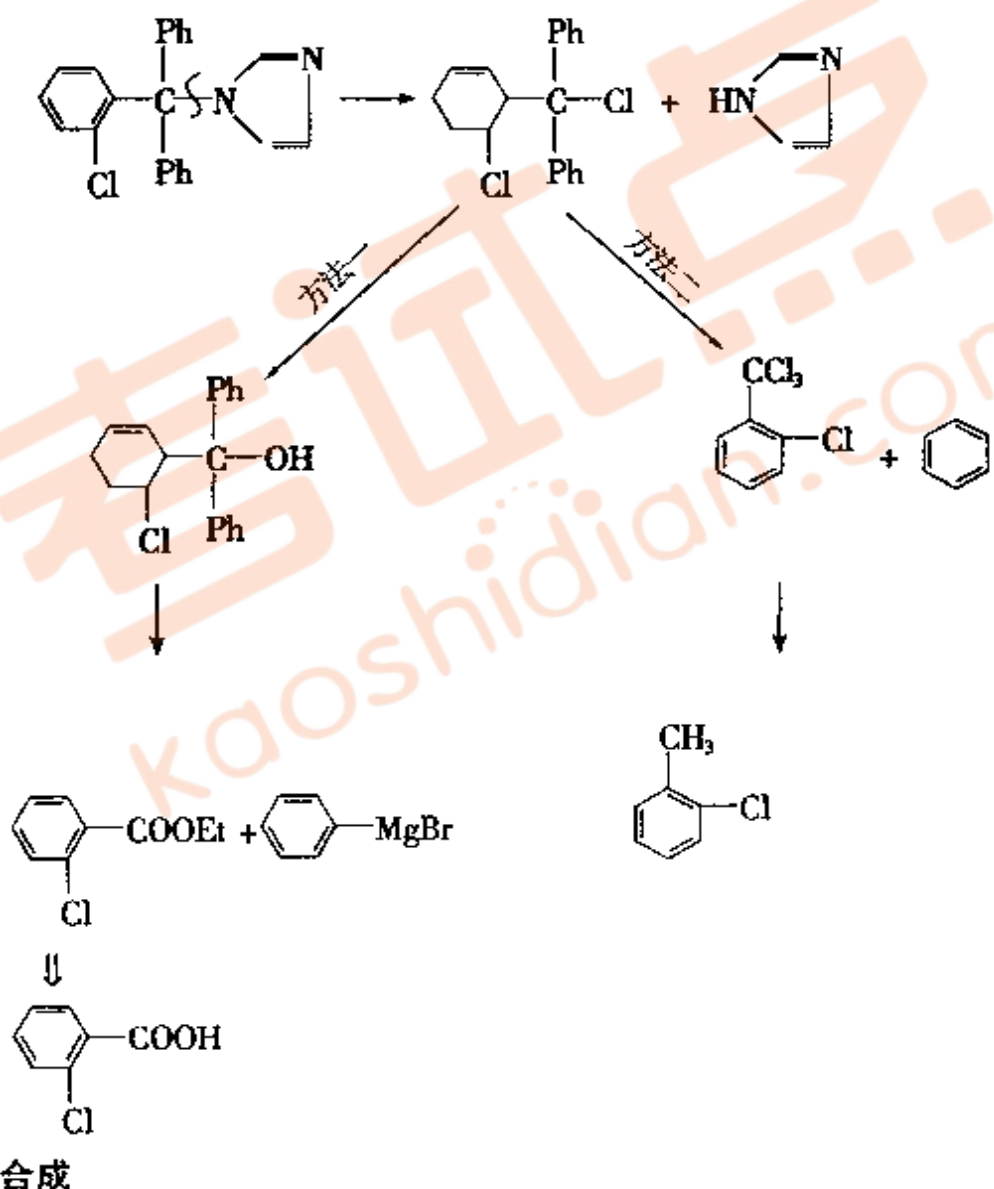


而 $\text{PhCH}=\text{CHCHO}$ 可由 $\text{PhCHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow[\Delta]{\text{稀 OH}^-} \text{PhCH}=\text{CHCHO}$ 制得。

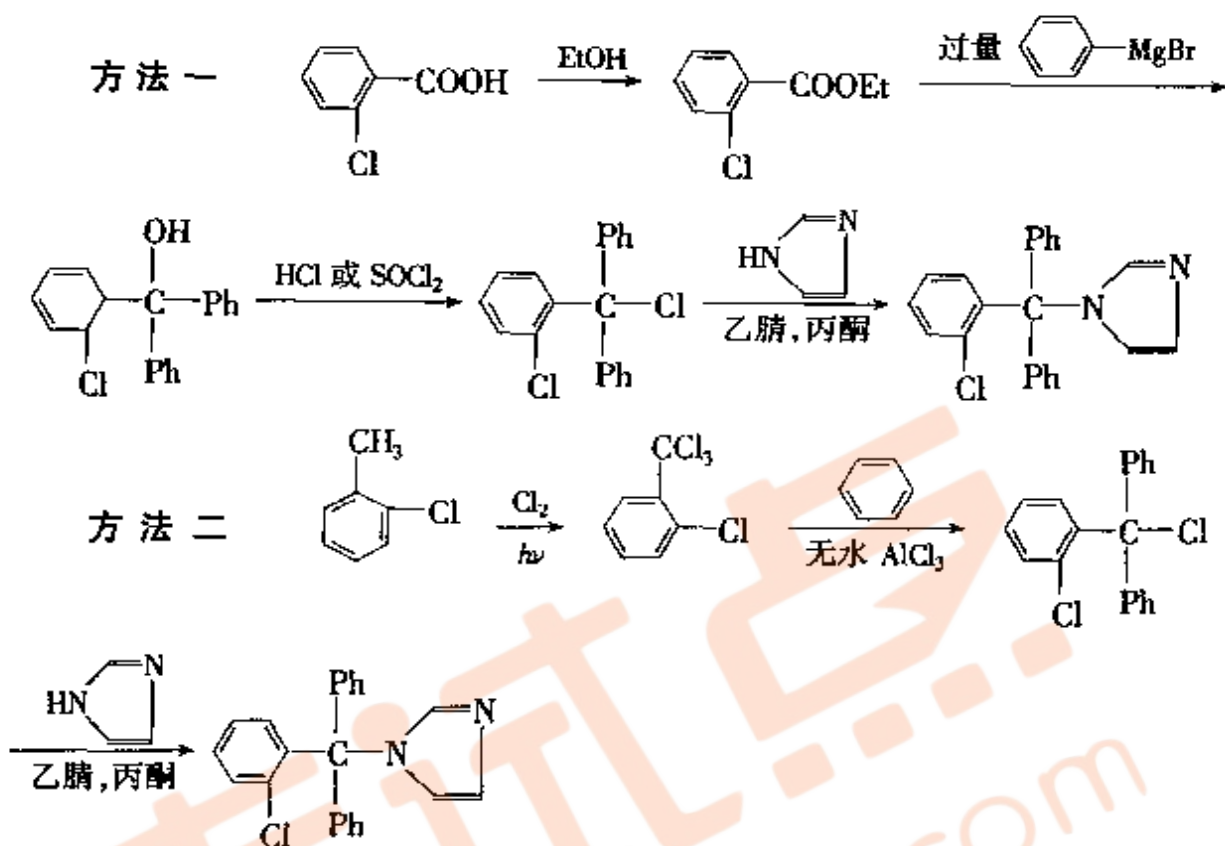
【例 9】克露唑，化学名双苯基-(2-氯苯基)-1-咪唑基甲烷，具有下列结



分析



●有机化学学习指导及考研试题精解



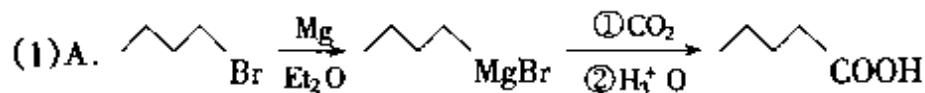
讨论:方法一所采用的基本原料邻氯苯甲酸,系糖精苯酐法生产中的副产品,可综合利用,为最大优点,格氏反应收率较高,但需用乙醚,生产上不安全,为其缺点。

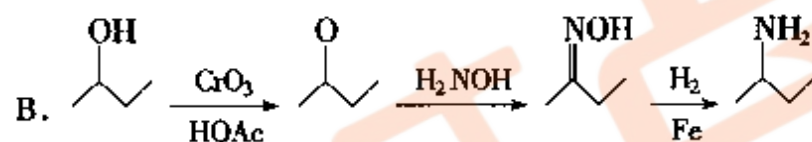
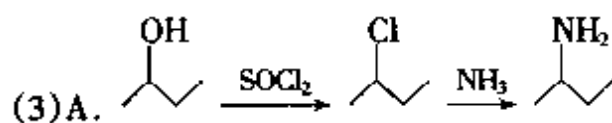
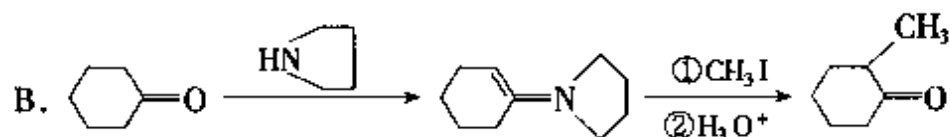
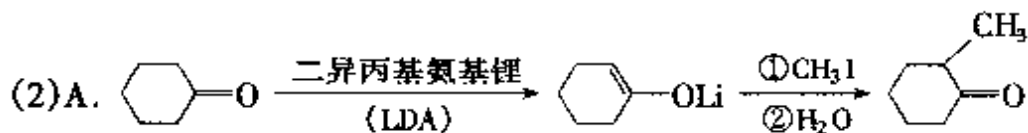
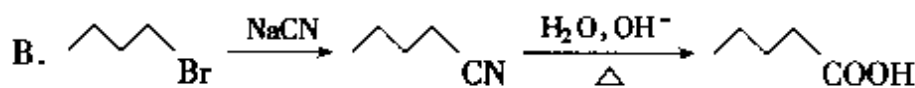
方法二中以邻-氯甲苯为原料,经氯化及付-克反应后,与咪唑缩合而得目标分子,和方法一比较,没有用到乙醚、溴苯、金属镁等原料,降低了产品成本、生产安全为其优点,但该方法中的反应总收率较低。

化合物的合成,可以有多条路线,在选择上,不仅要考虑理论上的可行性,并且还要分析各路线的生产成本、生产率、操作条件、安全性、环保性、回收再用和综合利用等各方面因素的利与弊,这些方面需要通过生产实践积累经验。

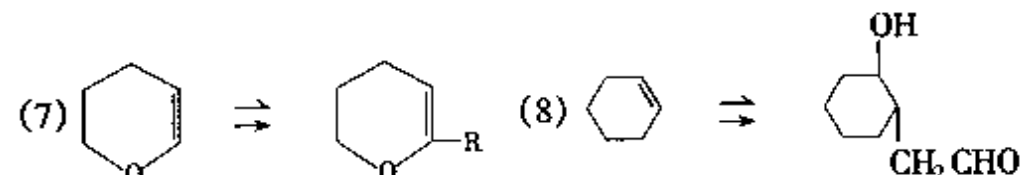
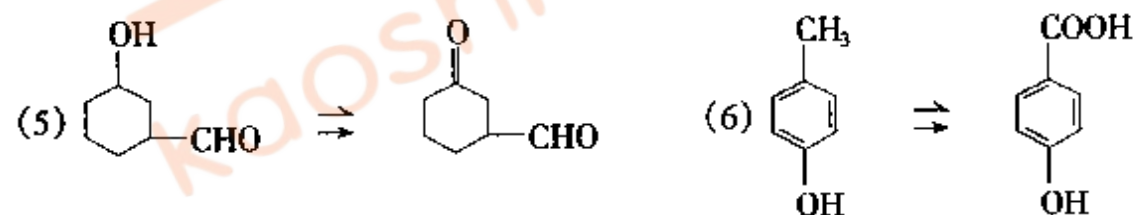
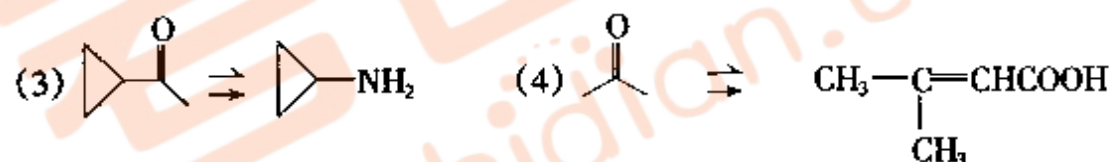
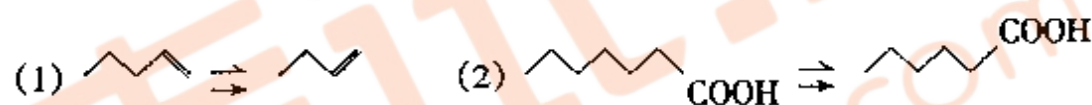
● 同步练习题 ●

15-1 对下列各题中合成路线作适当评价。

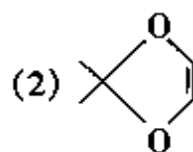
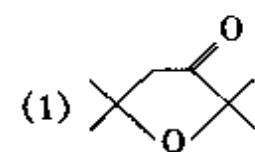




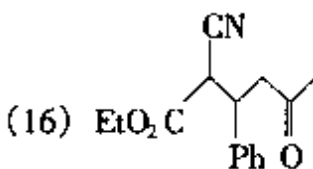
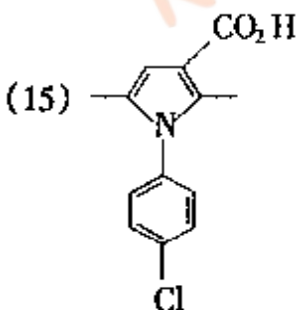
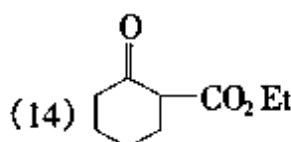
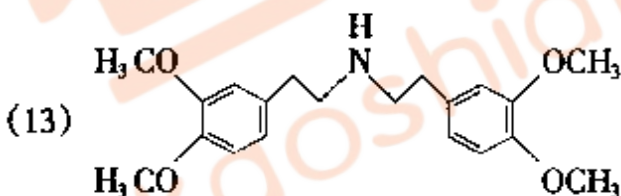
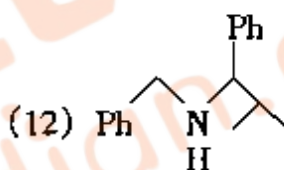
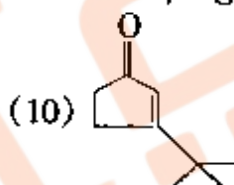
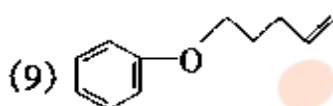
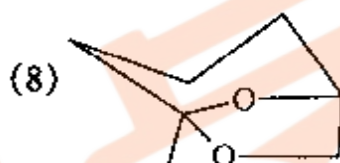
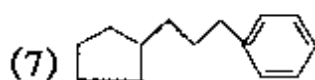
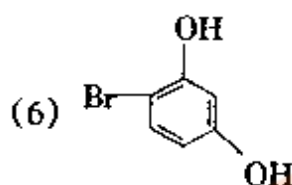
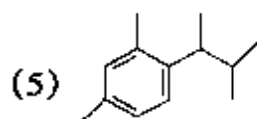
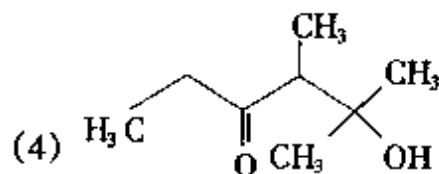
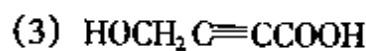
15-2 完成下列转化



15-3 试设计下列化合物的合成路线。



● 有机化学习题指导及考研试题精解



● 同步练习题参考答案 ●

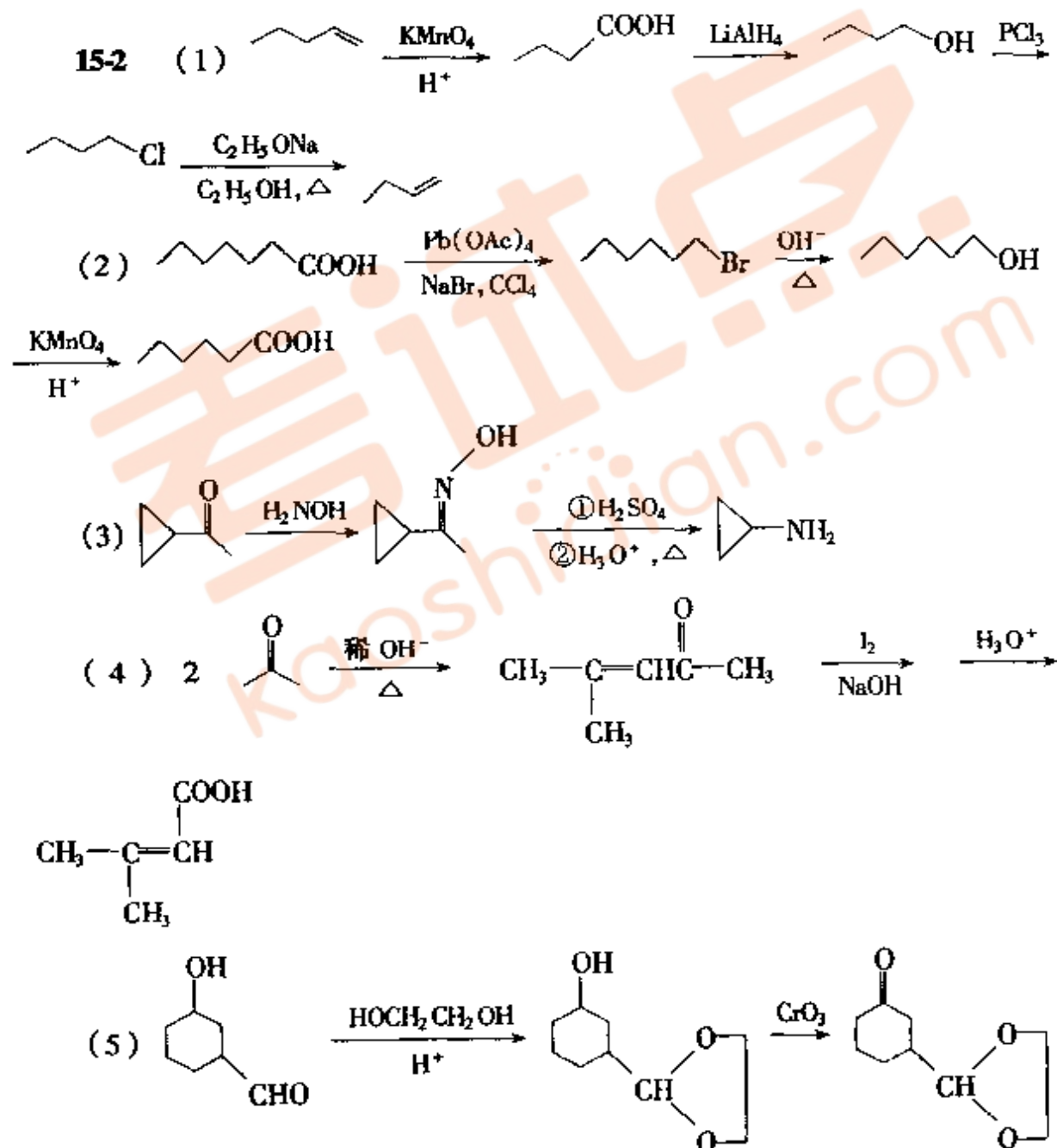
15-1 (1) 合成路线 A 在制备和使用格氏试剂时, 需在绝对无水条件下

第十五章 有机合成

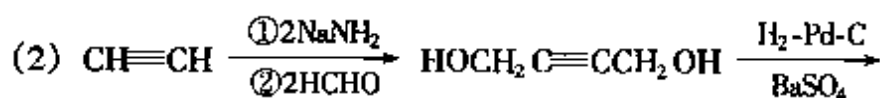
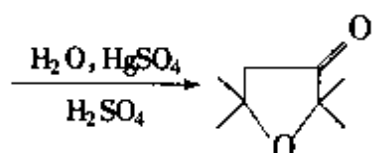
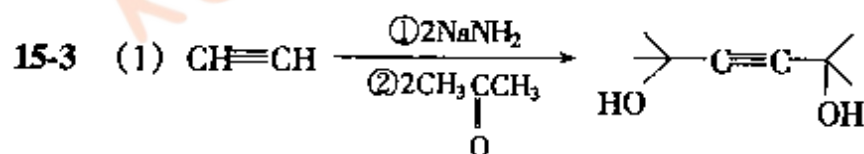
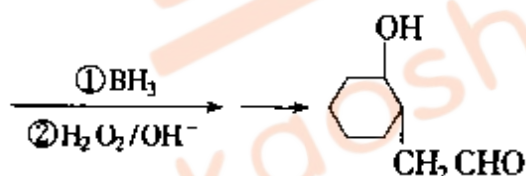
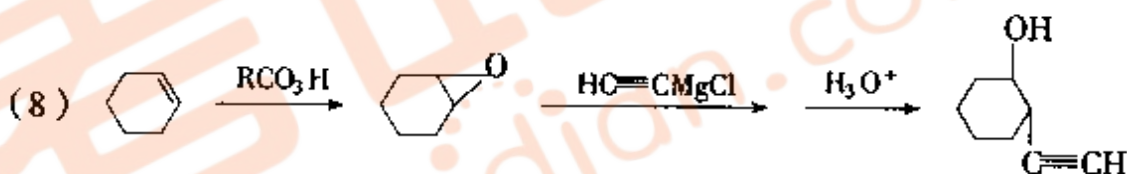
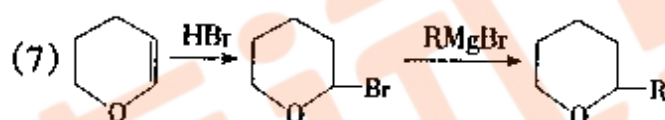
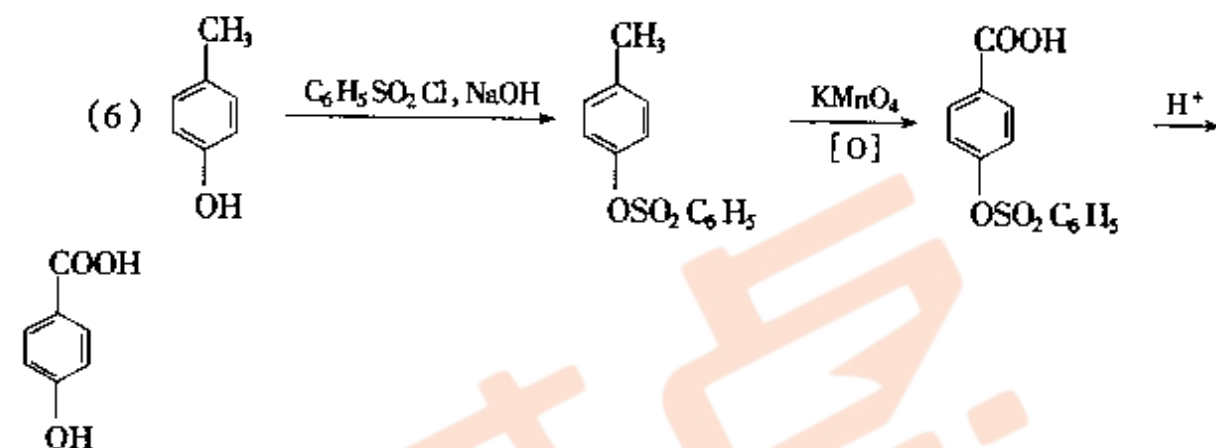
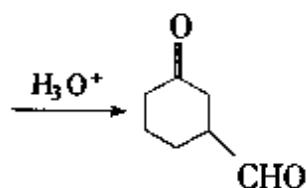
进行,操作要求高,预处理步骤多,而合成路线 B 则无此缺点,所以相对较为优越。

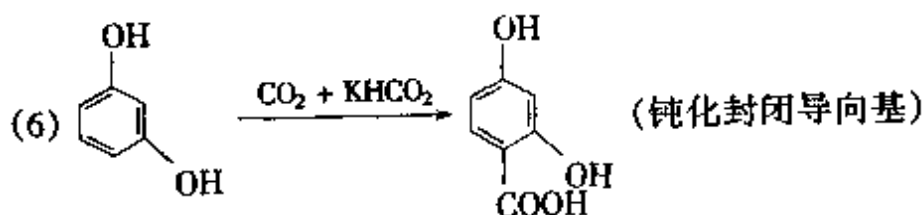
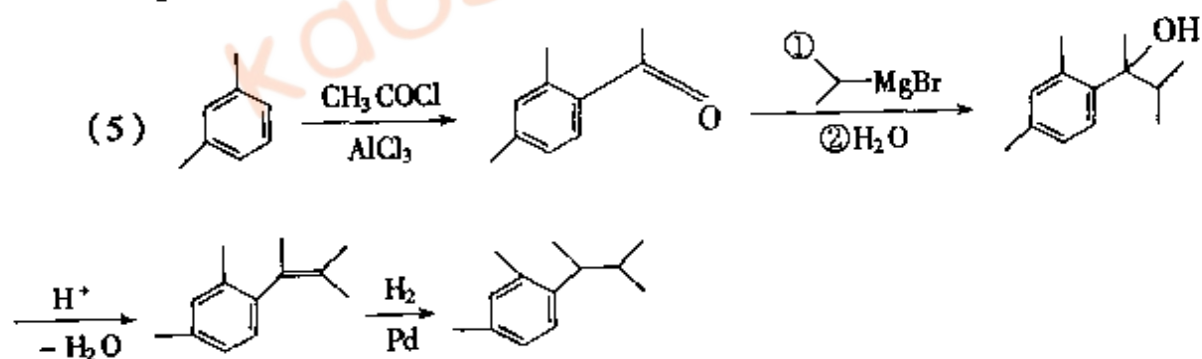
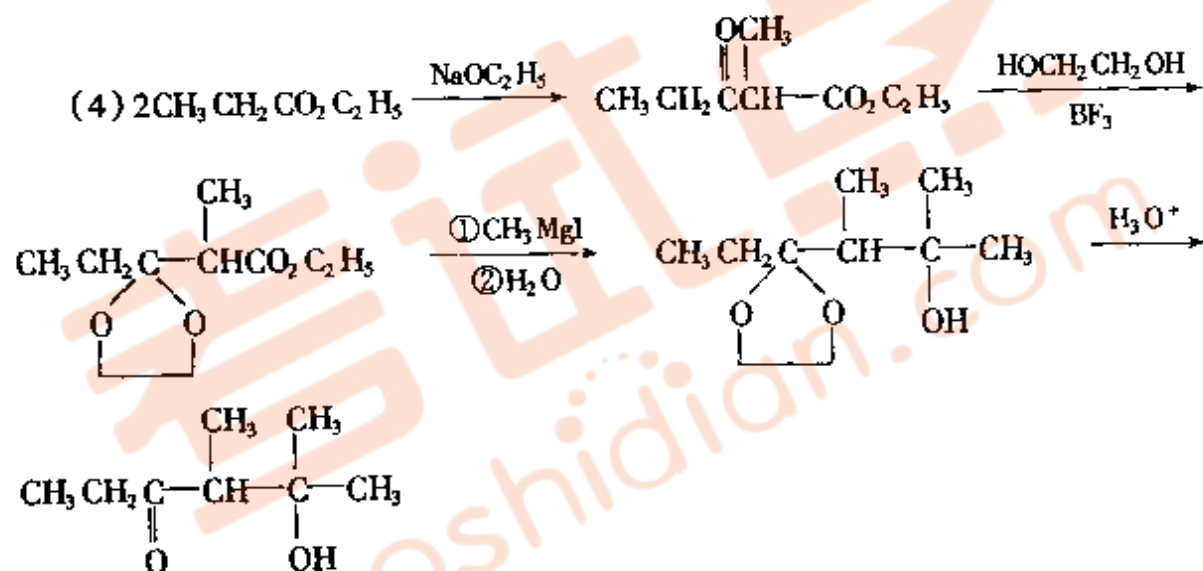
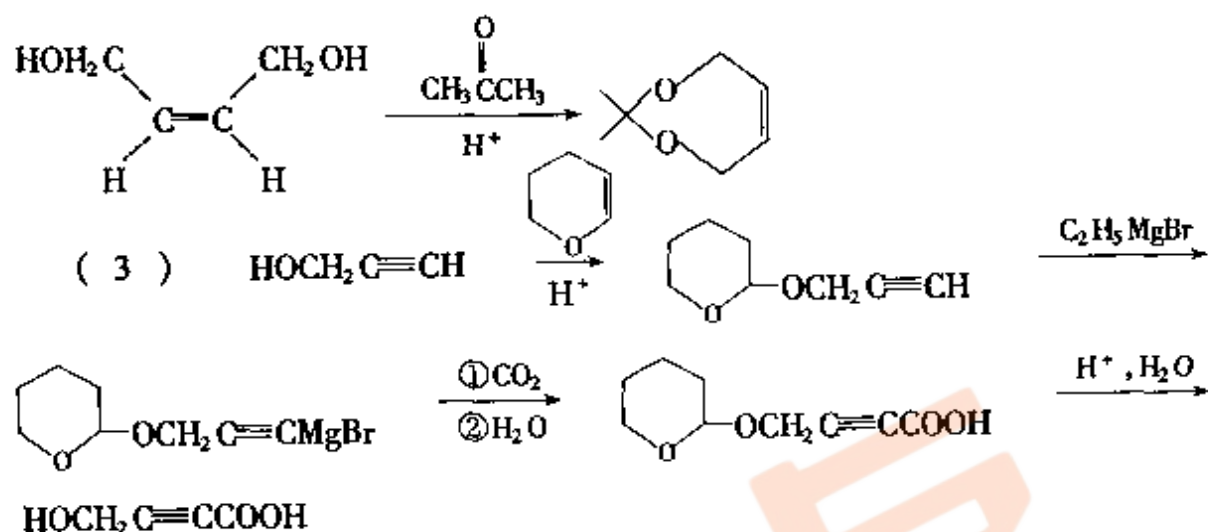
(2)合成路线 A 使用 LDA,试剂昂贵,且需无水操作,故合成路线 B 较为优越。

(3)合成路线 A 中用卤代烃与氨直接反应时容易产生多烷基化产物,分离和纯化困难,故合成路线 B 较为优越。

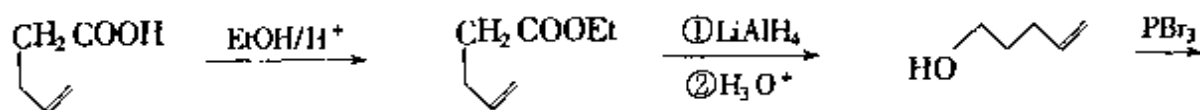
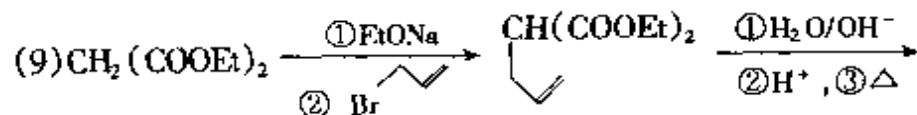
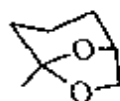
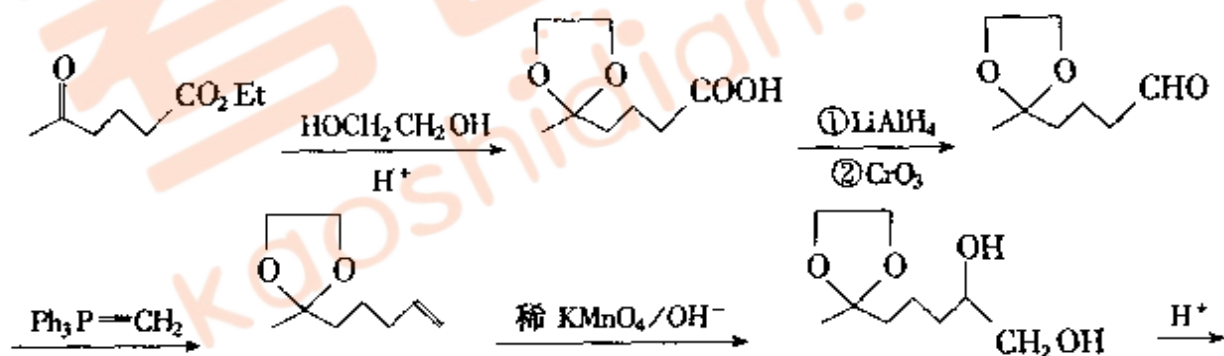
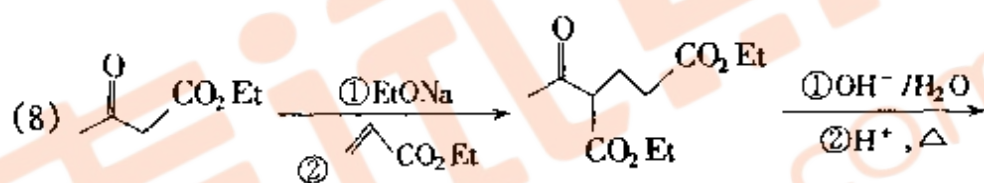
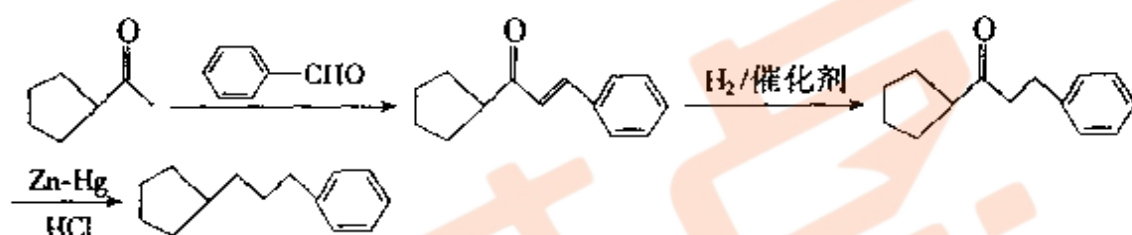
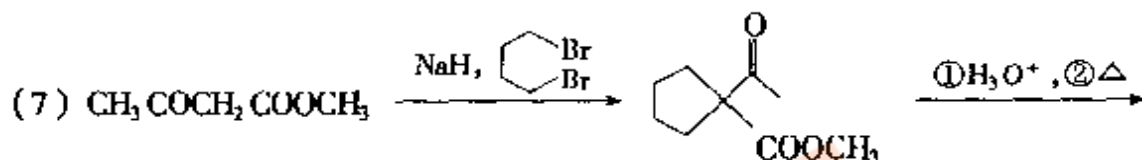
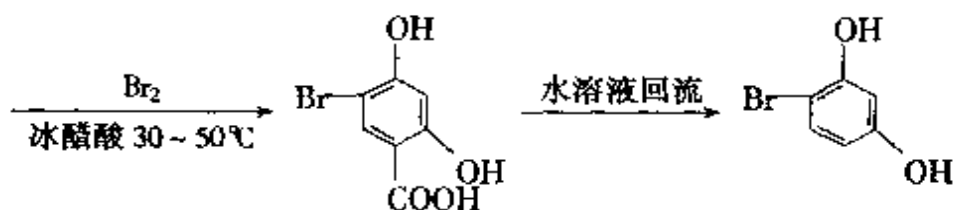


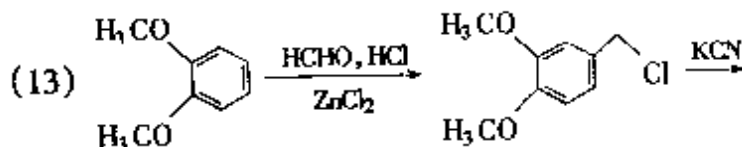
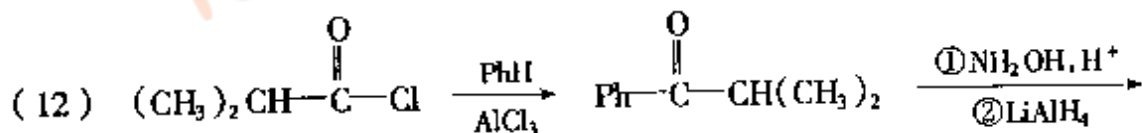
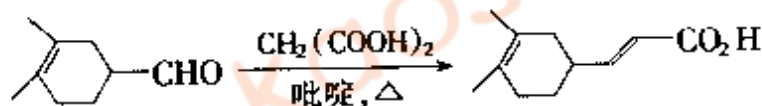
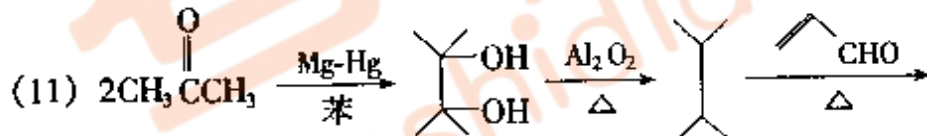
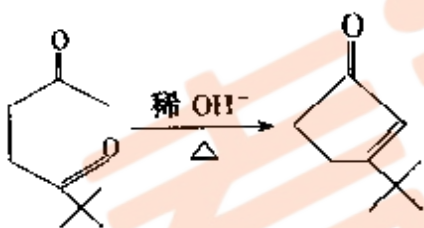
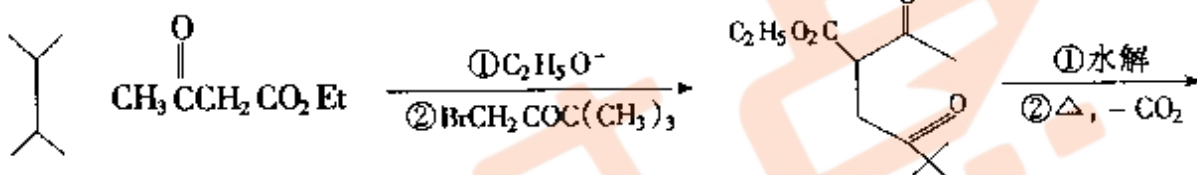
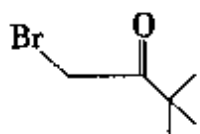
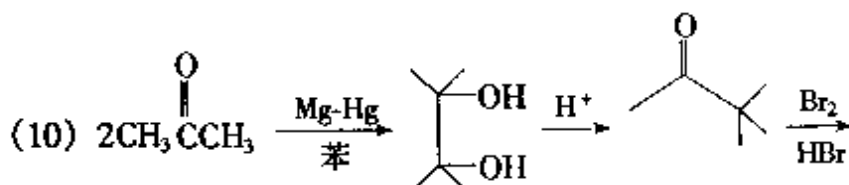
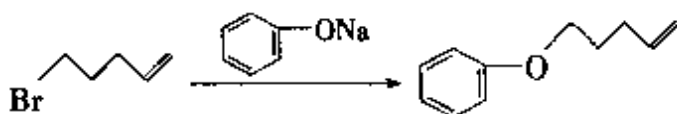
●有机化学学习指导及考研试题精解



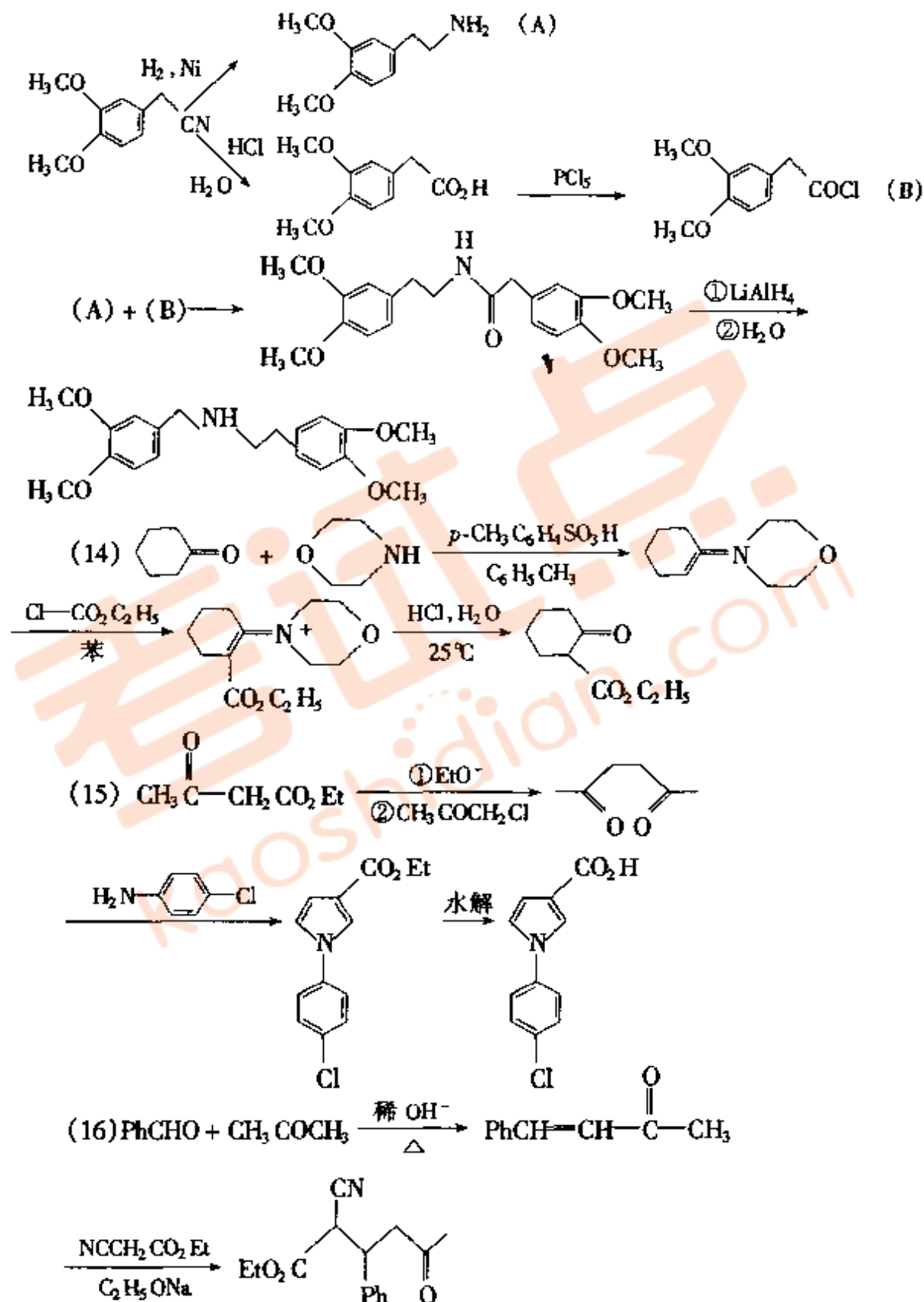


●有机化学习指导及考研试题精解





●有机化学学习指导及考研试题精解



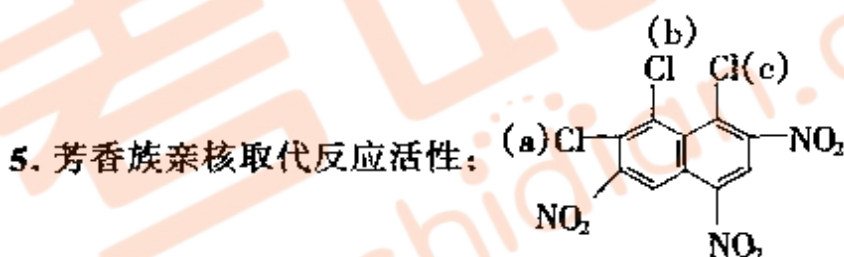
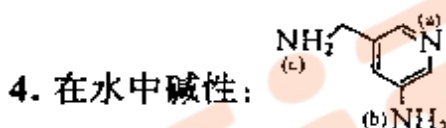
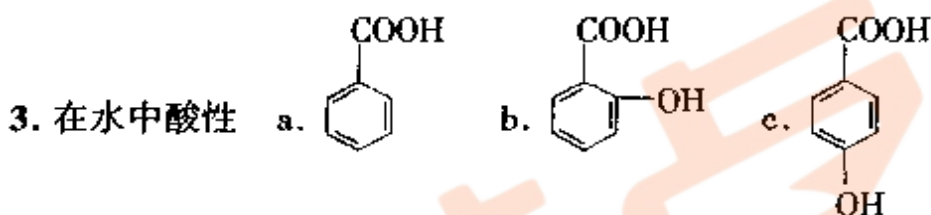
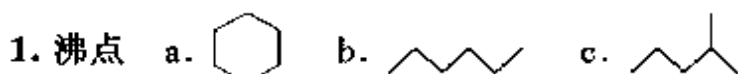
第
二
部
分

考
研
试
题
精
解

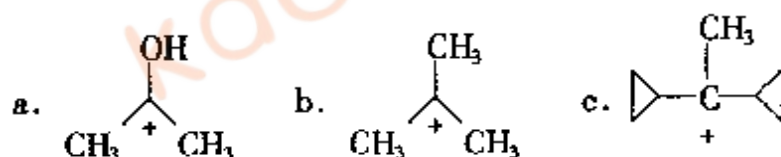
● 有机化学学习指导及考研试题精解

● 基本概念题 ●

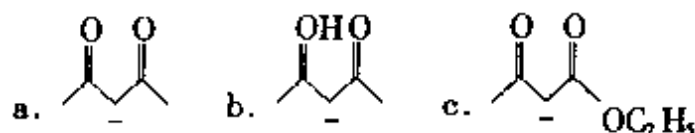
【1】 (复旦大学:1~3,1997年;4,1998年)试按指定性质排列下列化合物



6. 碳正离子稳定性



7. 碳负离子稳定性



解答 1. $a > b > c$ 考点 烃的沸点与结构的关系

2. $a > b > c$ 考点 亲核性与碱性的关系

3. $b > a > c$ 考点 芳香族酸的酸性

4. $c > a > b$ 考点 碱性 with 结构的关系

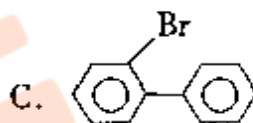
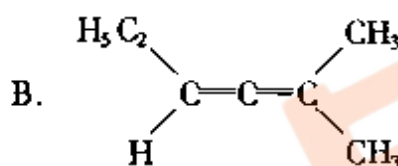
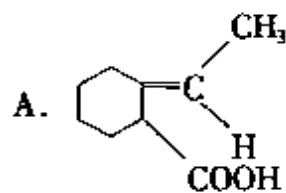
5. $c > a > b$ 考点 亲核取代反应活性

6. $a > c > b$ 考点 碳正离子的稳定性

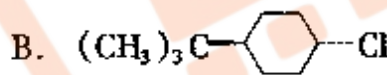
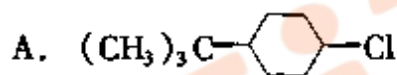
7. $a > c > b$ 考点 碳负离子稳定性

【2】(中国科学院-中国科学技术大学; 1~5, 1997 年 6~7, 1998 年) 回答问题

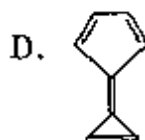
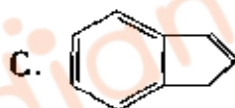
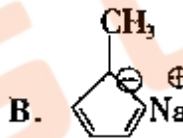
1. 下列化合物哪一个能拆分为对映体()。



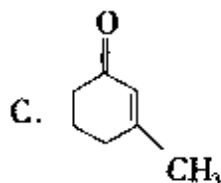
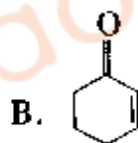
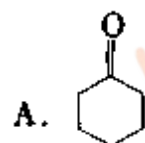
2. 下列化合物中哪一个在用乙醇钠的乙醇溶液处理时易发生 E2 反应()。



3. 下列化合物哪几个具有芳香性()。



4. 排列下列化合物紫外光谱吸收波长的长短顺序()。

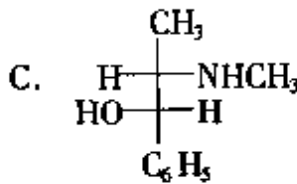
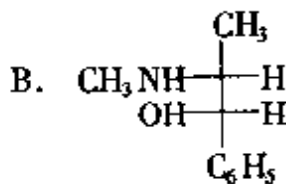
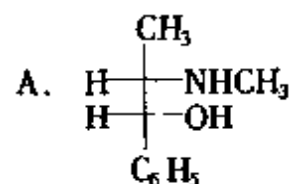


5. 画出下列化合物最稳定构象(优势构象)

A. 内消旋-2,3-二溴丁烷

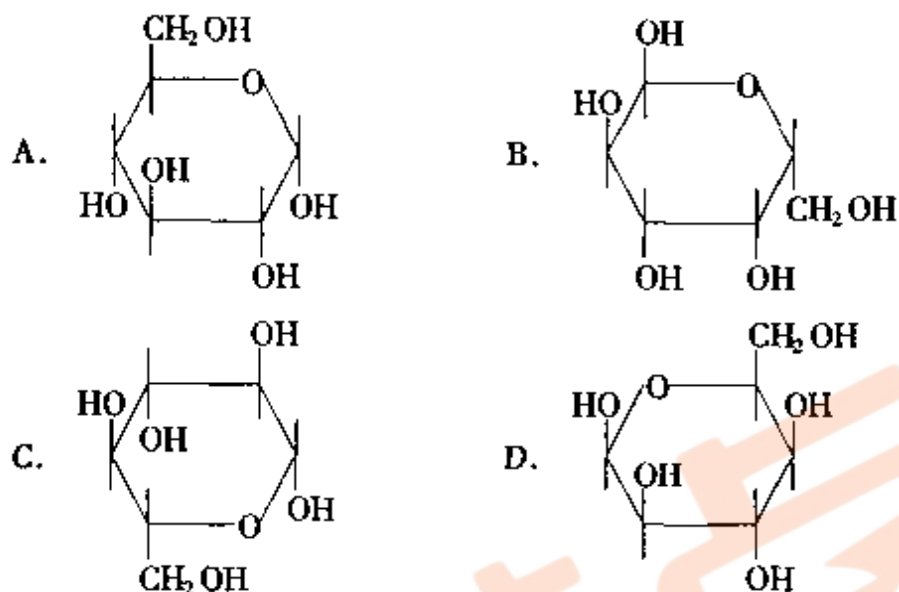
B. 顺环己烷-1,3-二醇

6. (1R,2S)-2-甲氨基-1-苯基-1-丙醇的费歇尔(Fischer)投影式是哪个?

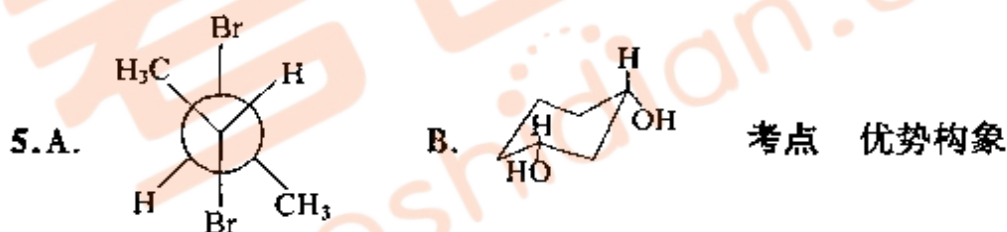


7. α -D-(+)-吡喃葡萄糖的 Haworth 式是哪个?

●有机化学习指导及考研试题精解



- 解答 1.A 考点 对映异构
 2.A 考点 E2 消除反应机理
 3.A、B、D 考点 芳香性
 4.C > B > A 考点 紫外光谱吸收原理



- 6.A 考点 Fischer 投影式及 R、S 标记
 7.A 考点 Haworth 式中 α 、D 的含义

【3】(清华大学, 1~4, 2000 年; 北京化工大学 5~8, 1998 年; 华东理工大学, 9~11, 1998 年) 按要求回答下列各问题

1. 由大到小排列以下化合物的酸性次序

- A. $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{CH}$ B. $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ C. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
 D. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ E. $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$

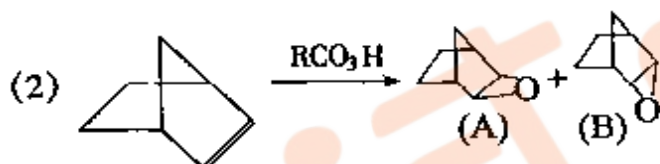
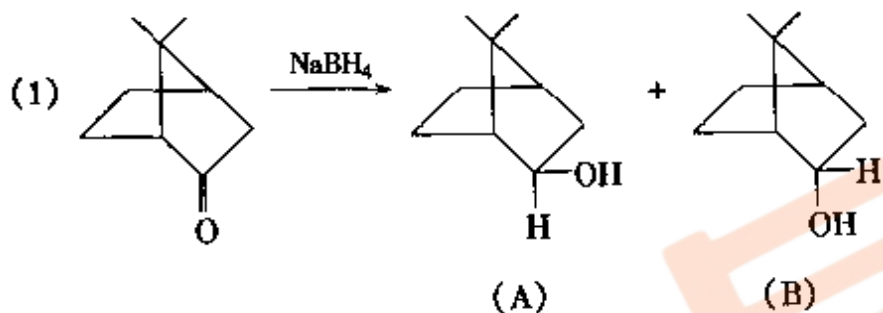
2. 由大到小排列以下化合物与 1,3-丁二烯发生 Diels-Alder 反应的活性次序。

- A. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ B. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$ C. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

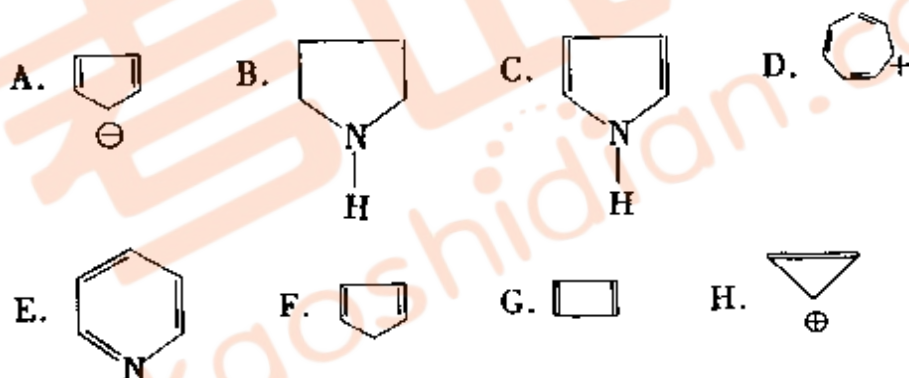
D. $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$

3. 如何从苯甲酸、苯酚、环己酮和环己醇所组成的混合物中得到各单一组分?

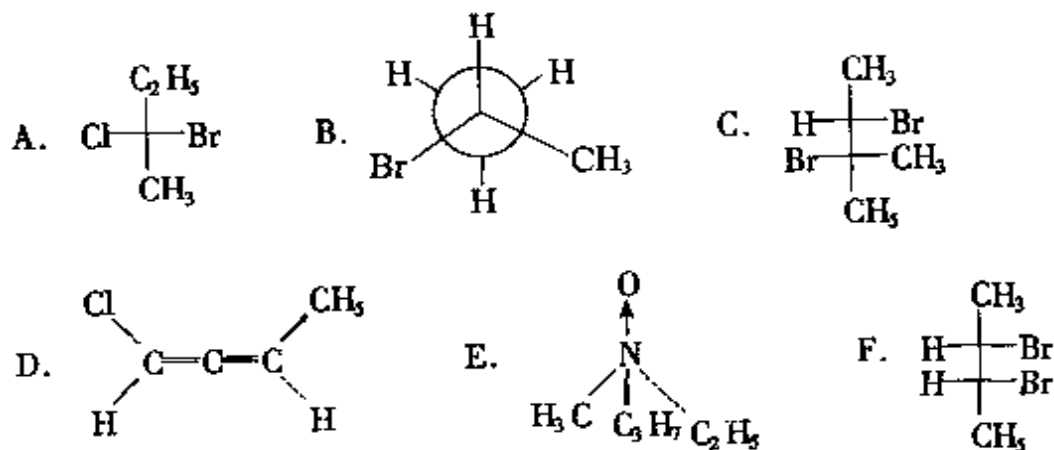
4. 指出下列反应中何者为主要产物?



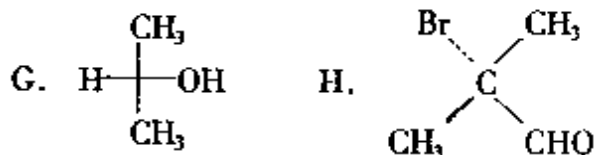
5. 下列化合物或离子哪些具有芳香性?



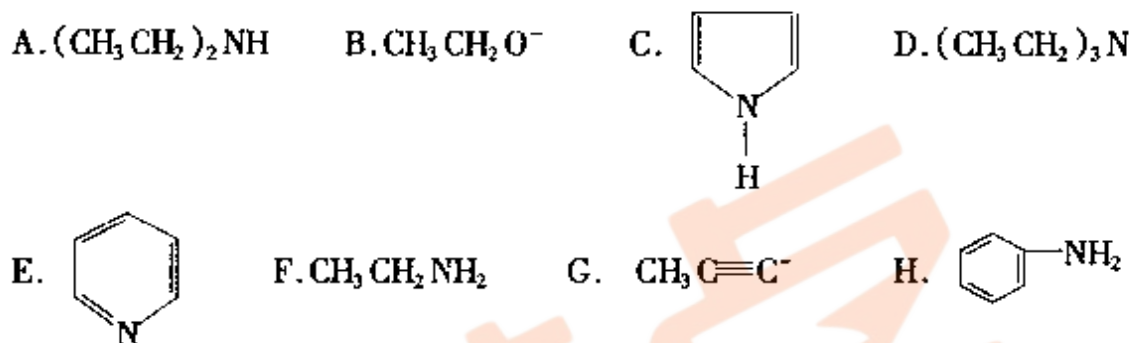
6. 下列化合物哪些具有旋光性:



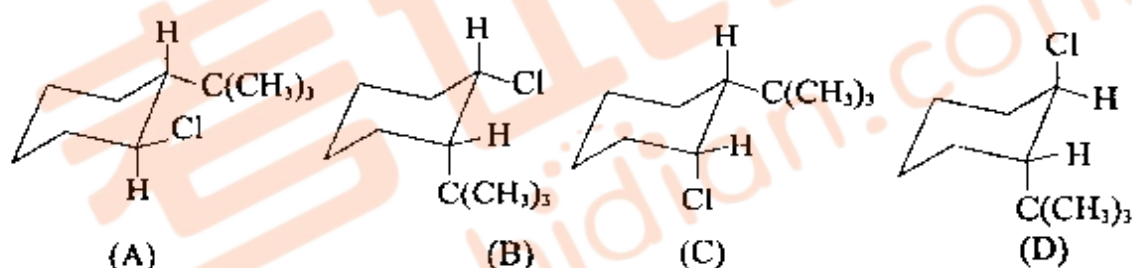
●有机化学习指导及考研试题精解



7. 请将下列化合物及离子按碱性大小由大到小排列:



8. 下列哪一个构象为化合物  的最稳定构象:



9. 指出下面六个化合物应该分别选用六个试剂中的哪一个作检测并说明它的特征现象

化合物: (A)对甲苯酚 (B)苯乙酮 (C)2,4,6-三硝基苯酚 (D)苯乙炔
(E)葡萄糖 (F)2-甲基-2-丁醇

试剂: I_2/NaOH $\text{Cu}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ FeCl_3 NaHCO_3 HCl/ZnCl_2
 $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

10. RBr 和 $\text{R}'\text{O}^- \text{Na}^+$ 在 $\text{R}'\text{OH}(50^\circ\text{C})$ 中反应

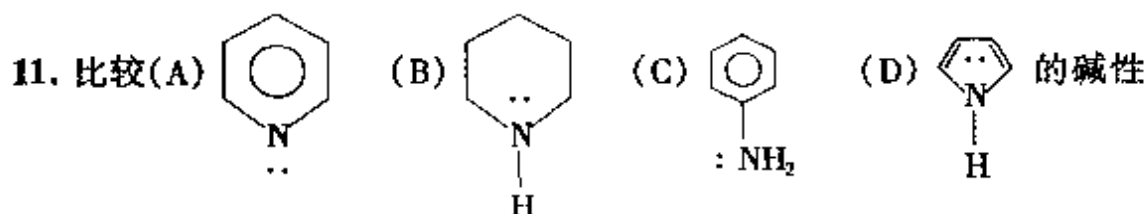
① $\text{R}=\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ 生成 A

② $\text{R}=\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{R}'=(\text{CH}_3)_3\text{C}$ 生成 B 和 C

③ $\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{C}-$, 不加 $\text{R}'\text{O}^- \text{Na}^+$, 在下列不同的溶剂体系中的反应相对

速度为:100%乙醇 1,50%乙醇 60,100%水 1200。

写出 A、B、C 的结构式并解释现象③



大小

解答 1. $A > B > C > D > E$ 考点 羰基化合物 α -H 的酸性。

2. $D > B > A > C$ 考点 亲双烯体与 1,3-丁二烯共轭加成的活性。

3. 向混合物加入 NaHCO_3 液, 分出水相, 再酸化水相, 过滤后得苯甲酸; 然后再向混合物中加入 NaOH 液, 分出水相, 再酸化水相, 过滤后得固体苯酚; 向剩余的油相中加入饱和的 NaHSO_3 或苯肼, 将生成的沉淀物滤出后进行酸性水解, 然后分液, 得油相的环己酮; 最后余下的油相为环己醇。

考点 (1) 苯甲酸与苯酚的酸性区别, (2) 环己酮的羰基性质及其与羰基试剂作用的应用。(3) 有机酸盐的水溶性。(4) 两相分离, (液-液, 液-固)

4. (1) A; (2) B 考点 (1) 脂环酮 NaBH_4 (或 LiAlH_4) 还原的立体选择性; (2) 桥环烯的内、外向型氧化物的稳定性。

5. A、C、D、E、H 有芳香性 考点 芳香性判据

6. A、B、C、D、E 有旋光活性 考点 不对称因素与旋光性

7. $G > B > A > D > F > E > H > C$

考点 (1) 含氮化合物的碱性与结构的关系

(2) 端炔、醇、伯胺的共轭酸碱。

8. (A) 最稳定 考点 取代环-己烷的优势构象。

9. A. 选用 FeCl_3 , 有颜色反应

B. 选用 I_2/NaOH , 有碘仿反应

C. 选用 NaHCO_3 , 有 $\text{CO}_2 \uparrow$

D. 选用 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 有炔铜沉淀生成

E. 选用 $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 有 $\text{Ag} \downarrow$ 生成

F. 选用 HCl/ZnCl_2 , 生成卤烃反应液混浊

考点 (1) 苯酚的特征反应 (2) 多硝基酚的酸性 (3) 端炔的特性

●有机化学学习指导及考研试题精解

(4)甲基酮的碘仿反应 (5)葡萄糖的还原性 (6)叔醇的特征反应(Lucas 试剂)。

10. (1) A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (2) B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ C. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

(3)当 RBr 为 $(\text{CH}_3)_3\text{—Br}$ 时,是叔溴代烷,它在不同极性溶剂条件下发生溶剂解反应的速率不同,在较强极性溶剂中对 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应有利,所以有如上相对反应速度之别。

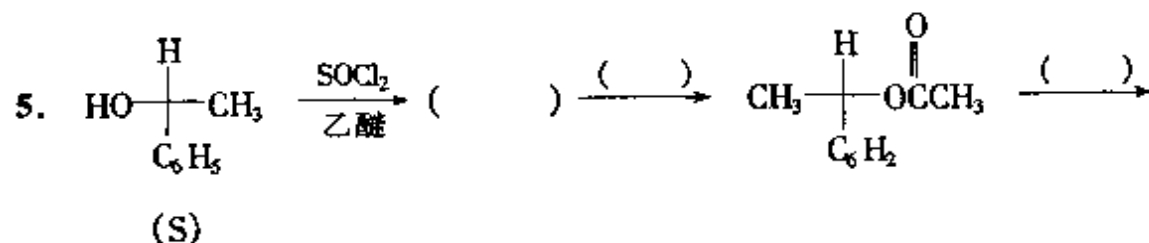
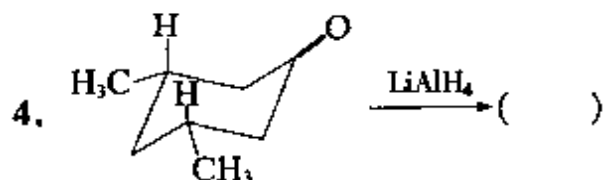
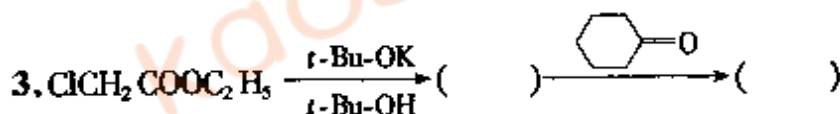
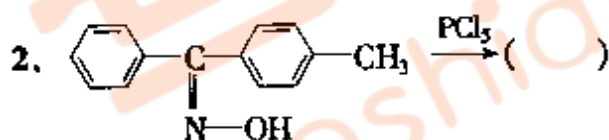
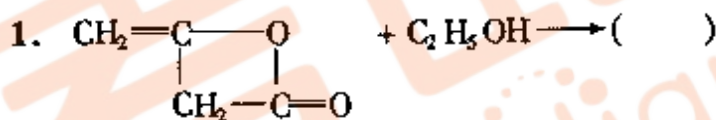
溶剂极性: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

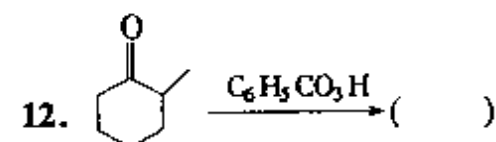
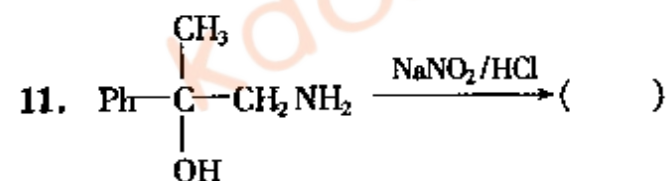
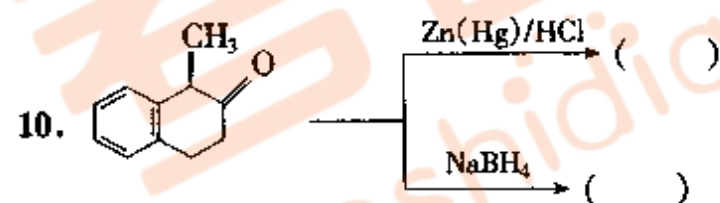
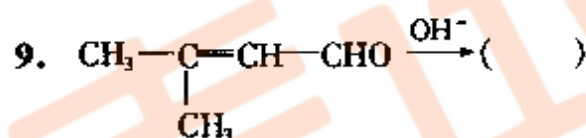
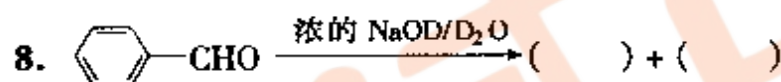
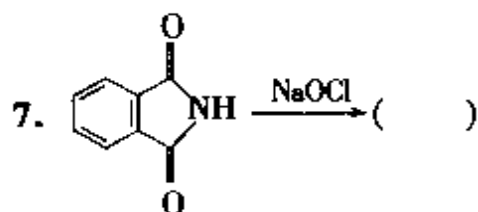
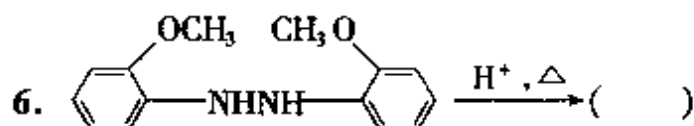
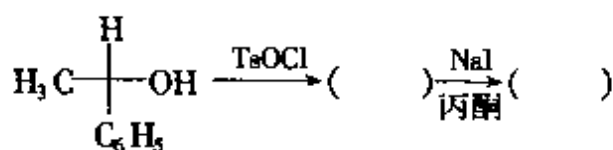
考点 卤代烷的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应及溶剂影响

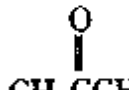
11. $\text{B} > \text{A} > \text{C} > \text{D}$ 考点 含氮杂环化合物的碱性大小与结构的关系。

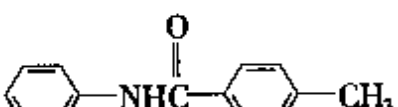
● 完成反应题 ●

【1】(中国科学院-中国科学技术大学:1~5,1997年;6~8,1998年;9~12,1999年)完成下列反应,并注明立体化学

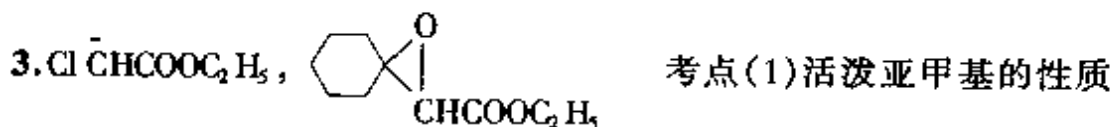




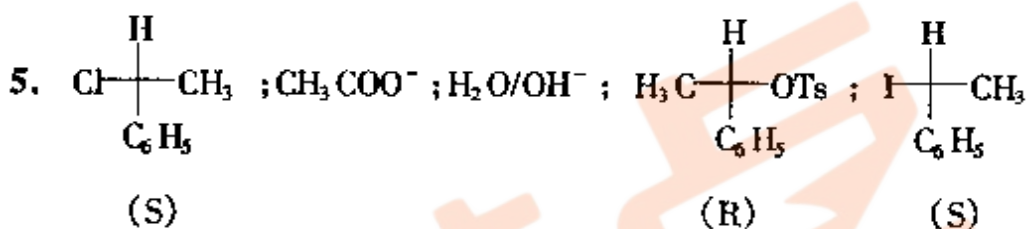
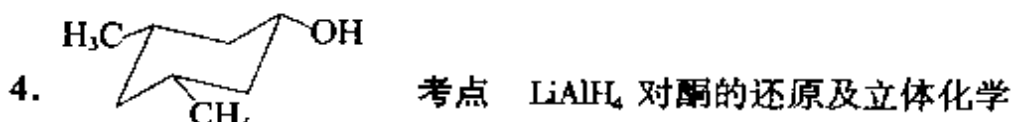
解答 1.  考点 二乙烯酮的性质

2.  考点 Beckmann 重排反应

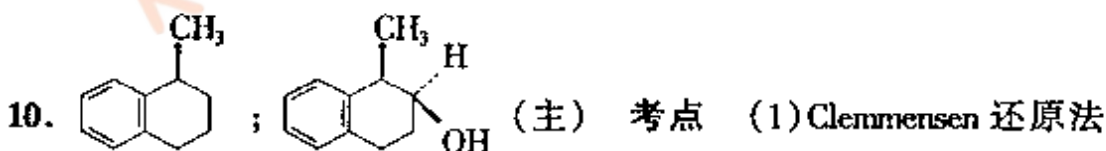
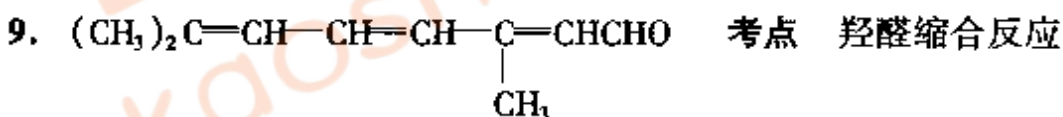
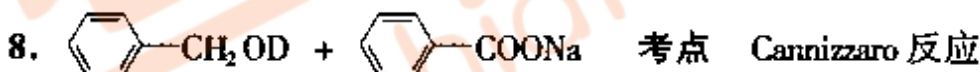
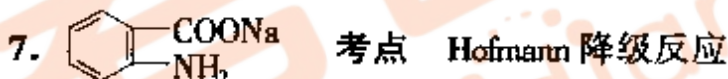
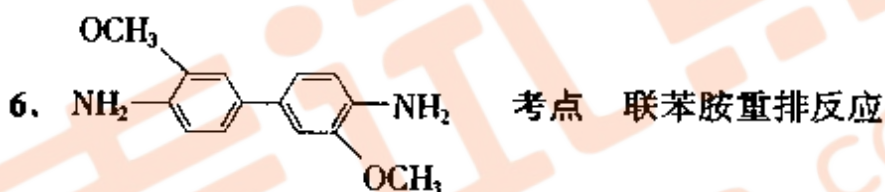
●有机化学习指导及考研试题精解



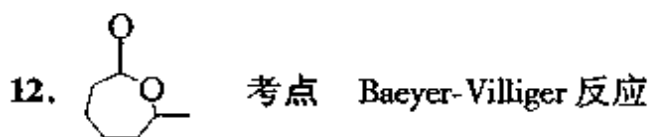
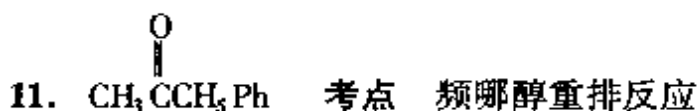
(2) 酮的亲核加成反应 (3) 卤代烃的亲核取代反应



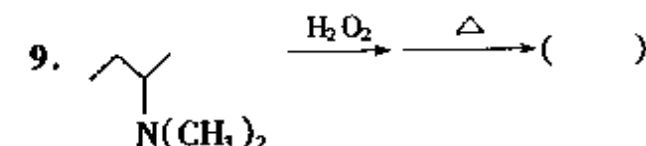
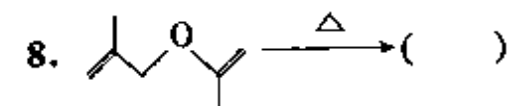
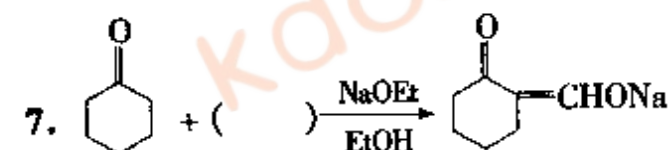
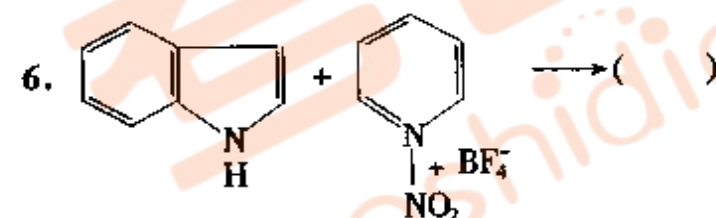
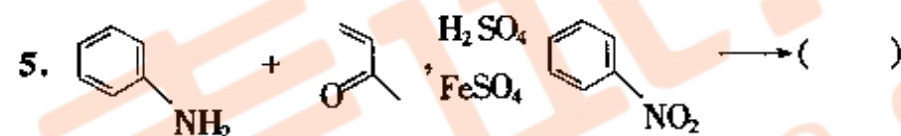
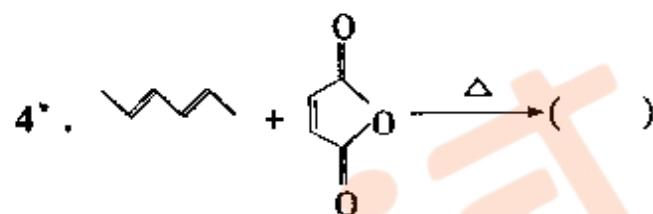
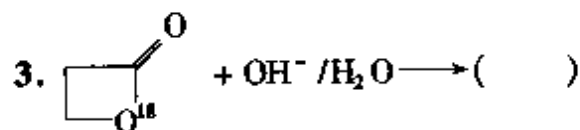
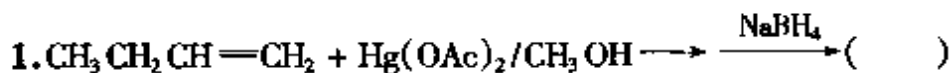
考点 亲核取代反应、机理及立体化学



(2) NaBH_4 还原羰基

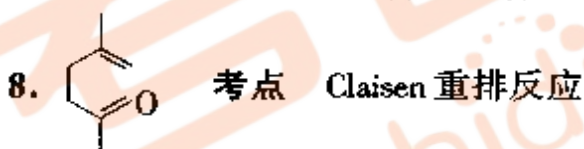
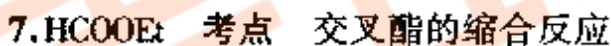
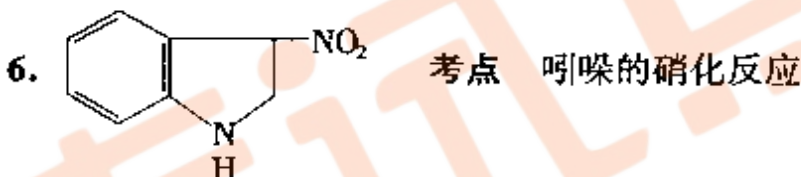
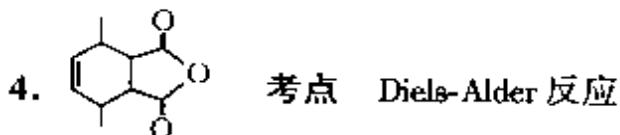
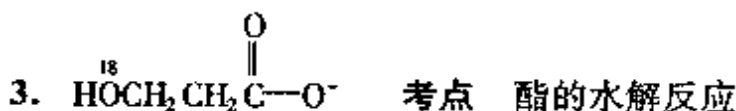
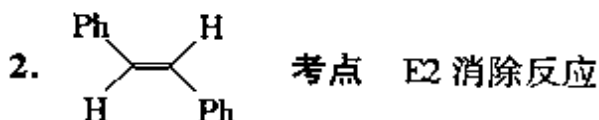


【2】 (复旦大学:1~6,1997年;7~9,1998年)试在括号中填入产物、原料或试剂,有*者须写出其构型式。

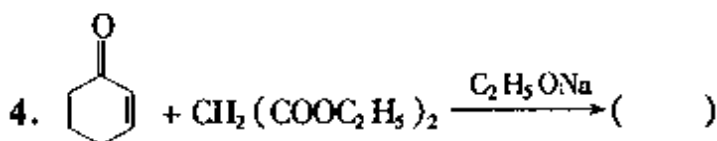
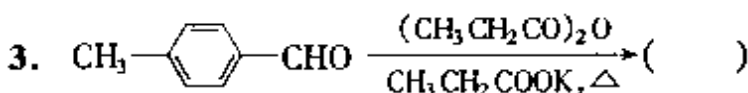
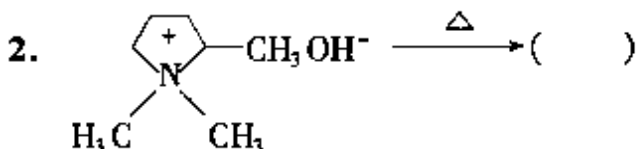
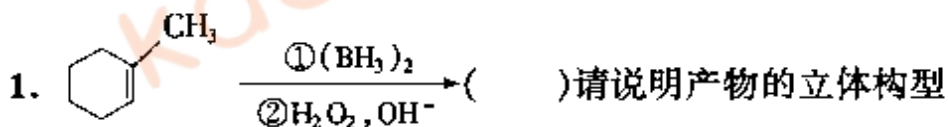


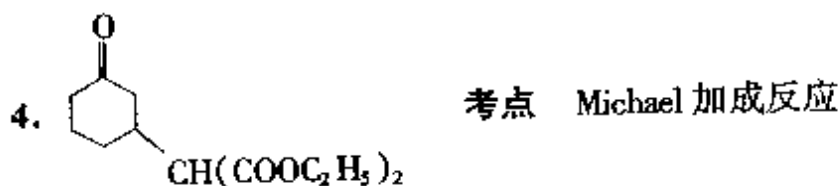
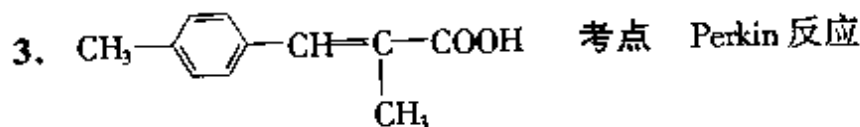
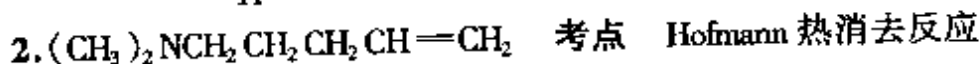
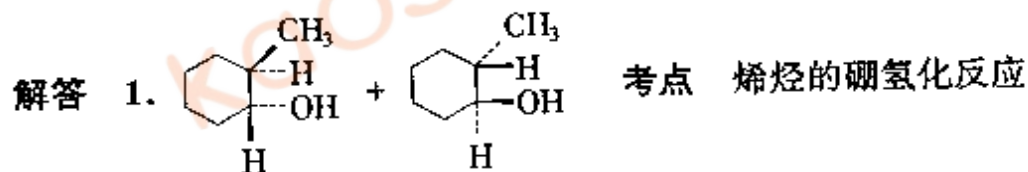
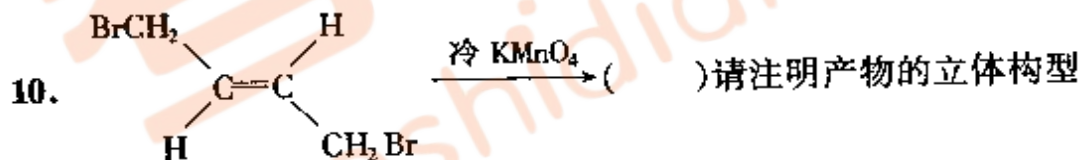
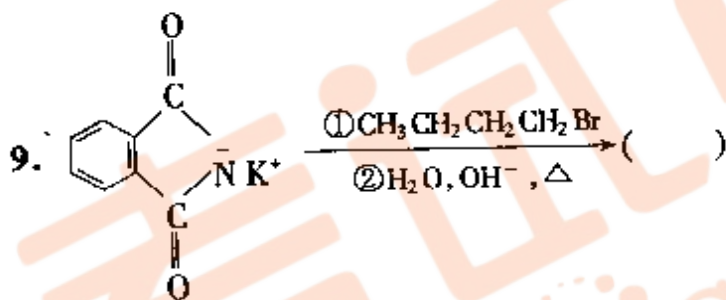
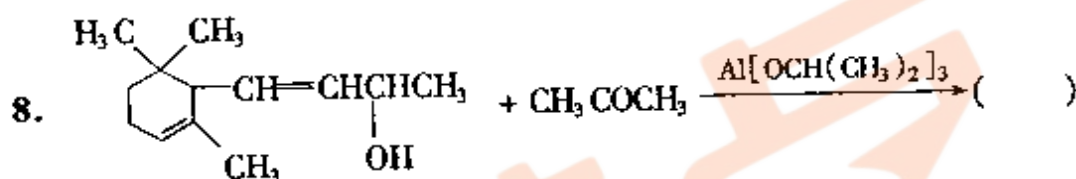
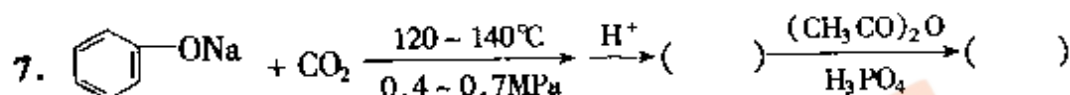
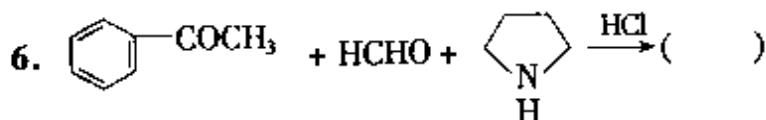
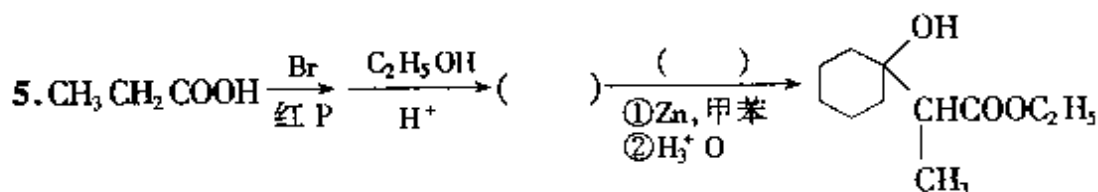
解答 1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ 考点 烯烃的羟汞化反应

●有机化学学习指导及考研试题精解

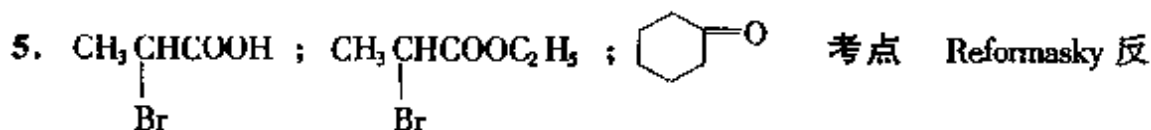


【3】(天津大学:1~6,1999年;7~11,2000年)完成下列反应式

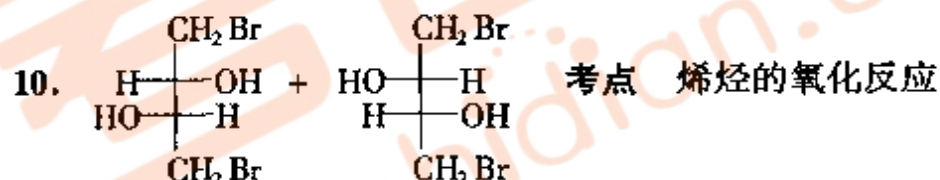
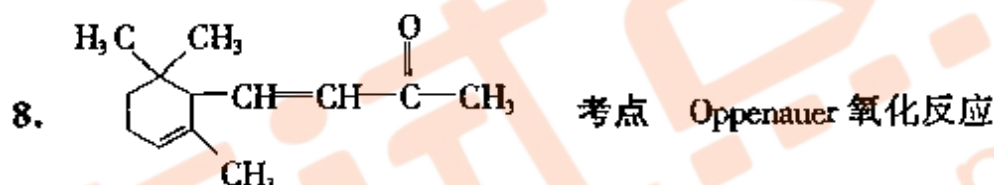
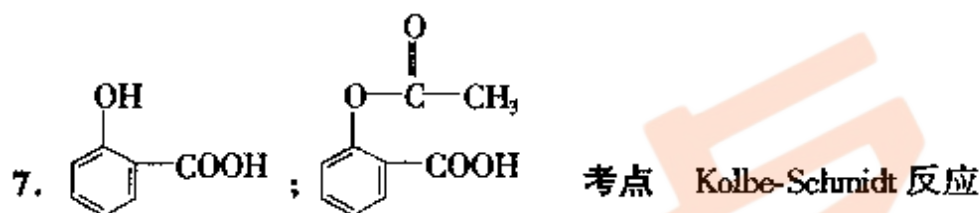
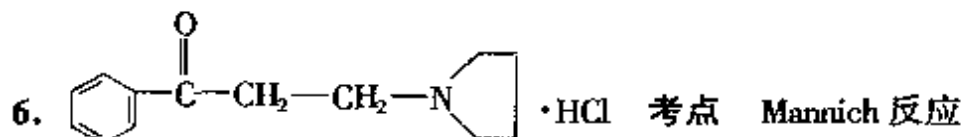




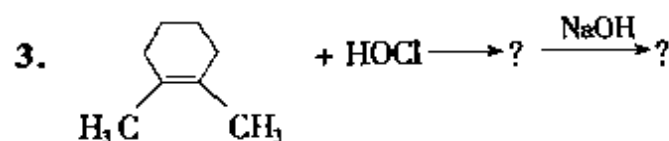
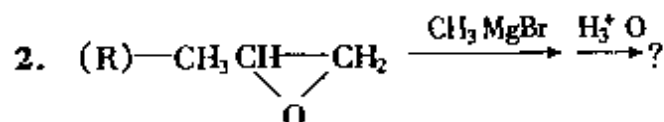
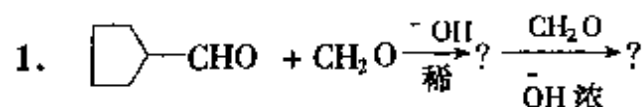
●有机化学学习指导及考研试题精解

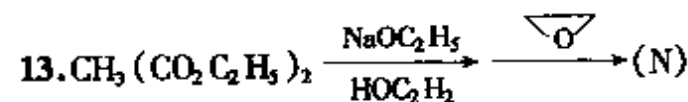
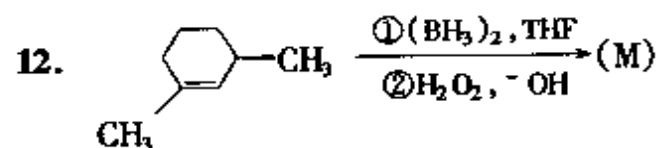
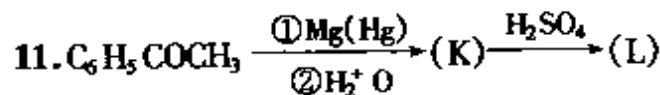
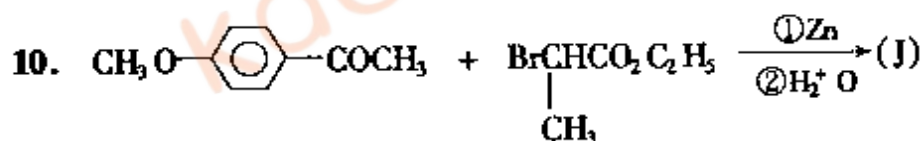
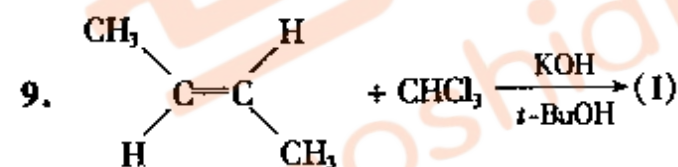
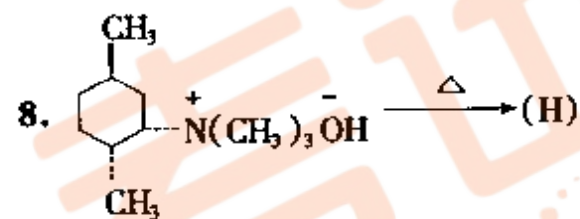
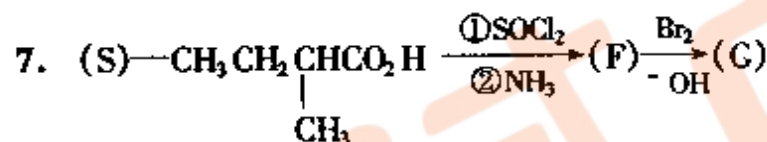
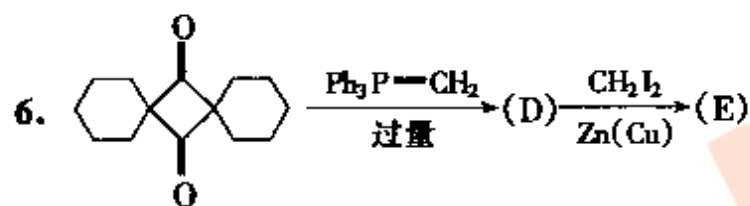
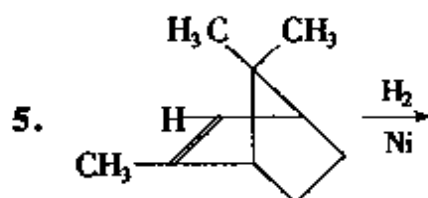
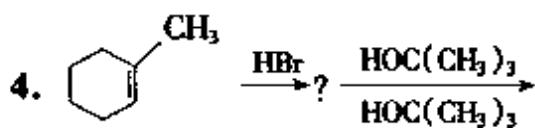


应

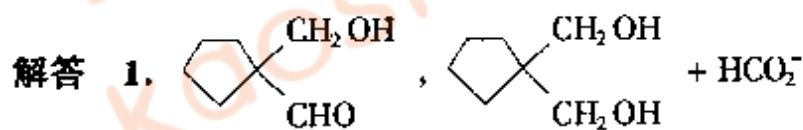
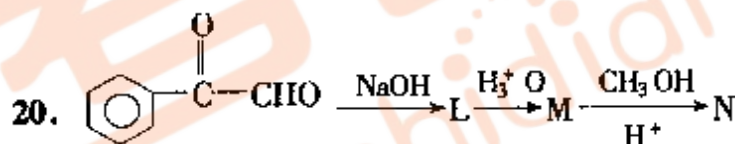
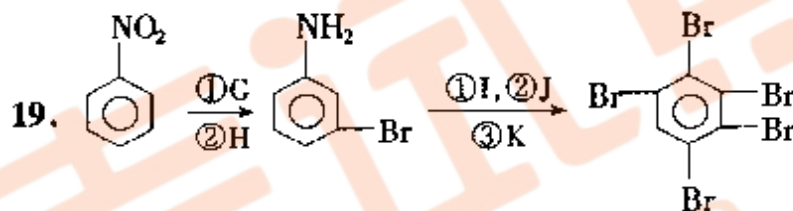
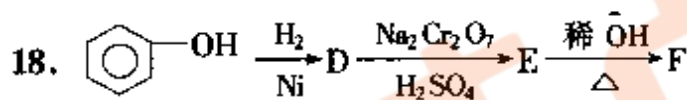
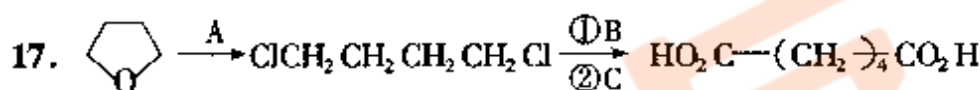
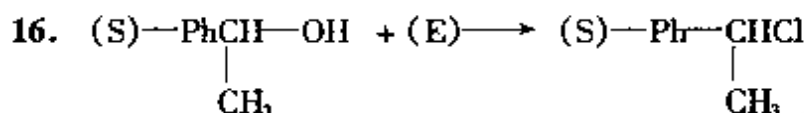
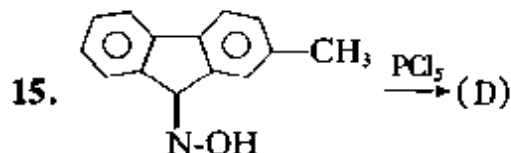
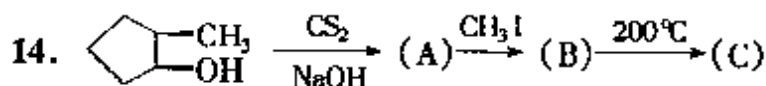


【4】(清华大学:1~3,1997年;4~13,1998年;14~16,2000年;北京化工大学:17~20,1998年)完成下列各反应式,写出主要产物(注意其立体化学)



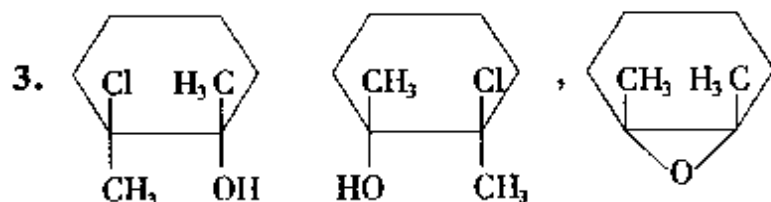


● 有机化学学习指导及考研试题精解

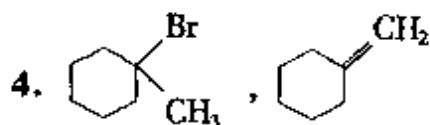


考点 (1)羟醛缩合, (2)歧化反应。

2. $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ (R) 考点 (1)取代环氧乙烷的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 开环, (2)立体化学。

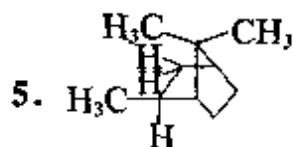


考点 (1)亲电加成机理, (2) α -氯代醇的反式脱 HCl 。

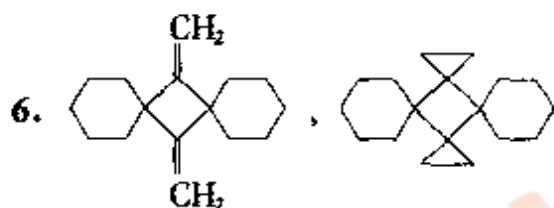


考点 (1)亲电加成,(2)卤烷 β -消除中,

(3)碱的体积对产物选择性影响。

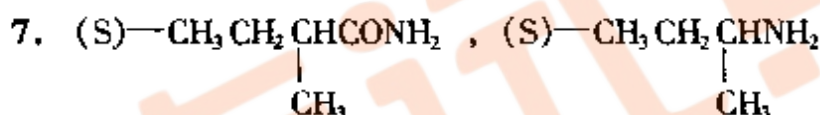


考点 烯烃的顺式催化加氢。

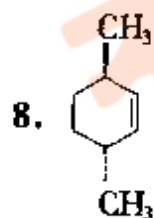


考点 (1)Wittig 反应,(2)卡宾

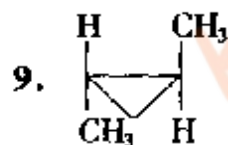
反应。



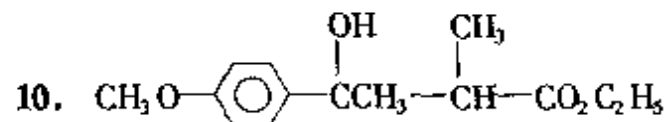
考点 (1)酰卤的生成及其 NH_3 解,(2)酰胺降级,(3)立体化学。



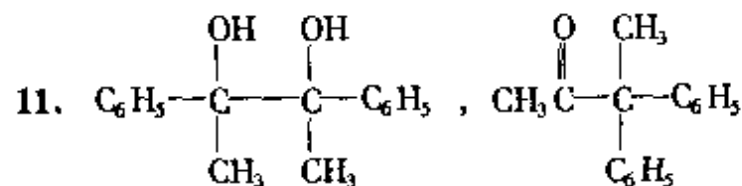
考点 季铵碱的热消除反应。



考点 二氯卡宾对烯烃的顺式加成



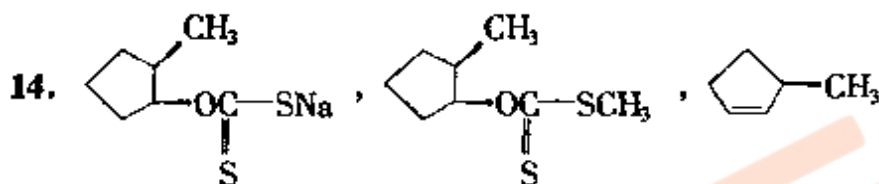
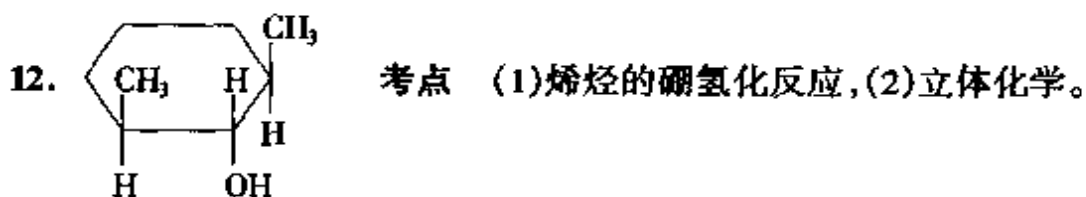
考点 雷佛马斯基反应



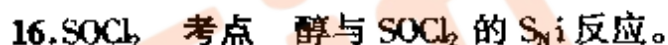
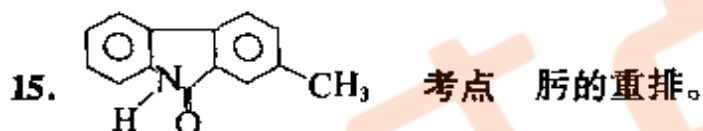
考点 (1)酮的还原偶

联,(2)频哪醇的重排。

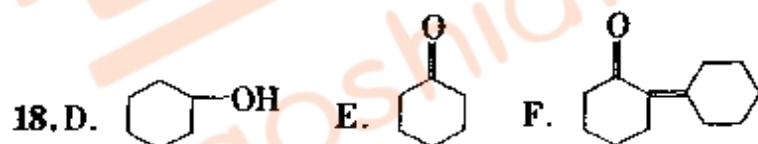
●有机化学学习指导及考研试题精解



考点 黄原酸酯的生成及其顺式热消除。



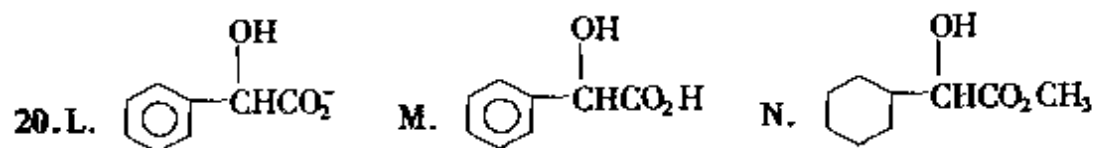
考点 (1)环醚的开环反应(醚键断裂),(2)卤烷的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应,(3)腈的水解反应。



考点 (1)酚的加氢还原,(2)仲醇的氧化,(3)酮的缩合反应。

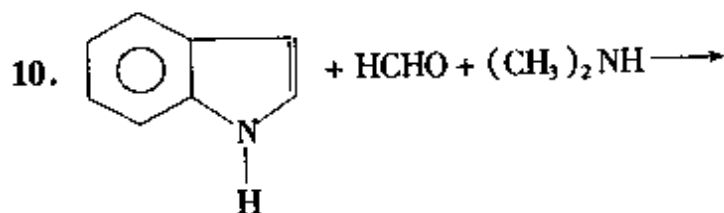
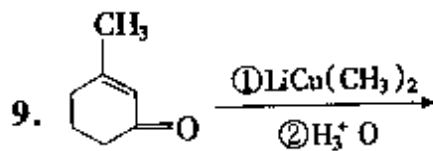
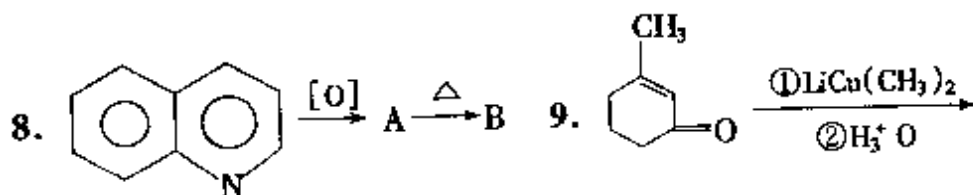
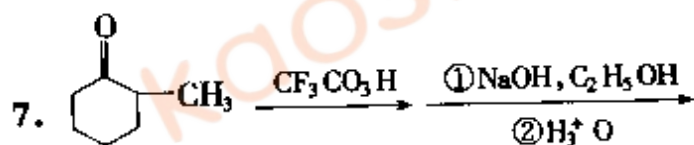
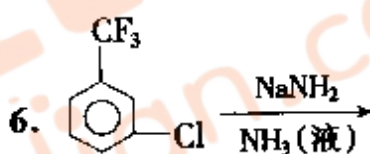
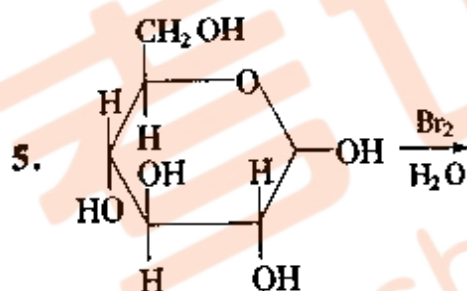
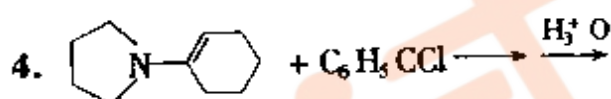
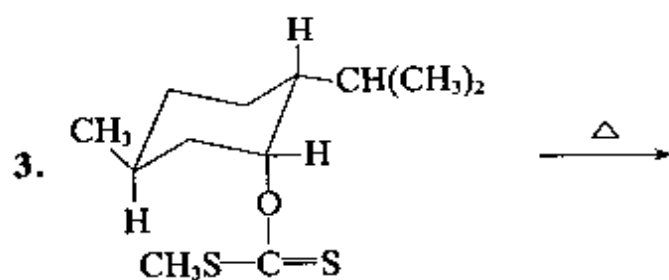
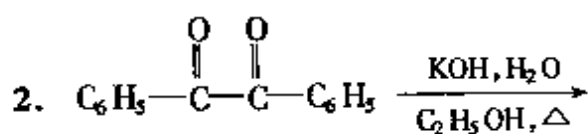
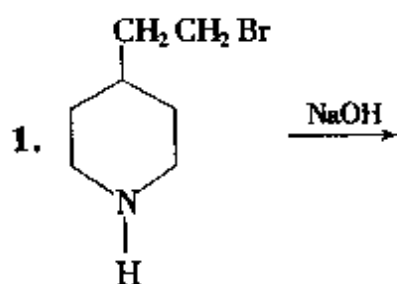


考点 (1)芳环上亲电取代的定位规律,(2)硝基还原,(3)芳胺的溴化及重氮盐化和后者的放氮反应。

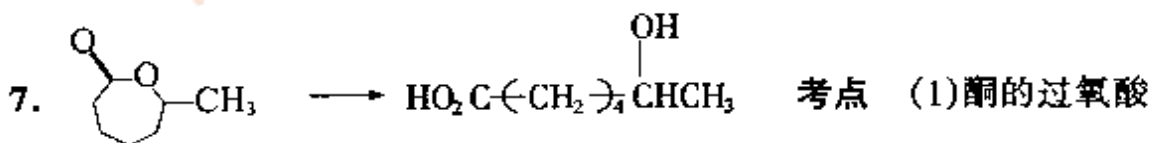
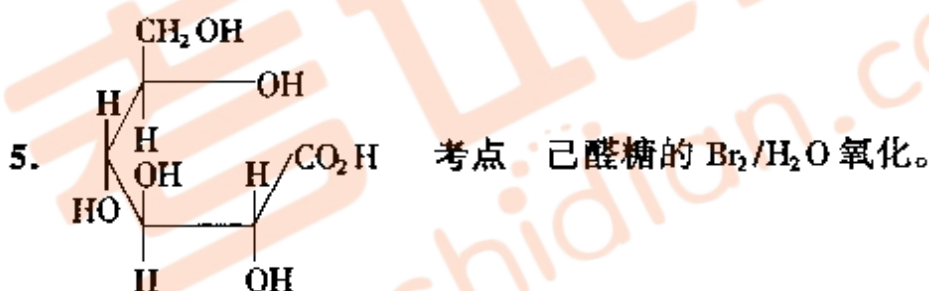
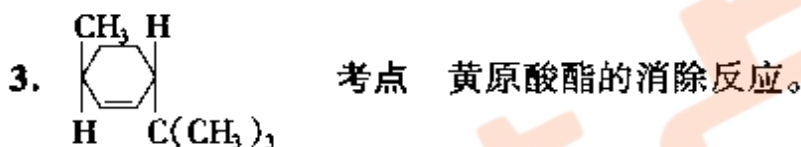
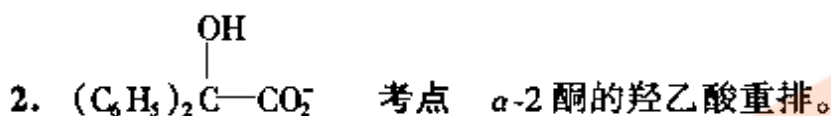
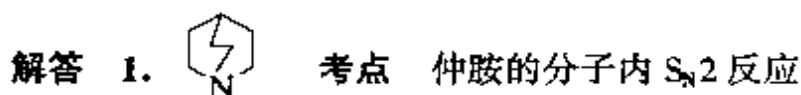
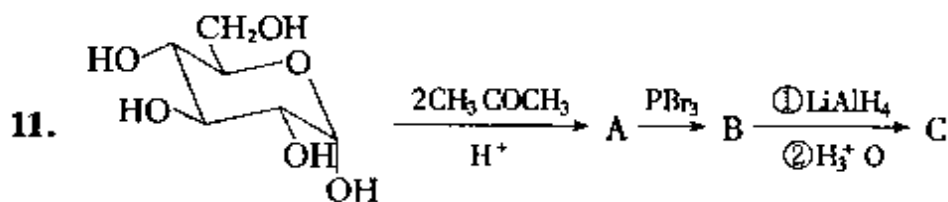


考点 (1) α -羟基醛的歧化反应,(2) α -羟基酸的酯化。

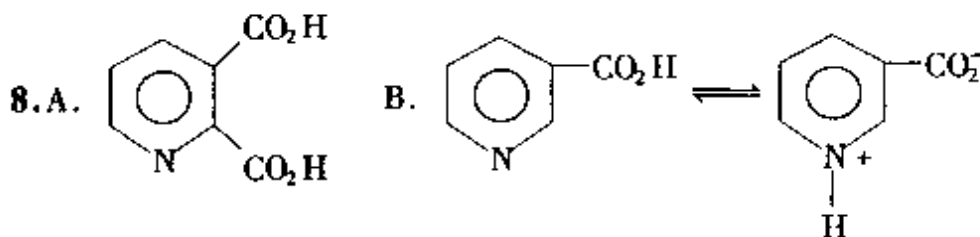
[5] (同济大学:1~8,1999年;9~11,1998年)完成下列反应式



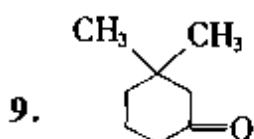
●有机化学习指导及考研试题精解



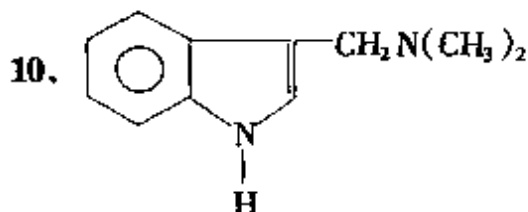
氧化, (2) 环内酯的水解。



考点 (1) 喹啉环选择性氧化, (2) 脱羧反应。

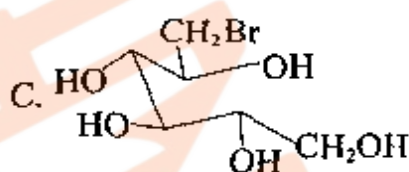
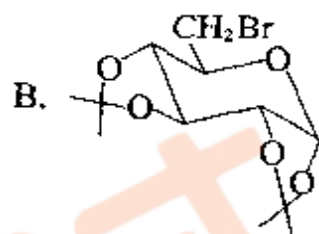
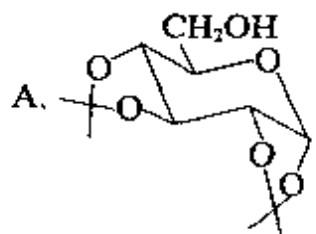


考点 α, β -不饱和酮的共轭加成。



考点 吲哚的曼尼赫反应。

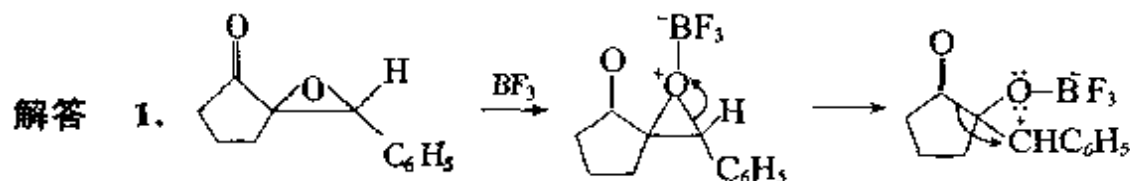
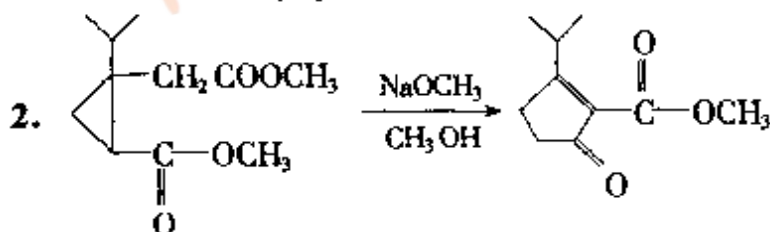
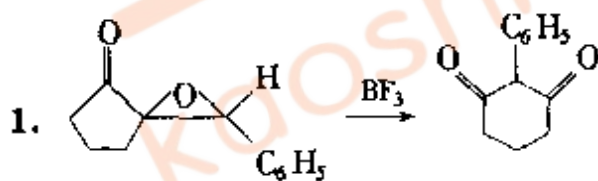
11.



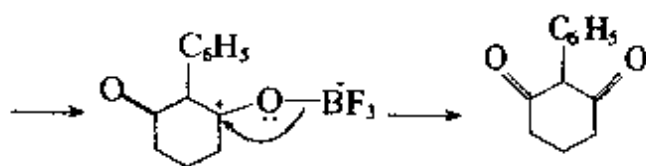
考点 (1) 己醛糖环式结构与 CH_3COCH_3 的缩合, (2) 伯醇与 PBr_3 的反应, (3) 羰基的还原。

● 反应机理题 ●

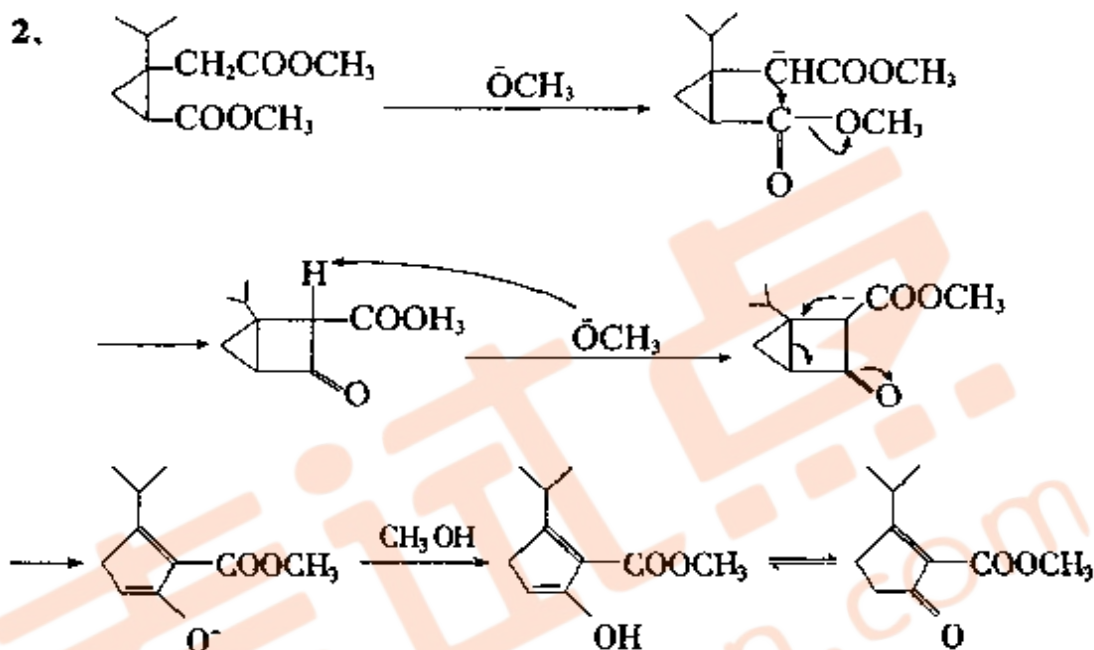
【1】(中国科学院大连化学物理研究所-中国科学技术大学, 1997 年) 试为下列各反应提出合理的反应机理



● 有机化学学习指导及考研试题精解

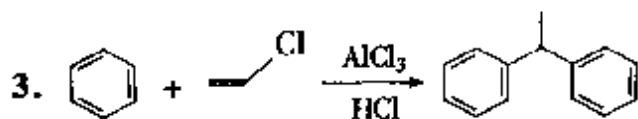
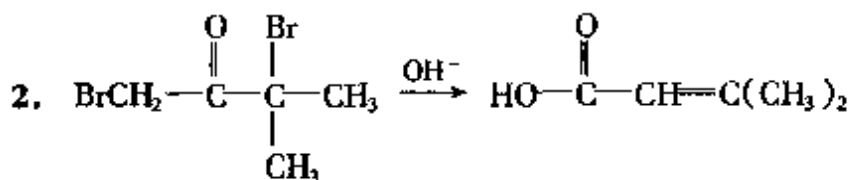
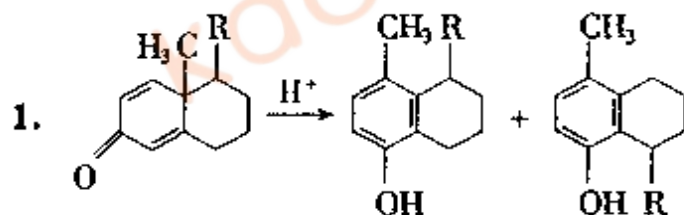


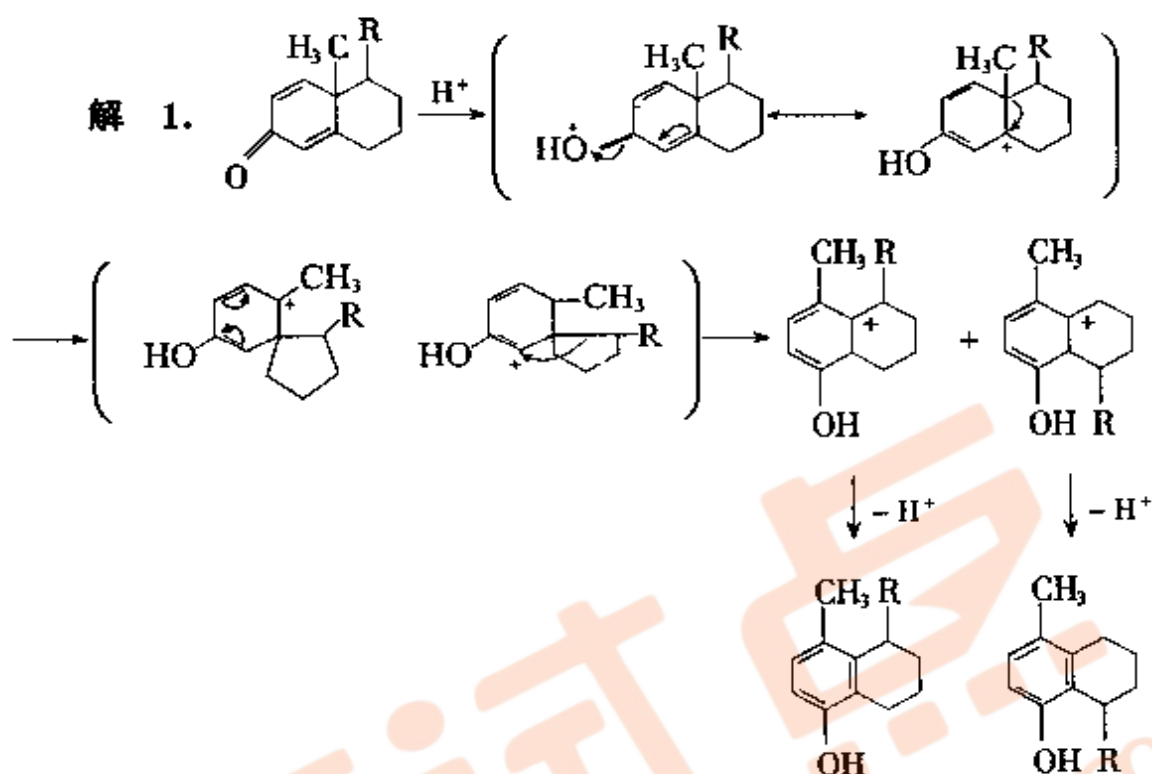
考点 (1) 醚的弱碱性, (2) 碳正离子的重排。



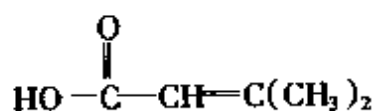
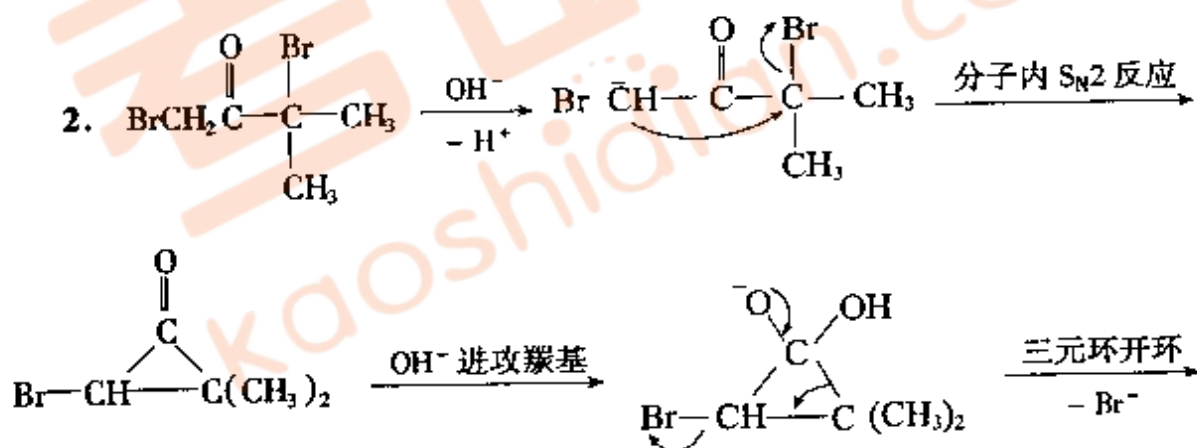
考点 (1) 酯的 α -氢的性质, (2) 酯的亲核加成-消去反应机理, (3) 酮式-烯醇式互变异构。

【2】(中国科学院大连化学物理研究所-中国科学技术大学, 1998 年) 试为下列反应提出其合理的反应历程

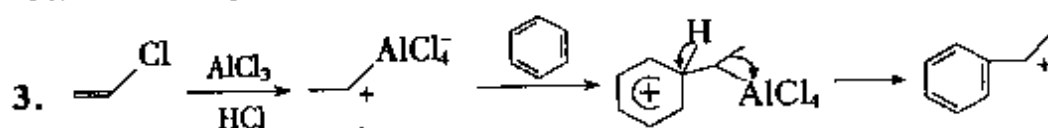




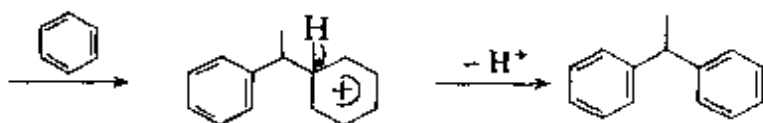
考点 (1)共振论,(2)碳正离子的重排,(3)芳香性。



考点 Favorsky 重排反应机理。

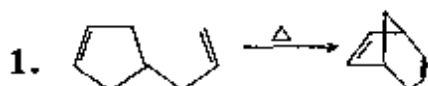


●有机化学学习指导及考研试题精解



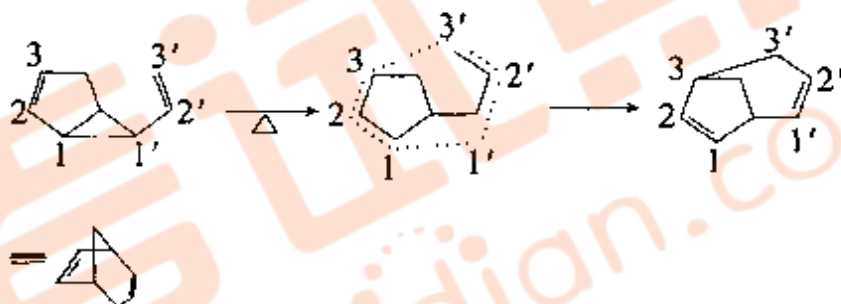
考点 (1)烯烃的亲电加成反应机理;(2)苯的亲电取代反应机理。

【3】(中国科学院大连化学物理研究所-中国科学技术大学,1999年)为下列试验事实提出合理分步的反应机理



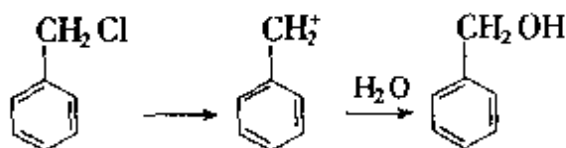
2. 苄基氯,3-甲氧基苄基氯和4-甲氧基苄基氯在含水的丙酮中的水解反应相对速率是 $1:0.67:10^4$ 。

解答 1. 该反应是[3,3']迁移的周环反应。



考点 [3,3']迁移的周环反应机理。

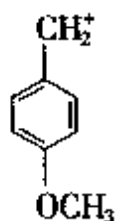
3. 苄位的氯极易离去,水又是弱亲核试剂,故水解反应属于 S_N1 机理的亲核取代反应:



当3-位上有一 OCH_3 时,对1-位主要起 -I 效应,使苄位氯难离去,中间体

碳正离子 不如 稳定,不易形成。而4-位上的一 OCH_3 对

1-位不仅起 -I 效应,更重要的是 +C 效应即 $+C \gg -I$, 苄位氯容易离去。

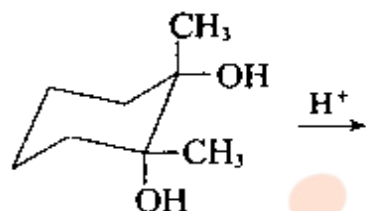


稳定性高,容易形成,故反应速率大大加快。

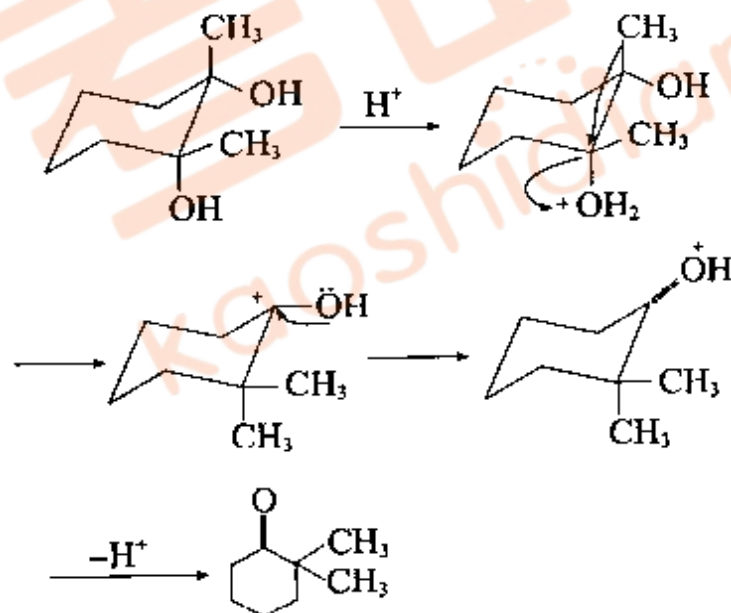
考点 (1) S_N1 机理;(2)碳正离子稳定性;(3)共轭效应、诱导效应。

【4】(中国科学院大连化学物理研究所·中国科学技术大学,1:1999 年;
2:2000 年)

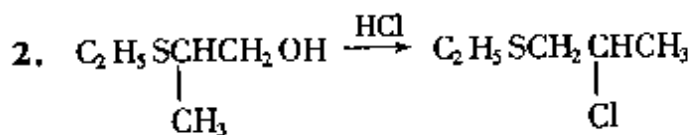
1. 预料下列反应的主要产物,并提出合理分步的反应机理:



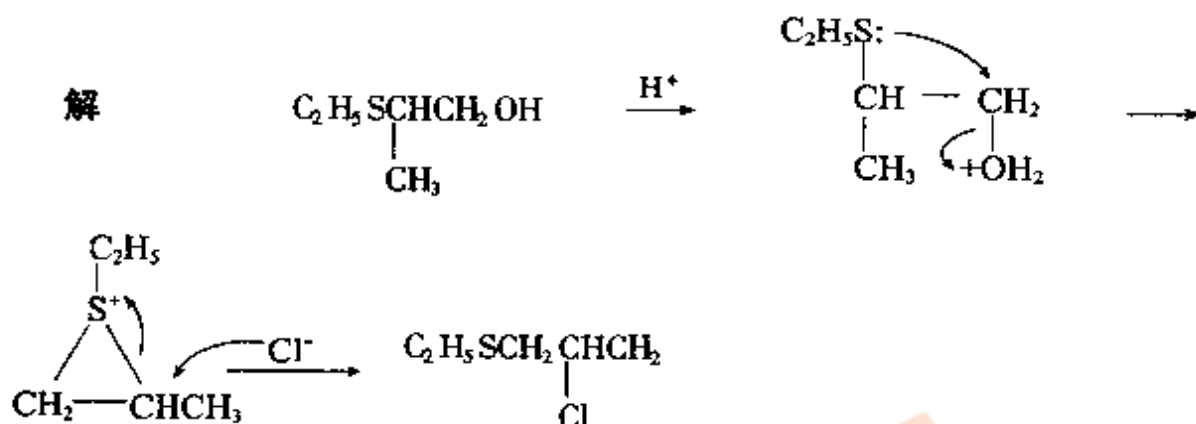
解答 该反应是叶呐醇重排反应:



考点 (1)叶呐醇重排反应;(2)叶呐醇重排反应机理及立体化学。

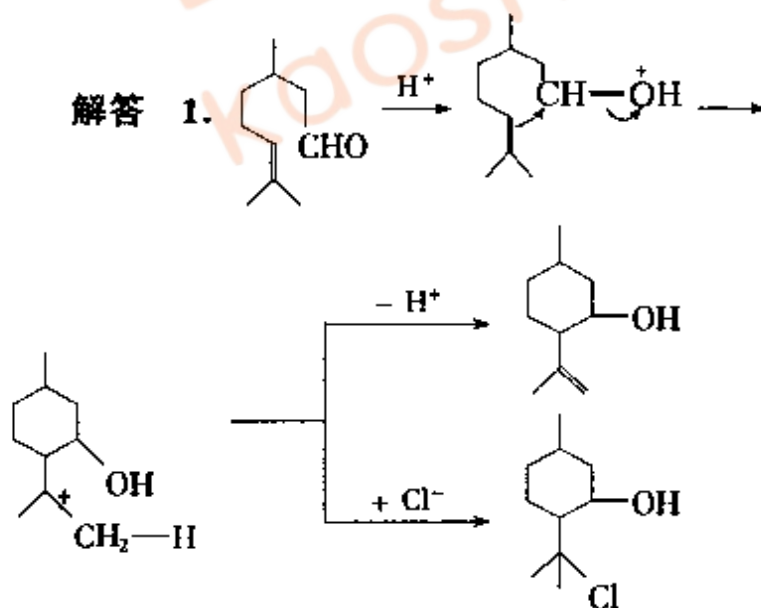
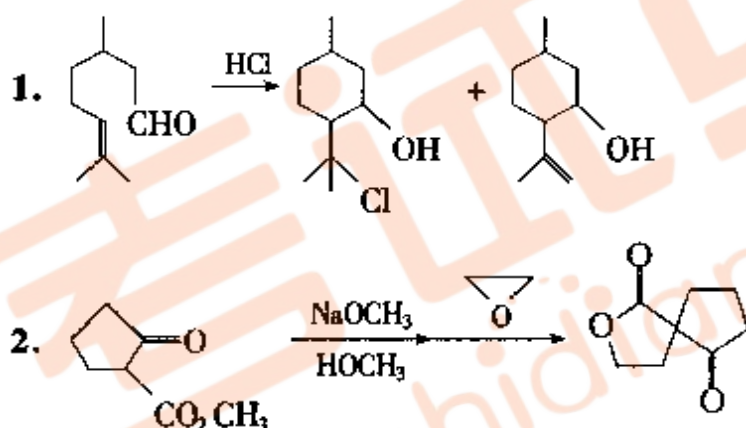


●有机化学学习指导及考研试题精解

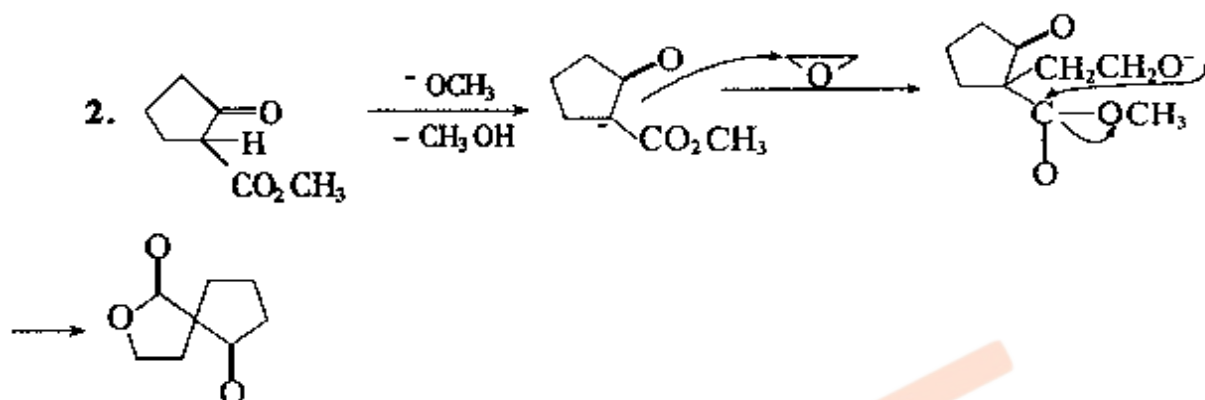


考点 (1)醇羟基卤代反应机理;(2)邻基参与作用。

【5】(南开大学,1999年)写出下列反应历程(用弯箭头表示电子转移方向)

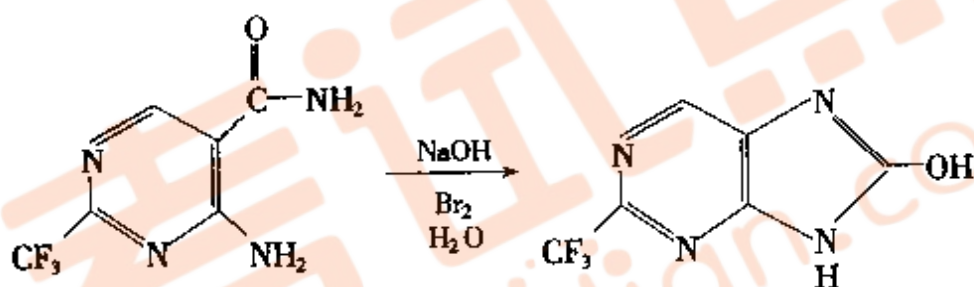


考点 (1)碳正离子的性质;(2)双键的性质。

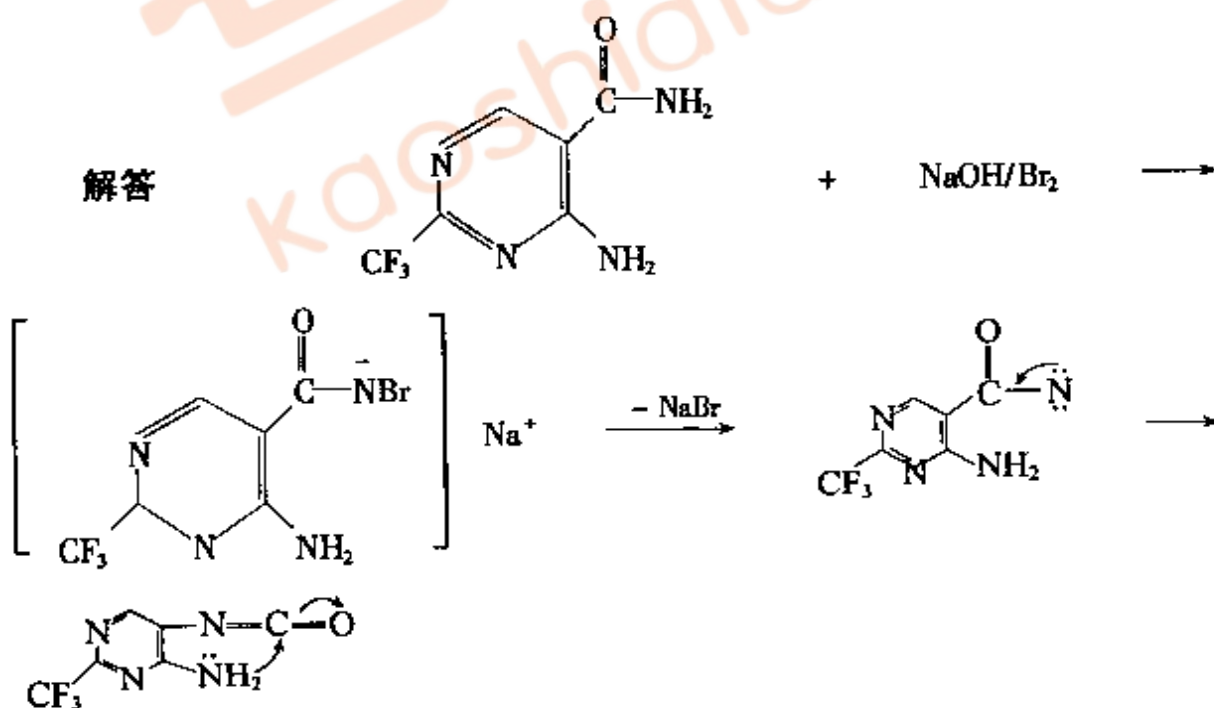


考点 (1) β -酮酸酯中活泼亚甲基的酸性;(2)环氧乙烷的性质;(3)酯的分子内醇解反应机理(亲核加成-消去机理)。

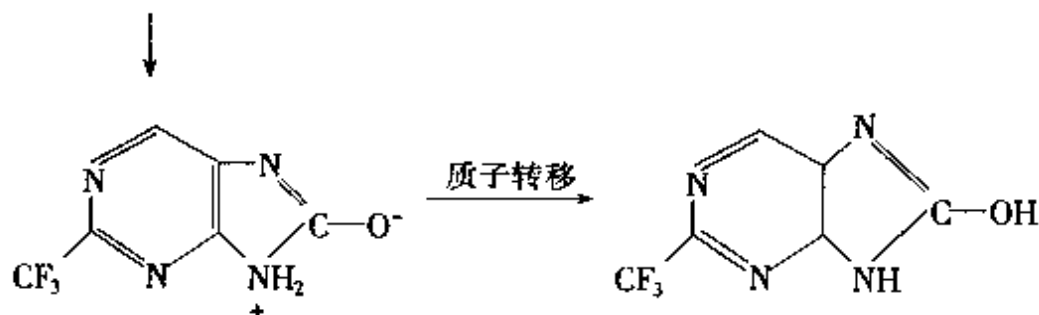
【6】(复旦大学,1997年)试写出下面反应的机理



解答

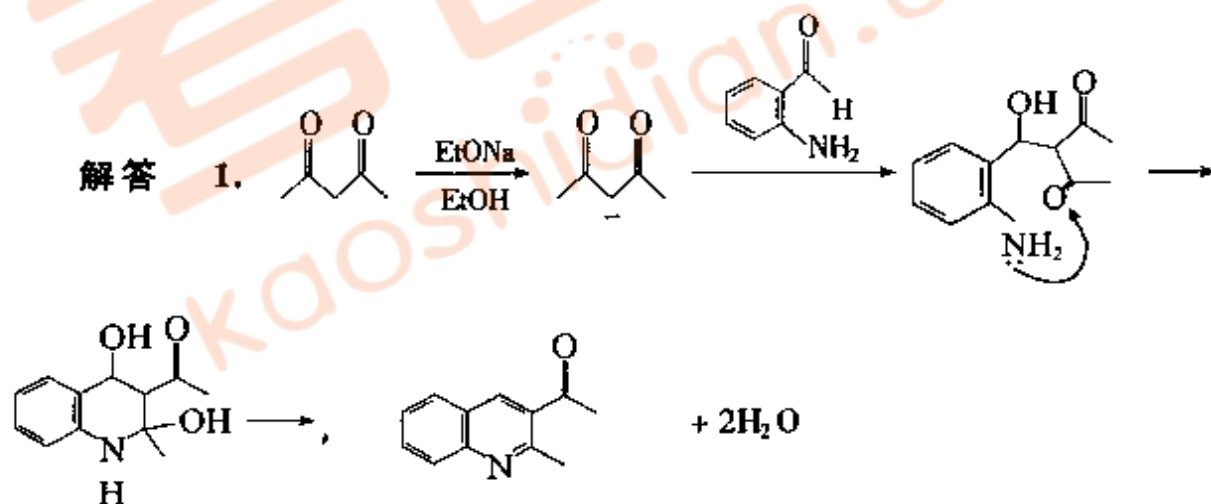
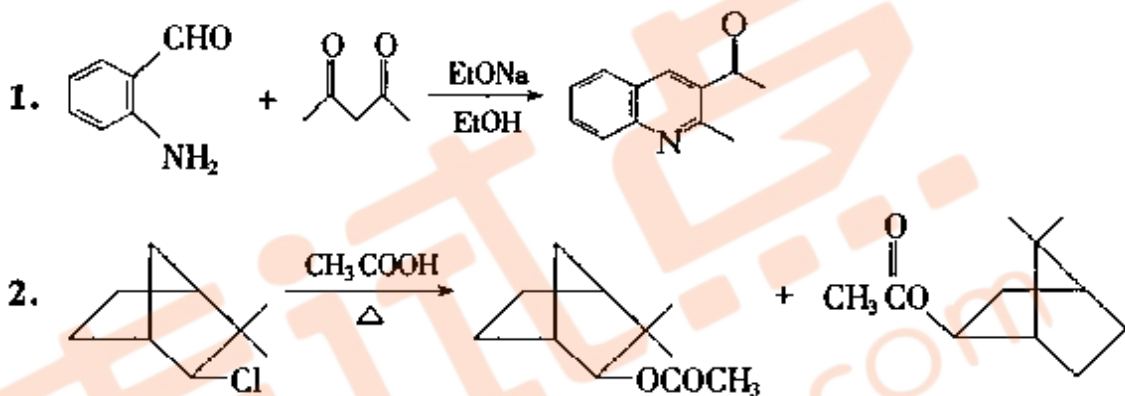


●有机化学学习指导及考研试题精解

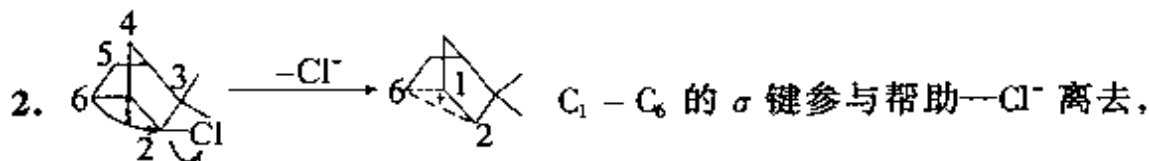


考点 (1) Hofmann 降级反应机理; (2) 异氰酸酯的性质。

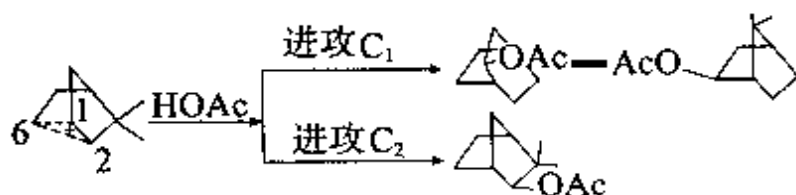
[7] (复旦大学, 1998 年) 试写出下列反应机理



考点 (1) 活泼亚甲基的性质; (2) 羰基的亲核加成反应机理。

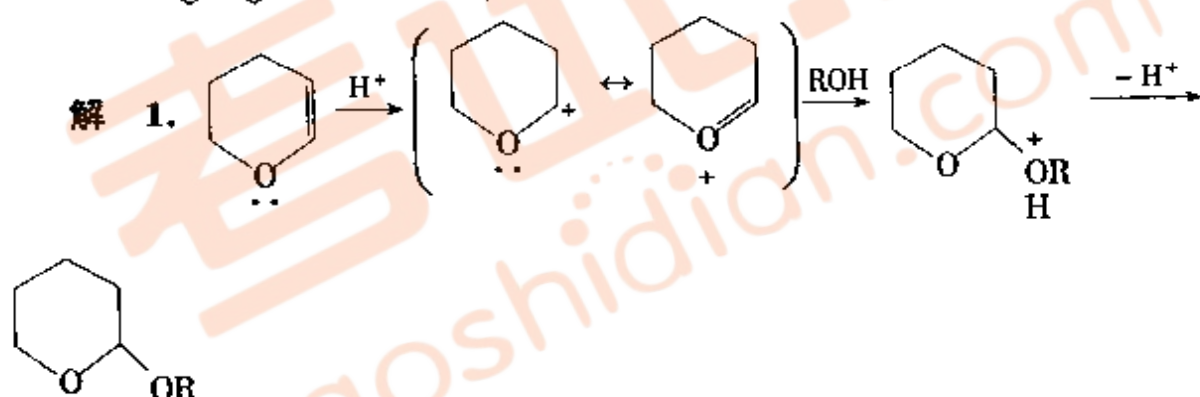
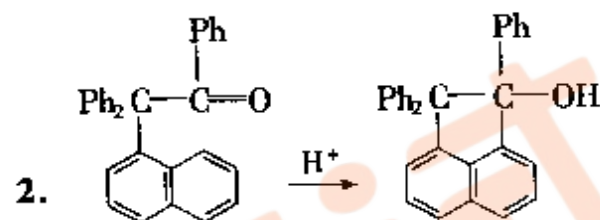
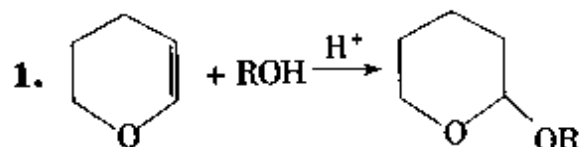


形成非经典碳正离子。

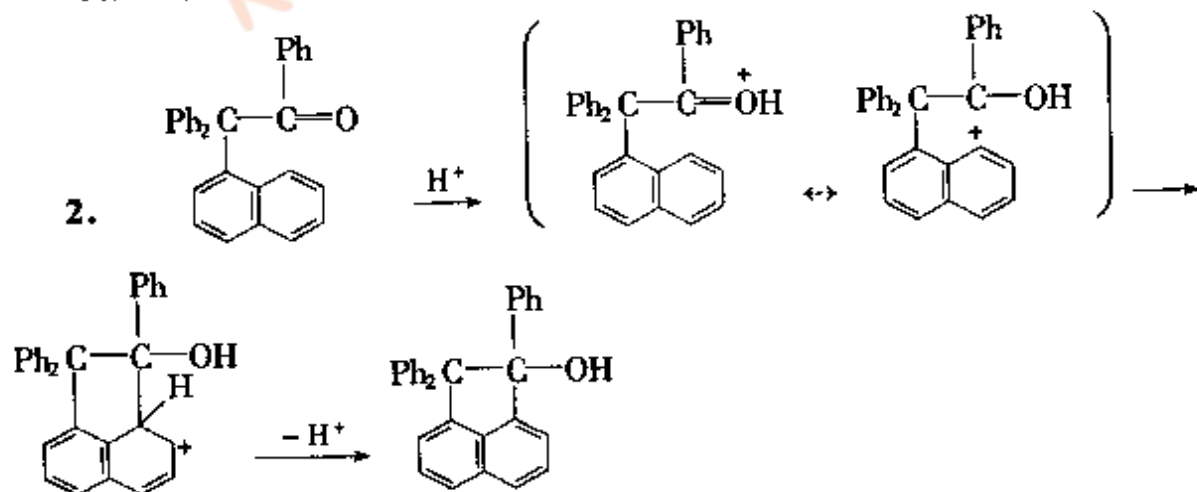


考点 σ 键的邻基参与作用。

【8】 (天津大学, 2000 年) 写出下列反应的历程



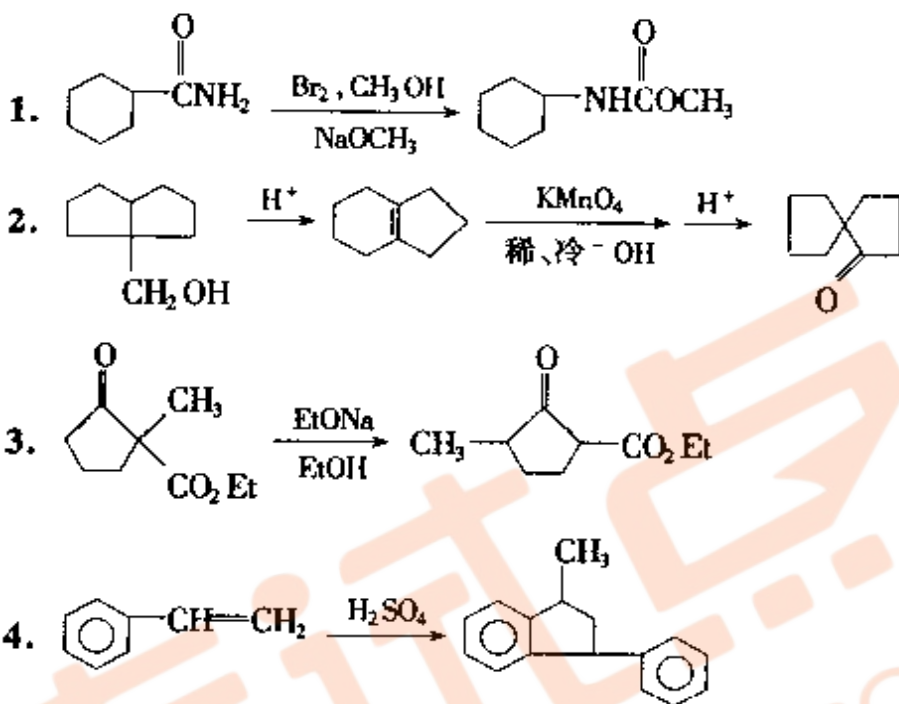
考点 (1) 烯烃的亲电加成反应机理; (2) 醇羟基的亲核性。




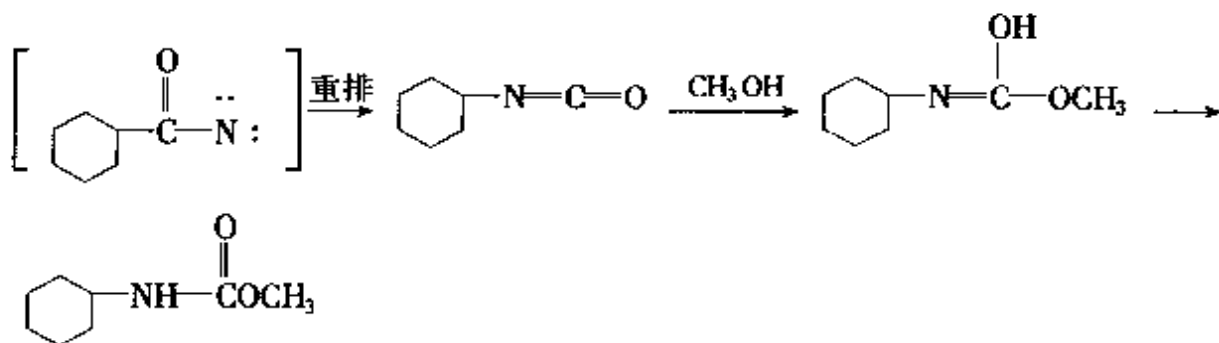
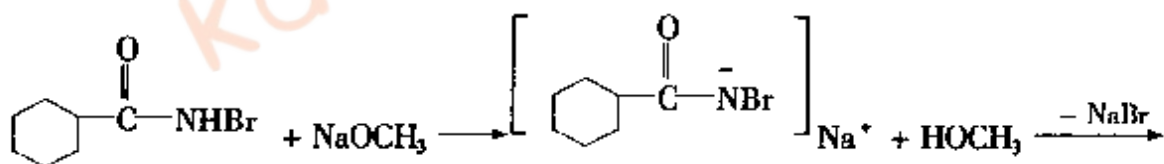
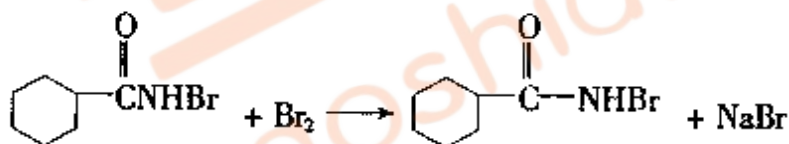
●有机化学学习指导及考研试题精解

考点 (1)共振论;(2)芳环亲电取代反应机理。

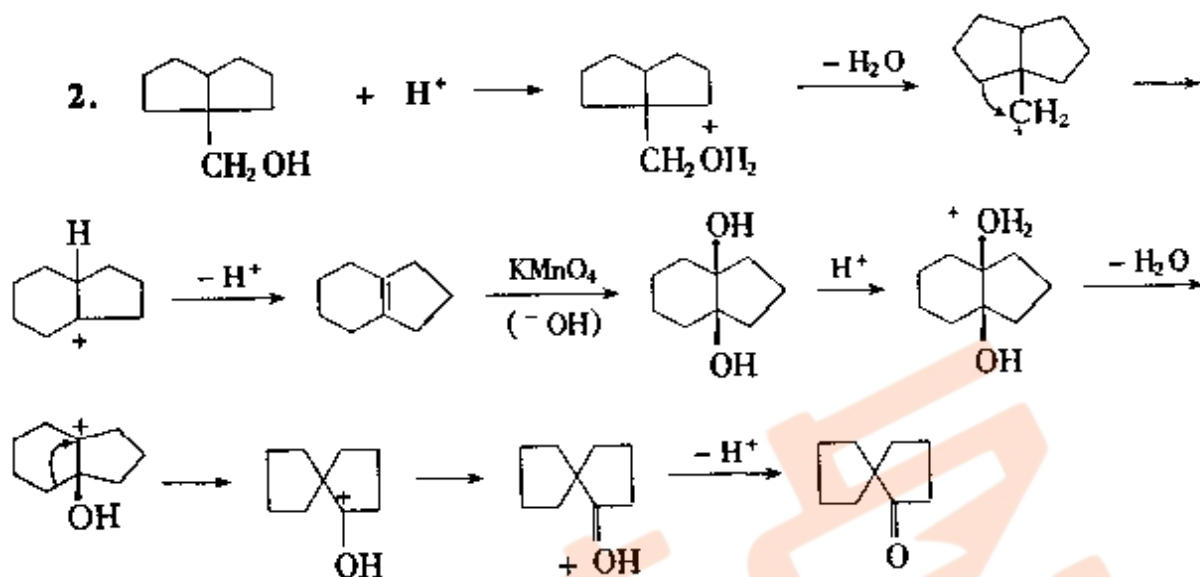
[9] (清华大学:1~3,1997年;4,1998年)写出下列反应的机理



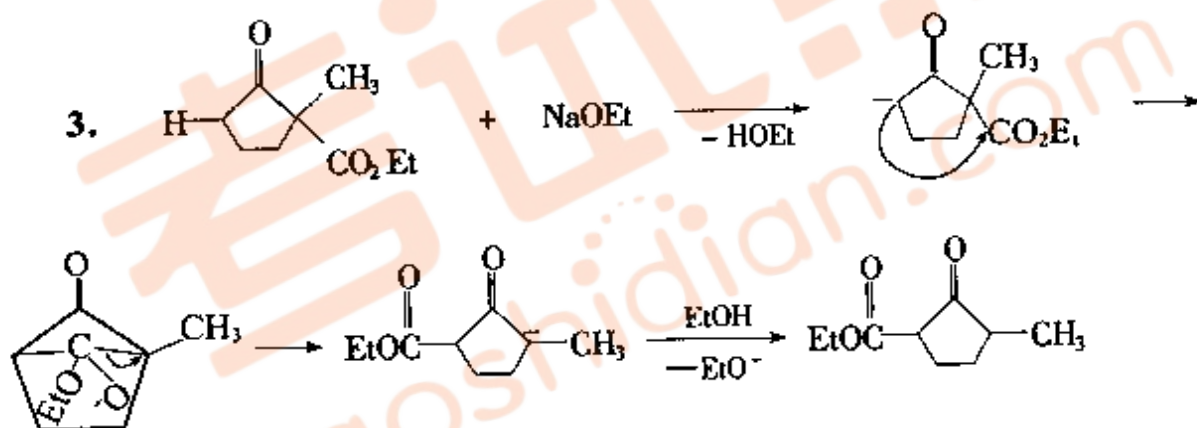
解答 1. 



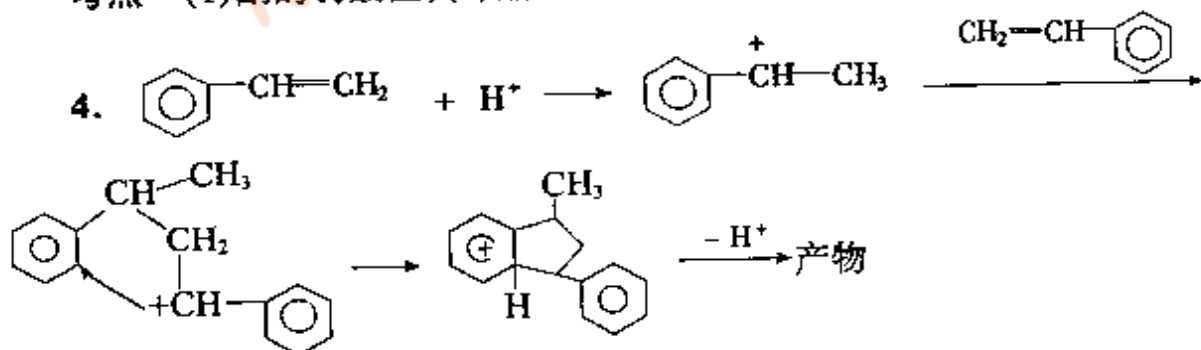
考点 酰胺的弱酸性、氮烯的生成、异腈酸酯的醇解。



考点 (1)醇的重排反应;(2)烯烃的氧化;(3)邻位二醇的重排。



考点 (1)酮的弱酸性;(2)酯的缩合反应(分子内)。

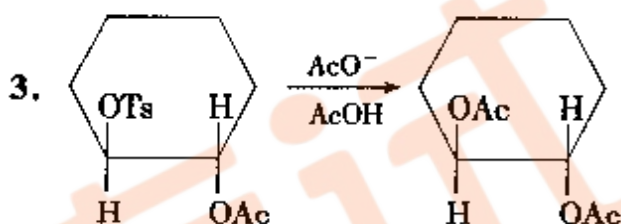
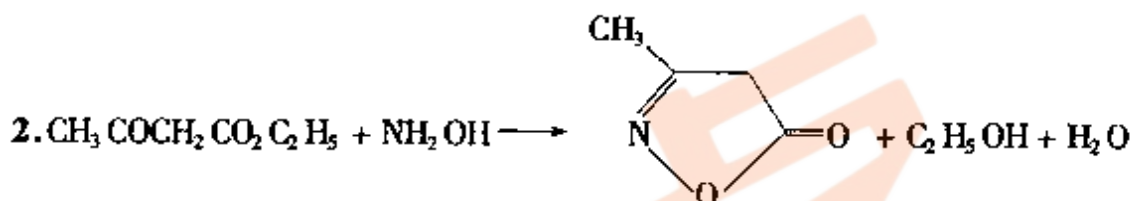
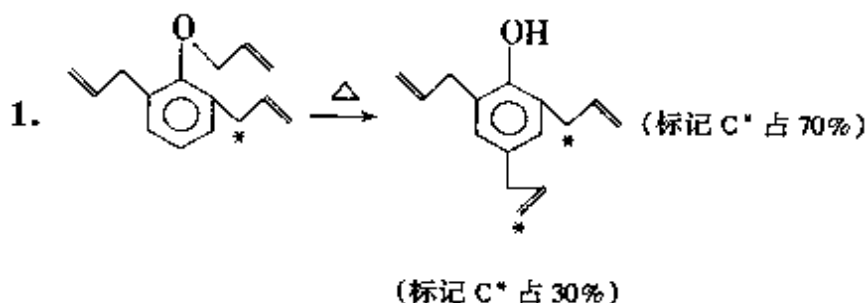


考点 (1)烯烃的亲电加成;(2)芳烃的亲电取代(烃基化)。

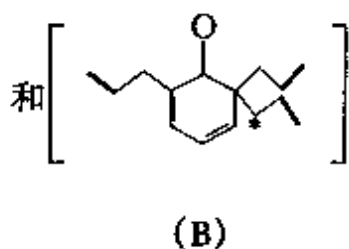
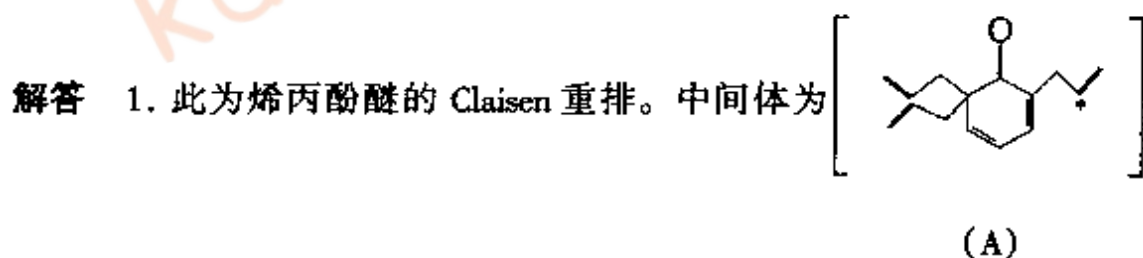
【10】 (清华大学:1,1998年;4,1997年;同济大学:2,3,1998年)解释下

●有机化学习指导及考研试题精解

列反应产物生成的原因

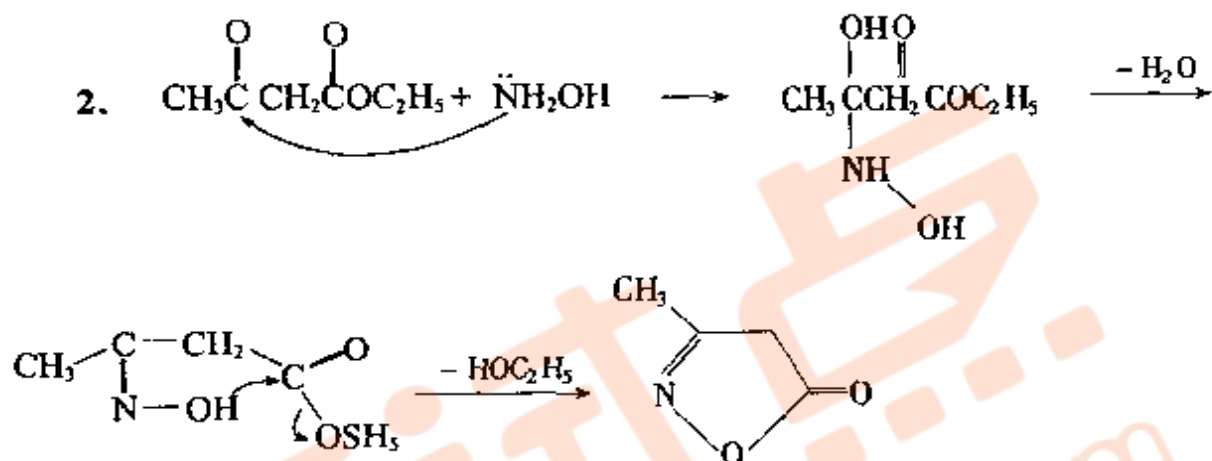


4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$ 在 H_2O^{18} 中酸性水解后得到的醇中无 O^{18} ; 若反应中途停止, 则发现未反应的酯中有 O^{18} 。 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ 在同样条件下水解得到的醇中有 O^{18} , 而且产物醇几乎完全外消旋化。

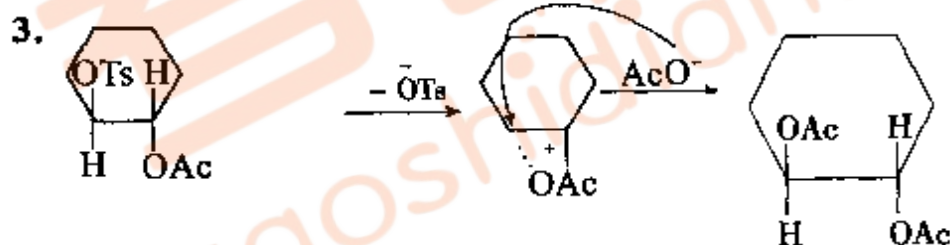


由(A)再重排烯丙基转位迁移后得到的产物中酚羟基对位的烯丙基中无 C^{14} , 由(B)再重排后得到的产物中, 酚羟基对位的烯丙基有无 C^{14} 取决于(B)中的哪一个烯丙基迁移到对位。但在产物总体中, 由于几率的原因和同位素效应, 则酚羟基对位的烯丙基 C^{14} 标记产物是少数, 占 30% 左右。

考点 (1) 芳基烯丙基醚的 Claisen 重排反应。(2) 同位素效应。

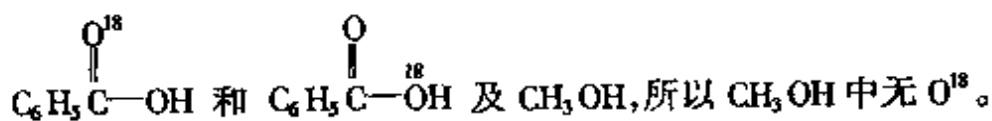
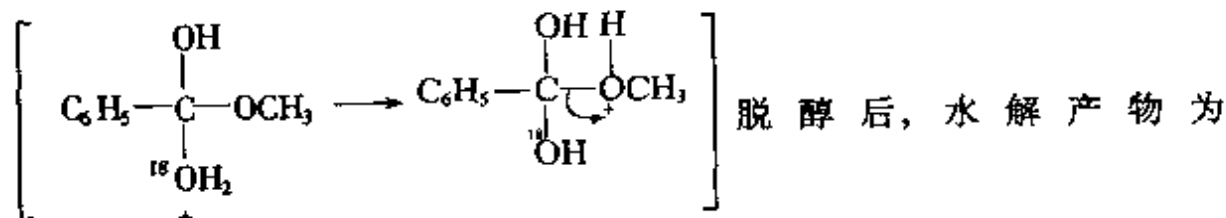


考点 (1) 乙酰乙酸乙酯的酮羰基性质, (2) 分子内羟基与酯的酯交换反应。



考点 (1) 对甲苯磺酸的离去活性, (2) 邻基参予的 S_N 反应。

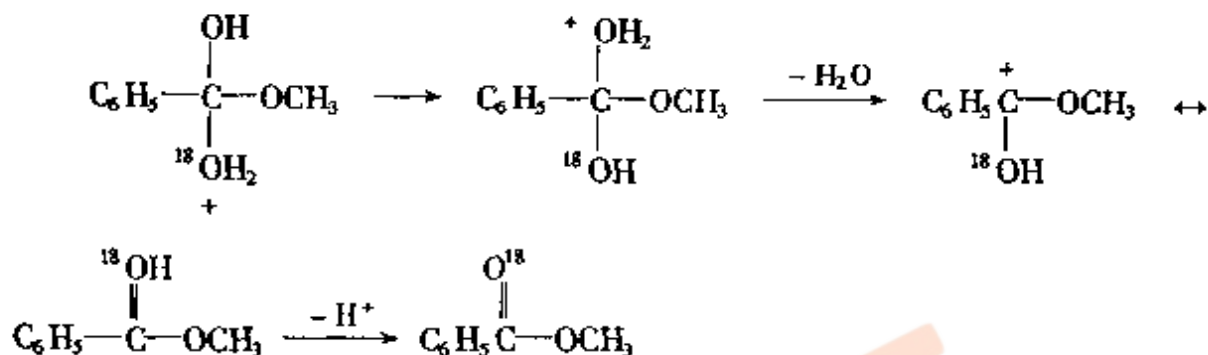
4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$ 的 $\text{H}_2\text{O}^{18}/\text{H}^+$ 水解是酰氧键断裂机理。中间体为



当中间体不脱除一分子甲醇, 而是脱除一分子水时, 因有下列的质子转

●有机化学学习指导及考研试题精解●

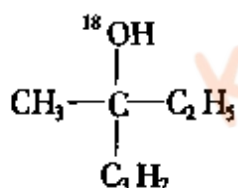
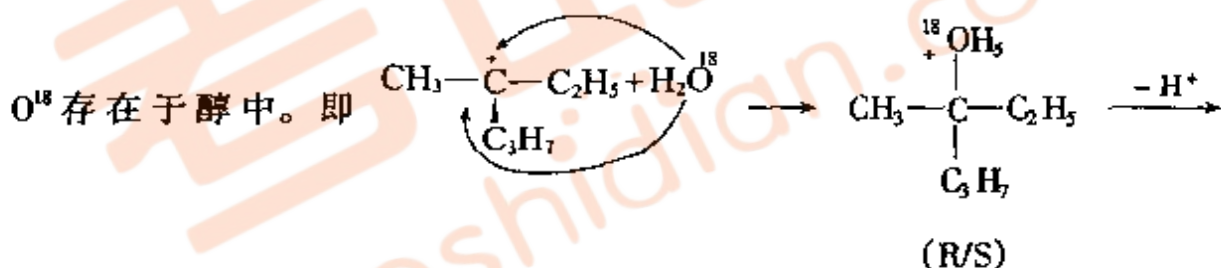
移,而生成含有 O^{18} 的酯:



所以在反应没有进行到底时,有 O^{18} 的酯存在于反应体系中。

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ 是一个叔醇酯,其水解是烷氧键断裂机理,生成的中间体

为 $\text{CH}_3-\text{C}^+-\text{C}_2\text{H}_5$, 是平面型。当 H_2O^{18} 与之结合时,产物是外消旋化的,有

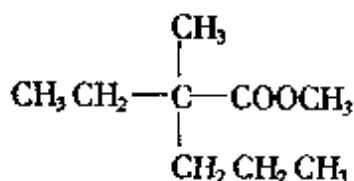


(R/S)

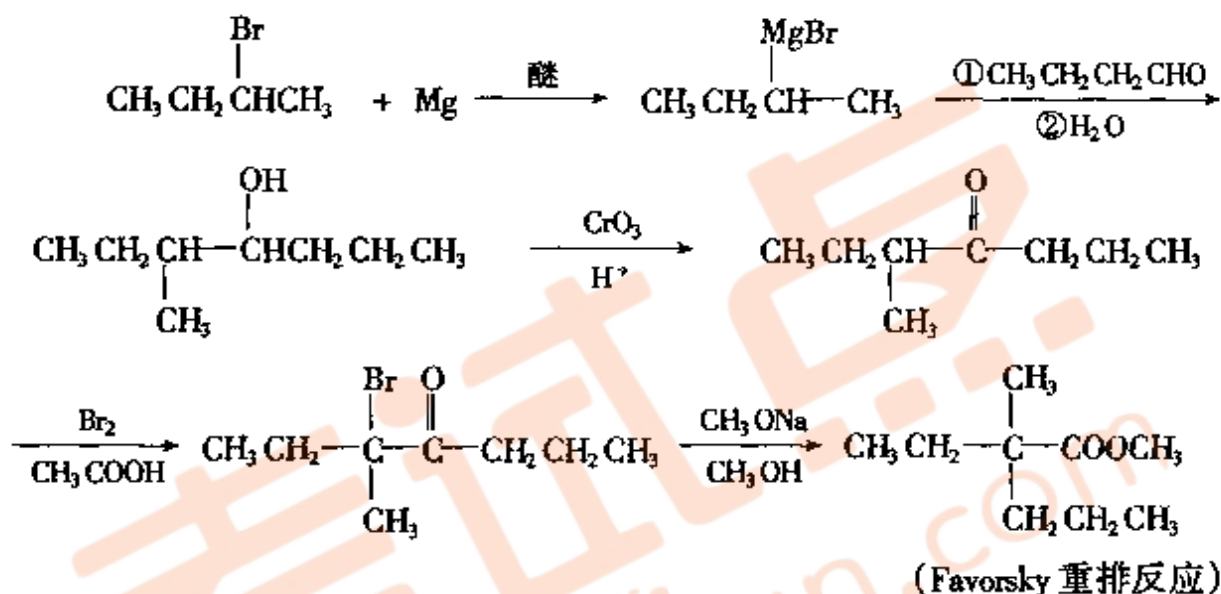
考点 (1)酯水解反应机理(酰氧键断裂,烷氧键断裂),(2) C^+ 的结构。

●合成题●

[1] (中科院大连化学物理研究所-中国科学技术大学,1997年) 以不超过 C_4 有机物及无机试剂合成

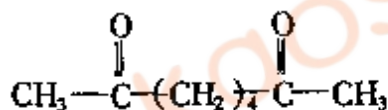


解答 目标分子是高度支链的羧酸酯,这类酯的合成可由 α -卤代酮经 Favorsky 重排反应制备。

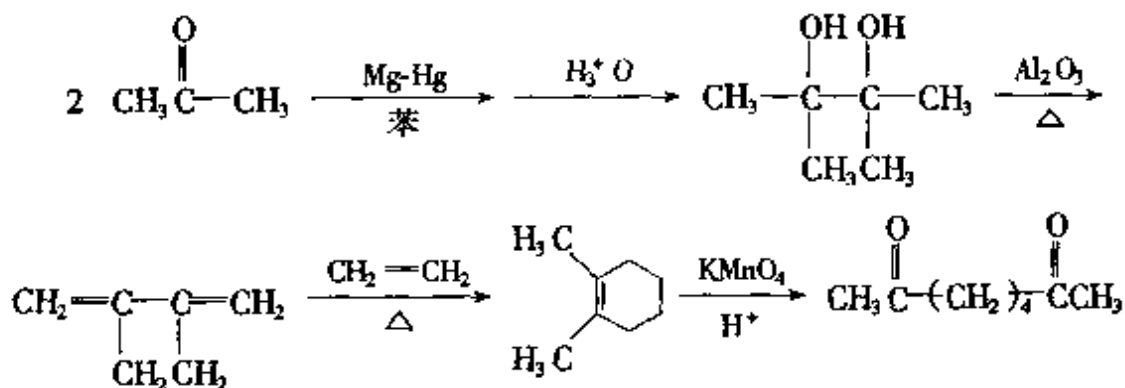


考点 (1)Favorsky 重排反应;(2)格林试剂与醛反应制备醇;(3)醇氧化反应。

【2】由丙酮、 C_9 以下有机原料及无机原料合成



解答 目标分子为 1,6-二羰基化合物,可通过取代环烯烃氧化制备。

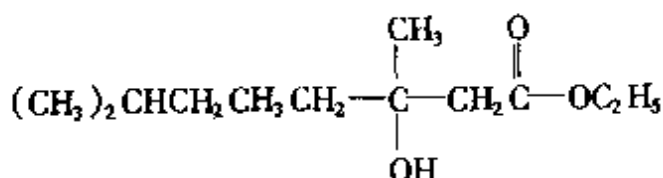


考点 (1)酮还原可生成 α -二醇的反应;(2) α -二醇的分子内脱水反应;

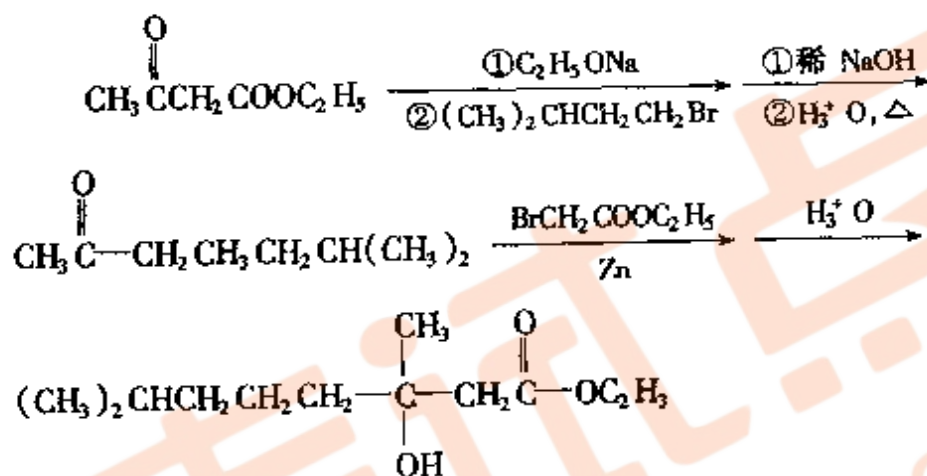
●有机化学学习指导及考研试题精解

(3) Diels-Alder 反应; (4) 烯烃的氧化反应。

【3】以乙酰乙酸乙酯, C_6 以下有机物及必要的无机试剂合成

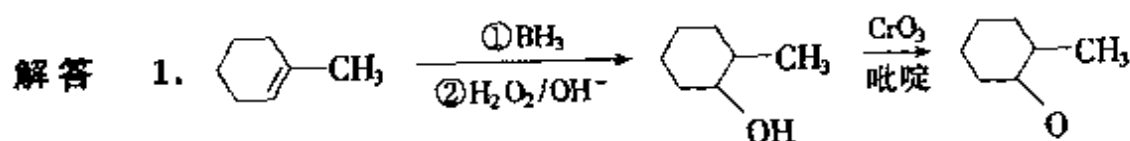
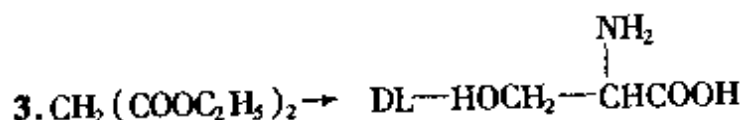
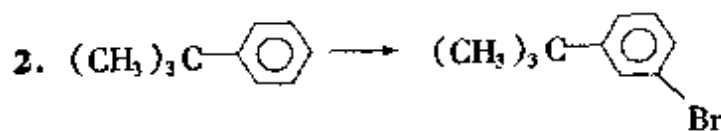
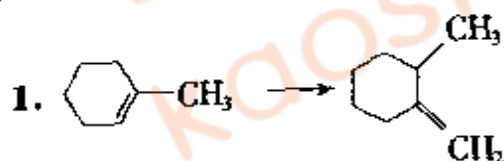


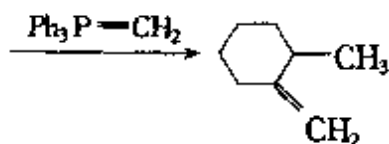
解答 目标分子为 β -羟基酸酯, 可通过 Reformatsky 反应合成。



考点 (1) Reformatsky 反应; (2) 乙酰乙酸乙酯的性质(酮式分解可合成酮)。

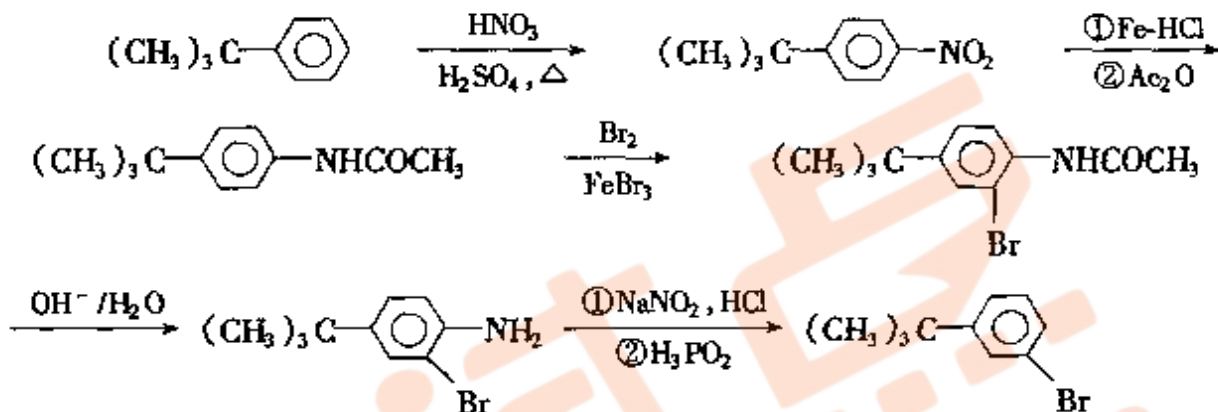
【4】(中科院大连化学物理研究所-中国科学技术大学、中科院大连化学物理研究所, 1999 年) 由指定的原料和必要的试剂合成下列化合物





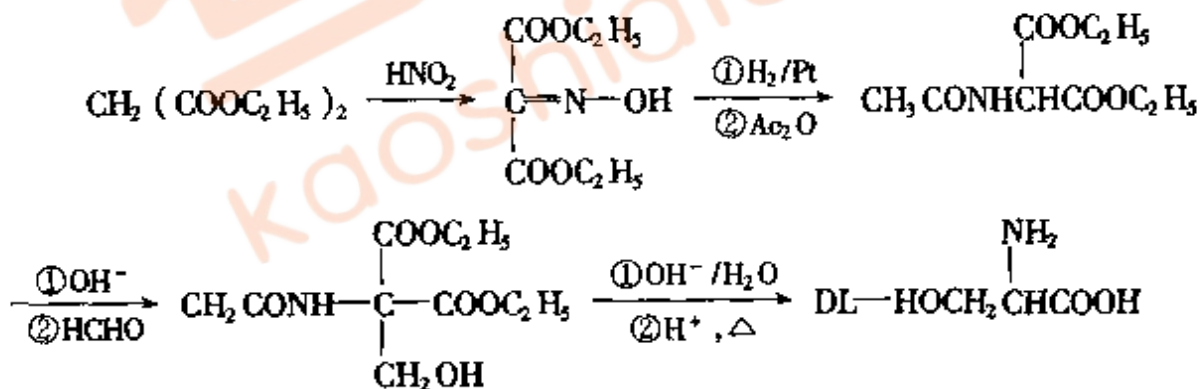
考点 (1) 烯烃的硼氢化反应; (2) 醇的氧化反应; (3) 磷叶立德反应。

2. 目标分子中的叔丁基和溴均为邻对位定位基, 但却互为间位。因此, 在合成过程中应借助导向基。



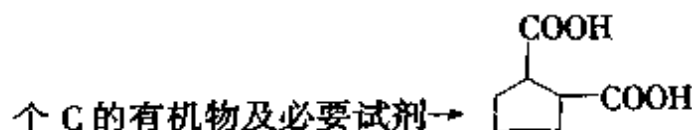
考点 (1) 取代芳烃的亲电取代反应定位规律及两类定位基; (2) 致活导向基— NHCOCH_3 的引入与去掉方法; (3) 重氮盐的制备与性质;

3. 目标分子为 α -氨基酸, 原料为丙二酸酯, 故可选用丙二酸酯法合成 α -氨基酸。



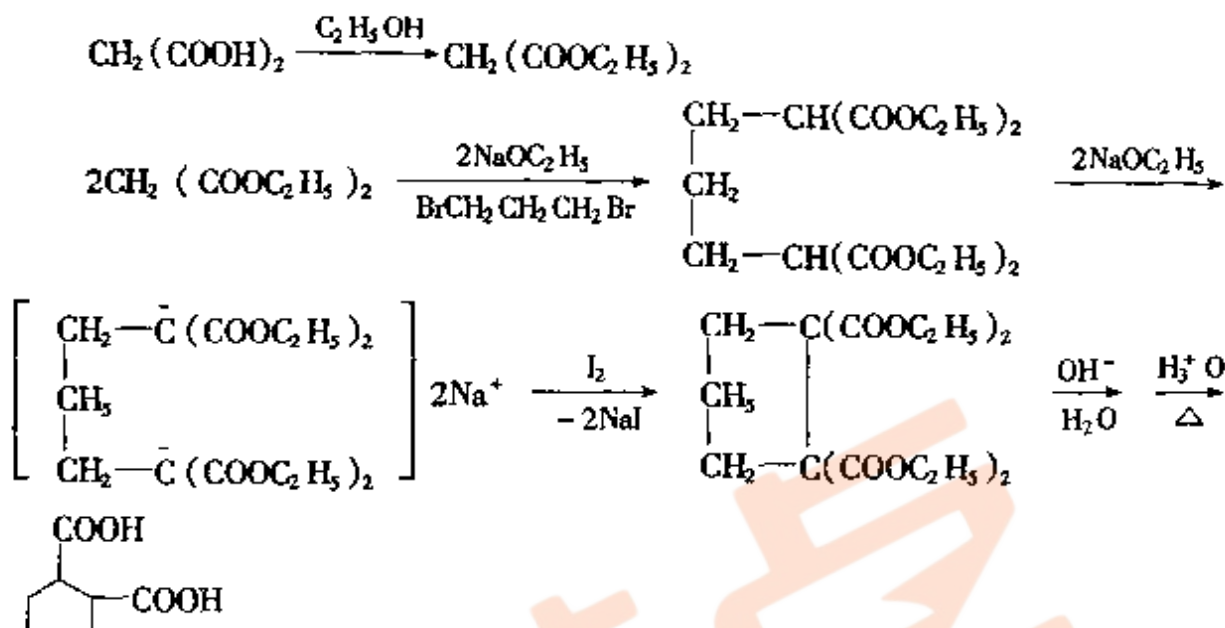
考点 (1) 丙二酸酯的性质及应用; (2) α -氨基酸的制备方法。

【5】(中科院大连化学物理研究所-中国科学技术大学, 2000 年) 以三




解答 目标分子为二元羧酸, 可由丙二酸酯法合成。

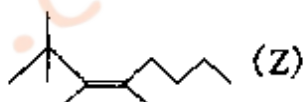
●有机化学学习指导及考研试题精解

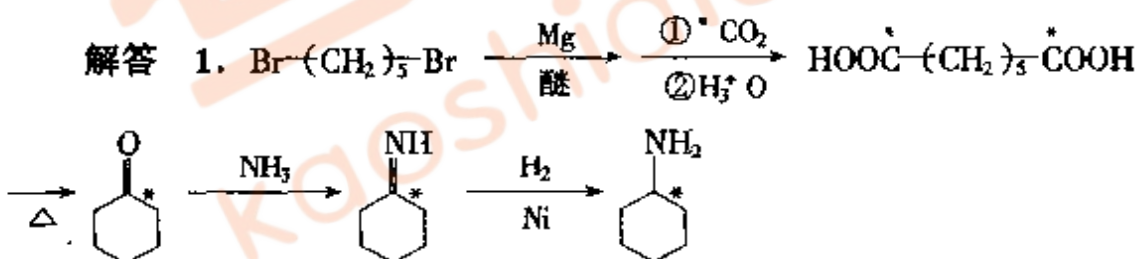


考点 (1)丙二酸酯的性质;(2)丙二酸酯法合成环状二元羧酸的方法。

【6】(复旦大学,1998年)试合成下列诸化合物

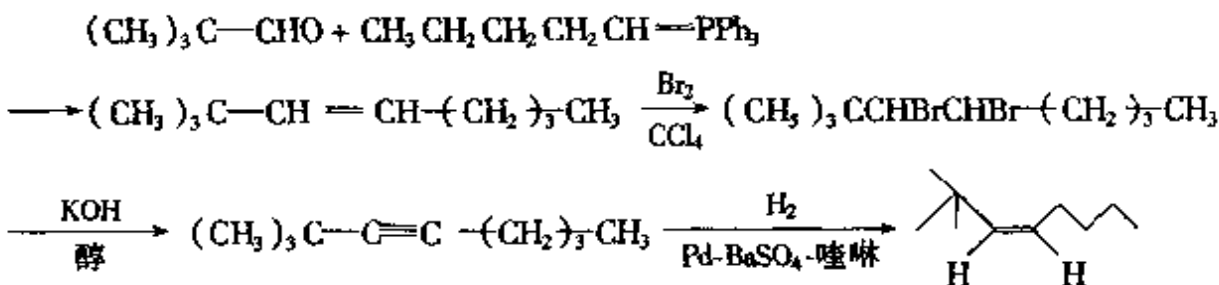
1.用 $^*\text{CO}_2$ 为标记碳的原料及其他任何原料合成 

2.用 $\leq 5\text{C}$ 的任何化合物及 Wittig 试剂合成法合成  (Z)



考点 (1)格林试剂与 CO_2 反应制取酸;(2)二元羧酸的受热变化;(3)酮通过还原胺化法制取胺。

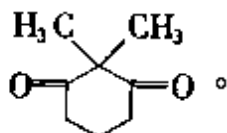
2.目标分子是 Z 型烯烃,通过炔烃选择性还原可以制备该构型的烯烃。



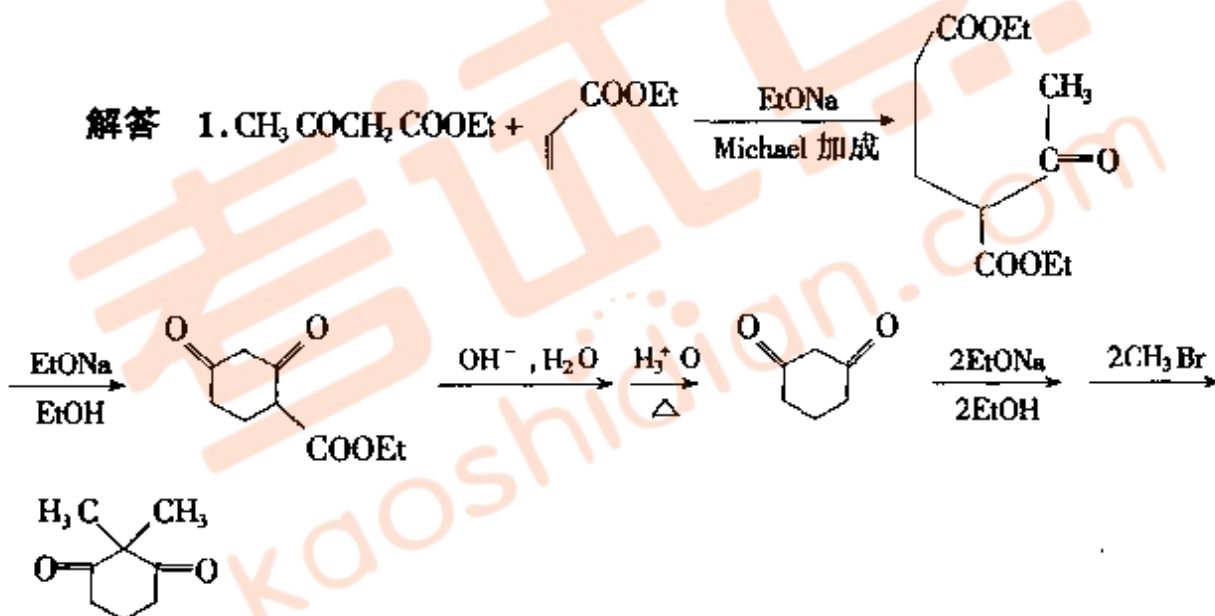
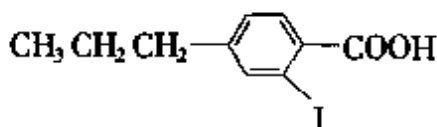
——考研真题选解——

考点 (1) 磷叶立德反应; (2) 烯烃与卤素的反应; (3) 二卤代烃的消除反应; (4) 炔烃的选择性还原。

【7】 (南开大学, 1999 年) 1. 由三乙和开链化合物及必要试剂合成

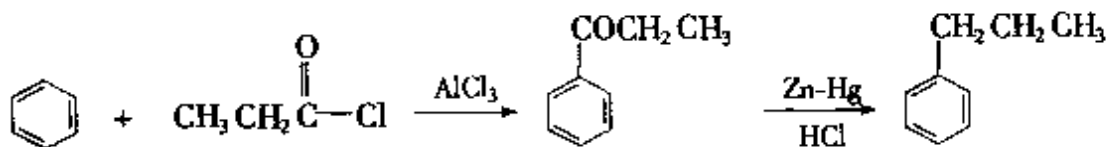


2. 由苯、不超过 3 个碳的原料及必要试剂合成

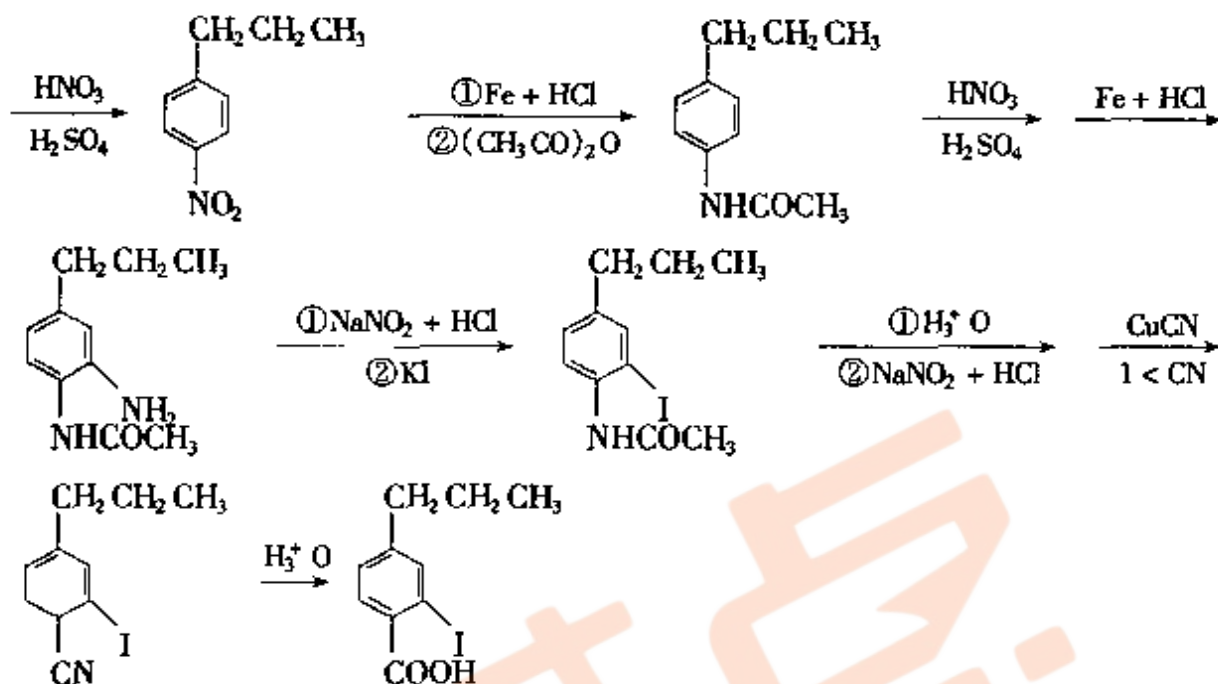


考点 (1) Michael 加成反应; (2) 酯与酮的综合反应; (3) 酮酸酯的脱羧反应; (4) β -二酮亚甲基的烃基化反应。

2. 目标分子中苯环上的 $-\text{COOH}$, $-\text{I}$ 很难直接引入, 一般可通过重氮盐的取代反应实现。正构烷基不能通过付-克烷基化反应引入(有重排), 而需要通过付-克酰基化反应, 再还原羰基来实现。

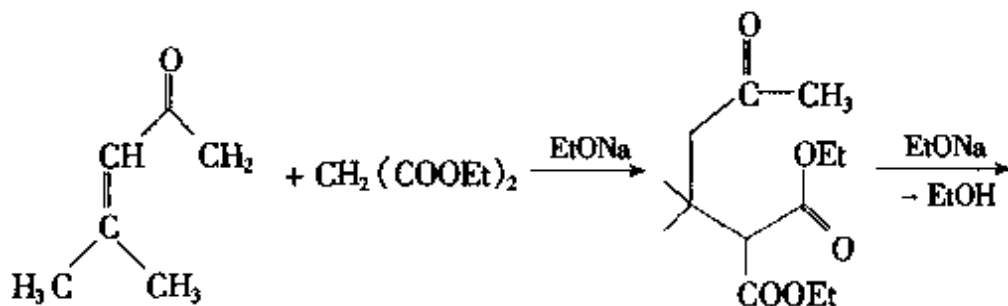
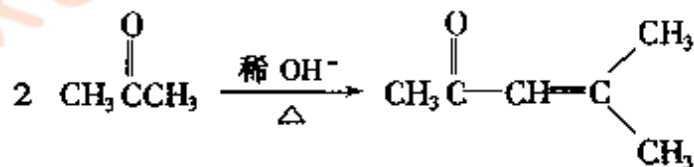
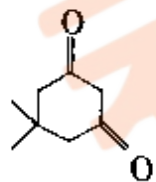


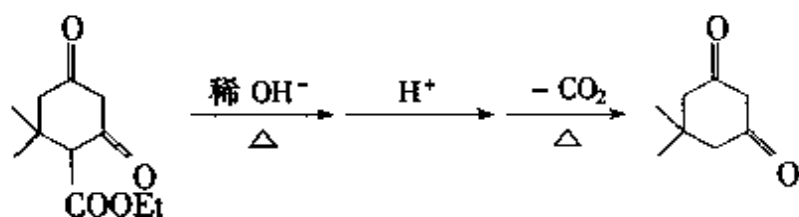
●有机化学习指导及考研试题精解



考点 (1)芳环亲电取代反应及定位规律;(2)重氮盐的制备及性质;(3)芳环上引入正构烷基的方法。

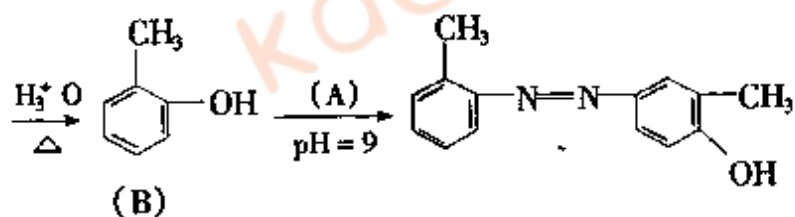
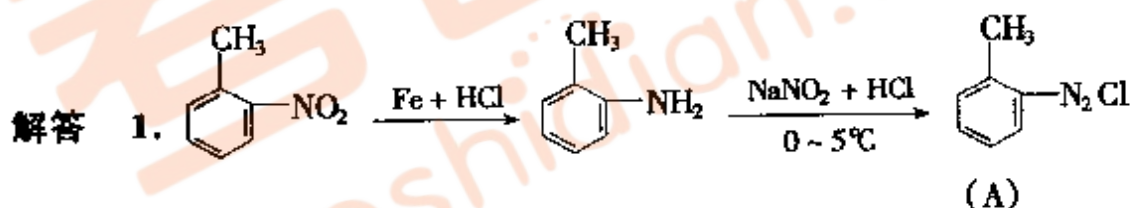
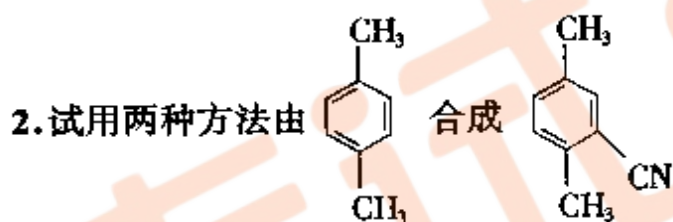
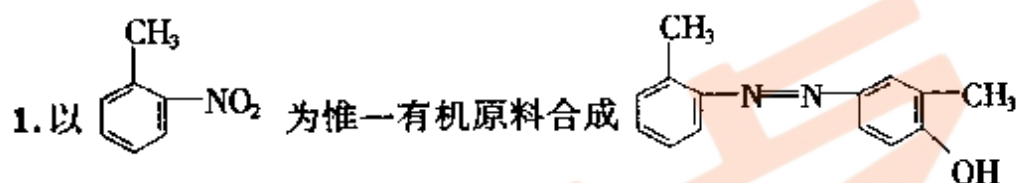
【8】(浙江大学,2000年)由不大于四个碳原子的有机原料合成



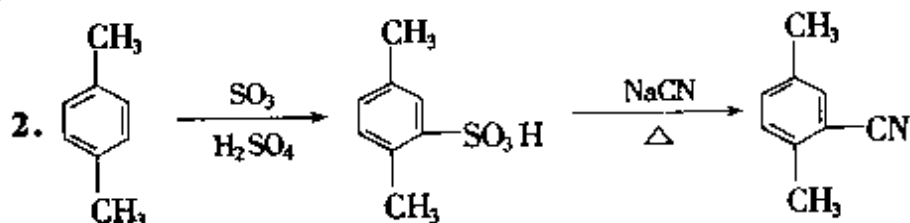


考点 (1)Michael 加成反应;(2)羟醛缩合反应;(3)酯缩合反应;(4)丙二酸二乙酯的性质;(5)酮酸酯的脱羧反应。

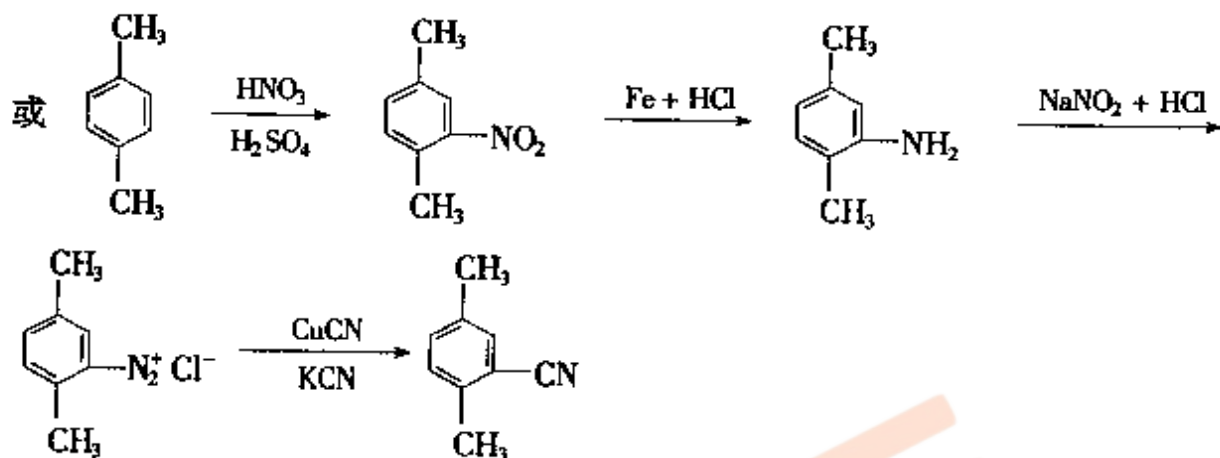
【9】(复旦大学,1997年)试用指定原料合成下列化合物



考点 (1)重氮盐的偶合反应及取代反应;(2)重氮盐的制备及硝基化合物的还原。

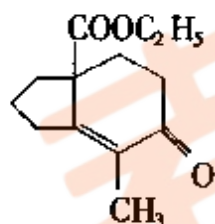


●有机化学习指导及考研试题精解

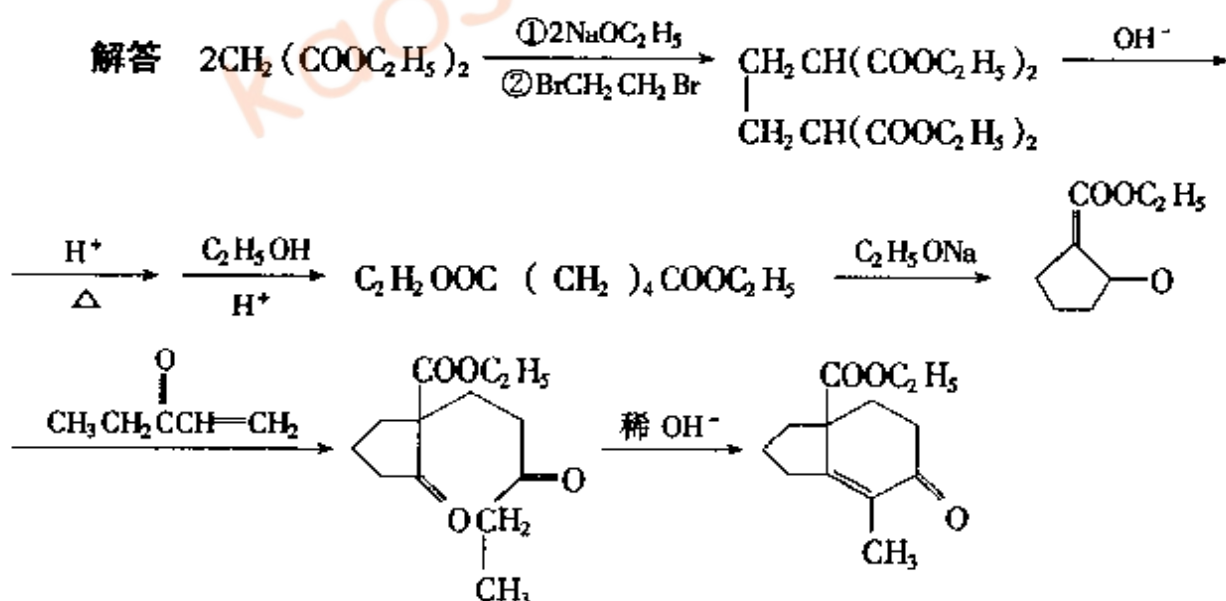


考点 (1)芳香烃的亲电取代反应及定位规律;(2)重氮盐的制备及性质。

【10】(天津大学,2000年)用丙二酸二乙酯经  合成

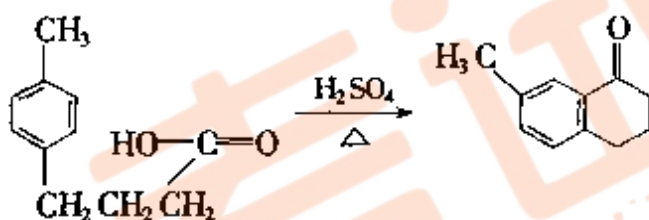
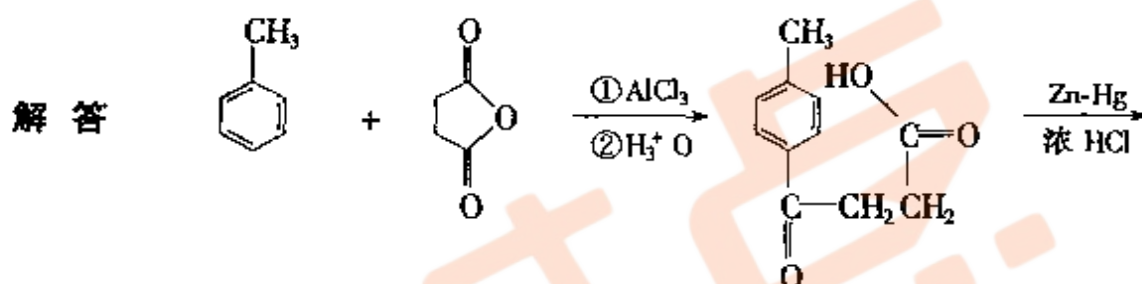
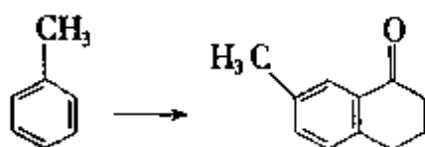


(提示:经 Micheal 加成反应)



考点 (1) Michael 加成反应; (2) 丙二酸酯法合成 β -酮酸酯; (3) 丙二酸酯的性质; (4) 酯缩合反应; (5) 羟醛缩合反应。

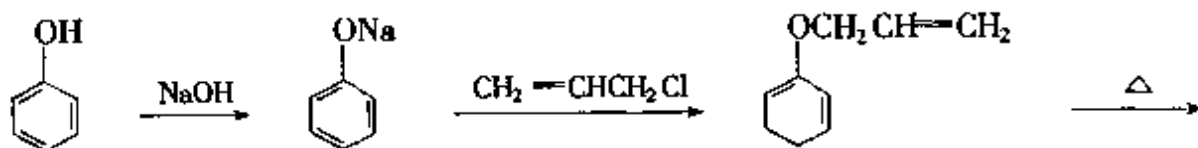
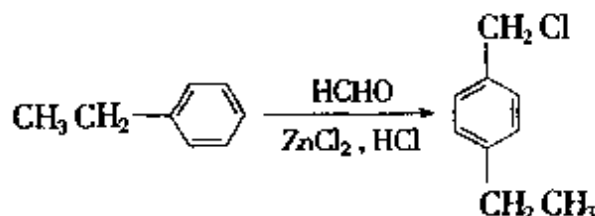
【11】 (天津大学, 1999 年) 由指定原料合成下列化合物 (其他试剂任选)



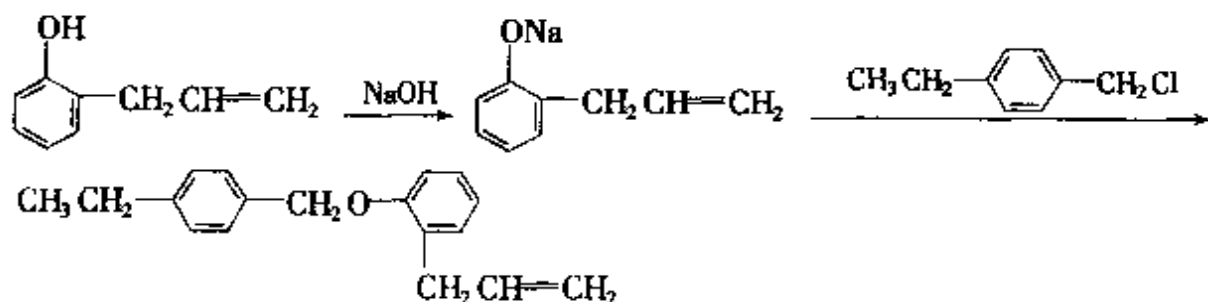
考点 (1) 付-克酰基化反应; (2) 羰基转化为亚甲基的方法。

【12】 (南开大学, 1997 年) 由苯酚、乙苯和不超过三碳的有机原料及必要无机试剂合成 CC1=CC=C(COC2=CC=CC=C2C=C2)C=C1

解答 目标分子为芳香醚类化合物, 可通过卤代烃与酚钠反应制备。

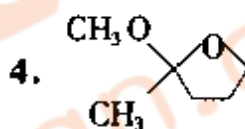
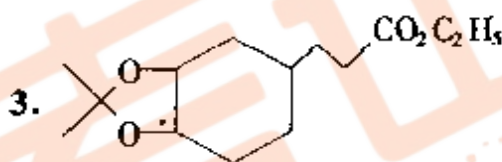
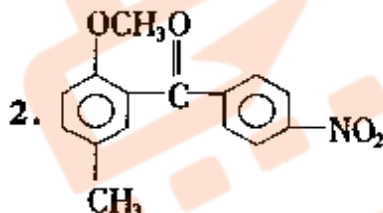
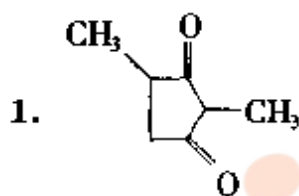


●有机化学学习指导及考研试题精解

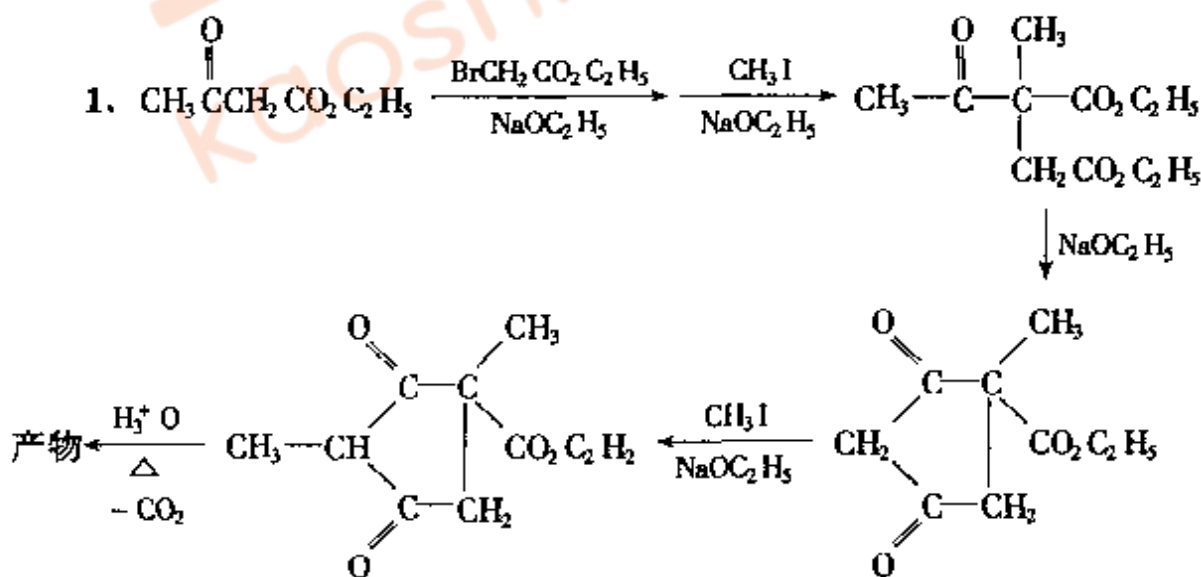


【考点】 (1)氯甲基化反应;(2)醚的制法;(3)烯丙基芳香醚的受热重排(Claisen 重排)。

【13】 (清华大学,1997 年)以苯、甲苯、丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯及不多于 4 个碳的有机试剂和必要的无机试剂合成以下化合物。

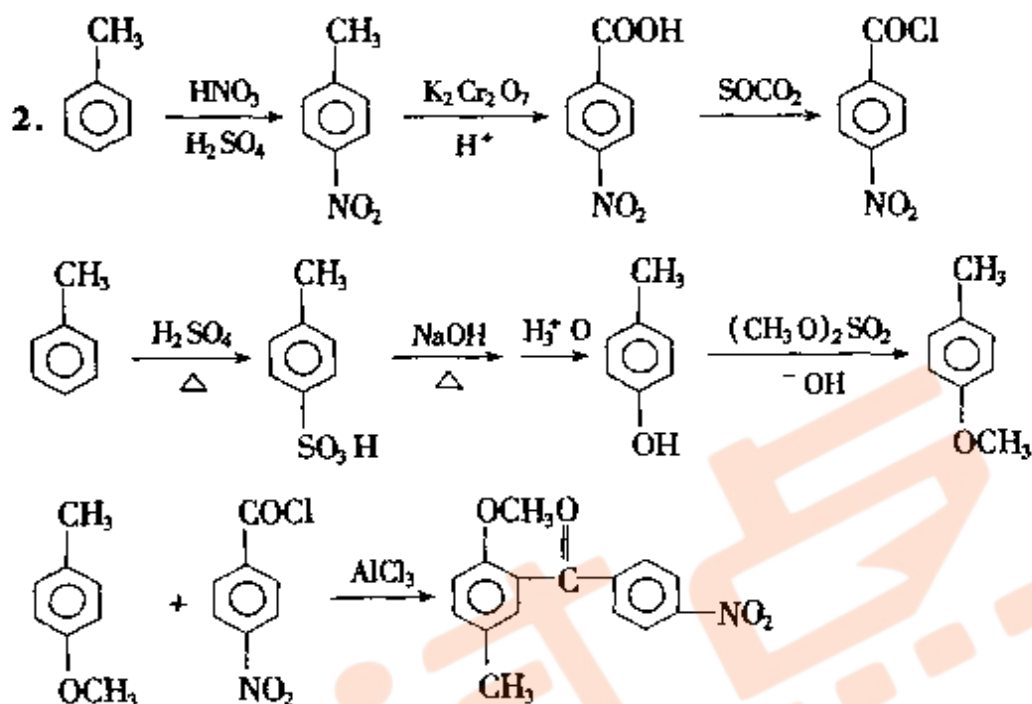


解答

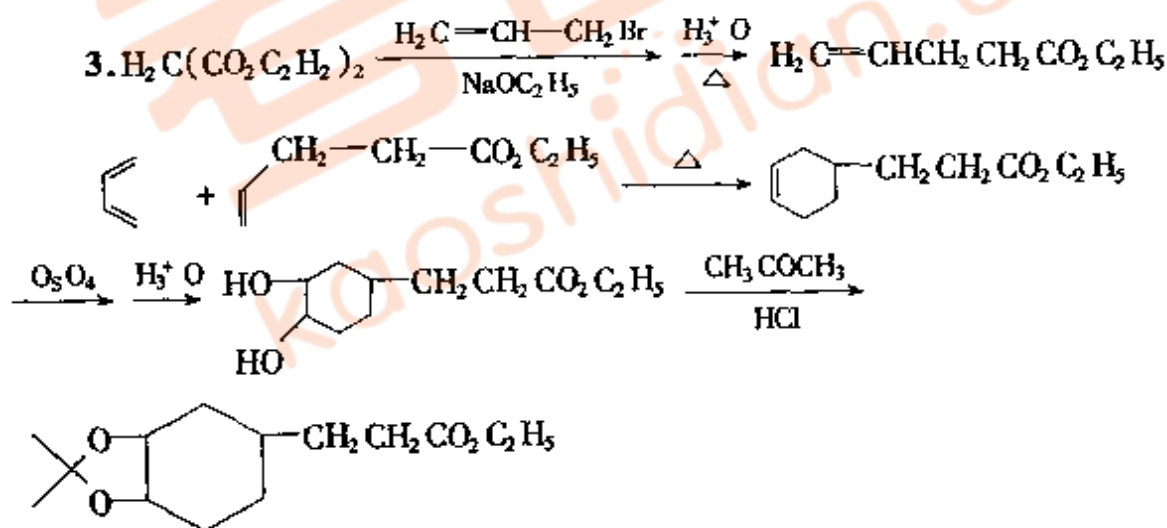


考点 (1)“三乙”合成法;(2)分子内的缩合反应;(3) β -二酮的 α -C 上烷

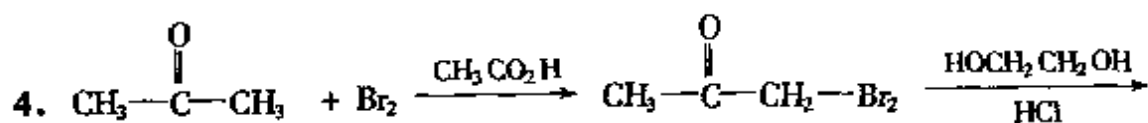
基化;(4) β -酮酸的脱羧。



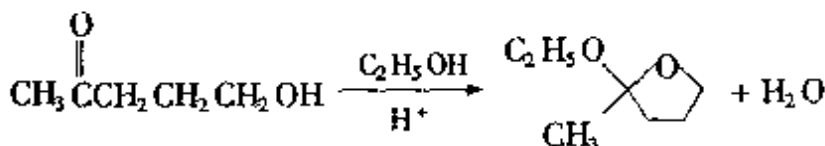
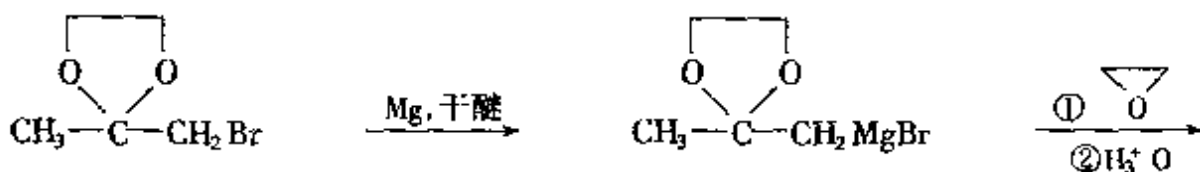
考点 (1)硝化反应;(2)烷基苯氧化;(3)磺化反应;(4)酚的制法;(5)甲基醚的制法;(6)酰氯的制备及酰基化反应。



考点 (1)丙二酸酯合成法;(2)取代环己烯的合成;(3)顺式邻二醇的制法;(4)缩酮反应。

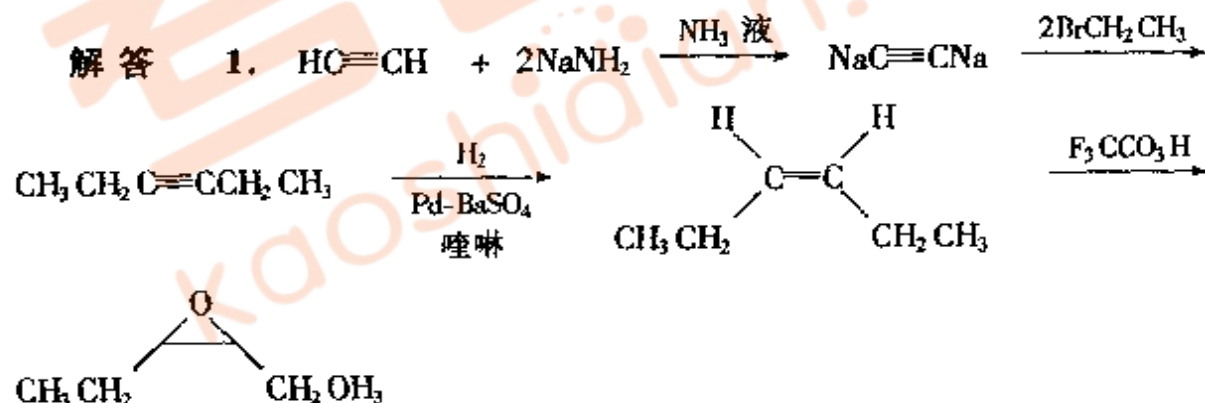
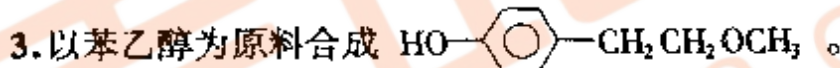
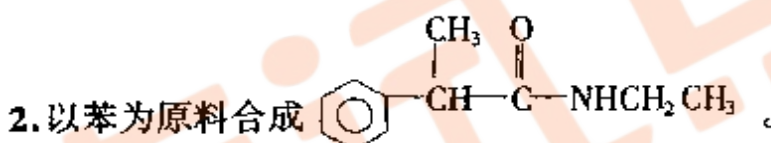
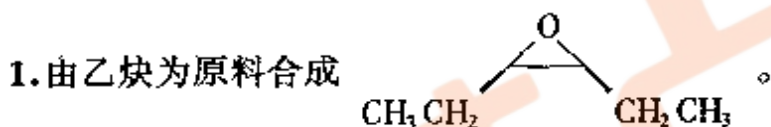


●有机化学学习指导及考研试题精解

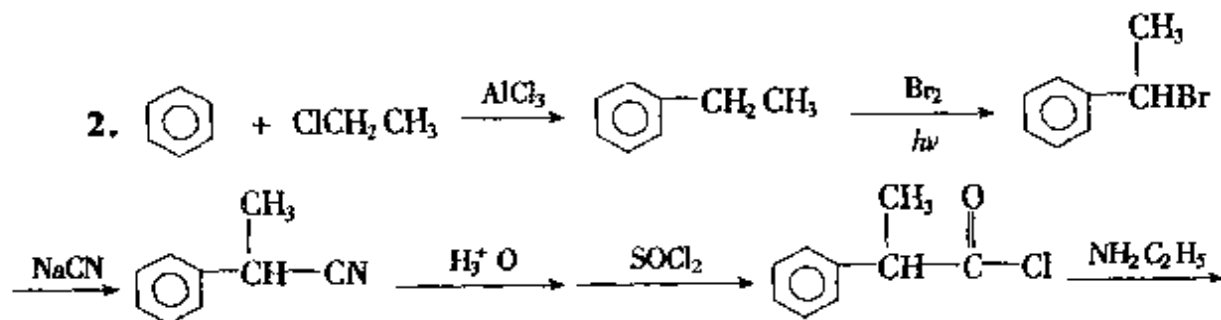


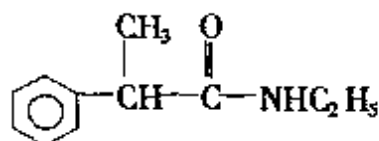
考点 (1)酮的 α -H 卤代; (2)羰基保护; (3)格氏试剂的生成及其应用; (4)半缩酮(分子内)与缩酮的生成。

【14】(华东理工大学, 1999 年) 合成下列化合物

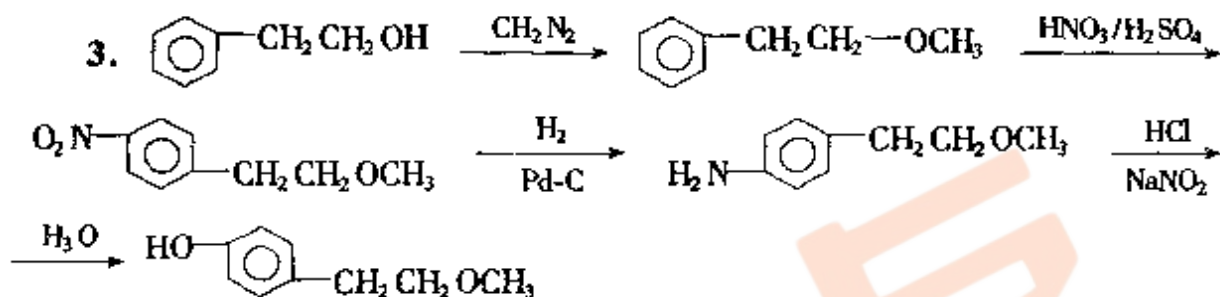


考点 (1)较高级炔烃的合成; (2)炔烃的顺式加氢; (3)烯烃的环氧化。



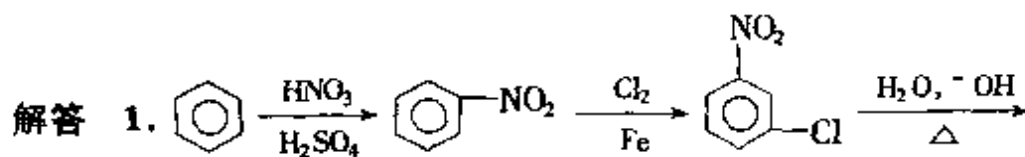
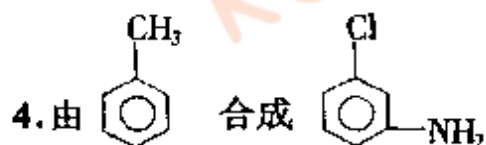
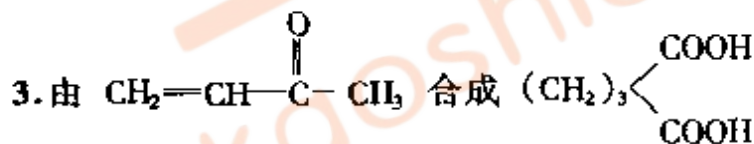
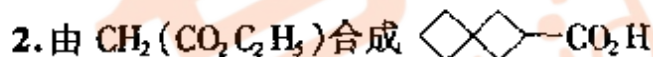


考点 (1)芳环上烷基化反应;(2) α -H-溴代;(3)卤烃的 S_N 反应;(4)腈的水解;(5)酰氯的制备及其胺解。

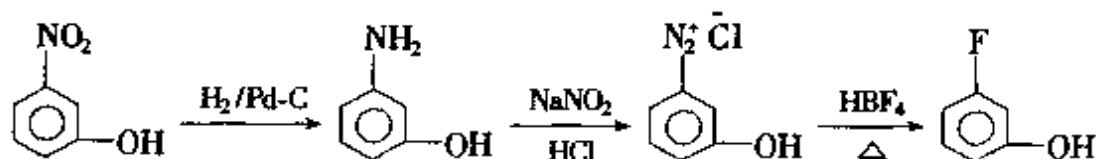


考点 (1)甲基醚的制备;(2)芳环硝化及硝基还原;(3)氨基重氮化反应及其水解。

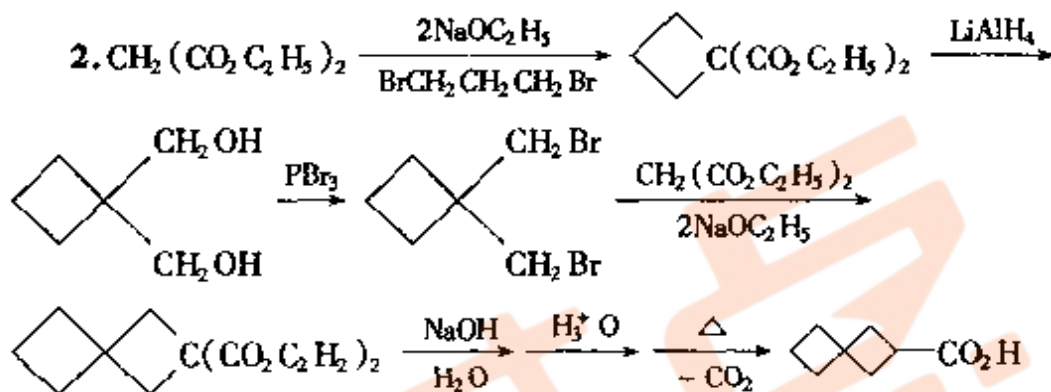
【15】(同济大学:1,2,1998年;3,4,5,1999年)由指定原料出发选用 C_4 以下试剂合成化合物



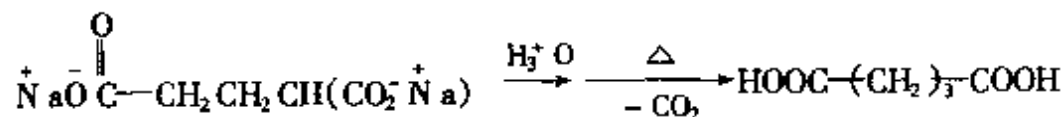
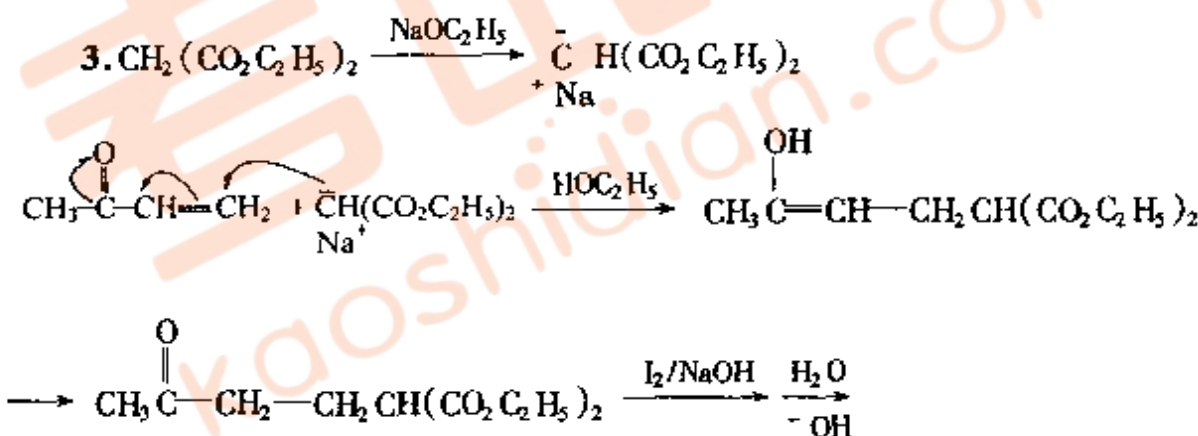
●有机化学学习指导及考研试题精解



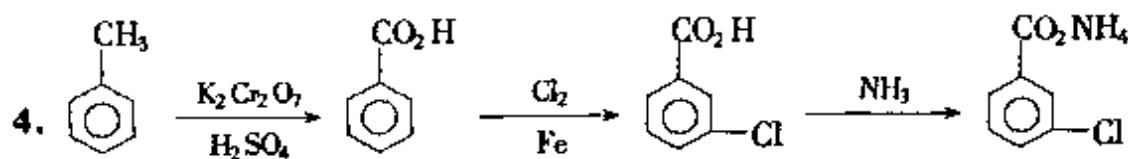
考点 (1)苯环上的亲电取代及定位规律;(2)芳卤碱性水解;(3)硝基还原;(4)芳伯胺的重氮化反应及希曼反应

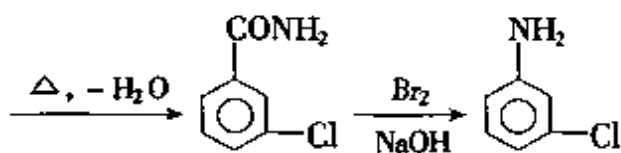


考点 (1)丙二酸酯合成法;(2)酯的还原;(3)伯醇的溴代(PBr_3 , $\text{S}_{\text{N}}2$);(4) β -二元酸的脱羧。

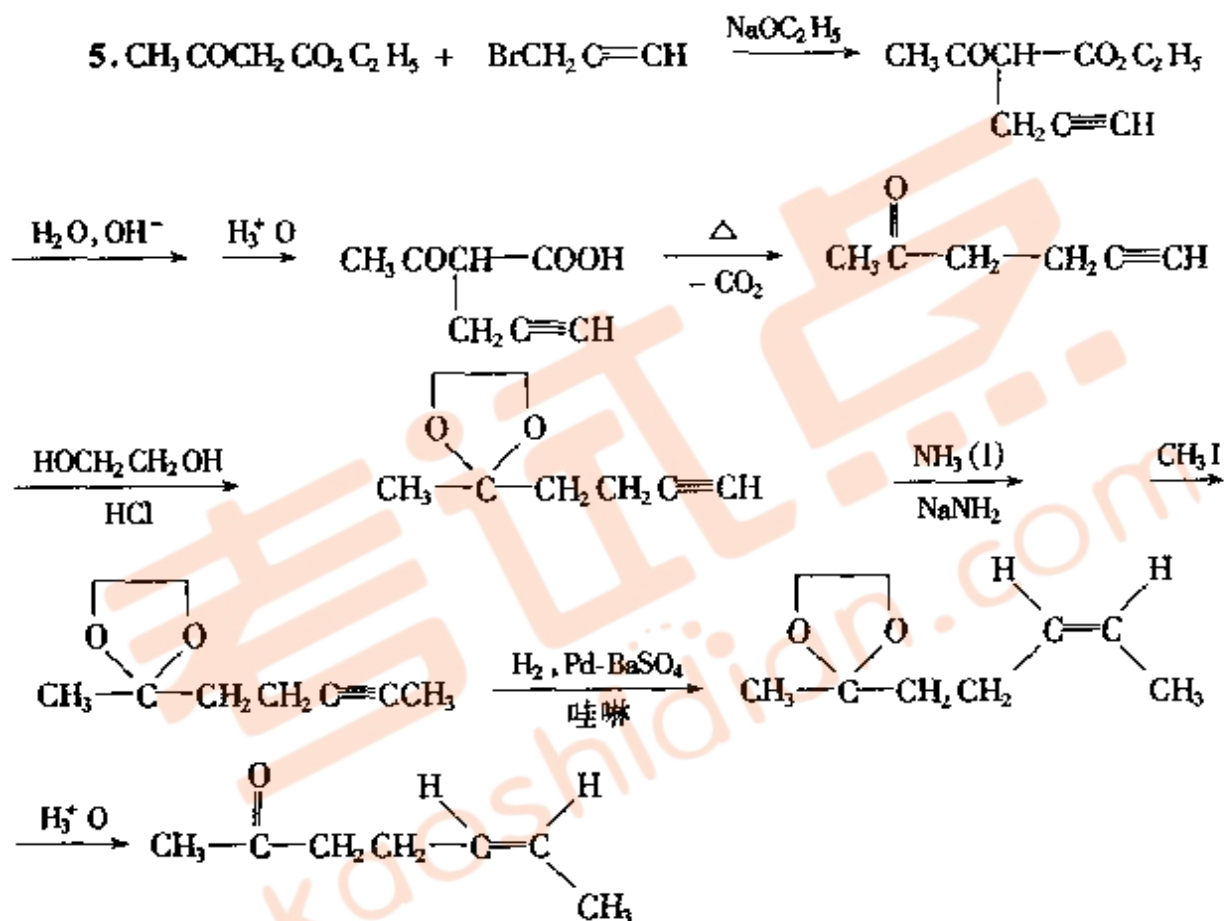


考点 (1) α 、 β -不饱和酮与 $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 的迈克尔加成;(2)甲基酮碘仿反应;(3) β -二元酸脱羧。





【考点】 (1)烷基苯氧化;(2)芳环上的亲电取代反应及定位规律;(3)酰胺的生成及霍夫曼降级反应。



【考点】 (1)“三乙”合成法;(2)羰基保护;(3)较高级炔烃合成;(4)炔烃的控制顺式加氢还原。

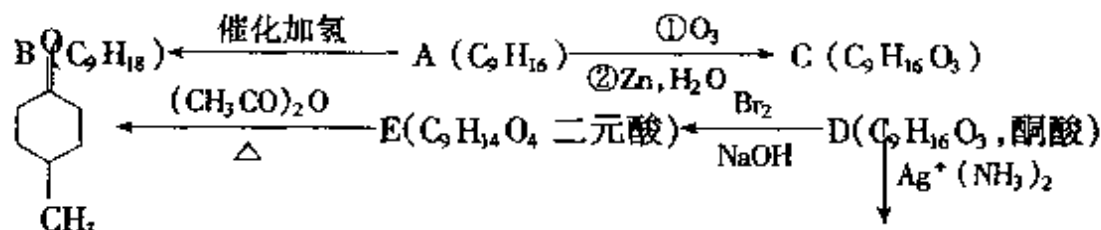
● 推导结构题 ●

【1】 (中国科学院大连化学物理研究所, 1999 年) 不饱和化合物 A (C_9H_{16}) 催化加氢得饱和化合物 B (C_9H_{18}), A 经臭氧化锌水分解生成 C ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$), C 易被银氨溶液氧化成酮酸 D ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$), 用溴的氢氧化钠溶液处理 D 可得二元酸 E ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$)。E 与乙酰共热生成 4-甲基环己酮, 试推测 A、B、C、D、E

●有机化学学习指导及考研试题精解

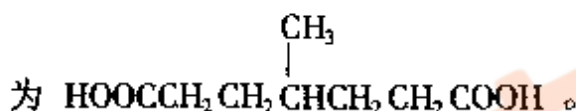
的结构。

解答 (1)列出各化合物之间的关系。

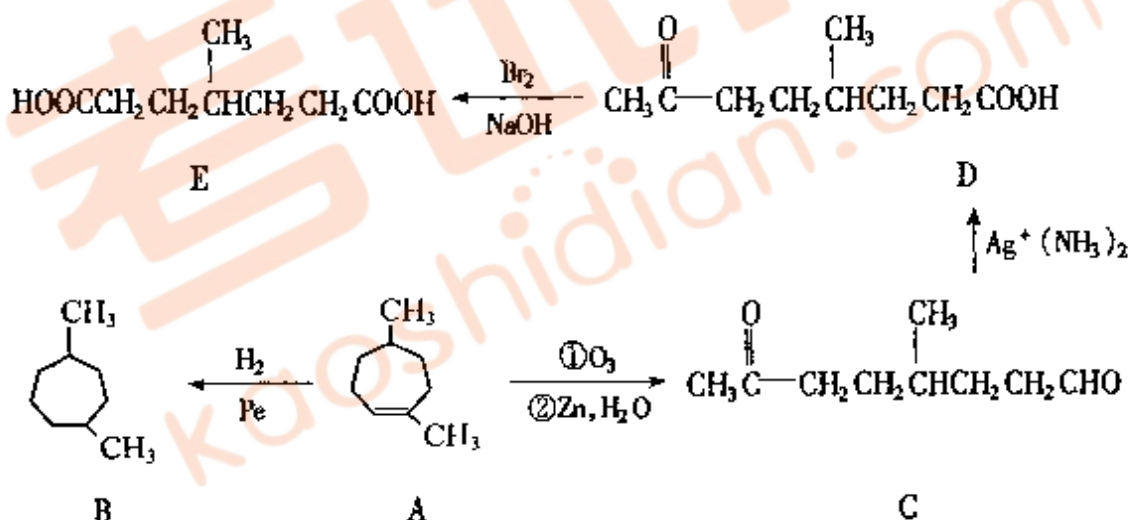


(2)寻找关键性的反应

本题中关键性的反应是 E 与乙酰酐共热生成 4-甲基环己酮的反应。E 是二元酸,乙酰酐是脱水剂,由 E 受热后生成 4-甲基环己酮,可推知 E 的可能结构



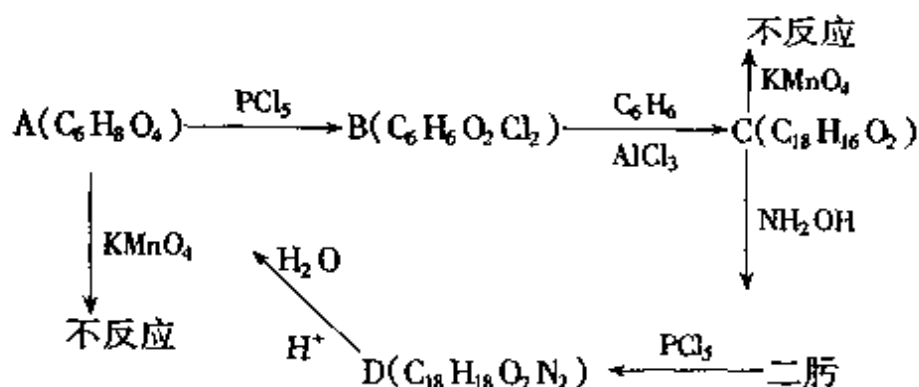
(3)以 E 为突破口,结合 E 与各化合物之间的关系可推出其他化合物的结构:



考点 (1)烯烃的催化氢化反应;(2)烯烃的臭氧化、还原反应;(3)醛的氧化反应;(4)卤仿反应;(5)二元羧酸的受热反应。

【2】(中科院大连化学物理研究所,1998年)某酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ (A),不能使 KMnO_4 溶液褪色,与 PCl_5 作用后转变为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$ (B),在 AlCl_3 存在下用苯处理 (B) 可得 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (C),C 不能使 KMnO_4 溶液褪色,但可与羟胺作用生成二肟,此二肟在 PCl_5 存在下能转变成 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (D),D 经酸性水解又重新生成 A,写出 A、B、C、D 结构式。

解答 (1)列出各化合物之间的关系

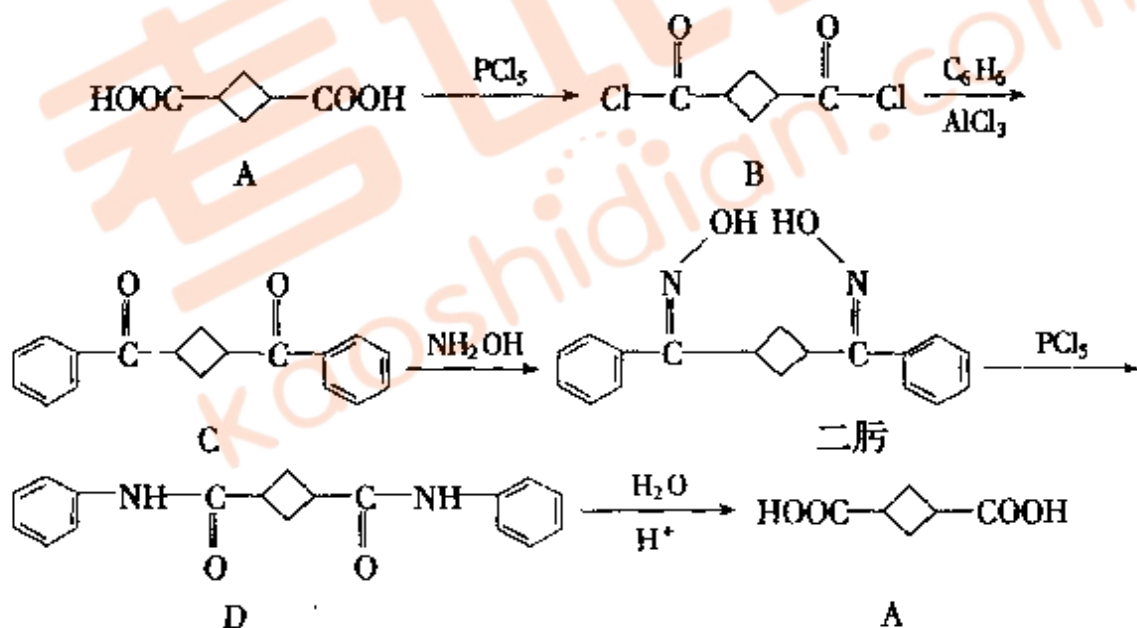


(2) 化合物 A 的不饱和度为 3。

(3) 寻找关键性的反应。

二脞在 PCl_5 作用下生成 D 的反应为 Beckmann 重排反应, 即脞重排为酰胺。酰胺(D)水解生成酸和胺。由 A 的分子式及不饱和度可推知 A 可能是环状二元羧酸(A 不与 KMnO_4 溶液作用, 说明 A 不是不饱和酸, 可能为环状酸)。结合 A 的其他性质, A 可能的结构为 $\text{HOOC}-\text{Cyclo-}\text{COOH}$ 。

(4) 以 A 为突破口, 结合题中信息可推出其他化合物的结构:



考点 (1) 羧酸生成酰氯的反应; (2) 付-克酰基化反应; (3) 酮与羟胺的反应; (4) Beckmann 重排反应; (5) 酰胺水解反应。

【3】(浙江大学, 2000 年) 某中性化合物 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$ (I) 不发生生成脞或脞的反应, 红外光谱在大于 3000cm^{-1} 处没有特征吸收峰, 在 $2850 \sim 2950\text{cm}^{-1}$ 处呈强峰, 另一强峰在 1740cm^{-1} , 其核磁共振氢谱为: $\delta 1.0$ (3H, t), 1.3 (6H, d), 2.1 (2H, m), 4.2 (1H, t), 4.6 (1H, m) ppm。试推测化合物 (I) 的结

●有机化学习指导及考研试题精解

构。

解答 化合物(I)含有氧原子,且不发生生成脎或肟的反应,不属于醛或酮类;其红外光谱在 3000cm^{-1} 以上无吸收,也不可能是醇类;在 1740cm^{-1} 及 $2850\sim 2950\text{cm}^{-1}$ 处呈强峰,可能含有酯基及脂肪族 C—H 键。

由核磁共振氢谱 $\delta = 1.3$ (6H, d); $\delta = 4.6$ (1H, m) 可知,可能含有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ —;由 $\delta = 1.0$ (3H, t), $\delta = 2.1$ (2H, m), $\delta = 4.2$ (1H, t) 可推知可能含

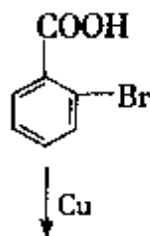
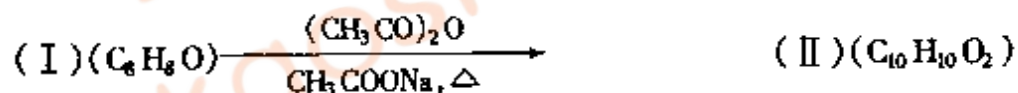
有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}$ —结构。结合分子式和红外光谱(含有 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O}$),该化合物

(I)可能的结构为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OCH}(\text{CH}_3)_2$ 。

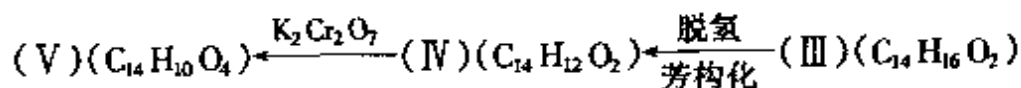
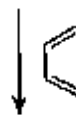
考点 (1)醛、酮的性质;(2)红外光谱的特征吸收峰;(3)核磁共振谱中化学位移的值及峰的裂分规律与结构的关系。

【4】 (浙江大学,2000年;中国科技大学,1999年) 芳醛 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ (I)与醋酸酐及醋酸钠加热反应可得酸性化合物 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (II), (II)与丁二烯反应可得 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (III),化合物(III)经脱氢芳构化可得羧酸 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (IV),此羧酸进一步经 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化得二元羧酸 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (V)。二元羧酸(V)亦可由邻溴苯甲酸在铜粉催化下反应制得。试推测化合物(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)的结构。

解答 (1)各化合物之间的关系如下:

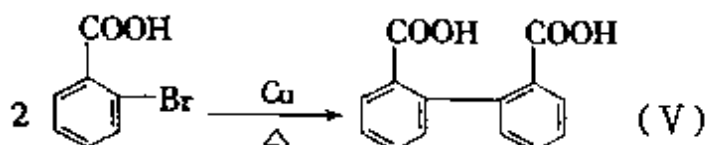


↓ Cu

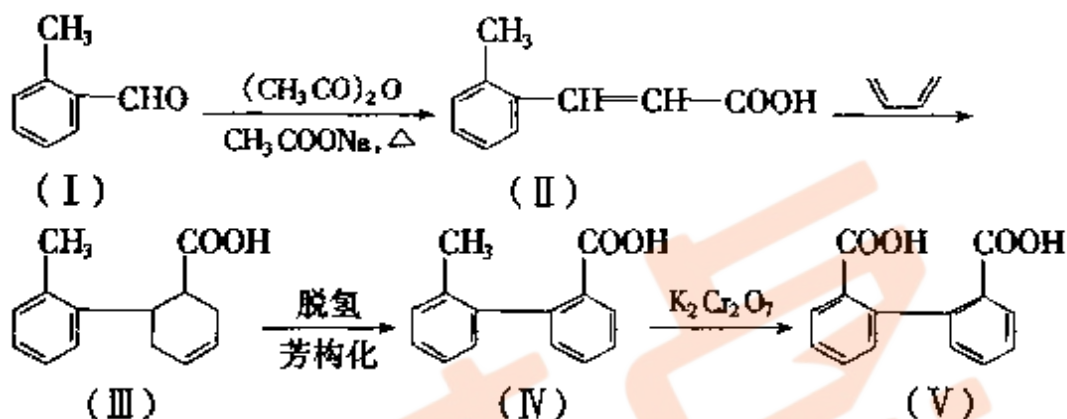


(2)寻找关键性的反应

由邻溴苯甲酸在铜粉催化下生成二元羧酸(V)的反应为该题的关键性反应:



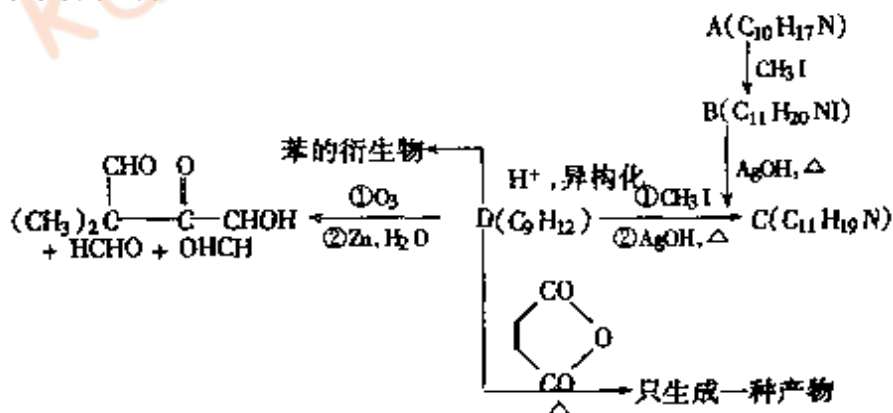
(3)以(V)为突破口,结合各化合物之间的关系及分子式可推知其他化合物可能的结构:



考点 (1)Perkin 反应;(2)Diels-Alder 反应;(3)芳构化反应;(4)芳烃侧链 α -C 的氧化反应;(5)Ullmann 反应。

【5】(南开大学,1999 年)一桥环胺类化合物 A($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$)可使溴褪色。A 与 CH_3I 反应生成 B($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NI}$),B 用 AgOH 加热处理生成单环化合物 C($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$),C 再经 ICH_3 处理后,与 AgOH 加热反应得到 D(C_9H_{12}),D 也可使溴褪色。D 经 O_3 氧化还原水解得到甲醛、乙二醛和 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})-\text{C}(\text{O})-\text{CHO}$ 。D 与顺丁二烯二酸酐加热反应只能生成一种产物。D 用酸催化可异构化为苯的衍生物。根据以上实验事实写出 A、B、C、D 的构造式。

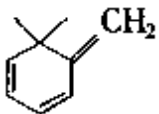
解答 (1)各化合物之间的关系式如下:



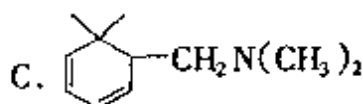
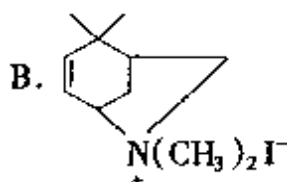
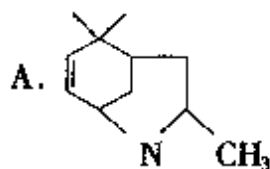
(2)寻找关键性的信息。

●有机化学学习指导及考研试题精解

化合物 D 经 O_3 氧化还原水解得到的产物及 D 的性质可推测 D 可能的

结构为 。

(3) 结合各化合物之间的关系可推出 A、B、C 的可能结构。



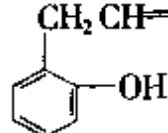
【考点】(1) 胺的性质；(2) Hofmann 热消去反应；(3) 烯烃的臭氧化反应。

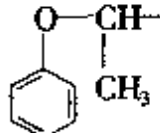
【6】(大连理工大学, 2001 年) 中性化合物 A, 分子式为 $C_{10}H_{12}O$, 加热至 $200^\circ C$ 时异构成 B。A 经臭氧化还原水解后得甲醛, 而 B 经同样条件处理则得乙醛, B 能溶于 NaOH 溶液, 但不溶于 $NaHCO_3$ 溶液, B 经 CH_3Br 或 $(CH_3O)_2SO_2$ 和 NaOH 处理后得到 C, C 的分子式为 $C_{11}H_{14}O$, C 经 $KMnO_4$ 氧化得到邻甲氧基苯甲酸, 试推导 A、B、C 的结构。

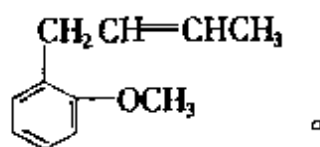
解答 各化合物之间的关系如下:



关于 B 的信息较多, 是解题的关键。

根据 B 的性质可推测 B 可能结构为 。以 B 为突破

口, 结合 A、C 的性质, 则 A 的结构为 。C 的结构为



【考点】(1)酚的性质;(2)烯烃的性质;(3)烷基苯侧链氧化反应;(4)烯丙基芳基醚的 Claisen 重排反应。

【7】(清华大学:1,1997年;2,3,4,1998年;5,1999年)推导结构

1.某芳香化合物 A(C_9H_{10}),在 $AlCl_3$ 存在下与乙酰氯反应生成 B。B 能与羟氨盐酸盐反应,生成两种异构的肟 C 和 D。C 用浓硫酸处理生成酰胺 E, D 用浓硫酸处理得到另一种酰胺 F, F 可碱性水解为 2,5-二甲基苯胺,推测 A ~ F 的构造式。

2.化合物 A($C_8H_{18}O_2$),可与乙酰氯反应,但与 HIO_4 无反应, A 的光谱数据如下:

IR: $\nu_{max}(cm^{-1})$ 3350(宽), 1470, 1380, 1050

$^1H-NMR: \delta(ppm)$ 1.2(单峰, 12H), 1.5(单峰, 4H), 1.9(单峰, 2H)

试推测 A 的结构并对光谱数据的归属加以解释。

3.化合物 A($C_7H_{15}N$)用 MeI 处理,得到水溶性盐 B($C_8H_{18}NI$),将 B 置于氢氧化银悬浮液中加热,得到 C($C_8H_{17}N$),将 C 用 MeI 处理后再与氢氧化银悬浮液共热,得到三甲胺和化合物 D, D 用 $KMnO_4$ 氧化可以得到一分子丁二酮和两分子甲酸,请推出 A ~ D 的结构。

4.非共轭双烯(C_7H_{10}),核磁共振谱表明有三个烯键氢, A 与过量的臭氧反应,接着还原水解产生 2mol 乙醛及化合物 B($C_5H_8O_2$)。B 溶于烯碱,接着在碱溶液中分解产生化合物 C(C_4H_6O)和甲酸盐。C 可与苯肼反应,与次碘酸钠作用后产生碘仿, B 的光谱数据如下:

IR: $\nu_{max}(cm^{-1})$ 3200 ~ 2700, 1650

$^1H-NMR: \delta(ppm)$ 1.3(单峰, 1H), 1.2(三重峰, 3H), 2.8(四重峰, 2H), 4.5(二重峰, 1H), 7.0(二重峰, 1H)。

(1)写出 A ~ C 的结构式。

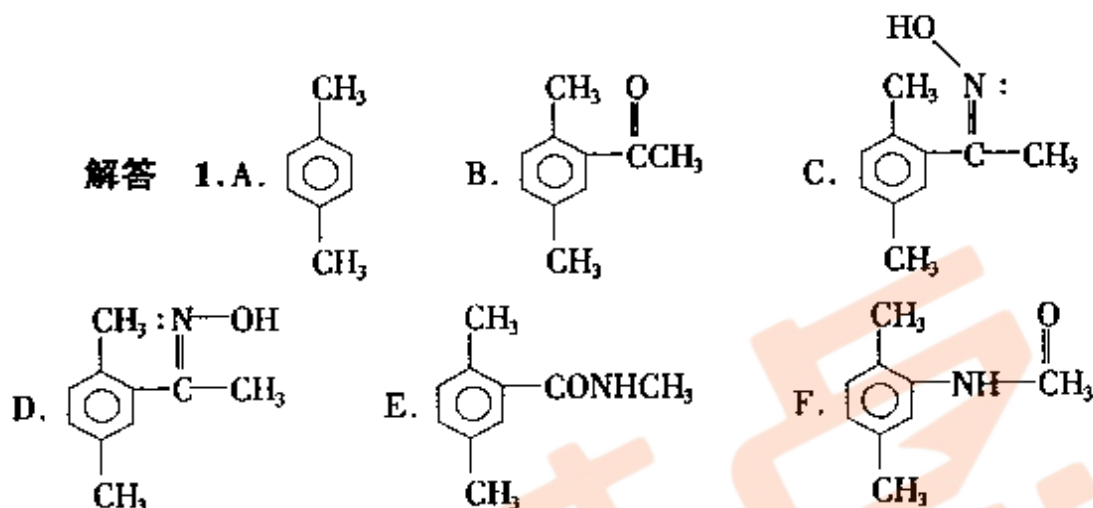
(2)写出 A 可能的异构体的构型式。

(3)解释 B 溶于碱的原因并写出其在碱溶液中分解的机理。

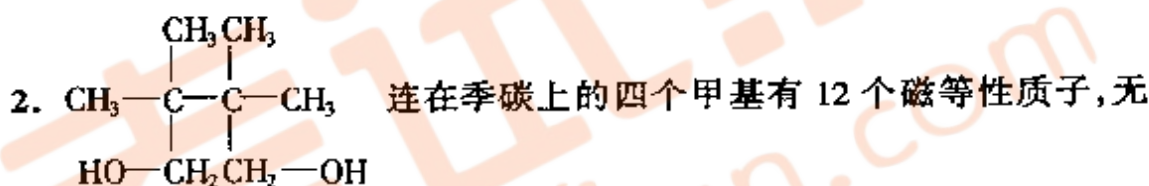
5.化合物(A),分子式为 C_6H_8O , ^1H-NMR 除了一些多重峰外,可以观察到一个甲基吸收单峰。当(A)在钨催化下吸收 1 mol 氢气给出分子式为 $C_6H_{10}O$ 的产物(B)。(B)的 IR 出现 $1740cm^{-1}$ 吸收峰,化合物(B)与 $NaOD$ 在 D_2O 中反应,质谱分析表明了产物(C)分子式为 $C_6H_7D_2O$ 。当(B)与过酸 CH_3CO_2H 反

●有机化学学习指导及考研试题精解

应得到分子式为 $C_6H_{10}O_2$ 的化合物(D), (D)的 1H -NMR谱同样可以观察到一个甲基的吸收峰,但峰型与化合物(A)不同,表现为双峰($\delta = 1.9$ ppm, $J = 8$ Hz)。推测 A, B, C 和 D 的结构。



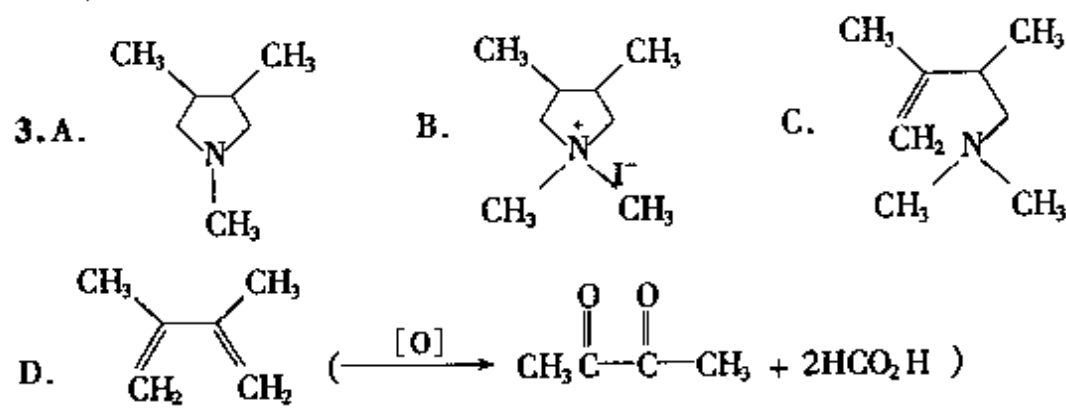
【考点】(1)芳酮的生成及其肟的异构和重排;(2)酰胺的降解。



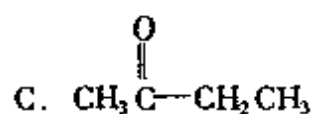
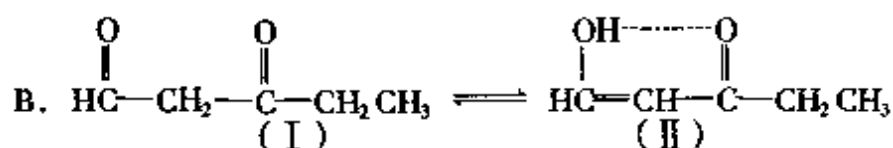
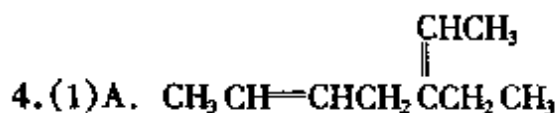
红外光谱的数据归属为

3350 cm^{-1} 属 $-OH$, 1470 cm^{-1} 属 $-CH_2-$, 1380 cm^{-1} 属 $-CH_3$, 1050 cm^{-1} 属伯醇的 $C-O$ 键。

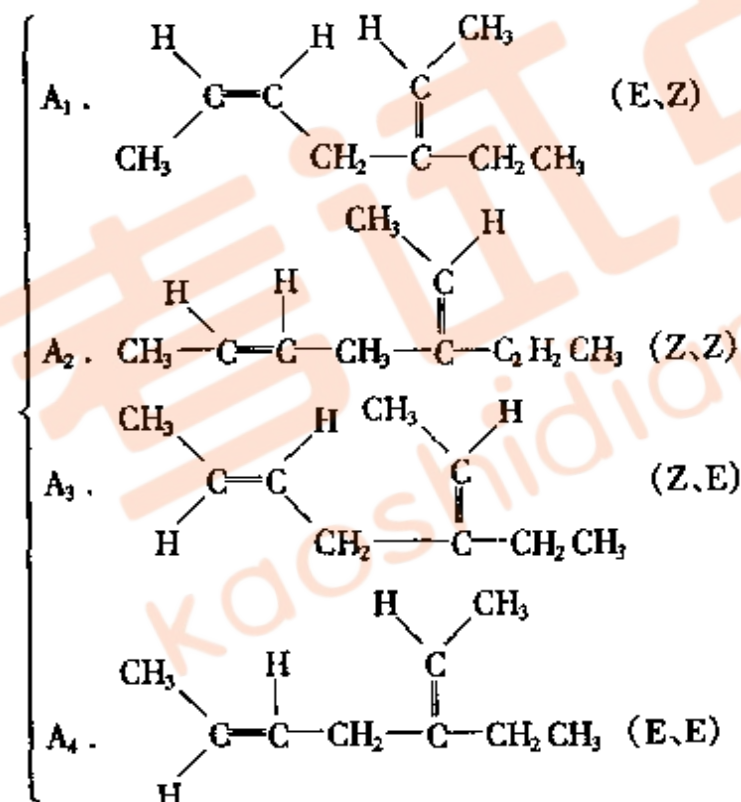
考点 (1)醇的 IR、HNMR 谱与结构特征;(2)酰氯的醇解;(3)邻位乙二醇的 HIO_4 氧化。



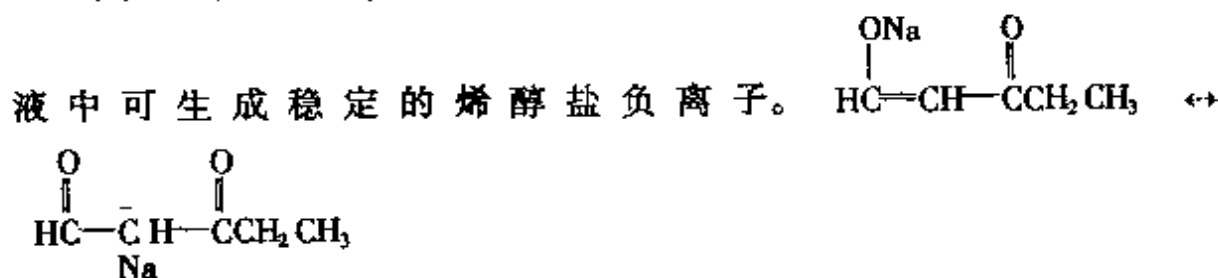
考点 (1)胺的甲基化反应;(2)季铵盐的生成;(3)季铵碱热消除反应;(4)烯烃的氧化。



(2) A 的可能的异构体的构型式




(3) B 化合物属于 β -羰基醛, 其 α -H 有明显酸性, 以 (II) 式为主。在碱溶

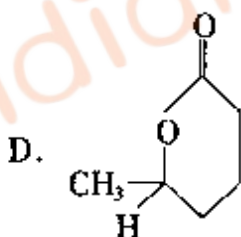
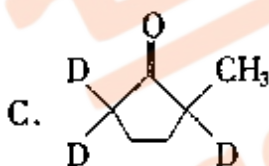
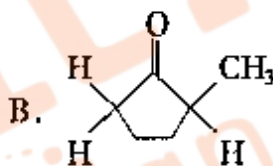


$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \bar{\text{O}}\text{H}^- \longrightarrow \text{HC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \mid \quad \quad \quad \mid \\ \text{O}^- \quad \quad \text{O}^- \\ \mid \quad \quad \quad \mid \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$$

$$\longrightarrow \text{HC}-\text{OH} + \bar{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$$

$$\begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \searrow \text{HCO}_2^- + \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$$

5.A. 




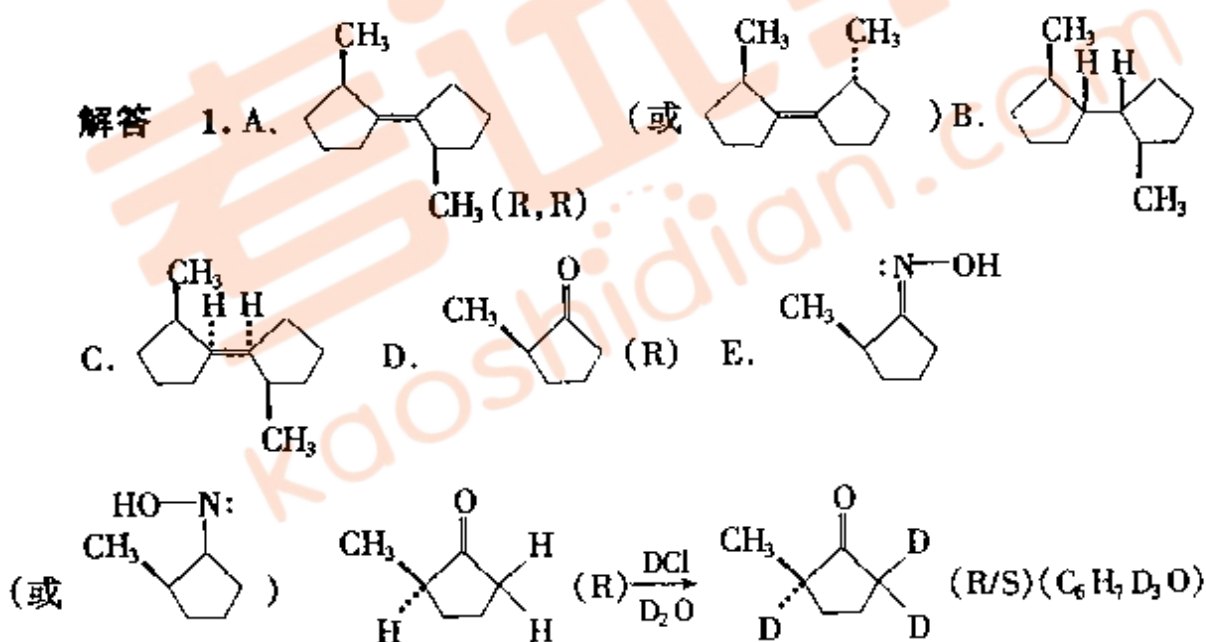
【8】 (同济大学:1,1998年;2,1999年)推测化合物的结构

KG 520

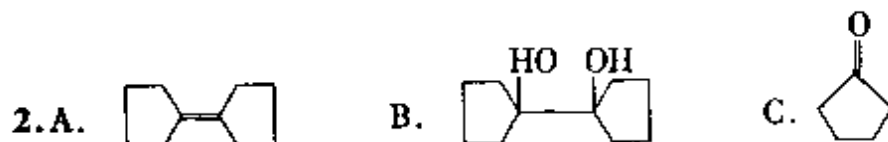
物(A)~(E)的结构。

2. 化合物(A) $C_{10}H_{16}$ 用 OsO_4 或中性 $KMnO_4$ 氧化 A 得到一个饱和化合物(B) $C_{10}H_{18}O_2$, 化合物(B)用高碘酸氧化得到酮(C) C_5H_8O 。化合物(B)与 20% H_2SO_4 共热得到酮(D) $C_{10}H_{16}O$, 化合物(D)在冰 HOAc 中和 Br_2 反应得到化合物(E) $C_{10}H_{15}OBr$, 化合物(E)与吡啶共沸得化合物(F) $C_{10}H_{14}O$, N-溴代琥珀酰亚胺与化合物(F)作用得化合物(G) $C_{10}H_{13}OBr$, 化合物(G)与吡啶共沸转变为化合物(H) $C_{10}H_{12}O$, 在温和条件下用铬酸处理化合物(H)得到产物(I) $C_7H_{10}O_4$, 化合物(I)加热脱羧得环戊酸。化合物(H)用臭氧处理没生成甲醛。试写出所发生的反应式和化合物(A)到(I)的结构式。

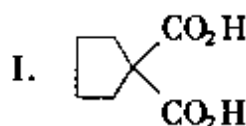
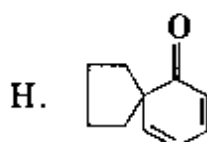
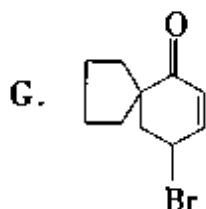
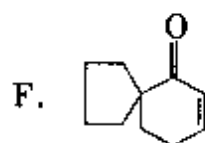
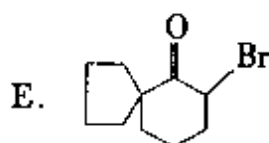
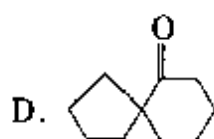
(注: 环戊酸结构式为 )



考点 (1) 不饱和度; (2) 环酮的 α -H 与重氢的交换(烯醇互变); (3) 核磁共振谱的特征与结构对应; (4) 手性分子与旋光活性; (5) 烯烃的异构现象; (6) 烯烃的臭氧化反应; (7) 烯烃铂催化顺式加氢; (8) 羰基的亲核加成。



●有机化学习指导及考研试题精解



考点 (1)烯烃 OsO_4 氧化制邻位、顺式二醇;(2)片哪醇重排;(3)酮的 α -H 单溴代;(4) α -卤代酮脱 HBr 制 α 、 β -不饱和酮;(5)烯丙位 α -H 的自由基溴化反应;(6)烯丙位卤代烃脱 HBr 制共轭烯烃;(7)烯烃氧化制羧酸;(8) α -酮羧脱羧;(9)丙二酸脱羧;(10)烯烃的臭氧化。

附录

硕士生入学考试试题选登

清华大学 2000 年硕士生入学考试试题

一、按指定要求回答下列问题(23%)

(1)由大到小排列以下化合物的酸性:

A. (a) $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{CH}$ (b) $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CO}_2\text{Et})_2$

(c) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (d) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

(e) $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$

B. (f) $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (g) $\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{H}$

(h) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (i) $\text{NCCH}_2\text{CO}_2\text{H}$

(2)由大到小排列以下化合物的碱性:

(j)三甲胺 (k)氨 (l)苯胺 (m)吡咯 (n)吡啶

(3)由大到小排列以下亲双烯与 1,4-丁二烯发生 Diels-Alder 反应的活性次序:

(o) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (p) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$ (q) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Me}$

(r) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OMe}$

(4)如何从苯甲酸、苯酚、环己酮和环己醇所组成的混合物中得到各单一组分;

(5)写出下列氨基酸分别在 $\text{pH}=2$, $\text{pH}=7$ 和 $\text{pH}=12$ 的水溶液中主要的离子结构:

(s) Gly (t) Asp; (u) Lys

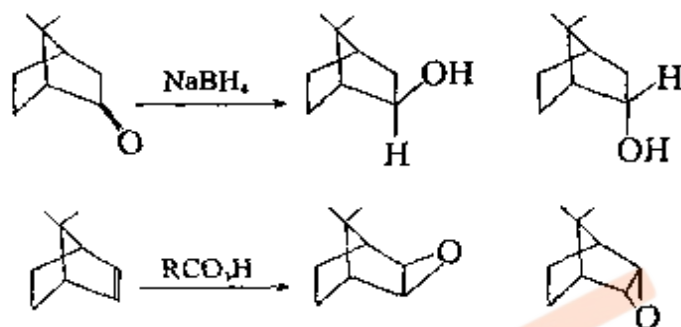
(6)解释由正丁醇制备正溴丁烷的实验中除了加入溴化钠外,还需加入硫酸的原因。

(7)指出化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 中各质子的 ^1H NMR 化学位

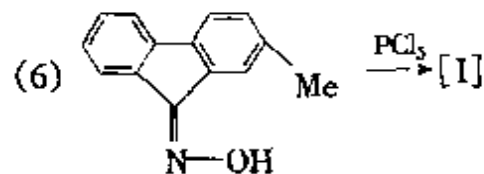
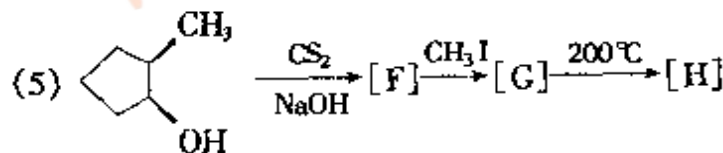
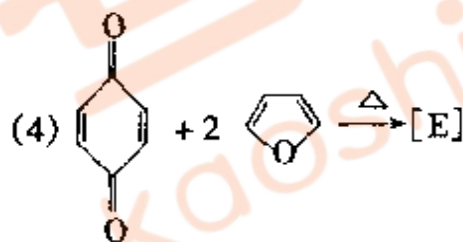
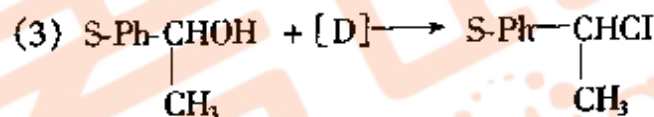
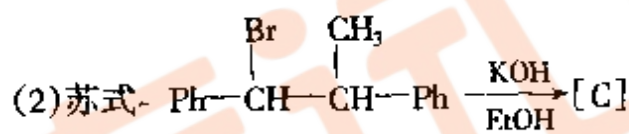
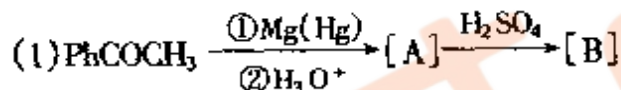
●有机化学学习指导及考研试题精解

移和它们的峰型。

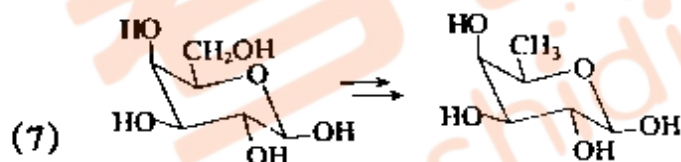
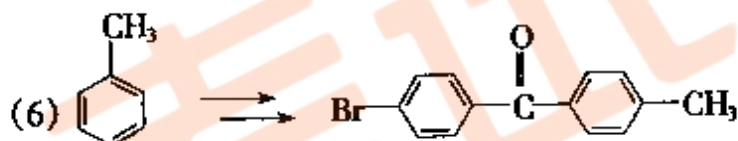
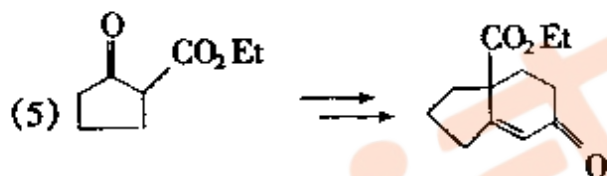
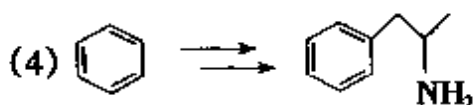
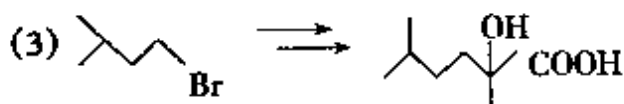
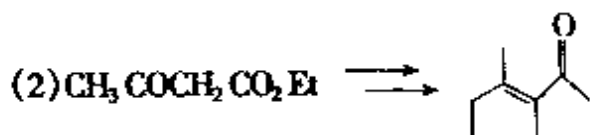
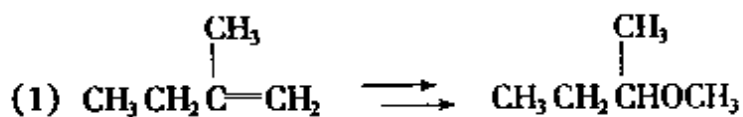
(8)指出下列反应中何者为主要产物？



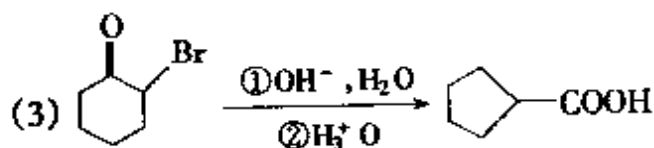
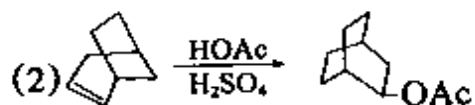
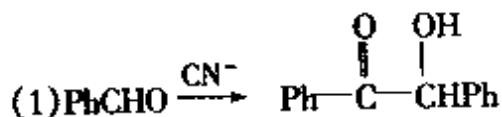
二、完成下列反应(18%)



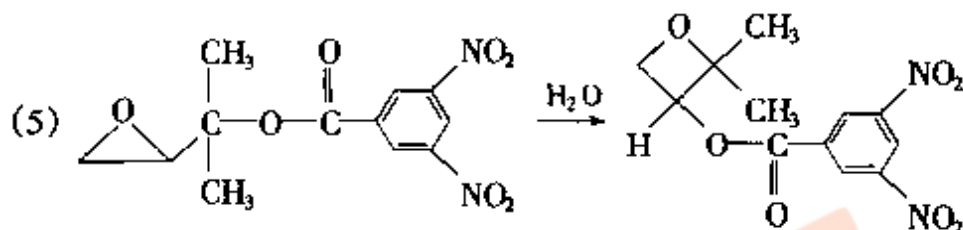
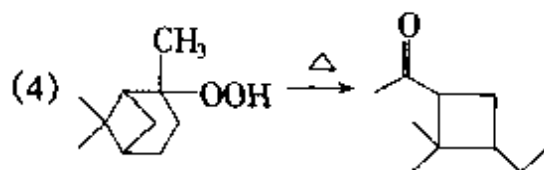
三、由指定原料和不多于四个碳的有机试剂及必要的无机试剂合成以下化合物。(21%)



四、解释下列反应的机理(20%)



●有机化学习指导及考研试题精解



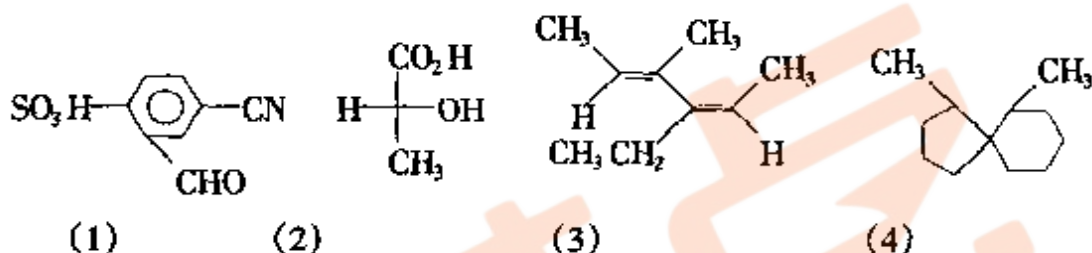
五、化合物(A), 分子式为 C_6H_8O , 1H NMR 除了一些多重峰外, 可以观察到一个甲基吸收单峰。当(A)在钨催化下吸收 1 mol 氢气给出分子式为 $C_6H_{10}O$ 的产物(B)。(B)的 IR 出现 1740 cm^{-1} 吸收峰, 化合物(B)与 NaOD 在 D_2O 中反应, 质谱分析表明了产物(C)分子式为 $C_6H_7D_3O$ 。当(B)与过酸 CH_3CO_2H 反应得到分子式为 $C_6H_{10}O_2$ 的化合物(D), (D)的 1H NMR 谱同样可以观察到一个甲基的吸收峰, 但峰型与化合物(A)不同, 表现为双峰($\delta = 1.9\text{ ppm}$, $J = 8\text{ Hz}$)。推测 A, B, C 和 D 的结构。(8%)

六、写出几种纯化固体有机化合物的方法, 并简述其中一种方法的实验操作步骤。(10%)

浙江大学 2000 年硕士生入学考试试题(甲)

一、有机化合物的命名:(12分)

1. 用系统命名法命名下列化合物, 立体异构体用 R/S 或 Z/E 标明其构型:



2. 写出下列化合物的结构:

- (1) R-3-甲基-1-戊炔

(3) L-丝氨酸

(2) β-D-吡喃葡萄糖

(4) 8-羟基喹啉

二、比较下列各组化合物的性质:(8分)

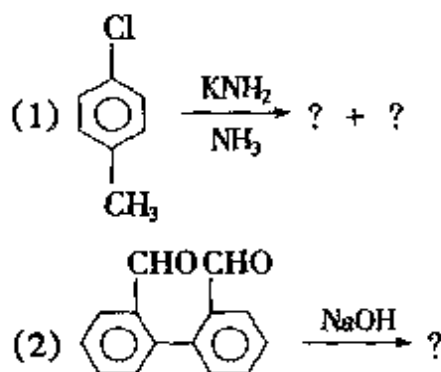
1. 比较对甲苯酚、对硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚、对甲氧基苯酚、苯酚的酸性强弱。

2. 比较 $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ 、 CH_3Cl 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 进行 $\text{S}_\text{N}1$ 反应的速率大小。

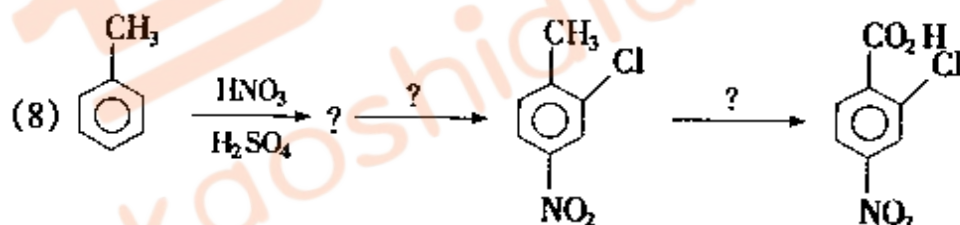
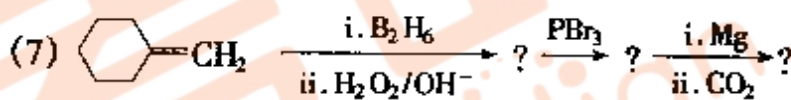
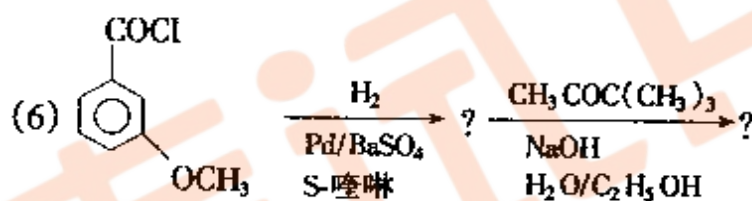
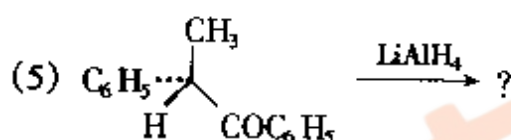
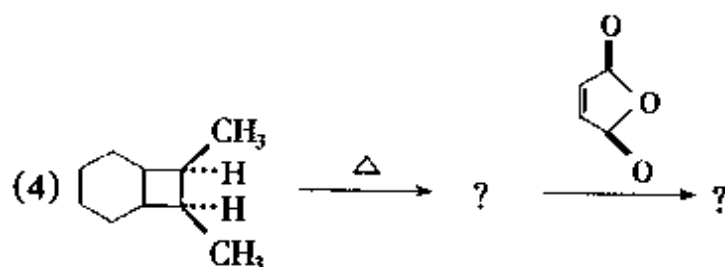
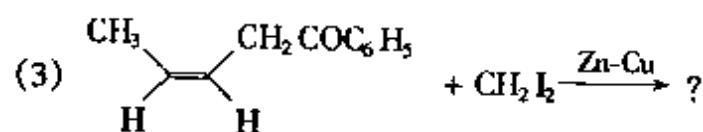
3. 比较苯、氯苯、硝基苯和苯酚的硝化反应速度大小。

4. 比较苯、呋喃、噻吩、吡咯的亲电取代反应速度大小。

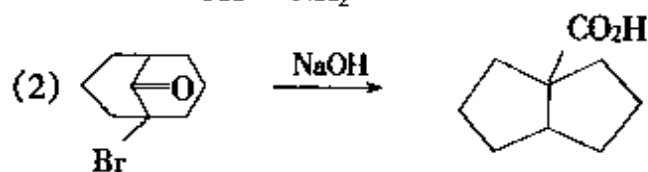
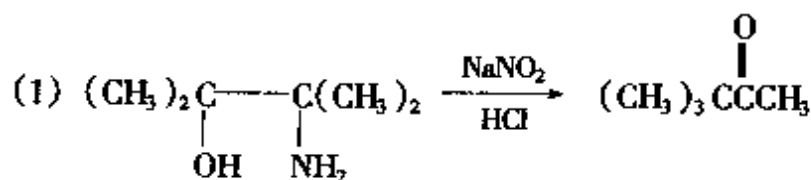
三、完成下列反应, 若为立体选择性反应, 须写出产物的立体构型:(32分)

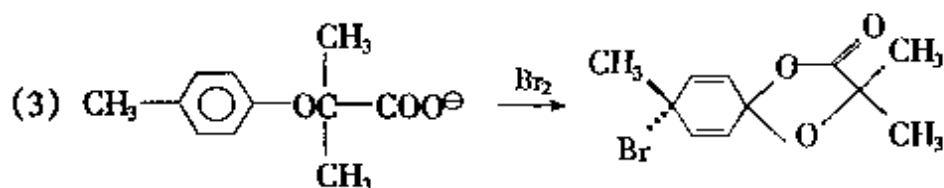


● 有机化学学习指导及考研试题精解



四、解释下列反应的机理:(9分)



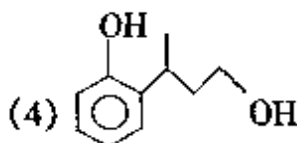
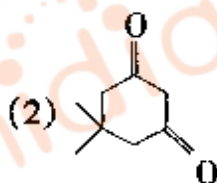
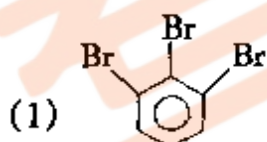


五、推测下列化合物的结构:(15分)

(1)某中性化合物 $C_7H_{13}O_2Br$ (I) 不发生生成脎或脎的反应,红外光谱在大于 3000 cm^{-1} 处没有特征吸收峰,在 $2850 \sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 处呈强峰,另一强峰在 1740 cm^{-1} ,其核磁共振氢谱为: δ 1.0 (3H, t), 1.3 (6H, d), 2.1 (2H, m), 4.2 (1H, t), 4.6 (1H, m) ppm。试推测化合物(I)的结构。

(2)芳醛 C_8H_8O (I) 与醋酸酐及醋酸钠加热反应可得酸性化合物 $C_{10}H_{10}O_2$ (II), (II) 与丁二烯反应可得 $C_{14}H_{16}O_2$ (III), 化合物(III)经脱氢芳构化可得羧酸 $C_{14}H_{12}O_2$ (IV), 此羧酸进一步经 $K_2Cr_2O_7$ 氧化得二元羧酸 $C_{14}H_{10}O_4$ (V)。二元羧酸(V)亦可由邻溴苯甲酸在铜粉催化下反应制得。试推测化合物(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)的结构。

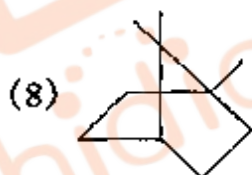
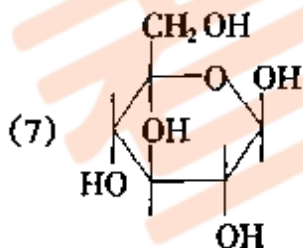
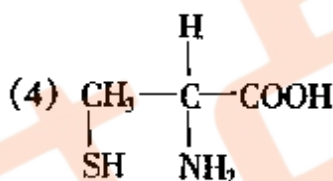
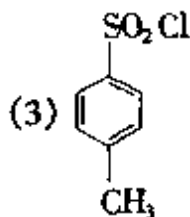
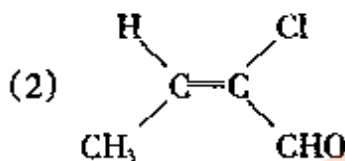
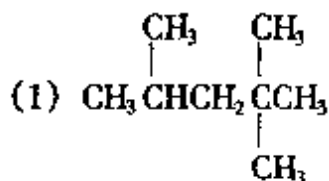
六、由苯或苯酚及不大于四个碳原子的有机原料合成下列化合物(任选3题):(24分)



●有机化学习指导及考研试题精解

浙江大学 2000 年硕士生入学考试试题(乙)

一、命名下列各化合物(有构型异构的请注明构型):(8 分)



二、写出下列各化合物的结构:(8 分)

(1) (S)-2-氨基戊二酸

(2) α -萘酚

(3) β -D-2-脱氧核糖

(4) L-苯丙氨酸

(5) N,N-二甲基苯胺

(6) (Z)-3-溴-2-戊烯

(7) 邻苯二甲酰亚胺

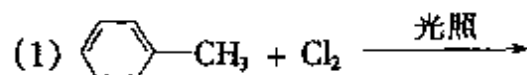
(8) β -吡啶甲酸

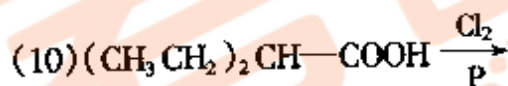
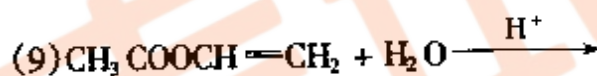
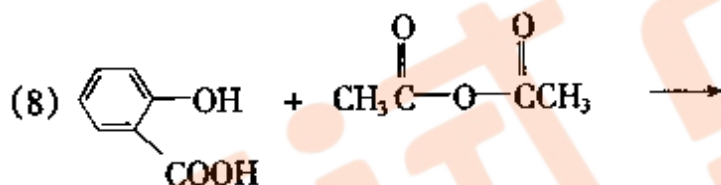
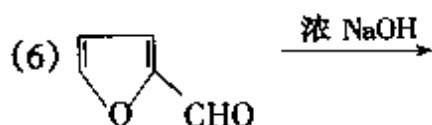
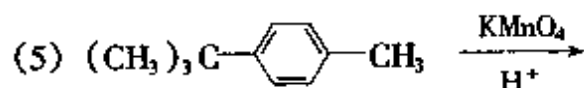
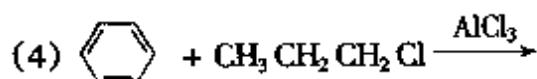
三、用化学方法区别下列各组化合物:(8 分)

(1) 乙醇、丙醇、乙醛、乙酸

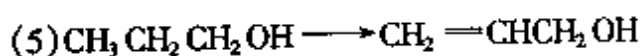
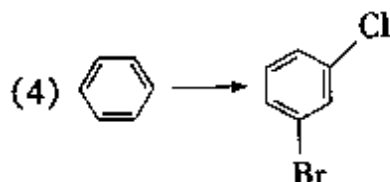
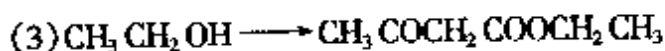
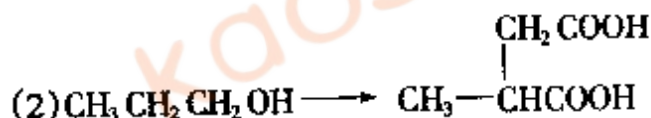
(2) 果糖、葡萄糖、蔗糖、淀粉

四、完成下列反应方程式:(20 分)



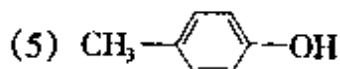
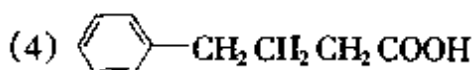
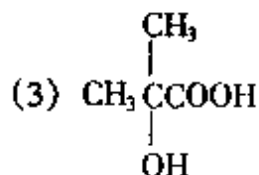
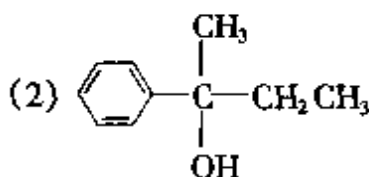
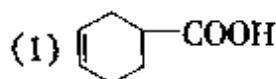


五、完成下列转变：(15 分)



六、以苯、甲苯及不多于四个碳原子的有机物和你认为需要的无机试剂合成下列化合物。(20 分)

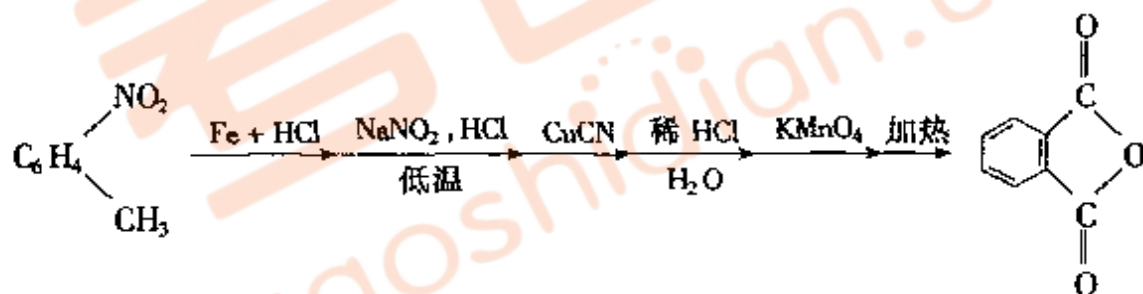
●有机化学学习指导及考研试题精解



七、推导结构。(12分)

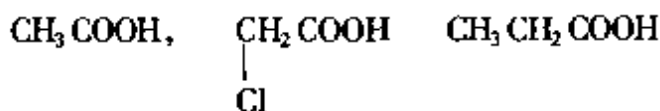
(1)某化合物 A 的分子式为 $C_8H_{14}O$, A 可使溴的四氯化碳溶液褪色,可与苯肼反应生成苯腙,但不能还原费林(Fehling)试剂; A 氧化后可生成一分子丙酮和另一化合物 B。B 具有酸性,与 $(I_2 + NaOH)$ 反应生成一分子碘仿和一分子丁二酸。请写出 A 和 B 的结构式和有关的反应式。(8分)

(2)某芳香族化合物分子式为 $CH_3-C_6H_4-NO_2$, 试根据下列反应确定其结构:(4分)



八、解答问题。(9分)

(1)把下列化合物按酸性从强到弱排列:(2分)



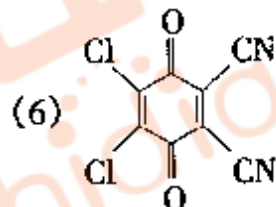
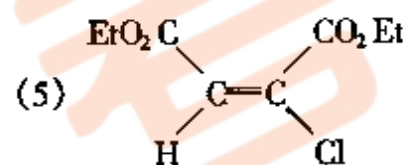
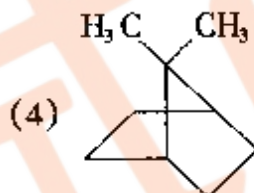
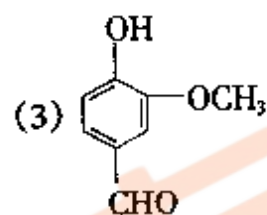
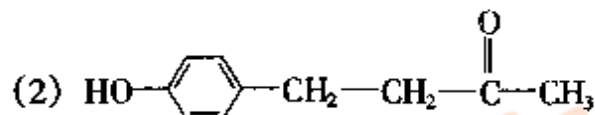
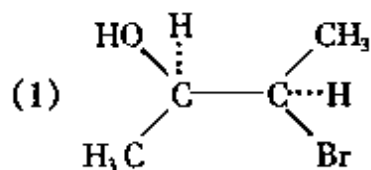
(2)把下列化合物按 S_N2 反应的相对速度从大到小的顺序排列:(3分)



(3)正丁醇在浓硫酸中加热脱水时,主要产物是 1-丁烯,还是 2-丁烯?为什么?(4分)

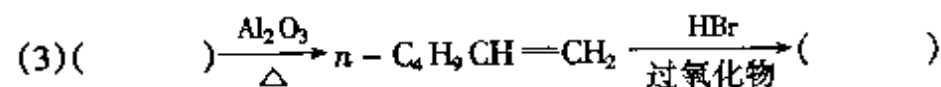
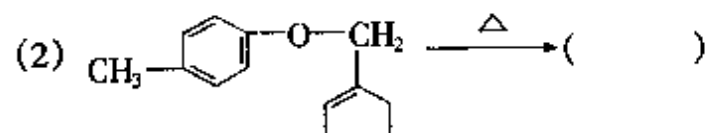
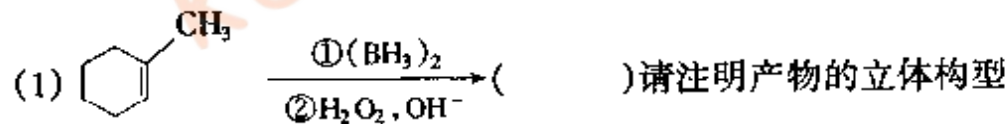
天津大学 1999 年硕士生入学考试试题

一、命名或写出下列化合物的构造式(8 分,每小题 1 分):

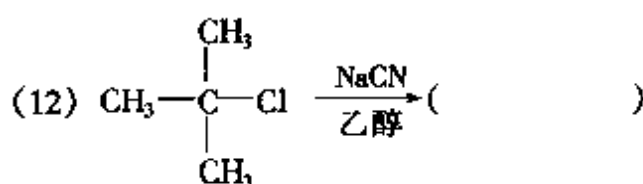
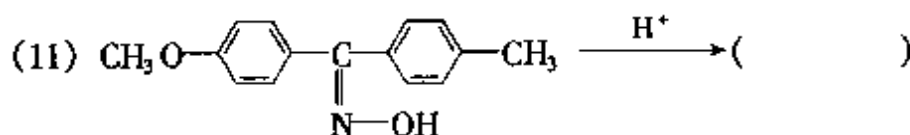
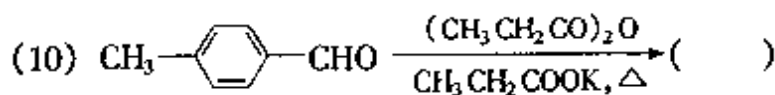
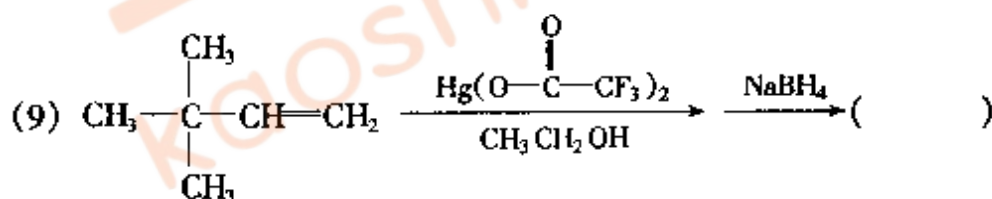
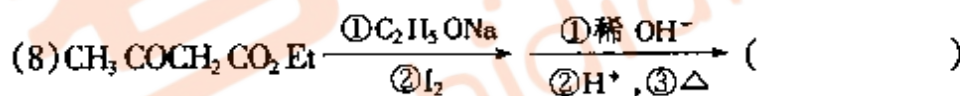
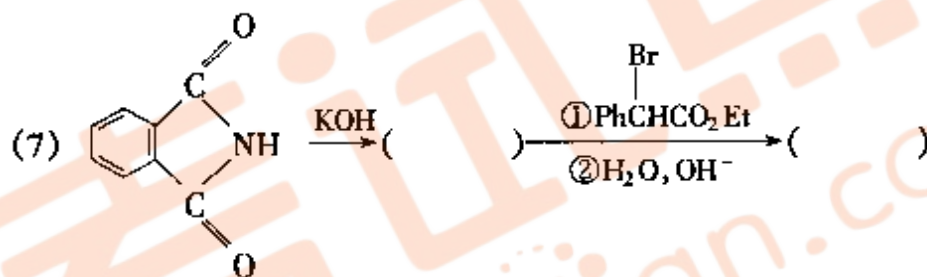
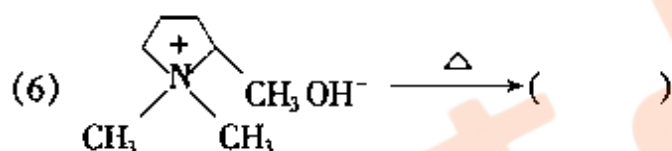
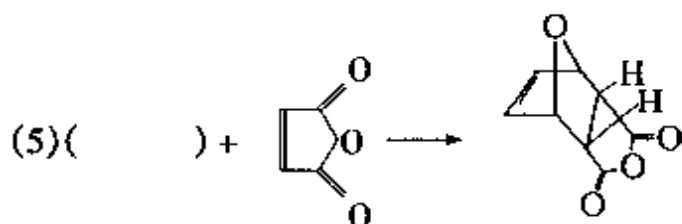
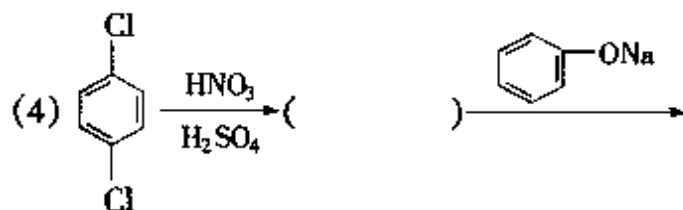


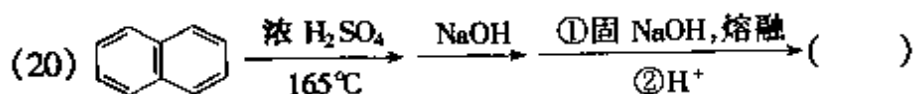
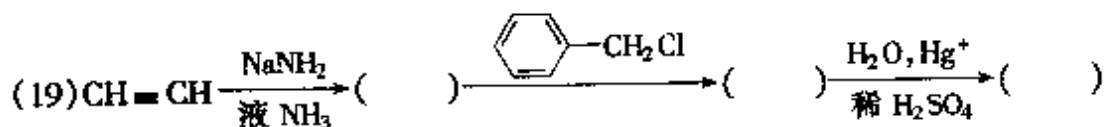
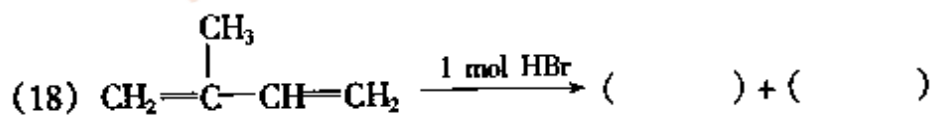
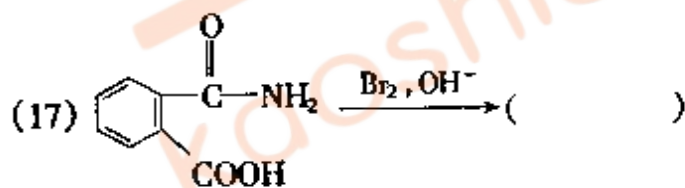
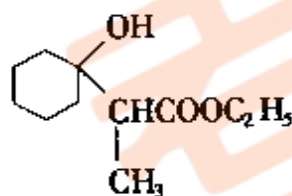
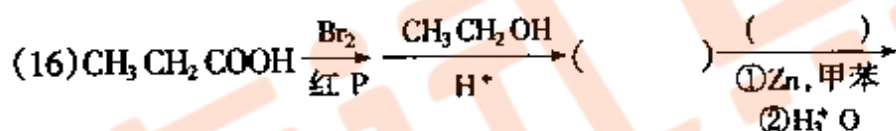
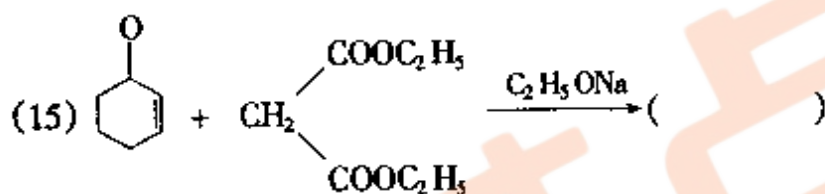
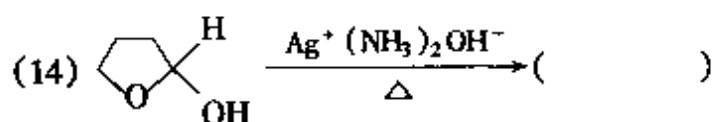
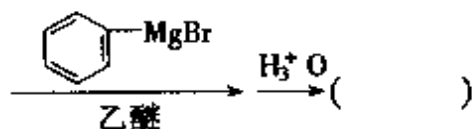
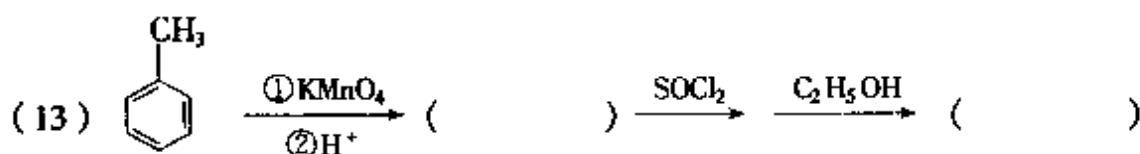
(7) D-葡萄糖(Haworth 式) (8) 1-氨基-2-萘磺酸

二、完成下列反应(30 分,每空 1 分):

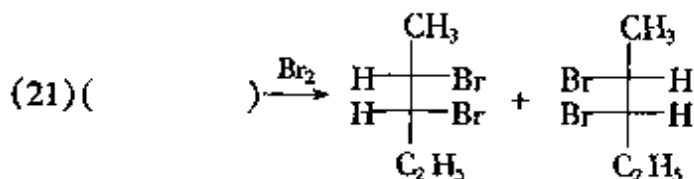


●有机化学习指导及考研试题精解





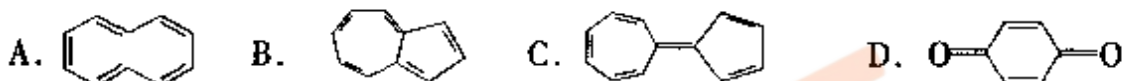
●有机化学习指导及考研试题精解



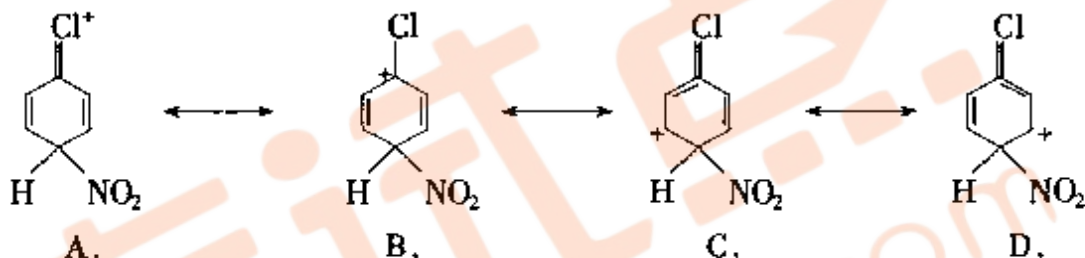
(请注明反应物的立体构型)

三、选择题(共 14 分)

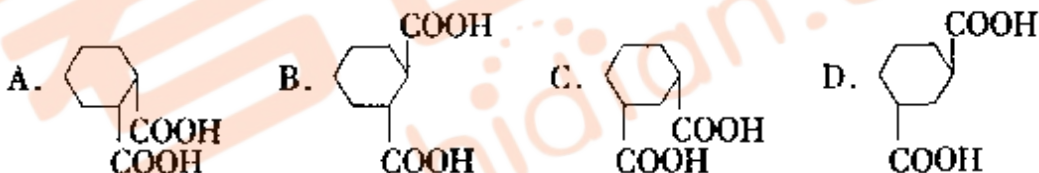
(1) 下列化合物中, 具有芳香性的是()。



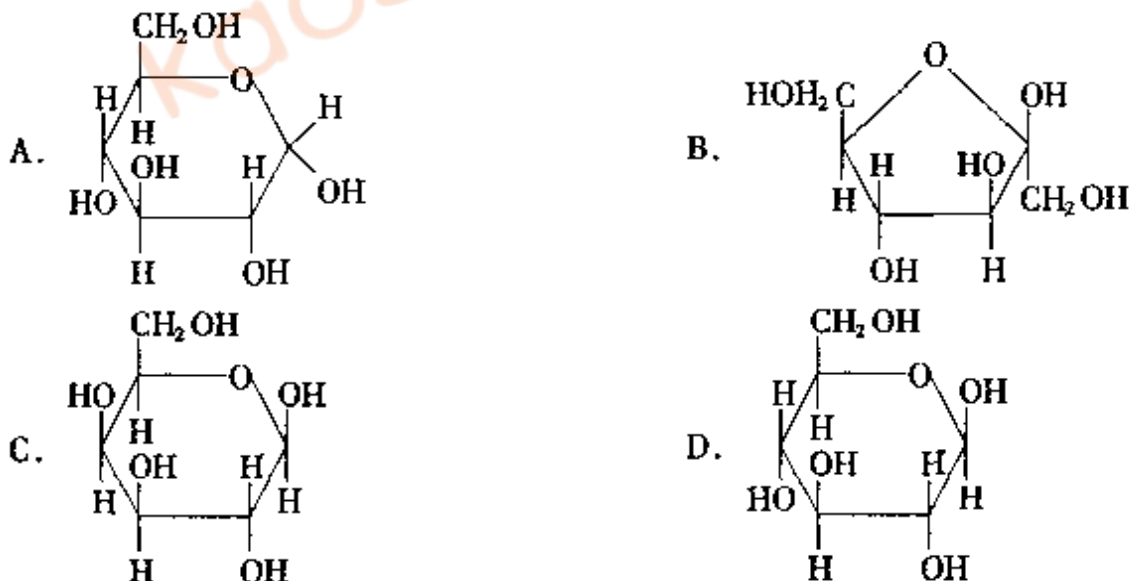
(2) 氯苯硝化形成对硝基氯苯时, 其中间体—— σ 络合物的极限结构贡献最大的是()。



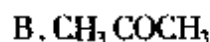
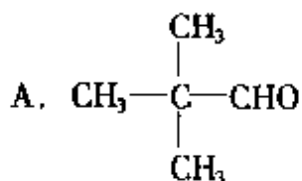
(3) 下列化合物中, 具有手性的是()。



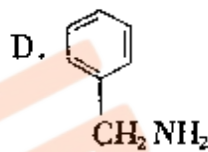
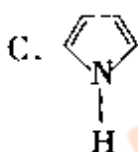
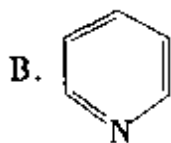
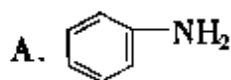
(4) 下列化合物与苯肼反应形成脎, 唯一不同的是()。



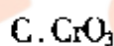
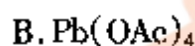
(5) 下列羰基化合物能形成稳定水合物的是()。



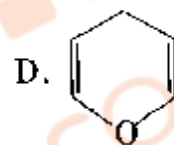
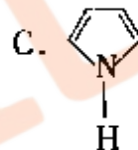
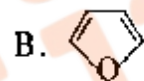
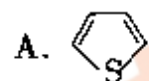
(6) 将下列化合物按碱性由强到弱排列成序()。



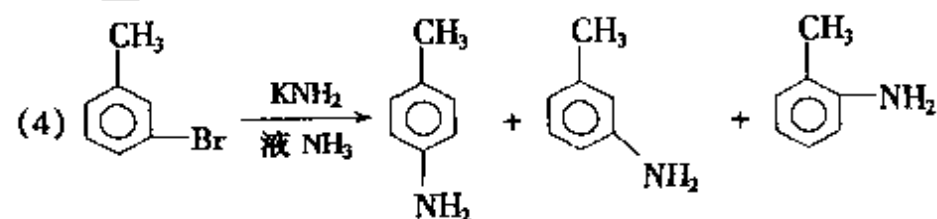
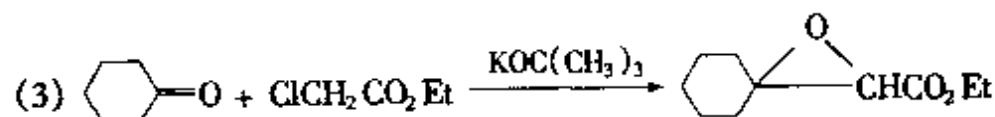
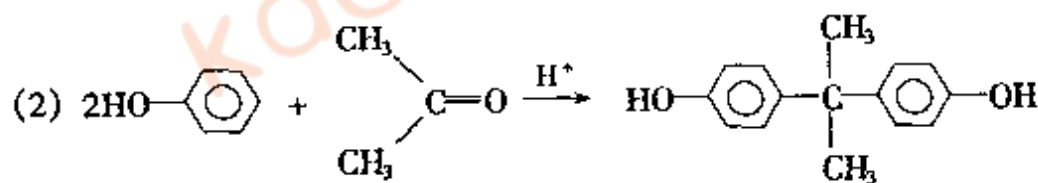
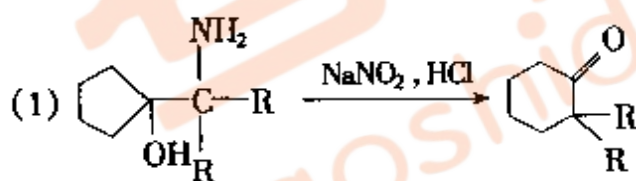
(7) 能将 氧化为己二醛的试剂是()。



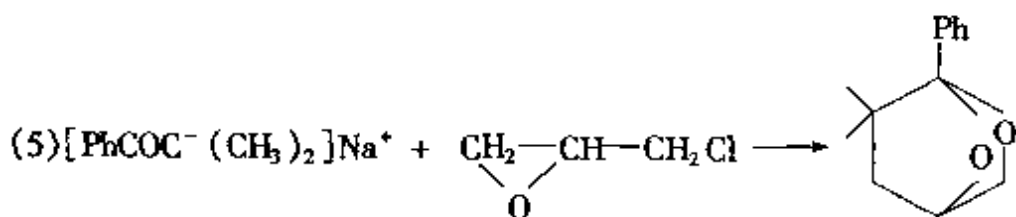
(8) 下列化合物中, 芳香性最强的是()。



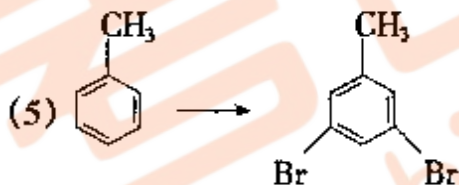
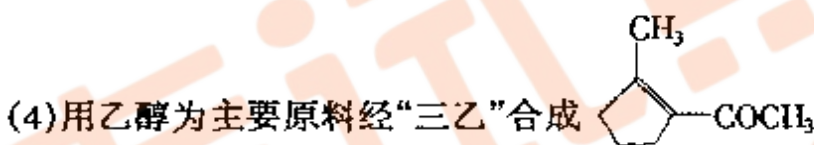
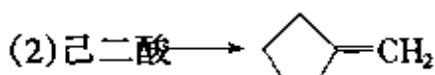
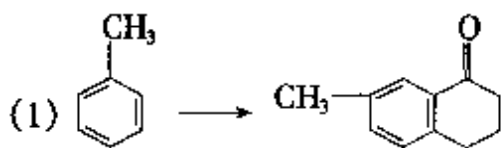
四、写出下列反应的历程(从中任选三题, 共 12 分, 每小题 4 分)



●有机化学学习指导及考研试题精解



五、由指定原料合成下列化合物(其他试剂任选,从中任选三题,共 15 分,每小题 5 分)



六、实验题(8 分,每小题 2 分)

乙酰苯胺的制备反应如下:



(1) 反应使用的苯胺一般有颜色,其原因是()。

- A. 苯胺是淡黄色液体 B. 苯胺长期放置,自身缩合形成偶氮苯
C. 苯胺氧化形成醌 D. 苯胺中含有少量硝基苯

(2) 反应中通常要加少许 Zn 粉,其目的是()。

- A. 作为催化剂 B. 避免苯胺在反应中被氧化
C. 避免苯胺在反应中聚合 D. 避免苯胺生成联苯胺

(3) 为使反应中生成的 H_2O 能及时脱出,使用的方法是()。

- A. 使用分馏柱蒸出反应中生成的水
- B. 使用分水器分出反应后生成的水
- C. 使用无水 CaSO_4 吸附反应中生成的水
- D. 使用无水 CaCl_2 吸收反应中生成的水

(4) 粗乙酰苯胺用水做溶剂重结晶, 制备饱和溶液时, 液面上出现油滴的原因是()。

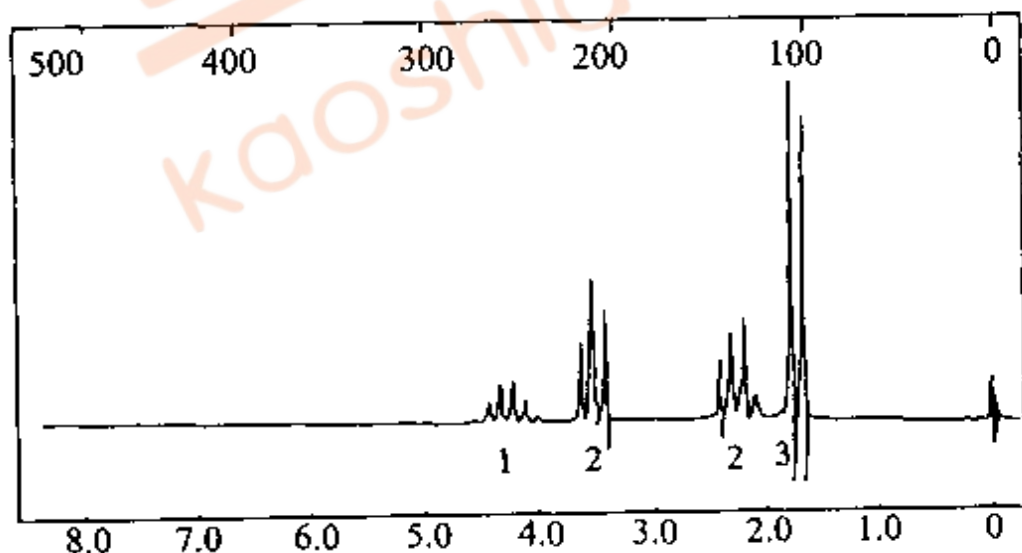
- A. 水不适宜做溶剂
- B. 乙酰苯胺在水中严重水解
- C. 乙酰苯胺几乎不溶于热水
- D. 溶剂量不足

七、推测结构(共 13 分)

(1) 化合物 A ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}$) 经 O_3 氧化、还原水解得到 B ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$), B 既可与斐林试剂反应, 也可发生碘仿反应。A 经 KMnO_4 氧化、酸化后得邻苯二甲酸。试写出 A 的构造式及各步反应。(5 分)

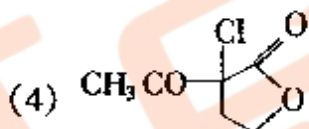
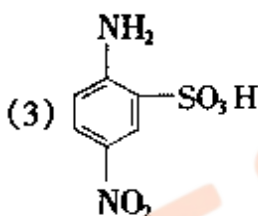
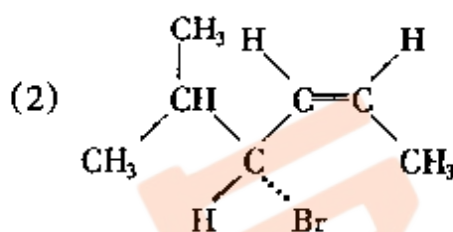
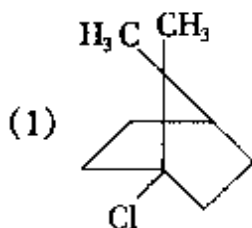
(2) 化合物 C ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$) 与对甲基苯磺酰氯在 KOH 溶液中作用, 生成清澈的溶液, 酸化后得到白色沉淀。当 C 用 $\text{NaNO}_2\text{-HCl}$ 在 $0\sim 5^\circ\text{C}$ 时处理后, 再与 2-萘酚作用, 生成一种红色的化合物 D。C 的 IR 谱图表示在 $810\sim 840\text{cm}^{-1}$ 有一强吸收峰。试写出 C 及 D 的构造式。(4 分)

(3) 化合物 E ($\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$), 有四组质子峰, 其峰面积之比为 1:2:2:3 其 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如下, 试写出 E 的构造式。(4 分)



天津大学 2000 年硕士生入学考试试题

一、命名下列化合物或写出构造式(8 分, 每小题 1 分)



(5) 二乙二醇单丁醚

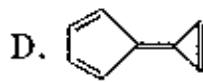
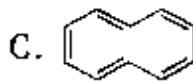
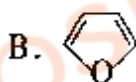
(6) 9,10-蒽醌

(7) L-丙氨酸(Fischer 投影式)

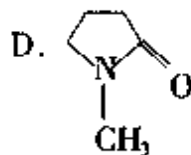
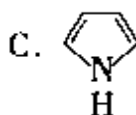
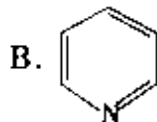
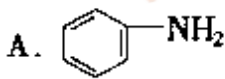
(8) 8-羟基喹啉

二、选择题(12 分, 每小题 1.5 分)

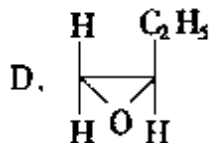
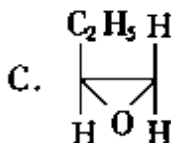
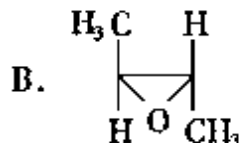
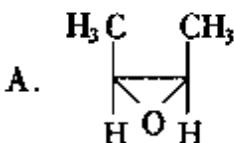
(1) 下列化合物中, 不具有芳香性的是()。



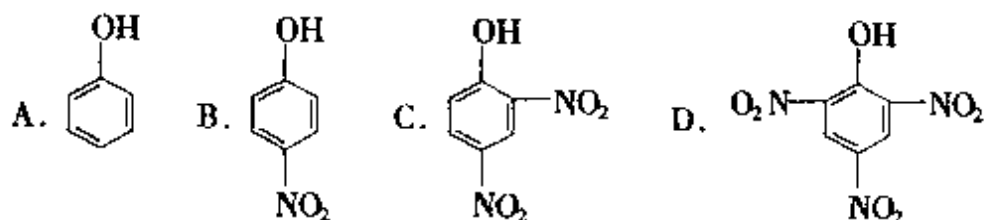
(2) 下列化合物中, 碱性最强的是()。



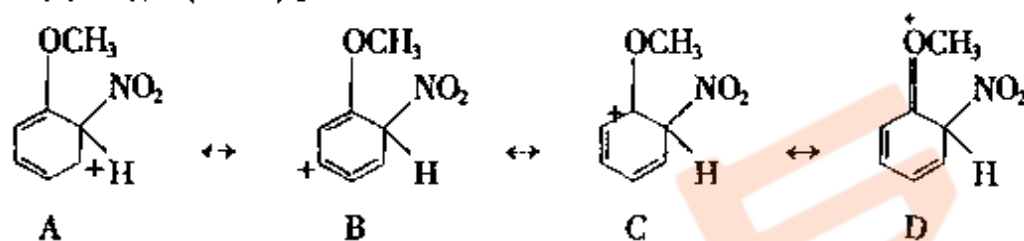
(3) 下列化合物中, 不具有手性的是()。



(4) 下列化合物中, 酸性最强的是()。



(5) 苯甲醚在邻位进行硝化反应时, 其中间体的极限结构中对共振杂化体贡献最大的是()。



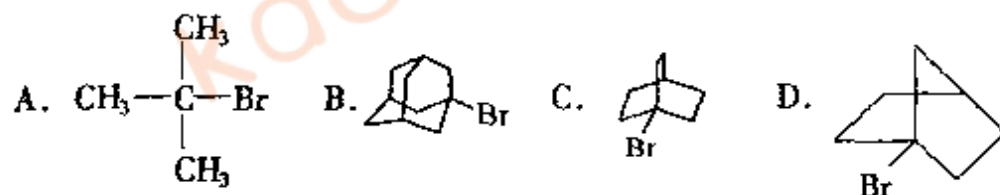
(6) 下列化合物中, 不能进行傅氏(Friedel-Crafts)酰基化反应的是()。



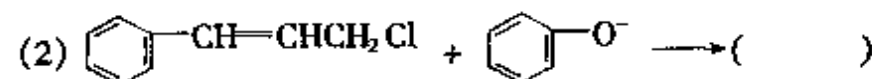
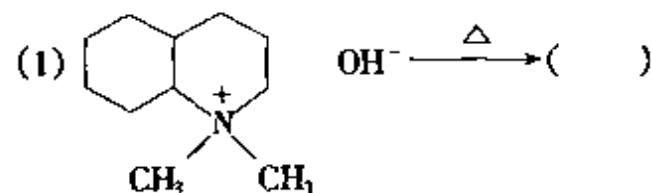
(7) 下列化合物中, 不能发生碘仿反应的是()。



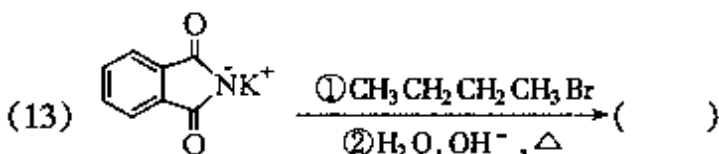
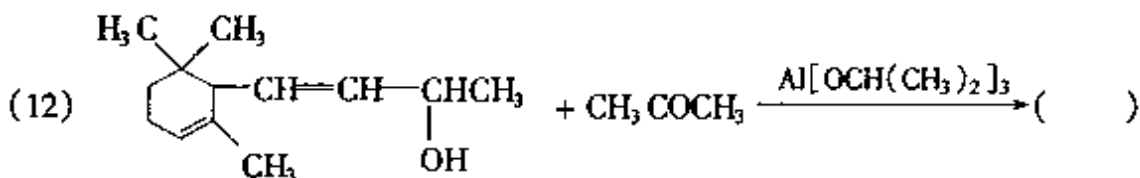
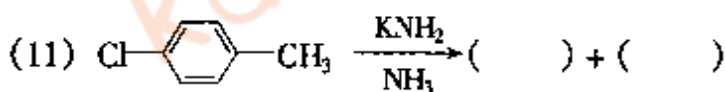
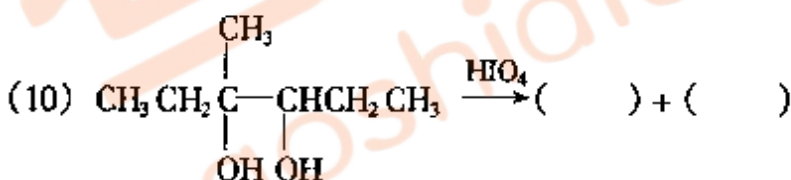
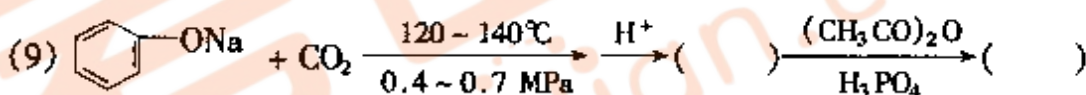
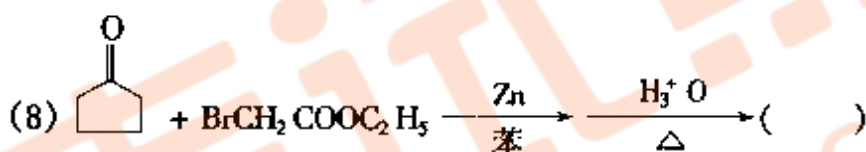
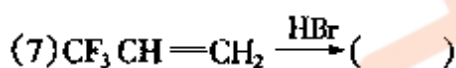
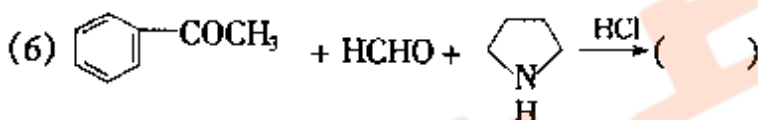
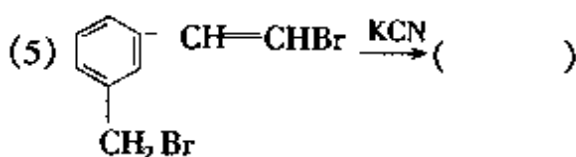
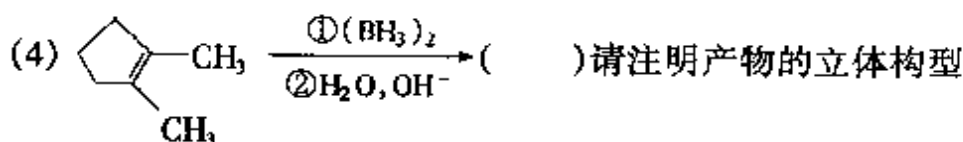
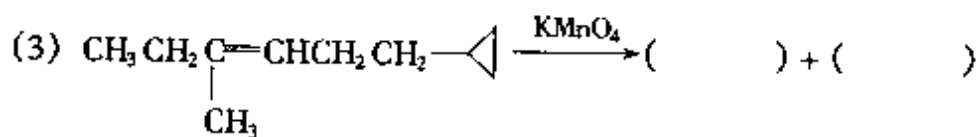
(8) 下列化合物在水-乙醇(8:2)溶剂中, 最难发生水解反应的是()。

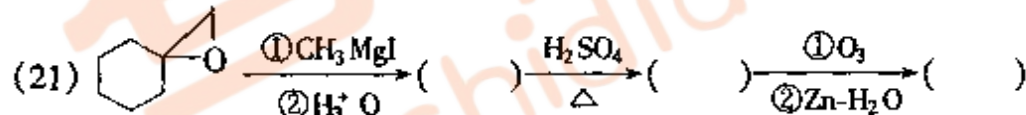
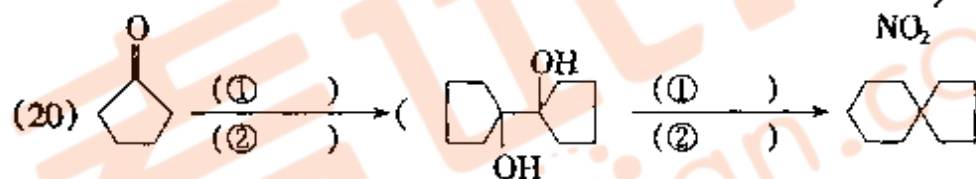
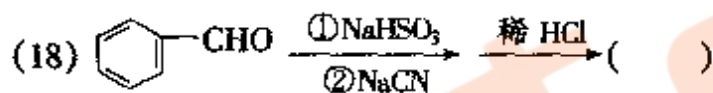
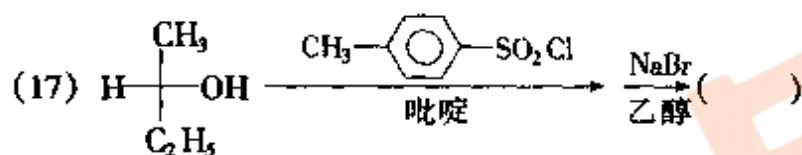
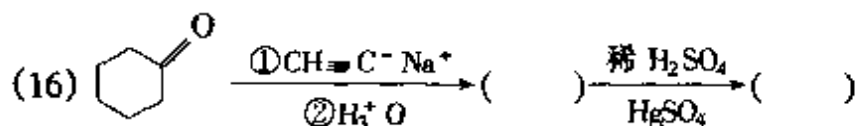
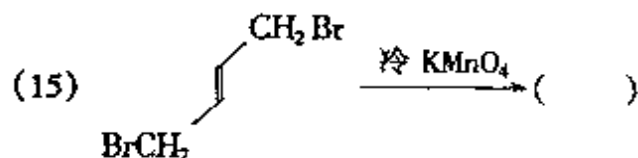
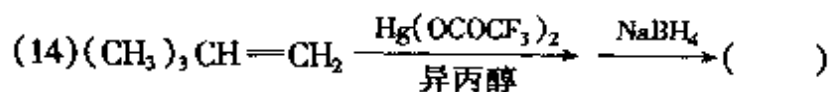


三、完成下列反应(31分, 每空1分)

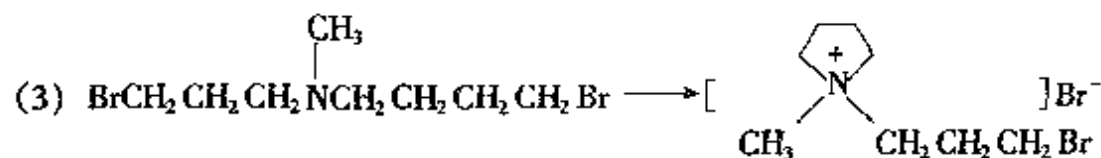
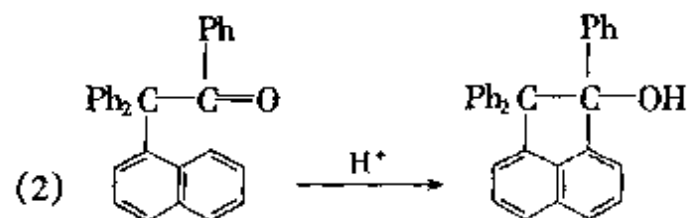
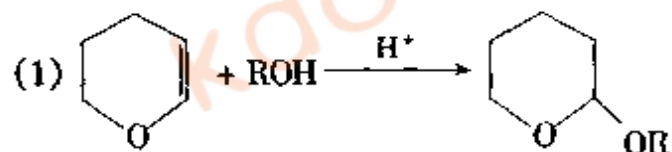


●有机化学习指导及考研试题精解





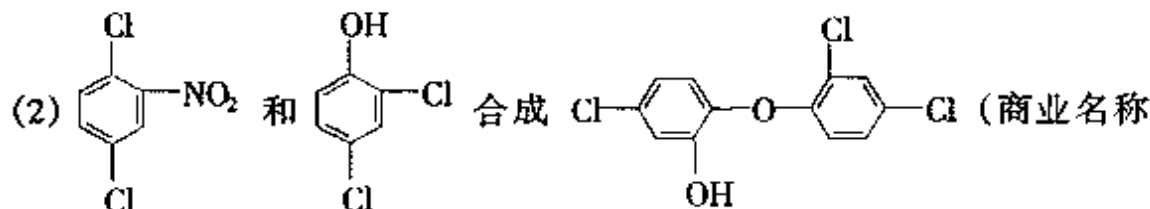
四、写出下列反应的历程(12分,每小题4分):



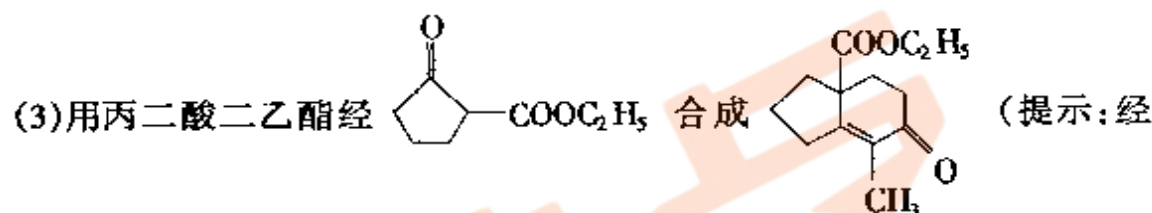
●有机化学习题指导及考研试题精解

五、合成题(共 17 分)

(1)由乙炔合成顺-3-己烯-1-醇(叶醇)(5 分);



“威洁灵”)(5 分)

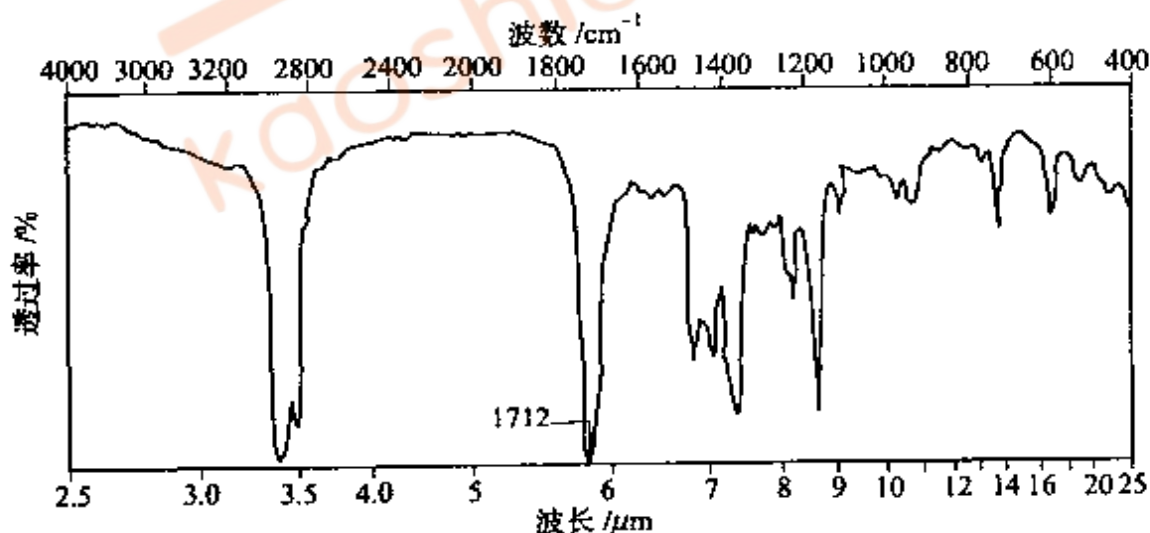


Micheal加成反应)(7 分)。

六、推断结构(10 分,每小题 5 分)

(1)化合物 A 的分子式为 C_9H_8 , A 能与氯化亚铜氨溶液反应产生红色沉淀, A 经催化加氢得化合物 B(C_9H_{12}), 将 B 用 $KMnO_4$ 氧化得酸性化合物 C($C_8H_6O_4$), C 加热得化合物 D($C_8H_4O_3$)。若将 A 与 1,3-丁二烯作用, 则得到另一不饱和化合物 E, E 催化脱氢得 2-甲基联苯。试写出 A~E 的构造式。

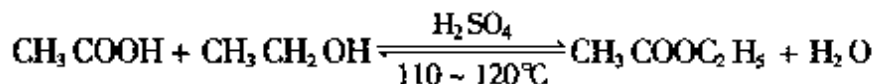
(2)某化合物 A($C_7H_{14}O$), 其 IR 谱图及 1H NMR 数据如下, 推断 A 的结构。



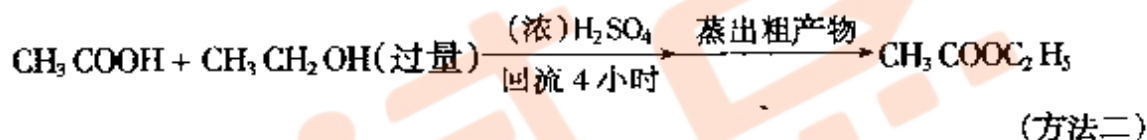
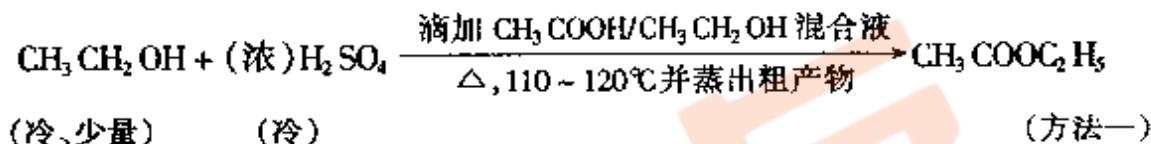
1H NMR: $\delta = 0.89$ (t, 3H), $\delta = 1.33$ (m, 6H), $\delta = 2.03$ (s, 3H), $\delta = 2.33$ (t, 2H)

七、实验题(10分,每小题2分)

实验室中通常用乙酸与乙醇在酸催化下酯化合成乙酸乙酯:



在实际操作中,又可分别采用边滴加、边蒸出粗产物的连续操作法(方法一)及首先回流,然后蒸出粗产物的间歇操作法(方法二),现分别用反应式简述如下:



乙酸乙酯粗产物需经碱洗(饱和 Na_2CO_3 水溶液)、饱和食盐水洗涤、饱和氯化钙(CaCl_2)水溶液洗涤并用无水硫酸镁干燥。最后重蒸得纯乙酸乙酯。

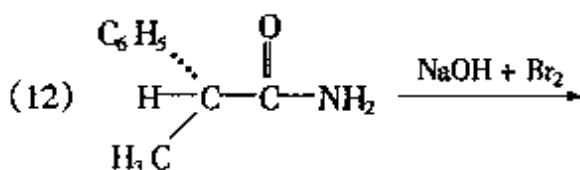
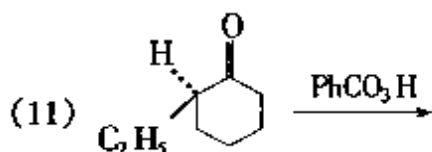
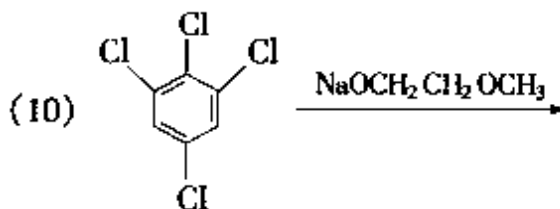
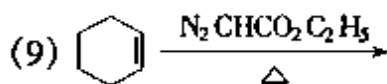
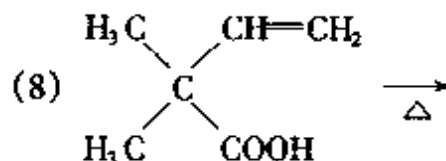
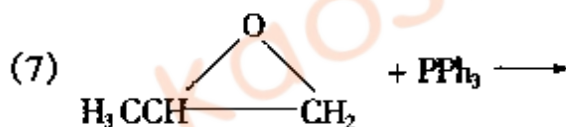
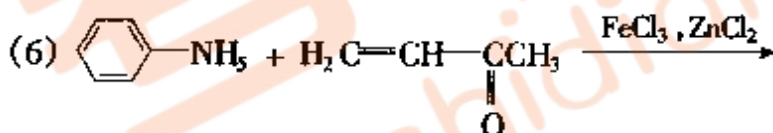
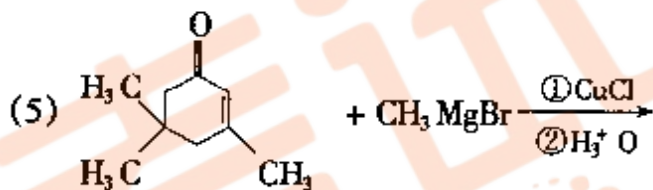
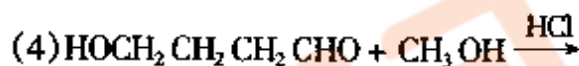
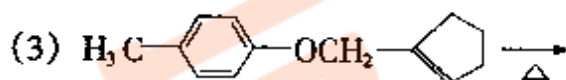
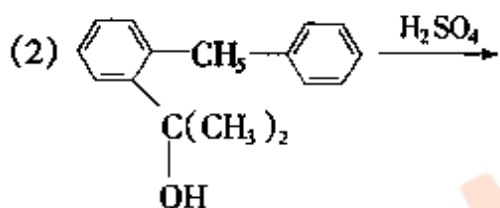
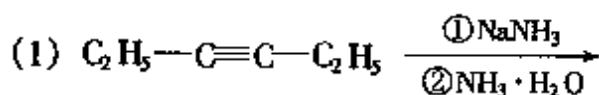
问:

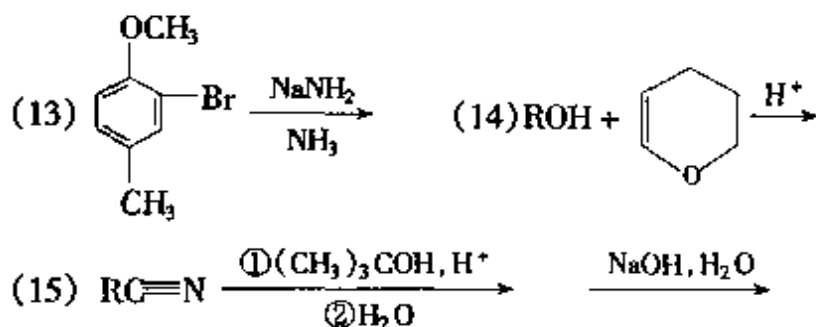
- (1)在上述两种合成方法中,从理论上分析,哪一种收率较高?
- (2)碱洗的目的是除何种杂质?
- (3)饱和氯化钙水溶液洗涤的目的是除何种杂质?
- (4)在饱和氯化钙水溶液洗涤与碱洗之间,为何要加上用饱和食盐水洗涤这一步?若没有这一步会出现什么问题?
- (5)可否采用无水氯化钙作为干燥剂干燥乙酸乙酯?为什么?

●有机化学学习指导及考研试题精解

同济大学 2000 年硕士生入学考试试题

一、完成下列反应,写出反应的主要产物(必要时,要表示出产物的立体构型)(30 分)

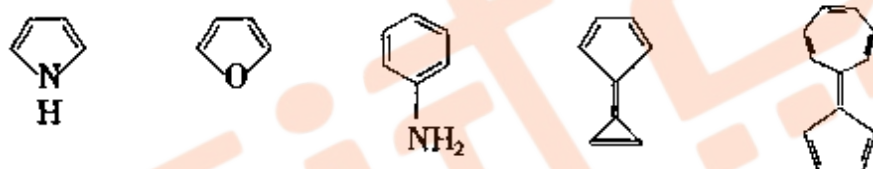




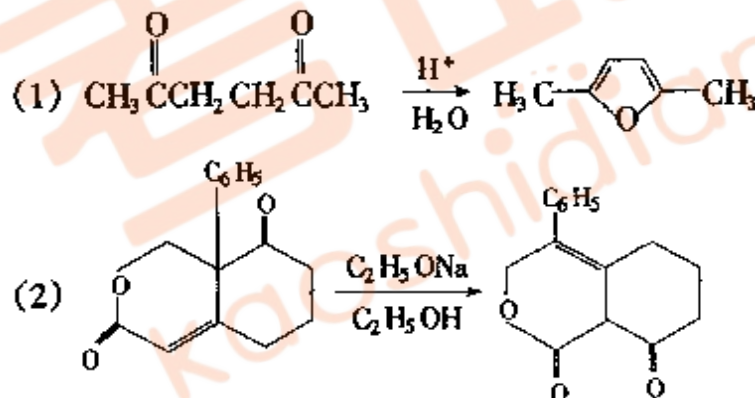
二、回答下列问题(10分)

(1) 丁烯二酸有两个 H^+ 可以离解, 分别用 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 和 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 表示。为什么顺丁烯二酸的 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 较反丁烯二酸的 $\text{pK}_{\text{a}1}$ 小, 而 $\text{pK}_{\text{a}2}$ 恰恰相反?

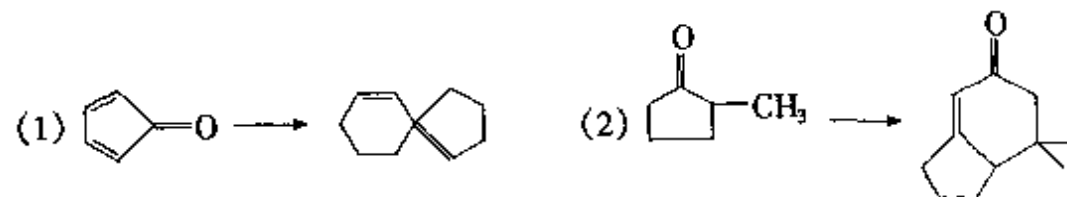
(2) 下列化合物是否有偶极矩, 并标出其方向



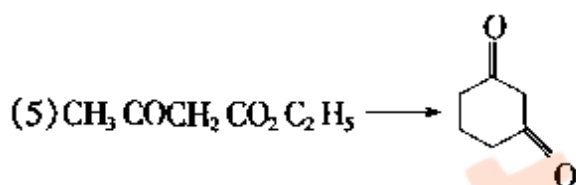
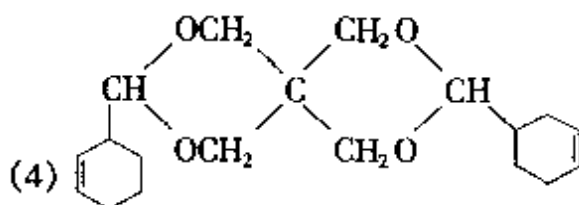
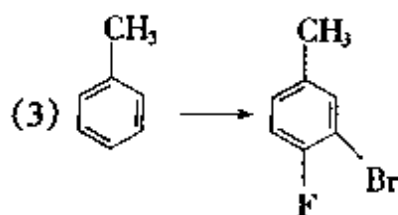
三、写出下列反应合理机理(16分)



四、用所给原料及 C_4 或 C_4 以下的有机物及必要无机物合成下列各化合物。(20分)



●有机化学习指导及考研试题精解



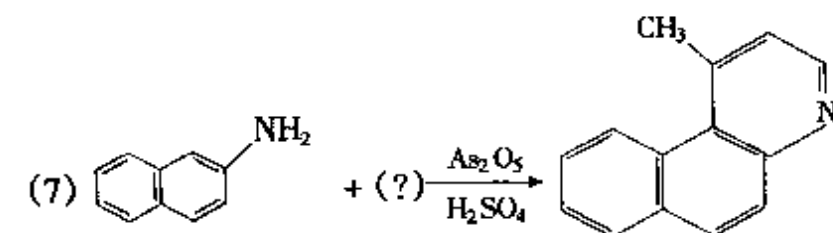
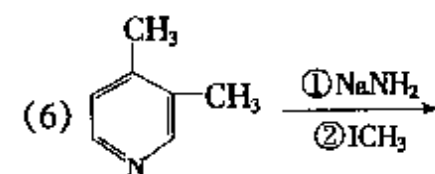
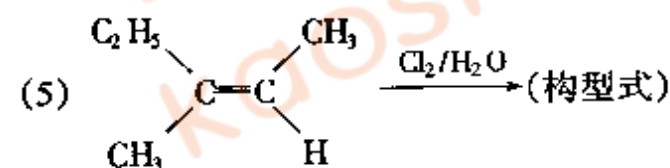
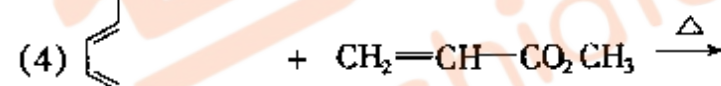
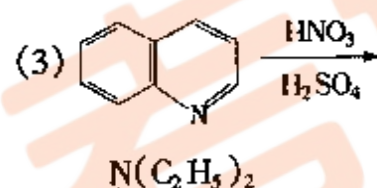
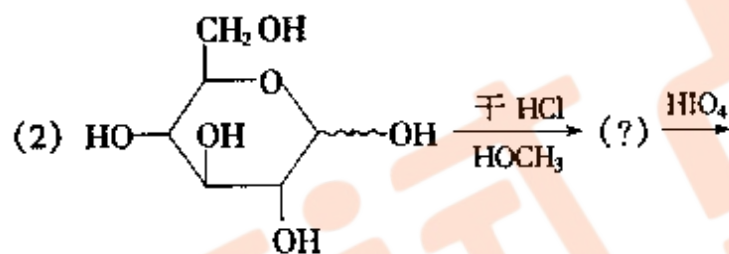
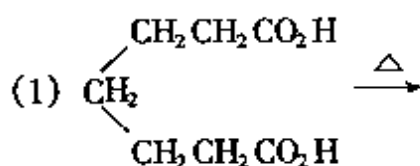
五、推出下列化合物(12分)

有一化合物(I),化学式为 C₁₂H₂₀,具有光活性,在铂催化下加一分子氢得到两个异构体(II、III),化学式为 C₁₂H₂₂。(I)臭氧化只得到一个化合物(IV),化学式为 C₆H₁₀O,也具有光活性。(IV)与羟胺反应得(V) C₆H₁₁NO; (IV)与 DCl 在 D₂O 中可以与 α 活泼氢发生交换反应得到 C₆H₇D₃O,表明有 3 个 α 活泼氢;(IV)核磁共振谱表明只有一个甲基,是二重峰,试推测化合物(I)~(IV)的结构式。

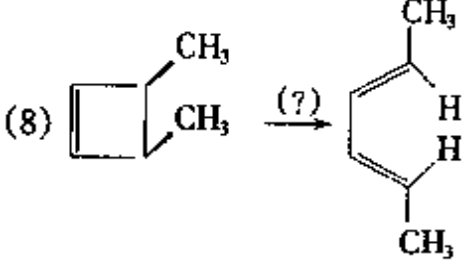
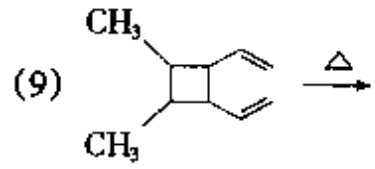
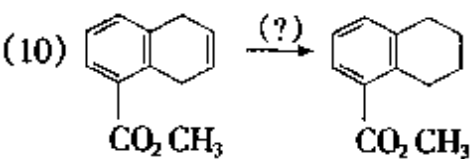
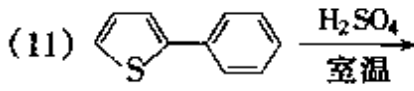
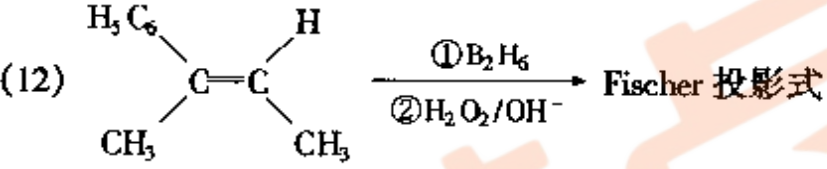
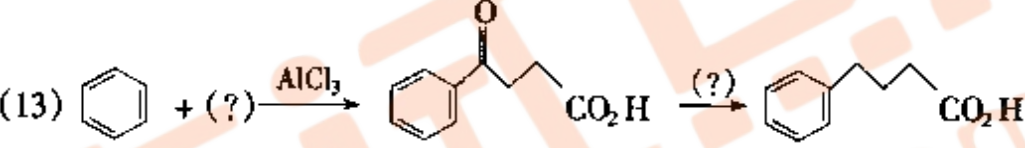
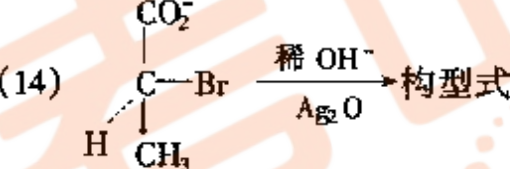
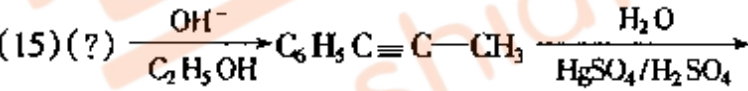
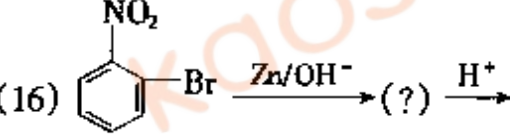
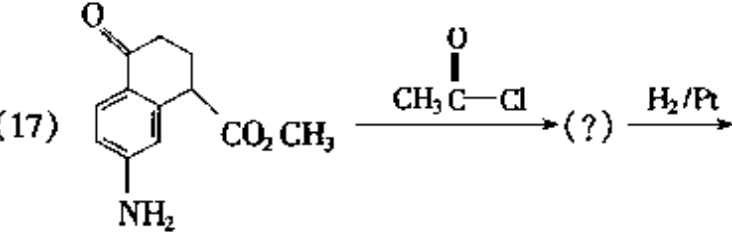
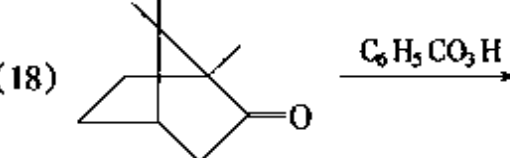
六、实验室常用哪两种方法来制备二苯酮,请用化学方程式表示,应用这两种方法制备二苯酮时,对仪器和药品有什么要求?(12分)

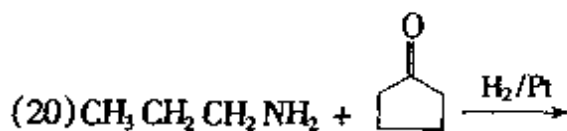
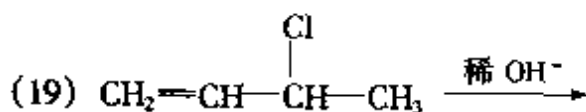
南开大学 2000 年研究生入学考试试题

一、完成下列反应式(28 分)



●有机化学学习指导及考研试题精解

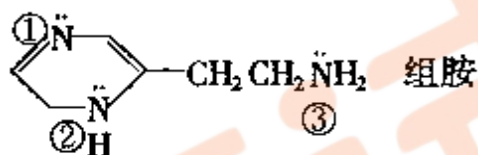
- (8)  (9) 
- (10)  (11) 
- (12)  Fischer 投影式
- (13) 
- (14)  构型式
- (15) 
- (16) 
- (17) 
- (18) 



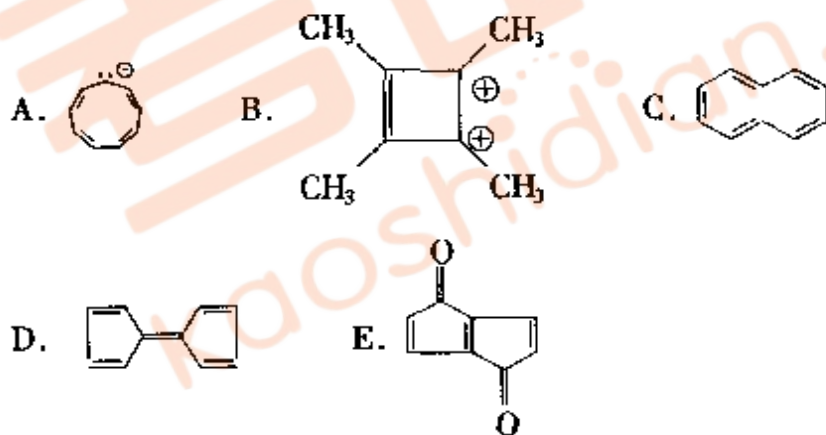
二、简要回答问题(23 分)

(1) 1,2-环己二酮用 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 加热处理后酸化得化合物 $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3)$, M 在少量 H_2SO_4 存在下加热生成 $\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4)$ 。 M 可在室温下与 NaHCO_3 水溶液作用放出 CO_2 而 N 不发生此类反应。写出 M 和 N 的结构。(4 分)

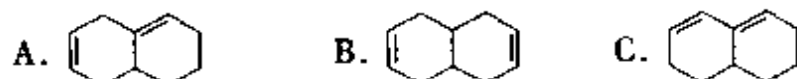
(2) 组胺具有三个 N 原子[①, ②, ③], 排出其碱性强弱顺序(3 分)



(3) 判定下列化合物的芳香性(用“有”和“无”标出)(5 分)



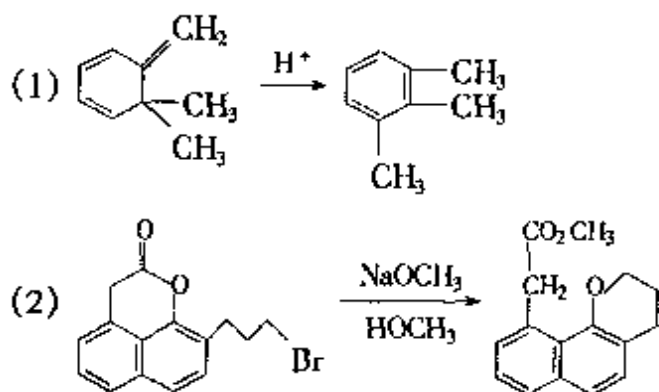
(4) 排列下列稀与 Br_2 加成的反应活性顺序(3 分)



(5) (2R,3S)-2,3-二苯基-2-溴丁烷用 NBS 处理得到每个分子均含 2 个溴原子的混合物。①写出 (2R,3S)-2,3-二苯基-2-溴丁烷和产物混合物的 Fischer 投影式。②这个混合物是否具有旋光活性?(8 分)

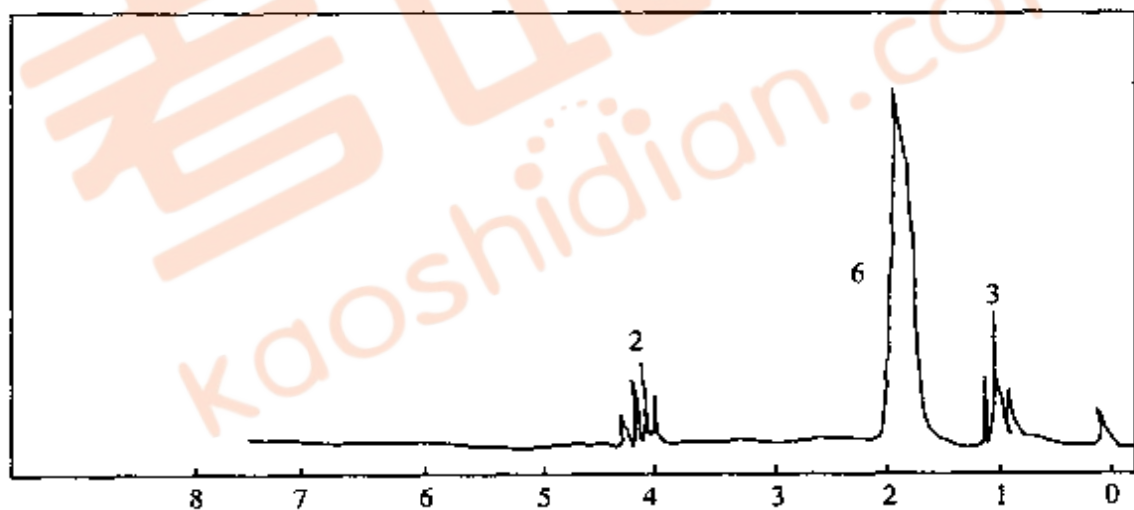
三、写出下列反应的可能历程(机理)(10 分)

●有机化学学习指导及考研试题精解

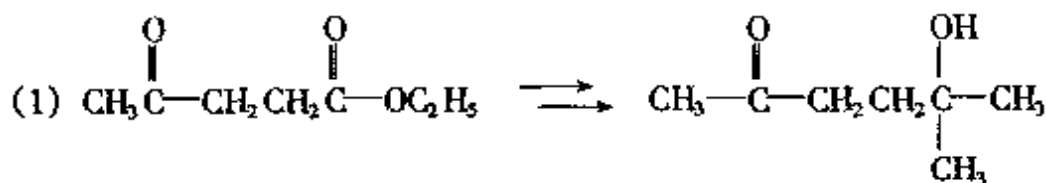


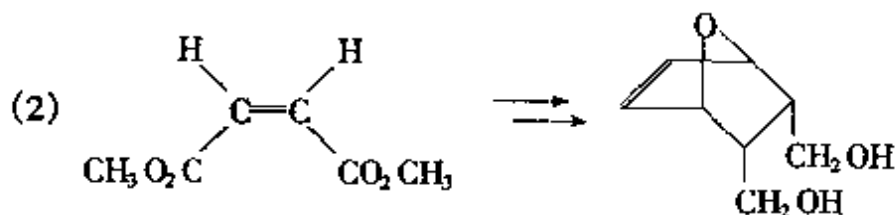
四、Granatine (C_9H_7N) 是存在于石榴皮中的一种生物碱。它与过量 ICH_3 作用后再用 $AgOH$ 加热处理生成 $A(C_{10}H_9N)$ 。A 再经 ICH_3 处理、 $AgOH$ 加热得一双烯混合物 B 和 C, B 和 C 催化氢化都生成环辛烷。用紫外光谱鉴定双烯混合物发现无共轭双键存在。①写出 Granatine, A, B, C 的结构; ②写出双烯混合物与酸性 $KMnO_4$ 加热反应的产物。(7 分)

五、化合物 A ($C_8H_{11}Br_2$), 其 IR 在 2980、1725、1300、1090 cm^{-1} 有特征吸收, (HNMR 谱如下, 写出 A 的结构。(5 分))

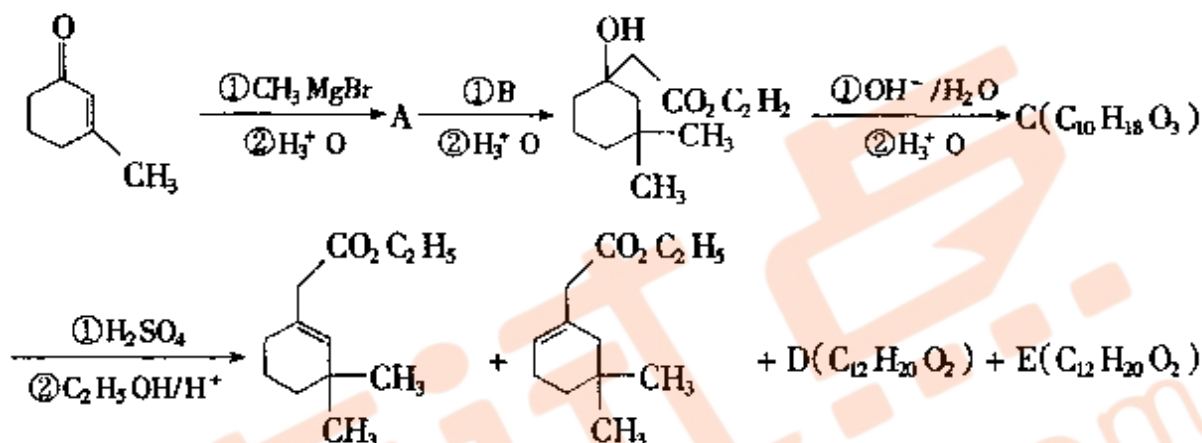


六、完成下列转化(除指定原料必用外可任选其他原料和试剂)(8 分)



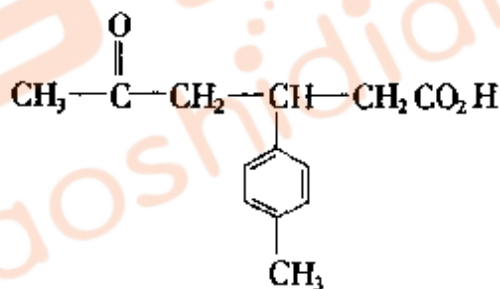


七、棉饰象性引诱剂合成中涉及以下步骤。写出下列合成中 A、B、C、D、E 所代表的结构。(5 分)

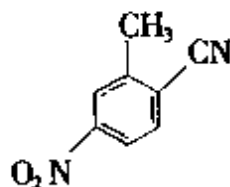


八、合成(14 分)

(1) 由甲苯、丙二酸二乙酯及不超过 3 个碳的原料和必要试剂合成:



(2) 由甲苯及必要原料和试剂合成:



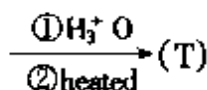
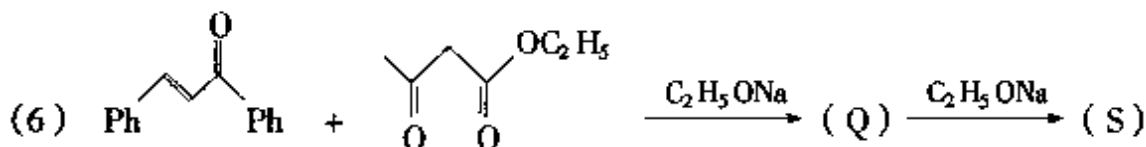
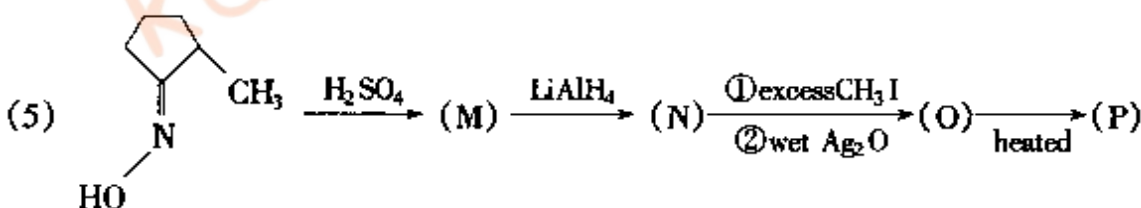
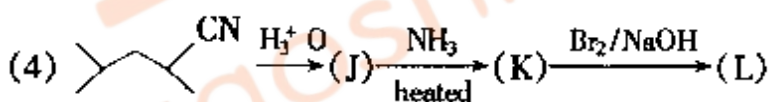
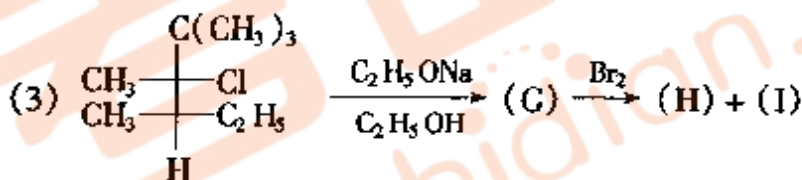
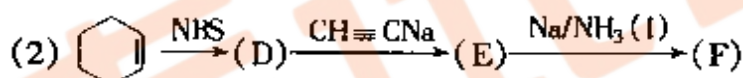
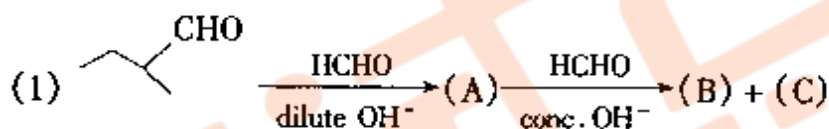
●有机化学习指导及考研试题精解

华东理工大学 2000 年硕士生入学考试试题

一、解释下列名词(10 分)

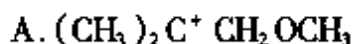
- (1) 构造异构、立体异构
- (2) 手性、光学活性
- (3) 比移值 R_f
- (4) Michael 加成反应
- (5) 芳香性

二、完成下列反应式(请注明立体化学)(20 分)

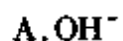


三、比较下列化合物的性质。(10分)

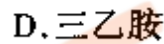
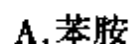
(1)比较以下碳正离子稳定性()。



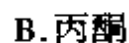
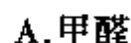
(2)比较下列基团的亲核性强弱()。



(3)比较下列化合物的碱性强弱()。

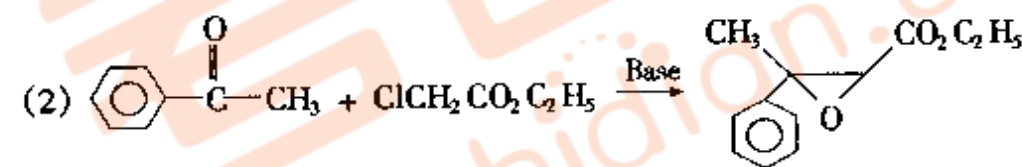
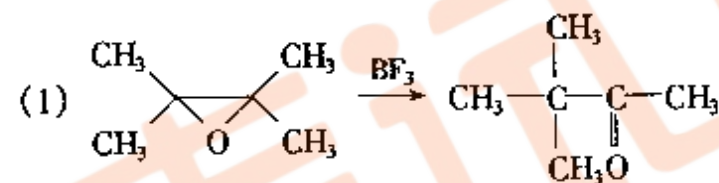


(4)比较下列化合物亲核加成反应的活性()。



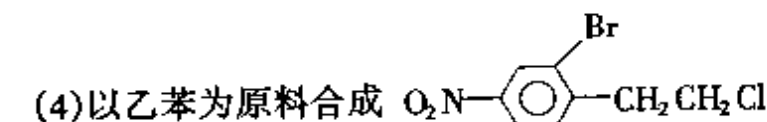
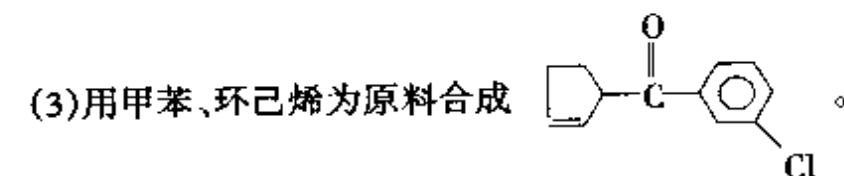
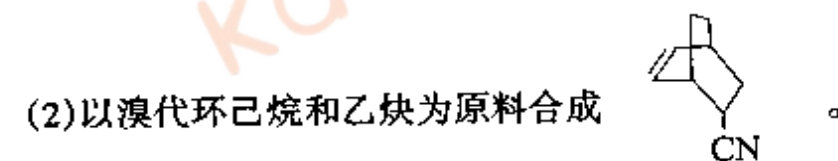
(5) RCO_2H 、 RCOCl 、 RCO_2NH_2 和 $(\text{RCO})_2\text{O}$ 的亲核取代反应速度的大小。

四、试写出下列反应的机理。(14分)



五、合成题(无机试剂任选)(20分)

(1)以丙酮为原料合成 3-甲基-2-丁烯酸。



● 有机化学学习指导及考研试题精解

六、结构推断题(16分)

(1) 根据下面化学式、IR、NMR 数据, 推测该化合物结构, 并对谱图进行归属。分子式: $C_{10}H_{12}O_2$, IR: 3200, 2900, 1735, 1600, 1500 cm^{-1} 。

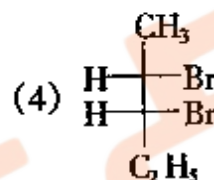
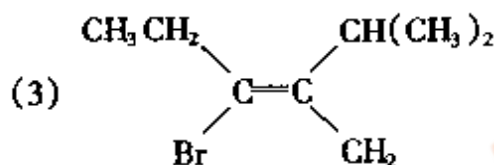
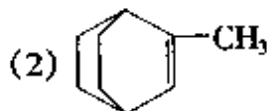
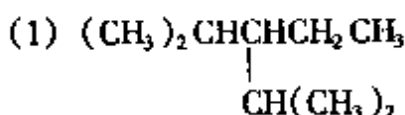
1H NMR: 1.3 (t, 3H), 2.4 (q, 2H), 5.1 (s, 2H), 7.3 (m, 5H) ppm。

(2) 某不饱和烃 A (C_8H_{14}), 经臭氧化分解生成 B ($C_8H_{14}O_2$), B 能被氧化银氧化成 C ($C_8H_{14}O_3$), C 与 I_2-NaOH 共热生成 D ($C_7H_{10}O_4Na_2$) 和碘仿, D 酸化后加热则生成 3-甲基环戊酮, 试写出 A ~ D 的结构式。

(3) 现有实验式为 C_3H_6O 的化合物 A、B、C。A 和 B 在红外谱中于 1730 cm^{-1} 附近有强的吸收峰, A 的 1H -NMR 谱中有三种单峰; B 水解后得到两种化合物, 但是 B 用 $LiAlH_4$ 还原时得到一种化合物; C 用 HIO_4 来氧化时得到一个二醛化合物, 在 1H -NMR 谱中无甲基峰。写出 A、B、C 的结构式并说明反应过程。

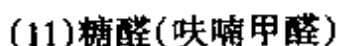
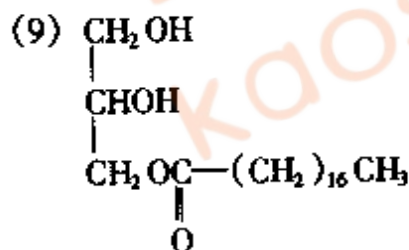
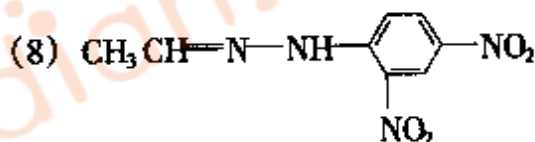
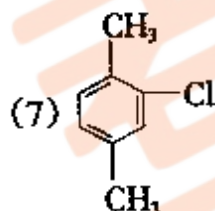
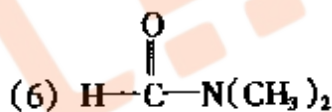
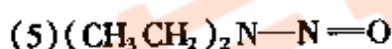
华南理工大学 2000 年硕士生入学考试试题

一、写出下列各化合物的名称或结构式(每小题 1 分,共 12 分)



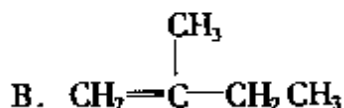
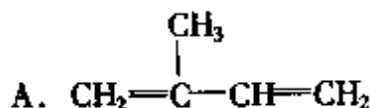
(名称用“R”或“S”标记构型)

(名称用“Z”或“E”标记构型)

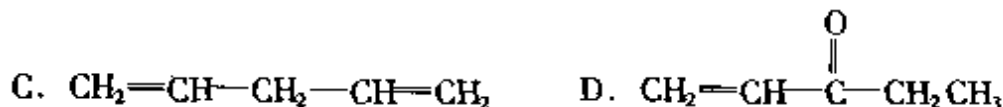


二、比较题(共 9 分,每小题 3 分)

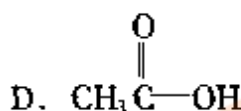
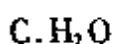
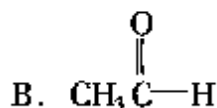
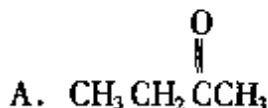
(1) 比较下列化合物在 CCl_4 中与 Br_2 加成的活性,按反应速度由快到慢排列成序(请标大于号)



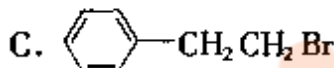
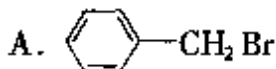
●有机化学学习指导及考研试题精解



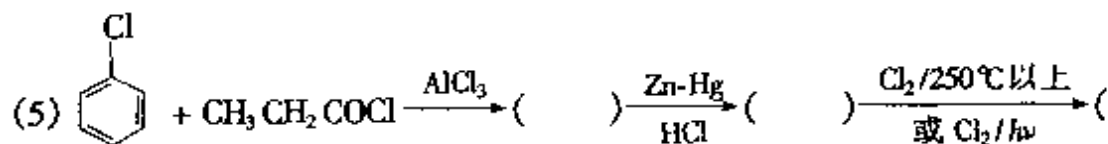
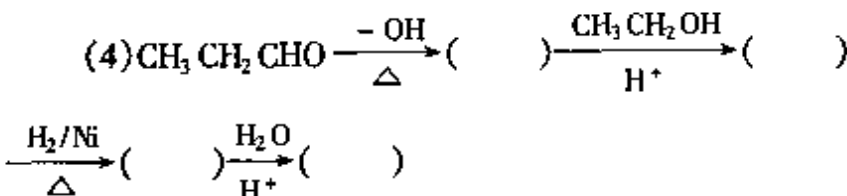
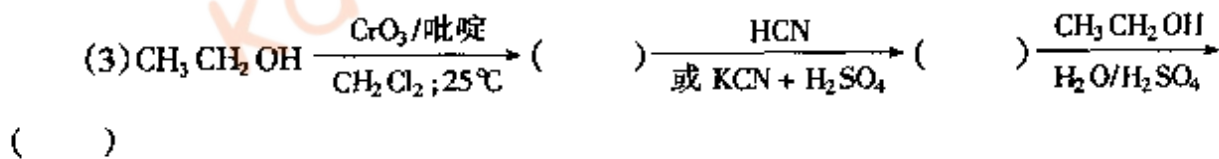
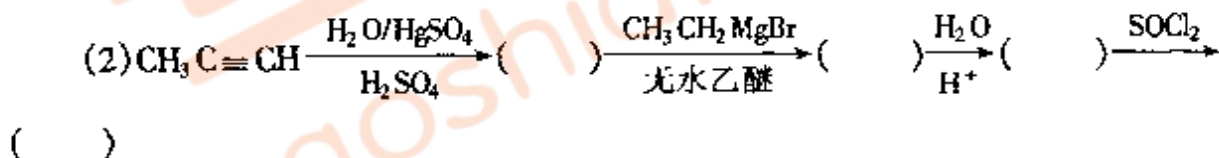
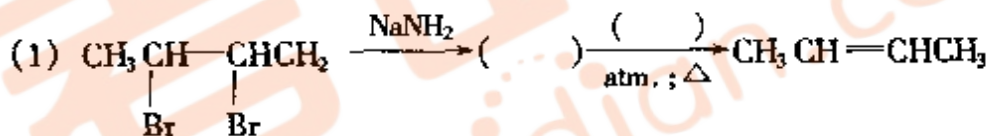
(2) 比较下列化合物与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ 反应的活性, 由大到小排列成序



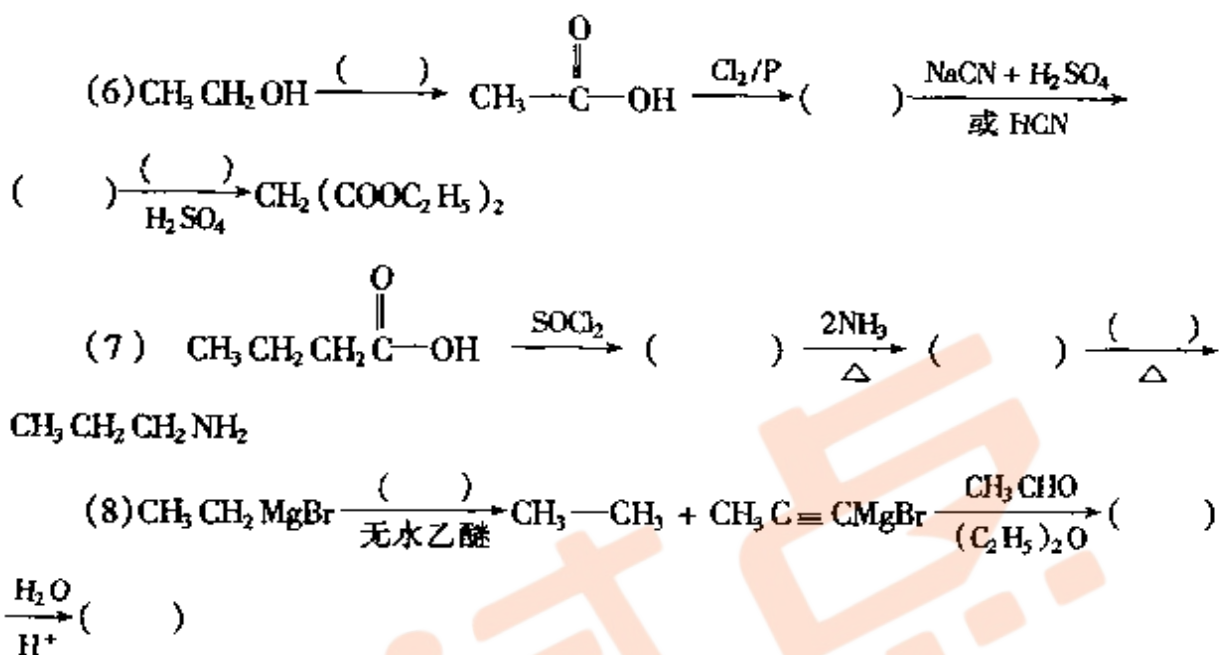
(3) 比较下列化合物在碱性条件下与 H_2O 反应的活性, 按活性由大到小排列成序



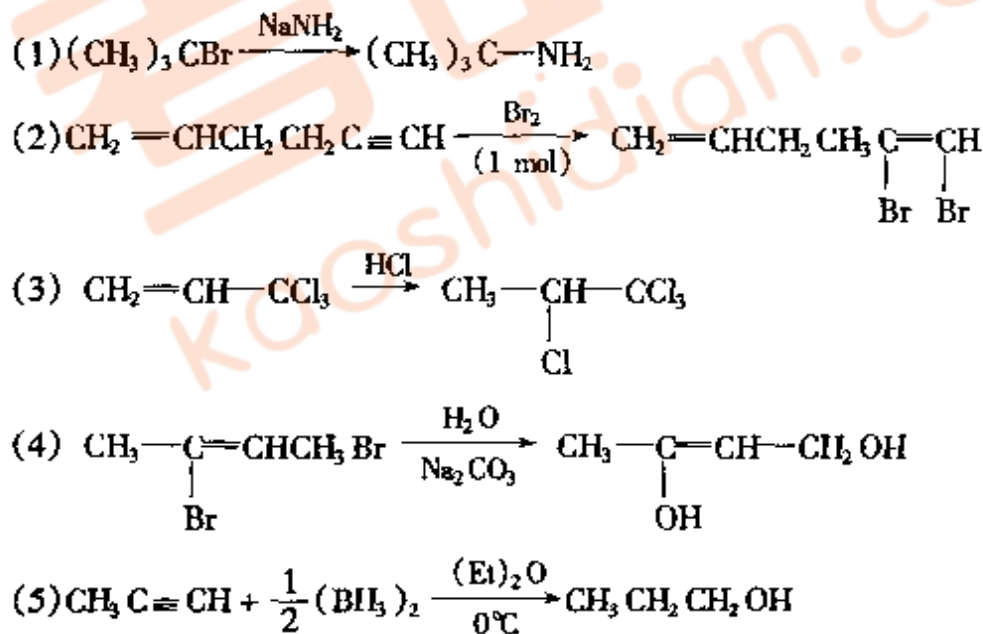
三、完成下列反应式。在各题空括号内填上试剂或产物或反应条件。
(每空 1 分, 共 26 分)



)



四、改错题。下列各反应式如有错误,请在错处的下方划一直线标出,并在相应反应式之后写出正确答案。(每小题 1 分,共 6 分)



(6) 苯环上的氯原子是第一类定位基,所以苯环上亲电取代活性是:氯代苯大于苯。

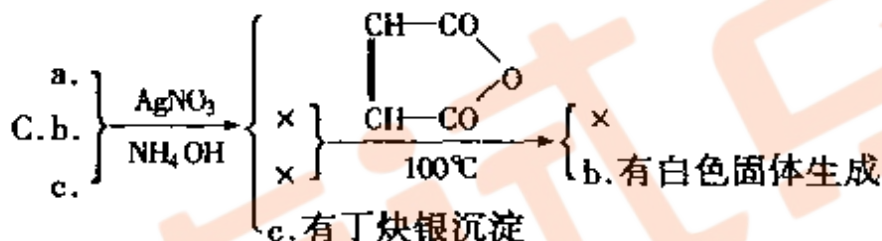
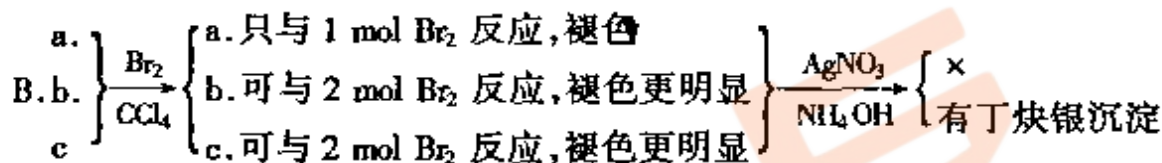
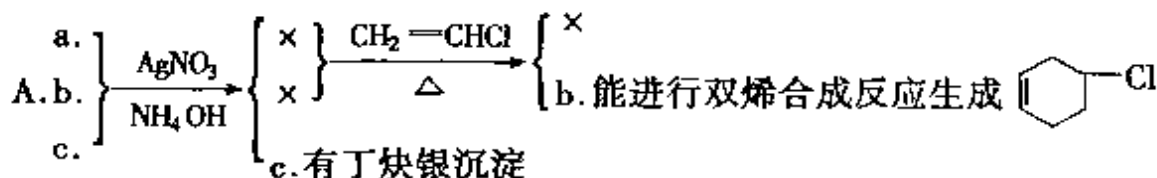
五、选择题。

请将你认为对各题答案 A 或 B 或 C 或 D 填在相应的题末括号内。




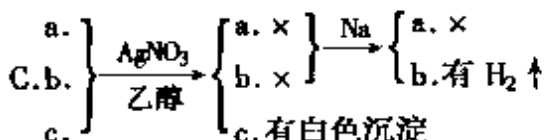
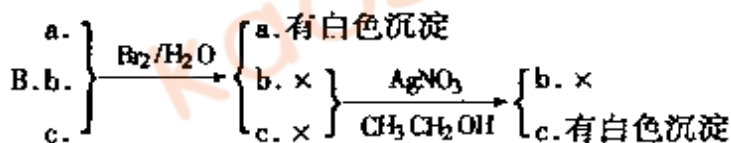
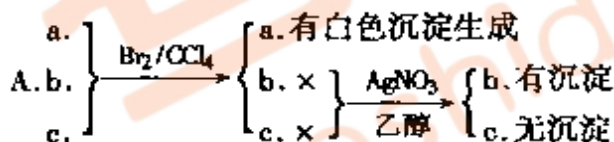
●有机化学学习指导及考研试题精解

(每小题 1 分,共 18 分)

(1)用化学方法区别下列三个化合物的正确方法可以选()。

 a. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ b. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$


(2)用化学方法区别下列三个化合物的正确方法可以选()。

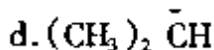
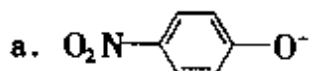
 a. -OH 的水溶液 b. -OH c. -Cl


(3)下列化合物分别与 1-溴丁烷进行反应时,反应活性由强到弱排列正确的是()。

 a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ c. NaOH d. H_2O

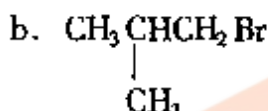
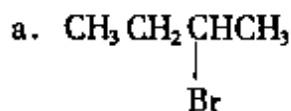
 A. $a > b > c > d$ B. $b > c > d > a$ C. $b > a > c > d$

(4)下列负离子的稳定性由大到小依次排列正确的是()。



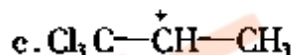
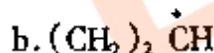
A. $a > b > c > d$ B. $d > c > b > a$ C. $a > b > d > c$

(5) 下列化合物分别在丙酮中与 NaI 反应, 其反应活性由大到小排列正确的是()。



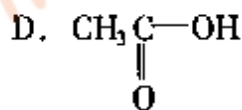
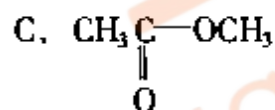
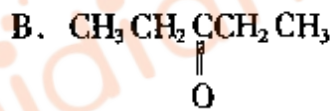
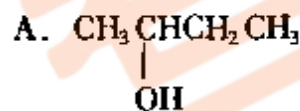
A. $a > b > c > d$ B. $d > c > b > a$ C. $d > a > b > c$

(6) 下列正离子的稳定性由大到小依次排列正确的是()。

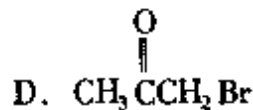
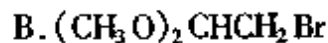


A. $a > b > c > d$ B. $a > b > d > c$ C. $d > a > b > c$

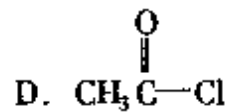
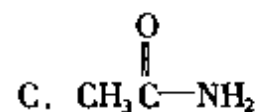
(7) 下列化合物与 Br_2/NaOH 发生溴仿反应的有()。



(8) 下列化合物中, 可用于制备相应的 Grignard 试剂的有()。

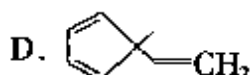
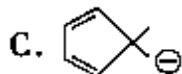
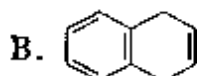
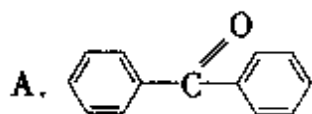


(9) 下列化合物在潮湿空气中最稳定的是()。

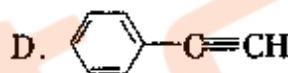
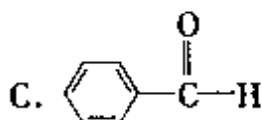
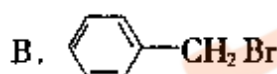
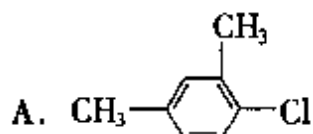


(10) 下列化合物没有芳香性的是()。

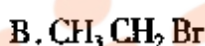
●有机化学习指导及考研试题精解



(11) 下列化合物既能进行亲核取代反应, 又能进行亲电取代反应的是 ()。



(12) 下列卤代烃制备 Grignard 试剂时, 得率最高的是 ()。



(13) 两个 Fischer 投影式 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 与 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} - \text{C} - \text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 是互为 ()。

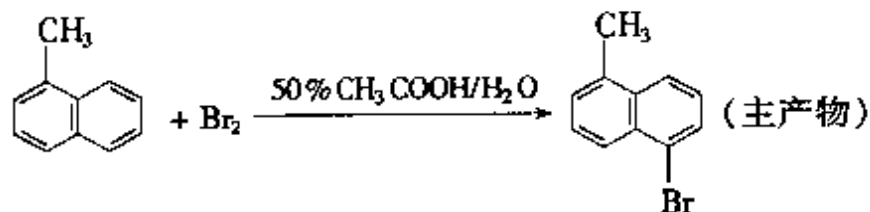
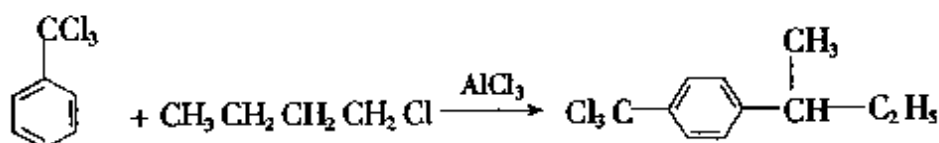
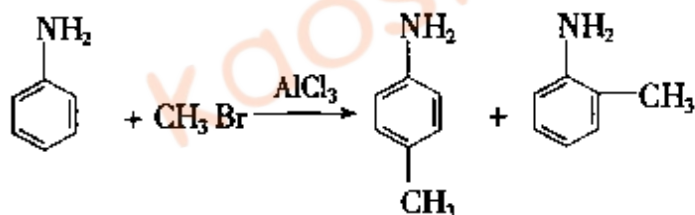
A. 对应体

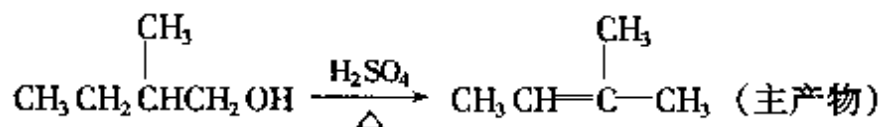
B. 非对应体

C. 外消旋体

D. 同一物

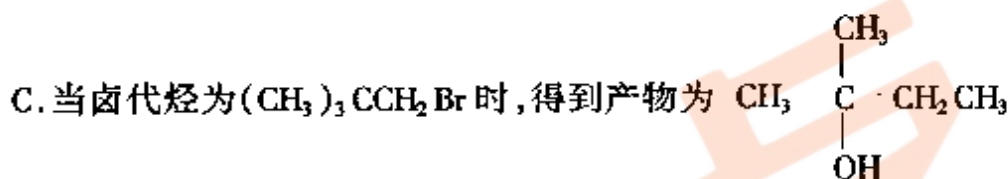
(14) 下列反应正确的是 ()。

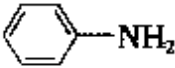
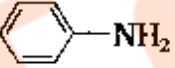





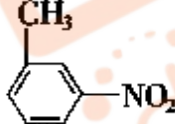
(15) 当卤代烃与 NaOH 在水和醇混合溶剂中进行反应时, 下列情况属于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的是()。

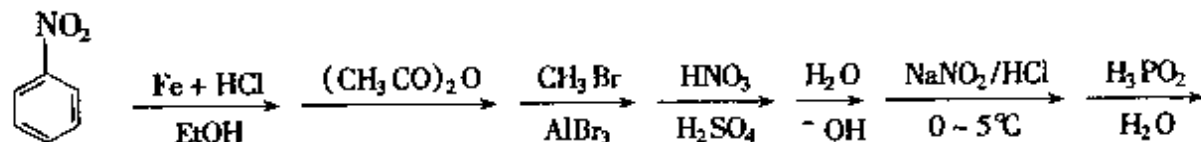
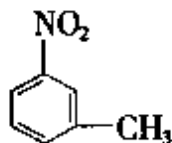
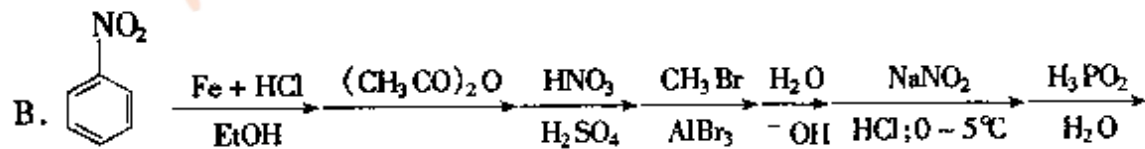
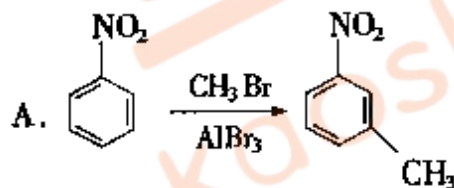
- A. 当卤代烃为 S-2-溴丁烷时, 产物是 R-2-丁醇
B. 增加混合溶剂中醇的用量时, 反应速度明显加快



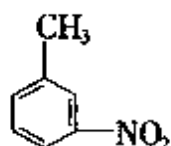
(16) 由  制备  时, 应先保护氨基再硝化, 对位硝化保护氨基可以选()。

- A. 先使氨基与硫酸反应成盐基 B. 氨基先行烷基化
C. 氨基先行酰基化

(17) 由  合成  的恰当路线应该是()。



●有机化学学习指导及考研试题精解



(18)用硝基苯(b. p. 210℃)在盐酸、铁屑、乙醇条件下还原制备苯胺(b. p. 184.4℃)的实验中,最终将苯胺从混合产物中分离出来,可采用的分离方法是()。

- A. 用重结晶方法 B. 用常压蒸馏方法
C. 用减压蒸馏方法 D. 用水蒸汽蒸馏方法

六、推导化合物结构(4分)

化合物(A)分子式为 $C_9H_{10}O$, (A)不能进行碘仿反应。IR 表明在 1690 cm^{-1} 处有强吸收峰, NMR 表明: $\delta = 1.2\text{ ppm}$ (三重峰, 3个H); $\delta = 3.0\text{ ppm}$ (四重峰, 2个H); $\delta = 7.7\text{ ppm}$ (多重峰, 5个H); 写出(A)的构造式。

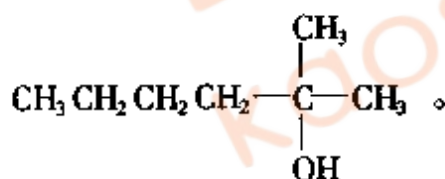
七、合成题

由指定的有机物做起始合成原料, 合成下列化合物。(无机试剂、催化剂、溶剂任意选用。每小题5分, 共25分)。

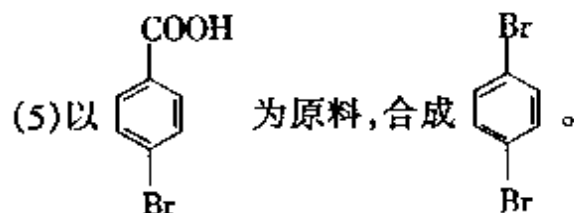
(1) 以乙炔和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 为原料, 合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

(2) 以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 为惟一有机原料, 合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 。

(3) 以 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Br}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ 为原料合成

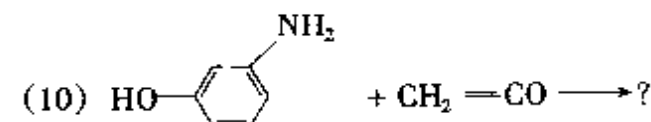
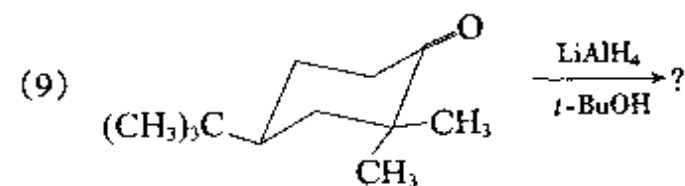
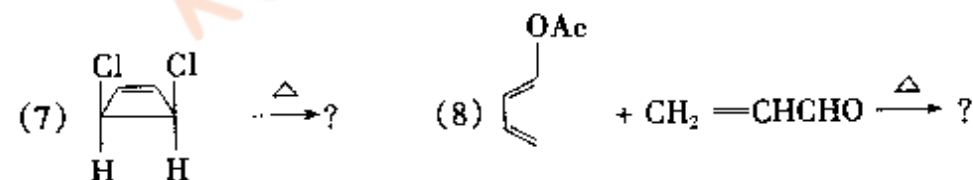
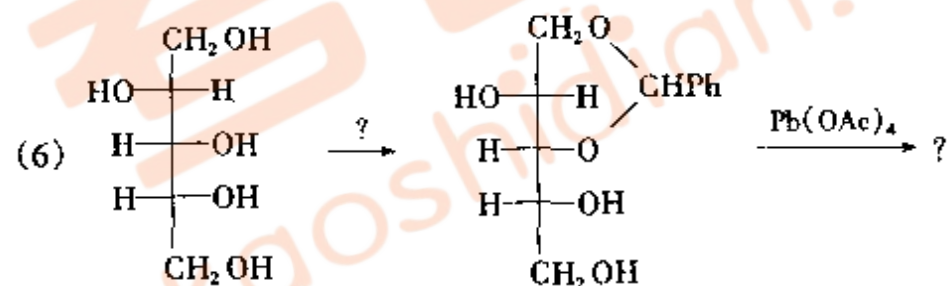
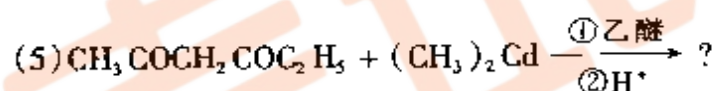
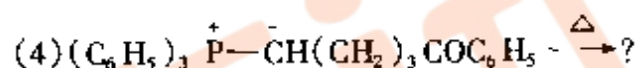
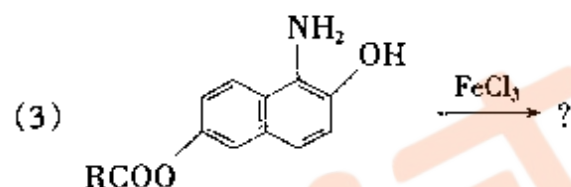
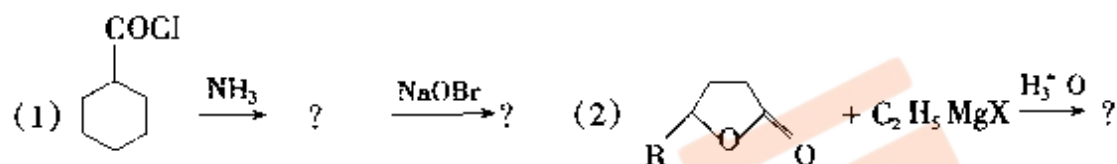


(4) 以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 和 CH_3Br 为原料合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$

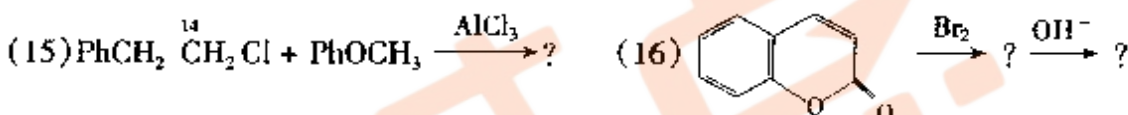
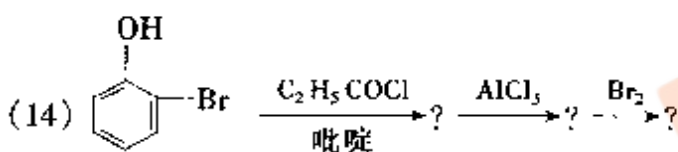
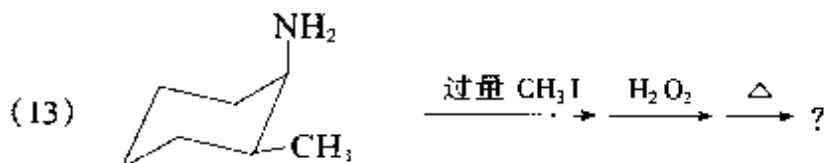
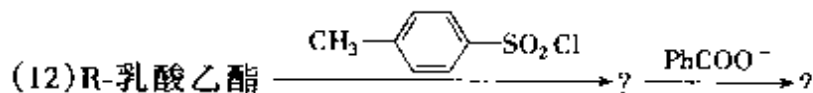
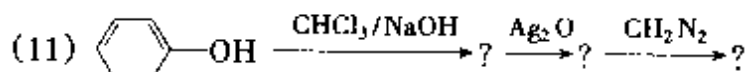


中国科学院-中国科学技术大学 2000 年硕士生入学考试试题

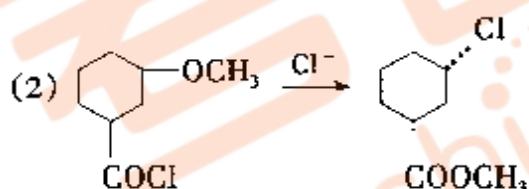
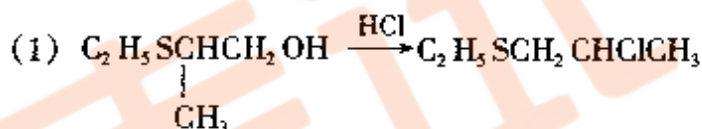
一、完成反应, 请注明立体化学问题(31 分)



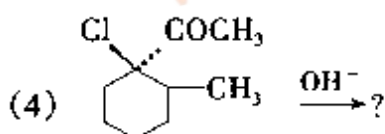
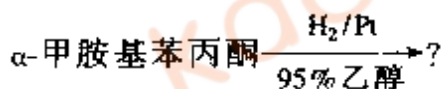
● 有机化学学习指导及考研试题精解



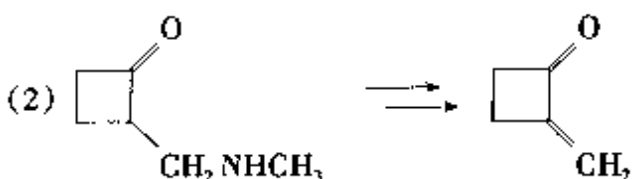
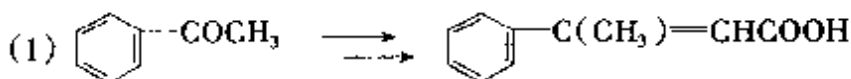
二、试为下列各反应提出合理的反应历程(20分)

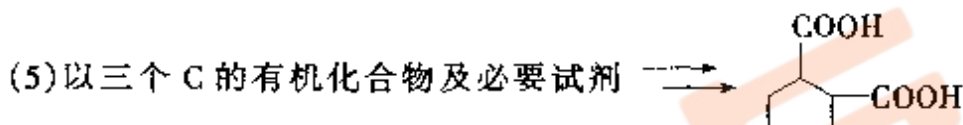
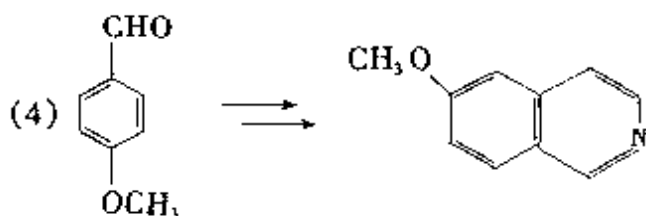
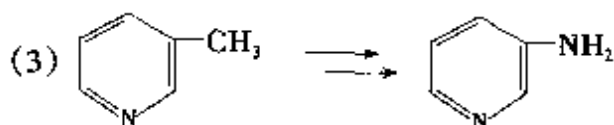


(3) 完成反应, 并提出其历程



三、合成题(25分)





四、测结构(24 分)

(1) 2,4-戊二酮与等物质的量的 NaH 反应,有气体放出,产物用碘甲烷处理,得分子式为 $C_6H_{10}O_2$ 的两个化合物 A 和 B, A 用酸水解,又得到 2,4-戊二酮,化合物 B 对稀酸稳定,试推测 A、B 结构式。

(2) 化合物 A($C_7H_{12}O_4$)与亚硝酸反应得 B($C_7H_{11}O_3N$), B 和 C 互变异构体, C 经乙酸酐反应,得 D($C_9H_{15}O_5N$); D 在碱作用下与苯氯反应,得 E($C_{16}H_{21}O_5N$), E 用稀酸水解,再酸化加热,得 F($C_9H_{11}O_2N$), F 同时具有氨基和羧基,一般以内盐形式存在,试推测 A、B、C、D、E、F 结构式。

(3) 化合物 A($C_9H_{18}O_2$)对碱稳定,经酸性水解,得 B($C_7H_{14}O_2$)和 C(C_2H_6O), B 与硝酸银氨溶液反应、再酸化得 D, D 经碘仿反应后酸化得 E,将 E 加热得化合物 F($C_6H_8O_3$); F 的 NMR 数据: $\delta 1$ (3H, 二重峰); $\delta 2.1$ (1H, 多重峰); $\delta 2.8$ (4H, 二重峰)。推出 A、B、C、D、E、F 结构式。

(4) 化合物 A, IR: $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$

NMR: $\delta 0.9$ 三重峰, $\delta 1.1$ 单峰, $\delta 1.6$ 四重峰

三个峰面积比为: 3:7:2

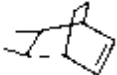
质谱: 弱的分子离子峰: $m/e = 88$, 基峰为 $m/e = 59$

其他各主要峰分别为 m/e 73, 70, 59, 55

推测 A 的结构,并解释各峰的归属。

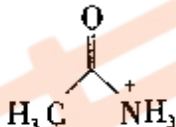
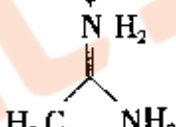
中国科学院-中国科学技术大学 2001 年硕士生入学考试试题

一、综合题(20 分)

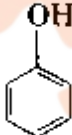
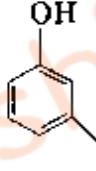
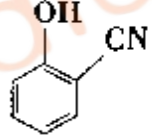
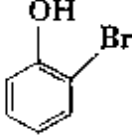
(1)  IUPAC 的命名是()

- A. 5,6-二甲基二环[2,2,2]辛-2-烯
B. 2,3-二甲基二环[2,2,2]辛-5-烯
C. 2,3-二甲基二环[2,2,0]辛-1-烯
D. 5,6-二甲基二环[2,2,2]辛-1-烯


(2) 下列化合物酸性最强的是()。

- A.  B. NH_4^+ C.  D. $\text{NH}_2^+(\text{CH}_3)_2$

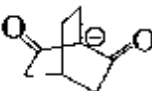
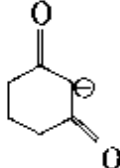
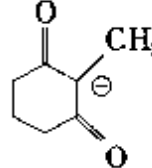
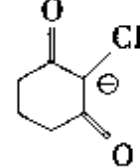
(3) 下列化合物碱性最强的是()。

- A.  B.  C.  D. 

(4) 下列碳正离子最稳定的是()。

- A. $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ B. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$
C.  D. $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$

(5) 下列碳负离子最稳定的是()。

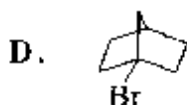
- A.  B.  C.  D. 

(6) 下列化合物中 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 都比较容易的是()。

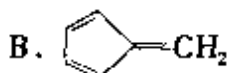
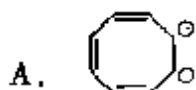
A. PhCH_2Br

B. Ph_2CHBr

C. PhCOCH_2Br



(7) 下列化合物中有芳香性的是()。



(8) 写出三羟基戊二酸的四种异构体的费歇尔投影式, 并标出其不对称碳原子的绝对构型, 判断该分子有无手性。

(9) 下列四个溶剂比重大于 1 的是()。

A. 正庚烷

B. 环己烷

C. 乙醚

D. 1,2-二氯乙烷

(10) 2,3-丁二醇与()反应得到 CH_3CHO

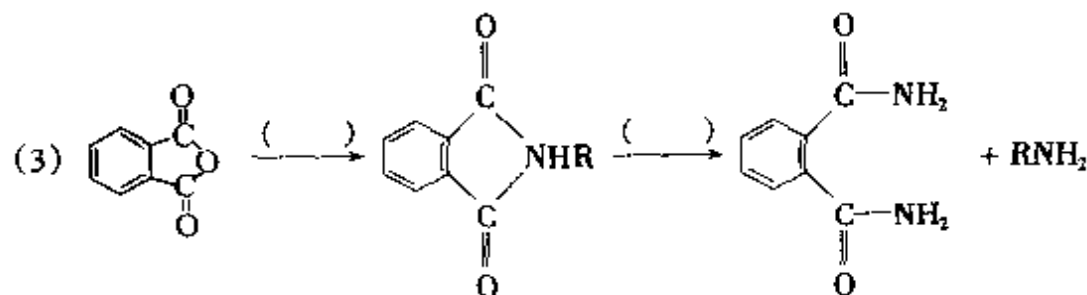
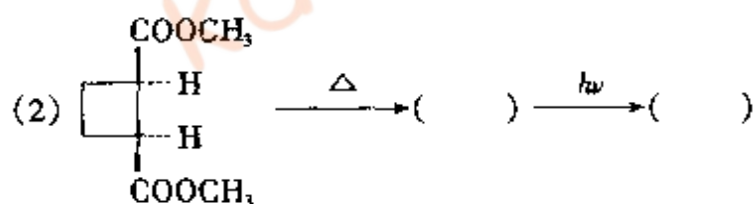
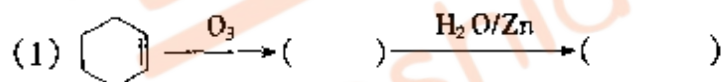
A. $\text{CrO}_3 + \text{H}^+$

B. PhCOOH

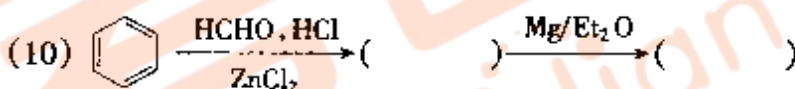
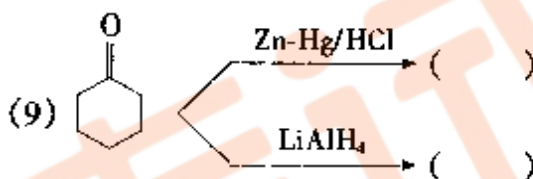
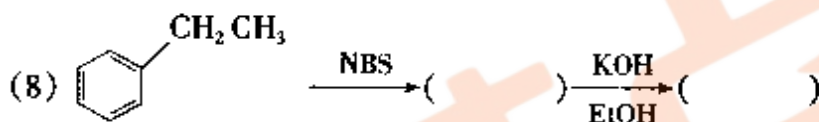
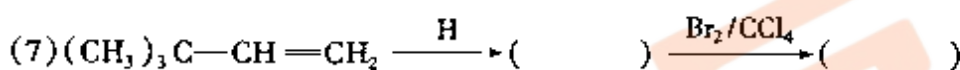
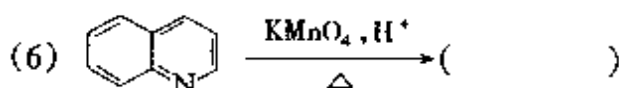
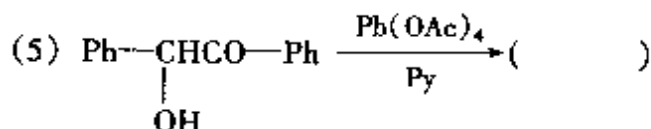
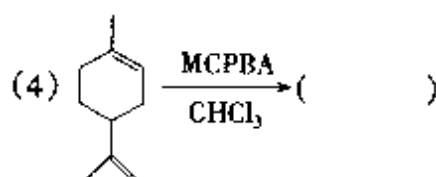
C. SeO_2

D. HIO_4

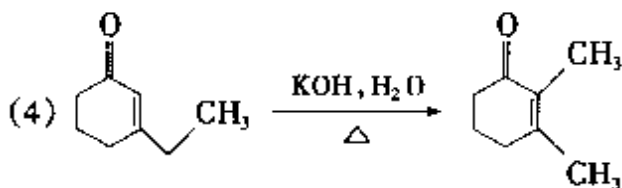
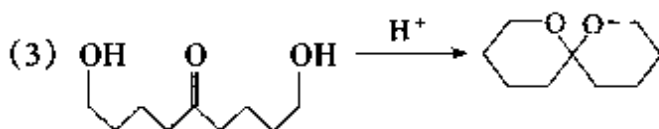
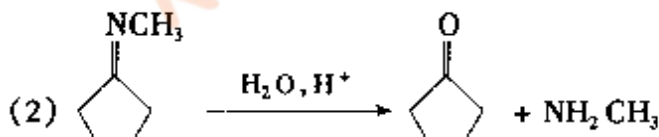
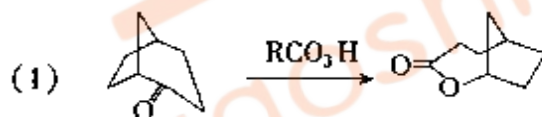
二、填空 (20 分)



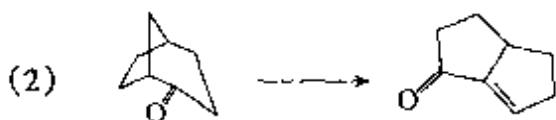
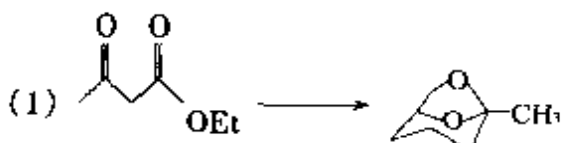
● 有机化学习指导及考研试题精解



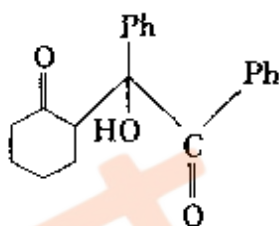
三、写出下列反应机理(20分)



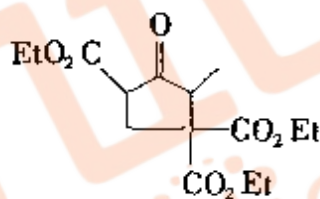
四、合成下列化合物(20 分)



(3) 从苯甲醛和环己酮合成



(4) 从 C_3 和 C_5 以下原料合成



(5) 从 C_3 和 C_5 以下原料合成



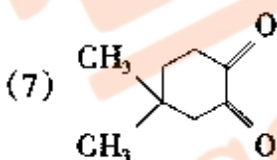
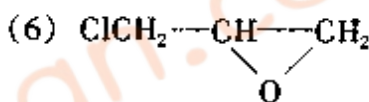
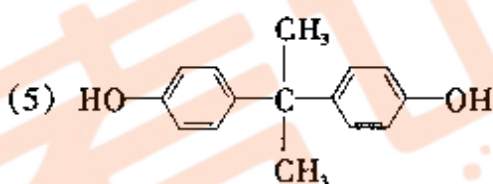
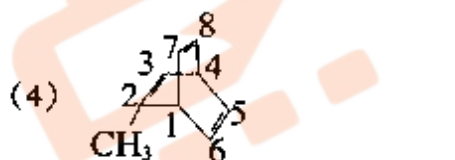
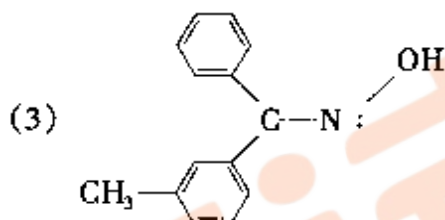
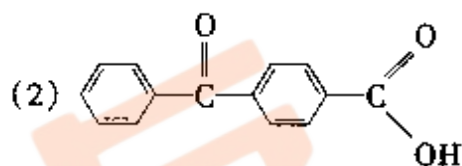
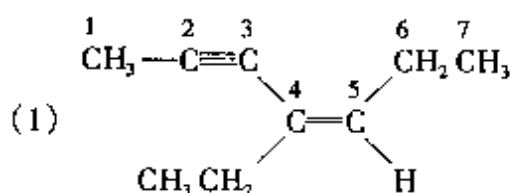
五、推测下列化合物结构并写出反应过程(20 分)

(1) 一碱性化合物 A($C_5H_{11}N$), 臭氧化可产生醛及其他化合物。A 催化加氢给出化合物 B($C_5H_{13}N$), B 亦可从己酰胺用 Br_2 在水合 NaOH 溶液中得到。在过量的碘甲烷作用下, A 转变成一盐 C($C_8H_{18}IN$), C 在 AgOH 作用下伴随产物热分解给出二烯 D(C_5H_8), D 和 $MeO_2C-C\equiv C-CO_2Me$ 反应给出酯 E($C_9H_{14}O_4$)。E 在铂上脱氢给出了 3-甲基邻苯二甲酸甲酯, 写出用字母表示的化合物和化学反应过程。

(2) 一光学活性化合物 A(C_5H_9N) 溶解于过量的稀 HCl 中。加入 $NaNO_2$ 溶液变成无色的液体 B($C_5H_{12}O$), B 也是光学活性异构体。用 $KMnO_4$ 氧化 B 给出 C($C_5H_{10}O$)。C 不再有光学活性。B 或 C 更激烈地氧化(如 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) 主要给出酮和酸。推测 A、B、C 的结构并写出反应过程。

北京化工大学 1999 年硕士生入学考试试题

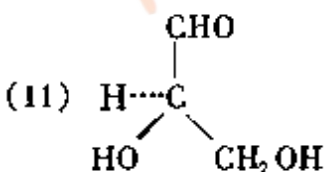
一、命名或写出下列化合物结构式,必要时用 R、S 或 Z、E(或顺、反)指明构型(15 分)



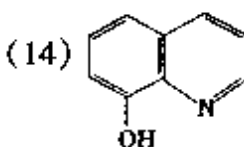
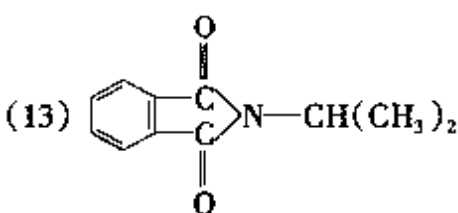
(8) ε-己内酰胺

(9) 三甘醇

(10) F114

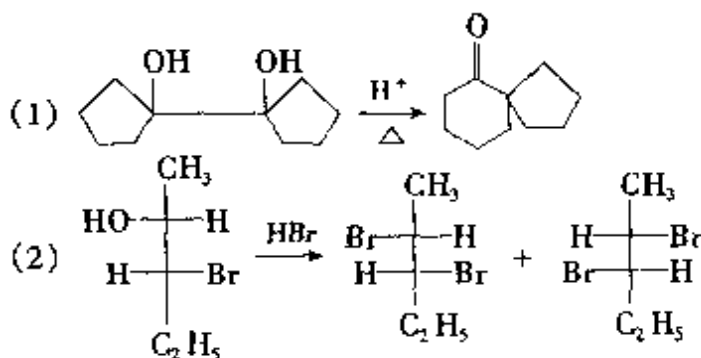


(12) 三乙醇胺

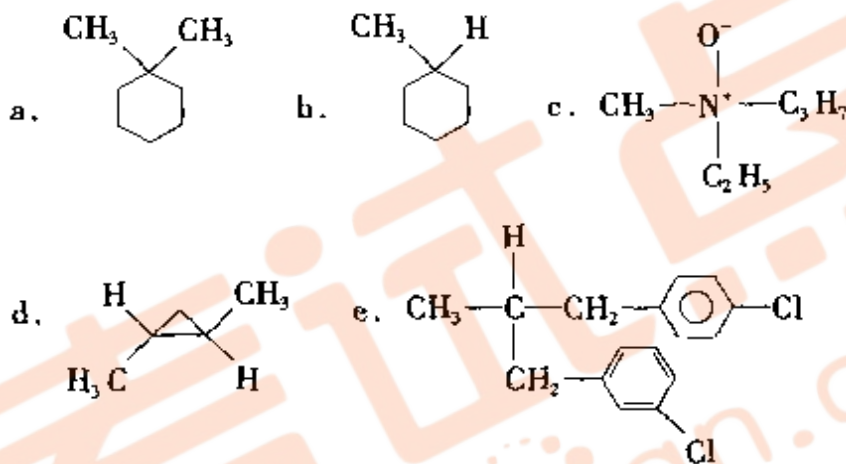


(15) 溴化二甲基苄基十二烷基铵

二、试写出下列反应的反应历程(10分)

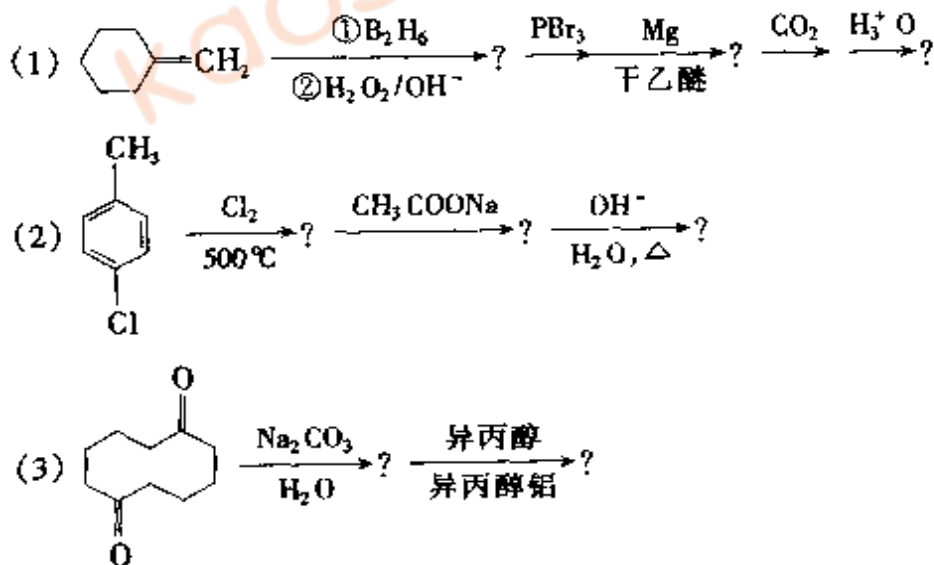


三、考察下列各结构

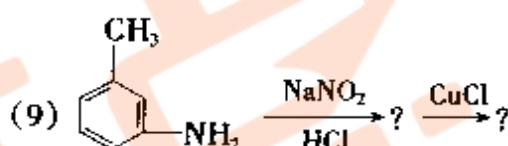
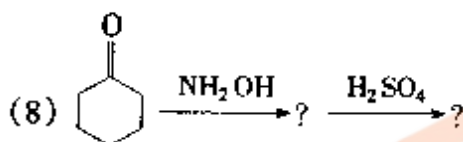
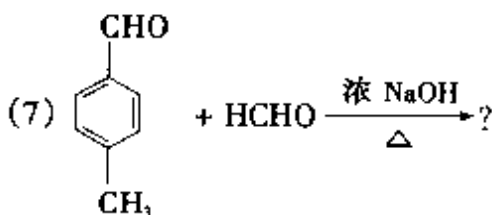
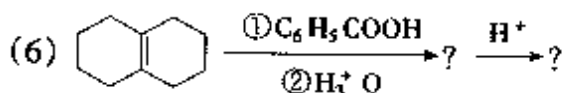
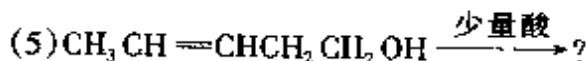
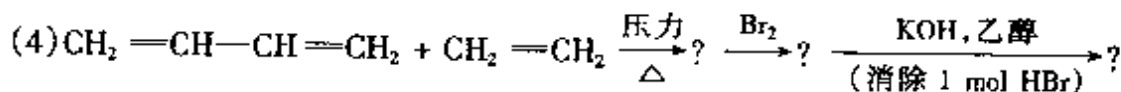


哪些结构具有旋光性? 是(1)c,d,e (2)b,e (3)b,d (4)c,e 还是 a, b,e? (5分)

四、完成下列反应:(20分)

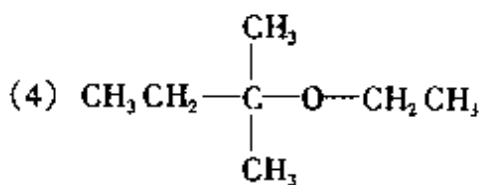
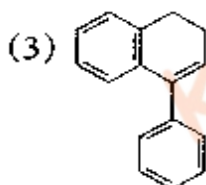
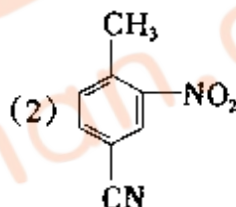
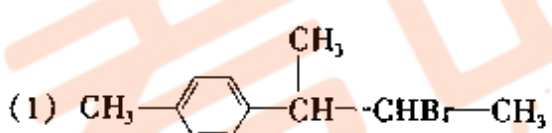


● 有机化学学习指导及考研试题精解

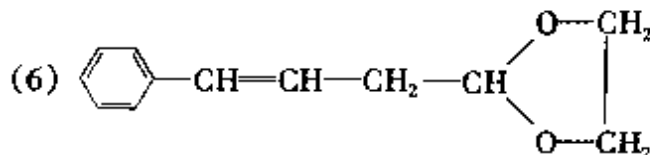


五、合成题(24 分)

以 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烯烃、苯、甲苯为原料合成下列化合物(无机原料任选)。



(5) 2,7-辛二酮



六、简答题

按以下各题要求, 给出一个具体有机化学反应实例(不要求写反应历程, 只写出一个具体反应式并注明反应条件即可)。(10 分)

(1) 亲电加成反应

(2) 亲核加成反应

- | | |
|---------------|---------------|
| (3) 自由基加成反应 | (4) 自由基取代反应 |
| (5) 亲电取代反应 | (6) 脂肪族亲核取代反应 |
| (7) 芳香族亲核取代反应 | (8) 协同反应 |
| (9) 氧化反应 | (10) 还原反应 |

七、实验题:(8分)

试设计一个由正丁醇以($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$)氧化合成丁醛的实验,包括以下一些要求:

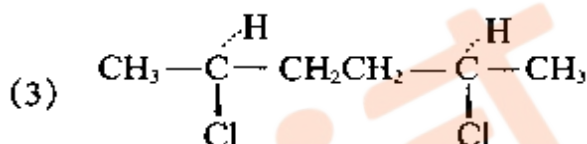
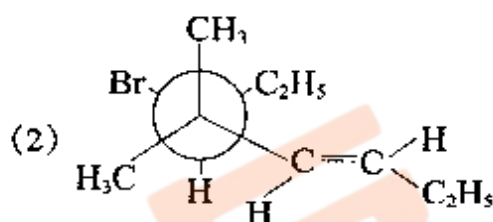
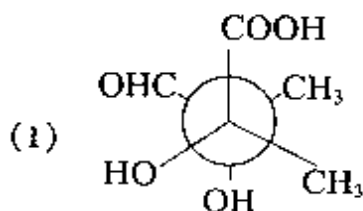
- (1) 画出实验装置图,标明仪器名称。
- (2) 简要说明设计此实验装置的依据。
- (3) 简单叙述一下操作步骤。

八、推结构(8分)

某化合物 A, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$, A 不溶于水、稀 H_2SO_4 及稀 NaHCO_3 溶液, A 与稀 NaOH 共热, 然后水蒸汽蒸馏, 所得馏出液 B, B 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, B 可发生碘仿反应。把水蒸汽蒸馏后剩下的碱性溶液进行酸化, 得到一个沉淀 C, C 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ 。C 能溶于 NaHCO_3 溶液并放出气体, C 与 FeCl_3 溶液作用有显色反应。C 在酸性介质中水蒸汽蒸馏时, C 可随水蒸汽挥发。写出 A、B、C 的结构并写出各步骤。

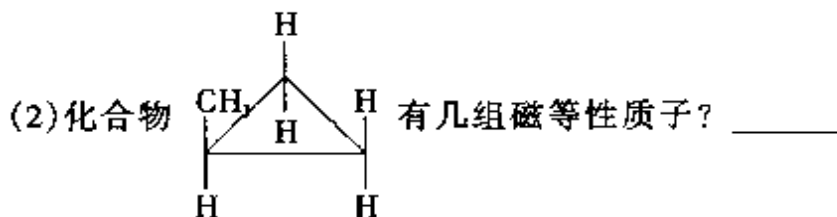
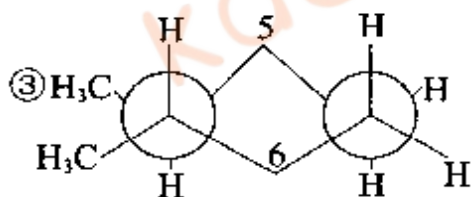
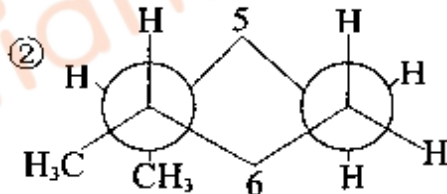
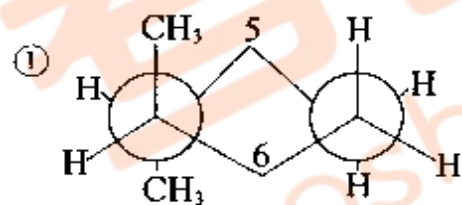
大连理工大学 2001 年硕士生入学考试试题

一、写出下列化合物的 Fischer 投影式并命名(6 分)



二、选择下列各题的正确答案(10 分)

(1) 下面 1,2-二甲基环己烷的 Newman 式中, 哪个构象最稳定? _____




① 二组 ② 三组 ③ 四组 ④ 五组

附录 硕士生入学考试试题选登

(3) 比较顺丁烯二酸和反丁烯二酸的质子解离平衡常数 K_{a1} 与 K_{a2} 和 K_{a1} 与 K_{a2} 哪个最大? _____。

(4) 外消旋体 2-溴丙酸和 (R)-2-丁醇反应生成的酯是哪个结构? _____

- ① (R)-2-溴丙酸-(R)-2-丁醇酯 ② (R)-2-溴丙酸-(S)-2-丁醇酯
③ (S)-2-溴丙酸-(R)-2-丁醇酯 ④ (S)-2-溴丙酸-(S)-2-丁醇酯

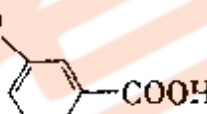
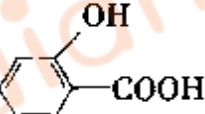

(5) 在自由基引发剂存在下, -CH=CHCH₃ 与 HBr 反应的主要产物是哪个? _____

- ① -CH₂CHBrCH₃ ② -CHBrCH₂CH₃


(6) 下列化合物哪一个与 CH₃CH₂ONa 反应最活泼? _____

- ①  ② 
③ 

(7) 下列化合物哪个酸性最强? _____

- ①  ② 
③ 

(8) 下列化合物哪个有芳香性? _____

- ①  ② 
③ 

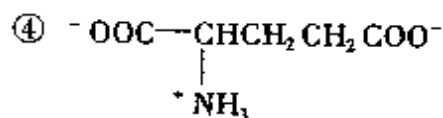
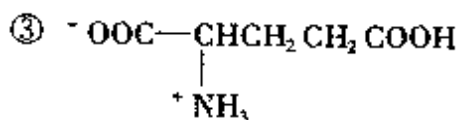
(9) 下列化合物哪个是非还原糖? _____。

- ① 葡萄糖 ② 果糖 ③ 蔗糖

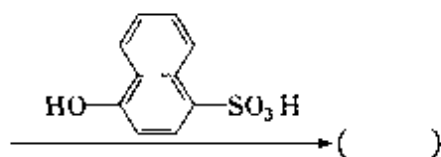
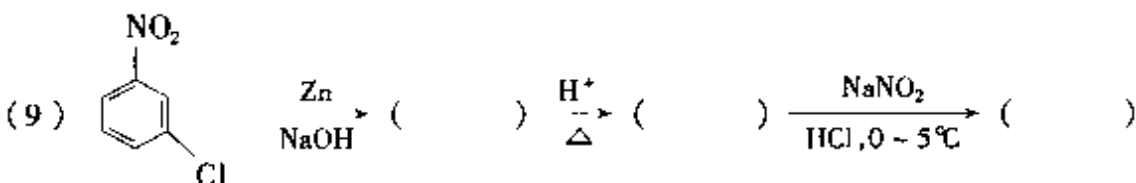
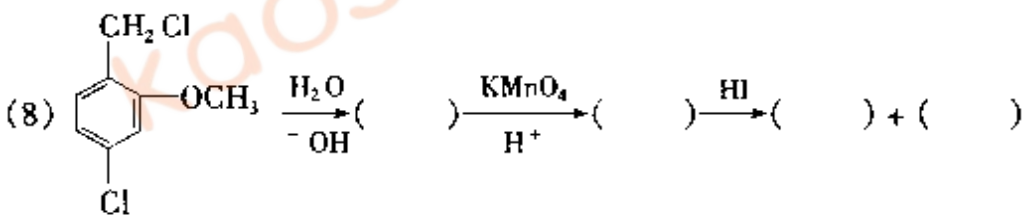
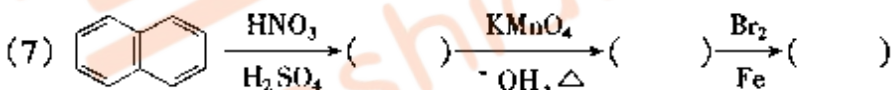
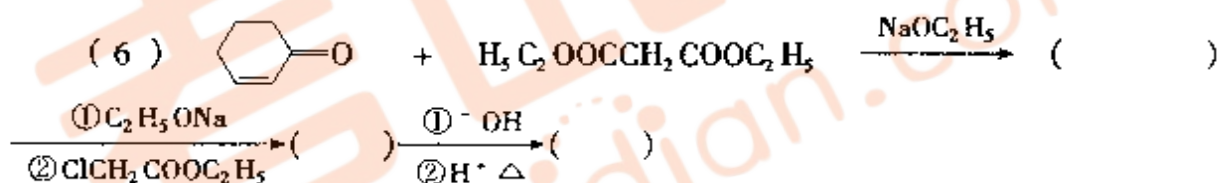
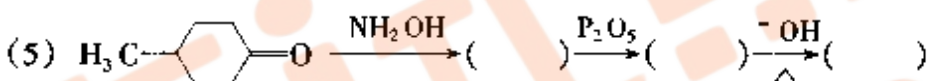
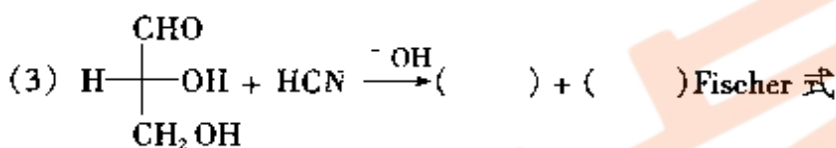
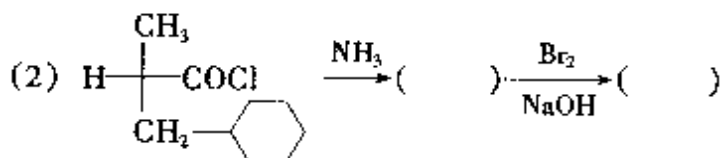
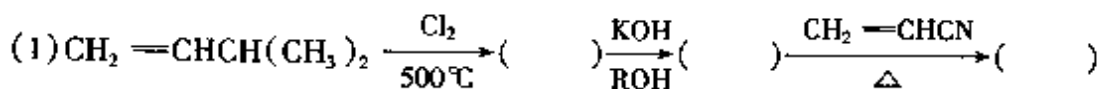
(10) 谷氨酸在等电点条件下, 主要以哪种结构存在? _____

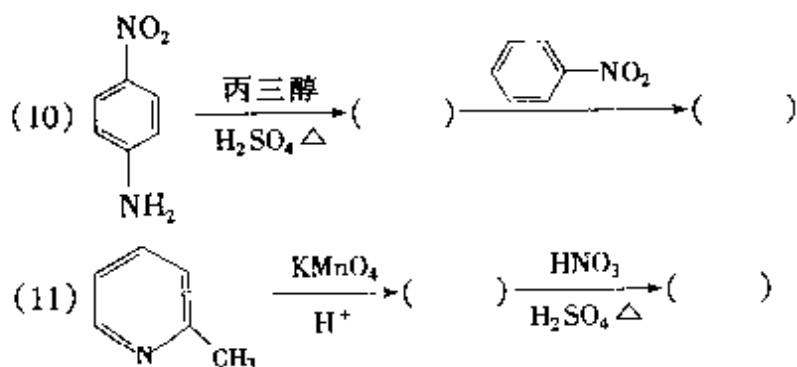
- ①  ② 

● 有机化学习指导及考研试题精解



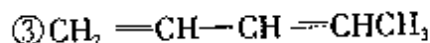
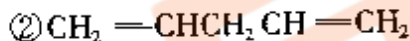
三、完成反应式(30分)



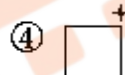


四、比较有机化合物的物理、化学性质(可用“>”或“<”表示)(10分)

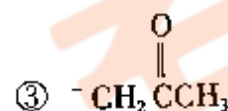
(1) 比较氢化热大小



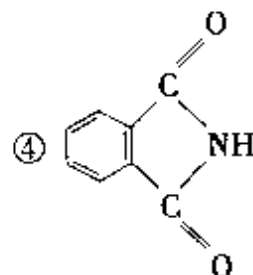
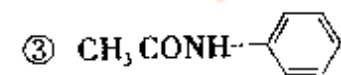
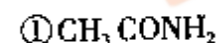
(2) 比较碳正离子的稳定性



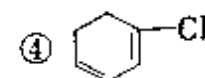
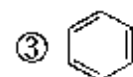
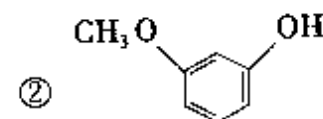
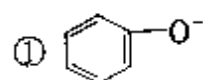
(3) 比较碳负离子的稳定性



(4) 比较化合物的碱性

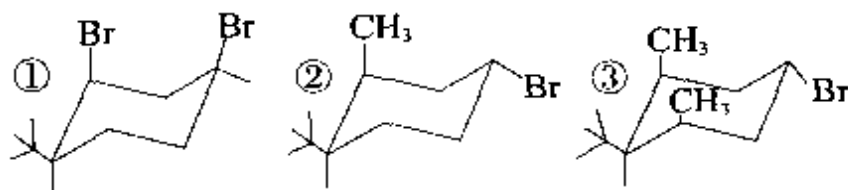


(5) 比较化合物在铁存在下与溴反应活泼性

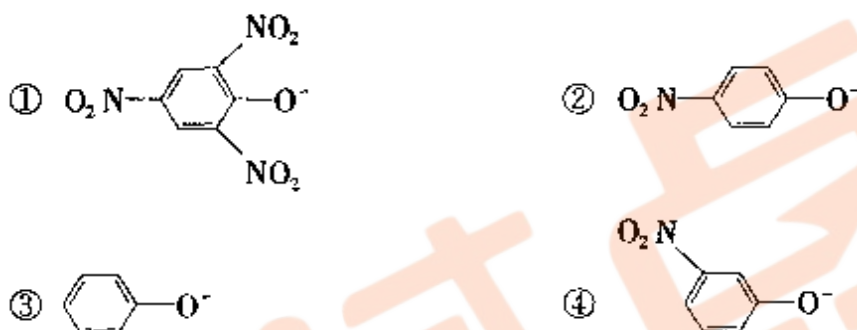


●有机化学学习指导及考研试题精解

(6) 比较化合物进行 S_N2 反应的活泼性:



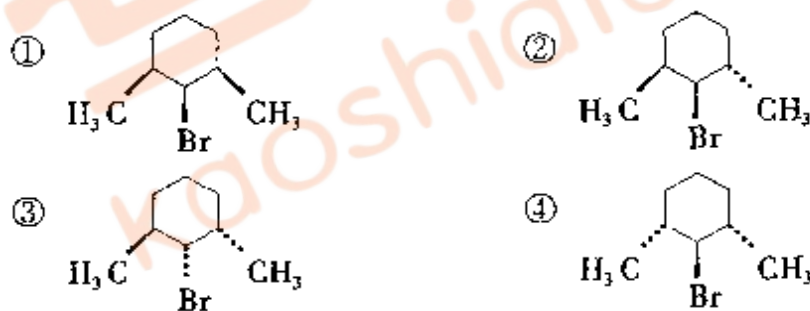
(7) 比较物种作为离去基时, 离去能力大小:



(8) 比较芳香性化合物进行亲电取代反应活性:



(9) 比较化合物进行 $E2$ 消除反应速度的快慢:



(10) 比较化合物烯醇化程度大小:



五、推导化合物的结构(统考生可任选三题, 单考生任选二题)(9 分)

(1) 化合物 A 和 B 互为同分异构体, 分子式均为 C_8H_8O , 它们的 IR 谱在 1710 cm^{-1} 左右有强吸收峰, A 和 B 经热 $KMnO_4$ 氧化都得到邻苯二甲酸, 它们的 1H -NMR 谱数据如下:

A: $\delta 7.3$ (m, 4H), $\delta 3.4$ (s, 4H)

B: $\delta 7.5$ (m, 4H), $\delta 3.1$ (t, 2H), $\delta 2.5$ (t, 2H)

试推导 A 和 B 的构造式。

(2) 中性化合物 A, 分子式为 $C_{10}H_{12}O$, 加热至 200°C 时异构成 B, A 经臭氧化还原水解后得甲醛, 而 B 经同样条件处理则得乙醛, B 能溶于 NaOH 溶液, 但不溶于 NaHCO_3 溶液, B 经 CH_3Br 或 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ 和 NaOH 处理后得到 C, C 的分子式为 $C_{11}H_{14}O$, C 经 KMnO_4 氧化得到邻甲氧基苯甲酸, 试推导 A、B、C 的结构。

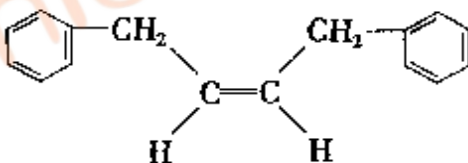
(3) 化合物 A 的分子式为 $C_7H_{15}N$, 与 CH_3I 反应得到 B, B 分子式为 $C_8H_{18}N$, 能溶于水, 与 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 悬浮液共热得到 C, C 分子式为 $C_8H_{17}N$, C 再经 CH_3I 处理后, 再与 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 悬浮液共热得到 D (C_6H_{10}) 和三甲胺, D 能吸收 2 mol 氢得 E (C_6H_{14}), E 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示只有二组峰, 一组为七重峰, 另一组为双重峰, 两者强度比为 1:6, 试推测 A、B、C、D、E 的结构。

(4) 化合物 A 分子式为 $C_8H_{12}O_3$, IR 谱在 1710 cm^{-1} 处有强吸收峰, 与 I_2-NaOH 溶液作用生成黄色沉淀, 与 Tollens 试剂不反应, 但经稀酸处理后的生成物能与 Tollens 试剂反应。A 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱数据如下:

$\delta 2.1$ (单峰, 3H), $\delta 2.6$ (双峰, 2H), $\delta 3.2$ (单峰, 6H), $\delta 4.7$ (三峰, 1H), 试推导 A 的结构。

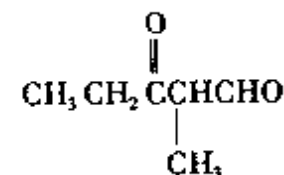
六、有机合成(可任选三题, 单考生可任选二题)。(15 分)

(1) 以苯或甲苯为原料合成



(其他试剂可任选)。

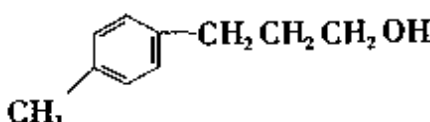
(2) 用不超过四个碳原子的开链烃合成



(无机试剂任选)。

(3) 由 1-丁烯合成 2-甲基丁酸(无机试剂任选)。

(4) 由苯或甲苯合成



(其他试剂任选)。

● 有机化学学习指导及考研试题精解

七、实验题(20 分)

阅读合成 3-丁酮酸乙酯的实验操作步骤,回答以下问题:

在干燥的圆底烧瓶中加入 48.5 ml 无水乙酸乙酯和切细的 5 g 金属钠,迅速装上回流冷凝管,其上口连接一个氯化钙干燥管,在石棉网上小火加热,保持缓缓回流,金属钠全部作用完后停止加热。反应混合物为红色透明并呈绿色荧光的液体,有时在瓶壁上析出黄色沉淀。冷却至室温,将反应瓶浸入冷水浴中,摇动下缓慢滴加稀醋酸至呈弱酸性,这时所有固体均溶解,分出红色酯层。用 20 ml 乙酸乙酯提取水层中的有机物,合并有机层,用 5% 碳酸钠溶液洗涤酯层至中性,用干燥剂干燥。将干燥后的液体倒入 125 ml 克氏蒸馏瓶内,装好蒸馏装置,先在常压下蒸出乙酸乙酯,然后改装成减压蒸馏装置蒸馏出 3-丁酮酸乙酯,收集适当的馏分。

已知:①3-丁酮酸乙酯在不同温度下的饱和蒸汽压:

压力/mmHg: 2 4 7 12.5 18 29 755

沸点/℃ 45 50 60 71 79 88 180(有分解)

②乙酸乙酯的沸点为 77℃。

(1)写出合成反应的反应式,指出反应活性中间体。

(2)为什么使用干燥的圆底烧瓶? 反应烧瓶应选择多少 ml 的容量?

(3)冷凝管上口的干燥管的作用是什么? 还可以选用什么干燥剂?

(4)用乙酸乙酯萃取什么物质? 用什么仪器进行萃取操作?

(5)为什么要先进行常压蒸馏再进行减压蒸馏?

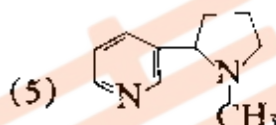
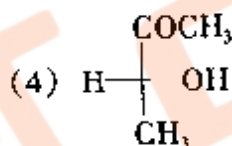
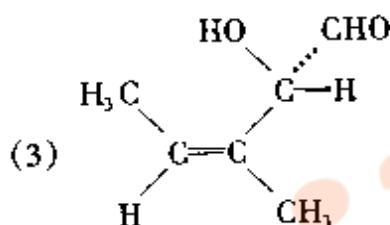
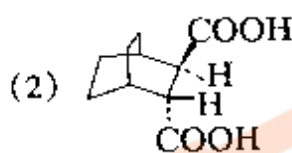
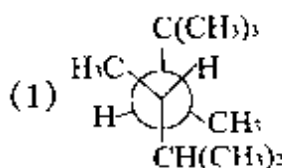
(6)为什么要减压蒸馏? 选择什么压力下蒸馏比较合适?

(7)简述减压蒸馏操作过程。

(8)画出反应装置和减压蒸馏装置的简图,并标明仪器名称,简单说明每件仪器的作用。

大连理工大学 2002 年硕士生入学考试试题

一、命名下列化合物(5 分)



二、选择正确答案填空(10 分)

(1)下列化合物中_____是非极性分子。

- ①四氟甲烷 ②(E)-2,3-二氯丁烯
③二甲醚 ④环己烷

(2)化合物 $\text{CH}_3\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH=CHCH}_3$ 有_____构型异构体。

- ①1 个 ②2 个 ③3 个 ④4 个

(3)下列化合物中_____可以用来制备格利雅试剂。

- ① $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ② $\text{CH}_3\text{---C}\equiv\text{C---CH}_2\text{I}$
③ BrCH_2COOH ④ $\text{Br---C}_6\text{H}_4\text{---OH}$

(4)在极性条件下,下列化合物中_____最容易离子化。

- ① $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Br}}{\text{CHCH}_2\text{CH}_3}$ ② $\text{CH}_3\text{---O---}\underset{\text{Br}}{\text{CHCH}_2\text{CH}_3}$