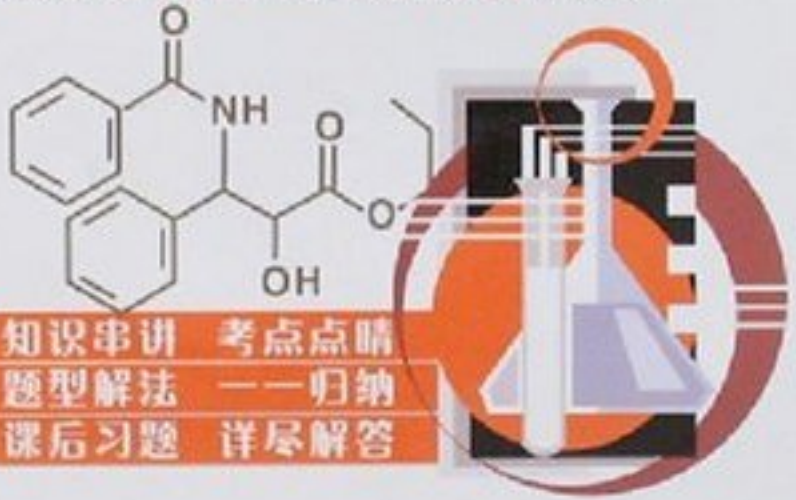
普通高等教育"十五"国家级规划教材配套辅导

基础有机化学（第三版）

上册 习题精解

官仕龙 主编

邢其毅等主编《基础有机化学》第三版上册同步辅导



知识串讲 考点点睛
题型解法 一一归纳
课后习题 详尽解答

西南交通大学出版社
Http://press.swjtu.edu.cn

前　言

有机化学是化学、化工及制药等相关专业的一门重要基础课程，也是高等院校和科研院所相关专业硕士研究生招生考试的必考课程。邢其毅院士等主编的《基础有机化学》（第三版）是国内为数不多的优秀教材之一，书内配有大量的习题，这些习题针对性强，涉及知识面广。通过习题演练，可以快速强化知识结构，提高对知识的掌握程度，从而达到融汇贯通、灵活运用的目的。

《基础有机化学习题精解》（上册）是以《基础有机化学》（第三版，上册）为蓝本，与之相配套的辅导书。全书共分 13 章，每章节分别包括知识速览、典型题解和习题精解三部分。

知识速览部分对章节知识进行了归纳和总结，使之简明扼要、重点突出，便于学生快速浏览、梳理和掌握知识链条。典型题解部分引入的例题都是近年来各高校考研的经典原题，题解详细而具体，便于启迪思维，提高解题能力。习题精解部分对教材中的习题进行了一一的解答，便于学生比对和参考。

本书编写过程中参考了《基础有机化学》教材及相关的辅导书，在此向原作者表示衷心的感谢。

本书既可作为各类高等院校相关专业学生学习有机化学时的参考辅导用书，也可作为有志于考研的读者备考时复习参考。

由于编者水平有限，加之时间仓促，错误及不妥之处在所难免，谨请读者批评与指正。

编　者

2006 年 6 月

目 录

第 1 章 绪 论 …… 1
1.1 知识速览 …… 1
1.2 典型题解 …… 4
1.3 习题精解 …… 4

第 2 章 有机化合物的分类 表示方式 命名 …… 14
2.1 知识速览 …… 14
2.2 典型题解 …… 19
2.3 习题精解 …… 20

第 3 章 立体化学 …… 51
3.1 知识速览 …… 51
3.2 典型题解 …… 55
3.3 习题精解 …… 55

第 4 章 烷烃 自由基取代反应 …… 79
4.1 知识速览 …… 79
4.2 典型题解 …… 82
4.3 习题精解 …… 83

第 5 章 紫外光谱 红外光谱 核磁共振和质谱 …… 94
5.1 知识速览 …… 94
5.2 典型题解 …… 100
5.3 习题精解 …… 102

第 6 章 脂肪族饱和碳原子上的亲核取代反应 β-消除反应 …… 145
6.1 知识速览 …… 145
6.2 典型题解 …… 151
6.3 习题精解 …… 152

第 7 章　卤代烃　有机金属化合物 …… 169
7.1　知识速览 …… 169
7.2　典型题解 …… 175
7.3　习题精解 …… 177

第 8 章　烯烃　亲电加成　自由基加成　共轭加成 …… 192
8.1　知识速览 …… 192
8.2　典型题解 …… 199
8.3　习题精解 …… 201

第 9 章　炔　烃 …… 230
9.1　知识速览 …… 230
9.2　典型题解 …… 233
9.3　习题精解 …… 234

第 10 章　醇和醚 …… 248
10.1　知识速览 …… 248
10.2　典型题解 …… 258
10.3　习题精解 …… 258

第 11 章　苯和芳香烃　芳香亲电取代反应 …… 293
11.1　知识速览 …… 293
11.2　典型题解 …… 301
11.3　习题精解 …… 302

第 12 章　醛和酮　亲核加成　共轭加成 …… 328
12.1　知识速览 …… 328
12.2　典型题解 …… 339
12.3　习题精解 …… 339

第 13 章　羧　酸 …… 371
13.1　知识速览 …… 371
13.2　典型题解 …… 376
13.3　习题精解 …… 376

第1章 绪 论

1.1 知识速览

1.1.1 有机化合物的特性

有机化合物（简称有机物）具有与无机物不同的特性：① 分子组成复杂；② 容易燃烧；③ 熔点低，一般在400℃以下；④ 一般难溶于水；⑤ 反应速率较慢；⑥ 副反应较多等。

1.1.2 结构概念和结构理论

① Kekulé A 及 Couper A 的两个重要基本规则：碳原子是四价的；碳原子自相结合成键。

② 注意有机物结构的几种表示方法：构造式、球棍模型、伞形式。

③ 有关概念：分子式相同而结构不同的现象称为同分异构现象(isomerism)，把两个或两个以上具有相同组成的物质称为同分异构体(isomer)。

1.1.3 化学键

1. 原子核外电子的排布规律

① 保里不相容原理（Pauli exclusion principle）：每个轨道最多只能容纳两个电子，且自旋相反配对。

② 能量最低原理（principle of lowest energy）：电子尽可能占据能量最低的轨道。原子轨道离核越近，受核的静电引力越大，故轨道能级顺序是 1s＜2s＜2p＜3s＜3p＜4s。

③ 洪特规则（Hund rule）：有几个简并轨道（能量相等的轨道）而又无足够多的电子填充时，必须在几个简并轨道逐一地各填充一个自旋平行的电子后，才能容纳第二个电子。

2. 化学键

典型的化学键有三种：离子键（ion bond）、共价键（covalent bond）和

金属键（metallic bond）。

① 离子键：依靠正、负离子间的静电引力而形成的化学键称为离子键。离子键无方向性和饱和性。离子键的强度与正、负离子所带的电价成正比，与正、负离子间的距离成反比。

② 金属键：使金属原子结合成金属晶体的化学键称为金属键。金属键无方向性和饱和性。

③ 共价键：两个和多个原子通过共用电子对而形成的化学键称为共价键。共价键有方向性和饱和性。

3. 价键理论

① 若两个原子各有一个未成对电子且自旋相反，就可偶合配对，成为一个共价键；若两个原子各有两个或三个未成对电子，就可以形成双键或三键。原子的未成对电子数就是它的价数。

② 如果一个原子的未成对电子已经配对，就不能再与其他原子的未成对电子配对——这就是共价键的饱和性。

③ 电子云重叠越多，形成的键越强，即共价键的键能与原子轨道重叠程度成正比，因此要尽可能在电子云密度最大的地方重叠——这就是共价键的方向性。

④ 能量相近的原子轨道可进行杂化，组成能量相等的杂化轨道（hybridized orbital）。

4. 分子轨道理论

① 分子轨道也有不同的能级，每一轨道也只能容纳两个自旋相反的电子，电子首先占据能量最低的轨道。

② 分子轨道的数目与参与形成分子轨道的原子轨道数目相等。两个原子轨道组成两个分子轨道，其中一个分子轨道是由两个原子轨道的波函数相加组成——称为成键轨道；另一个分子轨道是由两个原子轨道的波函数相减组成——称为反键轨道。成键轨道的能量较两个原子轨道的能量低，而反键轨道的能量较两个原子轨道的能量高。

③ 原子轨道组成分子轨道必须具有能量相近、电子云最大重叠以及对称性相同三个条件。

5. 共价键的键长　键能　键角

① 键长：形成共价键的两个原子核间的平均距离称为共价键的键长（length of covalent bond）。

② 键角：分子内同一原子形成的两个化学键之间的夹角称为键角（bond angle）。

③ 键解离能和平均键能：断裂或形成分子中某一个键所消耗或放出的能

量称为键解离能。标准状况下，双原子分子的键解离能就是它的键能；对于多原子分子，某一种键的键能就是分子中该类键的平均键解离能——平均键能。

1.1.4 酸碱的概念

近代的酸碱理论主要有：酸碱电离理论、酸碱溶剂理论、酸碱质子理论、酸碱电子理论和软硬酸碱概念。

1. 酸碱电离理论（ionization theory of acid and base）

该理论的要点是：凡在水溶液中能电离并释放出 H^+ 的物质叫酸，能电离并放出 HO^- 的物质叫碱。

2. 酸碱溶剂理论（sovent of acid and base）

该理论的要点是：能生成与溶剂相同的正离子者为酸，能生成与溶剂相同的负离子者为碱。

3. 酸碱质子理论（proton theory of acid and base）

酸碱质子理论又称为勃朗斯特-劳里（Brönsted-Lowry）质子理论，其要点是：酸是质子的给予体，碱是质子的接受体。如

$$\underset{\text{酸}}{HCl} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{共轭碱}}{Cl^-}\ , \qquad \underset{\text{碱}}{NH_3} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{共轭酸}}{NH_4^+}$$

一个酸释放质子后就变成它的共轭碱（conjugate base），一个碱与质子结合后就变成它的共轭酸（conjugate acid）。

在 25℃时，酸的解离常数 K_a 与其共轭碱的解离常数 K_b（或碱的解离常数 K_b 与其共轭酸的解离常数 K_a）间有如下关系

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}, \qquad pK_a + pK_b = 14$$

强酸的共轭碱为弱碱，弱酸的共轭碱为强碱；强碱的共轭酸为弱酸，弱碱的共轭酸为强酸。

4. 酸碱电子理论（electron theory of acid and base）

酸碱电子理论又称路易斯（Lewis）酸碱理论，其要点是：酸是电子的接受体，碱是电子的给予体。酸碱反应是酸从碱接受一对电子，形成配价键，得到一个加合物。实际上 Lewis 酸是亲电试剂，Lewis 碱是亲核试剂。

作为 Lewis 酸，可以是接受电子的分子，如 BF_3，$AlCl_3$，$SnCl_4$，$ZnCl_2$，$FeCl_3$ 等；也可以是金属离子，如 Li^+，Ag^+，Cu^{2+} 等；还可以是正离子，如 R^+，$R-\overset{+}{C}=O$，Br^+ 等。

作为 Lewis 碱，可以是具有未共享电子对原子的化合物，如氨、有机胺、醇、醚、醛、酮、硫醇等；也可以是负离子，如 X^-，HO^-，RO^- 等；还可以是烯烃和芳香化合物等。

5. 软硬酸碱概念（theory of hard and soft acid and base）

将体积小、正电荷数高、可极化性低的中心原子称为硬酸；体积大、正电荷数低、可极化性高的中心原子称为软酸。将电负性高、极化性低、难被氧化的配位原子称为硬碱；电负性低、极化性高、易被氧化的配位原子称为软碱。“硬亲硬，软亲软”。

1.2 典型题解

例 1 按碱性增强的顺序排列以下各化合物。

(A) $CH_3CH{=}CH^-$　　(B) $CH_3CH_2CH_2^-$　　(C) $CH_3C{\equiv}C^-$

解 (B) > (A) > (C)

解题思路 根据路易斯酸碱理论，碱是电子的给予体，上述碳负离子中，越容易给予电子的，其碱性就越强。饱和碳为 sp^3 杂化，双键碳为 sp^2 杂化，三键碳为 sp 杂化，杂化轨道中含 s 成分越多，则吸引电子能力越强，碳负离子稳定性越强，越不易给出电子，其碱性就越弱。

例 2 下列物种哪些是路易斯酸？哪些是路易斯碱？

Ag^+，$C_6H_5O^-$，H_3O^+，$AlCl_3$，BF_3，CH_3OCH_3，NH_3，$SnCl_4$

解 Ag^+，H_3O^+，$AlCl_3$，BF_3，$SnCl_4$ 是路易斯酸。

$C_6H_5O^-$，CH_3OCH_3，NH_3 是路易斯碱。

解题思路 Lewis 酸是电子的接受体，Lewis 碱是电子的给予体。

1.3 习题精解

习题 1—1 写出 C_7H_{14}，C_7H_{16} 的链形碳架异构体。

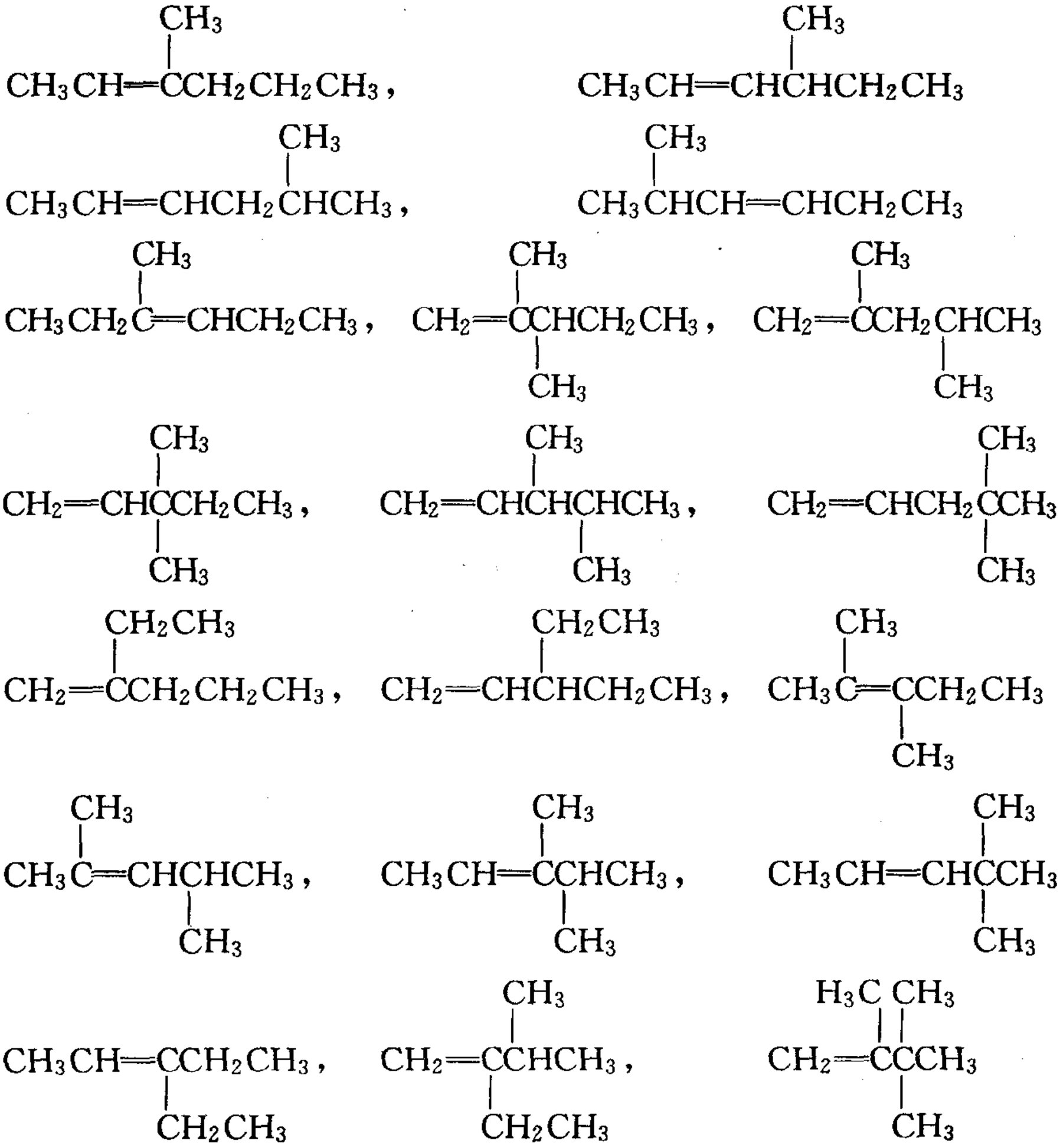
解 C_7H_{14} 的链形碳架异构体有 27 个：

$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$，　$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH_2CH_3$

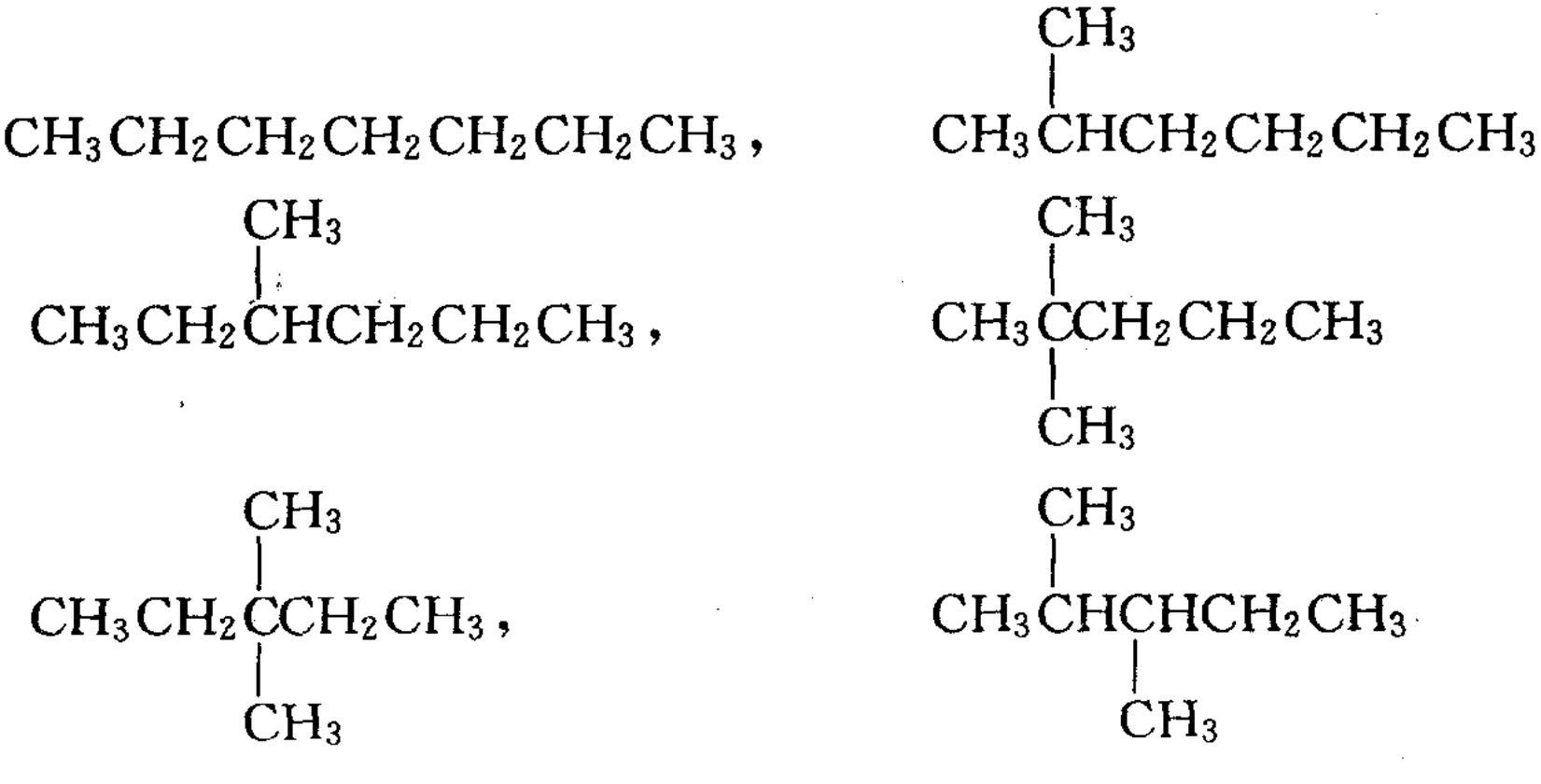
$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$，　$CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$

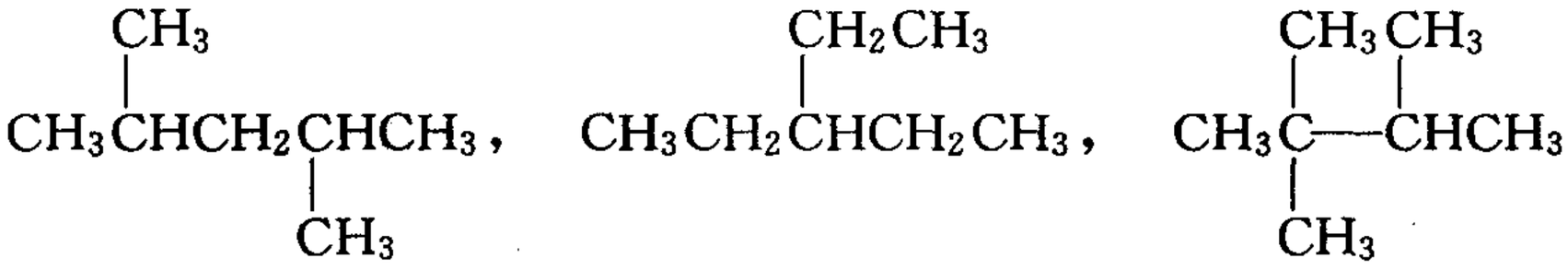
$CH_2{=}CHCH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$，　$CH_2{=}CHCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$

$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$，　$CH_3C(CH_3){=}CHCH_2CH_2CH_3$

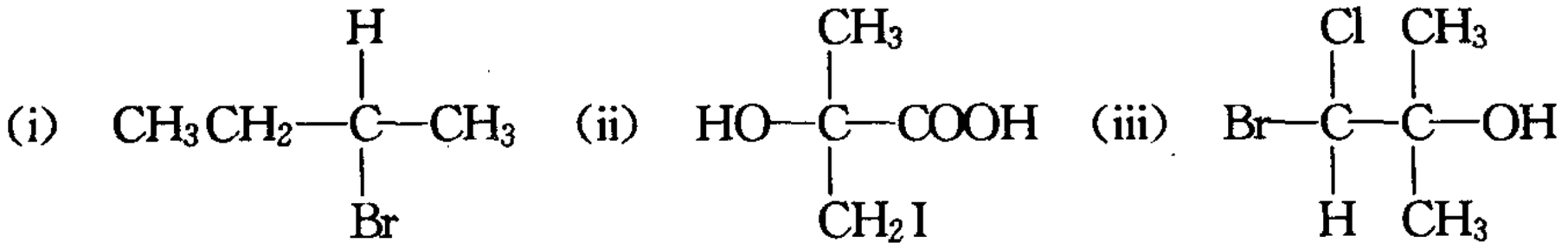


C_7H_{16}的链形碳架异构体有 9 个：

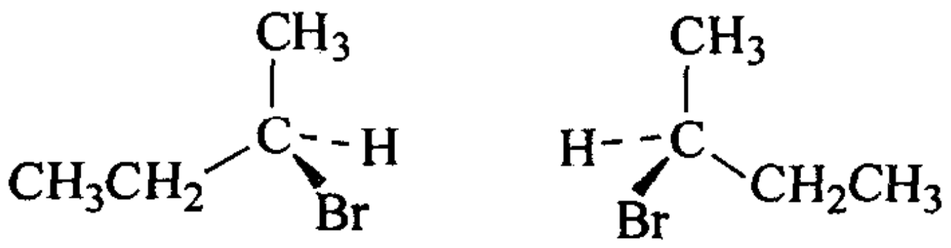




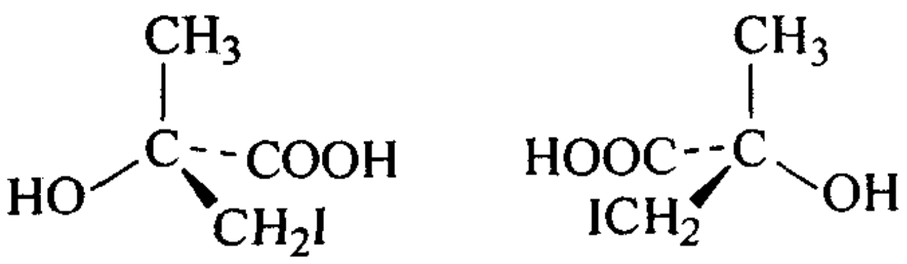
习题 1—2 用伞形式表达下列化合物的两个立体异构体。



解 (i)

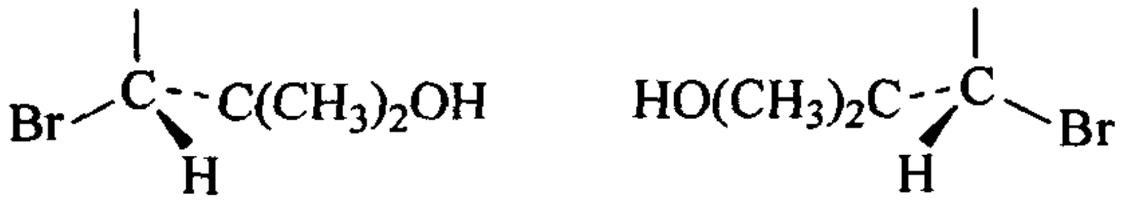


(ii)



Cl

(iii)



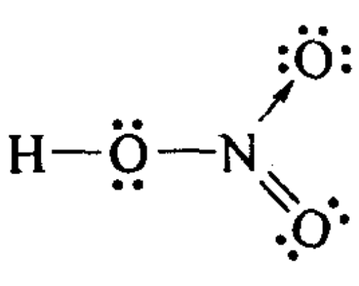
习题 1—3 写出下列分子或离子的一个或几个可能的 Lewis 结构式，如有孤电子对，请用黑点标明。

(i) HNO_3　　(ii) CH_4　　(iii) $C_2H_5^+$

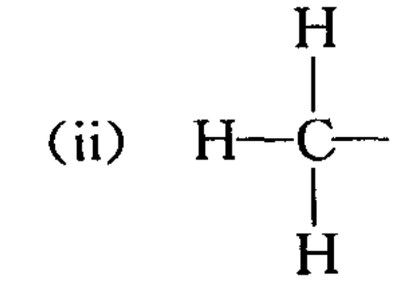
(iv) $HC{\equiv}C^-$　　(v) $H_2C{=}O$　　(vi) $CH_3{-}\overset{+}{C}{=}O$

(vii) CH_3COO^-

解 (i)

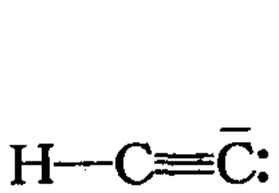


(ii)

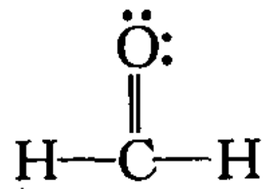


(iii)

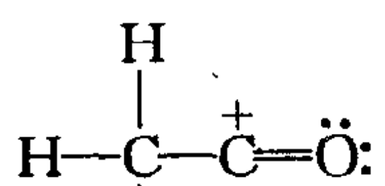
(iv)

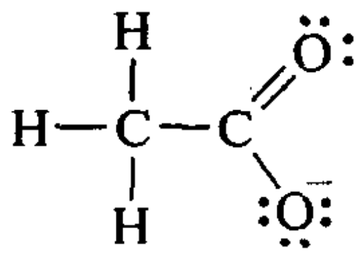


(v)



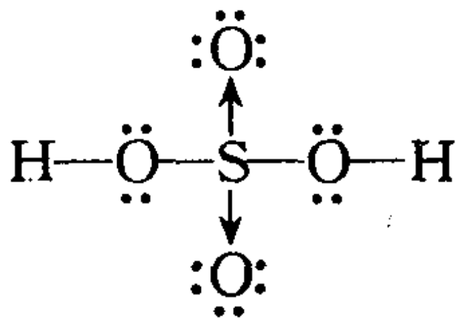
(vi)



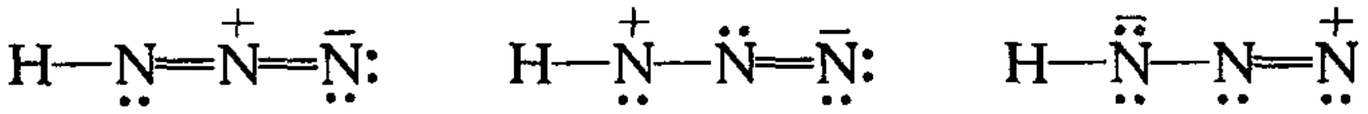
(vii) 

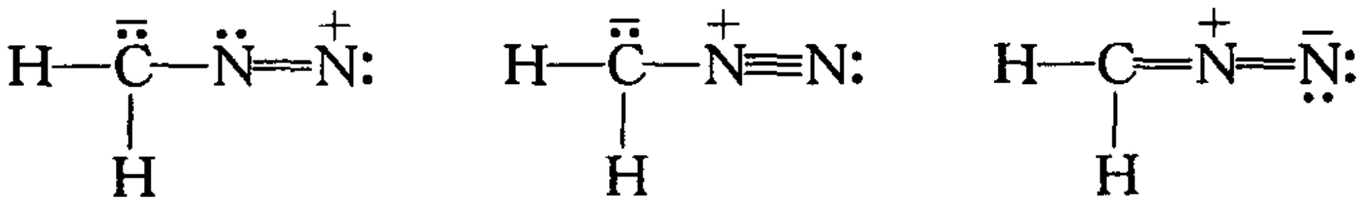
习题 1—4 根据八隅规则，在下列结构式上用黑点标明所有的孤电子对。

(i) H_2SO_4 (ii) O_3 (iii) HN_3 (iv) CH_2N_2

解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

习题 1—5 下列化合物中，哪些是离子化合物？哪些是极性化合物？哪些是非极性化合物？

$NaCl$，Cl_2，CH_4，CH_3Cl，CH_3OH，CH_3CH_3，$LiBr$

解 NaCl,LiBr 是离子化合物；CH_3Cl,CH_3OH 是极性化合物；Cl_2,CH_4，CH_3CH_3 是非极性化合物。

习题 1—6 结合表 1—1 中的数据回答下列问题：

(i) 甲烷、乙烯、乙炔中的 C—H 键键长为什么不同？

(ii) 烷烃、烯烃、炔烃中的碳碳键键长为什么不同？

(iii) 卤甲烷中的碳卤键的键长为什么不同？

表 1—1 一些共价键的键长（单位：pm）

化合物	键	键长	化合物	键	键长	化合物	键	键长	化合物	键	键长
甲烷	C—H	109	烷烃	C—C	154	三甲胺	C—N	147	氟甲烷	C—F	142
乙烯	C—H	107	烯烃	C═C	134	尿素	C—N	137	氯甲烷	C—Cl	177
乙炔	C—H	105	炔烃	C≡C	120	乙腈	C≡N	115	溴甲烷	C—Br	194
苯	C—H	108	乙腈	C—C	149	甲醚	C—O	144	碘甲烷	C—I	213
硫脲	C═S	164	丙烯	C—C	150	甲醛	C═O	121	氯乙烷	C—Cl	169

解 （i）甲烷、乙烯、乙炔中碳原子的杂化方式不同，甲烷中碳为 sp^3 杂化，乙烯中碳为 sp^2 杂化，乙炔中碳为 sp 杂化。杂化方式不同，则碳原子半径就不同，C—H 键键长也就不同。

（ii）烷烃中碳碳键为单键，烯烃中碳碳键为双键，炔烃中碳碳键为三键，碳碳单键比碳碳双键长，而碳碳双键又比碳碳三键长。

（iii）不同的卤甲烷中因卤原子半径不同，故其碳卤键键长也不同。

习题 1—7 结合表 1—2 中的数据回答下列问题：

（i）哪些化合物分子中的原子都在同一平面中？

（ii）哪些化合物分子中的原子都在一条直线上？

（iii）哪些化合物分子中的原子处在两个相互垂直的平面中？

（iv）哪些化合物分子中的碳原子都是 sp^3 杂化轨道？

表 1—2 键 角

化合物	角	键角	化合物	角	键角
甲烷	∠HCH	109°28′	丙二烯	∠CCC	180°
乙烯	∠HCC	122°±2	苯	∠CCH	120°
	∠HCH	116°±2	环己烷	∠CCC	109°28′
乙炔	∠HCC	180°			

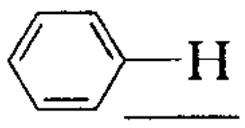
解 （i）乙炔、乙烯、苯分子中的原子都在同一平面中。

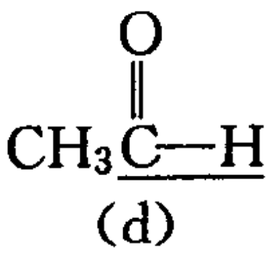
（ii）乙炔分子中的原子都在一条直线上。

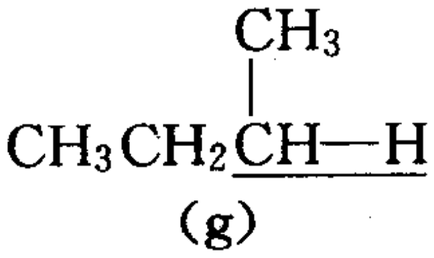
（iii）丙二烯分子中的原子处在两个相互垂直的平面中。

（iv）甲烷、环己烷分子中的碳原子都是 sp^3 杂化轨道。

习题 1—8 将下列各组化合物按键解离能由大到小排列成序。

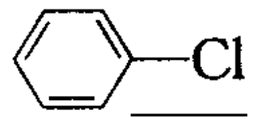
（i） $CH_3CH_2\underline{CH_2—H}$ (a)　　 
(b)　　$(CH_3)_2\underline{CH—H}$ (c)


(d)　　$CH_3CH_2\underline{O—H}$ (e)　　$CH_2=CH\underline{CH_2—H}$ (f)

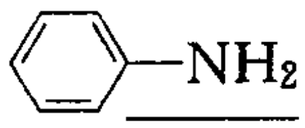

(g)　　$CH_2=\underline{CH—H}$ (h)

(ii) $(CH_3)_2\underline{CH—Br}$ (a)　$(CH_3)_2\underline{CH—OH}$ (b)　$(CH_3)_2\underline{CH—CN}$ (c)

$(CH_3)_2\underline{CH—NH_2}$ (d)

(iii) $CH_2{=}\underline{CH—H}$ (a)　$CH_3\underline{C(=O)—F}$ (b)　  (c)

$\underline{CH_3—Br}$ (d)　$CH_3\underline{CH_2—I}$ (e)

$CH_3\underline{C(=O)—OH}$ (f)　  (g)　$CH_3\underline{CH_2—CH_3}$ (h)

$CH_2{=}CH\underline{CH_2—OH}$ (i)

解 参照表 1—3 可知，键解离能由大到小顺序分别为

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

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

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

表 1—3 一些常见键的键解离能（单位：$kJ \cdot mol^{-1}$）

	H	F	Cl	Br	I	OH	NH_2	Me	CN
甲基	439.3	460.2	355.6	297.1	238.5	389.1	355.6	376.6	510.5
乙基	410.0	451.9	334.7	284.5	221.8	382.8	343.1	359.8	493.7
正丙基	410.0	447.7	338.9	284.5	221.8	384.9	343.1	361.9	489.5
异丙基	397.5	445.6	338.9	284.5	223.8	389.1	343.1	359.8	485.3
二级丁基	389.1	460.2	338.9	280.3	217.6	389.1	343.1	354.5	
苯基	464.4	527.2	401.7	336.8	272.0	464.4	426.8	426.8	548.1
苯甲基	368.2		301.2	242.7	200.8	338.9	297.1	318.0	
烯丙基	359.8		284.5	225.9	171.5	326.4		309.6	
乙酰基	359.8	497.9	338.9	276.1	205.0	447.7		338.9	
乙氧基	435.1					184.1		347.3	
乙烯基	460.2		376.6	326.4				418.4	543.9
氢	436.0	568.2	431.8	366.1	298.3	498.0	447.7	419.3	523.0

习题 1—9 按酸碱的质子论，下列化合物哪些为酸？哪些为碱？哪些既能为酸，又能为碱？

HI，NH_2OH，SO_4^{2-}，H_2O，HCO_3^-，NH_4^+，$HClO_4$，HS^-，I^-，CN^-

解 按酸碱的质子论，酸是质子的给予体，碱是质子的接受体。HI，NH_4^+，$HClO_4$ 为酸；SO_4^{2-}，NH_2OH，I^-，CN^- 为碱；H_2O，HCO_3^-，HS^- 既能为酸，又能为碱。

习题 1—10 按酸碱的电子论，在下列方程中，哪个反应物是酸？哪个反应物是碱？

(i) $HO^- + H^+ \longrightarrow H_2O$

(ii) $^-CN + H_2O \longrightarrow HCN + HO^-$

(iii) $(CH_3)_3N + HNO_3 \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}H + NO_3^-$

(iv) $COCl_2 + AlCl_3 \longrightarrow {}^+COCl + AlCl_4^-$

(v) $C_2H_5OC_2H_5 + BF_3 \longrightarrow (C_2H_5)_2O \rightarrow BF_3$

(vi) $CaO + SO_3 \longrightarrow CaSO_4$

解 (i) H^+ 为酸，HO^- 为碱。

(ii) H_2O 为酸，^-CN 为碱。

(iii) HNO_3 为酸，$(CH_3)_3N$ 为碱。

(iv) $AlCl_3$ 为酸，$COCl_2$ 为碱。

(v) BF_3 为酸，$C_2H_5OC_2H_5$ 为碱。

(vi) SO_3 为酸，CaO 为碱。

习题 1—11 下面是 10 位诺贝尔化学奖获得者。请问：他们各是哪国科学家？分别于哪一年获诺贝尔化学奖？获奖的原因是什么？

(i) Emil Fischer　　(ii) Victor Grignard

(iii) A Dolf Windaus　　(iv) Sir Walter Haworth

(v) Sir Robert Robinson　　(vi) Otto Diels

(vii) Giulio Natta　　(viii) Luis Federico Leloir

(ix) Roald Hoffmann　　(x) Alan Gmac Diarmid

解 (i) Emil Fischer：德国有机化学家，1902 年获诺贝尔奖，获奖原因：合成糖和嘌呤衍生物。

(ii) Victor Grignard：德国有机化学家，1912 年获诺贝尔奖，获奖原因：发明 Grignard 试剂和对有机合成的贡献。

(iii) A Dolf Windaus：德国化学家，1928 年获诺贝尔奖，获奖原因：发

现维生素 D_2。

(iv) Sir Walter Haworth：英国化学家，1937 年获诺贝尔奖，获奖原因：糖类化学、维生素化学研究成就。

(v) Sir Robert Robinson：英国化学家，1947 年获诺贝尔奖，获奖原因：生物碱和其他植物制品研究成果。

(vi) Otto Diels：德国化学家，1950 年获诺贝尔奖，获奖原因：发现双烯合成反应。

(vii) Giulio Natta：意大利化学家，1963 年获诺贝尔奖，获奖原因：提出立体有择聚合理论。

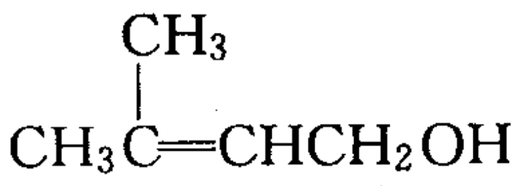
(viii) Luis Federico Leloir：阿根廷生物化学家，1970 年获诺贝尔奖，获奖原因：研究生物化学取得许多重要成果。

(ix) Roald Hoffmann：美国化学家，1981 年获诺贝尔奖，获奖原因：提出了分子轨道对称守恒理论。

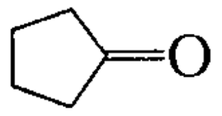
(x) Alan Gmac Diarmid：美国化学家，2000 年获诺贝尔奖，获奖原因：成功开发了导电性高分子材料。

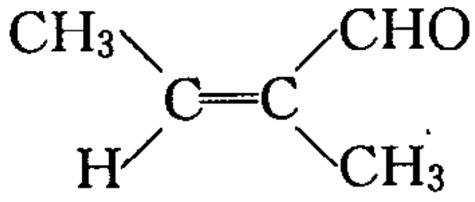
习题 1—12 下列 12 个有机化合物，哪些互为同分异构体?

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

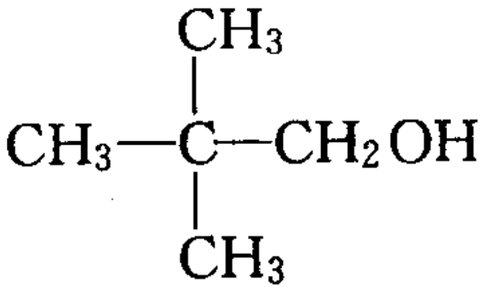
(ii) 

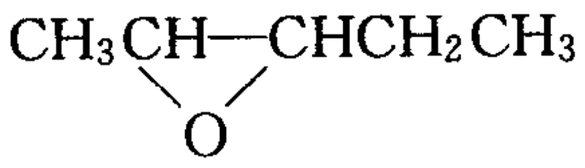
(iii) $CH_3CH_2OCH(CH_3)_2$

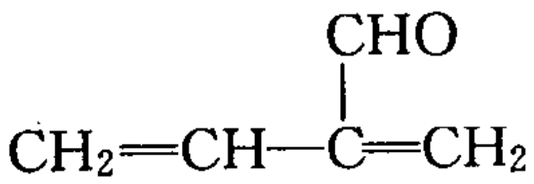
(iv) 

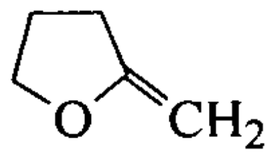
(v) 

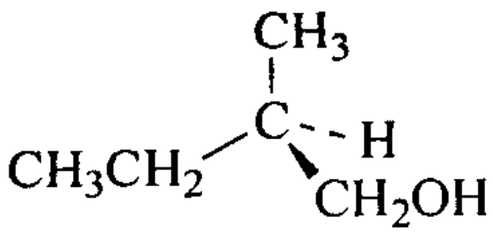
(vi) 

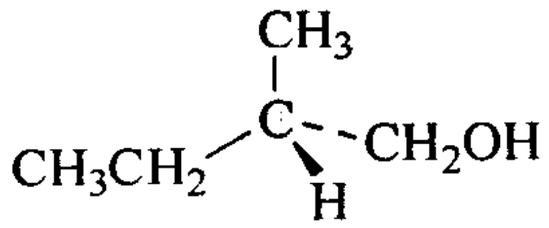
(vii) 

(viii) 

(ix) 

(x) 

(xi) 

(xii) 

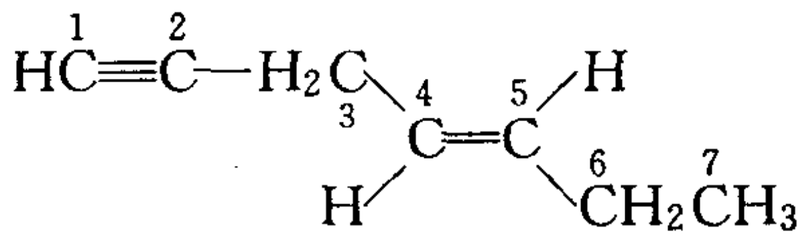
解 (i) 与 (ii)，(vi)，(viii) 互为同分异构体；(iii) 与 (vii)，(xi)，

(xii) 互为同分异构体；(iv) 与 (v)，(x) 互为同分异构体。

习题 1—13 (i) 根据表 1—1，推测下面化合物分子中各碳氢键和各碳碳键的键长数据（近似值）。

(ii) 根据表 1—2，推测下面化合物分子中各键角的数据（从左至右排列）（近似值）。

(iii) 根据表 1—3，推测下面化合物分子中各碳氢键和各碳碳键的键解离能数据（近似值）。



解 (i) 1 位碳上的碳氢键键长≈105 pm

4 位碳上的碳氢键键长≈5 位碳上的碳氢键键长 107 pm

3 位碳上的碳氢键键长≈6 位碳上的碳氢键键长

≈7 位碳上的碳氢键键长≈109 pm

C—C 单键键长≈154 pm， C═C双键键长≈134 pm， C≡C三键键长≈120 pm。

(ii) 以碳原子为中心，从左至右键角分别约为：180°,180°,109.5°,120°,120°,109.5°,109.5°。

(iii) (略)。

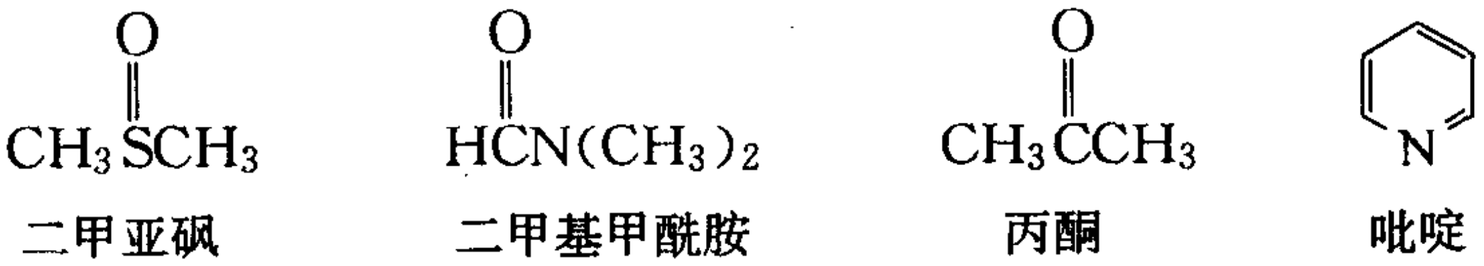
习题 1—14 回答下列问题：

(i) 在下列反应中，液 NH_3 是酸还是碱？为什么？

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

(ii) 为什么 NH_3 的碱性比 H_2O 强？

(iii) 为什么下列 4 种溶剂都可以看做是 Lewis 碱性溶剂？



二甲亚砜 (DMSO)　二甲基甲酰胺 (DMF)　丙酮　吡啶 (py)

(iv) 在下列反应中，哪个反应物是 Lewis 酸？哪个反应物是 Lewis 碱？试分析该反应易于发生的原因。

$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

解 (i) 液 NH_3 既是酸又是碱，因为一部分 NH_3 接受质子，另一部分

NH_3 给予质子。

(ii) NH_3 分子中的 N 原子上和 H_2O 分子中的 O 原子上都有未共享电子对，但 N 原子半径比 O 原子半径大，而电负性比 O 小，故作为电子的给予体，N 原子更易给出电子，所以 NH_3 的碱性比 H_2O 强。

(iii) 二甲亚砜、二甲基甲酰胺、丙酮分子中的氧原子上均有未共享电子对，可作为电子的给予体，故可看做是 Lewis 碱性溶剂；吡啶分子中的氮原子上有未共享电子对，故也可看做是 Lewis 碱性溶剂。

(iv) I_2 是酸，I^- 是碱；I_2 属于软酸，I^- 属于软碱，软酸配软碱。

第2章 有机化合物的分类 表示方式 命名

2.1 知识速览

2.1.1 有机化合物的分类

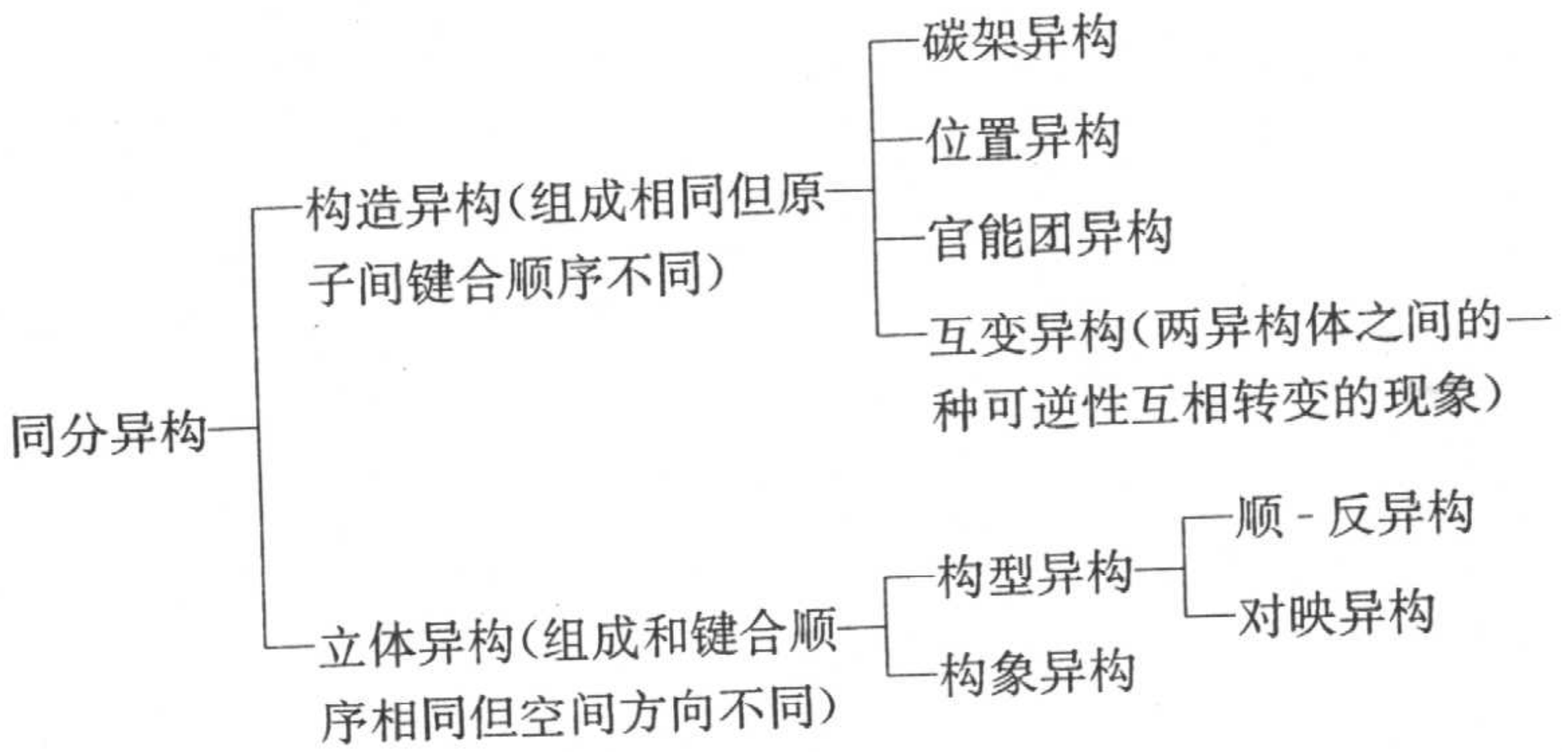
按碳架不同，有机化合物可分为开链化合物和环形化合物。开链化合物可分为链烷烃、烯烃和炔烃等；环形化合物可分为碳环化合物（包括脂环族化合物和芳香族化合物）和杂环化合物（包括脂杂环化合物和芳杂环化合物）。

2.1.2 有机化合物的表示方式

有机化合物构造式的表示方式有：路易斯结构式、蛛网式、结构简式和键线式。

2.1.3 有机化合物的同分异构体

具有相同分子式而具有不同结构的现象称为同分异构现象（isomerism）。分子式相同、结构不同的化合物称为同分异构体（isomer）。同分异构体也称为结构异构体（structural isomer）。



同分异构体可分为构造异构体和立体异构体。构造异构体是指因分子中原子的连接次序不同或者键合性质不同引起的异构体，可分为5种：碳架异构体、位置异构体、官能团异构体、互变异构体和价键异构体。

① 碳架异构体：因碳架不同而产生的异构体称为碳架异构体（carbon skeleton isomer），如正丁烷和异丁烷，正戊烷、异戊烷和新戊烷。

② 位置异构体：因官能团在碳链或碳环上的位置不同而产生的异构体称为位置异构体（position isomer），如正丙醇和异丙醇。

③ 官能团异构体：因分子中所含官能团的种类不同而产生的异构体称为官能团异构体（functional group isomer），如乙醇和甲醚。

④ 互变异构体：因分子中某一原子在两个位置迅速移动而产生的官能团异构体称为互变异构体（tautomeric isomer），如丙酮与其烯醇式1-丙烯-2-醇。

⑤ 价键异构体：因分子中某些价键的分布发生了改变，与此同时也改变了分子的几何形状，从而引起的异构体称为价键异构体（valence bond isomer），如棱晶烷与苯等。

立体异构体（stereo-isomer）是指分子中原子或原子团互相连接次序相同，但空间排列不同而引起的异构体。立体异构体可分为构型异构体和构象异构体两种。构型异构体包括顺反异构体和旋光异构体；构象异构体包括交叉式构象和重叠式构象。

2.1.4　有机化合物的命名

1. 烷烃的命名

(1) 顺序规则

① 将单原子取代基按原子序数大小排列，原子序数大的顺序在前，原子序数小的在后，有机化合物中常见的元素顺序如下：

$$I>Br>Cl>S>P>F>O>N>C>D>H$$

② 若两个多原子基团的第一个原子相同，则比较与其相连的其他原子，先比较最大的，若仍相同，再比较居中的、最小的，大者顺序在前。

③ 含有双键或三键的基团，可以认为连有两个或三个相同的原子。

④ 若参与比较顺序的原子的键不到4个，则可以补充适量的原子序数为零的假想原子，假想原子排序放在最后。

(2) *R*-*S* 构型的确定

当一个碳原子与4个不同的基团相连时，可以产生两种不同的立体结构，这两种不同的立体结构互为镜像而不能重叠，即具有手性，该碳原子称为手性碳原子（chiral carbon atom）。手性碳原子有 *R*，*S* 两种构型。将最小的基团

放在离眼睛最远的地方，其他三个基团按由大到小的方向旋转，若旋转方向为顺时针方向，为 *R* 构型；旋转方向为逆时针方向，为 S 构型。

(3) 常用英文单词

alkane (烷烃，-ane 为烷烃的字根)，　　methane(甲烷)

ethane (乙烷)，　　propane (丙烷)，　　*n*-butane ((正)丁烷)

n-pentane ((正)戊烷)，*n*-hexane ((正)已烷)，　*n*-heptane ((正)庚烷)

n-octane ((正)辛烷)，　*n*-nonane ((正)壬烷)，　*n*-decane ((正)癸烷)

n-undecane ((正)十一烷)，　　*n*-dodecane ((正)十二烷)

n-tridecane ((正)十三烷)，　　*n*-tetradecane ((正)十四烷)

n-pentadecane ((正)十五烷)，　　*n*-hexadecane ((正)十六烷)

n-heptadecane ((正)十七烷)，　　*n*-octadecane ((正)十八烷)

n-nonadecane ((正)十九烷)，　　*n*-icosane ((正)二十烷)

alkyl (烷基，-yl 为烷基的字根)，如 methyl (甲基)，ethyl (乙基)，*n*-propyl (正丙基)，*i*-propyl (异丙基) 等。

(4) 链烷烃的命名

先选择最长的链为主链，当有两条或多条等长的最长链时，则侧链多的最长链为主链；若仍无法确定哪条链为主链，则侧链位次小的优先，各侧链碳原子数多的优先，侧链分支少的优先。然后对主链进行编号，使取代基的编号尽可能小，最后写出全名。主链中相同的取代基合并在一起写，用“一、二、三、四、五、六……”表示，英文名称分别用“mono，di，tri，tetra，penta，hexa，…”来表示。取代基在中文名称中是按顺序规则列出的，在英文名称中是按取代基英文字母顺序列出的。

英文名称中，*i*-（异）、*n*-（正）、*sec*（二级）、*tert*（三级）、*cis*（顺）、*trans*（反）、di（二个）、tri（三个）、tetra（四个）等不参与字母顺序比较。

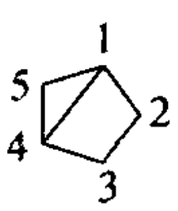
(5) 单环烷烃的命名

① 环上没有取代基时，命名为“环某烃”即可；② 环上的取代基比较复杂时，则以链作为主体命名；③ 环上的取代基比较简单时，将环作为母体来命名，并按最低系列原则对环进行编号。中文命名时，应让顺序规则中较小的基团位次尽可能小；而英文命名时，则按英文字母顺序，取代基首字母在前的基团位次尽可能小。若环上有两个或两个以上的取代基时，要用“顺、反”或“*R*，*S*”来表示构型，有多个基团时，通常选用 1 位的基团为参照基团，用“*r*—1”表示，并放在名称的最前面。

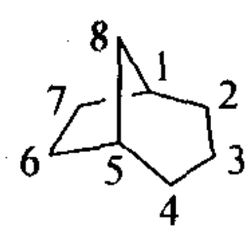
(6) 桥环烷烃的命名

桥环烷烃（bridged hydrocarbon）是指共用两个或两个以上碳原子的多环

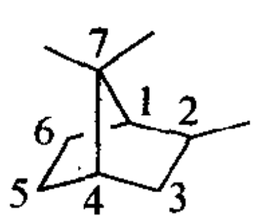
烷烃，共用的碳原子称为桥头碳（bridgehead carbon）。将桥头碳之间的碳原子数由多到少顺序写在方括号内；编号从桥头碳开始沿长桥到短桥顺序编号，并使取代基的位号尽可能最小。如



二环[2.1.0]戊烷
bicyclo [2.1.0] pentane



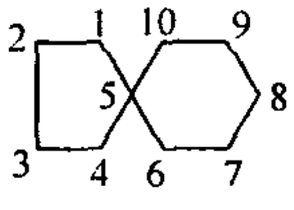
二环[3.2.1]辛烷
bicyclo [3.2.1] octane



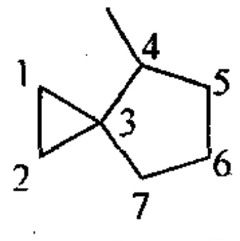
2,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷
2,7,7-trimethylbicyclo [2.2.1] heptane

（7）螺环烷烃的命名

螺环烷烃（spirocyclic hydrocarbon）是指单环之间共用一个碳原子的多环烷烃，共用的碳原子为螺原子（spiro atom）。编号是从螺原子上的小环开始，由第一个环顺序编到第二个环；在方括号内按编号顺序写出除螺原子外的环碳原子数。如



螺[4.5]癸烷
spiro [4.5] decane



4-甲基螺[2.4]癸烷
4-methylspiro [2.4] heptane

2. 烯烃和炔烃的命名

（1）单烯烃和单炔烃的系统命名

① 先找出含双键或三键的最长碳链作为主链，并按主链碳原子数将其命名为某烯或某炔。

② 从主链靠近双键或三键最近的一端开始编号，使双键或三键碳原子的编号较小。

③ 把双键或三键碳原子的最小编号写在烯或炔的名称前面。取代基所在碳原子的编号写在取代基的前面，取代基写在某烯或某炔之前。

④ 若烯烃中两个双键碳原子上各连有不同的原子或取代基时，会产生两个立体异构体，其异构用 Z，E 来表示：两个双键碳原子上的两个顺序在前的取代基在双键同一侧的为 Z 构型，分别在双键两侧的为 E 构型。

（2）烯烃和炔烃的英文命名

alkene（烯烃，-ene 为烯烃的词根），alkenyl（烯基，-enyl 为烯基的词根），如 ethene（乙烯），1-butene（1-丁烯）

alkyne（炔烃，-yne 为炔烃的词根），alkynyl（炔基，-ynyl 为炔基的词根）

常见的烯基名称：

$CH_2{=}CH-$ 乙烯基 vinyl ethenyl

$CH_3-CH{=}CH-$ 丙烯基，1-丙烯基 propenyl，1-propenyl

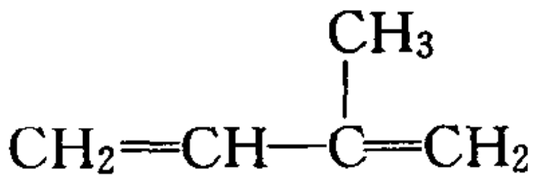
$CH_2{=}CH-CH_2-$ 烯丙基，2-丙烯基 allyl，2-propenyl

$CH_3-CH{=}CH-CH_2-$ 2-丁烯基 2-butenyl

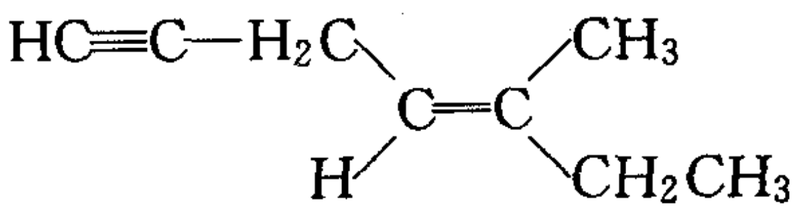
(3) 多烯烃和多炔烃的系统命名

取含双键或三键的最长碳链作为主链，从靠近双键或三键的一端开始编号。二烯烃的英文名称以 adiene 为词尾，二炔烃的英文名称以 adiyne 为词尾。

若分子中同时含有双键和三键，可用烯炔作词尾，英文名称以 enyne 代替烷中的 ane。如



2-甲基-1,3-丁二烯 2-methyl-1,3-butadiene



(*E*)-5-甲基-4-庚烯-1-炔 (*E*)-5-methyl-4-decen-1-yne

3. 芳香烃的命名

(1) 含苯基的单环芳烃的命名

有两种命名方法，一种是将苯环作母体，烃基作为取代基，称为某苯；另一种是将苯作为取代基，称为苯基某。

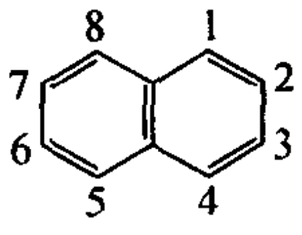
当苯环上连有两个取代基时，可用邻或 *o*、间或 *m*、对或 *p* 表示两个取代基的相对位置。当苯环上连有多个取代基时，苯环上的编号应符合最低系列原则。中文命名时，应让顺序规则中较小的基团位次尽可能小；英文命名时，应按英文字母，让字母排在前面的基团位次尽可能小。

(2) 多环芳烃的命名

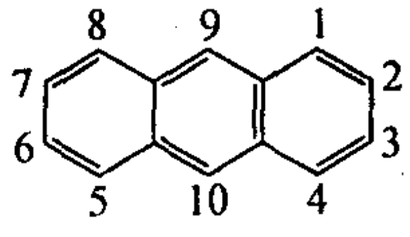
① 多苯代脂烃的命名：一般是将苯基作为取代基，链烃作为母体来命名。

② 联苯型化合物的命名：一般以几联苯来命名。有取代基时，编号是从苯环和苯环直接相连接的碳原子开始，第二个苯环上的编号上加“′”，第三个苯环上的编号上加“″”。

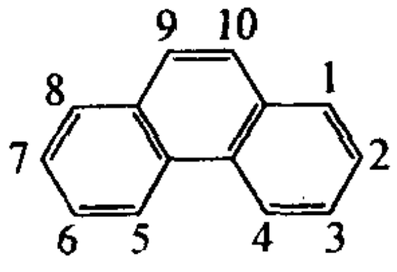
③ 稠环芳烃的命名：最简单的稠环芳烃是萘、蒽、菲。其编号规则如下：



萘 naphthalene



蒽 anthracene



菲 phenanthrene

4. 烃衍生物的系统命名

(1) 单官能团化合物的命名

分子中只含有一个官能团的化合物的命名，一种情况是将官能团作为取代基，烷烃为母体进行命名；另一种情况是将含官能团的最长链作为母体化合物的主链来命名。

(2) 含多个相同官能团化合物的命名

分子中含多个相同官能团时，命名应选含官能团最多的长链作为主链，命名为某几醇、某几醛、某几酮、某几酸等。英文命名时，用 di 表示二，tri 表示三，tetra 表示四，加在官能团特征词尾之前，如-diol（二醇）、-triol（三醇）、-dial（二醛）、-trione（三酮）。

(3) 含多种官能团化合物的系统命名

首先要确定主官能团，然后选含有主官能团及尽可能多的主官能团的最长碳链为主链，其编号原则是要让主官能团的位次尽可能小。其他官能团作为取代基。确定主官能团的方法是在教材表 2—6 中排在前面的作为主官能团，排在后的作为取代基。

(4) 环氧化合物和冠醚的命名

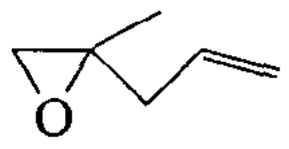
① 环氧化合物的命名：除环氧乙烷外，其他环氧化合物命名时，还须用数字标明环氧的位置。如



1,2-环氧丙烷
1,2-epoxypropane



2,3-环氧丁烷
2,3-epoxybutane



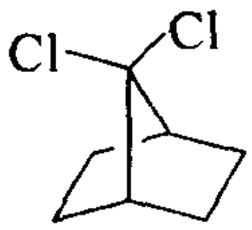
4-甲基-4,5-环氧-1-戊烯
4,5-epoxy-4-methyl-1-pentence

② 冠醚的命名：命名时，用“冠”表示冠醚，在“冠”字前面写出环中的总原子数（碳和氧），并用一短线隔开，在“冠”字后写出环中的氧原子数，也用一短线隔开。

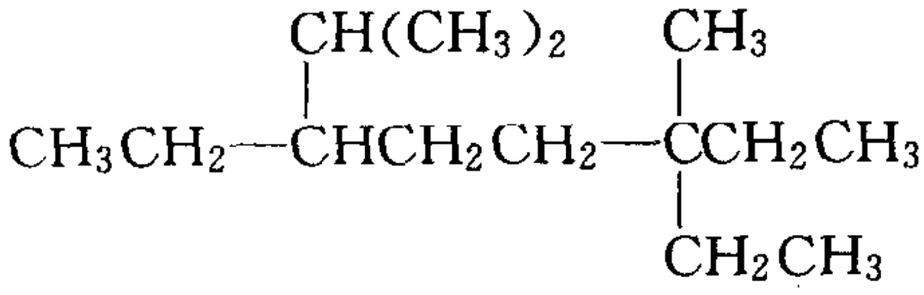
2.2 典型题解

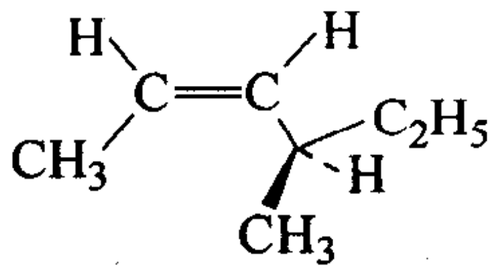
例 1　给出下列化合物的名称

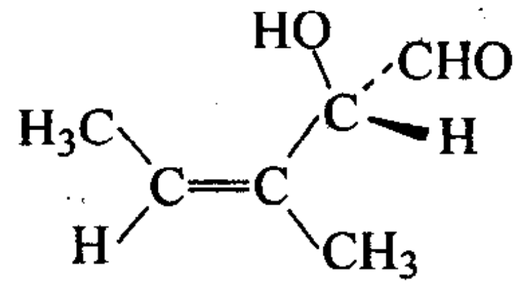
(i)

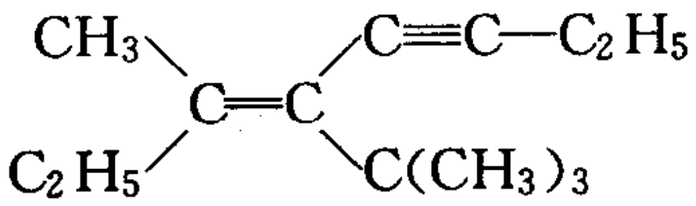


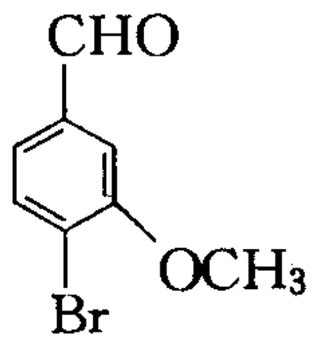
(ii)

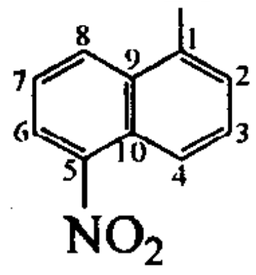


(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

解 (i) 7,7-二氯双环[2.2.1]庚烷

(ii) 2,6-二甲基-3,6-二乙基辛烷

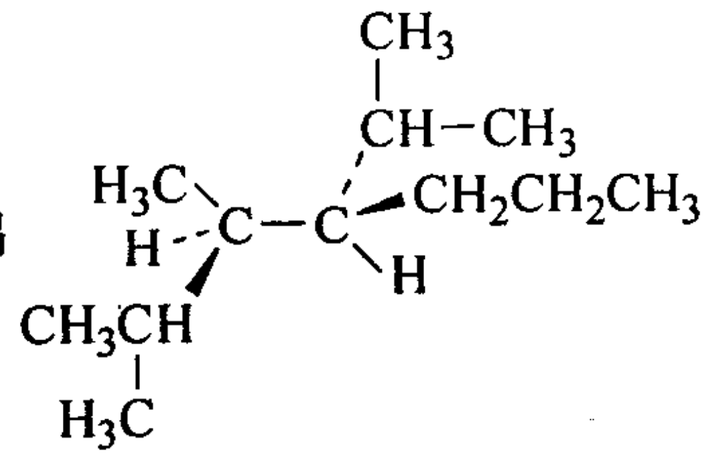
(iii) (2*Z*,4*R*)-4-甲基-2-己烯

(iv) (2*S*,3*Z*)-3-甲基-2-羟基-3-戊烯醛

(v) (*E*)-3-甲基-4-叔丁基-3-辛烯-5-炔

(vi) 3-甲氧基-4-溴-苯甲醛

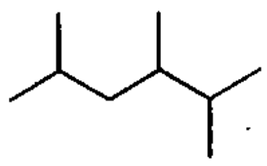
(vii) 5-硝基-1-溴萘

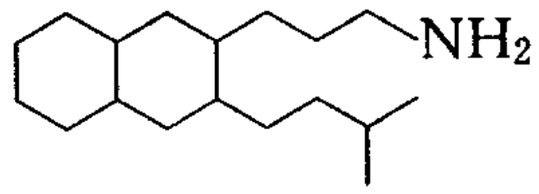
例 2 写出  的系统名。

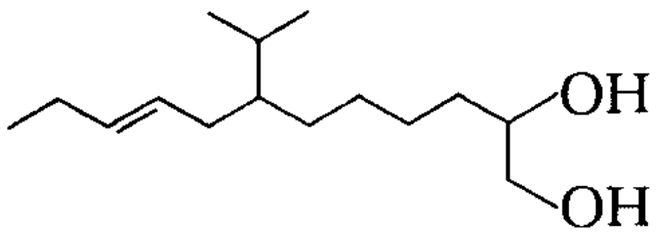
解 (3*R*,4*R*)-2,3-二甲基-4-异丙基庚烷

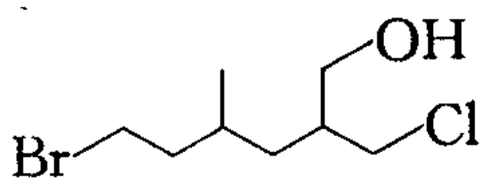
2.3 习题精解

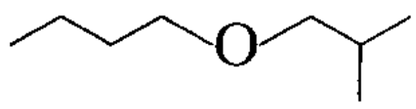
习题 2—1 将下列化合物由键线式改写成结构简式。

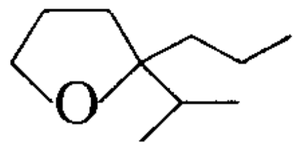
(i) 

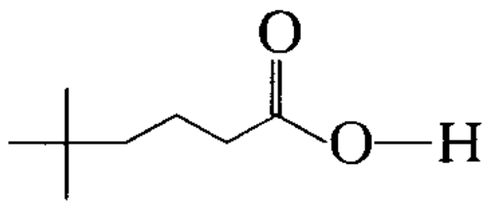
(ii) 

(iii) 

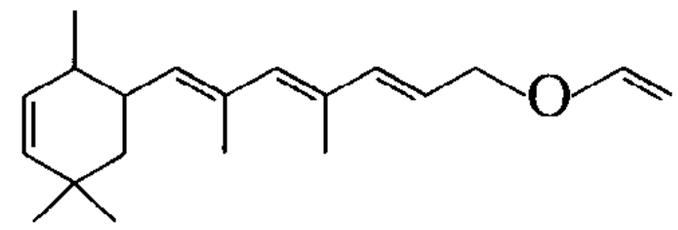
(iv) 

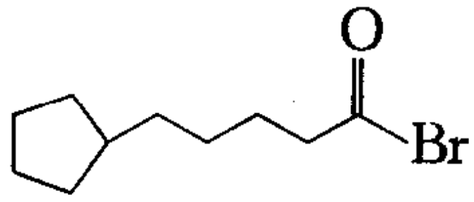
(v) 

(vi) 

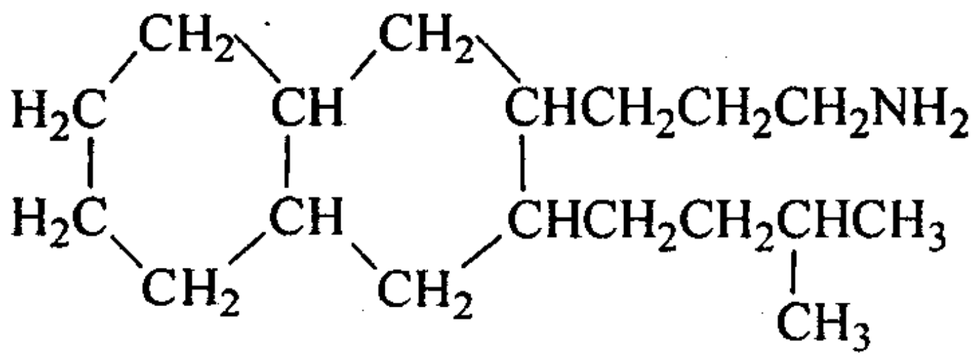
(vii) 

(viii) 

(ix) 

(x) 

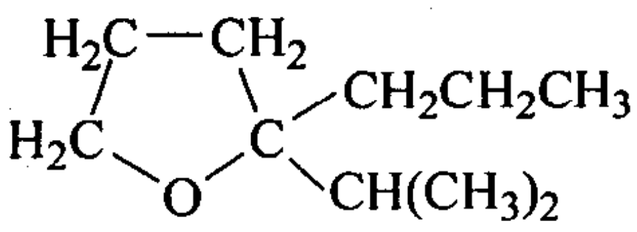
解　(i) $CH_3CHCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCHCH_3$ （CH_3 在 CH_2 上）

(ii) 

(iii) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2\underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{C}}HOH$

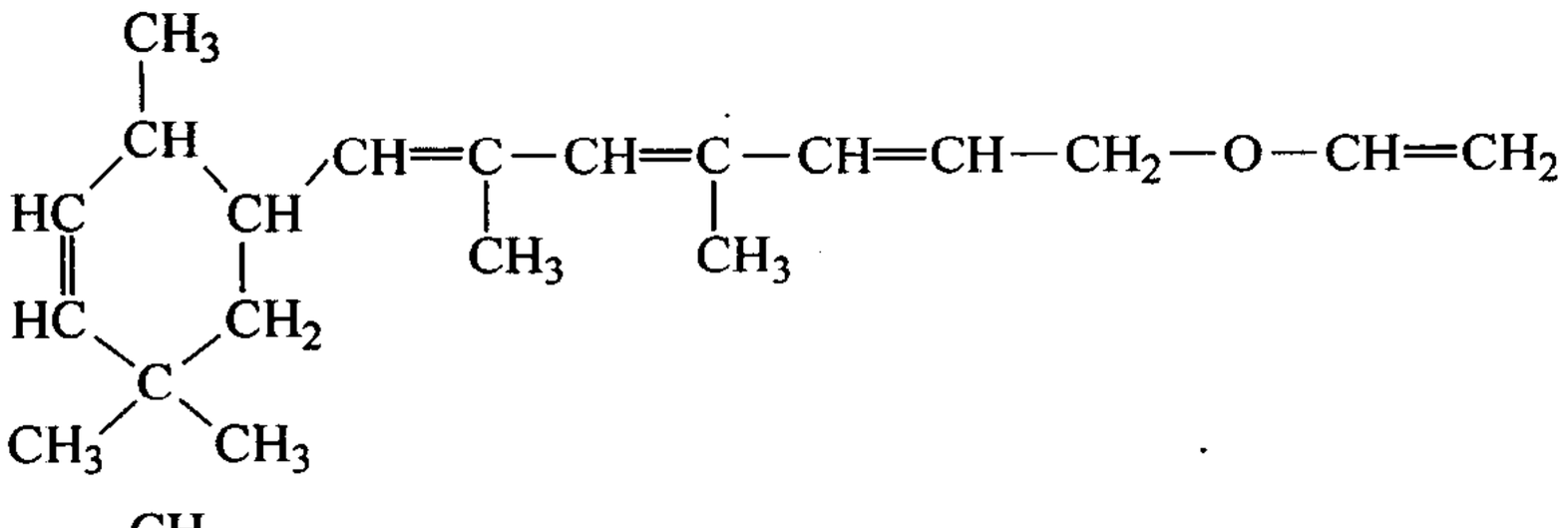
(iv) $BrCH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{C}}HCH_2Cl$

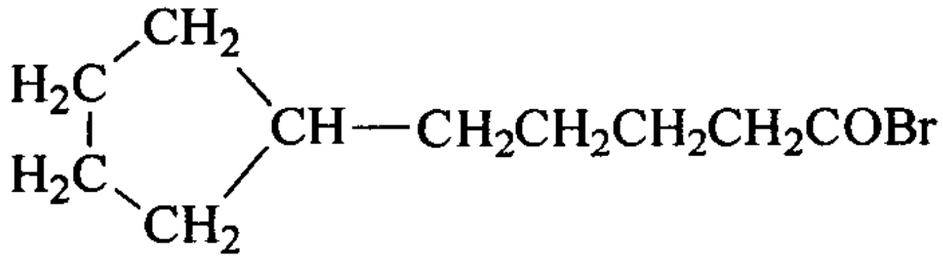
(v) $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH(CH_3)_2$

(vi) 

(vii) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_2CH_2COOH$

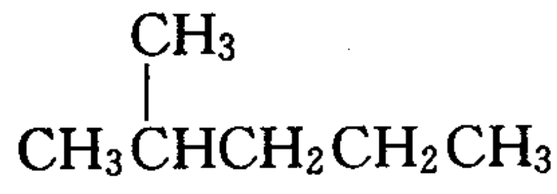
(viii) $(CH_3)_2CH-C{\equiv}C-C(CH_3)_3$

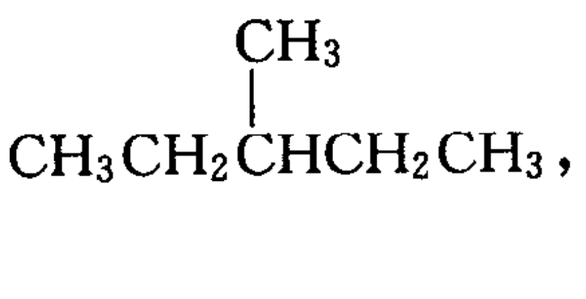
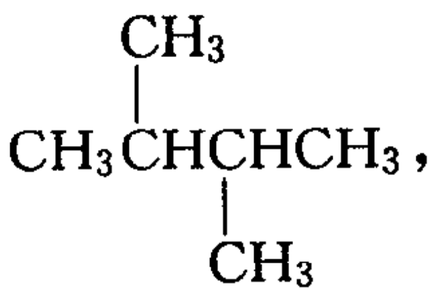
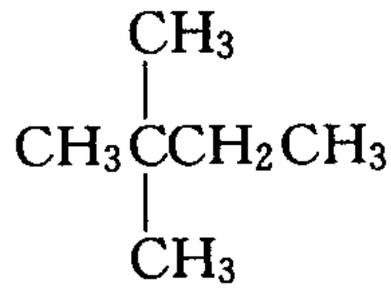
(ix) 

(x) 

习题 2—2 写出分子式为 C_6H_{14} 的所有构造异构体。

解 C_6H_{14} 的构造异构体有 5 个：

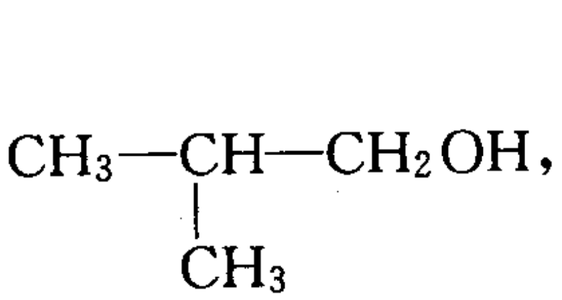
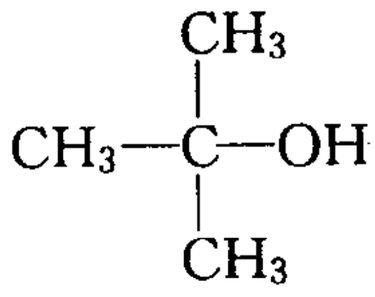
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$， 

 ，  ， 

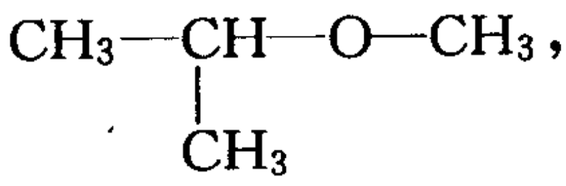
习题 2—3 写出分子式为 $C_4H_{10}O$ 的所有构造异构体。

解 $C_4H_{10}O$ 的构造异构体有 7 个：

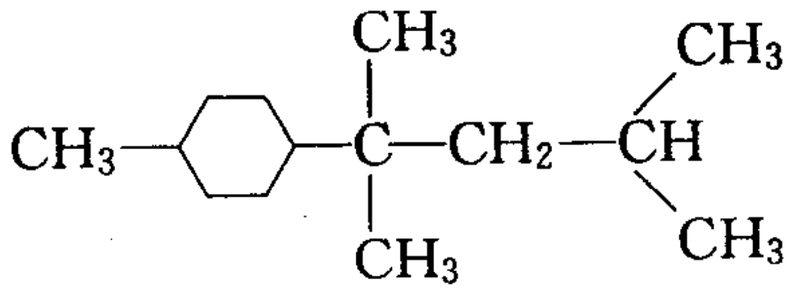
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$，$CH_3CH_2CHOHCH_3$

 ， 

$CH_3—CH_2—CH_2—O—CH_3$，$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$



习题 2—4 下列构造式中有几个一级碳原子？几个二级碳原子？几个三级碳原子？几个四级碳原子？



解　有5个一级碳原子，5个二级碳原子，3个三级碳原子，1个四级碳原子。

习题 2—5　将下列基团按顺序规则由大到小的顺序排列：

$-CH_2CH_3$，$-CH_2CH_2CH_3$，$-CH_2OH$，$-CH_2NH_2$，$-C(=O)CH_3$

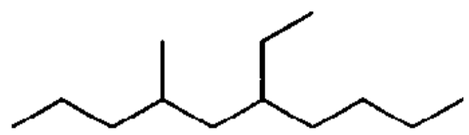
$-CCl_3$，$-CH_2Br$，$-SCH_3$，$-CHDCH_3$，$-CH_2CHDCH_3$

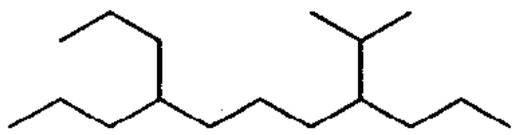
解　按顺序规则由大到小的顺序排列为

$$-SCH_3 > -CH_2Br > -CCl_3 > -C(=O)CH_3 > -CH_2OH > -CH_2NH_2 > -CHDCH_3 > -CH_2CHDCH_3 > -CH_2CH_2CH_3 > -CH_2CH_3$$

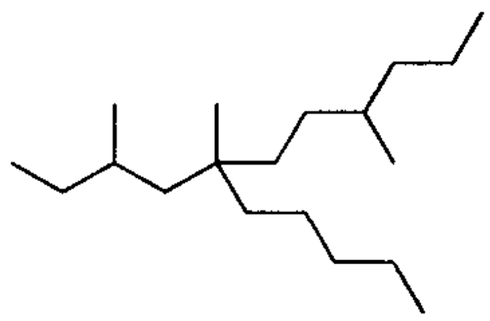
习题 2—6　请写出下列化合物的中、英文系统名称。

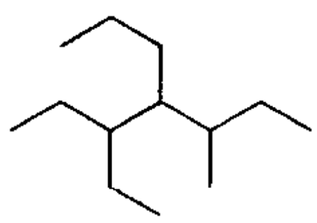
(i)　(ii)



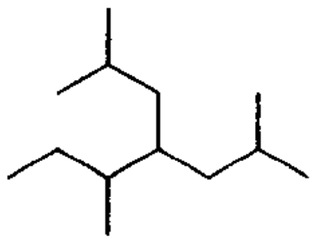


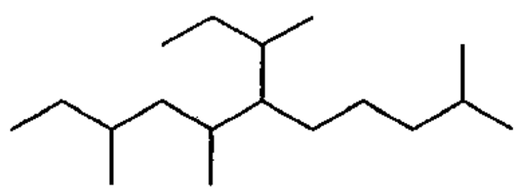
(iii)　(iv)





(v)　(vi)





解　(i) 4-甲基-6-乙基癸烷　　6-ethyl-4-methyldecane

(ii) 4-丙基-8-异丙基十一烷　　4-isopropyl-8-propylundecane

(iii) 4,7-二甲基-7-(2-甲基丁基)十二烷

4,7-dimethyl-7-(2-methylbutyl) dodecane

(iv) 3-甲基-5-乙基-4-丙基庚烷

3-ethyl-5-methyl-4-propylheptane

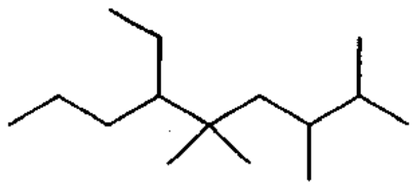
(v) 2,5-二甲基-4-(2-甲基丙基)庚烷

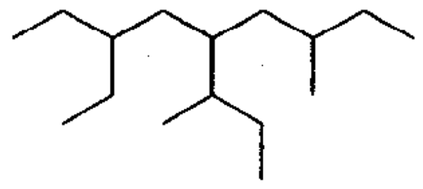
2,5-dimethyl-4-(2-methylpropyl) heptane

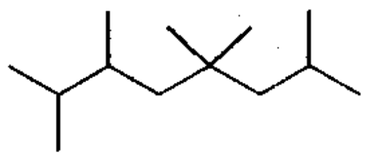
(vi) 2,7,9-三甲基-6-(1-甲基丙基)十一烷

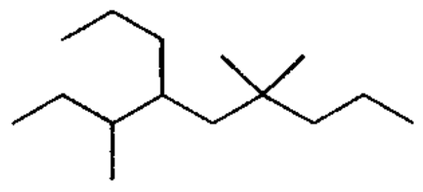
2,7,9-trimethyl-6-(1-methylpropyl) undecane

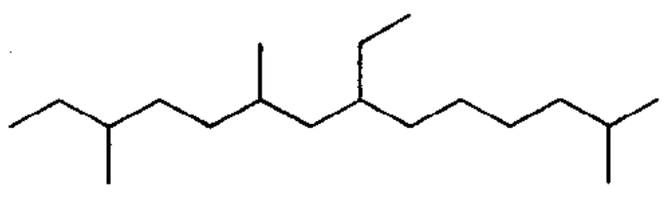
习题 2—7　用IUPAC命名法(中英文)命名下列化合物，并指出1°,2°,3°,4°碳原子，如有丙基、异丙基、正丁基、二级丁基、异丁基、三级丁基请圈出。

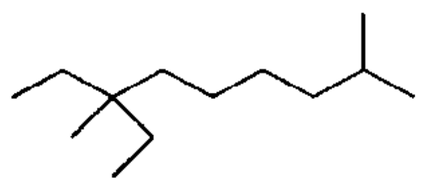
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

解 (i) 2,3,5,5-四甲基-6-乙基壬烷　6-ethyl-2,3,5,5-tetramethylnonane

(ii) 3-甲基-7-乙基-5-(1-甲基丙基)壬烷

3-ethyl-7-methyl-5-(1-methylpropyl) nonane

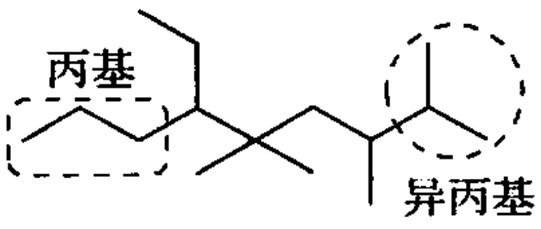
(iii) 2,3,5,5,7-五甲基辛烷　2,3,5,5,7-pentamethyloctane

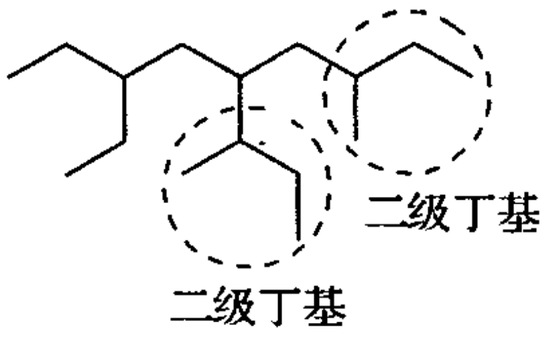
(iv) 3,6,6-三甲基-4-丙基壬烷　3,6,6-trimethyl-4-propylnonane

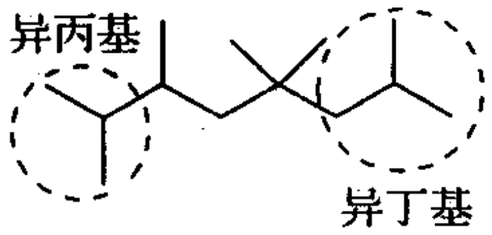
(v) 2,9,12-三甲基-7-乙基十四烷　7-ethyl-2,9,12-trimethyltetradecane

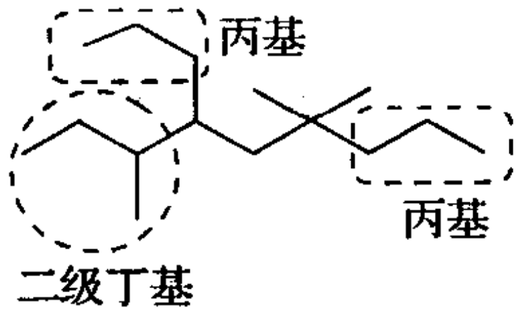
(vi) 2,7-二甲基-7-乙基壬烷　7-ethyl-2,7-dimethylnonane

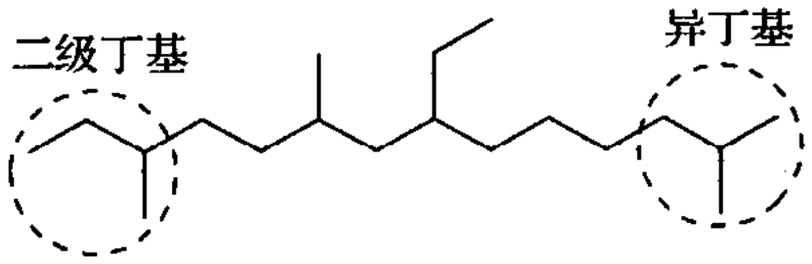
1°,2°,3°,4°碳原子（略）。丙基、异丙基、正丁基、二级丁基、异丁基、三级丁基如下

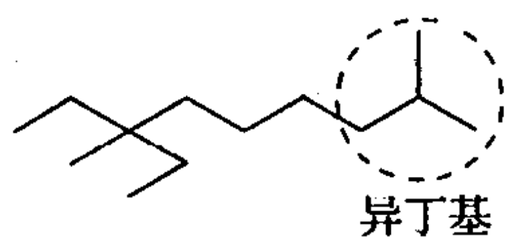
(i) 

(ii) 

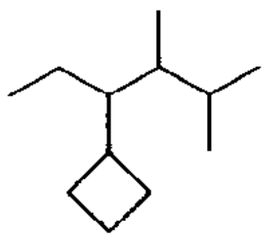
(iii) 

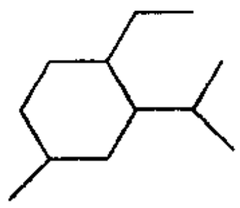
(iv) 

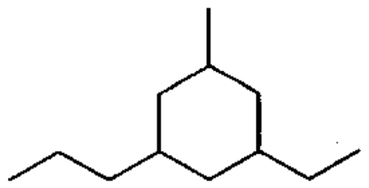
(v) 

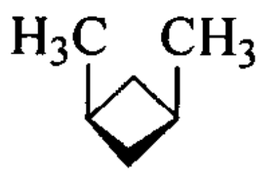
(vi) 

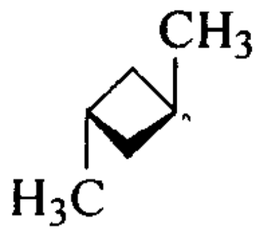
习题 2—8　写出下列化合物的中英文名称。

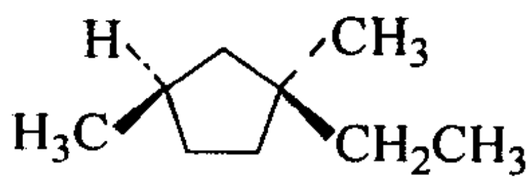
(i) 

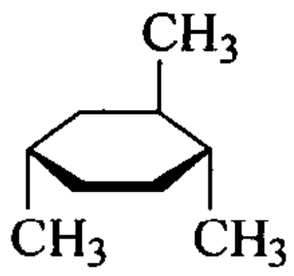
(ii) 

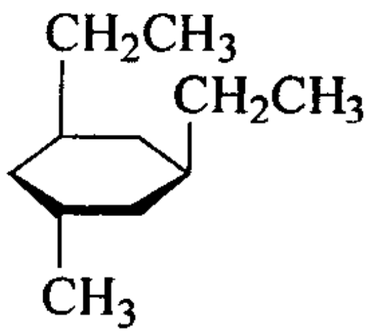
(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

解　(i) 2,3-二甲基-4-环丁基己烷

4-cyclobutyl-2,3-dimethylhexane

(ii) 4-甲基-1-乙基-2-异丙基环己烷

1-ethyl-2-isopropyl-4-methylcyclohexane

(iii) 1-甲基-3-乙基-5-丙基环己烷

1-ethyl-3-methyl-5-propylcyclohexane

(iv) 顺-1,3-二甲基环丁烷

cis-1,3-dimethylcyclobutane

(v) 反-1,3-二甲基环丁烷

trans-1,3-dimethylcyclobutane

(vi) (1*S*,3*R*)-1,3-二甲基-1-乙基环戊烷

(1*S*,3*R*)-1-ethyl-1,3-dimethylcyclopentane

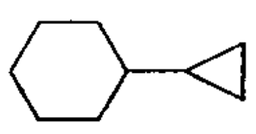
(vii) *r*-1,反-1,2-顺-4-三甲基环己烷

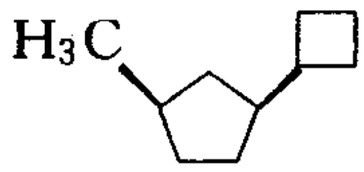
r-1,1,*trans*-2,*cis*-4-trimethylcyclohexane

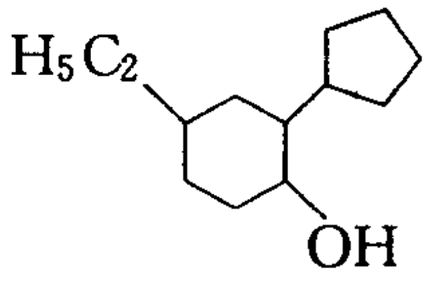
(viii) *r*-1,1-甲基-反-3,5-二乙基环己烷

r-1,1,*cis*-3-diethyl,*trans*-5-methylcyclohexane

习题 2—9　当分子中有大环和小环时，常以大环作为母体，小环作取代基，根据这一原则写出下列化合物的中、英文名称。

(i) 

(ii) 

(iii) 

解　(i) 环丙基环己烷

cyclopropylcyclohexane

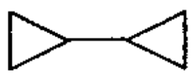
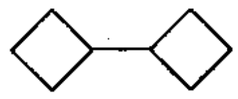
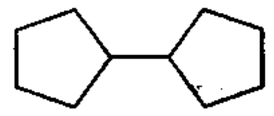
(ii) (1*R*,3*S*)-1-甲基-3-环丁基环戊烷

(1*S*,3*R*)-1-cyclobutyl-3-methylcyclopentane

(iii) 4-乙基-2-环戊基环己醇

2-cyclopentyl-4-ethylcyclohexanol

习题 2—10 若分子是两个相同的环连接在一起形成的，可以用联（bi）+环烷烃的名称来命名，根据这一原则，写出下列化合物的中、英文名称。

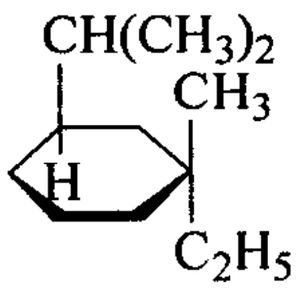
(i)  (ii)  (iii) 

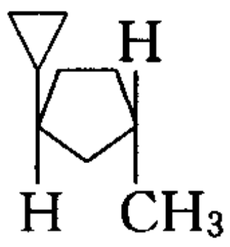
解 (i) 联环丙烷 bicyclopropane

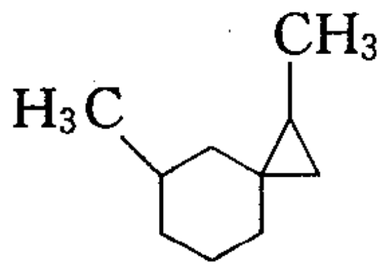
(ii) 联环丁烷 bicyclobutane

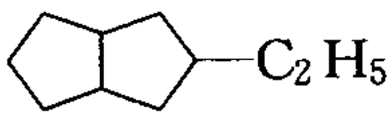
(iii) 联环戊烷 bicyclopentane

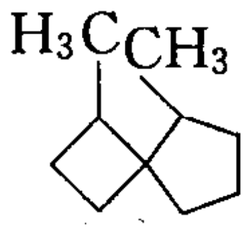
习题 2—11 用中英文命名下列化合物：

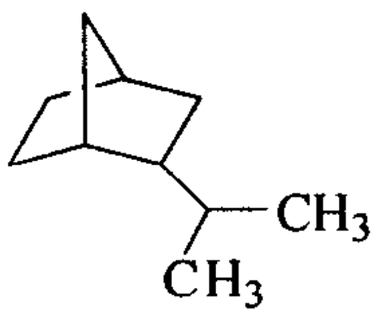
(i) 

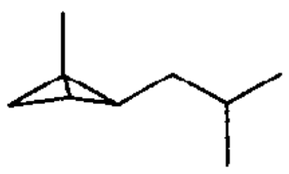
(ii) 

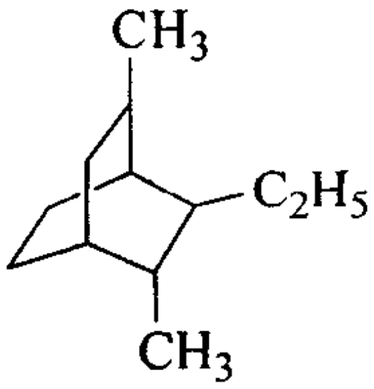
(iii) 

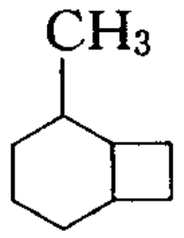
(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

(ix) 

解 (i) (1*R*,3*R*)-1-甲基-1-乙基-3-异丙基环己烷

(1*R*,3*R*)-1-ethyl-3-isopropyl-1-methylcyclohexane

(ii) (1*S*,3*S*)-1-甲基-3-环丙基环戊烷

(1*S*,3*S*)-1-cyclopropyl-3-methylcyclopentane

(iii) 1,5-二甲基螺[2.5]辛烷 1,5-dimethylspiro [2.5] octane

(iv) 3-乙基二环[3.3.0]辛烷 3-ethylbicyclo [3.3.0] octane

(v) 1,5-二甲基螺[3.4]辛烷 1,5-dimethylspiro [3.4] octane

(vi) 2-异丙基二环[2.2.1]庚烷 2-isopropylbicyclo [2.2.1] heptane

(vii) 1-甲基-2-异丁基二环[1.1.0]丁烷

2-isobutyl-1-methylbicyclo [1.1.0] butane

(viii) 2,5-二甲基-3-乙基二环[2.2.2]辛烷

3-ethyl-2,5-dimethylbicyclo [2.2.2] octane

(ix) 2-甲基二环[4.2.0]辛烷

2-methylbicyclo [4.2.0] octane

习题 2—12　用 IUPAC 命名下列化合物（用中英文）。

(i) $(CH_3)_2CHCH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$

(ii) $CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2$ 与 $(CH_2)_4CH_3$、H、CH_3 连于 C=C

(iii) CH_3CH_2、CH_2CH_3、Cl、$CH_2CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H$（H、Br）连于 C=C

(iv) $ClCH_2CH_2$、CH_2Cl、CH_3CHCl、CH_3Br 连于 C=C

(v) $CH_2{=}CHCH_2I$

(vi) 环己基（CH_3）—$CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH{=}CH_2$

解　(i) 2,4-二甲基-1-戊烯

2,4-dimethyl-1-pentene

(ii) (*Z*)-3,6-二甲基-5-十一烯

(*Z*)-3,6-dimethyl-5-undecene

(iii) (7*S*,3*Z*)-4-乙基-3-氯-7-溴-3-辛烯

(7*S*,3*Z*)-7-bromo-3-chloro-4-ethyl-3-octene

(iv) (*Z*)-3-(2-氯乙基)-2-溴甲基-1,4-二氯-2-戊烯

(*Z*)-1-bromo-4-chloro-3-(2-chloroethyl)-2-chloromethyl-2-pentene

(v) 3-碘-1-丙烯

3-iodo-1-propene

(vi) 3-甲基-4-(2-甲基环己基)-1-丁烯

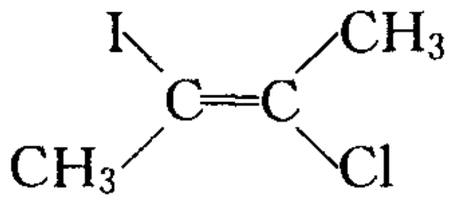
3-methyl-4-(2-methylcyclohexyl)-1-butene

习题 2—13 写出下列化合物或基的构造式。

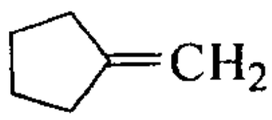
(i) (*E*)-2-氯-3-碘-2-丁烯　　(ii) 4-甲基-4-氯-2-己烯

(iii) 亚甲基环戊烷　　(iv) 异丁烯基

(v) 2-戊烯基　　(vi) 2-戊基-3-丁烯基

解 (i) 

(ii) $CH_3CH{=}CHC(CH_3)(Cl)CH_2CH_3$

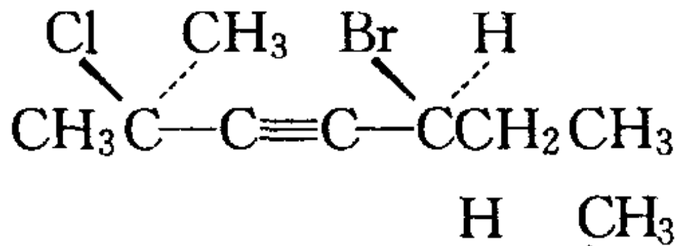
(iii) 

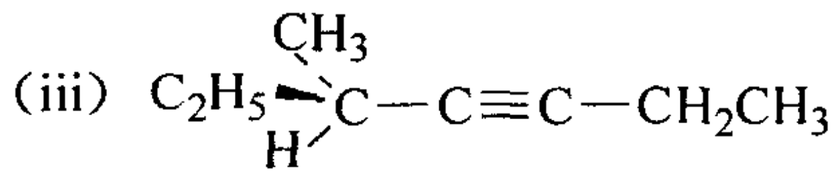
(iv) $CH_3-C(CH_3){=}CH-$

(v) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2-$

(vi) $CH_2{=}CHCH(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)CH_2-$

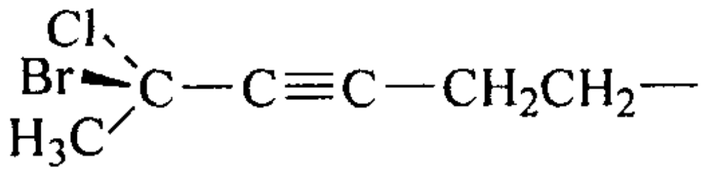
习题 2—14 用中英文命名下列化合物或基。

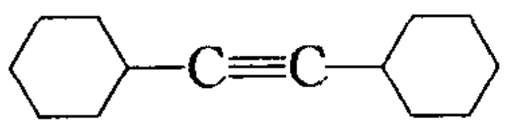
(i) $(CH_3)_3CC{\equiv}CH$　　(ii) 

(iii) 

(iv) $(CH_3)_2CHCH_2C{\equiv}CC(H)(CH_3)CH_2CH_3$

(v) $CH_3CH_2CH_2CH_2C{\equiv}CH$　　(vi) $CH_3C{\equiv}CCH_2CH_2-$

(vii) 

(viii) 

解 (i) 3,3-二甲基-1-丁炔　　3,3-dimethyl-1-butyne

(ii) (*S*)-2-甲基-2-氯-5-溴-3-庚炔

(*S*)-5-bromo-2-chloro-2-methyl-3-heptyne

(iii) (*R*)-5-甲基-3-庚炔　　(*R*)-5-methyl—3-heptyne

(iv) (*S*)-2,6-二甲基-4-辛炔　　(*S*)-2,6-dimethyl-4-octyne

(v) 1-己炔　　1-hexyne

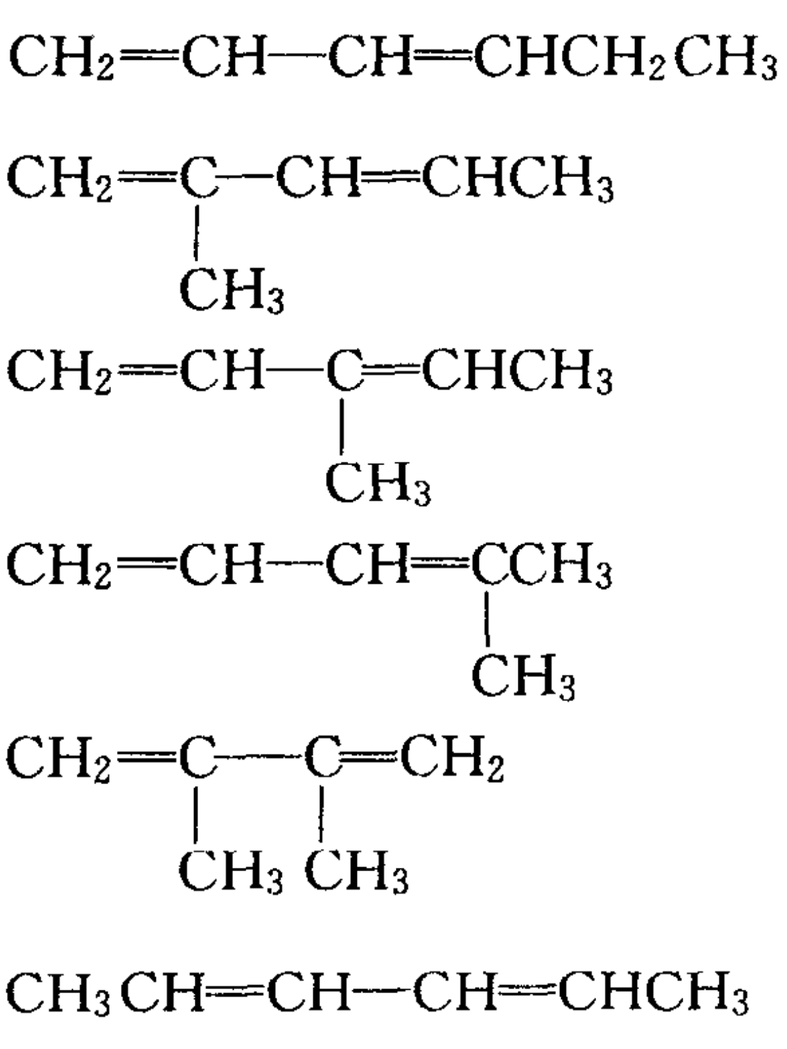
(vi) 3-戊炔基　　3-pentynyl

(vii) (*R*)-5-氯-5-溴-3-己炔基　　(*R*)-5-bromo-5-chloro-3-hexynyl

(viii) 1,2-二环己基乙炔　　1,2-dicyclohexylethyne

习题 2—15　写出分子式符合 C_6H_{10} 的所有共轭二烯烃的同分异构体，及这些同分异构体的中英文系统名称。

解



$CH_2=CH-CH=CHCH_2CH_3$　1,3-己二烯　1,3-hexadiene

$CH_2=C(CH_3)-CH=CHCH_3$　2-甲基-1,3-戊二烯　2-methyl-1,3-pentadiene

$CH_2=CH-C(CH_3)=CHCH_3$　3-甲基-1,3-戊二烯　3-methyl-1,3-pentadiene

$CH_2=CH-CH=C(CH_3)CH_3$　4-甲基-1,3-戊二烯　4-methyl-1,3-pentadiene

$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$　2,3-二甲基-1,3-丁二烯　2,3-dimethyl-1,3-butadiene

$CH_3CH=CH-CH=CHCH_3$　2,4-己二烯　2,4-hexadiene

（注：未考虑立体异构）

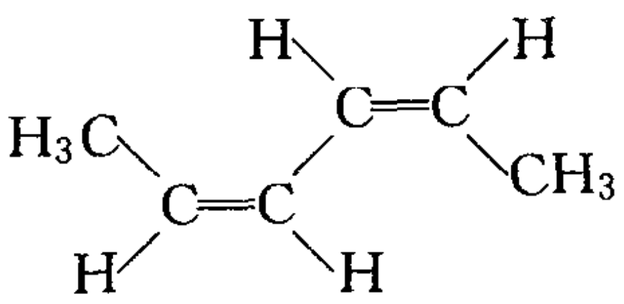
习题 2—16　写出下列二烯烃的构造式，它们分别是哪种类型的二烯烃？

(i) 2-甲基-1,4-辛二烯　　(ii) (2*Z*,4*Z*)-2,4-己二烯

(iii) 1,2-戊二烯　　(iv) 3,5-癸二烯

解 (i)　$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH=CHCH_2CH_2CH_3$　孤立二烯烃

(ii)



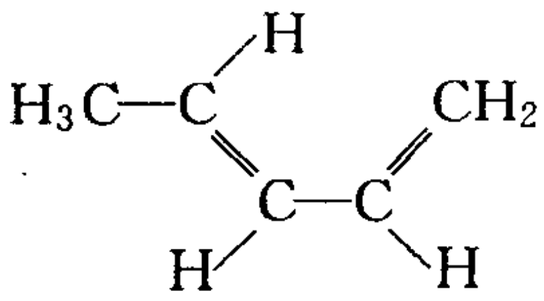
共轭二烯烃

(iii)　$CH_2=C=CHCH_2CH_3$　累积二烯烃

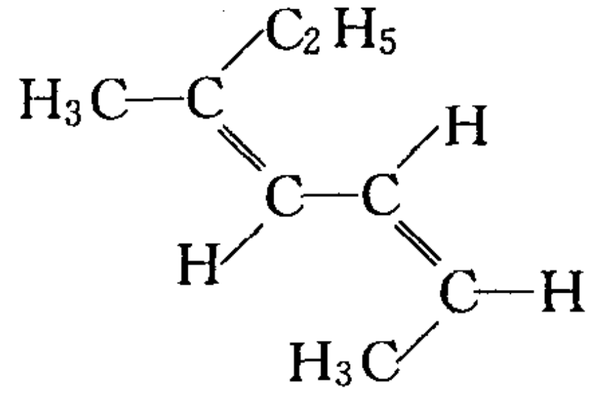
(iv)　$CH_3CH_2CH=CH-CH=CHCH_2CH_2CH_2CH_3$　共轭二烯烃

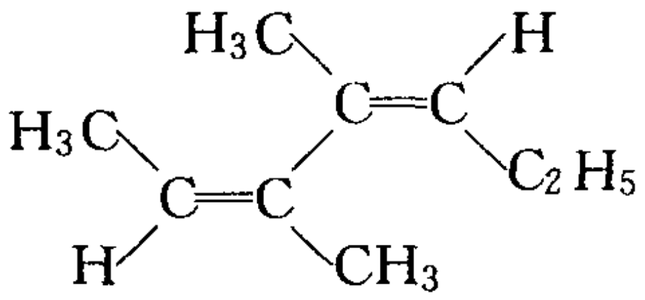
习题 2—17　应用 IUPAC 规则，写出下列化合物的中英文系统名称。

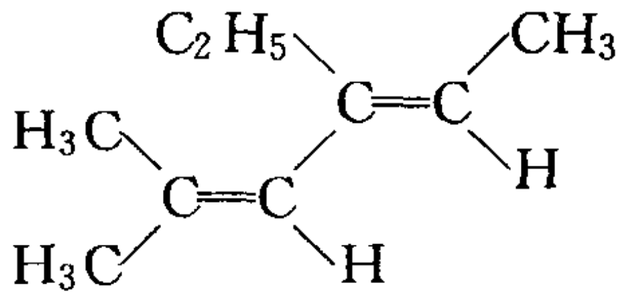
(i)



(ii)



(iii) 

(iv) 

解 (i) (*E*)-1,3-戊二烯

(*E*)-1,3-pentadiene

(ii) (2*Z*,4*Z*)-5-甲基-2,4-庚二烯

(2*Z*,4*Z*)-5-methyl-2,4-heptadiene

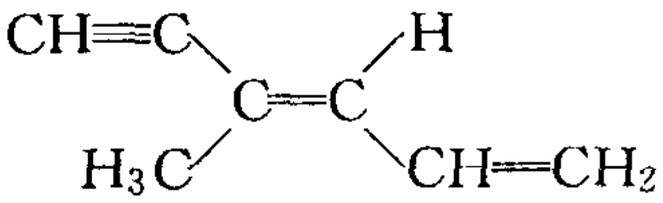
(iii) (2*Z*,4*Z*)-3,4-二甲基-2,4-庚二烯

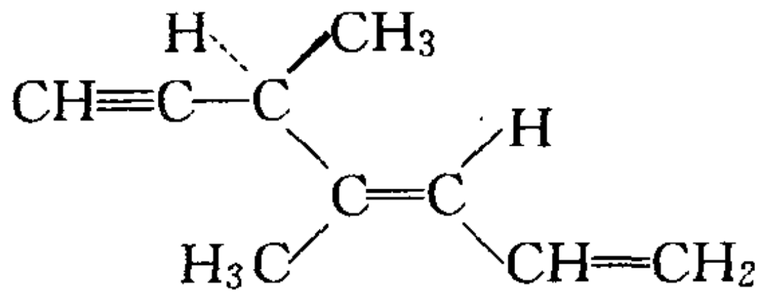
(2*Z*,4*Z*)-3,4-dimethyl-2,4-heptadiene

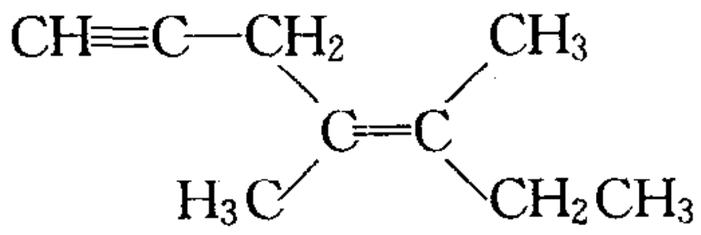
(iv) (*E*)-2-甲基-4-乙基-2,4-己二烯

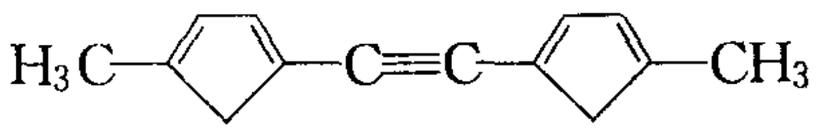
(*E*)-4-ethyl-2-methyl-2,4-hexadiene

习题 2—18 应用 IUPAC 规则，用中英文命名下列化合物。

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

解 (i) (*E*)-4-甲基-1,3-己二烯-5-炔

(*E*)-4-methyl-1,3-hexadien-5-yne

(ii) (5*R*,3*E*)-4,5-二甲基-1,3-庚二烯-6-炔

(5*R*,3*E*)-4,5-dimethyl-1,3-heptadien-6-yne

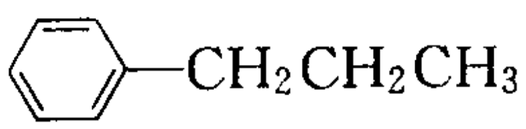
(iii) (*E*)-4,5-二甲基-4-庚烯-1-炔

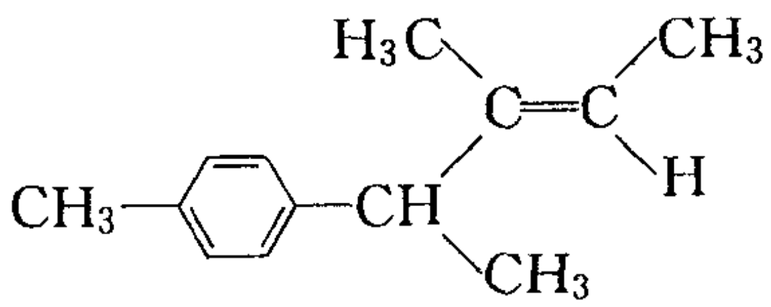
(*E*)-4,5-dimethyl-4-hepten-1-yne

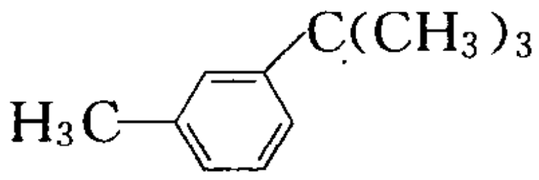
(iv) 1,2-二(4-甲基-1,3-环戊二烯基)乙炔

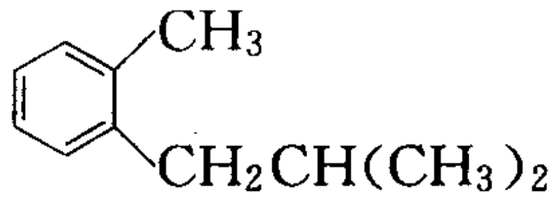
1,2-di (4-methyl-1,3-cyclopentadienyl)ethyne

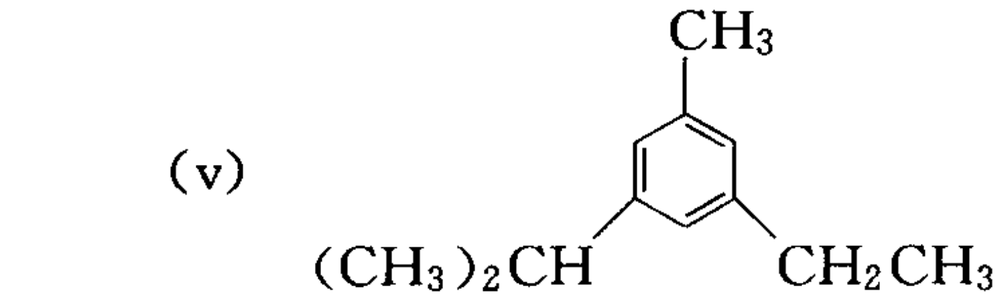
习题 2—19 写出下列化合物的中英文名称。

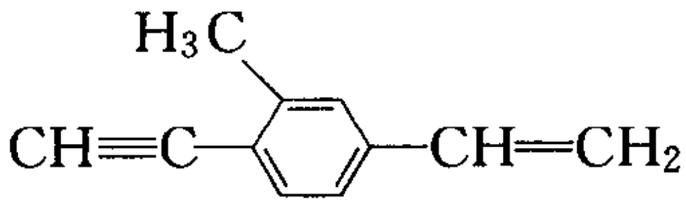
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

解　(i) 正丙苯　　*n*-propylbenzene

(ii) (*E*)-3-甲基-4-对甲苯基-2-戊烯

(*E*)-3-methyl-4-(*p*-methylphenyl)-2-pentene

(iii) 间三级丁基甲苯　　*m*-tertbutyltoluene

(iv) 邻甲基-异丁苯　　*o*-methyl-isobutylbenzene

(v) 1-甲基-3-乙基-5-异丙基苯　　1-ethyl-3-isopropyl-5-methylbenzene

(vi) 1-甲基-5-乙烯基-2-乙炔基苯　　1-ethenyl-4-ethynyl-3-methylbenzene

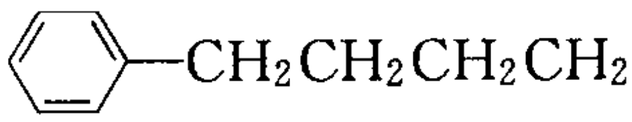
习题 2—20　写出下列化合物的构造式和中文名称。

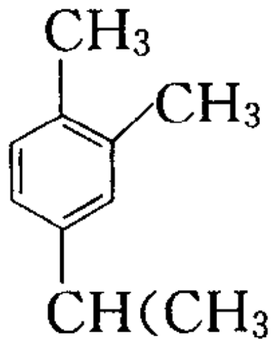
(i) 1-phenylhexane　　(ii) 4-isopropyl-*o*-xylene

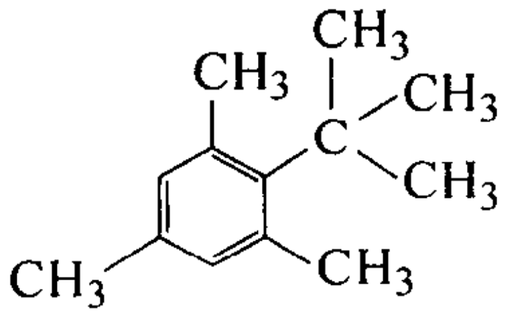
(iii) 2-tertbutylmesitylene　　(iv) 3-ethyl-4-benzylheptane

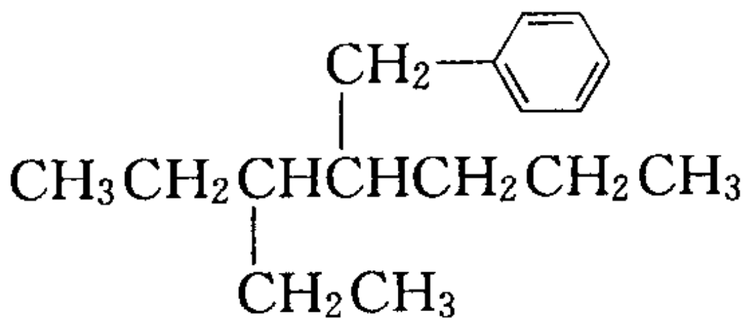
(v) 2,3-diethyl-1-*p*-methylphenyl-1-octene

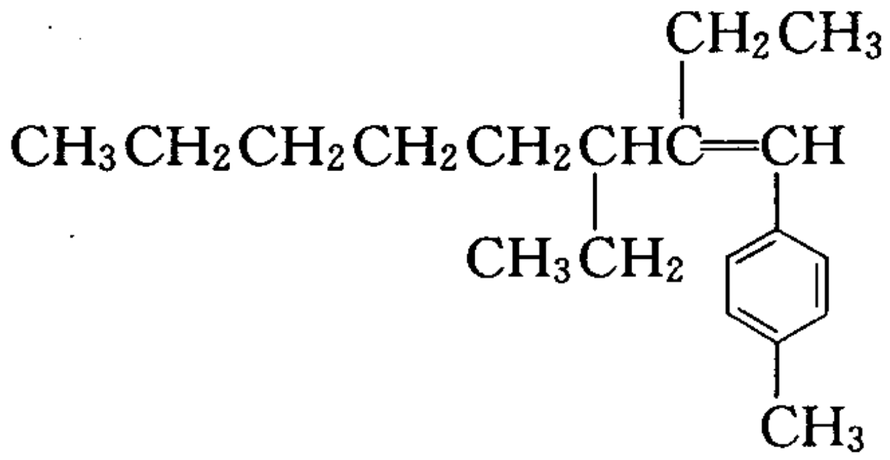
(vi) 3-phenyl-1-butyne

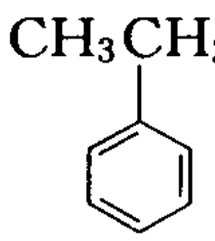
解　(i)  　1-苯基己烷

(ii)  　4-异丙基-邻二甲苯

(iii)  　1,3,5-三甲基-2-三级丁基苯
(或 2-三级丁基荚)

(iv)  　3-乙基-4-苄基庚烷

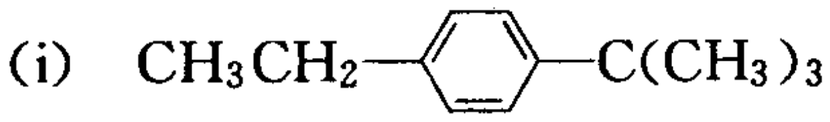
(v)  2,3-二乙基-1-对甲苯基-1-辛烯

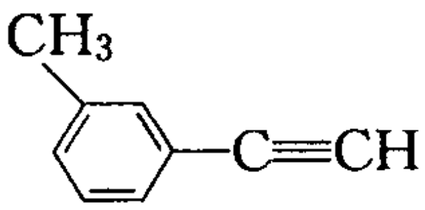
(vi)  3-苯基-1-丁炔

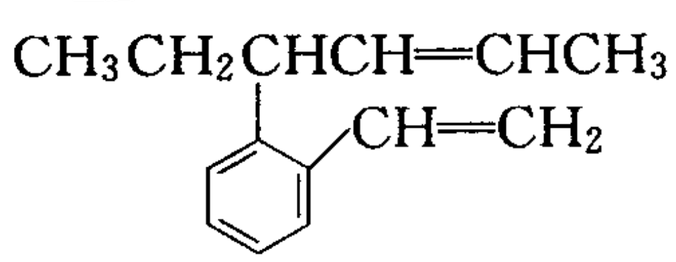
习题 2—21 写出下列化合物的构造式。

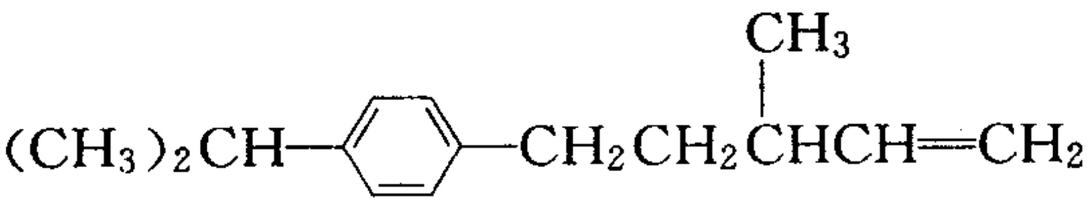
(i) 对乙基三级丁苯　　(ii) 间甲苯乙炔

(iii) 4-邻乙烯基苯-2-己烯　　(iv) 3-甲基-5-对异丙基苯基-1-戊烯

解 (i) 

(ii) 

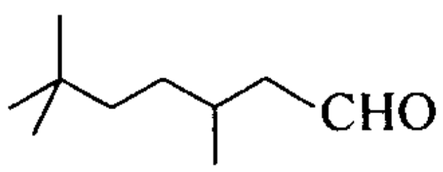
(iii) 

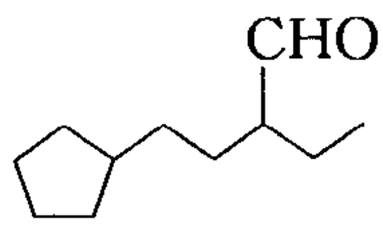
(iv) 

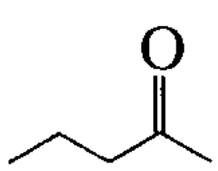
习题 2—22 用 IUPAC 命名法命名下列化合物（用中英文）。

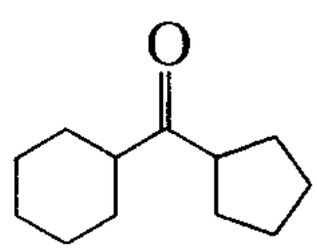
(i)

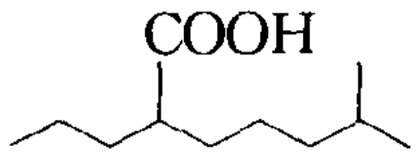
(ii)

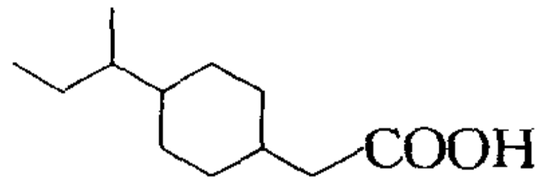
(iii) 

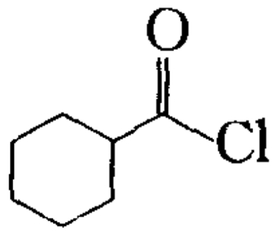
(iv) 

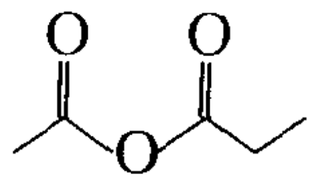
(v) 

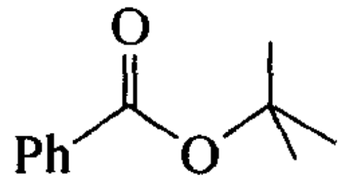
(vi) 

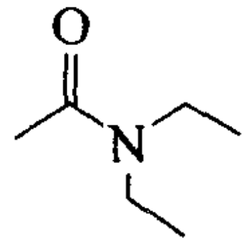
(vii) 

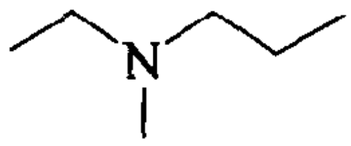
(viii) 

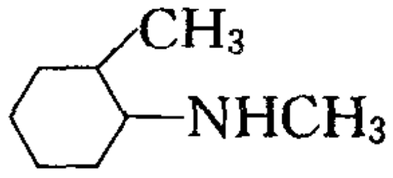
(ix) 

(x) 

(xi) 

(xii) 

(xiii) 

(xiv) 

解　(i) 2,5-二甲基-3-己醇　　2,5-dimethyl-3-hexanol

(ii) 1-(3-甲基丁基)-4-(1-羟乙基)环己烷

1-(1-hydroxyethyl)-4-(3-methylbutyl) cyclohexane

(iii) 3,6,6-三甲基庚醛　　3,6,6-trimethylheptanal

(iv) 2-乙基-4-环戊基丁醛　　4-cyclopentyl-2-ethylbutanal

(v) 2-戊酮　　2-pentanone

(vi) 环戊基环己基酮　　cyclohexyl cyclopentyl ketone

(vii) 6-甲基-2-丙基庚酸　　6-methyl-2-propylheptanoic acid

(viii) 2-(4-二级丁基环己基)乙酸　　2-(4-secbutylcyclohexyl) acetic acid

(ix) 环己基甲酰氯　　cyclohexylcarbonyl chloride

(x) 乙丙酐　　acetic propanoic anhydride

(xi) 苯甲酸叔丁酯　　tertbutyl benzoate

(xii) *N*,*N*-二乙基乙酰胺　　*N*,*N*-diethylacetamide

(xiii) 甲基乙基丙基胺　　ethylmethylpropylamine

(xiv) 2,*N*-二甲基环己胺　　2,*N*-dimethylcyclohexylamine

习题 2—23　写出下列化合物的键线式和英文名称。

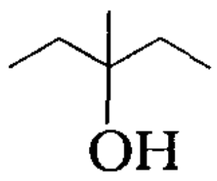
(i) 3-甲基-3-戊醇　　(ii) 2,2-二甲基-3-异丙基己醛

(iii) 2-甲基-3-辛酮　　(iv) 环丙基甲酸

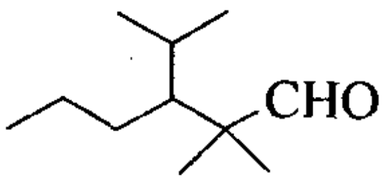
(v) 2,3-二乙基戊酸　　(vi) 乙酸环己酯

(vii) 三乙胺　　(viii) 丁酰溴

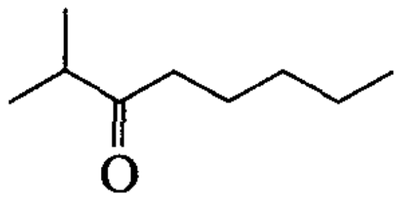
(ix) 甲丁酐　　(x) *N*,2-二甲基戊酰胺

解 (i) 

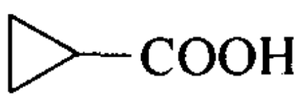
3-methyl-3-pentanol

(ii) 

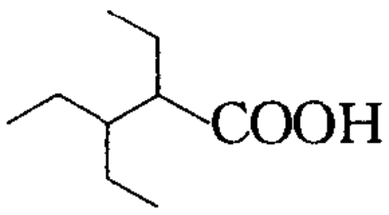
3-isopropyl-2,2-dimethylhexanal

(iii) 

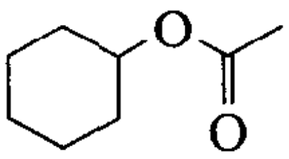
2-methyl-3-octanone

(iv) 

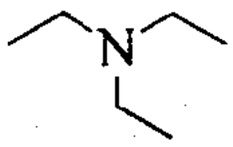
cyclopropylcarboxylic acid

(v) 

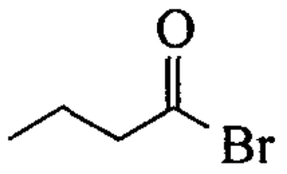
2,3-diethylpentanoic acid

(vi) 

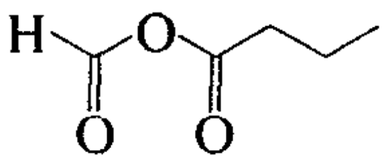
cyclohexyl acetate

(vii) 

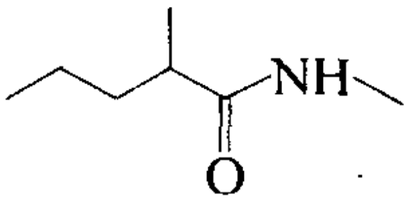
triethylamine

(viii) 

butanoyl bromide

(ix) 

formylic butanoic anhydride

(x) 

N,2-dimethylpentanamide

习题 2—24 用 IUPAC 命名法命名下列化合物（中英文）。

(i)

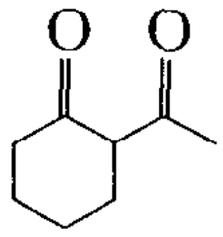
(ii)

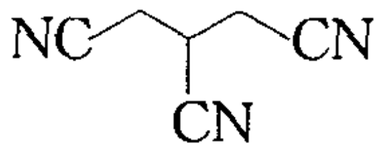
(iii)

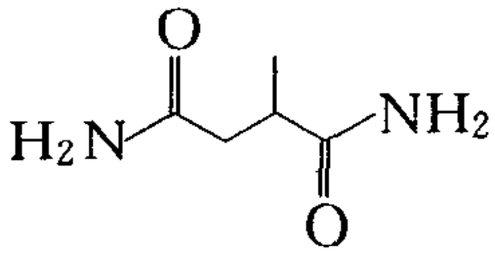
(iv)

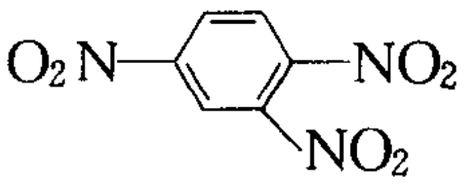
(v)

(vi)

(vii) 

(viii) 

(ix) 

(x) 

解　(i) 季戊四醇　neopentanetetraol

(ii) 三乙酸甘油酯　glycerol triacetate

(iii) 环己烷-1,2,4-三羧酸　cyclohexane-1,2,4-tricarboxylic acid

(iv) 3-甲基-3-(2-氧代乙基)-1,5-戊二醛
3-methyl-3-(2-oxoethyl)-1,5-pentanedial

(v) 丁二酰二氯　butanedioyl dichloride

(vi) 丁二酸酐　butanedioic anhydride

(vii) 2-乙酰环己酮　2-acetocyclohexanone

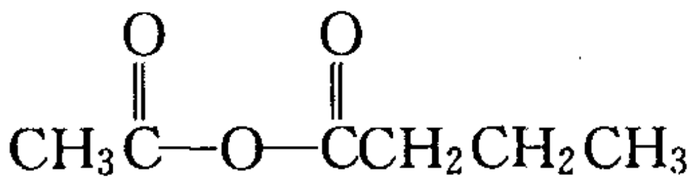
(viii) 丙烷-1,2,3-三腈　propane-1,2,3-trinitrile

(ix) 2-甲基丁二酰胺　2-methylbutanediamide

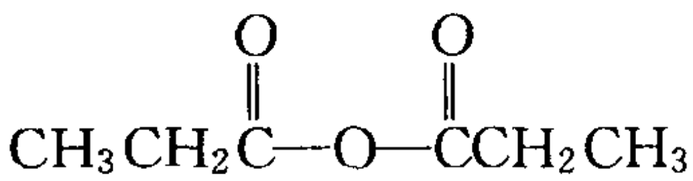
(x) 1,2,4-三硝基苯　1,2,4-trinitrobenzene

习题 2—25　在分子式为 $C_6H_{10}O_3$ 的构造异构体中任选 15 个，写出它们的结构简式，并用中英文系统命名法命名之。

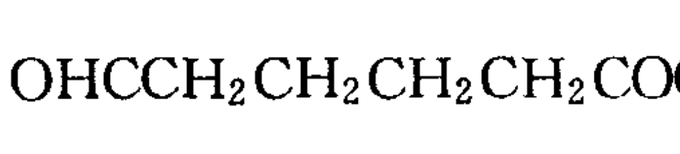
解



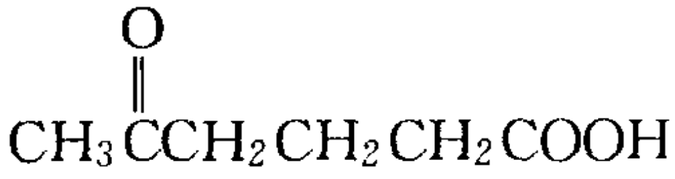
乙丁酐
acetic butanoic anhydride



丙酐
propanoic anhydride



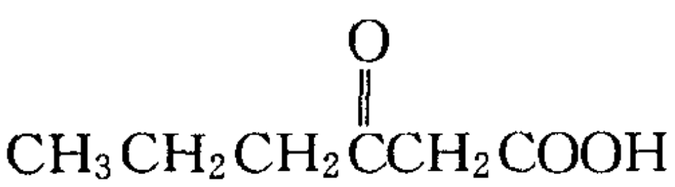
6-氧代己酸
6-oxohexanoic acid



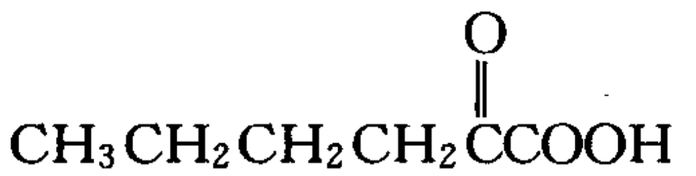
5-氧代己酸
5-oxohexanoic acid



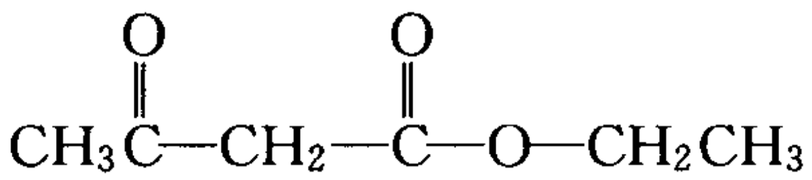
4-氧代己酸
4-oxohexanoic acid



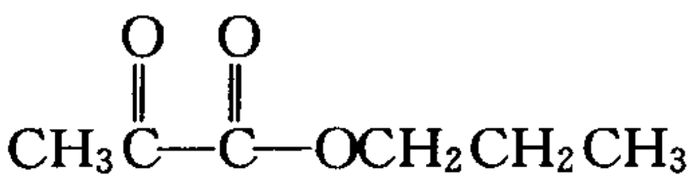
3-氧代己酸
3-oxohexanoic acid



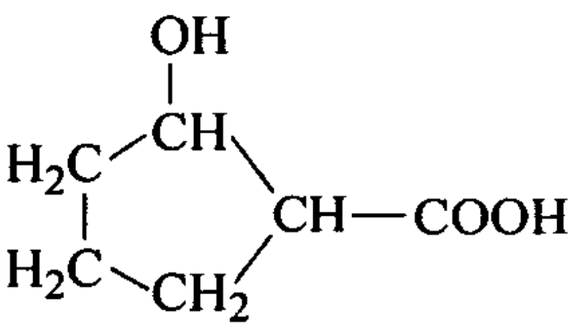
2-氧代己酸
2-oxohexanoic acid



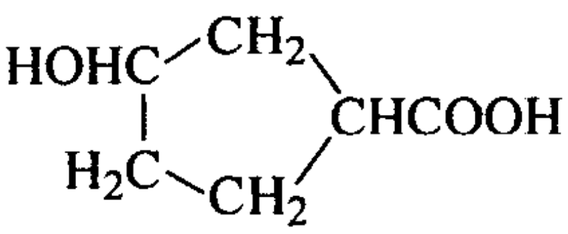
乙酰乙酸乙酯
ethyl acetoacetate



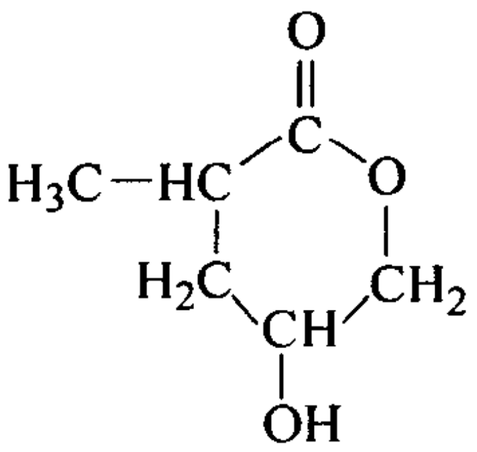
2-氧代丙酸丙酯
propyl 2-oxopropionate



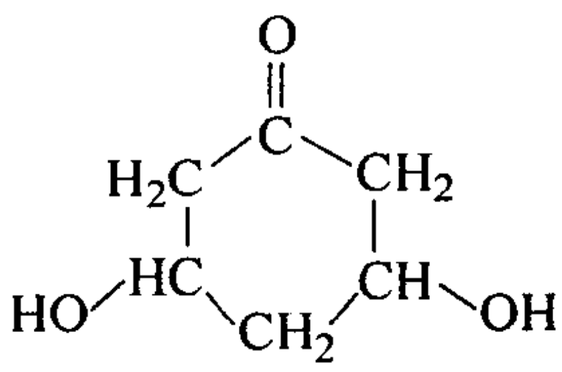
2-羟基环戊甲酸
2-hydroxycyclopentylcarboxylic acid



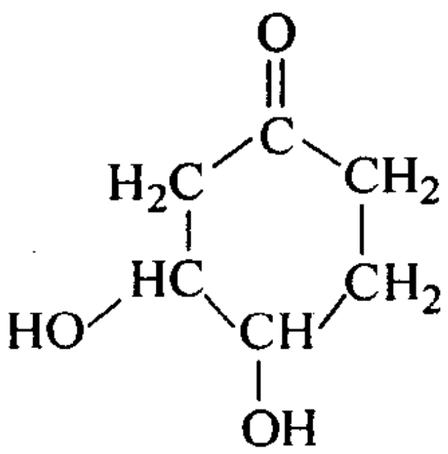
3-羟基环戊甲酸
3-hydroxycyclopentylcarboxylic acid



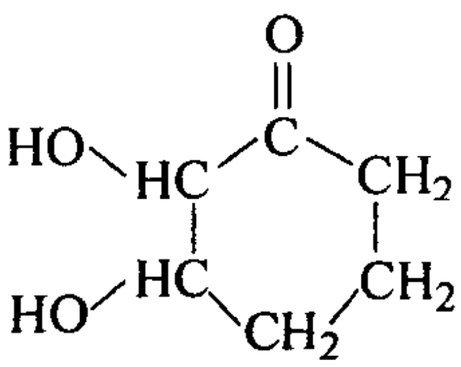
2-甲基-4-羟基-5-戊内酯
4-hydroxy-2-methyl-5-pentanolide



3,5-二羟基环己酮
3,5-dihydroxycyclohexanone



3,4-二羟基环己酮
3,4-dihydroxycyclohexanone



2,3-二羟基环己酮
2,3-dihydroxycyclohexanone

习题 2—26　写出下列化合物的结构简式：

(i) 5-甲基-1,3-环氧-2-氯庚烷

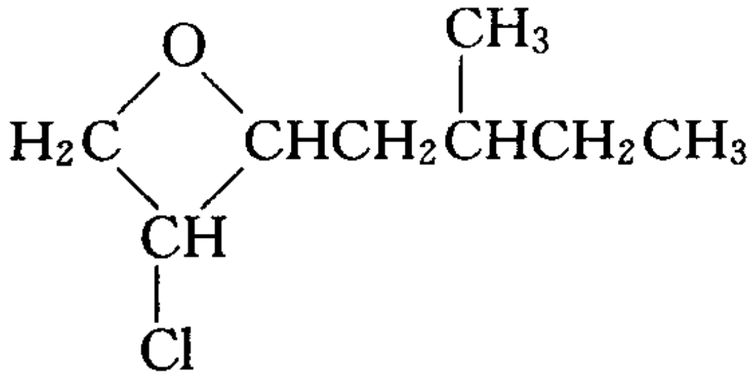
(ii) 5-乙基-3,4-环氧-1-庚烯-6-炔

(iii) 苯并-15-冠-5

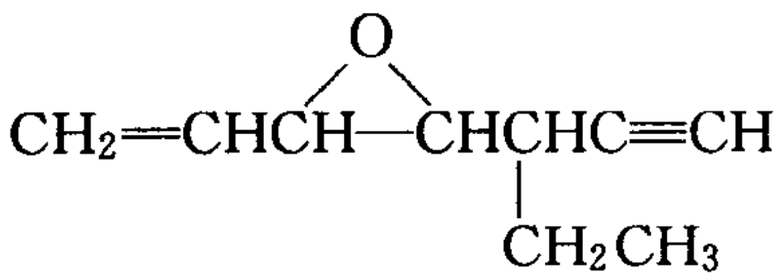
(iv) 1,2-epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene

(v) 1,3-epoxy-2-methylpentane

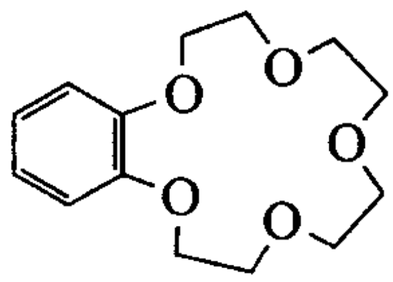
解　(i)



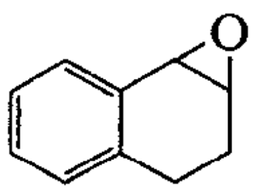
(ii)



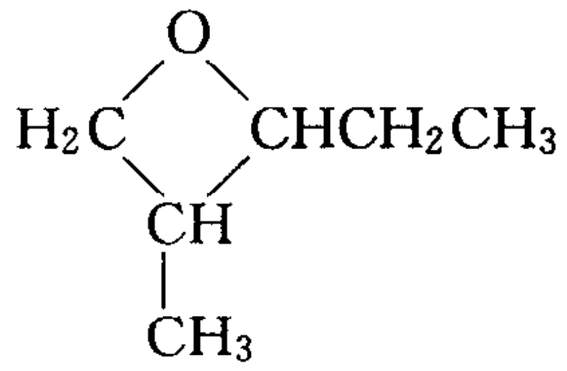
(iii)



(iv)

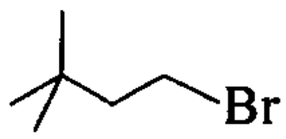


(v)

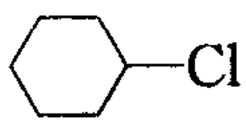


习题 2—27　用普通命名法命名下列化合物（用中英文）。

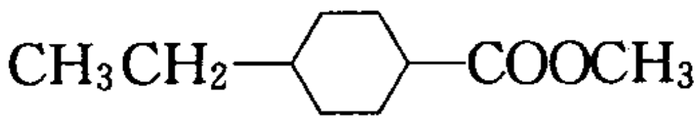
(i)



(ii)



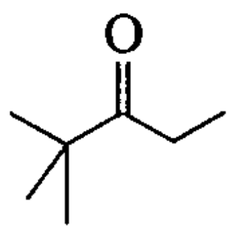
(iii)



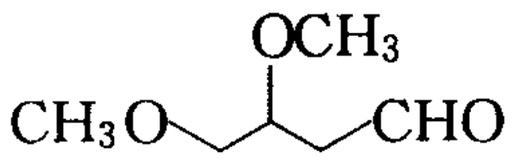
(iv)



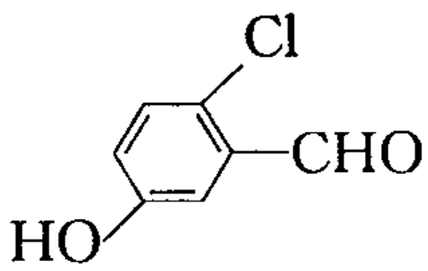
(v)



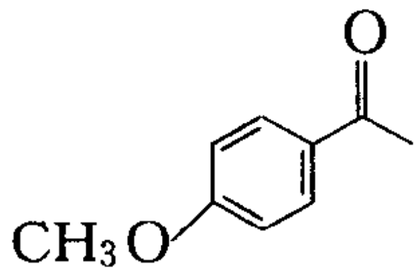
(vi)



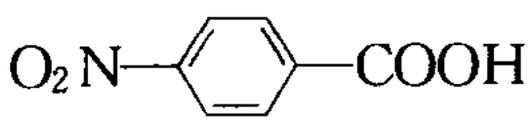
(vii)



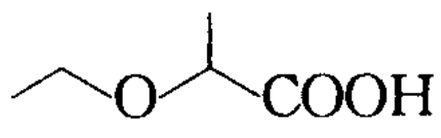
(viii)

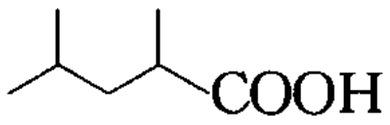


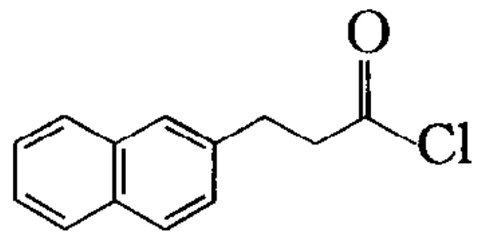
(ix)

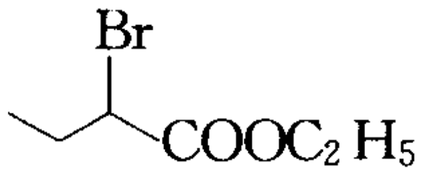


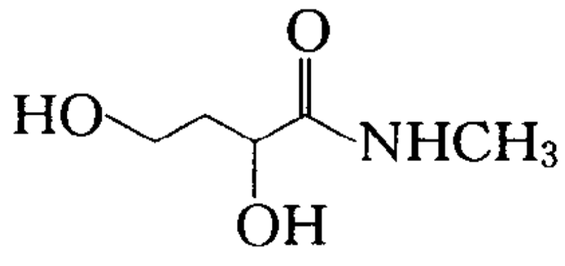
(x)

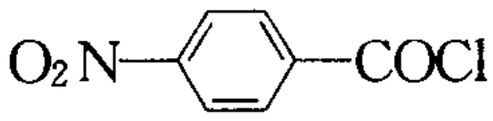


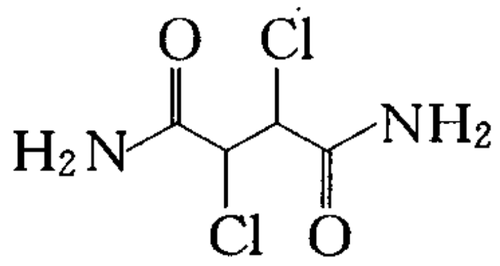
(xi) 

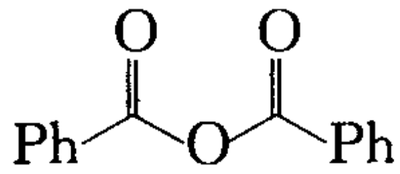
(xii) 

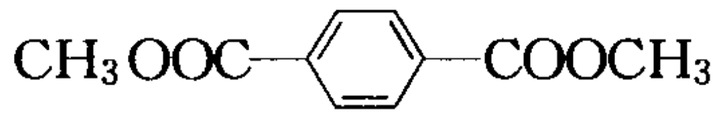
(xiii) 

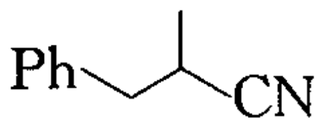
(xiv) 

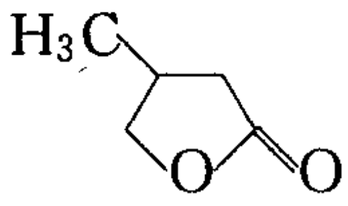
(xv) 

(xvi) 

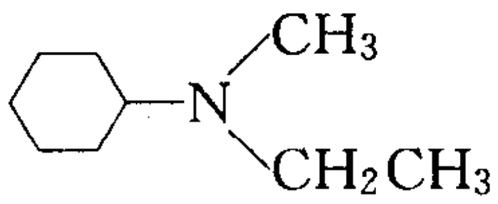
(xvii) 

(xviii) 

(xix) 

(xx) 

(xxi) $(C_2H_5)_2NH$

(xxii) 

解 (i) 2,2-二甲基-4-溴丁烷 1-bromo-3,3-dimethylbutane

(ii) 环己基氯 cyclohexyl chloride

(iii) 4-乙基环己基甲酸甲酯 methyl 4-ethylcyclohexanecarboxylate

(iv) β-甲基丁醛 β-methylbutyraldehyde

(v) 乙基三级丁基酮 tertbutyl ethyl ketone

(vi) β,γ-二甲氧基丁醛 β,γ-dimethoxybutyraldehyde

(vii) 2-氯-5-羟基苯甲醛 2-chloro-5-hydroxybenzaldehyde

(viii) 对甲氧基苯乙酮 *p*-methoxyacetophenone

(ix) 对硝基苯甲酸 *p*-nitrobenzoic acid

(x) α-乙氧基丙酸 α-ethoxypropionic acid

(xi) α,γ-二甲基戊酸 α,γ-dimethylvaleric acid

(xii) β-(β-萘基)丙酰氯 β-(β-naphthyl)propionyl chloride

(xiii) α-溴代丁酸乙酯 ethyl α-bromobutyrate

(xiv) *N*-甲基-α,γ-二羟基丁酰胺 α,γ-dihydroxy-*N*-methylbutyramide

(xv) 对-硝基苯甲酰氯 *p*-nitrobenzoyl chloride

(xvi) 2,3-二氯琥珀酰胺 2,3-dichlorosuccinamide

(xvii) 苯甲酸酐　　benzoic anhydride

(xviii) 对-苯二甲酸二甲酯　　dimethyl *p*-phthalate

(xix) α-甲基-γ-苯基丙腈　　α-methyl-γ-phenylpropanonitrile

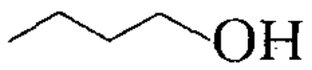
(xx) β-甲基-γ-丁内酯　　β-methyl-γ-butyrolactone

(xxi) 二乙胺　　diethylamine

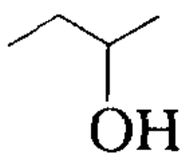
(xxii) 甲基乙基环己基胺　　cyclohexyl ethyl methyl amine

习题 2—28　用键线式写出分子式为 $C_4H_{10}O$ 的所有同分异构体的结构式，并用普通命名法命名这些化合物（用中英文）。

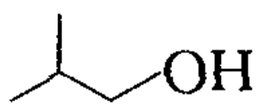
解



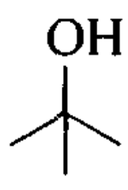
正丁醇　　*n*-butyl alcohol



二级丁醇　　*sec*-butyl alcohol



异丁醇　　*iso*-butyl acohol



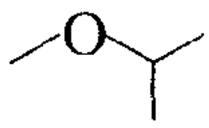
三级丁醇　　*tert*-butyl alcohol



甲基丙基醚　　methyl propyl ether



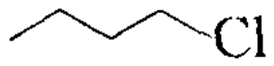
乙醚　　diethyl ether



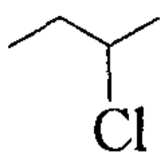
甲基异丙基醚　　isopropyl methyl ether

习题 2—29　用键线式写出分子式为 C_4H_9Cl 的所有同分异构体，并用普通命名法命名这些化合物（用中英文）。

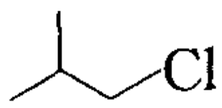
解



正丁基氯　　*n*-butyl chloride



二级丁基氯　　*sec*-butyl chloride



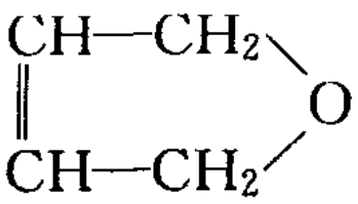
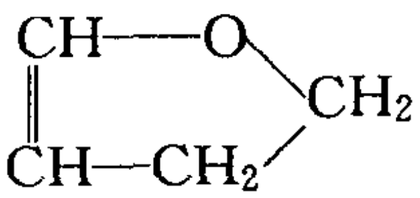
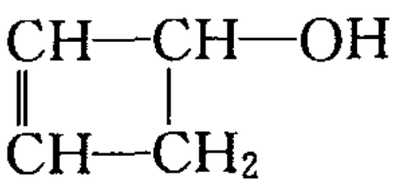
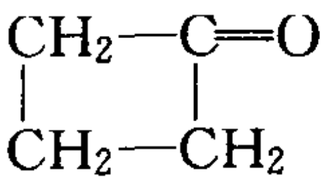
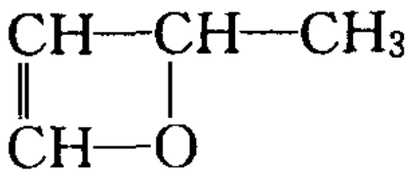
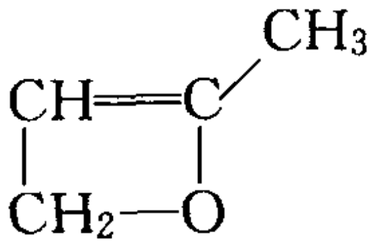
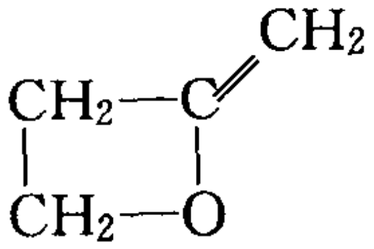
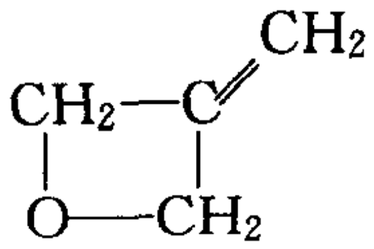
异丁基氯　　*iso*-butyl chloride

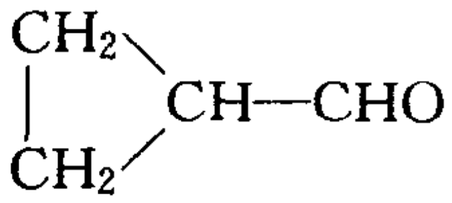


三级丁基氯　　*tert*-butyl chloride

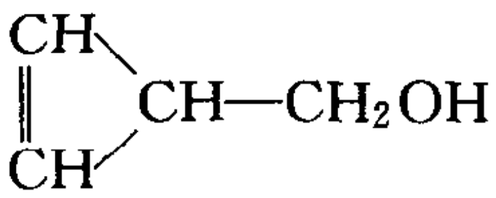
习题 2—30　写出分子式为 C_4H_6O 且不含累积双键的所有同分异构体的结构简式，并用系统命名法命名这些化合物（用中英文）。

解

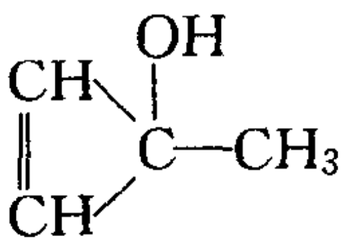
$CH_2=CH-O-CH=CH_2$	二乙烯基醚	diethenyl ether
$CH_2=CH-CH_2-CHO$	3-丁烯醛	3-butenal
$CH_3-CH=CH-CHO$	2-丁烯醛	2-butenal
$CH_2=C(CH_3)-CHO$	2-甲基丙烯醛 2-methylpropenal	
$CH_2=CH-C(=O)-CH_3$	甲基乙烯基酮 ethenyl methyl ketone	
$CH\equiv CCH_2CH_2OH$	3-丁炔-1-醇	3-butynyl-1-ol
$CH\equiv CCH(OH)CH_3$	3-丁炔-2-醇	3-butynyl-2-ol
$CH_3C\equiv CCH_2OH$	2-丁炔-1-醇	2-butynyl-1-ol
	1,4-环氧-2-丁烯 1,4-epoxy-2-butene	
	1,4-环氧-1-丁烯 1,4-epoxy-1-butene	
	2-环丁烯醇 2-cyclobutenol	
	环丁酮 cyclobutanone	
	1,3-环氧-1-丁烯 1,3-epoxy-1-butene	
	1,3-环氧-2-丁烯 1,3-epoxy-2-butene	
	2,4-环氧-1-丁烯 2,4-epoxy-1-butene	
	2-亚甲基-1,3-环氧丙烷 2-methylidene-1,3-epoxypropane	



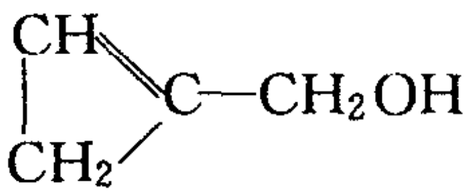
环丙基甲醛
cyclopropylmethanal



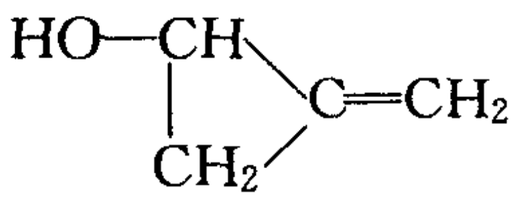
2-环丙烯基甲醇
2-cyclopropenylmethanol



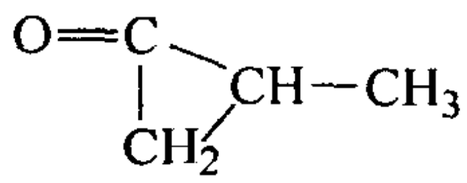
1-甲基-2-环丙烯醇
1-methyl-2-cyclopropenol



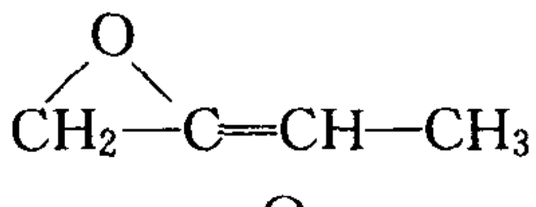
1-环丙烯基甲醇
1-cyclopropenylmethanol



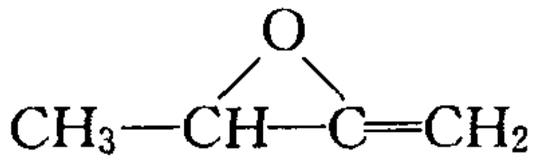
2-亚甲基环丙醇
2-methylidene-cyclopropanol



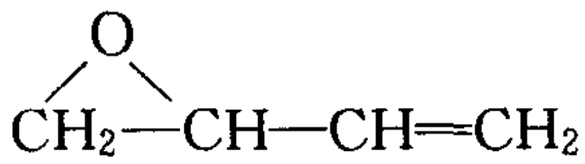
2-甲基环丙酮
2-methyl-cyclopropanone



1,2-环氧-2-丁烯
1,2-epoxy-2-butene



2,3-环氧-1-丁烯
2,3-epoxy-1-butene



3,4-环氧-1-丁烯
3,4-epoxy-1-butene

习题 2—31　写出符合下列要求的同分异构体，并用系统命名法命名这些化合物（用中英文）。

（i）分子式为 C_7H_{10}；（ii）链形结构；（iii）分子中只能有一个双键

解　$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_2{-}C{\equiv}CH$　1-庚烯-6-炔　1-hepten-6-yne

$CH_3CH{=}CHCH_2CH_2{-}C{\equiv}CH$　5-庚烯-1-炔　5-hepten-1-yne

$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2{-}C{\equiv}CH$　4-庚烯-1-炔　4-hepten-1-yne

$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$　3-庚烯-1-炔　3-hepten-1-yne

$CH_2{=}CHCH_2CH_2C{\equiv}CCH_3$　1-庚烯-5-炔　1-hepten-5-yne

$CH_3CH{=}CHCH_2C{\equiv}CCH_3$　2-庚烯-5-炔　2-hepten-5-yne

$CH_3CH_2CH{=}CH_2C{\equiv}CCH_3$　4-庚烯-2-炔　4-hepten-2-yne

$CH_2{=}CHCH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$　1-庚烯-4-炔　1-hepten-4-yne

$CH_3CH{=}CHC{\equiv}CCH_2CH_3$　2-庚烯-4-炔　2-hepten-4-yne

$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$　1-庚烯-3-炔　1-hepten-3-yne

$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_2CH_2C{\equiv}CH$　2-甲基-1-己烯-5-炔　2-methyl-1-hexen-5-yne

$CH_2{=}CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2C{\equiv}CH$　3-甲基-1-己烯-5-炔　3-methyl-1-hexen-5-yne

$CH_2{=}CHCH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HC{\equiv}CH$　4-甲基-1-己烯-5-炔　4-methyl-1-hexen-5-yne

$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CHCH_2C{\equiv}CH$　5-甲基-4-己烯-1-炔　5-methyl-4-hexen-1-yne

$CH_3CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_2C{\equiv}CH$　4-甲基-4-己烯-1-炔　4-methyl-4-hexen-1-yne

$CH_3CH{=}CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HC{\equiv}CH$　3-甲基-4-己烯-1-炔　3-methyl-4-hexen-1-yne

$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH{=}CH{-}CH{\equiv}CH$　5-甲基-3-己烯-1-炔　5-methyl-3-hexen-1-yne

$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH{\equiv}CH$　4-甲基-3-己烯-1-炔　4-methyl-3-hexen-1-yne

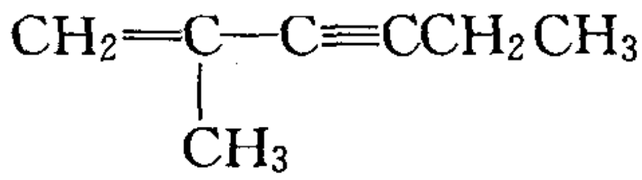
$CH_3CH_2CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}C{\equiv}CH$　3-甲基-3-己烯-1-炔　3-methyl-3-hexen-1-yne

$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}CH_2C{\equiv}CCH_3$　2-甲基-1-己烯-4-炔　2-methyl-1-hexen-4-yne

$CH_2{=}CH\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HC{\equiv}CCH_3$　3-甲基-1-己烯-4-炔　3-methyl-1-hexen-4-yne

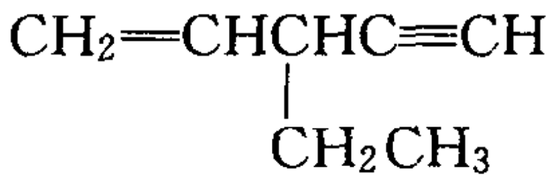
$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CHC{\equiv}CCH_3$　2-甲基-2-己烯-4-炔　2-methyl-2-hexen-4-yne

$CH_3CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}C{\equiv}CCH_3$　3-甲基-2-己烯-4-炔　3-methyl-2-hexen-4-yne



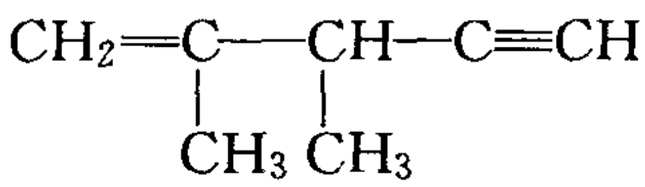
2-甲基-1-己烯-3-炔

2-methyl-1-hexen-3-yne



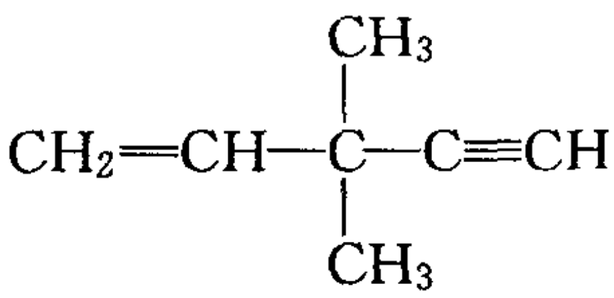
3-乙基-1-戊烯-4-炔

3-ethyl-1-penten-4-yne



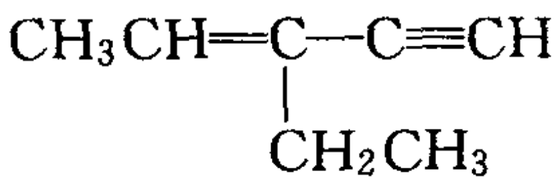
2,3-二甲基-1-戊烯-4-炔

2,3-dimethyl-1-penten-4-yne



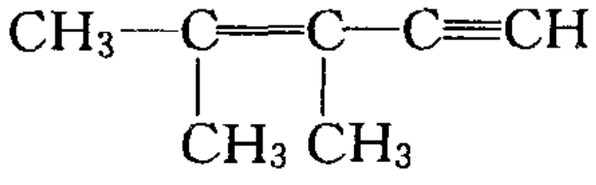
3,3-二甲基-1-戊烯-4-炔

3,3-dimethyl-1-penten-4-yne



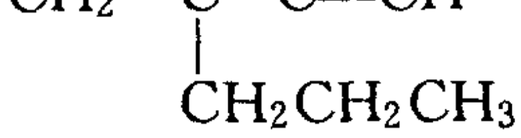
3-乙基-3-戊烯-1-炔

3-ethyl-3-penten-1-yne



3,4-二甲基-3-戊烯-1-炔

3,4-dimethyl-3-penten-1-yne

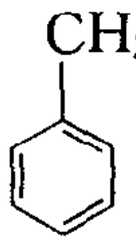


2-丙基-1-丁烯-3-炔

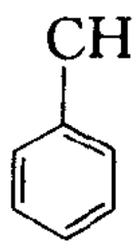
2-propyl-1-buten-3-yne

习题 2—32　写出分子式为 C_9H_{12} 的所有芳香烃的结构简式，并用系统命名法命名这些化合物（用中英文）。

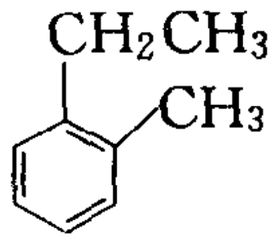
解



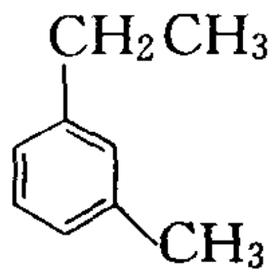
正丙苯　*n*-propylbenzene



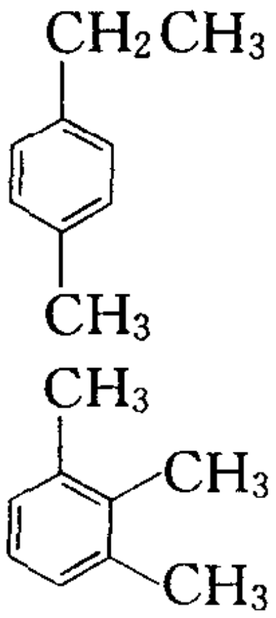
异丙苯　isopropylbenzene



邻甲基乙苯　*o*-methylethylbenzene

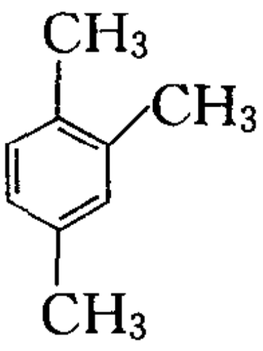


间甲基乙苯　*m*-methylethylbenzene

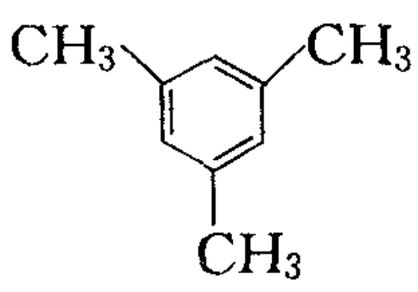


对甲基乙苯　*p*-methylethylbenzene

1,2,3-三甲基苯　1,2,3-trimethylbenzene



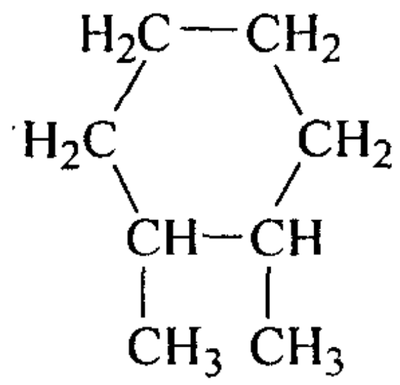
1,2,4-三甲基苯　1,2,4-trimethylbenzene



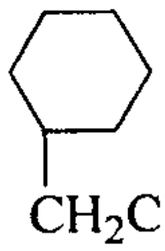
1,3,5-三甲基苯　1,3,5-trimethylbenzene

习题 2—33　写出顺-1,2-二甲基环己烷的结构简式，在它的同分异构体中，属于单环化合物的异构体有几种？写出它们的结构简式，并用中英文系统命名法命名这些化合物。

解　其结构简式为

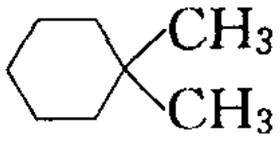


在其同分异构体中，属于单环（六元环）化合物的异构体共有 6 种：

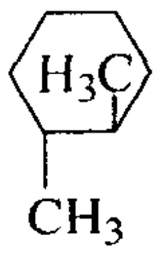


(±)

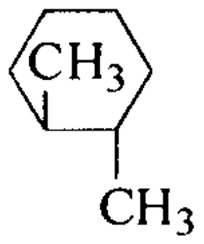
(*R*)或(*S*)乙基环己烷
(*R*)- or (*S*)-ethylcyclohexane



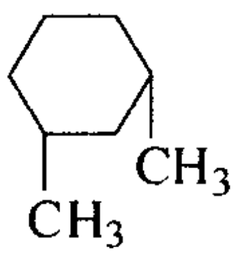
1,1-二甲基环己烷
1,1-dimethylcyclohexane



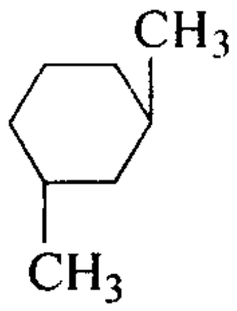
(1*R*,2*R*)-1,2-二甲基环己烷
(1*R*,2*R*)-1,2-dimethylcyclohexane



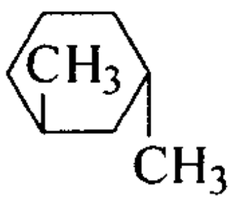
(1S,2S)-1,2-二甲基环己烷
(1S,2S)-1,2-dimethylcyclohexane



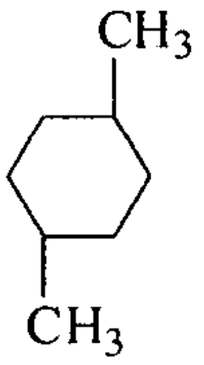
顺-1,3-二甲基环己烷
cis-1,3-dimethylcyclohexane



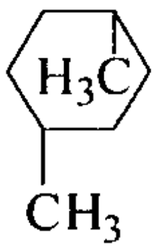
(1R,3R)-1,3-二甲基环己烷
(1R,3R)-1,3-dimethylcyclohexane



(1S,3S)-1,3-二甲基环己烷
(1S,3S)-1,3-dimethylcyclohexane



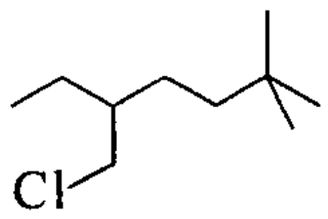
反-1,4-二甲基环己烷
trans-1,4-dimethylcyclohexane

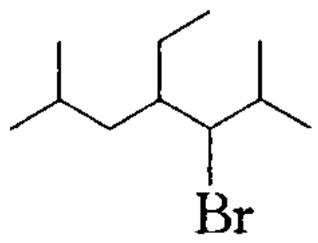


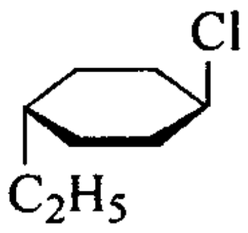
顺-1,4-二甲基环己烷
cis-1,4-dimethylcyclohexane

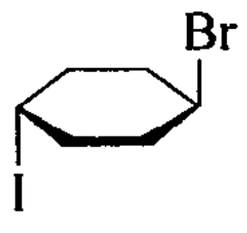
八元环、七元环、五元环、四元环和三元环化合物的异构体从略。

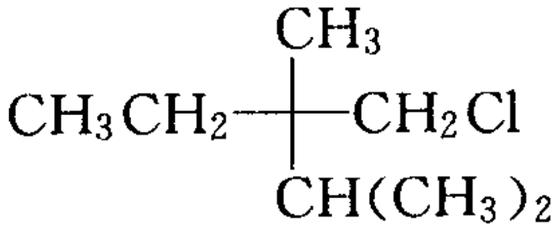
习题 2—34　用 IUPAC 命名法命名下列化合物。

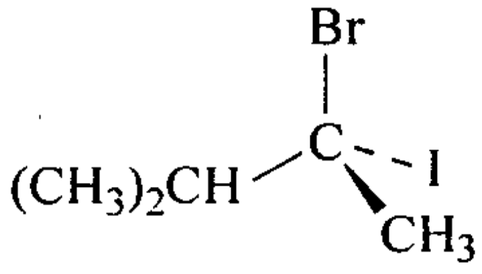
(i) 

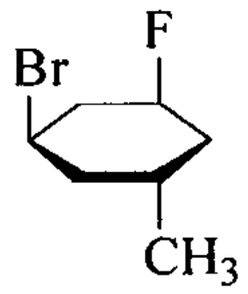
(ii) 

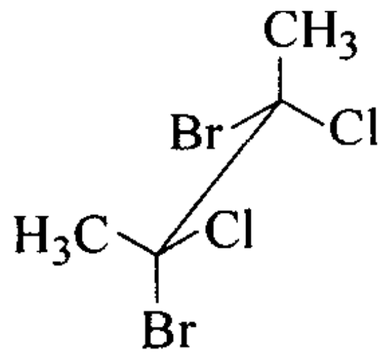
(iii) 

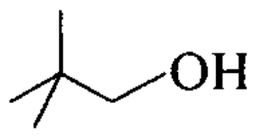
(iv) 

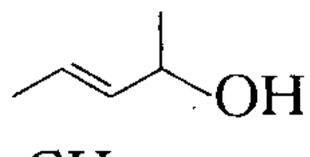
(v) 

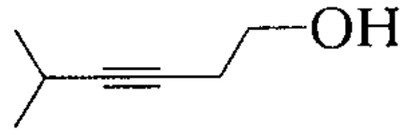
(vi) 

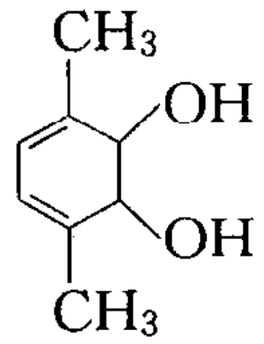
(vii) 

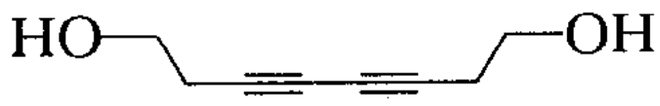
(viii) 

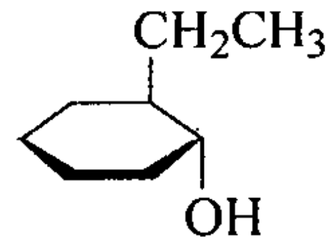
(ix) 

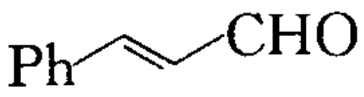
(x) 

(xi) 

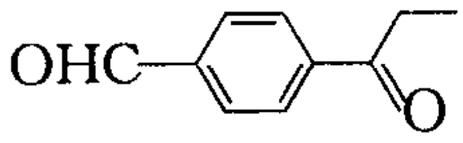
(xii) 

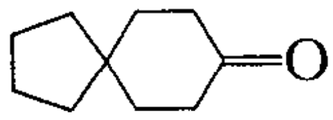
(xiii) 

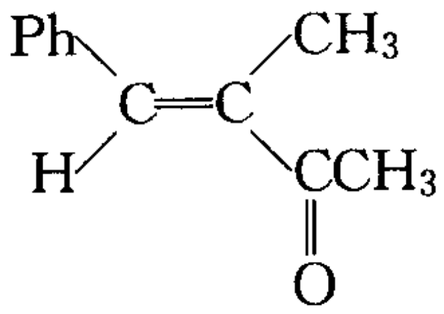
(xiv) 

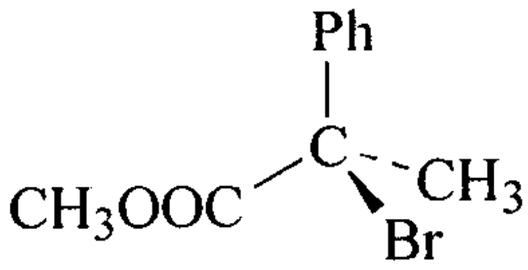
(xv) 

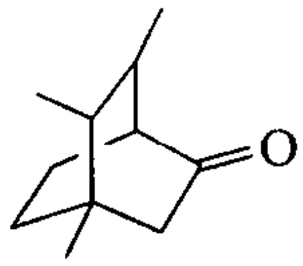
(xvi) 

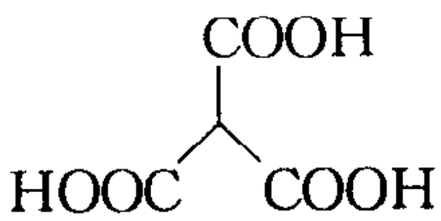
(xvii) 

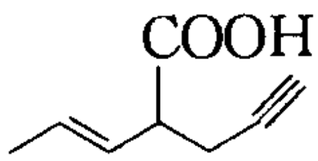
(xviii) 

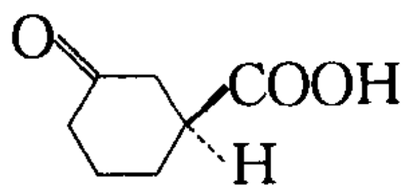
(xix) 

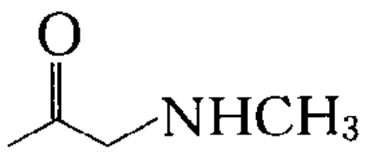
(xx) 

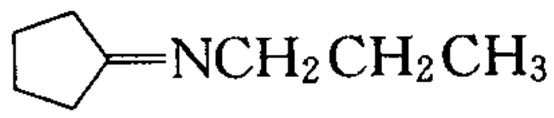
(xxi) 

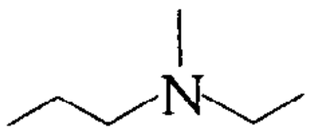
(xxii) 

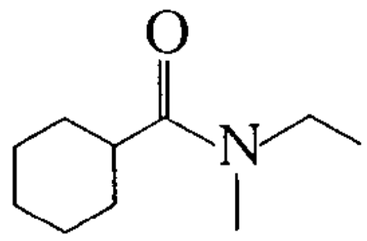
(xxiii) 

(xxiv) 

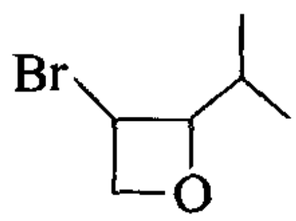
(xxv) 

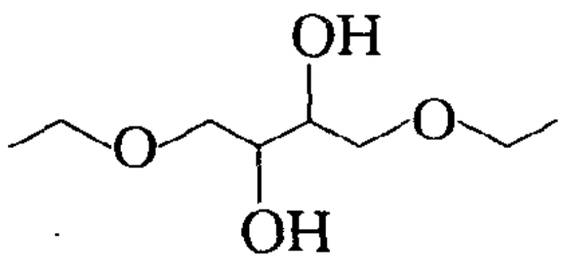
(xxvi) 

(xxvii) 

(xxviii) 

(xxix) 

(xxx) 

(xxxi) 

解　(i) 2,2-二甲基-5-氯甲基庚烷　5-chloromethyl-2,2-dimethylheptane

(ii) 2,6-二甲基-4-乙基-3-溴庚烷　3-bromo-4-ethyl-2,6-dimethylheptane

(iii) 反-1-乙基-4-氯环己烷　*trans*-1-chloro-4-ethylcyclohexane

(iv) 反-1-溴-4-碘环己烷　*trans*-1-bromo-4-iodocyclohexane

(v) (*R*)-2,3-二甲基-3-氯甲基戊烷　(*R*)-3-chloromethyl-2,3-dimethylpentane

(vi) (*R*)-2-甲基-3-溴-3-碘丁烷　(*R*)-2-bromo-2-iodo-3-methylbutane

(vii) *r*-1,1-甲基-反-3-氟-反-5-溴环己烷

r-1,1-bromo,*cis*-3-fluoro-*trans*-5-methylcyclohexane

(viii) (2*R*,3*S*)-2,3-二氯-2,3-二溴丁烷

(2*R*,3*S*)-2,3-dibromo-2,3-dichlorobutane

(ix) 2,2-二甲基-1-丙醇　2,2-dimethyl-1-propanol

(x) 3-戊烯 2-醇　3-penten-2-ol

(xi) 5-甲基-3-己炔-1-醇　5-methyl-3-hexyn-1-ol

(xii) 3,6-二甲基-3,5-环己二烯 -1,2-二醇

3,6-dimethyl-3,5-cyclohexadiene-1,2-diol

(xiii) 3,5-辛二炔-1,8-二醇　3,5-octadiyne-1,8-diol

(xiv) (1*R*,2*R*)-2-乙基环己醇　(1*R*,2*R*)-2-ethylcyclohexanol

(xv) 3-苯丙烯醛　3-phenylpropenal

(xvi) 环己烷-1,4-二醛　cyclohexane-1,4-dicarboxaldehyde

(xvii) 对丙酰苯甲醛　*p*-propanoylbenzaldehyde

(xviii) 8-螺[4,5]癸酮　8-spiro [4,5] decanone

(xix) 3-甲基-4-苯基-3-丁烯-2-酮　3-methyl-4-phenyl-3-butene-2-one

(xx) (*R*)-2-苯基-2-溴丙酸甲酯　methyl (*R*)-2-bromo-2-phenylpropanate

(xxi) 4,5,6-三甲基-2-二环[2.2.2]辛酮

4,5,6-trimethyl-2-bicyclo [2.2.2] octanone

(xxii) 甲烷三羧酸　methanetricarboxylic acid

(xxiii) 2-炔丙基-3-戊烯酸　　2-(2-propynyl)-3-pentanolic acid

(xxiv) (*S*)-3-氧代环己基甲酸　　(*S*)-3-oxocyclohexanecarboxylic acid

(xxv) 甲氨基丙酮　　methylaminoacetone

(xxvi) *N*-丙基环戊亚胺　　*N*-propylcyclopentylideneimine

(xxvii) *N*-甲基-*N*-乙基丙胺　　*N*-ethyl-*N*-methylpropylamine

(xxviii) *N*-甲基-*N*-乙基环己甲酰胺　　*N*-ethyl-*N*-methylcyclohexanecarboxamide

(xxix) 甲基氯乙基醚　　chloroethyl methyl ether

(xxx) 4-甲基-1,3-环氧-2-溴戊烷　　2-bromo-1,3-epoxy-4-methylpentane

(xxxi) 1,4-二乙氧基-2,3-丁二醇　　1,4-diethoxy-2,3-butanediol

习题 2—35　写出下列化合物的构造式。

(i) (*R*)-2-甲基-4-溴壬烷　　(ii) (2*R*,3*R*)-2-氯-3-碘戊烷

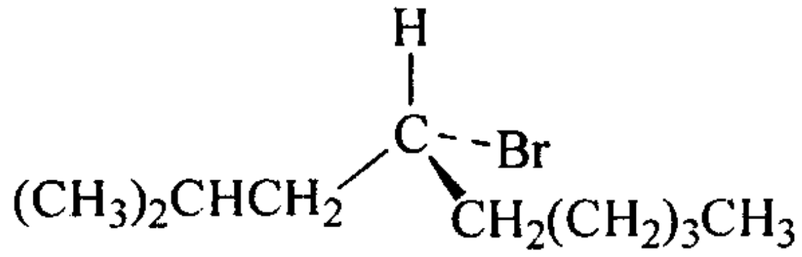
(iii) (*S*)-4-乙基-4-异丙基-1-氯癸烷　　(iv) (1*S*,3*S*)-1,3-二氯环己烷

(v) (3*S*,4*R*)-3-甲基-4-羟基戊醛　　(vi) (3*R*)-3-甲基-4-氧代戊酸

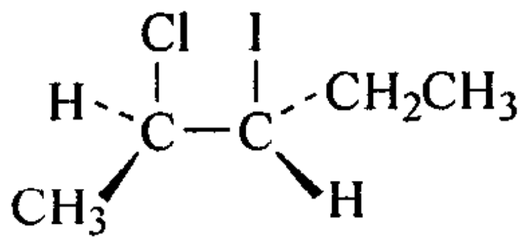
(vii) *α*-甲基顺丁烯二酸酐　　(viii) (*R*)-*β*-甲基丁内酯

(ix) *N*-乙基丁二酰亚胺　　(x) (1*S*,4*R*)-4-甲酰基-3-氧代环己甲酸

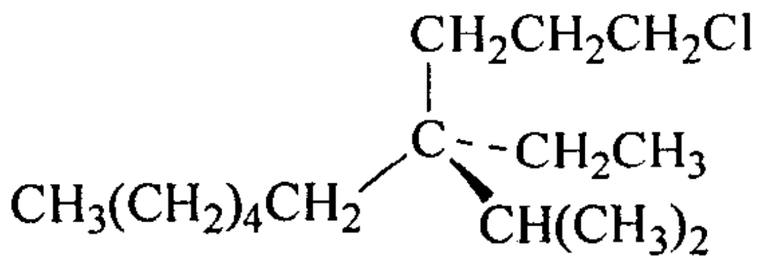
解　(i)



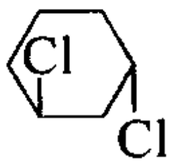
(ii)



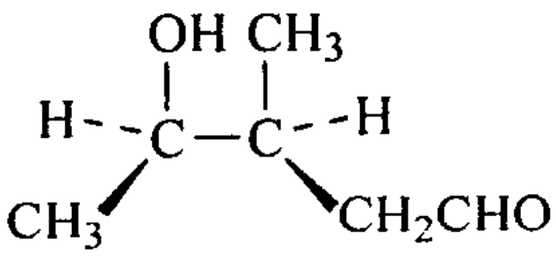
(iii)



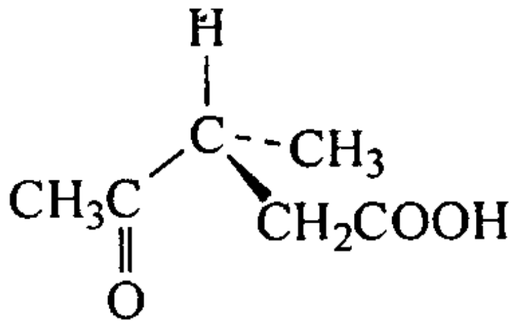
(iv)



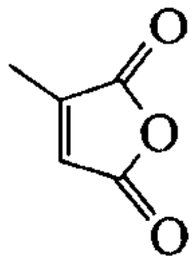
(v)



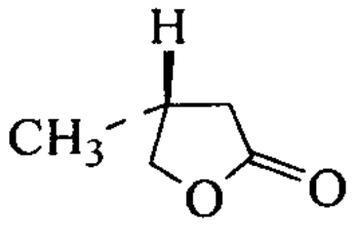
(vi)



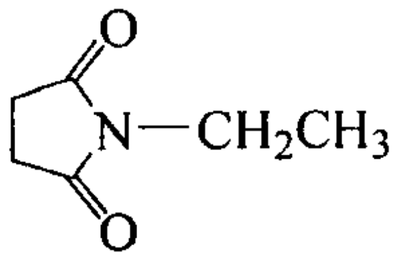
(vii)



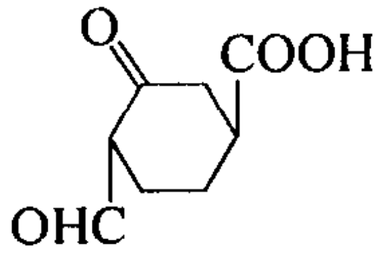
(viii)



(ix)



(x)



习题 2—36　写出下列化合物的构造式，并用中文命名。

(i) (*S*)-1-chloro-3-methylhexane

(ii) (3*R*,5*S*)-3-bromo-5-methylheptane

(iii) *trans*-1-chloro-4-chloromethylcyclohexane

(iv) (2*R*,3*S*)-2-chloro-3-ethylhexane

(v) ethyl-2-methylidene valerate

(vi) acetonitrile

(vii) *N*-methyl-*N*′-vinylbutanediamide

(viii) propenenitrile

(ix) heptanedioyl dichloride

(x) glycol diacetate

(xi) monoethyl oxalate

(xii) 3-benzoyloxypropionic acid

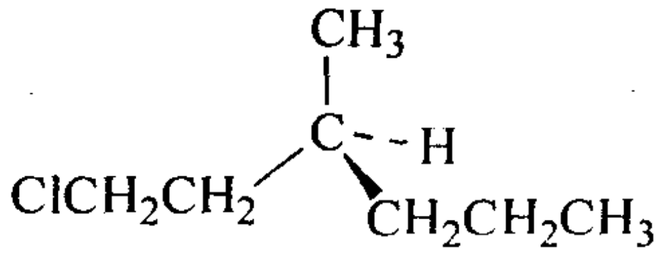
(xiii) 1-methoxy-4-(1-propenyl) benzene

(xiv) 1,2,3-triethoxypropane

(xv) 1-ethoxy-4-methoxybenzene

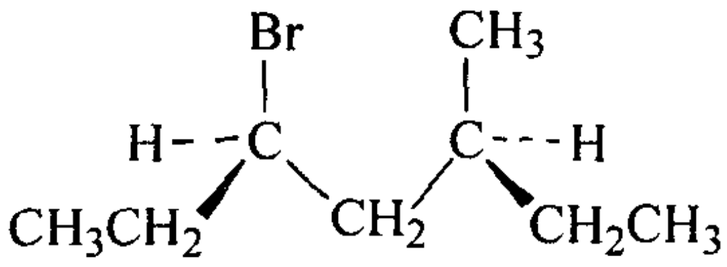
(xvi) 1-ethoxymethyl-4-methoxynaphthalene

解　(i)



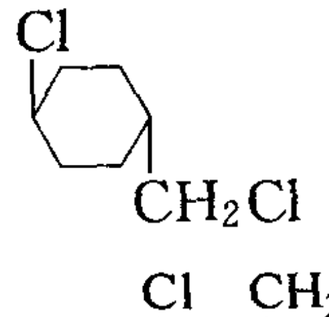
(*S*)-3-甲基-1-氯己烷

(ii)



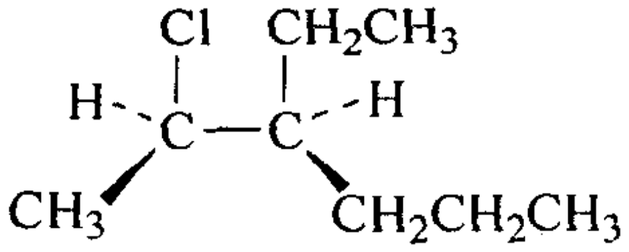
(3*S*,5*R*)-3-甲基-5-溴庚烷

(iii)



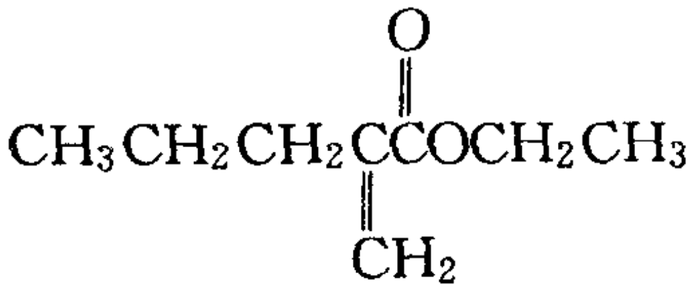
反-1-氯甲基-4-氯环己烷

(iv)



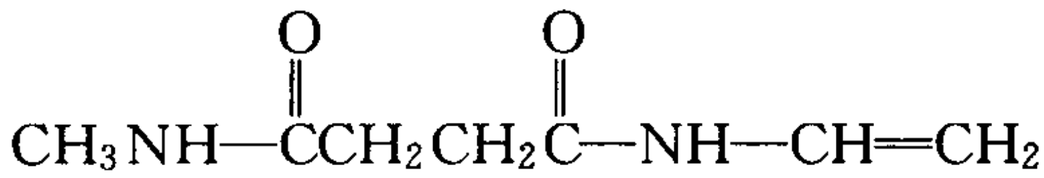
(2*R*,3*S*)-2-氯-3-乙基己烷

(v)

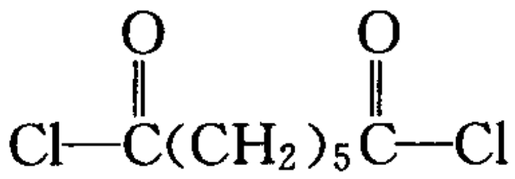


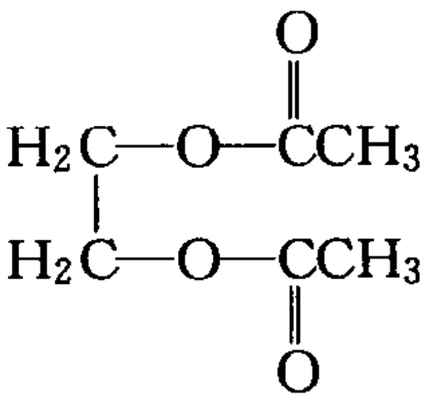
2-亚甲基戊酸乙酯

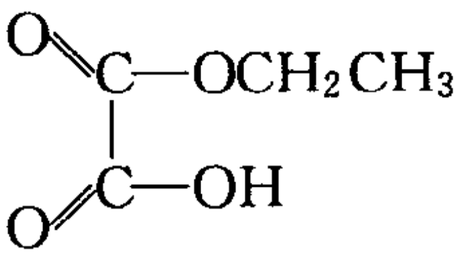
(vi) CH_3CN 乙腈

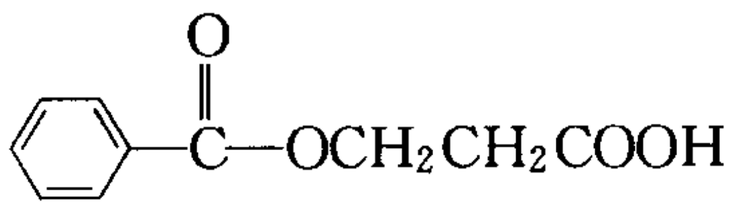
(vii)

N-甲基-N'-乙烯基丁二酰胺

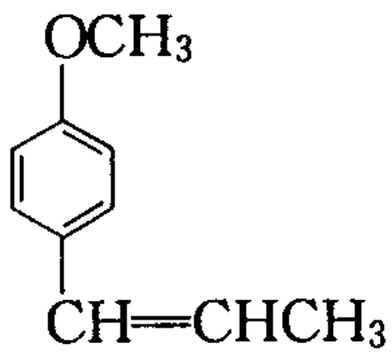
(viii) $CH_2=CHCN$ 丙烯腈

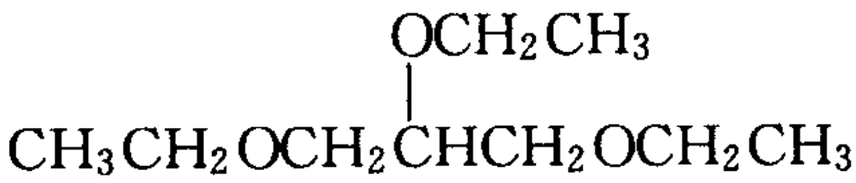
(ix)

庚二酰氯

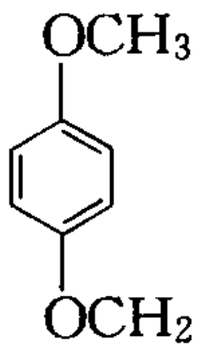
(x)

二乙酸乙二醇酯

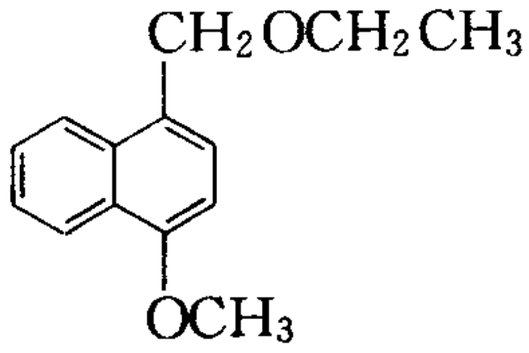
(xi)

草酸单乙酯

(xii)

3-苯甲酰氧基丙酸

(xiii)

1-丙烯基-4-甲氧基苯

(xiv)

1,2,3-三乙氧基丙烷

(xv)

1-甲氧基-4-乙氧基苯

(xvi)

1-乙氧甲基-4-甲氧基萘

第3章　立体化学

3.1 知识速览

3.1.1　轨道的杂化和碳原子价键的方向性

1. 烷烃中碳原子的 sp^3 杂化

烷烃中的碳为 sp^3 杂化，C—C键为σ键，键角为109°28′。σ键的特点为：① 比较牢固，键能大；② σ键能围绕对称轴自由旋转。

2. 烯烃中双键碳的 sp^2 杂化

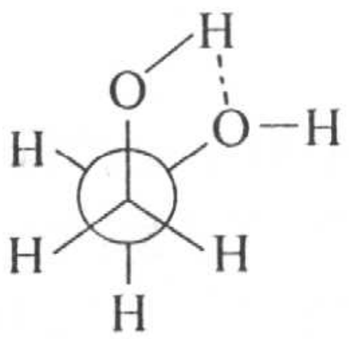
双键碳为 sp^2 杂化，C═C 是由一个σ键和一个π键形成的，键角约为120°。π键的特点为：① 容易断裂；② 不能绕轴自由旋转。

3. 炔烃中三键碳的 sp 杂化

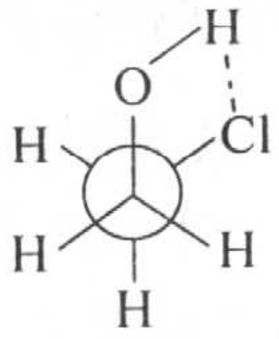
碳碳三键的碳原子为 sp 杂化，C≡C 是由一个σ键和两个相互垂直的π键所组成，键角为180°。

3.1.2　链烷烃的构象

烷烃分子中C—C单键为σ键，而σ键能围绕对称轴自由旋转，由此使烷烃分子有不同的构象。烷烃的构象可用伞形式、锯架式、Newman式等几种透视图来表示。一般来说，重叠型构象不稳定，对位交叉型构象较稳定。较稳定的构象称为优势构象。但乙二醇（$HOCH_2CH_2OH$）和2-氯乙醇（$ClCH_2CH_2OH$）中由于邻位交叉构象可以形成分子内氢键，从而使能量降低，故主要以邻位交叉构象形式存在。



乙二醇



2-氯乙醇

3.1.3 环烷烃的构象

小环烷烃（$C_3 \sim C_4$）不稳定，角张力大，容易开环；而五元、六元环角张力小，则较稳定。

环己烷的稳定构象为椅式构象；一元取代环己烷取代基在平键（*e* 键）的较稳定；多元取代环己烷，大体积取代基在 *e* 键的较稳定。

3.1.4 旋光性

旋光度的大小除与分子本身有关外，还与物质的浓度、温度、旋光管的长度、光波的长短及溶剂的性质有关。比旋光度是指某纯净液态物质在管长 l 为 1 dm（=10 cm），密度 ρ 为 1 $g \cdot cm^{-3}$，温度为 t，波长为 λ 时的旋光度 α_λ^t。

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha_\lambda^t}{l \times \rho}$$

式中，$[\alpha]_\lambda^t$ 为物质的比旋光度；l 为盛液管长度，单位为 dm；ρ 为纯液体的密度，单位为 $g \cdot cm^{-3}$。因为多数情况下，比旋光度是用一个物质的溶液来测定的，故比旋光度也可以用下式求得：

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha_\lambda^t}{l \times \rho_B}$$

ρ_B 为溶液的质量浓度，即在 1 cm^3 溶液中所含溶质的质量，单位为 $g \cdot cm^{-3}$。

3.1.5 手性和分子结构的对称性

物质的分子与其镜像不能重叠的性质称为手性，具有手性的分子称为手性分子。手性分子都具有旋光性，非手性分子都无旋光性。

有对称面的分子是非手性分子，有对称中心的分子也是非手性分子。而分子中是否有对称轴不能作为判别分子是否手性分子的依据。

分子围绕一个轴旋转一定角度（$2\pi/n$）后，再用垂直此轴的平面作为镜面，若所得的镜像与原来的分子重合，则此轴称为倒反轴或简称反轴，用 S_n 表示，称为 n 重反轴。具有反轴的分子不是手性分子。

3.1.6 含手性中心的手性分子

① 连有 4 个不同原子或基团的碳原子有不对称性，称为手性（碳）原子（其构型用 *R*，*S* 来表示）。手性原子和手性分子是两个概念，手性原子是就某个原子而言的，而手性分子是就整个分子是否有手性而言的。两者无必然的联系，一般来说只具有一个手性原子的分子一定是手性分子。

② 分子与其镜像不能重叠，互相对映，这种异构现象称为对映异构。该分子与其镜像分子互称为对映异构体（简称对映体）。对映体的构造相同，但原子（原子团）在空间排列的构型不同，属不同的化合物。对映体在非手性环境中性质相同，但在手性环境中性质不同。

③ 将一对对映体等量混合，可以得到一个旋光度为零的混合物，该混合物称为外消旋体。

④ 若一个对称分子的一个原子或基团被取代后就失去了其对称性，而变成了一个非对称分子，原来的对称分子称为“潜非对称分子”或称为“原手性分子”。分子所具有的这种性质称为“潜非对称性”或“原手性”。发生变化的碳原子称为“潜不对称碳原子”或“原手性碳原子”。

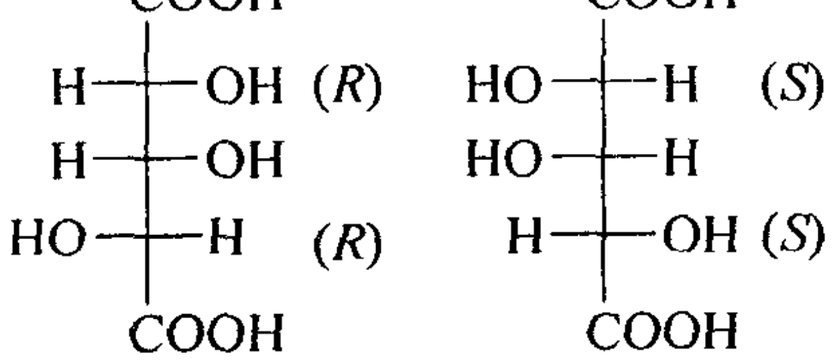
⑤ 若分子中只有一个手性碳原子，则会有 R 构型和 S 构型两种旋光异构体。若分子中有 n 个手性碳原子，则

$$\text{光活性异构体数目}=2^n,\qquad \text{外消旋体对数}=2^{n-1}$$

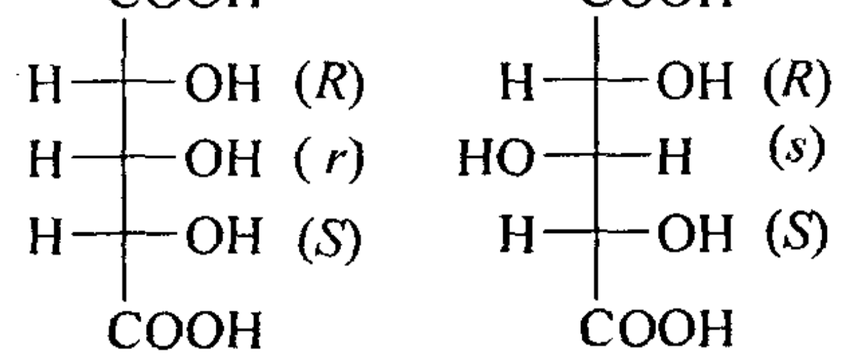
⑥ 差向异构体：两个含多个不对称碳原子的异构体，如果只有一个不对称碳原子的构型不同，则这两个旋光异构体称为差向异构体（epimer）。如果构型不同的不对称碳原子在链端，称为端基差向异构体（anomer）。

⑦ 内消旋体：若分子中的两个不对称碳原子连有相同的 4 个彼此不同的基团，而旋光性恰好相反，则整个分子没有旋光性，则该分子称为内消旋体。从理论上讲，凡含有两个相同取代的不对称碳原子的化合物，都有三种立体异构体，即一对对映体和一个内消旋体。故其旋光异构体的数目小于 2^n 个。当不对称碳原子数(n)为偶数时，它的立体异构体总数等于 $2(n-1)+2^{(n-2)/2}$。

⑧ 假不对称碳原子和含假不对称碳原子的分子：以 2,3,4-三羟基戊二酸为例，分子含有奇数个碳原子，但分子中 C-3 这个碳原子和两个相同取代的不对称碳原子 C-2，C-4 相连：



光活性对映体



非光活性内消旋体

内消旋体中的 C-3 为“假不对称碳原子”。当与碳原子相连的 4 个基团中有两个结构和构型相同的基团（R,R 或 S,S）时，分子是手性的；若这两个基团

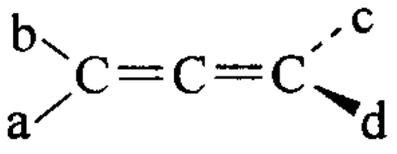
结构相同但构型相反，则分子具有平面对称（内消旋），因而是非手性分子。

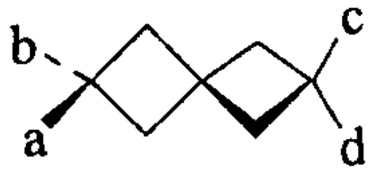
⑨ 含手性碳原子的单环化合物：单环化合物是否有旋光性可通过其平面式的对称性来判别。凡是其平面式有对称中心、对称平面或 S_4 反轴的单环化合物均无旋光性，反之则有旋光性。

⑩ 其他原子如 S，P，N，As 等，当它们和 4 个不同的基团相连时，也有光活性异构体存在。

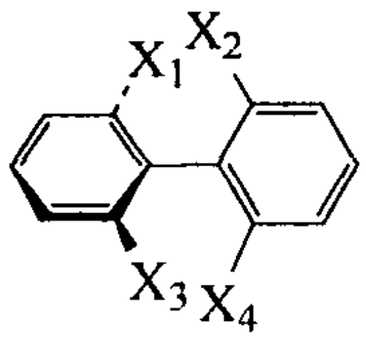
3.1.7 含手性轴的旋光异构体

1. 丙二烯型的旋光异构体

对于丙二烯型分子  ，若 a≠b，c≠d，则为光活性化合物；若 a=b 或 c=d，则为非光活性化合物。

螺环化合物如  ，也可看成是丙二烯型的分子，若 a≠b，c≠d，也为光活性化合物。

2. 联苯型的旋光异构体

当某些分子单键之间的自由旋转受到阻碍时，也可以产生光活性异构体，这种现象称为阻转异构现象。如  ，当 4 个基团 X_1，X_2，X_3，X_4 相当大时，苯环与苯环间的单键旋转受阻，此时若 $X_1 \neq X_3$ 或 $X_2 \neq X_4$，就会产生光活性异构体。

3.1.8 含手性面的旋光异构体

有些分子虽然不含手性原子，但分子内存在一个扭曲的面，从而使分子呈现一种螺旋状的结构，由于螺旋有左手螺旋和右手螺旋，互为对映体，故该类分子也会表现出旋光性。这类分子即为含手性面的旋光异构体。

3.1.9 消旋、拆分和不对称合成

1. 外消旋化

一个纯的光活性物质，如果体系中的一半发生构型转化，就变成了外消旋体。这种由纯的光活性物质转变为外消旋体的过程称为外消旋化。

2. 差向异构化

如果一个光活性的化合物存在两个或多个不对称碳原子，其中一个不对称碳原子易消旋，而其他不对称碳原子不易消旋，就会产生非对映体（差向异构体）的混合物。这一转化过程称为差向异构化。

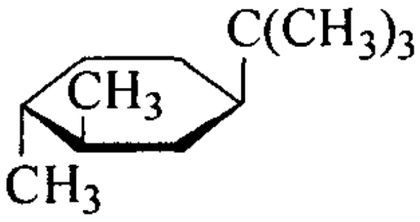
3. 外消旋体的拆分

① 化学法；② 酶解法；③ 晶种结晶法；④ 柱色谱法。

4. 不对称合成

在不对称的条件下，使反应新产生的非对称基团形成非等量的对映体，反应结果是一种光活性异构体超过另一光活性异构体，这叫做不对称合成。对映体过量百分数用 ee 表示，它表示一个对映体超过另一个对映体的百分数，是常见的一种表示样品光学纯度的方法。

3.2 典型题解

例 1　画出  的稳定构象。

解　 

解题思路　对于多取代基环己烷，体积大的取代基位于 *e* 键的构象较稳定。

例 2　化合物 A (0.25 g)，溶于 10 mL 丙酮，在 25℃时，用 5 cm 长的盛液管，钠光下测得旋光度为+1.50°，试计算化合物 A 的比旋光度。

解　利用公式 $[\alpha]_\lambda^t = \dfrac{\alpha_\lambda^t}{l \times \rho_B}$ 计算，式中 $\alpha_\lambda^t = +1.50°$，$l = 5\ \text{cm} = 0.5\ \text{dm}$，$\rho_B = \dfrac{0.25\ \text{g}}{10\ \text{mL}} = 0.025\ \text{g/mL}$，故

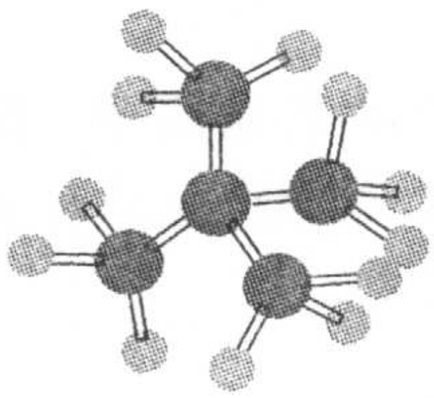
$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha_\lambda^t}{l \times \rho_B} = \frac{1.5}{0.5 \times 0.025} = 120°$$

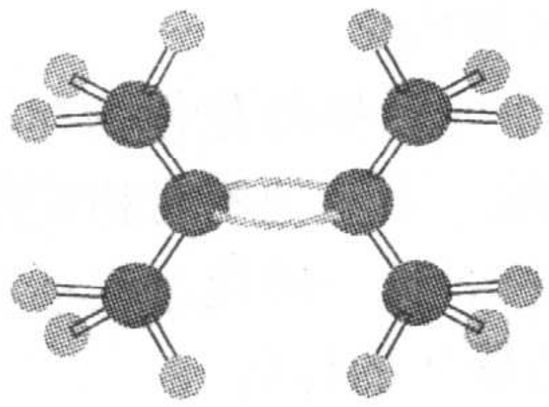
3.3 习题精解

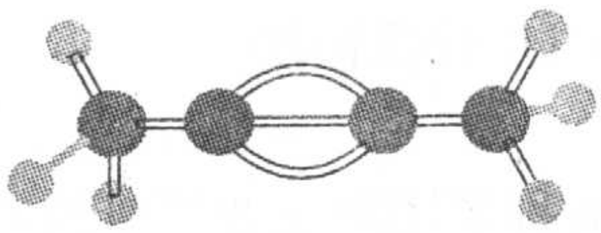
习题 3—1　请用球棍模型画出下列化合物的立体结构。

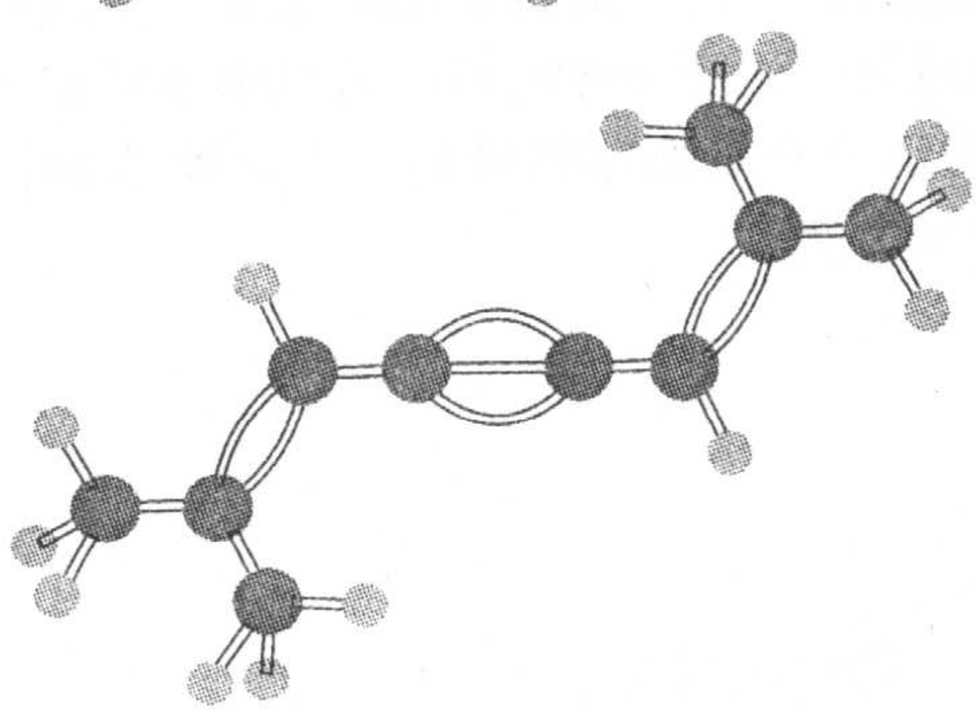
(i) $(CH_3)_4C$　　(ii) $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$

(iii) $CH_3C{\equiv}CCH_3$　　(iv) $(CH_3)_2C{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}C(CH_3)_2$

解 (i) 

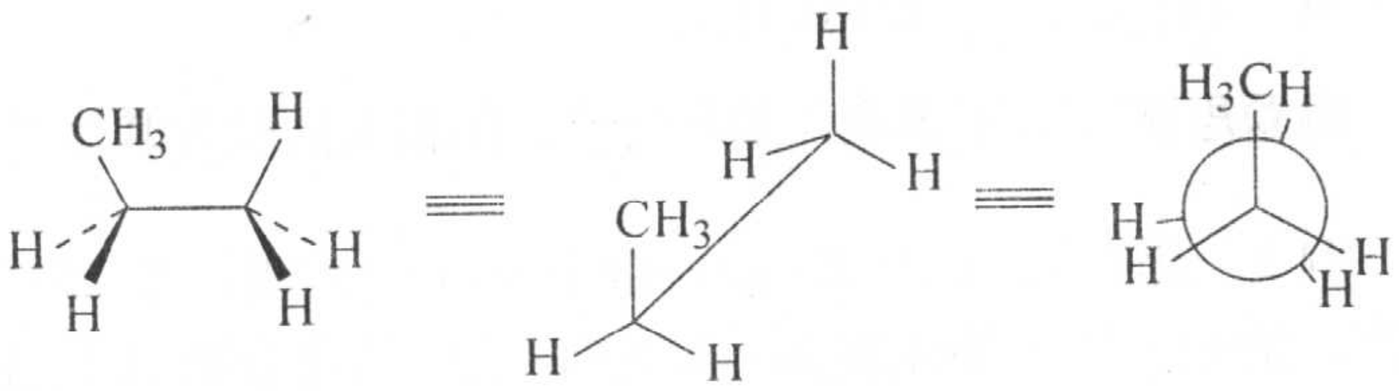
(ii) 

(iii) 

(iv) 

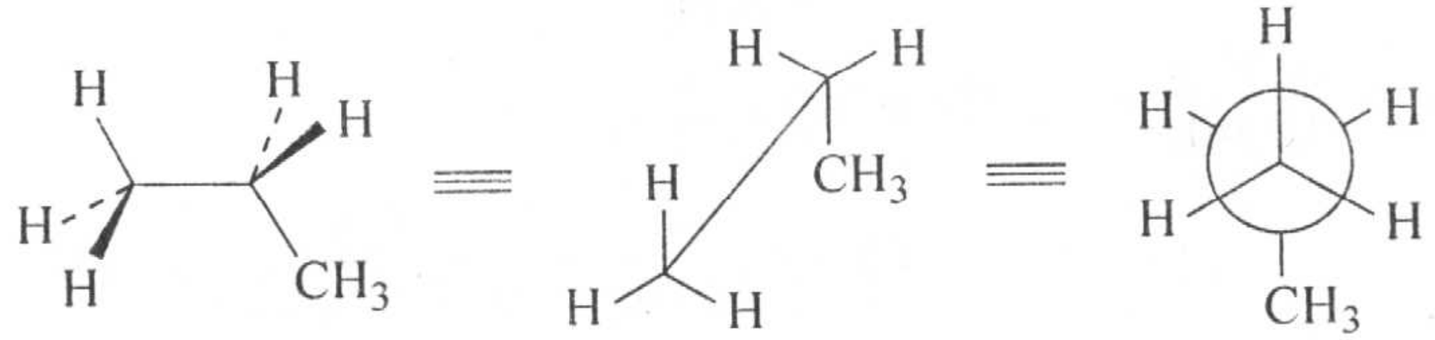
习题 3—2 请用伞形式、锯架式和 Newman 式画出丙烷的极限构象。

解 重叠型



伞形式　　锯架式　　Newman式

交叉型



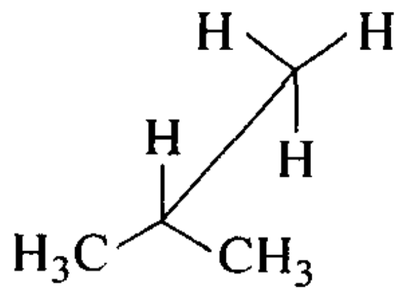
伞形式　　锯架式　　Newman式

习题 3—3 用锯架式画出下列分子的优势构象式：

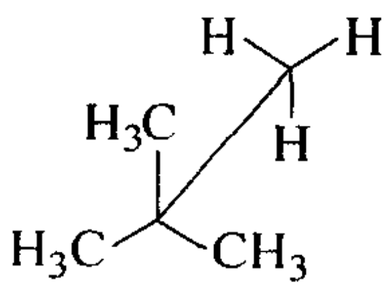
(i) 异丁烷　　(ii) 新戊烷

(iii) 3-甲基戊烷　　(iv) 2,4-二甲基己烷

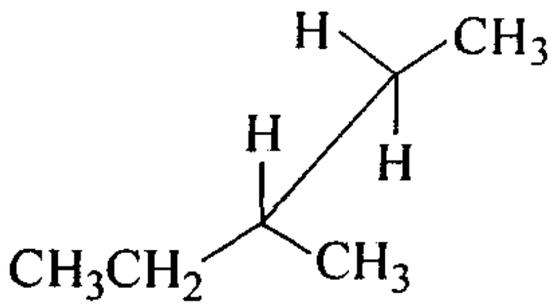
解　(i)



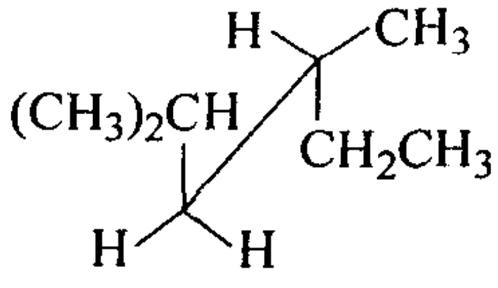
(ii)



(iii)



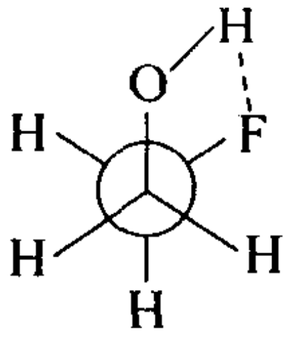
(iv)



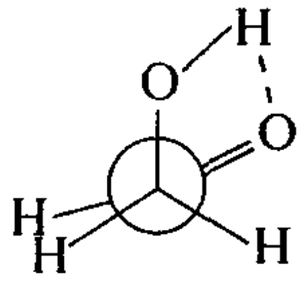
习题 3—4　用 Newman 式画出下列分子的优势构象式：

(i) 2-氟乙醇　　(ii) 2-羟基乙醛

解　(i)

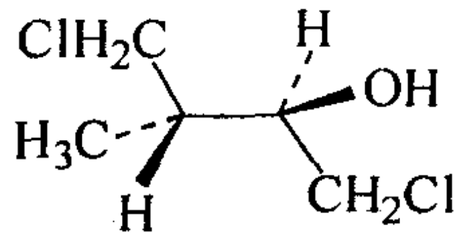


(ii)



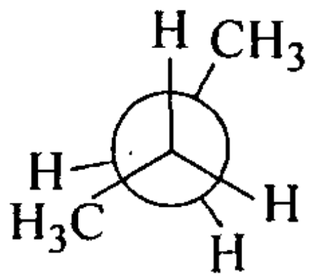
习题 3—5　用伞形式画出(2*R*,3*S*)-3-甲基-1,4-二氯-2-丁醇的优势构象式。

解

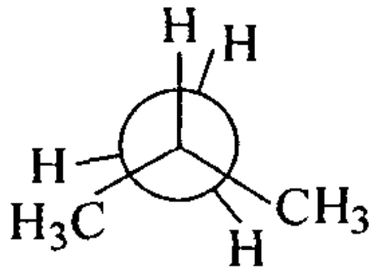


习题 3—6　画出以异丁烷分子中某根 C—C 键为轴旋转 360°时各种构象的势能关系图。

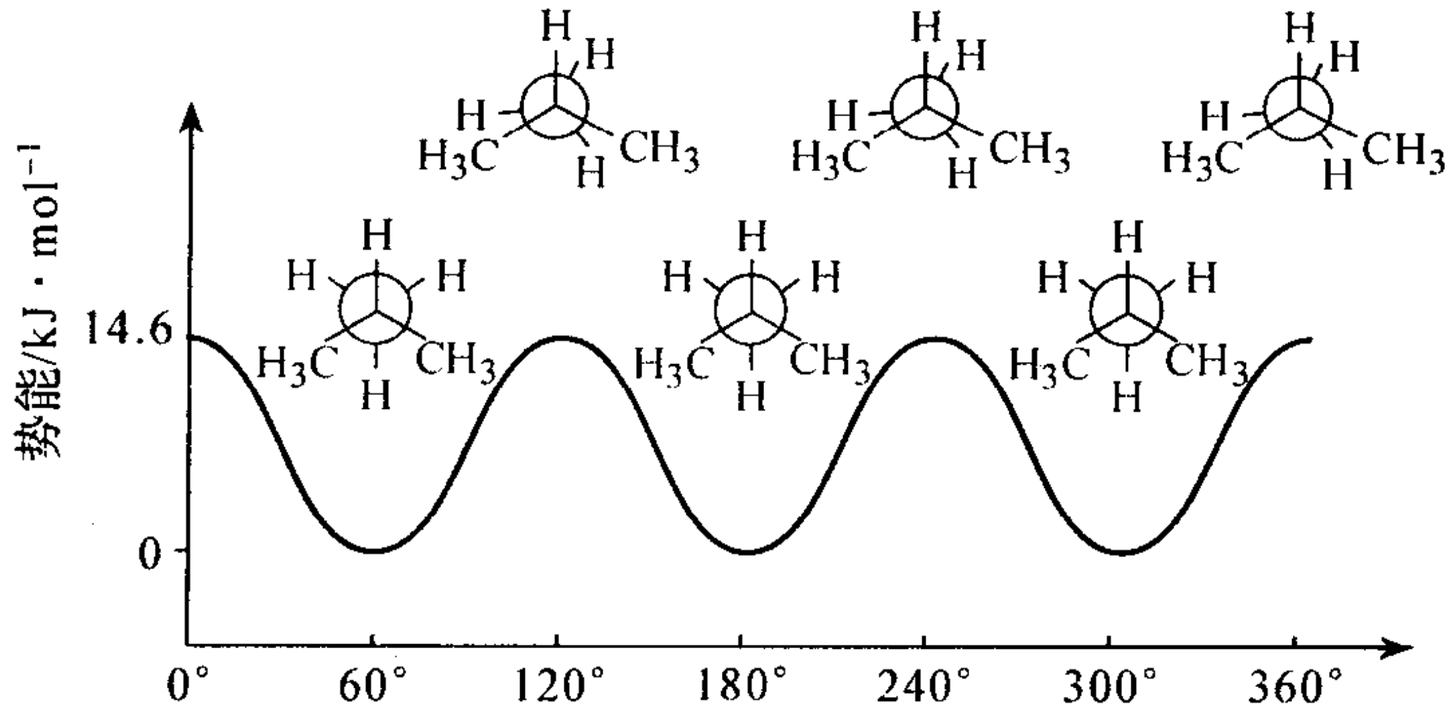
解　丁烷的部分重叠型



能垒为 14.6 kJ·mol^{-1}，故异丁烷



重叠型　　能垒也为 14.6 kJ·mol^{-1}，其以某根 C—C 键为轴旋转 360°时各种构象的势能关系图如习题 3—6 图解所示。



习题 3—6 图解

习题 3—7 请分析：环丙烷内能升高是由哪几种因素造成的？

解 环丙烷分子中的 C—C—C 键角不能保持正常的 109°，环内存在较大的角张力，同时分子中的 6 个氢原子都为重叠型，且两氢原子间距离小于两氢原子的范德华半径之和，氢原子间存在一定的排斥力，故环丙烷内能升高是由角张力以及氢原子间的排斥力造成的。

习题 3—8 写出下列化合物的构象异构体，计算直键取代与平键取代的平衡常数 K 及百分含量（25℃）。

（i）乙基环己烷　　（ii）溴代环己烷　　（iii）环己醇

解 各化合物的构象异构体略。设直键取代与平键取代的百分含量分别为 x，y。

（i）查教材中表 3—2，乙基在环己烷中直键取代与平键取代构象的势能差为 $-7.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，故

$$\ln K=\ln\frac{y}{x}=\frac{-\Delta E}{RT}=\frac{7.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.31\times10^{-3}\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}}=3.03$$

$$K=\frac{y}{x}=\frac{y}{1-y}=\text{e}^{\frac{-\Delta E}{RT}}=\text{e}^{3.03}=20.697$$

$$x=0.046=4.6\%,\quad y=0.954=95.4\%$$

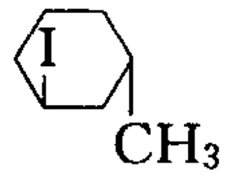
（ii）查教材中表 3—2，溴在环己烷中直键取代与平键取代构象的势能差为 $-1.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，用同样的方法可算得

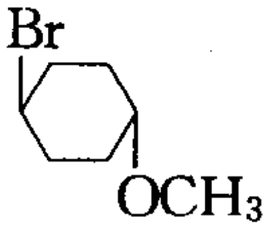
$$x=0.334\ 9=33.49\%,\quad y=0.665\ 1=66.51\%$$

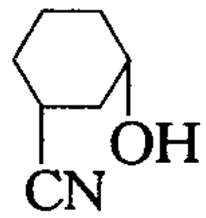
（iii）查教材中表 3—2，羟基在环己烷中直键取代与平键取代构象的势能差为 $-3.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，用同样的方法可算得

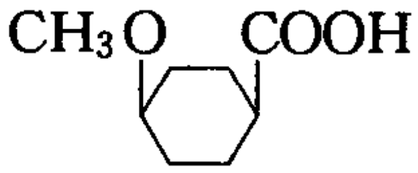
$$x=0.208\ 6=20.86\%,\quad y=0.791\ 4=79.14\%$$

习题 3—9　写出下列化合物的一对构象异构体，并指出哪一个是优势构象，计算它们的势能差。

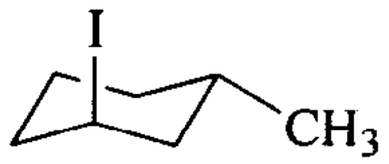
(i) 

(ii) 

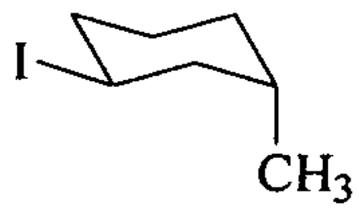
(iii) 

(iv) 

解　(i) 构象异构体为



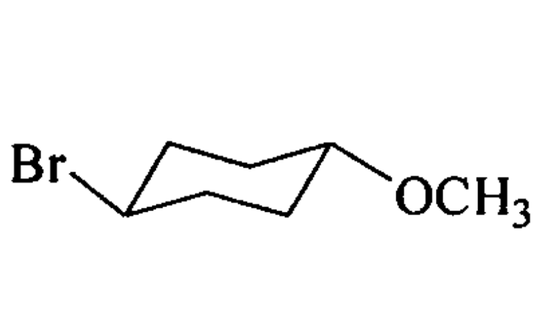
(a)



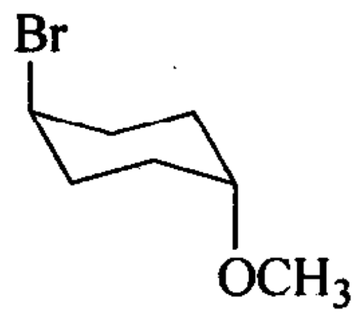
(b)

(a)为优势构象。查教材中表 3—2，碘和甲基在环己烷中平键取代与直键取代构象的势能差分别为$-1.7\ kJ\cdot mol^{-1}$，$-7.1\ kJ\cdot mol^{-1}$，故(a)和(b)的势能差$=-7.1-(-1.7)=-5.4\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(ii) 构象异构体为



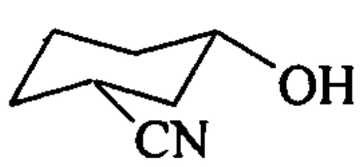
(a)



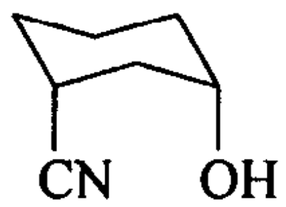
(b)

(a)为优势构象。查教材中表 3—2，溴和甲氧基在环己烷中平键取代与直键取代构象的势能差分别为$-1.7\ kJ\cdot mol^{-1}$，$-2.9\ kJ\cdot mol^{-1}$，故(a)和(b)的势能差$=-1.7+(-2.9)=-4.6\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(iii) 构象异构体为



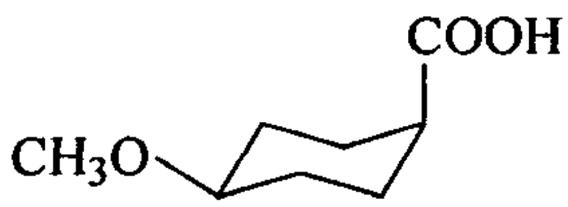
(a)



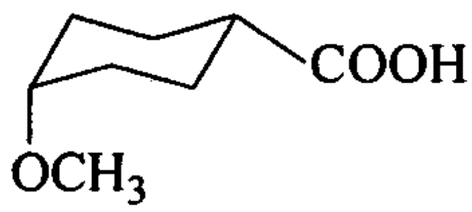
(b)

(a)为优势构象。查教材中表 3—2，氰基和羟基在环己烷中平键取代与直键取代构象的势能差分别为$-0.8\ kJ\cdot mol^{-1}$，$-3.3\ kJ\cdot mol^{-1}$，故(a)和(b)的势能差$=-0.8+(-3.3)=-4.1\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(iv) 构象异构体为



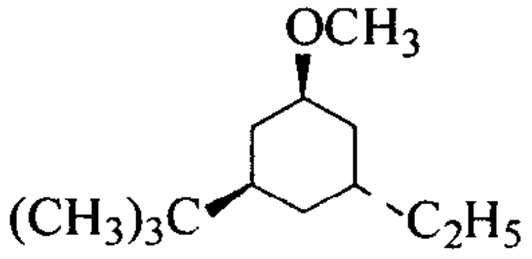
(a)

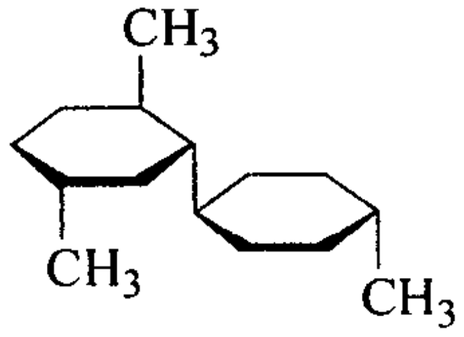


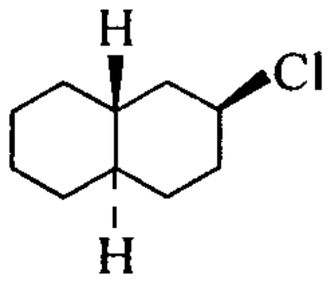
(b)

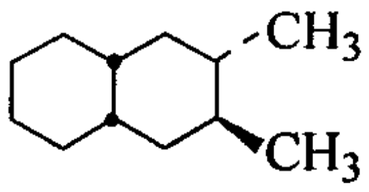
(b)为优势构象。查教材中表 3—2，羧基和甲氧基在环己烷中平键取代与直键取代构象的势能差分别为$-5.0\ kJ\cdot mol^{-1}$，$-2.9\ kJ\cdot mol^{-1}$，故(b)和(a)的势能差$=-5.0-(-2.9)=-2.1\ kJ\cdot mol^{-1}$。

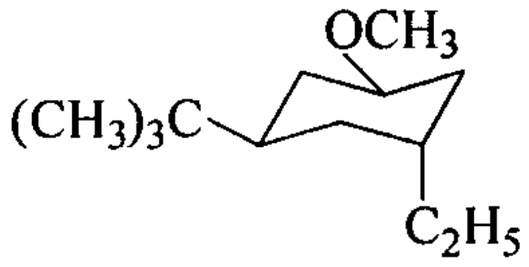
习题 3—10 画出下列化合物的优势构象：

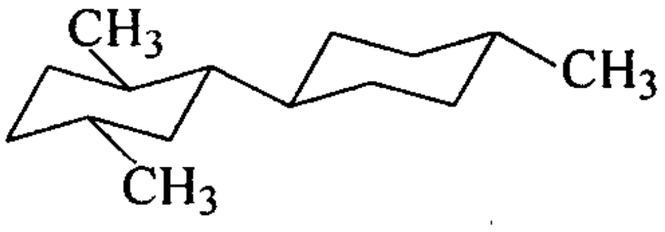
(i) 

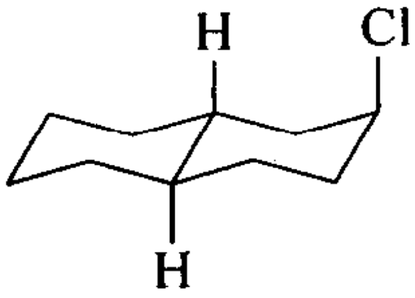
(ii) 

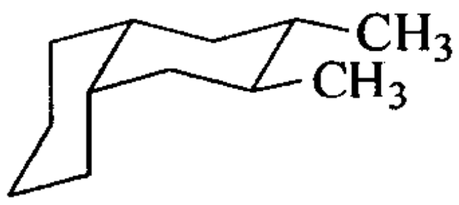
(iii) 

(iv) 

解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

习题 3—11 比较下列两个化合物的稳定性（提示：计算甲基对两个环的作用，再考虑顺和反十氢化萘的稳定性）。

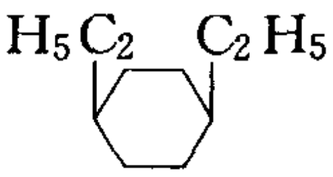
(i)

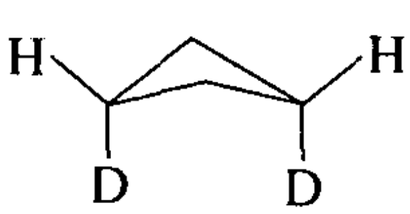
(ii)

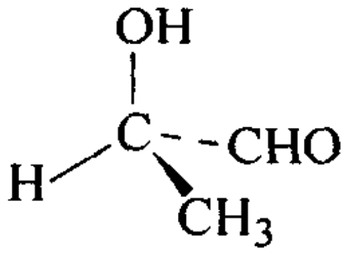
解 (i)式的母体反十氢化萘比(ii)式的母体顺十氢化萘能量低 11.4 $kJ\cdot mol^{-1}$，且(i)中的两个甲基处于直键，其中一个甲基处于一个环的直立键，另一个甲基处于两个环的直立键，这两个甲基对两个环总共有 6 个邻交叉作用，使体系能量升高 $6\times3.8\ kJ\cdot mol^{-1}=22.8\ kJ\cdot mol^{-1}$ 的能量，另外这两个甲基的非键作用还会使体系的能量升高 7.6 $kJ\cdot mol^{-1}$ 的能量。而(ii)中两个甲基中的一个甲基处于一个环的平伏键，另一个甲基处于一个环的平伏键，处于另

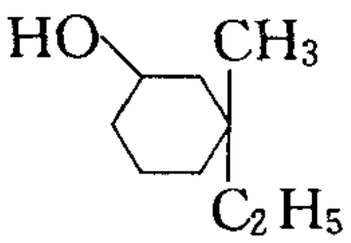
一个环的直立键，这两个甲基总共产生两个邻交叉作用，使体系能量升高 $2\times 3.8\ kJ\cdot mol^{-1}=7.6\ kJ\cdot mol^{-1}$ 的能量，故(i)比(ii)的能量高 $22.8\ kJ\cdot mol^{-1}+7.6\ kJ\cdot mol^{-1}-11.4\ kJ\cdot mol^{-1}-7.6\ kJ\cdot mol^{-1}=11.4\ kJ\cdot mol^{-1}$。说明(ii)比(i)更稳定。

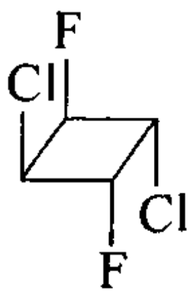
习题 3—12 请通过判断分子的对称因素来确定下列分子是否有手性：

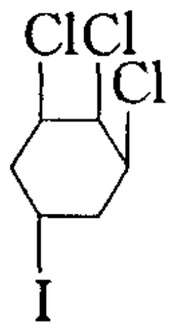
(i) 

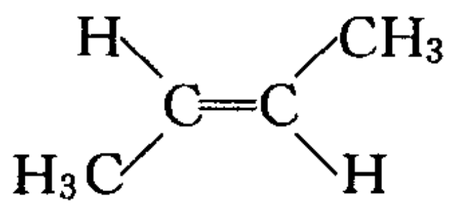
(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) $CH_2{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)_2$

解 (i) 有对称面，分子无手性；

(ii) 有对称面，分子无手性；

(iii) 无对称因素，分子有手性；

(iv) 无对称因素，分子有手性；

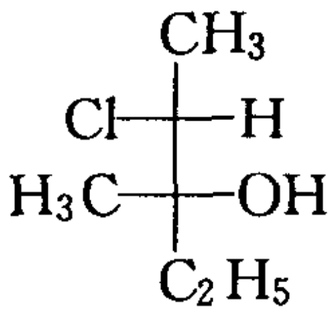
(v) 有对称中心，分子无手性；

(vi) 有对称面，分子无手性；

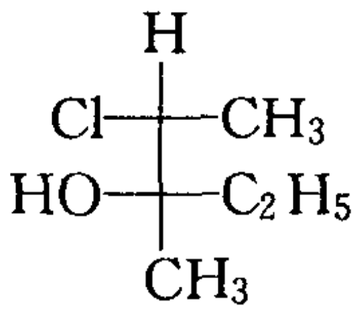
(vii) 有对称面，分子无手性；

(viii) 有对称面，分子无手性。

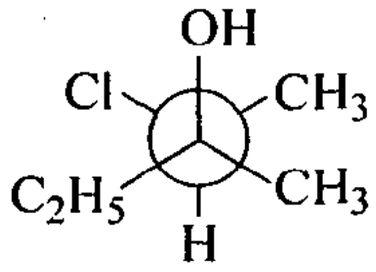
习题 3—13 写出下列四式的关系，并标明分子中不对称碳原子的构型：



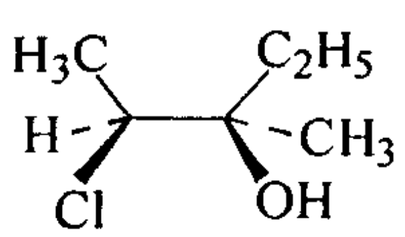
(A)



(B)

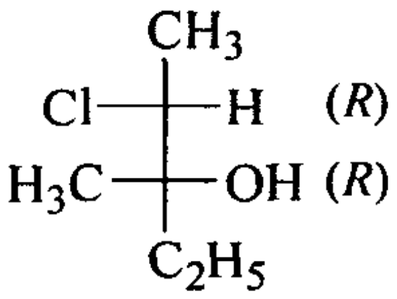


(C)

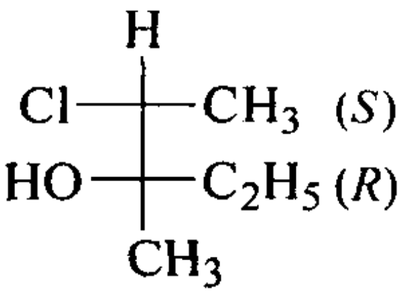


(D)

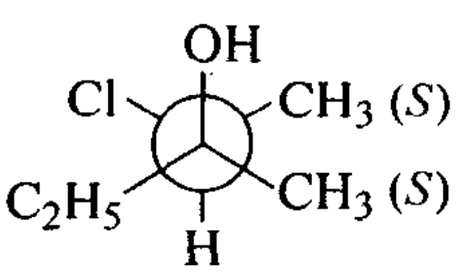
解 (A)与(C)为对映体，(B)与(D)为同一化合物。



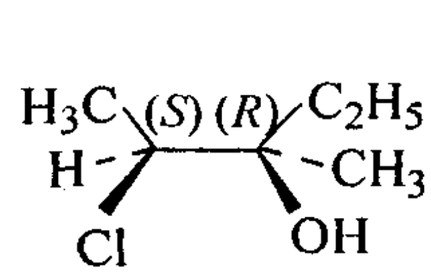
(A)



(B)



(C)

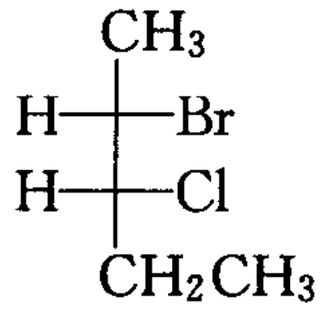


(D)

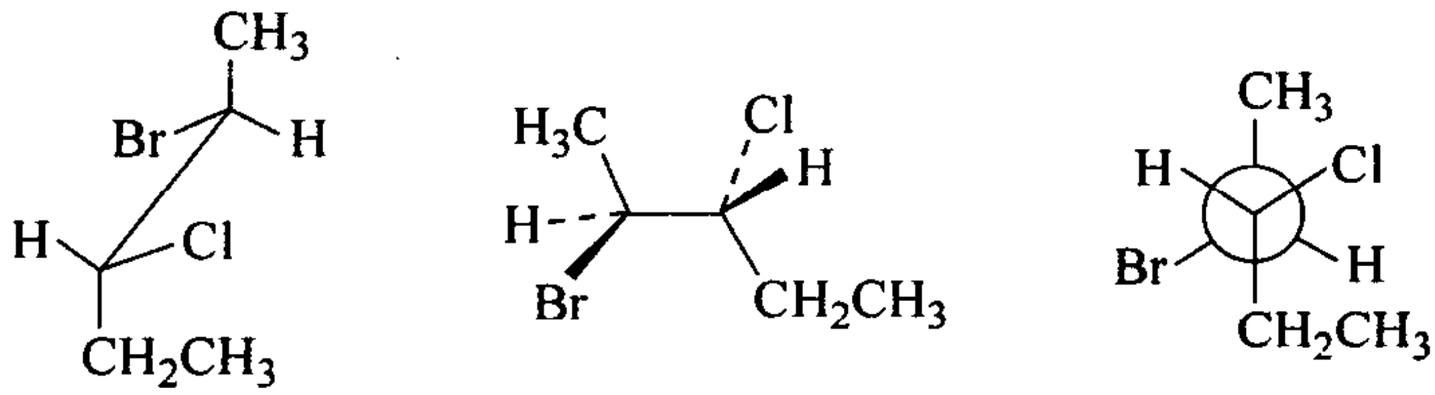
习题 3—14 写出(2*S*,3*R*)-3-氯-2-溴戊烷的 Fischer 投影式，并写出其优

势构象的锯架式、伞形式、Newman 式。

解 (2*S*,3*R*)-3-氯-2-溴戊烷的 Fischer 投影式如下

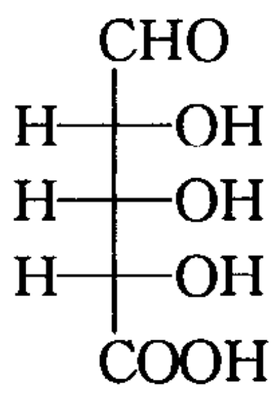


其优势构象的锯架式、伞形式、Newman 式分别如下

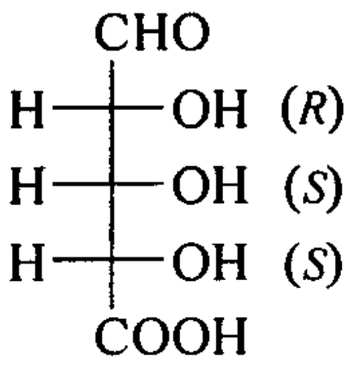


锯架式　　伞形式　　Newman式

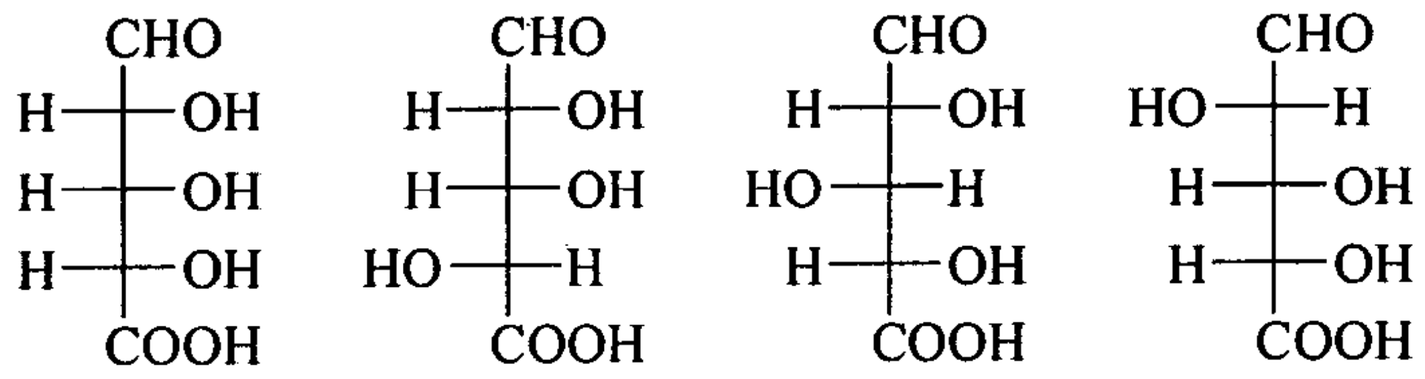
习题 3—15 下面的分子中有几个手性碳原子？每个手性碳原子的构型是什么？该分子有几个旋光异构体？其中有几对对映体？每一个化合物有几个非对映体？



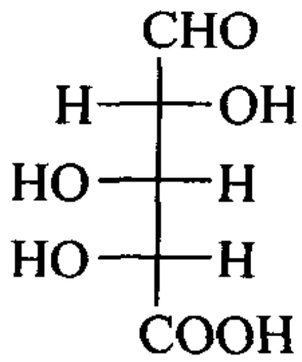
解 该化合物共有 3 个不对称碳原子，其构型如下图所示：



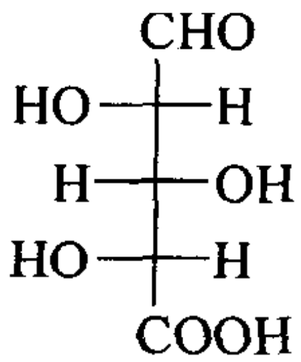
该分子共有 $2^3=8$ 个旋光异构体：



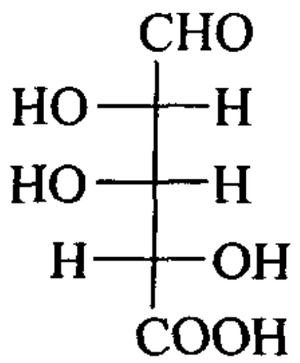
(i)　　(ii)　　(iii)　　(iv)



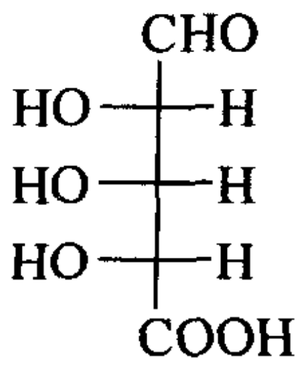
(v)



(vi)



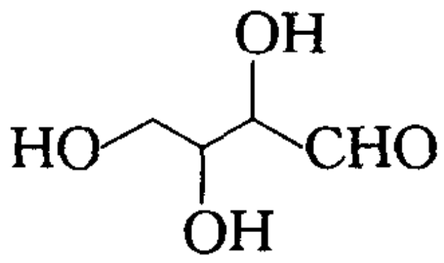
(vii)



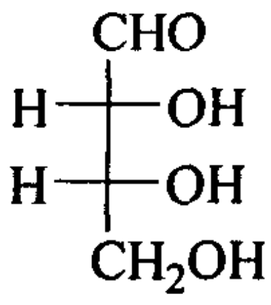
(viii)

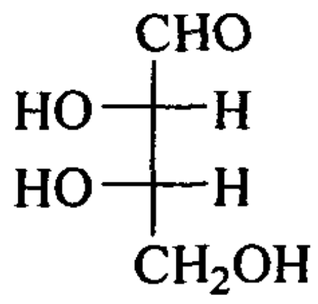
其中(i)与(viii)、(ii)与(vii)、(iii)与(vi)、(iv)与(v)为对映体，故共有 4 对对映体。每一个化合物均有 6 个非对映体。

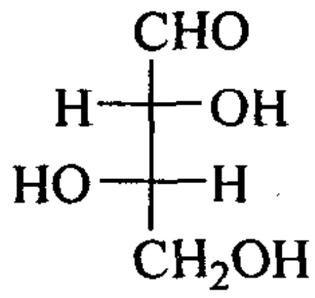
习题 3—16 在含有两个不对称碳原子的分子的 Fischer 投影式中，两个不对称碳原子的相同基团在同一侧，称为赤式，在异侧称为苏式。请写出

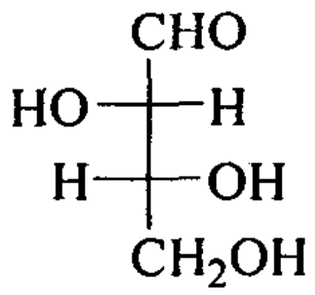


的所有旋光异构体的 Fischer 投影式及其系统命名。并指出哪些旋光异构体互为对映体，哪些为非对映体，哪些是赤式，哪些是苏式?

解 (i)  (2*R*,3*R*)-2,3,4-三羟基丁醛

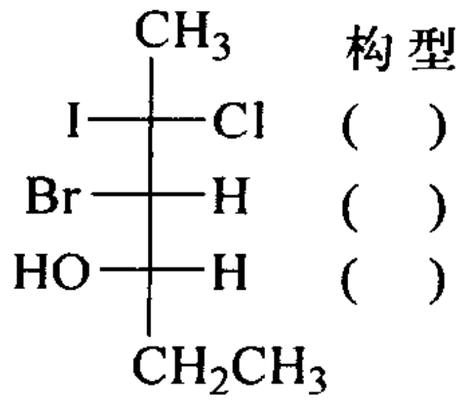
(ii)  (2*S*,3*S*)-2,3,4-三羟基丁醛

(iii)  (2*R*,3*S*)-2,3,4-三羟基丁醛

(iv)  (2*S*,3*R*)-2,3,4-三羟基丁醛

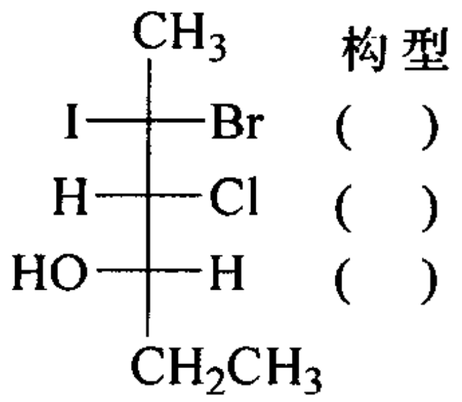
(i)与(ii)、(iii)与(iv)为对映体；(i)与(iii)，(iv)为非对映体；(ii)与(iii)，(iv)为非对映体；(i)和(ii)为赤式；(iii)和(iv)为苏式。

习题 3—17 指出下列分子中不对称碳原子的构型，并指出(A)，(B)，(C)，(D)，(E)之间的关系。



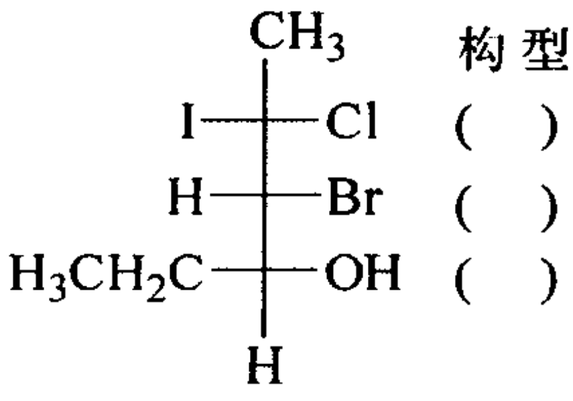
构型 ( )
( )
( )

(A)



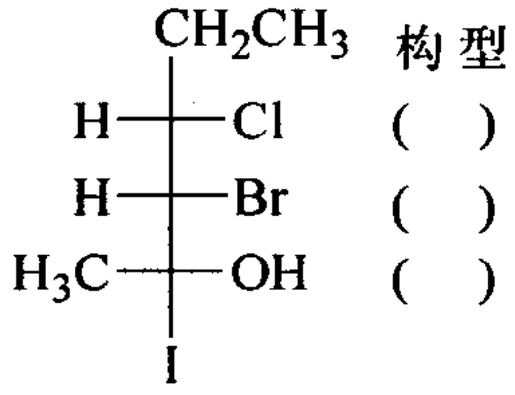
构型 ( )
( )
( )

(B)



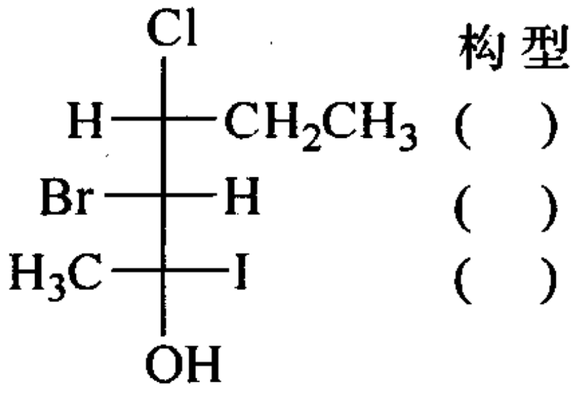
构型 ( )
( )
( )

(C)



构型 ( )
( )
( )

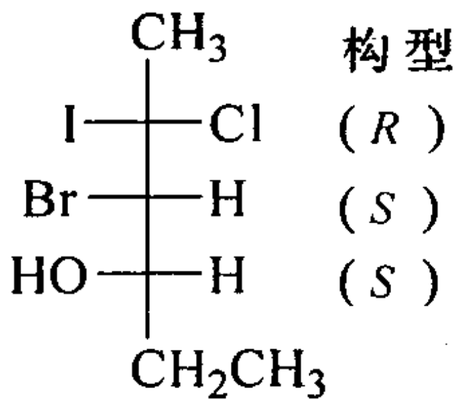
(D)



构型 ( )
( )
( )

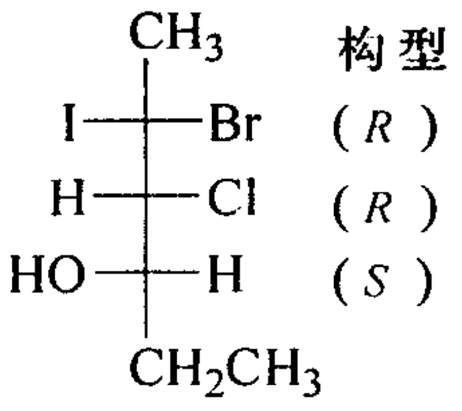
(E)

解 不对称碳原子的构型如下所示：



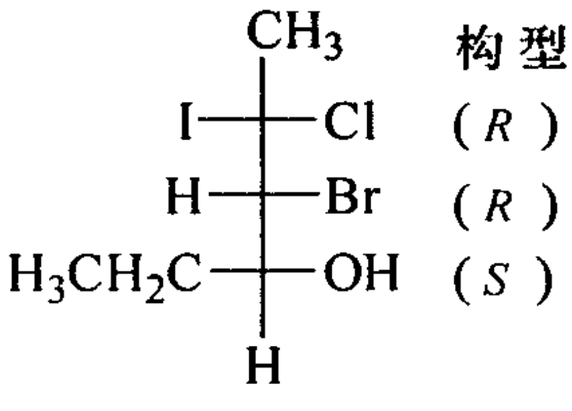
构型 (*R*)
(*S*)
(*S*)

(A)



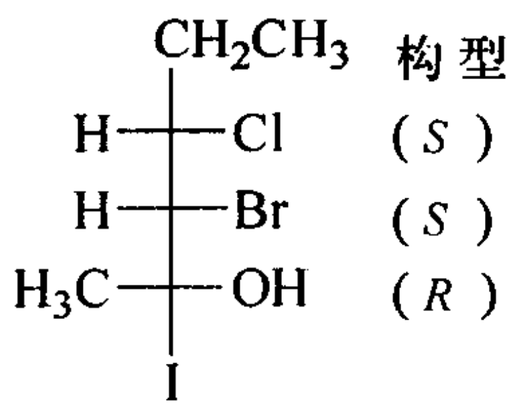
构型 (*R*)
(*R*)
(*S*)

(B)



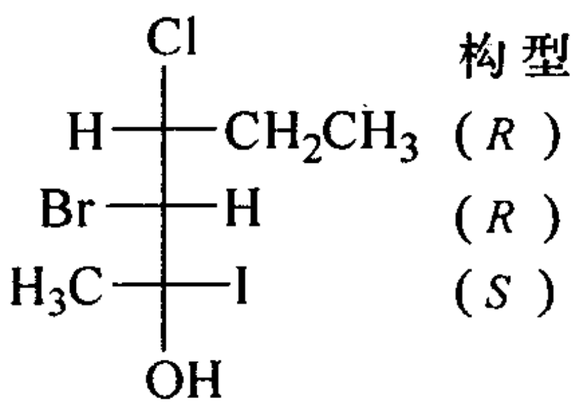
构型 (*R*)
(*R*)
(*S*)

(C)



构型 (*S*)
(*S*)
(*R*)

(D)

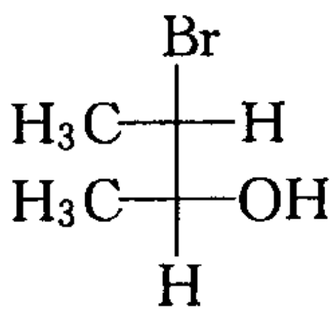


构型 (*R*)
(*R*)
(*S*)

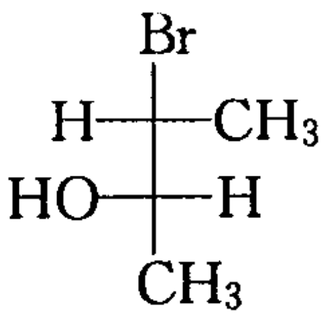
(E)

(A)与(C)为差向异构体；(D)与(E)为对映异构体。

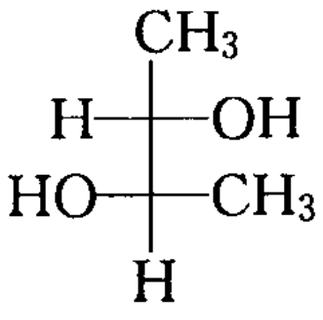
习题 3—18 用中英文写出下列各化合物的系统名称。指出(A),(B),(C),(D),(E)的关系，并指出哪个化合物不是手性分子，为什么?



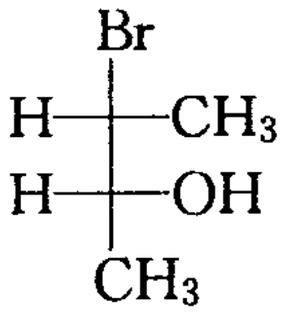
(A)



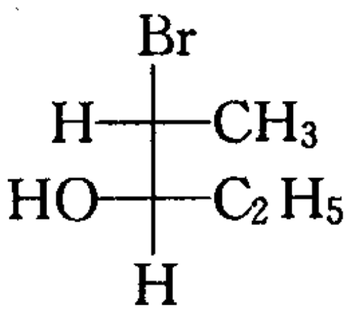
(B)



(C)



(D)



(E)

解 (A) (2*S*,3*S*)-3-溴-2-丁醇 (2*S*,3*S*)-3-bromo-2-butanol

(B) (2*S*,3*R*)-3-溴-2-丁醇 (2*S*,3*R*)-3-bromo-2-butanol

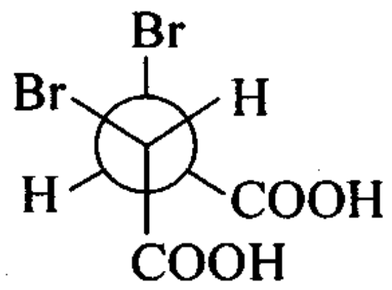
(C) (2*S*,3*R*)-2,3-丁二醇 (2*S*,3*R*)-2,3-butanediol

(D) (2*R*,3*R*)-3-溴-2-丁醇 (2*R*,3*R*)-3-bromo-2-butanol

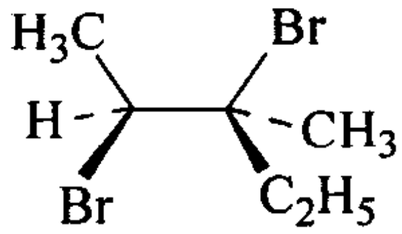
(E) (2*R*,3*R*)-2-溴-3-戊醇 (2*R*,3*R*)-2-bromo-3-pentanol

(A)与(D)为对映体；(A)与(B)为非对映体；(C)不是手性分子，是内消旋体，因为它是对称分子。

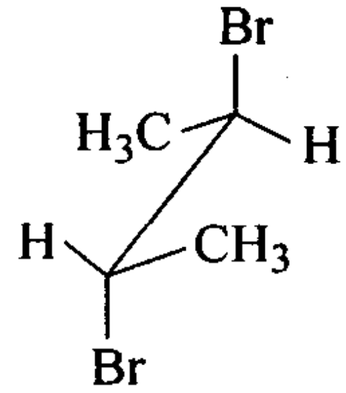
习题 3—19 将下列各式改为 Fischer 投影式，用中英文写出下列化合物的系统名称，并判别哪个分子是非手性的，阐明原因。



(A)

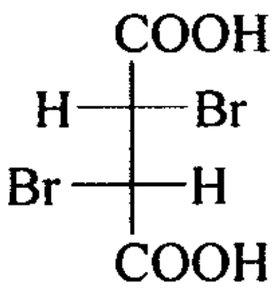


(B)



(C)

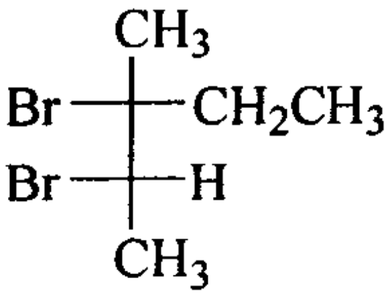
解 (A)



(2*S*,3*S*)-2,3-二溴-1,4-丁二酸

(2*S*,3*S*)-2,3-dibromo-1,4-butanedioic acid

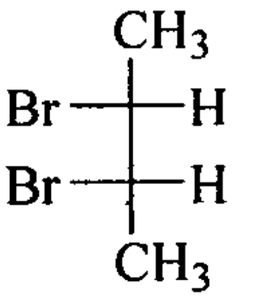
(B)



(2*S*,3*S*)-3-甲基-2,3-二溴戊烷

(2*S*,3*S*)-2,3-dibromo-3-methylpentane

(C)



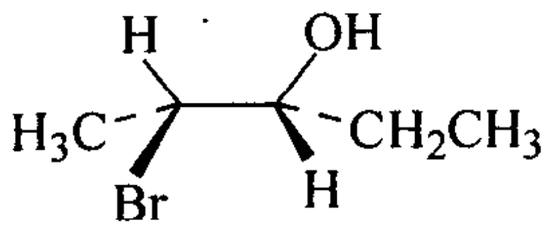
(2*R*,3*S*)-2,3-二溴丁烷

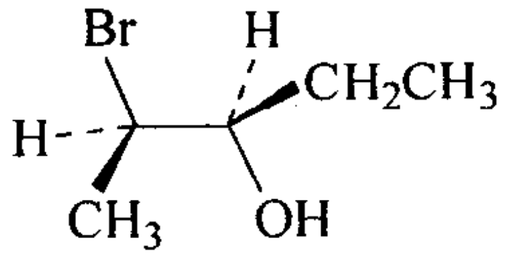
(2*R*,3*S*)-2,3-dibrombutane

(C)是非手性分子，因为其分子结构对称。

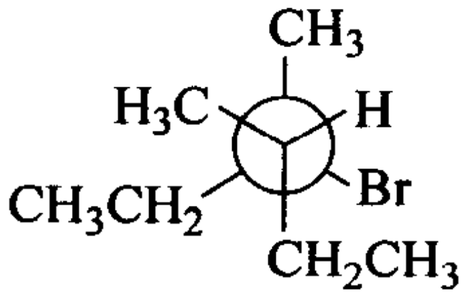
习题 3—20 将组中各化合物改写成 Fischer 投影式，判断它们的关系，分别写出每一个化合物的一个差向异构体。

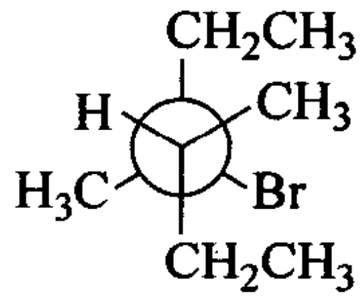
(i)



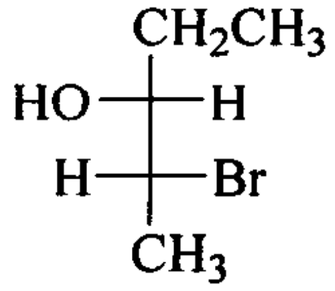


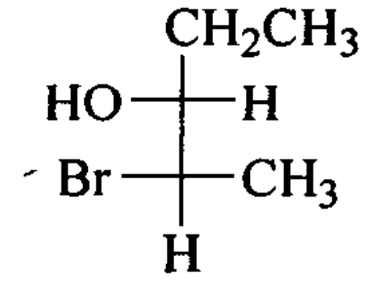
(ii)



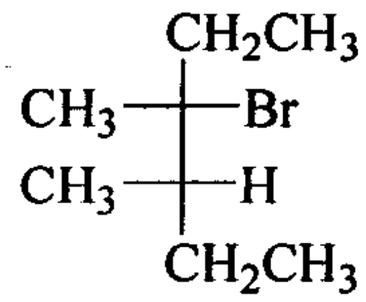


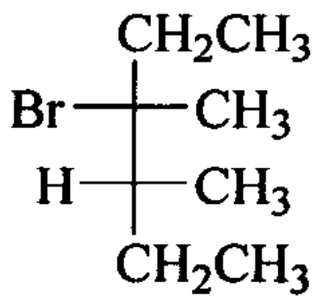
解 (i) 两化合物为同一物质，其 Fischer 投影式分别如下





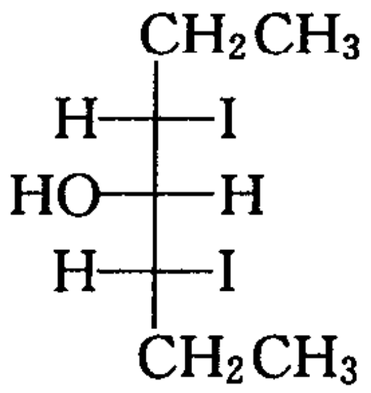
(ii) 两化合物为一对对映体，Fischer 投影式分别如下

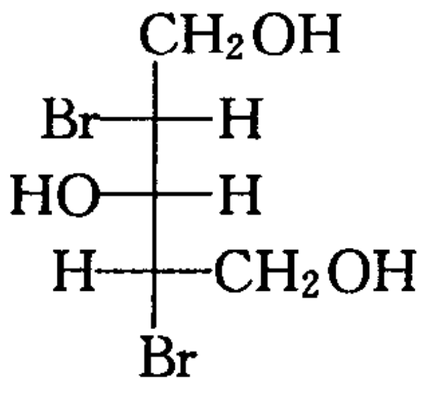


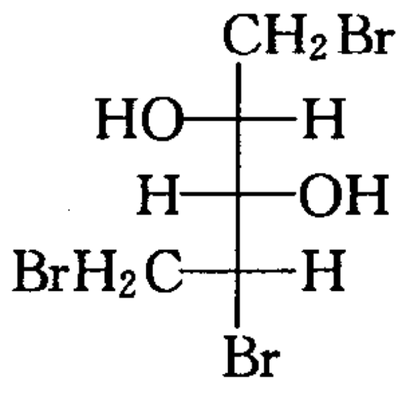


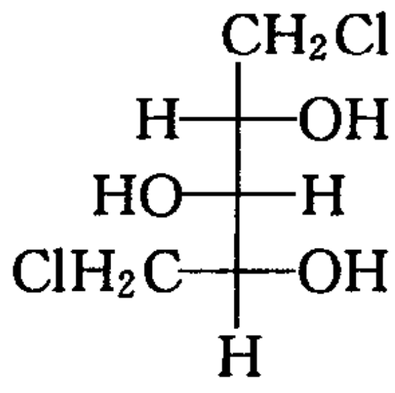
差向异构体略。

习题 3—21 判断下列化合物是否有光活性？请标明不对称碳原子的构型。

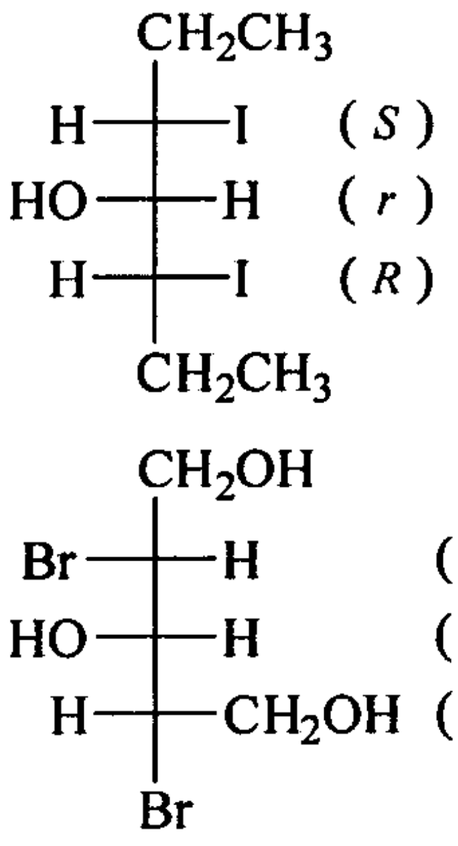




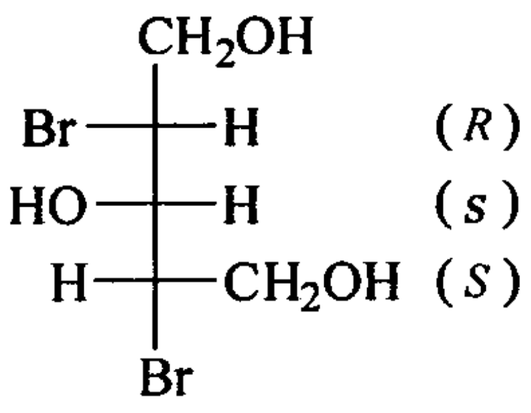




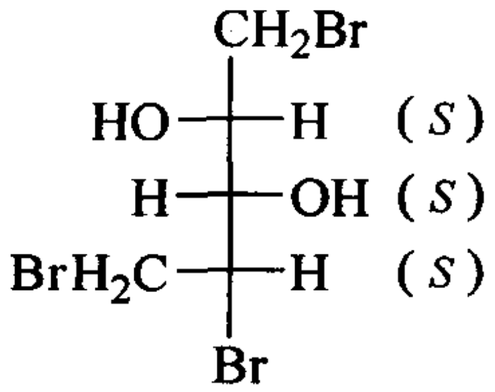
解



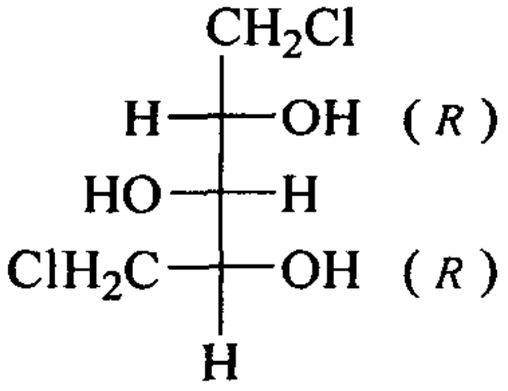
无光活性



无光活性

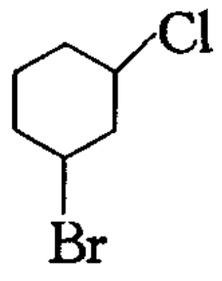


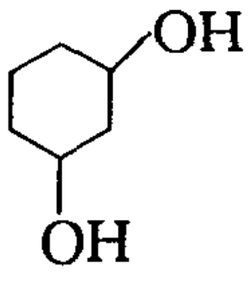
有光活性

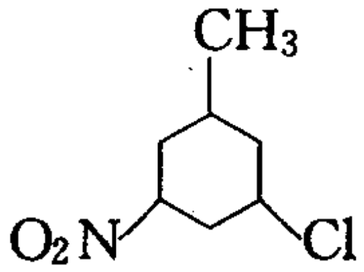


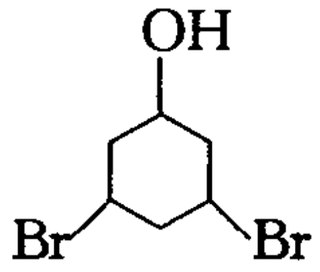
有光活性

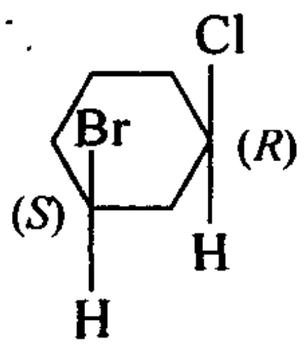
习题 3—22　写出下列化合物的立体异构体，标明不对称碳原子的构型，并用中英文命名。

(i) 

(ii) 

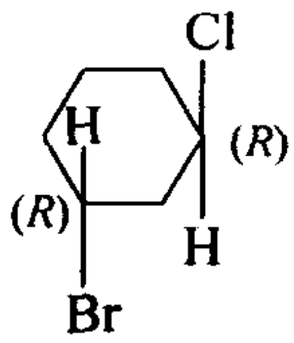
(iii) 

(iv) 

解　(i) 

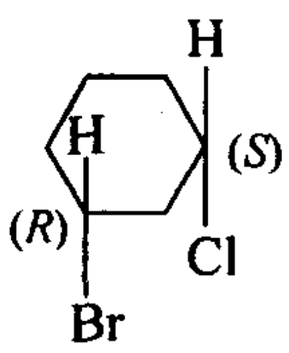
(1*R*,3*S*)-1-氯-3-溴环己烷

(1*S*,3*R*)-1-bromo-3-chlorocyclohexane



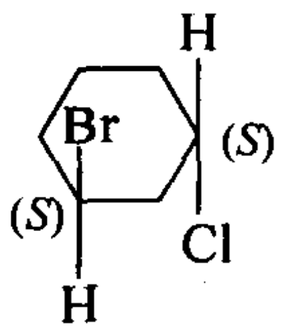
(1*R*,3*R*)-1-氯-3-溴环己烷

(1*R*,3*R*)-1-bromo-3-chlorocyclohexane



(1*S*,3*R*)-1-氯-3-溴环己烷

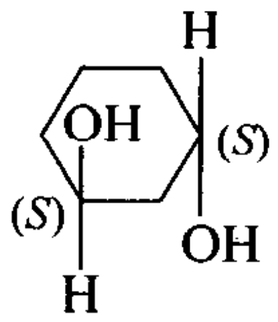
(1*R*,3*S*)-1-bromo-3-chlorocyclohexane



(1*S*,3*S*)-1-氯-3-溴环己烷

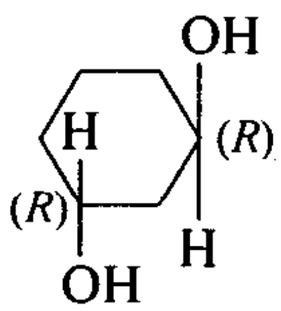
(1*S*,3*S*)-1-bromo-3-chlorocyclohexane

(ii)



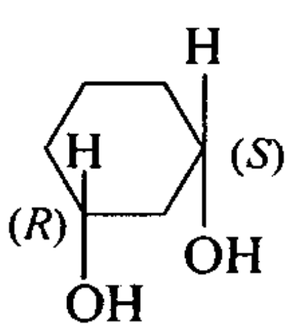
(1*S*,3*S*)-1,3-环己二醇

(1*S*,3*S*)-1,3-cyclohexanediol



(1*R*,3*R*)-1,3-环己二醇

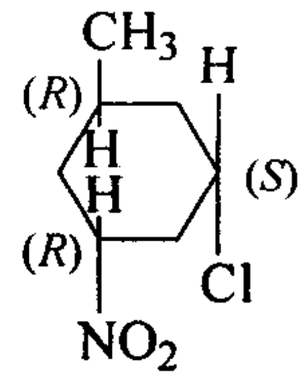
(1*R*,3*R*)-1,3-cyclohexanediol



(1*R*,3*S*)-1,3-环己二醇

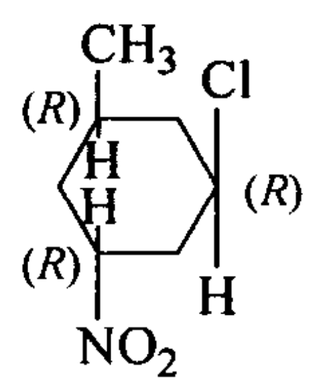
(1*R*,3*S*)-1,3-cyclohexanediol

(iii)



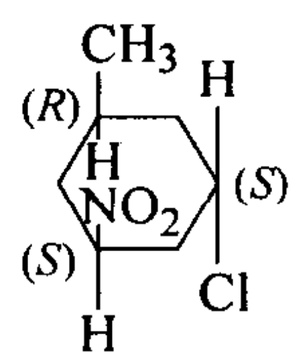
(1*R*,3*R*,5*S*)-1-甲基-3-硝基-5-氯环己烷

(1*S*,3*R*,5*R*)-1-chloro-3-methyl-5-nitrocyclohexane



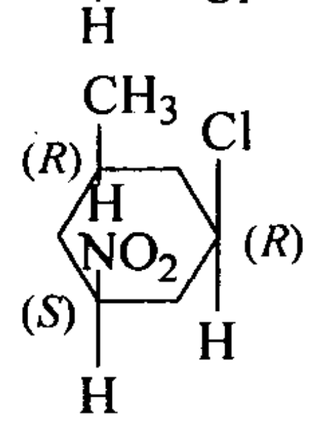
(1*R*,3*R*,5*R*)-1-甲基-3-硝基-5-氯环己烷

(1*R*,3*R*,5*R*)-1-chloro-3-methyl-5-nitrocyclohexane



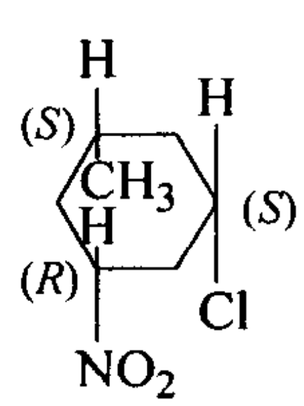
(1*R*,3*S*,5*S*)-1-甲基-3-硝基-5-氯环己烷

(1*S*,3*R*,5*S*)-1-chloro-3-methyl-5-nitrocyclohexane



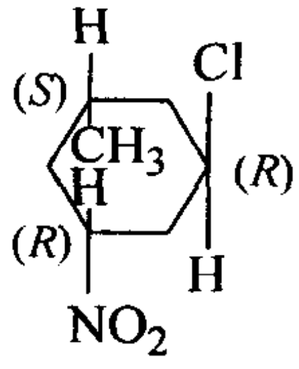
(1*R*,3*S*,5*R*)-1-甲基-3-硝基-5-氯环己烷

(1*R*,3*R*,5*S*)-1-chloro-3-methyl-5-nitrocyclohexane



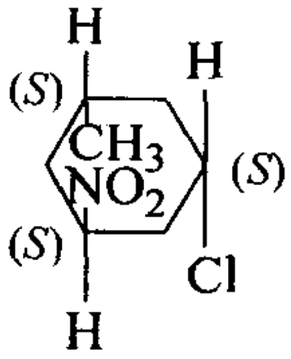
(1*S*,3*R*,5*S*)-1-甲基-3-硝基-5-氯环己烷

(1*S*,3*S*,5*R*)-1-chloro-3-methyl-5-nitrocyclohexane



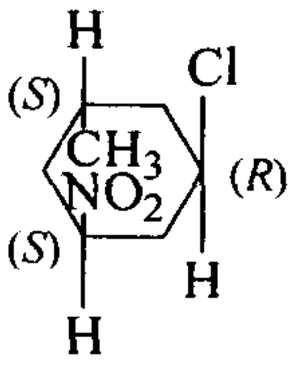
(1*S*,3*R*,5*R*)-1-甲基-3-硝基-5-氯环已烷

(1*R*,3*S*,5*R*)-1-chloro-3-methyl-5-nitrocyclohexane



(1*S*,3*S*,5*S*)-1-甲基-3-硝基-5-氯环已烷

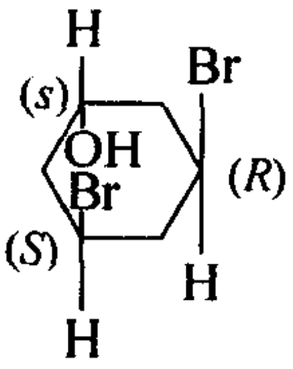
(1*S*,3*S*,5*S*)-1-chloro-3-methyl-5-nitrocyclohexane



(1*S*,3*S*,5*R*)-1-甲基-3-硝基-5-氯环已烷

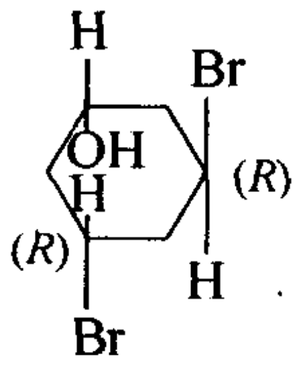
(1*R*,3*S*,5*S*)-1-chloro-3-methyl-5-nitrocyclohexane

(iv)



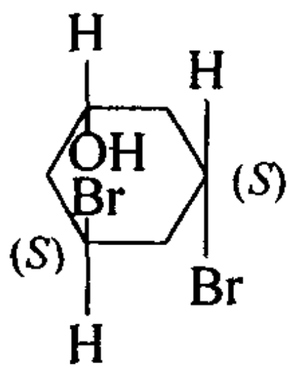
(1*s*,3*S*,5*R*)-3,5-二溴环已醇

(1*s*,3*S*,5*R*)-3,5-dibromocyclohexanol



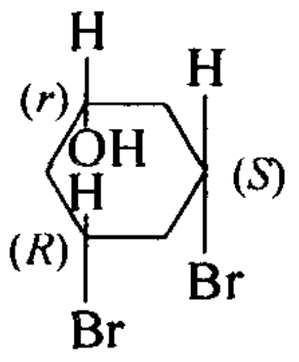
(3*R*,5*R*)-3,5-二溴环已醇

(3*R*,5*R*)-3,5-dibromocyclohexanol



(3*S*,5*S*)-3,5-二溴环已醇

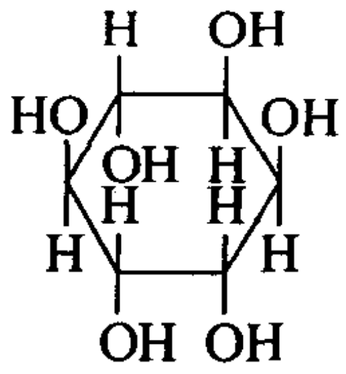
(3*S*,5*S*)-3,5-dibromocyclohexanol

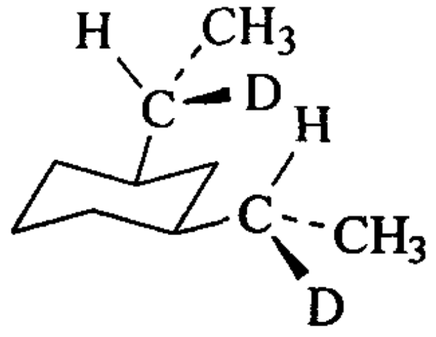


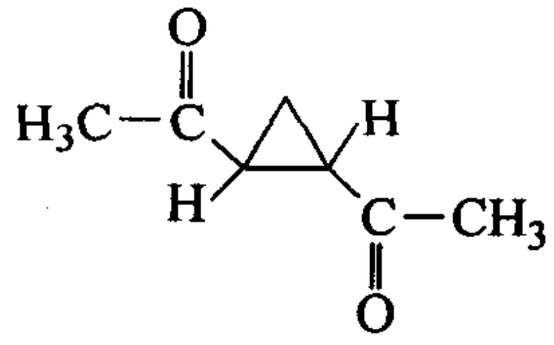
(1*r*,3*R*,5*S*)-3,5-二溴环已醇

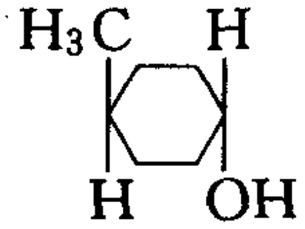
(1*r*,3*R*,5*S*)-3,5-dibromocyclohexanol

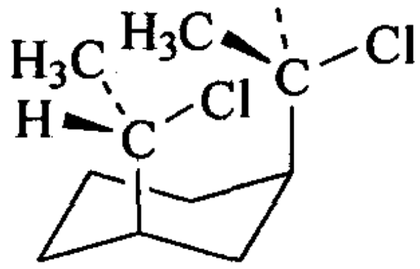
习题 3—23 指出下列化合物有否光活性?

(i) 

(ii) 

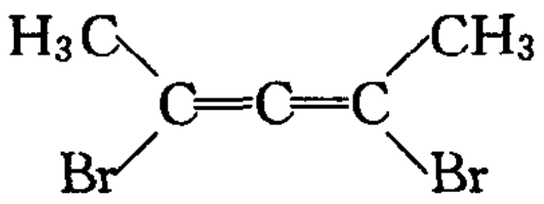
(iii) 

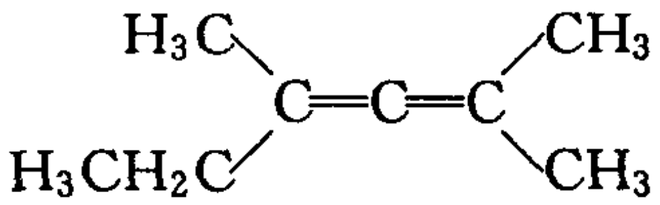
(iv) 

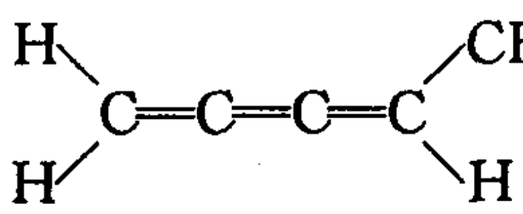
(v) 

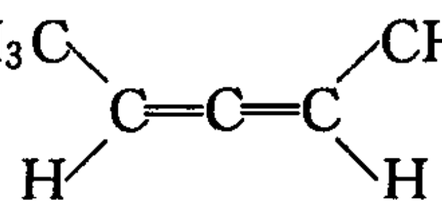
解 (i)，(ii)，(iii) 有光活性；(iv)，(v) 无光活性。

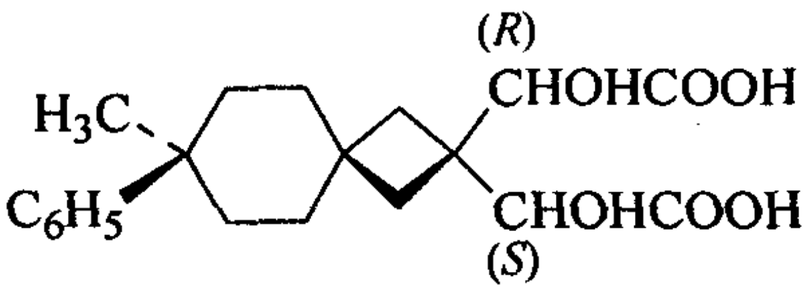
习题 3—24 指出下列化合物有无光活性：

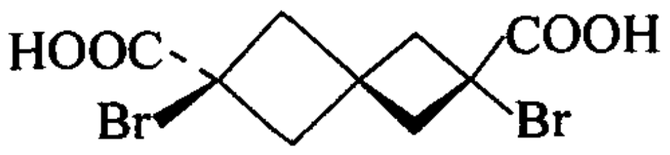
(i) 

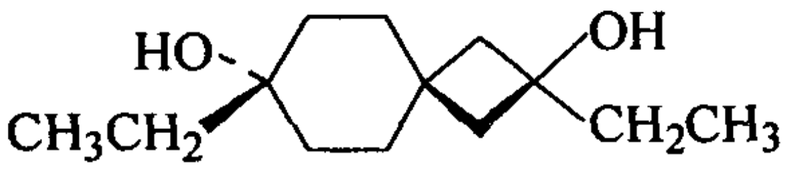
(ii) 

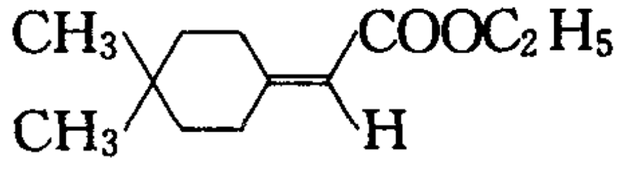
(iii) 

(iv) 

(v) 

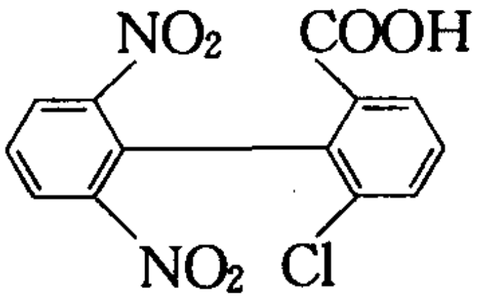
(vi) 

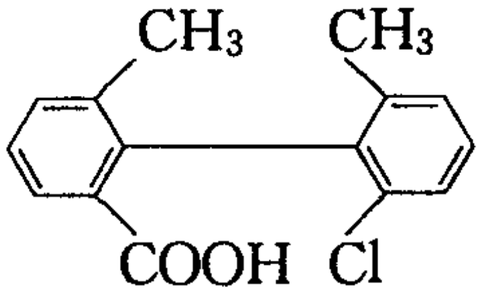
(vii) 

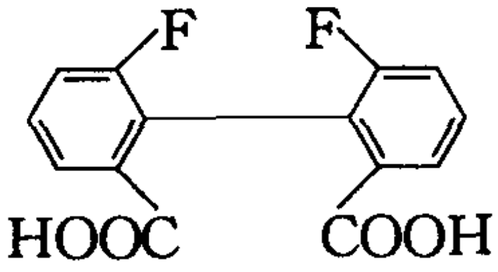
(viii) 

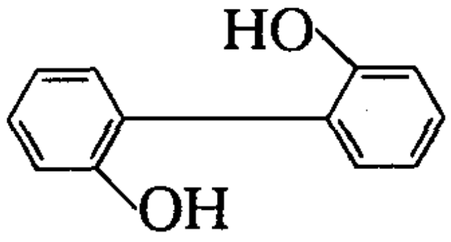
解 (i),(iv),(vi),(vii)有光活性；(ii),(iii),(v),(viii)无光活性。

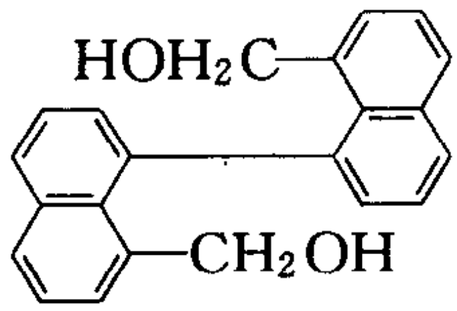
习题 3—25 下列化合物是否有光活性?

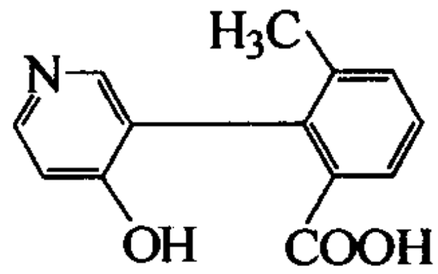
(i) 

(ii) 

(iii) 

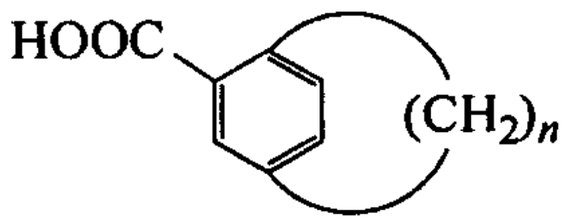
(iv) 

(v) 

(vi) 

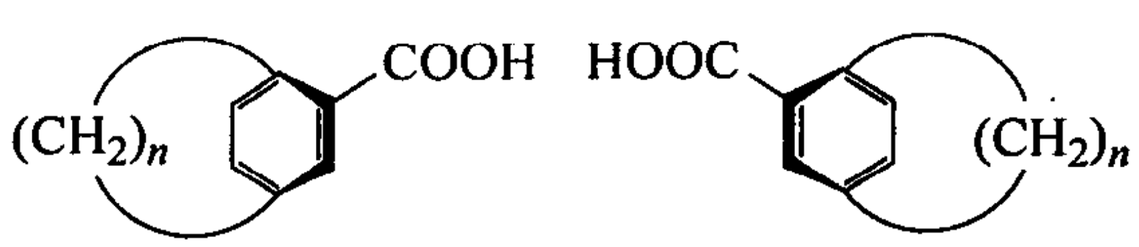
解 (ii),(iii),(v),(vi)有光活性;(i),(iv)无光活性。

习题 3—26 具有下列结构的分子,当 $n=8$ 时,可析解到一对稳定的光活性异构体。当 $n=9$ 时,在室温下可析解到一对光活性体,纯旋光化合物在 95.5℃放置 7 h 24 min,体系的旋光度变为 0。当 $n=10$ 时,在室温下未析解到光活异构体。

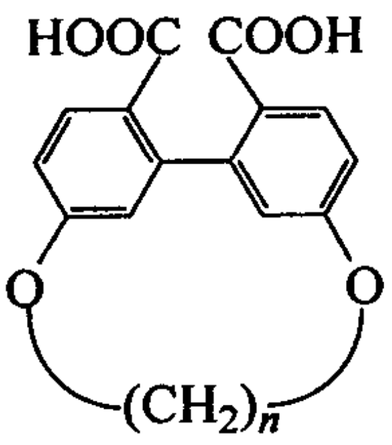


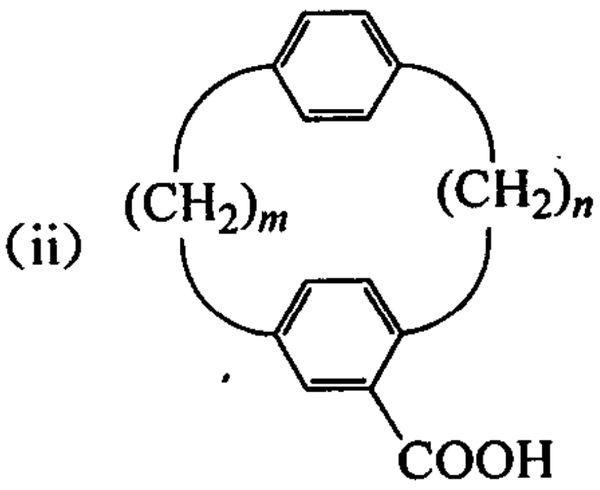
解释上述实验事实并画出 $n\leqslant 8$ 时,分子的一对对映体。

解 当 $n\leqslant 8$ 时,环内腔较小,带有羧基的苯环不能自由旋转,故有两种构型不同的对映体;而随着 n 的增大,环内腔增大,苯环可自由旋转,故不会产生不同构型的异构体。



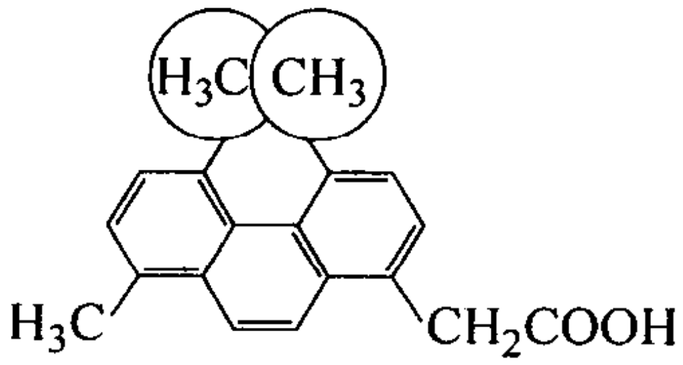
习题 3—27 随着 n,m 由小至大,化合物(i)和(ii)的旋光性会发生什么变化?为什么?

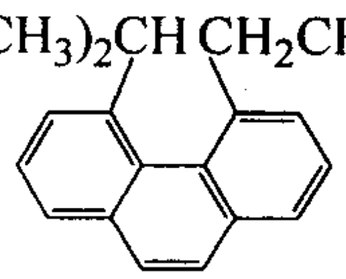
(i) 

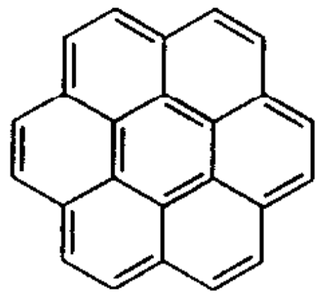
(ii) 

解 随着 n,m 由小至大,化合物(i)和(ii)的旋光性减小。这是因为随着 n,m 的增大,环内腔增大,苯环可自由旋转,故使旋光性减小。

习题 3—28 指出下列化合物有无光活性:

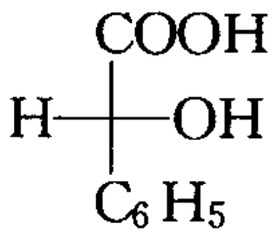
(i) 

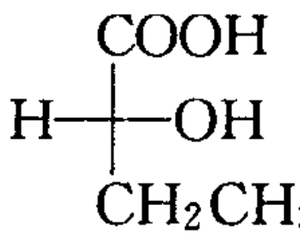
(ii) 

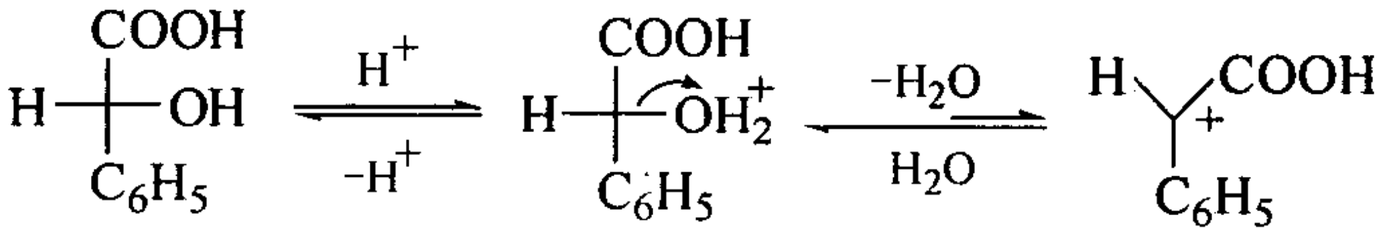
(iii) 

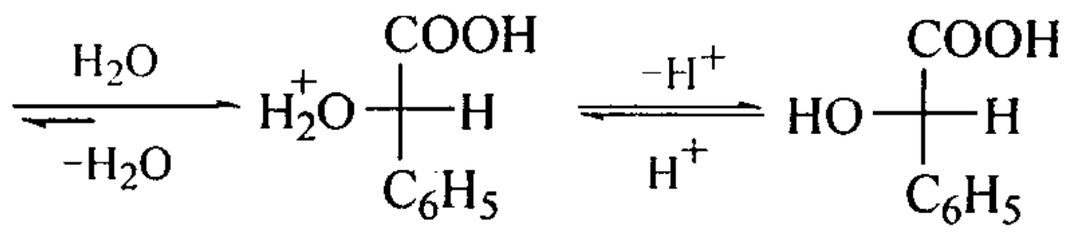
解 (i),(ii)有光活性;(iii)无光活性。

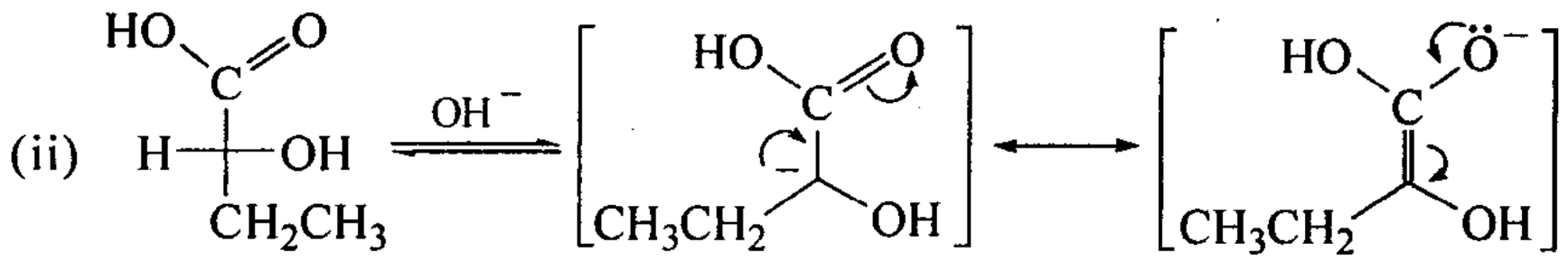
习题 3—29 写出:

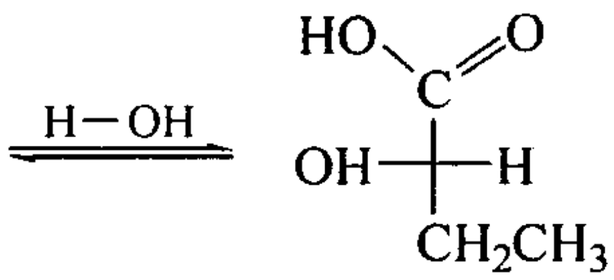
(i)  在酸催化作用下发生外消旋化的过程;

(ii)  在碱作用下发生外消旋化的过程。

解 (i) 

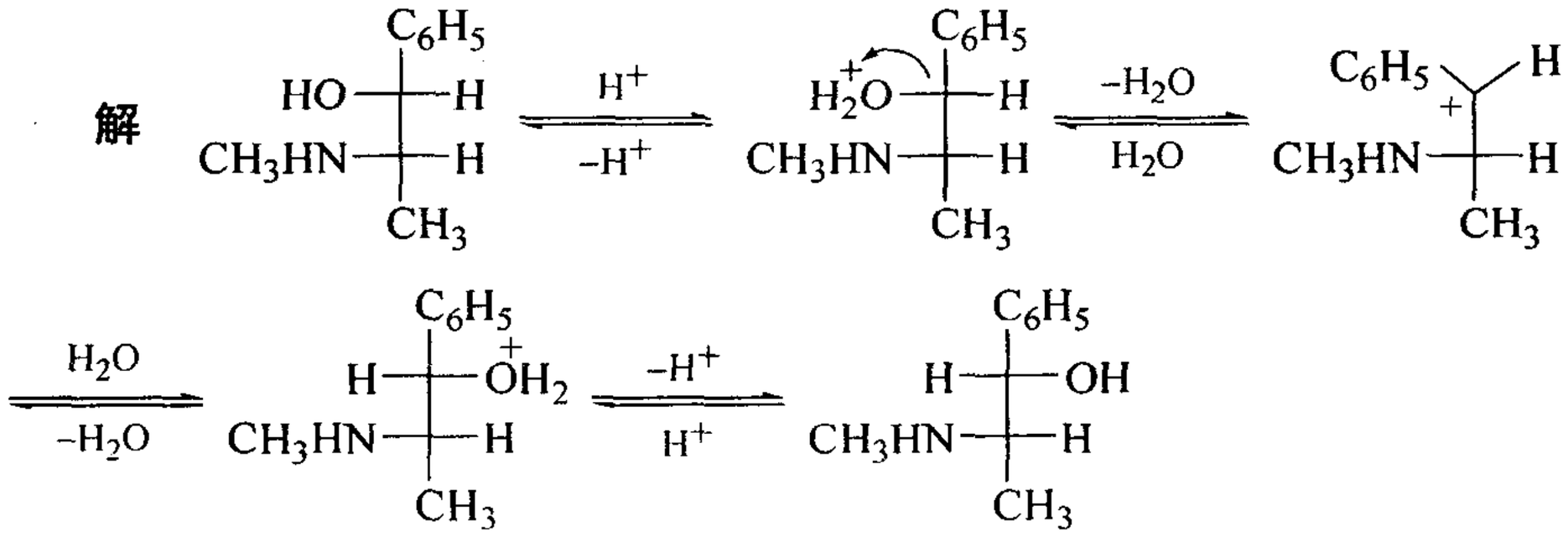


(ii) 



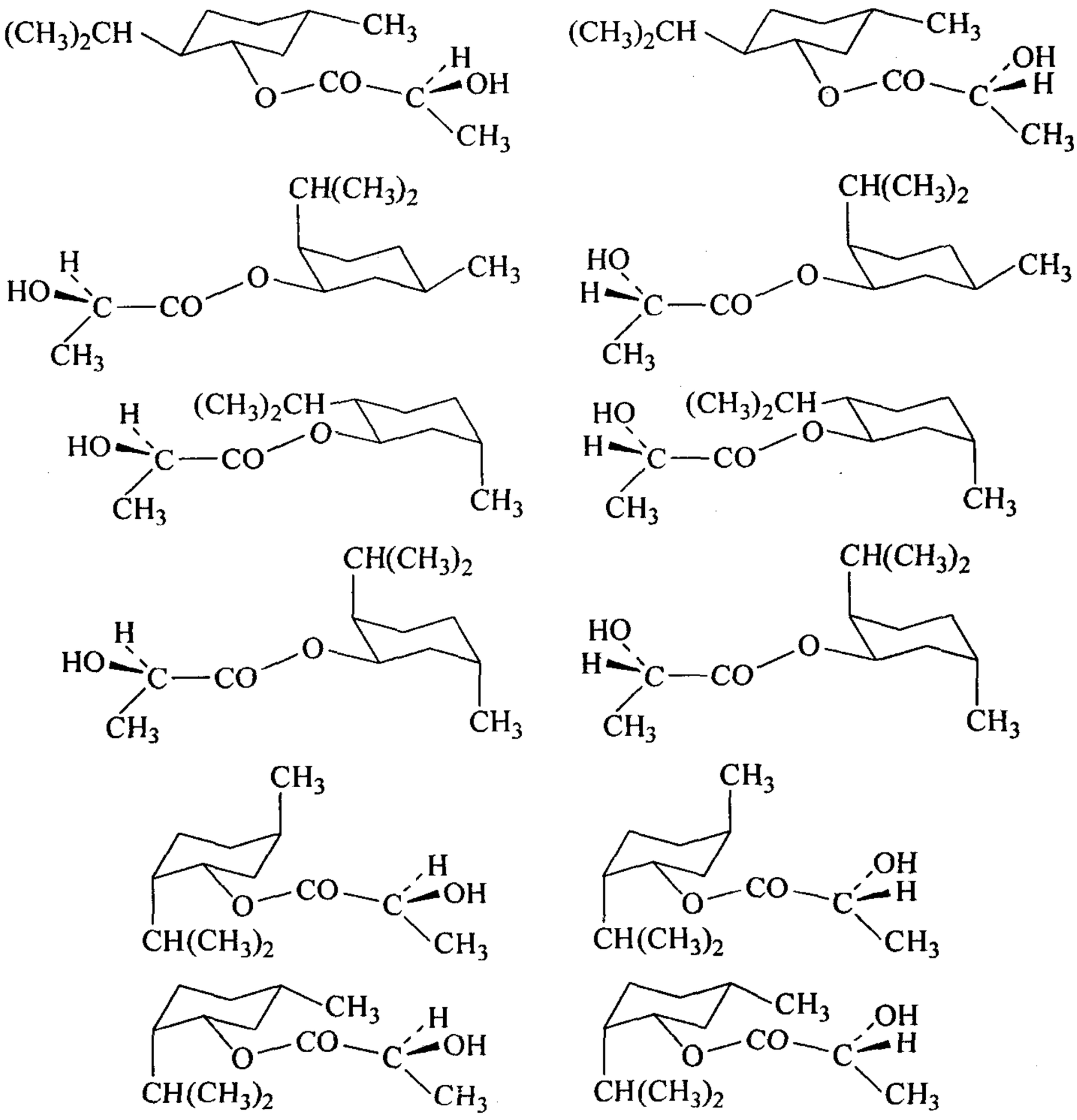
习题 3—30 在植物中提取到的 D-(—)-麻黄素有强心、舒张支气管、治气管炎哮喘和增加血压的作用,D-(—)-麻黄素在 25% HCl 溶液中加热微沸 60 h,部分转化为药效仅为其 1/5 的 L-(+)-假麻黄素,已知 D-(—)-麻黄素的学名为(1*R*,2*S*)-1-苯基-2-甲氨基-1-丙醇。请写出转化过程。

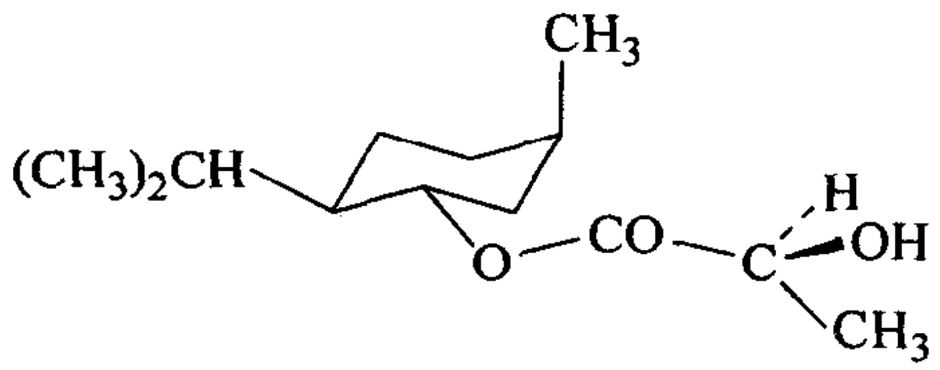
解

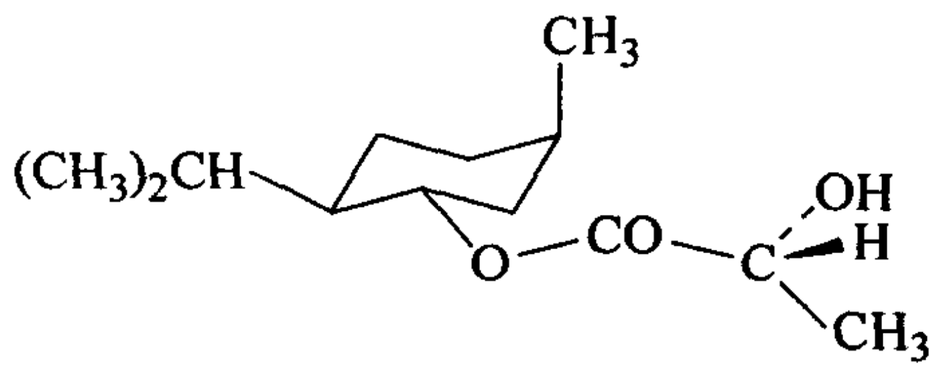


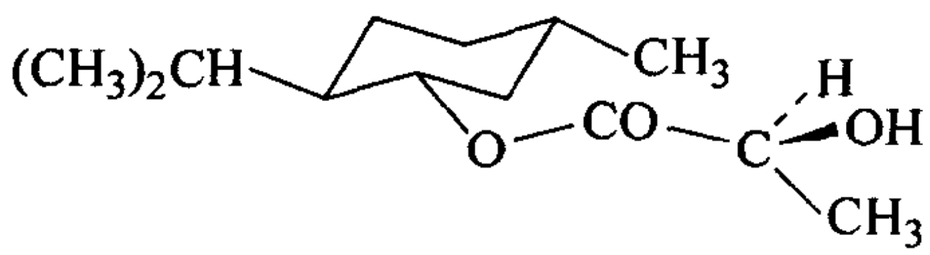
习题 3—31 写出乳酸薄荷酯所有的光活性异构体，用构象式表示之。

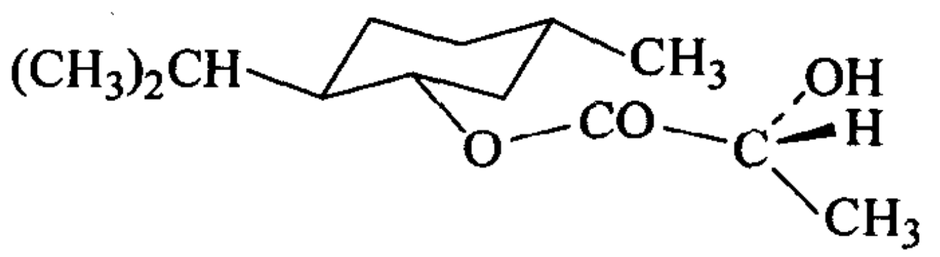
解











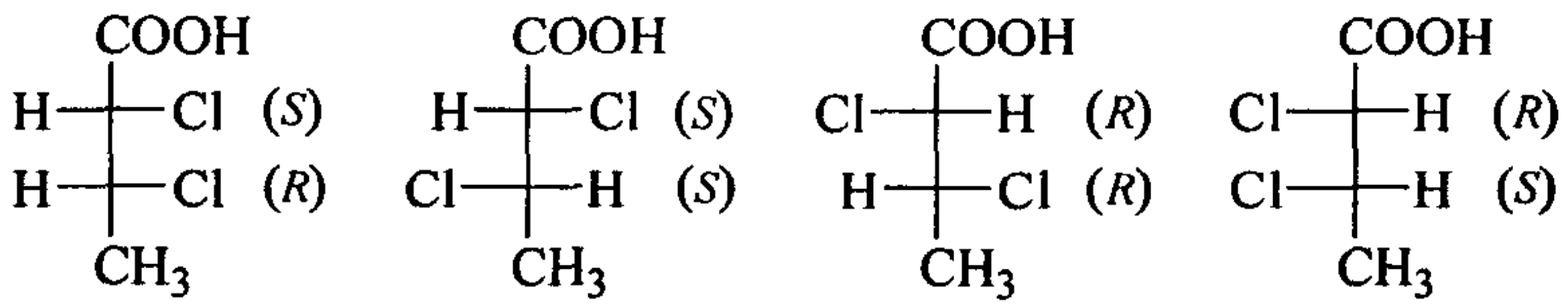
习题 3—32 用 Fischer 投影式表达下列化合物的立体异构体。标明分子中手性碳原子的构型，并指出各立体异构体彼此间的关系。

(i) 2,3-二氯丁酸　　(ii) 2,3-二羟基丁二酸

(iii) 2-羟基苯乙酸乙酯　　(iv) 3-羟基-2-戊酮

解

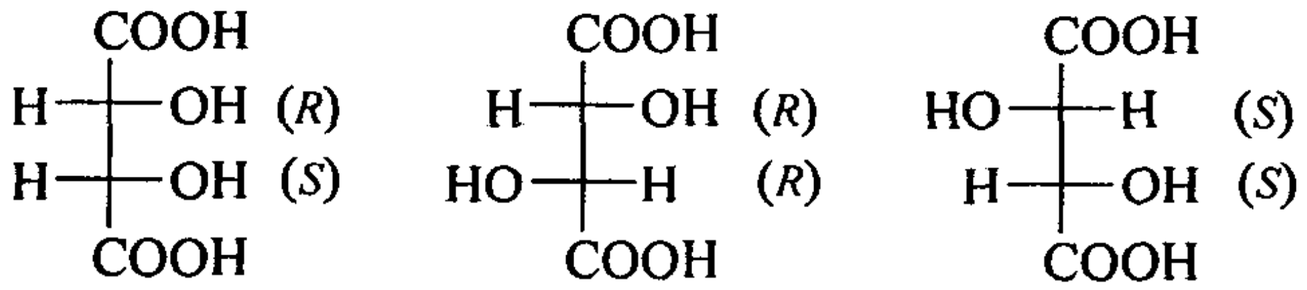
(i)



(A)　(B)　(C)　(D)

(A)与(D)、(B)与(C)互为对映体。

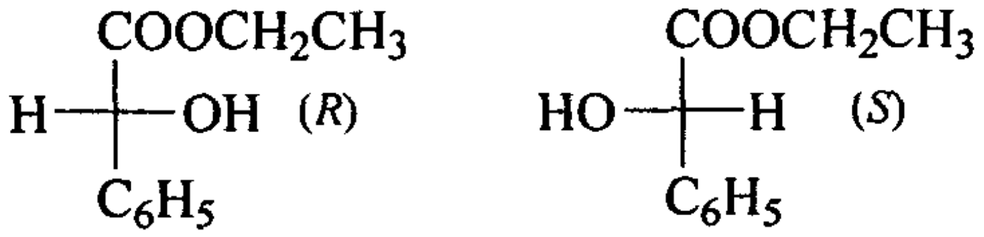
(ii)



(A)　(B)　(C)

(A)为外消旋体，(B)与(C)互为对映体。

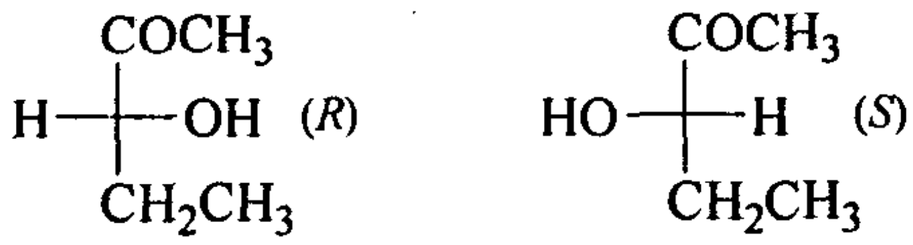
(iii)



(A)　(B)

(A)与(B)互为对映体。

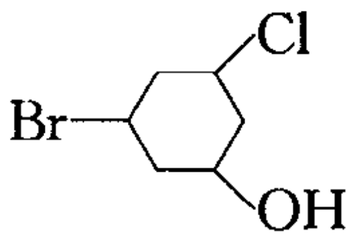
(iv)



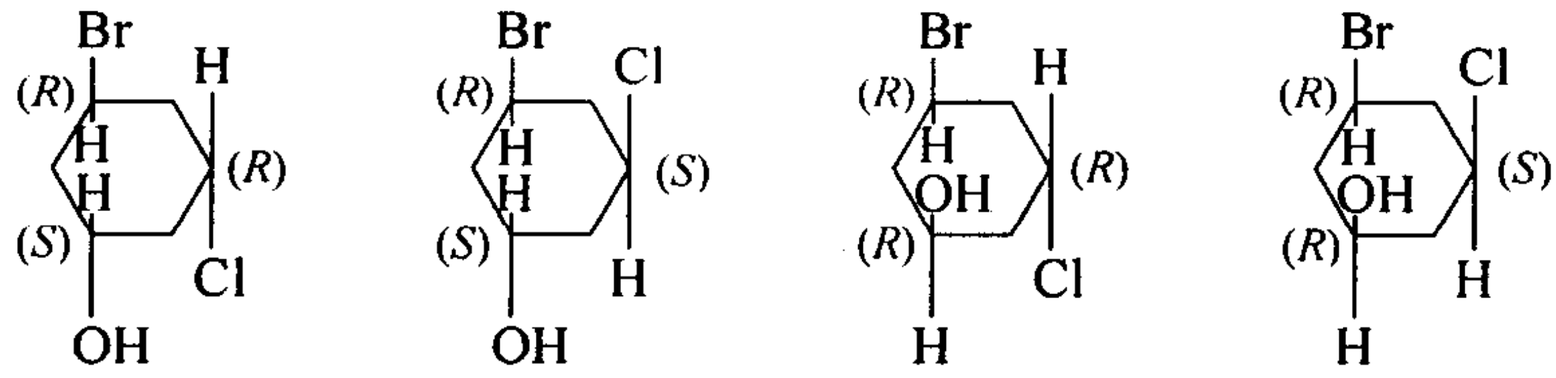
(A)　(B)

(A)与(B)互为对映体。

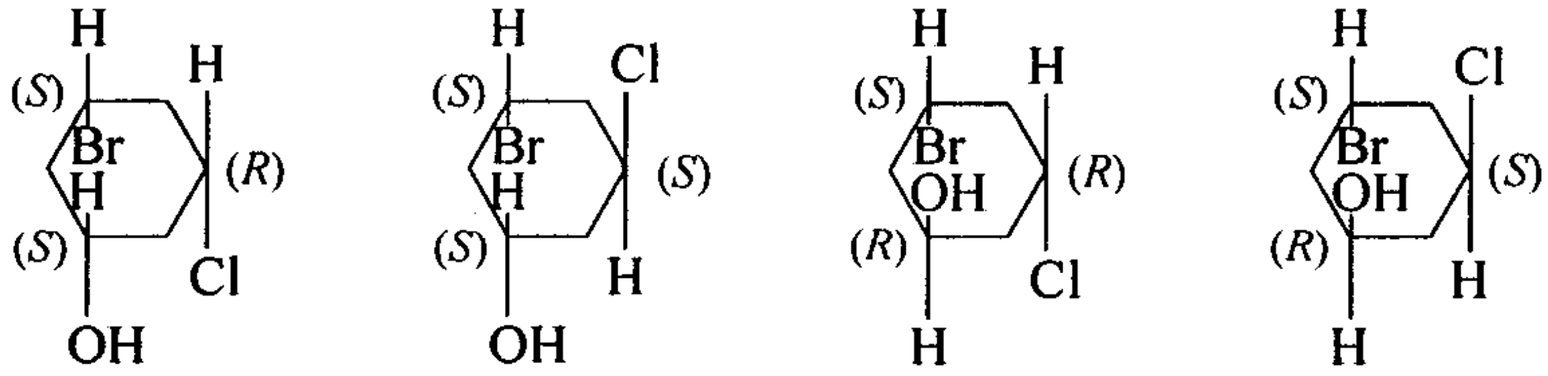
习题 3—33 写出下面化合物的所有旋光异构体，其中哪些化合物互为差向异构体?



解 共有 8 个旋光异构体：



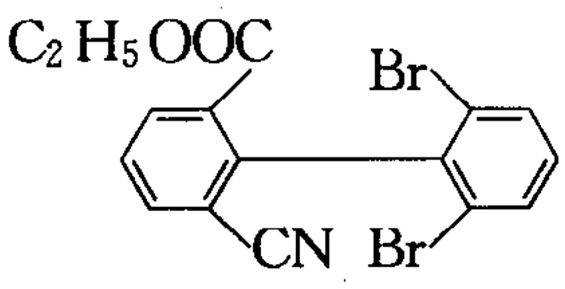
(A) (B) (C) (D)

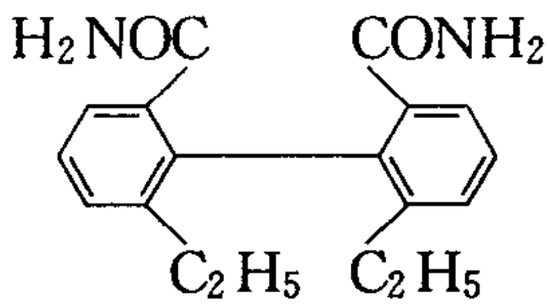


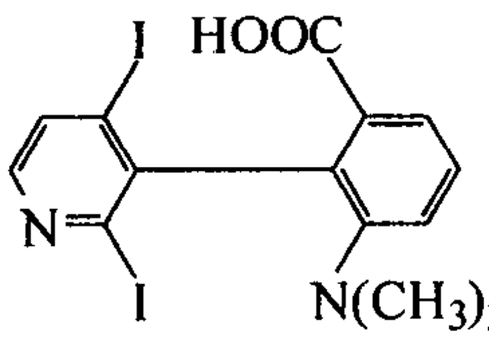
(E) (F) (G) (H)

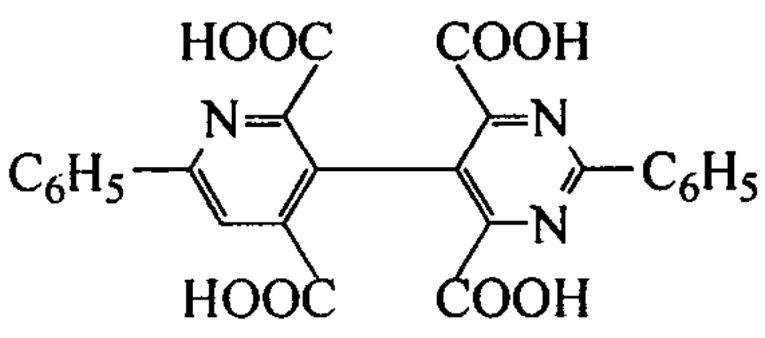
其中(A)与(B)、(A)与(C)、(A)与(E)、(B)与(D)、(B)与(F)、(C)与(D)、(C)与(G)、(D)与(H)、(E)与(F)、(E)与(H)、(F)与(H)、(G)与(H)互为差向异构体。

习题 3—34 下列联苯衍生物哪一个有可能拆分为光活性对映体?

(i) 

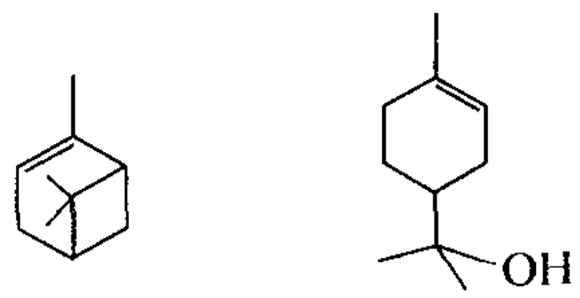
(ii) 

(iii) 

(iv) 

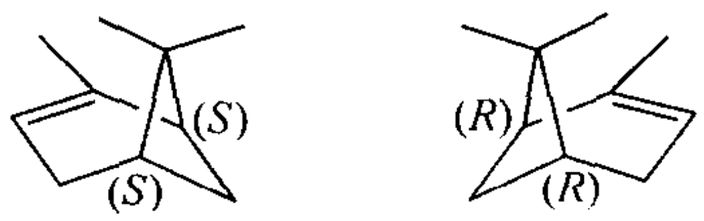
解 (ii),(iii)有可能拆分为光活性异构体。

习题 3—35 α-蒎烯和萜品醇具有下列的结构，它们的分子中各有几个不对称碳原子？有几个光活性异构体存在？写出这些光活性异构体的结构式（或构象式），并标明手性碳原子的构型。

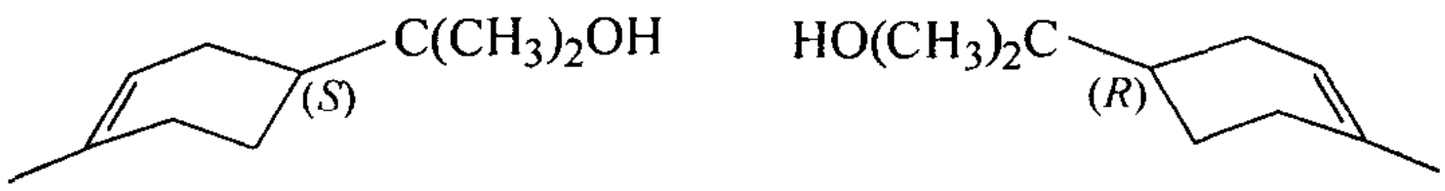


α-蒎烯　　萜品醇

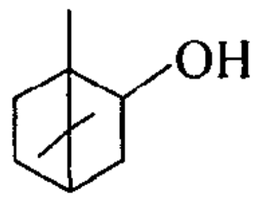
解 α-蒎烯分子中有 2 个不对称碳原子，但由于桥环的影响，只有 2 个光活性异构体。



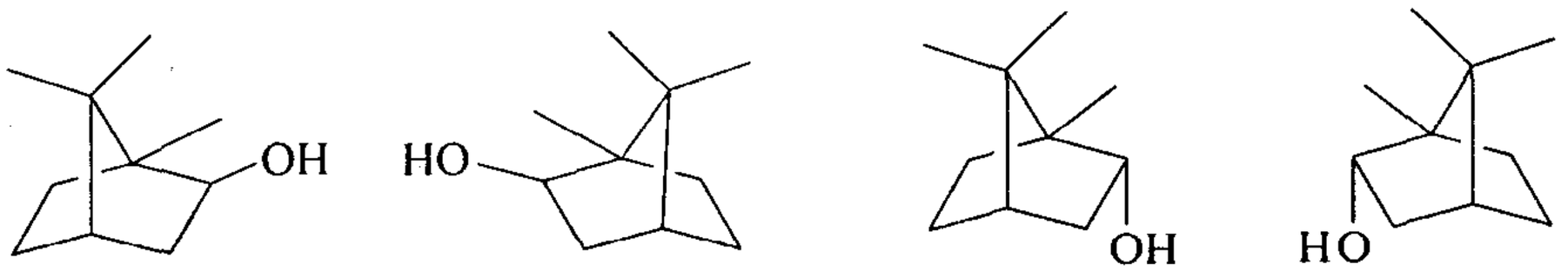
萜品醇分子中有 1 个不对称碳原子，有 2 个光活性异构体。



习题 3—36 莰醇具有下列结构，写出它所有的光活性异构体。并指出这些异构体中哪一个化合物的俗名称为冰片，哪一个为异冰片？它们各有什么用处？（自查文献）



解 莰醇的光活性异构体有 4 个：

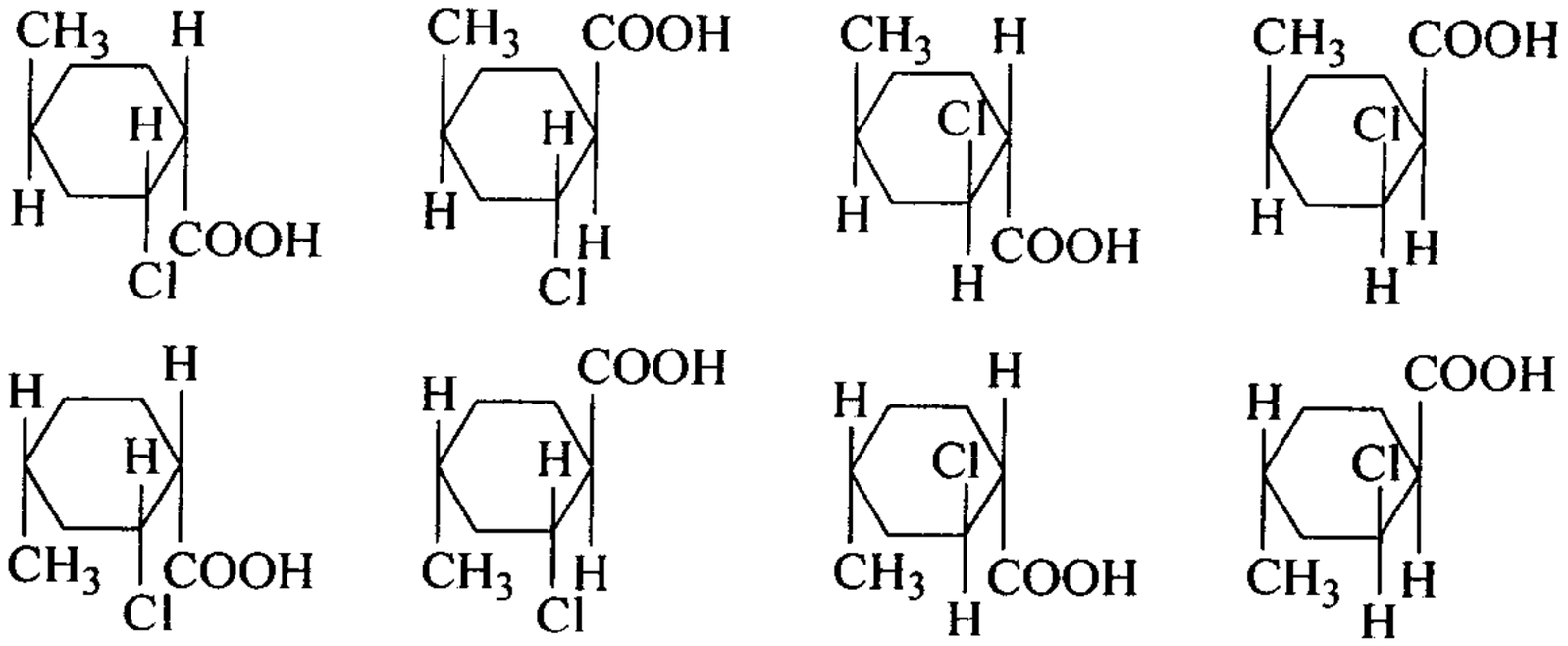


(i)　　(ii)　　(iii)　　(iv)

其中，(iii)，(iv)为冰片，它具有开窍醒神、清热止痛的功效；(i)，(ii)为异冰片。

习题 3—37 4-甲基-2-氯环己烷羧酸有多少可能的立体异构体？画出一对最稳定的构象式。

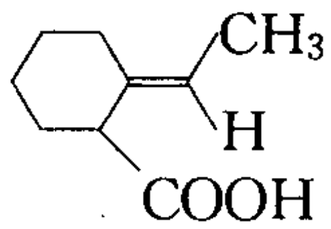
解 4-甲基-2-氯环己烷羧酸有 8 个可能的立体异构体：

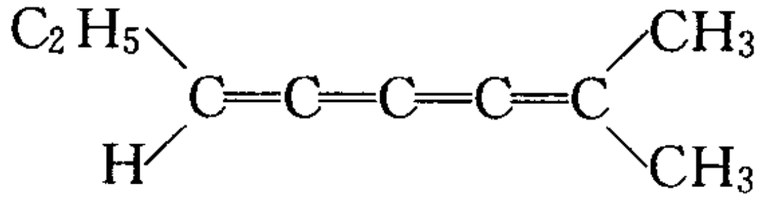


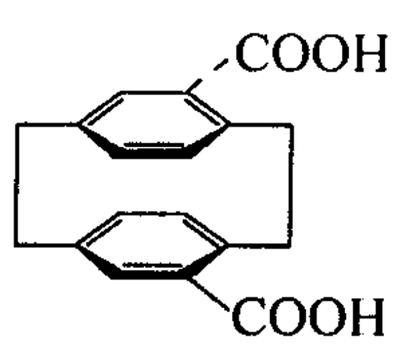
其中最稳定的一对构象式为

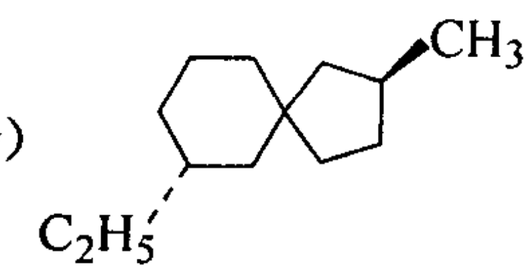


习题 3—38 下列化合物能否拆分为光活性对映体?

(i) 

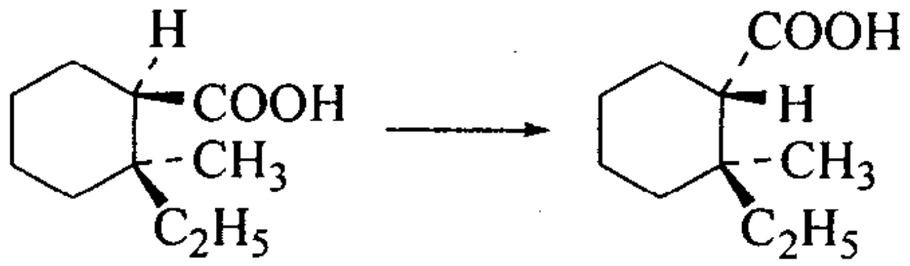
(ii) 

(iii) 

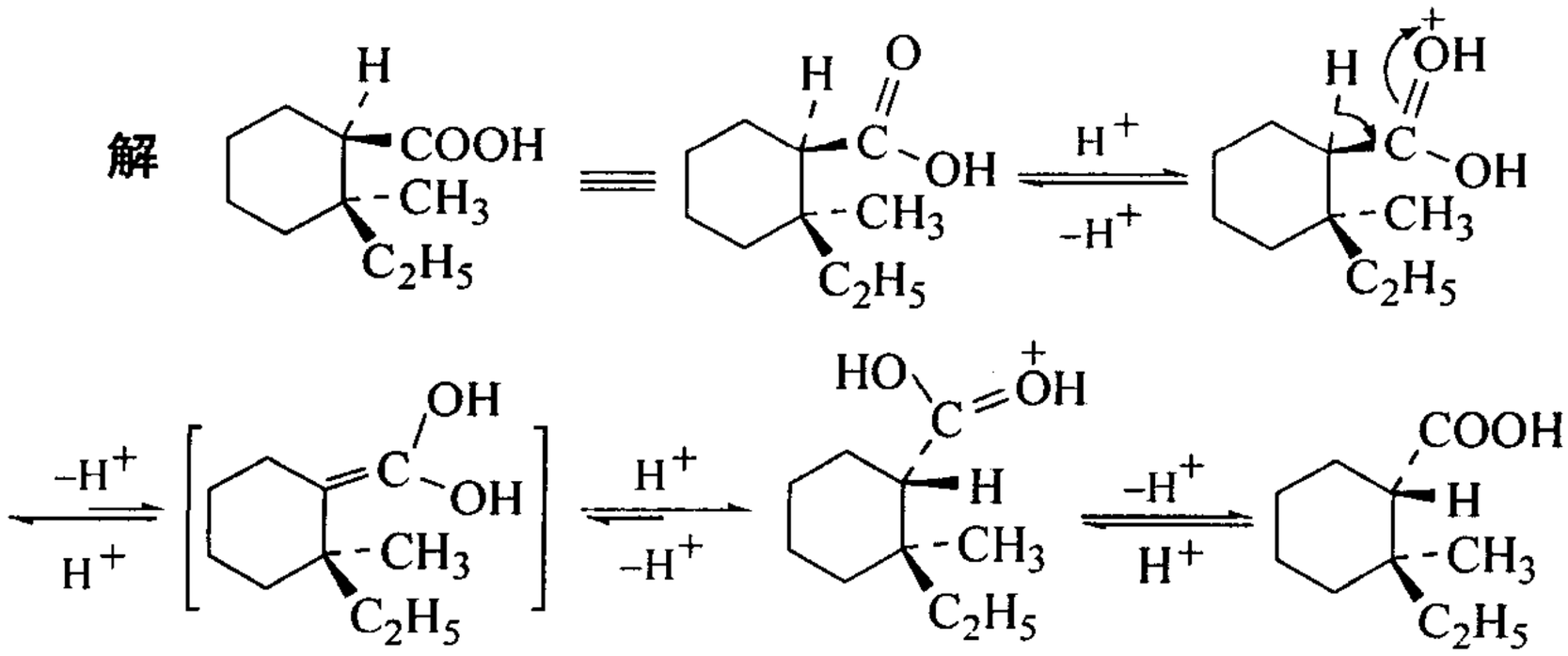
(iv) 

解 (i),(iii)和(iv)可拆分为光活性对映体;(ii)不能拆分为光活性对映体。

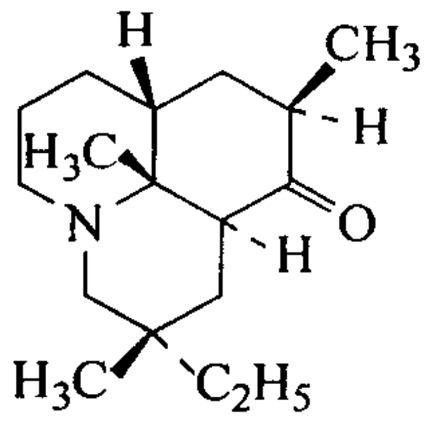
习题 3—39 写出下列转化过程。

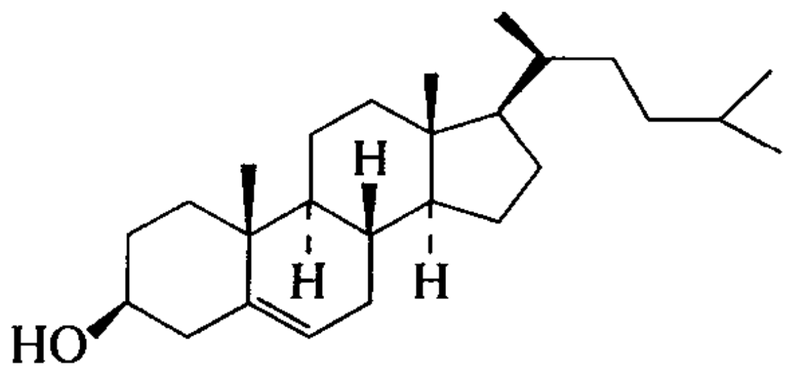


解

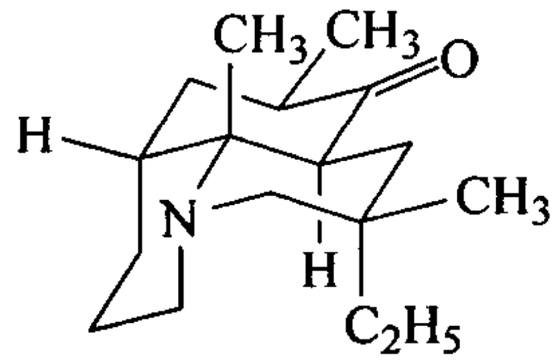


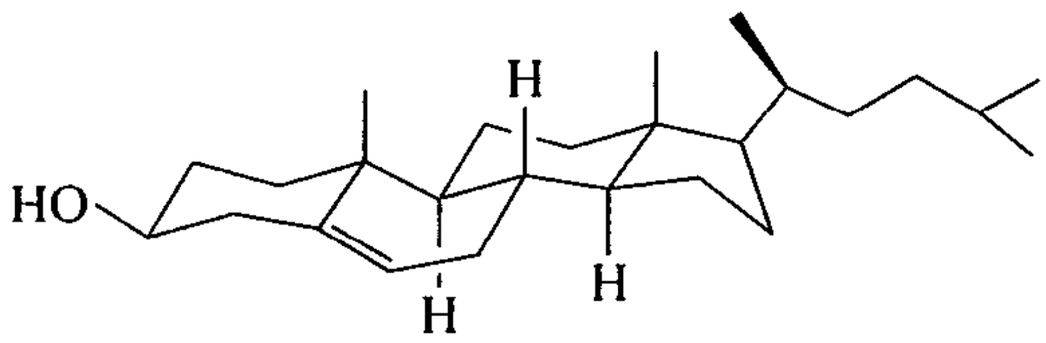
习题 3—40 写出下列两个化合物的构象式。





解 该两个化合物的构象式分别为

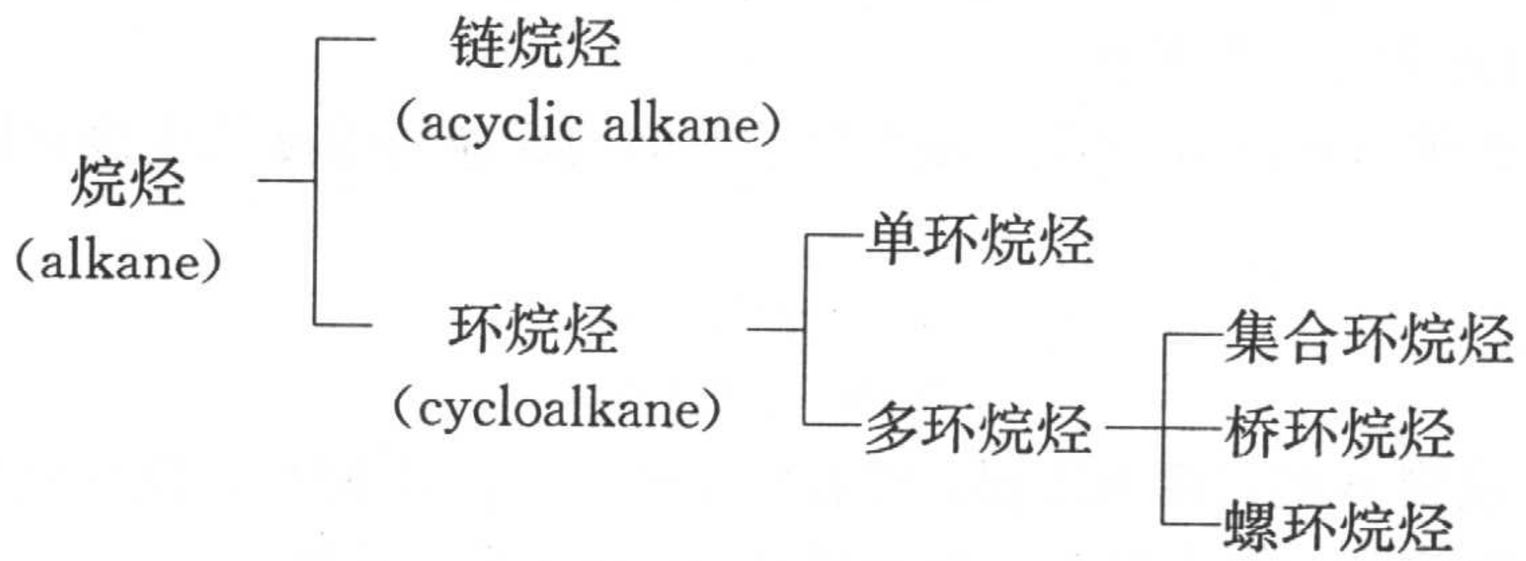




第4章　烷烃　自由基取代反应

4.1 知识速览

4.1.1　烷烃的分类



分子中没有环的烷烃称为链烷烃，其通式为 C_nH_{2n+2}，n 为碳原子数。分子中含有环状结构的烷烃叫环烷烃，又称为脂环化合物（alicyclic compound）。只含有一个环的环烷烃称为单环烷烃，单环烷烃的通式为 C_nH_{2n}，与单烯烃互为同分异构体。环烷烃按环的大小，分为① 小环：三、四元环；② 普通环：五、六、七元环；③ 中环：八至十一元环；④ 大环：十二元环以上。含有两个或多个环的环烷烃称为多环烷烃。环系各以环上一个碳原子用单键直接相连而成的多环烷烃称为集合环烷烃（cycloalkane ring assembly）。两个环共用两个或多个碳原子的多环烷烃称为桥环烷烃（bridged cycloalkane）。单环之间共用一个碳原子的多环烷烃称为螺环烷烃（sipro cycloalkane）。

4.1.2　烷烃和环烷烃的物理性质

在室温下，含有 1～4 个碳原子的烷烃为气体；含有 5～16 个碳原子的烷烃为液体；含有 17 个碳原子以上的正烷烃为固体，但直至含有 60 个碳原子的正烷烃，其熔点（melting point）都不超过 100℃。低沸点（boiling point）的烷烃为无色液体；高沸点烷烃为黏稠油状液体。

正烷烃的沸点随相对分子质量的增加而升高，固体烷烃的熔点也随相对分

子质量的增加而增高。在同分异构体中，正烷烃的沸点最高，叉链分子的沸点较低。与碳原子相同的链烷烃相比，环烷烃的熔沸点和密度均要高一些。

所有烷烃都是非极性分子，可溶于非极性溶剂中。

4.1.3 有机反应分类、热力学和动力学

1. 分 类

有机反应可分为：自由基型反应、离子型反应和协同反应。其中离子型反应又可分为亲电反应和亲核反应。

2. 热力学与化学平衡

根据热力学，平衡常数与势能变化关系为

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = -RT\ln K$$

3. 动力学与反应速率

反应速率（reaction rate）是在单位时间内反应物浓度或生成物浓度的变化，如

$$A \longrightarrow B + C$$

$$速率 = k_1[A]$$

速率与反应物 A 的浓度成正比，随着反应进行，[A] 降低，反应速率也随之降低。该反应为一级反应，k_1 为一级反应速率常数。又如

$$A + B \longrightarrow C + D$$

$$速率 = k_2[A][B]$$

反应速率与两种反应物的浓度成正比，反应物 A 和 B 的反应级数均为一级，其和为二级，故该反应是二级反应，k_2 为二级反应速率常数。再如

$$2A + B \longrightarrow C + D$$

$$速率 = k_3[A]^2[B]$$

方括弧上的指数是实验测定的，该反应方括弧上全部指数的和为三级，因此是三级反应。

4.1.4 自由基反应

1. 自由基的定义

某一键均裂时会产生带有孤电子的原子或基团，称之为自由基。如 C—H 键均裂就会产生碳自由基和氢自由基。

2. 自由基的稳定性

碳自由基的稳定性与其 C—H 键解离能大小有关，解离能越低的碳自由基越稳定，因此碳自由基的稳定性顺序为 3°C＞2°C＞1°C。

3. 自由基反应的共性

化学键均裂产生自由基。由自由基引发的反应称为自由基反应（chain reaction）。自由基反应一般都经过链引发（initiation）、链转移（propagation，或称链生成）、链终止（termination）三个阶段。链引发阶段是产生自由基的阶段。由于键的均裂需要能量，所以链引发阶段需要加热或光照。自由基反应的特点是没有明显的溶剂效应，酸或碱性催化剂对反应也没有明显的影响。

4.1.5　烷烃的化学性质

在一般情况下，烷烃具有极大的化学稳定性，与强酸、强碱及常用的氧化剂、还原剂都不发生反应。但在光、热或引发剂作用下，烷烃可发生键均裂的自由基反应。

1. 烷烃的卤化

在紫外光或热的作用下，烷烃可与卤素单质发生自由基取代反应，反应中间体为碳自由基。碳自由基越稳定表明反应所需的活化能越低，反应越易进行，故在进行氯化和溴化时，三种氢的反应性为 $3^{\circ}H > 2^{\circ}H > 1^{\circ}H$。卤素单质反应活性为 $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$，F_2 太活泼，反应难以控制；而 I_2 不活泼，反应难以进行。因此较常用的是氯化和溴化，而氯化对三种氢的选择性较小，要想得到比较纯净的产物常常选用溴化反应。

2. 烷烃的热裂

无氧存在时，烷烃在高温（800℃左右）发生碳碳键断裂，大分子化合物变为小分子化合物，这种反应称为热裂（pyrolysis）。通过热裂可以将石油加工成汽油、甲烷、乙烷、乙烯及丙烯等小分子化合物。

3. 烷烃的氧化

烷烃的氧化包括自动氧化和燃烧。烷烃的自动氧化是空气中的氧与烷烃中的活泼氢发生的缓慢氧化反应。

4. 烷烃的硝化

烷烃与硝酸或四氧化二氮进行气相（400～450℃）反应，生成硝基化合物。这种直接生成硝基化合物的反应叫做硝化（nitration）。烷烃的硝化也是自由基反应，与烷烃的卤化不同的是烷烃硝化时发生的是 C—C 键的断裂。

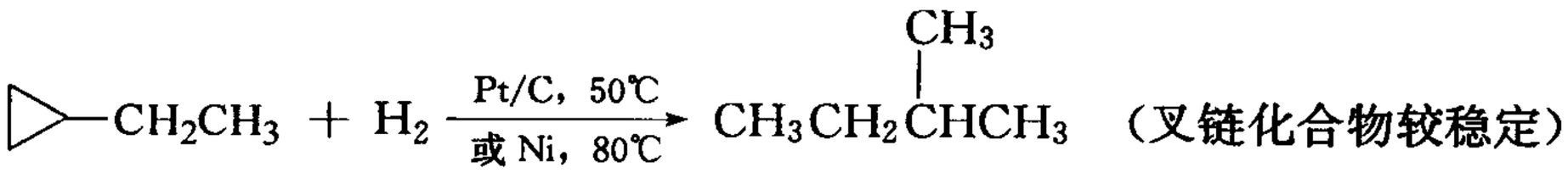
5. 烷烃的磺化及氯磺化

烷烃在高温下与硫酸反应，生成烷基磺酸，这种反应叫做磺化(sulfonation)。

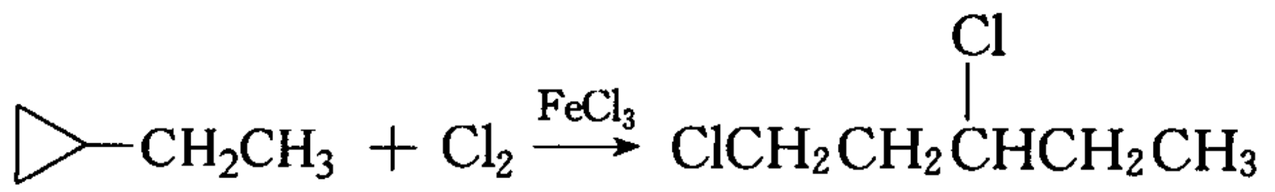
高级烷烃与硫酰氯（或二氧化硫和氯气的混合物）在光的照射下，生成烷基磺酰氯的反应叫做氯磺化（chlorosulfonation）。烷基磺酰氯经水解后变成烷基磺酸，其钠盐或钾盐是合成洗涤剂。

6. 小环烷烃的开环反应

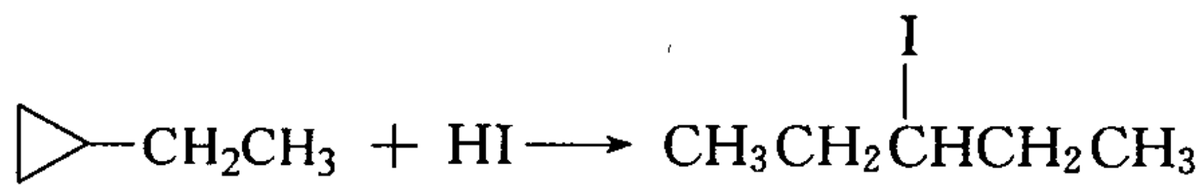
环烷烃的化学性质与链烷烃相似，但三元、四元的小环烷烃由于分子内存在环张力而较不稳定，因而较易发生开环反应。如



$$\triangle\!\!-CH_2CH_3 + H_2 \xrightarrow[\text{或 Ni，80℃}]{\text{Pt/C，50℃}} CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_3 \quad \text{（叉链化合物较稳定）}$$



$$\triangle\!\!-CH_2CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} ClCH_2CH_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$$



$$\triangle\!\!-CH_2CH_3 + HI \longrightarrow CH_3CH_2\overset{I}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_3$$

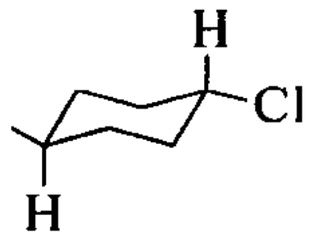
4.1.6 烷烃的来源

碳氢化合物的主要来源是天然气和石油。天然气中主要是甲烷，其次是乙烷和丙烷，还含有少量的较高级的烷烃。含烷烃种类最多的是石油，但成分太复杂，不易分离出纯的烷烃。在使用时，一般是将石油分离成沸点高低的不同馏分，如汽油、柴油等。

汽油在内燃机中燃烧而发生爆燃或爆震，这会降低发动机的功率并会损伤发动机。燃料引起爆震的倾向，用辛烷值（octane value）表示，在汽油燃烧范围内，将 2,2,4-三甲基戊烷的辛烷值定为 100。辛烷值越高，防止发生爆震的能力越强。6 个碳以上的直链烷烃辛烷值很低，带支链的、不饱和的脂环，特别是芳环最为理想。大部分现代化的设备要求辛烷值在 90～100 之间。可将石脑油等经过加工，将辛烷值提高到 95 左右，再掺入汽油中使用。加工方法之一是催化重整（catalytic reforming），主要将石脑油中 C_6 以上成分芳构化（aromatization）。此法除使石脑油提高辛烷值外，在化工中主要用来生产芳香烃。加工方法之二为催化裂化，此法除能提高辛烷值外，在化工中主要用于生产丙烯、丁烯。

4.2 典型题解

例 1 画出反-4-叔丁基氯代环己烷的椅式构象，并指出氯位于何种键上。

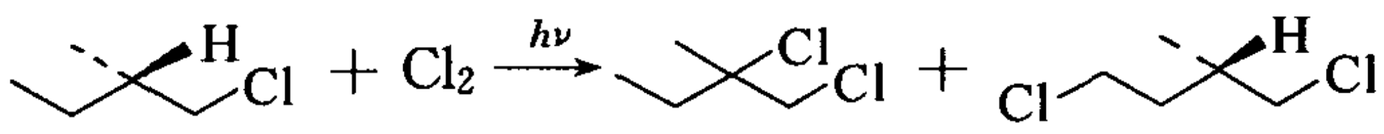
解 

，氯原子位于 *e* 键

解题思路　体积大的取代基位于 *e* 键的构象最稳定。

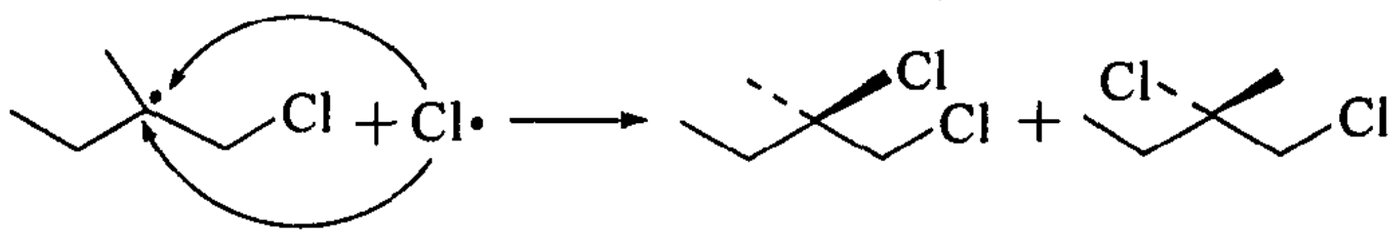
例 2　画出(*S*)-2-甲基-1-氯丁烷的结构式，其在光激发下与氯气反应生成的产物中含有 2-甲基-1,2-二氯丁烷和 2-甲基-1,4-二氯丁烷，写出反应方程式，说明这两个产物有无光学活性，为什么？

解　(*S*)-2-甲基-1-氯丁烷的结构式为  ，反应方程式为



前者 2-甲基-1,2-二氯丁烷为外消旋体，无光学活性；而后者 2-甲基-1,4-二氯丁烷有光学活性。

解题思路　自由基为平面结构，氯原子可以从自由基平面的上、下两个方位进攻自由基：



4.3 习题精解

习题 4—1　查阅下列化合物的沸点，将它们按大小排列成序，并对此作出解释。

(i)　CH_3CH_3，CH_3CH_2Br，CH_3CH_2I

(ii)　$CH_3(CH_2)_4CH_3$，$CH_3CH(CH_2)_2CH_3$，$CH_3CH_2C(CH_3)_2$， 

解　(i) CH_3CH_2I (72.3℃)＞CH_3CH_2Br (38.4℃)＞CH_3CH_3(−86.6℃)

对于正烷烃及其卤代物，相对分子质量越高，沸点越高。

(ii)  (81℃)＞ $CH_3(CH_2)_4CH_3$ (68.7℃)

＞ $CH_3CH(CH_2)_2CH_3$ (60℃)＞ $CH_3CH_2C(CH_3)_2$ (49.7℃)

对于分子式相同的烷烃，正烷烃的沸点最高，叉链分子的沸点较低。与碳原子相同的链烷烃相比，环烷烃的沸点高于链烷烃。

习题 4—2 化合物 A 转为化合物 B 时的焓变为 $-7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$（25℃），如 $\Delta S^{\ominus}$ 可忽略不计，请计算平衡常数 K，并指出 A 与 B 的百分含量。

解 根据热力学，平衡常数与势能变化关系为

$$\Delta G^{\ominus}=\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus}=-RT\ln K$$

$$\ln K=\frac{\Delta H^{\ominus}-T\Delta S^{\ominus}}{-RT}=\frac{-7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{-8.31\times10^{-3}\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}}$$

$$=2.82$$

$$K=16.78$$

设 A 的百分含量为 a，B 的百分含量为 b，则

$$\frac{b}{a}=\frac{b}{1-b}=16.78$$

$$a=0.056=5.6\%,\quad b=0.943=94.4\%$$

习题 4—3 下列反应在某温度的反应速率常数 $k=4.8\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$，请根据已给的浓度计算反应速率。

$$CH_3Cl+OH^-\longrightarrow CH_3OH+Cl^-$$

(i) $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3Cl 和 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OH^-

(ii) $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3Cl 和 $0.001\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OH^-

(iii) $0.001\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3Cl 和 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OH^-

解 (i) 速率$=k[CH_3Cl][OH^-]$

$$=4.8\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}\times0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$=0.048\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

(ii) 速率$=k[CH_3Cl][OH^-]$

$$=4.8\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}\times0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times0.001\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$=4.8\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

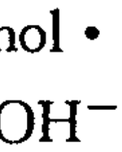
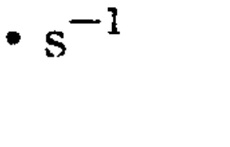
(iii) 速率$=k[CH_3Cl][OH^-]$

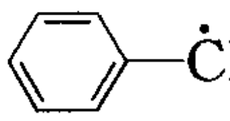
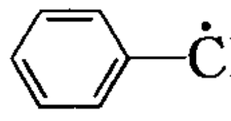
$$=4.8\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}\times0.001\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

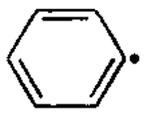
$$=4.8\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

习题 4—4 将下列自由基按稳定性顺序由大到小排列。

$CH_3CH_2CH_2\cdot$，$CH_3\dot{C}HCH_3$，$CH_3CH_2\dot{C}(CH_3)_2$，$\cdot CH_3$

$CH_3CH{=}CH\dot{C}H_2$，  ，  ，

解　  $>$ $CH_3CH{=}CH\dot{C}H_2$ $>$  $>$

$CH_3CH_2\dot{C}(CH_3)_2>CH_3\dot{C}HCH_3>CH_3CH_2CH_2\cdot>\cdot CH_3>$ 

习题 4—5　溶剂的极性、酸或碱性催化剂对自由基反应有无影响？为什么？

解　无影响。自由基反应的特点是没有明显的溶剂效应，溶剂的极性、酸或碱性催化剂对反应没有明显的影响。这是因为溶剂的极性、酸或碱性催化剂对自由基没有影响，既不会使自由基消失，对自由基的活性也没有明显的影响。

习题 4—6　写出新戊烷在光作用下溴化产生溴代新戊烷的反应机理。

解　新戊烷在光作用下与溴发生的是自由基取代反应。反应机理如下：

链引发　$Br_2 \xrightarrow{光} 2Br\cdot$

链转移　$Br\cdot + (CH_3)_3CCH_3 \longrightarrow HBr + (CH_3)_3CCH_2\cdot$

$(CH_3)_3CCH_2\cdot + Br_2 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2Br + Br\cdot$

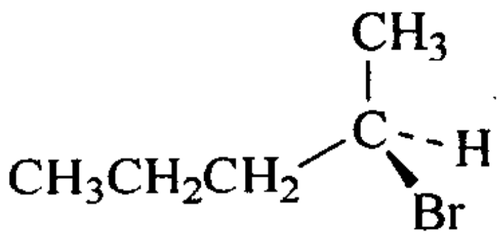
链终止　$Br\cdot + Br\cdot \longrightarrow Br_2$

$(CH_3)_3CCH_2\cdot + Br\cdot \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2Br$

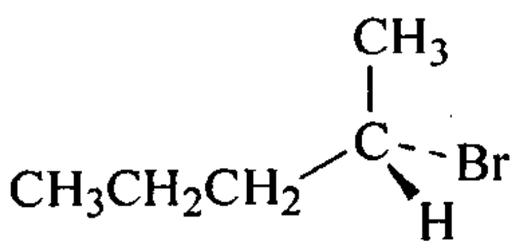
$2(CH_3)_3CCH_2\cdot \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2CH_2C(CH_3)_3$

习题 4—7　写出 $C_5H_{11}Br$ 的所有可能异构体的结构式（如有构型问题，须用伞形式表示），写出每个异构体的中英文系统名称。指出与溴原子相连的碳原子的级数。

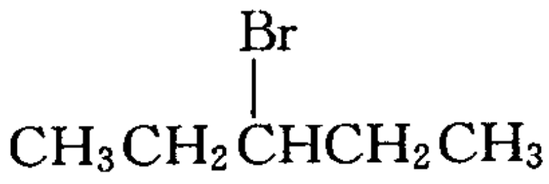
解　$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$　1-溴戊烷　1-bromopentane　一级碳原子



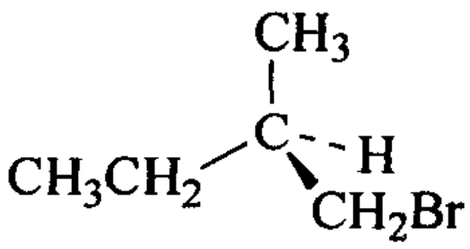
(*R*)-2-溴戊烷　(*R*)-2-bromopentane　二级碳原子



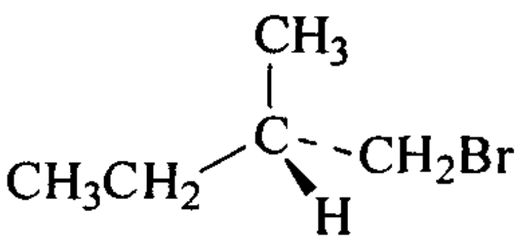
(*S*)-2-溴戊烷　(*S*)-2-bromopentane　二级碳原子



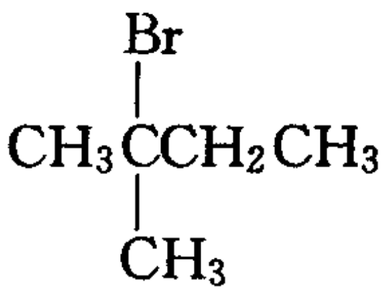
3-溴戊烷　3-bromopentane　二级碳原子



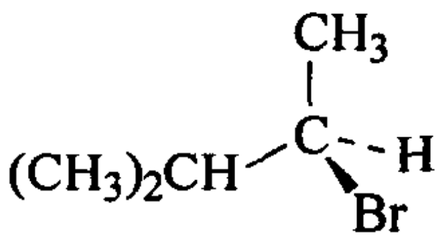
(*R*)-2-甲基-1-溴丁烷
(*R*)-1-bromo-2-methylbutane　　一级碳原子



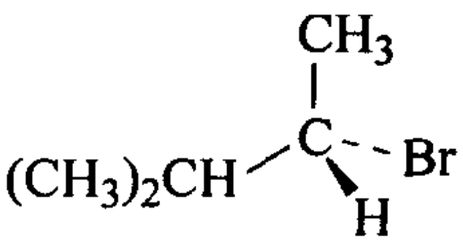
(*S*)-2-甲基-1-溴丁烷
(*S*)-1-bromo-2-methylbutane　　一级碳原子



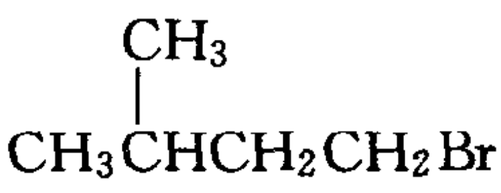
2-甲基-2-溴丁烷
2-bromo-2-methylbutane　　三级碳原子



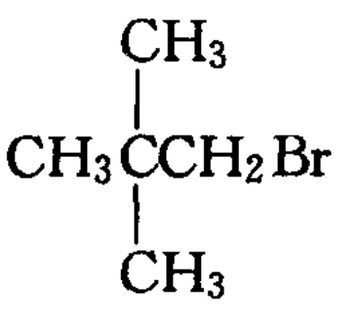
(*R*)-2-甲基-3-溴丁烷
(*R*)-2-bromo-3-methylbutane　　二级碳原子



(*S*)-2-甲基-3-溴丁烷
(*S*)-2-bromo-3-methylbutane　　二级碳原子

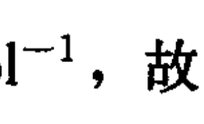


3-甲基-1-溴丁烷
1-bromo-3-methylbutane　　一级碳原子

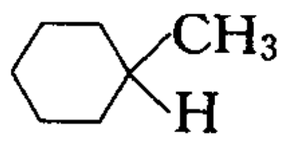
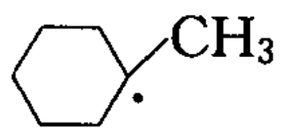


2,2-二甲基-1-溴丙烷
1-bromo-2,2-dimethylpropane　　一级碳原子

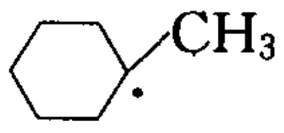
习题 4—8　定性画出溴与甲基环己烷反应生成 1-甲基-1-溴代环己烷链转移反应阶段的反应势能变化图。标明反应物、中间体、生成物、过渡态的结构及其相应位置，并指出反应的速控步是哪一步。（溴的键解离能为 192.5 kJ·mol^{-1}，三级碳氢键的键解离能为 389.1 kJ·mol^{-1}）

解　查教材中表 1—5，H—Br 键的键解离能为 366.1 kJ·mol^{-1}，三级碳溴键的键解离能为 280.3 kJ·mol^{-1}，而 Br—Br 键的键解离能为 192.5 kJ·mol^{-1}，三级碳氢键的键解离能为 389.1 kJ·mol^{-1}，故  与 Br_2 反应各步的反应热为

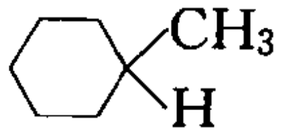
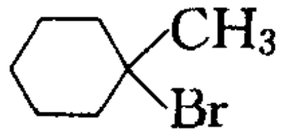
步(1)　Br—Br ⟶ 2Br·　　$\Delta H_1^{\ominus}=192.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

步(2)　  + Br· ⟶  + H—Br

$$\Delta H_2^{\ominus} = +389.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 366.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= +23\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

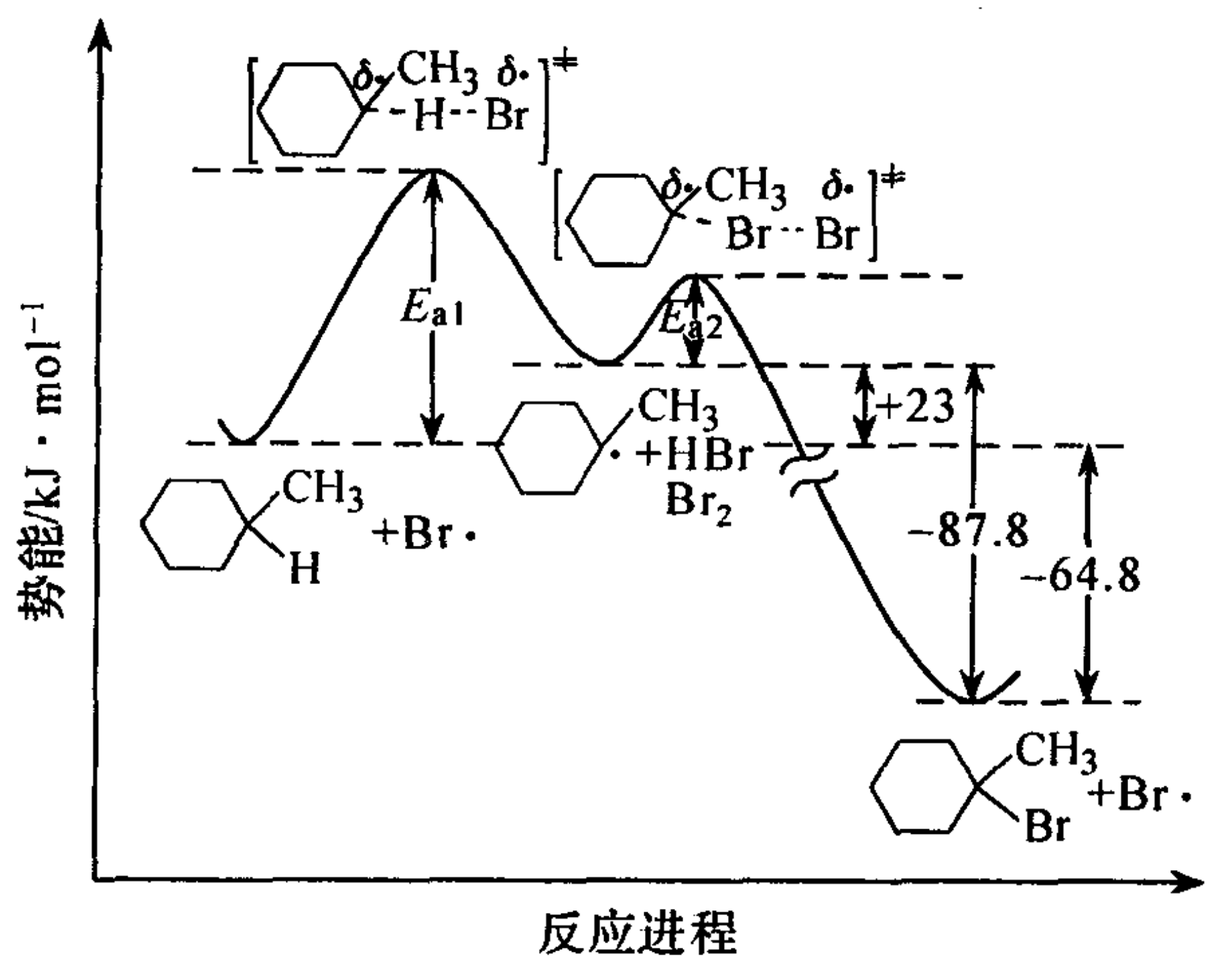
步(3)　  + Br—Br ⟶  + Br·

$$\Delta H_3^{\ominus} = +192.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 280.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -87.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

步(2)+步(3)　  + Br—Br ⟶  + HBr

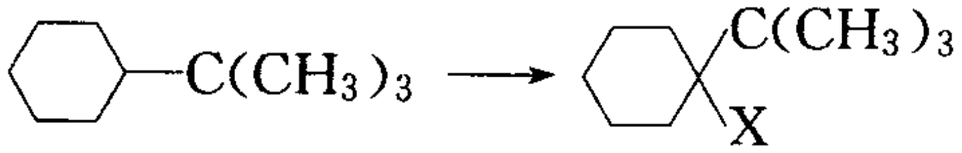
$\Delta H^{\ominus} = \Delta H_2^{\ominus} + \Delta H_3^{\ominus} = -64.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　为放热反应

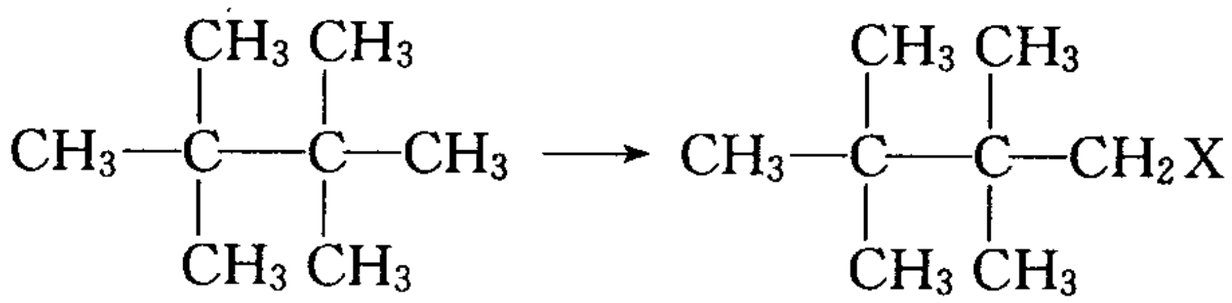
反应势能变化图如下图所示：



溴化反应步(1)需要+192.5 kJ·mol^{-1}，将 Br—Br 断裂形成 Br·，引发反应。步(2)是吸热反应，需要+23 kJ·mol^{-1}，但要进行反应，分子需要活化，需要如图所示 E_{a1} 的活化能，才能越过势能最高点——第一过渡态，进行反应。步(3)是放热反应，放出能量 87.8 kJ·mol^{-1}，但也需要活化能 E_{a2}，才能越过第二个势能最高点——第二过渡态，形成产物。因为第一过渡态势能比第二过渡态势能高，因此步(2)是慢的一步，是甲基环己烷溴化反应中决定反应速率的一步。

习题 4—9　在下列反应中，选用 Cl_2 或 Br_2 哪一种卤化试剂比较合适，为什么？

(i) 

(ii) 

解 (i) 选用 Br_2。因为反应物特丁基环己烷中有三种 H：3°H，2°H，1°H，而 Br_2 的反应活性比 Cl_2 低，对反应有一定的选择性，3°H＞2°H＞1°H。

(ii) 选用 Cl_2。因为反应底物中只有一种 H，即 1°H，对反应的选择性没有要求，而选用 Cl_2 的反应速率更快。

习题 4—10 下列反应可以得到几种一溴取代物（包括立体异构体）？假如 1 级氢和 2 级氢的反应速率比为 1∶82，请估算各种产物的相对含量？

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{光，Br_2}$$

解 可以得到 4 种一溴取代物：

① $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$；　② $CH_3CH_2CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3(R)$

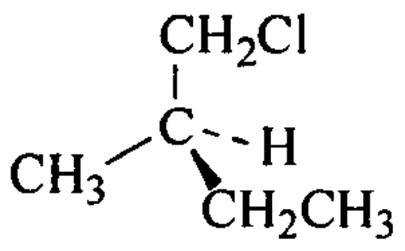
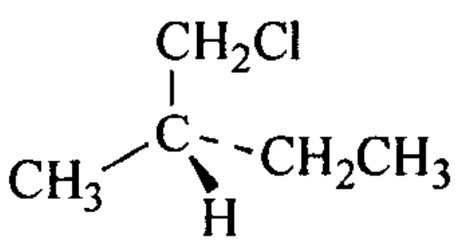
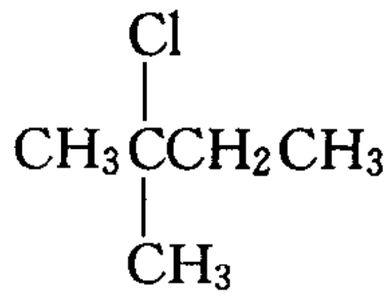
③ $CH_3CH_2CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3(S)$；　④ $CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$

正戊烷共有 6 个 1°H，6 个 2°H，故 Br_2 取代 1°H 和 2°H 的概率相等，而 1°H 和 2°H 的反应速率比为 1∶82，所以 4 种产物的相对含量为

$$①:②:③:④=1:\frac{82}{3}:\frac{82}{3}:\frac{82}{3}=3:82:82:82$$

习题 4—11 异戊烷在某条件下氯化时，可产生 6 种可能的异构体（包括立体异构体），请写出这 6 种异构体的结构式。若在反应中，1 级氢、2 级氢和 3 级氢的反应速率比为 1∶2.5∶4，请估算这 6 异构体的相对百分含量？

解 异戊烷在某条件下氯化时，可产生的 6 种可能的异构体为

①  ；　②  ；　③ 

④ $(CH_3)_2CH-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-H$；　⑤ $(CH_3)_2CH-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-Cl$；　⑥ $CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2CH_2Cl$

异戊烷共有9个1°H，2个2°H，1个3°H，故6种产物的相对百分含量为

①的百分含量＝②的百分含量＝$\dfrac{9\times1}{9\times1+2\times2.5+1\times4}\times\dfrac{1}{3}=0.167=16.7\%$

③的百分含量＝$\dfrac{1\times4}{9\times1+2\times2.5+1\times4}=0.222=22.2\%$

④的百分含量＝⑤的百分含量＝$\dfrac{2\times2.5}{9\times1+2\times2.5+1\times4}\times\dfrac{1}{2}$

$=0.139=13.9\%$

⑥的百分含量＝$\dfrac{9\times1}{9\times1+2\times2.5+1\times4}\times\dfrac{1}{3}=0.167=16.7\%$

习题4—12　2,2,4-三甲基戊烷中有三种C—C键，在热裂反应中，可形成哪些自由基（一次断裂）？根据键解离能，推算哪一种断裂优先。

解　$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}(\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}})CH_2CHCH_3$ 热裂可产生7种自由基：

$CH_3\cdot$，$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\dot{C}}}CH_2CHCH_3$，$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\dot{C}}}CH_3$，$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}CH_2\cdot$

$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}CH_2\cdot$，$CH_3\dot{C}HCH_3$，$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}CH_2\dot{C}HCH_3$

在断裂时产生 $CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\dot{C}}}CH_3$，$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}CH_2\cdot$ 优先。这是根据自由基的稳定性顺序

$3°C\cdot>2°C\cdot>1°C\cdot>H_3C\cdot$ 以及在碳链中间较易断裂来推断的。

习题4—13　用反应式写出己烷热裂的过程。

解　$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3\longrightarrow\begin{cases}CH_3\cdot+CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2\cdot\\CH_3CH_2\cdot+CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot\\2CH_2CH_2CH_2\cdot\end{cases}$

$$CH_3\cdot + CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2CH_3$$

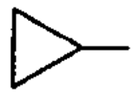
$$CH_3CH_2\cdot + CH_3CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2\cdot + CH_3\overset{H}{\overset{|}{C}}H-\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_3 + CH_3CH{=}CH_2$$

$$CH_3CH_2CH_2-CH_2-\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2$$

$$CH_3CH_2-CH_2-\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_3CH_2\cdot + CH_2{=}CH_2$$

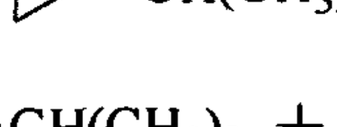
$$CH_3\cdot + CH_3\overset{H}{\overset{|}{C}}H-\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_4 + CH_3CH{=}CH_2$$

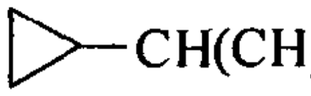
习题 4—14 写出  在下列条件下的反应方程式：

(i) H_2，Pt/C，加热　　(ii) 燃烧

(iii) Br_2，室温　　(iv) Cl_2，$FeCl_3$

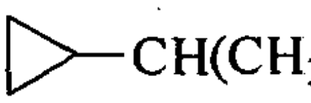
(v) HI　　(vi) Br_2，$h\nu$

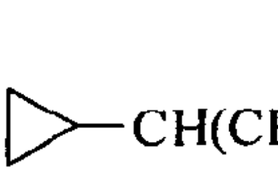
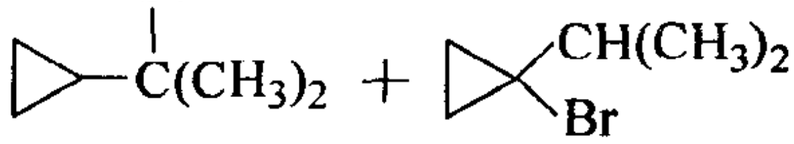
解 (i)  $\xrightarrow[\text{加热}]{\text{Pt/C}}$ $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$

(ii)  $\xrightarrow{\text{燃烧}}$ $6CO_2 + 6H_2O$

(iii) $\xrightarrow{\text{室温}}$ $BrCH_2CH_2\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH(CH_3)_2$

(iv) $\xrightarrow{FeCl_3}$ $ClCH_2CH_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}HCH(CH_3)_2$

(v)  $\longrightarrow$ $CH_3CH_2\overset{I}{\overset{|}{C}}HCH(CH_3)_2$

(vi)  $\xrightarrow{h\nu}$  $+HBr$

习题 4—15 写出 C_7H_{14} 的所有同分异构体及系统命名。查阅它们的沸点，并按沸点的高低将它们排列成序和对此排列顺序作出分析。

解 （略）

习题 4—16 查阅十五烷、十六烷、十七烷、十八烷和十九烷的熔点，按

熔点的高低将它们排列成序，并对此作出分析。

解　十九烷（32℃）＞十八烷（28℃）＞十七烷（22℃）＞十六烷（18.1℃）＞十五烷（10℃）

正烷烃的熔点随着相对分子质量的增加而升高。

习题 4—17　150 mL 甲烷、乙烷混合气体完全燃烧后得 200 mL 二氧化碳（两种气体在同样温度、压力下测量），请计算原混合气体中甲烷、乙烷分别所占的体积。

解

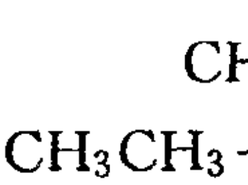
$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

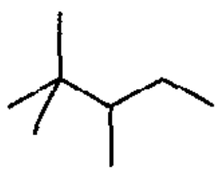
$$CH_3CH_3 + 3.5O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

甲烷完全燃烧后得到等体积的二氧化碳，而乙烷完全燃烧后生成 2 倍体积的二氧化碳。由已知，150 mL 甲烷、乙烷混合气体完全燃烧后得同温同压下 200 mL 二氧化碳，说明乙烷的体积为 50mL，甲烷的体积为 100mL。

习题 4—18　请填充下列空白或选择括号中正确的回答：一个能量可变的体系，能量越_____越稳定，在放热反应过程中，体系（获得、失去）的能量越多，最后达到的状态越_____。

解　低；失去；稳定

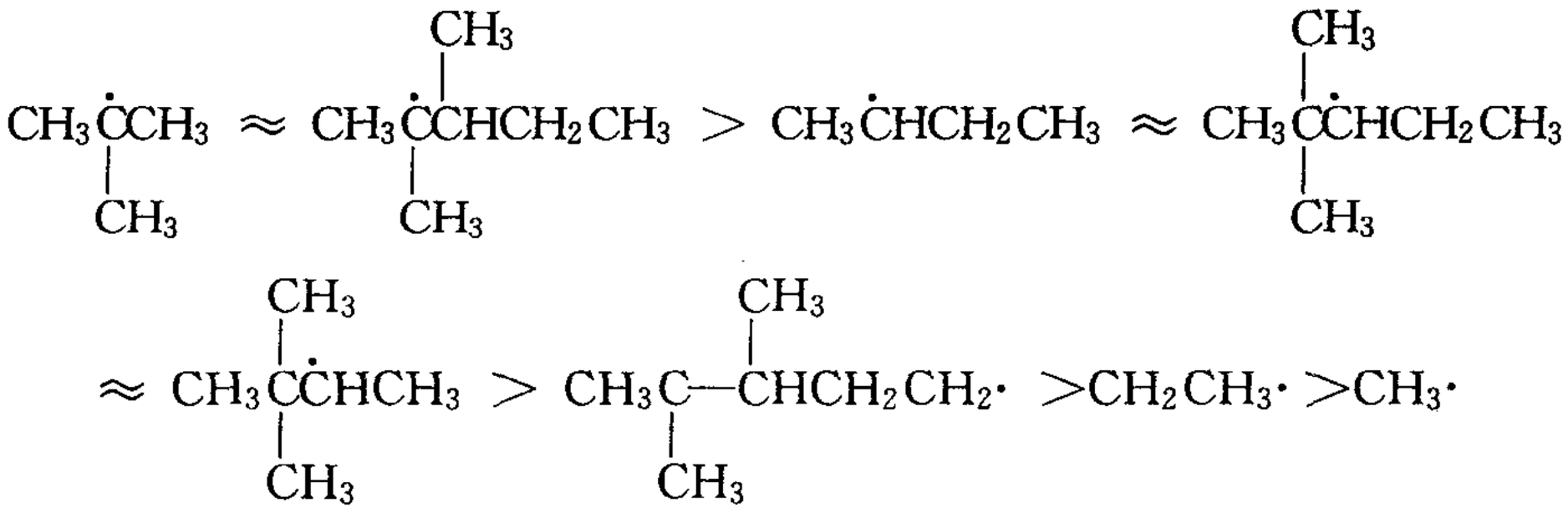
习题 4—19　  可以生成哪几种类型的自由基？写出它们的结构简式，按稳定性由大到小的顺序排列。

解　  热裂可产生 8 种自由基：

$CH_3\cdot$，$CH_3\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{\dot{C}}}}}CHCH_2CH_3$，$CH_3\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{\dot{C}}}}}CH_3$，$CH_3\dot{C}HCH_2CH_3$

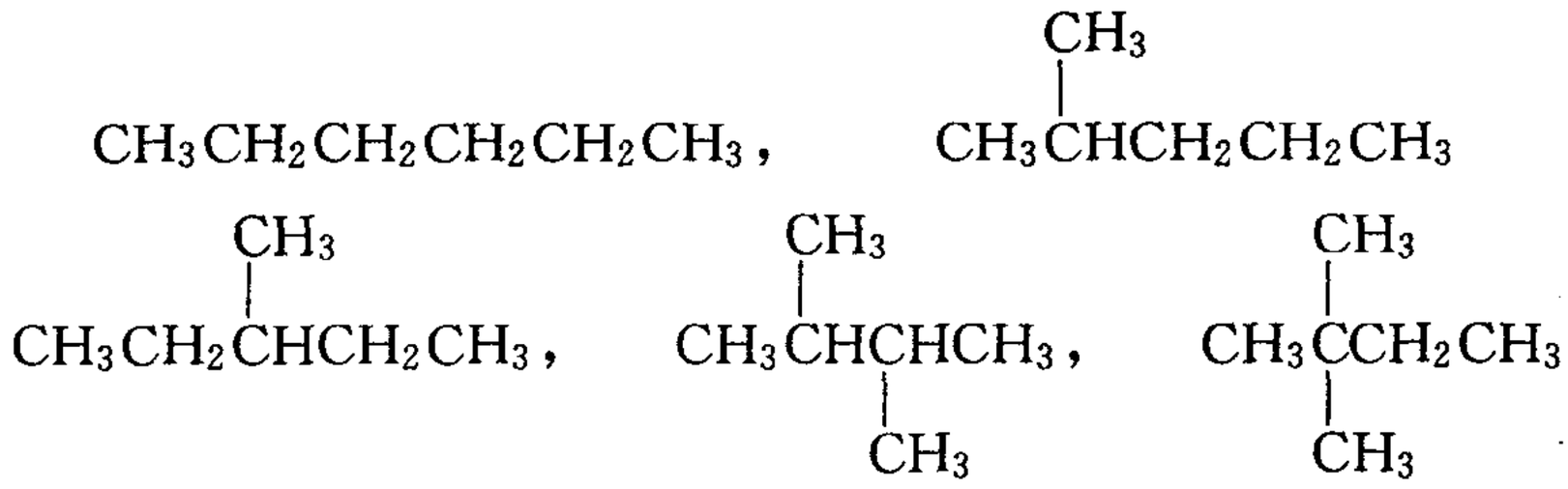
$CH_3\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{\dot{C}}}}}CHCH_3$，$CH_3\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CHCH_2CH_2\cdot$，$CH_3\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{\dot{C}}}}}CHCH_2CH_3$，$CH_2CH_3\cdot$

自由基稳定性由大到小的顺序为

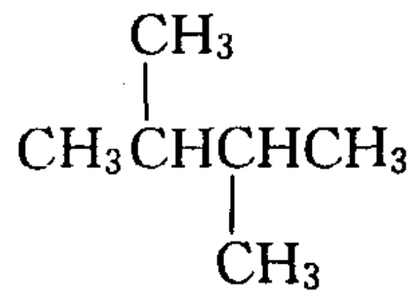


习题 4—20 写出分子式为 C_6H_{14} 的所有同分异构体的构造式。指出其中含一级碳原子最多的、含二级碳原子最少的同分异构体，该异构体有几种一氯取代产物？

解 C_6H_{14} 的同分异构体有 5 个：



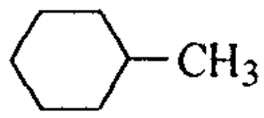
含一级碳原子最多的、含二级碳原子最少的同分异构体为



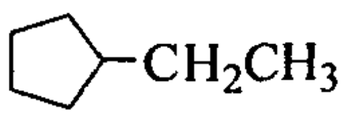
该异构体有 2 种一氯取代产物。

习题 4—21 分子式为 C_7H_{14} 的饱和烃，只含有一个一级碳原子，写出该化合物的所有构造式并命名之。

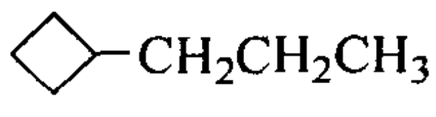
解



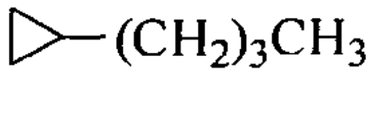
甲基环己烷



乙基环戊烷



丙基环丁烷

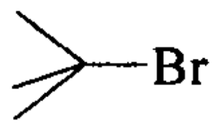


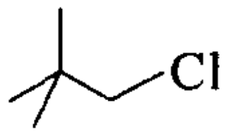
丁基环丙烷

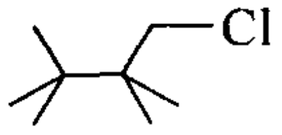
习题 4—22　写出由环戊烷生成氯代环戊烷的反应机理并绘制相应的反应势能图。

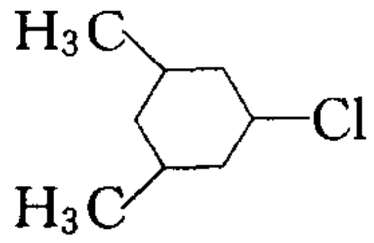
解　（略，请参阅习题 4—6 和习题 4—8）

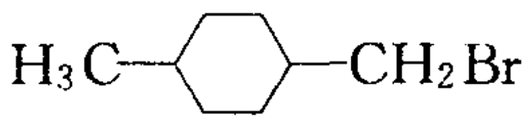
习题 4—23　下列哪些化合物适合用烷烃的卤化反应来制备？哪些化合物不适合用烷烃的卤化反应来制备？为什么？

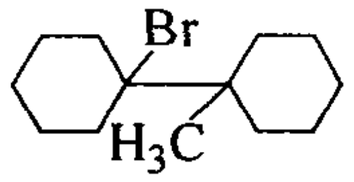
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

解　(i)，(ii)，(iii)和(vi) 适合用烷烃的卤化反应来制备。因为(ii)和(iii)相应的烷烃只有一种氢原子，即 1°H，其一卤代产物只有一种，而(i)和(vi)相应的烷烃尽管有几种氢，但被取代的是活性较强的 3°H，且溴化反应选择性较高，易制得产率较高、较纯的一卤代产物。

(iv)和(v)不适合用烷烃的卤化反应来制备。因为其相应的烷烃既有 1°H，又有 2°H 和 3°H，而被卤代的并不是活性较强的 3°H，若用烷烃的卤化反应来制备，目标产物的产率不高，且产物组成太复杂，不易分离提纯。

习题 4—24　请查阅文献，谈谈最近 10 年石油化工发展的概况。

解　（略）

第5章 紫外光谱 红外光谱 核磁共振和质谱

5.1 知识速览

5.1.1 紫外光谱（UV）

1. 紫外光谱的产生

紫外光的波长范围是100～400 nm，它分为两个区段。波长在100～200 nm称为远紫外区，这种波长能够被空气中的氮、氧、二氧化碳和水所吸收，因此只能在真空中应用，这个区域称为真空紫外区。目前真空紫外区在有机化学中用途不大。波长在200～400 nm称为近紫外区，一般的紫外光谱是指这个区域的吸收光谱。波长在400～800 nm范围的称为可见光谱。常用的分光光度计一般包括紫外及可见两部分，波长在200～800 nm（或200～1 000 nm）。

分子内部的运动有转动、振动和电子运动，相应地，分子具有转动能级、振动能级和电子能级。电子能级的跃迁所需能量最大，大致在1～20 eV（电子伏特）之间。根据量子理论，相邻能级间的能量差ΔE、电磁辐射的频率ν、波长λ符合下面的关系式

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中h是普朗克常量，为$6.624\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}=4.136\times10^{-15}\ \mathrm{eV\cdot s}$；$c$是光速，为$2.998\times10^{10}\ \mathrm{cm\cdot s^{-1}}$。

2. 电子的跃迁

有机化合物分子中主要有三种电子：σ电子、π电子和未成键的孤对电子（也称n电子）。基态时，σ电子、π电子分别处在σ成键轨道和π成键轨道上，n电子处于非键轨道上。仅从能量的角度看，处于低能态的电子吸收合适的能量后，都可以跃迁到任一个较高能级的反键轨道上。跃迁时吸收能量的大小顺序为

$$n\rightarrow\pi^* < \pi\rightarrow\pi^* < n\rightarrow\sigma^* < \pi\rightarrow\sigma^* < \sigma\rightarrow\pi^* < \sigma\rightarrow\sigma^*$$

对于一个非共轭体系来讲，所有这些可能的跃迁中，只有 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁的能量足够小，相应的吸收光波长落在近紫外-可见光区。其他的跃迁能量都太大，它们的吸收光波长均在 200 nm 以下，无法观察到紫外光谱。

3. 紫外光谱图

紫外光谱图是以波长为横坐标，以化合物对电磁辐射的吸收强度或透过率为纵坐标的吸收曲线图。它提供两个重要的数据：吸收峰的位置和吸收强度。

吸收光谱的吸收强度是用 Lambert（朗伯）-Beer（比尔）定律来描述的，可以用公式表示如下

$$A=\lg\frac{I_0}{I}=\kappa cl=\lg\frac{1}{T}$$

式中 A 称为吸光度；I_0 和 I 分别是入射光和透射光的强度；$T=I/I_0$ 称为透射比，又称透射率或透过率，用百分数表示；κ 是吸收系数；c 是吸收溶液的浓度；l 是光在溶液中经过的距离（一般为吸收池的长度）。

饱和烃、醇、醚等在近紫外区不产生吸收，一般用紫外-可见分光光度计无法测出，故在紫外光谱中常用作溶剂。

芳香族化合物都具有环状的共轭体系，一般来讲，它们都有三个吸收带。芳香族化合物中最重要的是苯，苯的带Ⅰ $\lambda_{max}=184$ nm（$\kappa=47\ 000$），在真空紫外；带Ⅱ $\lambda_{max}=204$ nm（$\kappa=6\ 900$）；带Ⅲ $\lambda_{max}=255$ nm（$\kappa=230$）。因为电子跃迁时伴随着振动能级的跃迁，因此带Ⅲ弱的吸收分裂成一系列的小峰，吸收最高处为一系列尖峰的中心，波长为 255nm，$\kappa=230$，这种特征可用于鉴别芳香化合物。

4. 影响紫外光谱的因素

凡是能在某一段光波内产生吸收的基团，就称为这一段波长的生色基。紫外光谱的生色基是：碳碳共轭结构、含有杂原子的共轭结构、能进行 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁的基团、能进行 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁并在近紫外区能吸收的原子或基团。

由于取代基或溶剂的影响，使最大吸收峰向长波方向移动的现象称为红移现象。由于取代基或溶剂的影响，使最大吸收峰向短波方向移动的现象称为蓝移现象。使 κ 值增加的效应称为增色效应。使 κ 值减弱的效应称为减色效应。

κ 值与电子跃迁前后所占据轨道的能差及它们相互的位置有关，轨道间能差小，处于共平面时，电子的跃迁概率较大，κ 值也就较大。

5. λ_{max} 与化学结构的关系

二烯烃、多烯烃及共轭烯酮类化合物的紫外吸收 λ_{max} 的位置可用 Woodward 和 Fieser 规则来估算。表 5—1 列出了 Woodward 和 Fieser 规则中使用的一些数据。

表 5—1　多烯类与 α,β-不饱和酮类紫外吸收的经验规则

母　体	C═C—C═C（在己烷中）* (1) 无环二烯烃或异环二烯烃 214 nm (2) 同环二烯烃 253 nm***	C═C—C═C 215 nm （在乙醇中）**
环内双键加	36	39
**** 环外双键加	5	5
延伸双键加	30	30
共轭体系上取代烷基加	5	α,10;β,12;γ,δ,18
助色基 RCOO 加	0	α,β,γ,δ,6
RO 加	6	(OCH_3)α,35;β,30;γ,17;δ,31
RS 加	30	β,85
Cl 加	5	α,15;β,12
Br 加	5	α,25;β,30
NR_2 加	60	β,95

* 如用其他溶剂，数值基本相同。

** 如用其他溶剂，需加校正值：己烷、环己烷+11 nm，乙醚+7 nm，二氧六环+5 nm，氯仿+1 nm。

*** 若两种情况的二烯烃体系同时存在，选用 253 nm 为基数。

**** 环外双键指 C═C，如是 C═O 在环外不用加。

5.1.2　红外光谱（IR）

红外光谱是由分子振动能量跃迁产生的吸收光谱。分子振动有伸缩振动和弯曲振动。

从 IR 谱的整个范围来看，可分为 4 000～1 350 cm^{-1} 与 1 350～650 cm^{-1} 两个区域。4 000～1 350 cm^{-1} 区域是由伸缩振动产生的吸收带，光谱比较简单但具有很强的特征性，称为官能团区。在这个区域，4 000～2 500 cm^{-1} 高波数一端有与折合质量小的氢原子相结合的官能团，如 O—H，N—H，C—H，S—H 键的伸缩振动吸收带；在 2 500～1 900 cm^{-1} 范围出现力常数大的三键、累积双键，如—C≡C—，—C≡N—，—C═C═C—，—C═C═O—等的伸缩振动吸收带；在 1 900 cm^{-1} 以下的低波数端有碳碳双键、碳氧双键、硝基等的伸缩振动和芳环的骨架振动。官能团区的吸收带对于基团的鉴定十分有用，是红外光谱分析的主要依据。

在 1 350～650 cm^{-1} 区域，有 C—O，C—X 的伸缩振动和 C—C 的骨架振动，还有力常数较小的弯曲振动产生的吸收峰，因此光谱非常复杂。分子结构稍有不同，该区域吸收就有细微的差异，所以称这个区域为指纹区。

① 3 700～3 200 cm^{-1}：N—H 伸缩振动，O—H 伸缩振动。

② 3 300～2 800 cm^{-1}：C—H 伸缩振动。其中，

3 300 cm^{-1}：≡C—H 伸缩振动；

3 090～ 3 010 cm^{-1}：═C—H 伸缩振动；

2 720 cm^{-1}：醛基中的 ═C—H 伸缩振动；

3 000～2 800 cm^{-1}：烷烃 C—H 伸缩振动。

③ 2 400～2 100 cm^{-1}：N≡C，C≡C，—N═C═O，—C═C═O 伸缩振动。

④ 1 900～1 630 cm^{-1}：—C═O 伸缩振动。

⑤ 1 675～1 500 cm^{-1}：—C═C，—C═N，—N═N 伸缩振动。其中，

1 680～1 620 cm^{-1}：烯烃 —C═C 伸缩振动；

1 600，1 580，1 500，1 450 cm^{-1}：苯环的碳架振动；

1 690～1 640 cm^{-1}：亚胺、肟 —C═N 伸缩振动。

⑥ 1 475～1 300 cm^{-1}：饱和 C—H 面内弯曲。

⑦ 1 400～1 030 cm^{-1}：C—N，C—O 伸缩振动。

⑧ 1 000～650 cm^{-1}：═C—H 面外弯曲。其中，

烯烃：

单取代：995～985 cm^{-1}（强），910～905 cm^{-1}（强）；

同碳二取代：895～885 cm^{-1}（强）；

顺式二取代：730～650 cm^{-1}（弱且宽）；

反式二取代：980～965 cm^{-1}（强）；

三取代：840～790 cm^{-1}（强）；

苯环：

苯：670 cm^{-1}（强）；

单取代：710～690 cm^{-1}，770～730 cm^{-1}（强）；

邻二取代：770～735 cm^{-1}（强）；

间二取代：810～750 cm^{-1}（强），710～690 cm^{-1}（中）；

对二取代：833～810 cm^{-1}（强）。

⑨ 665～625 cm^{-1}：≡C—H 面外弯曲。

5.1.3 核磁共振（^{1}H-NMR）

1. 基本原理

核磁共振主要是由原子核的自旋运动引起的，一个核要从低能态跃迁到高能态，必须吸收一定的能量。处于外磁场中的自旋核接受一定频率的电磁波辐

射，当辐射的能量恰好等于自旋核两种不同取向的能量差时，处于低能态的自旋核吸收电磁辐射能跃迁到高能态。这种现象称为核磁共振。

目前研究得最多的是^{1}H的核磁共振和^{13}C的核磁共振。

2. 氢谱

(1) 化学位移

由^{1}H核所产生的NMR谱称为氢谱，也称为质子磁共振（Proton Magnetic Resonance），简称PMR，也表示为^{1}H-NMR。

分子中磁性核不是完全裸露的，质子被价电子包围着。这些电子在外界磁场的作用下发生循环的流动，会产生一个感应磁场，感应磁场与外界磁场相反，所以，质子实际上感受到的有效磁感应强度应是外磁场感应强度减去感应磁场强度。核外电子对核产生的这种作用称为屏蔽效应，也叫抗磁屏蔽效应。与屏蔽较少的质子比较，屏蔽多的质子对外磁场感受较少，将在较高的外磁场作用下才能发生共振吸收。由于磁力线是闭合的，因此感应磁场在某些区域与外磁场的方向一致，处于这些区域的质子实际上感受到的有效磁场应是外磁场强度加上感应磁场强度，这种作用称为去屏蔽效应，也称为顺磁去屏蔽效应。受去屏蔽效应影响的质子在较低外磁场作用下就能发生共振吸收。

(2) 化学位移的影响因素

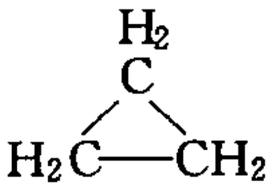
有机化合物的质子周围有电子，不同类型的质子周围电子云密度不一样，受到的感应磁场也不一样，发生共振吸收所需的外磁场强度也不一样。同种核由于在分子中的化学环境不同而在不同共振磁感应强度下显示吸收峰，这称为化学位移。化学位移用δ来表示，现规定四甲基硅（TMS）吸收峰的δ值为零，其峰右边的δ值为负，左边的δ值为正。化学位移取决于核外电子云密度，因此影响电子云密度的各种因素都对化学位移有影响，影响最大的是电负性和各向异性效应。电负性大的原子或基团吸电子能力强，使质子峰向低场移动（左移），δ增大；给电子的基团使质子峰向高场移动（右移），δ减小。此外，氢键、溶剂效应对化学位移也有影响。

在分子中，具有相同化学位移的核称为化学位移等价的核。分子中两相同原子处于同一化学环境时称为化学等价，化学等价的质子必然具有相同的化学位移。但具有相同化学位移的质子未必都是化学等价的。判别分子中的质子是否化学等价，对于识谱是十分重要的。通常判别的依据是：分子中的质子，如果可通过对称操作或快速机制互换，则它们是化学等价的。通过对称轴旋转而能互换的质子叫等位质子。等位质子在任何环境中都是化学等价的。通过镜面对称操作能互换的质子称为对映异位质子。对映异位质子在非手性溶剂中是化学等价的，在手性环境中是非化学等价的。

（3）特征质子的化学位移

不同质子的化学位移见表5—2。

表5—2　特征质子的化学位移

质子的类型	化学位移(δ)	质子的类型	化学位移(δ)
RCH_3	0.9	ArOH	4.5～7.7(分子内缔合 10.5～16)
R_2CH_2	1.3		
R_3CH	1.5	$R_2C{=}CR{-}OH$	15～19(分子内缔合)
	0.22	RCH_2OH	3.4～4
		$ROCH_3$	3.5～4
$R_2C{=}CH_2$	4.5～5.9	RCHO	9～10
$R_2C{=}CRH$	5.3	$RCOCR_2{-}H$	2～2.7
$R_2C{=}CR{-}CH_3$	1.7	HCR_2COOH	2～2.6
$RC{\equiv}CH$	7～3.5	$R_2CHCOOH$	10～12
$ArCR_2{-}H$	2.2～3	HCR_2COOR	2～2.2
$Ar{-}H$	6～8.5	$RCOOCH_3$	3.7～4
RCH_2F	4～4.5	$RC{\equiv}CCOCH_3$	2～3
RCH_2Cl	3～4	RNH_2　R_2NH	0.5～5(峰不尖锐，常呈馒头形)
CH_2Br	3.5～4		
RCH_2I	3.2～4	RCONRH　ArCONRH	5～9.4
ROH	0.5～5.5(温度、溶剂、浓度改变时影响很大)		

（4）自旋裂分

有些^1H的自旋裂分峰数符合$n+1$规律，即一组化学等价的质子，其共振吸收峰的个数由邻接质子的数目决定，若它只有一组数目为n的邻接质子，那么它的吸收峰数目为$n+1$。

3. 碳谱

（1）碳谱的去偶处理

^{13}C的核磁共振原理与^1H的核磁共振原理相同，因此^{13}C与直接相连的氢核间也会发生偶合作用。由于有机分子大都存在碳氢键，从而使裂分谱线彼此交叠，谱图变得十分复杂。通过去偶处理，才能使谱图变得清晰可辨。最常用的去偶法是质子（噪声）去偶法。该法采用双照射法，照射场的功率包括所有处于各种化学环境中氢的共振频率，因此能将^{13}C与^1H的偶合作用消除，

而由于^{13}C的天然丰度只有1.1%，一般情况下，^{13}C—^{13}C间的偶合机会极少，使得有机化合物的^{13}C-NMR谱图中^{13}C的信号变成单峰，即所有不等性的^{13}C核都有自己的独立信号。因此，该法能识别分子中不等性碳核。

(2) ^{13}C的化学位移

^{13}C的化学位移亦以四甲基硅为内标，规定$\delta_{TMS}=0$，其左边值大于0，右边值小于0。与^{1}H化学位移相比，影响^{13}C化学位移的因素更多，但自旋核周围的电子屏蔽是重要因素之一，因此对碳核周围的电子云密度有影响的任何因素都会影响它的化学位移。

5.1.3 质谱 (MS)

1. 离子的主要类型

在质谱中出现的离子有：分子离子、同位素离子、碎片（裂片）离子、重排离子、多电荷离子、亚稳离子等。

分子被电子束轰击失去一个电子形成的离子称为分子离子。有机物的n电子最易失去，π电子其次，σ电子最难失去，因此有些有机物的分子离子的正电荷位置很易确定。例如，含杂原子的分子离子的正电荷在杂原子上，不含杂原子但含双键的分子离子的正电荷在双键的一个碳原子上，与分子离子相对应的峰称为分子离子峰，分子离子实际上是一个自由基型正离子，因该类离子只带一个电荷，故m/z就是分子离子的质量，所以这种离子的质荷比也就是化合物的相对分子质量。

判断分子离子峰时要注意分子离子峰的质量数要符合氮规则，即不含氮或含偶数氮的有机物的相对分子质量为偶数，含奇数氮的有机物的相对分子质量为奇数。分子离子一定是奇电子离子，这也是分子离子的主要判据。

在质谱中，与同位素离子相对应的峰称为同位素离子峰。同位素一般比其对应的常见元素重，其峰都出现在相应一般峰的右侧附近。

2. 影响离子形成的因素

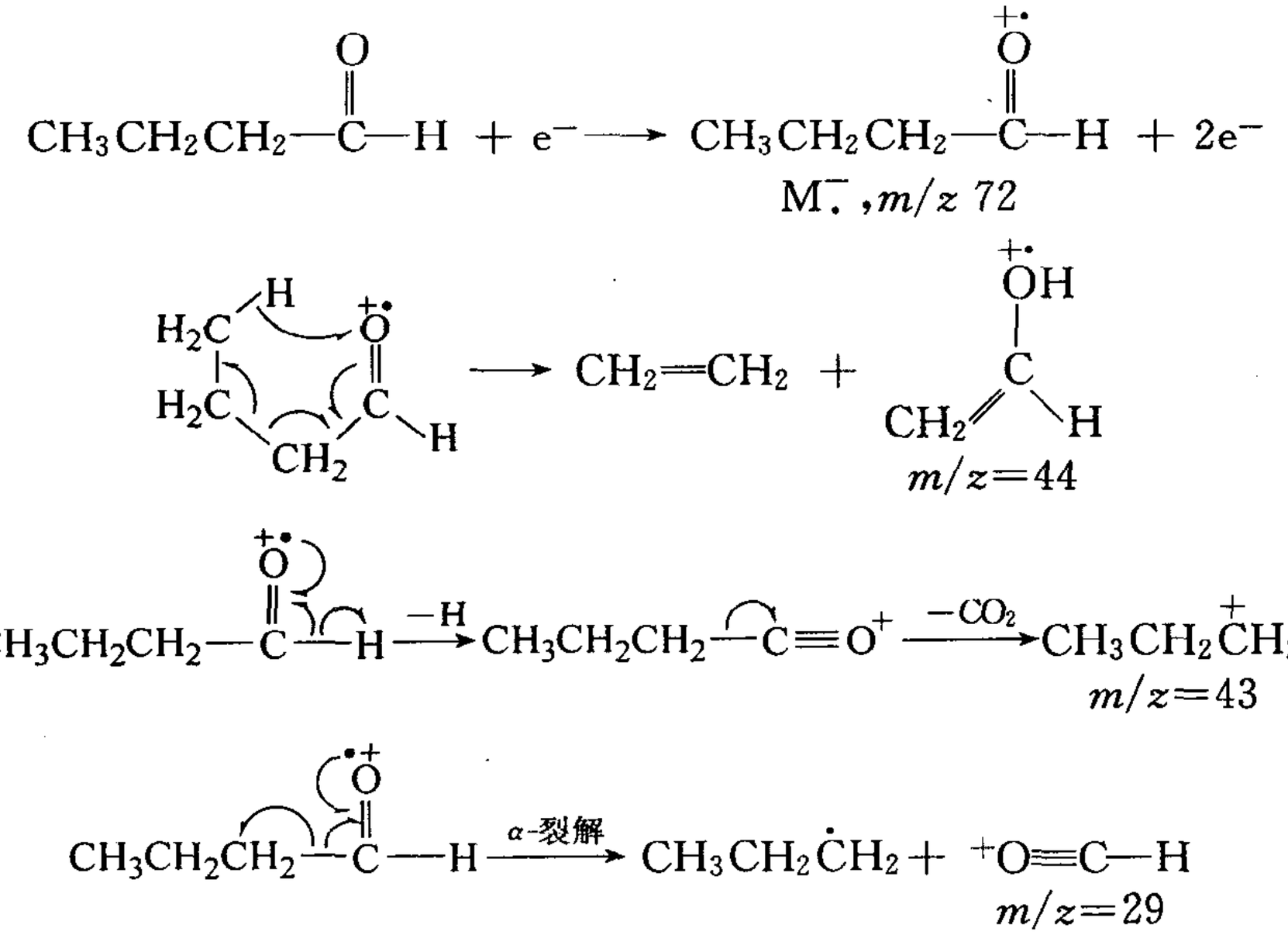
归纳起来主要有：① 键的相对强度；② 所产生的离子的稳定性；③ 原子或官能团的空间相对位置对键的断裂均有影响。

5.2 典型题解

例1 某醛的分子式为C_4H_8O，试根据下列ms信息推测结构，并说明这些碎片是怎么产生的？*m/e* 72 (M^+)；*m/e* 44 (基峰)；*m/e* 43；*m/e* 29。

解 该醛的结构式为$CH_3CH_2CH_2CHO$，其中*m/e* 72为分子离子峰，

m/e 44，m/e 43 和 m/e 29 为碎片离子峰，产生过程如下



解题思路　分子式为 C_4H_8O 的醛只有正丁醛和异丁醛，根据基峰的峰值（m/e 44）可知，该醛只可能是正丁醛，基峰所对应的碎片离子是由正丁醛的分子离子经六元环过渡态使 γ—氢转移到带有正电荷的氧原子上，同时在 α，β 原子间发生裂解产生的。而异丁醛不可能产生 m/e 44 的碎片离子。

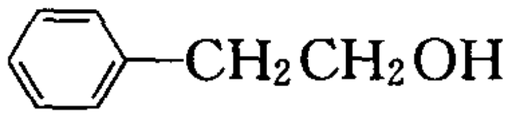
例 2　化合物 A 质谱中显示 m/z 101，86（最大峰度），IR 显示 3 000 cm^{-1}以上及 1 500～2 800 cm^{-1}没有吸收带，2 800～3 000 cm^{-1}之间有吸收带，1 200 cm^{-1}处有一很强的吸收峰，^{1}H-NMR：1.0（t，$J=7$ Hz，9H），2.4（q，$J=7$ Hz，6H），给出 A 的结构式。

解　$N(CH_2CH_3)_3$

解题思路　3 000 cm^{-1}以上没有吸收带，说明化合物中无活性氢原子；1 500～2 800 cm^{-1}没有吸收带，说明化合物中无不饱和键。2 800～3 000 cm^{-1}之间有吸收带，说明分子中有烷基；1 200 cm^{-1}处有一很强的吸收峰，说明分子中含有 C—N 键；综合起来考虑，该化合物为三烷基胺，结合 ^{1}H-NMR 和质谱数据，可知该化合物为三乙胺。

例 3　某化合物 D，其分子式为 $C_8H_{10}O$，质谱得到分子离子峰为 m/z：122（M^+），IR 在 3 600～3 200 cm^{-1}有强的宽峰，在 3 000 和 750～700 cm^{-1}处也有强的吸收峰，^{1}H-NMR 显示，δ 7.5（m，5H），δ 3.7（t，2H），δ 2.7（t，2H），

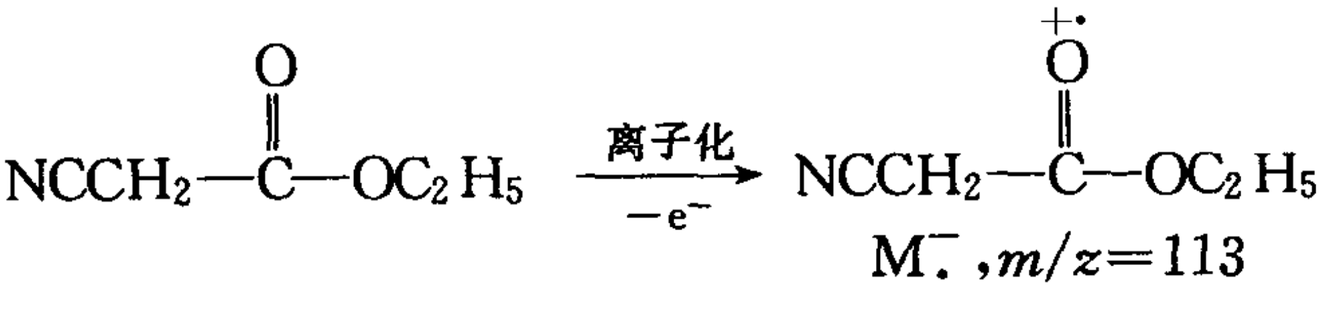
δ 2.5 (s,1H)，请推测该化合物的结构，并标明化合物中各质子的核磁位移值。

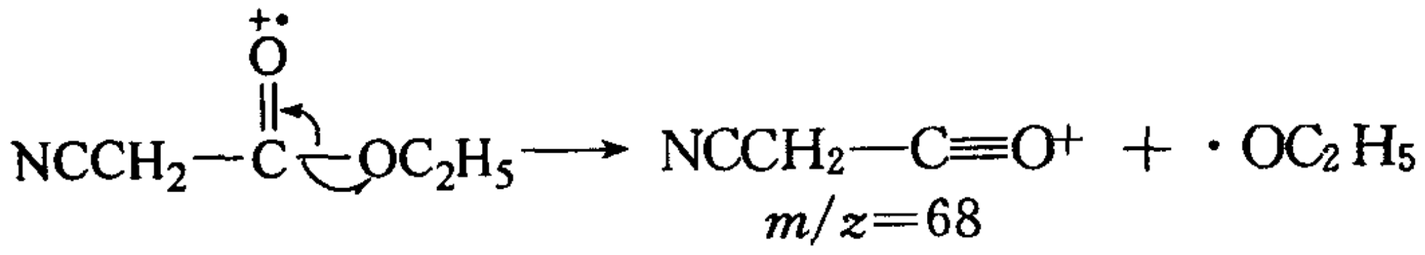
解 

解题思路 由分子式可知，该化合物的不饱和度为 4，结合^{1}H-NMR 数据 δ 7.5 (m,5H)，可知分子中含有一取代苯环；IR 在 3 600～3 200 cm^{-1}有强的宽峰，说明分子中含有羟基，再结合 IR 数据即可确定该化合物结构。

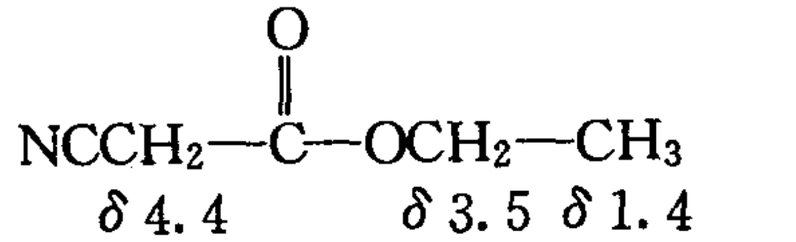
例 4 某无色有机化合物是一种重要的有机合成试剂，不溶于水，能与醇和醚混溶，b. p 208 ～ 210℃。元素分析确定其分子式为 $C_5H_7NO_2$。MS 数据如下：m/z：113 (M^+)，68 (基峰)。IR 谱在 2 250 cm^{-1} 附近有一中等强度的尖锐吸收，1 750 cm^{-1} 和 1 200 cm^{-1}附近有强吸收。^{1}H-NMR ($CDCl_3$/TMS) 数据如下：δ：1.4 (t,3H)，3.5 (s,2H)，4.3 (q，2H)。请推导该化合物的结构，并对以上谱学数据进行归属。

解 该化合物的结构为： 

MS 数据分析： 



IR 谱归属分析：2 250 cm^{-1}为 C≡N 伸缩振动吸收峰；1 750 cm^{-1}为酯 C═O 伸缩振动吸收峰；1 200 cm^{-1}为 C—O 伸缩振动吸收峰。

^{1}H-NMR 归属分析： 

解题思路 根据分子式可求出不饱和度为 3，由 2 250 cm^{-1}附近有一中等强度的尖锐吸收，表明分子中含 C≡N，1 750 cm^{-1}为酯 C═O 伸缩振动吸收峰；再根据核磁共振谱数据可确定化合物的结构。

5.3 习题精解

习题 5—1 某电子跃迁需要吸收 3.5 eV 的能量，它跃迁时，应该吸收波

长多少纳米的光?

解　$$\lambda=\frac{hc}{\Delta E}=\frac{4.136\times10^{-15}\ \text{eV}\cdot\text{s}\times2.998\times10^{10}\ \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}}{3.5\ \text{eV}}$$

$$=3.54\times10^{-5}\ \text{cm}=354\ \text{nm}$$

习题 5—2　丁烯能发生哪些电子跃迁? 哪一种跃迁最易发生?

解　丁烯能发生 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁、$\pi\rightarrow\sigma^*$ 跃迁、$\sigma\rightarrow\pi^*$ 跃迁、$\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁。$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收能量最少，最易发生。

习题 5—3　丙醇能发生什么电子跃迁? 为什么?

解　丙醇能发生 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁和 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁。因为丙醇分子中只有 σ 键，无 π 键，故只能发生 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁，不能发生 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁，同时丙醇分子中氧原子上有 n 电子，故还可发生 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁。

习题 5—4　丙酮的紫外光谱图中，有几个吸收带，这些吸收带各处在什么位置?

解　丙酮可以发生 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁、$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁、$n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁、$\pi\rightarrow\sigma^*$ 跃迁、$\sigma\rightarrow\pi^*$ 跃迁、$\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁。但只有 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收的波长最大，处于紫外区，故在丙酮的紫外光谱图中，只能在 279 nm 处看到一个弱的吸收带，这个吸收带是 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁吸收带。

习题 5—5　将 9.73 mg 2,4-二甲基-1,3-戊二烯溶于 10 mL 乙醇中，然后将其稀释到 1 000 mL，用 1 cm 长的样品池测定该溶液的紫外吸收，吸光度 A 为 1.02，求该化合物的摩尔消光系数 κ。

解　因为 $A=\lg\frac{I_0}{I}=\kappa cl$，故

$$\kappa=\frac{A}{cl}=\frac{1.02}{\frac{9.73\times10^{-3}}{96}\times1}=10\ 000\ (\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$$

习题 5—6　丙烷能发生什么电子跃迁? 它的跃迁吸收带处在什么区域? 为什么在测定紫外光谱时可以用烷烃做溶剂?

解　丙烷能发生 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁，其跃迁吸收带处在真空紫外区。因为烷烃在近紫外区无吸收，故在测定紫外光谱时可以用它们做溶剂。

习题 5—7　列举 4 种可用作测定紫外光谱的溶剂? 并说明这几种化合物为什么能用作测定紫外光谱的溶剂。

解 环已烷、乙醇、乙醚和一氯甲烷都可用作测定紫外光谱的溶剂，因为它们在近紫外区都不产生吸收。

习题 5—8 乙醛有几个吸收带，其最大吸收波长各在什么位置？试问这两个吸收带各相应于乙醛的什么跃迁？

解 乙醛有两个吸收带，$\lambda_{max}^{1}=190$ nm（$\kappa_1=10\ 000$），$\lambda_{max}^{2}=289$ nm（$\kappa_2=12.5$）。$\lambda_{max}^{1}=190$ nm（$\kappa_1=10\ 000$）相应于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁，$\lambda_{max}^{2}=289$ nm（$\kappa_2=12.5$）相应于 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁。

习题 5—9 $\lambda_{max}^{1}=295$ nm（$\kappa_1=27\ 000$），$\lambda_{max}^{2}=171$ nm（$\kappa_2=15\ 530$），$\lambda_{max}^{3}=334$ nm（$\kappa_3=40\ 000$），$\lambda_{max}^{4}=258$ nm（$\kappa_4=35\ 000$），这四组数据各对应于下面哪个化合物？

(A) $CH_2=CH_2$

(B) $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$

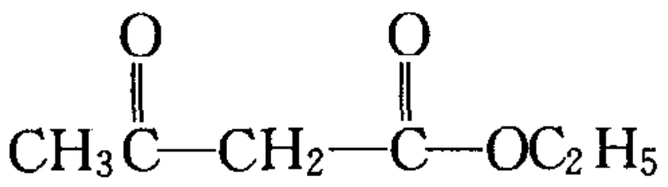
(C) $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$

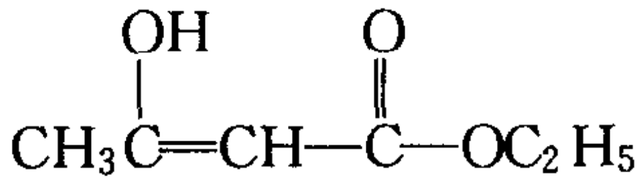
(D) $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$

解 $\lambda_{max}^{1}=295$ nm（$\kappa_1=27\ 000$）与(C)对应，$\lambda_{max}^{2}=171$ nm（$\kappa_2=15\ 530$）与(A)对应，$\lambda_{max}^{3}=334$ nm（$\kappa_3=40\ 000$）与(D)对应，$\lambda_{max}^{4}=258$ nm（$\kappa_4=35\ 000$）与(B)对应。

习题 5—10 写出乙酰乙酸乙酯的互变异构体，今有两个紫外光谱图，一个在 204 nm 处有弱吸收，另一个在 245 nm 处有强的吸收带（$\kappa=18\ 000$）。试问这两个图谱各对应于什么异构体？并阐明你作出判断的依据。

解 乙酰乙酸乙酯存在酮式和烯醇式 2 种互变异构体：





245 nm 处的吸收对应于烯醇式，因为烯醇式存在共轭双键，其吸收紫外光的波长比酮式长，吸收强度大。

习题 5—11 芳香族化合物的紫外吸收光谱的共同特点是什么？

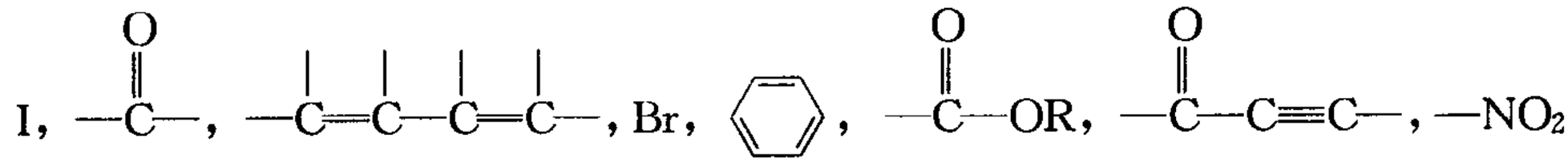
解 芳香族化合物的紫外吸收光谱的共同特点是：它们都有三个吸收带。苯及其衍生物的带Ⅰ $\lambda_{max}=184$ nm（$\kappa=47\ 000$），在真空紫外区。带Ⅱ $\lambda_{max}=204$ nm（$\kappa=6\ 900$），带Ⅲ $\lambda_{max}=255$ nm（$\kappa=230$），在近紫外区。稠环芳香化合物的共轭体系比苯大，故带Ⅰ、带Ⅱ、带Ⅲ在近紫外区。

习题 5—12　CH_3CH_2Cl 的最低能量跃迁是什么跃迁？相应的最大吸收波长是多少？请判断 CH_3CH_2Cl 是否有生色基？

解　CH_3CH_2Cl 的最低能量跃迁是 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁，相应的最大吸收波长约为 172 nm，处于真空紫外区。CH_3CH_2Cl 在紫外吸收光谱中无吸收峰，故无生色基。

习题 5—13　化合物：碘甲烷、2-丁酮、1,3-环己二烯、溴乙烷、甲苯、乙酸乙酯、乙醇、1-戊炔-3-酮、硝基乙烷中哪些有生色基？它们的生色基各是什么？

解　碘甲烷、2-丁酮、1,3-环己二烯、溴乙烷、甲苯、乙酸乙酯、1-戊炔-3-酮、硝基乙烷都有生色基，它们的生色基分别为



习题 5—14　用氯逐个替代甲烷中的氢，紫外光谱图将发生什么变化？为什么？

解　用氯逐个替代甲烷中的氢，紫外光吸收峰会向长波方向移动。因为氯是一个很好的助色基，氯上的 n 电子能与 C—H 的 σ 电子共轭。

习题 5—15　当体系的共轭双键增多时，紫外光谱会发生什么变化？阐明发生上述变化的原因。

解　当体系的共轭双键增多时，紫外光吸收峰将向长波方向移动，吸收强度也明显增强。因为随着共轭双键的增多，$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁所需要的能量就越小，故吸收光波的波长越长。

习题 5—16　苯与苯甲腈的 $\lambda^{\mathrm{II}}(\kappa)$ 和 $\lambda^{\mathrm{III}}(\kappa)$ 是否相同？为什么？

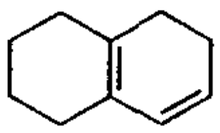
解　苯与苯甲腈的 $\lambda^{\mathrm{II}}(\kappa)$ 和 $\lambda^{\mathrm{III}}(\kappa)$ 不相同。因为—CN 与苯环共轭，所以苯甲腈的 λ^{II} 和 λ^{III} 都向长波方向移动，吸收强度也增大。

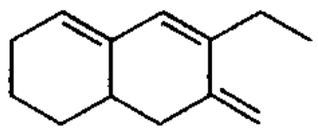
习题 5—17　若分别在己烷或水中测定三氯乙醛的紫外吸收光谱，这两张紫外光谱图有什么不同？为什么会产生这种不同？

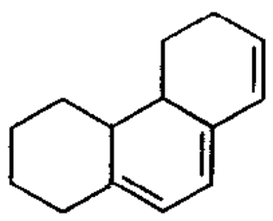
解　在己烷中测定时，三氯乙醛有一弱的吸收峰 $\lambda_{max}=290$ nm（$\kappa=33$），而在水中测定时，三氯乙醛的紫外吸收峰消失。因为三氯乙醛羰基上的氧发生质子化，质子化后氧原子增加了吸收电子的作用，吸引 n 轨道的电子更靠近核而能量降低，故基态分子的 n 轨道能量降低。$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁时吸收的能量增大，

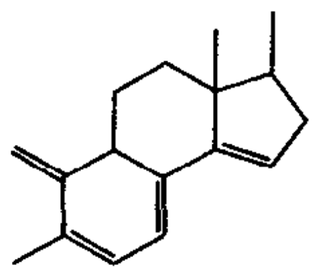
使吸收向短波方向位移，即发生紫移现象，故吸收峰在紫外区消失。

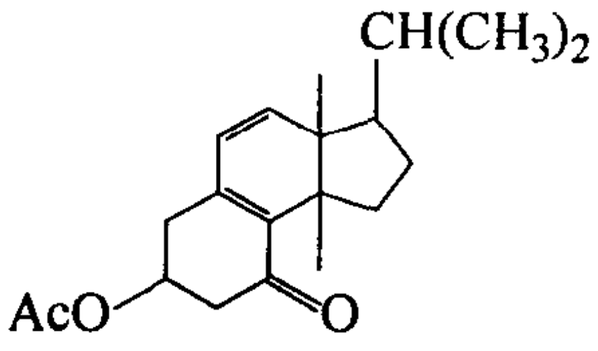
习题 5—18 估算下列化合物紫外吸收的 λ_{max} 值（乙醇溶剂）。

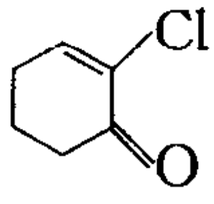
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

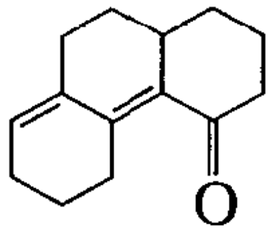
(v) 

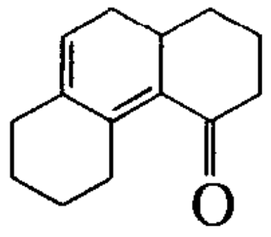
(vi) 

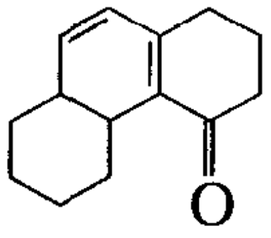
解 (i) $\lambda_{max}=273$ nm (ii) $\lambda_{max}=274$ nm (iii) $\lambda_{max}=313$ nm

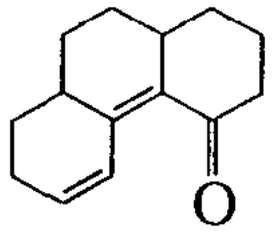
(iv) $\lambda_{max}=353$ nm (v) $\lambda_{max}=321$ nm (vi) $\lambda_{max}=242$ nm

习题 5—19 下列化合物的 λ_{max} 分别为 318，357，324，295 nm（乙醇）。试问这些实验数据分别与哪个化合物符合？

(A) 

(B) 

(C) 

(D) 

解 应用 Woodward 和 Fieser 经验规则进行计算，得

(A) $\lambda_{max}=215+30+15+10+12+18+18=318$ nm

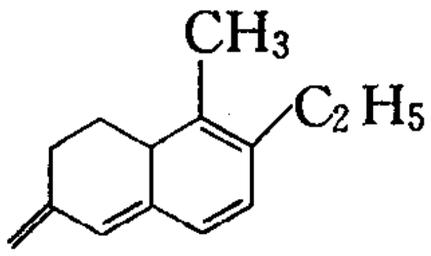
(B) $\lambda_{max}=215+30+39+15+10+12+18+18=357$ nm

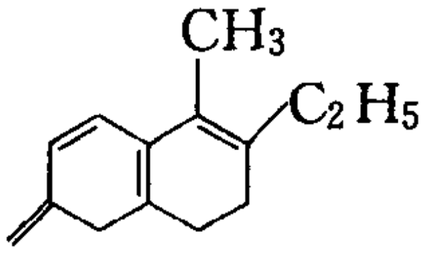
(C) $\lambda_{max}=215+30+39+10+12+18=324$ nm

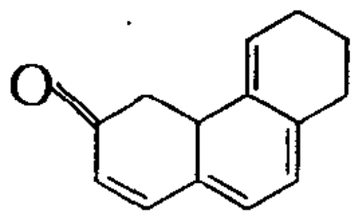
(D) $\lambda_{max}=215+30+10+10+12+18=295$ nm

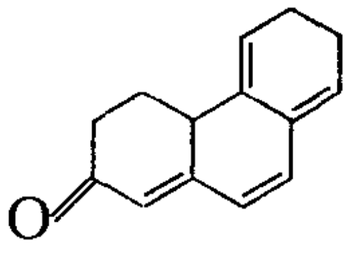
故 $\lambda_{max}=318$ nm 与化合物(A)相符，$\lambda_{max}=357$ nm 与化合物(B)相符，$\lambda_{max}=324$nm 与化合物(C)相符，$\lambda_{max}=295$ nm 与化合物(D)相符。

习题 5—20 你能否用紫外光谱来鉴别下列二组异构体？

(i) 



(ii) 

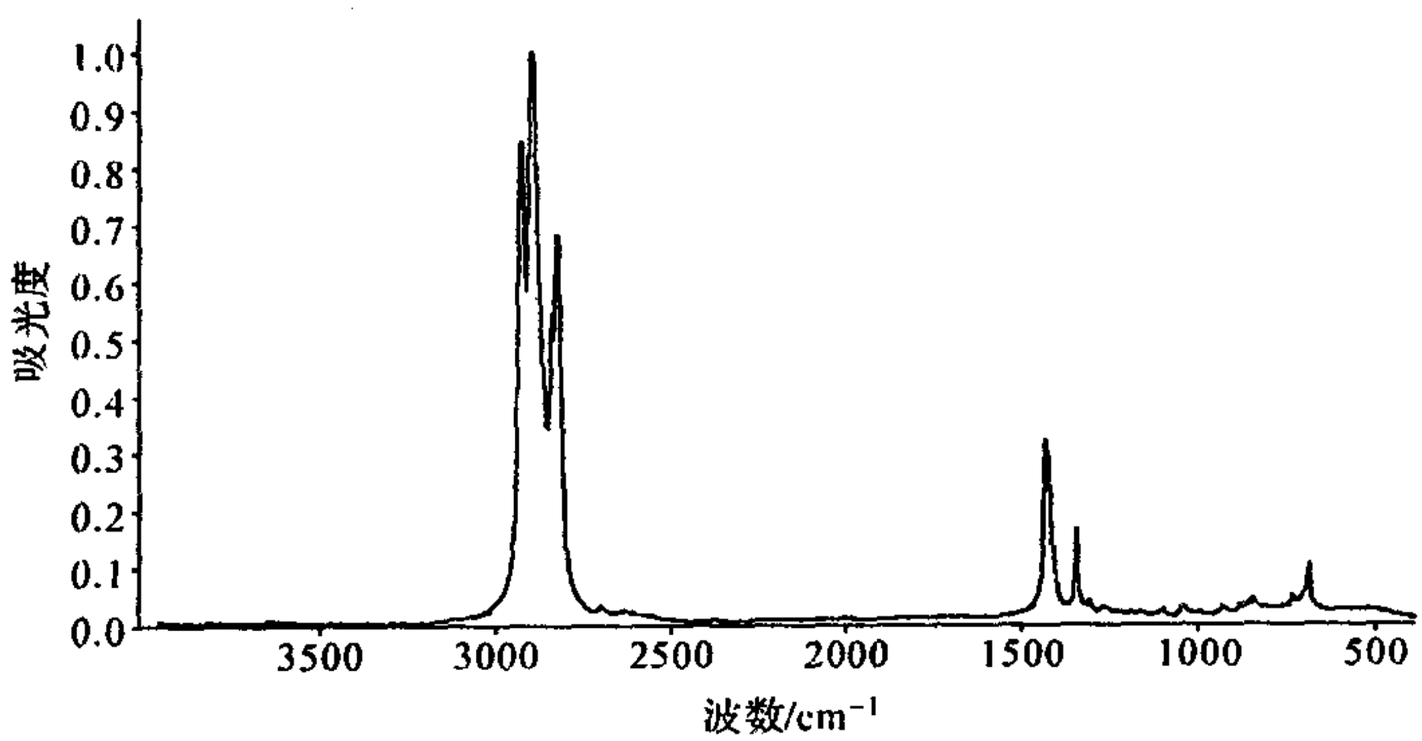


解　应用 Woodward 和 Fieser 经验规则进行计算，得

(i) 前一化合物 $\lambda_{max}=253+30+30+5\times5+2\times5=348$ nm，后一化合物 $\lambda_{max}=253+30+30+36+6\times5+5=384$ nm。两化合物可用紫外光谱来鉴别。

(ii) 在乙醇中，前一化合物 $\lambda_{max}=215+3\times30+39+4\times18+3\times5=431$ nm，后一化合物 $\lambda_{max}=215+3\times30+39+12+3\times18+3\times5=425$ nm。两化合物的吸收波长接近，不能用紫外光谱来鉴别。

习题 5—21　下面是正辛烷的红外光谱图，请指出其主要红外吸收峰的归属。

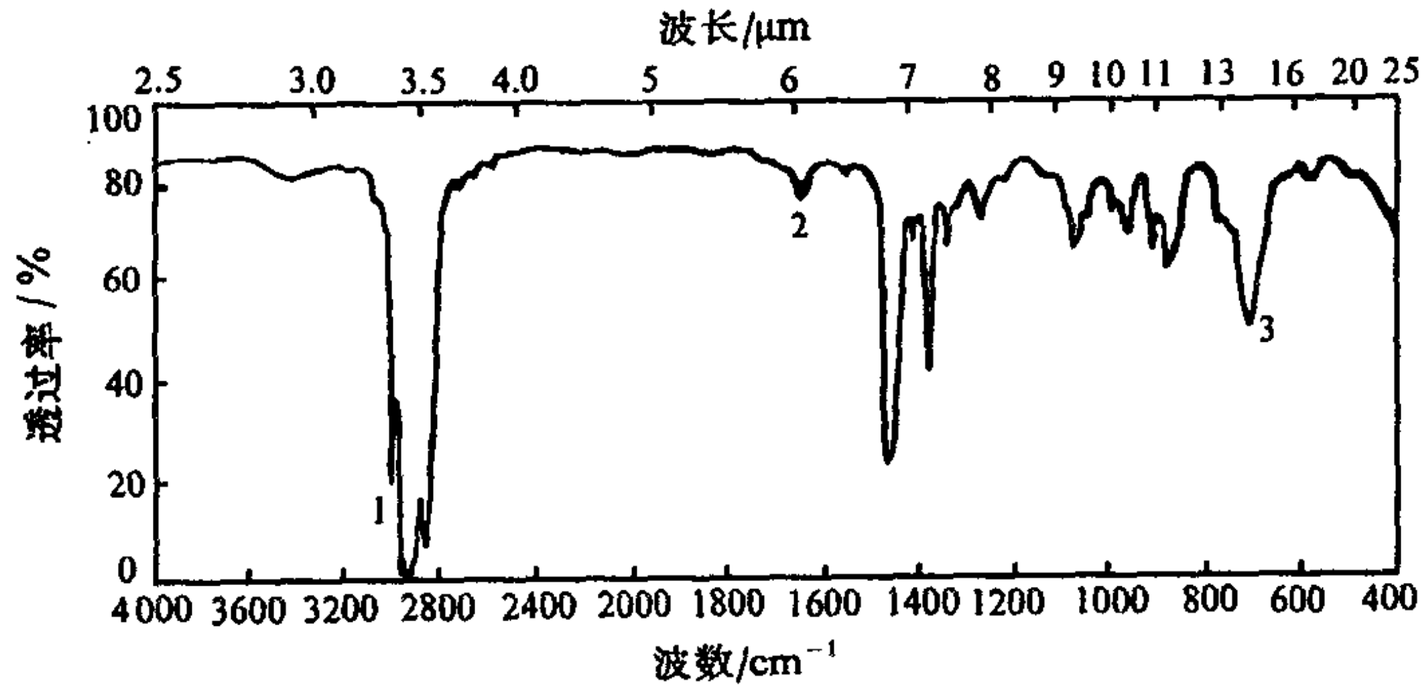


习题 5—21 图

解　2 960～2 850 cm^{-1}处为正辛烷中甲基、亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰；1 460 cm^{-1}处为正辛烷中甲基、亚甲基的 C—H 面内摇摆振动吸收峰；1 380 cm^{-1}处为正辛烷中甲基的 C—H 剪式振动吸收峰；724～722 cm^{-1}处为正辛烷中 6 个成直链的 CH_2 面内摇摆振动吸收峰。

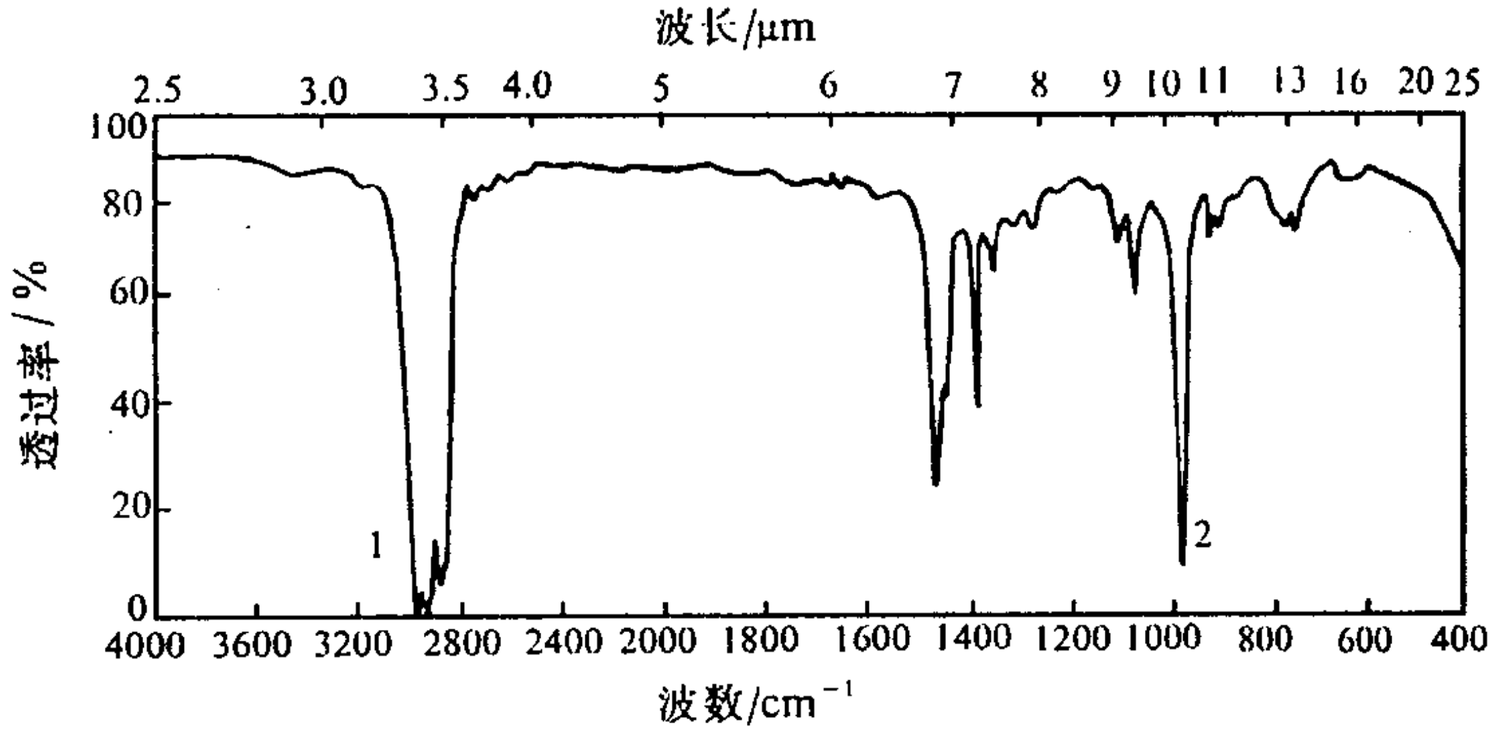
习题 5—22　查阅相关文献，找出顺-4-辛烯和反-4-辛烯的红外光谱图，指出这两张图的主要吸收峰的归属及这两张图谱的区别。

解　顺-4-辛烯的红外光谱图如下：



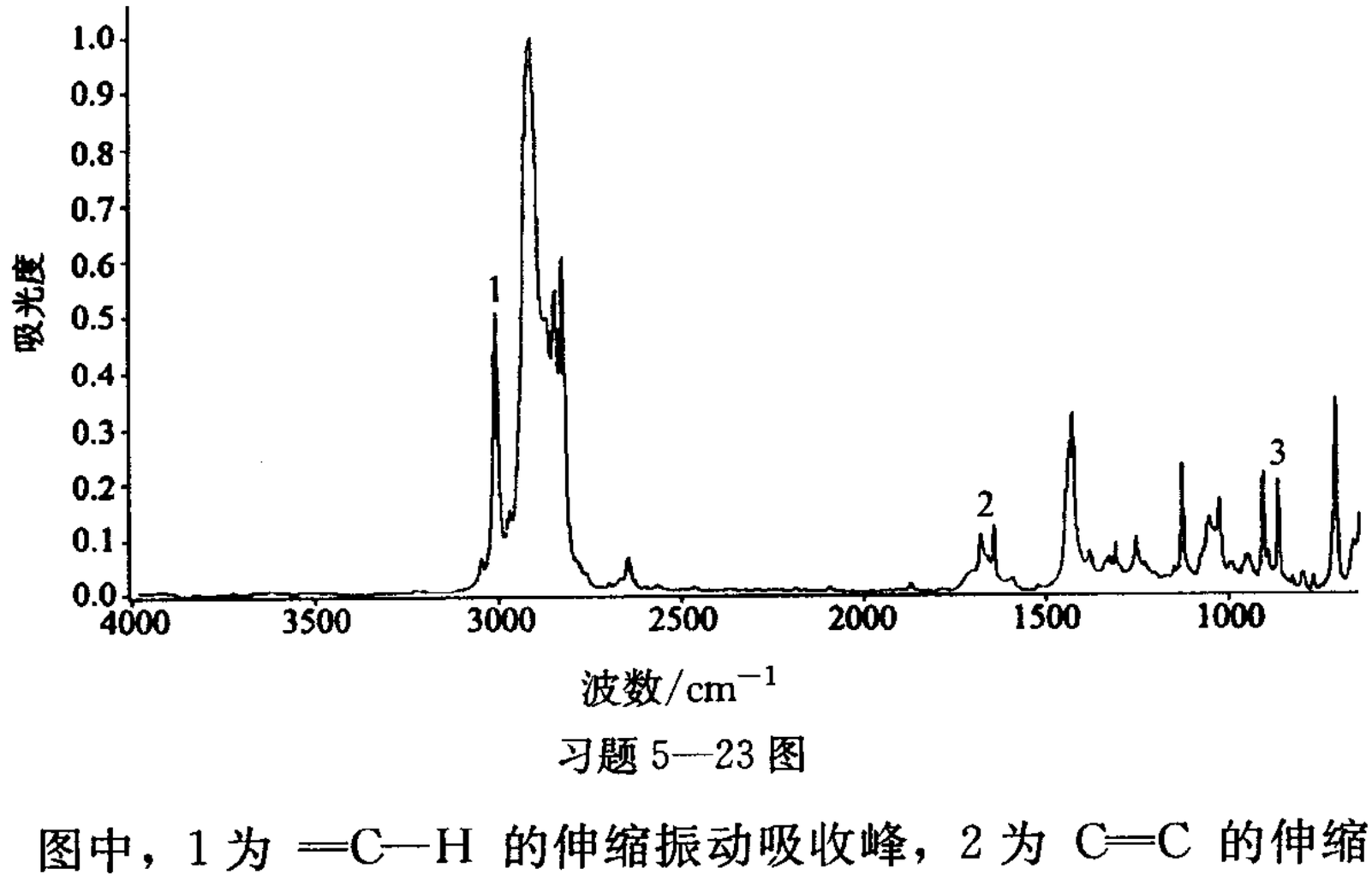
图中，1 为 ═C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为 C═C 的伸缩振动吸收峰，3 为—C—H 的面外摇摆振动吸收峰。

反-4-辛烯的红外光谱图如下：



图中，1 为 ═C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为—C—H 的面外摇摆振动吸收峰。由于反-4-辛烯对称性高，所以 C═C 吸收峰几乎消失。

习题 5—23 下面是环己烯的红外光谱图，指出图中主要吸收峰的归属。



习题 5—23 图

解 图中，1 为 ═C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为 C═C 的伸缩振动吸收峰，3 为 ═C—H 的面外摇摆振动吸收峰。

习题 5—24 推测 1-辛烯的红外光谱图中应该出现哪几个主要红外吸收峰，并指出这些峰的归属？

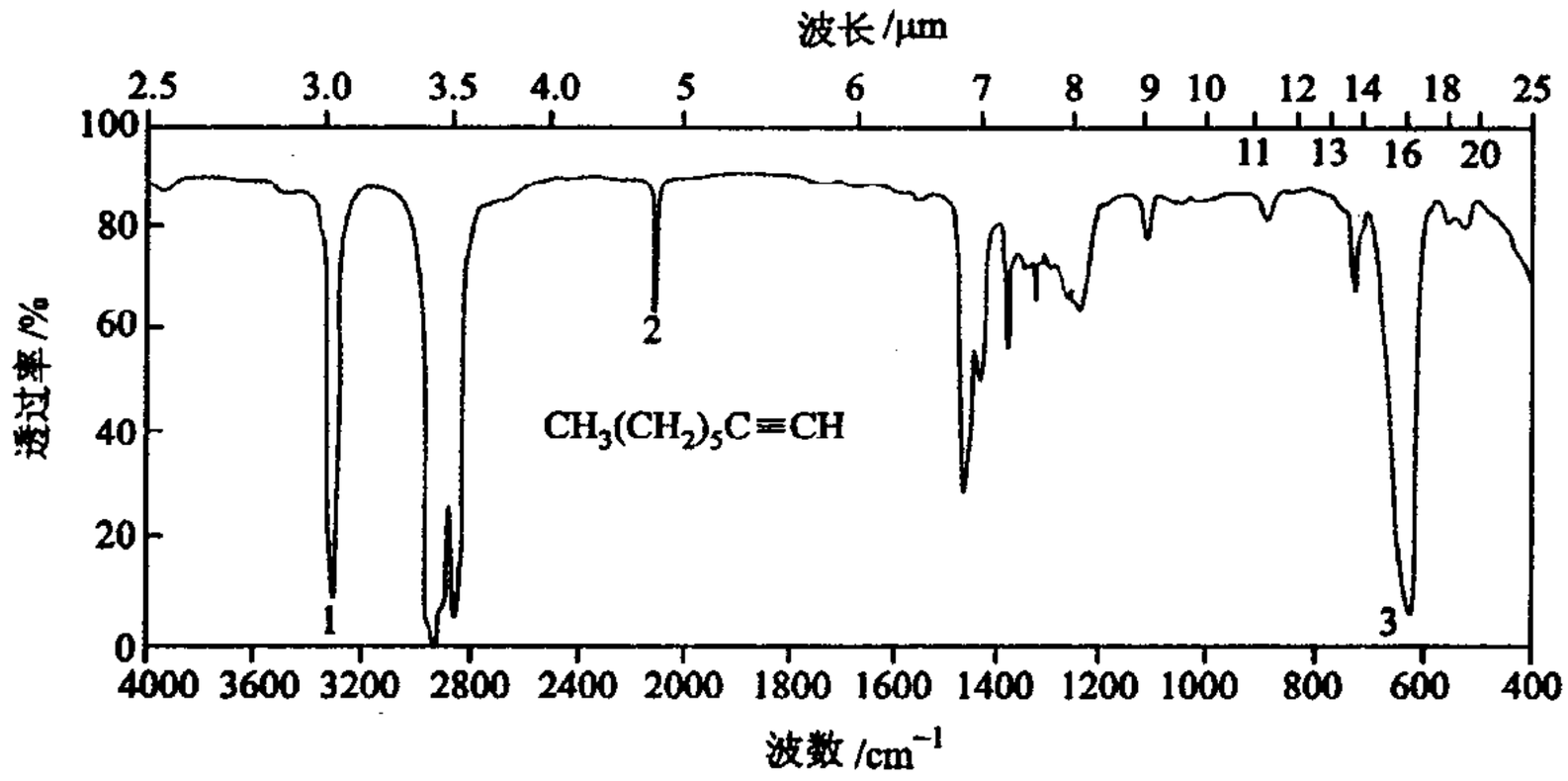
解 1-辛烯的红外光谱图中应该出现 3 100～3 010 cm^{-1}处 ═C—H 伸缩振动吸收峰；1 680～1 620 cm^{-1}处 C═C、1 000～800 cm^{-1}处 ═C—H 面外

摇摆振动吸收峰。

习题 5—25　推测 2-甲基-2-戊烯和 2,3,4-三甲基-2-戊烯的红外光谱图有哪些相似之处？有哪些不同之处？简单阐明理由。

解　2-甲基-2-戊烯和 2,3,4-三甲基-2-戊烯在 3 100～3 010 cm^{-1}处都应出现甲基及亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰，另外 2-甲基-2-戊烯在 1 620 cm^{-1}处还应出现 C═C 伸缩振动吸收峰，在 1 000～800 cm^{-1}处出现 ═C—H 面外摇摆振动吸收峰。而 2,3,4-三甲基-2-戊烯为四取代烯烃，无 C═C 伸缩振动吸收峰和 ═C—H 面外摇摆振动吸收峰。

习题 5—26　下图是 1-辛炔的红外光谱图。请指出图中各主要峰的归属。



习题 5—26 图

解　图中，1 为 ═C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为 C═C 的伸缩振动吸收峰，3 为 ═C—H 的面外摇摆振动吸收峰。

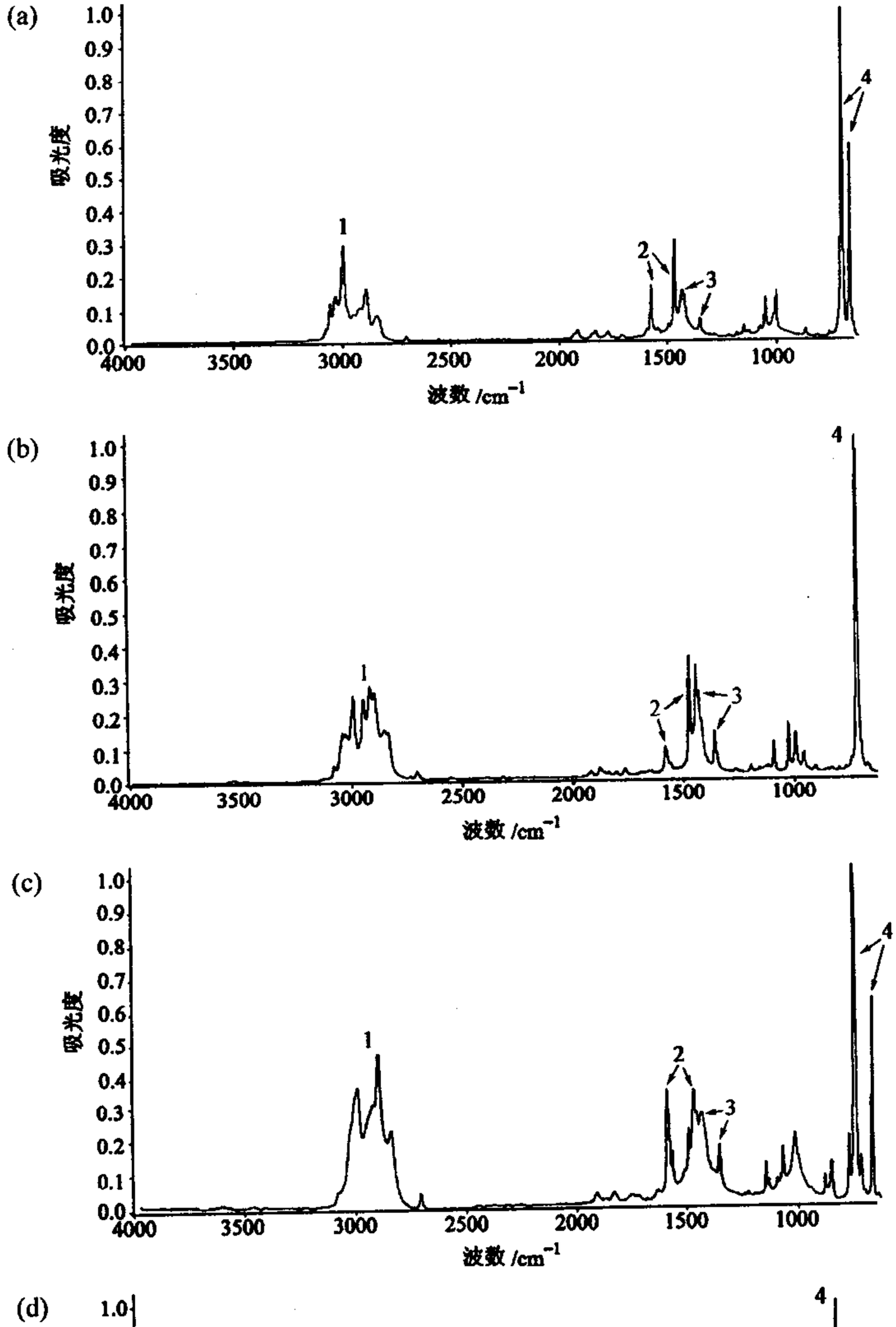
习题 5—27　1-己炔在 3 305 cm^{-1}，2 110 cm^{-1}，620 cm^{-1}处有吸收峰。指出这三个吸收峰的归属。

解　3 305 cm^{-1}处 ═C—H 的伸缩振动吸收峰，2 110 cm^{-1}处 C═C 的伸缩振动吸收峰，620 cm^{-1}处 ═C—H 的面外摇摆振动吸收峰。

习题 5—28　为什么 2-辛炔的 C═C 键的伸缩振动吸收以及 ═C—H 的弯曲振动吸收强度都比 1-辛炔大为降低？

解　因为 2-辛炔分子结构比 1-辛炔分子结构更对称，偶极变化比 1-辛炔小。

习题 5—29　判别下面四张图谱哪张代表甲苯？哪张代表间二甲苯？哪张代表邻二甲苯？哪张代表对二甲苯？简单阐明理由并指出其主要峰的归属。


(a)
(b)
(c)
(d)
吸光度
波数 /cm⁻¹
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
1
2
3
4

习题 5—29 图

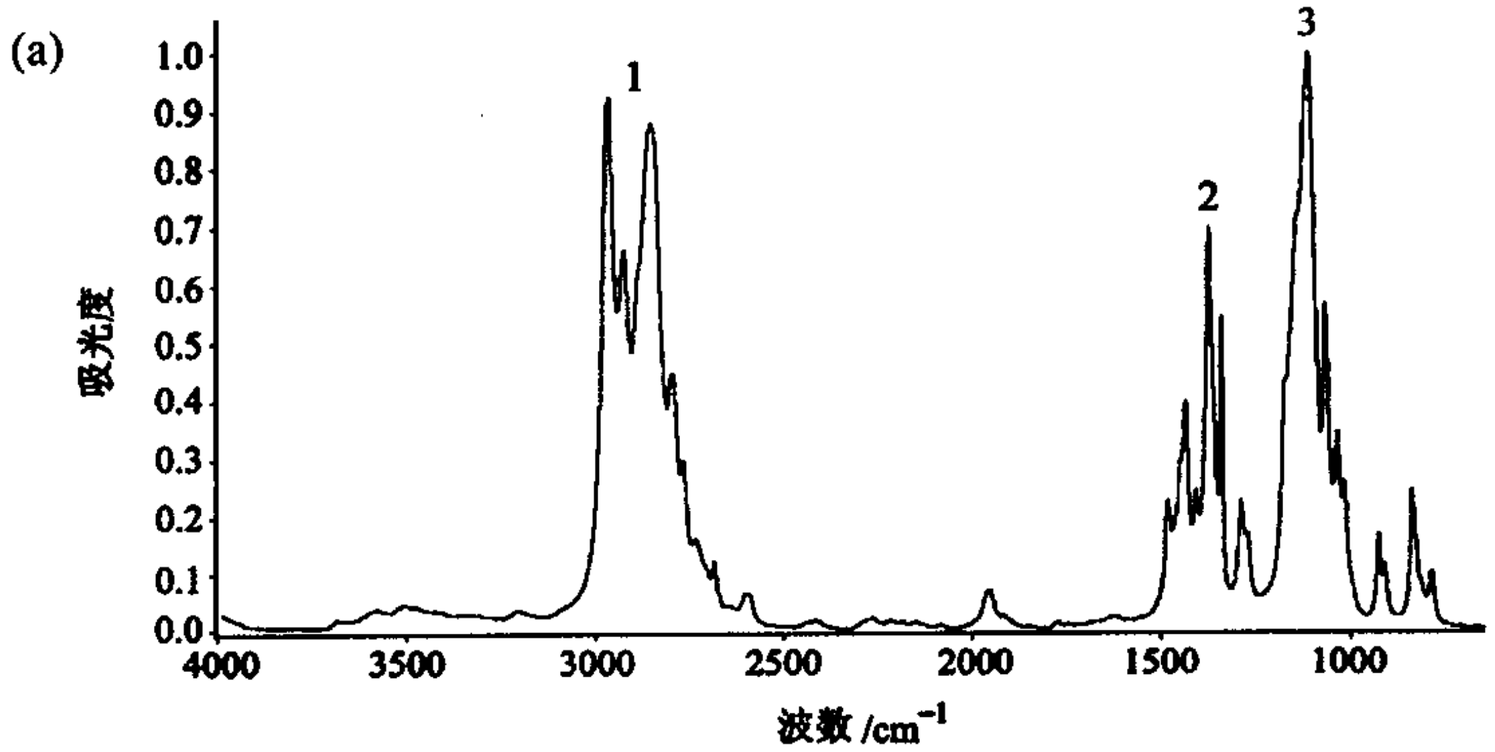
解　图(a)为甲苯的红外光谱图。图中，1 为甲基上 C—H、苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为苯环骨架的伸缩振动吸收峰，3 为甲基上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰，4 为单取代苯 C—H 的面外弯曲振动吸收峰。

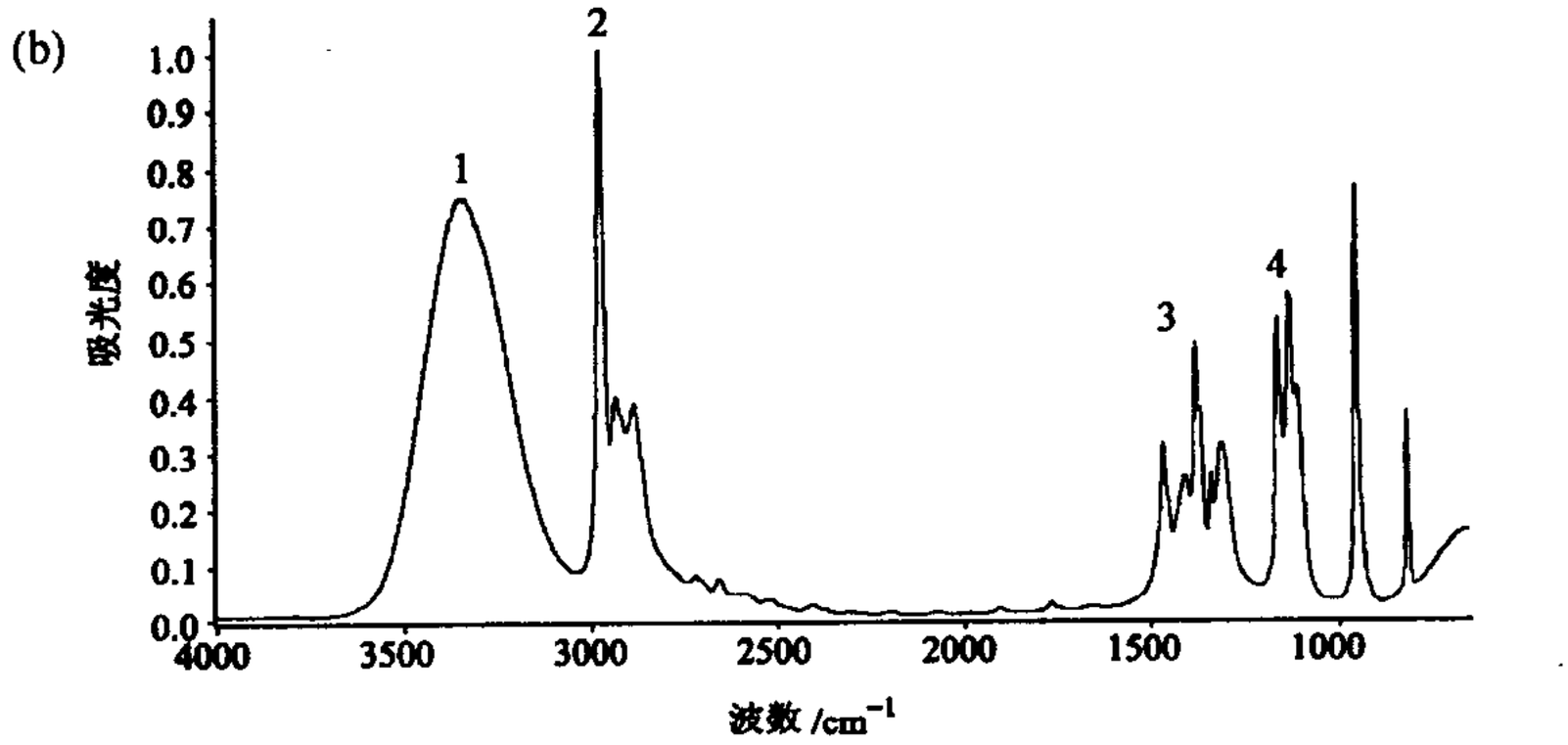
图(b)为邻二甲苯的红外光谱图。图中，1 为甲基上 C—H、苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为苯环骨架的伸缩振动吸收峰，3 为甲基上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰，4 为邻二取代苯 C—H 的面外弯曲振动吸收峰。

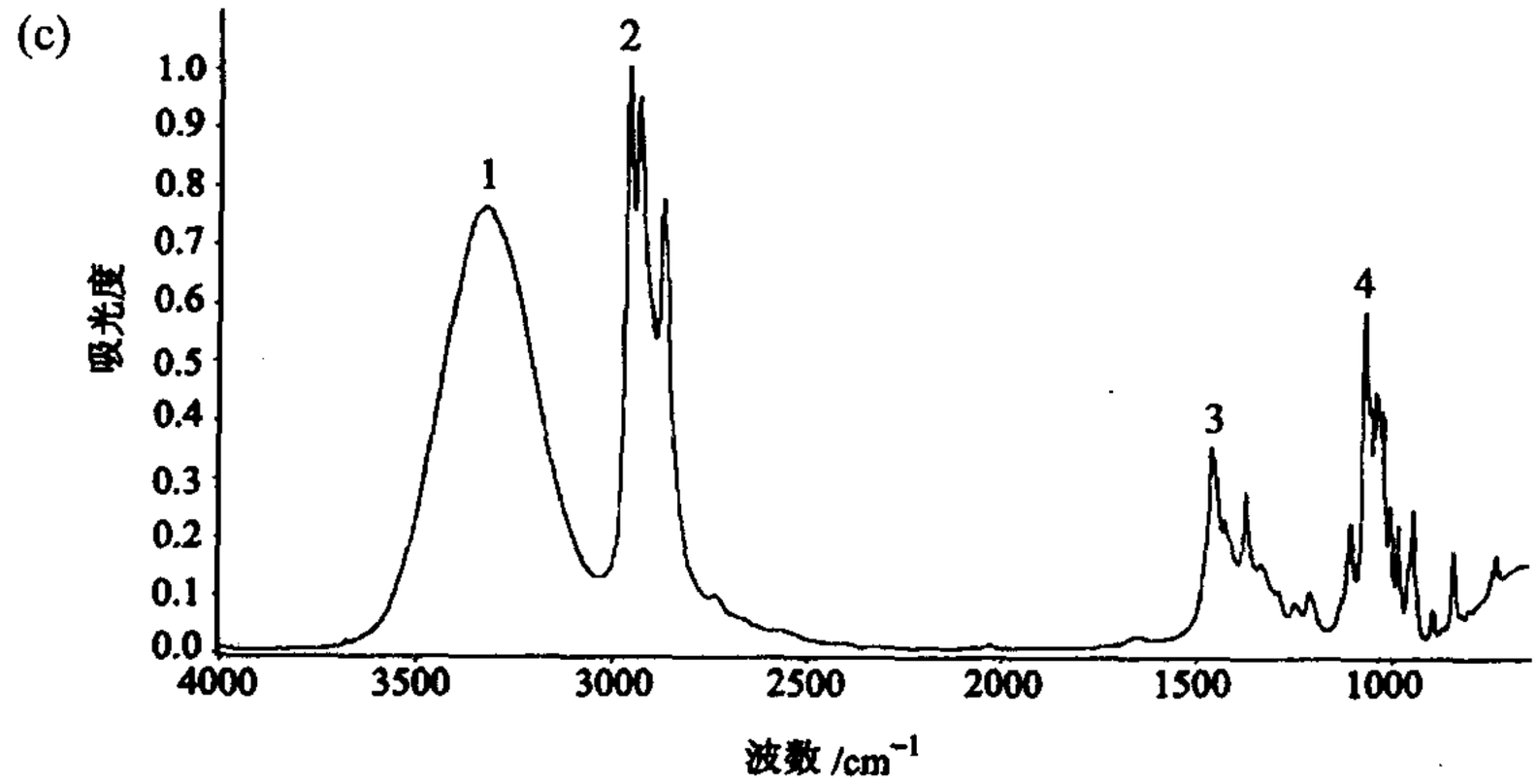
图(c)为间二甲苯的红外光谱图。图中，1 为甲基上 C—H、苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为苯环骨架的伸缩振动吸收峰，3 为甲基上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰，4 为间二取代苯 C—H 的面外弯曲振动吸收峰。

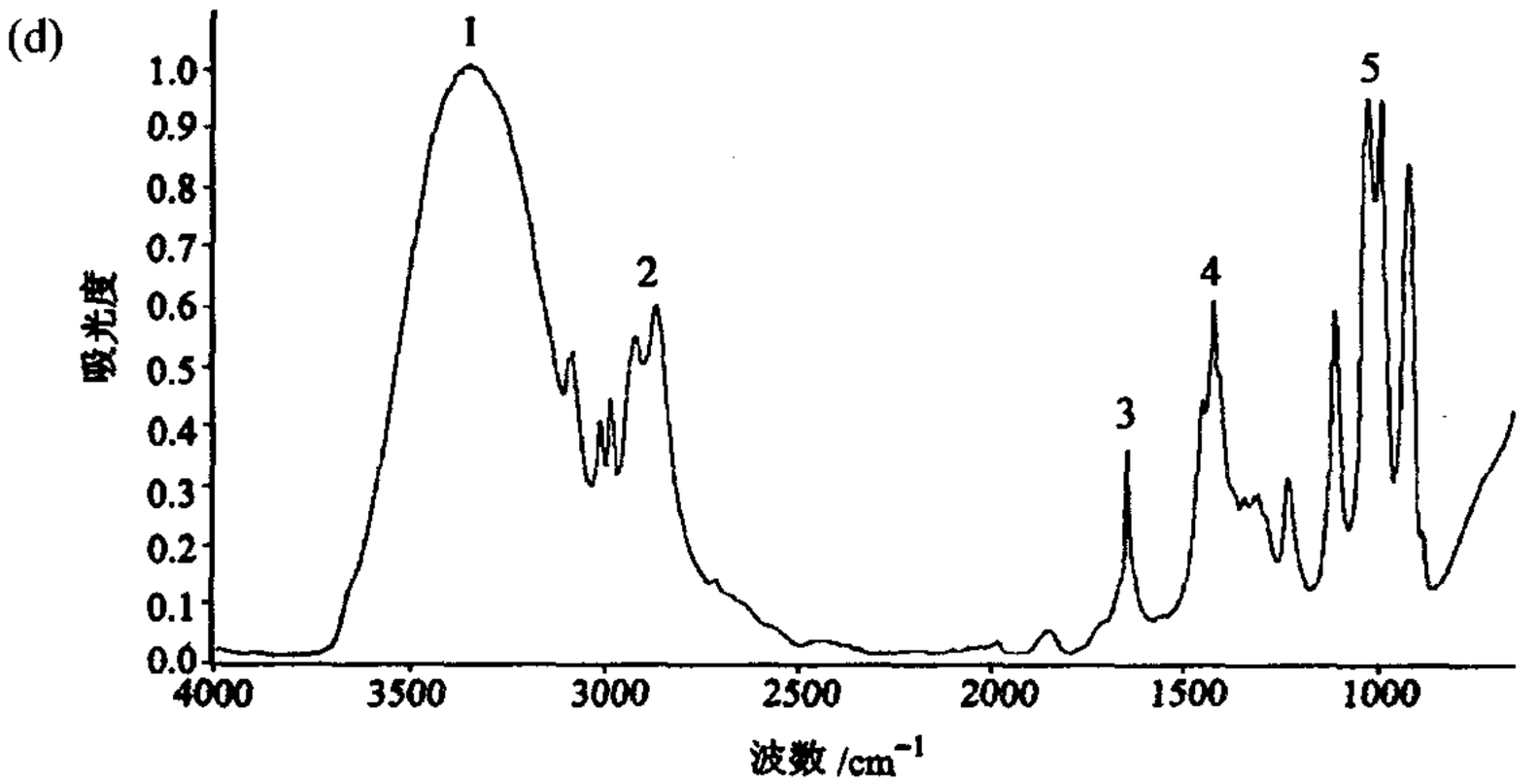
图(d)为对二甲苯的红外光谱图。图中，1 为甲基上 C—H、苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为苯环骨架的伸缩振动吸收峰，3 为甲基上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰，4 为对二取代苯 C—H 的面外弯曲振动吸收峰。

习题 5—30　下面是丙烯醇、2-丙醇、正丁醇和乙醚的红外图谱。请指出每张图谱各代表哪个化合物？并说明作出判断的依据。









习题 5—30 图

解 图(a)为乙醚的红外光谱图。图中，1 为甲基及亚甲基上 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为甲基及亚甲基上 C—H 的弯曲振动吸收峰，3 为 C—O 的伸缩振动吸收峰。

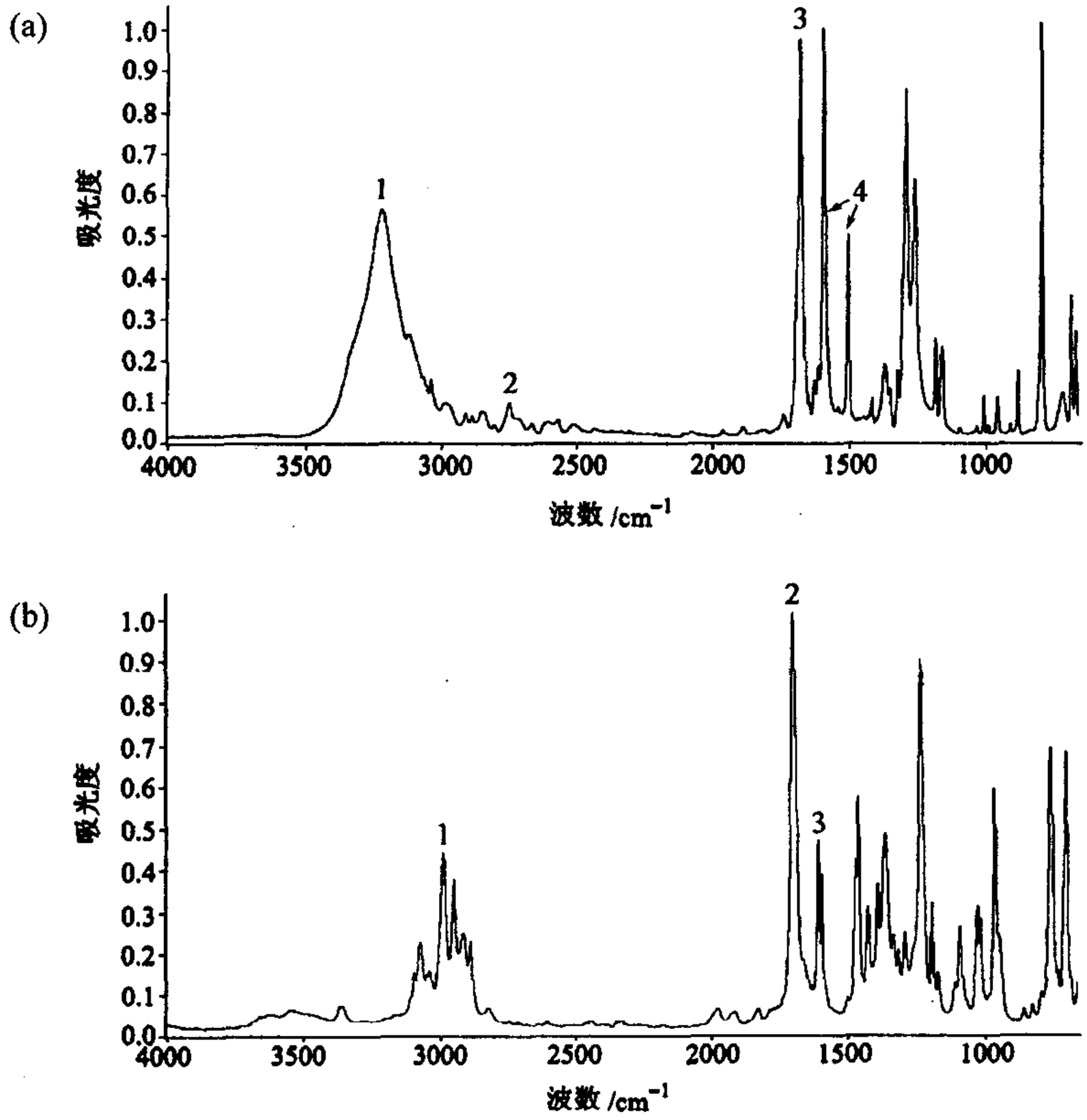
图(b)为 2-丙醇的红外光谱图。图中，1 为羟基 O—H 的伸缩振动吸收峰，2 为甲基及亚甲基上 C—H 的伸缩振动吸收峰，3 为甲基及亚甲基上 C—H 的弯曲振动吸收峰，4 为二级醇 C—O 的伸缩振动吸收峰。

图(c)为正丙醇的红外光谱图。图中，1 为羟基 O—H 的伸缩振动吸收峰，2 为甲基及亚甲基上 C—H 的伸缩振动吸收峰，3 为甲基及亚甲基上 C—H 的弯曲振动吸收峰，4 为一级醇 C—O 的伸缩振动吸收峰。

图(d)为丙烯醇的红外光谱图。图中，1 为羟基 O—H 的伸缩振动吸收峰，2 为甲基及亚甲基上 C—H 的伸缩振动吸收峰，3 为 C═C 的伸缩振动吸收

峰，4 为甲基及亚甲基上 C—H 的弯曲振动吸收峰，5 为烯丙基型醇 C—O 的伸缩振动吸收峰。

习题 5—31　指出下面哪张红外光谱图是 3-羟基苯甲醛的？哪一张红外光谱图是苯丙酮的？阐明作出判断的理由。



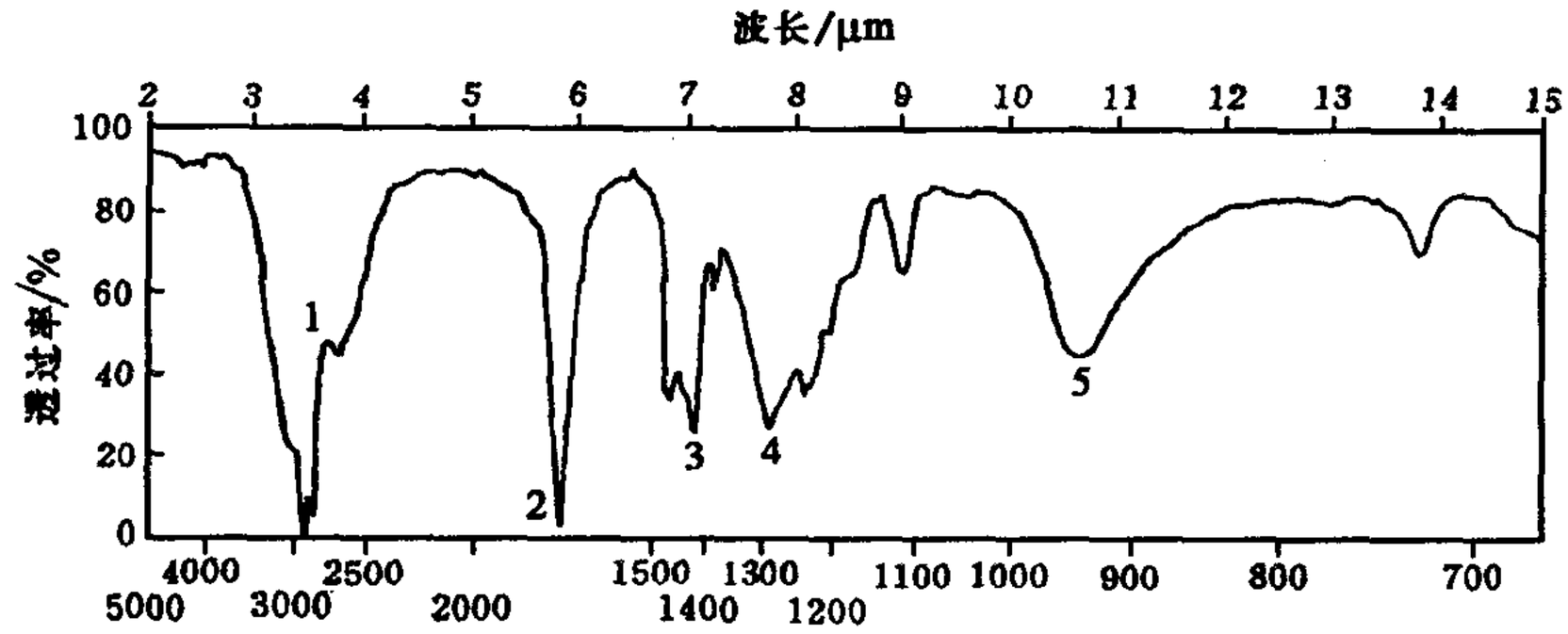
习题 5—31 图

解　图(a)为 3-羟基苯甲醛的红外光谱图。图中，1 为羟基 O—H 的伸缩振动吸收峰，2 为醛基上 ═C—H 的伸缩振动吸收峰，3 为羰基 C═O 的伸缩振动吸收峰，4 为苯环骨架的振动吸收峰。

图(b)为苯丙酮的红外光谱图。图中，1 为甲基上 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为羰基 C═O 的伸缩振动吸收峰，3 为苯环骨架的振动吸收峰。

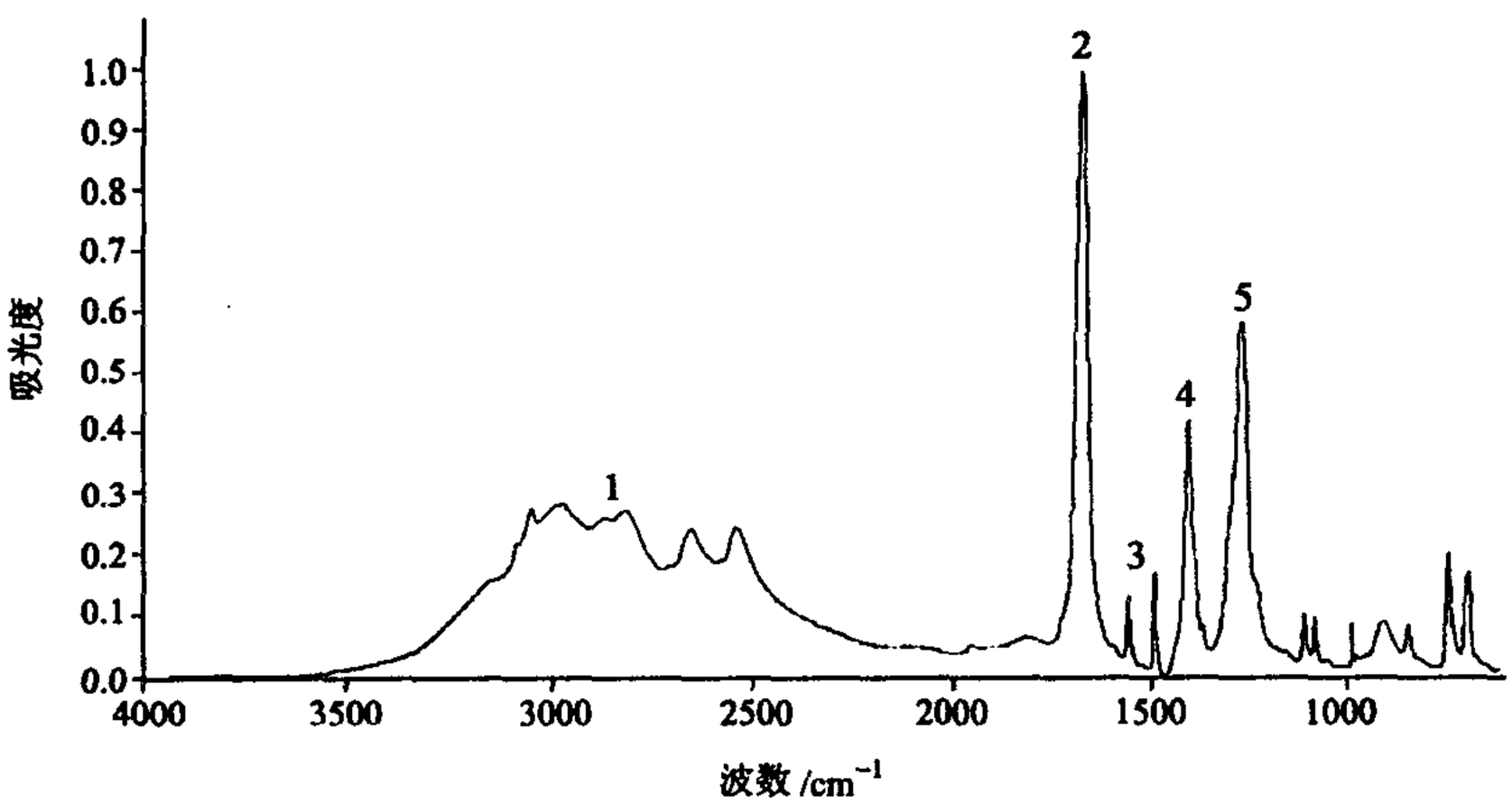
习题 5—32　查阅正壬酸的红外光谱图，并指出图中主要吸收峰的归属。

解　正壬酸的红外光谱图如下：



1 为 O—H 的伸缩振动吸收峰，2 为 C═O 的伸缩振动吸收峰，3,5 为 O—H 的弯曲振动吸收峰，4 为 C—O 的伸缩振动吸收峰。

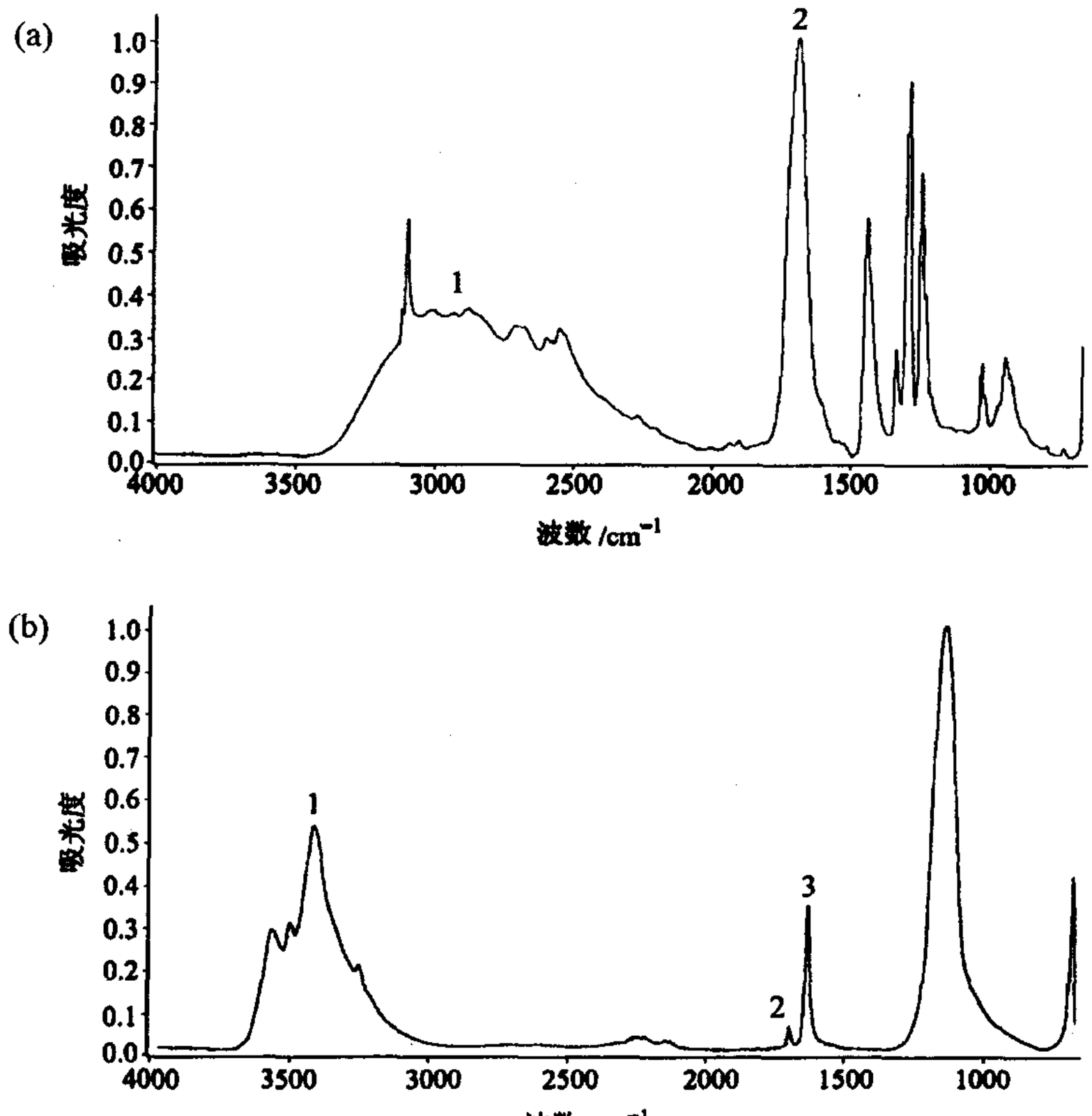
习题 5—33 下图是对苯二甲酸的红外光谱图，请指出图中主要吸收峰的归属。



习题 5—33 图

解 图中，1 为羧基中 O—H 的伸缩振动吸收峰，2 为羧基中 C═O 的伸缩振动吸收峰，3 为苯环骨架的振动吸收峰，4 为羧基中 O—H 的弯曲振动吸收峰，5 为 C—O 的伸缩振动吸收峰。

习题 5—34 指出下面两张图谱哪一张代表顺丁烯二酸？哪一张代表反丁烯二酸？简单阐明理由。



习题 5—34 图

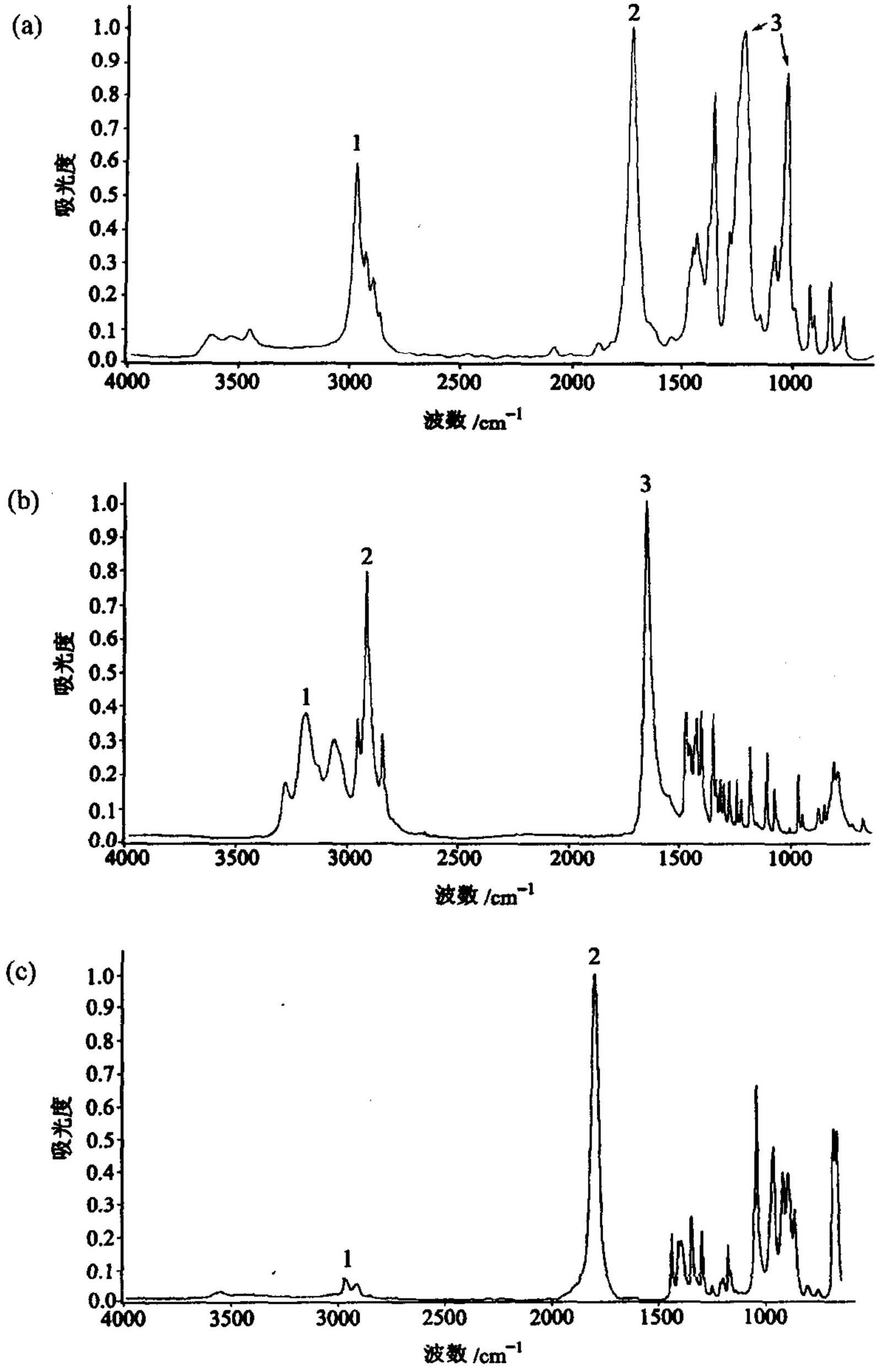
解　图(a)为反丁烯二酸红外光谱图。图中，1 为羧基中 O—H 的伸缩振动吸收峰，2 为羧基中 C═O 的伸缩振动吸收峰。由于反丁烯二酸对称性高，所以 C═C 吸收峰消失。

图(b)为顺丁烯二酸红外光谱图。图中，1 为羧基中 O—H 的伸缩振动吸收峰，2 为羧基中 C═O 的伸缩振动吸收峰，3 为顺丁烯二酸中 C═C 的伸缩振动吸收峰。

习题 5—35　查阅苯基丁腈的红外光谱图，并指出图谱中主要吸收峰的归属。

解　（略）

习题 5—36　下面是乙酸乙酯、3-氯丙酰氯、己内酰胺的红外光谱图。请指出每张图谱所代表的化合物名称，并指出各图谱中主要吸收峰的归属。



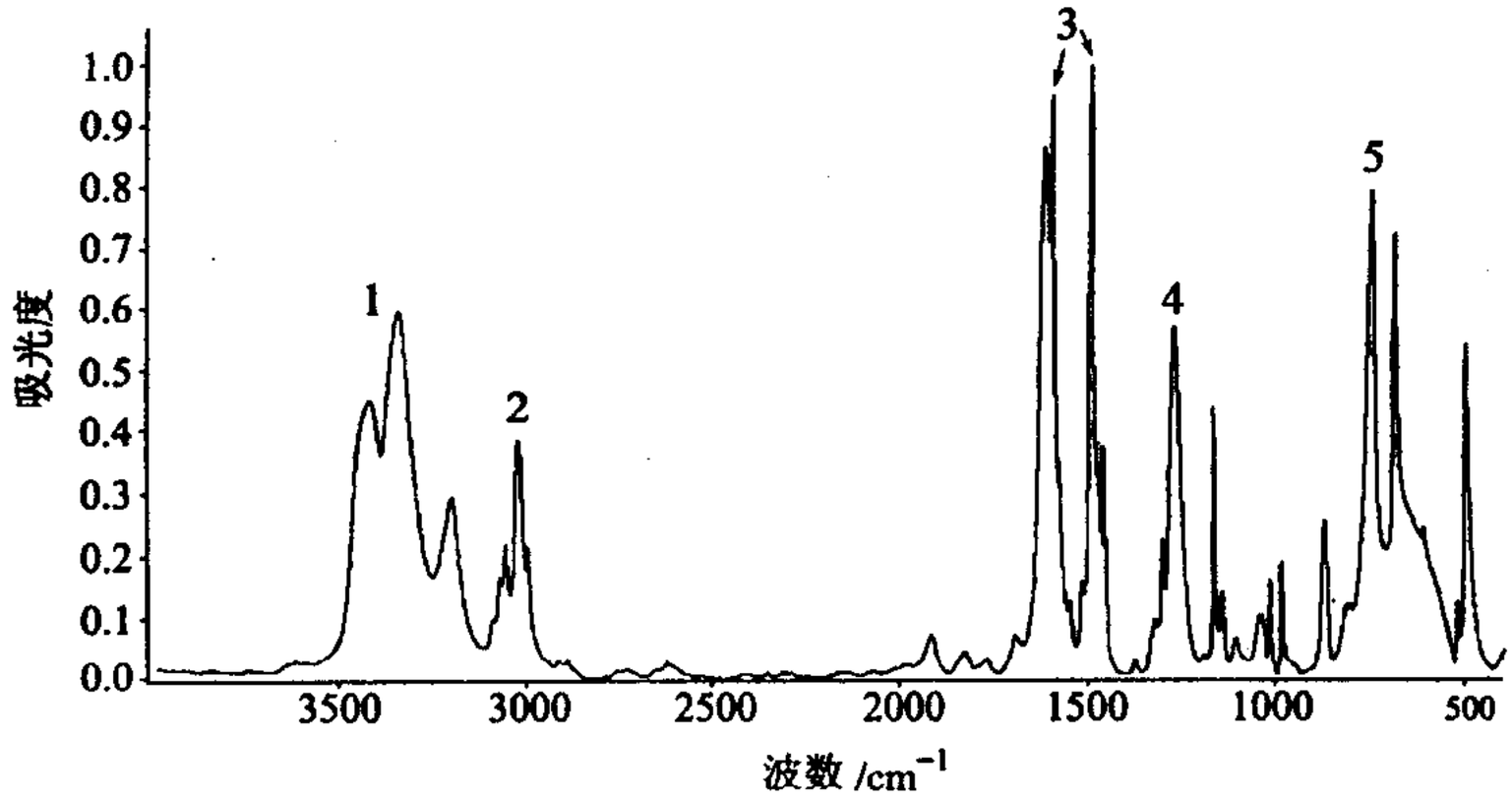
习题 5—36 图

解 图(a)为乙酸乙酯的红外光谱图。图中，1 为甲基及亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为羧基中 C═O 的伸缩振动吸收峰，3 为 C—O 的拉伸振动吸收峰。

图(b)为己内酰胺的红外光谱图。图中，1 为 N—H 的伸缩振动吸收峰，2 为亚甲基中 C—H 的伸缩振动吸收峰，3 为 C═O 的伸缩振动吸收峰。

图(c)为 3-氯丙酰氯的红外光谱图。图中，1 为亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 为 C═O 的伸缩振动吸收峰。

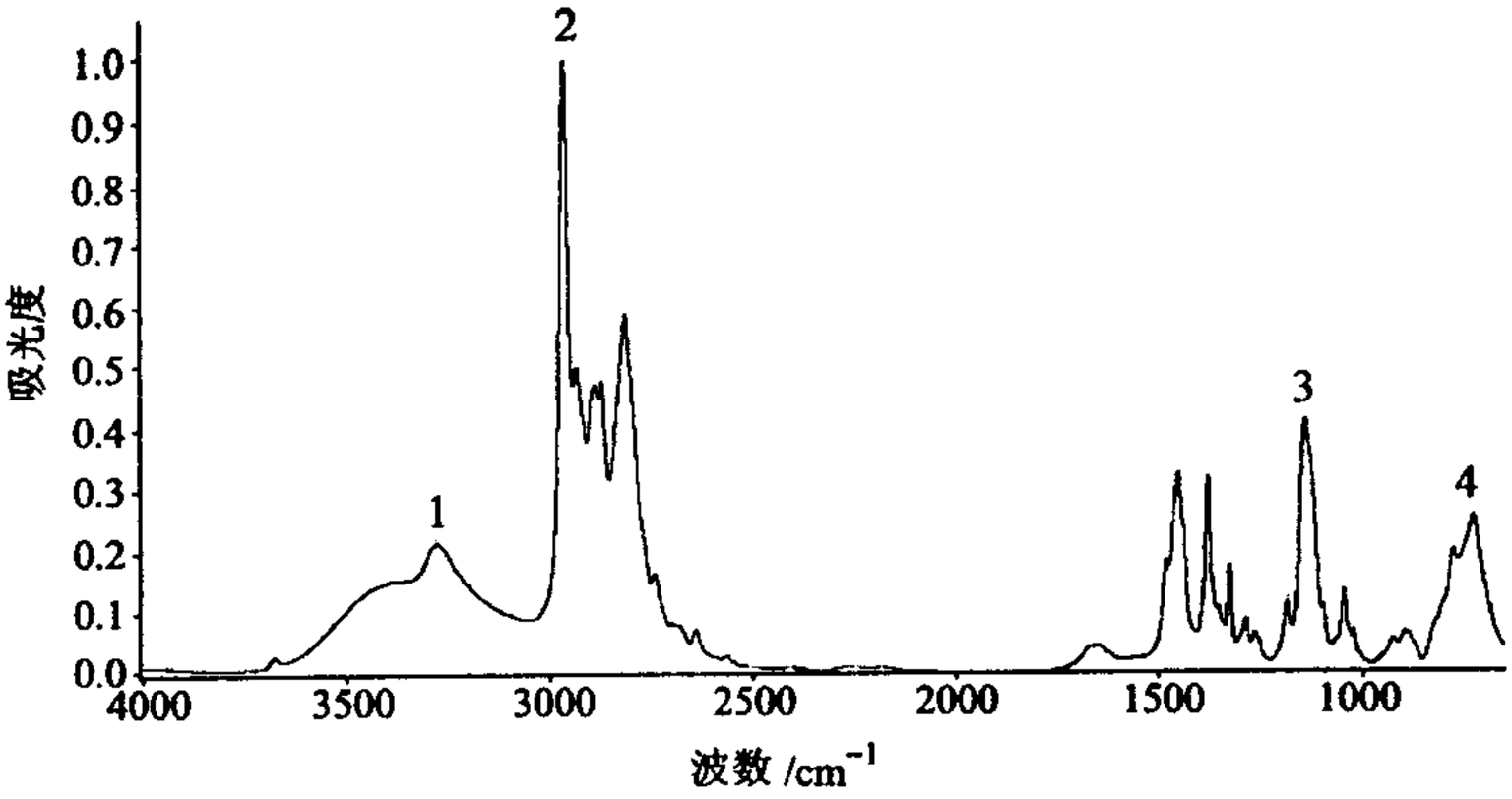
习题 5—37　下面是苯胺的红外光谱图，请指出图中主要吸收峰的归属。



习题 5—37 图

解　图中，1 为氨基 N—H 的伸缩振动吸收峰，2 为苯环上 C—H 的伸缩振动吸收峰，3 为苯环骨架的振动吸收峰，4 为 C—N 的伸缩振动吸收峰，5 为一级胺 N—H 的摇摆振动吸收峰。

习题 5—38　下面是二乙胺的红外光谱图，请指出图中主要吸收峰的归属。



习题 5—38 图

解 图中，1 为 N—H 的伸缩振动吸收峰，2 为甲基及亚甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰，3 为 C—N 的伸缩振动吸收峰，4 为 N—H 的弯曲振动吸收峰。

习题 5—39 为什么丙二酸和丁二酸的羰基都有两个吸收峰？

$HOOCCH_2COOH$ $\sigma_{C=O}=1\,740\ cm^{-1}$ $1\,710\ cm^{-1}$

$HOOCCH_2CH_2COOH$ $\sigma_{C=O}=1\,780\ cm^{-1}$ $1\,700\ cm^{-1}$

解 这是因为丙二酸和丁二酸分子中的两个羧基发生了振动偶合，使羰基的吸收峰一分为二，一个高于正常振动频率，一个低于正常振动频率。

习题 5—40 已知苯甲酰卤羰基的基频是 $1\,774\ cm^{-1}$，碳碳弯曲振动的频率是 $880\sim860\ cm^{-1}$，为什么在图谱上却出现了 $1\,773\ cm^{-1}$ 和 $1\,736\ cm^{-1}$ 两个羰基的吸收峰？

解 $1\,773\ cm^{-1}$ 是羰基伸缩振动吸收峰，而 $1\,736\ cm^{-1}$ 是芳环与 C═O 之间的 C—C 伸缩振动吸收的倍频峰。

习题 5—41 游离羧酸 C═O 的吸收频率为 $1\,760\ cm^{-1}$ 左右，而羧酸二聚体的 C═O 吸收频率为 $1\,700\ cm^{-1}$ 左右，试阐明理由。

解 羧酸二聚体中 C═O 由于形成氢键，其吸收向低波数方向移动。

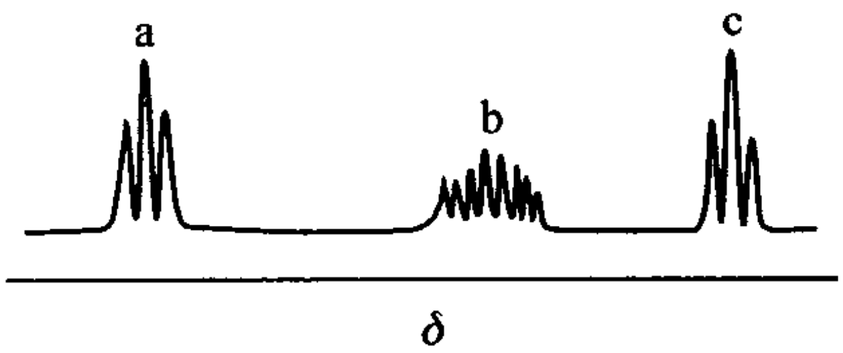
习题 5—42 对各类化合物重要官能团的特征吸收峰的情况进行归纳总结，然后完成下面的表格。

化合物类型	重要官能团	吸收峰频率/cm^{-1}	吸收强度

解 （略）

习题 5—43 用草图表示 $CH_3CH_2CH_2NO_2$ 的三类质子在核磁共振图谱中的相对位置，并简单阐明理由。

解 $\underset{c}{CH_3}\underset{b}{CH_2}\underset{a}{CH_2}NO_2$ 分子中三类质子在核磁共振图谱中的相对位置如下图所示：

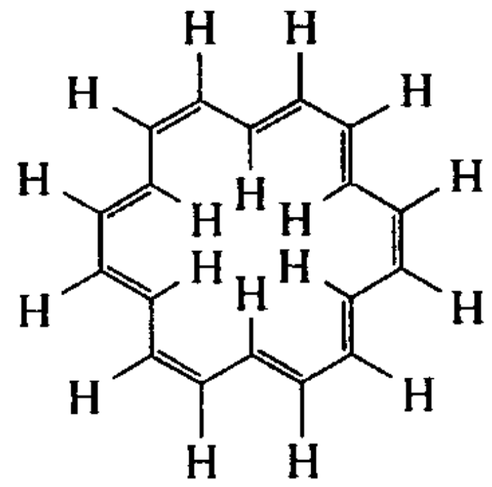


氢原子周围的电子云密度越小，核受到的屏蔽越小，化学位移越处于低场。NO_2 为吸电子基，它能减少分子中 H_a，H_b，H_c 周围的电子云密度，H_a 与 NO_2 相距最近，其电子云密度最小，化学位移处于低场。H_c 与 NO_2 相距最远，受到的影响最小，化学位移处于高场。H_b 处于两者之间。

习题 5—44　醛基上质子的化学位移处于低场还是高场？用羰基的磁各向异性效应解释原因。

解　醛基上质子的化学位移处于低场。因为在外磁场作用下，醛基会产生感应磁场，而醛基上的质子刚好处于去屏蔽区，故其化学位移处于低场。

习题 5—45　为什么下面化合物环内氢的 δ 值为 -2.99，而环外氢的 δ 值为 9.28？



解　因为该化合物具有芳香性，在外磁场作用下，会产生感应磁场，环内氢处于屏蔽区，环外氢处于去屏蔽区，故环内氢的化学位移处于高场（δ 值为 -2.99），而环外氢的化学位移处于低场（δ 值为 9.28）。

习题 5—46　请将表 5—2（本书第 99 页）改为图示形式。

解　（略）

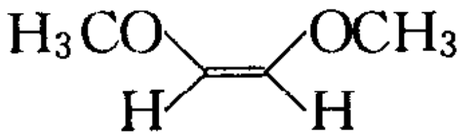
习题 5—47　烯氢的化学位移也可以用下面的公式来近似估算：

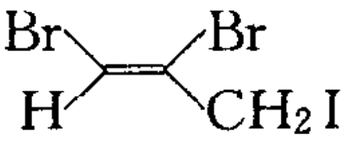
$$\delta_{C=C-H} = 5.25 + Z_{同} + Z_{顺} + Z_{反}$$

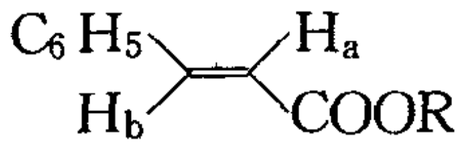
下表列出了一些取代基对烯氢化学位移的影响值。

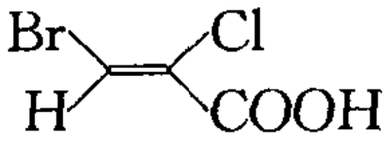
取代基(A—)	$Z_{同}$	$Z_{顺}$	$Z_{反}$	取代基(A—)	$Z_{同}$	$Z_{顺}$	$Z_{反}$
R—	0.44	−0.26	−0.29	RCOO—	2.09	−0.40	−0.67
—C=C—	0.98	−0.04	−0.21	OHC—	1.03	0.97	1.21
—C≡C—	0.50	0.35	0.10	RCO—	1.10	1.13	0.81
Ar—	1.35	0.37	−0.10	HOOC—	1.00	1.35	0.74
$ArCH_2$—	1.05	−0.29	−0.32	ROOC	0.84	1.15	0.56
F—	1.03	−0.89	−1.19	ClCO—	1.10	1.41	0.19
Cl—	1.00	0.19	0.03	>NCO—	1.37	0.93	0.35
Br—	1.04	0.40	0.55	R_2N—	0.69	−1.19	−1.31
I—	1.14	0.81	0.88	>NCH_2—	0.66	−0.05	−0.23
RO—	1.38	−1.06	−1.28	NC—	0.23	0.78	0.58

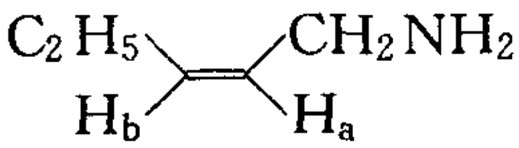
请应用公式和表中的数据计算下列化合物中烯氢的化学位移值。

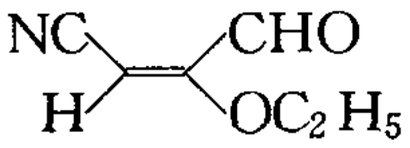
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

解 (i) $\delta_{C=C-H} = 5.25 + 1.38 + 0 + (-1.28) = 5.35$

(ii) $\delta_{C=C-H} = 5.25 + 1.04 + 0.55 + (-0.26) = 6.58$

(iii) $\delta_{C=C-H_a} = 5.25 + 0.85 + 0.37 + 0 = 6.47$

$\delta_{C=C-H_b} = 5.25 + 1.35 + 1.15 + 0 = 7.75$

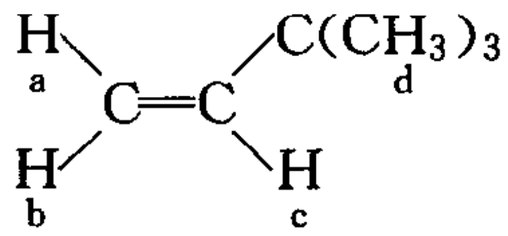
(iv) $\delta_{C=C-H_b} = 5.25 + 1.04 + 1.35 + 0.03 = 7.67$

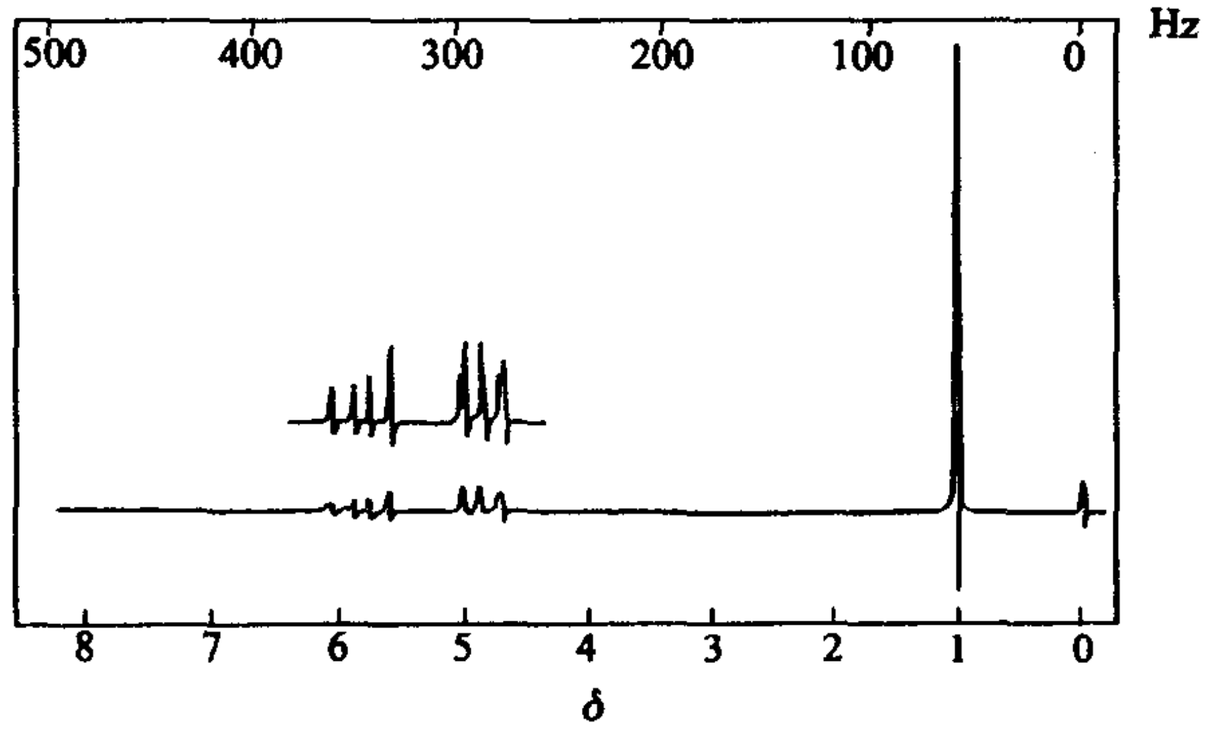
(v) $\delta_{C=C-H_a} = 5.25 + 0.66 + (-0.29) + 0 = 5.62$

$\delta_{C=C-H_b} = 5.25 + 0.44 + 0 + (-0.23) = 5.46$

(vi) $\delta_{C=C-H_b} = 5.25 + 0.23 + (-1.06) + 1.21 = 5.63$

习题 5—48 查阅和分析 3,3-二甲基-1-丁烯的核磁共振氢谱，指出该化合物中有几组峰？请按化学位移值由大到小的次序排列，并阐明理由。

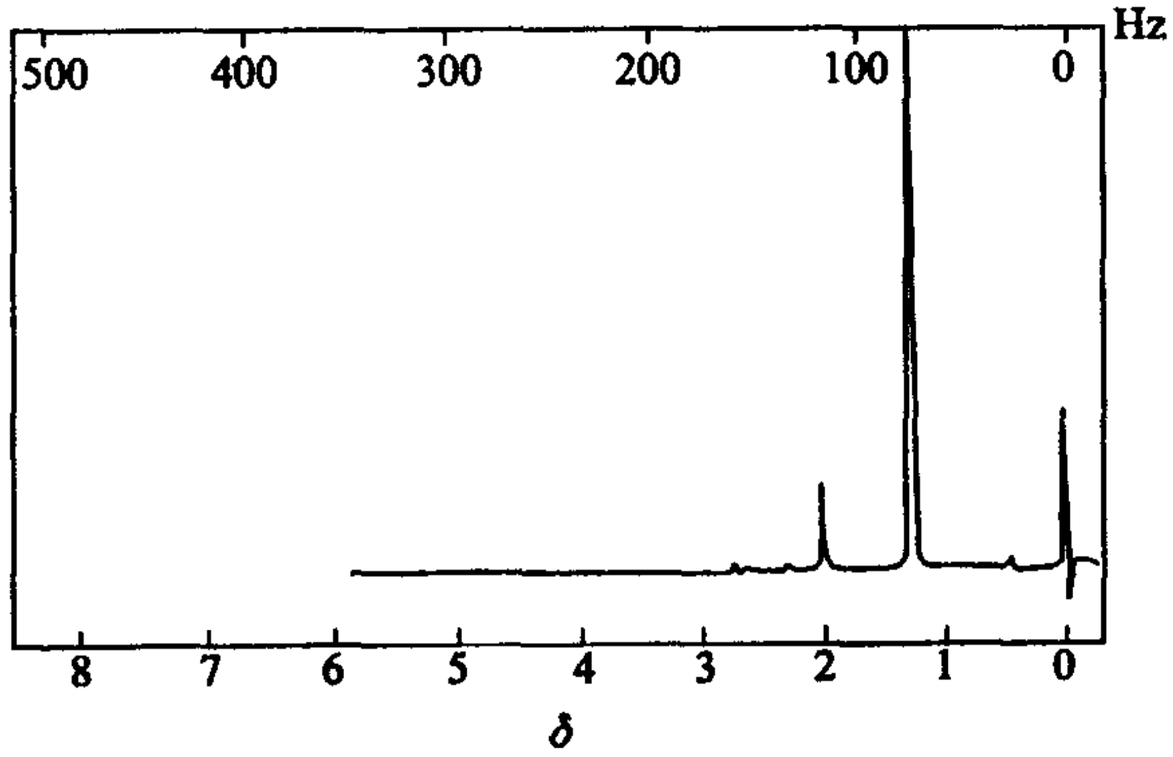
解 3,3-二甲基-1-丁烯  核磁共振氢谱如下图



该化合物共有 4 组峰，$\delta_{H_c} > \delta_{H_a} > \delta_{H_b} > \delta_{H_d}$。烯氢处于去屏蔽区，其化学位移位于低场。由于烷基为给电子基团，H_c 的电子云密度比 H_a，H_b 大，故 H_c 的化学位移相对于 H_a，H_b 位于高场，另外，由于三级丁基的影响，与其处于顺式的 H_a 比与其处于反式的化学位移 H_b 大。

习题5—49 查阅和分析3,3-二甲基-1-丁炔的核磁共振谱，指出该化合物中有几组峰？请按化学位移值由大到小的次序排列，并阐明理由。

解 3,3-二甲基-1-丁炔 $\underset{a}{CH}\equiv C-C(\underset{b}{CH_3})_3$ 的核磁共振谱如下图

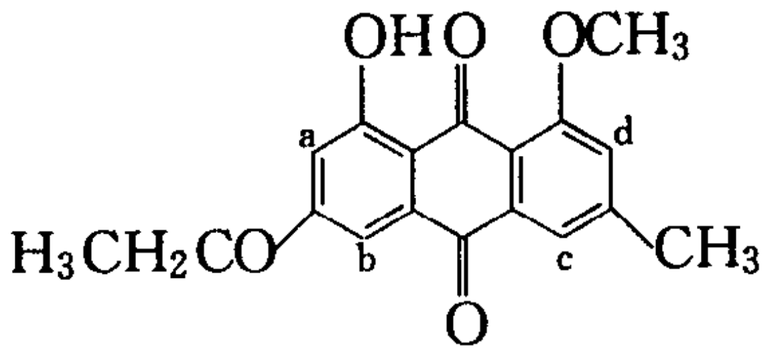


该化合物共有 2 组峰，$\delta_{H_a} > \delta_{H_b}$。由于炔键的屏蔽作用，炔基氢化学位移移向高场。但由于三键碳为 sp 杂化，其吸收电子能力较强，故相对于甲基上的氢原子，其化学位移仍比甲基上氢原子的化学位移高。

习题 5—50 芳环氢的化学位移也可以用经验公式 $\delta = 7.27 - \sum S$ 来进行估算。$\sum S$ 表示所有取代基对芳氢化学位移的影响。下表列出了取代基对苯基芳氢影响的 S 值。

取代基	$S_{邻}$	$S_{间}$	$S_{对}$	取代基	$S_{邻}$	$S_{间}$	$S_{对}$
CH_3—	0.17	0.09	0.18	CH_3O—	0.43	0.09	0.37
CH_3CH_2—	0.15	0.06	0.18	OHC—	−0.58	−0.21	−0.27
$(CH_3)_2CH$—	0.14	0.09	0.18	—$COCH_3$	−0.64	−0.09	−0.30
$(CH_3)_3C$—	−0.01	−0.10	0.24	HOOC—	−0.8	−0.14	−0.20
RCH═CH—	−0.13	−0.03	−0.13	—COCl	−0.83	−0.16	−0.3
$HOCH_2$—	0.1	0.1	0.1	CH_3OOC—	−0.74	−0.07	−0.20
Cl_3C—	−0.8	−0.2	−0.2	CH_3COO—	0.21	0.02	
F—	0.30	0.02	0.22	NC—	−0.27	−0.11	−0.3
Cl—	−0.02	−0.06	0.04	O_2N—	−0.95	−0.17	−0.33
Br—	−0.22	−0.13	0.03	H_2N—	0.75	0.24	0.63
I—	−0.40	−0.26	0.03	$(CH_3)_2N$—	0.60	0.10	0.62
HO—	0.50	0.14	0.4	CH_3CONH—	−0.31	−0.06	

请应用公式和表中的数据计算下面化合物的化学位移值。



解 $\delta_{H_a} = 7.27 - \sum S = 7.27 - (0.5 + 0.43 - 0.09 - 0.30) = 6.73$

$\delta_{H_b} = 7.27 - \sum S = 7.27 - (0.4 + 0.43 - 0.64 - 0.09) = 7.17$

$\delta_{H_c} = 7.27 - \sum S = 7.27 - (0.17 + 0.37 - 0.64 - 0.09) = 7.46$

$\delta_{H_d} = 7.27 - \sum S = 7.27 - (0.17 + 0.43 - 0.09 - 0.30) = 7.06$

习题 5—51 分别将下列每个化合物中的质子按化学位移值由大到小的次序排列成序。

(i) CH_3CH_2CHO

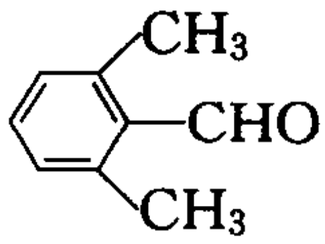
(ii) $ClCH_2COOH$

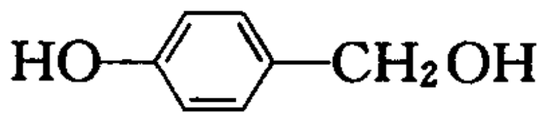
(iii) F_2CHCH_2Cl

(iv) $CH_3COOCH_2CH_3$

(v) $(CH_3)_2CHCH_2Br$

(vi) $CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$

(vii) 

(viii) 

解 (i) $\underset{a}{CH_3}\underset{b}{CH_2}\underset{c}{CHO}$：$\delta_{H_c}>\delta_{H_b}>\delta_{H_a}$

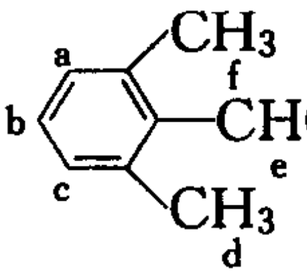
(ii) $\underset{a}{ClCH_2}\underset{b}{COOH}$：$\delta_{H_b}>\delta_{H_a}$

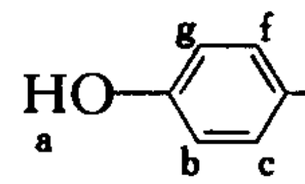
(iii) $\underset{a}{F_2CH}\underset{b}{CH_2Cl}$：$\delta_{H_a}>\delta_{H_b}$

(iv) $\underset{a}{CH_3}COO\underset{b}{CH_2}\underset{c}{CH_3}$：$\delta_{H_b}>\delta_{H_a}>\delta_{H_c}$

(v) $\underset{a}{(CH_3)_2}\underset{b}{CH}\underset{c}{CH_2Br}$：$\delta_{H_c}>\delta_{H_b}>\delta_{H_a}$

(vi) $\underset{a}{CH_3}\underset{b}{CH_2}O\underset{c}{CH_2}\underset{d}{CH_2}\underset{e}{OH}$：$\delta_{H_e}>\delta_{H_d}>\delta_{H_c}>\delta_{H_b}>\delta_{H_a}$

(vii) 

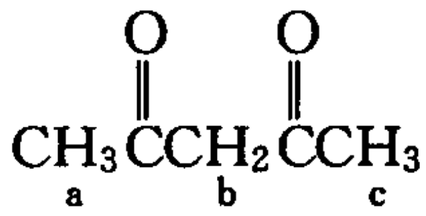
(viii) 

(H$_a$，H$_e$ 化学位移不定)

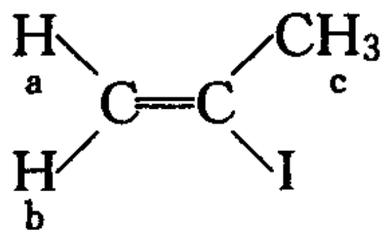
习题 5—52 下列化合物中，哪些质子可以互相偶合？哪些质子间的偶合常数相等？

(i) $\underset{a}{(CH_3)_3}C\underset{b}{CH_2}\underset{c}{CH_3}$

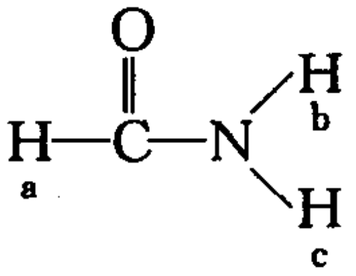
(ii) $\underset{a}{CH_3}C\underset{b}{Br_2}\underset{c}{CH_2}CH_3$

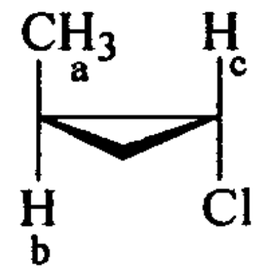
(iii) 

(iv) $\underset{a}{CH_3}COO\underset{b}{CH}\underset{c}{(CH_3)_2}$

(v) 

(vi) $\underset{a}{ClCH_2}\underset{b}{CHCl}\underset{c}{CH_2Cl}$

(vii) 

(viii) 

解 (i) H_b 与 H_c 可以偶合，$J_{bc}=J_{cb}$。

(ii) H_b 与 H_c 可以偶合，$J_{bc}=J_{cb}$。

(iii) 该化合物中的 H 都不能偶合。

(iv) H_b 与 H_c 可以偶合，$J_{bc}=J_{cb}$。

(v) H_a 与 H_c、H_b 与 H_c、H_a 与 H_b 可以偶合，$J_{ac}=J_{ca}$，$J_{bc}=J_{cb}$，$J_{ab}=J_{ba}$。

(vi) H_a 与 H_b、H_b 与 H_c 可以偶合，$J_{ab}=J_{ba}$，$J_{bc}=J_{cb}$。

(vii) H_b 与 H_c 可以偶合，$J_{bc}=J_{cb}$。

(viii) H_a 与 H_b、H_b 与 H_c 可以偶合，$J_{ab}=J_{ba}$，$J_{bc}=J_{cb}$。

习题 5—53 下列化合物中的 H_a 与 H_b 哪些是磁不等价的?

(i) $ClH_2C-CH(H_a)(H_b)$

(ii) $H_a-C\equiv C-H_b$

(iii) $H_2C(Cl)-C(H)(Cl)-C(H_a)(H_b)(Cl)$

(iv) $O=HC-HC=C(H_a)(H_b)$

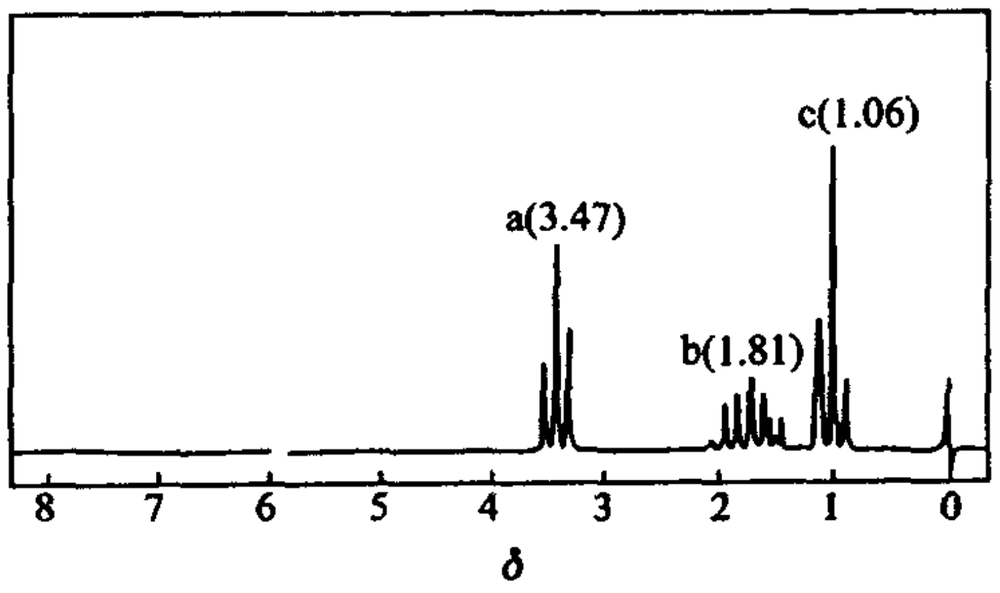
(v) 1,3-二氯-2,4-二氢苯（H_a 位于两个 Cl 之间，H_b 位于 Cl 的邻位）

(vi) 1-乙氧基-3,5-二氢苯（OC_2H_5 位于 1 位，H_b 位于 3 位，H_a 位于 5 位）

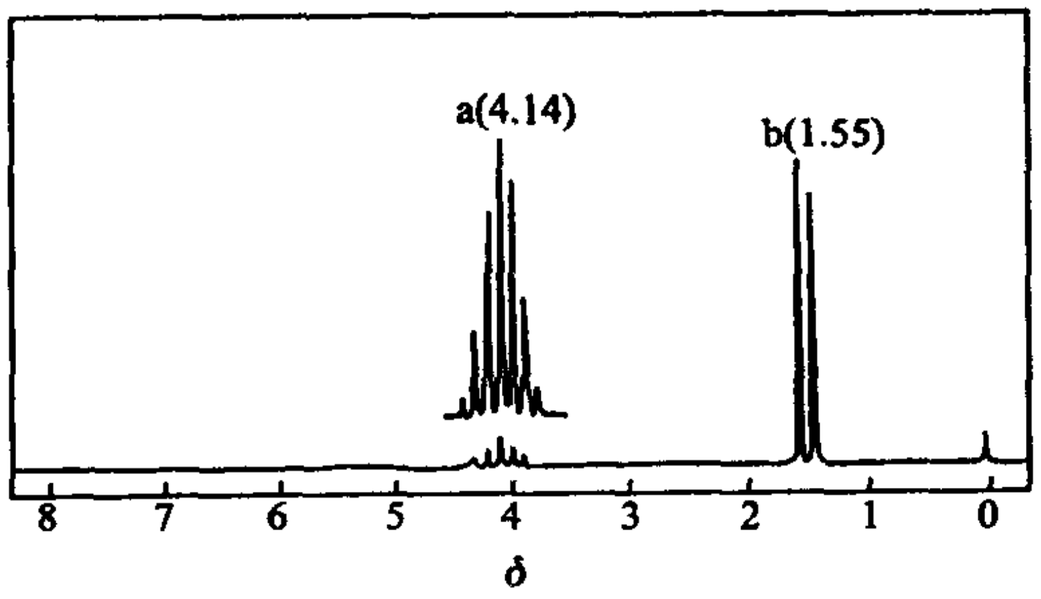
解 (iii)，(iv)，(v)，(vi) 中的 H_a 与 H_b 是磁不等价的。

习题 5—54 请指出下面两种图谱中哪一张是 1-氯丙烷的核磁共振谱？哪一张是 2-氯丙烷的核磁共振谱？判别图谱中各组峰的归属和提出判别的依据。

(a)



(b)



习题 5—54 图

解　图(a)为1-氯丙烷的核磁共振谱，图(b)为2-氯丙烷的核磁共振谱。因为1-氯丙烷有3组化学等性质子，对应的核磁共振谱中有3组峰；而2-氯丙烷只有2组化学等性质子，对应的核磁共振谱中只有2组峰。

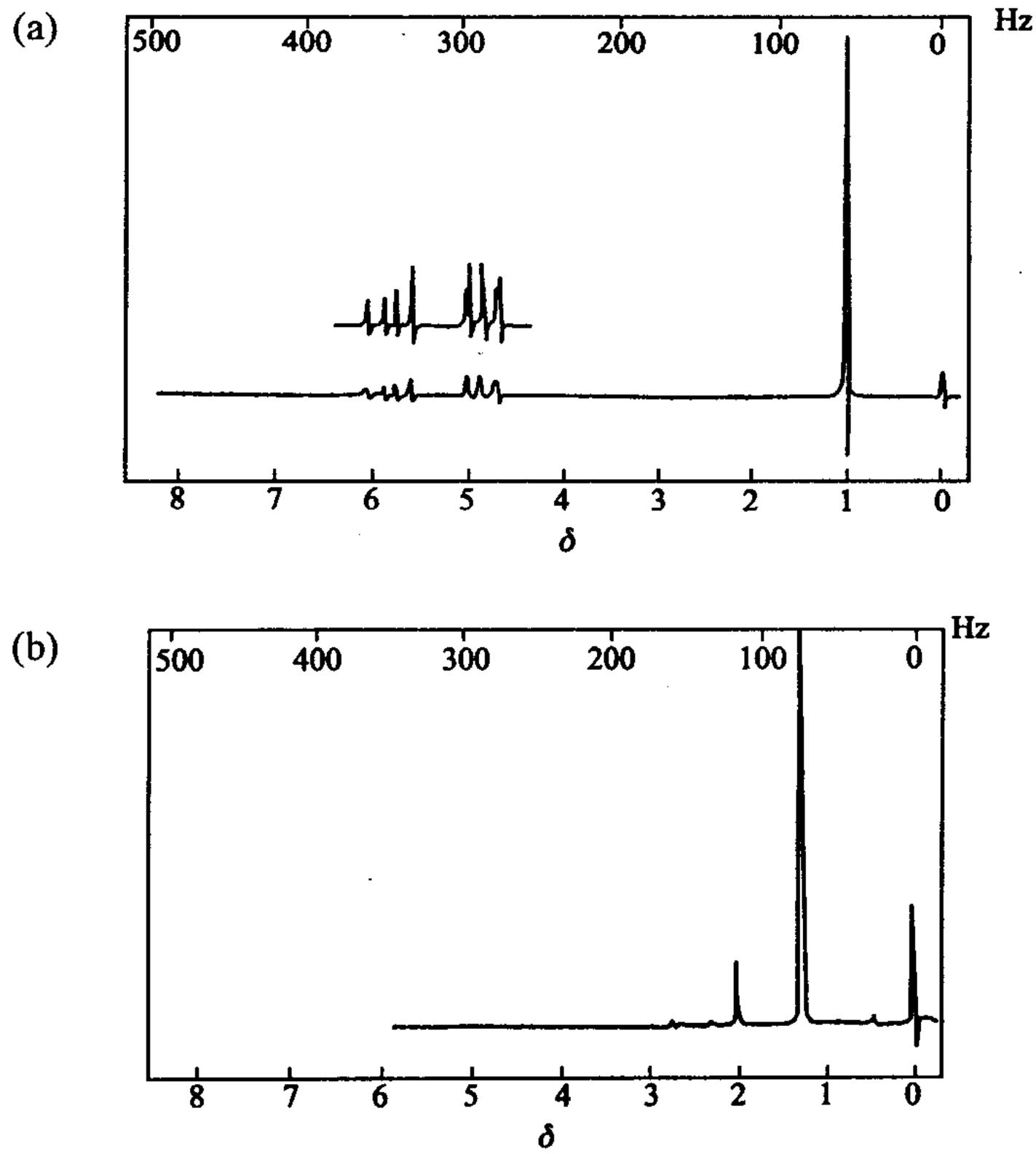
图谱中各组峰的归属如下：

1-氯丙烷：δ 1.06 (t,3H, $-CH_3$)，δ 1.81 (m,2H, $-CH_2-$)，

δ 3.47 (t,2H, $-CH_2Cl$)

2-氯丙烷：δ 1.55 (d,6H, $-CH_3$)，δ 4.14 (m,1H, $\begin{matrix}|\\-CH-\end{matrix}$)

习题5—55　请指出下面两种图谱中哪一张是3,3-二甲基-1-丁烯的核磁共振谱？哪一张是3,3-二甲基-1-丁炔的核磁共振谱？判别图谱中各组峰的归属和提出判别的依据。



习题5—55图

解　图(a)为3,3-二甲基-1-丁烯的核磁共振谱，图(b)为3,3-二甲基-1-丁炔的核磁共振谱。

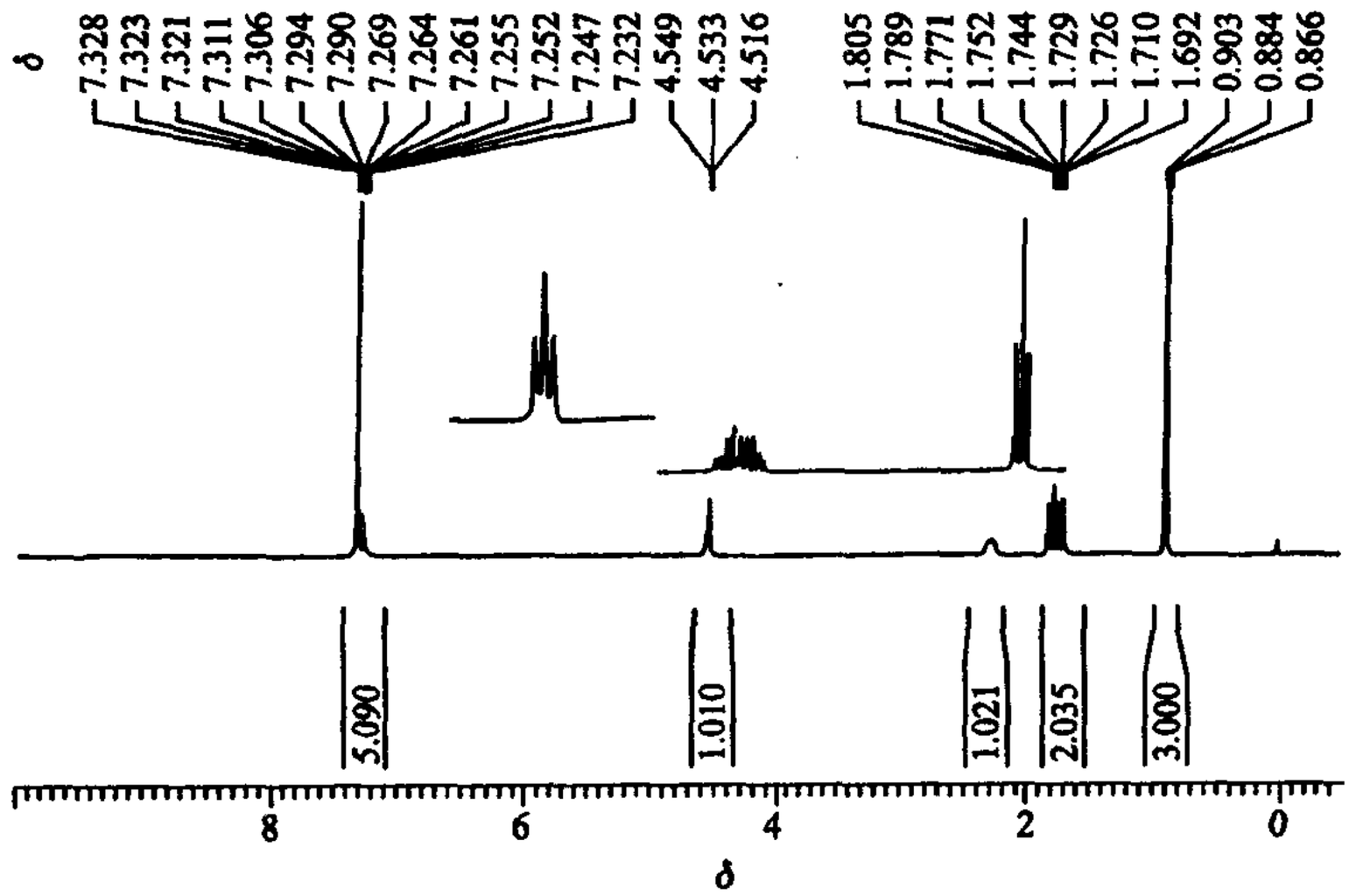
图谱中各组峰的归属如下

图(a)：δ 1.06 (s,9H, —C$(CH_3)_3$)，δ 4.80 ～ 5.20 (d,1H, ═CH—)，δ 5.60 ～ 6.20 (d,2H, ═CH_2)

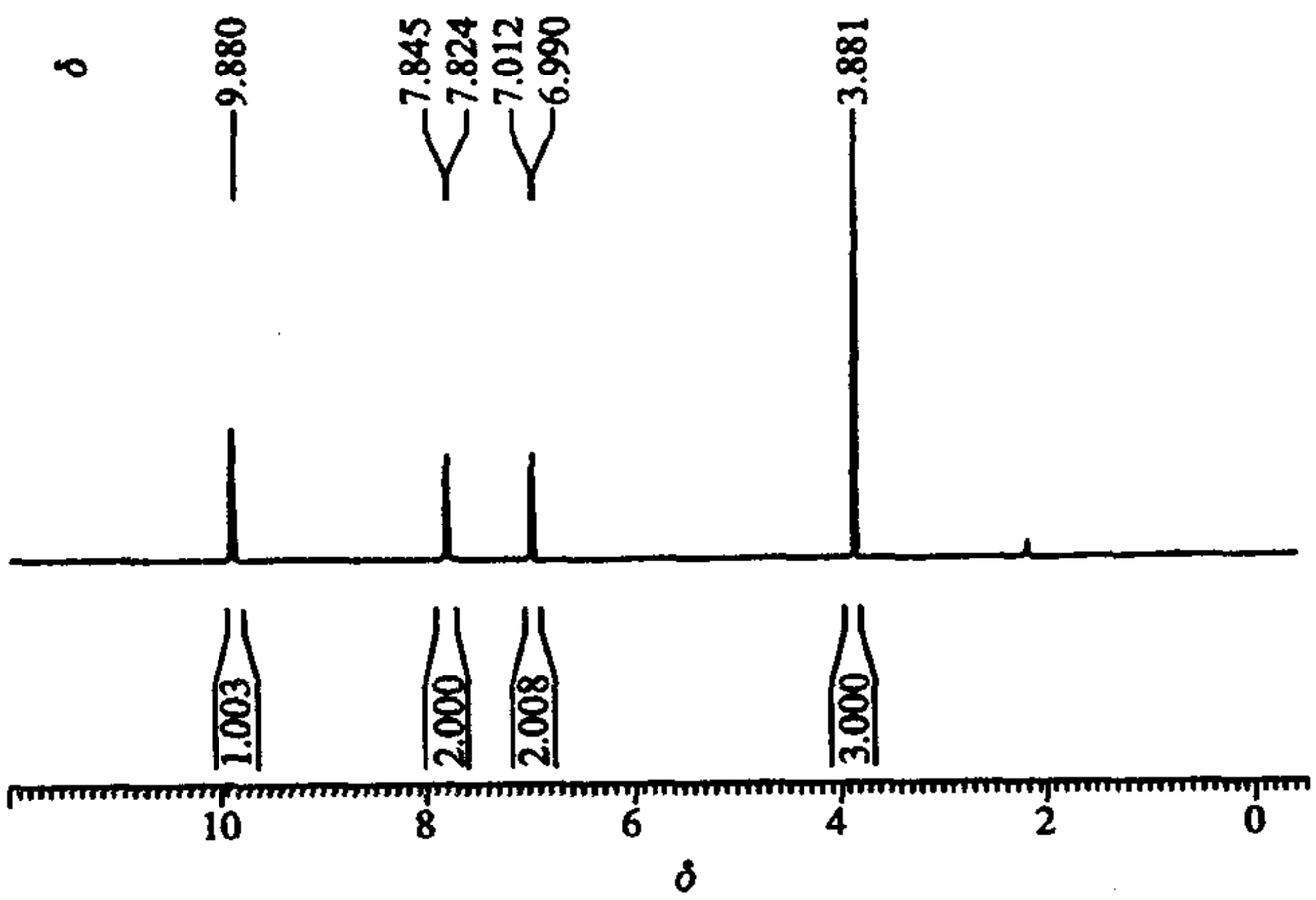
图(b)：δ 1.20 (s,9H,—C$(CH_3)_3$)，δ 2.00 (s,1H,≡CH)

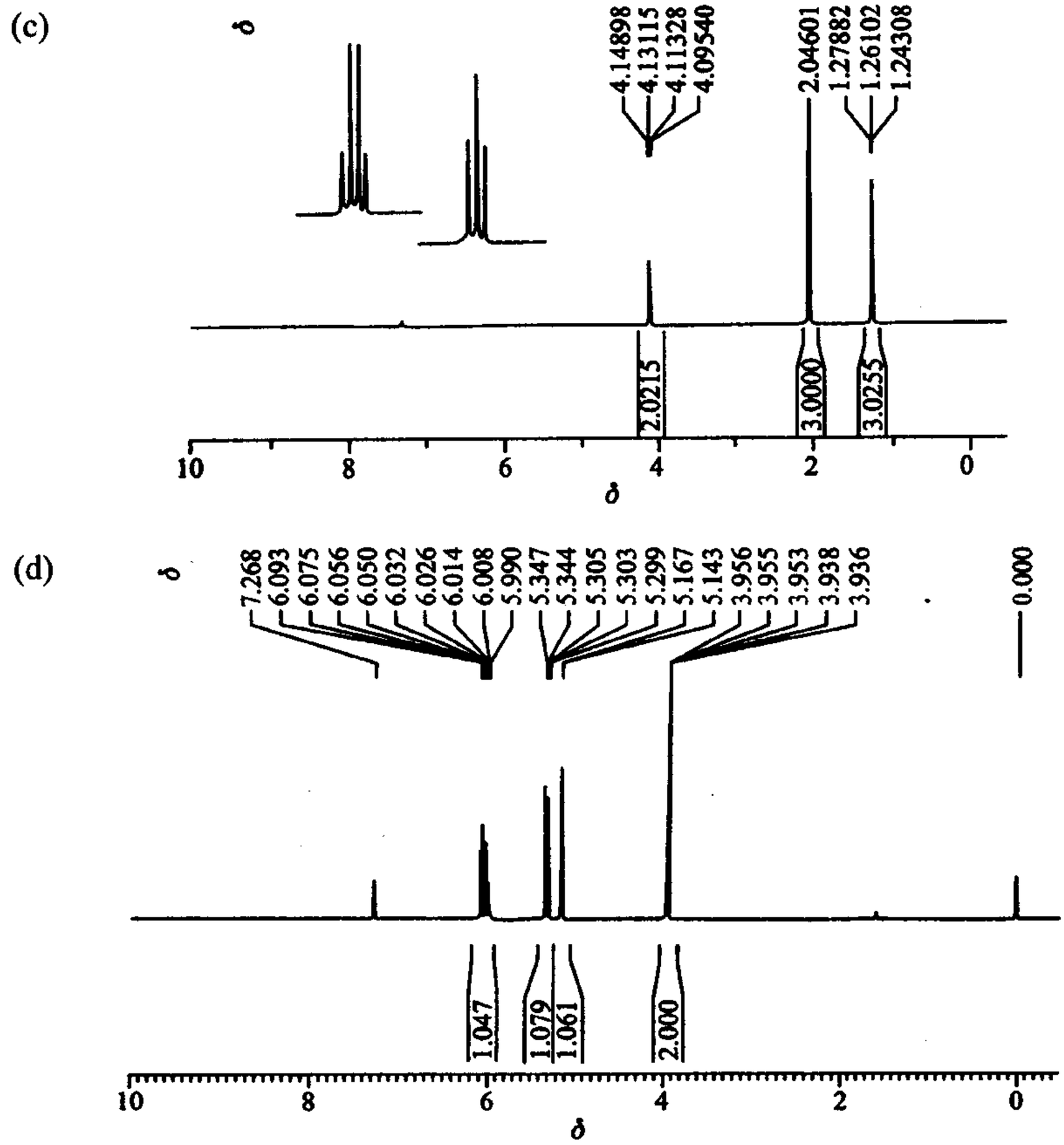
习题 5—56 下面分别是 1-苯基-1-丙醇、对甲氧基苯甲醛、乙酸乙酯和烯丙基溴的^{1}H-NMR 图谱，指出每个化合物所对应的图谱，并指出图中各峰的归属。

(a)



(b)





习题 5—56 图

解 图(a)为 1-苯基-1-丙醇的核磁共振谱：δ 0.884 (t,3H,—CH_3)，δ 1.729 (m,2H,—CH_2—)，δ 2.28 (m,1H, —OH)，δ 4.533 (t,1H, —CH—)，δ 7.290 (m,5H,—C_6H_5)

图(b)为对甲氧基苯甲醛的核磁共振谱：δ 3.881 (s,3H,—OCH_3)，δ 6.990 ～ 7.845 (m,4H,—C_6H_4—)，δ 9.880 (s,1H,—CHO)

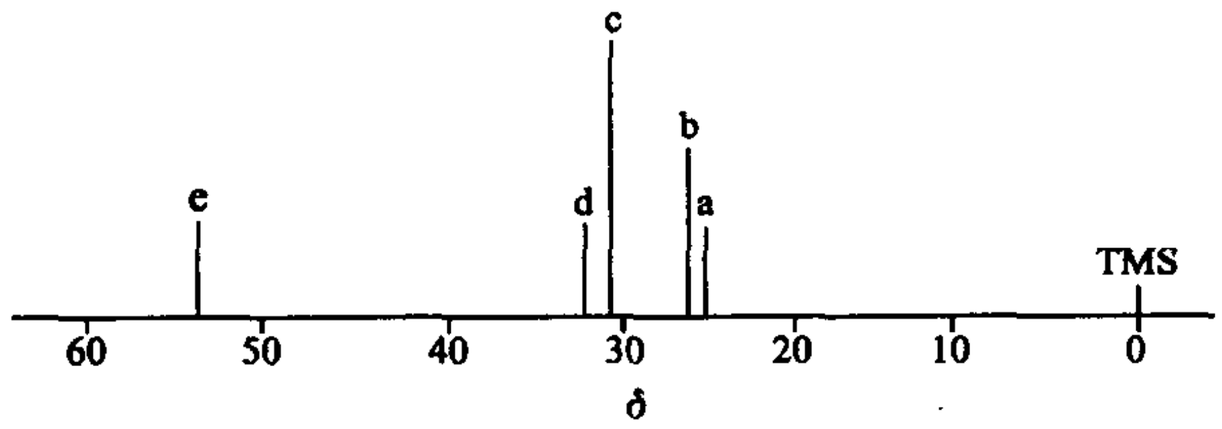
图(c)为乙酸乙酯的核磁共振谱：δ 1.261 (s,3H,—CH_3)，δ 2.046 (s,3H, CH_3—C(=O)—)，δ 4.131 (q,2H,—CH_2—)

图(d)为烯丙基溴的核磁共振谱：δ 3.953 (m,2H,—CH_2Br)，δ 5.143 ～ 5.347 (m,2H,=CH_2)，δ 5.990 ～ 6.093 (m,H,=CH—)

习题 5—57 下图是辛烷的同分异构体(i),(ii),(iii),(iv)中某一个的$^{13}C\{^1H\}$表示。请判断该谱图与哪个结构式相符？为什么？谱图中强度较大的峰是 c 峰还是 b 峰？它们分别代表分子中哪类碳？为什么？

(i) $(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_2CH_3$　　(ii) $(CH_3)_3CCH(CH_3)CH_2CH_3$

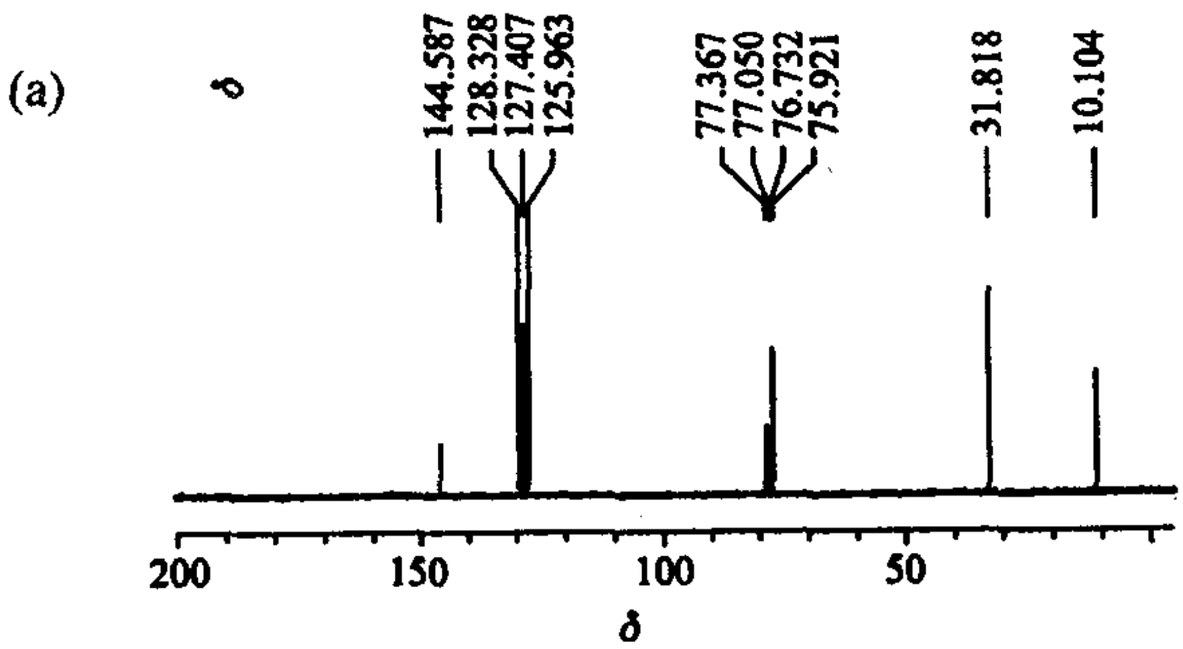
(iii) $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$　　(iv) $(CH_3)_3CC(CH_3)_3$

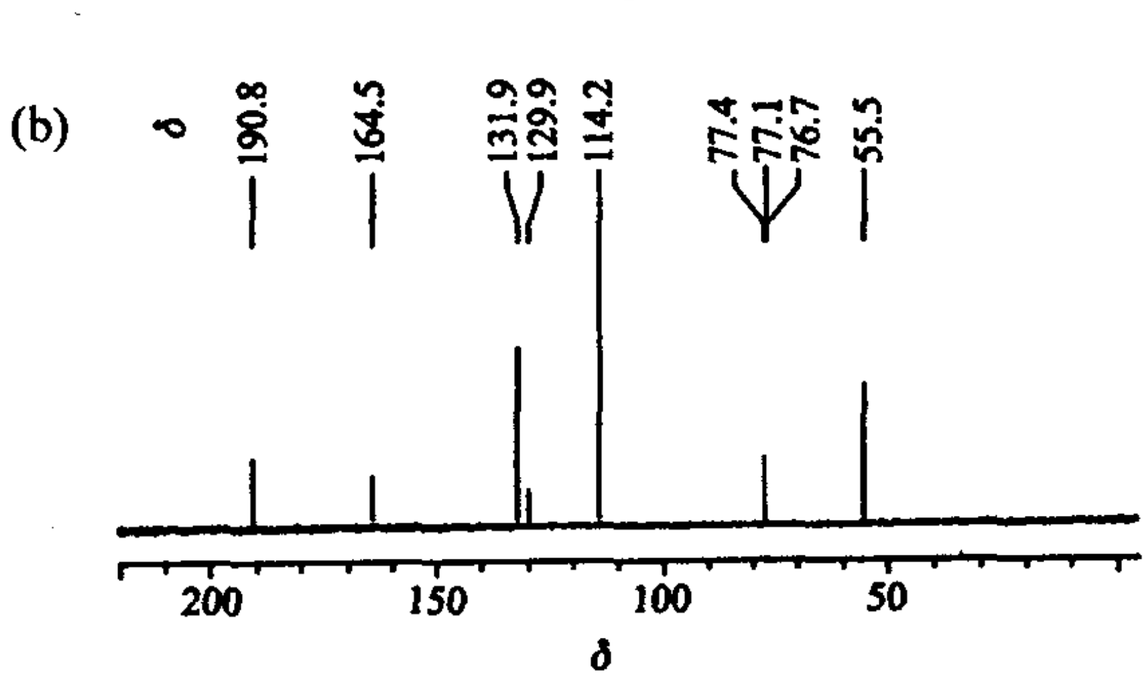


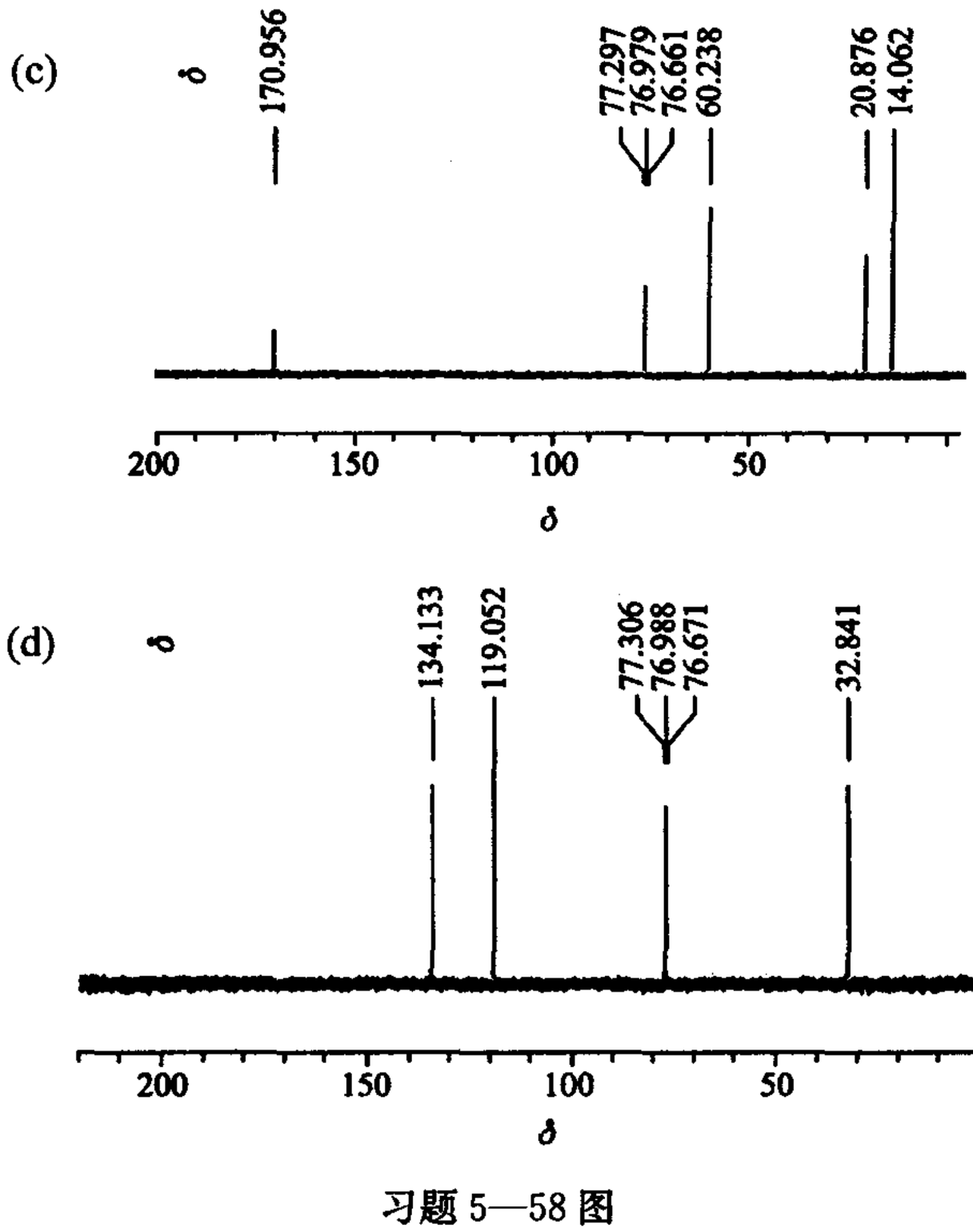
习题 5—57 图

解 该谱图与结构（iii）相符。因为（iii）中有 5 种不等性碳，与谱图一致。谱图中 c 峰最强，它代表 3 个等同的甲基上的碳。b 峰强度次之，它代表 2 个等同的甲基上的碳。a,d,e 峰强度相等，各代表分子中其余的碳。

习题 5—58 下面分别是 1-苯基-1-丙醇、对甲氧基苯甲醛、乙酸乙酯和烯丙基溴的^{13}C-NMR 图谱，指出每个化合物所对应的图谱，并指出图中各峰的归属（其中 δ_{77} 附近的峰为溶剂峰）。







习题5—58图

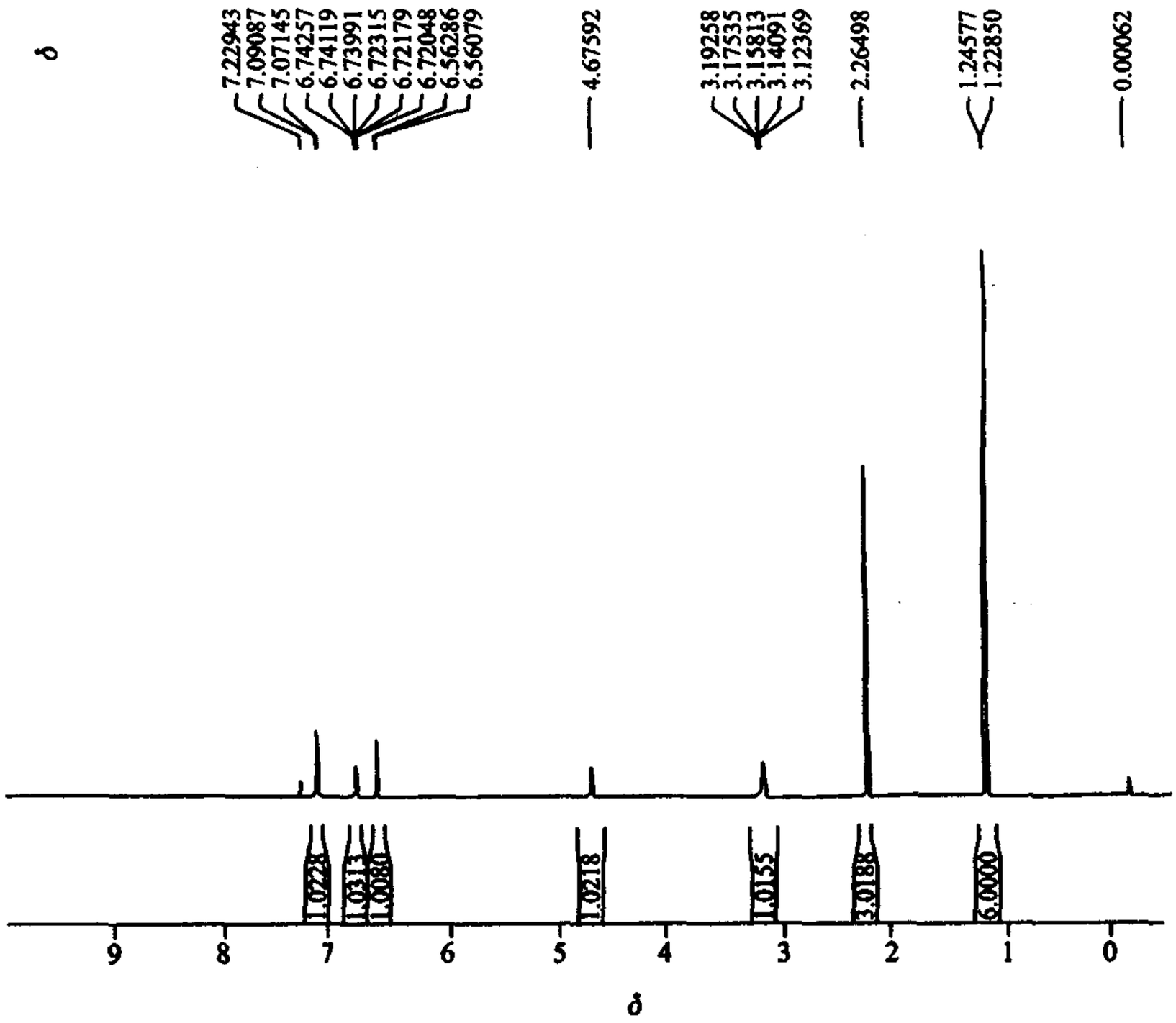
解　图(a)为1-苯基-1-丙醇的^{13}C-NMR谱图。δ为10.104的峰为甲基碳，31.818的峰为亚甲基碳，75.921的峰为连有羟基的次甲基碳，而125.963，127.407，128.328，144.587为4种不同的芳环碳。

图(b)为对甲氧基苯甲醛的^{13}C-NMR谱图。δ为55.5的峰为甲氧基碳，190.8的峰为羰基碳，而114.2，129.9，131.9，164.5为4种不同的芳环碳。

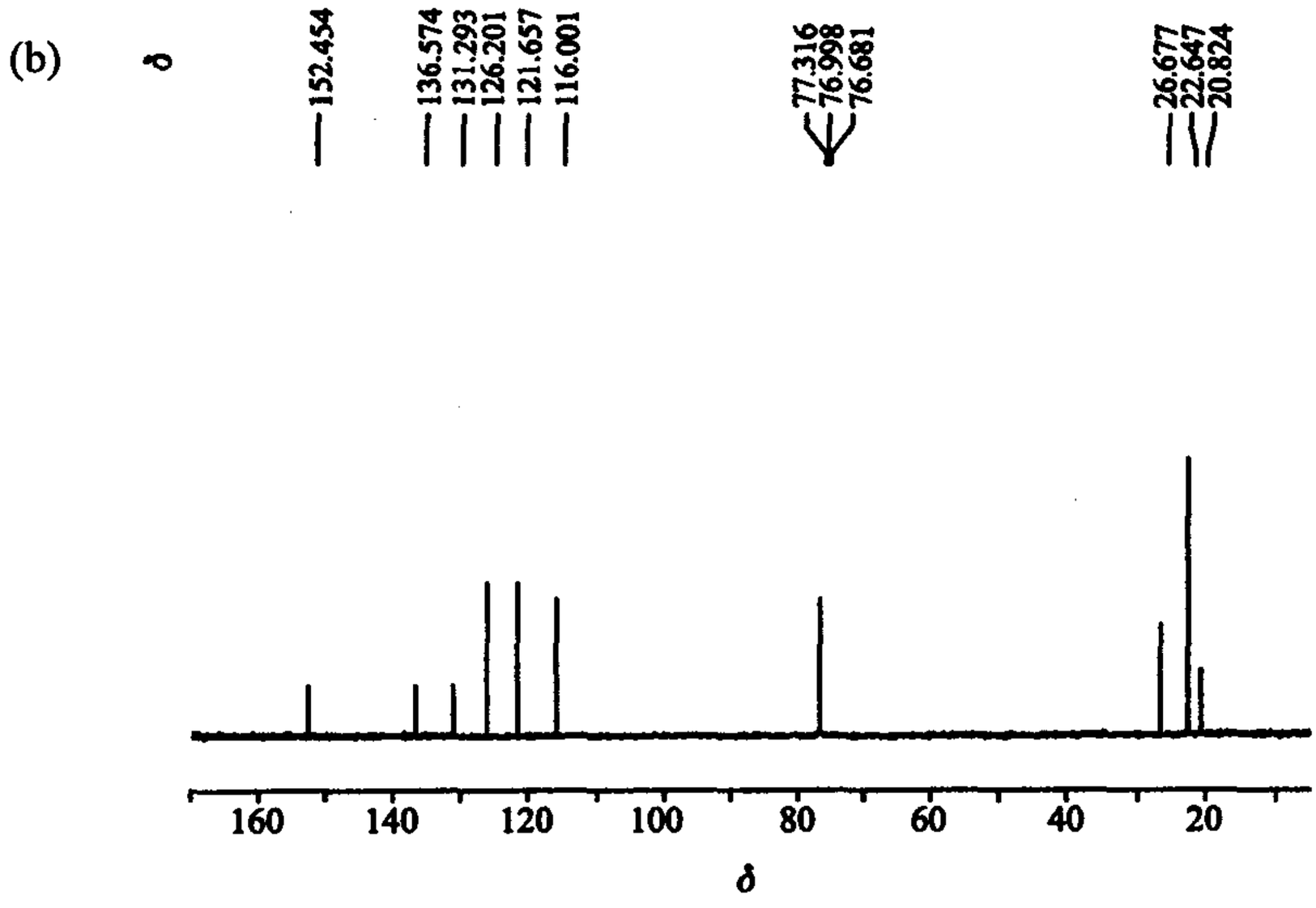
图(c)为乙酸乙酯的^{13}C-NMR谱图。δ为14.062的峰为甲基碳，20.867的峰为羰基的α碳，60.238的峰为亚甲基碳，而170.956的峰为羰基碳。

图(d)为烯丙基溴的^{13}C-NMR谱图。δ为32.841的峰为亚甲基碳，119.052的峰为1位烯碳，134.133的峰为2位烯碳。

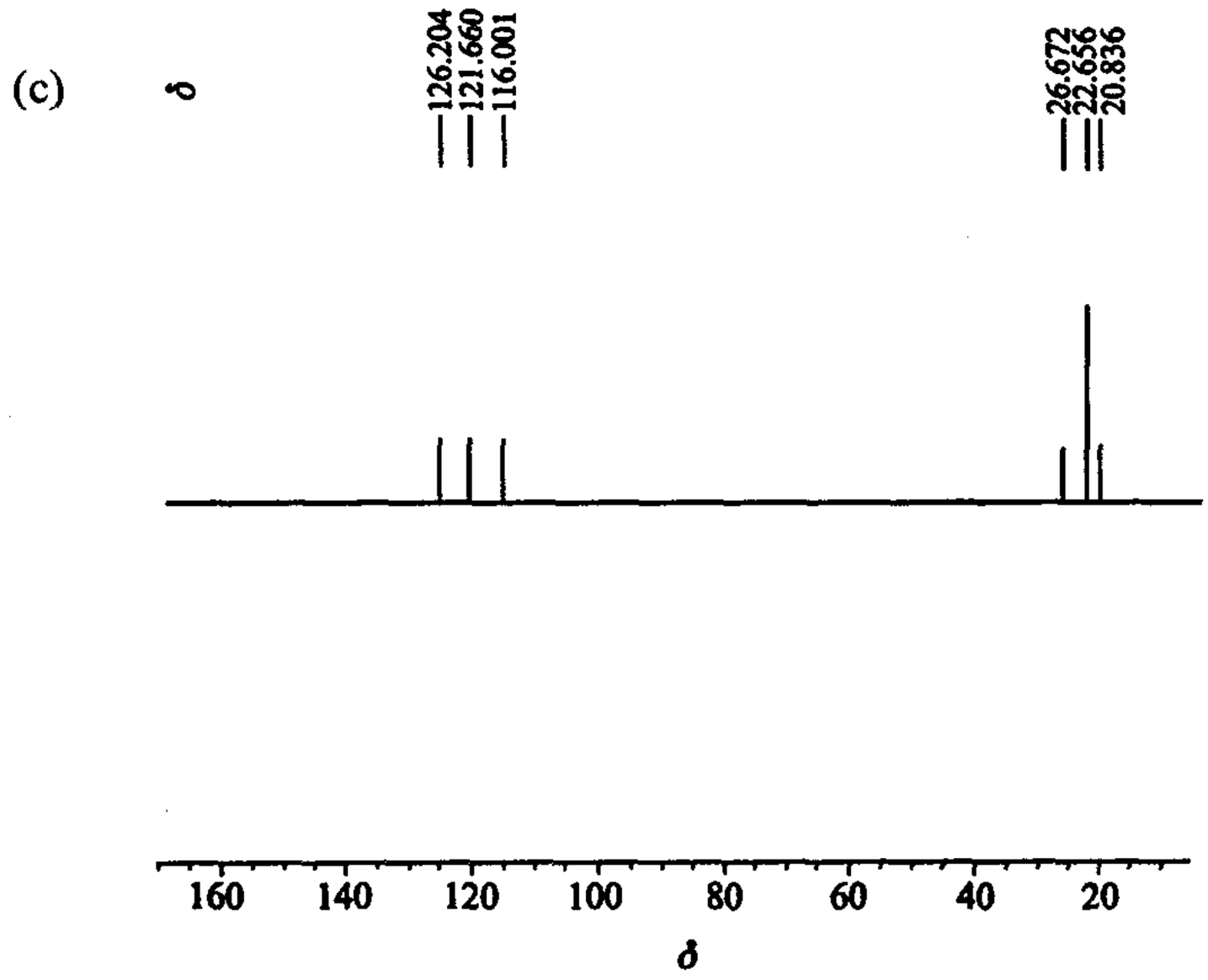
习题5—59　下面是5-甲基-2-异丙基苯酚的各种NMR谱。请分析这些图谱给出了哪些结构信息。



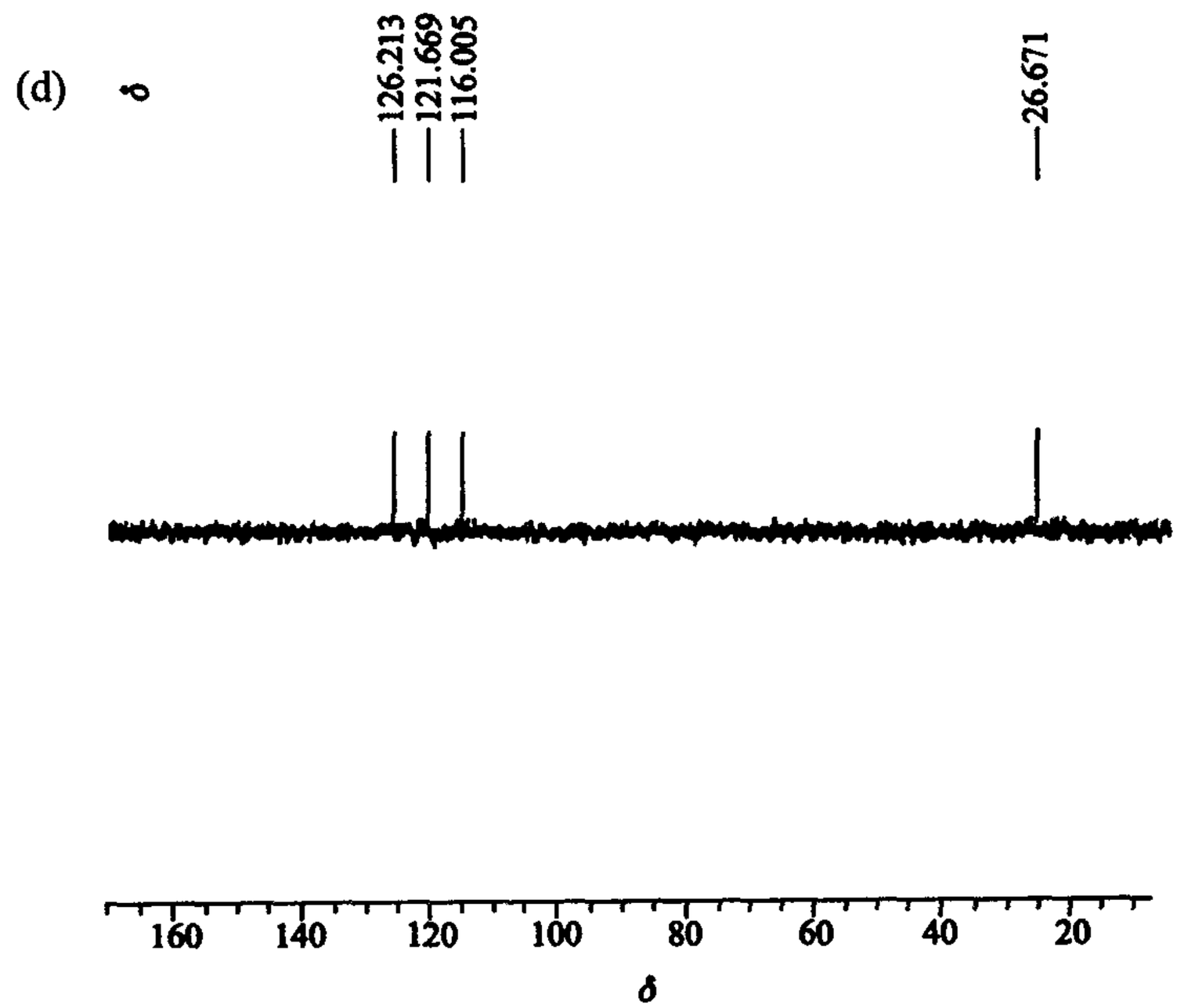
5-甲基-2-异丙基苯酚的^{1}H-NMR 谱图



5-甲基-2-异丙基苯酚的^{13}C-NMR 谱图

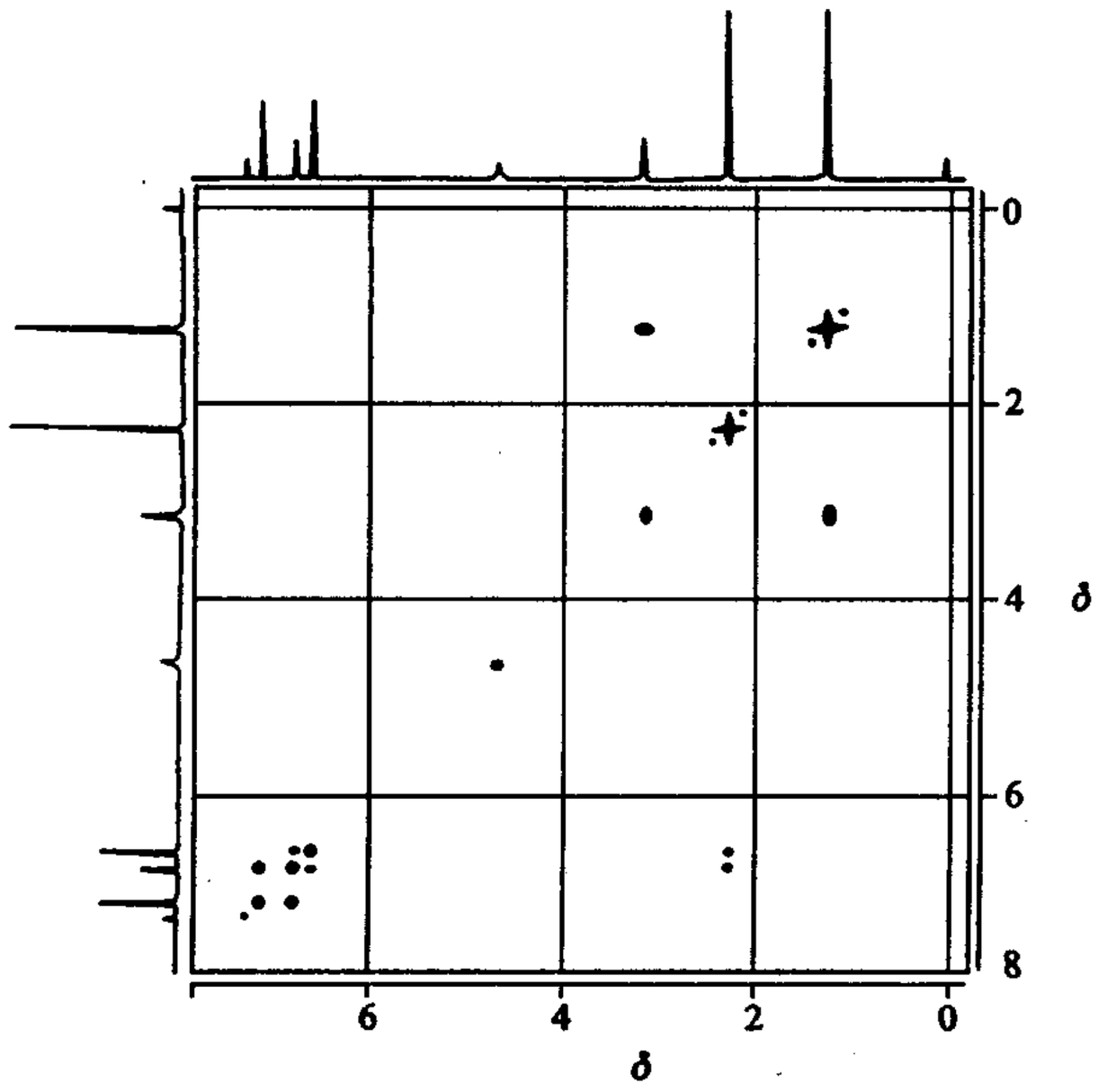


5-甲基-2-异丙基苯酚的 DEPT（135°）谱图



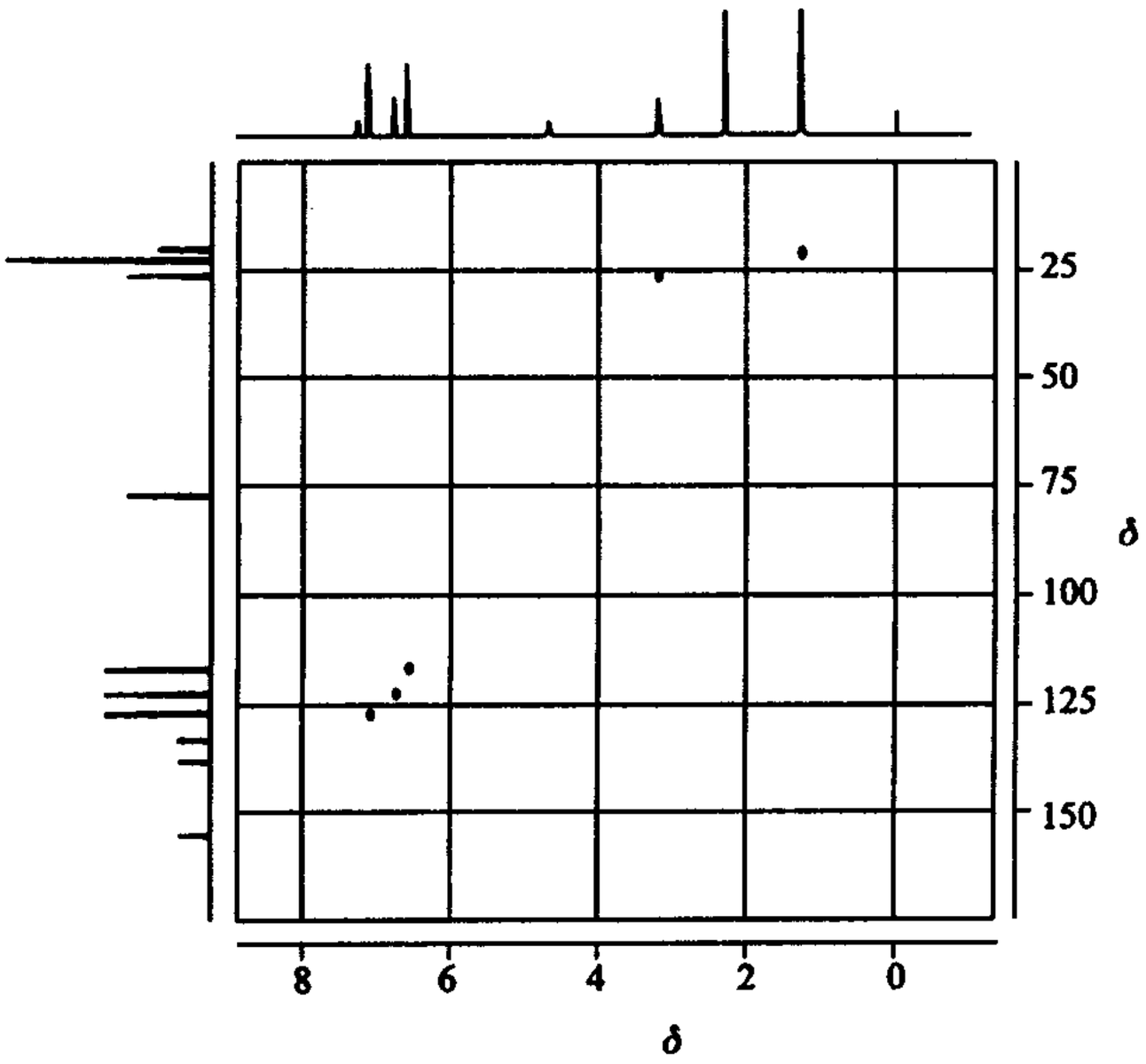
5-甲基-2-异丙基苯酚的 DEPT（90°）谱图

(e)



5-甲基-2-异丙基苯酚的^{1}H-^{1}H 二维谱图

(f)



5-甲基-2-异丙基苯酚的^{1}H-^{13}C 二维谱图

习题 5—59 图

解　5-甲基-2-异丙基苯酚的^{1}H-NMR谱图提供的信息是：该化合物有7种不等性的氢，δ为1.228 50～1.224 577的二重峰是异丙基中的2个甲基峰，2.264 98的单峰是与苯环相连的甲基峰，3.123 69～3.192 58的多重峰是异丙基中次甲基峰，4.675 92的单峰是羟基峰，6.560 79～7.229 43的多重峰是苯环上3个不等性氢的峰。

^{13}C-NMR谱图提供的信息是：5-甲基-2-异丙基苯酚分子中有9种不等性的碳核。δ为20.824的峰是与苯环相连的甲基碳，22.647的峰是异丙基中的2个甲基碳，26.677的峰是异丙基中的次甲基碳，116.001，121.657，126.201，131.293，136.574，152.454的峰是6个不等性的苯环碳。

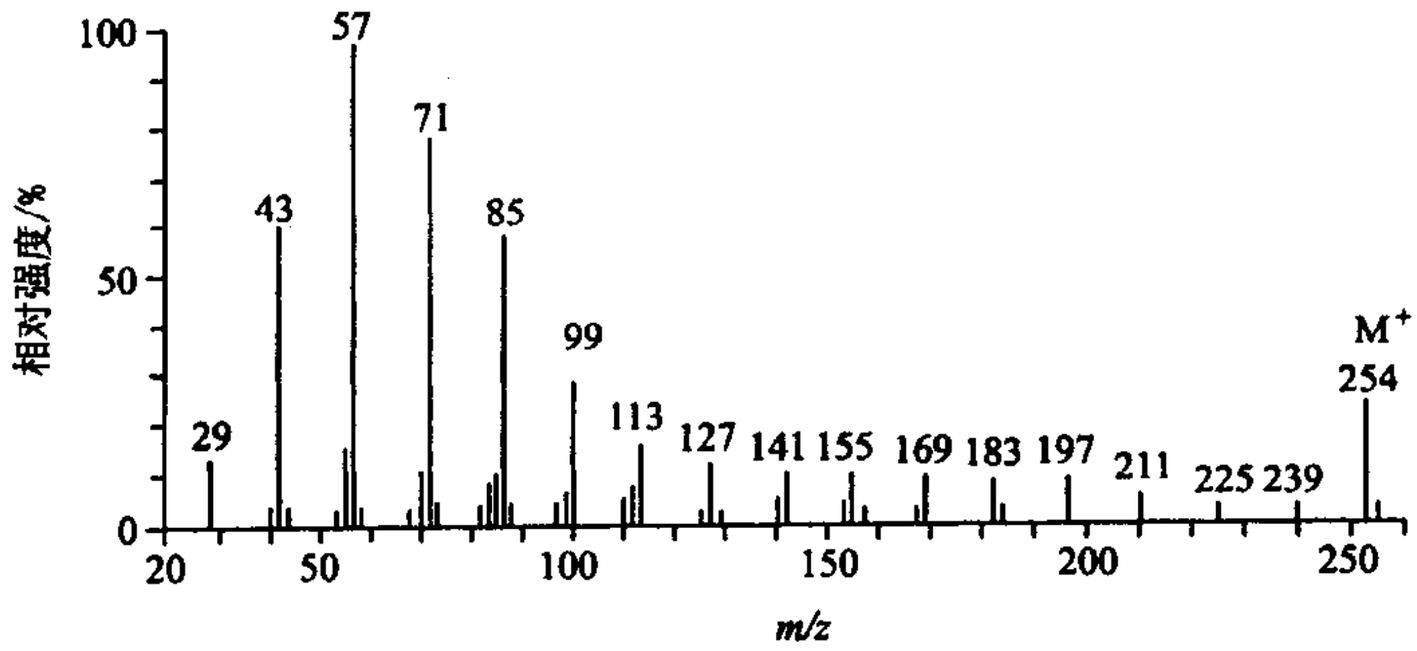
DEPT（135°）谱图提供的信息是：5-甲基-2-异丙基苯酚分子中，一级碳、三级碳原子的总数为6个，没有二级碳原子。结合其^{13}C-NMR谱图可知，四级碳共9－6＝3个。

DEPT（90°）谱图提供的信息是：5-甲基-2-异丙基苯酚分子中有4种三级碳原子。

^{1}H-^{1}H二维谱图提供的信息是：该谱图中有4个交叉点，它们分别是5-甲基-2-异丙基苯酚分子存在异丙基上的两个甲基氢与次甲基氢、5位碳上甲基氢与6位碳上氢、5位碳上甲基氢与4位碳上氢间的偶合关系，以及苯环的3位碳上氢与4位碳上氢间的偶合关系。

^{1}H-^{13}C二维谱图提供的信息是：δ为1.228 50～1.224 577的氢与δ为22.647的碳相连，δ为3.123 69～3.192 58的氢与δ为26.677的碳相连，δ为6.560 79～6.562 86的氢与δ为116.001的碳相连，δ为6.720 48～6.742 57的氢与δ为121.657的碳相连，δ为7.071 45～7.090 87的氢与δ为126.201 7的碳相连。

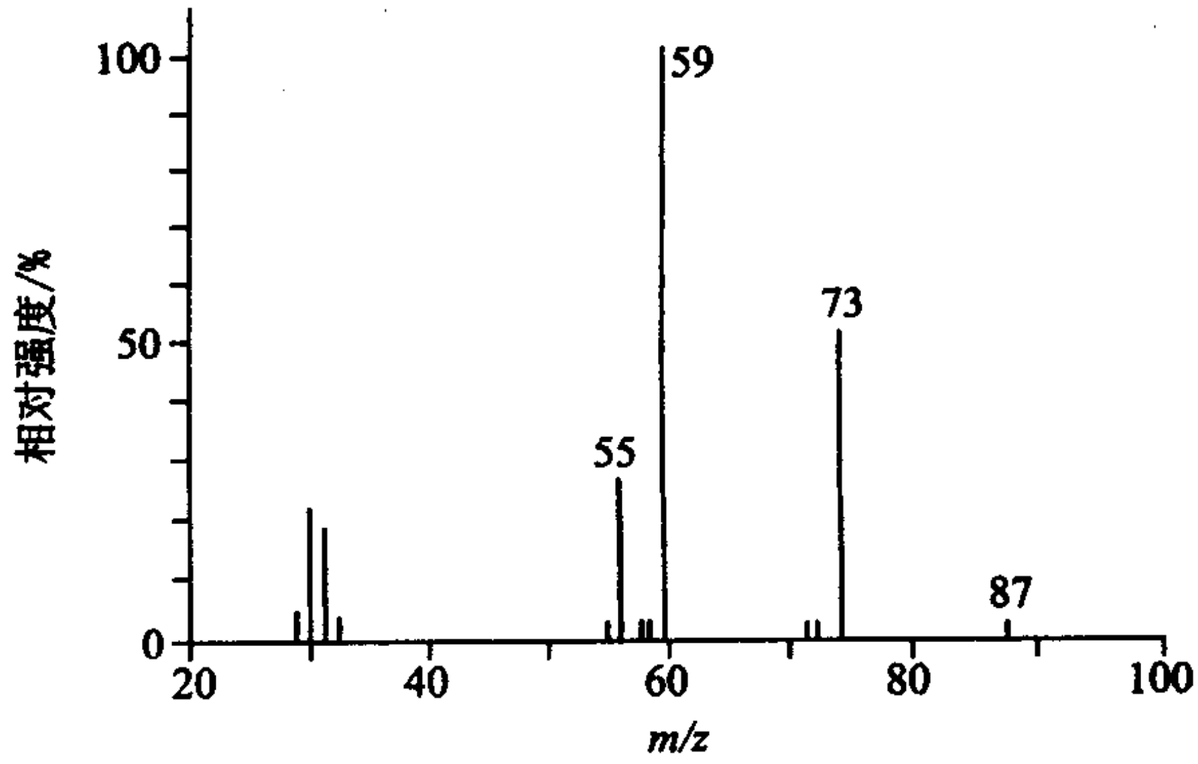
习题5—60　正十八烷的质谱图如下，它的基峰的质荷比是多少？



习题5—60图

解 正十八烷的基峰的质荷比是 57。

习题 5—61 2-甲基-2-丁醇的质谱图如下，写出它的质谱表。



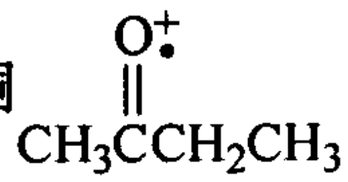
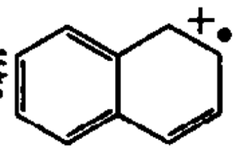
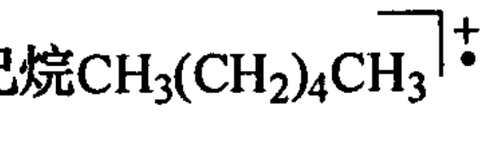
习题 5—61 图

解 2-甲基-2-丁醇的质谱表如下

m/z	55	59	73	87
相对强度/%	28	100	54	3

习题 5—62 写出环戊二烯、2-丁酮、萘、己烷的分子离子峰。

解 分子离子峰分别为

环戊二烯  ，2-丁酮  ，萘  ，己烷 

习题 5—63 下列化合物的分子离子峰的质荷比是偶数还是奇数?

(i) CH_3Br　　(ii) CH_3NO_2　　(iii) CH_3CH_2OH

(iv) $(CH_3)_2NH$　　(v) $CH_3OCH_2CH_2NHCH_3$

解 (i),(iii)的分子离子峰的质荷比为偶数；(ii),(iv),(v)的分子离子峰的质荷比为奇数。

习题 5—64 写出 CH_3CH_2Cl 的分子离子峰及与之相对应的同位素离子峰。

解 CH_3CH_2Cl 的分子离子峰是 $CH_3CH_2Cl^{+\cdot}$，与之相对应的同位素离子峰为

$^{13}CH_3CH_2Cl^{+\cdot}$　　$CH_3\ ^{13}CH_2Cl^{+\cdot}$　　$^{13}CH_3\ ^{13}CH_2Cl^{+\cdot}$　　$CDH_2CH_2Cl^{+\cdot}$

$CD_2HCH_2Cl^{+\cdot}$　　$CD_3CH_2Cl^{+\cdot}$　　$CD_3CDHCl^{+\cdot}$　　$CD_3CD_2Cl^{+\cdot}$

$^{13}CDH_2CH_2Cl^+$ $^{13}CD_2HCH_2Cl^+$ $^{13}CD_3CH_2Cl^+$ $^{13}CD_3CDHCl^+$
$^{13}CD_3CD_2Cl^+$ $CDH_2\ ^{13}CH_2Cl^+$ $CD_2H\ ^{13}CH_2Cl^+$ $CD_3\ ^{13}CH_2Cl^+$
$CD_3\ ^{13}CDHCl^+$ $CD_3\ ^{13}CD_2Cl^+$ $^{13}CDH_2\ ^{13}CH_2Cl^+$
$^{13}CD_2H\ ^{13}CH_2Cl^+$ $^{13}CD_3\ ^{13}CH_2Cl^+$ $^{13}CD_3\ ^{13}CDHCl^+$
$^{13}CD_3\ ^{13}CD_2Cl^+$ $^{13}CH_3CH_2\ ^{37}Cl^+$ $CH_3\ ^{13}CH_2\ ^{37}Cl^+$
$^{13}CH_3\ ^{13}CH_2\ ^{37}Cl^+$ $CDH_2CH_2\ ^{37}Cl^+$ $CD_2HCH_2\ ^{37}Cl^+$
$CD_3CH_2\ ^{37}Cl^+$ $CD_3CDH\ ^{37}Cl^+$ $CD_3CD_2\ ^{37}Cl^+$
$^{13}CDH_2CH_2\ ^{37}Cl^+$ $^{13}CD_2HCH_2\ ^{37}Cl^+$ $^{13}CD_3CH_2\ ^{37}Cl^+$
$^{13}CD_3CDH\ ^{37}Cl^+$ $^{13}CD_3CD_2\ ^{37}Cl^+$ $CDH_2\ ^{13}CH_2\ ^{37}Cl^+$
$CD_2H\ ^{13}CH_2\ ^{37}Cl^+$ $CD_3\ ^{13}CH_2\ ^{37}Cl^+$ $CD_3\ ^{13}CDH\ ^{37}Cl^+$
$CD_3\ ^{13}CD_2\ ^{37}Cl^+$ $^{13}CDH_2\ ^{13}CH_2\ ^{37}Cl^+$ $^{13}CD_2H\ ^{13}CH_2\ ^{37}Cl^+$
$^{13}CD_3\ ^{13}CH_2\ ^{37}Cl^+$ $^{13}CD_3\ ^{13}CDH\ ^{37}Cl^+$ $^{13}CD_3\ ^{13}CD_2\ ^{37}Cl^+$

习题5—65 $CHCl_3$ 的质谱中出现了 $M,M+2,M+4,M+6$ 的峰，计算这些峰的强度比。（只考虑氯的同位素）

解 分子离子峰与相应的同位素离子峰的强度比可用二项式 $(A+B)^n$ 的展开式来推算，对于 $CHCl_3$，$n=3$。$CHCl_3$ 的质谱中出现的分子离子峰与相应的同位素离子峰的强度比为

$M,M+2,M+4,M+6$ 峰的强度比 $=75.8^3:3\times75.8^2\times24.2:3\times75.8\times24.2^2:24.2^3\approx3:3:1:0.1$

习题5—66 CCl_4 的质谱中会出现哪些特征的同位素离子峰？它们的强度比是多少？

解 分子离子峰与相应的同位素离子峰的强度比可用二项式 $(A+B)^n$ 的展开式来推算，对于 CCl_4，$n=4$。不考虑碳的同位素，CCl_4 的质谱中出现的分子离子峰与相应的同位素离子峰的强度比为

$$M:M+2:M+4:M+6:M+8$$
$$=75.8^4:4\times75.8^3\times24.2:6\times75.8^2\times24.2^2:4\times75.8\times24.2^3:24.2^4$$
$$\approx9.6:12.3:5.9:1.2:0.1$$

习题5—67 2,2-二甲基丁烷的质谱数据如下

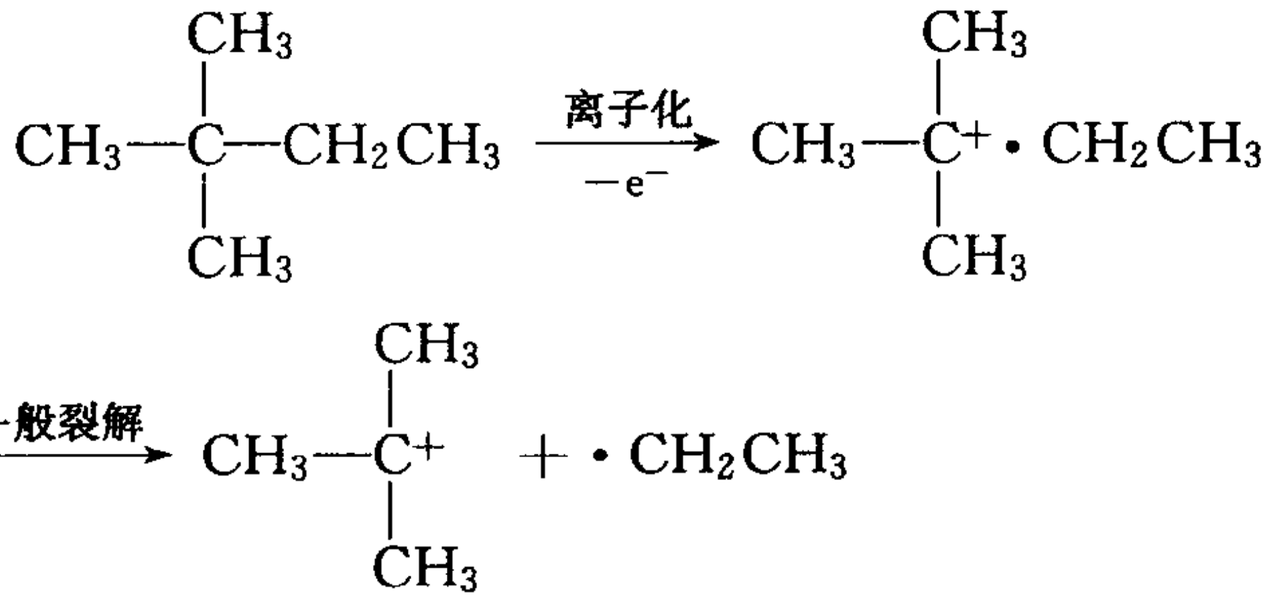
m/z	14	28	40	44	57	72
相对强度/%	1.00	5.00	3.00	3.00	100.00	5.00

问(i) 它的分子离子峰的相对强度是多少？为什么？

(ii) 基准峰的质荷比是多少？该离子峰是怎样产生的？写出裂解过程。

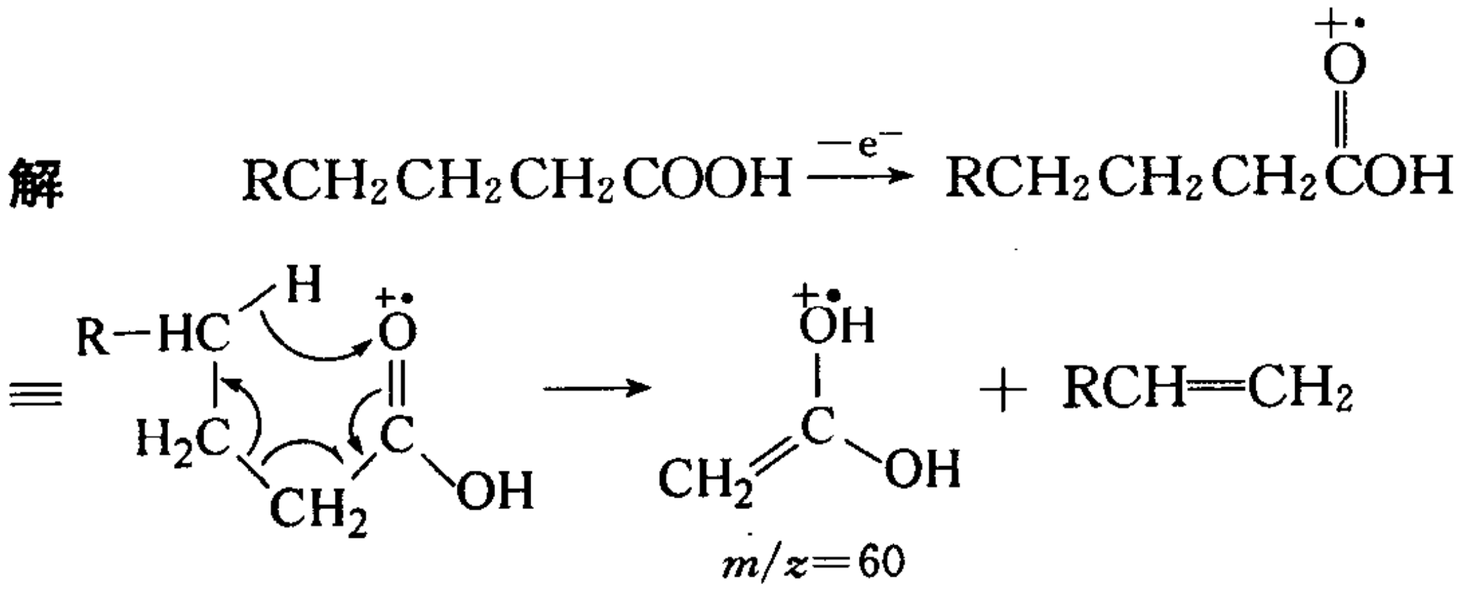
解 (i) 2,2-二甲基丁烷的相对分子质量为 86，而质谱数据中没有出现 $m/z=86$ 的分子离子峰，故该化合物的分子离子峰的相对强度为 0。

(ii) 该化合物基峰的质荷比为 57，57＝86－29，说明基峰是由分子裂解脱除一个乙基产生的：



习题 5—68 脂肪羧酸及其酯的最特征峰是 $m/z=60$，该峰是 Mclafferty 重排裂解产生的碎片离子峰，写出 $RCH_2CH_2CH_2COOH$ 产生 $m/z=60$ 峰的裂解过程。

解

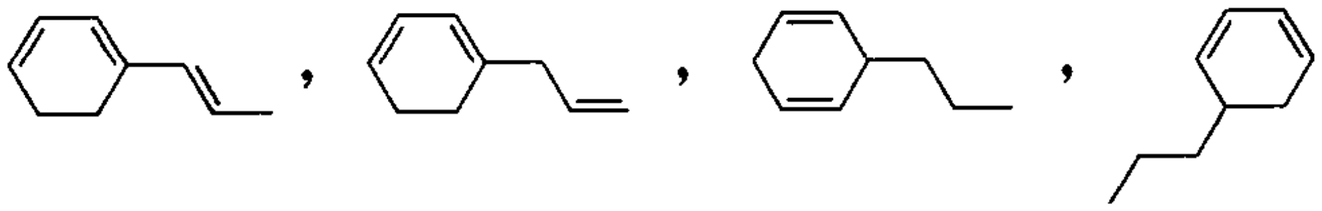


习题 5—69 指出下列哪些化合物的紫外吸收波长最长，并按顺序排列：

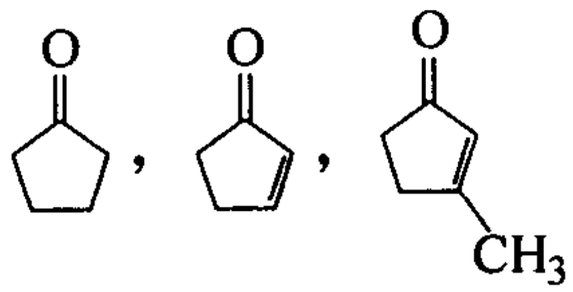
(i) $CH_2=CHCH_2CH=CHOCH_3$，$CH_2=CHCH=CHOCH_3$

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$

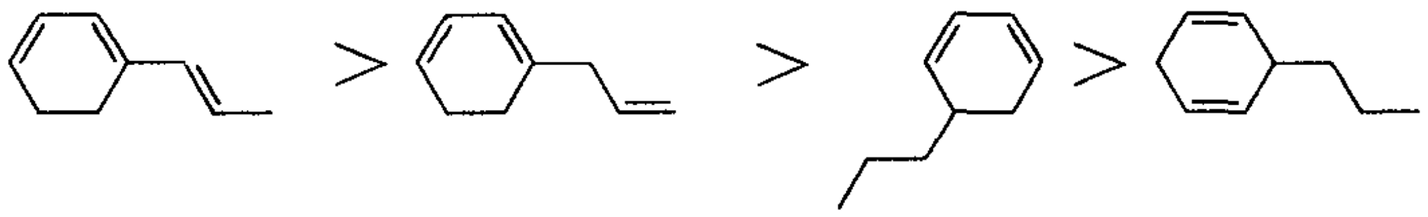
(ii)

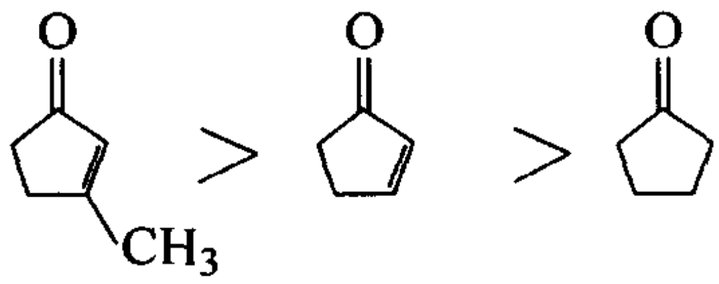


(iii)

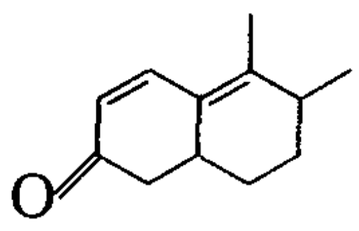


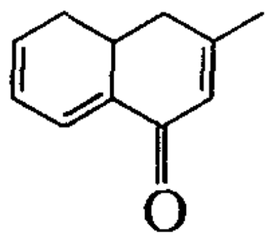
解 (i) $CH_2=CHCH=CHOCH_3>CH_2=CHCH_2CH=CHOCH_3>CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OCH_3$

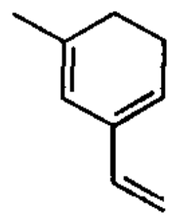
(ii) 

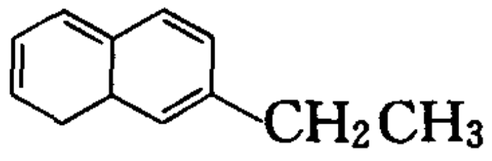
(iii) 

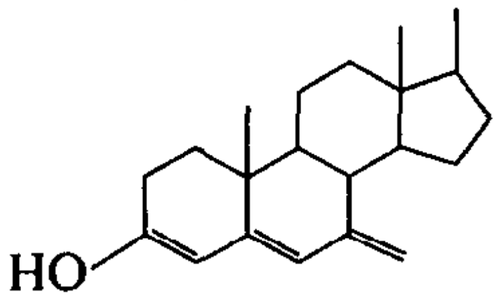
习题 5—70　应用 Woodward 与 Fieser 规则，计算下列化合物大致在什么波长吸收。

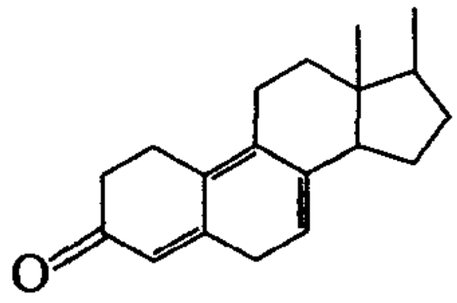
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

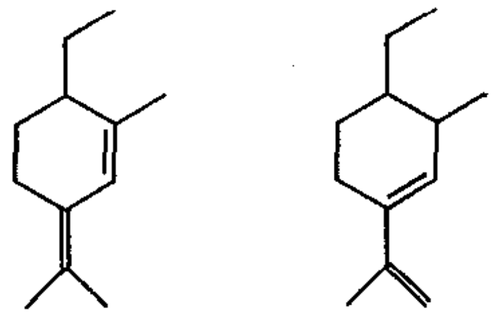
(vi) 

解　(i) $\lambda_{max}=304$ nm　　(ii) $\lambda_{max}=371$ nm（乙醇中）

(iii) $\lambda_{max}=298$ nm　　(iv) $\lambda_{max}=374$ nm

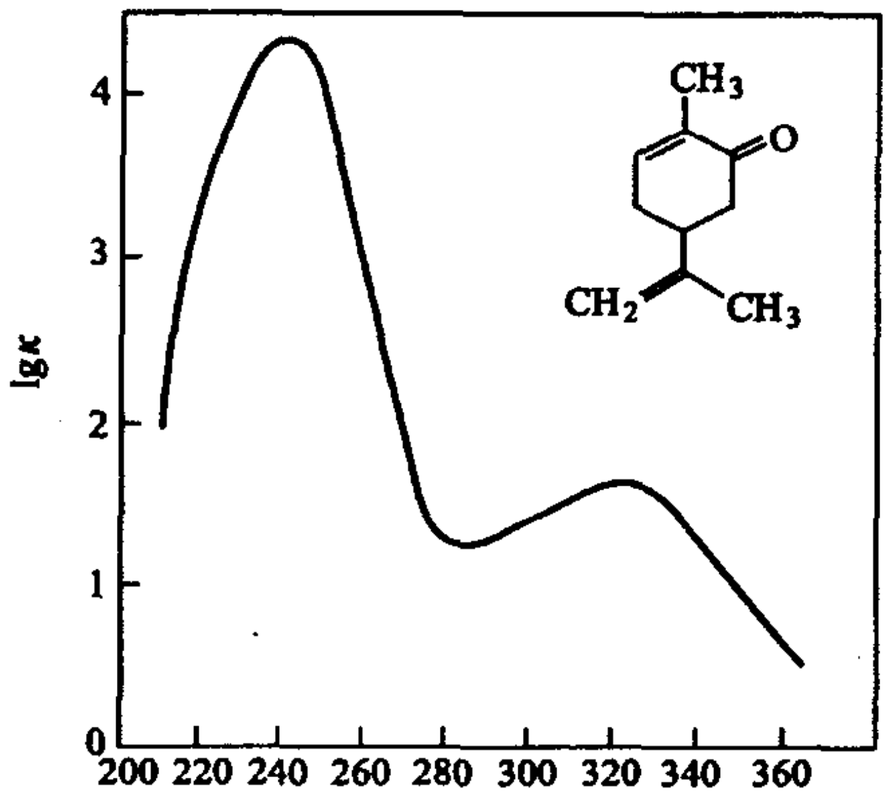
(v) $\lambda_{max}=278$ nm　　(vi) $\lambda_{max}=418$ nm（乙醇中）

习题 5—71　用紫外光谱鉴别下列化合物：



解　应用 Woodward 和 Fieser 经验规则进行计算，可知：第一个化合物 $\lambda_{max}=244$，第二个化合物 $\lambda_{max}=229$，分别作这两个化合物的紫外光谱，根据紫外光谱中化合物的最大吸收峰的位置，可将两化合物鉴别。

习题 5—72　下面为香芹酮在乙醇中的紫外吸收光谱，请指出图中的两个吸收峰各属于什么类型，并根据经验规则计算一下是否符合。



香芹酮的紫外吸收光谱

习题 5—72 图

解 λ_{max}对应的吸收峰为 C═C—C═O 的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁，应用 Woodward 和 Fieser 经验规则进行计算得 $\lambda_{max}=215\ nm+10\ nm+12\ nm=237\ nm$，与紫外光谱图基本相符。较小的吸收峰为 C═C—C═O 的 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁。

习题 5—73 查阅十二个单官能团的四碳有机物的红外光谱（化合物的官能团均不相同），并对这些谱图作出分析。

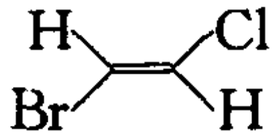
解 十二个单官能团的四碳有机物（化合物的官能团均不相同）可以是：丁烷、丁烯、1-丁炔、1，3-丁二烯、1-丁醇、丁醛、丁酮、丁酸、乙酸乙酯、乙酸酐、乙醚、丁酰氯、丁酰胺。

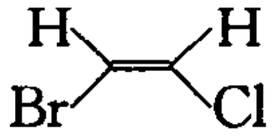
这些化合物的红外光谱图在此从略。

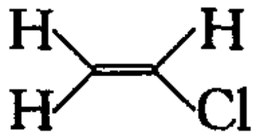
习题 5—74 在下列每个化合物的分子中，各有多少组不等性的质子？

(i) $(CH_3CH_2)_2NH$

(ii) $(CH_3)_2CHCH_2OCH_3$

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) $HOCH_2CH_2I$

(vii) $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_3$

(viii) $(CH_3)_3CCH_2CH_2Cl$

解 (i) 3 组　(ii) 4 组　(iii) 2 组　(iv) 2 组

(v) 3 组　(vi) 3 组　(vii) 8 组　(viii) 3 组

习题 5—75 粗略绘出下列各化合物的共振图谱，并指出每组峰的偶合情

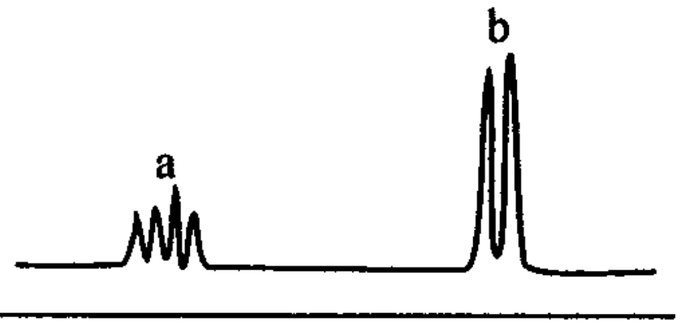
形和δ值的大致位置。

(i) CH_2CHCl_2　　(ii) CH_3CH_2CHO　　(iii) $ClCH_2COOH$

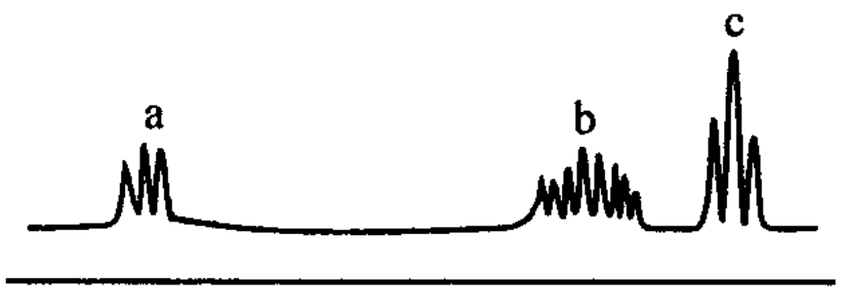
(iv) $(CH_3)_2CClCH_2Cl$　　(v) $HCOOCH_2CH_3$　　(vi) $C_6H_5C(CH_3)_3$

(vii) $C_6H_5CH_2OCH_3$　　(viii) $(CH_3CH_2)_2C{=}O$

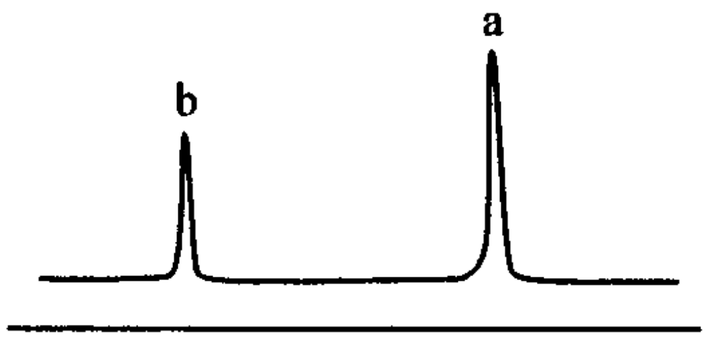
解　(i) $\underset{b}{CH_3}\underset{a}{CHCl_2}$



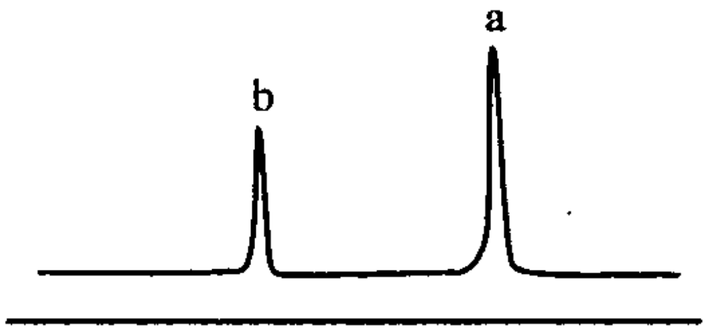
(ii) $\underset{c}{CH_3}\underset{b}{CH_2}\underset{a}{CHO}$



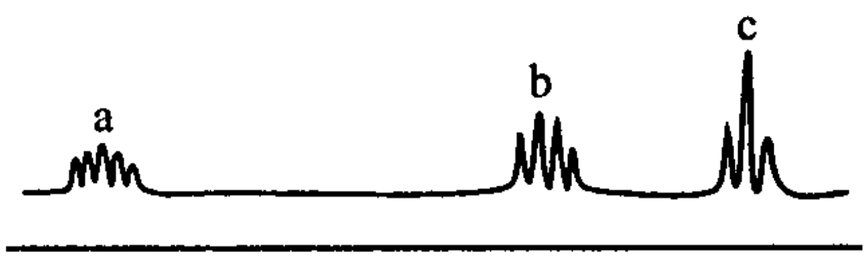
(iii) $\underset{a}{ClCH_2}\underset{b}{COOH}$



(iv) $\underset{a}{(CH_3)_2}\underset{b}{CClCH_2Cl}$



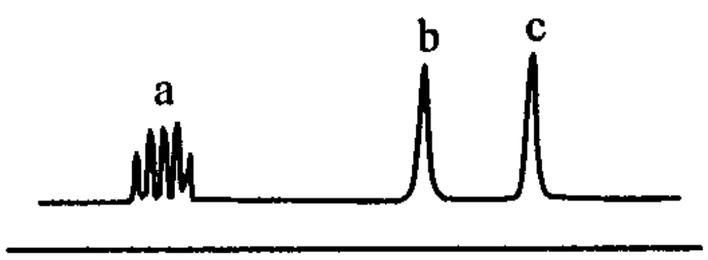
(v) $\underset{a}{HCOO}\underset{b}{CH_2}\underset{c}{CH_3}$



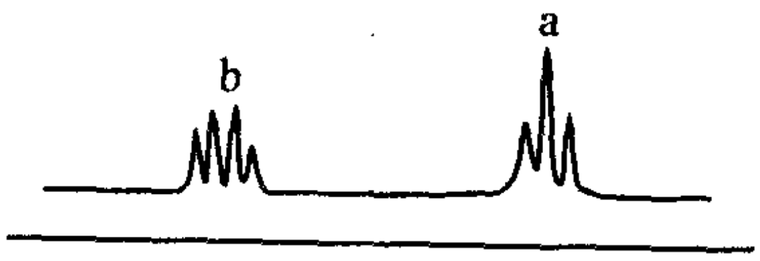
(vi) $C_6H_5\underset{b}{C(CH_3)_3}$



(vii) $\underset{a}{C_6H_5}\underset{b}{CH_2}OCH_3$

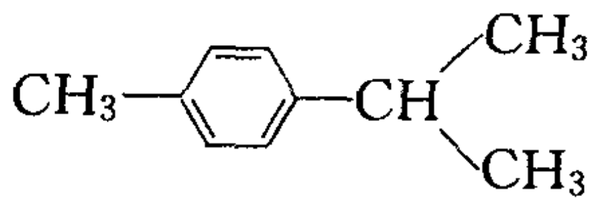


(viii) $(\underset{a}{CH_3}\underset{b}{CH_2})_2C{=}O$



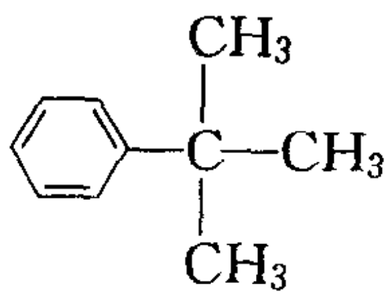
习题 5—76 从结构分析出发，指出对异丙基甲苯、三级丁基苯和异丁基苯在核磁共振谱图上可能有什么不同？

解 对异丙基甲苯结构式为



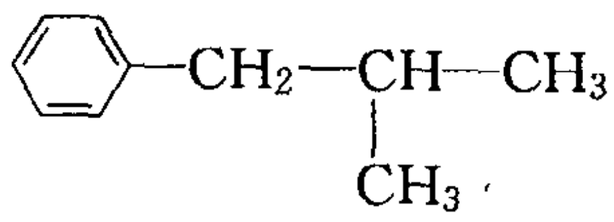
对异丙基甲苯分子中共有 4 组不等价氢核（没考虑苯环上氢的差异），在其核磁共振谱图上，应该有 4 组峰，其中异丙基上的两个甲基峰为一组两重峰，δ 在 1.2 附近；次甲基为七重峰，δ 在 2.8 附近；与苯环相连的甲基为单峰，δ 在 2.2 附近；苯环上的 4 个氢为多重峰，处于低场，δ 在 7.05 附近。

三级丁基苯结构式为



三级丁基苯分子中共有 2 组不等价氢核（没考虑苯环上氢的差异），在其核磁共振谱图上，应该有 2 组峰，其中三级丁基的三个甲基上的 9 个氢为化学等性氢核，为一组单峰，δ 在 1.3 附近；苯环上的 5 个氢为多重峰，处于低场，δ 在 7.2 附近。

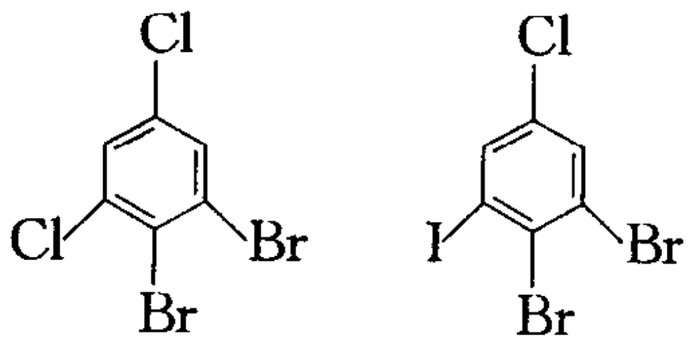
异丁基苯结构式为



异丁基苯分子中共有 4 组不等价氢核（没考虑苯环上氢的差异），在其核磁共振谱图上，应该有 4 组峰，其中异丁基的两个甲基峰上的 6 个氢原子为等性氢核，为一组二重峰，δ 在 0.9 附近；亚甲基为二重峰，δ 在 2.5 附近；次甲基为多重峰，δ 在 1.9 附近；苯环上的 5 个氢为多重峰，处于低场，δ 在 7.0 附近。

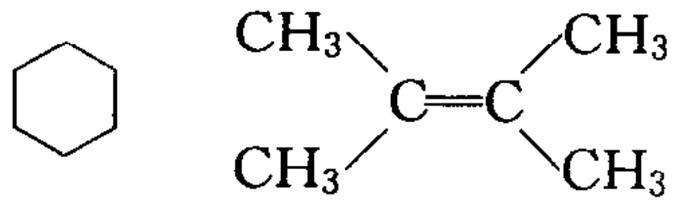
习题 5—77 苯间位的偶合常数约为 2.5 Hz，在三卤代苯或四卤代苯中，找出两个偶合常数约为 2.5 Hz 的化合物。

解

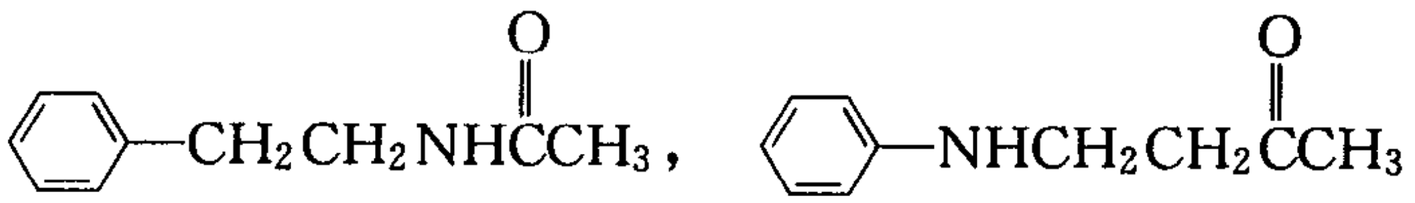


习题 5—78　写出所有分子式为 C_6H_{12}，其核磁共振谱中只有一个单峰的化合物的构造式。

解



习题 5—79　讨论下面两个化合物的核磁共振谱会有什么不同？



解　前一化合物属于酰胺类，后一化合物属于芳香胺类。酰胺中氮上的质子由于受羰基的影响，其化学位移向左移，一般在 $\delta = 5 \sim 9.4$ 之间；而芳香胺中氮上的质子化学位移一般在 $\delta = 2.9 \sim 4.8$ 之间。

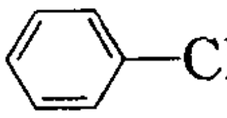
习题 5—80　一个硝基化合物，其分子式为 $C_3H_6ClNO_2$，其核磁共振谱中有两个三重峰，在 $\delta=2.3$ 处有一个八重峰。试推测它的结构和解释各组峰的归属。

解　该化合物的结构为 $CH_3CH_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}HNO_2$。各组峰的归属如下：$\delta = 2.3$ 处的八重峰为亚甲基（$-CH_2-$）峰；两个三重峰中的一个为甲基（CH_3-）峰，另一个为次甲基（$-\overset{|}{C}H-$）峰。

习题 5—81　1,2-二溴-1-苯乙烷有几组不等性的质子？

解　1,2-二溴-1-苯乙烷的结构为 $C_6H_5-\overset{H}{\overset{|}{\underset{Br}{\underset{|}{C}}}}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{Br}{\underset{|}{C}}}}-H$，其分子中亚甲基的碳原子与手性碳原子相连，故亚甲基上的两个氢原子为不等性质子，因此分子中共有 4 组不等性的质子（未考虑苯环上氢的差异）。

习题 5—82 化合物 A，分子式为 C_8H_9Br，在它的核磁共振图谱中，$\delta=2.0$ 处有一个二重峰（3H）；$\delta=5.15$ 处有一个四重峰（1H）；$\delta=7.35$ 处有一个多重峰（5H）。写出 A 的构造式。

解 A 的构造式为 

习题 5—83 有一未知物经元素分析：C 68.13%；H 13.72%；O 18.15%，测得相对分子质量为 88.15；与金属钠反应可放出氢气，与碘和氢氧化钠溶液反应，可产生碘仿；该未知物的核磁共振谱在 $\delta=0.9$ 处有一个二重峰（6H），$\delta=1.1$ 处有一个二重峰（3H），$\delta=1.6$ 处有一个多重峰（1H），$\delta=2.6$ 处有一个单峰（1H），$\delta=3.5$ 处有一个多重峰（1H）。推测该未知物的结构。

解 从元素分析结果可知，该未知物只含有 C，H，O 三种元素，其分子中各元素的个数比为

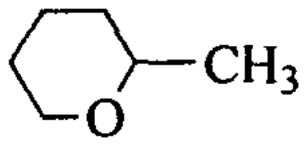
$$C:H:O=\frac{68.13}{12}:\frac{13.72}{1}:\frac{18.15}{16}=5:12:1$$

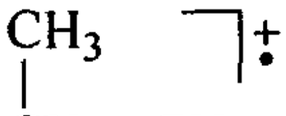
故该未知物的最简式为 $C_5H_{12}O$，式量为 88.15，与相对分子质量一致。故该未知物的分子式为 $C_5H_{12}O$。从分子式可知，该未知物为饱和化合物。从其化学性质及核磁共振谱可确定该未知物的结构为 $(CH_3)_2CHCHCH_3$（OH）。

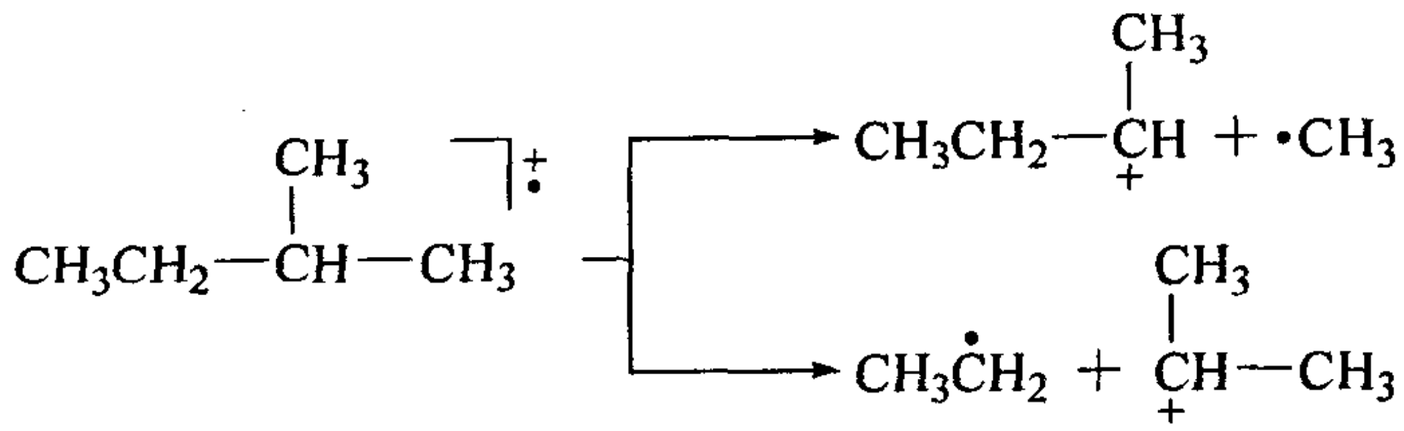
习题 5—84 写出下列化合物的分子离子峰，及这些分子离子的断裂方式：

(i) $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$　　(ii) $(CH_3)_2CHOH$

(iii) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$　　(iv) $(CH_3)_2CHNH_2$

(v) $(C_6H_5)_2C=O$　　(vi) 

解 (i) 分子离子峰为  ，断裂方式为



(ii) 分子离子峰为 $CH_3-\overset{+\bullet}{O}H-CH-CH_3$，断裂方式为

$$CH_3-\overset{+\bullet}{O}H-CH-CH_3 \longrightarrow \cdot CH_3 + \overset{+}{O}H=CH-CH_3$$

(iii) 分子离子峰为 $CH_3CH_2-\overset{+\bullet}{O}-CH_2CH_3$，断裂方式为

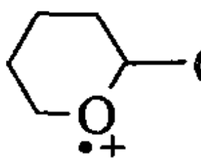
$$CH_3CH_2-\overset{+\bullet}{O}-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{+}{O}=CH_2 + \cdot CH_3$$

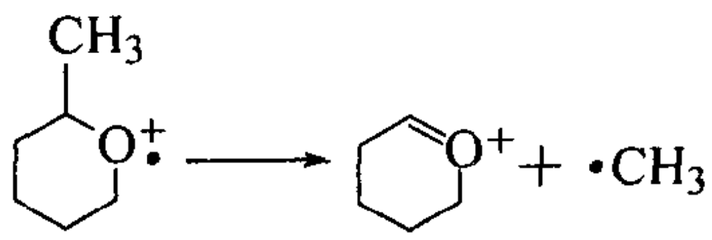
(iv) 分子离子峰为 $CH_3-\overset{+\bullet}{N}H_2-CH-CH_3$，断裂方式为

$$CH_3-\overset{+\bullet}{N}H_2-CH-CH_3 \longrightarrow \cdot CH_3 + \overset{+}{N}H_2=CH-CH_3$$

(v) 分子离子峰为 $C_6H_5-\overset{+\bullet}{O}=C-C_6H_5$，断裂方式为

$$C_6H_5-\overset{+\bullet}{O}=C-C_6H_5 \longrightarrow \cdot C_6H_5 + \overset{+}{O}\equiv C-C_6H_5$$

(vi) 分子离子峰为  ，断裂方式为



习题 5—85　写出下列各化合物的分子离子断裂时，生成的最稳定离子的结构。

(i) $HOCH_2CH_2OH$　　(ii) $CH_3OCH_2CH_2OH$

(iii) $CH_3CH(OH)CH_2OH$　　(iv) $CH_3CH(OCH_3)CHOHCH_3$

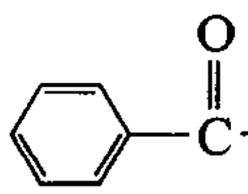
解　(i) $CH_2=\overset{+}{O}H$　　(ii) $CH_3\overset{+}{O}=CH_2$

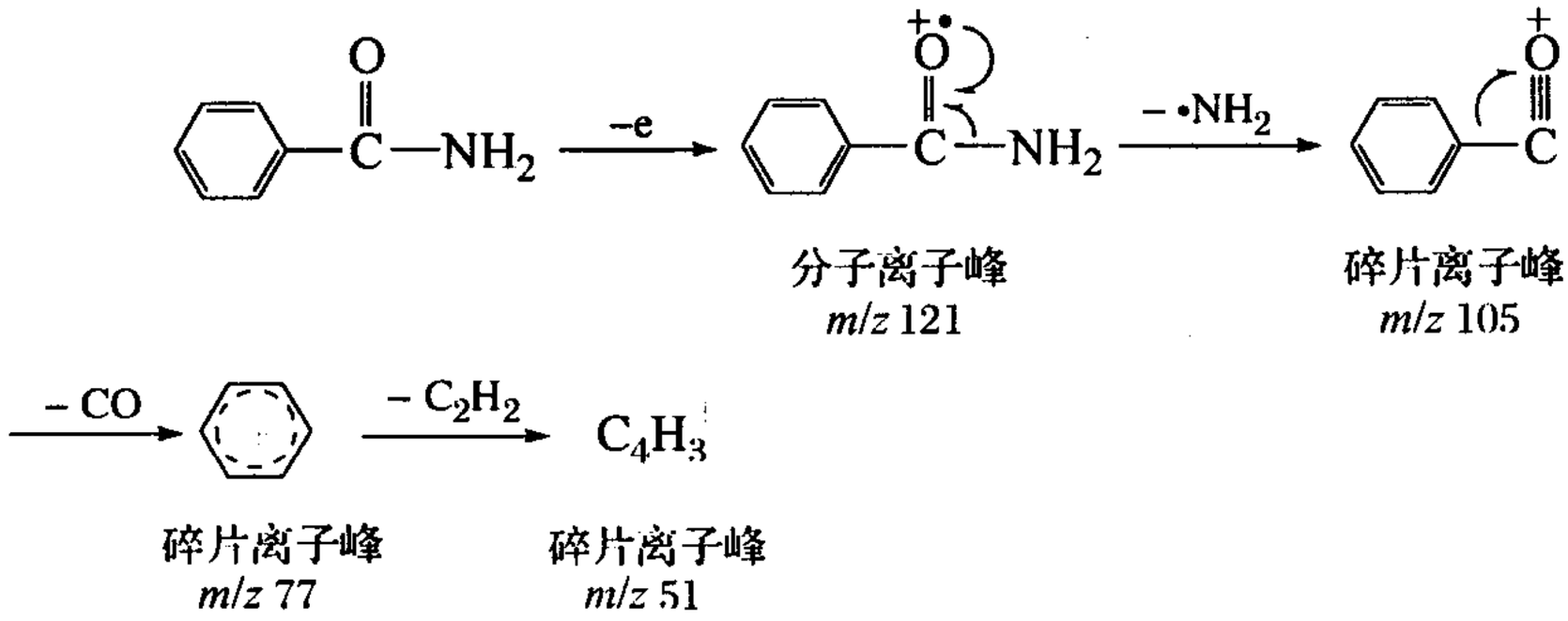
(iii) $CH_3CH{=}\overset{+}{O}H$　　(v) $CH_3CH{=}\overset{+}{O}CH_3$

习题 5—86　一个戊酮的异构体，分子离子峰为 m/z 86，并在 m/z 71 和 m/z 43 处各有一个强蜂，但在 m/z 58 处没有峰，写出该酮的构造式；另一个戊酮在 m/z 86 及 m/z 57 处各有一个强峰，它的构造式是什么？

解　第一个为 3-甲基-2-丁酮，构造式为 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CH_3$；另一个为 3-戊酮，构造式为 $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$。

习题 5—87　一个化合物的分子式为 C_7H_7ON，计算它的环和双键的总数，并由所得数值推测一个适合该化合物的构造式；该化合物的质谱在 m/z 121,105,77,51 处有较强的峰。写出产生这些离子的断裂方式。

解　环和双键的总数=7−3+1=5，该化合物的构造式为  ，裂分方式为



第6章　脂肪族饱和碳原子上的亲核取代反应　β-消除反应

6.1 知识速览

6.1.1　有机化学中的电子效应

卤代烃中的碳卤键是极性共价键（polar covalent bond），共享电子对偏向于卤原子。在碱的作用下，卤代烃可以失去1分子HX发生消除反应（elimination），在亲核试剂的作用下，卤代烃中的卤原子可以被一个亲核试剂取代。由于许多试剂既具有碱性又具有亲核性，所以卤代烃的消除反应和亲核取代反应可以并存而且会互相竞争。

醇分子中的碳氧键也是极性共价键，共享电子对偏向于氧原子，在酸的作用下，羟基氧生成铎盐，导致碳氧键异裂，形成碳正离子。若体系中的负离子与碳正离子结合，醇发生的是亲核取代反应；若负离子夺取β-H^+，醇发生的是消除反应。两种反应也可以共存而且也会互相竞争。

有机化学中的电子效应有诱导效应、共轭效应、超共轭效应和场效应。

1. 诱导效应

诱导效应的特点是：① 电子云是沿着原子链传递的；② 其作用随着距离的增长迅速下降，一般只考虑三根键的影响。

诱导效应一般以氢为比较标准，如果取代基的吸电子能力比氢强，则称其具有吸电子诱导效应，用$-I$表示。如果取代基的给电子能力比氢强，则称其具有给电子诱导效应，用$+I$表示。

① 同一主族的元素随原子序数增加，吸电子诱导效应降低；同一周期的元素自左向右吸电子诱导效应增加。

② 基团不饱和程度越大，吸电子能力越强，这是由于不同的杂化状态如sp，sp^2，sp^3杂化轨道中s成分不同引起的，s成分多，吸电子能力强。

③ 带正电荷的基团具有吸电子诱导效应，带负电荷的基团具有给电子诱

导效应。与碳直接相连的原子上具有配价键，亦有强的吸电子诱导效应。

④ 烷基有给电子的诱导效应，同时又有给电子的超共轭效应。

一些常见基团的诱导效应顺序如下：

吸电子诱导效应：

$NO_2 > CN > F > Cl > Br > I > C{\equiv}C > OCH_3 > OH > C_6H_5 > C{=}C > H$

给电子诱导效应：

$$(CH_3)_3C > (CH_3)_2CH > CH_3CH_2 > CH_3 > H$$

2. 共轭效应

吸电子的共轭效应用$-C$表示，给电子的共轭效应用$+C$表示。取代基的共轭效应和诱导效应方向有时不一致。共轭效应只能在共轭体系中传递，且贯穿于整个共轭体系中。

3. 超共轭效应

当C—H σ键与π键（或p轨道）处于共轭位置时，也会产生电子的离域现象，这种C—H键σ电子的离域现象叫做超共轭效应。超共轭效应的大小与碳上C—H键的多少有关，C—H键越多，超共轭效应越大。超共轭效应的大小次序为

$$CH_3- > RCH_2- > R_2CH- > R_3C-$$

4. 场效应

取代基在空间可以产生一个电场，对另一头的反应中心有影响，这就是场效应。距离越远，场效应越小。

6.1.2 碳正离子

碳正离子可分为一级碳正离子（1°）、二级碳正离子（2°）、三级碳正离子(3°)。碳正离子很不稳定，其稳定性顺序为

$$3° > 2°,\quad \text{烯丙基} > 1° > \overset{+}{C}H_3$$

桥头碳原子由于桥的刚性结构，不易形成具有平面三角形sp^2轨道的碳正离子，即使能形成碳正离子也非常不稳定。

6.1.4 亲核取代反应机理

亲核取代反应按反应机理可分为两种，即S_N2反应和S_N1反应。

1. S_N2反应

① 有两种分子参与了决定反应速率关键步骤的亲核取代反应称为双分子亲核取代反应，用S_N2表示。S表示取代反应，N表示亲核，2表示有两种分

子参与了速控步骤。

② S_N2 反应机理：S_N2 反应是同步过程，即亲核试剂从反应物离去基团的背面向与离去基团连接的碳原子进攻，先与碳原子形成比较弱的键，同时离去基团与碳原子的键有一定程度的减弱，亲核试剂、离去基团与碳原子成一直线，碳原子上另外三个键逐渐由伞形转变成平面，亲核试剂与碳原子间的键开始形成，碳原子与离去基团间的键断裂，碳原子上三个键由平面向另一边偏转。若中心碳原子为手性碳原子，在生成产物时，中心碳原子的构型完全翻转，这也是 S_N2 反应在立体化学上的重要特性。

③ 若可以进行 S_N2 反应的两个原子或基团在同一分子内，这两个原子或基团又在比较合适的位置，那么就可以发生分子内的 S_N2 反应形成环状化合物。一般形成五元环最容易，其次是形成六元环。三元环成环时虽有张力，但两个反应基团处在相邻位置，比较接近，因此也容易进行反应，但其反应性小于五、六元环。形成四元环的反应较难。

2. S_N1 反应

① 只有一种分子参与了速控步骤的亲核取代反应称为单分子亲核取代反应，用 S_N1 表示。

② S_N1 反应机理：S_N 反应是分步进行的，反应物首先解离为碳正离子与带负电荷的离去基团，这个过程需要能量，是控制反应速率的一步，即慢的一步。当分子解离后，碳正离子马上与亲核试剂结合，速率极快，是快的一步。

③ S_N1 反应在立体化学上的一个特征是若中心碳原子是手性碳，产物往往是外消旋体。S_N1 的另一个特征是常常会生成重排产物，有时重排产物还可能是主要产物。

④ 溶剂解反应：如果在反应体系中只有底物和溶剂，没有另加试剂，那么底物就会与溶剂发生反应，这样的反应称为溶剂解反应。溶剂解反应也可以是 S_N1 反应。溶剂解反应一般速度较慢，因为溶剂的亲核性较弱。

6.1.5　影响亲核取代反应的因素

1. 烷基结构的影响

烷基结构对 S_N2 反应的影响主要是空间效应，空间位阻越大，反应速度越慢 。将烷基结构对 S_N2，S_N1 反应的影响综合起来分析，可以得出如下的结论：一级卤代烷容易按 S_N2 机理进行反应；三级卤代烷容易按 S_N1 机理进行反应；二级卤代烷介于二者之间，可以按 S_N2 机理反应，也可以按 S_N1 机理反应，或者二者兼而有之，这决定于具体反应条件。此外，还有下列几种情况需要关注：

① 苯甲型卤化物（$PhCH_2X$）与烯丙型卤化物（$CH_2{=}CHCH_2X$），在卤素的α碳上带有苯环或双键，苯环或双键上的π电子可以与碳正离子的空轨道发生共轭效应，使体系较稳定，卤素易带着一对电子离去，故苯甲型及烯丙型卤化物表现得特别活泼。它们既可进行 S_N1 反应，又可进行 S_N2 反应，而二苯卤代烷与三苯卤代烷则以 S_N1 机理进行反应。

② 当卤素直接连接于双键或苯环上时，卤素上的非键电子可以与π键共轭，结果使卤素上的非键电子离域，使 C—X 键具有部分双键的性质，X 不易于离去。故乙烯型和苯型卤化物不易发生亲核取代反应。

③ 卤素与桥头碳相连的卤代烃，由于中心碳原子受桥的牵制，既无法发生构型的翻转，也不易形成碳正离子的平面结构。因此很难发生 S_N 反应。桥的刚性越强，反应越难发生。

2. 离去基团的影响

离去基团的离去能力强，无论对 S_N1 反应还是对 S_N2 反应都是有利的。而且不同的离去基团对这两类反应的速率影响，基本上是相同的。

判断离去基团的离去能力可以根据断裂键的键能和离去基团的电负性即碱性来判断。断裂键的键能越小，键就越易断裂。离去基团的碱性越弱，形成的负离子越稳定，就越容易离去，这样的基团就是一个好的离去基团。如卤素负离子的离去能力为

$$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$$

甲磺酸酯、苯磺酸酯、对甲苯磺酸酯都是好的离去基团，而 HO^-，RO^-，H_2N^-，RNH^-，CN^- 等碱性较强，是不好的离去基团。

3. 试剂亲核性对 S_N1，S_N2 的影响

① 碱性是指一个试剂对质子的亲和能力，试剂的亲核性是指一个试剂在形成过渡态时对碳原子的亲和能力。在 S_N1 反应中，因为亲核试剂与底物的反应不是决定反应速率的一步，对反应速率影响不大。同时碳正离子的反应性很高，不管试剂的亲核能力是大还是小，均能发生反应。比较起来，电子云密度高的试剂，S_N1 的产物产率高。在 S_N2 反应中，亲核试剂提供一对电子，与底物的碳原子成键，试剂的亲核性越强，成键越快。因此试剂亲核性的强弱，对 S_N2 反应的影响很大。

试剂的亲核能力，是由两个因素决定的，一个是给电子能力即碱性，另一个是可极化性。试剂的亲核性在偶极溶剂中与碱性一致；在质子溶剂中，与可极化性一致。除碱性和可极化性外，有时试剂的空间因素也会影响它们的亲核性。

② 碘离子既是一个好的离去基团，又是一个好的亲核试剂。因为碘的电

负性低，外层电子离核较远，可极化性高，以及溶剂化作用少。在反应中常加入少量的 I^- 来催化溴代烷或氯代烷的亲核取代反应。

③ 两位负离子是指具有双位反应性能的负离子，它们既可作为碱进行反应，又可作为亲核试剂进行反应。如 $^-O—N=O$ 离子，氧的碱性较氮强，而氮的亲核性较氧强。又如亚硝酸银与一级溴代烷反应，主要产物为硝基烷，但若与二级溴代烷反应，由于二级溴代烷易形成碳正离子，又由于静电吸引，主要产物为亚硝酸酯。

^-CN 离子也为两位负离子，氮的碱性较碳强，而碳的亲核性较氮强。氰基可以与一级、二级卤代烷发生亲核取代反应，但由于氰基是强碱，与三级卤代烷则主要发生消除反应。

在质子溶剂中，一些常见的亲核试剂的亲核性大概顺序是

$RS^- \approx ArS^- > CN^- > I^- > NH_3\ (RNH_2) > RO^- \approx OH^- > Br^- > PhO^- > Cl^- \gg H_2O > F^-$

3. 溶剂的影响

质子溶剂对 S_N1 反应肯定是有利的。因为质子溶剂有利于碳正离子的生成。增加溶剂的酸性，有利于反应按 S_N1 的机理进行。

相对于质子溶剂而言，偶极溶剂对 S_N2 反应是有利的。因为偶极溶剂对于负离子很少溶剂化，亲核试剂一般可以不受偶极溶剂分子包围，因此 S_N2 反应在偶极溶剂中进行比在质子溶剂中进行的反应速率常数快 $10^3 \sim 10^4$ 倍。

增加溶剂的极性对 S_N1 反应有利。若亲核试剂带负电荷，增加溶剂的极性，对 S_N2 反应不利，因为极性溶剂使负电荷分散，使试剂的亲核性降低。极性分子在非极性溶剂中进行反应时反应性能降低。

6.1.6　β-消除反应

在一个有机分子中消去两个原子或基团的反应称为消除反应。消去的两个原子或基团在同一个碳原子上的为 1,1-消除（又称 α-消除），消去的两个原子或基团在两个相邻碳原子上的为 1,2-消除（又称 β-消除），消去的两个原子或基团在 1,3 位两个碳原子上的为 1,3-消除（又称 γ-消除）。大多数的消除反应是 β-消除反应。

β-消除是制备烯烃的重要反应。根据消除反应机理可分为单分子消除反应（E1 反应）、双分子消除反应（E2 反应）和单分子共轭碱消除反应（E1cb 反应）。

1. E2 消除反应

E2 消除反应属双分子反应过程。其特点是：

① E2 消除反应为反式共平面消除，即离去的卤原子和 β-H 必须处于反式共平面内。

② 当卤代烃分子中含有两种不同的 β-H 时，反应遵守 Zaitsev 规则，即含氢较少的 β 碳提供氢原子，生成取代较多的稳定烯烃。

③ 卤代烃按 Zaitsev 规则进行消除反应可以得到不止一个立体异构体时，反应具有立体选择性，主要得到大的基团处于反型位置的烯烃。

④ 卤代环烷烃的 E2 消除反应也遵守上述规则，即被消除的基团必须处于反式共平面的位置，反应也遵守 Zaitsev 规则。

E2 消除和 S_N2 反应为一对竞争反应。一般来说，试剂亲核性强、碱性弱、体积小时，有利于 S_N2 反应；而试剂碱性强、浓度大、体积大、反应温度高时有利于 E2 消除反应。

2. E1 消除反应

E1 消除反应属于单分子反应过程。反应速度只与卤代烷的浓度有关。

① 反应分两步进行。第一步是碳卤键异裂，产生活性中间体碳正离子，这是速控步骤；第二步是碱提供一对孤电子，与碳正离子的 β-H 结合，消除一个质子，生成烯烃。

② E1 反应的区域选择性与 E2 反应相同，当卤代烷有两种不同的 β-H 时，产物遵守 Zaitsev 规则，主要生成稳定的烯烃。

③ 卤代烃既能发生 E1 反应，又能发生 E2 反应。实际上，在有碱存在时，多数卤代烃都是以 E2 反应为主，只有三级卤代烷在极性溶剂中溶剂解时才发生 E1 反应。

④ 中间体为碳正离子的反应可能得到重排产物。碳正离子有可能发生重排，形成更稳定的碳正离子，得到重排产物。E1 反应与 S_N1 反应为一竞争反应。离去基团的离去能力不影响两者的相对速率，不影响产物的比例。试剂的碱性强、空阻大，对 E1 反应有利；而试剂的亲核性强、空阻小，对 S_N1 反应有利。在极性溶剂及没有强碱存在时，主要产物是取代产物。

醇在质子酸作用下，失去水生成烯烃，也属于 E1 反应。其速控一步也为生成碳正离子这步，可能会得到重排产物。工业上，常用醇于 350～400℃在氧化铝或硅酸盐表面脱水，此反应不发生重排。

6.1.8 邻二卤代烷失卤素

邻二卤代烷在金属锌或镁作用下，可失去卤素，生成烯烃。这种消除反应也是共平面的反式消除。反应过程中，金属提供一对电子，使碳卤键断裂，由

此形成碳负离子中间体，即反应物分子的共轭碱，然后再失去一个卤离子生成烯。所以此反应称为单分子共轭碱消除反应，用 E1cb 表示，其中 E 代表消除，1 代表单分子过程，cb 代表反应物分子的共轭碱。邻二卤代烷的消除反应也是反式消除。

碘化物和邻二卤代烷反应也可以失去卤原子，生成烯烃，碘离子起到提供一对电子的作用。利用这一反应可用来对碳碳双键进行保护，即先用溴对双键进行加成，再进行主要反应，待反应后将产物与碘化物反应，使碳碳双键重新生成。

6.2 典型题解

例 1　针对 aq. 80%甲醇中的碘代烷（RI）和甲醇钠的反应，说明以下变化对 E1 和 S_N2 历程的反应速度影响：

(i) 甲醇钠的浓度增加一倍；

(ii) $R = CH_3CH_2$ 换成 $R = (CH_3)_2CH$；

(iii) RI 换成 RCl；

再说明以下变化对 E2 和 S_N2 历程的反应速度影响：

(iv) CH_3O^- 的浓度增加一倍；

(v) $R = CH_3CH_2CH_2$ 换成 $R = (CH_3)_2CH$；

最后，把溶剂从 aq. 80%甲醇改为 aq. 20%甲醇，对 S_N1 和 S_N2 反应间的竞争有什么影响?

解　(i) 由于 S_N2 历程与亲核试剂浓度成一级关系，故速率增加一倍；由于 E1 历程决定于碳正离子的生成，与亲核试剂浓度无关，所以速率不变。

(ii) 空间位阻增大，S_N2 反应减速；而正碳离子稳定性增加，E1 加速。

(iii) 离去基离去性能变差，E1 和 S_N2 都减速。

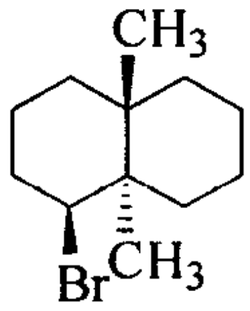
(iv) 亲核试剂或碱的浓度增加一倍，E2 和 S_N2 的速度都增加一倍。

(v) 空间位阻增大，S_N2 反应减速；而烯烃稳定性增加，E2 加速。

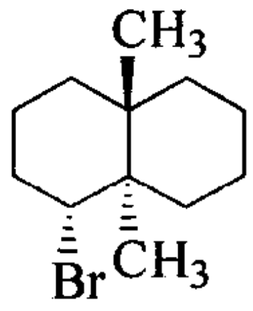
(vi) 溶剂极性增大有利于 S_N1 反应。

解题思路　抓住 S_N1，S_N2，E1，E2 反应的机理进行分析。S_N1，E1 为单分子反应，反应速度与亲核试剂或碱的浓度无关，只与离去基团的性质和碳正离子中间体的稳定性有关；而 S_N2，E2 反应为双分子反应，反应速度既与空间位阻有关，又与亲核试剂的亲核性或碱的强弱及其浓度有关。

例 2 反式十氢萘衍生物 A，B 具有如下结构式：



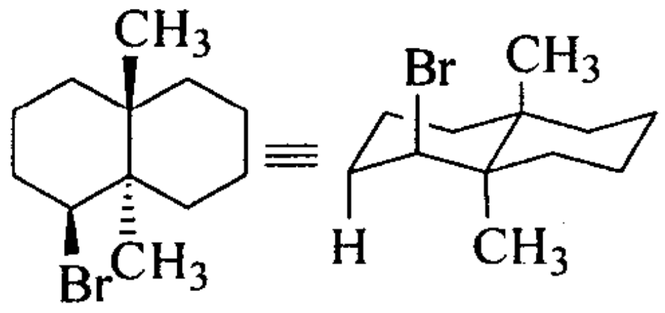
A

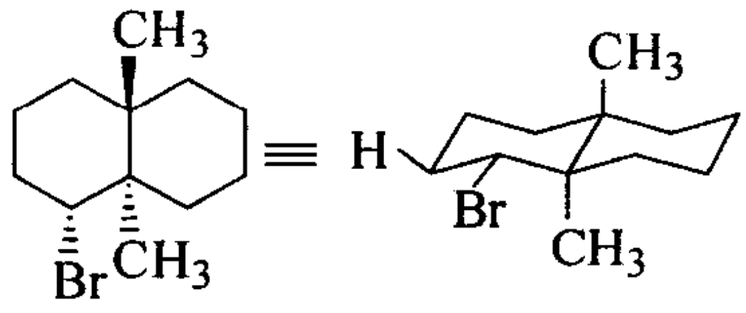


B

A，B 分别与 $NaOC_2H_5$ 在 C_2H_5OH 中进行 E2 反应，请问哪一个反应速度快，为什么？

解 A 的反应速度较快。因为 A 的优势构象中 Br 原子与邻位碳上的氢原子处于反式共平面内，易发生 E2 反应；而 B 的优势构象中 Br 原子与邻位碳上的氢原子不处于反式共平面内：

A： 

B： 

解题思路 卤代烃的 E2 反应具有立体化学选择性，即消除的卤原子和邻位碳上的氢原子必须处于反式共平面内。

6.3 习题精解

习题 6—1 根据下列实验数据判断：与羧基相连的基团的诱导效应是吸电子的还是给电子的？并将它们按吸电子诱导效应（或给电子诱导效应）由大到小的顺序排列。

(i)

	FCH_2COOH	$ClCH_2COOH$	$BrCH_2COOH$	ICH_2COOH
pK_a 值	2.66	2.86	2.90	3.18

	CH_3OCH_2COOH	$HOCH_2COOH$
pK_a 值	3.53	3.83

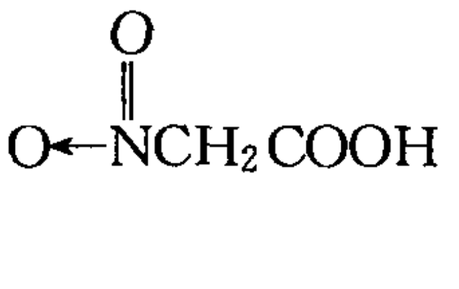
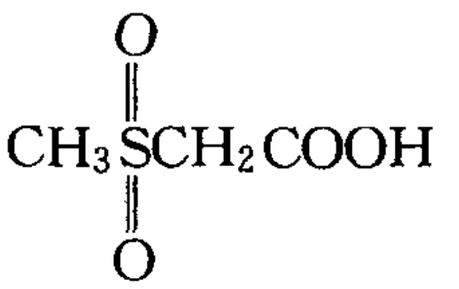
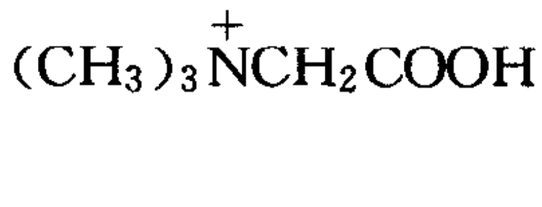
(ii)

	$HC{\equiv}CCH_2COOH$	$H_2C{=}CHCH_2COOH$	$C_6H_5CH_2COOH$
pK_a 值	3.32	4.35	4.31

	CH_3COCH_2COOH
pK_a 值	4.82

(iii)

	$HOOCCH_2COOH$	$H_5C_2OOCCH_2COOH$	CH_3COCH_2COOH
pK_a 值	2.85	3.35	3.58

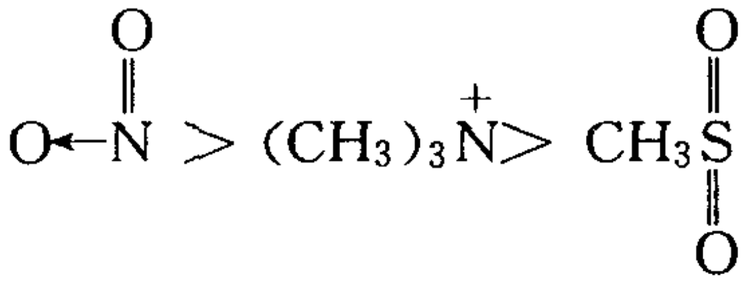
(iv)　  　  　 

pK_a 值　　1.68　　2.36　　1.83

解　(i) 吸电子诱导效应：$F > Cl > Br > I > CH_3O > HO$

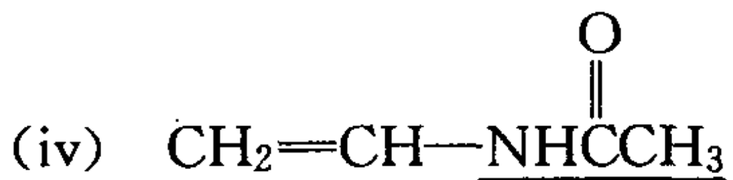
(ii) 吸电子诱导效应：$HC{\equiv}C > C_6H_5 > H_2C{=}CH > CH_3CO$

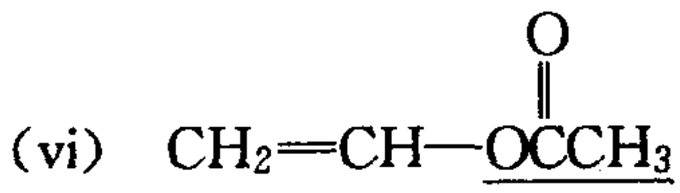
(iii) 吸电子诱导效应：$HOOC > H_5C_2OOC > CH_3CO$

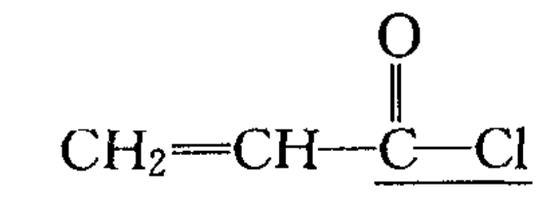
(iv) 吸电子诱导效应： 

习题 6—2　请分析下列画线基团的电子效应，并用箭头表示。

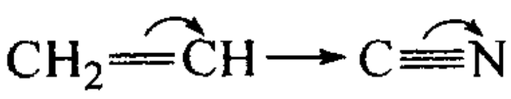
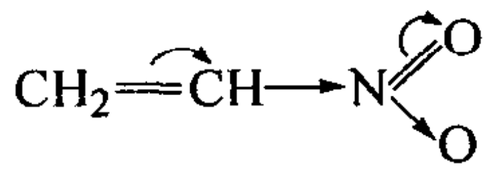
(i)　$CH_2{=}CH{-}\underline{C{\equiv}N}$　　(ii)　$CH_2{=}CH{-}\underline{NO_2}$

(iii)　$CH_2{=}CH{-}\underline{NH_2}$　　(iv)　 

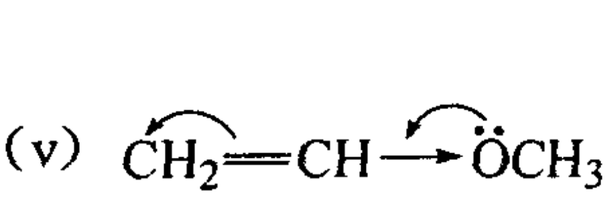
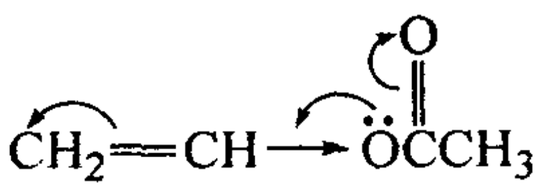
(v)　$CH_2{=}CH{-}\underline{OCH_3}$　　(vi)　 

(vii)　  　　(viii)　$CH_2{=}CH{-}\underline{Cl}$

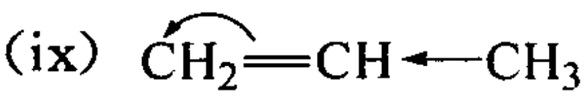
(ix)　$CH_2{=}CH{-}\underline{CH_3}$　　(x)　$CH_2{=}CH{-}\underline{\overset{+}{N}H_3}$

解　(i)　  　　(ii)　 

(iii)　　　(iv)　 

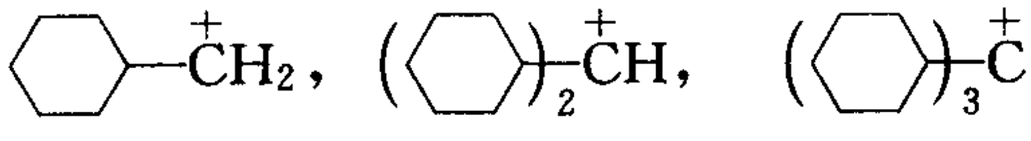
(v)　  　　(vi)　 

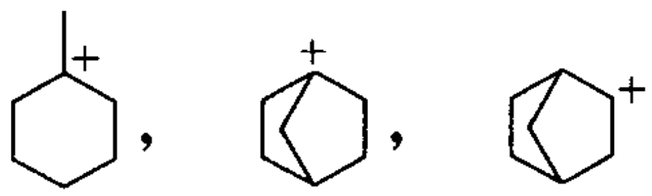
(vii)　  　　(viii)　

(ix)  (x) 

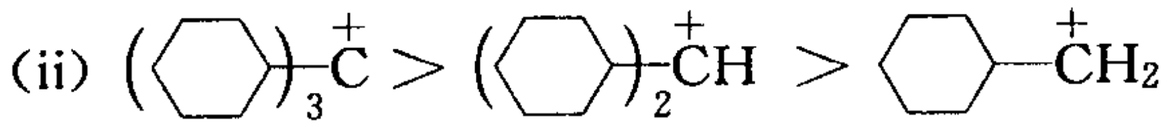
习题 6—3 比较下列碳正离子的稳定性，由大到小顺序列出：

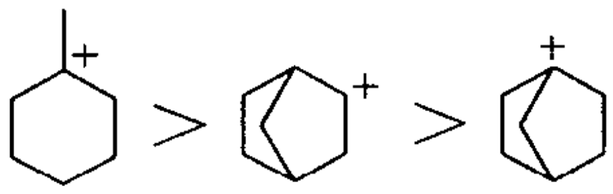
(i) $CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$， $CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$， $(CH_3)_3C^+$

(ii) 

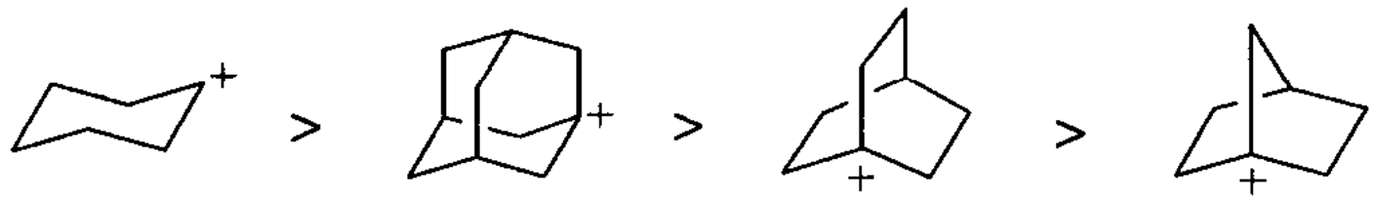
(iii) 

解 (i) $(CH_3)_3C^+ > CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3 > CH_3CH_2CH_2\overset{+}{C}H_2$

(ii) 

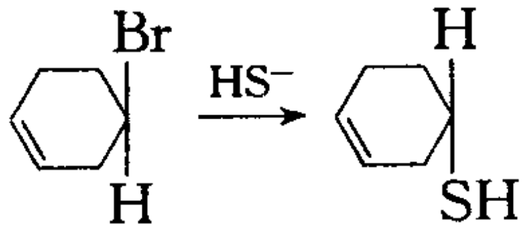
(iii) 

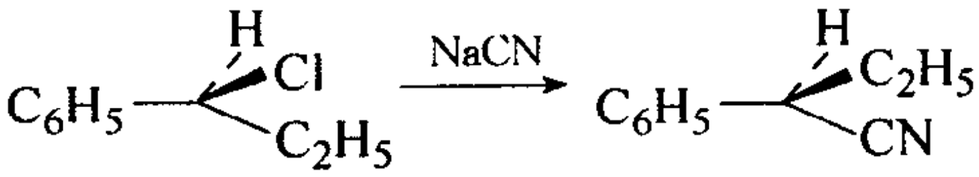
习题 6—4 请解释下列碳正离子稳定性的次序：

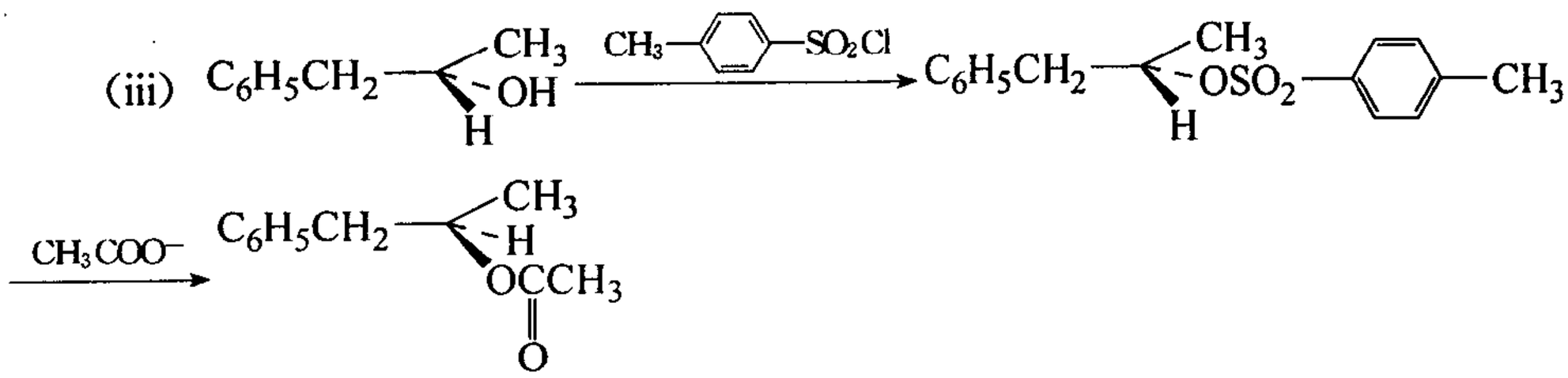


解 对于桥环烷烃，由于桥的刚性结构，桥头碳原子不易形成具有平面三角形 sp^2 轨道的碳正离子，桥的刚性越强，其形成的桥头碳正离子越不稳定。

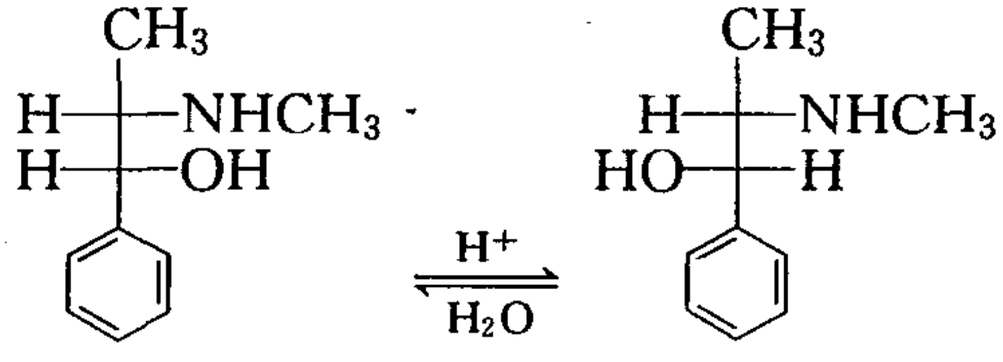
习题 6—5 请判断在下列反应中，哪些反应发生了 Walden 转换。

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv)



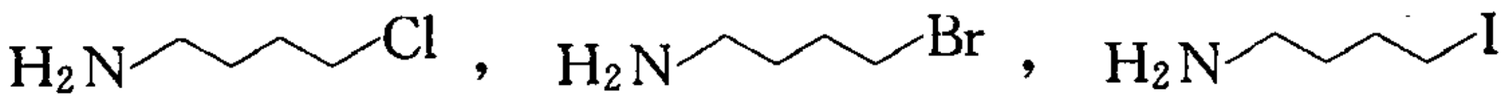
解　(i),(ii),(iv)以及(iii)的第二步都发生了 Walden 转换。

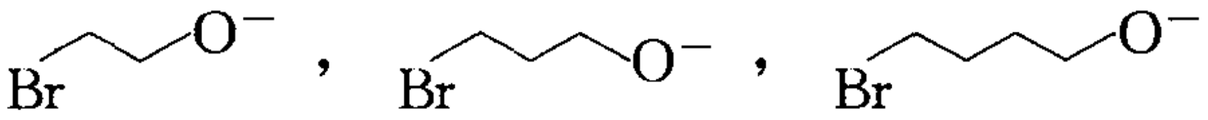
习题 6—6　$(CH_3)_2CHBr$ 在体积分数 80%乙醇的水溶液中，于 55℃进行水解，请计算在反应进行到全部完成的 1/2,2/3,3/4,4/5 时的反应速率。

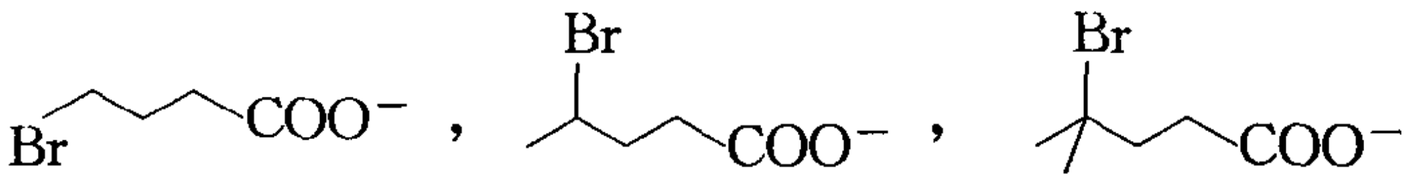
解　$(CH_3)_2CHBr$ 在体积分数 80%乙醇的水溶液中，于 55℃进行水解主要是按 S_N2 反应进行的，其反应速率常数 $k_2=4.75\times10^{-5}\,mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}$，而 $k_1=0.24\times10^{-5}\ s^{-1}$。不妨设 $(CH_3)_2CHBr$ 的初始浓度为 1 $mol\cdot L^{-1}$，而 $[OH^-]=\frac{1}{4}\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$，当反应进行到全部完成的 1/2,2/3,3/4,4/5 时的反应速率分别为

$$\begin{aligned}
v_{1/2} &= k_1[(CH_3)_2CHBr]+k_2[(CH_3)_2CHBr][OH^-]\\
&= 0.24\times10^{-5}\times\frac{1}{2}+4.75\times10^{-5}\times\frac{1}{2}\times(\frac{1}{4}\times10^{-7})\\
&= 1.2\times10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}\\
v_{2/3} &= k_1[(CH_3)_2CHBr]+k_2[(CH_3)_2CHBr][OH^-]\\
&= 0.24\times10^{-5}\times\frac{1}{3}+4.75\times10^{-5}\times\frac{1}{3}\times(\frac{1}{4}\times10^{-7})\\
&= 8\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}\\
v_{3/4} &= k_1[(CH_3)_2CHBr]+k_2[(CH_3)_2CHBr][OH^-]\\
&= 0.24\times10^{-5}\times\frac{1}{4}+4.75\times10^{-5}\times\frac{1}{4}\times(\frac{1}{4}\times10^{-7})\\
&= 6\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}\\
v_{4/5} &= k_1[(CH_3)_2CHBr]+k_2[(CH_3)_2CHBr][OH^-]\\
&= 0.24\times10^{-5}\times\frac{1}{5}+4.75\times10^{-5}\times\frac{1}{5}\times(\frac{1}{4}\times10^{-7})\\
&= 4.8\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}
\end{aligned}$$

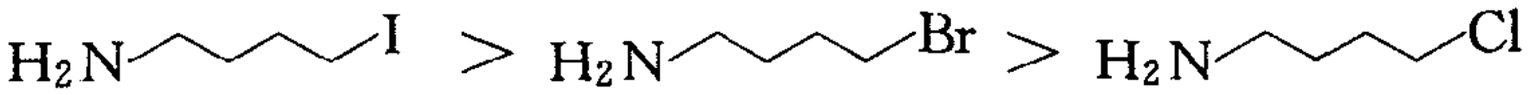
习题 6—7　下列各组中，哪一个化合物更容易发生分子内的 S_N2 反应？请按成环反应的难易排列顺序。

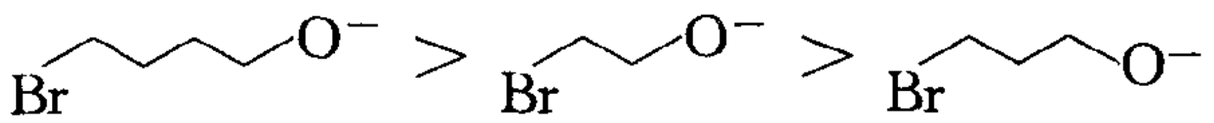
(i)　 

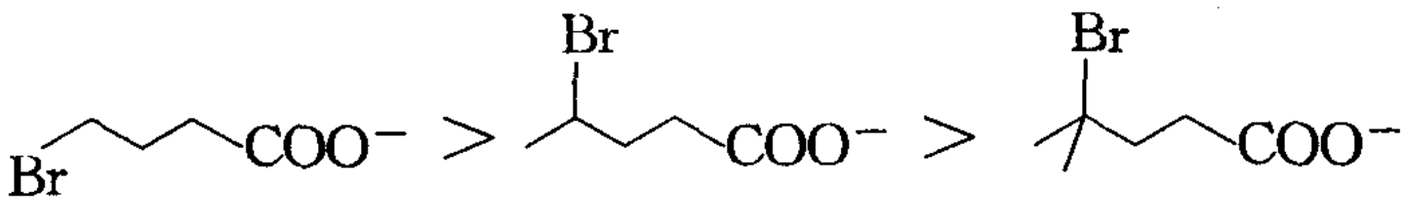
(ii) 

(iii) 

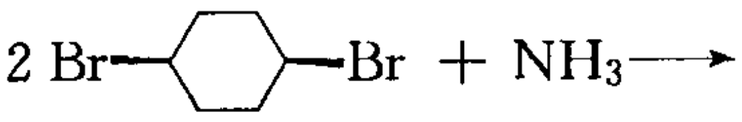
解 成环反应从易到难的顺序为

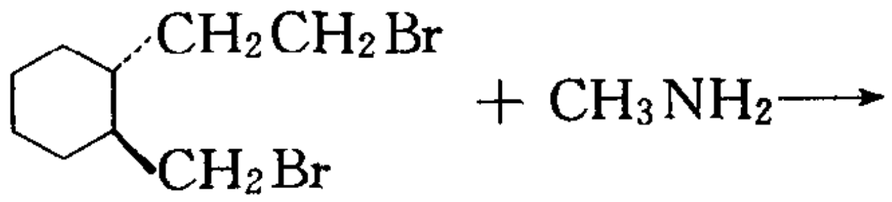
(i) 

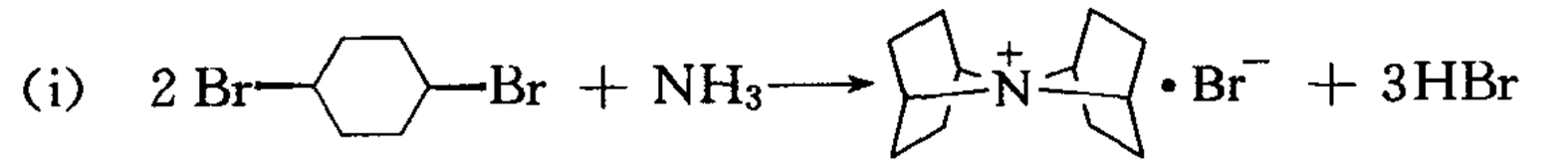
(ii) 

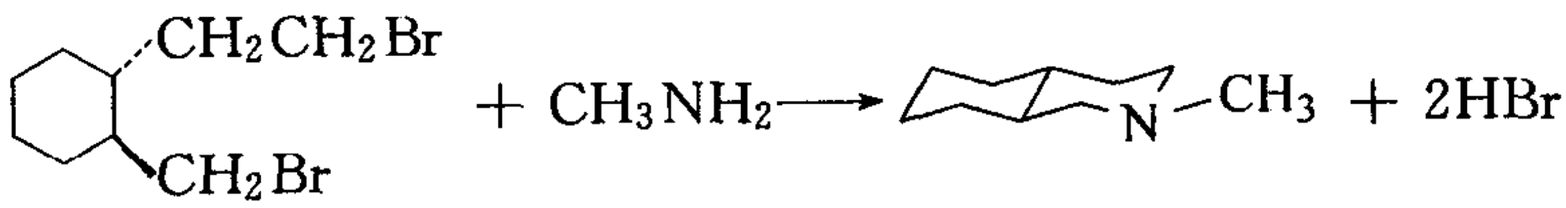
(iii) 

习题 6—8 完成下列反应：

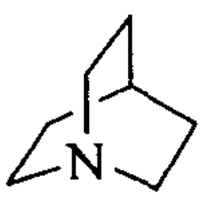
(i) 

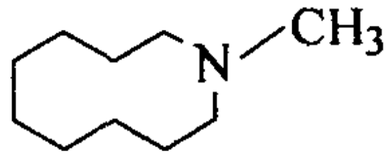
(ii) 

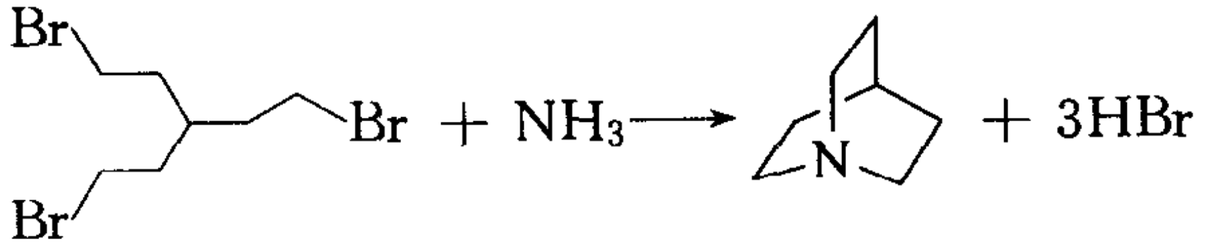
解 (i) 

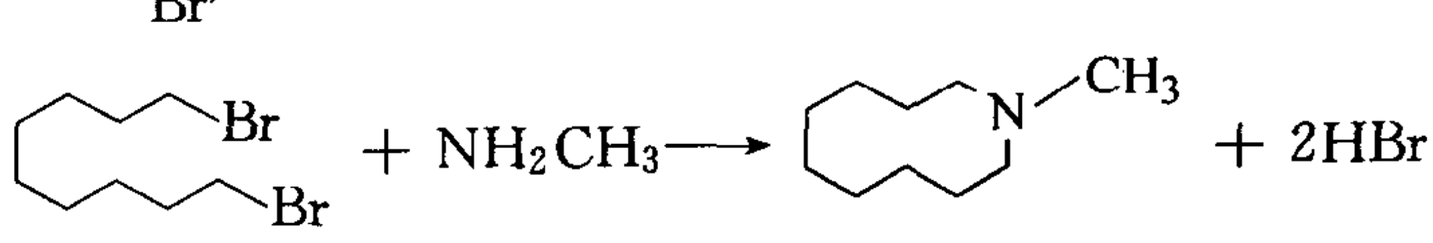
(ii) 

习题 6—9 选择合适的卤代烃为原料，并用合适的反应条件合成：

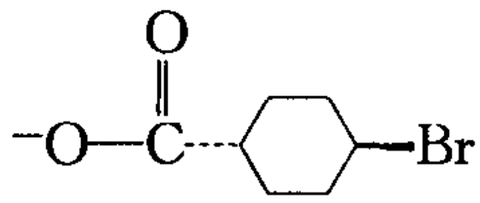
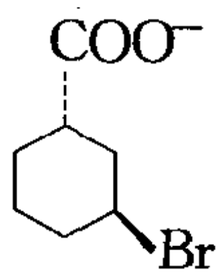
(i) 

(ii) 

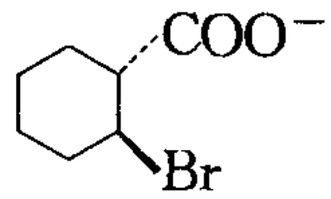
解 (i) 

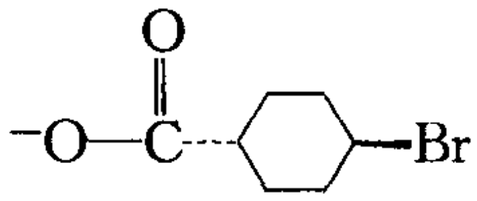
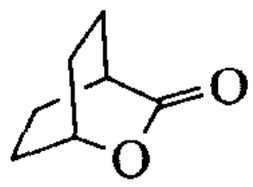
(ii) 

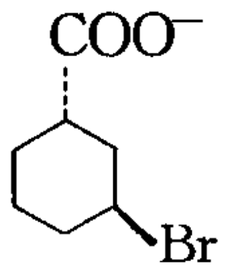
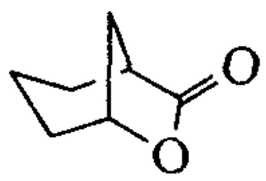
习题 6—10 完成下列反应，并将它们按反应难易排列成序，简单阐明理由。

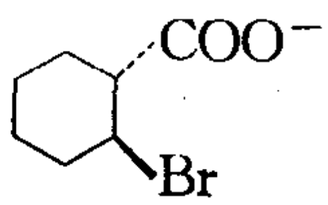
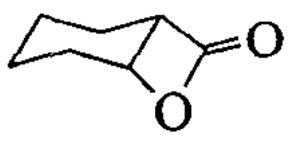
(i)  分子内 S_N2 

(ii) 分子内 S_N2

(iii)  分子内 S_N2

解　(i)  分子内 S_N2 

(ii)  分子内 S_N2 

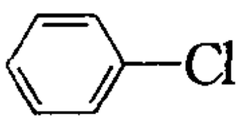
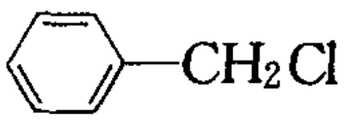
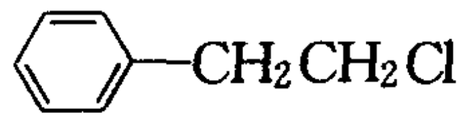
(iii)  分子内 S_N2 

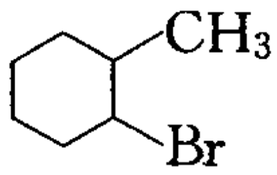
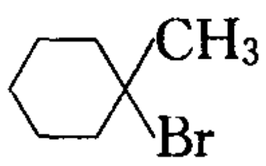
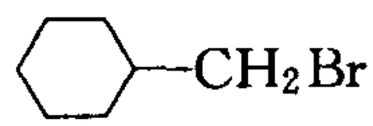
反应从易到难的顺序为：(ii) > (i) > (iii)。

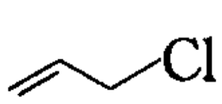
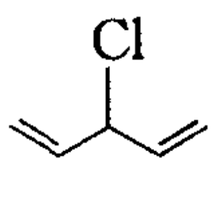
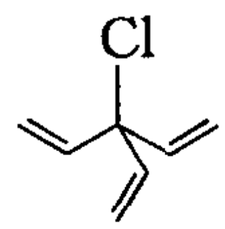
分子内 S_N 成环反应，五元环最易形成，其次是六元环，四元环最不易形成。

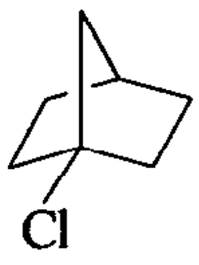
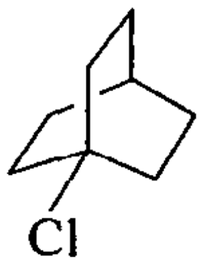
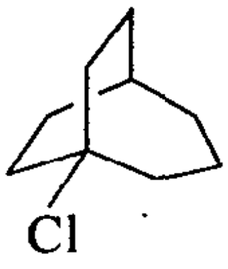
习题 6—11　下列各组中，哪一个化合物更易进行 S_N1 反应？

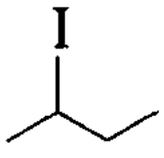
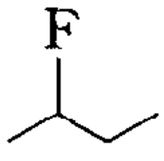
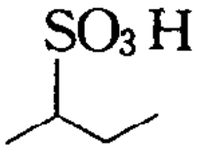
(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$　　$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$　　$(CH_3)_3CBr$

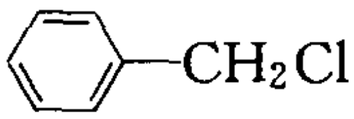
(ii)  　  　 

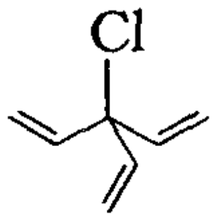
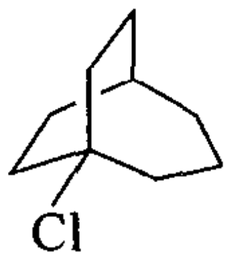
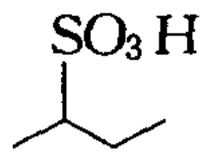
(iii)  　  　 

(iv)  　  　 

(v)  　  　 

(vi)  　  　 

解 (i) $(CH_3)_3CBr$ (ii)  (iii) 

(iv)  (v)  (vi) 

习题 6—12 下列反应在哪种情况中进行最容易，简单阐明理由。

$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3COCH_2CH_3$$

(i) 在乙醇中溶剂解　　(ii) C_2H_5ONa—C_2H_5OH

(iii) C_2H_5ONa + 石油醚

解 (ii)最容易进行。因为 $C_2H_5O^-$ 的亲核性比 C_2H_5OH 强，故(ii)比(i)反应快。另外乙醇为质子溶剂，石油醚为非极性溶剂，质子溶剂对 S_N1 反应有利，故(ii)反应比(iii)反应快。

习题 6—13 从原子结构出发，分析说明 I^- 的碱性比 F^- 的碱性弱。

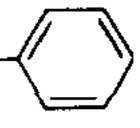
解 因为 I^- 离子半径比 F^- 离子半径大，原子核对电子的吸引力比 F^- 离子小，且 I^- 离子容易极化而更为稳定，故 I^- 的碱性比 F^- 的碱性弱。

习题 6—14 预测并解释下列亲核取代反应，哪些可以发生？哪些不能？哪些较慢？

(i) $CH_3CH_2OH + CH_3O^- \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3 + HO^-$

(ii) $CH_3CH_2F + Br^- \longrightarrow CH_3CH_2Br + F^-$

(iii) $CH_3CH_2OSO_2$—  + $CH_3COO^- \longrightarrow$

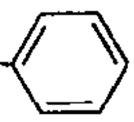
$CH_3COOCH_2CH_3 + {}^-OSO_2$— 

(iv) $CH_3CH_2CN + Br^- \longrightarrow CH_3CH_2Br + CN^-$

(v) $CH_3CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3 + I^- \longrightarrow CH_3CH_2I + N(CH_3)_3$

(vi) $CH_3CH_2Br + N_3^- \longrightarrow CH_3CH_2N_3 + Br^-$

解 (i),(ii),(iv)不能发生。因为 HO^-,F^-,CN^- 是不好的离去基团。

(iii)可以发生。因为 ${}^-OSO_2$—  是好的离去基团。

(v)能反应，为可逆反应。因为 I^- 是好的离去基团，同时又是好的亲核试剂，而$N(CH_3)_3$也是好的亲核试剂。

(vi)可以发生。因为 N_3^- 是好的亲核试剂，其亲核性比 Br^- 强。

习题 6—15　将下列试剂按亲核性由大到小的顺序排列，并简单阐明理由。

RO^-，ArO^-，ROH，HO^-，H_2O，RCO^-（RCO^-：$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O^-$）

解　亲核性由大到小的顺序为

$$RO^- > HO^- > ArO^- > RCO^- > ROH > H_2O$$

当亲核性原子为相同的原子时，其碱性越强，亲核性就越强。

习题 6—16　下列亲核试剂在质子溶剂中与 CH_3CH_2Br 反应，请比较它们的反应速率。

(i) $CH_3CH_2CH_2O^-$，$CH_3CH_2CH_2S^-$，$CH_3CH_2CH_2\bar{N}H$，$CH_3CH_2CH_2\bar{C}H_2$

(ii) HO^-，CH_3O^-，$CH_3CH_2O^-$，$(CH_3)_2CHO^-$，$(CH_3)_3CO^-$，$C_6H_5O^-$，$CH_3CH_2COO^-$

解　在质子溶剂中与 CH_3CH_2Br 的反应速率大小顺序为

(i) $CH_3CH_2CH_2S^- > CH_3CH_2CH_2\bar{C}H_2 > CH_3CH_2CH_2\bar{N}H > CH_3CH_2CH_2O^-$

(ii) $CH_3O^- > CH_3CH_2O^- > (CH_3)_2CHO^- > (CH_3)_3CO^- > HO^- > C_6H_5O^- > CH_3CH_2COO^-$

习题 6—17　分别写出 SO_3^{2-} (i) 在质子溶剂中，(ii) 在与 CH_3CH_2Br 反应中的产物，并提出合理的解释。

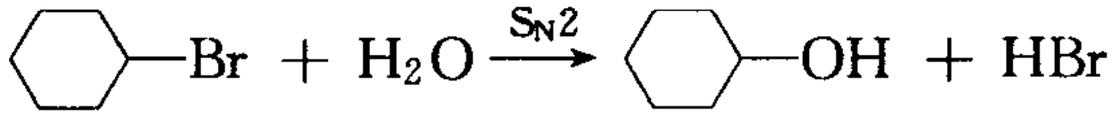
解　在 SO_3^{2-} 中，硫的亲核性强，氧的碱性强。(i)在质子溶剂中，主要是在氧端与质子结合；(ii)在 CH_3CH_2Br 中主要是在硫端发生亲核反应。

$$^-O-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S^+}}-O^- \xrightleftharpoons{H^-} HO-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S^+}}-O^-$$

$$^-O-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S^+}}-O^- \xrightarrow{CH_3CH_2Br} O^--\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S^{2+}}}(-CH_2CH_3)-O^-$$

习题 6—18　下列反应在水和乙醇的混合溶剂中进行，如果增加水的比例，对反应有利还是不利？

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2I + CH_3CH_2ONa \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3 + NaI$

(ii)  $+ H_2O \xrightarrow{S_N2}$  $+ HBr$

(iii) $CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 + H_2O \xrightarrow{S_N2} CH_3CH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 + HBr$

(iv) $(CH_3)_3CBr + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH + HBr$

解 (i) 不利。增加溶剂的极性不利于 S_N2 反应。

(ii) 有利。增加亲核试剂的浓度及反应物的离解，有利于 S_N2 反应。

(iii) 有利。增加亲核试剂的浓度及反应物的离解，有利于 S_N2 反应。

(iv) 有利。增加溶剂的极性使反应物易于离解，有利于 S_N1 反应。

习题 6—19 完成下列反应的反应式，写出相应的反应机理。

$$(CH_3)_3CCl + CH_3OH \longrightarrow$$

若用乙醇代替甲醇进行反应，反应速率是增大还是减小？为什么？

解 $(CH_3)_3CCl + CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_3COCH_3$

反应机理如下：

$$(CH_3)_3CCl \xrightarrow{慢} (CH_3)_3C^+ + Cl^+$$

$$(CH_3)_3C^+ + CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{C}\underset{H}{O}CH_3$$

$$(CH_3)_3\overset{+}{C}\underset{H}{O}CH_3 \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_3COCH_3$$

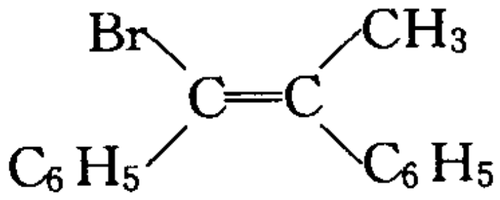
用乙醇代替甲醇进行反应，反应速率减小。因为乙醇的介电常数比甲醇小，用乙醇代替甲醇进行反应，溶剂的极性减小，不利于进行 S_N1 反应。

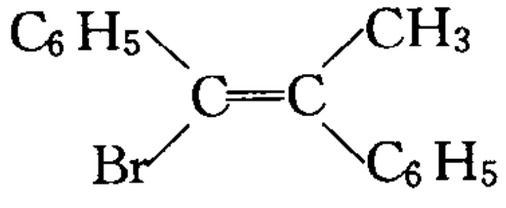
习题 6—20 写出下列化合物在 $KOH—C_2H_5OH$ 中消除一分子卤化氢后的产物。

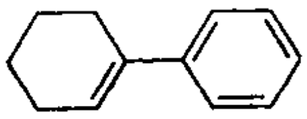
(i) (1*R*,2*S*)-1,2-二苯-1,2-二溴丙烷　(ii) (1*S*,2*S*)-1,2-二苯-1,2-二溴丙烷

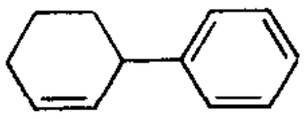
(iii) 顺-1-苯基-2-氯环己烷　(iv) 反-1-苯基-2-氯环己烷

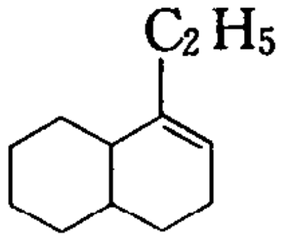
(v) (1*R*,2*S*)-1-乙基-2-溴十氢化萘　(vi) (1*S*,2*S*)-1-乙基-2-溴十氢化萘

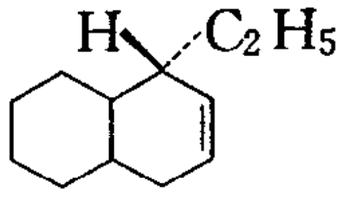
解 (i) 

(ii) 

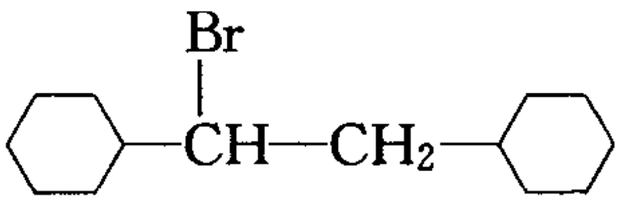
(iii) 

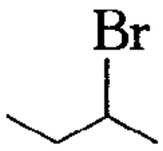
(iv) 

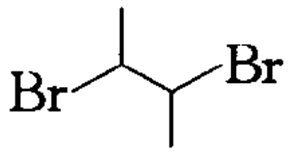
(v) 

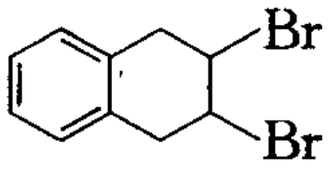
(vi) 

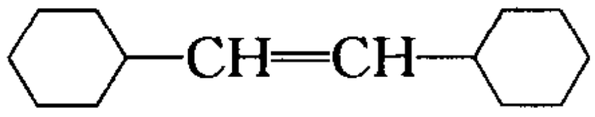
习题 6—21　写出下列化合物在 *t*-BuOK/*t*-BuOH 作用下的主要产物。

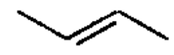
(i) 

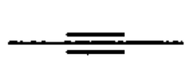
(ii) 

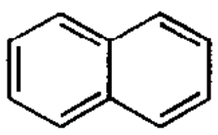
(iii) 

(iv) 

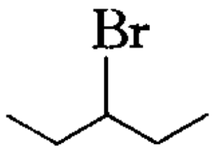
解　(i) 

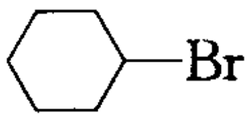
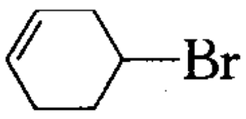
(ii) 

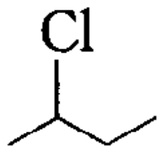
(iii) 

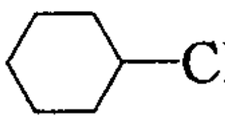
(iv) 

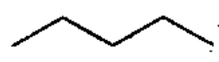
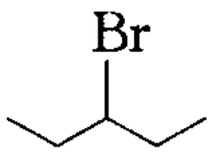
习题 6—22　括号中哪一种试剂或哪一种反应物给出消除/取代的比值大？为什么？

(i)  + (HO^- 或 $C_2H_5O^-$)

(ii) ( 或 ) + $C_2H_5O^-$

(iii) (($(CH_3)_3CCl$ 或 ) + NaCN

(iv) ( 或 ) + CH_3NH^-

(v) ( 或 ) + RS^-

解　(i) 选 $C_2H_5O^-$，因为 $C_2H_5O^-$ 碱性强。

(ii) 选 ，因为它可以生成稳定的共轭二烯。

(iii) 选$(CH_3)_3CCl$，因为三级卤代烷空阻大，易发生消除反应。

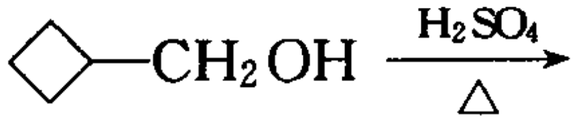
(iv) 选 ，因为其空阻大，不易发生 S_N 反应。

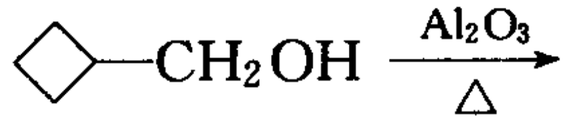
(v) 选 ，因为二级卤代烷比一级卤代烷易发生消除反应。

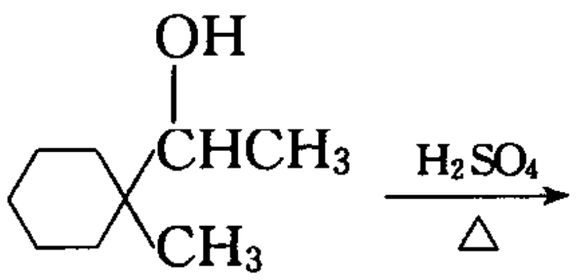
习题 6—23　完成下列反应，写出主要产物。

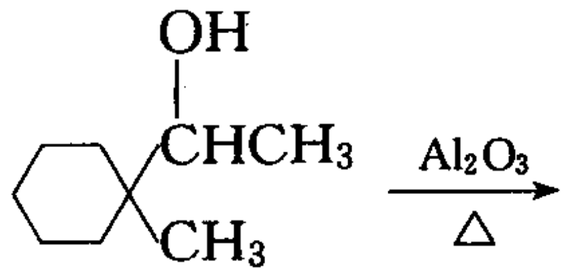
(i)

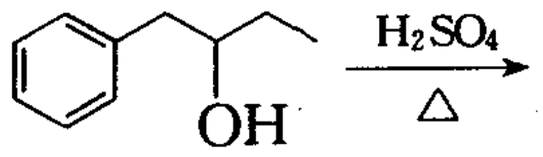
(ii)

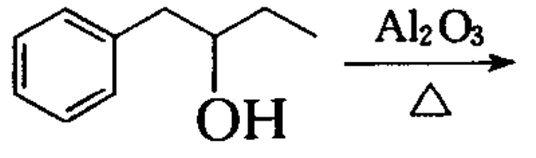
(iii) 

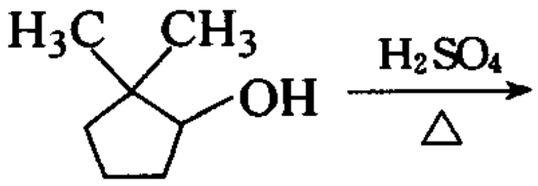
(iv) 

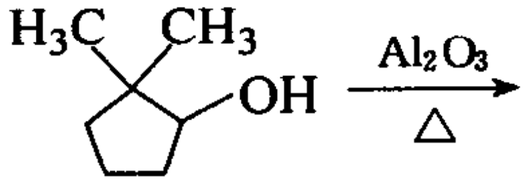
(v) 

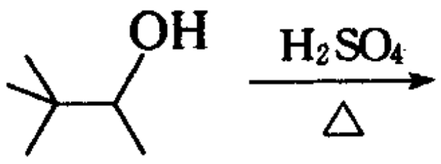
(vi) 

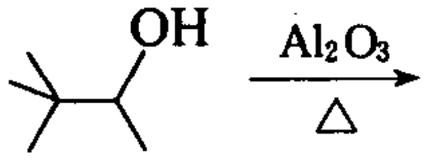
(vii) 

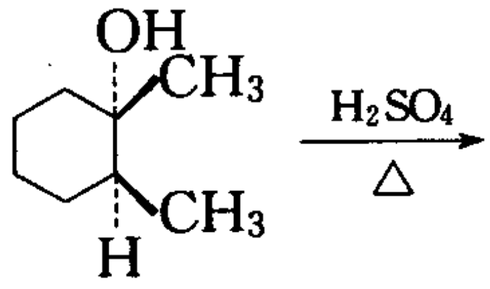
(viii) 

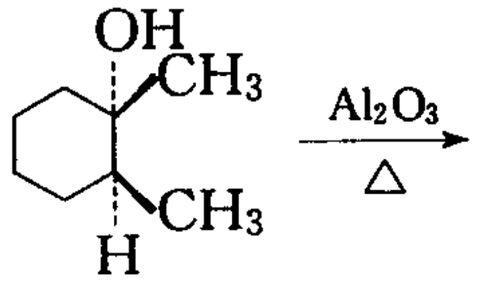
(ix) 

(x) 

(xi) 

(xii) 

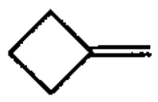
(xiii) 

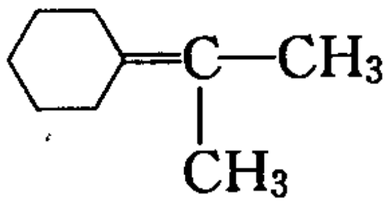
(xiv) 

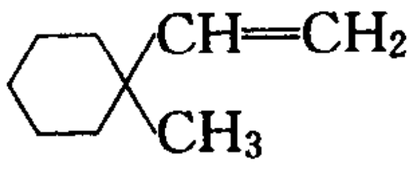
解 (i) 

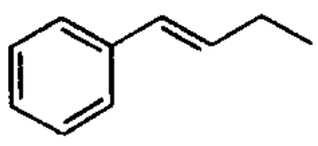
(ii) 

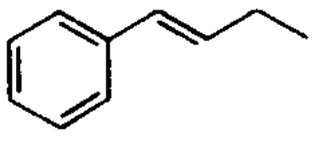
(iii) 

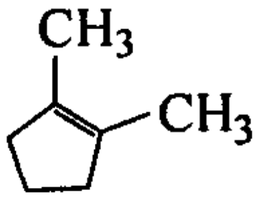
(iv) 

(v) 

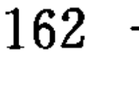
(vi) 

(vii) 

(viii) 

(ix) 

(x)

(xi) 

(xii)

(xiii)

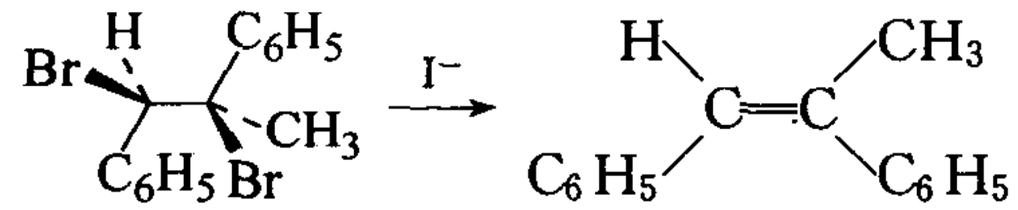
(xiv)

习题 6—24 完成反应式，并写出相应的反应机理。

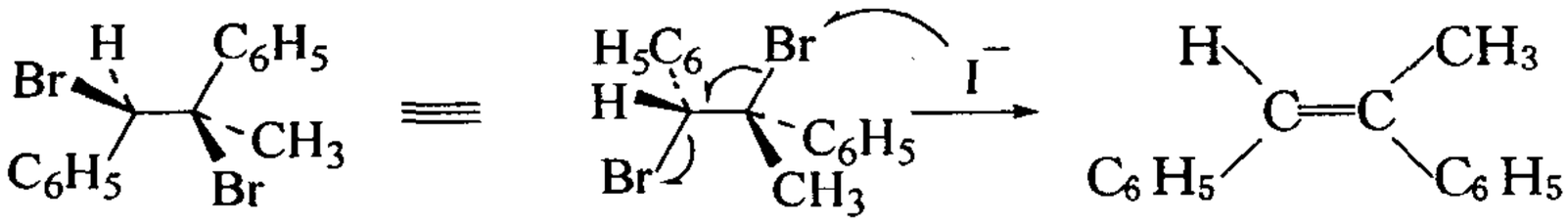
(i)

(ii)

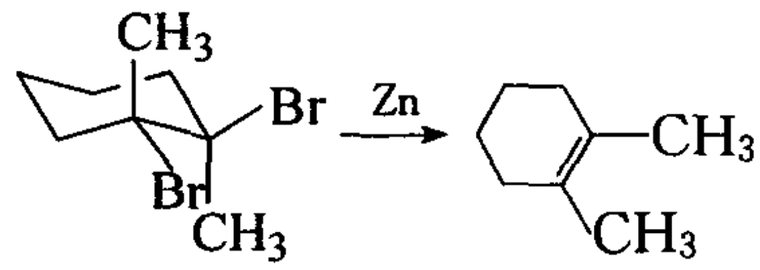
解　(i)



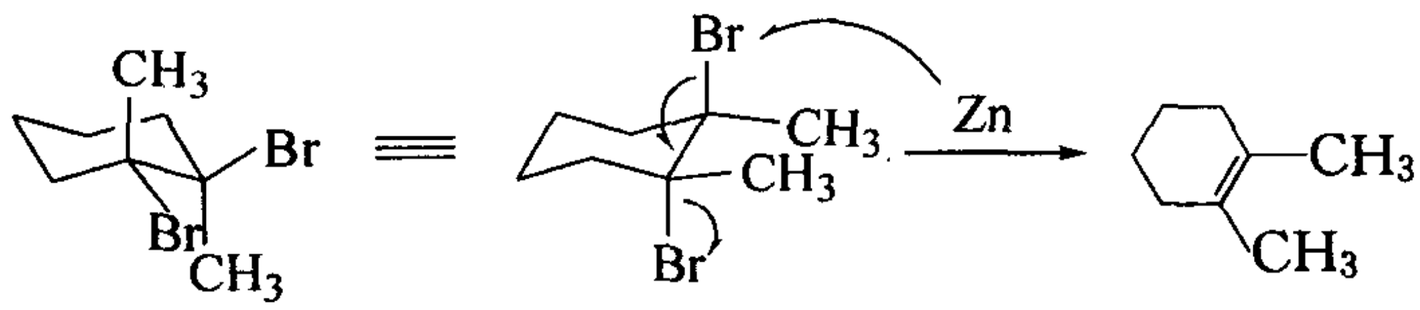
反应机理如下：



(ii)

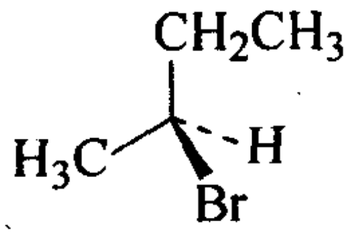


反应机理如下：

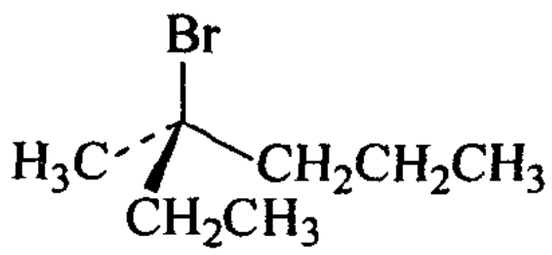


习题 6—25　分别写出

(1) CH_3CH_2Br，　(2)



，　(3)



与下列试剂反应的主要产物。

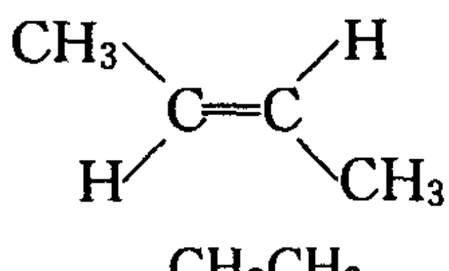
(i) C_2H_5ONa　　(ii) $NaCN$　　(iii) CH_3SNa

(iv) CH_3NH_2　　(v) C_2H_5OH

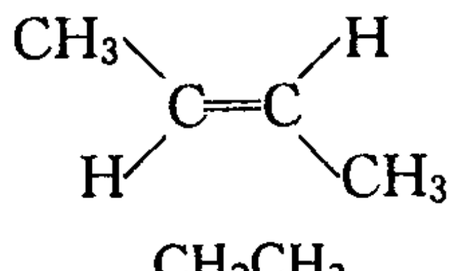
解　(1) (i) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$　(ii) CH_3CH_2CN　(iii) $CH_3CH_2SCH_3$

(iv) $CH_3CH_2NHCH_3$　　(v) $CH_3CH_2OC_2H_5$

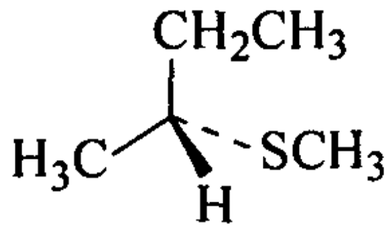
(2) (i)



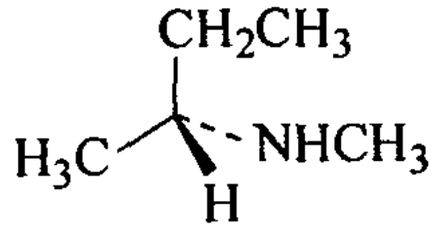
(ii)



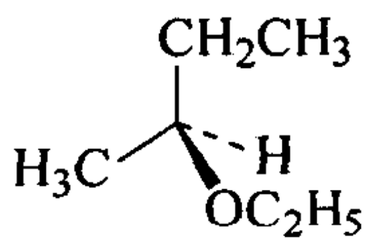
(iii)

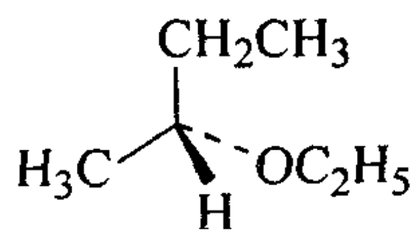


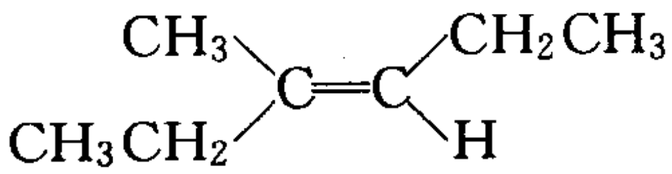
(iv)

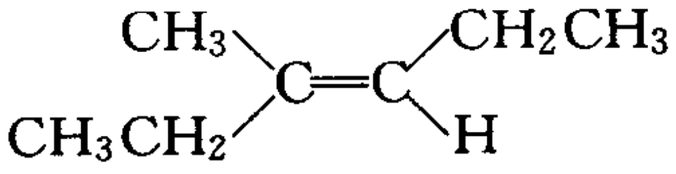


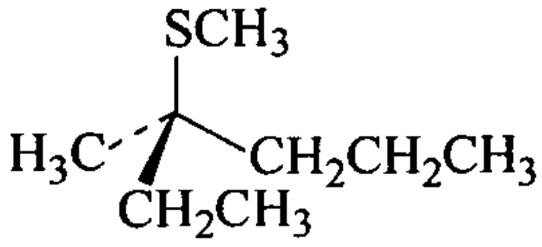
(v)

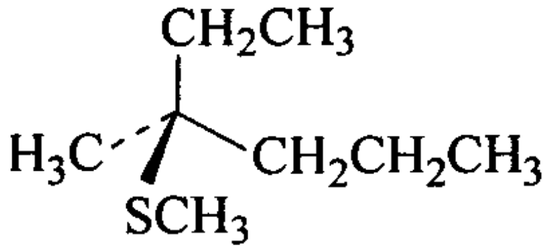


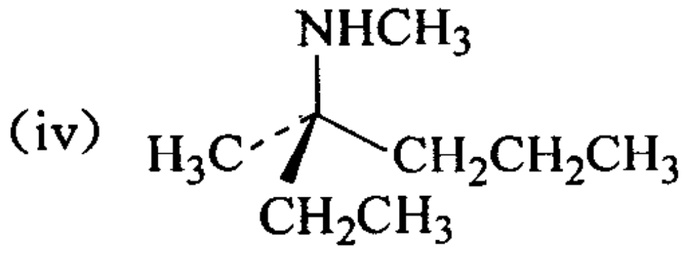


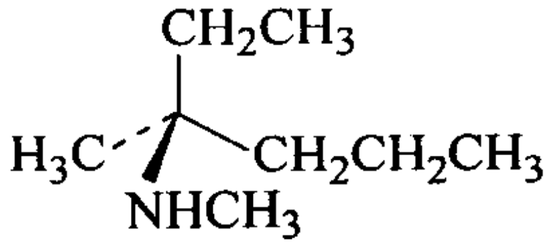
(3) (i) 

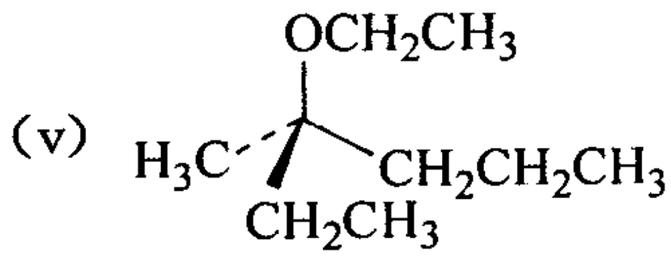
(ii) 

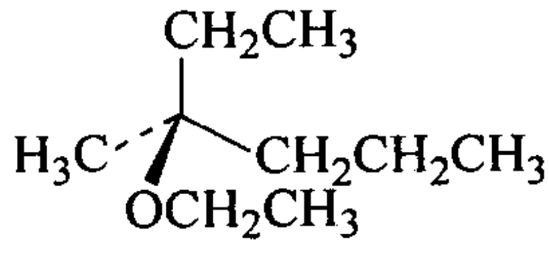
(iii) 



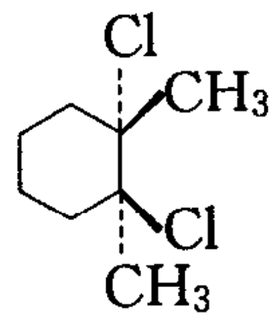
(iv) 

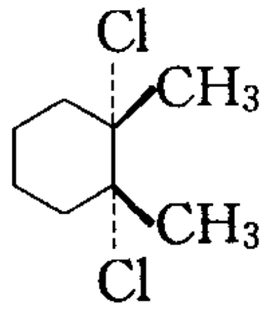


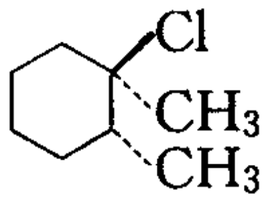
(v) 



习题 6—26　判断化合物

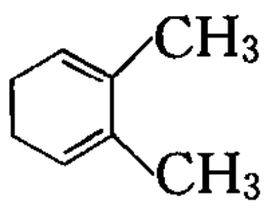
(1) 

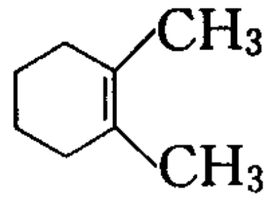
(2) 

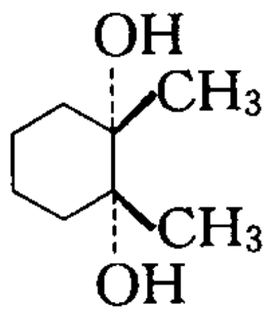
(3) 

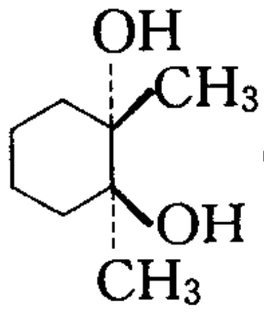
与下列试剂能否发生反应？如能发生，写出反应的主要产物。

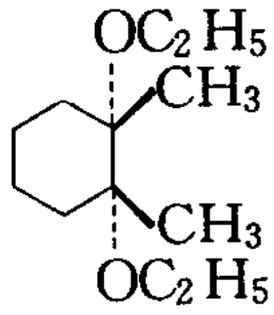
(i) NaOH　　(ii) Zn　　(iii) H_2O　　(iv) C_2H_5OH

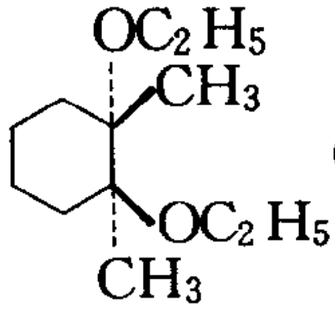
解　(1) (i) 

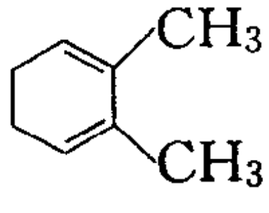
(ii) 

(iii) 

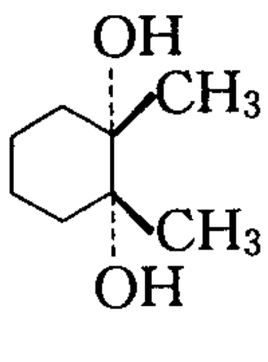
(±) 

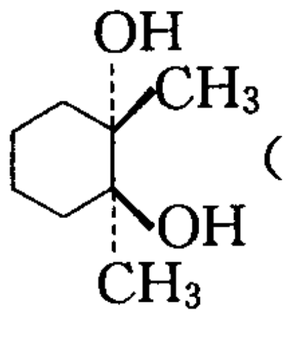
(iv) 

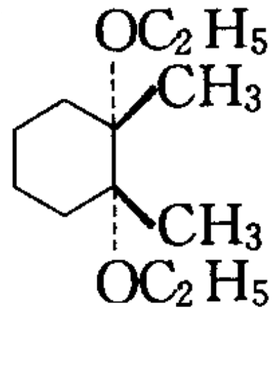
(±) 

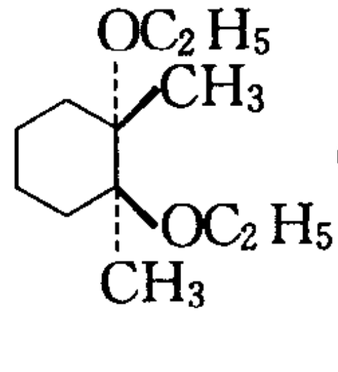
(2) (i) 

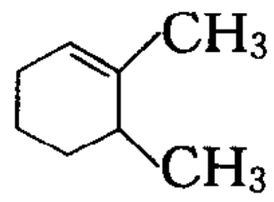
(ii) 不反应

(iii) 

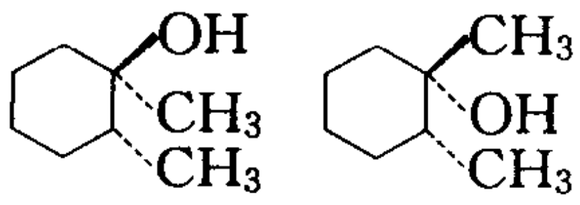
(±) 

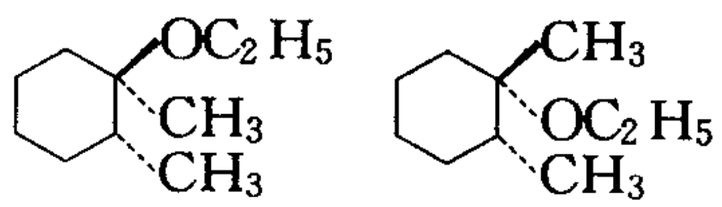
(iv) 

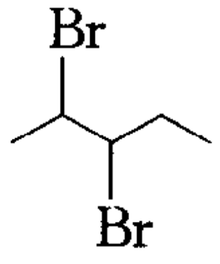
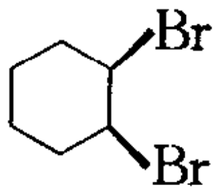
(±) 

(3) (i) 

(ii) 不反应

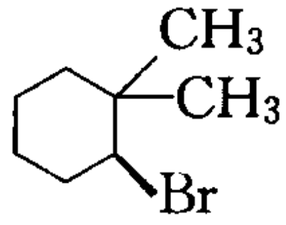
(iii) 

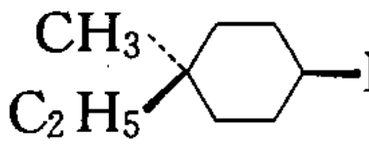
(iv) 

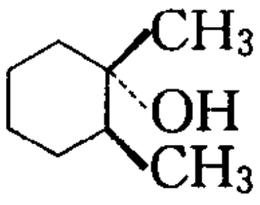
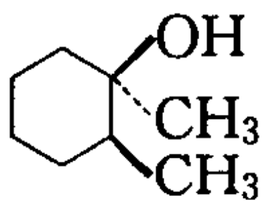
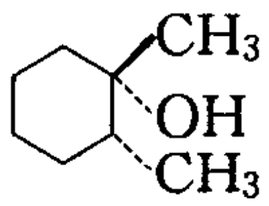
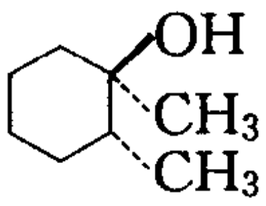
习题 6—27　化合物  和  均为邻二卤代烃。为什么前者消去二分子溴化氢生成炔，而后者消去二分子溴化氢生成共轭双烯？

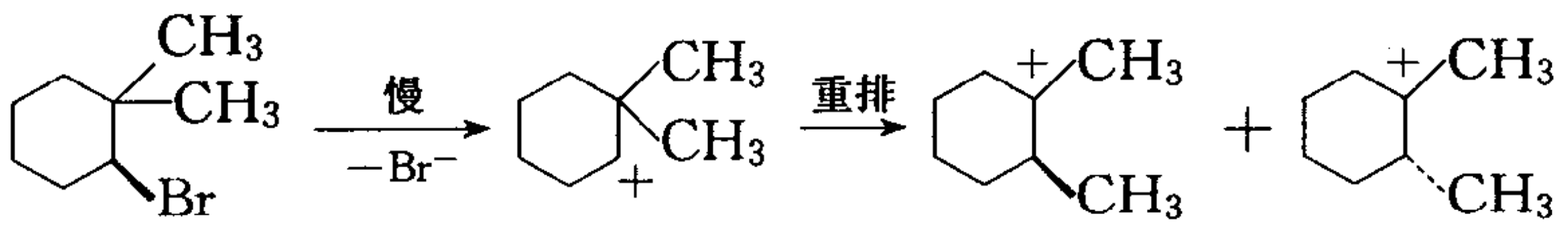
解　因为后者受环状结构的影响，炔烃中 C≡C 键角为 180°，六元环烷烃 C—C 键角为 109.5°。后者若生成炔烃，角张力太大。故后者不易生成炔烃，主要生成共轭二烯烃。

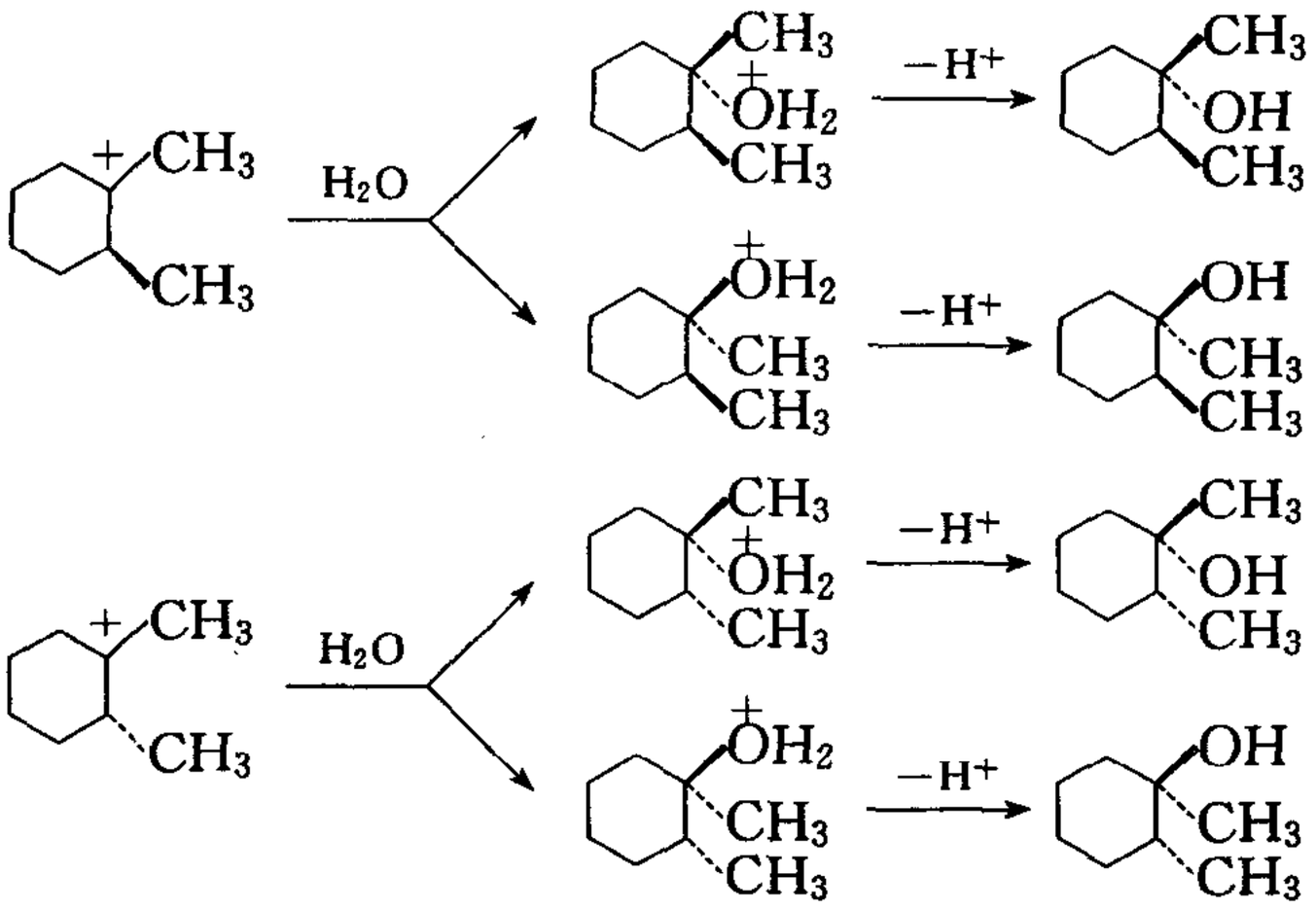
习题 6—28　写出下面两个反应的反应机理及所得产物的结构式及名称，请分析这两个反应有什么不同？它们的产物又有什么不同？

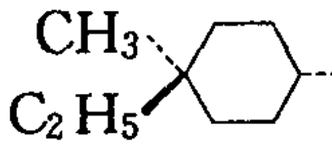
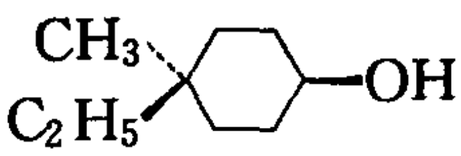
(i) 化合物  在水-丙酮中反应；

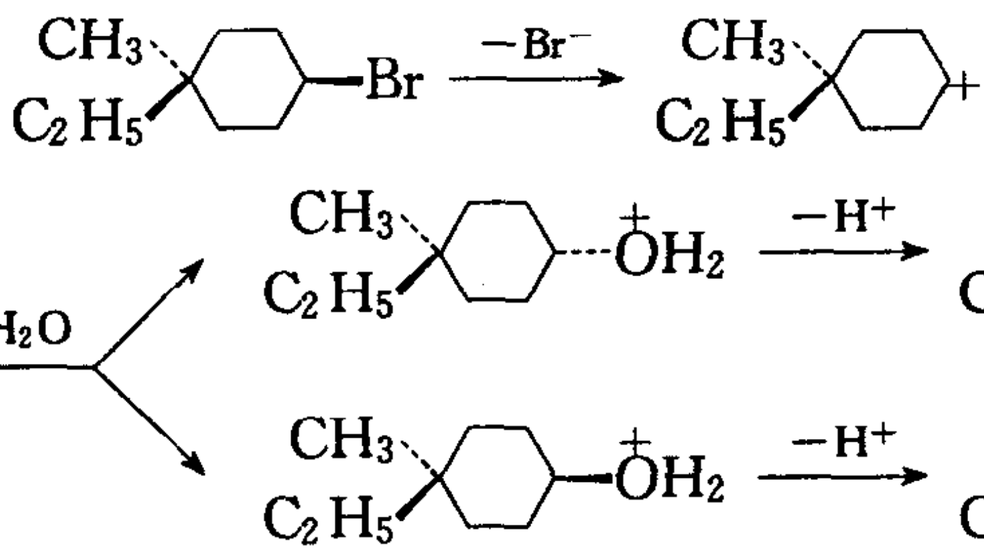
(ii) 化合物  在水-丙酮中反应。

解　(i) 主要进行 S_N1 反应，中间体为碳正离子，发生重排，产物为 (1*S*, 2*S*)-1, 2-二甲基环己醇  ，(1*R*, 2*S*)-1, 2-二甲基环己醇  ，(1*S*,2*R*)-1,2-二甲基环己醇  ，(1*R*,2*R*)-1,2-二甲基环己醇  。反应机理如下：





(ii) 主要进行 S_N1 反应，中间体为碳正离子，但不发生重排，产物为*r*-1，顺-4-甲基-反-4-乙基-环己醇  ，*r*-1，反-4-甲基-顺-4-乙基-环己醇  。反应机理如下：



习题 6—29 以 CH_3CH_2Br 为起始原料制备下列化合物：

(i) CH_3CH_2CN　　(ii) $CH_3CH_2N(CH_3)_2$

(iii) CH_3CH_2OH　　(iv) $CH_3CH_2SCH_3$

(v) $CH_3CH_2OC_2H_5$　　(vi) $CH_3COOCH_2CH_3$

解　(i) $CH_3CH_2Br + NaCN \longrightarrow CH_3CH_2CN + NaBr$

(ii) $CH_3CH_2Br + NH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3CH_2N(CH_3)_2 + HBr$

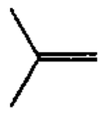
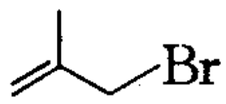
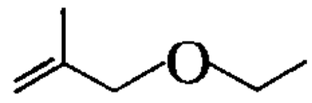
(iii) $CH_3CH_2Br + OH^- \longrightarrow CH_3CH_2OH + Br^-$

(iv) $CH_3CH_2Br + NaSCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2SCH_3 + NaBr$

(v) $CH_3CH_2Br + NaOC_2H_5 \longrightarrow CH_3CH_2OC_2H_5 + NaBr$

(vi) $CH_3CH_2Br + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + NaBr$

习题 6—30　以 $(CH_3)_3CH$ 为起始原料制备下列化合物：

(i) $(CH_3)_3COH$　(ii)  　(iii)  　(iv) 

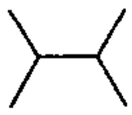
解　$(CH_3)_3CH+Br_2 \xrightarrow{h\nu} (CH_3)_3CBr+HBr$

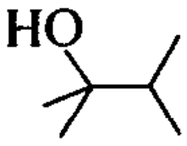
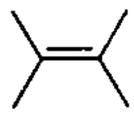
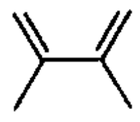
(i) $(CH_3)_3CBr \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3COH + HBr$

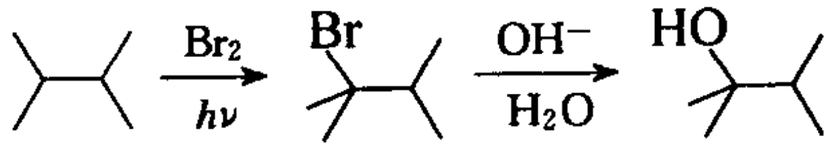
(ii) $(CH_3)_3CBr \xrightarrow[HOC_2H_5]{NaOH} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}=CH_2 + NaBr + H_2O$

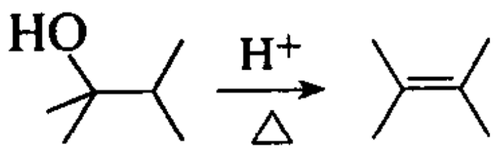
(iii) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2Br-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}=CH_2$

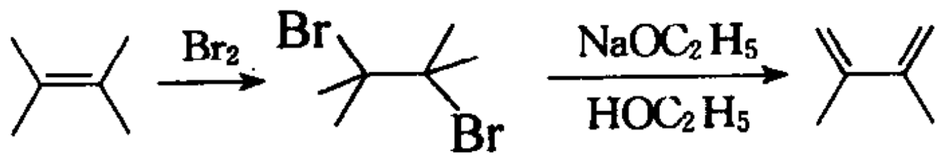
(iv) $CH_2Br-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}=CH_2 + NaOCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}=CH_2$

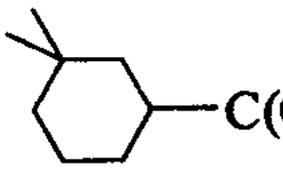
习题 6—31　以  为起始原料合成下列化合物：

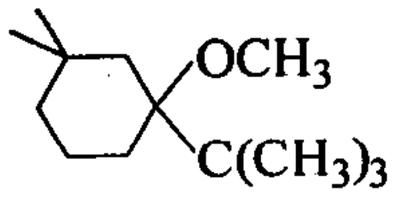
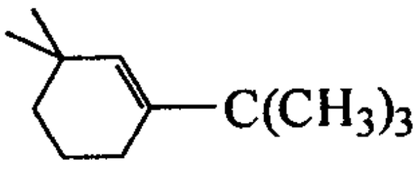
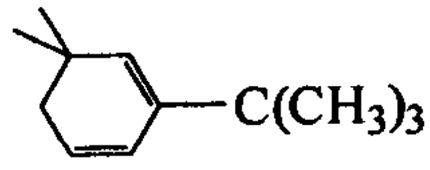
(i)  　(ii)  　(iii) 

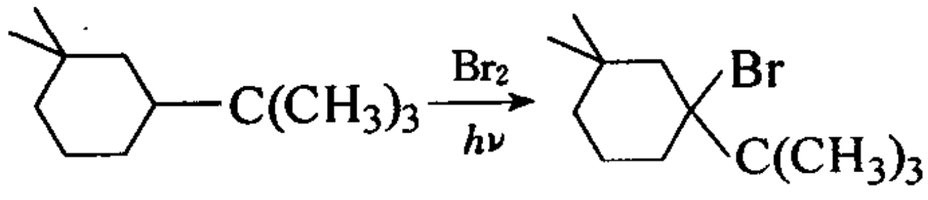
解　(i) 

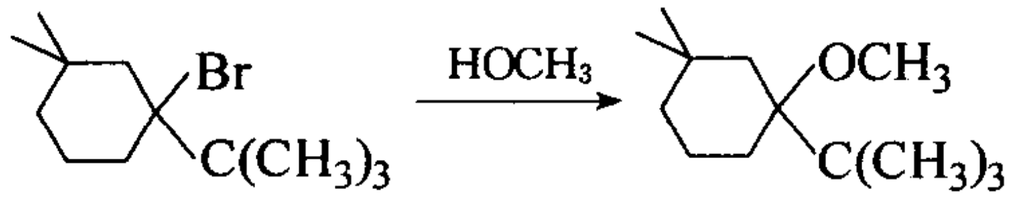
(ii) 

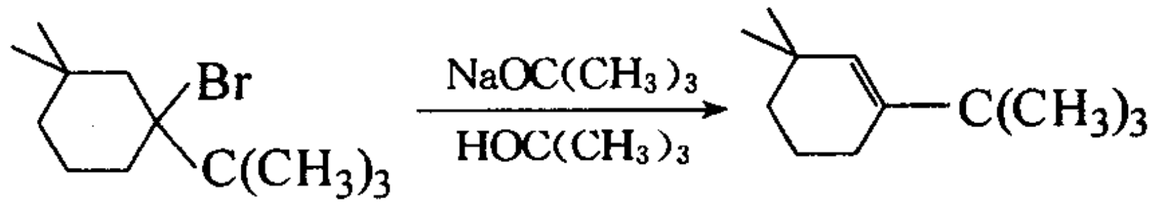
(iii) 

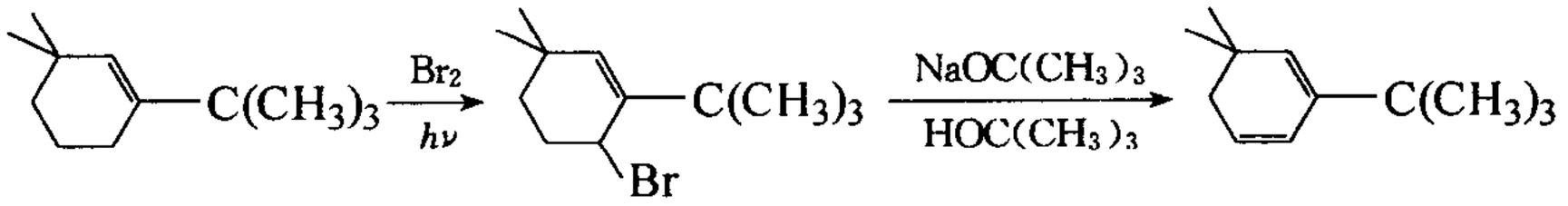
习题 6—32　用  $-C(CH_3)_3$ 制备下列化合物：

(i)  　(ii)  　(iii) 

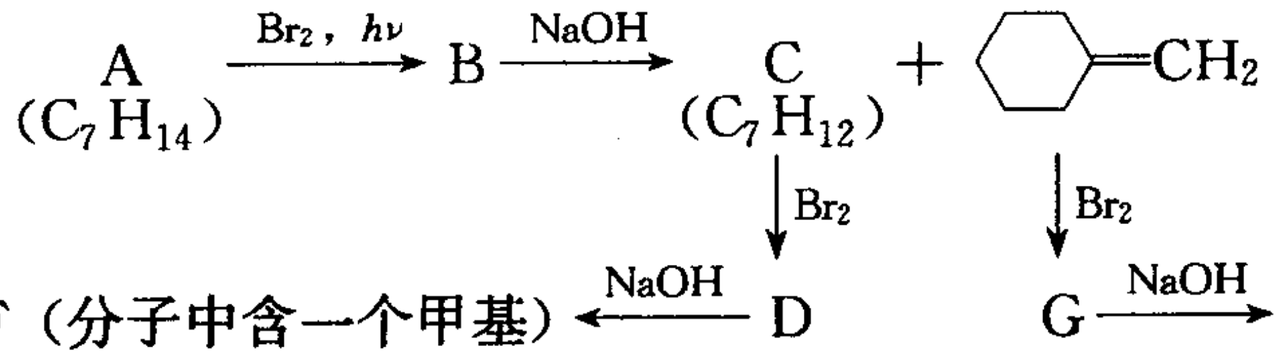
解　 

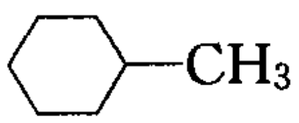
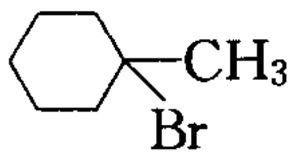
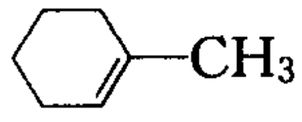
(i) 

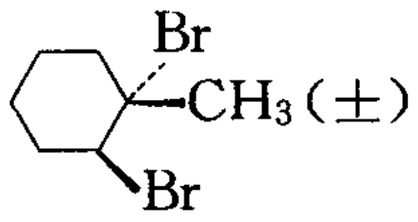
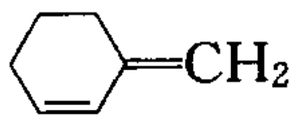
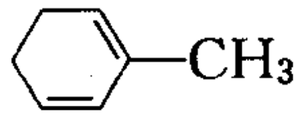
(ii) 

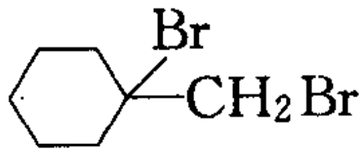
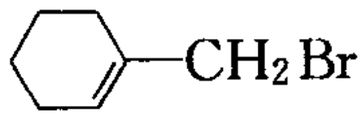
(iii) 

习题 6—33 根据下列图示推断 A，B，C，D，E，F，G，H 的结构式。

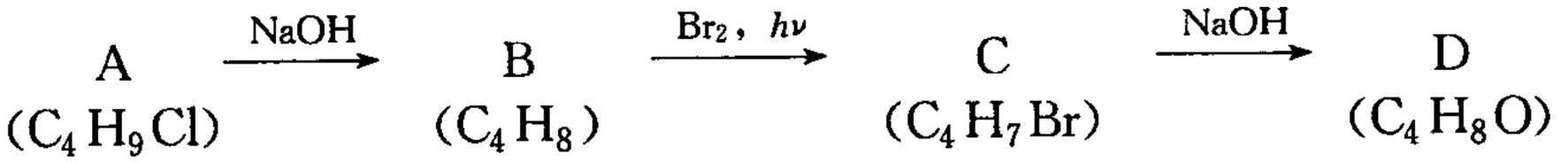


解 A：  B：  C： 

D：  E：  F： 

G：  H： 

习题 6—34 请根据下述信息推测 A，B，C，D 的结构式。

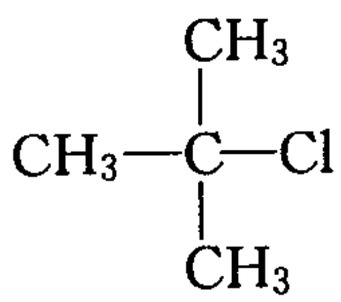
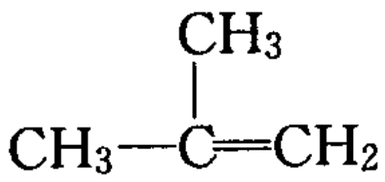


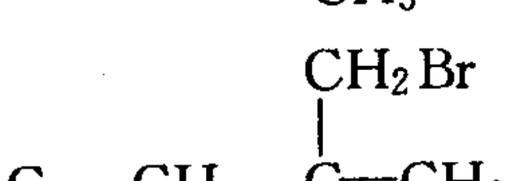
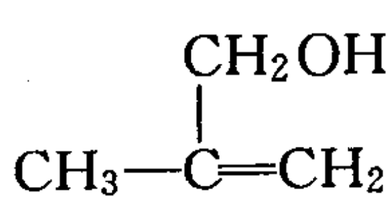
核磁共振只有一个单峰

核磁共振有两组氢，两组氢原子数的比为 3∶1

核磁共振有四组氢，四组氢原子数的比为 1∶1∶2∶3

核磁共振有五组氢，用重水交换一宽峰消失

解 A：  B： 

C：  D： 

第7章　卤代烃　有机金属化合物

7.1 知识速览

7.1.1　卤代烃的分类

卤代烃是指烃分子中的氢原子被卤素取代后的化合物。可以按下面三种方法分类：

① 按卤素所连接的烃基的结构，可分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃和芳香卤代烃。在不饱和卤代烃中，卤素与双键碳直接相连的称为乙烯型卤代烃(vinylic halide)，卤素与双键邻位碳相连的称为烯丙型卤代烃（allylic halide)。在芳香卤代烃中，卤素与苯环直接相连的称为苯型卤代烃（phenyl halide)，与苯甲位碳相连的称为苯甲型（或称苄型）卤代烃（benzylic halide)。

② 按分子中卤素的数目，可分为一卤代烃、二卤代烃及三卤代烃，其余依此类推。在二卤代烃中，两个卤原子连在同一个碳原子上的称为偕二卤代烃。两个卤原子连在相邻碳原子上的称为邻二卤代烃或连二卤代烃。在三卤代烃中，三卤甲烷称为卤仿。

③ 按与卤素相连的碳原子的级数，可分为一级卤代烃、二级卤代烃和三级卤代烃。

7.1.2　卤代烃的物理性质

卤代烃中都含有碳卤（C—X）键，可极化性顺序为：RI＞RBr＞RCl＞RF。电负性强、可极化性小的氟形成的卤代烃性质稳定。

卤代烃分子间有偶极-偶极的相互作用，其大小与分子的极性有关，极性越大，偶极-偶极相互作用也越大，物质的沸点也就越高。当分子内极性相同时，相对分子质量越大，沸点越高。烃基相同时，沸点随卤元素原子序数的增加而升高。对于同分异构体，叉链越多，沸点越低。

所有的卤代烃都不溶于水，一氟代烃、一氯代烃比水轻，溴代烃、碘代烃比水重。卤代烃的密度随分子中卤原子的增多而增大。

7.1.3 卤代烃的化学性质

1. 亲核取代反应

在卤代烷中，由于卤原子的电负性比碳原子大，碳卤键的共用电子对偏向于卤原子，使碳带有部分正电荷，因此碳极易受到亲核试剂的进攻，使卤原子被亲核试剂所取代。

① 在亲核取代反应中，卤代烃的反应活性为：RI>RBr>RCl>RF。

② 卤元素相同时，卤代烃的反应活性为：三级卤代烃>二级卤代烃>一级卤代烃。

③ 卤代烃的鉴别：卤代烃与硝酸银的乙醇溶液反应，生成硝酸酯和卤化银沉淀。

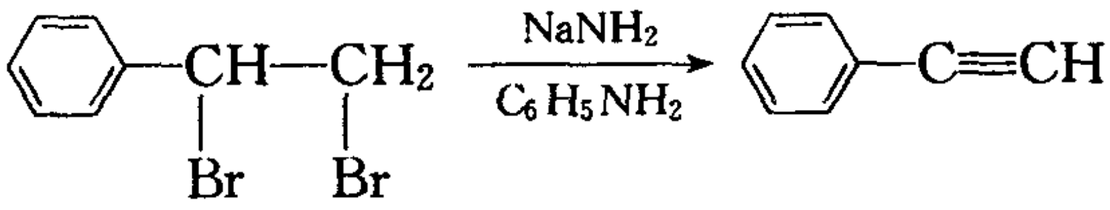
$$R{-}X + AgNO_3 \xrightarrow{CH_3CH_2OH} RONO_2 + AgX\downarrow$$

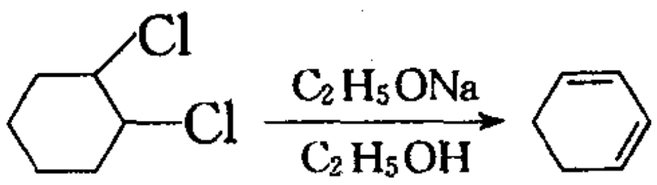
由于不同卤代烃在该反应中的速率不同，因此可以根据卤化银沉淀生成的快慢来推测卤代烃可能的结构。反应活性越大的卤代烃生成沉淀的速度越快。一般来说，碘代烷或三级卤代烷在室温即可与硝酸银的乙醇溶液反应生成卤代银沉淀，而一级、二级氯代烷和溴代烷则需要温热几分钟才能产生卤化银沉淀。苯甲型及烯丙型卤化物的卤素非常活泼，与硝酸银的醇溶液能迅速进行反应，而卤原子直接连接于双键及苯环上的卤化物则不易发生此反应。两个或多个卤原子连在同一个碳原子上的多卤代烷，也不起反应。

碘化钠可溶于丙酮，而氯化钠和溴化钠都不溶于丙酮，因此可通过氯代烃或溴代烃与碘化钠的丙酮溶液的反应来鉴定氯代烃和溴代烃。通常，活泼卤代烷在几分钟内即生成沉淀，中等活性的卤代烷需温热后才生成沉淀。苯型卤代烃和乙烯型卤代烃即使加热也无沉淀产生。

2. 消除反应

在卤代烃分子中，由于卤素的吸电子作用可以通过碳链传递，因此，不仅 α-C 上具有部分正电荷，β-C 上也会带有更少量的正电荷，从而使 β-C 上的氢具有一定的酸性。因此，卤代烃在强碱的作用下会失去一分子卤化氢，生成烯烃或炔烃。如





卤代烃的消除反应为反式共平面消除，主要生成双键碳上取代基较多的烯烃。

卤代烃可以发生亲核取代反应，也可以发生消除反应，有 4 种反应机理：S_N2，S_N1，E2，E1 以竞争的方式同时发生。

① 一级卤代烃与亲核试剂发生 S_N2 反应的速率很快，因此消除反应很少，只有存在强碱和反应条件比较强烈时才以消除反应为主。

② 二级卤代烃及 β 位上有侧链的一级卤代烃，S_N2 反应速率变慢而 E2 反应的竞争力增大，此时试剂和溶剂对反应方向影响很大。低极性溶剂、强亲核试剂有利于 S_N2 反应；低极性溶剂、强碱性试剂有利于 E2 反应。

③ 三级卤代烃在无强碱存在时，进行单分子反应，一般得到 S_N1 和 El 的混合产物。取代基的体积大，有助于进行消除反应。如有强碱甚至弱碱存在时，三级卤代烷主要发生 E2 反应。

3. 卤代烃的还原反应

卤代烃可以被还原剂还原成相应烃，还原剂较多：

① 较为普遍的是氢化铝锂，它是个很强的还原剂，所有的卤代烃包括乙烯型卤代烃均可被还原，还原反应一般是在乙醚或四氢呋喃等溶剂中进行。一级卤代烃反应性能较好，所得产物构型翻转，为 S_N2 反应机理。二级卤烷也可用此法还原，三级卤代烷易发生消除反应。氢化铝锂遇水即分解，故只能在无水介质，如乙醚、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷等溶剂中使用。

② $NaBH_4$ 是比较温和的试剂，适用于二级、三级卤代烃的还原，而一级卤代烷不易用此试剂还原。硼氢化钠可溶于水，呈碱性，比较稳定，在水中不易分解，但在酸性溶液中，很易分解为氢和硼酸钠。硼氢化钠可溶于甲醇与乙醇，因此常用醇作溶剂进行还原，但会慢慢分解。几乎不溶于四氢呋喃或 1,2-二甲氧基乙烷。

③ 其他化学试剂如锌和盐酸、氢碘酸、催化氢解等方法均可将卤代烷还原。钠与液氨也可还原卤代烃，其优点是：对于双键碳上的卤原子，还原时双键的构型保持不变。

4. 卤仿的分解反应

氯仿遇空气或日光分解成剧毒的光气，所以通常要将氯仿储存在棕色瓶子中，储存时要加 1%的乙醇以破坏已生成的光气。

5. 卤代烃与金属反应

卤代烃可以和许多金属反应，生成有机金属化合物。

(1) 有机金属化合物的结构

有机金属化合物的分子中存在着碳金属键。由于金属元素的电负性小于碳元素，所以碳金属键中的碳原子带负电荷，金属带正电荷。金属与碳的键合性

质及分子结构与金属在周期表中的位置有关，也与金属原子与碳原子的电负性差别有关。大致分成下列情况。

① 碳与碱金属形成的键具有离子键的性质，形成的化合物具有类盐的性质。

② 碳与第ⅡA、第ⅢA族原子 Mg，B，Al 等形成具有极性的共价键——三中心两电子键，它们一般以二聚体存在。Mg 可与烃基形成一个非常重要的试剂——格林雅试剂 RMgX。

③ 碳与第ⅣA、第ⅤA族原子 Si，Sn，Pb，Sb，Bi 等形成具有正常极性的共价键。第ⅣA元素具有四面体构型；第ⅤA族元素具有棱锥形或四方锥形构型。

(2) 格氏试剂和有机锂试剂的性质

① 与活泼氢化合物的反应　格氏试剂、烷基锂等有机金属化合物，与 HOH，ROH，RCOOH，RNH_2，$RCONH_2$，R—C≡CH，RSO_3H 等氧上或氮上以及炔碳上的酸性氢均可发生反应。常利用此反应来定量分析体系中水的含量，因为只要体系中有微量水存在，就可与 CH_3MgI 反应放出 CH_4 气体，根据 CH_4 的体积，就可测知水的含量。格氏试剂与重水 D_2O 反应，使 C—Mg 键变成 C— D 键，这是在化合物中引人同位素(isotope)的一种方法。如

$$(CH_3)_3CMgCl+D_2O \longrightarrow (CH_3)_3CD + MgODCl$$

2-甲基丙烷-2-*d*

2-甲基丙烷-2-^{2}H

2-氘-2-甲基丙烷

② 与氧、二氧化碳反应　格氏试剂、烷基锂可以与氧、二氧化碳发生下列反应：

$$RMgX+O_2 \longrightarrow ROOMgX \xrightarrow{RMgX} ROMgX$$

$$RMgX+CO_2 \longrightarrow RCOOMg \xrightarrow{H_2O} RCOOH+HOMgX$$

因此在制备格氏试剂和烷基锂以及使用这些试剂时应避免与空气接触，如可使反应在纯氮或氩气流中进行。利用格氏试剂或有机锂试剂与二氧化碳的反应，可用来制备比烃基多一个碳的羧酸。

(3) 有机金属化合物的制备

① 格氏试剂的制备　格氏试剂是用卤代烃与镁直接反应来制备的。

$$RX+Mg \xrightarrow{醚} RMgX$$

为了防止生成的试剂与水、氧气、二氧化碳反应以及与未反应的卤代烃偶联，反应需在惰性气体保护下于低温进行。所用的溶剂如乙醚、四氢呋喃或其

他惰性溶剂均需严格处理，必须保证绝对无水，否则将影响产率，甚至使反应不能进行。

脂肪和芳香的一卤代烃，一般均可形成格氏试剂。卤代烷与镁的反应活性为 RI＞RBr＞RCl＞RF，三级＞二级＞一级。氟代烷活性太差，碘代烷太活泼，所以一般采用 RBr 和 RCl 来制备格氏试剂。但由于溴甲烷和氯甲烷是气体，制甲基卤化镁时仍用碘甲烷。苯甲型、烯丙型卤代烃特别容易与格氏试剂偶联，因此通常用氯化物为原料，反应必须于低温下进行。

位于双键或苯环上的原子，特别是氯原子，在乙醚中不易形成格氏试剂，但可以在四氢呋喃中顺利进行。在制备格氏试剂时，如反应迟迟不开始，可以加一小粒碘来引发反应。

当其他的金属原子电负性比镁大时，利用格氏试剂和该金属的盐类化合物发生交换反应可以得到另一种金属有机化合物。如

$$2RMgCl+CdCl_2 \xrightarrow{\text{乙醚}} \underset{\text{有机镉试剂}}{R_2Cd} +2MgCl_2$$

② 有机锂试剂的制备　有机锂试剂也可以用卤代烃与锂直接反应来制备。

$$RX+2Li \longrightarrow RLi+LiX$$

二分子烃基锂与一分子卤化亚铜在醚中、低温下于氮气流和氩气流中进行反应，可以形成二烃基铜锂：

$$RLi+CuX \longrightarrow RCu+LiX$$

$$RCu+RLi \longrightarrow \underset{\text{二烃基铜锂}}{R_2CuLi}$$

6. 卤代烃与有机金属化合物的偶联反应

(1) 有机金属化合物的亲核性

有机金属化合物中的烃基带有负电性，具有很强的亲核性和碱性。作为一个碱性试剂，它能与含活泼氢的化合物发生酸碱反应，也可以使三级卤代烃发生消除反应。作为一个亲核性试剂，它可以参与亲核取代反应，也可以参与亲核加成反应。

(2) 卤代烃与金属有机化合物的偶联反应

通过 S_N 反应，卤代烃中的烃基与有机金属化合物中的烃基用碳碳键连接起来，形成了一个新的分子，称这类反应为卤代烃与金属有机化合物的偶联反应。这是制备高级烃类化合物的重要方法。

① 格氏试剂、烷基锂试剂都很容易与三级卤代烃、烯丙型和苯甲型卤代烃发生偶联反应，所以制备这类格氏试剂需要严格控制低温条件。格氏试剂与一级、二级卤代烃的偶联反应需要在零价钯的催化作用下才能发生。

② 二烃基铜锂与卤代烃发生偶联反应，反应如下：

$$RX+R'_2CuLi \longrightarrow R-R'+R'Cu+LiX$$

卤代烃中的烃基可以是一级、二级烷基，也可以是乙烯基、芳基、烯丙基和芳甲基，二烃基铜锂中的烃基可以是一级烷基，也可以是其他烃基。

③ 其他有机金属化合物也可以发生偶联反应。如炔基钠与一级卤代烃的偶联、炔基铜的氧化偶联都可以用来制备高级炔烃：

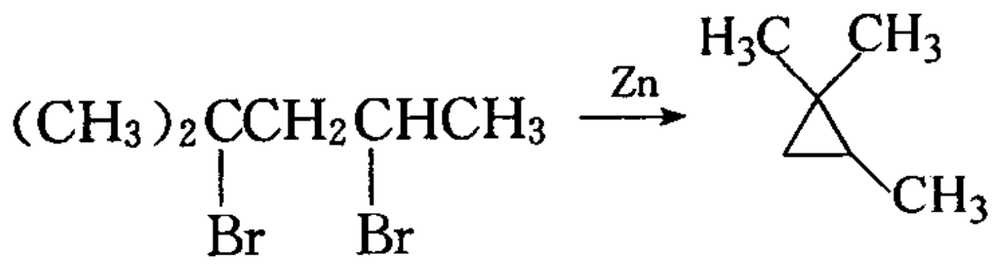
$$RC\equiv CNa + C_2H_5Br \longrightarrow R-C\equiv C-C_2H_5$$

$$2RC\equiv CCu \xrightarrow[\text{空气}]{[O]} RC\equiv C-C\equiv CR$$

卤代烃在金属钠作用下的偶联反应称为武兹反应（Wurtz reaction），可用来制备对称的烷烃：

$$2RX+2Na \longrightarrow R-R+2NaX$$

二卤代烃在锌的作用下偶联可以生成环烃。例如



7.1.4 卤代烃的制备

1. 一元卤代烷的制备

(1) 由醇制备

由醇与氢卤酸（或用溴化钠和硫酸的混合物）反应生成卤代烷和水，是一元卤代烷最重要、最普通的合成方法：

$$ROH+HX \longrightarrow RX+H_2O$$

也可以用三卤化磷（或磷和卤素）、五氯化磷、亚硫酰氯（或称氯化亚砜）等作为卤化剂，与醇反应来制备卤代烃。

(2) 用卤代烷与卤原子置换

卤代烷中的卤原子，可以被另一种卤原子置换：

$$RCl\ (RBr)+NaI \xrightarrow{\text{丙酮}} RI+NaCl\ (NaBr)$$

这是一个可逆反应，要使反应进行完全，必须将其中一个产物除掉。碘化钠在丙酮（或其他酮如甲乙酮）中溶解度比氯化钠、溴化钠大得多，因此反应如果在丙酮中进行，氯化钠或溴化钠就可沉淀出来，使反应向右进行。这是从比较便宜的氯代烷制备碘代烷的一个方便的方法，产率很好。卤代烷的反应速率为：一级＞二级＞三级。

（3）由烯烃制备

一卤代烷可由烯烃与卤化氢加成制备，或由烯烃的α氢卤化制备。

2. 多元卤代烷的制备

偕二卤代烷可用炔烃和卤化氢发生加成反应制备，也可用羰基化合物与五卤化磷反应制备。

3. 氟代烷的制备

如用烷烃直接氟化制备氟代烷，反应时会放出大量的热，常使碳碳键断裂，得到大量碳和氟化氢。但可采用活性较低的氟化试剂如三氟化钴（CoF_3）来对烷基直接氟化。

氟代烷与多氟代烷常用卤代烷与无机氟化物制备，例如

$$2CH_3Br + Hg_2F_2 \longrightarrow 2CH_3F + Hg_2Br_2$$

$$CHBr_3 + SbF_3 \longrightarrow CHF_3 + SbBr_3$$

曾是重要制冷剂的氟里昂-12，即二氟二氯甲烷 CCl_2F_2，由于对大气臭氧层有严重的破坏作用，现已被限制使用。氟里昂-12 的合成方法如下：

$$SbCl_5 + 3HF \longrightarrow SbCl_2F_3 + 3HCl$$

$$CCl_4 + SbCl_2F_3 \xrightarrow[3\ MPa]{100℃} CCl_2F_2 + SbCl_4F$$

四氟乙烯可用如下方法合成：

$$CHCl_3 + 2HF \xrightarrow[20\sim30℃]{SbCl_3} HCClF_2 + 2HCl$$

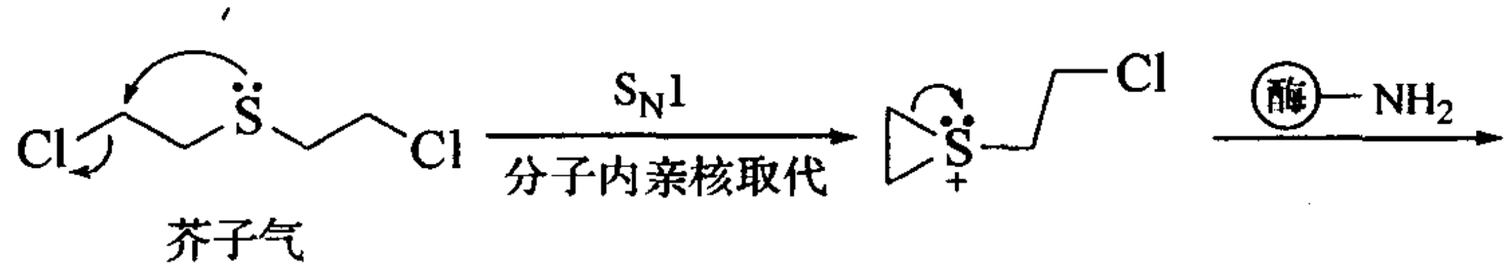
$$2HCClF_2 \xrightarrow{700℃} F_2C{=}CF_2 + 2HCl$$

四氟乙烯可以聚合成聚四氟乙烯。聚四氟乙烯是一个非常稳定的塑料，能够耐高温且不易老化，并能耐强酸强碱，有极好的绝缘性及良好的不粘附性，无毒性，且有自润滑作用，是非常有用的工程和医用塑料。

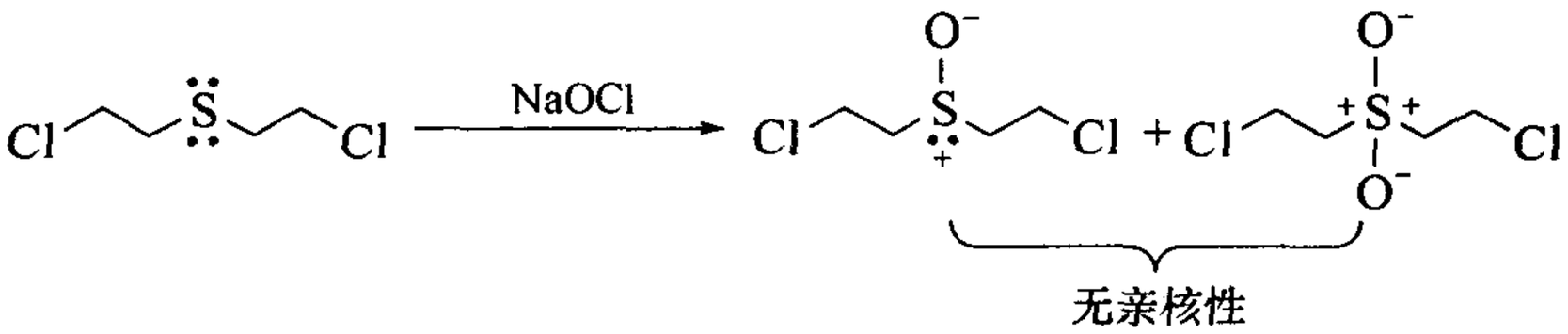
7.2 典型题解

例1　芥子气（$ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Ci$）是一种由环氧乙烷及 H_2S 等合成得到的糜烂性毒剂，其主要特征是使人体内一些重要的代谢酶烷基化而失活，从而破坏细胞、造成糜烂。(i) 请解释该毒剂极易使酶烷基化的原因（提示：将酶结构简化为㊫—NH_2 ）；(ii) 使用某些漂白剂（如 NaOCl）能使芥子气失活，请解释其原因。

解　(i) 致毒机理：



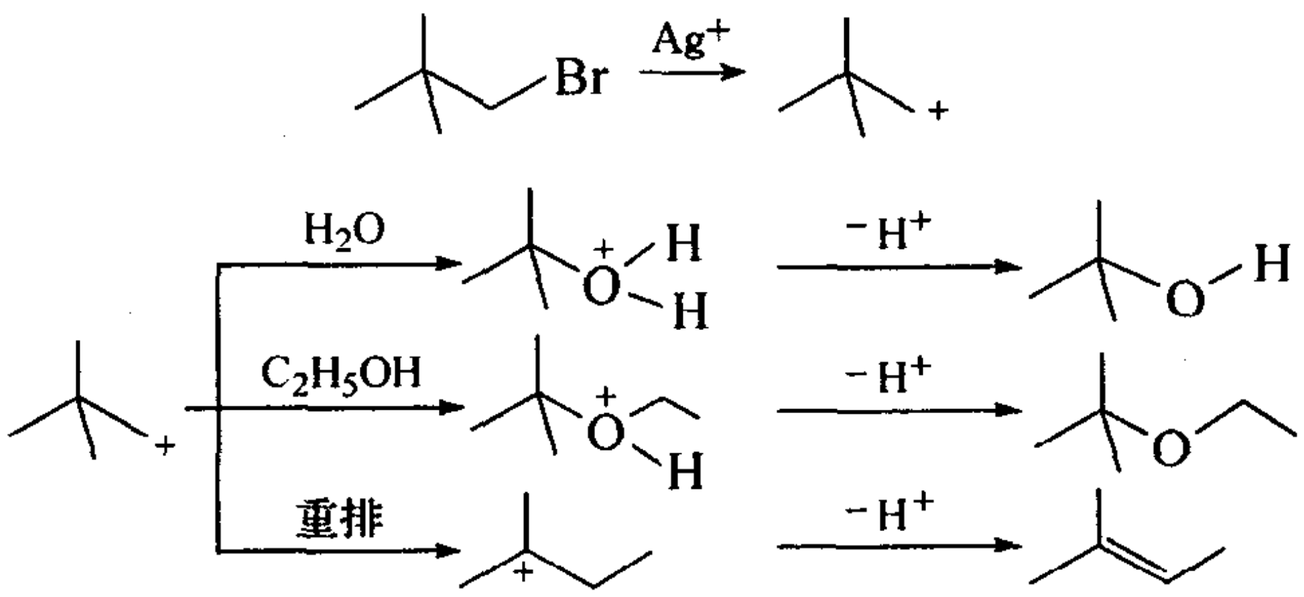
(ii) 失活机理：



解题思路 芥子气分子中既含有可被取代的氯原子，又含有带孤对电子的亲核性很强的硫原子，因此很容易发生分子内的亲核取代反应，生成环硫丙烷型化合物，而酶分子中含有活泼的氨基，可以与环硫丙烷发生开环反应，从而使酶失活。氧化剂可将芥子气中的硫氧化而使其失去活性。

例 2 新戊基溴在 50% C_2H_5OH-H_2O 溶液中与银盐作用，反应产物中有醇、醚、烯烃。请写出反应机理，并说明理由。

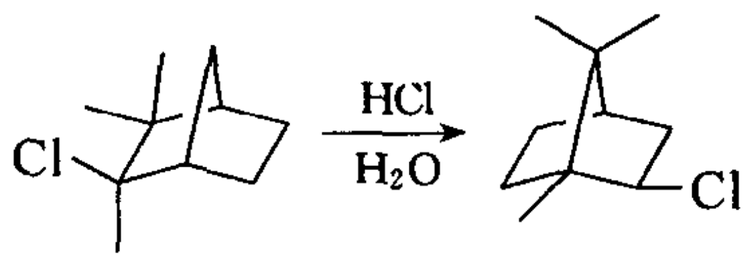
解



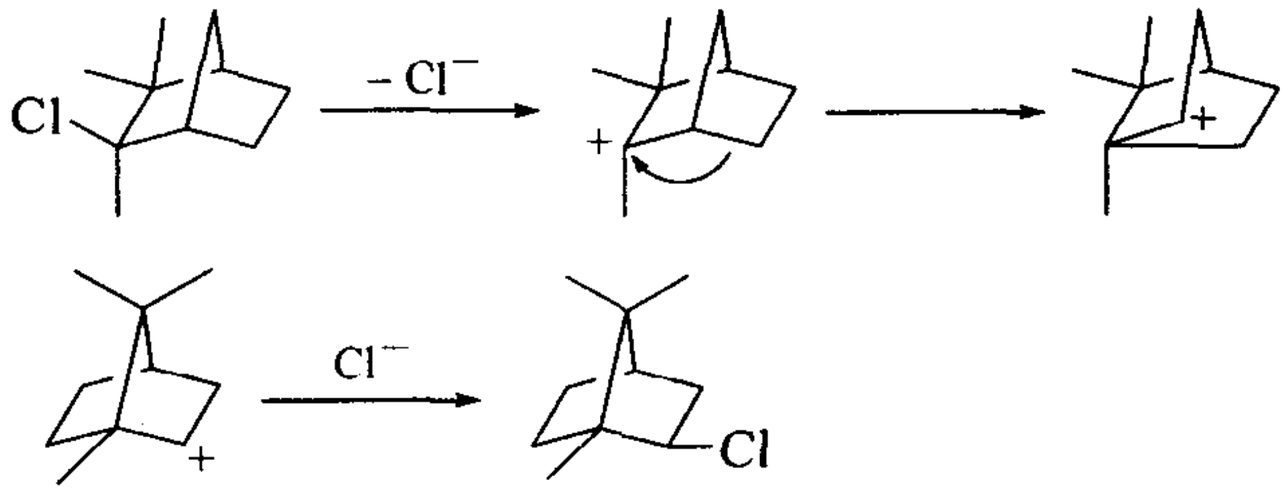
碳正离子可直接与水、乙醇反应生成醇或醚，也可发生分子内重排生成烯烃。

解题思路 新戊基溴在银盐作用下生成碳正离子，碳正离子分别与水、乙醇反应生成醇或醚，碳正离子重排后脱去一个氢离子得烯烃。

例 3 写出下列反应的反应机理。



解



解题思路　卤代桥环烃中的非桥头碳上的卤原子活性较大，可生成碳正离子中间体，继而发生碳正离子重排，从而生成空间位阻较小的较稳定的卤代桥环烃。

7.3 习题精解

习题 7—1　1,1,2-三氯乙烷有 A,B,C 三种较稳定的构象异构体，A 与 B 稳定性相等，与 C 在气相中的势能差为 10.9 kJ·mol^{-1}。

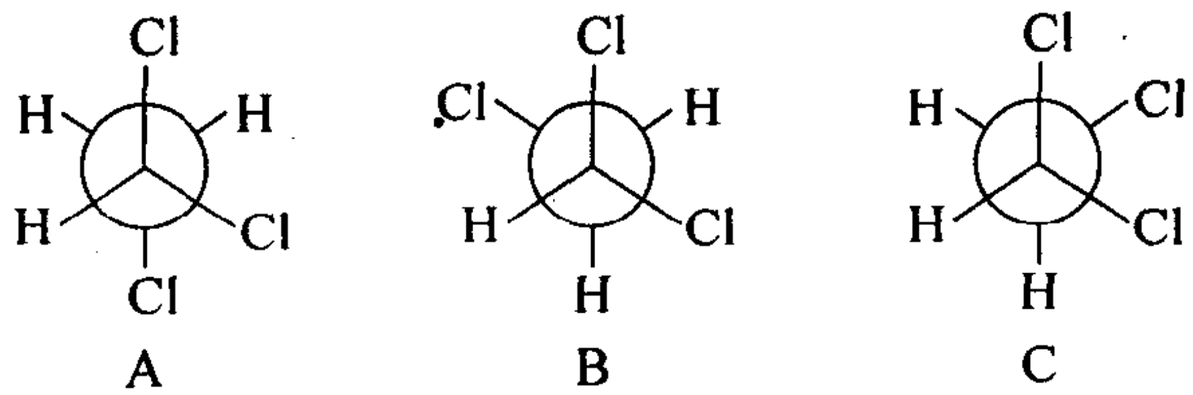
(i) 写出 A,B,C 的构象。

(ii) 哪些构象更稳定?

(iii) C 在液相中势能差降低到 0.8 kJ·mol^{-1}，请解释原因。

(iv) A,B 两种构象互相转化约需转动能垒 8.4 kJ·mol^{-1}，A 或 B 转为 C 约需 20.9 kJ·mol^{-1}，请解释为什么转动能垒不同。

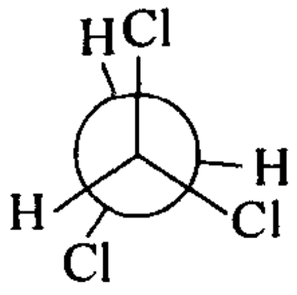
解　(i) 1,1,2-三氯乙烷的三种构象分别为



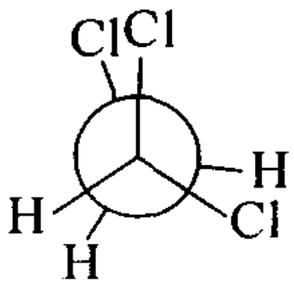
(ii) A,B 更稳定。

(iii) C 在液相中降低了邻交叉的偶极-偶极相互作用，排斥力降低，故势能差降低。

(iv) A,B 互相转化，需要经过部分重叠型构象：



A 或 B 转化为 C，需要经过全重叠型构象：



全重叠型构象的势能比部分重叠型构象要高，故 A，B 两种构象互相转化所需转动能垒低，而 A 或 B 转为 C 所需能垒高。

习题 7—2 根据一般规律，将下列各组化合物按沸点由高到低排序，简述按此排列的理由，并查阅手册进行核对。

(i) CH_3I，CH_3Br，CH_3Cl，CH_3F

(ii) $CH_3CH_2CH_2Cl$，$CH_3CH_2CHCl_2$，$CH_3CH_2CCl_3$

(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$，$(CH_3)_2CHCH_2Cl$，$(CH_3)_3CCl$

(iv) $CH_3(CH_2)_4Br$，$CH_3(CH_2)_5Br$，$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}HCH_2Br$，$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$，$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}Br$

解 (i) 烷基相同时，卤代烷的沸点随相对分子质量的增大而升高，故沸点由高到低的顺序为 CH_3I (42.4℃)＞CH_3Br (3.6℃)＞CH_3Cl (−24.2℃)＞CH_3F (−78.4℃)。

(ii) 当碳架和卤素相同时，随分子中卤原子数的增多，卤代烷相对分子质量和分子极性增大，卤代烷的沸点升高，故沸点由高到低的顺序为 $CH_3CH_2CCl_3$＞$CH_3CH_2CHCl_2$＞$CH_3CH_2CH_2Cl$。

(iii) 对于构造异构体，支链越多，分子间作用力就越小，沸点就越低，故沸点由高到低的顺序为 $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ (78.4℃)＞$(CH_3)_2CHCH_2Cl$ (68.8℃)＞$(CH_3)_3CCl$ (50.7℃)。

(iv) 对于直链同系物，分子量越大，沸点越高；对于构造异构体，支链越多，沸点越低。故沸点由高到低的顺序为 $CH_3(CH_2)_5Br$ (156℃)＞$CH_3(CH_2)_4Br$ (130℃)＞$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$ (121℃)≈$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}HCH_2Br$ (120～121℃)＞$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle |}{C}}}Br$ (120.1℃)。

习题 7—3　将习题 7—2 中的各组化合物按极性由大至小排序，并简述按此排列的理由。

解　(i) $CH_3F > CH_3Cl > CH_3Br > CH_3I$

(ii) $CH_3CH_2CCl_3 > CH_3CH_2CHCl_2 > CH_3CH_2CH_2Cl$

(iii) $(CH_3)_3CCl > (CH_3)_2CHCH_2Cl > CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$

(iv) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}Br > CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2Br > (CH_3)_2CHCH_2CH_2Br >$

$CH_3(CH_2)_4Br > CH_3(CH_2)_5Br$

排序理由略。

习题 7—4　写出 CH_3CH_2Br 转变为 (i) 甲(基)乙(基)醚，(ii) 乙酸乙酯，(iii) 溴化四乙铵，(iv) 硝酸乙酯，(v) 硝基乙烷，(vi) 丙腈，(vii) 2-戊炔，(viii) 乙基丙二酸二甲酯的反应方程式。

解　(i) $CH_3CH_2Br + NaOCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3 + NaBr$

(ii) $CH_3CH_2Br + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + NaBr$

(iii) $4CH_3CH_2Br + NH_3 \longrightarrow (CH_3CH_2)_4\overset{+}{N}Br^- + 3HBr$

(iv) $CH_3CH_2Br + NaNO_3 \longrightarrow CH_3CH_2ONO_2 + NaBr$

(v) $CH_3CH_2Br + NaNO_2 \longrightarrow CH_3CH_2NO_2 + NaBr$

(vi) $CH_3CH_2Br + NaCN \longrightarrow CH_3CH_2CN + NaBr$

(vii) $CH_3CH_2Br + NaC{\equiv}CCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3 + NaBr$

(viii) $CH_3CH_2Br + NaCH(COOCH_3) \longrightarrow CH_3CH_2CH(COOCH_3)_2 + NaBr$

习题 7—5　比较下列各组中两个反应的速率大小，并阐明理由。

(i) $CH_3CH_2Br + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + HBr$

$CH_3CH_2Br + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH + NaBr$

(ii) $CH_3CH_2Br + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + HBr$

$CH_3CH_2Br + C_2H_5ONa \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + NaBr$

解　(i) 第二个反应快，因为 ^-OH 的亲核性比 H_2O 强。

(ii) 第二个反应快，因为 $C_2H_5O^-$ 的亲核性比 C_2H_5OH 强。

习题 7—6　回答下列问题：

(i) 具有相同卤原子的卤代烃，其亲核取代的反应速率为什么是 3°>2°>1°?

(ii) 为什么苯甲型和烯丙型卤代烃与硝酸银能迅速发生反应，而苯型和乙烯型卤代烃则不易发生此反应？

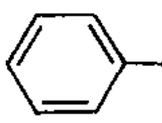
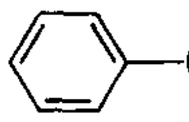
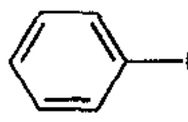
(iii) 二氯甲烷、氯仿能不能与硝酸银的乙醇溶液发生反应？为什么？

解 (i) 碳正离子稳定性是 3°>2°>1°。

(ii) 苯甲型和烯丙型卤化物可生成与苯环或双键共轭的较稳定的碳正离子，卤素另带着一对电子离去，故苯甲型和烯丙型卤化物表现特别活泼。而苯型和乙烯型卤化物由于卤素上的非键电子与π键共轭使碳卤键具有部分双键的性质，卤素不易离去，因而苯型和乙烯型卤化物不易发生亲核取代反应。

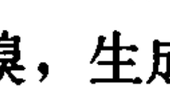
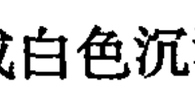
(iii) 因为两个或多个卤原子连在同一个碳原子上的多卤代烷的碳卤键不易发生异裂。

习题 7—7 请用简便的方法鉴别下列各化合物。

(i)  ，  ， 

(ii) CH_3I，$CHCl_3$，CH_3CH_2Br，$(CH_3)_2CHBr$，$(CH_3)_3CCl$

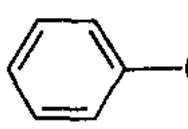
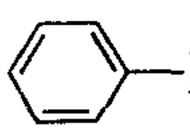
(iii) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$，$CH_3CH_2CH(CH_3)Cl$，$(CH_3)_3CCl$

 ，$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$， 

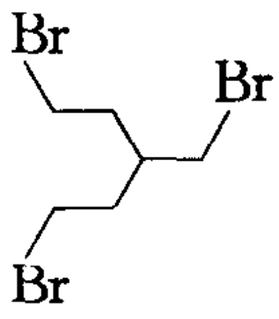
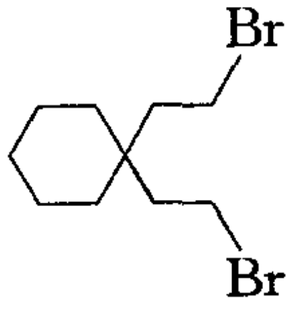
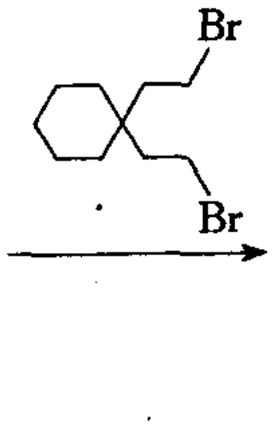
解 (i) 用硝酸银的乙醇溶液来鉴别。苄碘反应最快，生成黄色沉淀；其次是苄溴，生成浅黄色沉淀；最后是苄氯，生成白色沉淀。

(ii) 用硝酸银的乙醇溶液来鉴别。室温下，CH_3I 和 $(CH_3)_3CCl$ 立即产生沉淀，产生黄色沉淀的为 CH_3I，产生白色沉淀的为 $(CH_3)_3CCl$。

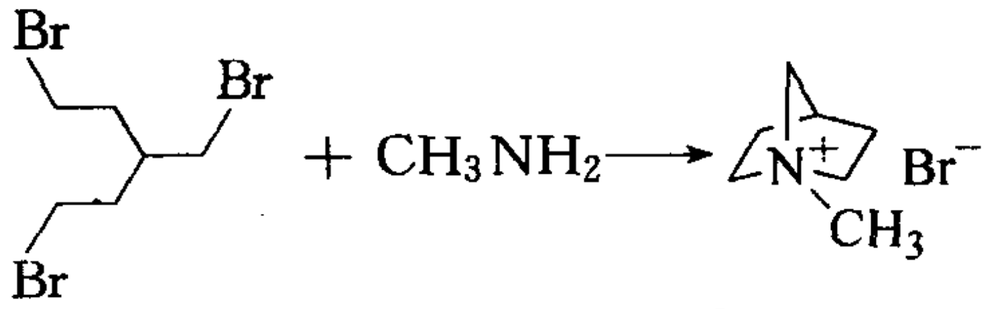
温热下，$(CH_3)_2CHBr$ 很快产生沉淀，CH_3CH_2Br 几分钟后才产生沉淀，而 $CHCl_3$ 不产生沉淀。

(iii) 用硝酸银的乙醇溶液来鉴别。室温下，最快生成白色沉淀的为  ，次快生成白色沉淀的是 $(CH_3)_3CCl$；温热下，最快生成白色沉淀的是 $CH_3CH_2CH(CH_3)Cl$，需温热几分钟才生成白色沉淀的是 $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$，生成淡黄色沉淀的是 $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$，加热下都不生成沉淀的是  。

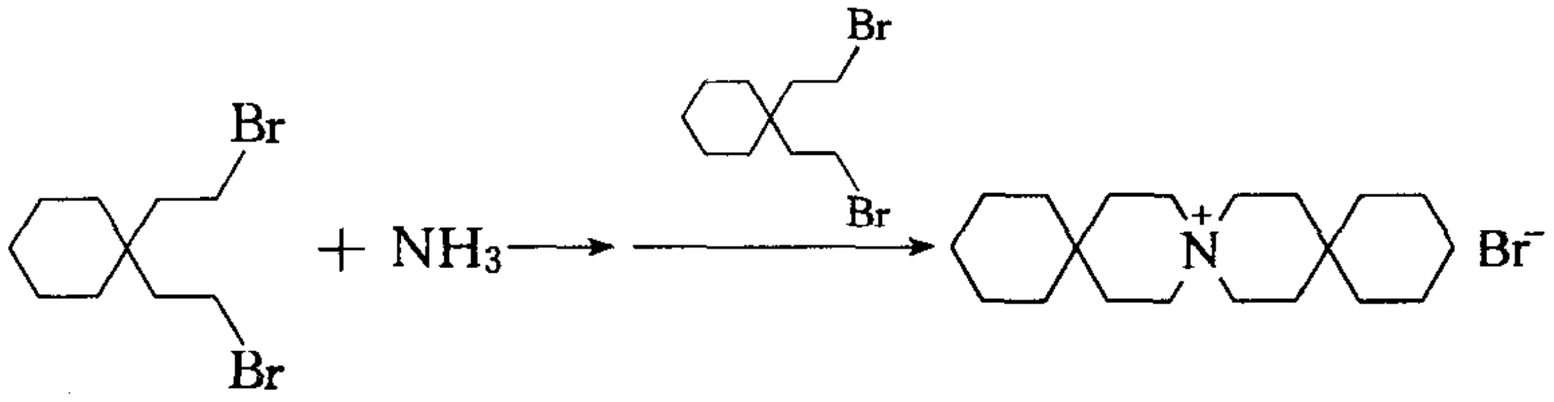
习题 7—8 完成下列反应：

(i)  $+CH_3NH_2\longrightarrow$ (ii)  $+NH_3\longrightarrow$ 

解　(i)

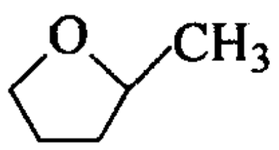


(ii)



习题 7—9　请选用合适的溴化物合成下列环醚。合成大环醚时通常需要什么特殊条件?

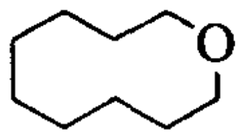
(i)



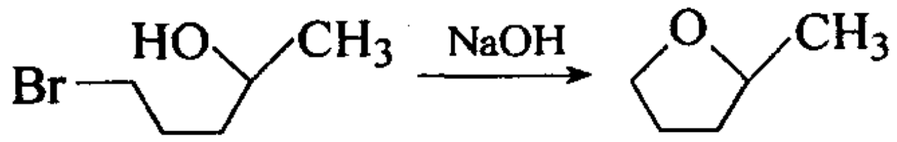
(ii)



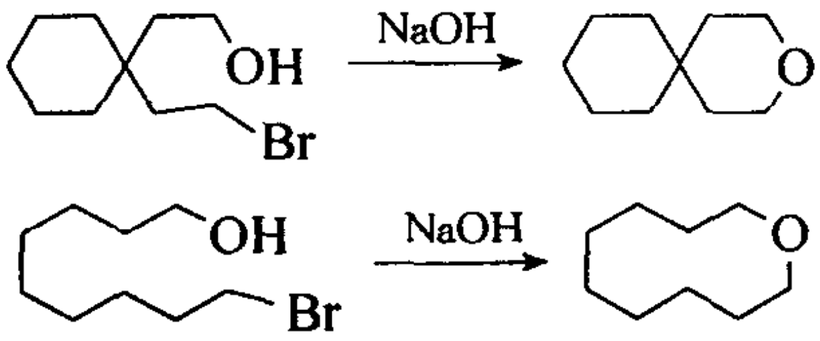
(ii)



解　(i)



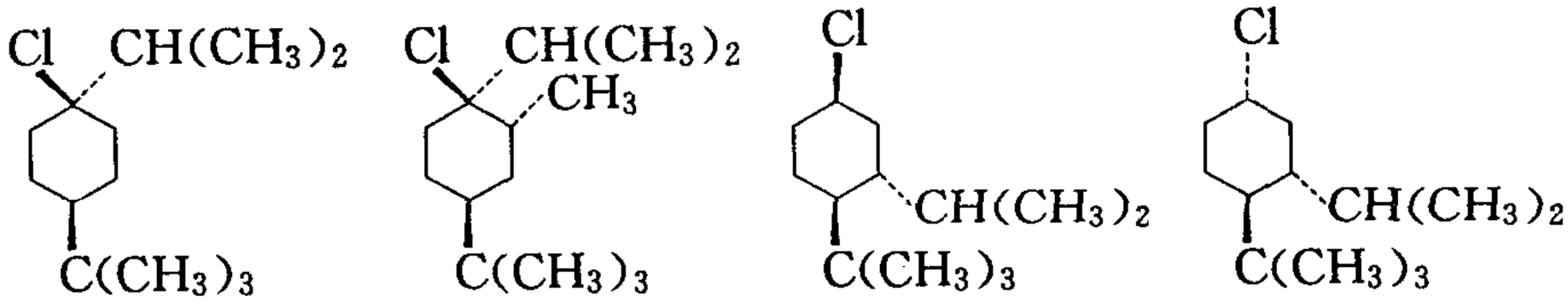
(ii)



(iii)

合成大环醚时反应物需要在高稀的溶液中进行，这可避免分子间的接触，以增加分子内反应的机会。

习题 7—10　比较化合物(A),(B),(C)进行 S_N2 反应的速率快慢，并阐明理由。比较化合物(C),(D)进行 S_N1 反应的速率快慢，并阐明理由。



(A)　(B)　(C)　(D)

解　进行 S_N2 反应时，空间位阻越大，反应越慢。故(A),(B),(C)进行 S_N2 反应的速率快慢顺序为(C)＞(A)＞(B)。

(C),(D)进行 S_N1 反应的速率快慢顺序为(C)＞(D)。原因是(C),(D)进行 S_N1 反应时，中间体碳正离子相同，速控步骤的过渡态相同。而(C)的优势

构象中 Cl 处于直立键，(D)中 Cl 处于平伏键，因而(C)的能量高于(D)，故速控步骤中(C)所需要的活化能低于(D)，因此(C)的反应更快。

习题 7—11 用$(CH_3)_3CBr$代替CH_3CH_2Br分别与习题 7—4 中所用的各种试剂反应，各得到什么产物？CH_3CH_2Br和$(CH_3)_3CBr$在上述反应系列中有什么区别？产生区别的原因是什么？

解 (i) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$　　(ii) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$

(iii) $(CH_3)_3C-\overset{+}{N}H_3Br^-$　　(iv) $(CH_3)_3C-ONO_2$

(v) $(CH_3)_3C-NO_2$　　(vi) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$

(vii) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$　　(viii) $CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$

$(CH_3)_3CBr$比CH_3CH_2Br更易发生消除反应，当亲核试剂体积大、碱性强时主要发生消除反应。

习题 7—12 选用合适的卤代烃为底物，选用 NaOH 的水溶液或 NaOEt 的乙醇溶液为反应试剂，设计若干个实验，证明：(i) 在反应体系中，S_N1，S_N2，E1 和 E2 反应共存；(ii) 提高反应温度，有利于消除反应；(iii) 增加碱的强度和碱的浓度，有利于 E2 反应；(iv) 3°RX 比 1°RX 更易发生 E2 反应。

解 (略，请参阅课本 p. 290～292。)

习题 7—13 将下列化合物用中英文命名。

(i) $CH_3CH_2CH_2Na$　　(ii) $CH_3CH_2CH_2Cu$

(iii) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4Si$　　(iv) $(C_2H_5)_2Mg$

(v) $(CH_3CH_2)_2Zn$　　(vi) C_6H_5MgBr

解

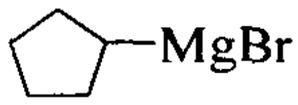
(i) 丙基钠	propylsodium
(ii) 丙基铜	propylcopper
(iii) 四丁基硅	tetrabutylsilicon
(iv) 二乙基镁	diethylmagnesium
(v) 二乙基锌	diethylzinc
(vi) 溴化苯基镁	phenylmagnesium bromide

习题 7—14　按照下列化合物名称，写出其构造式。

(i) cyclopentylmagnesium bromide　(ii) dibutylcadmium

(iii) methyltriethylsilane　(iv) 2-methylpentylmercuric chloride

(v) triethylalumium　(vi) diisopropylzinc

解　(i) 

(ii) $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Cd$

(iii) $(CH_3CH_2)_3SiCH_3$

(iv) $CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2HgCl$

(v) $(CH_3CH_2)_3Al$

(vi) $[(CH_3)_2CH]_2Zn$

习题 7—15　写出下列化合物的结构式。

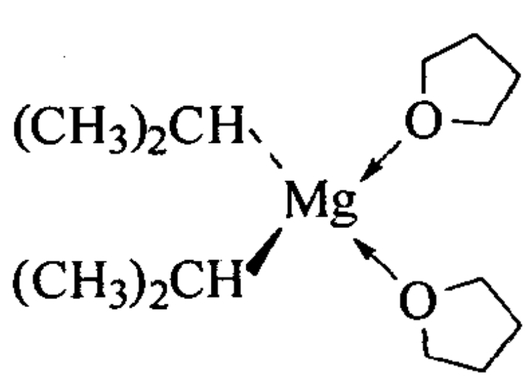
(i) $[(CH_3)_2CH]_2Mg$ 单体与四氢呋喃配位络合

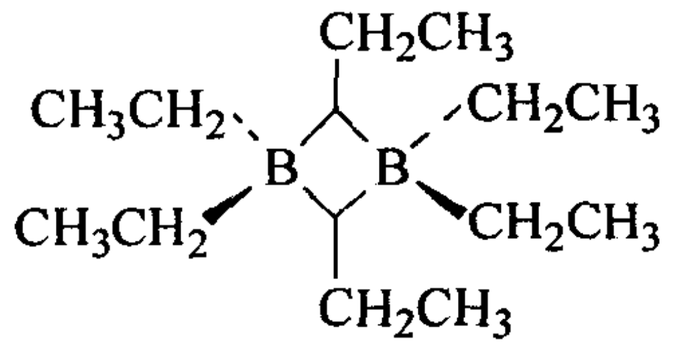
(ii) $(CH_3CH_2)_3B$ 的二聚体

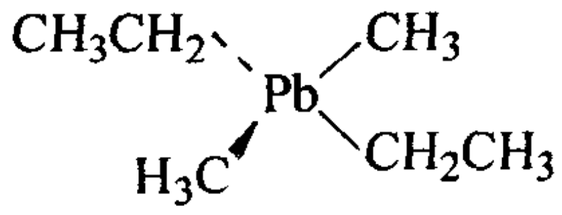
(iii) $(C_2H_5)_2Pb(CH_3)_2$

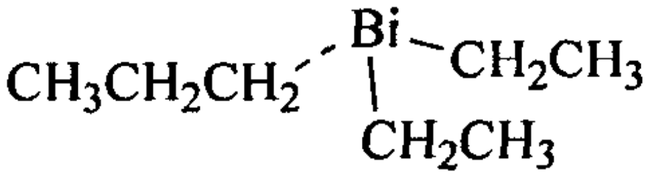
(iv) $(CH_3CH_2CH_2)_3Bi$

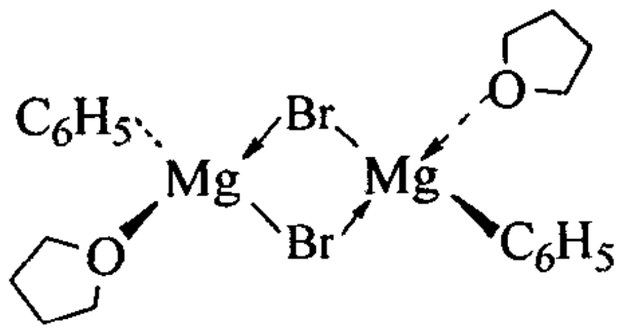
(v) C_6H_5MgBr 在四氢呋喃中($0.8\ mol \cdot L^{-1}$)

解　(i) 

(ii) 

(iii) 

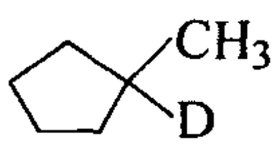
(iv) 

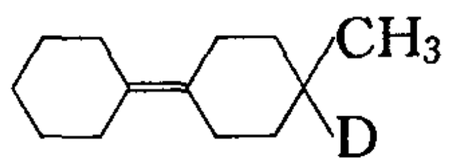
(v) 

习题 7—16　如何从相应的烷烃、环烷烃来制备下列化合物？

(i) $(CH_3CH_2)_3CD$

(ii) $(CH_3)_3C\underset{\displaystyle D}{\underset{|}{C}}HCH_3$

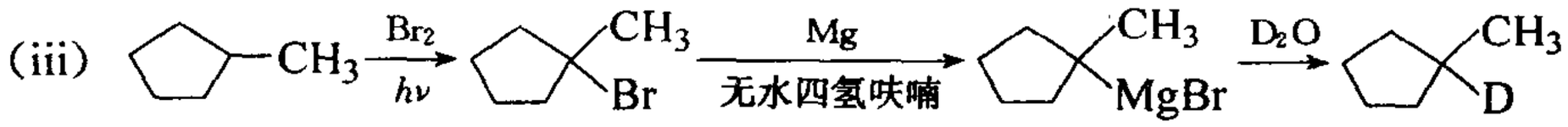
(iii) 

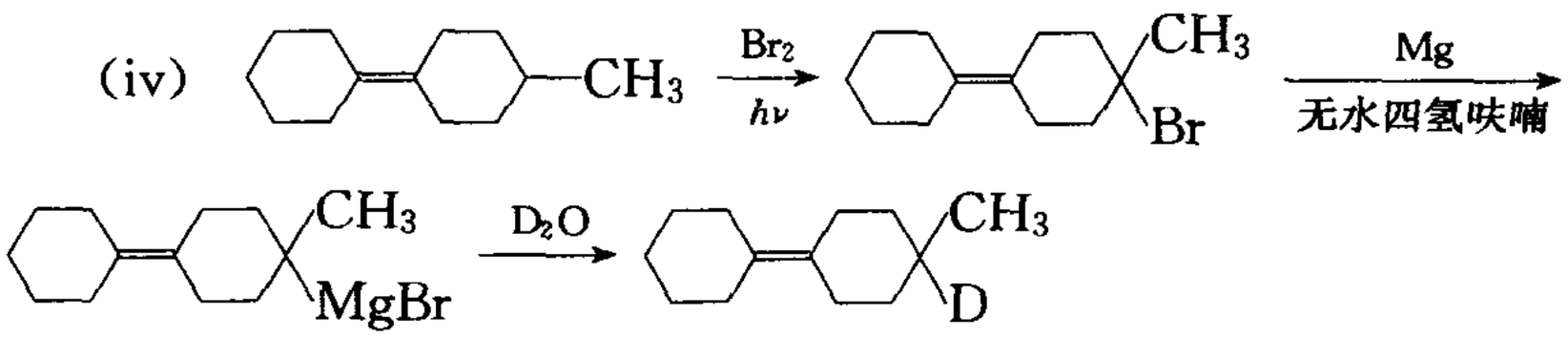
(iv) 

解 (i) $(CH_3CH_2)_3CH \xrightarrow[h\nu]{Br_2} (CH_3CH_2)_3CBr \xrightarrow[\text{无水四氢呋喃}]{Mg} (CH_3CH_2)_3CMgBr \xrightarrow{D_2O} (CH_3CH_2)_3CD$

(ii) $(CH_3)_3CCH_2CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} (CH_3)_3CCHCH_3 \xrightarrow[\text{无水四氢呋喃}]{Mg} (CH_3)_3CCHCH_3 \xrightarrow{D_2O} (CH_3)_3CCHCH_3$

Br　　MgBr　　D

(iii) 

(iv) 

习题 7—17　根据下列每一个反应中元素的电负性来确定反应能否进行，由此推测平衡常数 $K>1$ 还是 $K<1$。

(i) $2(C_2H_5)_3Al+3CdCl_2 \rightleftharpoons 3(C_2H_5)_2Cd+2AlCl_3$

(ii) $(C_2H_5)_2Hg+ZnCl_2 \rightleftharpoons (C_2H_5)_2Zn+HgCl_2$

(iii) $2(C_2H_5)_2Mg+SiCl_4 \rightleftharpoons (C_2H_5)_4Si+2MgCl_2$

(iv) $C_2H_5Li+HCl \rightleftharpoons C_2H_5+LiCl$

(v) $(C_2H_5)_2Zn+2LiCl \rightleftharpoons 2C_2H_5Li+ZnCl_2$

解　电负性大的金属的盐类化合物可与电负性低的有机金属化合物发生交换反应，因为氯离子更易与电正性大的金属结合。

(i) 电负性 Al 比 Cd 小，反应能进行，$K>1$。

(ii) 电负性 Hg 比 Zn 大，反应不能进行，$K<1$。

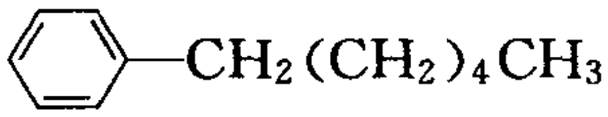
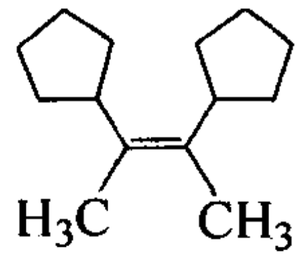
(iii) 电负性 Mg 比 Si 小，反应能进行，$K>1$。

(iv) 电负性 Li 比 H 小，反应能进行，$K>1$。

(v) 电负性 Zn 比 Li 大，反应不能进行，$K<1$。

习题 7—18　用 6 个碳或 6 个碳以下的卤代烃合成下列化合物。

(i) $CH_3(CH_2)_8CH_3$　　(ii) $CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$

(iii)  　　(iv) 

解　(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Li} CH_3CH_2CH_2CH_2Li$

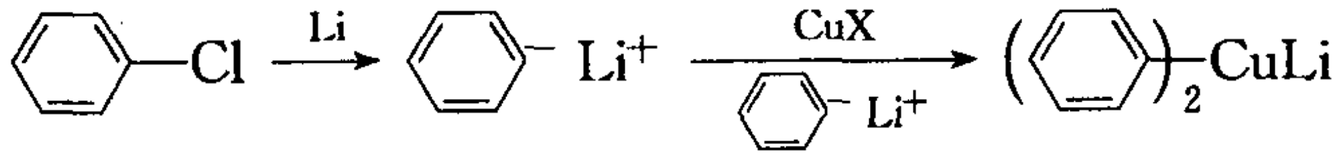
$$2CH_3CH_2CH_2CH_2Li \xrightarrow{CuCl} (CH_3CH_2CH_2CH_2)_2CuLi$$

$$\xrightarrow{CH_3(CH_2)_5Br} CH_3(CH_2)_8CH_3$$

(ii) $CH_2=CHCH_2Br \xrightarrow{Li} CH_2=CHCH_2Li$

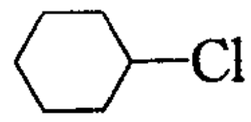
$$2CH_2=CHCH_2Li \xrightarrow{CuX} (CH_2=CHCH_2)_2CuLi$$

$$\xrightarrow{CH_3(CH_2)_4Cl} CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$$

(iii) 

(iv)

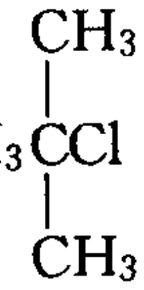
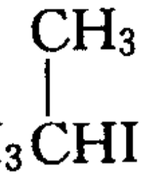
习题 7—19　用普通命名法命名下列化合物：

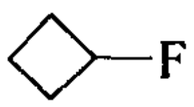
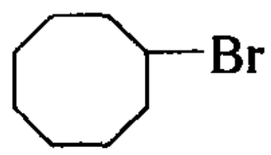
(i) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$　　(ii) 

解　(i) 异戊基溴　　(ii) 环己基氯

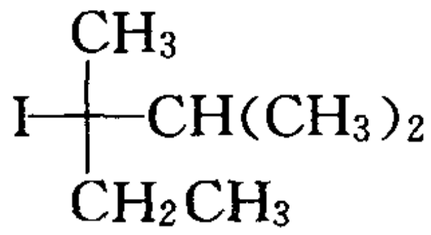
习题 7—20　写出下列化合物的构造式：

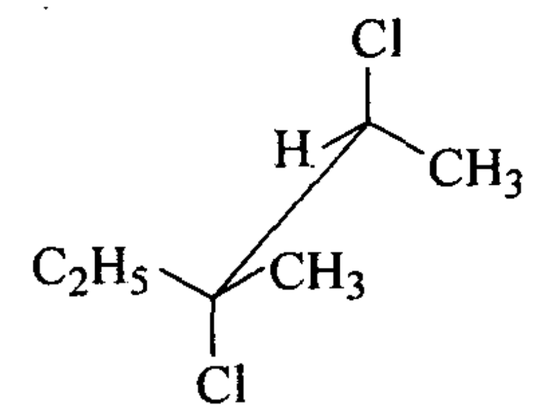
(i) 三级丁基氯　(ii) 异丙基碘　(iii) 环丁基氟　(iv) 环辛基溴

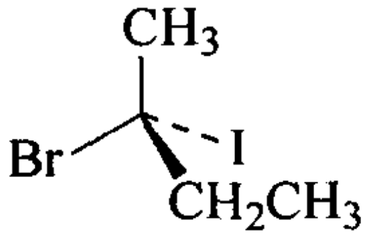
解　(i)  　　(ii) 

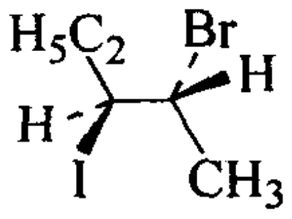
(iii)  　　(iv) 

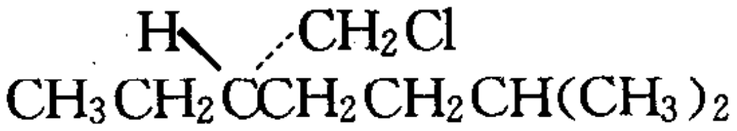
习题 7—21 用中、英文系统命名法命名下列化合物：

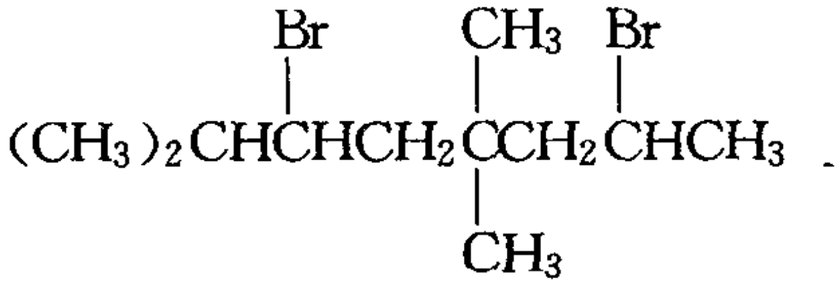
(i) 

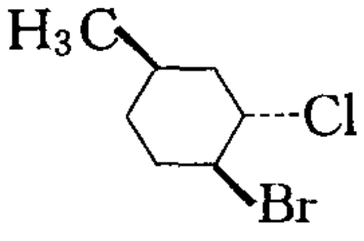
(ii) 

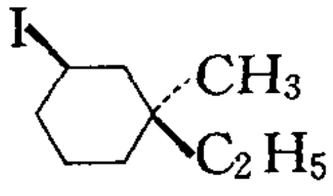
(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

解 (i) (*R*)-2-甲基-3-乙基-3-碘丁烷

(*R*)-2-ethyl-2-iodo-3-methylbutane

(ii) (2*S*,3*R*)-3-甲基-2,3-二氯戊烷

(2*S*,3*R*)-2,3-dichloro-3-methylpentane

(iii) (*R*)-2-溴-2-碘丁烷　(*R*)-2-bromo-2-iodobutane

(iv) (2*R*,3*S*)-2-溴-3-碘戊烷　(2*R*,3*S*)-2-bromo-3-iodopentane

(v) (*S*)-2-甲基-5-氯甲基庚烷　(*S*)-5-chloromethyl-2-methylheptane

(vi) 2,5,5-三甲基-3,7-二溴辛烷　2,6-dibromo-4,4,7-trimethyloctane

(vii) (1*R*,3*S*,4*S*)-1-甲基-3-氯-4-溴环己烷

(1*S*,2*S*,4*R*)-1-bromo-2-chloro-4-methycyclohexane

(viii) (1*S*,3*R*)-1-甲基-1-乙基-3-碘环己烷

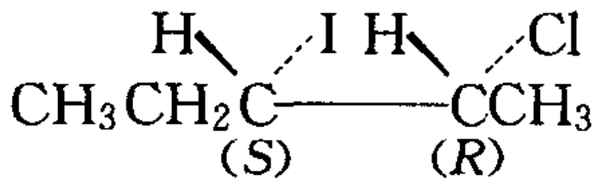
(1*S*,3*R*)-1-ethyl-3-iodo-1-methylcyclohexane

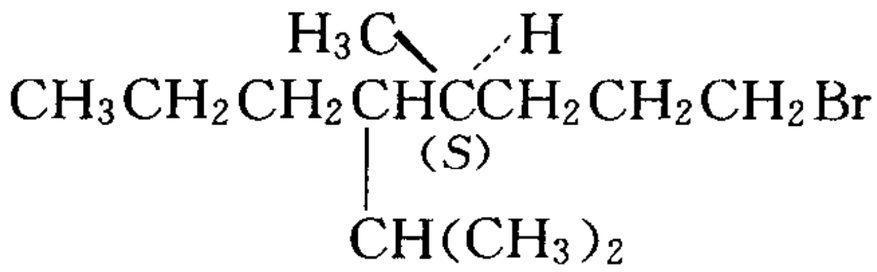
习题 7—22 写出下列化合物的构造式：

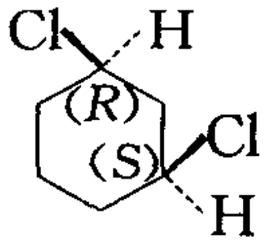
(i) (4*S*)-2-甲基-4-溴庚烷　(ii) (2*R*,3*S*)-2-氯-3-碘戊烷

(iii) (4*S*)-4-甲基-5-异丙基-1-溴辛烷　(iv) (1*S*,3*R*)-1,3-二氯环己烷

解 (i) $CH_3CH_2CH_2\underset{(S)}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}(Br)CH_2CH(CH_3)_2$

(ii)


(iii)


(iv)


习题 7—23　请比较下列各组化合物进行 S_N2 反应时的反应速率和进行 S_N1 反应时的反应速率，简单阐明判断速率快慢的依据。

(i) 苄基氯（苯甲基氯），α-苯基氯乙烷，β-苯基氯乙烷

(ii) 3-甲基-1-溴戊烷，2-甲基-2-溴戊烷，2-甲基-3-溴戊烷

解　进行 S_N2 反应时空间位阻越小，反应越快，故反应速率快慢顺序为

(i) β-苯基氯乙烷＞苄基氯＞α-苯基氯乙烷

(ii) 3-甲基-1-溴戊烷＞2-甲基-3-溴戊烷＞2-甲基-2-溴戊烷

进行 S_N1 反应时碳正离子越稳定，反应越快，故反应速率快慢顺序为

(i) α-苯基氯乙烷＞苄基氯＞β-苯基氯乙烷

(ii) 2-甲基-2-溴戊烷＞2-甲基-3-溴戊烷＞3-甲基-1-溴戊烷

习题 7—24　下面所列的每对亲核取代反应中，哪一个反应更快，请解释为什么。

(i) $(CH_3)_3CBr+H_2O\xrightarrow[S_N1]{\triangle}(CH_3)_3COH+HBr$

$CH_3CH_2CH(CH_3)Br+H_2O\xrightarrow[S_N1]{\triangle}CH_3CH_2CH(CH_3)OH+HBr$

(ii) $CH_3CH_2CH_2Cl+CH_3NH_2\xrightarrow[S_N2]{}CH_3CH_2CH_2\overset{+}{N}H_2CH_3Cl^-$

$CH_3CH_2CH(CH_3)Cl+CH_3NH_2\xrightarrow[S_N2]{}CH_3CH_2CH(CH_3)\overset{+}{N}H_2CH_3Cl^-$

(iii) $CH_3CH_2CH_2Br+NaSH\xrightarrow[S_N2]{H_2O}CH_3CH_2CH_2SH+NaBr$

$CH_3CH_2CH_2Br+NaOH\xrightarrow[S_N2]{H_2O}CH_3CH_2CH_2OH+NaBr$

(iv) $CH_3CH_2Br+SCN^-\xrightarrow[S_N2]{C_2H_5OH\text{-}H_2O}CH_3CH_2SCN$

$$CH_3CH_2Br+SCN^- \xrightarrow[S_N2]{C_2H_5OH\text{-}H_2O} CH_3CH_2NCS$$

(v) $$CH_3CH_2OSO_2OCH_2CH_3+Cl^- \xrightarrow[S_N2]{} CH_3CH_2Cl+{}^-OSO_2OCH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2F+Cl^- \xrightarrow[S_N2]{} CH_3CH_2Cl+F^-$$

(vi) $$CH_3CH_2Br+SH^- \xrightarrow[S_N2]{CH_3OH} CH_3CH_2SH+Br^-$$

$$CH_3CH_2Br+SH^- \xrightarrow[S_N2]{HCN(CH_3)_2=O} CH_3CH_2SH+Br^-$$

解 (i) 第一个反应更快，因为三级卤代烃比一级卤代烃更易离解生成较为稳定的碳正离子。

(ii) 第一个反应更快，因为一级卤代烃的空阻比二级卤代烃的空阻小。

(iii) 第一个反应更快，因为^-SH比^-OH的亲核性更强。

(iv) 第一个反应更快，因为硫的亲核性比氮强。

(v) 第一个反应更快，因为$^-OSO_2OCH_2CH_3$比F^-更易离去。

(vi) 第二个反应更快，因为偶极非质子溶剂对S_N2反应更有利。

习题 7—25 卤代烷与NaOH在水与乙醇混合物中进行反应，请根据实验事实判断，下面各反应分别是按哪种机理进行的，并简述你判断的理由。

(i) 中心碳原子的构型完全翻转

(ii) 有重排产物产生

(iii) 碱的浓度对反应速率无影响

(iv) 一级卤代烷速率大于二级卤代烷

(v) 增加溶剂的含水量反应速率明显加快

(vi) 反应过程中只有一种过渡态

(vii) 进攻试剂亲核性越强反应速率越快

(viii) 反应过程中有两种过渡态

(ix) 产物是一对外消旋体

(x) 构型翻转的产物多于构型保持的产物

(xi) 随着碱浓度的增大和反应温度的升高，产率增加

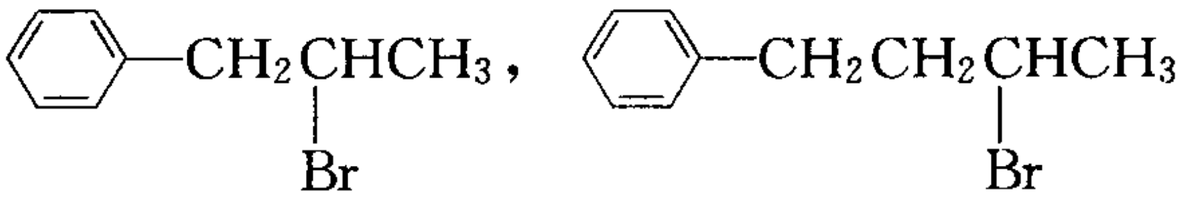
(xii) 三级卤代烷的速率大于二级卤代烷的速率

解 (i),(iv),(vi),(vii),(x),(xi)属S_N2反应；(ii),(iii),(v),(viii),(ix),(xii)属S_N1反应。

习题 7—26 试比较下列化合物在浓KOH醇溶液中脱卤化氢的反应速率，

并阐明判断的依据。

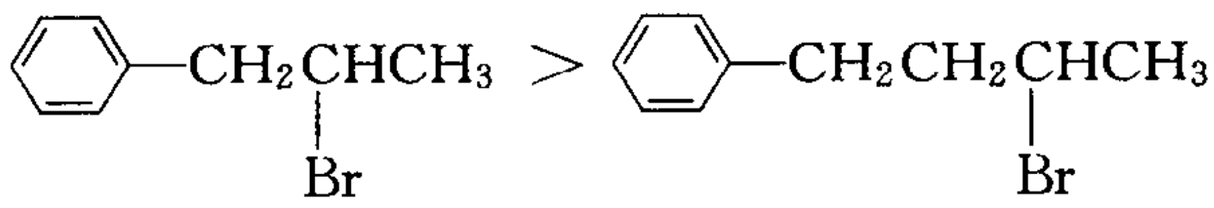
（i） $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$，$CH_3CH_2CHBrCH_3$，$(CH_3)_2CHCH_2Br$，$(CH_3)_3CBr$

(ii) 

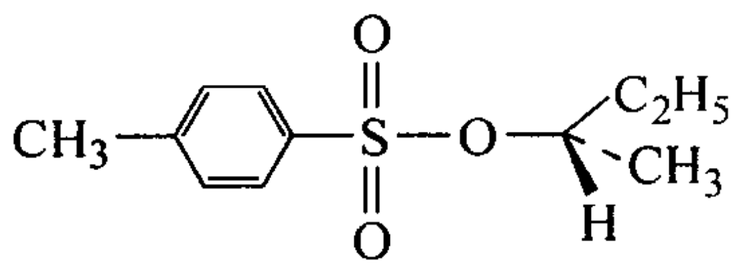
解　(i) 因为消除反应的速率为：三级卤代烃>二级卤代烃>一级卤代烃，另外，生成的烯烃越稳定，脱卤化氢的速率越快，故化合物脱卤化氢的速率大小顺序为

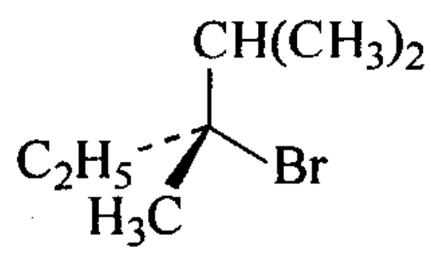
$(CH_3)_3CBr > CH_3CH_2CHBrCH_3 > (CH_3)_2CHCH_2Br \approx CH_3CH_2CH_2CH_2Br$

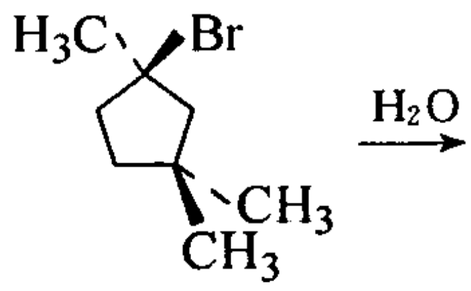
(ii) 因为前一化合物生成的烯烃更稳定，故化合物脱卤化氢的速率大小顺序为

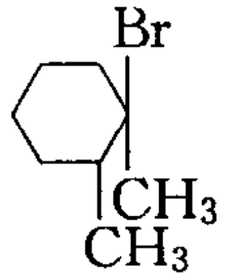


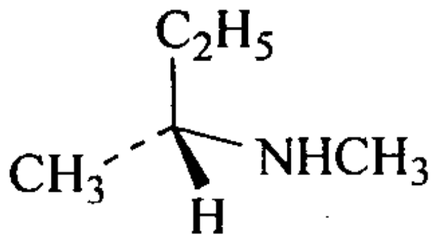
习题 7—27　完成下列反应，注意立体构型。

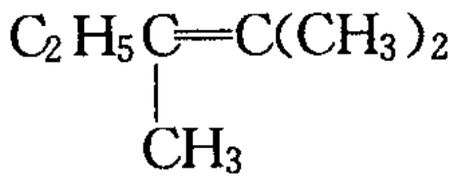
(i) 

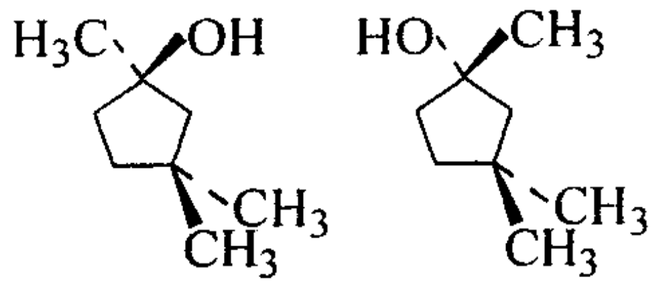
(ii) 

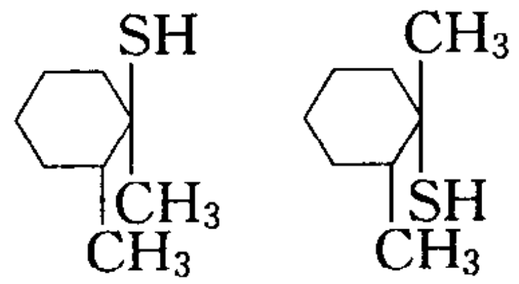
(iii) 

(iv) 

解　(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

习题 7—28 比较下列各组中的反应，按消除/取代比率由大到小排列成序，阐明排列的依据。

(i) 三级溴丁烷与下列试剂反应：

(a) CH_3CH_2ONa　(b) $(CH_3)_3COK$　(c) C_6H_5SNa

(ii) 异丙基氯与下列试剂反应：

(a) CH_3ONa　(b) CH_3SNa　(c) C_6H_5ONa

(iii) 2-溴戊烷，2-甲基-2-溴戊烷分别与 NaCN 反应

(iv) 1-溴丁烷，4-溴-1-丁烯分别在 $NaOC_2H_5$ 的乙醇溶液中反应

解 (i) (b)>(a)>(c)。因为亲核试剂的体积越大、碱性越强，则越容易发生消除反应，而 $C_6H_5S^-$ 的亲核性较强，易发生取代反应。

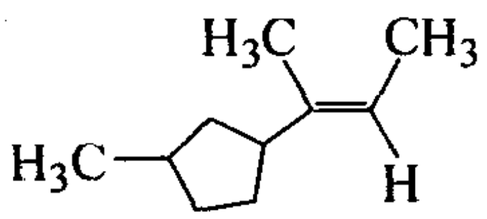
(ii) (a)>(b)>(c)。因为亲核试剂碱性越强，则越容易发生消除反应，而 CH_3S^- 的亲核性较 CH_3O^- 强，比 CH_3O^- 更易发生取代反应。

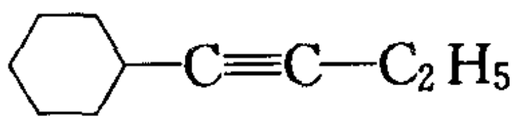
(iii) 2-甲基-2-溴戊烷>2-溴戊烷。因为三级卤代烃比二级卤代烃更易发生消除反应。

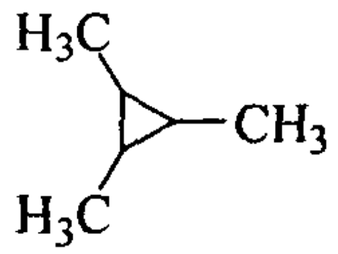
(iv) 4-溴-1-丁烯>1-溴丁烷。因为前者的 α-H 更活泼，生成的烯烃也更稳定。

习题 7—29 用 6 个碳和 6 个碳以下的卤代烃合成下列化合物：

(i) $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2CH_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$

(ii) 

(iii) 

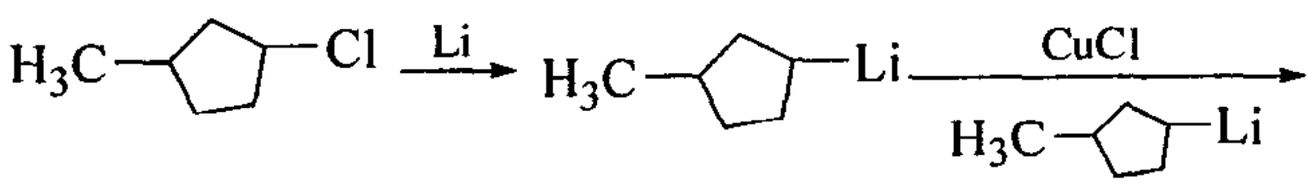
(iv) 

解 (i)

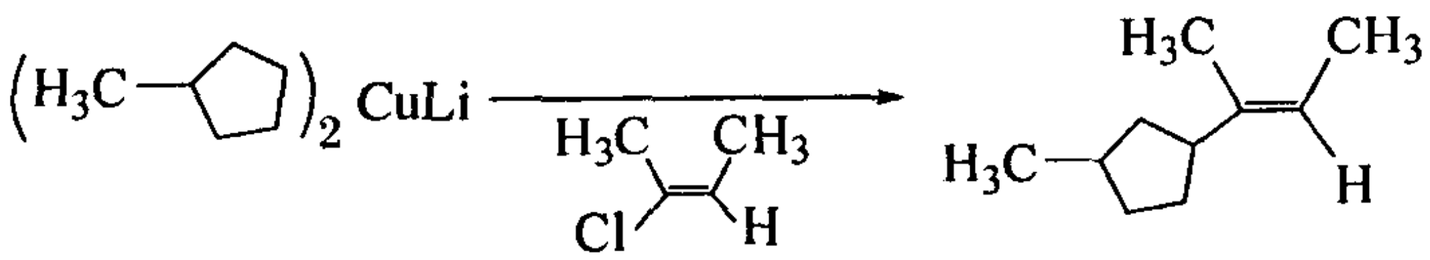
$$(CH_3)_2C{=}CHCl \xrightarrow{Li} (CH_3)_2C{=}CHLi \xrightarrow[(CH_3)_2C{=}CHLi]{CuCl}$$

$$((CH_3)_2C{=}CH)_2CuLi \xrightarrow{ClCH_2CH_2Cl} (CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2CH_2{-}CH{=}C(CH_3)_2$$

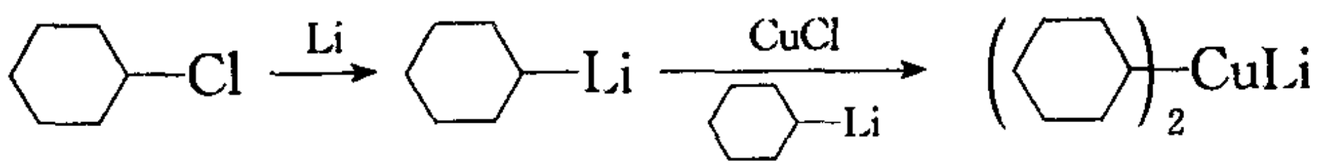
(ii)

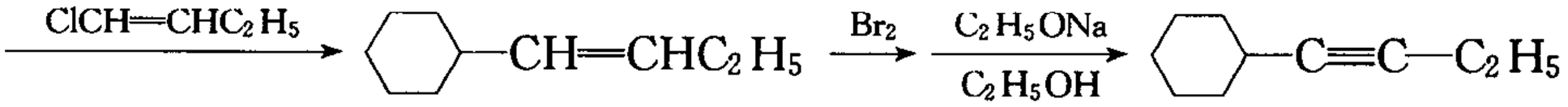


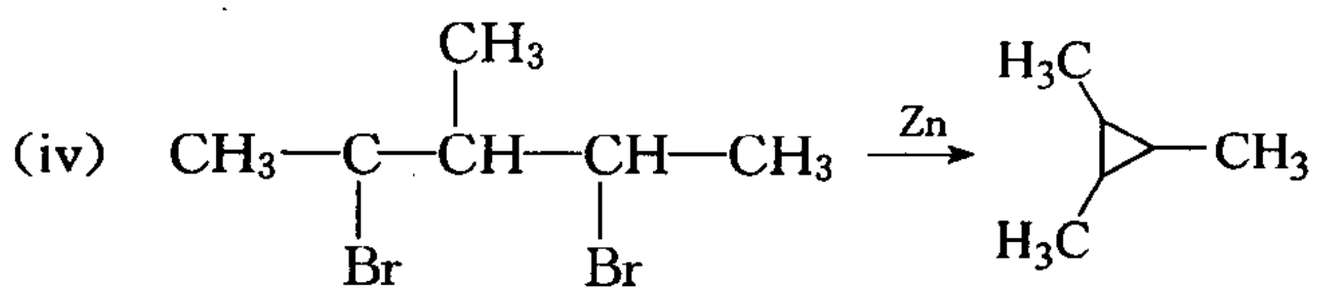
(iii)



(iii)







习题 7—30　用简单方法鉴别下列各组化合物。

(i) 1-溴丙烷，1-碘丙烷，1-氯丙烷

(ii) 1-氯丁烷，1,1-二氯丁烷，1,1,1-三氯丁烷

(iii) 1-氯丁烷，三级氯丁烷

(iv) 烯丙基溴，1-溴戊烷

解　(i) 用硝酸银的乙醇溶剂鉴别。立即生成黄色沉淀的是 1-碘丙烷；温热几分钟后，才产生浅黄色沉淀的是 1-溴丙烷；温热几分钟后，才产生白色沉淀的是 1-氯丙烷。

(ii) 用硝酸银的乙醇溶剂鉴别。温热几分钟后，产生白色沉淀的是 1-氯丁烷；不产生沉淀的是 1,1-二氯丁烷和 1,1,1-三氯丁烷。然后利用沸点高低来鉴别 1,1-二氯丁烷和 1,1,1-三氯丁烷，沸点低的为 1,1-二氯丁烷，沸点高的为 1,1,1-三氯丁烷。

(iii) 用硝酸银的乙醇溶剂鉴别。立即生成白色沉淀的是三级氯丁烷；温热几分钟后，才产生白色沉淀的是 1-氯丁烷。

(iv) 用硝酸银的乙醇溶剂鉴别。立即生成浅黄色沉淀的是烯丙基溴；温热几分钟后，才产生浅黄色沉淀的是 1-溴戊烷。

第8章 烯烃 亲电加成 自由基加成 共轭加成

8.1 知识速览

8.1.1 烯烃的分类

含有一个碳碳双键的烯烃称为单烯烃。链状单烯烃的通式为 C_nH_{2n}。含有多于一个碳碳双键的烯烃称为多烯烃。碳碳双键数目最少的多烯烃是二烯烃或称双烯烃，可分为三类：两个双键连在同一个碳原子上的二烯烃称为累积二烯烃；两个双键被两个或两个以上单键隔开的二烯烃称为孤立二烯烃，它们的性质与一般烯烃相似；两个双键被一个单键隔开的二烯烃称为共轭二烯烃，它们有一些独特的物理性质和化学性质。

8.1.2 烯烃的结构

烯烃分子中含碳碳双键，它是由一根 σ 键和一根 π 键组成的。碳碳双键比碳碳单键短。当两个双键碳原子上连有不同的基团时，单烯烃会产生一对顺、反异构体。一般反型异构体比顺型异构体稳定。二元取代烯烃比一元取代烯烃稳定。共轭烯烃由于 π 电子离域体系能量降低，因而比单烯烃更为稳定。

8.1.3 烯烃的物理性质

含 2～4 个碳原子的烯烃为气态，含 5～15 个碳原子的烯烃为液态，含 15 个碳原子以上的高级烯烃为固态。所有的烯烃都不溶于水。

碳原子的电负性随杂化轨道中 s 成分的增加而增大，即 $s>sp>sp^2>sp^3>p$。烯烃由于 sp^2 碳原子的电负性比 sp^3 碳原子的大，因此当烷基与不饱和碳原子相连时，烷基与不饱和碳原子间的单键电子偏向于不饱和碳，形成偶极。当烷基与不饱和碳原子相连时，由于诱导效应和超共轭效应成为给电子基团。不对称的或对称的顺型烯烃分子的偶极矩不等于零，而对称的反型烯烃分

子的偶极矩等于零，因此顺型异构体的沸点比反型异构体的沸点高。

共轭烯烃由于结构上的特点而具有一些物理性质上的特点，如紫外吸收光谱向长波方向移动，容易极化（折射率增高），比单烯烃和孤立烯烃趋于稳定。

8.1.4　烯烃的化学性质

1. 烯烃的亲电加成反应

加成反应可以是离子型的、自由基型的和协同的。离子型加成反应是化学键异裂引起的，分为亲电加成和亲核加成。

通过化学键异裂产生的带正电的原子或基团进攻不饱和键而引起的加成反应称为亲电加成反应。亲电加成反应可以按照“环正离子中间体机理”、“碳正离子中间体机理”、“离子对中间体机理”和“三中心过渡态机理”4种途径进行。

(1) 烯烃与卤素的加成

氟与烯烃的加成反应非常激烈，反应放出的大量热会使烯烃分解，所以反应需在特殊条件下才能进行。碘与烯烃一般不发生离子型反应，但氯化碘或溴化碘可以定量地与碳碳双键发生加成反应，利用这个反应，可以测定石油和脂肪中不饱和化合物的量。不饱和程度一般用碘值（iodine value）来表示。碘值的定义是：100 g 汽油或脂肪所吸收的碘量。最常见的烯烃与卤素的加成反应是烯烃和溴或氯的加成。

① 烯烃与溴的加成　烯烃与溴的加成是亲电加成。当双键碳上烷基增加，反应速率加快，因此反应速率与空间效应关系不大，与电子效应有关。烷基有给电子的诱导效应与超共轭效应，使双键电子云密度增大，烷基取代越多，反应速率越快，当双键与苯环相连时，苯环通过共轭体系起到了给电子的作用，因此加成速率比乙烯快。当双键与吸电子基相连时，加成反应速率大大降低。

烯烃与溴的亲电加成是按环正离子中间体机理进行的。反应是分两步完成的反式加成：首先是试剂带正电荷或带部分正电荷部位与烯烃接近，然后与烯烃结合形成环正离子，这一步是速控步骤。接着试剂带负电荷部分从环正离子背后进攻碳，发生 S_N2 反应，总的结果是试剂的两个部分在烯烃平面的两边发生反应，得到反式加成产物。

实验室中常用溴与烯烃的加成反应对烯烃进行定性和定量分析，如用 5% 溴的四氯化碳溶液和烯烃反应，当在烯烃中滴入溴溶液后，红棕色马上消失，表明发生了加成反应，即可鉴别烯烃。

② 氯与 1-苯基丙烯的加成　大多数情况下，氯对烯烃的加成反应和溴与烯烃的加成反应一样，是通过环正离子中间体机理的反式加成完成的。但氯与

1-苯基丙烯的加成反应是一个例外。

溴与1-苯基丙烯的加成，主要得到反式加成产物；而氯与1-苯基丙烯的加成，主要得到顺式加成产物。造成这种结果的主要原因是，溴与1-苯基丙烯的加成是通过环正离子中间体机理完成的，而氯与1-苯基丙烯的加成是通过离子对中间体机理和碳正离子中间体机理完成的。

离子对机理：试剂与烯烃加成，烯烃的π键断裂形成碳正离子，试剂形成负离子，两者形成离子对，这是决定反应速率的一步，π键断裂后，带正电荷的C—C键来不及绕轴旋转，与带负电荷的试剂同面结合，得到顺式加成产物。碳正离子机理：试剂首先解离成离子，正离子与烯烃反应形成碳正离子，这是决定反应速率的一步，C—C键可以自由旋转，然后与带负电荷的离子结合，这时结合就有两种可能，即生成顺式加成与反式加成两种产物。但一般得到以顺式加成为主的产物。

(2) 烯烃与氢卤酸的加成

① 反应是按碳正离子中间体机理进行的。烯烃双键上的电子云密度越高，氢卤酸的酸性越强，反应越易进行。故氢卤酸的反应活性为HI>HBr>HCl。

② 不对称烯烃与氢卤酸加成主要得到符合马氏规则的产物，即得到氢加在含氢较多的双键碳原子上、卤素加在含氢较少的双键碳原子上的产物。

③ 氢卤酸与烯烃的加成反应，是通过碳正离子中间体进行的，所以常伴随有重排产物产生。

④ 链型烯烃与氢卤酸加成可以得到顺式加成和反式加成两种产物；环型烯烃与氢卤酸加成时，主要得到反式加成产物。

(3) 烯烃与硫酸、水、有机酸、醇和酚的反应

烯烃与硫酸、水、有机酸、醇和酚的反应都是通过碳正离子中间体机理进行的，反应遵守马氏规则，但常伴随有重排产物产生，立体选择性差。

烯烃与硫酸加成得硫酸酯，然后水解得醇，这是烯烃的间接水合法，是制备醇的一种方法。

烯烃与有机酸加成生成酯，与醇或酚加成生成醚。反应一般在强酸，如硫酸、对甲苯磺酸、氟硼酸等催化下才能发生。

(4) 烯烃与次卤酸的加成

氯或溴在稀水溶液或在碱性稀水溶液中可与烯烃发生加成反应，得到β-卤代醇。反应可能是通过环卤离子中间体进行的，得反式加成产物，反应遵守马氏规则。

2. 烯烃的自由基加成反应

溴化氢在光照或过氧化物的作用下，与烯烃发生加成反应，属于自由基加

成，得到反马氏加成产物。

氯化氢与烯烃不能进行自由基加成反应，因为氢氯键键能比氢溴键要强许多。碘化氢也不能进行自由基加成反应，因为碘原子与双键加成需要很高的活化能，且碘原子较易自相结合成键。

多卤代烷如 $BrCCl_3$，CCl_4，CF_3 等在过氧化物或光的作用下，也可形成多卤代烷自由基，因此能与烯烃发生自由基加成反应。多卤代烷在形成自由基时，一般是最弱的键较易断裂，最稳定的自由基较易生成。

3. 烯烃的氧化反应

(1) 烯烃的环氧化反应

烯烃与有机过酸作用会生成环氧化物。环氧化物水解即得反式邻二醇。

有机过酸有过乙酸、间氯过苯甲酸、三氟过乙酸等。过酸碳上的正电性越高反应越易进行，因此有吸电子基团的过酸反应快。双键上电子云密度越高，环氧化反应越易进行，因此有给电子基团的烯烃反应快，给电子基团越多，反应越快。

环氧化反应是顺式加成，因此环氧化物的构型与原料烯烃的构型保持一致。环氧化反应可以在双键平面的任一侧进行，所以当平面两侧空阻相同时，且产物的环碳原子为手性碳原子时，产物是一对外消旋体。而当平面两侧的空阻不同时，位阻小的反应快。

环氧化物很活泼，遇酸或碱均会发生开环反应，因此在环氧化反应时，在反应体系中需加入不溶性的碱如 Na_2CO_3，来中和产生的有机酸，则可得到环氧化物。

(2) 烯烃被高锰酸钾氧化

烯烃可被冷、稀高锰酸钾氧化成顺式邻二醇。将酸性高锰酸钾的水溶液加入到烯烃中，高锰酸钾溶液会褪色，据此可鉴别烯烃的存在。在酸性、碱性条件或加热条件下均可将烯烃氧化成羧酸或酮，高锰酸钾在酸性条件下氧化能力最强。

(3) 烯烃被四氧化锇氧化

在非水溶剂中，烯烃可被四氧化锇（OsO_4）氧化成顺式加成的邻二醇。

(4) 烯烃的臭氧化-分解反应

烯烃在低温和惰性溶剂中和臭氧发生加成生成臭氧化物。臭氧化物可被水分解成醛和酮，另外还得到 1 分子的 H_2O_2，为避免醛被 H_2O_2 氧化，在用水分解臭氧化物时常加入 Zn，也可加入二甲硫醚来分解 H_2O_2。若用 Pd/C，H_2 或 $LiAlH_4$ 处理，则臭氧化物可被还原成醇。

将臭氧化物分解后得到的醛、酮分子中的氧去掉，剩余部分用双键连接起

来，即得到原来的烯烃。利用这一特点可推测烯烃的结构。

4. 烯烃的硼氢化反应

烯烃与乙硼烷（B_2H_6）反应生成烷基乙硼烷，反应迅速，一般得到的是三烷基硼烷。反应过程是缺电子的硼加在电子云密度较大的一个双键碳原子上，氢加在另一个双键碳原子上，经四中心过渡态得到产物。对于不对称的烯烃，加成位置是反马氏规则的。从立体化学看，为立体专一性的顺式加成，因此各碳原子的取代基仍保持原来的位置。

在碱性条件下，烷基硼与 H_2O_2 作用生成醇，得到的是相当于烯烃与水的反马氏加成产物。

烷基硼和羧酸作用生成烷烃，是将烯烃还原成烷烃的一种方法。

5. 烯烃的催化氢化反应

在催化剂的作用下，烯烃与氢加成生成烷烃，一般为顺式加成。

（1）异相催化氢化

适用于烯烃异相催化氢化的催化剂有：铂、钯、铑、钌、镍等，实验室常用的异相催化剂有：氧化铂、氧化钯、兰尼镍，反应性 Pt＞Pd＞Ni。兰尼镍的制法是：用镍铝合金与 NaOH 一起加热处理，使其中的 Al 变成 $NaAlO_2$ 溶解后用水洗去，然后泡在无水乙醇中保存待用。

烯烃双键上取代基越少，越容易吸附于催化剂表面，反应越快。因此烯烃的氢化速率为：乙烯＞一元取代乙烯＞二元取代乙烯＞三元取代乙烯＞四元取代乙烯。

（2）均相催化氢化

采用能溶于有机溶剂的催化剂来催化氢化反应即为均相催化氢化。均相催化氢化的催化剂有很多，如氯化铑与三苯基膦的络合物$[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$。这种催化剂用于常温、常压下进行的反应。多元取代的烯烃比含取代基少的烯烃较难反应。

（3）二亚胺加氢

有些不适于催化加氢的烯烃可用二亚胺加氢，也是顺式加成。

6. 烯烃和卡宾的反应

含二价碳的电中性化合物称为卡宾，卡宾碳为缺电子原子。卡宾可用多卤代烷如 $CHCl_3$，$CHBr_3$，$CHCl_2Br$，CHF_2I 等在碱的作用发生 α-消除，失去一分子卤化氢制得。三氯乙酸也能通过 α-消除制得卡宾。亚甲基卡宾是最活泼的卡宾，分单线态和三线态两种。单线态卡宾与烯烃加成为立体专一性的顺式加成。重氮甲烷在光敏剂二苯酮存在下光照，会产生三线态卡宾。三线态卡宾与烯烃加成可得到顺型和反型加成物，是非立体专一的反应。二卤卡宾具有单

线态结构，与烯烃很容易发生立体专一的顺式加成。这是制备三元环的一个方法。

用二卤甲烷与 Zn(Cu)反应形成有机锌化物，它与烯烃反应也能形成环丙烷的衍生物。

7. 烯烃的 α 卤化

烯烃与卤素在室温可发生双键的亲电加成反应，但在高温（500～600℃）下则在双键的 α 位发生自由基取代反应。

苯甲型化合物也可发生类似的 α 卤化反应。

8. 共轭烯烃的特征卤化

(1) 1,4-加成反应

以 1,3-丁二烯为例说明，当共轭双烯与亲电试剂加成时，会得到两种加成产物：1,2-加成产物和 1,4-加成产物，并且 1,4-加成产物通常是主要的。

(2) Diels -alder 反应

共轭双烯与含有烯键或炔键的化合物互相作用生成六元环化合物，这类反应称为 Diels -alder 反应，又称为双烯合成。共轭烯烃称为双烯体，含有烯键或炔键的化合物称为亲双烯体。一般来说，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较快。反应是一步完成的，没有活泼中间体，旧键的断裂和新键的形成是在相互协调地在同一步骤完成的，所以这一反应称为协同反应。

协同反应要求双烯体的两个双键必须取 S-顺式构象，且 1,4 位取代基的位阻不能太大，2,3 位有取代基的共轭体系对 Diels -alder 反应不形成位阻。Diels -alder 反应具有很强的区域选择性，当双烯体与亲双烯体均有取代基时，两个取代基处于邻位或对位的产物占优势。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。环状双烯体与单取代或环状的亲双烯体反应时，主要生成内向型产物。

Diels -alder 反应是立体专一的顺式加成反应，即参与反应的亲双烯体在反应过程中顺反关系保持不变。

当双烯体上有给电子基，而亲双烯体上有不饱和基团与双键共轭时，优先生成内型加成产物。但若亲双烯体上的不饱和基团与双键不共轭时将得到两种产物的混合物，此时以外型产物为主。

8.1.5 共振论简介

共振论的基本思想是当一个分子、离子或自由基按价键规则无法用一个经典结构式圆满表达时，可以用若干经典结构式的共振来表达该分子的结构。也

即共轭分子的真实结构式就是由这些可能的经典结构式叠加而成的。这样的经典结构式称为共振式或极限式，相应的结构可看做是共振结构或极限结构，因此这样的分子、离子或自由基可认为是极限结构“杂化”而产生的杂化体。这个杂化体既不是极限结构的混合物，也不是它们的平衡体系，而是一个具有确定结构的单一体，它不能用任何一个极限结构来代替。

不同的极限结构稳定性是不相同的。共振论认为：极限结构的电荷越分散越稳定；原子具有完整价电子层的极限结构比原子不具有完整价电子层的极限结构稳定，所以，所有的原子都具有完整价电子层且不带电荷的极限结构是十分稳定的。对于所有原子都具有完整价电子层但带电荷的极限结构来讲，负电荷处在电负性较强原子上的极限结构比负电荷处在电负性较弱原子上的极限结构稳定。正电荷处在电负性较弱原子上的极限结构比正电荷处在电负性较强原子上的极限结构稳定。不具有完整的价电子层且带电荷的极限结构稳定性较差。电荷分离的极限结构稳定性差。两个异号电荷相隔越远的极限结构稳定性越差。两个同号电荷相隔越近的极限稳定性越差。越稳定的极限结构对杂化体的贡献越大。

共振论认为：由等价极限结构构成的体系具有巨大的共振稳定作用。因此，在一系列的极限结构中，当有两个或两个以上能量最低、结构相同或接近相同的极限结构时，它们参与共振最多，共振杂化体也越稳定。共振论还规定：参加共振的极限结构数目越多，杂化体就越稳定。

8.1.6 分子轨道理论对共轭多烯的处理

直链共轭多烯 π 分子轨道的一些规律：

① 分子轨道都具有对称性。

② 分子轨道的节面数由 ψ_1 到 ψ_n 按 0，1，2，…的顺序依次增加，同一分子中，分子轨道的能量值随节面数增多而增高。

③ 对于含有 n 个碳原子的直链共轭多烯体系，当 n 为偶数时，有 $n/2$ 个成键轨道和 $n/2$ 个反键轨道；当 n 为奇数时，有 $(n-1)/2$ 个成键轨道、$(n-1)/2$ 个反键轨道和 1 个非键轨道。

8.1.7 烯烃的聚合

化合物在催化剂或引发剂的作用下，打开不饱和键按一定的方式自身加成生成长链大分子的反应称为加成聚合反应，简称加聚反应。加成聚合是烯烃的一种重要反应性能。反应机理属于链式聚合。链式聚合可分为自由基聚合、正离子聚合、负离子聚合和配位聚合四大类。它们都包括链引发、链增长、链终

止三个阶段的反应。

由 1,3 -丁二烯的聚合可制得丁钠橡胶和顺丁橡胶。丁钠橡胶是以金属钠为引发剂使 1,3 -丁二烯聚合而成的；顺丁橡胶是在 Zieler-Natta 催化剂作用下由 1,3 -丁二烯通过定向聚合而制得的。由 1,3 -丁二烯与苯乙烯共聚可制得丁苯橡胶，由氯丁二烯聚合可制得氯丁橡胶，由丁二烯与丙烯腈共聚可制得丁腈橡胶，由异戊二烯聚合可制得聚异戊二烯。

8.1.8 烯烃的制备

(1) 卤代烃脱卤化氢

用强碱催化，反式共平面消除，遵循 Saytzeff 规则，得到双键碳上取代基较多的烯烃；当碱的体积较大时，则得取代基较少的烯烃。

(2) 醇脱水

强酸作催化剂，遵循 Ssytzeff 规则；中间体为碳正离子，有可能发生分子内重排。

(3) 邻二卤化烃脱卤

在金属锌或镁的作用下，邻二卤代烃脱卤生成烯烃，为反式消除，不发生分子内重排。

(4) 炔烃加氢或还原

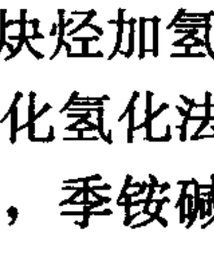
用催化氢化法得顺型烯烃；用 Na/NH_3，$LiAlH_4$ 等还原得反型烯烃。

此外，季铵碱的 Hofmann 消除、氧化胺的热解、羧酸酯或黄原酸酯的热解、醛或酮与膦叶立德的反应等都可以制烯烃。共轭二烯烃与烯或炔的环加成反应可制得六元环烯烃。

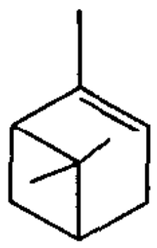
8.2 典型题解

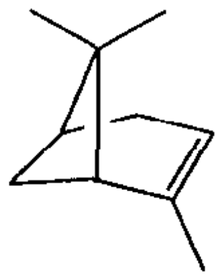
例 1 完成下列反应。

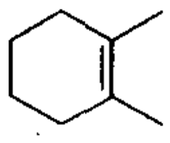
(i) $2CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{H^+} ? \xrightarrow[②NaBH_4]{①H_2O,\ Hg(OAc)_2} ?$

(ii) 

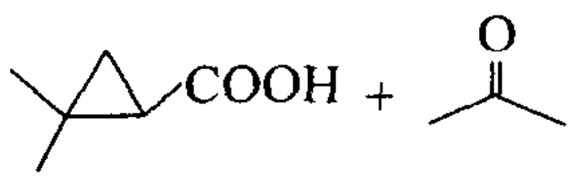
(iii) 

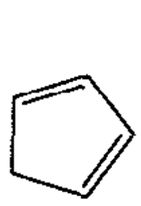
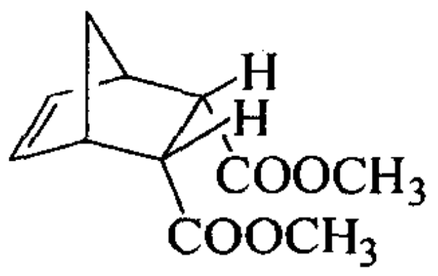
(iv)  $\xrightarrow[NaOH]{CHBr_3}$?

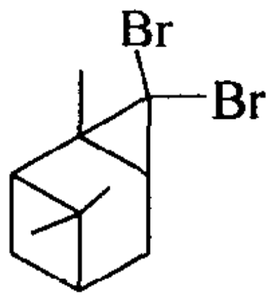
(v)  $\xrightarrow[②H_2O_2/NaOH]{①BH_3,\ THF}$?

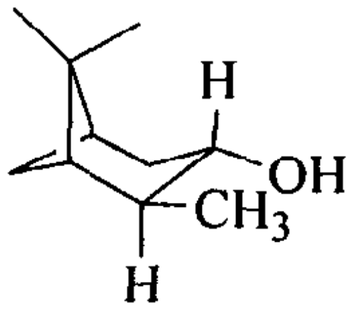
(vi)  $\xrightarrow{O_3}$? $\xrightarrow{Zn/H_2O}$?

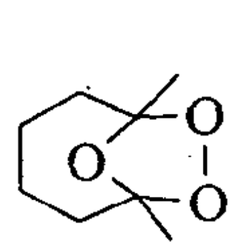
解 (i) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{\underset{|}{C}}}-CH_3$；$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

(ii) 

(iii)  ； 

(iv) 

(v) 

(vi)  ；$CH_3C(CH_2)_4CCH_3$ （两个羰基氧均为 O）

例 2 有一化合物 A，分子式为 $C_5H_{11}Br$，和氢氧化钠水溶液共热后生成 $C_5H_{12}O$ (B)，B 能和钠作用放出氢气，能被重铬酸钾氧化，能和浓硫酸共热生成 C_5H_{10} (C)，C 经臭氧化和水解则生成丙酮和乙醛。试推测 A，B，C 的结构。

解 A：$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH-CH_3$　　B：$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH-CH_3$

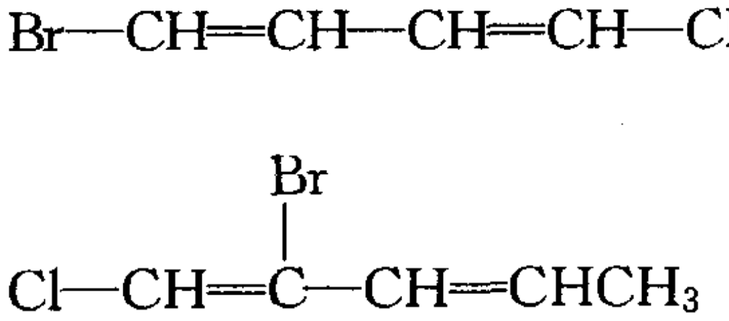
C：$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3$

解题思路 从 C 的臭氧化产物可推出 C 的结构，再依反应的过程逆向推出 B，A 的结构。

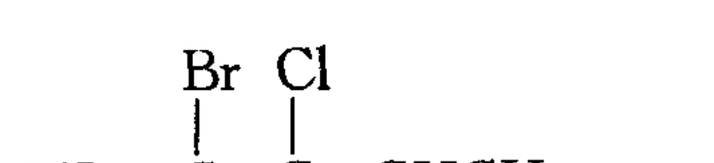
8.3 习题精解

习题 8—1 写出分子式为 C_5H_6ClBr 和具有共轭结构的所有链形化合物的同分异构体及它们的中英文系统命名。

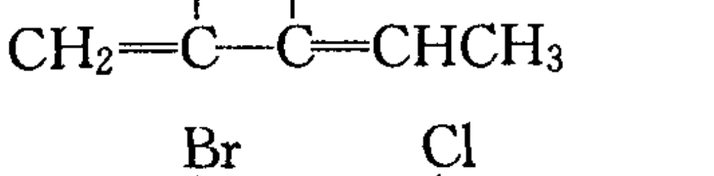
解



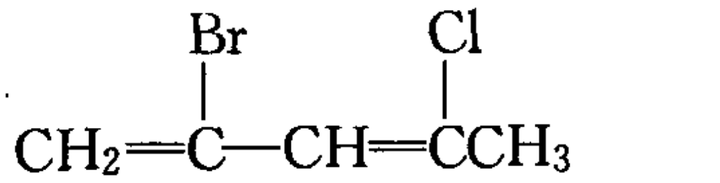
1-氯-1-溴-1,3-戊二烯
1-bromo-1-chloro-1,3-pentadiene



2-氯-1-溴-1,3-戊二烯
1-bromo-2-chloro-1,3-pentadiene



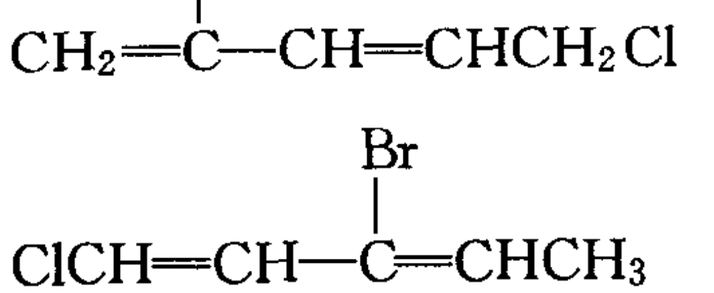
3-氯-1-溴-1,3-戊二烯
1-bromo-3-chloro-1,3-pentadiene



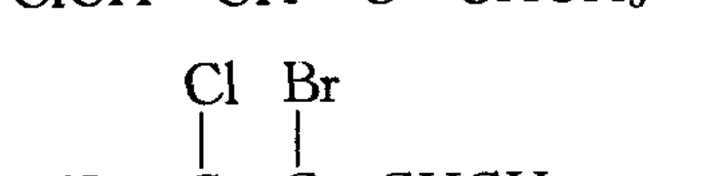
4-氯-1-溴-1,3-戊二烯
1-bromo-4-chloro-1,3-pentadiene



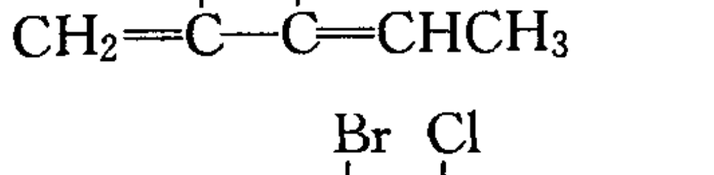
5-氯-1-溴-1,3-戊二烯
1-bromo-5-chloro-1,3-pentadiene



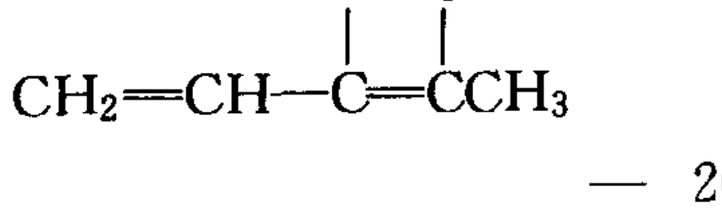
1-氯-2-溴-1,3-戊二烯
2-bromo-1-chloro-1,3-pentadiene



3-氯-2-溴-1,3-戊二烯
2-bromo-3-chloro-1,3-pentadiene



4-氯-2-溴-1,3-戊二烯
2-bromo-4-chloro-1,3-pentadiene



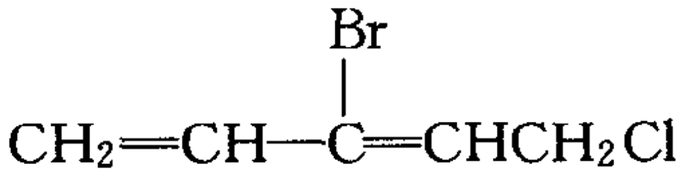
5-氯-2-溴-1,3-戊二烯
2-bromo-5-chloro-1,3-pentadiene



1-氯-3-溴-1,3-戊二烯
3-bromo-1-chloro-1,3-pentadiene

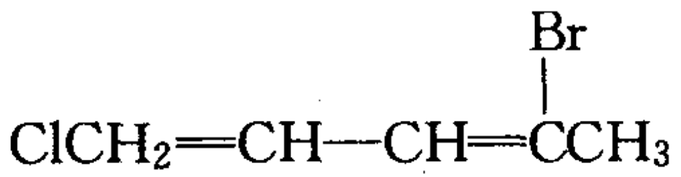
2-氯-3-溴-1,3-戊二烯
3-bromo-2-chloro-1,3-pentadiene

4-氯-3-溴-1,3-戊二烯
3-bromo-4-chloro-1,3-pentadiene



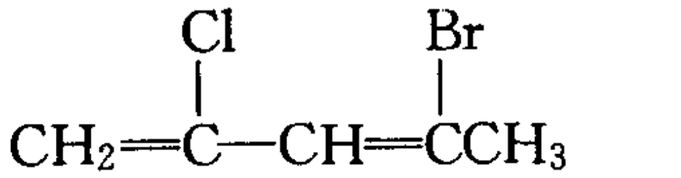
5-氯-3-溴-1,3-戊二烯

3-bromo-5-chloro-1,3-pentadiene



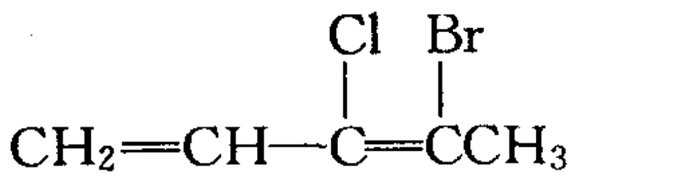
1-氯-4-溴-1,3-戊二烯

4-bromo-1-chloro-1,3-pentadiene



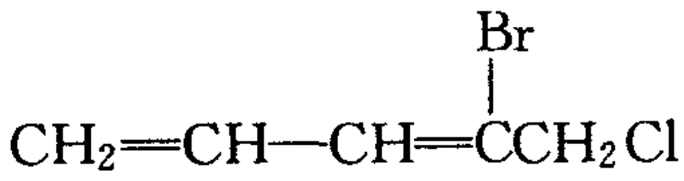
2-氯-4-溴-1,3-戊二烯

4-bromo-2-chloro-1,3-pentadiene



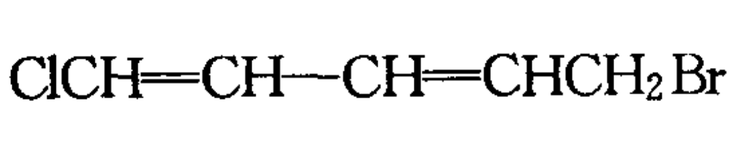
3-氯-4-溴-1,3-戊二烯

4-bromo-3-chloro-1,3-pentadiene



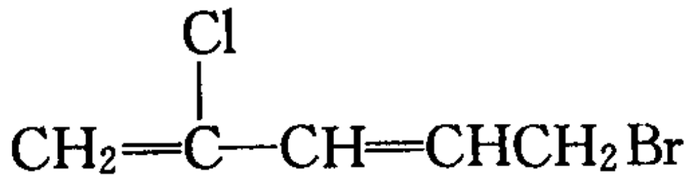
5-氯-4-溴-1,3-戊二烯

4-bromo-5-chloro-1,3-pentadiene



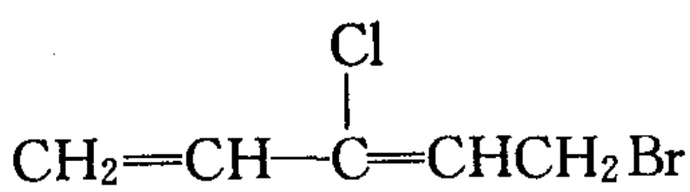
1-氯-5-溴-1,3-戊二烯

5-bromo-1-chloro-1,3-pentadiene



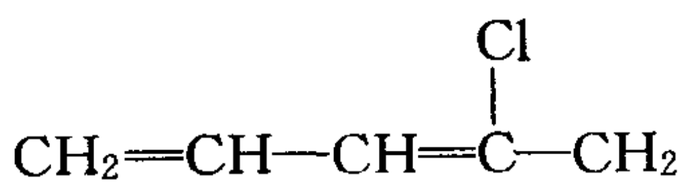
2-氯-5-溴-1,3-戊二烯

5-bromo-2-chloro-1,3-pentadiene



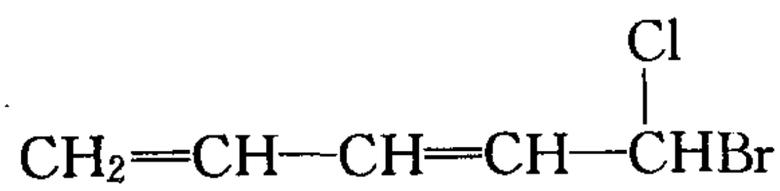
3-氯-5-溴-1,3-戊二烯

5-bromo-3-chloro-1,3-pentadiene



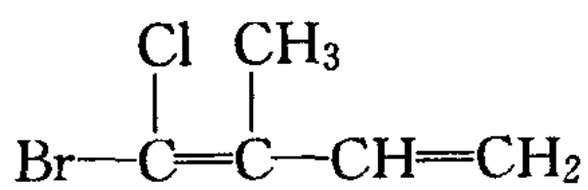
4-氯-5-溴-1,3-戊二烯

5-bromo-4-chloro-1,3-pentadiene



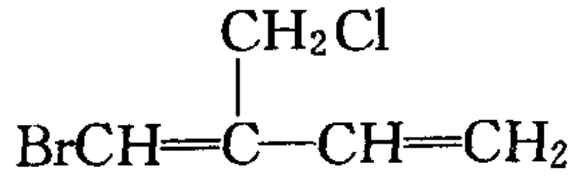
5-氯-5-溴-1,3-戊二烯

5-bromo-5-chloro-1,3-pentadiene



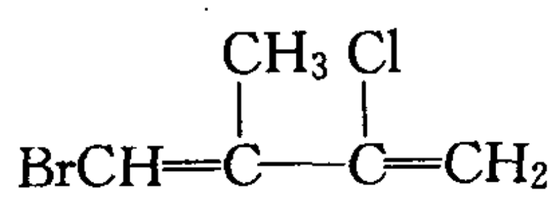
2-甲基-1-氯-1-溴-1,3-丁二烯

1-bromo-1-chloro-2-methyl-1,3-butadiene



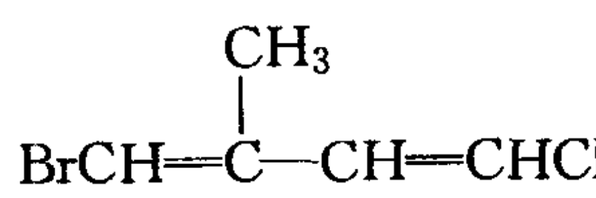
2-氯甲基-1-溴-1,3-丁二烯

1-bromo-2-chloromethyl-1,3-butadiene



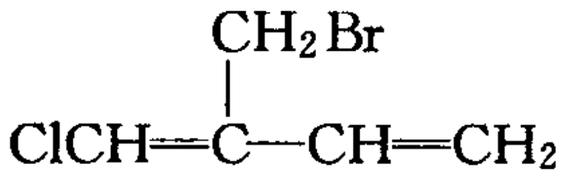
2-甲基-3-氯-1-溴-1,3-丁二烯

1-bromo-3-chloro-2-methyl-1,3-butadiene



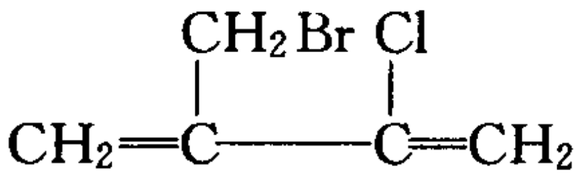
2-甲基-4-氯-1-溴-1,3-丁二烯

1-bromo-4-chloro-2-methyl-1,3-butadiene



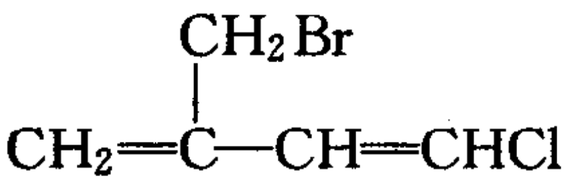
1-氯-2-溴甲基-1,3-丁二烯

2-bromomethyl-1-chloro-1,3-butadiene



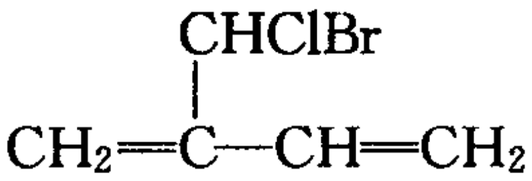
2-溴甲基-3-氯-1,3-丁二烯

2-bromomethyl-3-chloro-1,3-butadiene



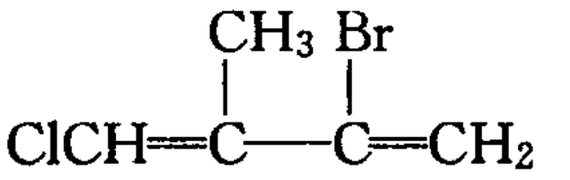
1-氯-3-溴甲基-1,3-丁二烯

3-bromomethyl-1-chloro-1,3-butadiene



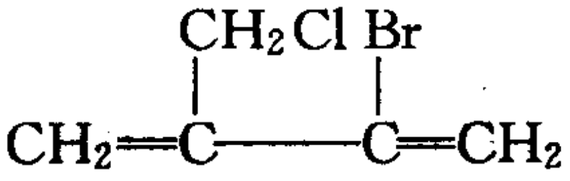
2-一氯一溴甲基-1,3-丁二烯

2-bromochloromethyl-1,3-butadiene



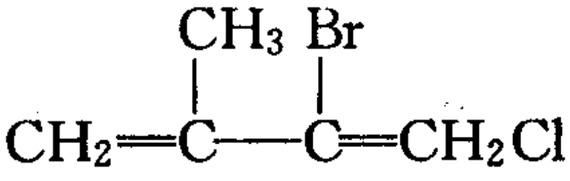
2-甲基-1-氯-3-溴-1,3-丁二烯

2-bromo-4-chloro-3-methyl-1,3-butadiene



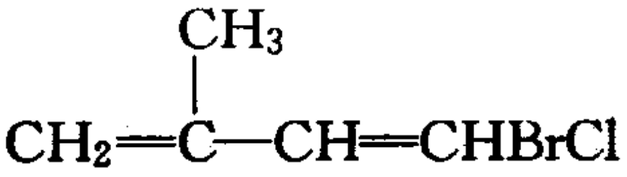
2-氯甲基-3-溴-1,3-丁二烯

2-bromo-3-chloromethyl-1,3-butadiene



2-甲基-4-氯-3-溴-1,3-丁二烯

2-bromo-1-chloro-3-methyl-1,3-butadiene



2-甲基-4-氯-4-溴-1,3-丁二烯

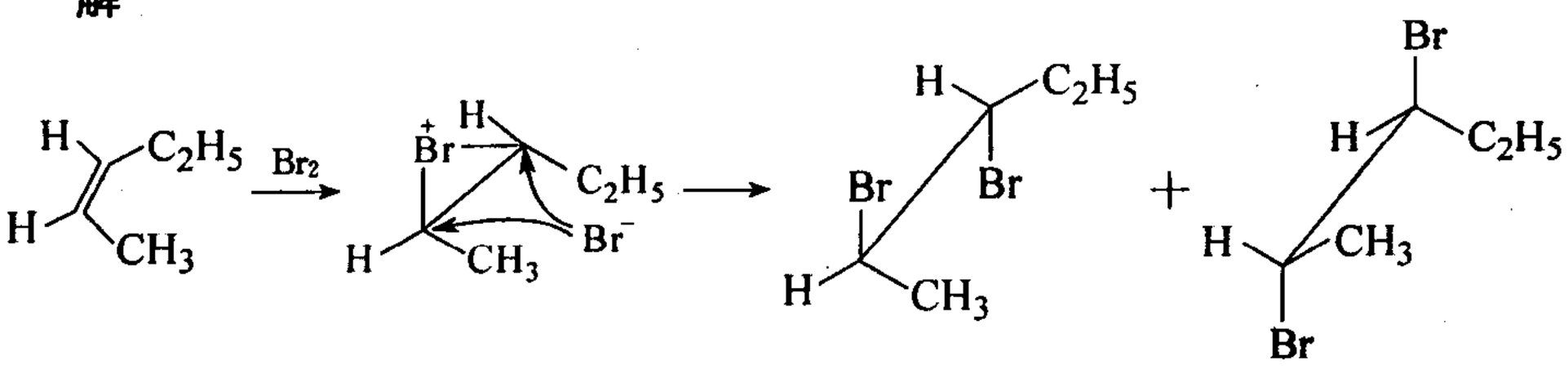
1-bromo-1-chloro-3-methyl-1,3-butadiene

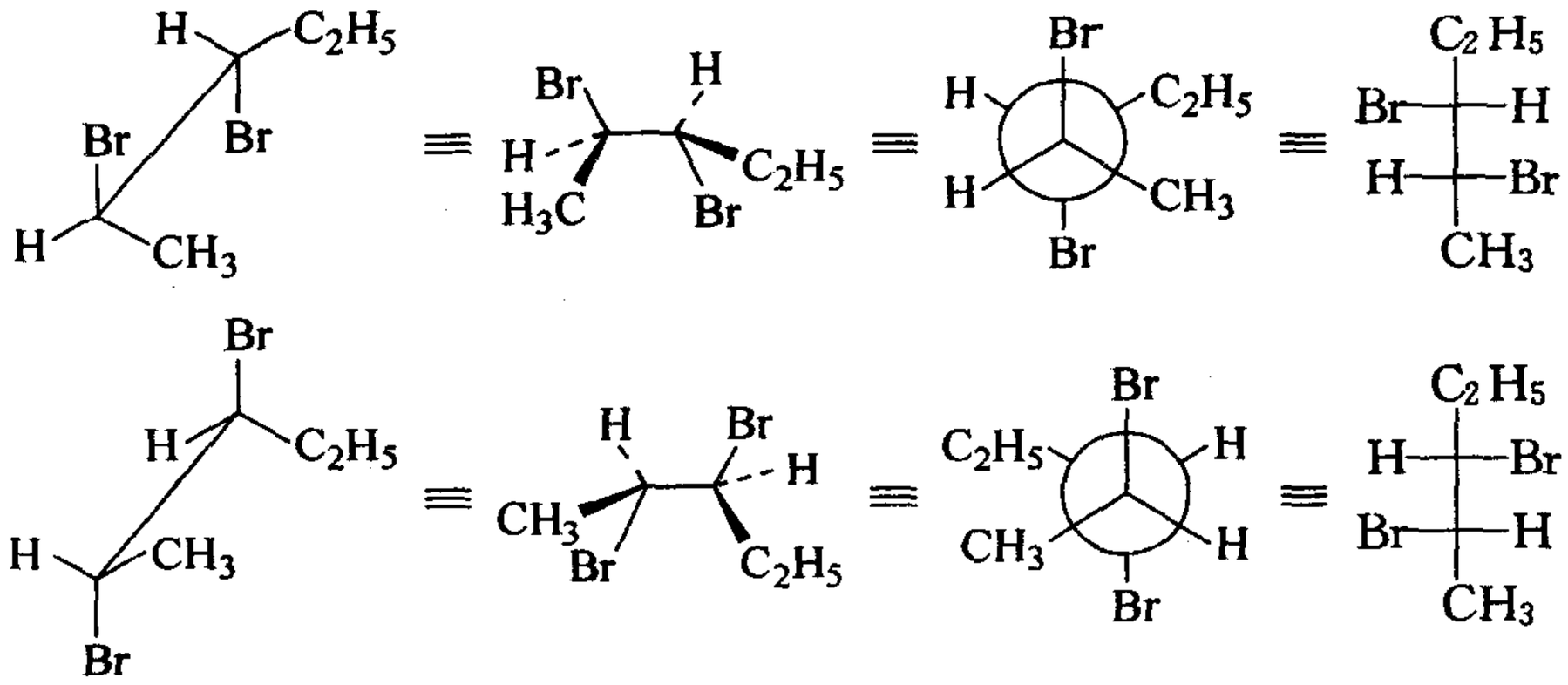
习题 8—2 烯烃的顺反异构体在一定条件下可以相互转化，请设想三种使顺反异构体转换的方法，写出相应的反应式并阐明理由。

解 ① 在酸性条件下，与水加成，再脱水；② 在 500℃左右的高温下加热，烯烃 π 键可断裂，发生构型转化；③ 与溴加成，后再在强碱作用下，脱除 2 分子 HBr 变成炔烃，最后用不同方法还原成烯烃。反应式及理由略。

习题 8—3 写出溴与(*Z*)-2-戊烯加成的主要产物及相应的反应机理，分别用伞形式、锯架式、纽曼式和费歇尔投影式来表示主要产物。该主要产物是苏型的还是赤型的？

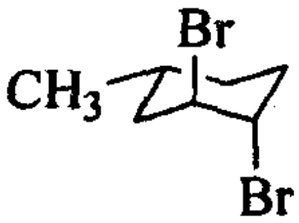
解





产物为苏型的。

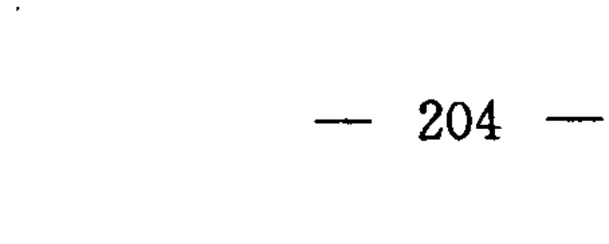
习题 8—4 写出(*R*)-4-甲基环己烯和溴加成的主要产物，并简述原因。

解 主要产物为  ，(*R*)-4-甲基环己烯和溴加成时，溴从甲基的反面进攻碳碳双键，形成环正离子，接着溴负离子进攻环正离子中的、离甲基较远的、空阻较小的 1 位碳，形成该产物。

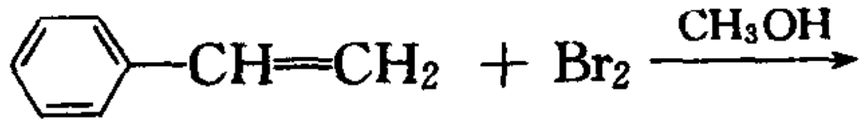
习题 8—5 写出(*S*)-3-甲基环己烯和溴加成的主要产物，并简述原因。

解 主要产物为  ，原因略。

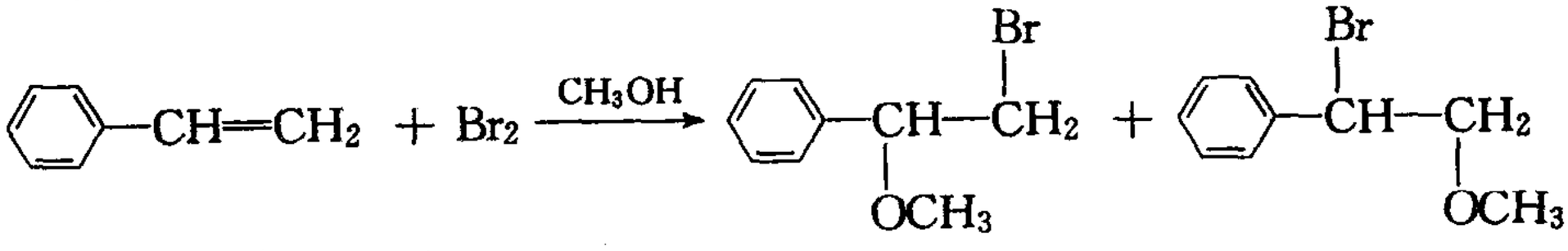
习题 8—6 写出 1-甲基环己烯和溴加成的主要产物，并简述原因。

解 主要产物为  ，原因略。

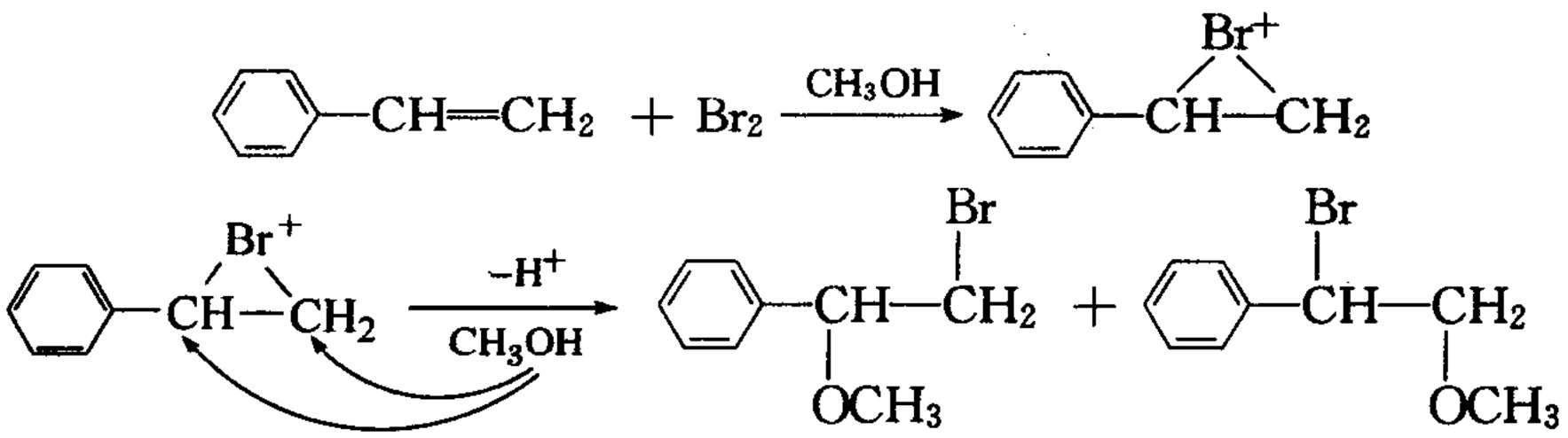
习题 8—7 完成下面的反应式，写出下列反应的反应机理。



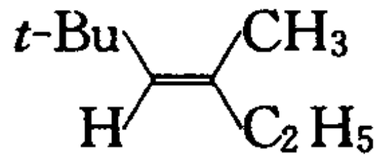
解

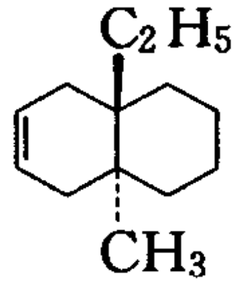


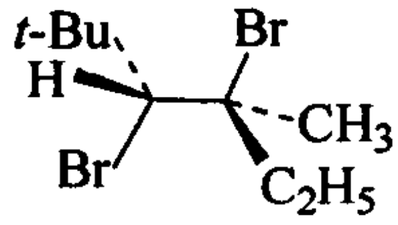
反应机理如下：

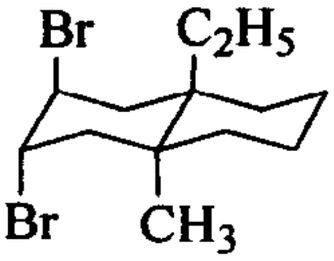


习题 8—8 写出下列化合物与溴的加成产物。

(i) 

(ii) 

解 (i)  (±)

(ii) 

习题 8—9 为什么在一般情况下，氯对烯烃的加成反应是通过环正离子中间体机理进行的？而氯与 1-苯基丙烯类化合物加成时，反应主要经离子对中间体机理进行？

解 一般情况下，氯与烯烃加成时，氯原子可提供孤电子对与碳正离子 p 轨道重叠形成环正离子。但氯原子电负性大，原子体积小，对孤电子对的吸引力大，当氯与 1-苯基丙烯类化合物加成时反应主要经离子对中间体机理进行，因为离子对中间体中碳正离子的 p 轨道与苯环共轭，使正电荷分散而显得更为稳定。

习题 8—10 写出 HI 与下列各化合物反应的主要产物。

(i) $CH_3CH_2CH{=}CHN(CH_3)_2$

(ii) $(C_2H_5)_2C{=}CHCH_3$

(iii) $CH_3CH{=}CHCH_2NO_2$

(iv) $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH{=}CHCl$

(v) $C_2H_5OCH{=}CH_2$

(vi) $CF_3CH{=}CHOCH_3$

解 (i) $CH_3CH_2CH_2{-}\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}HN(CH_3)_2$ (±)

(ii) $(C_2H_5)_2\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}{-}CH_2CH_3$

(iii) $CH_3\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2CH_2NO_2$ (±)

(iv) $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2{-}\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}HCl$

(v) $C_2H_5O\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3$ (±)

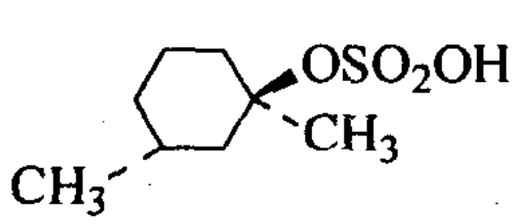
(vi) $CF_3CH_2{-}\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}HOCH_3$

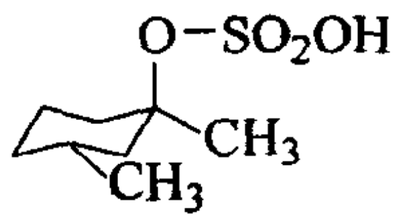
习题 8—11 写出下列试剂与(*R*)-1,3-二甲基环己烯反应的主要产物，并写出这些产物的优势构象式。

(i) H_2SO_4 (0℃)　　(ii) CF_3COOH

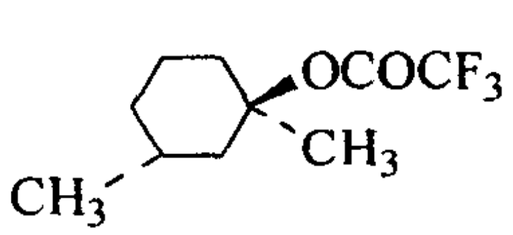
(iii) CH_3—⟨⟩—OH, HBF_4　　(iv) C_2H_5OH, H^+

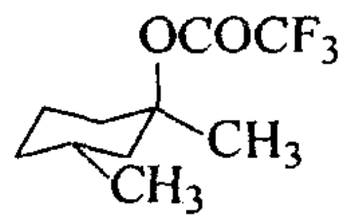
解 (i)



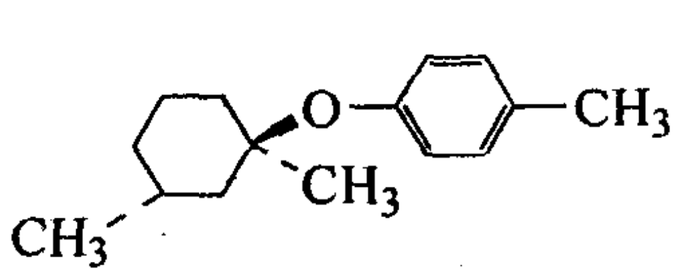


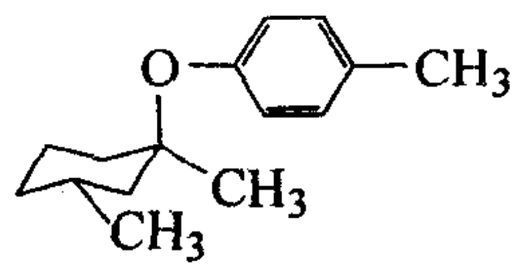
(ii)



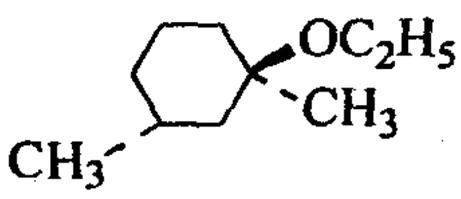


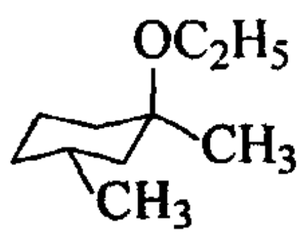
(iii)



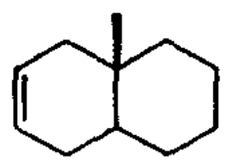


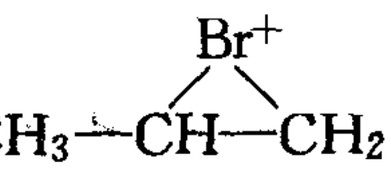
(iv)



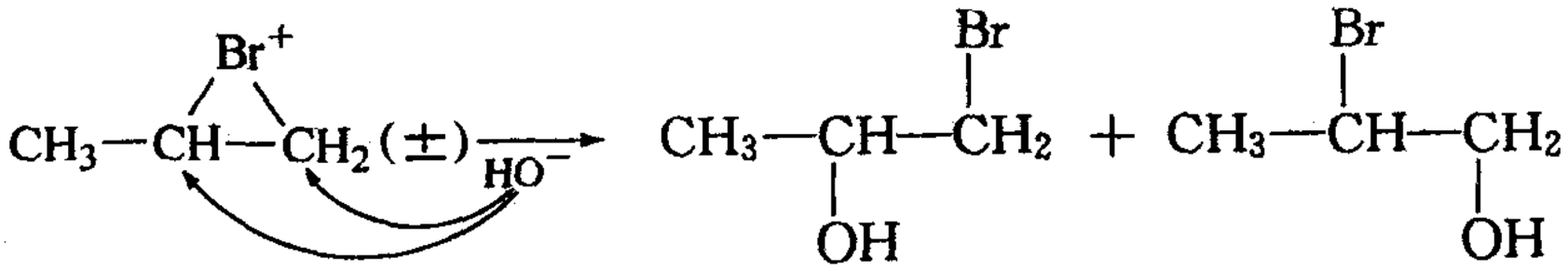


习题 8—12 写出溴在氢氧化钠的稀水溶液中与下列化合物反应的反应机制（经过环正离子中间体）。

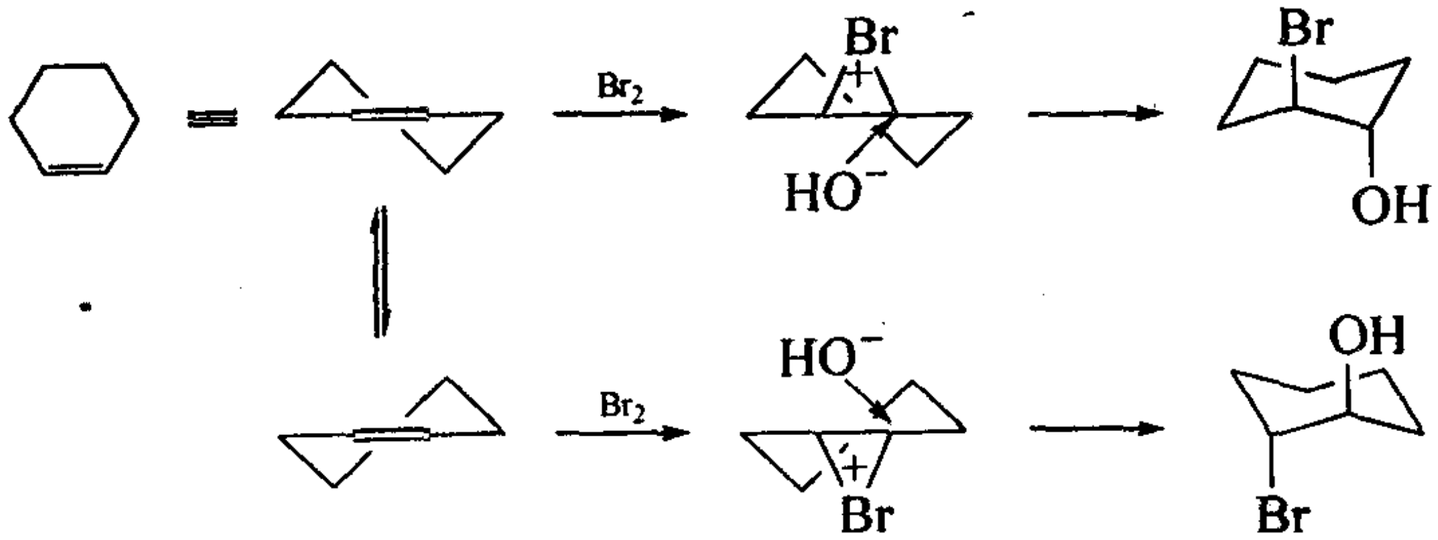
(i) $CH_3CH=CH_2$　　(ii)  　　(iii) 

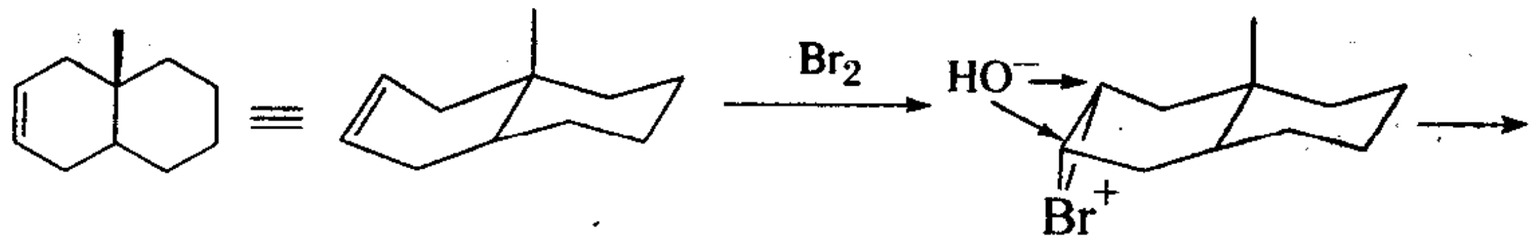
解 (i) $CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2}$ 

(±)



(ii)



(iii) 

习题 8—13 完成下列两个反应，画出相应的反应势能图，判断哪一个反应的速率快并简要阐明理由。

(i) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[h\nu]{过氧化物}$

(ii) $(CH_3)_2C{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[h\nu]{过氧化物}$

解 (i) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[h\nu]{过氧化物} CH_3CH_2CH{-}CH_2Br$

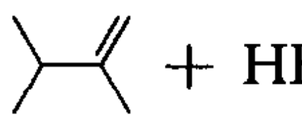
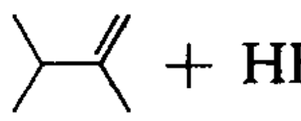
(ii) $(CH_3)_2C{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[h\nu]{过氧化物} (CH_3)_2H{-}CH_2Br$

(ii) 反应更快，因为其生成的碳自由基更稳定，反应所需要的活化能更低。反应势能图略。

习题 8—14 Cl_3CBr 在过氧化物的作用下能生成几种自由基？哪一种自由基最易形成？为什么？

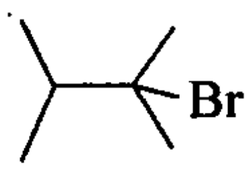
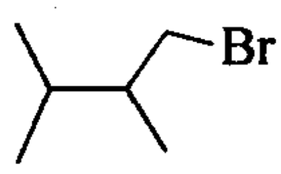
解 能生成两种自由基：$\cdot CCl_3$ 和 $Br\dot{C}Cl_2$，前一种自由基更易形成。因为 C—Br 键比 C—Cl 键键能低，更容易均裂成自由基。

习题 8—15 预测下列反应的主要产物：

(i)  $+ HBr \longrightarrow$ (ii)  $+ HBr \xrightarrow{ROOR}$

(iii) $Cl_2C{=}CH_2 + CHCl_3 \xrightarrow{ROOR}$

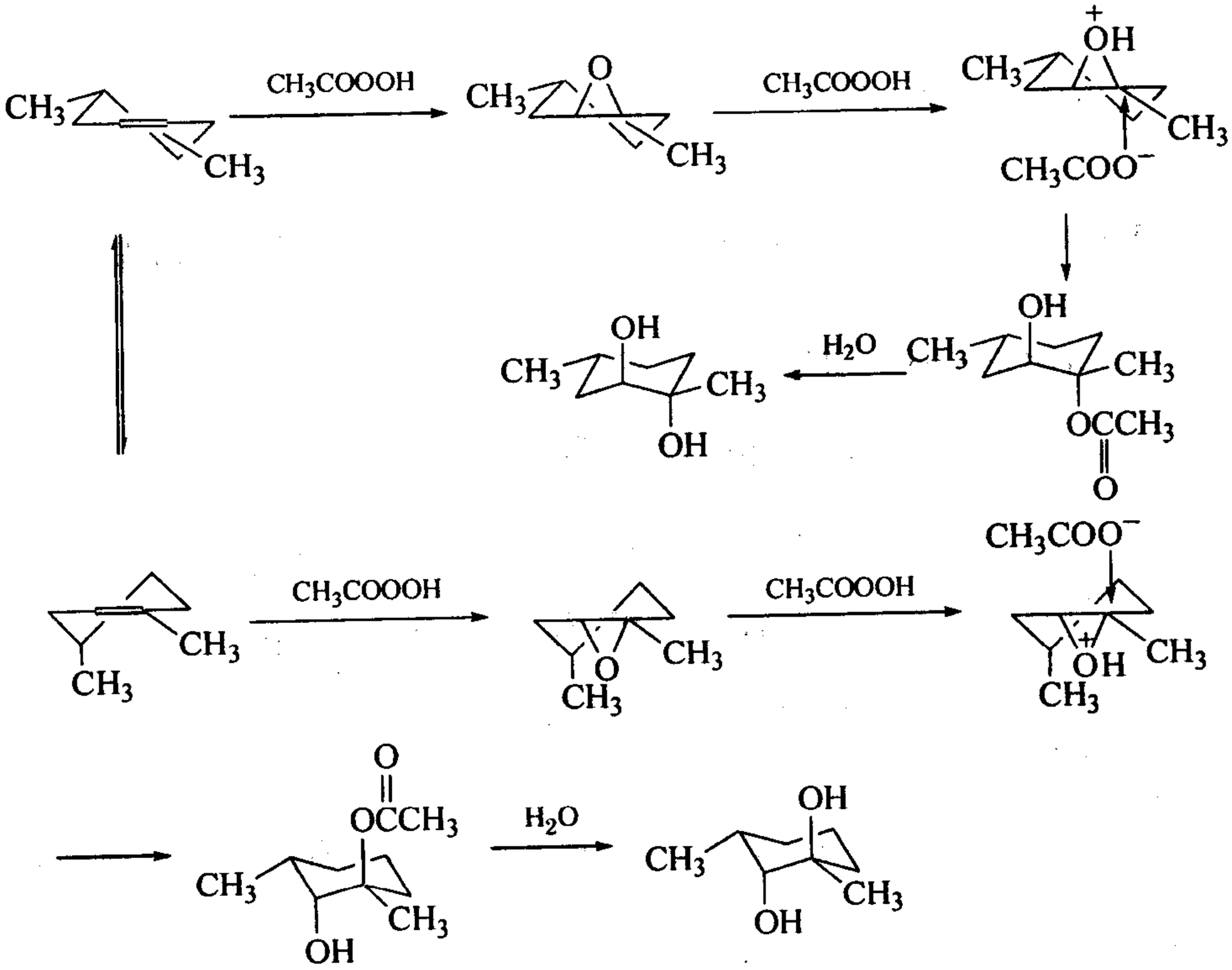
(iv) $CH_3CH{=}CH_2 + ICBr_3 \xrightarrow{ROOR}$

解 (i)  (ii) 

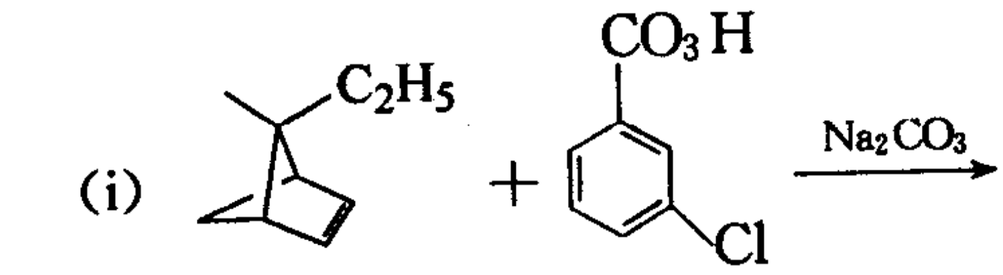
(iii) $Cl_2CHCH_2CCl_3$ (iv) $CH_3\underset{\displaystyle I}{\underset{|}{C}}HCH_2CBr_3$

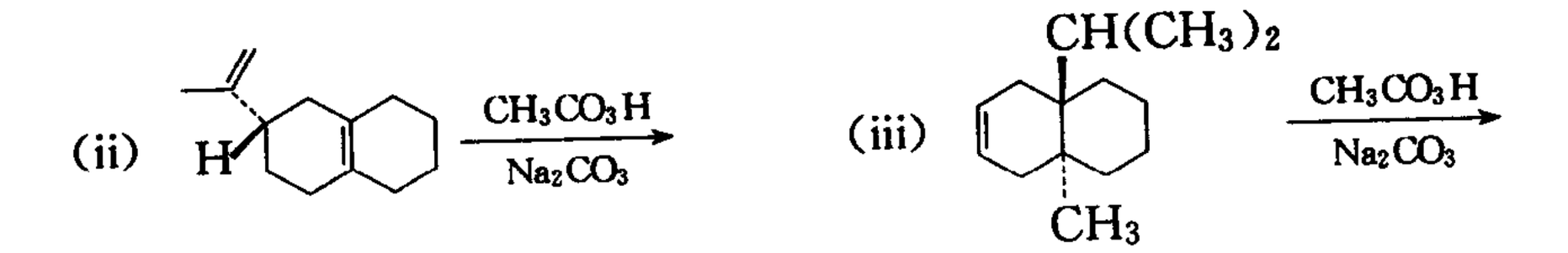
习题 8—16 写出(*R*)-1,4-二甲基环己烯与过乙酸反应及其水解的立体化学过程（用构象式描述）。

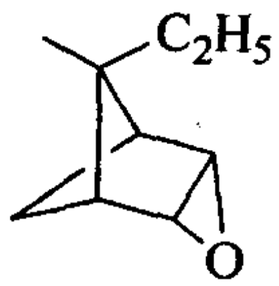
解

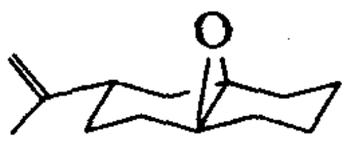


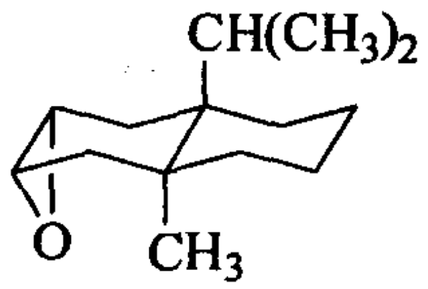
习题 8—17 完成下列反应，写出主要产物（反应物摩尔比为 1∶1），并用构象式表示。

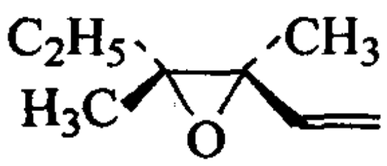
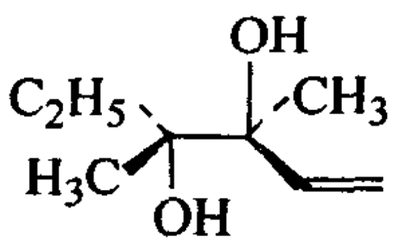
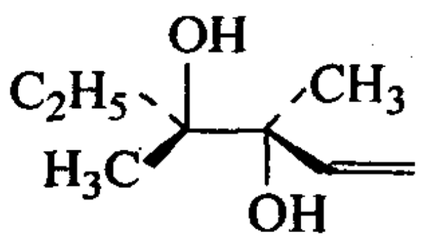




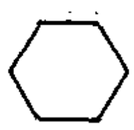
解 (i) 

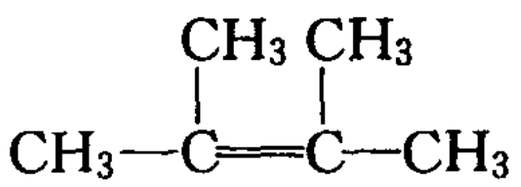
(ii) 

(iii) 

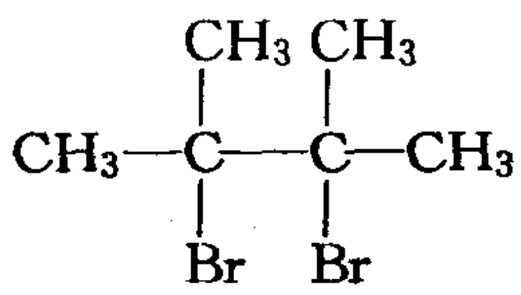
(iv)  ,  , 

习题 8—18 A，B均为分子式为 C_6H_{12} 的化合物，A 与 $KMnO_4$ 和溴的四氯化碳溶液均不发生反应。B 经臭氧化分解反应后只生成一种产物 C (C_3H_6O)，B 与溴的四氯化碳溶液反应只生成一种化合物 D ($C_6H_{12}Br_2$)。A，B,C,D 均是对称的分子，请写出 A,B,C,D 可能的结构式。

解 (A) 

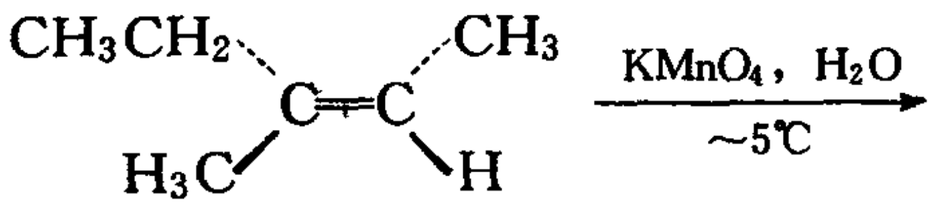
(B) 

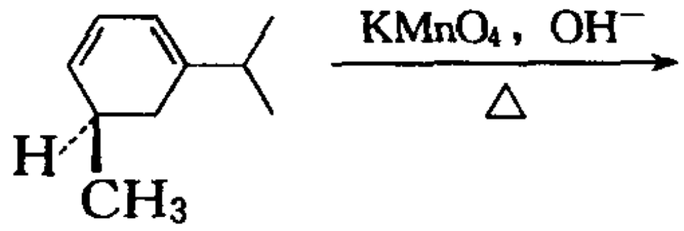
(C) 

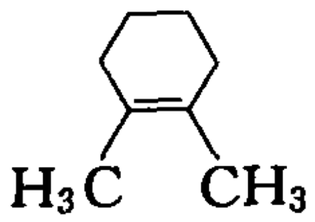
(D) 

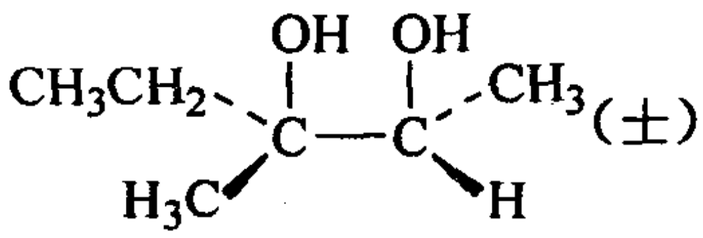
习题 8—19 完成下列反应，写出主要产物。

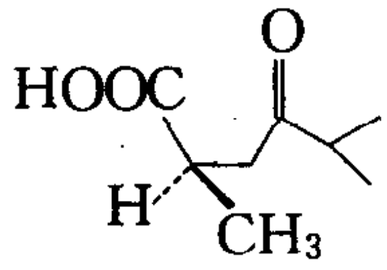
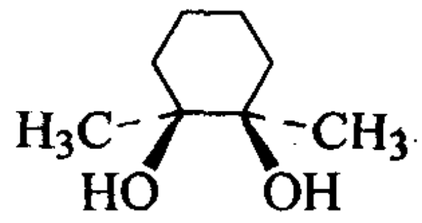
(i) $(C_2H_5)_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow[HO^-,\ \triangle]{KMnO_4,\ H_2O}$

(ii) 

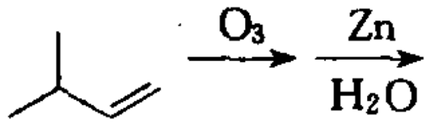
(iii) 

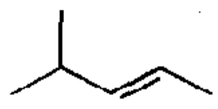
(iv)  $+ H_2O_2 \xrightarrow{OsO_4}$

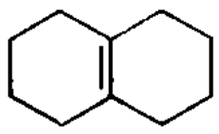
解 (i) $C(C_2H_5)_2C{=}O$, CH_3COOH (ii) 

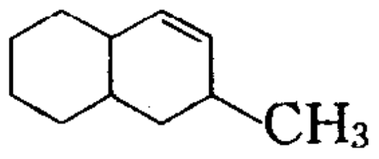
(iii)  ，HOOC—COOH　　(iv) 

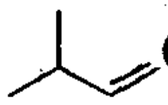
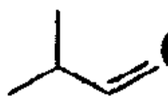
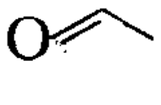
习题 8—20　完成下列反应，写出主要产物。

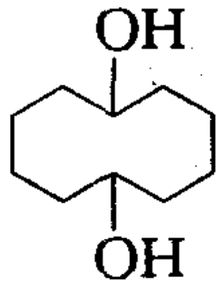
(i)  $\xrightarrow[H_2O]{O_3 \quad Zn}$

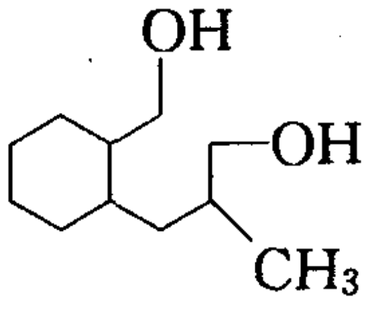
(ii)  $\xrightarrow{O_3}$ $\xrightarrow{CH_3SCH_3}$

(iii)  $\xrightarrow[Pd/C]{O_3 \quad H_2}$

(iv)  $\xrightarrow{O_3}$ $\xrightarrow{LiAlH_4}$

解　(i)  ，$O{=}CH_2$　　(ii)  ， 

(iii) 

(iv) 

习题 8—21　化合物 A 的分子式为 C_9H_{16}，A 经臭氧化，并与锌和酸反应后可得甲醛、甲乙酮和 B，请写出所有符合上述条件的 A，B 可能的结构。

解　A：$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH_2CH_3$（*Z* 型、*E* 型两种）

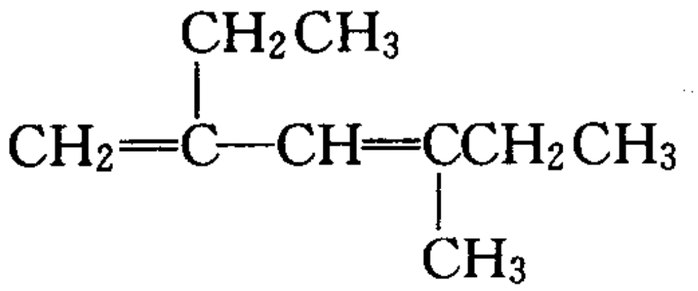
B：$O{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}O$

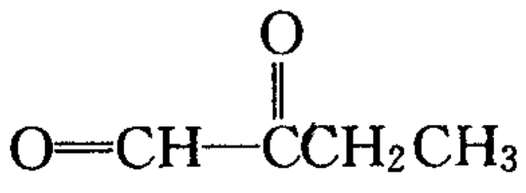
或　A：$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}CH_2CH_3$　（*Z* 型、*E* 型两种）

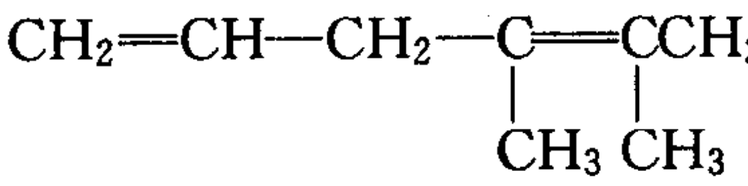
B：$O{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}{-}CH{=}O$

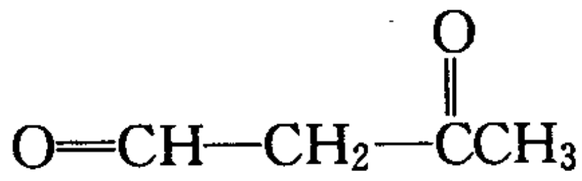
或　A：$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}C{-}CH_2CH_3$　（*Z* 型、*E* 型两种）

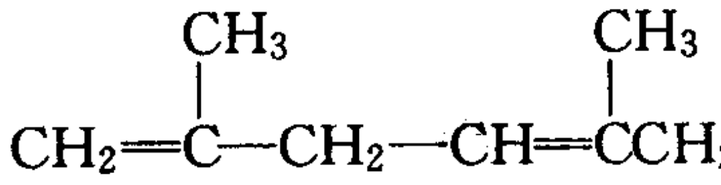
B：$O{=}CH{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}CH_2CH_3$

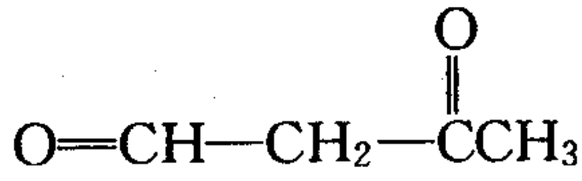
或 A：  （Z型、E型两种）

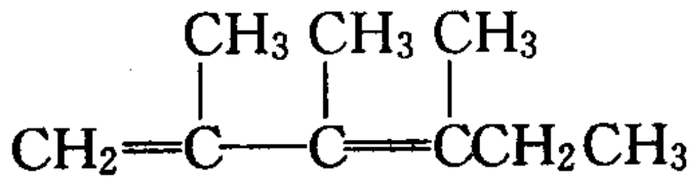
B： 

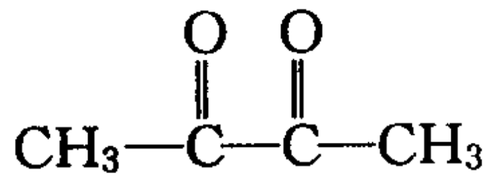
或 A：  （Z型、E型两种）

B： 

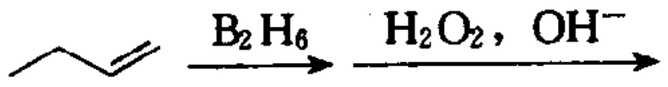
或 A：  （Z型、E型两种）

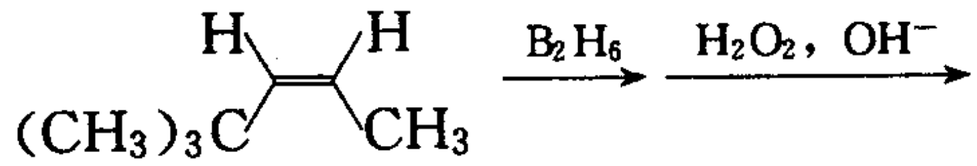
B： 

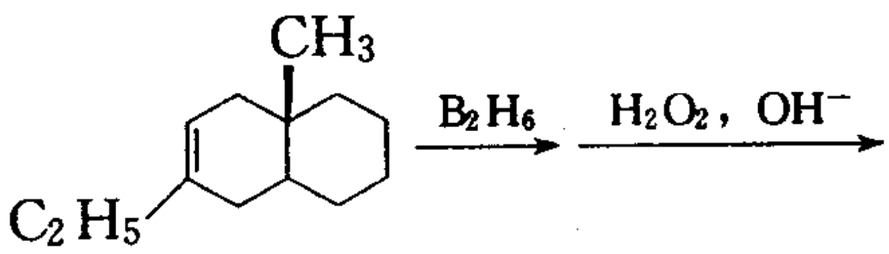
或 A：  （Z型、E型两种）

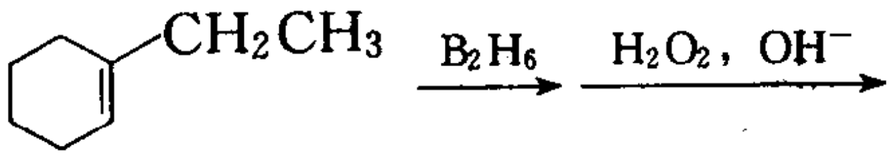
B： 

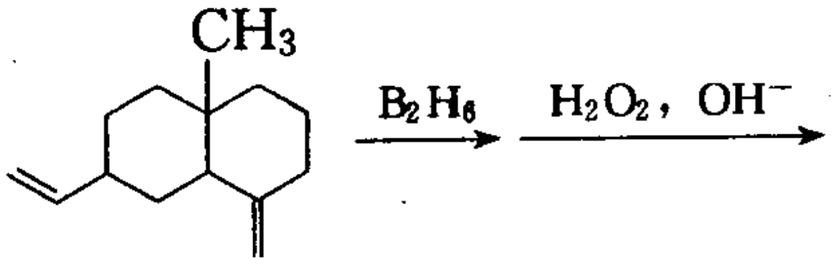
习题 8—22 完成下列反应，写出主要产物。

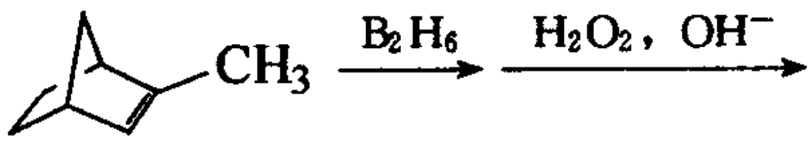
(i) 

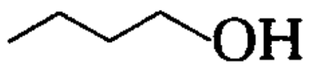
(ii) 

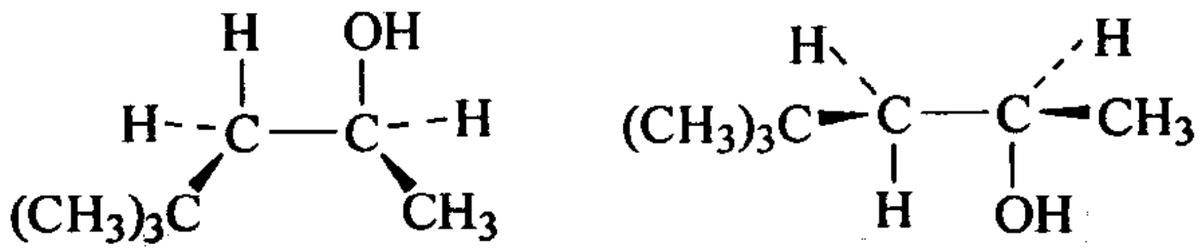
(iii) 

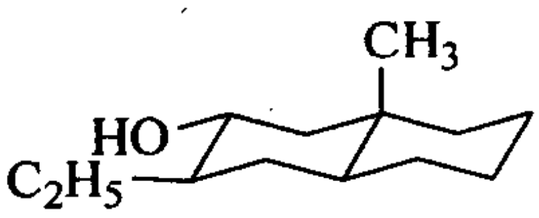
(iv) 

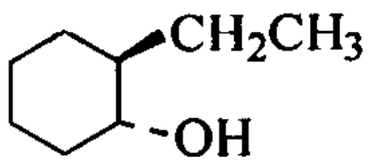
(v) 

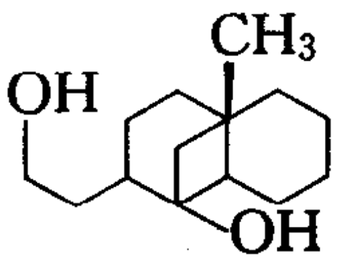
(vi) 

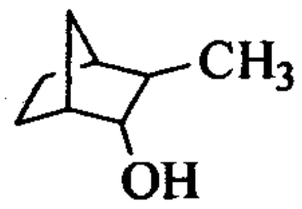
解 (i) 

(ii) 

(iii) 

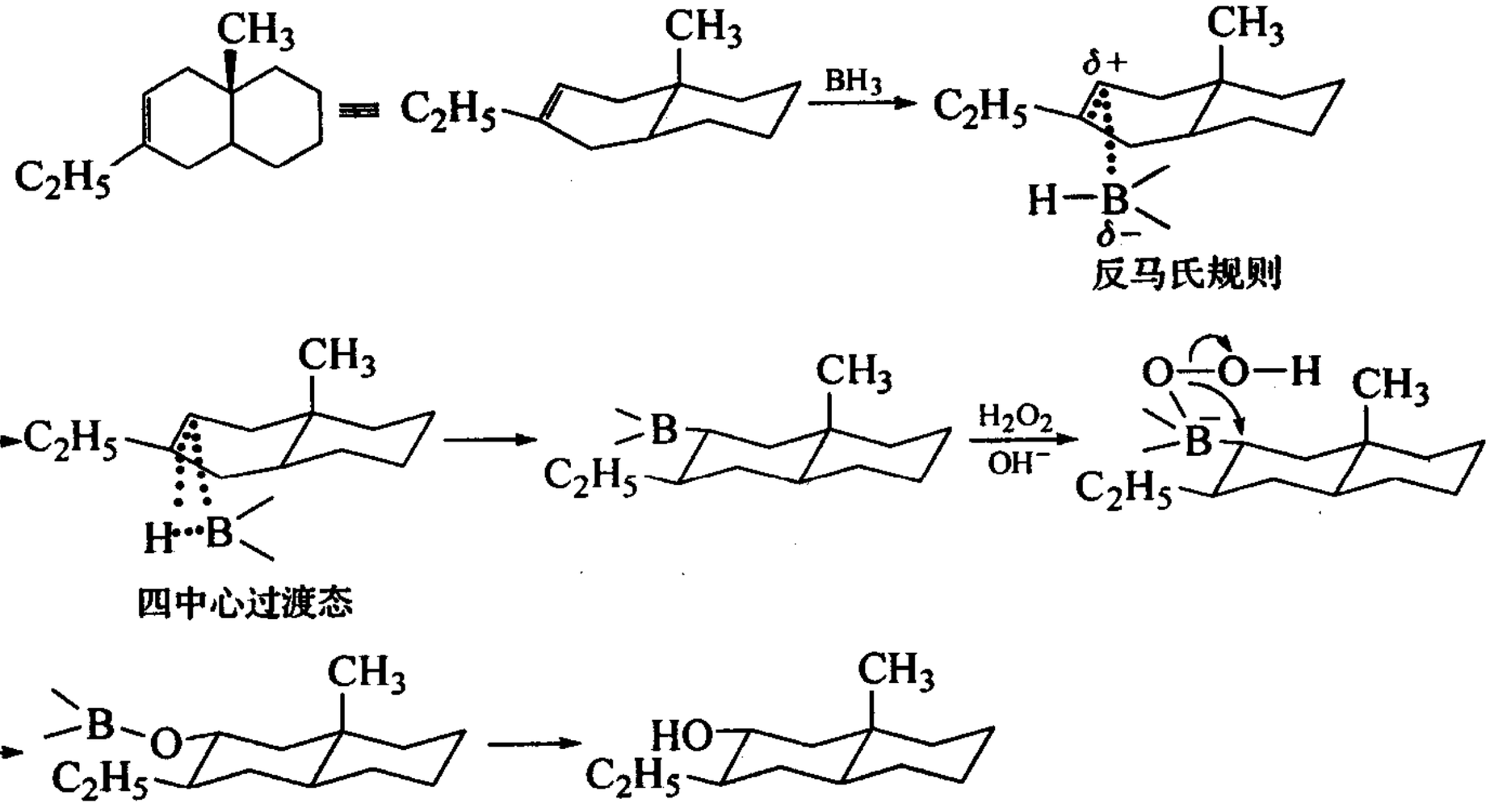
(iv)  (±)

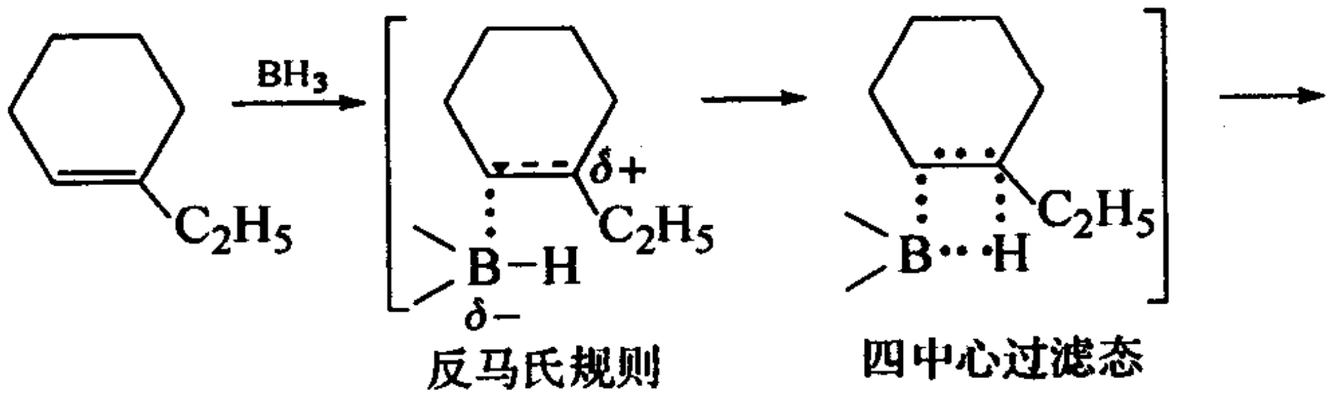
(v) 

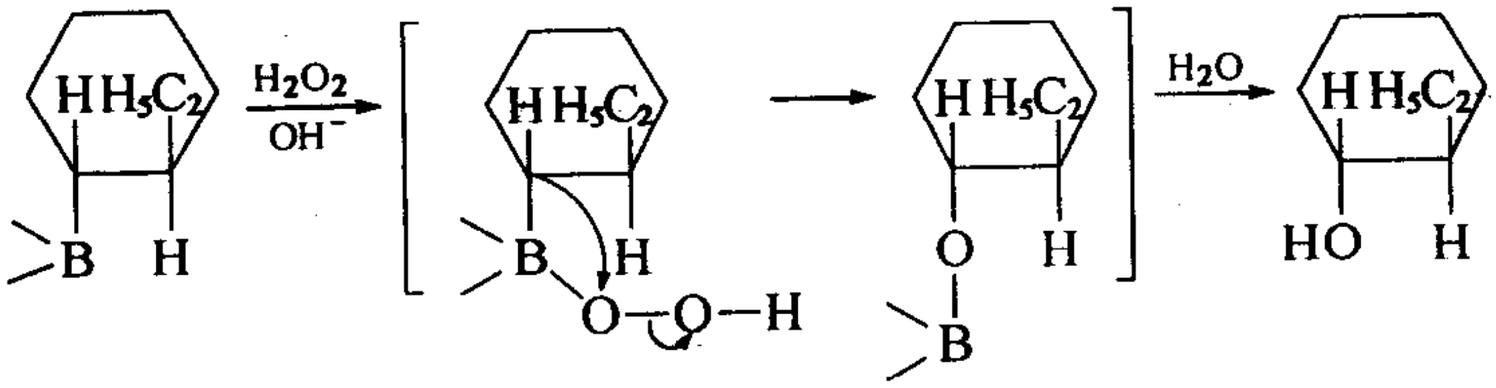
(vi) 

习题 8—23 写出上题中 (iii)，(iv) 的反应机理，并加以解释。

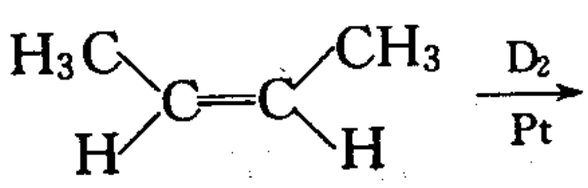
解 (iii)

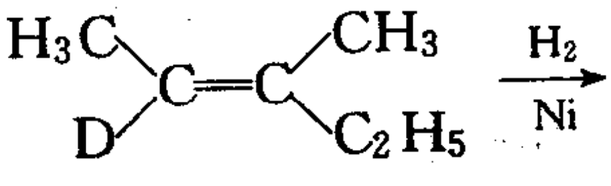


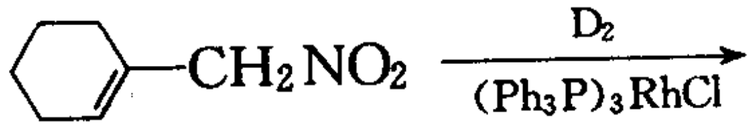
(iv) 

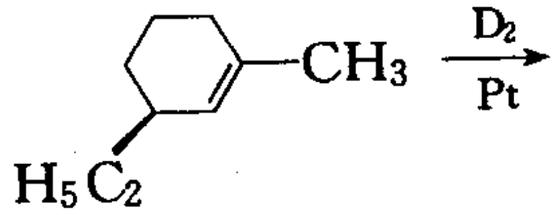


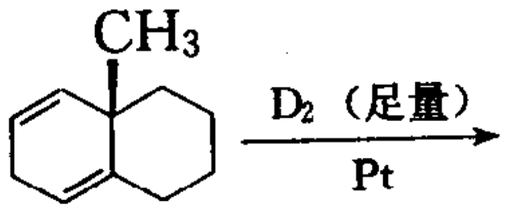
习题 8—24 完成下列反应，写出主要产物及其构型(用楔形键与虚线表示)。

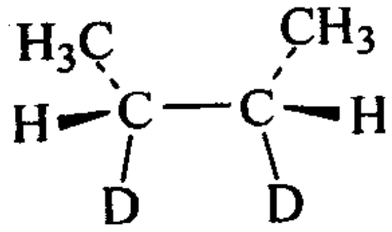
(i) 

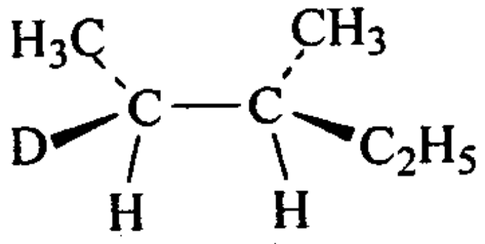
(ii) 

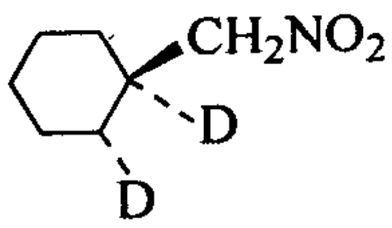
(iii) 

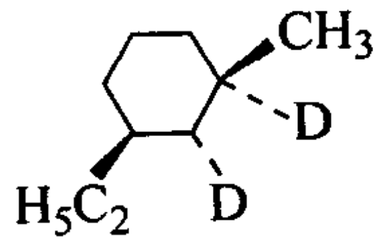
(iv) 

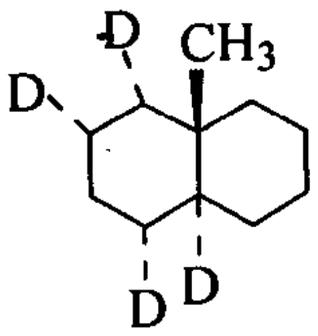
(v) 

解 (i) 

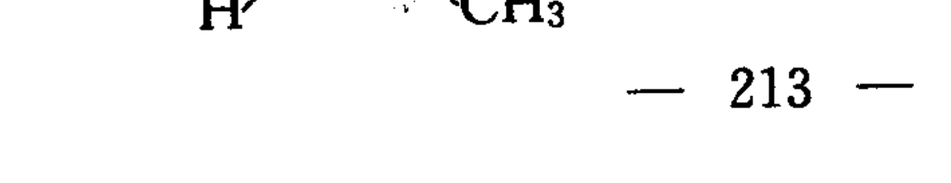
(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

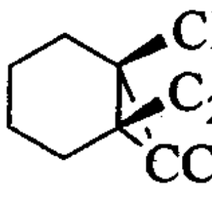
习题 8—25 完成下列反应，写出主要产物。

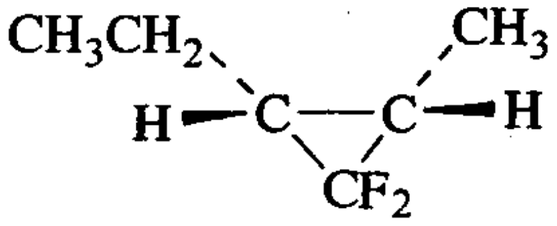
(i) 

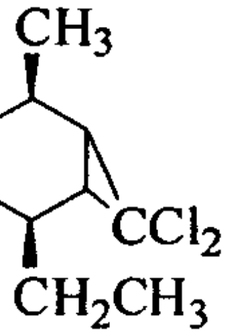
(ii)

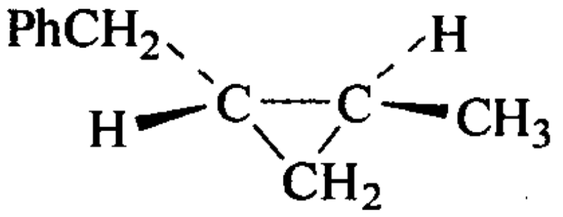
(iii)

(iv)

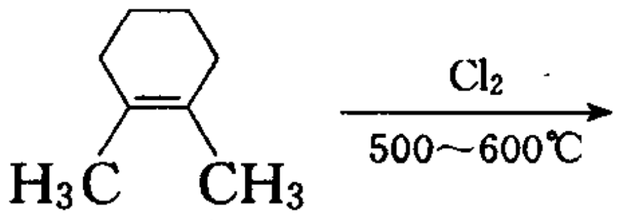
解 (i)  (±)

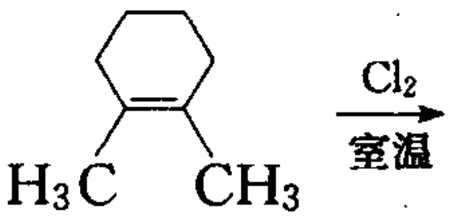
(ii)  (±)

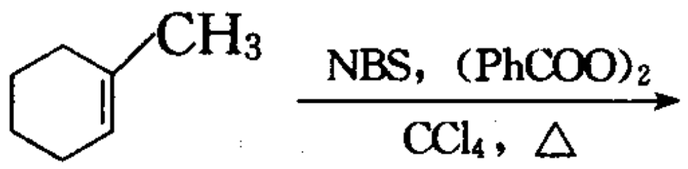
(iii) 

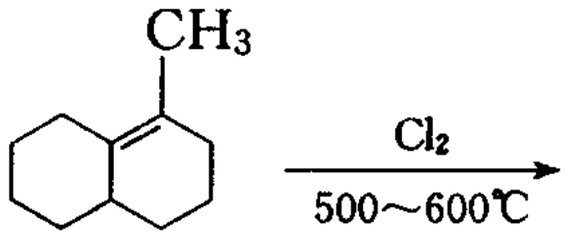
(iv)  (±)

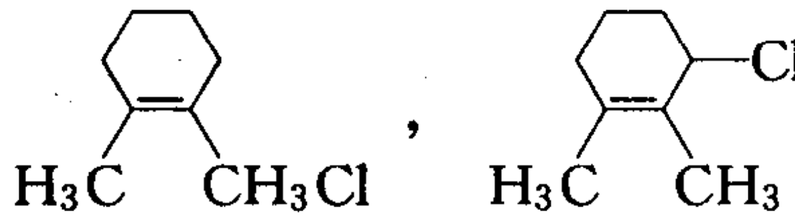
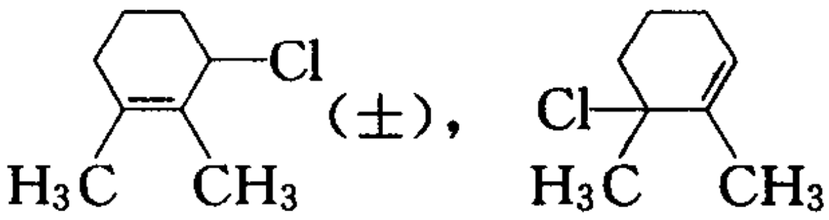
习题 8—26 完成下列反应，写出主要产物（反应物摩尔比 1∶1）。

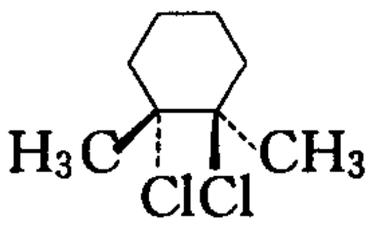
(i) 

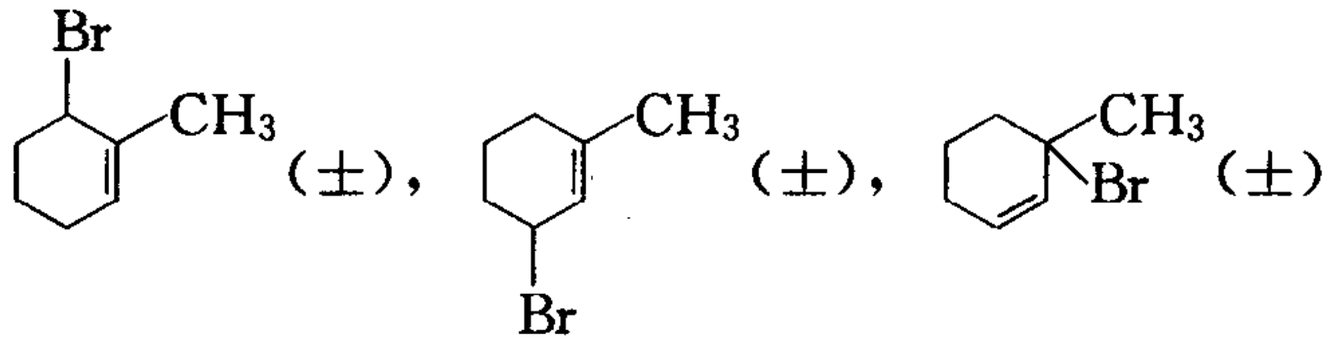
(ii) 

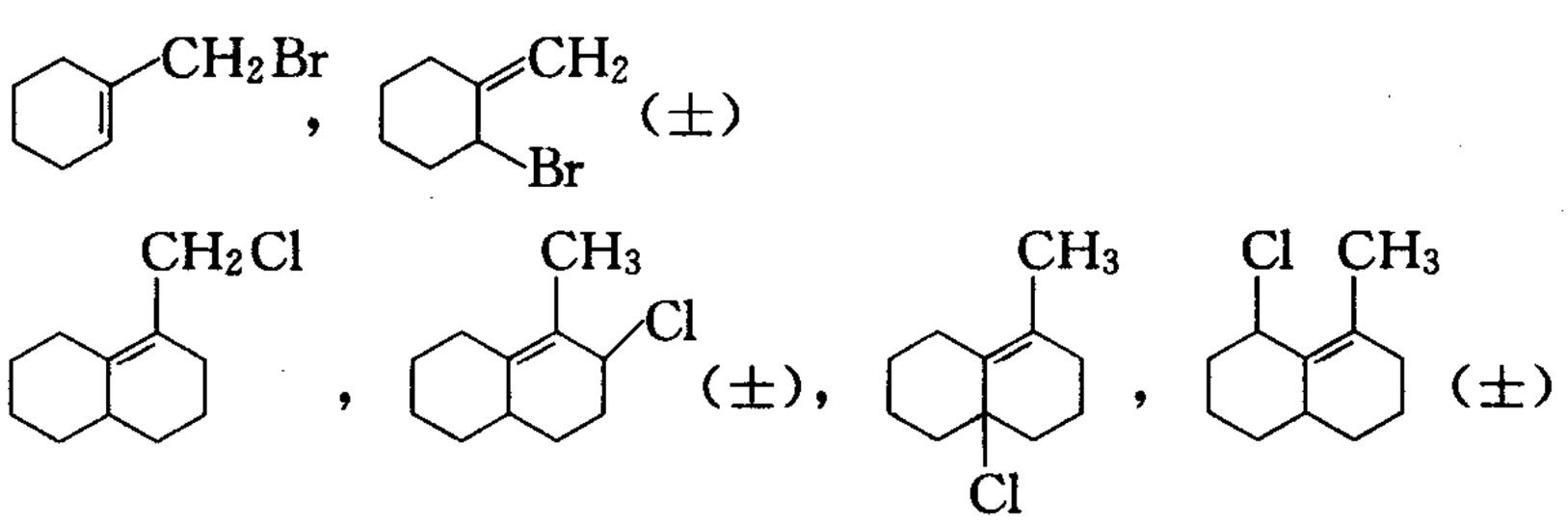
(iii) 

(iv) 

解 (i)  (±),  (±)

(ii) 

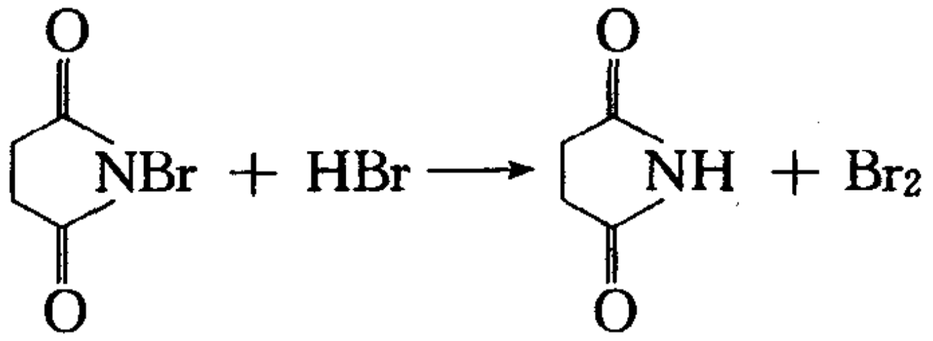
(iii) 

(iv) 

习题 8—27 1-辛烯用 NBS 在过氧化苯甲酰引发下于 CCl_4 中反应得 17% 3-溴-1-辛烯，44%反-1-溴-2-辛烯和 39%顺-1-溴-2-辛烯，解释得到这三种产物

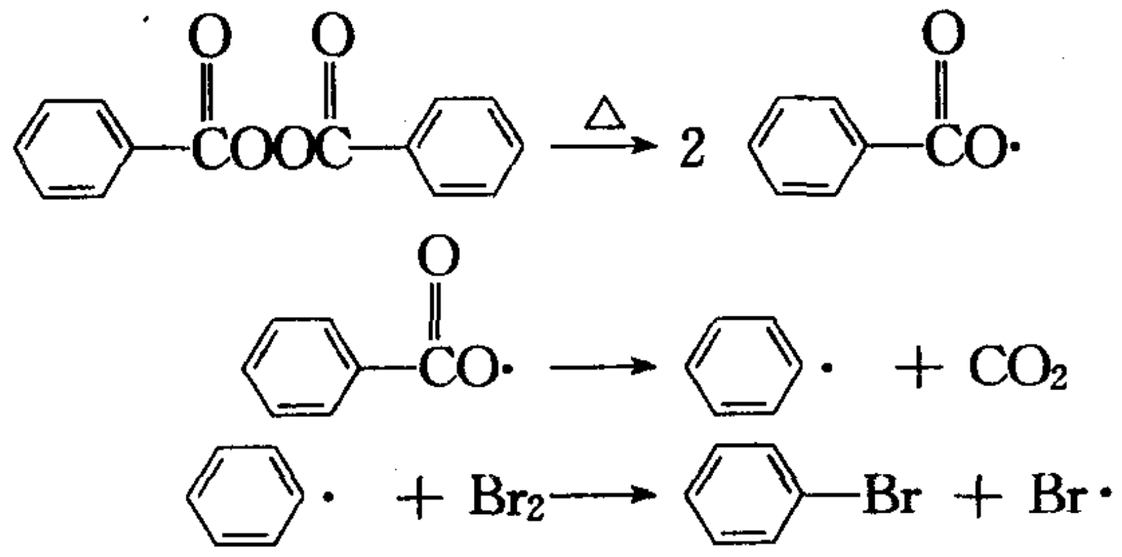
的原因，写出反应过程。

解 NBS为N-溴代丁二酰亚胺，与反应体系中存在的极少量的酸或水气作用，产生少量的溴：

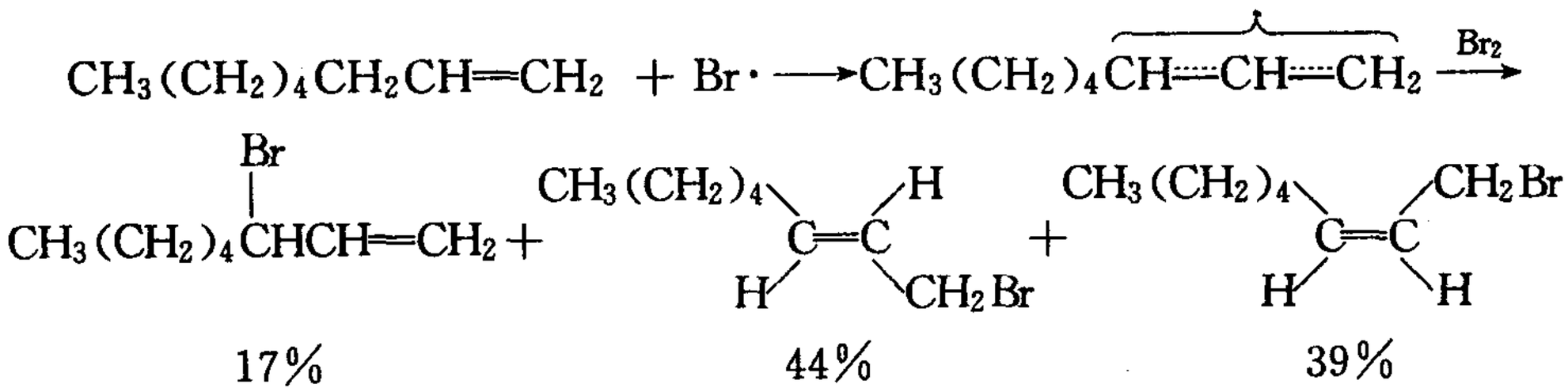


(NBS)

过氧化苯甲酰可分解产生自由基，引发溴分子均裂：



溴自由基 Br· 与1-辛烯反应，产生两位自由基，两位自由基与溴作用即得产物：



习题 8—28 回答下列问题：

(i) 为什么烯烃和溴在低温、液相时发生加成反应，而在高温或光照、气相时发生取代反应？

(ii) 为什么烯烃和 HBr 在光照条件下得自由基加成产物，而烯烃和 Br_2 在光照条件下得自由基取代产物？

解 (i) 在低温、液相时，溴在碳碳双键 π 电子的作用下产生极化，与碳碳双键发生离子型的亲电加成反应。而在高温或光照、气相时溴分子发生均裂，产生溴自由基 Br·，溴自由基和烯烃的 α-C 作用，发生自由基取代反应。

(ii) HBr 和 Br_2 在光照条件下都可产生自由基 Br·，Br· 既可与烯烃 π 电

子作用产生二级自由基而得自由基加成产物，又可与烯烃的 α -C 作用产生烯丙型自由基而得自由基取代产物。但当与烯烃作用的是 HBr 时，Br· 与烯烃的 α -C 作用产生的烯丙型自由基与 HBr 作用会重新转变成烯烃，而 Br· 与烯烃 π 电子作用产生的二级自由基与 HBr 作用即得自由基加成产物，因此烯烃和 HBr 在光照条件下得自由基加成产物；而当与烯烃作用的是 Br_2 时，由于 Br· 与烯烃的 α -C 作用产生的烯丙型自由基比 Br· 与烯烃 π 电子作用产生的二级自由基更稳定，反应所需要的活化能更小，故烯烃和 Br_2 在光照条件下得自由基取代产物。

习题 8—29 1,3-丁二烯在合适的条件下可以发生自身的聚合，产生一个高分子长链化合物，试问，这一反应是与 1,3-丁二烯的什么特征相联系的?

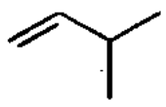
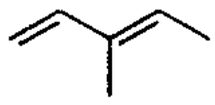
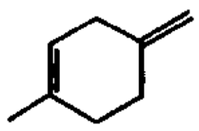
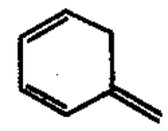
$$H_2C{=}CH{-}CH_2{=}CH_2+n(H_2C{=}CH{-}CH_2{=}CH_2)+H_2C{=}CH{-}CH_2{=}CH_2$$

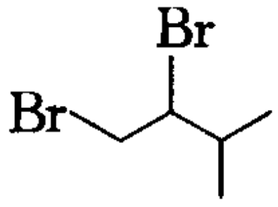
1 2 3 4 1 2 3 4 1 2 3 4

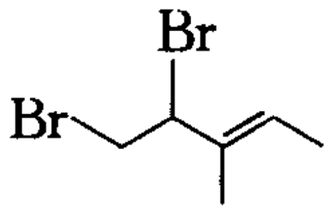
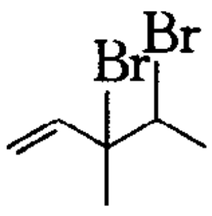
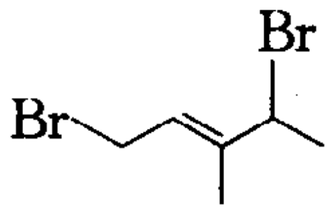
$$\xrightarrow[\text{聚合}]{\text{引发剂}} H_2C{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2)_n{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}$$

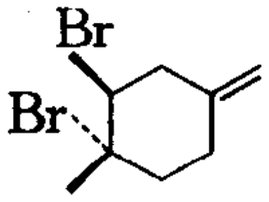
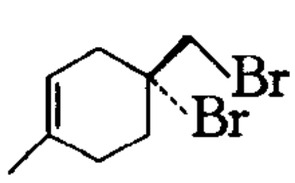
解 与 1,3-丁二烯分子内的共轭效应有关。

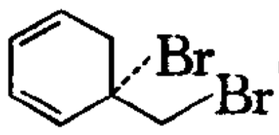
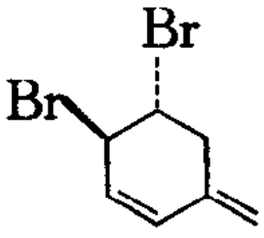
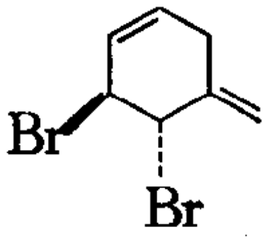
习题 8—30 下列化合物与等物质的量的 Br_2 发生加成反应时，可能得到哪些产物?

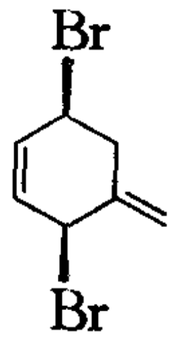
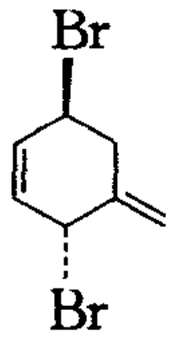
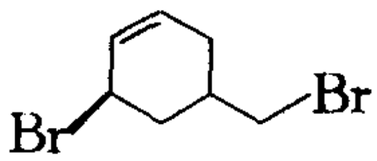
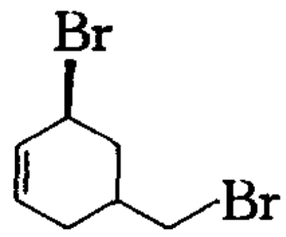
(i)  (ii)  (iii)  (iv) 

解 (i)  (±)

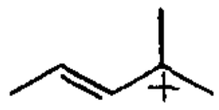
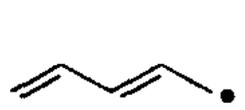
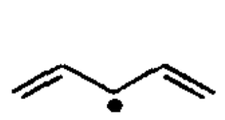
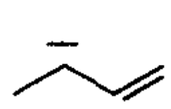
(ii)  (±)，  (±)，  [共有(*R*,*Z*),(*R*,*E*),(*S*,*Z*),(*S*,*E*) 4 种构型]

(iii)  (±)，  (±)

(iv)  (±)，  (±)，  (±)，


(±)，

(±)，

(±)，

(±)

习题 8—31 下列分子中各存在哪些类型的共轭？

(i)  (ii)  (iii)  (iv) 

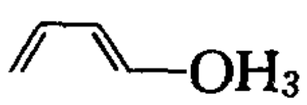
解 (i) σ-π 共轭，p-π 共轭，p-σ 共轭，p-p 共轭

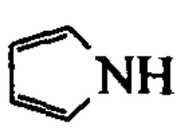
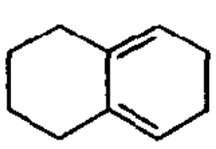
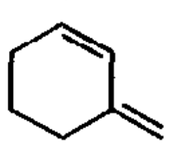
(ii) π-π 共轭，p-π 共轭

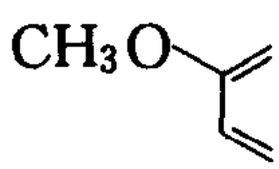
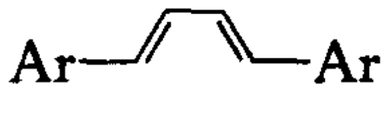
(iii) p-π 共轭

(iv) σ-p 共轭，p-π 共轭

习题 8—32 下列双烯体哪些能进行 Diels-Alder 反应？哪些不能？为什么？

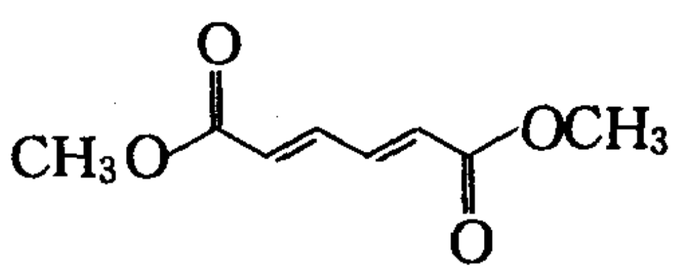
(i)  (ii)  (iii) 

(iv)  (v)  (vi) 

(vii)  (viii) 

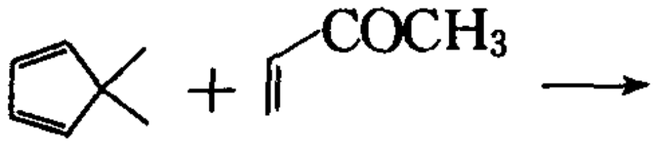
解 (i)，(ii)，(iv)，(v)，(vii)能发生 Diels-Alder 反应。(iii)不能，因为苯环太稳定。(vi)不能，因为 *S*-反式共轭双烯不能发生。(viii)不能，因为空阻太大，且一个大的共轭体系不易被破坏。

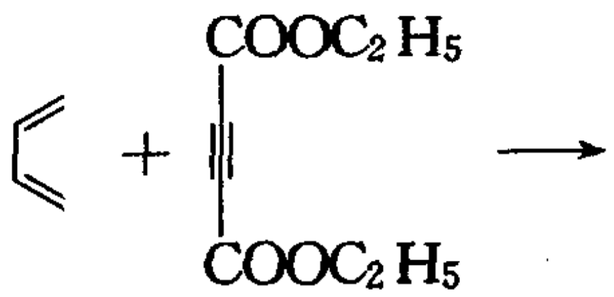
习题 8—33 下列化合物都能与 $CH_3—CH=CH_2$ 发生 Diels-Alder 反应，请将它们按反应速率的大小排列成序。

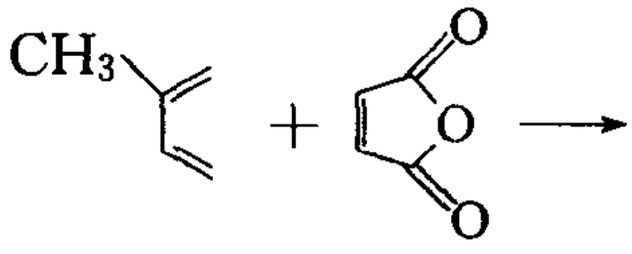
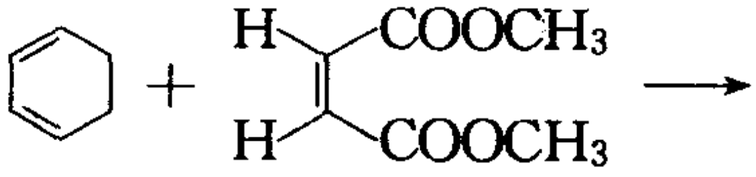
(i)  (ii)  (iii)  (iv) 

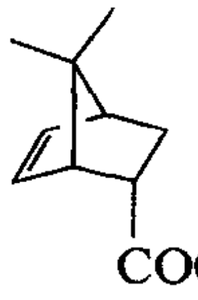
解 (iii) > (ii) > (i) > (iv)。

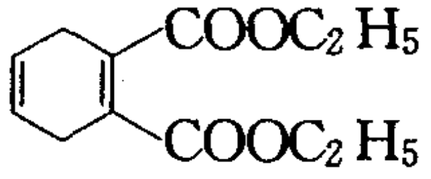
习题 8—34 完成下列反应式：

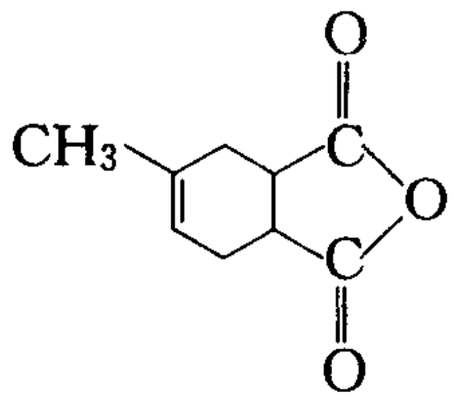
(i) 

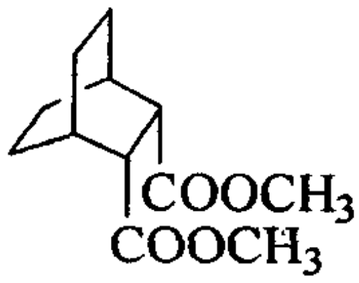
(ii) 

(iii)  (iv) 

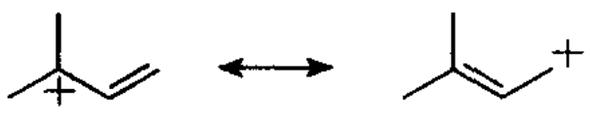
解 (i)  (±)

(ii) 

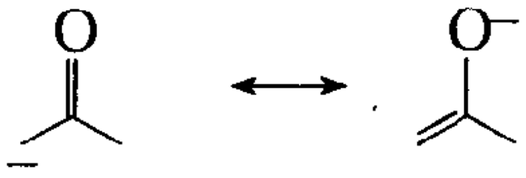
(iii) 

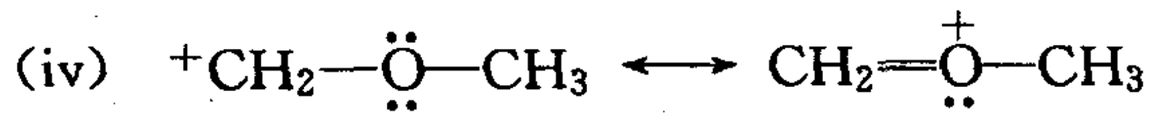
(iv) 

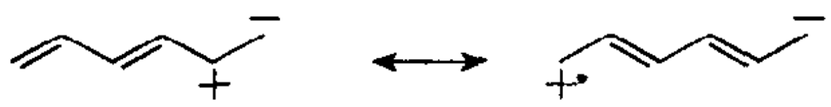
习题 8—35 下列各对极限式中，哪一个极限式代表的极限结构贡献较大？阐明理由。

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

解 (i) 左式贡献较大，因为左式的正电荷离域范围更大。

(ii) 左式贡献较大，因为左式的自由基离域范围更大。

(iii) 右式贡献较大，因为负电荷处在电负性较大的氧上比处在碳上稳定。

(iv) 右式贡献较大，因为在右式中，所有的原子均有完整的价电子层，而在左式中，^{+}C 没有完整的价电子层。

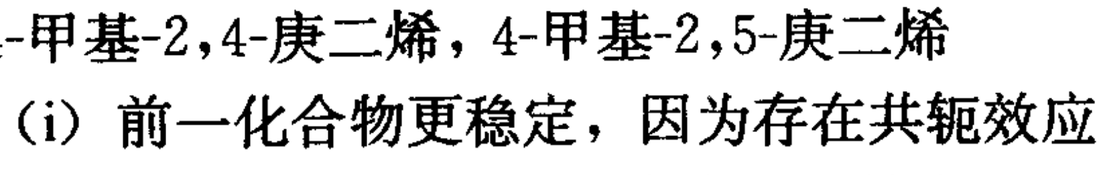
(v) 左式贡献较大，因为正、负电荷分离越开越不稳定。

(vi) 左式贡献较大，因为不带电荷的共振极限式比带电荷的共振极限式稳定。

习题 8—36 下列极限式中，哪个式子是错误的？为什么？

(i) $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{-}\dot{C}H_2 \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2$

(ii) $CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow$ $\longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH_2$

(iii) 

(iv) $:\bar{C}H_2{-}\overset{+}{N}{\equiv}N: \longleftrightarrow :\bar{C}H_2{-}\ddot{N}{=}\overset{+}{N}: \longleftrightarrow CH_2{=}N{\equiv}N:$

解　(i) 中间的式子错误，因为孤电子数不对。

(ii) 中间的式子错误，因为骨架不对。

(iii) 中间的式子错误，因为有一个氢位置不对。

(iv) 最后一个式子错误，因为中间的氮不符合八隅结构。

习题 8—37　判别下列各对化合物中哪一个化合物更稳定？为什么？

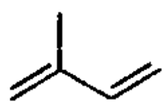
(i) 1-甲基-1,3-环己二烯，1-甲基-1,4-环己二烯

(ii) 4-甲基-2,4-庚二烯，4-甲基-2,5-庚二烯

解　(i) 前一化合物更稳定，因为存在共轭效应。

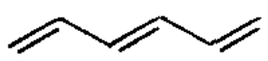
(ii) 前一化合物更稳定，因为存在共轭效应。

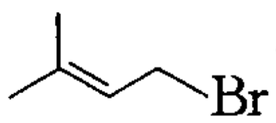
习题 8—38　下列反应可能生成什么产物？为什么？

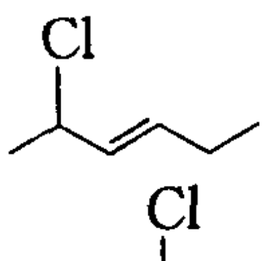
(i)  $\longleftrightarrow$ $+ HBr\ (1\ mol) \xrightarrow{\text{无过氧化物}}$

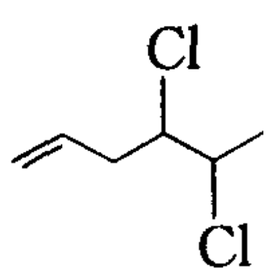
(ii)  $+ HCl\ (1\ mol) \longrightarrow$

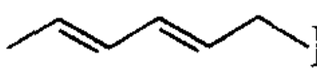
(iii)  $+ Cl_2\ (1\ mol) \longrightarrow$

(iv)  $+ HBr\ (1\ mol) \longrightarrow$

解　(i) 产物为  ，因为 1,4-共轭体系以 1,4-共轭加成为主。

(ii) 产物为  ，因为 1,4-共轭体系以 1,4-共轭加成为主。

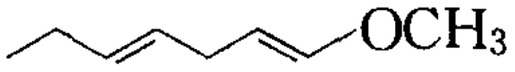
(iii) 产物为  ，因为反应物为非共轭体系，亲电加成首先在电子云密度高的双键处发生。

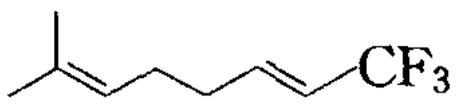
(iv) 产物为  ，因为 1,6-共轭体系以 1,6-共轭加成为主。

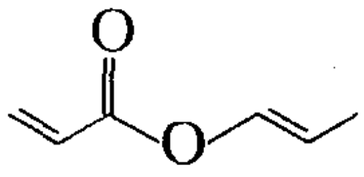
习题 8—39 列出顺-2-丁烯、反-2-丁烯、顺-2-戊烯、顺-1,2-二氯乙烯、反-1,2-二氯乙烯的偶极矩和沸点数据。讨论烯烃顺反异构体在偶极矩和沸点方面的变化规律以及偶极矩和沸点之间的关系。

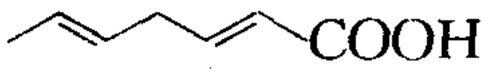
解 化合物的偶极矩和沸点数据略。对于顺反异构体，反型异构体的偶极矩和沸点均低于顺型异构体。一般来说，偶极矩越大，物质的沸点越高。

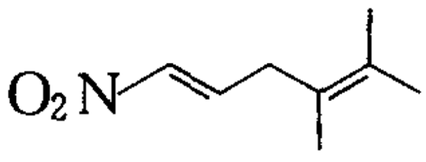
习题 8—40 若下列各化合物只与 1 mol 溴发生加成反应，试预测它们的主要产物并简述理由。写出这些产物的中英文名称。

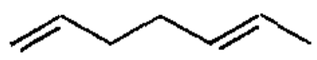
(i) 

(ii) 

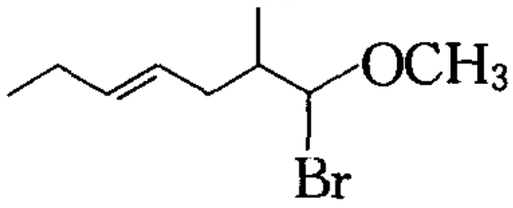
(iii) 

(iv) 

(v) 

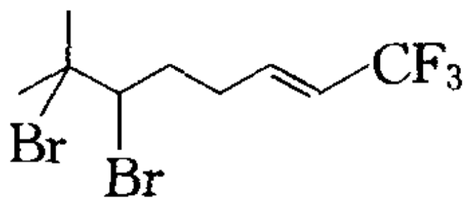
(vi) 

解 Br_2 与烯烃发生的是亲电加成反应，故 Br_2 优先与电子云密度大的双键发生反应。

(i) 

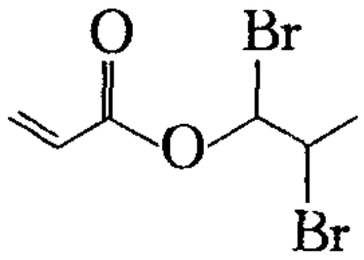
7-甲氧基-6,7-二溴-3-庚烯

6,7-dibromo-7-methoxy-3-heptene

(ii) 

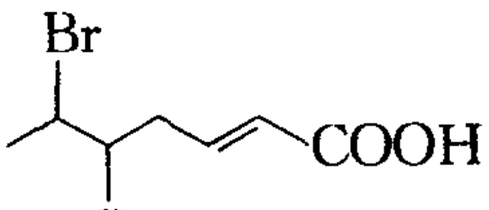
7-甲基-1,1,1-三氟-6,7-二溴-2-辛烯

6,7-dibromo-1,1,1-trifluro-7-methyl-2-octene

(iii) 

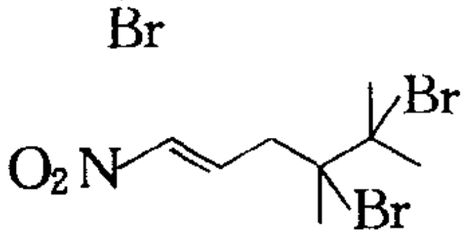
烯丙酸 1,2-二溴丙酯

1,2-dibromopropyl propenoate

(iv) 

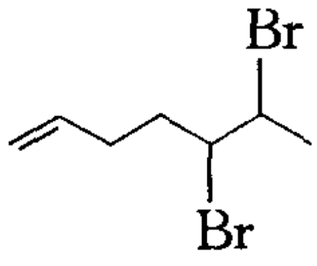
5,6-二溴-2-庚烯酸

5,6-dibromo-2-heptenoic acid

(v) 

4,5-甲基-4,5-二溴-1-硝基-1-己烯

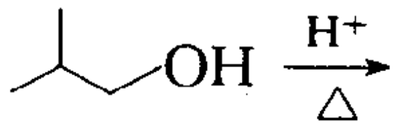
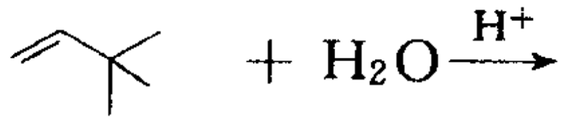
4,5-dibromo-4,5-dimethyl-1-nitro-1-hexene

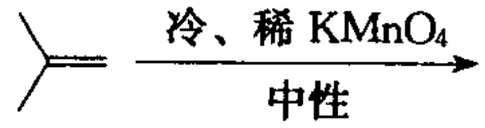
(vi) 

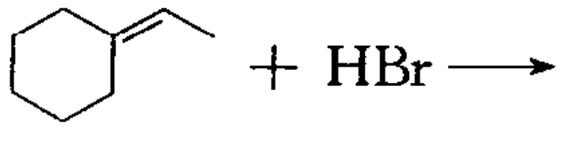
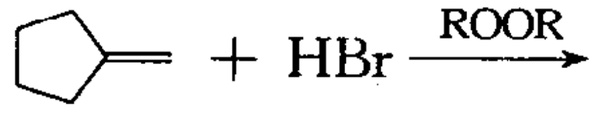
5,6-二溴-1-庚烯

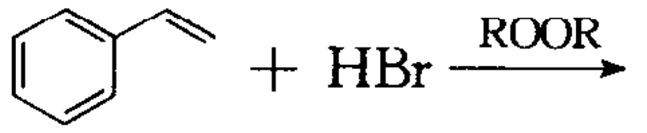
5,6-dibromo-1-heptene

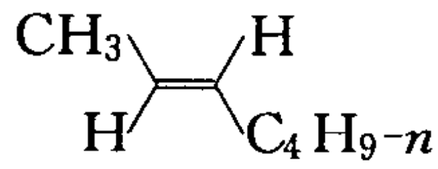
习题 8—41 写出下列反应的主要产物及相应的反应机理（注意产物的立体构型）。

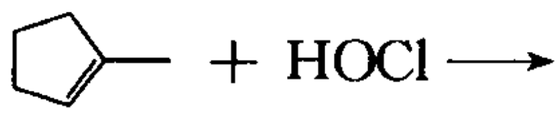
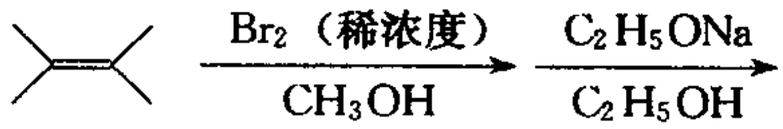
(i)  (ii) 

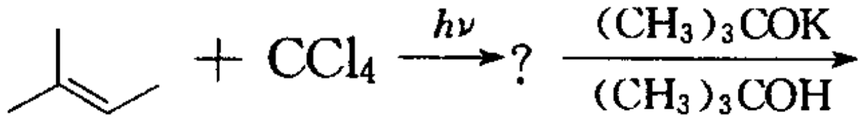
(iii)  (iv) $CH_3—CH=CH_2 + ICl \longrightarrow$

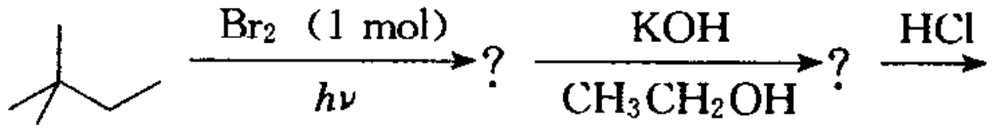
(v)  (vi) 

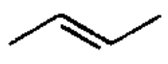
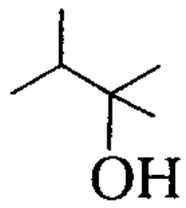
(vii) 

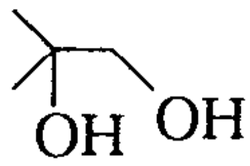
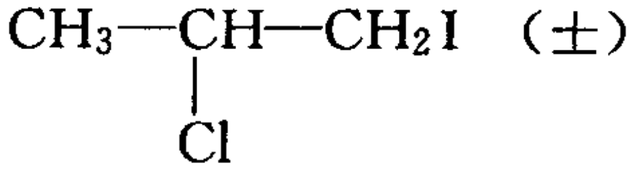
(viii) 

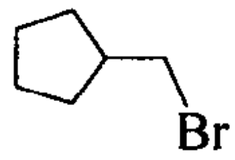
(ix)  (x) 

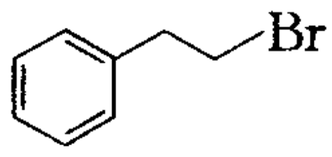
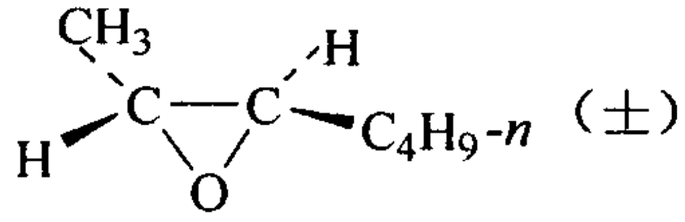
(xi) 

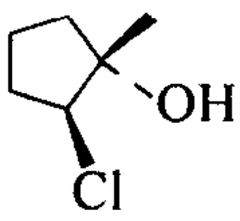
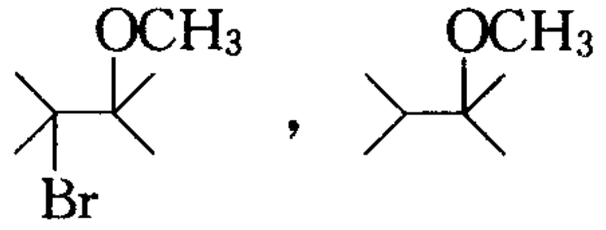
(xii) 

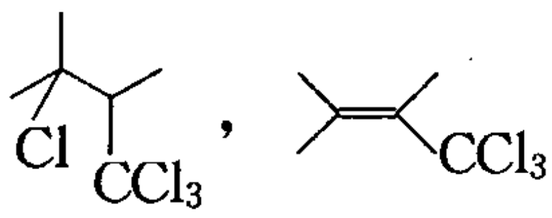
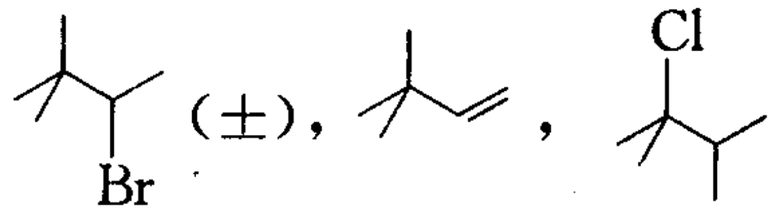
解 (i)  (ii) 

(iii)  (iv) 

(v)  (vi) 

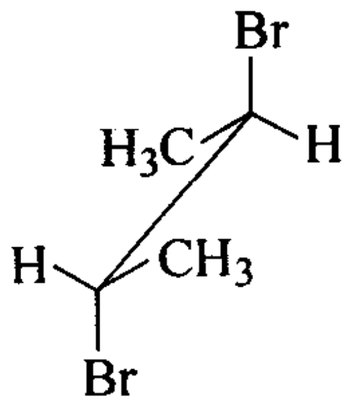
(vii)  (viii) 

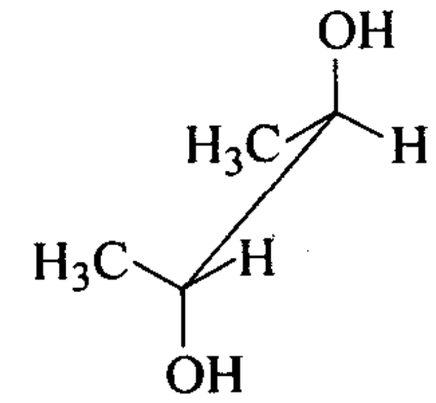
(ix)  (x) 

(xi)  (xii) 

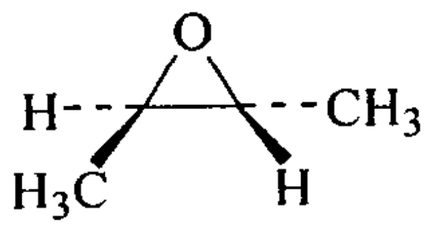
反应机理略。

习题 8—42 以(*Z*)-2-丁烯为起始原料，选用其他合适试剂制备下列化合物。

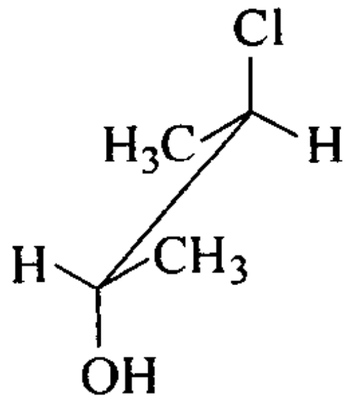
(i) 

(ii) 

(±)

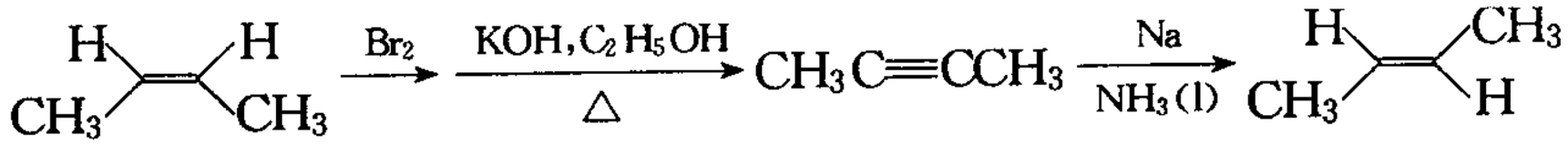
(iii) 

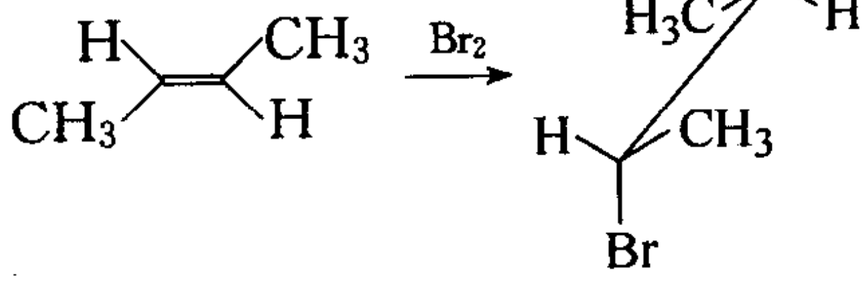
(±)

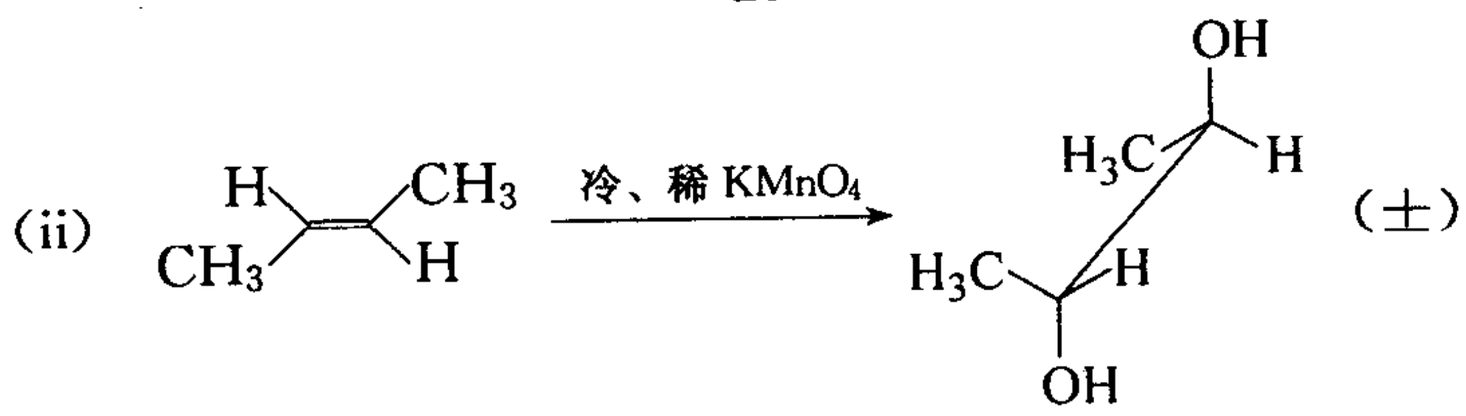
(iv) 

(±)

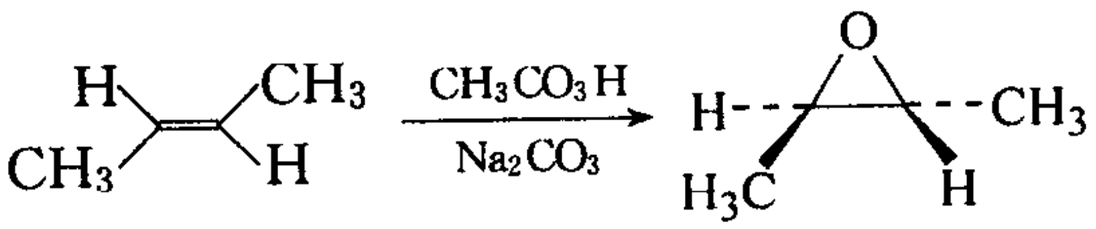
解



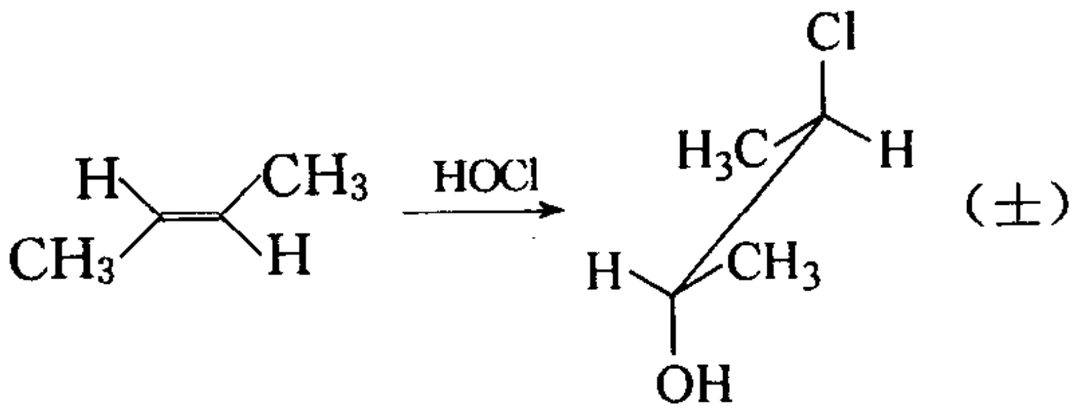
(i) 

(ii) 

(±)

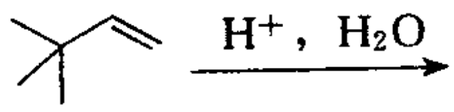
(iii) 

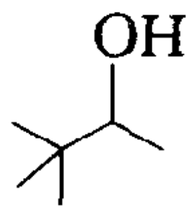
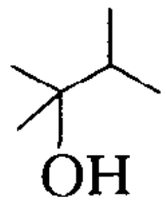
(±)

(iv) 

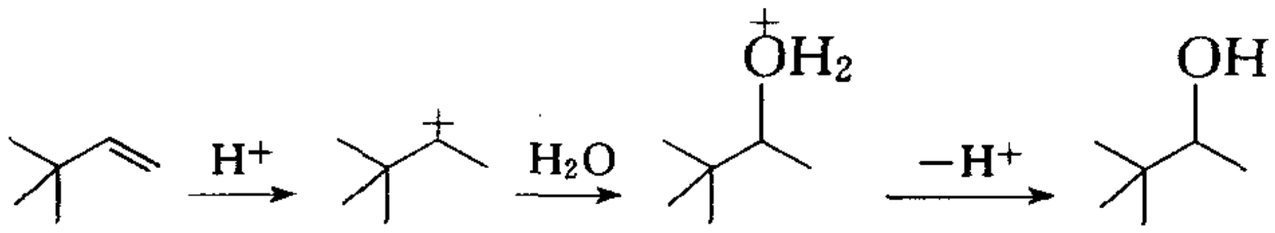
(±)

习题 8—43 在下列反应体系中可以得到几种产物醇？哪一种是主要产物？为什么？



解  ，  （主）

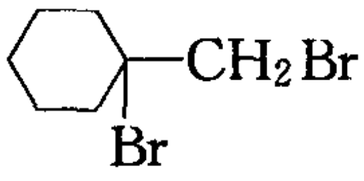
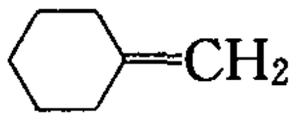
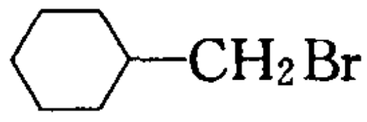
原因如下：

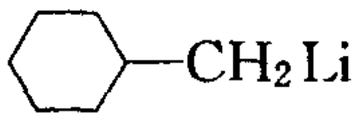
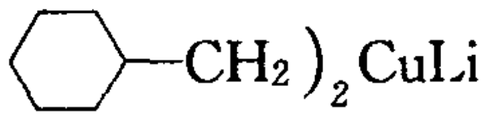


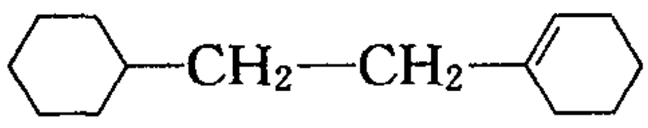
习题 8—44 写出下列 A,B,C,D,E,F 的构造式，并指出各步反应的反应类别。

(i) $\begin{cases} A + Zn \longrightarrow B + ZnCl_2 \\ B + KMnO_4 \xrightarrow[\triangle]{H_2} \bigcirc\!\!=O + CO_2 + H_2O \end{cases}$

(ii) $\begin{cases} B + HBr \xrightarrow{ROOR} C \\ C + Li \xrightarrow{醚} D \\ 2D + CuI \longrightarrow E \\ C + E \longrightarrow F \end{cases}$

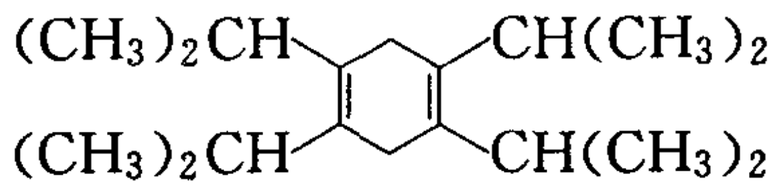
解 A：  B：  C： 

D：  E： 

F： 

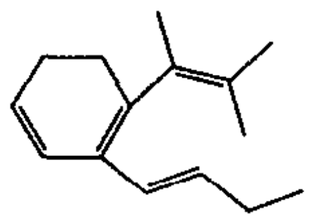
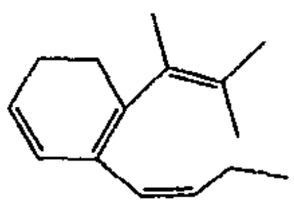
习题 8—45 有一化合物分子式为 $C_{18}H_{32}$，在催化剂作用下可与 2 mol 氢加成。该化合物经臭氧化-分解反应后只得到 2,6-二甲基-3,5-庚二酮，请推测其构造式。试分析该化合物的 ^{1}H-NMR 中有几组峰？各组峰之间的氢原子个数比为多少？

解 该化合物的构造式为



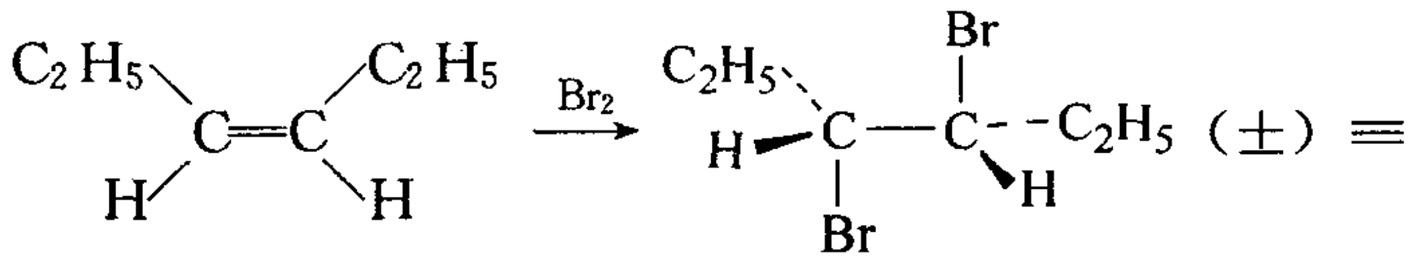
其 ^{1}H-NMR 共有三组峰。三组峰的氢原子个数比为 1∶1∶6。

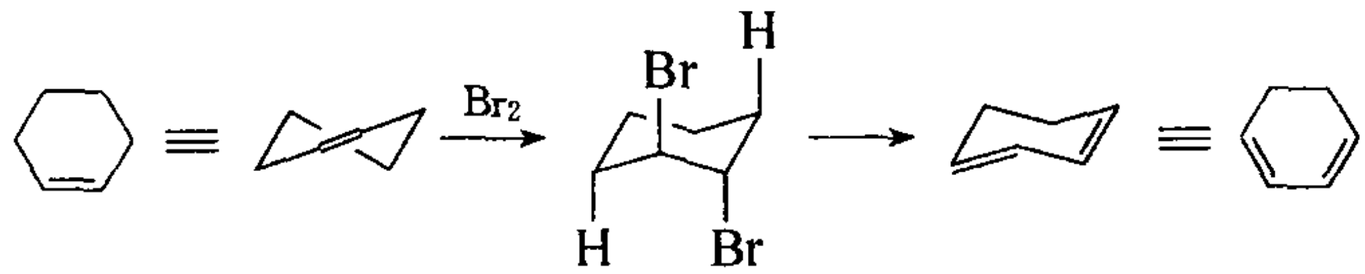
习题 8—46 化合物 A 的分子式为 $C_{15}H_{22}$，A 催化氢化可吸收 4 mol H_2，得 1-正丁基-2-(1,2-二甲丙基)环己烷，A 用臭氧氧化，然后用 Zn，H_2O 处理，得 1 分子丙醛、1 分子丙酮、1 分子丙二醛酮、1 分子己醛-4,5-二酮。不管其顺反异构，试写出 A 可能的构造式。

解 A：  或 

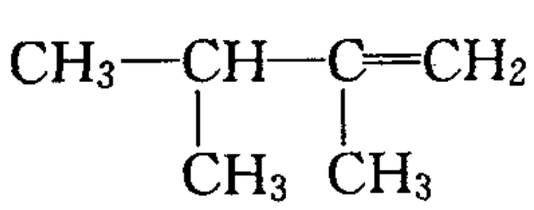
习题 8—47 用溴处理(*Z*)-3-己烯，然后在 KOH-C_2H_5OH 中反应，可得(*Z*)-3-溴-3-己烯，但用相同试剂及顺序处理环己烯，却不能得到 1-溴环己烯，而得到其他产物，请用立体化学表示这两种烯烃的反应过程及其反应产物。

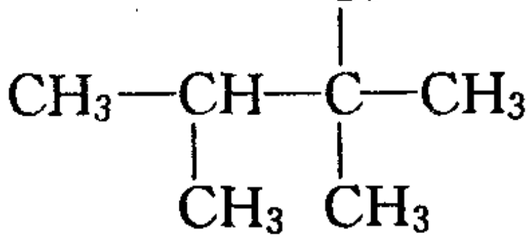
解

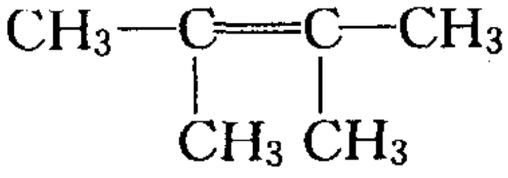


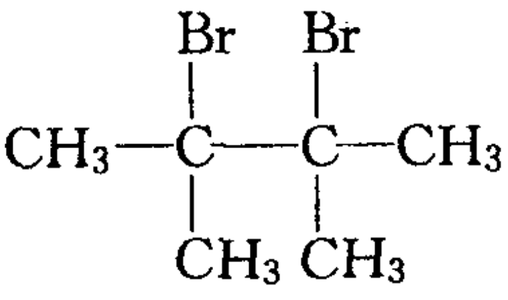


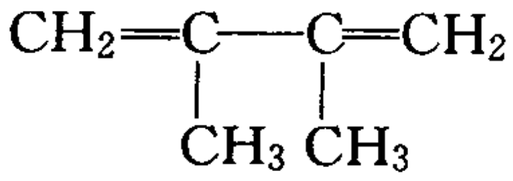
习题 8—48 化合物 A 的分子式为 C_6H_{12}，在 $KMnO_4$-H_2O 中加热回流，在反应液中只有 3-甲基-2-丁酮，A 与 HCl 作用得 B，B 在 C_2H_5ONa-C_2H_5OH 溶液中反应得 C，C 使 Br_2 褪色生成 D，D 用 C_2H_5ONa-C_2H_5OH 处理，生成 E，E 在 $KMnO_4$-H_2O 中加热回流得 2,3-丁二酮。C 用 O_3 反应后再用 H_2O，Zn 处理得丙酮，请写出化合物 A，B，C，D，E 的构造式，并用反应式说明所推测的结构是正确的。

解 A： 

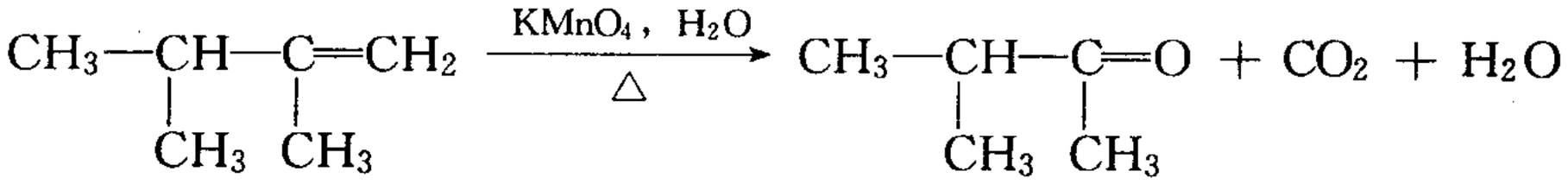
B： 

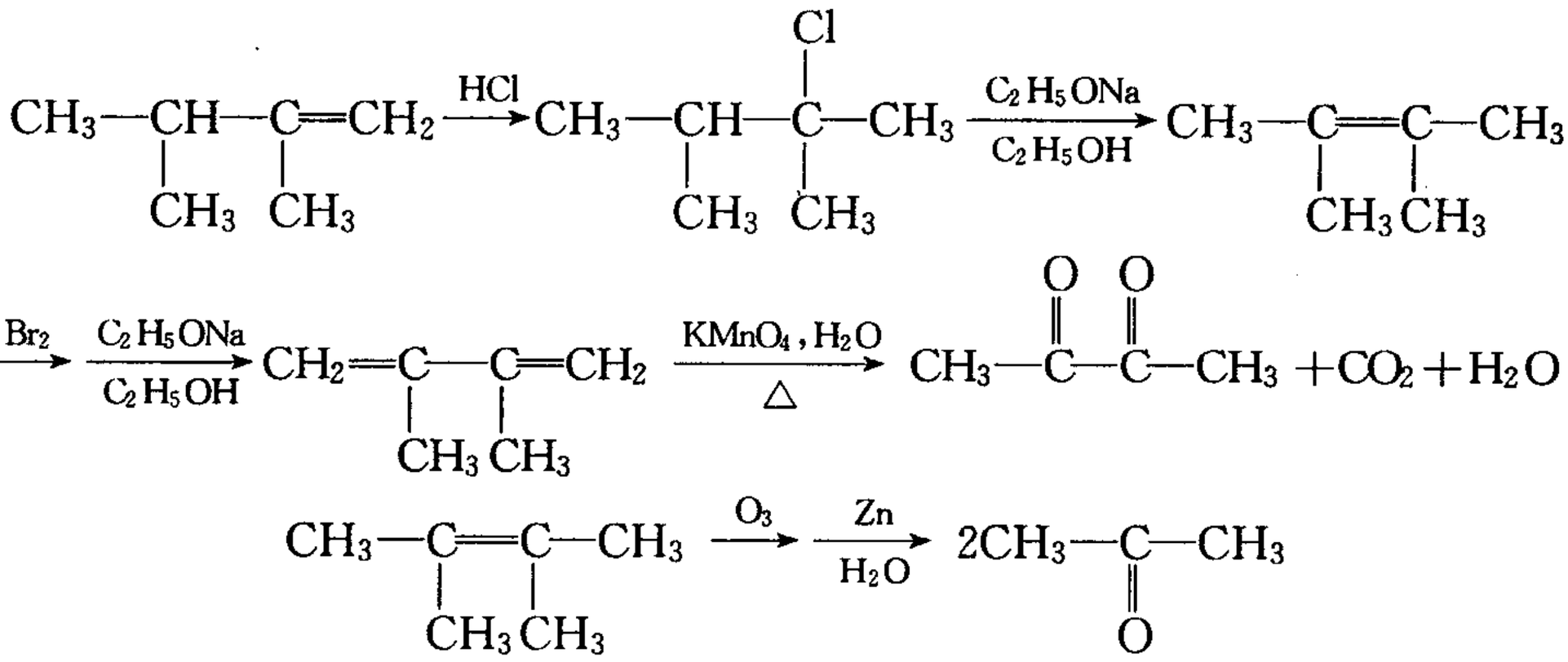
C： 

D： 

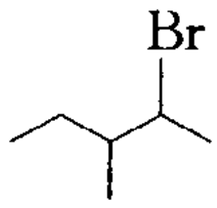
E： 

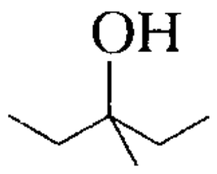
反应式如下：

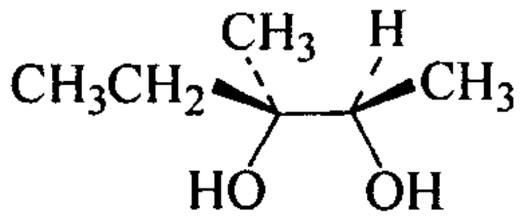


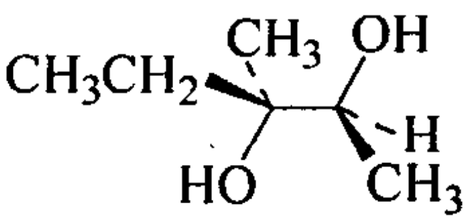


习题 8—49 用 3-甲基戊烷为原料合成下列化合物：

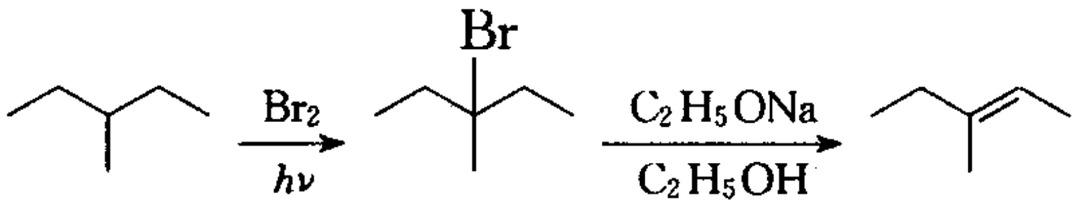
(i) 

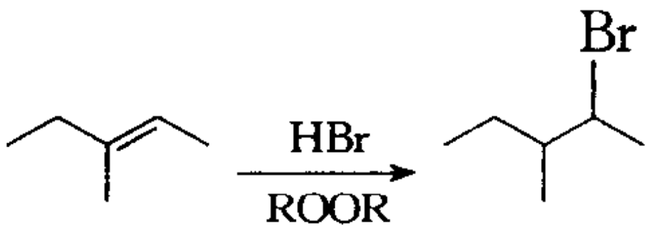
(ii) 

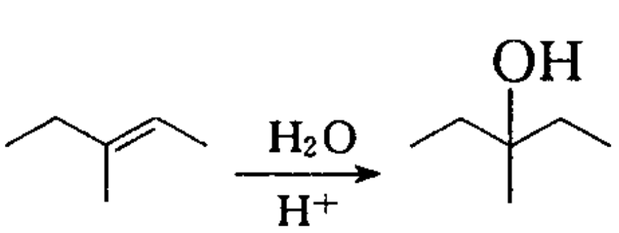
(iii)  (±)

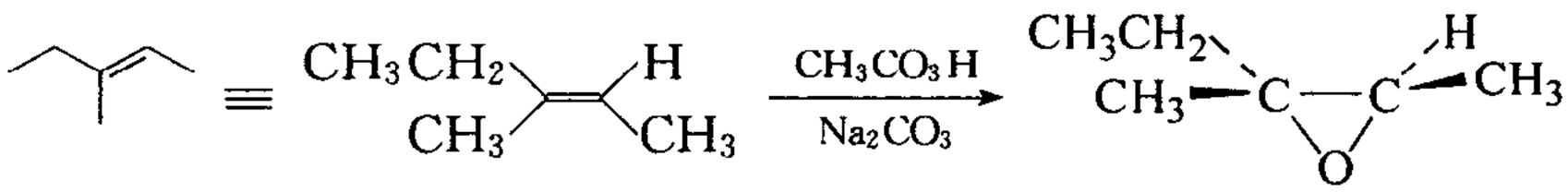
(iv)  (±)

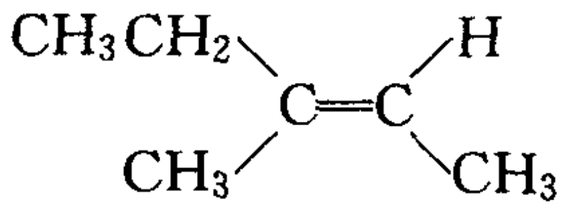
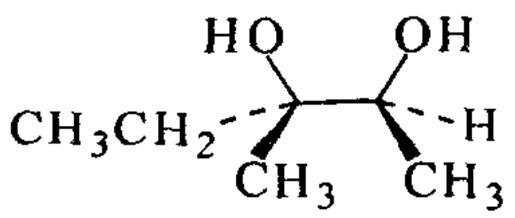
解

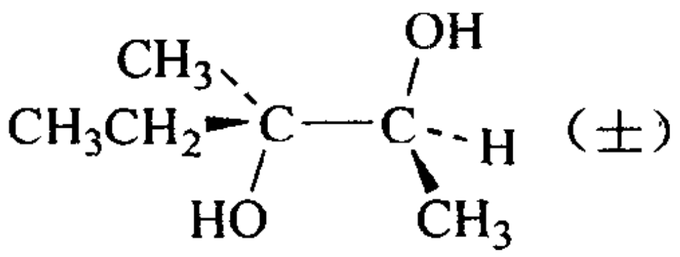


(i) 

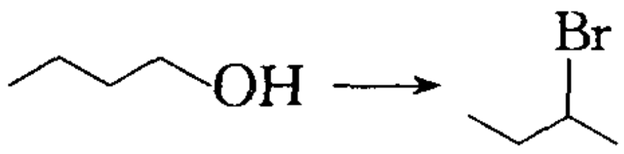
(ii) 

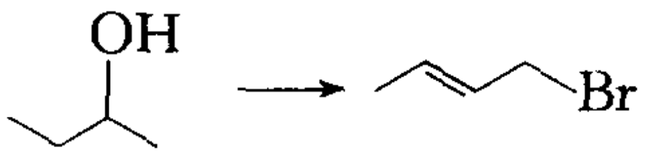
(iii) 

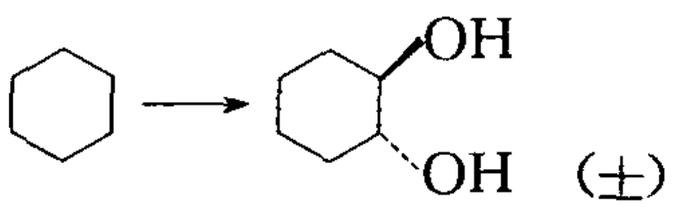
(iv)   (±) ≡

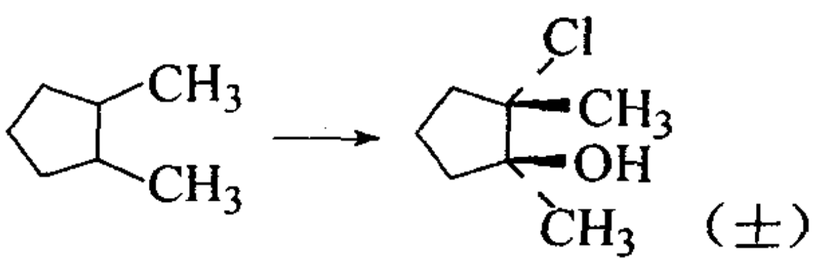
 (±)

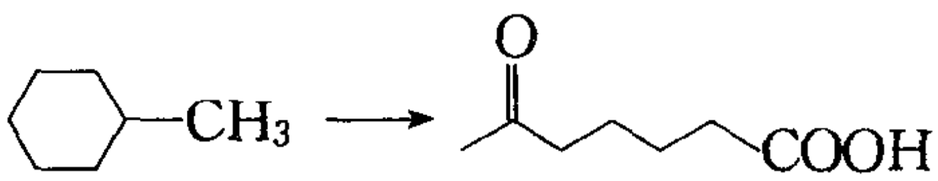
习题 8—50 从指定原料合成指定化合物，写出各步反应所需的试剂、反应条件和相应的反应类别。

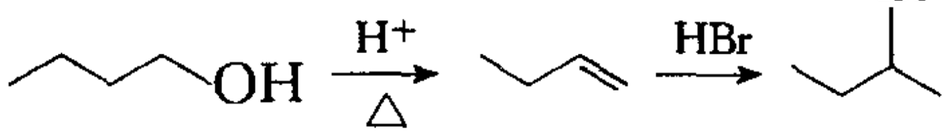
(i) 

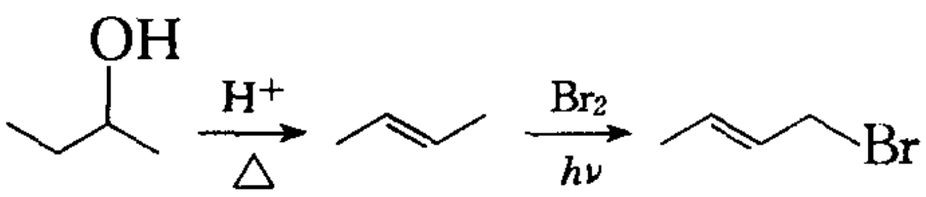
(ii) 

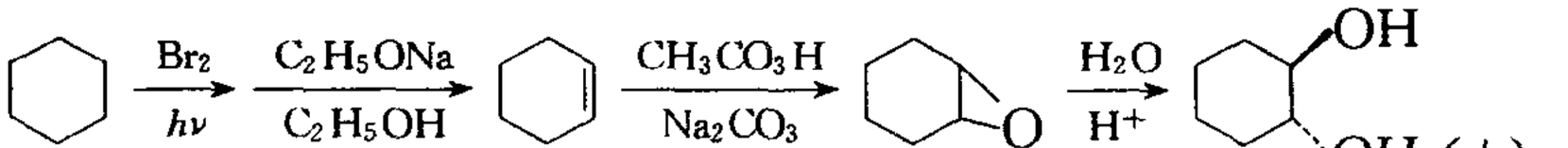
(iii)  (±)

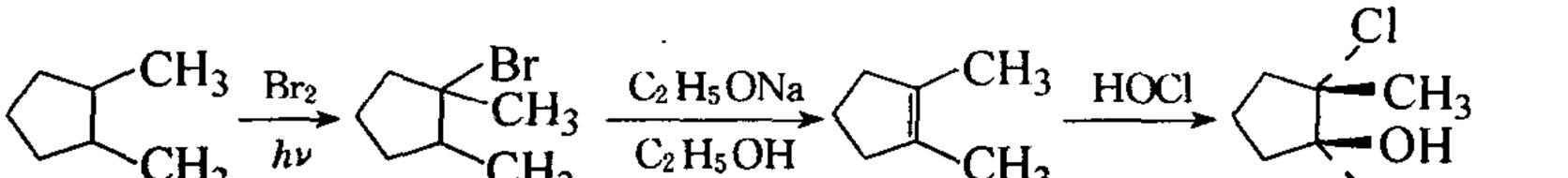
(iv)  (±)

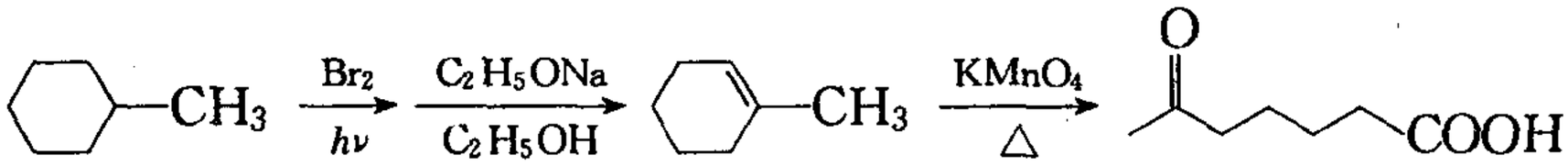
(v) 

解 (i) 

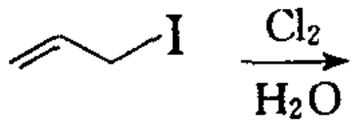
(ii) 

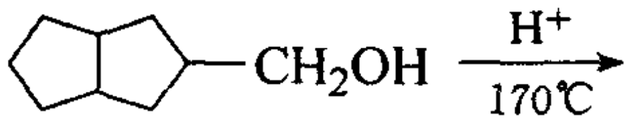
(iii) 

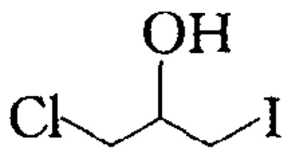
(iv) 

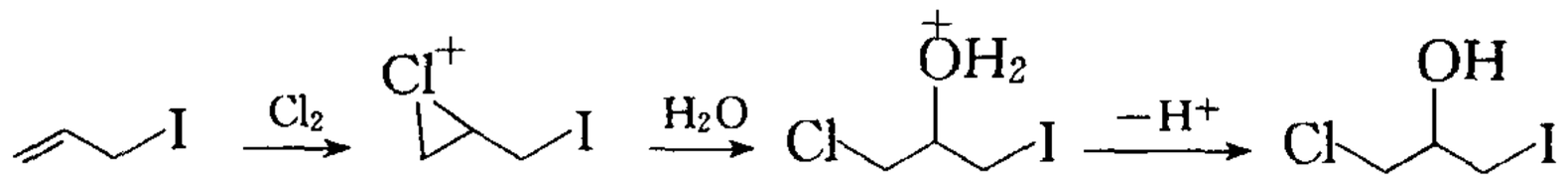
(v) 

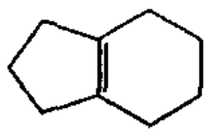
习题 8—51 写出下列反应的主要反应产物及相应的反应机理。

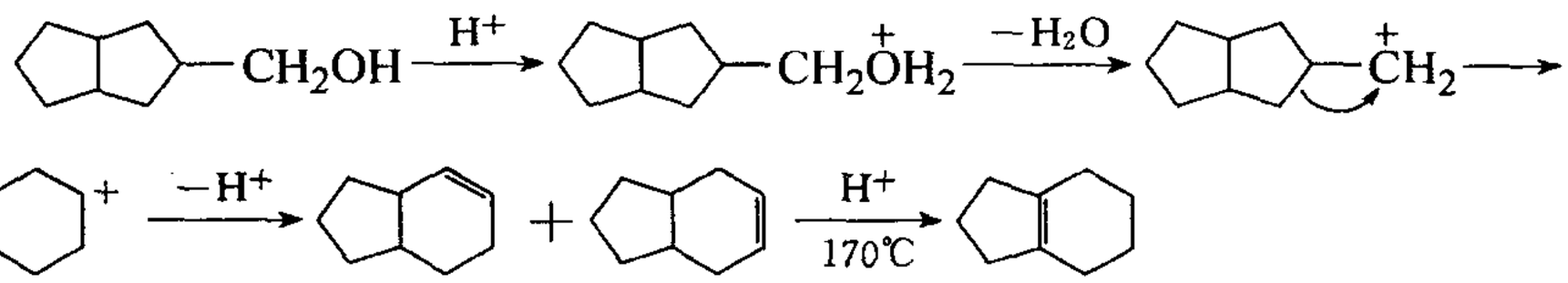
(i) 

(ii) 

解 (i) 主要产物为  。反应机理如下：



(ii) 主要产物为  。反应机理如下：

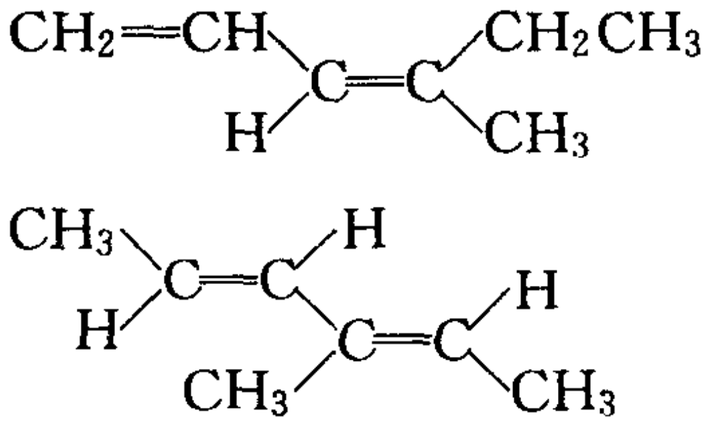


习题 8—52 写出所有符合下列要求的(*E*)-4-甲基-1,3-己二烯(A)的同分异构体及其中英文系统命名。

(i) 碳架与 A 相同

(ii) 共轭烯烃

解

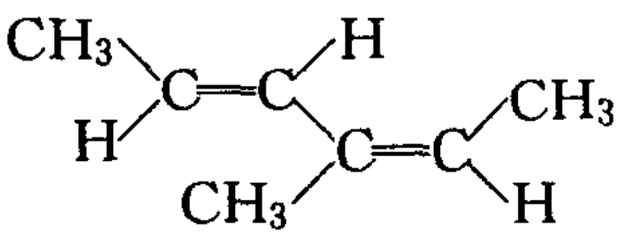


(*Z*)-4-甲基-1,3-己二烯

(*Z*)-4-methyl-1,3-hexadiene

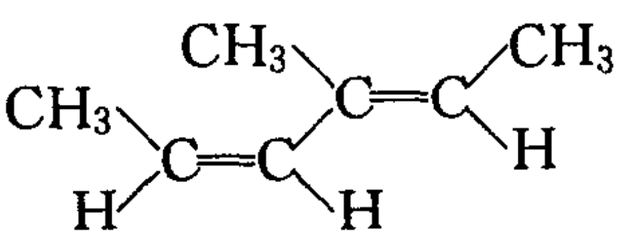
(2*E*,4*E*)-3-甲基-2,4-己二烯

(2*E*,4*E*)-3-methyl-2,4-hexadiene



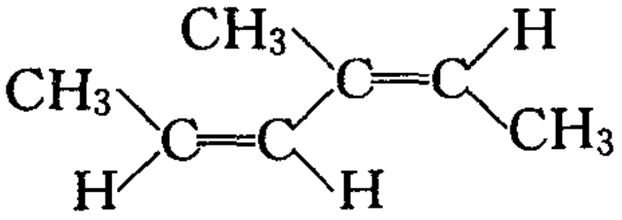
(2*Z*,4*E*)-3-甲基-2,4-己二烯

(2*Z*,4*E*)-3-methyl-2,4-hexadiene



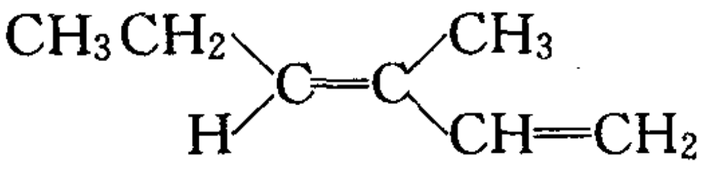
(2*E*,4*Z*)-3-甲基-2,4-己二烯

(2*E*,4*Z*)-3-methyl-2,4-hexadiene



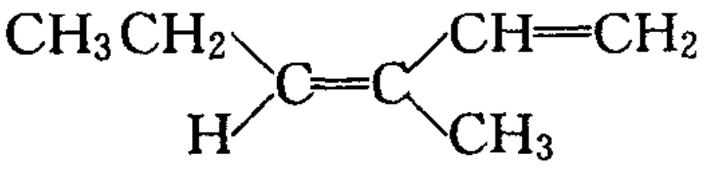
(2*Z*,4*Z*)-3-甲基-2,4-己二烯

(2*Z*,4*Z*)-3-methyl-2,4-hexadiene



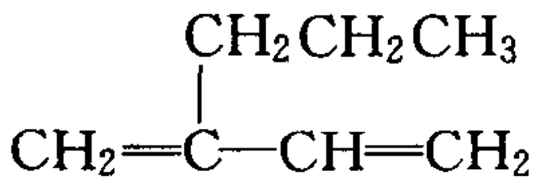
(*E*)-3-甲基-1,3-己二烯

(*E*)-3-methyl-1,3-hexadiene



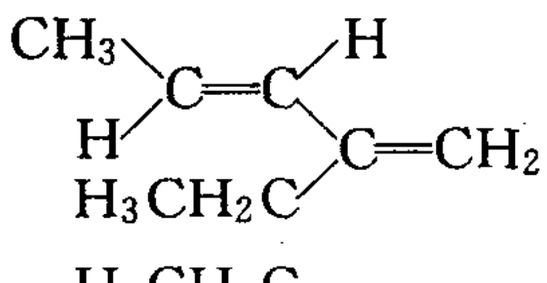
(*Z*)-3-甲基-1,3-己二烯

(*Z*)-3-methyl-1,3-hexadiene



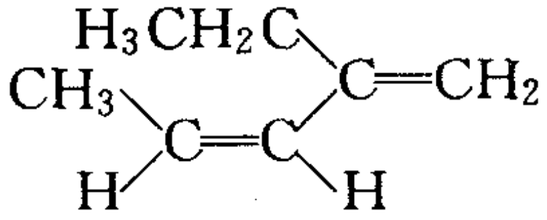
2-丙基-1,3-丁二烯

2-propyl-1,3-butadiene



(*E*)-2-乙基-1,3-戊二烯

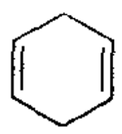
(*E*)-2-ethyl-1,3-pentadiene



(*Z*)-2-乙基-1,3-戊二烯

(*Z*)-2-ethyl-1,3-pentadiene

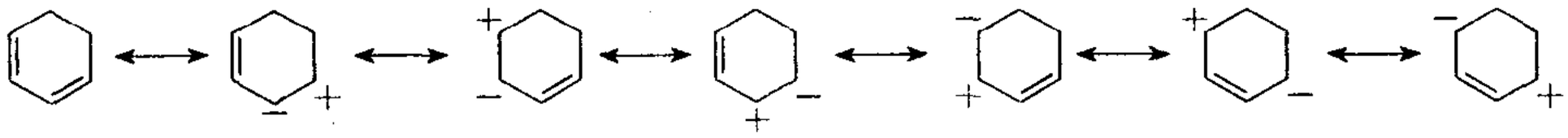
习题 8—53 比较下列两个化合物，指出它们在结构、物理性质和化学性质上会有什么主要差别。

(i)  　　(ii) 

解 (i)为共轭二烯，为平面分子，(ii)为孤立二烯，为非平面分子；(i)分子具有一定的偶极矩，(ii)为对称分子，偶极矩等于零；(i)可进行 1,2-加成和 1,4-共轭加成，(ii)只可发生 1,2-加成。

习题 8—54 写出 1，3-环己二烯的极限式，按它们对共振杂化体的贡献大小排列成序，并指出哪些极限式是等价的？

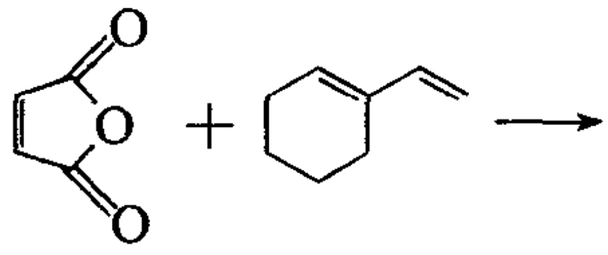
解 共有 7 个极限式：

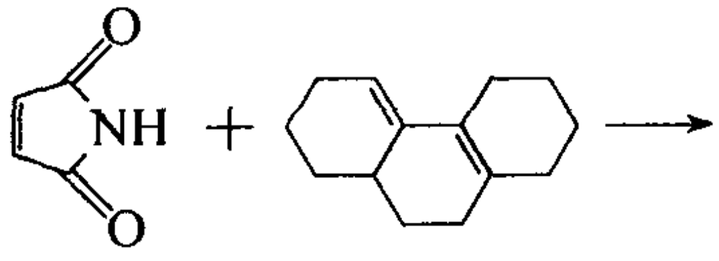


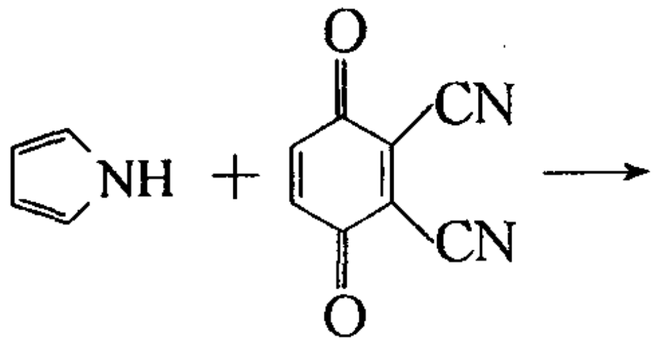
(i)　(ii)　(iii)　(iv)　(v)　(vi)　(vii)

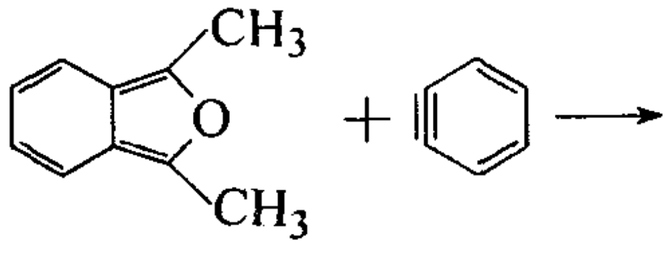
(ii)与(iii)等价，(iv)与(v)等价，(vi)与(vii)等价。对共振杂化体的贡献大小顺序为：(i)＞(ii)＝(iii)＝(iv)＝(v)＞(vi)＝(vii)。

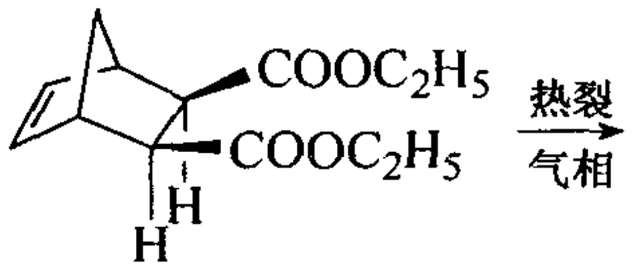
习题 8—55 下列哪些反应是能进行的？写出它们的产物。

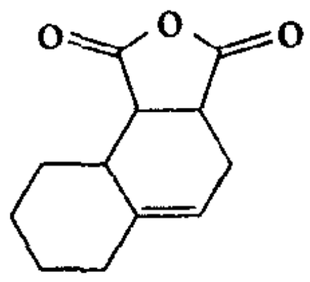
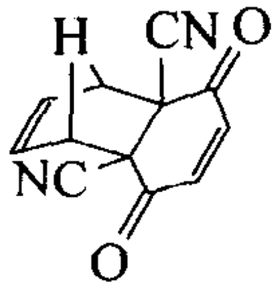
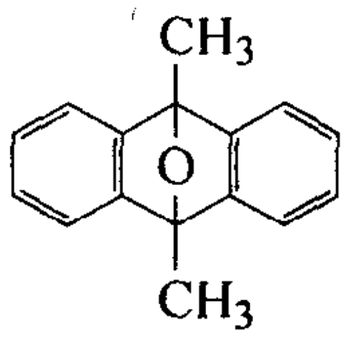
(i) 

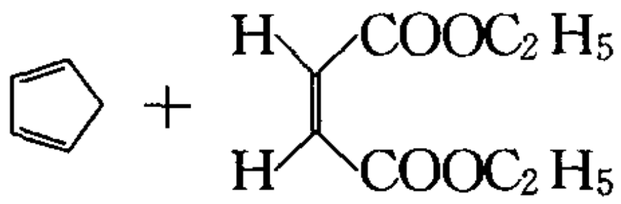
(ii) 

(iii) 

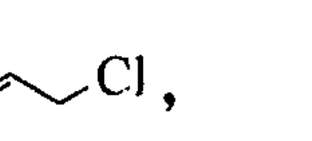
(iv) 

(v) 

解 (i)  (ii) 不能进行 (iii)  (iv) 

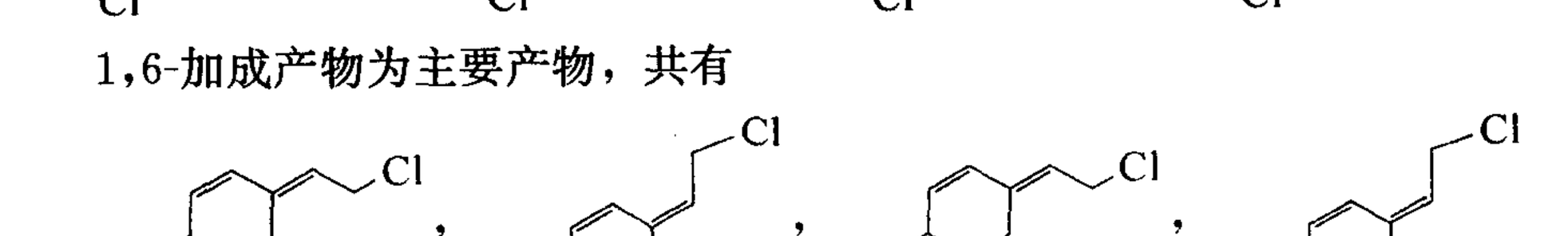
(v) 

习题 8—56 写出下列反应的各种可能的产物，你认为哪种产物是主要产物？为什么？

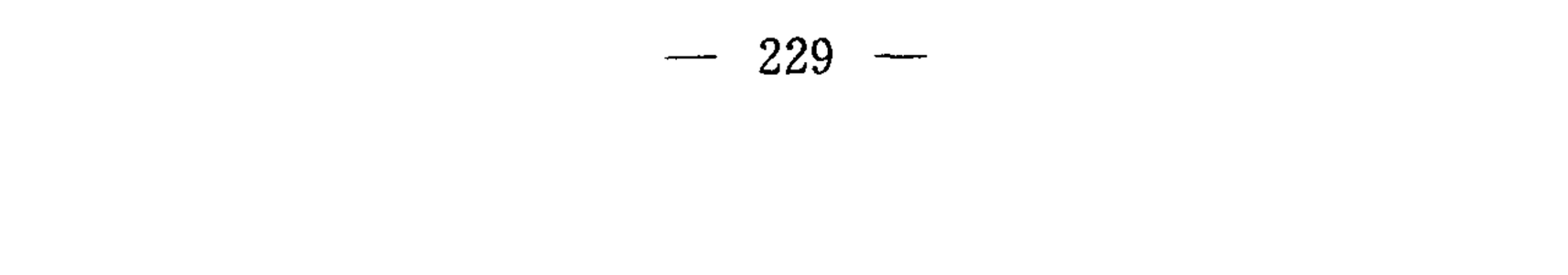
(i) n  (ii)  $+ Cl_2 \longrightarrow$

解 (i) 

(ii) 可进行 1,2-加成、1,4-加成和 1,6-加成，其中 1,2-加成产物有



1,4-加成有



1,6-加成产物为主要产物，共有

第9章 炔 烃

9.1 知识速览

9.1.1 炔烃的结构

最简单的炔烃是乙炔。炔烃的通式是 C_nH_{2n-2}，其结构特点是：两个三键碳均为 sp 杂化，碳碳三键是由一个 σ 键和两个 π 键共同组成的。

9.1.2 炔烃的物理性质

简单炔烃的沸点、熔点以及密度，一般比碳原子相同的烷烃和烯烃高一些，炔烃分子的极性比烯烃略强。炔烃不溶于水，易溶于石油醚、乙醚、苯和四氯化碳。

9.1.3 炔烃的化学性质

1. 末端炔烃的特性

(1) 酸　性

末端炔烃的酸性大于末端烯烃，而末端烯烃又大于烷烃。这是因为杂化轨道中 s 成分越大，碳原子的电负性就越大。末端炔烃可与强碱反应形成炔化物：

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow[\text{液氨}]{NaNH_2} \underset{\text{炔化钠}}{RC{\equiv}C^-Na^+} + NH_3$$

乙炔一钠是制备一元取代乙炔的重要原料。

末端炔烃的鉴别：将乙炔通入银氨溶液或亚铜氨溶液中，分别析出无色和红棕色的炔化物沉淀，其他末端炔烃也会发生这一反应，因此可利用这一反应来鉴别末端炔烃。

末端炔烃的提纯：由于氰负离子和银可形成极稳定的络合物，因此在炔化银中加入氰化钠水溶液，可得到炔烃。利用这一反应可提纯末端炔烃。

(2) 末端炔烃的卤化

末端炔烃与次卤酸反应，可得到炔基卤化物。

$$RC{\equiv}CH + HOBr \longrightarrow RC{\equiv}CBr + H_2O$$

（3）末端炔烃与醛、酮的反应

末端炔烃在碱的催化下，可形成炔碳负离子，作为亲核试剂与碳基进行亲核加成反应，生成炔醇。如

$$RC{\equiv}CH + CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow[\text{压力}]{KOH} RC{\equiv}C\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}CH_3$$

2. 炔烃的还原

（1）催化加氢

在常用催化剂钯、铂或镍的作用下，炔烃与 2 mol H_2 加成，生成烷烃。若用 Lindlar 催化剂（钯附着于碳酸钙及小量氧化铅上，使催化剂活性降低），进行炔烃的催化氢化反应，则炔烃只加 1 mol H_2 得 *Z* 型烯烃。

（2）硼氢化 - 还原

炔烃与乙硼烷反应生成烯基硼烷，烯基硼烷与醋酸反应，生成 *Z* 型烯烃。

（3）用碱金属和液氨还原

炔类化合物在液氨中用金属钠还原，主要生成 *E* 型烯烃衍生物。

（4）用氢化铝锂还原

炔烃用氢化铝锂还原，也主要生成 *E* 型烯烃。

3. 炔烃的亲电加成

（1）和卤素加成

炔烃与卤素的加成为反式加成，反应机理与卤素和烯烃的加成相似，但反应一般较烯烃难。如烯烃可使溴的四氯化碳溶液立即褪色，而炔烃却需要几分钟才能使之褪色。故当分子中同时存在非共轭的双键和三键时，卤素先与双键加成。

（2）和氢卤酸加成

炔烃和氢卤酸的加成是分两步进行的，第一步先生成卤化烯，第二步卤化烯继续与氢卤酸加成。选择合适的反应条件，可使反应控制在第一步。一元取代乙炔与氢化卤的加成反应遵循马氏规则。

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{HCl} RC(Cl){=}CH_2 \xrightarrow{HCl} RC(Cl)_2CH_3$$

（3）和水加成

炔烃和水加成常用汞盐做催化剂，水先与炔烃加成生成一个不稳定的化合物——乙烯醇，乙烯醇很快异构化，形成稳定的羰基化合物。

炔烃与水的加成遵循马氏规则，因此除乙炔外，所有的取代乙炔和水的加成产物都是酮式化合物。

4. 炔烃的自由基加成

有过氧化物存在时，炔烃和溴化氢发生自由基加成反应，得反马氏规则的产物。

$$RC{\equiv}CH + HBr \xrightarrow{\text{过氧化物}} RCH{=}CHBr \xrightarrow[\text{过氧化物}]{HBr} RCH_2{-}CHBr_2$$

5. 炔烃的亲核加成

炔烃和烯烃的明显区别在于炔烃能发生亲核加成，而烯烃则不能。

（1）炔烃和氢氰酸加成

乙炔可与氢氰酸发生亲核加成反应，生成丙烯腈。

（2）炔烃和含活泼氢的有机物反应

乙炔及其一元取代物可与含—OH，—SH，$—NH_2$，$—CONH_2$，—COOH等的有机物发生加成反应，生成含有碳碳双键的醚、硫醚、胺、取代酰胺、酯等产物。

6. 炔烃的氧化

炔烃经臭氧化或高锰酸钾氧化，可发生碳碳三键的断裂，生成两个羧酸。

炔烃的鉴别和结构测定：和烯烃一样，炔烃可使高锰酸钾溶液褪色。可根据炔烃臭氧化或高锰酸钾氧化产物推测炔烃的结构，也可根据炔烃硼氢化-氧化反应得到的醛或酮，来推测炔烃的结构。

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} RCH_2CHO$$

7. 乙炔的聚合

乙炔在不同的催化剂作用下，可有选择地聚合成链形或环状化合物。例如，在氯化亚铜和氯化铵的作用下，可以发生二聚或三聚。这种聚合反应可以看做是乙炔的自身加成反应：

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl]{Cu_2Cl_2} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

$$\xrightarrow[Cu_2Cl_2,\ NH_4Cl]{HC{\equiv}CH} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

乙炔在高温下（400～500℃）可以发生环形三聚合作用，生成苯。但这个反应苯的产量低，因而没有制备价值。

除了三聚环状物外，乙炔在四氢呋喃中，经氰化镍催化，于1.5～2 MPa，

50℃时聚合，可生成环辛四烯。

9.1.4 炔烃的制备

1. 乙炔的工业生产

用煤或石油做原料，是生产乙炔的两种主要途径。随着天然气化学工业的发展，天然气即将成为乙炔的主要来源。生产乙炔的重要方法有下列几种：① 碳化钙（电石）法；② 甲烷法（电弧法）；③ 等离子法。

2. 由二元卤代烷制备

邻二卤代烷和偕二卤代烷在碱性试剂的作用下失去两分子卤化氢生成炔烃。常用的碱性催化剂有氢氧化钠或氢氧化钾的醇溶液和氨基钠的矿物油。二卤代烷失去第一分子卤化氢比较容易，但所产生的乙烯基卤代衍生物再失去一分子卤化氢，则较为困难，为此常需要加热。因为卤素和碳碳双键共轭，卤素的活性降低。

对于相对分子质量较大的炔烃，在碱性试剂的作用下，三键会发生位移。氢氧化钾（或氢氧化钠）的醇溶液常使末端炔键向链中位移，而氨基钠使三键移向末端。

3. 用末端炔烃制备

乙炔与 $NaNH_2$（KNH_2，$LiNH_2$ 均可）在液氨中形成乙炔化钠，然后与卤代烷发生 S_N2 反应，生成一元取代乙炔，一元取代乙炔还可以合成二元取代乙炔。

卤代烷以一级最好，β 位有侧链的一级卤代烷及二级、三级卤代烷易发生消除反应，不能用于合成。

炔烃与格氏试剂或有机锂化合物反应，可得含三键的格氏试剂、锂化合物。这些具有三键的格氏试剂或锂化合物，与一级卤代烷在醚溶液中发生 S_N2 反应，形成二元取代乙炔。与二级、三级卤代烷主要发生消除反应。

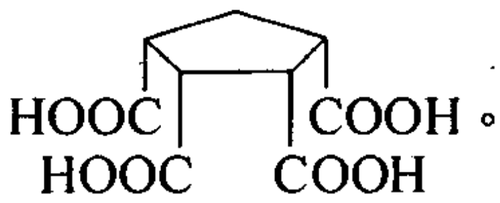
炔化亚铜用空气或 $K_3Fe(CN)_6$ 等氧化剂氧化，可以偶联成具有两个炔基的长链化合物。末端炔烃在 Cu_2Cl_2，NH_3，CH_3OH 存在下与空气作用也可直接偶联成具有两个炔基的高级炔烃。

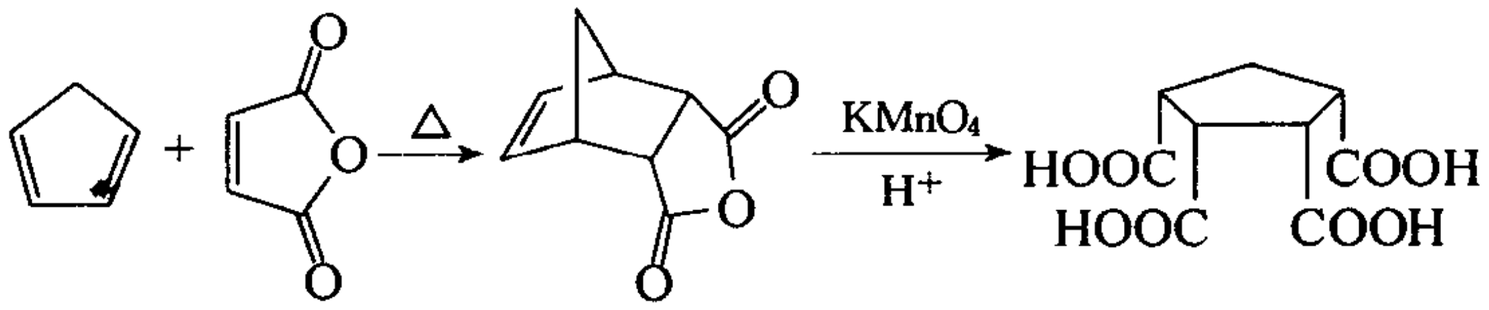
9.2 典型题解

例 1 完成反应 $C_2H_5MgBr + CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH \longrightarrow ?$

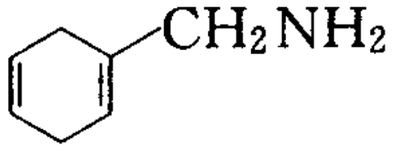
解 $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CMgBr + CH_3CH_3$

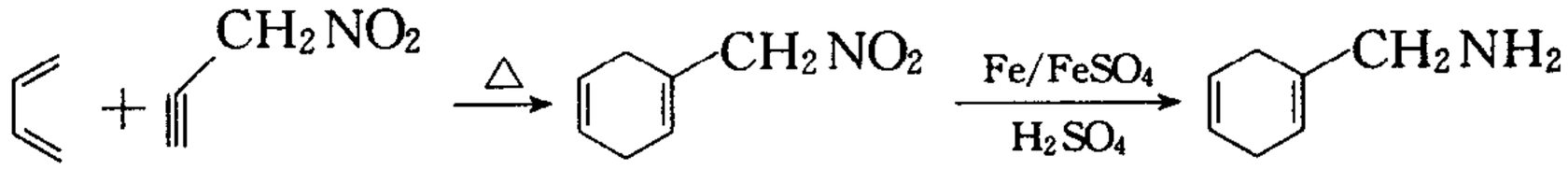
解题思路 炔烃中三键碳上的氢有一定的酸性，易被其他强碱性基团夺去。

例 2 由  合成  。

解 

解题思路 环戊二烯与顺丁烯二酸酐发生双烯合成反应，生成内向型产物，后者再用 $KMnO_4/H^+$ 氧化即得目标产物。

例 3 由  合成  。

解 

解题思路 双烯体与带吸电子基的亲双烯体易发生双烯合成反应。本题用 3-硝基-1-丙炔与 1,3-丁二烯反应，再将生成的产物还原来合成目标产物，因为 3-氨基-1-丙炔与 1,3-丁二烯不易反应。

9.3 习题精解

习题 9—1 (i) 请将下面分子中的碳碳键按键长由大到小的次序排列，并阐明理由。

(ii) 请将下面分子中的碳氢键按键长由大到小的次序排列，并阐明理由。

$$\overset{6}{H}-\overset{5}{C}\equiv\overset{4}{C}-\overset{3}{CH_2}-\overset{2}{CH_2}-\overset{1}{CH}=CH_2$$

解 (i) 碳碳键按键长由大到小的次序为

$$C_3-C_4 > C_2-C_3 > C_4-C_5 > C_1-C_2 > C_5-C_6$$

(ii) 碳氢键按键长由大到小的次序为

$$C_3-H \approx C_4-H > C_1-H \approx C_2-H > C_6-H$$

习题 9—2 用化学方法鉴别下列化合物：

$CH_3CH_2CH_2CH_3$，　$CH_3CH_2CH=CH_2$，　$CH_3CH_2C\equiv CH$

$CH_3CH_2CH_2CH_2I$，　$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$

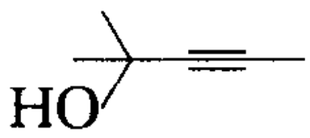
解 (i) 取 5 支洁净试管，分别加入上述五种化合物，滴加溴水，使溴水褪色的为 $CH_3CH_2CH=CH_2$ 和 $CH_3CH_2C\equiv CH$，另三种化合物不能使溴

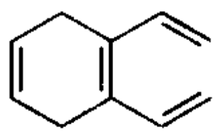
水褪色。

(ii) 另取2支洁净试管，分别加入能使溴水褪色的两种化合物，滴加银氨溶液，产生白色沉淀的为$CH_3CH_2C{\equiv}CH$，不产生沉淀的为$CH_3CH_2CH{=}CH_2$。

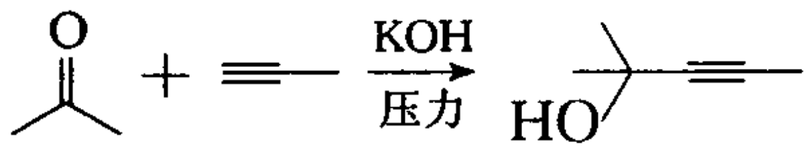
(iii) 另取3支洁净试管，分别加入不能使溴水褪色的3种化合物，滴加$AgNO_3$的乙醇溶液，立即产生黄色沉淀的为$CH_3CH_2CH_2CH_2I$，温热几分钟后才产生白色沉淀的是$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$，一直不产生沉淀的是$CH_3CH_2CH_2CH_3$。

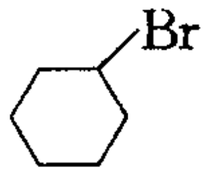
习题9—3 请用乙炔或丙炔为起始原料，选用其他合适的试剂制备下列化合物：

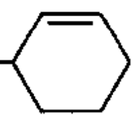
(i) $CH_3C{\equiv}CCH_2OH$　　(ii) 

(iii)  　　(iv) 

解 (i) $CH_3C{\equiv}CH + HCHO \xrightarrow[\text{压力}]{KOH} CH_3C{\equiv}CCH_2OH$

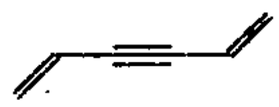
(ii) 

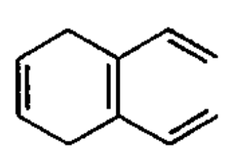
(iii) $3CH{\equiv}CH \xrightarrow{500℃}$  $\xrightarrow[Pt]{H_2}$  $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$  $\xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa}$ 

$\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ 

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Na/NH_2} Na^+\ {}^-C{\equiv}C^-\ Na^+$$

$Na^+\ {}^-C{\equiv}C^-\ Na^+ + 2$  $\xrightarrow{液\ NH_3}$ 

(iv) $2CH{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl]{Cu_2Cl_2} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[Cu_2Cl_2,\ NH_4Cl]{CH{\equiv}CH}$ 

$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[Pd/PbO,CaCO_3]{H_2} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$ 

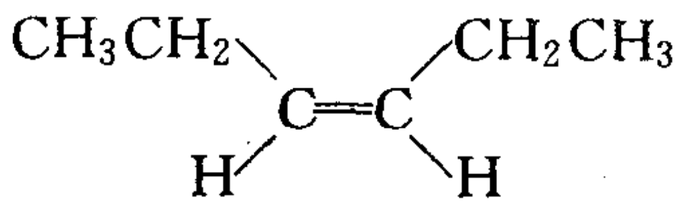
习题9—4 完成下列转换：

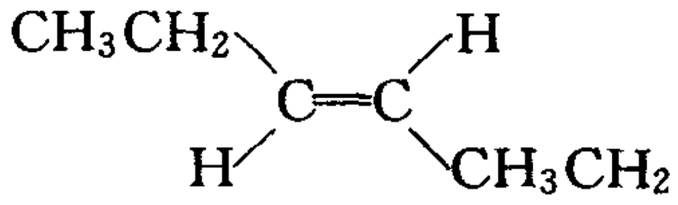
(i) 将3-己炔转变为　(a) (*Z*) -3-己烯；　(b) (*E*) -3-己烯；　(c) 己烷

(ii) 将 (*Z*) -2-丁烯转变成 (*E*) -2-丁烯

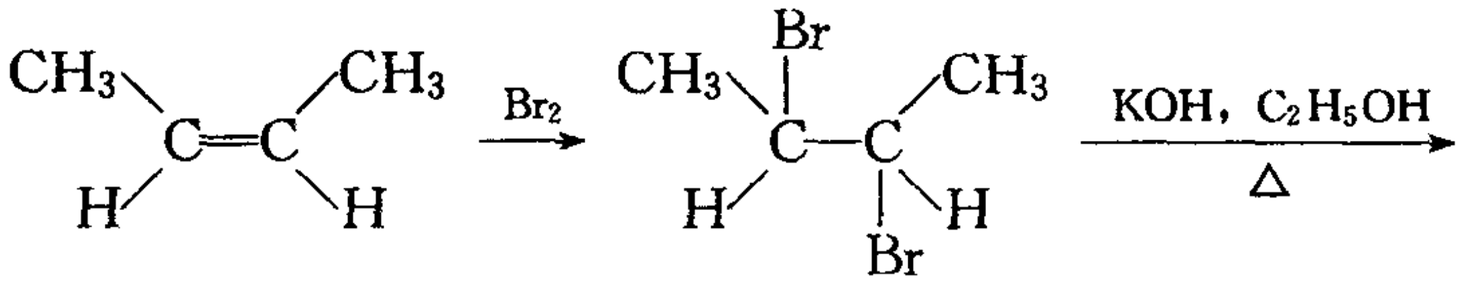
(iii) 将 (*E*) -2-丁烯转变成 (*Z*) -2-丁烯

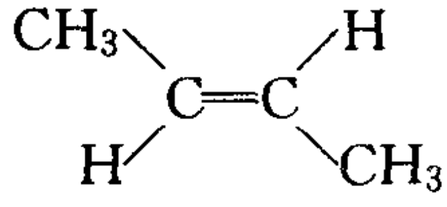
解 (i) (a) $CH_3CH_2C{\equiv}CHCH_2CH_3 \xrightarrow[Pd/PbO,\ CaCO_3]{H_2}$

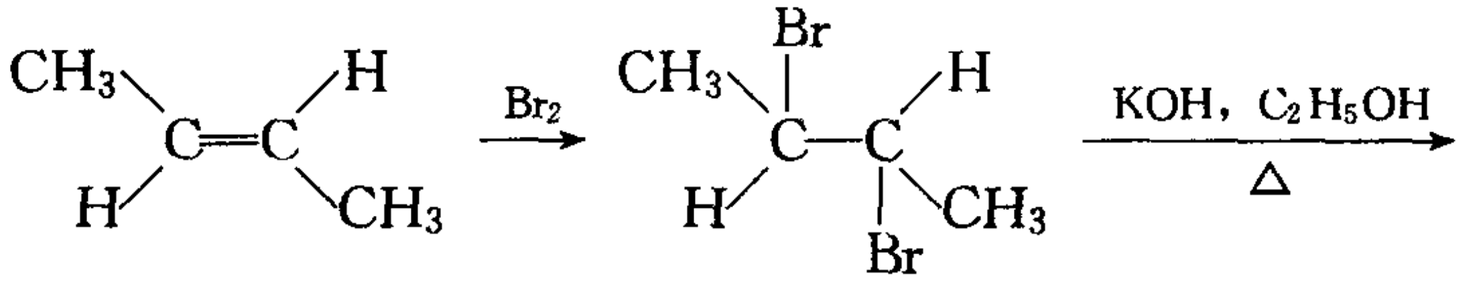


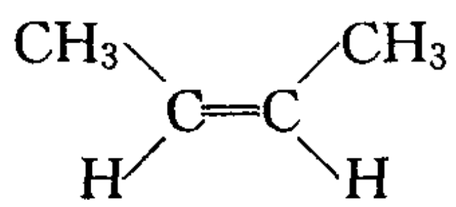
(b) $CH_3CH_2C{\equiv}CHCH_2CH_3 \xrightarrow[NH_3(l)]{Na}$ 

(c) $CH_3CH_2C{\equiv}CHCH_2CH_3 \xrightarrow[Pt]{2H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

(ii) 

$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[NH_3(l)]{Na}$ 

(iii) 

$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[或\ H_2,\ Pd/PbO,\ CaCO_3]{①\ B_2H_6/②\ CH_3COOH,\ 0℃}$ 

习题 9—5 选用合适的试剂鉴别下列各组的化合物：

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_3$， $CH_3CH{=}CHCH_3$， $CH_3CH_2C{\equiv}CH$

(ii) $CH_3C{\equiv}CCH_3$， $H_2C{-}CH{-}CH{=}CH_2$

解 (i) 用银氨溶液鉴别，产生白色沉淀的是 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$，另外两种不产生沉淀；再用溴水鉴别，使溴水褪色的是 $CH_3CH{=}CHCH_3$，不能使溴水褪色的是 $CH_3CH_2CH_2CH_3$。

(ii) 用银氨溶液鉴别，产生白色沉淀的是 $CH_3C{\equiv}CCH_3$，不产生沉淀的是 $H_2C{-}CH{-}CH{=}CH_2$。

习题 9—6 (i) 为什么 $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ 与 1 mol Br_2 加成时，是碳碳双键首先与溴加成，而 $HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$ 与 1 mol Br_2 加成时，却是碳碳三键首先与溴加成？

(ii) $HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$ 与 2 mol Br_2 加成，生成什么产物？

解 (i) $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ 分子中碳碳三键与碳碳双键不共

轭，由于 sp 碳原子的电负性比 sp^2 碳原子的电负性强，使 π 电子与 sp 碳原子结合更为紧密，因而碳碳三键的亲电加成反应活性比碳碳双键差；而在 $HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$ 分子中，碳碳三键中有一个 π 键与碳碳双键共轭，而另一个 π 键不共轭，因为共轭体系较稳定，碳碳三键中不共轭的 π 键先与 Br_2 发生加成反应。

(ii) 开始的 1 mol Br_2 与碳碳三键先加成，生成 1,2-二溴-1,3-丁二烯，后者再与另 1 mol Br_2 发生共轭加成得 $Br_2CH{-}CBr{=}CH{-}CH_2Br$。

习题 9—7 下列化合物在 10% H_2SO_4，5% $HgSO_4$ 水溶液中反应，写出主要产物。

(i) $CH_3C{\equiv}CCH_3$ (ii) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH(CH_3)_2$

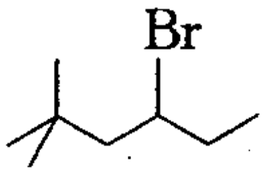
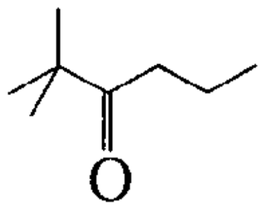
(iii) $(CH_3)_3CC{\equiv}CH$

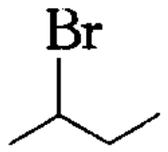
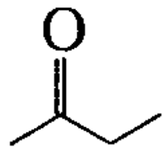
解 (i) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

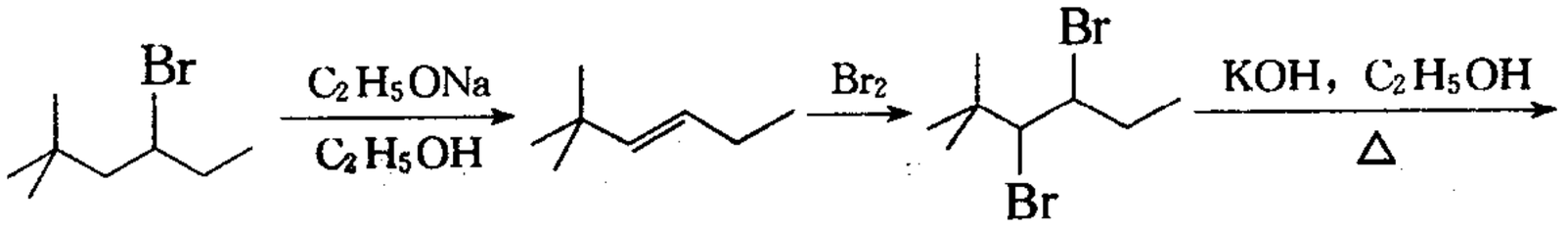
(ii) $CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH(CH_3)_2$， $CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH(CH_3)_2$

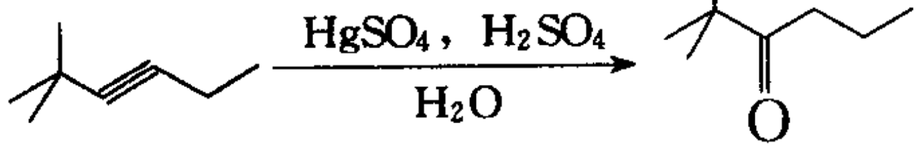
(iii) $(CH_3)_3C\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

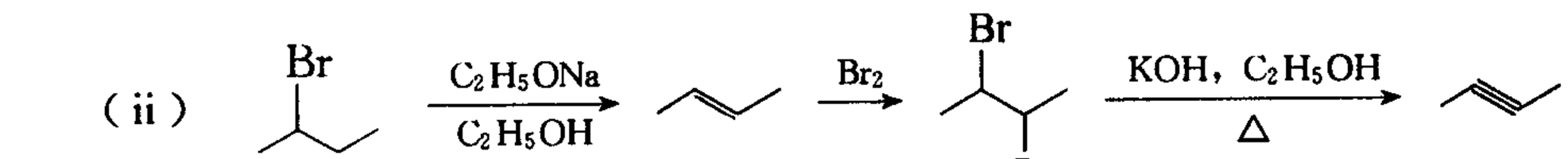
习题 9—8 从指定原料合成指定化合物。

(i) 从  合成 

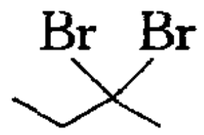
(ii) 从  合成 

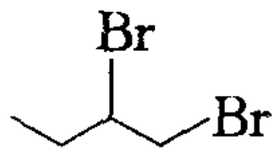
解 (i) 

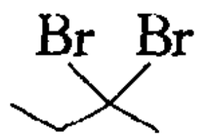


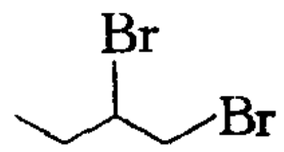
(ii) 

习题 9—9 完成下列转换：

(i) $CH_3CH_2C{\equiv}CH \longrightarrow$ 

(ii) $CH_3CH_2C{\equiv}CH \longrightarrow$ 

解 (i) $CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{HBr} \xrightarrow{HBr}$ 

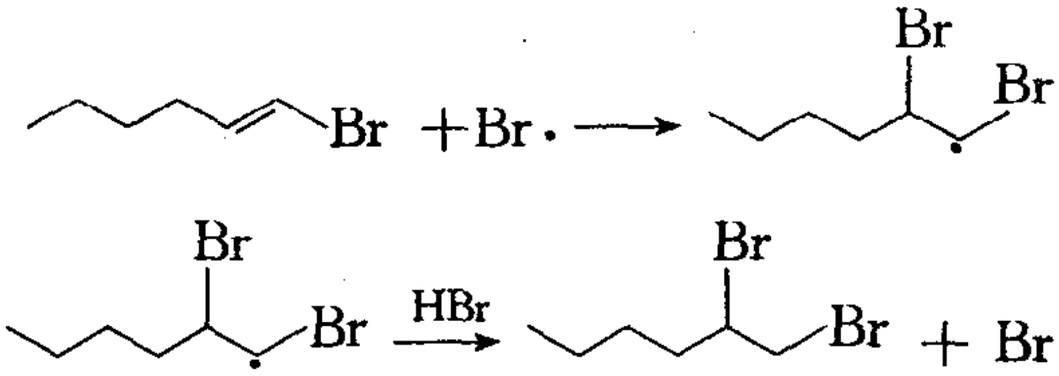
(ii) $CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[THF]{LiAlH_4} CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2}$ 

习题 9—10 写出下列反应的反应机理。

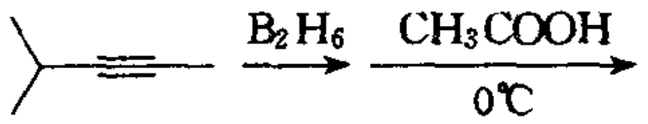


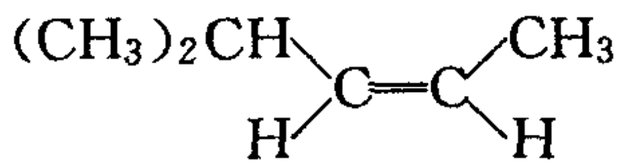
解

$$HBr \xrightarrow{过氧化物} H\cdot + Br\cdot$$

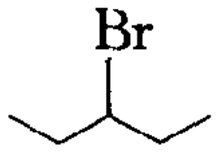
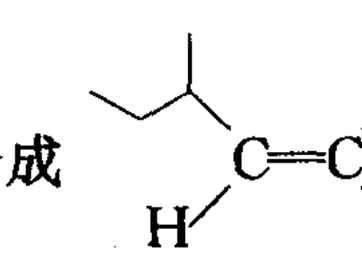


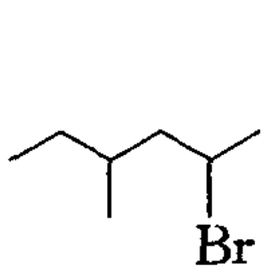
习题 9—11 完成下列反应，写出主要产物。

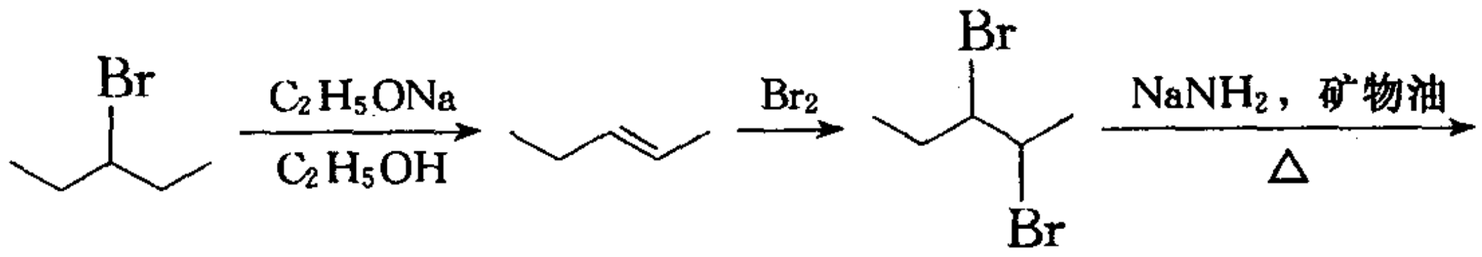
(i) $(CH_3)_3CC{\equiv}CH \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2}$ (ii) 

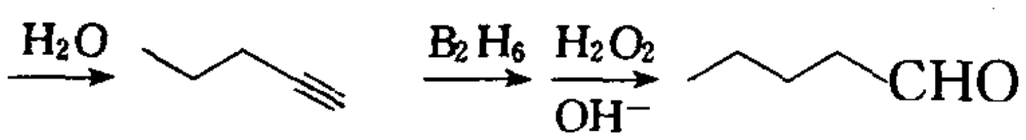
解 (i) $(CH_3)_3CCH_2CHO$ (ii) 

习题 9—12 从已给原料出发合成指定化合物。

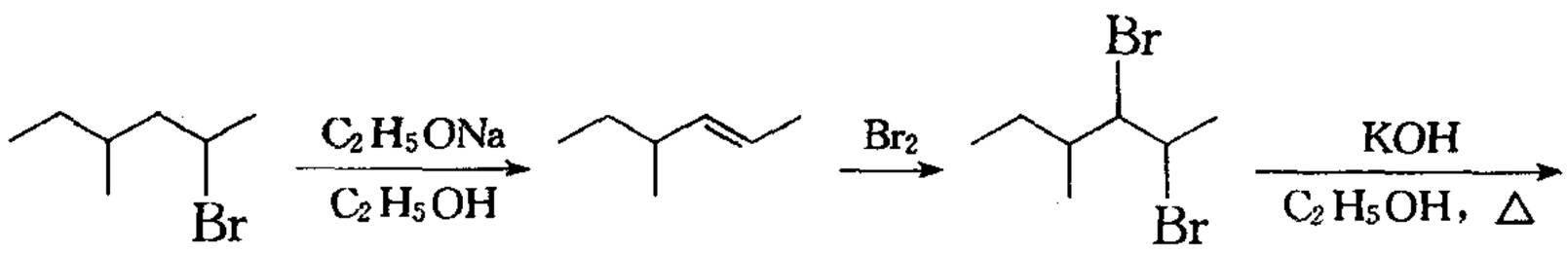
(i) 从  合成 

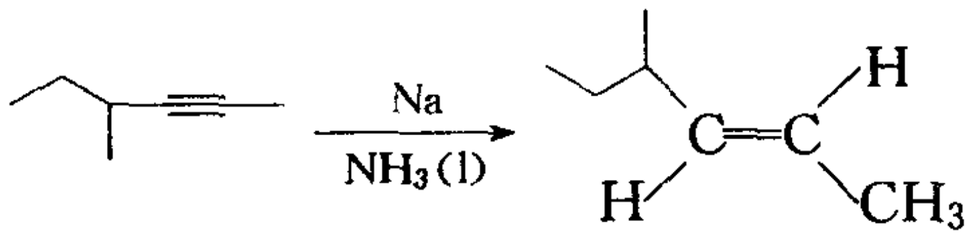
(ii) 从  合成

解 (i) 



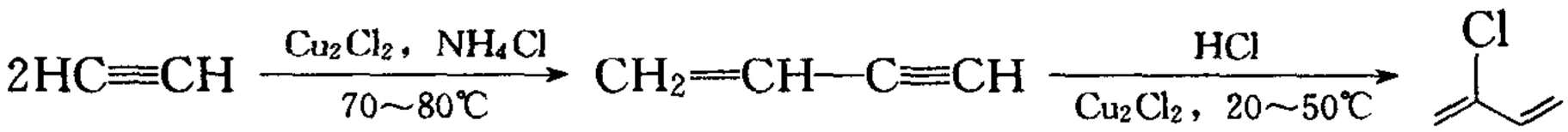
(ii)



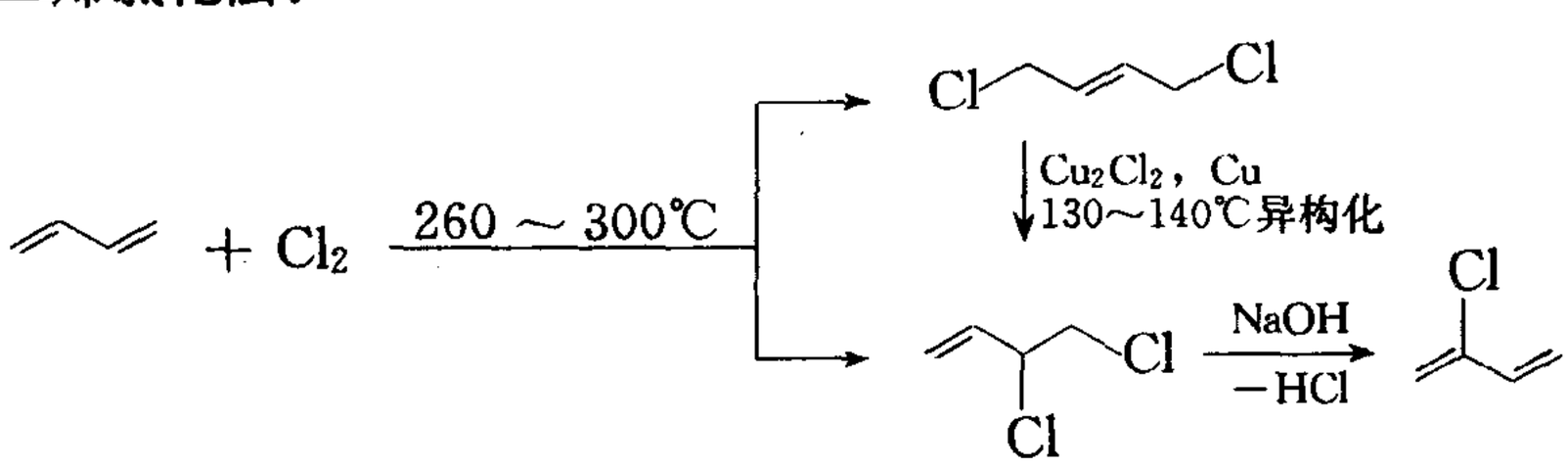


习题 9—13 单体氯丁二烯有乙炔法和丁二烯氯化法两种工业生产方法，反应过程如下：

乙炔法：



丁二烯氯化法：



(i) 请写出这两种工业生产方法中各步反应的类别。

(ii) 查阅相关文献，对比分析这两种生产方法的特点。

解 (i) 乙炔法：炔烃的二聚合反应，炔烃的亲电加成反应；

丁二烯氯化法：1,4-共轭加成反应，1,2-亲电加成反应，异构化反应，E2消除反应。

(ii) (略)

习题 9—14 请以丁炔为例，阐明氢氧化钾（或氢氧化钠）醇溶液使末端炔键向链中位移，而氨基钠使三键移向末端的原因。

解 (略)

习题 9—15 由乙炔及卤代烷为原料合成下列化合物：

(i) $CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$ (ii) $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

解 (i) $CH{\equiv}CH \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} Na^+\ {}^-C{\equiv}CH \xrightarrow{CH_3I} CH_3C{\equiv}CH \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2}$

$CH_3C{\equiv}C^-\ Na^+ \xrightarrow{BrCH_2CH_3} CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$

(ii) $2CH_3C{\equiv}C^-\ Na^+ \xrightarrow{BrCH_2CH_2Br} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

习题 9—16 由相应碳原子数的一卤代烷为原料合成下列化合物：

(i) 1-戊炔　　(ii) 3-己炔

解 (i) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

$\xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}}H_2 \xrightarrow[\triangle]{NaNH_3，矿物油} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH_3$

(ii) $CH_3CH_2\underset{Cl}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$

$\xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{KOH，C_2H_5OH} CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$

习题 9—17 由相应碳原子数的烯烃为原料合成下列化合物：

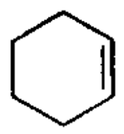
(i) $CH_3C{\equiv}CCH_3$　　(ii) $CH_3CH_2C{\equiv}CH$

解 (i) $CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{Br_2} CH_3\underset{Br}{\underset{|}{C}}H{-}\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow[\triangle]{KOH，C_2H_5OH} CH_3C{\equiv}CCH_3$

(ii) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}H{-}CH_2Br \xrightarrow[\triangle]{NaNH_3，矿物油}$

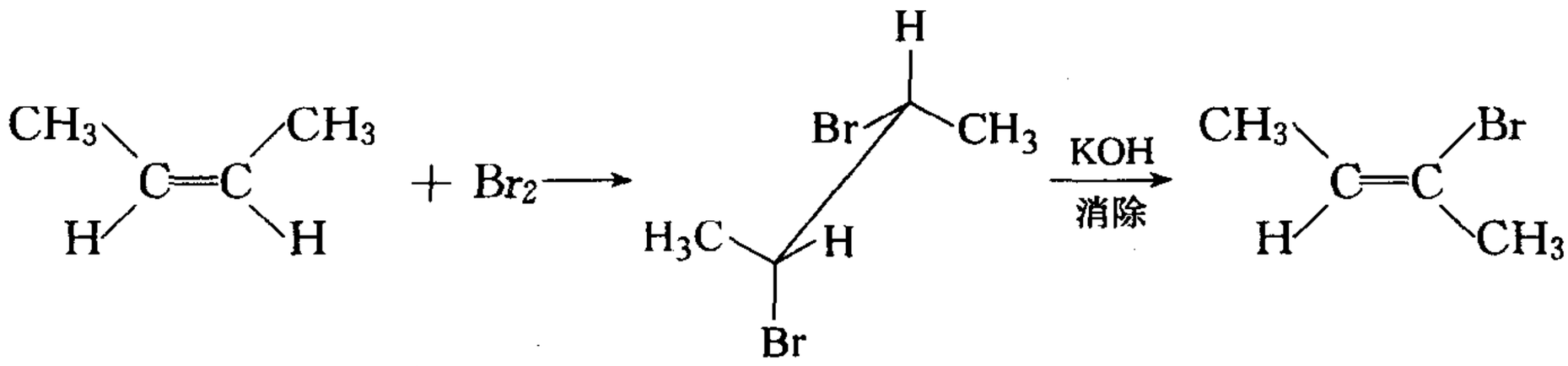
$CH_3CH_2C{\equiv}CH$

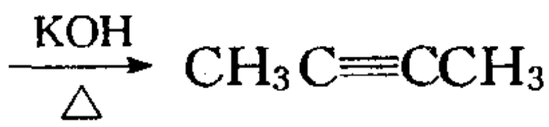
习题 9—18 完成下列反应，写出反应机理，讨论这两个反应的异同点并分析原因。

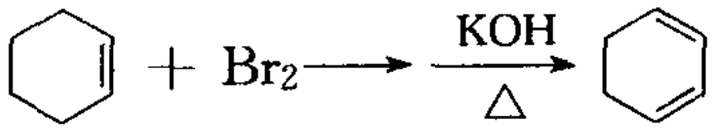
(i) $CH_3CH{=}CHCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH}$　　(ii)  $+ Br_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH}$

解 (i) $CH_3CH{=}CHCH_3 + Br_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH} CH_3C{\equiv}CCH_3$

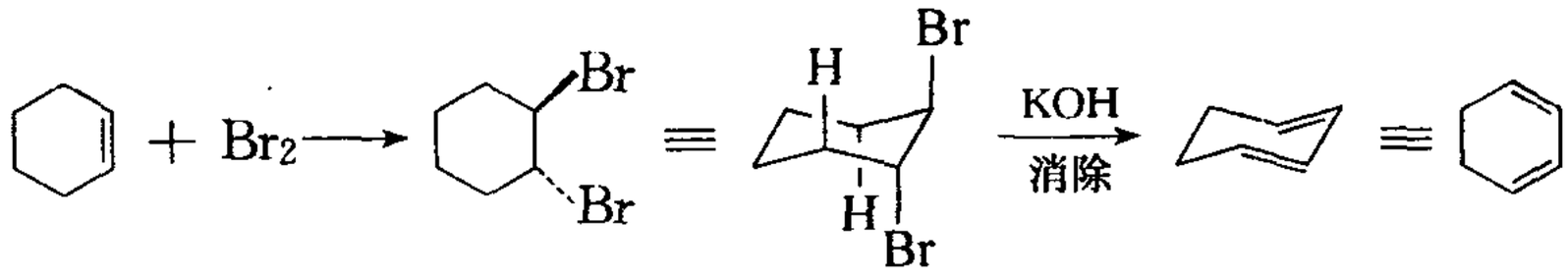
反应机理如下：





(ii) 

反应机理如下：



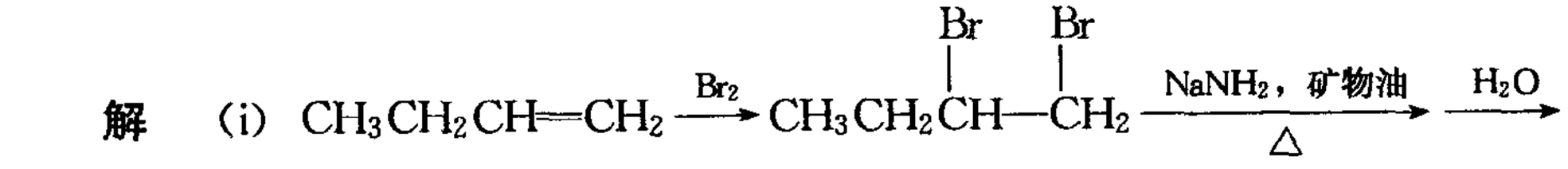
共同点：双键与 Br_2 加成为反式加成，生成的溴代产物在 KOH 作用下发生的消除反应都为反式共平面消除。

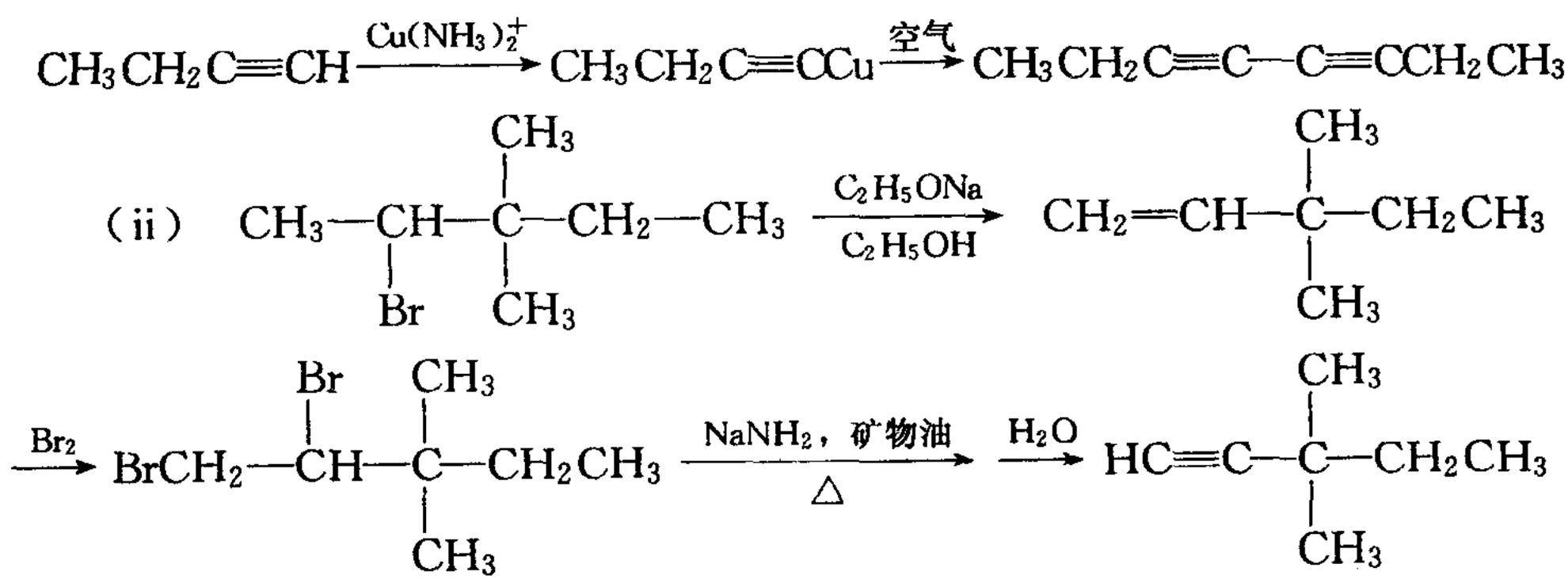
不同点：加成产物中，2,3-二溴丁烷可通过 C_2—C_3 单键旋转使 C_2 与 C_3 上的溴原子与氢原子达到反式共平面的消除反应条件，从而消除 2 分子 HBr 得到炔烃。而 1,2-二溴环己烷中 C_1—C_2 单键受环的制约不能自由旋转，C_1 与 C_2 上的溴原子与氢原子不能达到反式共平面这一条件。

习题 9—19 从指定原料出发合成：

(i) 从 1-丁烯合成 3,5-辛二炔

(ii) 从 3,3-二甲基-2-溴戊烷合成 3,3,8,8-四甲基-4,6-癸二炔

解 (i) 

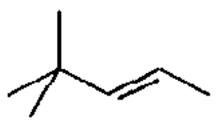
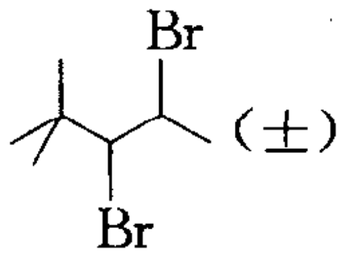
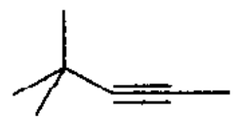
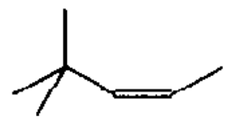
(ii) 

$$\xrightarrow[\text{空气}]{Cu_2Cl_2,\ NH_3,\ CH_3OH} CH_3CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv C-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2CH_3$$

习题 9—20 写出下式中 A,B,C,D 各化合物的构造式。(有两组答案)

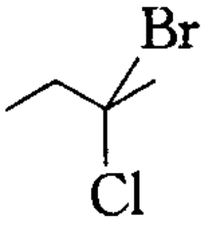
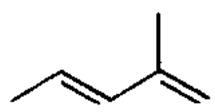
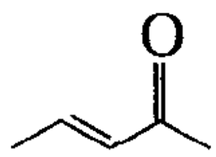
$$A + Br_2 \longrightarrow B \qquad B + 2KOH \xrightarrow{C_2H_5OH} C + 2KBr + 2H_2O$$

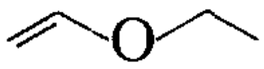
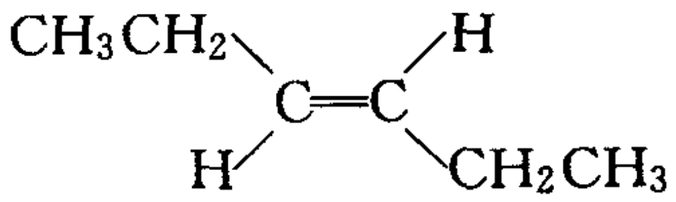
$$C + H_2 \xrightarrow[PbO]{Pd/CaCO_3} D \qquad D + H_2O \xrightarrow{H^+} \text{(OH)}$$

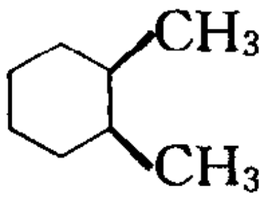
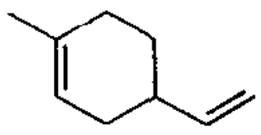
解 A:  B:  (±) C:  D: 

另一组答案请读者自行推导。

习题 9—21 用乙炔、丙炔以及其他必要的有机及无机试剂，合成下列化合物：

(i)  (ii)  (iii) 

(iv)  (v)  (vi) 

(vii)  (viii) 

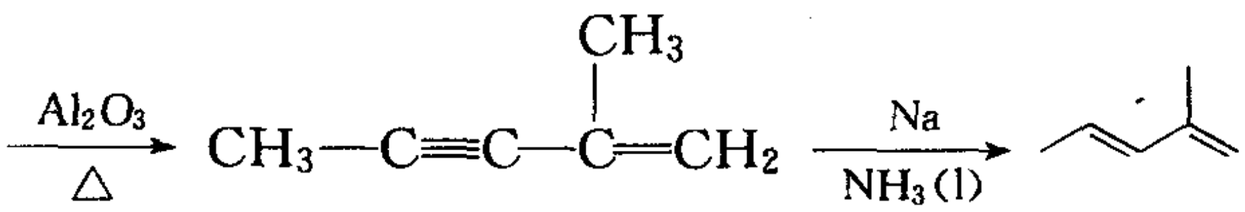
解 (i)

$$HC\equiv CH \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} Na^+\ {}^-C\equiv CH \xrightarrow{CH_3CH_2Br} CH_3-CH_2-C\equiv CH$$

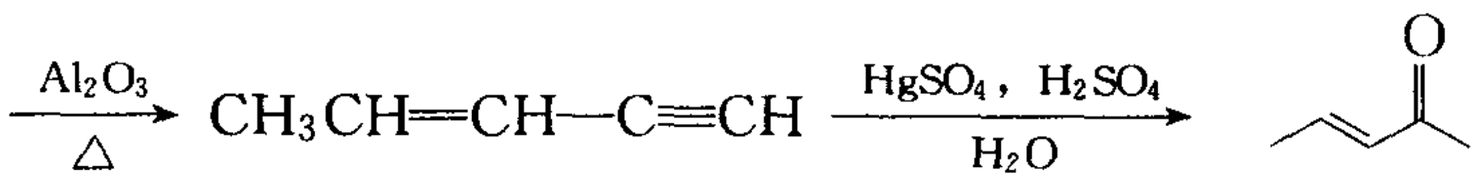
$$\xrightarrow{HCl}\xrightarrow{HBr} CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \equiv \text{(Cl)}$$

(ii)

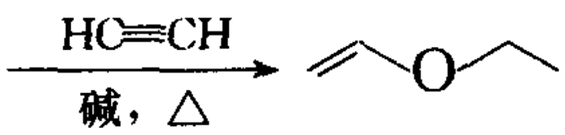
$$CH_3-C\equiv CH + CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{KOH}\xrightarrow{H_2O} CH_3-C\equiv C-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$



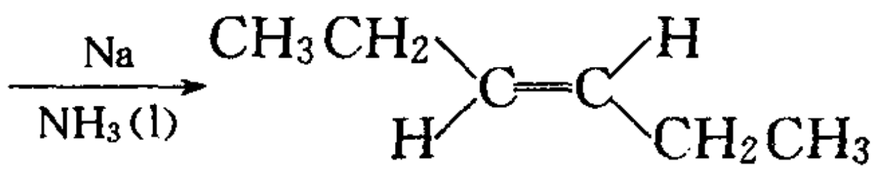
(iii) $HC{\equiv}CH + CH_3CH_2CHO \xrightarrow{KOH} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}C{\equiv}CH$



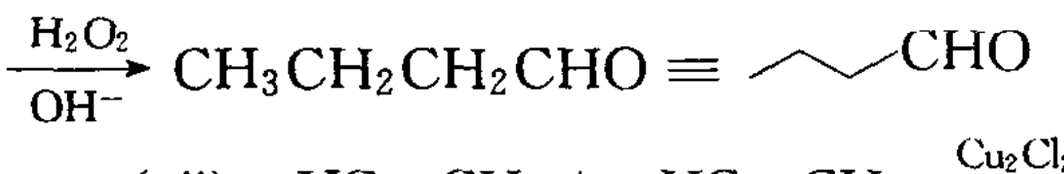
(iv) $HC{\equiv}CH \xrightarrow[Pd/PbO,\ CaCO_3]{H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[HgSO_4,\ H_2SO_4]{H_2O} CH_3CH_2OH$



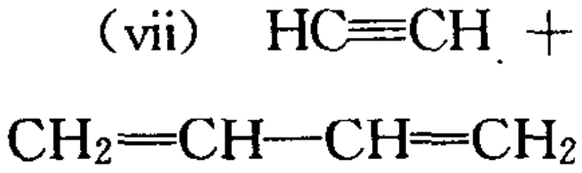
(v) $HC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_3(l)]{2NaNH_2} Na^+\ {}^-C{\equiv}C^-\ Na^+ \xrightarrow{2CH_3CH_2Br} CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$

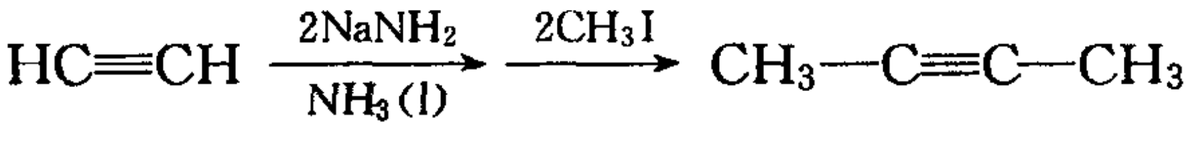


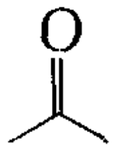
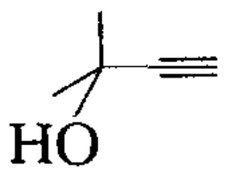
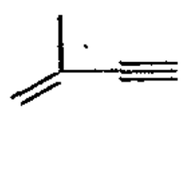
(vi) $HC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3CH_2Br} CH_3CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{B_2H_6}$

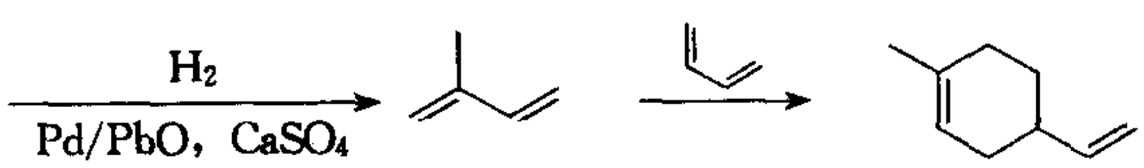


(vii) $HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl]{Cu_2Cl_2} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[NH_3(l)]{Na}$

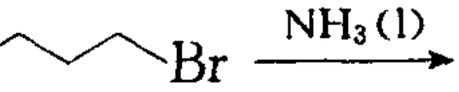




(viii) $HC{\equiv}CH +$  $\xrightarrow{KOH} \xrightarrow{H_2O}$  $\xrightarrow[\triangle]{Al_2O_3}$ 



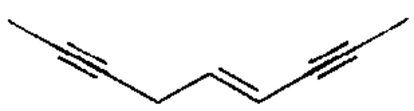
习题 9—22 完成下列反应，并写出产物的中英文名称。

(i) $2CH_3CH_2C{\equiv}CNa +$  $\xrightarrow{NH_3(l)}$

(ii) $CH_3C{\equiv}CNa + Cl(CH_2)_6I \xrightarrow{NH_3(l)}$

(iii) $CH_3C{\equiv}CCH_2C{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow[PbO]{Pd/CaCO_3}$

(iv)  $+ H_2 \xrightarrow[喹啉]{Pd/BaSO_4}$

(v)  $+ H_2 \xrightarrow[NH_3(l)]{Na}$

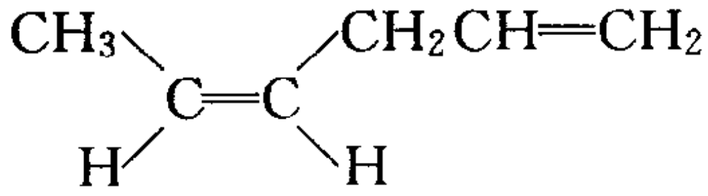
解 (i) $CH_3CH_2C{\equiv}C{-}CH_2CH_2CH_2{-}C{\equiv}CCH_2CH_3$

3,8-十一二炔　　3,8-undecadiyne

(ii) $CH_3C{\equiv}C(CH_2)_6Cl$

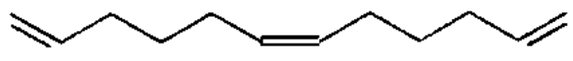
9-氯-2-壬二炔

9-chloro-2-nonyne

(iii) 

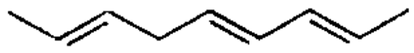
(*Z*)-1,4-己二烯

(*Z*)-1,4-hexadiene

(iv) 

(*Z*)-1,6,11-十二三烯

(*Z*)-1,6,11-dodecatriene

(v) 

(2*E*,4*E*,7*E*)-2,4,7-壬三烯

(2*E*,4*E*,7*E*)-2,4,7-nonatriene

习题 9—23　根据化合物的酸碱性，判断 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 能否与下列各个碱发生反应。

(i) $NaNH_2$　　(ii) C_2H_5ONa　　(iii) $NaOH$　　(iv) $NaHCO_3$

解　(i) 能发生，因为 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 酸性比 NH_3 酸性强。

(ii) 不能发生，因为 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 酸性比 ROH 酸性弱。

(iii) 不能发生，因为 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 酸性比 H_2O 酸性弱。

(iv) 不能发生，因为 $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ 酸性比 H_2CO_3 酸性弱。

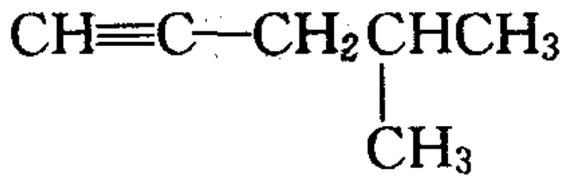
习题 9—24　一个碳氢化合物 C_6H_{10} 能使高锰酸钾水溶液和溴的四氯化碳溶液褪色，与银氨溶液反应，生成白色沉淀，和硫酸汞的稀硫酸溶液反应，生成一个含氧的化合物。请写出该碳氢化合物所有可能的构造式及系统命名。

解　该化合物所有可能的结构式和系统命名为

$CH{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CH_3$　　1-己炔　　1-hexyne

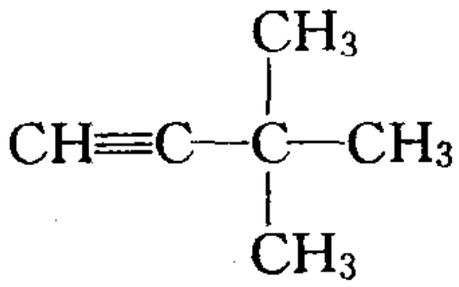
$CH{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$（±）　　3-甲基-1-戊炔

3-methyl-1-pentyne



4-甲基-1-戊炔

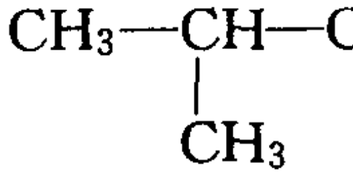
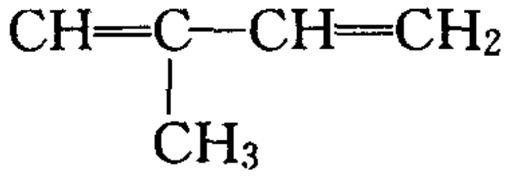
4-methyl-1-pentyne



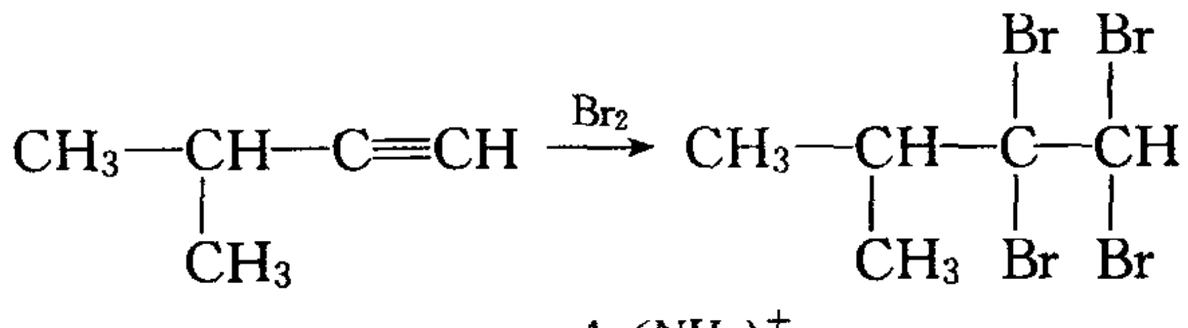
3,3-二甲基-1-丁炔

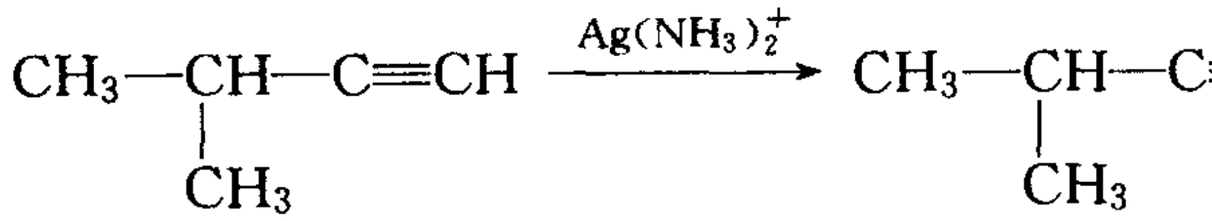
3,3-dimethyl-1-butyne

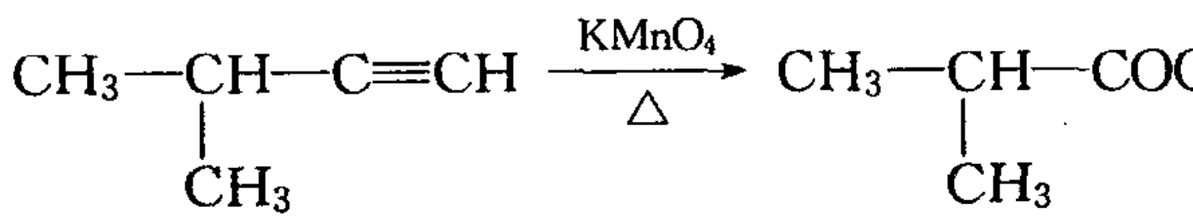
习题 9—25 化合物 A 与 B 的相对分子质量均为 68，且具有相同的碳架。A 和 B 都能使溴的四氯化碳溶液褪色。A 与 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 溶液反应产生沉淀，A 经 $KMnO_4$ 热溶液氧化得 CO_2 和 $(CH_3)_2CHCOOH$。B 不与银氨溶液反应，与 1 mol Br_2 反应可得到三种产物。请写出 A 与 B 的结构式及有关反应的反应式。

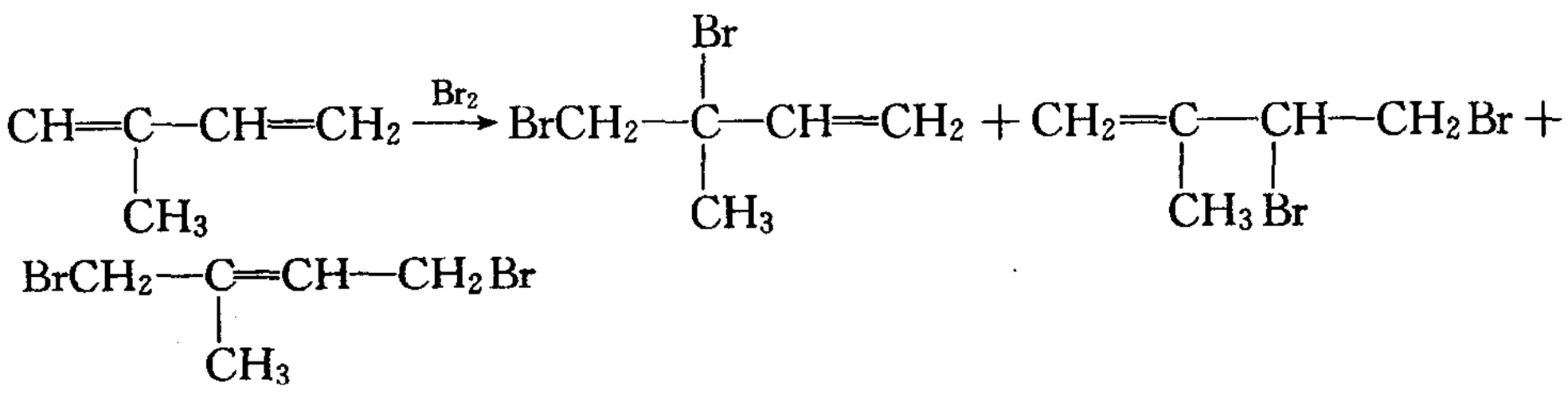
解 A：  B： 

各反应式如下：

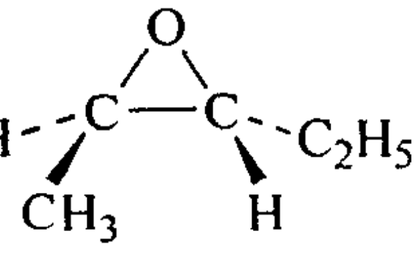
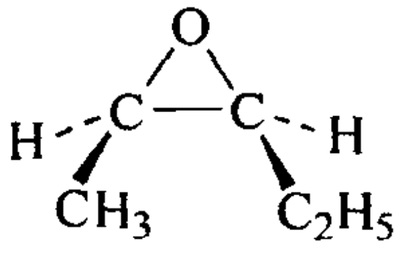








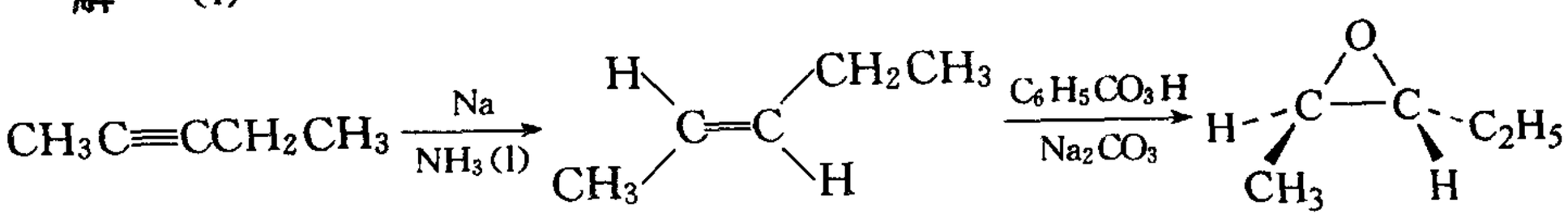
习题 9—26 从指定原料合成指定化合物：

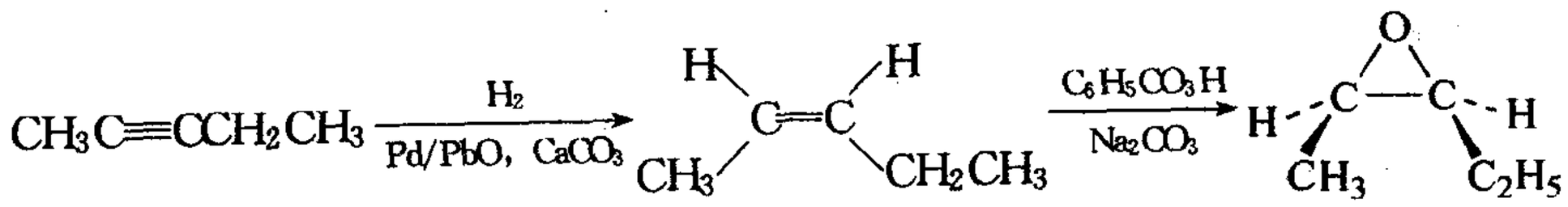
(i) 从 2-戊炔合成  和 

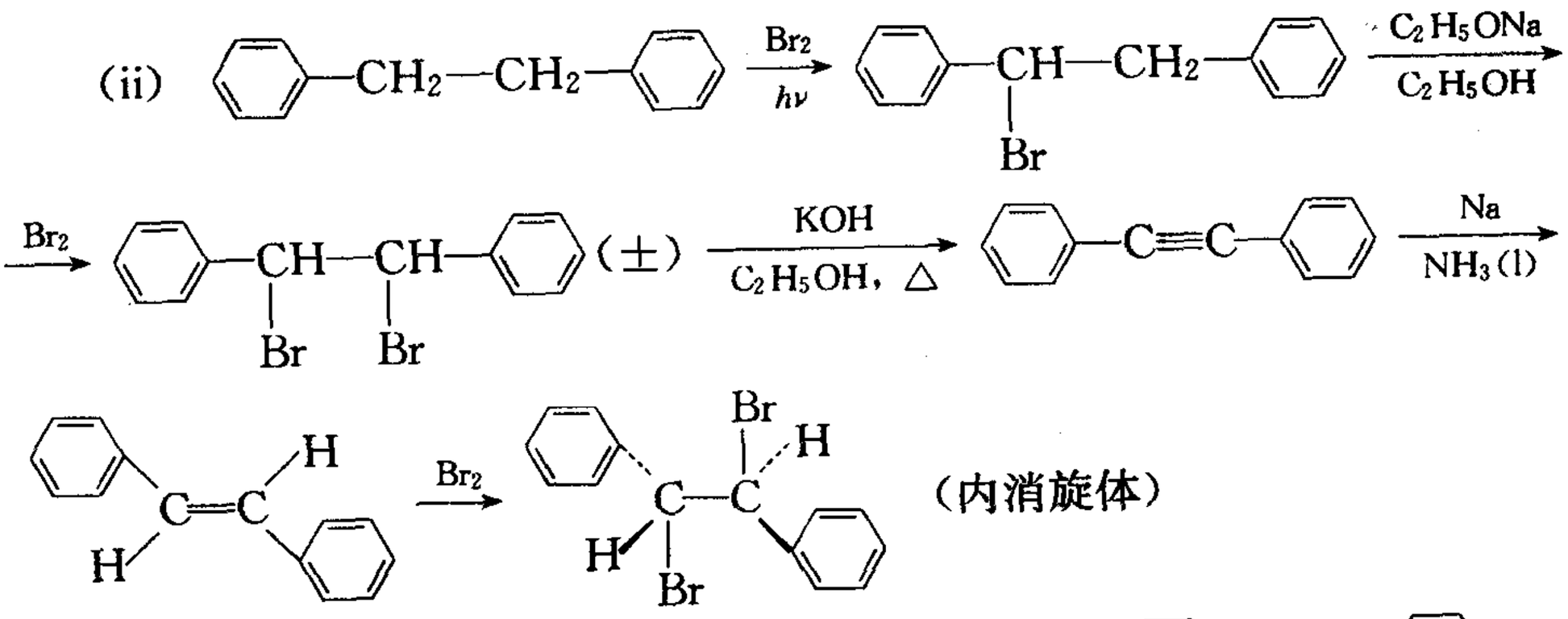
(ii) 从 1,2-二苯基乙烷合成内消旋 1,2-二苯基-1,2-二溴乙烷

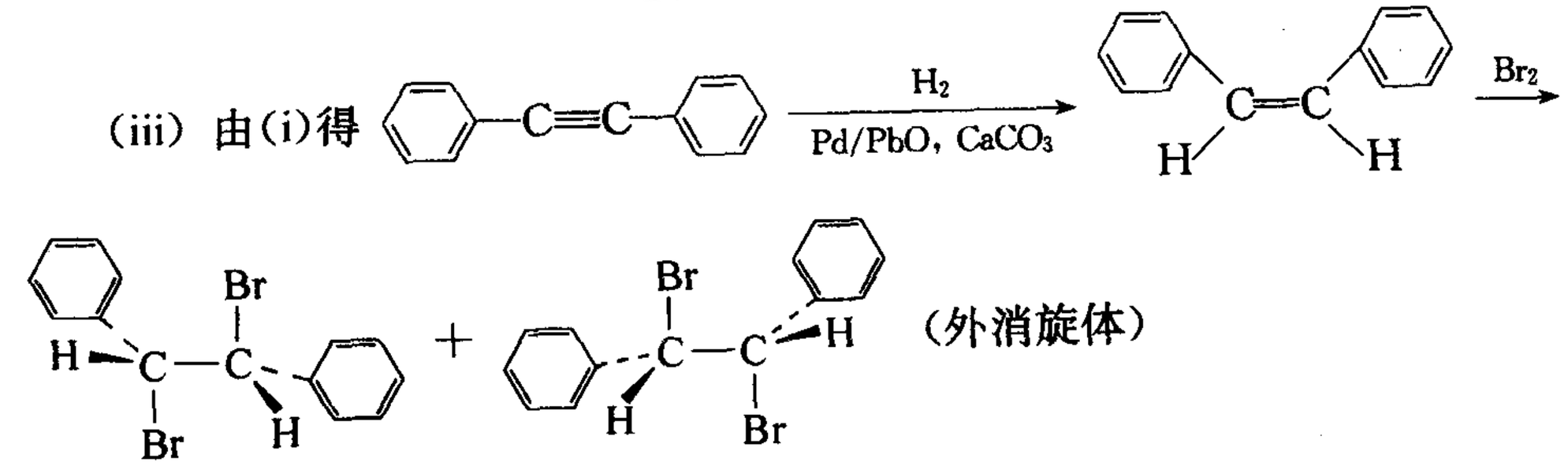
(iii) 从 1,2-二苯基乙烷合成外消旋 1,2-二溴乙烷

解 (i)



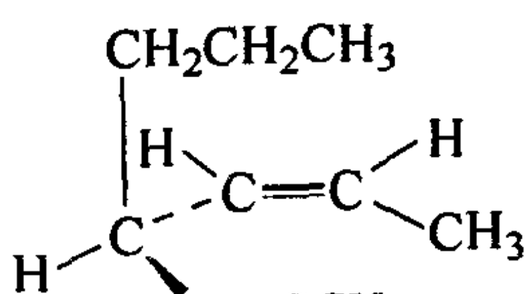




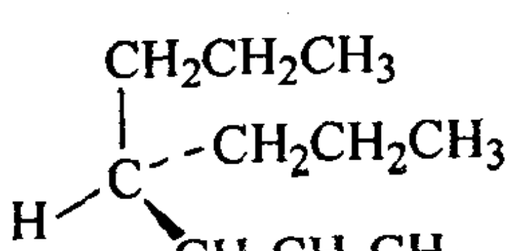


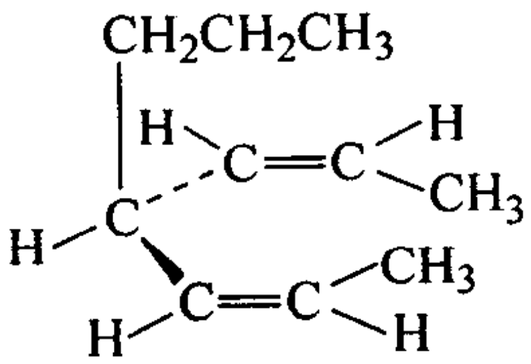
习题 9—27 化合物 A ($C_{10}H_{16}$)具有旋光性，将 A 用铂进行催化氢化生成 B ($C_{10}H_{22}$)，不旋光，将 A 用 Lindlar 催化剂小心催化氢化生成 C ($C_{10}H_{18}$)，也不旋光，但如将 A 置于液氨中与金属钠反应，生成 D ($C_{10}H_{18}$)，却有旋光。试推测 A,B,C,D 的结构。

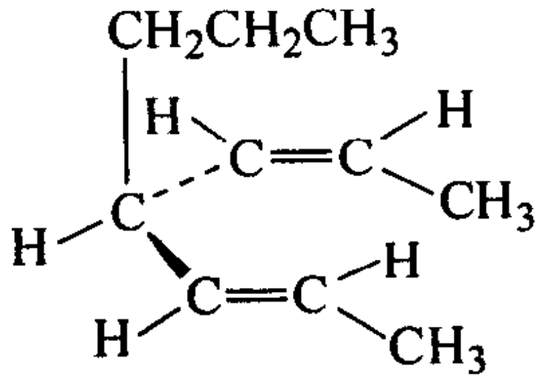
解 A：

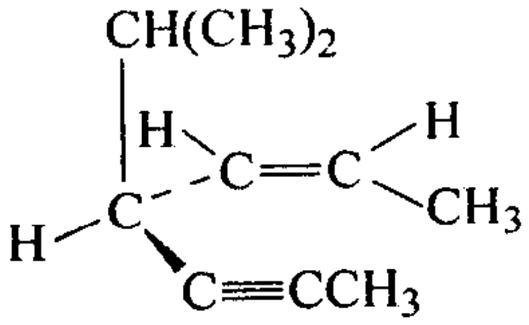


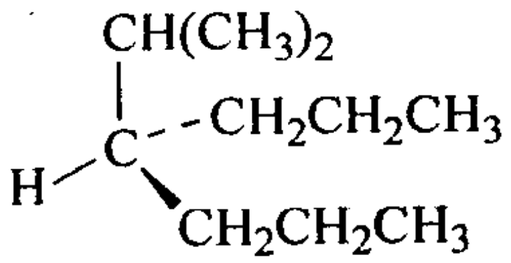
B：

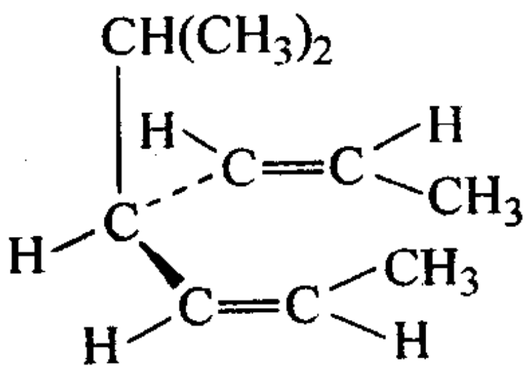


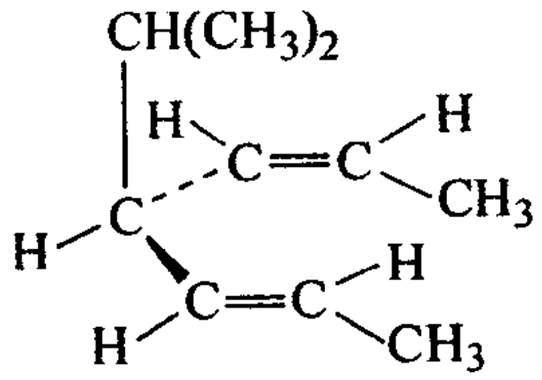
C： 

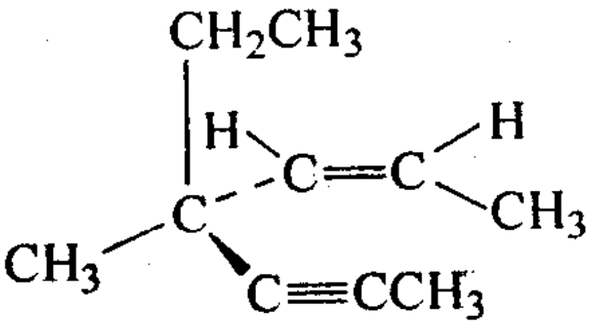
D： 

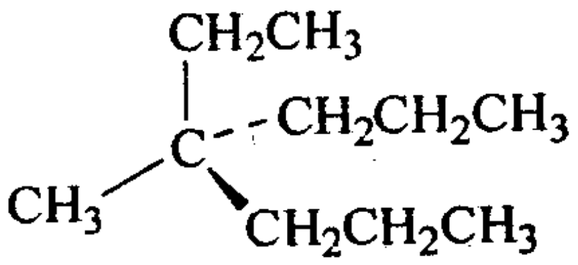
或 A： 

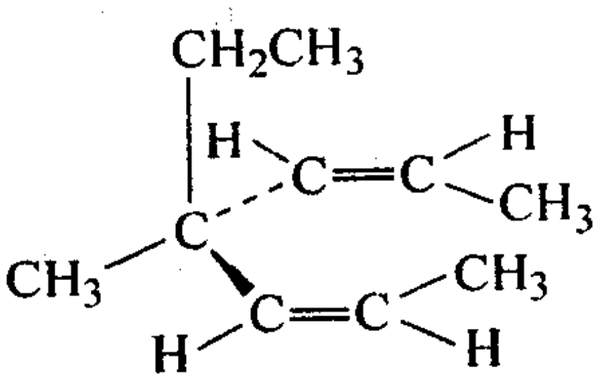
B： 

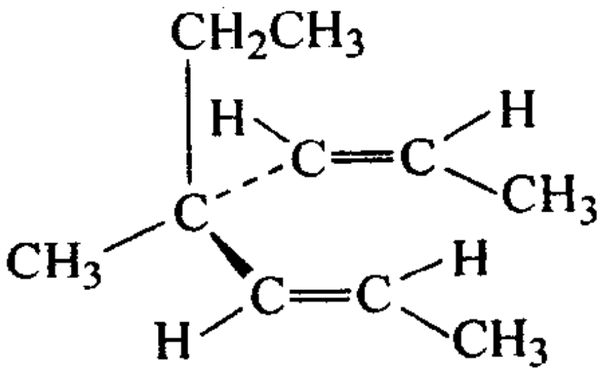
C： 

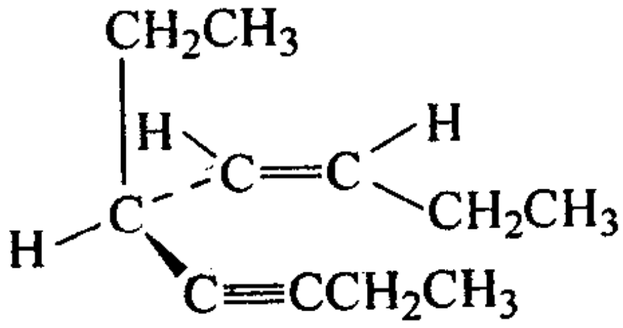
D： 

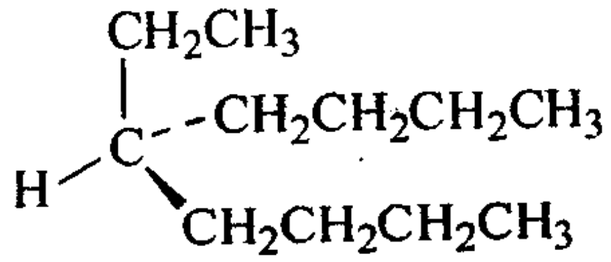
或 A： 

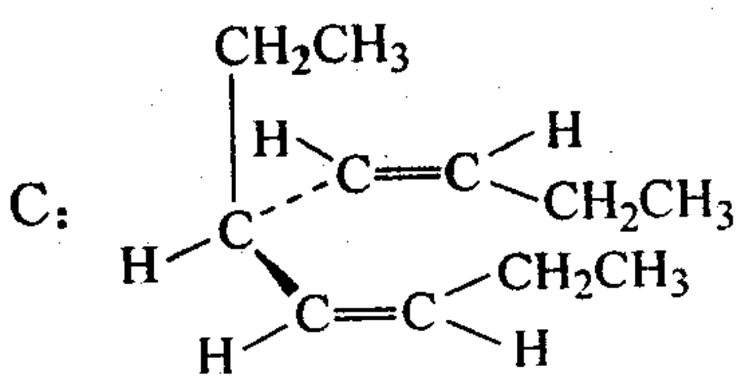
B： 

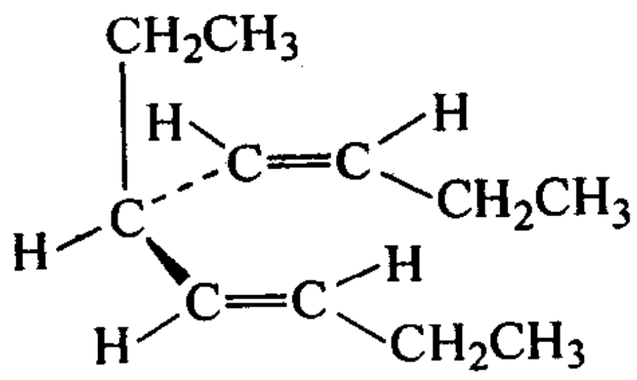
C： 

D： 

或 A： 

B： 

C： 

D： 

第10章 醇和醚

10.1 知识速览

10.1.1 醇的分类

根据分子中所含羟基的数目，醇可以分为一元醇、二元醇和多元醇。也可以根据羟基所连接的碳原子的级将醇分为一级醇（也称为伯醇）、二级醇（也称为仲醇）和三级醇（也称为叔醇）。

10.1.2 醇的物理性质

低级的一元饱和醇为无色中性液体，具有特殊的气味和辛辣味道。甲醇、乙醇和丙醇可与水以任何比例相溶；4～11个碳的醇为油状液体，仅可部分地溶于水；高级醇为无臭、无味的固体，不溶于水。一元饱和醇的密度比相应的烷烃密度大，但比水轻。

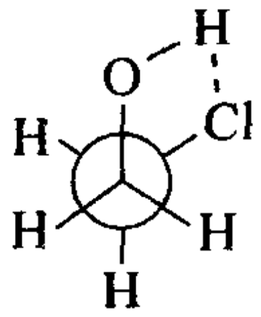
醇的沸点随相对分子质量的增大而升高，叉链醇的沸点总比相同碳原子数的直链醇的沸点低，低级醇的熔点和沸点比碳原子数相同的碳氢化合物的熔点和沸点高得多，这是因为醇分子间有氢键，增加了醇分子之间的作用力。多元醇分子中有两个以上位置可以形成氢键，因而沸点更高。

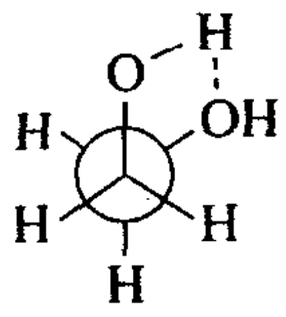
10.1.3 醇的结构

醇的官能团是羟基（O—H），醇可看成是水分子中的一个氢原子被烃基取代，也可看成是烃分子中的氢原子被羟基取代而成的化合物。因此，醇羟基中的O—H键可断裂而使醇显示一定的酸性，同时氧原子的孤对电子使醇显示一定的碱性和亲核性，另外氧的吸电子作用使与氧原子直接相连的碳原子带部分正电荷而使α-H键也有一定的活性。一定条件下C—O键可断裂，羟基可被取代。

一般情况下，相邻两个碳原子上最大的两个基团处于对交叉构象最为稳定，是优势构象，但当这两个基团可能以氢键缔合时，由于形成氢键可以增加

分子的稳定性，两个基团处于邻交叉构象成为优势构象，如





10.1.4 醇的化学性质

1. 酸性和碱性

醇羟基的氧原子上有两对孤电子对，氧利用孤电子对与质子结合形成锌盐，所以醇具有碱性。在醇羟基中，由于氧的电负性大于氢的电负性，因此氧和氢共用的电子对偏向于氧，氢表现出一定的活性，所以醇也具有酸性。

醇的酸性和碱性与和氧相连的烃基的电子效应相关，烃基的吸电子能力越强，醇的碱性越弱，酸性越强。相反，烃基的给电子能力越强，醇的碱性越强，酸性越弱。烃基的空间位阻对醇的酸碱性也有影响。

在气相时，部分醇的酸性强弱次序如下：

$$(CH_3)_3CCH_2OH > (CH_3)_3COH > (CH_3)_2CHOH > CH_3CH_2OH > CH_3OH$$

这说明烷基是吸电子基团。

但在液相中醇的酸性次序正好相反：

$$CH_3OH > RCH_2OH > R_2CHOH > R_3COH$$

这是因为在液相中有溶剂化作用，R_3CO^- 由于 R_3C 体积大，使得溶剂化作用小，负电荷不易被分散，稳定性差，因此 R_3COH 中的质子不易解离，酸性小。而 RCH_2O^- 体积小，溶剂化作用大，因此 RCH_2OH 中的质子易于解离，酸性大。一般 pK_a 值是在液相测定的，很多反应也是在液相中进行的。因此根据液相中各类醇酸性的大小顺序，认为烷基是给电子的。

醇具有一定的碱性，醇中氧与质子结合就得到醇的共轭酸。共轭酸在水中酸性的强弱，与空间位阻有关，空间位阻越小，与水形成氢键而溶剂化(solvation)的程度越大，质子不易离去，酸性就较低。若空间位阻大，溶剂化作用小，质子易离去，酸性强。

由于醇羟基中的氢具有一定的活性，因此醇可以和金属钠反应，氢氧键断裂，形成醇钠并放出氢气。

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2\uparrow$$

在液相中，由于水的酸性比醇强，所以醇与金属钠的反应没有水和金属钠的反应强烈。若将醇钠放入水中，醇钠会全部水解，生成醇和氢氧化钠。

2. 醇与含氧无机酸反应

醇与含氧无机酸反应失去一分子水，生成无机酸酯。如

$$CH_3OH+HONO_2 \longrightarrow CH_3ONO_2+H_2O$$

$$CH_3OH+HOSO_2OH \longrightarrow CH_3OSO_2OH+H_2O$$

该类反应主要用于无机酸一级醇酯的制备。无机酸三级醇酯的制备不宜用此法，因为三级醇与无机酸反应时易发生消除反应。

醇与含氧无机酸的酰氯和酸酐反应，也能生成无机酸酯。如

$$CH_3OH+HOSO_2Cl \longrightarrow CH_3OSO_2OH+HCl$$

3. 与氢卤酸反应

(1) 一般情况

当亲核试剂进攻正性碳时，碳氧键异裂，羟基被亲核试剂取代。其中最重要的亲核取代反应是羟基被卤原子取代。常采用的方法如下：

氢卤酸与醇反应生成卤代烷，反应中醇羟基被卤原子取代。

$$ROH+HX \longrightarrow RX+H_2O$$

醇羟基不是一个好的离去基团，酸的催化，使羟基质子化后以水的形式离去。各种醇的反应性为 3°>2°>1°，三级醇易反应，只需浓盐酸在室温振荡即可反应，氢溴酸在低温也能与三级醇进行反应。如用氯化氢、溴化氢气体在0℃通过三级醇，反应在几分钟内就可完成，这是制三级卤代烷的常用方法。

氢卤酸中，氢碘酸酸性最强，氢溴酸其次，浓盐酸相对最弱，而卤离子的亲核能力又是 $I^->Br^->Cl^-$，故氢卤酸的反应性为 HI>HBr>HCl。若用一级醇分别与这三种氢卤酸反应，氢碘酸可直接反应，氢溴酸需用硫酸来增强酸性，而浓盐酸需与无水氯化锌混合使用，才能发生反应。

(2) 一级醇、二级醇和三级醇的鉴别

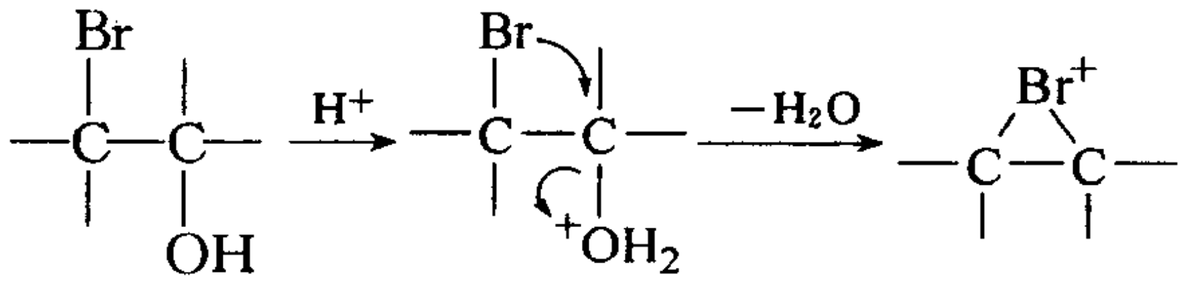
用 Lucas 试剂（浓 HCl+无水 $ZnCl_2$）可鉴别六碳及六碳以下的一级醇、二级醇和三级醇。将三种醇分别加入盛有 Lucas 试剂的试管中，经振荡后可发现，三级醇立刻反应，生成油状氯代烷，它不溶于酸中，溶液呈混浊后分两层，反应放热；二级醇 2～5 min 反应，放热不明显，溶液分两层；一级醇经室温放置 1 h 仍无反应，必须加热才能反应。在使用 Lucas 试剂时须注意，烯丙型醇及苯甲型醇，也可以很快地发生反应。各类醇与 Lucas 试剂的反应速率为

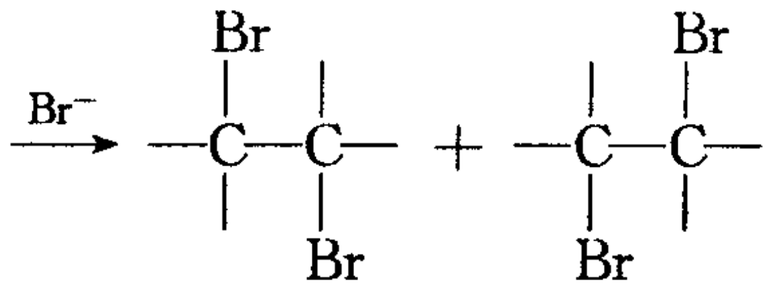
烯丙型醇、苯甲型醇、三级醇>二级醇>一级醇

氢卤酸与大多数一级醇按 S_N2 机理进行反应；与大多数二级、三级醇和空阻特别大的一级醇按 S_N1 机理进行反应。三级醇与氢卤酸的反应一般不会发生重排，但三级醇易发生消除反应，所以取代反应需在低温时进行。

（3）邻基参与效应

α-溴代醇用浓氢溴酸处理时，α位的溴将参与醇羟基离去的反应，这种相邻基团在排除离去基团时所作的帮助，称为邻基参与效应。反应过程如下：





4. 与卤化磷反应

醇与卤化磷反应生成卤代烷。碘代烷可由三碘化磷与醇制备，但通常三碘化磷是用红磷与碘代替。

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{P+I_2} CH_3CH_2\ I$$

氯化磷常用五氯化磷与醇反应制备：

$$CH_3CH_2OH + PCl_5 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + HCl + POCl_3$$

最常用的是三溴化磷与一级醇、β位有支链的一级醇、二级醇生成相应的溴代烷。红磷与碘常用于一级醇制相应碘代烷。

5. 与亚硫酰氯反应

若用亚硫酰氯和醇反应，可直接制得构型保持的氯代烷，同时生成二氧化硫和氯化氢两种气体。该反应不仅速率快，反应条件温和，产率高，而且不生成其他副产物，是一个很好的制氯代烷的方法。

$$ROH + SOCl_2 \xrightarrow[\triangle]{} RCl + SO_2\uparrow$$

但在醇和亚硫酰氯的混合液中加入弱亲核试剂吡啶，即会发生构型的转化，得到构型翻转的氯代烷。亚硫酰氯和吡啶，常用于一级醇、β位有侧链的一级醇及二级醇制相应的氯代烷，此试剂有很多优点，因此是常用的方法。亚硫酰溴由于不稳定而很难得到，故不用它制溴代烷。

醇羟基必须在质子酸或路易斯酸催化下才可进行取代反应，而苯磺酸酯中酸根部分是很好的离去基团，因此这类酯比醇容易进行亲核取代反应。将醇先制成苯磺酸酯，再由苯磺酸酯与卤化物反应，可制得构型翻转的卤代烃。

6. 醇的氧化

一级醇和二级醇若与醇羟基相连的碳原子上有氢，则可以被氧化成醛、酮或酸；三级醇与醇羟基相连的碳原子上没有氢，不易被氧化，如在酸性条件

下，易脱水成烯，然后碳碳键氧化断裂，形成小分子化合物。

（1）用 $KMnO_4$ 或 MnO_2 氧化

醇不被冷、稀、中性的 $KMnO_4$ 氧化，但在比较强烈的条件下一级醇可被氧化成羧酸，二级醇可被氧化成酮。

三级醇在中性、碱性条件下不易为高锰酸钾氧化，在酸性条件下，则能脱水成烯，再发生碳碳键断裂，生成小分子化合物。

新制的二氧化锰可将 β 碳上为不饱和键的一级醇、二级醇氧化为相应的醛和酮，不饱和键可不受影响。

（2）用铬酸氧化

铬酸可作为氧化剂的形式有：$Na_2Cr_2O_7$ 与 40%～50% 硫酸混合液、CrO_3 的冰醋酸溶液、CrO_3 与吡啶的络合物等。一级醇常用 $Na_2Cr_2O_7$、与 40%～50% 硫酸混合液氧化，先得醛，醛进一步氧化为酸。如

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{Na_2Cr_2O_7} CH_3CH_2COOH$$

如控制合适的氧化条件，在氧化成醛后立即将其从反应体系中蒸出，可避免醛进一步被氧化为酸，反应需在低于醇的沸点、高于醛的沸点的温度下进行。

二级醇常用上述几种铬酸氧化剂氧化成酮，因此是比较有用的方法。

用铬酐（CrO_3）与吡啶反应形成的铬酐-双吡啶络合物是吸潮性红色结晶，称为 Sarrett（沙瑞特）试剂，可使一级醇氧化为醛，二级醇氧化为酮，产率很高，且分子内的双键、三键不受影响。

$$CH_3(CH_2)_2CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25℃]{(C_5H_5N)_2 \cdot CrO_3} CH_3(CH_2)_2CHO$$

二级醇还可以被 Jones（琼斯）试剂氧化成相应的酮，且双键不受影响。Jones 试剂是把铬酐溶于稀硫酸中，然后滴加到要被氧化的醇的丙酮溶液中，反应在 15～20℃进行，可得较高产率的酮。

如用过量铬酸且反应条件强烈，双键也被氧化成酮或酸。

用铬酐的硫酸水溶液鉴别一级醇、二级醇：一级醇、二级醇可使清澈的铬酐的硫酸水溶液由橙色变为不透明的蓝绿色。三级醇无此反应。烯烃、炔烃也无此反应。

（3）用稀 HNO_3 氧化

一级醇能在稀硝酸中氧化为酸。二级醇、三级醇需在较浓的硝酸中氧化，同时碳碳键断裂，成为小分子的酸。环醇氧化，碳碳键断裂成为二元酸。

另一种有选择性的氧化醇的方法叫做 Oppenauer（欧芬脑尔）氧化法，即在碱如三级丁醇铝或异丙醇铝的存在下，二级醇和丙酮（或甲乙酮、环己酮）

一起反应（有时需加入苯或甲苯做溶剂），醇把两个氢原子转移给丙酮，醇变成酮，丙酮被还原成异丙醇。该反应的特点是，只在醇和酮之间发生氢原子的转移，而不涉及分子的其他部分。所以在分子中含有碳碳双键或其他对酸不稳定的基团时，利用此法较为适宜。因此该法也是由一个不饱和二级醇制备不饱和酮的有效方法。

（4）用 Pfitzner-Moffatt 试剂氧化

Pfitzner-Moffatt 试剂是由二甲亚砜和二环己基碳二亚胺组成。二环己基碳二亚胺，简称为 DCC，是二取代脲的失水产物。这是一个非常重要的失水剂。一级醇在该试剂的作用下，可以得到产率非常高的醛。这个氧化剂也可用于氧化二级醇。

7. 醇的脱氢

一级醇、二级醇可以在脱氢试剂的作用下，失去氢形成羰基化合物，醇的脱氢一般用于工业生产，常用铜或铜铬氧化物等作脱氢剂，在 300℃下使醇蒸气通过催化剂即可生成醛或酮。

10.1.4 多元醇的特殊反应

1. 邻二醇用高碘酸氧化

高碘酸（H_5IO_6）、偏高碘酸钾（KIO_4）、偏高碘酸钠（$NaIO_4$）的水溶液可以使 1,2-二醇的碳碳键断裂，醇羟基转化为相应的醛、酮，并且能定量地反应，因此，根据高碘酸的消耗量，可推知多元醇中所含相邻醇羟基的数目，根据产物可推知原化合物的结构。如

$$RCH(OH)-CHR'(OH) \xrightarrow[H_2O]{H_5IO_6} RCHO+R'CHO$$

α-羟基醛或酮，也可与高碘酸反应生成羧酸和醛或酮。α-羟基酸、1,2-二酮（α-二酮）、α-氨基酮、1-氨基-2-羟基化合物也能进行类似的反应。

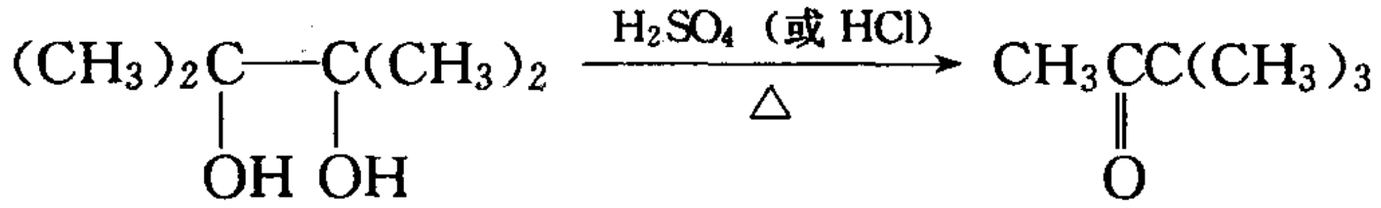
2. 邻二醇用四醋酸铅氧化

1,2-二醇可以被四醋酸铅 $Pb(OAc)_4$ 氧化成醛。反应通常是在醋酸或苯溶液中进行，反应是定量的，因此可用于 1,2-二醇的定量分析。但此试剂能与其他含羟基的分子反应，因此不能用水或醇作溶剂。

α-羟基醛或酮、α-羟基酸、1,2-二酮（α-二酮）需要有少量水或醇存在时，才能进行类似的反应生成羧酸和酮。

3. 频哪醇重排

邻二醇在酸作用下发生重排，生成酮，如

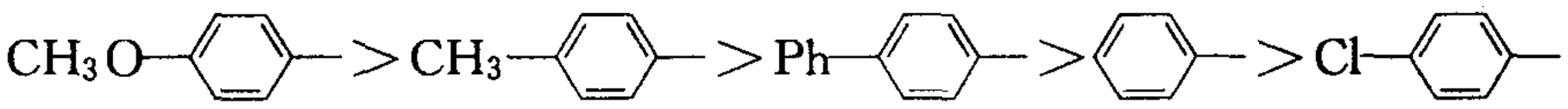


α-双二级醇、α-二级醇三级醇、α-双三级醇均能发生此反应。

① 在不对称取代的乙二醇中，一般能形成比较稳定的碳正离子的碳上的羟基易被质子化，生成主要产物。

② 当形成的碳正离子相邻碳上两个基团不同时，通常是能提供电子、稳定正电荷较多的基团优先迁移，但经常得到两种重排产物。

当碳正离子的相邻碳上有两个不同芳基时，在重排时迁移的相对速率如下：



③ 迁移基团与离去基团处于反式位置时重排速率快。

10.1.5 醇的制备

1. 醇的工业生产

① 甲醇　又称为木醇，最早是用木材干馏法生产，现在几乎都用 CO 和 H_2 催化转化生产。

② 乙醇　乙醇又称为酒精，以前主要是由粮食发酵生产。现在工业上大量生产的乙醇是用乙烯做原料。一种方法是把乙烯用浓 H_2SO_4 吸收，然后水解；另一种方法是用磷酸作催化剂，在高温和高压下将水蒸气通入乙烯中制得。

③ 正丙醇　由乙烯、一氧化碳和氢气在高压及加热下，钴催化剂作用下先制得正丙醛，再将丙醛还原为正丙醇。

④ 乙二醇　简称甘醇，工业上由环氧乙烷加压水合或酸催化水合制得。

⑤ 甘油　工业生产方法是用丙烯在高温下氯化，得 3-氯丙烯，然后与次氯酸反应得 1,3-二氯-2-丙醇及 1,3-二氯-1-丙醇，在碱性条件下经环化得 3-氯-1,2-环氧丙烷，再水解得甘油。

2. 卤代烷的水解

卤代烃和稀氢氧化钠水溶液进行亲核取代反应，可制得相应的醇。卤代烃在 NaOH 水溶液中易发生消除反应，为避免发生消除反应，可用氢氧化银代替氢氧化钠。

3. 烯烃的水合和羟汞化反应

(1) 烯烃的水合和硼氢化-氧化

烯烃在酸催化下的直接水合制得符合马氏规则的产物，烯烃的硼氢化-氧化制得反马氏规则产物。

(2) 烯烃的羟汞化

醋酸汞 $Hg(OOCCH_3)_2$ 水溶液和烯烃经环汞化、反式开环两步反应，生成有机汞金属化合物，然后再与硼氢化钠（$NaBH_4$）作用，制得符合马氏规则的产物：

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + Hg(OOCCH_3)_2 + H_2O \longrightarrow \xrightarrow{NaBH_4} CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

4. 羰基化合物的还原

(1) 格氏试剂与环氧乙烷等反应

格氏试剂与取代的环氧乙烷反应，具有亲核性的烃基首先进攻空阻小的环碳原子，最终生成二级醇或三级醇：

$$RMgX + \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\diagup\!\!\diagdown}}\!\!\underset{O}{\diagup\!\!\diagdown} \longrightarrow \xrightarrow{H^+} RCH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$$

(2) 格氏试剂与醛或酮反应

格氏试剂与醛、酮反应，生成卤化烃氧基镁，酸化后得到醇。格氏试剂与甲醛反应，最终得到比格氏试剂的烃基多一个碳的一级醇；与多于一个碳的醛反应生成二级醇；与酮反应，生成三级醇。三级醇在酸催化下很容易脱水生成烯，所以常用 NH_4Cl 的水溶液来做酸。

(3) 格氏试剂与羧酸衍生物反应

格氏试剂与甲酸酯反应，最终得到一个对称的二级醇。与其他羧酸酯反应，最终得到具有两个相同烃基的三级醇。与酰卤反应情况类似。

10.1.6 醚的物理性质

多数醚是易挥发、易燃的液体。与醇不同，醚分子间不能形成氢键，所以沸点比同组分醇的沸点低得多。多数醚不溶于水，但常用的四氢呋喃和 1,4-二氧六环却能和水完全互溶，这是由于二者容易和水形成氢键。

10.1.7 醚的化学性质

1. 醚的自动氧化

乙醚及其他醚如果常与空气接触或经光照，可生成不易挥发的过氧化物。过氧化醚是爆炸性极强的高聚物，蒸馏含有该化合物的醚时，过氧化醚残留在容器中，继续加热即会爆炸。为了避免意外，在使用存放时间较长的乙醚或其

他醚如四氢呋喃等之前应进行检验。

过氧化物的检验：在醚中加入等体积2%碘化钾醋酸溶液，如果淀粉溶液变紫色或蓝色，说明有过氧化物存在。若含有过氧化物，应加入醚体积1/5的三价硫酸钛和50%硫酸配制的溶液或新配制的硫酸亚铁溶液，并剧烈振荡，可破坏过氧化物。也可用氢化锂铝等还原过氧化物。

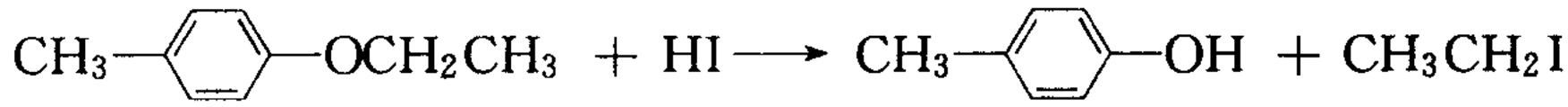
2. 与氢卤酸反应

醚与氢碘酸一起加热，发生碳氧键的断裂，生成碘代烷和醇。如

$$CH_3OCH_3 + HI \longrightarrow CH_3I + CH_3OH$$

在过量酸存在下，所产生的醇也转变成碘代烷。氢溴酸和盐酸也可进行上述反应，但因两者没有氢碘酸活泼，需用浓酸和较高的反应温度。

对于混合醚，碳氧键断裂的顺序是：三级烷基>二级烷基>一级烷基>芳基。如

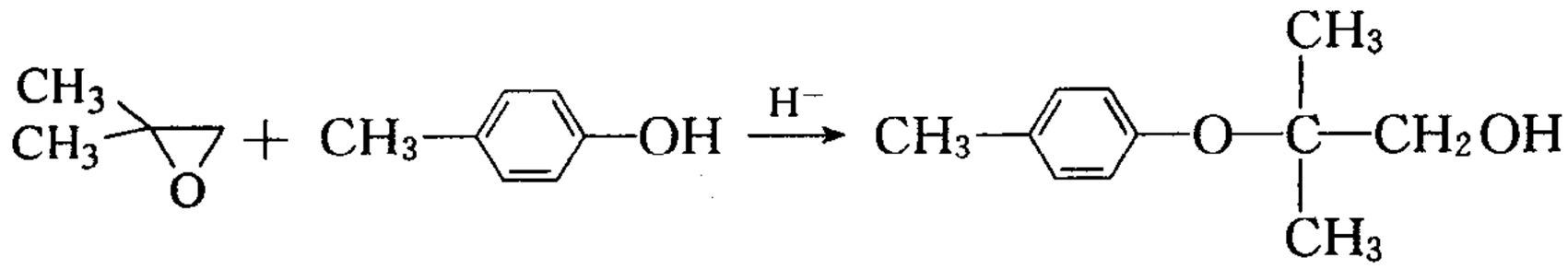


环醚与氢卤酸反应，生成卤代醇，酸过量时，生成二卤代烷。

10.1.8 1,2-环氧化合物的开环反应

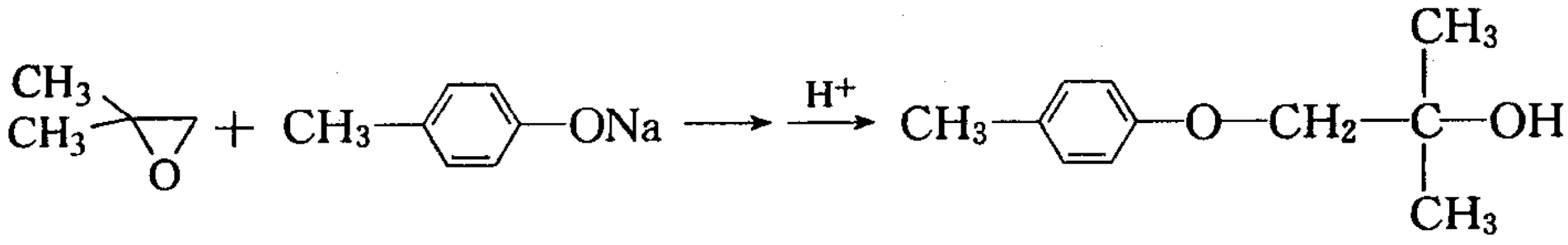
1. 酸催化开环反应

在酸性条件下，酸使环氧化物的氧原子质子化，氧上带有正电荷，这样削弱了C—O键，并使环碳原子带有部分正电荷，增加了与亲核试剂结合的能力，亲核试剂就向C—O键的碳原子的背后进攻，发生了S_N2反应。若环碳原子上有取代基，亲核试剂进攻取代基较多的环碳原子。如



2. 碱性开环反应

碱性开环时，所用试剂活泼，亲核能力强，为S_N2反应，C—O键的断裂与亲核试剂和环碳原子之间键的形成几乎同时进行，这时试剂选择进攻空间位阻较小、取代基较少的环碳原子。如



10.1.9 醚的制备

1. Williamson（威廉森）合成法

Williamson 合成法用醇钠和卤代烷在无水条件下反应制备醚。这个方法既可合成对称醚，也可合成不对称醚。因为醇钠为强碱，而三级卤代烷在碱性条件下易发生消除反应，故卤代烷最好用一级卤代烷。如

$$(CH_3)_3CO^-Na^+ + CH_3I \longrightarrow (CH_3)_3COCH_3 + NaI$$

$$(CH_3)_3CBr + CH_3ONa \longrightarrow (CH_3)_3C{=}CH_2 + CH_3OH + NaBr$$

除用卤代烷外，磺酸酯、硫酸酯也可用于合成醚。

$$(CH_3)_3CCH_2ONa + CH_3OSO_2\text{—}C_6H_5 \longrightarrow$$

$$(CH_3)_3CCH_2OCH_3 + NaOSO_2\text{—}C_6H_5$$

芳香醚可用苯酚与卤代烷或硫酸酯在氢氧化钠的水溶液中制备。如

$$C_6H_5OH + CH_3OSO_2OCH_3 \xrightarrow{NaOH,\ H_2O} C_6H_5OCH_3$$

环氧化合物除用烯烃环氧化合成外，另一重要方法就是 Williamson 合成法。即在一个分子内同时存在卤原子和烷氧负离子，且又处于相邻两个碳上的反式位置时，即符合分子内 S_N2 反应的立体化学要求时，可发生分子内的 S_N2 反应。

2. 醇分子间失水

在浓 H_2SO_4 作用下，由醇可制对称醚。一级醇的分子间失水，是通过 S_N2 反应机理进行的。二级醇分子间失水是按 S_N1 反应机理进行的，而三级醇在浓 H_2SO_4 作用下不能制得醚，而是制得烯。

使醇失去水的酸性催化剂，除硫酸、磷酸外，还有对甲苯磺酸、固体硅胶及氧化铝，也可以使用路易斯酸，如氯化锌、三氟化硼等。

3. 烯烃的烷氧汞化-去汞法

烯烃与三氟乙酸汞、醇作用生成汞盐，再用硼氢化钠还原去汞合成醚，结果相当于烯烃加醇的制醚法，反应遵循马氏规则。如

$$CH_3CHCH{=}CH_2 + Hg(OCCF_3)_2 + CH_3CH_2OH \longrightarrow$$

$$CH_3CH(OCH_2CH_3)CHCH_2HgOCCF_3 \xrightarrow{NaBH_4} CH_3CH(OCH_2CH_3)CHCH_3$$

10.2 典型题解

例 1 2-甲基-1-丁醇首先转变成对甲苯磺酸酯，然后与溴化钠/乙醇反应，使之转变为溴化物，反应中（　　）。

(A) 第一步构型保持，第二步构型翻转

(B) 第一步构型保持，第二步构型保持

(C) 第一步构型翻转，第二步构型保持

(D) 第一步构型翻转，第二步构型翻转

解　(A)

解题思路　醇与对甲苯磺酰氯反应生成对甲苯磺酸酯，是由醇进攻对甲苯磺酰氯，因此醇的构型保持；而第二步反应是由溴离子进攻对甲苯磺酸酯中的手性碳原子，因此构型翻转。

例 2 用不超过四个碳的有机化合物为原料合成

$$CH_3(CH_2)_3CH(CH_2)_4CH_3$$
$$\quad\quad\quad

加以解释。

(iii) 比较正戊烷、正丙基氯、正丁醇和1,3-丙二醇的沸点高低，并对实验数据加以解释。

(iv) 结合 (i)，(ii)，(iii) 归纳影响沸点的因素有哪些?

解 (i) 沸点：正戊醇(138.0℃)＞正丁醇(117.8℃)＞正丙醇(97.2℃)

解释：对于直链一元醇，相对分子质量越大，Vander Waals 引力越大，沸点越高。

(ii) 沸点：环戊醇(140℃)＞正戊醇(138.0℃)＞异戊醇(131.5℃)＞新戊醇

解释：环戊醇分子间排列紧密，分子间作用力比碳原子数相同的链状醇更大，故沸点高。含叉链的醇沸点低于碳原子数相同的直链醇。

(iii) 沸点：1,3-丙二醇(215℃)＞正丁醇(117.8℃)＞正丙基氯(47℃)＞正戊烷(38℃)

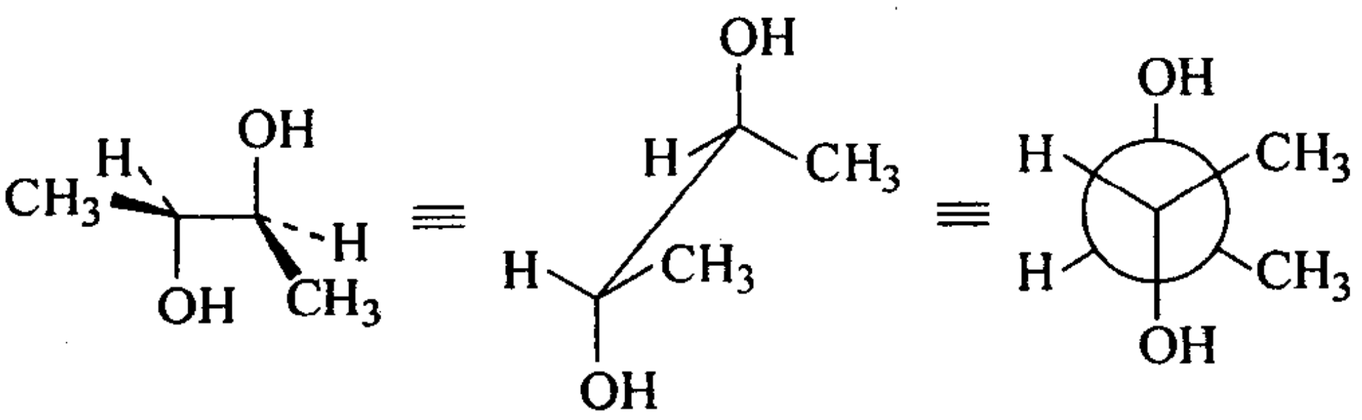
解释：正丙基氯极性比正戊烷大，相对分子质量也比正戊烷大，故沸点比正戊烷高。正丁醇分子间有氢键，沸点高于分子间无氢键的正丙基氯，1,3-丙二醇分子中含有两个羟基，分子间氢键比正丁醇更多，故沸点更高。

(iv) 影响沸点的因素主要有氢键、偶极-偶极相互作用以及 Vander Waals 引力，其中氢键的影响最大，Vander Waals 引力与相对分子质量有关，相对分子质量越大，Vander Waals 引力也就越大。分子间有氢键的物质沸点高于分子间无氢键的物质。对于结构相似的物质，相对分子质量越大，沸点越高。

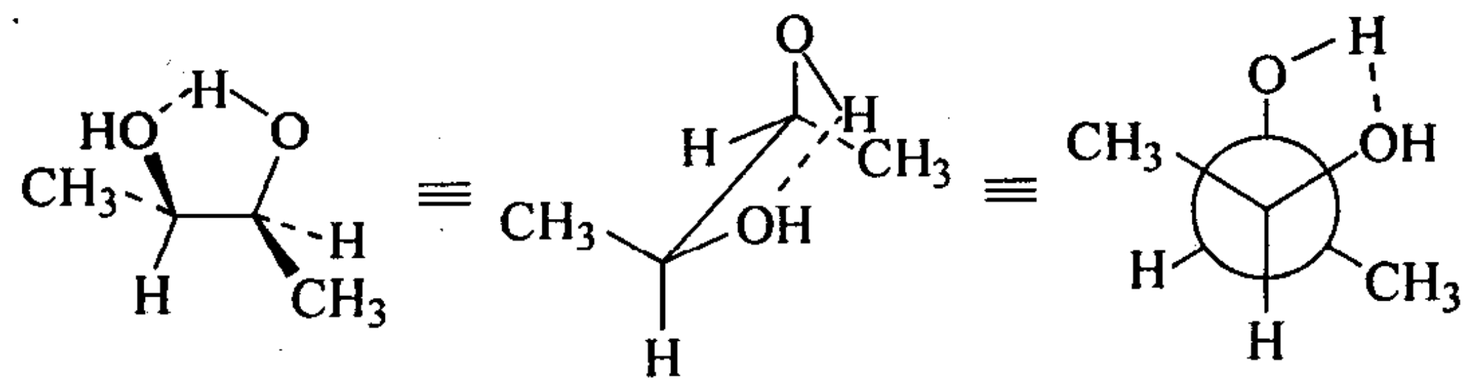
习题 10—3 请分别用伞形式、锯架式、纽曼式画出(*S*,*S*)-2,3-丁二醇的各稳定构象式，判断其中哪个构象为优势构象(以 C(2)—C(3)键为旋转轴)，并阐明确定优势构象的理由。

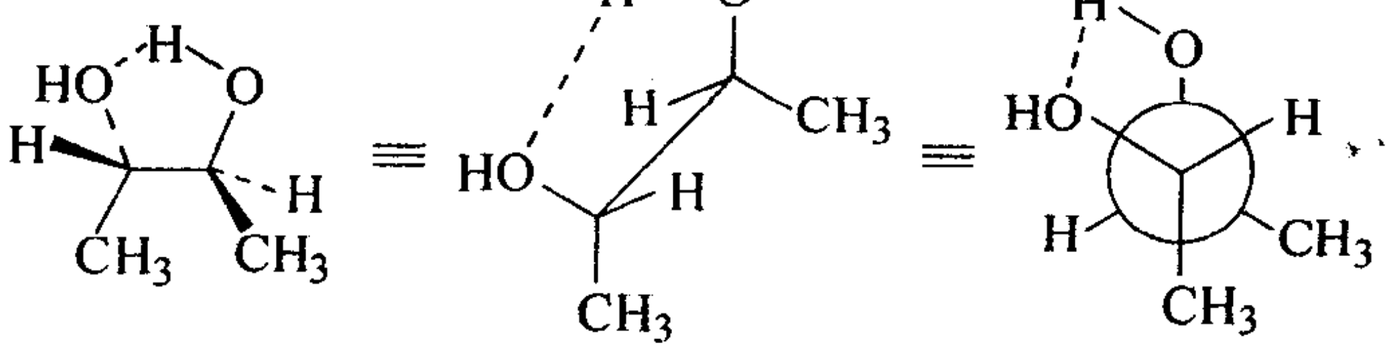
解 稳定构象：

(i)



(ii)

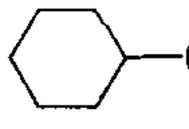
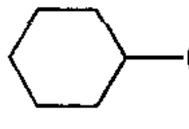


(iii) 

(ii)为优势构象，因为其两个甲基处于对位，两个羟基处于邻交叉又可形成分子内氢键，故能量最低，分子最稳定。

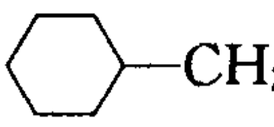
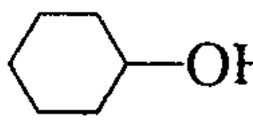
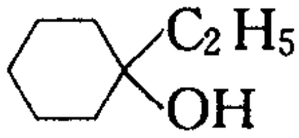
习题 10—4 将下列化合物按酸性由大到小排列成序，并阐明按此排列的理由。

(i) $(CH_3)_2CH\overset{+}{O}H_2$，$C_2H_5\overset{+}{O}H_2$，$(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2$，$CH_3CH_2CH_2\overset{+}{O}H_2$，$(CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{O}H_2$

(ii) $CH_3CH_2CH_2OH$，$CH_3C{\equiv}CH$，$CH_3CH_2CH_3$，$CH_3CH{=}CH_2$，FCH_2CH_2OH，$BrCH_2CH_2OH$，  ，  ， 

解 (i) **酸性**：$(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2>(CH_3)_2CH\overset{+}{O}H_2>(CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{O}H_2>CH_3CH_2CH_2\overset{+}{O}H_2>C_2H_5\overset{+}{O}H_2$

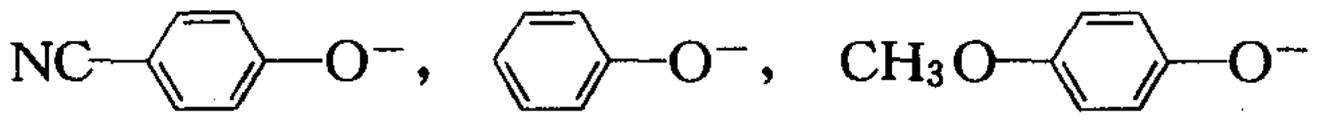
醇的共轭酸在水中酸性的强弱，由共轭酸在水中的稳定性决定。共轭酸的空间位阻越小，与水形成氢键而溶剂化程度越大，共轭酸就越稳定，质子就越不易离去，酸性就越低。若空间位阻大，则溶剂作用小，质子易离去，酸性强。

(ii) 酸性：$FCH_2CH_2OH>BrCH_2CH_2OH>CH_3CH_2CH_2OH>$  $>$  $>$  $>CH_3C{\equiv}CH>CH_3CH{=}CH_2>CH_3CH_2CH_3$

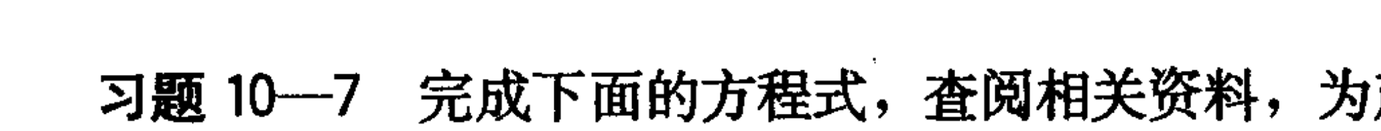
因为氧的电负性比碳大，所以醇的酸性比烷烃、烯烃和炔烃强。而炔烃中三键碳为 sp 杂化，烯烃中双键碳为 sp^2 杂化，烷烃中碳为 sp^3 杂化。杂化轨道中 s 成分越多，碳的电负性就越大，其碳氢键就越容易解离，酸性就越强，故末端炔烃的酸性强于末端烯烃，而末端烯烃的酸性又强于烷烃。醇的酸性强弱与氢解离后醇氧负离子的稳定性有关，醇氧负离子越稳定，则醇的酸性越强。

习题 10—5 将下列化合物按碱性由大到小排列成序，并阐明按此排列的理由。

$(CH_3)_2CHO^-$，$(CH_3)_3CO^-$，$CH_3CH_2O^-$



解 碱性：$(CH_3)_3CO^- > (CH_3)_2CHO^- > CH_3CH_2O^-$ >



离子越稳定，越不易给出电子，碱性就越弱。

习题 10—6 完成并配平下面的反应方程式，实验室中，经常将这两个反应结合使用来制备什么试剂？

$$C_2H_5OH + Mg \longrightarrow A + H_2\uparrow$$

$$A + H_2O \longrightarrow B + MgO$$

解

$$2C_2H_5OH + Mg \longrightarrow (C_2H_5O)_2Mg + H_2\uparrow$$

$$(C_2H_5O)_2Mg + H_2O \longrightarrow 2C_2H_5OH + MgO$$

实验室经常将这两个反应结合使用来制备干燥剂，以除去乙醇中的少量水。

习题 10—7 完成下面的方程式，查阅相关资料，为产物提供合适的用处。

(i) $(CH_3)_3COH + K \longrightarrow$ _____ $+ H_2\uparrow$

(ii) $(CH_3)_2CHOH + Al \longrightarrow$ _____ $+ H_2\uparrow$

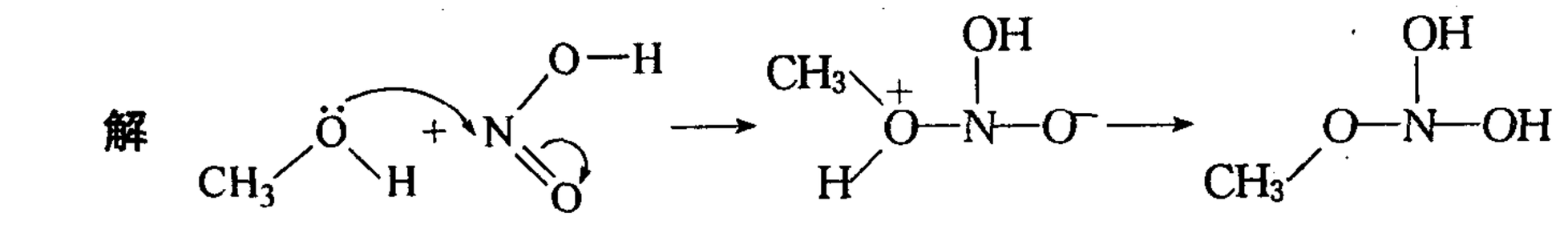
解 (i) $2(CH_3)_3COH + 2K \longrightarrow 2(CH_3)_3COK + H_2\uparrow$

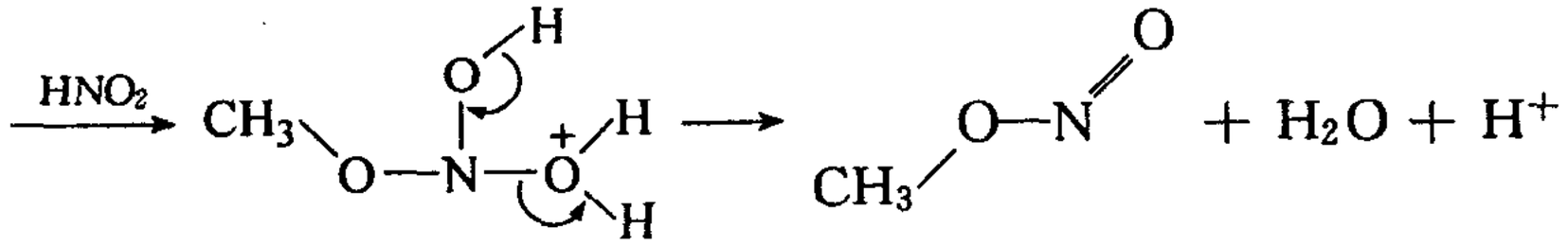
(ii) $6(CH_3)_2CHOH + 2Al \longrightarrow 2[(CH_3)_2CHO]_3Al + 3H_2\uparrow$

$(CH_3)_3COK$ 是实验室里常用的强碱性试剂，而 $[(CH_3)_2CHO]_3Al$ 是Oppenauer氧化法中将二级醇氧化成酮的常用催化剂。

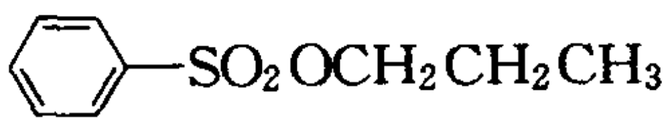
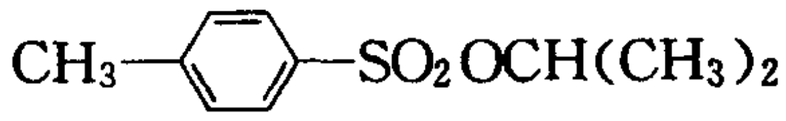
习题 10—8 请为甲醇与亚硝酸反应生成亚硝酸酯提出一个合理的反应机理。

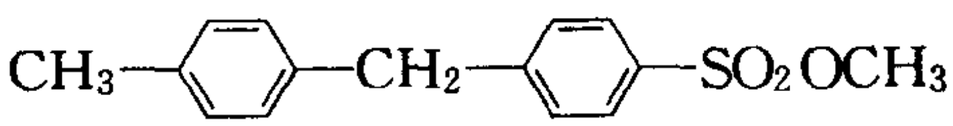
解





习题 10—9 用苯、甲苯以及必要的有机及无机试剂合成下列化合物：

(i)  (ii) 

(iii) 

(iv) $C_2H_5OSO_2$—C$_6$H$_4$—CH_2—C$_6$H$_4$—$SO_2OC_2H_5$

解 (i) C$_6$H$_6$ + H_2SO_4 $\xrightarrow[\triangle]{}$ C$_6$H$_5$—SO_3H $\xrightarrow[\triangle]{PCl_5}$ C$_6$H$_5$—SO_3Cl $\xrightarrow[\text{吡啶}]{HOCH_2CH_2CH_3}$ C$_6$H$_5$—$SO_2OCH_2CH_2CH_3$

(ii) CH_3—C$_6$H$_5$ $\xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4}$ CH_3—C$_6$H$_4$—SO_3H $\xrightarrow[\triangle]{PCl_5}$ CH_3—C$_6$H$_4$—SO_3Cl $\xrightarrow[\text{吡啶}]{HOCH(CH_3)_2}$ CH_3—C$_6$H$_4$—$SO_2OCH(CH_3)_2$

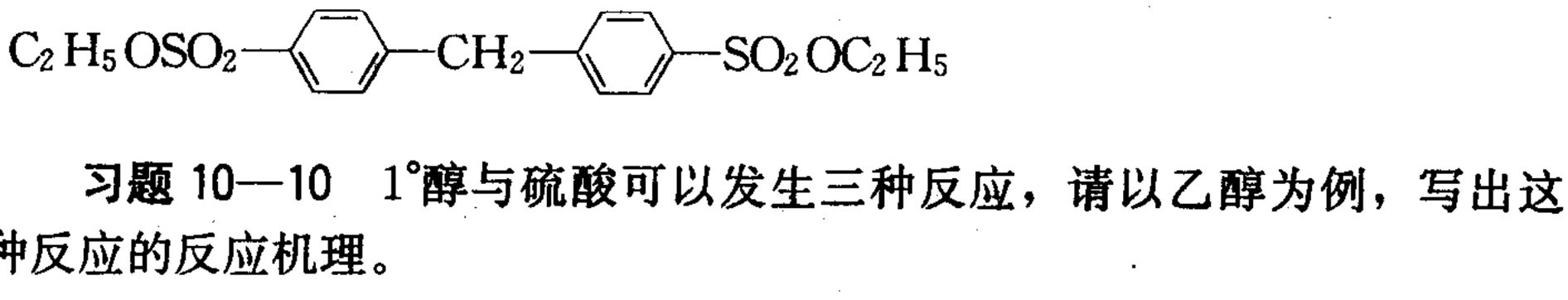
(iii) CH_3—C$_6$H$_5$ $\xrightarrow[h\nu]{Cl_2}$ $ClCH_2$—C$_6$H$_5$ $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3-C_6H_5}$ CH_3—C$_6$H$_4$—CH_2—C$_6$H$_5$ $\xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4}$ CH_3—C$_6$H$_4$—CH_2—C$_6$H$_4$—SO_3H $\xrightarrow[\triangle]{PCl_5}$ CH_3—C$_6$H$_4$—CH_2—C$_6$H$_4$—SO_2OCH_3

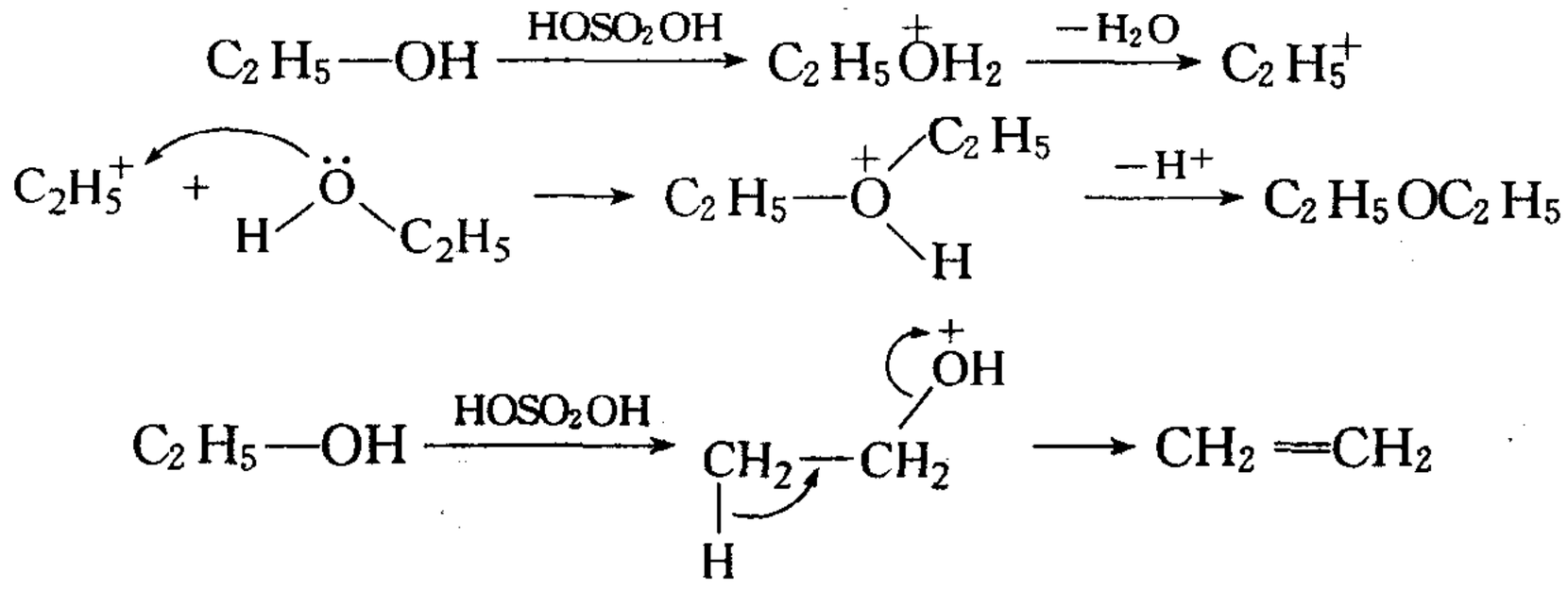
(iv) C$_6$H$_6$ $\xrightarrow[AlCl_3]{ClCH_2-C_6H_5}$ C$_6$H$_5$—CH_2—C$_6$H$_5$ $\xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4}$ HO_3S—C$_6$H$_4$—CH_2—C$_6$H$_4$—SO_3H $\xrightarrow[\triangle]{PCl_5}$ $\xrightarrow[\text{吡啶}]{HOC_2H_5}$ $C_2H_5OSO_2$—C$_6$H$_4$—CH_2—C$_6$H$_4$—$SO_2OC_2H_5$

习题 10—10 1°醇与硫酸可以发生三种反应，请以乙醇为例，写出这三种反应的反应机理。

$$C_2H_5OH + \underset{98\%}{HOSO_2OH} \begin{cases} \xrightarrow{<100℃} CH_3CH_2OSO_3H \\ \xrightarrow{140℃} CH_3CH_2OCH_2CH_3 \\ \xrightarrow{>160℃} CH_2{=}CH_2 \end{cases}$$

解 反应机理分别为





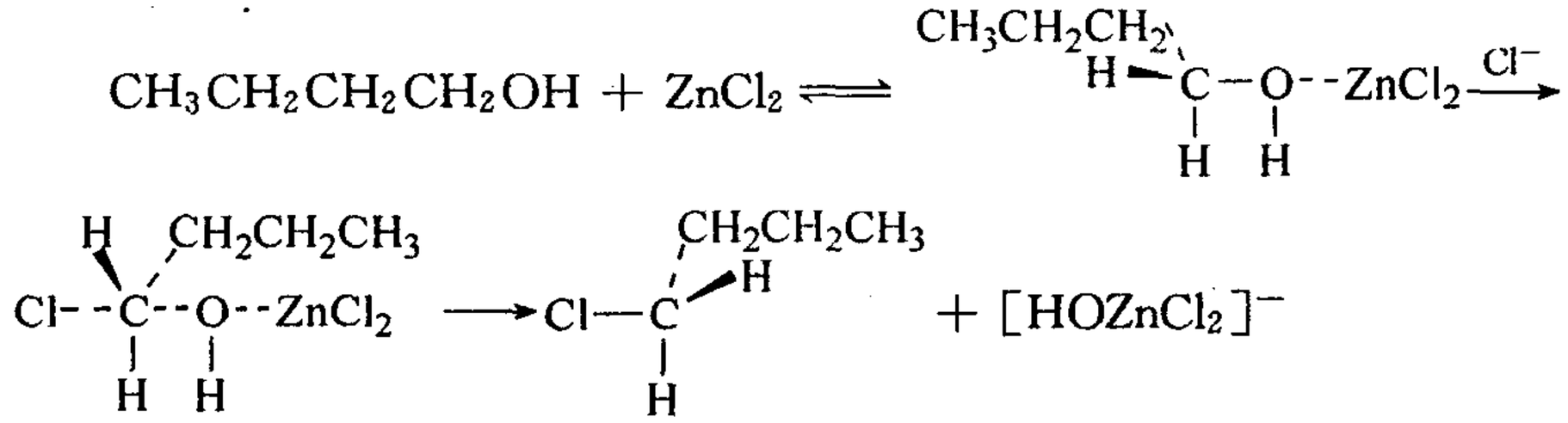
习题 10—11 请写出下列反应的产物和相应的反应机理。

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH + HCl$（浓） $\xrightarrow[\triangle]{ZnCl_2}$

(ii) $(CH_3)_3COH + HCl$（浓） $\xrightarrow[\triangle]{ZnCl_2}$

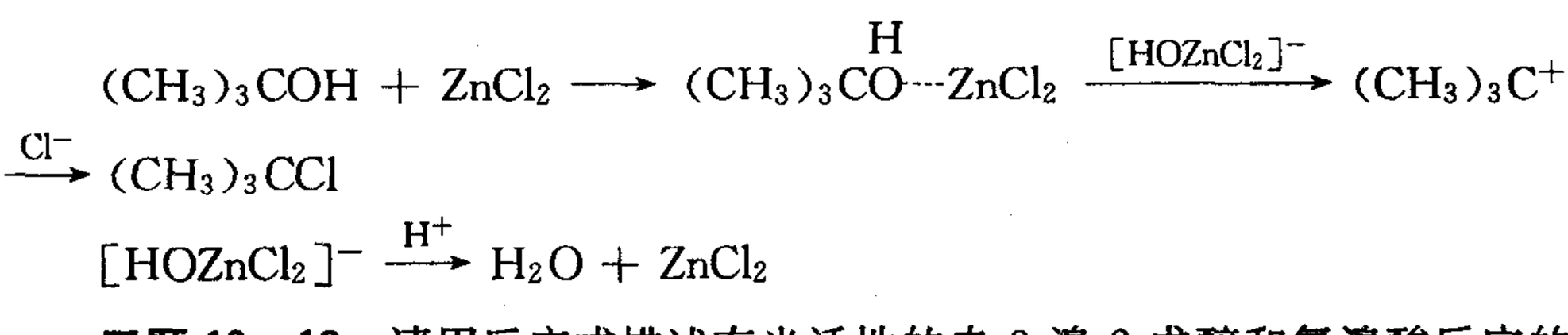
解 (i) 产物为 $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl + H_2O$

反应机理：



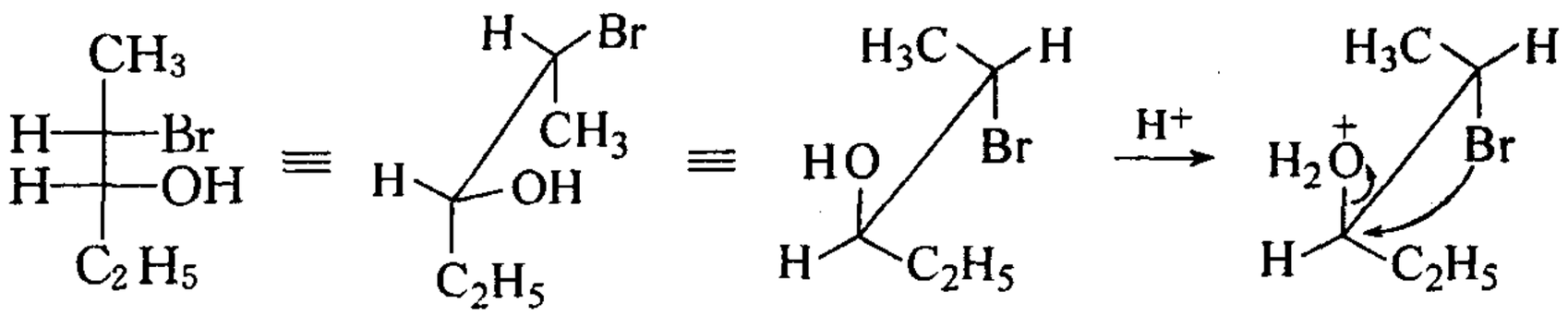
(ii) 产物为 $(CH_3)_3CCl + H_2O$

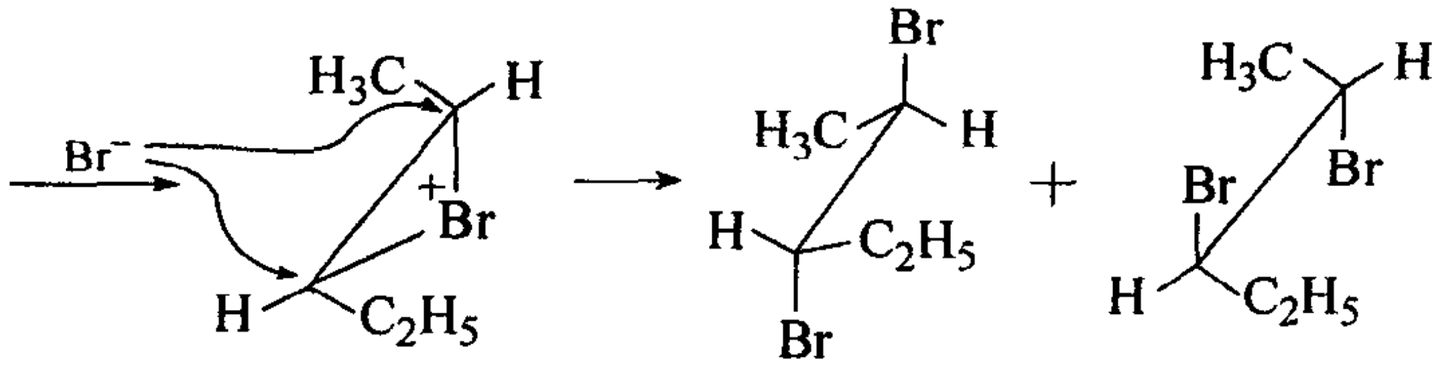
反应机理：



习题 10—12 请用反应式描述有光活性的赤-3-溴-2-戊醇和氢溴酸反应的立体化学过程。

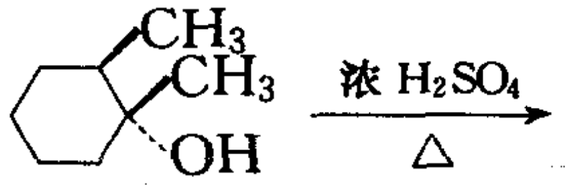
解

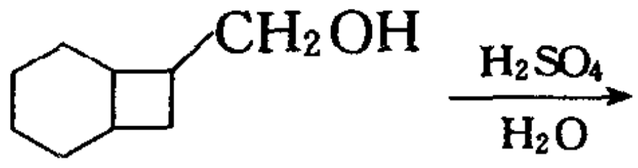


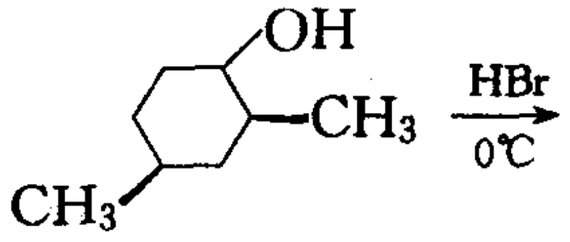


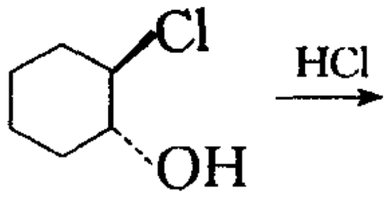
习题 10—13 完成下列反应，并写出相应的反应机理。

(i) $(CH_3)_3CCH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4,\ \triangle]{HBr}$

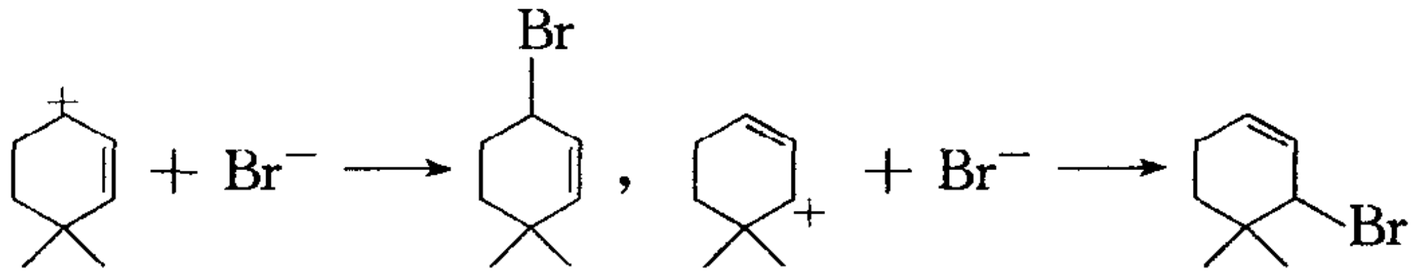
(ii) 

(iii) 

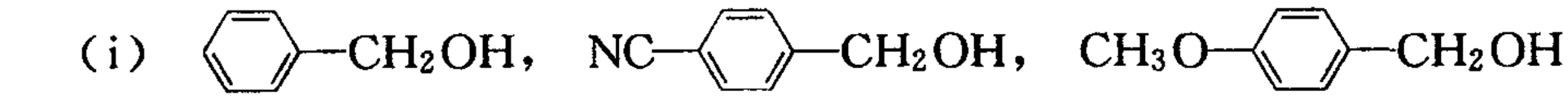
(iv) 

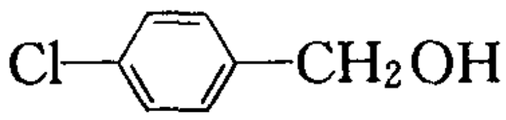
(v) 

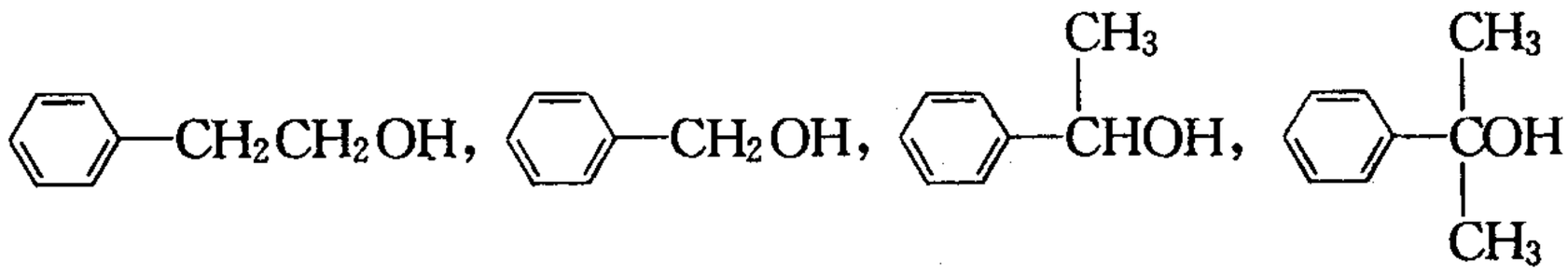
解 (i) $(CH_3)_2CCH_2CH_3$
$\quad\quad\quad

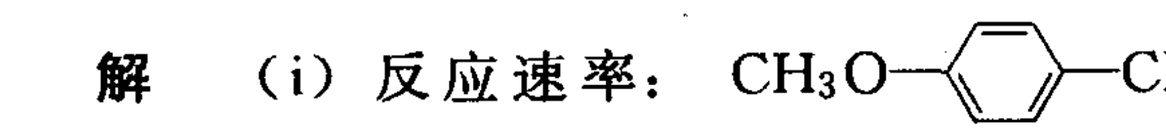
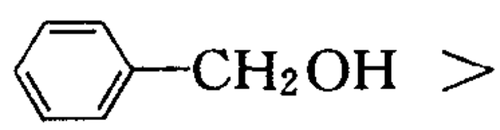
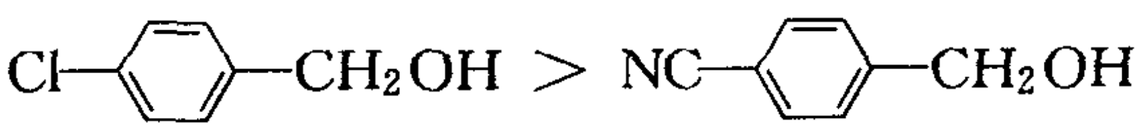


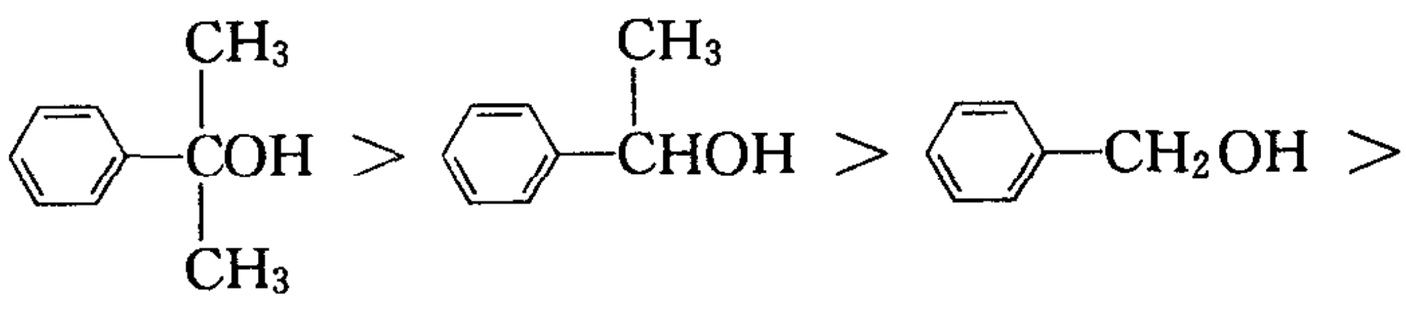
习题 10—15 预测下列二组醇与氢溴酸进行 S_N1 反应的相对速率：

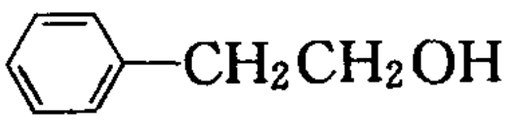
(i) 



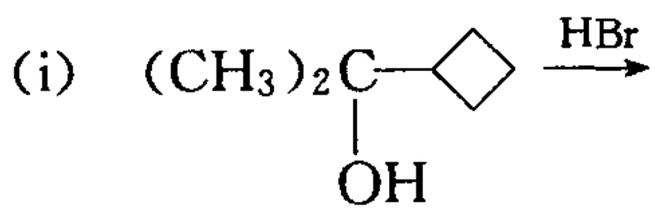
(ii) 

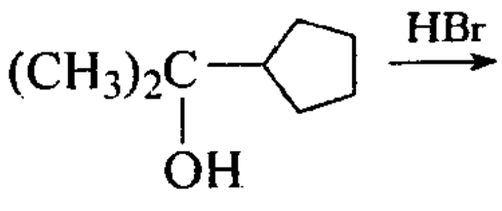
解 (i) 反应速率：  >  > 

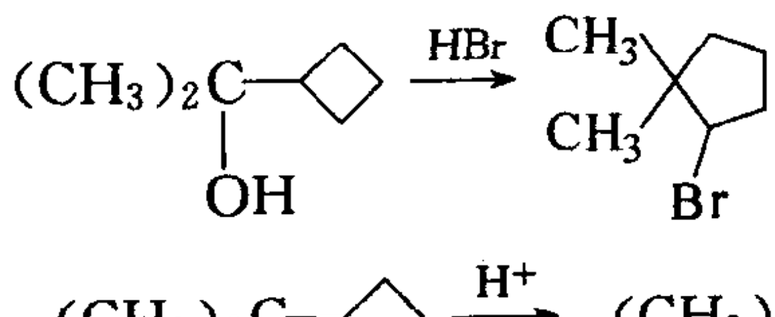
(ii) 反应速率： 

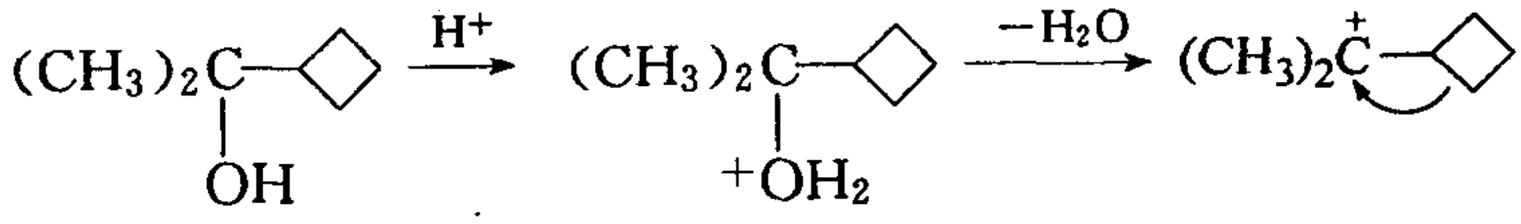


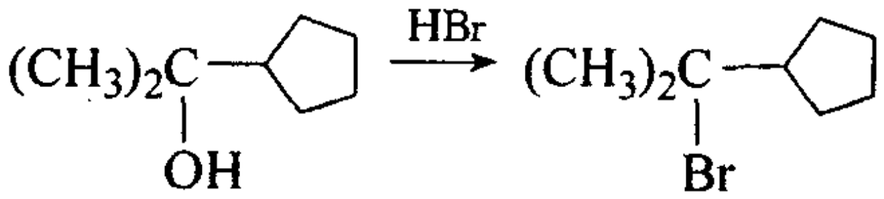
习题 10—16 完成下列反应，并为它们提供可能的合理的反应机理和画出相应的反应势能图。

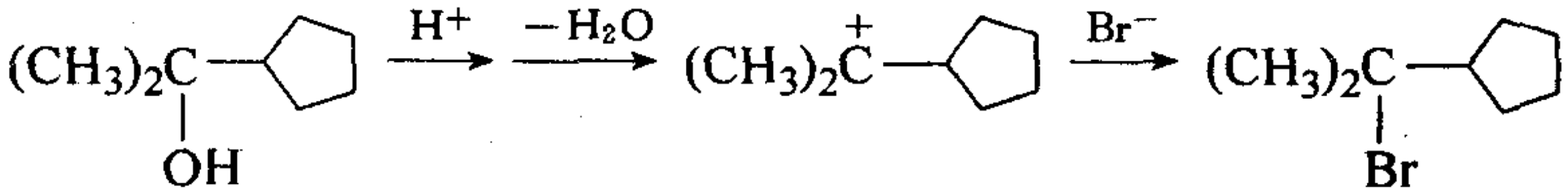
(i) 

(ii) 

解 (i) 

反应机理： 

(ii) 

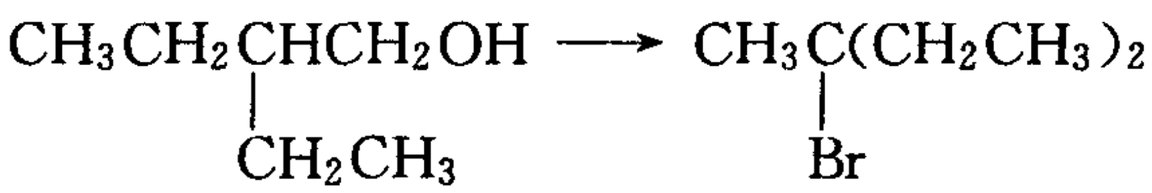
反应机理： 

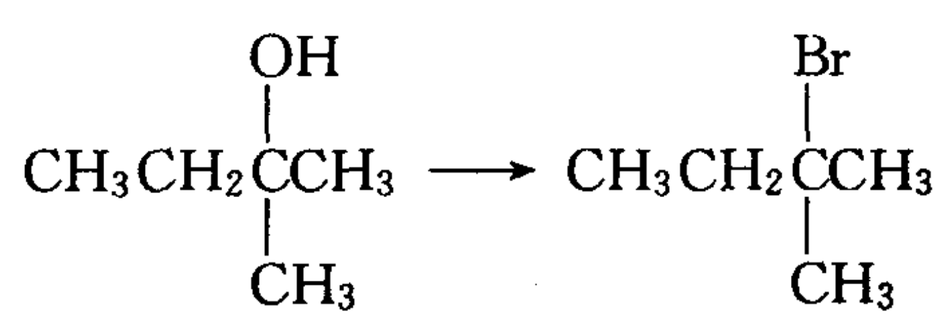
碳正离子不重排，因为五元环张力不是很大，且若重排需从三级碳正离子转变为较不稳定的二级碳正离子。

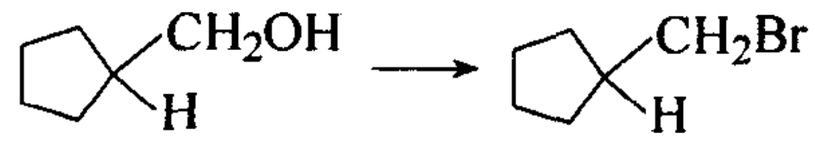
反应势能图略。

习题 10—17 请写明下列醇转化为相应卤代烷的试剂及反应条件。

(i) $CH_3(CH_2)_2CH_2OH \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_2I$

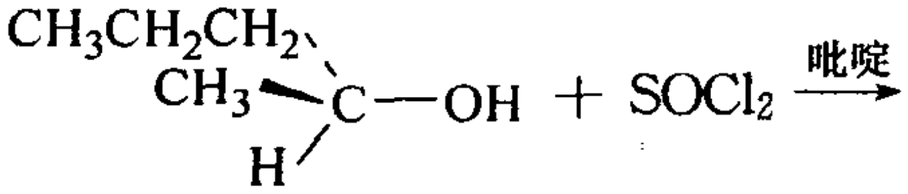
(ii) 

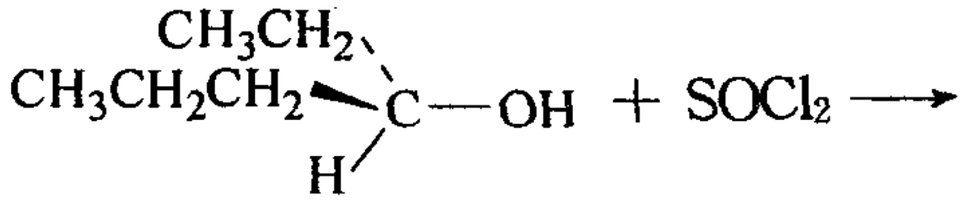
(iii) 

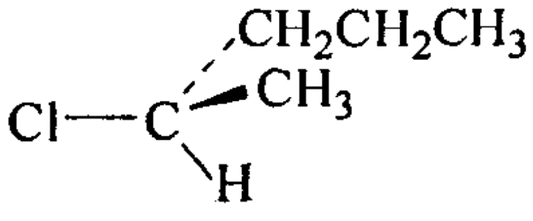
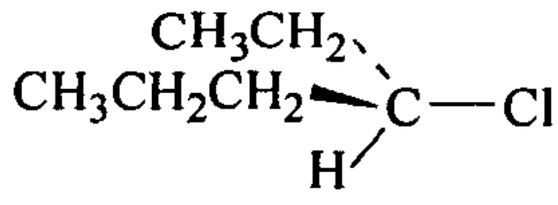
(iv) 

解 (i) $P + I_2$ (ii) PBr_3 (iii) PBr_3，<0℃ (iv) PBr_3，<0℃

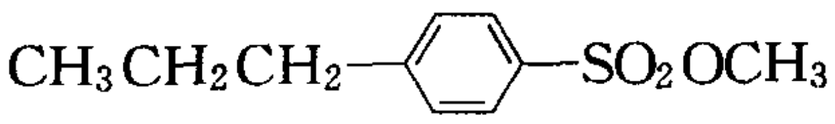
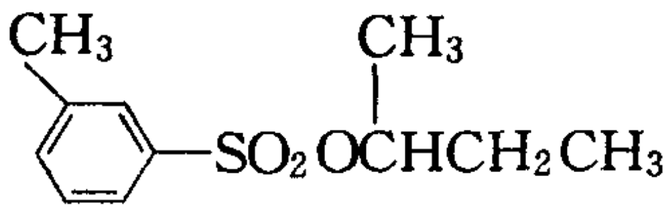
习题 10—18 完成下列反应，写出主要产物。

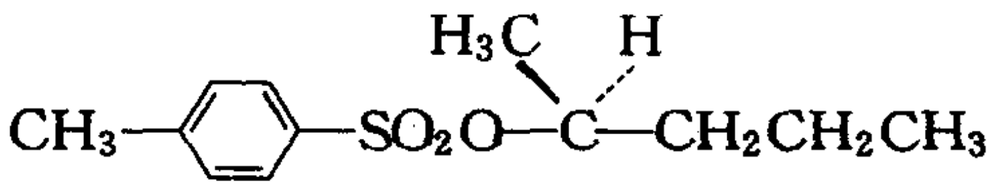
(i) 

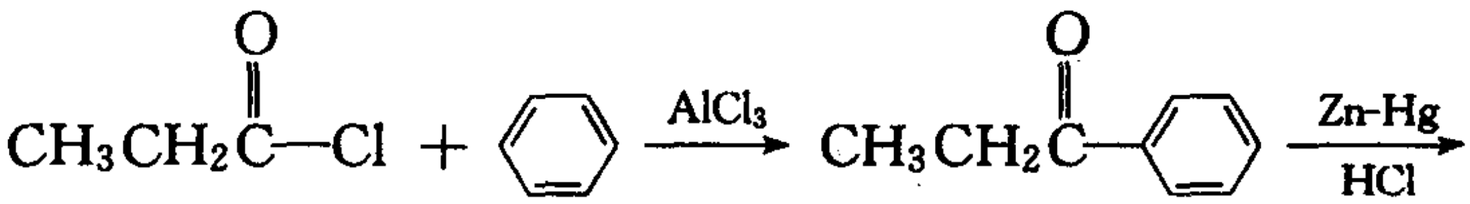
(ii) 

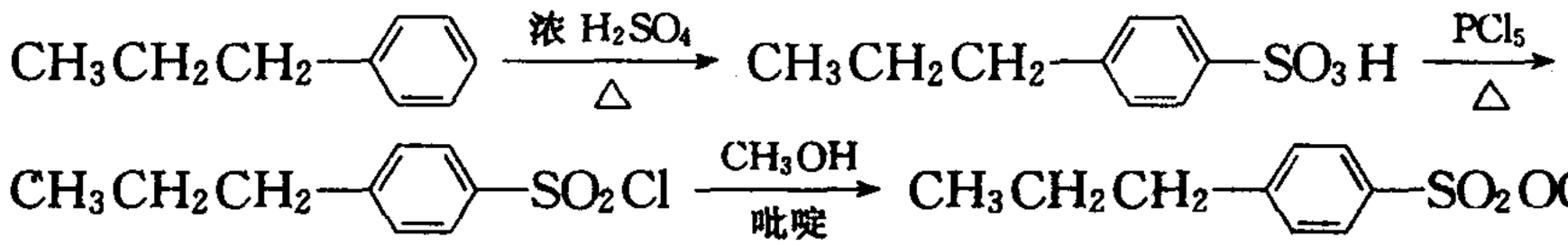
解 (i)  (ii) 

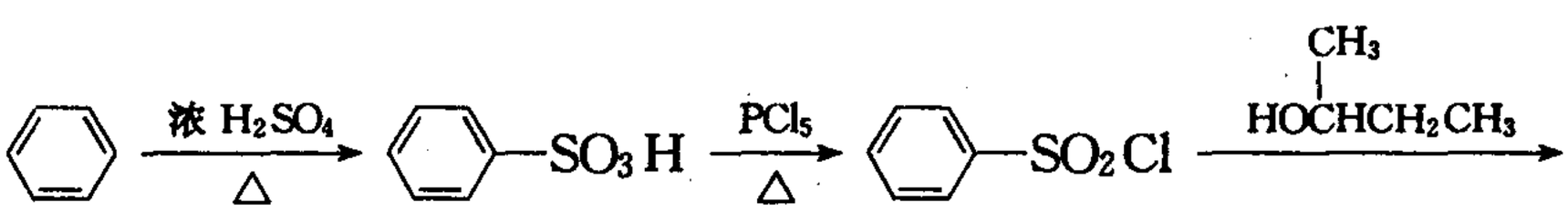
习题 10—19 由苯、甲苯、五个碳以下的有机物以及必要的无机试剂合成：

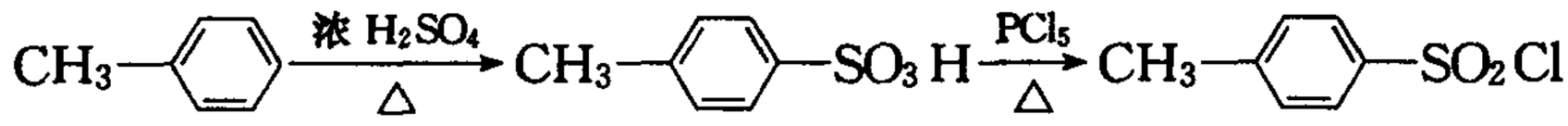
(i)  (ii) 

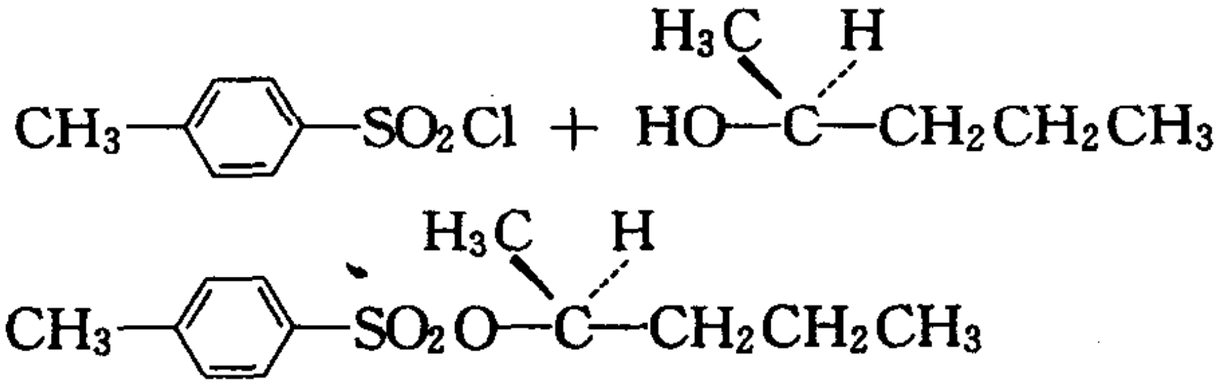
(iii) 

解 (i) 

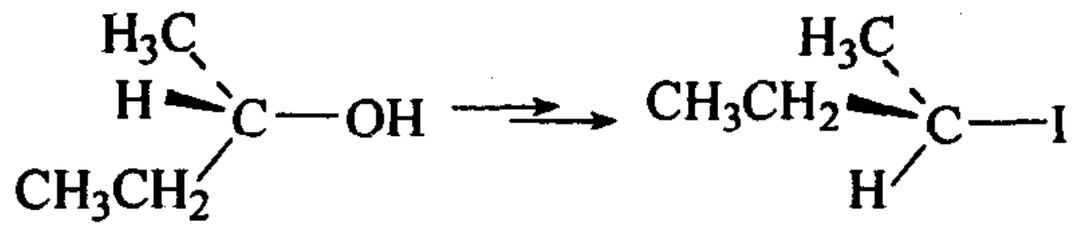


(ii) 

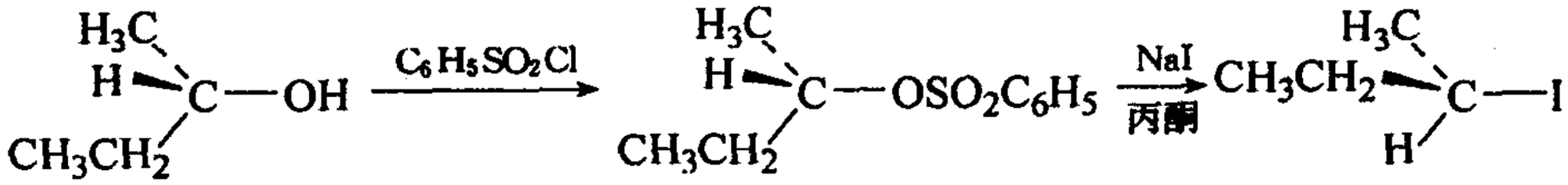
(iii) 



习题 10—20 设计合适的路线，完成下列转换，写出反应机理，并绘制相应的反应势能图。

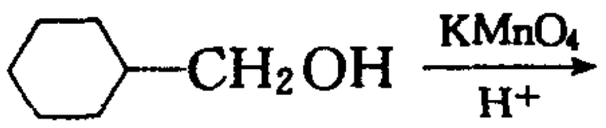
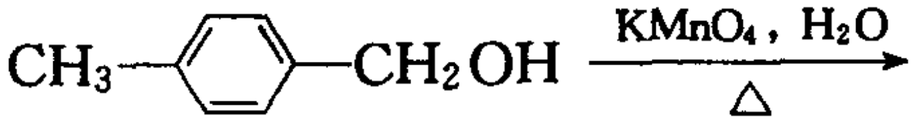


解



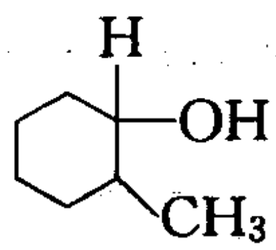
反应势能图略。

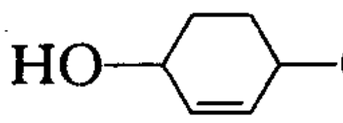
习题 10—21 完成下列反应，写出主要产物。

(i)  (ii) 

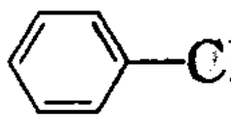
(iii) $CH_3CH{=}CHC(CH_3){=}C(CH_3)CH_2OH \xrightarrow[戊烷，25℃]{MnO_2}$

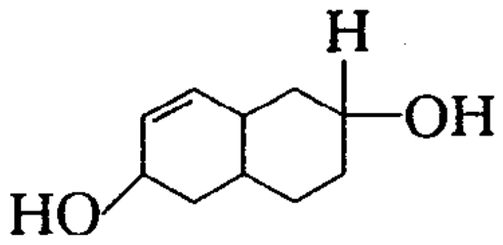
(iv) $CH_2{=}C(CH_3)CH(OH)CH_3 \xrightarrow[戊烷，25℃]{MnO_2}$

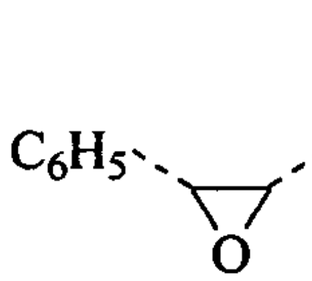
(v)  $\xrightarrow[H_2O,\ C_6H_6,\ CH_3COOH,\ 10℃]{Na_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4}$

(vi)  $\xrightarrow[H_2O,\ CH_2Cl_2,\ -5\sim0℃]{CrO_3,\ H_2SO_4}$

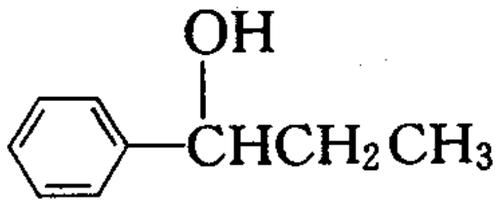
(vii) $CH_3C{\equiv}CCH_2OH \xrightarrow[H_2O,\ 75℃]{CrO_3,\ H_2SO_4}$

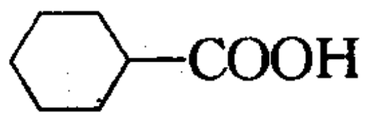
(viii)  $\xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25℃]{(C_5H_5N)_2\cdot CrO_3}$

(ix)  $\xrightarrow[H_2O,\ CH_3COCH_3]{CrO_3,\ H_2SO_4}$

(x)  $\xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 25℃]{(C_5H_5N)_2\cdot CrO_3}$

(xi) $CH_2{=}CHCH_2CH(OH)CH_3 + CH_3C(=O)CH_3$（过量） $\xrightarrow{[(CH_3)_3CO]_3Al}$

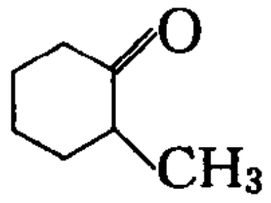
(xii)  $\xrightarrow[H_3PO_4]{DCC,\ DMSO}$

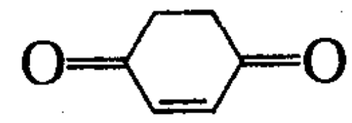
解 (i) 

(ii) 

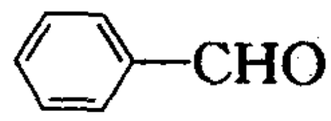
(iii) $CH_3CH{=}CHC(CH_3){=}C(CH_3)CHO$

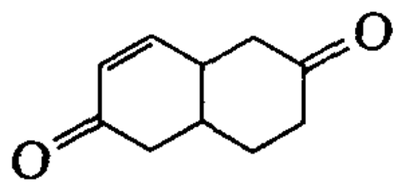
(iv) $CH_2{=}C(CH_3)C(=O)CH_3$

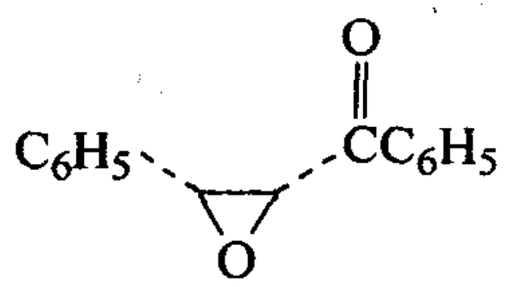
(v) 

(vi) 

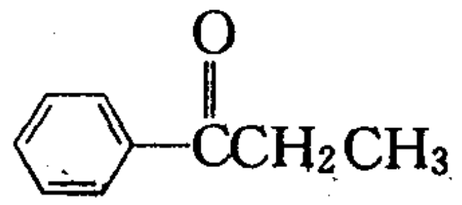
(vii) $CH_3C{\equiv}CCHO$

(viii) 

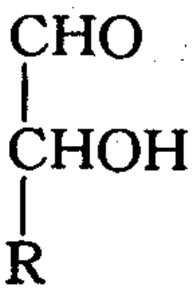
(ix) 

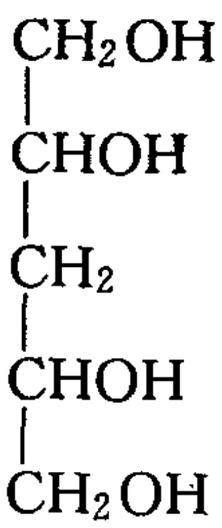
(x) 

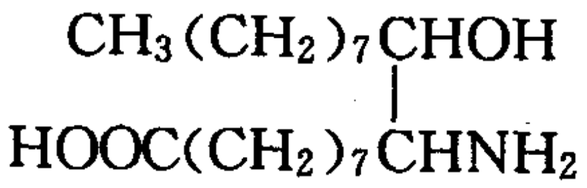
(xi) $CH_2{=}CHCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

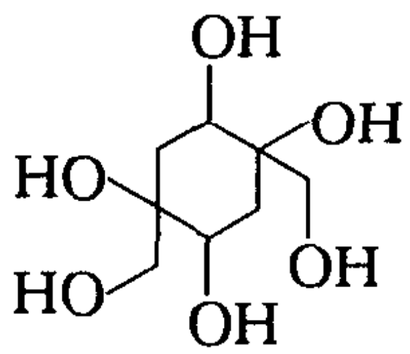
(xii) 

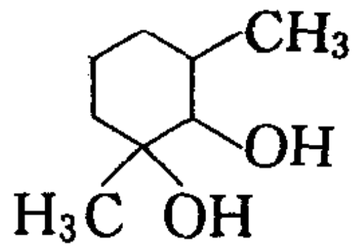
习题 10—22 用高碘酸的水溶液与下列化合物反应，请写出试剂消耗量及氧化产物的结构。

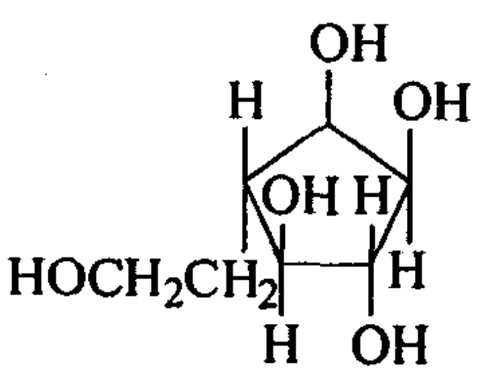
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

解 (i) 1 mol, HCOOH, RCHO

(ii) 2 mol, 2HCOOH, $OHCCH_2CHO$

(iii) 1 mol, $CH_3(CH_2)_7CHO$, $HOOC(CH_2)_7CHO$

(iv) 4 mol, 2HCOOH, $2OHCCH_2COOH$

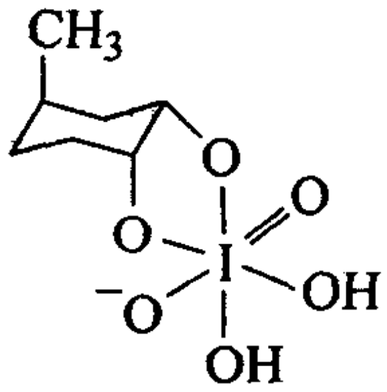
(v) 1 mol, $OHC\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_2CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$

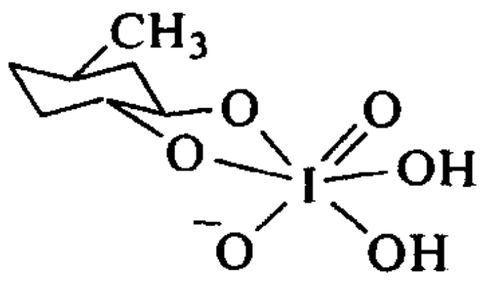
(vi) 3 mol, $OHC\overset{\overset{CH_2CH_2OH}{|}}{C}H_2CHO$, 2HCOOH

习题 10—23 (1*R*,2*S*,4*R*)-4-甲基-1,2-环己二醇和(1*R*,2*R*,4*R*)-4-甲基-1,2-环己二醇分别与高碘酸发生氧化反应，哪个反应速率快？为什么？

解 (1*R*,2*S*,4*R*)-4-甲基-1,2-环己二醇反应速率快。(1*R*,2*S*,4*R*)-4-甲基-

1,2-环已二醇和(1*R*,2*R*,4*R*)-4-甲基-1,2-环已二醇与高碘酸氧化过程的环状酯中间体分别为



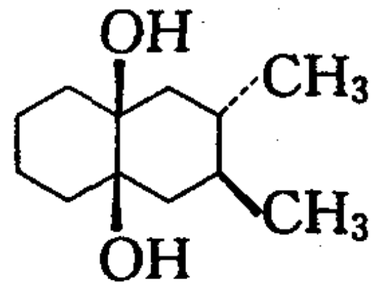


前者的形成对六元环影响较小，而后者的形成使六元环扭曲，故前者能量较低，较易于形成，因此反应速率快。

习题 10—24 写出下列化合物与四醋酸铅在醋酸或苯中反应的主要产物。

(i) $CH_3CH{=}CH(CH_2)_3CHCH_2OH$ (OH)

(ii)

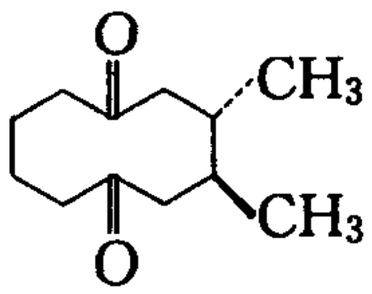


(iii) C_2H_5O—C6H4—C(=O)—CH(OH)—C6H4—OC_2H_5 (少量 H_2O)

(iv) $C_6H_5COCH_2OH$ (少量 C_2H_5OH)

解 (i) $CH_3CH{=}CH(CH_2)_3CHO + HCHO$

(ii)

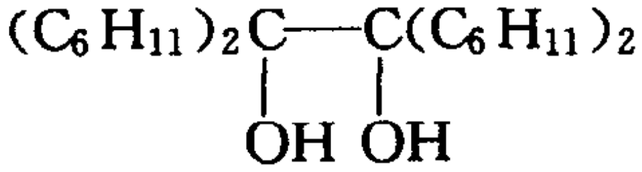


(iii) C_2H_5O—C6H4—$COOH + OHC$—C6H4—OC_2H_5

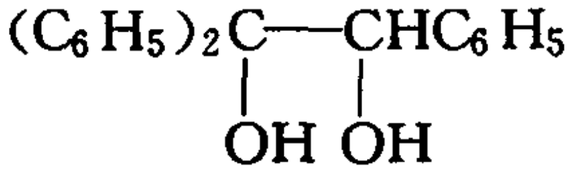
(iv) $C_6H_5COOC_2H_5 + HCHO$

习题 10—25 写出下列化合物在酸作用下的重排产物。

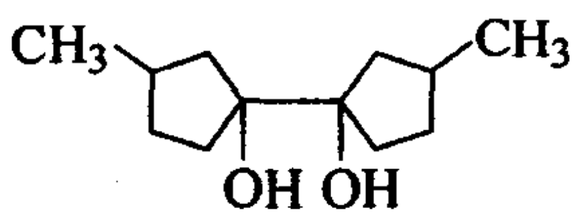
(i)



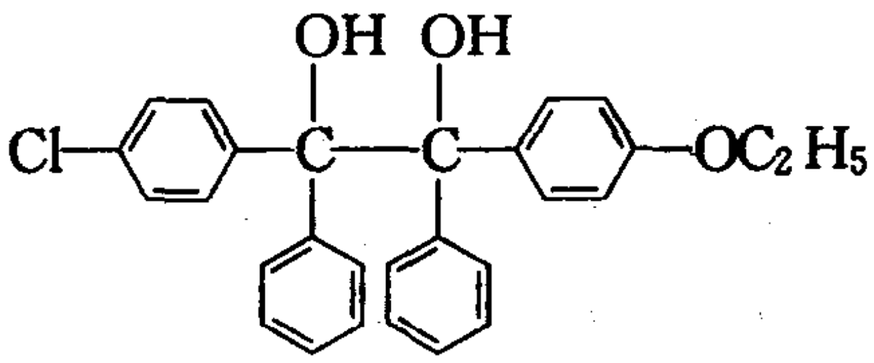
(ii)



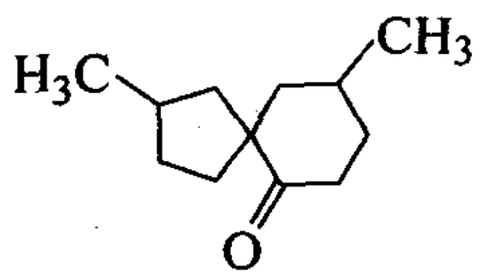
(iii)

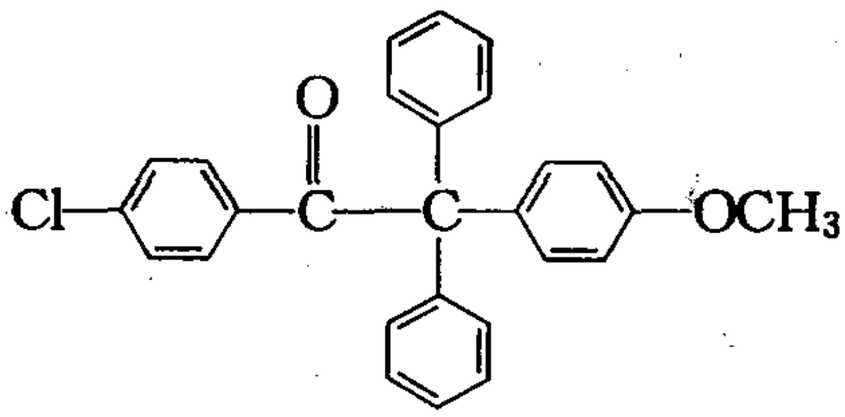


(iv)

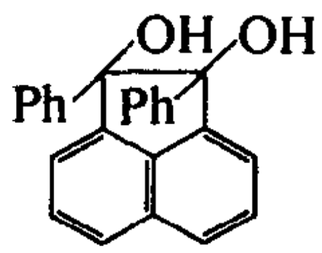


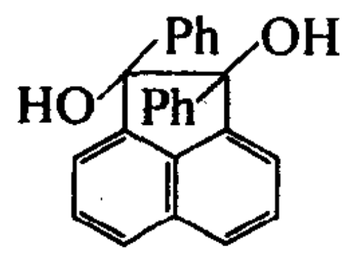
解 (i) $(C_6H_{11})_3CCC_6H_{11}$ (ii) $(C_6H_5)_3CCHO$

(iii) 

(iv) 

习题 10—26 比较下列两个化合物在酸作用下发生重排反应，哪一个化合物反应快，为什么？





解 前者反应快，因为迁移基团—Ph与离去基团—OH处于反式位置时重排速率快。

习题 10—27 请总结一下，用格氏试剂制备1°ROH，2°ROH，3°ROH时各有哪几种组合方式。

解 用格氏试剂制备1°ROH的组合方式有：格氏试剂与环氧乙烷反应、格氏试剂与甲醛反应。

用格氏试剂制备2°ROH的组合方式有：格氏试剂与一取代环氧乙烷反应、格氏试剂与醛（甲醛除外）反应、格氏试剂与甲酸酯反应。

用格氏试剂制备3°ROH的组合方式有：格氏试剂与二取代环氧乙烷反应、格氏试剂与酮反应、格氏试剂与酰卤或羧酸酯（甲酸酯除外）反应。

习题 10—28 欲用格氏试剂与含氧有机化合物为原料来制备2-甲基-4-庚醇。请问，共有多少种组合方式？哪一种组合最好？为什么？

解 主要有4种组合方式：

$$CH_3CH_2CH_2MgX + CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CHO$$

$$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2MgX + CH_3CH_2CH_2CHO$$

$$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}MgX + \text{环氧丙烷}\text{—}CH_2CH_2CH_3 \qquad CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2\text{—环氧丙烷} + CH_3CH_2MgX$$

其中，$CH_3CHCH_2MgX + CH_3CH_2CH_2CHO$ 组合方式最好，因为原料易得，价格相对便宜。

习题 10—29 欲用格氏试剂与酮反应来制备 2-苯基-2-丁醇，共有几种组合方式可供选择？哪种方法最好？为什么？

解 共有 3 种组合方式：

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + C_6H_5MgX \qquad C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 + CH_3MgX$$

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_3CH_2MgX$$

其中，$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_3CH_2MgX$ 组合方式最好，因为原料易得，价格便宜。

习题 10—30 用不超过四个碳原子的有机化合物为原料，设计四条不同的合成路线来合成 3-甲基-3-己烯，并对这些路线的优劣作出分析和评价。

解 (i) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + CH_3CH_2CH_2MgX \longrightarrow \xrightarrow{H_2O}$

$$CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{Al_2O_3} CH_3CH_2C{=}CHCH_2CH_3$$
$$\qquad\qquad\quad CH_3 \qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

(ii) $CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HMgX + CH_3CH_2CHO \longrightarrow \xrightarrow{H_2O}$

$$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCHCH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{Al_2O_3} CH_3CH_2C{=}CHCH_2CH_3$$
$$\qquad\qquad\quad OH \qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

(iii) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CHCH_2CH_3$

(iv) $CH_3CH_2CHO + Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2C{=}CHCH_2CH_3$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3$

路线(ii)较好，因为原料易得，产率较高。

习题 10—31 用苯、环已烷及不超过三个碳原子的醇及其他必要的试剂合成下列化合物：

(i) $CH_3CHCH_2CH_2CH_2OH$（CH_3 连在第二个碳上）　(ii) $CH_3CH_2CHCH_2CH_3$（OH 连在中间碳上）

(iii) $CH_3CH_2C(OH)(C_6H_5)C_2H_5$　(iv) $(CH_3)_2CHCH_2CH(Br)CH(CH_3)_2$

(v) $CH_3CH_2C(CH_3)=CHCH_2CH_3$　(vi) 苯乙烯 $C_6H_5CH=CHC_6H_5$

(vii) $(CH_3)_2CHCH_2C(=O)CH(CH_3)_2$

解 (i) $(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{PBr_3} (CH_3)_2CHBr \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} \xrightarrow{HCHO} \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow{PBr_3}$

$(CH_3)_2CHCH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} \xrightarrow[②\ H_2O,\ H^+]{①\ \text{环氧乙烷}} CH_3CHCH_2CH_2CH_2OH$（$CH_3$ 连在第二个碳上）

(ii) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot(\text{吡啶})_2} CH_3CH_2CHO \xrightarrow{CH_3CH_2MgX} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$（OH 连在中间碳上）

(iii) 苯 $\xrightarrow[h\nu]{Br_2}$ 溴苯 $\xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg}$ 苯基溴化镁

由(ii)合成 $CH_3CH_2CHCH_2CH_3$（OH 连在中间碳上）$\xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3CH_2CCH_2CH_3$（O 连在中间碳上）

苯基溴化镁 $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$ $CH_3CH_2C(OH)(C_6H_5)C_2H_5$

(iv) $(CH_3)_2CHOH \xrightarrow{PBr_3} \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} (CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow[②\ H_2O,H^+]{①\ \triangle O}$

$\xrightarrow{CrO_3\cdot(\text{吡啶})_2} (CH_3)_2CHCH_2CHO \xrightarrow{(CH_3)_2CHMgBr} \xrightarrow[H^+]{H_2O} \xrightarrow{PBr_3}$

$(CH_3)_2CHCH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCH(CH_3)_2$

(v) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot(\text{吡啶})_2} CH_3CHO \xrightarrow{CH_3CH_2MgBr} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$CH_3\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2MgBr} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$CH_3CH_2\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CHCH_2CH_3$

(vi) $\bigcirc \xrightarrow[ZnCl_2,\ 60℃]{HCHO,\ HCl} \bigcirc-CH_2Cl \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} \bigcirc-CH_2MgCl$

$\bigcirc-CH_2Cl \xrightarrow{OH^-} \bigcirc-CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot(\text{吡啶})_2} \bigcirc-CHO$

$\xrightarrow{\bigcirc-CHMgCl} \bigcirc-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\bigcirc \xrightarrow{H^+} \bigcirc-CH=CH-\bigcirc$

(vii) 由(iv)制得$(CH_3)_2CHCH_2CHO \xrightarrow{(CH_3)_2CHMgBr} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$(CH_3)_2CHCH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH(CH_3)_2 \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} (CH_3)_2CHCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(CH_3)_2$

习题 10—32　完成下列反应式：

(i) $H_2N-\bigcirc-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3CH_2MgBr \longrightarrow$

(ii) $HC\equiv CCH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + \bigcirc-MgBr \longrightarrow$

(iii) $CH_3COCH_2CH_2OH + CH_3MgI \longrightarrow$

(iv) $CH_3OCCH_2CH_2COH + CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr \longrightarrow$

解 (i) $BrMgNH\text{-}C_6H_4\text{-}C(=O)CH_3 + CH_3CH_3\uparrow$

(ii) $BrMgC{\equiv}CCH_2CH_2CH_2CCH_3 + C_6H_6$

(iii) $CH_3COCH_2CH_2OMgI + CH_4\uparrow$

(iv) $CH_3OCCH_2CH_2COMgBr + CH_3CH_2CH_2CH_3$

习题 10—33 某有机物的乙醚提取液为无色透明的液体，设计一种方法来鉴别该提取液中是否含有少量水。

解 取少量提取液于一干燥洁净试管中，加入无水 $CuSO_4$，若变蓝，说明该提取液含水。

习题 10—34 完成下列反应的产物、反应机理并画出相应的反应势能图。

(i) $CH_3CH_2OCH_2CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow$

(ii) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3 + HBr$（过量）$\longrightarrow$

(iii) $(CH_3CH_2)_3COCH_2CH_2CH_3 + HBr \longrightarrow$

(iv) $C_6H_5\text{-}OCH_2\text{-}C_6H_5 + HBr \longrightarrow$

(v) $CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_2CH_2CH_3 + HBr \longrightarrow$

(vi) $(CH_3)_3COC(CH_3)_3 \xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4}$

解 (i) $CH_3CH_2OH + CH_2{=}CHCH_2Br$

反应机理

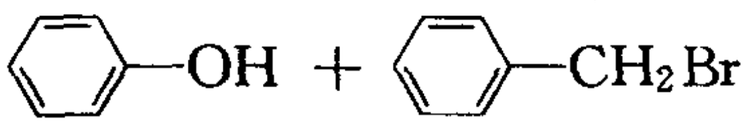
$$CH_3CH_2\text{—}O\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2\text{—}\overset{+}{\underset{H}{O}}\text{—}CH_2\text{—}CH{=}CH_2$$

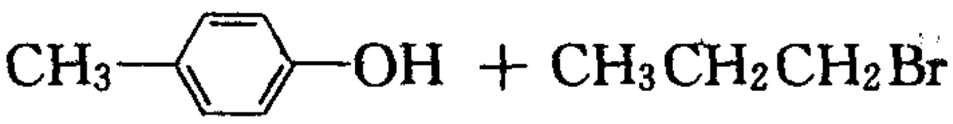
$$\longrightarrow CH_3CH_2OH + CH_2{=}CH\text{—}\overset{+}{C}H_2$$

$$CH_2{=}CH\text{—}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{Br^-} CH_2{=}CHCH_2Br$$

(ii) $CH_3CH_2Br + CH_3CH_2CH_2Br$

(iii) $(CH_3CH_2)_3CBr + CH_3CH_2CH_2OH$

(iv) 

(v) 

(vi) $(CH_3)_2C{=}CH_2$

(ii),(iii),(iv),(v)反应机理与(i)类似，在此从略。(vi)反应机理如下：

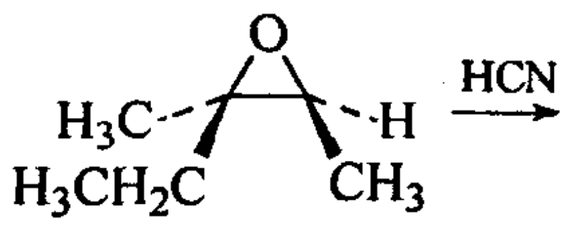
$$(CH_3)_3COC(CH_3)_3 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C{-}\overset{+}{\underset{H}{O}}{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3COH + (CH_3)_3C^+$$

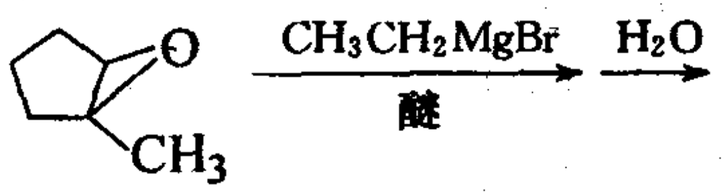
$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C{=}CH_2$$

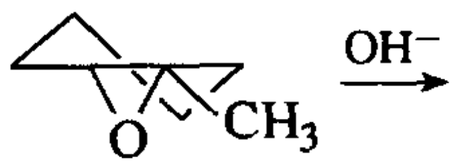
$$(CH_3)_3C^+ \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_2C{=}CH_2$$

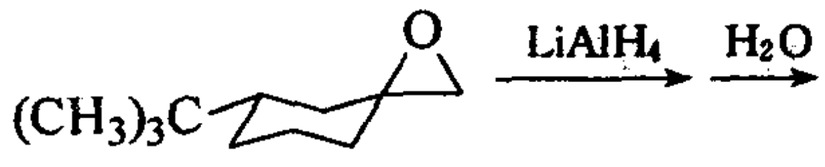
各反应势能图略。

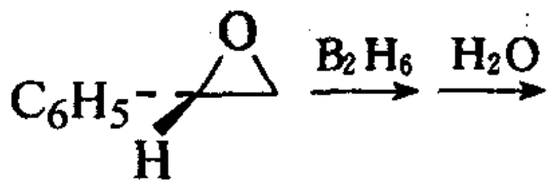
习题 10—35 完成下列反应，写出主要产物。

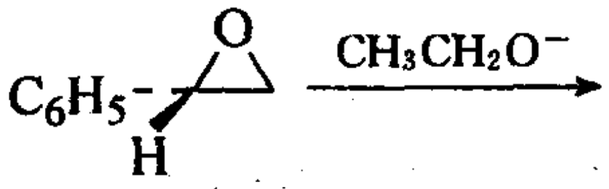
(i) 

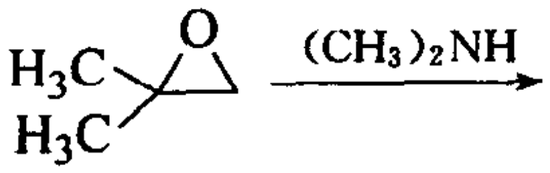
(ii) 

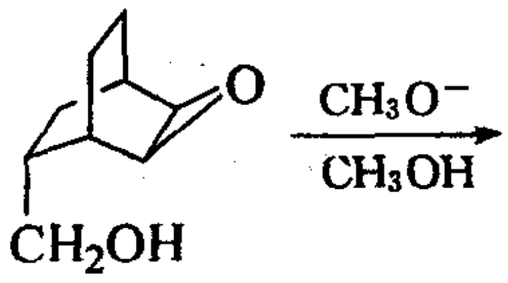
(iii) 

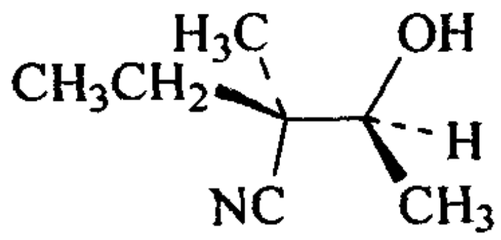
(iv) 

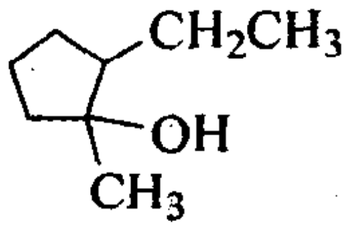
(v) 

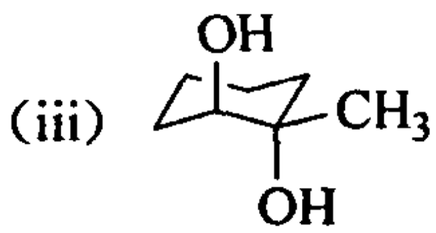
(vi) 

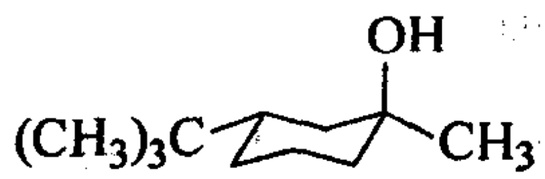
(vii) 

(viii) 

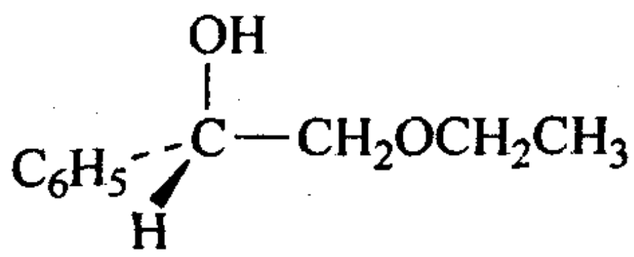
解 (i) 

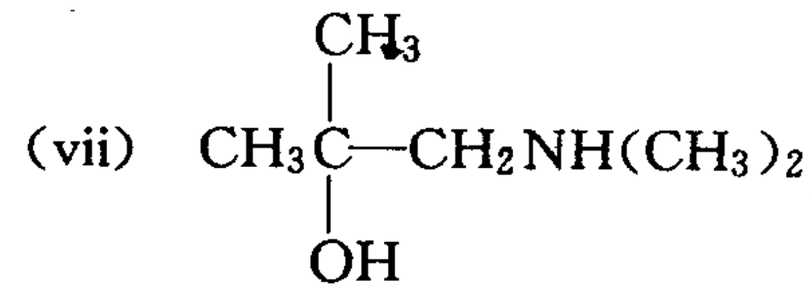
(ii) 

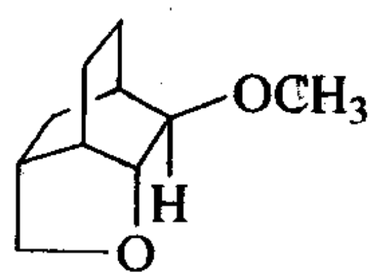
(iii) 

(iv) 

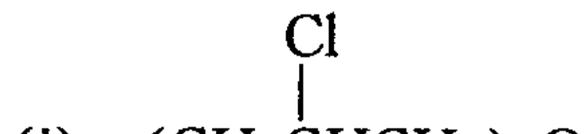
(v) $C_6H_5CH_2CH_2OH$

(vi) 

(vii) 

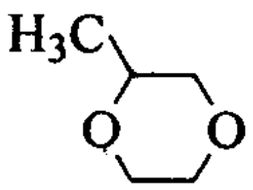
(viii) 

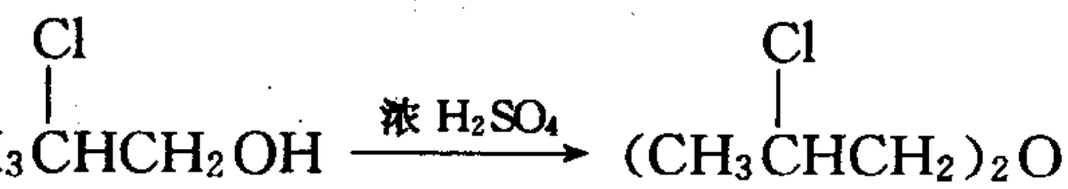
习题 10—36 用不超过三个碳原子的有机化合物及其他必要的试剂合成下列化合物：

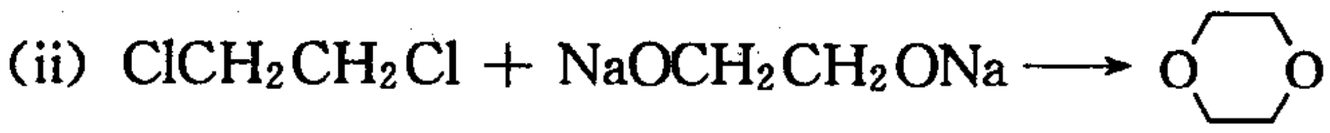
(i) 

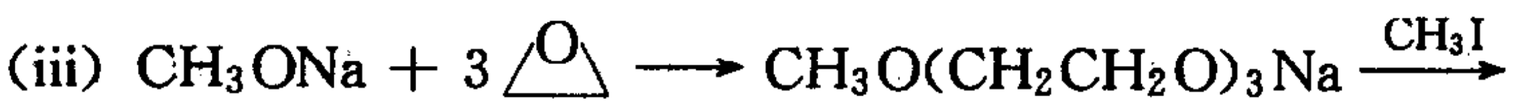
(ii) 

(iii) $CH_3O(CH_2CH_2O)_3CH_3$

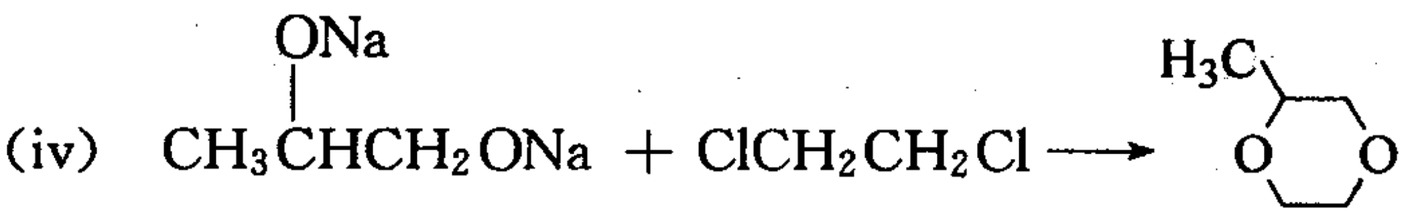
(iv) 

解 (i) 

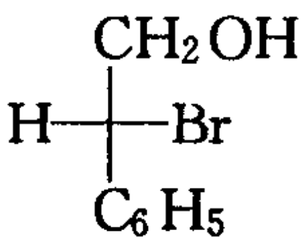
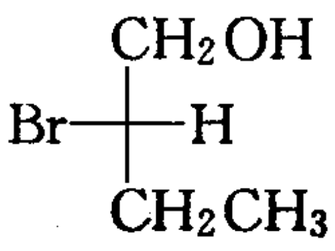
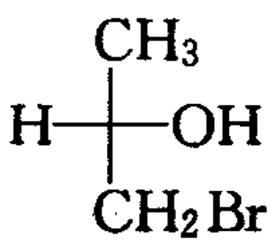
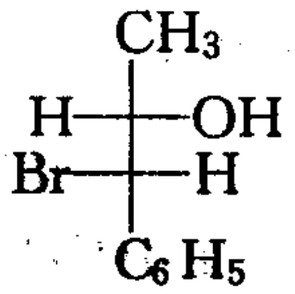
(ii) 

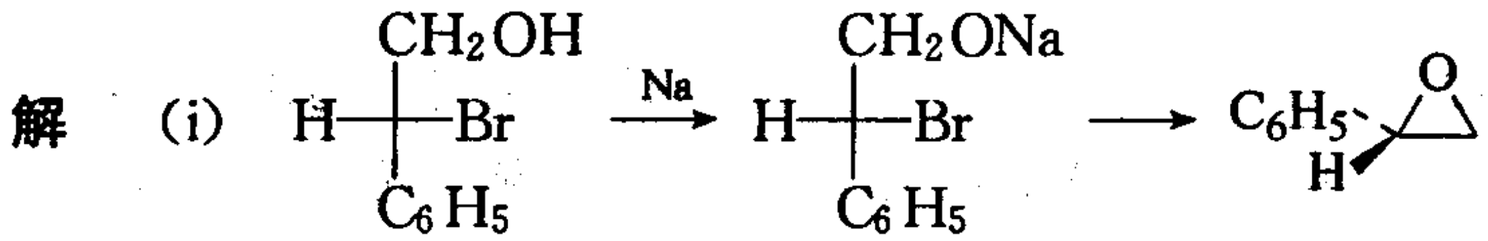
(iii) 

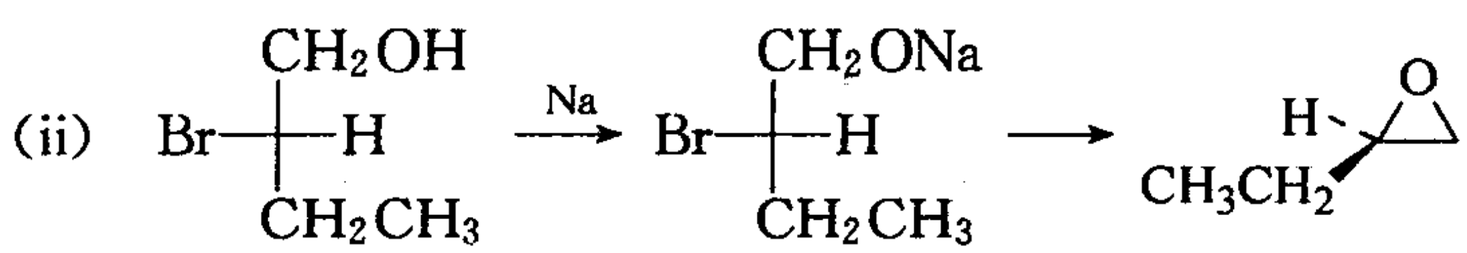
$CH_3O(CH_2CH_2O)_3CH_3$

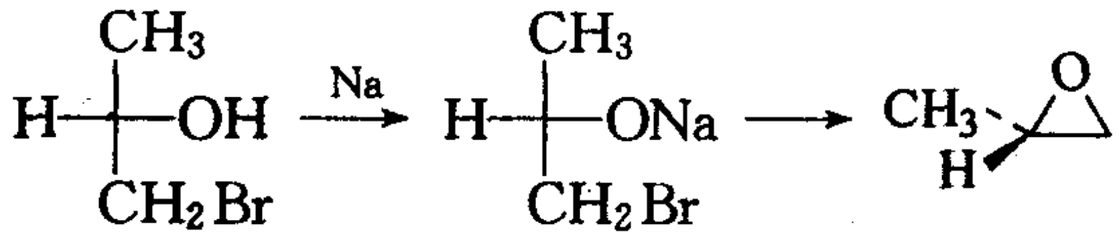
(iv) 

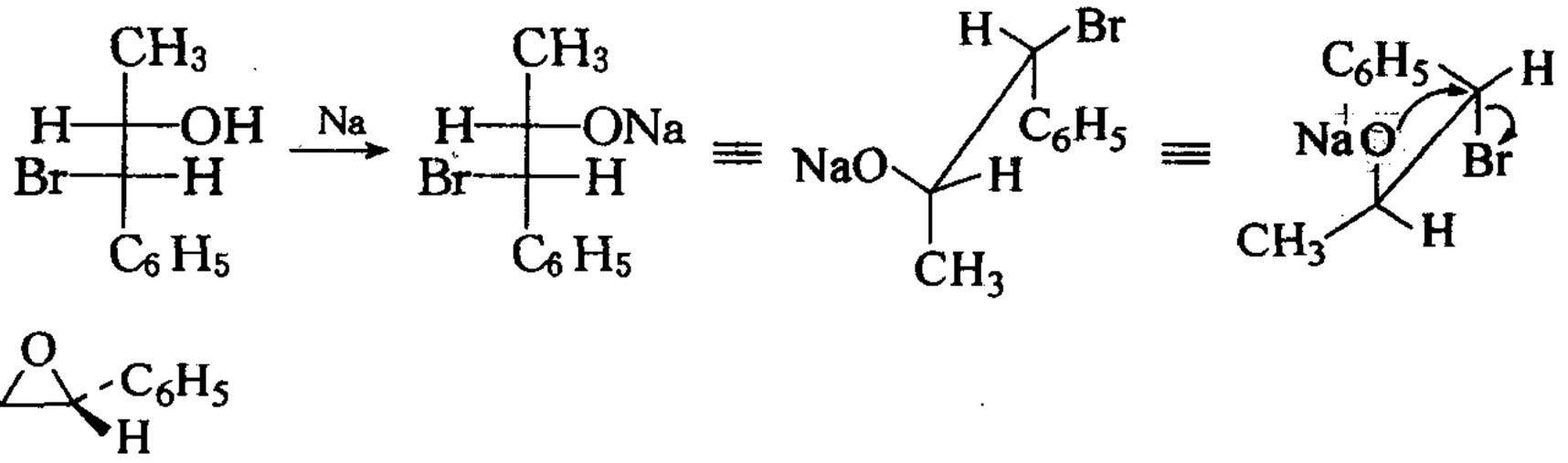
习题 10—37 下列化合物发生分子内的 Williamson 反应，请写出反应过程及产物，并标明构型。

(i)  (ii)  (iii)  (iv) 

解 (i) 

(ii) 

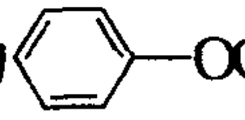
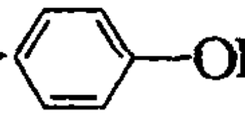
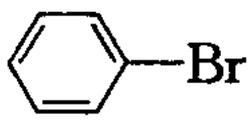
(iii) 

(iv) 

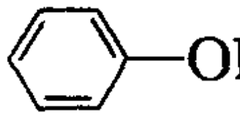
习题 10—38 为什么用 Williamson 合成法合成脂肪醚须在醇钠及无水条件下进行，而合成芳醚则可以在氢氧化钠的水溶液中进行？

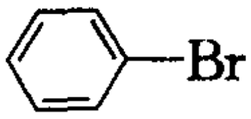
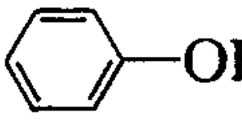
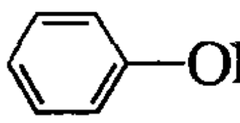
解 因为苯酚的酸性较强，可与 NaOH 水溶液反应产生苯酚钠，而脂肪醇酸性较弱，只能与 Na 反应才能产生亲核试剂醇钠，且醇钠在水中不稳定。

习题 10—39 为合成指定的目标化合物选择合适的原料组合，并阐明理由。

(i) 目标化合物  ，原料组合  + $CH_3CH_2CH_2Br$ 或  + $CH_3CH_2CH_2OH$

(ii) 目标化合物 $(CH_3)_3COCH_2CH_3$，原料组合 $(CH_3)_3CO^-$ + CH_3CH_2Br 或 $(CH_3)_3CBr + CH_3CH_2O^-$

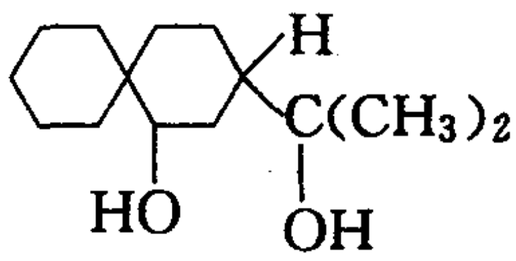
解 (i) 选择  + $CH_3CH_2CH_2Br$

因为  中溴原子较难被取代，而  与 NaOH 水溶液反应即能生成  。

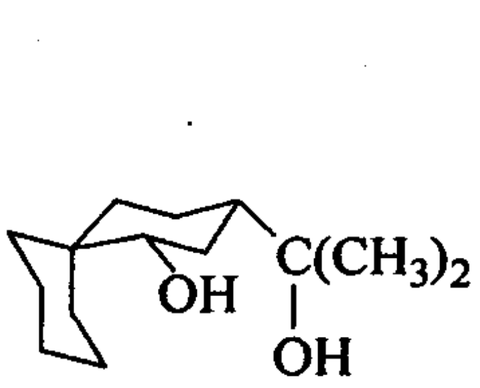
(ii) 选择 $(CH_3)_3CO^-$ + CH_3CH_2Br

因为 $(CH_3)_3CBr$ 在强碱性条件下易发生消除反应。

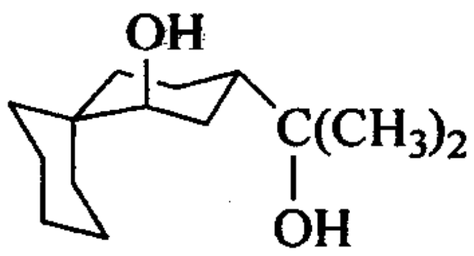
习题 10—40 写出下面化合物的立体异构体以及它们的优势构象，并指出哪一个立体异构体可以失水成醚，用反应式表达成醚反应。



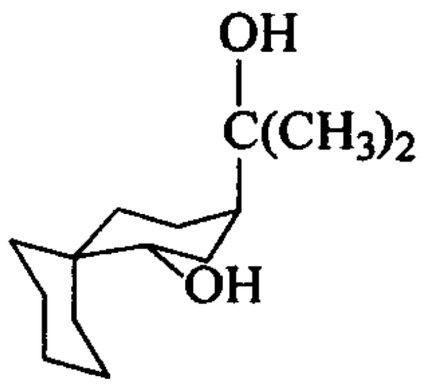
解 有四个立体异构体：



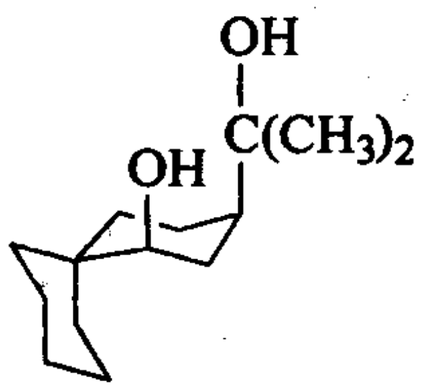
(i)



(ii)

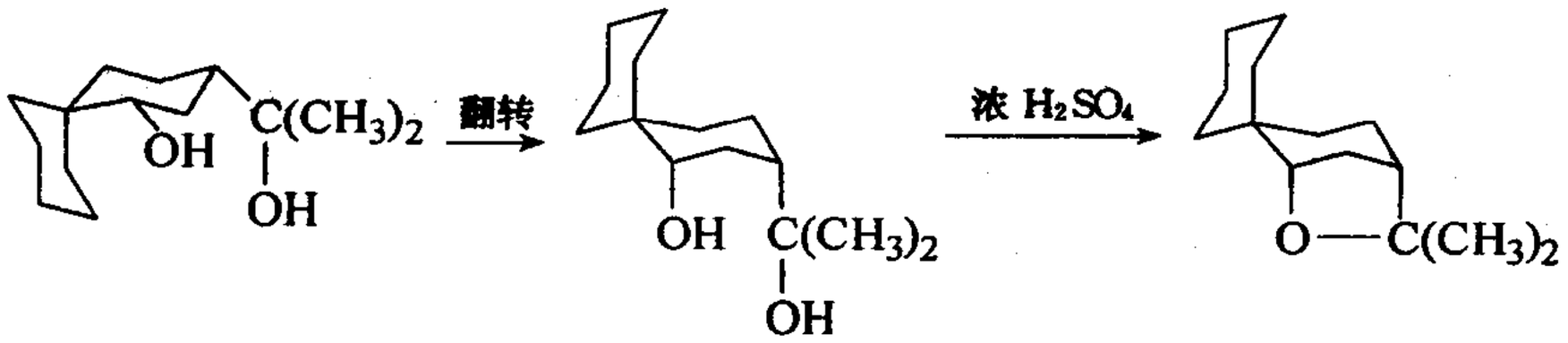


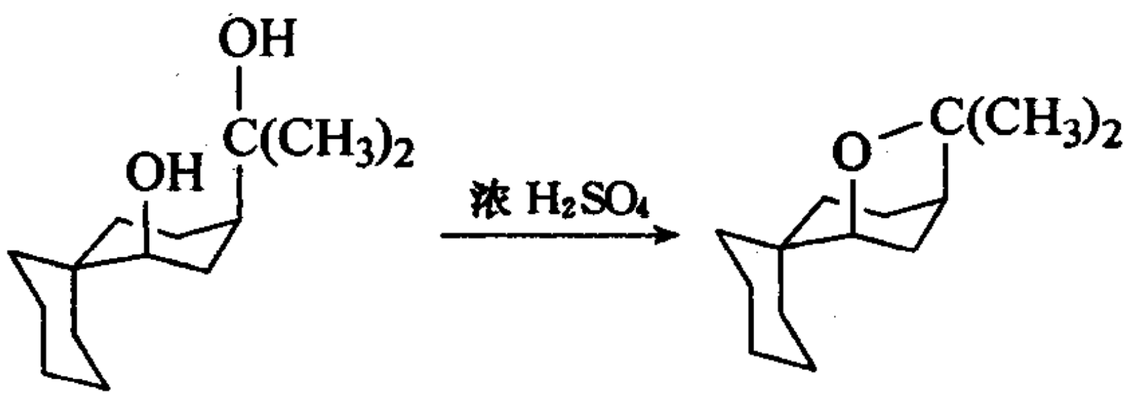
(iii)



(iv)

(i)，(iv) 可失水成醚：





习题 10—41 写出下列化合物在浓硫酸作用下脱水成醚的可能产物。

(i) $CH_3CH_2OH + CH_3OH$

(ii) $CH_3CH_2OH + CH_3CH_2CH_2OH$

(iii) $(CH_3)_2CHOH + CH_3CH_2OH$

(iv) $(CH_3)_3COH + (CH_3)_2CHOH$

解 (i) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$，CH_3OCH_3，$CH_3CH_2OCH_3$

(ii) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$，$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$

$CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$

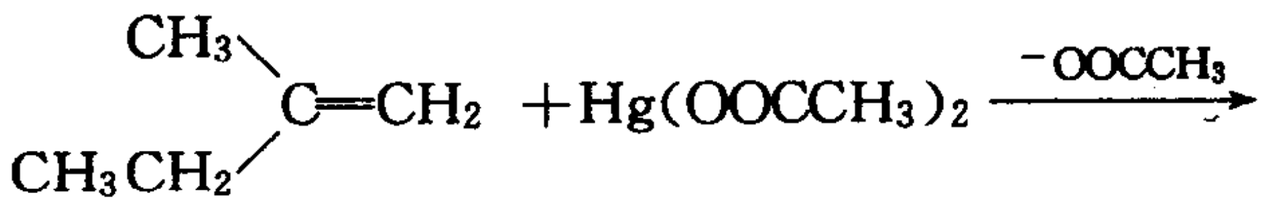
(iii) $(CH_3)_2CHOCH_2CH_3$(主)，$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$

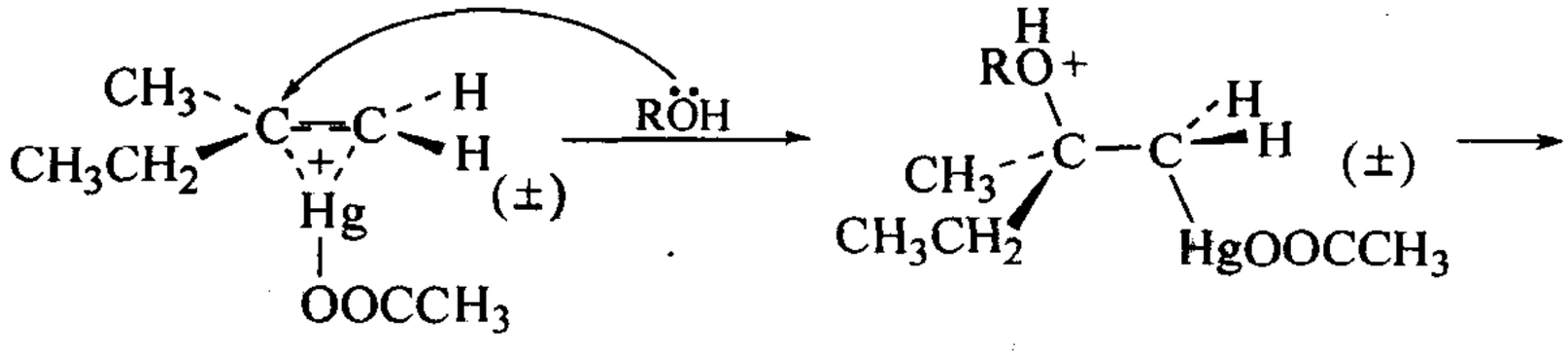
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$

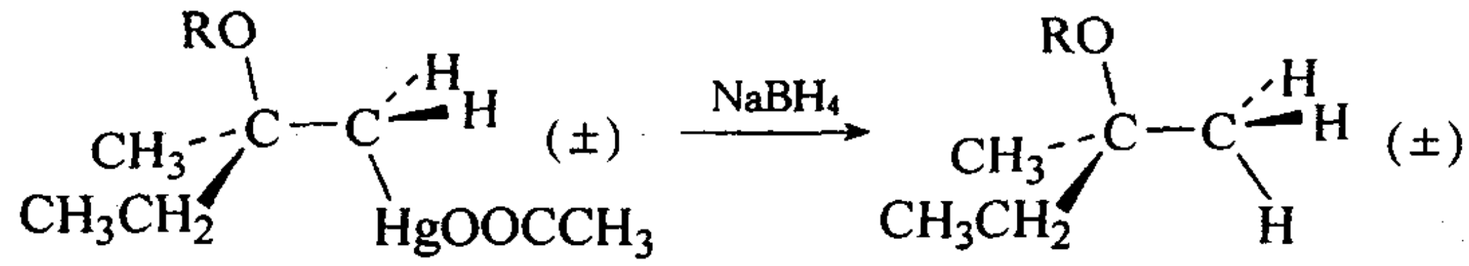
(iv) $(CH_3)_3COCH(CH_3)_2$

习题 10—42 结合教材 10.12 节中的实例，写出烯烃烷氧汞化-去汞法的还原机理。

解

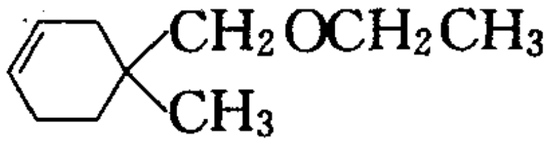
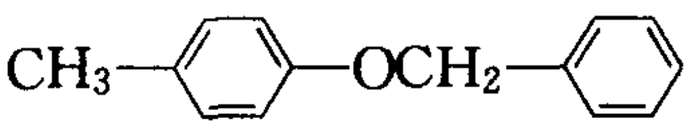






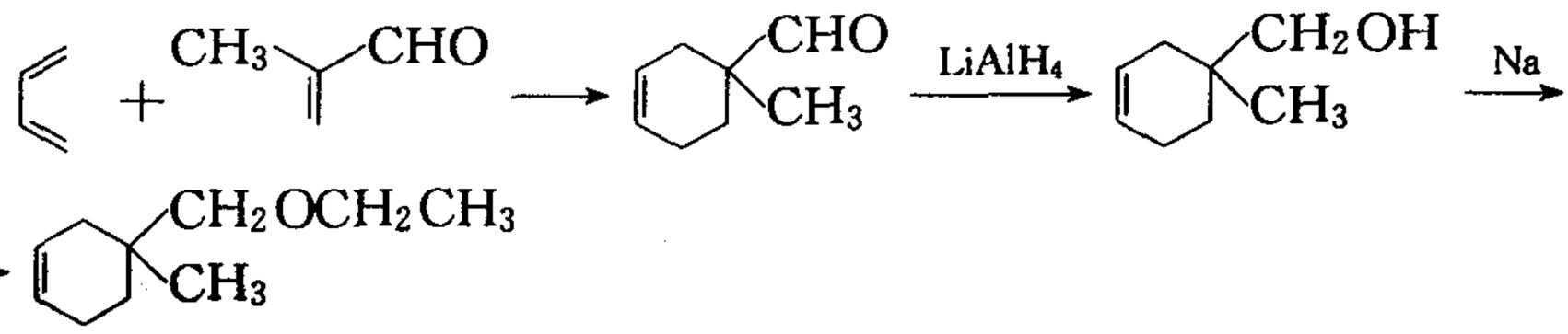
习题 10—43 用不超过 4 个碳原子的有机化合物合成下列化合物：

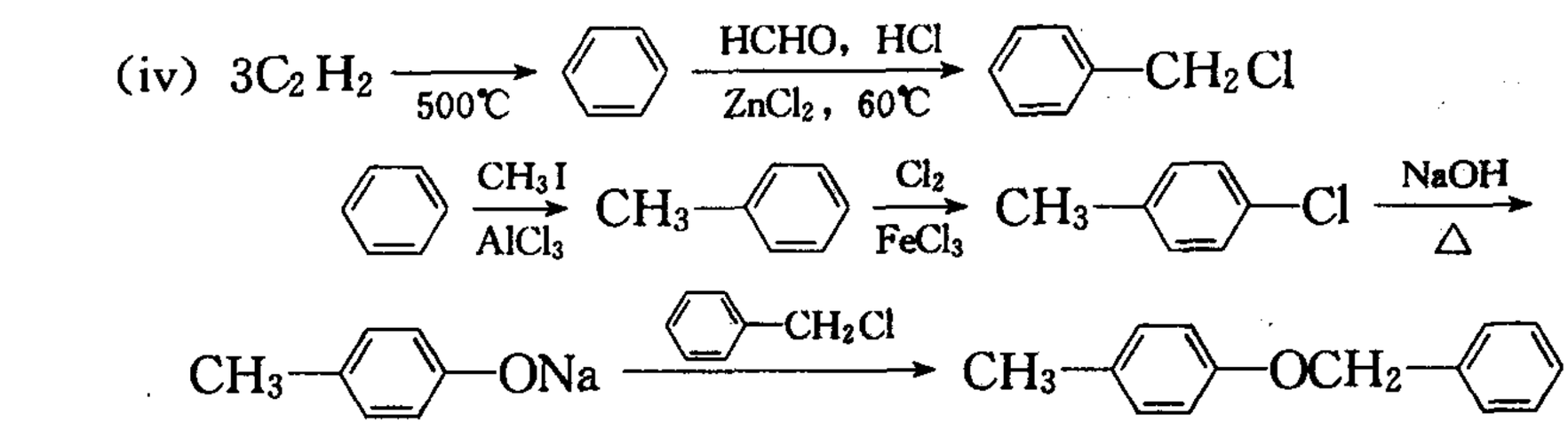
(i) $CH_3CH_2CH_2OC(CH_3)_3$　　(ii) $CH_3CH_2OCH(CH_3)_2$

(iii)  　　(iv) 

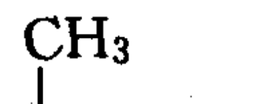
解　(i) $CH_3CH_2CH_2Br + (CH_3)_3CONa \longrightarrow CH_3CH_2CH_2OC(CH_3)_3$

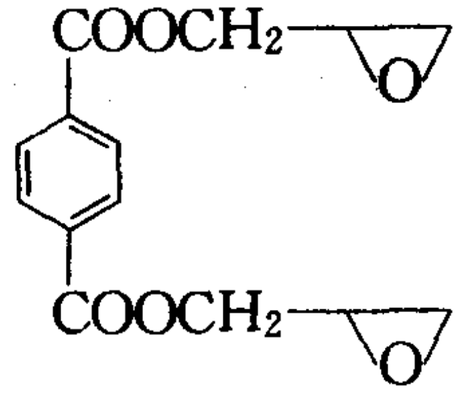
(ii) $CH_3CH_2Br + (CH_3)_2CHONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH(CH_3)_2$

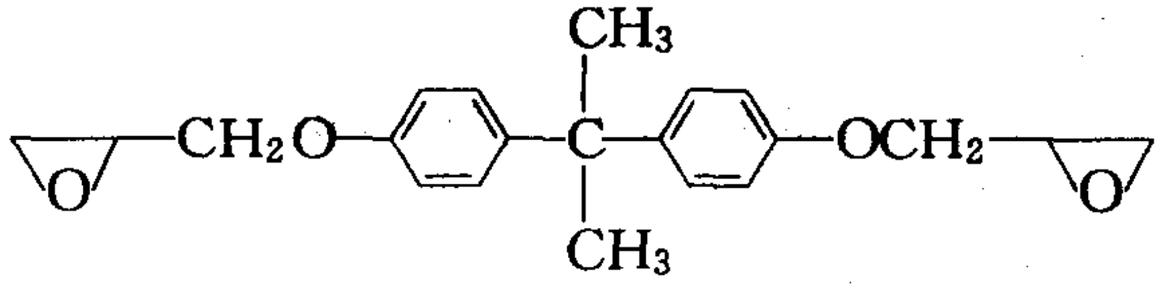
(iii) 



习题 10—44 用合适的原料合成下列化合物：

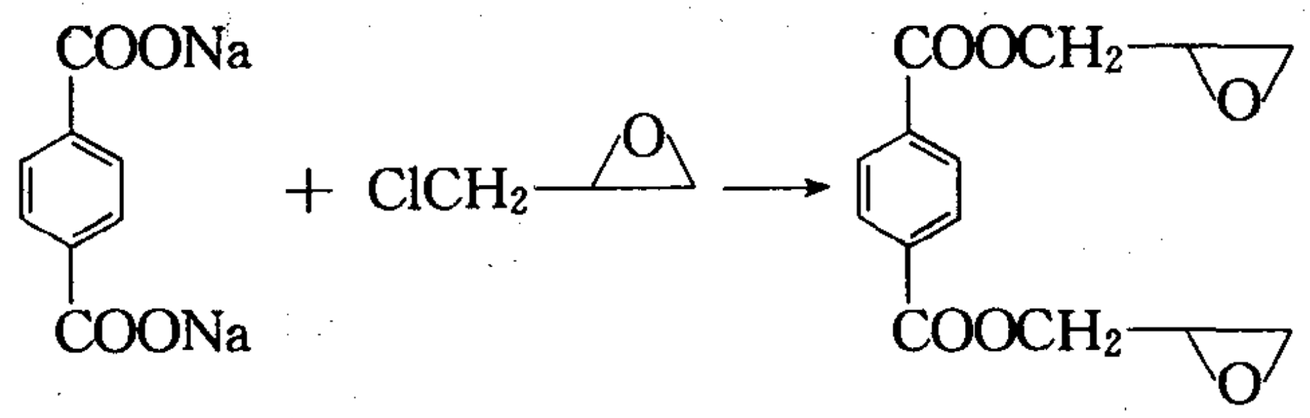
(i) $N(CH_2CH_2OH)_3$　　(ii) 

(iii)  　　(iv) $S(CH_2CHOH)_2$

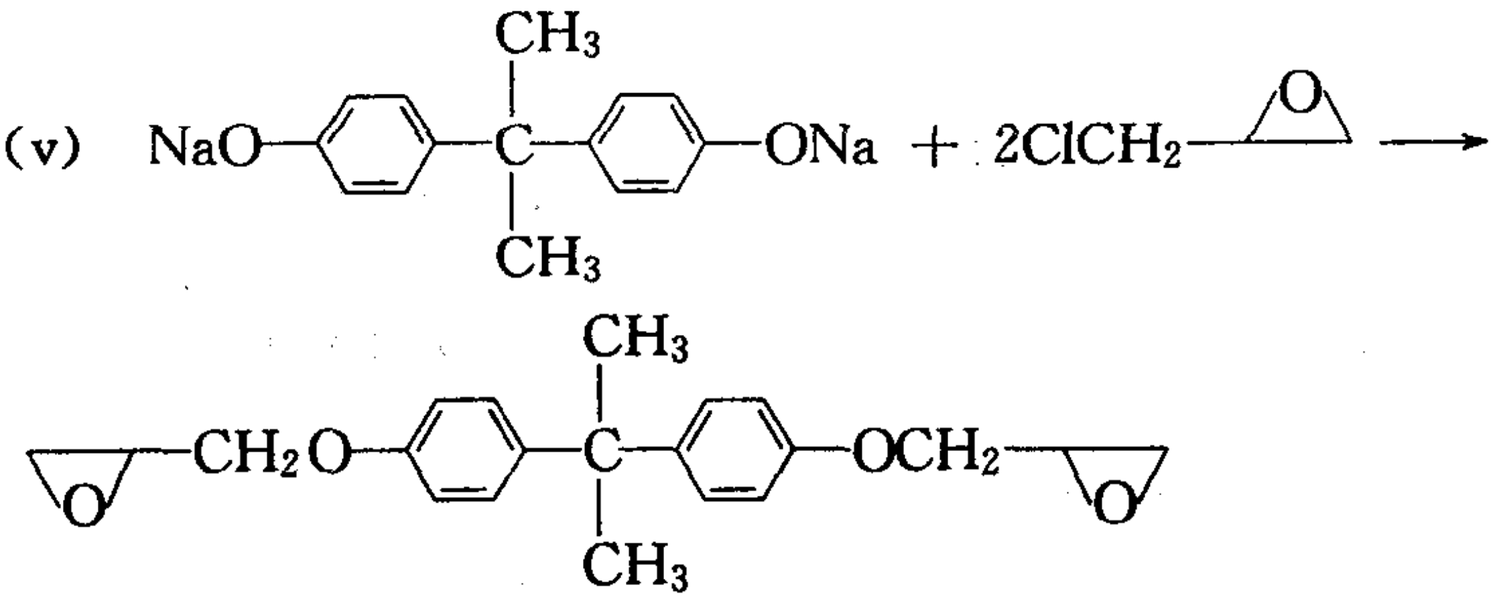
(v) 

解 (i) $NH_3 + 3$  $\longrightarrow N(CH_2CH_2OH)_3$

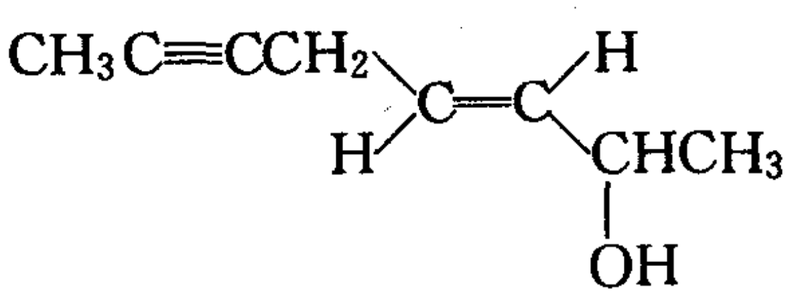
(ii) $C_6H_{11}ONa + n$  $\longrightarrow C_6H_{11}O\text{-}(CH_2CH(CH_3)O)_n\text{-}H$

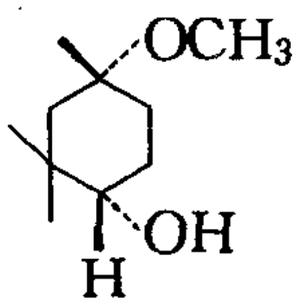
(iii) 

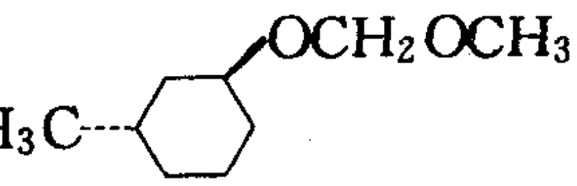
(iv) $Na_2S + 2ClCH_2CH(CH_3)OH \longrightarrow S(CH_2CH(CH_3)OH)_2$

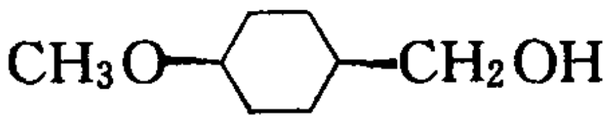
(v) 

习题 10—45 用中英文命名下列化合物：

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

解 (i) (*E*)-3-辛烯-6-炔-2-醇　　(*E*)-3-octen-6-yn-2-ol

(ii) (1*S*,4*R*)-2,2,4-三甲基-4-甲氧基环己醇

(1*S*,4*R*)-2,2,4-trimethyl-4-methoxycyclohexanol

(iii) (1*S*,3*S*)-1-甲基-3-(甲氧基甲氧基)环己烷
(1*S*,3*S*)-1-methyl-3-(methoxymethoxy)hexane

(iv) 顺-4-甲氧基环己甲醇
cis-4-methoxycyclohexanemethanol

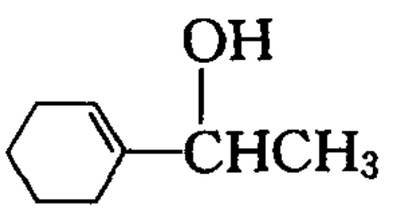
习题 10—46 将下列化合物按沸点由大到小排列成序。

$CH_2—CH_2$（OH OH），$CH_3OCH_2CH_2OH$，CH_3CH_2OH，$CH_3CH_2OCH_3$

解 $CH_2—CH_2$（OH OH）$> CH_3OCH_2CH_2OH > CH_3CH_2OH > CH_3CH_2OCH_3$

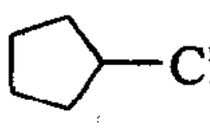
习题 10—47 完成下列反应，写出主要产物。

(i) $(CH_3)_3CCl + CH_3ONa \longrightarrow$

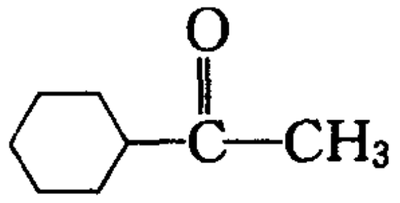
(ii) 

$\xrightarrow[CH_3COCH_3,\triangle]{[(CH_3)_3CO]_3Al}$

(iii) $(CH_3)_3COCH_3 + O_2 \longrightarrow$

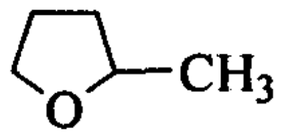
(iv) 

$\xrightarrow[\triangle]{H^+}$

(v) 

$\xrightarrow{I_2,\ NaOH}$

(vi) $C_6H_5CH_2C(CH_3)_2 \xrightarrow[\triangle]{H^+}$

(vii) 

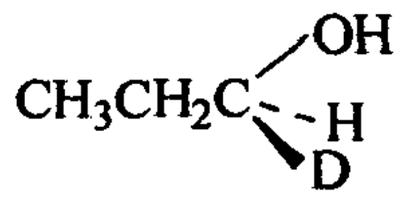
$\xrightarrow[\triangle]{HI\ (过量)}$

(viii) $BrCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{CH_3ONa}$

(ix) $CH_3CH{=}CHCH_2OH \xrightarrow{HI\ (过量)}$

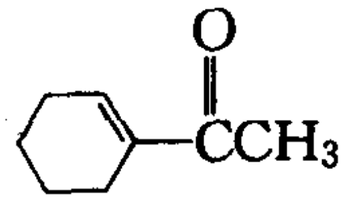
(x) $CH_2{=}CHCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[H_2O]{2Hg(OAc)_2} \xrightarrow{NaBH_4}$

(xi) $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2OH \xrightarrow{H^+}$

(xii) 

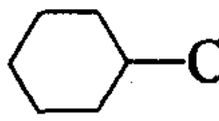
$\xrightarrow[吡啶]{CH_3-C_6H_4-SO_2Cl}$? $\xrightarrow[丙酮]{NaI}$

解 (i) $(CH_3)_2C{=}CH_2$

(ii) 

(iii) $(CH_3)_3COCH_2$（OOH）

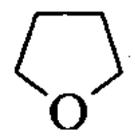
(iv) 

(v) 

$+ CH_3I$

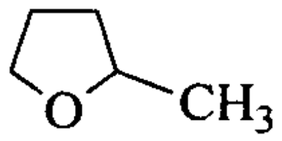
(vi) $C_6H_5CH{=}C(CH_3)_2$

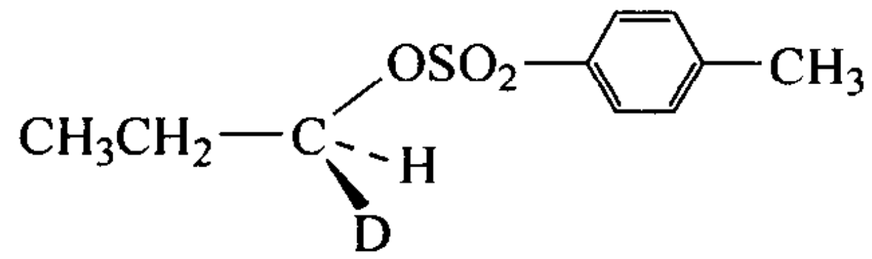
(vii) $ICH_2CH_2CH_2CHCH_3$ (I)

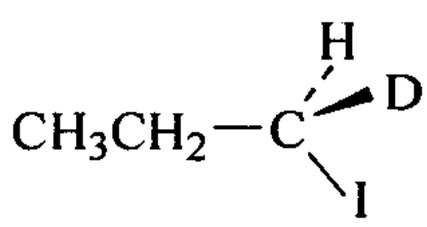
(viii) 

(ix) $CH_3CH_2CHCH_2I$ (I)

(x) $CH_3CHCH_2CHCH_3$ (OH, OH)

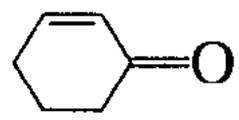
(xi) 

(xii) 

； 

习题 10—48 选择适当的原料，完成下列反应。

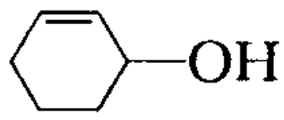
(i) ? $\xrightarrow{MnO_2}$ $CH_3CH_2CH=CHCHO$

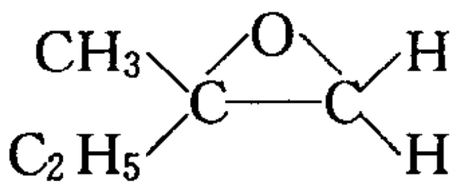
(ii) ? $\xrightarrow{CrO_3\cdot 吡啶}$ 

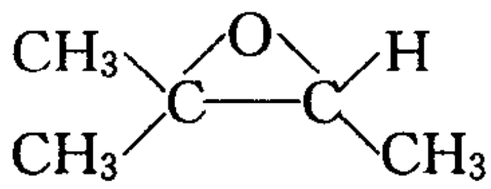
(iii) ? $\xrightarrow[②\ H_2O]{①\ LiAlH_4}$ $CH_3-C(OH)(C_2H_5)-CH_3$

(iv) ? $\xrightarrow[②\ H_2O]{①\ B_2H_6}$ $(CH_3)_2CHCHCH_3$ (OH)

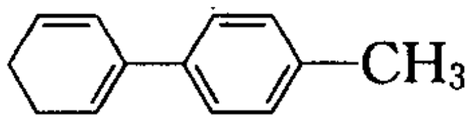
解 (i) $CH_3CH_2CH=CHCH_2OH$

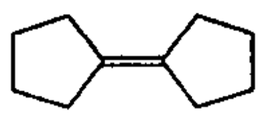
(ii) 

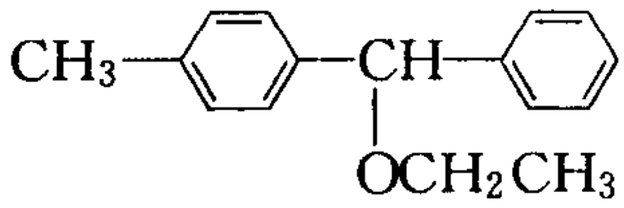
(iii) 

(iv) 

习题 10—49 从苯、甲苯、环戊烷、不超过3个碳原子的化合物及必要的无机试剂合成下列化合物。

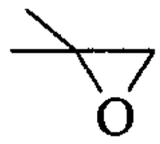
(i) 

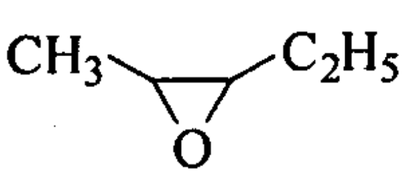
(ii) 

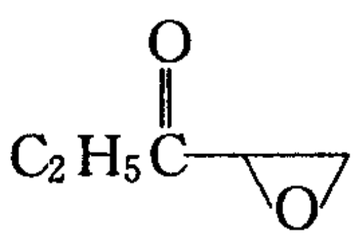
(iii) 

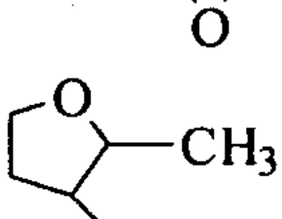
(iv) $C_6H_5C(CH_2CH_3)_2$ (OC_2H_5)

(v) $CH_2=CHOCH_2CH=CH_2$

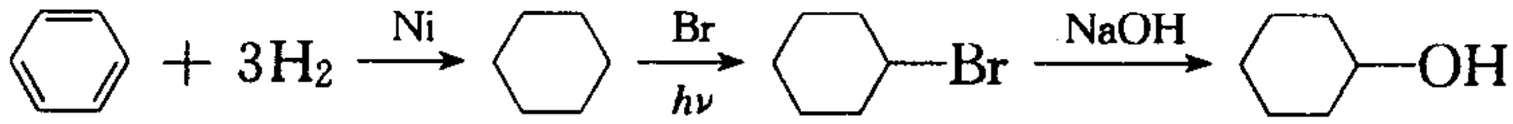
(vi) 

(vii) 

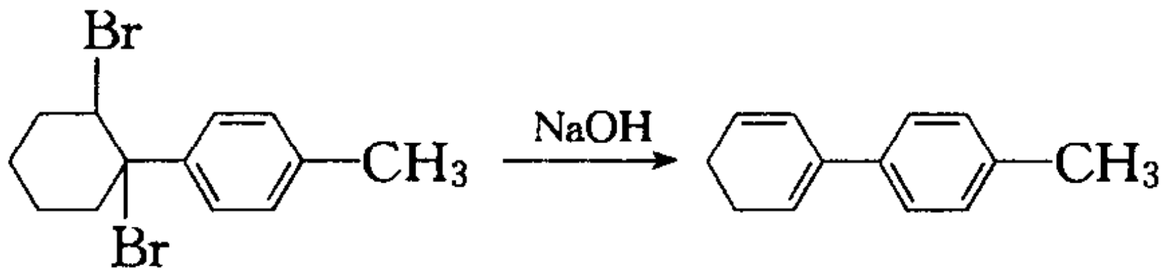
(viii) 

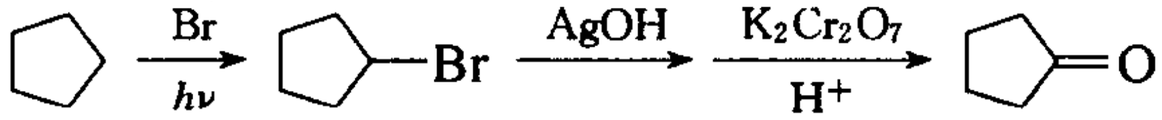
(ix) 

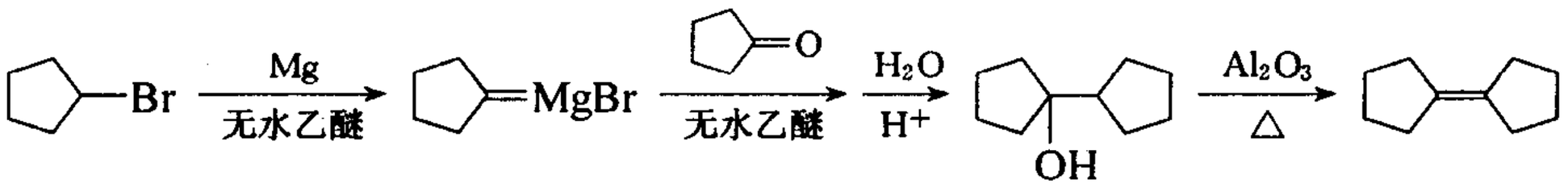
(x) $(CH_3)_2CHOCH_2CHCH_2OCH_3$ (OH)

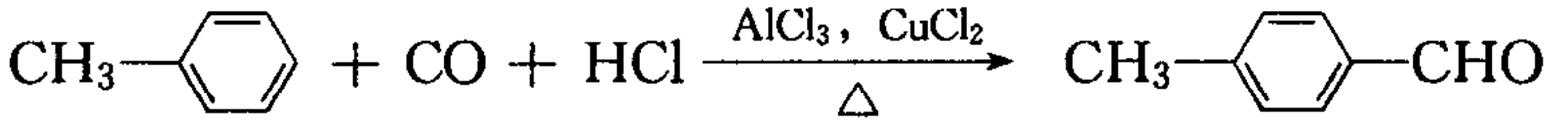
解 (i) 

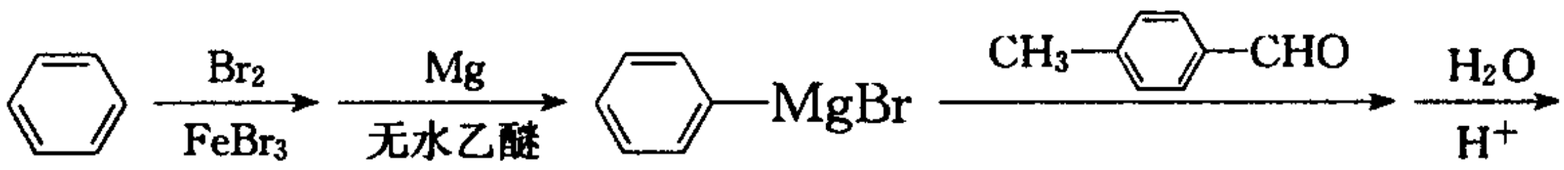


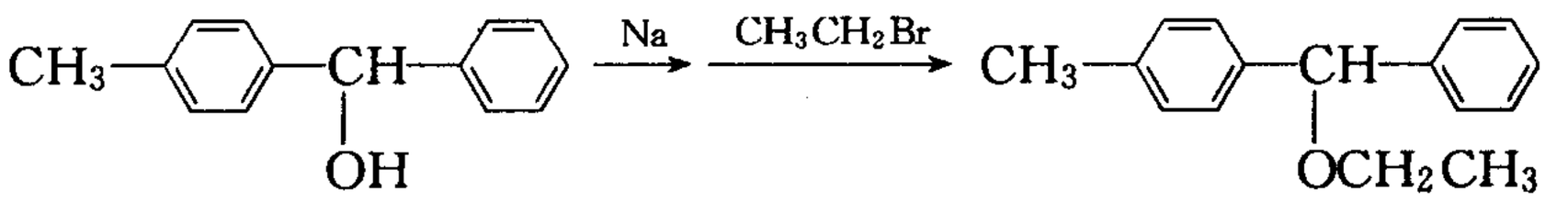


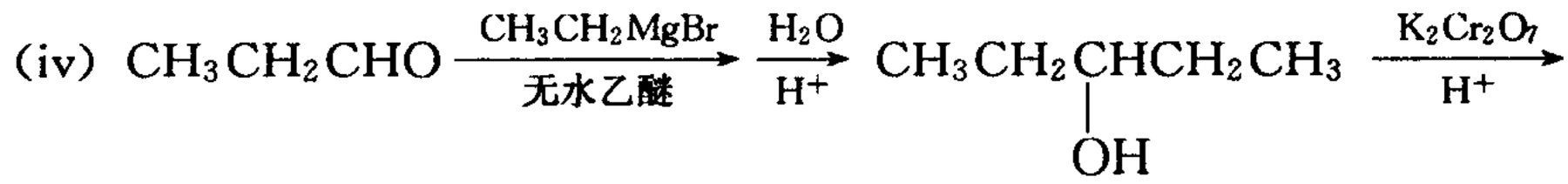
(ii) 

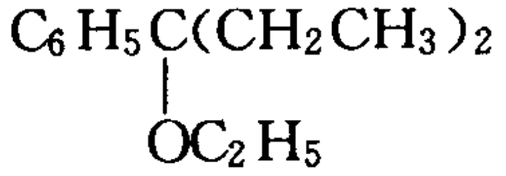


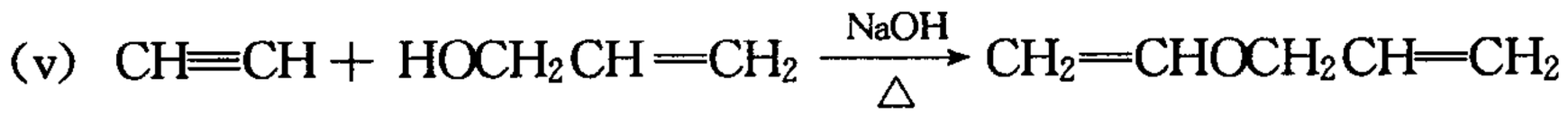
(iii) 

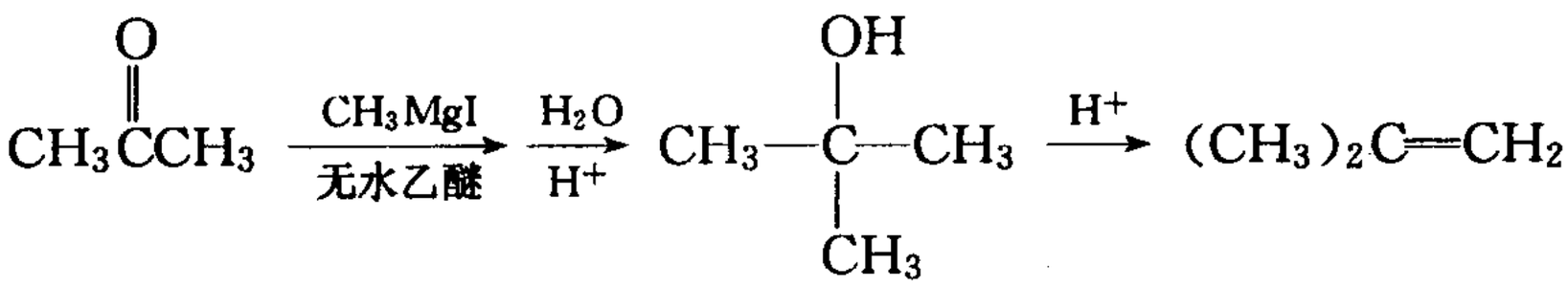


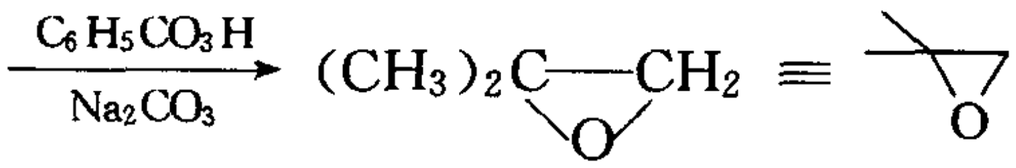


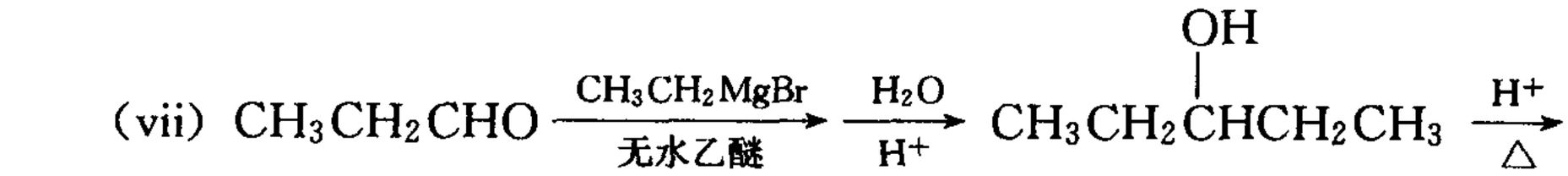
(iv) 

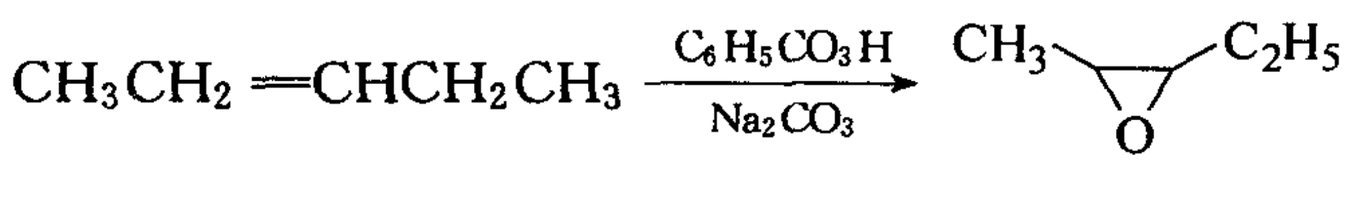


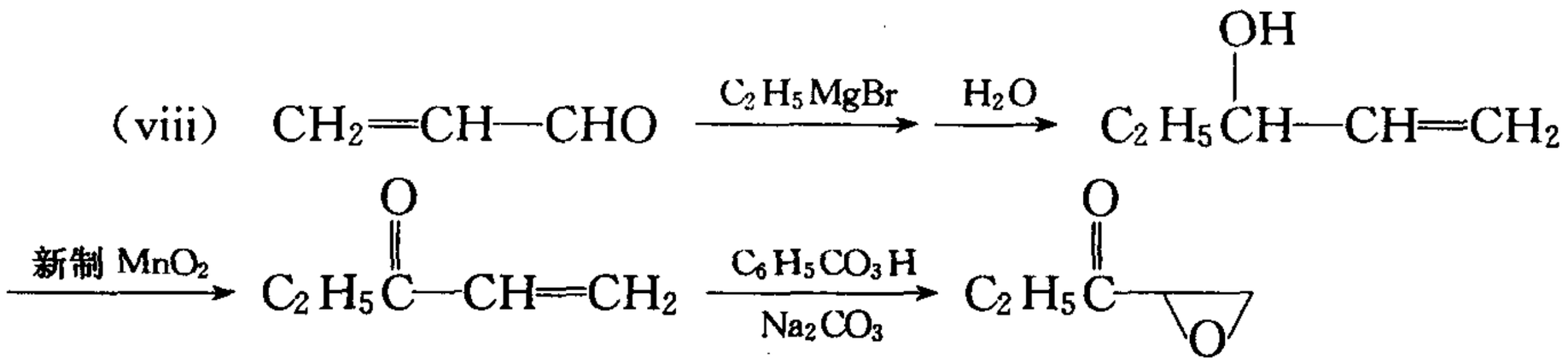
(v) 

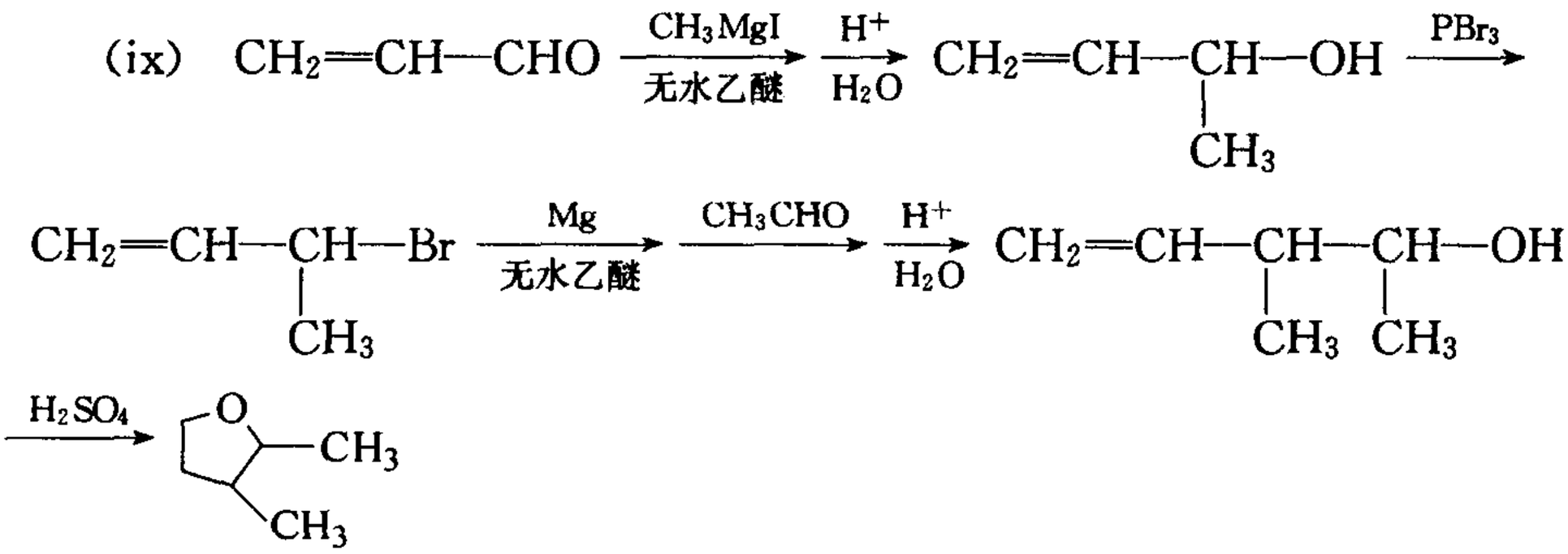
(vi) 

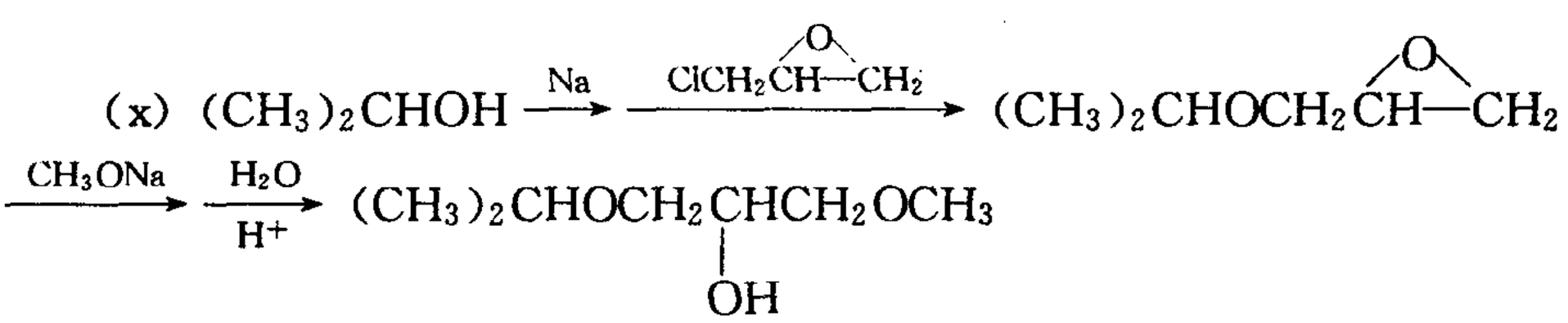












习题 10—50 用乙烯为起始原料合成下列化合物：

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

(ii) $(CH_3CH_2)_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}OH$

(iii) $CH_3(CH_2)_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HOCH_2CH_3$

(iv) $CH_3(CH_2)_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}HOCH_2CH_2O\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H(CH_2)_3CH_3$

解 (i) $CH_2=CH_2 \xrightarrow[Ag]{O_2} \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3CH_2Cl \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3CH_2MgCl \xrightarrow{\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2}} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

(ii) 由(i)得 $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+]{HBr} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa}$

$$CH_3CH_2CH=CH_2 \xrightarrow{O_3} \xrightarrow[H_2O]{Zn} CH_3CH_2CHO + HCHO$$

$$HCHO \xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O} CH_2OH \xrightarrow{P+I_2} \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3MgI$$

$$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{CH_3CH_2MgCl} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CH_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7}$$

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{CH_3MgI} \xrightarrow[H^+]{H_2O} (CH_3CH_2)_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}OH$$

(iii) 由(ii)得 $CH_3(CH_2)_3Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3(CH_2)_3MgBr \xrightarrow{\triangle O} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$$CH_3(CH_2)_4CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3(CH_2)_4CH_2Br \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa}$$

$$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3(CH_2)_3\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{Na} CH_3(CH_2)_3\underset{ONa}{\underset{|}{C}}HCH_3$$

$$\xrightarrow{CH_3CH_2Br} CH_3(CH_2)_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HOCH_2CH_3$$

(iv) 由(iii)得 $2CH_3(CH_2)_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HONa \xrightarrow{BrCH_2CH_2Br}$

$$CH_3(CH_2)_3\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HOCH_2CH_2O\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H(CH_2)_3CH_3$$

习题 10—51 完成下列反应式，并描述各反应的反应机理。

(i) $n\text{-}C_4H_9$(CH₃, H, CH_2OH) $\xrightarrow{HBr}$

(ii) $n\text{-}C_5H_{11}$(H, OH, CH_3) $\xrightarrow{HBr}$

(iii) $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(OH)CH_2CH_3 \xrightarrow{HBr}$

解 (i) $n\text{-}C_4H_9CH(CH_3)CH_2Br$

为 S_N2 反应，但反应只涉及羟基碳原子，而手性碳原子未涉及，故构型不变。

(ii) $n\text{-}C_4H_{11}CH(Br)CH_3 + H_3CCH(Br)C_4H_{11}\text{-}n$

为 S_N1 反应，反应涉及手性碳原子，故得外消旋体。

(iii) $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(Br)CH_2CH_3 + CH_3CH_2C(CH_3)(Br)CH_2CH_2CH_3$

为 S_N1 反应，反应涉及手性碳原子，故得外消旋体。

习题 10—52 完成反应式，为下列反应提供可能的、合理的、分步的反应机理。

(i) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH \xrightarrow[HCl]{ZnCl_2}$

(ii) $(CH_3)_2C(I)C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{Ag^+}$

(iii) $(S)\text{-}CH_3CH_2CH_2CHDOH \xrightarrow{SOCl_2}$

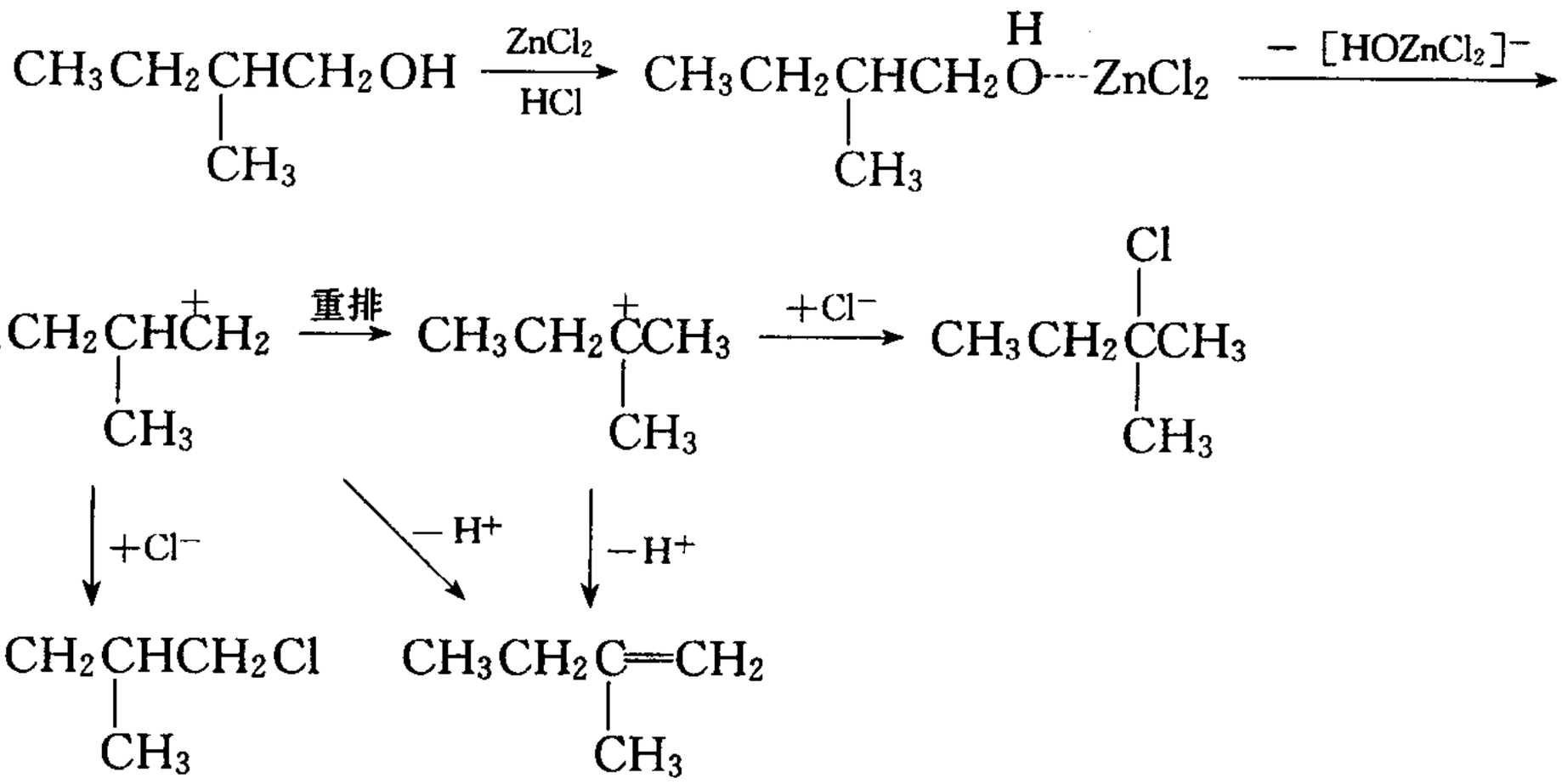
(iv) $(CH_3)_2CCH_2OH \xrightarrow{H^+}$

(v) $H(OH)C(CH_3)C(Br)H \xrightarrow{HBr}$

解 (i) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH \xrightarrow[HCl]{ZnCl_2} CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2Cl +$

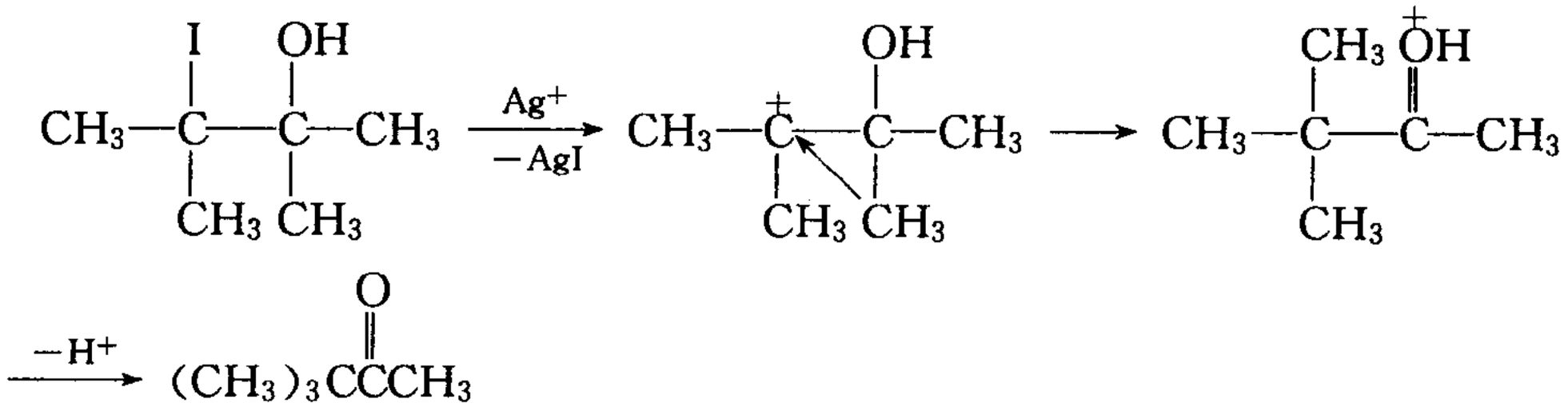
$CH_3CH_2C(Cl)(CH_3)CH_3 + CH_3CH_2C(=CH_2)CH_3$

反应机理：



(ii) $(CH_3)_2C(I)-C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{Ag^+} (CH_3)_3CCCH_3$

反应机理：

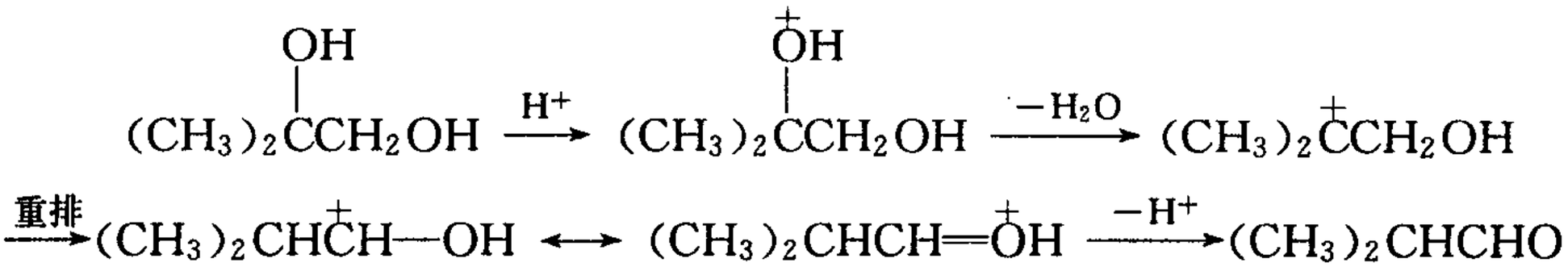


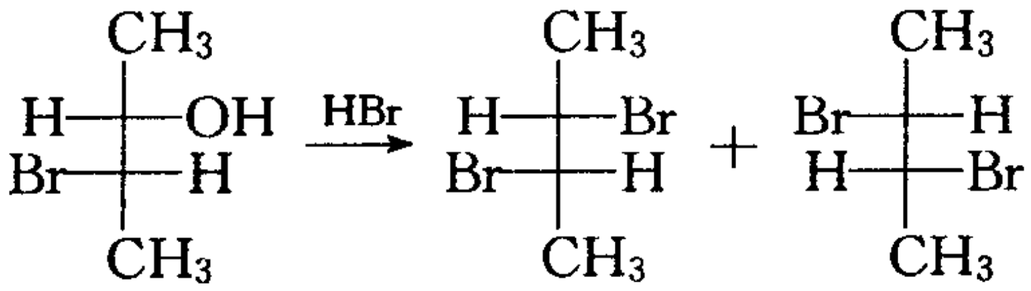
(iii) (*S*)-$CH_3CH_2CH_2CHDOH \xrightarrow{SOCl_2}$ (*S*)-$CH_3CH_2CH_2CHDCl$

反应机理请参阅第三版教材 10.6.3。

(iv) $(CH_3)_2C(OH)CH_2OH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CHCHO$

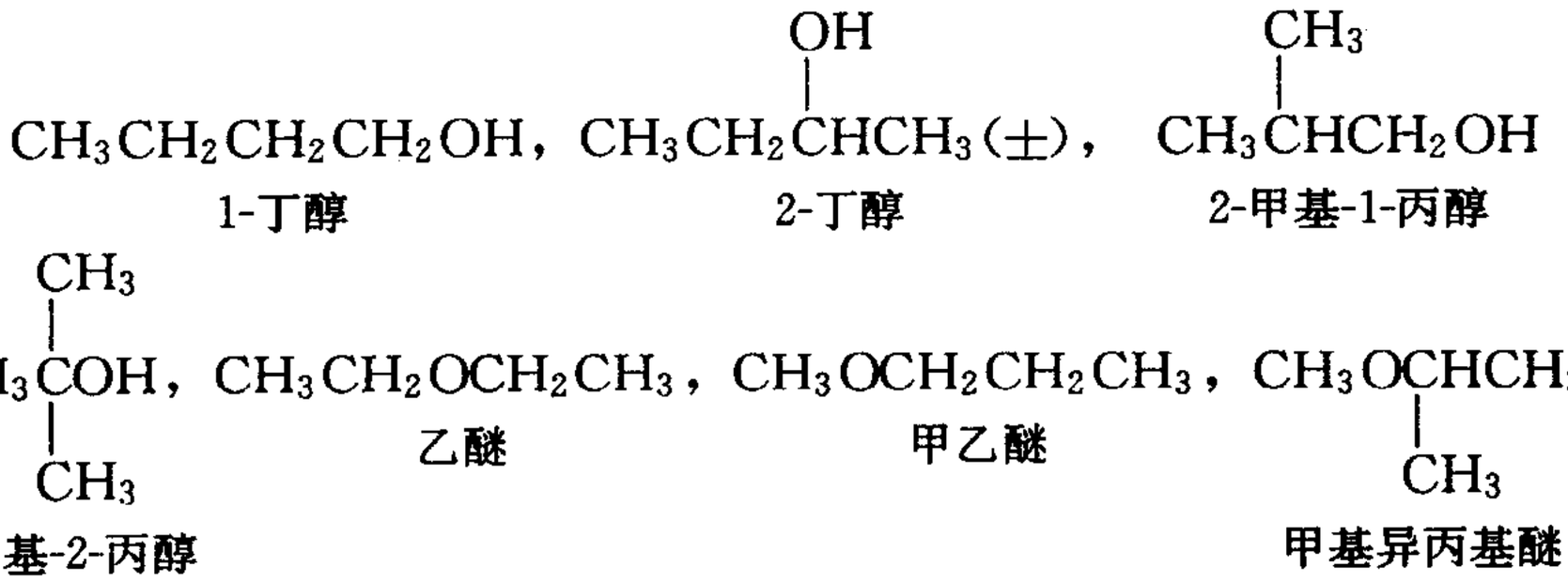
反应机理：



(v) 

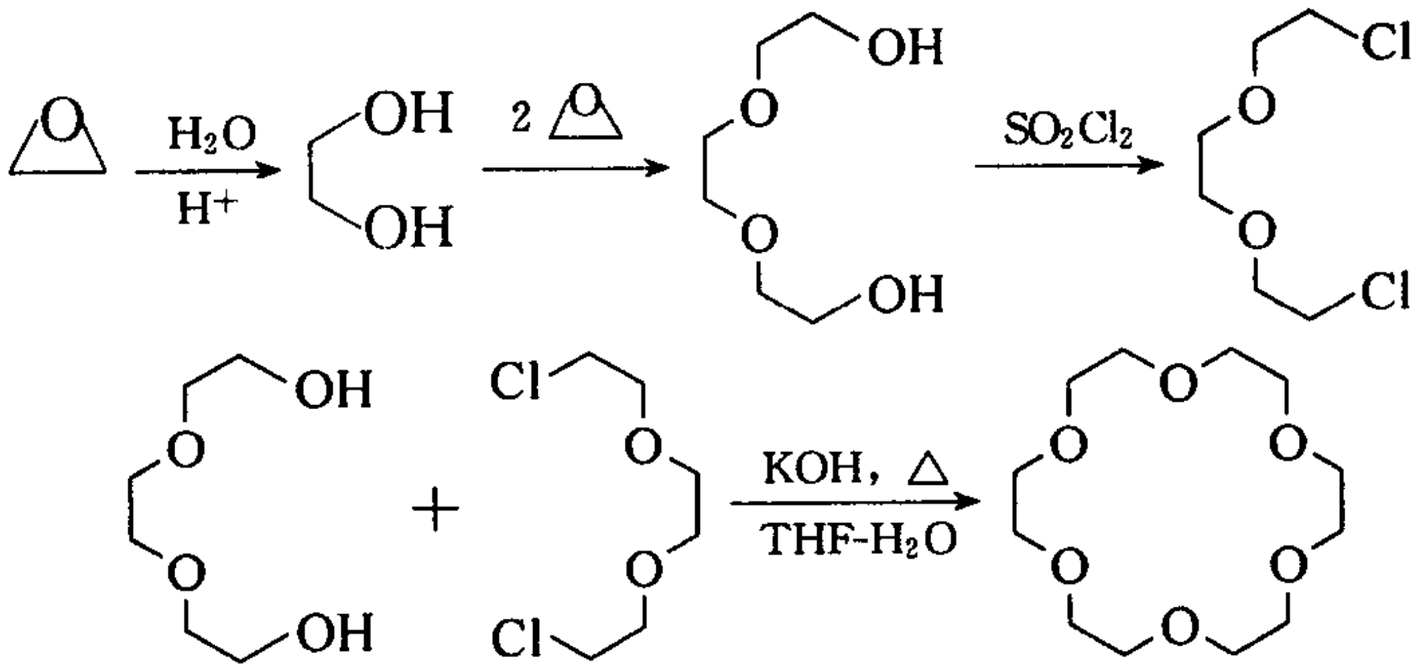
反应经环正离子中间体机理，具体情况略。

习题 10—53 写出分子式为 $C_4H_{10}O$ 的所有异构体及其名称，并绘制它们的 ^{1}H-NMR 的大致图谱。

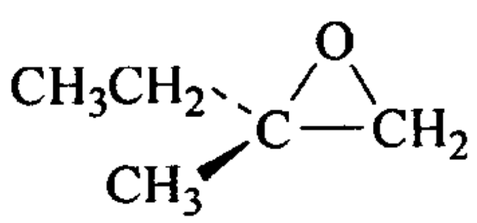
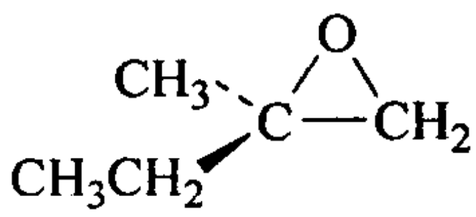
解 

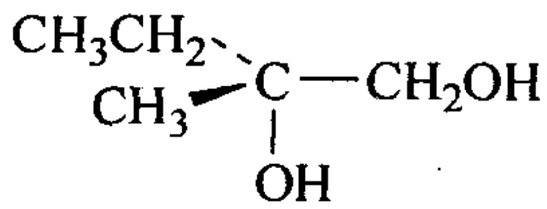
^{1}H-NMR 图谱略。

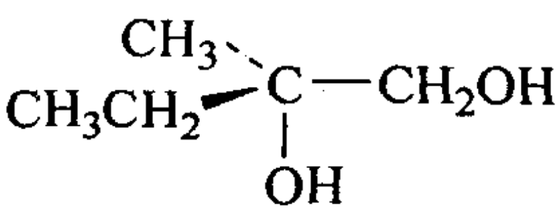
习题 10—54 请用简单化合物为起始原料，设计合成 18-冠-6。

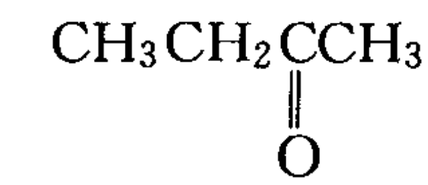
解 

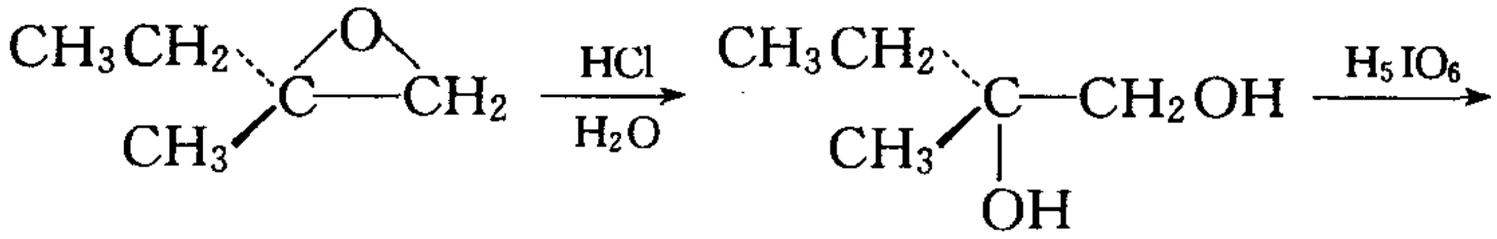
习题 10—55 化合物 A 和 B 的分子式均为 $C_5H_{10}O$，均不溶于水，与溴的四氯化碳溶液或金属钠均无反应。A 和稀盐酸或稀氢氧化钠溶液反应得化合物(*R*)-$C_5H_{12}O_2$(C)。B 和稀盐酸或稀氢氧化钠溶液反应得化合物(*S*)-$C_5H_{12}O_2$(D)。C 或 D 与等物质的量的高碘酸水溶液反应都得甲醛和化合物 C_4H_8O(E)，E 可进行碘仿反应。请写出化合物 A,B,C,D,E 的构造式及各步反应。

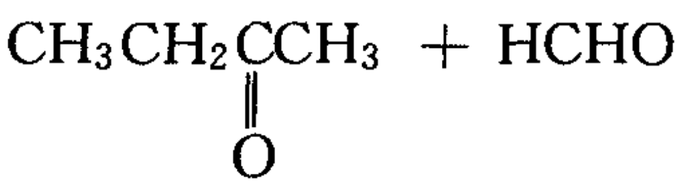
解 A:  B: 

C： 

D： 

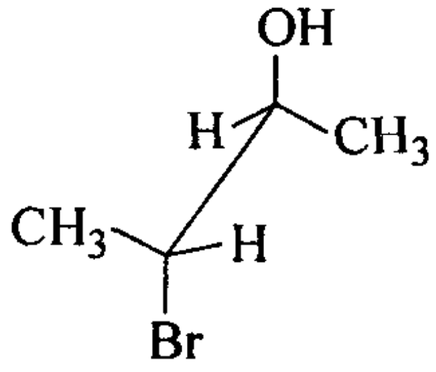
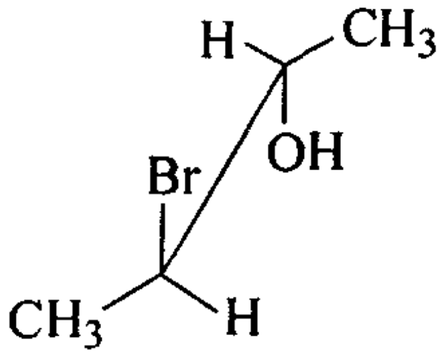
E： 



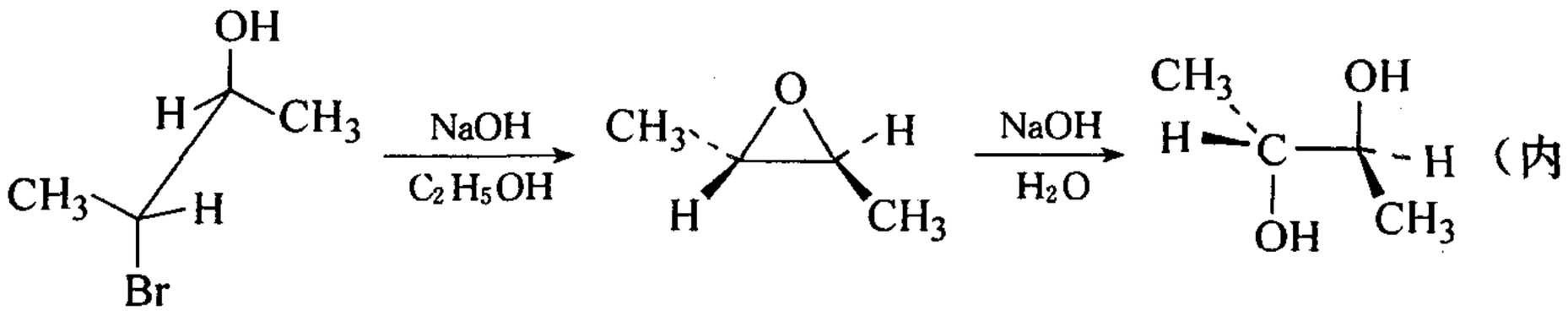


其他反应式略。

习题 10—56 某有光活性的化合物 A（C_4H_9OBr），在氢氧化钠的乙醇溶液中反应，得光活性的环氧化合物 B，B 用氢氧化钾的水溶液处理，得一无光活性的邻二醇化合物 C。请写出 A 的所有可能的结构式及相应的各步反应。

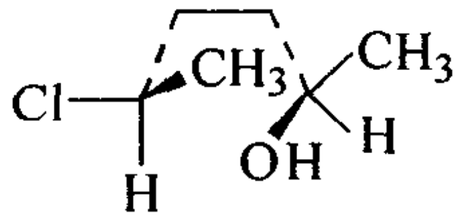
解 A：  或 

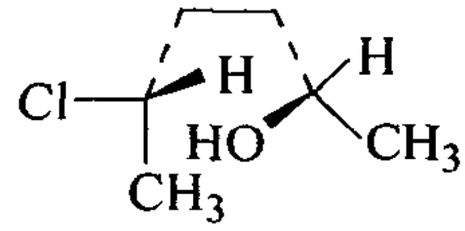
反应式如下：

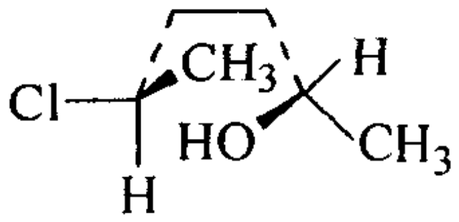


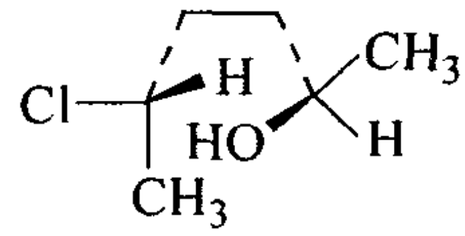
消旋体）

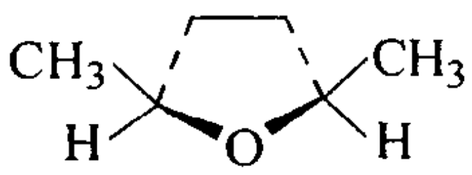
习题 10—57 化合物 A，B，C，D 均是分子式为 $C_6H_{13}OCl$ 的直链有机化合物，且互为旋光异构体。它们的 ^{1}H-NMR 均有 9 组峰，各组峰的氢原子数之比为 3∶3∶1∶1∶1∶1∶1∶1∶1。其中有一宽峰在重水交换下消失。将 A，B，C，D 分别在氢氧化钾的乙醇溶液中反应，A，B 得到相同的产物 E，无光活性；C 得到产物 F，有光活性；D 得到产物 G，也有光活性。E，F，G 均为分子式为 $C_6H_{12}O$ 的五元环状化合物。请写出 A，B，C，D，E，F，G 的结构式和相应的反应方程式。

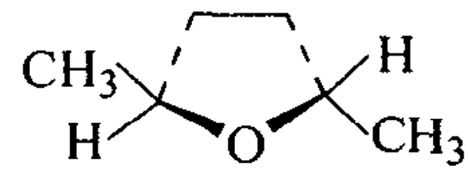
解 A： 

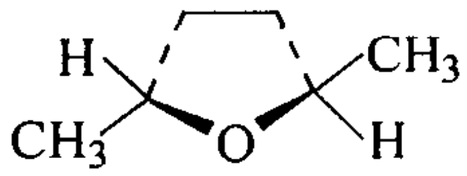
B： 

C： 

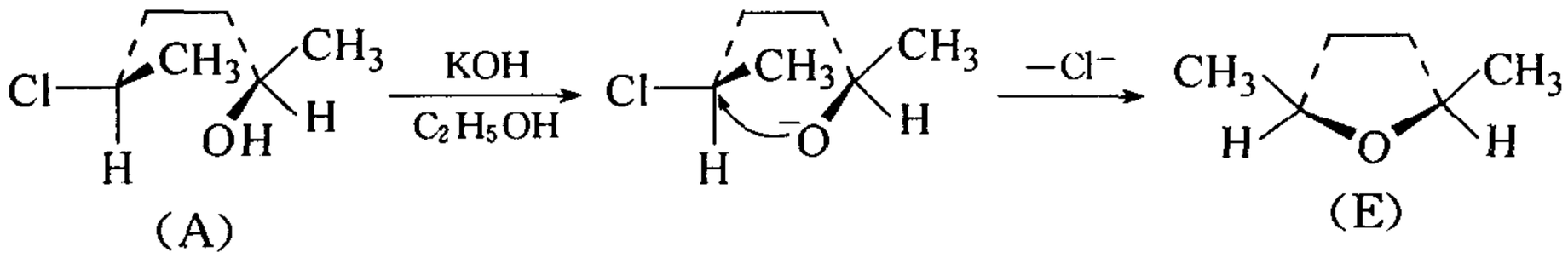
D： 

E： 

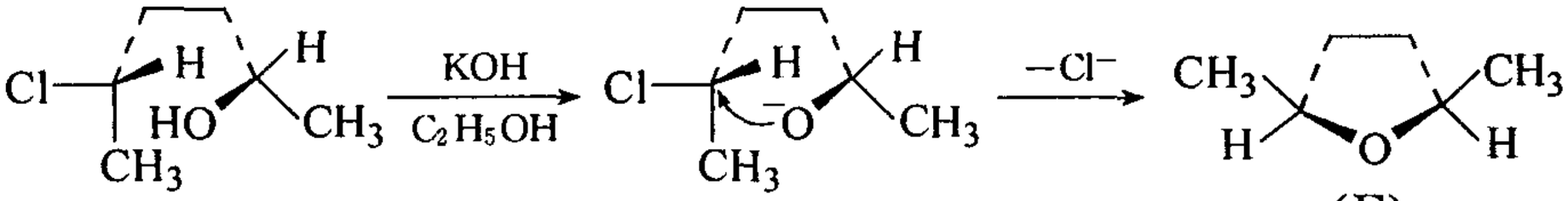
F： 

G： 

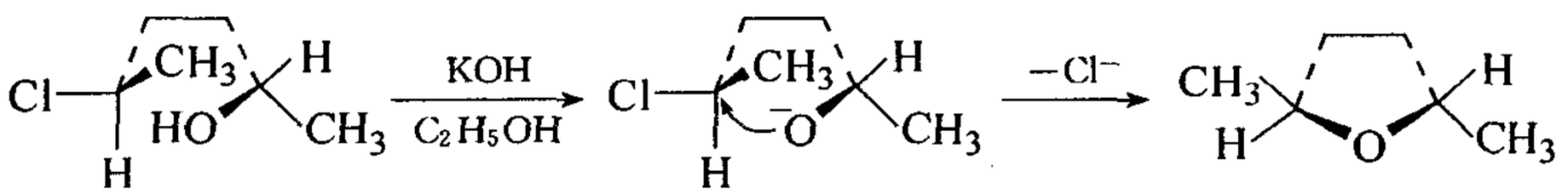
反应方程式：



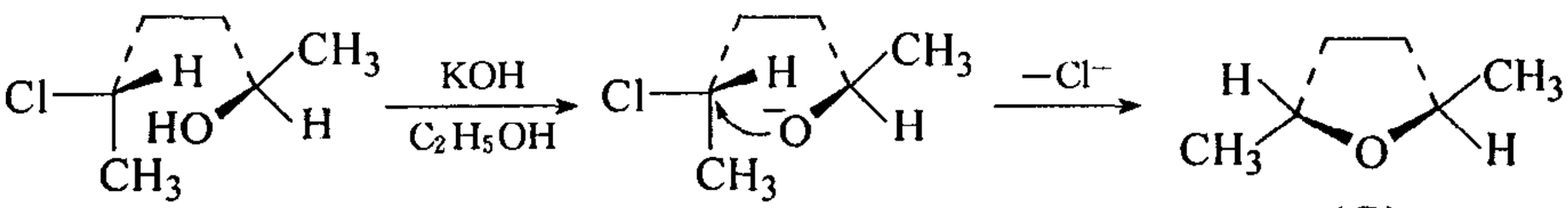
(A) (E)



(B) (E)

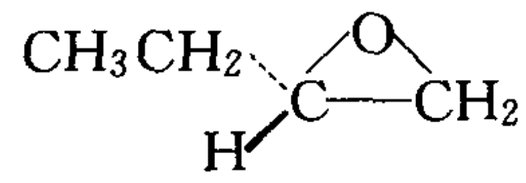


(C) (F)



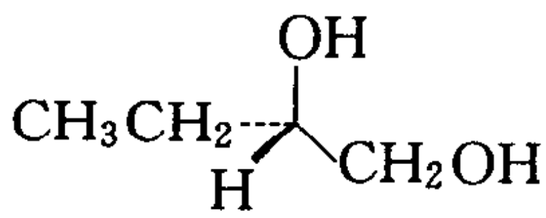
(D) (G)

习题 10—58 (*S*)-2-甲基-1-溴-2-丁醇用稀氢氧化钠溶液处理转为有光活性的环氧化物 A，A 分别用碱或酸处理得到两个取代的邻二醇 B 和 C，请写出 A,B,C 的结构式、中英文名称及上述各步的反应机理。

解 A： 

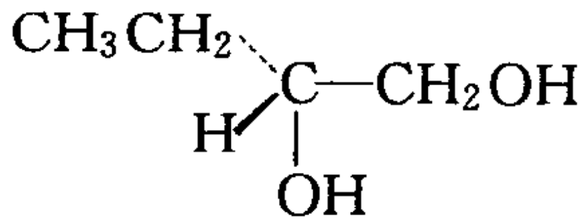
(*S*)-1,2-环氧丁烷

(*S*)-1,2-epoxybutane

B： 

(*S*)-1,2-丁二醇

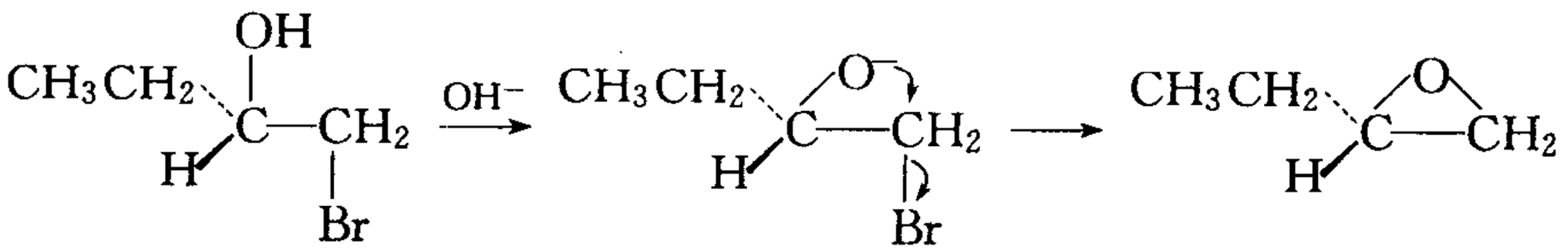
(*S*)-1,2-butanediol

C： 

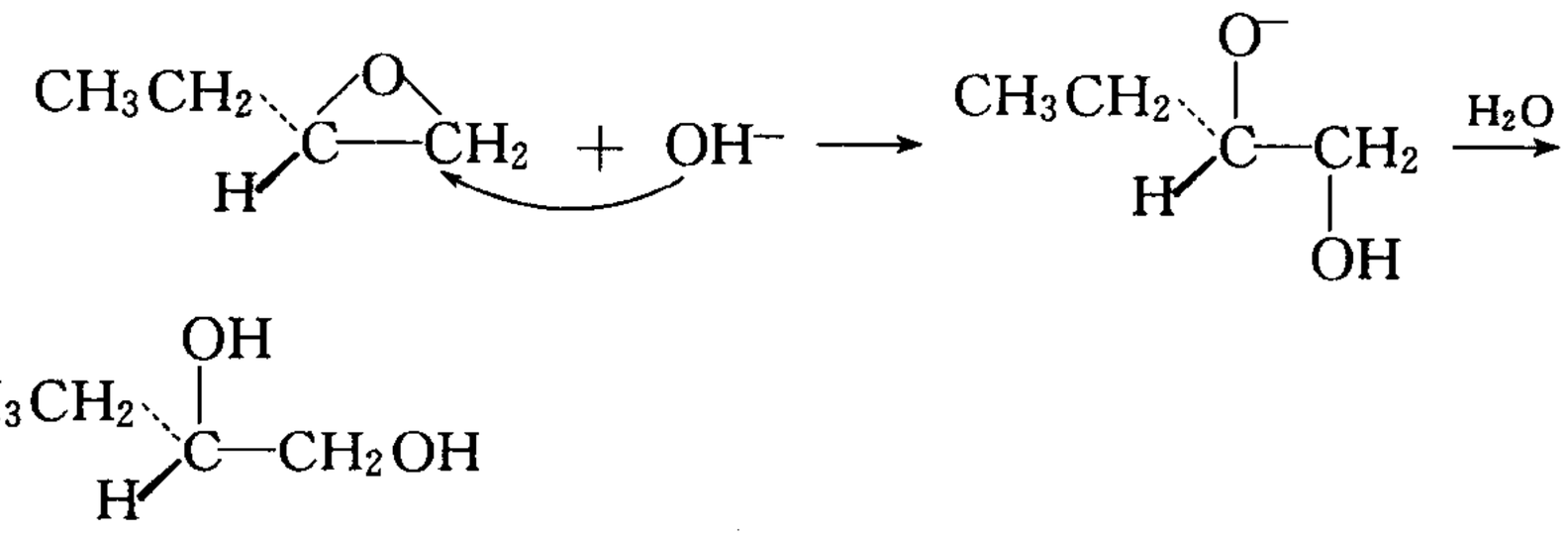
(*R*)-1,2-丁二醇

(*R*)-1,2-butanediol

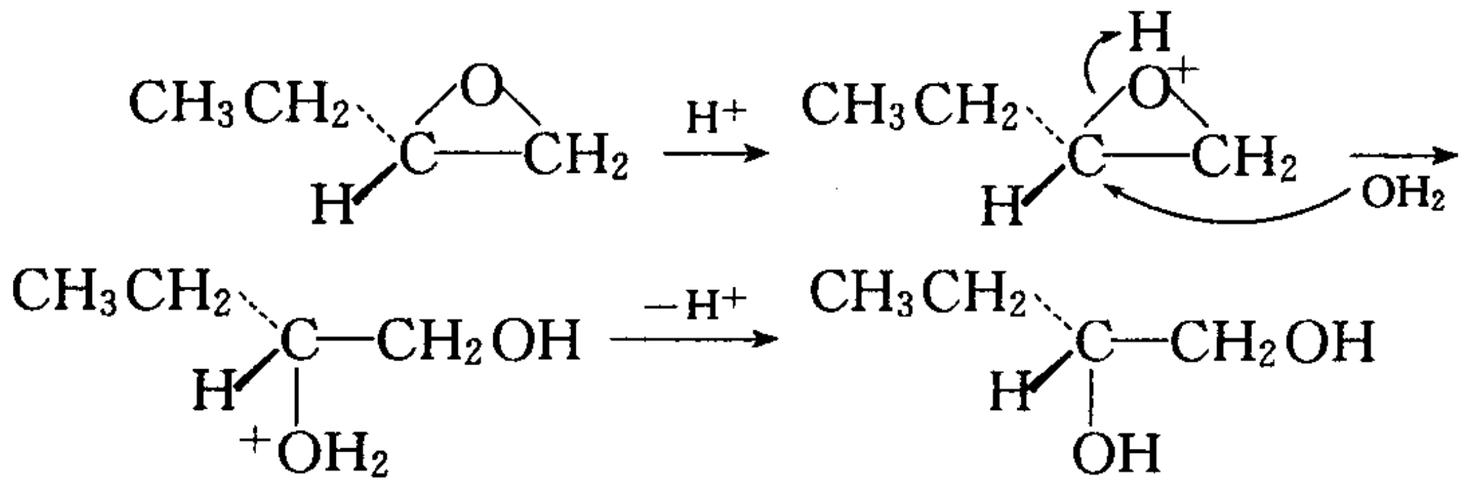
反应机理：



碱中：



酸中：



第11章　苯和芳香烃　芳香亲电取代反应

11.1 知识速览

从结构上看，芳香化合物一般都具有平面或接近平面的环状结构，键长趋于平均化，并有较高的C/H比值；从性质上看，芳香化合物的芳环一般都难以氧化、加成，而易于发生亲电取代反应，它们还具有一些特殊的光谱特征，如芳环环外氢的化学位移处于核磁共振的低场，而环内氢处于高场。上述这些特点就是人们经常说的芳香性。具有芳香性的碳氢化合物称为芳香烃（aromatic hydrocarbon）。

11.1.1　芳香烃的结构

（1）苯的结构

苯分子的六个碳原子和六个氢原子都在一个平面内，为一个平面分子，六个碳原子组成一个正六边形，碳碳键长是均等的，介于单键和双键之间。碳氢键键长相等，所有的键角都为120°。

从结构上看，苯具有平面的环状结构，键长完全平均化。从性质上看，苯具有特殊的稳定性：苯比相应的环己三烯稳定得多。

（2）碳正离子的稳定性

与其他碳正离子、碳自由基、碳负离子相比，三苯甲基碳正离子、碳自由基、碳负离子都是最稳定的。

碳正离子的稳定性比较：$(C_6H_5)_3\overset{+}{C} > (C_6H_5)_2\overset{+}{C}H > R_3\overset{+}{C} > R_2\overset{+}{C}H \approx C_6H_5\overset{+}{C}H_2 \approx CH_2{=}CH\overset{+}{C}H_2 > R\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$

碳自由基的稳定性比较：$(C_6H_5)_3\dot{C} > (C_6H_5)_2\dot{C}H > C_6H_5\dot{C}H_2 \approx CH_2{=}CH\dot{C}H_2 > R_3\dot{C} > R_2\dot{C}H > R\dot{C}H_2 > \dot{C}H_3$

（3）足球烯

足球烯是由60个碳原子结合形成的稳定分子，分子式为C_{60}，每个碳原

子都为 sp^2 杂化，每个碳原子各用三个 sp^2 杂化轨道与其他三个碳原子 sp^2 杂化轨道重叠，剩下的一个 p 轨道互相重叠形成一个含 60 个 π 电子的闭壳层电子结构，在近似环形的笼内和笼外都围绕着 π 电子。因此足球烯是一个具有芳香性的稳定体系。

11.1.2 芳香烃的物理性质

芳香烃不溶于水，但溶于有机溶剂，如乙醚、四氯化碳、石油醚等非极性溶剂。一般芳香烃比水轻；沸点随相对分子质量升高而升高；熔点除与相对分子质量有关外，还与其结构有关。对位异构体由于分子对称，熔点较高。

11.1.3 芳香烃的化学性质

1. 加成反应

(1) 苯的加成反应

苯具有特殊的稳定性，一般不易发生加成反应。但在特殊情况下，芳烃也能发生加成反应，而且总是三个双键同时发生反应，形成一个环已烷体系。

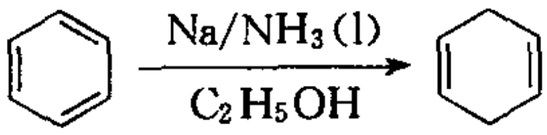
(2) 萘、蒽和菲的加成反应

萘比苯容易发生加成反应，例如，在不受光的作用下，萘和一分子氯气加成得 1,4-二氯化萘，后者可继续加氯气得 1,2,3,4-四氯化萘。由于稠环化合物的环十分活泼，因此一般不发生侧链的卤化。蒽和菲的 9，10 位化学活性较活泼，与卤素的加成反应优先在 9，10 位发生。

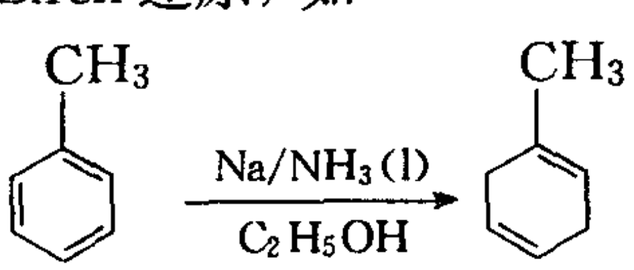
2. 还原反应

(1) Birch 还原反应

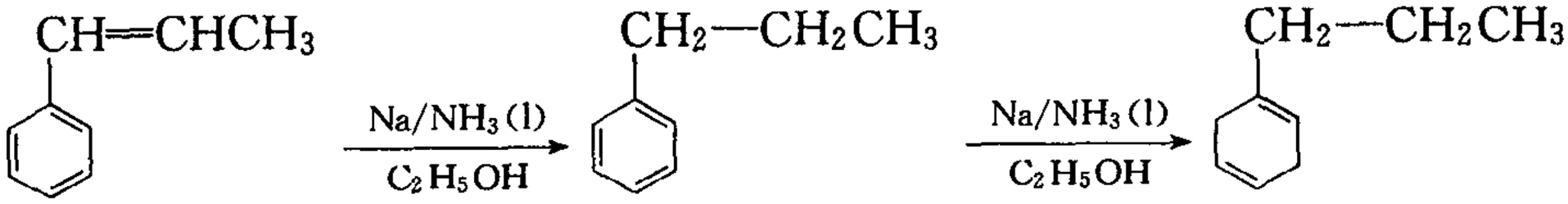
碱金属钠或钾在液氨与乙醇或异丙醇、二级丁醇的混合液中，与芳香化合物反应，苯环被还原成 1,4-环已二烯类化合物，这种反应叫做 Birch（伯奇）还原。



苯的同系物也能发生 Birch 还原，如



若取代基上有与苯环共轭的双键，Birch 还原首先发生在共轭双键处。



不与苯环共轭的双键不能发生 Birch 还原。

萘同样可以进行 Birch 还原。萘发生 Birch 还原时，可以得到 1,4-二氢化萘和 1,4,5,8-四氢化萘。

(2) 催化氢化反应

苯在催化氢化反应中一步生成环己烷体系。萘在发生催化加氢反应时，使用不同的催化剂和不同的反应条件，可分别得到不同的加氢产物。当氢气过量时，使用 Ni 作催化剂，主要得到反式十氢化萘；而使用 Pt 作催化剂，主要得到顺式十氢化萘。蒽和菲的 9，10 位化学活性较高，与氢气加成反应优先在 9，10 位发生。

(3) 用金属还原

用醇和钠也可以还原萘，温度稍低时得 1,4-二氢化萘，温度高时得 1,2,3,4-四氢化萘。

3. 氧化反应

(1) 苯及其衍生物的氧化

苯在高温下也不会被高锰酸钾、铬酸等强氧化剂氧化。只有在五氧化二钒的催化作用下，苯才能在高温被氧气氧化成顺丁烯二酸酐。

烷基取代的苯易被氧化，但一般情况下，氧化时苯环仍保持不变，只是和苯环相连的烷基被氧化成羧基。



若苯环上有两个不等长的侧链，通常是长的侧链先被氧化。若和苯环相连的基团为三级碳原子或极稳定的基团，在强烈的氧化条件下，侧链才得以保持，苯环被氧化成羧基。

(2) 萘、蒽和菲的氧化

萘比苯易氧化，在室温用三氧化铬的醋酸溶液处理得 1,4-萘醌。若在高温和五氧化二钒的催化下被空气氧化，则得重要的有机化工原料邻苯二甲酸酐。

当萘环上有取代基时，往往是侧链不被氧化，而是萘环被氧化。活化基团常常使氧化反应在同环发生，而钝化基团使氧化反应在异环发生。

蒽和菲的氧化反应首先在 9，10 位发生。蒽用硝酸或三氧化铬的醋酸溶液或重铬酸钾的硫酸溶液氧化生成 9,10-蒽醌。9,10-蒽醌是合成蒽醌染料的重要中间体。菲用上述氧化剂氧化生成 9,10-菲醌。

4. 苯环上的亲电取代反应

(1) 硝化反应

苯在浓硝酸和浓硫酸的混合酸作用下，能发生硝化反应，反应的结果是苯

环上的氢被硝基取代。

(2) 取代基的定位效应

取代基的定位效应与取代基的诱导效应、共轭效应、超共轭效应等电子效应有关。使苯环上的电子云密度降低的基团为吸电子基，使苯环上的电子云密度升高的为给电子基。

可以把所有的基团分成三类：

① 致活的邻对位定位基　它们可以使苯环上的亲电取代反应易于进行，并使后进入取代基进入苯环时，主要进入到原取代基的邻、对位。主要有$-O^-$，$-NR_2$，—NHR，$-NH_2$，—OH，—OR，—OCOR，—NHCOR，—NHCHO，$-C_6H_5$，$-CH_3$，$-CR_3$ 等。

② 致钝的间位定位基　它们使苯环上的亲电取代反应难以进行，并使后进入基团进入苯环时，主要进入到原取代基的间位。主要有—COR，—CHO，—COOR，$-CONH_2$，—COOH，$-SO_3H$，—CN，$-NO_2$，$-CF_3$，$-CCl_3$ 等。

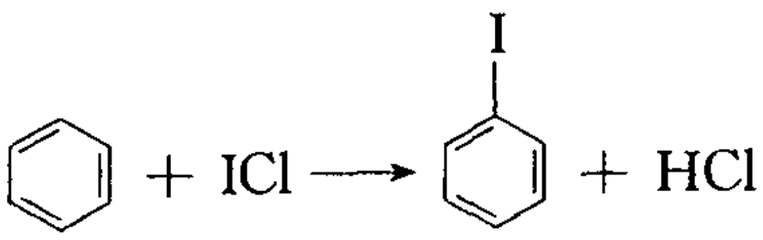
③ 致钝的邻对位定位基　这些基团有比较强的吸电子诱导效应和比较弱的给电子共轭效应，它们使苯环上的亲电取代反应难以进行，但使后进入取代基进入苯环时，主要进入到原取代基的邻、对位。主要有—F，—Cl，—Br，—I 等。

(3) 卤化反应

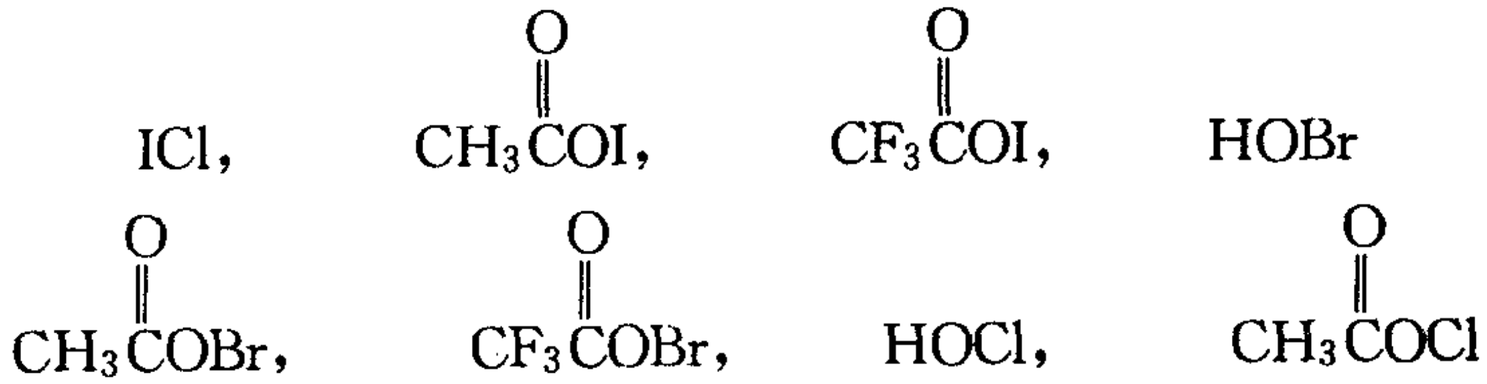
苯在 Lewis 酸如三氯化铁、三氯化铝等的催化作用下能与氯或溴发生苯环上的卤化反应生成氯苯或溴苯。但一般可以用铁粉代替三氯化铁或三溴化铁作催化剂，因为铁粉可以与氯或溴反应生成三氯化铁或三溴化铁。

碘很不活泼，只有在 HNO_3 等氧化剂作用下才能与苯发生碘化反应，但易被氧化和硝化的活泼芳香化合物不易用此法碘化。碘苯或取代碘苯可通过二(三氟乙酸)芳基铊与碘化钾的水溶液反应制得。这是制碘苯的简便方法。

将理论用量的氯气通入固体碘中得到氯化碘(ICl)，这是常用的碘化试剂。碘化时，碘正离子进攻苯环，氯负离子与取代下来的氢正离子结合生成氯化氢：



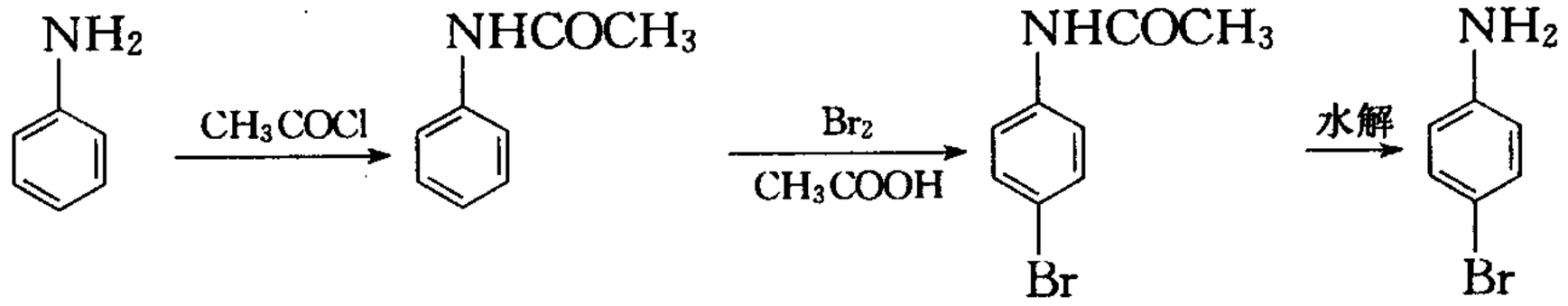
下列化合物能直接产生卤离子，不需要催化剂就能与苯环发生亲电取代反应：



苯酚的鉴别：在盛有少量苯酚溶液的试管里滴加过量的浓溴水，很快就有三溴苯酚的白色沉淀产生。这个反应可用来鉴别苯酚。

制备一溴苯酚通常要在惰性溶剂中进行，惰性溶剂在这里起稀释作用，使反应易于控制在一元阶段，如对溴苯酚通常是在二硫化碳溶剂中进行的。

制备对溴苯胺一般都先将苯胺乙酰化，这一方面可以降低氨基对苯环的活化能力，同时因乙酰氨基的空间位阻较大，可以阻止后进入基团进人氨基的邻位，而得到对位产物，反应完成后，乙酰基可以水解除去。



在光或能产生自由基的物质的作用下，甲苯的卤化不发生在芳环上而是在侧链上。

(4) 磺化反应

苯及其衍生物几乎都可以进行磺化反应，生成苯磺酸或取代苯磺酸。磺化反应是可逆的。苯磺酸在加热下与稀硫酸或盐酸反应，可失去磺基，生成苯。磺化反应的可逆性在有机合成中十分有用，在合成时可通过磺化反应保护芳核上的某一位置，待进一步发生某一反应后，再通过稀硫酸或盐酸将磺基除去，即可得到所需的化合物。

(5) 傅-克反应

① 傅-克烷基化反应　卤代烷、烯烃、醇、环氧乙烷等在 Lewis 酸催化剂的作用下都能产生烷基碳正离子，卤代烷、烯烃、醇是常用的烷基化试剂。以卤代烷作烷基化试剂时，卤代烷的反应活性为

$$3°RX > 2°RX > 1°RX$$

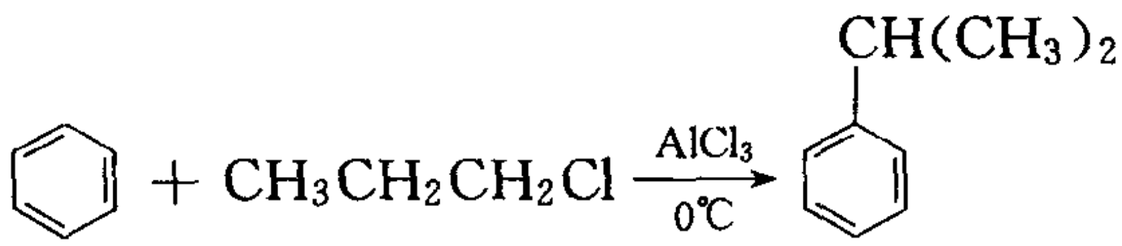
$$R—F > R—Cl > R—Br > R—I$$

常用的 Lewis 酸催化剂的催化活性顺序大致如下：

$$AlCl_3 > FeCl_3 > SbCl_5 > SnCl_4 > BF_3 > TiCl_4 > ZnCl_2$$

当卤代烷或烯烃为烷基化试剂时，只需要催化量的 Lewis 酸即可，若用醇、环氧乙烷为烷基化试剂，至少要用等物质的量的 Lewis 酸催化剂才行。质子酸也能使烯烃和醇产生烷基碳正离子，因此也能做催化剂。常用的质子酸有 HF，H_2SO_4，H_3PO_4 等。用质子酸做催化剂，催化量即可。

反应过程有碳正离子产生，因此有可能发生重排。如



许多含间位定位基的芳香族化合物往往不能发生傅-克反应。硝基是一个很强的间位定位基，所以硝基苯常作为傅-克反应的溶剂。

② 傅-克酰基化反应　反应机理和烷基化是类似的，也是在催化剂的作用下，首先生成酰基正离子，然后和芳环发生亲电取代。常用的酰基化试剂是酰卤（主要是酰氯和酰溴）和酸酐。酰卤的反应活性顺序为

$$RCOI > RCOBr > RCOCl > RCOF$$

常用的催化剂是三氯化铝。由于 $AlCl_3$ 能与羰基络合，因此酰化反应的催化剂用量比烷基化反应多，含一个羰基的酰卤为酰化试剂时，催化剂用量要多于 1 mol；如用含两个羰基的酸酐为酰化试剂，因同样原因，催化剂用量要多于 2 mol。酰基是一个间位定位基，当一个酰基取代苯环的氢后，苯环的活性就降低了，控制合适的反应条件，较易制得一元酰化产物。

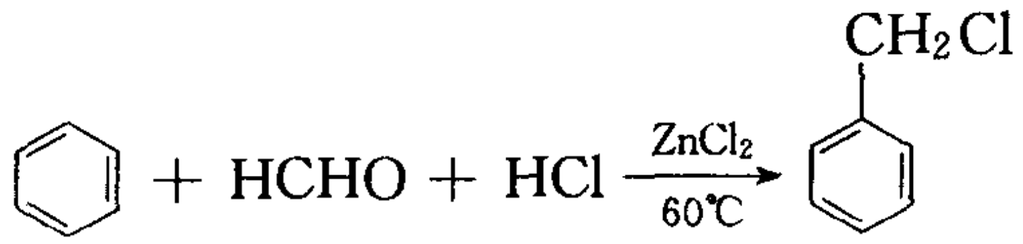
傅-克酰基化反应是不可逆的，不会发生取代基的转移反应。鉴于以上两个特点，傅-克酰基化反应在制备上很有价值，工业生产及实验室常用它来制备芳香酮。这不但是合成芳香酮的重要方法之一，同时也是芳环烷基化的一个重要方法，因为生成的酮可以用 Clemmensen 还原法将羰基还原成亚甲基而得到烷基化的芳烃。

与傅-克烷基化反应类似，有间位定位基的芳烃极难发生傅-克酰基化反应。

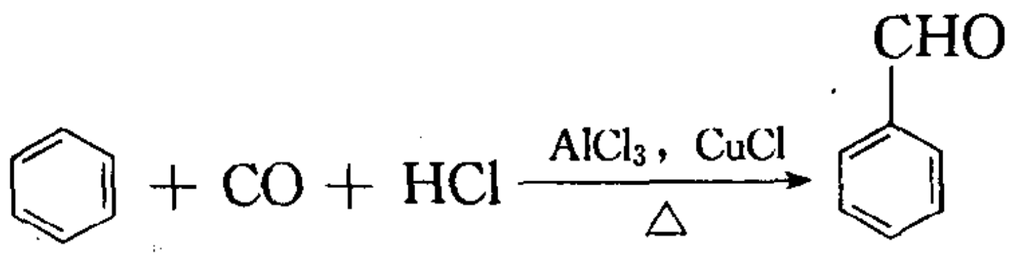
羟基和烷氧基都是强活性的邻对位定位基，因此酚和芳香醚类化合物进行酰基化反应时可以选用较弱的催化剂如 $ZnCl_2$、多磷酸（PPA）等。

（6）氯甲基化反应

苯与甲醛、氯化氢在无水氯化锌作用下可发生氯甲基化反应：



在 Lewis 酸及加压情况下，芳香化合物与等物质的量的一氧化碳和氯化氢的混合气体反应可以生成相应的芳香醛。在实验室中则用加入氯化亚铜来代替工业生产的加压方法。



苯环上多元亲电取代的经验规律：① 多数情况下，活化基团的作用超过钝化基团的作用；② 强活化基团的影响比弱活化基团的影响大；③ 两个基团的定位能力没有太大差别时，主要得到混合物。

5. 萘、蒽和菲的亲电取代反应

在正常情况下，萘比苯更易发生典型的芳香亲电取代反应，硝化和卤化反应主要发生在 α 位上。由于萘十分活泼，溴化反应不用催化剂就可进行，氯化反应也只需在弱催化剂作用下就能发生。

低温时，α 氢先被取代，当温度升高后，再转移到较稳定的 β 位上，这结果表明 α-萘磺酸的生成是受动力学控制的，而 β-萘磺酸的生成是受热力学控制的。

萘的酰化反应既可以在 α 位发生，也可以在 β 位发生，反应产物与温度和溶剂很有关系。一取代萘进行亲电反应时，第一取代基也有定位效应，卤素以外的邻对位取代基使环活化，因此取代反应主要在同环发生。如果第一取代基 (G) 在 β 位时，有时 6 位也能发生取代反应，因为 6 位也可以被认为是 G 的对位。间位取代基使环钝化，因此取代反应主要发生在异环的 α 位。但是，磺化和傅-克反应常在 6，7 位发生，生成热力学稳定产物。

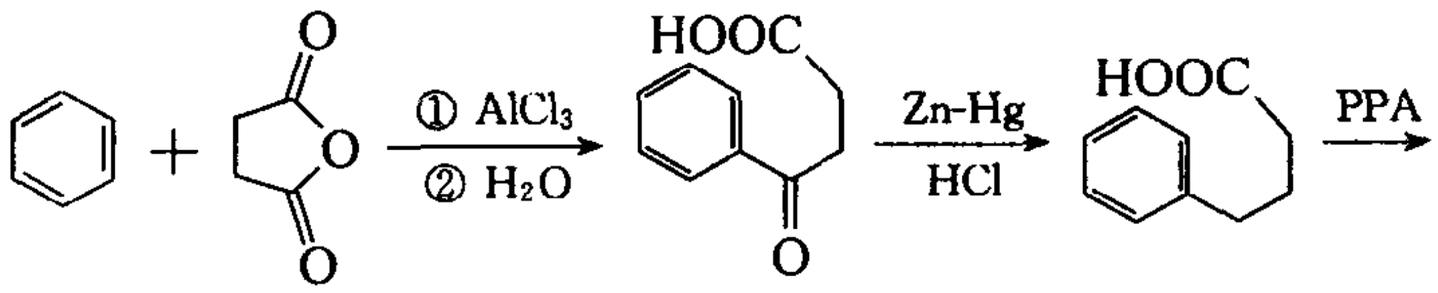
蒽比苯、萘更易发生亲电取代反应，除磺化反应在 1 位发生外，硝化、卤化、酰化时均得 9-取代蒽，取代产物中常伴随有加成产物。

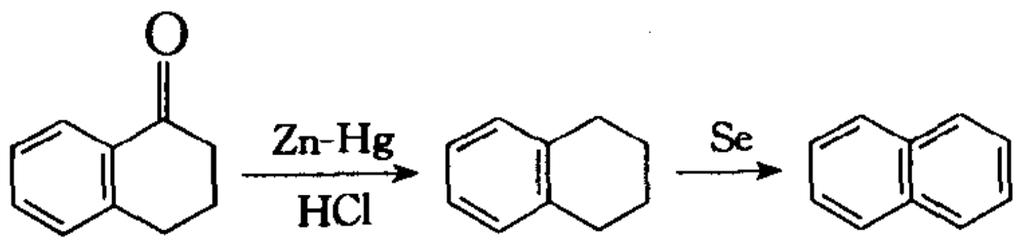
11.1.4　芳香烃的制备

煤和石油是一些简单芳香烃的重要来源。而稠环芳烃一般是用合成方法制得。

1. 通过傅-克酰基化反应合成

由苯合成萘的过程如下：

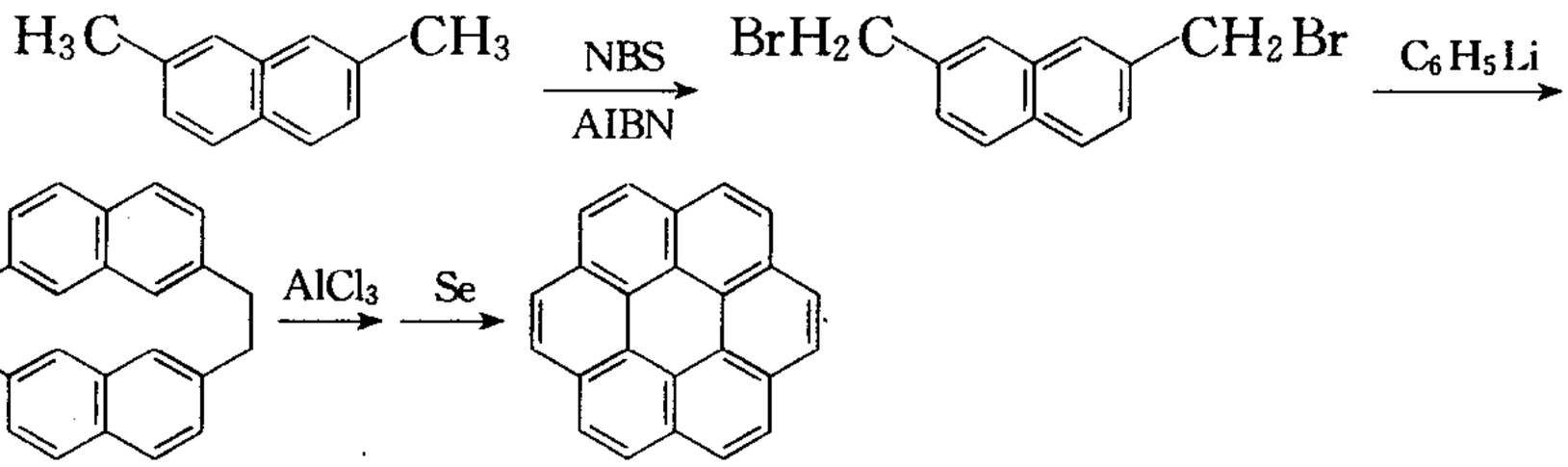




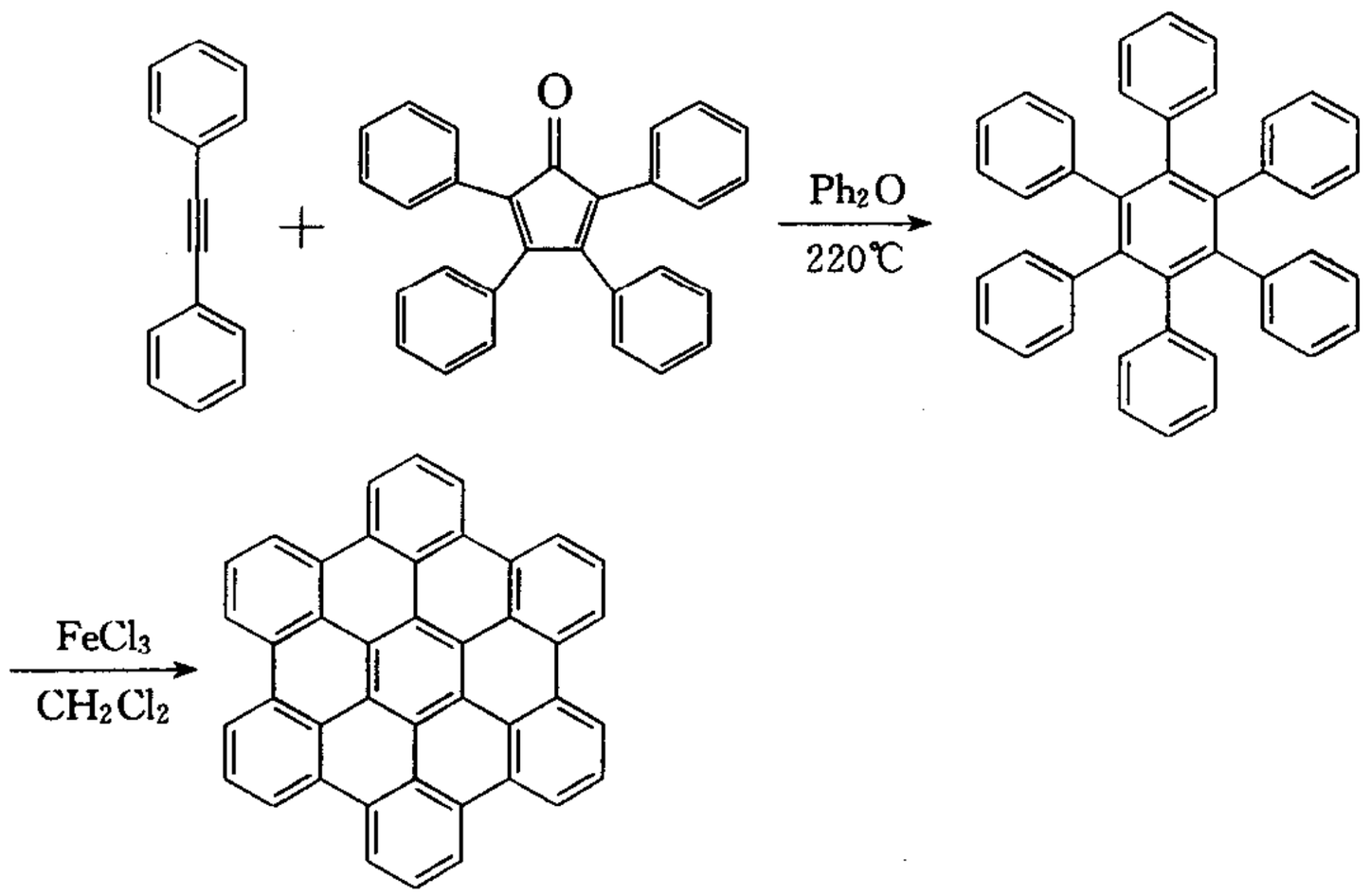
用相似的方法，由苯和邻苯二甲酸酐可合成蒽，由萘和顺丁二酸酐可合成菲。

2. 蔻和六苯并蔻体系的合成方法

蔻的合成：



六苯并蔻的合成：



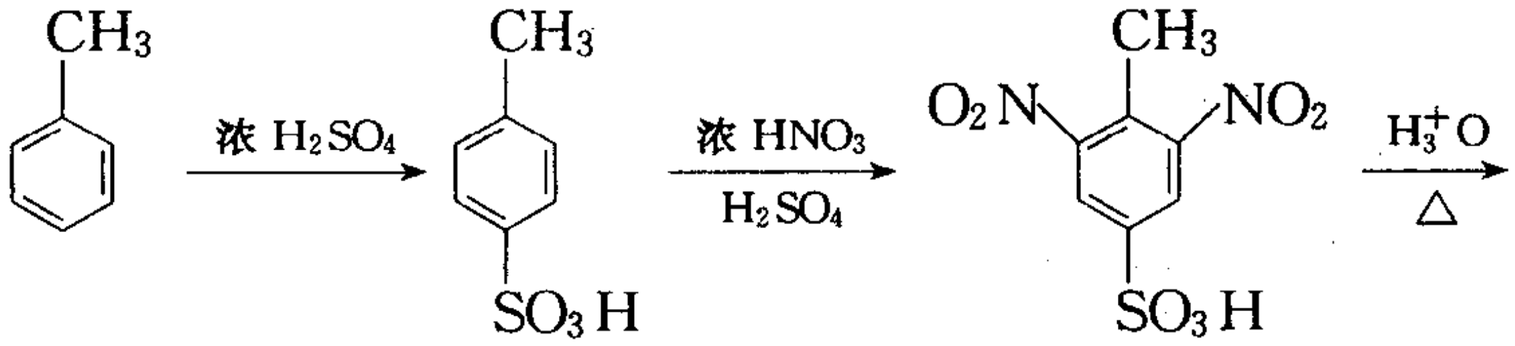
11.1.5 Hückel 规则和非苯芳香体系

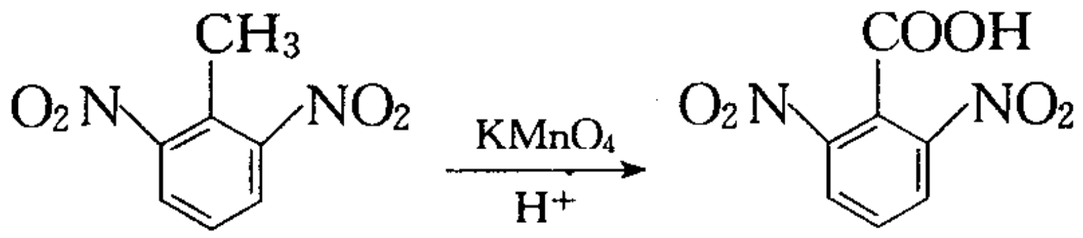
Hückel 规则：含有 $4n+2$ ($n=0,1,2,\cdots$)电子的单环封闭平面共轭多烯化合物具有芳香性。主要有：环戊二烯负离子、环庚三烯正离子、环丙烯正离子、[18]轮烯等。注意[10]轮烯 尽管 π 电子数符合 $4n+2$ 规则，但由于环内的两个氢原子重叠，使碳原子不能共处一个平面内，故没有芳香性。茚负离子 和薁 也具有芳香性。薁具有一定的偶极矩，薁的七元环带一个单位正电荷，五元环带一个单位负电荷，是典型的非苯芳烃，有芳香性。薁的七元环带正电性，易受亲核试剂的进攻，同时亲核反应发生在 4,6 和 8 位时，活性中间体碳负离子较稳定，故亲核反应主要发生在 4,6 和 8 位，同时，薁的五元环带负电荷，故薁又可以发生亲电取代反应，亲电取代反应主要发生在 1,3 位。

11.2 典型题解

例 1　以甲苯和必要的有机、无机试剂为原料合成 2,6-二硝基苯甲酸。

解

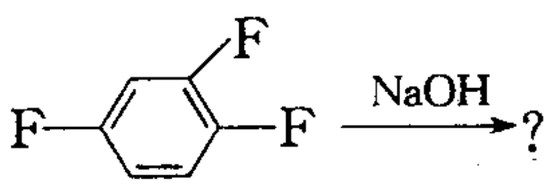




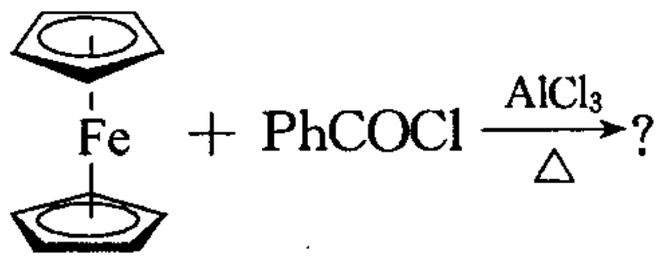
解题思路　苯环的磺化反应为可逆反应，在苯环上甲基的对位引入磺酸基，待硝化反应完成后，再通过稀酸将磺酸基除去，可制得邻二硝基甲苯，将邻二硝基甲苯氧化即得目标产物。

例 2　完成下列反应：

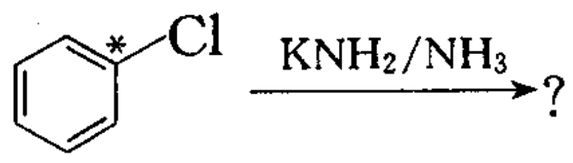
(i)



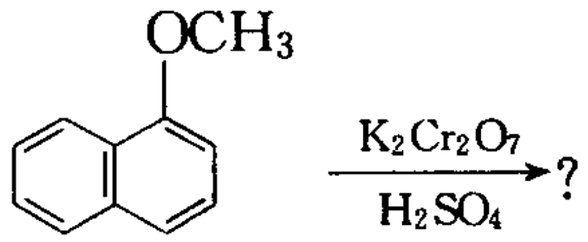
(ii)



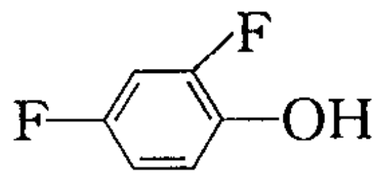
(iii)



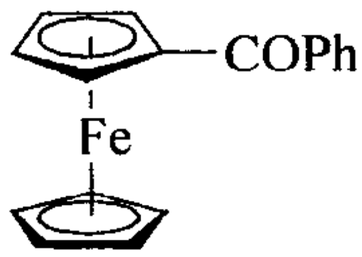
(iv)



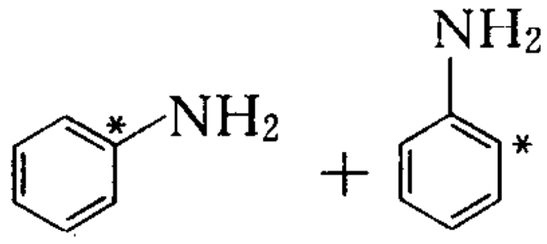
解　(i)



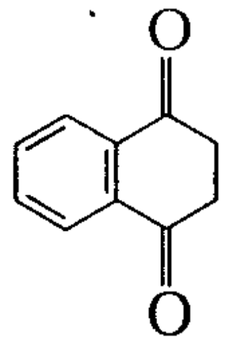
(ii)



(iii)



(iv)



解题思路　(i) 氟原子为强吸电子基，使邻对位碳上的电子云密度降低，易发生选择性的水解反应。(ii) 二茂铁的五元环有芳香性，可发生酰基化反应。(iii) 反应过程中生成了苯炔中间体，然后由氨与苯炔发生加成反应得到产物。(iv) α-甲氧基萘在酸作用下变为 α-萘酚，α-萘酚易被氧化成萘二醌。

11.3 习题精解

习题 11—1 苯有哪几种有代表性的表达式?

解 共有 6 种有代表性的表达式：Kekulè 式、双环结构式、棱形结构式、向心结构式、对位键结构式、余价结构式。

习题 11—2 苯为什么只有一种一元取代物?

解 因为苯分子为平面六边形结构，苯是一个完全对称的分子。键长完全平均化，分子中的 6 个碳碳键键长相等，6 个碳氢键键长也相等，分子中的 6 个碳原子和 6 个氢原子是完全等价的。

习题 11—3 阐明苯环具有特殊稳定性的原因。

解 苯环分子中有一个离域的大 π 键，成为一个封闭的共轭体系，从而使苯环具有特殊稳定性。

习题 11—4 苯和环己三烯有什么区别?

解 苯分子的 π 键形成了一个封闭的共轭体系，键长完全平均化，6 个碳碳键键能、键长相等，苯环具有特殊的稳定性，没有一般烯烃的化学性质。而环己三烯分子中为单键和双键交替出现，碳碳键键长、键能都不相等，具有一般共轭烯烃的化学性质。

习题 11—5 从分子式分析，苯环是一个高度不饱和的体系，为什么它易发生取代反应而不易发生加成反应?

解 因为苯分子中的 π 键形成了一个封闭的共轭体系，使苯环具有特殊的稳定性，而加成反应会破坏这种稳定的共轭体系，取代反应则不会。

习题 11—6 推测邻甲基乙苯经臭氧化-分解反应后会生成哪几种化合物?

解 会生成 4 种化合物：



习题 11—7 将下列碳正离子按稳定性从强到弱的次序排列。

$(C_6H_5)_2\overset{+}{C}H$, $(p\text{-}CH_3—C_6H_4)_3\overset{+}{C}$, $\overset{+}{C}H_3$, $C_6H_5\overset{+}{C}H_2$, $O_2N—CH=CH\overset{+}{C}H_2$

解 稳定性：$(p\text{-}CH_3—C_6H_4)_3\overset{+}{C} > (C_6H_5)_2\overset{+}{C}H > C_6H_5\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3 > O_2N—CH=CH\overset{+}{C}H_2$

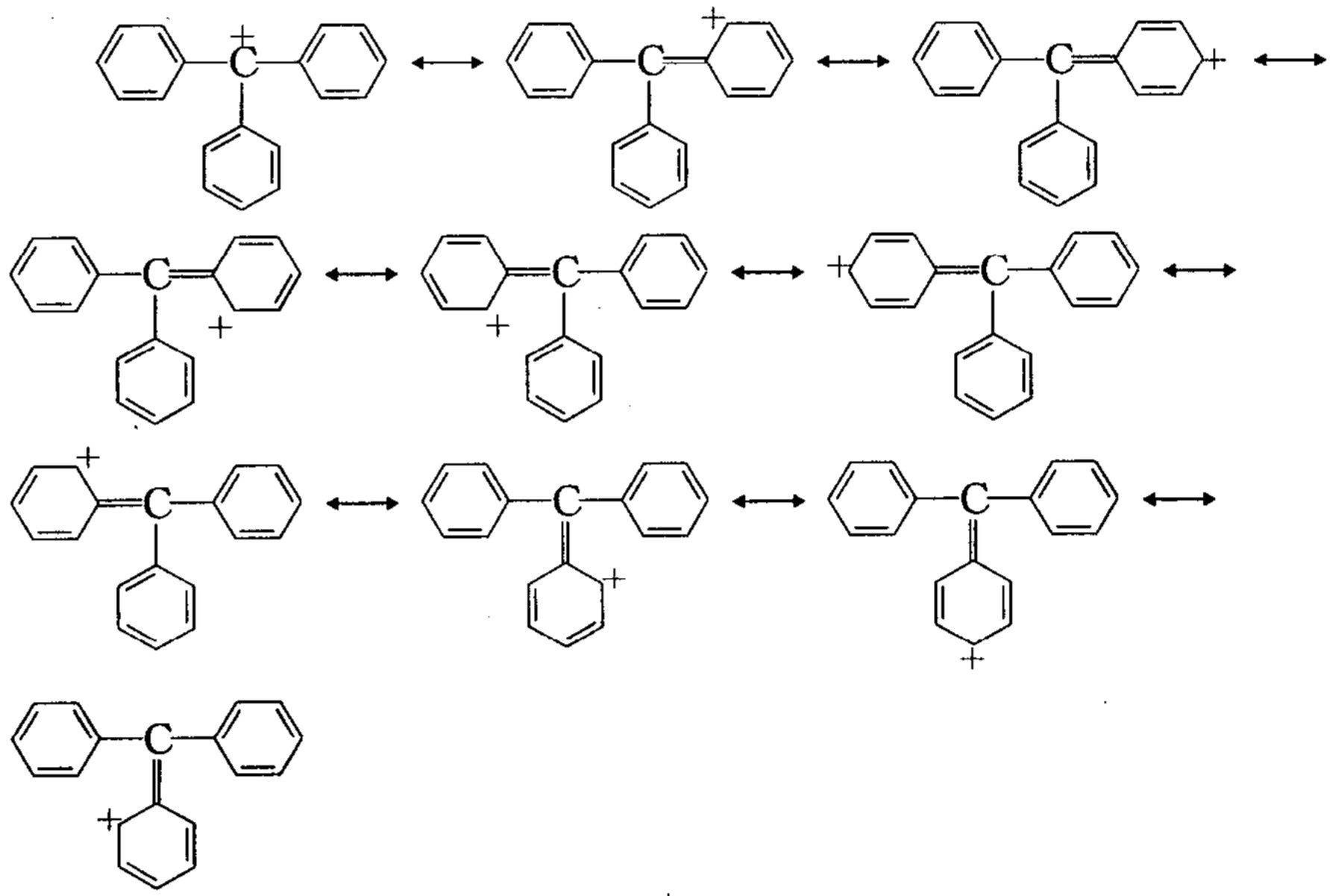
习题 11—8　按稳定性从强到弱将下列自由基排序。

$(C_6H_5)_3\dot{C}$，$C_6H_5\dot{C}H_2$，$CH_3CH_2\dot{C}H_2$，$CH_3\dot{C}H_2$

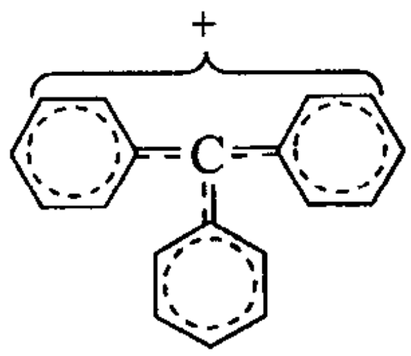
解　稳定性：$(C_6H_5)_3\dot{C} > C_6H_5\dot{C}H_2 > CH_3CH_2\dot{C}H_2 > CH_3\dot{C}H_2$

习题 11—9　为什么三苯甲基正离子、自由基、负离子都具有很好的稳定性？请用极限式和离域式表达它们。

解　三苯甲基正离子的极限式为



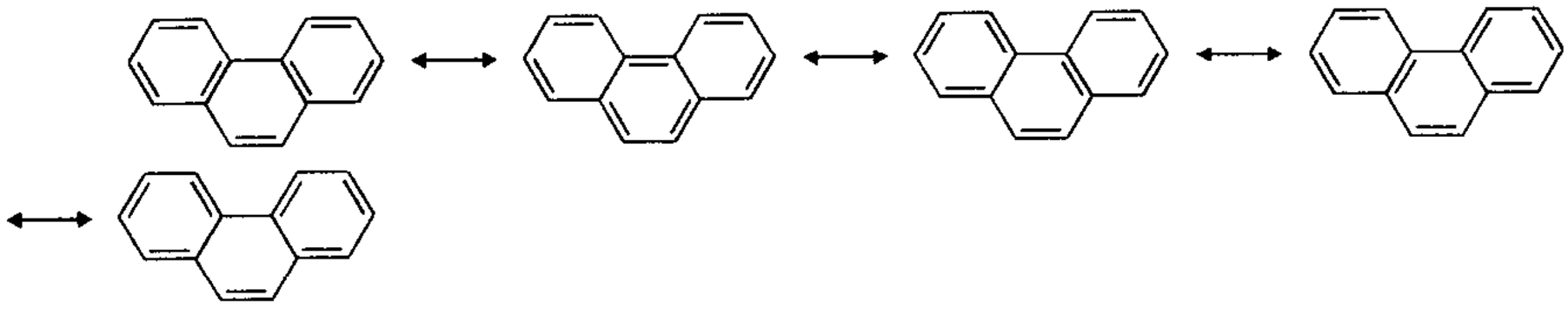
三苯甲基正离子的离域式为



三苯甲基自由基、负离子的极限式和离域式在此从略。

习题 11—10　写出菲的 5 个主要的极限式，其中哪个极限式最稳定？阐明理由。

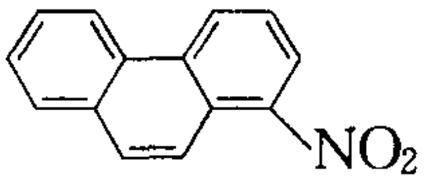
解　菲的 5 个主要极限式为



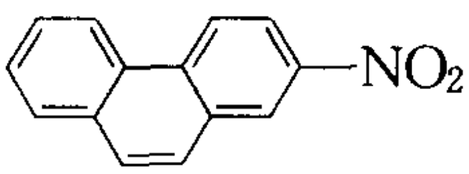
其中第一个极限式最稳定，因为这个极限式中有两个稳定的苯环结构。

习题 11—11 写出所有一硝基菲的结构简式及它们的中英文名称。

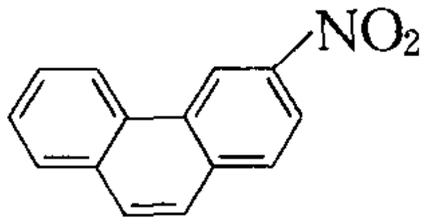
解



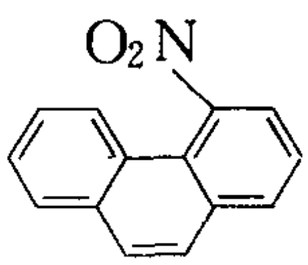
1-硝基菲　　1-nitrophenanthrene



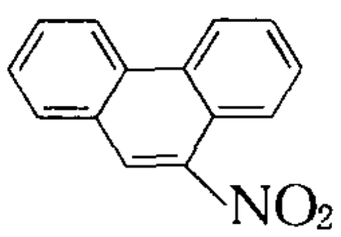
2-硝基菲　　2-nitrophenanthrene



3-硝基菲　　3-nitrophenanthrene



4-硝基菲　　4-nitrophenanthrene

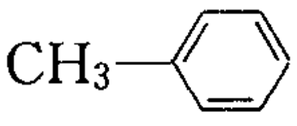
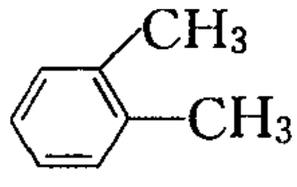


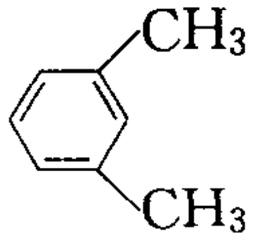
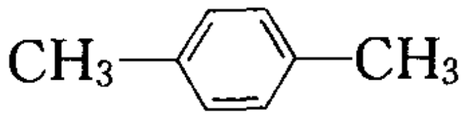
9-硝基菲　　9-nitrophenanthrene

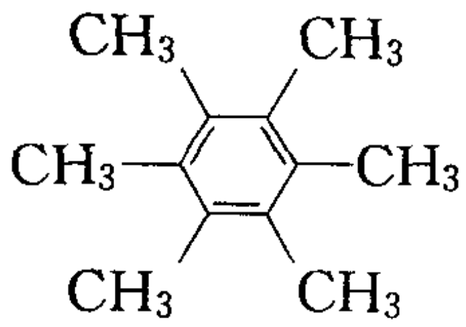
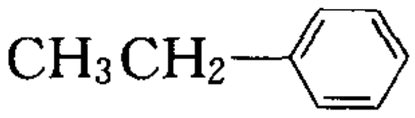
习题 11—12 应用分子轨道理论分析苯的稳定性。

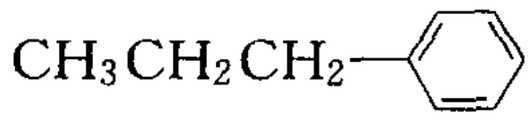
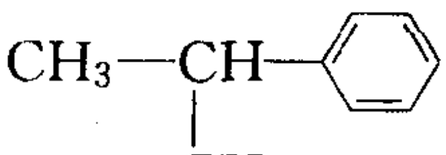
解 分子轨道理论认为，苯分子的 6 个碳原子均为 sp^2 杂化的碳原子，相邻碳原子之间以 sp^2 杂化轨道互相重叠，形成 6 个均等的碳碳 σ 键，每个碳原子又各以一个 sp^2 杂化轨道与氢原子的 1s 轨道重叠，形成碳氢 σ 键。所有轨道之间的键角为 120°，故苯分子为平面六边形结构。每个碳原子将未参与杂化的 p 原子轨道彼此作用形成 6 个 π 分子轨道。苯的 6 个 π 分子轨道中，ψ_1，ψ_2，ψ_3 是能量较低的成键轨道，ψ_4，ψ_5，ψ_6 是能量较高的反键轨道。在三个成键轨道中，ψ_1 没有节面，能量最低；ψ_2，ψ_3 各有一个节面，为简并轨道，它们的能量比 ψ_1 高；ψ_4，ψ_5 为两个简并的反键轨道，有两个节面，能量比 ψ_2，ψ_3 高；ψ_6 有三个节面，能量最高。苯分子中的 6 个 π 电子处于能量较低的 ψ_1，ψ_2，ψ_3 三个成键轨道，离域能为 2β，因此苯很稳定。

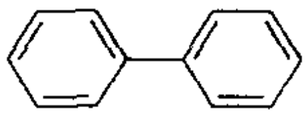
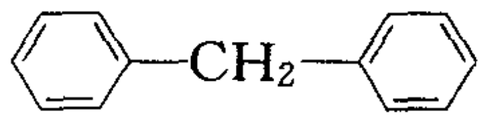
习题 11—13 写出教材表 11—1 中所有化合物的结构简式。

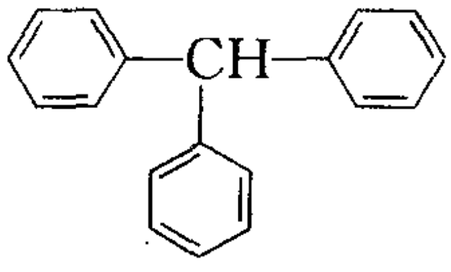
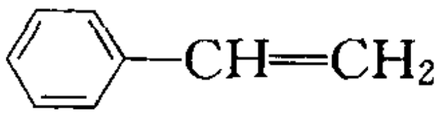
解 苯：  　甲苯：  　邻二甲苯： 

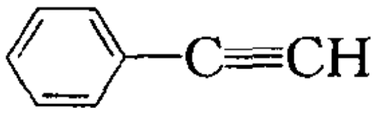
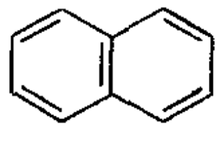
间二甲苯：  　对二甲苯： 

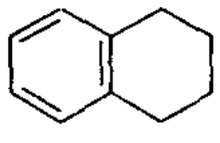
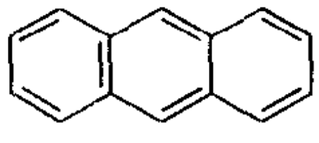
六甲基苯：  　　乙苯： 

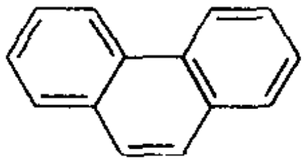
正丙苯：  　　异丙苯： 

联苯：  　　二苯甲烷： 

三苯甲烷：  　　苯乙烯： 

苯乙炔：  　　萘： 

四氢化萘：  　　蒽： 

菲： 

习题 11—14　请解释以下问题：

(i) 为什么邻二甲苯的沸点比间二甲苯和对二甲苯的沸点高？

(ii) 为什么对二甲苯的熔点比邻二甲苯、间二甲苯的熔点高？

解　(i) 邻二甲苯分子间接触面较大，分子间作用力较大，所以其沸点较高。

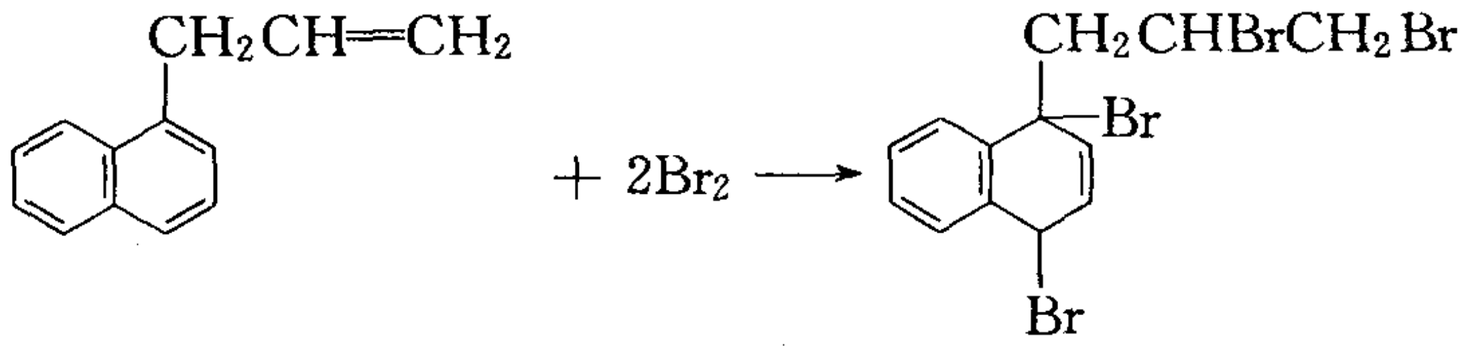
(ii) 对二甲苯对称性好，分子排列整齐、紧密，因此其熔点比邻二甲苯和间二甲苯的高。

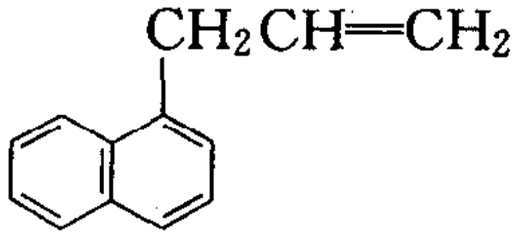
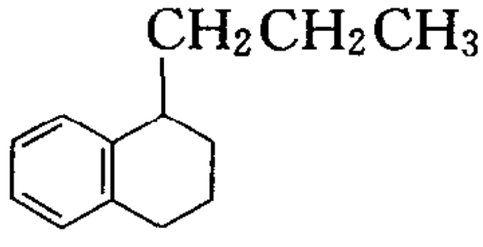
习题 11—15　写出 α-烯丙基萘与下列试剂反应的反应方程式。

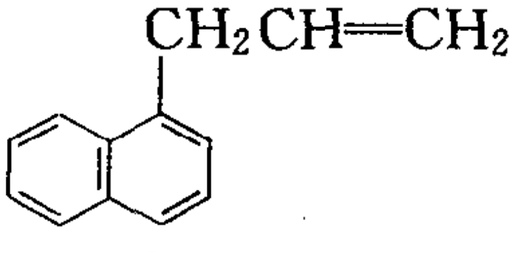
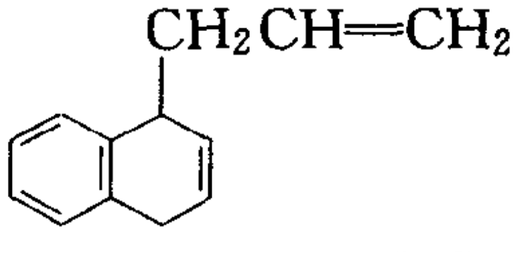
(i) 2 mol Br_2　　(ii) 3 mol H_2（有催化剂存在）

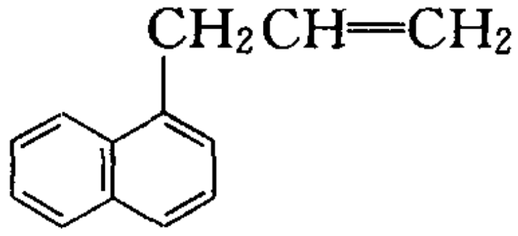
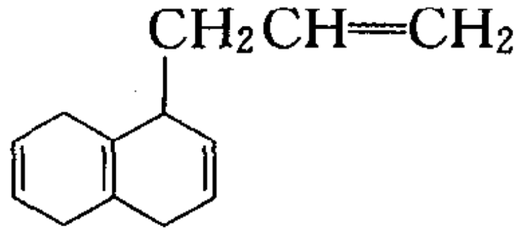
(iii) Na，C_2H_5OH（试剂足量）

(iv) Na，$NH_3(l)$，C_2H_5OH（试剂足量）

解　(i) 

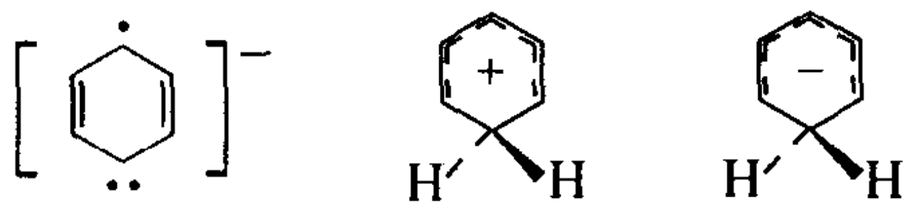
(ii)  $+ 3H_2 \xrightarrow{催化剂}$ 

(iii)  $\xrightarrow[(试剂足量)]{Na,\ C_2H_5OH}$ 

(iv)  $\xrightarrow[(试剂足量)]{Na,\ NH_3(l),\ C_2H_5OH}$ 

习题 11—16 在苯的 Birch 还原反应中，有几个活泼中间体？哪个活泼中间体保持了封闭的共轭体系？在该中间体的反键轨道上有没有电子？（若判断有电子，要写出有几个电子?）

解 在苯的 Birch 还原反应中，有 3 个活泼中间体：

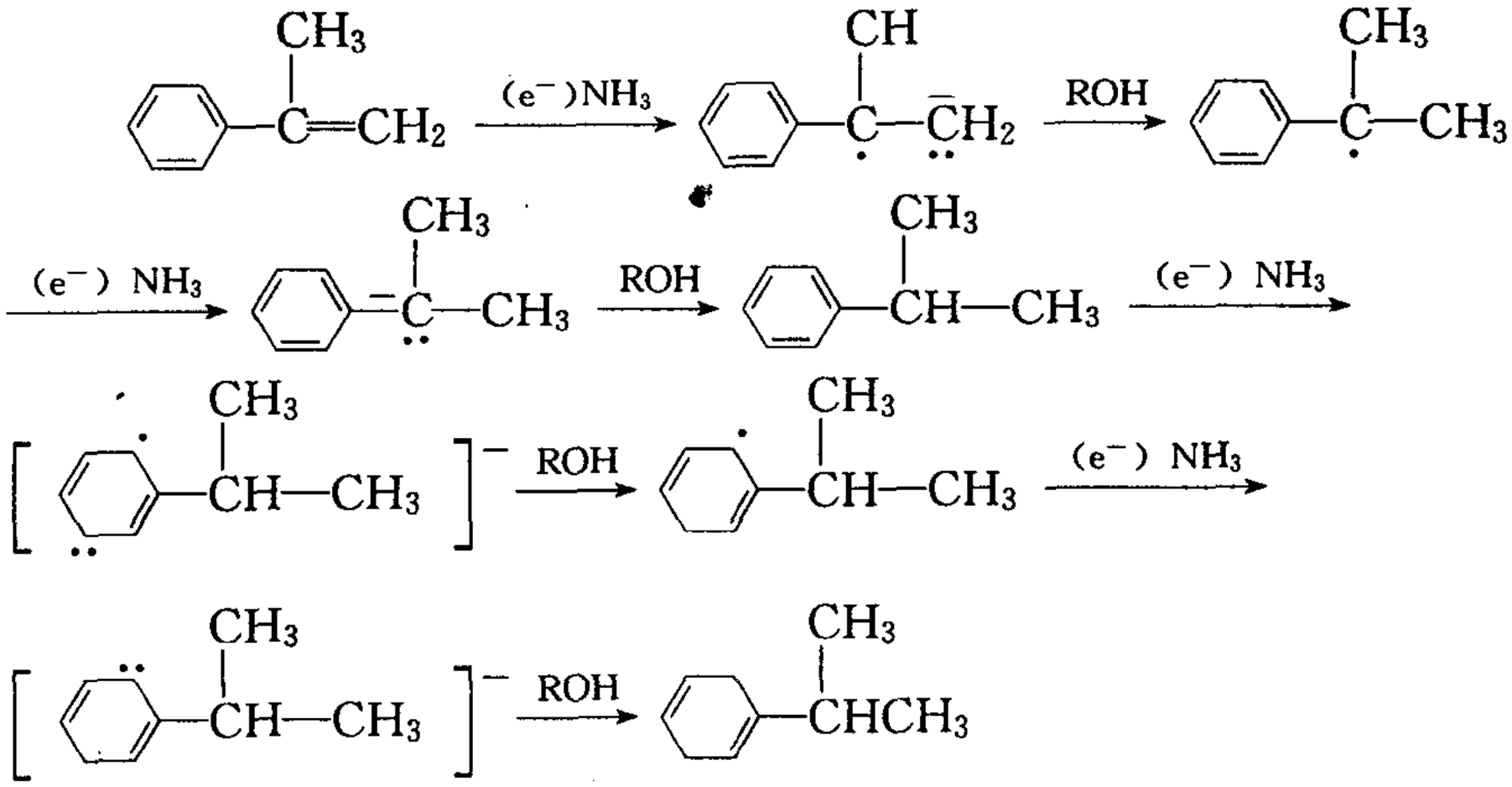


(i) (ii) (iii)

(i)保持了封闭的环状共轭体系，在该中间体的反键分子轨道上有一个单电子。

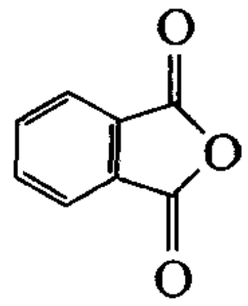
习题 11—17 写出异丙烯基苯经 Birch 还原生成 1-异丙基-1,4-环己二烯的反应机理。

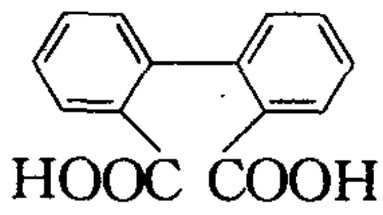
解 $Na + NH_3(l) \longrightarrow Na^+ + (e^-)NH_3$

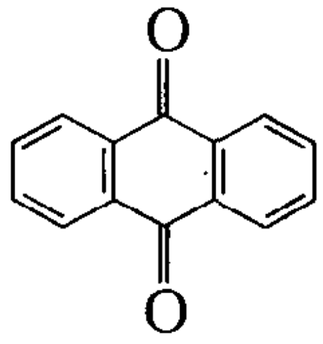


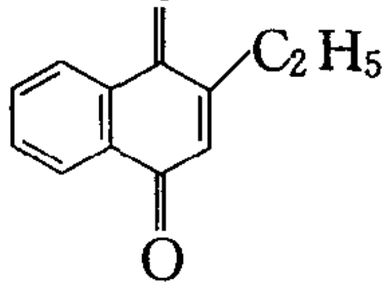
习题 11—18　以常用的芳烃为原料，选用合适的氧化剂制备下列化合物：

(i) 

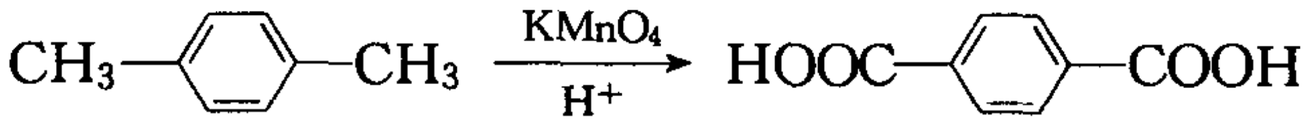
(ii) 

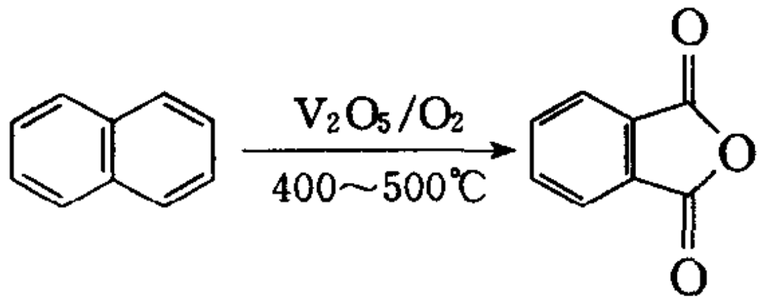
(iii) 

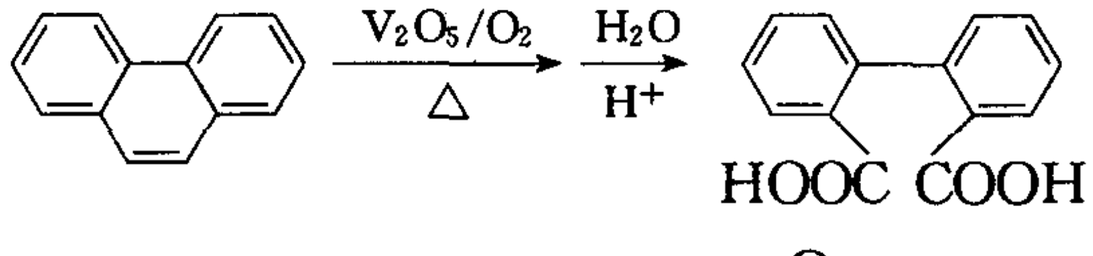
(iv) 

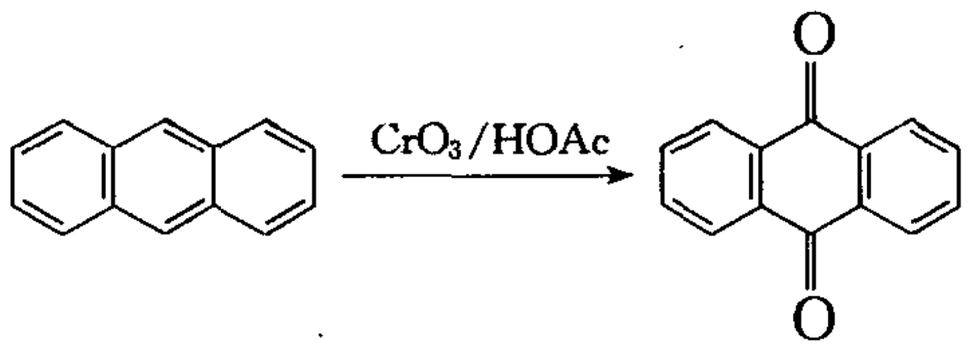
(v) 

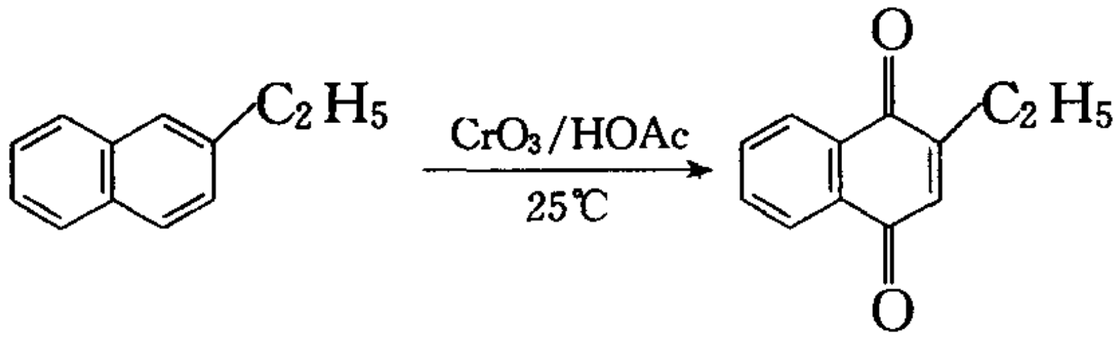
(vi) $(CH_3)_3C—COOH$

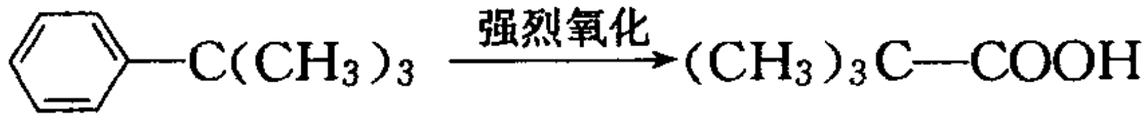
解　(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

习题 11—19　硝基是一个吸电子基团还是一个给电子基团？它在硝基丙烷和硝基苯两个化合物中的电子效应是否相同？说出它们的异同点并解释原因。

解　硝基是一个吸电子基团。它在硝基丙烷和硝基苯两个化合物中的电子效应不同。在硝基丙烷中，硝基只有吸电子诱导效应；而在硝基苯中，硝基既有吸电子诱导效应，又有吸电子共轭效应。

习题 11—20 分别列出 4 个具有产生给电子共轭效应或吸电子共轭效应的取代基。

解 给电子共轭效应基团：$-NR_3$，$-OR$，$-Cl$，$-Br$ 等。

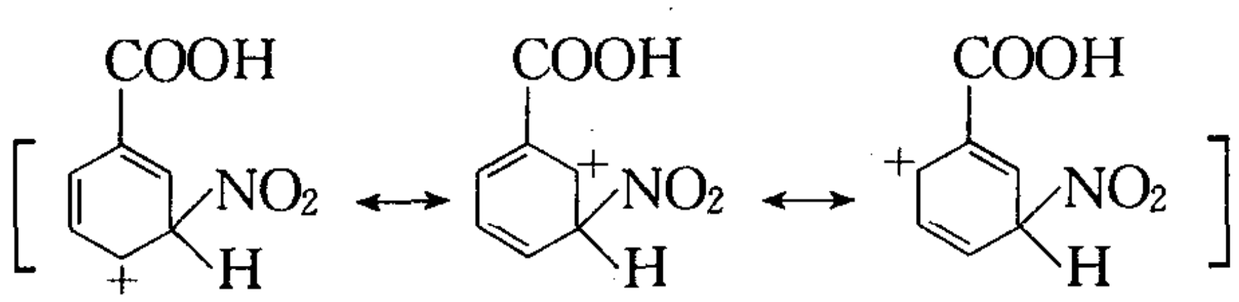
吸电子共轭效应基团：$-NO_2$，$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$，$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NHR$，$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}O^-$ 等。

习题 11—21 苯甲酸酯与苯哪一个更易硝化？为什么？

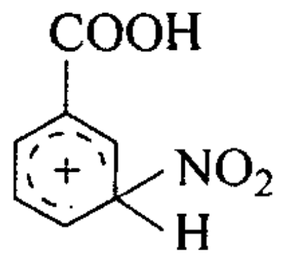
解 苯更易硝化。因为硝化是亲电取代反应，甲酸酯基使苯环上电子云密度减小，使其苯环不易发生硝化反应。

习题 11—22 苯甲酸硝化的主要产物是什么？写出该硝化反应过程中产生的中间体碳正离子的极限式和离域式。

解 苯甲酸硝化的主要产物是间硝基苯甲酸。硝化过程的中间体碳正离子的极限式为

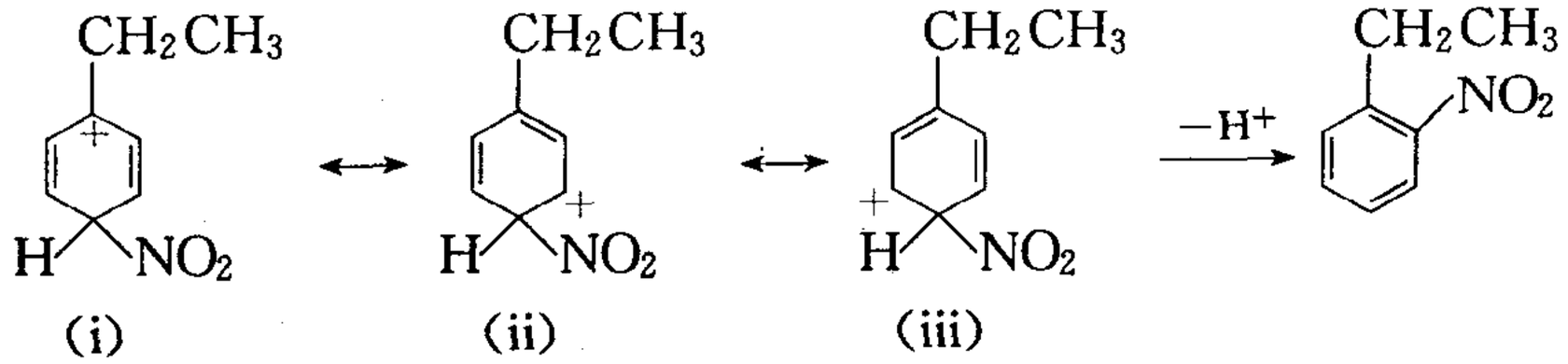


离域式为



习题 11—23 写出乙苯硝化反应的碳正离子的极限式，并说明哪个极限式最不稳定。为什么？

解 对位进攻：



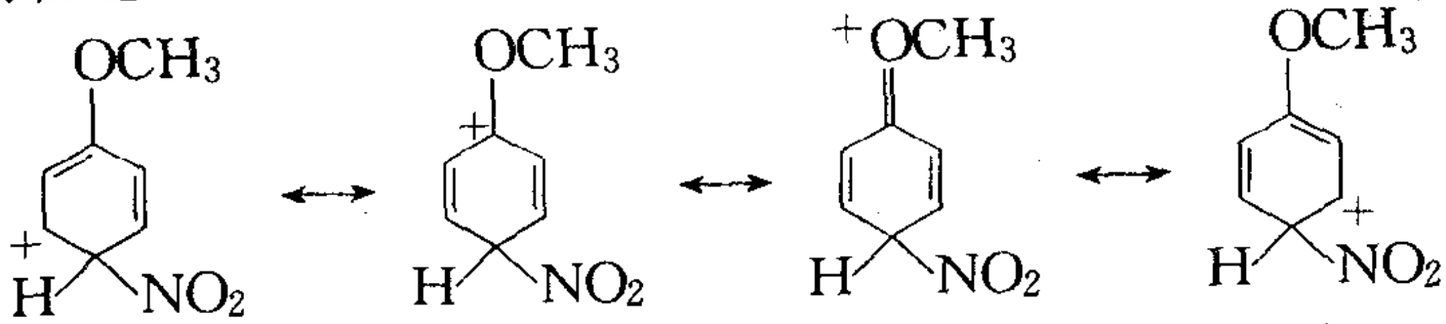
(i) (ii) (iii)

(i)较稳定，(ii)和(iii)较不稳定。因为$-NO_2$ 为吸电子基，正电荷靠$-NO_2$较近，故不稳定。

邻位进攻、间位进攻略。

习题 11—24　写出苯甲醚发生硝化反应时的极限式，并说明哪些极限式最稳定。为什么?

解　对位进攻：



(i)　(ii)　(iii)　(iv)

(iii)最稳定，因为其每个原子最外层电子数均符合八偶体规则。

邻位进攻略。

习题 11—25　比较下列各组中的反应速率常数的大小：

(i) 乙苯的间位硝化，溴苯的邻位硝化

(ii) 苯甲醚的对位硝化，苯的硝化

(iii) 苯甲腈的硝化，间苯二甲腈的硝化

(iv) *N*,*N*-二甲基苯胺的硝化，甲苯的硝化

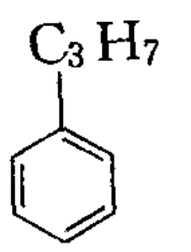
解　(i) ν(乙苯的间位硝化)>ν(溴苯的邻位硝化)

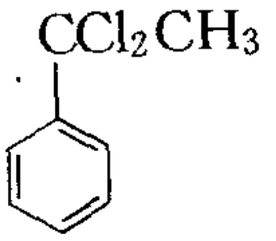
(ii) ν(苯甲醚的对位硝化)>ν(苯的硝化)

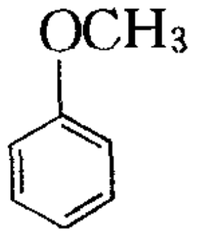
(iii) ν(苯甲腈的硝化)>ν(间苯二甲腈的硝化)

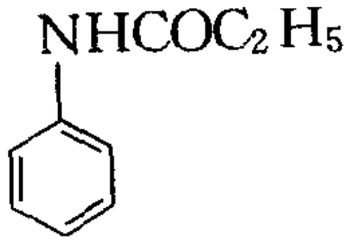
(iv) ν(*N*,*N*-二甲基苯胺的硝化)>ν(甲苯的硝化)

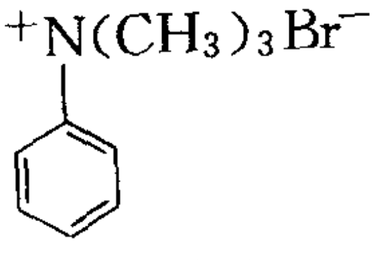
习题 11—26　用箭头表示发生下列硝化反应时硝基进入苯环的位置。

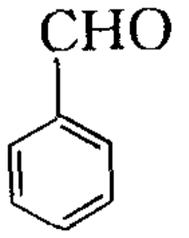
(i)　 

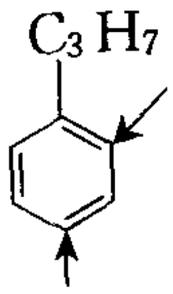
(ii)　 

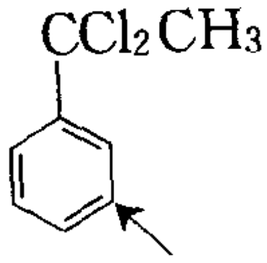
(iii)　 

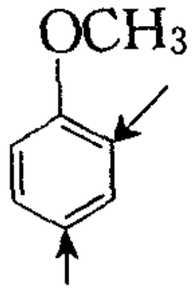
(iv)　 

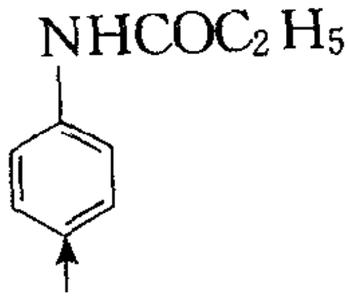
(v)　 

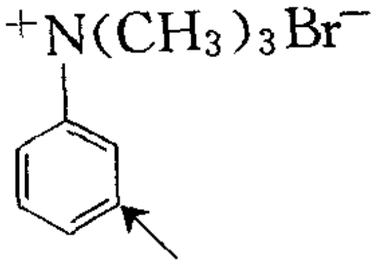
(vi)　 

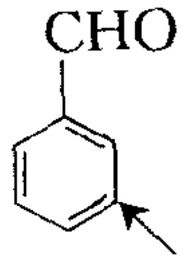
解　(i)　 

(ii)　 

(iii)　 

(iv)　 

(v)　 

(vi)　 

习题 11—27 在下列化合物中，哪些不需要 Lewis 酸催化就能与苯发生卤化反应？

(i) I_2　　(ii) HOBr　　(iii) ICl

(iv) HBr　　(v) NaCl　　(vi) CH_3COOBr

(vii) CH_3I

解 (ii),(iii),(vi)不需要 Lewis 酸催化就能与苯发生卤化反应。

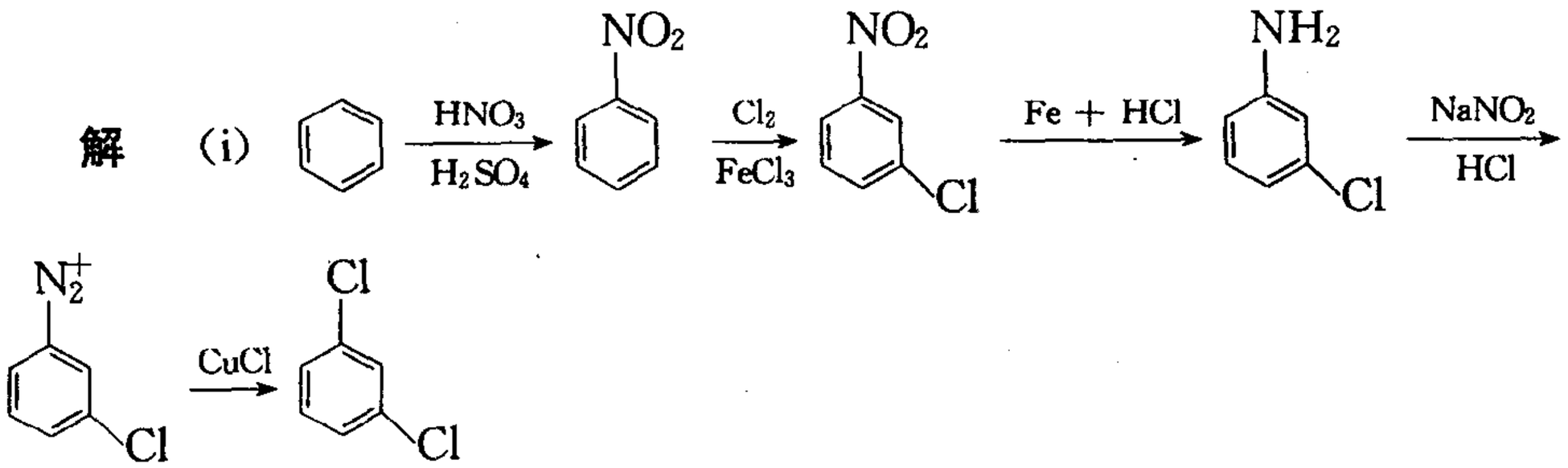
习题 11—28 以苯或甲苯为起始原料合成下列化合物：

(i) 间二氯苯　　(ii) 氟苯　　(iii) 对二碘苯

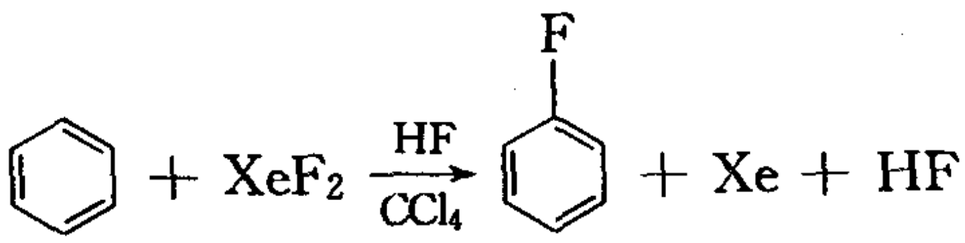
(iv) 间溴苯甲酸　　(v) 对氯苯甲酸　　(vi) 对硝基苯甲酸

(vii) 对溴碘苯

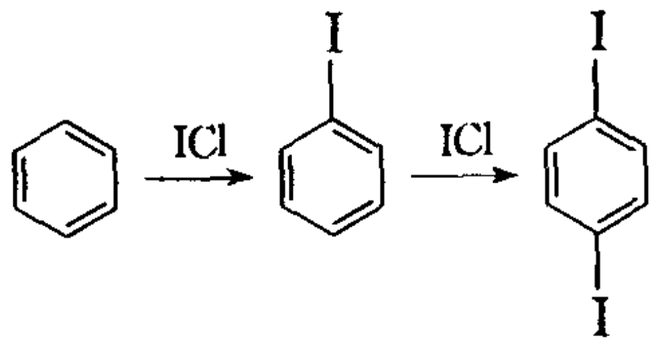
解 (i)



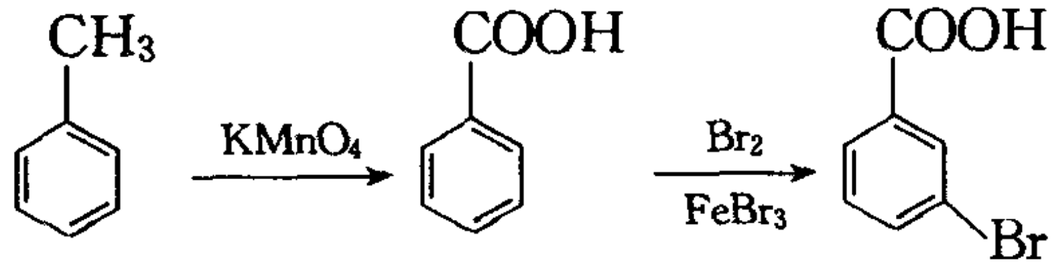
(ii)



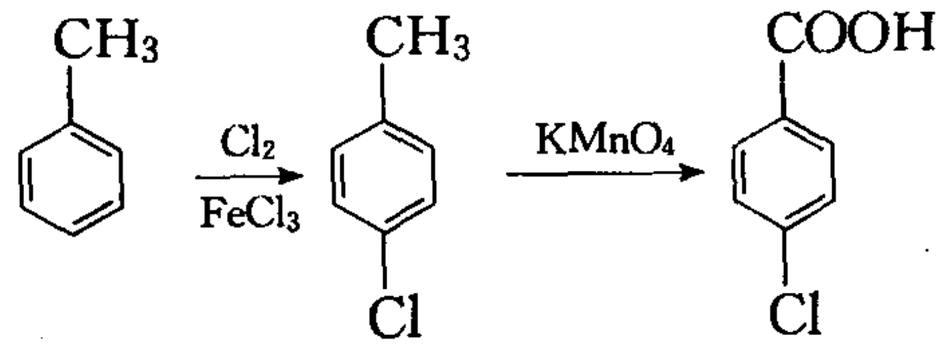
(iii)

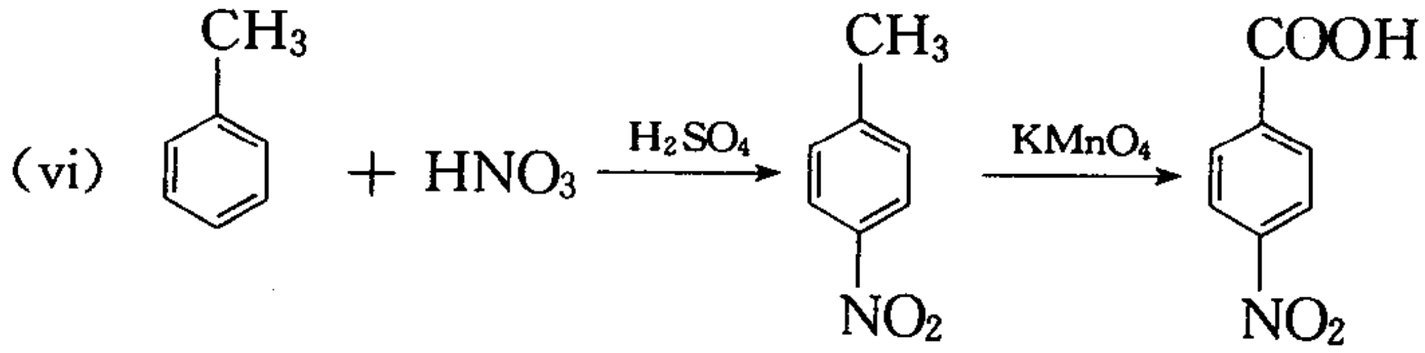


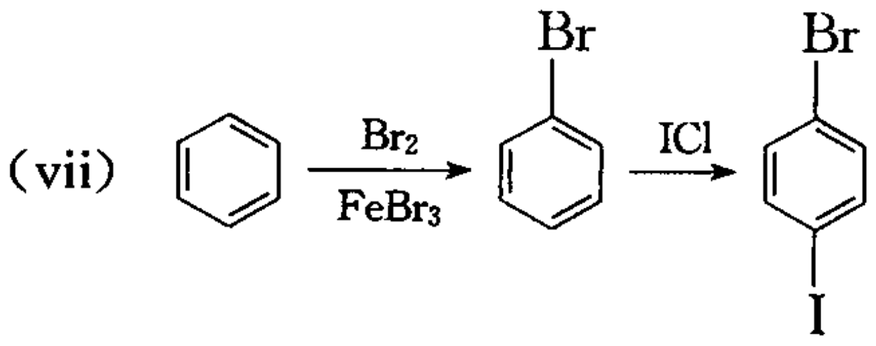
(iv)



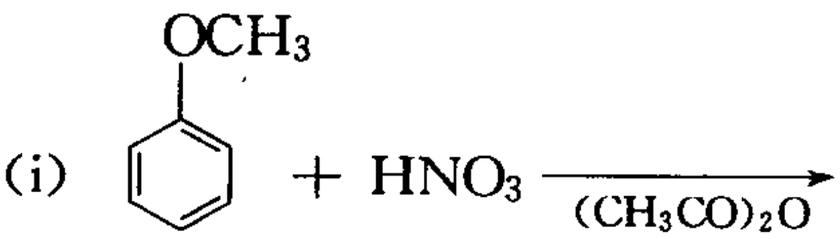
(v)

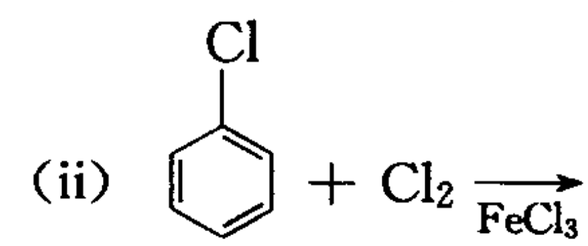


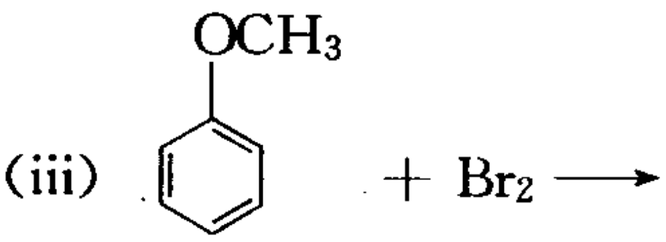
(vi) 

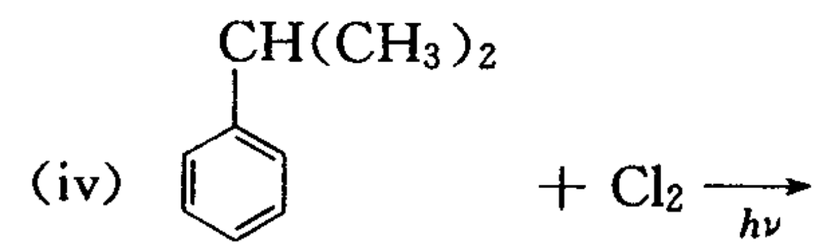
(vii) 

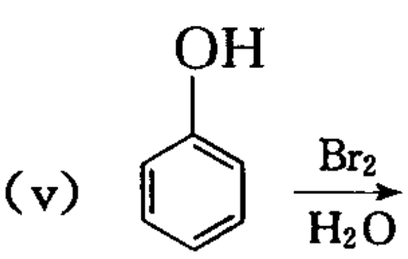
习题 11—29　写出下列反应的主要产物：

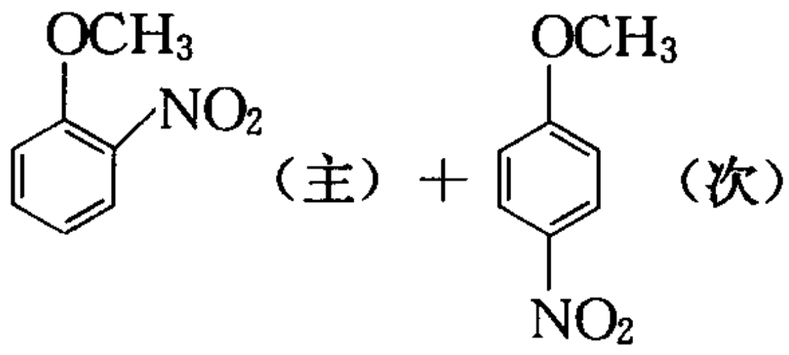
(i) 

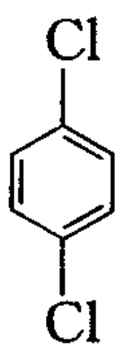
(ii) 

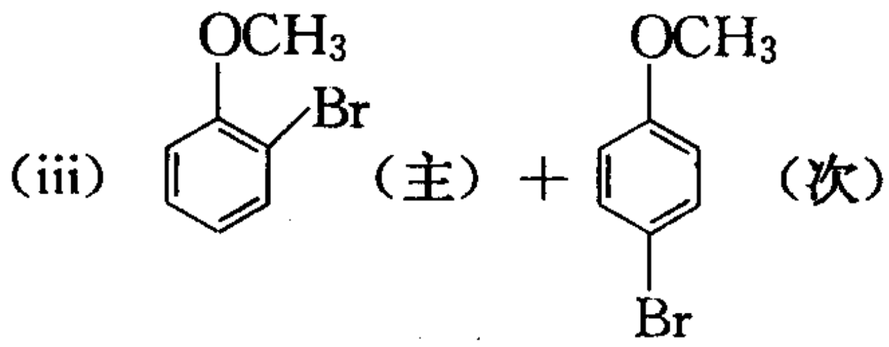
(iii) 

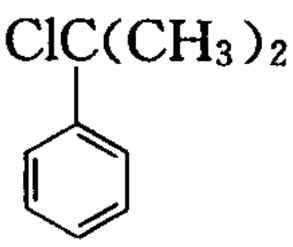
(iv) 

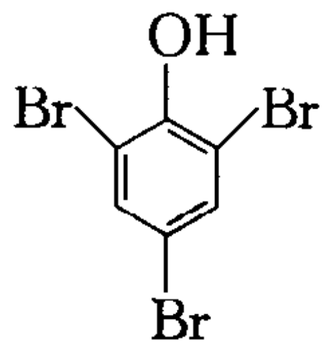
(v) 

解　(i) 

(ii) 

(iii) 

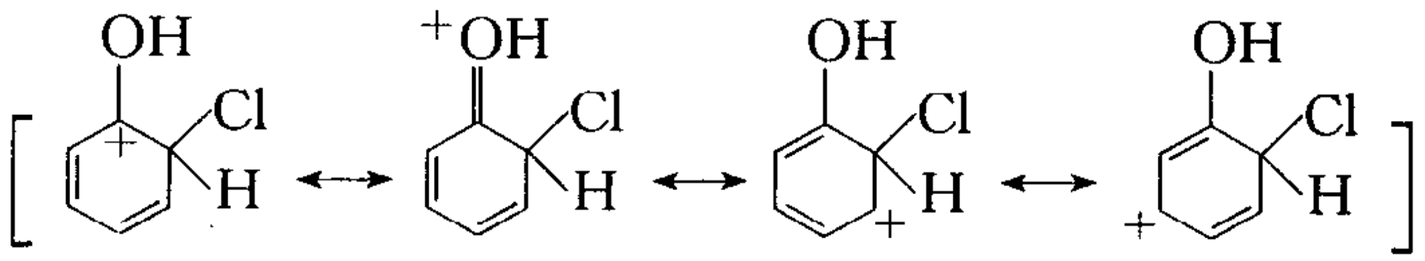
(iv) 

(v) 

习题 11—30　画出苯酚在氯化反应时，形成邻、间、对中间体碳正离

子的极限式，哪一个极限式最不稳定？简述理由。

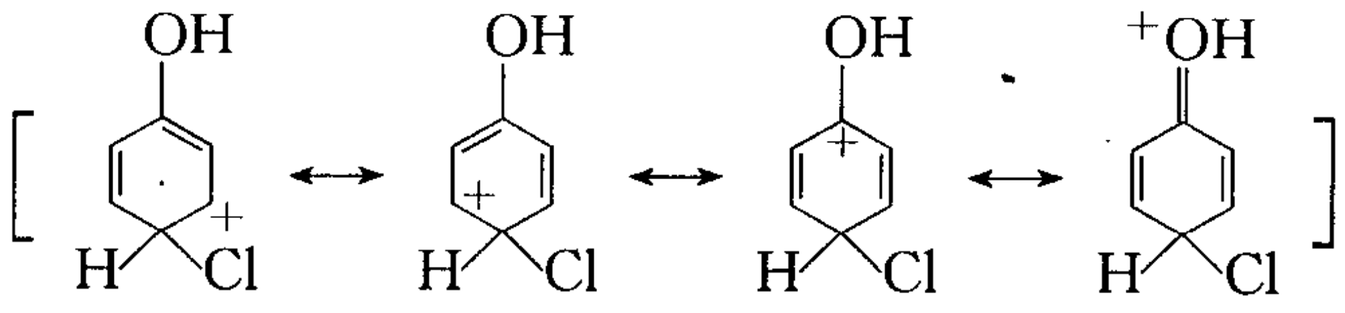
解 邻位进攻：



(i) (ii) (iii) (iv)

(i)最不稳定，(ii)最稳定。

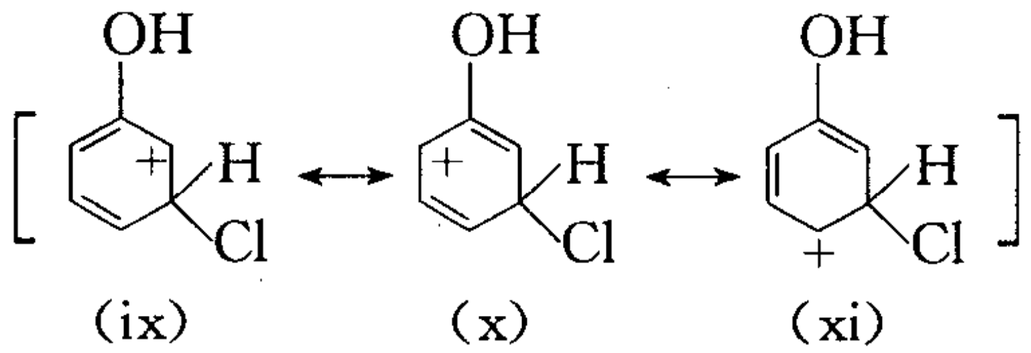
对位进攻：



(v) (vi) (vii) (viii)

(vii)最不稳定，(viii)最稳定。

间位进攻：



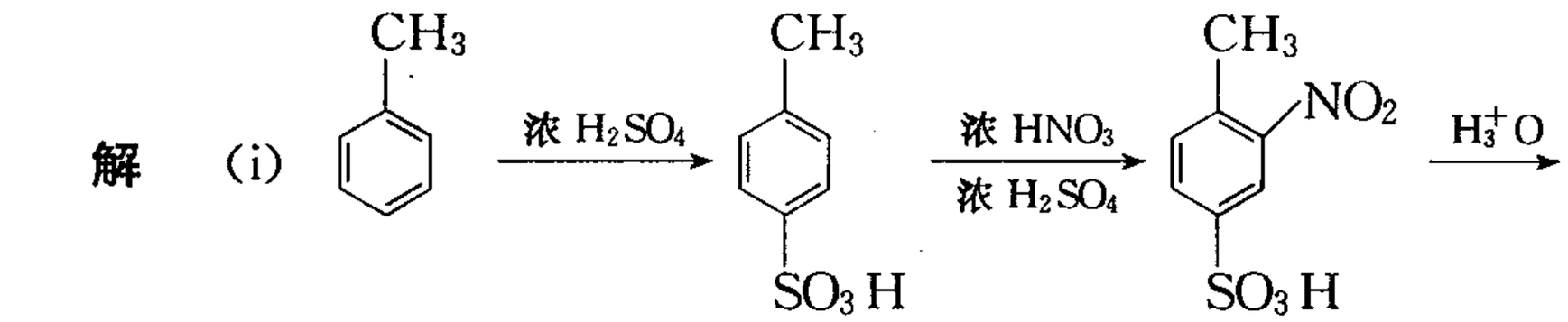
(ix) (x) (xi)

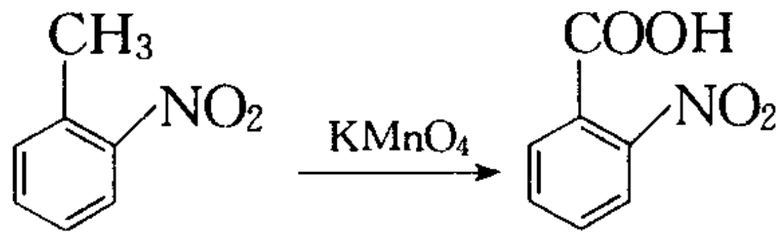
无稳定极限式。

习题 11—31 以甲苯为原料合成下列化合物：

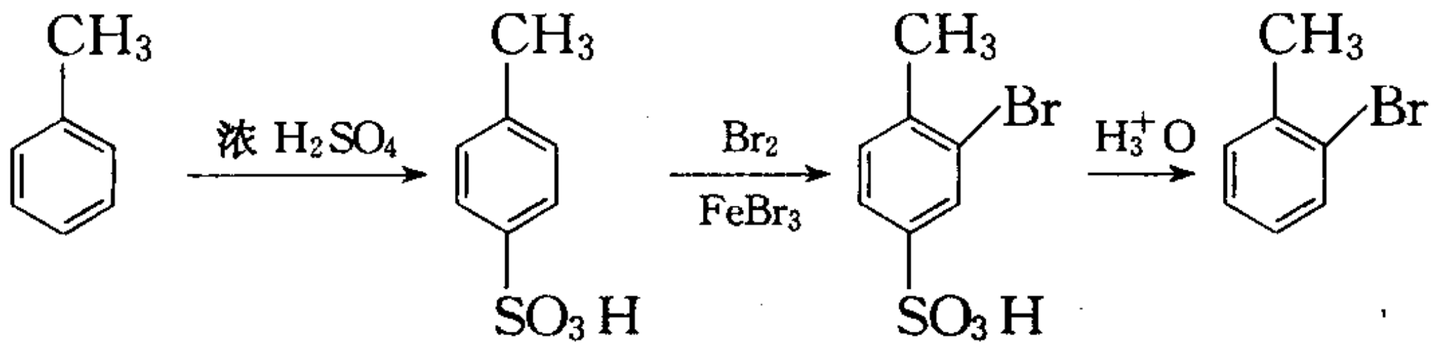
(i) 邻硝基苯甲酸 (ii) 邻溴甲苯 (iii) 2,6-二溴甲苯

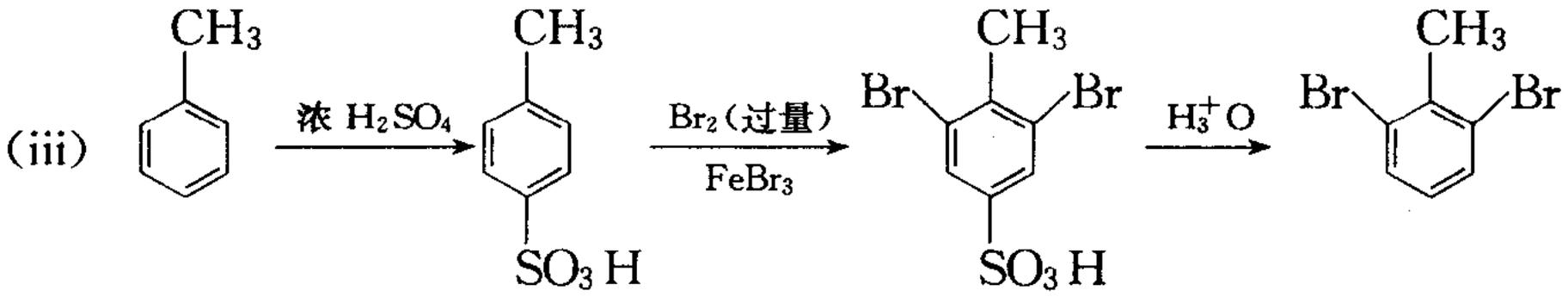
解 (i)



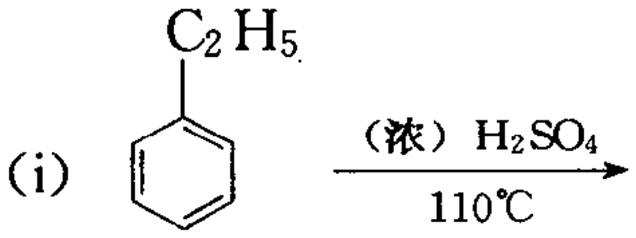


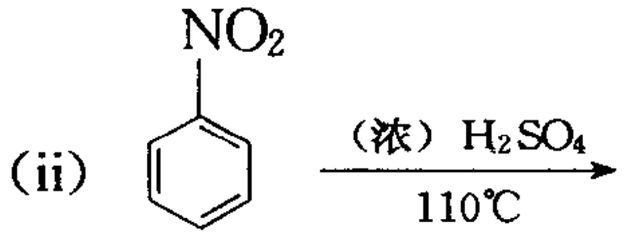
(ii)

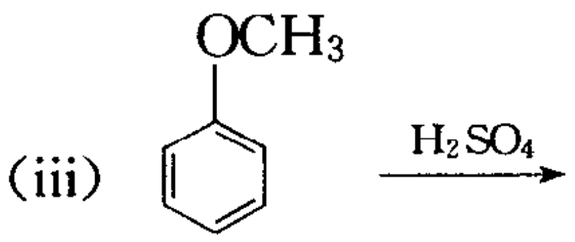


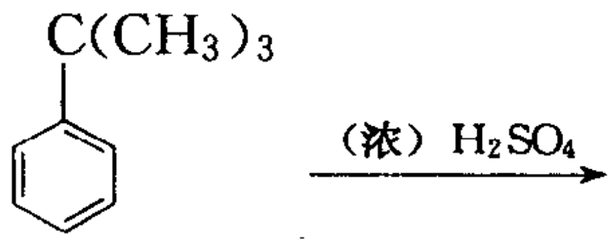
(iii) 

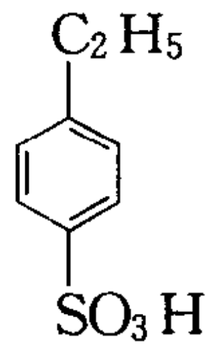
习题 11—32　完成下列反应式：

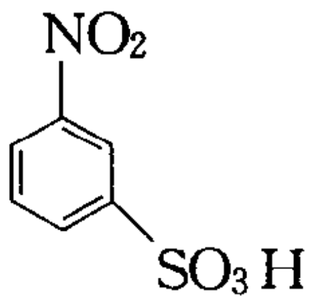
(i) 

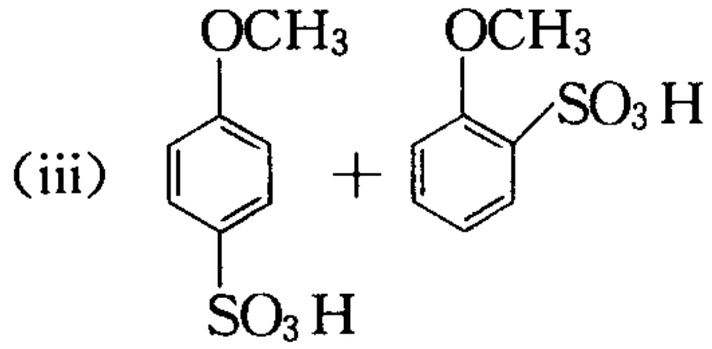
(ii) 

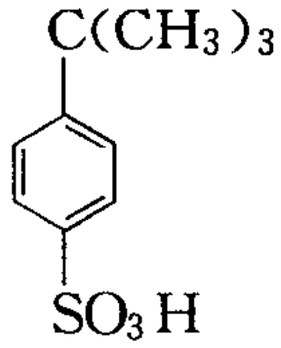
(iii) 

(iv) 

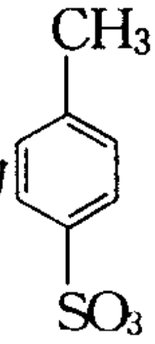
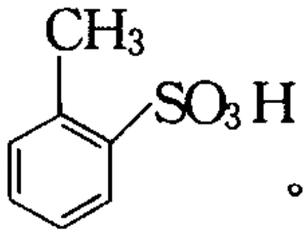
解　(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

习题 11—33　甲苯在磺化反应时的热力学和动力学产物分别是什么？请对此做出分析。

解　甲苯在磺化反应时的热力学产物为  ，动力学产物为  。

甲苯的邻位碳电子云密度较高，磺化基进攻时，活化能较低，故邻位产物为动力学产物；对位空间位阻较小，位能较低，故对位产物为热力学产物。

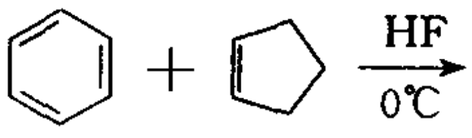
习题 11—34　下列哪些化合物能在通常情况下发生傅-克反应，哪些不能发生傅-克反应？

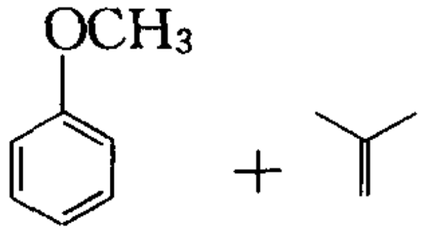
(i) $C_6H_5NO_2$　　(ii) $C_6H_5CH_3$　　(iii) $C_6H_5CHCl_2$

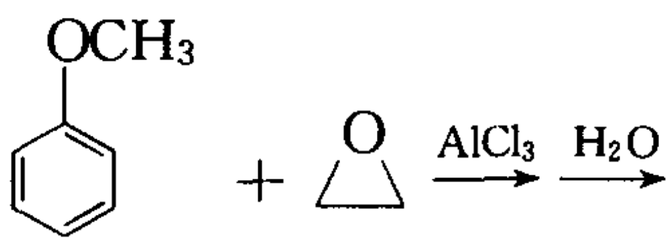
(iv) $C_6H_5OCH_3$　　(v) $C_6H_5COC_2H_5$　　(vi) C_6H_5COOH

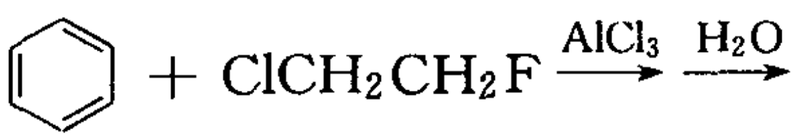
解　(ii),(iv)能发生傅-克反应；(i),(iii),(v),(vi)都不能发生傅-克反应。

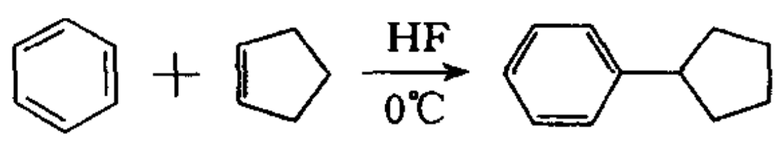
习题 11—35　完成下列反应式：

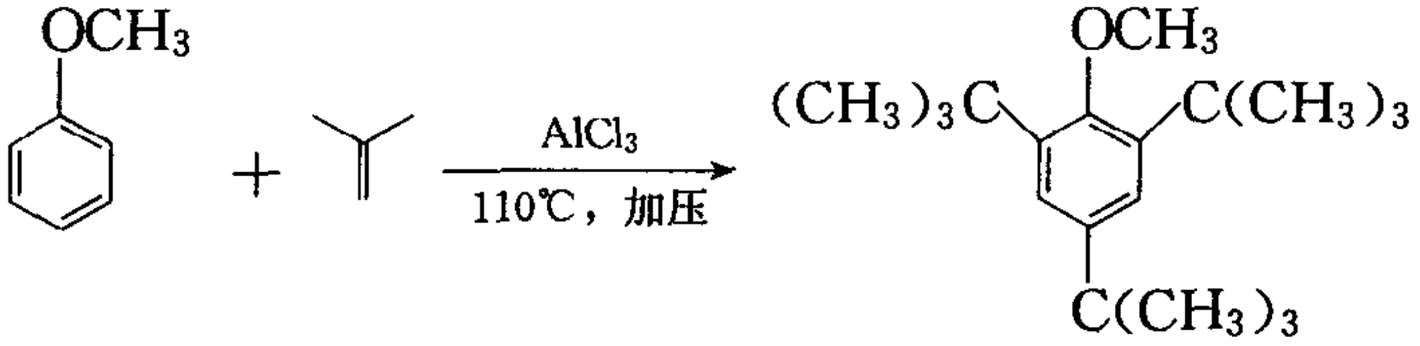
(i)  $\xrightarrow[0℃]{HF}$

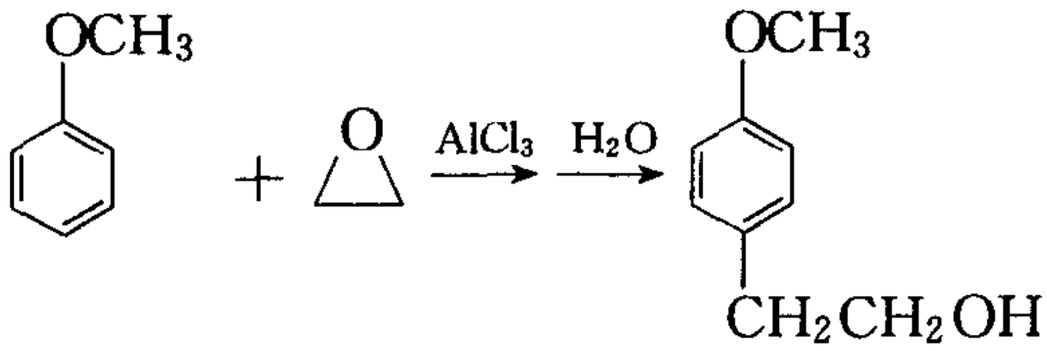
(ii)  $\xrightarrow[110℃，加压]{AlCl_3}$

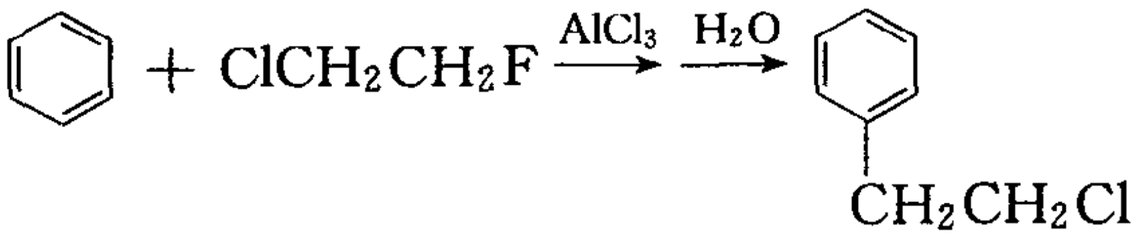
(iii) 

(iv) 

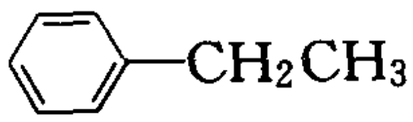
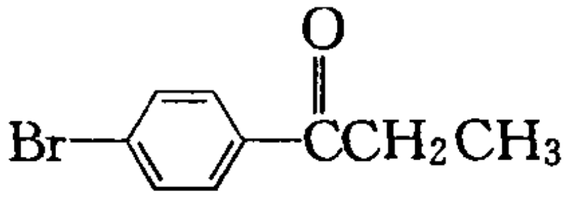
解　(i) 

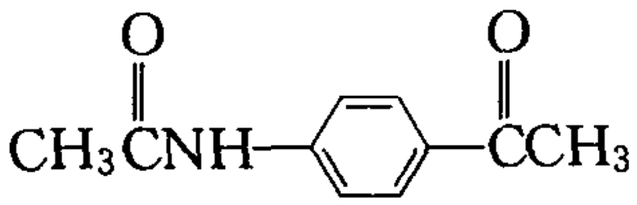
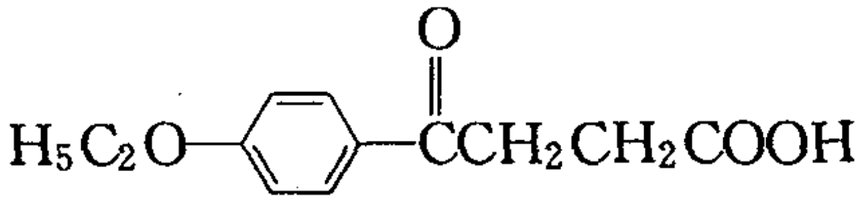
(ii) 

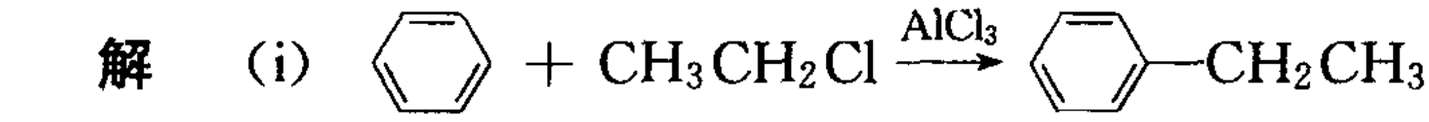
(iii) 

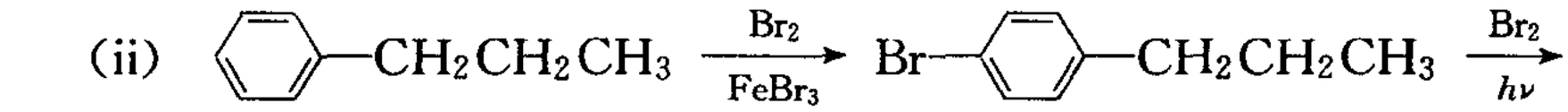
(iv) 

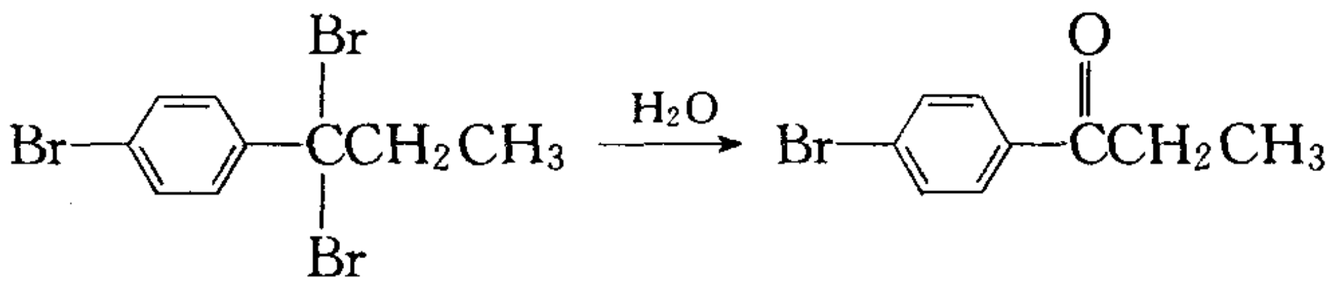
习题 11—36　选用合适的原料合成下列化合物：

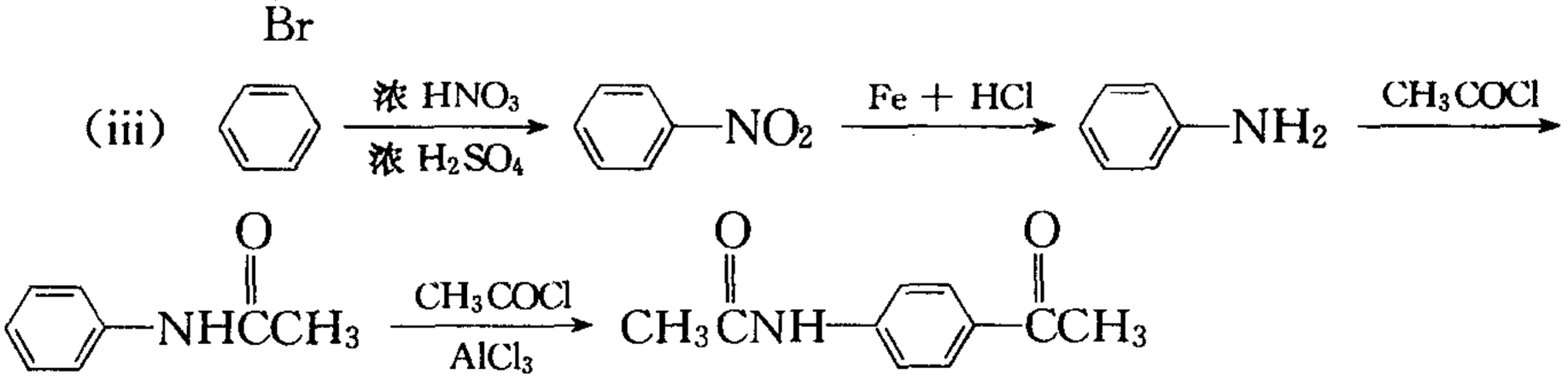
(i)  　(ii) 

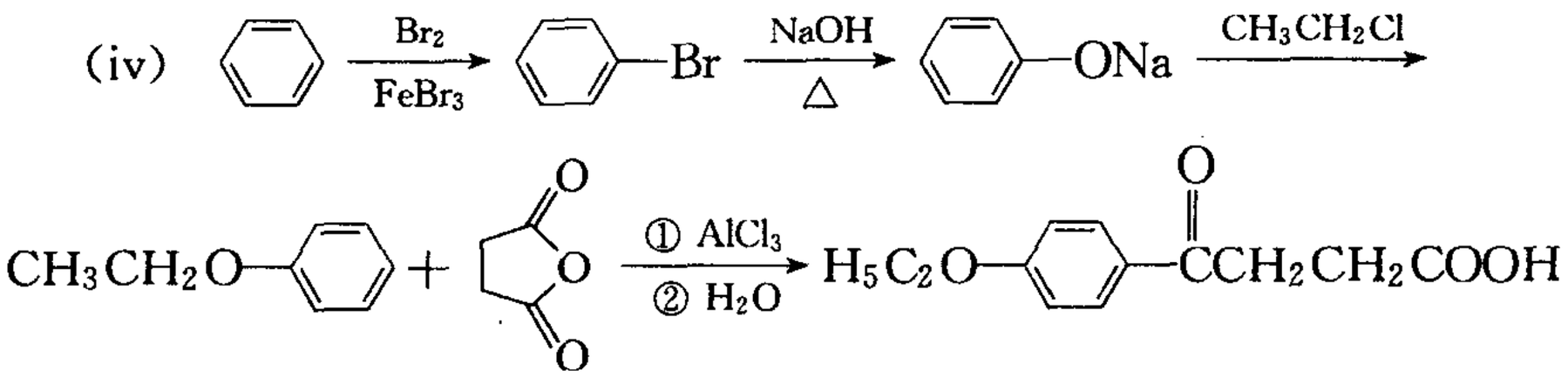
(iii)  　(iv) 

解　(i) 

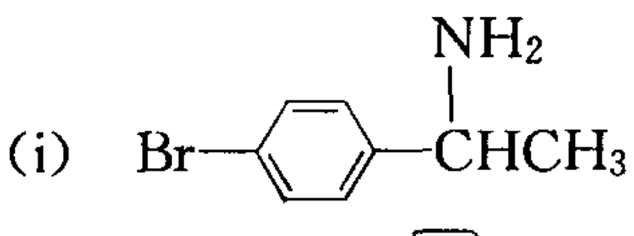
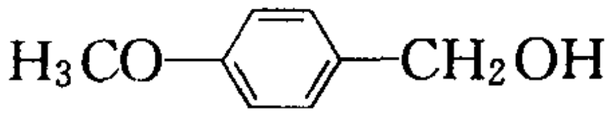
(ii) 

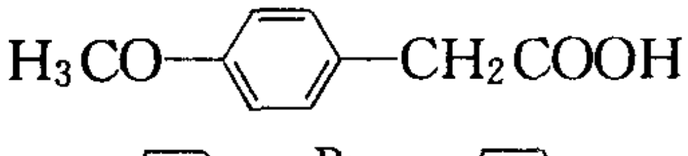
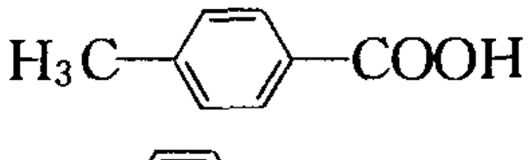


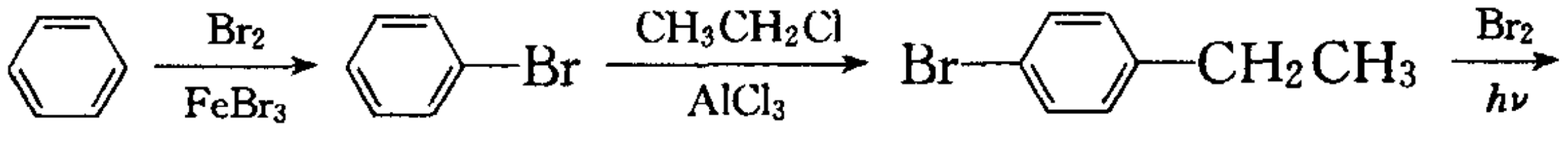
(iii) 

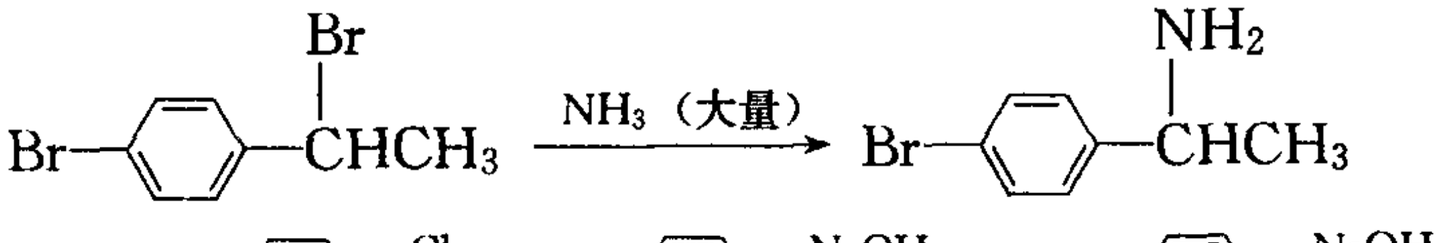
(iv) 

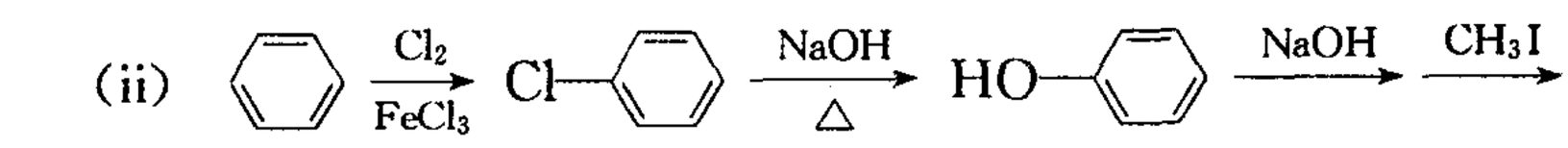
习题 11—37　以苯或甲苯为起始原料合成下列化合物：

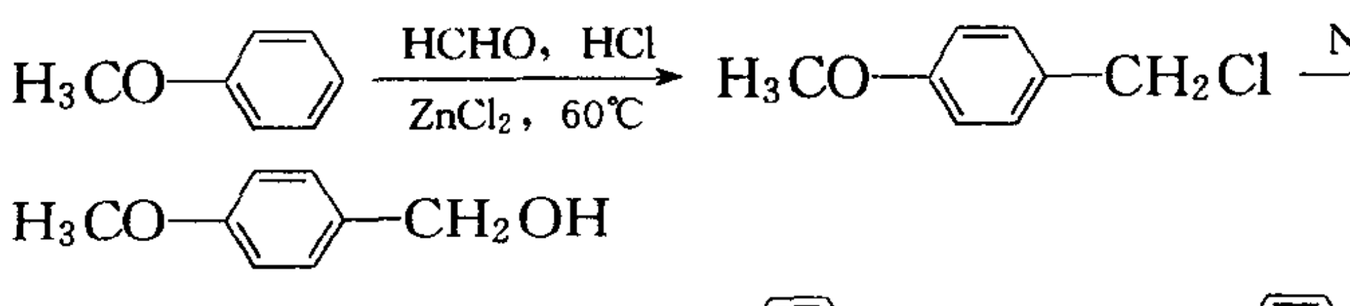
(i)  　(ii) 

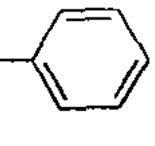
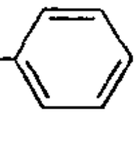
(iii)  　(iv) 

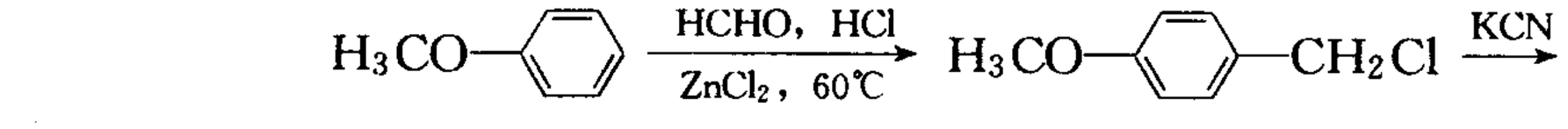
解　(i) 

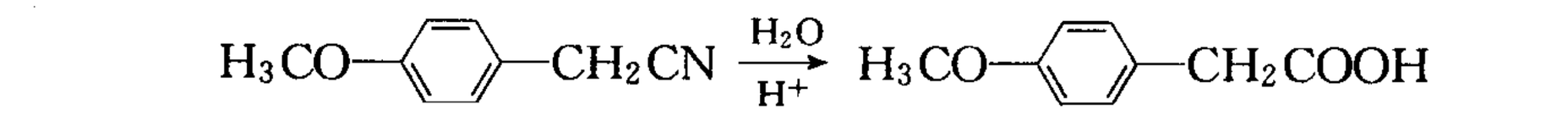


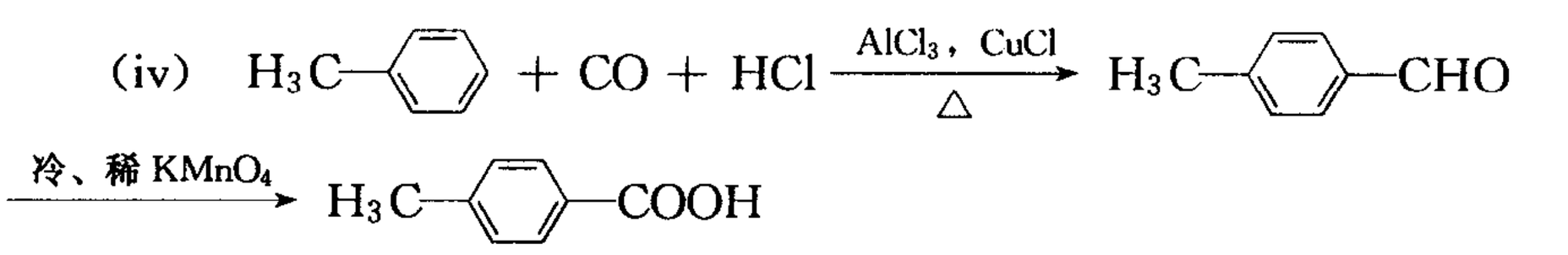
(ii) 



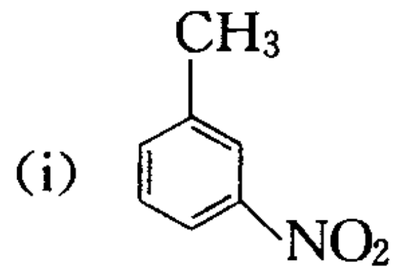
(iii) 由(ii)制得  ，以  为原料合成：

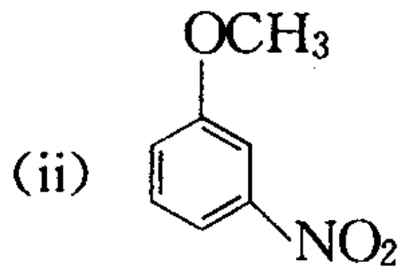


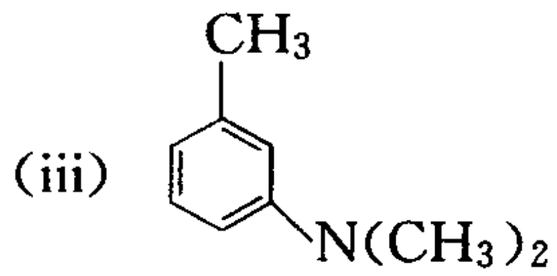


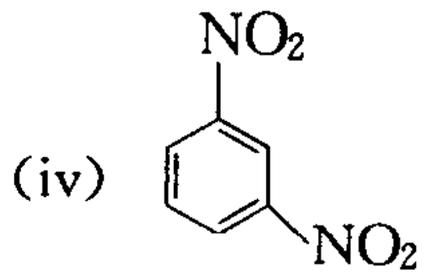


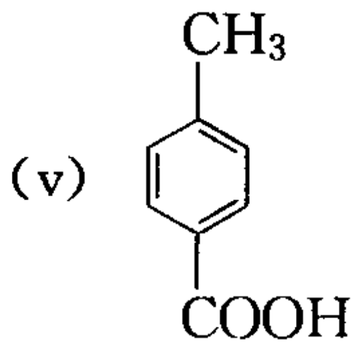
习题 11—38 用箭头表示新进入的基团主要进入苯环的哪个位置?

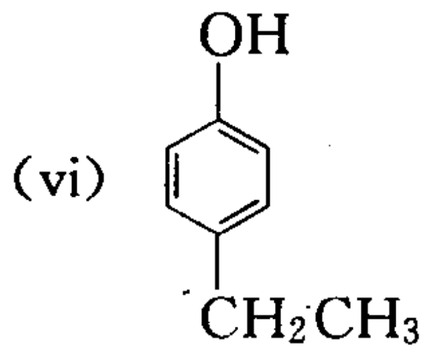


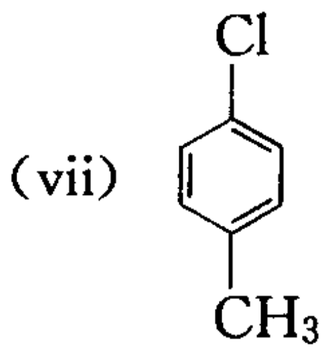


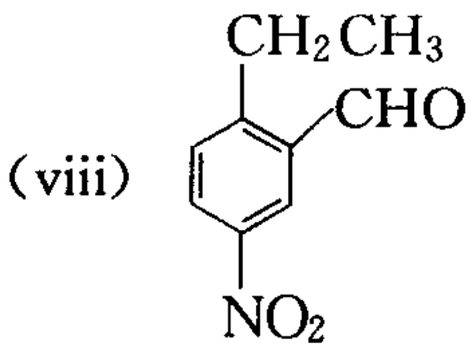




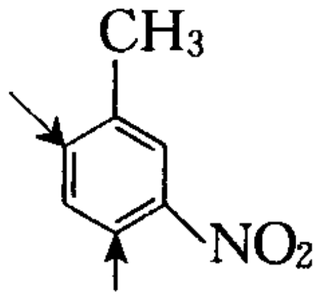




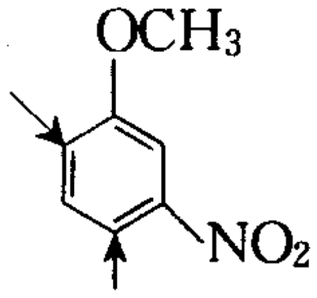




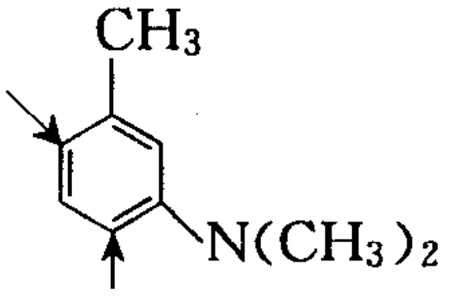
解 (i)



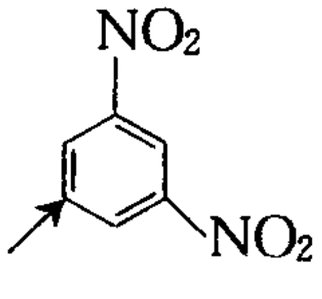
(ii)



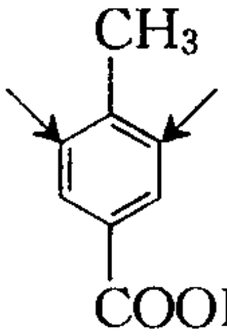
(iii)



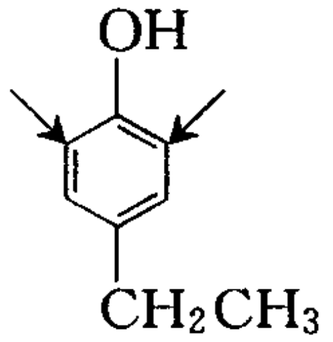
(iv)



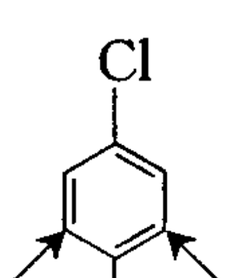
(v)



(vi)



(vii)

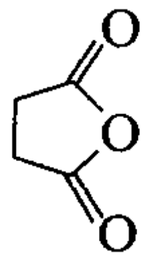


(viii)

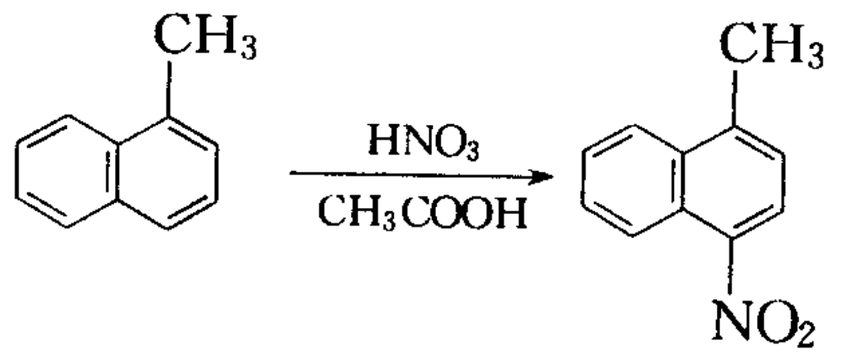


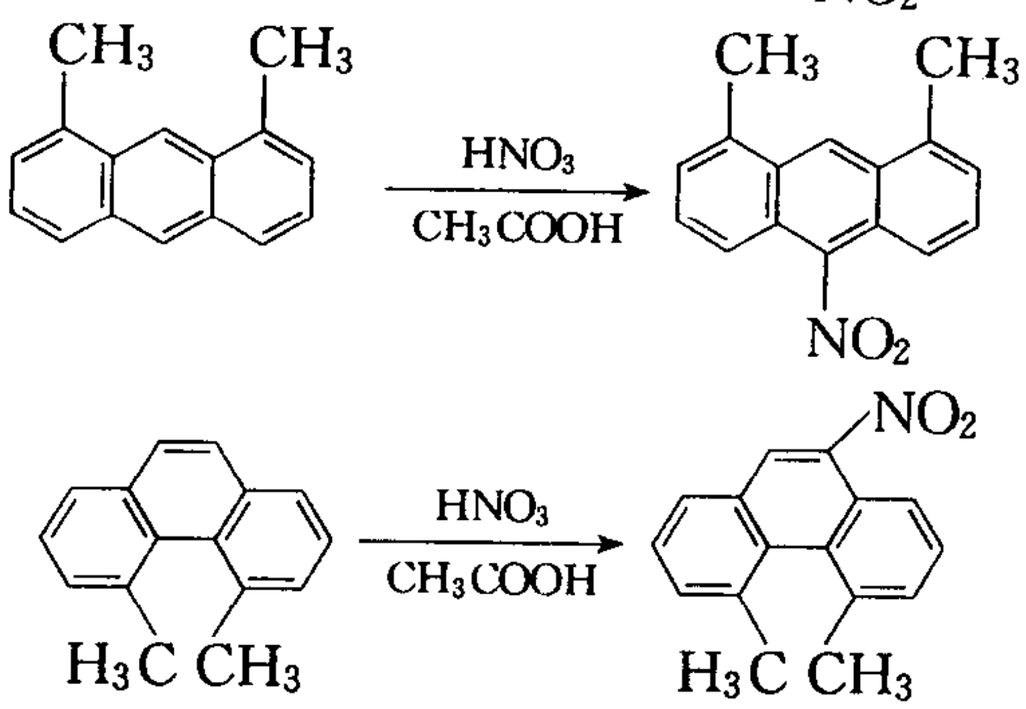
习题 11—39　分别写出 1-甲基萘、1,8-二甲基蒽、4,5-二甲基菲与下列试剂反应时的反应方程式。

(i) HNO_3，CH_3COOH　　(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$，$AlCl_3$，200℃

(iii)  ，$AlCl_3$，$C_6H_5NO_2$　　(iv) Br_2，Fe

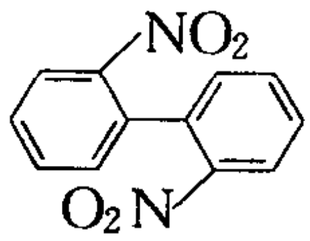
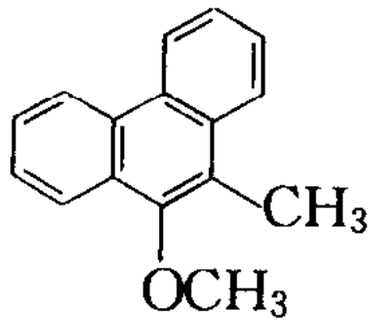
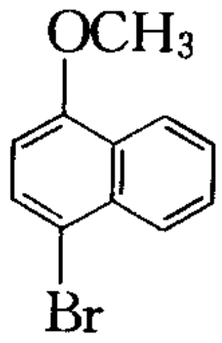
解　(i)

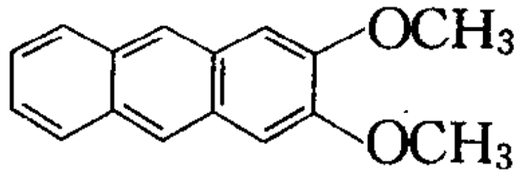


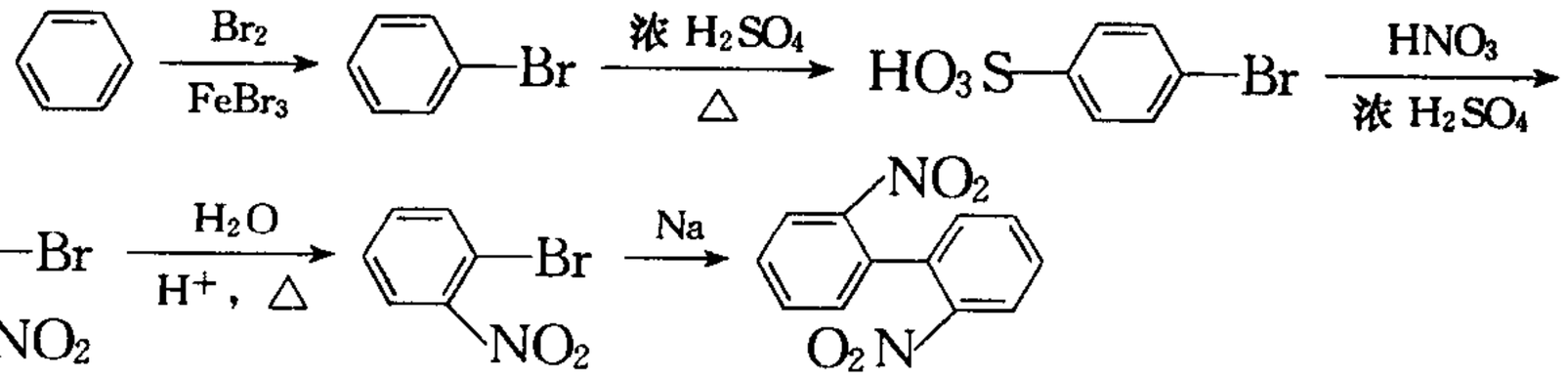


1-甲基萘、1,8-二甲基蒽、4,5-二甲基菲与(ii)，(iii)，(iv)反应中取代的位置与(i)类似，在此从略。

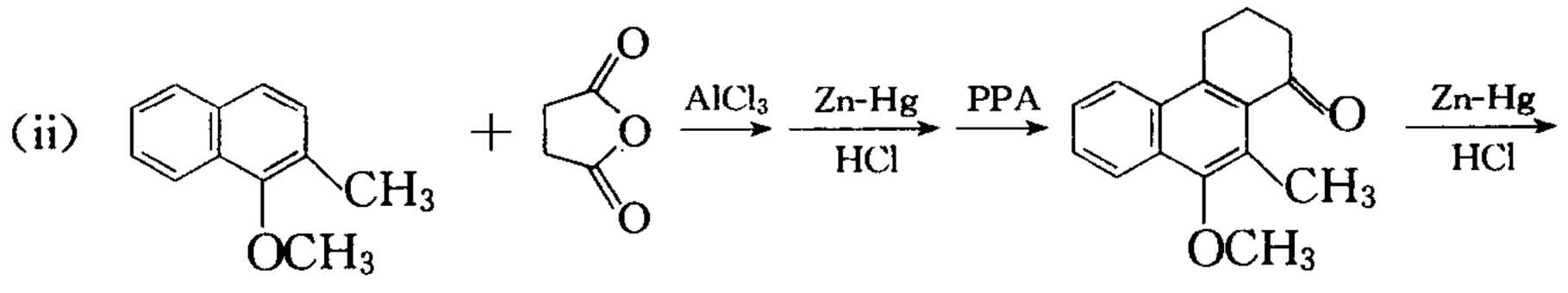
习题 11—40　利用合适的原料合成下列化合物：

(i)  　(ii)  　(iii) 

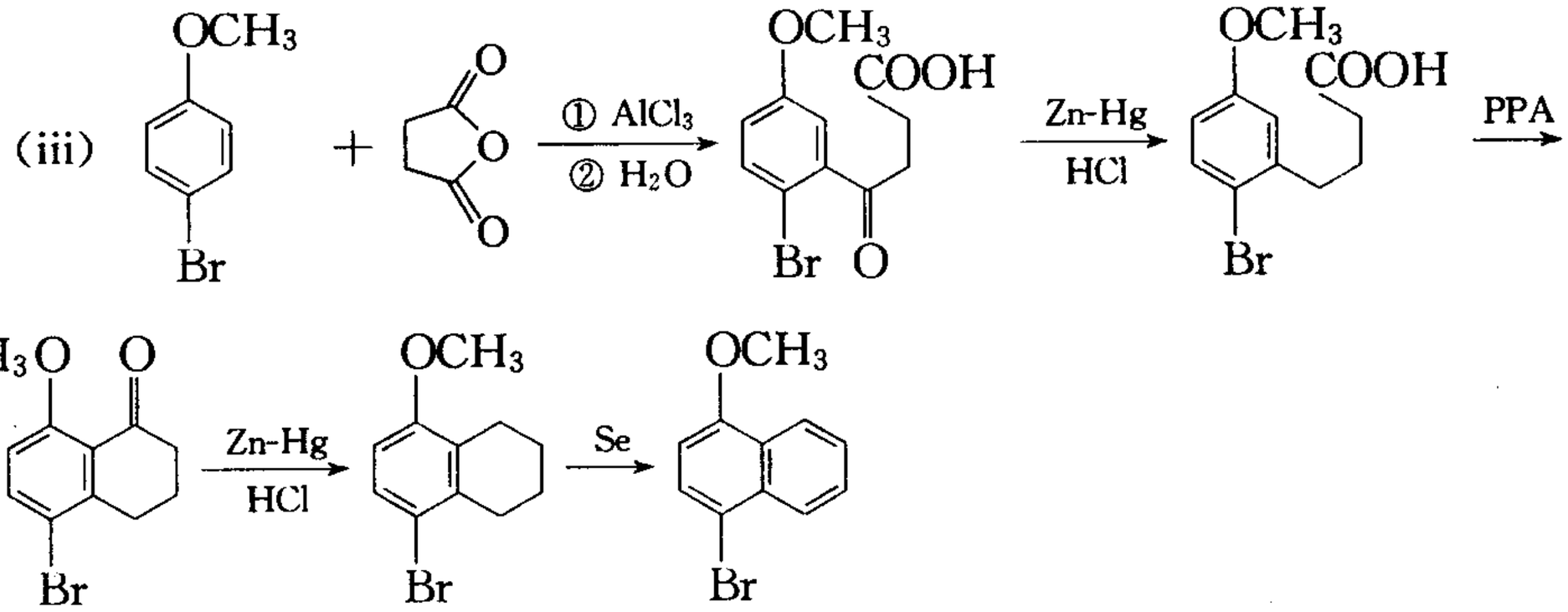
(iv) 

解　(i) 

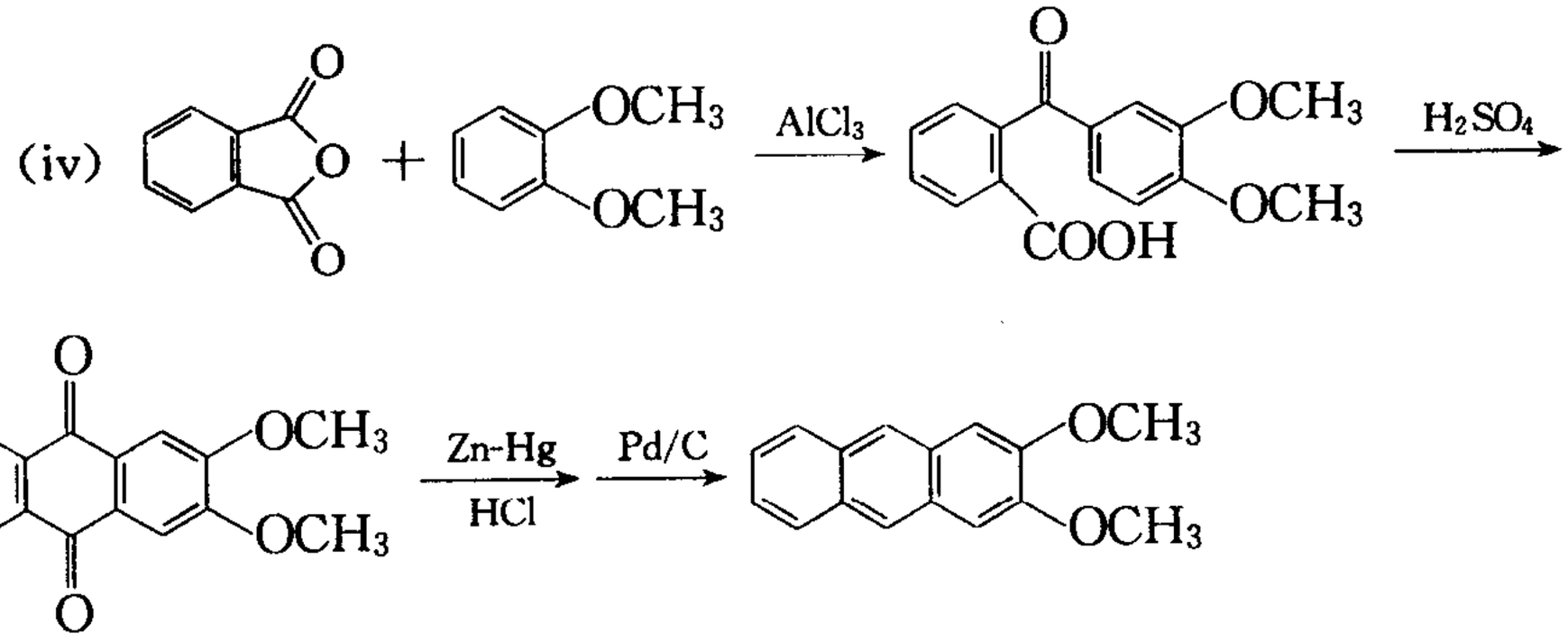
(ii)



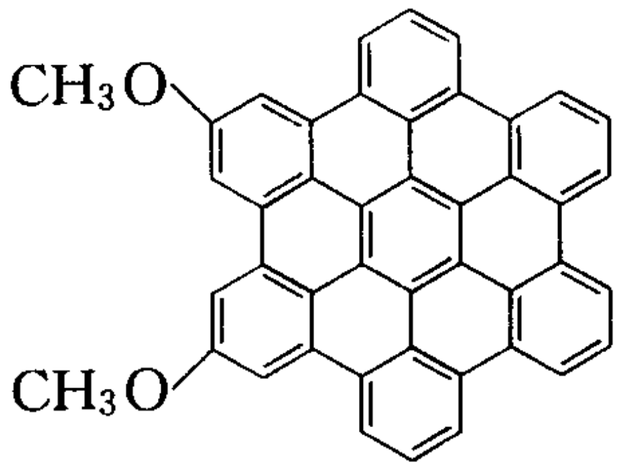
(iii)



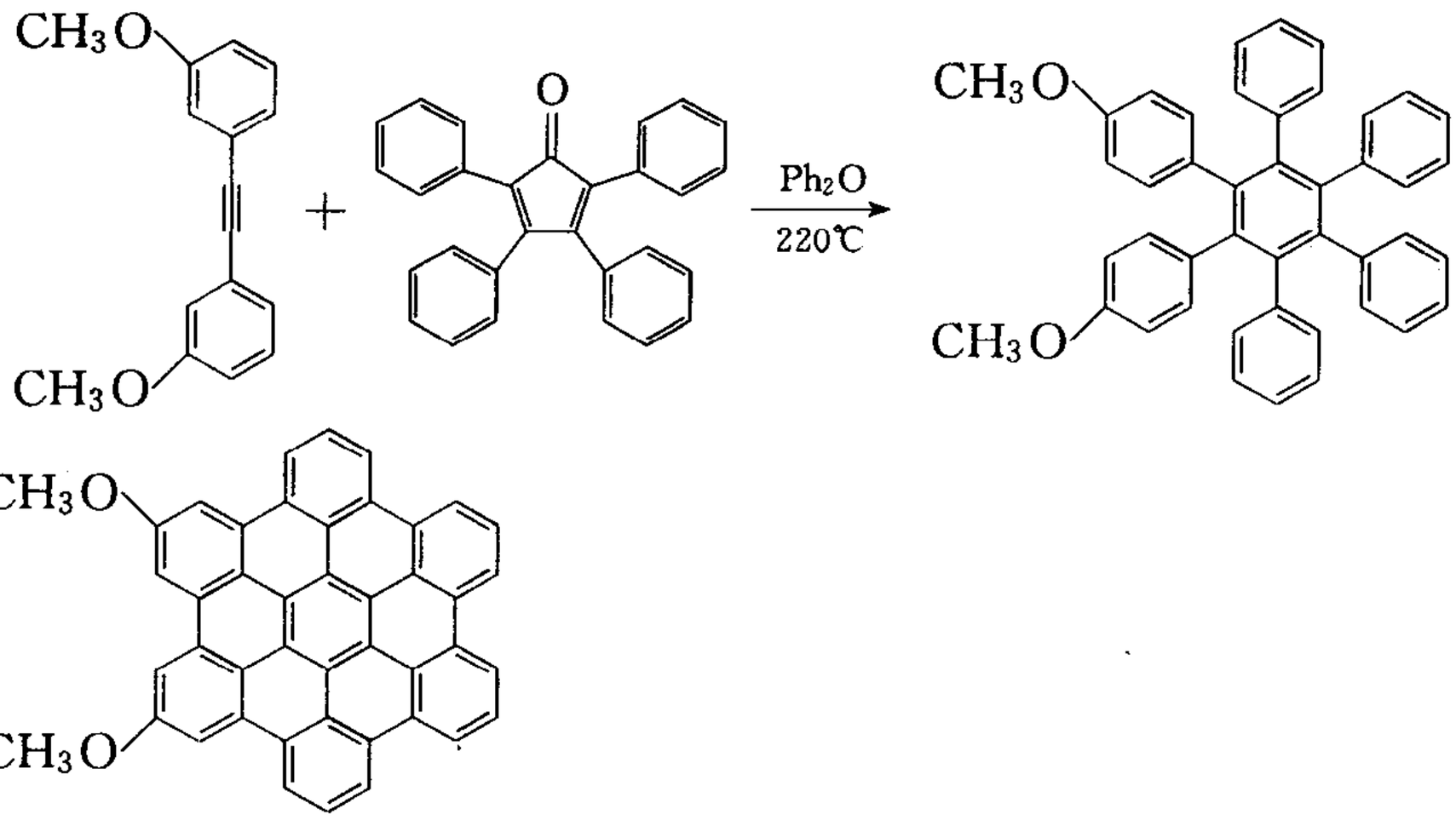
(iv)



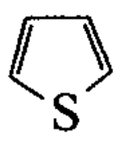
习题 11—41　利用合适的原料合成下列化合物：

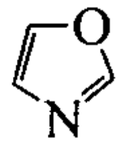


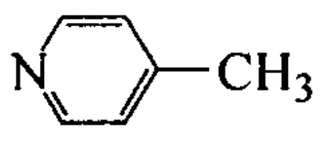
解

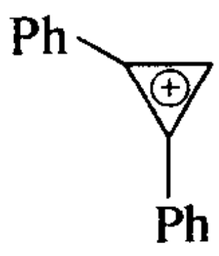


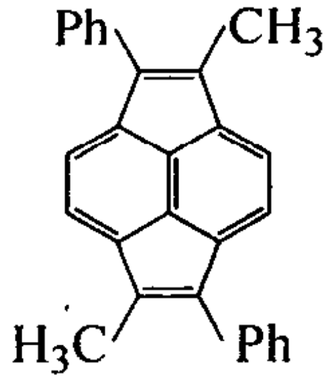
习题 11—42　根据 Hückel 规则，判别下列化合物哪些具有芳香性？

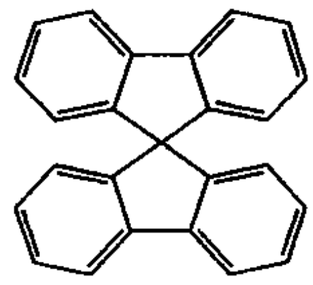
(i) 

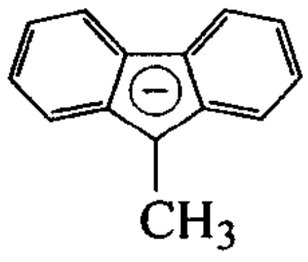
(ii) 

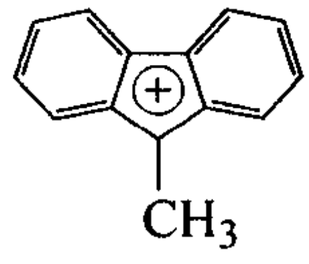
(iii) 

(iv) 

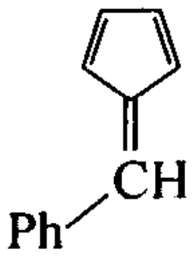
(v) 

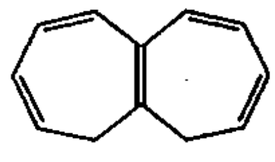
(vi) 

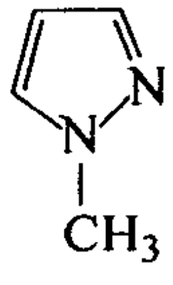
(vii) 

(viii) 

(ix) 

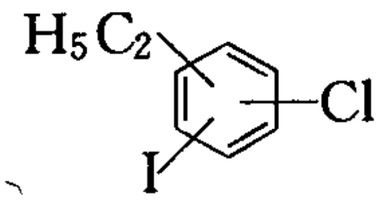
(x) 

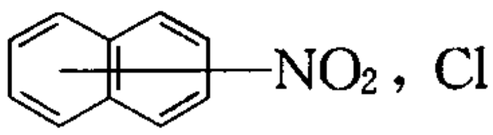
(xi) 

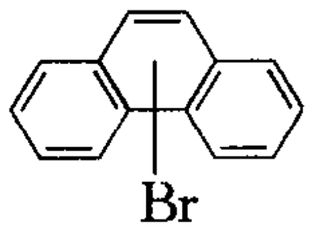
(xii) 

解　(i),(ii),(iii),(iv),(v),(vii),(xii)具有芳香性。

习题 11—43　写出下列化合物的各种异构体及其名称：

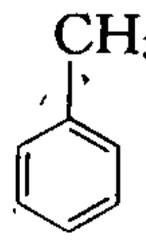
(i) 

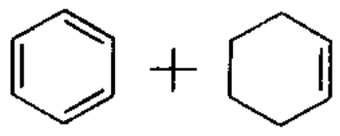
(ii) 

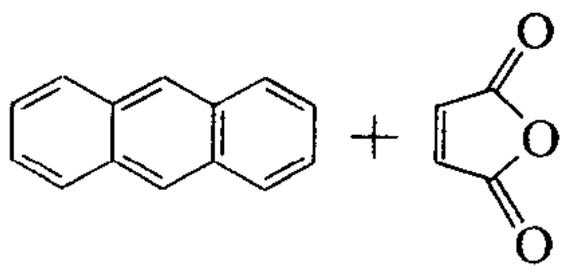
(iii) 

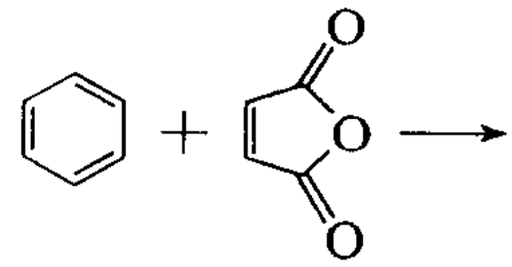
解　(i)有 10 个异构体，(ii)有 14 个异构体，(iii)有 5 个异构体。具体情况略。

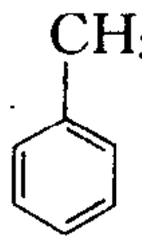
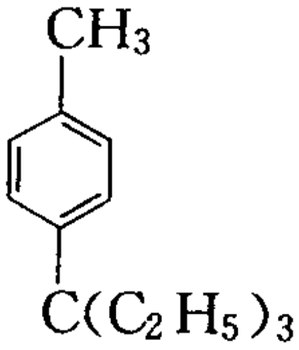
习题 11—44 完成下列反应式（补充反应条件，写出反应产物）：

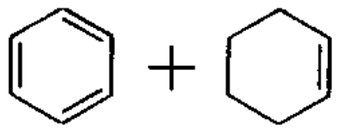
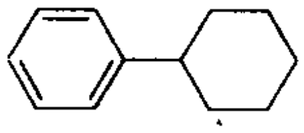
(i)  $+ ClC(C_2H_5)_3 \longrightarrow$

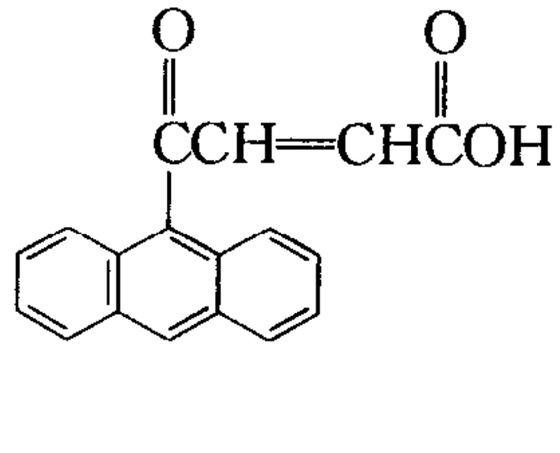
(ii)  $\longrightarrow$

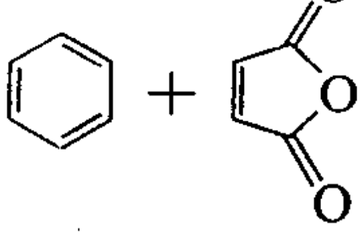
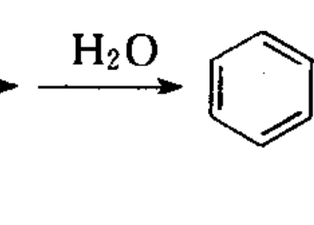
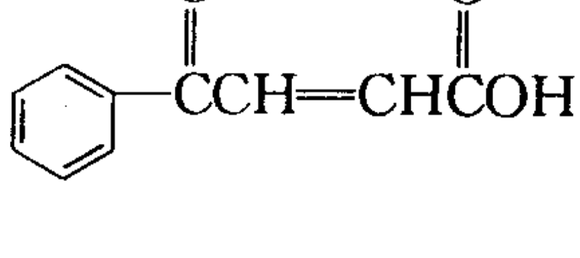
(iii)  $\longrightarrow$

(iv)  $\longrightarrow$

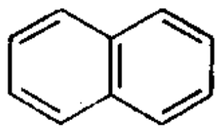
解 (i)  $+ ClC(C_2H_5)_3 \xrightarrow[0.2\sim0.4\ mol]{AlCl_3}$ 

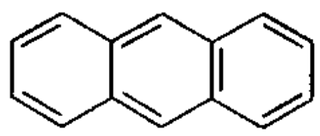
(ii)  $\xrightarrow[0.2\sim0.4\ mol]{AlCl_3}$ 

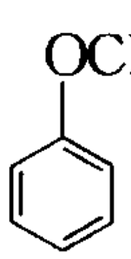
(iii) $\xrightarrow[2.2\sim2.4\ mol]{AlCl_3}$  $\xrightarrow{H_2O}$

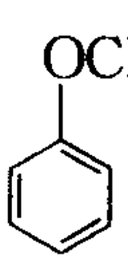
(iv)  $\xrightarrow[2.2\sim2.4\ mol]{AlCl_3}$  $\xrightarrow{H_2O}$ 

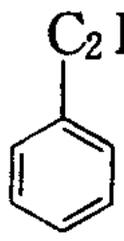
习题 11—45 完成下列反应式：

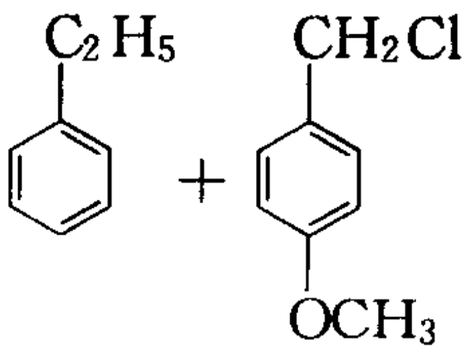
(i)  $+ HOCl \xrightarrow[H_2O]{H^+}$

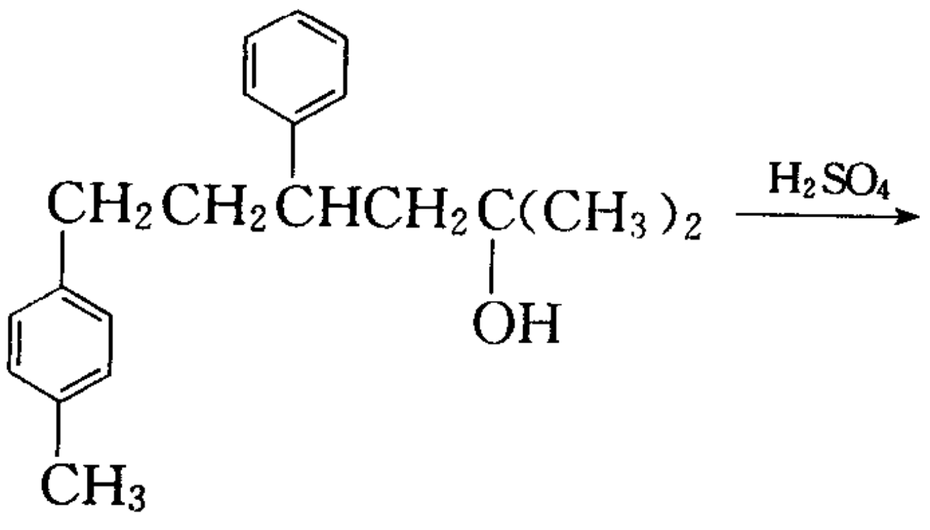
(ii)  $+ ICl \xrightarrow[HOAc]{ZnCl_2}$

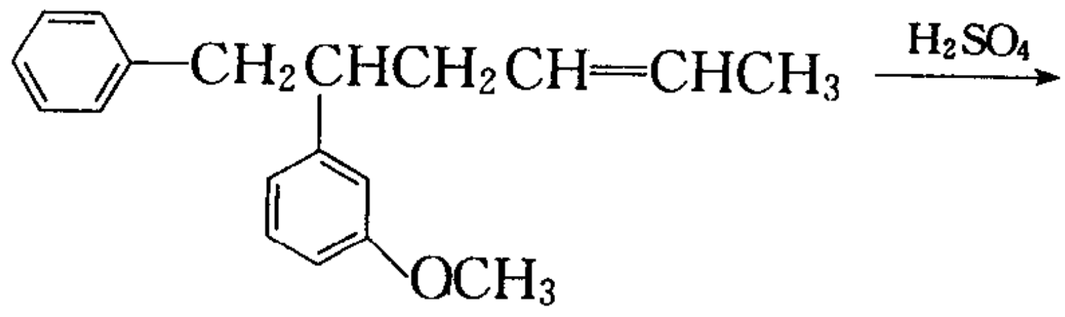
(iii)  $+ NO_2BF_4 \xrightarrow{CH_3NO_2}$

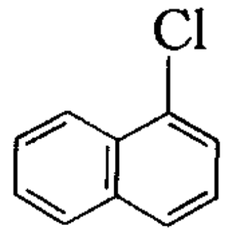
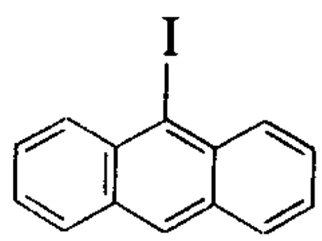
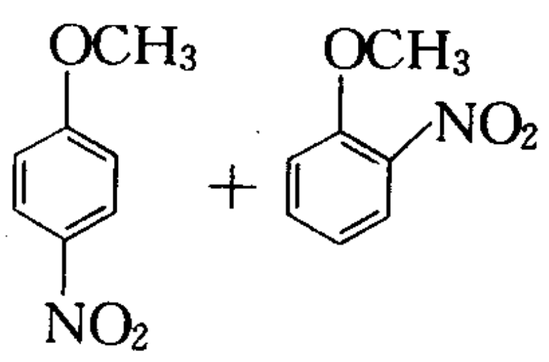
(iv)  $+ CH_3COONO_2 \xrightarrow[H^+]{CH_3CN}$

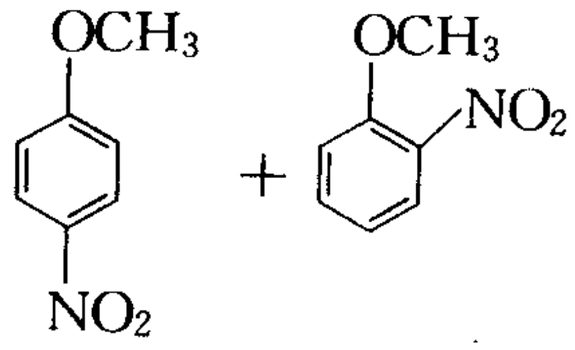
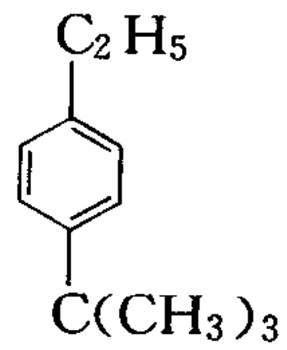
(v)  $+ (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{AlCl_3}$

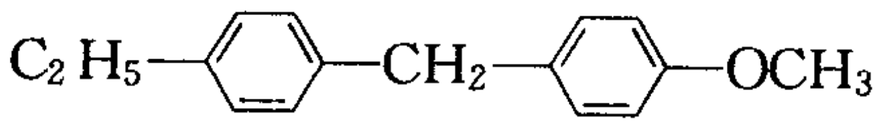
(vi)  $\xrightarrow{TiCl_4}$

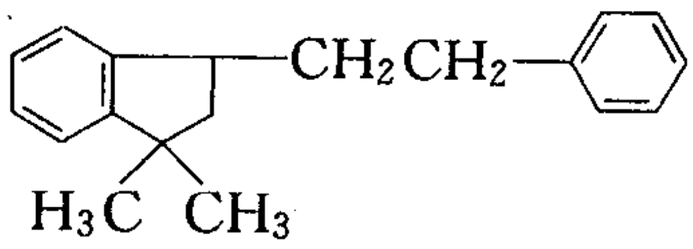
(vii) 

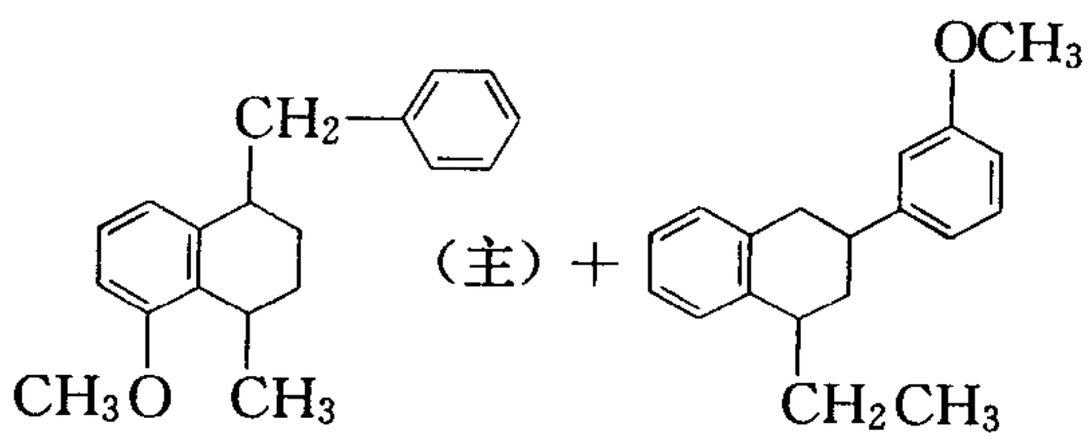
(viii) 

解　(i)  　(ii)  　(iii) 

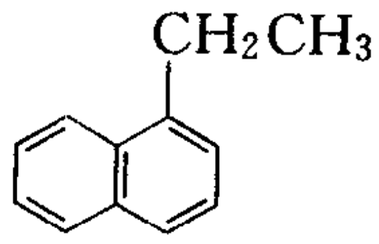
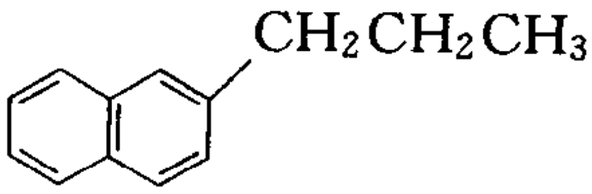
(iv)  　(v) 

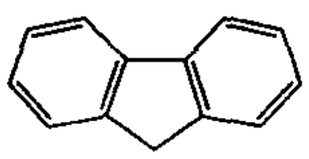
(vi) 

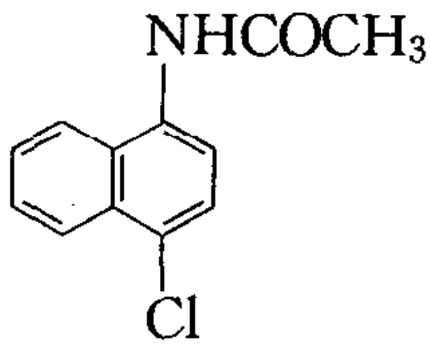
(vii) 

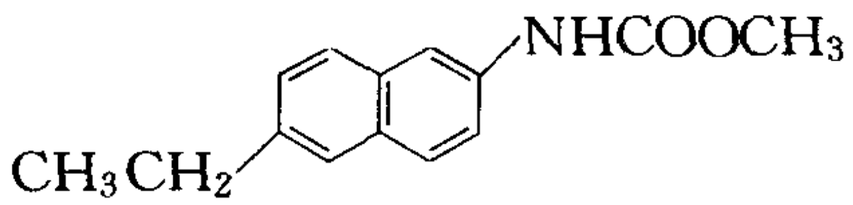
(viii) 

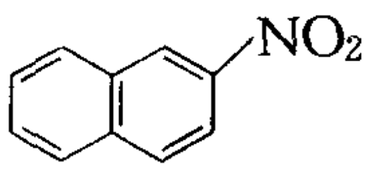
习题 11—46　分别指出下列化合物硝化时，硝基进入的位置。

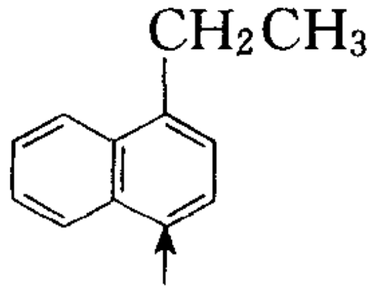
(i)  　(ii) 

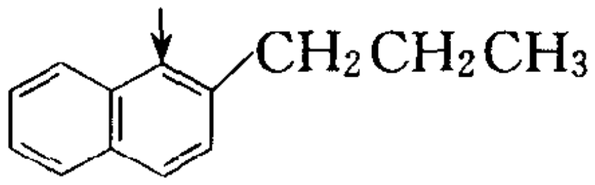
(iii) 

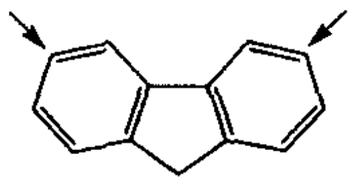
(iv) 

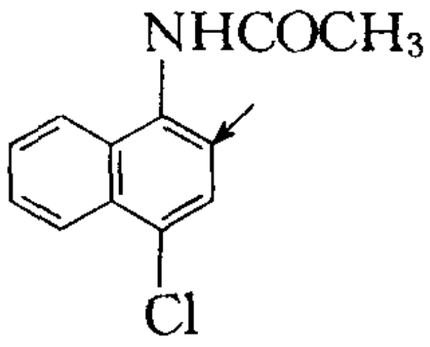
(v) 

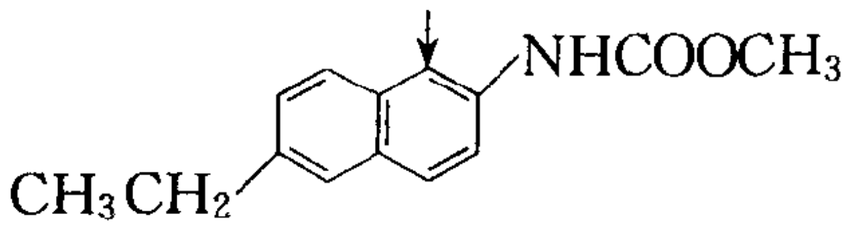
(vi) 

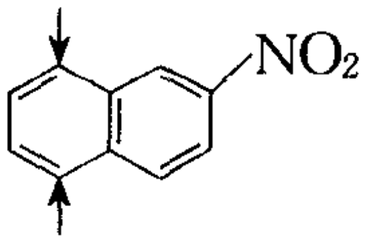
解 (i) 

(ii) 

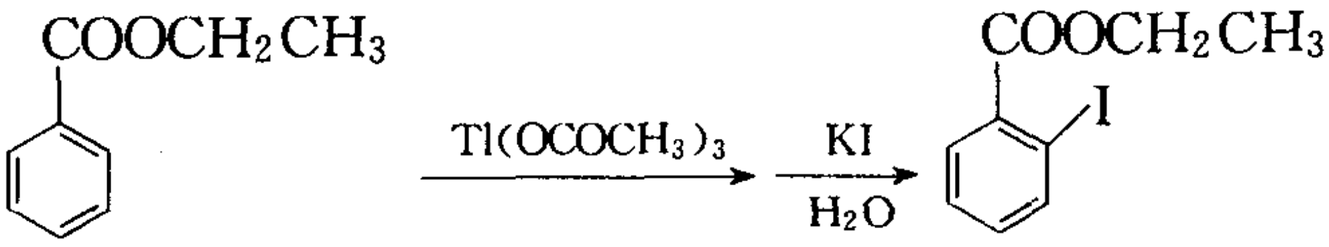
(iii) 

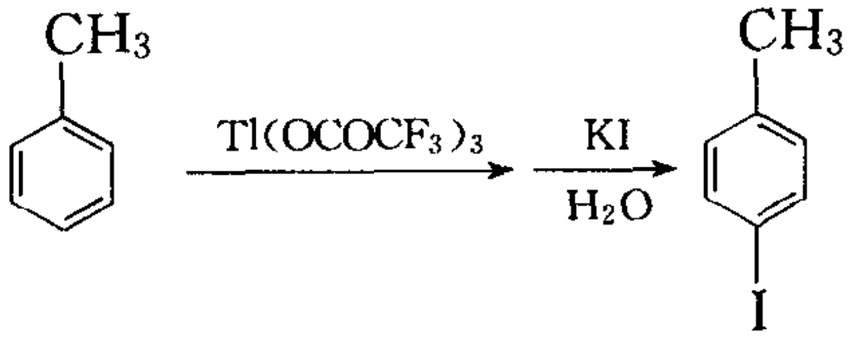
(iv) 

(v) 

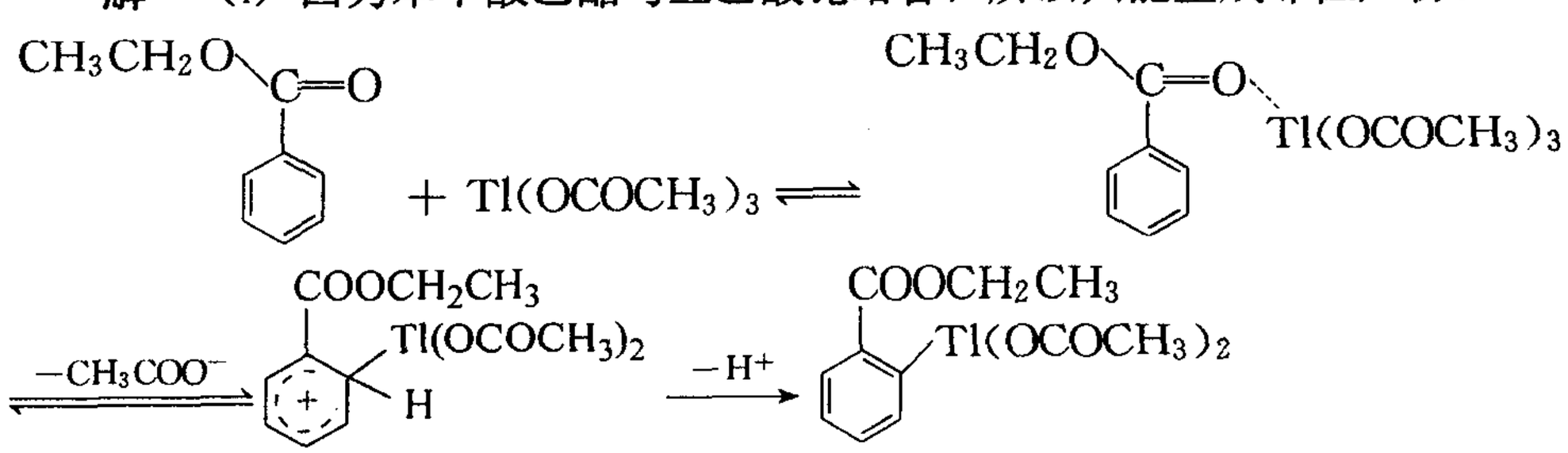
(vi) 

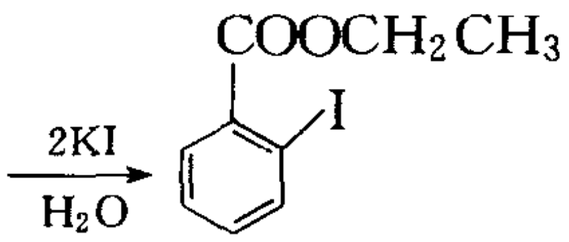
习题 11—47 应用反应机理解释下列实验事实。

(i) 

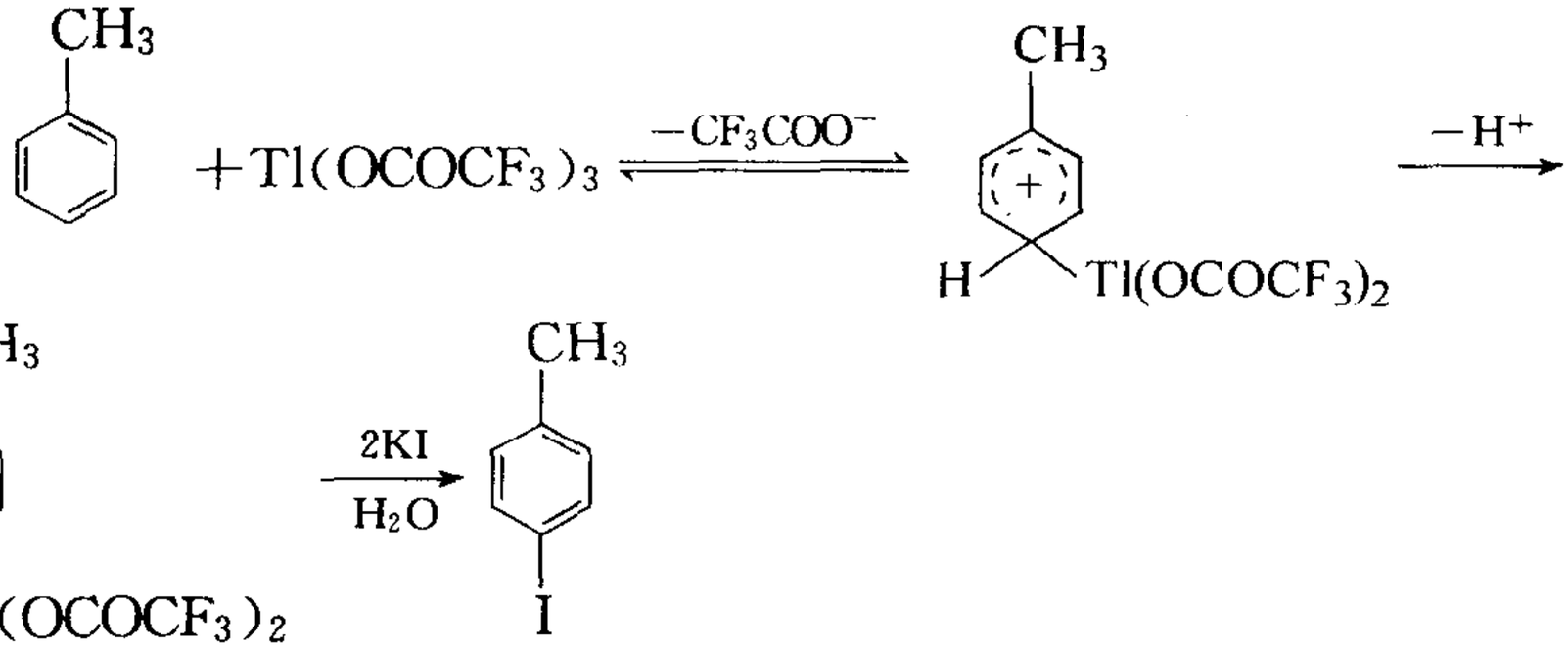
(ii) 

解 (i) 因为苯甲酸乙酯与三乙酸铊络合，所以只能生成邻位产物：





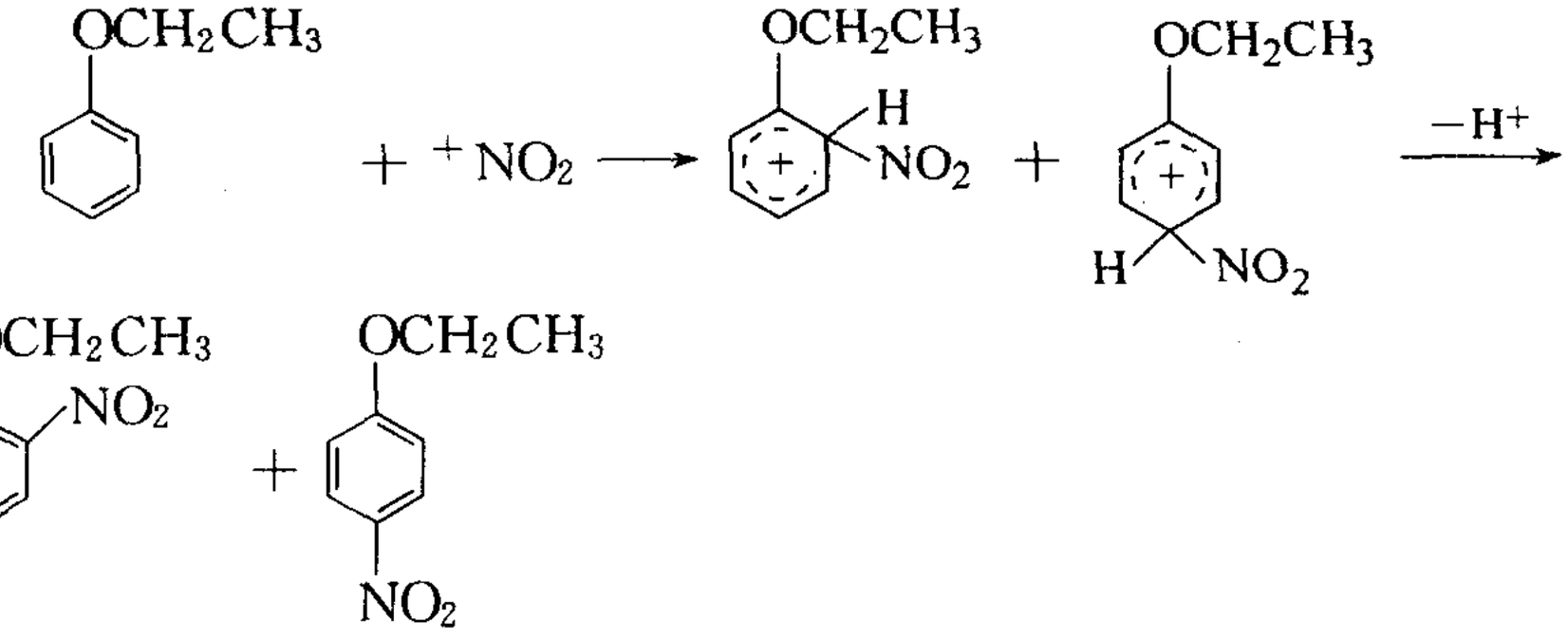
(ii) 反应过程中不能生成络合物，所以生成空间位阻较小的对位产物：



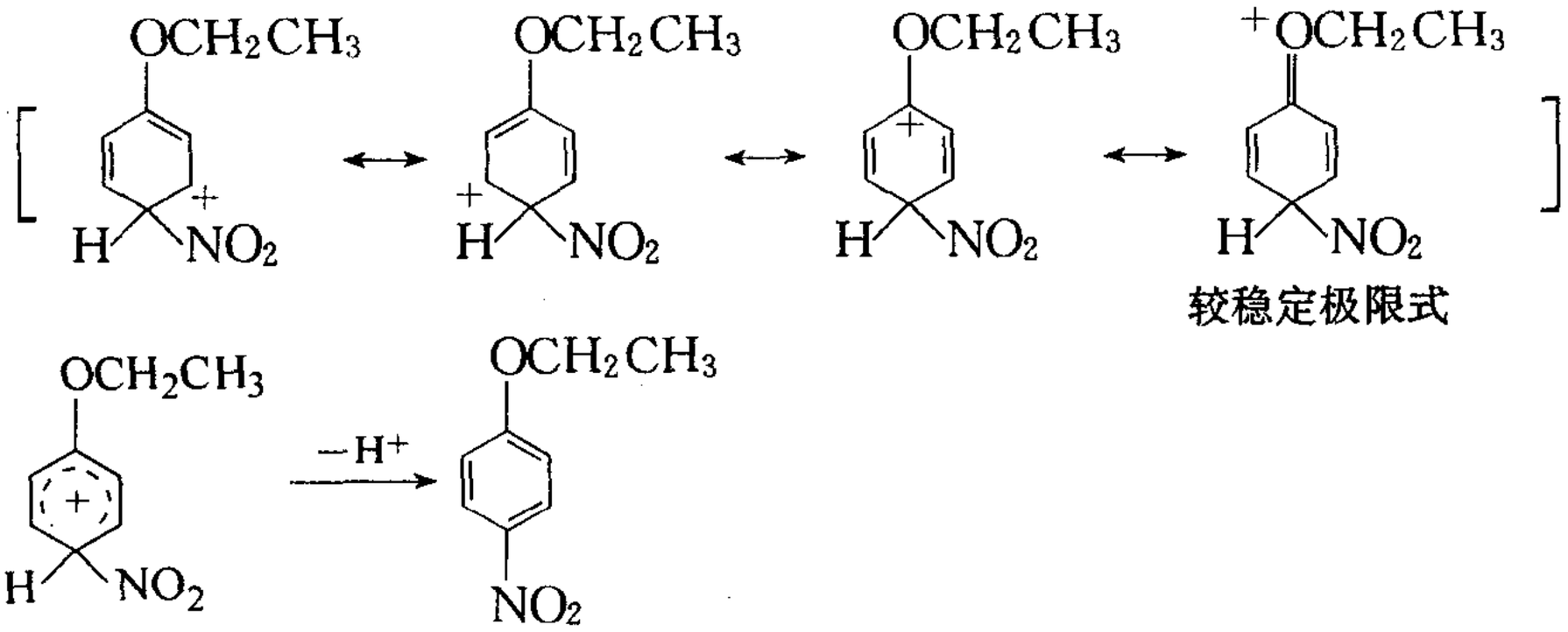
习题 11—48　写出苯乙醚硝化的反应机理以及关键中间体 σ 络合物的极限式，并阐明乙氧基是邻对位基的原因。

解　反应机理如下：

$$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3^+O + 2HSO_4^- + {}^+NO_2$$

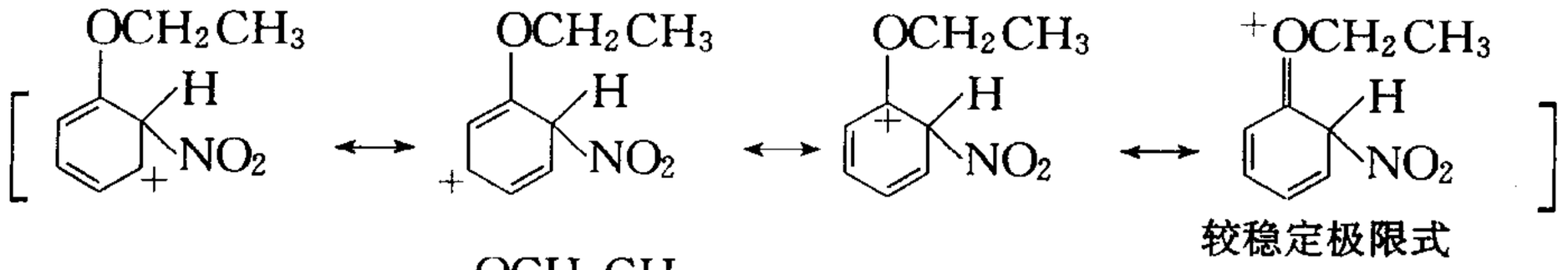


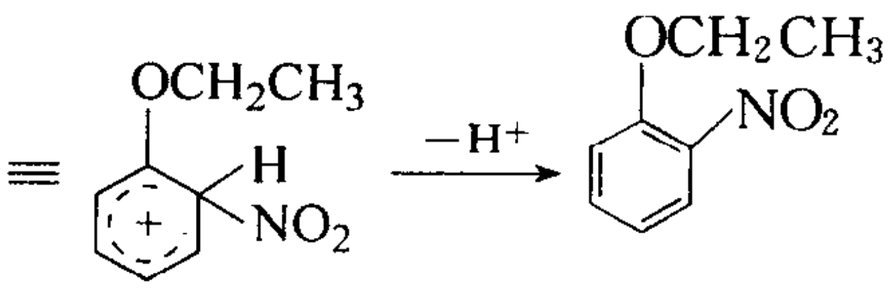
对位进攻：



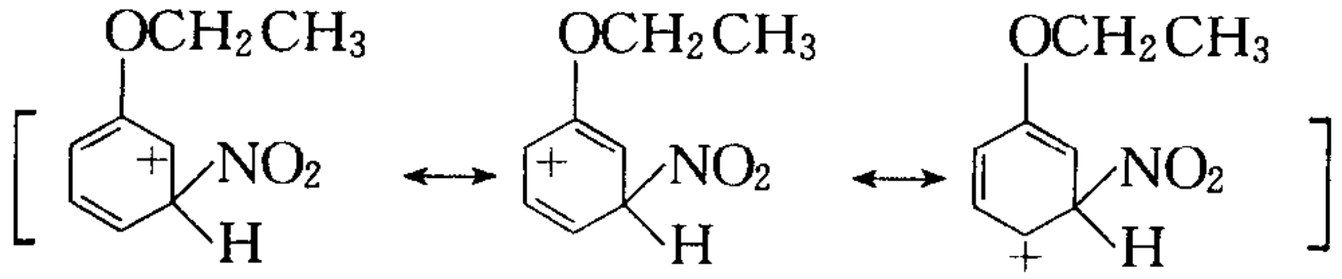
较稳定极限式

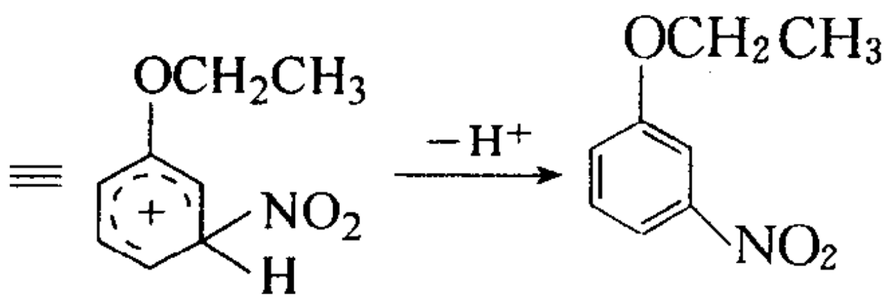
邻位进攻：





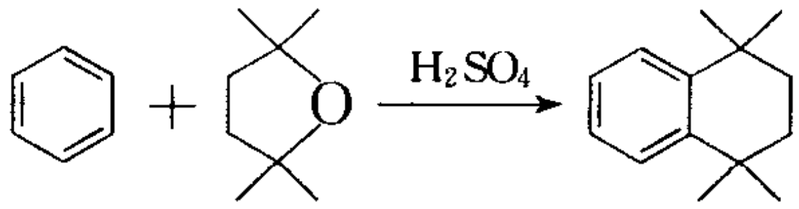
间位进攻：



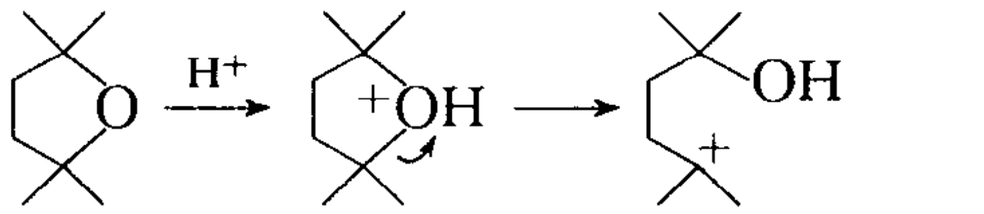


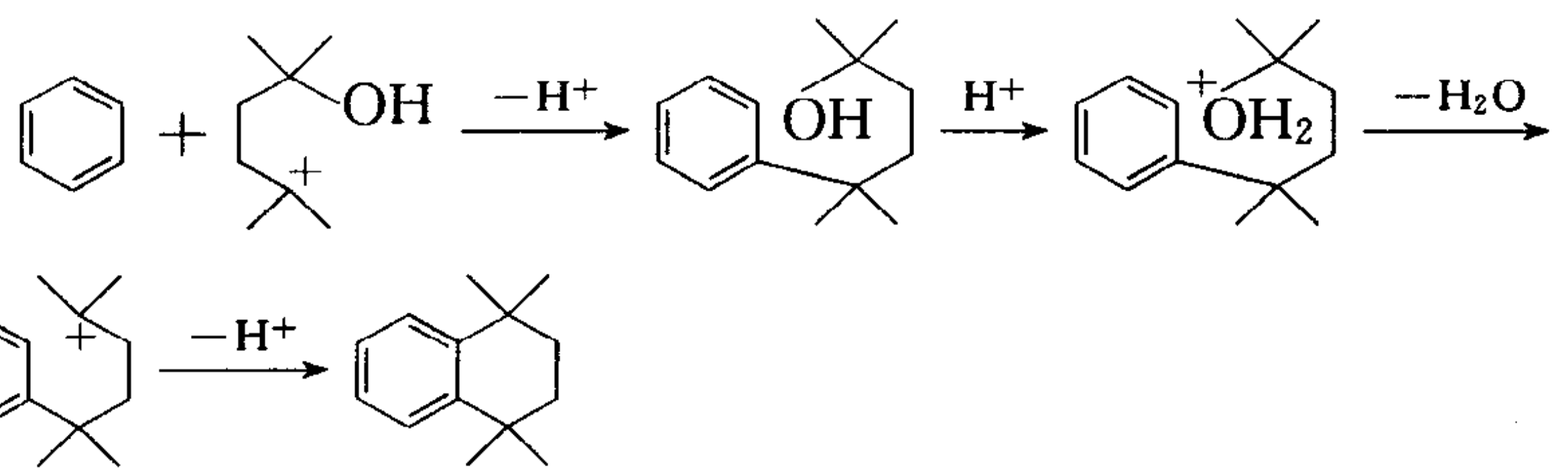
苯乙醚硝化时，邻位和对位取代形式的中间体σ络合物都有较稳定的极限式，故较易形成。而间位取代形成的中间体σ络合物中没有较稳定的极限式，故较难形成。所以乙氧基是邻对位定位基。

习题 11—49 为下述反应提出合理的可能的反应机理。

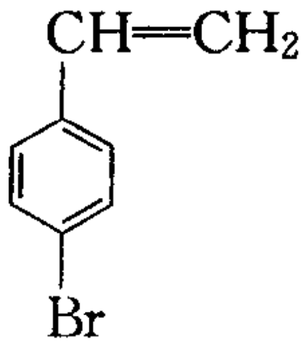


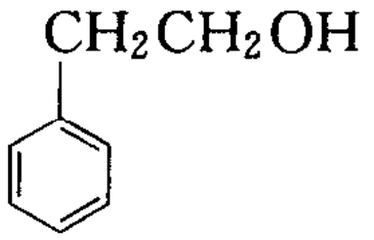
解

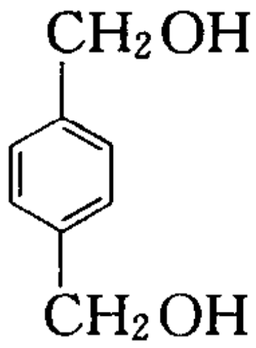


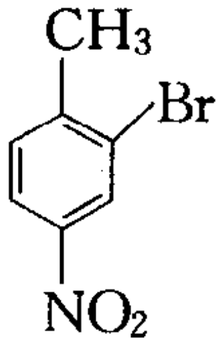


习题 11—50 用苯为起始原料合成下列化合物：

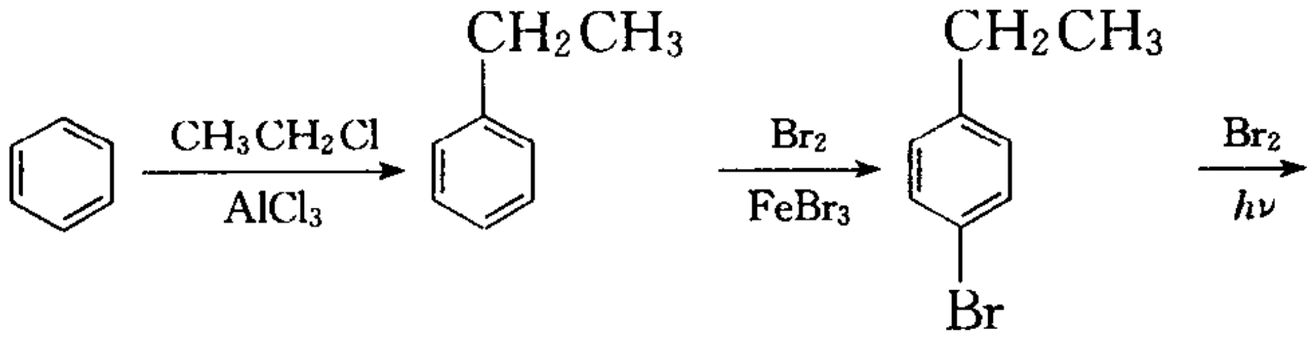
(i) 

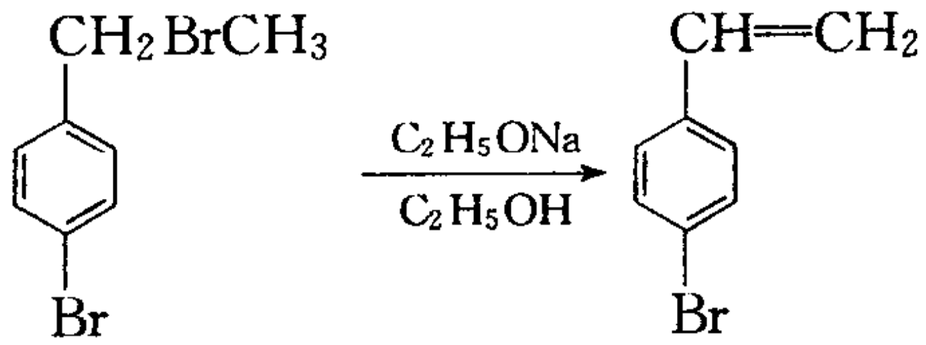
(ii) 

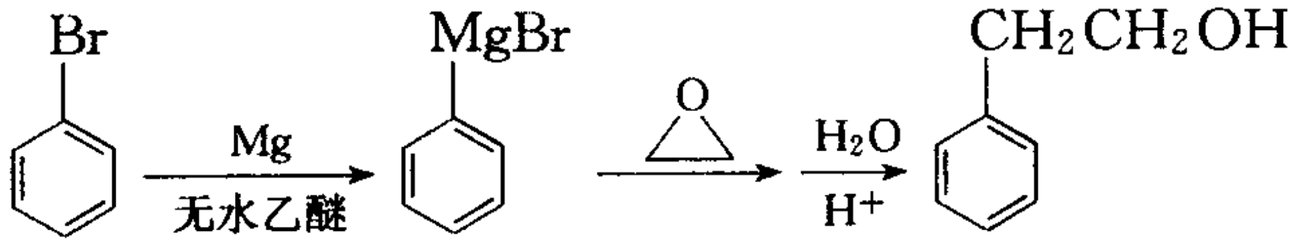
(iii) 

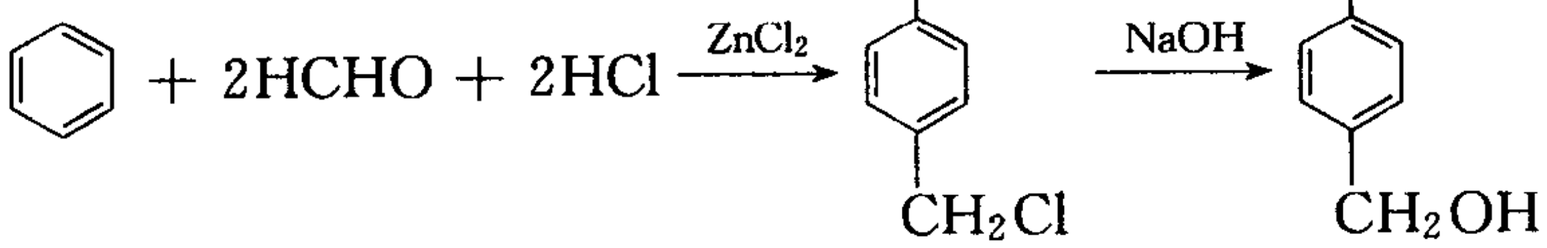
(iv) 

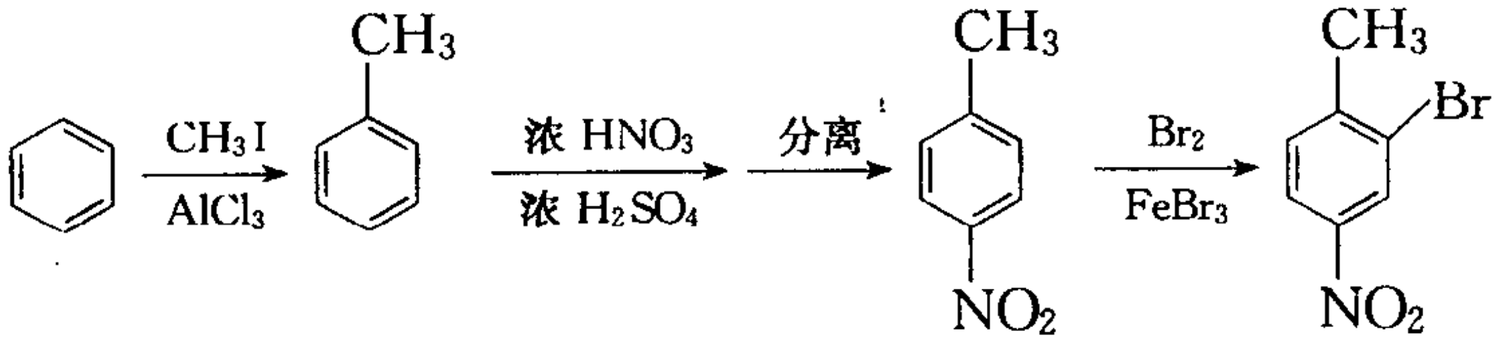
(v) 

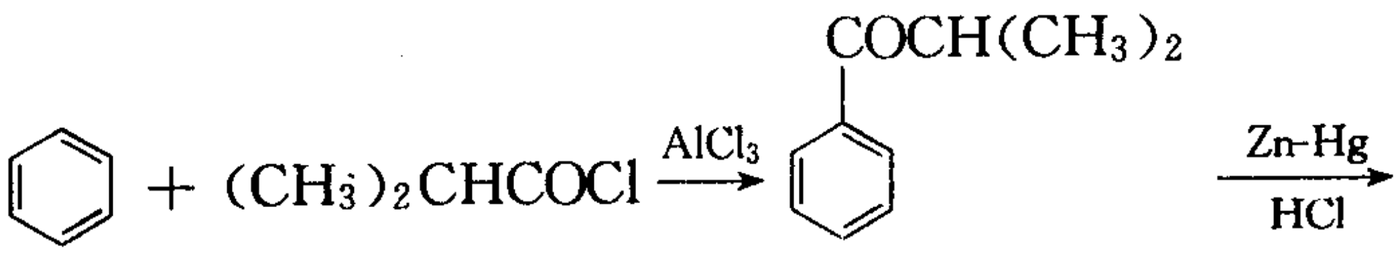
解　(i) 

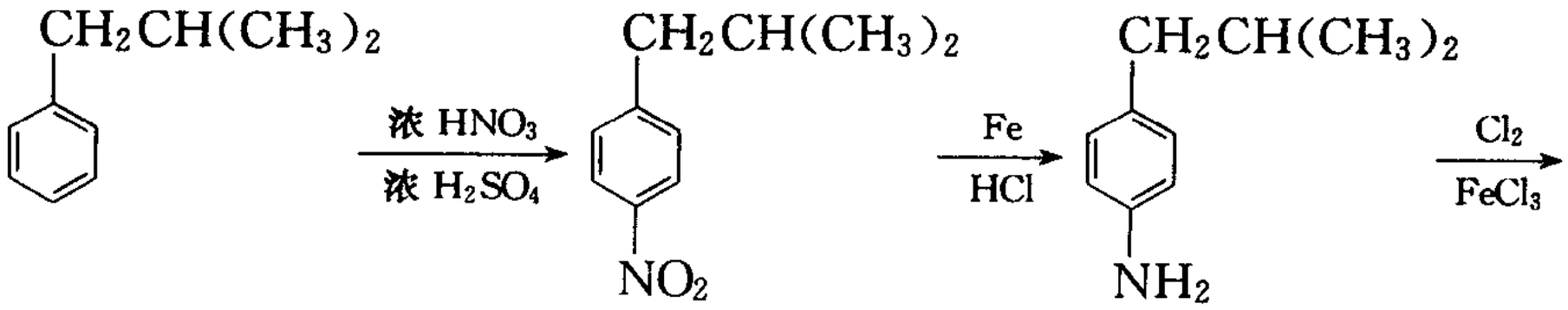


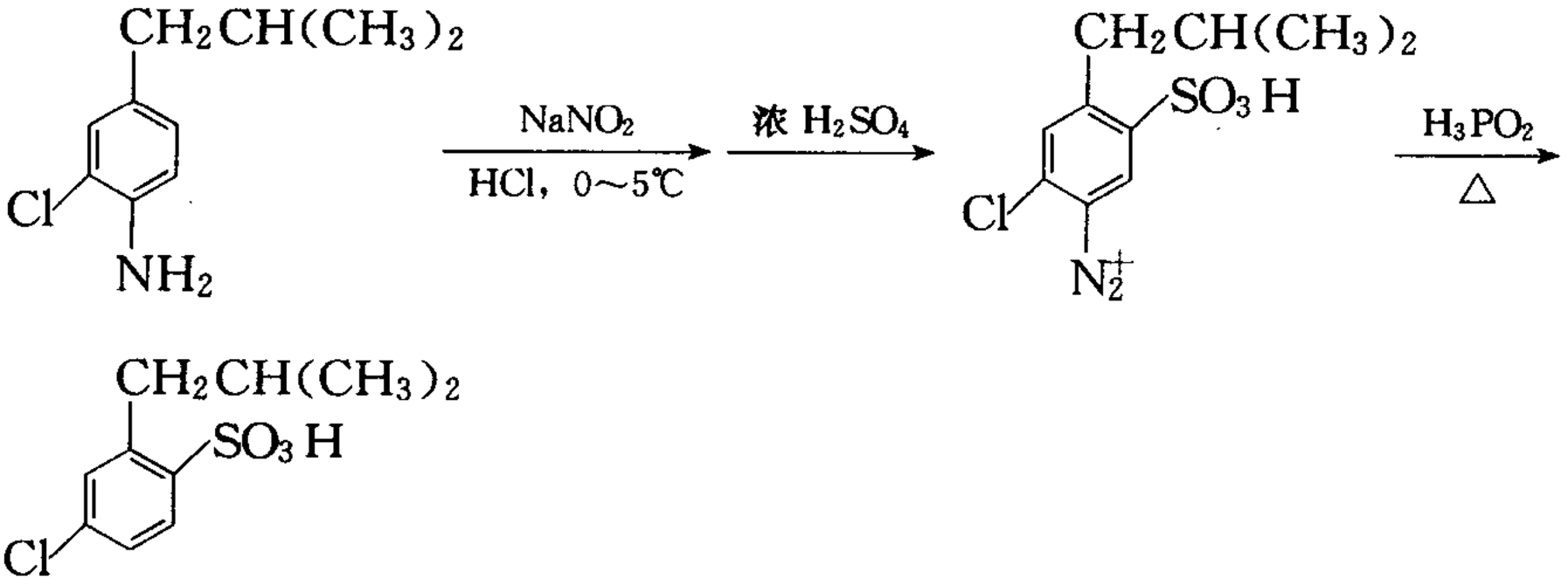
(ii) 

(iii) 

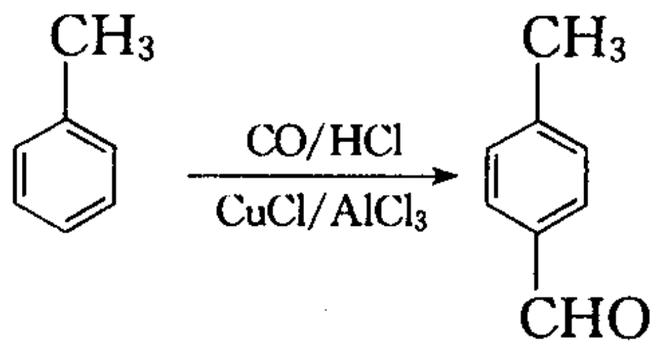
(iv) 

(v) 

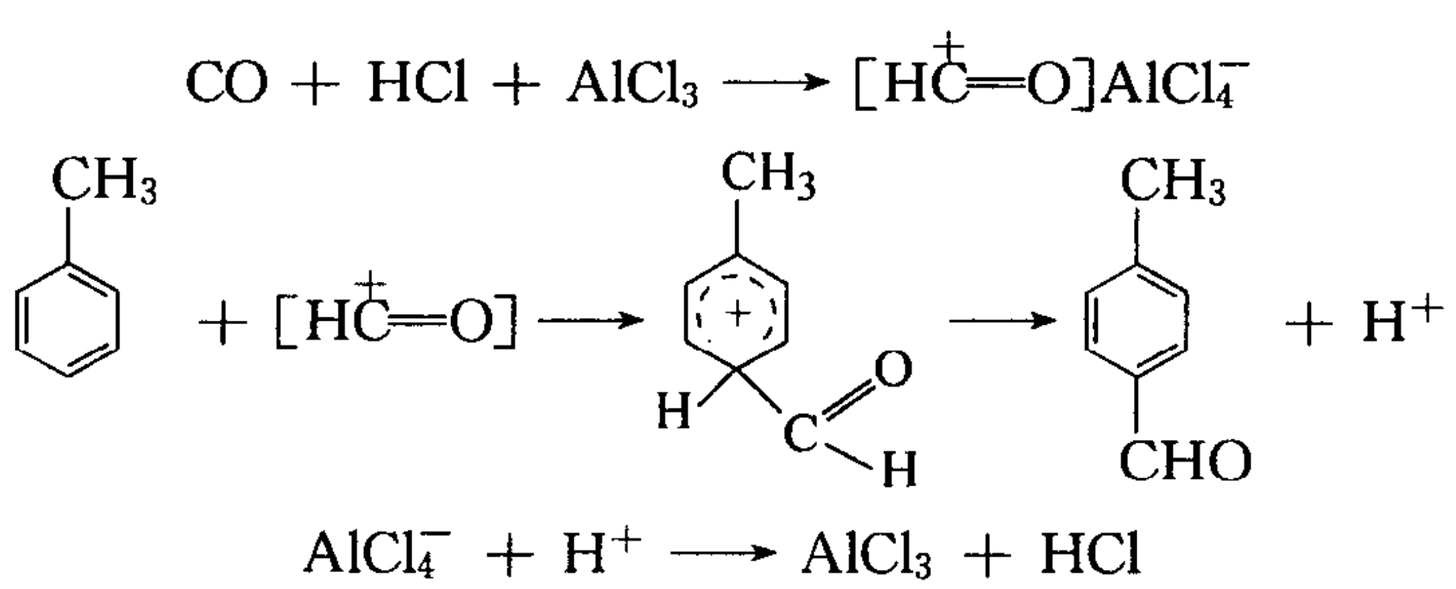




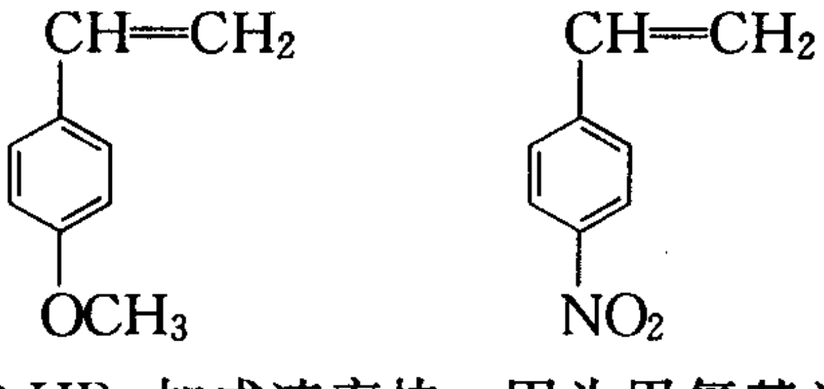
习题 11—51 为下述反应提出合理的可能的反应机理。



解



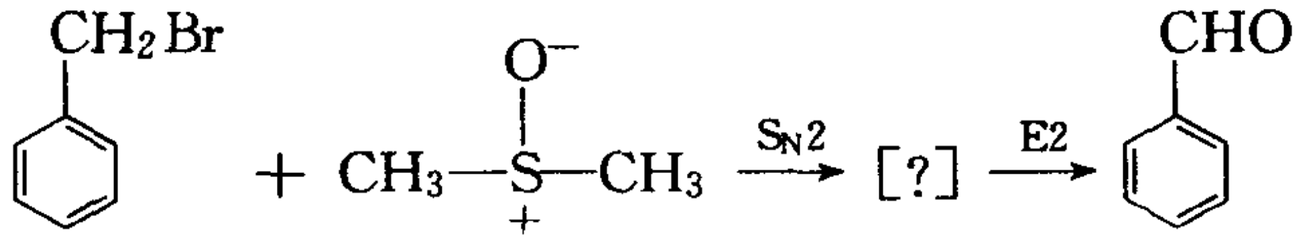
习题 11—52 判断下面两个化合物哪个与 HBr 的加成速率快，并解释原因。



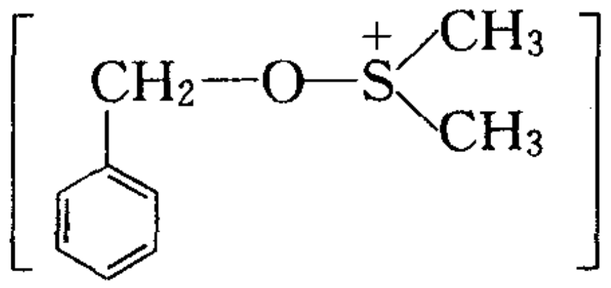
解 前一化合物与 HBr 加成速率快。因为甲氧基为给电子基，通过共轭效率，使碳碳双键电子云密度增大，有利于其与 HBr 发生亲电加成反应。而

甲羰基为吸电子基，其作用刚好相反。

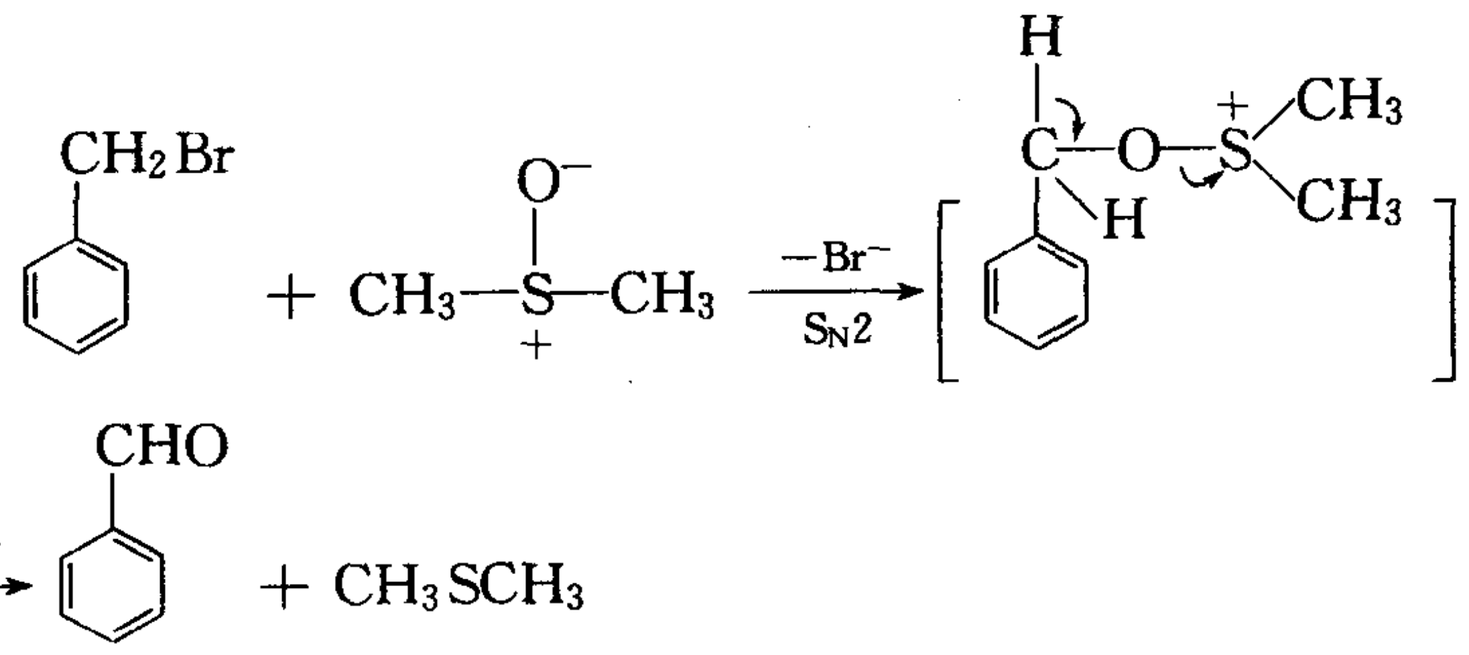
习题 11—53　写出下面反应的中间体，并为整个反应提出合理的、可能的反应机理。



解　中间体为



反应机理：



第12章 醛和酮 亲核加成 共轭加成

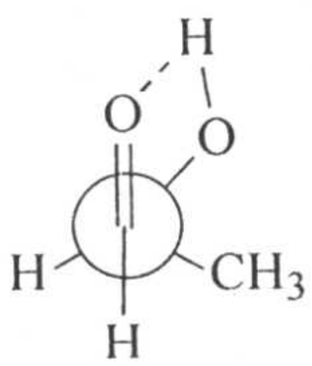
12.1 知识速览

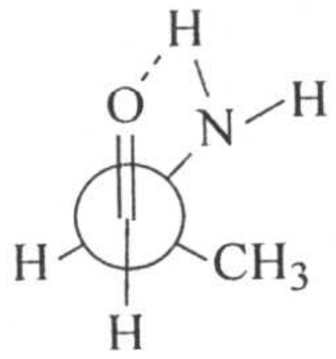
12.1.1 醛、酮的定义和分类

根据与羰基碳相连的烃基的类型，醛、酮可分别称为脂肪族醛、酮，芳香族醛、酮，饱和醛、酮和不饱和醛、酮。根据分子中所含羰基的数目，醛、酮又可分为一元醛、酮，二元醛、酮等。羰基与两个相同的烃基相连，称为简单酮或对称酮，与两个不相同的烃基相连则称为混合酮或不对称酮。

12.1.2 醛、酮的结构

由于氧的电负性比碳大，所以羰基是一个极性基团，具有偶极矩，负极在氧的一边，正极在碳的一边，羰基碳容易受亲核试剂进攻，发生亲核加成反应。由于酮中的羰基连有两个烃基，烃基的给电子作用和空间位阻使酮羰基的化学活性不如醛。当羰基的α位有羟基或氨基时，羰基氧原子可以与羟基或氨基的氢原子以氢键缔合，倾向于以重叠型为优势构象的形式存在，如





12.1.3 醛、酮的物理性质

由于羰基的偶极矩增加了分子间的吸引力，因此醛、酮的沸点比相对分子质量相近的烷烃高，但比醇低。醛、酮的氧原子可以与水形成氢键，因此低级醛、酮可以与水混溶，随着相对分子质量的增加，在水中溶解度或微溶或不溶。脂肪族醛、酮相对密度小于1，芳香族醛、酮大于1。

12.1.4　醛、酮的化学性质

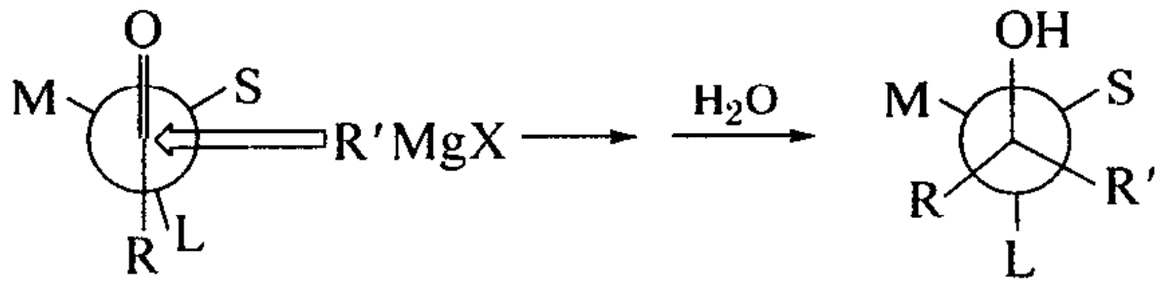
1. 羰基的亲核加成

羰基是一个具有极性的官能团，由于氧原子的电负性比碳原子的大，因此氧带有负电性，碳带有正电性，亲核试剂容易向带正电性的碳进攻，导致 π 键异裂。

(1) 和含碳亲核试剂加成

① 和有机金属化合物的加成　有机锂试剂、格氏试剂等和羰基加成，是制备醇的一个重要手段。除甲醛产生一级醇外，其他的醛都产生二级醇；酮产生三级醇。当羰基两旁的基团太大时，这类酮就不能正常地发生加成反应。

Cram 规则：当羰基与一个手性中心碳原子连接时，它与格氏试剂反应就有一个立体选择性。一个羰基和一个手性碳原子相连，手性碳上有大小不同的三个基团，用 L（大）、M（中）、S（小）表示。大的基团（L）与 R 呈重叠型，两个较小的基团在羰基两旁呈邻交叉型，与试剂反应时，试剂从羰基旁空间位阻较小的基团（S）一旁接近分子，进攻羰基碳，得到主要产物。



② 和氢氰酸的加成　氰基负离子的碳也可以和醛及多种活泼的酮发生亲核加成，产生 α-羟基腈，它是制备 α-羟基酸的原料。羟基酸还可进一步失水，变为 α,β-不饱和酸。

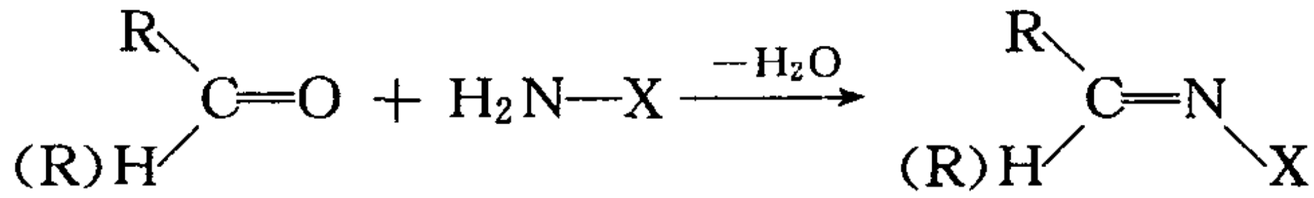
③ 和炔化物的加成　炔化物也是一个很强的亲核试剂，能和羰基发生加成反应。

(2) 和含氮亲核试剂加成

① 与氨或胺的加成　氨和胺均可与醛和酮的羰基发生亲核加成，但加成产物一般很不稳定，会马上进行下一步反应，羰基与一级胺反应，加成产物的氮上还有氢，会失去一分子水，变为亚胺（又称西佛碱，Schiff base）。亚胺也不稳定，特别是脂肪族的亚胺，很容易分解。芳香族的亚胺比较稳定，可以分离出来。如，甲醛与氨反应生成的甲亚胺很不稳定，它会聚合成一个特殊的笼状化合物——六亚甲基四胺。亚胺在稀酸中水解又变回原来的羰基化合物及胺，这也是保护羰基化合物的一种方法。

② 与氨衍生物的加成　氨的衍生物可用一般式 $H_2N—X$ 表示。最常用的氨衍生物有下列几种：联氨($H_2N—NH_2$，或称肼 hydrazine)、羟胺($H_2N—OH$)、苯肼 $H_2N—NHC_6H_5$、2,4-二硝基苯肼、氨基脲（$H_2N—NHCONH_2$）、Girard

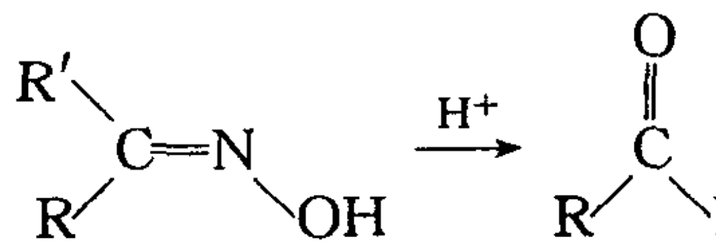
试剂（$H_2N—NHCOCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$）等和醛、酮发生亲核加成，然后失水，形成含有碳氮双键（C═N）的化合物。反应可以用下列通式表示：



醛、酮的提纯和鉴定：在实验室中常把醛和酮制成上述的一种衍生物。因为这些衍生物多半是固体，很容易结晶，并具有一定的熔点，所以经常用来鉴别醛、酮。经提纯后，再进行酸性水解，就得回原来的醛和酮。Girard 试剂的特点是含有一个极性很强的四级铵盐基团，和醛、酮生成的衍生物溶于水，可以和其他杂质分开。

肟：醛或酮与羟胺反应形成肟。肟有 Z，E 异构体，但经常得到一种异构体。Z 构型一般不稳定，容易变为 E 构型。

Beckmann 重排：酮肟在酸性催化剂如硫酸、多聚磷酸（PPA）以及能产生强酸的五氯化磷、三氯化磷、苯磺酰氯和亚硫酰氯等作用下重排成酰胺的反应。Beckmann 重排反应的特点是：① 离去基团与迁移基团处于反式；② 基团的离去与基团的迁移是同步的；③ 迁移基团在迁移前后构型不变。



（3）和含氧亲核试剂加成

① 与水的加成　水是亲核试剂，在酸性条件下，可以和醛或酮发生亲核加成反应，形成的加成产物称为醛或酮的水合物。醛或酮的水合物在热力学上是很不稳定的，很容易失水重新转变为醛和酮。

② 与醇加成　醇也具有亲核性，在酸性催化剂如对甲苯磺酸、氯化氢的作用下，很容易和醛、酮发生亲核加成，先生成半缩醛或半缩酮，进一步反应生成缩醛和缩酮。半缩醛（酮）在酸性或碱性溶液中都是不稳定的，而缩醛（酮）在酸性水溶液中是不稳定的，但对碱及氧化剂是稳定的。所以缩醛（酮）须在无水的酸性条件下形成，但能被稀酸分解成原来的醛（酮）和醇。利用这一性质，可以对醛基或酮基进行保护，也可对羟基进行保护。

（4）和含硫亲核试剂加成

① 与亚硫酸氢钠加成　亚硫酸氢钠可以和醛、某些活泼的酮（包括甲基酮和环酮）发生羰基的加成作用，生成稳定的亚硫酸氢钠加成物，这可能与硫的亲核性更强有关，而且不需要催化剂就可以发生反应，反应时用过量的饱和亚硫酸氢钠溶液和醛一同振荡，使平衡尽量地向右移动，把全部的醛变为加成

物。加成产物是一个盐，不溶于乙醚，但溶于水中，经常形成很好的晶体，然后用酸或碱把存在于体系中微量的亚硫酸氢钠不断地除去，其结果是加成物又分解成为原来的醛。所以可利用这个反应把醛从其他不溶于水的有机化合物中分离出来。

② 与硫醇加成　硫醇性质与醇类似，可用卤代烷与硫氢化钠作用得到。硫醇比相应的醇活泼，加成的能力更强。乙二硫醇和醛、酮在室温下就可反应，生成缩硫醛、缩硫酮。缩硫醛、缩硫酮很稳定，很难分解为原来的醛、酮，但在吸附了氢的兰尼镍作用下，原来的羰基被还原成亚甲基。若要将缩硫醛、缩硫酮恢复羰基结构，需与 $HgCl_2$ 及 HgO 作用才能实现。

(5) α,β-不饱和醛、酮的加成反应

① α,β-不饱和醛、酮加成反应的分类　一般来讲，卤素和次卤酸与 α,β-不饱和醛、酮反应时，只在碳碳双键上发生亲电加成，而氨及其衍生物，HX，H_2SO_4，HCN 等质子酸，H_2O 或 ROH 在酸催化下与 α,β-不饱和醛、酮的加成反应通常以 1,4-共轭加成为主。如

$$CH_3CH{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH{=}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{-}CH_3$$

$$\text{互变异构} \longleftarrow CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$$

有机金属化合物与 α,β-不饱和醛、酮反应时，既可以发生 1,2-亲核加成，也可以发生 1,4-亲核加成。这与羰基旁的基团大小有关，也与试剂的空间位阻大小有关。

醛羰基旁的空阻很小，因此它与烃基锂、格氏试剂反应时主要以 1,2-亲核加成为主。而空阻大的二烃基铜锂则与醛发生 1,4-共轭加成。

α,β-不饱和酮与有机锂试剂反应，主要得 1,2-亲核加成产物。与格氏试剂反应，则要作具体分析。若 α,β-不饱和酮的 4 位上基团较大，而格氏试剂的烃基也较大时，主要以 1,2-亲核加成产物为主。反之，则以 1,4-加成产物为主。

如果一个 α,β-不饱和酮的羰基和一个很大的基团如三级丁基相连，无论用哪一种格氏试剂，都得到 1,4-加成产物。

若加入约 0.05 mol 卤化亚铜，α,β-不饱和酮与格氏试剂反应，主要得到 1,4-加成产物。α,β-不饱和酮与二烃基铜锂反应，也主要得到 1,4-加成产物。

② Michael 加成反应　一个能提供亲核碳负离子的化合物（称为给体）与一个能提供亲电共轭体系的化合物，如 α,β-不饱和醛、酮、酯、腈、硝基化合物等（称为受体）在碱性催化剂作用下，发生亲核 1,4-共轭加成反应，称

为 Michael（麦克尔）加成反应。

常用的催化量的碱有三乙胺、六氢吡啶、氢氧化钠（钾）、乙醇钠、三级丁醇钾、氨基钠及四级铵碱等。反应是可逆的，提高温度对逆反应有利。不对称酮进行 Michael 加成反应时，反应总是在多取代的 α 碳上发生。

2. 羰基的还原

（1）将羰基还原成亚甲基

① Clemmensen 还原法　醛或酮与锌汞齐和浓盐酸一起回流反应，醛或酮的羰基被还原成亚甲基，这个方法称为 Clemmensen 还原法。

$$\text{C=O} \xrightarrow{\text{Zn-Hg，HCl}} \text{CH}_2$$

此法只适用于对酸稳定的化合物。α,β-不饱和醛酮还原时，碳碳双键一起被还原。除 α,β-不饱和键外，一般对碳碳双键无影响。

② Wolff L-Kishner-Huang minlon 还原法　对酸不稳定而对碱稳定的羰基化合物可以用 Wolff L-Kishner-Huang minlon（乌尔夫-凯惜纳-黄鸣龙）方法还原。在高沸点的溶剂如一缩二乙二醇（$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$）中，羰基化合物与肼、氢氧化钾一同加热进行反应，羰基可被还原成亚甲基。

$$\text{R—}\overset{\overset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}\text{—R}' + \text{H}_2\text{N—NH}_2 \xrightarrow[180℃]{\text{KOH，(HOCH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{O}} \text{R—CH}_2\text{—R}'$$

用二甲亚砜作溶剂，反应可以在较低温度进行。此法对羰基的还原有选择性，碳碳双键不受影响。

③ 缩硫酮氢解法　缩硫酮（dithioketal）氢解是在中性条件下将羰基先转化为缩硫酮，然后再用催化氢化法(吸附了 H_2 的兰尼镍)将它还原成亚甲基。

（2）将羰基还原成 CHOH

① 催化氢化　醛、酮在铂、钯、镍等催化剂作用下，很容易加氢还原。产物为相应的一级醇或二级醇。最常用的溶剂为醇、酸等。

用催化氢化法还原不饱和醛、酮时，当碳碳双键与羰基不共轭时，基团的还原活性为 RCHO ＞ C=C ＞ R_2C=O；当两者共轭时，通常是先还原碳碳双键，再还原羰基。

② 用氢化金属化合物还原　最常用的有氢化铝锂和硼氢化钠。用氢化铝锂还原时，因氢化铝锂在水中会分解，在醚中稳定，所以反应一般在醚中进行。当羰基和一个手性中心连接时，反应符合 Cram 规则。用烷氧基取代的氢化铝锂，由于降低了反应活性，可以选择性地进行还原，如酯基可被氢化铝锂还原，而不被三（三级丁氧基）氢化铝锂还原，三（三级丁氧基）氢化铝锂能

选择性地还原酮羰基而不还原酯基。

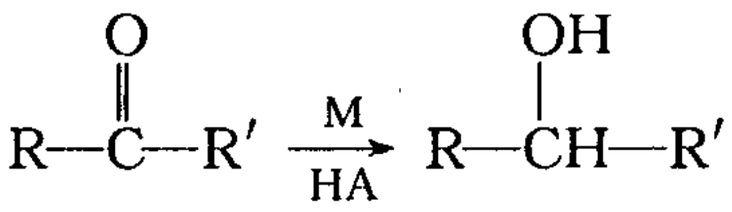
硼氢化钠的还原活性不如氢化铝锂，通常只还原酰卤和醛、酮，不还原酯基及其他易被还原的化合物。另一个不同是反应必须在质子溶剂中或有机锂离子存在下进行，它在水及醇中有一定的稳定性，特别在碱性条件下比较稳定，很多反应经常在醇溶液中进行，反应也有立体选择性。

③ 用乙硼烷还原　乙硼烷与醛、酮的反应机理与乙硼烷同碳碳双键加成的机理相似，反应的结果是硼原子加到羰基氧上，负氢加到羰基碳上，生成硼酸酯。后者经水解得醇。如不饱和醛、酮还原时，先还原羰基，再还原碳碳双键。

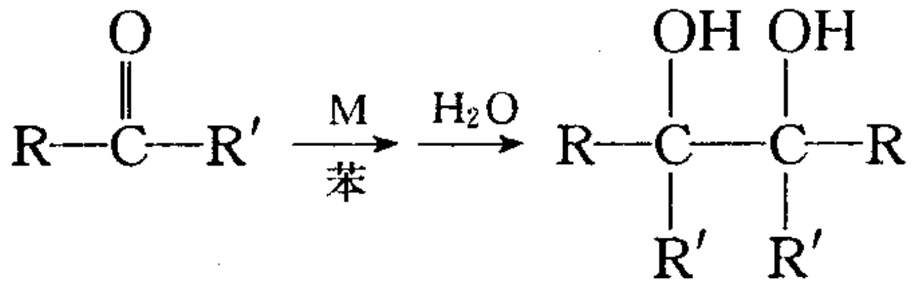
④ Meerwein-Ponndorf 还原　异丙醇铝也是一个选择性很高的醛、酮还原剂。反应一般在苯或甲苯溶液中进行。异丙醇铝把氢负离子转移给醛或酮，而自身氧化成丙酮，随着反应进行，把丙酮蒸出来，使反应朝产物方面进行。这相当于前面讨论过的 oppenauer 醇的氧化的逆向反应。

⑤ 用活泼金属的单分子还原和双分子还原。

醛、酮的单分子还原　活泼金属如钠、铝、镁和酸、碱、水、醇等作用，可以顺利地将醛还原为一级醇，将酮还原为二级醇。



酮的双分子还原　在钠、铝、镁、铝汞剂或低价钛试剂的催化下，酮在非质子溶剂如苯中发生双分子还原偶联，生成频哪醇。



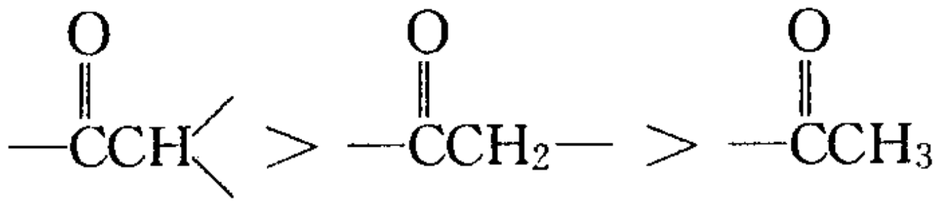
活泼金属不能还原孤立的碳碳双键，但碳碳双键与羰基共轭时，碳碳双键先被还原。

3. α 活泼氢的反应

(1) α-H 的卤化反应

在酸或碱的催化下，醛、酮的 α-H 可被卤素取代。

酸催化时，不对称酮卤化反应的优先次序是

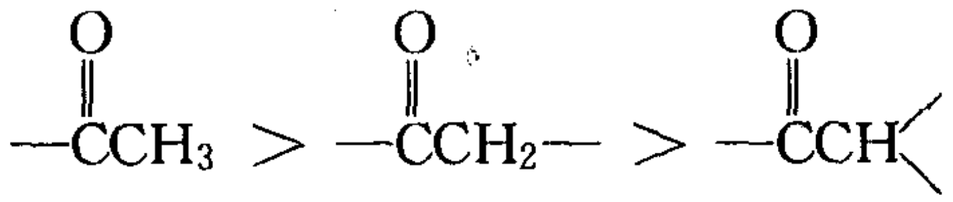


这与酸催化时产生的烯醇式稳定性有关。酸催化卤化反应可以控制在一元、二元、三元等阶段，这与卤化后，卤原子的吸电子效应使羰基氧上电子云密度降

低，使烯醇化困难有关。

醛类直接卤化，常被氧化成酸，可以将醛转变成缩醛后再卤化，然后水解缩醛，得 α-卤代醛。

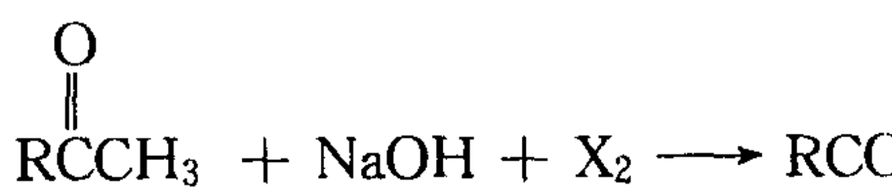
碱催化时，碱用量必须超过 1 mol，这是因为除了催化作用外，还必须不断中和反应中产生的酸。对于不对称酮，卤化反应的优先次序是



这与 α-H 的酸性有关。因卤原子的引入，增加了 α-H 的酸性，故只要有一个氢被卤化，第二、第三个氢均被卤化。

(2) 卤仿反应

甲基酮类化合物或能被次卤酸钠氧化成甲基酮的化合物，在碱性条件下与氯、溴、碘作用分别生成氯仿、溴仿、碘仿。



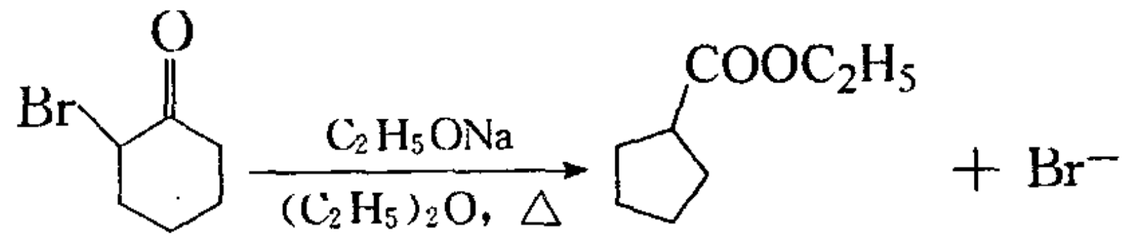
甲基酮的鉴别：碘仿为不溶于 NaOH 溶液的黄色沉淀。实验室常用碘仿反应来鉴别甲基酮类化合物或能被氧化生成甲基酮类的化合物。

(3) 羟醛缩合反应

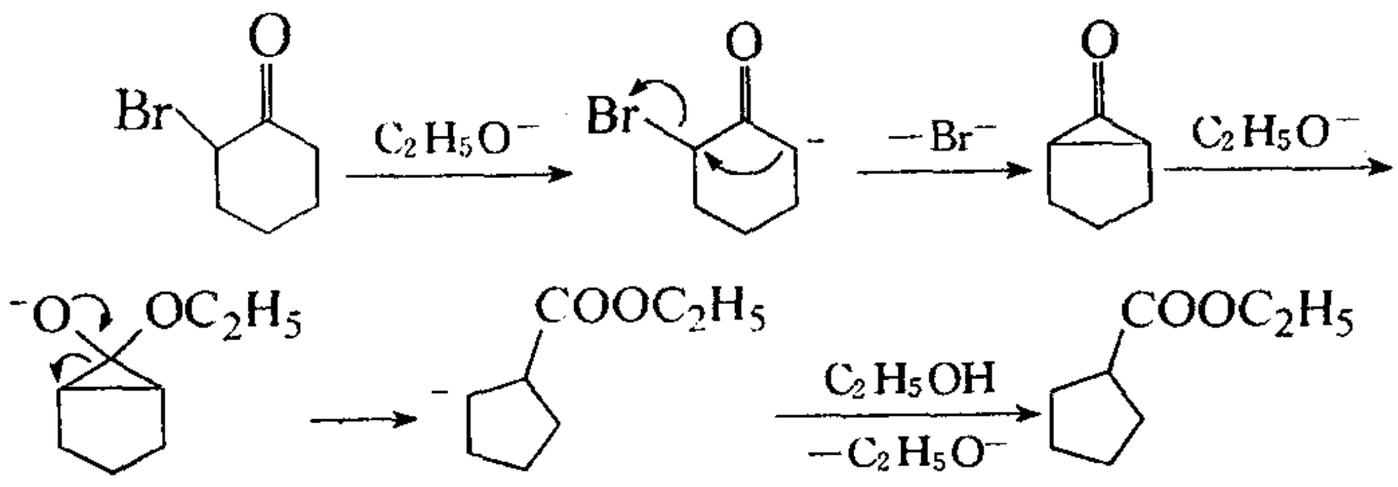
有 α-活泼氢的醛或酮在酸或碱的作用下，缩合生成 β-羟基醛或 β-羟基酮。

4. Favorski 重排

在醇钠、氢氧化钠、氨基钠等碱性催化剂存在下，α-卤代酮（α-氯代酮或 α-溴代酮）失去卤原子，重排成具有相同碳原子数的羧酸酯、羧酸、酰胺的反应称为 Favorski 重排反应。环状 α-卤代酮在醇钠的作用下发生 Favorski 重排时，发生缩环反应，生成比反应物少一个环碳原子的环烷甲酸酯。如

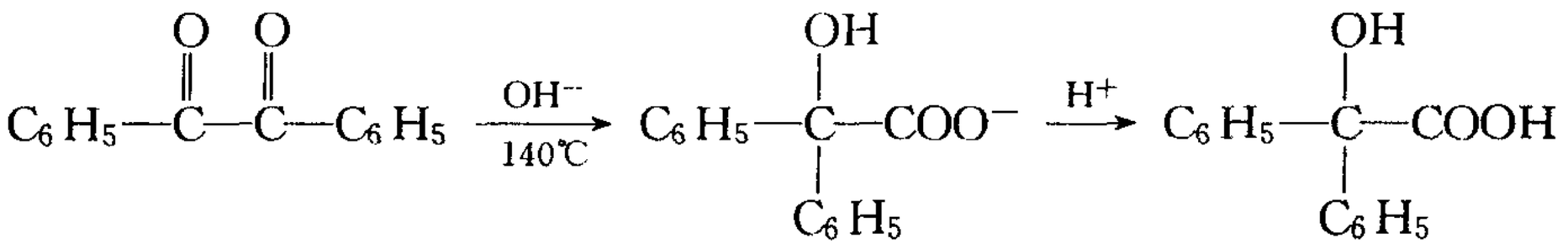


反应机理如下：



5. 二苯乙醇酸重排

二苯乙二酮在约 70%氢氧化钠溶液中加热，重排成二苯乙醇酸的反应称为二苯乙醇酸重排。

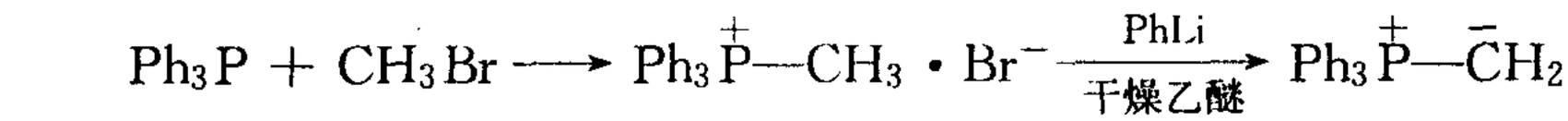


如在氢氧化钾的甲醇或三级丁醇溶液中加热反应，则得到产率很好的相应的二苯乙醇酸酯。

6. 叶立德反应

(1) 磷叶立德的反应

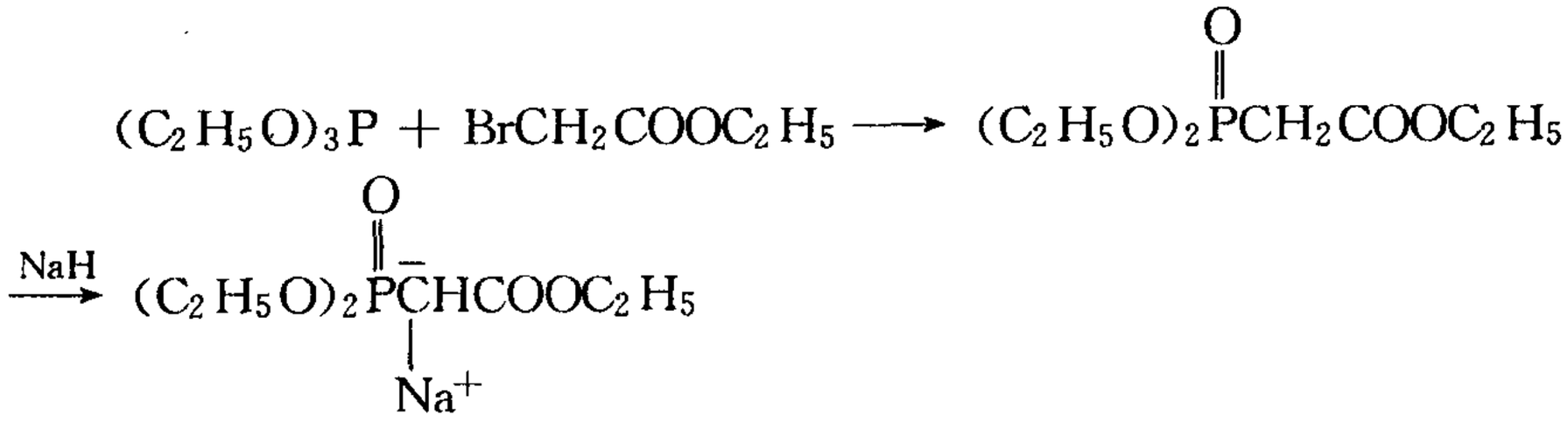
磷叶立德又称为 Wittig 试剂，是用四级鏻盐在强碱作用下失去一分子卤化氢制得的。如



磷叶立德可以和醛或酮的羰基进行亲核加成，形成烯烃，这个反应称为 Wittig 反应。磷叶立德与羰基化合物发生亲核反应时，与醛反应最快，酮其次，酯最慢。利用羰基不同的活性，可以进行选择性的反应。

一般来讲，产物烯烃的构型取决于磷叶立德的活性，当磷叶立德很活泼时，总是产生顺反异构体的混合物。若用比较稳定的磷叶立德，如磷叶立德的 α 碳上有一个羰基时，产物的取向则有一定的立体选择性，往往得到反式产物。

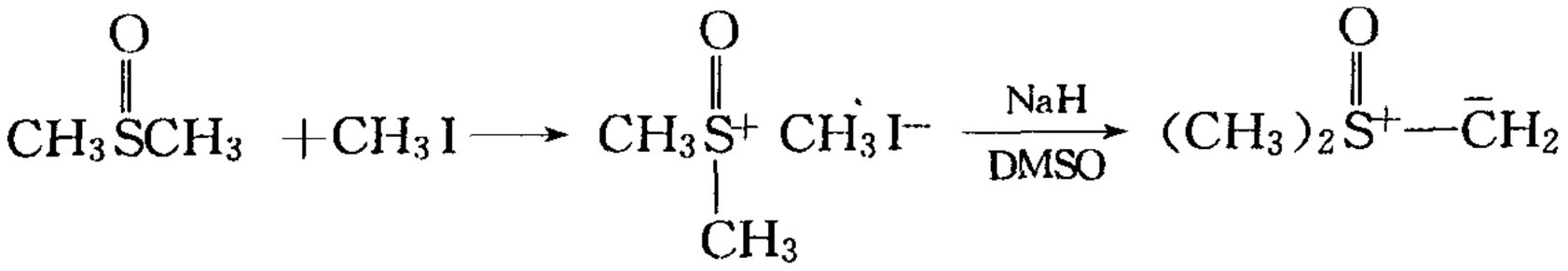
用亚磷酸酯代替三苯膦制备的磷叶立德称为 Wittig-Horner 试剂。如



Wittig-Horner 试剂很容易与醛、酮反应生成烯烃。

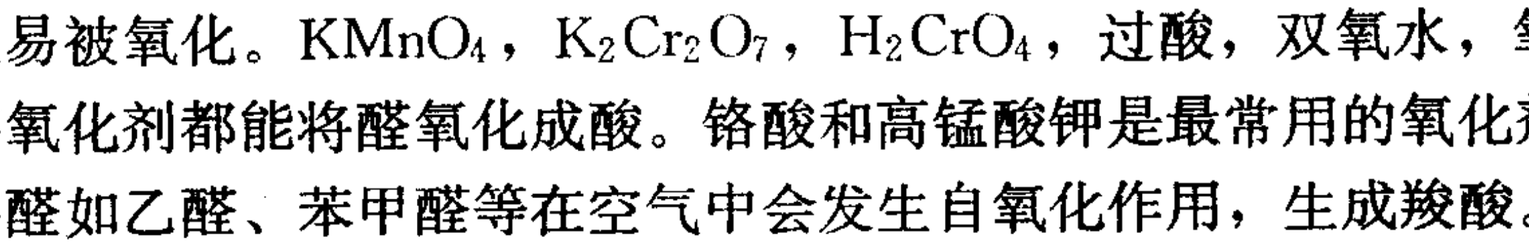
(2) 硫叶立德的反应

最常用的硫叶立德可由二甲亚砜或二甲硫醚与碘甲烷作用，再在 NaH，$NaNH_2$ 等作用下脱 HI 而制得。

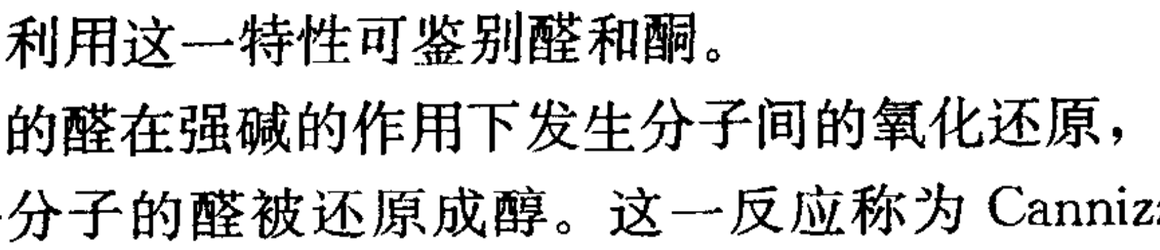


$$CH_3SCH_3+CH_3I\longrightarrow(CH_3)_3S^+I^-\xrightarrow{NaNH_2}(CH_3)_2\overset{+}{S}-\overset{-}{C}H_2$$

硫叶立德同样可以作为亲核试剂和羰基化合物发生反应。和非共轭的醛、酮反应，得到环氧化合物。如



与 α,β -不饱和酮反应时，发生共轭加成，然后再发生分子内的取代反应，得环丙烷的衍生物。如



7. 醛、酮的氧化

(1) 醛的氧化

醛极易被氧化。$KMnO_4$，$K_2Cr_2O_7$，H_2CrO_4，过酸，双氧水，氧化银和溴等许多氧化剂都能将醛氧化成酸。铬酸和高锰酸钾是最常用的氧化剂。

许多醛如乙醛、苯甲醛等在空气中会发生自氧化作用，生成羧酸。如苯甲醛在瓶中保存很久，在瓶中或瓶口出现白色固体，就是已部分被氧化成苯甲酸。

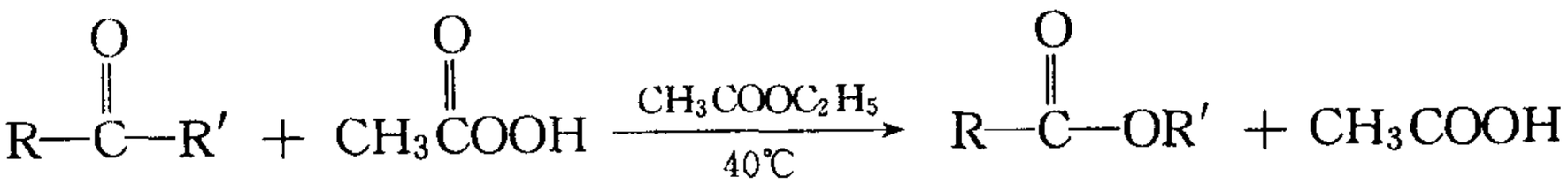
所有的醛可被 Tollens 试剂（硝酸银的氨液）所氧化产生银镜，除芳醛外的所有脂肪醛都可被 Fehling 试剂（硫酸铜与酒石酸钾钠的混合液）氧化，产生砖红色沉淀。利用这一特性可鉴别醛和酮。

无 α 活泼氢的醛在强碱的作用下发生分子间的氧化还原，结果一分子醛被氧化成酸，另一分子的醛被还原成醇。这一反应称为 Cannizzaro 反应。甲醛与其他醛混合在一起时，由于甲醛在醛类中还原性最强，所以总是甲醛被氧化成甲酸，其他醛被还原成醇。

(2) 酮的氧化

酮一般不易被氧化，但遇强烈的氧化剂，羰基与 α 碳之间的碳链断裂，形成酸。不对称的酮由于羰基两侧的碳链都有可能断裂，产物往往是多种酸的混合物。

酮类化合物被过酸氧化，与羰基直接相连的碳链断裂，插入一个氧形成酯的反应称为 Baeyer-Villiger（魏立格）氧化重排。



常用的过酸有过乙酸、过苯甲酸、间氯过苯甲酸或三氟过乙酸等。其中三

氟过乙酸是最好的氧化剂，这类氧化剂的特点是反应速率快，产率高。

对于不对称酮，羰基两旁的基团不同，基团迁移能力的顺序为

$$R_3C- > R_2CH-,\ \bigcirc- > Ph- > RCH_2- > CH_3-$$

如迁移基团是手性碳，手性构型保持不变。Baeyer-Villiger 反应常用于由环酮来合成内酯。

8. 安息香缩合反应

芳香醛在氰离子催化下，发生双分子缩合，生成 α-羟基酮：

$$2ArCHO \xrightarrow{CN^-} Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-Ar$$

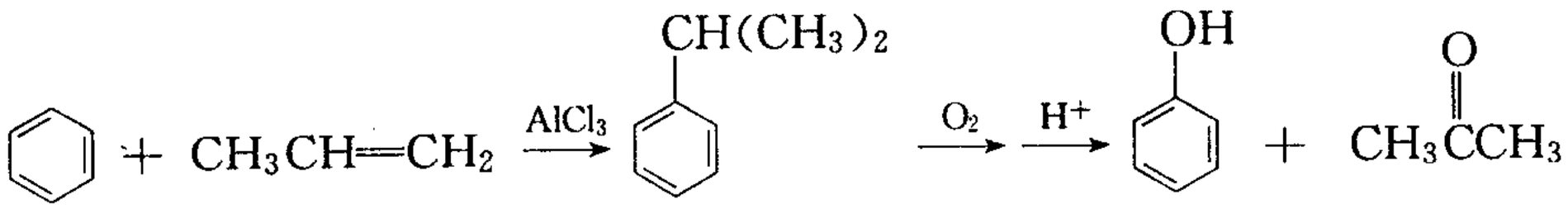
12.1.4　醛、酮的制备

1. 工业制备

① 甲醛　可以利用甲醇的脱氢反应和甲醇的氧化反应来制备。

② 乙醛　新的生产方法是用乙烯在水溶液中，在氯化铜及氯化钯的催化作用下，用空气直接氧化。

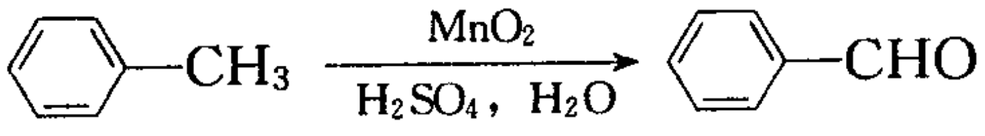
③ 丙酮　以丙烯为原料，一种方法是丙烯水合变为异丙醇，然后脱氢变为丙酮；另一种方法是通过异丙苯的氧化重排来制备。

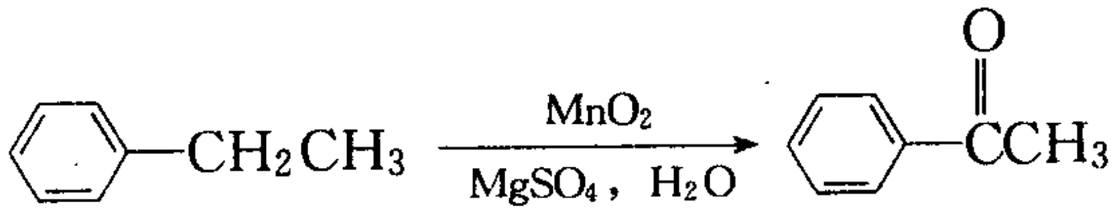


④ 环己酮　苯在气相下氢化生成环己烷，环己烷经空气氧化得环己酮及环己醇的混合物，环己醇脱氢也得环己酮。

2. 用芳香烃制备

芳香烃侧链的 α 位，在适当条件下可被氧化，侧链为甲基氧化为醛，其他侧链氧化为酮，如有多个侧链，可控制试剂用量，使其中一个侧链氧化，同时试剂必须慢慢加入，以避免醛进一步氧化为酸。如





如用铬酐和醋酐做氧化剂，芳香烃侧链的 α 位甲基先被氧化成二醋酸酯，然后水解，得醛。芳环上有硝基、溴、氯等吸电子基团，芳环很稳定，不会被氧化；如有氨基、羟基等给电子基团，芳环本身易被氧化。

在光或热的作用下，用卤素或 NBS 制得二卤取代物，水解后生成醛或酮。通过芳环上的傅氏酰基化反应也可制得酮。

3. 用烯烃、炔烃、醇制备

烯烃直接或间接加水得到醇，醇再氧化可制备醛或酮。烯烃在高压和钴催化剂的作用下，和氢及一氧化碳作用，在双键处加人一个醛基，这叫做羰基合成。如

$$RCH{=}CH_2 \xrightarrow[15\sim30\ MPa]{CO,\ H_2,\ 125℃} RCH_2CH_2CHO\ (主) + \underset{CHO}{\underset{|}{R}}CHCH_3(次)$$

链烯烃一般得到混合物醛，而由环戊烯制备甲酰环戊烷，可得到 65%的产物。

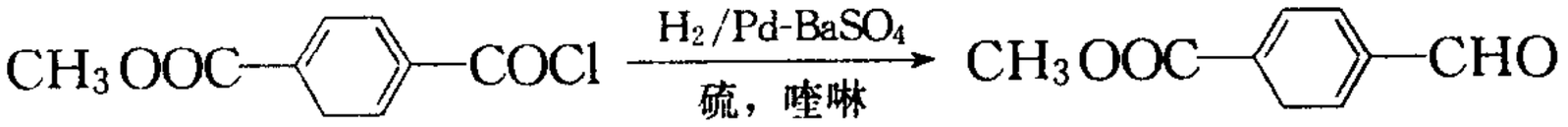
炔烃直接或间接加水得到烯醇，烯醇异构化即得醛或酮。

4. 用羧酸衍生物制备

羧酸的衍生物如酰氯、酯、酰胺、腈均可通过各种方法成为醛或酮。

(1) 由酰氯还原

① Rosenmund（罗森孟）还原法　用部分失活的钯催化剂使酰氯进行催化还原，可制得醛。如反应物上有硝基、卤素、酯基等基团，不会被还原。



② 用被烷氧基取代的氢化锂铝还原　烷氧基越大，取代越多，催化剂的还原性就越弱，选择性就越强。如用三（三级丁氧基）氢化锂铝可以把很多羧酸衍生物还原为醛，它与醛、酮反应很慢而与氰基、硝基和酯基不反应。

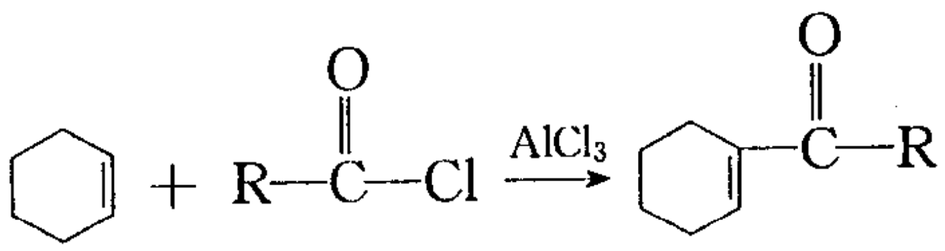
③ 用有机镉化合物还原　格氏试剂和二氯化镉作用，生成有机镉化合物，当烃基是芳基或一级烷基时，和酰氯反应，得到高产量的酮。如

$$PhMgBr \xrightarrow{CdCl_2} PhCdCl \xrightarrow{CH_3CH_2COCl} \underset{O}{\underset{\|}{Ph}}CCH_2CH_3$$

有机镉的反应性低，能与格氏试剂发生反应的基团如醛、酮、腈、酯、硝基等不与有机镉化合物发生反应，因此是很好的合成酮的方法。

④ 用二烃基铜锂还原　二烃基铜锂与酰氯反应得酮，在低温下与酮反应很慢，与酯、腈、卤代烷不反应。

⑤ 与不饱和烃反应　酰氯与烯烃在三氯化铝作用下可以反应得酮。酰氯还可与炔化钠反应得炔酮。如



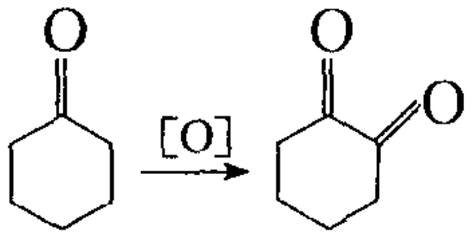
$$RCOCl + NaC{\equiv}CCH_3 \longrightarrow RC(=O){-}C{\equiv}CHCH_3$$

(2) 用腈合成

① Stephen（斯蒂芬）还原　将氯化亚锡悬浮在乙醚溶液中，并用氯化氢气体饱和，将芳腈加入反应，水解后得到芳醛。

② 腈与格氏试剂反应合成酮　腈与格氏试剂反应，生成亚胺盐，亚胺盐不进一步发生加成，经水解得到酮，用这种方法得到的酮纯度较好。

12.2 典型题解

例 1  [O] = (　　)。

(A) $KMnO_4$　　(B) $Pb(OAc)_4$　　(C) O_3　　(D) SeO_2

解　(D)

解题思路　酮的 α-次甲基（或甲基）可被 SeO_2 氧化成羰基。

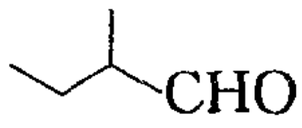
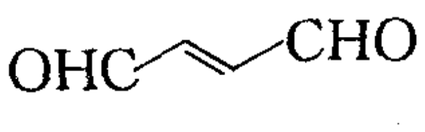
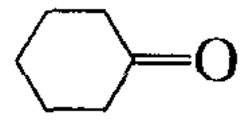
例 2　完成反应：$CH_3CHO + 4HCHO \xrightarrow{OH^-}$ (　　)

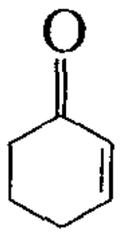
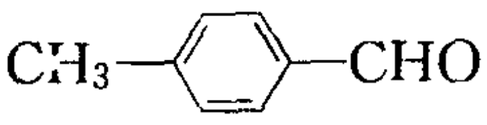
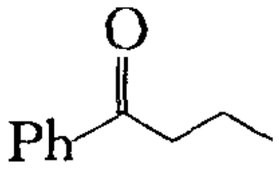
解　$HOCH_2{-}C(CH_2OH)_2{-}CH_2OH + HCOOH$

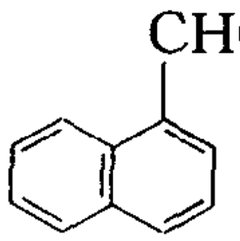
解题思路　在碱作用下，乙醛的三个活泼 α-H 和三分子的甲醛逐步发生羟醛缩合反应，得到三羟甲基乙醛，三羟甲基乙醛和一分子的甲醛间发生 Cannizzaro 反应得到产物。

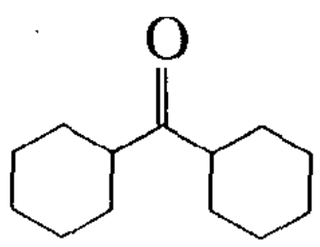
12.3 习题精解

习题 12—1　指出下列化合物各属于哪类醛、酮，并写出它们的中英文系统名称。

(i)  　(ii)  　(iii) 

(iv)  　(v)  　(vi) 

(vii) 

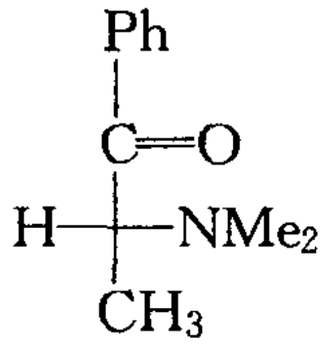
(viii) 

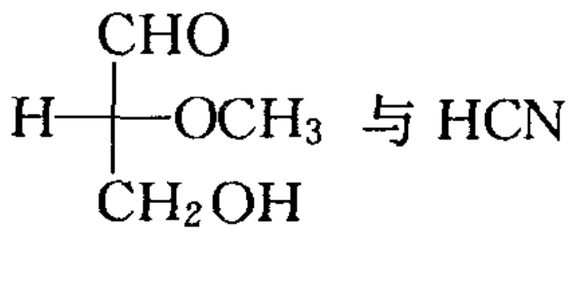
解

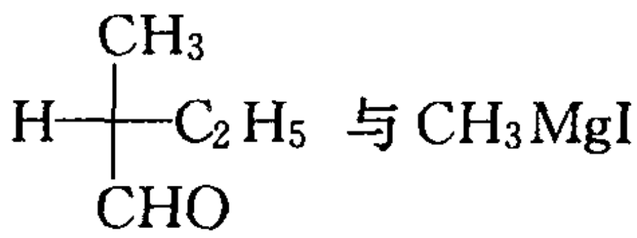
(i) 脂肪族饱和醛	2-甲基-1-丁醛	2-methyl-1-butanal
(ii) 不饱和醛、二元醛	丁烯二醛	butenedial
(iii) 脂肪酮、对称酮	环己酮	cyclohexanone
(iv) 不饱和酮	2-环己烯酮	2-cyclohexenone
(v) 芳香醛	对-甲基苯甲醛	*p*-methylbenzaldehyde
(vi) 芳香酮、不对称酮	丙基苯基酮	propyl phenyl ketone
(vii) 芳香醛	α-萘甲醛	α-naphthaldehyde
(viii) 脂肪酮、对称酮	二环己基甲酮	dicyclohexyl ketone

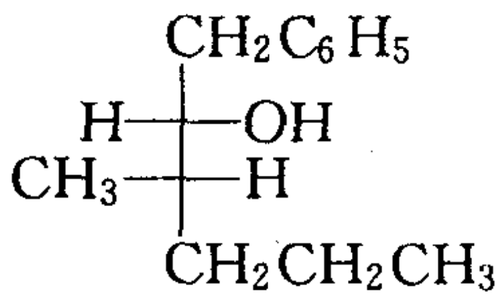
习题 12—2 预测下列反应的主要产物。

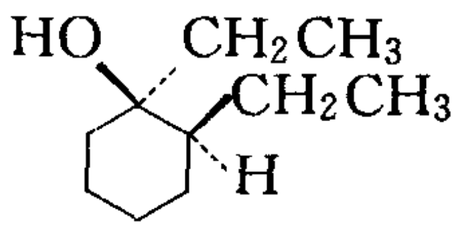
(i) (*S*)-2-甲基戊醛与溴化苄基镁 (ii) (*S*)-2-乙基环己酮与溴化乙基镁

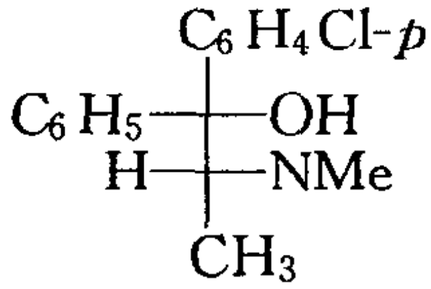
(iii)  与 *p*-ClC_6H_4MgBr

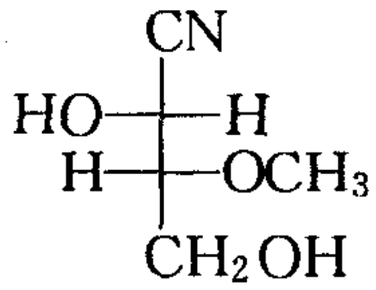
(iv)  与 HCN

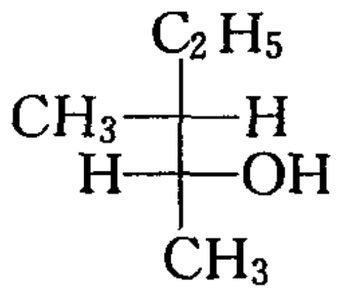
(v)  与 CH_3MgI

解 (i) 

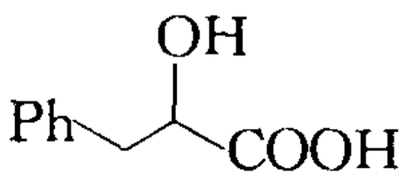
(ii) 

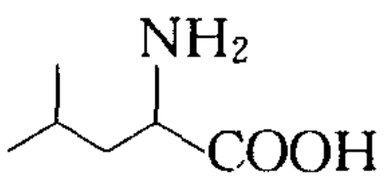
(iii) 

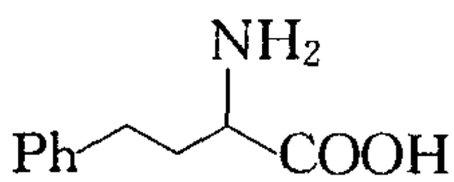
(iv) 

(v) 

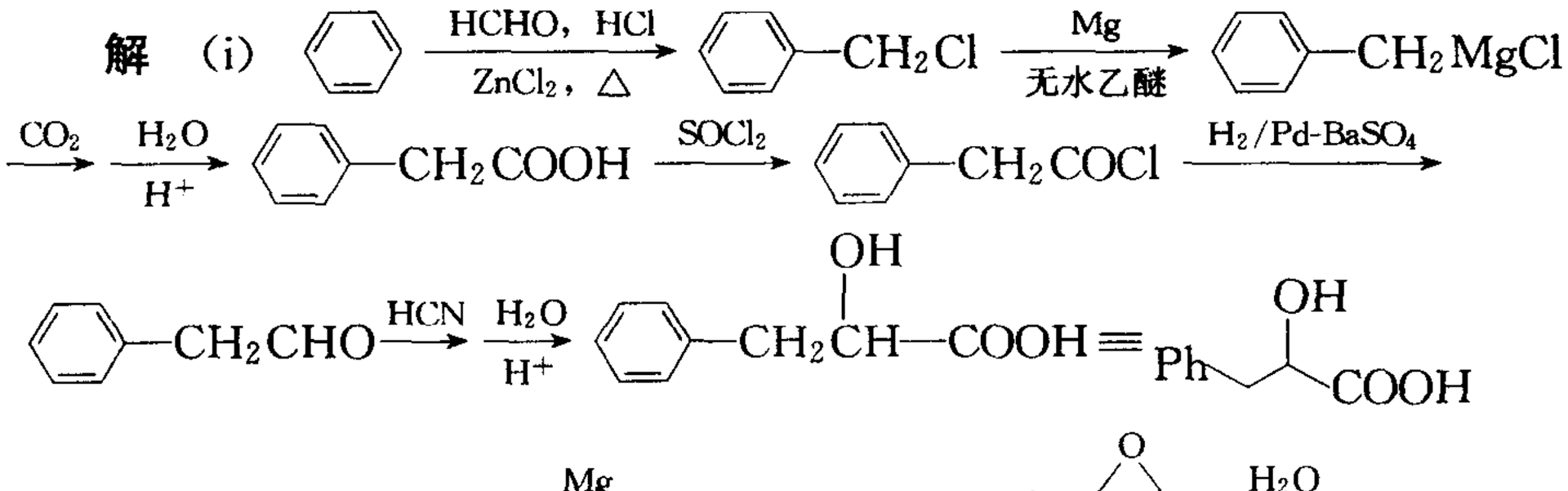
习题 12—3 用苯及不超过三个碳原子的有机物及必要的有机、无机试剂合成：

(i) 

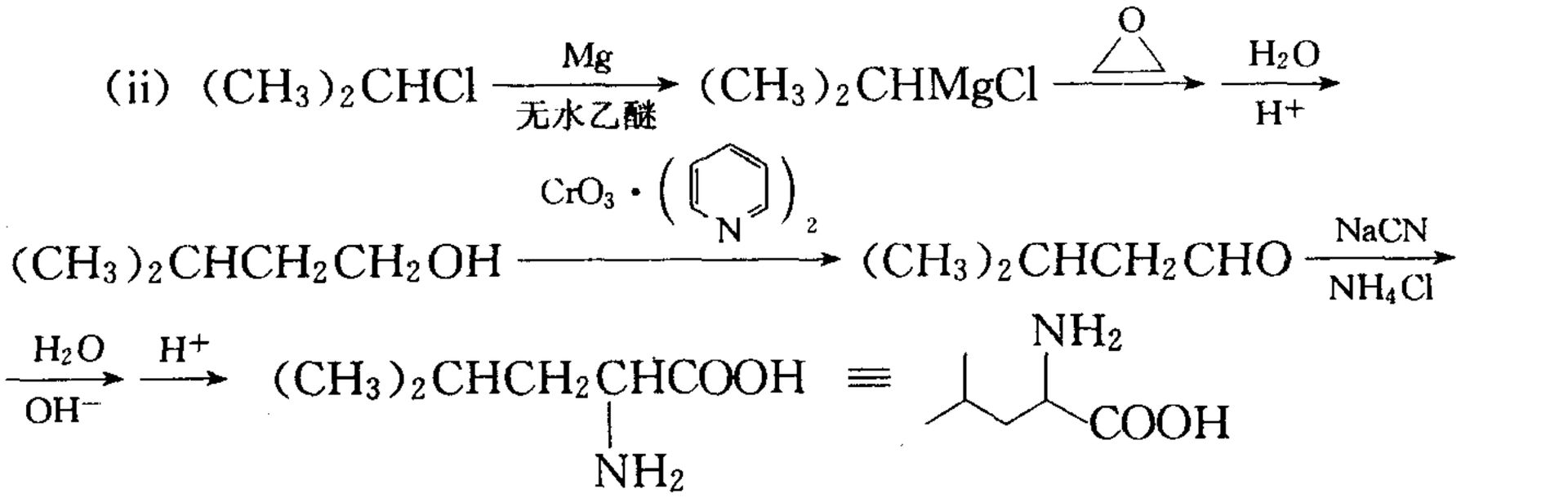
(ii) 

(iii) 

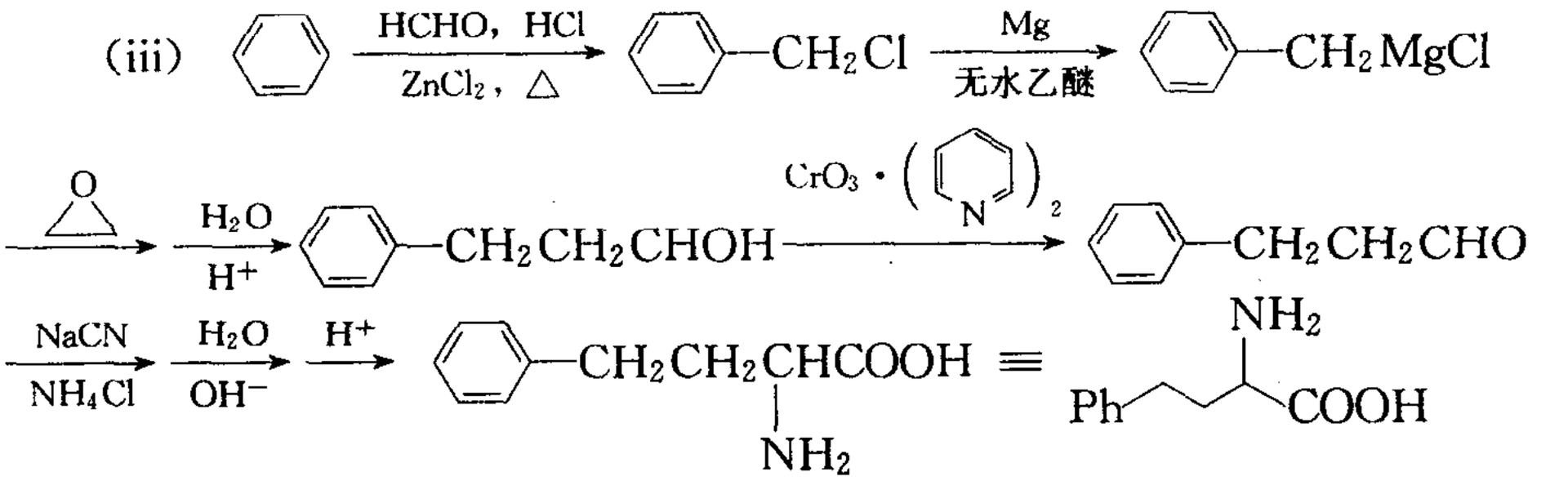
解　(i)



(ii)

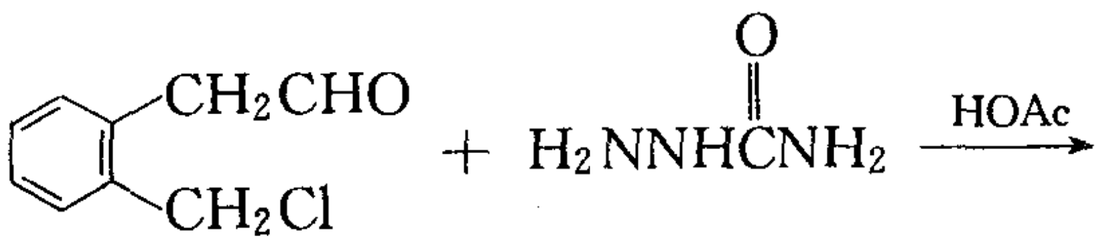


(iii)

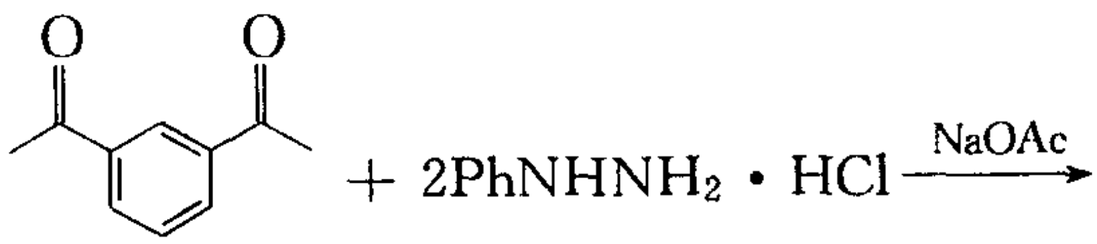


习题 12—4　完成下列反应，写出主要产物。

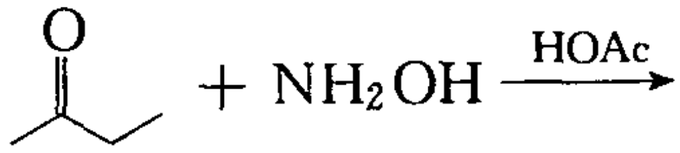
(i)



(ii)



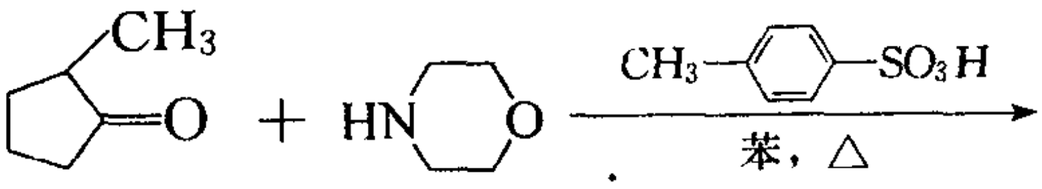
(iii)

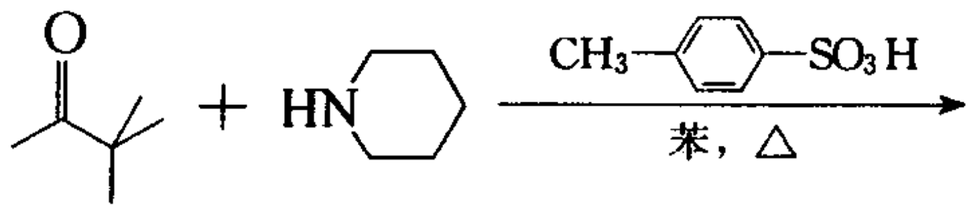


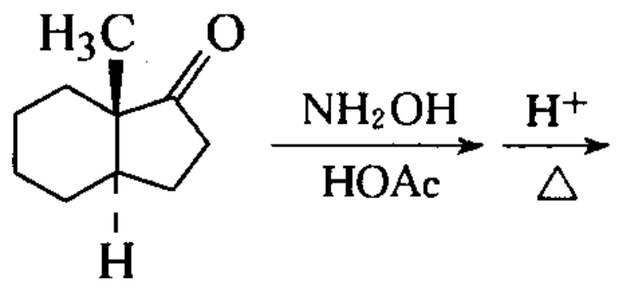
(iv)

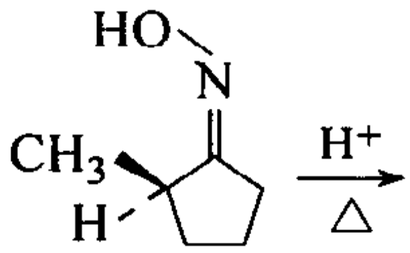


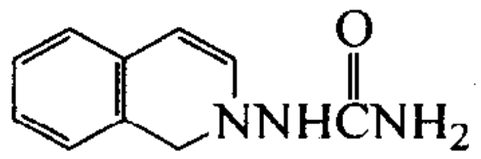
(v)

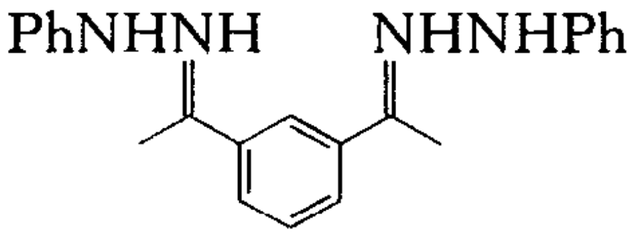


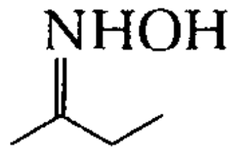
(vi) 

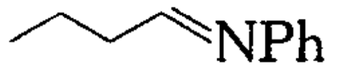
(vii) 

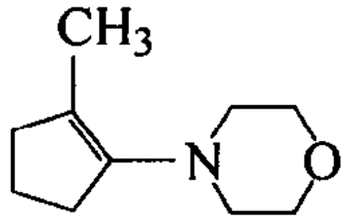
(viii) 

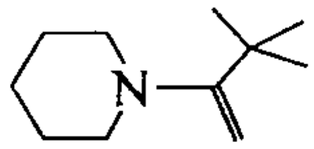
解 (i) 

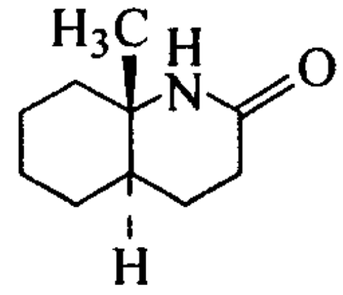
(ii) 

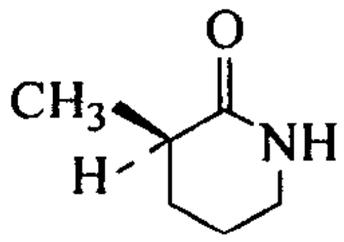
(iii) 

(iv) 

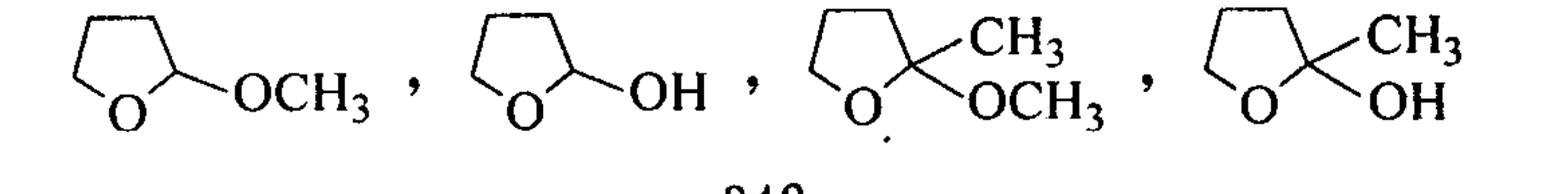
(v) 

(vi) 

(vii) 

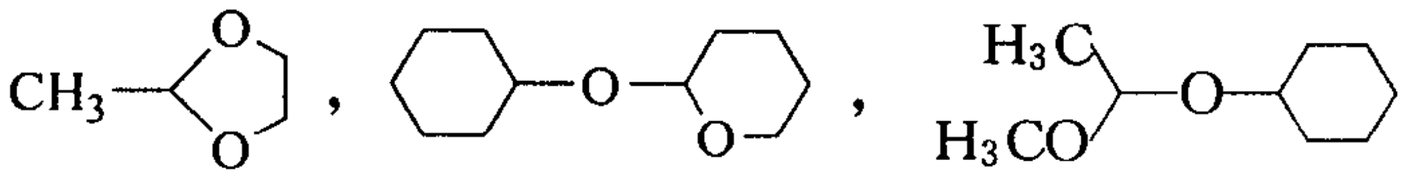
(viii) 

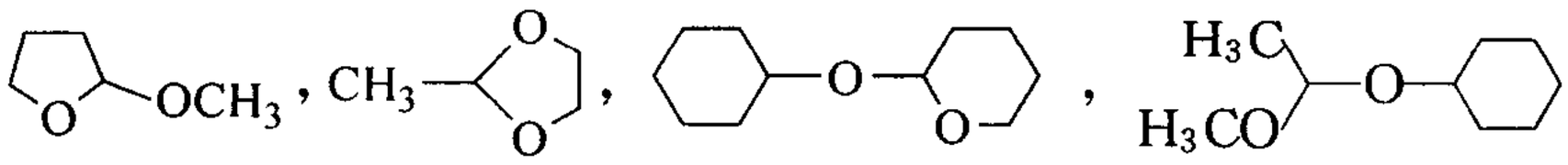
习题 12—5 写出下列反应的反应机制：

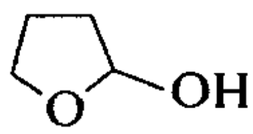
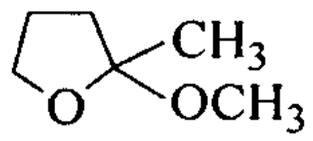
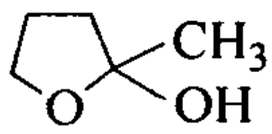


解

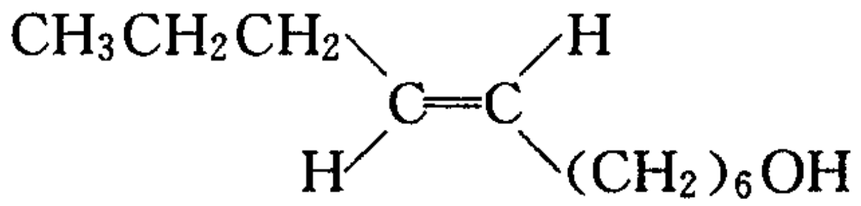
习题 12—6 指出下列化合物中半缩醛、缩醛、半缩酮、缩酮的碳原子，并说明属于哪一种。

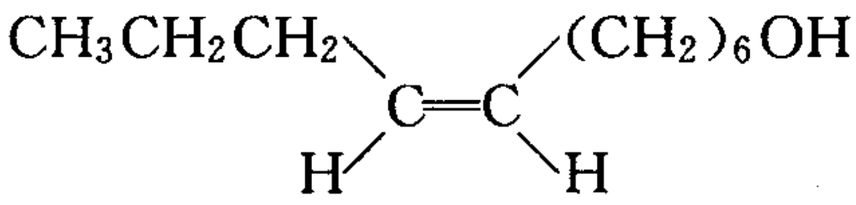


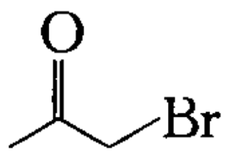
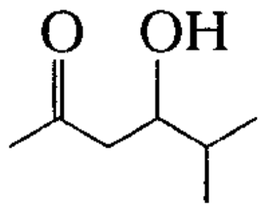
解　 

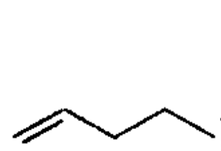
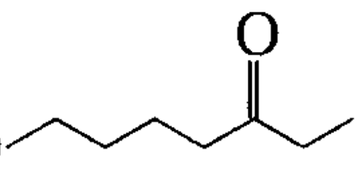
为缩醛；  为半缩醛；  为缩酮；  为半缩酮。

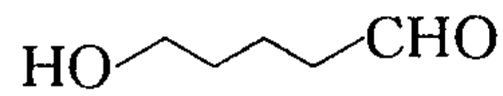
习题 12—7　从指定原料出发，用 4 个碳以下的有机物及合适的无机试剂合成：

(i) 从 $Br(CH_2)_5CH_2OH$ 合成 

(ii) 从 $Br(CH_2)_5CH_2OH$ 合成 

(iii) 从  合成 

(iv) 从  合成 

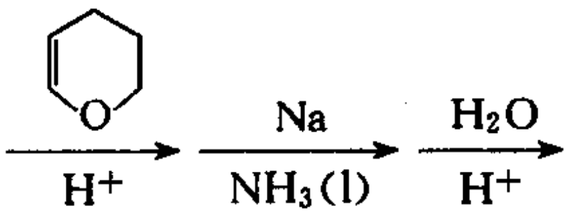
(v) 从 $CH_2{=}CHCHO$ 合成 

解　(i) $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{NaC{\equiv}CH} CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2}$

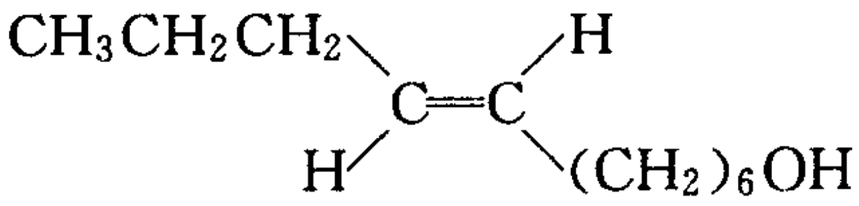
$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CNa$

$2Br(CH_2)_5CH_2OH + CH_3CHO \xrightarrow{HCl\ (g)} [Br(CH_2)_5CH_2O]_2CH_2CH_3$

$\xrightarrow{2CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CNa} [CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C(CH_2)_5CH_2O]_2CH_2CH_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

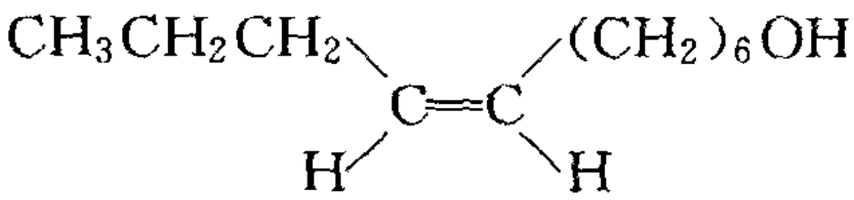


$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C(CH_2)_5CH_2OH \xrightarrow[H^+]{} \xrightarrow[NH_3(l)]{Na} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

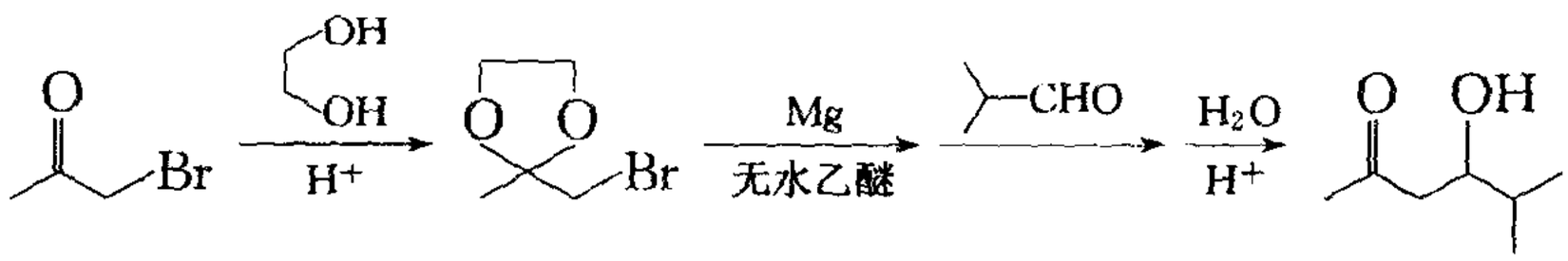


(ii) 从(i)制得的中间产物开始：

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C(CH_2)_5CH_2OH \xrightarrow[Pd/PbO,CaCO_3]{H_2}$$



(iii)

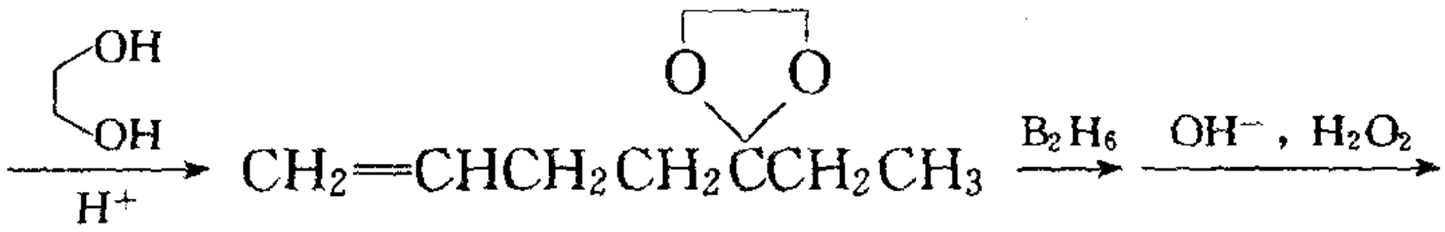


(iv)

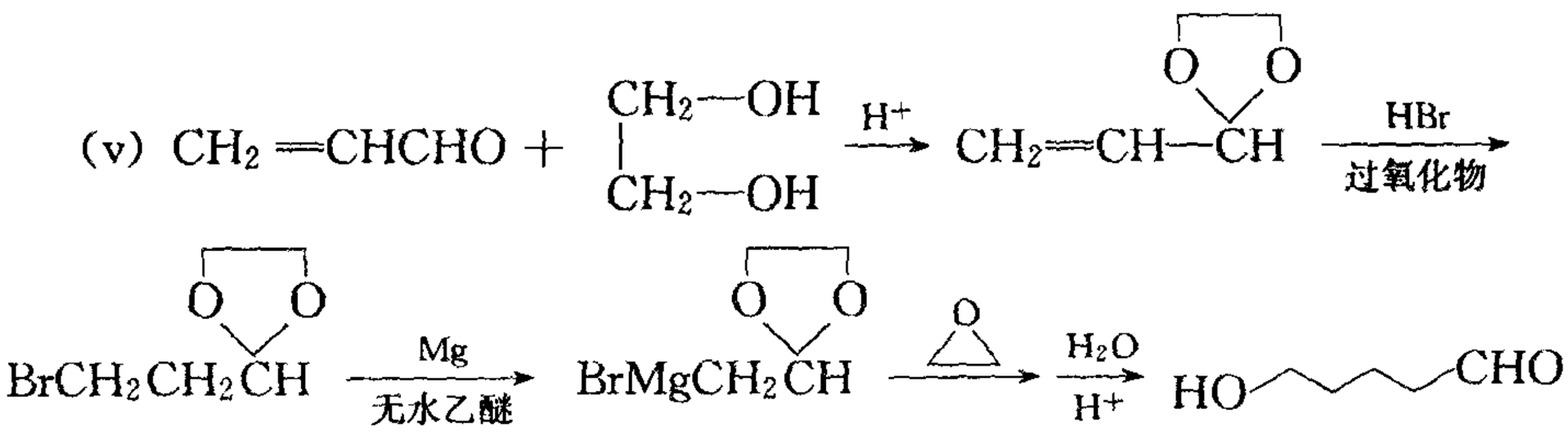


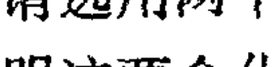
$$\xrightarrow[无水乙醚]{Mg} CH_2{=}CHCH_2CH_2MgBr \xrightarrow{CdCl_2}$$

$$(CH_2{=}CHCH_2CH_2)_2Cd \xrightarrow{CH_3CH_2COCl} CH_2{=}CHCH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$$



(v)



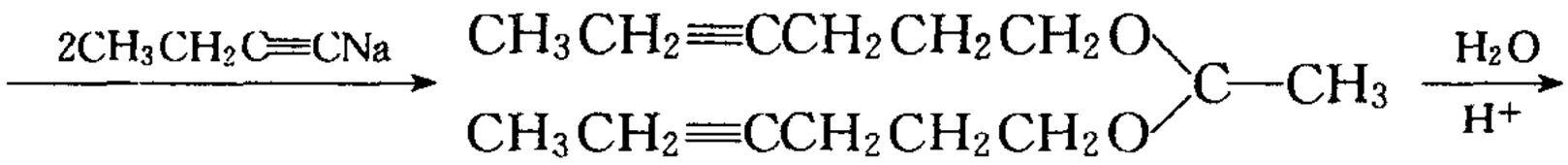
习题 12—8 从  与 $CH_3CH_2C{\equiv}CNa$ 合成

$$CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH_2OH$$

时，需要保护醇羟基。请选用两个合适的化合物来作醇羟基的保护基，写出合成的每一个步骤，并阐明这两个化合物能做保护基的理由。

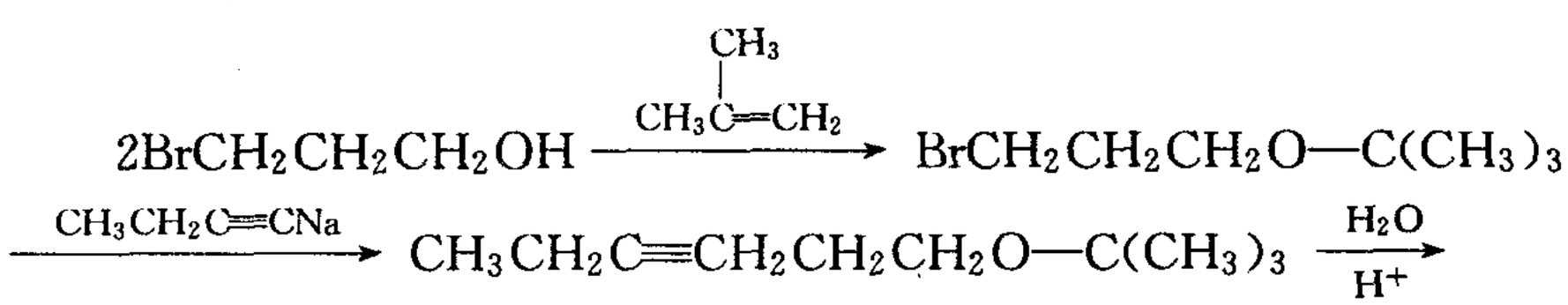
解 ① 用乙醛作醇羟基的保护基。因为乙醛可与醇羟基反应生成缩醛，待反应完成后，再用稀酸处理又可重新得到醇羟基。

$$2BrCH_2CH_2CH_2OH + CH_3CHO \xrightarrow{H^+} \begin{matrix} BrCH_2CH_2CH_2O \\ BrCH_2CH_2CH_2O \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH_3$$



$$2CH_3CH_2C{\equiv}CNa \longrightarrow \begin{matrix} CH_3CH_2{\equiv}CCH_2CH_2CH_2O \\ CH_3CH_2{\equiv}CCH_2CH_2CH_2O \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3) \xrightarrow[H^+]{H_2O} 2CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH_2OH$$

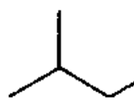
② 用 $CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$ 作醇羟基的保护基。因为醇羟基可与异丁烯加成生成醚，而后者在酸性条件下又可重新得到醇羟基，原因是三级碳正离子易于离去。

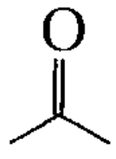
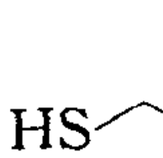


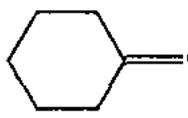
$$2BrCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2} BrCH_2CH_2CH_2O{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{CH_3CH_2C{\equiv}CNa} CH_3CH_2C{\equiv}CH_2CH_2CH_2O{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O} 2CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_2CH_2OH$$

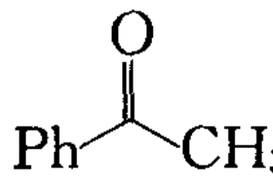
也可用  作为醇羟基的保护基。

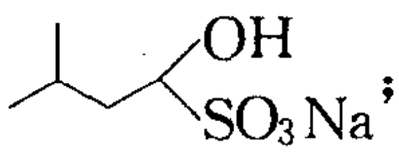
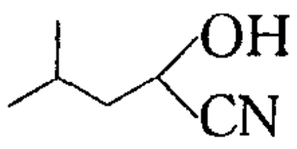
习题 12—9 完成反应式，写出各步的主要产物及其名称。

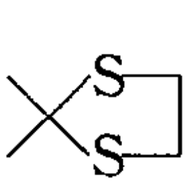
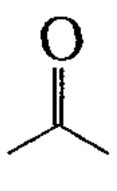
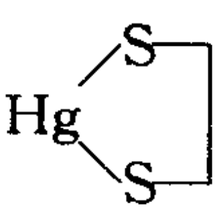
(i)  $+ NaHSO_3$（饱和）$\longrightarrow ? \xrightarrow{NaCN} ?$

(ii)  $+$  $\xrightarrow{H^+} ? \xrightarrow{HgCl_2,\ HgO} ?$

(iii)  $+ NaHSO_3$（饱和）$\longrightarrow ?$

(iv)  $+ 2CH_3CH_2SH \xrightarrow{H^+} ? \xrightarrow[\text{兰尼 Ni}]{H_2} ?$

解 (i)  ； 

(ii)  ；  ； 

(iii)

(iv)

产物名称略。

习题 12—10 查阅下列化合物的沸点并提出分离提纯这些化合物的合理方案。

$CH_3(CH_2)_3CHO$，CH_3CH_2OH，$CH_3(CH_2)_2CH{=}CH_2$

$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$

解 $CH_3(CH_2)_3CHO$：b. p. 103℃，　CH_3CH_2OH：b. p. 78.4℃

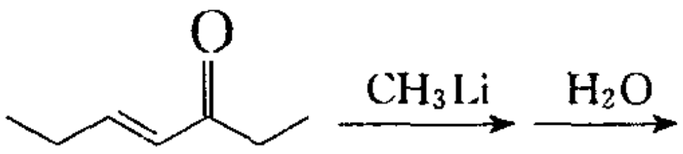
$CH_3(CH_2)_2CH=CH_2$：b. p. 30℃，　$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$：b. p. 78.4℃

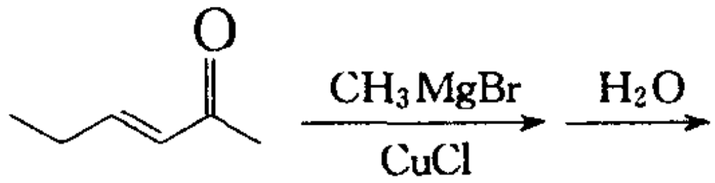
① 蒸馏，加热温度不超过 60℃，将蒸出的气体用冰盐水冷凝，得 1-戊烯。

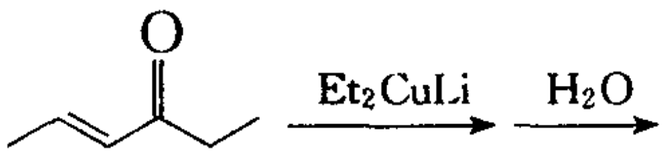
② 向剩下的混合物中加入 40% $NaHSO_3$ 饱和溶液，正戊醛与 $NaHSO_3$ 反应生成正戊醛亚硫酸氢钠加成物沉淀，过滤，滤饼用稀 HCl 分解，萃取，干燥，蒸馏，得正戊醛。

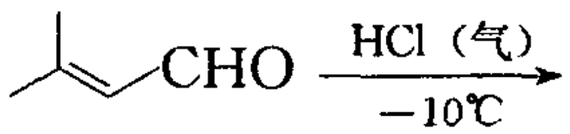
③ 向②所得的滤液中加入水，乙醇溶于水，而 1-氯丁烷不溶。分层，上层用浓 H_2SO_4 洗，以除去残留的乙醇，再用水洗涤，干燥，蒸馏即得 1-氯丁烷。下层为乙醇和水的混合物，蒸馏得 95%的乙醇，再用常规方法将其处理成无水乙醇。

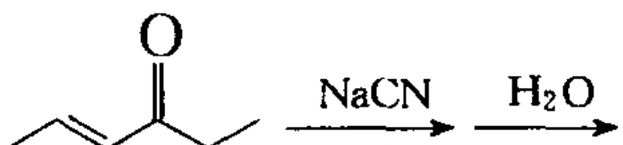
习题 12—11　完成下列反应，写出主要产物，并指出此反应是亲核加成还是亲电加成，1,2-加成还是 1,4-加成。

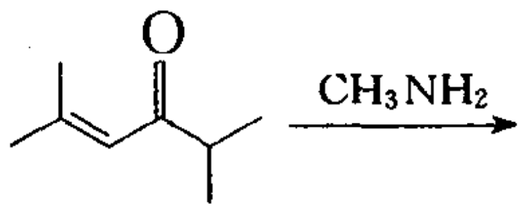
(i) 

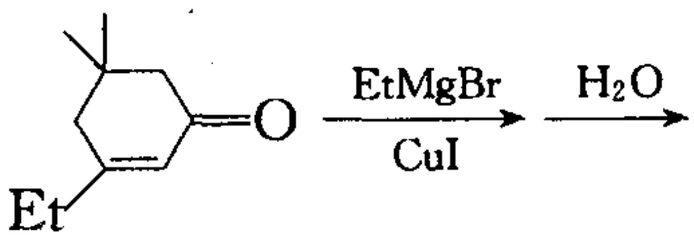
(ii) 

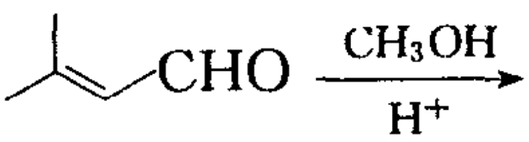
(iii) 

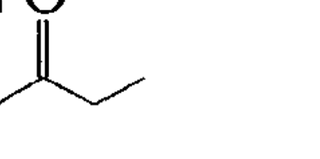
(iv) 

(v) 

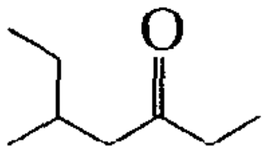
(vi) 

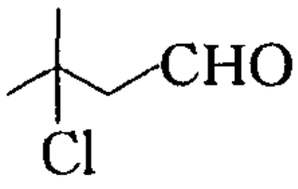
(vii) 

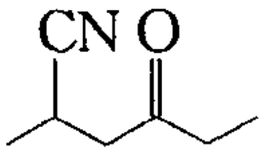
(viii) 

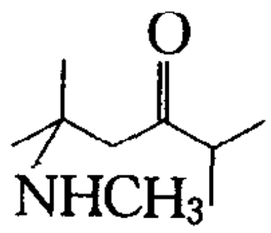
解　(i)  　1,2 加成，亲核加成

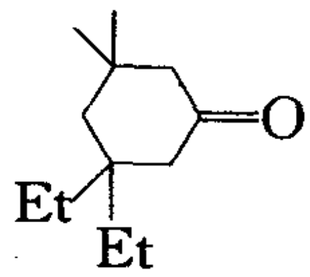
(ii) 　1,4 加成，亲核加成

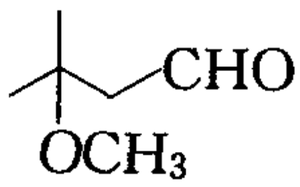
(iii)  　1,4 加成，亲核加成

(iv)  　1,4 加成，亲核加成

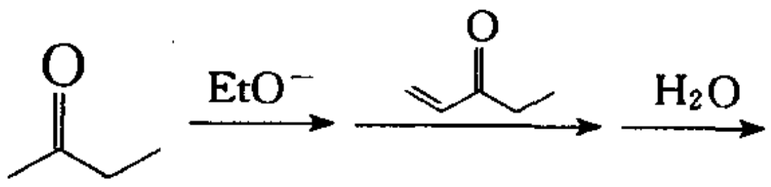
(v)  　1,4 加成，亲核加成

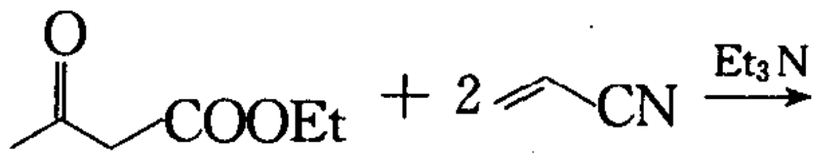
(vi)  　　1,4 加成，亲核加成

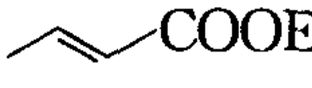
(vii)  　　1,4 加成，亲核加成

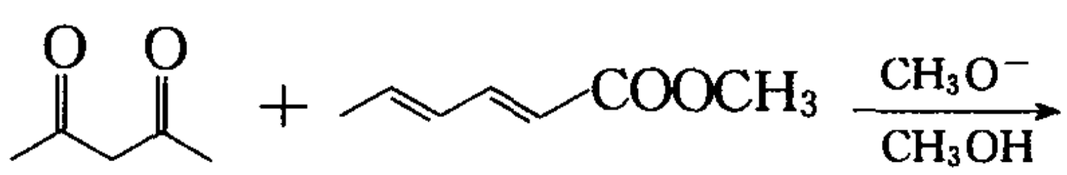
(viii)  　　1,4 加成，亲核加成

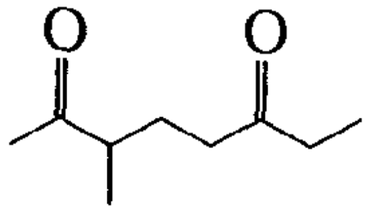
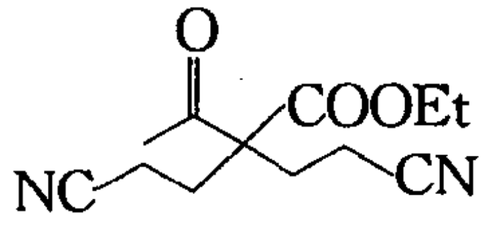
习题 12—12　写出下列反应的主要产物及相应的反应机理。

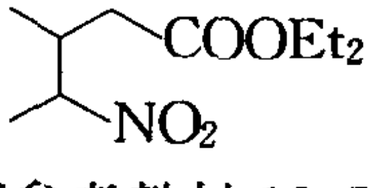
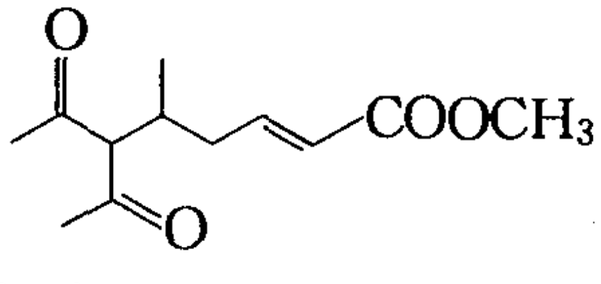
(i) 

(ii) 

(iii) $CH_3CH_2NO_2 + \text{  } \xrightarrow[\triangle]{R_4\overset{+}{N}OH^-}$

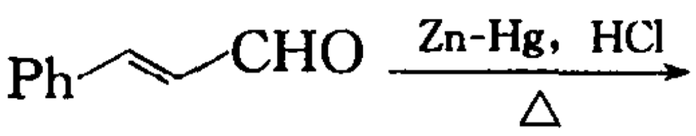
(iv) 

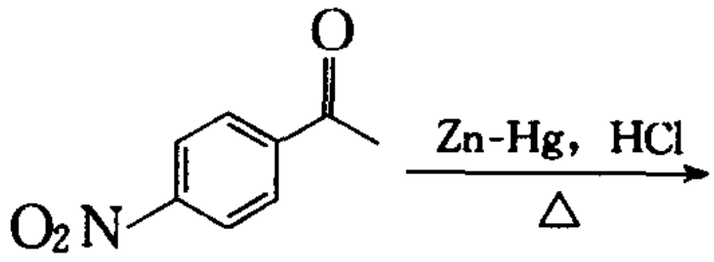
解　(i)  　　(ii) 

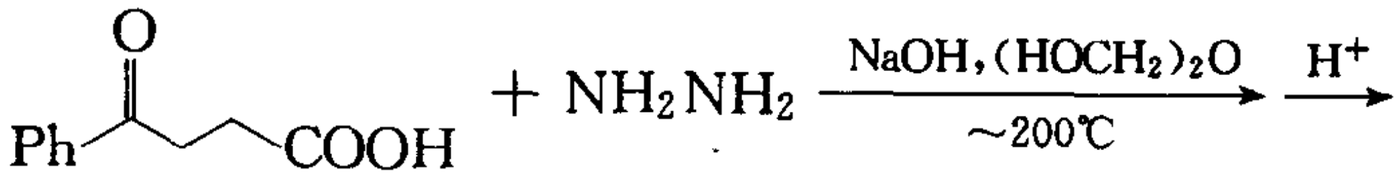
(iii)  　　(iv) 

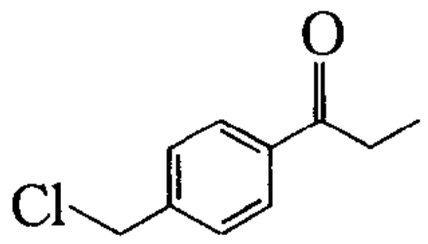
反应机理请参考教材 12.5.3 小节中 Michael 加成反应。

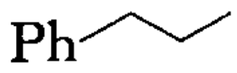
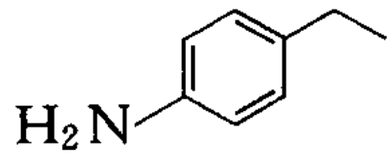
习题 12—13　完成下列反应，写出主要产物。

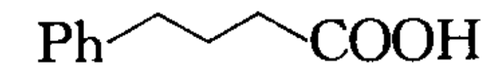
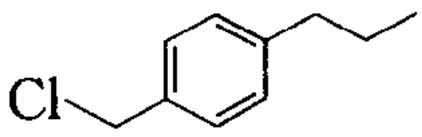
(i) 

(ii) 

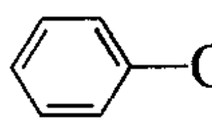
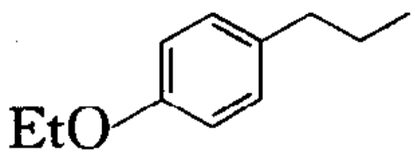
(iii) 

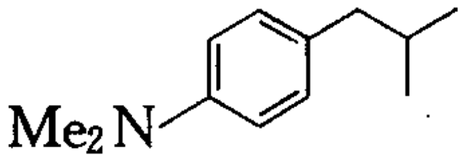
(iv)  $+ NH_2NH_2 \xrightarrow[\sim 200℃]{NaOH,(HOCH_2)_2O}$

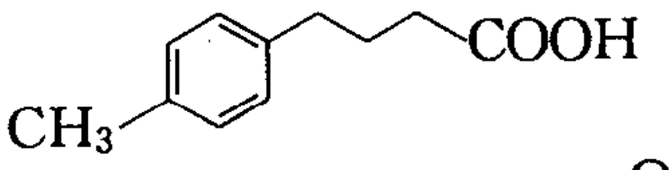
解 (i)  (ii) 

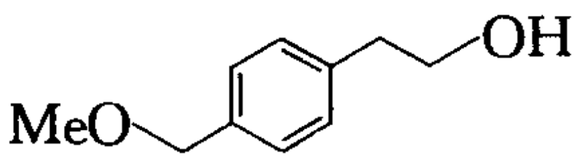
(iii)  (iv) 

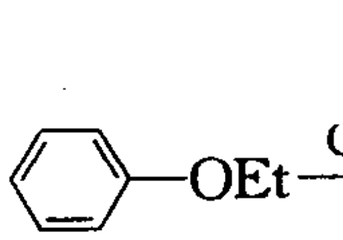
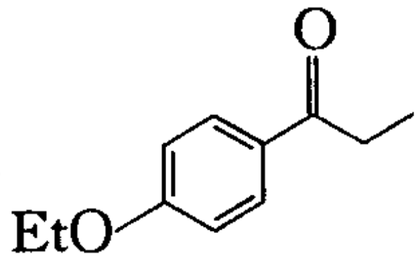
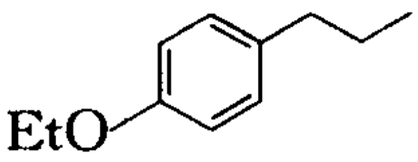
习题 12—14 从指定原料出发，用必要的有机及无机试剂合成：

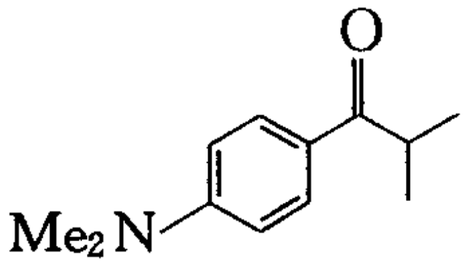
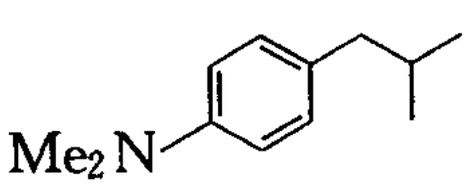
(i) 由  合成 

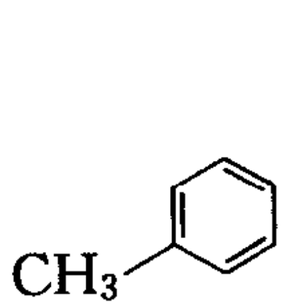
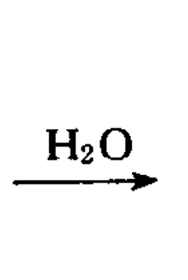
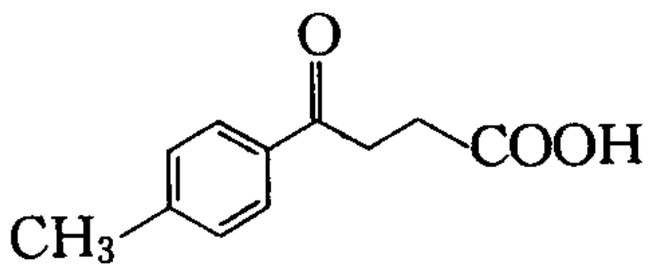
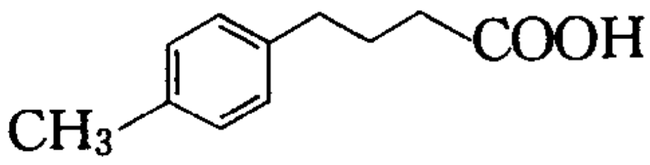
(ii) 由 $PhNMe_2$ 合成 

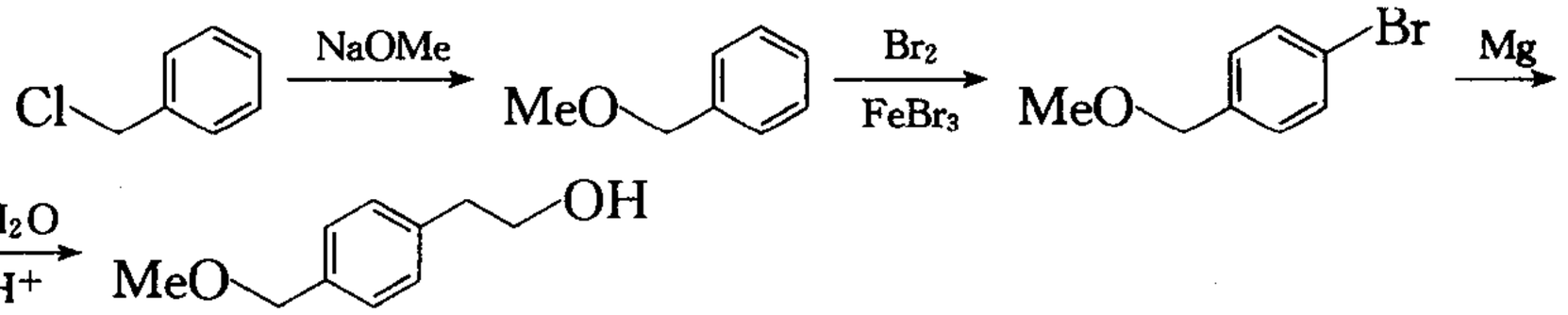
(iii) 由甲苯合成 

(iv) 从 $PhCH_2Cl$ 合成 

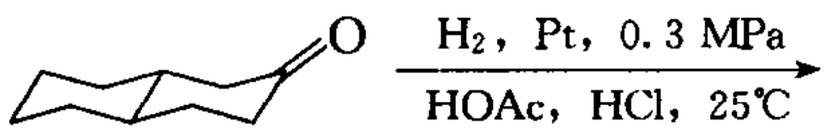
解 (i)  $\xrightarrow{CH_3CH_2COCl}$  $\xrightarrow[(HOCH_2CH_2)_2O,\ \triangle]{NH_2NH_2,\ NaOH}$ 

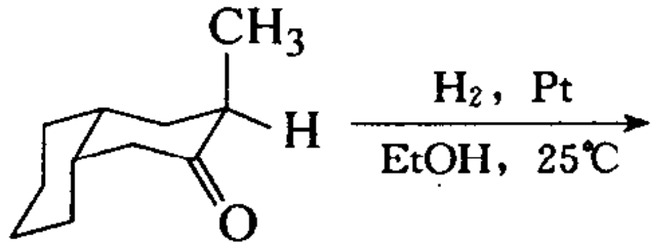
(ii) $PhNMe_2 \xrightarrow{(CH_3)_2CHCOCl}$  $\xrightarrow[(HOCH_2CH_2)_2O,\ \triangle]{NH_2NH_2,\ NaOH}$ 

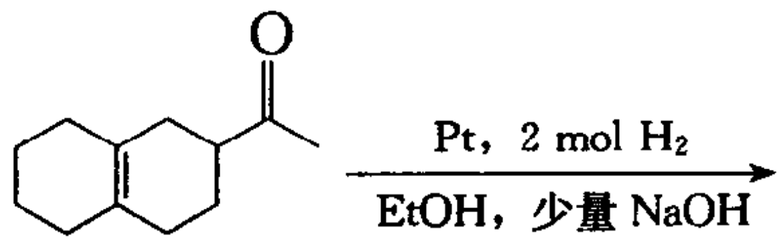
(iii)  $\xrightarrow[AlCl_3]{}$  $\xrightarrow{H_2O}$  $\xrightarrow[HCl]{Zn\text{-}Hg}$ 

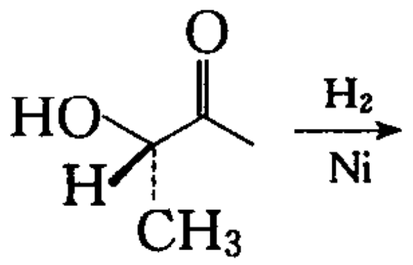
(iv) 

习题 12—15　完成下列反应，写出主要产物（注意立体构型）。

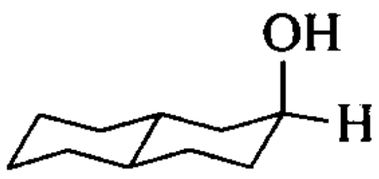
(i) 

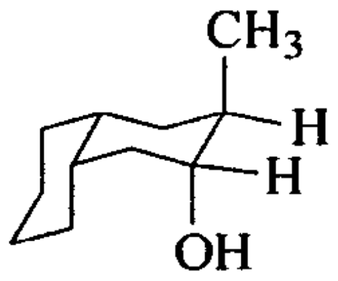
(ii) 

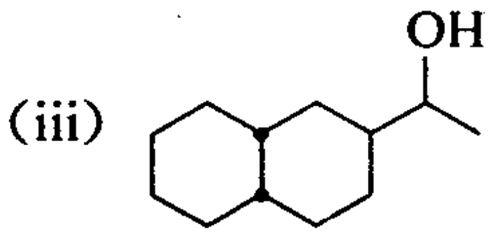
(iii) 

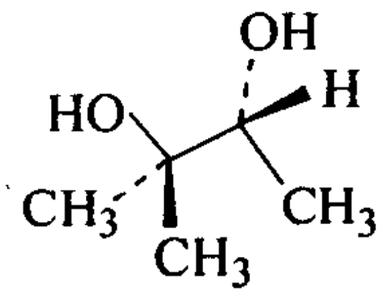
(iv) 

提示：OH 与 C═O 以氢键缔合为优势构象。

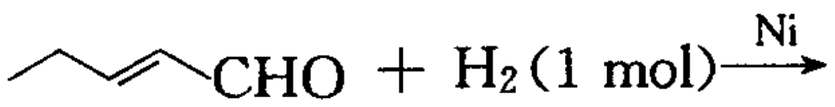
解　(i) 

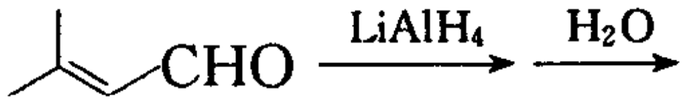
(ii) 

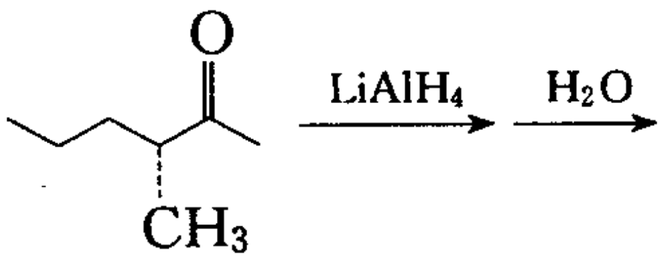
(iii) 

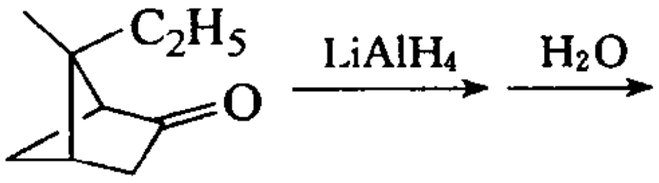
(iv) 

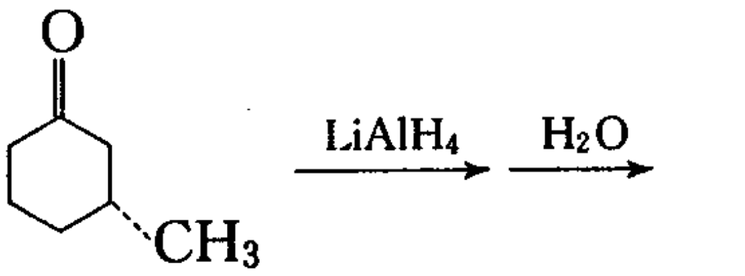
习题 12—16　预测下列反应的主要产物。

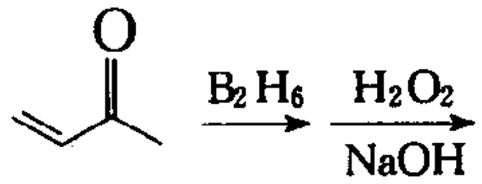
(i) 

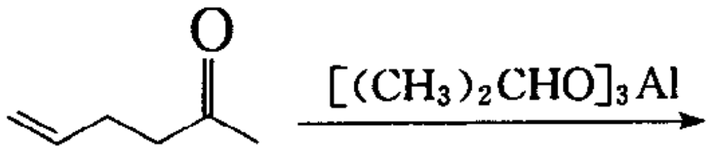
(ii) 

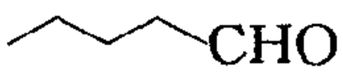
(iii) 

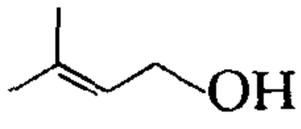
(iv) 

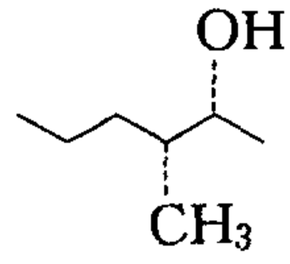
(v) 

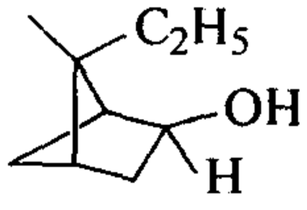
(vi) 

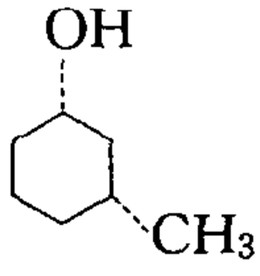
(vii) 

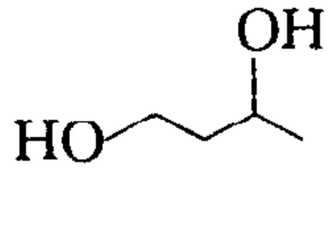
解 (i) 

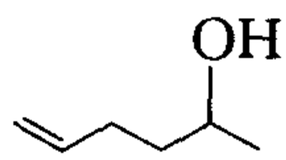
(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

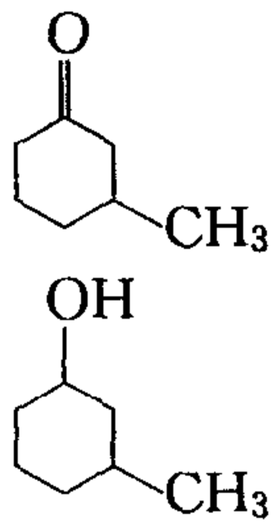
(vi) 

(vii) 

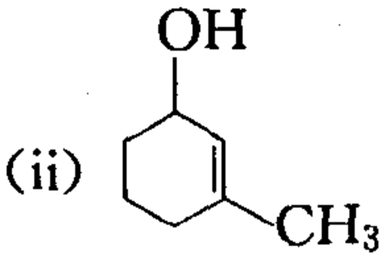
习题 12—17 写出 3-甲基-2-环己烯酮与下列试剂反应的主要产物。

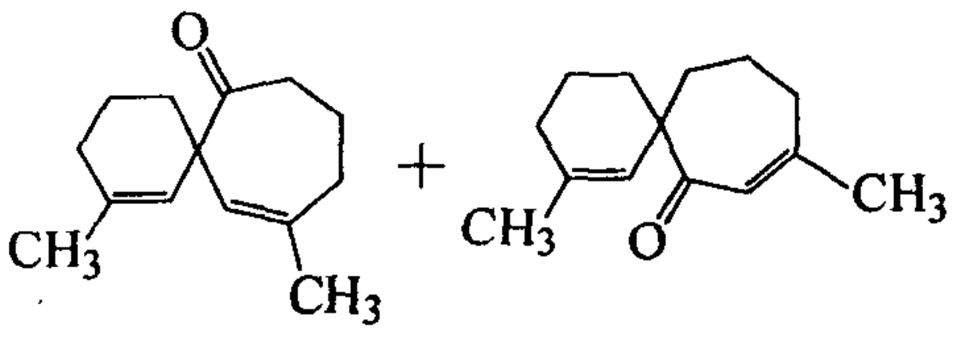
(i) H_2，Pd-C，C_2H_5OH　　(ii) $LiAlH_4$，乙醚，然后 H_2O

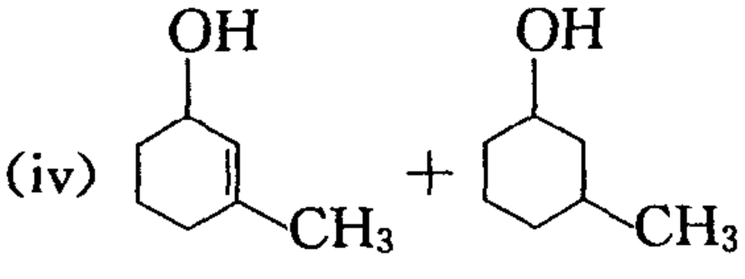
(iii) Mg，惰性溶剂，然后 H_3O^+　　(iv) $NaBH_4$，C_2H_5OH，然后 H_2O

解 (i) 与 1 mol H_2 反应，产物为  (±)

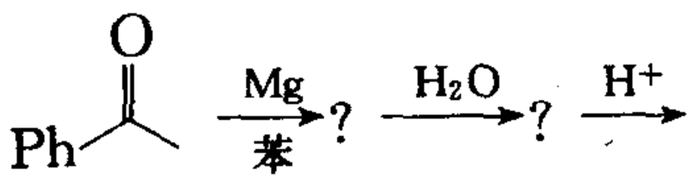
与 2 mol H_2 反应，产物为 (±)

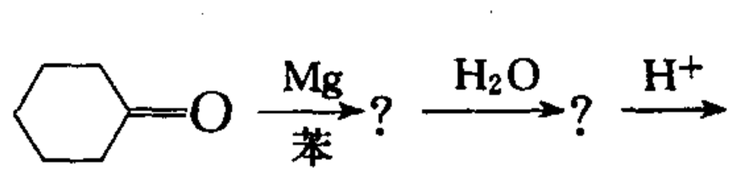
(ii) 

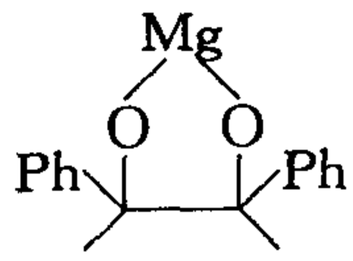
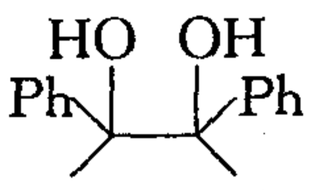
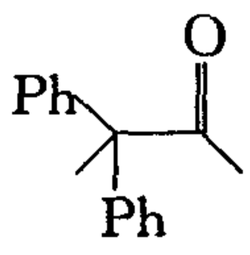
(iii) 

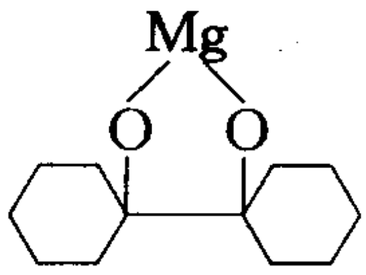
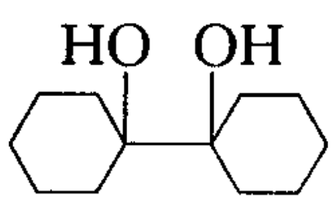
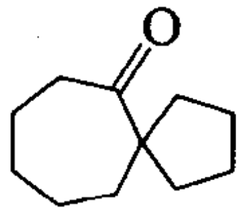
(iv) 

习题 12—18 完成下列反应，写出主要产物。

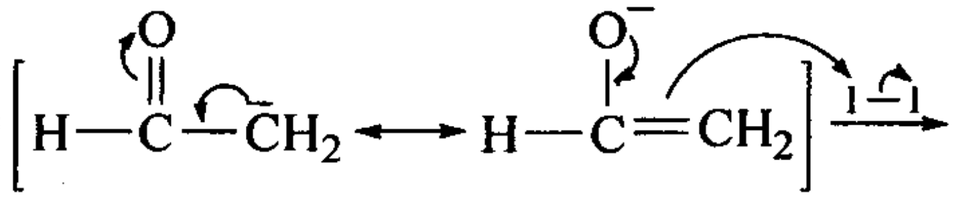
(i) 

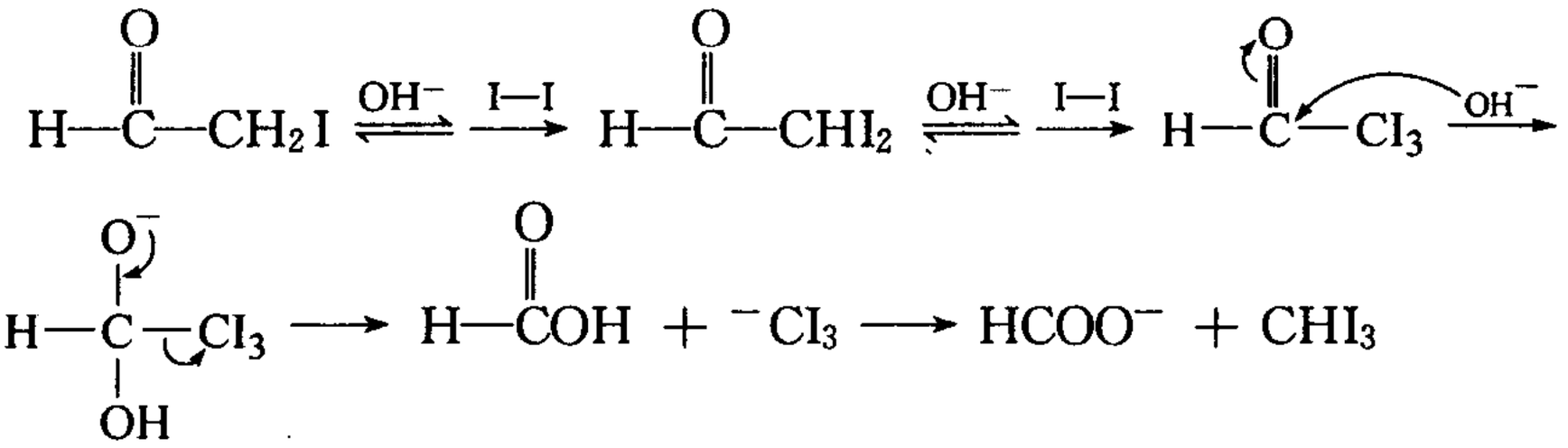
(ii) 

解 (i)  ；  ； 

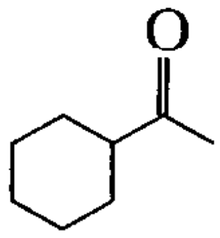
(ii)  ;  ; 

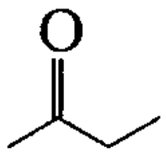
习题 12—19　请写出乙醇发生碘仿反应的反应机理。

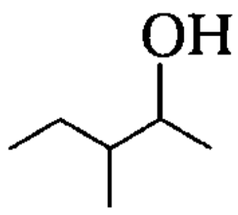
解　$CH_3CH_2OH \xrightarrow{I_2} CH_3CHO \overset{OH^-}{\rightleftharpoons}$ 

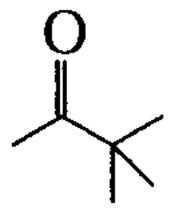


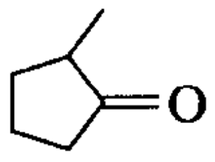
习题 12—20　完成下列反应，写出主要产物。

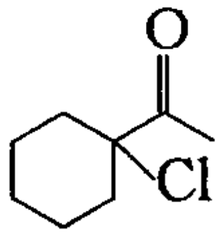
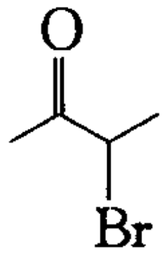
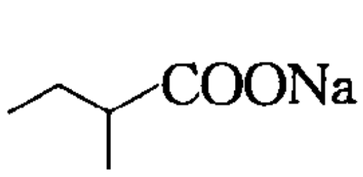
(i)  $+ Cl_2$ (1 mol) $\xrightarrow{H_2O,\ HOAc}$

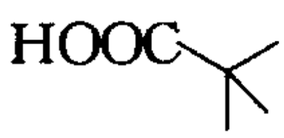
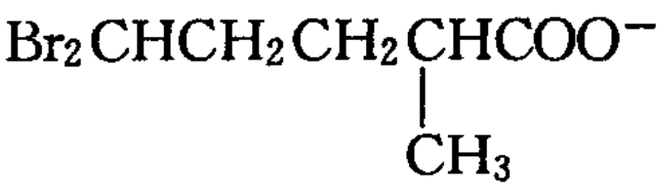
(ii)  $+ Br_2$ (1 mol) $\xrightarrow{H_2O,\ HOAc}$

(iii)  $\xrightarrow[\text{过量}]{I_2,\ NaOH}$

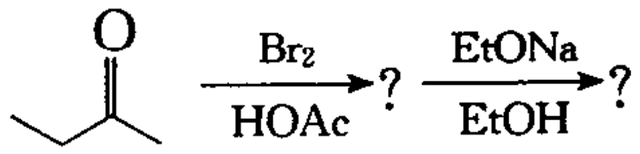
(iv)  $\xrightarrow[\text{过量}]{Br_2,\ NaOH}$

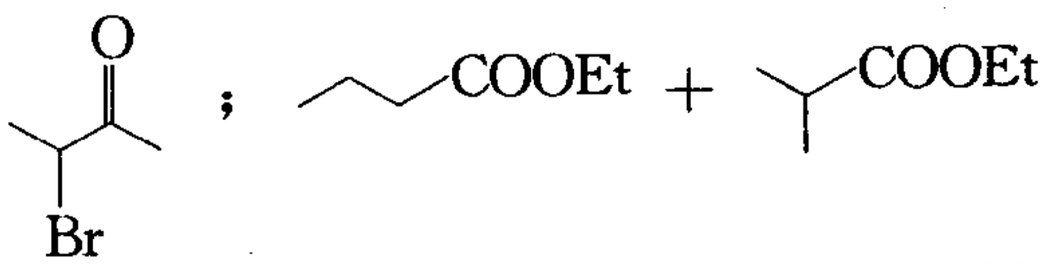
(v)  $\xrightarrow{2Br_2,\ OH^-}$

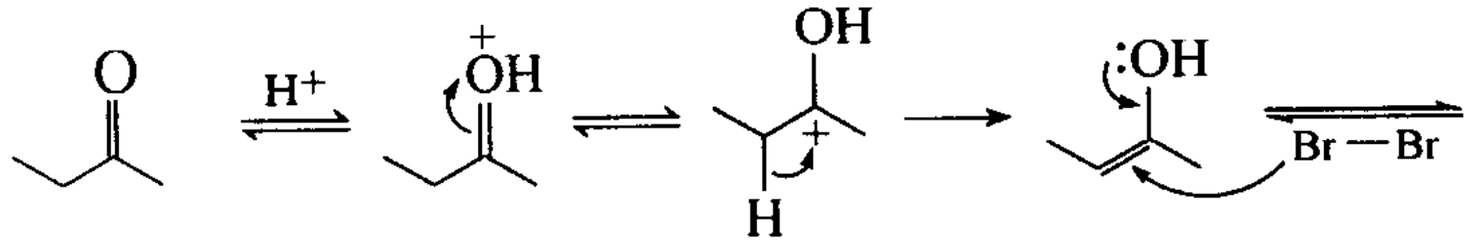
解　(i)  　(ii)  　(iii) 

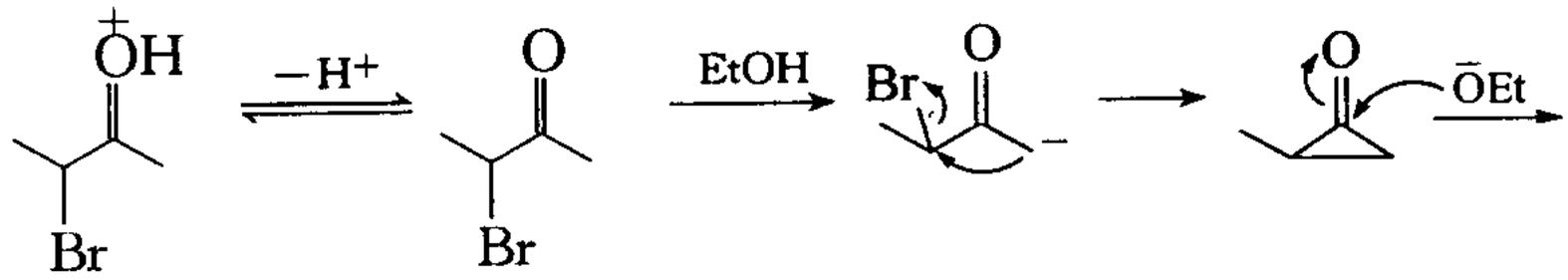
(iv) $CHBr_3 +$  　(v) 

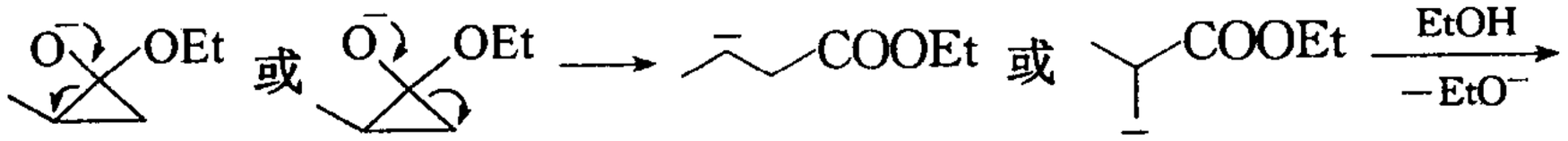
习题 12—21 写出下面反应的主要产物及相应的反应机理。

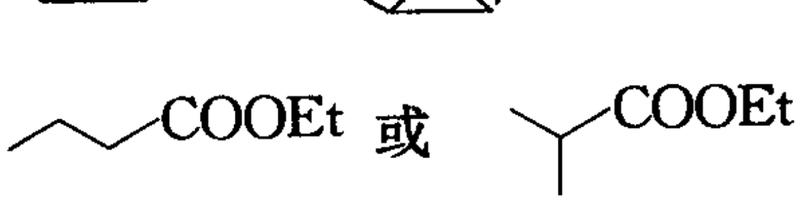


解 

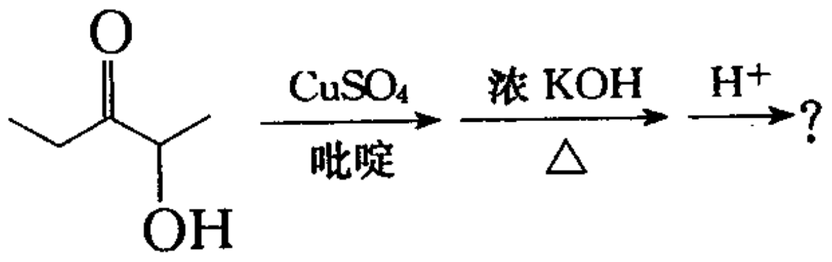
反应机理： 

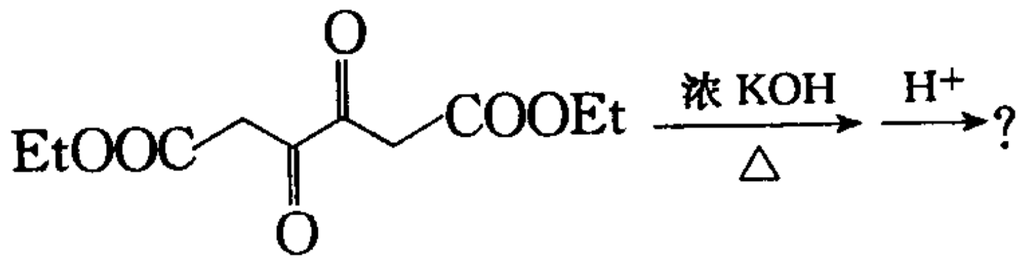


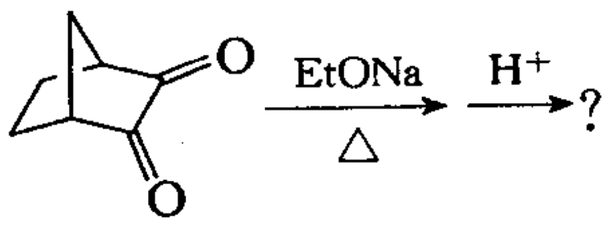


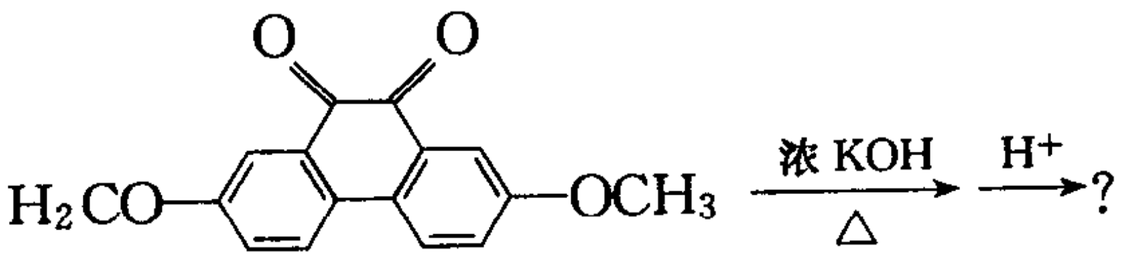


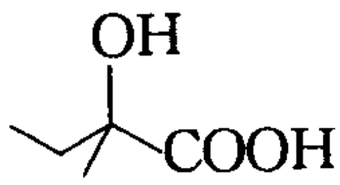
习题 12—22 完成下列反应，写出主要产物。

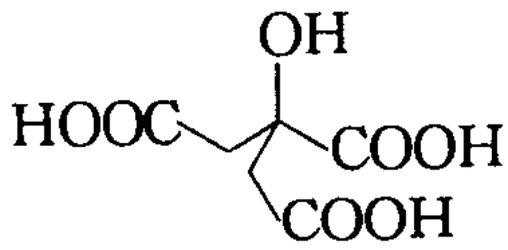
(i) 

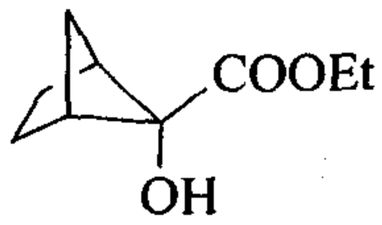
(ii) 

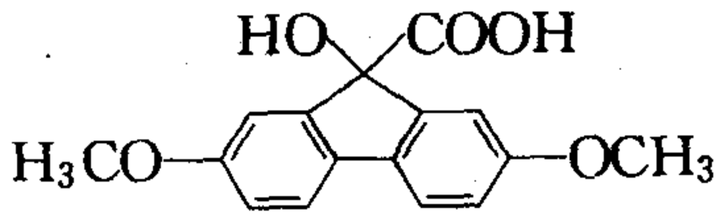
(iii) 

(iv) 

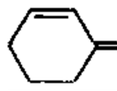
解 (i) 

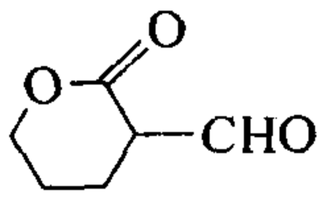
(ii) 

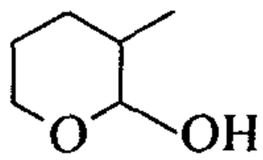
(iii) 

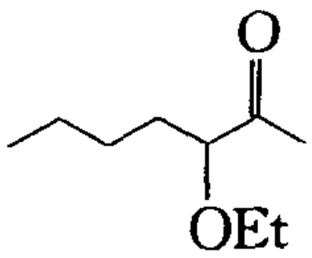
(iv) 

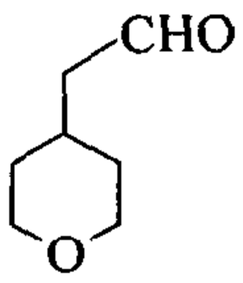
习题 12—23 完成下列反应，写出主要产物。

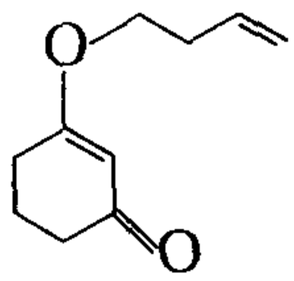
(i) $Ph_3P + BrCH_2COOEt \longrightarrow ? \xrightarrow{EtONa} ?$  ?

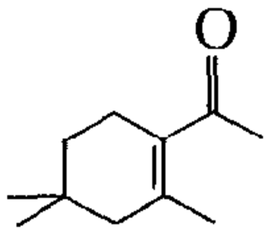
(ii)  $+ Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}H_2 \xrightarrow[25℃]{Et_2O}$?

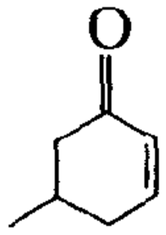
(iii)  $\xrightarrow{Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HCOOMe}$?

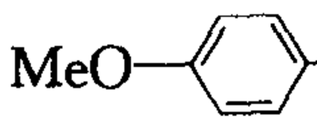
(iv)  $\xrightarrow[t\text{-}BuO^-,\ THF]{(i\text{-}PrO)_2P(O)CH_2COOEt}$?

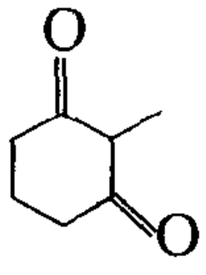
(v)  $\xrightarrow{(MeO)_2P(O)\overset{-}{C}HCOOMe}$?

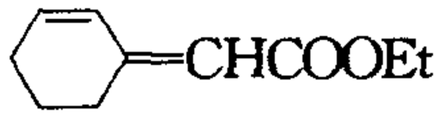
(vi)  $\xrightarrow{Et_2P(O)\overset{-}{C}HCN}$?

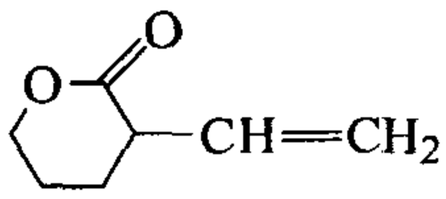
(vii)  $\xrightarrow{(EtO)_2P(O)\overset{-}{C}HCOOMe}$?

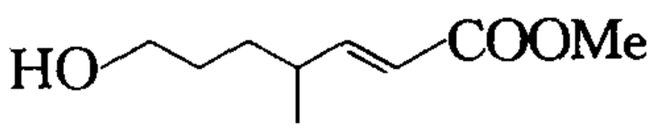
(viii)  $+ Ar_2\overset{+}{S}-\overset{-}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{DMF,\ C_6H_6}$?

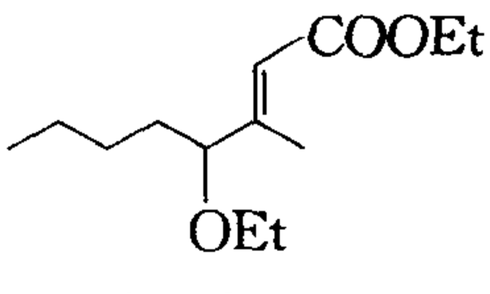
(ix)  $+ {}^{-}CH_2-\overset{+}{S}(CH_3)_2 \xrightarrow[25℃]{DMSO}$?

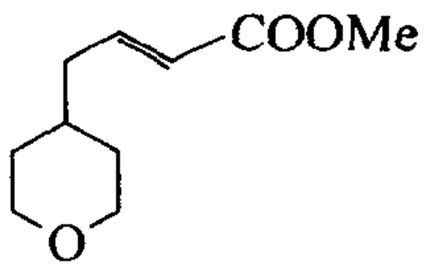
(x)  $+ BrCH_2\overset{-}{C}(=O)CH-\overset{+}{P}Ph_3 \xrightarrow[DMF]{NaH}$?

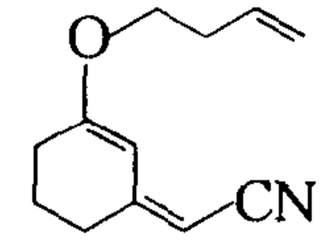
解 (i) $Ph_3\overset{+}{P}-CH_2COOEt\cdot Br^-$；$Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HCOOEt$； 

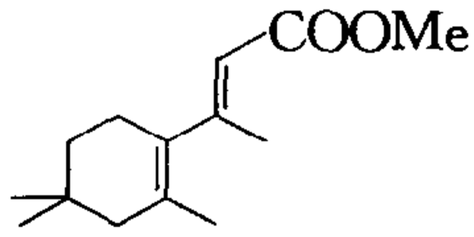
(ii) 

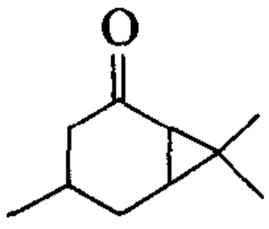
(iii) 

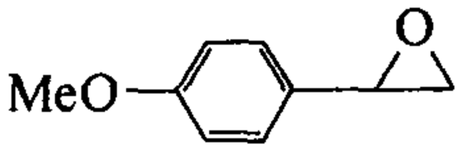
(iv) 

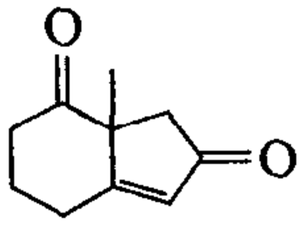
(v) 

(vi) 

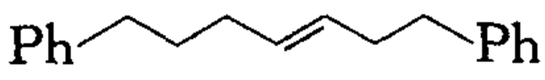
(vii) 

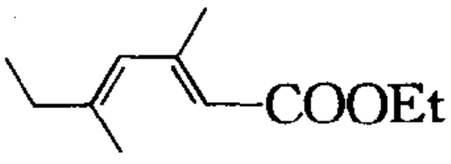
(viii) 

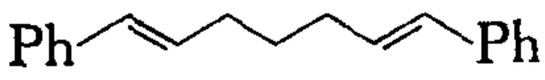
(ix) 

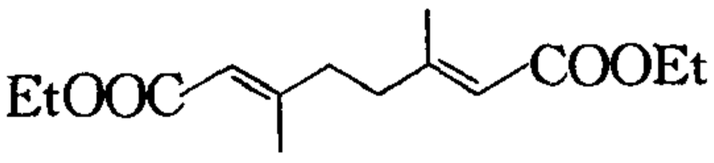
(x) 

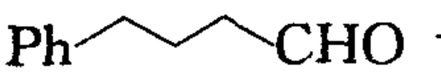
习题 12—24 选用合适的原料经一步 Wittig 反应合成下列化合物：

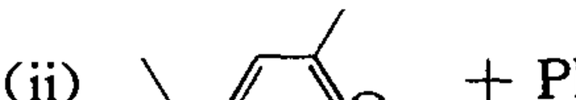
(i) 

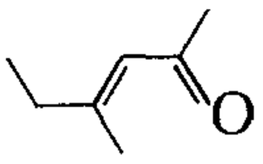
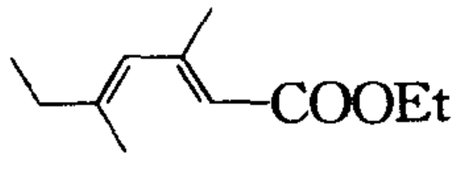
(ii) 

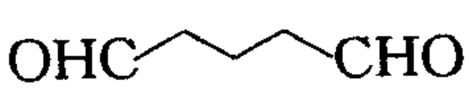
(iii) 

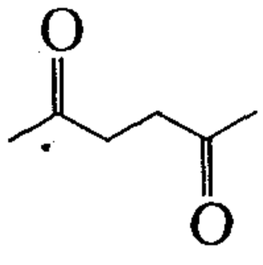
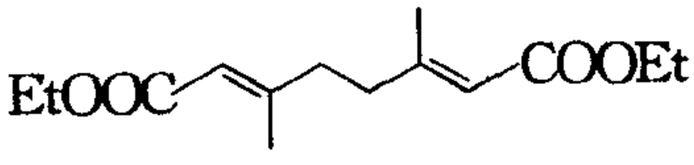
(iv) 

解 (i)  $+ Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HCH_2CH_2H_3 \longrightarrow$



(ii)  $+ Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HCOOEt \longrightarrow$ 

(iii)  $+ 2Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HPh \longrightarrow$ 

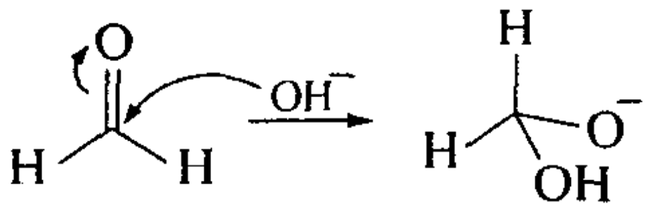
(iv)  $+ 2Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}HCOOEt \longrightarrow$ 

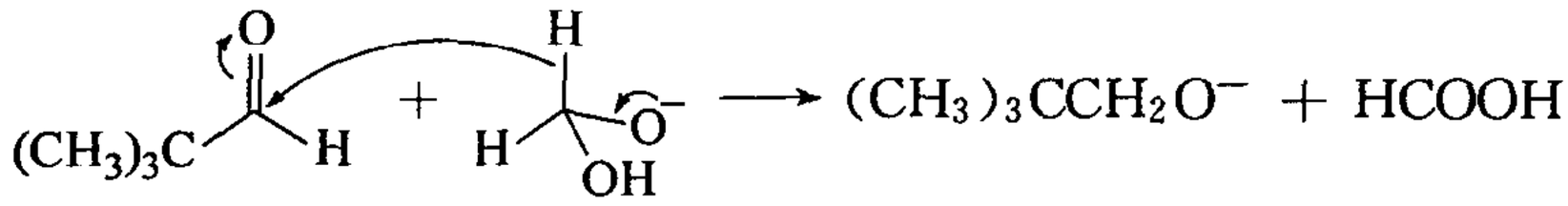
习题 12—25　写出下列反应的主要产物及相应的反应机理。

$$(CH_3)_3CCHO + CH_2O \xrightarrow{\text{浓 } OH^-}$$

解　产物为$(CH_3)_3CH_2OH + HCOOH$。

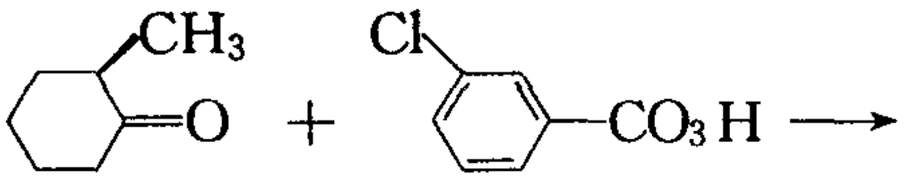
反应机理：

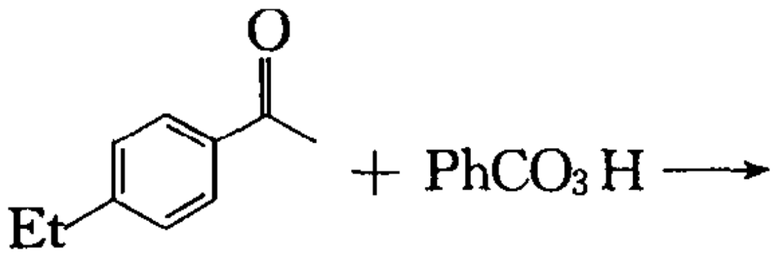


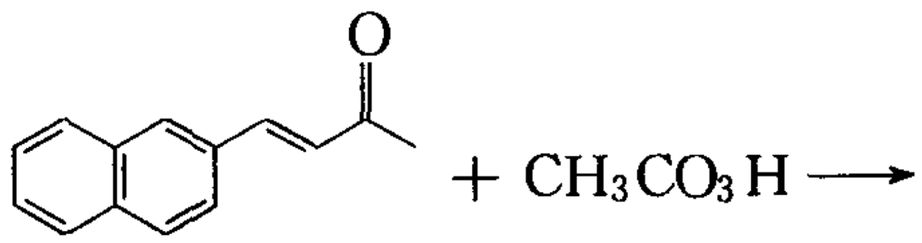


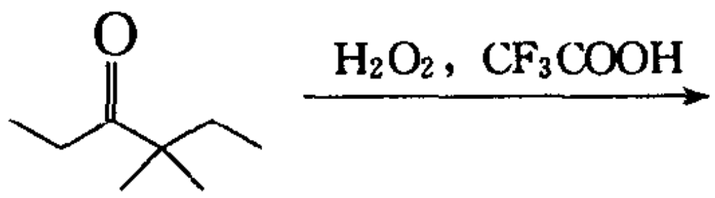
$\xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3CCH_2OH + HCOOH$

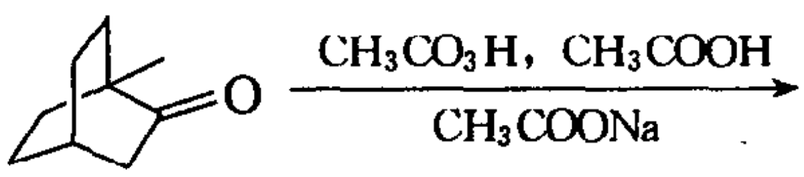
习题 12—26　完成下列反应，写出主要产物。

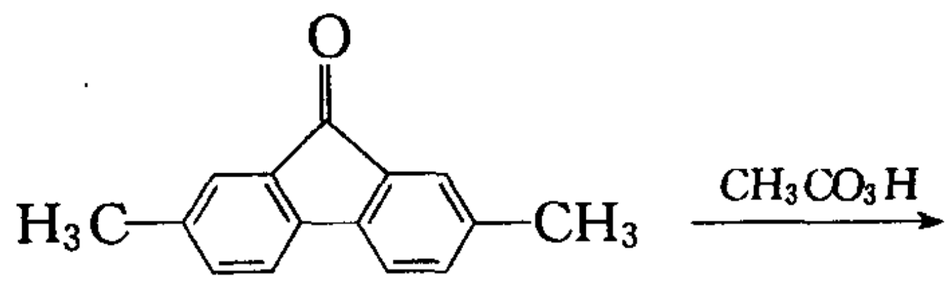
(i) 

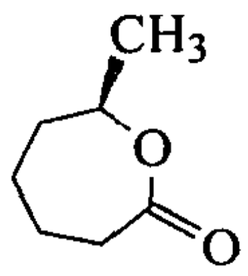
(ii) 

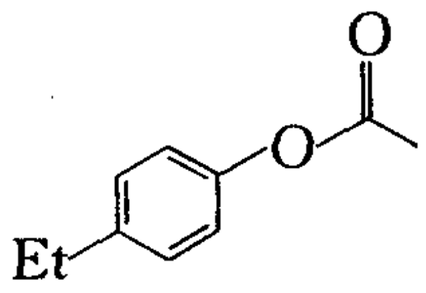
(iii) 

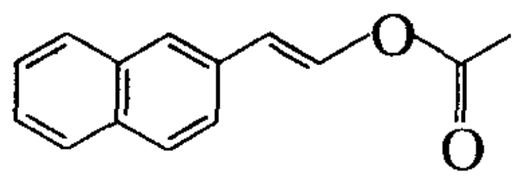
(iv) 

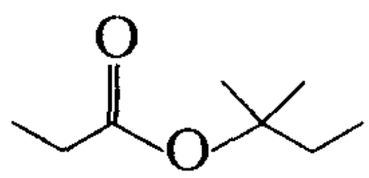
(v) 

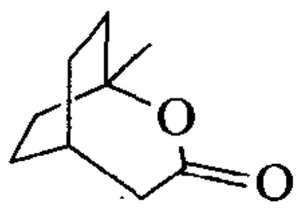
(vi) 

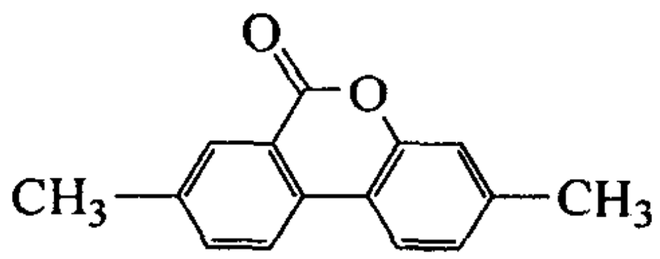
解　(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

习题 12—27 请用简单的方法鉴别下列化合物。

(i) CH_3CH_2CHO (ii) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$ (iii) $CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_3$

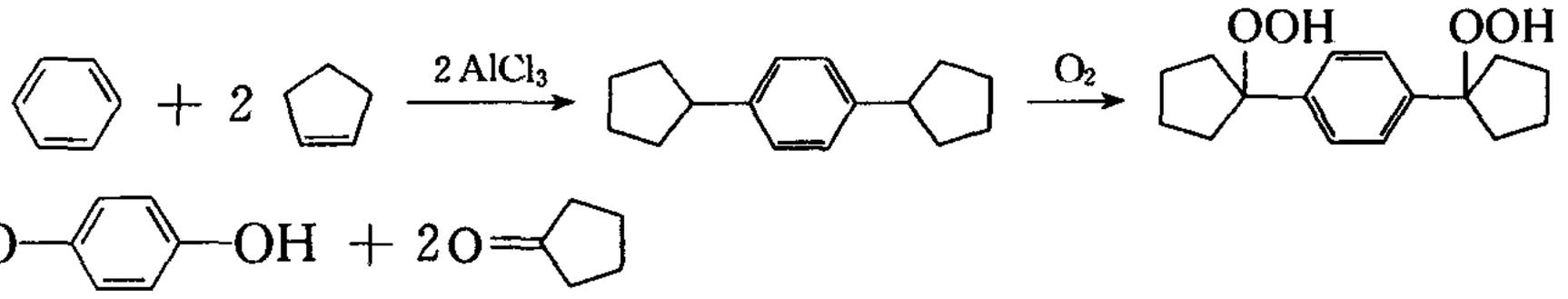
(iv) $CH_3CH_2CH_2Cl$

解 ① 用 Tollens 试剂，产生银镜的为丙醛。

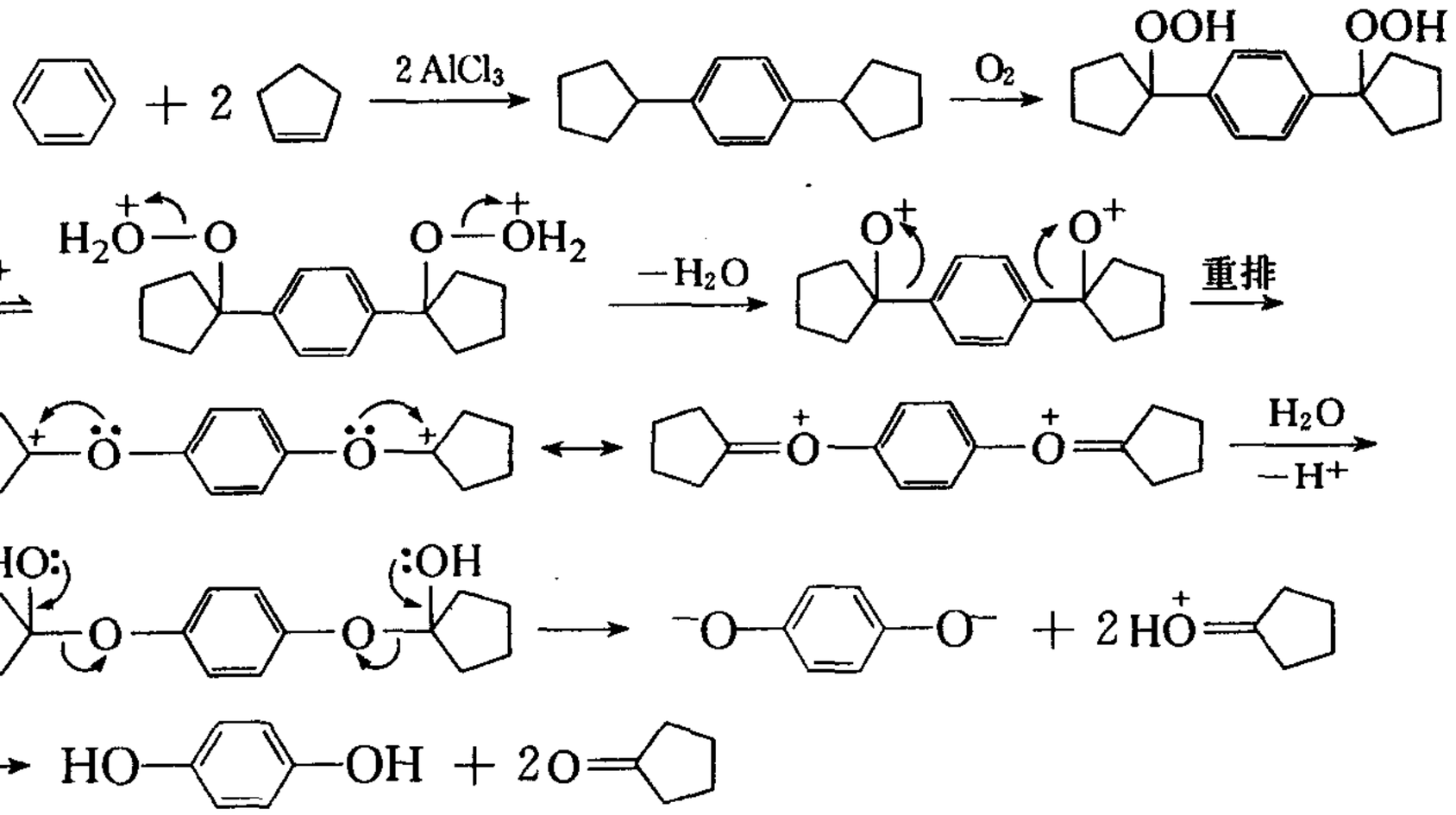
② 加入饱和 $NaHSO_3$，产生沉淀的为丙酮。

③ 用 $NaOH + I_2$，发生碘仿反应的为 2-丙醇，不发生碘仿反应的为 1-氯丙烷。

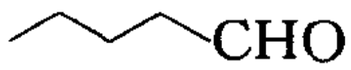
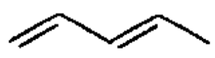
习题 12—28 请用苯和环戊烯为原料合成对苯二酚和环戊酮，并写出其反应机制。

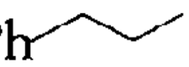
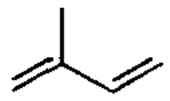
解 

反应机制如下：

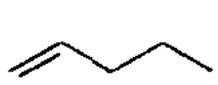
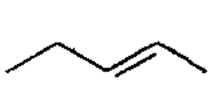
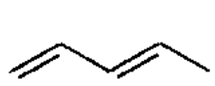


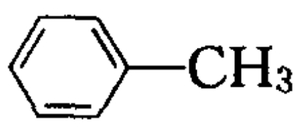
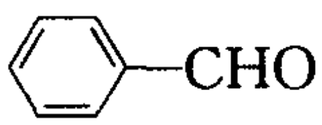
习题 12—29 用煤和石油产品为原料合成下列化合物：

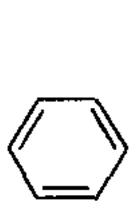
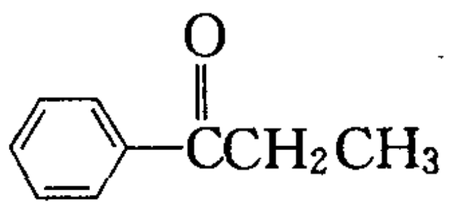
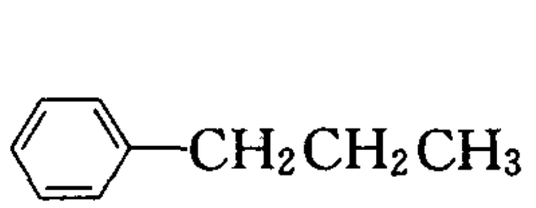
(i)  (ii)  (iii) PhCHO

(iv)  (v) $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ (vi) 

解 (i) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[\triangle,\ 压力]{CO,\ H_2} CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$

(ii)  或  $\xrightarrow[脱氢]{催化}$ 

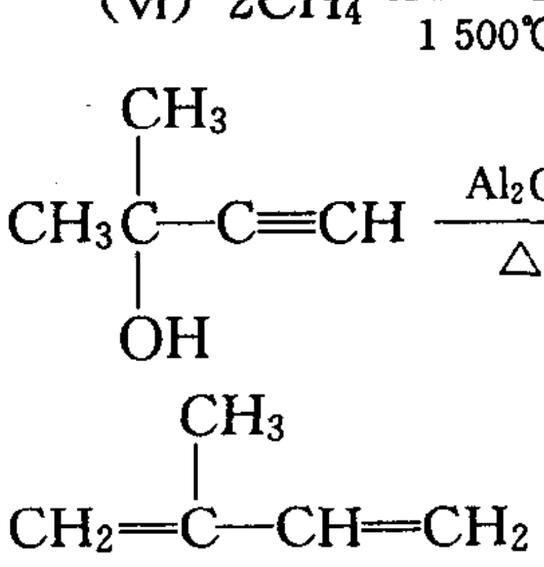
(iii)  $\xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{CrO_3}$ $\xrightarrow{H_2O}$ 

(iv)  $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3CH_2COCl}$  $\xrightarrow[HCl]{Zn\text{-}Hg}$ 

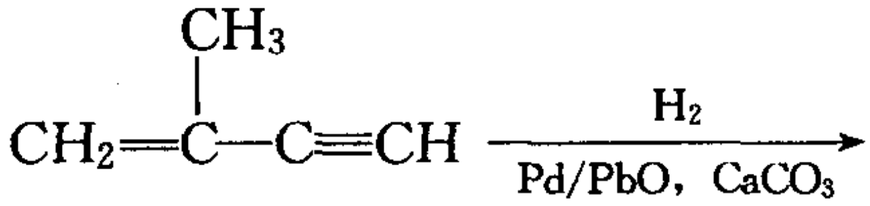
(v) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3CH_2CHBrCH_2Br \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} \xrightarrow{H_2O}$

$CH_3CH_2C{\equiv}CH$

(vi) $2CH_4 \xrightarrow[1\,500℃]{电弧} HC{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_3} HC{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3COCH_3}$

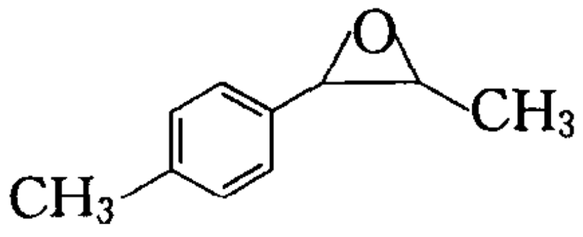
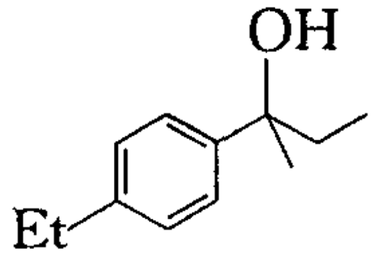


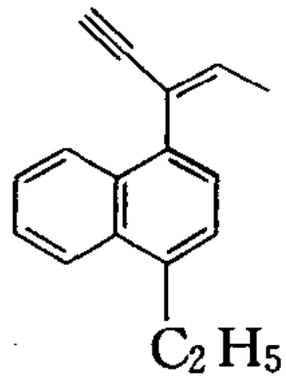
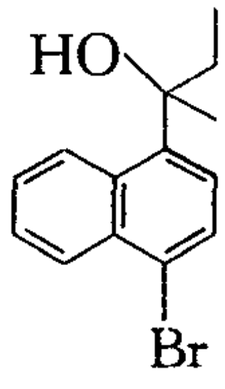
$\xrightarrow[\triangle]{Al_2O_3}$

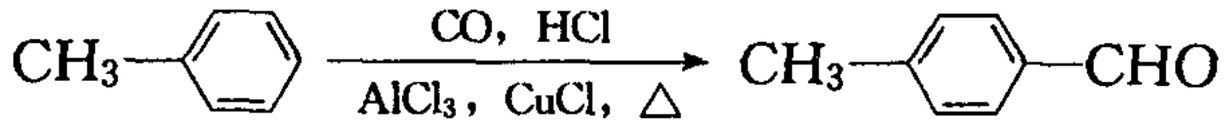


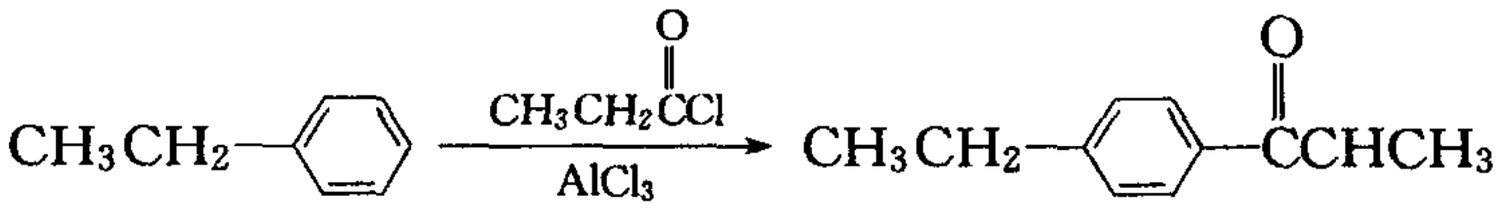
$\xrightarrow[Pd/PbO,\ CaCO_3]{H_2}$

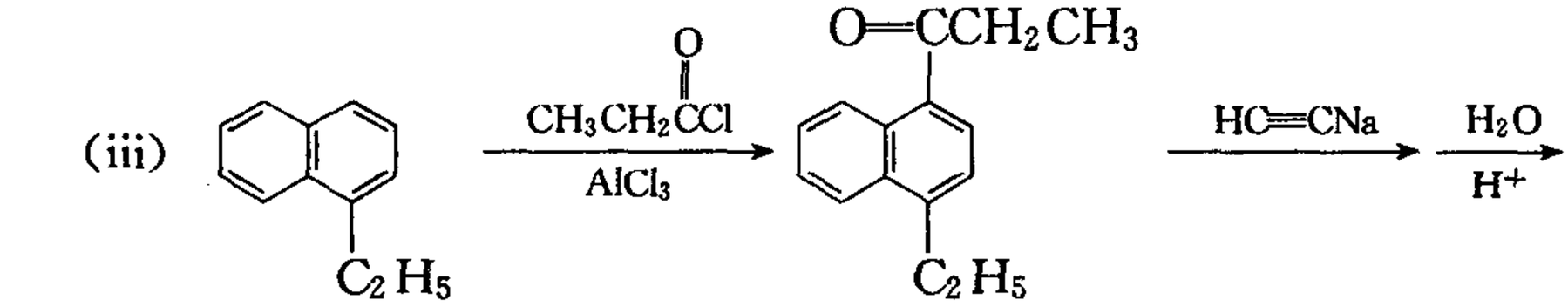
习题 12—30 用甲苯、乙苯、1-甲基萘、1-乙基萘及其他必要的有机、无机试剂合成下列化合物：

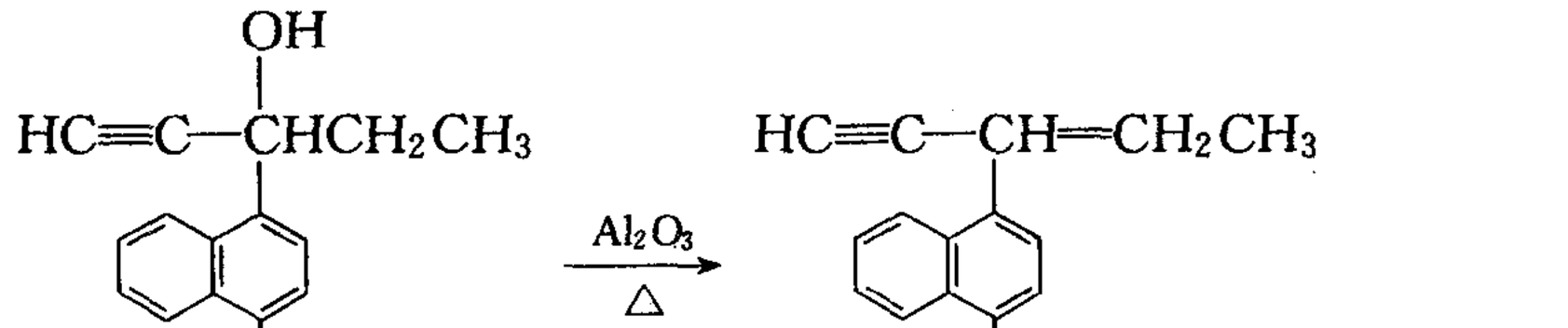
(i)  (ii) 

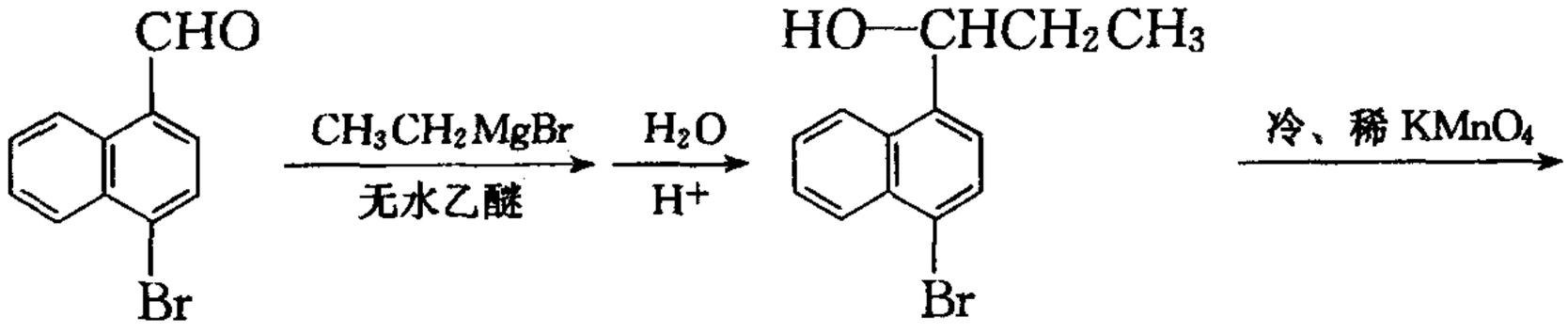
(iii)  (iv) 

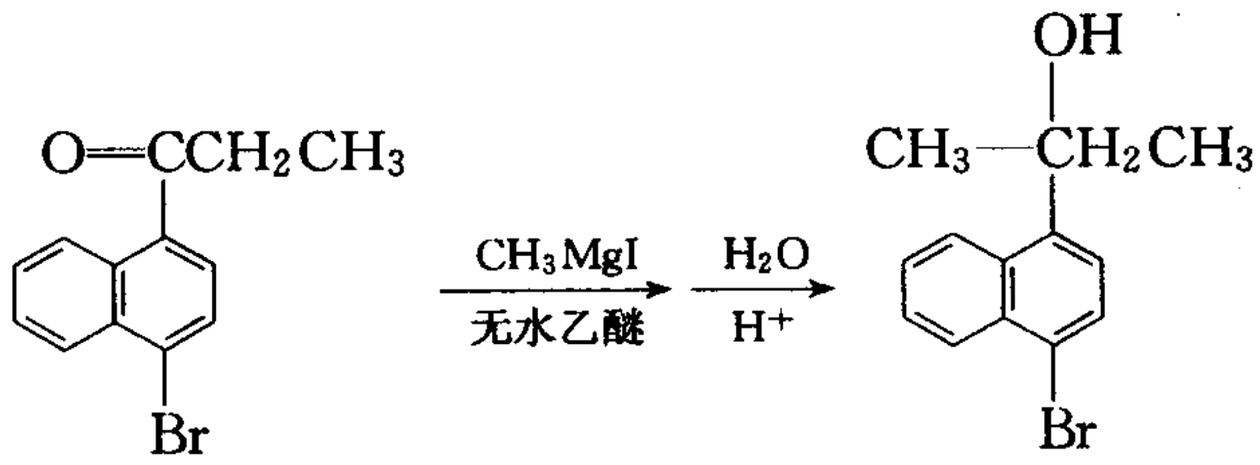
解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

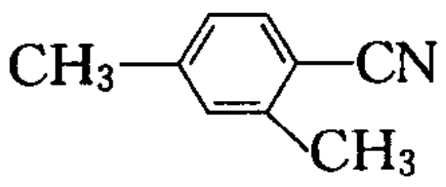


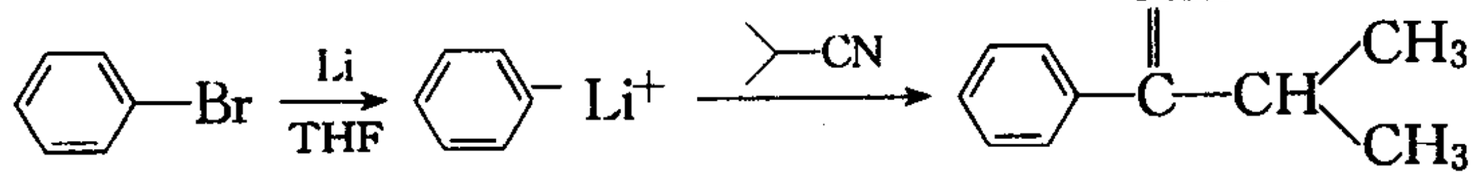


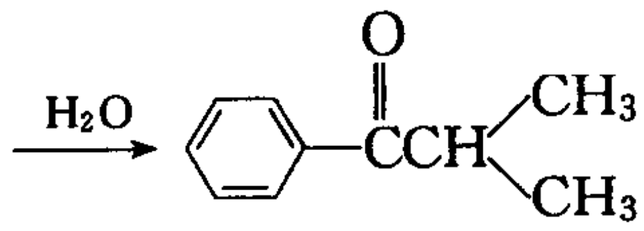
习题 12—31 完成下列反应，写出主要产物。

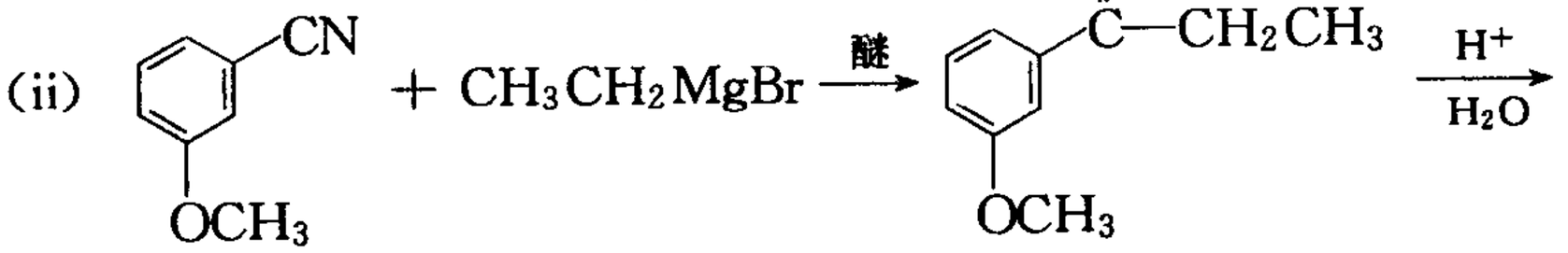
(i) $PhBr \xrightarrow[THF]{Li} ? \xrightarrow{>C=N-} ? \xrightarrow{H_2O} ?$

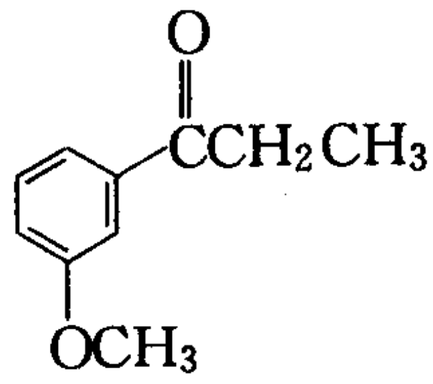
(ii)  $+ CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{醚} ? \xrightarrow[H_2O]{H^+} ?$

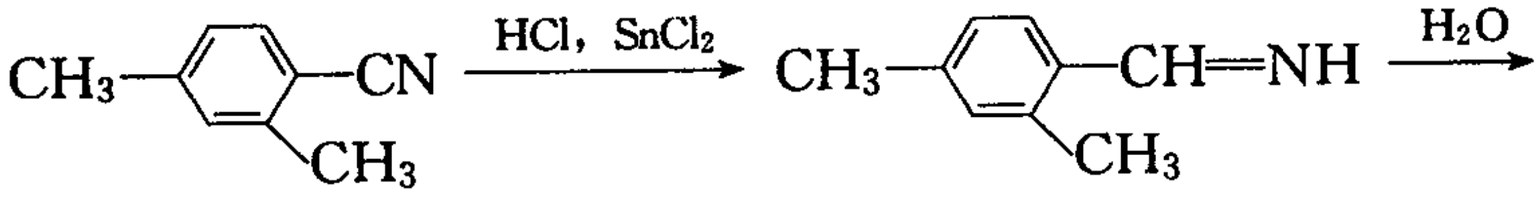
(iii)  $\xrightarrow{HCl,\ SnCl_2} ? \xrightarrow{H_2O} ?$

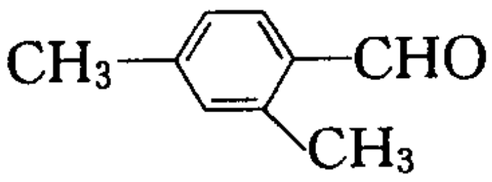
解 (i) 



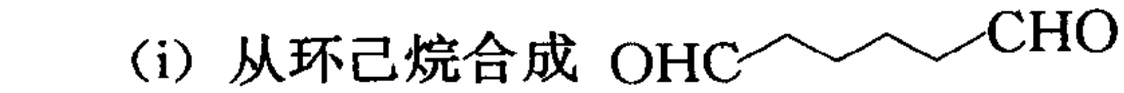
(ii) 

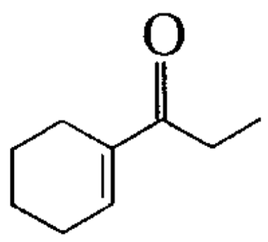


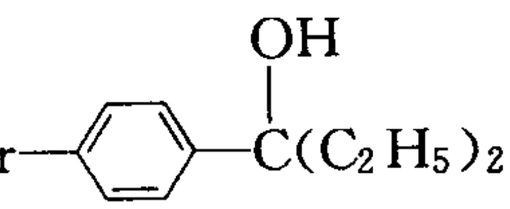
(iii) 

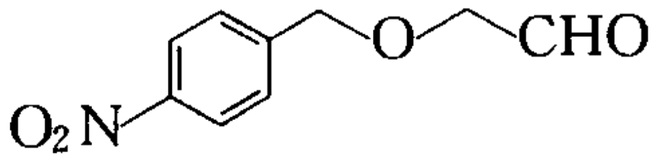


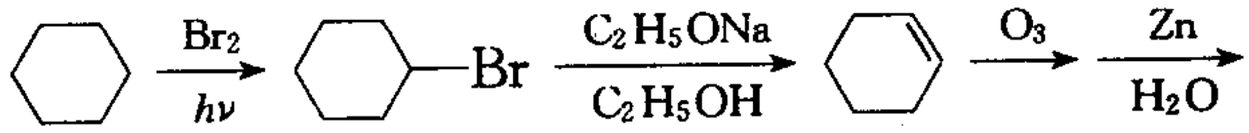
习题 12—32 从指定原料及必要的无机及有机试剂合成指定化合物：

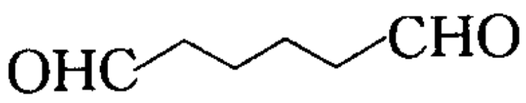
(i) 从环己烷合成 

(ii) 从环己烷合成 

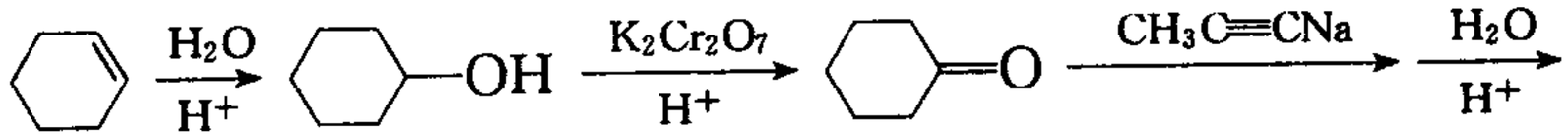
(iii) 从苯合成 

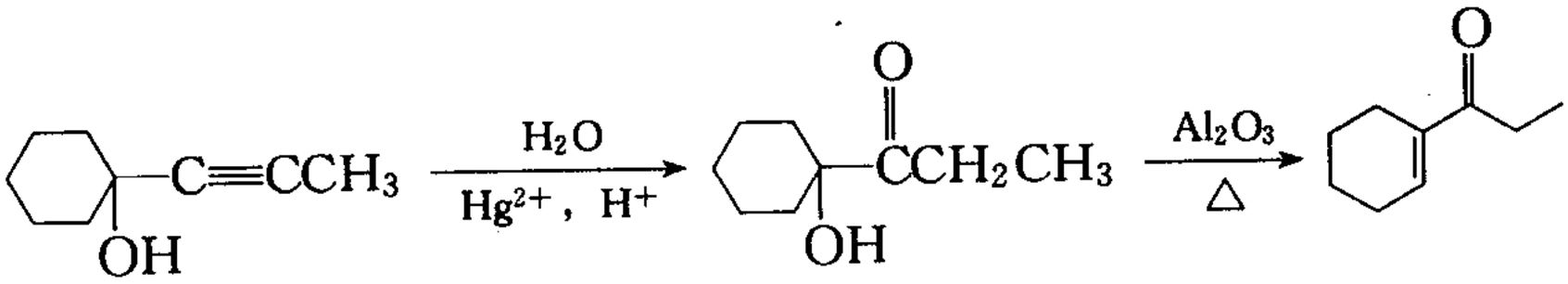
(iv) 从甲苯合成 

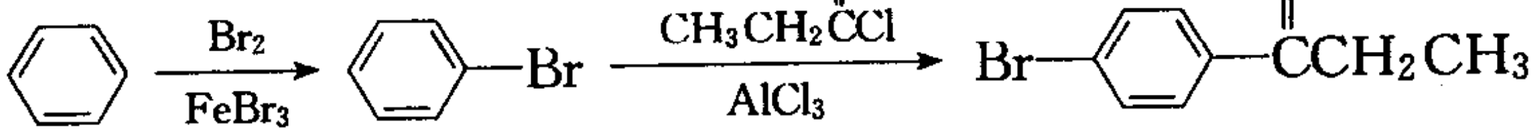
解 (i) 

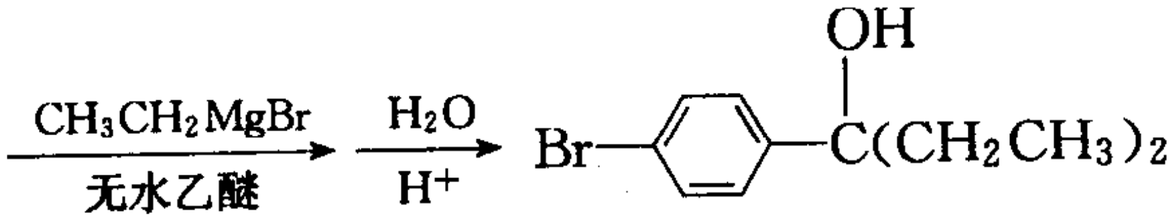


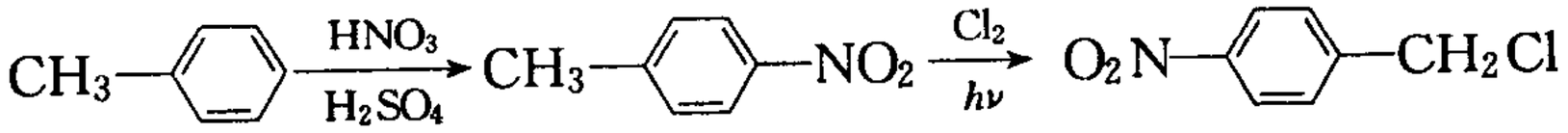
(ii) 由(i)制得的  开始：

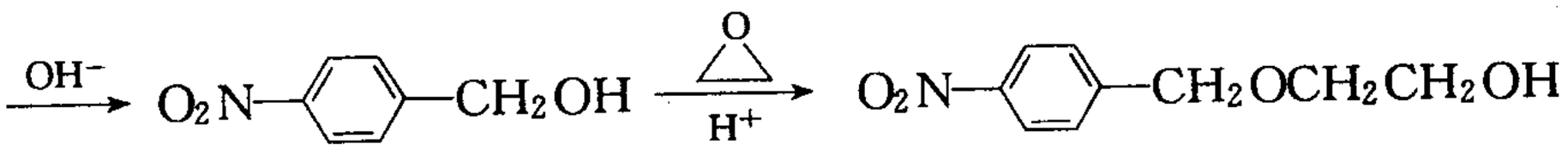


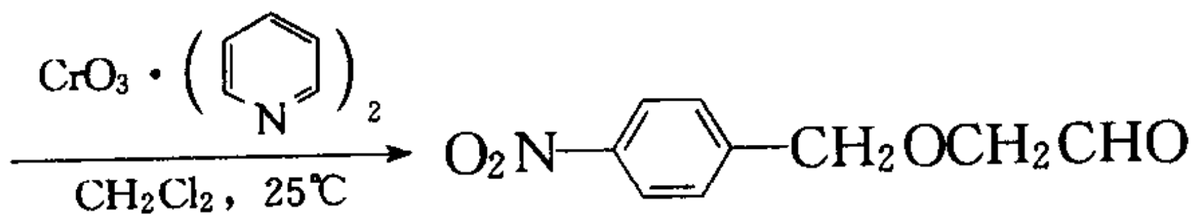


(iii) 



(iv) 





习题 12—33　写出所有分子式为 C_4H_8O 的醛和酮的构造式及其中英文系统命名。

解　$CH_3CH_2CH_2CHO$　　正丁醛　　*n*-butanal

CH_3CHCH_3（CHO）　　异丁醛　　*iso*-butanal

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$　　丁酮　　butanone

习题 12—34　丙酮、丙烯醛与下列试剂有无反应，如有请写出反应式。

(i) 乙硼烷　　(ii) 乙二醇＋盐酸气

(iii) 羟胺　　(iv) 氧气

(v) 硼氢化钠　　(vi) 亚硫酸氢钠

(vii) 锌汞齐，浓盐酸　　(viii) 肼，氢氧化钾

(ix) 银氨络离子的碱性溶液　　(x) 异丙醇铝

解　(i)　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[THF,\ 0℃]{B_2H_6} \xrightarrow[H_2O,\ THF,\ 25℃]{H_2O_2,\ NaOH} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$

$CH_2{=}CHCHO \xrightarrow[THF,\ 0℃]{2B_2H_6} \xrightarrow[H_2O,\ THF,\ 25℃]{H_2O_2,\ NaOH} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2OH$

(ii)　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown \xrightarrow{盐酸气} CH_3\overset{O\ O}{\overset{\diagup\diagdown}{C}}CH_3$

$CH_2{=}CH{-}CHO + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown \xrightarrow{盐酸气} CH_2{-}CH{-}\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{C}}{}^{O}_{H}$

(iii)　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{NH_2OH} CH_3\overset{N{-}OH}{\overset{\|}{C}}CH_3$

$CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{NH_2OH} HONHCH_2{-}CH_2{-}CHO$

(iv)　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ ＋ O_2不反应

$CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{O_2} CH_2{=}CH{-}COOH$

(v) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{NaBH_4} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$

$CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{NaBH_4} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_2{=}CH{-}CH_2OH$

(vi) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + NaHSO_3 \longrightarrow (CH_3)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}{-}SO_3Na$

$CH_2{=}CH{-}CHO + NaHSO_3 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}H{-}SO_3Na$

(醛、甲基酮和环酮均可与饱和 $NaHSO_3$ 反应。)

(vii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[HCl]{Zn\text{-}Hg} CH_3CH_2CH_3$

$CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow[HCl]{Zn\text{-}Hg} CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$

(viii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow[KOH]{NH_2NH_2} CH_3CH_2CH_3$

$CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow[KOH]{NH_2NH_2} CH_2{=}CH{-}CH_3$

(ix) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + [Ag(NH_3)_2]OH$ 不反应

$CH_2{=}CH{-}CHO + [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}COONH_4 + Ag\downarrow + NH_3 + H_2O$

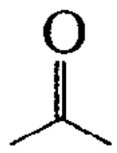
(x) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + Al[OCH(CH_3)_2]_3 \longrightarrow \xrightarrow{H_2O} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$

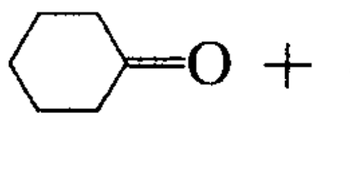
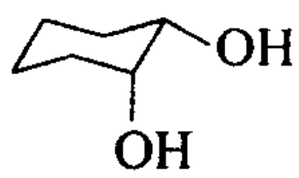
$CH_2{=}CH{-}CHO + Al[OCH(CH_3)_2]_3 \longrightarrow \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CH{-}CH_2OH$

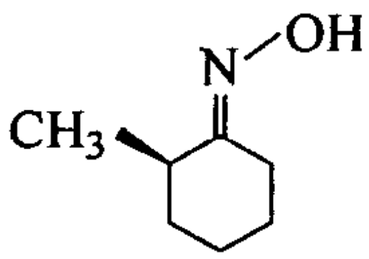
习题 12—35　完成下列反应，写出主要产物。

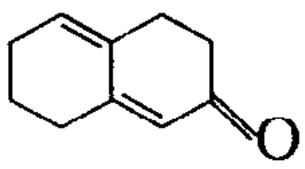
(i) $EtOOC{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}Cl + (CH_3)_2CuLi \xrightarrow[低温]{醚}$

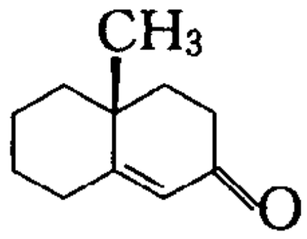
(ii) $PhCHO + \text{烯丙基}MgBr \xrightarrow{THF} \xrightarrow[H_2O]{NH_4Cl}$

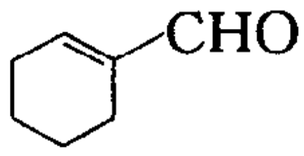
(iii)  + ≡—Et $\xrightarrow{KOH}$

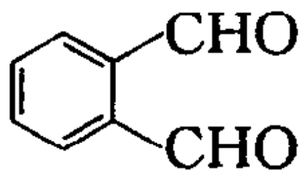
(iv)  +  $\xrightarrow{HCl\ (气)}$

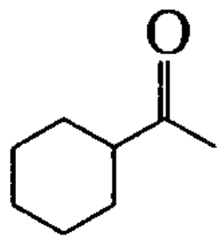
(v)  $\xrightarrow{H_2SO_4}$

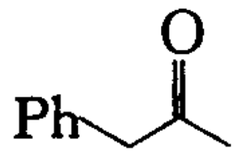
(vi)  + H_2 (1 mol) $\xrightarrow{Pd}$

(vii)  + $CH_3MgI \xrightarrow{CuI} \xrightarrow{H_2O}$

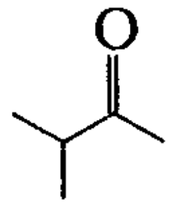
(viii)  + $(CH_3)_2CuLi \xrightarrow[低温]{醚} \xrightarrow{H_2O}$

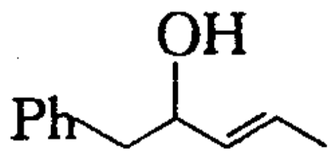
(ix)  + CH_2O (过量) $\xrightarrow{浓\ HO^-}$

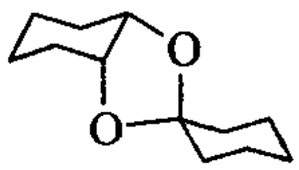
(x)  + $Br_2 \xrightarrow{NaOH}$

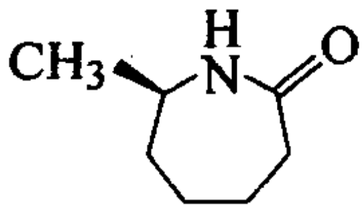
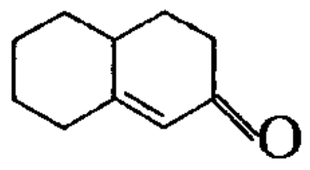
(xi)  + $Br_2 \xrightarrow{HOAc}$

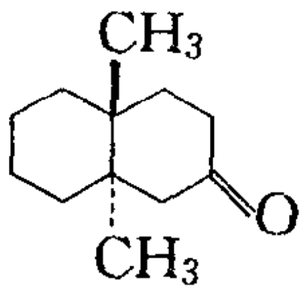
(xii) $(CH_3)_3CCHO + Ag(NH_3)_2^+ \longrightarrow$

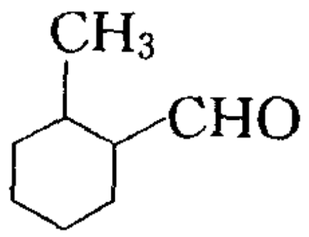
(xiii)  $\xrightarrow{CF_3CO_2H,\ H_2O_2}$

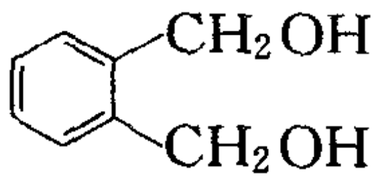
解　(i)  　(ii) 

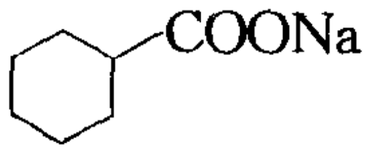
(iii)  　(iv) 

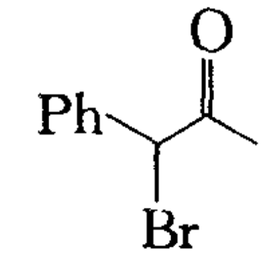
(v)  　(vi) 

(vii) 

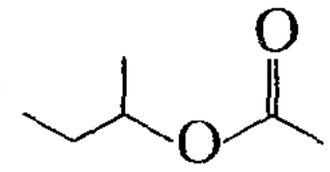
(viii) 

(ix) 

(x) 

(xi) 

(xii) $(CH_3)_3CCOONH_4$

(xiii) 

习题 12—36 用苯、甲苯、不超过三个碳的有机物和适当的无机试剂合成下列化合物：

(i) 正己醇　　(ii) 2-甲基-4-庚醇

(iii) 3,3-二甲基-2-丁酮　　(iv) 丁酮缩乙二醇

解　(i) $CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{\triangle O} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{PBr_3} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{\triangle O} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

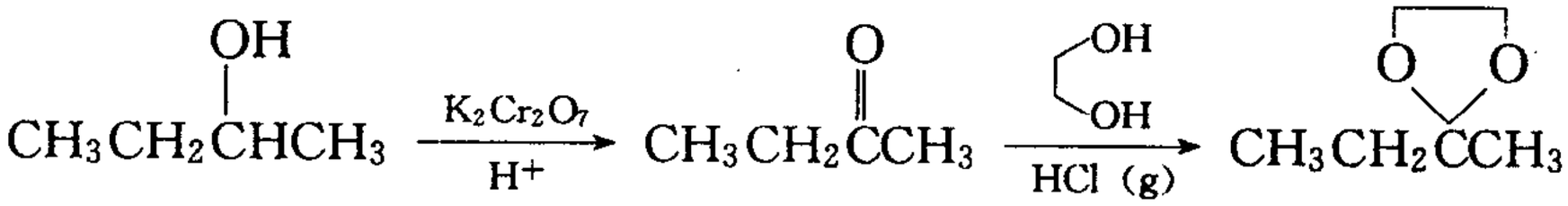
(ii) $CH_3CH(CH_3)Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3CH(CH_3)MgBr \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{\triangle O} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot(C_5H_5N)_2} CH_3CH(CH_3)CH_2CHO$

$\xrightarrow[\text{无水乙醚}]{CH_3CH_2CH_2MgBr} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_3$

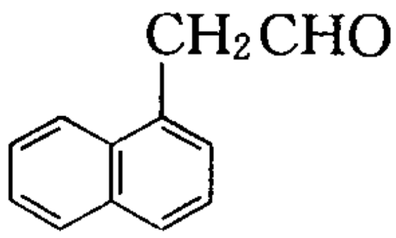
(iii) $CH_3COCH_3 \xrightarrow[\text{苯}]{Mg} CH_3C(OH)(CH_3)C(OH)(CH_3)CH_3 \xrightarrow[\triangle]{H_2SO_4} CH_3COC(CH_3)_3$

(iv) $CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{CH_3CHO} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

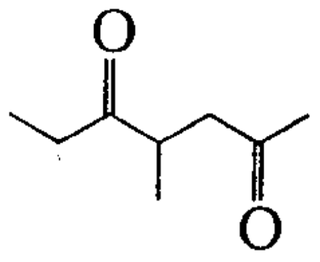


习题 12—37　由指定原料及必要的试剂合成下列化合物：

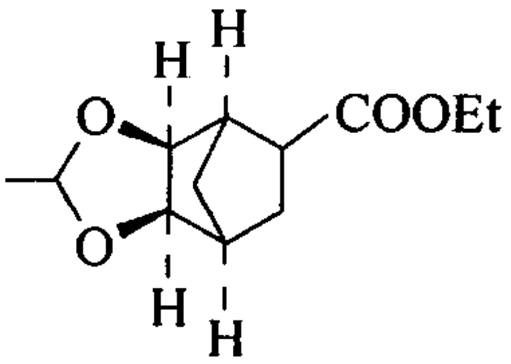
(i) 由苯及不超过四个碳原子的化合物合成



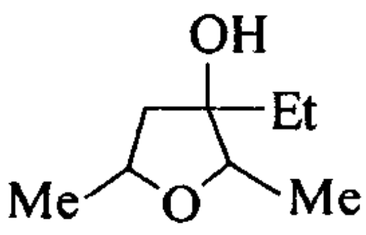
(ii) 由 $BrCH_2CH_2CHO$ 和不超过三个碳原子的化合物合成



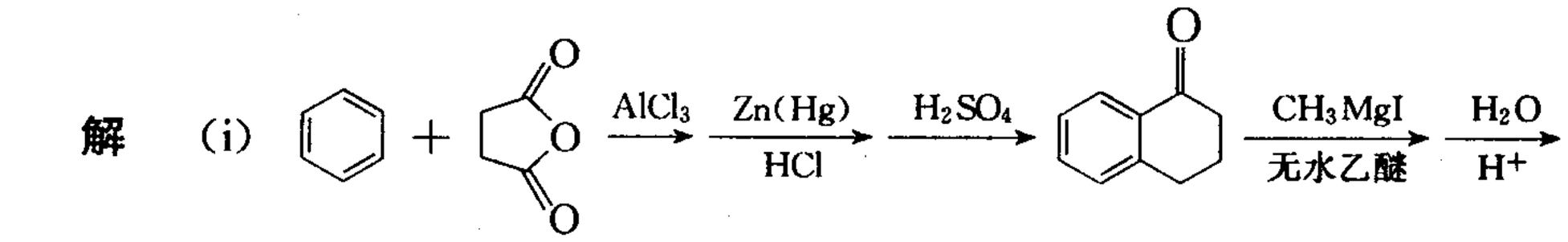
(iii) 由环戊二烯和不超过三个碳原子的化合物合成

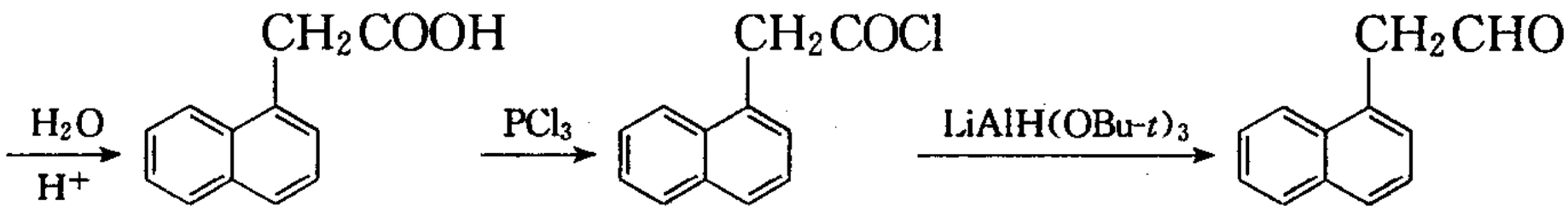


(iv) 用不超过三个碳原子的化合物合成

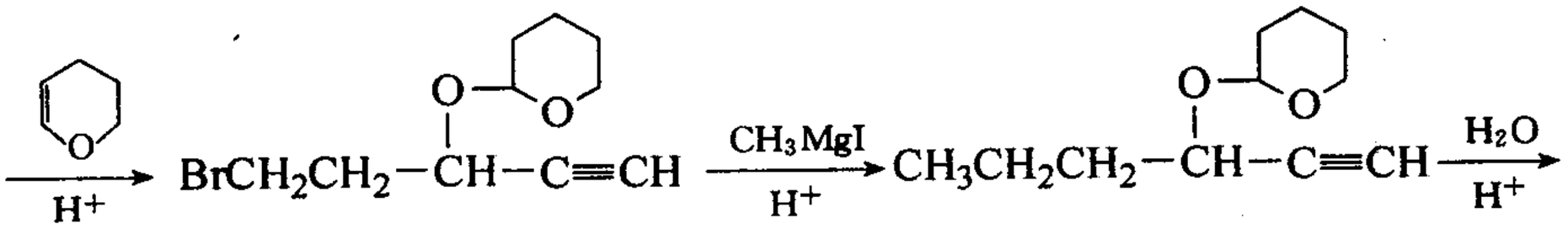


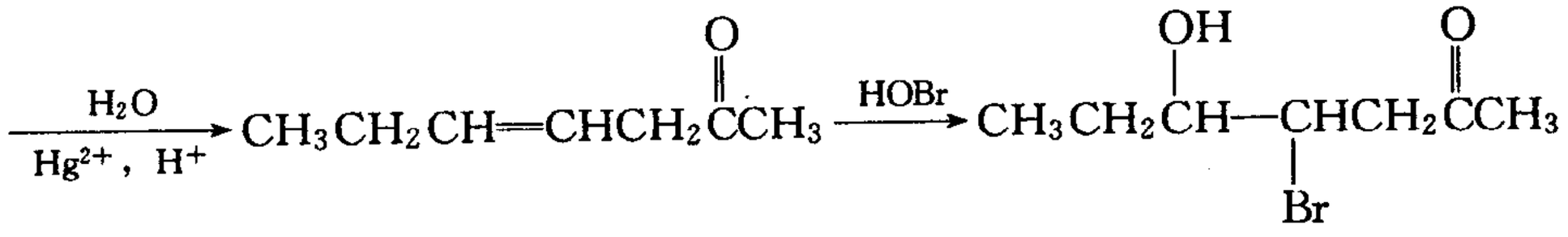
解　(i)

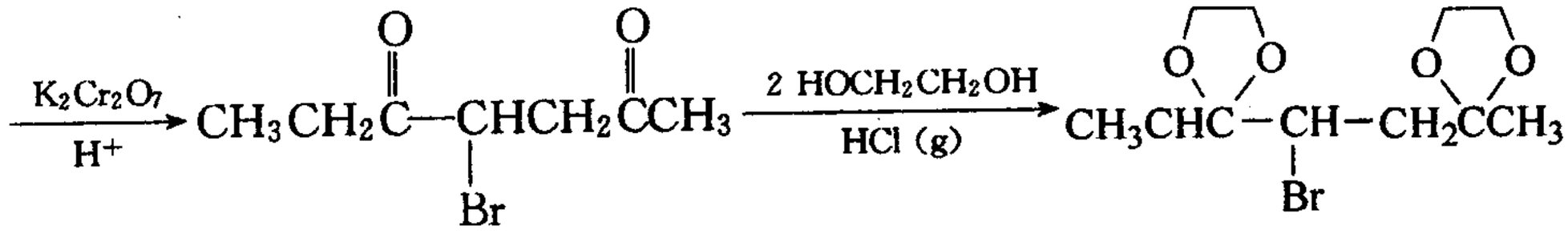


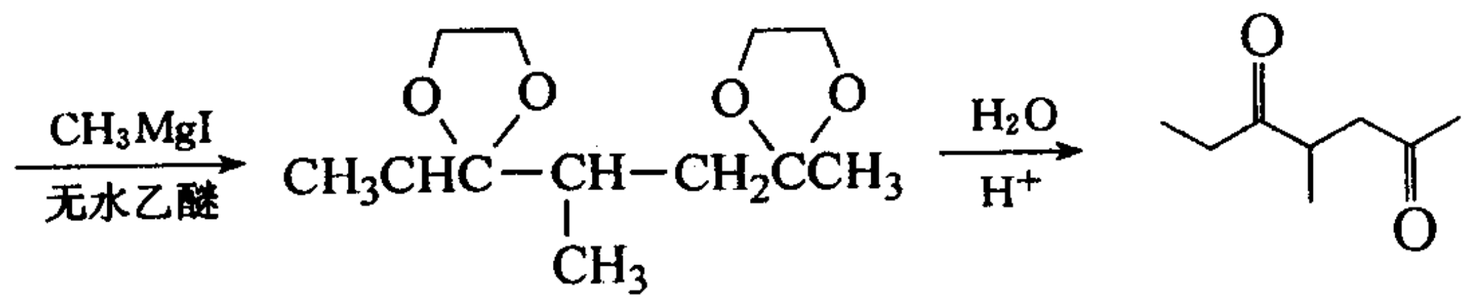


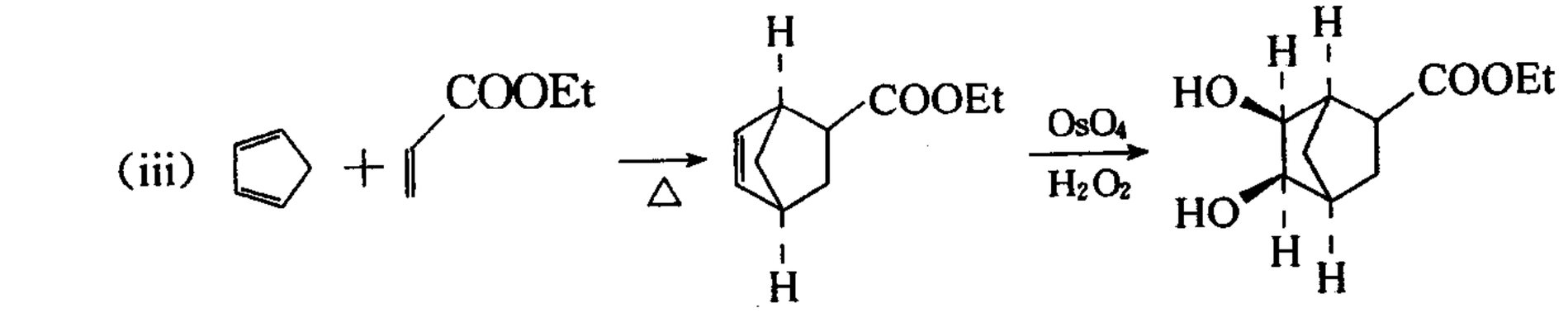
(ii) $BrCH_2CH_2CHO \xrightarrow{CH_3C{\equiv}CNa} \xrightarrow{H_2O} BrCH_2CH_2CHC{\equiv}CCH_3$

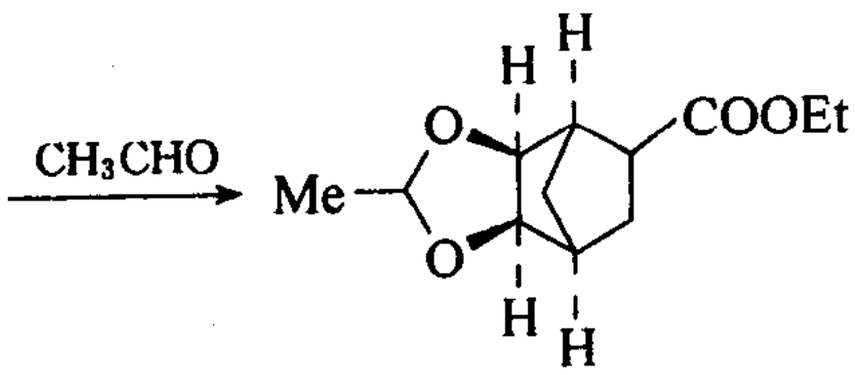


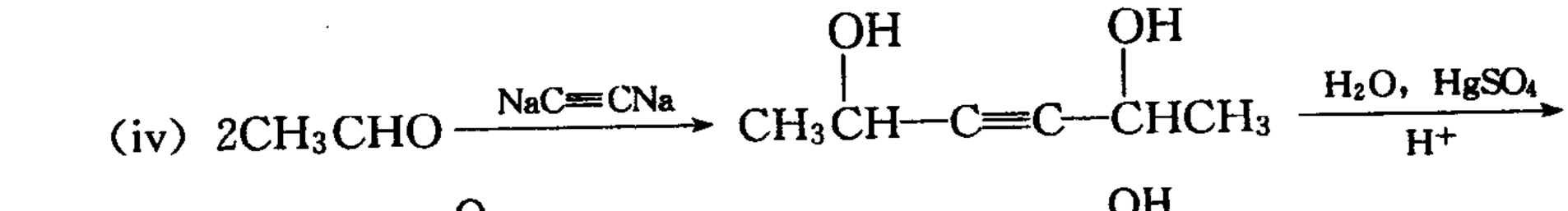


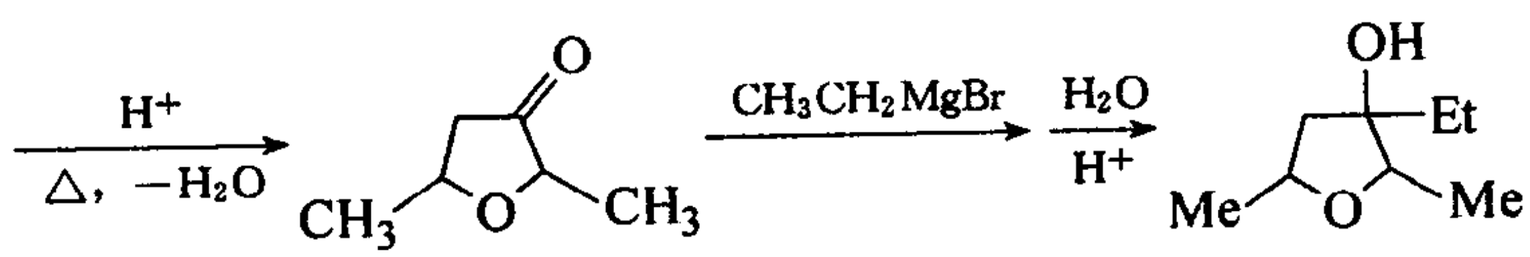












习题 12—38　利用 D_2，D_2O，$^{14}CH_3OH$，H_2O^{18} 为 D，^{14}C，^{18}O 的来源，选用合适的原料，合成标记化合物：

(i) $^{14}CH_3CH(OH)CH_2CH_3$　　(ii) $^{14}CH_3C(CH_3)_2(OD)$

(iii) $CH_3CH_2CH(^{18}OH)CH_3$　　(iv) $CH_3CH(D)CH(D)CH_3$

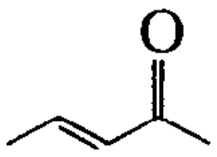
解　(i) $^{14}CH_3OH \xrightarrow{HI} {}^{14}CH_3I \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} {}^{14}CH_3MgI \xrightarrow{CH_3CH_2CHO} \xrightarrow[H^+]{H_2O} {}^{14}CH_3CH(OH)CH_2CH_3$

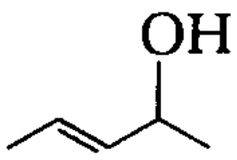
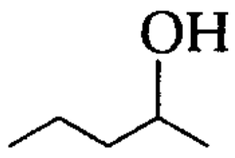
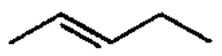
(ii) $^{14}CH_3MgI + CH_3CCH_3(=O) \xrightarrow[H^+]{H_2O} {}^{14}CH_3C(CH_3)_2(OH) \xrightarrow{D_2O} {}^{14}CH_3C(CH_3)_2(OD)$

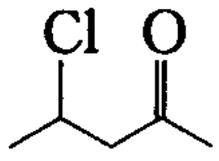
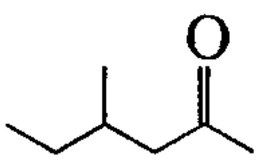
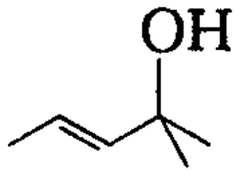
(iii) $CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[H^+]{H_2O^{18}} CH_3CH_2CH(^{18}OH)CH_3$

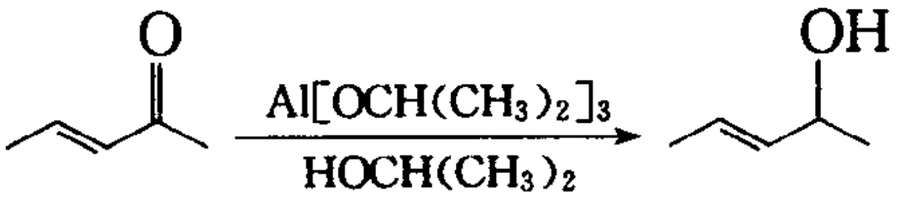
(iv) $CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[Ni]{D_2} CH_3CH(D)CH(D)CH_3$

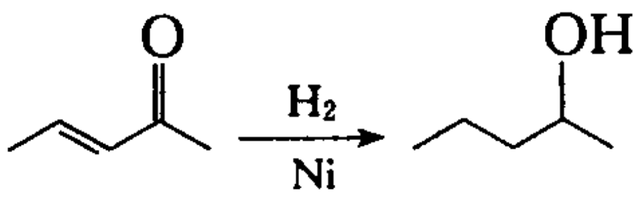
习题 12—39　选择简便的方法完成下列转换：

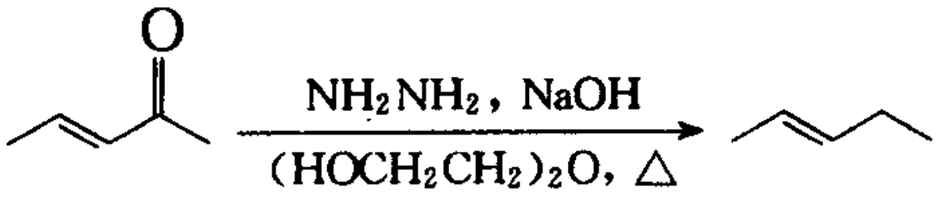
将  转变成

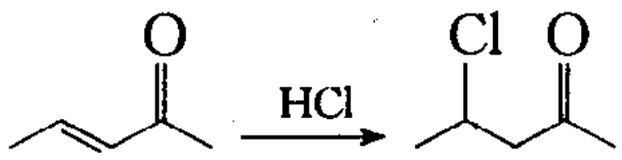
(i)  　　(ii)  　　(iii) 

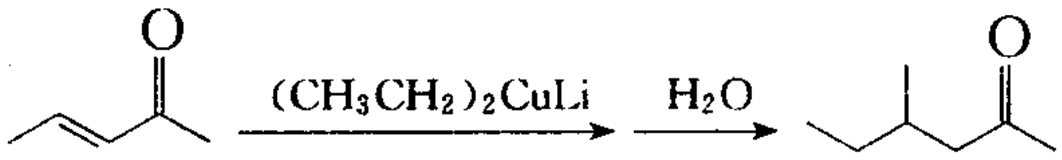
(iv)  　　(v)  　　(vi) 

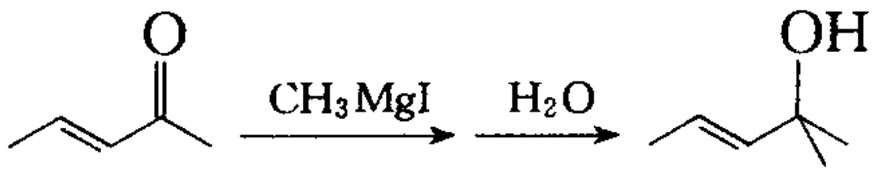
解　(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

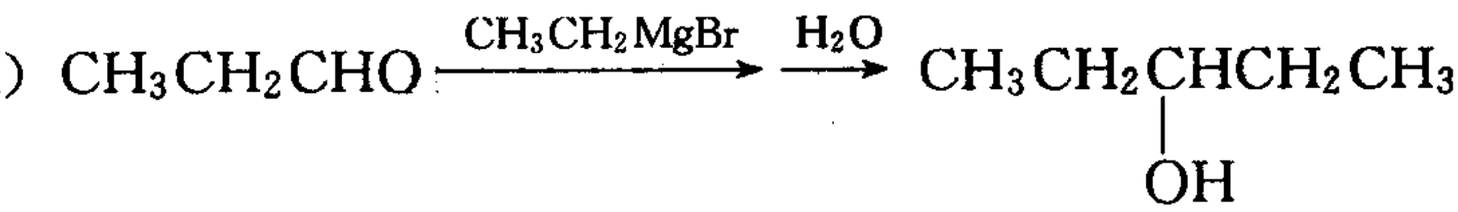
(v) 

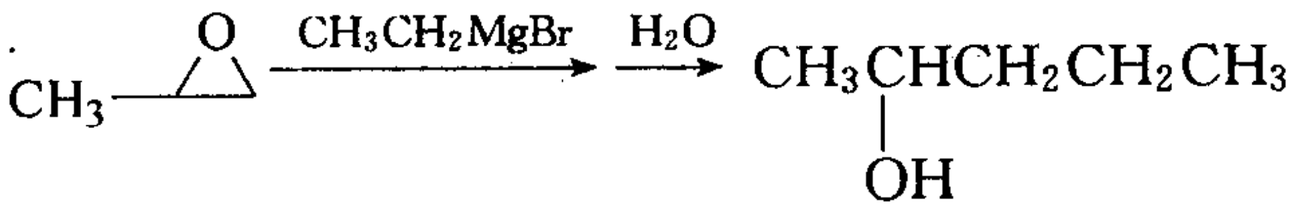
(vi) 

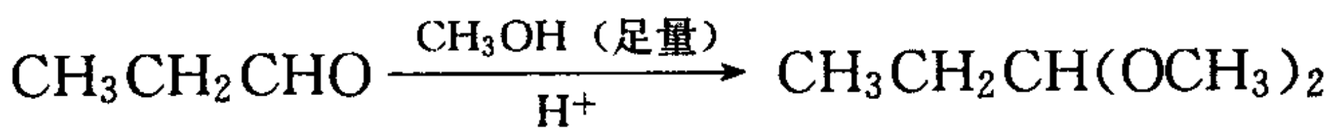
习题 12—40 写出丙醛和 1,2-环氧丙烷分别在合适的条件下与下列试剂反应的方程式和反应机理。

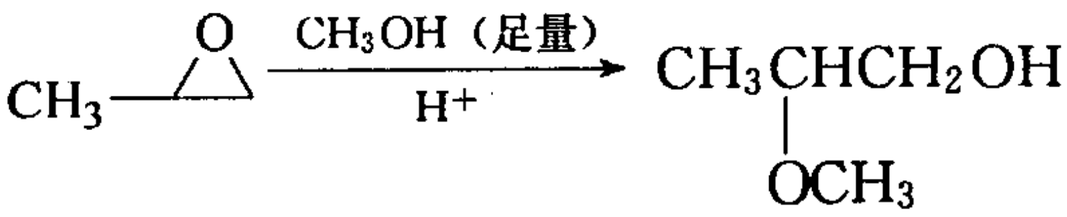
(i) C_2H_5MgBr，然后加水　　(ii) CH_3OH（足量），H^+

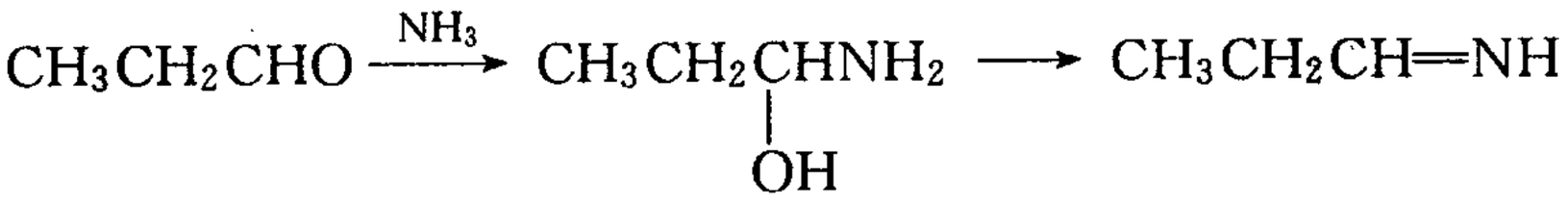
(iii) NH_3　　(iv) HCN

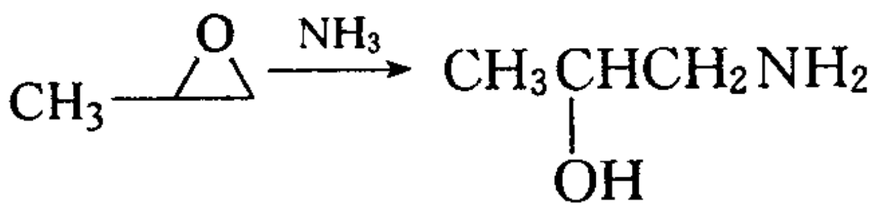
解 (i) 

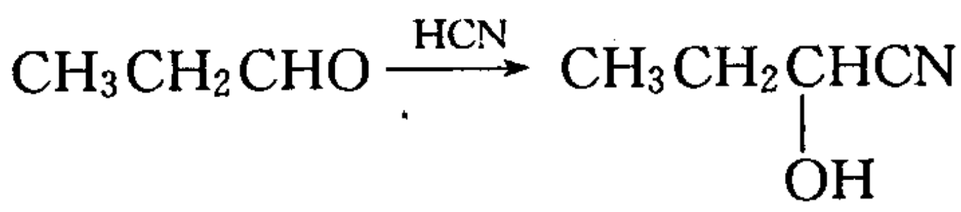


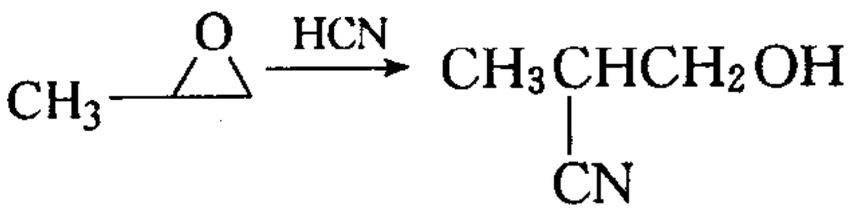
(ii) 



(iii) 

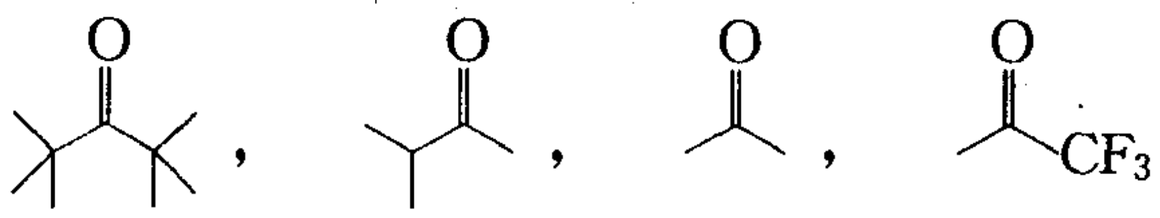


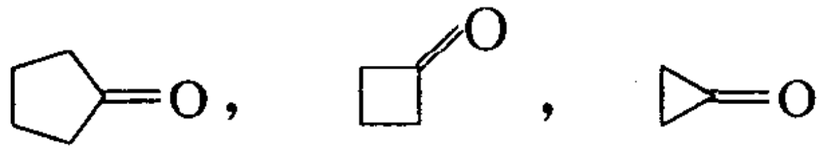
(iv) 



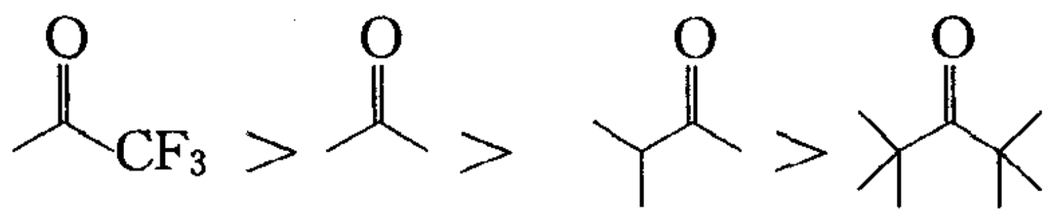
习题 12—41　将下列各组化合物按羰基活性排列成序，并简单阐明理由。

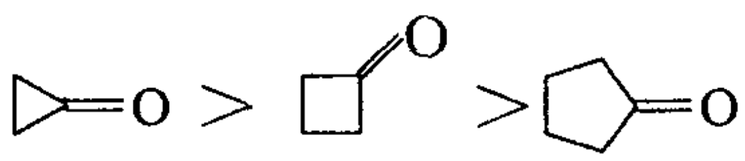
(i) CH_3CH_2CHO，　PhCHO，　Cl_3CCH_2CHO

(ii) 

(iii) 

解　(i) 羰基活性：$Cl_3CCH_2CHO > CH_3CH_2CHO > PhCHO$

(ii) 羰基活性： 

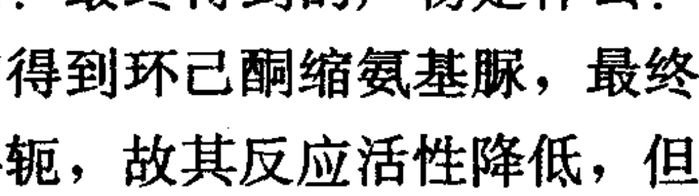
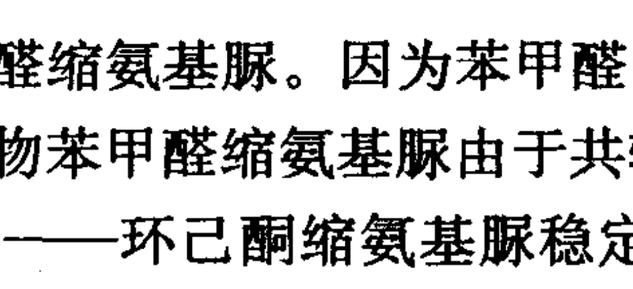
(iii) 羰基活性： 

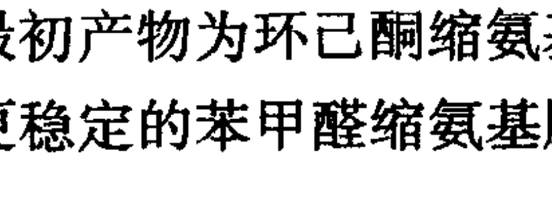
理由略。

习题 12—42　苯甲醛和环己酮的混合物与一分子氨基脲反应，最初得到的产物是什么？最终得到的产物是什么？为什么？

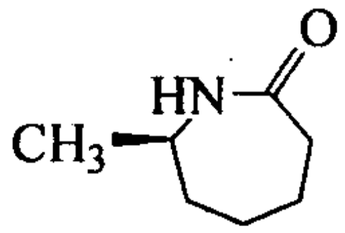
解　最初得到环己酮缩氨基脲，最终得到苯甲醛缩氨基脲。因为苯甲醛中羰基与苯环共轭，故其反应活性降低，但形成的产物苯甲醛缩氨基脲由于共轭体系增大，其稳定性比环己酮与氨基脲形成的产物——环己酮缩氨基脲稳定，因此，最初产物为环己酮缩氨基脲，但过一段时间后，平衡逐渐转移，最终得到的是更稳定的苯甲醛缩氨基脲。

习题 12—43　A 和 B 的分子式均为 $C_8H_{14}O$，A 能发生碘仿反应，B 不能。B 能发生银镜反应，而 A 不能。A，B 分别用高锰酸钾氧化后均得到 2-丁酮和化合物 C，C 既能发生碘仿反应又能发生银镜反应。请推测 A，B，C 的构造式。

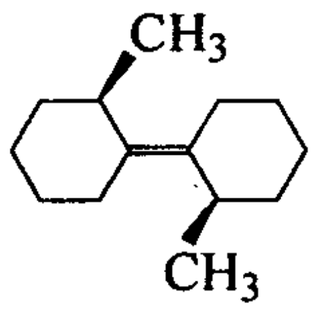
解　A：  　B： 

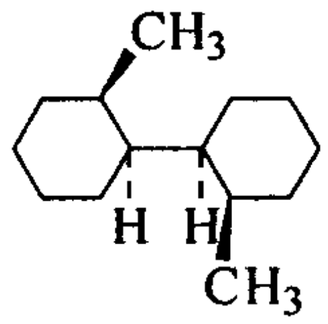
C： 

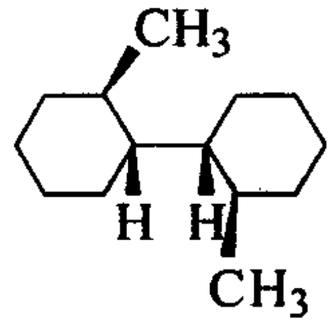
习题 12—44 有一光活性化合物 A，分子式为 $C_{14}H_{24}$，A 经催化氢化得到两个均具有光活性的同分异构体 B 和 C，A 经臭氧化-分解反应只得到一种光活性化合物 D，分子式为 $C_7H_{12}O$，D 能与羟胺反应生成 E，E 在酸性条件下会转变成化合物 F，F 的结构简式为

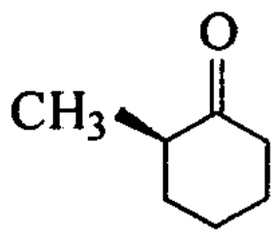


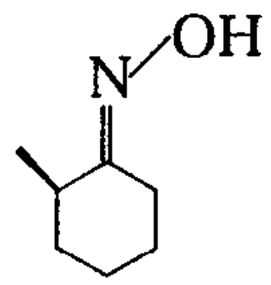
请推测 A,B,C,D,E 的结构简式，并写出上述各步的反应方程式。

解 A： 

B： 

C： 

D： 

E： 

反应方程式略。

第13章 羧 酸

13.1 羧酸的结构和性质

13.1.1 羧酸的分类

根据与羧基相连的烃基的结构不同，羧酸可以分为脂肪酸和芳香酸，而脂肪酸又可分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。根据分子中所含羧基的数目不同，羧酸还可以分为一元酸、二元酸或多元酸。

13.1.2 羧酸的物理性质

低级脂肪酸是液体，可溶于水，具有刺鼻的气味；中级脂肪酸也是液体，部分地溶于水，具有难闻的气味；高级脂肪酸是蜡状固体，无味，不溶于水。芳香酸是结晶固体，在水中溶解度不大。

羧酸的沸点比相对分子质量相当的烷烃、卤代烷的沸点要高，甚至比相近相对分子质量的醇的沸点还高，这是因为羧羰基氧的电负性较强，使电子偏向氧，可以与质子形成氢键，两羧酸分子形成二缔合体。

所有二元酸都是结晶化合物，低级的溶于水，随相对分子质量增加，在水中的溶解度减小。

在脂肪二元酸系列中，单数碳原子的二元酸比少一个碳的双数碳原子的二元酸溶解度大、熔点低。

13.1.3 羧酸及羧酸盐的结构

羧酸中，羧基碳呈 sp^2 杂化，羧基中的两个 C—O 键不一样。在羧酸根负离子中，两个氧原子和一个碳原子各提供一个 p 轨道，形成一个具有 4 电子三中心的离域 π 分子轨道，其两个 C—O 键没有差别。

13.1.4 羧酸的化学性质

1. 酸 性

羧酸具有酸性，各种电子效应都将对羧酸的酸性产生影响。二元酸中有两

个可解离的氢，因此二元酸有两个解离常数 K_1 及 K_2，K_1 比 K_2 大得多，这是由于羧基有强的吸电子效应，能对另一个羧基的解离产生影响，两个羧基越近，影响越大。第一个羧基解离后，成为羧酸根负离子，有给电子诱导效应，使第二个羧基解离比较困难，因此丙二酸以上的二元酸的 pK_{a2} 均较乙酸的 pK_a 大。可以看出，诱导效应相隔一个碳原子后，彼此影响减弱很多。

草酸的 pK_{a2} 为 4.27，比乙酸的 pK_a 小，这是个例外。草酸盐具有一个平面的八电子的 π 体系，使草酸根稳定性特别突出。

芳环上的取代基对芳环上的羧基的酸性影响既有诱导效应，又有共轭效应。一般来说，给电子基团使酸性减弱，吸电子基团使酸性增强。通常邻位取代苯甲酸的酸性，不管是给电子基团还是吸电子基团，酸性均较间位与对位的强，这与邻位效应有关。给电子基团使对位羧基的酸性较间位弱，而吸电子基团使对位羧基的酸性比间位强。

羧酸的分离提纯：羧酸和强碱的水溶液反应能转化为羧酸盐，羧酸是一个弱酸，将羧酸盐用无机酸酸化，又可转变为原来的羧酸。羧酸的钾盐、钠盐、铵盐均可溶于水，这些盐除低级的外，一般均不溶于有机溶剂，因此常常利用这些特性，从混合物中分离提纯与鉴别羧酸盐。

2. 羧酸 α-H 的反应

在催化量的三氯化磷、三溴化磷等（可用红磷代替）作用下，卤素可取代羧酸 α-H。反应进行很顺利，控制卤素用量，可分别得到一元或多元卤代酸。常用的氯代乙酸就是用乙酸和氯气在微量碘的催化作用下制备的，可以得到一氯代、二氯代和三氯代乙酸。

$$CH_3COOH \xrightarrow[I_2]{Cl_2} ClCH_2COOH \xrightarrow[\triangle]{Cl_2} Cl_2CHCOOH \xrightarrow[\triangle]{Cl_2} Cl_3CCOOH$$

3. 酯化反应

酸与醇在酸催化下生成酯的反应称为酯化反应。常用的催化剂为硫酸、氯化氢、苯磺酸等。酯化反应为可逆反应，为提高产率，必须使反应尽量地向右进行。一种方法是利用共沸混合物将水带走，或加合适的去水剂把反应中产生的水除去；另一种方法是在反应时加过量的醇或酸。

当羧酸酯化时，在大多数情况下，是由羧酸提供羟基，醇提供氢。总的结果是羧基中的羟基被烷氧基所取代。

羧酸与一级、二级醇酯化时的反应速率为

$$CH_3OH > RCH_2OH > R_2CHOH$$

$$HCOOH > CH_3COOH > RCH_2COOH > R_2CHCOOH > R_3CCOOH$$

羟基酸分子内具有羟基、羧基这两个可以互相反应的基团，因此可以发生

分子间酯化反应或分子内酯化反应，分别形成交酯和内酯。

γ-与 δ-羟基酸易形成内酯，中性或酸性条件下成内酯，在碱性条件下可开环成羧酸盐，酸化后又成内酯。在内酯中以五元环张力最小、最稳定，其次是六元环内酯。ω-羟基酸（碳数在 9 以上）在极稀的溶液中，可形成大环内酯。

除形成五元及六元环内酯倾向很大的羟基酸外，其他羟基酸在合适的酯化催化剂作用下，并在反应过程中不断将水除去，可得高相对分子质量的聚酯，催化剂常用质子酸或 Lewis 酸等。内酯中除五元环内酯外，其他内酯在催化剂作用下，均可开环聚合成高分子聚酯。

4. 形成酰胺、腈、酰卤和酸酐的反应

羧酸与氨或胺可以形成铵盐。这是一个平衡反应，低温利于铵盐的形成，加热铵盐分解成羧酸和氨或胺。氨或胺的氮上的孤对电子可以对羧基碳进行亲核进攻，使羧酸脱去一分子水形成酰胺。酰胺进一步加热，再失去一分子水形成腈。

酰氯可由羧酸与无机酰卤如硫酰卤、三卤化磷、五卤化磷等反应来制备。酸酐可用干燥的羧酸盐与酰卤反应、羧酸失水等方法制备。

5. 与金属化合物反应

格氏试剂与羧酸反应生成羧酸镁盐。羧酸镁盐不溶于有机溶剂，且成盐后的羧羰基活性降低，因此不再与格氏试剂进一步反应。

羧酸与有机锂试剂反应先形成羧酸锂盐，然后第二分子的有机锂试剂与羧酸锂盐反应，水解后得酮，这也是合成酮的一般方法。α 碳上取代基少，空间位阻小的羧酸易于发生加成反应。反应常用的溶剂有乙醚、苯、四氢呋喃等。

6. 羧酸的还原

羧酸很难用催化氢化法还原，但氢化铝锂或乙硼烷能顺利地将羧酸还原成一级醇。羰基氧的碱性越强，反应越易进行。用乙硼烷作还原剂时，各种基团的反应性能如下：

$$-COOH > \begin{matrix}\diagdown\\ C{=}O\\ \diagup\end{matrix} > -C{\equiv}N > -COOR > -COCl$$

7. 脱羧反应

在合适的条件下，羧酸一般都能发生脱羧反应。

$$A{-}CH_2COOH \xrightarrow{\triangle,\ 碱} A{-}CH_3 + CO_2\uparrow$$

能消除稳定的中性分子的反应往往是较易进行的，所以羧酸的脱羧反应较易进行。羧酸的脱羧反应可以按不同的机理进行，下面介绍几种常见的机理。

（1）环状过渡态机理

当羧酸的 α 碳与不饱和键相连时，一般都通过六元环状过渡态机理失羧。

(2) 负离子机理

当羧基和一个强吸电子基团相连时，按负离子机理脱羧。α-羰基羧酸的脱羧及邻、对位有给电子基团的芳香羧酸在强酸（如 H_2SO_4）作用下的脱羧反应也是按负离子机理进行的。

(3) 自由基机理

Kolbe 法通过电解羧酸盐的方法制备烷烃。如

$$2CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + 2H_2O \xrightarrow{电解} C_2H_6 + 2CO_2 + 2NaOH + H_2$$

整个电解反应是通过自由基进行的。

羧酸的银盐在无水的惰性溶剂如四氯化碳中与一分子溴回流，失去二氧化碳并形成比羧酸少一个碳的溴代烷，该反应称为 Hunsdiecker（汉斯狄克）反应，已广泛地用于制备脂肪族卤代烷。

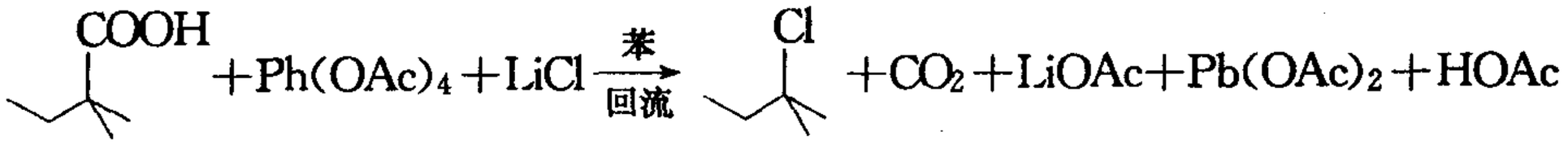
$$RCOOH \xrightarrow[KOH]{AgNO_3} RCOOAg \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} RBr$$

直接用羧酸与红色氧化汞、溴在四氯化碳中反应，也可以脱羧卤化：

$$n\text{-}C_{17}H_{35}COOH + HgO + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} n\text{-}C_{17}H_{35}Br + HgBr_2 + CO_2 + H_2O$$

反应过程可能是首先形成汞盐，然后形成 RCOOBr，再按均裂机理进行反应，产率也以一级卤代烷为好。

用四乙酸铅、金属卤化物（锂、钾、钙的卤化物）和羧酸反应，也可脱羧卤化而制得卤代烷。



此法便宜，对一级、二级和三级烷基卤代烷产率均很好。

各种二元酸受热后，由于两个羧基的位置不同，而发生不同的作用，有的失水，有的失羧，有的同时失水失羧。一般来说，庚二酸以上的二元酸，在高温时发生分子间的失水作用，形成高分子的酸酐，不形成大于六元的环酮。根据以上反应，可以得出一个结论，在有机反应中有成环可能时，一般形成五元或六元环。这称为Blanc（布朗克）规则。

13.1.4 羧酸的制备

1. 由羧酸衍生物、腈水解制备

酰卤、酸酐、酯、酰胺水解均能得到羧酸。腈在酸性或碱性条件下回流水解，都可得到羧酸。

脂肪腈通常是由卤代烷与氰化钠反应制备的，水解后所得的羧酸比相应卤

代烷多一个碳原子。

$$RX \xrightarrow{NaCN} RCN$$

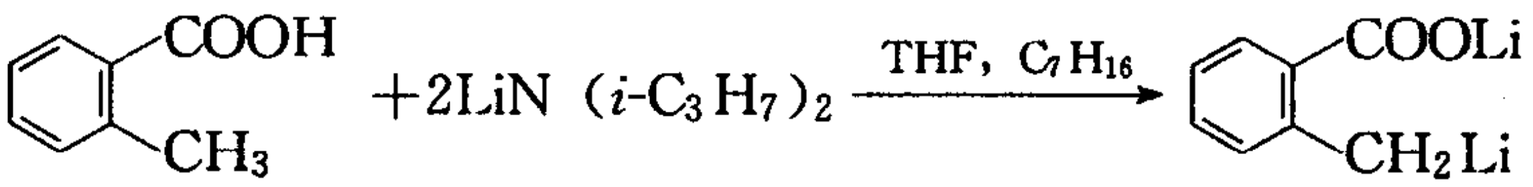
从一级卤代烷制备腈的产率很高，二级卤代烷制腈产率不太高，三级卤代烷因氰化钠碱性较强往往失卤化氢成烯，因此从二级及三级卤代烷制羧酸最好还是用格氏试剂的方法。苯型卤代烃和乙烯型卤代烃中的卤原子因与不饱和体系共轭，不易被取代，不能用来制备相应的腈。

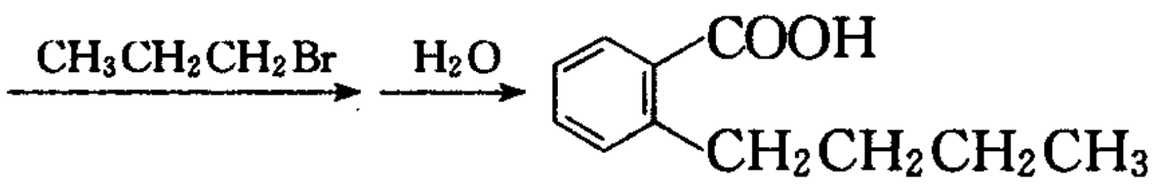
如用卤代酸与氰化钠反应制二元酸，卤代酸必须首先制成羧酸盐，然后与氰化钠反应，否则羧基中的质子会首先与氰化钠反应释放出剧毒的 HCN。

2. 用羧酸锂盐制备

用强碱二异丙基胺锂夺取羧酸的 α 氢，使之变成锂盐，再用卤代烷烷基化。若分子中其他碳上有活泼氢，也能发生类似的反应。如

$$R_2CHCOOH + 2LiN(i\text{-}C_3H_7)_2 \xrightarrow{THF,\ C_7H_{16}} R_2CHLiCOOLi \xrightarrow{R'X} \xrightarrow{H_2O} R_2CHCOOH \quad (R' = R')$$





3. 由有机金属化合物制备

格氏试剂和二氧化碳反应，经水解生成酸，此法可将一级、二级、三级和芳香卤代烷制备成多一个碳原子的羧酸。

有机锂试剂与等摩尔的二氧化碳反应生成羧酸锂盐，再水解也生成羧酸。但由于羧酸锂盐也能与有机锂试剂反应，生成物水解得酮。

4. 羧酸的工业生产

① 甲酸 $NaOH + CO \longrightarrow HCOONa \xrightarrow{H_2SO_4} HCOOH$

② 乙酸 $CH_3CHO + O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}} CH_3COOH$

或 $CH_3OH + CO \xrightarrow[Rh]{I_2} CH_3COOH$

③ 苯甲酸 以甲苯、邻二甲苯或萘为原料制备。

④ 己二酸 以苯为原料，还原成环己烷后再氧化成己二酸。或以丁二烯为原料，与氯进行 1,4-加成，得 1,4-二氯-2-丁烯，然后与氰化钠反应，得二腈化物，水解、加氢，得己二酸。

⑤ 对苯二甲酸　以对二甲苯为原料，第一步氧化成对甲苯甲酸，然后进一步氧化为对苯二甲酸。

13.2 典型题解

例 1　比较下列各组化合物酸性大小：

(i) (A) $CH_3—CH_2—COOH$　　(B) $HC{\equiv}C—COOH$

(C) $CH_2{=}CH—COOH$

(ii) (A) 氰基乙酸　(B) 氯乙酸　(C) 2—甲氧基乙酸　(D) 乙酸

(E) 丁酸

解　(i) 酸性：(B) > (C) > (A)

(ii) 酸性：(A) > (B) > (D) > (E) > (C)

解题思路　吸电子基使羧酸酸性增强，给电子基使羧酸酸性减弱。

(i) 吸电子效应：

$$HC{\equiv}C— > CH_2{=}CH— > CH_3—CH_2—$$

(ii) 吸电子基吸电子效应：—CN>—Cl

给电子基给电子效应：

$$—CH_3O > —CH_3CH_2CH_2 > —CH_3$$

例 2　丁烯二酸有两个 H^+ 可以离解，分别用 pK_{a1} 和 pK_{a2} 表示。为什么顺丁烯二酸的 pK_{a1} 较反丁烯二酸的 pK_{a1} 小，而 pK_{a2} 恰恰相反？

解　因为顺式丁烯二酸电离一个氢离子后，产生的阴离子因羧基与羧酸根离子间存在较强的氢键而稳定，故其一级电离较反丁烯二酸容易，其 pK_{a1} 较反丁烯二酸的 pK_{a1} 小。又由于其羧基与羧酸根离子间存在氢键，故继续电离出一个氢离子较反丁烯二酸困难，其 pK_{a2} 较反丁烯二酸的 pK_{a2} 大。

解题思路　主要考虑氢键对酸根离子稳定性的影响和对氢离子电离难易的影响。

13.3 习题精解

习题 13—1　通过查阅资料，列举与人类生活密切相关的一元饱和脂肪酸、一元不饱和脂肪酸、芳香羧酸、二元羧酸、多元羧酸各一种，并简单阐明它们在人们日常生活中的用途。

解　(略)

习题 13—2 将下列化合物按沸点由大至小排列。讨论相对分子质量、结构和沸点的关系。

$HCOOH$，CH_3COOH，CH_3CH_2COOH，CH_3OH

CH_3CH_2OH，$HOCH_2CH_2OH$，$CH_3CH_2CH_2OH$，$(CH_3)_2CHOH$

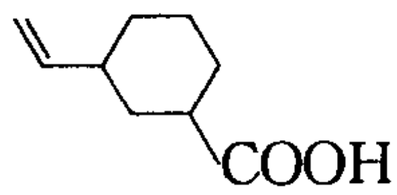
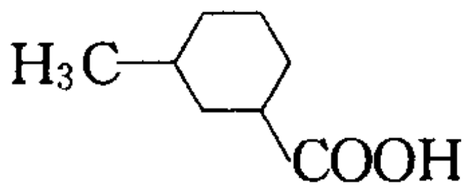
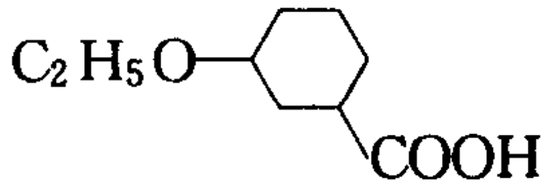
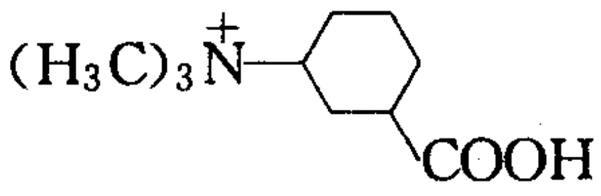
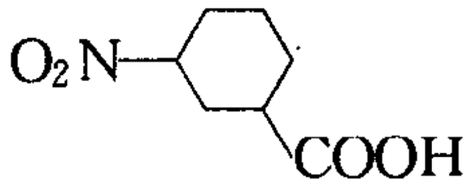
解 沸点：$HOCH_2CH_2OH > CH_3CH_2COOH > CH_3COOH > HCOOH > CH_3CH_2CH_2OH > (CH_3)_2CHOH > CH_3CH_2OH > CH_3OH$

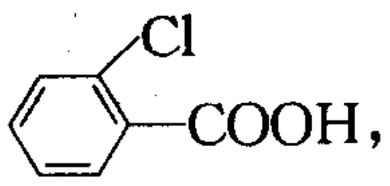
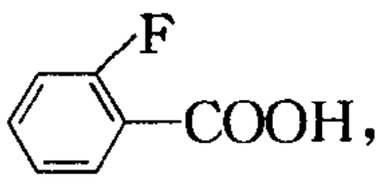
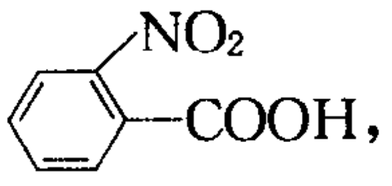
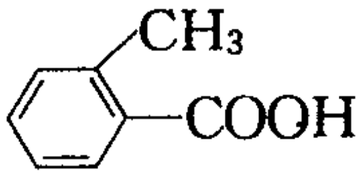
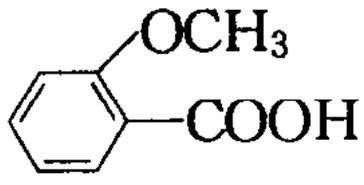
对于结构相似的化合物，相对分子质量越大，沸点越高；对于同分异构体，叉链化合物的沸点低于直链化合物的沸点；分子中含羟基越多，分子间能形成的氢键越多，沸点越高；由于羧酸可形成二缔合体，一元羧酸的沸点高于碳原子相同的一元醇的沸点。

习题 13—3 将下列各组化合物，按酸性从强到弱的顺序编号：

(i) $CH_3\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH$，$CH_3CH_2\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}HCOOH$，$FCH_2CH_2CH_2COOH$

(ii) $BrCH_2COOH$，$HC{\equiv}CCH_2COOH$，O_2NCH_2COOH，$ClCH_2COOH$，$(CH_3)_3CCH_2COOH$

(iii)  ，  ，  ，  ， 

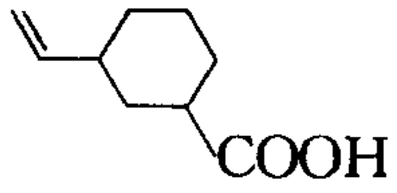
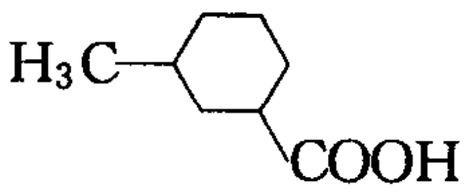
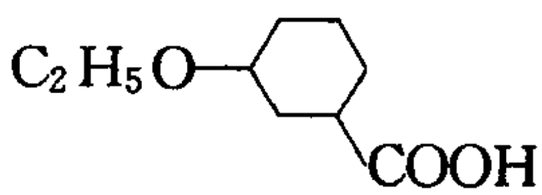
(iv)  ，  ，  ，  ， 

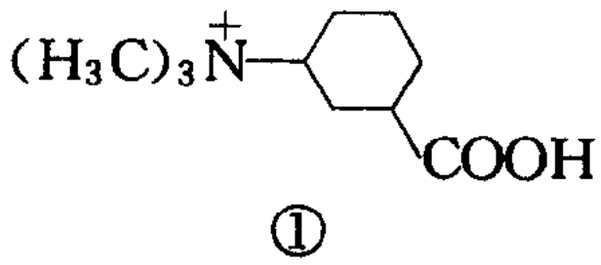
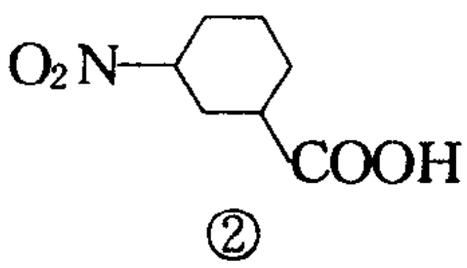
解 (i) $CH_3\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH$，$CH_3CH_2\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{C}}HCOOH$，$FCH_2CH_2CH_2COOH$

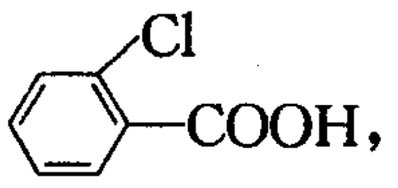
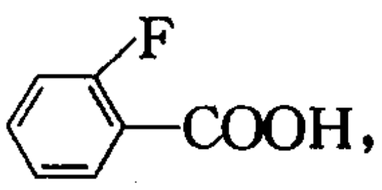
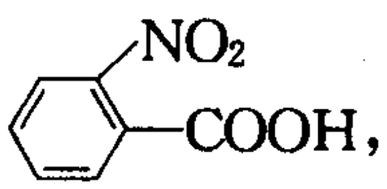
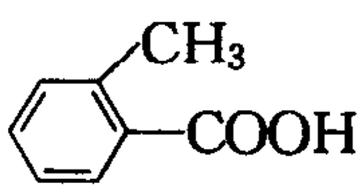
② ① ③

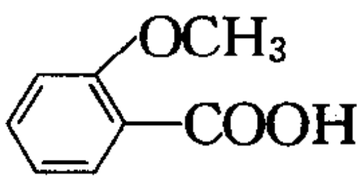
(ii) $BrCH_2COOH$，$HC{\equiv}CCH_2COOH$，O_2NCH_2COOH，$ClCH_2COOH$，$(CH_3)_3CCH_2COOH$

③ ④ ① ② ⑤

(iii)  ④ ,  ⑤ ,  ③

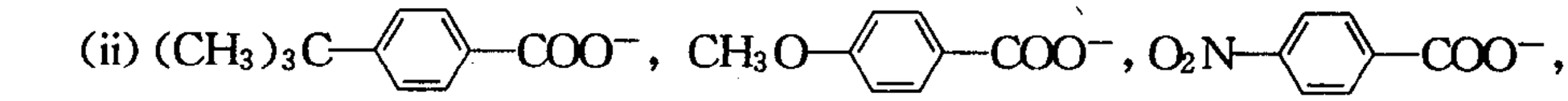
 ① ,  ②

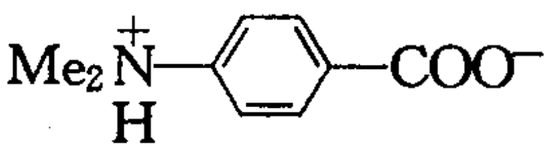
(iv)  ③ ,  ② ,  ① ,  ④

 ⑤

习题 13—4 将下列各组化合物，按碱性从强到弱的顺序编号：

(i) $CH_3CH_2CBr_2COO^-$，$CH_3CH_2CHBrCOO^-$，$CH_3CH_2CH(OCH_3)COO^-$

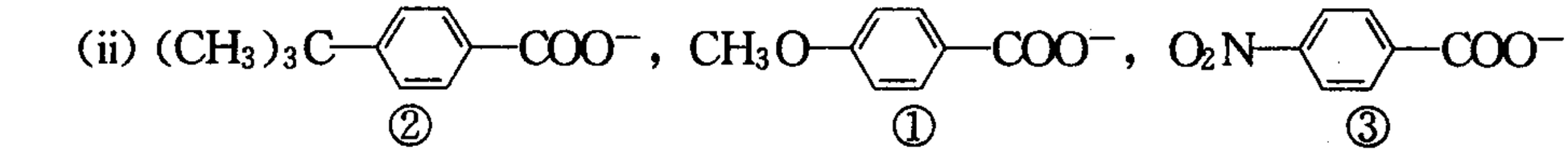
(ii) 



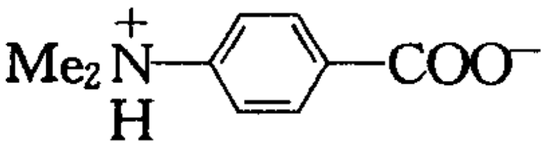
(iii) $CH_3CH_2CH_2O^-$，$(CH_3)_2CHCOO^-$，$(CH_3)_3CCOO^-$，$CH_3CHBrCOO^-$，$CH_3CBr_2COO^-$，$CH_3C{\equiv}C^-$，$CH_3CH_2NH^-$，$(CH_3)_2C\bar{H}NH$，$CH_3CH_2CH_2^-$

解 (i) $CH_3CH_2CBr_2COO^-$，$CH_3CH_2CHBrCOO^-$，$CH_3CH_2CH(OCH_3)COO^-$

③ ① ②

(ii) 

② ① ③



④

(iii) $CH_3CH_2CH_2O^-$，$(CH_3)_2CHCOO^-$，$(CH_3)_3CCOO^-$，$CH_3CHBrCOO^-$

⑤ ⑦ ⑥ ⑧

$CH_3CBr_2COO^-$，$CH_3C{\equiv}C^-$，$CH_3CH_2NH^-$，$(CH_3)_2C\bar{H}NH$，$CH_3CH_2CH_2^-$

⑨ ④ ③ ② ①

习题 13—5 请解释邻、间、对 A 基苯甲酸的酸性大小顺序（参见教材表 13—4）。

(i) A ═CH_3　　(ii) A ═Cl　　(iii) A ═OCH_3

解 邻位取代苯甲酸由于有邻位效应，其酸性一般比间位和对位取代苯甲酸的酸性强，也比苯甲酸的酸性强。

(i) 甲基在苯环上有超共轭给电子效应，故间位和对位甲基苯甲酸的酸性均比苯甲酸酸性弱。甲基对间位羧基影响较小，而对对位羧基有给电子的共轭效应，故对甲基苯甲酸的酸性比间甲基苯甲酸的酸性弱。

(ii) 氯在苯环上既有吸电子的诱导效应，又有给电子的共轭效应，总的结果是吸电子的诱导效应大于给电子的共轭效应，因此邻、间、对氯苯甲酸的酸性比苯甲酸的酸性强。氯对间位羧基只有吸电子的诱导效应，而无给电子共轭效应；氯对对位羧基既有吸电子的诱导效应，又有给电子的共轭效应，因此对氯苯甲酸的酸性比间氯苯甲酸的酸性弱。

(iii) 甲氧基对间位羧基只有吸电子的诱导效应，而对对位羧基主要显示给电子的共轭效应，因此对氯苯甲酸的酸性比间氯苯甲酸的酸性弱。

习题 13—6 回答下列问题：

(i) 为什么不采用自由基型的卤化反应来制备 α-卤代羧酸？

(ii) 如果不用红磷或三卤化磷作催化剂，可以采用什么方法使羧酸的 α-卤代反应顺利进行？为什么？

(iii) 比较醛、酮和羧酸 α-卤代反应的难易并简单阐明理由。

解 (i) 羧酸在光和热的引发下，可以进行自由基的卤化反应，分子中所有位置上的氢均可被取代，得到的是各种卤化羧酸的混合物，故不采用自由基型的卤化反应来制备 α-卤代羧酸。

(ii) 直接加入 10%～30%相应的酰氯或酸酐，也可取得同样效果。因为酰卤或酸酐比羧酸更易发生 α-卤代反应，且生成的 α-卤代酰卤或 α-卤代酸酐可与羧酸发生交换反应，生成 α-卤代酸和酰卤或酸酐，酰卤或酸酐可以循环使用，直至反应完成。

(iii) α-卤代反应的难易顺序：醛 ＞ 酮 ＞ 羧酸

因为羰基碳带正电荷越多，α-卤代反应就越容易。

习题 13—7 写出分子式为 $C_5H_{10}O_2$ 的羧酸的同分异构体。若这些羧酸与乙醇在酸催化下发生成酯反应。请将它们按反应速率从快到慢的顺序排列，并简单阐明原因。

解 分子式为 $C_5H_{10}O_2$ 的羧酸的同分异构体为

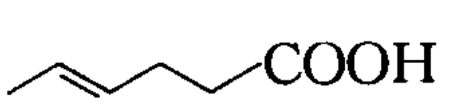
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$，$CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$，$CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$；$CH_3C(CH_3)_2COOH$

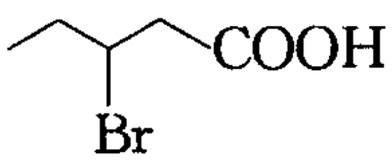
酯化反应速率：$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ > $CH_3CH(CH_3)CH_2COOH$ > $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$ > $CH_3CH_2CHCOOH$ > $CH_3C(CH_3)_2COOH$

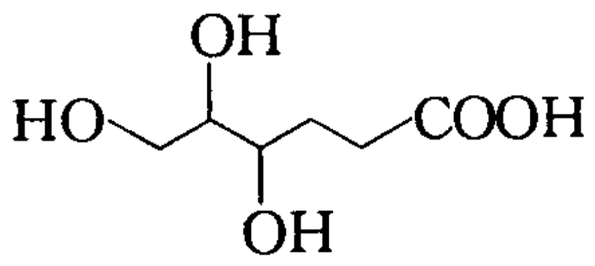
因为酯化反应一般属于加成-消除机理，空间位阻越大，就越不利于亲核试剂醇对羰基碳的进攻，反应速率就越慢。

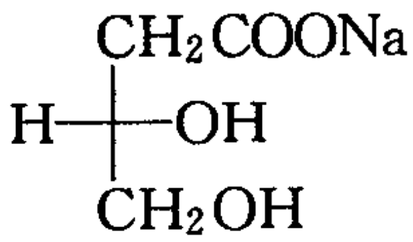
习题 13—8 完成下列反应，写出主要产物。

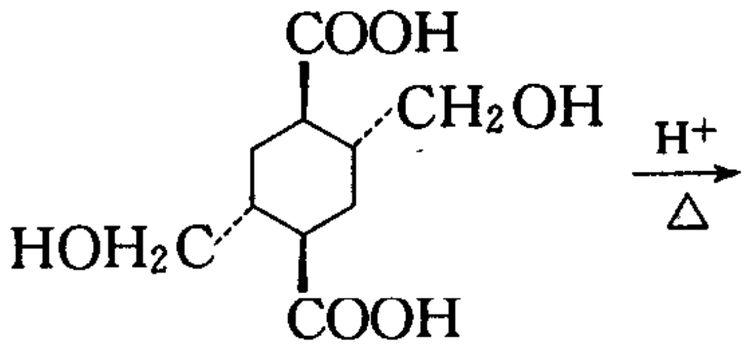
(i) $HOCH_2CH_2CHO \xrightarrow{HCN} \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O} \xrightarrow[-H_2O]{H^+,\ \triangle}$

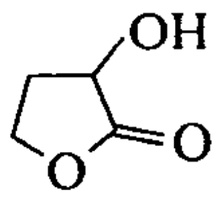
(ii)  $\xrightarrow{\text{稀 } H_2SO_4}$

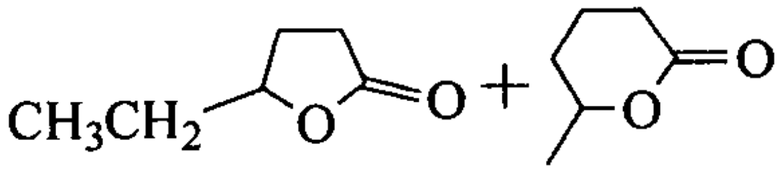
(iii)  $\xrightarrow{NaOH\text{-}H_2O} \xrightarrow{H_3^+O} \xrightarrow[-H_2O]{\triangle}$

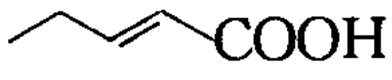
(iv)  $\xrightarrow{-H_2O}$

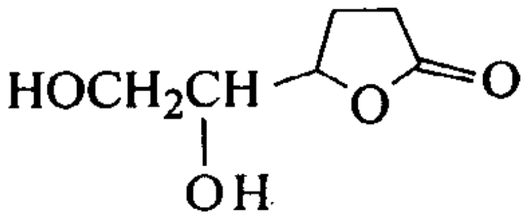
(v)  $\xrightarrow{H^+}$

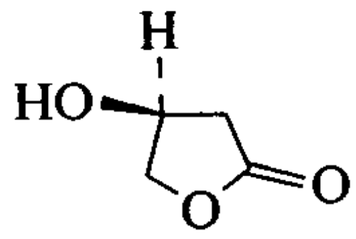
(vi)  $\xrightarrow[\triangle]{H^+}$

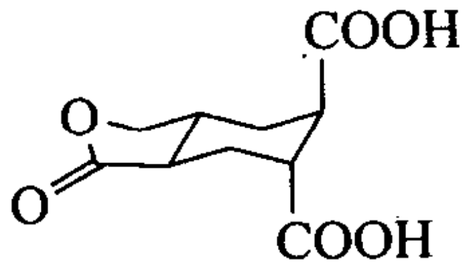
解 (i) 

(ii) 

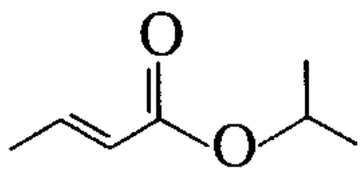
(iii) 

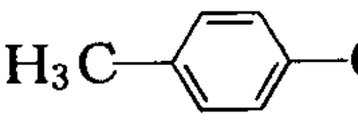
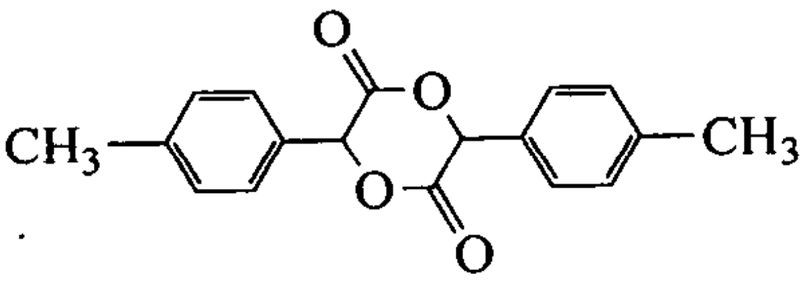
(iv) 

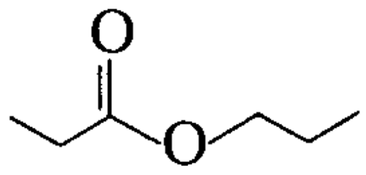
(v) 

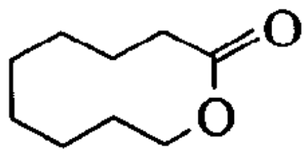
(vi) 

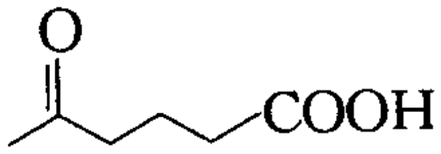
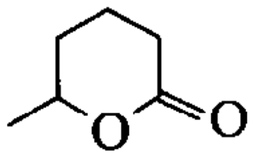
习题 13—9 用指定原料及必要的试剂合成下列化合物：

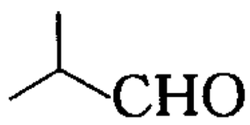
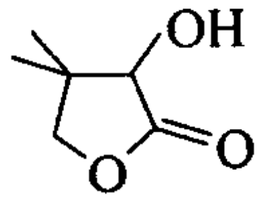
(i) 从 $CH_3CH=CH_2$ 合成 

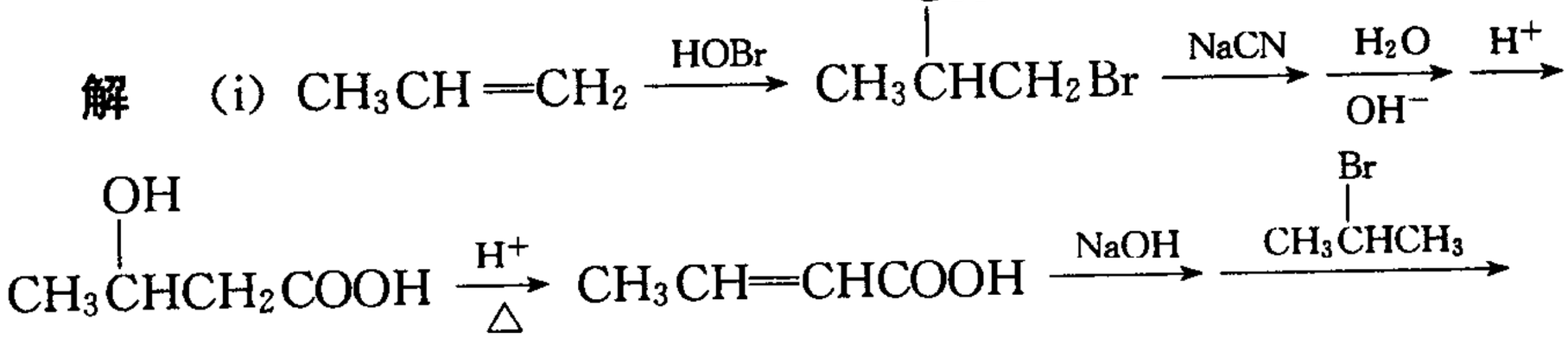
(ii) 从  合成 

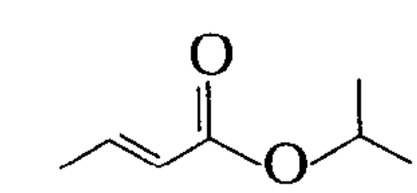
(iii) 从 CH_3CH_2CHO 合成 

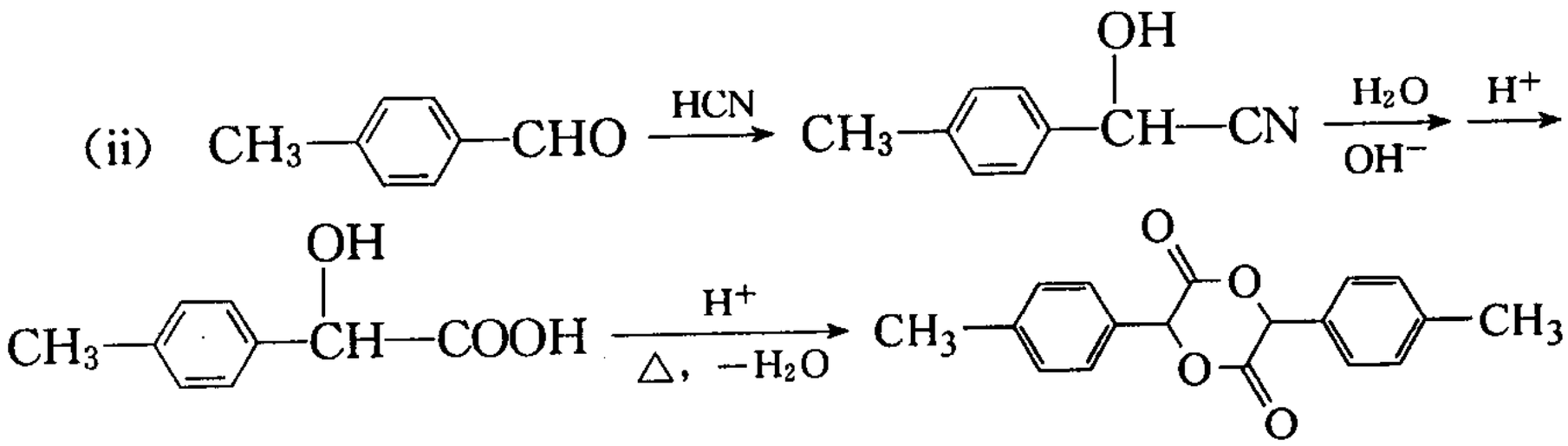
(iv) 从 $Br(CH_2)_8COOH$ 合成 

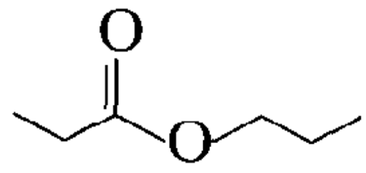
(v) 从  合成 

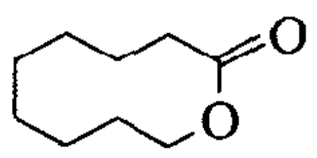
(vi) 从  合成 

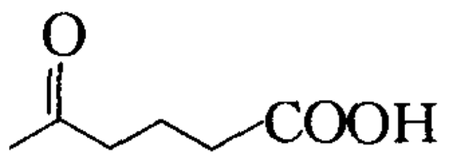
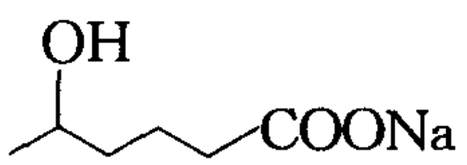
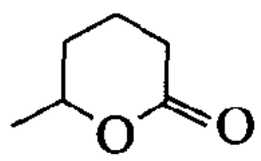
解 (i) 

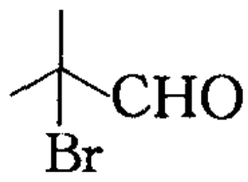


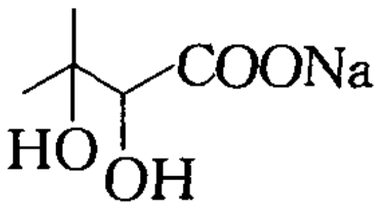
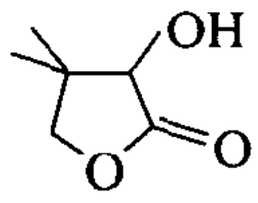
(ii) 

(iii) $CH_3CH_2CHO \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH_2COOH \xrightarrow[\text{浓 } H_2SO_4]{CH_3CH_2CH_2OH}$ 

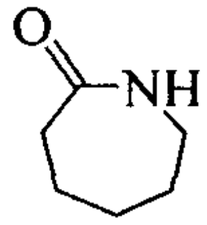
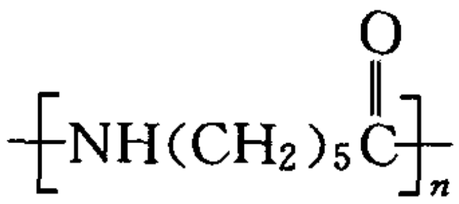
(iv) $Br(CH_2)_8COOH \xrightarrow[HO^-]{H_2O} \xrightarrow{H^+} HO(CH_2)_8COOH \xrightarrow[H^+]{\text{极稀溶液}}$ 

(v)  $\xrightarrow{NaBH_4}$  $\xrightarrow[\triangle]{H^+}$ 

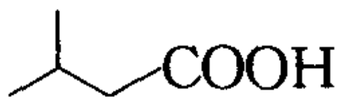
(vi)  $+ Br_2 \xrightarrow[\triangle]{H_2O,\ HOAc}$  $\xrightarrow{HCN}$ $\xrightarrow[H_2O,\ \triangle]{NaOH}$

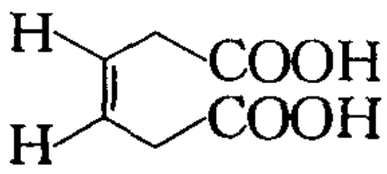
 $\xrightarrow[-H_2O]{H^+,\ \triangle}$ 

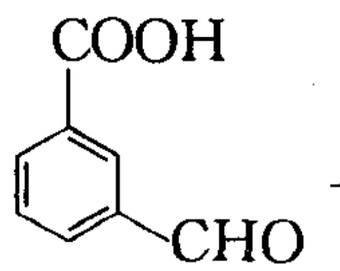
习题 13—10 环内含有酰胺键的化合物称为内酰胺。己内酰胺开环聚合可以得到尼龙-6。请写出该聚合反应的化学方程式。

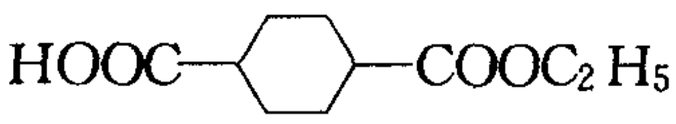
解 n  $\xrightarrow{H_2SO_4}$ 

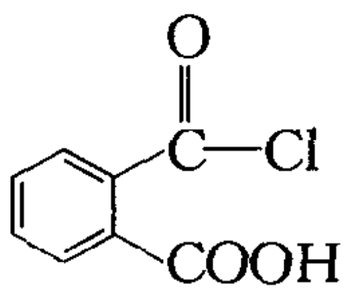
习题 13—11 完成下列反应，写出主要产物。

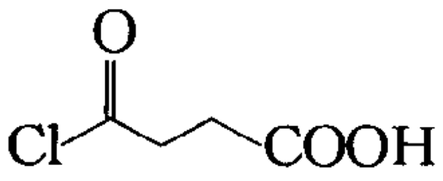
(i)  $\xrightarrow{CH_3MgI} \xrightarrow{H_2O}$

(ii)  $\xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O}$

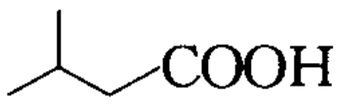
(iii)  $\xrightarrow[C_2H_5OH]{NaBH_4} \xrightarrow{H_2O}$

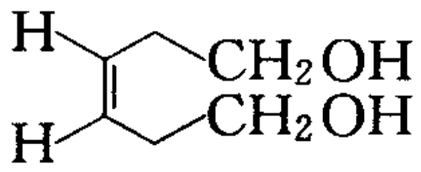
(iv)  $\xrightarrow[\text{醚}]{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O}$

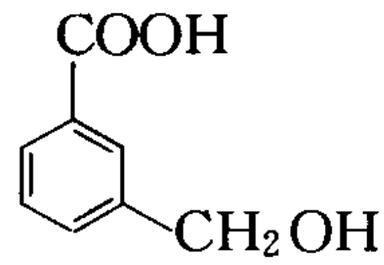
(v)  $\xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow{H_2O}$

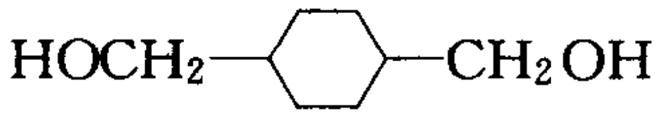
(vi) 

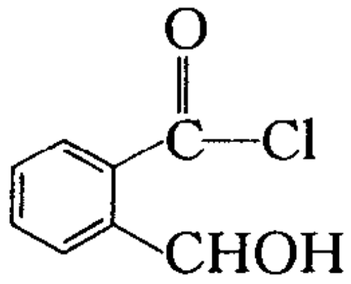
$\xrightarrow{CH_3Li\ (足量)}$ $\xrightarrow{H_2O}$

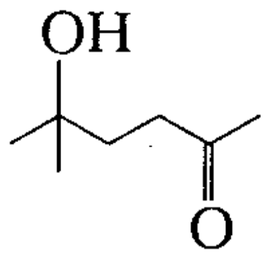
解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

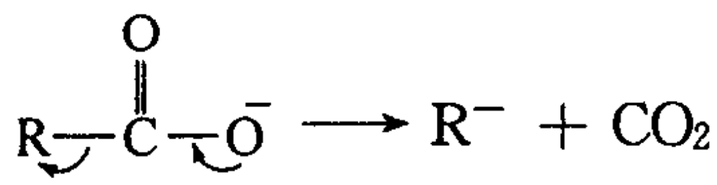
习题 13—12 回答下列问题。

(i) 为什么脱羧反应常常在加热和碱性条件下进行?

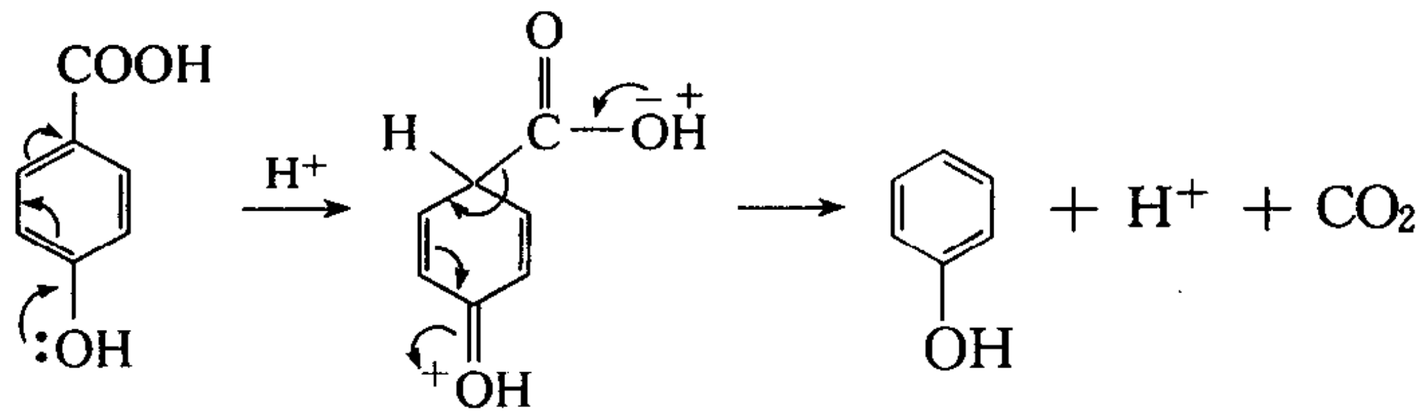
(ii) 芳香羧酸的邻、对位有羟基、烷氧基或氨基时，在强酸的作用下很容易发生脱羧反应。请写出该脱羧反应的机理并阐明理由。

(iii) 2,4,6-三硝基苯甲酸是按什么机理脱羧的? 为什么?

解 (i) 在碱性条件下，羧酸转变为羧酸盐，有利于碳碳键断裂，而加热有利于脱羧:



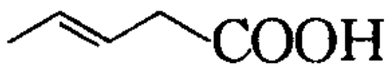
(ii) 以对羟基苯甲酸为例:

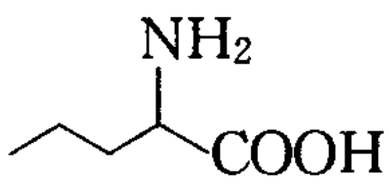


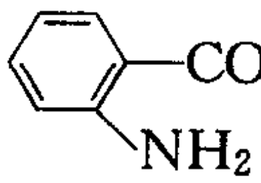
理由略。

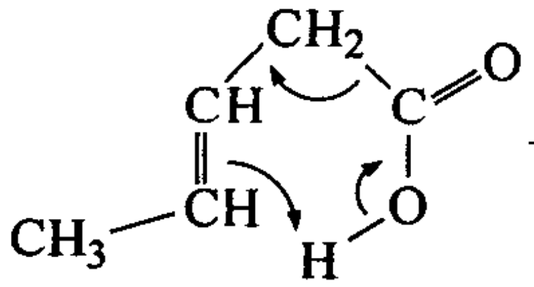
(iii) 2,4,6-三硝基苯甲酸是按负离子机理脱羧的。因为硝基为强吸电子基团，增加了苯环的吸电子性能，有利于羰基碳与苯环间的碳碳键的断裂。

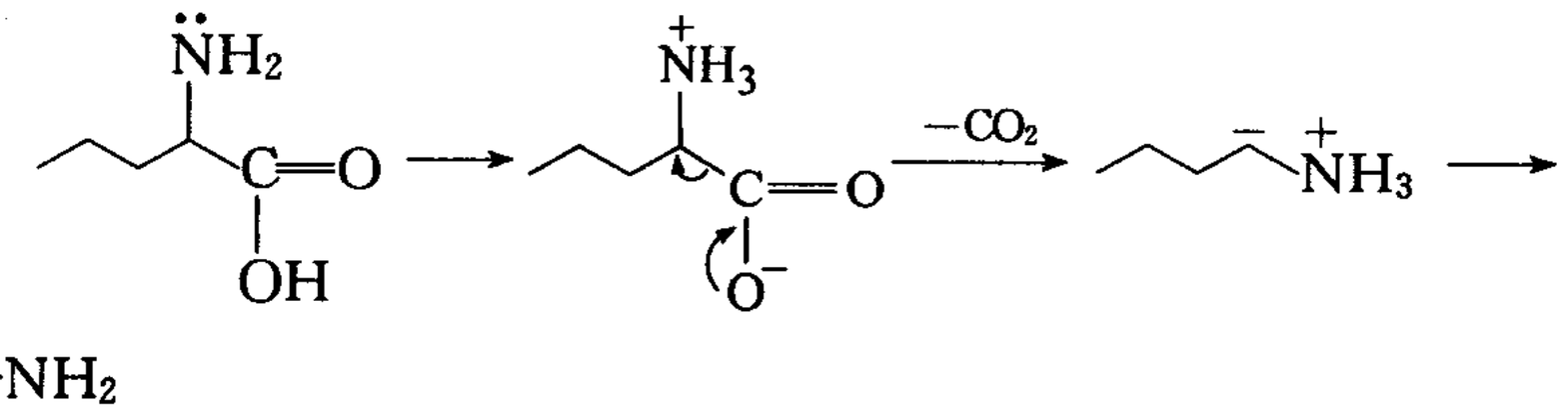
习题 13—13 写出下列化合物脱羧的反应机理:

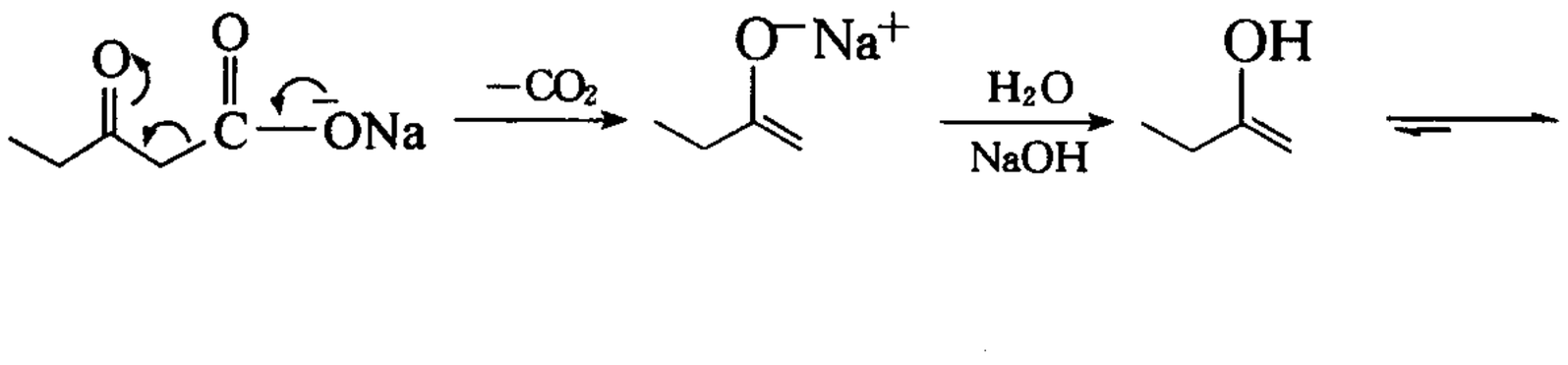
(i) 

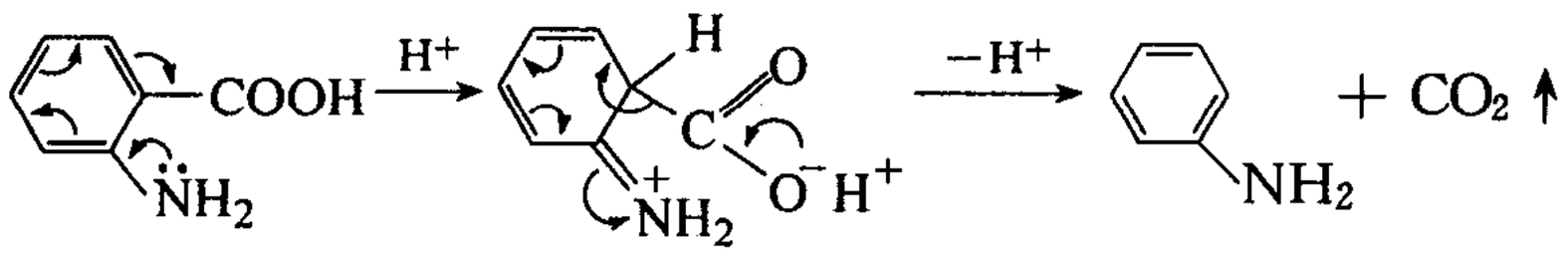
(ii) 

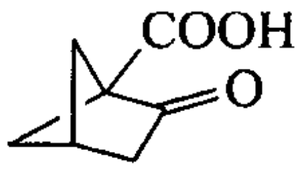
(iii)  ，在水中加热　　(iv)  ，H_2SO_4

解　(i)  $\longrightarrow CO_2 + CH_3CH_2CH{=}CH_2$

(ii) 

(iii) 

(iv) 

习题 13—14　解释  虽是 β-羰基羧酸，但不能脱羧的原因。

解　因为 β-羰基羧酸一般是按六元环过渡态机理失羧的，但该化合物中羧基与桥头碳相连，不易形成六元环过渡态，故不易脱羧。

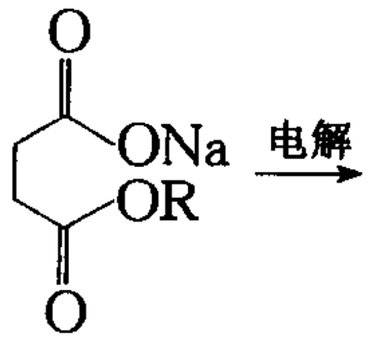
习题 13—15　用两种羧酸钠的混合溶液进行上述电解反应，会生成几种不同的烷烃?

解　会生成 3 种不同的烷烃。

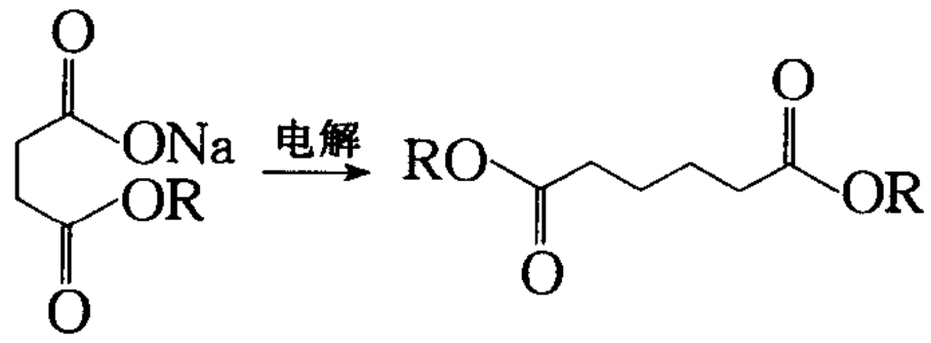
习题 13—16　用一元羧酸盐和二元羧酸酯盐的混合物进行上述反应，可生成哪些产物?

解　可生成烷烃、环烷烃、一元羧酸酯和二元羧酸酯以及 CO_2，NaOH，H_2 等。

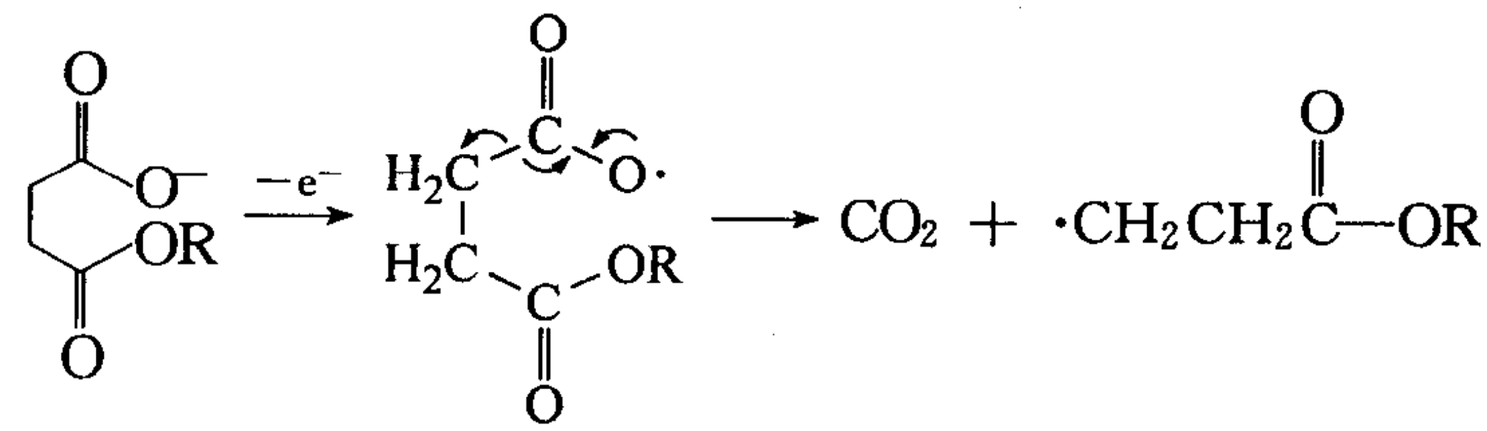
习题 13—17 完成下面的反应方程式，并写出该反应的反应机理。

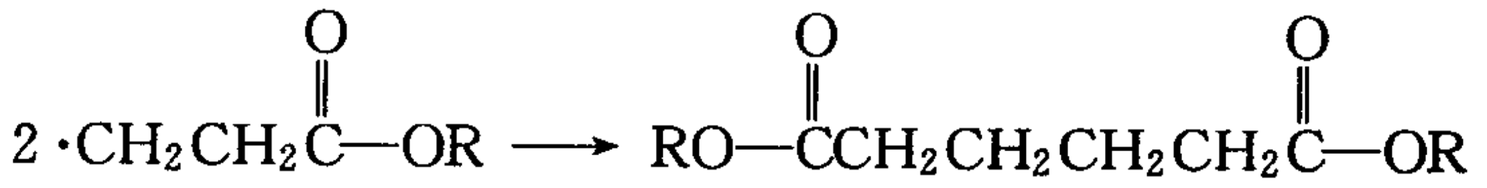


解

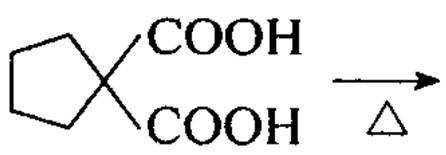


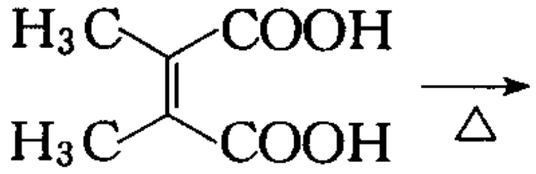
反应机理：

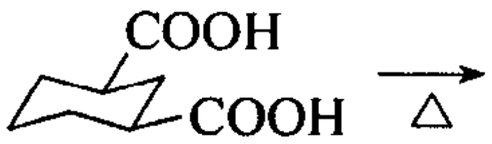




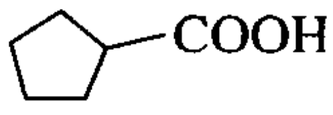
习题 13—18 完成下列反应，写出主要产物。

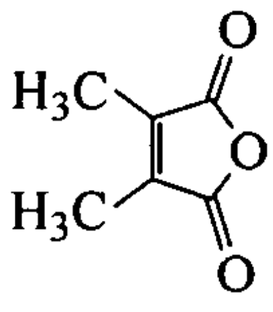
(i) 

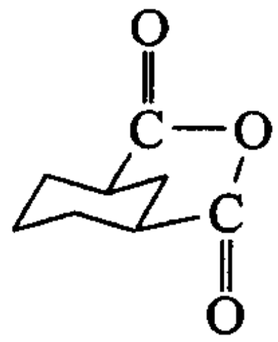
(ii) 

(iii) 

(iv) $HOOC(CH_2)_{10}COOH \xrightarrow{\triangle}$

解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) $H\text{-}[OOC(CH_2)_{10}CO]_n\text{-}OH$

习题 13—19 用不超过四个碳的醇、甲苯以及必要的其他试剂合成：

(i) 异丁酸　　(ii) 异戊酸　　(iii) α,α-二甲基丁酸

(iv) 己二酸　　(v) α,α′-二甲基庚二酸　　(vi) 2,4-二溴苯甲酸

(vii) 对乙苯丙酸

解 (i) $CH_3CHCH_2OH \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3CHCOOH$

(ii) $CH_3CHCH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CHCH_2Cl \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CHCH_2COOH$

(iii) $CH_3CHCH_3 \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3CCH_3 \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{CH_3CH_2MgBr} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$CH_3CH_2COH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CCl \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3CH_2CHCOOH$

(iv) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot(\text{吡啶})_2} CH_3CHO \xrightarrow{HC\equiv CNa} \xrightarrow{H_2O}$

$CH_3CH(OH)C\equiv CH \xrightarrow[\triangle]{Al_2O_3} CH_2=CH-C\equiv CH \xrightarrow[Pd/PdO,\ CaCO_3]{H_2}$

$CH_2=CH-CH=CH \xrightarrow{CH_2=CH_2}$ (环己烯) $\xrightarrow[H^+]{KMnO_4} HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$

(v) $HOCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{2SOCl_2} ClCH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{2CH_3CH(Li)COOLi}$

$LiOOCCH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)COOLi \xrightarrow[H^+]{H_2O} HOOCCH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)COOH$

(vi) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[FeBr_2]{Br_2} BrC_6H_4CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} BrC_6H_4COOH$

(vii) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} C_6H_5CH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} \xrightarrow{\text{环氧乙烷}} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

$C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} C_6H_5CH_2CH_2COOH \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl}$

$CH_3C(=O)C_6H_4CH_2CH_2COOH \xrightarrow[HCl]{Zn\text{-}Hg} CH_3CH_2C_6H_4CH_2CH_2COOH$

习题 13—20 写出分子式为 $C_6H_{10}O_2$ 的羧酸类化合物的所有同分异构体，并写出这些化合物的中英文系统命名的名称。

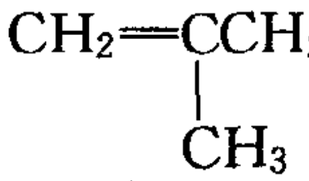
解

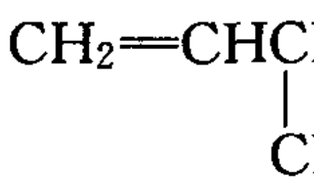
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2COOH$ 5-己烯酸 5-hexenoic acid

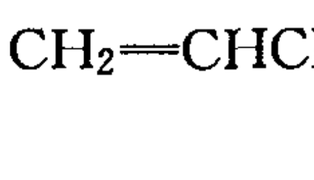
$CH_3CH=CHCH_2CH_2COOH$ 4-己烯酸 4-hexenoic acid

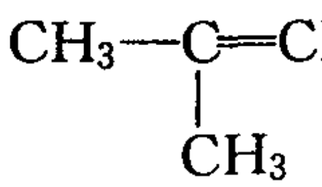
$CH_3CH_2CH=CHCH_2COOH$ 3-己烯酸 3-hexenoic acid

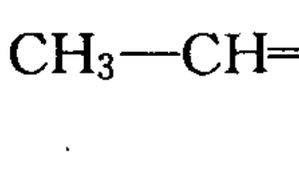
$CH_3CH_2CH_2CH=CHCOOH$ 2-己烯酸 2-hexenoic acid

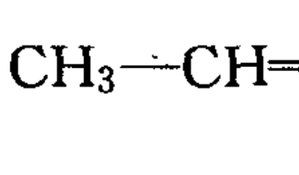

4-甲基-4-戊烯酸 4-methyl-4-pentenoic acid

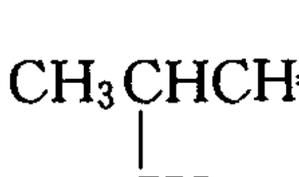

3-甲基-4-戊烯酸 3-methyl-4-pentenoic acid

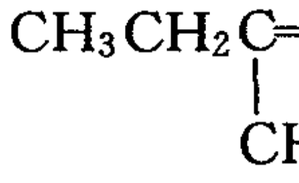

2-甲基-4-戊烯酸 2-methyl-4-pentenoic acid

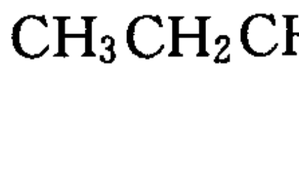

4-甲基-3-戊烯酸 4-methyl-3-pentenoic acid

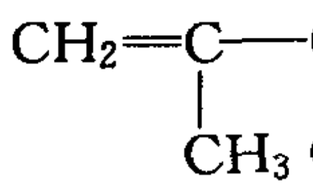

3-甲基-3-戊烯酸 3-methyl-3-pentenoic acid

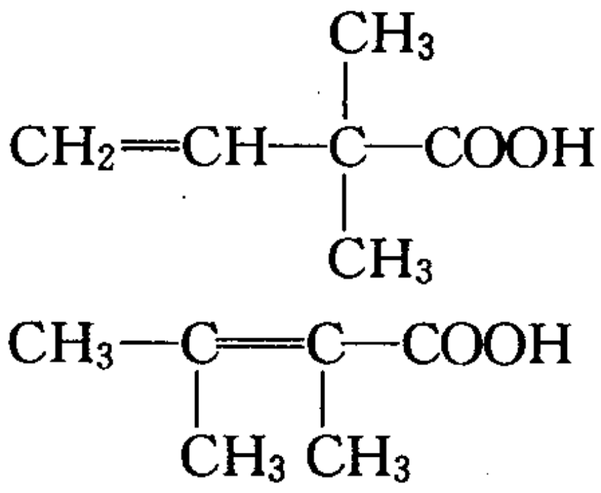

2-甲基-3-戊烯酸 2-methyl-3-pentenoic acid


4-甲基-2-戊烯酸 4-methyl-2-pentenoic acid


3-甲基-2-戊烯酸 3-methyl-2-pentenoic acid


2-甲基-2-戊烯酸 2-methyl-2-pentenoic acid


2,3-二甲基-3-丁烯酸 2,3-dimethyl-3-butenoic acid



2,2-二甲基-3-丁烯酸

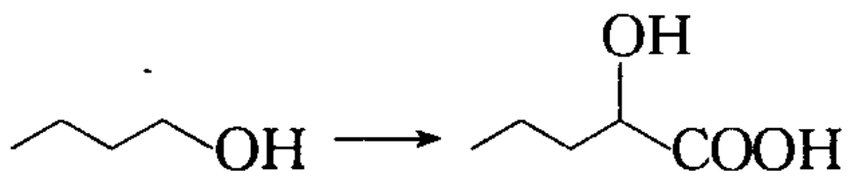
2,2-dimethyl-3-butenoic acid

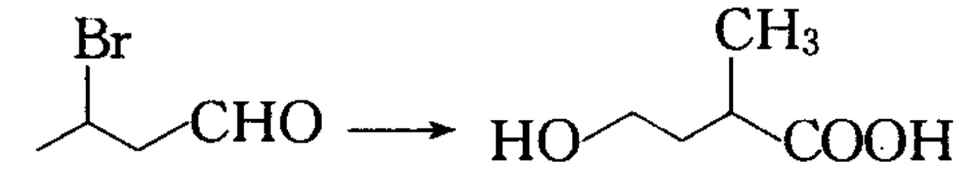
2,3-二甲基-2-丁烯酸

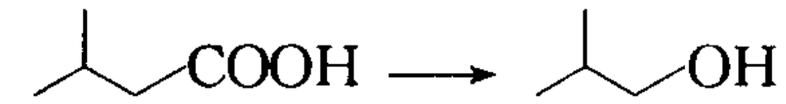
2,3-dimethyl-2-butenoic acid

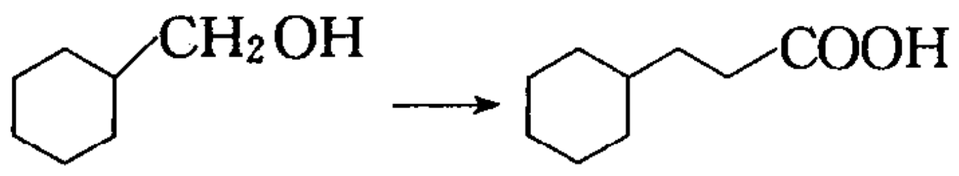
习题 13—21 用合适方法完成下列转换：

(i) $(CH_3)_3COH \longrightarrow (CH_3)_3CCOOH$

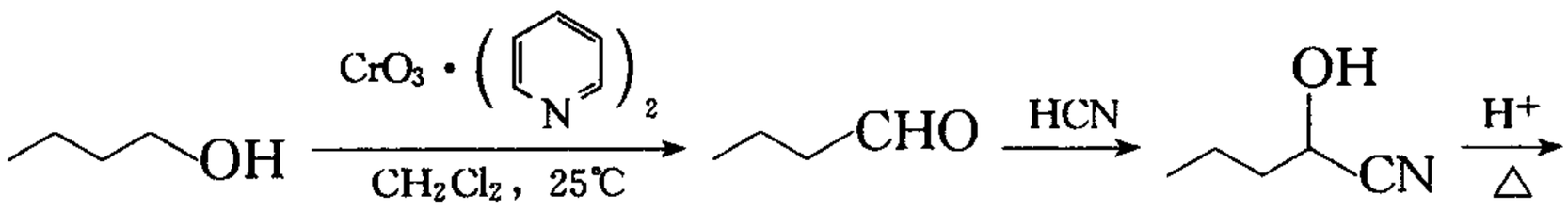
(ii) 

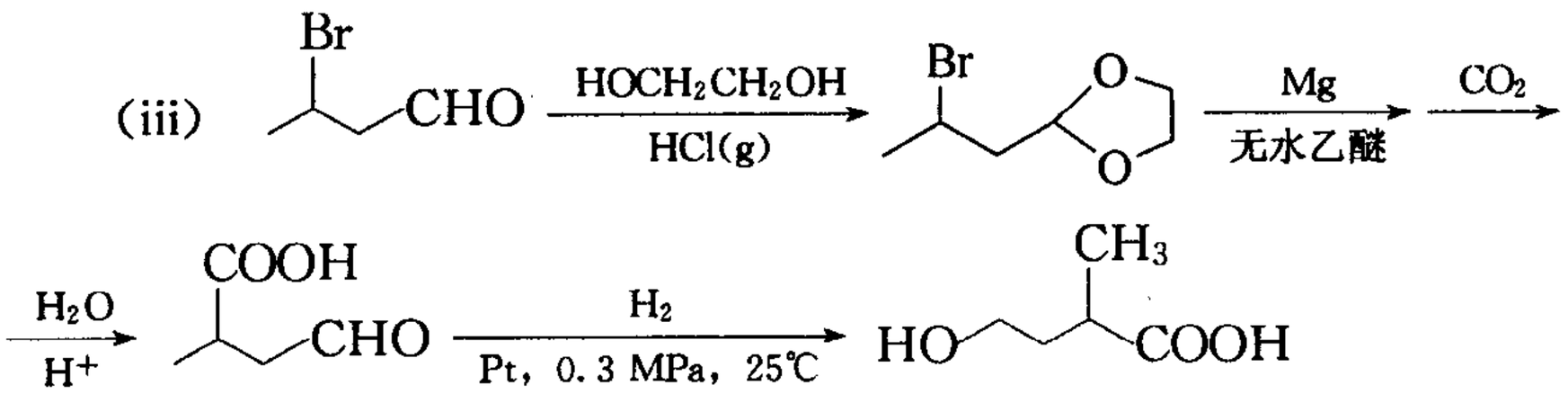
(iii) 

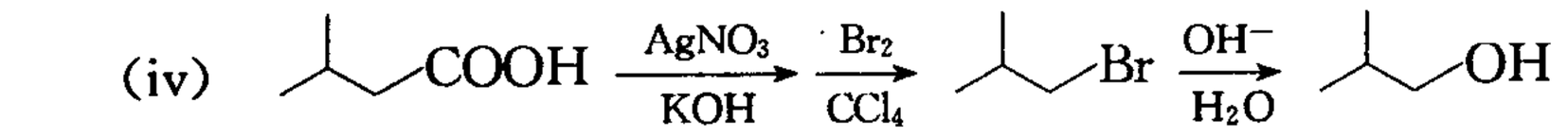
(iv) 

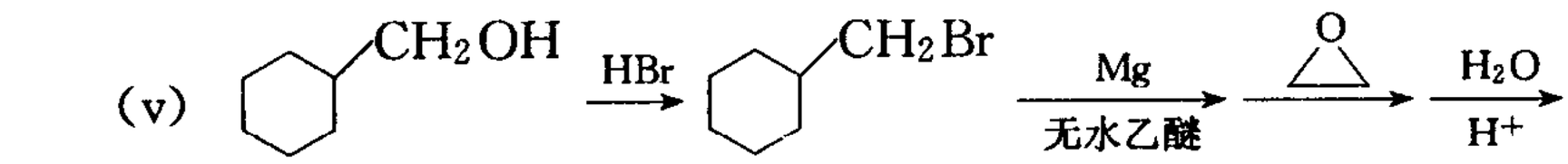
(v) 

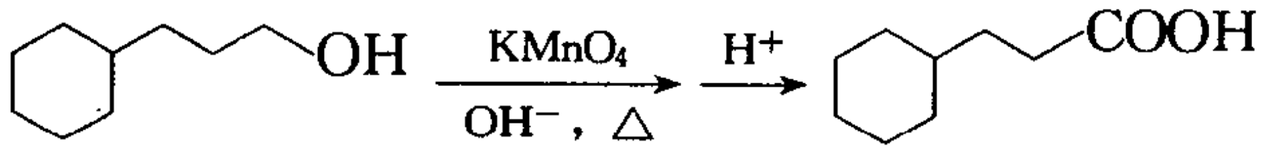
解 (i) $(CH_3)_3COH \xrightarrow{SOCl_2} (CH_3)_3CCl \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow[H^+]{H_2O} (CH_3)_3CCOOH$

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 



习题 13—22 回答下列问题：

(i) 利用羧酸的什么性质可以将混有少量丁醇的异丁酸纯化，简述做法。

(ii) 已知某有机物 A 的相对分子质量为 60，1 mol A 与 1 mol $NaHCO_3$ 反应放出 1 mol CO_2，则 A 与溴化乙基镁反应后，再用水处理得到什么？若 A 与足量丁基锂反应后，再用水处理得到什么？A 与氯化亚砜反应后得到 B，B 与溴化乙基镁反应后，再用水处理得到什么？B 与足量丁基锂反应后，再用水处理得到什么？

解 (i) 利用羧酸的物理性质来纯化异丁酸。异丁酸与丁醇的沸点相差较大，异丁酸的沸点为 154℃，而丁醇的沸点为 117℃，故可通过蒸馏除去前馏分即可得到纯的异丁酸。

(ii) 由题意可知 A 为 CH_3COOH。A 与溴化乙基镁反应后，再用水处理得到 CH_3COOH 和 CH_3CH_3。A 与足量丁基锂反应后，再用水处理得到 $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CH_3$。B 为 CH_3COCl。B 与溴化乙基镁反应后，再用水处理得 $CH_3\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{C}}CH_2CH_3$。B 与足量丁基锂反应后，再用水处理得 $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CH_3$。

习题 13—23 写出实现下列转换的反应方程式。

(i) 异丁酸 ⟶ α-溴代异丁酸　　(ii) 异丁酸 ⟶ 异丁醇

(iii) 正丁酸 ⟶ 1-溴丙烷　　(iv) 正丁酸 ⟶ 2-戊酮

(v) 丙酸 ⟶ 丁酸乙酯　　(vi) 2-甲基丙酸 ⟶ 2-甲基丙烯酸

解 (i) $CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCOOH \xrightarrow[\triangle]{P + Br_2} CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{Br}{|}}{C}}COOH$

(ii) $CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCOOH \xrightarrow[\text{乙醚}]{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O} CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_2OH$

(iii) $CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow[CCl_4]{HgO + Br_2} CH_3\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HBr$

(iv) $CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{CH_3Li} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

(v) $CH_3CH_2COOH \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{NaCN} CH_3CH_2CH_2CN \xrightarrow{H^+} \xrightarrow[H^+,\ \triangle]{HOCH_2CH_3} CH_3CH_2CH_2COOH_2CH_3$

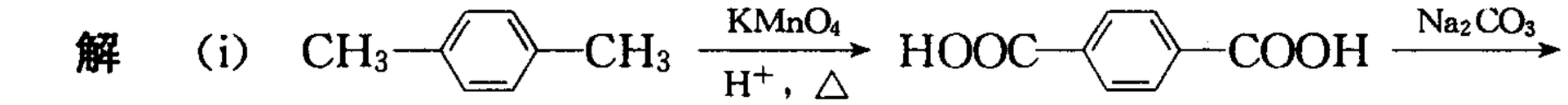
(vi) $CH_3CHCOOH \xrightarrow[\triangle]{P+Br_2} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}(Br)COOH \xrightarrow[HOC_2H_5]{NaOC_2H_5} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}COOH$

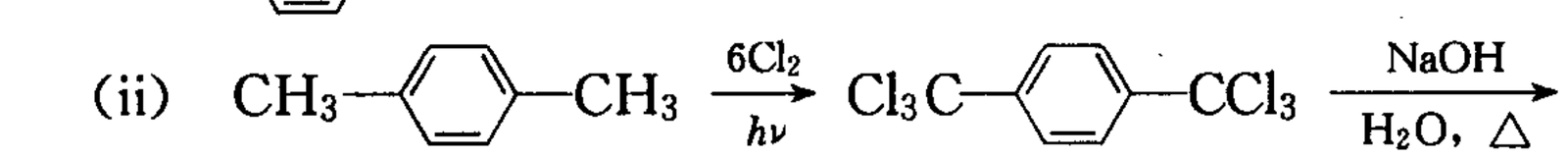
习题 13—24 对二甲苯与下列试剂发生什么反应，用反应式表示。

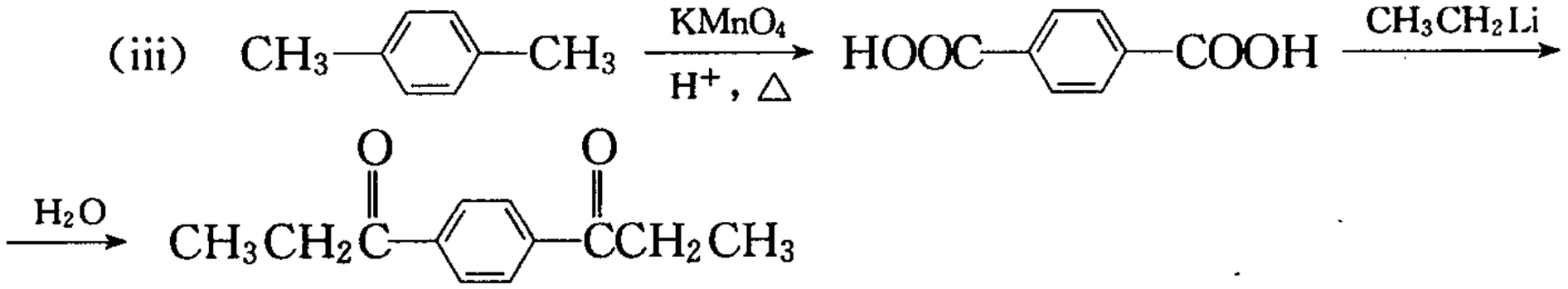
(i) $KMnO_4$，然后用 Na_2CO_3 或 NaOH 处理。

(ii) 在足量 Cl_2 存在下光照，然后用 NaOH 水溶液加热，再用酸处理。

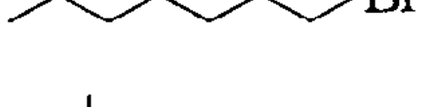
(iii) 与 $KMnO_4$ 反应后再用 CH_3CH_2Li 处理。

解 (i) 

(ii) 

(iii) 

习题 13—25 用不超过四个碳的醇及其他必要的试剂合成下列化合物：

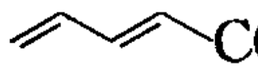
(i) 

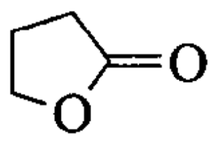
(ii) 

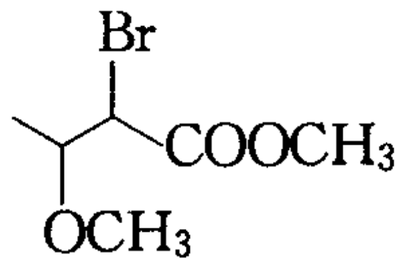
(iii) 

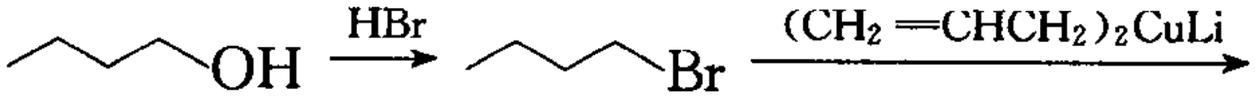
(iv) $CH_3(CH_2)_5^{14}COOH$

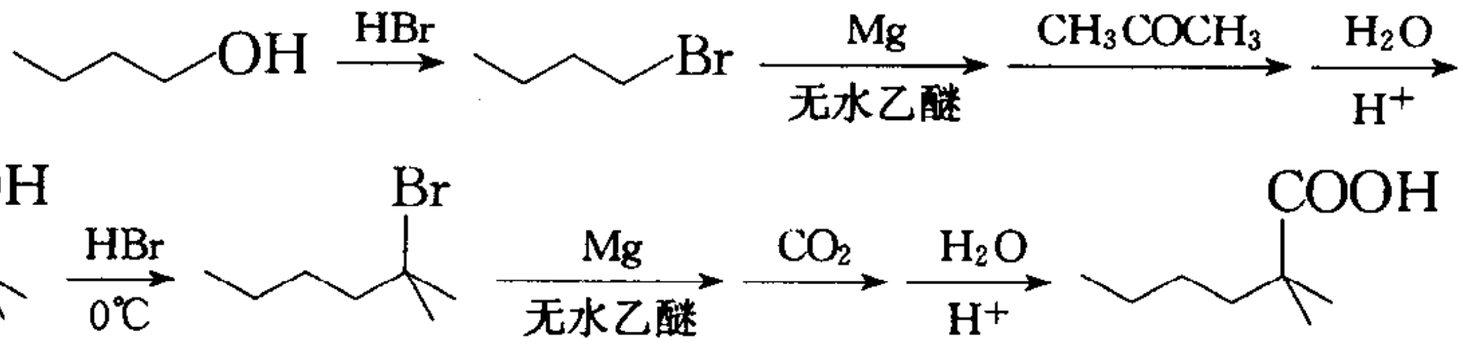
(v) $HOOC(CH_2)_6COOH$

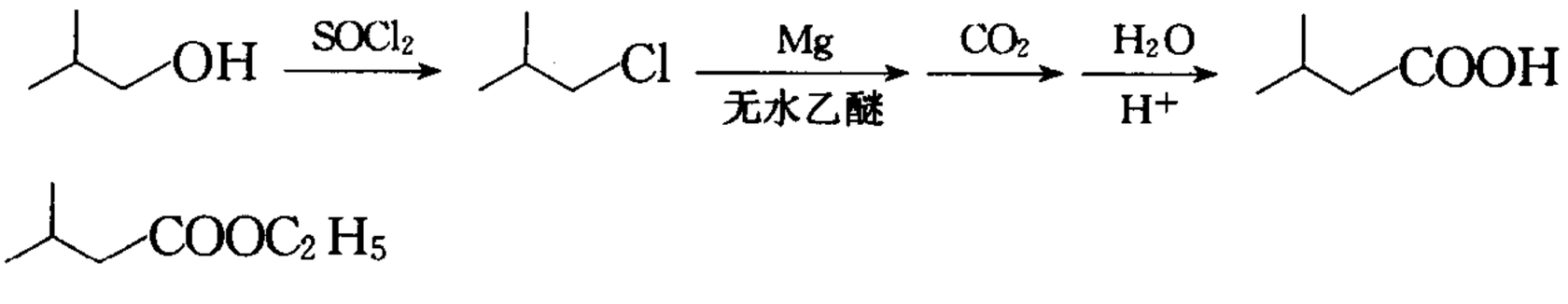
(vi) 

(vii) 

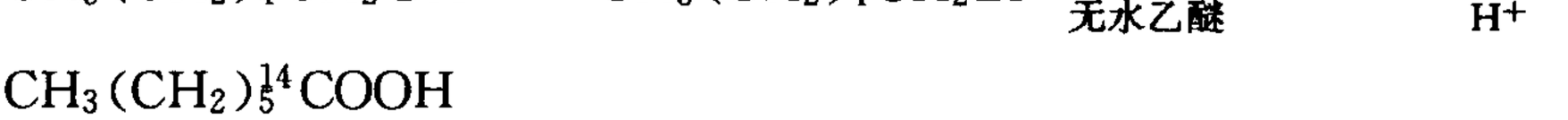
(viii) 

解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} \xrightarrow[无水乙醚]{Mg} \xrightarrow{CH_3COCH_3} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

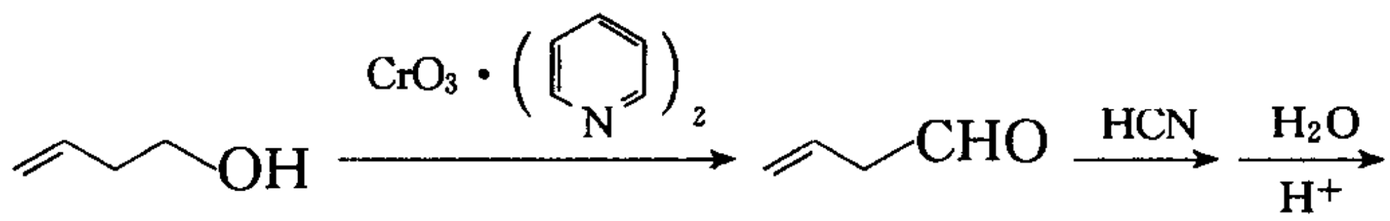


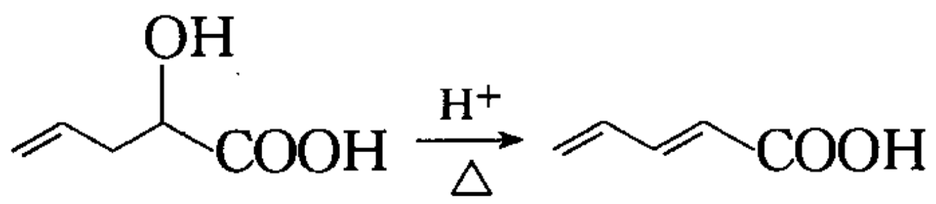
$CH_3(CH_2)_4CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3(CH_2)_4CH_2Br \xrightarrow[无水乙醚]{Mg} \xrightarrow{^{14}CO_2} \xrightarrow[H^+]{H_2O}$

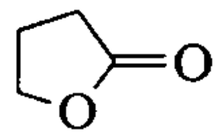
$CH_3(CH_2)_5{}^{14}COOH$

(v) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} BrCH_2CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[无水乙醚]{Mg}$

$BrMgCH_2CH_2CH_2CH_2MgBr \xrightarrow[]{2\ \text{环氧乙烷}} \xrightarrow[H^+]{H_2O} HOCH_2(CH_2)_6CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} HOOC(CH_2)_6COOH$

(vi) 

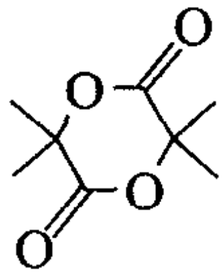


(vii) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{CrO_3,\ H^+} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow[\triangle]{H^+}$ 

(viii) $CH_3CH{=}CHCH_2OH \xrightarrow{CrO_3,\ H^+} CH_3CH_2CH{=}CHCOOH$

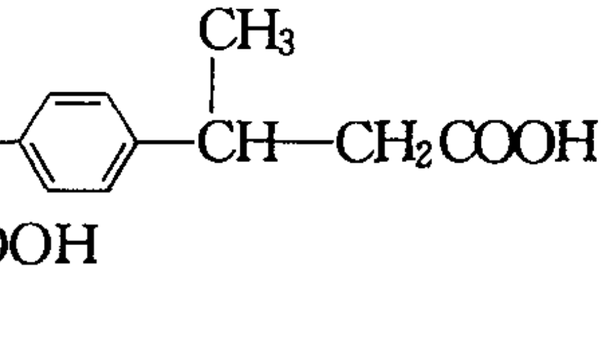
$$\xrightarrow{CH_2N_2} CH_3CH{=}CHCOOCH_3 \xrightarrow{CH_3OBr} CH_3\underset{\displaystyle OCH_3}{\overset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}}CHCOOCH_3$$

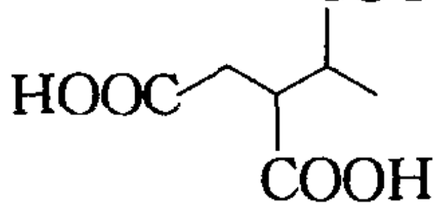
习题 13—26 由指定原料合成下列化合物：

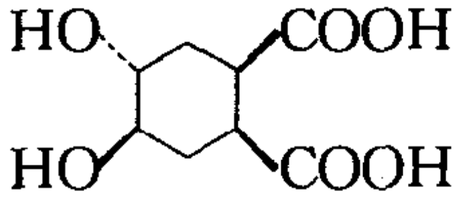
(i) 由甲醇及乙醛合成 

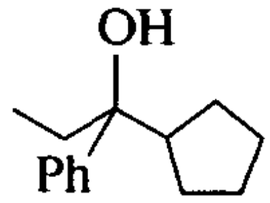
(ii) 由乙醛合成 β-氰基丁酸

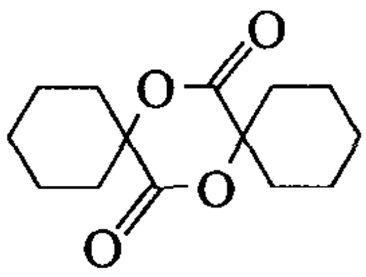
(iii) 由苯与环戊醇合成 6-苯基戊酸

(iv) 由苯及四个碳以下的化合物合成 $CH_3(CH_2)_3$  CH_2COOH

(v) 由四个碳以下的化合物合成 

(vi) 由四个碳以下的化合物合成 

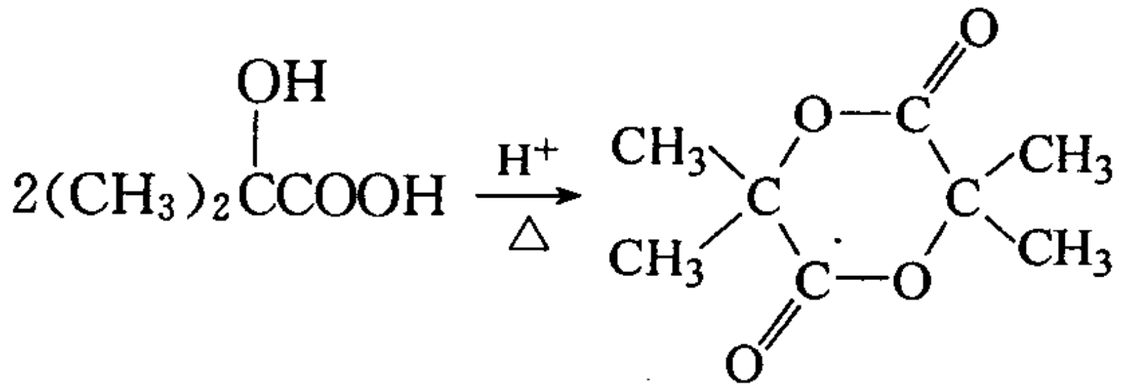
(vii) 由己二酸、苯甲腈及四个碳以下的有机物合成 

(viii) 由环己烷合成 

解 (i) $CH_3OH \xrightarrow{P+I_2} CH_3I \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3MgI$

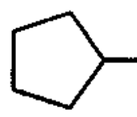
$$CH_3CHO \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{CH_3MgI} \xrightarrow[H^+]{H_2O} CH_3\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}CH_3 \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{HCN}$$

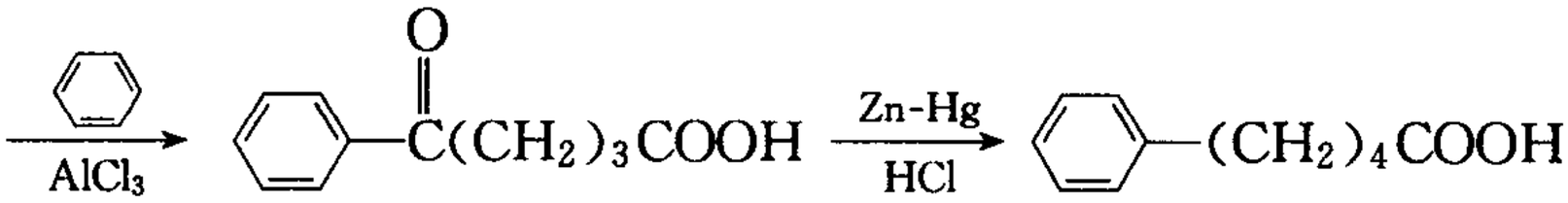
$$(CH_3)_2\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}CN \xrightarrow[OH^-]{H_2O} \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}COOH$$



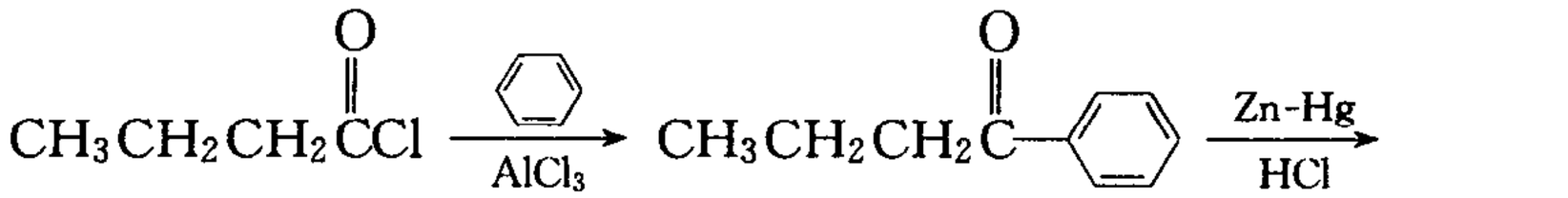
(ii) $2CH_3CHO \xrightarrow{OH^-} CH_3CH(OH)CH_2CHO \xrightarrow{Ag_2O} \xrightarrow{H^+} CH_3CH(OH)CH_2COOH$

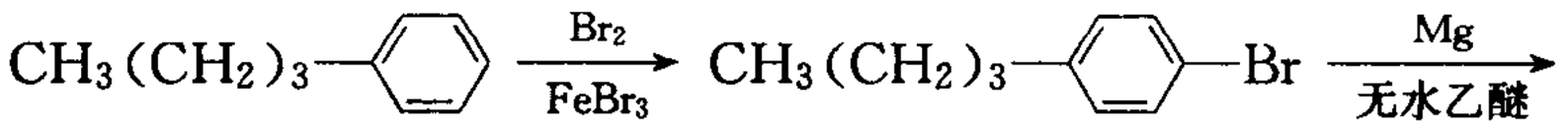
$\xrightarrow{HBr} CH_3CH(Br)CH_2COOH \xrightarrow{NaOH} \xrightarrow{NaCN} CH_3CH(CN)CH_2COONa \xrightarrow{H^+} CH_3CH(CN)CH_2COOH$

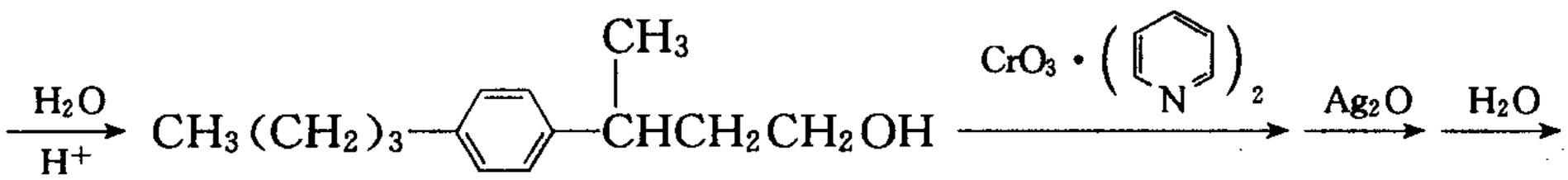
(iii)  $\xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7}$ $HOOC(CH_2)_3COOH \xrightarrow{SOCl_2} HOOC(CH_2)_3COCl$

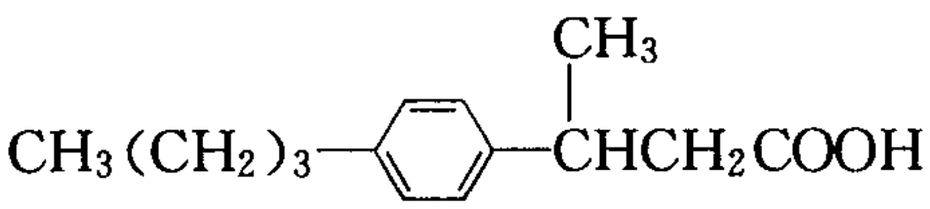


(iv) $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{KCN} CH_3CH_2CH_2CN \xrightarrow[OH^-]{H_2O} \xrightarrow{H^+} \xrightarrow{SOCl_2}$



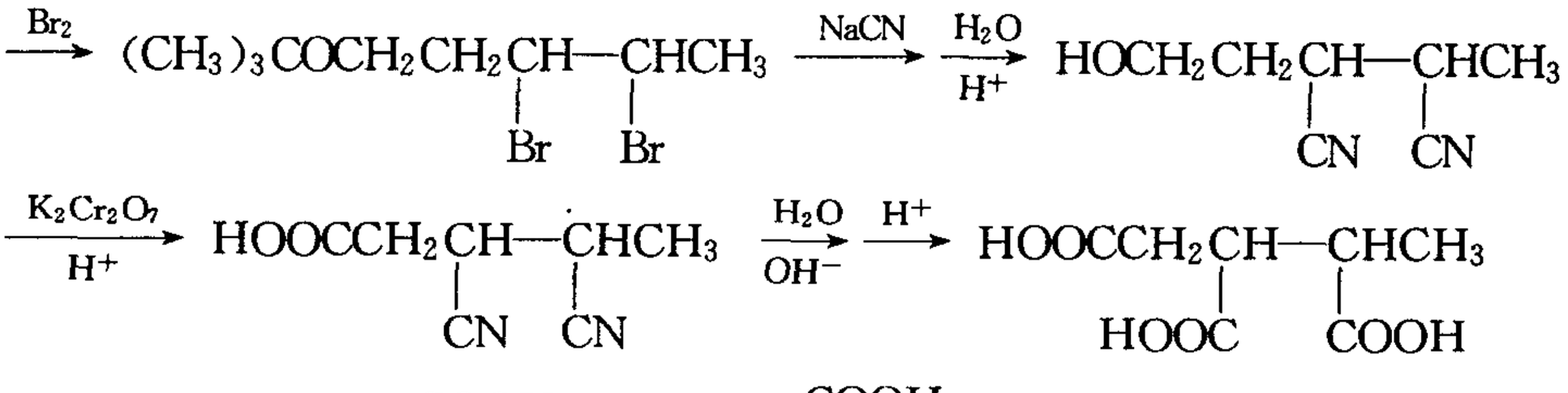




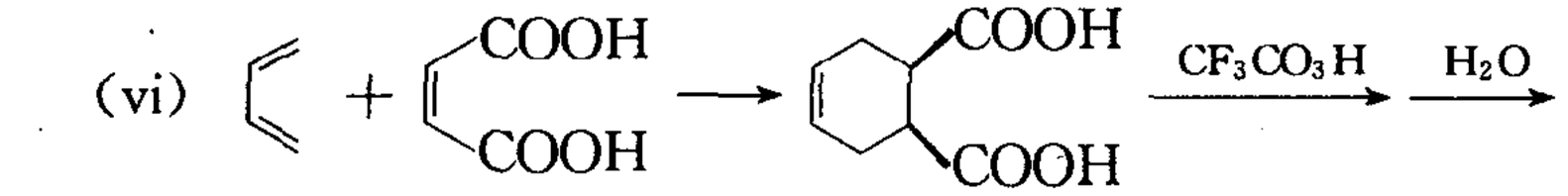


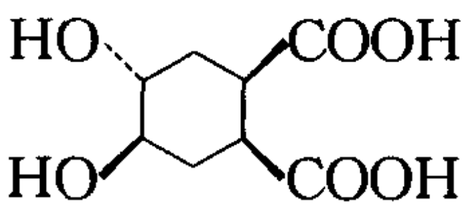
(v) $HOCH_2CH_2Br \xrightarrow[H^+]{(CH_3)_2C{=}CH_2} (CH_3)_3COCH_2CH_2Br \xrightarrow{NaC{\equiv}CCH_3}$

$(CH_3)_3COCH_2CH_2C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[NH_3(l)]{Na} (CH_3)_3COCH_2CH_2CH{=}CHCH_3$

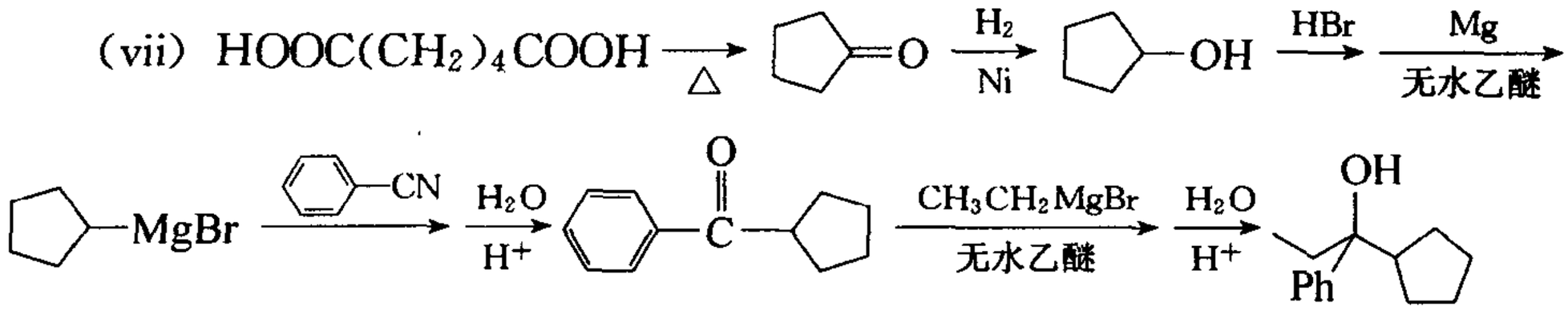


(vi)

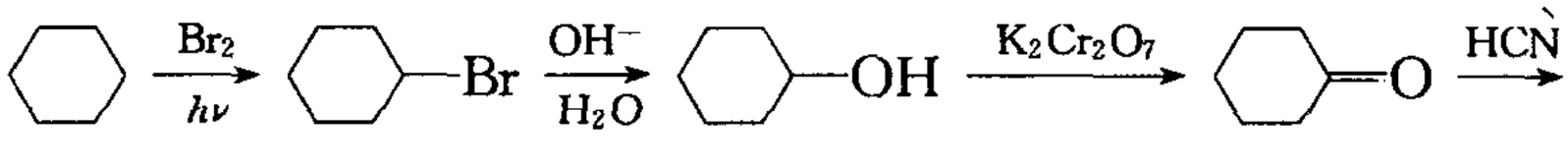


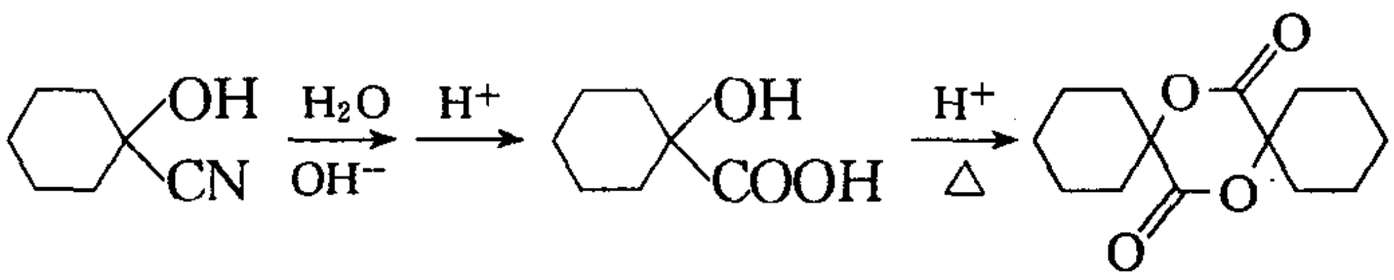


(vii)



(viii)

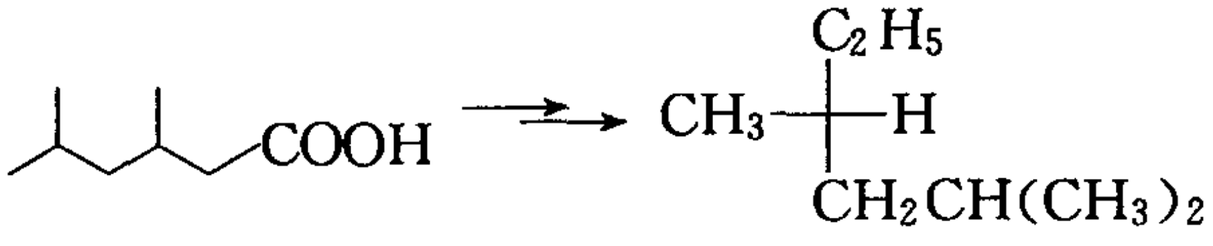


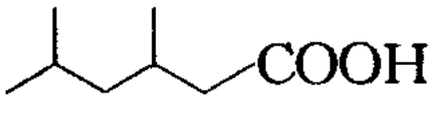


习题 13—27 乙醇中不含有 CH_3CO—基团，但能发生碘仿反应；乙酸中含有 CH_3CO—基团，但不能发生碘仿反应，为什么？

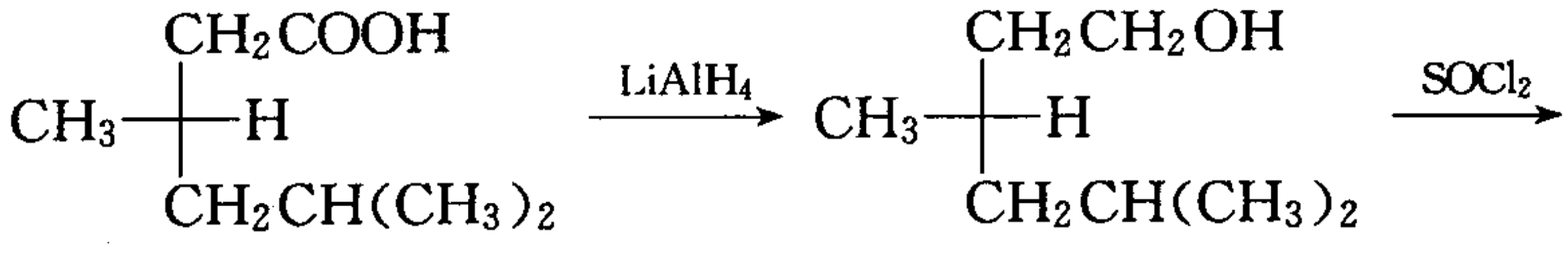
解 乙醇可被 I_2 氧化成 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$，而 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$ 含有 CH_3CO—基团，可发生碘仿反应。乙酸在碱性条件下，变成 CH_3COO^-，氧负离子与羰基共轭，降低了羰基的正电性，因此 α-H 活泼性降低，不能发生碘仿反应。

习题 13—28 请完成下列转换：



解 将光学对映体 3,5-二甲基己酸  与光活性碱如奎宁

作用生成非对映体 3,5-二甲基己酸奎宁盐，用结晶法分开，得到 *R* 型和 *S* 型 3,5-二甲基己酸的奎宁盐，再分别用 HCl 处理，得到(*R*)-3,5-二甲基己酸和(*S*)-3,5-二甲基己酸，然后对(*S*)-3,5-二甲基己酸进行如下处理：



(*S*)-3,5-二甲基己酸



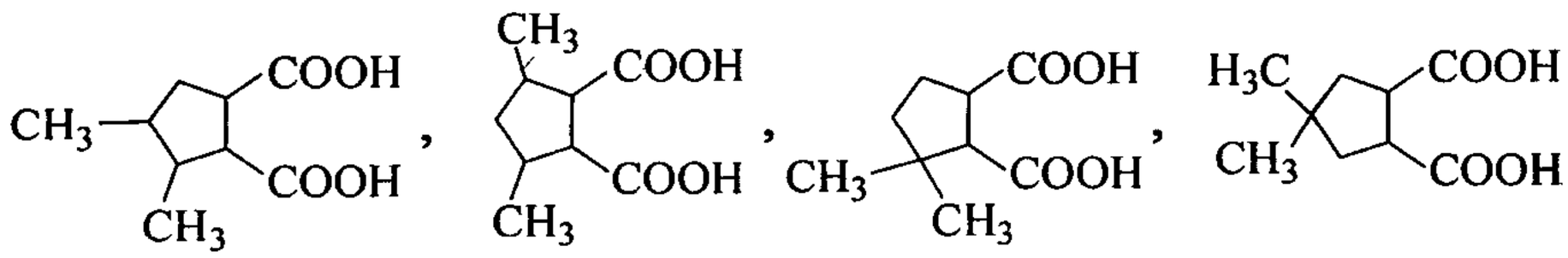
习题 13—29 解答下列问题：

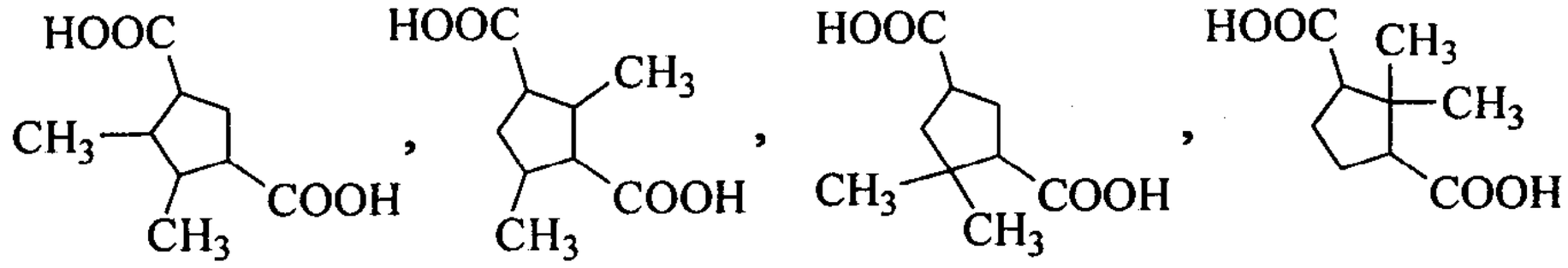
(i) 写出符合下列要求的所有化合物：① 分子式为 $C_9H_{14}O_4$；② 分子中有两个甲基、两个羧基；③ 分子中含有五元碳环。

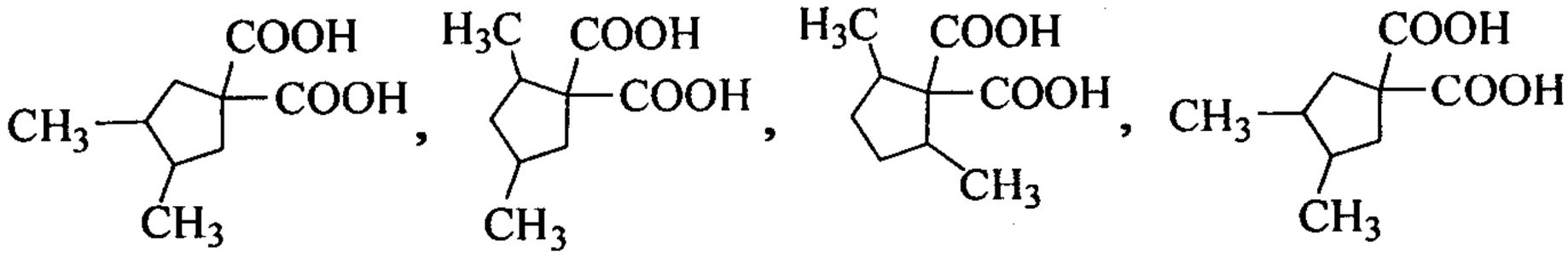
(ii) 上述化合物在 140～160℃加热会发生什么反应？写出它们的反应方程式。

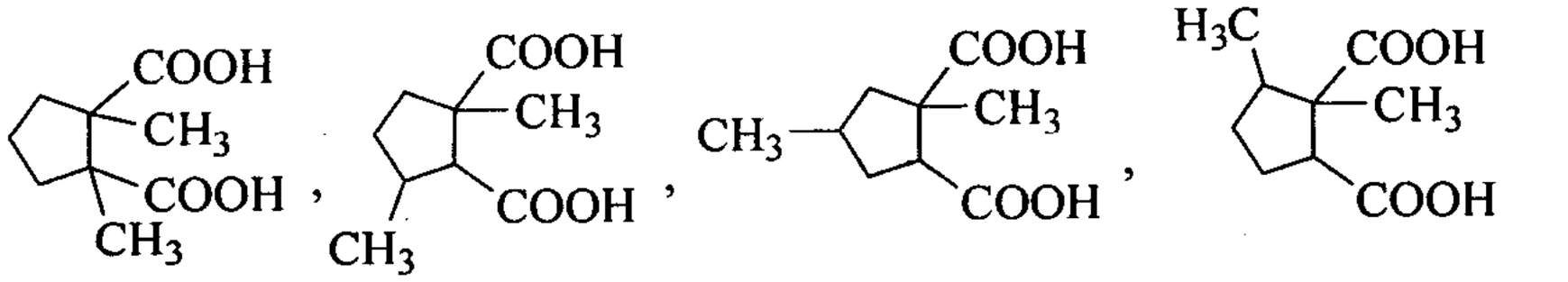
(iii) 上述化合物在 300℃加热会发生什么反应？写出它们的反应方程式。

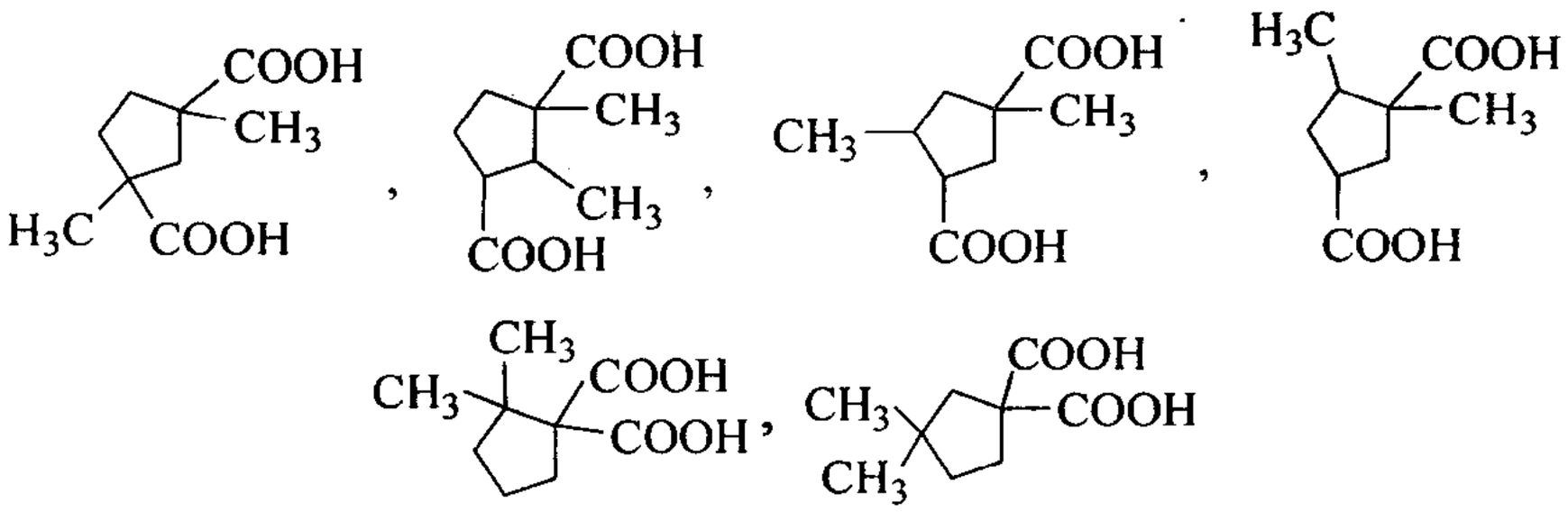
解 (i) 符合要求的化合物有





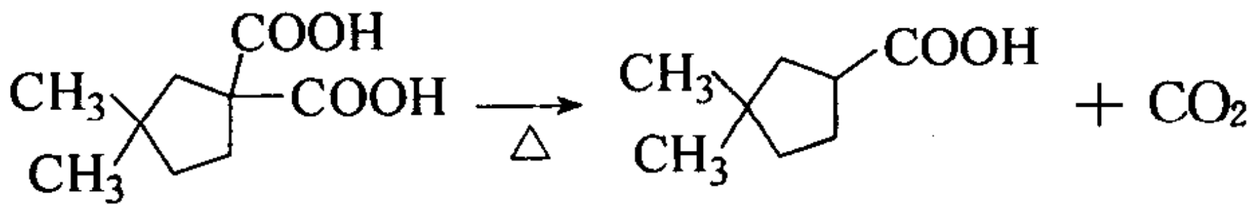




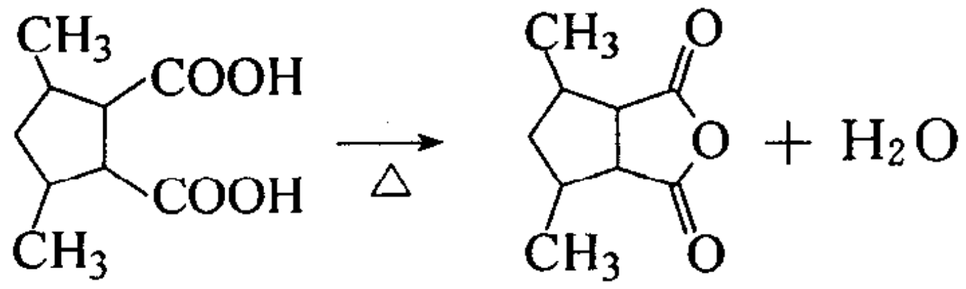


（未考虑光活性异构体）

（ii）在 140～160℃加热，偕二羧酸会发生脱羧反应，如



（iii）在 300℃加热，邻二羧酸会发生分子内脱水，如



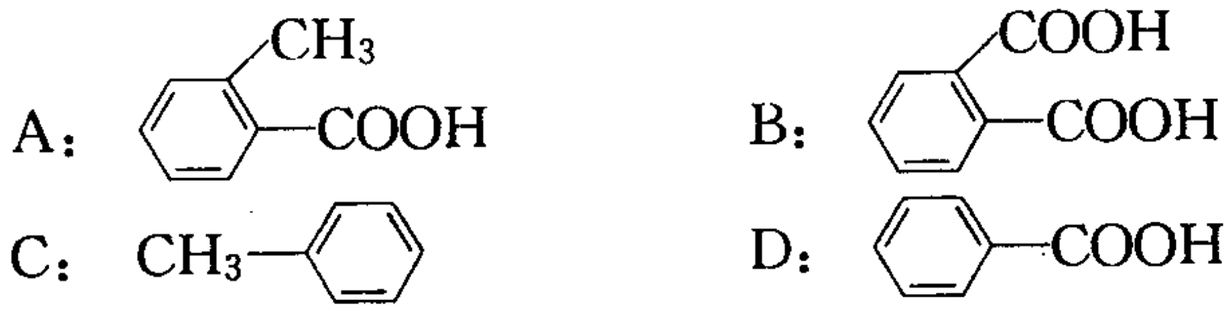
习题 13—30 有一个含有碳、氢、氧的芳香化合物 A，相对分子质量为 136，A 用高锰酸钾加热氧化成 B，B 熔点为 212～214℃，相对分子质量为 166。当 A 与碱石灰共热，得化合物 C，沸点为 110～112℃，C 用高锰酸钾氧化转变为 D，熔点为 121～122℃，相对分子质量为 122。

（i）推测化合物 A～D 的可能结构。

（ii）写出 A 的所有含苯环的同分异构体。

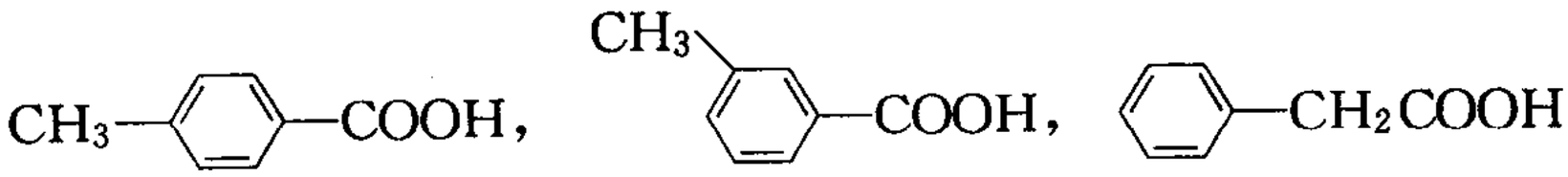
（iii）以苯为起始原料，设计(ii)中含有羧基的同分异构体的合成路线。

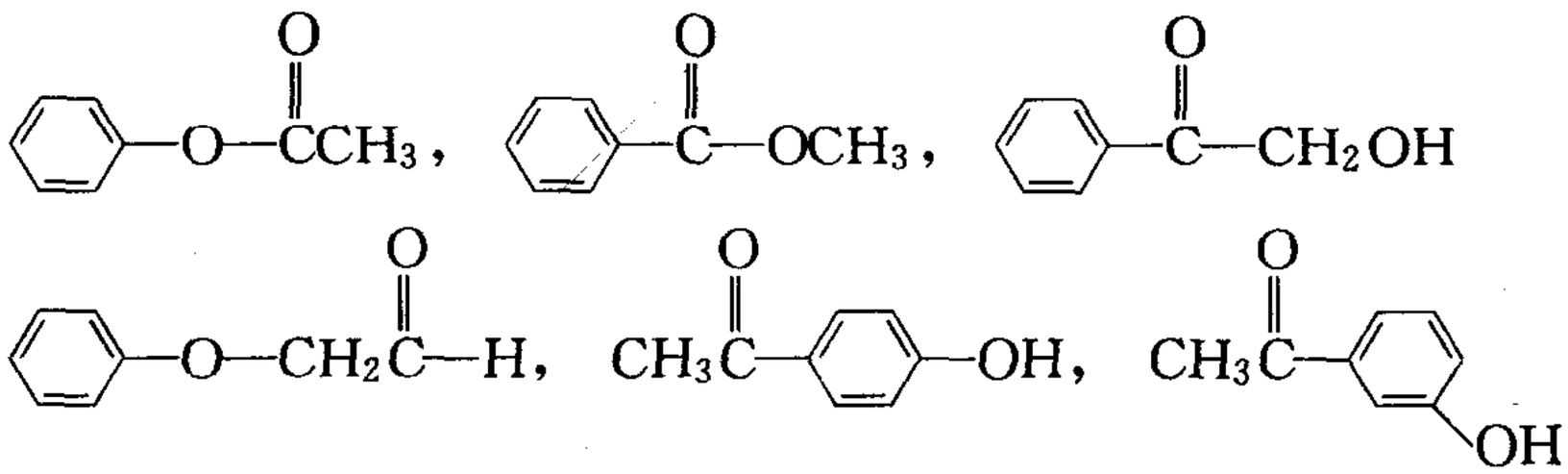
解 （i）化合物 A～D 的可能结构为

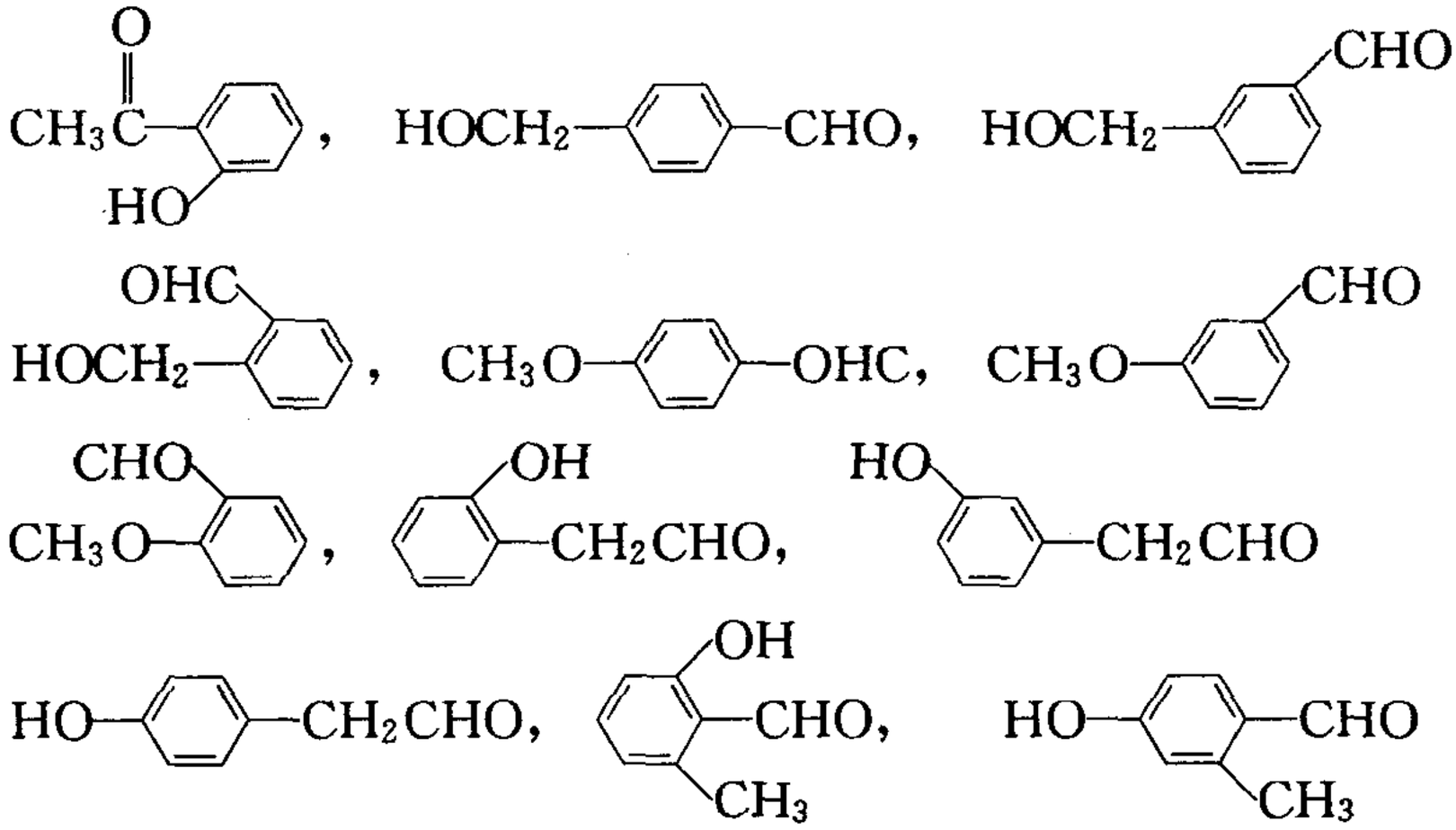


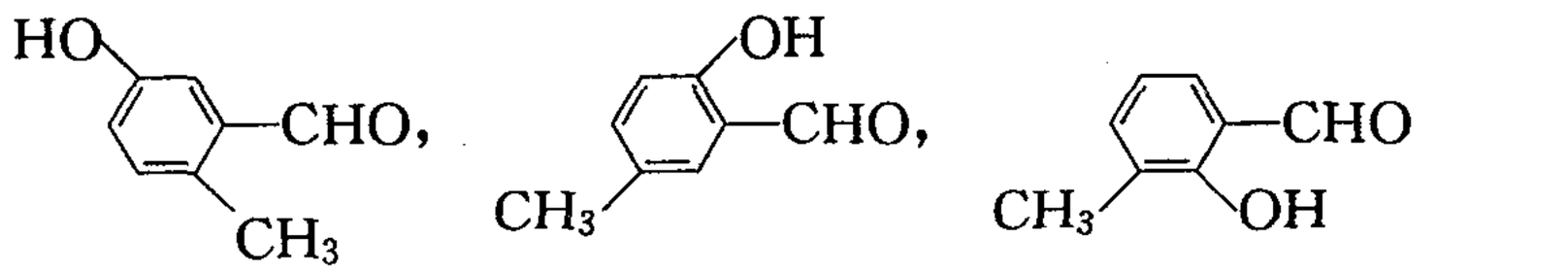
（提示：由 B 的熔点确定其为邻苯二甲酸，其熔点为 213℃，因为间苯二甲酸熔点为 349℃，对苯二甲酸熔点为 300℃。）

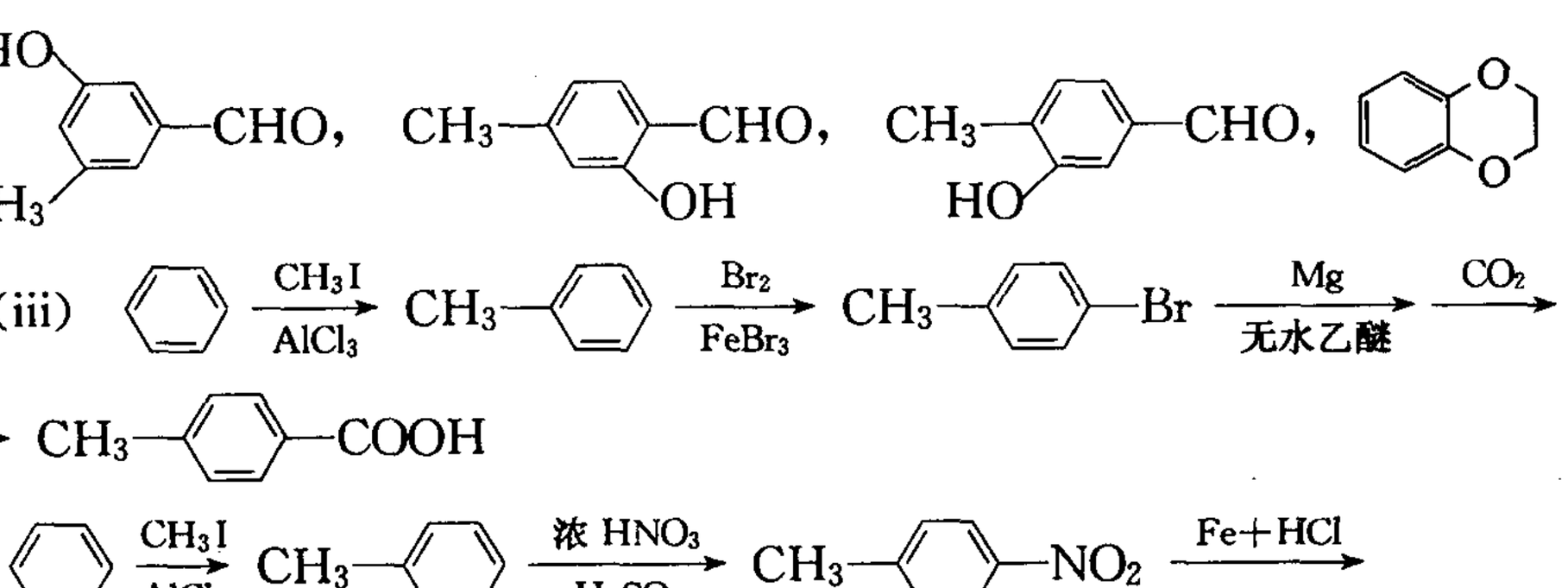
（ii）A 的含苯环的同分异构体有

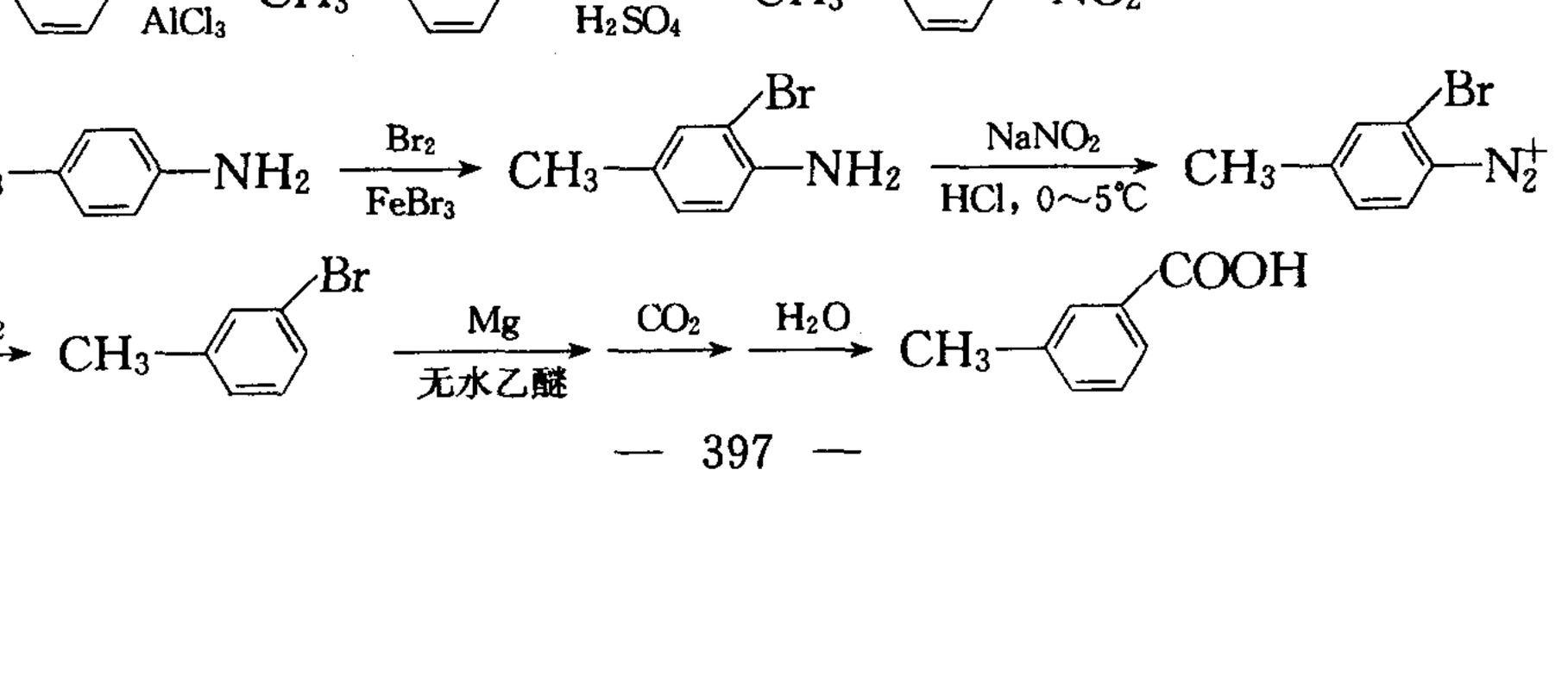


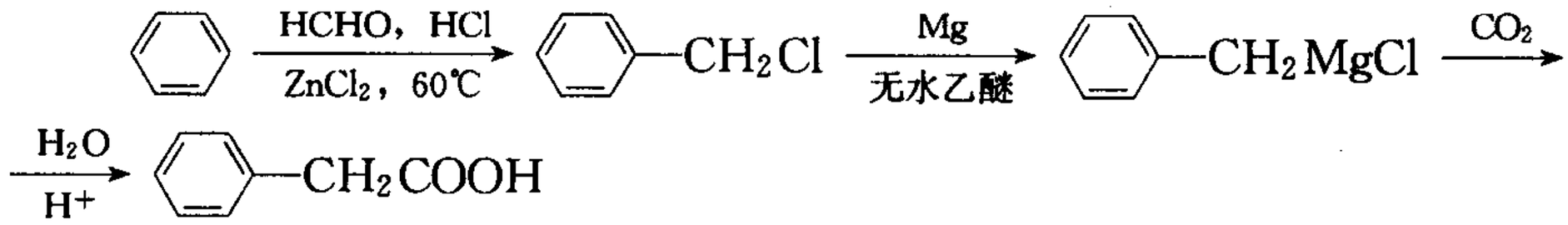




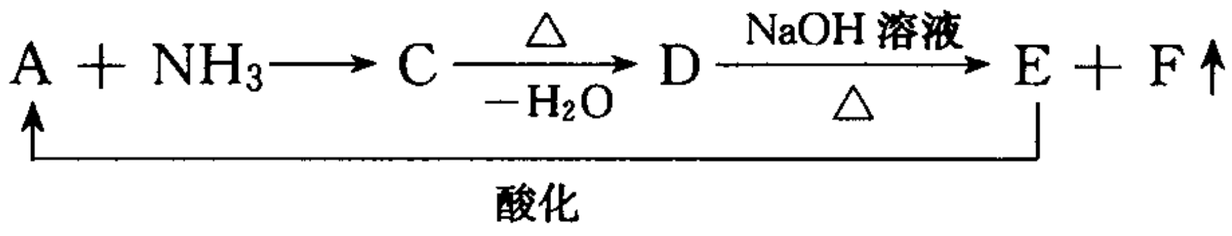








习题 13—31 某含 C，H，O 的化合物 A，与氢化铝锂反应后得到的产物在浓硫酸作用下加热，生成一个气体烯烃 B，B 的相对分子质量为 56，B 臭氧化后得到一个醛和一个酮。请推断 A 和 B 的结构，并根据下列图示写出 C,D,E,F 的结构。



解 A：$CH_3CHCOOH$（CH_3 连在 CH 上）　B：$CH_3C(CH_3)=CH_2$　C：$CH_3CH(CH_3)COONH_4$

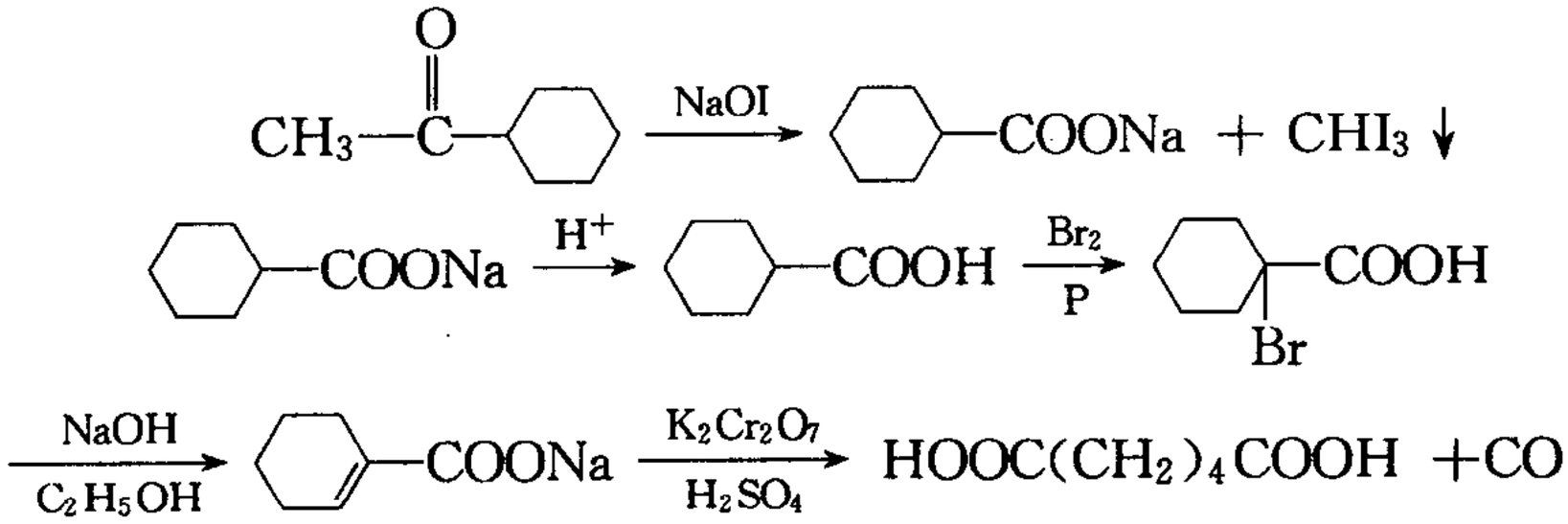
D：$CH_3CH(CH_3)CONH_2$　E：$CH_3C(CH_3)COONa$　F：NH_3

习题 13—32 某化合物 A 的分子式为 $C_8H_{14}O$，A 与 NaOI 在碱中反应产生大量黄色沉淀，母液酸化后得到一个酸 B，B 在红磷存在下加入溴时，只形成一个单溴化合物 C，C 用 NaOH 的醇溶液处理时能失去溴化氢产生 D。D 能使溴水褪色，D 用过量的铬酸在硫酸中加热氧化后，只得到一个无支链的二元酸 E，E 相对分子质量为 146。试推测 A,B,C,D,E 的结构，并用反应式表示反应过程。

解 A：$CH_3C(=O)C_6H_5$　B：C_6H_5COOH　C：$C_6H_4(Br)COOH$

D：C_6H_5COONa　E：$HOOCC(=O)(CH_2)_4COOH$

反应式：



习题 13—33 给出与下列各组核磁共振数据相符的结构：

(i) $C_3H_5ClO_2$

(a) δ_H：1.73（二重峰，3 H） (b) δ_H：4.47（四重峰，1 H）

(c) δ_H：11.22（单峰，1 H）

(ii) $C_4H_7BrO_2$

(a) δ_H：1.08（三重峰，3 H） (b) δ_H：2.07（多重峰，2 H）

(c) δ_H：4.23（三重峰，1 H） (d) δ_H：10.97（单峰，1 H）

(iii) $C_4H_8O_3$

(a) δ_H：1.27（三重峰，3 H） (b) δ_H：3.36（四重峰，2 H）

(c) δ_H：4.13（单峰，2 H） (d) δ_H：10.95（单峰，1 H）

解 A：$CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCOOH$ B：$CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCOOH$

C：$CH_3CH_2OCH_2COOH$

习题 13—34 请为下面的反应提出合理的反应机理。

$$n\,HOCH_2CH_2OH + n\,CH_3O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 \xrightarrow[H^+]{\triangle} \left[-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_2O-\right]_n$$

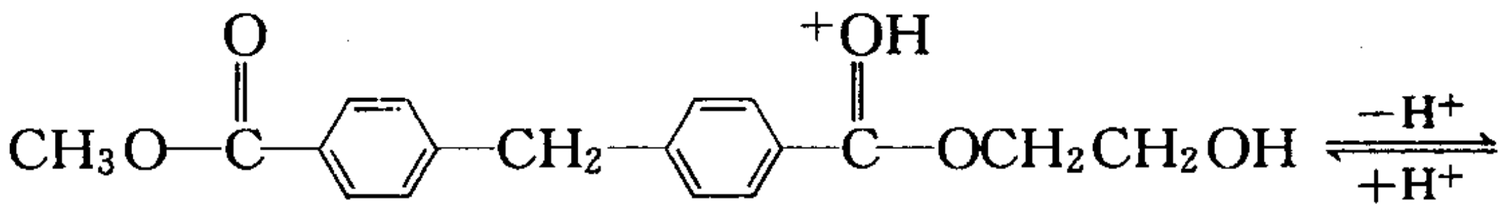
解 反应机理为

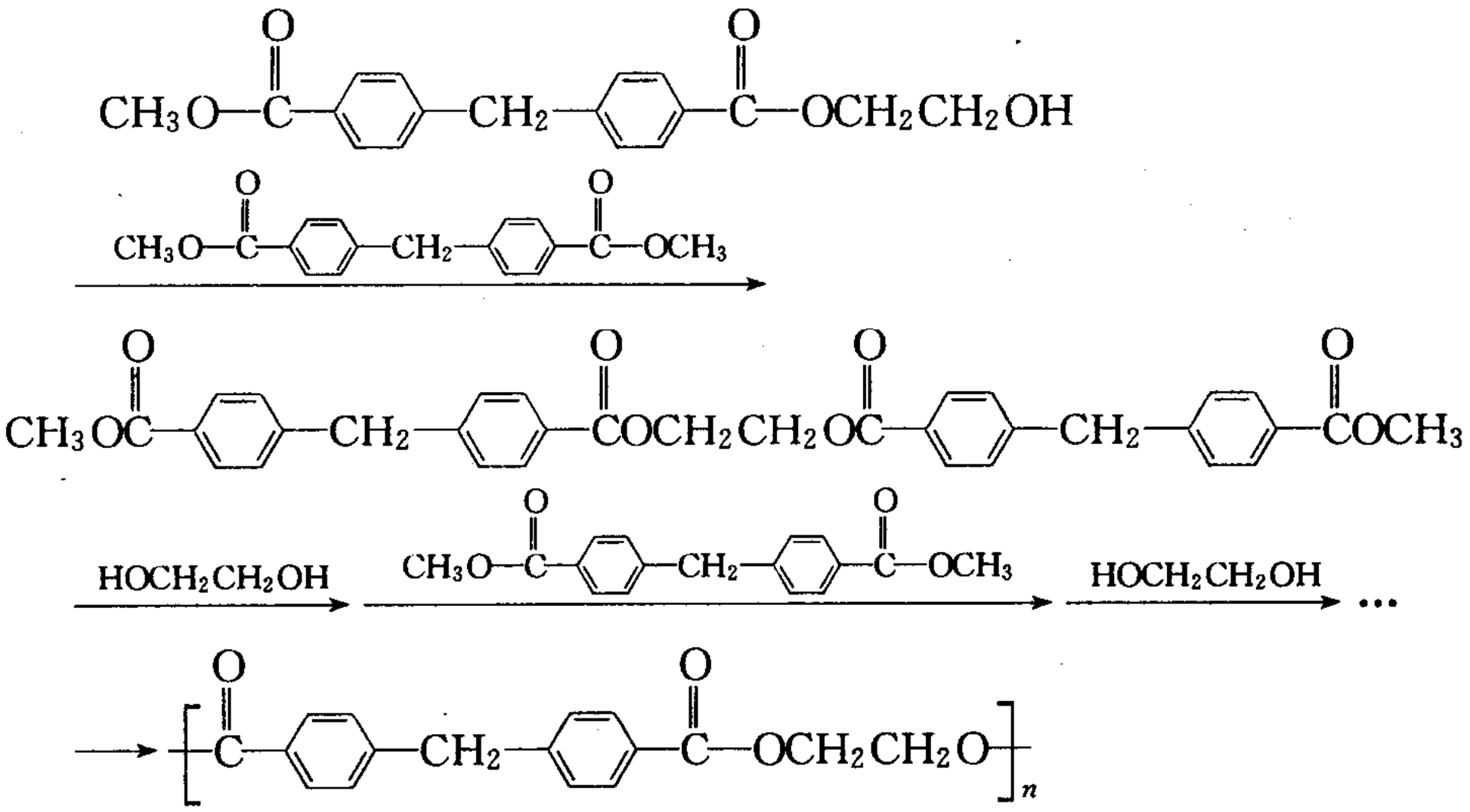
$$CH_3O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 \underset{-H^+}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}}$$

$$CH_3O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-\overset{\displaystyle \overset{+}{O}H}{\overset{\|}{C}}-OCH_3 \xrightleftharpoons[-HOCH_2CH_2OH]{HOCH_2CH_2OH}$$

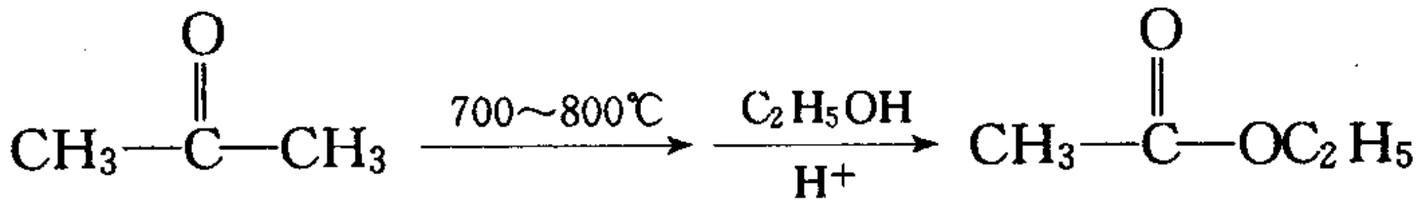
$$CH_3O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-\underset{\displaystyle HO\overset{+}{C}H_2CH_2OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-OCH_3 \xrightleftharpoons[H^+\text{转移}]{H^+\text{转移}}$$

$$CH_3O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-\underset{\displaystyle OCH_2CH_2OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle :OH}{\overset{|}{C}}}}-\overset{+}{O}HCH_3 \xrightleftharpoons[+CH_3OH]{-CH_3OH}$$

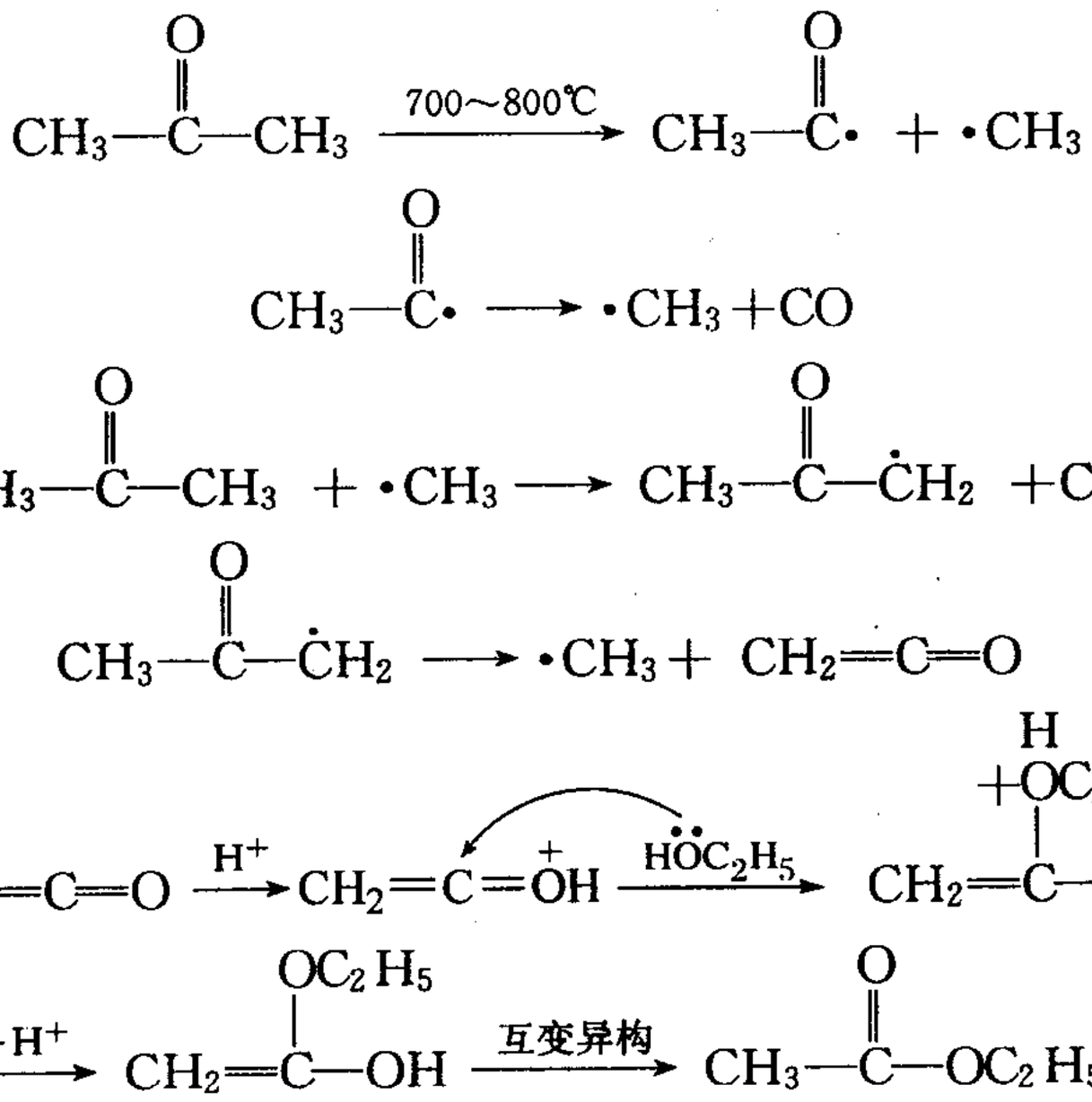




习题 13—35　请为下面的反应提出合理的反应机理。



解



[General Information]
书名=基础有机化学（第三版）习题精解　　上册
作者=官仕龙主编
页数=４００
SS号=１１８２０８９４
出版日期=２００６．８

前言
目录
正文

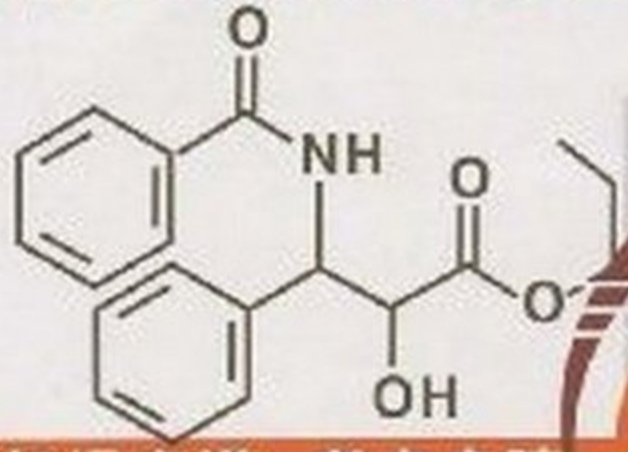
普通高等教育"十五"国家级规划教材配套辅导

基础有机化学（第三版）

下册 习题精解

官仕龙 主编

邢其毅等主编《基础有机化学》第三版下册同步辅导





知识串讲 考点点睛
题型解法 一一归纳
课后习题 详尽解答

西南交通大学出版社
SWJTUP Http://press.swjtu.edu.cn

图书在版编目（CIP）数据

基础有机化学习题精解/官仕龙主编. —成都：西南交通大学出版社，2007.8

ISBN 978-7-81104-625-0

Ⅰ. 基… Ⅱ. 官… Ⅲ. 有机化学—高等学校—解题 Ⅳ. 062-44

中国版本图书馆CIP数据核字（2007）第108251号

基础有机化学（第三版）习题精解

（下册）

官仕龙　主编

*

责任编辑　万　方

特邀编辑　李芳芳

封面设计　晨　宇

西南交通大学出版社出版发行

（成都二环路北一段111号　邮政编吗：610031　发行部电话：028-87600564）

http://press.swjtu.edu.cn

武汉武铁印刷厂印刷

*

成品尺寸：170 mm×230 mm　　印张：22

字数：481千字　　印数：1—5 000册

2007年8月第1版　　2007年8月第1次印刷

ISBN 978-7-81104-625-0

定价：22.00元

版权所有　盗版必究　举报电话：028-87600562

前 言

有机化学是化学、化工及制药等相关专业的一门重要基础课程，也是高等院校和科研院所相关专业硕士研究生招生考试的必考课程。邢其毅院士等主编的《基础有机化学》（第三版）是国内为数不多的优秀教材之一，书内配有大量的习题，这些习题针对性强，涉及知识面广。通过习题演练，可以快速强化知识结构，提高对知识的掌握程度，从而达到融会贯通、灵活运用的目的。

《基础有机化学习题精解》（下册）是以《基础有机化学》（第三版，下册）为蓝本，与之相配套的辅导书。全书共分 10 章，每章节分别包括知识速览、典型题解和习题精解三部分。

知识速览部分对章节知识进行了归纳和总结，使之简明扼要、重点突出，便于学生快速浏览、梳理和掌握知识链条。典型题解部分引入的例题都是近年来各高校考研的经典原题，题解详细而具体，便于启迪思维，提高解题能力。习题精解部分对教材中的习题进行了一一的解答，便于学生比对和参考。

本书编写过程中参考了《基础有机化学》教材及相关的辅导书，在此向原作者表示衷心的感谢。

本书既可作为各类高等院校相关专业学生学习有机化学时的参考辅导用书，也可作为有志于考研的读者备考时复习参考。

由于编者水平有限，加之时间仓促，错误及不妥之处在所难免，谨请读者批评与指正。

编 者

2007 年 3 月

目 录

第 14 章 羧酸衍生物 酰基碳上的亲核取代反应 …… 1
14.1 知识速览 …… 1
14.2 典型题解 …… 11
14.3 习题精解 …… 11

第 15 章 碳负离子 缩合反应 …… 37
15.1 知识速览 …… 37
15.2 典型题解 …… 49
15.3 习题精解 …… 50

第 16 章 周环反应 …… 88
16.1 知识速览 …… 88
16.2 典型题解 …… 92
16.3 习题精解 …… 93

第 17 章 胺 …… 111
17.1 知识速览 …… 111
17.2 典型题解 …… 118
17.3 习题精解 …… 119

第 18 章 含氮芳香化合物 芳香亲核取代反应 …… 138
18.1 知识速览 …… 138
18.2 典型题解 …… 146
18.3 习题精解 …… 148

第 19 章 酚和醌 …… 174
19.1 知识速览 …… 174
19.2 典型题解 …… 185
19.3 习题精解 …… 186

第 20 章 杂环化合物 …… 212
20.1 知识速览 …… 212
20.2 典型题解 …… 225
20.3 习题精解 …… 226

第 21 章 单糖、寡糖和多糖 …… 262
21.1 知识速览 …… 262
21.2 典型题解 …… 271
21.3 习题精解 …… 272

第 22 章 氨基酸 多肽 蛋白质 酶和核酸 …… 292
22.1 知识速览 …… 292
22.2 典型题解 …… 302
22.3 习题精解 …… 303

第 23 章 萜类化合物、甾族化合物和生物碱 …… 319
23.1 知识速览 …… 319
23.2 习题精解 …… 322

第 24 章 有机合成基础 …… 332
24.1 知识速览 …… 332
24.2 典型题解 …… 334
24.3 习题精解 …… 335

第 14 章　羧酸衍生物　酰基碳上的亲核取代反应

14.1　知识速览

14.1.1　羧酸衍生物的结构

羧基 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ 中的—OH 被—X，$-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$，—OR，$-NH_2$（或—NHR，$-NR_2$）置换后产生的衍生物分别为

酰卤：$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X$；　酸酐：$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$；　酯：$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$

酰胺：$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$ 或 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NHR$ 或 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NR_2$

14.1.2　羧酸衍生物的物理性质

低级酰氯和酸酐是有刺鼻气味的液体，高级的为固体。低级酯具有芳香气味，存在于水果中，可用作香料。十四碳酸以下的甲酯、乙酯均为液体。酰胺除甲酰胺外，均是固体，而脂肪族的 *N*-取代酰胺常为液体。酰氯和酯的沸点比相应的羧酸低，而酸酐与酰胺的沸点比相应的羧酸高。

酰氯和酸酐不溶于水，低级的遇水分解；酯在水中溶解度很小；低级的酰胺可溶于水，*N*,*N*-二甲基甲酰胺和 *N*,*N*-二甲基乙酰胺是很好的非质子极性溶剂，可与水以任何比例混合。

14.1.3　羧酸衍生物的反应

1. 酰基碳上的亲核取代反应

羧酸衍生物酰基碳上的亲核取代反应可表示如下：

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-W + :Nu \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Nu + W:$$

O　　O

羧酸衍生物亲核取代反应活性顺序为

$$\mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Cl} > \mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}Br} > \mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R'} > \mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OR'} > \mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH} > \mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2} \approx \mathrm{R{-}C{\equiv}N}$$

(1) 羧酸衍生物的水解

羧酸衍生物都能水解，它们的反应式可用下面各式表达。

$$\mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}X + H_2O \longrightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + HX}$$

$$\mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R' + H_2O \longrightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + R'{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH}$$

$$\mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OR' + H_2O \longrightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + R'OH}$$

$$\mathrm{R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2 + H_2O \longrightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + NH_3} \ ,$$

$$\mathrm{R{-}C{\equiv}N + H_2O \longrightarrow R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OH + NH_3}$$

在羧酸衍生物中，酰卤水解速率很快，在多数情况下，不需催化剂即可发生；酸酐可以在中性、酸性、碱性水溶液中水解；酯的水解比酰氯、酸酐困难，故需要酸或碱催化，一般常用碱作催化剂，这样水解较彻底；酰胺比其他羧酸衍生物较难水解，需要强酸或强碱以及较长时间的加热回流；腈在酸或碱作用下加热可水解为羧酸，小心控制反应条件，可使腈水解为酰胺。

酯的碱性水解是通过亲核加成-消除机理完成的，即 OH^- 先进攻酯羰基碳发生亲核加成，形成四面体中间体，然后消除 OR' 得羧酸。

(2) 羧酸衍生物的醇解

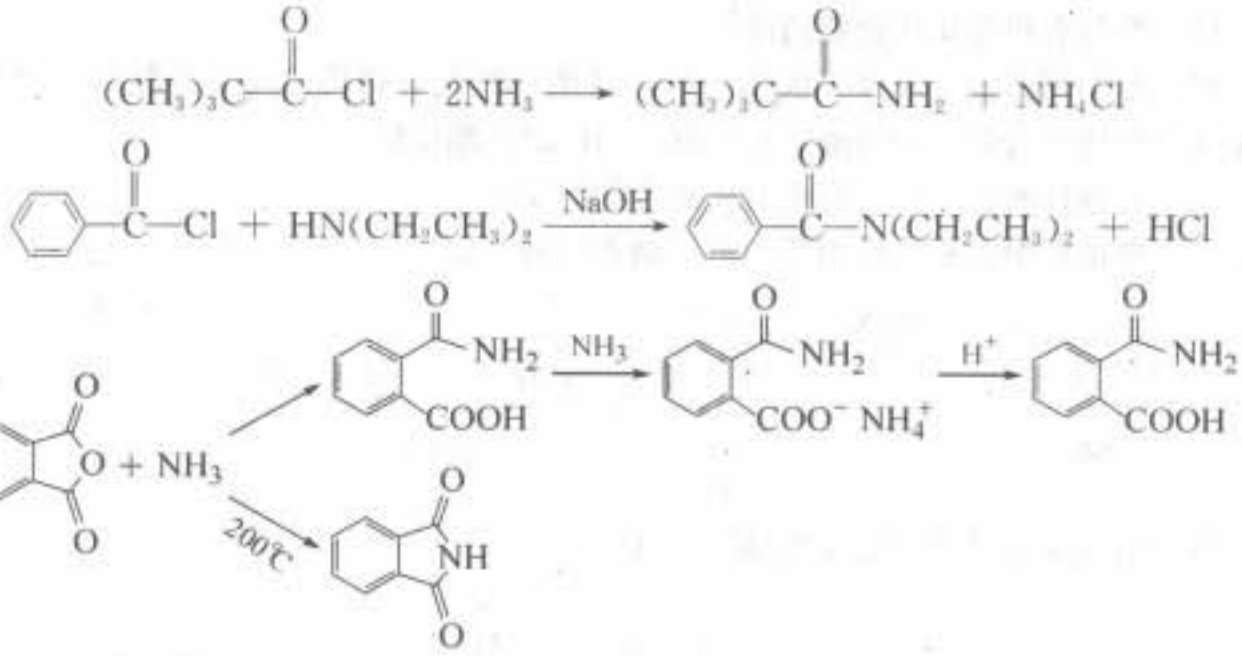
羧酸衍生物的醇解是合成酯的重要方法。酰卤很容易醇解。先将羧酸转变成酰卤，再经酰卤与醇反应合成酯。这是一种由羧酸合成酯的较好方法。如

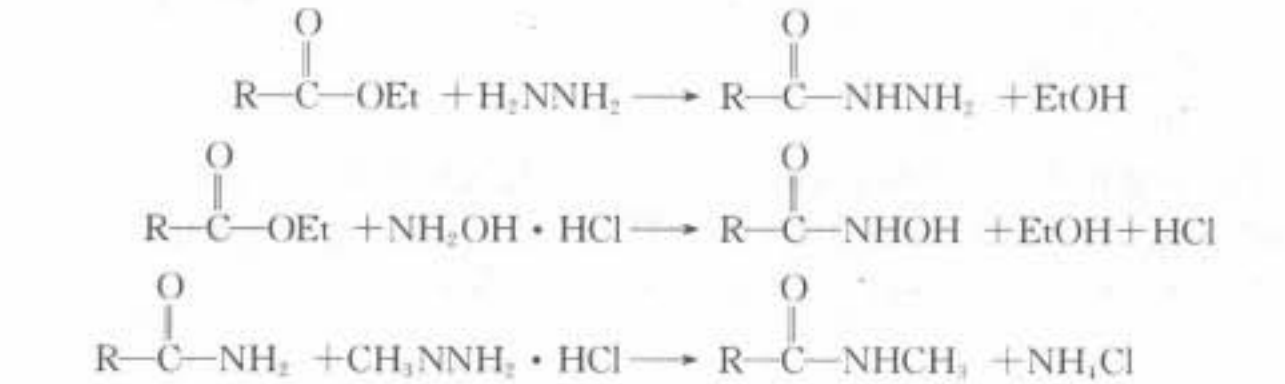
$$\mathrm{C_6H_5COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5COCl \xrightarrow[\text{吡啶}]{HOC(CH_3)_3} C_6H_5COOC(CH_3)_3 + HCl}$$

酸酐也很容易醇解，酸酐醇解生成一分子的酯和一分子的羧酸；酯的醇解反应又称为酯交换反应，需在酸或碱催化下进行，为可逆反应，为使反应向右进行，可加入过量的反应物醇或除去生成物醇；酰胺可在酸性条件下醇解成酯，也可用少量醇钠在碱性条件下催化醇解；腈在酸性条件下用醇处理，也可得酯。

(3) 羧酸衍生物的氨解

羧酸衍生物的氨解是制备酰胺的常用方法。

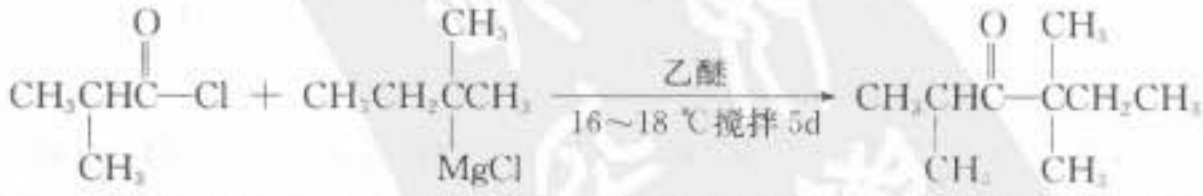




2. 羧酸衍生物与有机金属化合物的反应

(1) 酰卤与有机金属化合物的反应

① 与格氏试剂、有机锂化合物反应　格氏试剂或有机锂化合物与酰卤反应得酮，但酮很易继续反应生成三级醇。当反应物有较大的空间位阻时，可得到酮，产率较高。如



② 与有机镉化合物反应　有机镉化合物反应活性较低，都很易与酰氯反应，而能与格氏试剂发生反应的基团如醛、酮、腈、酯、硝基等都不与有机镉化合物反应，因此酰卤与有机镉化合物的反应是一种合成酮的较好方法。如



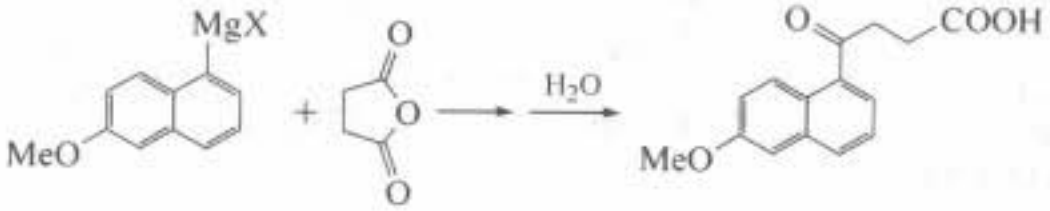
③ 与二烷基铜锂反应　二烷基铜锂与酰氯反应得酮，可与醛反应，但在低温下与酮反应很慢，与酯、腈、卤代烷不反应。因此用二烷基铜锂与酰氯反应来合成酮，产率很高。

(2) 酯与有机金属化合物的反应

甲基酯与格氏试剂反应生成二级醇，其他羧酸酯与格氏试剂反应生成三级醇。羧酸酯与有机锂化合物反应得醇，但与有空间位阻的酯反应得酮。

(3) 其他羧酸衍生物与有机金属化合物的反应

二元酸的酸酐与格氏试剂反应可以制备酮酸。如



腈与有机金属化合物反应生成酮。如

$$CH_3—C{\equiv}N + CH_3CH_2MgBr \longrightarrow \xrightarrow{H_2O} CH_3—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2CH_3$$

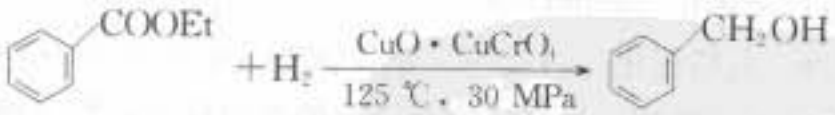
3. 羧酸衍生物的还原

(1) 用催化氢化法还原

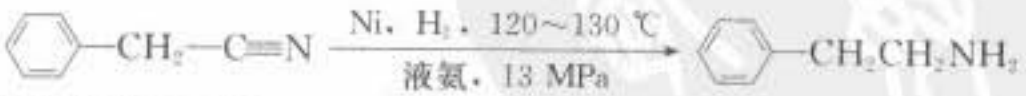
酰卤的催化氢化还原得醛或醇；酸酐可被催化氢化为两分子醇或一分子二元醇；酯可被催化氢化为两分子醇。工业上应用最广的最好的酯催化氢化催化剂为铜铬氧化物 ($CuO \cdot CuCrO_4$)，反应的一般方程式为

$$ROOR' + H_2 \xrightarrow[200\sim300\ ℃,\ 10\sim30\ MPa]{CuO \cdot CuCrO_4} RCH_2OH + R'OH$$

分子中的不饱和双键也同时被还原，但苯基在催化氢化过程中保持不变。



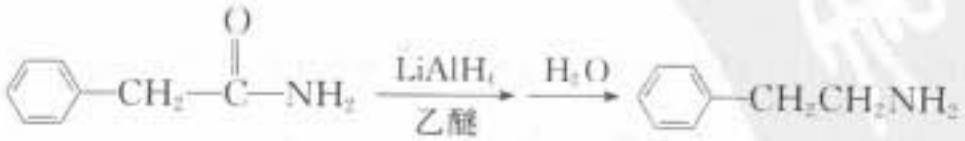
酰胺很不易被还原。腈可用催化氢化法还原成一级胺。如

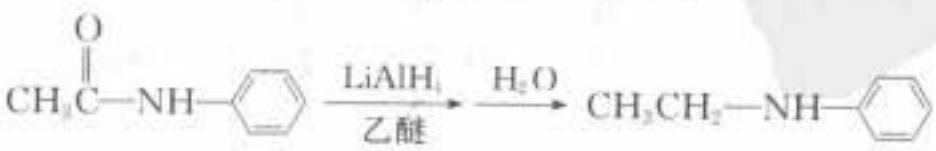


(2) 用金属氢化物还原

常用的金属氢化物有氢化铝锂 ($LiAlH_4$)、硼氢化锂 ($LiBH_4$)、硼氢化钠 ($NaBH_4$)。作为还原剂，氢化铝锂还原能力最强，适用于还原各种羧酸衍生物。硼氢化锂的还原能力比硼氢化钠略强。

酯能被氢化铝锂和硼氢化锂还原为一级醇，但硼氢化锂对酯反应稍慢；一级酰胺、二级酰胺可被氢化铝锂分别还原成一级胺、二级胺。如

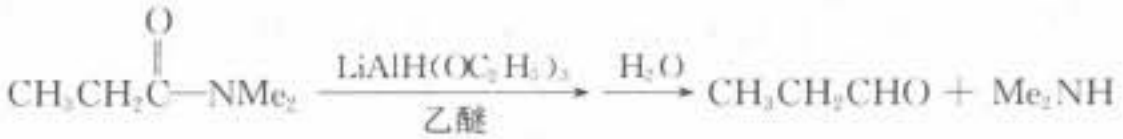


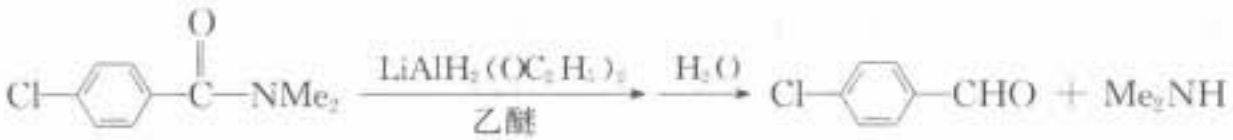


三级酰胺与过量氢化铝锂反应，可得三级胺：

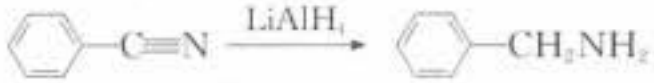


用烷氧基取代的氢化铝锂可以把很多羧酸衍生物还原为醛，它与醛、酮反应很慢而与氰基、硝基和酯基不反应。如三乙氧基氢化铝锂[$LiAlH(OC_2H_5)_3$]、二乙氧基氢化铝锂[$LiAlH_2(OC_2H_5)_2$]可以把三级酰胺还原为醛：



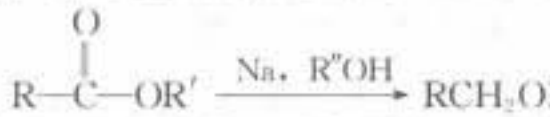


腈用 $LiAlH_4$ 还原成一级胺。如

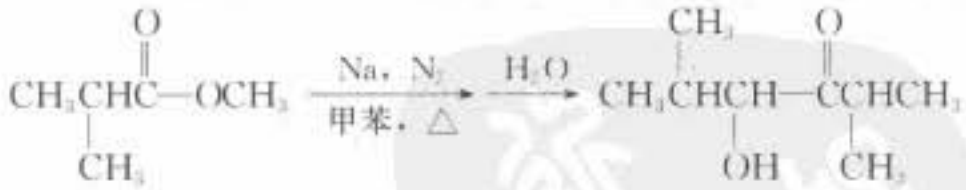


(3) 酯用金属钠还原

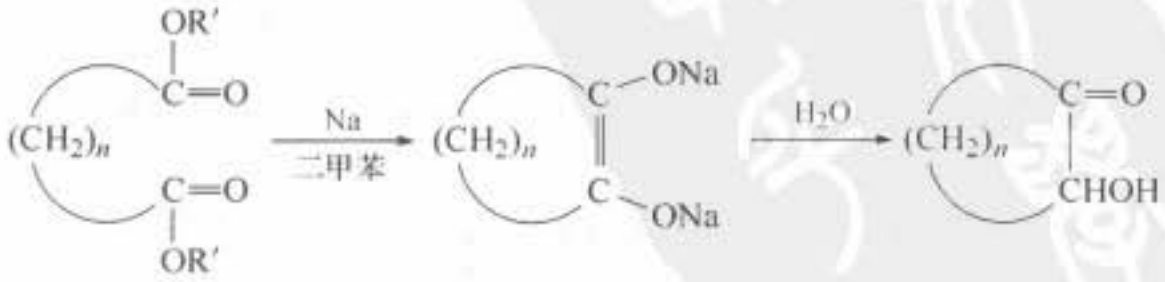
① Bouveault-Blanc 还原　酯用金属钠-醇还原得一级醇，反应过程中双键不受影响。



② 酮醇缩合　脂肪酸酯和金属钠在乙醚或甲苯、二甲苯中，在纯氮气流存在下，发生双分子还原，得 α-羟基酮。

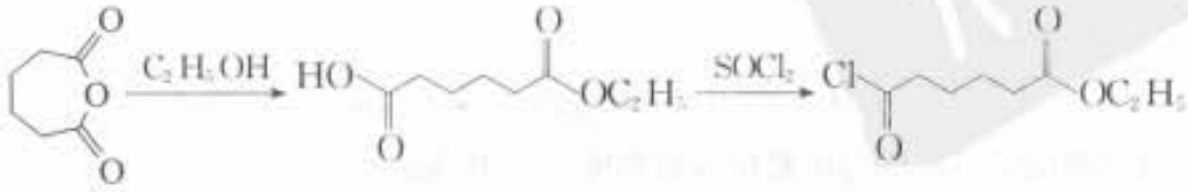


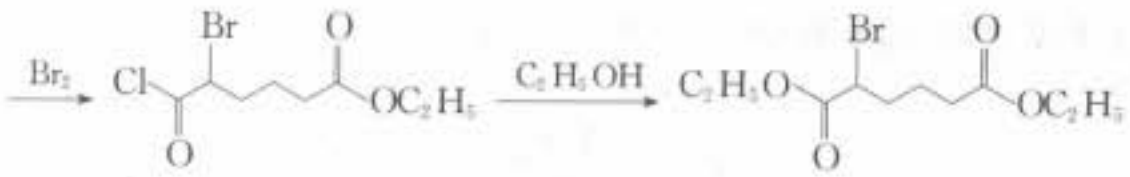
二元酸酯在此条件下可以形成 α-羟基环酮：



4. 酰卤的 α 氢卤代

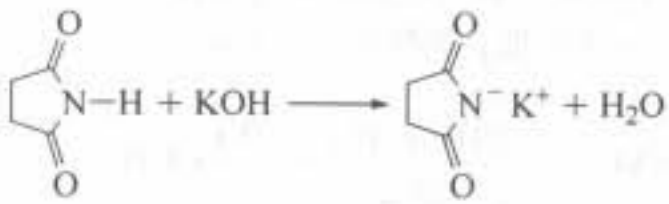
羧酸的 α 卤代反应是通过少量酰卤进行的。如果要在二元羧酸的衍生物中只引入一个 α 溴原子，可采用如下方法：



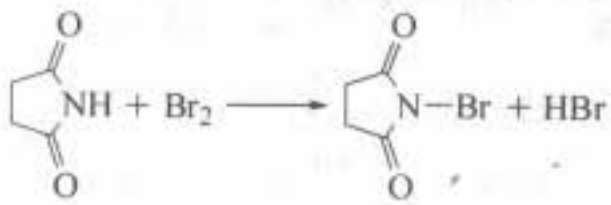


5. 酰亚胺的酸性

酰亚胺氮上的氢具有一定的酸性，因此可以和碱发生成盐反应：



酰亚胺还可以与溴发生取代反应生成 *N*-溴代丁二酰亚胺：

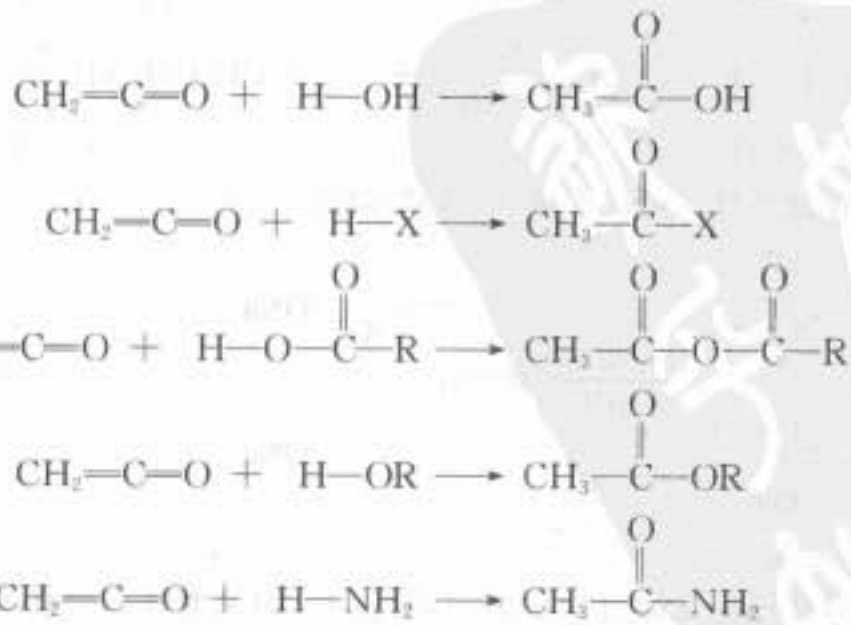


(NBS)

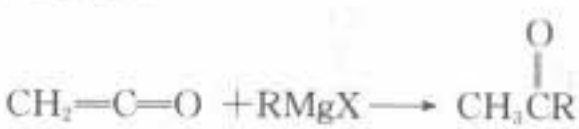
6. 烯酮的反应

烯酮（ $\rangle C{=}C{=}O$ ）可看做是羧酸分子内失水形成的。最简单的烯酮为乙烯酮（ $CH_2{=}C{=}O$ ），它是一种有毒的气体。烯酮的化学性质十分活泼。

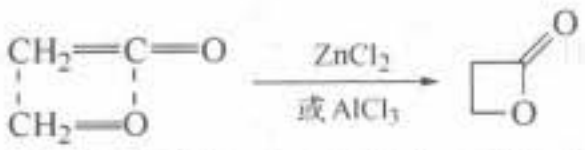
① 羰基的加成　烯酮可与含活泼氢的化合物如水、卤化氢、羧酸、醇、氨等发生加成反应分别生成羧酸、酰卤、酸酐、酯和酰胺等。如



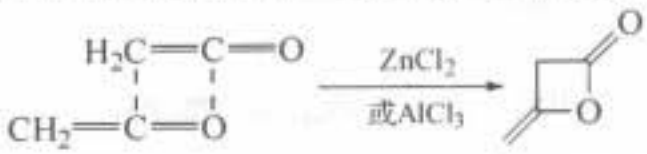
烯酮还可与格氏试剂反应，生成酮：



② 与甲醛反应　烯酮与甲醛反应可形成 *β*-丙内酯：



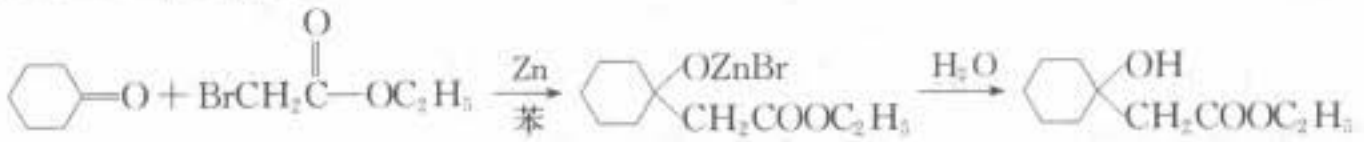
③ 烯酮二聚　乙烯酮在合适的条件下二聚生成二乙烯酮：



二乙烯酮加热又重新分解为乙烯酮，因此二乙烯酮是乙烯酮的一种保存形式。

7. Reformatsky 反应

醛或酮与 α-溴代酸酯和锌在惰性溶剂中相互作用，生成 β-羟基酸酯的反应称为 Reformatsky 反应。如

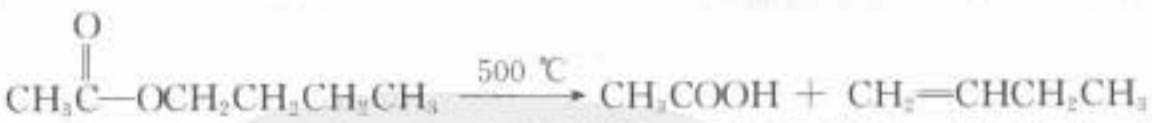


α-溴代酸酯的 α 碳上有烷基或芳基均可进行反应。这个反应不能用镁代替锌，原因是镁太活泼，与 α-溴代酸酯反应生成金属镁化合物后会立即与酯发生反应。而有机锌试剂活性相对较差，不与酯反应而只与醛酮反应。

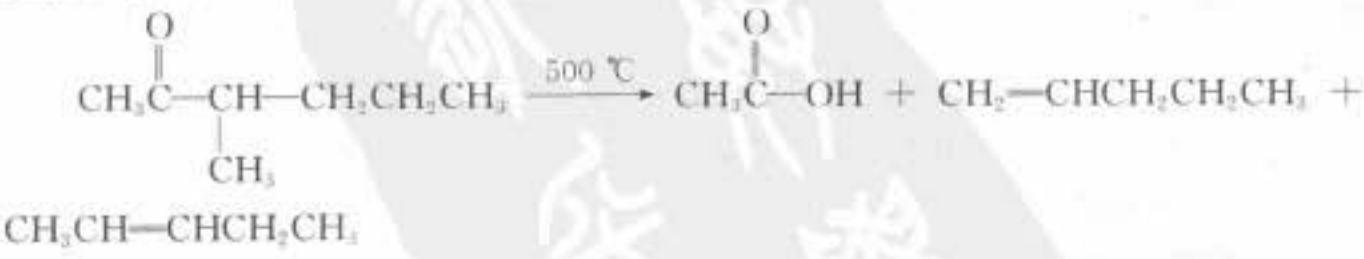
8. 酯的热裂

(1) 羧酸酯的热裂

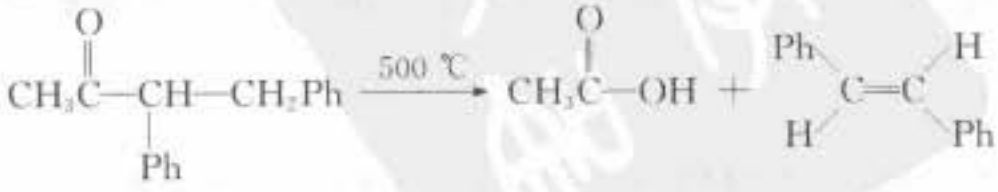
酯在 400～500 ℃的高温进行裂解，生成烯和相应的羧酸。如



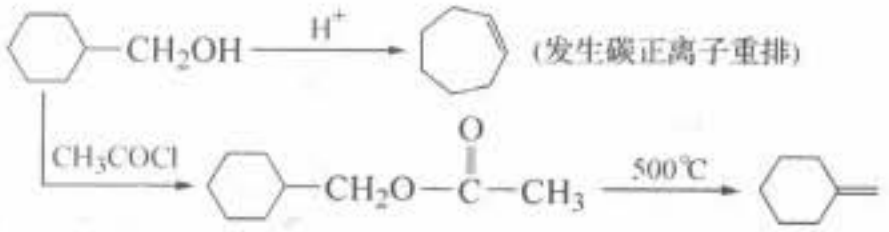
若羧酸酯有两种 β 氢，将得到两种消除产物，其中以酸性大、位阻小的 β 氢被消除为主要产物。如



若被消除的 β 位有两个氢，以 E 型产物为主要产物。如

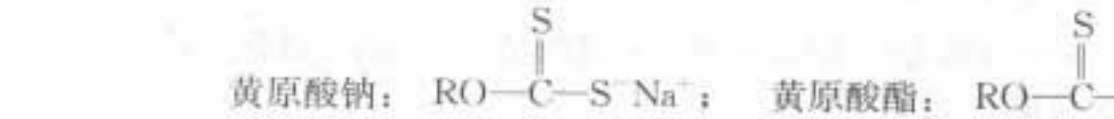


醇在酸催化下加热直接失水生成烯烃，反应经碳正离子中间体，有可能会发生碳正离子重排，碳架和双键的位置可能会发生变化。而将醇先制成酯，然后在高温下裂解生成烯烃，不会发生重排，双键位置不会发生转移，因此这种方法常用来制备末端烯烃。如

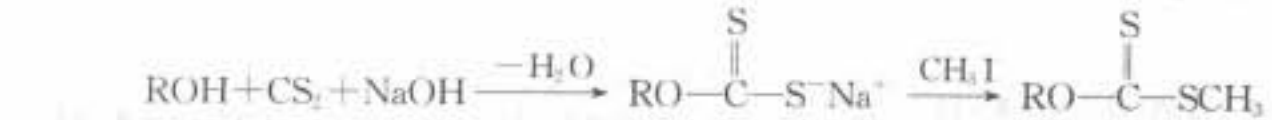


(2) 黄原酸酯的热裂

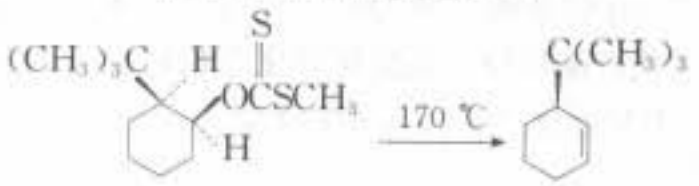
黄原酸又称烷氧基硫代甲酸。其衍生物的结构如下：



醇与二硫化碳在碱性条件下反应生成黄原酸盐，黄原酸盐再与卤代烷反应生成黄原酸酯：



将黄原酸酯加热到 100～200 ℃即发生热分解生成烯烃：



黄原酸酯热分解的反应机理与羧酸酯热裂的反应机理相似，为顺式消除。

14.1.3 羧酸衍生物的制备

1. 酰卤的制备

酰卤中最重要的是酰氯。其常用的制备方法是用亚硫酰氯、三氯化磷、五氯化磷与羧酸反应而得。最常用的试剂是亚硫酰氯，因为反应条件温和，产物除酰氯外，其他皆为气体，容易分离。如

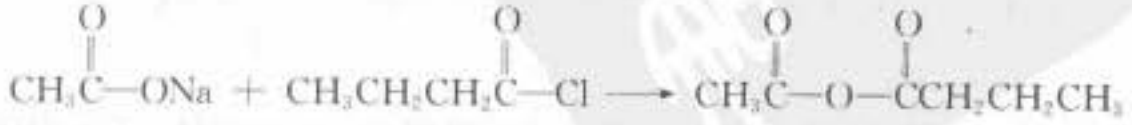


酰溴常用三溴化磷为溴化试剂来制备。

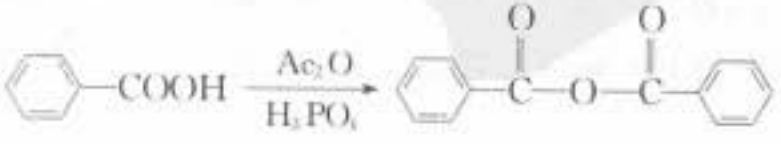
2. 酸酐和烯酮的制备

(1) 酸酐的制备

① 无水羧酸盐与酰氯反应　这是实验室制备酸酐，尤其是制备混合酸酐的常用方法。如



② 羧酸失水　除甲酸外，羧酸均可失水形成酸酐。如



此法适合于制备比乙酸沸点高的酸酐。二元酸可用此法合成环状酸酐。

③ 芳烃氧化　如苯在高温及 V_2O_5 催化下可氧化成顺丁烯二酸酐，邻二甲苯可氧化成邻苯二甲酸酐。

④ 乙酸酐的工业制法　乙酸酐是工业上最重要的酸酐，常用作乙酰化试剂。乙酸酐是由乙烯酮与乙酸反应制得：

$$CH_2{=}C{=}O + CH_3COOH \longrightarrow (CH_3CO)_2O$$

(2) 乙烯酮的制备

烯酮可看成是羧酸分子内失水形成的酸酐。其制备方法主要有：

① α-溴代酰溴和锌粉共热脱溴

$$RCHC(=O)Br(Br) + Zn \xrightarrow{\triangle} RCH{=}C{=}O + ZnBr_2$$

② 酰卤在碱的作用下脱卤化氢

$$RCH_2C(=O)X \xrightarrow{Et_3N} RCH{=}C{=}O + HCl$$

③ α-重氮羰基化合物经 Wolff 重排

$$R{-}C(=O){-}CH{=}N_2 \xrightarrow{Ag_2O} RCH{=}C{=}O$$

④ 丙酮或乙酸的热裂

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow[-CH_4]{700\sim800\ ^\circ C} CH_2{=}C{=}O$$

$$CH_3COOH \xrightarrow[-H_2O]{AlPO_4,\ 700\sim740\ ^\circ C} CH_2{=}C{=}O$$

3. 酯的制备

酯的制法很多，可通过羧酸与醇的直接酯化、羧酸盐与卤代烷的反应、羧酸与烯或炔的加成、羧酸衍生物的醇解来制备。此外羧酸与重氮甲烷反应可用来制备羧酸甲酯（$RCOOH + CH_2N_2 \longrightarrow RCOOCH_3$）。

4. 酰胺和腈的制备

酰胺可通过羧酸衍生物的氨（胺）解来制备，也可通过腈的控制水解或铵盐的部分失水来制备。如

$$CH_3CH_2COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2COO^-NH_4^+ \xrightarrow{200\ ^\circ C} CH_3CH_2CONH_2 + H_2O$$

腈可通过卤代烷与氰化钾或氰化钠反应来制备。另外，酰胺失水，是腈的实验室合成方法，常用的失水剂有五氧化二磷、三氯氧磷、亚硫酰氯等，其中尤以五氧化二磷最好。如



14.1.4 油脂 蜡 碳酸的衍生物

1. 油 脂

油脂是高级脂肪酸的甘油酯。将油脂用氢氧化钠水解即得甘油和高级脂肪酸的钠盐。天然油脂水解后的脂肪酸是各种酸的混合物，其中含有饱和脂肪酸，如硬脂酸（十八碳酸）、软脂酸（十六碳酸）和月桂酸（十二碳酸）等；也含有不饱和脂肪酸，如油酸（顺-9-十八碳烯酸）、亚油酸（顺,顺-9,12-十八碳二烯酸）等。

2. 油脂硬化和干性油

油脂中脂肪酸的不饱和程度越大，其熔点就越低，由其制成的肥皂质量就较差。为此，常采用催化氢化的方法来提高油脂的熔点，这叫做油脂的硬化。

含有共轭双键脂肪酸的油脂，涂布在平面上和空气接触时，会逐渐变为一层干硬而有弹性的膜，这种油脂称为干性油。

3. 肥皂和合成洗涤剂

肥皂是高级脂肪酸的钠盐，其烃基部分为亲油基，羧酸根部分为亲水基。普通肥皂只能在软水中使用，因为硬水中含有的钙、镁离子，会与肥皂作用生成沉淀，从而使肥皂失去效用。

目前国内外大量使用合成洗涤剂，使用最广泛的是烷基苯磺酸钠。

4. 蜡

蜡的主要化学成分是 16 个碳以上的偶数碳原子的羧酸和高级一元醇形成的酯。蜡可用于制蜡纸、防水剂、光泽剂等。将蜡水解可得相应的高级羧酸和高级醇。

5. 碳酸的衍生物

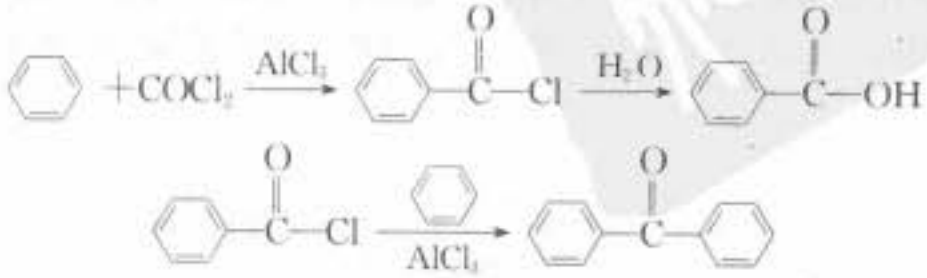
碳酸（HO—C(=O)—OH）、原碳酸（HO—C(OH)(OH)—OH）分子中的羟基被卤素、烷氧基、氨基取代即为碳酸、原碳酸的衍生物。

（1）光 气

光气（Cl—C(=O)—Cl）有毒，可由四氯化碳和 80%发烟硫酸制备：

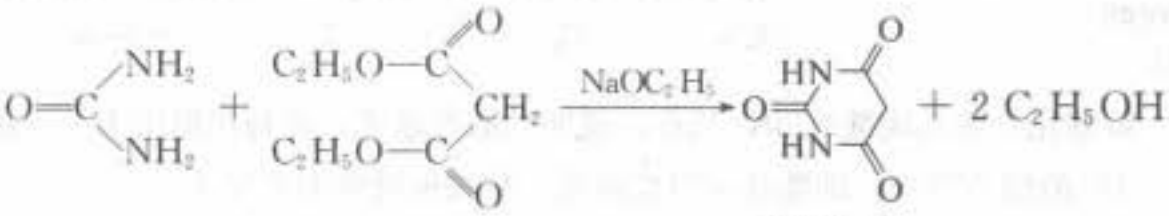
$$CCl_4 + 2SO_3 \longrightarrow COCl_2 + S_2O_5Cl_2$$

工业上用 CO 和 Cl_2 在无光下通过活化的碳催化剂来制备。和羧酸的酰氯一样，光气可发生水解、醇解和氨解反应。另外，光气还可与芳香烃发生傅-克反应。如



(2) 尿　素

尿素为碳酸二酰胺。尿素的主要用途是作为肥料。一部分用来制备脲醛树脂，少量的用来制备巴比妥酸。巴比妥酸是一种重要的安眠剂：

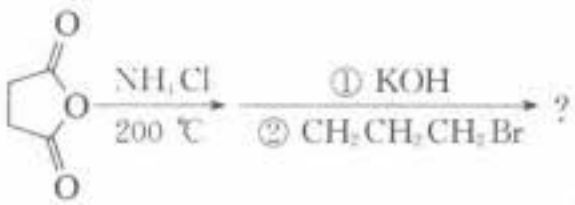


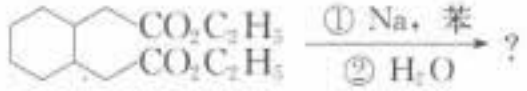
巴比妥酸

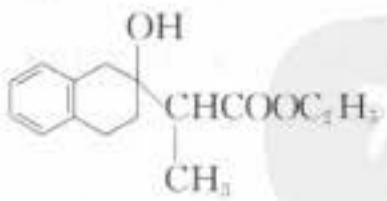
14.2 典型题解

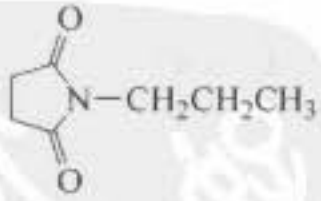
例 1　完成下列反应式。

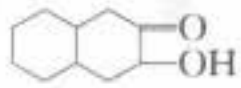
(i) 

(ii) 

(iii) 

解　(i) 

(ii) 

(iii) 

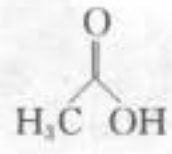
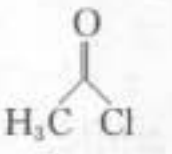
解题思路　(i) α-氯丙酸乙酯与 Zn 作用生成中间体有机锌试剂，有机锌试剂与酮羰基进行亲核加成反应，经水解得 β-羟基酸酯。

(ii) 高温下，丁二酸酐与 NH_4Cl 分解产物的 NH_3 作用生成丁二酰亚胺，后者氮原子上的氢有酸性，可与 KOH 作用生成盐，再与 1-溴丙烷进行烷基化反应，生成 *N*-丙基丁二酰亚胺。

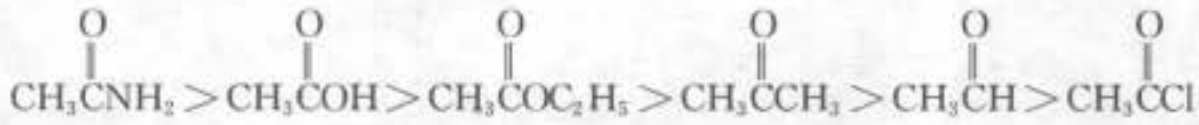
(iii) 脂肪酸脂和金属钠在乙醚或甲苯、苯等溶剂中发生双分子还原，生成 α-羟基酮。二元酸酯在此条件下则生成 α-羟基环酮。

14.3 习题精解

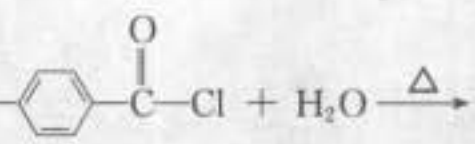
习题 14—1　根据下面提供的数据，将下列化合物按碱性强弱排列成序，并通过对其结构的分析来阐明排序的合理性。

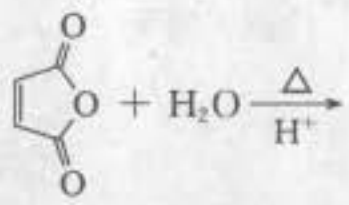
化合物						
共轭酸 pK_a	0	−6.1	−6.5	−7.2	≈−8	≈−9

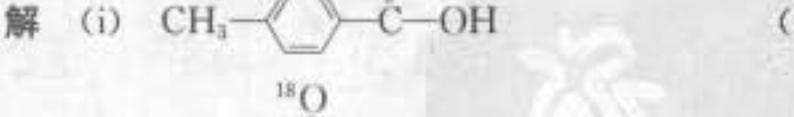
解 羰基化合物共轭酸的 pK_a 越小，说明其酸性越强，越易离解出 H^+，也就是说羰基结合 H^+ 的能力越弱，即羰基的碱性越弱。故按碱性强弱顺序为



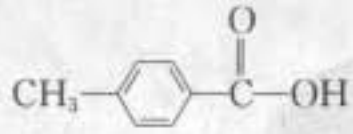
习题 14—2 完成下列反应。

(i) 

(ii) 

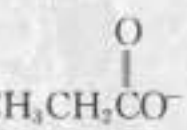
(iii) 

(iv) 

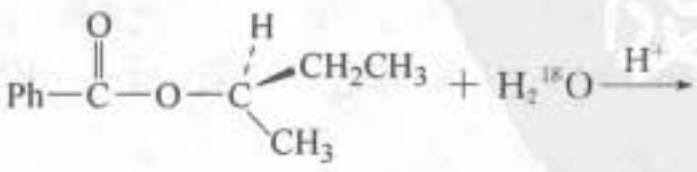
解 (i) 

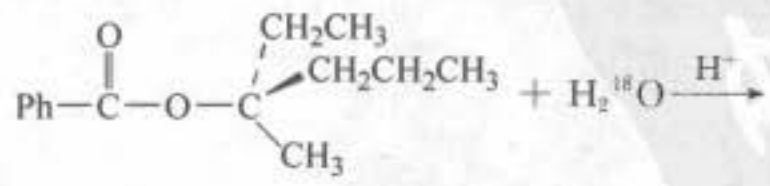
(ii) 

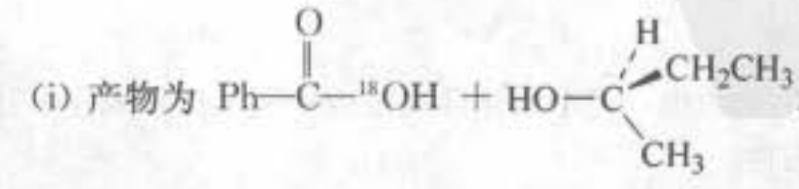
(iii)

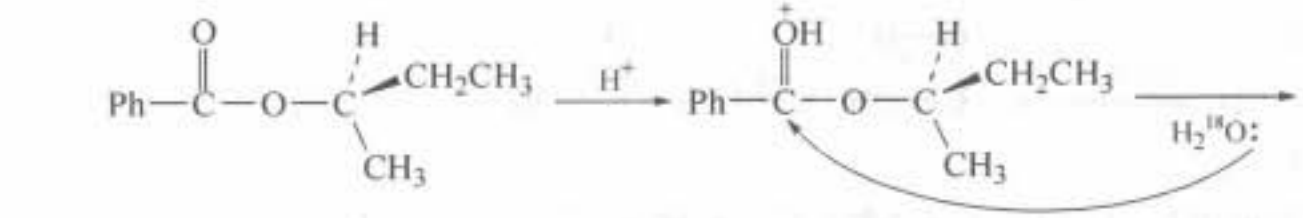
(iv) 

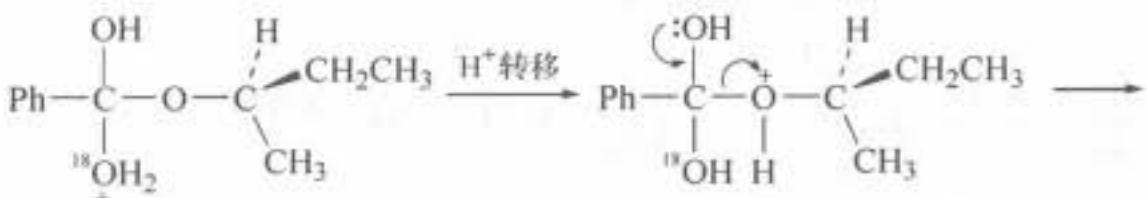
习题 14—3 完成反应式并写出合理的反应机理。

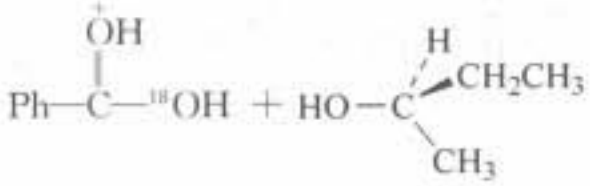
(i) 

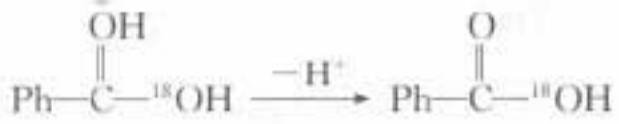
(ii) 

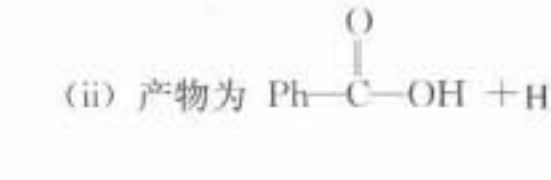
解 (i) 产物为  。反应机理为

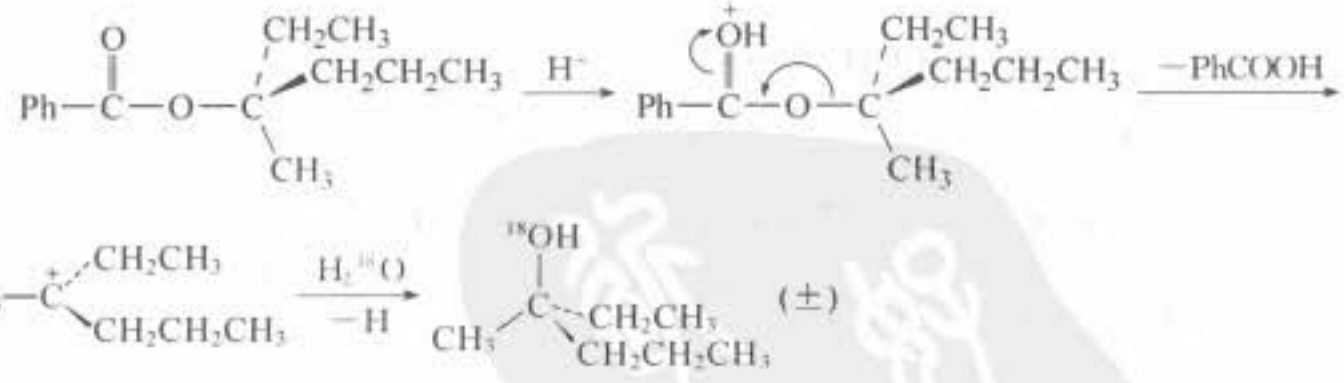








（ii）产物为  （±）。反应机理为

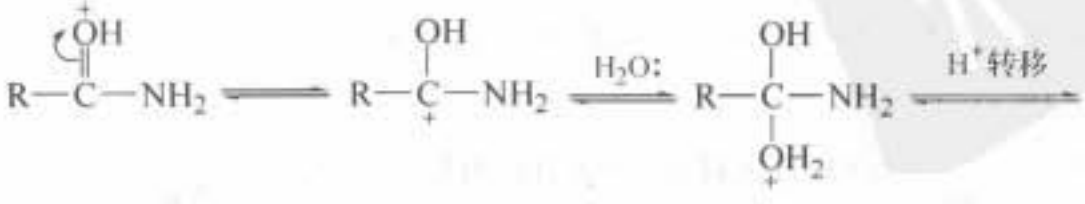


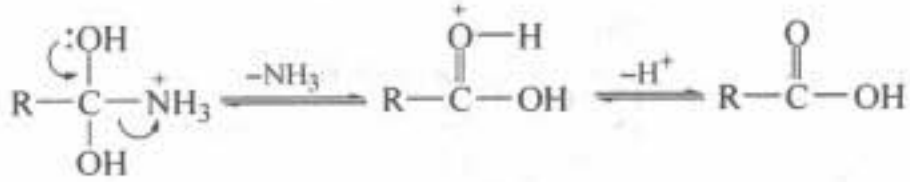
习题 14—4　写出 CH_3CH_2CN 在酸催化及碱催化下水解的反应机理。

解　在酸催化下，CH_3CH_2CN 水解的反应机理为

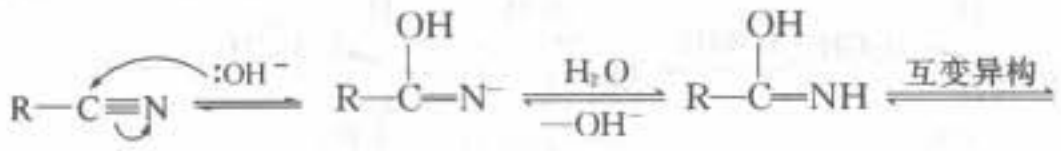


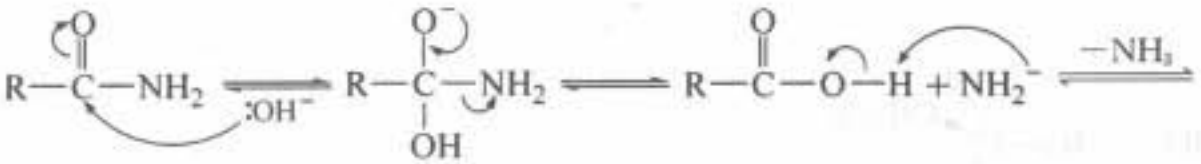


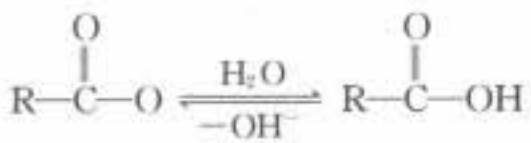




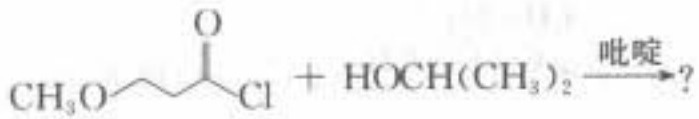
在碱催化下，CH_3CH_2CN 水解的反应机理为

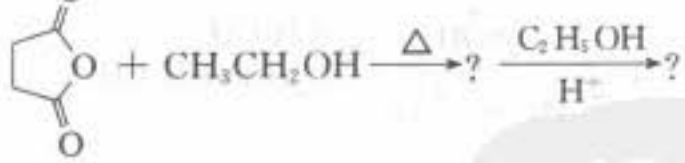






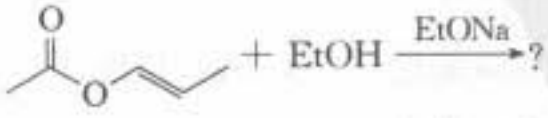
习题 14—5 完成下列反应，写出主要产物。

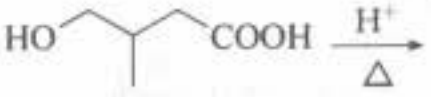
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) $CH_3C{\equiv}N + PhCH_2OH \xrightarrow{H^+} ? \xrightarrow{H_3O^-} ?$

(v) 

(vi) 

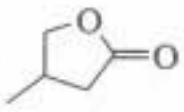
解 (i) $CH_3OCH_2CH_2C(=O)CH(CH_3)_2$

(ii) $HOOCCH_2CH_2C(=O)COCH_2CH_3$；$CH_3CH_2OC(=O)CH_2CH_2C(=O)COCH_2CH_3$

(iii) 

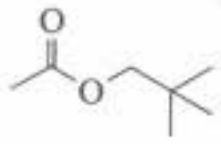
(iv) $CH_3\overset{\overset{NH}{\|}}{C}-OCH_2Ph$；　$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_2Ph + NH_4^+$

(v) $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_2CH_3 + CH_3CH_2CHO$

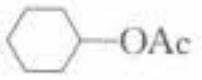
(vi) 

习题 14—6　请用不超过 4 个碳原子的有机化合物为原料合成：

(i) $EtOOC(CH_2)_4COOEt$

(ii) 

(iii) $HOOC(CH_2)_2COOEt$

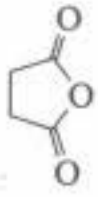
(iv) 

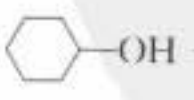
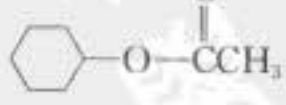
解　(i)  $\xrightarrow[H^+,\ \triangle]{KMnO_4}$ $HOOC(CH_2)_4COOH$ $\xrightarrow[H^+]{C_2H_5OH}$

$C_2H_5O\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_2H_5$

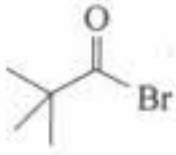
(ii) $(CH_3)_3CBr \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} (CH_3)_3CMgBr \xrightarrow{HCHO} \xrightarrow{H_2O}$

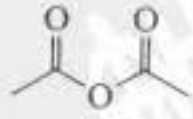
$(CH_3)_3CCH_2OH \xrightarrow{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl} CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OCH_2C(CH_3)_3$

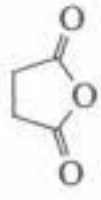
(iii)  $+CH_3CH_2OH \longrightarrow HOOCCH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OC_2H_5$

(iv)  $\xrightarrow[H^+]{H_2O}$  $\xrightarrow{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}Cl}$ 

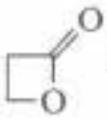
习题 14—7　完成下列反应，写出主要产物。

(i)  $+ Me_2NH \xrightarrow{\text{吡啶}} ?$

(ii)  $+ EtNH_2 \longrightarrow ?$

(iii)  $+ 2PhNH_2 \longrightarrow ? \xrightarrow{H^+} ?$

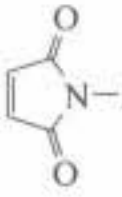
(iv)  $+ EtNH_2 \xrightarrow{300\ ℃} ?$

(v)  $+EtOH \xrightarrow{H^+} ? \xrightarrow{MeNH_2} ?$

(vi) $EtOOC-C_6H_4-COOEt + H_2NCH_2CH_2NH_2 \longrightarrow ?$

解 (i) $(CH_3)_3CCN(CH_3)_2$ (ii) $CH_3COH + CH_3CNHEt$

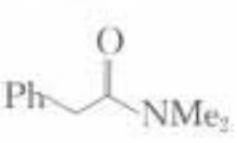
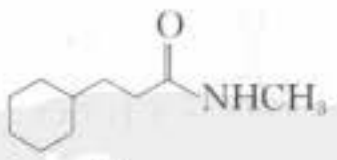
(iii) $PhNHCCH_2CH_2CO^- \overset{+}{N}H_3Ph$; $PhNHCCH_2CH_2COH + Ph\overset{+}{N}H_3$

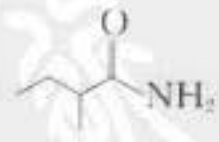
(iv) 

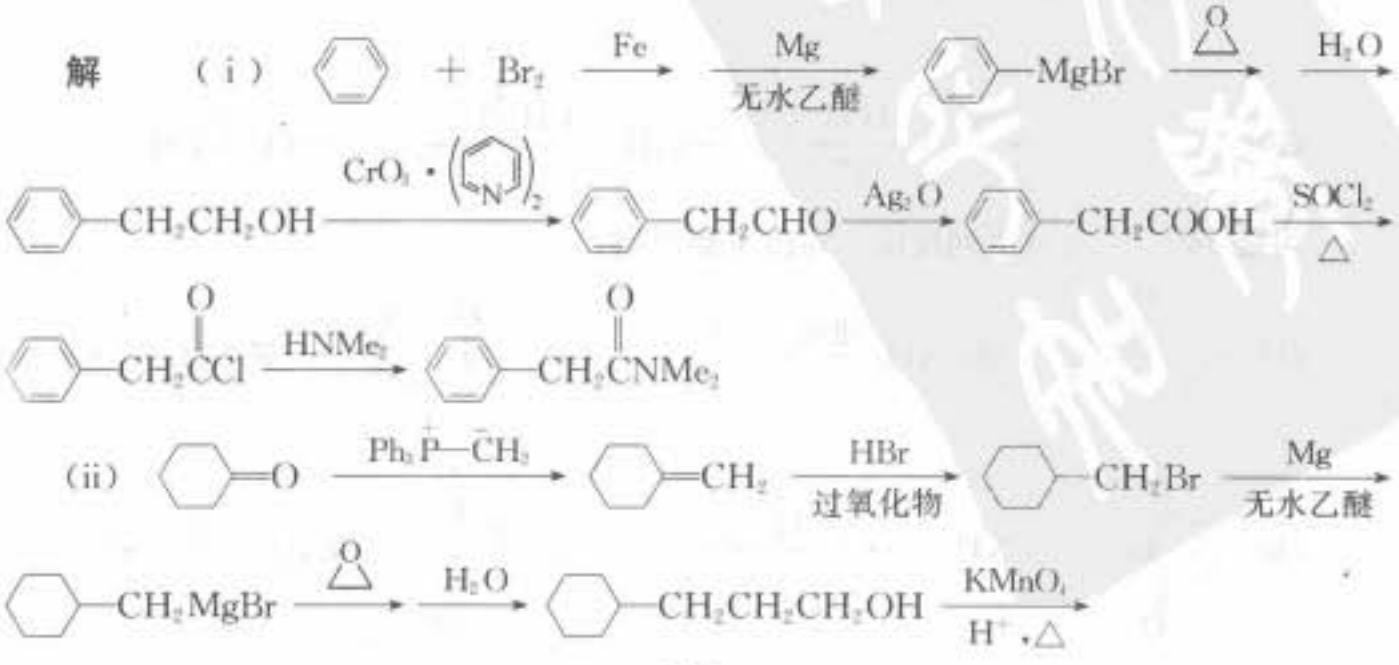
(v) $HOCH_2CH_2COCH_2CH_3$; $HOCH_2CH_2CNHCH_3$

(vi) $EtO\left[C-C_6H_4-CNHCH_2CH_2NH\right]_nH + (2n-1)EtOH$

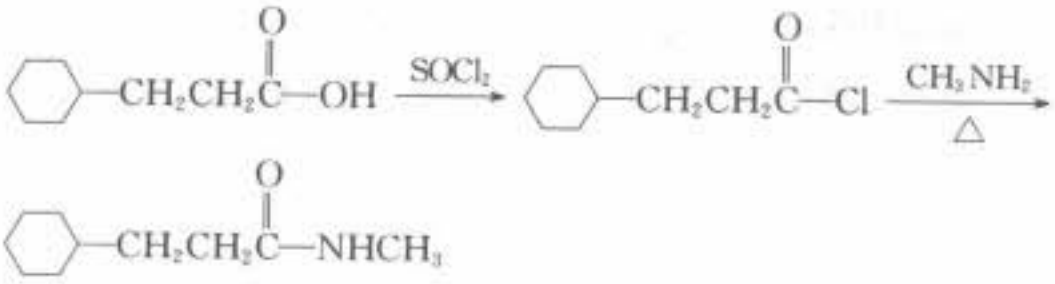
习题 14—8 选用苯、环己酮和不超过 2 个碳的有机化合物和合适的无机试剂为原料制备下列化合物。

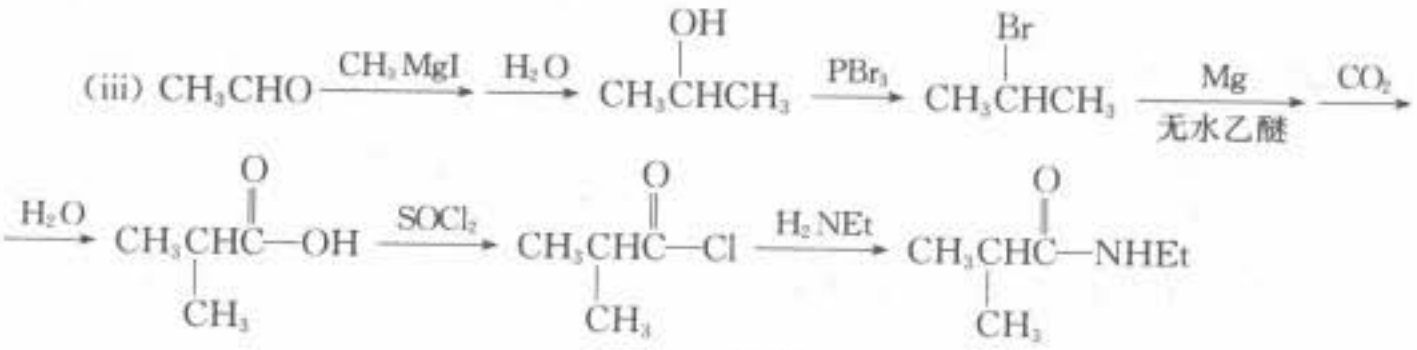
(i)  (ii) 

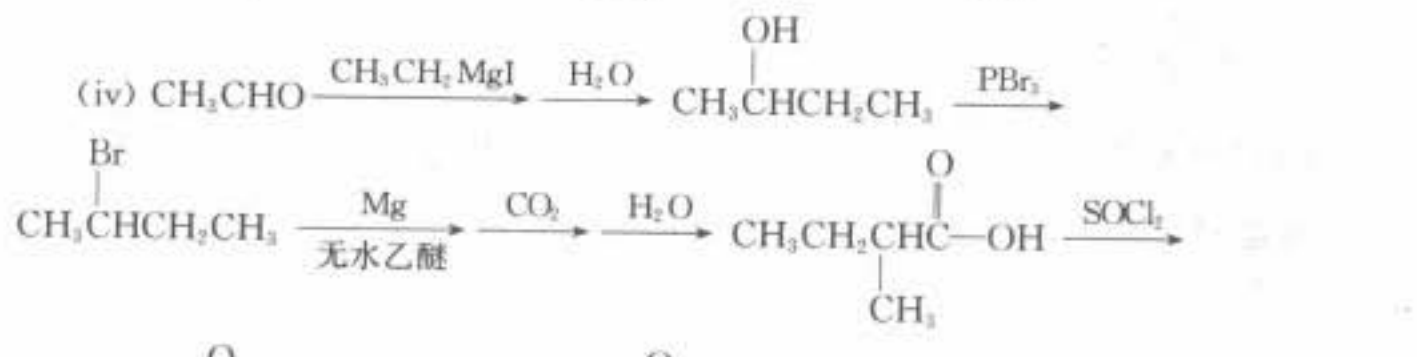
(iii)  (iv) 

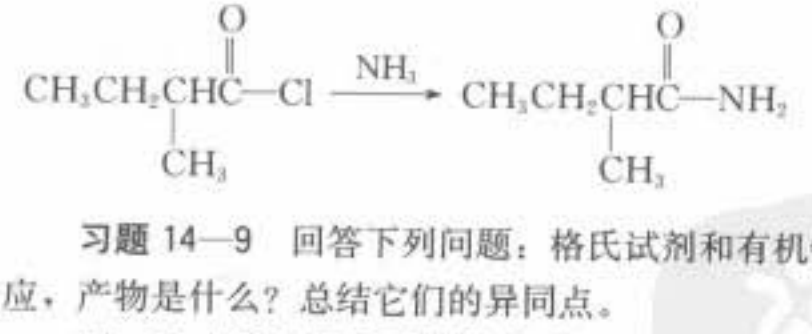
解 (i) 

(ii)









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

解　① 与能提供质子的化合物如水、无机酸、末端炔烃、醇、酚、氨、伯胺、仲胺等反应，格氏试剂和有机锂都转变成烃。

② 与醛、酮反应，再水解都生成醇。其中与甲醛反应生成一级醇；与其他醛反应生成二级醇；与酮反应生成三级醇。

③ 格氏试剂与羧酸反应，再水解，格氏试剂转变成烃，而羧酸仍为羧酸；有机锂与羧酸反应，再水解，生成酮。

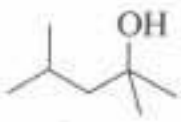
④ 与酰氯反应，再水解都生成酮或三级醇；与二元酸酐反应，再水解，格氏试剂生成羰基羧酸，而有机锂则生成二酮；与酯反应，再水解，都生成三级醇和醇；与酰胺反应，当酰胺氮原子上有氢原子时，都先与活泼氢反应，格氏试剂转变成烃，当活泼氢反应完后，都与羰基发生亲核加成反应；与腈反应，再水解都生成酮。

⑤ 与 α,β-不饱和醛酮反应，格氏试剂既能发生 1,2-加成，又能发生 1,4-加成；而有机锂主要发生 1,2-加成。

⑥ 与环氧化物反应，再水解，都生成醇；与 CO_2 反应，再水解，都生成羧酸；与

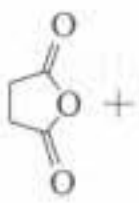
卤代烃反应，生成碳原子数增多的烃。

习题 14—10 选用合适的羧酸及羧酸衍生物，以及其他必要的试剂合成下列化合物。

(i) 

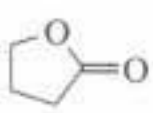
(ii) 

解 (i) $CH_3CHCH_2COOCH_3 \xrightarrow{2CH_3MgI} CH_3CHCH_2CCH_3 \xrightarrow{H_2O} CH_3CHCH_2CCH_3$（$CH_3$ 在 $CH_3CHCH_2COOCH_3$ 的 CH 上；$OMgI$ 在 $CH_3CHCH_2CCH_3$ 的 C 上；CH_3 在 $CH_3CHCH_2CCH_3$ 的 C 上；OH 在 $CH_3CHCH_2CCH_3$ 的 C 上）

(ii)  $+ C_2H_5OH \longrightarrow HOCCH_2CH_2COC_2H_5 \xrightarrow{SOCl_2}$

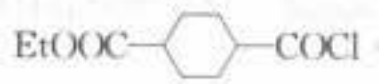
$ClCCH_2CH_2COC_2H_5 \xrightarrow{(CH_3CH_2)_2Cd} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CCH_2CH_2COC_2H_5$

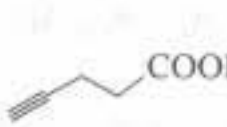
习题 14—11 完成下列反应，写出主要产物。

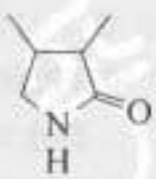
(i)  $\xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O}$?

(ii)  $\xrightarrow[\text{硫-喹啉}]{H_2,\ Pd/BaSO_4}$?

(iii)  $\xrightarrow[EtOH]{Na} \xrightarrow{H^+}$?

(iv)  $\xrightarrow{LiAlH(OBu\text{-}t)_3} \xrightarrow{H_2O}$?

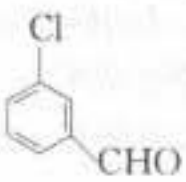
(v)  $\xrightarrow[\text{高温，高压}]{CuO \cdot CuCrO_4,\ H_2}$?

(vi)  $\xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O}$?

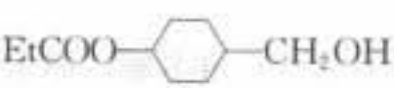
(vii)  $\xrightarrow[\text{二甲苯}]{Na,\ \triangle,\ N_2} \xrightarrow{H^+}$?

(viii)  $\xrightarrow{LiAlH_4} \xrightarrow{H_2O}$?

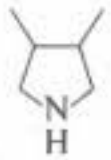
解 (i) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$

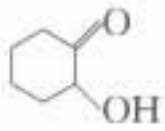
(ii) 

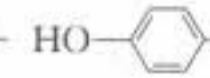
(iii) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

(iv) 

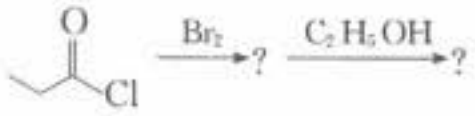
(v) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

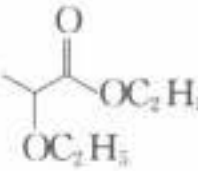
(vi) 

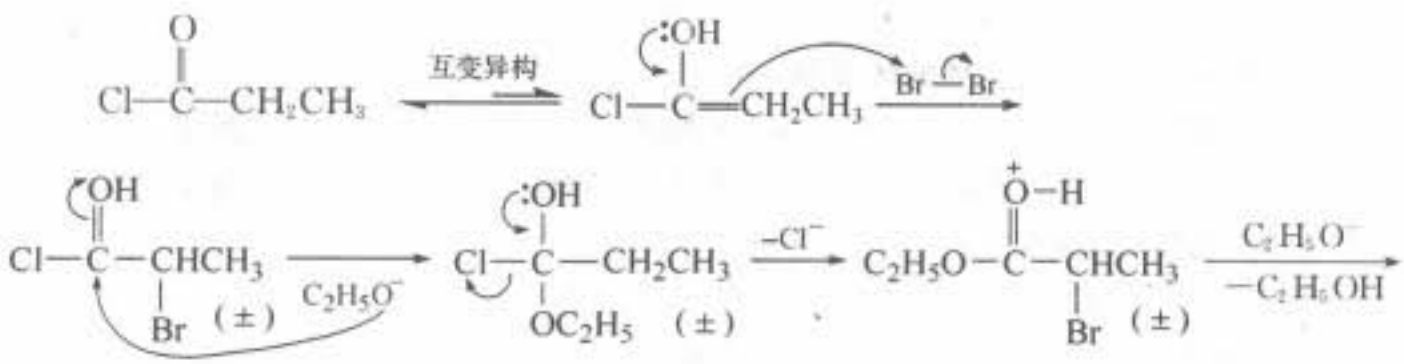
(vii) 

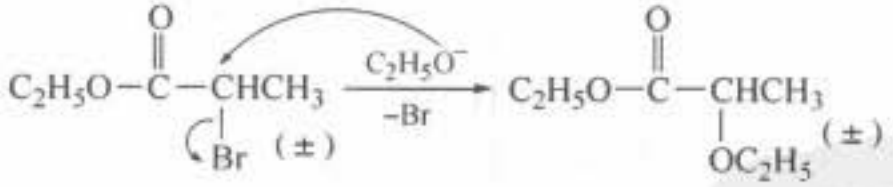
(viii) CH_3CH_2OH+  $+CH_3OH$

习题 14—12　请写出下列反应的主要产物及相关的反应机理。

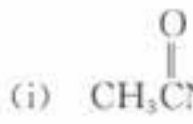


解　主要产物为  （±）。相关的反应机理为





习题 14—13　请用共振式表示下列结构。

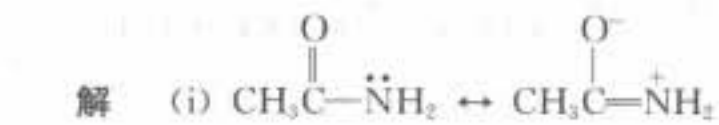
(i) 

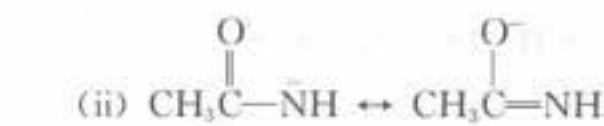
(ii) 

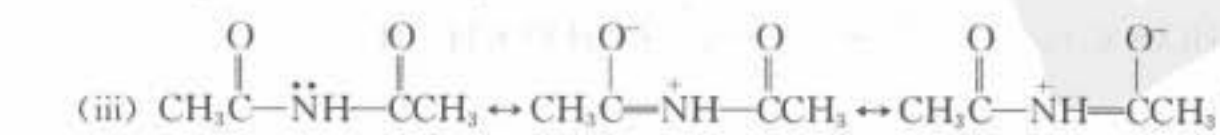
(iii) 

(iv) 

(v) 

解　(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) $CH_3C(=O)\overset{-}{N}C(=O)CH_3 \leftrightarrow CH_3C(O^-)=NC(=O)CH_3 \leftrightarrow CH_3C(=O)N=CCH_3$

(v) $CH_3C(=O)N(C(=O)CH_3)C(=O)CH_3 \leftrightarrow CH_3C(O^-)=N^+(C(=O)CH_3)C(=O)CH_3 \leftrightarrow CH_3C(=O)N^+(C(=O)CH_3)C(O^-)=O \leftrightarrow$

$CH_3C(=O)N^+(C(O^-)=CCH_3)C(=O)CH_3$

习题 14—14 请将乙烯酮转变成下列化合物。

(i) 乙酸　(ii) 乙酰溴　(iii) 甲乙酸酐

(iv) *N*,*N*-二甲基乙酰胺　(v) β-乙氨基丙酸　(vi) β-乙氧基丙酸

(vii) 乙酰乙酸异丙酯　(viii) 丁酮

解 (i) $CH_2=C=O + H_2O \longrightarrow CH_3COOH$

(ii) $CH_2=C=O + HBr \longrightarrow CH_3COBr$

(iii) $CH_2=C=O + HCOOH \longrightarrow CH_3C(=O)-O-CH=O$

(iv) $CH_2=C=O + (CH_3)_2NH \longrightarrow CH_3CON(CH_3)_2$

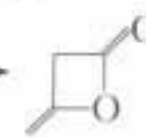
(v) $CH_2=C=O + H_2C=O \longrightarrow$  $\xrightarrow{CH_3CH_2NH_2}$

$CH_3CH_2NHCH_2CH_2COOH$

(vi) $CH_2=C=O + H_2C=O \longrightarrow$  $\xrightarrow{CH_3CH_2OH}$

$CH_3CH_2OCH_2CH_2COOH$

(vii) $2\,CH_2=C=O \longrightarrow$  $\xrightarrow{(CH_3)_2CHOH} CH_3COCH_2COOCH(CH_3)_2$

(viii) $2\,CH_2=C=O \longrightarrow$  $\xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[②\ CH_3I]{①\ C_2H_5ONa}$

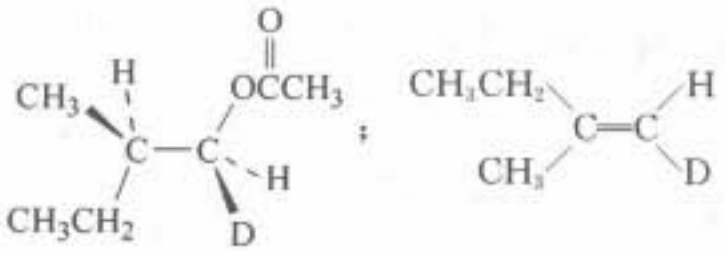
$CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5 \xrightarrow{稀\ NaOH} \xrightarrow{H^+} \xrightarrow{\triangle} CH_3COCH_2CH_3$

习题 14—15　完成下列反应，写出主要产物。

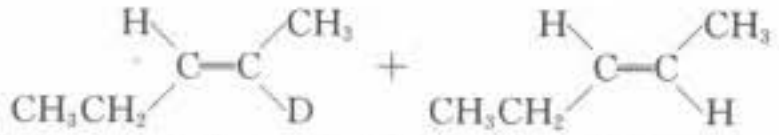
(i) $CH_3CHO + BrCH_2COOC_2H_5 + Zn \xrightarrow{\text{苯}} \xrightarrow{H_2O} ? \xrightarrow[\triangle]{(CH_3)_2CHOH} ?$

(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + Br\underset{}{\overset{}{\underset{}{\overset{}{\underset{}{\overset{}{

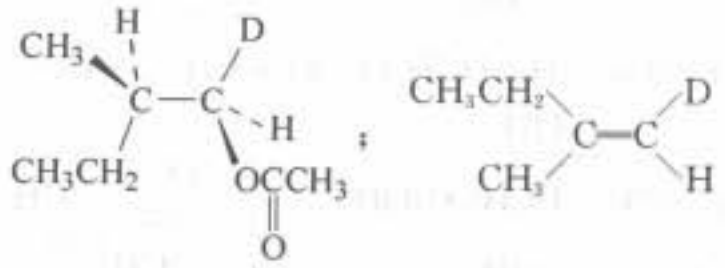
卤代烃失卤化氢制烯烃。为反式共平面消除。

(ii) 

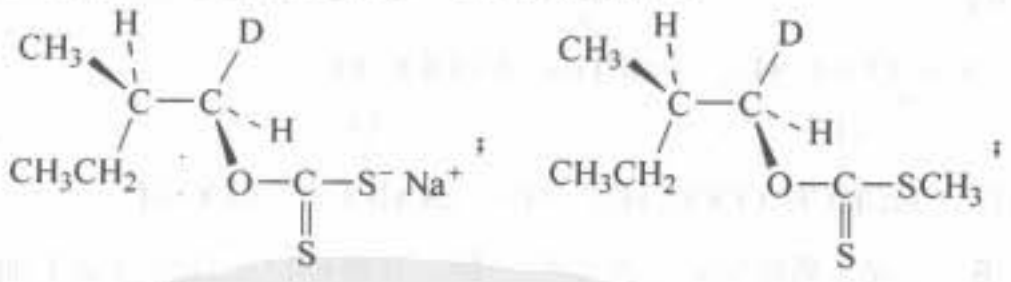
酯热裂制烯烃。经环状过渡态，发生顺式消除。

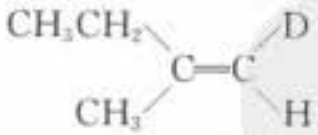
(iii) 

醇失水制烯烃。经碳正离子中间体，发生碳正离子重排，产物符合Zaitsev规则。

(iv) 

酯热裂制烯烃。经环状过渡态，发生顺式消除。

(v) 



黄原酸酯热裂制烯烃。经环状过渡态，发生顺式消除。

习题 14—17　用图示的方法总结羧酸和羧酸衍生物的转换关系。

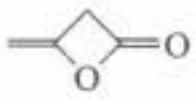
解　羧酸和羧酸衍生物的转换关系如下图所示：



习题 14—18　请用乙醇为起始原料，选用其他合适的试剂合成下列化合物。

(i) CH_3COOH　(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$　(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

(iv) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$　(v) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$　(vi) CH_3CN

(vii)  　(viii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$　(ix) $CH_3CH(OC_2H_5)_2$

(x) $CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}(C_2H_5)_2$

解　(i) $CH_3CH_2OH \xrightarrow[\triangle]{KMnO_4,\ H^+} CH_3COOH$

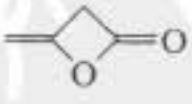
(ii) 由 (i) $CH_3COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$

(iii) 由 (i) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH \xrightarrow{NaOH} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}ONa \xrightarrow{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

(iv) $CH_3CH_2OH \xrightarrow[\triangle]{KMnO_4,\ H^+} \xrightarrow{SOCl_2} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$

(v) 由 (ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + NH_3 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$

(vi) 由 (v) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 \xrightarrow[\triangle]{-H_2O} CH_3CN$

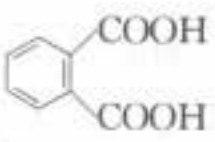
(vii) 由 (i) $2CH_3COOH \xrightarrow{\triangle} 2\,CH_2{=}C{=}O \longrightarrow$ 

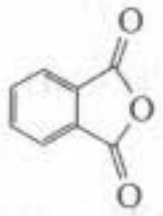
(viii) 由 (iv) $2\,CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3 \xrightarrow[\triangle]{C_2H_5ONa} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$

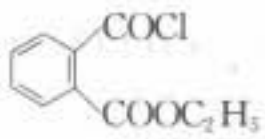
(ix) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot\left(\text{N}\right)_2} CH_3CHO \xrightarrow[HCl\ (l)]{2CH_3CH_2OH} CH_3CH(OC_2H_5)_2$

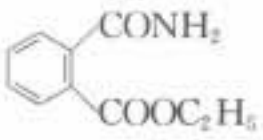
(x) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow{CH_3COOC_2H_5} \xrightarrow{H_2O} CH_3C(OH)(C_2H_5)_2$

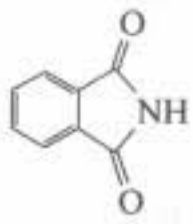
习题 14—19　请用邻二甲苯为起始原料，选用其他合适的试剂合成下列化合物。

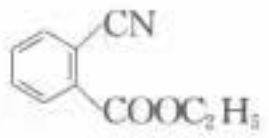
(i) 

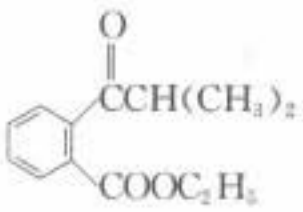
(ii) 

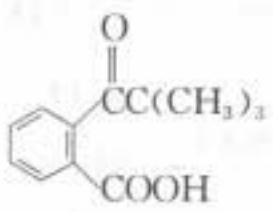
(iii) 

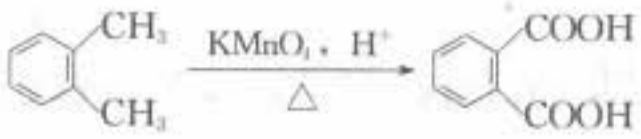
(iv) 

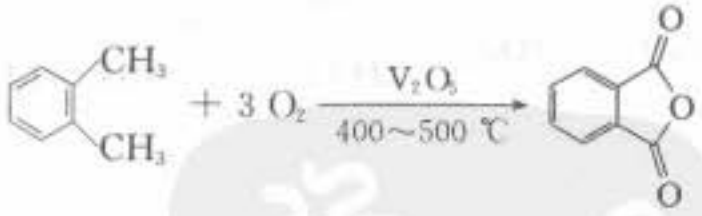
(v) 

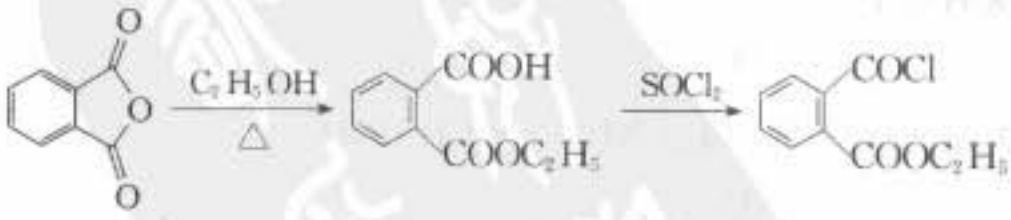
(vi) 

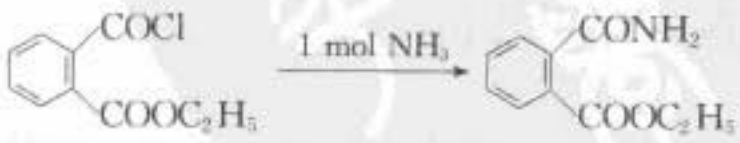
(vii) 

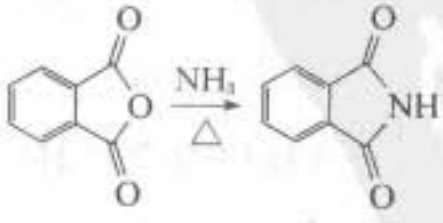
(viii) 

解　(i) 

(ii) 

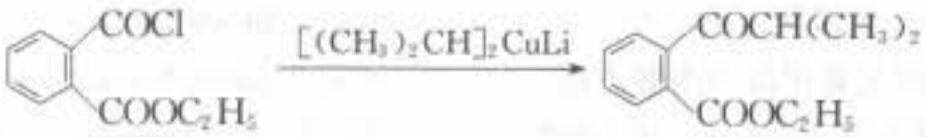
(iii) 由 (ii) 

(iv) 由 (iii) 

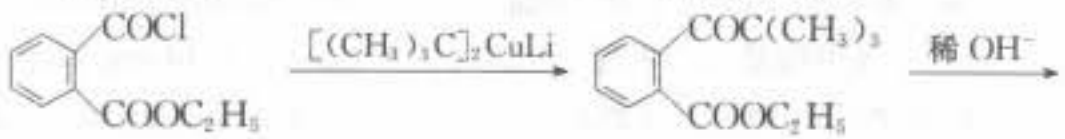
(v) 由 (ii) 

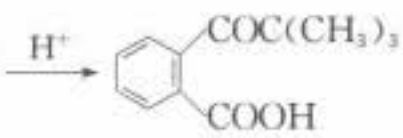
(vi) 由 (iv) 

(vii) 由 (iii)

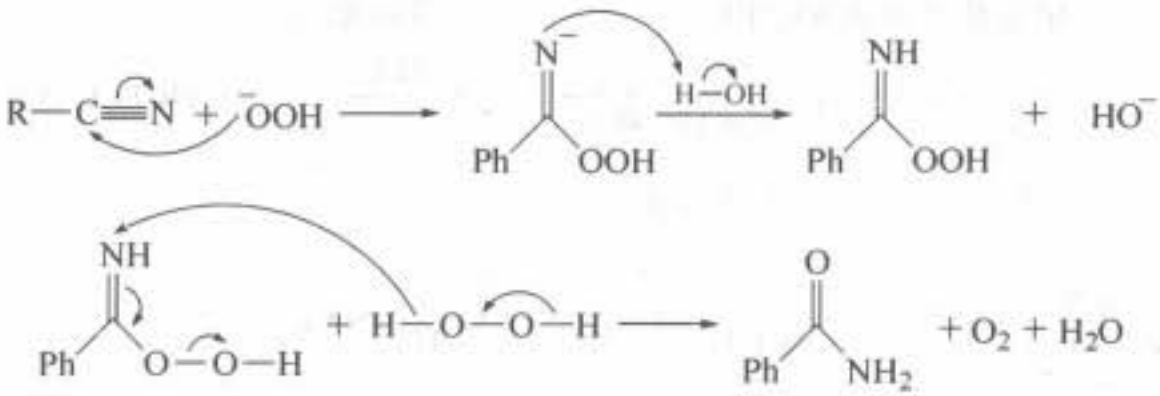


(viii) 由 (iii)

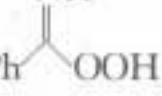
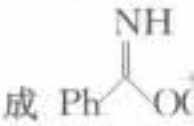
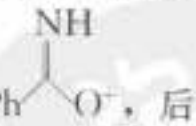




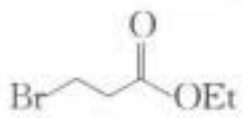
习题 14—20　苯甲腈在有过氧化氢存在下水解的催化机理如下所示：

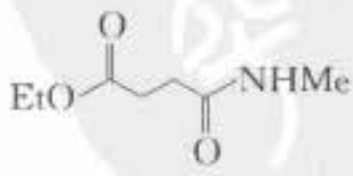


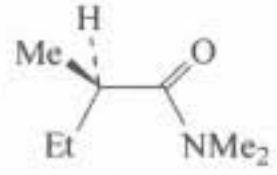
请根据上述机理，说明过氧化氢在反应中的作用。

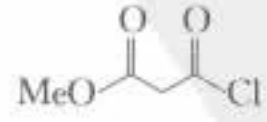
解　HOOH 具有酸性，能电离产生 H^+ 和 ^-OOH。^-OOH 具有亲核性，能进攻 C≡N 中的带正电荷的碳原子，发生亲核加成反应。同时 HOOH 很活泼，当它提供一个 H^+ 和一个 H^- 后，会放出 O_2。反应中 HOOH 先提供一个 H^+，使  变成  ，其脱去一分子 H_2O 产生  ，后者再与 HOOH 提供的 H^- 结合，变成 ，然后通过电子转移变成  。

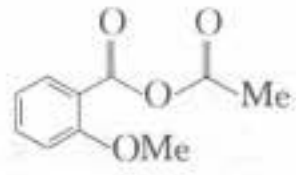
习题 14—21　用中英文命名下列化合物。

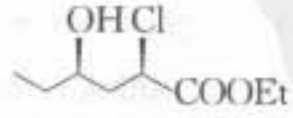
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(iv) 

解 (i) 3-溴代丙酸乙酯 ethyl 3-bromopropionate

(ii) 3-甲氨基甲酰基丙酸乙酯 ethyl 3-methylaminoformylpropionate

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

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

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

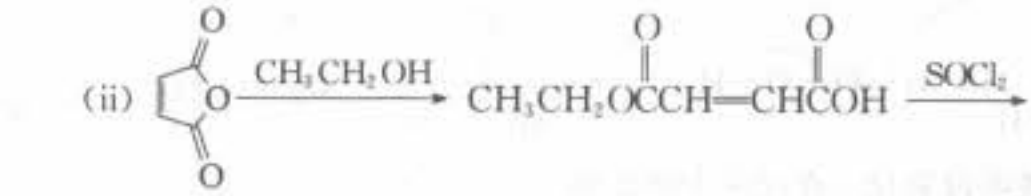
(vi) (2*R*,4*R*)-4-羟基-2-氯己酸乙酯 ethyl (2*R*,4*R*)-2-chloro-4-hydroxyhexanate

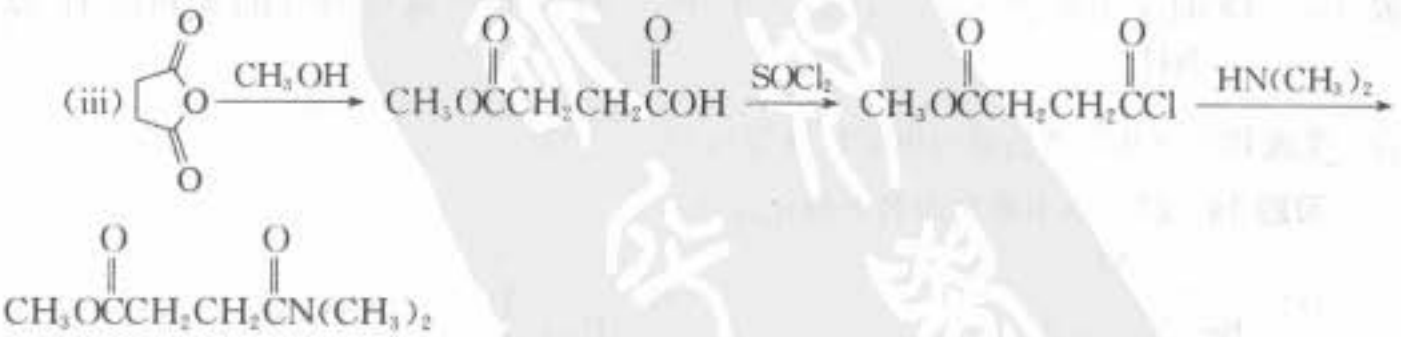
习题 14—22 用不超过 4 个碳的有机化合物为原料合成：

(i) *N*,*N*-二甲基异戊酰胺 (ii) 4-氧代-2,3-二溴己酸乙酯

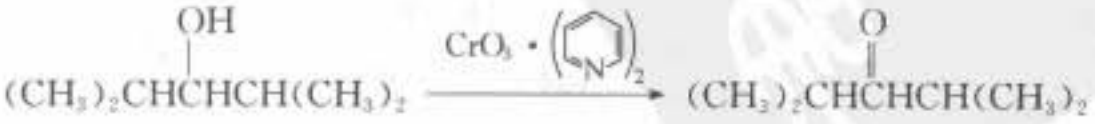
(iii) 3-二甲氨基甲酰基丙酸甲酯 (iv) 二(异丙基)酮

解 (i) $(CH_3)_2CHCH_2Br \xrightarrow[\text{无水四氢呋喃}]{Mg} \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHCH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} \xrightarrow{HN(CH_3)_2} (CH_3)_2CHCH_2CON(CH_3)_2$

(ii) 

(iii) 

(iv) $(CH_3)_2CHBr \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} (CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow{(CH_3)_2CHCHO} \xrightarrow{H_2O}$



习题 14—23 将下列化合物按反应的活性排列顺序：

(i) 水解：苯甲酰氯 邻苯二甲酸酐 苯甲酸乙酯 苯甲酰胺

(ii) 在酸性条件下，与丙醇进行酯交换：乙酸甲酯 乙酸乙酯 乙酸三级丁酯

(iii) 与丙酸发生酯化反应：甲醇　乙醇　异丙醇　三级丁醇

解　(i) 水解的活性顺序为

苯甲酰氯>邻苯二甲酸酐>苯甲酸乙酯>苯甲酰胺

(ii) 在酸性条件下，与丙醇进行酯交换的活性顺序为

乙酸甲酯>乙酸乙酯>乙酸三级丁酯

(iii) 与丙酸发生酯化反应的活性顺序为

三级丁醇>甲醇>乙醇>异丙醇

习题 14—24　比较丙醛、丙酮、丙酸、丙酰氯、丙酸酐、丙酸乙酯、丙酰胺中：

(i) 羰基氧的碱性；　(ii) α 氢的活泼性；

(iii) 羰基的活性，并简单阐明理由。

解　(i) 羰基氧的碱性强弱顺序为

丙酰胺>丙酸>丙酸乙酯>丙酮>丙醛>丙酸酐>丙酰氯

(ii) α 氢的活泼性顺序为

丙酰氯>丙酸酐>丙醛>丙酮>丙酸乙酯>丙酸>丙酰胺

(iii) 羰基活性顺序为

丙酰氯>丙酸酐>丙醛>丙酮>丙酸乙酯>丙酸>丙酰胺

理由略。

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

解　氨基氮上的电子云密度越大，碱性就越强。甲基为给电子基，羰基为吸电子基，故碱性强弱顺序为

二甲胺>甲胺>氨>*N*-甲基乙酰胺>*N*-甲基苯甲酰胺>*N*-苯基苯甲酰胺>邻苯二甲酰亚胺>丁二酰亚胺

习题 14—26　选用 $^{14}CO_2$，$H_2{}^{18}O$ 和其他合适的原料制备：

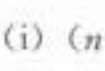
(i) $CH_3CH_2CH_2CH^{18}O$　(ii) $CH_3CH_2{}^{14}CH_2OH$

解　(i) $CH_3CH_2CH_2Br+NaCN\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CN\xrightarrow[\triangle]{H_2{}^{18}O}$

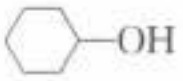
$$CH_3CH_2CH_2C(={}^{18}O)-{}^{18}OH\xrightarrow{SOCl_2}CH_3CH_2CH_2C(={}^{18}O)-Cl\xrightarrow[\text{硫，喹啉}]{H_2/Pd\text{-}BaSO_4}CH_3CH_2CH_2{}^{18}CH$$

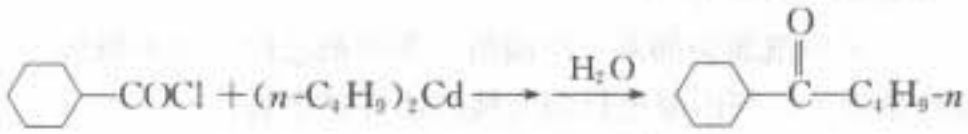
(ii) $$CH_3CH_2Br\xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg}\xrightarrow{{}^{14}CO_2}\xrightarrow{H_2O}CH_3CH_2{}^{14}COOH\xrightarrow[\text{无水乙醚}]{LiAlH_4}\xrightarrow{H_2O}$$

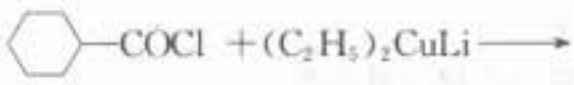
$CH_3CH_2{}^{14}CH_2OH$

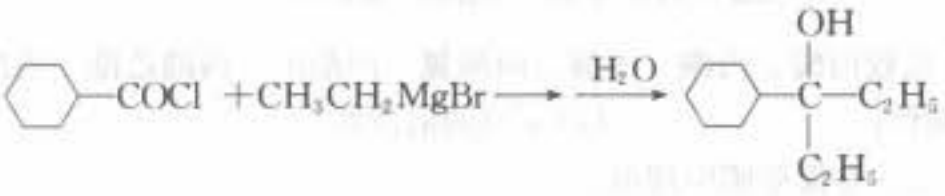
习题 14—27　写出  —COCl 分别与下列试剂反应的方程式。

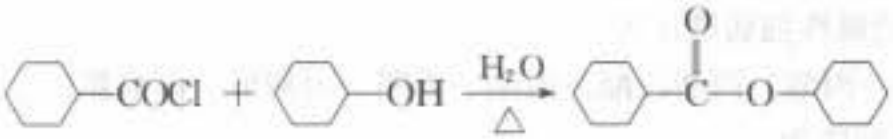
(i) $(n\text{-}C_4H_9)_2Cd$　(ii) $(C_2H_5)_2CuLi$　(iii) CH_3CH_2MgBr

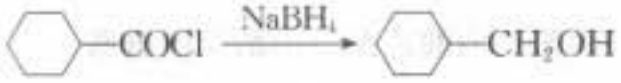
(iv)  (v) $NaBH_4$ (vi) $LiAlH(OBu\text{-}t)_3$

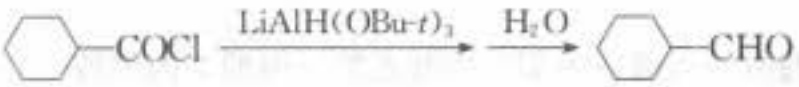
解 (i) 

(ii) 

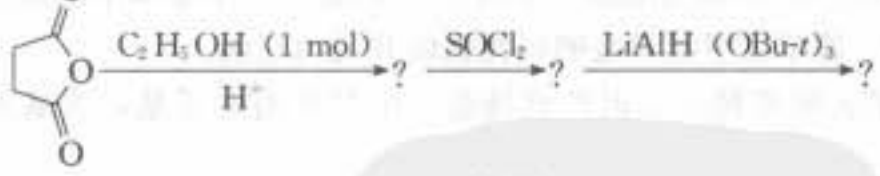
(iii) 

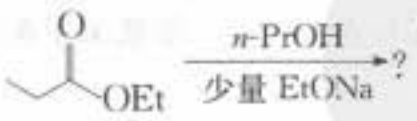
(iv) 

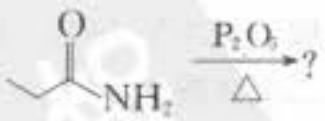
(v) 

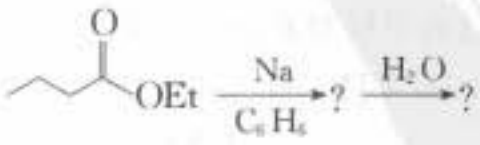
(vi) 

习题 14—28 完成下列反应。

(i) 

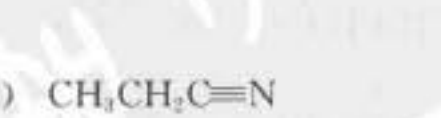
(ii) 

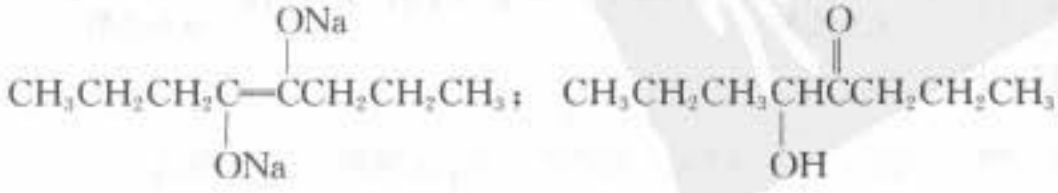
(iii) 

(iv) 

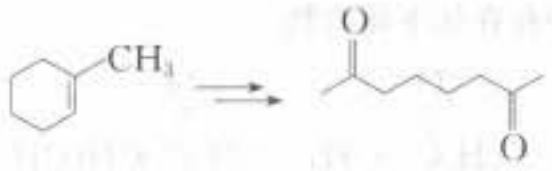
解 (i) 

(ii) 

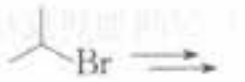
(iii) 

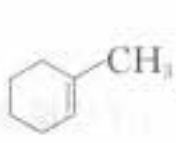
(iv) 

习题 14—29 完成下列转换。

(i) 

(ii) $C_6H_5CH_2COOH \rightleftharpoons C_6H_5$ 

(iii) 

解　(i) 

$$CH_3CCH_2CH_2CH_2CH_2CCl \xrightarrow[\text{乙醚}]{(CH_3)_2CuLi} CH_3CCH_2CH_2CH_2CH_2CCH_3$$

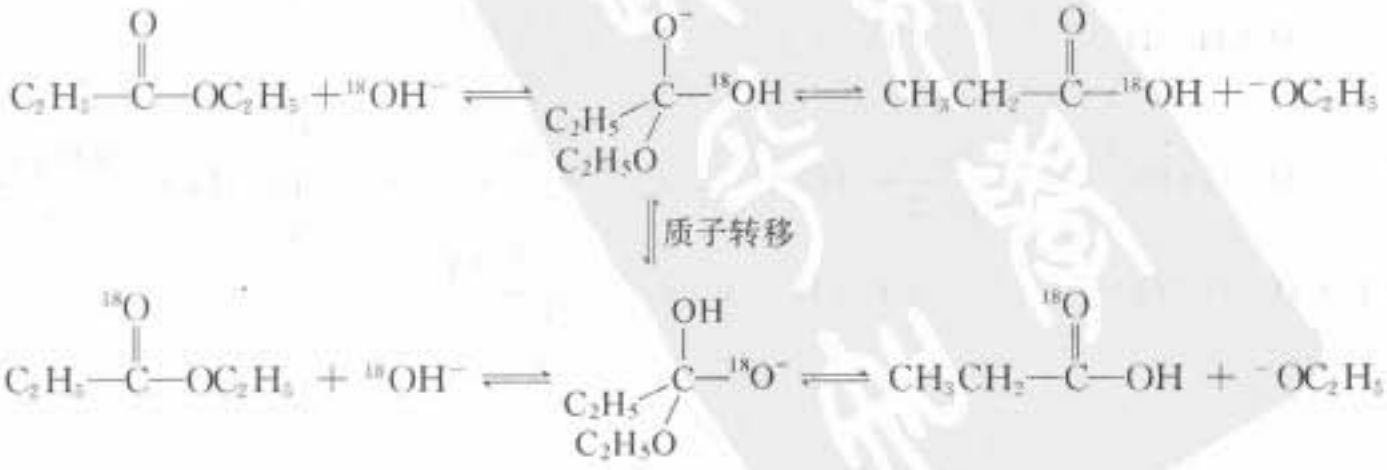
(ii) $C_6H_5CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CH_2COCl \xrightarrow{H_2NCH_3}$

$$C_6H_5CH_2CONHCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} C_6H_5CH_2CH_2NHCH_3$$

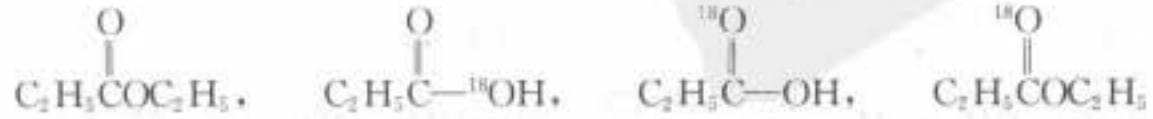
(iii) $CH_3CHBr \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H_2O} CH_3CHCOOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CHCOCl$

习题 14—30　丙酸乙酯和丙酸三级丁酯在氢氧化钠的 $H_2{}^{18}O$ 溶液中进行水解，在尚未完全水解时就停止反应，请问此时这两种酯的水解体系中各有哪些化合物？为什么？

解　丙酸乙酯在氢氧化钠的水溶液中进行水解是按亲核加成-消除机理进行的，酰氧键发生断裂。

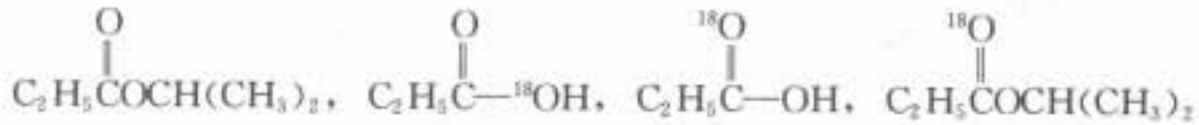


其水解体系中存在如下化合物：



丙酸三级丁酯在氢氧化钠的水溶液中进行水解与丙酸乙酯的水解机理相似，也是

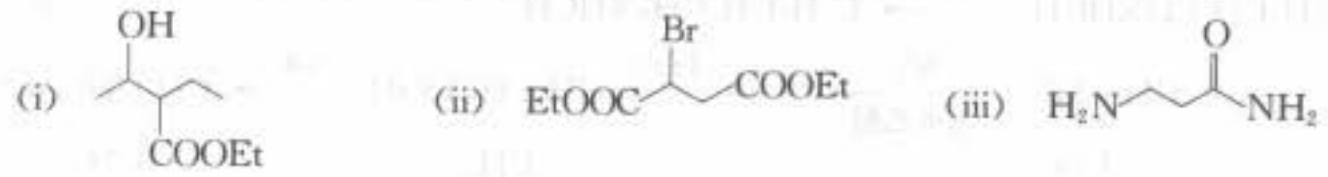
按亲核加成-消除机理进行的。其水解体系中存在如下化合物：



习题 14—31 将 $Et_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMe$ 与含 1 mol 的乙醇溶液长时间加热反应，主要产物是什么？为什么？

解 主要产物为 $Et_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OEt$。因为 $Et_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OMe$ 分子中既含有酰胺基，又含有酯基，与 1 mol 的 EtOH 溶液长时间加热，分子中的—OMe 被—OEt 取代，即发生酯交换反应，生成 $Et_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OEt$。

习题 14—32 用乙醇和其他必要的无机试剂为原料合成：





解 (i) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{CrO_3 \cdot (C_5H_5N)_2} CH_3CHO$

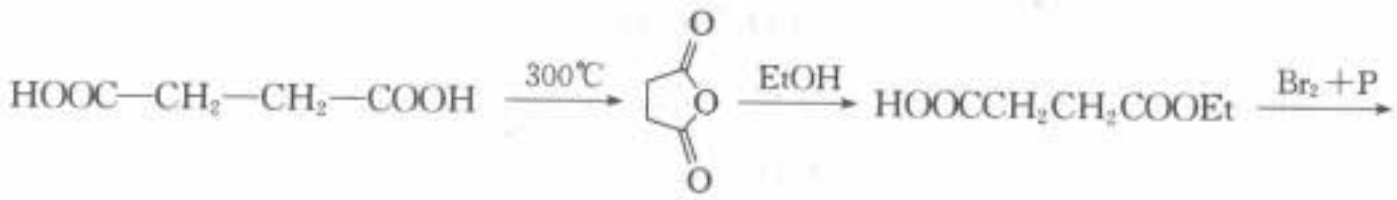
$CH_3CH_2OH \xrightarrow[\triangle]{\text{浓 } H_2SO_4} CH_2=CH_2 \xrightarrow[Ag,\ \triangle]{O_2}$ 

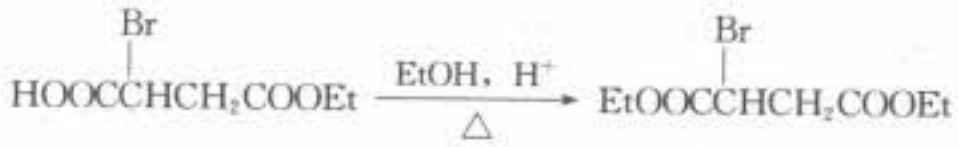
$CH_3CH_2OH \xrightarrow{HBr} CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{\overset{O}{\triangle}} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+,\triangle]{KMnO_4}$

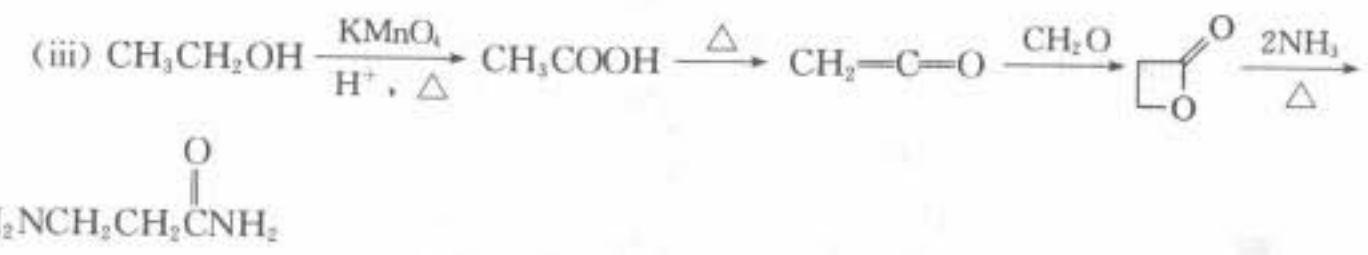
$CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{Br_2+P} CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCOOH \xrightarrow[H^+,\ \triangle]{C_2H_5OH}$

$CH_3CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5 \xrightarrow[Zn,\ 苯]{CH_3CHO} CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-\underset{COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$

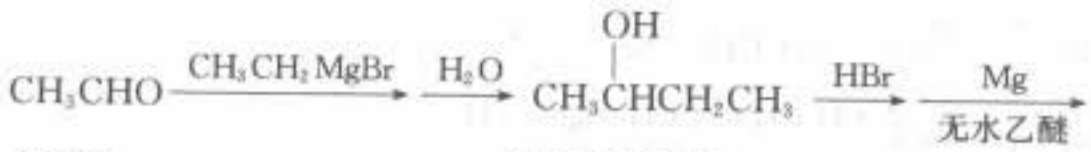
(ii) 由 (i) $CH_2=CH_2 \xrightarrow{Br_2} \xrightarrow{2NaCN} NC-CH_2-CH_2-CN \xrightarrow[\triangle]{H_3^+O}$

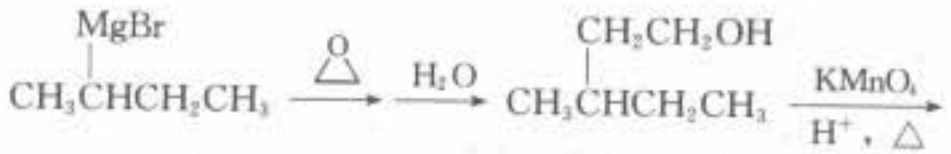




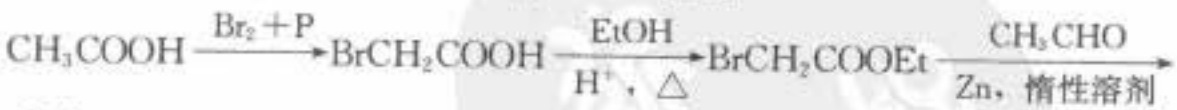


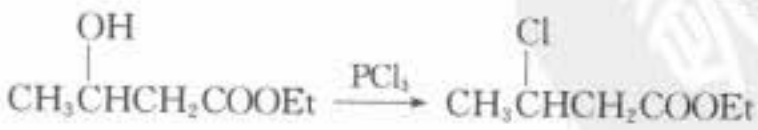
(iv) 由 (i) CH_3CHO，CH_3CH_2MgBr 以及  合成：





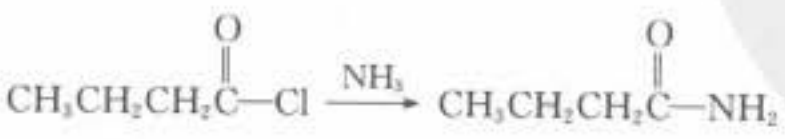
(v) 由 (i) CH_3CHO，(iii) CH_3COOH 合成：



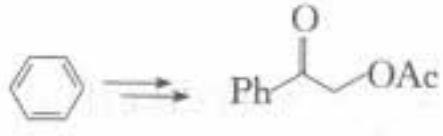


(vi) 由 (i) CH_3CH_2MgBr，  合成：

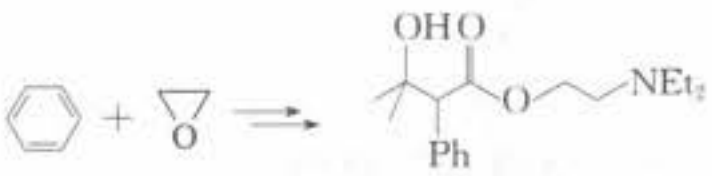


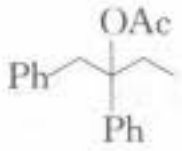


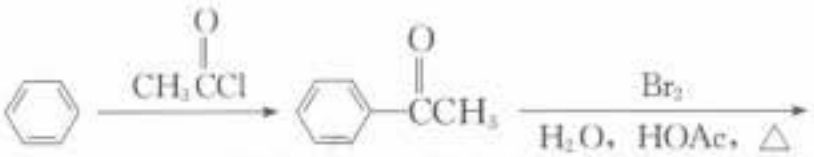
习题 14—33　选择不超过 4 个碳的有机化合物和合适的无机物为原料完成下列转换。

(i) 

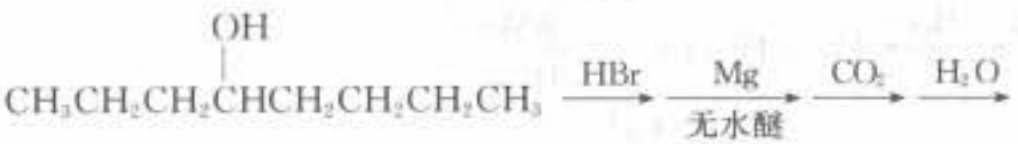
(ii) 

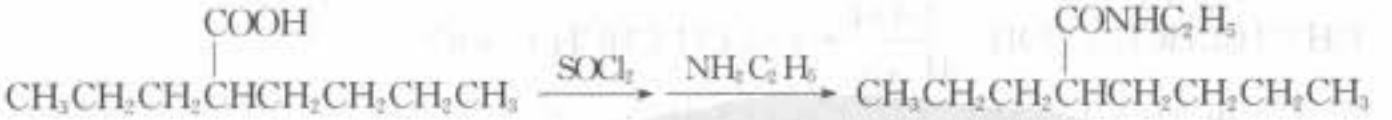
(iii) 

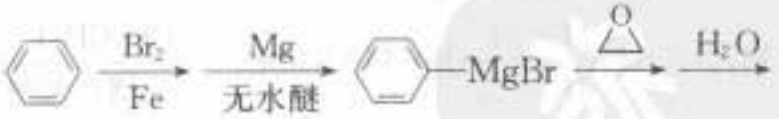
(iv) PhCOOH，EtOH ⇌ 

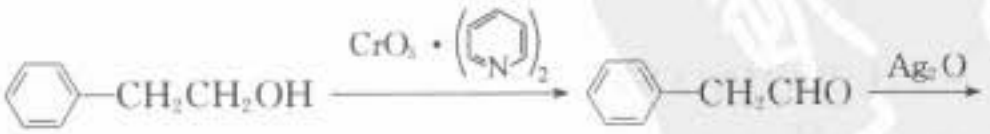
解 (i) 

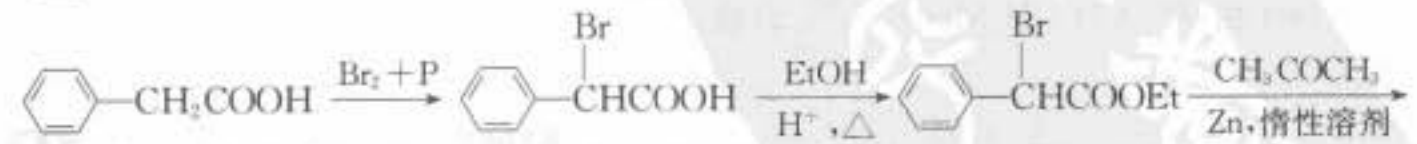
(ii) $CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow[\text{无水醚}]{CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr} \xrightarrow{H_2O}$





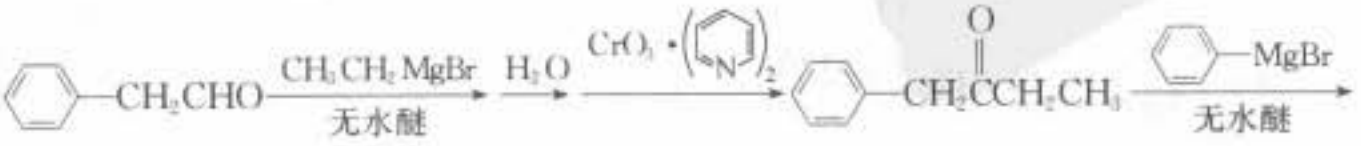
(iii) 

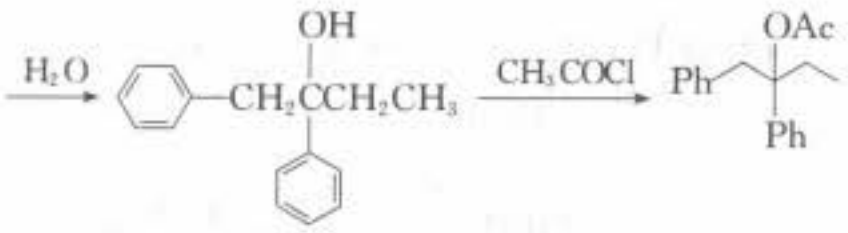






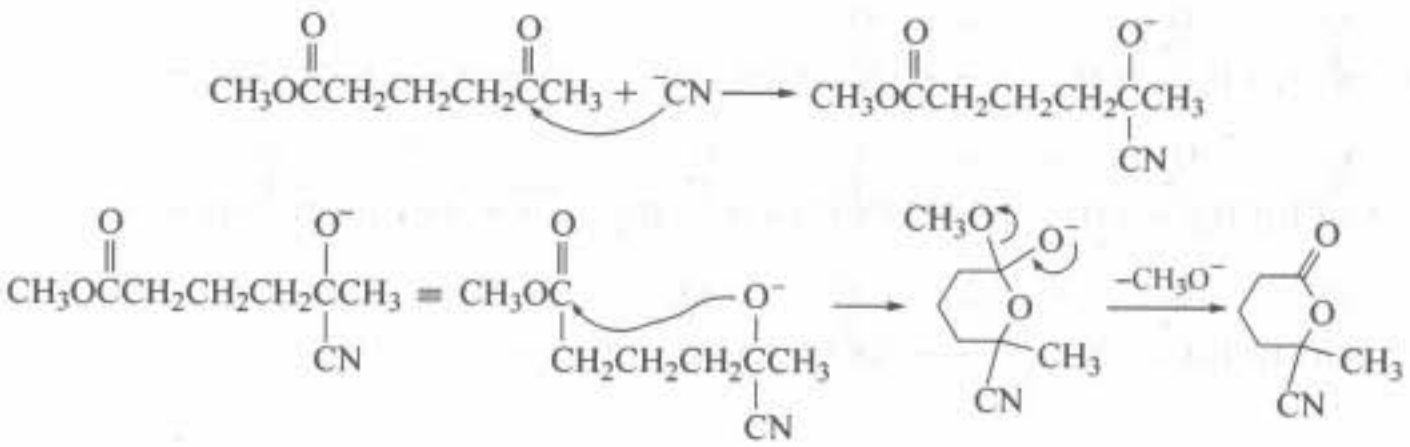
(iv) 由 (iii)  ，  合成：



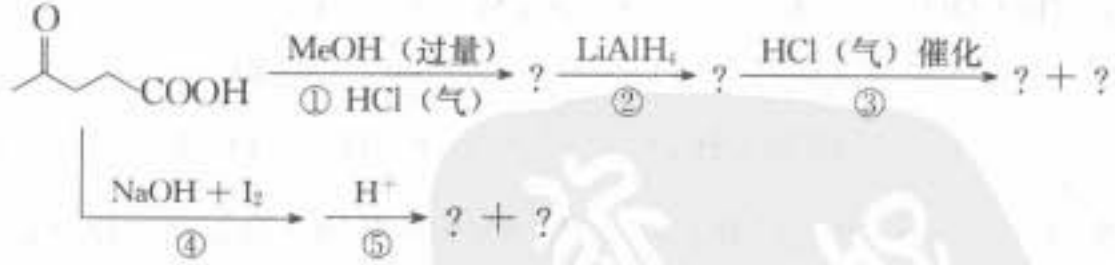


习题 14—34　某化合物 A 的分子式为 $C_7H_{12}O_3$，A 与 HCN 反应后再用碱处理，得到化合物 5-甲基-5-氰基戊内酯，请写出化合物 A 的结构简式及由 A 生成 5-甲基-5-氰基戊内酯的反应机理。

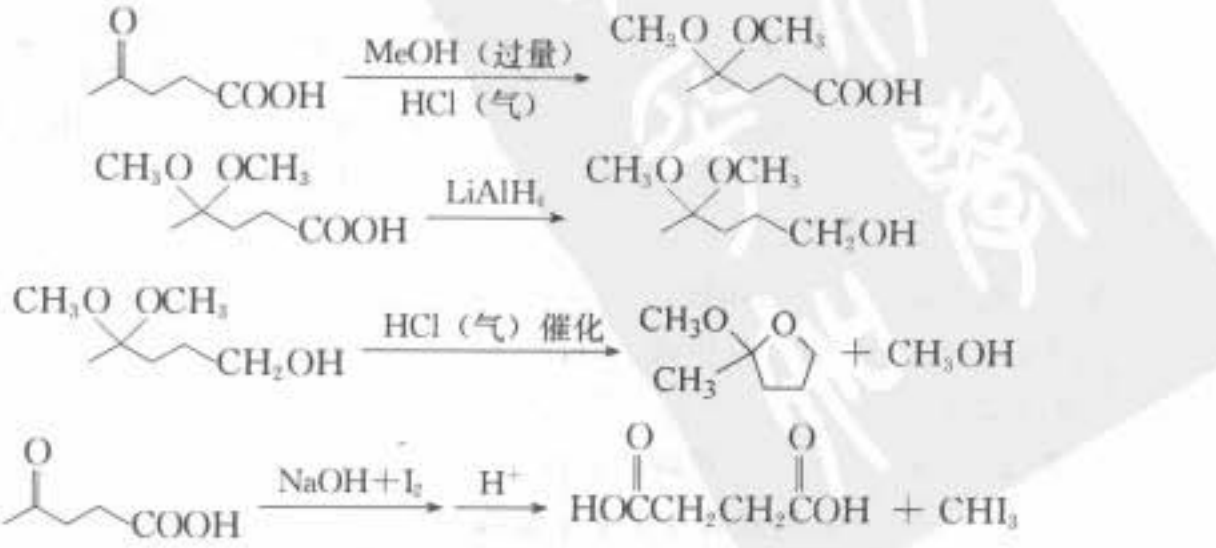
解　A 的结构简式为 $CH_3OCCH_2CH_2CH_2CCH_3$。反应机理如下：



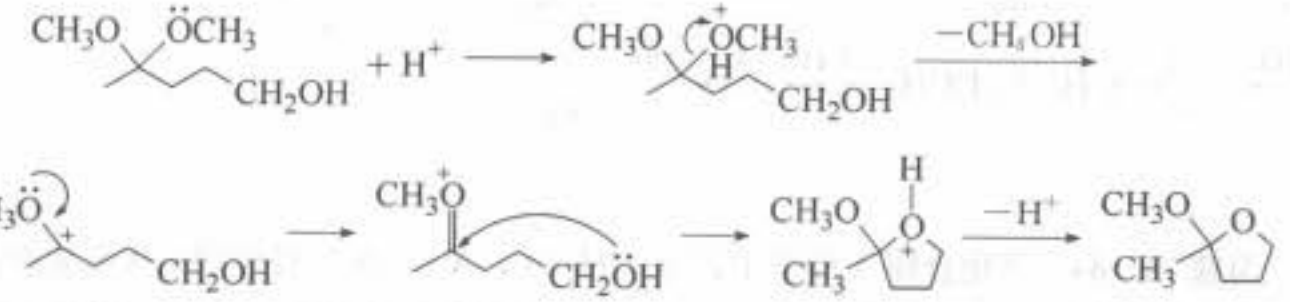
习题 14—35　完成反应式，并写出反应③和反应④的反应机理。



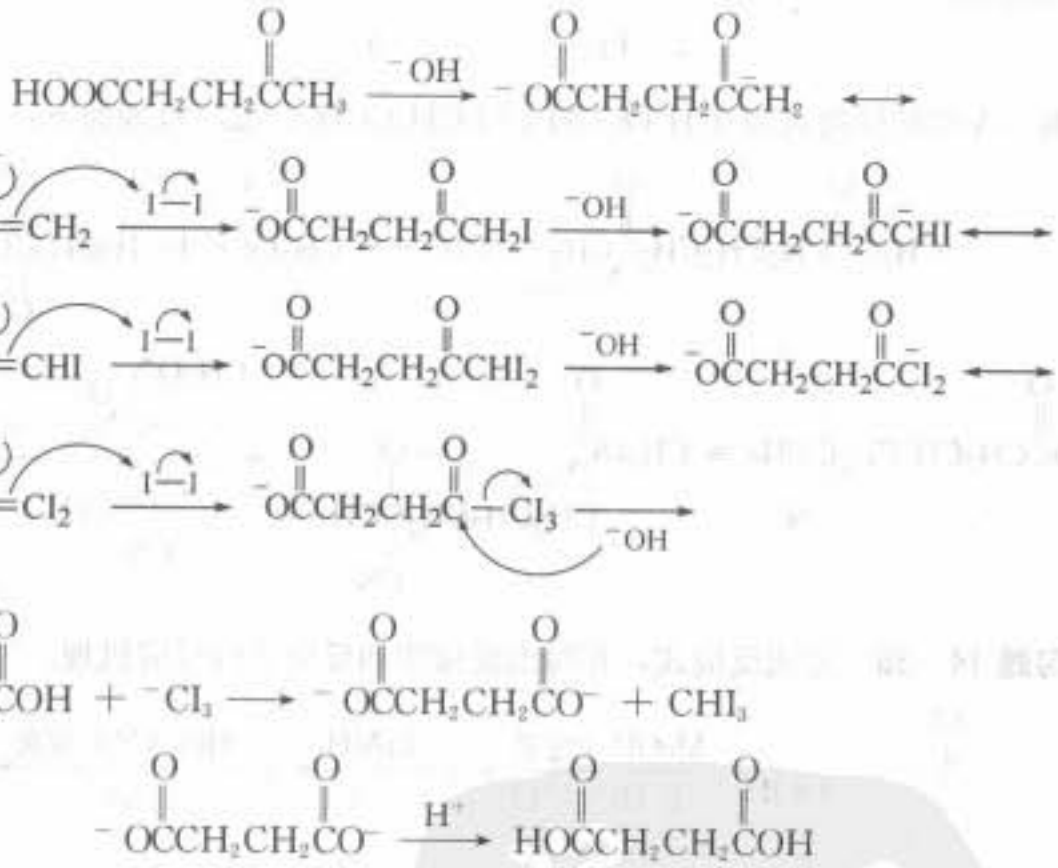
解　反应式如下：



反应③的反应机理如下：



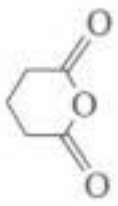
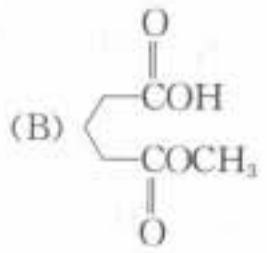
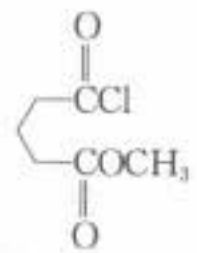
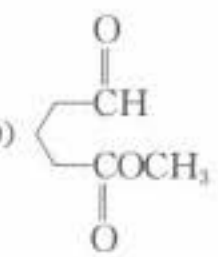
反应④，⑤的反应机理如下：



习题 14—36 根据所提供分子式及 IR，NMR 的数据，推测相应化合物的构造式，并标明各吸收峰的归属。



解 (A)，(B)，(C)，(D)的构造式如下：

(A)  　(B)  　(C)  　(D) 

各化合物的 IR 吸收峰归属如下：

(A) 1820 cm^{-1}和 1755 cm^{-1}为分子中酸酐 C═O 伸缩振动吸收峰。

(B) 3000cm^{-1}为分子内羧基中 O—H 伸缩振动吸收峰；1740 cm^{-1}为分子内酯基中的羰基吸收峰；1710 cm^{-1}为分子内羧基中的羰基吸收峰。

(C) 1785cm^{-1}为分子内酰氯中 C═O 伸缩振动吸收峰；1735 cm^{-1}为分子内酯基中 C═O 伸缩振动吸收峰。

(D) 1740cm^{-1}为分子内醛基中 C═O 伸缩振动吸收峰；1725 cm^{-1}为分子内酯基中 C═O 伸缩振动吸收峰。

(A),(B)的 NMR 吸收峰归属如下：

(A) 　(B)

习题 14—37　化合物(A),(B),(C),(D)的分子式均为 $C_6H_8O_3$，请根据下面的信息推测(A),(B),(C),(D)的结构简式。

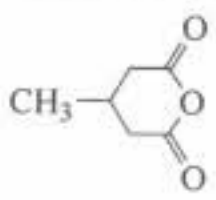
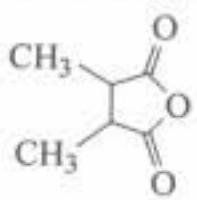
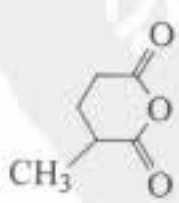
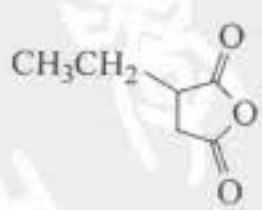
(A) $\xrightarrow{EtOH\ (1\ mol)}$ (A)′ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $\xrightarrow{EtOH}$ (A)″　(A)″是只有一个支链的对称分子

(B) $\xrightarrow{EtOH\ (1\ mol)}$ (B)′ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $\xrightarrow{EtOH}$ (B)″　(B)″是有两个支链的对称分子

(C) $\xrightarrow{EtOH\ (1\ mol)}$ (C)′+ (C)″ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $\xrightarrow{EtOH}$ (C)‴　(C)‴只有一个甲基支链

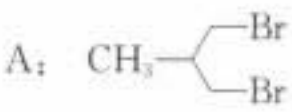
(D) $\xrightarrow{EtOH\ (1\ mol)}$ (D)′+ (D)″ $\xrightarrow{SOCl_2}$ $\xrightarrow{EtOH}$ (D)‴　(D)‴只有一个乙基支链

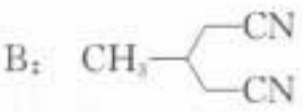
解　(A),(B),(C),(D)的结构简式分别为：

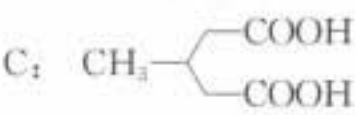
(A)  　(B)  　(C)  　(D) 

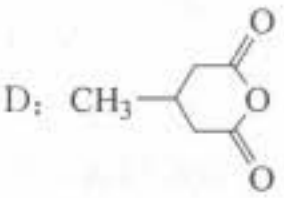
习题 14—38　一个化合物的分子式为 $C_4H_8Br_2$（A），与 NaCN 反应生成 $C_6H_8N_2$（B），B 酸性水解生成 C，C 与乙酸酐共热生成 D 和乙酸，D 的 IR 光谱在 1820 cm^{-1}，1755 cm^{-1}处有强吸收，^1H NMR 有三组峰：1.0 双峰 3H，2.8 双峰 4H，2.0 多重峰 1H。请推测 A,B,C,D 的构造式，并标明各吸收峰的归属。

解　A,B,C,D 的构造式分别为：

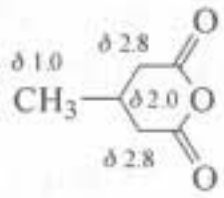
A： 

B： 

C： 

D： 

D的IR光谱在1820 cm^{-1}，1755 cm^{-1}处有强吸收，表明D为酸酐，这两个吸收峰即为酸酐中 C═O 的特征吸收峰。D的^{1}H NMR吸收峰归属如下：



第 15 章　碳负离子　缩合反应

15.1　知识速览

15.1.1　氢碳酸的概念和 α 氢的酸性

烃可以看作是氢碳酸。与官能团直接相连的碳为 α 碳，α 碳上的氢称为 α 氢。α 氢以正离子解离下来的能力即为 α 氢的酸性。

① α 氢的酸性强弱取决于与 α 碳相连的官能团的吸电子能力。吸电子能力越强，α 氢的酸性就越强。一般常见基团的吸电子能力强弱次序为

$$-NO_2 > \diagdown\!\!\diagup C{=}O > \diagdown\!\!\diagup SO_2 > -COOR > -CN > -C{\equiv}CH > -C_6H_5 > -CH{=}CH_2 > -R$$

② α 氢的酸性还取决于氢解离后的碳负离子结构的稳定性。一般来说，碳负离子的离域范围越大越稳定。烯丙型和苯甲型碳负离子因为存在共轭效应而较稳定，而环戊二烯负离子具有芳香性，结构特别稳定。这使得环戊二烯亚甲基上的氢的酸性比烯丙位和苯甲位碳上的氢的酸性强。

③ 分子的几何形状对 α 氢的酸性也有影响。

④ α 氢的酸性还与介质的介电常数及溶剂化能力有关。

⑤ 羰基化合物的 α 氢的酸性较强，这与羰基的吸电子诱导效应和超共轭效应有关。一般来说，羰基化合物的 α 氢的酸性强弱次序为

酰氯 > 醛 > 酮 > 酯 > 酰胺

乙酰乙酸乙酯中的亚甲基上的氢由于受到两个羰基的吸电子作用而显得特别活泼，和碱作用可形成稳定的负离子。与其相似的有 β-羰基酸酯、β-二酮、丙二酸酯、氰乙酸酯、硝基乙酸酯。

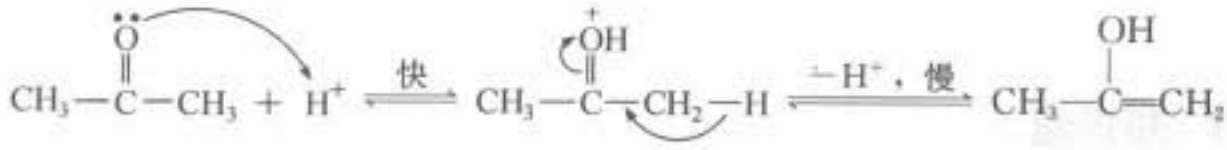
15.1.2　酮式和烯酸式的互变异构

活泼的 α 氢可以在 α 碳和羰基氧之间来回移动，因此羰基化合物存在酮式和烯醇式互变异构，它们共存于一个平衡体系中，但绝大多数情况下，酮式是主要的存在形式。

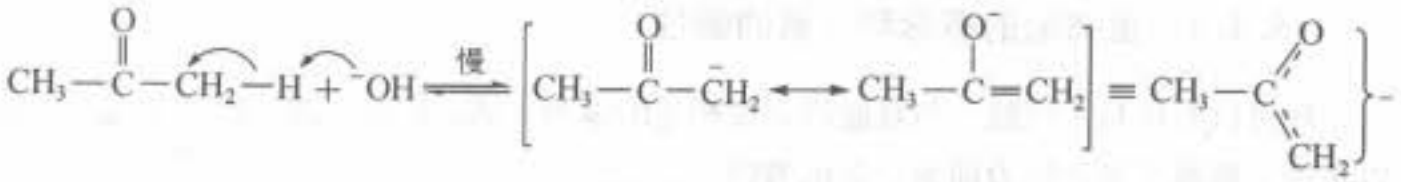


酮式　　烯醇式

酮式和烯醇式在酸或碱作用下，很容易发生转变。以丙酮为例，酸催化的反应机理如下：



碱催化的反应机理如下：



碳负离子　　烯醇负离子　　烯醇负离子

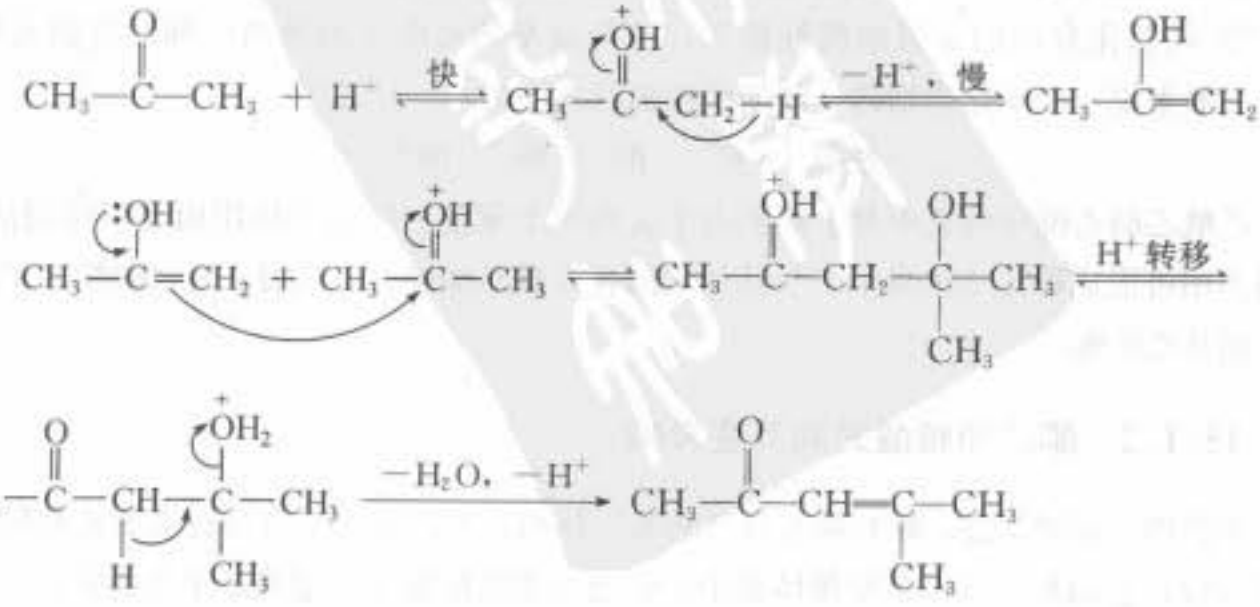
烯醇负离子的氧端和碳端都带有部分负电荷，因此有两个反应位点。这种具有双位反应性能的负离子称为两位负离子。一般来讲，碳端亲核性强，在亲核反应时，主要是负的碳原子作为亲核试剂去进攻，形成新的碳碳键。氧端碱性较强，当与质子结合时，生成的产物为烯醇，但烯醇不稳定，最终变为稳定的羰基形式的化合物。

不对称酮，在碱性条件下可以产生两种不同的烯醇负离子，受热力学控制的主要的产物是取代基更多的烯醇负离子；受动力学控制的则是取代基较少的烯醇负离子。

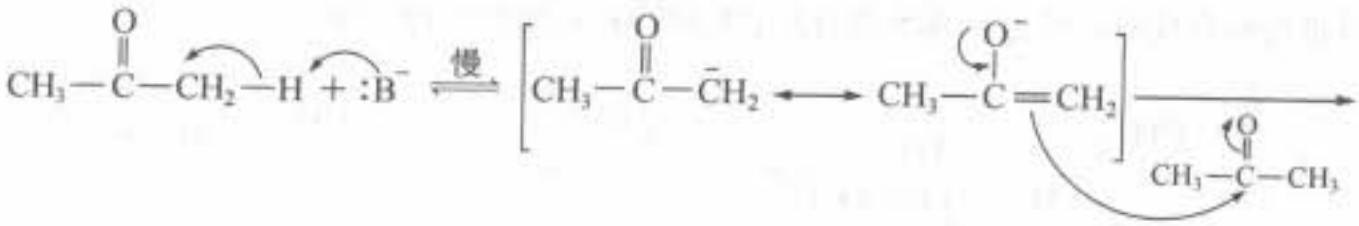
15.1.3　缩合反应

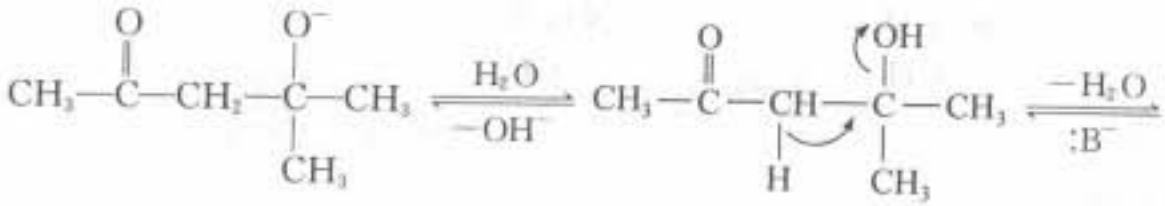
1. 羟醛缩合反应

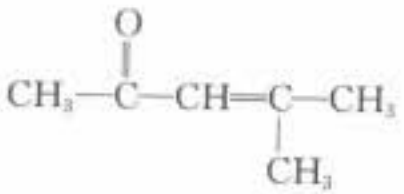
有 α 氢的醛或酮在酸或碱的催化作用下，缩合形成 β-羟基醛或 β-羟基酮的反应称为羟醛缩合反应。酸催化的反应机理如下：



碱催化的反应机理如下：



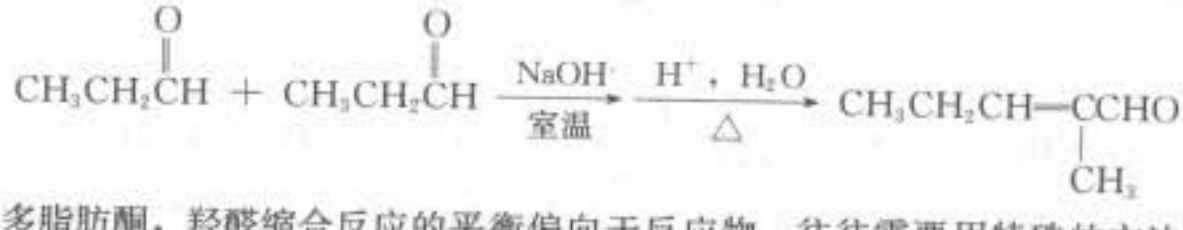




羟醛缩合反应是一个可逆反应，温度低有利于正向反应，加热回流有利于逆向反应。羟醛缩合反应主要有以下几种：

(1) 醛和醛的自身缩合

醛的自身缩合平衡常数 K 很大，反应可以顺利进行。如

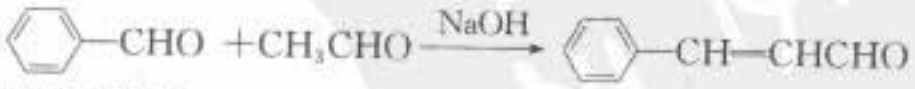


许多脂肪酮，羟醛缩合反应的平衡偏向于反应物，往往需要用特殊的方法才能使反应向生成物方向进行。如丙酮用 $Ba(OH)_2$ 作催化剂在索氏提取器中进行，产率可达到 70%。

环酮的缩合反应较脂肪酮容易进行。对于脂肪醛、酮，同一分子中若含有两个醛或酮羰基时，可发生分子内的羟醛缩合反应，合成 α,β-不饱和环酮。

(2) 醛或酮的交叉缩合

两种不同的醛或酮可进行交叉缩合，得到 α,β-不饱和醛酮。一般是用一个无 α 氢的芳香醛和一个有 α 氢的脂肪醛、酮进行交叉缩合。反应在氢氧化钠的水溶液或乙醇溶液中进行，这一反应称为 Claisen-Schmidt 反应。如



(3) 醛和酮的定向缩合

不对称酮发生羟醛缩合反应时，碱性条件下，主要是酸性大、位阻小的亚甲基参与缩合反应；而酸催化时，因为可形成较稳定的烯醇式，主要是取代基多的亚甲基参与缩合反应。但总的来说，往往得到的是混合物。

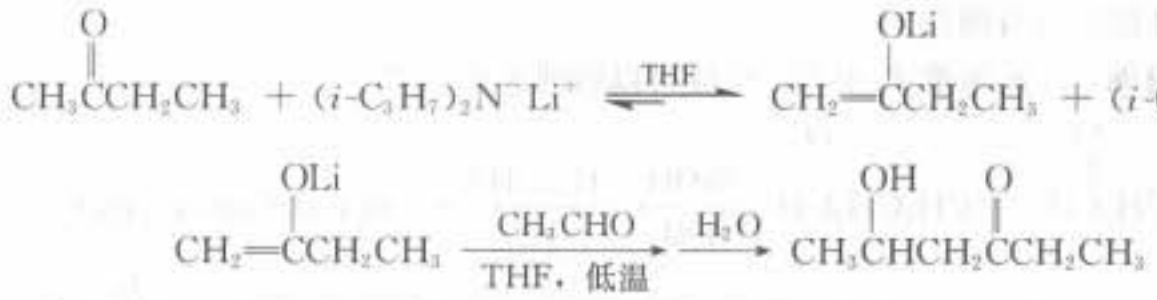
二异丙基胺锂（简写成 LDA）构造式为 $(i\text{-}C_3H_7)_2N^-Li^+$，其特点是碱性强、体积大。LDA 是一种位阻碱，对反应有高度的选择性，在低温下可使不对称酮几乎全部形

成动力学控制的烯醇负离子，再用三甲基氯硅烷与烯醇反应形成硅醚，将其分离提纯后进行缩合反应，可得到纯净的动力学控制的羟醛缩合产物。如

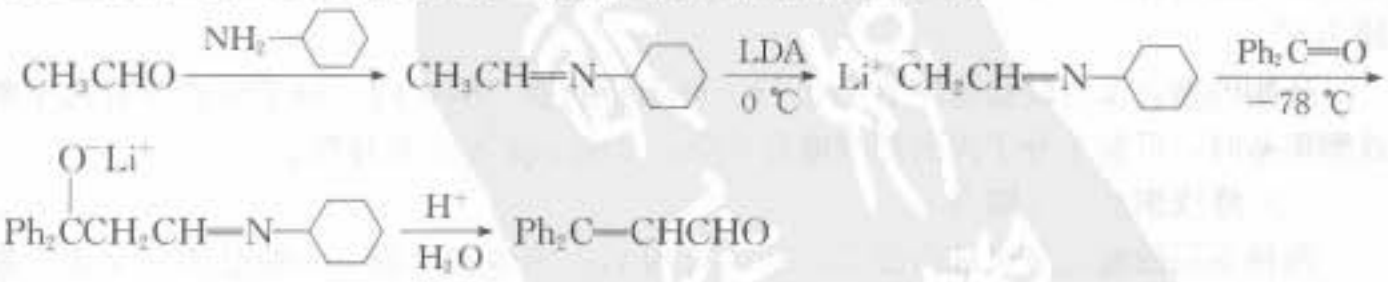


具有活泼 α 氢的醛与酮进行定向缩合，可采用下述方法：

① 酮的 α 亚甲基对醛羰基进行定向缩合　先用 LDA 在低温下将酮全部转化为烯醇负离子，再将醛加入到烯醇负离子的溶液中。如

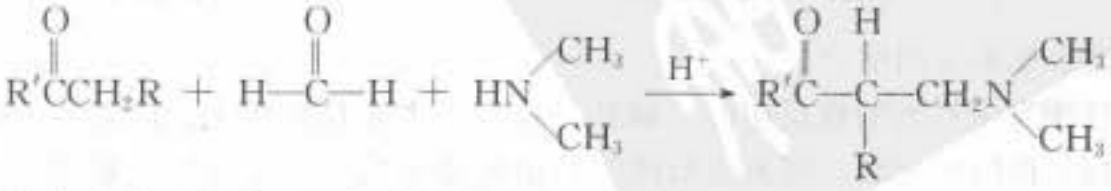


② 醛的 α 亚甲基对酮羰基进行定向缩合　先将醛与胺反应形成亚胺，然后用 LDA 夺取亚胺的 α 氢，形成碳负离子，再加入酮进行缩合反应。如



2. 胺甲基化反应

具有活泼氢的化合物和甲醛及胺同时缩合，活泼氢被胺甲基或取代胺甲基代替的反应称为胺甲基化反应，也称为 Mannich 反应，又称为曼氏反应。



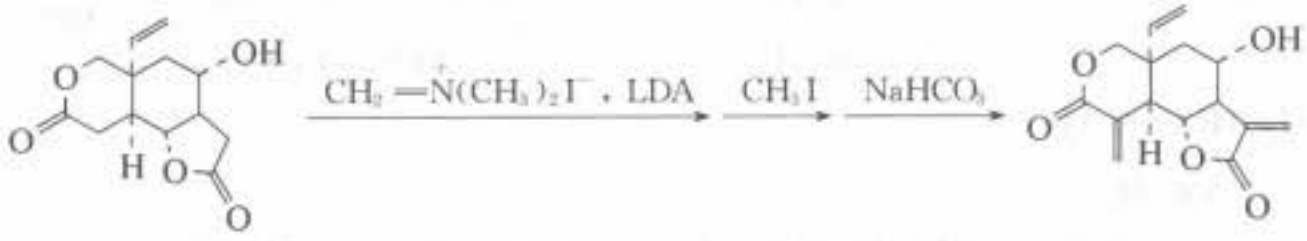
此产物称为曼氏碱。最常用的醛为甲醛。胺一般用二级胺，如二甲胺、六氢吡啶等。若用一级胺，胺甲基化反应后得二级胺，氮上还有氢，还可再发生该反应。

曼氏碱或其盐通常较稳定，易保存。曼氏碱在蒸馏时或在碱作用下发生分解，生

成 α,β-不饱和酮。

$$RCCH_2CH_2NR_2' \xrightarrow[\text{或碱，}\triangle]{\text{蒸馏}} RCCH{=}CH_2 + R_2'NH$$

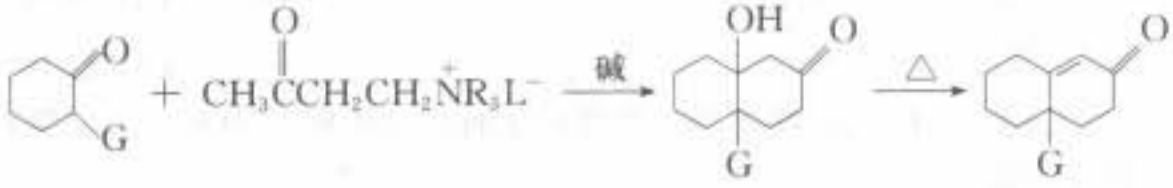
具有 α 氢的酯也可通过胺甲基化反应形成曼氏碱，然后经甲基化和 Hofmann 消除反应，就可在酯的 α 位引入一个亚甲基。如



酚羟基的对位或邻位上的氢有足够的活性，也可发生曼氏反应。

3. Robinson 增环反应

环己酮及其衍生物在碱（如氨基钠、醇钠等）存在下，与曼氏碱的季铵盐作用产生二并六元环的反应称为 Robinson 增环反应。



其中，G=H，R，Ar，COOR，OCR 等。

Robinson 增环反应广泛用于六元环化合物的合成，如



4. 酯缩合反应

(1) 酯缩合反应

两分子酯在碱的作用下失去一分子醇生成 β-羰基酯的反应称为酯缩合反应，又称为 Claisen 缩合反应。

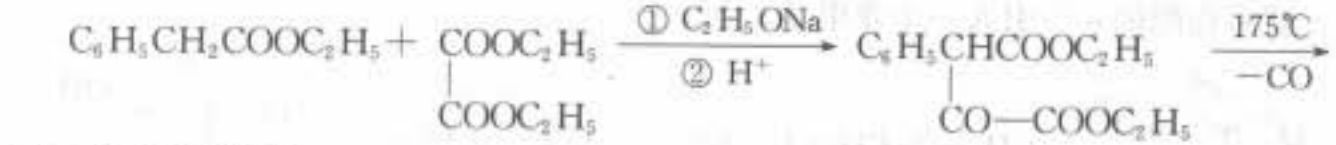
$$RCH_2C(=O)-OC_2H_5 + H-CH(R)C(=O)OC_2H_5 \xrightarrow[\text{② HOAc}]{\text{① } C_2H_5ONa} RCH_2C(=O)-CH(R)C(=O)OC_2H_5$$

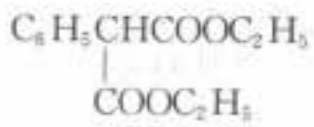
Claisen 缩合反应是可逆的，因此生成的 β-羰基酯在催化量的碱与一分子醇作用下，可发生 Claisen 缩合反应的逆反应，分解为二分子酯。如

$$CH_3CCH_2COC_2H_5 + C_2H_5OH \xrightarrow[180\ ^\circ C]{C_2H_5ONa} 2\,CH_3COC_2H_5$$

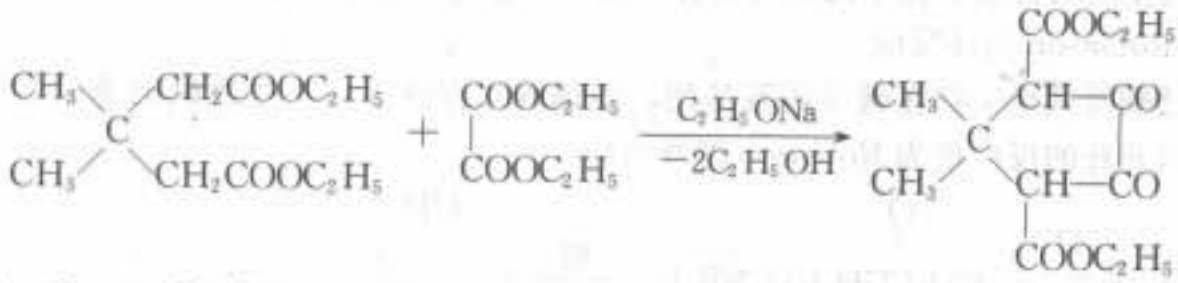
(2) 混合酯缩合反应

两种不同的酯间进行缩聚反应，一般是用一种含有活泼 α 氢的酯与一种不含活泼 α 氢的酯进行缩合。常用的不含活泼 α 氢的酯有苯甲酸酯、甲酸酯、草酸酯、碳酸酯、呋喃甲酸酯。草酸酯由于有两个酯基，其羰基的亲电作用较强，所以较易和其他的酯发生缩合反应。缩合产物在加热时失去一分子 CO 变为取代的丙二酸酯。如

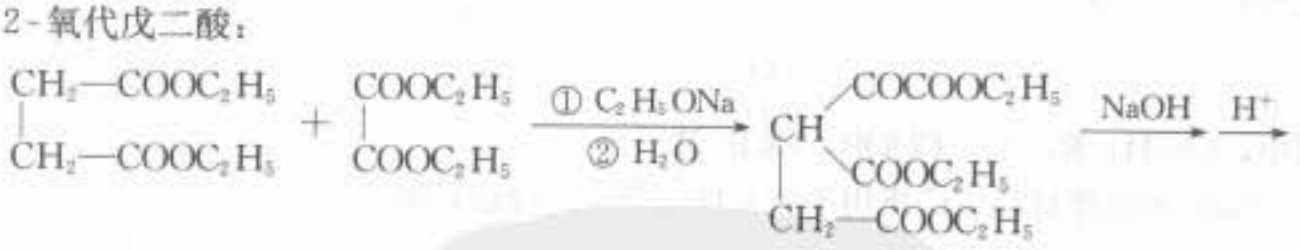


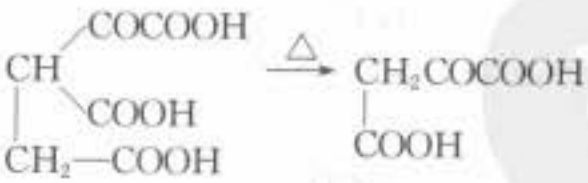


用 β,β-二甲基戊二酸酯和草酸酯缩合，可合成五元环的二 β-羰基酯：

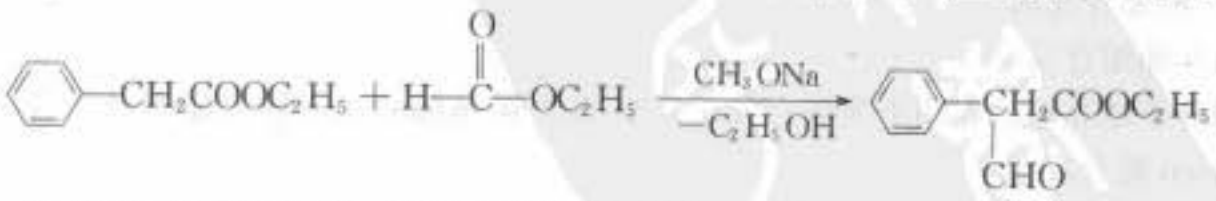


丁二酸二乙酯与草酸二乙酯缩合，缩合物水解后的中间产物不稳定，很易脱羧，变为 2-氧代戊二酸：

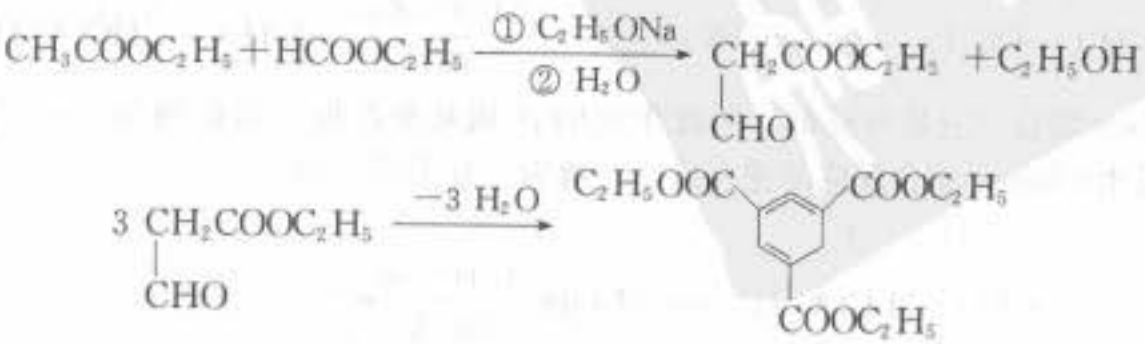




含有活泼 α 氢的酯与甲酸酯发生酯缩合反应，可在前者的 α 位上引入甲酰基。如

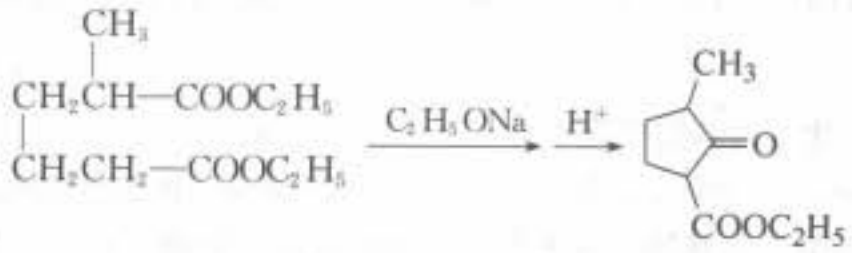


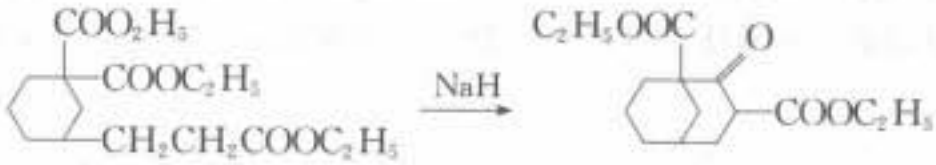
α-甲酰化合物非常活泼，容易自身聚合。如



(3) 分子内的酯缩合反应

二元酸酯若分子中的两个酯基被四个或四个以上的碳原子隔开，还可发生分子内的酯缩合反应，形成五元环或更大环的酯，这种环化酯缩合反应又称为 Dieckmann 反应。

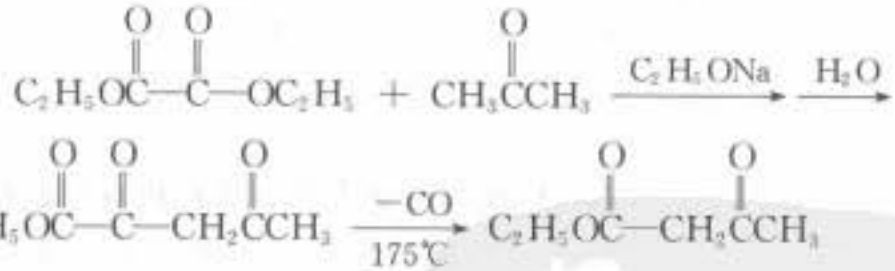


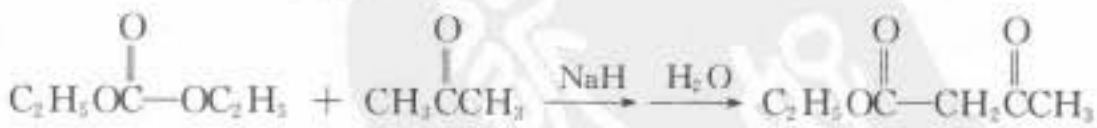


(4) 酮与酯的缩合反应

酮和酯间也可发生交叉缩合。一个含有 α 氢的酮和一个没有 α 氢的酯在碱的作用下，也能发生缩合反应，生成 β-二羰基化合物。如

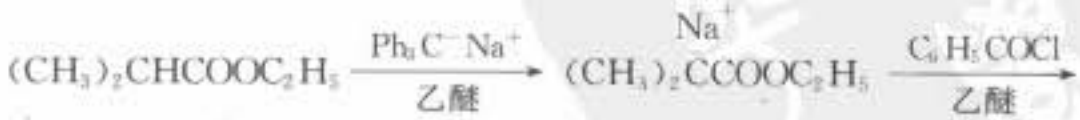




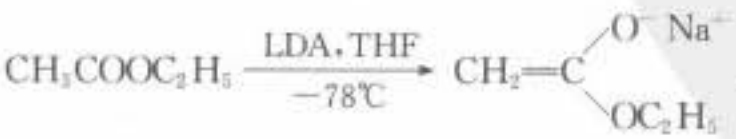


5. 碳负离子的烃基化、酰基化反应

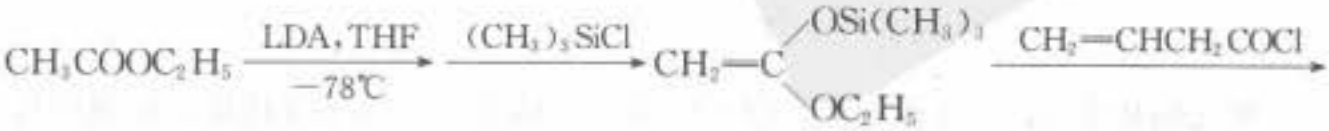
(1) 酯的烃基化、酰基化反应



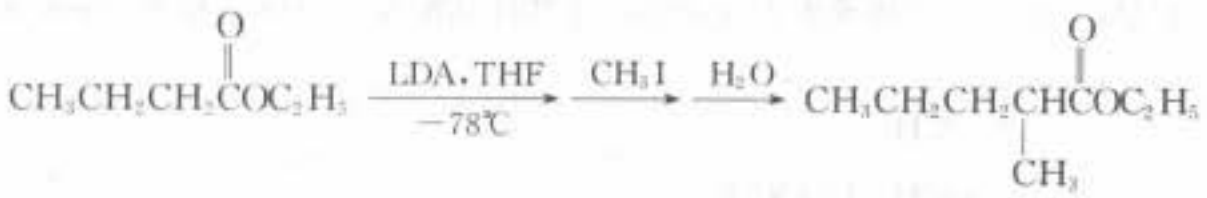
$C_6H_5COC(CH_3)_2COOC_2H_5$



$(CH_3)_3CCOCH_2COOC_2H_5$

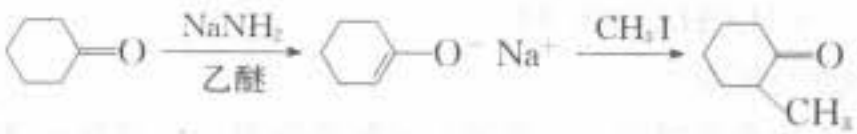


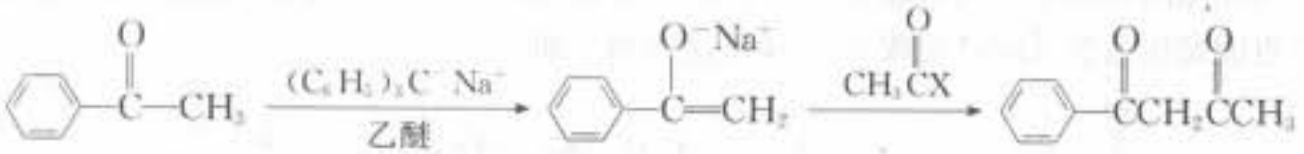




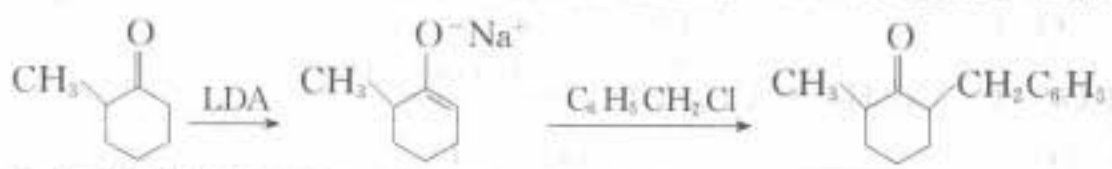
(2) 酮的烃基化、酰基化反应

在碱性条件下，酮与酮分子间会发生羟醛缩合反应，因此为抑制酮分子间的羟醛缩合反应，要用足量的氨基钠、氢化物、三苯甲基钠等强碱，将一元酮变为碳负离子，然后再加烷基化试剂或酰基化试剂进行烷基化或酰基化，反应必须在非质子溶剂中进行。如



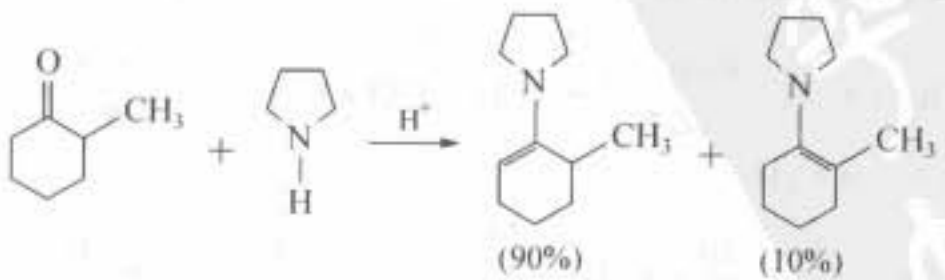


若为非对称酮，必须有 LDA 这种位阻碱作碱性催化剂，可以得到动力学控制产物。如



制备动力学控制产物的另一种方法是将不对称酮转变成烯胺，然后再进行烷基化、酰基化。烯胺通常是用至少含有一个 α 氢的酮和一个二级胺在酸催化下制备的。加入强失水剂，或采用共沸去水的方法，可使二级胺和羰基化合物完全转变成烯胺。常用的二级胺为六氢吡啶、四氢吡咯和吗啉，它们与羰基的反应活性顺序为：四氢吡咯＞吗啉＞六氢吡啶。

① 不对称酮和二级胺反应，主要生成双键碳上取代基最少的烯胺。如



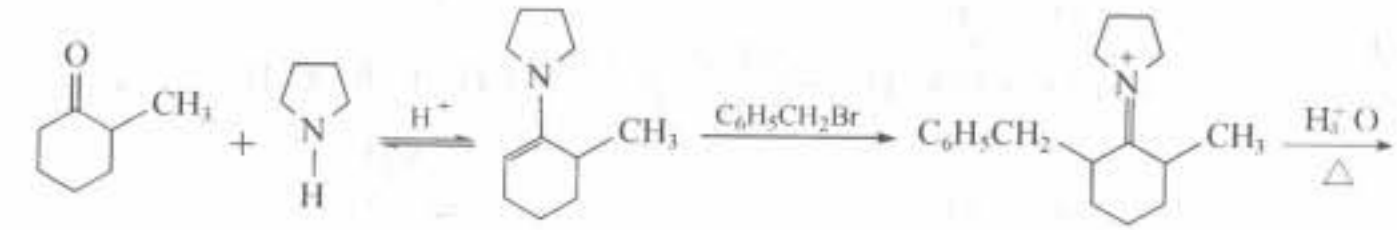
(90%)　(10%)

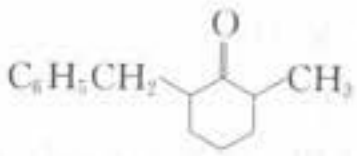
② 烯胺和烯醇负离子类似，具有两个反应位置，一个在碳上，一个在氮上。



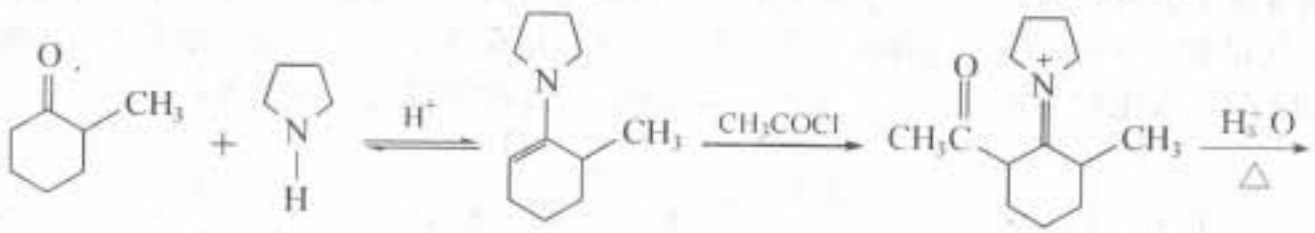
烯胺烷基化可以发生在氮上，也可以发生在碳上。用活泼卤代烷，如碘甲烷、烯

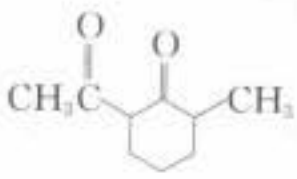
丙型卤代物、苯甲型卤代物、α-卤代酯等，主要发生碳烷基化反应。如



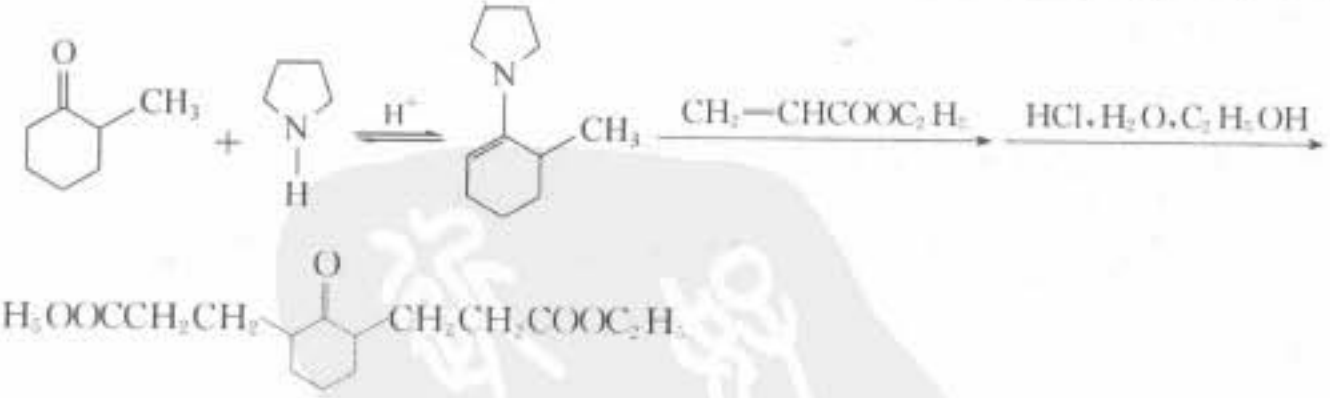


烯胺可以顺利地用酰氯在碳上进行酰基化反应，经水解后得 1,3-二酮。如



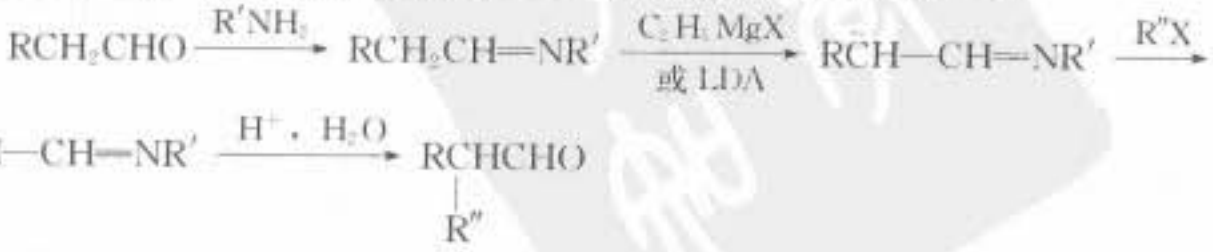


③ 烯胺也能进行 Michael 加成反应，且加成反应总是发生在取代基最少的 α 碳上。如



(3) 醛的烃基化反应

醛在碱性条件下易发生自身的羟醛缩合反应，因此醛的烃基化反应过程一般是先将醛转变成亚胺，然后再在强碱作用下与卤代烃进行烃基化反应。如

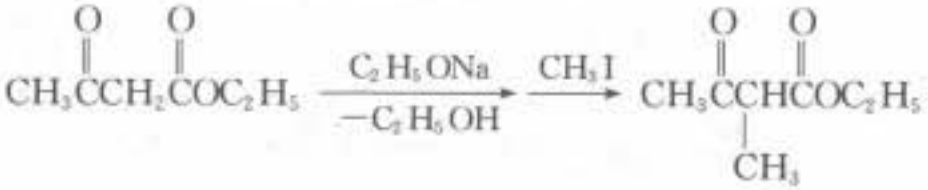


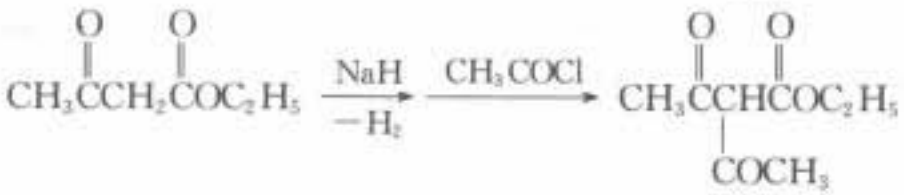
其中，$R'=(CH_3)_3C-$，  等。

(4) β-二羰基化合物的烃基化、酰基化反应

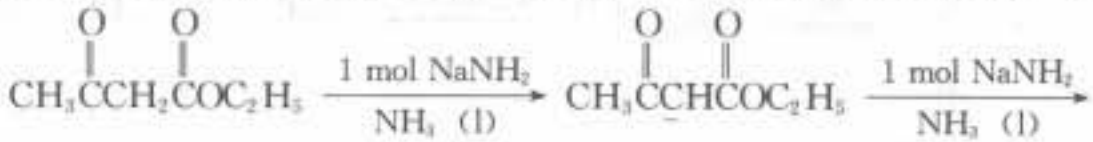
β-二羰基化合物亚甲基上的氢比较活泼，在碱作用下很容易形成烯醇负离子，因

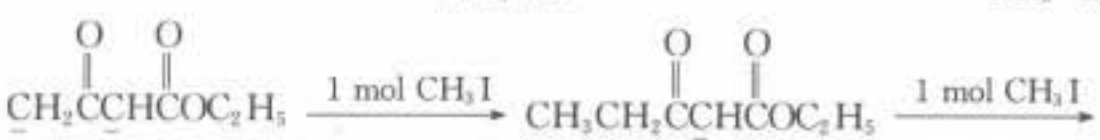
而可发生亚甲基上的烃基化和酰基化反应。如

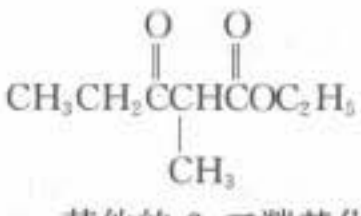




乙酰乙酸乙酯在二分子强碱，如 KNH_2，$NaNH_2$，RLi 等作用下，先失去酸性大的 α 碳上的氢，继而再失去 γ 碳上的氢，形成双负离子。双负离子与一分子卤代烷或酰基化试剂反应时，试剂选择在 γ 位上发生，使负电荷在 α 位。若用二分子试剂，则 γ 位和 α 位均发生烷基化或酰基化反应。以乙酰乙酸乙酯的烃化反应为例，如下

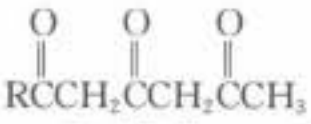




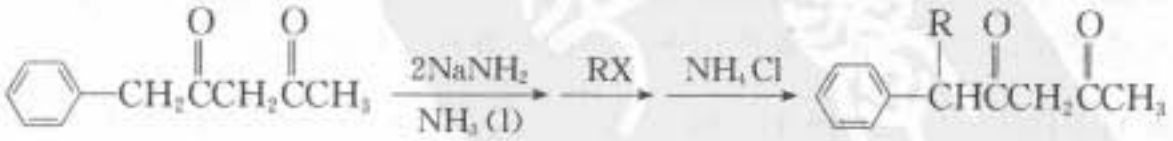


其他的 β-二羰基化合物也能发生类似的反应，如

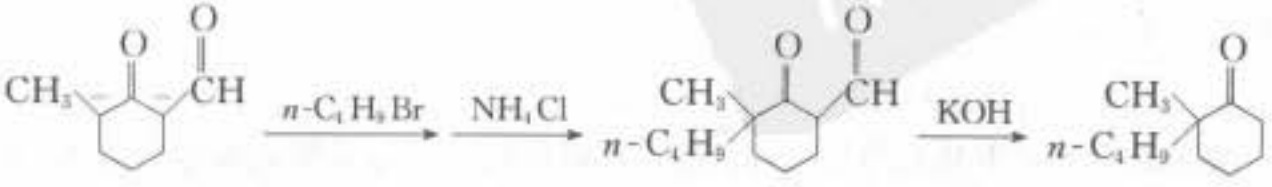




不对称的 β-二酮有两个 γ 位，反应首先发生在酸性较强的 γ 位：

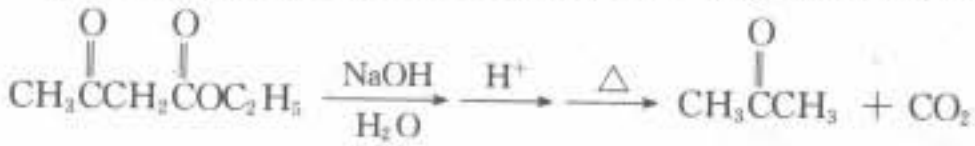






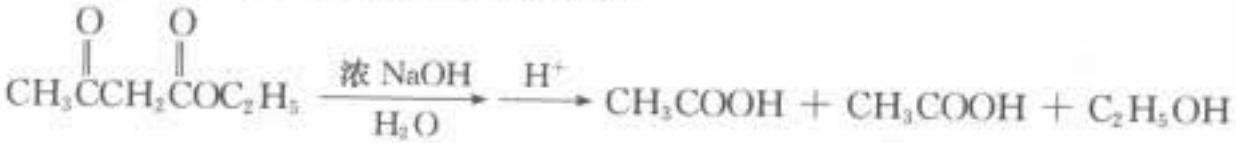
6. β-二羰基化合物在有机合成中的应用

乙酰乙酸乙酯在稀碱溶液中皂化失羧变为丙酮，这一过程称为酮式分解。

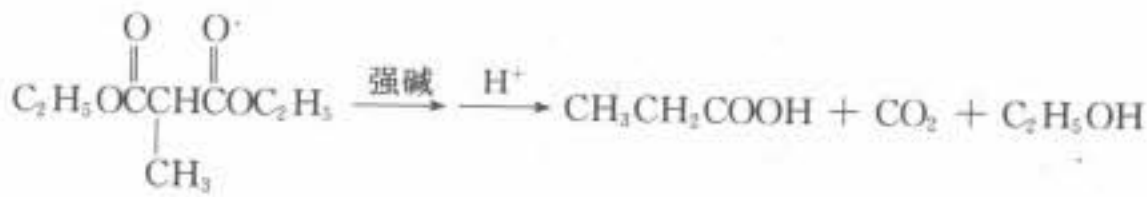


任何酮酯或β-二酯化合物在稀碱溶液中水解，然后酸化、加热失羧的反应都称为酮式分解。

乙酰乙酸乙酯和浓的强碱溶液共热，发生羰基碳和亚甲基碳之间键的断裂，得到的主要产物为乙酸，这一过程称为酸式分解。

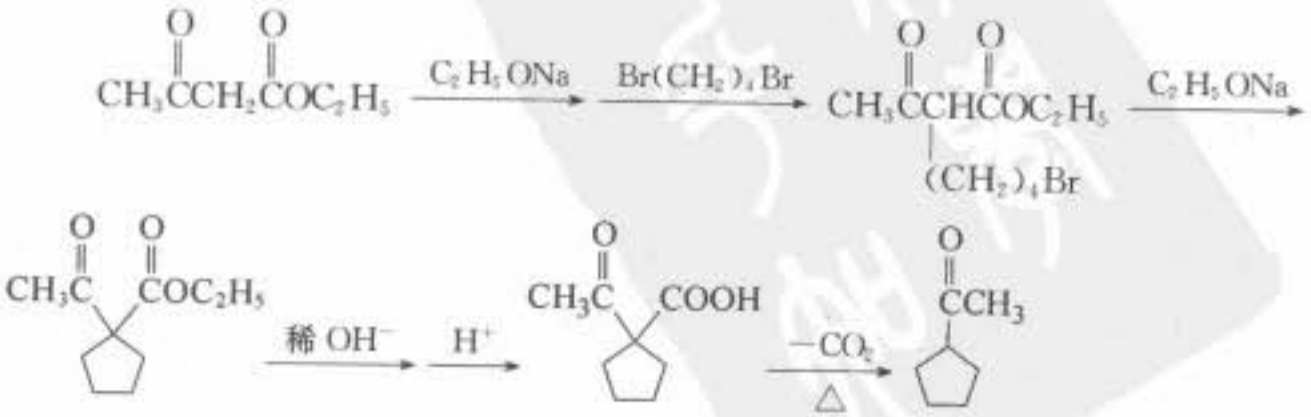


其他酮酯或β-二酯化合物在浓的强碱溶液中发生羰基碳和亚甲基碳之间的断裂的反应都属于酸式分解。

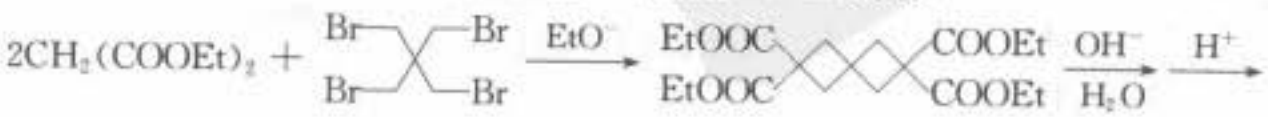


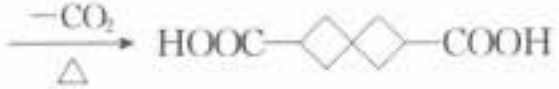
乙酰乙酸乙酯进行烷基化反应后，再进行酮式分解或酸式分解，可合成甲基酮或烷基取代的乙酸。丙二酸二乙酯经烷基化反应后，再水解、酸化、脱酸也可合成烷基取代的乙酸。因此乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯是两个重要的β-二羰基化合物，在有机合成中有广泛的应用。

以乙酰乙酸乙酯为起始原料合成甲基环戊基酮：



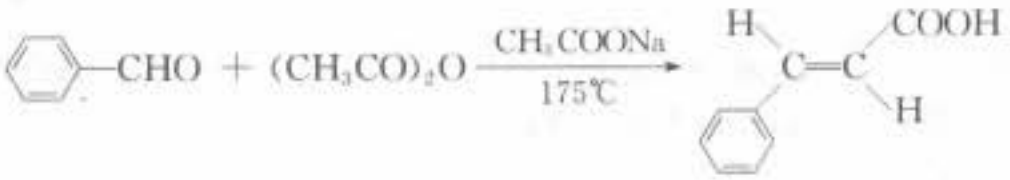
由丙二酸二乙酯为起始原料合成螺[3.3]庚烷-2,6-二羧酸：





7. Perkin 反应

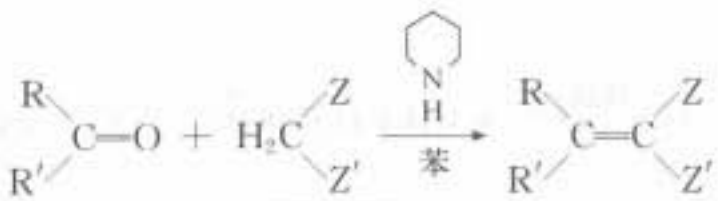
在碱性催化剂的作用下，芳香醛与酸酐反应生成β-芳基-α，β-不饱和酸的反应称为 Perkin 反应。所用的碱性催化剂通常是与酸酐所对应的羧酸盐。在 Perkin 反应中，产物中的两个大基团总是处于生成的碳碳双键的反位。如



香豆素

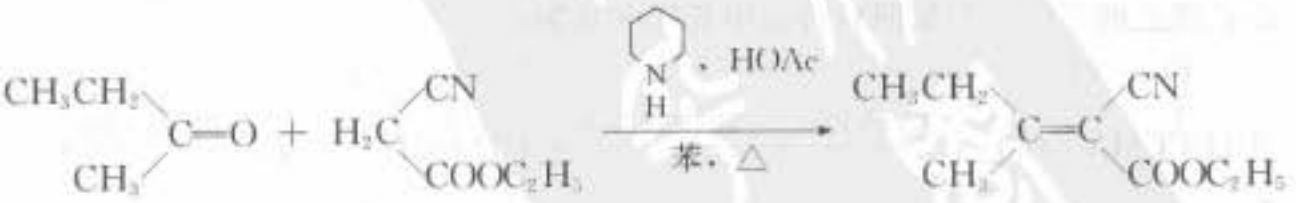
8. Knoevenagel 反应

在弱碱性催化剂作用下，醛、酮和含有活泼亚甲基的化合物发生的失水缩合反应称为Knoevenagel反应。常用的碱性催化剂有吡啶、六氢吡啶，其他一级胺、二级胺等。反应一般在苯或甲苯中进行，同时将产生的水以共沸去水的方式分离出去。如



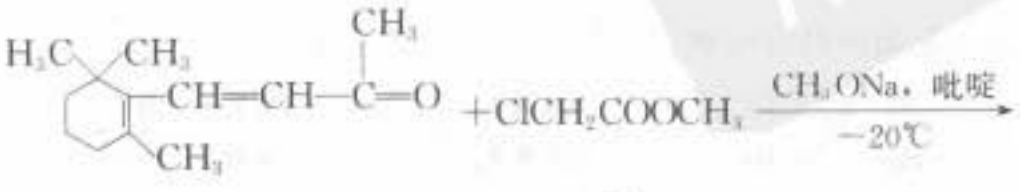
Z或Z′为CHO，COR，COOR，COOH，CN，NO_2等吸电子基团，NO_2的吸电子能力很强，有一个就足以产生活泼氢。

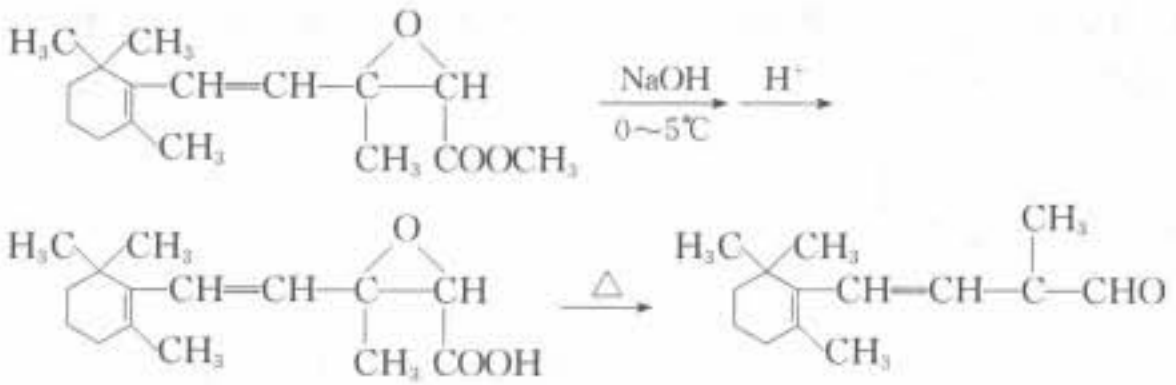
Knoevenagel反应不仅需要用有机碱作催化剂，有时还需要用有机酸作共催化剂才能使反应发生，并可提高产率，如



9. Darzen 反应

醛或酮在强碱（如醇钠、氨基钠等）作用下，与α-卤代羧酸酯反应，生成α，β-环氧酸酯的反应称为 Darzen 反应。生成的α，β-环氧酸酯水解后变成α，β-环氧酸。α，β-环氧酸不稳定，受热失羧，最终转变为醛或酮。如



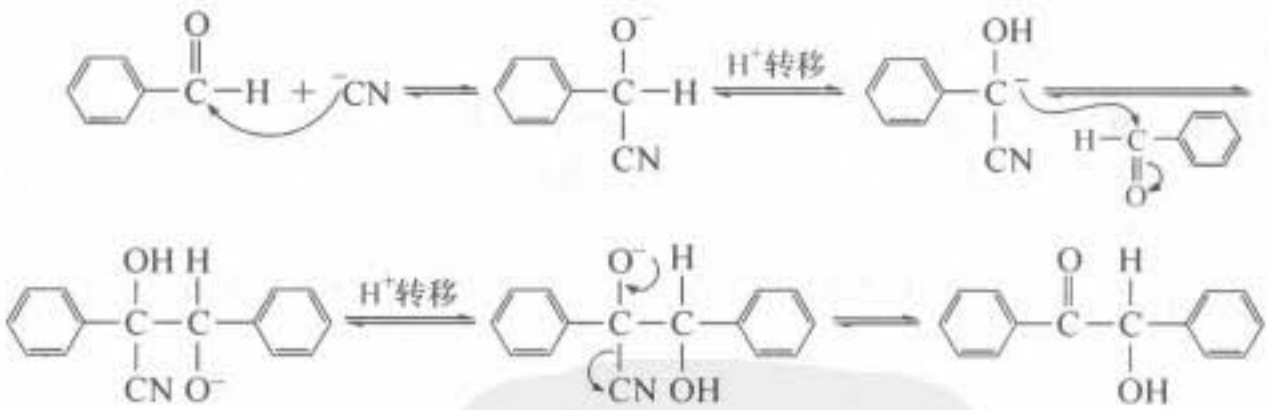


10. 安息香缩合反应

苯甲醛在氰离子（CN^-）的催化作用下，发生双分子缩合生成安息香的反应称为安息香缩合反应。很多芳香醛也能发生类似的反应。



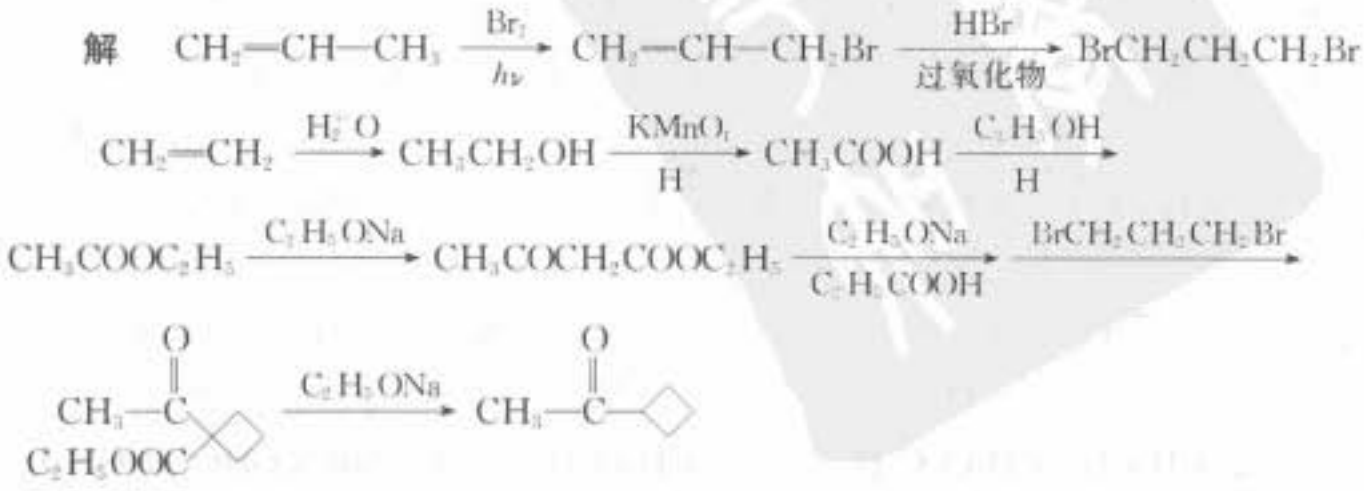
其反应机理为



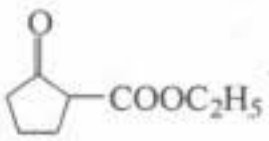
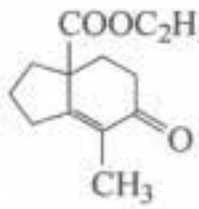
15.2 典型题解

例1 以乙烯、丙烯和必要的无机试剂为原料合成 

解



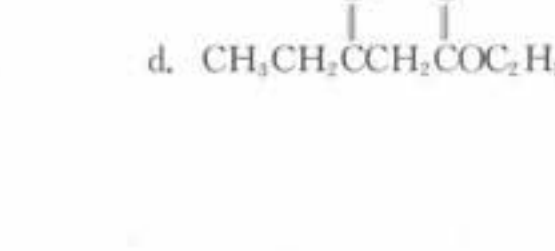
解题思路 由丙烯合成1,3-二溴丙烷，乙烯合成乙酰乙酸乙酯。由乙酰乙酸乙酯与1,3-二溴丙烷合成目标产物。

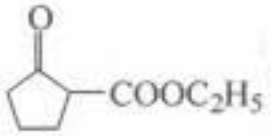
例2 用丙二酸二乙酯经  合成  。

解

$$2CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[\text{② } Br(CH_2)_2Br]{\text{① NaOEt}} \begin{matrix} CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2CH(COOC_2H_5)_2 \end{matrix} \xrightarrow{OH^-} \xrightarrow[\triangle]{H^+}$$

$$\xrightarrow{C_2H_5OH} C_2H_5OOC(CH_2)_4COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH=CH_2}$$



解题思路 丙二酸二乙酯与二溴乙烷反应，然后经水解、酸化、脱羧等生成己二酸，再与乙醇酯化得己二酸二乙酯，后者在碱性条件下发生分子内酯缩合反应生成  ，之后经 Micheal 加成反应、分子内的羟醛缩合反应得目标产物。

15.3 习题精解

习题 15—1 请将下列各组化合物按 α 活泼氢的酸性由强到弱的顺序排列。

(i) a. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$　b. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$　c. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}N(CH_3)_2$

d. CH_3CH_2CHO　e. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$　f. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$

g. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$　h. CH_3CH_2CN　i. $CH_3CH_2NO_2$

(ii) a. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$　b. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CHO$　c. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

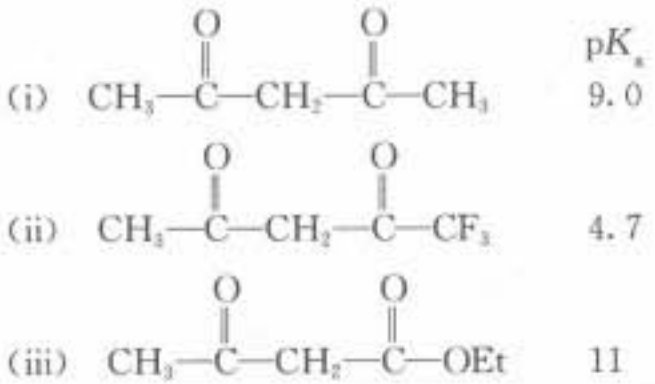
d. $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$　e. $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$　f. $(CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH(CH_3)_2$

解 按 α 活泼氢的酸性由强到弱的顺序为

(i) i > f > g > d > a > h ≈ b > e > c

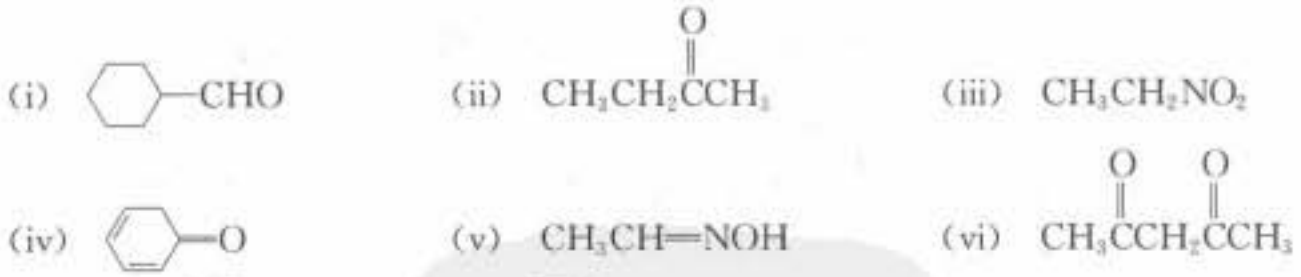
(ii) b > c > d > e > a > f

习题 15—2 请分析下面三个 β-二羰基化合物酸性不同的原因。



解 一般来说，β-二羰基化合物的酸性与羰基碳的吸电子性能有关，当羰基上连有吸电子基时，酸性增强，连有给电子基时，酸性减弱。而—CH_3 为弱给电子基，—CF_3 为强吸电子基，—OEt 为给电子基，故（ii）的酸性最强，（iii）的酸性最弱，（i）的酸性介于两者之间。

习题 15—3 请写出下列化合物的互变异构体，并指出平衡有利于哪一方。



解 (i) —CHO ⇌ =CH—OH

(ii) $CH_3CH_2C(OH)=CH_2 \rightleftharpoons CH_3CH_2CCH_3 \rightleftharpoons CH_3CH(OH)CCH_3$

(iii) $CH_3CH_2NO_2 \rightleftharpoons CH_3CH=N(OH)O$

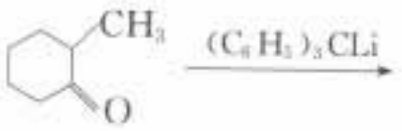
(iv) =O ⇌ —OH

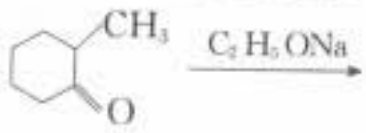
(v) $CH_3CH=NOH \rightleftharpoons CH_3CH_2NO$

(vi) $CH_3CCH_2CCH_3 \rightleftharpoons CH_3C(OH)=CHCCH_3$

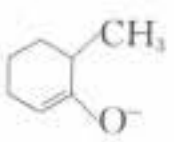
一般情况下，醛式或酮式比烯醇式更稳定，因此(i)，(ii)，(vi)平衡有利于醛式或酮式，（iii）平衡有利于 $CH_3CH_2NO_2$，（v）平衡有利于 CH_3CH_2NO。（iv）中苯酚 —OH 分子中有苯环，比 =O 更稳定，因此平衡有利于苯酚。

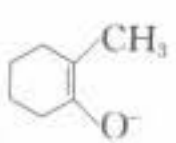
习题 15—4 写出下列反应的烯醇化产物，并写出相应的反应机理。

(i) 

(ii) 

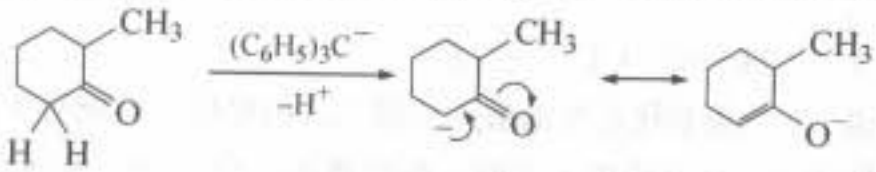
(iii) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{H^+}$

解 (i) 

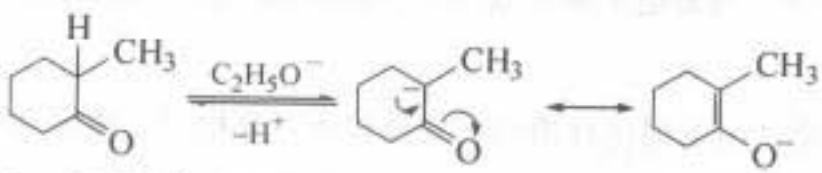
(ii) 

(iii) $CH_3CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}CH_3$

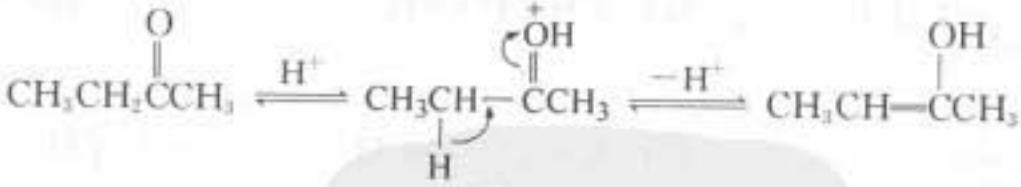
(i) 由于碱基位阻较大，主要得动力学控制产物，其反应机理如下：



(ii) 碱催化下，主要得热力学控制产物，其反应机理如下：

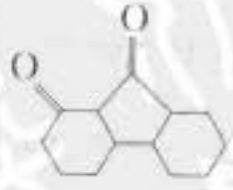


(iii) 酸催化下，主要得热力学控制产物，其反应机理如下：



习题 15—5 写出下列化合物的所有的烯醇结构式，并预测哪一个烯醇式的结构最稳定，在平衡体系中所占比例最大？

(i) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$

(ii) 

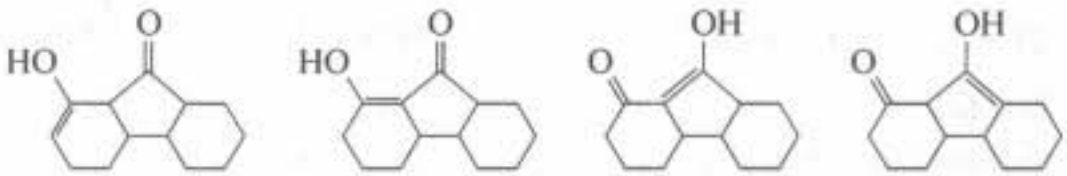
解 (i) 有 4 种烯醇结构式：

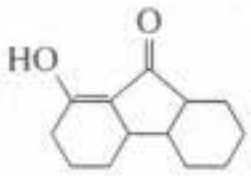
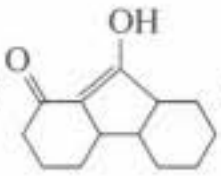
$CH_2{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$　　$CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$

$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}CH_2CH_3$　　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CHCH_3$

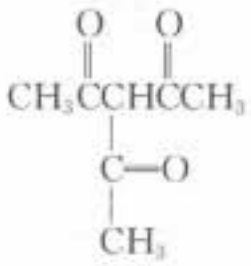
其中 $CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$ 和 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}CH_2CH_3$ 最稳定，在平衡体系中所占比例最大。

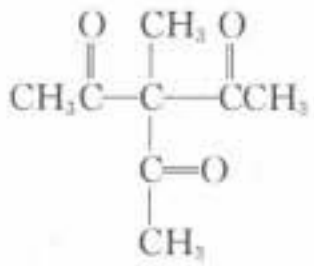
(ii) 有 4 种烯醇结构式：



其中  和  最稳定，在平衡体系中所占比例最大。

习题 15—6　写出下列化合物的主要互变异构体，指出哪一个异构体更稳定，并将下列化合物按酸性由大到小排列成序。

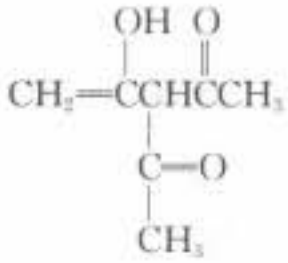
(i) 

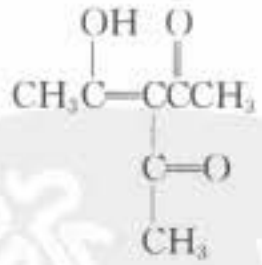
(ii) 

(iii) 

(iv) 

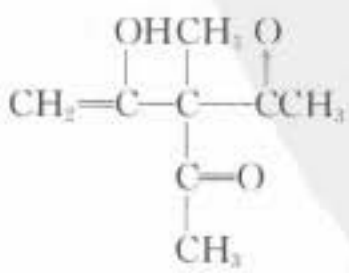
解　(i) 有 2 种互变异构体：



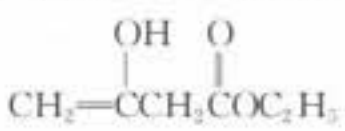


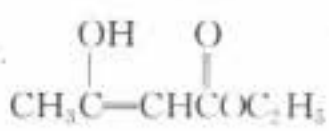
第 2 个异构体更稳定。

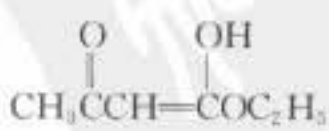
(ii) 只有 1 种互变异构体：



(iii) 有 3 种互变异构体：







第 2 个异构体更稳定。

(iv) 有 3 种互变异构体：

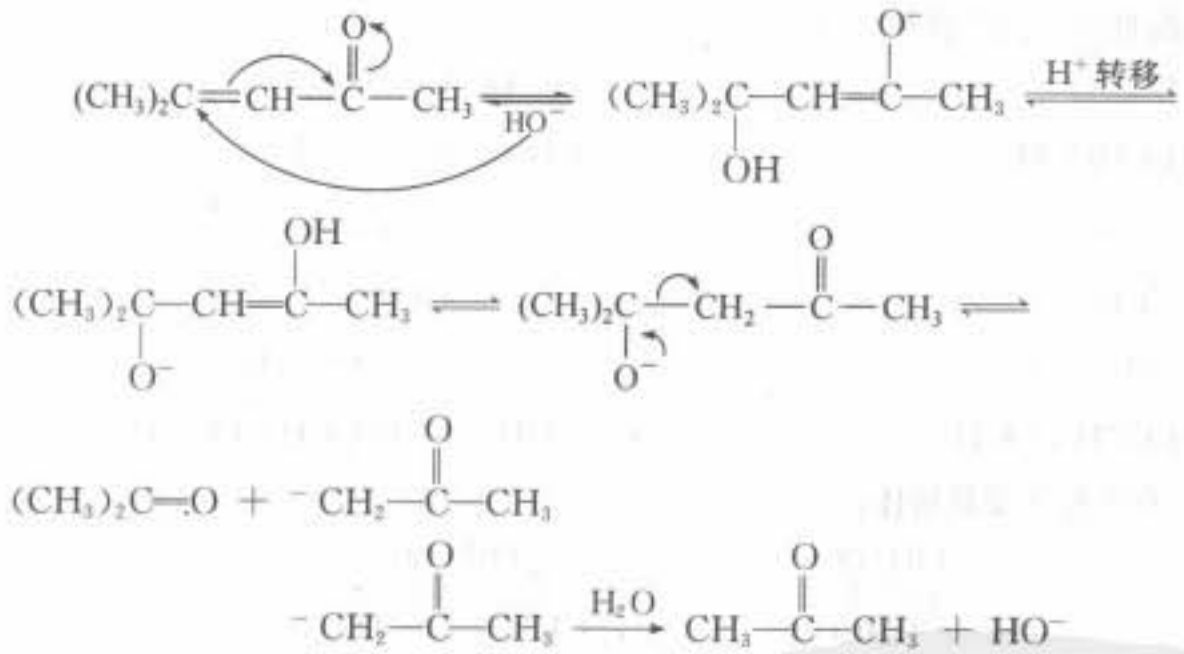


第 2 个异构体更稳定。

这 4 种化合物按酸性由大到小的排列顺序为 (i) > (iii) > (iv) > (ii)。

习题 15—7 请写出 $(CH_3)_2C{=}CHCCH_3$（O）在碱作用下发生逆向羟醛缩合反应生成丙酮的反应机理。

解 反应机理如下：



习题 15—8 完成下列反应，写出主要产物。

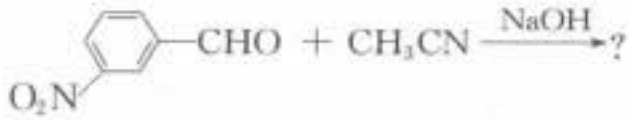
(i) CH_3CH_2CHCHO（CH_3）$\xrightarrow[\text{室温}]{\text{NaOH（少量）}}$? $\xrightarrow[\triangle]{H^+,\ H_2O}$?

(ii) $3CH_3CCH_3$（O）$\xrightarrow{C_2H_5ONa}$?

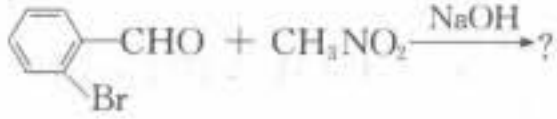
(iii) $CH_3C(CH_2)_4CCH_3$（两个 O）$\xrightarrow[100\ ℃]{NaOH,\ H_2O}$?

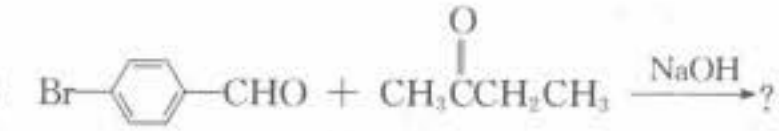
(iv) $(CH_3)_3CCHO + CH_3C$（O）—C$_6$H$_5$ $\xrightarrow[20\ ℃]{NaOH}$?

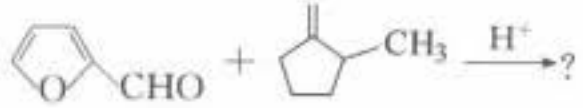
(v) 呋喃-2-甲醛 + 环己酮 $\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$? $\xrightarrow[NaOH,\ H_2O]{}$?

(vi)  $\xrightarrow{NaOH}$?

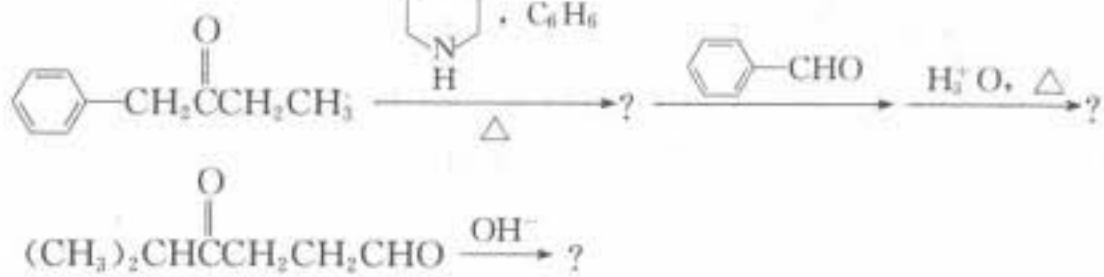
(vii) $PhCHO + CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow{NaOH}$?

(viii)  $\xrightarrow{NaOH}$?

(ix)  $\xrightarrow{NaOH}$?

(x)  $\xrightarrow{H^+}$?

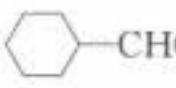
(xi) $CH_3CCH(CH_3)_2$ $\xrightarrow[DMF]{LDA}$ $\xrightarrow{(CH_3)_3SiCl}$? $\xrightarrow[CH_2Cl_2,\ TiCl_4,\ -78\ ℃]{CH_3CH_2CHO}$? $\xrightarrow[-78\ ℃]{H^+,\ H_2O}$?

(xii)  ?

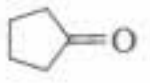
(xiii) $(CH_3)_2CHCCH_2CH_2CHO \xrightarrow{OH^-}$?

(xiv) $CH_3\overset{H}{\underset{\cdots}{C}}\overset{OH}{/}CH_2CH_2CHO \xrightarrow{OH^-}$?

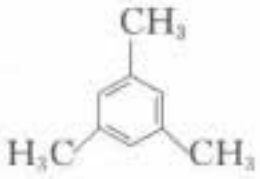
(xv)  ?

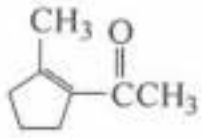
(xvi)  $+ CH_2O$ (足量) $\xrightarrow{NaOH}$?

(xvii) $CH_3CH_2NO_2 + CH_2O$ (足量) $\xrightarrow{OH^-}$?

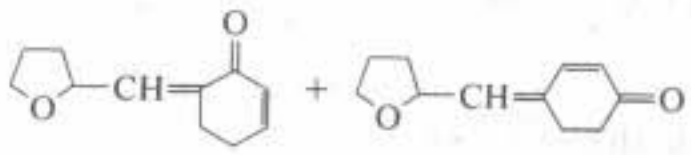
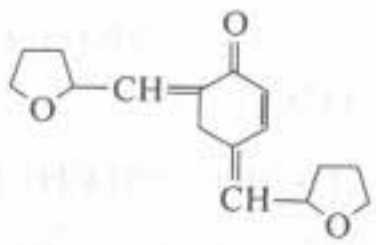
(xviii)  + $(CH_3)_3CCHO$ (足量) $\xrightarrow{OH^-}$?

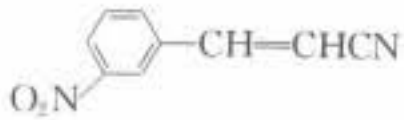
解 (i) $CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}CHO$; $CH_3CH_2C{=}CH\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}CHO$

(ii) 

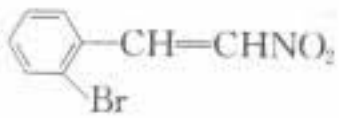
(iii) 

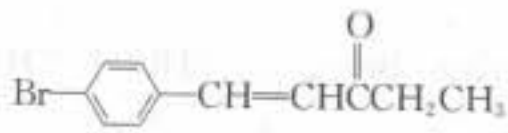
(iv) $(CH_3)_3CCH{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$

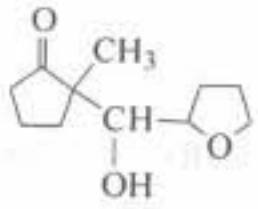
(v)  ; 

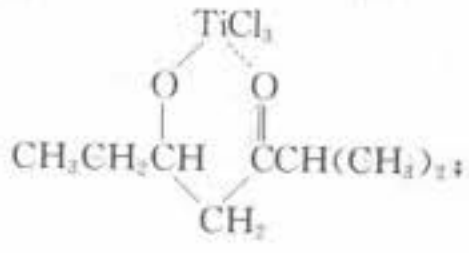
(vi) 

(vii) $PhCH{=}CHCH{=}CHCHO$

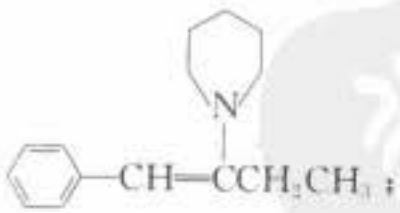
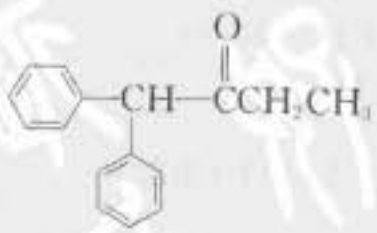
(viii) 

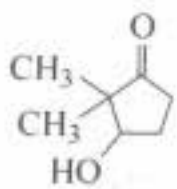
(ix) 

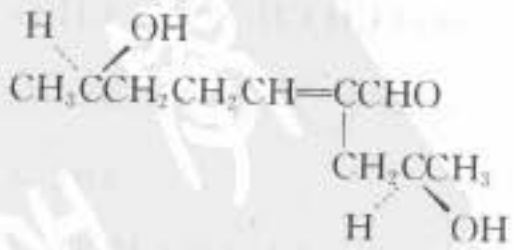
(x) 

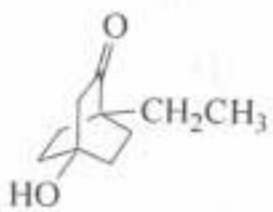
(xi) $CH_2{=}C(OSi(CH_3)_3)CH(CH_3)_2$; 

$CH_3CH_2CH(OH){-}CH_2C(O)CH(CH_3)_2$

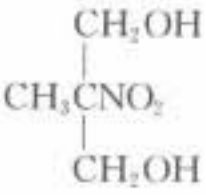
(xii)  ; 

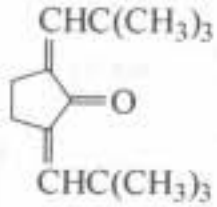
(xiii) 

(xiv) 

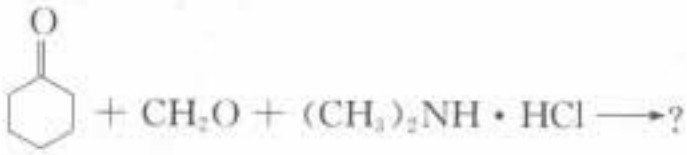
(xv) 

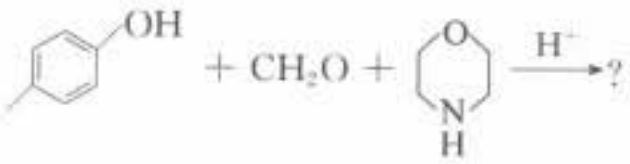
(xvi) 

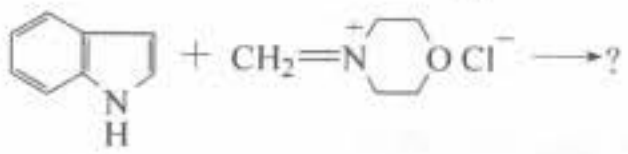
(xvii) 

(xviii) 

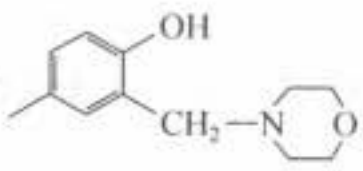
习题 15—9　完成下列反应，写出主要产物。

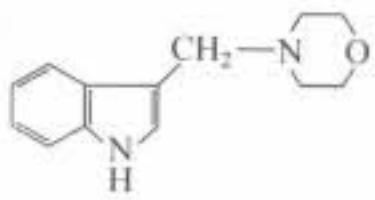
(i) 

(ii) 

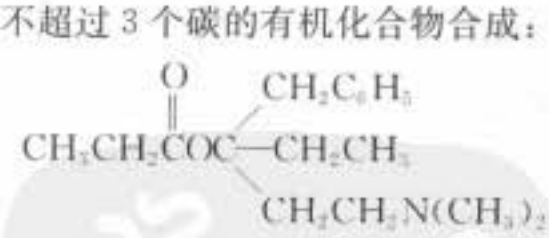
(iii) 

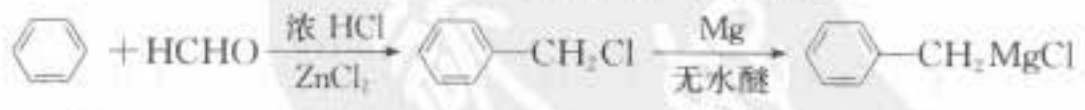
解　(i) 

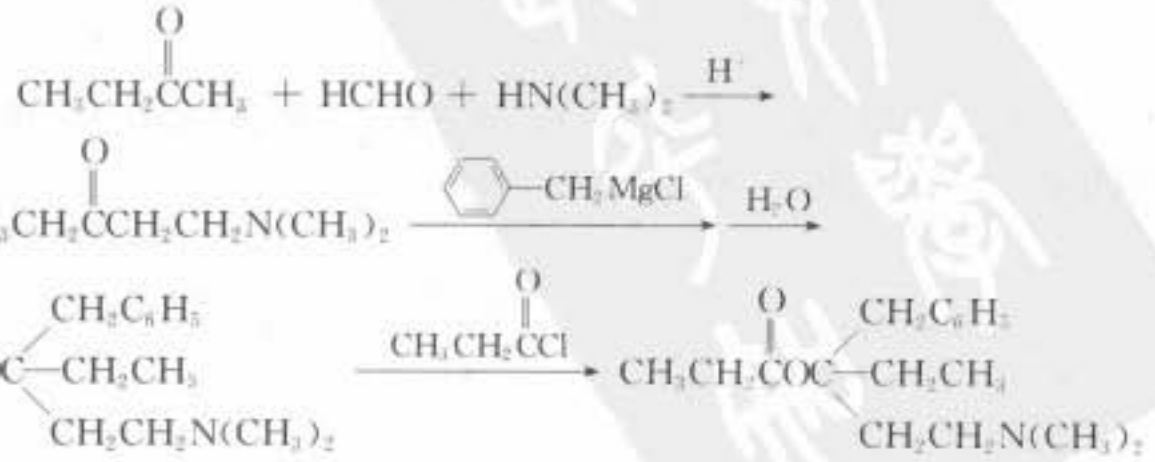
(ii) 

(iii) 

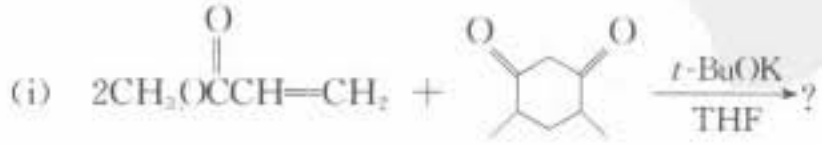
习题 15—10　用苯及不超过 3 个碳的有机化合物合成：



解　 



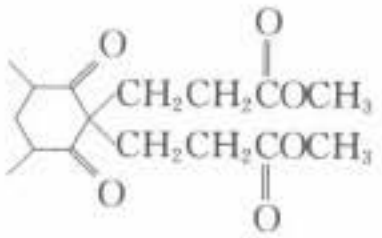
习题 15—11　完成下列反应，写出主要产物。

(i) 

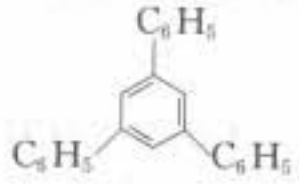
(ii) $3C_6H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{NaOH} ?$

(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2NO_2 + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH{=}CH_2 \xrightarrow{NaOCH_3} ?$

解 (i)



(ii)



(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{\underset{NO_2}{|}}{CH}CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

习题 15—12 完成反应式，并写出相应的反应机理。

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_3 + PhCCH_2CH_2Cl \xrightarrow[\triangle]{碱}$$

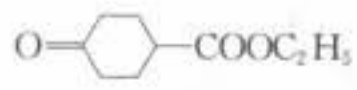
解 $PhCCH_2CH_2\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{CH}CCH_3$

反应机理如下：

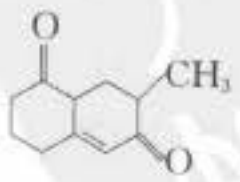
$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{碱} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\overset{-}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow[亲核取代]{PhCCH_2CH_2Cl} PhCCH_2CH_2\underset{\underset{CH_2CH_3}{|}}{CH}CCH_3$$

习题 15—13 用苯、环戊酮、乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯和不超过 4 个碳的有机化合物及其他必要的无机试剂为原料合成下列化合物。

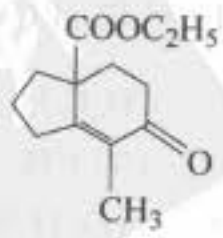
(i)



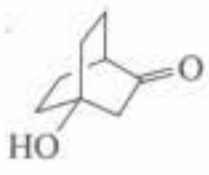
(ii)



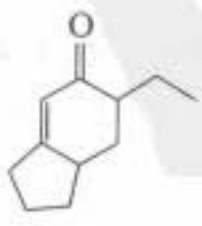
(iii)



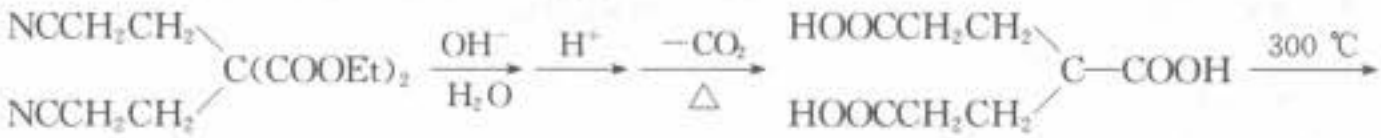
(iv)

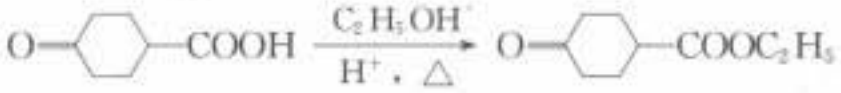


(v)

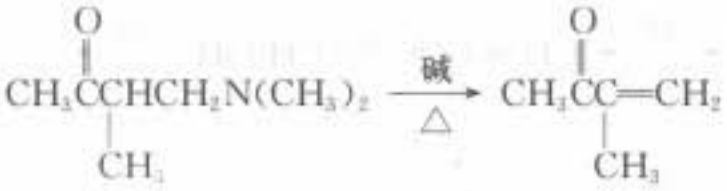


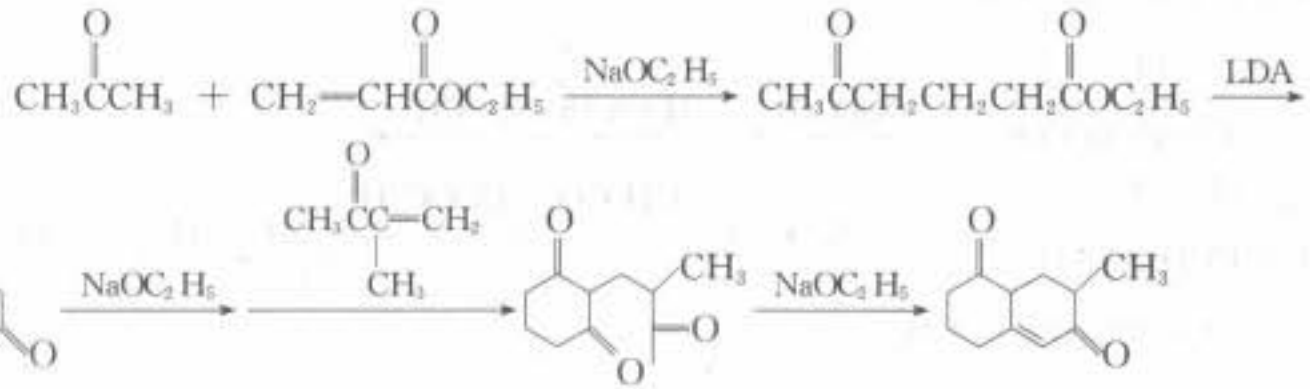
解　(i) $CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[EtOH]{2EtONa} \xrightarrow{2CH_2=CHCN}$



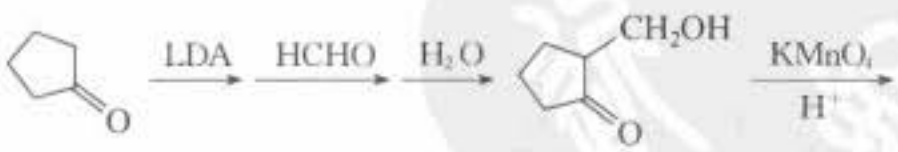


(ii) 

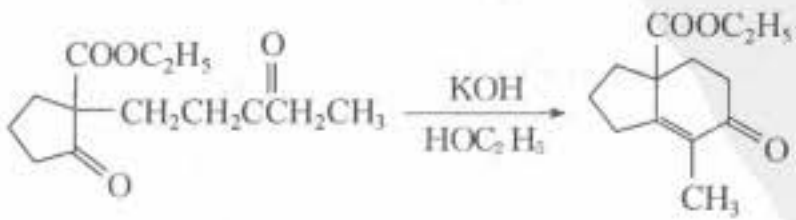




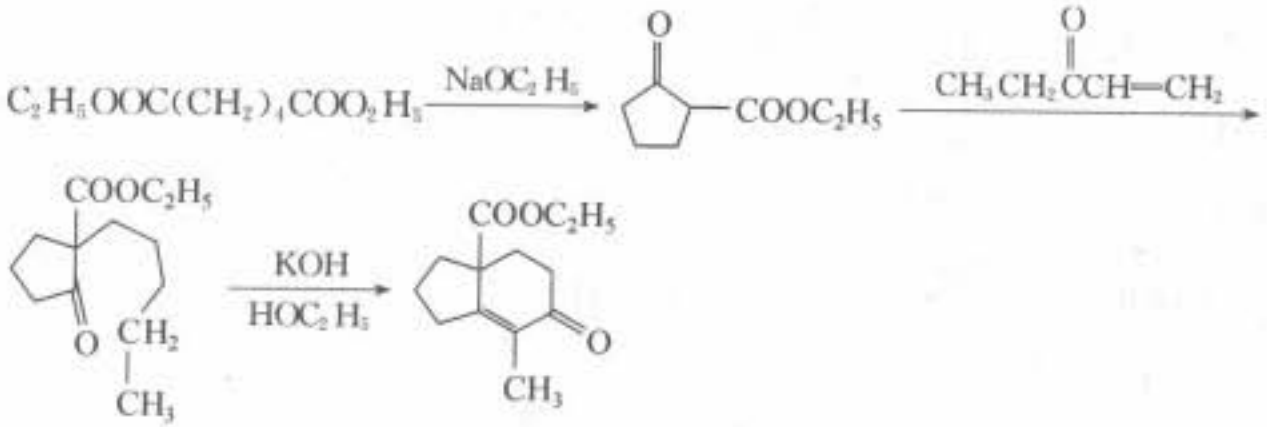




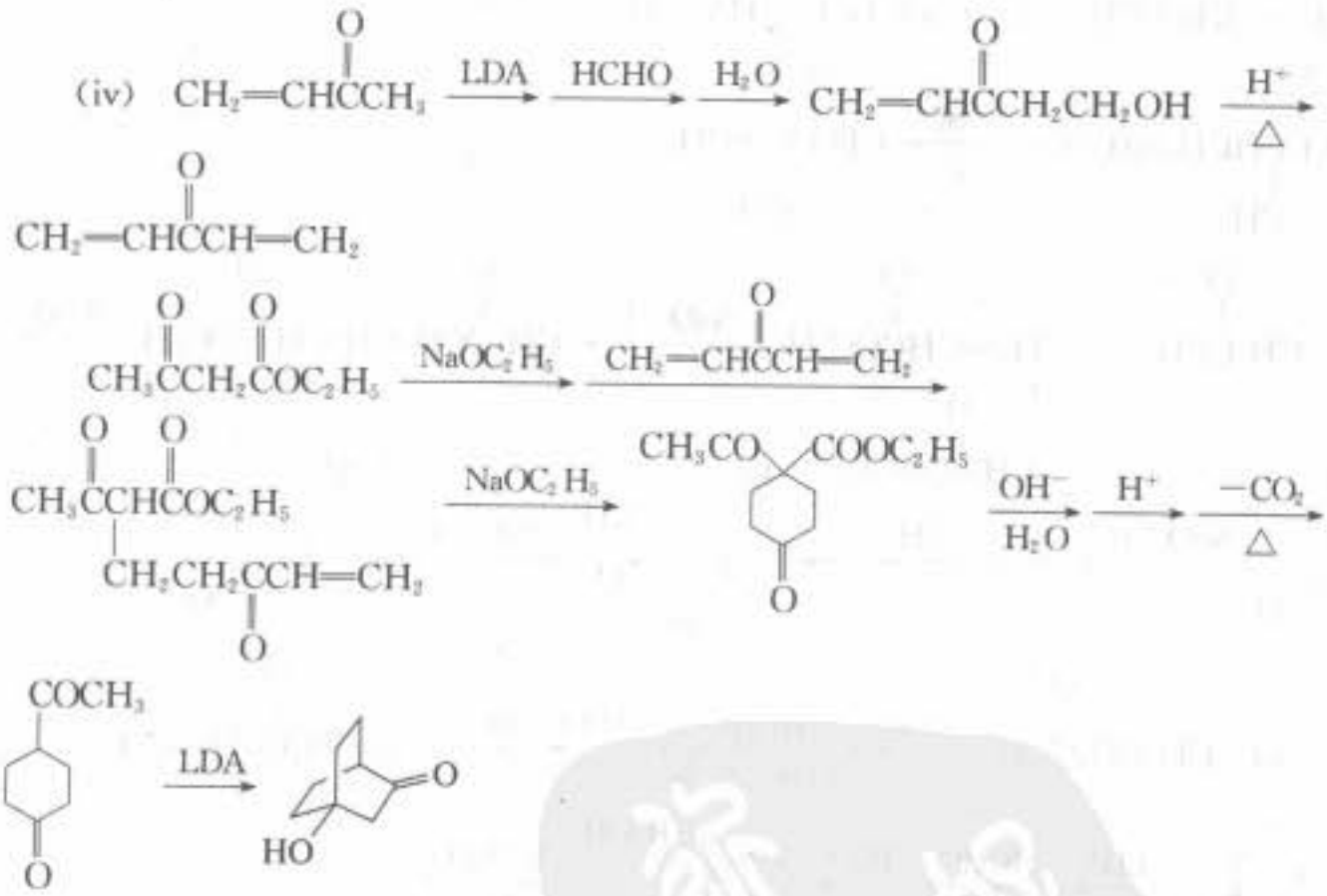




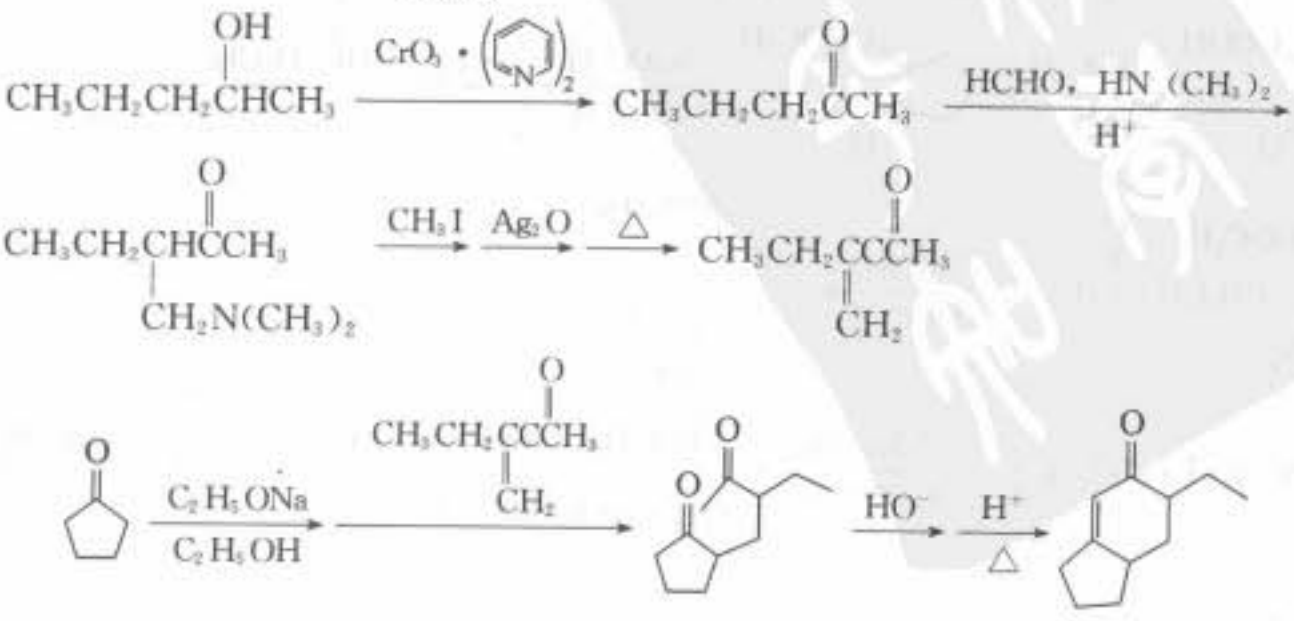
或　 



(iv)



(v)

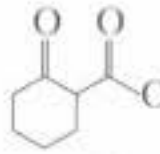


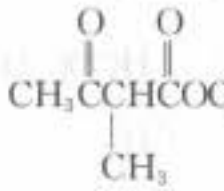
习题 15—14　完成下列反应，写出主要产物。

(i) $2CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa\text{（催化量）}}$

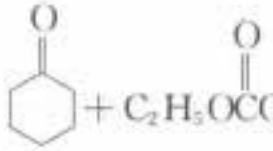
(ii) $2(CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{(C_6H_5)_3C^-Na^+\ (>1\ mol)}$

(iii) $2(CH_3CH_2)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 + Na + C_2H_5OH\text{（少量）} \longrightarrow$

(iv)  $\xrightarrow{C_2H_5ONa\text{（催化量）}}$

(v)  $\xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa\ (>1\ mol)}$

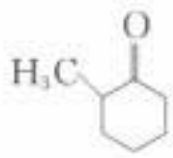
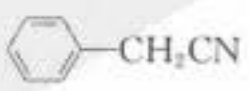
解　(i) 不反应　(ii) $(CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$　(iii) 不反应

(iv) 

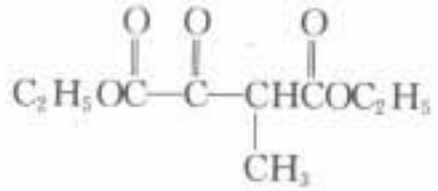
(v) 

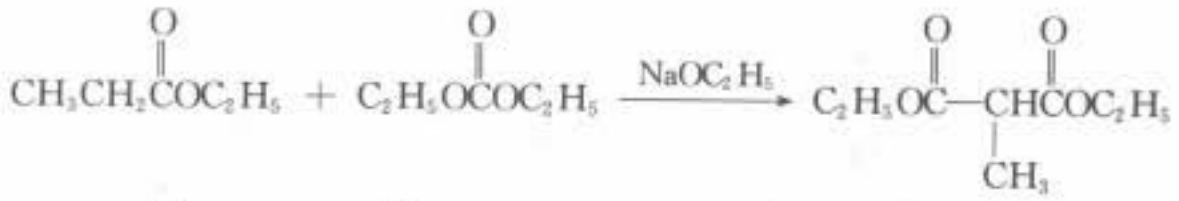
习题 15—15　写出下列化合物分别与（a）草酸二乙酯（b）碳酸二乙酯（c）甲酸乙酯（d）苯甲酸乙酯发生酯缩合反应的反应方程式（碱性催化剂自选）。

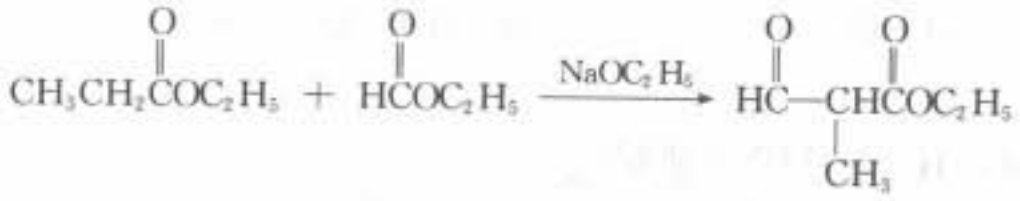
(i) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$　(ii) $(CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$　(iii) 

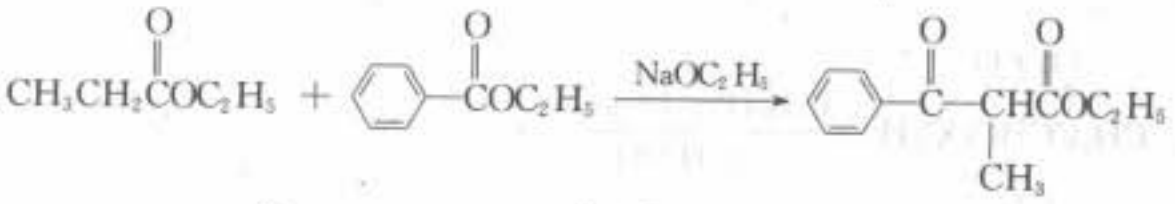
(iv)  　(v) CH_3NO_2　(vi) 

解　(i) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 + C_2H_5O\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5}$

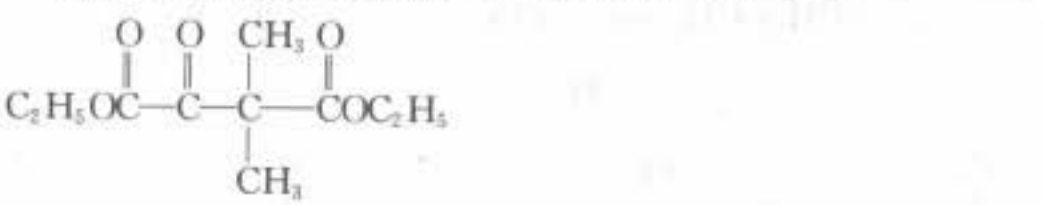


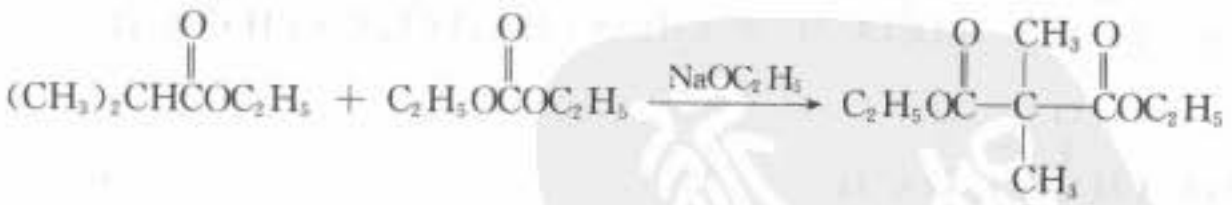


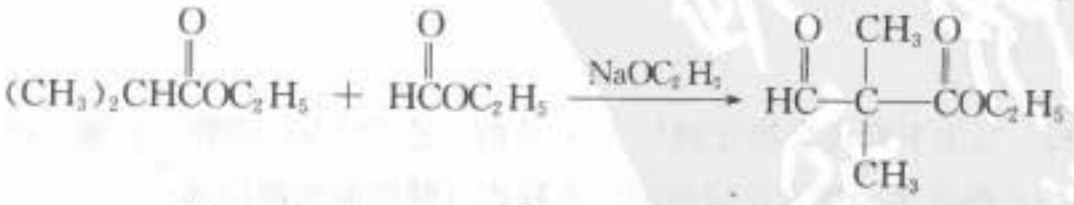


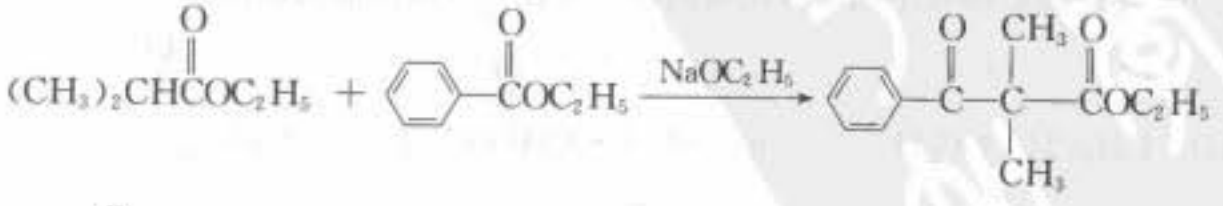


(ii)

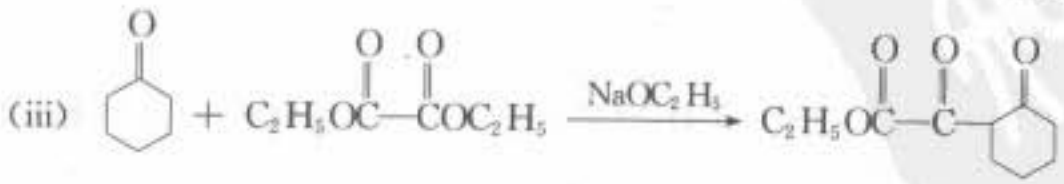


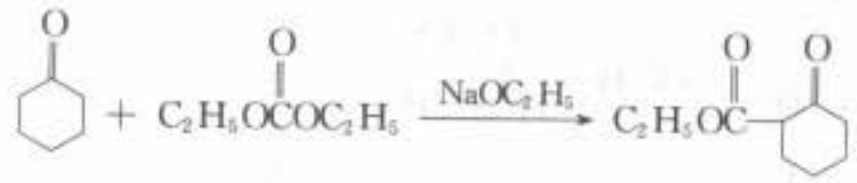


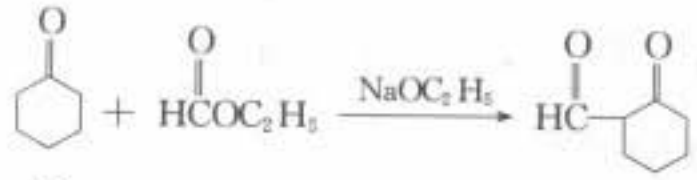


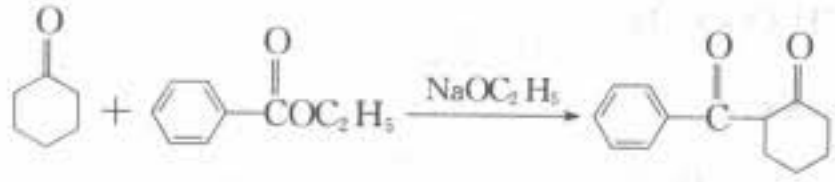


(iii)

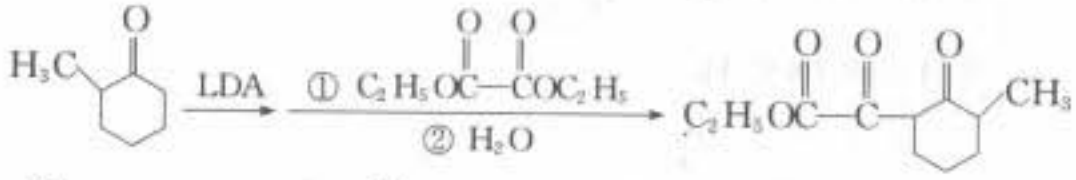


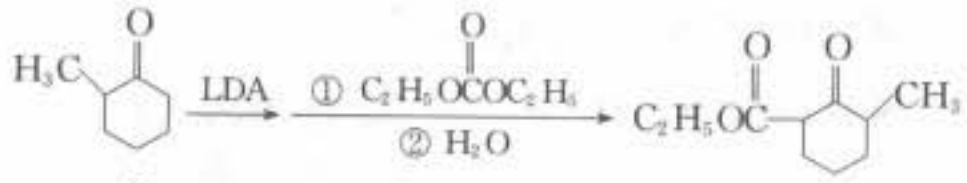


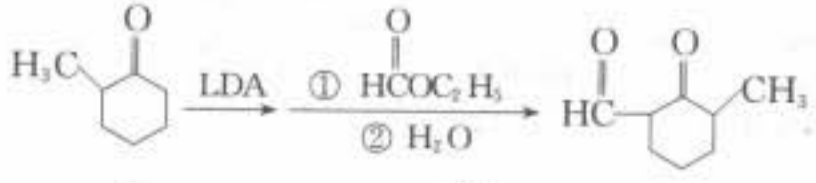


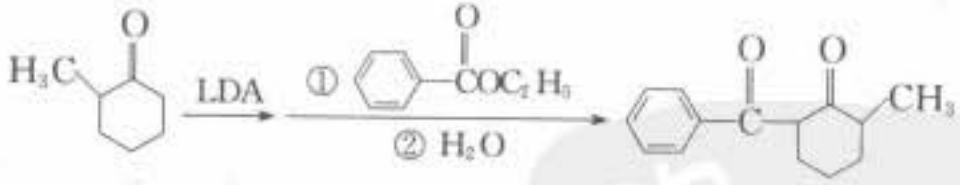


(iv)

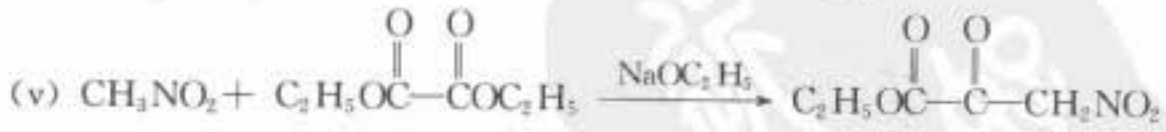


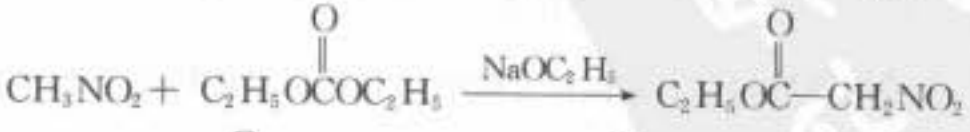


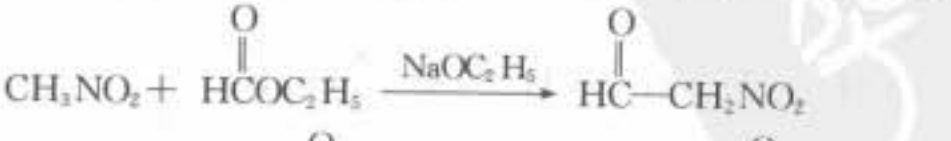


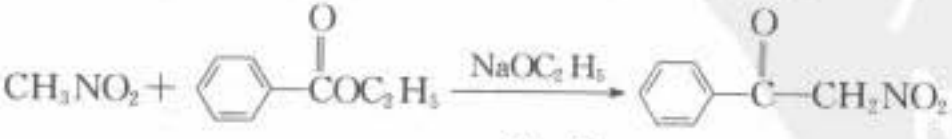


(v)

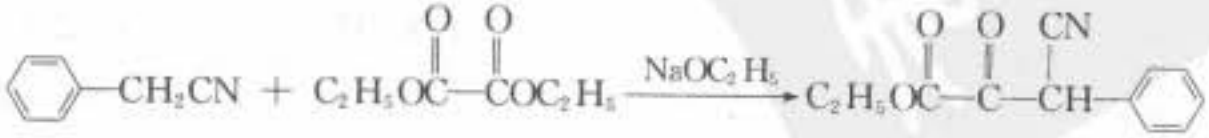


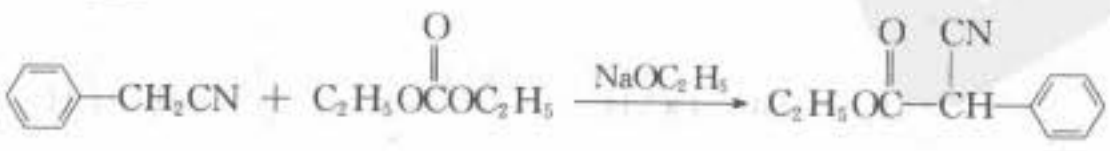


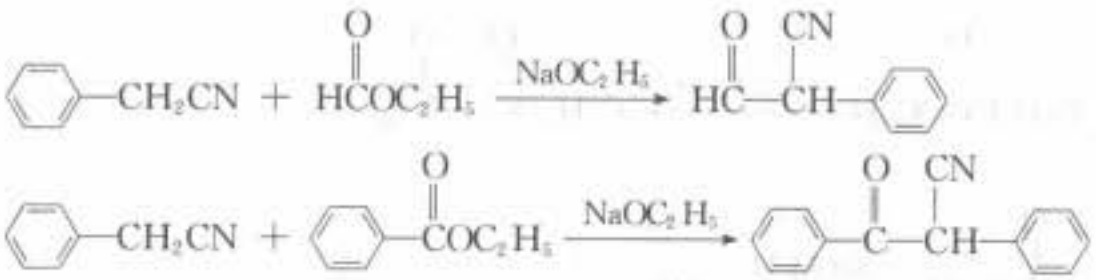




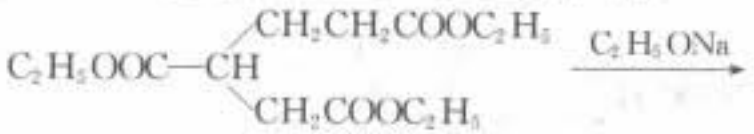
(vi)

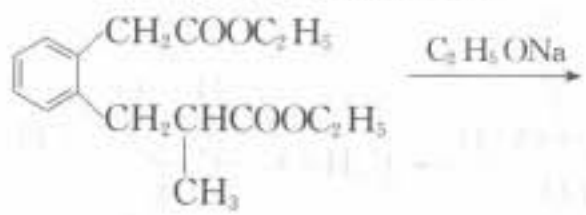


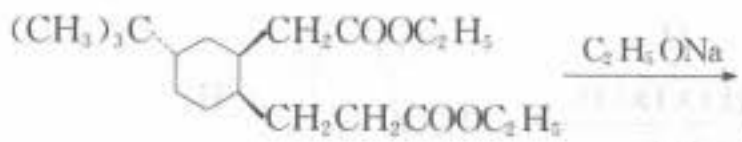


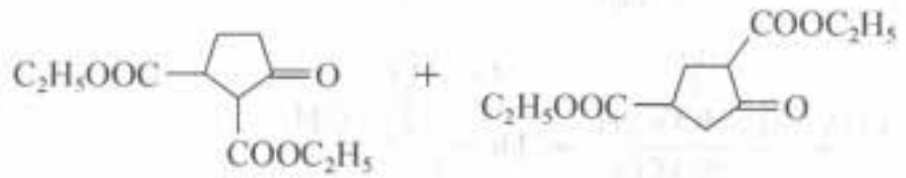


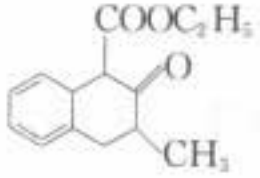
习题 15—16　完成下列反应，写出主要产物。

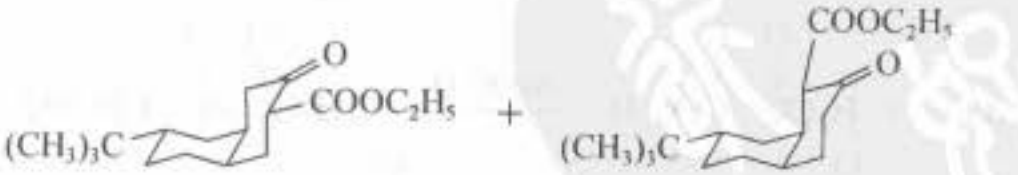
(i) 

(ii) 

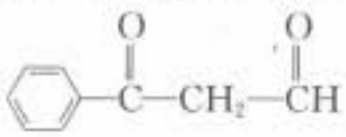
(iii) 
(产物用构象式表示)

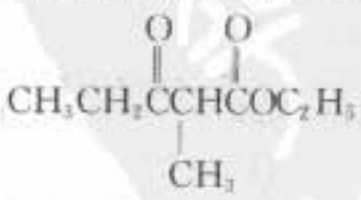
解　(i) 

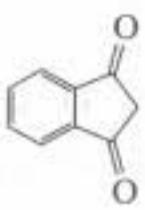
(ii) 

(iii) 

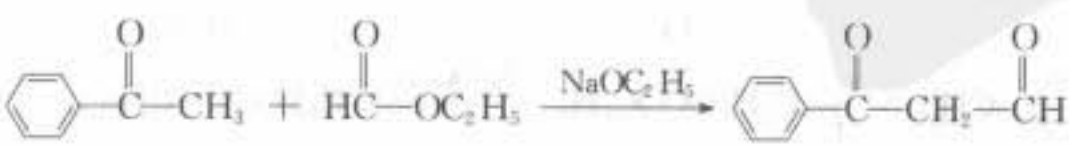
习题 15—17　选择合适的原料和合适的操作方法制备下列 β-二羰基化合物。

(i) 

(ii) 

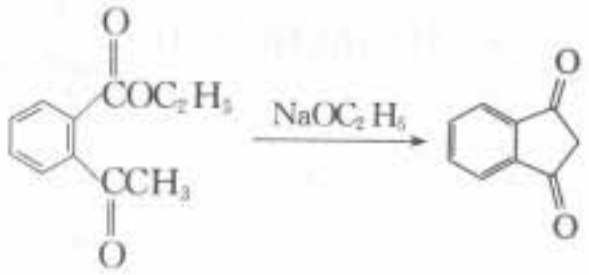
(iii) 

(iv) 

解　(i) 

(ii) $2\ CH_3CH_2COC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3CH_2C(CH_3)(COC_2H_5)CHCOC_2H_5$

(iii)



(iv) $2\ CH_3CCH_3 \xrightarrow[C_2H_5OC(=O)C_6H_5]{NaOC_2H_5} CH_3CCH_2C(=O)C_6H_4CCH_2CCH_3$（两个 O 分别在两个 C 上）

习题 15—18　用不超过 4 个碳的有机物合成下列化合物，并标明每步反应的反应名称。

(i) $CH_3C(=O)CH(CH_3)COOC_2H_5$

(ii) $(CH_3)_2CHCCH_2COC_2H_5$（两个 O）

(iii) $CH_3CH_2CH(OH)CH_2COOC_2H_5$

(iv) $CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)CCH_2COOC_2H_5$（两个 O）

解　(i) $CH_3CCH_2CH_3 \xrightarrow[\text{酸碱反应}]{NaOC_2H_5} CH_3\overset{-}{C}CHCH_3 \xrightarrow[\text{酮与酯的缩合反应}]{C_2H_5OCOC_2H_5}$ $CH_3C(=O)CH(CH_3)COOC_2H_5$

(ii) $(CH_3)_2CHCOH + C_2H_5OH \xrightarrow[\triangle,\ \text{酯化反应}]{H^+} (CH_3)_2CHCOC_2H_5$

$CH_3COC_2H_5 \xrightarrow[\text{酸碱反应}]{NaH} {}^-CH_2COC_2H_5 \xrightarrow{(CH_3)_2CHCOC_2H_5} (CH_3)_2CHCCH_2COC_2H_5$（两个 O）
　　　

(iv) $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH + C_2H_5OH \xrightarrow[\triangle，酯化反应]{H^+}$

$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow[(C_2H_5O)_2O，酸碱反应]{Ph_3C^-Na^+} CH_3CH_2\overset{-}{C}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow[酯的烃基化反应]{CH_3CH_2Cl}$

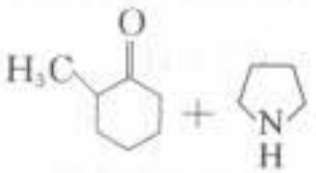
$CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOC_2H_5$

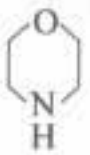
$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow[酸碱反应]{NaH} {}^-CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow[酯缩合反应]{CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)\overset{O}{\overset{\|}{C}}OOC_2H_5}$

$CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2COOC_2H_5$

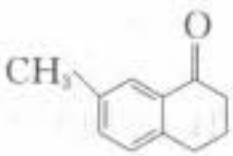
习题 15—19 完成下列反应，写出主要产物。

(i) $(CH_3)_2CHCHO + (CH_3)_2NH \xrightarrow{K_2CO_3} ? \xrightarrow{C_6H_5CH_2Br} ? \xrightarrow{H^+，H_2O} ?$

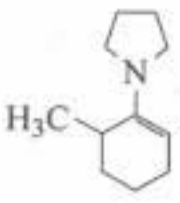
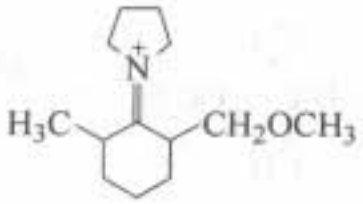
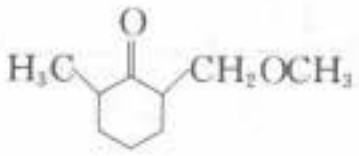
(ii)  $\xrightarrow{H^+} ? \xrightarrow{ClCH_2OCH_3} ? \xrightarrow{H^+，H_2O} ?$

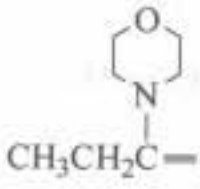
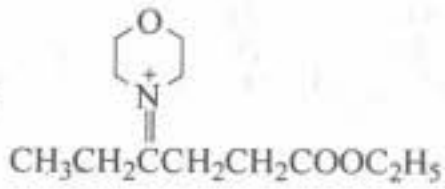
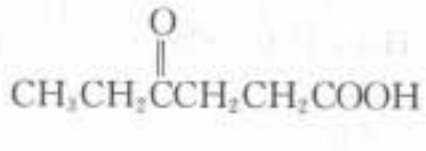
(iii) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ +  $\xrightarrow{H^+} ? \xrightarrow{ClCH_2COOC_2H_5} ? \xrightarrow[\triangle]{H^+，H_2O} ?$

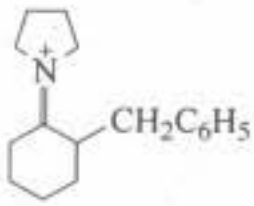
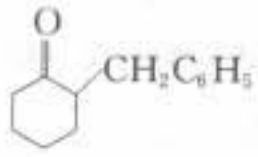
(iv)  $\xrightarrow[H^+]{四氢吡咯} ? \xrightarrow{C_6H_5CH_2Cl} ? \xrightarrow{H^+，H_2O} ?$

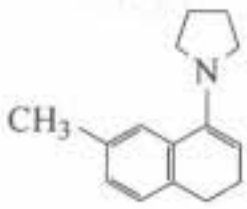
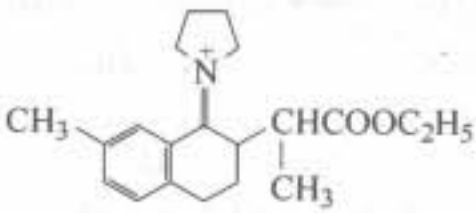
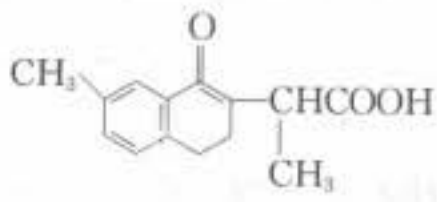
(v)  $\xrightarrow[H^+]{四氢吡咯} ? \xrightarrow{CH_3CHICOOC_2H_5} ? \xrightarrow[\triangle]{H^+，H_2O} ?$

解 (i) $(CH_3)_2C{=}CHN(CH_3)_2$；$(CH_3)_2CCH(CH_2C_6H_5){=}\overset{+}{N}(CH_3)_2$；$(CH_3)_2CCH(CH_2C_6H_5)CHO$

(ii)  ;  ; 

(iii)  ;  ; 

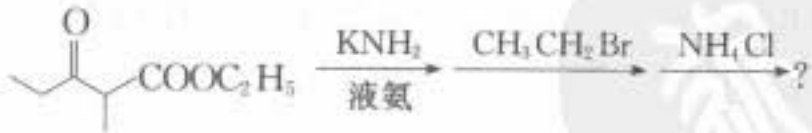
(iv)  ;  ; 

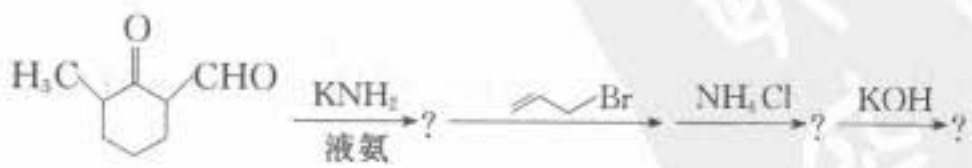
(v)  ;  

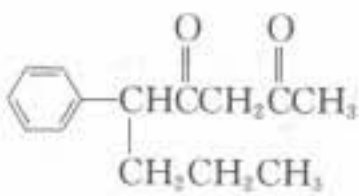
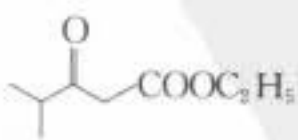
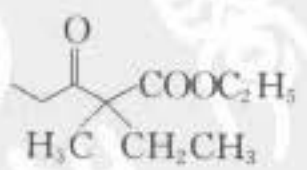
习题 15—20　完成下列反应，写出主要产物。

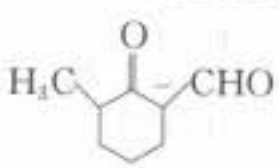
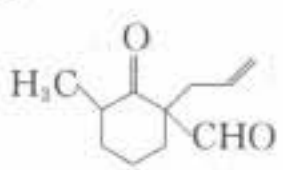
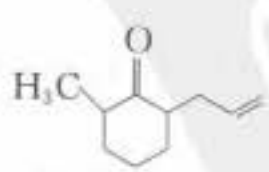
(i) 

(ii) 

(iii) 

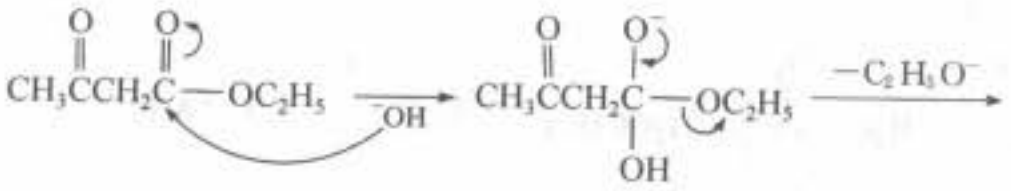
(iv) 

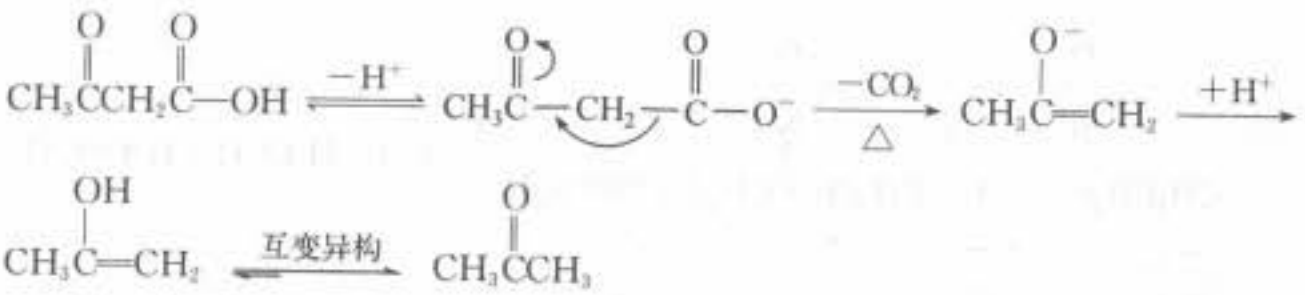
解　(i)  　(ii)  　(iii) 

(iv)  ;  ; 

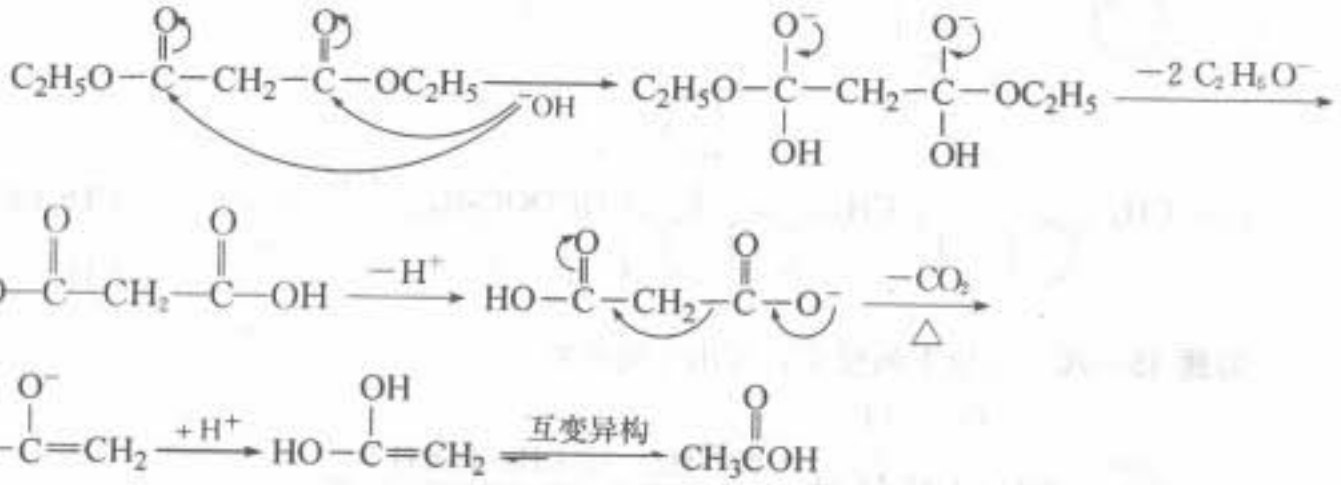
习题 15—21　请写出 (i) 乙酰乙酸乙酯 (ii) 丙二酸二乙酯酮式分解的反应机理。

解　(i) 乙酰乙酸乙酯酮式分解的反应机理如下：





(ii) 丙二酸二乙酯酮式分解的反应机理如下：



习题 15—22 用乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯及其他必要的试剂合成：

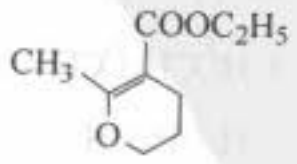
(i) $CH_2{=}CHCH_2CHCOOH$（CH_2CH_3）

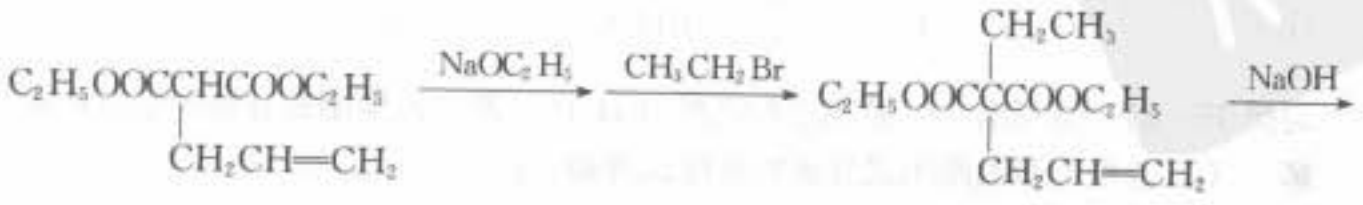
(ii) 

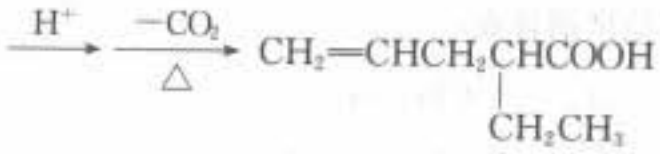
(iii) $CH_3CCH_2CHCOOH$（CH_3）

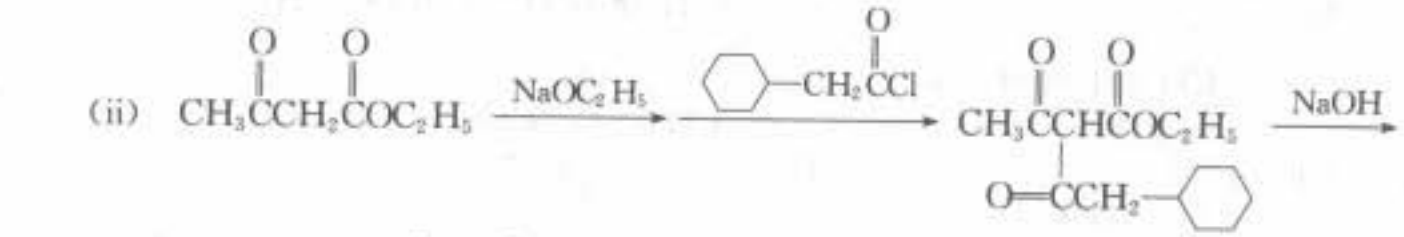
(iv) $CH_3CCH(CH_3)CH_2CH_2OH$

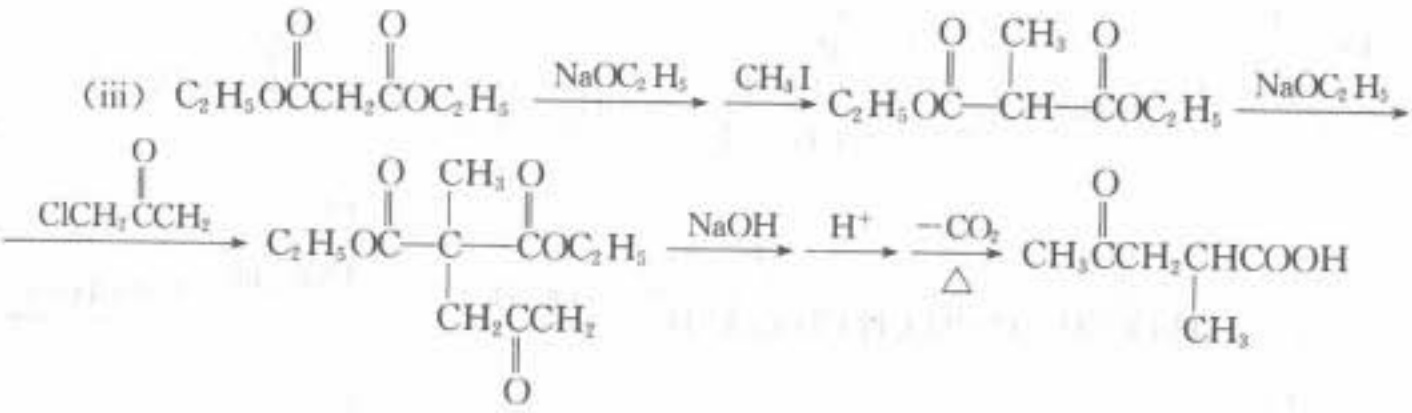
(v) $CH_3CCH_2CH_2CH_2Br$

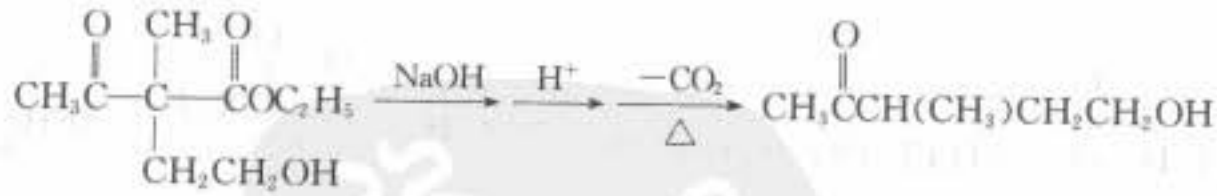
(vi) 

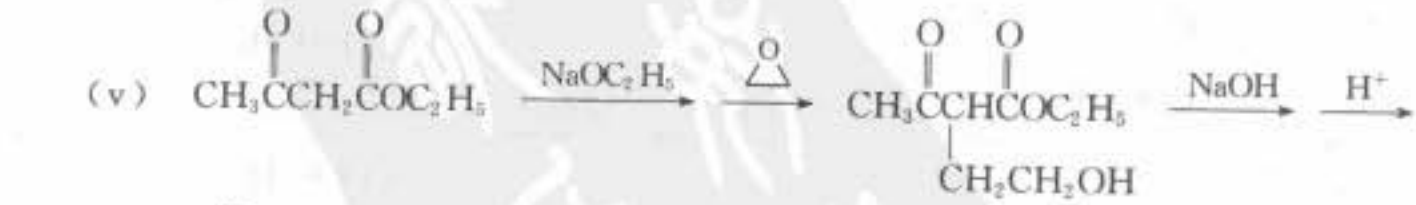
解 (i) 

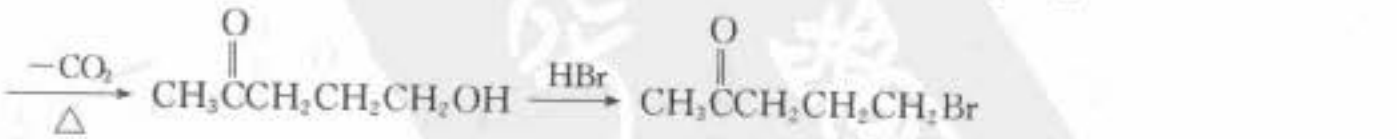


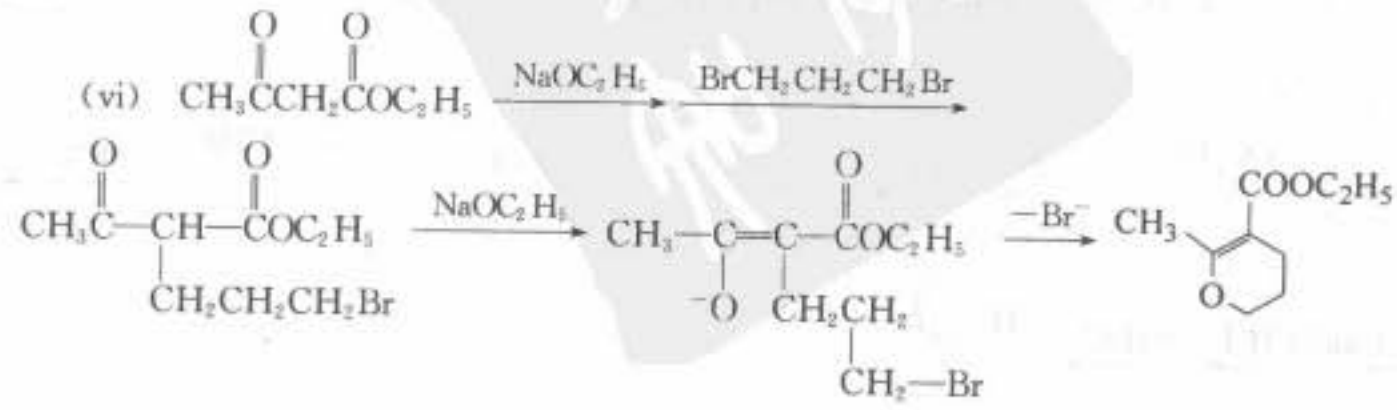




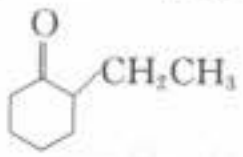


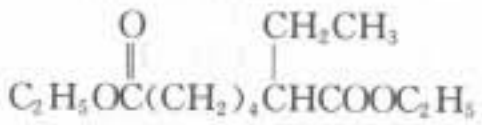


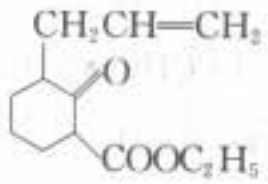


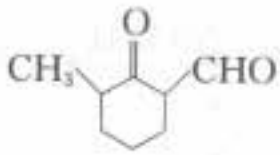


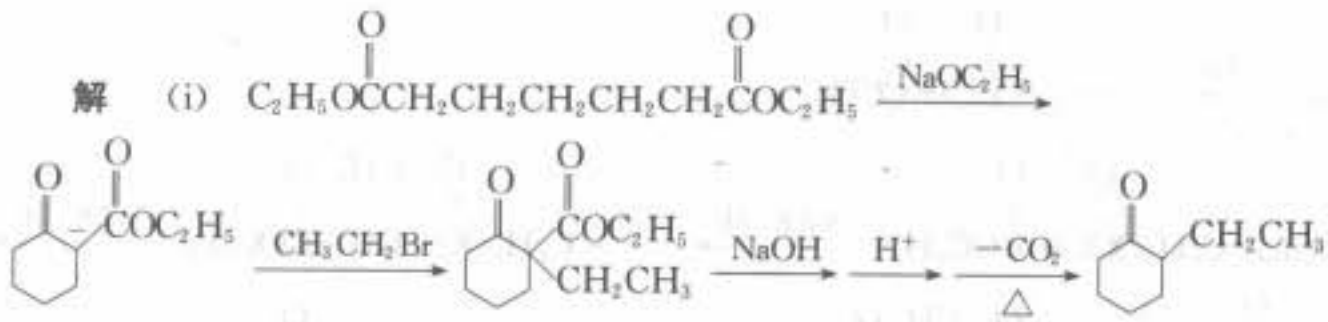
习题 15—23　用庚二酸二乙酯及必要的其他试剂合成：

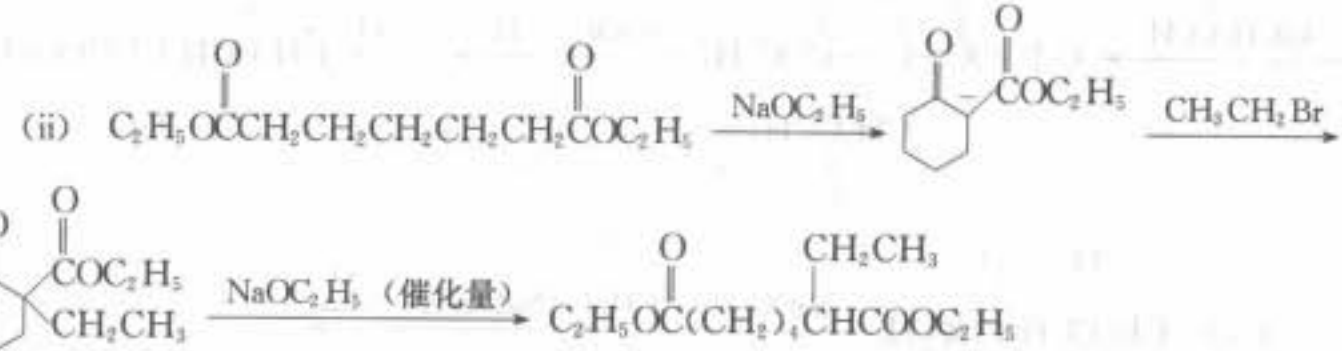
(i) 

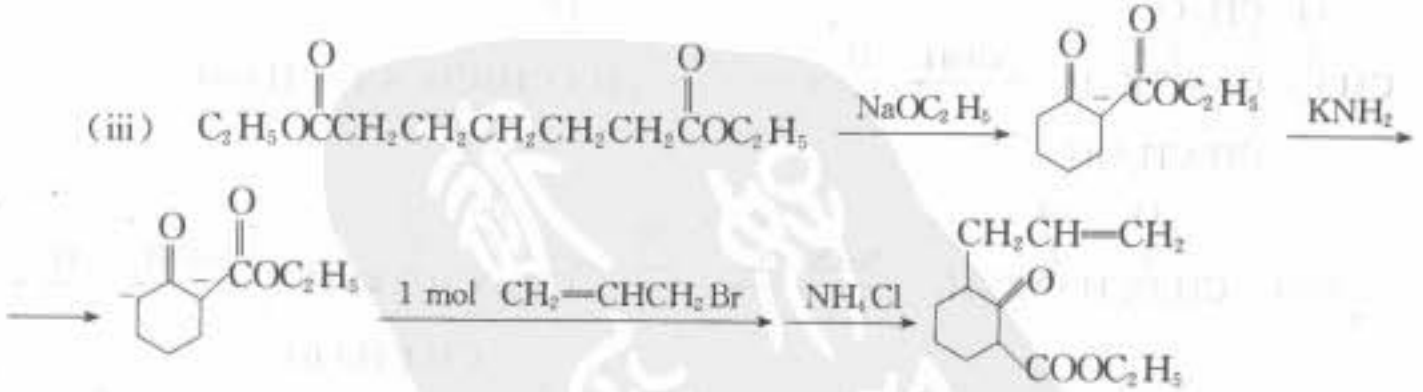
(ii) 

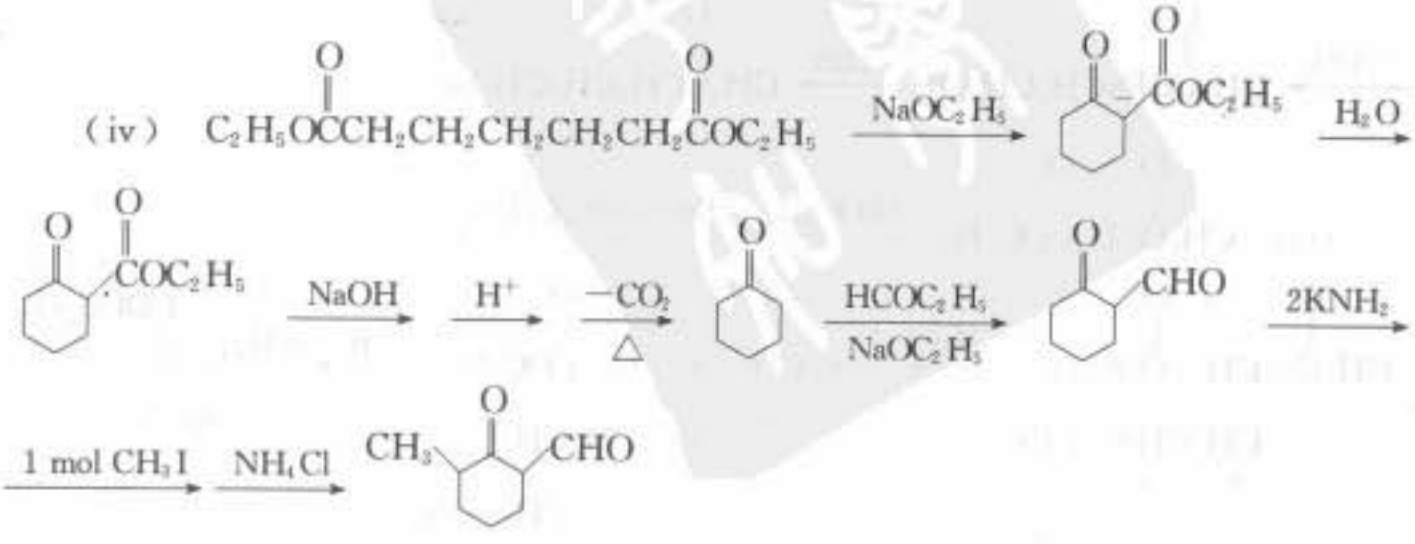
(iii) 

(iv) 

解　(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

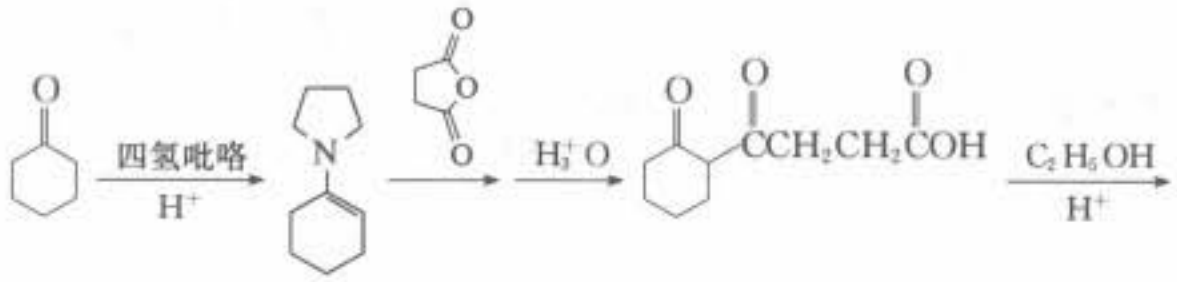
习题 15—24　由指定原料合成：

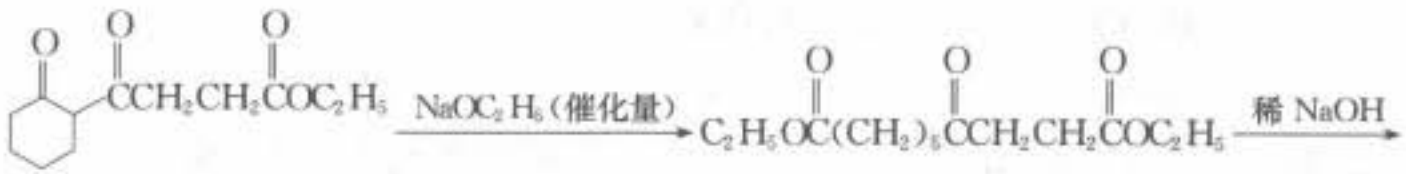
(i) 以环己酮为起始原料合成 4-氧代癸二酸

(ii) 由环戊醇合成辛酸

(iii) 由环戊酮和辛二酰氯合成十八碳二酸

解　(i)

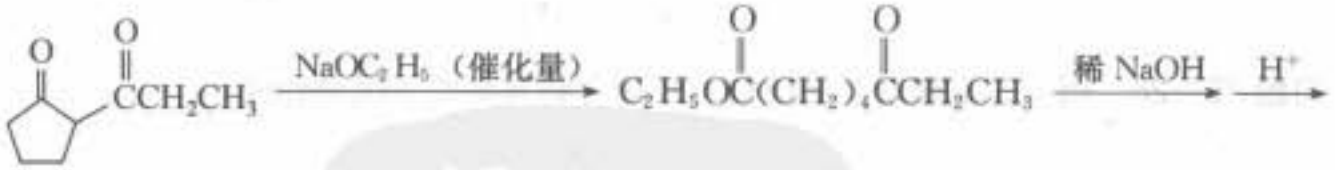


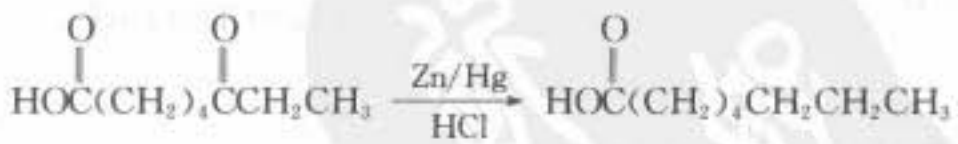




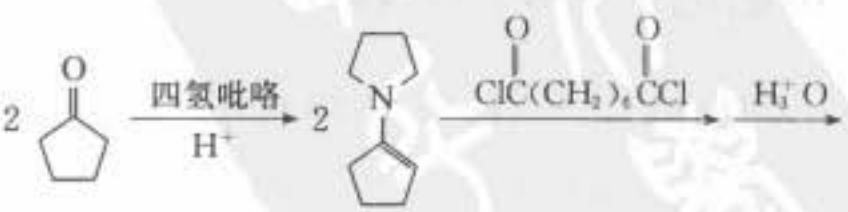
(ii)

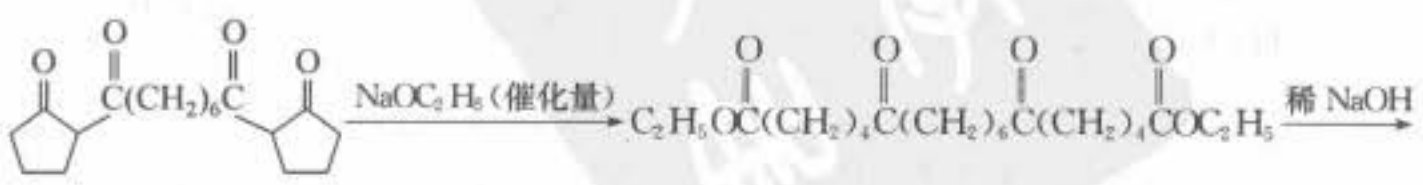






(iii)



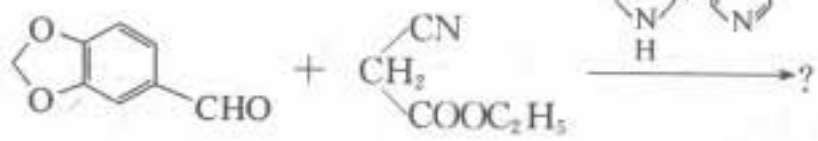




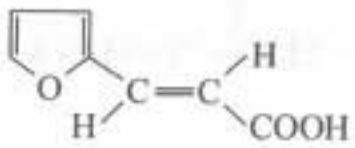
习题 15—25　完成下列反应，写出主要产物。

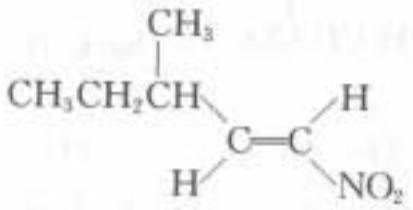
(i)  $+ Ac_2O \xrightarrow[\triangle]{NaOAc} ?$

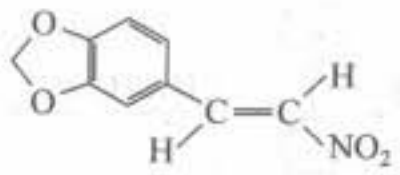
(ii) $CH_3CH_2CH(CH_3)CHO + CH_3NO_2 \xrightarrow{C_6H_{11}NH_2} ?$

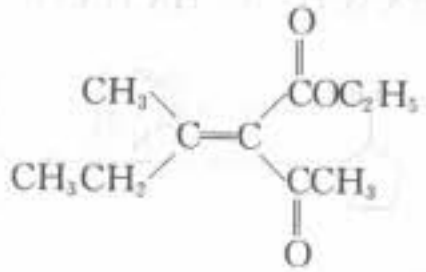
(iii) 

(iv) $CH_3CCH_2CH_3 + CH_3CCH_2COC_2H_5 \xrightarrow[H]{\text{吡咯}, HOAc} ?$

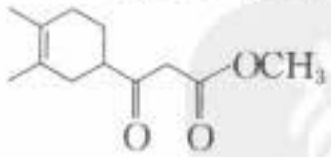
解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

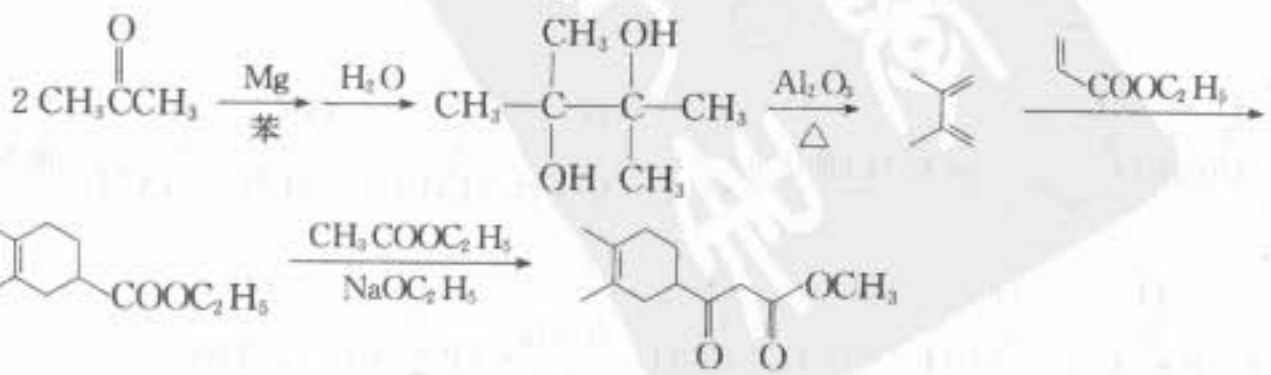
习题 15—26 用苯、不超过 3 个碳的有机化合物及必要的试剂合成：

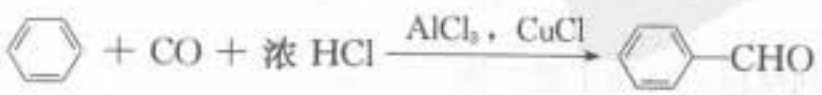
(i) 

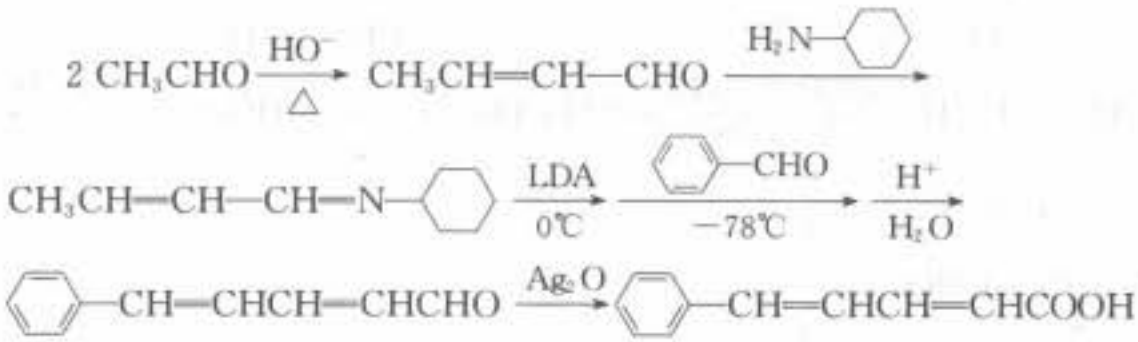
(ii) 

解 (i) $CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow[\triangle]{H^+} CH_3COOC_2H_5$

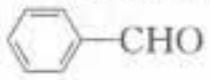
$CH_2{=}CHCOOH + C_2H_5OH \xrightarrow[\triangle]{H^+} CH_2{=}CHCOOC_2H_5$



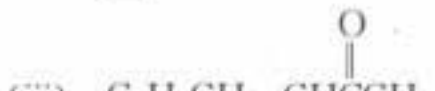
(ii) 

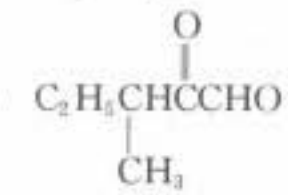


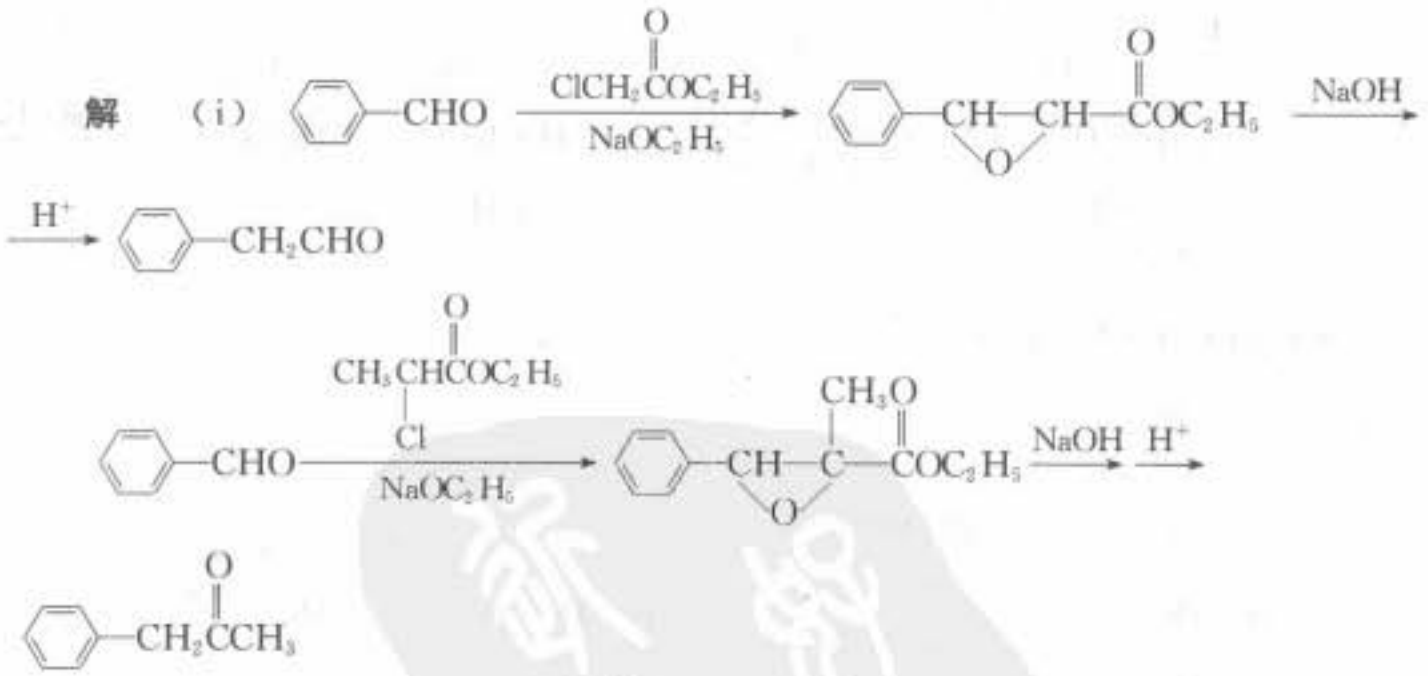
习题 15—27 写出（a）α-氯代乙酸乙酯（b）α-氯代丙酸乙酯在乙醇钠的催化作用下分别与下列物质反应，然后再温和水解的反应方程式。

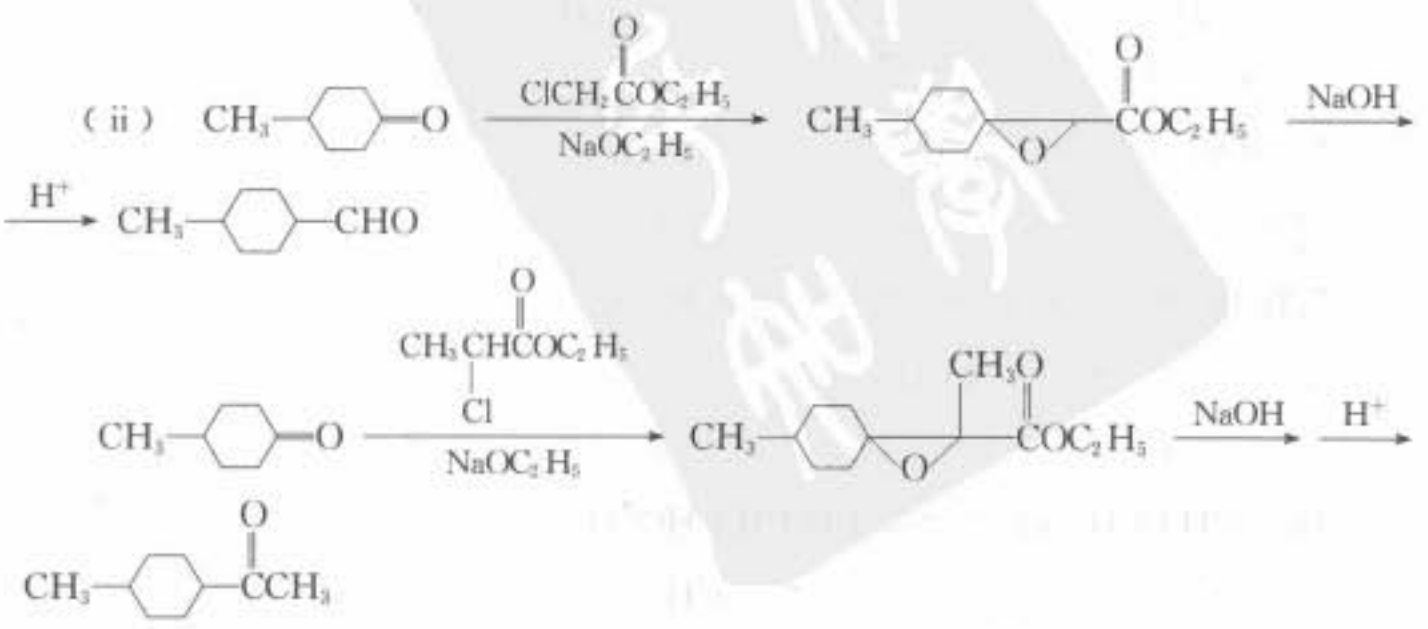
（i） 

（ii） 

（iii） 

（iv） 

解 （i） 

（ii） 

(iii) $C_6H_5CH{=}CHCCH_3$ (O) $\xrightarrow[NaOC_2H_5]{ClCH_2COC_2H_5}$ $C_6H_5CH{=}CHC(CH_3)(O)CHCOC_2H_5$ (O) $\xrightarrow{NaOH}$ $\xrightarrow{H^+}$ $C_6H_5CH{=}CHCH(CH_3)CHCHO$

$C_6H_5CH{=}CHCCH_3$ (O) $\xrightarrow[NaOC_2H_5]{CH_3CH(Cl)COC_2H_5\ (O)}$ $C_6H_5CH{=}CH{-}C(CH_3)(O)C(CH_3)COC_2H_5$ (O) $\xrightarrow{NaOH}$ $\xrightarrow{H^+}$ $C_6H_5CH{=}CHCH(CH_3)CHCCH_3$ (O)

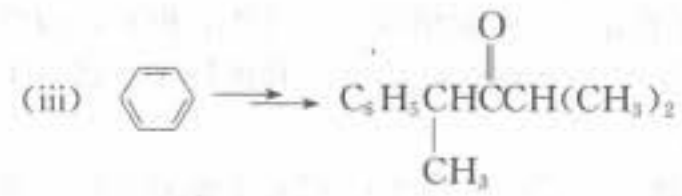
(iv) $C_2H_5CH(CH_3)CCHO$ (O) $\xrightarrow[NaOC_2H_5]{ClCH_2COC_2H_5\ (O)}$ $C_2H_5CH(CH_3)CCH(O){-}CHCOC_2H_5$ (O) $\xrightarrow{NaOH}$ $\xrightarrow{H^+}$ $C_2H_5CH(CH_3)CCH_2CHO$ (O)

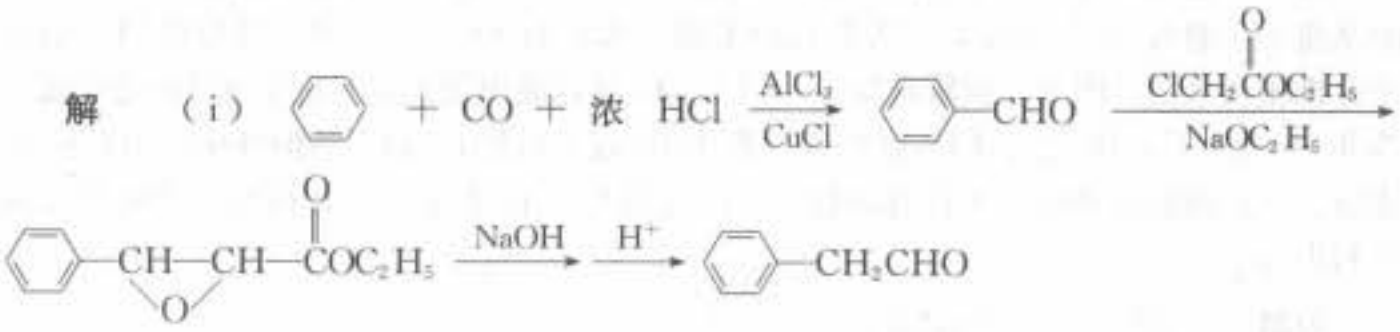
$C_2H_5CH(CH_3)CCHO$ (O) $\xrightarrow[NaOC_2H_5]{CH_3CH(Cl)COC_2H_5\ (O)}$ $C_2H_5CH(CH_3)CCH(O){-}C(CH_3)COC_2H_5$ (O) $\xrightarrow{NaOH}$ $\xrightarrow{H^+}$ $C_2H_5CH(CH_3)CCH_2CCH_3$ (O) (O)

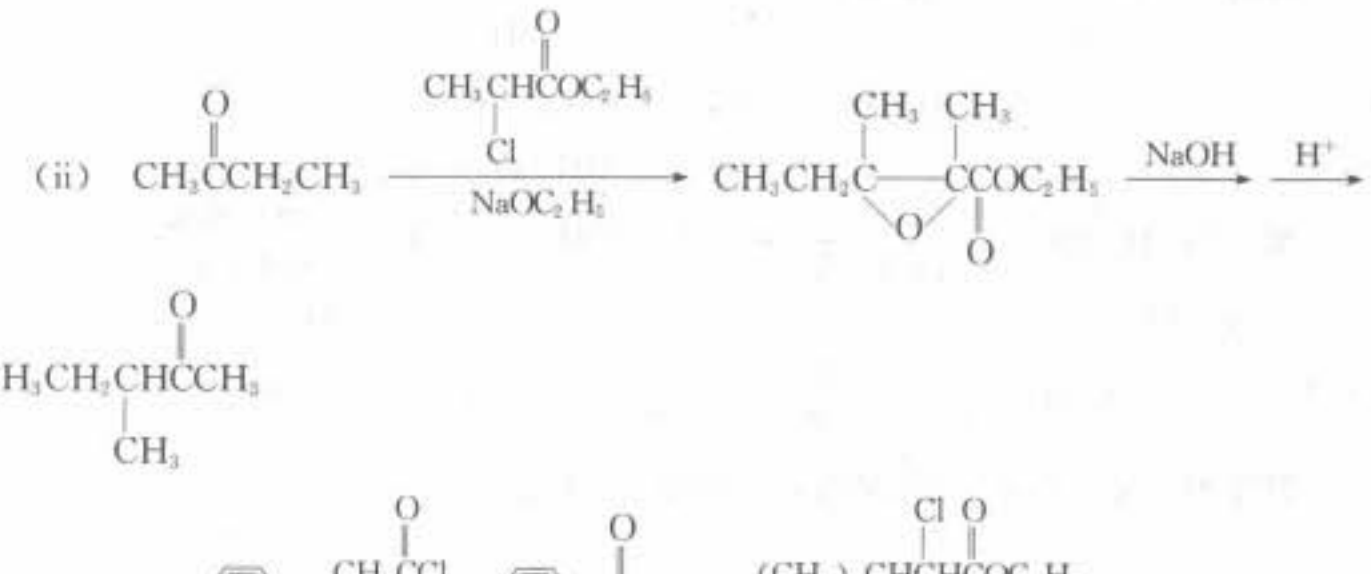
习题 15—28 通过 Darzen 反应完成下列转换。

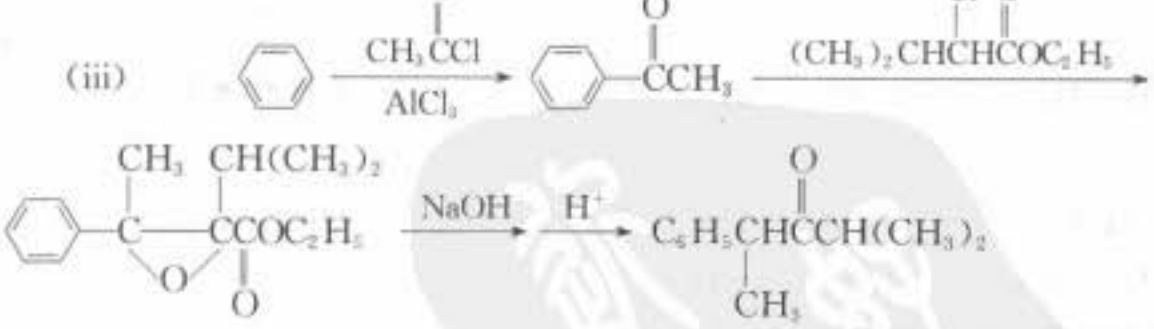
(i)  $\longrightarrow$ $C_6H_5CH_2CHO$

(ii) $CH_3CCH_2CH_3$ (O) $\longrightarrow$ $CH_3CH_2CH(CH_3)CCH_3$ (O)

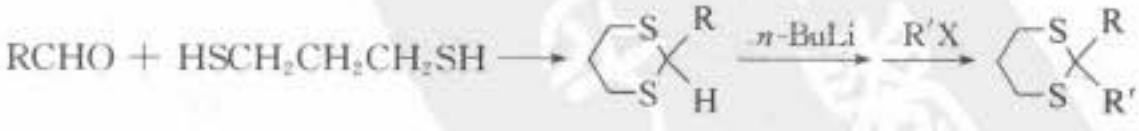
(iii) 

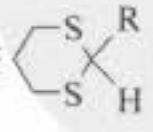
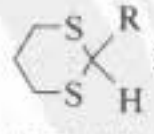
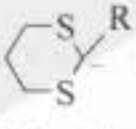
解　(i) 

(ii) 

(iii) 

习题 15—29　请对下面反应中的极性翻转现象作出判断和分析。



解　在反应物 RCHO 中，醛基碳带正电荷，易受亲核试剂的进攻，因此 RCHO 可与 $HSCH_2CH_2CH_2SH$ 反应生成缩硫醛  ，缩硫醛碳上的氢具有一定的活性，在强碱 *n*-BuLi 的作用下，以 H^+ 形式离去，  转变为  ，原来 RCHO 中带正电荷的碳变成带负电荷的碳，其本身变成了亲核试剂，可与 R′X 发生亲核取代反应。同一个碳原子，前后的反应性完全翻转，这就是碳的极性翻转现象。

习题 15—30 某些安息香缩合反应在水溶液及室温情况下不发生，但在反应混合液中加入适量的冠醚 18-冠-6 或二苯并-18-冠-6 后，缩合反应即顺利进行了。请对上述实验现象作出解释。

解 安息香缩合反应是指芳香醛与氰离子（CN^-）发生的双分子缩合反应。所用的氰离子一般为 KCN 提供，因为芳香醛不溶于水，而 KCN 溶于水，两反应物分别处于有机相和水相，因此反应较难发生。但在反应混合液中加入适量的冠醚 18-冠-6 或二苯并-18-冠-6 后，因为冠醚 18-冠-6 或二苯并-18-冠-6 可将 K^+ 包在冠醚环中，与 CN^- 形成络合物，该络合物可溶于有机溶剂中，从而将 CN^- 由水相带入有机相，使缩合反应顺利进行。

习题 15—31 完成下列转换：

$$C_6H_5CHO \longrightarrow (C_6H_5)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}—COOH$$

解

$$2\,C_6H_5CHO \xrightarrow[\text{安息香缩合反应}]{CN^-} C_6H_5—\overset{OH}{\overset{|}{C}}H—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—C_6H_5 \xrightarrow[\text{氧化反应}]{CuSO_4/\text{吡啶}}$$

$$C_6H_5—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—C_6H_5 \xrightarrow[140\ ℃，\text{二苯乙醇酸重排}]{HO^-} \xrightarrow{H^+} (C_6H_5)_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}—COOH$$

习题 15—32 将下列化合物按它们的酸性排列成序。

(i) CH_3CH_2CHO　(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$　(iii) $CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$

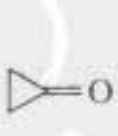
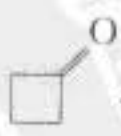
(iv) $CH_3CH_2NO_2$　(v) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$　(vi) $CH_3CH_2CH_3$

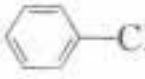
(vii) $CH_3CH{=}CH_2$　(viii) $CH_3C{\equiv}CH$

解 酸性排列由强到弱的顺序为

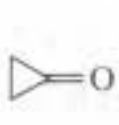
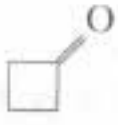
(iv) > (v) > (i) > (ii) > (iii) > (viii) > (vii) > (vi)

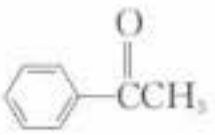
习题 15—33 请将下列各组化合物按羰基的活性排列成序。

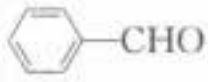
(i) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$，$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$，$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CF_3$，  ，  ， 

(ii) CH_3CHO，  ，Cl_3CCHO，$HOOCCHO$

(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl$，$H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$，$CH_3\overset{O}{\overset{|}{C}}C(CH_3)_3$，$H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_3$，$CH_3\overset{O}{\overset{|}{C}}N(CH_3)_2$

解 (i)  >  > $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CF_3$ > $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ > $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$ >



(ii) $Cl_3CCHO > HOOCCHO > CH_3CHO >$ 

(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl > HCOH \approx HCOCH_2CH_3 > CH_3CC(CH_3)_3 > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}N(CH_3)_2$

习题 15—34　把下列化合物按烯醇式含量的多少排列成序。

(i) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$，　$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$，　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

$C_2H_5O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$，　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5$，　$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CHO$

(ii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$，　$CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$，　$OHC\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{|}{C}}HCHO$

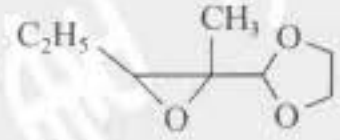
解　(i) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CHO > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 >$

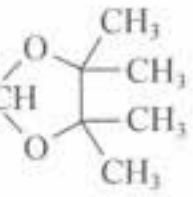
$C_2H_5O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 > CH_3CH_2CH_2CH_2CHO > CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$

(ii) $OHC\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{|}{C}}HCHO > CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 > CH_3O\overset{O}{\overset{\|}{C}}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{|}{C}}H\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$

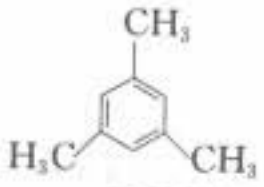
习题 15—35　用不超过 3 个碳的醛或酮以及其他必要的试剂合成：

(i) $(CH_3)_2C{=}CHCOOH$

(ii) 

(iii) $CH_3CH_2CH_2CH$ 

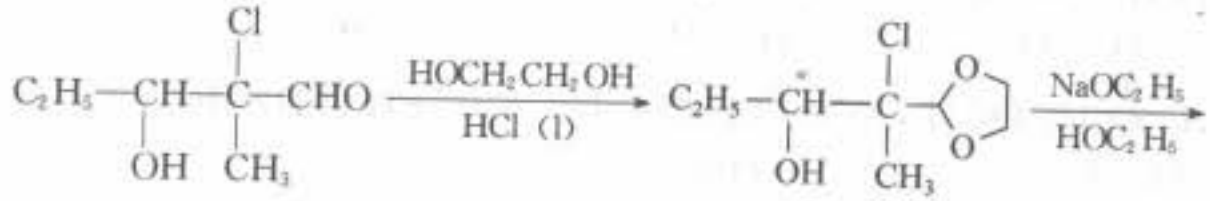
(iv) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2COOH$

(v) $C(CH_2OH)_4$ (vi) 

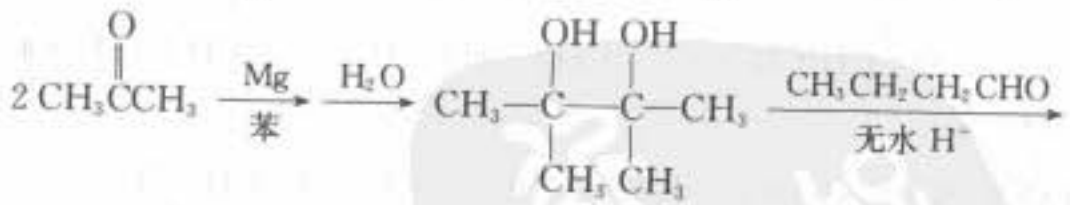
解 (i) $OHCCH_2CHO \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} HOOCCH_2COOH \xrightarrow[H^+,\triangle]{C_2H_5OH}$

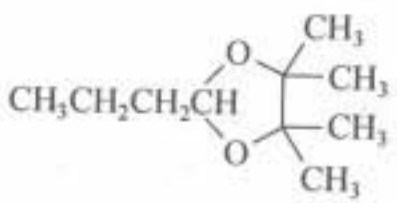
$C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3} (CH_3)_2C{=}C(COOOC_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOH} \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C{=}CHCOOH$

(ii) $2C_2H_5CHO \xrightarrow{HO^-} C_2H_5CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CHO \xrightarrow{HOCl}$



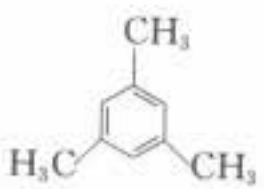
(iii) $2CH_3CHO \xrightarrow[\triangle]{HO^-} CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow[Ni]{1\ mol\ H_2} CH_3CH_2CH_2CHO$



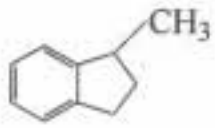
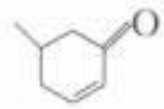


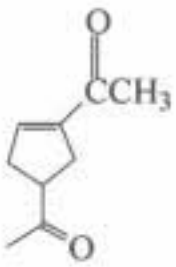
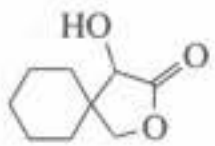
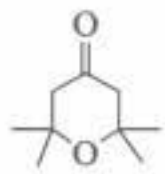
(iv) $CH_3CHO \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} CH_3COOH \xrightarrow[H^+,\triangle]{C_2H_5OH} CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{NaOH} \xrightarrow{H^+} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2COOH$

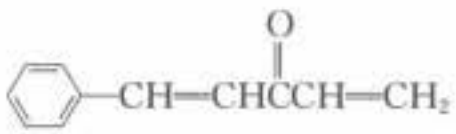
(v) $CH_3CHO + 3HCHO \xrightarrow{HO^-} (HOCH_2)_3CCHO \xrightarrow[浓\ HO^-]{HCHO} C(CH_2OH)_4$

(vi) $3\,CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{HO^-}$ 

习题 15—36 用苯、不超过 4 个碳的有机化合物及必要的无机试剂合成：

(i) $CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2OH$ (ii)  (iii) 

(iv)  (v)  (vi) 

(vii) 

解 (i)

$$HOCCH_2COH \xrightarrow[\triangle]{C_2H_5OH} C_2H_5OCCH_2OC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{CH_3I}$$

$$C_2H_5OCCHOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Br} C_2H_5OCCHOC_2H_5 \xrightarrow{NaOH}$$

$$\xrightarrow{H^+} \xrightarrow[\triangle]{CO_2} CH_3CH_2CH_2CHCOH \xrightarrow{B_2H_6} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CHCH_2OH$$

(ii)

$$\xrightarrow[Fe]{Br_2} \xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} \xrightarrow[\text{无水醚}]{\triangle O} \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow{HBr}$$

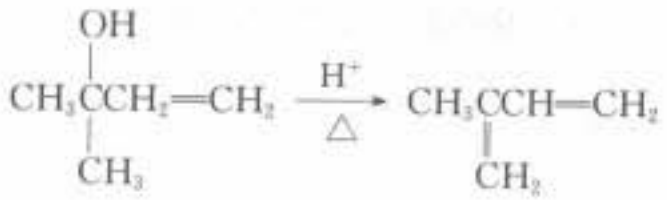
$$\xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} \xrightarrow{CH_3CHO} \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow{H^+}$$

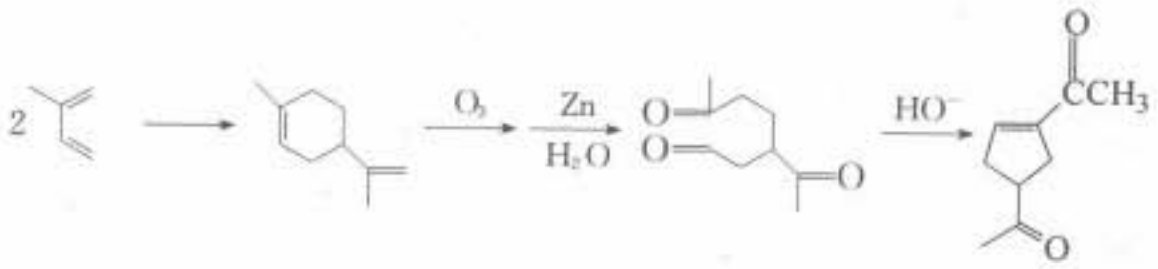
(iii)

$$2CH_3CHO \xrightarrow[\triangle]{HO^-} \xrightarrow[\triangle]{H^-} CH_3CH{=}CHCHO \xrightarrow[HO^-]{CH_3CCH_3} \xrightarrow{HO^-}$$

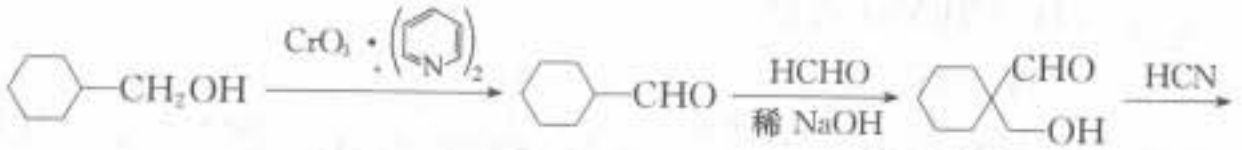
(iv)

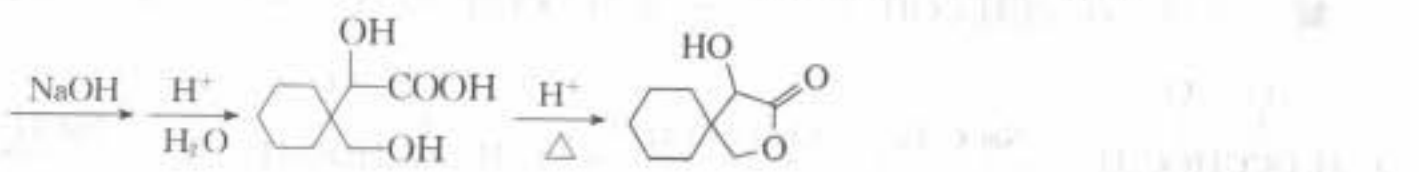
$$HCHO + CH_3CCH_3 \xrightarrow{\text{稀 NaOH}} \xrightarrow[\triangle]{H^+} CH_3CCH_2{-}CH_2 \xrightarrow[\text{无水醚}]{CH_3MgI} \xrightarrow{H_2O}$$

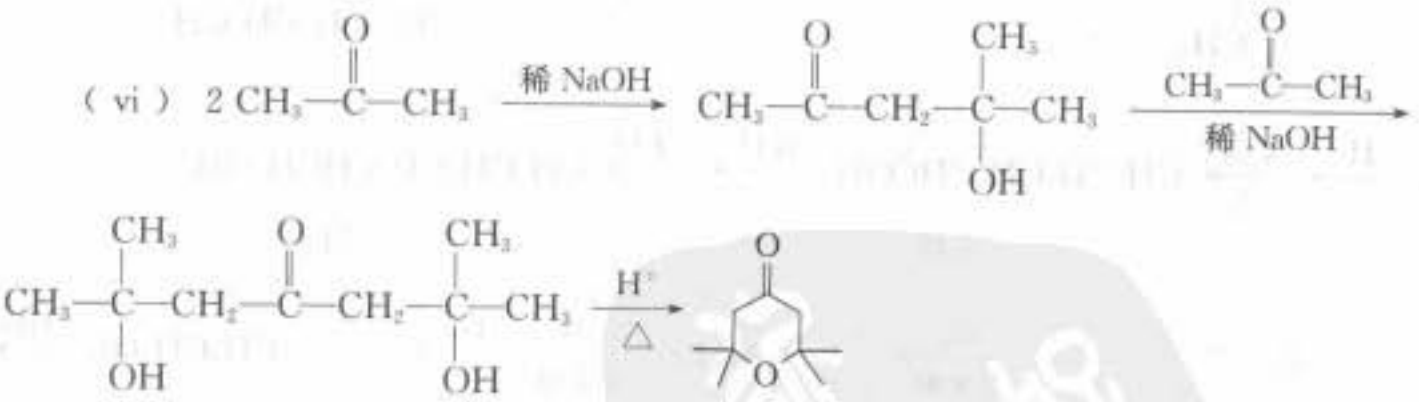


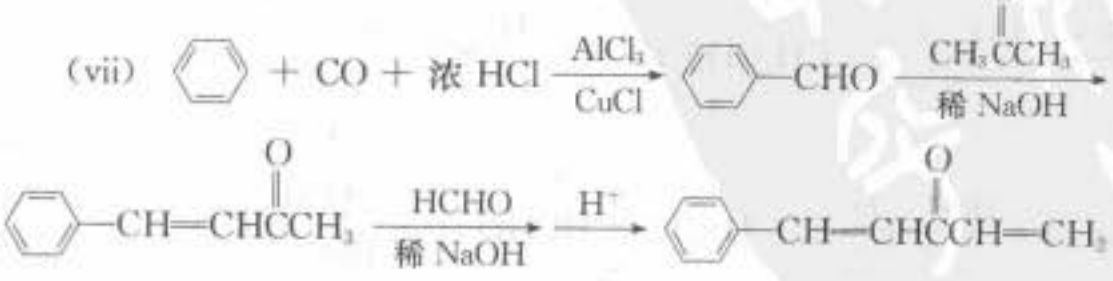


(v) 

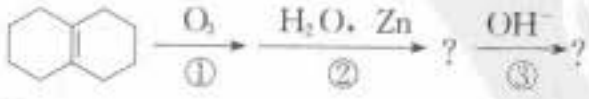


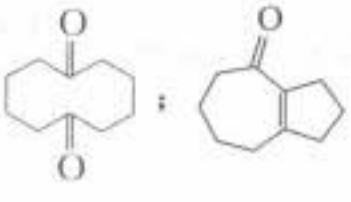


(vi) 

(vii) 

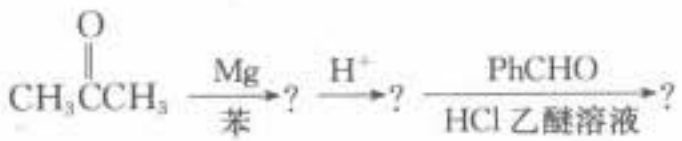
习题 15—37 完成下列反应式，并写出②的反应机理。



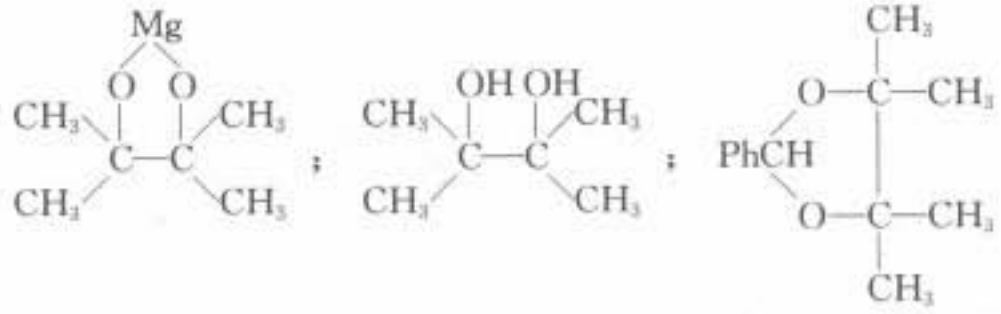
解 

反应机理略。

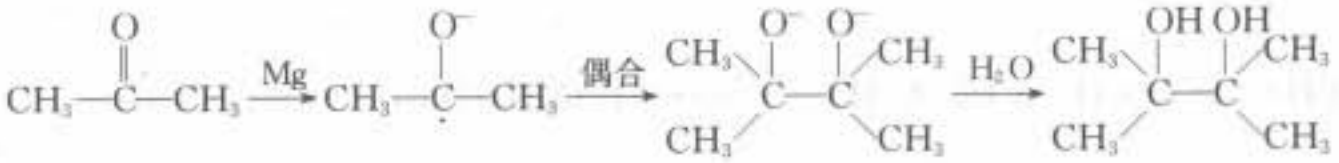
习题 15—38　完成下列反应式，并写出每一步的反应机理。

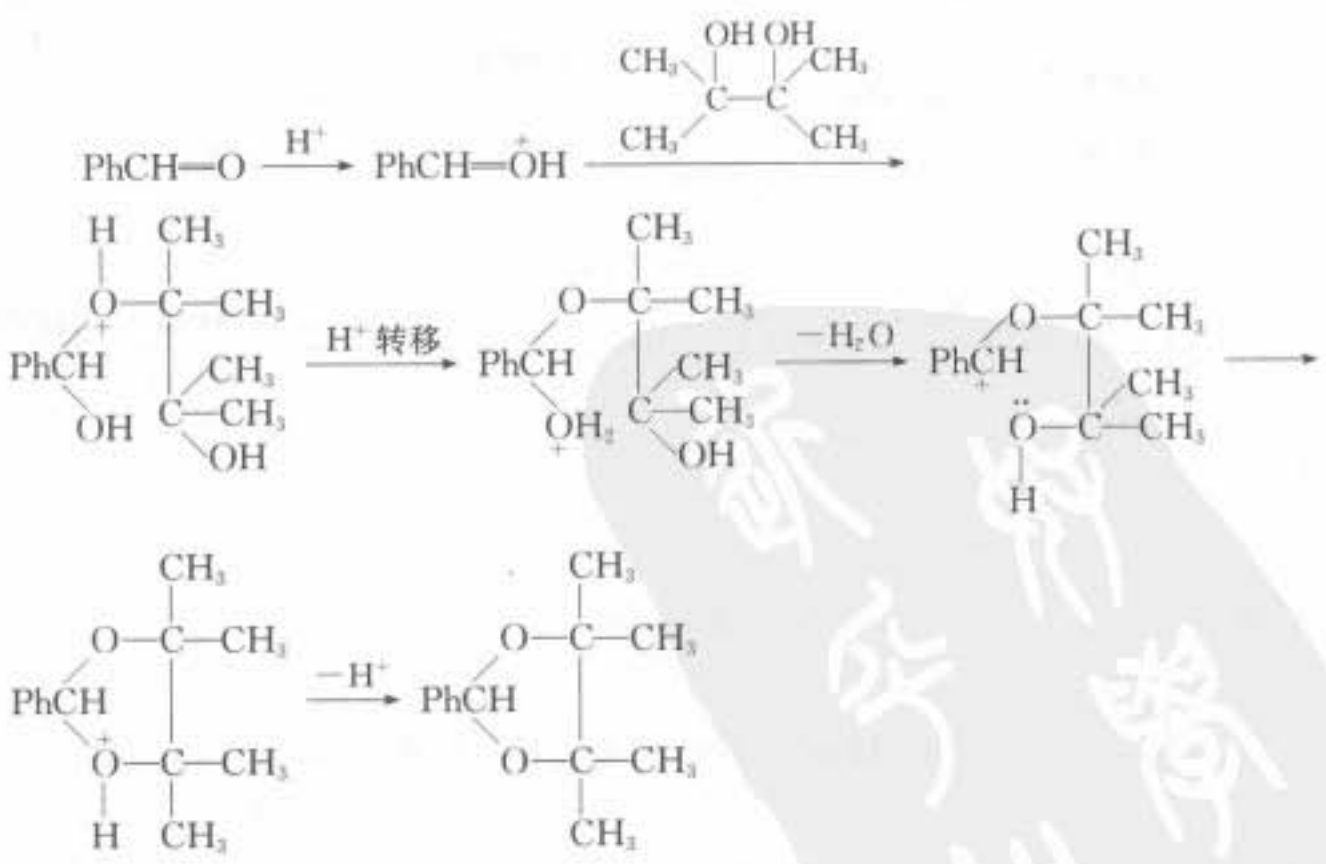


解

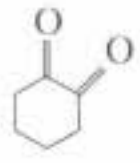


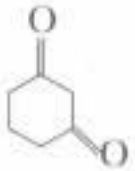
反应机理如下：



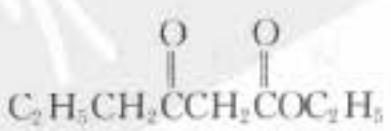


习题 15—39　由简单的原料制备下列化合物。

(i)　 

(ii)　 

(iii)　 

(iv)　 

(v) $CH_3CCHCOC_2H_5$（C_2H_5 取代在 CH 上）　　(vi) $C_2H_5CH_2CCHCOC_2H_5$（C_2H_5 取代在 CH 上）

解 (i) 环己烯 + 顺丁烯二酸酐 → H^+/H_2O → 反-2-羟基环己甲酸 → $CrO_3\cdot(吡啶)_2$ → 2-环己酮乙酸

2 环己酮 → $Al[OC(CH_3)_3]_3$ → 2-(1-环己烯基)环己酮 → O_3 → H_2O/Zn → 2-(2-氧代环己基)-2-环己酮

(ii) $HCH + CH_3COC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow[\triangle]{H^+} CH_2{=}CHCOC_2H_5$

$CH_3CCH_3 + CH_2{=}CHCOC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3CCH_2CH_2CH_2COC_2H_5 \xrightarrow{LDA}$ 2-甲基-1,3-环己二酮

(iii) 2 丙二酸二乙酯 $\xrightarrow{NaOC_2H_5}$ 2-乙氧羰基-2-乙氧羰基-1,3-环己二酮 $\xrightarrow[H_2O]{NaOH,\ H^+} \xrightarrow[\triangle]{-CO_2}$ 1,3-环己二酮

(iv) $2CH_3CCH_3 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3CCH_2COC_2H_5 \xrightarrow{2KNH_2} \xrightarrow{C_2H_5Br} \xrightarrow{NH_4Cl} C_2H_5CH_2CCH_2COC_2H_5$

(v),(vi)略。

习题 15—40 在四个玻璃试剂瓶中分别装有

CH_3CCH_3，$(CH_3)_3CCHO$，$CH_3CCH_2CCH_3$，$CH_3CCH_2CH_2COC_2H_5$

四种化合物。请选用两种简单的试剂鉴别哪一个试剂瓶中装的是 $CH_3CCH_2CCH_3$。

解 $CH_3CCH_2CCH_3$ 的烯醇式含量较高，可以通过检验烯醇的方法来鉴别。

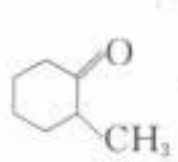
(1) 用 $FeCl_3$ 溶液鉴别　$CH_3CCH_2CCH_3$ 因含有较多的烯醇，可与 $FeCl_3$ 发生

颜色反应，$FeCl_3$ 溶液颜色由红棕色变为红褐色。

（2）用 CrO_3 的稀硫酸水溶液鉴别 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 可与 CrO_3 的稀硫酸水溶液发生反应，溶液颜色由橙色变为蓝绿色。

习题 15—41　完成反应式并写出下列各步反应的反应机理。

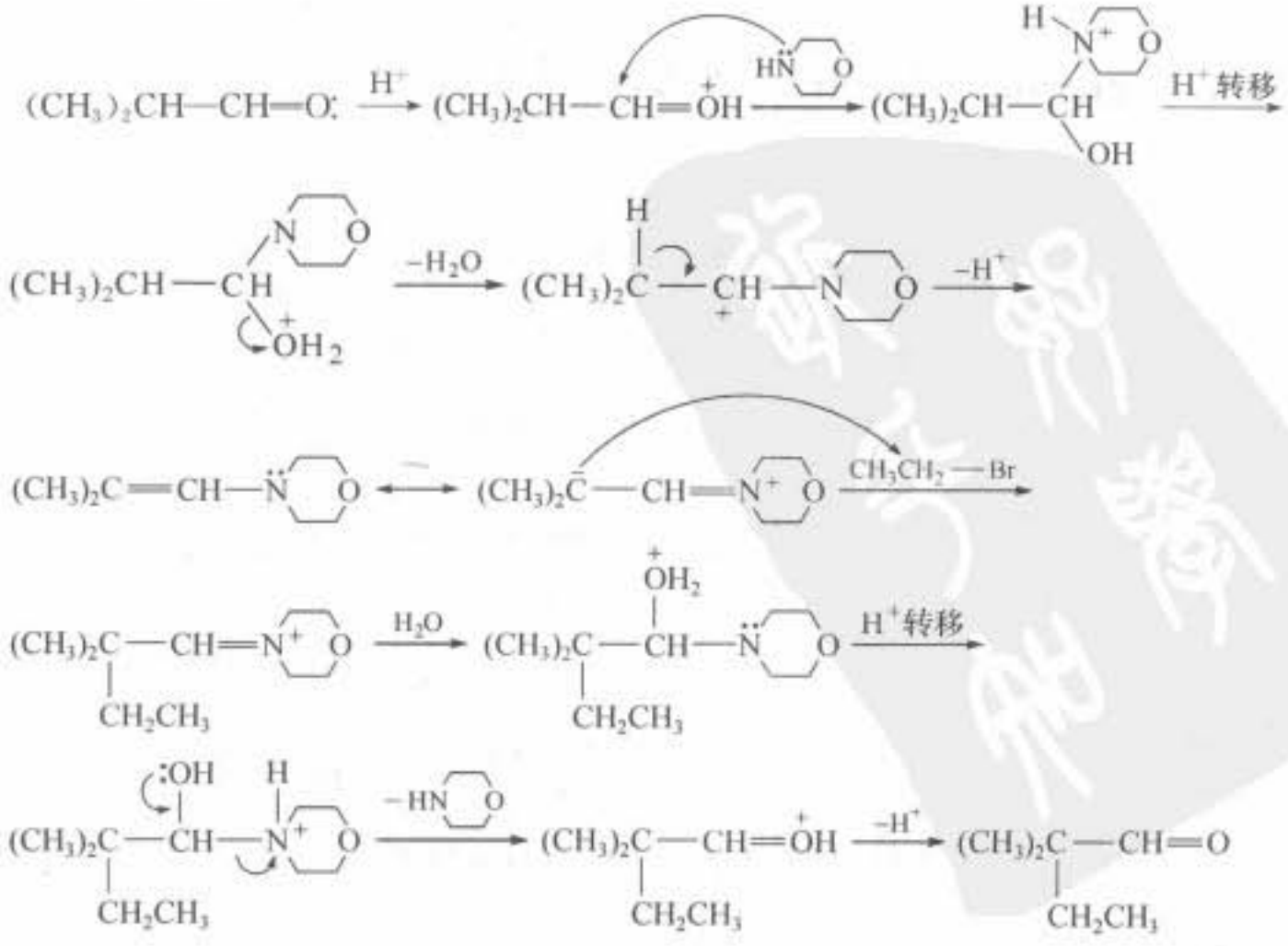
(i) $(H_3C)_2CH-CHO \xrightarrow{HN\square O} ? \xrightarrow{CH_3CH_2Br} ? \xrightarrow{H_3O^+} ?$

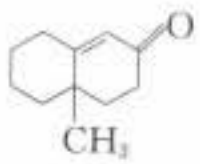
(ii)  $+ CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH{=}CH_2 \xrightarrow{OH^-} ?$

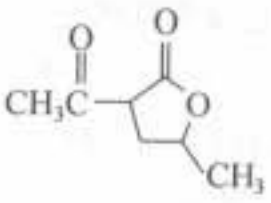
(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5O^-} \xrightarrow{CH_3-\triangle O}$

解　(i) $(CH_3)_2C{=}CH-N\square O$；$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_2CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH{=}N^+\square O$；$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_2CH_3}{\underset{|}{C}}}}-CHO$

反应机理如下：

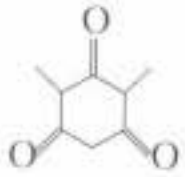


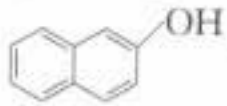
(ii) 

(iii) 

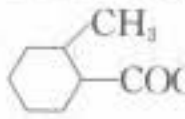
(ii)，(iii) 反应机理略。

习题 15—42 完成下列反应式。

(i)  + $CH_2=CH-COOC_2H_5$ $\xrightarrow{C_2H_5O^-}$?

(ii)  + CH_3CHO +  $\xrightarrow{H^+}$?

(iii) $CH_3\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5$ + $CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH-CH_2$ $\xrightarrow{C_2H_5O^-}$?

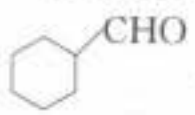
(iv)  $\xrightarrow{LDA,\ THF}$? $\xrightarrow{CH_3I}$?

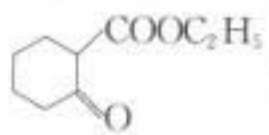
(v) $CH_3NO_2 + 3CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{苯，}\triangle]{3NaNH_2}$

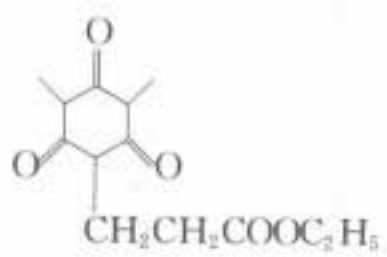
(vi) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5$ $\xrightarrow{Ph_3CNa}$? $\xrightarrow{CH_3CCl}$?

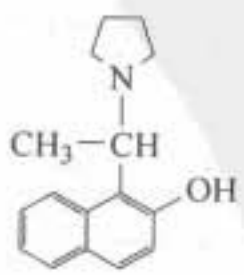
(vii) $C_6H_5\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ $\xrightarrow{Ph_3CNa}$? $\xrightarrow{PhCH=CHCOOC_2H_5}$?

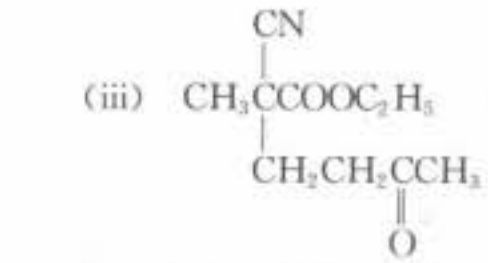
(viii) $(CH_3)_2CHCHO + ClCH_2COOC_2H_5$ $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$?

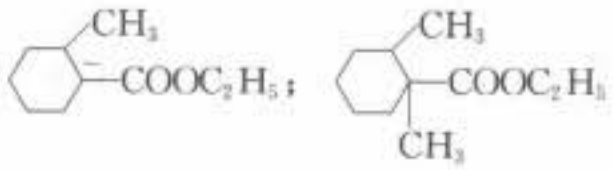
(ix)  $\xrightarrow{PhNH_2}$? $\xrightarrow{CH_3CH_2MgBr}$? $\xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Cl}$? $\xrightarrow{H_3O^+}$?

(x)  $\xrightarrow{C_2H_5ONa}$? $\xrightarrow{CH_3COOC_2H_5}$? $\xrightarrow{OH^-}$ $\xrightarrow{H^+}$ $\xrightarrow{\triangle}$?

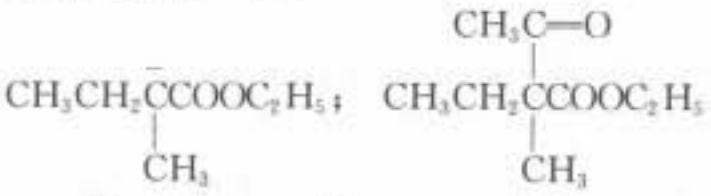
解 (i) 

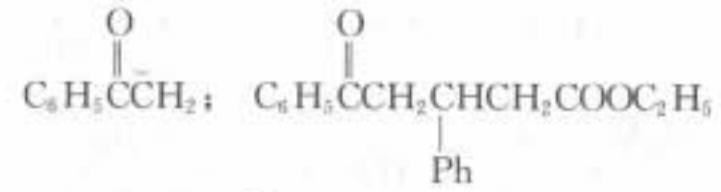
(ii) 

(iii) 

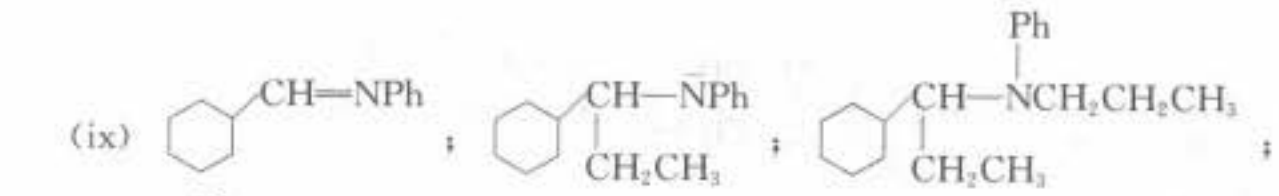
(iv) 

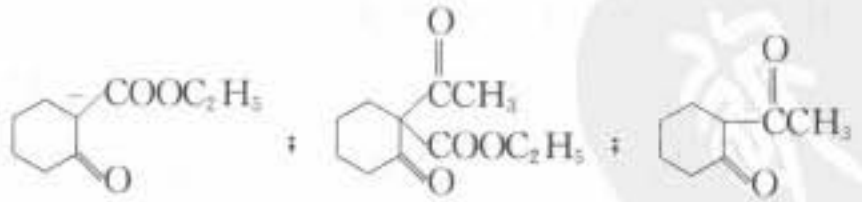
(v)

(vi) 

(vii) 

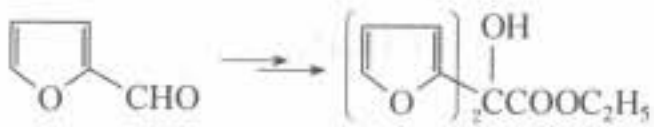
(viii) 

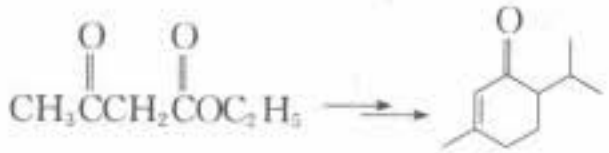
(ix) 

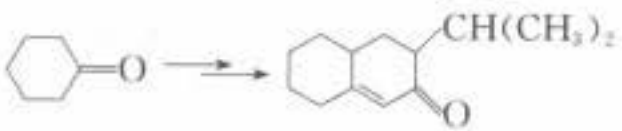
(x) 

习题 15—43　选用合适的试剂，完成下列转换。

(i) 

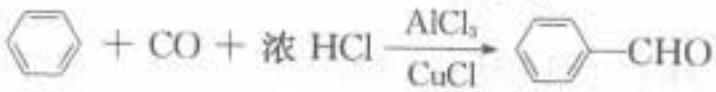
(ii) 

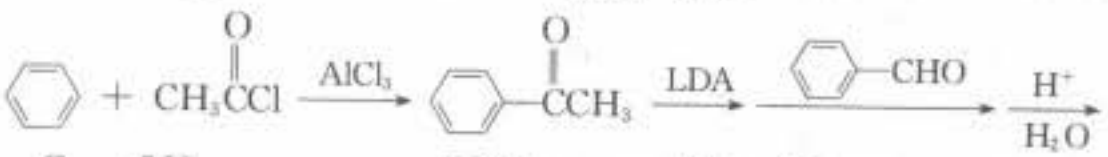
(iii) 

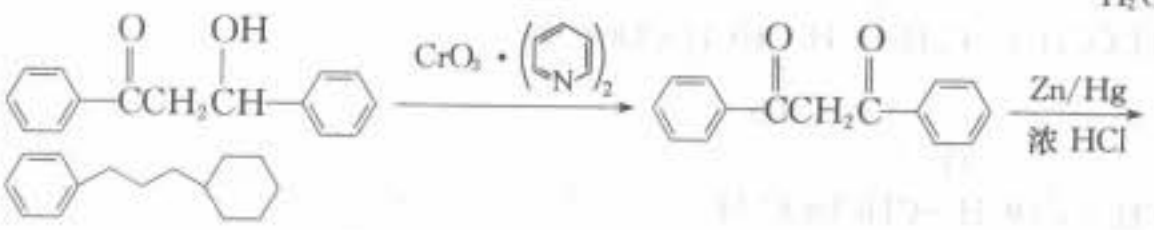
(iv) 

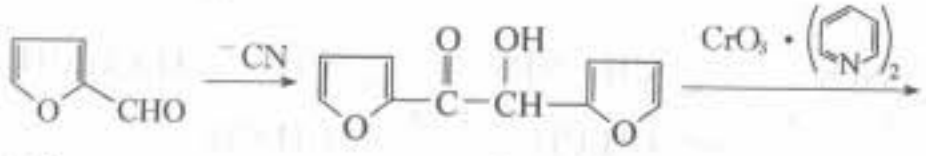
(v) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2COOH$

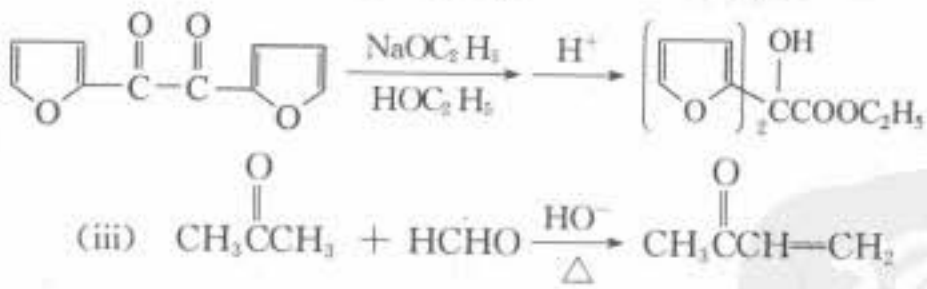
(vi) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OC_2H_5 \longrightarrow$ 

解 (i) 

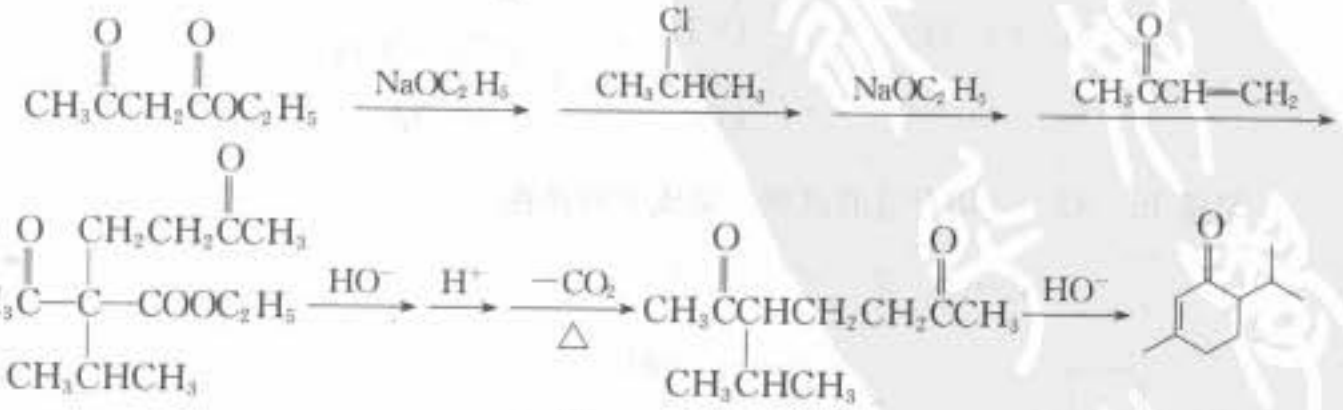


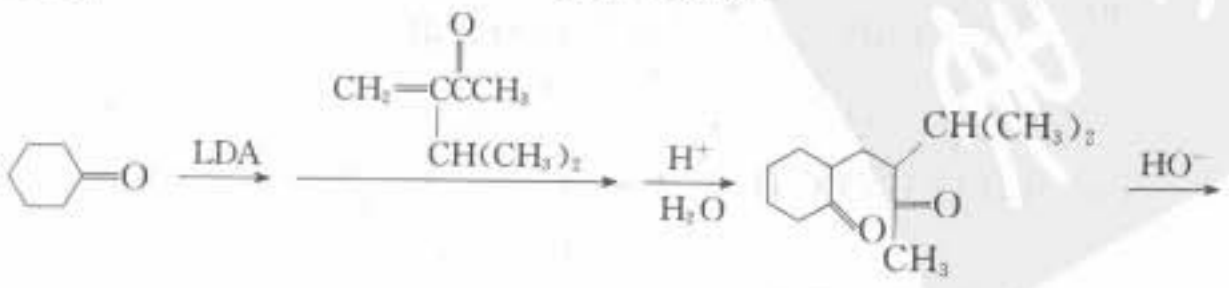


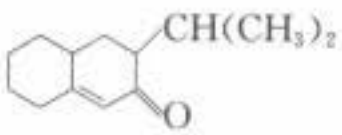
(ii) 



(iii) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3 + HCHO \xrightarrow[\triangle]{HO^-} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH{=}CH_2$



(iv) 



(v) $CH_3CCH_3 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{C_2H_5OCOC_2H_5} CH_3C(=O)-CH_2-COC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{CH_3I} \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{CH_3I} CH_3C(=O)-C(CH_3)(CH_3)-COC_2H_5 \xrightarrow{HO^-} \xrightarrow{H^+} \xrightarrow[\triangle]{-CO_2}$

$CH_3CCH(CH_3)_2 \xrightarrow{ClCH_2COOC_2H_5} (CH_3)_2CHCCH_2CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{HO^-} \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2CHCCH_2CH_2COOH$

(vi) $CH_3CCH_2COC_2H_5 \xrightarrow{NaOC_2H_5} CH_3CCH{=}CH_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5}$

第16章 周环反应

16.1 知识速览

16.1.1 周环反应和分子轨道对称守恒原理

1. 周环反应

在化学反应中，能形成环状过渡态的协同反应统称为周环反应。周环反应具有如下特点：

① 反应过程中没有自由基或离子一类的活性中间体产生。

② 反应速率极少受溶剂极性和酸、碱催化剂的影响，也不受自由基引发剂和抑制剂的影响。

③ 反应条件一般只需要加热或光照，而且在加热条件下得到的产物和在光照条件下得到的产物具有不同的立体选择性，是高度空间定向反应。

周环反应主要包括电环化反应、环加成反应和σ-迁移反应。

2. 分子轨道对称守恒原理

分子轨道对称守恒原理认为：化学反应是分子轨道进行重新组合的过程，在一个协同反应中，分子轨道的对称性是守恒的，即由原料到产物，轨道的对称性始终不变。

16.1.2 前线轨道理论

1. 相关概念

已占有电子的能级最高的轨道称为最高占有轨道，用 HOMO 表示。未占有电子的能级最低的轨道称为最低未占有轨道，用 LUMO 表示。有的共轭体系中含有奇数个电子，其已占有电子的能级最高的轨道中只有一个电子，这样的轨道称为单占轨道，用 SOMO 表示。单占轨道既是 HOMO，又是 LUMO。HOMO 和 LUMO 统称为前线轨道，用 FOMO 表示。

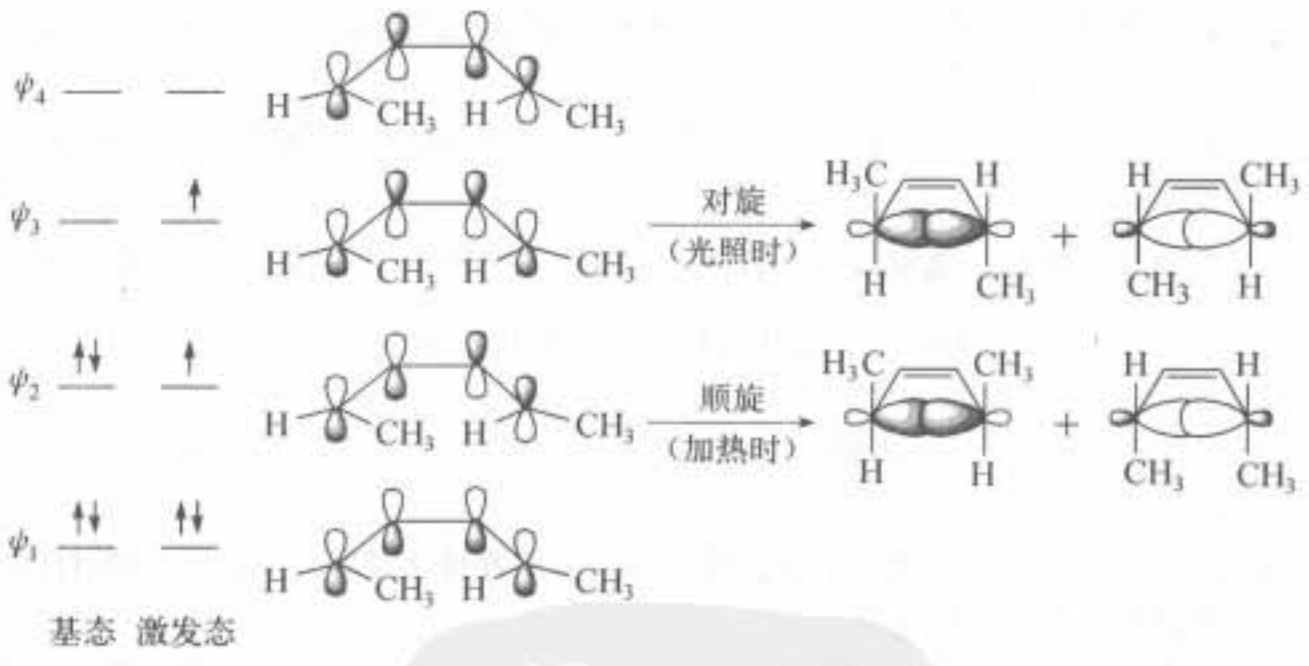
2. 前线轨道理论

前线轨道理论认为：分子中也有类似于单个原子的“价电子”的电子存在，分子的价电子就是前线电子。在分子间的化学反应，最先作用的分子轨道是前线轨道，起关键作用的电子是前线电子。

3. 电环化反应

在光或热的作用下，共轭烯烃末端两个碳原子的π电子环合成一个σ键，生成比原来分子少一个双键的环烯烃或它的逆反应——环烯烃开环变为共轭烯烃，这类反应统称为电环化反应。

发生电环化反应时，末端碳原子的键必须旋转。电环化反应常用“顺旋”和“对旋”来描述不同的立体化学过程。如(2*Z*,4*E*)-2,4-己二烯中有4个碳原子，有4个π电子参与共轭体系，共有ψ_1，ψ_2，ψ_3，ψ_4这4个π分子轨道。基态时，ψ_1，ψ_2分别有2个成对的电子，ψ_3，ψ_4没有电子，此时ψ_2为HOMO，要使关环时发生同位相重叠，必须采取顺旋关环的方式。光照时，ψ_2上的1个电子跃迁到ψ_3，此时ψ_3为HOMO，从ψ_3的对称性可知，为了使关环时发生同位相重叠，必须采取对旋关环方式。



(2*Z*,4*Z*,6*Z*)-2,4,6-辛三烯关环反应与之相似，只不过其共有6个π分子轨道和6个π电子。基态时，6个π电子占据ψ_1，ψ_2，ψ_3，所以ψ_3是HOMO，从ψ_3的对称性可知，要使关环时发生同位相重叠，必须采取对旋关环的方式。光照时，ψ_3上的一个电子跃迁到ψ_4，此时ψ_4是HOMO，从ψ_4的对称性可知，为了使关环时发生同位相重叠，必须采取顺旋关环。

电环化反应的选择规则：

①（4*n*）π电子体系的共轭多烯：加热时，顺旋关环；光照时，对旋关环。

②（4*n*+2）π电子体系的共轭多烯：加热时，对旋关环；光照时，顺旋关环。

电环化反应是可逆反应，关环采取的旋转方式在开环时也适用。

4. 环加成反应

在光或热的作用下，两个或多个带有双键、共轭双键或孤对电子的分子相互作用，形成一个稳定的环状化合物的反应称为环加成反应。

环加成反应可以根据每一个反应物分子所提供的反应电子数来分类，如Diels-Alder反应是[4+2]环加成反应。环加成反应用“同面”、“异面”来表示它的立体选择性。



前线轨道理论认为：

① 两个分子发生环加成反应时，起决定作用的轨道是一个分子的 HOMO 和另一个分子的 LUMO，反应过程中，电子从一个分子的 HOMO 进入另一个分子的 LUMO。

② 当两个分子相互作用形成 σ 键时，两个起决定作用的轨道必须发生同位相重叠。

③ 相互作用的两个轨道，能量必须接近，能量越接近，反应就越容易发生。

环加成反应的选择规则如下：

① 参与反应的 π 电子数为 $4n+2$ 时，加热时为同面-同面加成，光照时为同面-异面加成。

② 参与反应的 π 电子数为 $4n$ 时，光照时为同面-同面加成，加热时为同面-异面加成。

1,3-偶氮化合物如重氮甲烷（ $\bar{C}H_2—N=\overset{+}{N}$ ）、臭氧（ $\bar{O}—O—\overset{+}{O}$ ）、叠氮化合物（ $R—\bar{N}—N—\overset{+}{N}$ ）可以和烯烃、炔烃或相应的衍生物发生 1,3-偶极环加成反应，生成五元环化合物。

与 D-A 反应一样，1,3-偶极环加成反应也是立体专一的顺式加成反应。

5. σ 迁移反应

在化学反应中，一个 σ 键沿着共轭体系由一个位置转移到另一个位置，同时伴随着 π 键转移的反应称为 σ 迁移反应。

以反应物中发生迁移的 σ 键作为标准，从其两端开始分别编号，把新生成的 σ 键所连接的两个原子位置 i，j 放在方括号内，记为 $[i, j]$ 迁移。若迁移后，新形成的 σ 键与发生迁移的 σ 键在 π 体系的同侧形成，称为同面迁移；反之，则称为异面迁移。

在 C $[i, j]$ 迁移反应中，如果与迁移键相连的碳为手性碳，迁移后，若手性碳原子仍在原来键断裂的方向形成新键，称该手性碳的构型保持；若在相反的方向形成新键，则称该手性碳原子的构型翻转。

σ 迁移反应的立体选择性：

① H $[1, j]$ σ 迁移　若 $1+j=4n+2$，加热时同面迁移允许，光照时异面迁移允许；若 $1+j=4n$，加热时异面迁移允许，光照时同面迁移允许。

② C $[i, j]$ σ 迁移　若 $i+j=4n+2$，加热时同面-同面迁移（异面-异面迁移）允许，光照时同面-异面迁移允许；若 $i+j=4n$，加热时同面-异面迁移，光照时同面-同面迁移（异面-异面迁移）允许。

③ C $[1, j]$ σ 迁移　若 $1+j=4n+2$，加热时构型保持的同面迁移（或构型翻转的异面迁移）允许，光照时构型保持的异面迁移（或构型翻转的同面迁移）允许；若 $1+j=4n$，加热时构型保持的异面迁移（或构型翻转的同面迁移）允许，光照时构型保

持的同面迁移（或构型翻转的异面迁移）允许。

16.1.3 能量相关理论

能级相关图是指把反应物与产物的不同能级的分子轨道按轨道对称性相互关联起来的图。

分子轨道能级相关图绘制步骤如下：

① 将反应物中涉及旧键断裂的分子轨道和生成物中新键形成的分子轨道按能级高低顺序由上到下分别排在两侧。

② 选择在整个反应过程中始终有效的对称元素，用此对称元素对①中所画轨道按对称和反对称予以分类。

③ 将对称性一致的反应物分子轨道和生成物分子轨道用一直线连接起来，连接的直线称为关联线。画关联线时要遵循“一一对应原则”、能量相近原则。

在成键轨道和反键轨道间画一虚线作为分界线，若相关图中所有的关联线都不超越分界线，说明在加热情况下反应物就能转化为产物，这样的反应在基态时是对称允许的。若相关图中有的关联线超越了分界线，说明反应物必须处在激发态时才能转化为产物的基态，反应只有在光照条件下才能进行，这样的反应在基态时是对称禁阻的，在光照时是对称允许的。

顺旋时选择 C_2 旋转轴为对称元素来判别轨道的对称性，对旋时选择镜面 m 为对称元素来判别轨道的对称性。相关图中用 S 表示对称，A 表示反对称。

由能量相关理论分析电环化反应所得出的结论与电环化反应的选择性规则是完全一致的。

16.1.4 芳香过渡态理论

协同反应都是经过环状过渡态进行的，环状过渡态的稳定性可用芳香过渡态理论来判别。

芳香过渡态理论有 Möbius 体系和 Hückel 体系。在一个环状过渡态中，如果相邻原子的轨道间出现波相改变的次数为零或偶数次，称为 Hückel 体系；如果出现奇数次波相的改变，则称为 Möbius 体系。

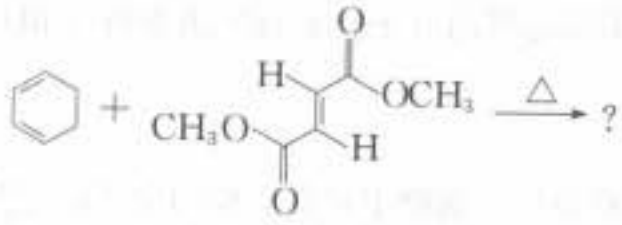
$4n+2$ 个 π 电子的 Hückel 体系和 $4n$ 个 π 电子的 Möbius 体系具有芳香性，而 $4n$ 个 π 电子的 Hückel 体系和 $4n+2$ 个 π 电子的 Möbius 体系为反芳香性。

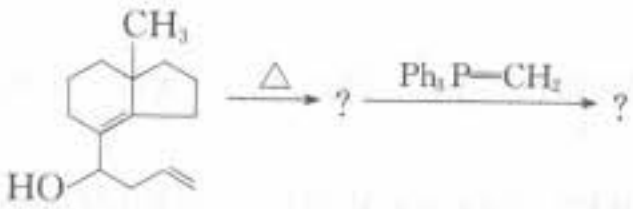
$4n+2$ 个 π 电子的 Hückel 体系，过渡态是芳香性的，协同反应在加热条件下进行；$4n$ 个 π 电子的 Hückel 体系，过渡态是反芳香性的，协同反应在光照条件下进行。

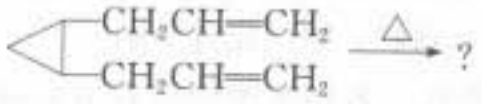
$4n$ 个 π 电子的 Möbius 体系，过渡态是芳香性的，协同反应在加热条件下进行；$4n+2$ 个 π 电子的 Möbius 体系，过渡态是反芳香性的，协同反应在光照条件下进行。

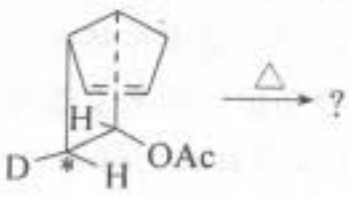
16.2 典型题解

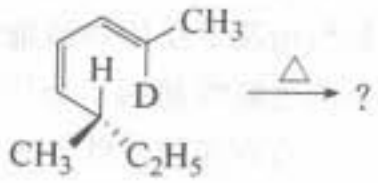
例 1 完成下列反应式。

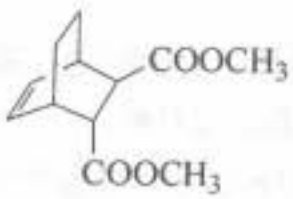
(i) 

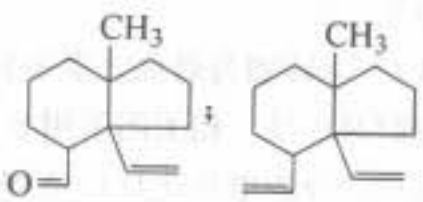
(ii) 

(iii) 

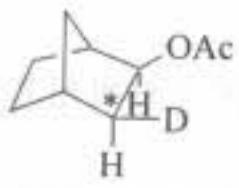
(iv) 

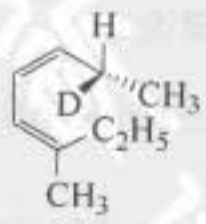
(v) 

解 (i) 

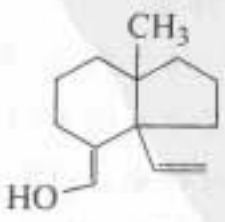
(ii) 

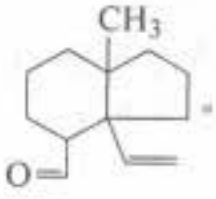
(iii) 

(iv) 

(v) 

解题思路 (i) 环加成反应，当参与反应的 π 电子数为 $4n+2$ 时，加热条件下为同面-同面加成。

(ii) 先发生[3,3] σ 迁移反应，生成  ，由于其不稳定，转变成

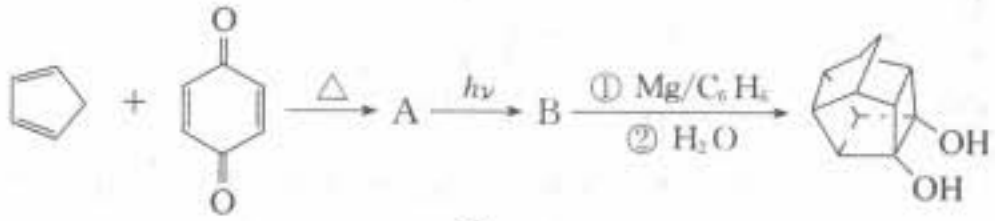


(iii) 发生的是 C [3,3] σ 迁移反应。

(iv) 发生的是 C [1,3] σ 迁移反应，参与环状过渡态的 π 电子数为 4，加热条件下发生构型翻转的同面迁移。

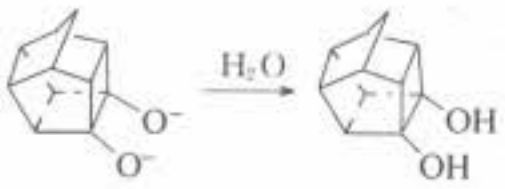
(v) 发生的是 H [1,5] σ 迁移，参与环状过渡态的 π 电子数为 6，在加热条件下为同面迁移。

例 2 试为下面反应提出合理历程。



解

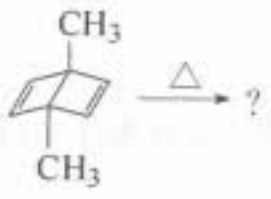




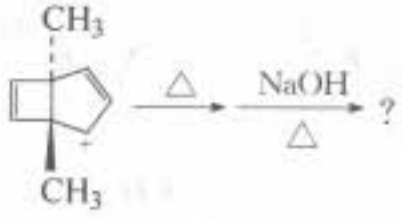
解题思路 抓住反应的特点，逐步推导。

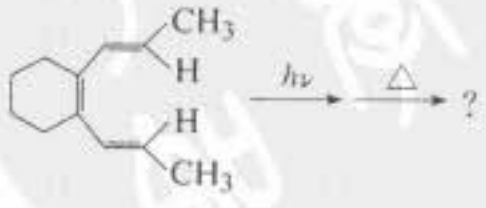
16.3 习题精解

习题 16—1 完成下列反应式。

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

解 (i) 

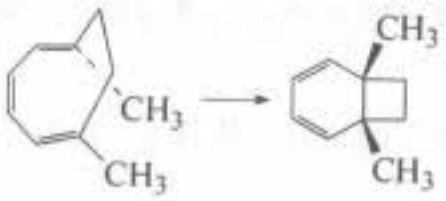
(ii) 

(iii) 

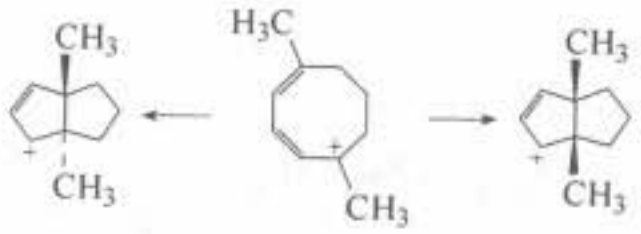
(iv) 

习题 16—2 写出下列反应的条件及产物的名称。

(i)



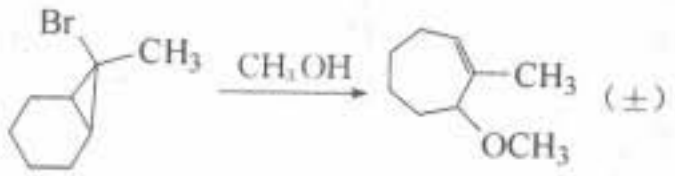
(ii)



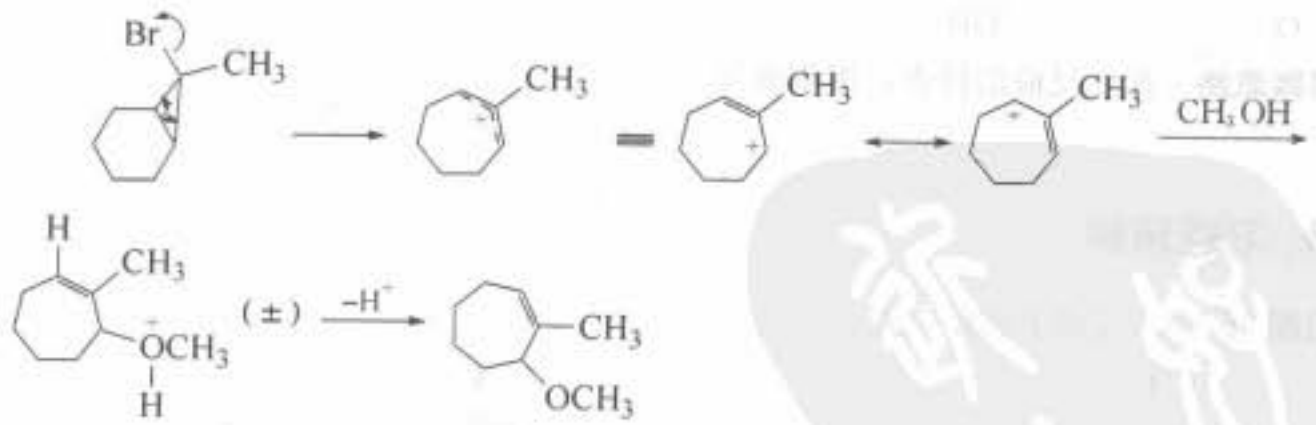
解 (i) 反应条件：光照；产物名称：(1*R*,6*S*)-1,6-二甲基二环[4.2.0]-2,4-辛二烯。

(ii) 向左反应条件：加热；向右反应条件：光照；产物名称略。

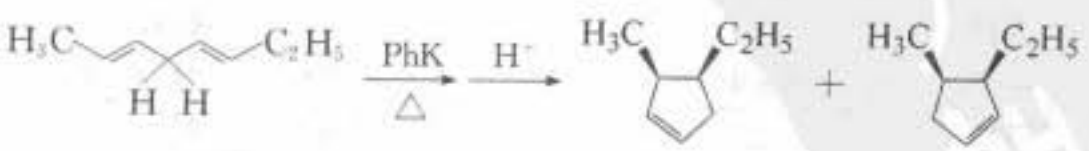
习题 16—3 请为下列反应设计合理的反应机理。



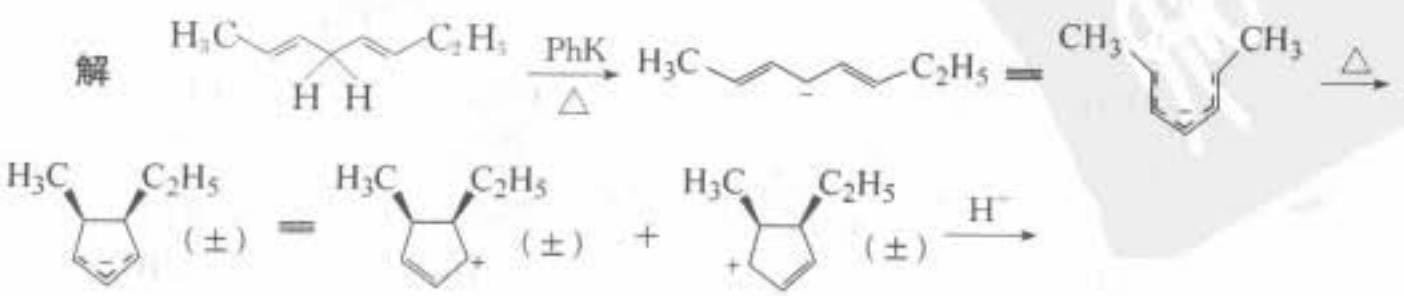
解 反应机理如下：

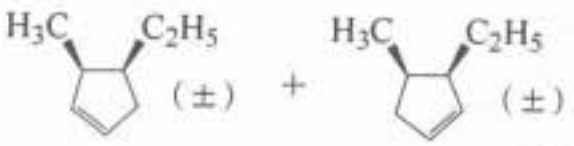


习题 16—4 写出下列反应的反应机理，并用前线轨道理论解释为什么得到这些产物。

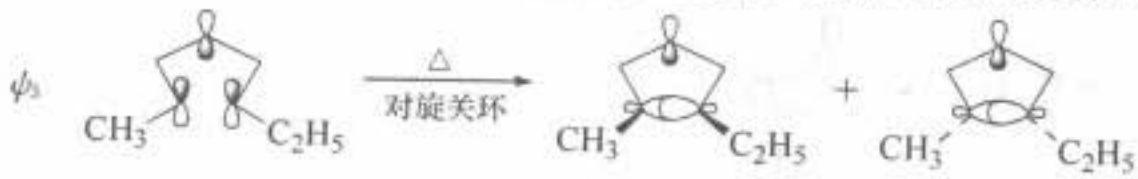


解



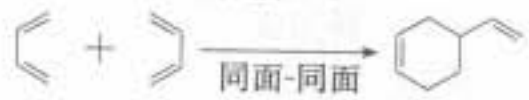


基态时，烷基取代的戊二烯负离子的前线轨道是 ψ_3，加热时采取对旋关环方式。

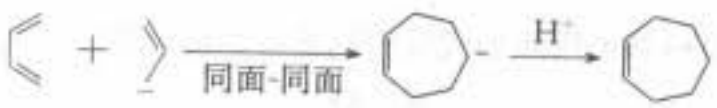


习题 16—5 请用前线轨道理论分析下列反应应在加热条件下还是应在光照条件下发生（要写出具体分析过程）。

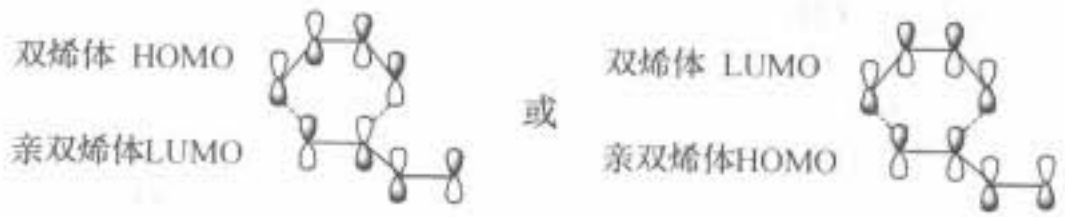
(i)



(ii)



解 (i) 反应在加热条件下进行。因为基态时，加热条件下，双烯体的 HOMO 与亲双烯体的 LUMO，或双烯体的 LUMO 与亲双烯体的 HOMO，进行环加成反应，分子轨道的对称性是允许的。

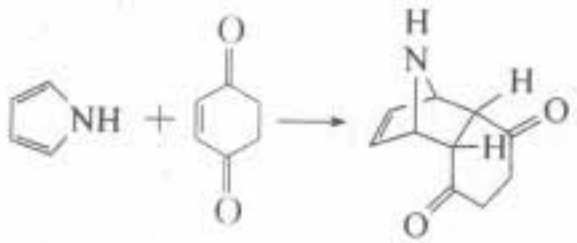


(ii) 反应在光照条件下进行。因为光照条件下，丁二烯激发态 HOMO 与烯丙基负离子基态 LUMO，或丁二烯基态 LUMO 与烯丙基负离子激发态 HOMO，进行环加成反应，分子轨道的对称性是允许的。

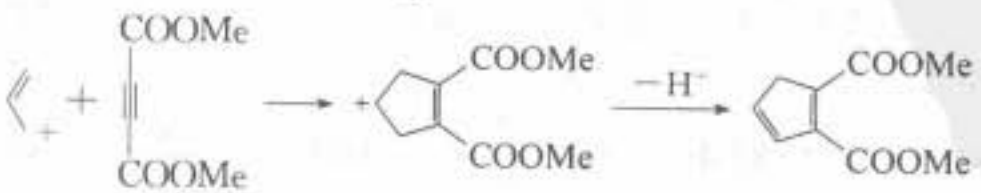


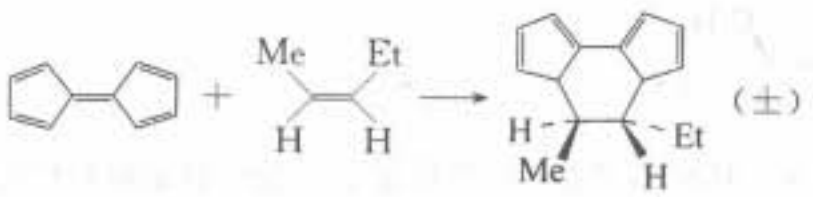
习题 16—6 写出下列环加成反应的反应条件及全面表达各反应的反应类别。

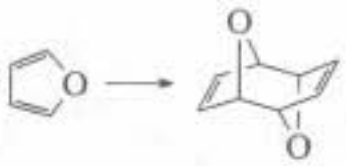
(i)



(ii)



(iii) 

(iv) 

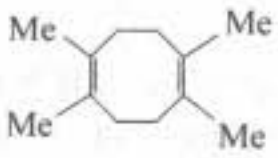
解 (i) 反应条件：加热　　反应类别：[2+4] 环加成

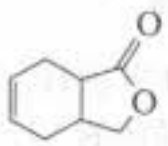
(ii) 反应条件：光照　　反应类别：[2+2] 环加成

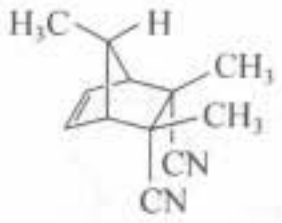
(iii) 反应条件：光照　　反应类别：[2+10] 环加成

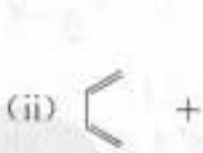
(iv) 反应条件：光照　　反应类别：[4+4] 环加成

习题 16—7　请选择合适的原料和采用环加成反应制备下列化合物。

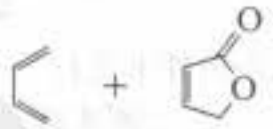
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

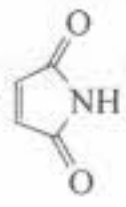
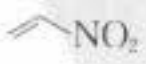
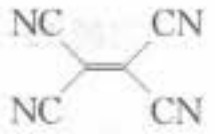
解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

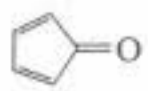
习题 16—8　下列化合物可与 1,3-丁二烯发生正常的 Diels-Alder 反应，请按反应难易程度将它们排列成序。

(i)  　(ii)  　(iii)  　(iv) 

解　与 1,3-丁二烯发生正常的 Diels-Alder 反应由易到难的排列顺序为

(iv) > (ii) > (iii) > (i)

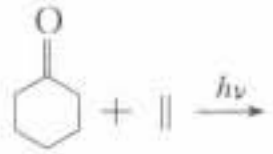
习题 16—9　下列化合物可与环己烯发生正常的 Diels-Alder 反应，请按反应难易程度将它们排列成序。

(i)  　(ii)  　(iii)  　(iv) 

解　与环己烯发生正常的 Diels-Alder 反应由易到难的排列顺序为

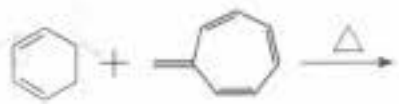
(ii) > (i) > (iv) > (iii)

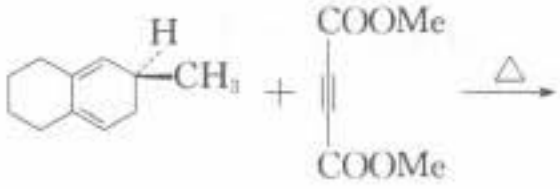
习题 16—10　完成下列反应。

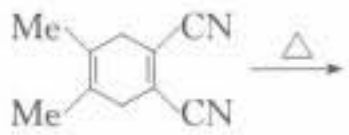
(i) 

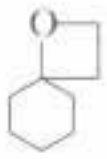
(ii) 

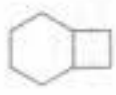
(iii) 

(iv) 

(v) 

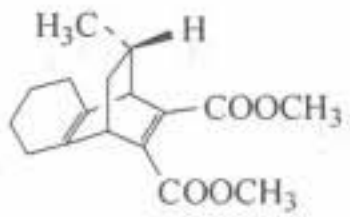
(vi) 

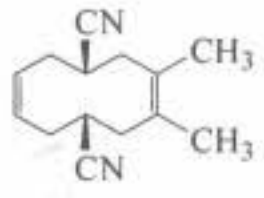
解　(i) 

(ii) 

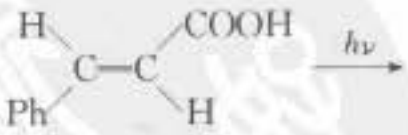
(iii) 

(iv) 

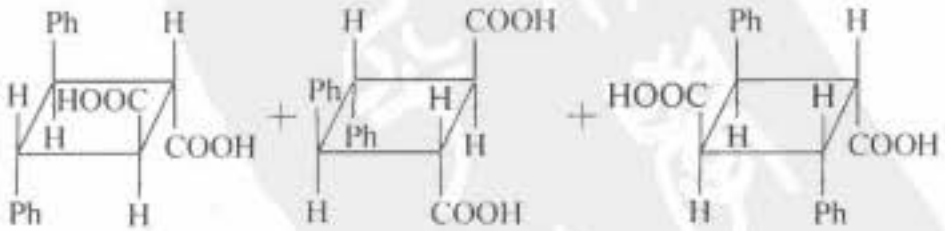
(v) 

(vi) 

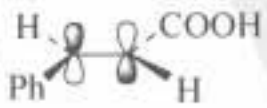
习题 16—11　写出下列反应的产物，并用前线轨道理论予以解释。

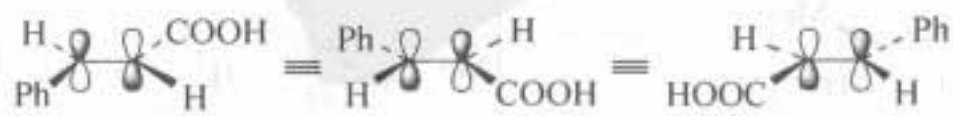


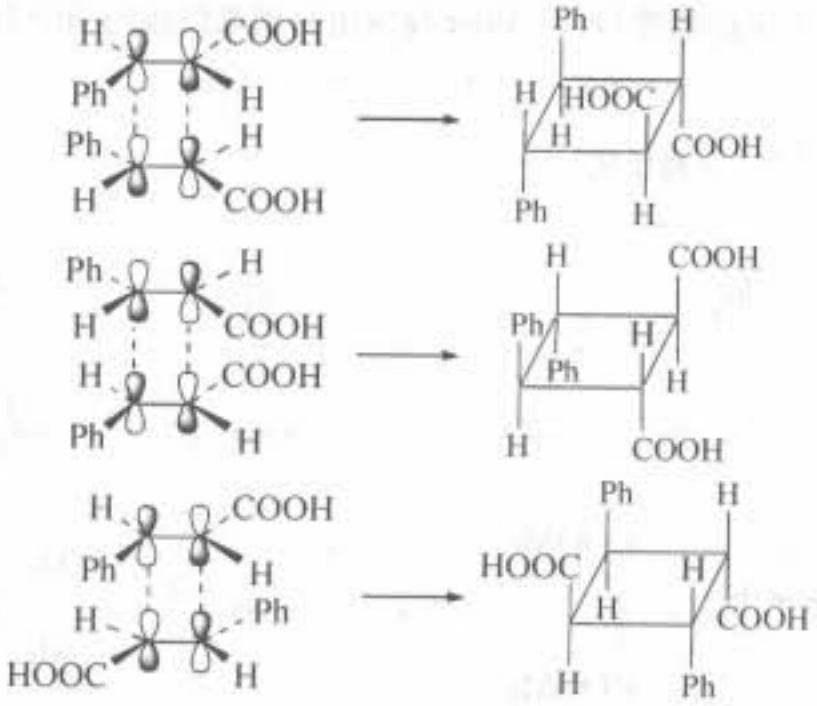
解　产物为



光照下，一个分子激发态的 HOMO 与另一分子基态的 LUMO 的对称性匹配，可推出产物的结构：

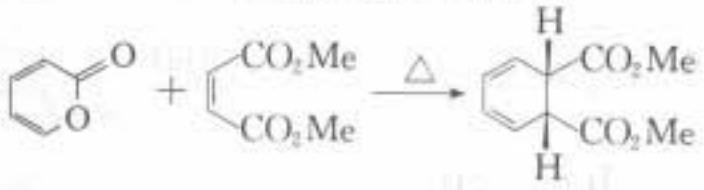
一分子激发态HOMO 

另一分子基态LUMO 

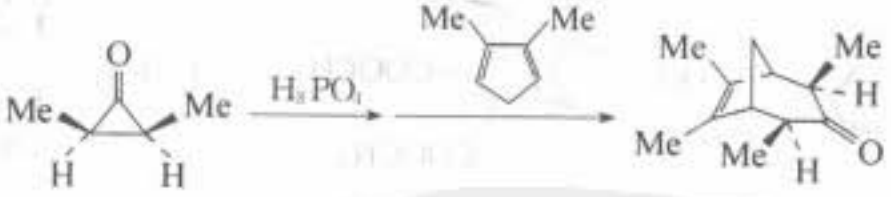


习题 16—12　写出下列转换的反应机理。

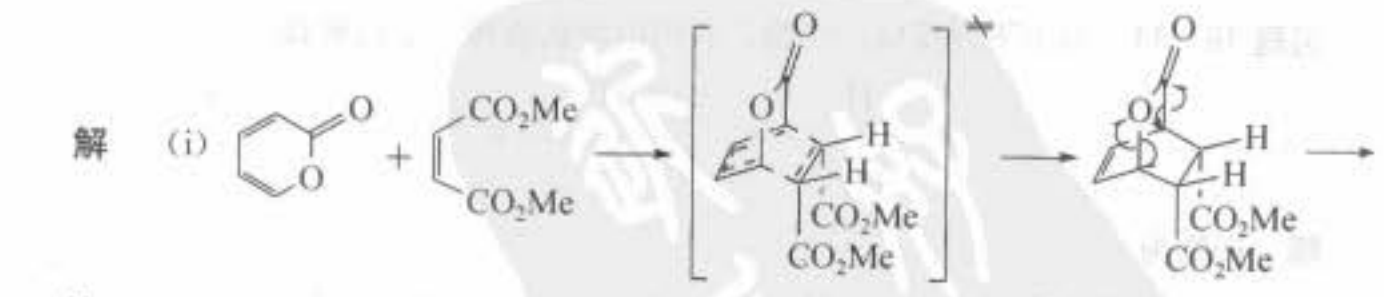
(i)

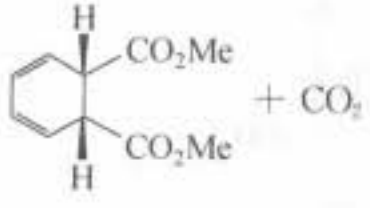


(ii)

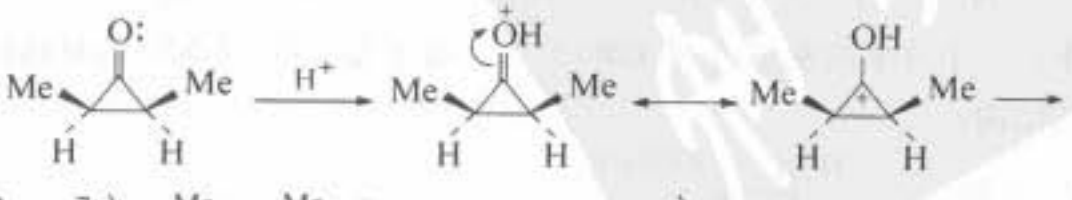


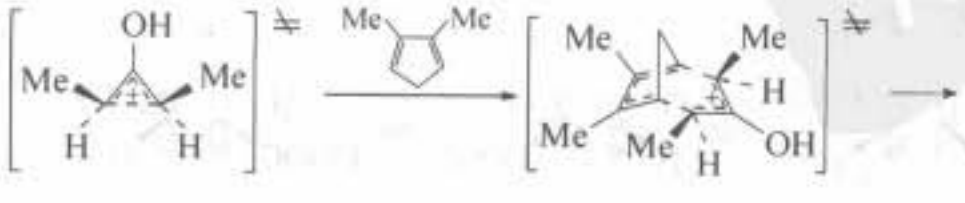
解　(i)

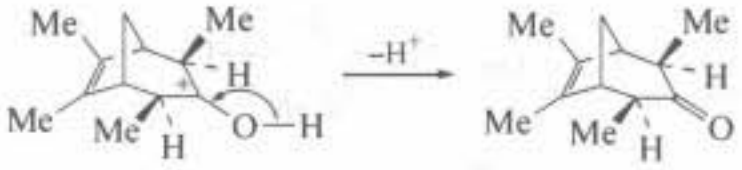




(ii)







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

(i) 腈叶立德 —C≡N⁺—C⁻　　(ii) 腈亚胺 —C≡N⁺—N̈⁻—

(iii) 氧化腈 —C≡N⁺—Ö⁻:　　(iv) 甲亚胺叶立德 C=N⁺(—)—C⁻

(v) 甲亚胺亚胺 C=N⁺(—)—N̈⁻—　　(vi) 氧化甲亚胺 C=N⁺(—)—Ö⁻:

(vii) 羰基叶立德 C=O⁺—C⁻

解 (i) —C≡N⁺—C⁻ ⟷ —C⁺=N̈—C⁻

(ii) —C≡N⁺—N̈⁻— ⟷ —C⁺=N̈—N̈⁻—

(iii) —C≡N⁺—Ö⁻: ⟷ —C⁺=N̈—Ö⁻:

(iv) C=N⁺(—)—C⁻ ⟷ C⁺—N̈(—)—C⁻

(v) C=N⁺(—)—N̈⁻— ⟷ C⁺—N̈(—)—N̈⁻—

(vi) C=N⁺(—)—Ö⁻: ⟷ C⁺—N̈(—)—Ö⁻:

(vii) C=O⁺—C⁻ ⟷ C⁺—Ö—C⁻

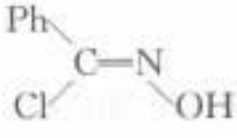
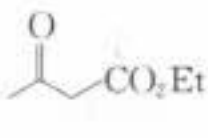
习题 16—14 完成下列反应式。

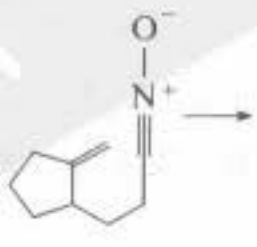
(i) CH_2N_2 + 苯 ⟶

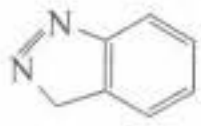
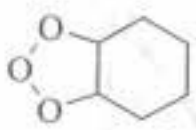
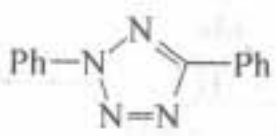
(ii) O_3 + 环己烯 ⟶

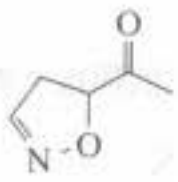
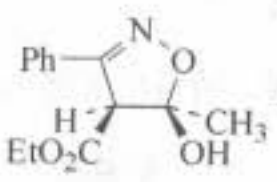
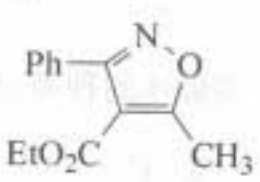
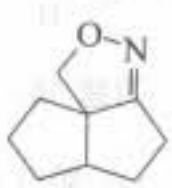
(iii) $PhN_3 + PhCN$ ⟶

(iv) $HC{\equiv}\overset{+}{N}-\overset{-}{O}$ +  ⟶

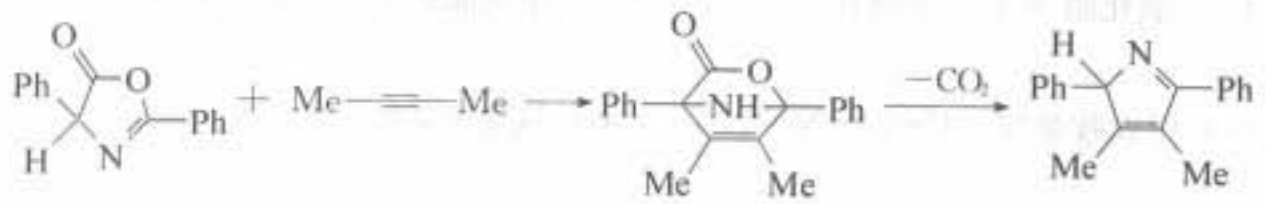
(v)  +  ⟶

(vi) 

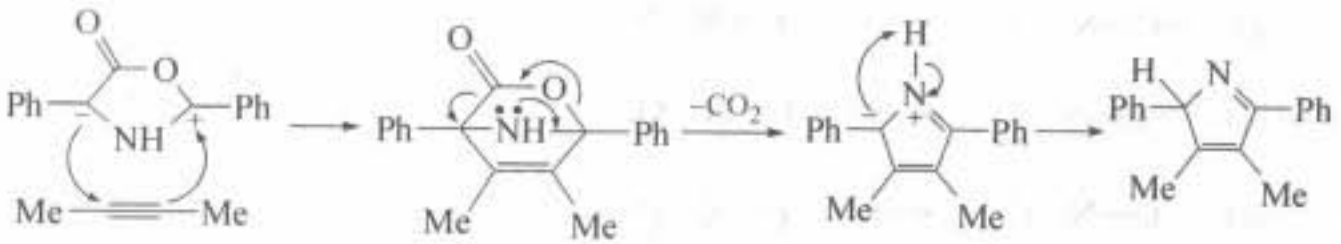
解 (i)  (ii)  (iii) 

(iv)  (v)   (vi) 

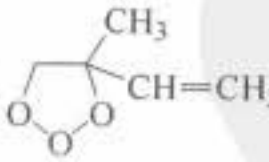
习题 16—15 阐明下列反应的反应机理。



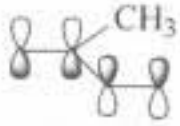
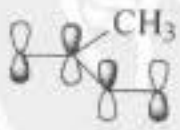
解 

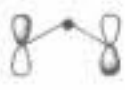


习题 16—16 在加热条件下，臭氧和异戊二烯加成的主要产物是什么？应用前线轨道理论说明理由。

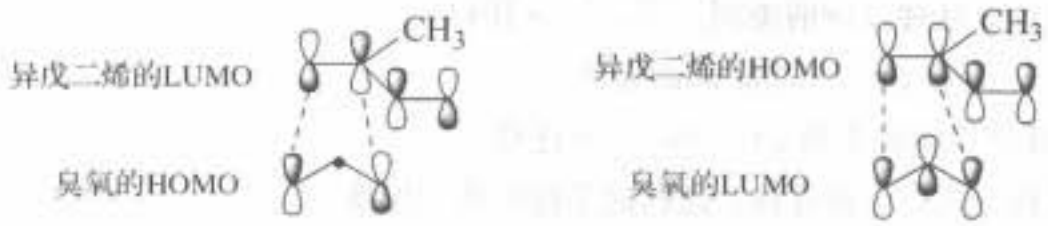
解 主要产物是  。

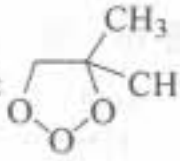
前线轨道理论认为，两个分子发生环加成反应时，起决定作用的是一个分子的 HOMO 和另一个分子的 LUMO，这两个分子轨道必须发生同位相重叠，也即必须对称性允许。臭氧分子和异戊二烯的 HOMO 和 LUMO 如下所示：

异戊二烯的HOMO  异戊二烯的LUMO 

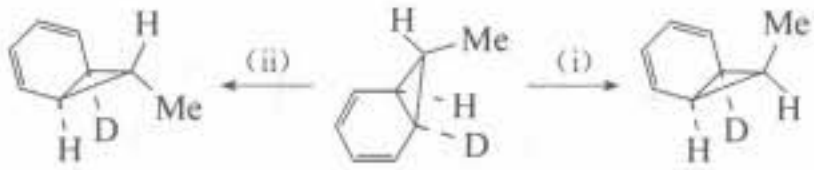
臭氧的HOMO  臭氧的LUMO 

从臭氧的 HOMO 和异戊二烯的 LUMO，或臭氧的 LUMO 和异戊二烯的 HOMO 的对称性可知，发生 1,2-加成时，轨道的对称性允许，而发生 1,4-加成时，轨道的对称性禁阻。



因此在加热条件下，臭氧和异戊二烯发生 1,2-加成，主要产物是  。

习题 16—17　应用前线轨道理论分析下面两个反应各是如何进行的？

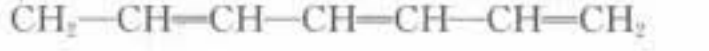


解　(i) C [1，5] σ 迁移，手性碳构型保持，同面迁移，反应是在加热条件下进行的。

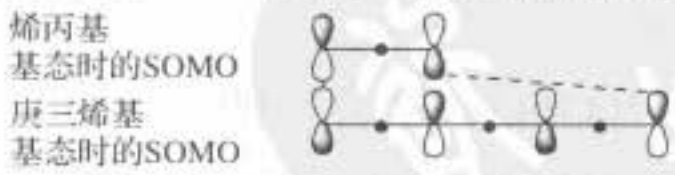
(ii) C [1，5] σ 迁移，手性碳构型翻转，同面迁移，反应是在光照条件下进行的。

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

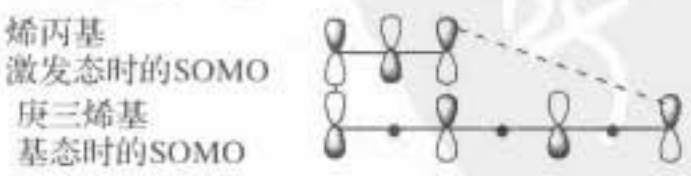
解　不妨以如下化合物为例来说明：



该化合物可以看成是由烯丙基和庚三烯基通过 σ 键连接而成的。基态时，烯丙基的 SOMO（单占轨道）与庚三烯的 SOMO 进行[3,7] σ 同面-同面迁移是对称性允许的。



激发态时，烯丙基的单占轨道（SOMO）与庚三烯的单占轨道进行[3,7]σ 同面-同面迁移是对称性禁阻的，而进行[3,7]σ 同面-异面迁移是对称性允许的。



因此，[3,7]σ 迁移在基态时应按同面-同面迁移方式发生迁移，在激发态时应按同面-异面迁移方式发生迁移。

习题 16—19　指出在加热条件下，下列 σ 迁移反应的类别及迁移方式。



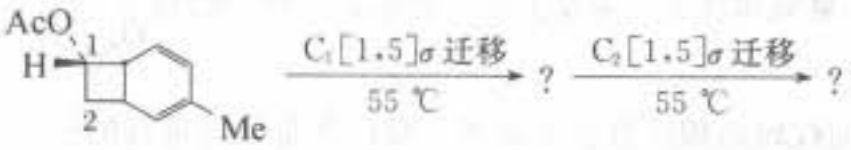
解　(i) σ迁移反应的类别：[5，5] σ迁移

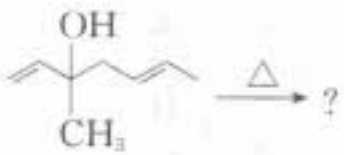
迁移方式：同面-同面迁移。

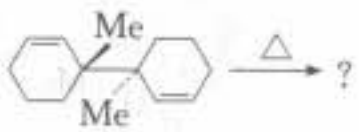
(ii) σ迁移反应的类别：C [1，3] σ迁移

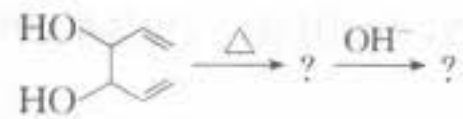
迁移方式：同面迁移，迁移的手性碳构型保持。

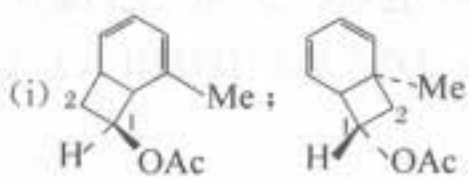
习题 16—20　完成反应式（注意产物的立体化学）。

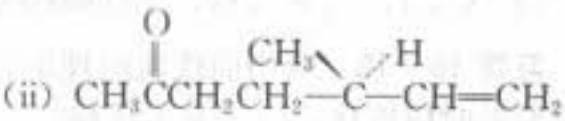
(i) 

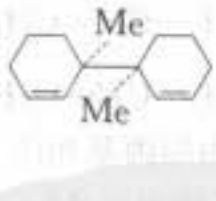
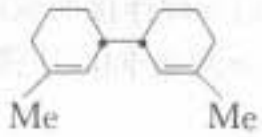
(ii) 

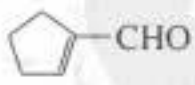
(iii) 

(iv) 

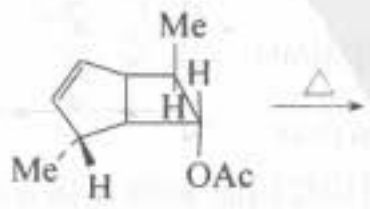
解　(i) 

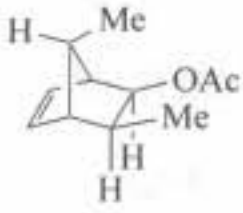
(ii) 

(iii) 两个六元环绕其间的单键旋转后变成  ，加热后，发生 C[3,3] σ同面-同面迁移，生成  。

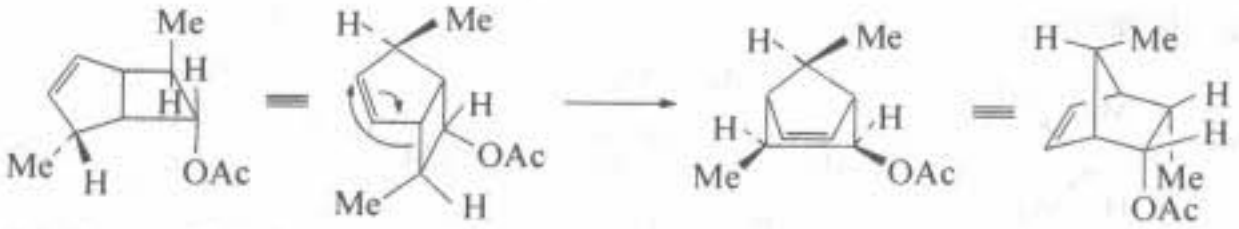
(iv) $OHCCH_2CH_2CH_2CH_2CHO$； 

习题 16—21　完成反应式，写出下列反应的过程，用前线轨道表示其过渡态，并指出反应类型。



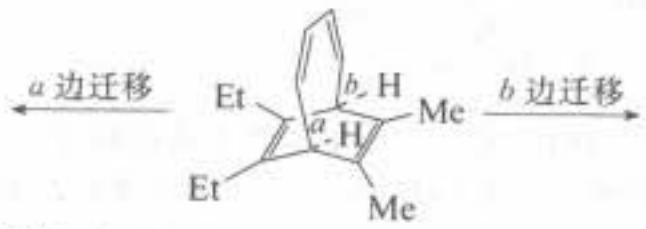
解　 

反应机理如下：

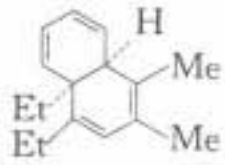
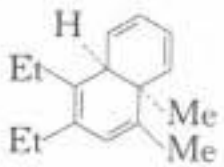


反应类型：C[1,3] σ 迁移，手性碳构型翻转。

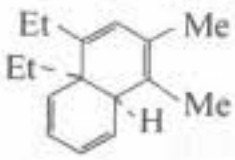
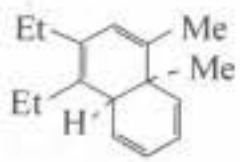
习题 16—22 完成反应式，并指出反应类型及反应的立体化学过程。



解 (1) 反应条件若为光照，则

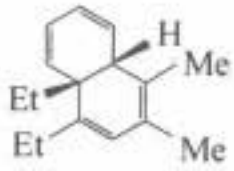
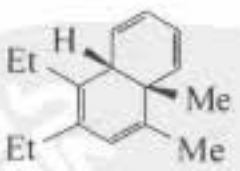
a 边迁移产物：  或 

反应类型：C[1,3] σ 同面迁移。

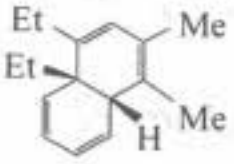
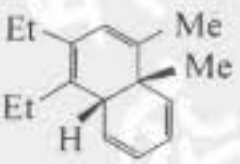
b 边迁移产物：  或 

反应类型：C[1,3] σ 同面迁移。

(2) 反应条件若为加热，则

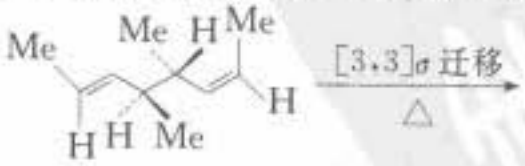
a 边迁移产物：  或 

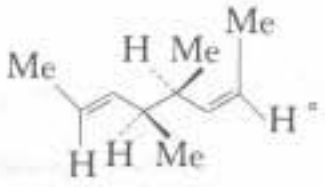
反应类型：C[1,3] σ 异面迁移。

b 边迁移产物：  或 

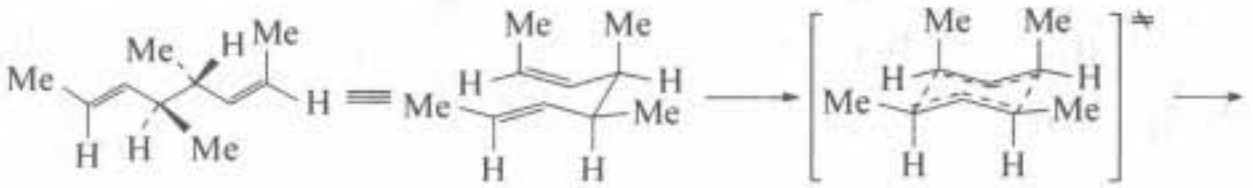
反应类型：C[1,3] σ 异面迁移。

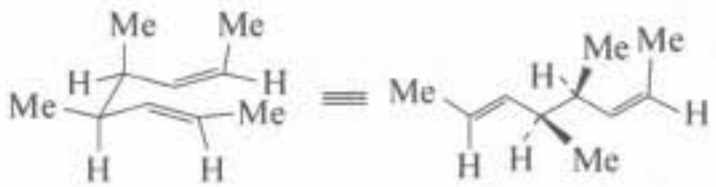
习题 16—23 请写出下列反应的主要产物及相应的反应机理。



解 主要产物为 

反应机理如下：





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

解 基态时：



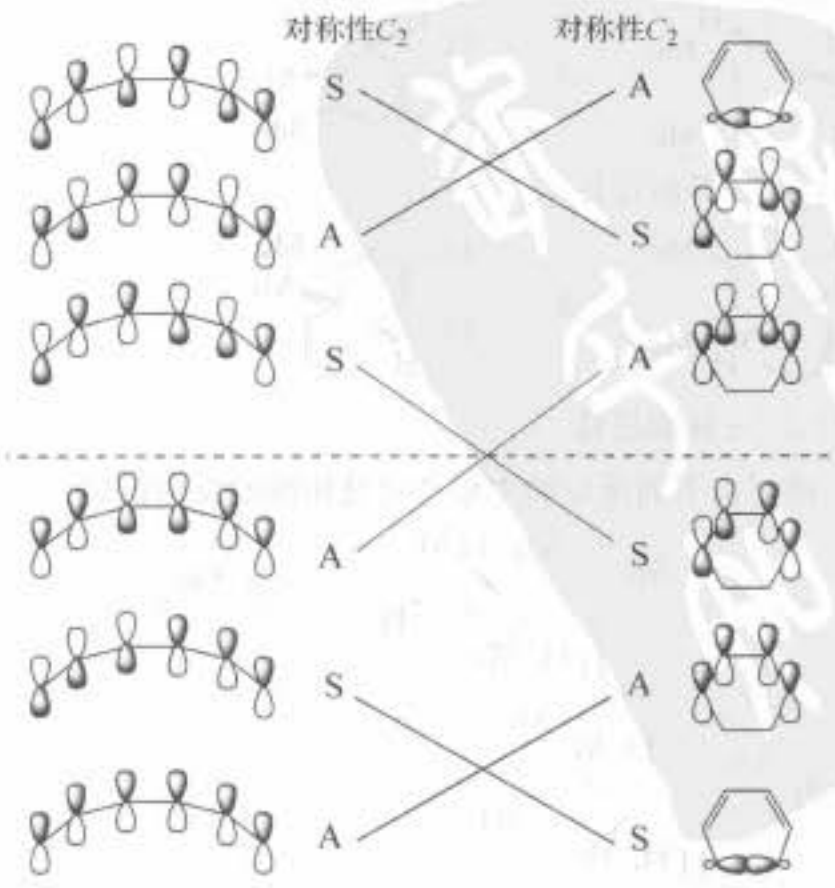
激发态时：



能级相关图及分析略。

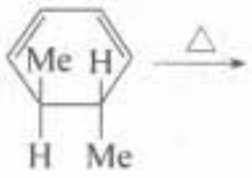
习题 16—25 画出 1,3,5-己三烯顺旋关环的能级相关图。应用能级相关图，判断反应应在什么条件下发生？所得结论与电环化反应的选择规则是否相同？

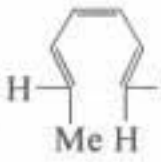
解 1,3,5-己三烯顺旋关环的能级相关图如下：



从能级相关图可以看出，关联级超越了分界线，因此，加热的情况下，1,3,5-己三烯顺旋关环是对称性禁阻的；光照的情况下，1,3,5-己三烯顺旋关环是对称允许的。所得结论与电环化反应的选择规则是完全一致的。

习题 16—26　完成下面的反应式，并用芳香过渡态理论解释此电环化反应。



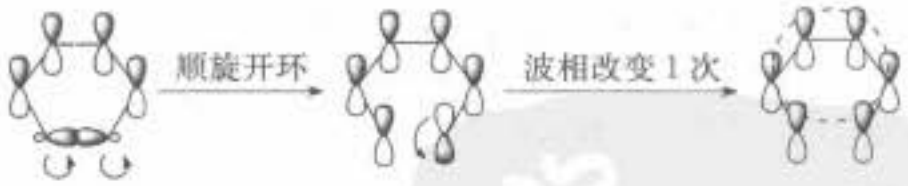
解　产物为  。

芳香过渡态理论认为，无论是 Hückel 体系还是 Möbius 体系，加热条件进行的反应，过渡态必须是芳香性的。对旋开环时的过渡态波相改变次数为 0，是 Hückel 体系。



反应属 $(4n+2)\pi$ 电子体系，过渡态在 Hückel 体系是芳香性的，因此加热条件下是对称允许的。

顺旋开环时的过渡态波相改变次数为 1，是 Möbius 体系。

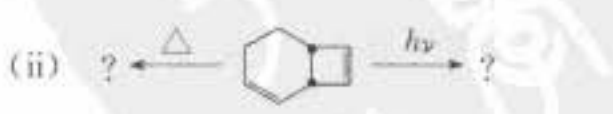


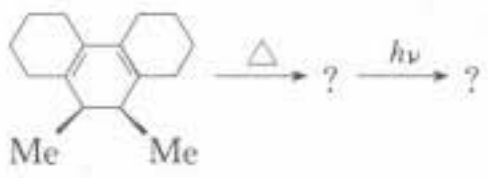
反应属 $(4n+2)\pi$ 电子体系，其过渡态在 Möbius 是反芳香性的，因此在加热条件下是对称禁阻的。

所以该反应在加热条件下进行的是对旋开环反应。

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

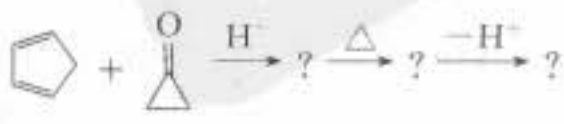
(i) 

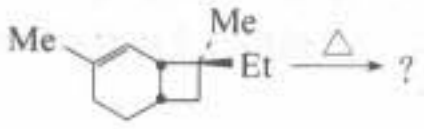
(ii) 

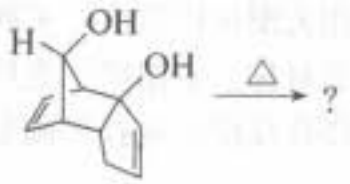
(iii) 

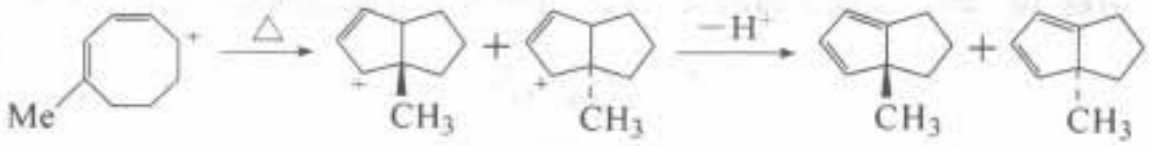
(iv) 

(v) 

(vi) 

(vii) 

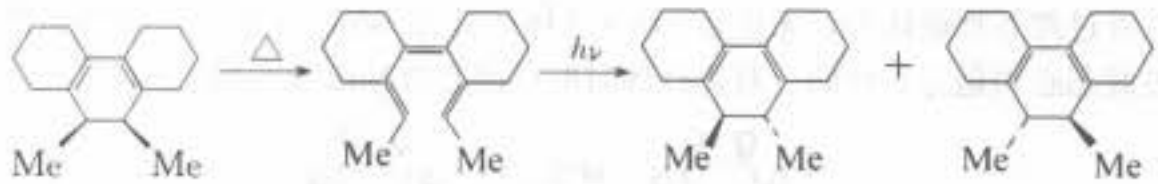
(viii) 

解 (i) 

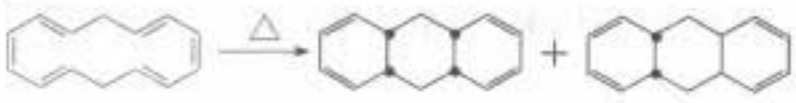
第一步反应为电环化反应，顺旋关环。

(ii) 

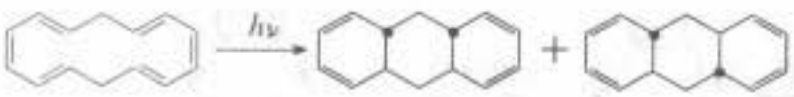
加热条件下为逆向电环化反应，顺旋开环；光照条件下为电环化反应，对旋开环。

(iii) 

第一步加热条件下为逆向电环化反应，对旋开环；第二步光照条件下为电环化反应，顺旋关环。

(iv) 

加热条件下为电环化反应，对旋关环。



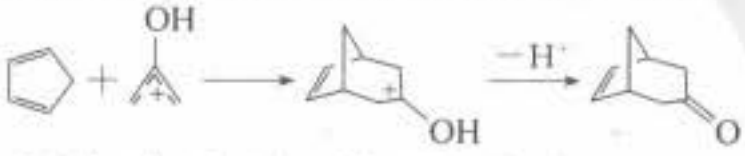
光照条件下为电环化反应，顺旋关环。

(v) 

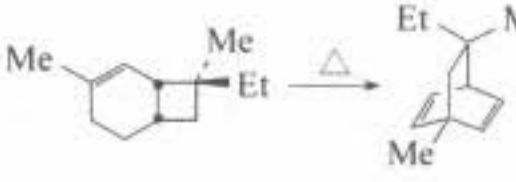
为逆向 Diels-Alder 反应。

(vi) 

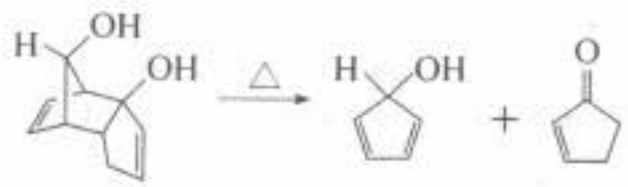
第二步加热条件下的反应为逆向电环化反应，对旋开环。



第一步反应为环加成反应，同面-同面加成。

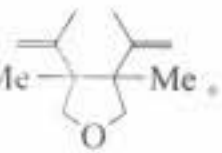
(vii) 

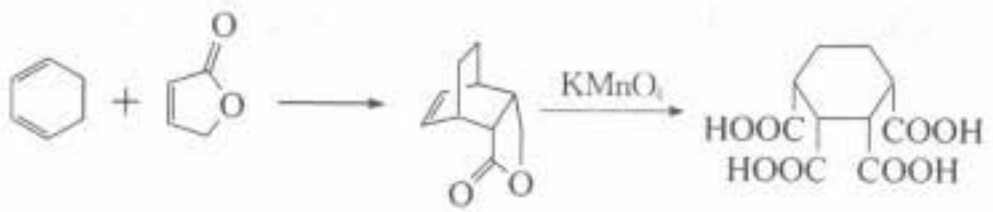
为 C[1,3] σ 同面迁移，构型翻转。

(viii)  为逆向 Diels-Alder 反应。

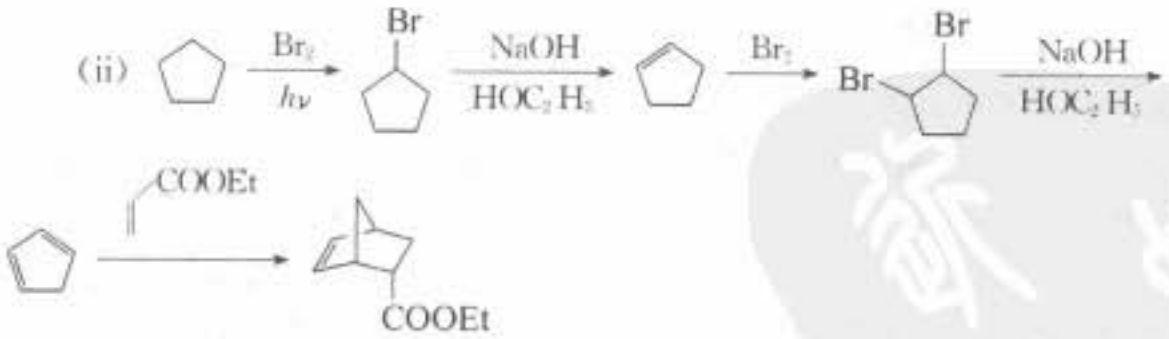
习题 16—28 (i) 以环己烯和 γ-2-丁烯内酯为原料，合成  ，并写出产物的名称。

(ii) 用环戊烷、丙烯酸乙酯及必要的无机试剂合成  ，并写出产物的名称。

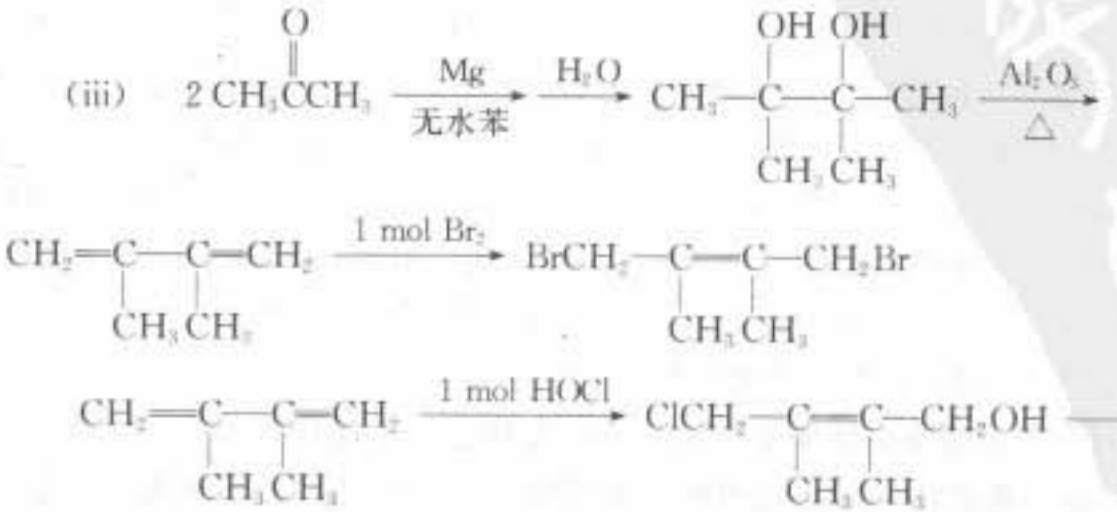
(iii) 用丙酮为起始原料，选用必要的其他试剂合成  。

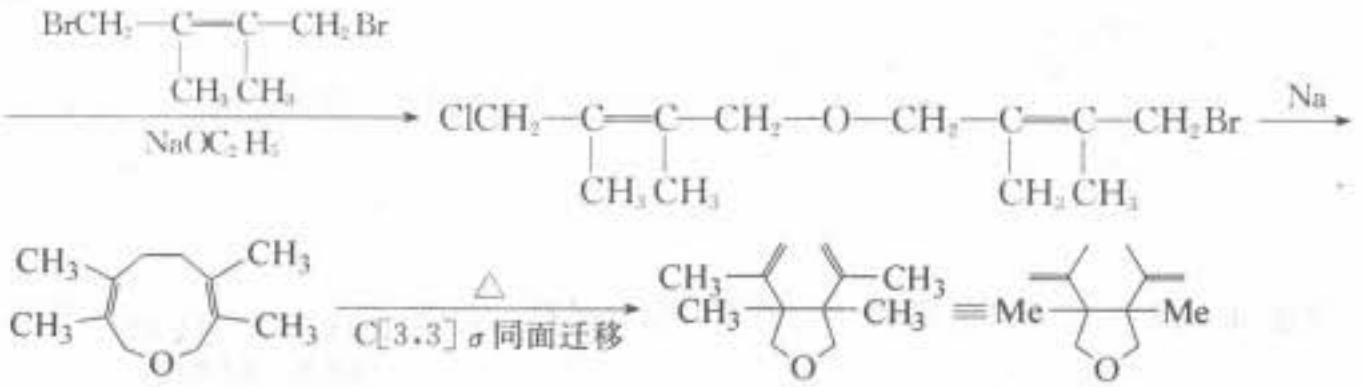
解 (i) 

产物名称：(1*R*,2*R*,3*S*,4*S*)-环己烷-1,2,3,4-四羧酸

(ii) 

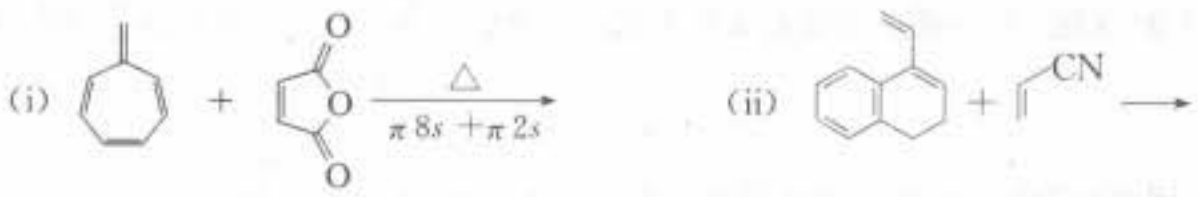
产物名称：(5*S*)-5-乙氧羰基二环[2.2.1]庚-2-烯

(iii) 

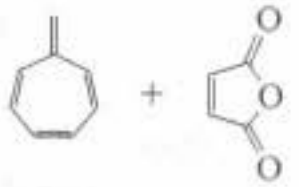


产物名称：2,3-二甲基-2,3-二异丙烯基-1,4-环氧丁烷

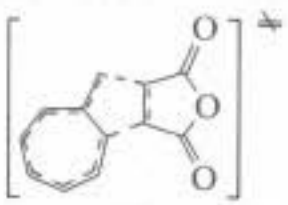
习题 16—29 写出下列反应的过渡态及产物。



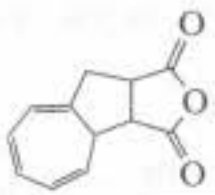
解 (i) 过渡态：



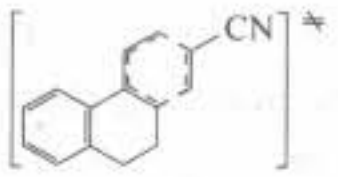
产物：



(ii) 过渡态：



产物：



习题 16—30 回答下列问题：

(i) 为什么 2,4-环戊二烯酮与环戊二烯发生[2+4]加成反应主要得内型产物，而与环戊烯反应主要得外型产物?

(ii) 蒽与亲双烯体发生环加成反应时，为什么总是在 9,10 位与亲双烯体形成 σ 键?

(iii) 为什么在基态时，苯不能发生环加成反应，而在光照时却能发生?

解 (i) Diels-alder 反应是立体专一的顺式加成反应，当双烯体上有给电子基，而亲双烯体上有不饱和基团与双键共轭时，优先生成内型加成产物。但若亲双烯体上的不饱和基团与双键不共轭时将主要得到外型产物。2,4-环戊二烯酮与环戊二烯发生[2+4]加成反应时，环戊二烯为双烯体，而 2,4-环戊二烯酮作为亲双烯体，其分子中有不饱和基团与双键共轭，因此主要得到内型产物；而当环戊二烯与环戊烯反应时，环戊烯作为亲双烯体，其分子中无不饱和基团与双键共轭，因此主要得到外型产物。

(ii) 因为蒽与亲双烯体发生环加成反应时，在 9,10 位与亲双烯体形成 σ 键，所得的产物中有两个完整的苯环，这样的产物较稳定。

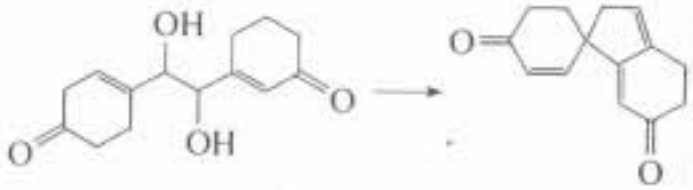
(iii) 在基态时，苯不能发生环加成反应，是因为基态时苯环具有芳香性，十分稳定，通常情况下不容易被破坏。而在光照时，苯环吸收一定的能量处于激发态，处于

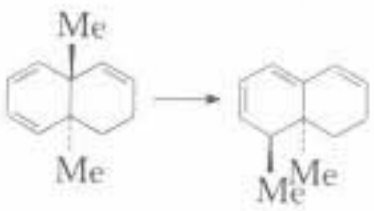
激发态的苯环较活泼，故可以发生环加成反应。

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

(i) 

(ii) 

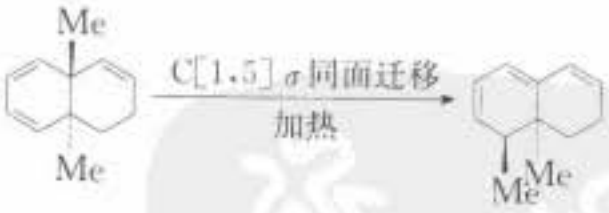
(iii) 

(iv) 

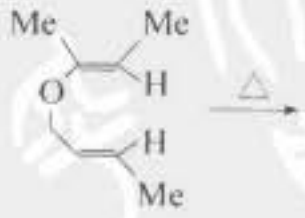
解 (i) 

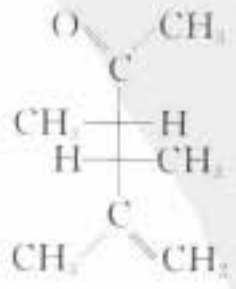
(ii) 

(iii) (略)

(iv) 

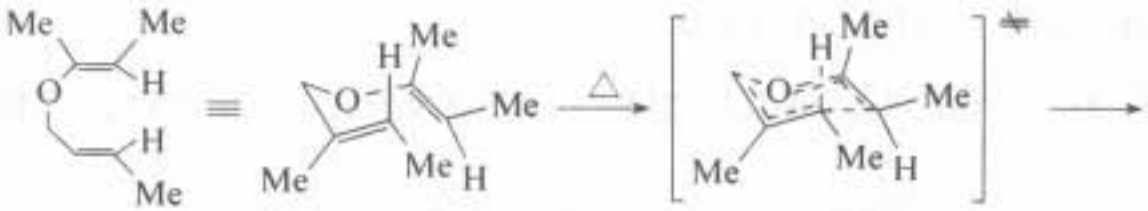
习题 16—32 写出下列反应的 (i) 反应产物，(ii) 反应类别，(iii) 反应机理。

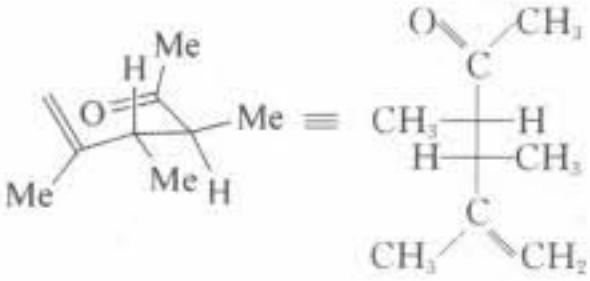


解 (i) 反应产物： 

(ii) 反应类别：C[3,3]σ同面迁移

(iii) 反应机理：





第17章 胺

17.1 知识速览

17.1.1 胺的分类

根据胺分子中烃基的种类不同，胺可分为脂肪胺和芳香胺；根据分子中氮连有的烃基的数目，胺可分为一级胺（伯胺）、二级胺（仲胺）、三级胺（叔胺）和四级铵离子（季铵离子）。

17.1.2 胺的结构

胺可看成是氨分子中的氢原子被烃基取代所形成的化合物。一级胺、二级胺和三级胺分子构型与氨分子构型相似，氮上都有一对孤对电子，因此分子构型都为三角锥形。而四级铵离子因为氮上的孤对电子参与成键，故其构型为四面体形。

17.1.3 胺的物理性质

低级胺是气体或易挥发的液体，气味与氨相似，高级胺为固体。芳香胺为高沸点的液体或低熔点的固体，具有特殊气味。芳香胺的毒性很大，β-萘胺和联苯胺是致癌物。

一级胺、二级胺和三级胺与水能形成氢键，一级胺和二级胺本身分子间也能形成氢键，但其氢键不如醇的氢键强，因此胺的沸点比相对分子质量相同的非极性化合物高，但比相对分子质量相同的醇的沸点低。

17.1.4 胺的反应

1. 胺的成盐反应

胺可与酸反应生成铵盐，说明胺具有碱性。脂肪胺的碱性强于氨。通常，在水中脂肪胺碱性强弱顺序为：仲胺＞伯胺＞叔胺＞氨。

芳香胺中氮原子上的孤对电子与苯环共轭，故芳香胺的碱性比脂肪胺的碱性弱。芳香胺的碱性强弱顺序为：$PhNH_2$ ＞ $(Ph)_2NH$＞ $(Ph)_3N$。对于芳环上有取代基的芳香胺，若苯环上氨基的邻、对位连有给电子基时，碱性一般会增强，但邻位取代基由于位阻的原因，影响较小，有时甚至起相反作用，如邻甲苯胺和邻甲氧基苯胺的碱性

比苯胺还弱。若苯环上连有吸电子基，则碱性一般减弱，且吸电子基位于氨基的邻位和对位时影响更为明显，同时由于邻位距离近，除了有更为明显的吸电子诱导效应外，还由于空间位阻及形成氢键等原因，使氨基的碱性降低更为明显。

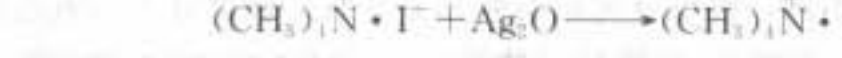
胺与酸作用可形成有机铵盐，有机铵盐与强碱作用又会析出胺。三级胺与卤代烷作用，可得四级铵盐：



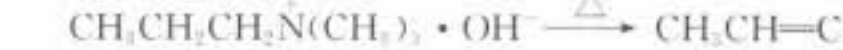
四级铵盐与强碱（NaOH，KOH）反应生成四级铵碱。四级铵碱也属于强碱，因此反应为可逆反应。有些四级铵盐可用作相转移催化剂，将溶于水相而不溶于有机相中的反应物带到有机相中，与有机相中的另一反应物进行反应，从而使反应顺利进行。

2. 四级铵碱的 Hofmann 消除反应

四级铵盐与湿的 Ag_2O 作用，可制得四级铵碱：

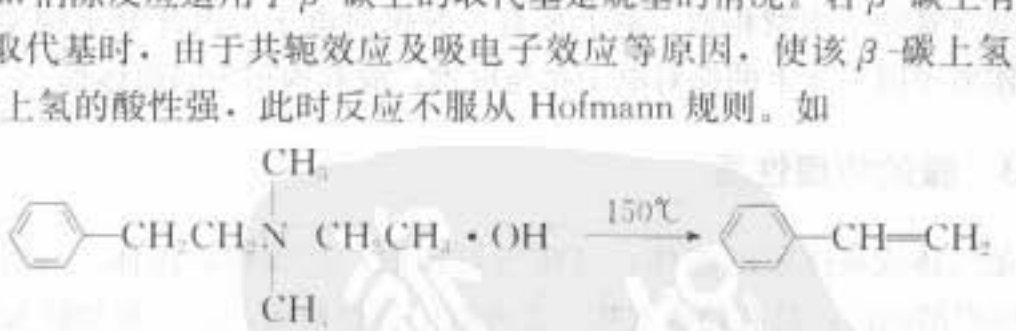


四级铵碱在加热条件下发生热分解生成烯烃，这一反应称为 Hofmann 消除反应。

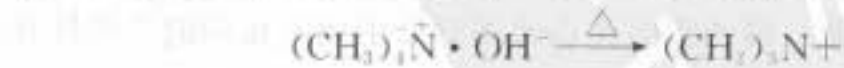


Hofmann 消除反应属于强碱作用下的 E2 消除反应（反式消除）。当四级铵碱的一个烃基上有两个 β-氢时，主要是消除酸性较强的 β-氢，生成双键碳上取代基较少的烯烃。

Hofmann 消除反应适用于 β-碳上的取代基是烷基的情况。若 β-碳上有苯基、乙烯基、羰基等取代基时，由于共轭效应及吸电子效应等原因，使该 β-碳上氢的酸性比未取代的 β-碳上氢的酸性强，此时反应不服从 Hofmann 规则。如



若四级铵碱上的四个烃基均无 β-氢时，则热分解为三级胺和醇。如



Hofmann 消除反应可用于胺的结构测定。即先将胺与足量的 CH_3I 反应，使胺转变成四级铵盐，然后用湿的 Ag_2O 处理四级铵盐，使之转变成四级铵碱，再将干燥的四级铵碱加热分解，则发生 Hofmann 消除反应生成三级胺和烯烃，从而可以测定出胺的结构。

3. 胺的酰化和 Hinsberg 反应

伯胺、仲胺与酰氯、酸酐和酯反应可制备酰胺。叔胺与酰氯、酸酐和酯不反应。磺酰氯，特别是苯磺酰氯及对甲苯磺酰氯，常用于一级胺及二级胺的磺酰化。一级胺、二级胺和三级胺与磺酰氯的反应称为 Hinsberg 反应。Hinsberg 反应常用来鉴别一级胺、二级胺和三级胺：一级胺形成的磺酰胺可溶于碱；二级胺形成的磺酰胺不溶于碱；三级胺与磺酰氯不反应，但三级胺可溶于酸。如

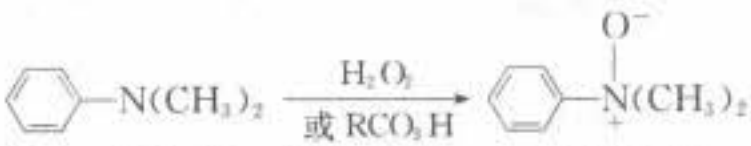
$$RNH_2 + PhSO_2Cl \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \underset{\text{(可溶于碱)}}{PhSO_2NHR}$$

$$R_2NH + PhSO_2Cl \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \underset{\text{(不溶于碱,也不溶于酸)}}{PhSO_2NR_2}$$

$$R_3N + PhSO_2Cl \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \text{不反应}$$

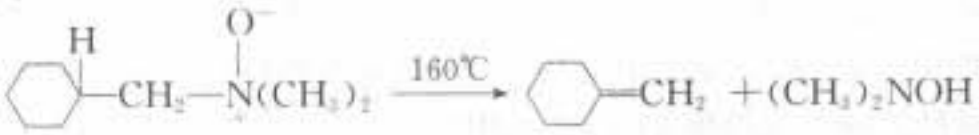
4. 胺的氧化和 Cope 消除

铵盐很稳定，但胺很容易氧化，特别是芳香胺，大多数氧化剂使胺氧化成焦油状物。但过氧化氢和过酸能使三级胺氧化为氧化胺。如



氧化胺的偶极矩较大，熔点高，不溶于乙醚、苯，易溶于水。

若氧化胺的 β-碳上有氢，当加热到 150～200℃时会发生热分解，得羟胺及烯，这一反应称为 Cope 消除。如



当氧化胺的一个烃基上有两个 β-氢时，得到混合烯烃，但以双键碳上取代基较少的烯烃为主。如



脂肪族一级胺被过氧化氢氧化成肟，二级胺被氧化成羟胺。一级芳香胺和二级芳香胺被过氧化氢氧化成羟胺、亚硝基物。

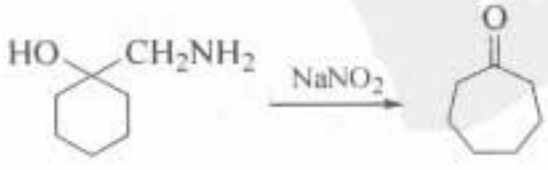
5. 胺与亚硝酸的反应

一级脂肪胺与亚硝酸反应生成重氮盐，但脂肪胺的重氮盐非常不稳定，会自发地分解并进行一系列的取代、重排、消除反应，最后得到氮气、醇、烯等复杂产物。如

$$RNH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} [R-\overset{+}{N}\equiv N]\ Cl^- \xrightarrow{H_2O} N_2 + \text{醇，烯，卤代烷的混合物}$$

一级脂肪胺与亚硝酸反应释放出的氮气是定量的，因此该反应可用来测定一级氨基的含量。

1-氨甲基环烷醇与亚硝酸反应，得到环上增加一个碳的环酮，这一反应称为 Tiffeneau-Demjanov 反应。如



反应过程是氨甲基中氨基被氧化成重氮离子，重氮离子失去氮形成碳正离子，碳正离子发生重排。此方法适用于制 C_5～C_9 环酮。

二级脂肪胺与亚硝酸反应得 N-亚硝基二级胺。

$$R-\overset{\overset{H}{|}}{N}-R' \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} R-\overset{\overset{NO}{|}}{N}-R'$$

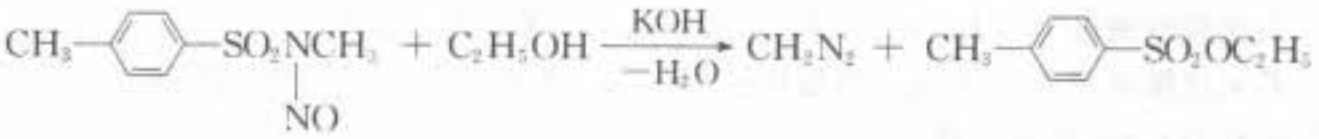
产物为黄色油状液体或固体。这一反应可用来鉴别二级胺。

三级脂肪胺的氮上没有氢，因此在氮上不能发生亚硝化作用。

6. 重氮甲烷

重氮甲烷（CH_2N_2）是一种黄色有毒气体，具有爆炸性（200℃爆炸）。它能溶于乙醚，并且比较安定。

N-甲基-*N*-亚硝基对甲苯磺酰胺在碱作用下分解可制得重氮甲烷：



重氮甲烷可以发生下列反应：

① 与酸性化合物反应　重氮甲烷是一个很重要的甲基化试剂，与酸反应生成甲酯，与酚、β-二酮和 β-酮酯的烯醇等反应生成甲醚。

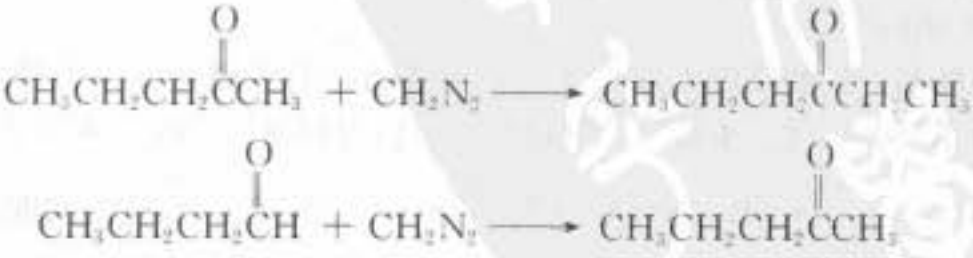
② 形成卡宾　在光的作用下，重氮甲烷分解成亚甲基卡宾：

$$CH_2=\overset{+}{N}=\overset{-}{N} \xrightarrow{h\nu} H_2C: + N_2$$

重氮甲烷的衍生物也能形成卡宾：

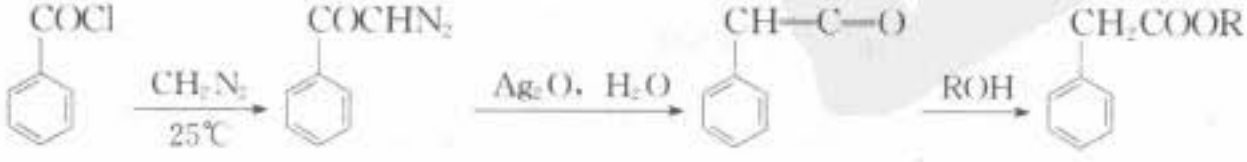
$$R_2C-\overset{+}{N}=\overset{-}{N} \xrightarrow{h\nu} R_2C: + N_2$$

③ 与醛、酮的反应　重氮甲烷与醛、酮反应能形成比原来醛、酮多一个碳原子的酮：



基团的转移顺序为：$H > CH_3 > RCH_2 > R_2CH > R_3C$。此反应可用于环酮的扩大。

④ 与酰氯的反应　重氮甲烷与酰氯反应生成重氮酮，重氮酮在氧化银催化下与水共热，生成酰基卡宾，酰基卡宾发生重排变成烯酮，烯酮与水反应产生酸。如



17.1.5 胺的制备

1. 氨或胺的烷基化

氨与卤代烷反应生成一级胺，一级胺继续与卤代烷反应生成二级胺，二级胺继续生成三级胺，三级胺继续生成四级铵盐，最后得到的是多种产物的混合物。

$$NH_3 \xrightleftharpoons{RX} RNH_2 \xrightleftharpoons{RX} R_2NH \xrightleftharpoons{RX} R_3N \xrightleftharpoons{RX} R_4\overset{+}{N}$$

使用大量过量的氨可使反应停留在一级胺阶段。如

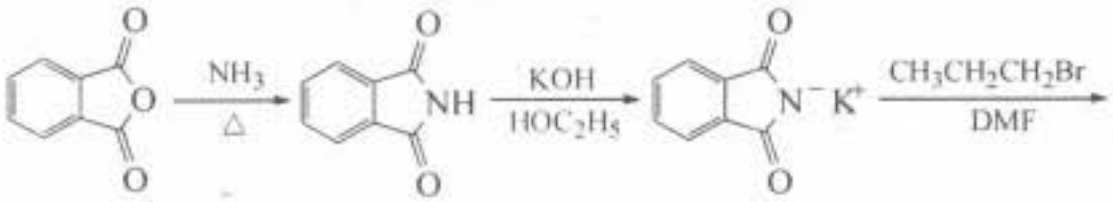
$$CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCOOH \xrightarrow{NH_3\text{（大大过量）}} CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$$

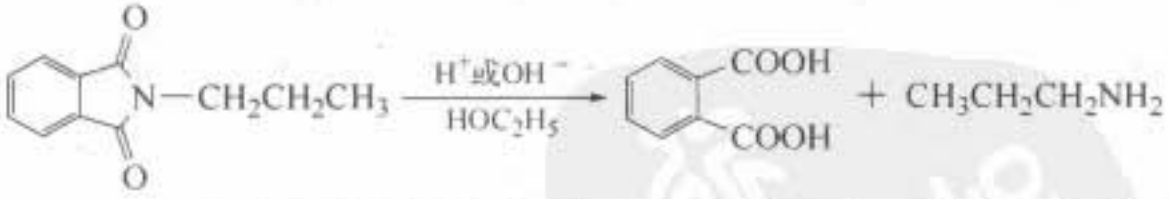
卤代烷的反应活性为 RI > RBr > RCl。一级卤代烷最好，二级卤代烷次之，三级卤代烷易发生消除反应。

用二级胺的锂盐进行烷基化反应可得到较多的三级胺。如

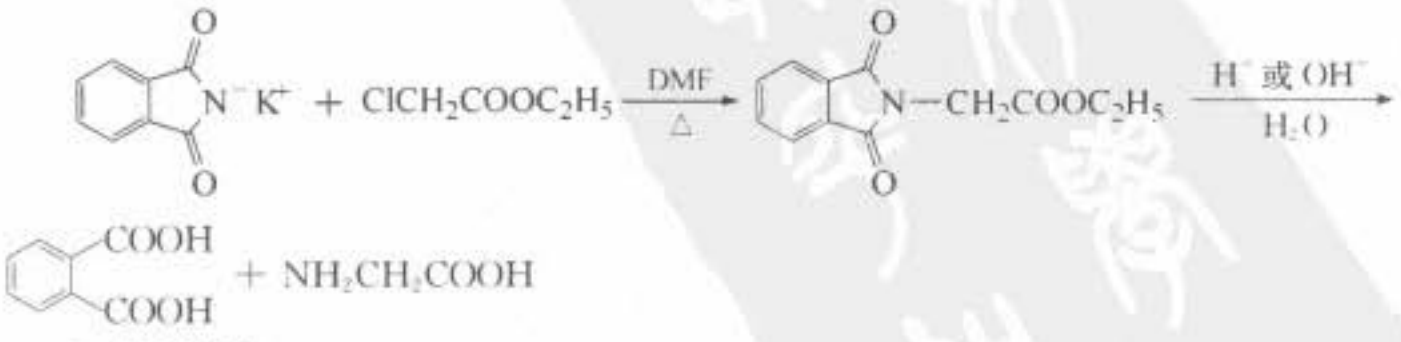
$$(C_2H_5)_2NH \xrightarrow[\triangle]{RLi} (C_2H_5)_2\bar{N}Li^+ \xrightarrow{n\text{-}C_8H_{17}Br} n\text{-}C_8H_{17}N(C_2H_5)_2$$

2. Gabriel 合成法





Gabriel 合成法是制备纯净的一级胺的一种好方法。有些氨基酸也是用此法制备的。



3. 用醇制备

醇与氨在催化剂作用下加热、加压可生成胺，但得到的是一级胺、二级胺、三级胺的混合物。工业上甲胺、二甲胺、三甲胺及其他低级胺均是用这种方法合成，经蒸馏后再加以分离。

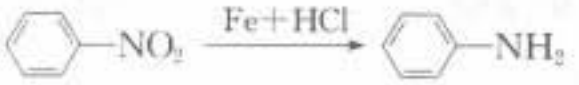
$$CH_3OH + NH_3 \xrightarrow[\text{加热，加压}]{Al_2O_3} CH_3NH_2 + (CH_3)_2NH + (CH_3)_3N + H_2O$$

醇与磺酰氯反应形成磺酸酯，磺酸酯与邻苯二甲酰亚胺的钾盐作用，然后肼解得到胺。若原醇羟基所连的碳为手性碳，则构型翻转。

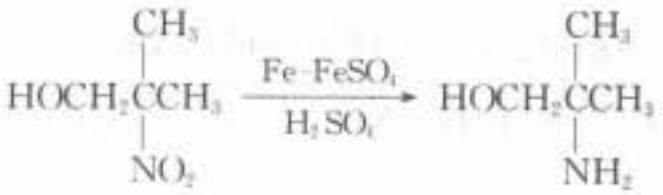
4. 含氮化合物的还原

① 酰胺还原　一级酰胺、二级酰胺和三级酰胺可用氢化铝锂还原为相应的一级胺、二级胺和三级胺。

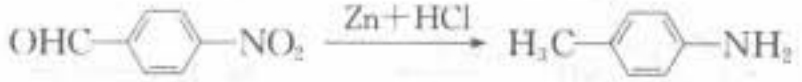
② 硝基化合物还原　芳香硝基化合物的还原是制备芳香一级胺的常用方法。常用的还原剂是金属加酸。金属可用铁、锌或锡，酸可用盐酸、硫酸或醋酸，工业上以铁屑加盐酸最为常用。如



脂肪族硝基化合物常在酸性介质中用铁粉和硫酸亚铁来还原，这是制备脂肪胺的较好的方法。如



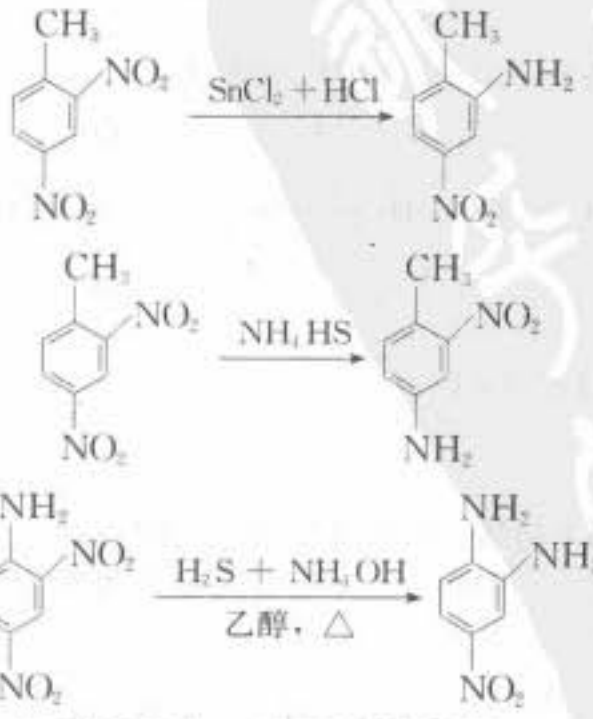
若分子还含有醛基，用锌和盐酸还原，醛基也被还原。如



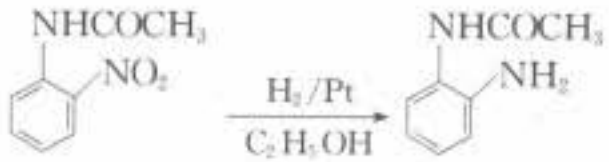
改用氯化亚锡还原，醛基不受影响：



此外还可有硫化铵（H_2S+NH_4OH）、硫氢化钠，硫化钠作还原剂。它们的特点是用计算量的试剂可以将二硝基化合物选择性还原。如



用催化氢化法还原，对环境污染少，常用的催化剂有 Ni，Pt，Pd 等。

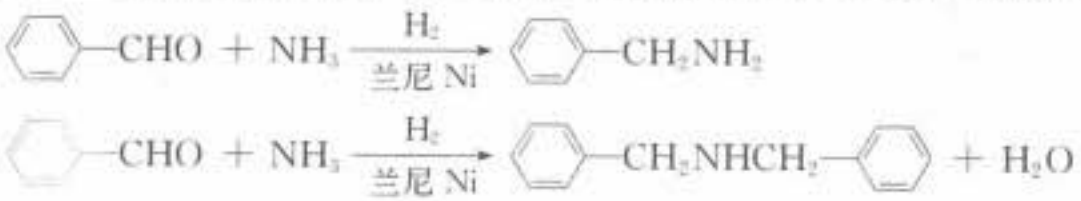


③ 肟的还原 肟可用催化氢化法还原，也可用钠和乙醇或氢化铝锂还原。如

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}NOH \xrightarrow[\text{或 } LiAlH_4]{Na+C_2H_5OH} CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$$

5. 醛、酮的还原氨化（胺化）

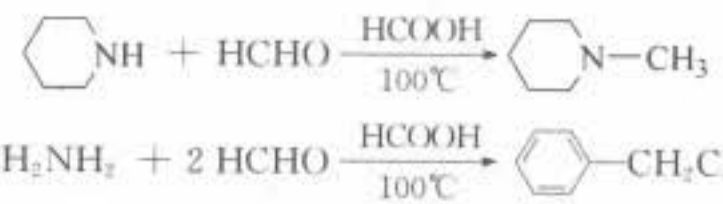
醛、酮可以与氨或胺缩合生成亚胺，然后用催化氢化法或化学还原法还原为胺。如



醛或酮在高温下与甲酸铵反应得一级胺，这一反应称为 Leuckart 反应。如

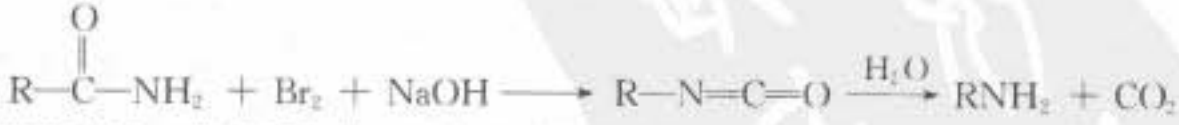


在过量甲酸存在下，甲醛与一级胺或二级胺反应生成三级胺。如



6. 从羧酸及其衍生物制胺

① Hofmann 重排反应 酰胺与次卤酸盐的碱溶液（或卤素的氢氧化钠溶液）作用时放出二氧化碳，生成比酰胺少一个碳原子的一级胺的反应称为 Hofmann 重排反应，又称 Hofmann 降解反应。

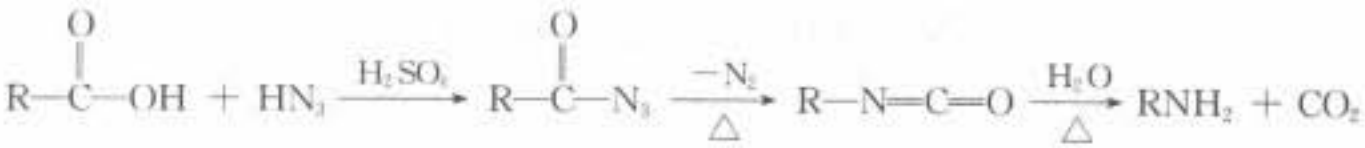


如果酰胺的 α 碳为手性碳，反应后手性碳的构型不变。

② Curtius 反应 由酰氯和叠氮化合物反应生成酰基叠氮，酰基叠氮在惰性溶剂中加热分解，失去氮气，重排成异氰酸酯，然后水解转变成一级胺。这一反应称为 Curtius 反应。

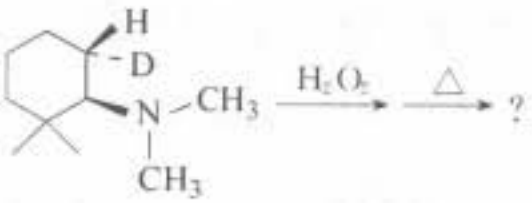


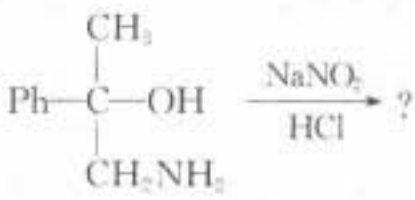
③ Schmidt 反应 羧酸与等物质的量的叠氮酸在惰性溶剂中用硫酸作缩合剂进行缩合，然后在无机酸的作用下，使酰基叠氮分解，重排成异氰酸酯，最后水解转变成一级胺。这个反应称为 Schmidt 反应。如

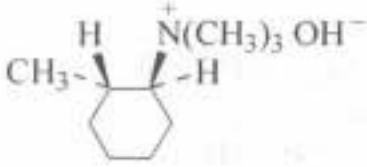


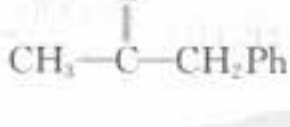
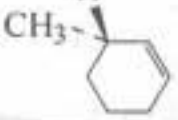
17.2 典型题解

例 1 完成下列反应式。

(i) 

(ii) 

(iii) 

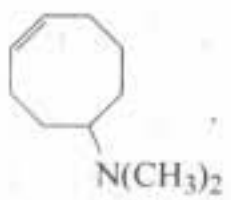
解 (i)  (ii)  (iii) 

解题思路 (i) 叔胺在 H_2O_2 作用下变成氧化叔胺，后者在加热条件下发生热消除反应变成烯烃。氧化叔胺热消除反应的特点是环状过渡态，顺式消除。

(ii) 一级胺与亚硝酸反应生成重氮离子，后者失去一分子 N_2，变成碳正离子，碳正离子发生重排。由于 —Ph 比 $—CH_3$ 更易迁移，故最终产物为苯基丙酮。

(iii) 季铵碱的 Hofmann 反应为反式消除，主要消除酸性较大的 β-H，生成取代基较少的烯烃。

例 2 Granatine（化合物 A，$C_9H_{17}N$）是存在于石榴皮中的一种生物碱，它与过量的 CH_3I 作用后再用 AgOH 加热处理生成 B（$C_{10}H_{19}N$）。B 再经 CH_3I 处理、AgOH 加热得一双烯混合物 C 和 D，C 和 D 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。写出 A，B，C，D 的结构。

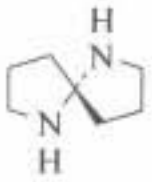
解 A:  B:  C:  D: 

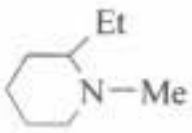
解题思路 从 A 的分子式可知其不饱和度为 4，A 经两次 Hofmann 消除反应后得

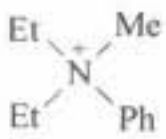
双烯混合物 C 和 D，C 和 D 催化氢化都得环辛烷，说明 A 为桥双化合物，结合 Hofmann消除反应的特点即可确定 A，B，C，D 的结构

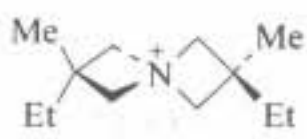
17.3 习题精解

习题 17—1 指出下列化合物有无光活性。

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

解 (i)，(ii)，(iv) 有光活性；(iii) 无光活性。

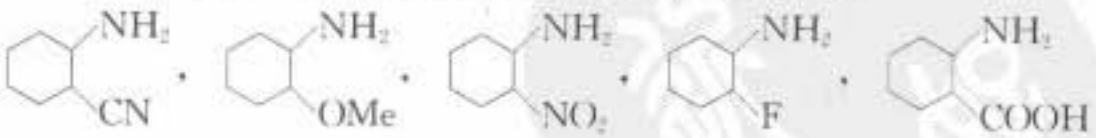
习题 17—2 请比较 2,4,6-三硝基苯胺与苯胺的碱性强弱，并说明其原因。

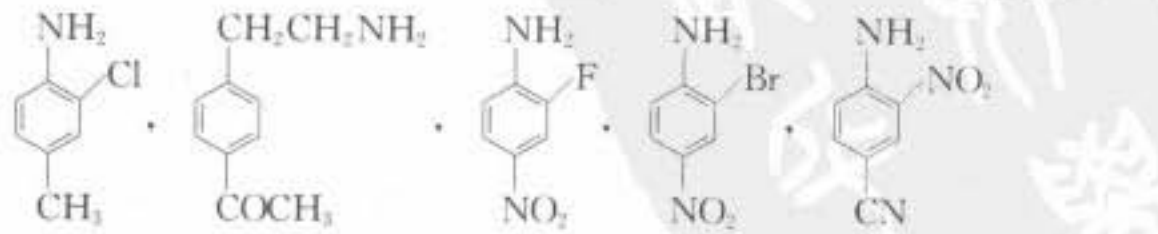
解 2,4,6-三硝基苯胺的碱性比苯胺的碱性弱。因为硝基为吸电子基，使氨基氮上的电子云密度减小，故碱性减弱。

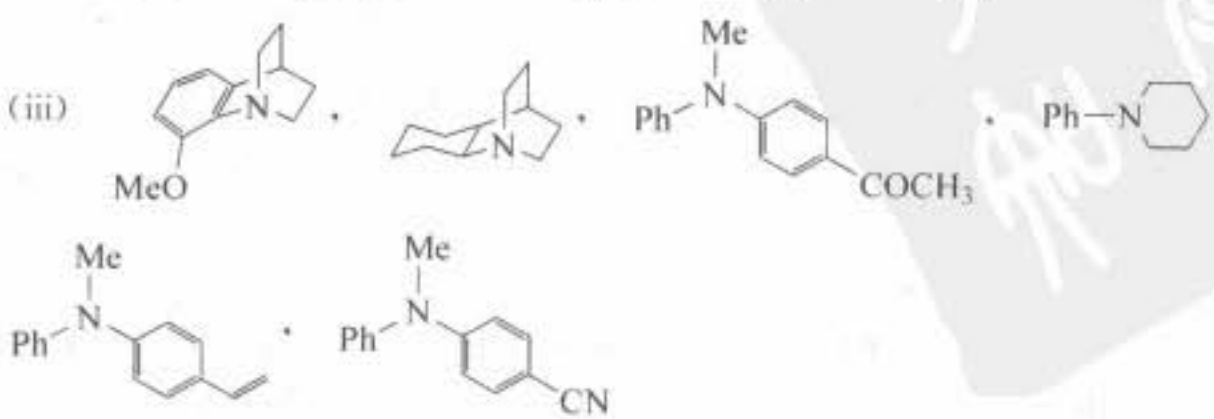
习题 17—3 请比较 *N*,*N*-二甲基-2,4,6-三硝基苯胺与苯胺的碱性强弱，并说明其原因。

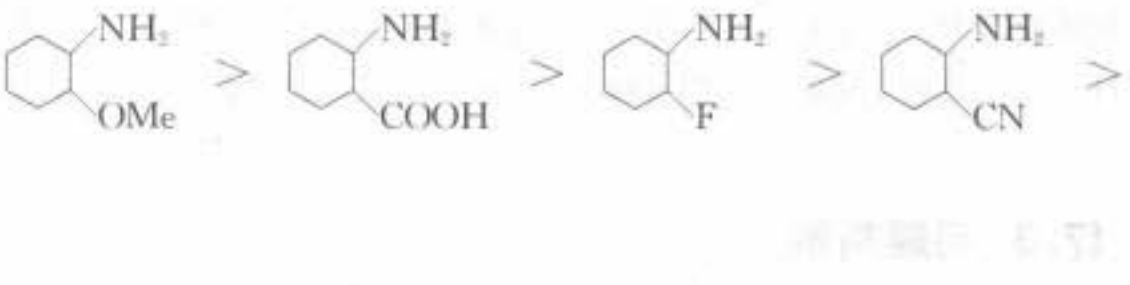
解 *N*,*N*-二甲基-2,4,6-三硝基苯胺的碱性比苯胺的碱性强。因为 *N*,*N*-二甲基-2,4,6-三硝基苯胺分子中氮原子周围的空间位阻较大，使氮原子上的孤电子对与苯环不共轭，氮原子上的电子云密度较大。而苯胺分子中氮原子上的孤电子对与苯环共轭，氮原子上的电子云密度较前者小，故碱性较前者弱。

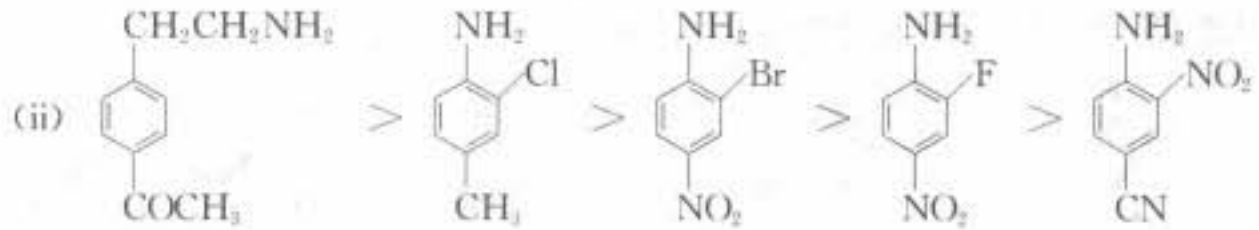
习题 17—4 将下列各组化合物按碱性从强到弱顺序编号。

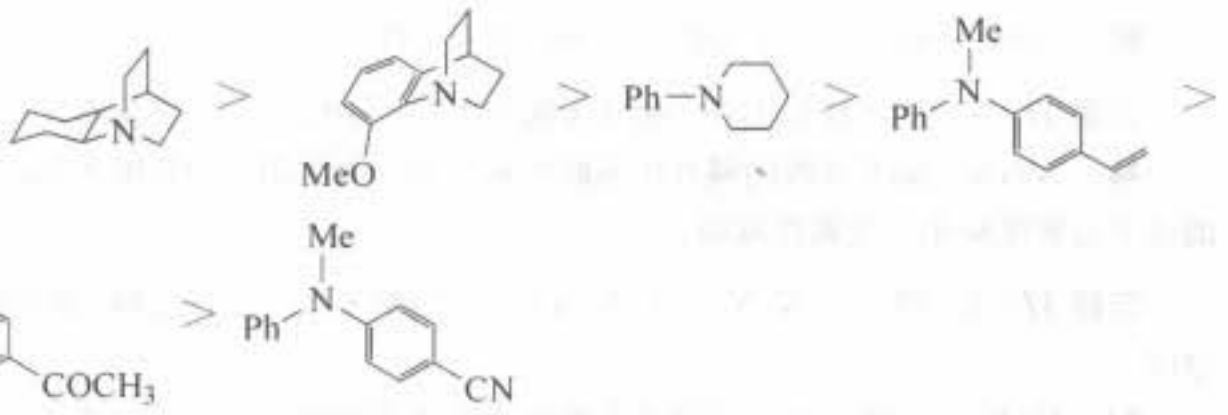
(i) 

(ii) 

(iii) 

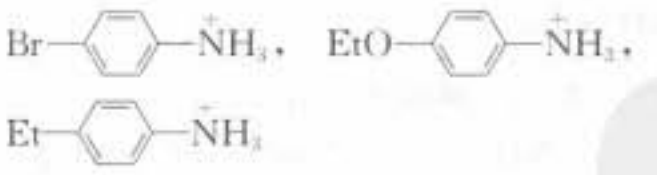
解 (i) 

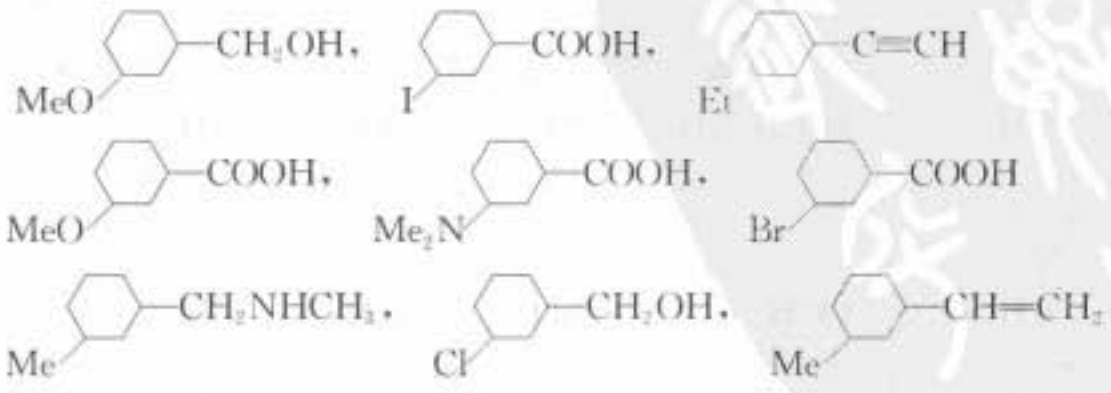
(ii) 

(iii) 

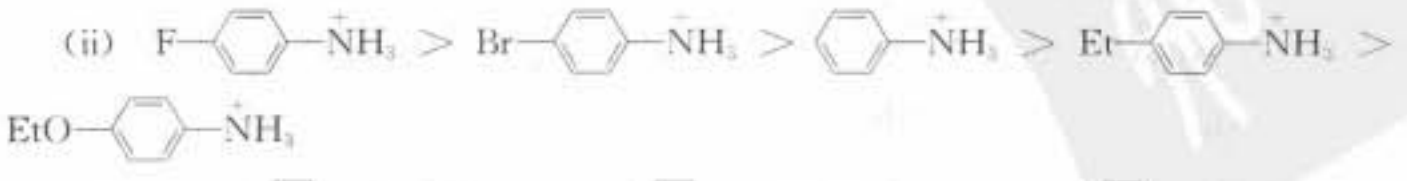
习题 17—5 将下列各组化合物按酸性从强到弱顺序编号。

(i) CH_3CONH_3, $Cl_2CHCH_2NH_3$, $CH_3CH_2NH_3$, $CH_3SO_2NH_3$

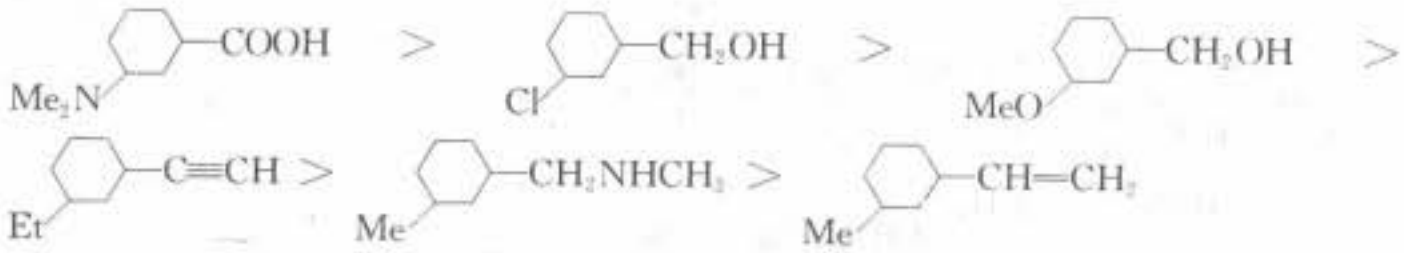
(ii) 

(iii) 

解 (i) $CH_3SO_2\overset{+}{N}H_3 > CH_3CO\overset{+}{N}H_3 > Cl_2CHCH_2\overset{+}{N}H_3 > CH_3CH_2\overset{+}{N}H_3$

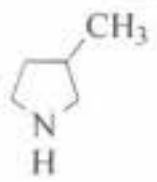
(ii) 

(iii) 

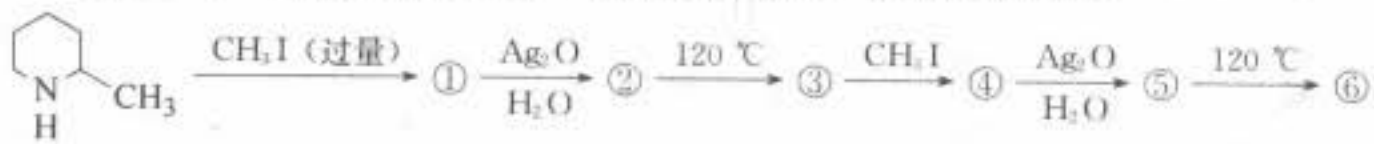


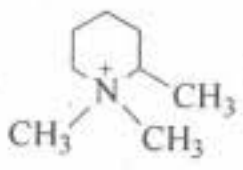
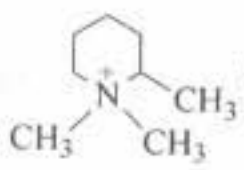
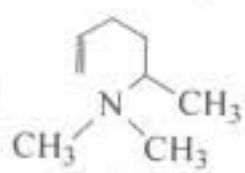
习题 17—6 下列两个化合物互为同分异构体，同为彻底甲基化及 Hofmann 消除反应后的产物，请根据这两个产物推断原来胺的结构。

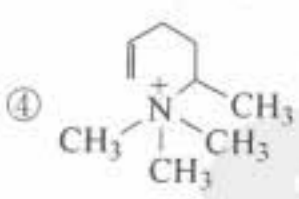
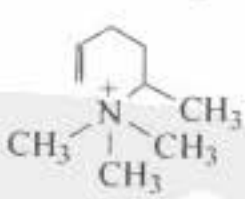
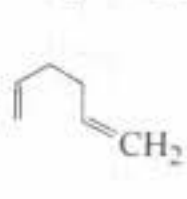


解 A：  B： 

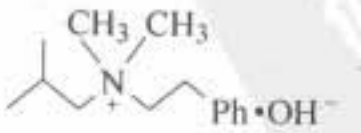
习题 17—7 完成下列反应式，写出主要产物①～⑥的结构简式。



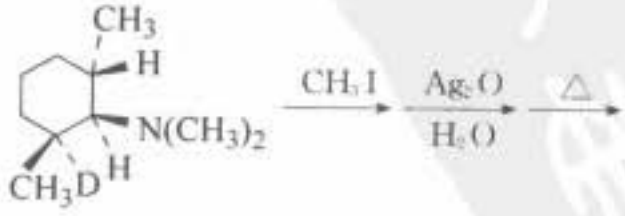
解 ①  ②  ③ 

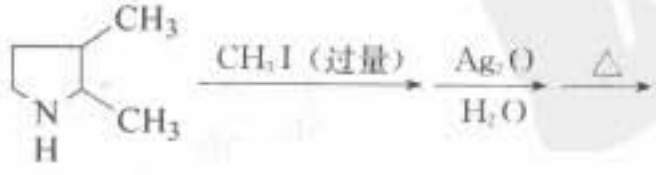
④  ⑤  ⑥ 

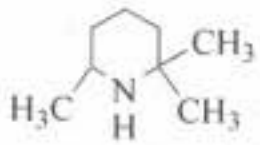
习题 17—8 完成下列反应，写出主要产物。

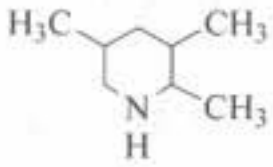
(i) 

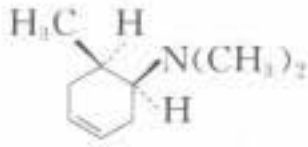
(ii) 

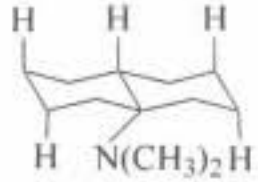
(iii) 

(iv) 

(v)  $\xrightarrow[H_2O]{CH_3I\text{（过量）}\quad Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

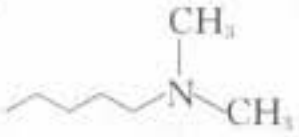
(vi)  $\xrightarrow[H_2O]{CH_3I\text{（过量）}\quad Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

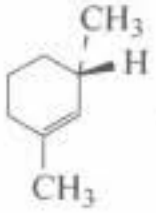
(vii)  $\xrightarrow[H_2O]{CH_3I\text{（过量）}\quad Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

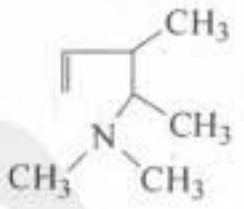
(viii)  $\xrightarrow[H_2O]{CH_3I\quad Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

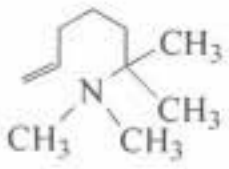
(ix) Et_2N—COOEt $\xrightarrow[H_2O]{CH_3I\quad Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}$

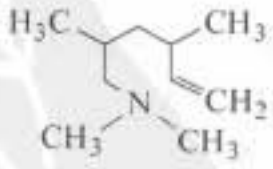
解 (i)  + Ph + H_2O

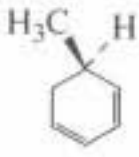
(ii)  + CH_2=CH_2 + H_2O

(iii)  + $(CH_3)_2N$ + H_2O

(iv)  + H_2O

(v)  + H_2O

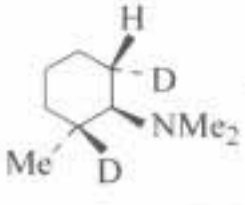
(vi)  + H_2O

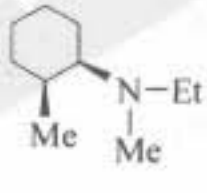
(vii)  + $(CH_3)_3N$ + H_2O

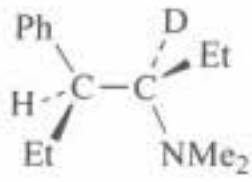
(viii)  +  + $(CH_3)_3N$ + H_2O

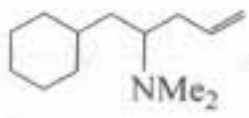
(ix)  COOEt + $(CH_3CH_2)_2NCH_3$ + H_2O

习题 17—9 完成下列反应，写出主要产物。

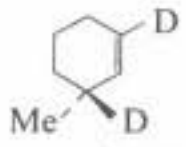
(i)  $\xrightarrow[H_2O_2]{}\xrightarrow{\triangle}$

(ii)  $\xrightarrow[CH_3CO_3H]{}\xrightarrow{\triangle}$

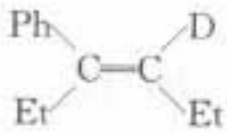
(iii) 

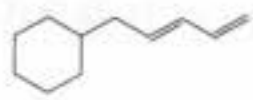
$\xrightarrow{H_2O_2}\xrightarrow{\triangle}$ (iv) 

$\xrightarrow{H_2O_2}\xrightarrow{\triangle}$

解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

习题 17—10 用亚硝酸为试剂和采用实验的方法鉴别下列三种胺（写出相应的反应方程式和描述实验现象）。

(i) $CH_3CH_2CH_2NH_2$ (ii) $CH_3CH_2NHCH_3$ (iii) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{N}}}}-CH_3$

解 (i) 与亚硝酸反应，有气体放出。

$$CH_3CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} N_2 + \text{醇、烯、卤代烃等的混合物}$$

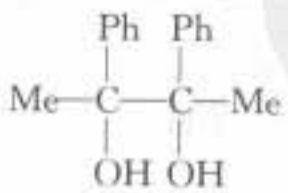
(ii) 与亚硝酸在 0～5 ℃下反应，生成黄色油状物。

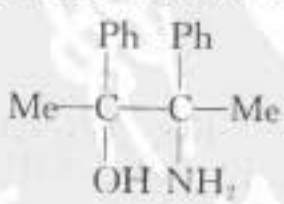
$$CH_3CH_2NHCH_3 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} CH_3CH_2\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}-N=O$$

(iii) 与亚硝酸反应，生成硝酸三级胺盐，无特殊现象。

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}-CH_3 \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\overset{+}{N}}}-CH_3\cdot NO_2^-$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \underset{\displaystyle H}{|}$$

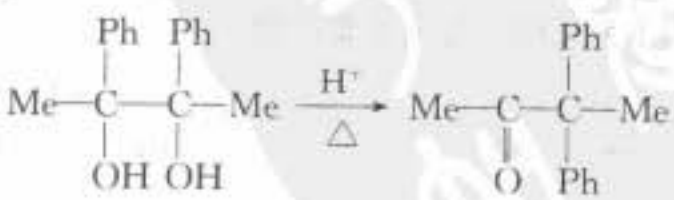
习题 17—11 完成下面两个反应，写出相应的反应机理并讨论反应的异同点。

(i) 

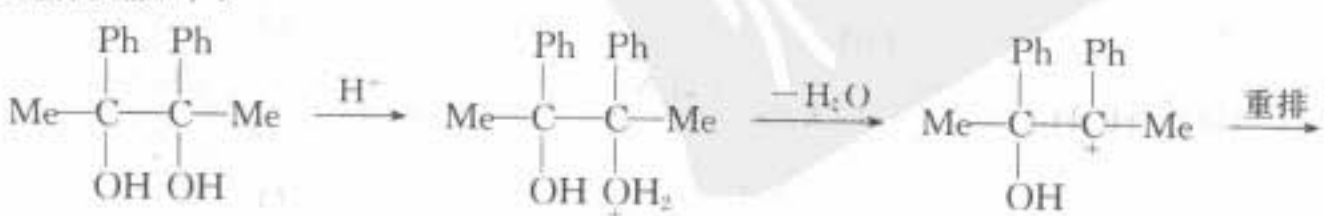
$\xrightarrow[\triangle]{H^+}$ (ii) 

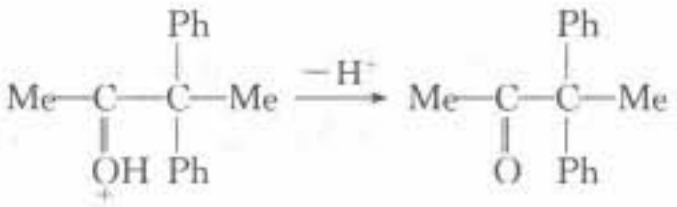
$\xrightarrow{HNO_2}$

解 (i) 反应式为

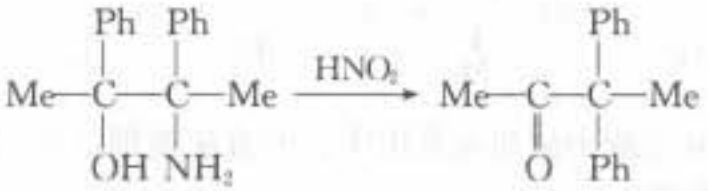


反应机理如下：

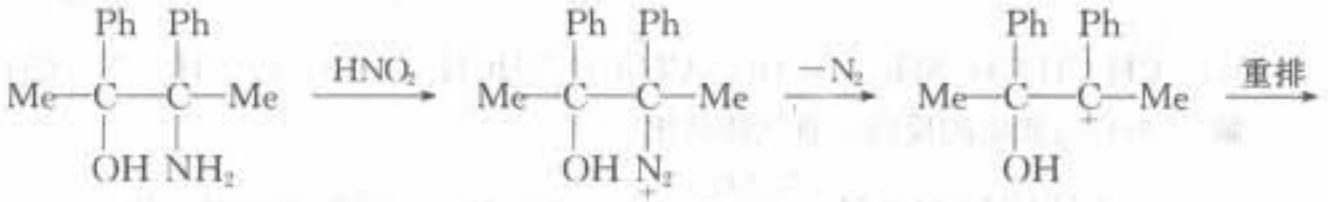


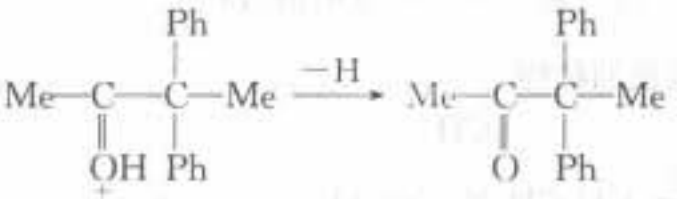


(ii) 反应式为



反应机理如下：



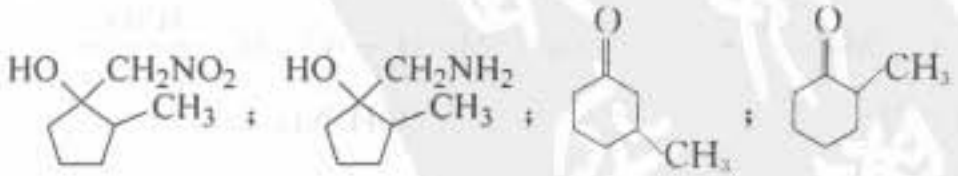


两个反应的不同点：(i) 是醇在酸性条件下失去羟基产生碳正离子，(ii) 是氨基重氮化后失去 N_2 产生碳正离子。

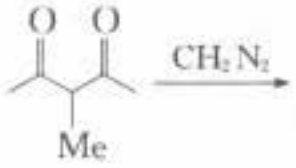
两个反应的相同点：(i)，(ii)产生的碳正离子相同，重排方式相同，产物也相同。

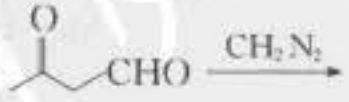
习题 17—12 完成下面的反应式，写出中间产物和最终产物。

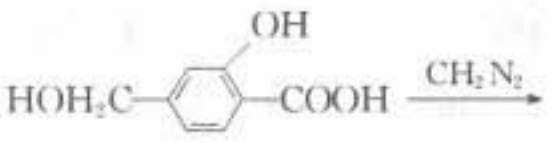


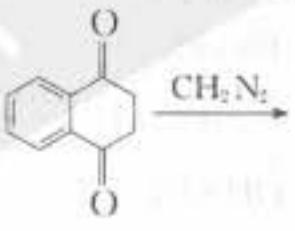
解 

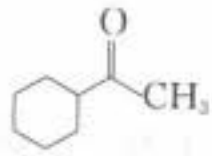
习题 17—13 完成下列反应，写出主要产物。

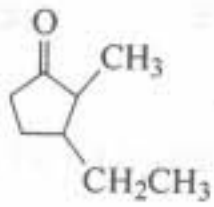
(i) 

(ii) 

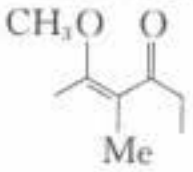
(iii) 

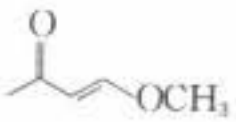
(iv) 

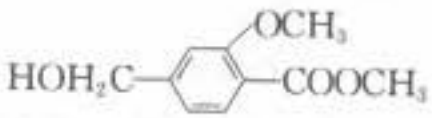
(v)  $\xrightarrow{CH_2N_2}$

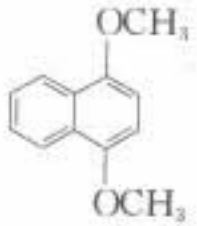
(vi)  $\xrightarrow{CH_2N_2}$

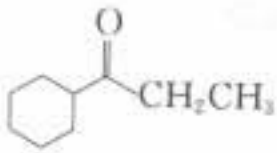
解 主要产物分别为

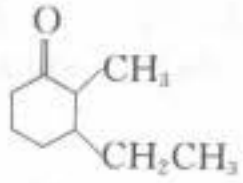
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

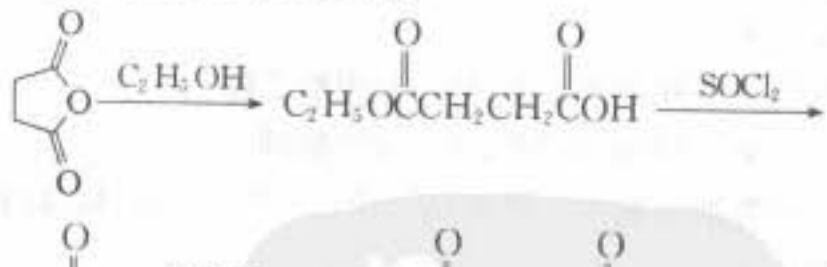
习题 17—14 从指定原料出发，用必要的试剂合成：

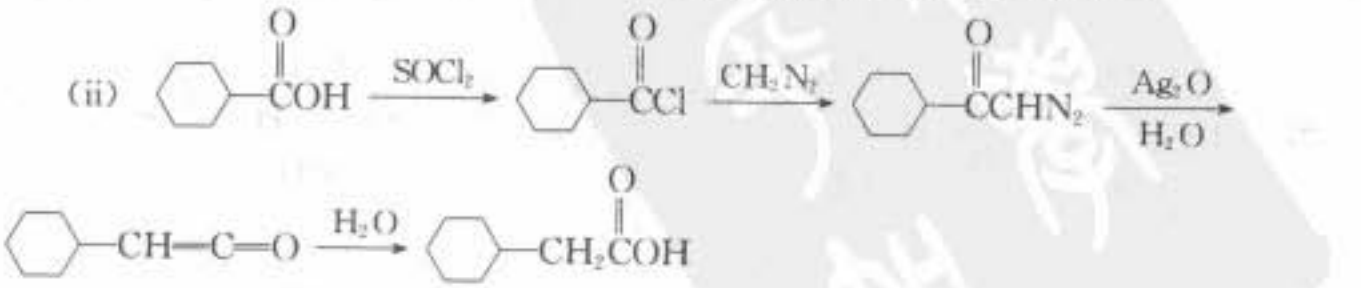
(i) 从丁二酸酐合成戊二酸二乙酯

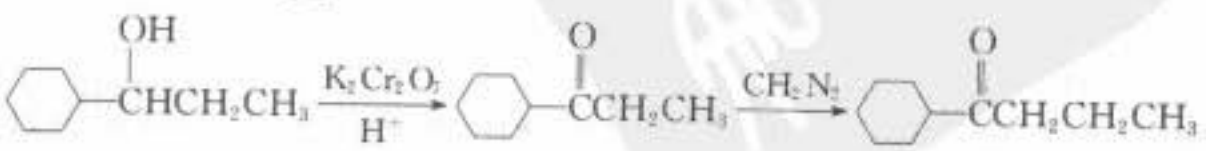
(ii) 从环己基甲酸合成环己基乙酸

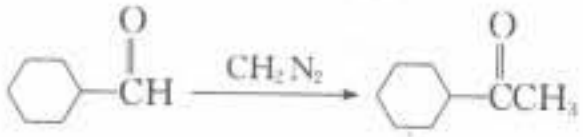
(iii) 从 1-环己基-1-丙醇合成 1-环己基-1-丁酮

(iv) 从环己基甲醛合成环己基乙酮

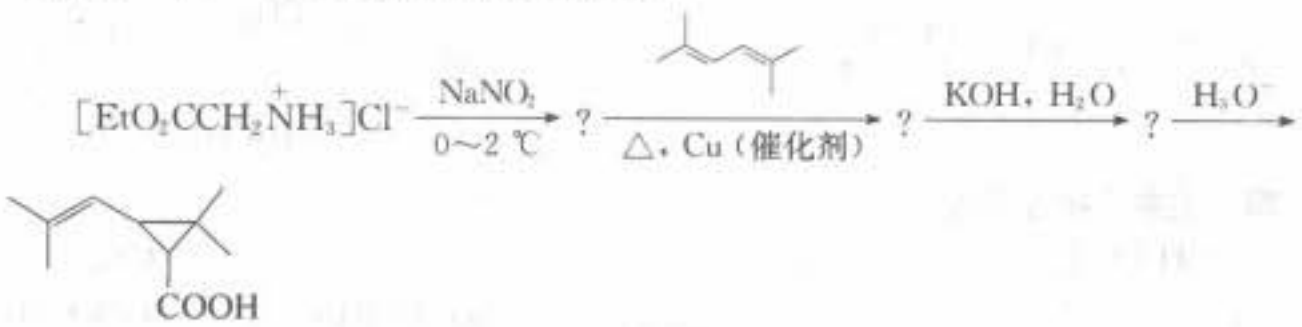
解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

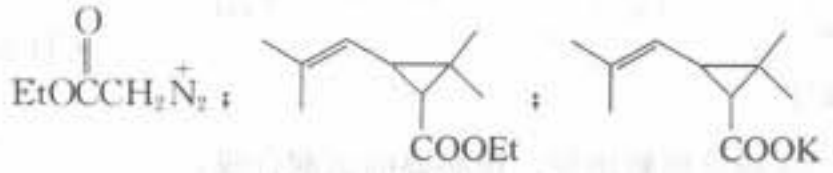
习题 17—15 (i) 完成下面的反应式。



(ii) 写出上述反应中所有化合物的名称。

(iii) 写出上述每一步反应的反应类别。

解 (i) 中间产物分别为



(ii) 反应物和最终产物的名称分别为

氨基乙酸乙酯盐酸盐

2,2-二甲基-3-(2-甲基丙烯基)环丙烷甲酸

中间产物的名称分别为

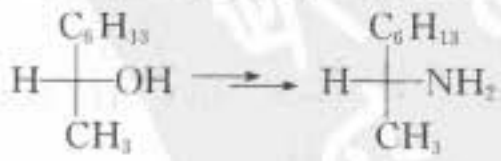
重氮乙酸乙酯

2,2-二甲基-3-(2-甲基丙烯基)环丙烷甲酸乙酯

2,2-二甲基-3-(2-甲基丙烯基)环丙烷甲酸钾

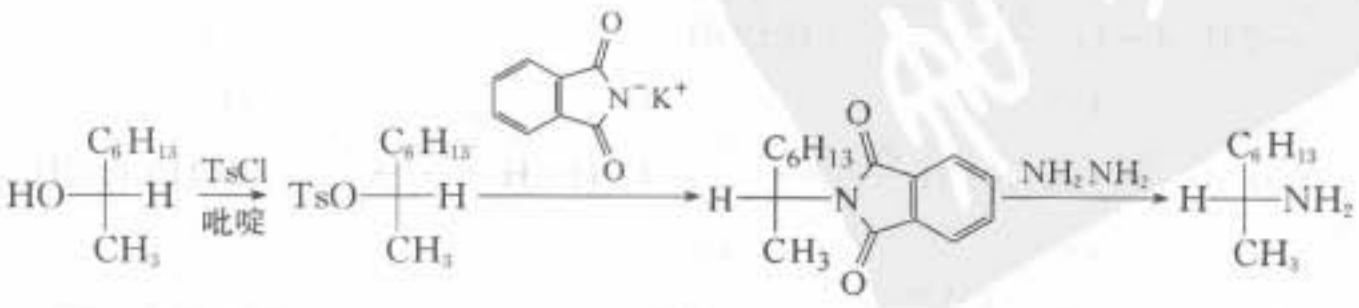
(iii) 4 步反应的反应类别分别为：重氮化反应，卡宾与碳碳双键的加成反应，酯的碱性水解反应，酸碱反应。

习题 17—16 请用两种不同的方法来完成下列转换。

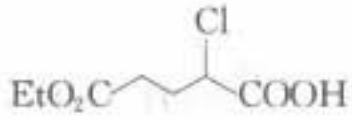


解

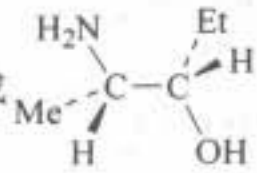


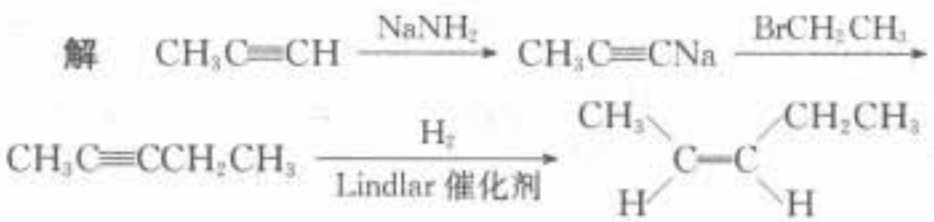


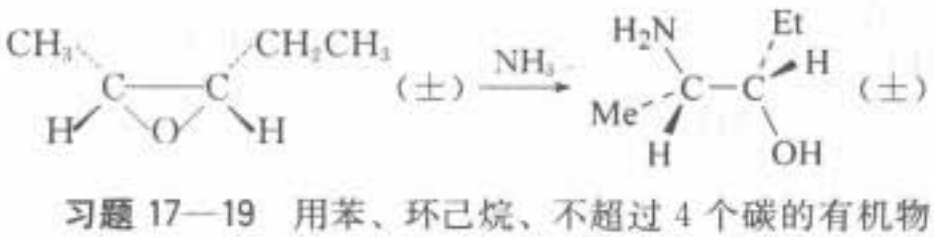
另一种方法略。

习题 17—17 用戊二酸酐为起始原料，合成 

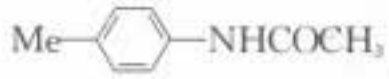
解 

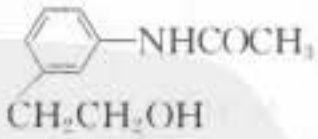
习题 17—18 用丙炔和溴乙烷为起始原料，合成  （±）

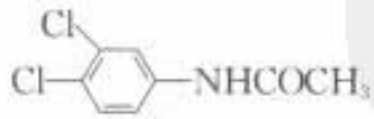
解 

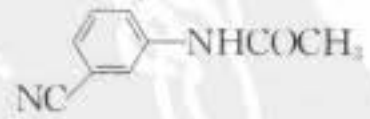


习题 17—19 用苯、环己烷、不超过 4 个碳的有机物和适当的无机试剂为原料合成下列化合物。

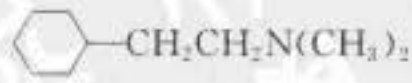
(i) 

(ii) 

(iii) 

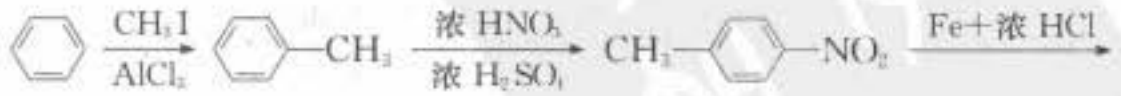
(iv) 

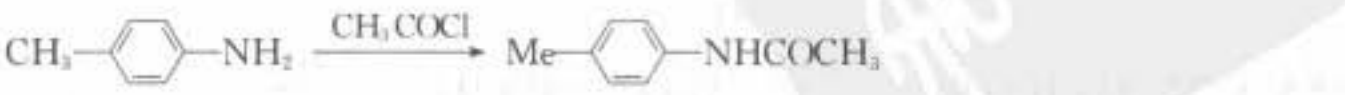
(v) 

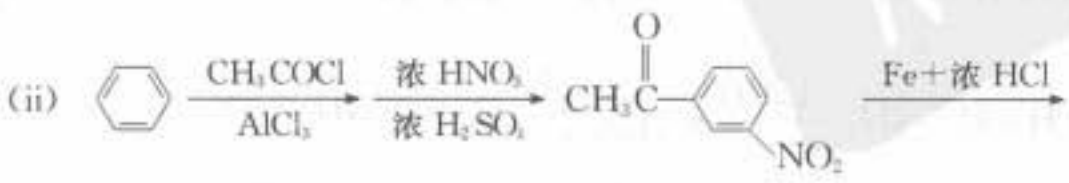
(vi) 

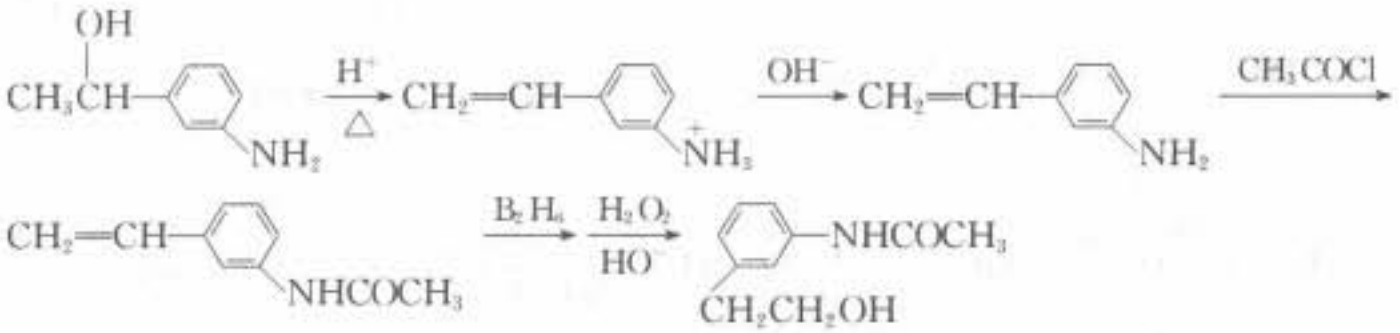
(vii) 

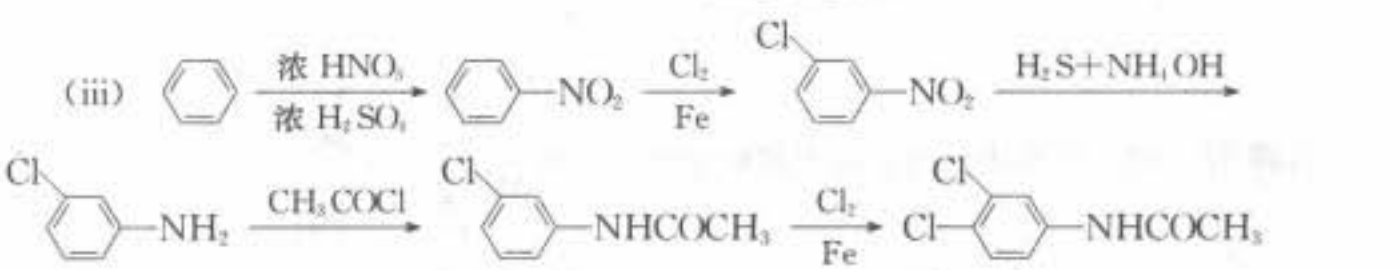
(viii) $(CH_3CH_2)_2NCH_3$

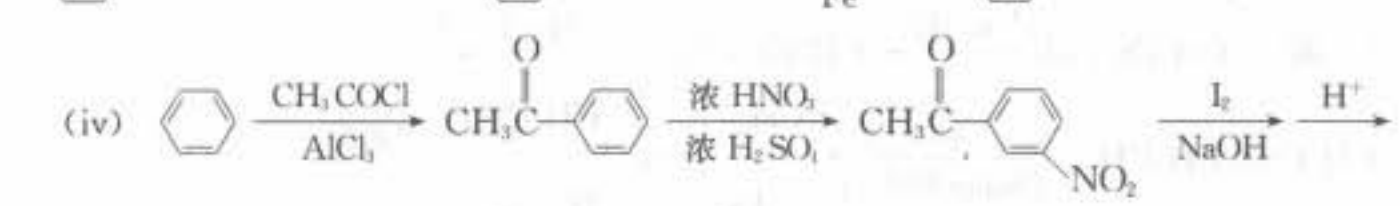
解 (i) 

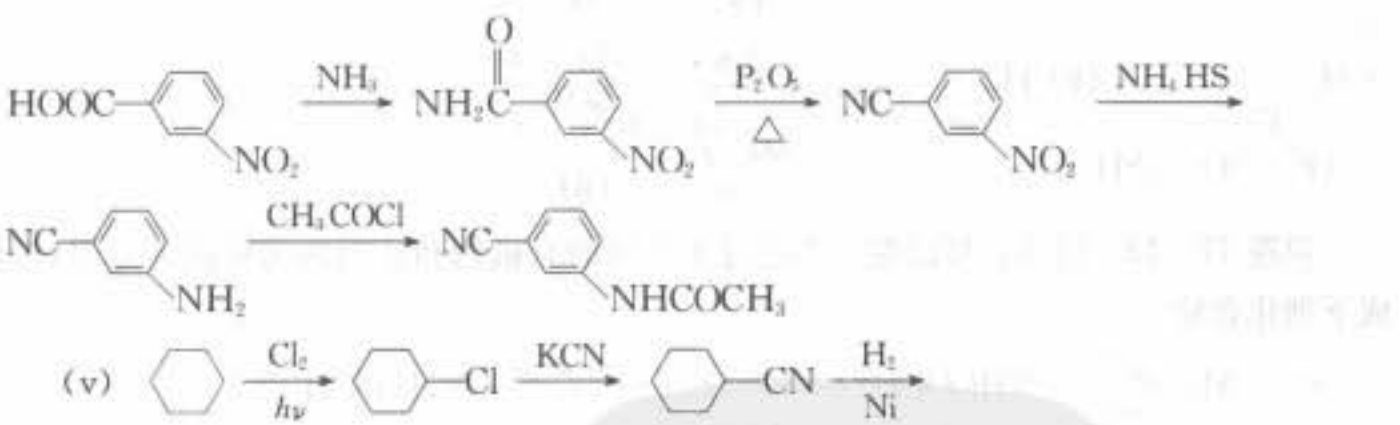


(ii) 

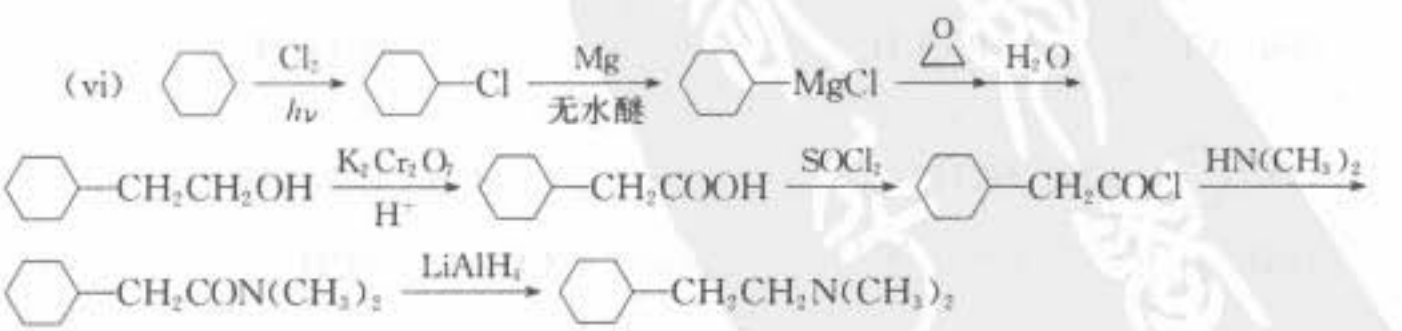






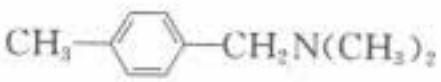




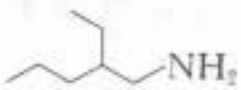


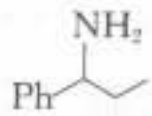
(viii) $(CH_3CH_2)_2NH \xrightarrow[HCOOH,\ \triangle]{HCHO} (CH_3CH_2)_2NCH_3$

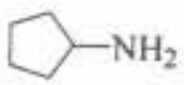
习题 17—20 从苯、不超过 5 个碳的有机物及其他的必要试剂通过还原氨化方法合成：

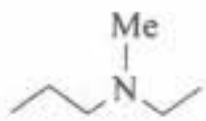
(i) 

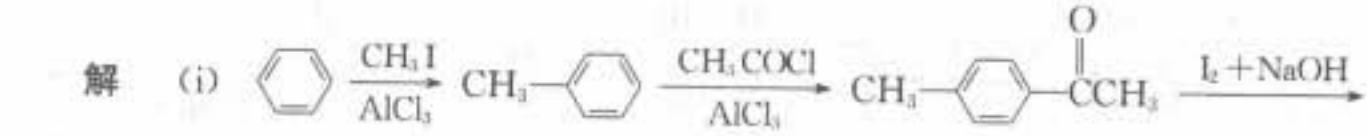
(ii) 

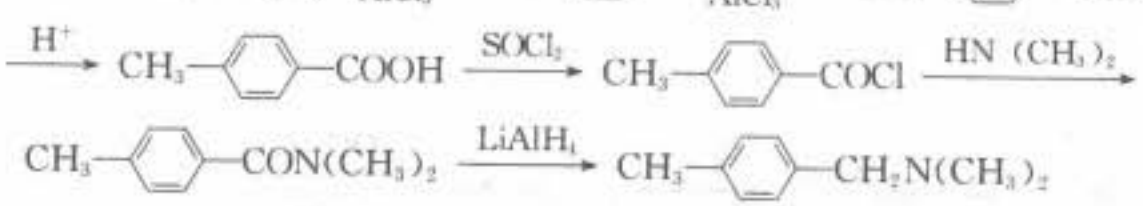
(iii) 

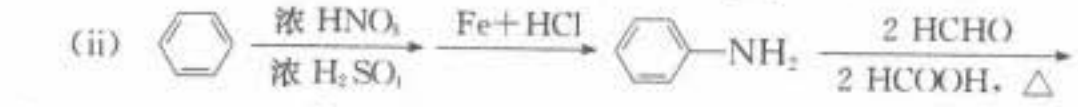
(iv) 

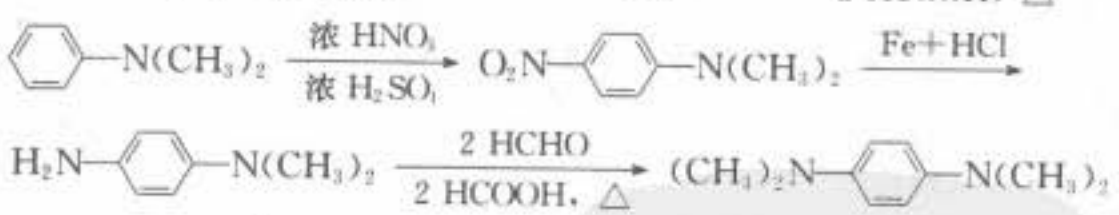
(v) 

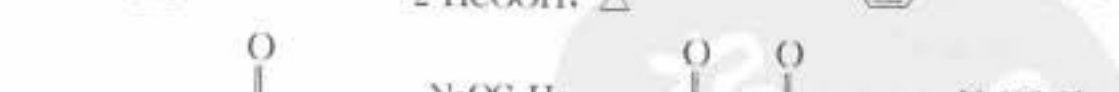
(vi) 

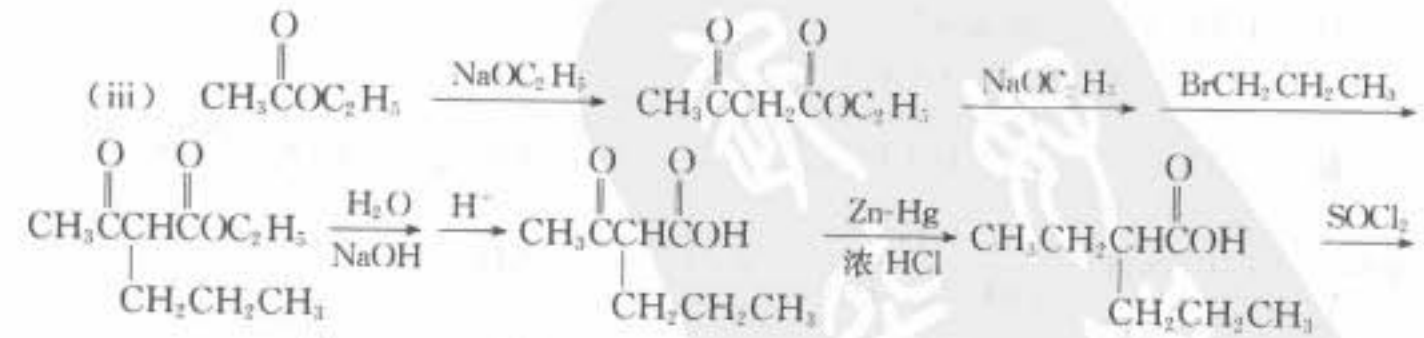
解 (i) 

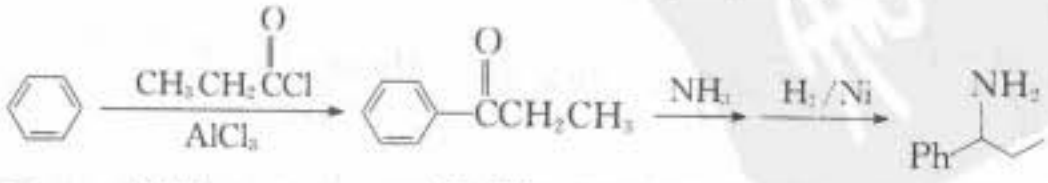


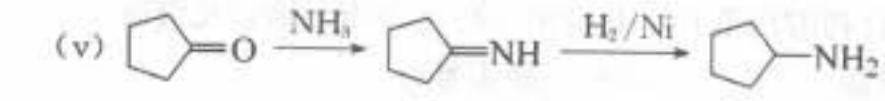
(ii) 



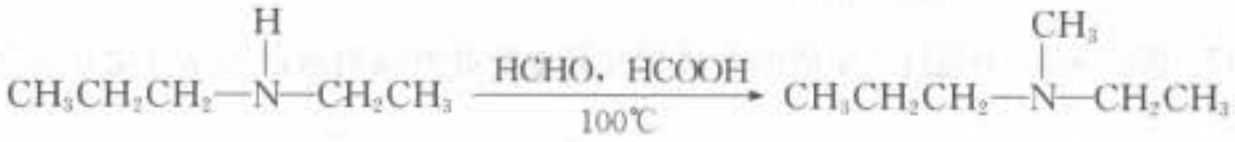


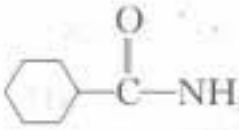
(iii) 

(iv) 

(v) 

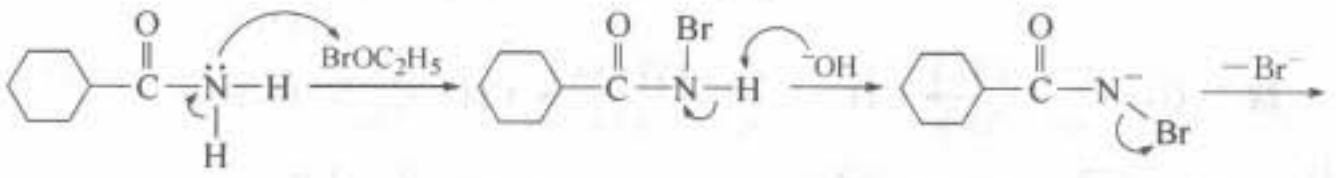
(vi) $CH_3CH_2CHO \xrightarrow{H_2NCH_2CH_3} CH_3CH_2CH{=}NHCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2/Ni}$

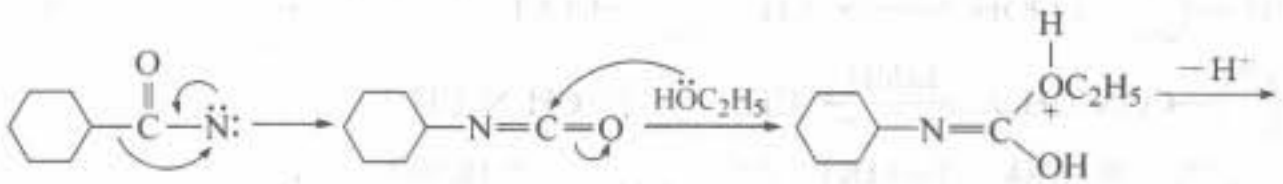


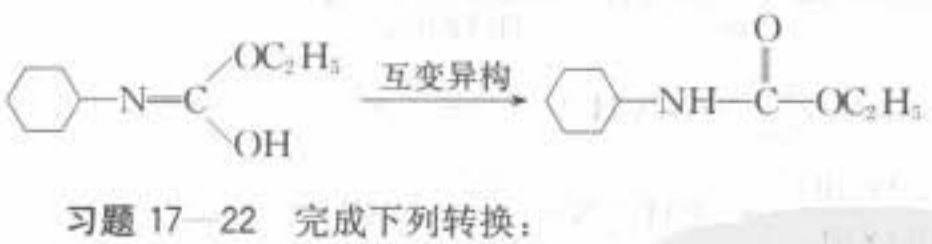
习题 17—21 写出  与溴在乙醇钠-乙醇溶液中反应生成  的反应机理。

解 反应机理如下：

$$Br_2 + C_2H_5ONa \longrightarrow C_2H_5OBr + NaBr$$



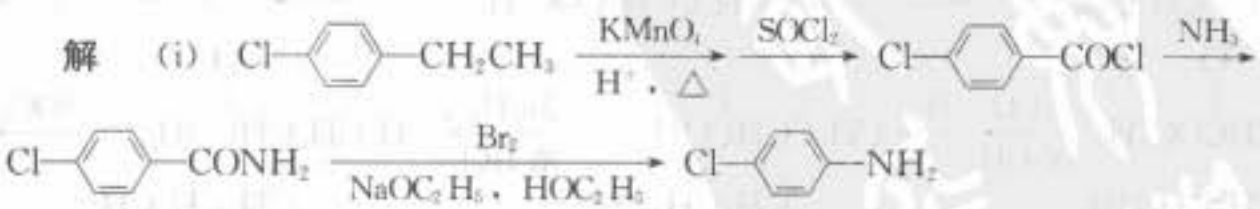


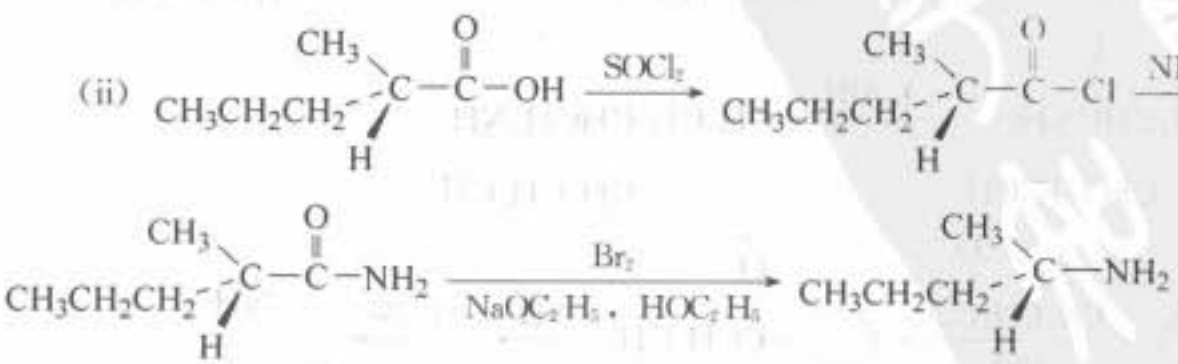


习题 17—22 完成下列转换：

(i) 对氯乙苯 ⟶ 对氯苯胺

(ii) (S)-α-甲基戊酸 ⟶ (S)-2-戊胺

解 (i) 

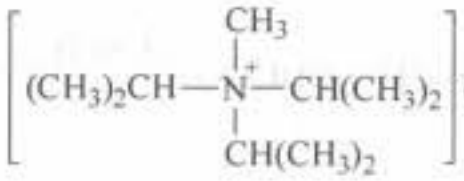
(ii) 

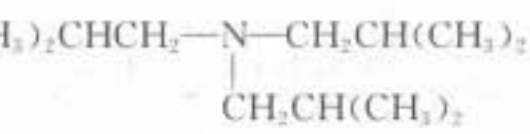
习题 17—23 写出下列化合物的构造式，并指出这些化合物分别是几级胺。

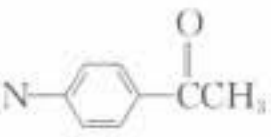
(i) 氯化甲基乙基二异丙基铵　　(ii) 三异丁基胺

(iii) 对氨基苯乙酮　　(iv) 1,4-环己基二胺

(v) *N*-异丙基苯甲胺　　(vi) *N*,*N*-二甲基乙胺

解 (i)  　四级铵盐

(ii)  　三级胺

(iii)  　一级胺

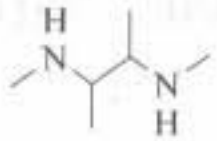
(iv)  　一级胺

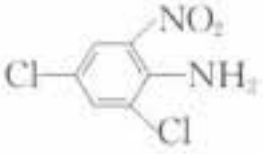
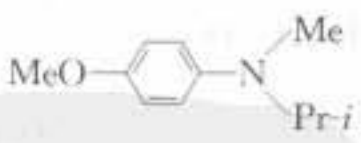
(v)  　二级胺

(vi) $CH_3CH_2N(CH_3)_2$　三级胺

习题 17—24 用中英文命名下列化合物。

(i) $(i\text{-}Pr)_2NEt$　　(ii) $Et_2\overset{+}{N}HC_{16}H_{33}OH^-$

(iii)  　　(iv) 

(v)  　　(vi) 

解 (i) 乙基二异丙基胺　　ethyl diisopropylamine

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

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

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

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

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

习题 17—25 用苯、甲苯、二甲苯以及 5 个碳以下的醇和必要的无机试剂为原料合成下列化合物。

(i) 三乙基胺　　(ii) 甲基异丁基胺

(iii) 甲基乙基环戊基胺　　(iv) 3-辛胺

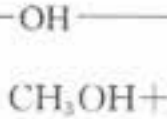
(v) *N*-乙基苄胺　　(vi) 丙二胺

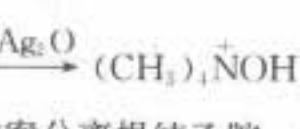
(vii) *N*-环戊基环己胺　　(viii) 氢氧化四甲基铵碱

解 (i) $CH_3CH_2OH \xrightarrow{CrO_3 \cdot \left(\text{吡啶}\right)_2} CH_3CHO \xrightarrow{NH_3} \xrightarrow{H_2/Ni}$

$$CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{CH_3CHO} \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3CH_2NHCH_2CH_3 \xrightarrow{CH_3CH_2Br} (CH_3CH_2)_3N$$

(ii) $(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot(C_5H_5N)_2} (CH_3)_2CHCHO \xrightarrow{H_2NCH_3} \xrightarrow{H_2/Ni} (CH_3)_2CHCH_2NHCH_3$

(iii)  $\xrightarrow{CrO_3\cdot(C_5H_5N)_2}$  $\xrightarrow{H_2NCH_2CH_3} \xrightarrow{H_2/Ni}$

 $\xrightarrow[HCOOH,\ 100℃]{HCHO}$ 

(iv) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} \xrightarrow[无水醚]{Mg} CH_3CH_2CH_2MgBr$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot(C_5H_5N)_2} \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2MgBr} \xrightarrow{H_2O}$$

$$CH_3(CH_2)_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{CrO_3\cdot(C_5H_5N)_2} \xrightarrow{NH_3} \xrightarrow{H_2/Ni} CH_3(CH_2)_3\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2CH_3$$

(v) $+CO+HCl \xrightarrow[\triangle]{AlCl_3,\ CuCl}$ $\xrightarrow{H_2NCH_2CH_3} \xrightarrow{H_2/Ni}$

(vi) $HOCH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot(C_5H_5N)_2} \xrightarrow{NH_3} \xrightarrow{H_2/Ni} H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$

(vii)

(viii) $CH_3OH+HI \longrightarrow CH_3I$

$$4CH_3I \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_4\overset{+}{N}I^- \xrightarrow{Ag_2O} (CH_3)_4\overset{+}{N}OH^-$$

习题 17—26 请设计一个实验方案分离提纯乙胺、二乙胺、三乙胺的混合物。

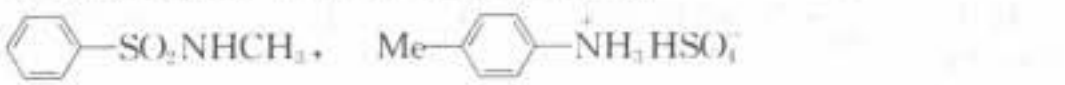
解 因为乙胺、二乙胺、三乙胺的沸点相差较大，故可用蒸馏的方法将它们分离提纯。

习题 17—27 用化学方法鉴别下列化合物。

(i) Me_3N，$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$，Et_2NH，$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$

(ii) 

(iii) $(i\text{-Pr})_2\overset{+}{N}Me_2Cl^-$，$(CH_3CH_2CH_2)_3\overset{+}{N}HCl^-$

(iv) 

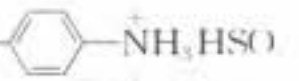
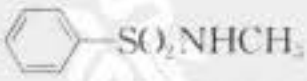
解 (i) 取 4 支洁净试管，分别加入少量 4 种样品，加入 NaOH 溶液，加热，能产生氨气的是 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$，不能产生氨气的是 Me_3N，$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$，Et_2NH。

另取 3 支洁净试管，分别加入少量 3 种未鉴别出的样品，加入 $NaNO_2$ 和 HCl，有氮气放出的是 $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$，有黄色油状物出现的是 Et_2NH，无特殊现象的是 Me_3N。

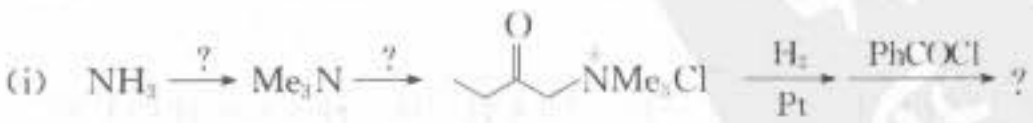
(ii) 取 4 支洁净试管，分别加入少量 4 种样品，加入 $AgNO_3$ 溶液，产生白色沉淀的是 。

另取 3 支洁净试管，分别加入少量 3 种未鉴别出的样品，加入溴水，立即褪色的是 ，产生白色沉淀的是 ，无明显现象的是 。

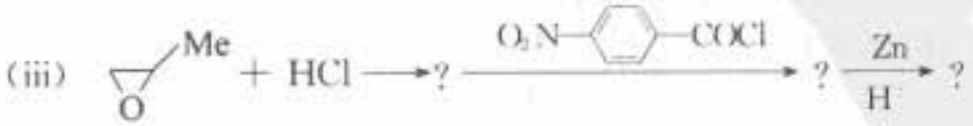
(iii) 取 2 支洁净试管，分别加入少量 2 种样品，滴加 NaOH 溶液，产生油状物的是 $(CH_3CH_2CH_2)_3\overset{+}{N}HCl^-$，无特殊现象的是 $(i\text{-Pr})_2\overset{+}{N}Me_2Cl^-$。

(iv) 取 2 支洁净试管，分别加入少量 2 种样品，滴加 NaOH 溶液，产生油状物的是  ，无特殊现象的是  。

习题 17—28 填写合适的试剂，完成下列反应式。

(i) 

(ii) 

(iii) 

解 (i) $3CH_3I$；$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2Cl$；$CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$；

$CH_3CH_2\overset{OC(O)Ph}{\overset{|}{C}}HCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$

(ii) NH_3；$(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$；$(CH_3)_2NCH_2CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}Ph$

(iii) $HOCH_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}HCH_3$；$O_2N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}HCH_3$；$H_2N-C_6H_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2\overset{Cl}{\overset{|}{C}}HCH_3$

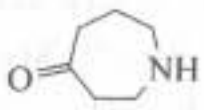
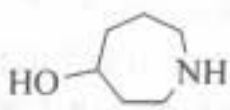
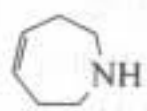
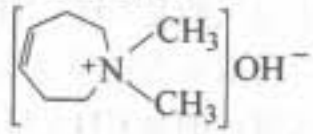
习题 17—29 根据下面提供的数据和信息，写出下列式子中 A～F 的结构式。

$$A\ (C_6H_{11}ON)\xrightarrow[Pd]{H_2}B\ (C_6H_{13}ON)\xrightarrow{\triangle}C\ (C_6H_{11}N)\xrightarrow{MeI}\xrightarrow{Ag_2O}$$

在红外图谱上有典型的羰基吸收峰

$$D\ (C_8H_{17}ON)\xrightarrow{\triangle}E\ (C_8H_{15}N)\xrightarrow{MeI}\xrightarrow{Ag_2O}\xrightarrow{\triangle}F\ (C_6H_8)$$

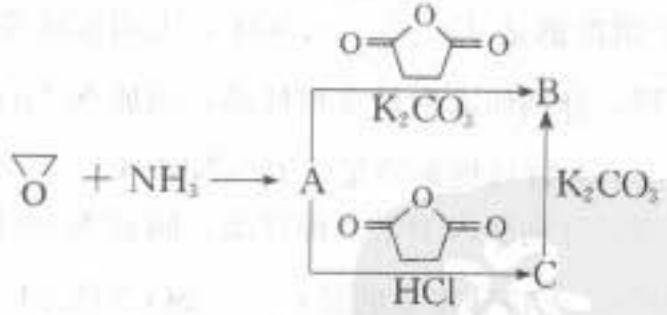
无分支的稳定化合物

解 A：  B：  C：  D： 

E：$CH_2=CH-CH=CHCH_2CH_2N(CH_3)_2$

F：$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$

习题 17—30 (i) 写出下列图示中 A，B，C 的结构简式：



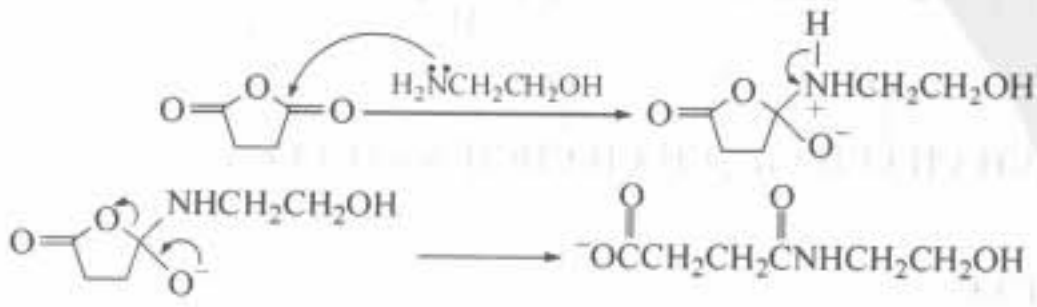
(ii) 写出由 A ⟶ B 的反应机理　(iii) 写出由 A ⟶ C 的反应机理

(iv) 写出由 C ⟶ B 的反应机理。

解 (i) A：$HOCH_2CH_2NH_2$　B：$HOCH_2CH_2NHC(=O)CH_2CH_2CO^-K^+$

C：$HOC(=O)CH_2CH_2C(=O)CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$

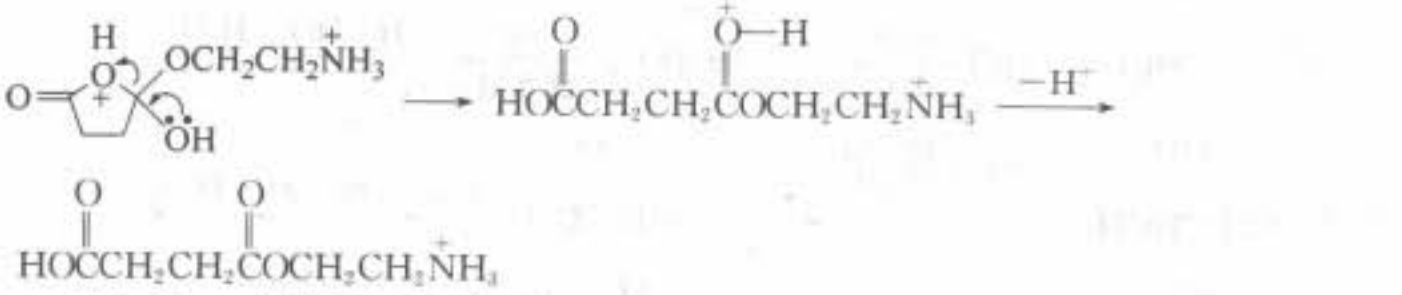
(ii) A ⟶ B 的反应机理如下：



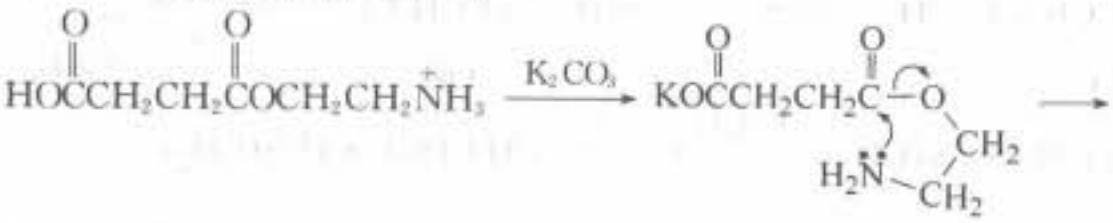
(iii) A ⟶ C 的反应机理如下：

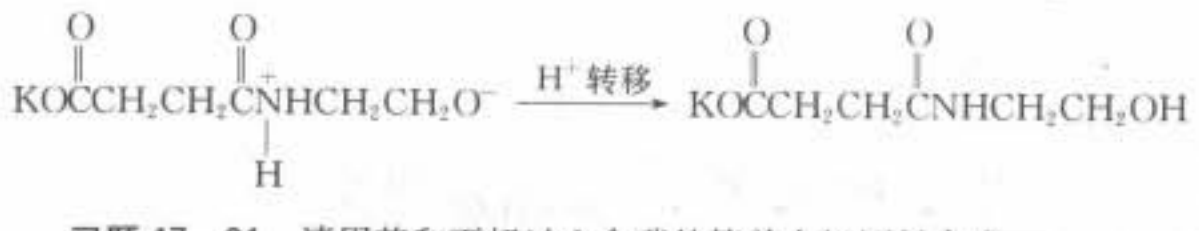
$$HOCH_2CH_2\ddot{N}H_2 + H^+ \longrightarrow HOCH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$$



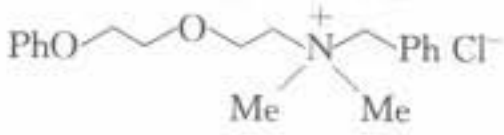


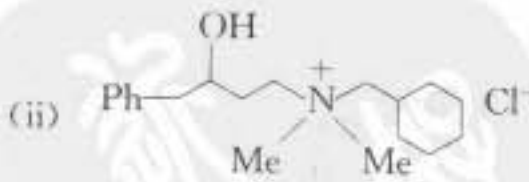
(iv) C ⟶ B 的反应机理如下：

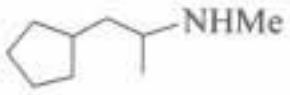


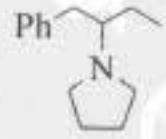


习题 17—31 请用苯和不超过 2 个碳的简单有机原料合成：

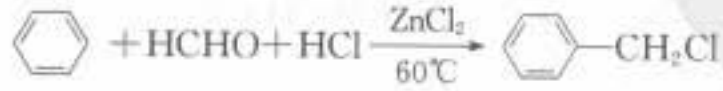
(i) 

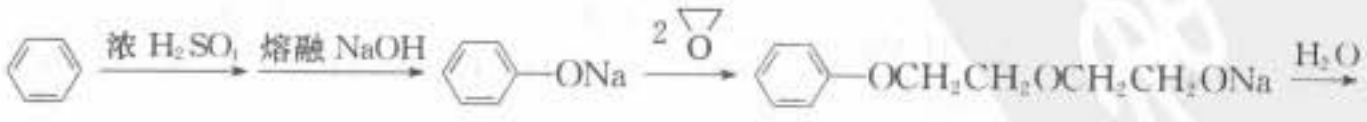
(ii) 

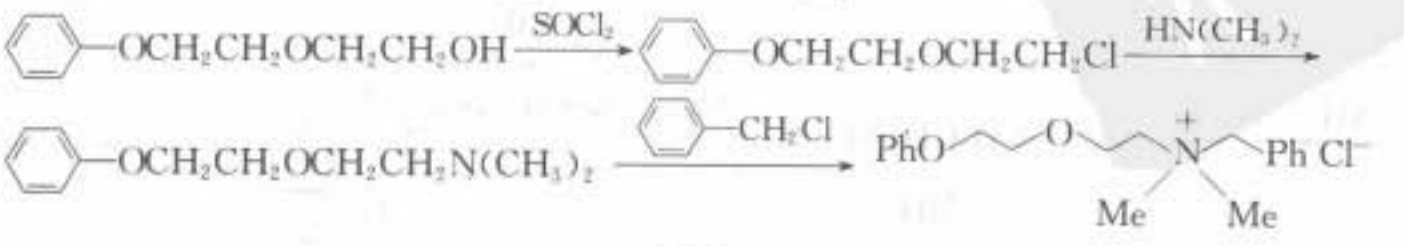
(iii) 

(iv) 

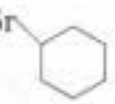
(v) $CH_3CH_2CH_2CH_2NH-C_6H_4-COOCH_2CH_2NMe_2$

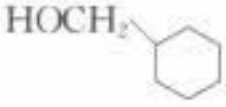
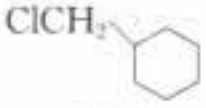
解 (i) 

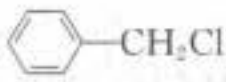


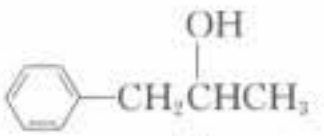
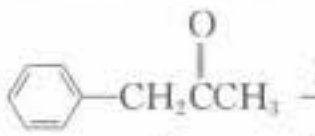


(ii) $2\,HC{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl,\ \triangle]{Cu_2Cl_2} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[\text{Lindlar 催化剂}]{H_2}$

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{CH_2{=}CH_2}$  $\xrightarrow{HBr}$  $\xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} \xrightarrow{HCHO} \xrightarrow{H_2O}$

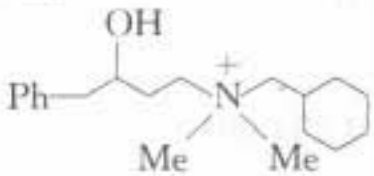
 $\xrightarrow{SOCl_2}$ 

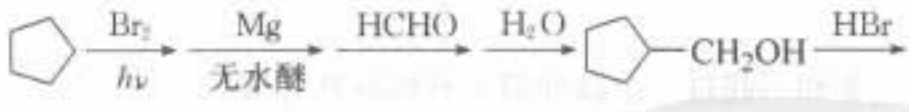
 $+HCHO+HCl \xrightarrow[60℃]{ZnCl_2}$  $\xrightarrow[\text{无水醚}]{Mg} \xrightarrow{CH_3CHO} \xrightarrow{H_2O}$

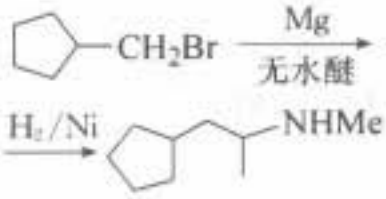
 $\xrightarrow{CrO_3\cdot(C_5H_5N)_2}$  $\xrightarrow{LDA} \xrightarrow{HCHO} \xrightarrow{H_2O}$

 $\xrightarrow{SOCl_2}$  $\xrightarrow{HN(CH_3)_2}$

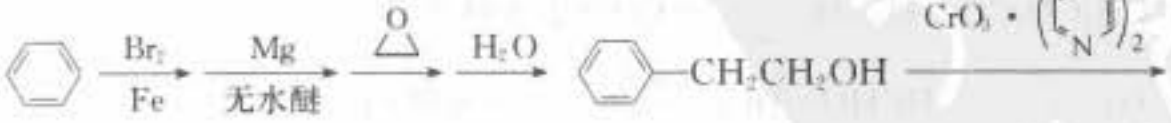
 $\xrightarrow{LiAlH_4}$  $\xrightarrow{ClCH_2}$

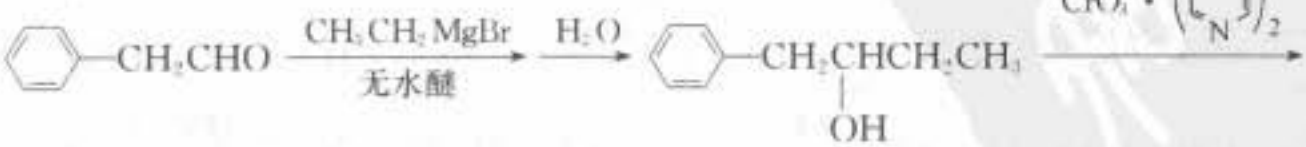


(iii) 



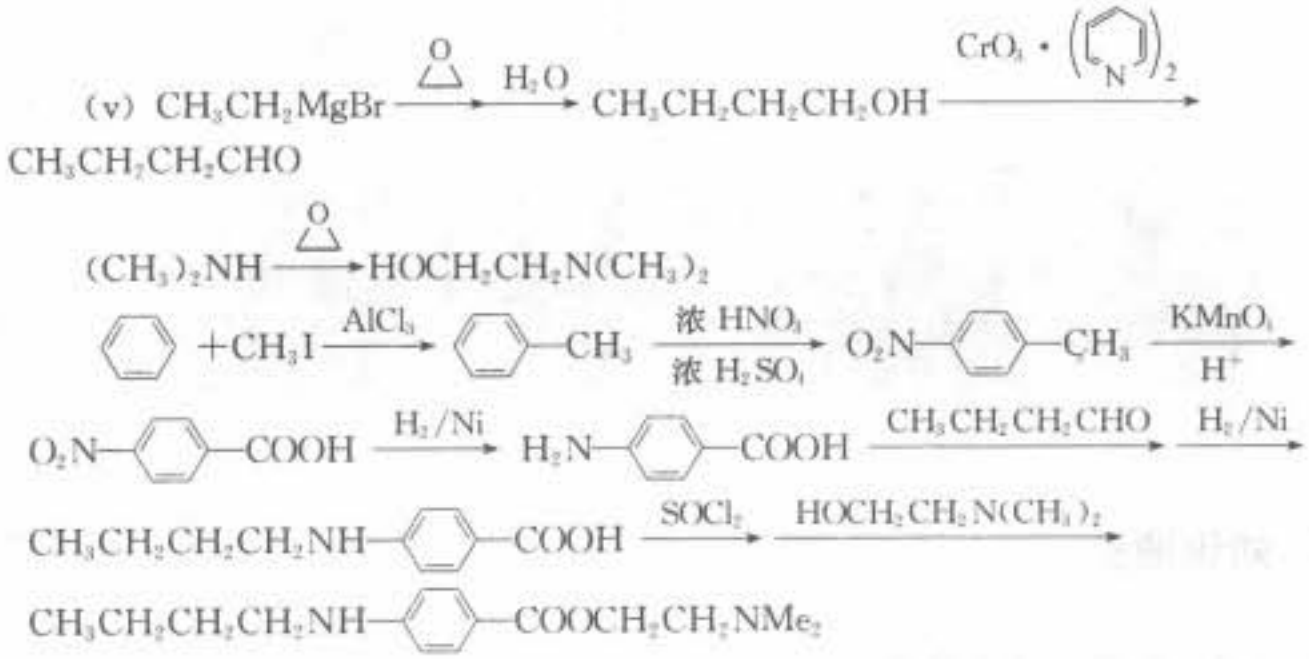
(iv) $2ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{Na} ClCH_2CH_2CH_2CH_2Cl$











(v) $CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{\triangle O} \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow{CrO_3\cdot(C_5H_5N)_2} CH_3CH_2CH_2CHO$

$(CH_3)_2NH \xrightarrow{\triangle O} HOCH_2CH_2N(CH_3)_2$

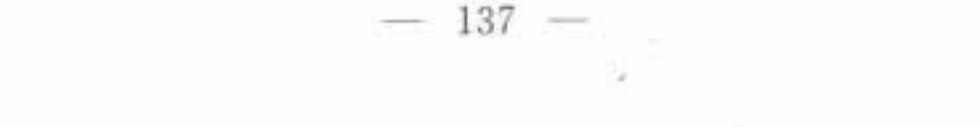
$C_6H_6 + CH_3I \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{浓 } H_2SO_4]{\text{浓 } HNO_3} O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4}$

$O_2NC_6H_4COOH \xrightarrow{H_2/Ni} H_2NC_6H_4COOH \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2CHO} \xrightarrow{H_2/Ni}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2NHC_6H_4COOH \xrightarrow{SOCl_2} \xrightarrow{HOCH_2CH_2N(CH_3)_2}$

$CH_3CH_2CH_2CH_2NHC_6H_4COOCH_2CH_2NMe_2$

习题 17—32 为下列转换提供合理的反应机理。



解

第18章 含氮芳香化合物 芳香亲核取代反应

18.1 知识速览

18.1.1 芳香硝基化合物

1. 芳香硝基化合物的结构

一元芳香硝基化合物的通式为 Ar—NO_2，与亚硝酸酯 ArO—N═O 互为同分异构体。硝基化合物中硝基氮原子为 sp^2 杂化，硝基中两个氮氧键是相同的。

2. 芳香硝基化合物的物理性质

一元芳香硝基化合物都是高沸点的液体，多数是有机化合物的良好溶剂。

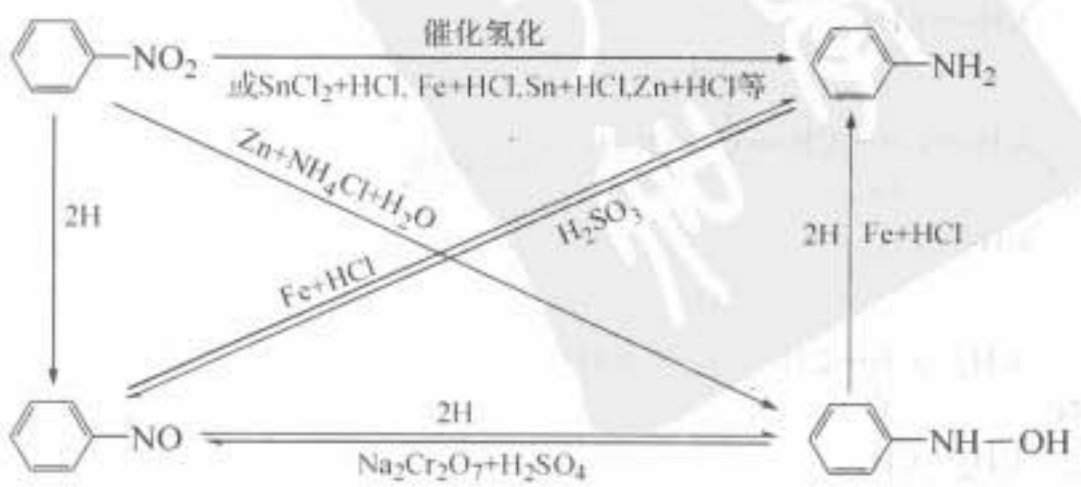
最简单的芳香硝基化合物是硝基苯，它是淡黄色的油状液体，沸点高（211℃），不溶于水，可溶于多种有机溶剂。硝基苯有毒，它能氧化血红蛋白，或与血红蛋白络合，从而使血红蛋白失去携氧功能。

3. 芳香硝基化合物的重要化学性质

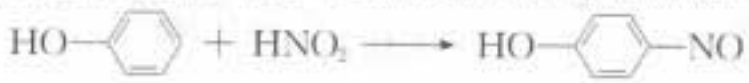
（1）还原反应

在催化氢化或较强的还原剂的作用下，硝基可直接被还原成氨基，如硝基苯催化氢化或用 Fe+HCl、Sn+HCl、$SnCl_2$+HCl 等还原剂还原成苯胺。而在适当条件下用温和还原剂还原，则被还原成各种中间产物，如硝基苯被还原成亚硝基苯、苯基羟氨等各种中间产物，中间产物可最终还原成芳香胺。

在酸性或中性条件下，硝基苯主要发生单分子还原。发生单分子还原时，各产物间的转化关系如下：

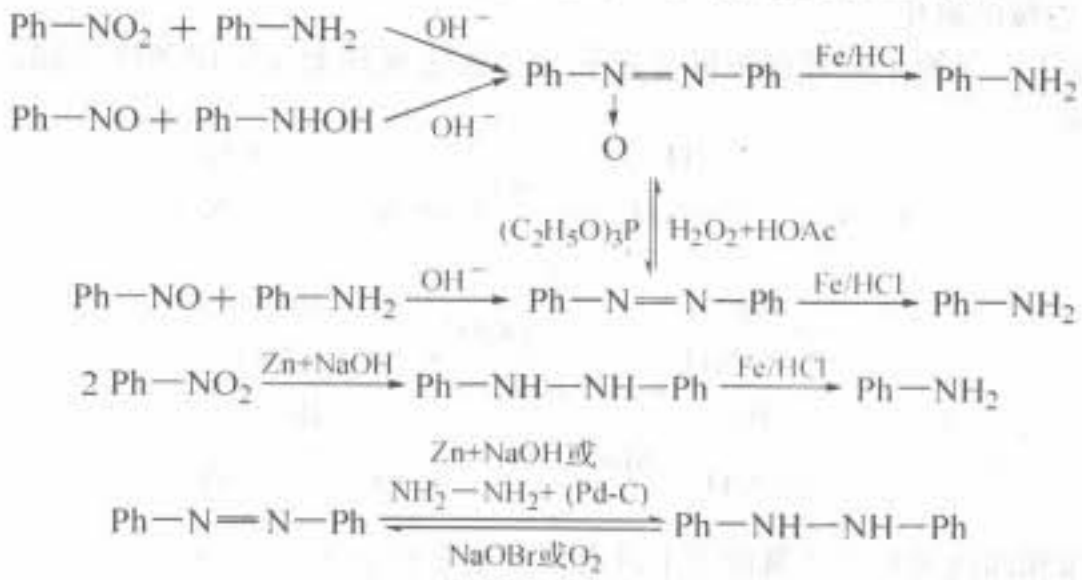


亚硝基苯极易被进一步还原成苯基羟胺，因此很难用还原法制备它。亚硝基苯可用苯胺或苯基羟胺的适当氧化来制备。苯酚与亚硝酸作用可制得亚硝基苯酚：



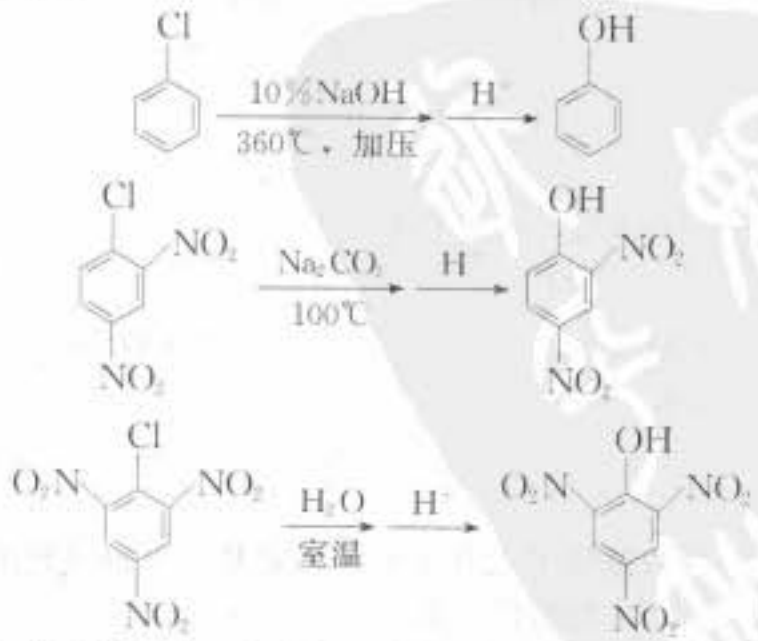
苯基羟胺在弱酸性及中性溶液中可以制得，但在强酸性条件下不易制得。

硝基苯及其单分子还原产物在碱性条件下发生类似于羟醛缩合的反应，生成双分子还原产物。所有的中间产物若在强酸条件下还原，最终都被还原成苯胺。



(2) 芳香亲核取代反应

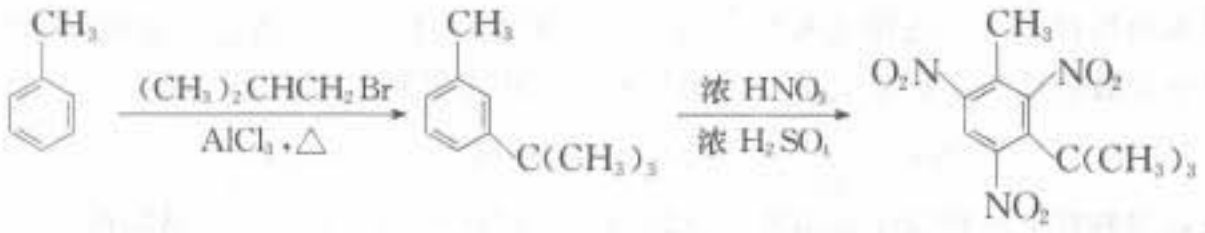
芳环上的一个基团被一个亲核试剂取代的反应称为芳香亲核取代反应。如氯苯与 NaOH 反应，氯苯中的氯原子被—OH 取代生成苯酚。若芳环上连有强吸电的硝基，则亲核取代反应易于发生。



反应是通过中间体负离子进行的。在芳香亲电取代反应中，吸电子基是致钝基团，而在芳香亲核取代反应中，吸电子基使亲核取代易于反应，是致活的邻、对位定位基团。

(3) 芳香硝基化合物的制备

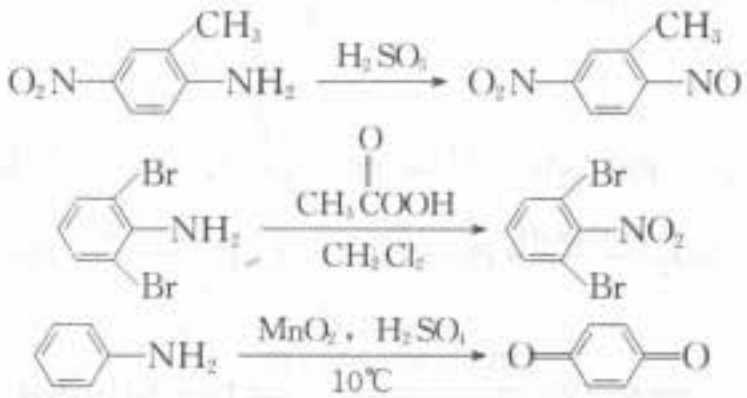
大多数硝基化合物都是通过芳环直接硝化制备的。如



18.1.2 芳香胺

1. 芳香胺的氧化

氮原子上有氢原子的芳香胺极易被氧化。氧化剂种类及反应条件不同，氧化产物就不同。如

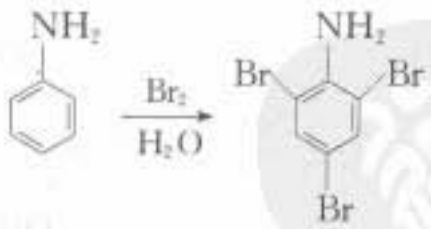


三级胺和四级铵盐由于氮原子上没有氢，很难被氧化。

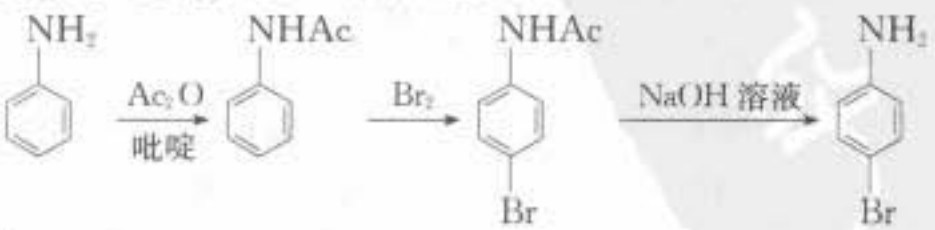
2. 芳香胺芳环上的亲电取代反应

(1) 卤　化

苯胺极易发生苯环上的卤代反应，苯胺直接卤化时，除与碘反应能生成对碘苯胺外，氯化或溴化很难使反应停留在一氯代或一溴代的阶段。

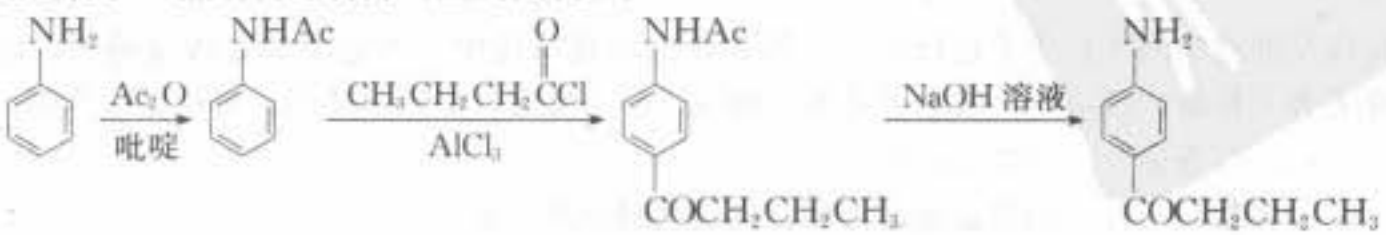


若要制一氯代或一溴代苯胺，可用下述方法：



(2) 酰　化

由于一级、二级芳香胺氮原子上有氢原子，氨基氮上也可被酰化，故需先将氨基进行保护，然后再进行芳环上的酰化。如

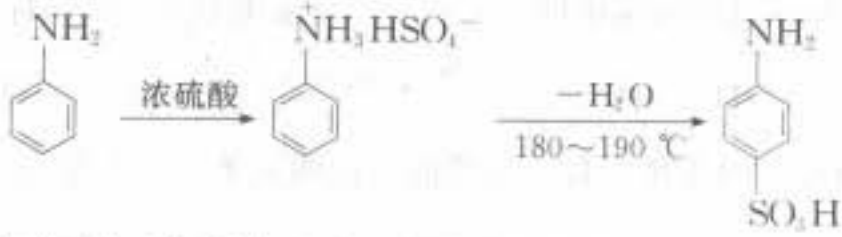


三级芳香胺的氮原子上没有氢，可直接进行芳环上的酰化。

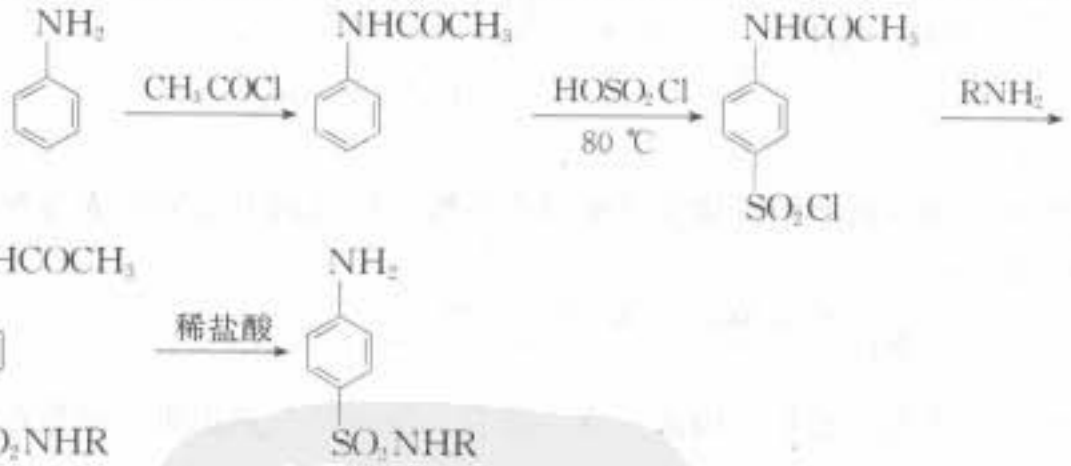
(3) 磺　化

苯胺磺化时，硫酸先与苯胺成盐，若用发烟硫酸作磺化试剂，室温下即可进行反应，主要得间位取代产物。若用浓硫酸作磺化试剂，反应需长时间加热，主要得对位磺化产物。





乙酰苯胺还可与氯磺酸发生氯磺化反应。由苯胺制备磺胺类药物的通常方法如下：



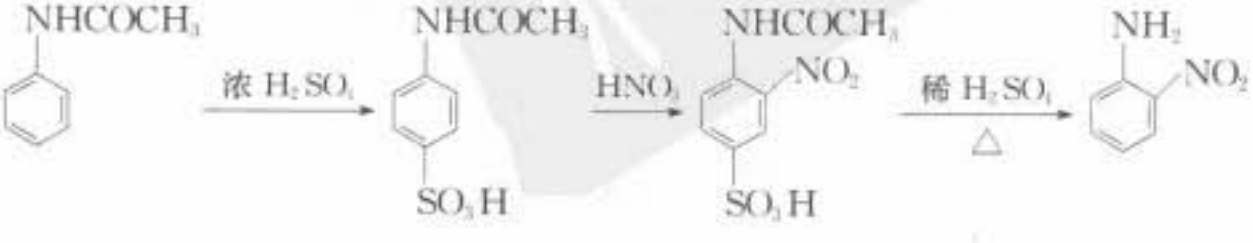
(4) 硝　化

苯胺上的氨基易被硝酸氧化，故苯胺不能直接用硝酸来硝化。通常先将氨基进行保护，再进行硝化，最后将氨基脱保护。



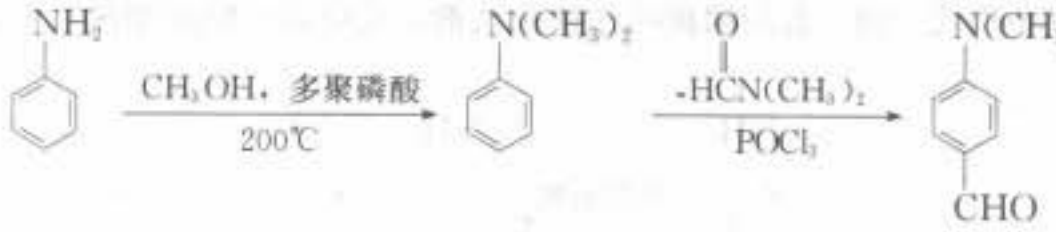
邻硝基苯胺由于形成分子内氢键，沸点较对硝基苯胺低，可用水蒸气蒸馏的方法将邻硝基苯胺蒸出，从而将两产物分离。

邻硝基苯胺也可用下法制备。



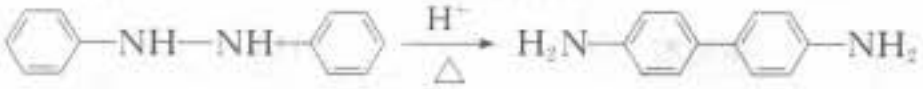
(5) Vilsmeier 反应

N,*N*-二甲基苯胺与三氯氧磷和 *N*,*N*-二甲基甲酰胺作用，在苯环上引入甲酰基的反应称为 Vilsmeier 反应。

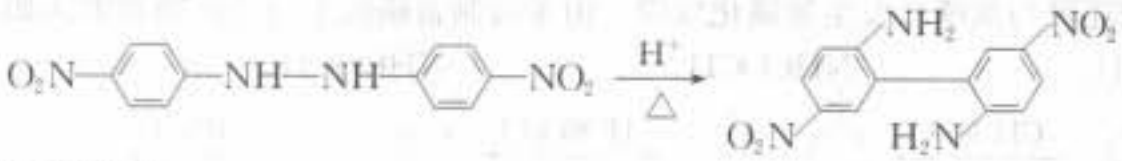


3. 联苯胺重排

氢化偶氮苯在酸催化下发生重排，生成 4,4′-二氨基联苯的反应称为联苯胺重排。

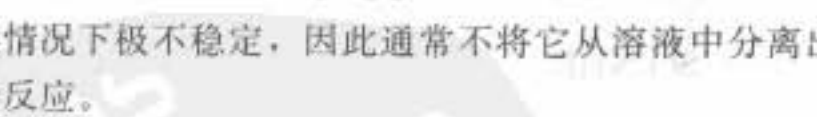


联苯胺重排属分子内重排。对位取代的氢化偶氮苯也能发生重排，一般情况下，重排在邻位发生。



4. 重氮化反应

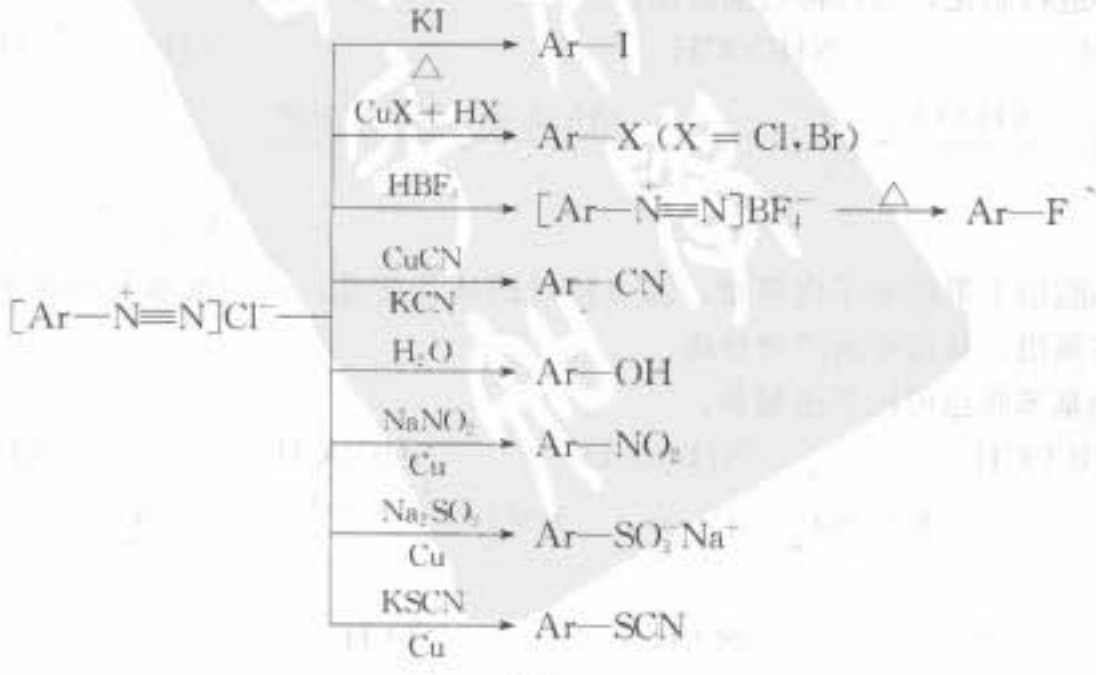
芳香一级胺与亚硝酸（或亚硝酸盐及过量的无机酸）在低温下反应生成芳香重氮盐的反应称为重氮化反应。



重氮盐在干燥情况下极不稳定，因此通常不将它从溶液中分离出来，而是在溶液中直接进行下一步反应。

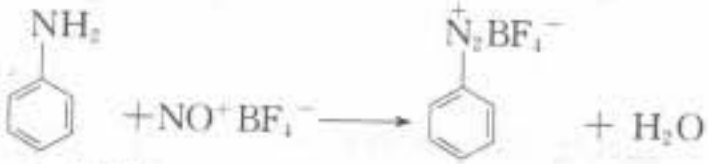
5. 重氮盐芳环上的取代反应

重氮基能被多种其他基团取代。如



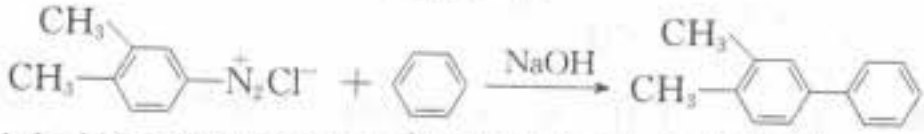
氟硼酸重氮盐也可用氟硼酸亚硝（$NO^+BF_4^-$）直接与芳香胺反应制得。

$$N_2O_3+2HBF_4 \longrightarrow 2\,NO^+BF_4^- + H_2O$$



6. 重氮盐芳环上的芳基化

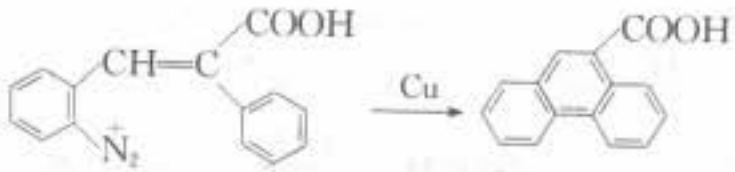
芳基重氮盐中的芳基在碱性条件下可与其他芳香族化合物偶联成联苯或联苯衍生物，这一反应称为 Gomberg-Bachmann 反应。如



一些重氮盐在碱性或稀酸的条件下可以发生分子内的偶联反应。



其中 Z= CH═CH ， CH_2—CH_2 ，NH，CO，CH_2 等，这一反应称为 Pschorr 反应。反应一般是在铜粉催化下，通过自由基进行的，如



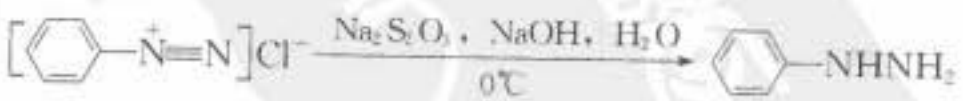
反应时，α-苯基肉桂酸的两个苯环必须都在双键的同一侧且在同一平面内。

7. 重氮盐的还原

重氮盐在乙醇或亚磷酸的作用下，能发生重氮基被氢原子取代的反应。如



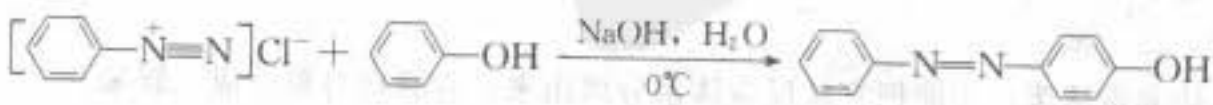
在硫代硫酸钠作用下，重氮盐可还原成肼。如

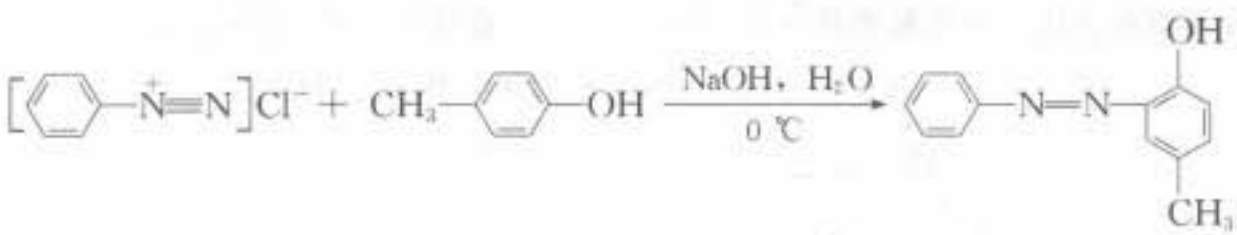


8. 重氮盐的偶联反应

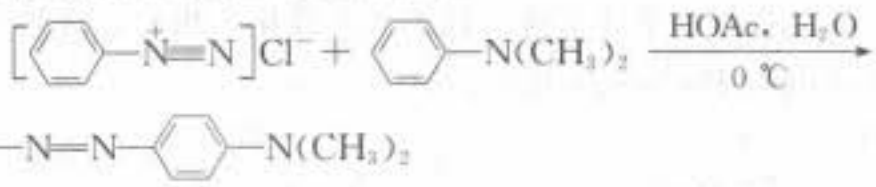
重氮盐可作为亲电试剂，与酚、三级芳胺等活泼芳香化合物进行芳环上的亲电取代反应，生成偶氮化合物。

重氮盐与酚的偶联反应在弱碱性条件下进行，偶联反应一般在羟基的对位发生，对位有取代基时则在邻位发生。如

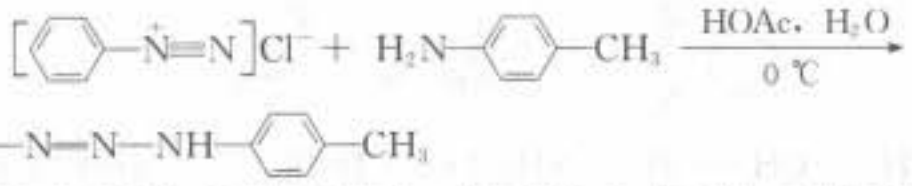




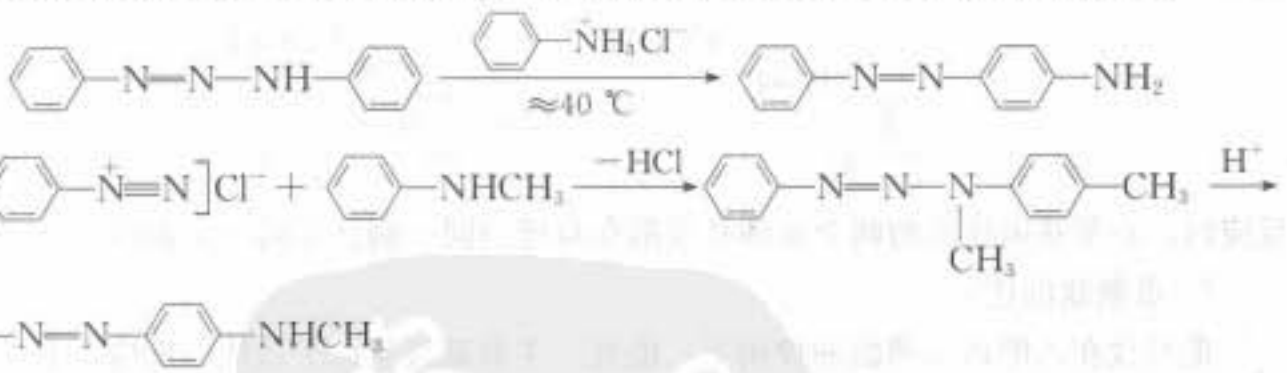
重氮盐与三级芳胺的偶联反应在弱酸性性条件下进行，偶联反应一般在氨基的对位发生，对位有取代基时则在邻位发生。如



一级芳胺和二级芳胺的氮原子上有氢原子，在冷的弱酸性条件下，与重氮盐的偶联反应主要发生在氮原子上。如

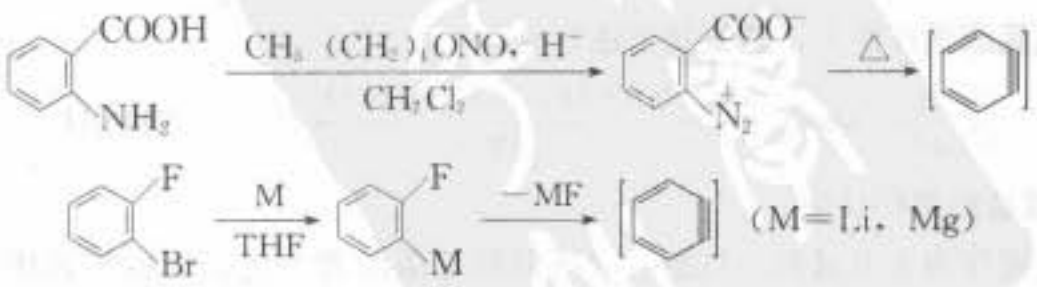


苯重氮氨基苯在苯胺中与小量盐酸苯胺一起加热会发生重排，重排是分子间的。



18.1.3 苯 炔

1. 苯炔的制备



2. 苯炔的反应

苯炔分子中含有一个特殊的碳碳三键，三键中有一个 π 键与苯炔环的大 π 键相互垂直，这个 π 键很弱且有张力，容易发生反应。

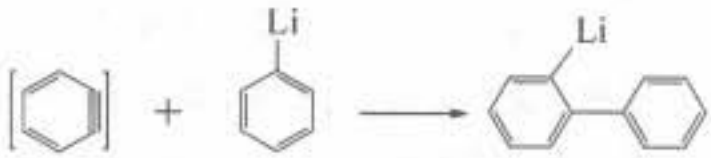
(1) 二 聚

苯炔非常活泼，不能把它从反应体系分离出来，它易自身聚合成二联苯。



(2) 亲核加成

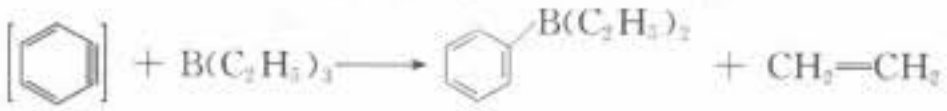
许多亲核试剂如醇、烷氧负离子、烃基锂、氨或胺、羧酸根、氰化物等都能与苯炔发生亲核加成反应。如



当炔基的 β 位有取代基时，一般而言，吸电子取代基使亲核试剂加到邻对位，而给电子取代基使亲核试剂加到间位。

(3) 亲电加成

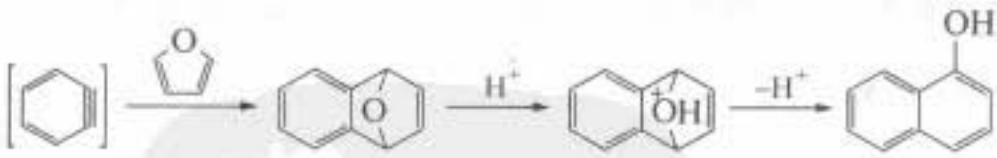
三烷基硼、卤素、卤化汞、卤化锡、卤化硅等亲电试剂易与苯炔发生亲电加成反应。



(4) 环加成反应

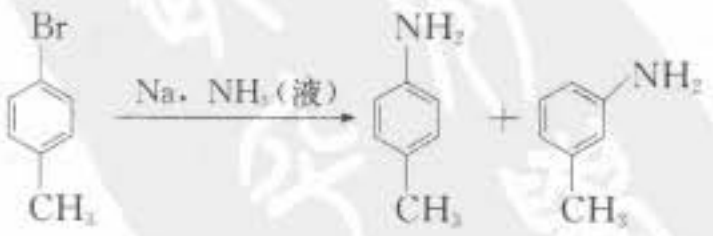
苯炔是一个高度活泼的亲双烯体，能与很多双烯体发生环加成反应。如



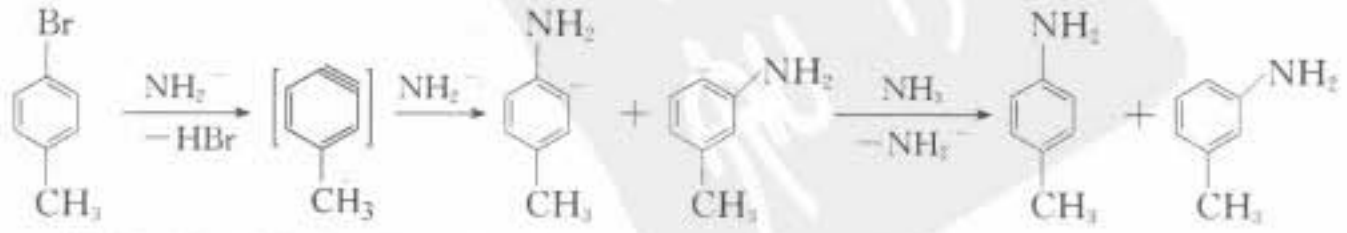


3. 芳香亲核取代反应——苯炔中间体机理

在强碱性条件下，卤苯可发生苯环上的亲核取代反应。如



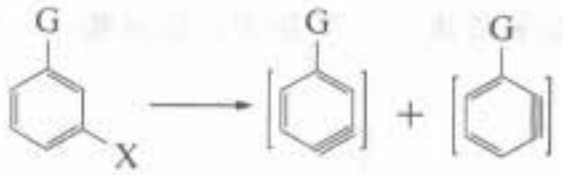
反应是按苯炔中间体机理进行的。



卤苯在液氨中与氨基钾反应，卤苯的反应活性次序为：溴苯＞碘苯＞氯苯≫氟苯。这是因为当离去基团是溴或碘时，失去质子的一步为速度控制步骤，溴的电负性比碘强，质子易失去。当离去基团是氯或氟时，碳卤键的断裂是速度控制步骤，而 C—Cl

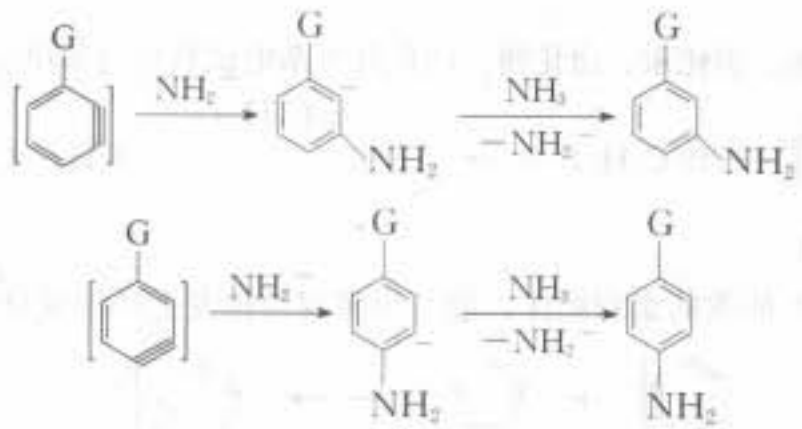
键比 C—F 键易断裂。

取代的卤苯形成苯炔类中间体时，邻位和对位取代的卤苯分别只能生成一种苯炔中间体，而间位的卤苯则可能生成两种苯炔中间体：

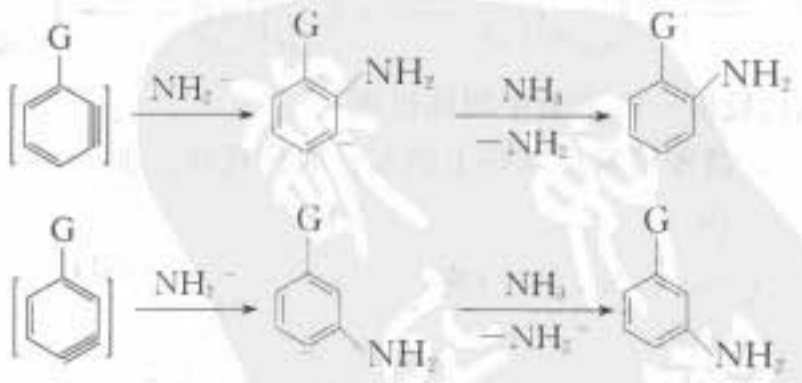


间位取代的卤苯究竟生成哪种苯炔中间体，这取决于卤原子邻位氢的酸性强弱。

氨基负离子与取代的苯炔中间体加成时，氨基负离子的加成位置也受取代基的诱导效应影响。当取代基为吸电子基时，一般要求氨基进入后所产生的负电荷离吸电子基较近，主要产物如下：



而当取代基为给电子基时，则要求氨基进入后产生的负电荷离给电子基较远，主要产物如下：



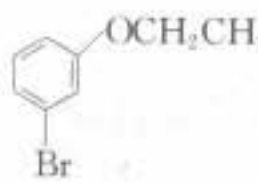
当取代基为强吸电子基时，则生成唯一产物：

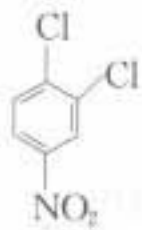


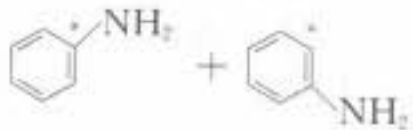
18.2 典型题解

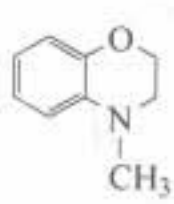
例 1 完成下列反应，写出主要产物。

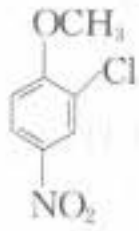
(i)  $\xrightarrow{KNH_2/NH_3}$?

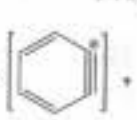
(ii)  $\xrightarrow{n\text{-BuLi}}$?

(iii)  $\xrightarrow[CH_3OH]{CH_3ONa}$?

解　(i) 

(ii) 

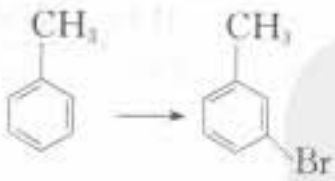
(iii) 

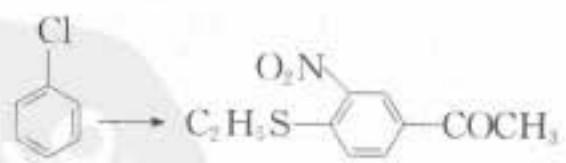
解题思路　(i) KNH_2 为强碱，反应过程中生成了苯炔中间体  ，该苯炔中间体与氨发生亲核加成反应得到产物。

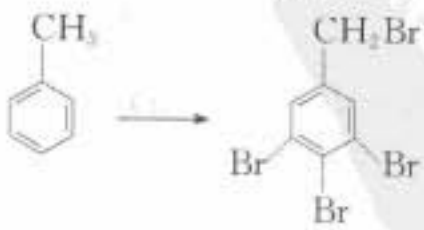
(ij) *n*-BuLi 为强碱，反应过程中生成苯炔中间体  ，之后发生分子内的亲核加成反应。

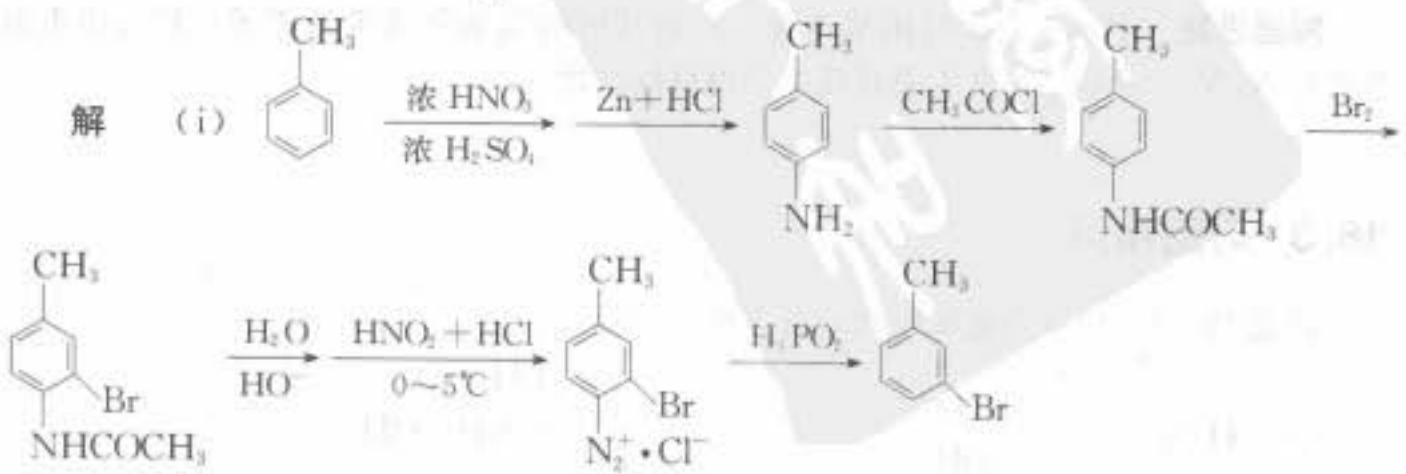
(iii) 硝基为强吸电子基，使邻、对位电子云密度降低，因此反应物中硝基对位的氯原子被甲氧基取代。

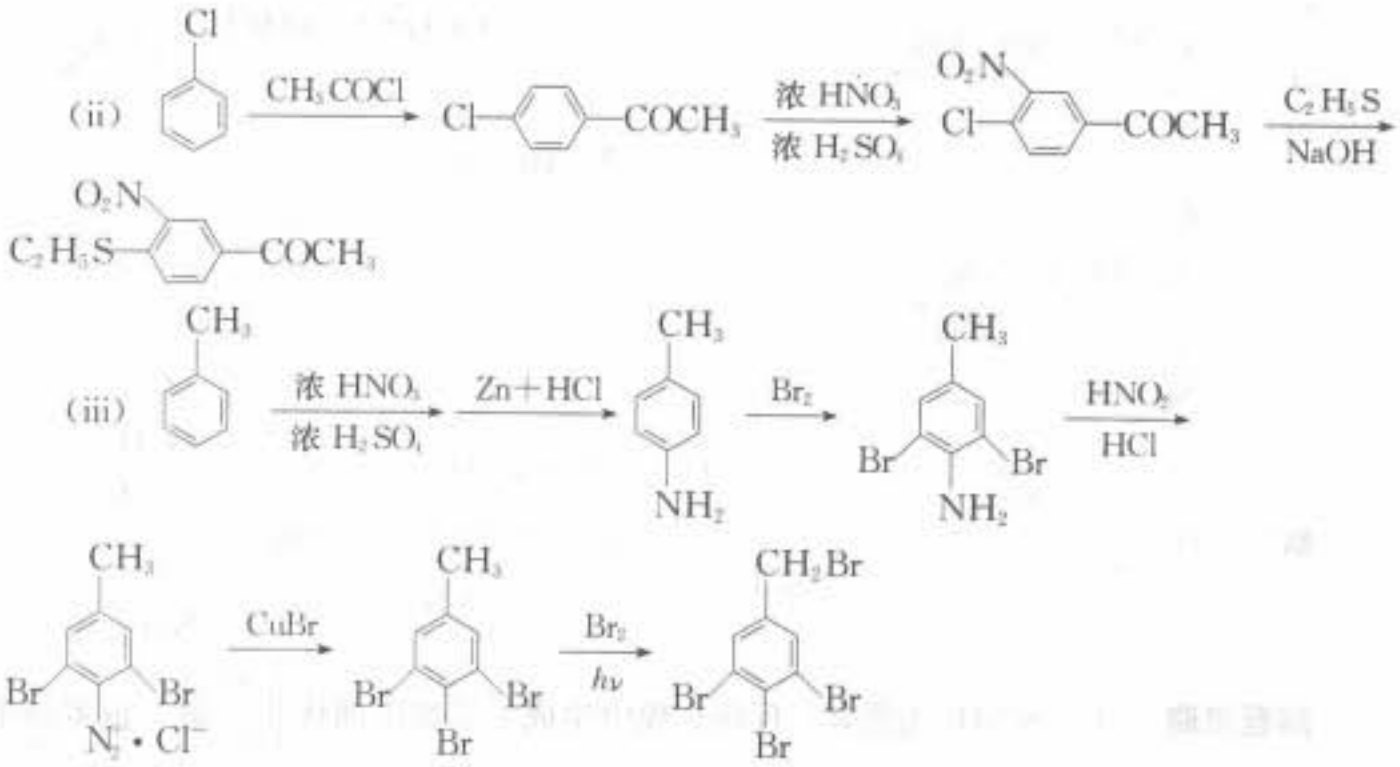
例 2　完成下列转变。

(i) 

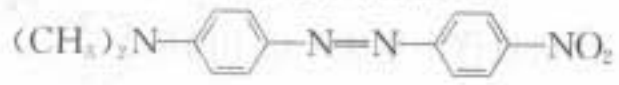
(ii) 

(iii) 

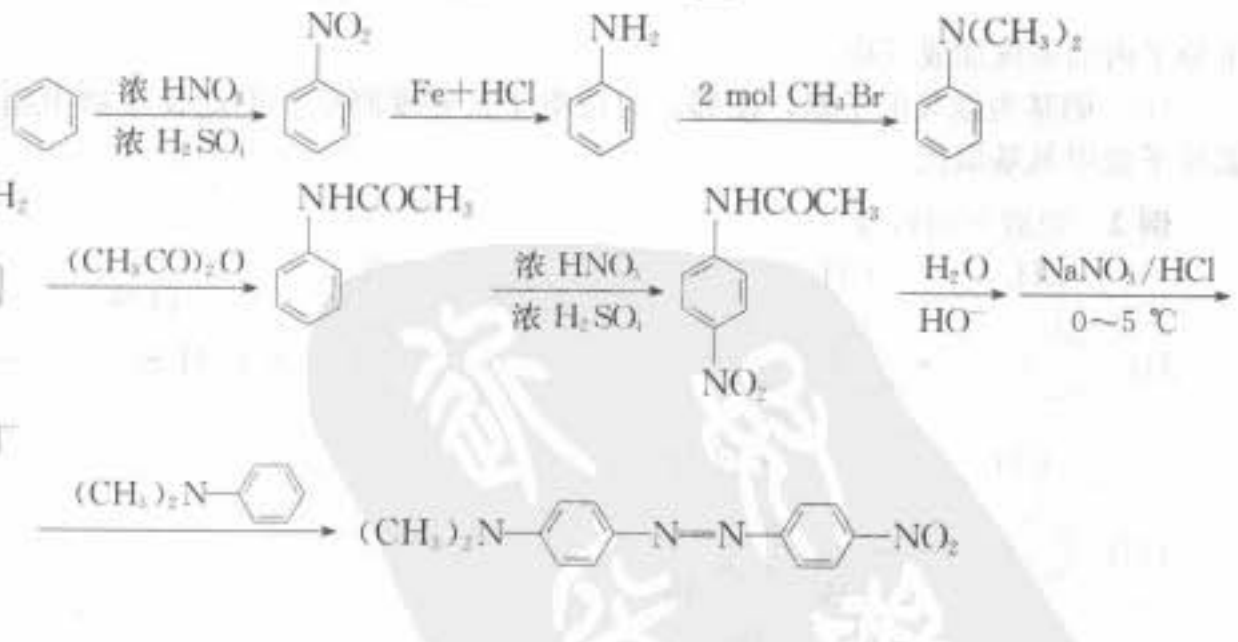
解　(i) 



例 3 以苯和 4 个碳以下的有机化合物为原料合成：



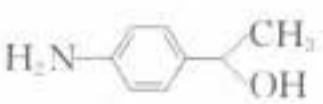
解

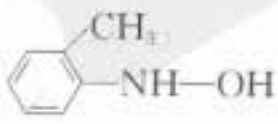


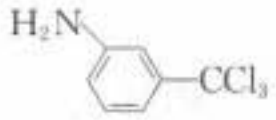
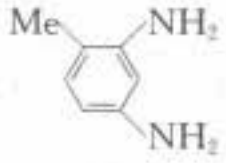
解题思路 由苯先合成对硝基苯胺，再将其中的氨氧化成重氮离子，最后由重氮离子与 *N*,*N*-二甲基苯胺发生偶联反应即得目标产物。

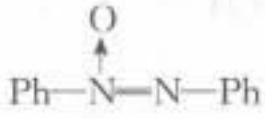
18.3 习题精解

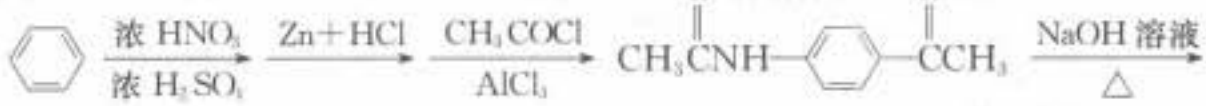
习题 18—1 用苯为起始原料制备下列化合物。

(i) 

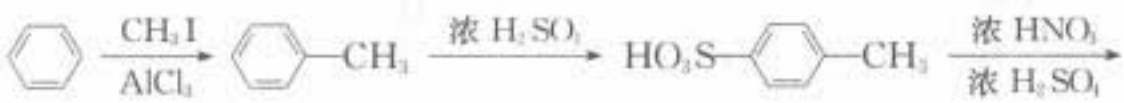
(ii) 

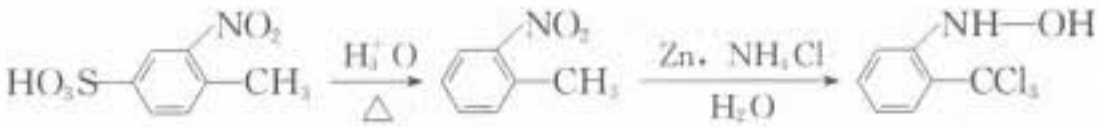
(iii)  　(iv) 

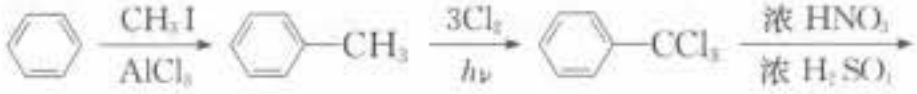
(v) Ph—NH—NH—Ph　(vi) 

解 (i) 

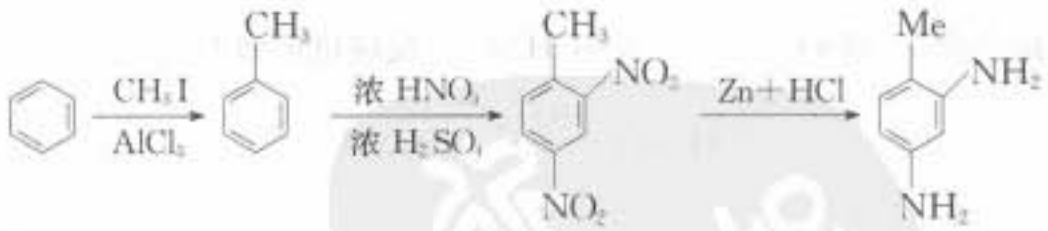


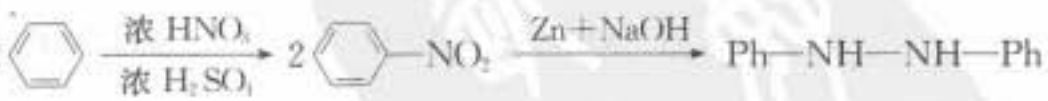
(ii) 

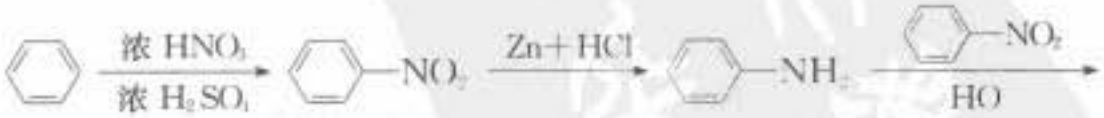


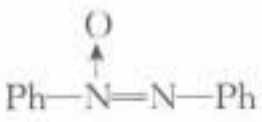
(iii) 



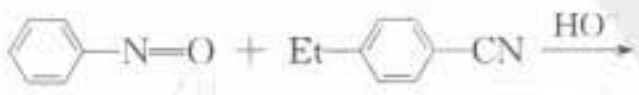
(iv) 

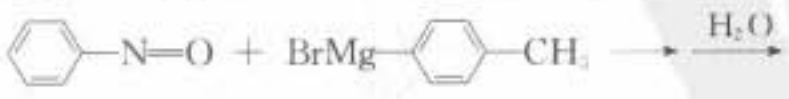
(v) 

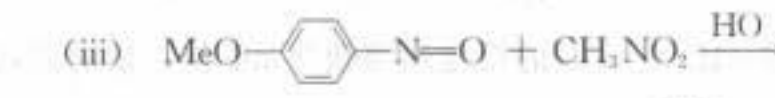
(vi) 

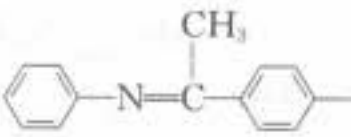


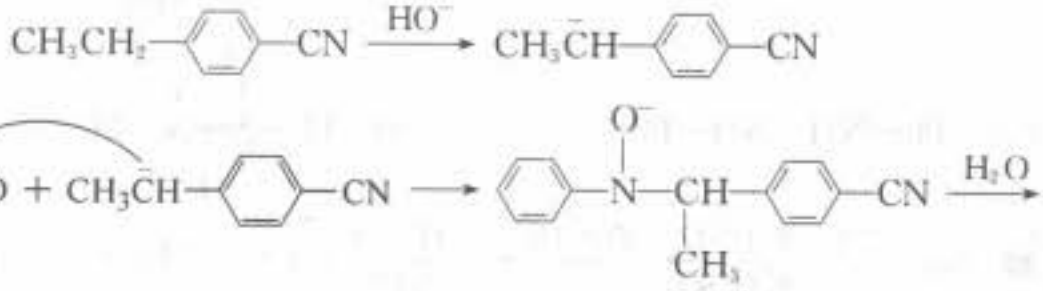
习题 18—2　完成下列反应，并写出分步的、合理的反应机理。

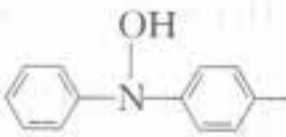
(i) 

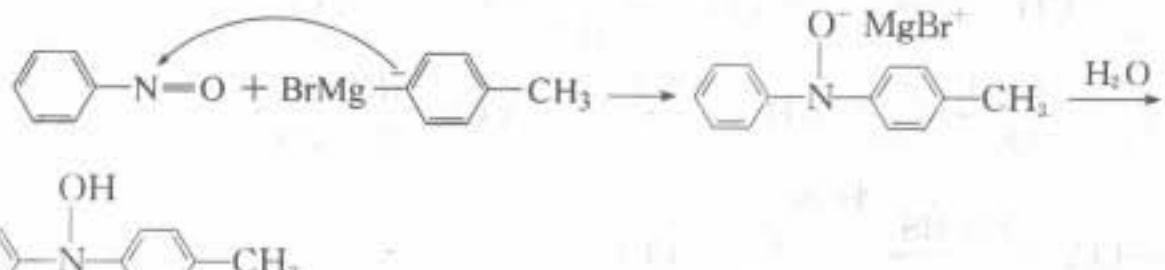
(ii) 

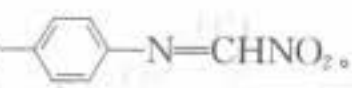
(iii) 

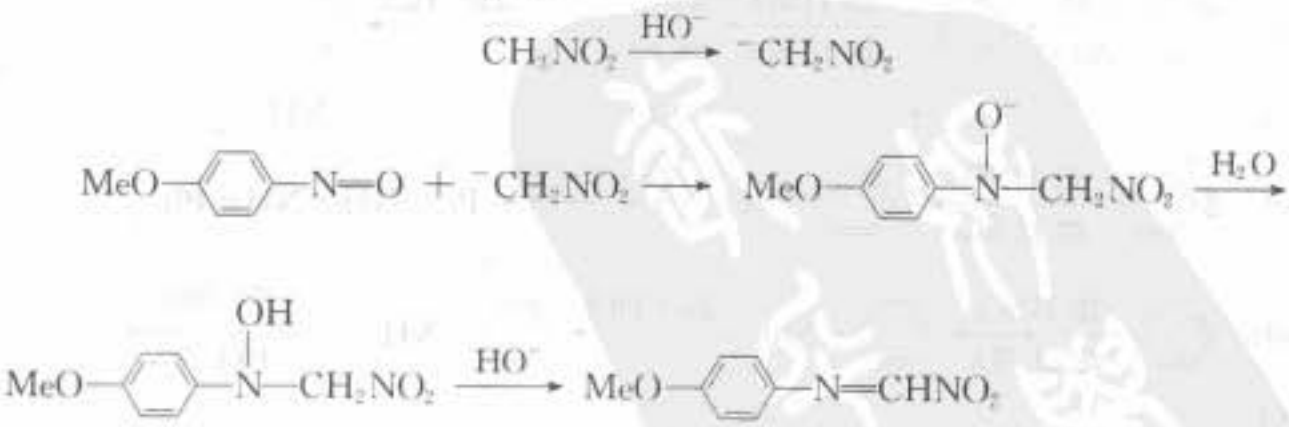
解 (i) 反应产物为  。反应机理如下：



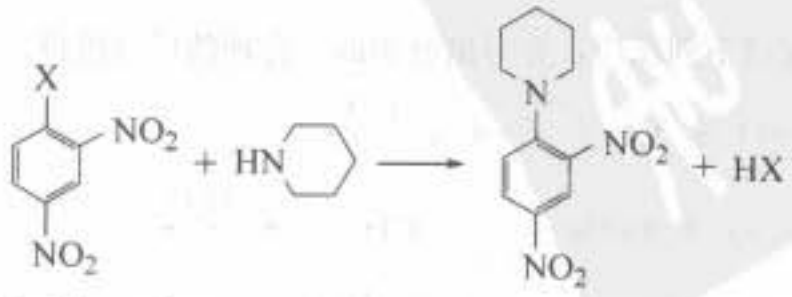
(ii) 反应产物为  。反应机理如下：



(iii) 反应产物为  。反应机理如下：



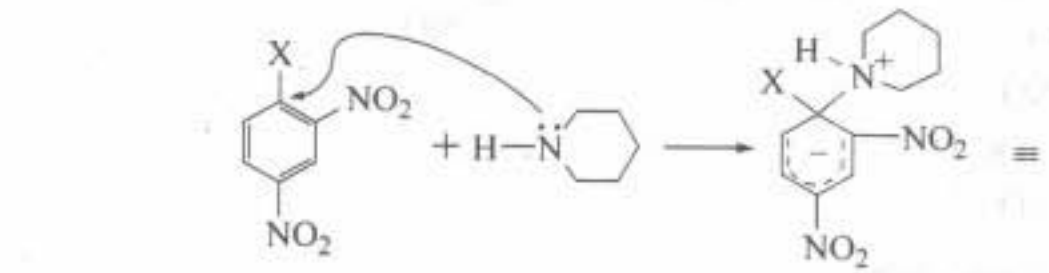
习题 18—3 (i) 请为下面的反应写出合理的、分步的反应机理。

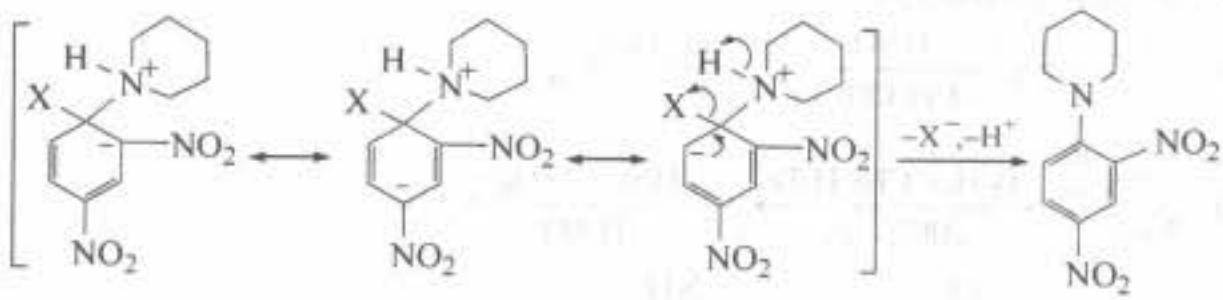


(ii) 在上面的反应中，当 X=F 时，比 X=I 时的反应速率快 3 300 倍，请对此实

验结果作出合理的解释。

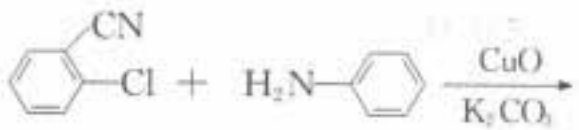
解　(i) 反应机理如下：

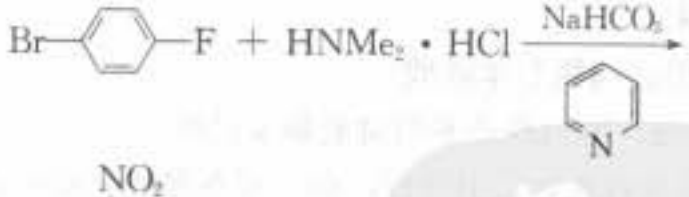


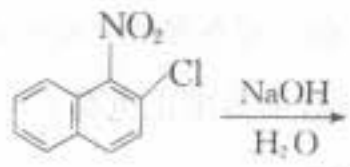


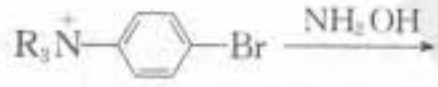
(ii) 因为 F 的吸电子能力比 I 的吸电子能力要大很多，使得与 F 相连的碳原子的电子云密度降低更多，因而更易受亲核试剂的进攻。

习题 18—4　完成下列反应式。

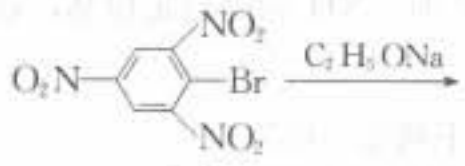
(i) 

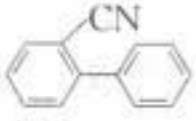
(ii) 

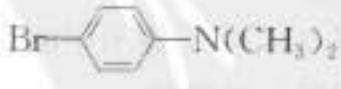
(iii) 

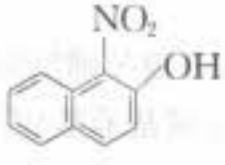
(iv) 

(v) 

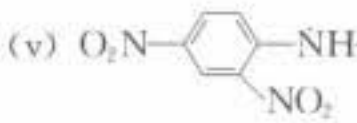
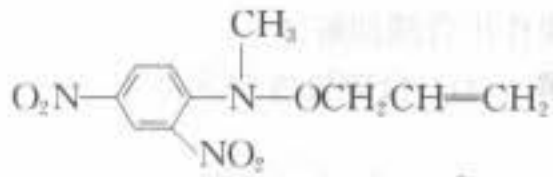
(vi) 

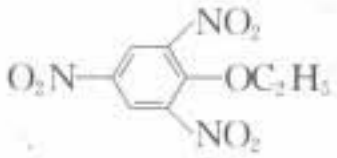
解　(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

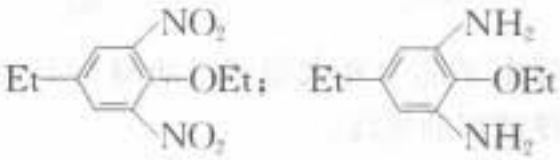
(v)  , 

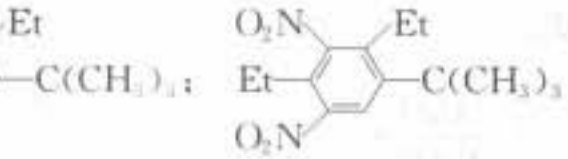
(vi) 

习题 18—5 完成下列反应式。

(i) 

(ii) 

解 (i) 

(ii) 

习题 18—6 解释下列实验结果。

(i) 苯胺在发烟硫酸中反应，得到间氨基苯磺酸。

(ii) 苯胺在浓硫酸中长时间加热，得到高产率的对氨基苯磺酸。

(iii) 苯胺制对氯苯胺应在稀酸或弱酸介质中进行，而不宜在强酸介质中进行。

解 (i) 在发烟硫酸中，苯胺先形成铵盐，因为铵盐中氮带正电荷，$-\overset{+}{N}H_3$为间位定位基，所以得到的是间氨基苯磺酸。

(ii) 苯胺与浓硫酸反应，首先生成的是间氨基苯磺酸，这是动力学产物，但磺化反应为可逆反应，长时间加热后，间氨基苯磺酸转变为相对稳定的热力学产物——对氨基苯磺酸。

(iii) 因为在强酸作用下，苯胺易形成铵盐，而$-\overset{+}{N}H_3$为间位定位基，这样易生成间氯苯胺，而不是对氯苯胺。

习题 18—7 以苯或甲苯为起始原料，制备下列化合物。

(i) 间溴苯胺　　(ii) 邻氯苯胺

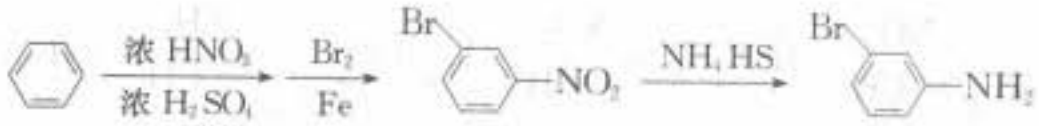
(iii) 3-氨基-2,4,6-三氯苯甲酸　　(iv) 邻乙酰氨基苯甲酸

(v) 对氨甲基苯磺酰胺　　(vi) 乙酰磺胺

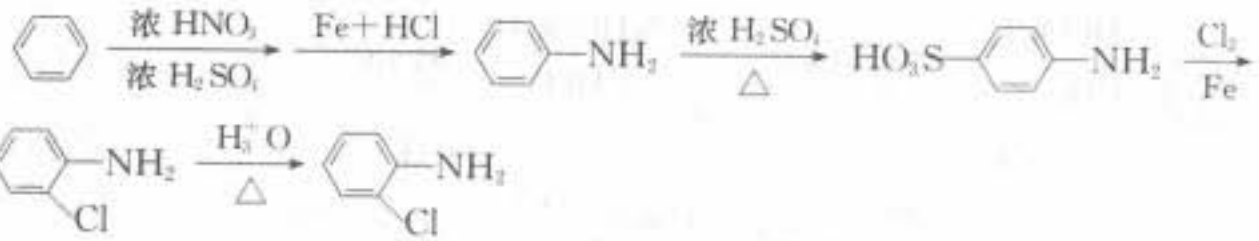
(vii) 邻氨基苯甲醛　　(viii) 3-甲基-4-氨基-5-溴苯磺酰胺

(ix) 对氨基正丙基苯　　(x) 3-(对-*N*,*N*-二乙氨基苯基)丙醛

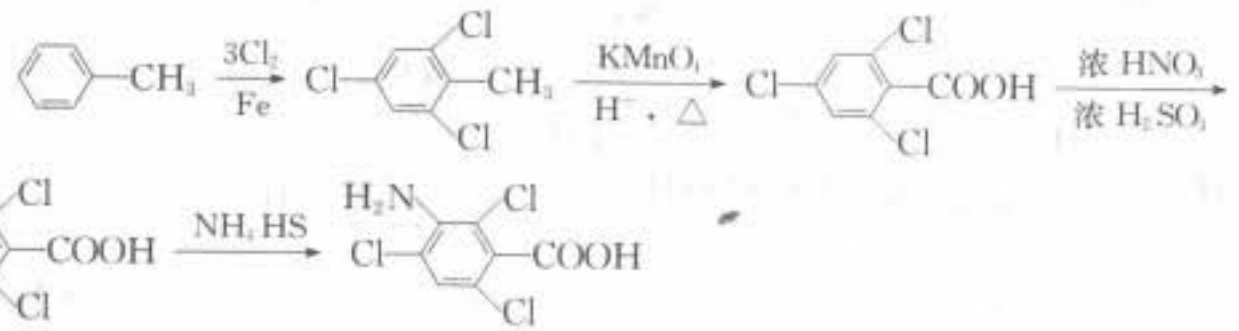
解　(i)



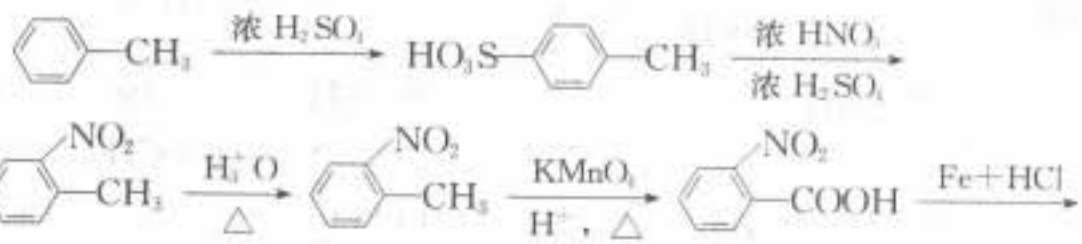
(ii)



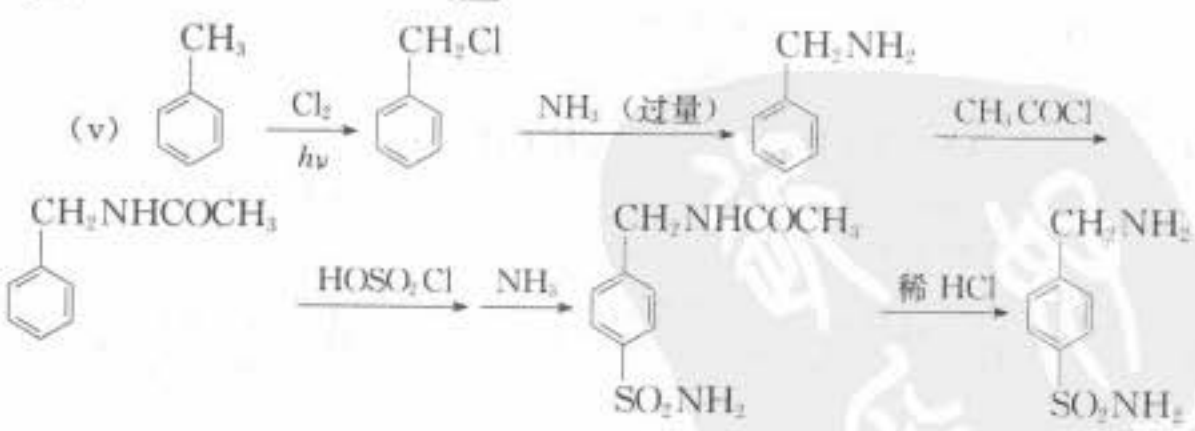
(iii)



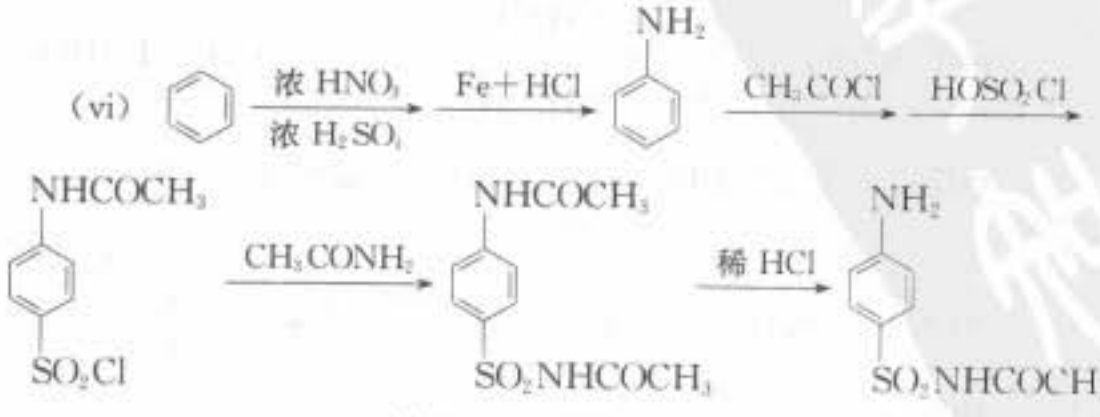
(iv)



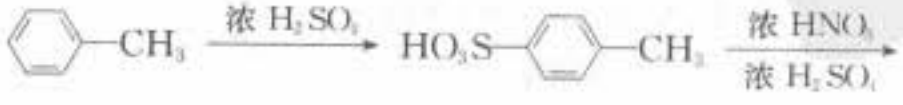
(v)

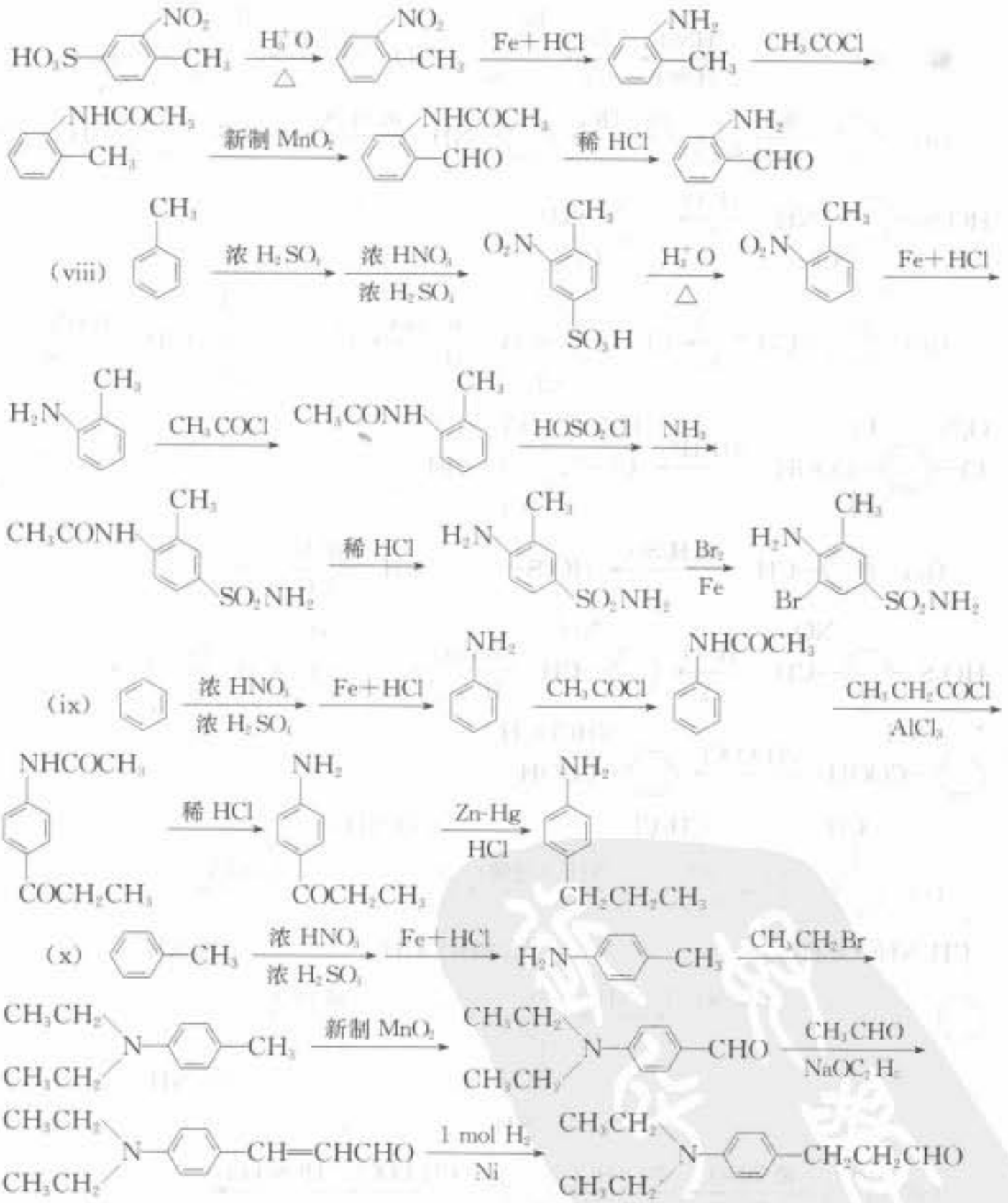


(vi)

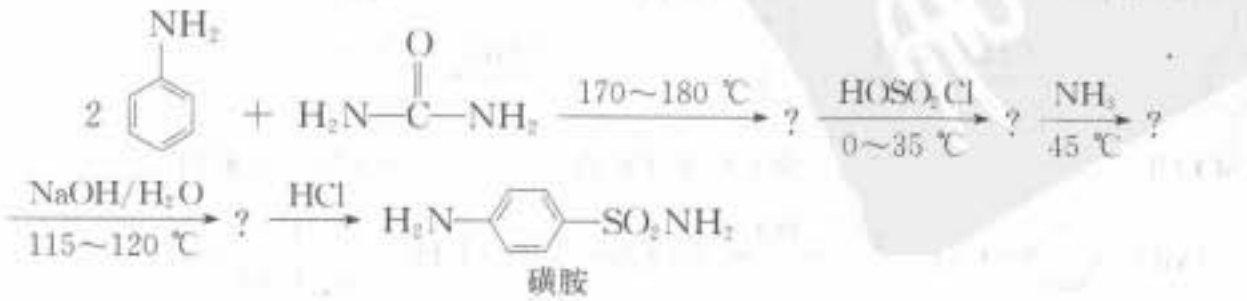


(vii)

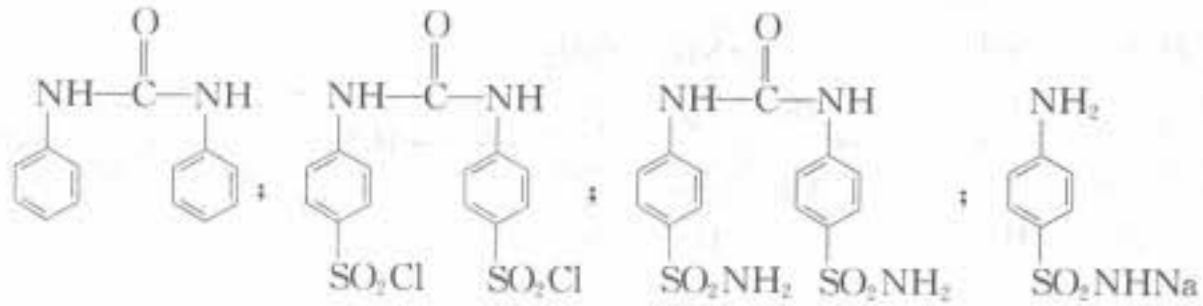




习题 18—8 写出下列反应式中的各中间产物，用此法生产磺胺有什么优点？



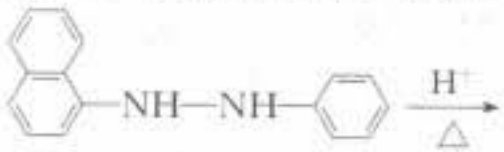
解



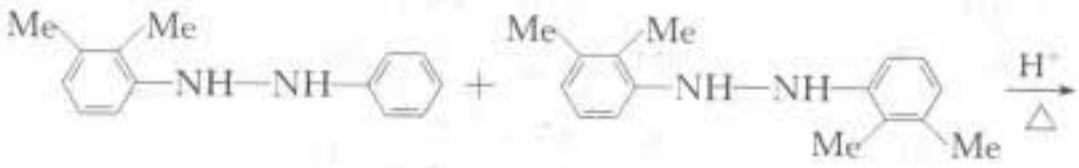
该法用尿素代替了价格较高的乙酰化试剂，降低了生产成本。

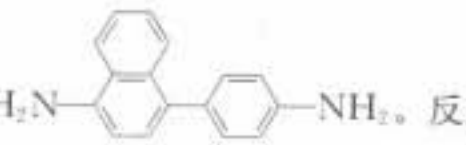
习题 18—9　完成下列反应，并提出一种合理的、分步的反应机理。

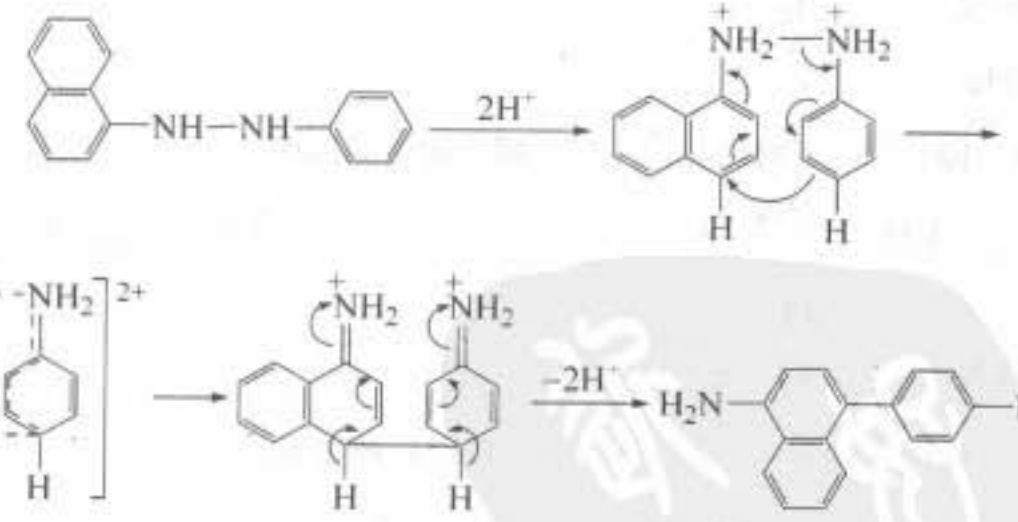
(i)

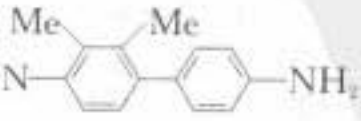


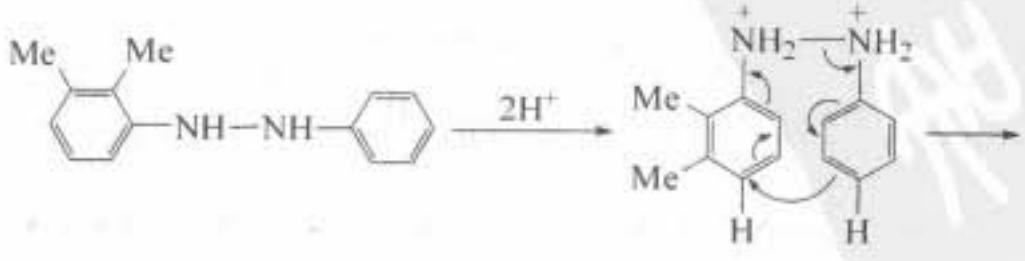
(ii)

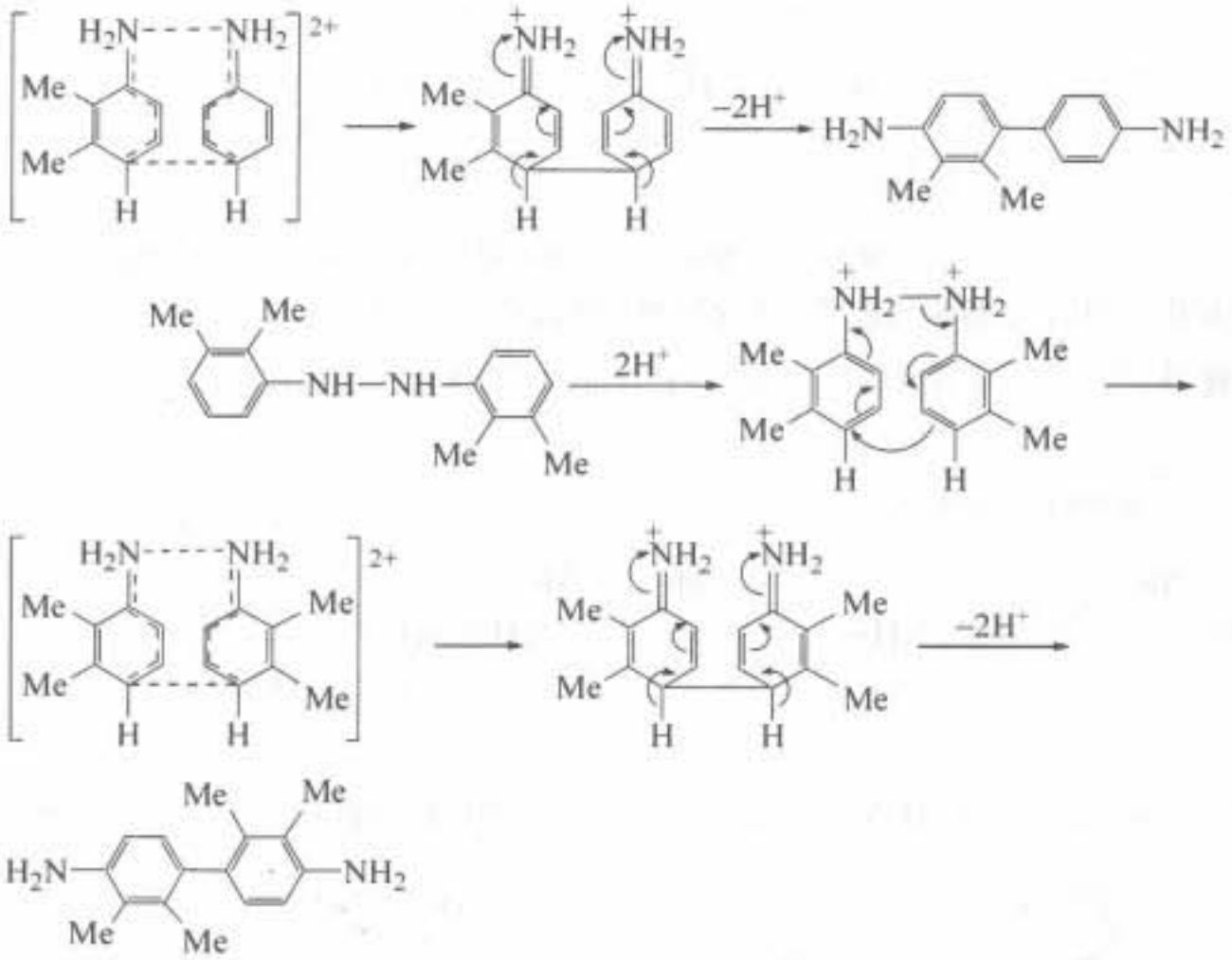


解　(i) 反应产物为  。反应机理如下：



(ii) 反应产物为  +  。反应机理如下：

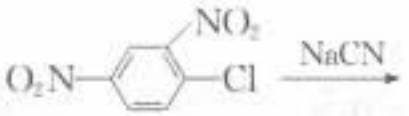


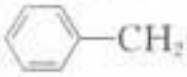


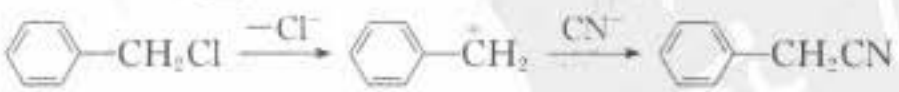
习题 18—10　完成下列反应，并写出相应的反应机理。

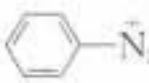
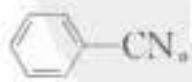
(i) 

(ii) 

(iii) 

解　(i) 反应产物为  。反应机理如下：

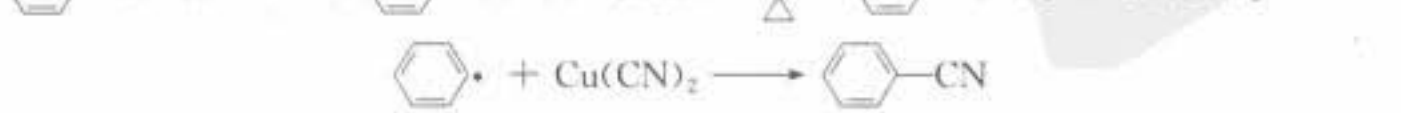


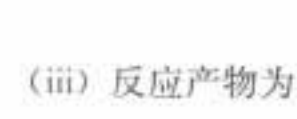
(ii) 中间产物为  ，最终产物为  。反应机理如下：

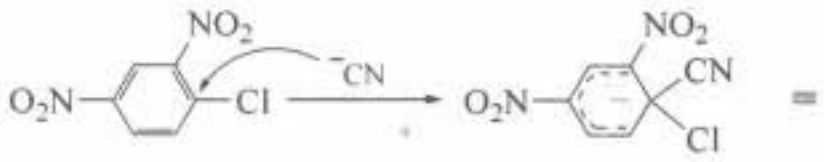


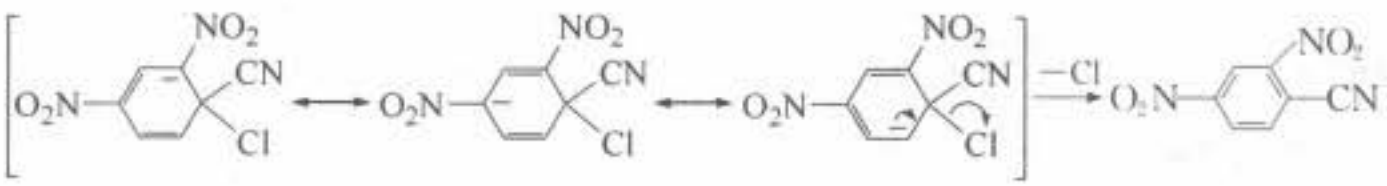






(iii) 反应产物为  。反应机理如下：



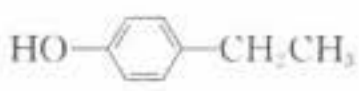


习题 18—11　采用两种不同的路线合成下列化合物，并对两种合成路线作出对比分析。

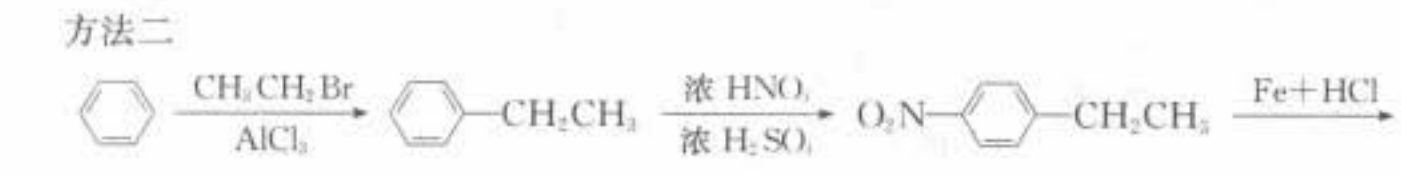
(i) 对乙基苯酚　　(ii) 对硝基苯酚　　(iii) 邻二氯苯

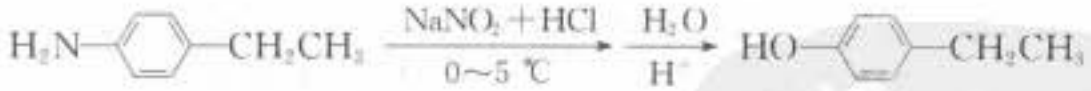
解　(i) 方法一



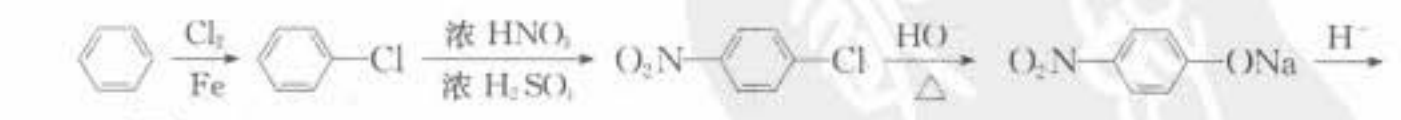


方法二





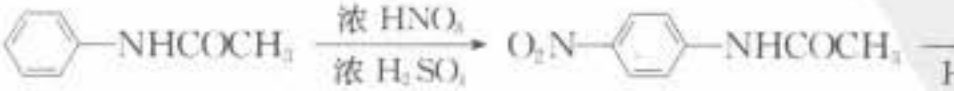
(ii) 方法一



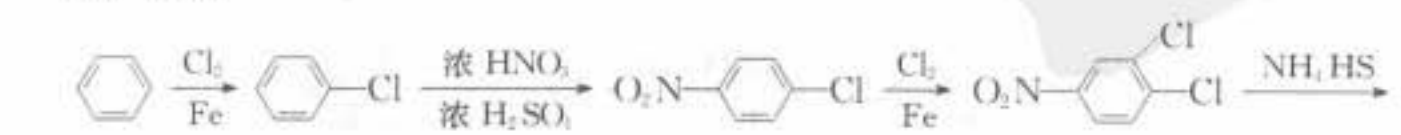


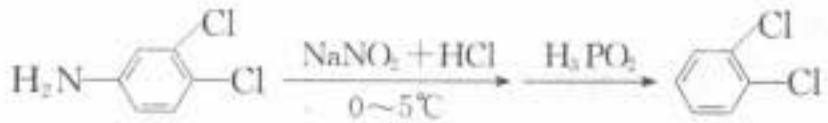
方法二



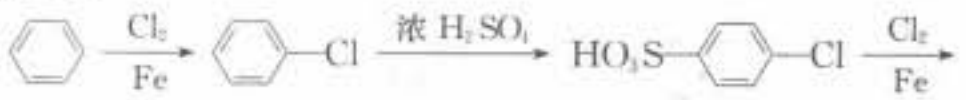


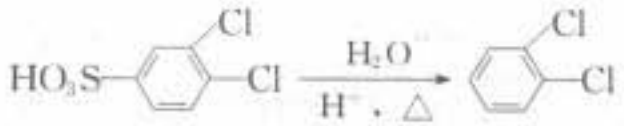
(iii) 方法一





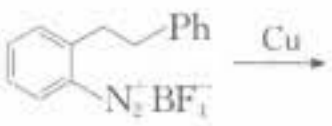
方法二

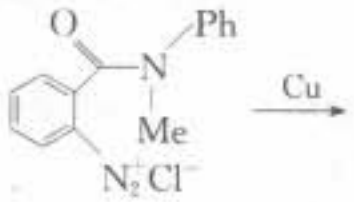


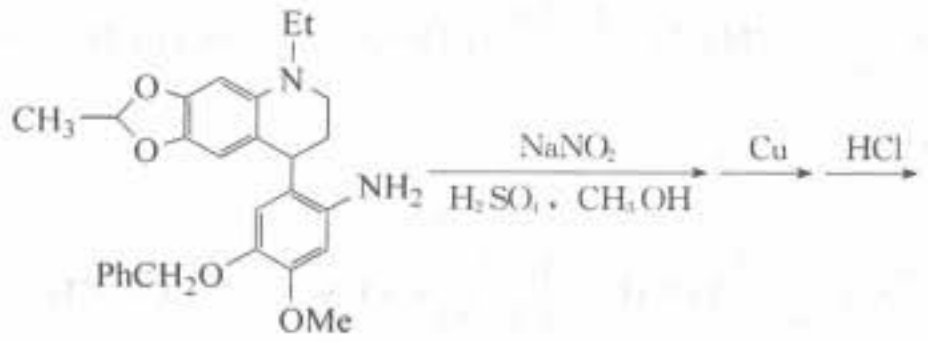


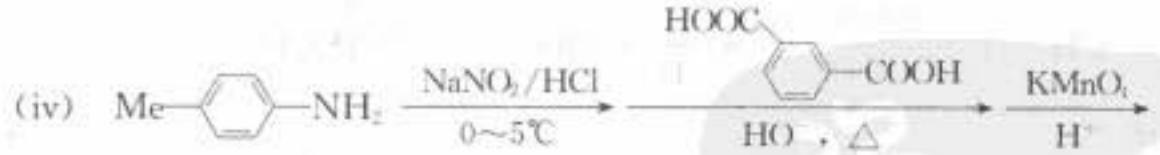
对比分析略。

习题 18—12 完成下列反应式。

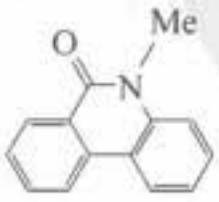
(i) 

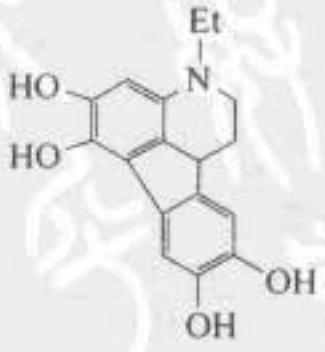
(ii) 

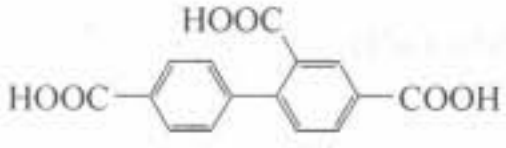
(iii) 

(iv) 

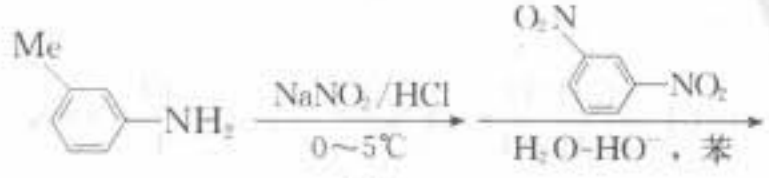
解 (i) 

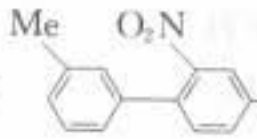
(ii) 

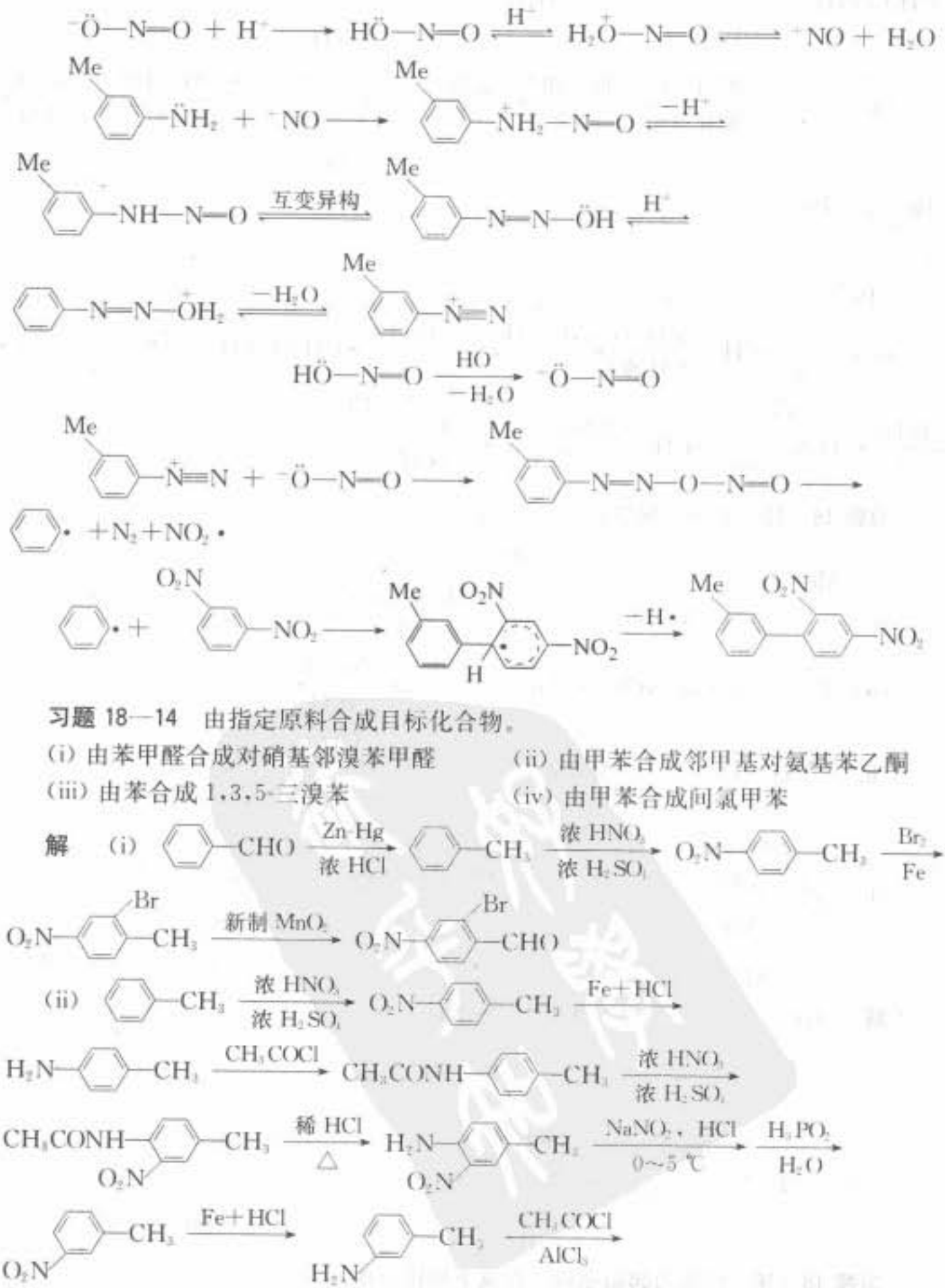
(iii) 

(iv) 

习题 18—13 完成下列反应式，并写出相应的反应机理。



解　反应产物为  。反应机理如下：



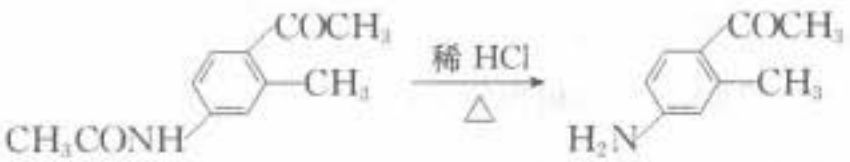
习题 18—14　由指定原料合成目标化合物。

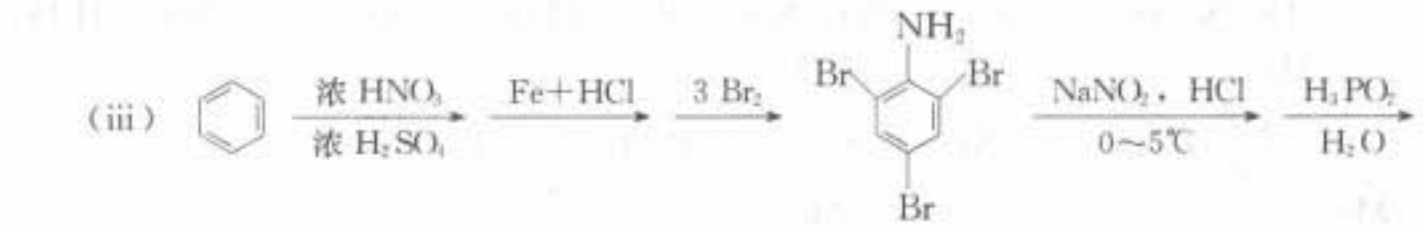
(i) 由苯甲醛合成对硝基邻溴苯甲醛　　(ii) 由甲苯合成邻甲基对氨基苯乙酮

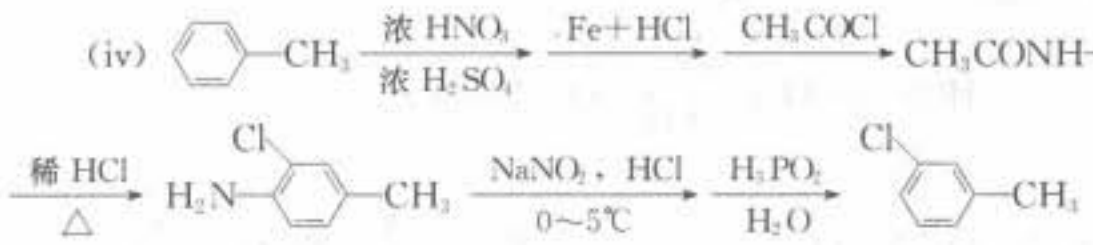
(iii) 由苯合成 1,3,5-三溴苯　　(iv) 由甲苯合成间氯甲苯

解　(i)

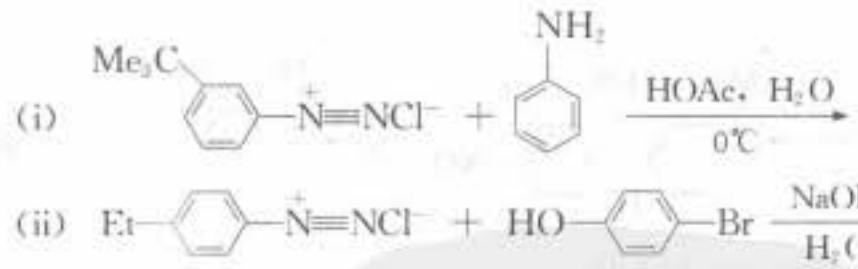
(ii)

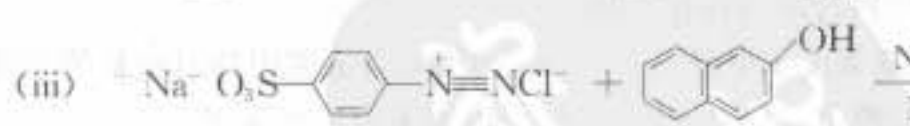


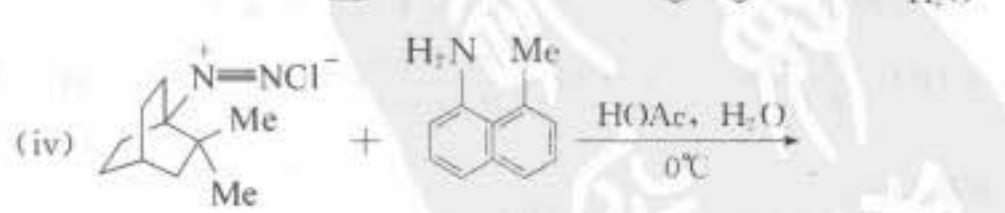


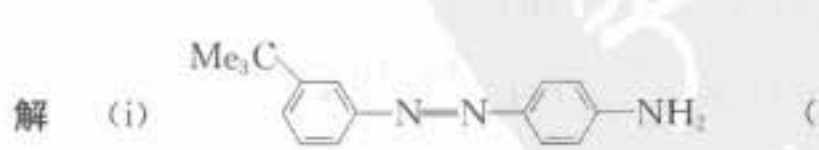


习题 18—15　完成下列反应。



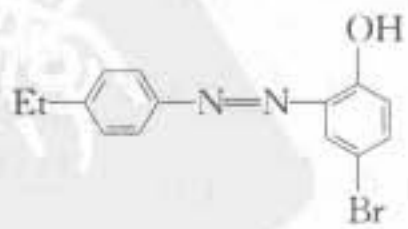




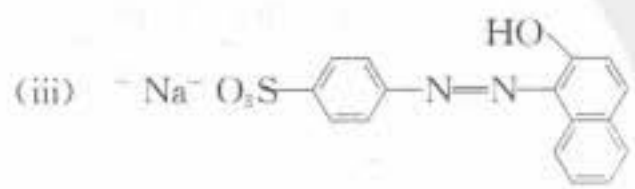


解　(i)

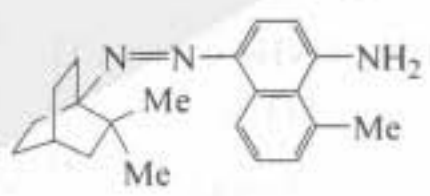
(ii)



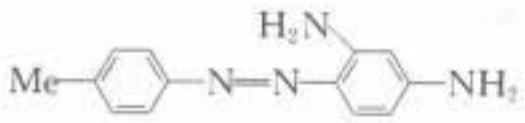
(iii)

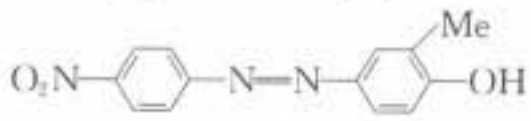


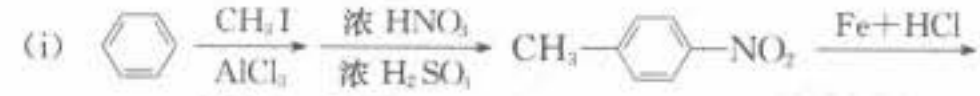
(iv)

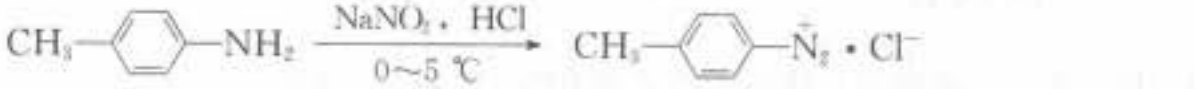


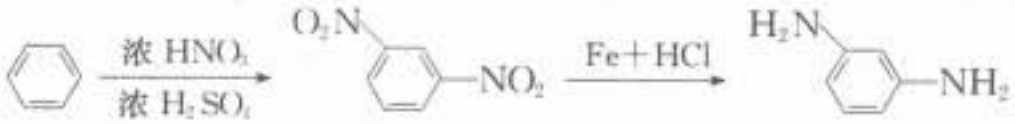
习题 18—16　以苯为起始原料，合成下列化合物。

(i) 

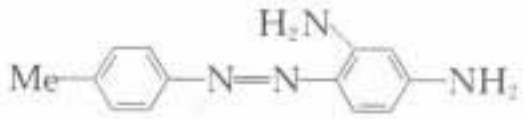
(ii) 

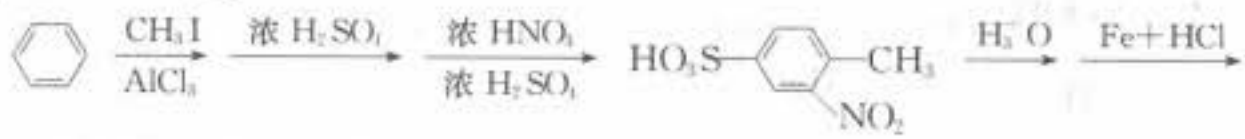
解　(i) 

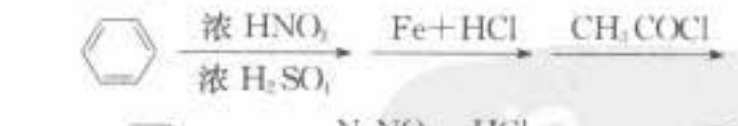


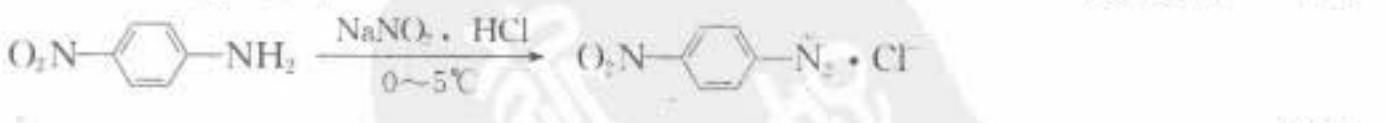


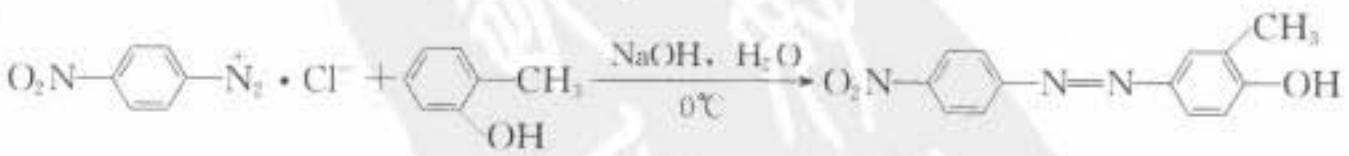




(ii) 



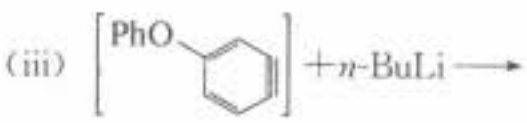




习题 18—17　写出下列反应的主要产物。

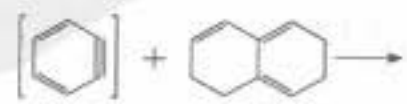
(i) 

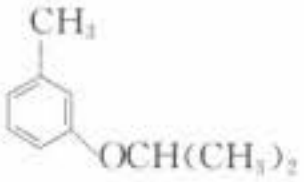
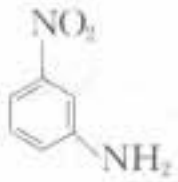
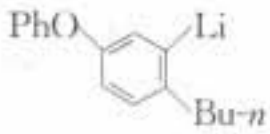
(ii) 

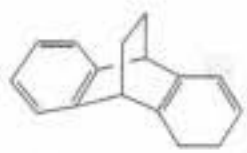
(iii) 

(iv) 

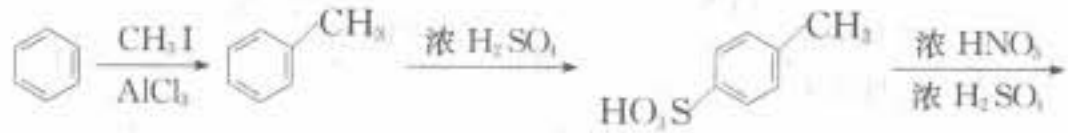
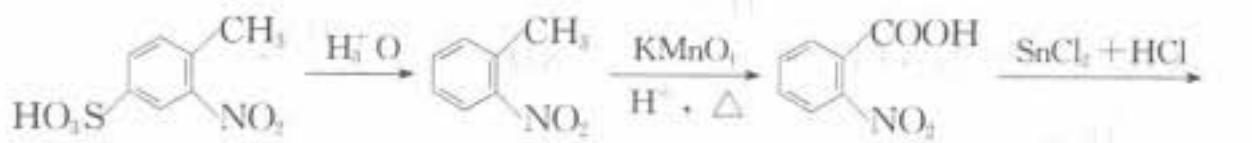
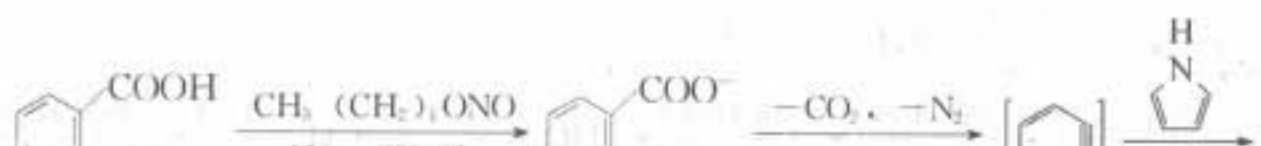
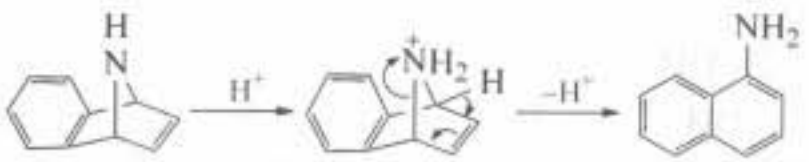
(v) 

(vi) 

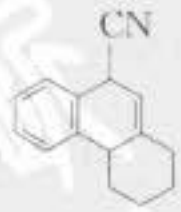
解 (i) 
(ii) 
(iii) 

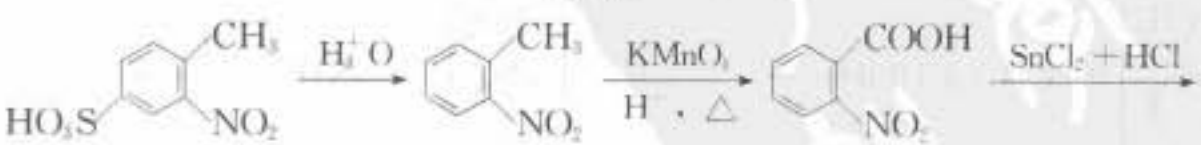
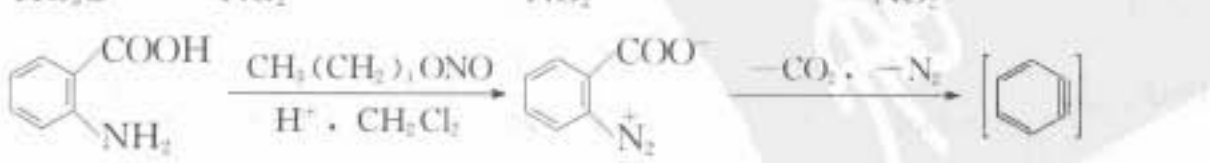
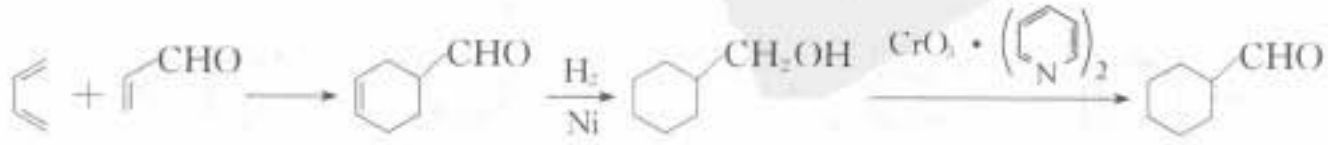
(iv) 
(v) 
(vi) 

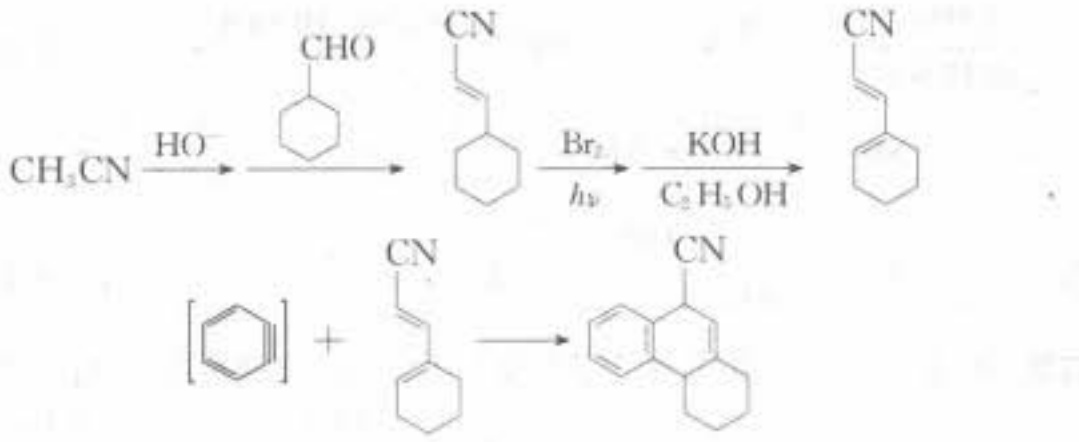
习题 18—18 用苯、吡咯和其他合适的试剂为原料合成 α - 萘胺。

解 




习题 18—19 用苯、不超过 4 个碳的有机化合物和适当的无机试剂为原料合成



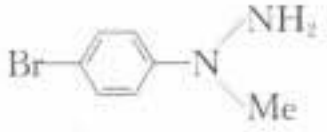
解 




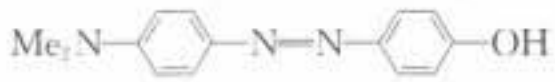


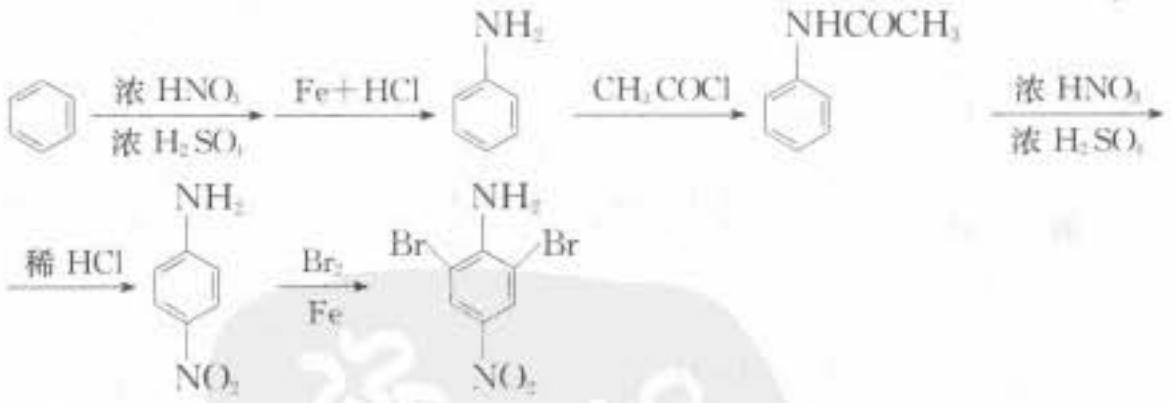
习题 18—20　由苯和其他合适的有机和无机试剂为原料合成下列化合物。

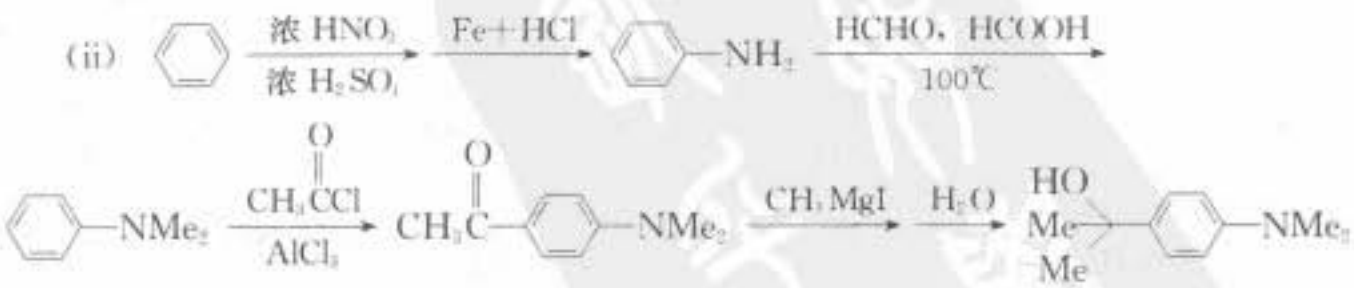
(i)　 

(ii)　 

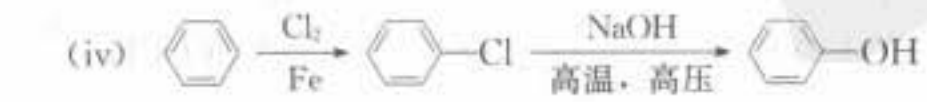
(iii)　 

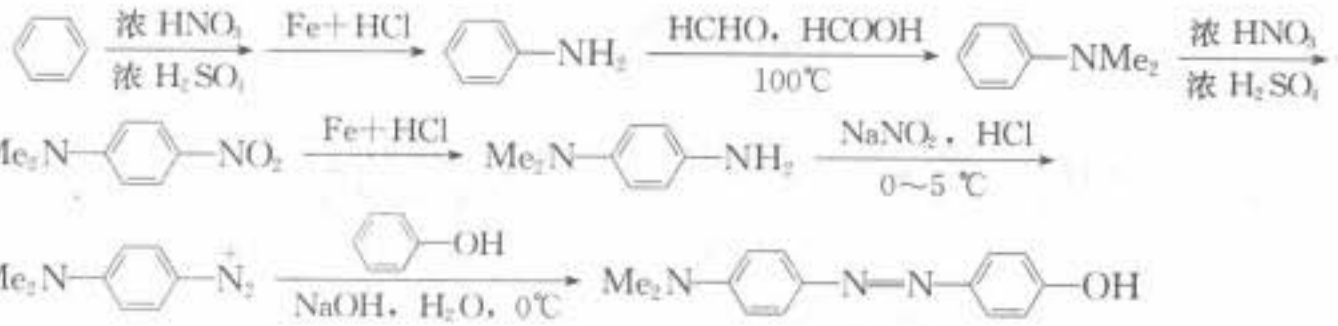
(iv)　 

解　(i)　 

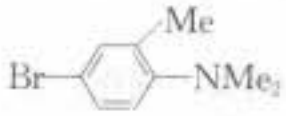
(ii)　 

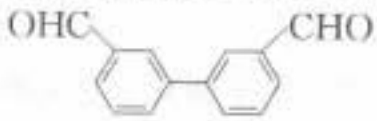
(iii)　

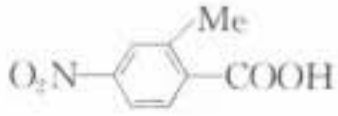
(iv)　 

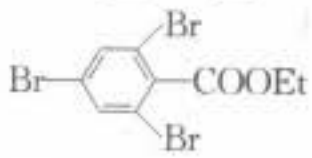


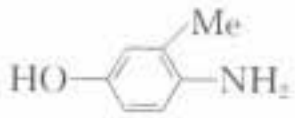
习题 18—21　由苯、甲苯或二甲苯及其他合适的试剂制备下列化合物。

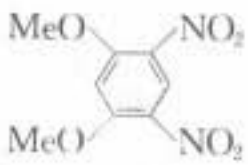
(i) 

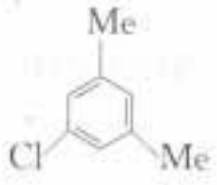
(ii) 

(iii) 

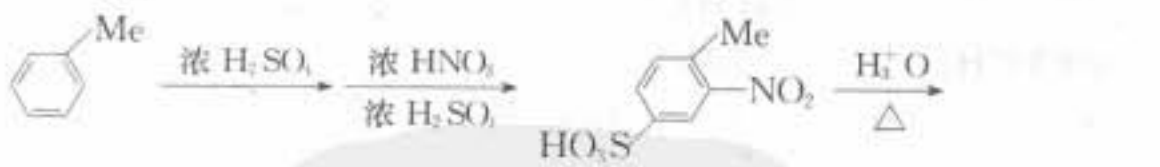
(iv) 

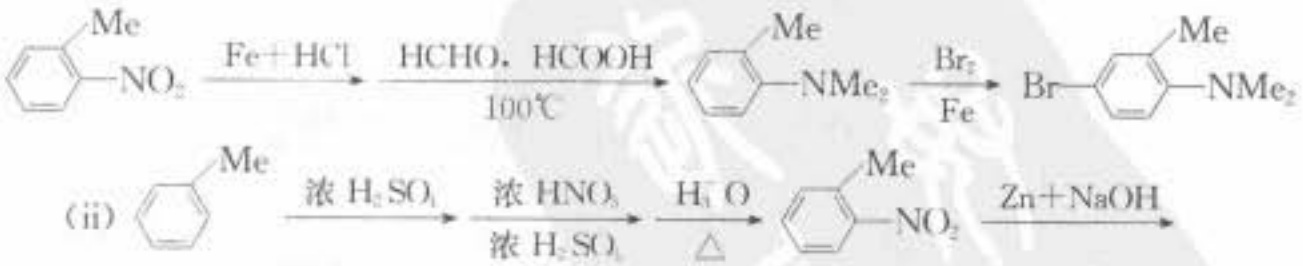
(v) 

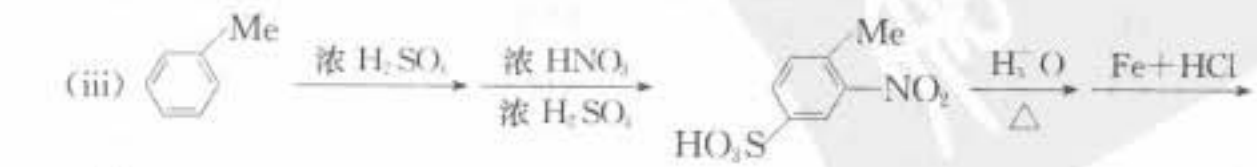
(vi) 

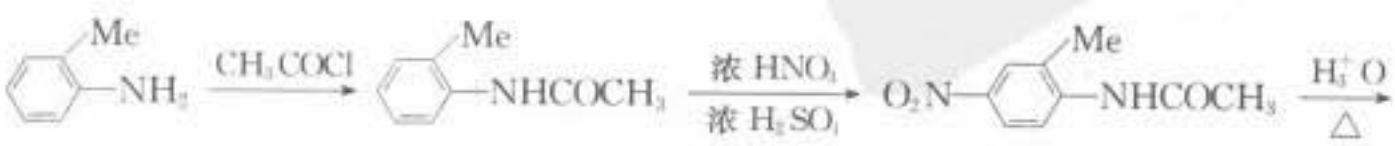
(vii) 

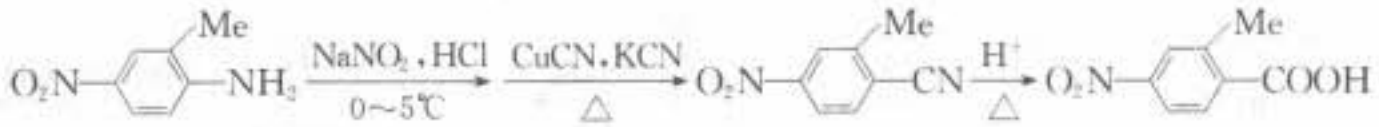
(viii) 

解　(i) 

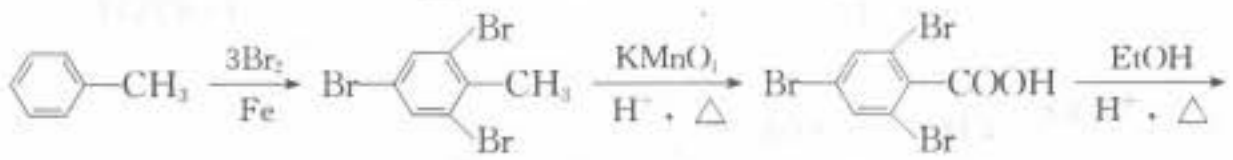
(ii) 

(iii) 

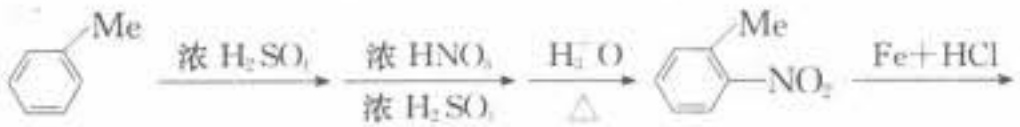


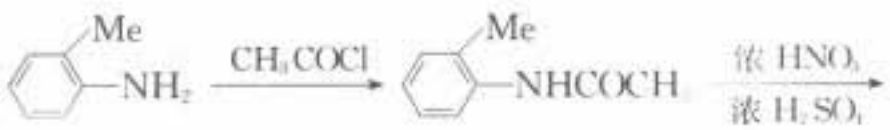

Me
O2N
NH2
NaNO2，HCl
0～5℃
CuCN，KCN
△
CN
H+
△
COOH

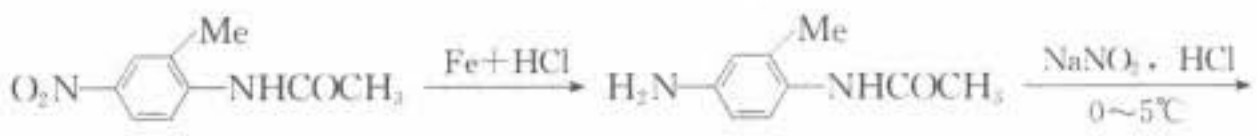
(iv)

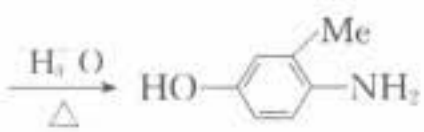

CH3
3Br2
Fe
Br
KMnO4
H+，△
COOH
EtOH
H+，△
COOEt

(v)

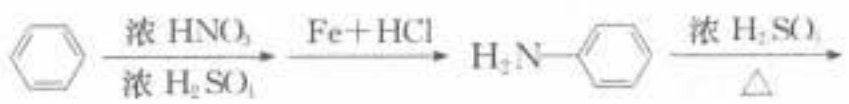

Me
浓 H2SO4
浓 HNO3
浓 H2SO4
H2O
△
NO2
Fe+HCl

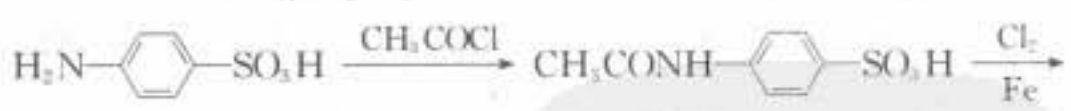

Me
NH2
CH3COCl
NHCOCH3
浓 HNO3
浓 H2SO4

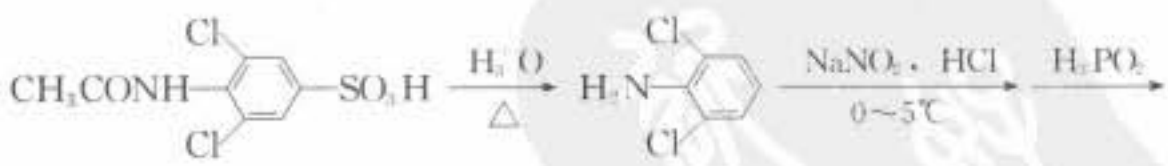

Me
O2N
NHCOCH3
Fe+HCl
H2N
NaNO2，HCl
0～5℃

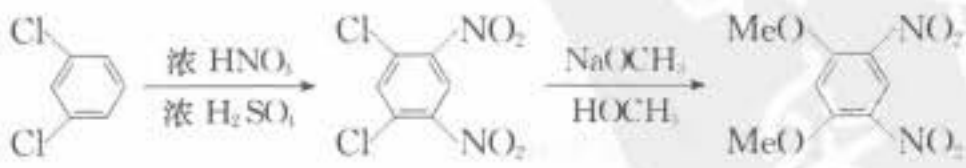

H2O
△
Me
HO
NH2

(vi)

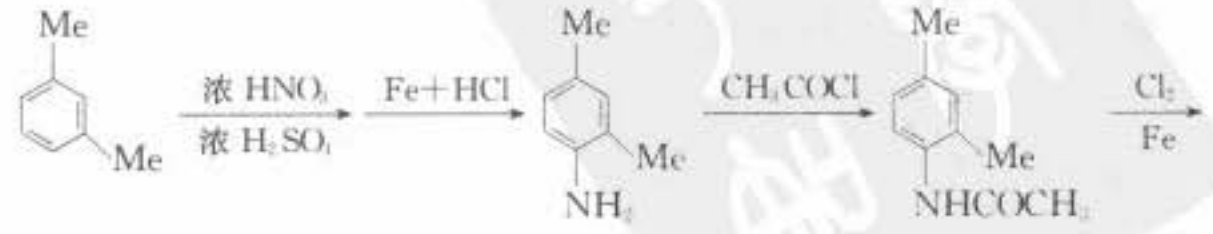

浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe+HCl
H2N
浓 H2SO4
△

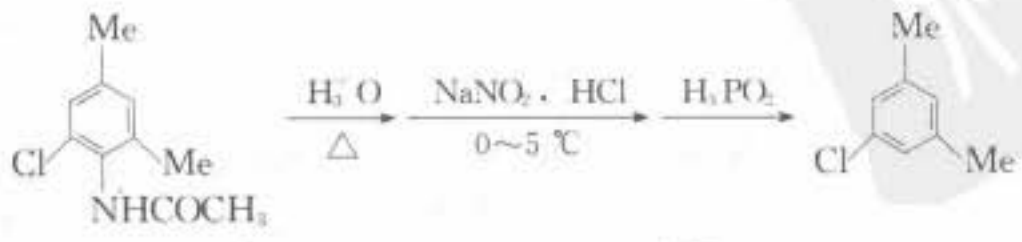

H2N
SO3H
CH3COCl
CH3CONH
Cl2
Fe

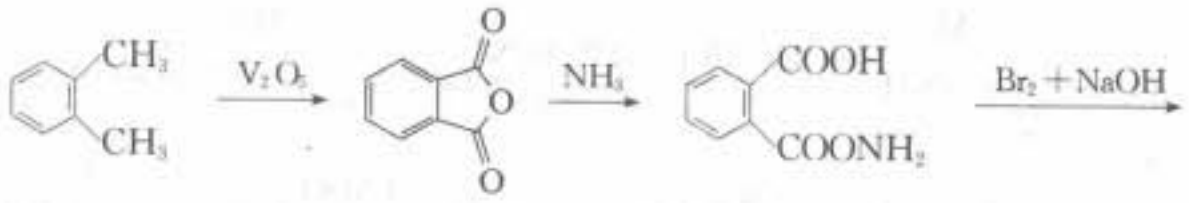

CH3CONH
Cl
SO3H
H2O
△
H2N
NaNO2，HCl
0～5℃
H3PO2

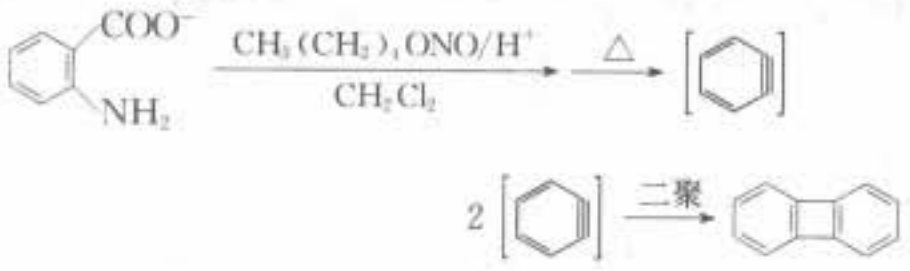

Cl
浓 HNO3
浓 H2SO4
NO2
NaOCH3
HOCH3
MeO

(vii)

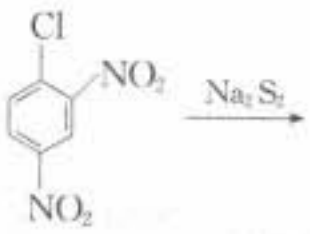

Me
浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe+HCl
NH2
CH3COCl
NHCOCH3
Cl2
Fe

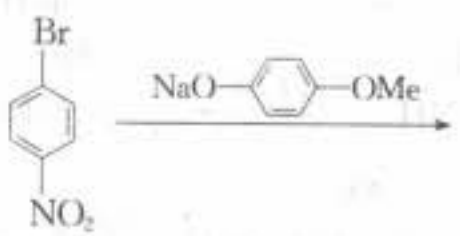

Me
Cl
NHCOCH3
H2O
△
NaNO2，HCl
0～5 ℃
H3PO2

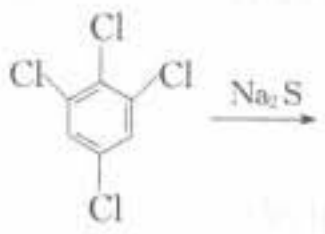
(viii) 

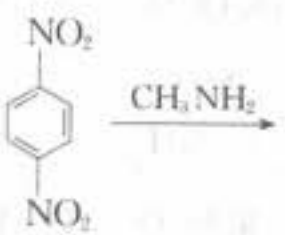


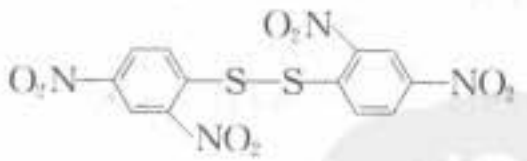
习题 18—22 完成下列反应式。

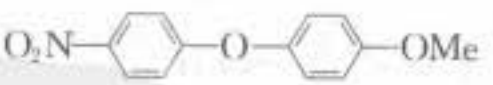
(i) 2 

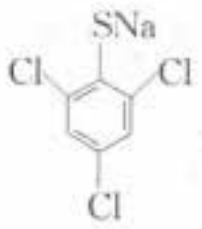
(ii) 

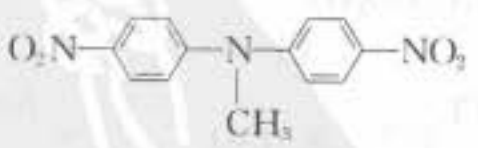
(iii) 

(iv) 2 

解 (i) 

(ii) 

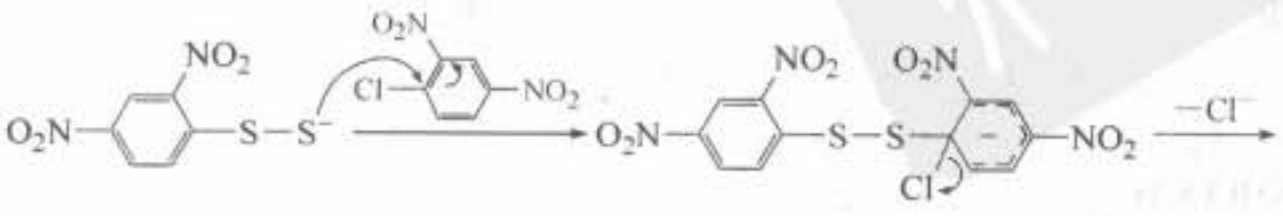
(iii) 

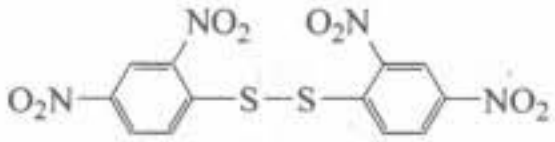
(iv) 

习题 18—23 写出 18—22 (i)，(iv) 的反应机理。

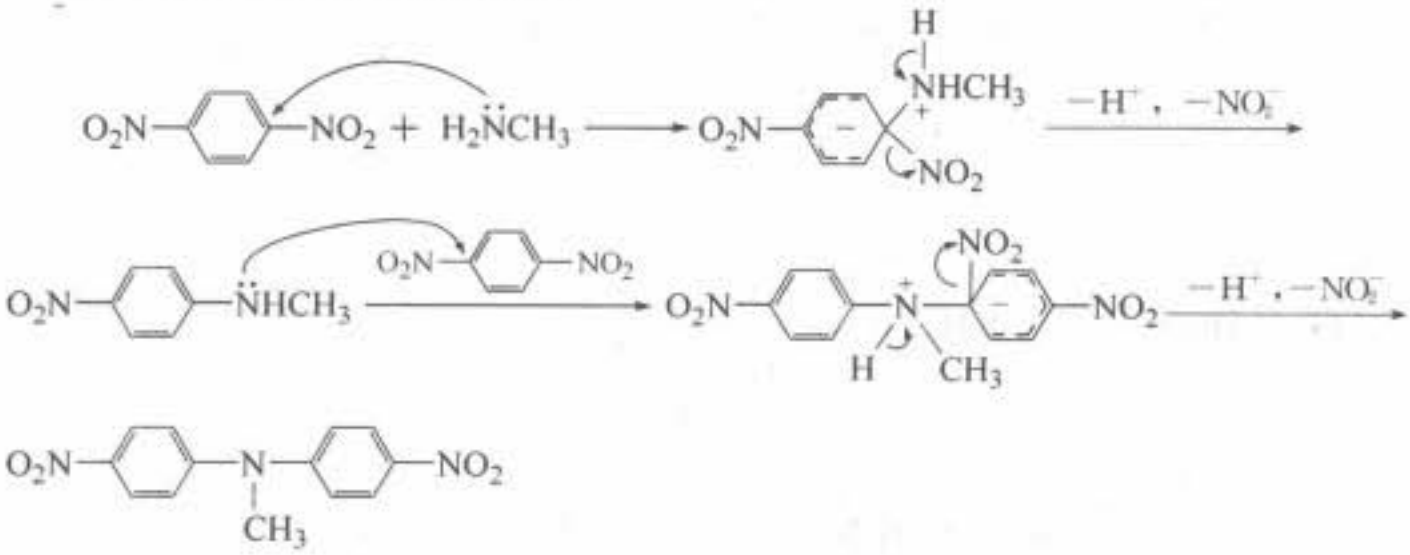
解 18—22 (i) 的反应机理如下：



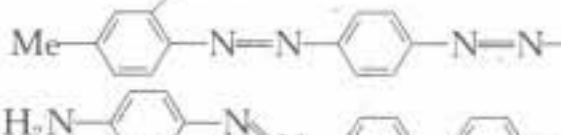




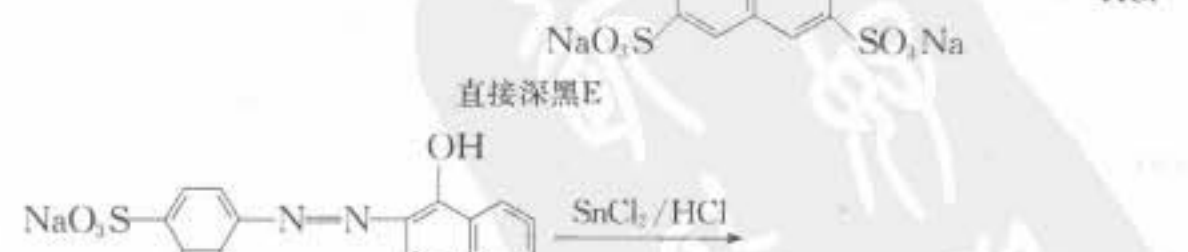
18—22 (iv) 的反应机理如下：



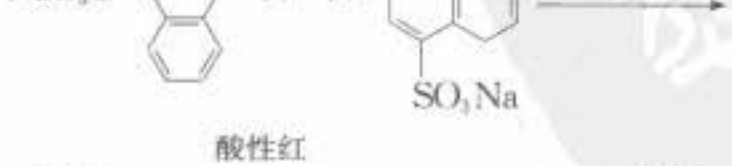
习题 18—24　完成下列反应方程式。

(i)


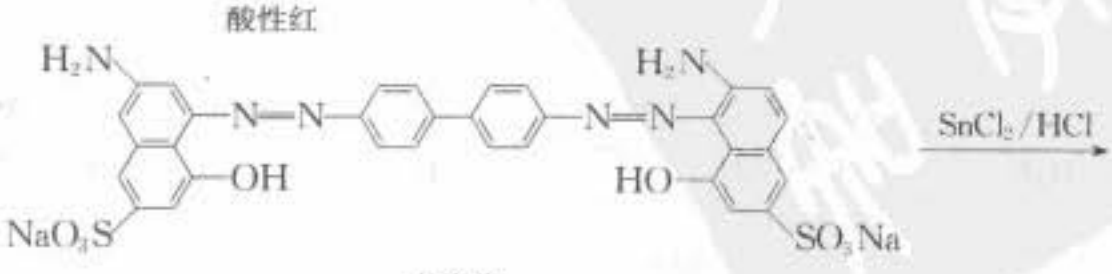
(ii)


(iii)


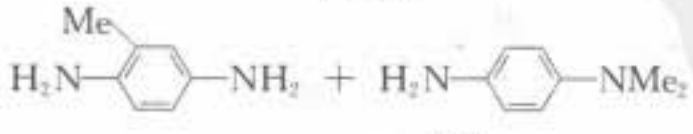
直接深黑E

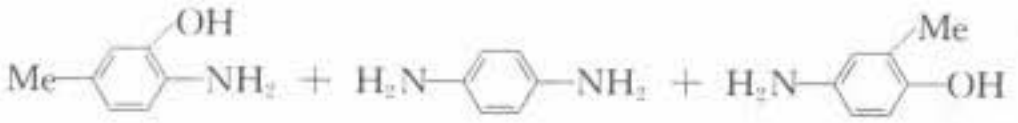
(iv)


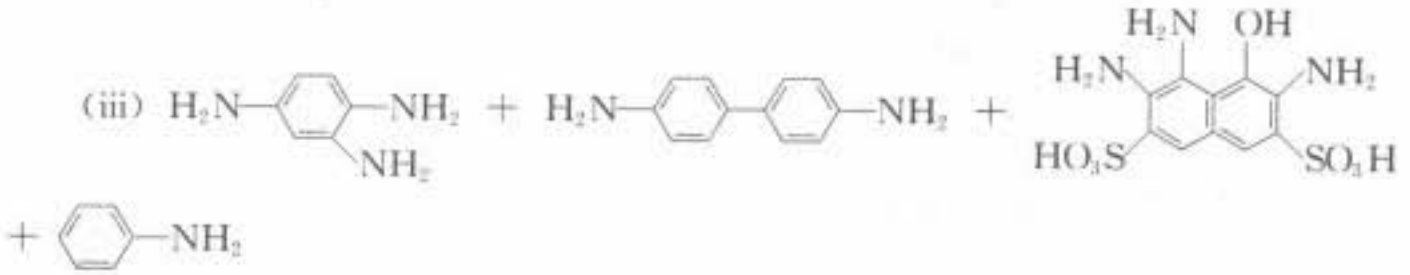
酸性红

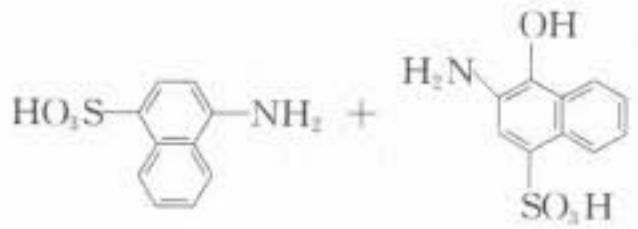
(v)


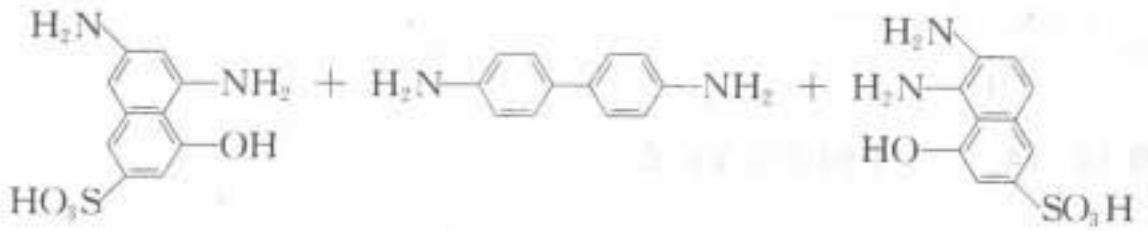
直接紫

解　(i)


(ii) 

(iii) 

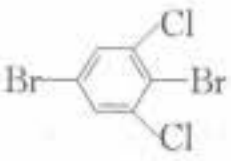
(iv) 

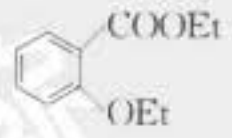
(v) 

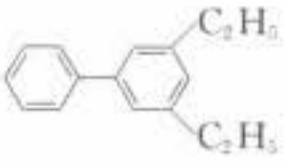
习题 18—25　以苯、甲苯或萘等为起始原料，经重氮盐合成下列化合物。

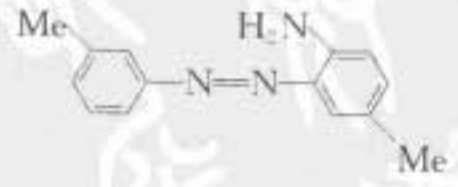
(i) 

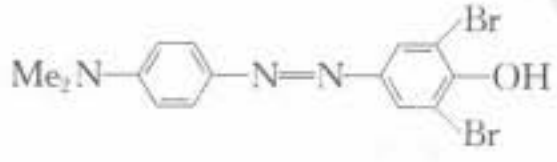
(ii) 

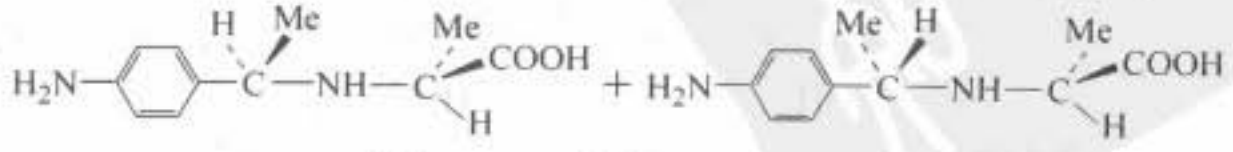
(iii) 

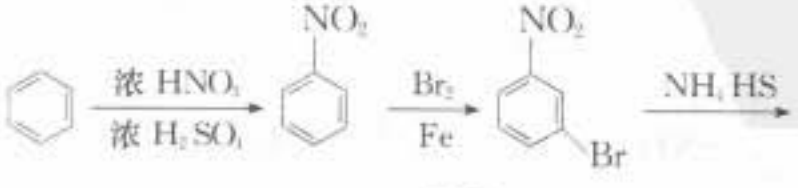
(iv) 

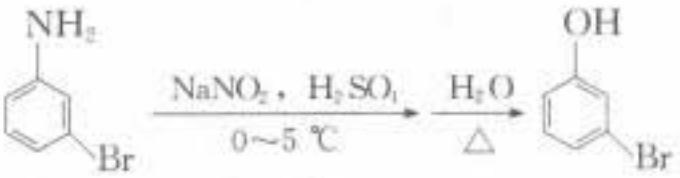
(v) 

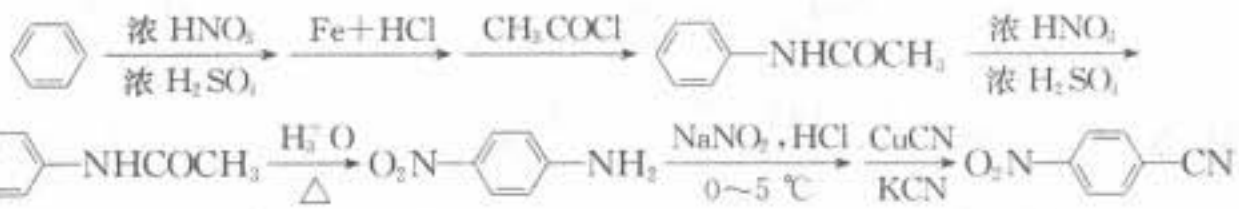
(vi) 

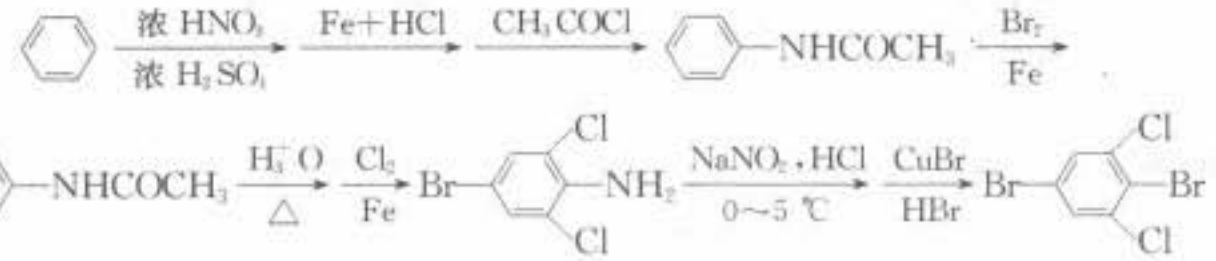
(vii) 

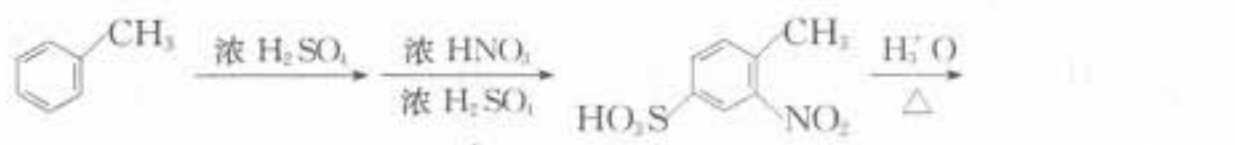
(viii) 

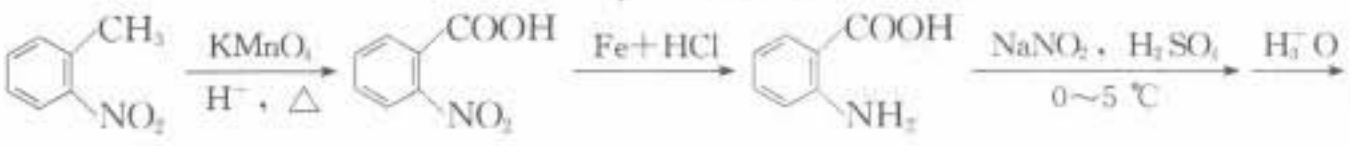
解　(i) 

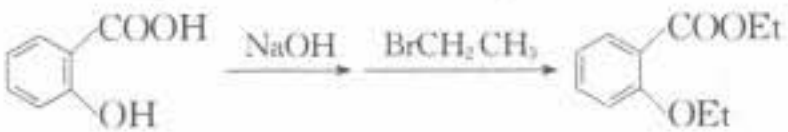

NH2
Br
NaNO2，H2SO4
0～5 ℃
H2O
△
OH
Br

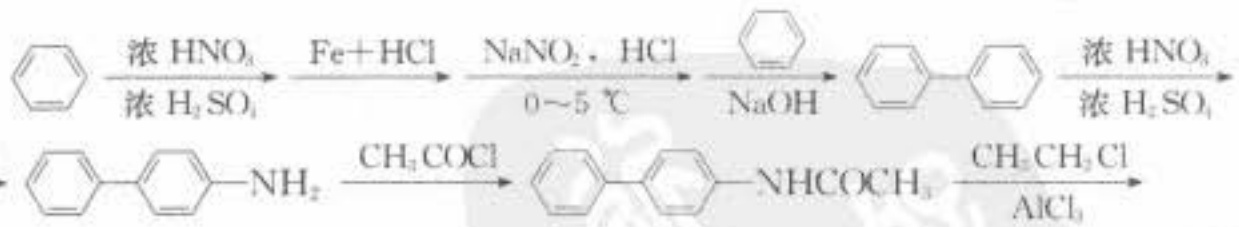
(ii)

浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe+HCl
CH3COCl
NHCOCH3
浓 HNO3
浓 H2SO4
O2N
NHCOCH3
H3+O
△
O2N
NH2
NaNO2，HCl
0～5 ℃
CuCN
KCN
O2N
CN

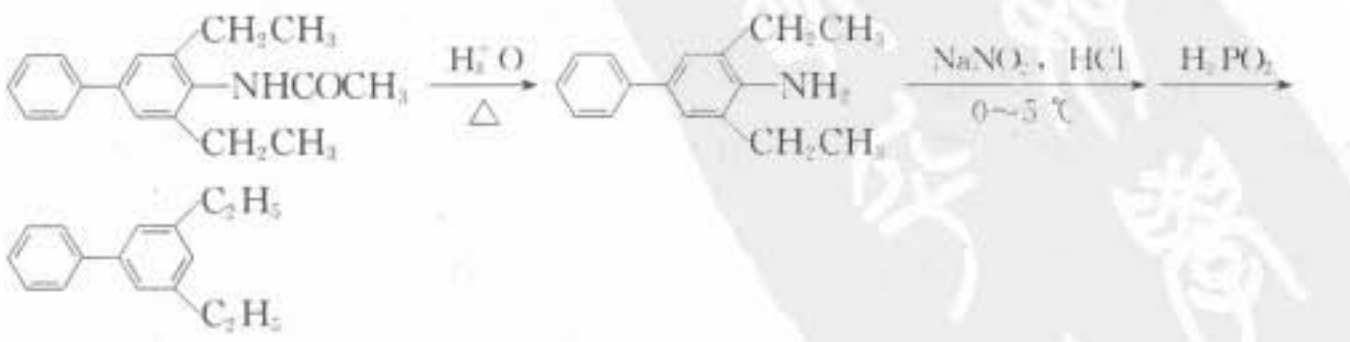
(iii)

浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe+HCl
CH3COCl
NHCOCH3
Br2
Fe
Br
NHCOCH3
H3+O
△
Cl2
Fe
Br
Cl
NH2
Cl
NaNO2，HCl
0～5 ℃
CuBr
HBr
Br
Cl
Br
Cl

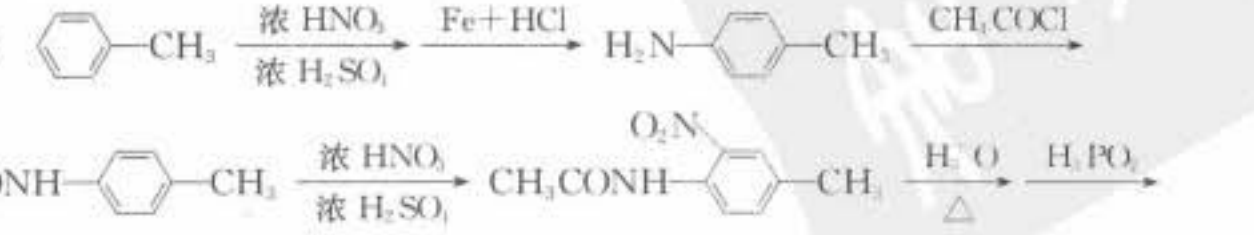
(iv)

CH3
浓 H2SO4
浓 HNO3
浓 H2SO4
CH3
HO3S
NO2
H3+O
△

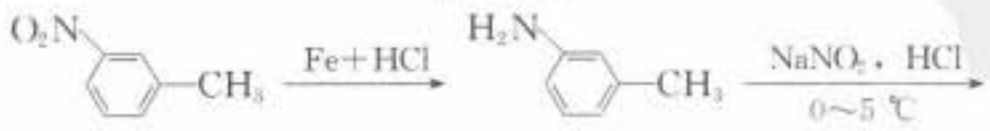

CH3
NO2
KMnO4
H+，△
COOH
NO2
Fe+HCl
COOH
NH2
NaNO2，H2SO4
0～5 ℃
H3+O

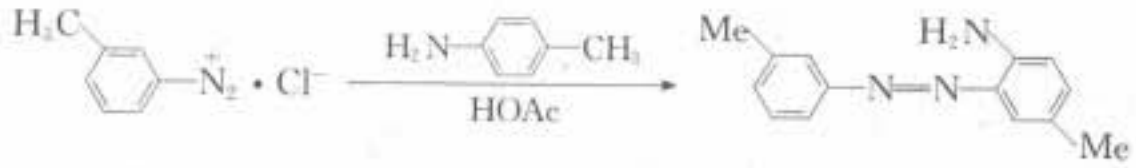

COOH
OH
NaOH
BrCH2CH3
COOEt
OEt

(v)

浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe+HCl
NaNO2，HCl
0～5 ℃
NaOH
浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe+HCl
NH2
CH3COCl
NHCOCH3
CH3CH2Cl
AlCl3

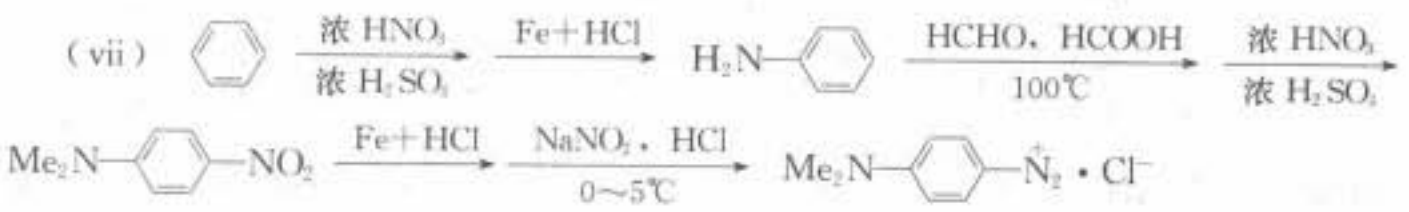

CH2CH3
NHCOCH3
CH2CH3
H3+O
△
CH2CH3
NH2
CH2CH3
NaNO2，HCl
0～5 ℃
H3PO2
C2H5
C2H5

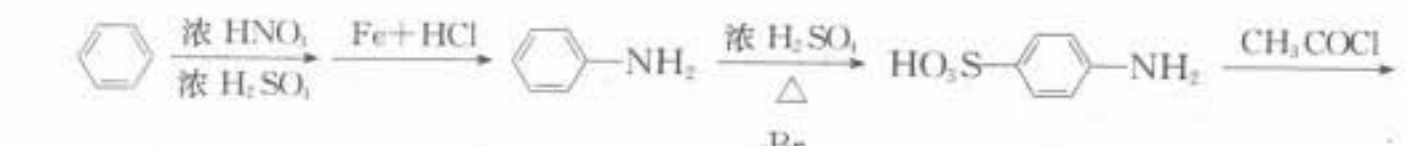
(vi)

CH3
浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe+HCl
H2N
CH3
CH3COCl
CH3CONH
CH3
浓 HNO3
浓 H2SO4
O2N
CH3CONH
CH3
H3+O
△
H3PO2

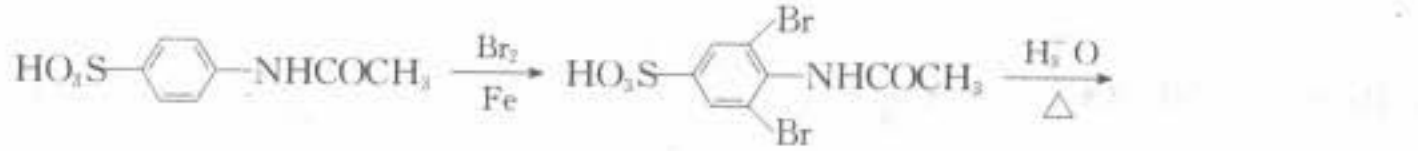

O2N
CH3
Fe+HCl
H2N
CH3
NaNO2，HCl
0～5 ℃

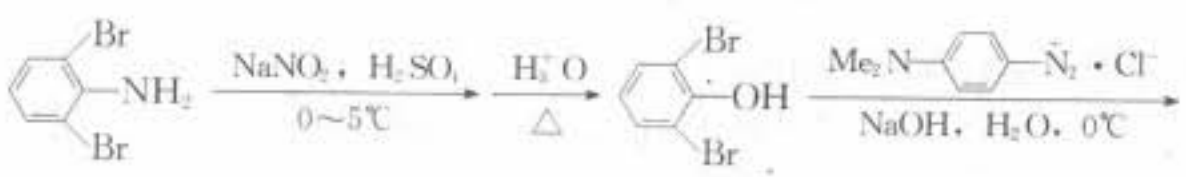


(vii)

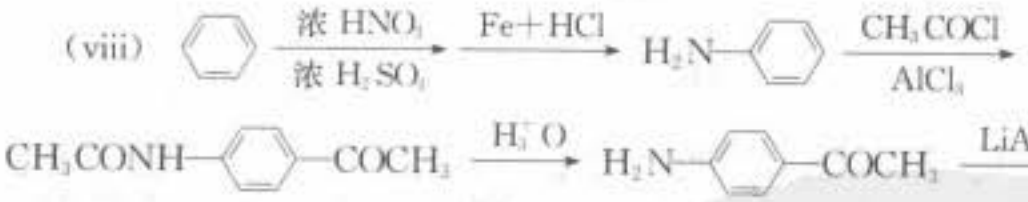


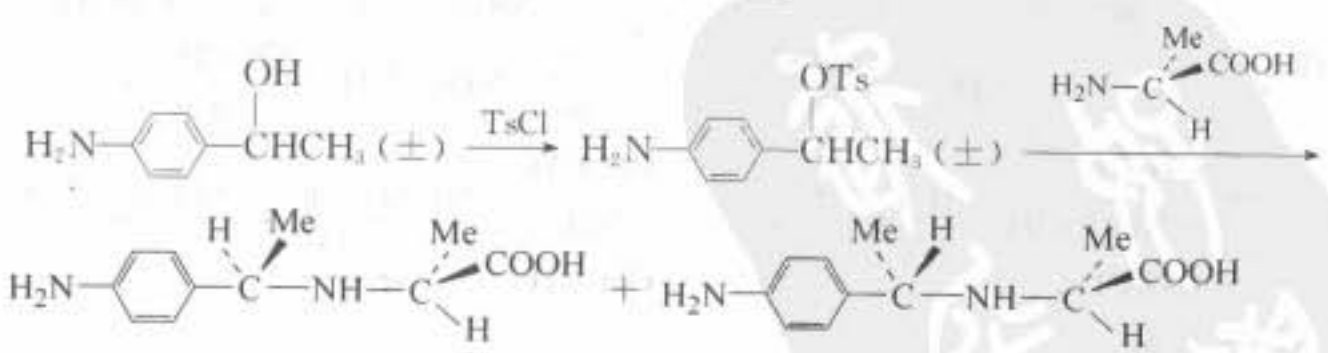






(viii)



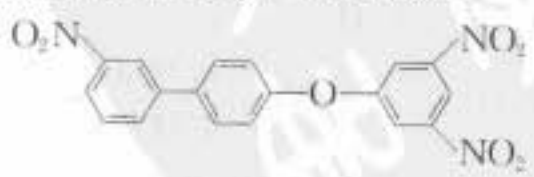


习题 18—26 以苯、甲苯及其他合适的化学试剂为原料合成下列化合物。

(i)



(ii)



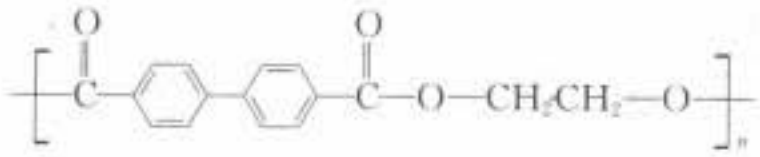
(iii)



(iv)



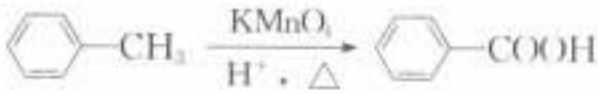
(v)

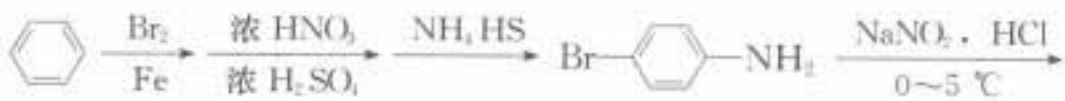


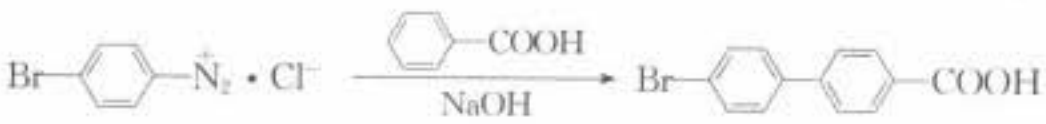
(vi)



解　(i)

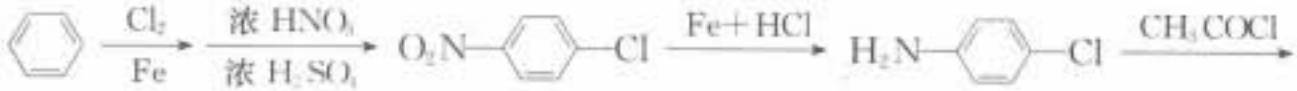


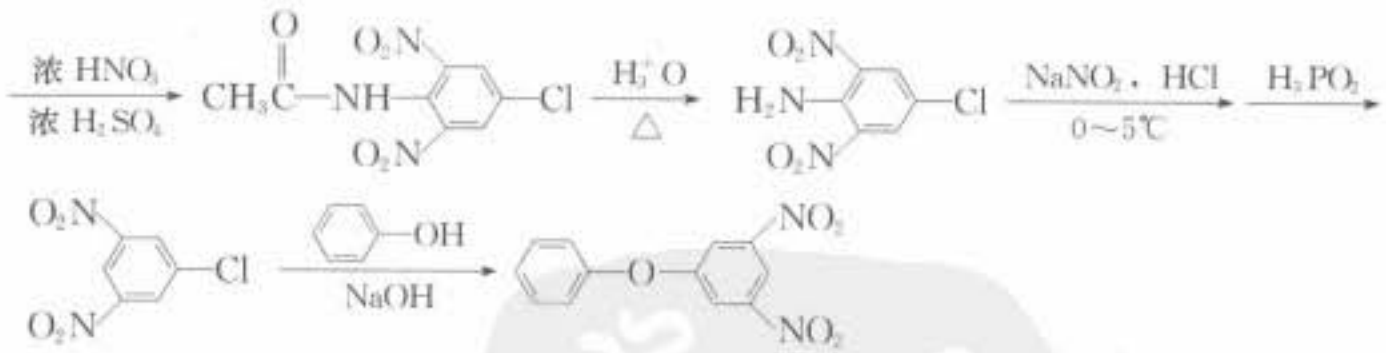




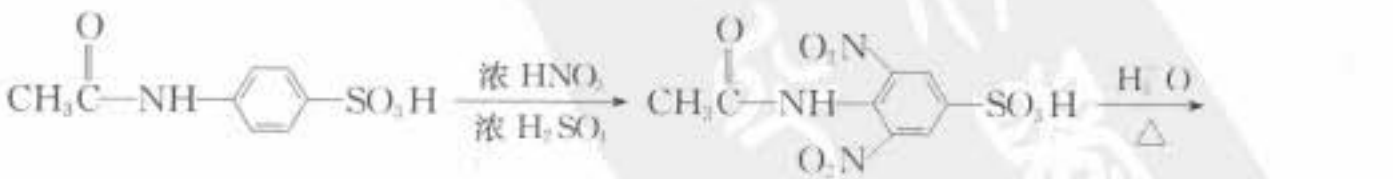
(ii)

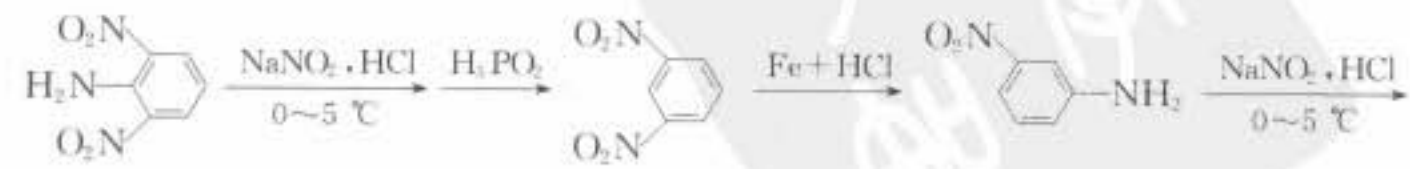


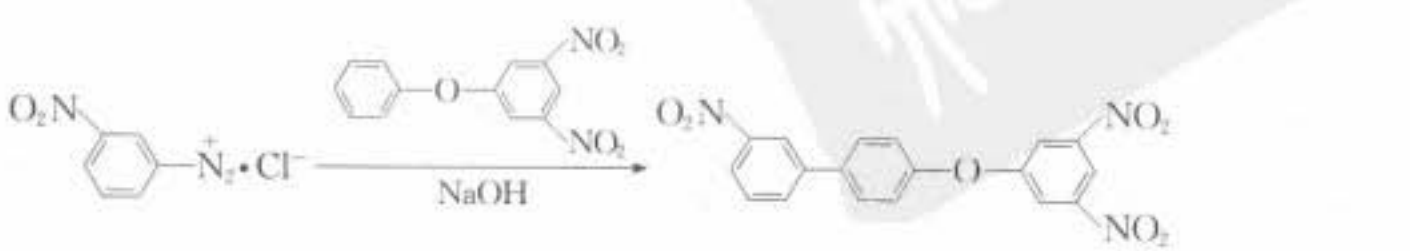


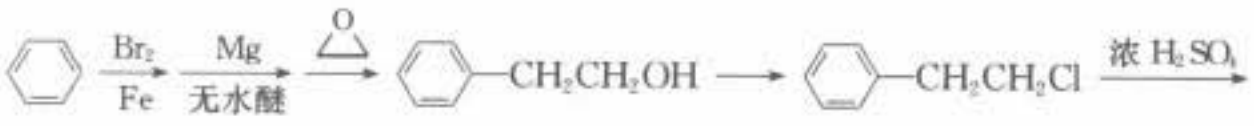




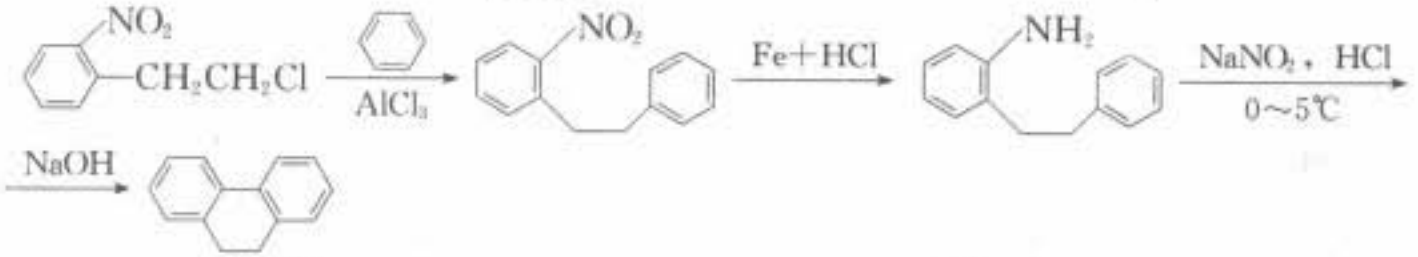


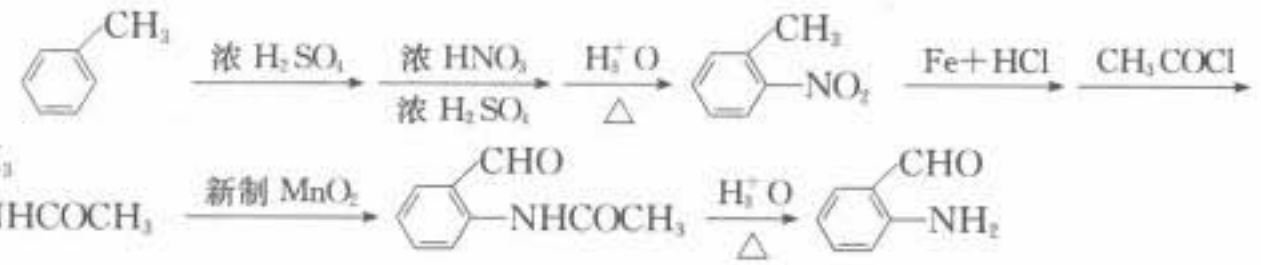


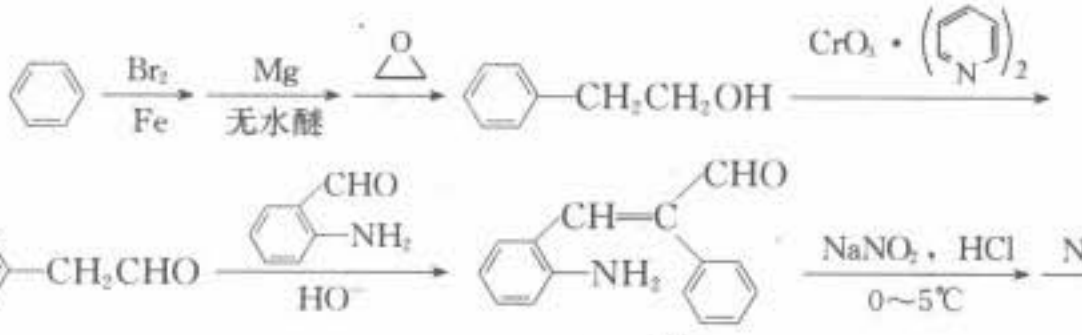


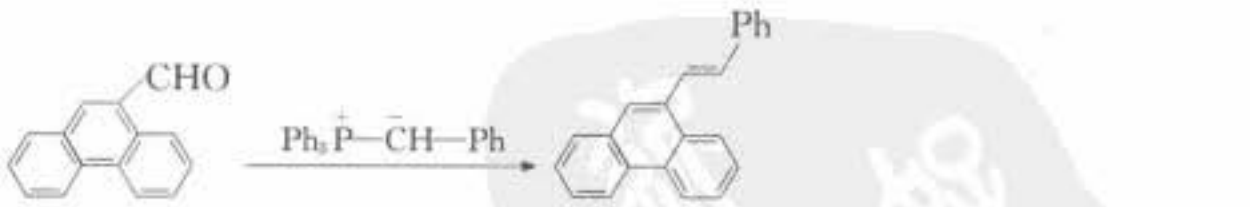
(iii) 

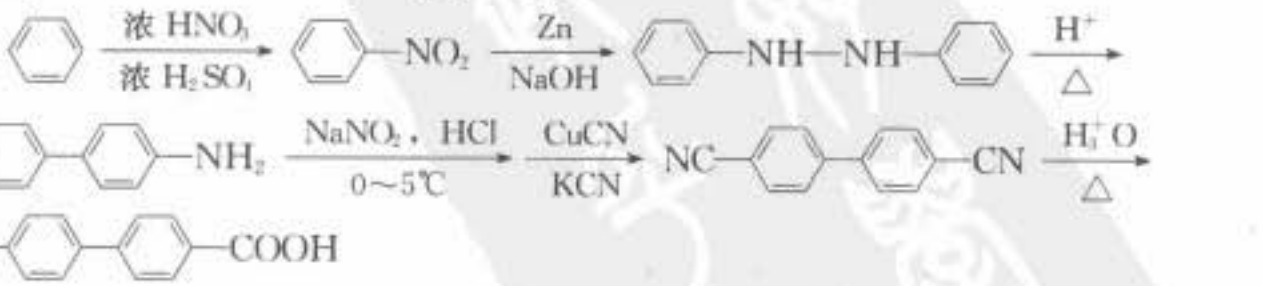


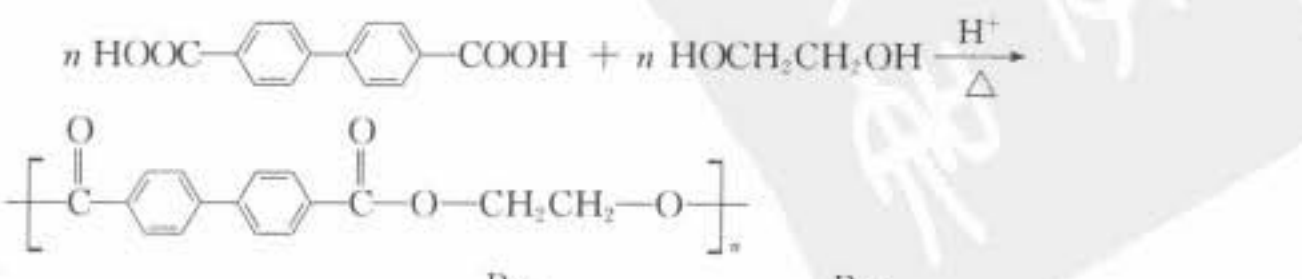


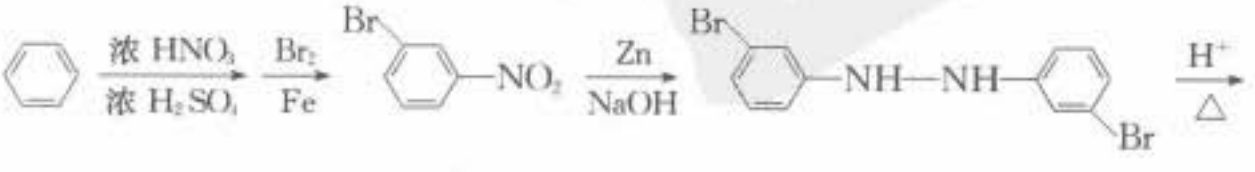
(iv) 

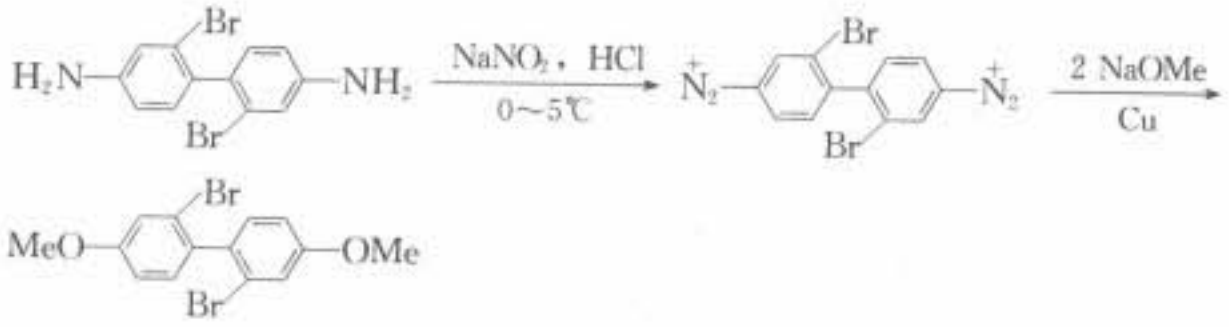




(v) 



(vi) 


Br
H2N
NH2
Br
NaNO2，HCl
0～5℃
+N2
+N2
Br
Br
2 NaOMe
Cu
Br
MeO
OMe
Br

第19章 酚和醌

19.1 知识速览

19.1.1 酚的结构

羟基直接与苯环相连的化合物称为酚，一元酚的通式为 ArOH。最简单的酚是苯酚。苯酚中氧原子上的一对孤对电子与苯的大π键发生侧面重叠，形成 p-π 共轭，结果增加了苯环上的电子云密度，增强了羟基上氢的解离能力。因此苯酚具有酸性，其酸性比碳酸弱。

19.1.2 酚的物理性质

苯酚为无色固体，具有特殊气味，显酸性，俗名石炭酸。苯酚熔点 40.9℃，在冷水中的溶解度为 6.7g/(100g H_2O)，在热水中可与水互溶，在醇、醚中易溶。酚因能形成分子间氢键，大多为高沸点的液体和低熔点的固体。邻硝基苯酚因形成分子内氢键，沸点相对较低。

酚类化合物具有杀菌和防腐作用，这是酚类化合物的重要特性之一。

19.1.3 酚及其衍生物的反应

1. 酸 性

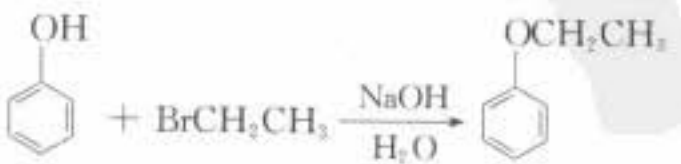
酚具有酸性，其酸性比羧酸和碳酸弱，因此酚可与氢氧化钠水溶液反应，生成易溶于水的酚钠盐。在酚钠盐的水溶液中通入二氧化碳，酚可以沉析出来，利用这一性质可以从混合物中分离提纯酚。

苯环上的取代基对酚酸性强弱有较大影响。吸电子基使酚的酸性增强，邻、对位上的吸电子基使酚的酸性增强更为明显；给电子基使酚的酸性减弱。

2. 成醚反应和 Claisen 重排

(1) 成醚反应

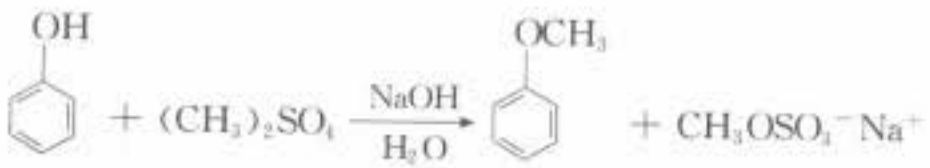
① 与卤代烃反应成醚 酚在碱性溶液中可与卤代烃反应生成芳香醚。



卤代芳烃不活泼，在碱性溶液中一般不能与酚作用成醚，但邻、对位有吸电子基的卤代芳烃较为活泼，可与醇钠反应成醚。如



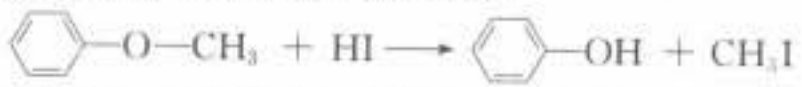
② 与硫酸二甲酯反应成醚　酚与硫酸二甲酯在氢氧化钠水溶液中作用可制得芳甲醚。



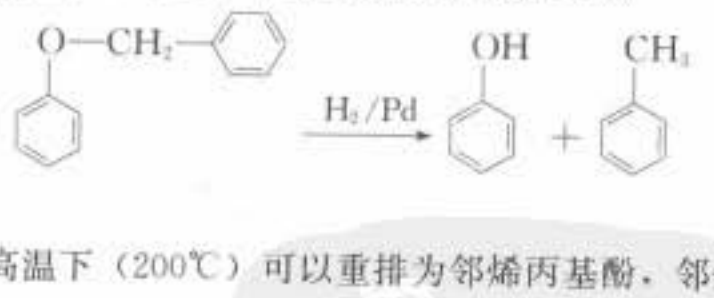
③ 与重氮甲烷反应成醚　酚与重氮甲烷在醚溶液中反应也可制得芳甲醚。



芳基烃基醚的性质与脂肪醚的性质很相似，如

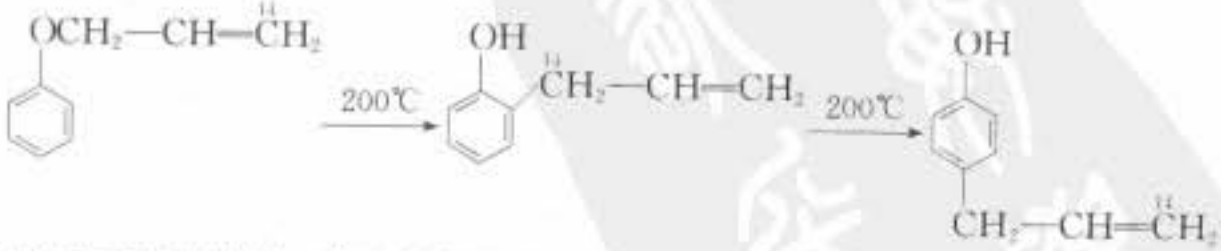


在钯或铂催化剂存在下，苯基苯甲基醚易发生氢解反应。



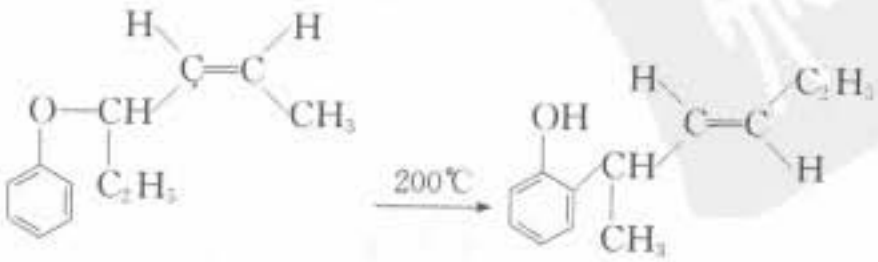
(2) Claisen 重排

烯丙基芳基醚在高温下（200℃）可以重排为邻烯丙基酚，邻烯丙基酚可进一步重排成对烯丙基酚，这类反应称为 Claisen 重排。如



重排是在分子内进行的。当两个邻位未被占据时，重排主要得邻位产物；两个邻位均被占据时，得对位产物；邻、对位均被占据时不发生 Claisen 重排。

取代的烯丙基芳基醚重排时，不论原来烯丙基的双键构型是 E 构型还是 Z 构型的，重排后新的双键总是 E 构型的。



3. 成酯反应和 Fries 重排

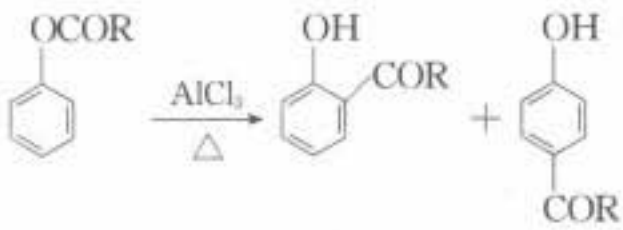
(1) 成酯反应

在酸催化下，醇与羧酸很容易直接发生酯化反应生成羧酸酯，但酚必须在碱或酸的催化下，与酰氯或酸酐反应成酯。如



(2) Fries 重排

酚酯与 Lewis 酸一起加热，可发生酰基重排，生成邻羟基或对羟基芳酮的混合物，这一反应称为 Fries 重排。



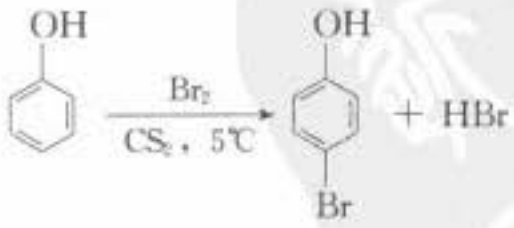
重排是在分子间发生的。酚的芳环上带有间位定位基的酯不发生 Fries 重排。

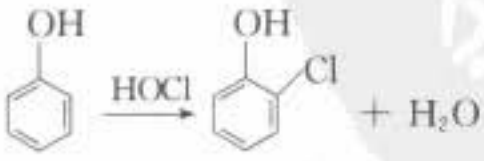
4. 酚芳环上的一般亲电取代反应

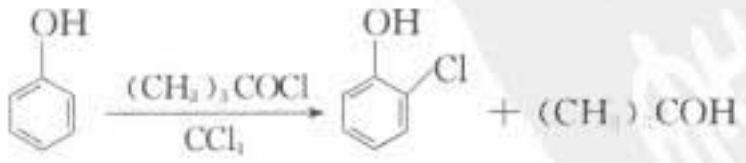
酚羟基为邻、对位致活定位基，使苯环上羟基的邻、对位易发生亲电取代反应，而酚盐负离子的邻、对位亲核能力更强，更易与亲电试剂发生亲电取代反应。

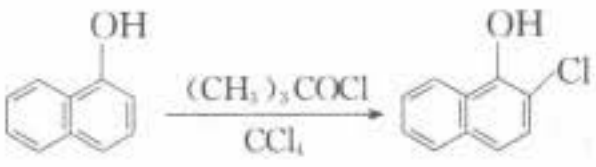
(1) 卤　化

酚在酸性条件下或在 CS_2，CCl_4 等非极性溶液中进行氯化或溴化，一般得到一卤代产物。如

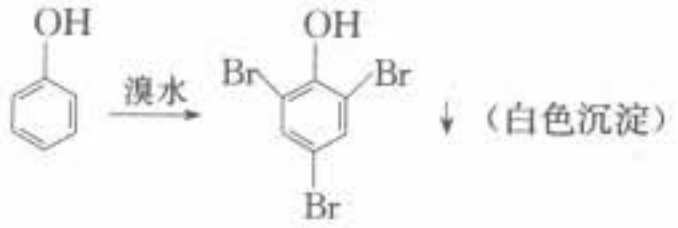








酚在中性或碱性溶液中卤化，得到 2,4,6 位都被取代的三卤苯酚。如



（2）磺　化

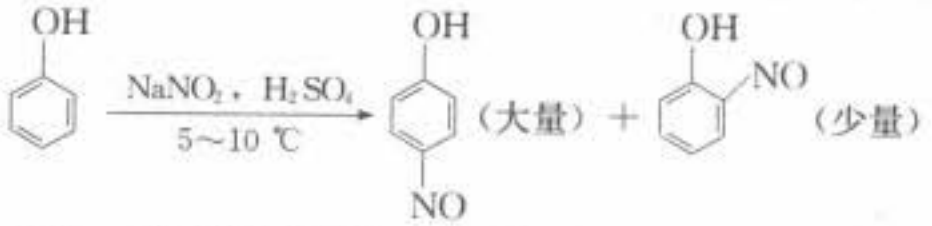
苯酚与浓 H_2SO_4 在较低的温度下（15～25 ℃）很容易进行磺化反应，主要得到邻羟基苯磺酸；在 80～100 ℃下，主要得到对羟基苯磺酸，进一步磺化，都得到 4-羟基苯-1,3-二磺酸。

（3）硝　化

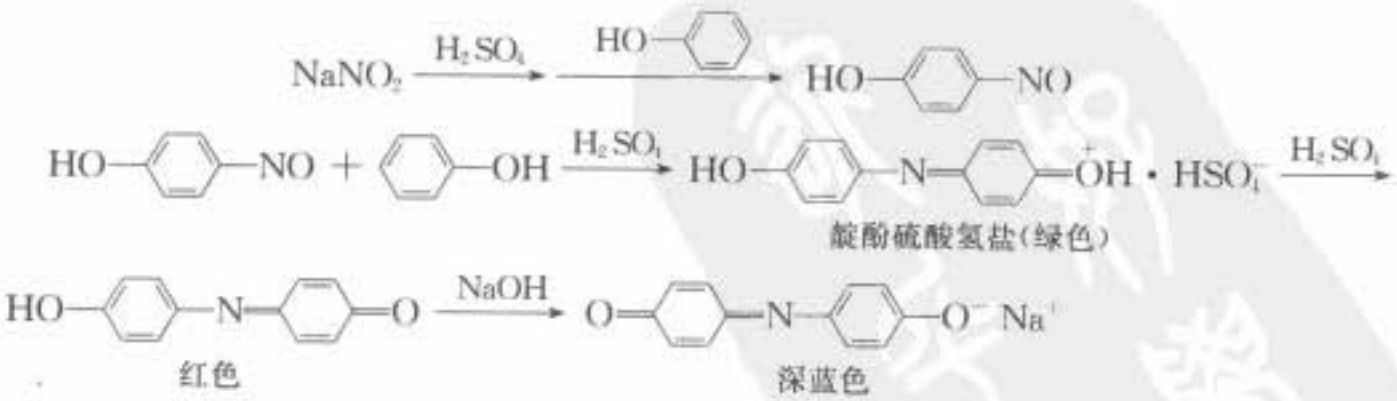
在室温时，用稀硝酸即可使苯酚硝化，生成邻硝基苯酚和对硝基苯酚的混合物。邻硝基苯酚因形成分子内氢键，沸点较低，水溶性也较差，可用水蒸气蒸馏法蒸出，从而使之与对硝基苯酚分离。

（4）亚硝基化

苯酚在酸性溶液中与亚硝酸作用，生成对亚硝基苯酚及少量的邻亚硝基苯酚。

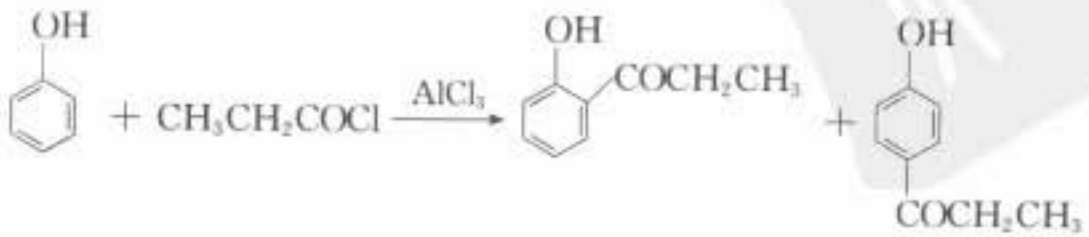


亚硝酸盐的鉴别　对亚硝基苯酚在浓硫酸中可与苯酚缩合，形成绿色的靛酚硫酸氢盐。此反应液用水稀释，则可变成红色，再加入氢氧化钠，又转变成深蓝色。利用这一颜色变化过程可用来鉴别亚硝酸盐。



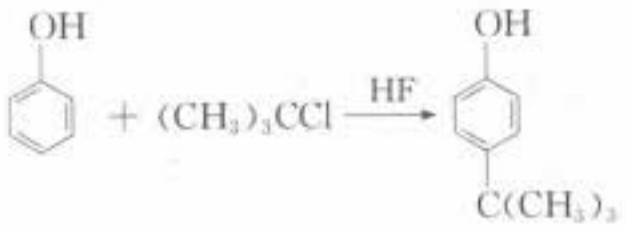
（5）Friedel-Crafts 反应

苯酚可以在一般的 Friedel-Crafts 反应条件下，发生烷基化和酰基化反应。在硝基苯或二硫化碳等溶剂中，以三氯化铝为催化剂时，三氯化铝与酚可形成酚盐，故催化剂用量较多。



邻酰基酚因为可形成分子内氢键，在非极性溶剂中溶解度大，因此可用非极性溶剂如甲苯等做溶剂重结晶，把邻酰基酚和对酰基酚分开。

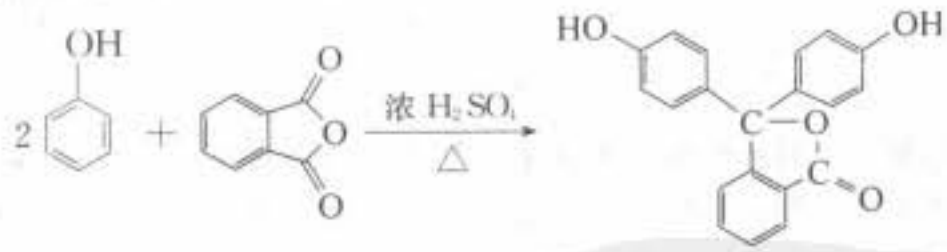
酚的芳环电荷密度较高，因此烷基化、酰基化反应也可以在较弱的催化剂作用下进行。



若用三氟化硼作催化剂，酚和羧酸可直接发生酰化反应，而且主要是对位产物。如

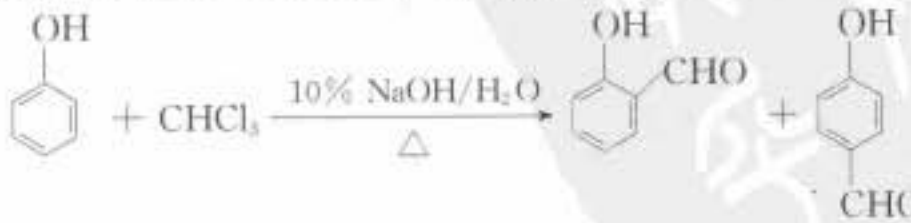


苯酚在浓硫酸或无水氯化锌的作用下，与邻苯二甲酸酐不发生 Friedel-Crafts 酰基化反应，而是酸酐与两分子的酚进行缩合，生成酚酞。



5. Reimer-Tiemann 反应

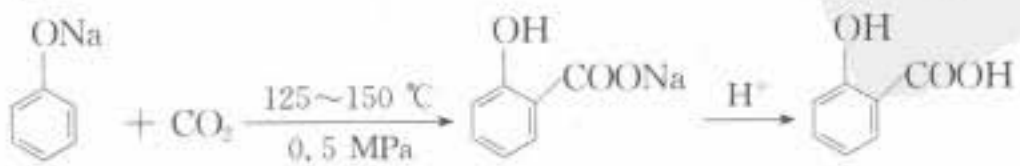
酚与氯仿在碱性溶液中加热生成邻位及对位羟基醛，这一反应称为Reimer-Tiemann 反应。含有羟基的喹啉、吡咯等杂环化合物也能进行这一反应。

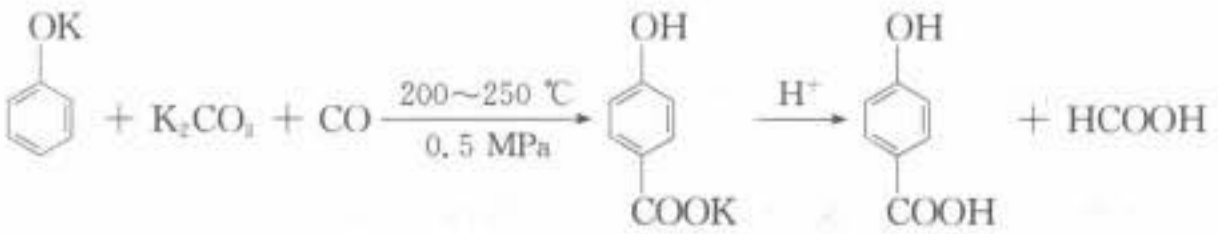


反应过程中形成了二氯卡宾，二氯卡宾与酚发生亲电取代反应。本反应收率一般不超过 50%。

6. Kolbe-Schmitt 反应

干燥的酚钠或酚钾与二氧化碳在加温加压下生成羟基苯甲酸的反应称为Kolbe-Schmitt 反应。

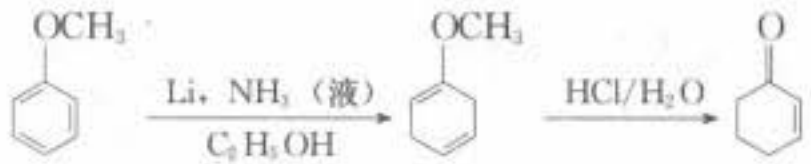




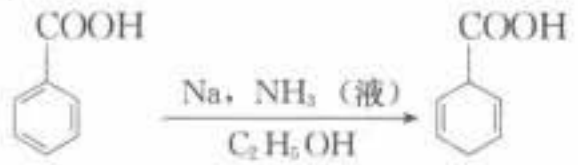
一般来讲，钠盐及反应温度较低时有利于邻位异构体的生成，而钾盐及反应温度较高时有利于对位异构体的生成。

7. 芳香醚的 Birch 还原

酚不能发生 Birch 还原，但芳香醚能发生 Birch 还原。



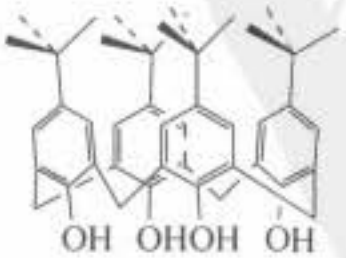
芳环上带有可被还原的卤素、硝基、醛或酮羰基等官能团的化合物不能进行 Birch 还原；烷基苯、芳香羧酸、芳香酰胺、芳香酯、苯胺及其衍生物等都可进行 Birch 还原。给电子基一般使还原速率减慢；吸电子基使反应速率加快，而且所得产物取代基团位于被还原的碳原子上。如



8. 苯酚与甲醛的缩合

苯酚与甲醛在碱性或酸性条件下缩合生成高分子聚合物——酚醛树脂。

苯酚与甲醛经酚醛缩合反应还可生成一类环状低聚物——杯芳烃。杯芳烃是由多个苯环构成的芳香族分子，以“杯［n］芳烃”的形式命名。n 是分子中芳环的数目。如 4 个叔丁基取代了的杯［4］芳烃的结构为：



9. 三氯化铁试验

大多数酚及烯醇类化合物都能与三氯化铁溶液反应生成络合物。苯酚与三氯化铁反应如下

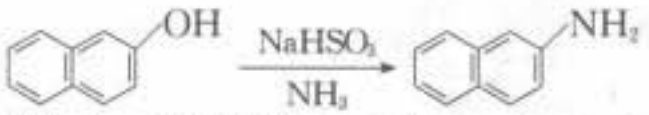
$$6C_6H_5OH + FeCl_3 \longrightarrow \underset{\text{蓝 色}}{[Fe(OC_6H_5)_6]^{3-}} + 3HCl + 3H^+$$

不同的络合物呈现不同的特征颜色。一般来讲，酚类主要生成蓝、紫、绿色，烯醇类主要生成红褐色和红紫色。根据反应过程中的颜色变化可以鉴别出酚或烯醇类化合物。

10. Bucherer 反应

萘酚在亚硫酸氢钠存在下与氨作用，转变成相应的萘胺，这一反应称为 Bucherer

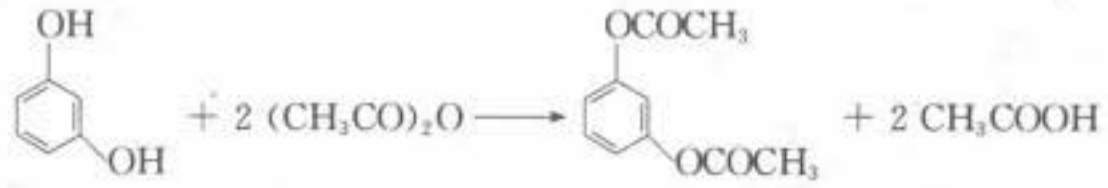
反应。

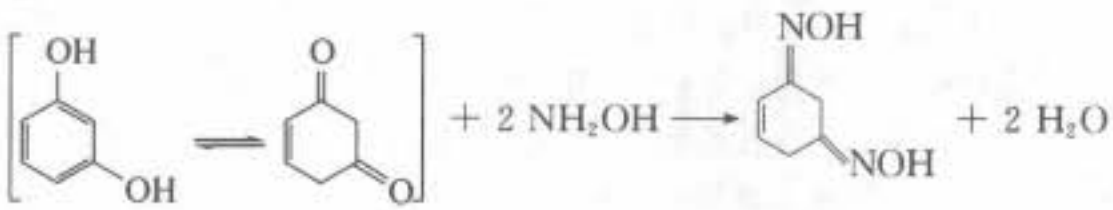


反应是可逆的。若用一级胺或二级胺代替氨，可制得二级或三级 β-萘胺。

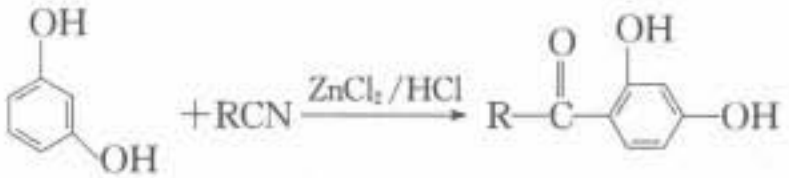
11. 间苯二酚和间苯三酚的特殊反应

间苯二酚可以发生双烯醇-双酮的互变异构，既能按双烯醇型发生反应，又能按双酮型发生反应。如

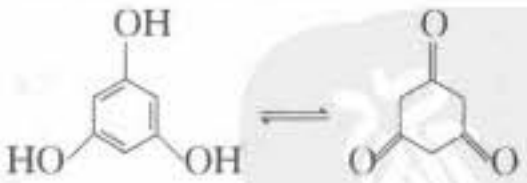




间苯二酚比苯酚更容易发生亲电取代反应，如在氯化锌和盐酸作用下，间苯二酚可以与腈发生酰基化反应。



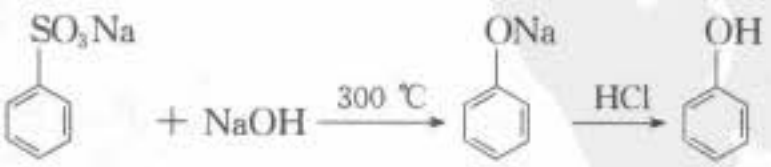
间苯三酚也能发生烯醇式和酮式的互变异构。

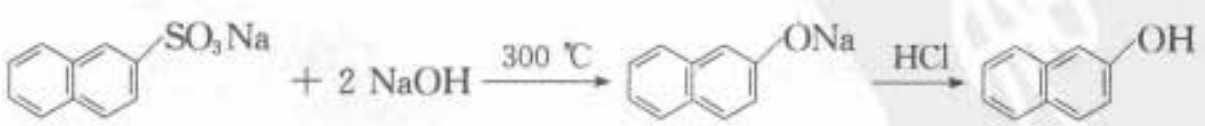


19.1.4 酚的制备

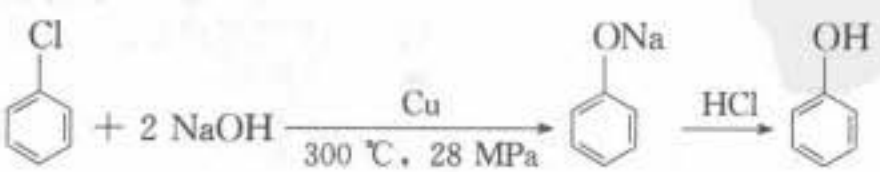
1. 一元酚的制备

(1) 芳香磺酸的碱熔融法





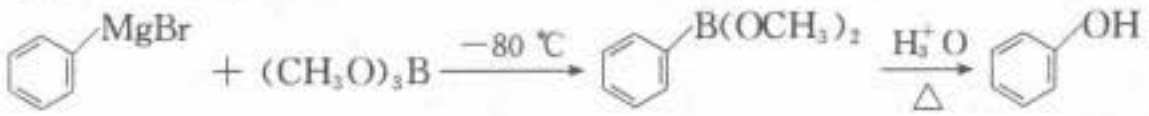
(2) 卤代苯的水解



(3) 重氮盐法



(4) 格氏试剂-硼酸酯法



(5) 直接氧化芳烃法



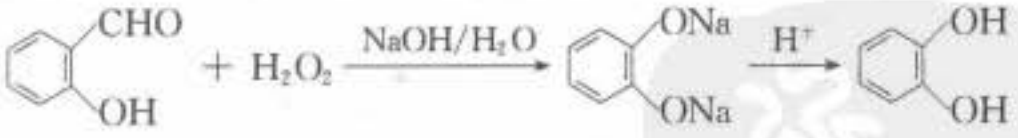
(6) 芳基铊盐的置换水解法



2. 多元酚的制备

(1) 二元酚的制备

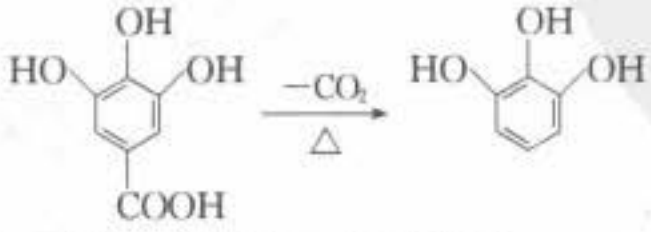
邻苯二酚是在氢氧化钠水溶液中用过氧化氢与水杨醛反应制得的。



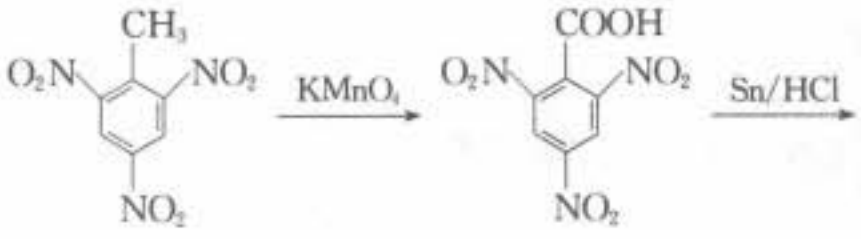
间苯二酚是由间苯二磺酸与氢氧化钠熔融制得的，对苯二酚则可由对苯醌还原制得。

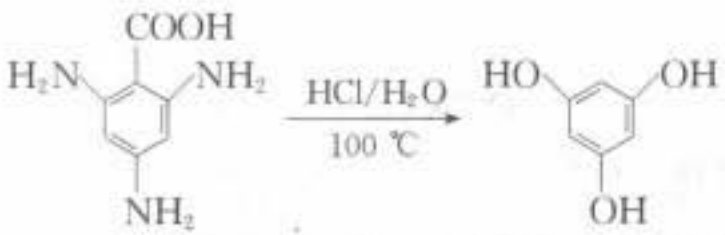
(2) 三元酚的制备

连苯三酚是通过加热没食子酸，使它失去二氧化碳制得的。

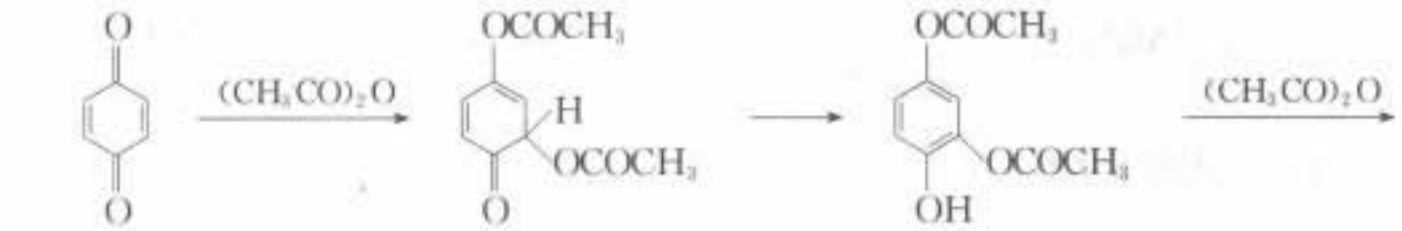


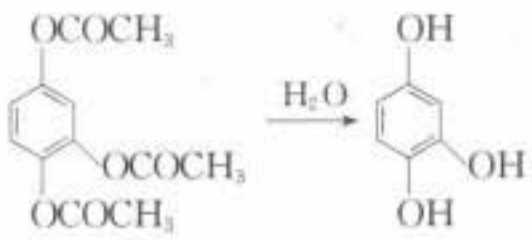
间苯三酚是以三硝基甲苯为原料按如下方法制备的：





偏苯三酚可以由对苯醌与醋酸酐一起加热制得。

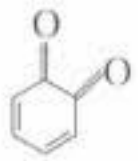


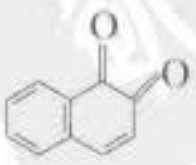
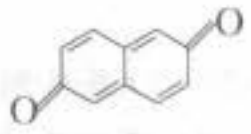


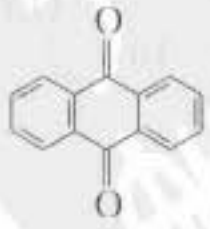
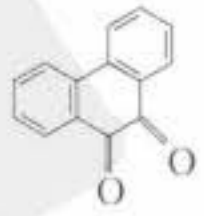
19.1.5 醌

1. 醌的结构

含有共轭环己二烯二酮结构的一类化合物称为醌。最简单的醌为苯醌，有邻苯醌和对苯醌两种。除苯醌外，还有萘醌、蒽醌和菲醌等。

对苯醌：  　邻苯醌： 

1,2-萘醌：  　1,4-萘醌：  　2,6-萘醌： 

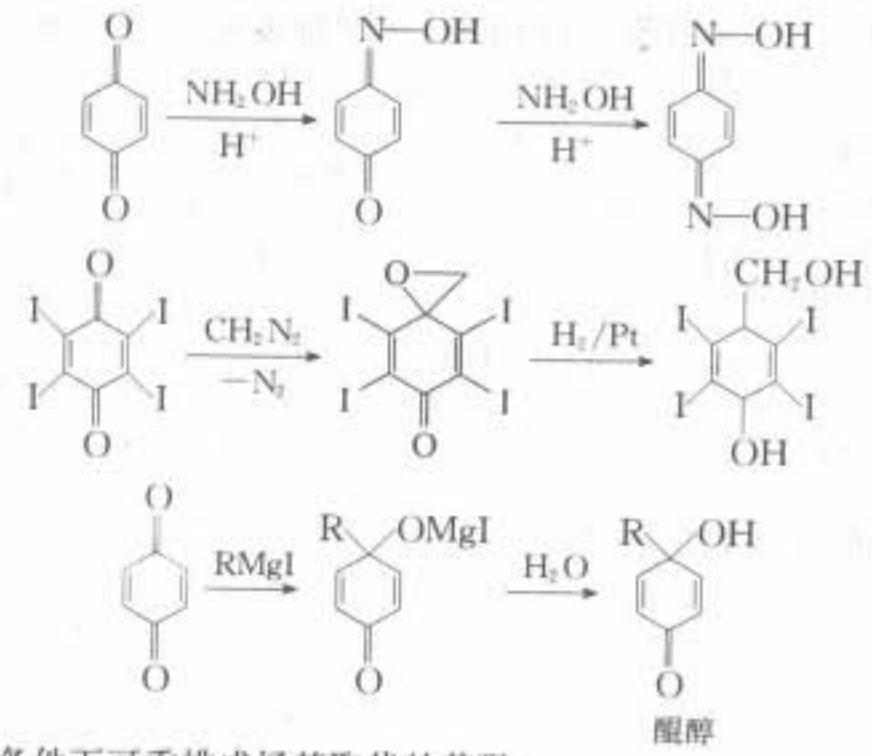
9,10-蒽醌：  　9,10-菲醌： 

醌都是有色化合物，对苯醌是黄色晶体，邻苯醌是红色晶体。

2. 对苯醌及其衍生物的反应

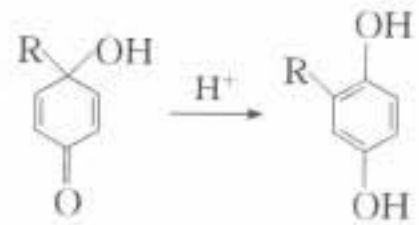
(1) 加成反应

① 羰基的亲核加成　醌相当于 α,β-不饱和酮，能与一些亲核试剂发生亲核加成反应。如

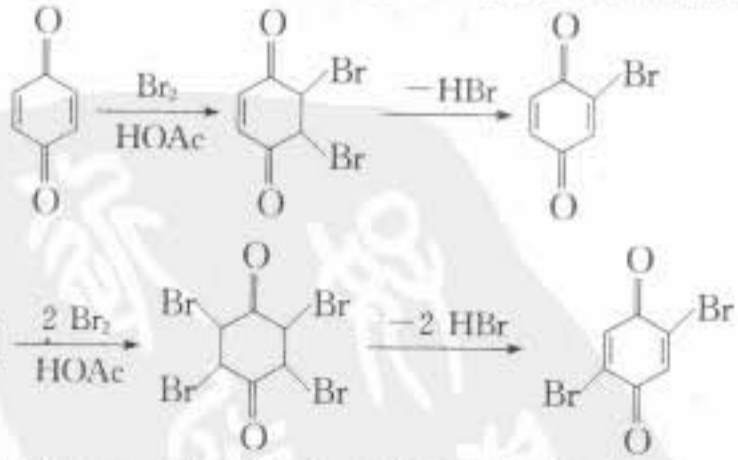


醌醇

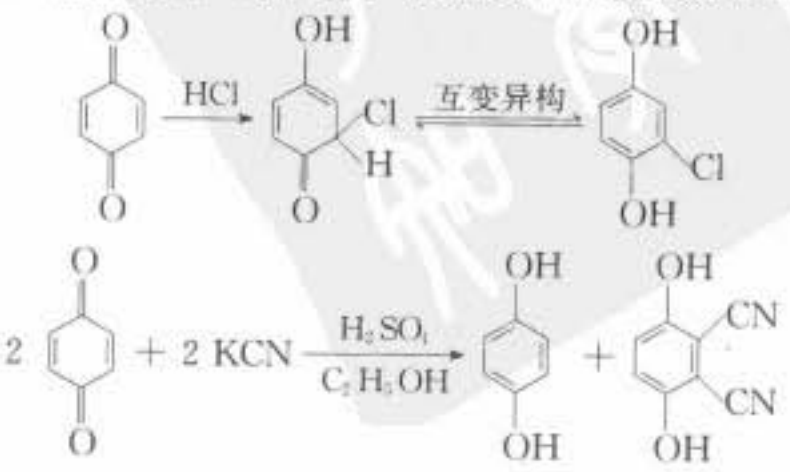
醌醇在酸性条件下可重排成烃基取代的苯酚。



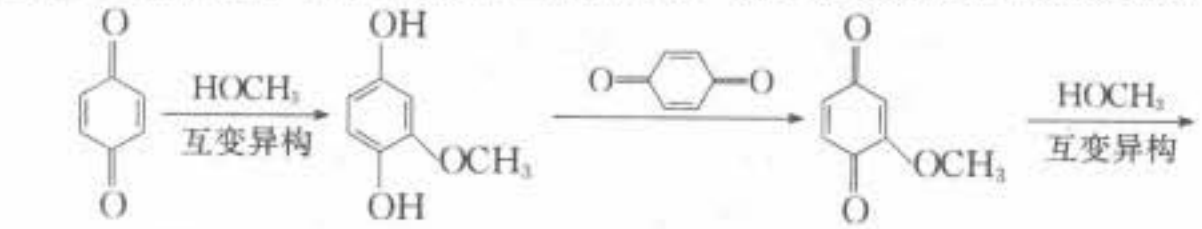
② 碳碳双键的亲电加成　醌中的碳碳双键可以与卤素等亲电试剂发生加成。如

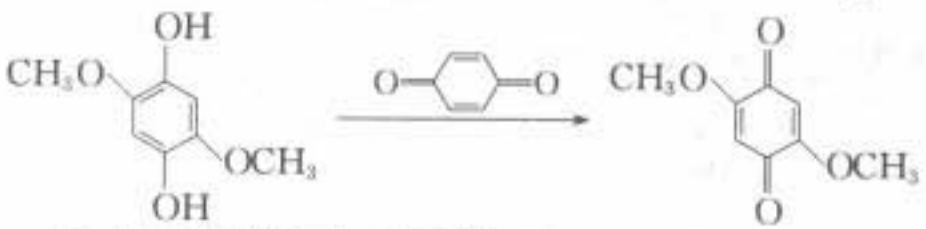


③ 对苯醌的1,4-加成反应　对苯醌可与氯化氢和氰化氢发生1,4-加成反应，如

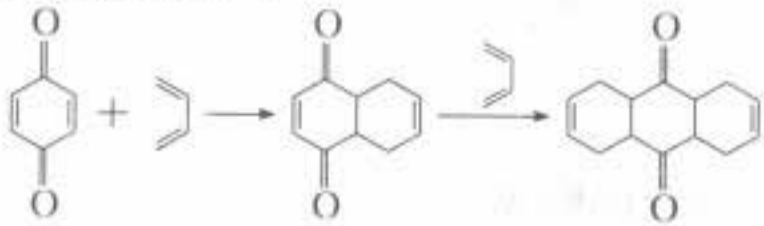


上述产物经氧化后可转变成对苯二醌衍生物，则可继续发生 1,4-加成反应。又如



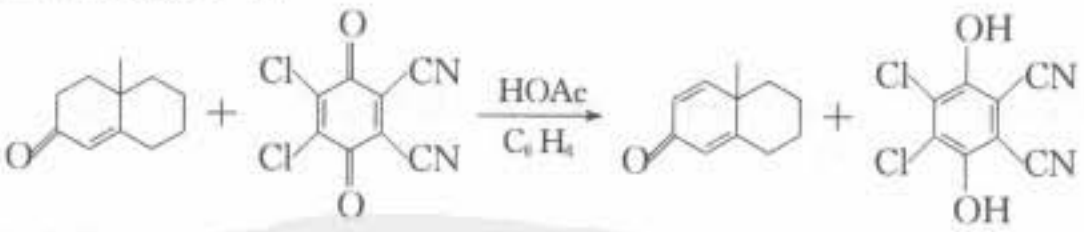


④ 与双烯体的环加成反应如下：



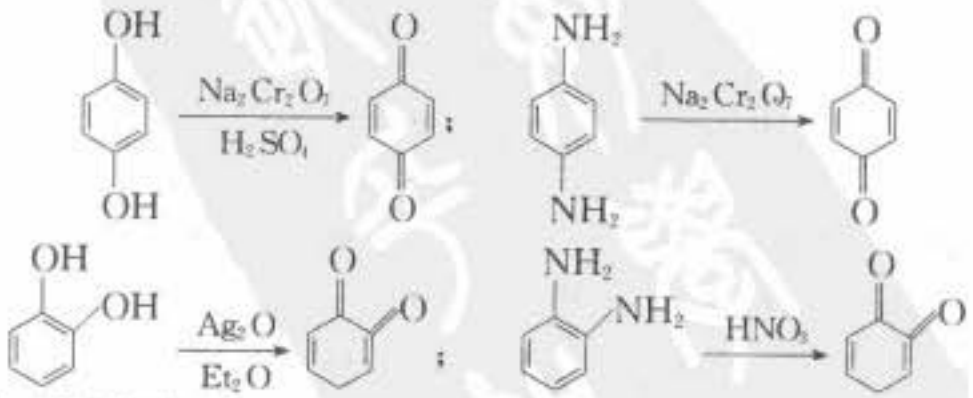
(2) 对苯醌的还原

对苯醌易被还原成对苯二酚。带有强吸电子基的对苯醌是强氧化剂，更易被还原。带有给电子基的则相反。如

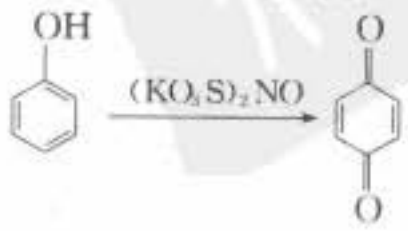


3. 醌的制备

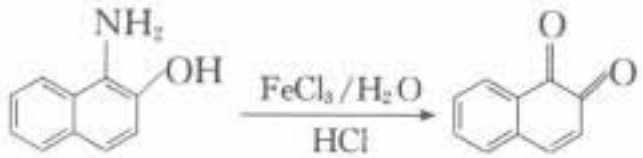
邻苯醌和对苯醌可分别由相应的邻苯二酚和对苯二酚或邻苯二胺和对苯二胺氧化制备。

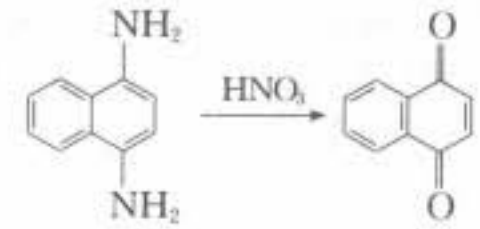


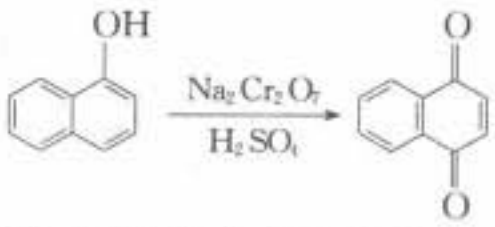
间苯二酚不能被氧化成醌，它只能被氧化成 CO_2 和 H_2O。苯酚用 $(KO_3S)_2NO$ 作氧化剂，可被氧化成对苯醌，反应条件温和，产率很高。



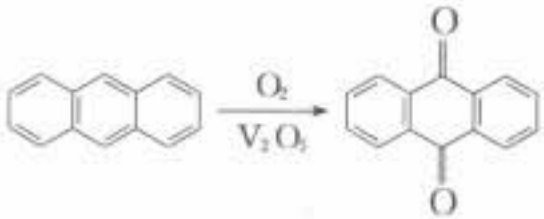
萘醌也可用类似的方法氧化制备。如

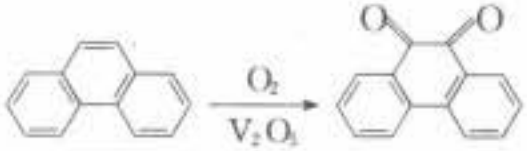






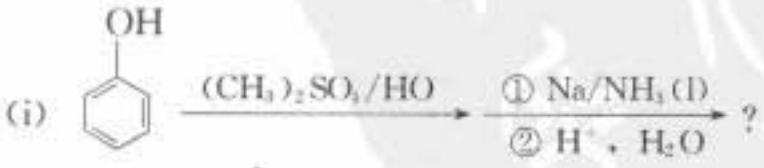
蒽和菲十分活泼，可用氧化剂直接氧化成蒽醌和菲醌。





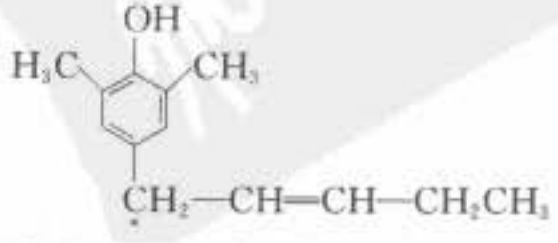
19.2 典型题解

例1 完成下列反应。



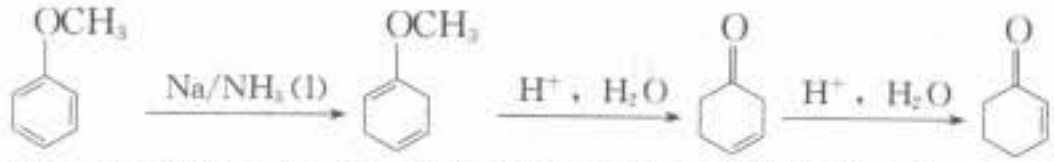


解 (i) 

(ii) 

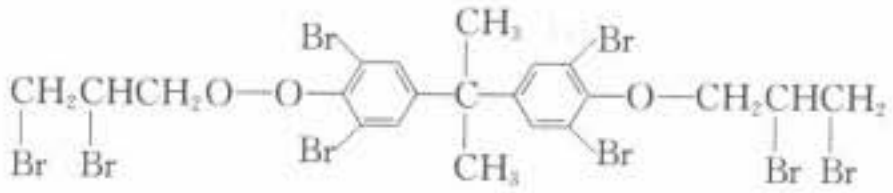
解题思路 (i) 酚在碱性条件下与硫酸二甲酯反应，生成酚甲醚。之后，酚甲醚

发生一系列变化：

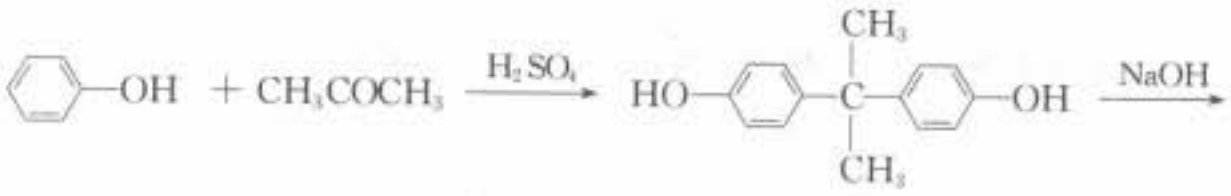


(ii) 烯丙基芳基醚在高温下可重排成邻烯丙基酚或对烯丙基酚。当羟基的两个邻位都有取代基时，则重排成对烯丙基酚。由烯丙基芳基醚重排成对烯丙基酚要经过两次重排过程，故带“*”碳与苯环相连。

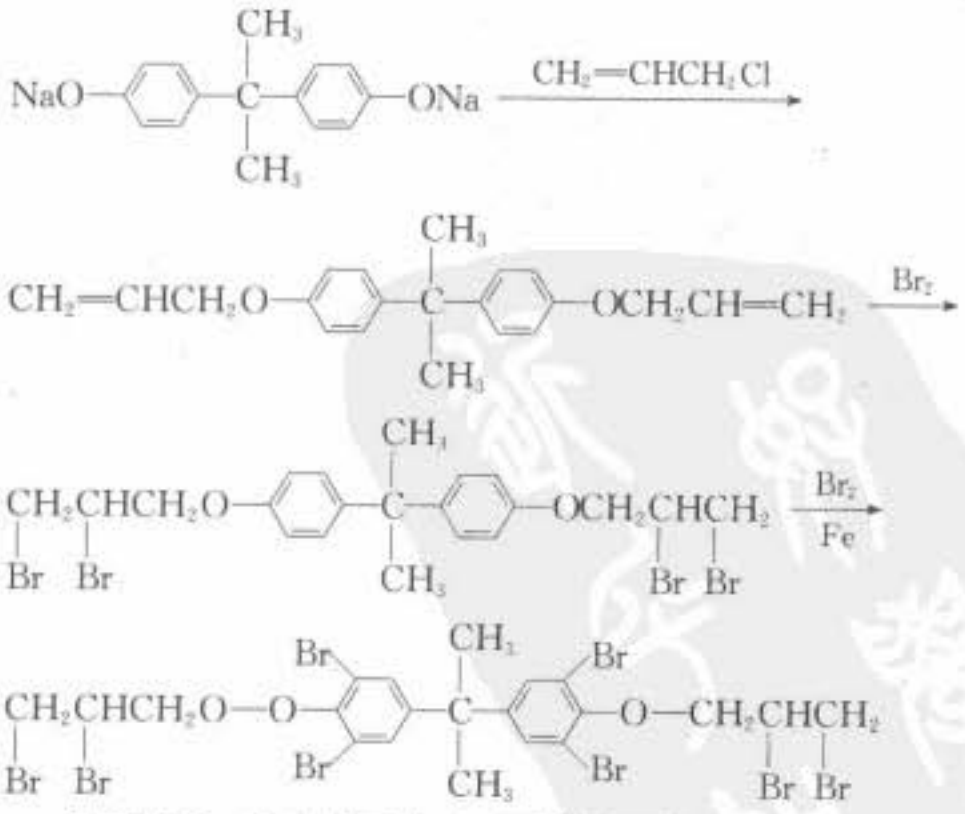
例 2 以苯酚为原料合成：



解



双酚 A

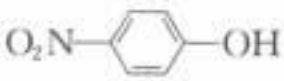


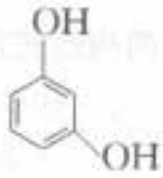
解题思路 先合成双酚 A，再利用双酚 A 合成目标产物。

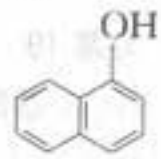
19.3 习题精解

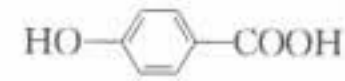
习题 19—1 酚的命名有两种情况。按照官能团的排列次序，若酚羟基为化合物的主官能团，则将酚羟基与芳环一起作为母体，含一个羟基称为酚，二个羟基称为二酚，

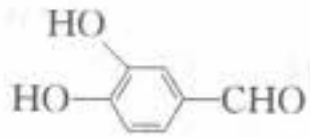
三个羟基称为三酚等，其他基团作为取代基处理。酚羟基不作为化合物的主官能团时，羟基作为取代基处理。请根据上述原则，写出下列化合物的中、英文名称。

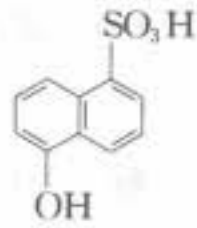
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

解 (i) 对硝基苯酚 *p*-nitrophenol

(ii) 间苯二酚 *m*-benzenediol

(iii) α-萘酚 α-naphthalenol

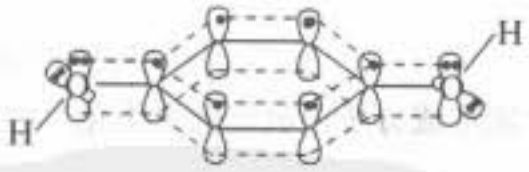
(iv) 对羟基苯甲酸 *p*-hydroxybenzoic acid

(v) 3,4-二羟基苯甲醛 3,4-dihydroxybenzaldehyde

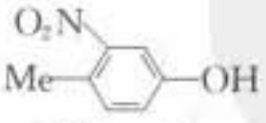
(vi) 5-羟基-1-萘磺酸 5-hydroxy-1-naphthalene sulfonic acid

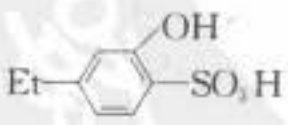
习题 19—2 请画出对苯二酚的结构示意图。

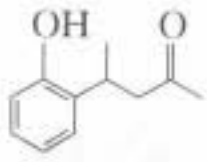
解 对苯二酚的结构示意图如下：

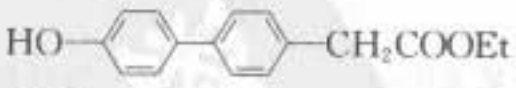


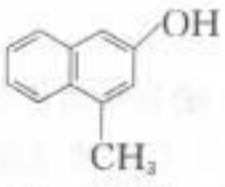
习题 19—3 分别用中文和英文命名下列化合物。

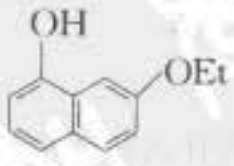
(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

解 (i) 4-甲基-3-硝基苯酚 4-methyl-3-nitrophenol

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

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

(iv) 4-(对羟苯基)苯乙酸乙酯 ethyl 4-(*p*-hydroxyphenyl) benzene acetate

(v) 4-甲基-2-萘酚　　4-methyl-2-naphthalenol

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

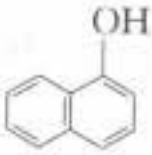
习题 19—4　写出下列化合物的构造式及英文名称。

(i) α-萘酚　　(ii) 9-蒽酚

(iii) 2,4-二氯苯酚　　(iv) 2,4-二羟基苯甲酸乙酯

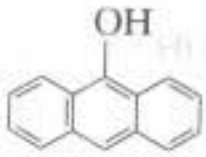
(v) 2,2′-联苯二酚　　(vi) 3,5-二苯基苯酚

解　(i)



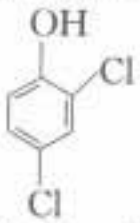
α-naphthalenol

(ii)



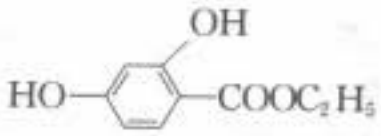
9-anthrol

(iii)



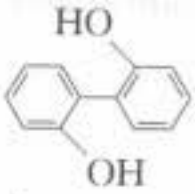
2,4-dichlorophenol

(iv)



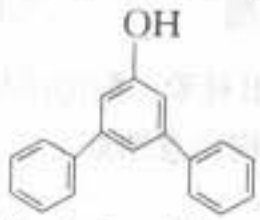
ethyl 2,4-dihydroxy benzate

(v)



2,2′-biphenyldiol

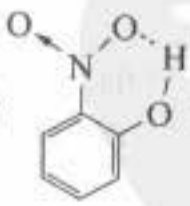
(vi)



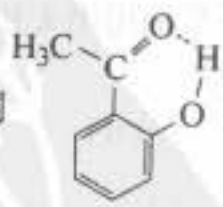
3,5-diphenylphenol

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

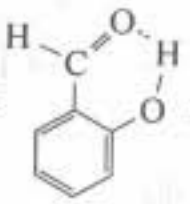
解　邻硝基苯酚



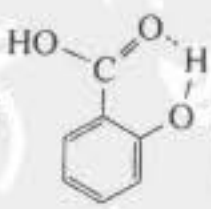
；　邻羟基苯乙酮



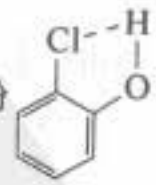
邻羟基苯甲醛



；　邻羟基苯甲酸



；　邻氯苯酚



习题 19—6　请说明为什么对硝基苯酚的熔点要比邻硝基苯酚和间硝基苯酚的高。

解　因为对硝基苯酚和间硝基苯酚能形成分子间氢键，在熔化时要克服分子间的缔合作用，而邻硝基苯酚能形成分子内氢键，分子间的作用比对硝基苯酚和间硝基苯酚都小，因此对硝基苯酚和间硝基苯酚的熔点比邻硝基苯酚高。另外，邻硝基苯酚的极性比间硝基苯酚大，分子对称性也较好，分子排列较间硝基苯酚整齐，因此对硝基苯酚的熔点比间硝基苯酚的熔点高。

习题 19—7 将下列化合物按酸性的强弱排序，并说明其理由。

(i) 邻甲氧基苯酚　　(ii) 间甲基苯酚　　(iii) 间溴苯酚

(iv) 邻硝基苯酚　　(v) 对氰基苯酚

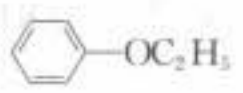
解 酸性强弱顺序为 (iv) > (v) > (iii) > (ii) > (i)。因为硝基是强吸电子基，氰基是较强吸电子基，溴是弱吸电子基，而甲基是给电子基，甲氧基的给电子能力比甲基强。酚羟基氧原子上的电子云密度越小，酚羟基的酸性就越强。

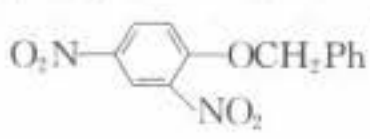
习题 19—8 用简单的化学方法鉴别下列化合物：

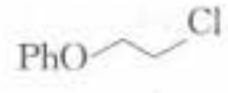
对二甲苯、邻甲基苯酚、对甲基苯胺、硝基苯

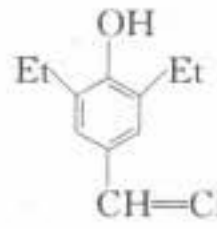
解 先用稀盐酸试验，能溶于稀盐酸的是对甲基苯胺，其余 3 种不溶解。再用氢氧化钠溶液试验，能溶于氢氧化钠溶液的是邻甲基苯酚，其余 2 种不溶解。最后用酸性高锰酸钾溶液试验，能使酸性高锰酸钾溶液褪色的是对二甲苯，不能使酸性高锰酸钾溶液褪色的是硝基苯。

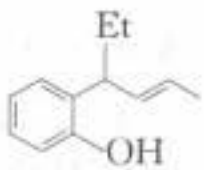
习题 19—9 选用苯和其他合适的有机、无机试剂为原料合成下列化合物。

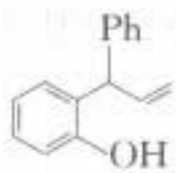
(i) 

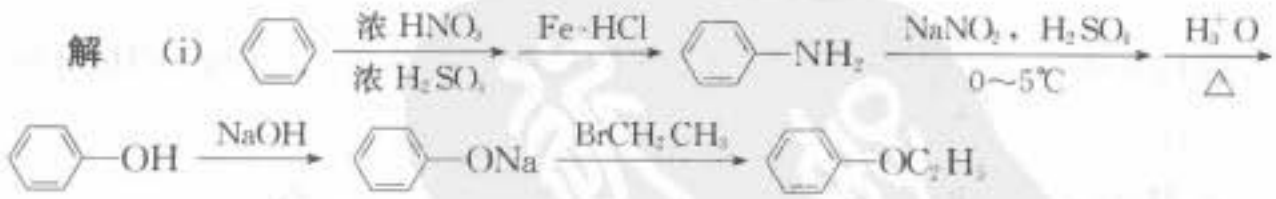
(ii) 

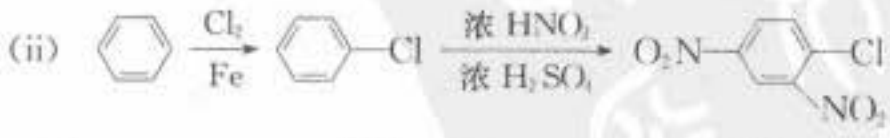
(iii) 

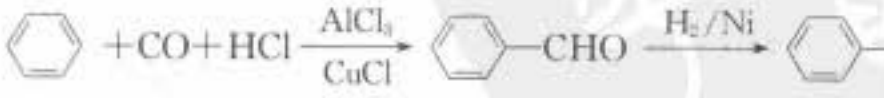
(iv) 

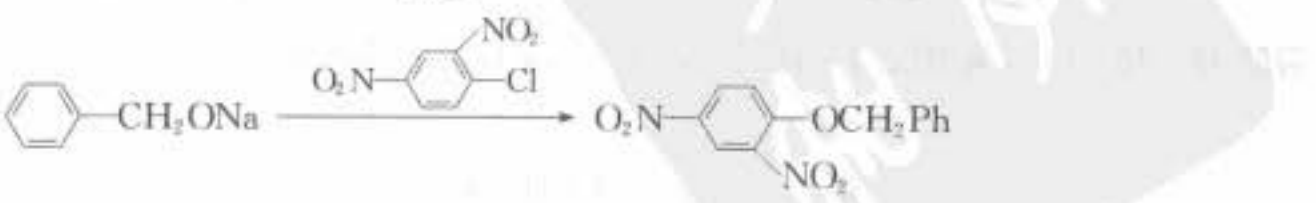
(v) 

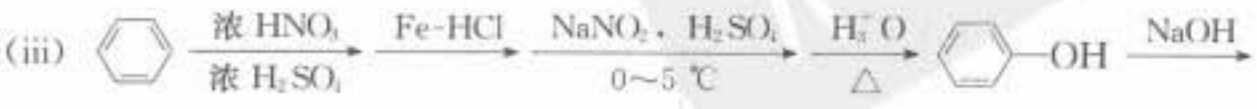
(vi) 

解 (i) 

(ii) 

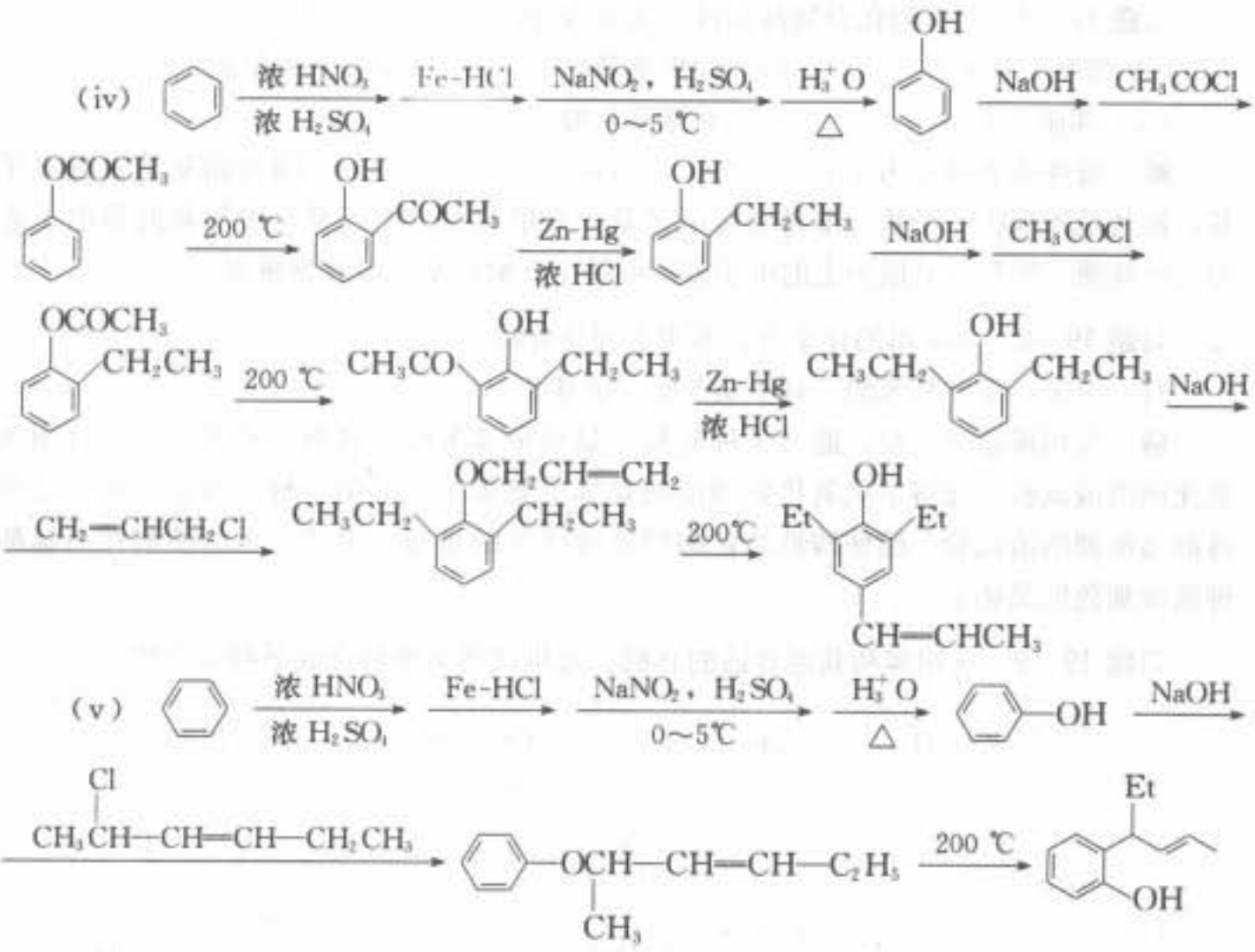




(iii) 

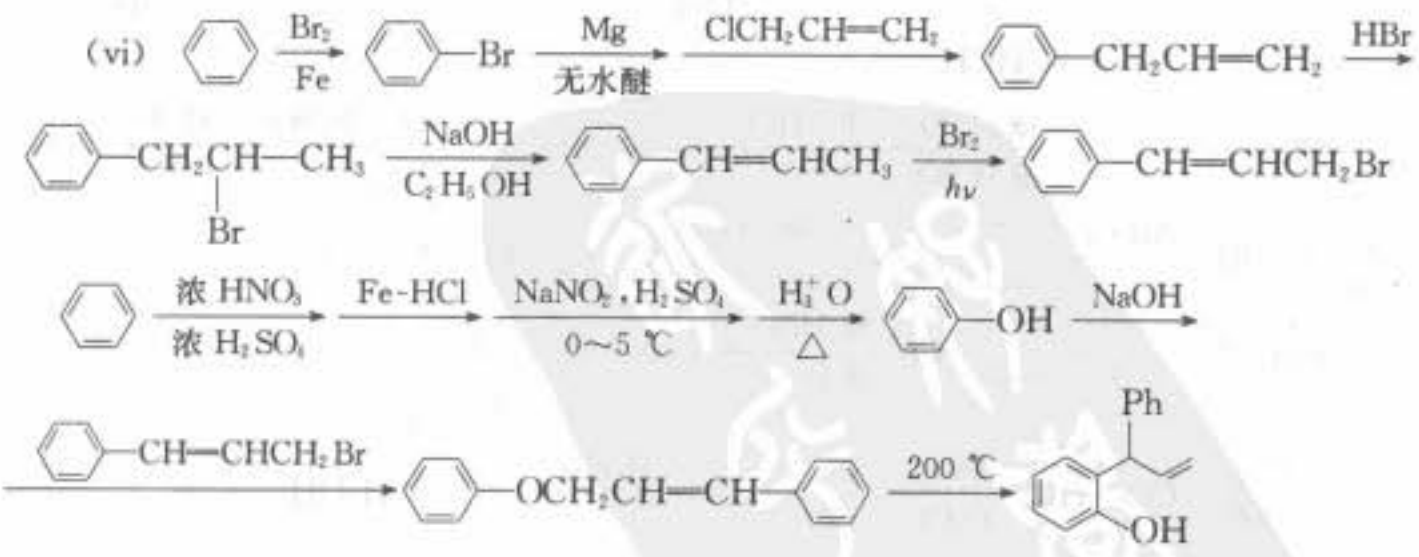


(iv)

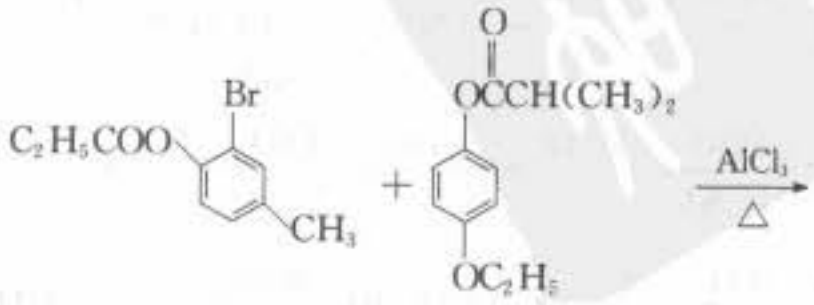


(v)

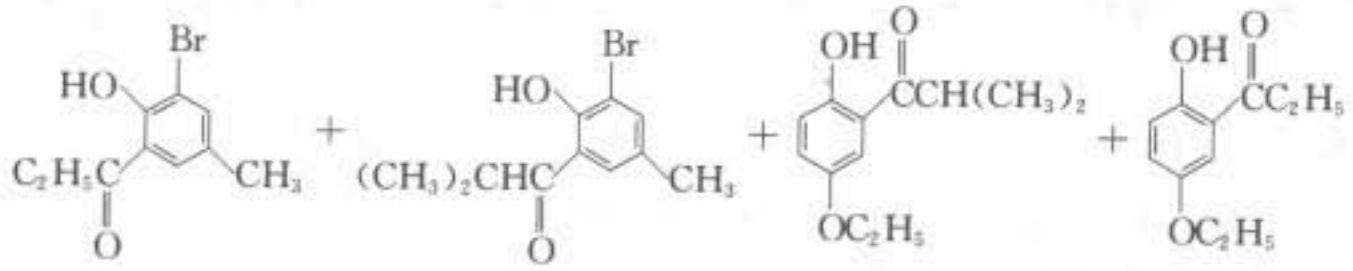
(vi)



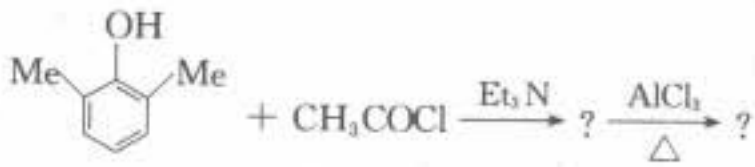
习题 19—10 Fries 重排是分子间反应，请写出下面反应的产物。

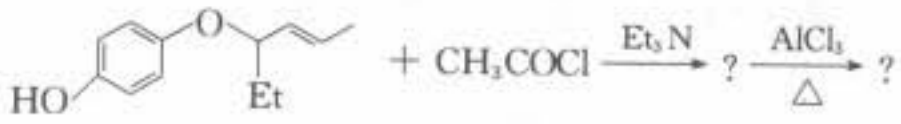


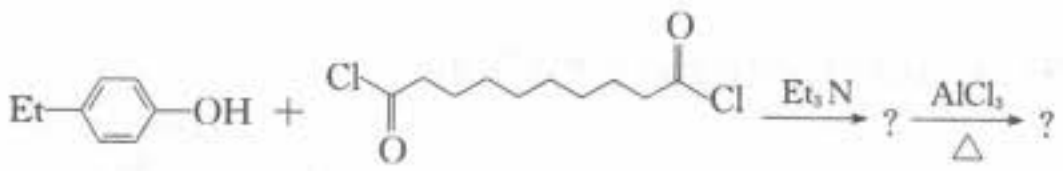
解

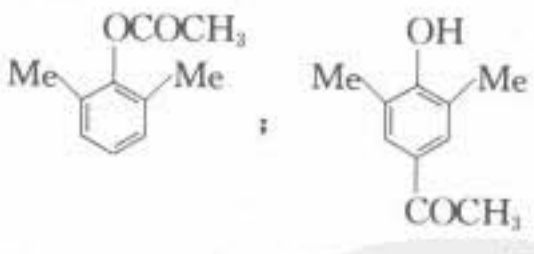


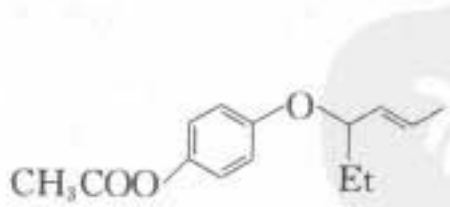
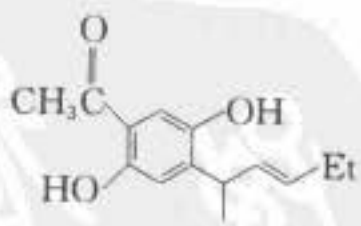
习题 19—11 完成下列反应式。

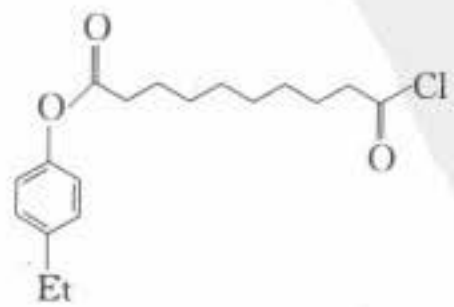
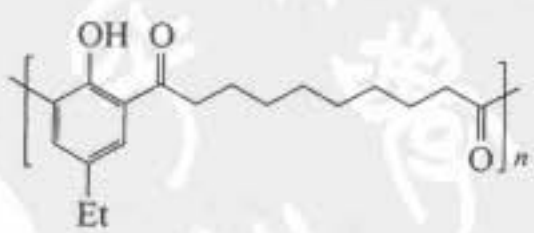
(i) 

(ii) 

(iii) 

解 (i)  ;

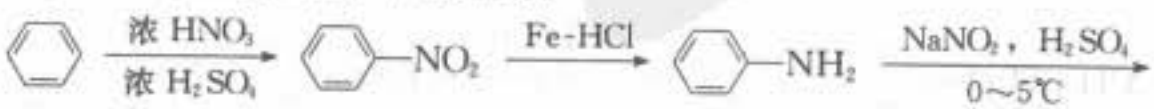
(ii)  ; 

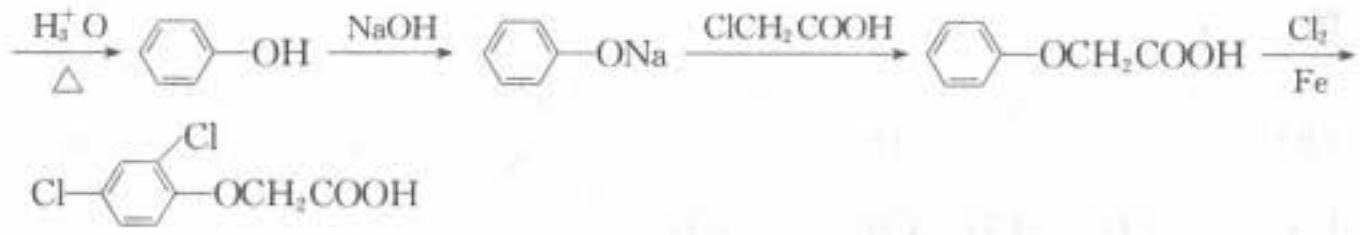
(iii)  ; 

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

(ii) 阐述 2,4-D 的主要化学性质并用化学反应式表示。

(iii) 列举二例 2,4-D 在工农业生产中的应用。

解 (i) 

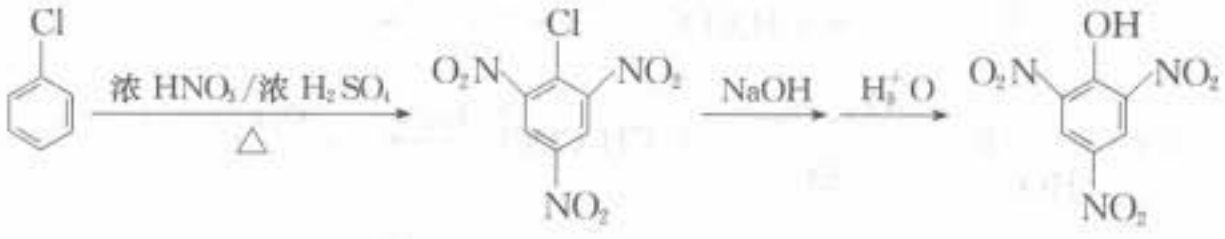


(ii) 2,4-D分子中含有羧基、醚键和氯代苯环结构，因此具有羧酸、芳香醚以及卤代苯的化学性质，具体方程式略。

(iii) 2,4-D在农业生产中主要用作除草剂，在工业上可用作测定杜的试剂。

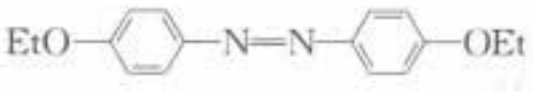
习题 19—13 以氯苯为原料制备苦味酸。

解

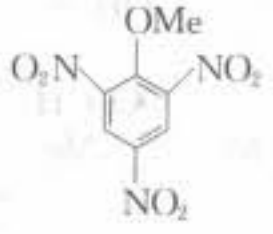


习题 19—14 以苯酚为原料合成下列化合物。

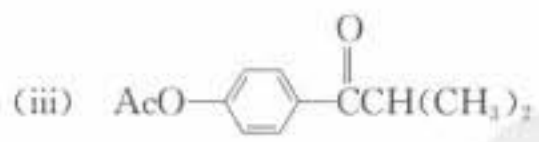
(i)



(ii)



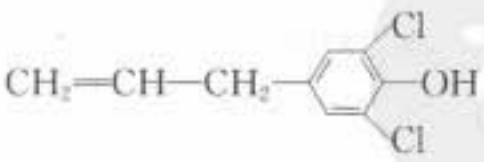
(iii)



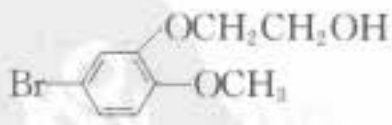
(iv)



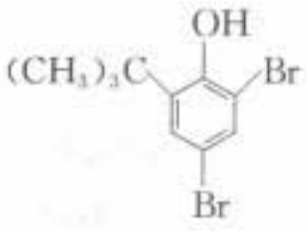
(v)



(vi)



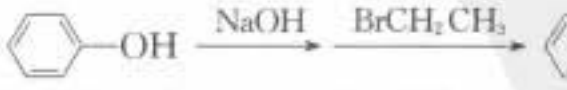
(vii)

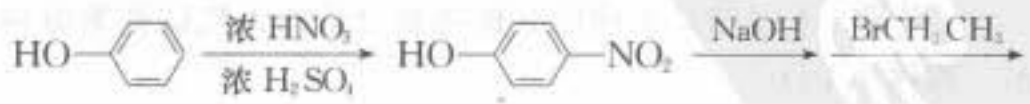


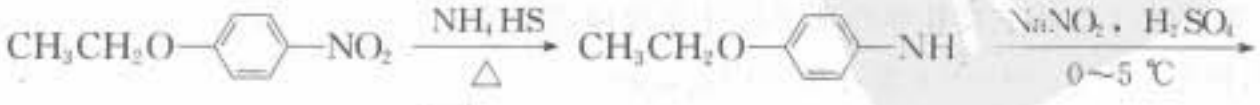
(viii)



解 (i)

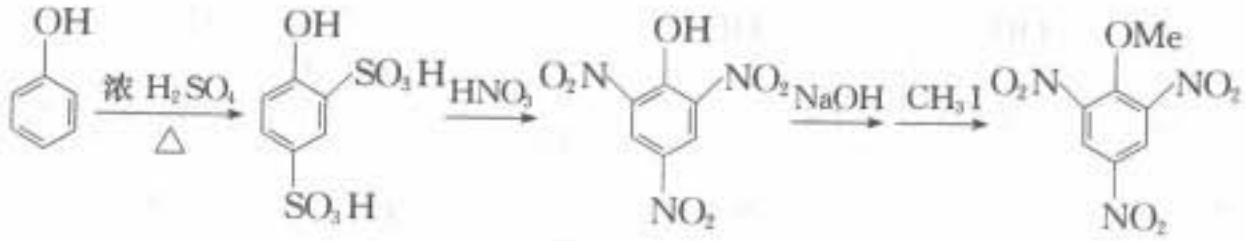






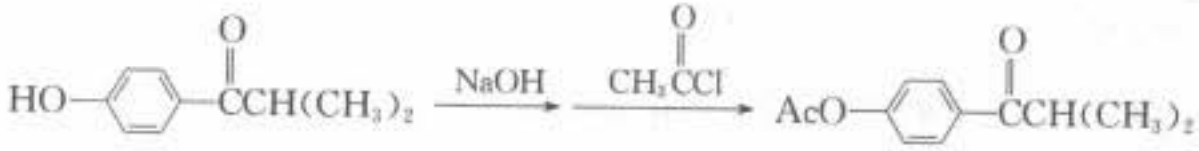


(ii)

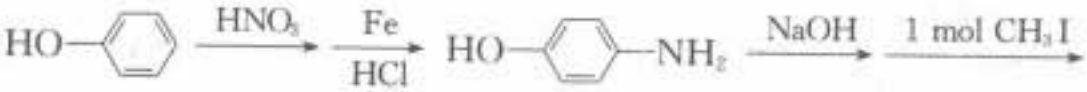


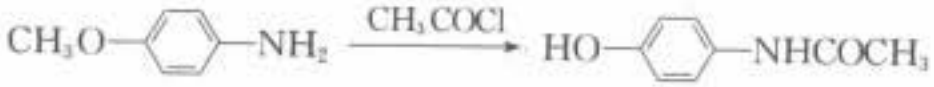
(iii)



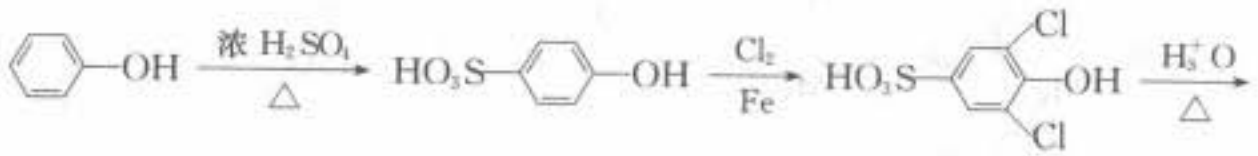


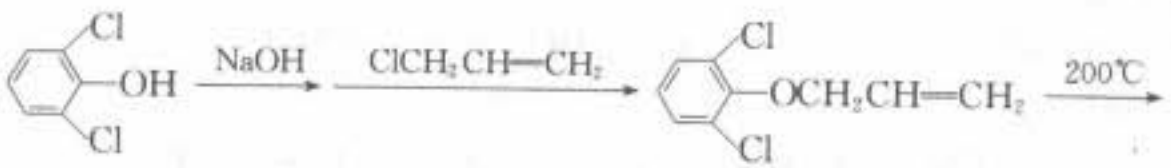
(iv)

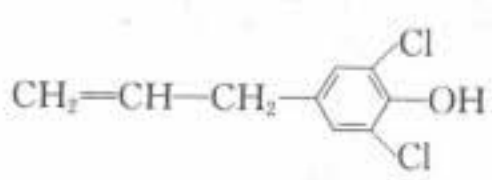




(v)

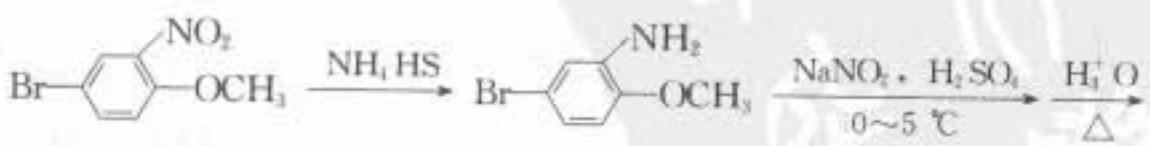


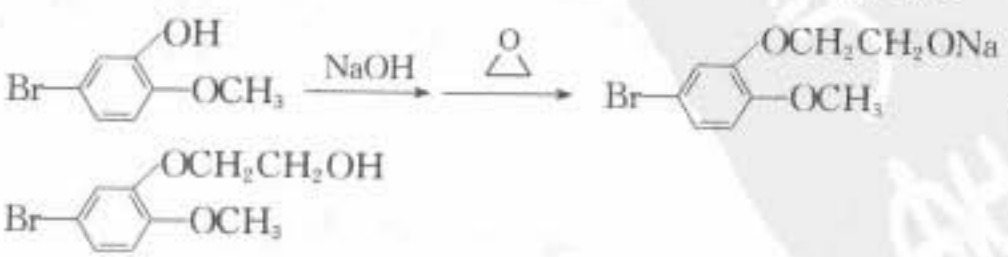




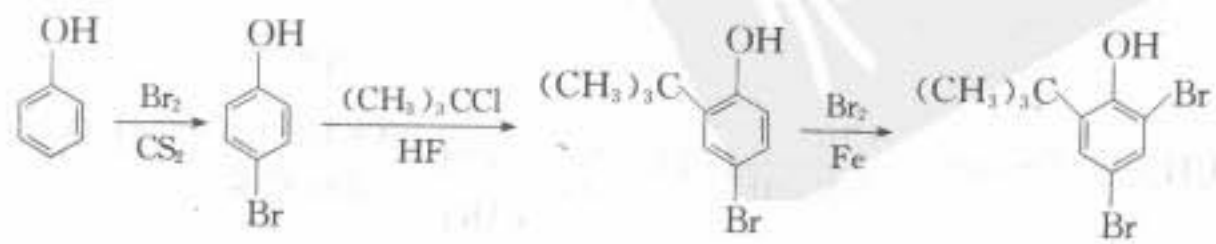
(vi)

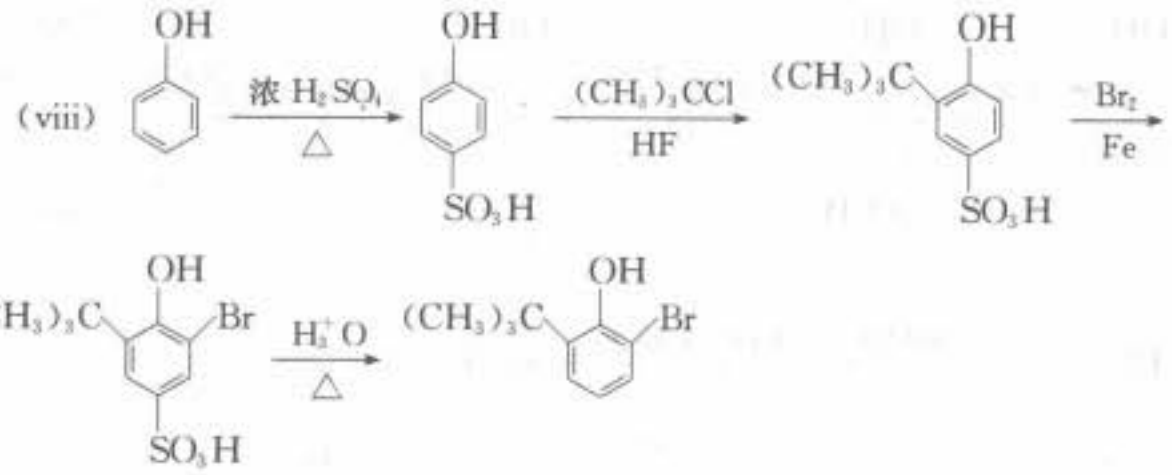




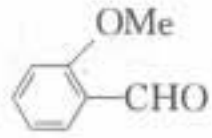


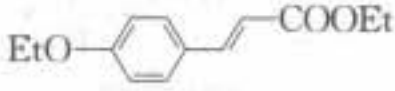
(vii)

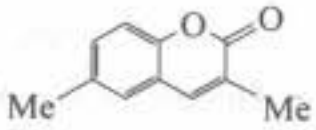


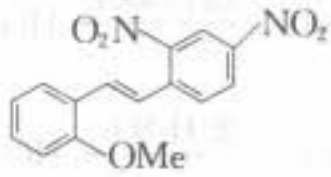


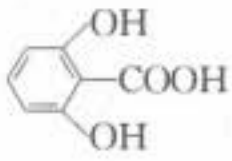
习题 19—15 用苯为起始原料合成下列化合物。

(i) 

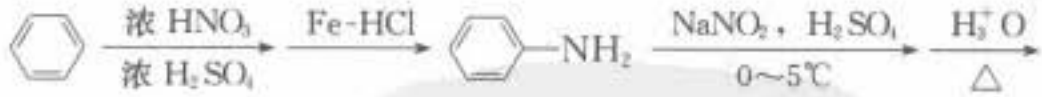
(ii) 

(iii) 

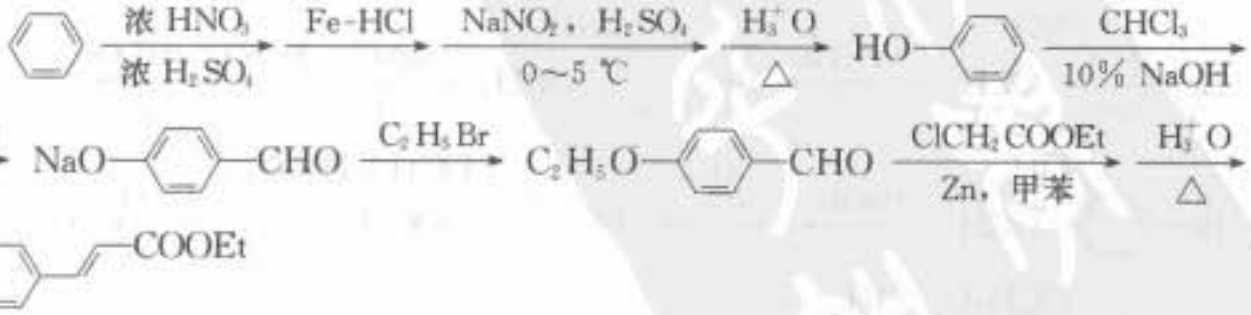
(iv) 

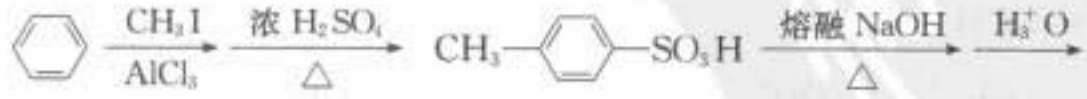
(v) 

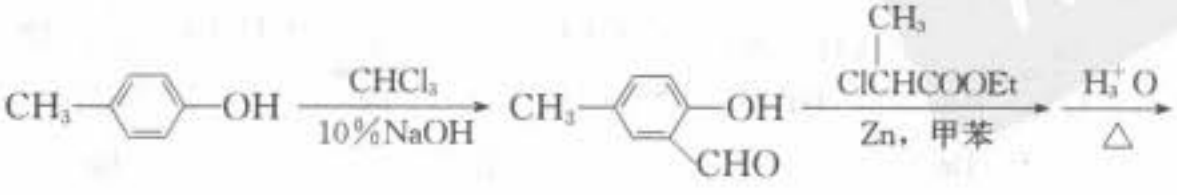
(vi)

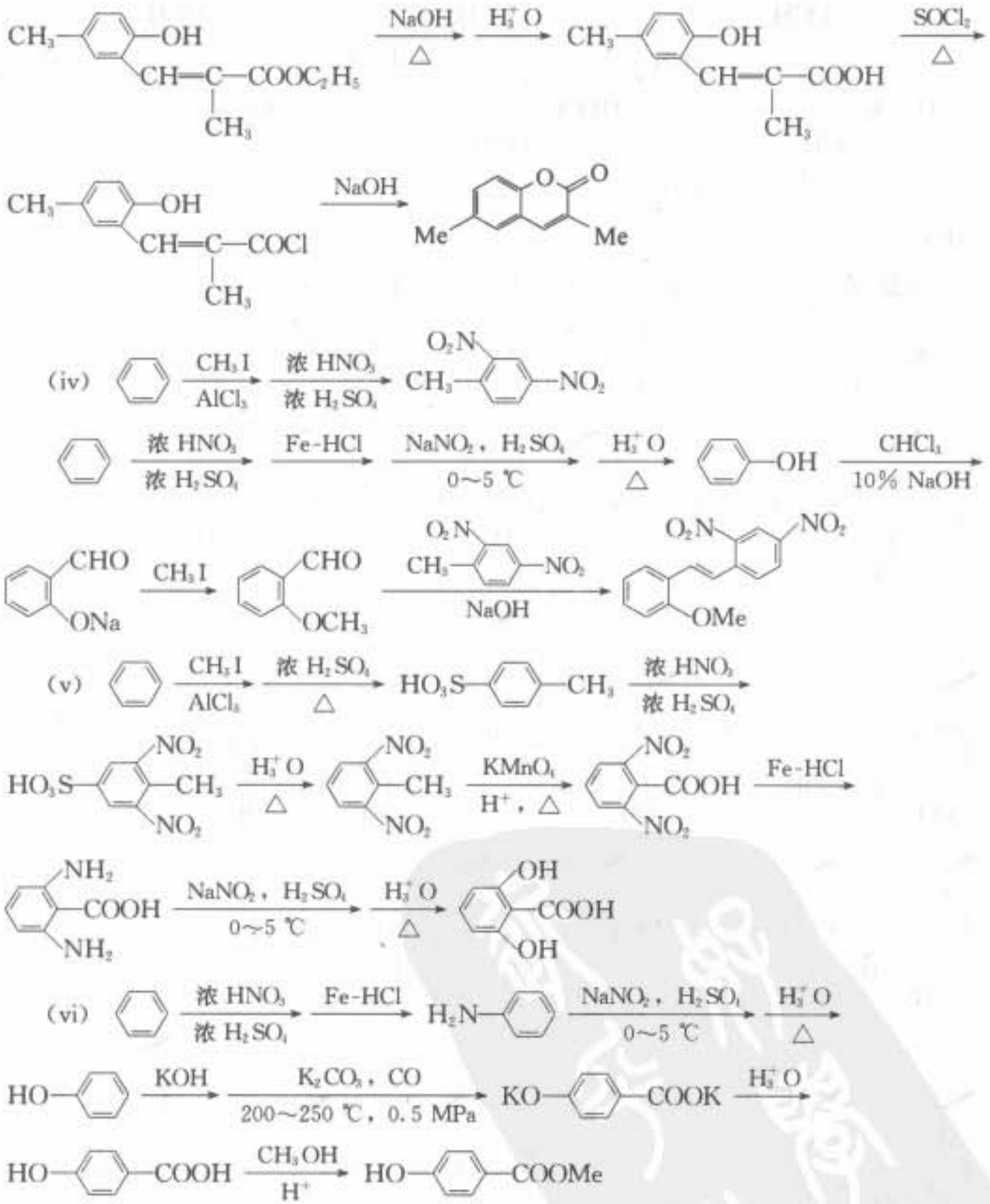
解 (i) 



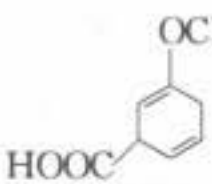
(ii) 

(iii) 

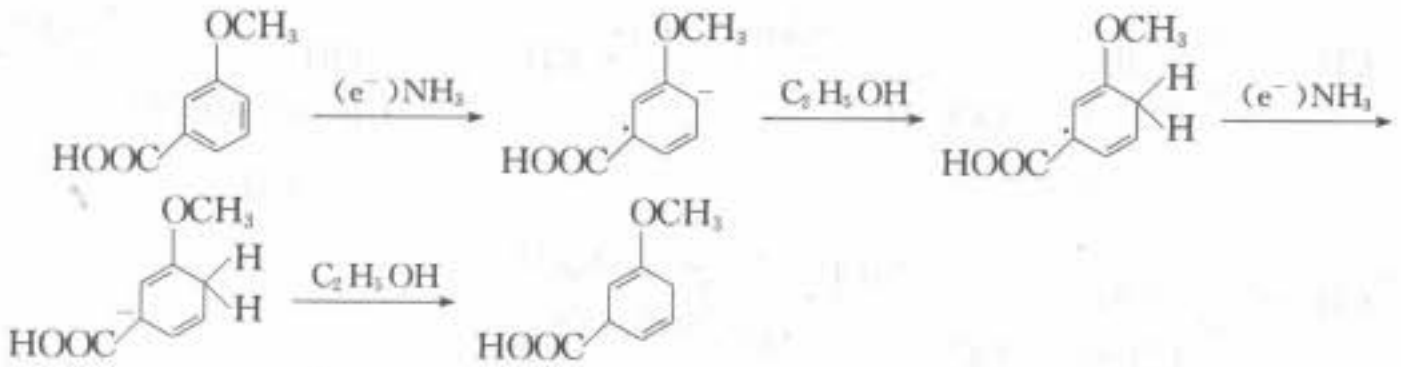




习题 19—16 写出间甲氧基苯甲酸 Birch 还原反应的产物以及反应机理。

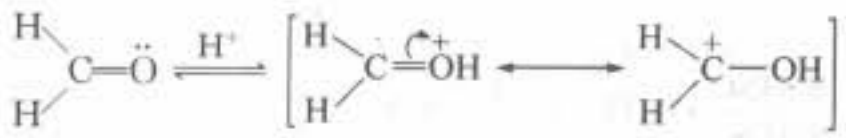
解 产物为  。反应机理如下：

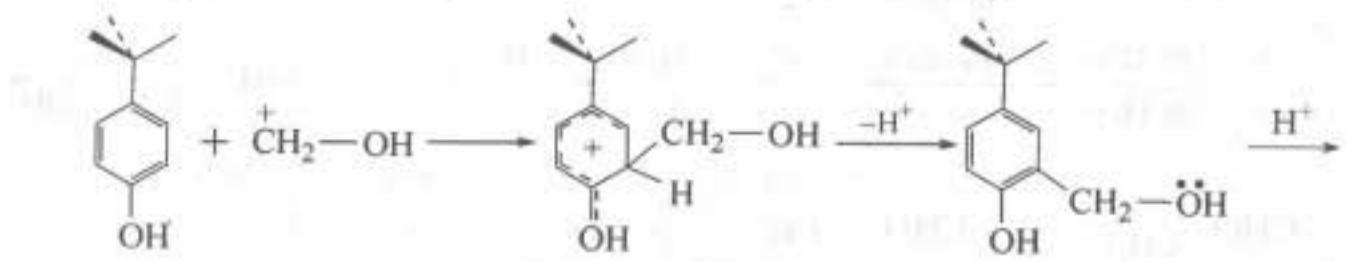
$$Li + NH_3\ (l) \longrightarrow Li^+ + (e^-)\ NH_3$$

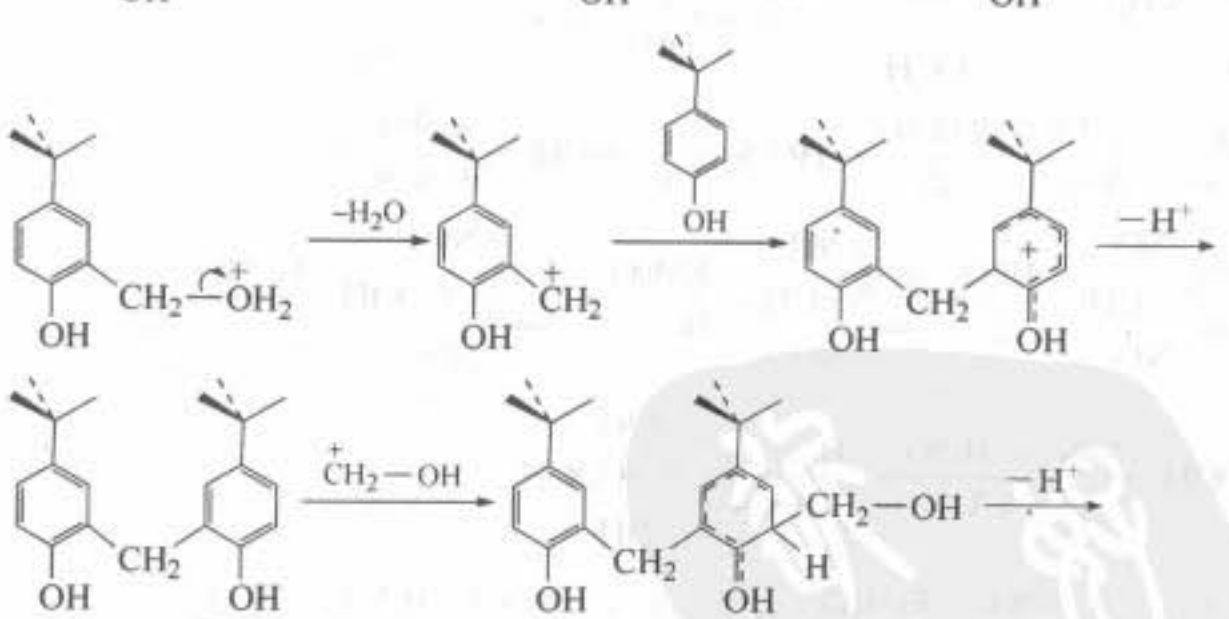


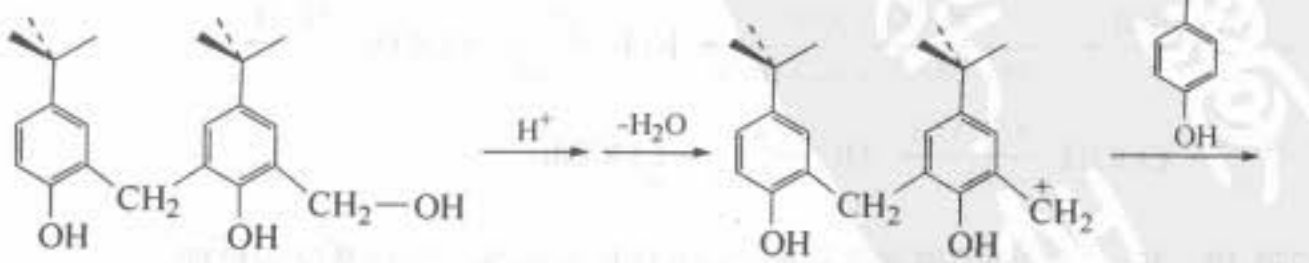
习题 19—17　写出由苯酚和甲醛制备杯［4］芳烃的反应机理。

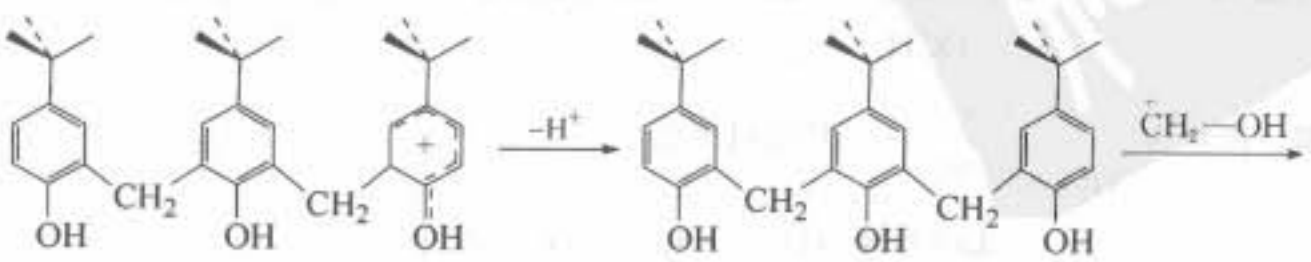
解

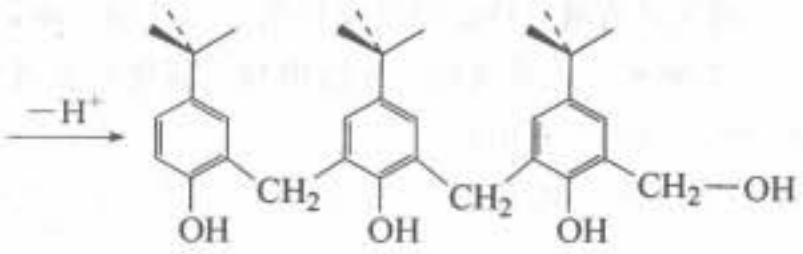


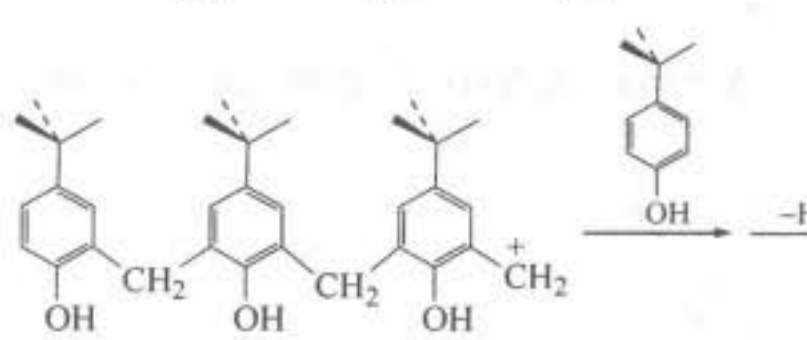


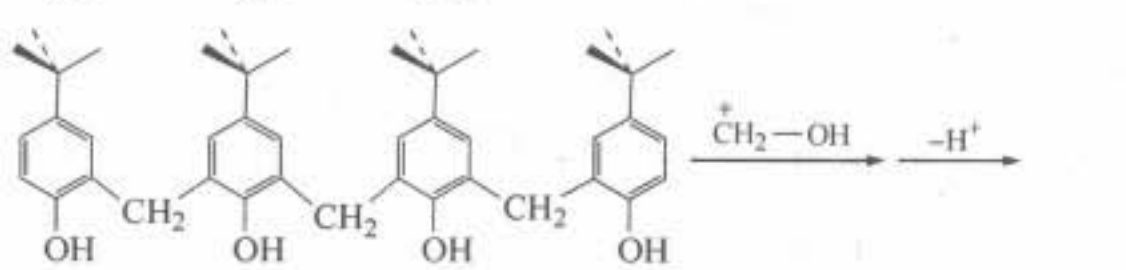


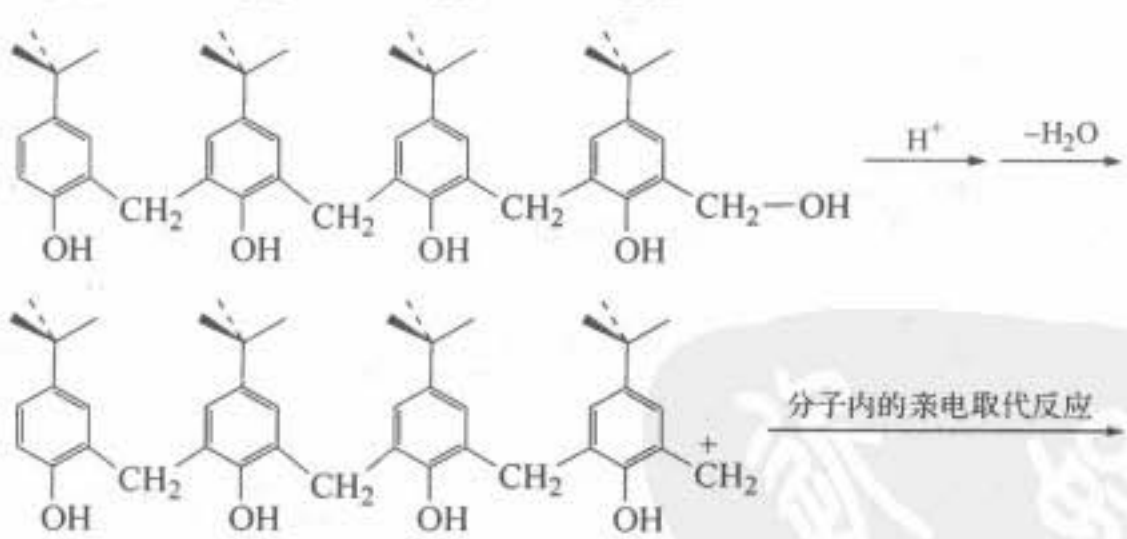




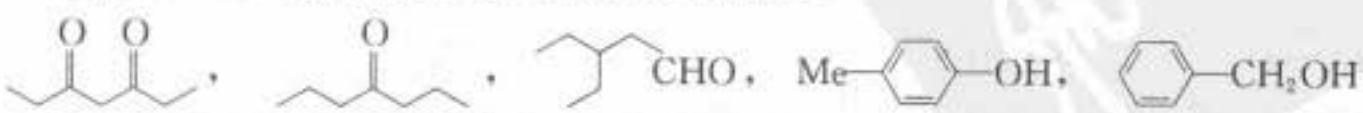








习题 19—18 请用简便的方法鉴别下列化合物。



解 先用2,4-二硝基苯肼试验，含有醛羰基或酮羰基的3种化合物它们能与2,4-二硝基苯肼反应生成沉淀，可分为一组（A组）；而对甲苯酚和苯甲醇它们不能与2,4-二硝基苯肼反应生成沉淀，可分为另一组（B组）。这样可将5种化合物分成2组。

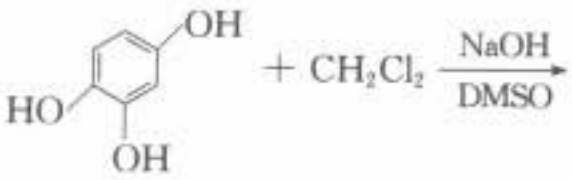
再用三氯化铁溶液试验，A 组中与三氯化铁溶液显特征颜色反应的是 3,5-庚二酮，而与三氯化铁溶液无特征颜色反应的是 4-庚酮和 3-乙基戊醛；B 组中与三氯化铁溶液显特征颜色反应的是对甲苯酚，无特征颜色反应的为苯甲醇。

最后用 Tollens 试剂对 A 组中剩下的 4-庚酮和 3-乙基戊醛进行试验，能产生银镜的是 3-乙基戊醛，不能产生银镜的是 4-庚酮。

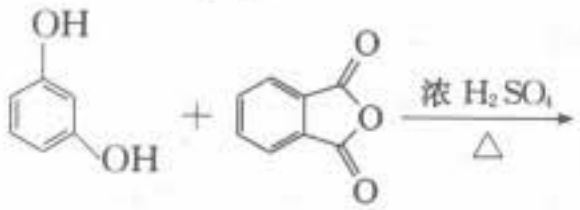
习题 19—19 查阅文献，列举间苯二酚和间苯三酚在有机合成中的用途(各举一例)。

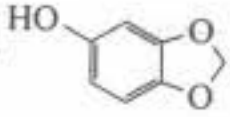
解 (略)

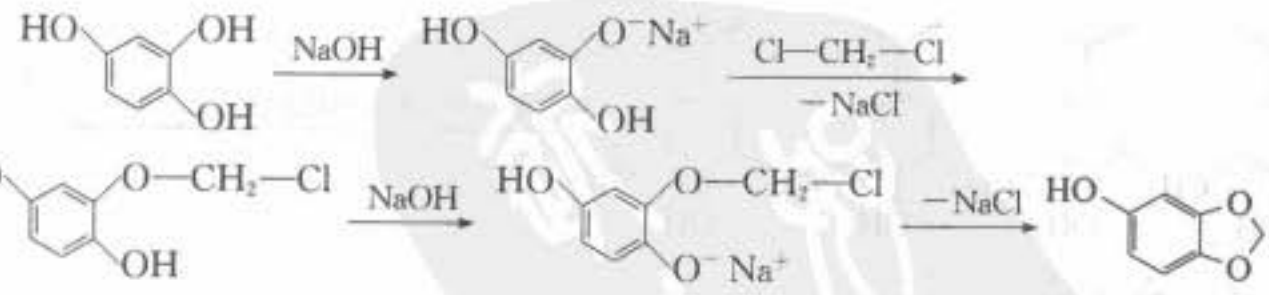
习题 19—20 完成反应式，并写出反应机理。

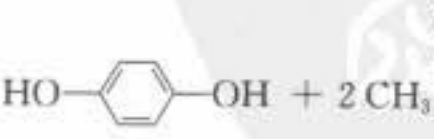
(i) 

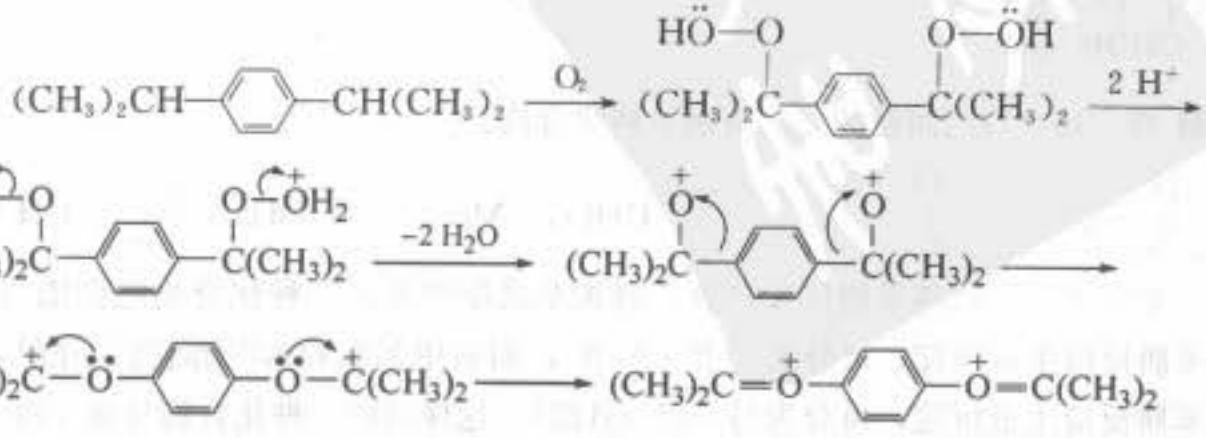
(ii) 

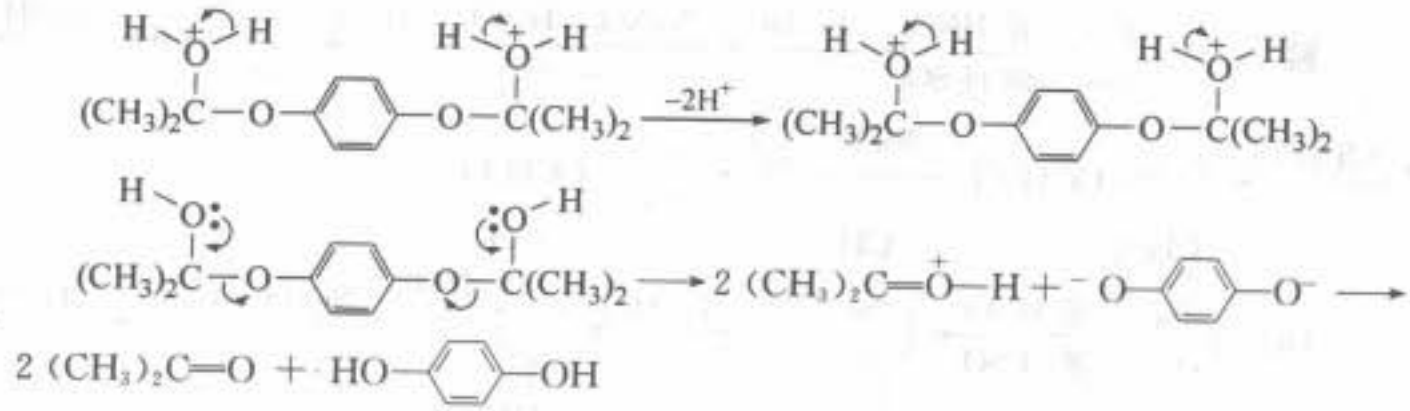
(iii) 

解 (i) 反应产物为  。反应机理如下：

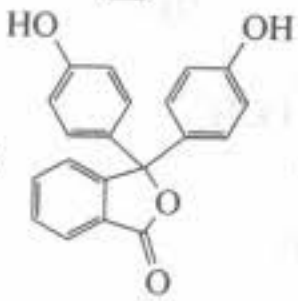


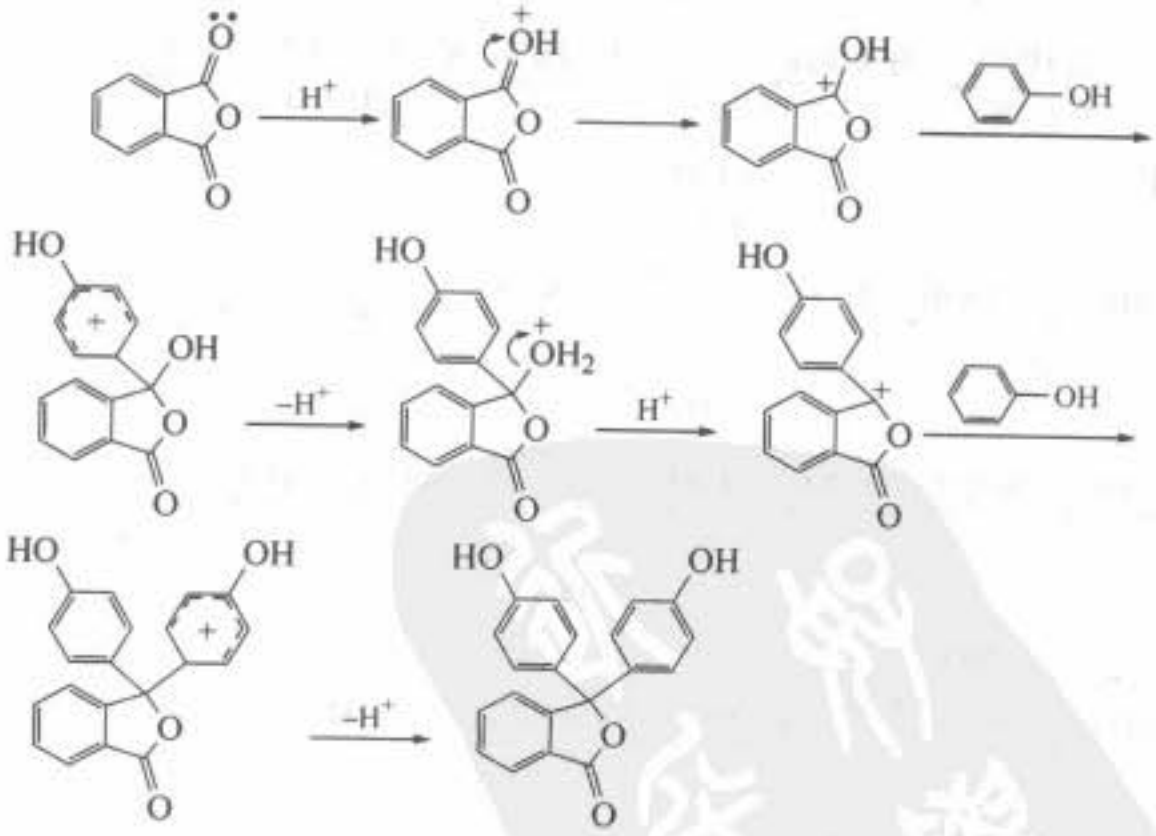
(ii) 反应产物为  。反应机理如下：





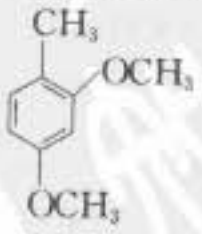


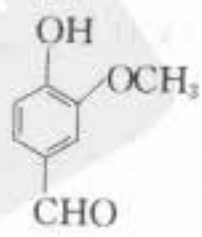
(iii) 反应产物为  。反应机理如下：

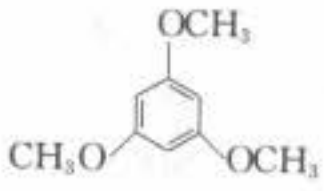


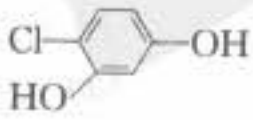
习题 19—21 以苯、甲苯、均三甲基苯或萘为原料合成下列化合物。

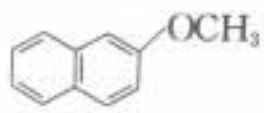
(i) 

(ii) 

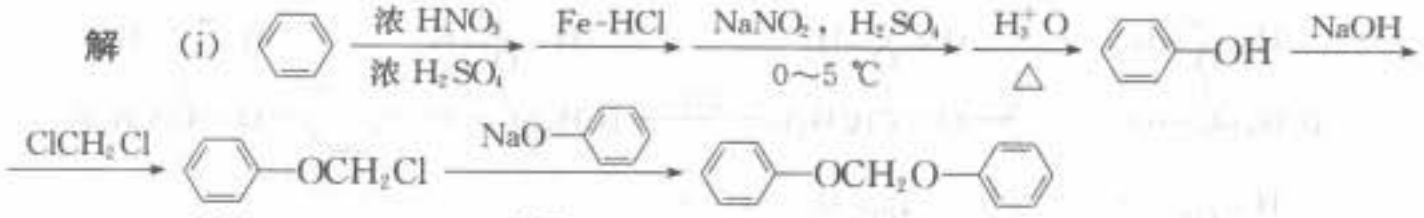
(iii) 

(iv) 

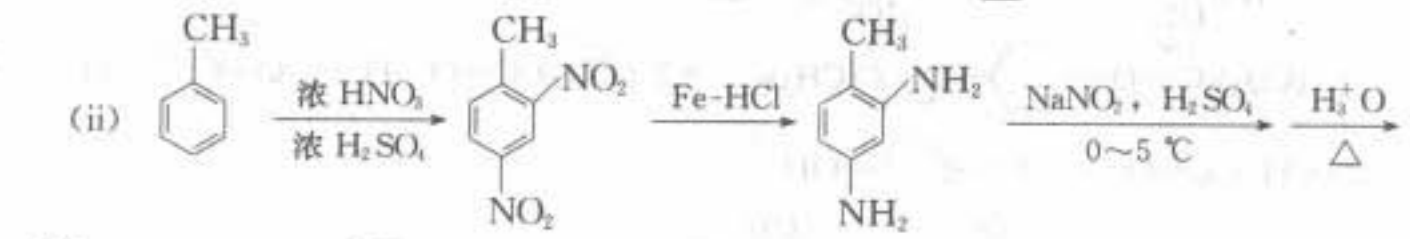
(v) 

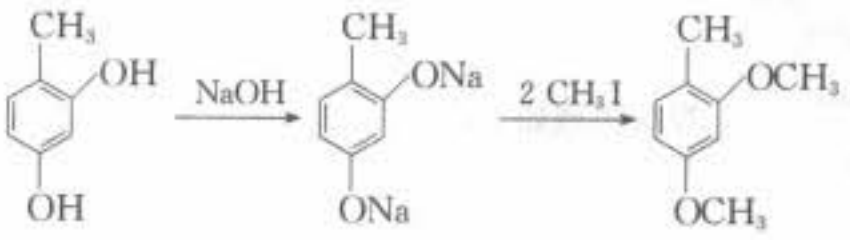
(vi) 

解 (i)


浓 HNO3
浓 H2SO4
Fe-HCl
NaNO2，H2SO4
0～5 ℃
H3+O
△
OH
NaOH
ClCH2Cl
OCH2Cl
NaO
OCH2O

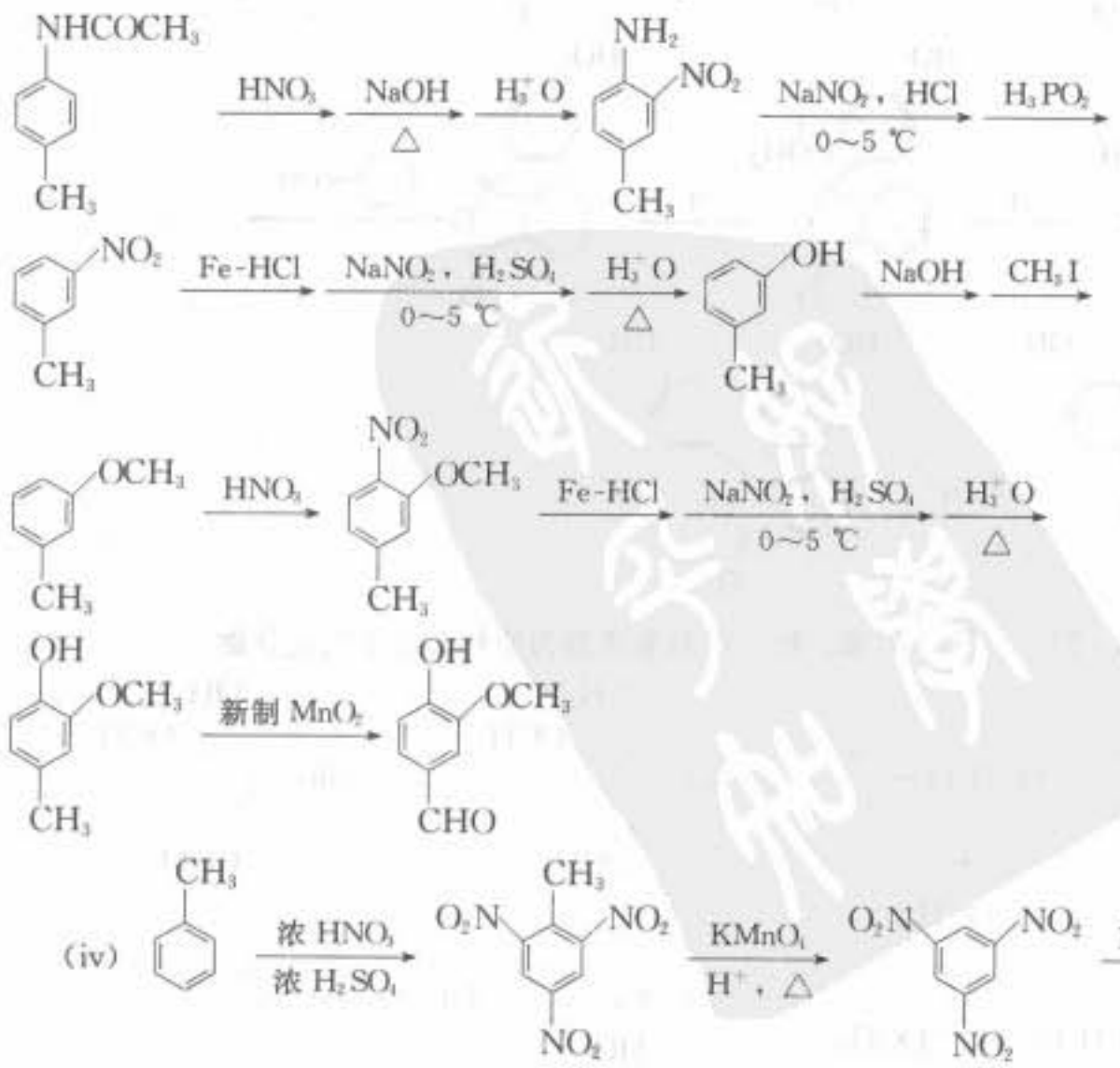
(ii)


CH3
浓 HNO3
浓 H2SO4
NO2
Fe-HCl
NH2
NaNO2，H2SO4
0～5 ℃
H3+O
△

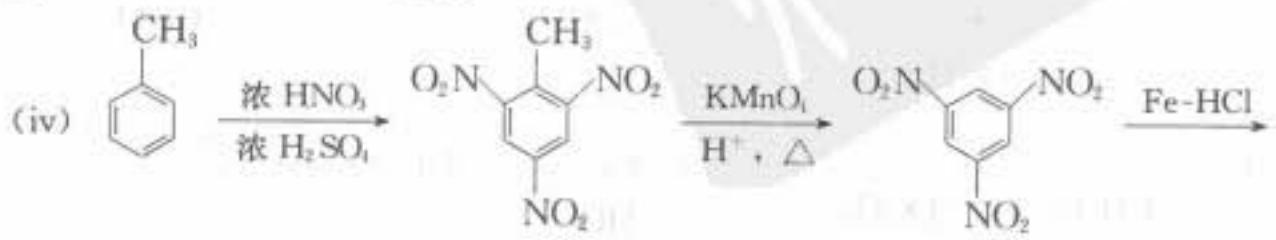

CH3
OH
NaOH
ONa
2 CH3I
OCH3

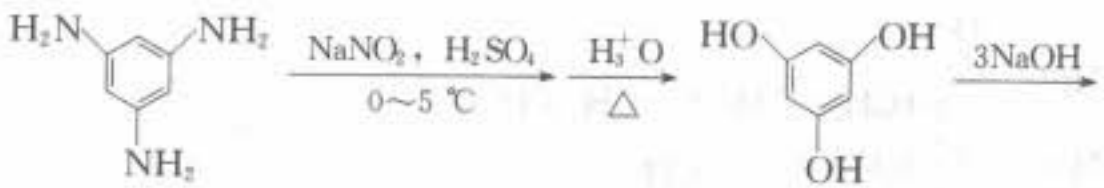
(iii)

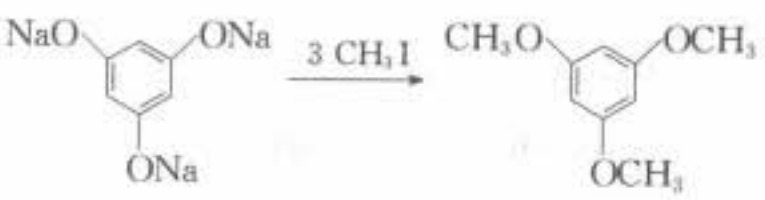

浓 HNO3
浓 H2SO4
分离提纯
NO2
Fe-HCl
稀盐酸，(CH3CO)2O
CH3COONa


NHCOCH3
HNO3
NaOH
△
H3+O
NH2
NO2
NaNO2，HCl
0～5 ℃
H3PO2
Fe-HCl
NaNO2，H2SO4
0～5 ℃
H3+O
△
NaOH
CH3I
OCH3
新制 MnO2
OH
CHO

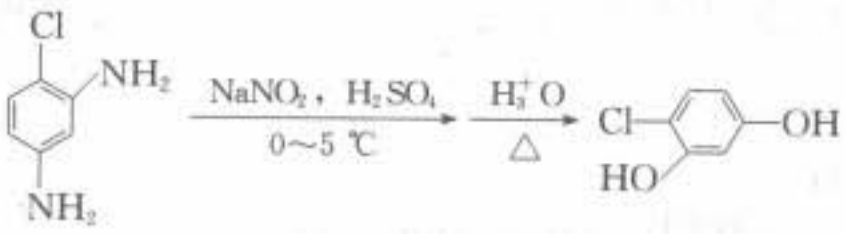
(iv)

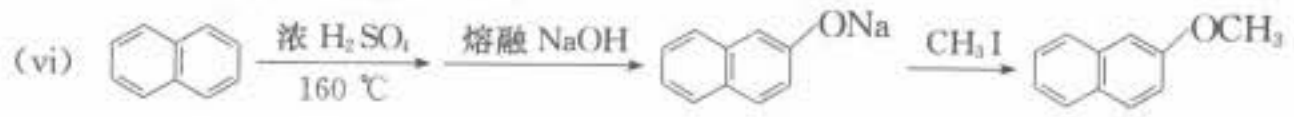

浓 HNO3
浓 H2SO4
O2N
NO2
KMnO4
H+，△
Fe-HCl





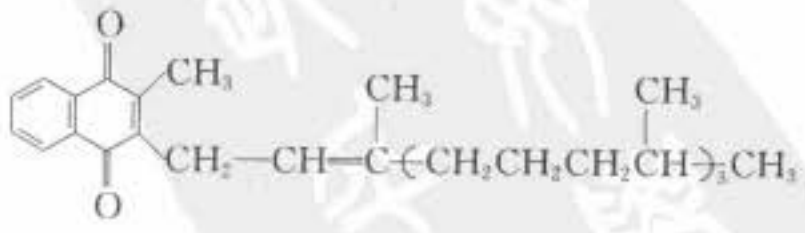




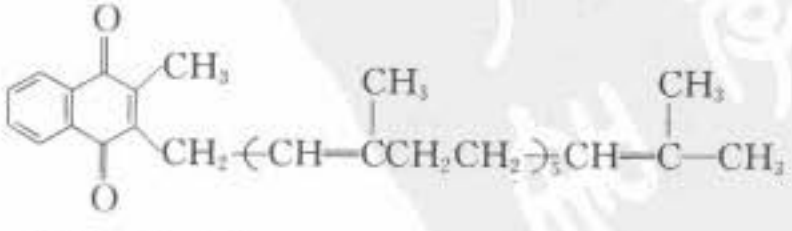


习题 19—22 自然界有许多有用的醌类化合物。例如：维生素 K_1 存在于多种绿叶蔬菜中，有促进凝血酶原生成的作用，可以治疗凝血能力降低的疾病。维生素 K_2 存在于血液中，是细菌代谢的产物。大黄素是中药大黄的有效成分，也是黄色色素。辅酶 Q 是一类广泛存在于细胞中的物质，在体内新陈代谢中起十分重要的作用。请查阅相关文献写出上述四种物质的结构简式。

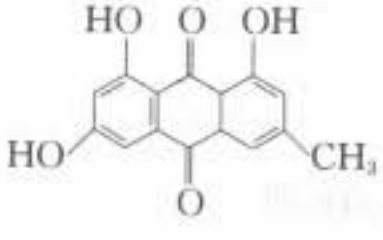
解 维生素 K_1：



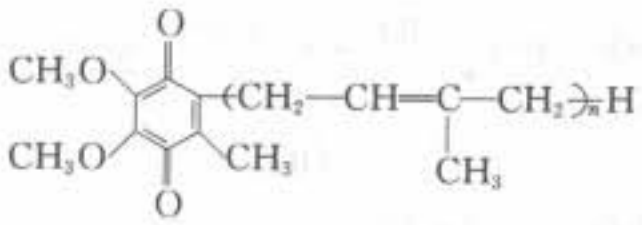
维生素 K_2：



大黄素：

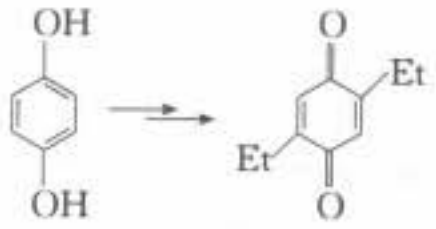


辅酶 Q_n：

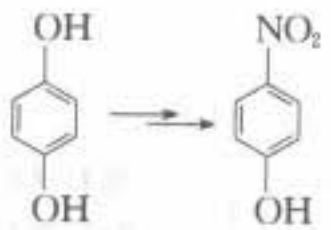


习题 19—23　完成下列转换。

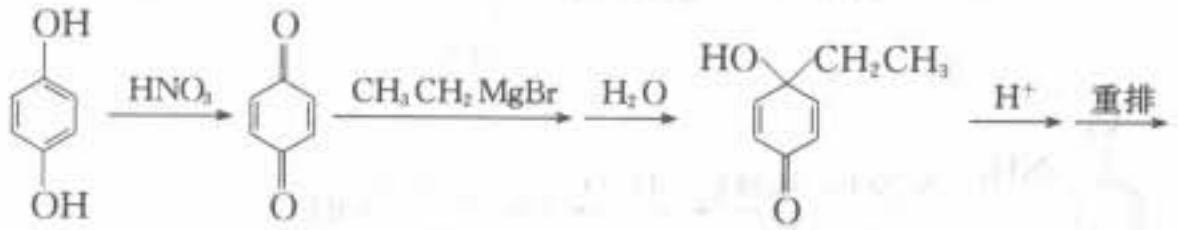
(i)

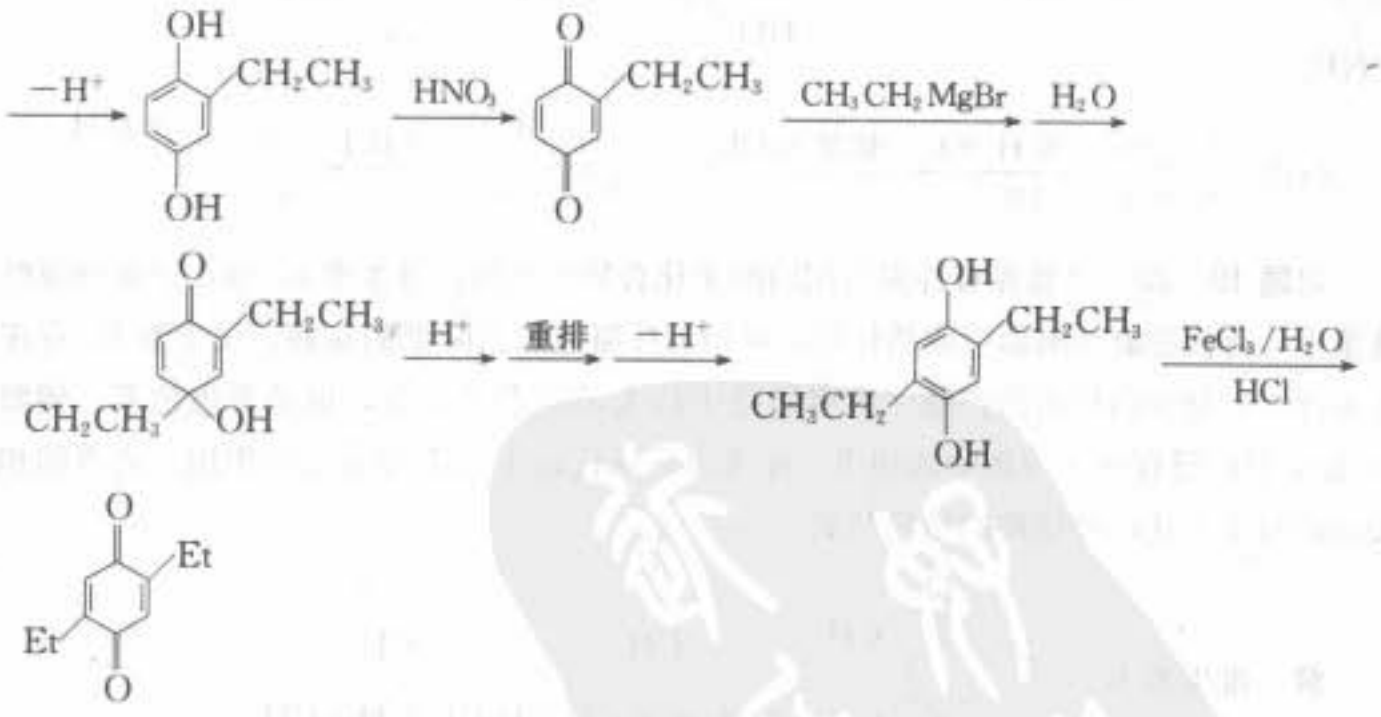


(ii)

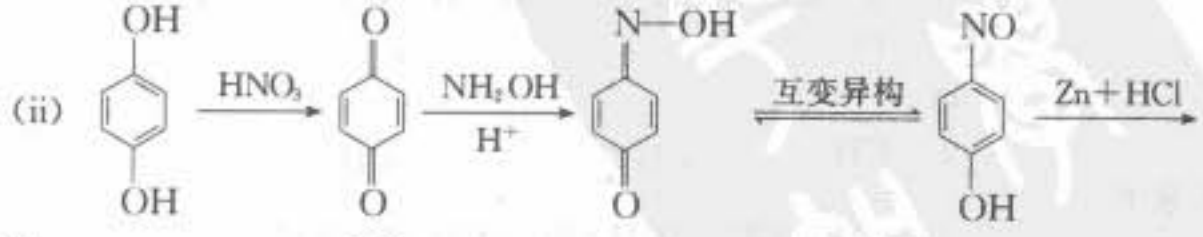


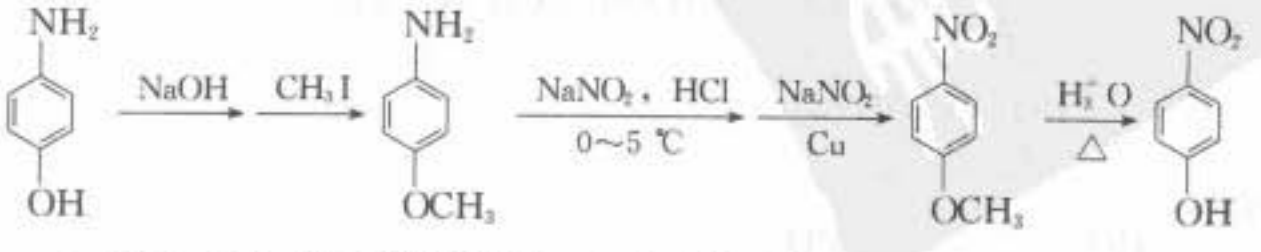
解　(i)



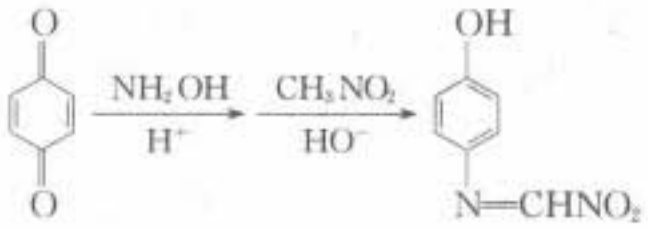


(ii)



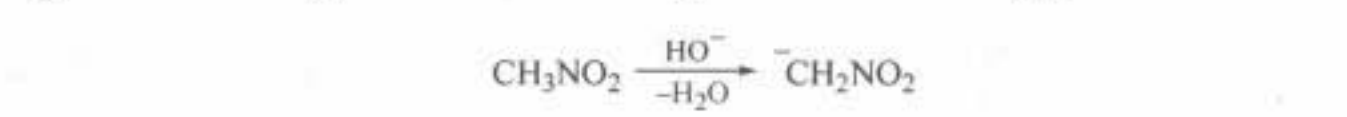


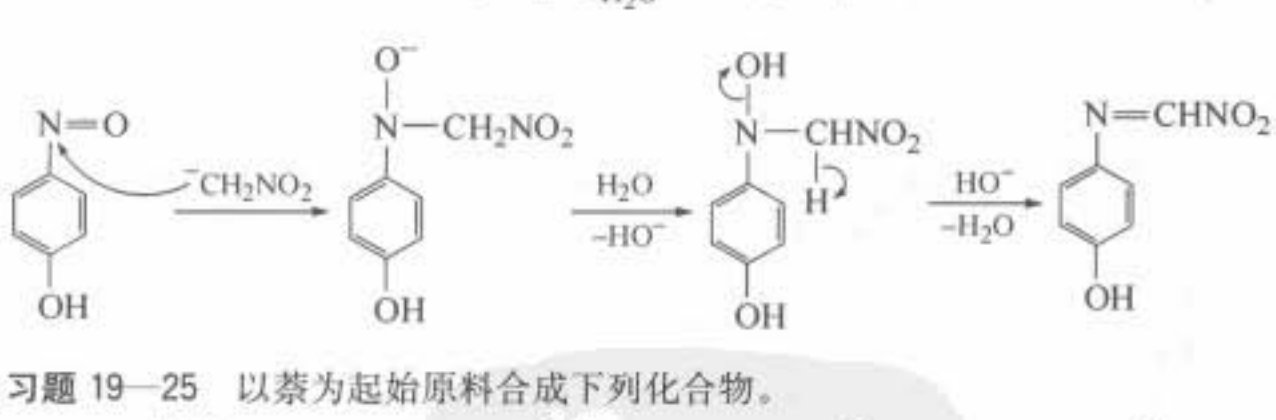
习题 19—24　为下列转换提出一个合理的反应机理。



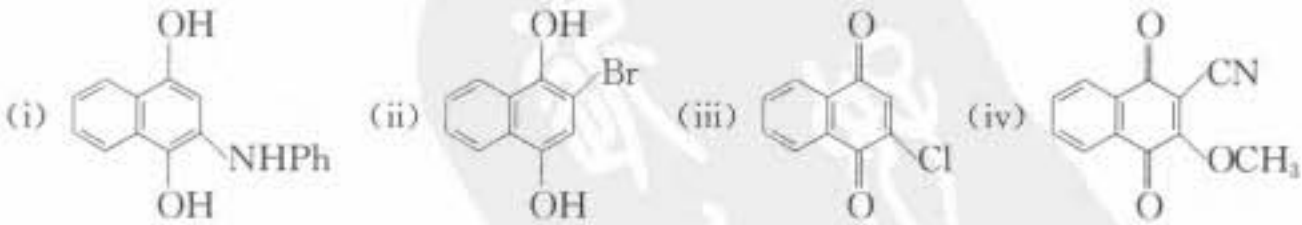
解



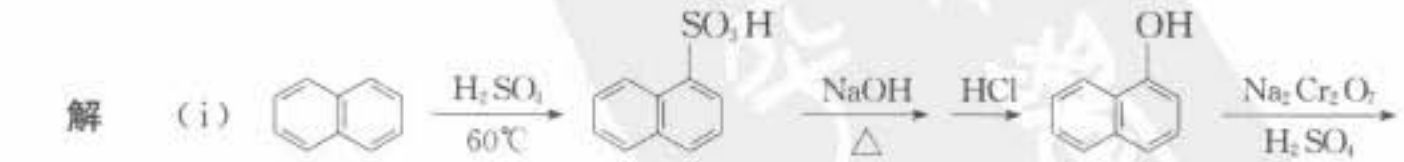




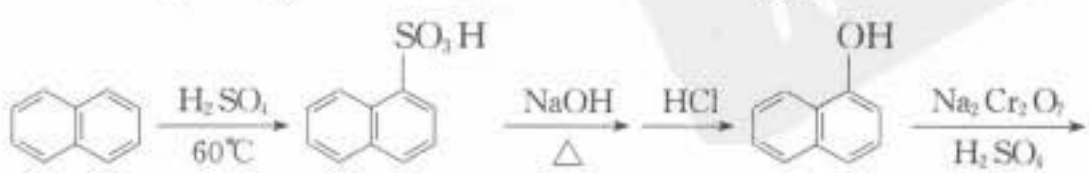
习题 19—25 以萘为起始原料合成下列化合物。

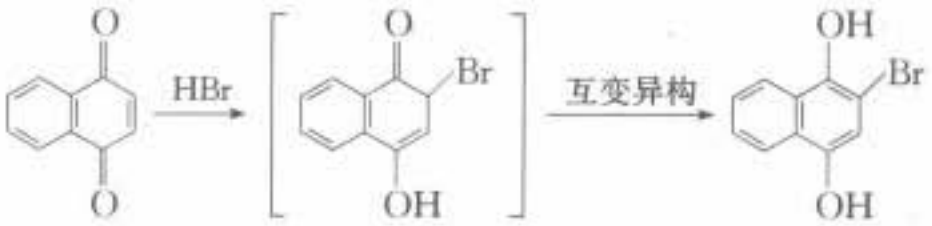


解 (i)

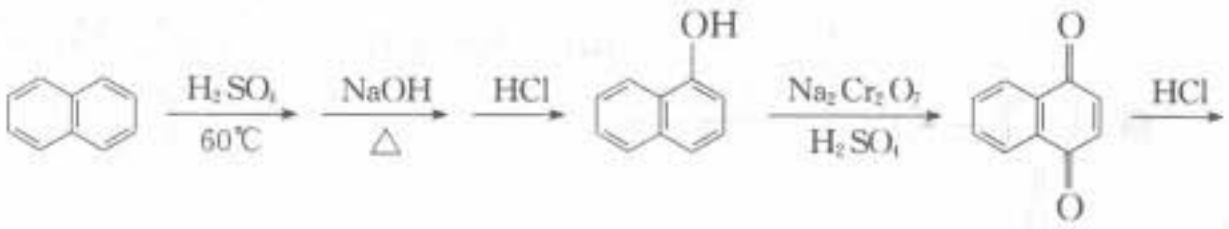


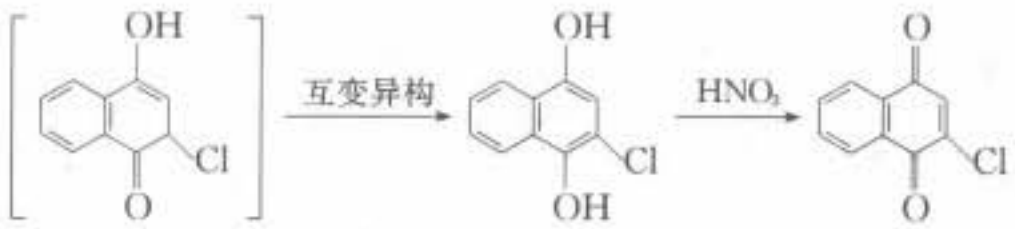
(ii)



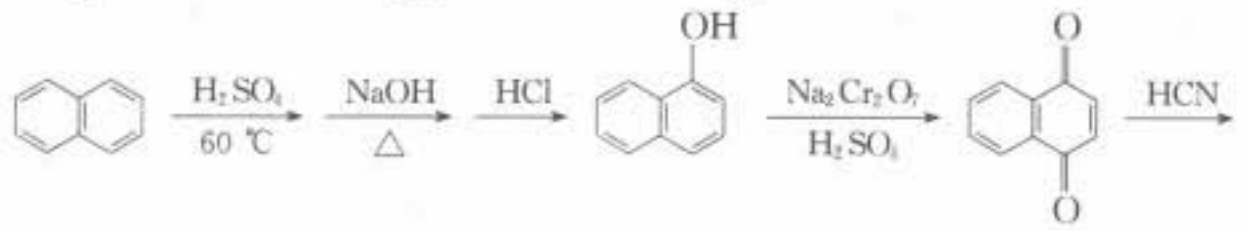


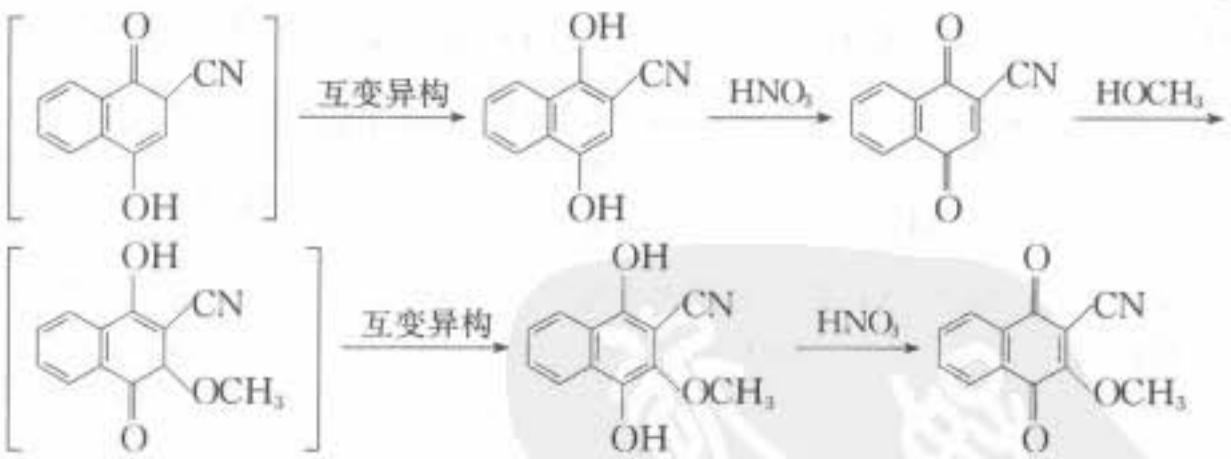
(iii)



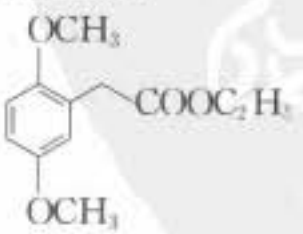


(iv)

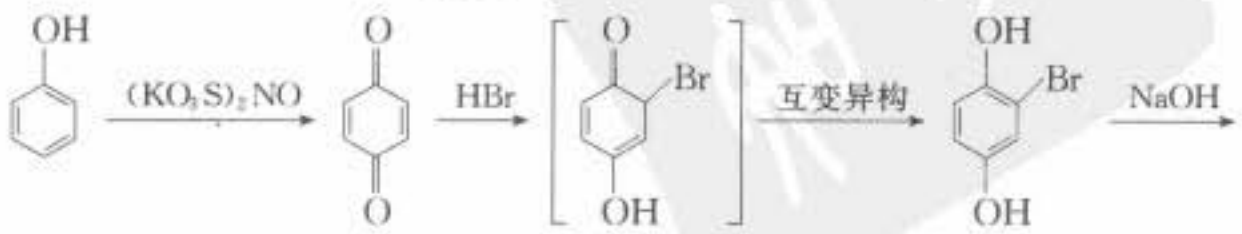


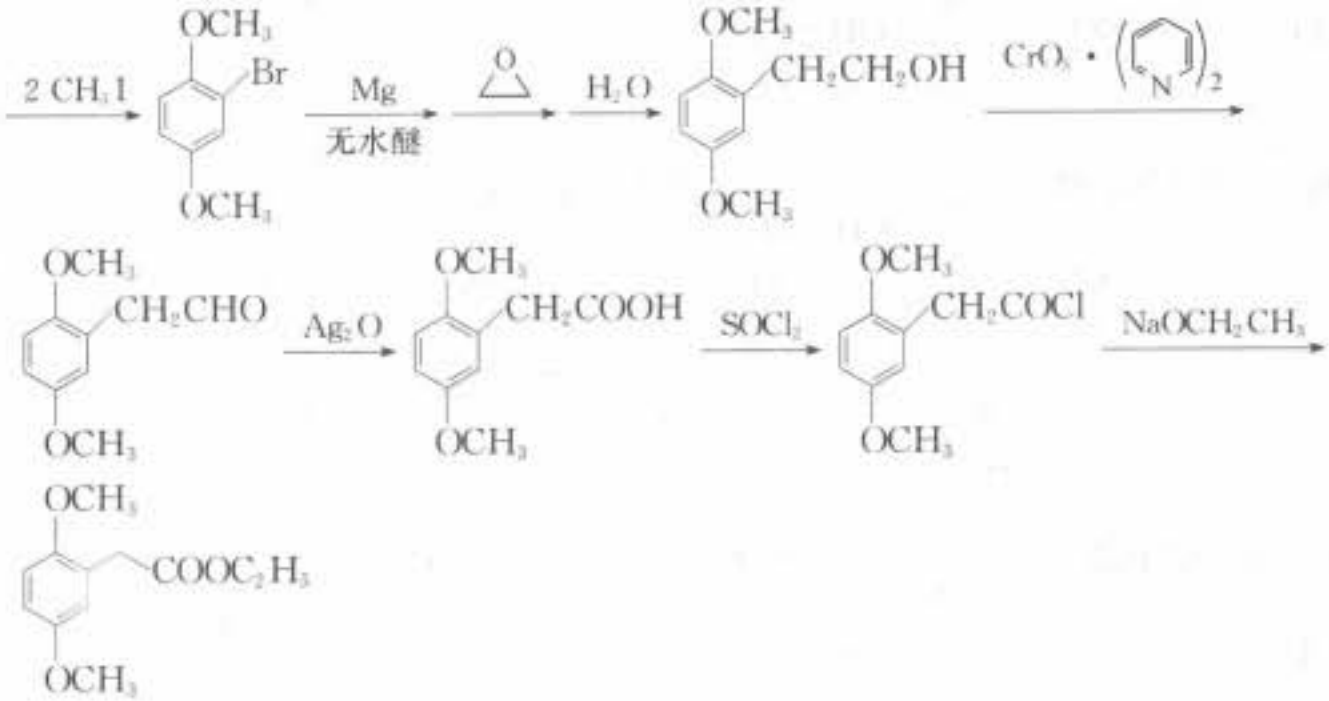


习题 19—26 以苯酚为起始原料合成：

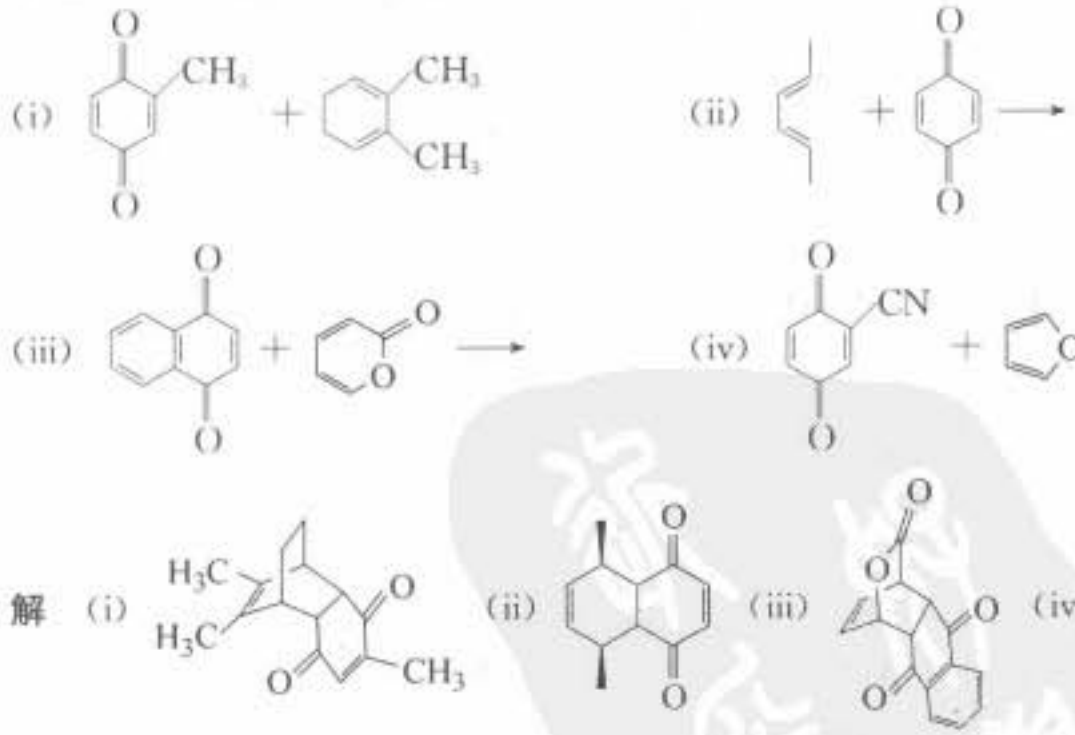


解

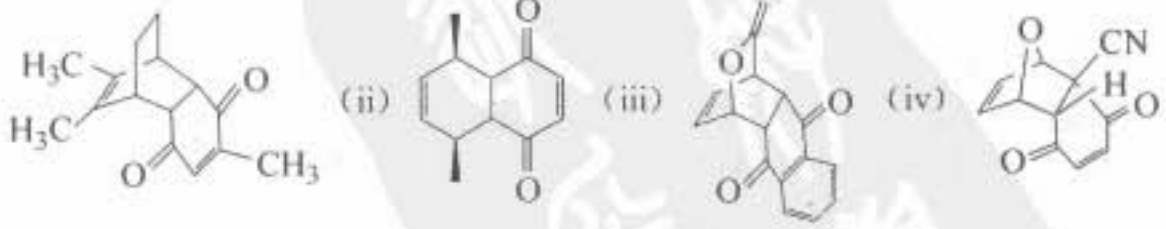




习题 19—27　完成下列反应式。



解



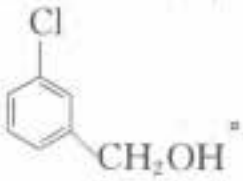
习题 19—28　试将甲苯、苯甲醇、苯酚和苯甲酸的混合物分离成单一的纯净物质。

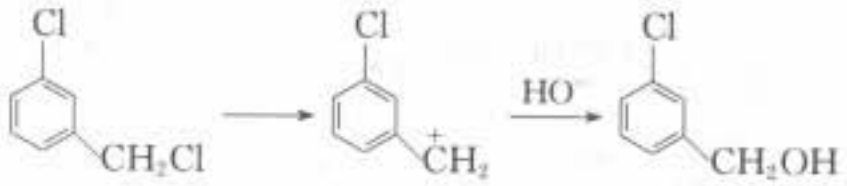
解　先用氢氧化钠溶液对混合物进行提取，分液，有机层用无水硫酸钠干燥，过滤除去干燥剂后，蒸馏，先蒸出的馏分为甲苯，后蒸出的馏分为苯甲醇；向水层中通入过量的 CO_2，苯酚析出，过滤，得苯酚；向滤液中加入稍过量的盐酸，苯甲酸析出，过滤即得苯甲酸。

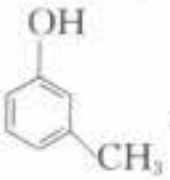
习题 19—29　完成下列反应，并写出相应的反应机理。

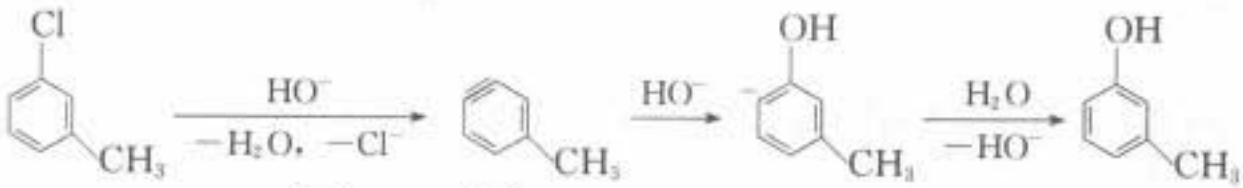


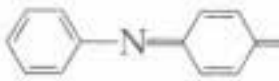
(iii) 

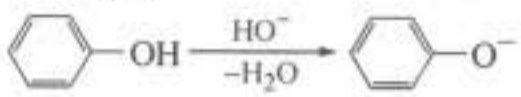
解 (i) 反应产物为  。反应机理如下：

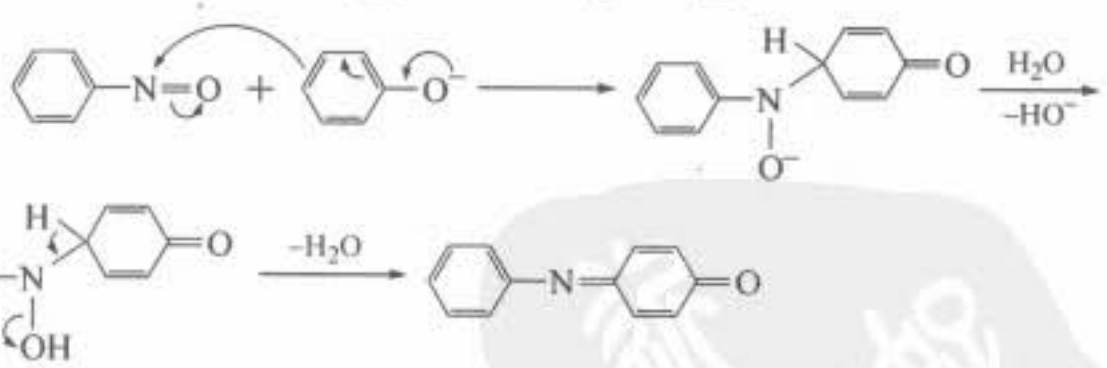


(ii) 反应产物为  。反应机理如下：



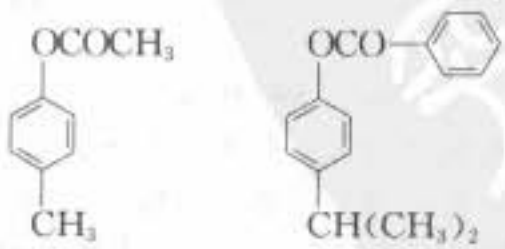
(iii) 反应产物为  。反应机理如下：



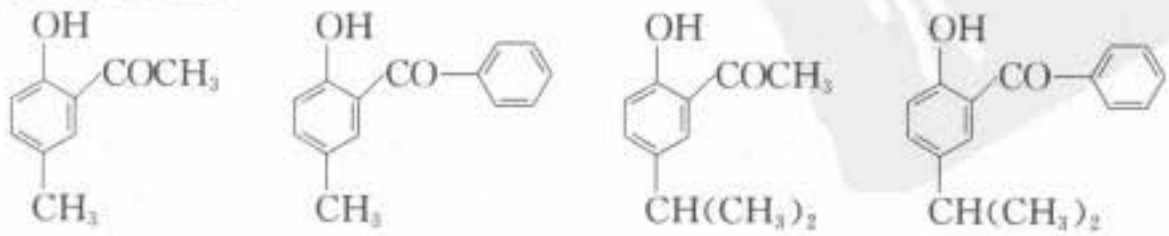


习题 19—30 请设计一个实验，证明 Fries 重排是分子间的。

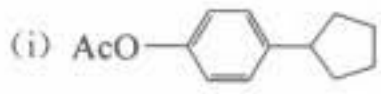
解 将如下两种不同的酚酯混合在一起，加入 $AlCl_3$，加热进行重排。

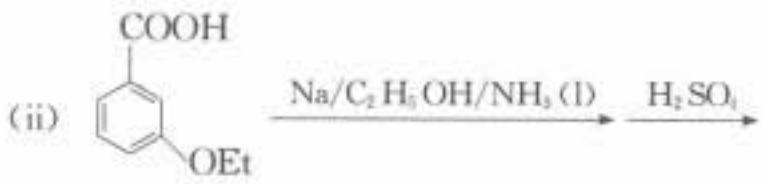


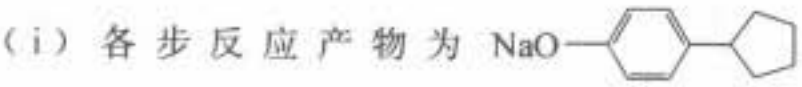
然后用高压液相色谱等物理手段对产物进行分析，若发现产物中有如下 4 种产物，则说明重排是分子间的。

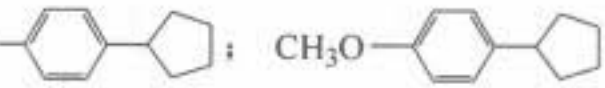


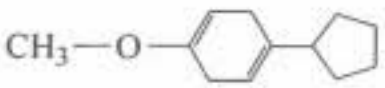
习题 19—31 写出下列反应的产物和各反应的反应机理。

(i) 

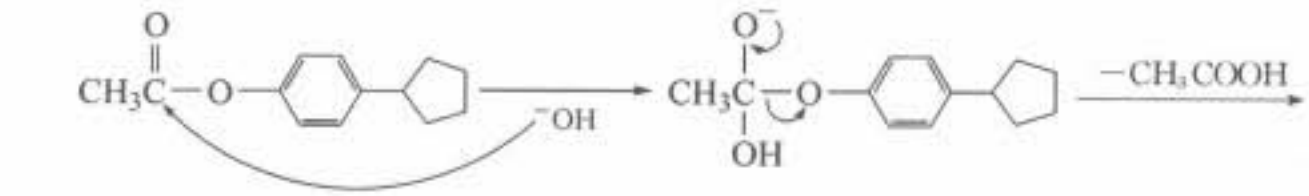
(ii) 

解 (i) 各步反应产物为 

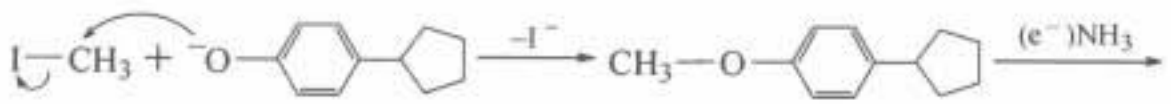
； 

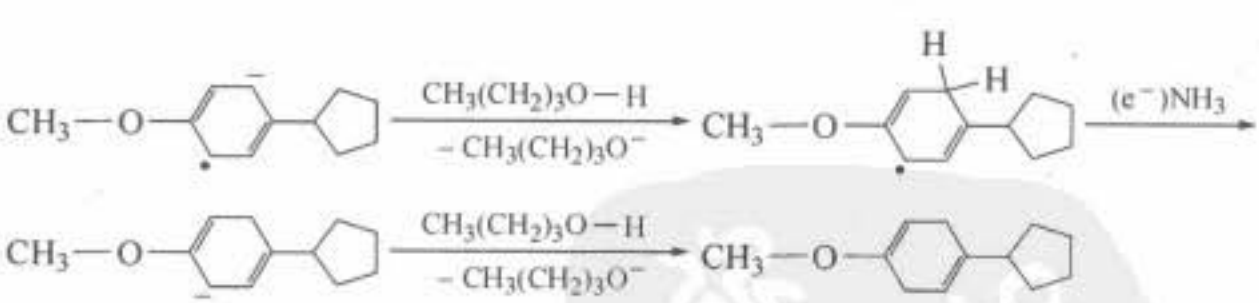
； 

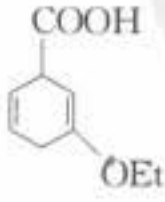
。反应机理如下：

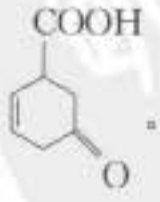






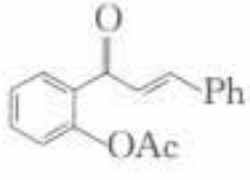


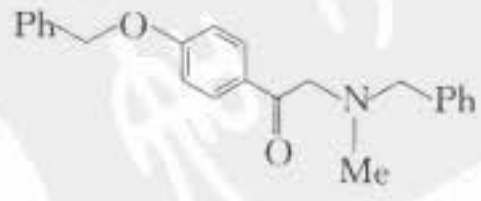
(ii) 各步反应产物为 

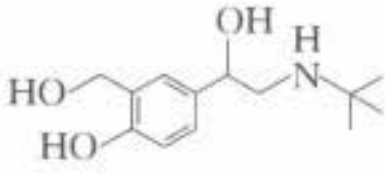
； 

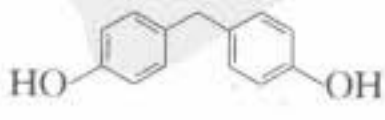
。反应机理略。

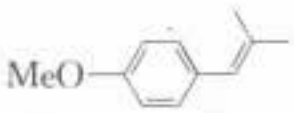
习题 19—32 以苯酚为起始原料和选用其他的合适试剂制备下列化合物。

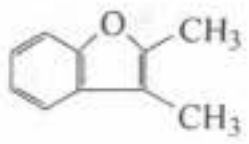
(i) 

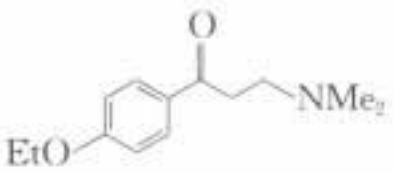
(ii) 

(iii) 

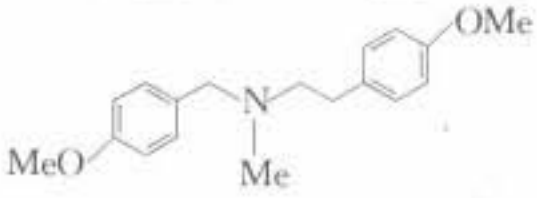
(iv) 

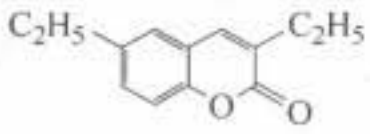
(v) 

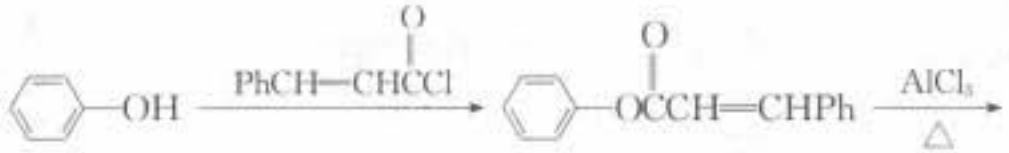
(vi) 

(vii) 

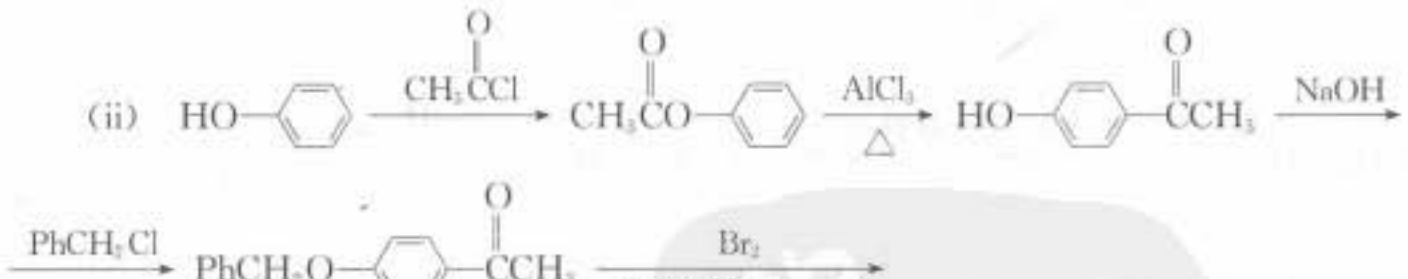
(viii) 

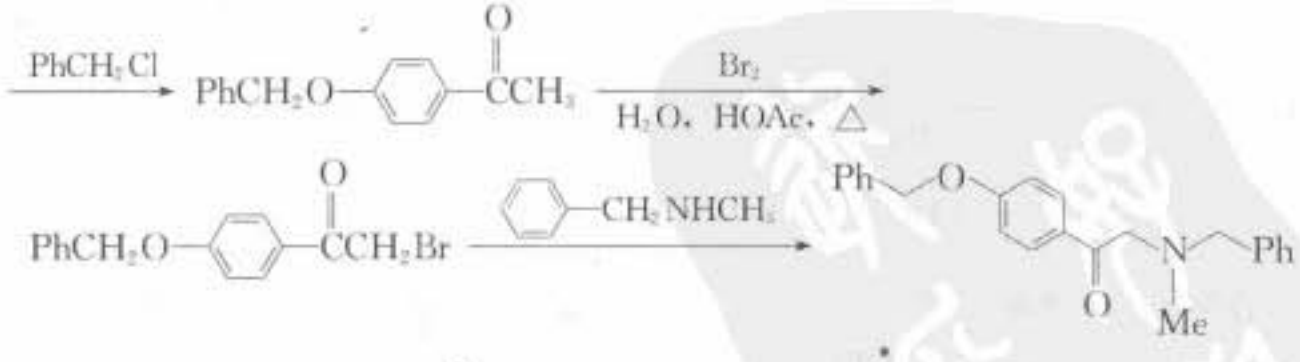
(ix) 

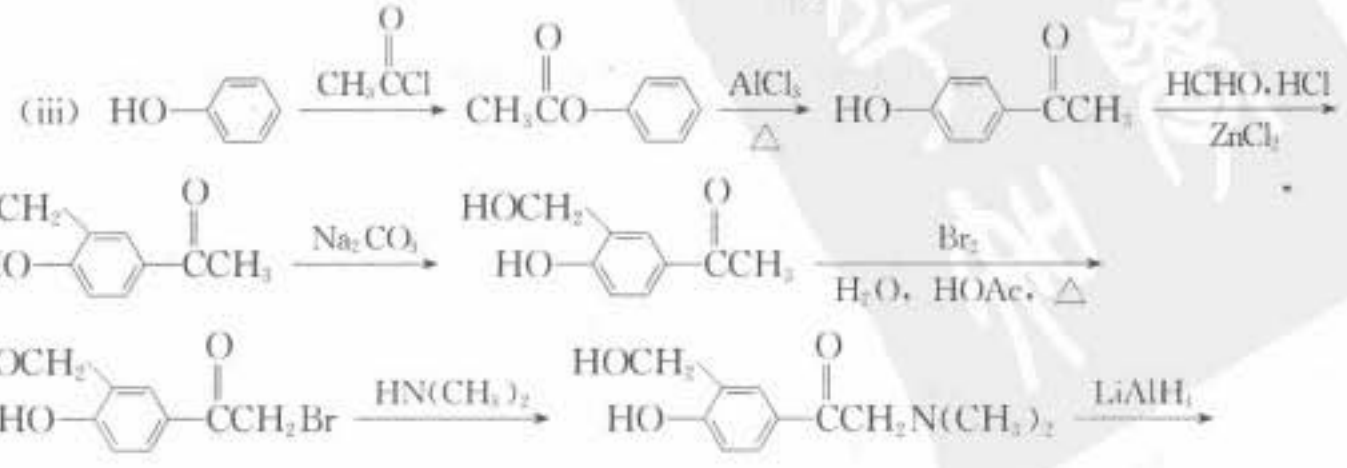
(x) 

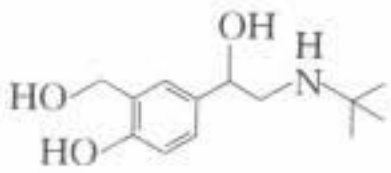
解 (i) 



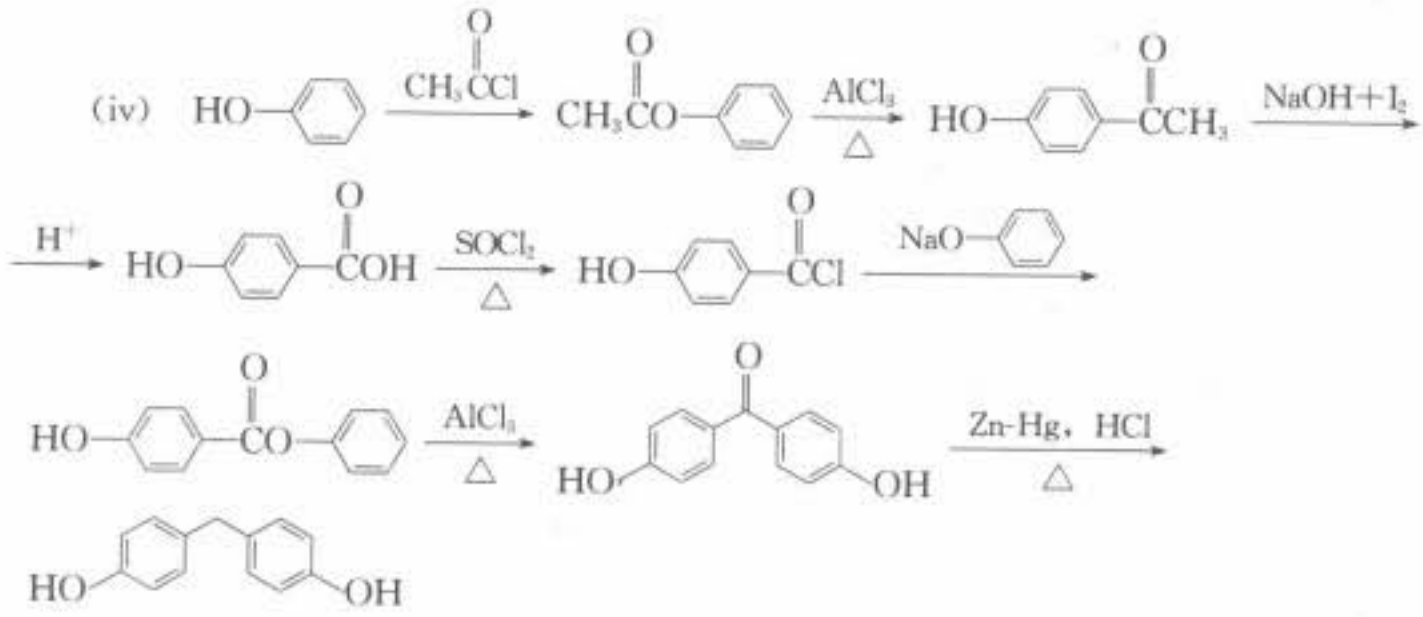
(ii) 



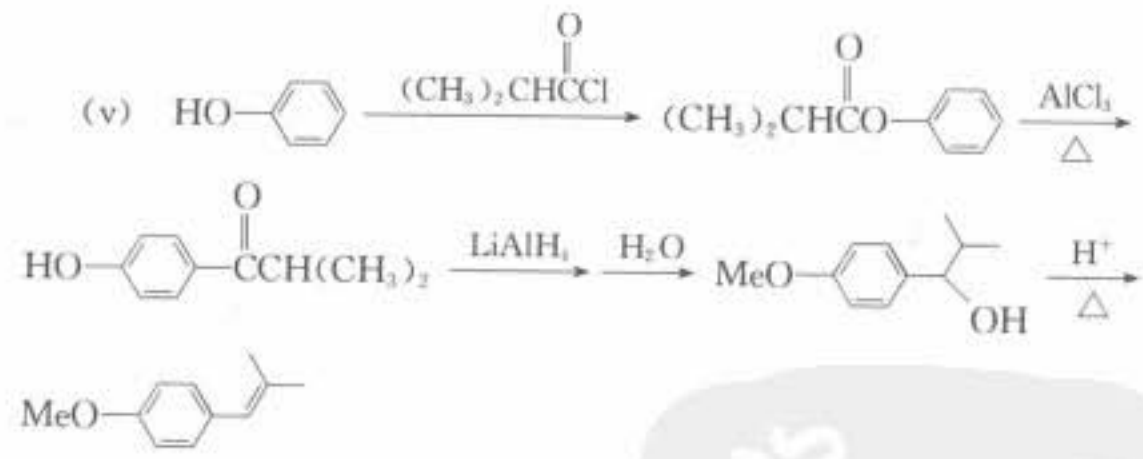
(iii) 



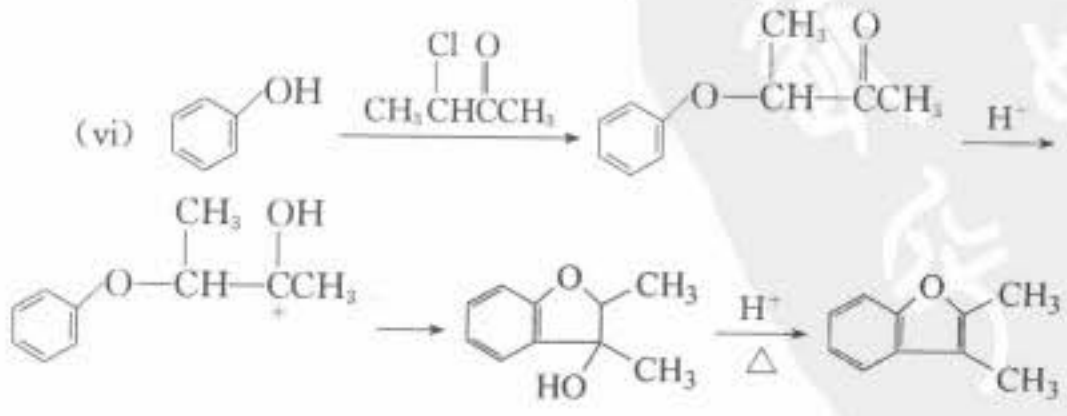
(iv)



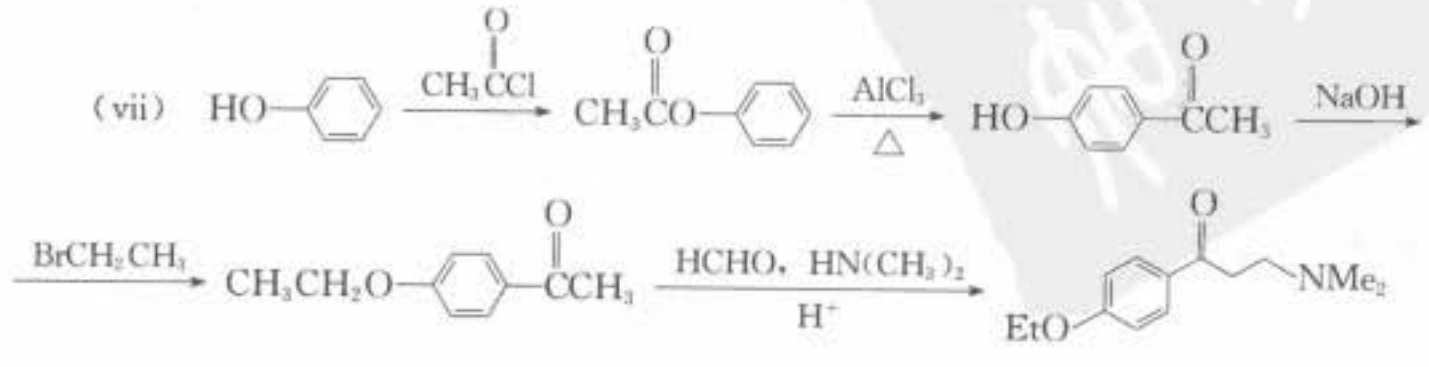
(v)

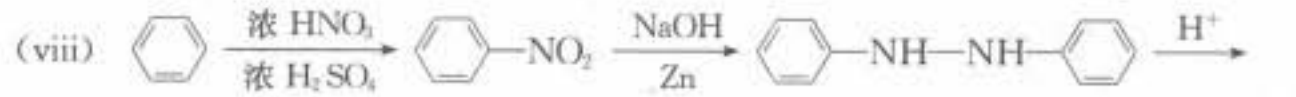


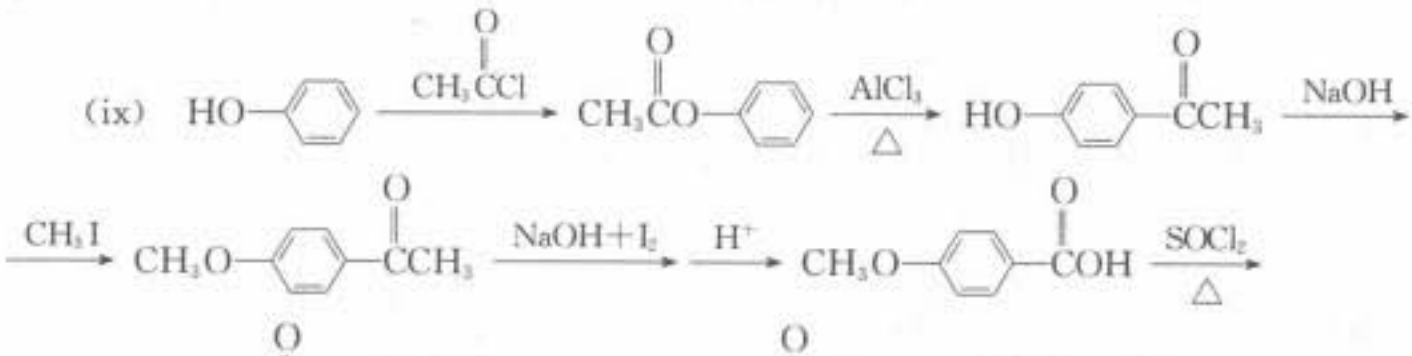
(vi)

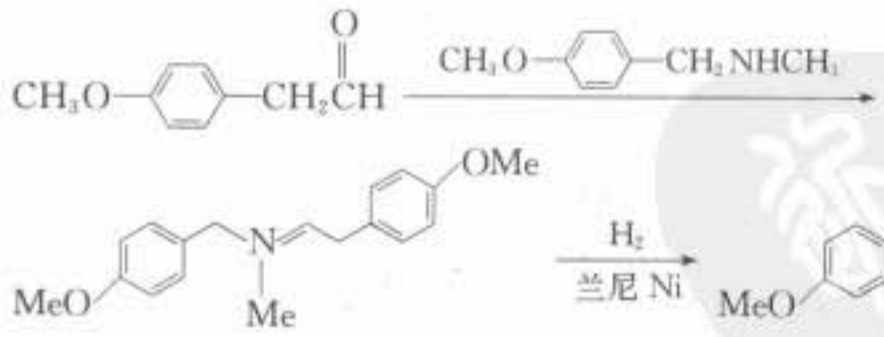


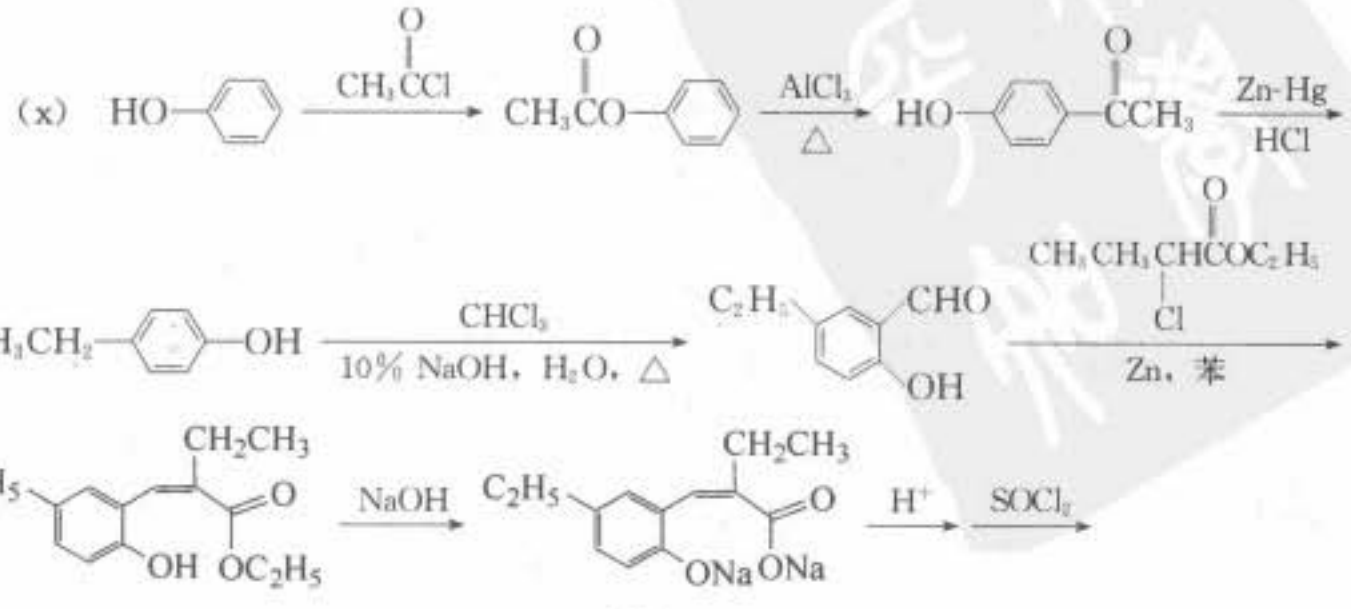
(vii)

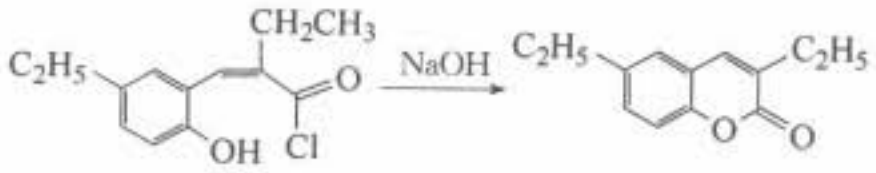


(viii) 
浓 HNO3
浓 H2SO4
NaOH
Zn
H+
NaNO2，HCl
0～5 ℃
2
NaOH，H2O，0℃

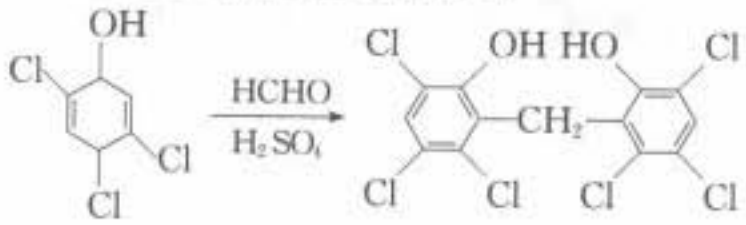
(ix) 
CH3CCl
AlCl3
△
NaOH
CH3I
NaOH+I2
H+
SOCl2
H2NCH3
LiAlH4
乙醚
H2O
LiAlH(OBu-t)3
ClCH2COOC2H5
CH3ONa，吡啶，−20℃
NaOH
0～5 ℃
H+


H2
兰尼 Ni

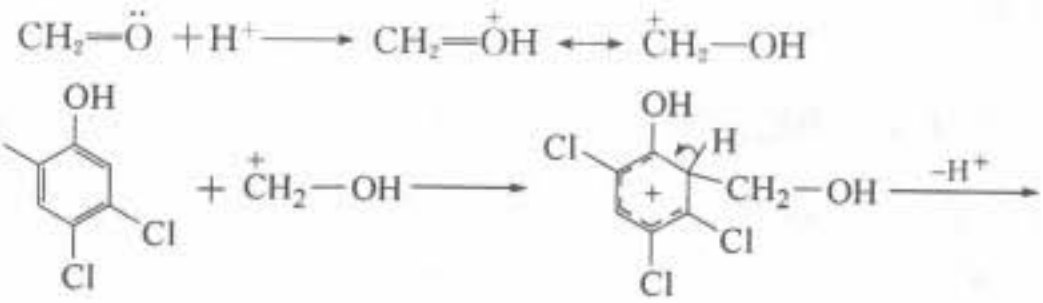
(x) 
CH3CCl
AlCl3
△
Zn-Hg
HCl
CHCl3
10% NaOH，H2O，△
Zn，苯
NaOH
H+
SOCl2

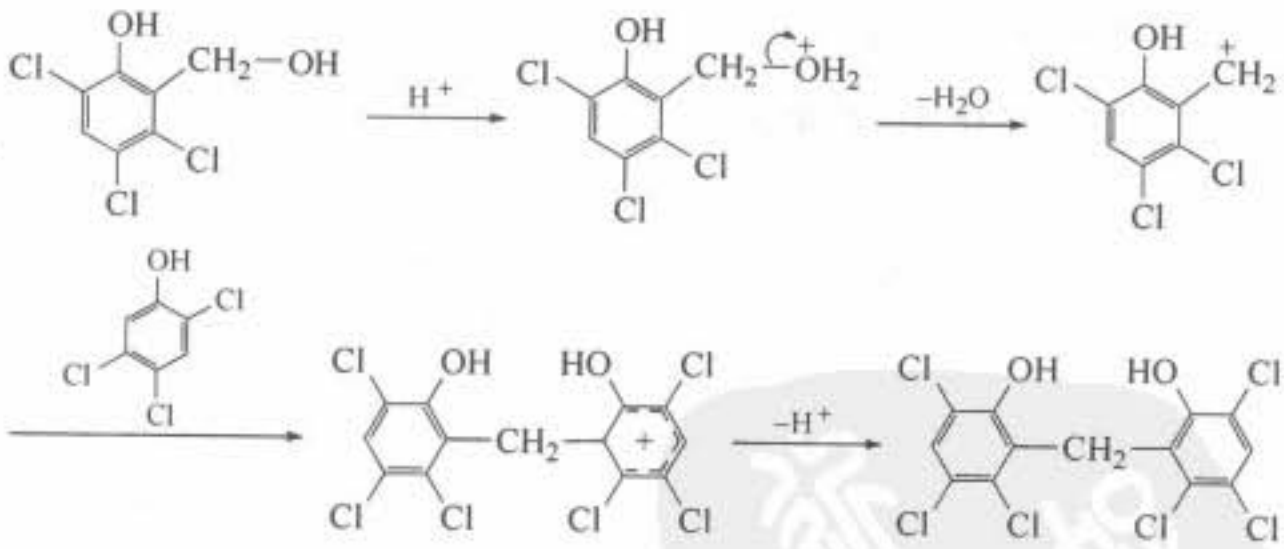


习题 19—33 为下列转换提出合理的反应机理。



解





第 20 章 杂环化合物

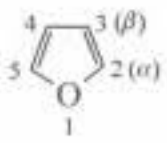
20.1 知识速览

20.1.1 杂环化合物的分类

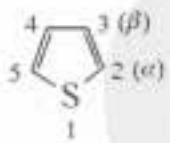
在有机化学中，将非碳原子统称为杂原子，最常见的杂原子是氮原子、硫原子和氧原子。环上含有杂原子的有机物称为杂环化合物。杂环化合物可分为脂杂环和芳杂环两大类。没有芳香特征的杂环化合物为脂杂环化合物。

20.1.2 常见杂环化合物的命名

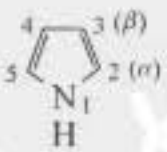
杂环化合物一般采用两种方法命名，一种方法是外文名称的音译；另一种方法是IUPAC的置换命名法，该方法是将杂环母核看做是相应碳环母核中的一个或多个碳原子被杂原子取代而成，命名时只需在碳环母核名称前加上某杂。



呋喃
furan
（IUPAC 氧杂茂）



噻吩
thiophene
（IUPAC 硫杂茂）



吡咯
pyrrole
（IUPAC 氮杂茂）



异噁唑
isoxazole
（IUPAC 1,2-氧氮杂茂）



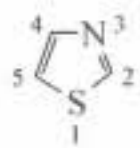
异噻唑
isothiazole
（IUPAC 1,2-硫氮杂茂）



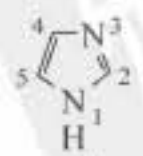
吡唑
pyrazole
（IUPAC 1,2-二氮杂茂）



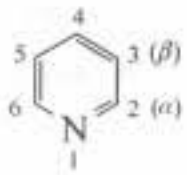
噁唑
oxazole
（IUPAC 1,3-氧氮杂茂）

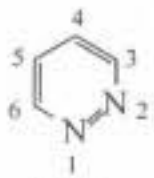


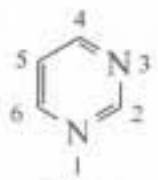
噻唑
thiazole
（IUPAC 1,3-硫氮杂茂）

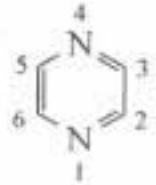


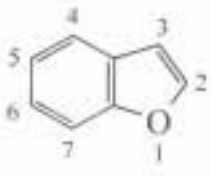
咪唑
imidazole
（IUPAC 1,3-二氮杂茂）

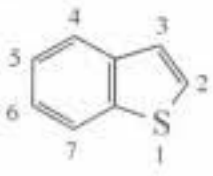

吡啶
pyridine

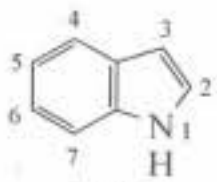

哒嗪
pyridazine

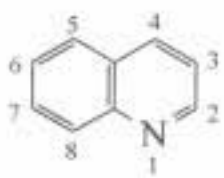

嘧啶
pyrimidine

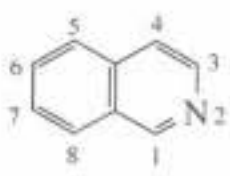

吡嗪
pyrazine

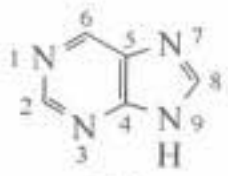

苯并呋喃
benzofuran


苯并噻吩
benzothiophene


吲哚
indole


喹啉
quinoline


异喹啉
isoquinoline

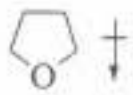

嘌呤
purine

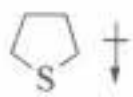
20.1.3　杂环化合物的结构和性质

1. 呋喃、噻吩、吡咯的结构和物理性质

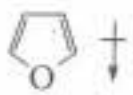
呋喃、噻吩、吡咯均为单环杂环化合物。环中的碳原子与杂原子在同一平面内，且均为 sp^2 杂化，每个碳原子和杂原子还都有一个 p 轨道，且互相平行，4 个碳原子的 p 轨道上各有一个 p 电子，杂原子的 p 轨道上有两个 p 电子，这 6 个 p 电子形成封闭的 6π 电子的共轭体系，所以呋喃、噻吩、吡咯为芳香杂环化合物。

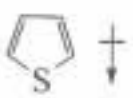
呋喃、噻吩、吡咯中，诱导效应与共轭效应方向相反。由于氧和硫的电负性较大，吸电子的诱导效应被给电子的共轭效应部分抵消，因而呋喃和噻吩的偶极矩比相应的饱和化合物小。而在吡咯中，氮的给电子共轭效应大于吸电子诱导效应，因此吡咯的偶极矩的方向发生了变化，且偶极矩比相应的饱和化合物大。

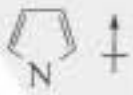

5.77×10^{-30}C•m


6.34×10^{-30}C•m


5.27×10^{-30}C•m


2.33×10^{-30}C•m


1.70×10^{-30}C•m

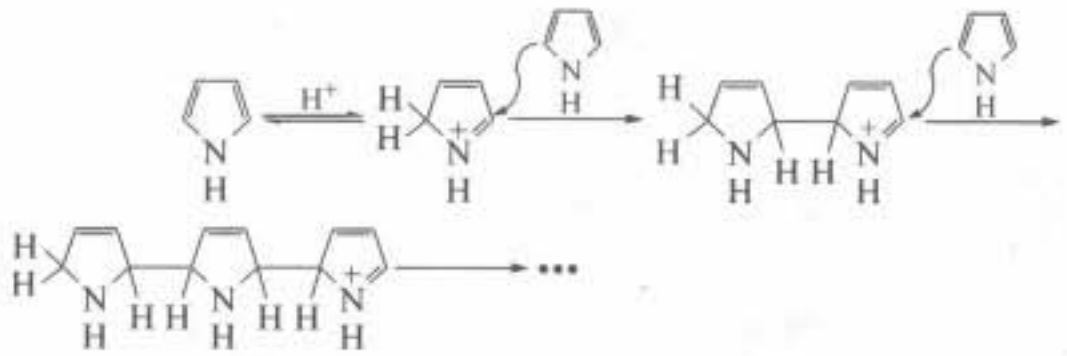

6.04×10^{-30}C•m

2. 呋喃、噻吩、吡咯的反应

(1) 质子化反应

吡咯的 α-C，β-C 和 N 上均能发生质子化反应，但由于 N 的给电子共轭效应大于

吸电子诱导效应，导致N的碱性减弱而环上碳的电子云密度增大，从而使吡咯更易发生α-C的质子化反应。由于α-C的质子化反应，吡咯在强酸性条件下会因聚合而被破坏。

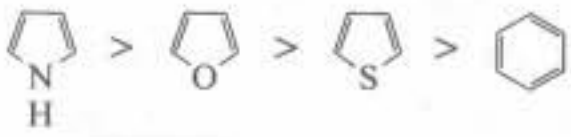


在稀酸的条件下，呋喃氧上的质子化反应会导致呋喃发生开环反应变成1,4-二羰基化合物，这是合成呋喃的逆反应

在一般情况下，噻吩既能发生α-C的质子化反应，又可发生S上的质子化反应，但因为噻吩环的张力较小，它与呋喃不同，不会因为硫的质子化而导致碳碳键的断裂开环。

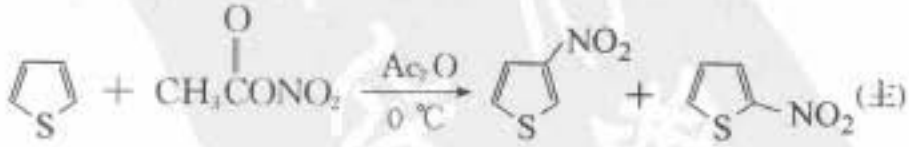
(2) 芳香亲电取代反应

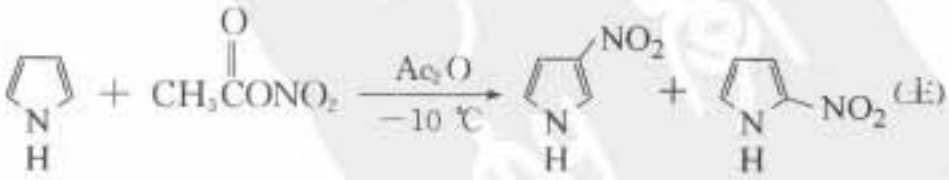
呋喃、噻吩、吡咯都可以发生芳香亲电取代反应，主要得到α-取代产物。发生芳香亲电取代反应的活性顺序为

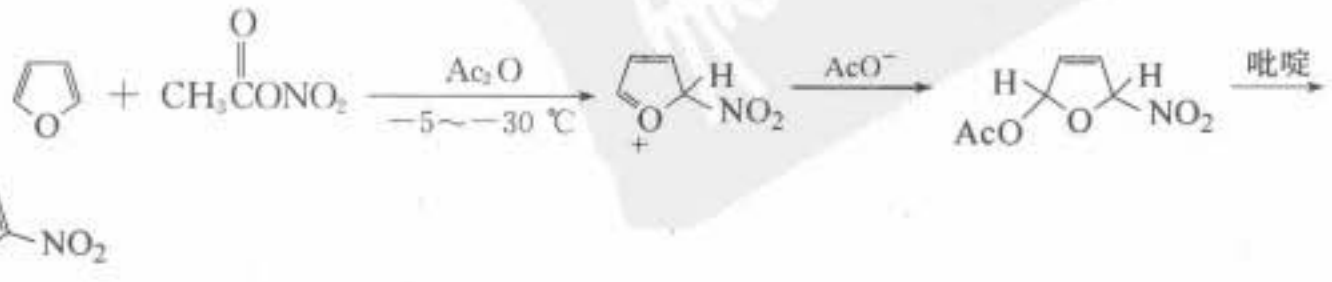


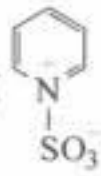
① 硝化　呋喃、噻吩、吡咯很易被氧化，因此硝化时要用比较温和的非质子硝化试剂（硝酸乙酰酯）进行硝化，且反应要在低温下进行。









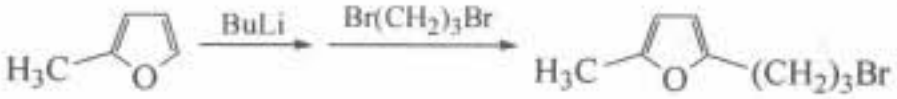
② 磺化　呋喃、噻吩、吡咯常用温和的非质子磺化试剂，如吡啶与三氧化硫加合物（  ）作为磺化试剂，吡咯与其反应先得到2-吡咯磺酸的吡啶盐，再用无机酸将该磺酸盐转化为吡咯磺酸。噻吩较稳定，可用硫酸直接磺化，磺化的噻吩可溶于浓硫酸中，利用这一性质，可将从煤焦油分离出的苯中少量的噻吩用硫酸反应提取，从而将苯与噻吩分离。将分离出的噻吩磺酸进行水解可除去磺酸基得到噻吩。

③ 卤化　呋喃、噻吩在室温下与氯或溴反应强烈，并得到多卤代产物，若想得到一氯代或一溴代产物，须在温和的条件下如用溶剂稀释及低温下进行反应。不活泼的碘则须在催化剂如HgO作用下才能进行反应。

④ Friedel-Crafts酰基化　呋喃用酸酐或酰氯在Friedel-Crafts催化剂作用下发生酰基化反应，当用酸酐作酰化试剂时，用三氟化硼作催化剂产率最高。

噻吩与三氯化铝、氯化锡等催化剂易生成树脂状物质，因此噻吩进行Friedel-Crafts酰基化反应时，须将三氯化铝等先与酰化试剂反应制成活泼的亲电试剂，然后再与噻吩反应。吡咯可用乙酸酐在150～200℃直接酰化。

⑤ Friedel-Crafts烷基化　呋喃、噻吩、吡咯的烷基化反应很难得到一烷基取代的产物，但呋喃的α位烷基化可在正丁基锂作用下与卤代烷反应完成。



⑥ 定位效应　发生亲电取代反应时，呋喃、噻吩、吡咯的α位比β位活泼，因此反应易在α位进行。

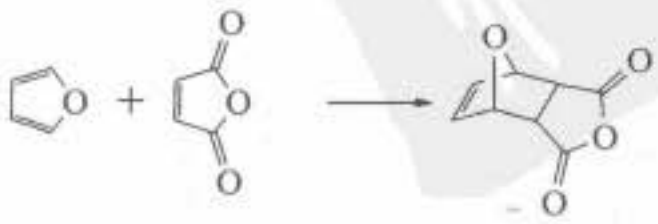
若环上已有一个取代基，则对第二个基团有定位效应：3-取代的呋喃、噻吩、吡咯，第二个基团进入α位，如已有基团为邻对位定位基，则第二个基团进入已有基团的相邻的α位；如已有基团为间位定位基，则第二个基团进入已有基团间位的α位。2-取代的呋喃，不论已有基团是邻对位定位基还是间位定位基，第二个基团进入C-5位。2-取代的噻吩、吡咯，如已有基团为邻对位定位基，反应发生在C-3，C-5位，主要为C-5位；如已有基团为间位定位基，则反应主要发生在C-4位。

（3）加成反应

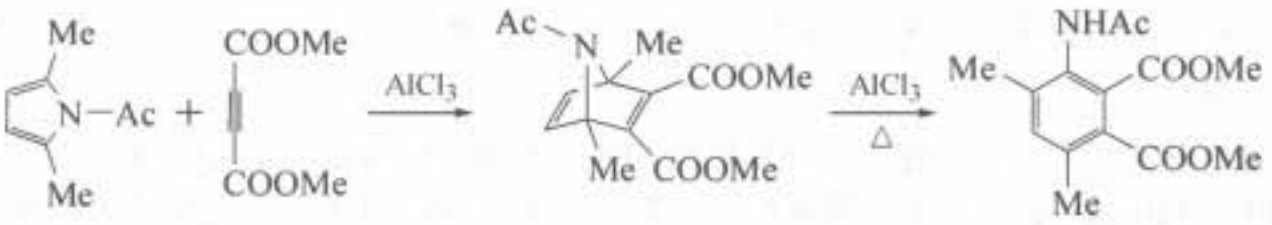
① 催化氢化　呋喃、噻吩、吡咯均可进行催化氢化反应而变成饱和杂环化合物。呋喃与吡咯可用一般催化剂，噻吩能使催化剂中毒，需使用特殊的催化剂如Pd。

噻吩在兰尼镍作用下，可进行脱硫反应形成烃类化合物。

② 双烯加成反应　呋喃很易与亲双烯体发生Diels-Alder反应。如



三氯化铝等 Lewis 酸能加快呋喃、吡咯的双烯加成反应，升温时加成物会发生重排，形成多取代的芳香化合物。如



20.1.4 吡啶的结构和物理性质

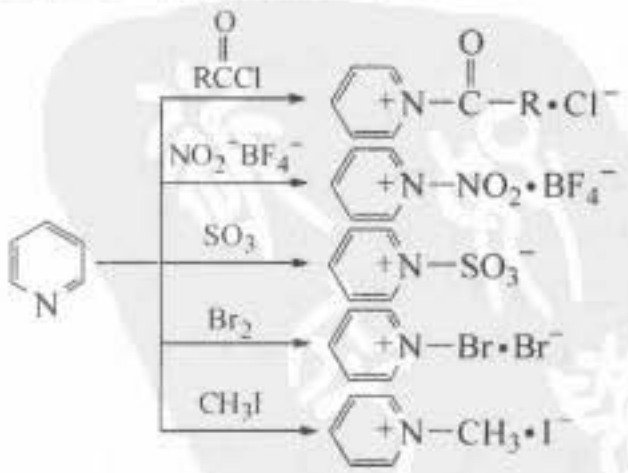
吡啶环上的碳原子和氮原子均以 sp^2 杂化轨道成键，5 个碳原子和 1 个氮原子均提供一个 p 电子参与形成环状的封闭共轭体系，因此吡啶具有芳香性。氮原子上还有一对电子处于 sp^2 杂化轨道上，该对电子未参与成键，可以与质子结合，因此吡啶具有碱性。吡啶碱性比吡咯略强但又比脂肪胺弱得多，碱性顺序为：脂肪胺＞吡啶＞苯胺＞吡咯。吡啶环上若有给电子基团，碱性增强。吡啶环上的吸电子诱导效应与吸电子共轭效应方向一致，所以吡啶的偶极矩比六氢吡啶高。

20.1.5 吡啶的反应

1. 亲电取代反应

吡啶环上的亲电取代反应既可以发生在氮原子上，也可以发生在碳原子上。

吡啶环内氮原子上有一对孤电子对，因此非质子的硝化试剂、磺化试剂或卤素、卤代烷、酰氯与吡啶环进行反应，能形成相应的吡啶盐。



吡啶盐可以作温和的硝化、磺化、卤化、烷基化、酰基化试剂。如

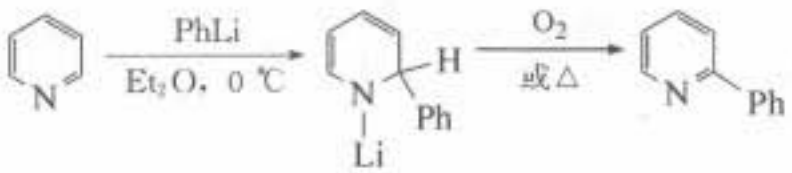


吡啶的亲电取代反应主要发生在 β 位。吡啶环上氮原子的吸电子诱导效应和吸电子共轭效应使环上的电子云密度降低，同时强的亲电子介质如 Br^+，$^+NO_2$ 等易与吡啶形成吡啶盐，使氮显正电荷，更加降低了环上的电子云密度，因此吡啶环内碳原子上的亲电取代反应活性不如苯，硝化、磺化等反应只能在极强的条件下进行。环上有给电子基

团时，亲电取代反应活性增强。吡啶不能发生 Fiedel-Crafts 反应。

2. 芳香亲核取代反应

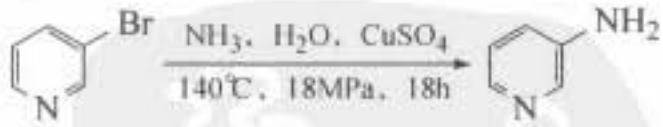
吡啶易发生芳香亲核取代反应，一般需要氧化剂作为负氢的接受体。吡啶的亲核取代反应主要发生在 α 位与 γ 位，特别是 α 位，最常见的是烷基化、芳基化及氨化反应。



若在吡啶环的 α 位或 γ 位有好的离去基团，可以与氨（或胺）、烷氧化物、水等亲核试剂发生亲核取代反应。

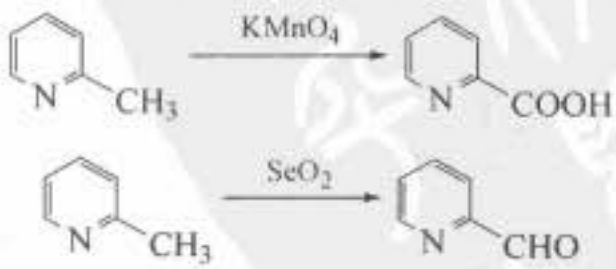


β-卤代吡啶反应性与卤苯相似，在铜盐催化下卤原子可被亲核试剂取代。

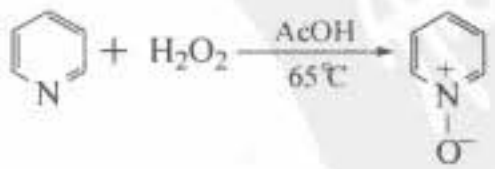


3. 氧化反应

与烷基苯相似，烷基吡啶被氧化时主要是侧链被氧化，生成吡啶羧酸或相应的醛。



吡啶或烷基吡啶与过酸反应，生成吡啶 N-氧化物或烷基吡啶 N-氧化物。如

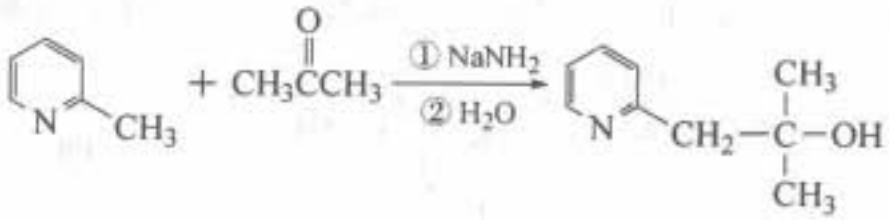


4. 还原反应

吡啶在催化剂作用下氢化或用化学试剂如金属钠与无水乙醇还原可得六氢吡啶。

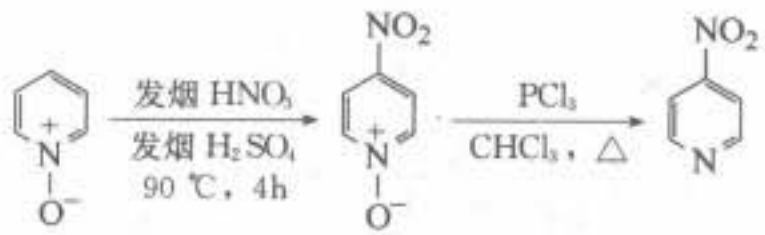
5. 侧链 α-H 的反应

2,4,6 位烷基吡啶的侧链 α-H 是酸性的，其酸性与甲基酮的 α-H 相似，在强碱催化下可进行缩合反应或进行烷基化反应。如

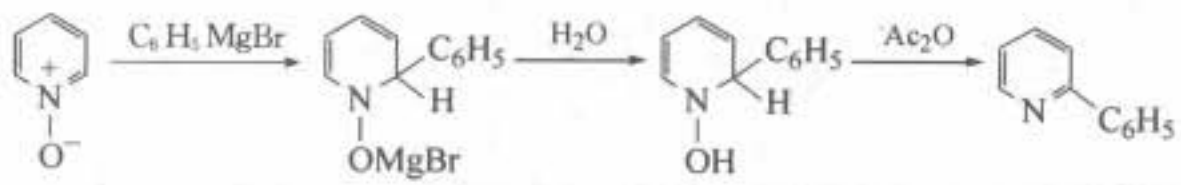


6. 吡啶 *N*-氧化物的反应

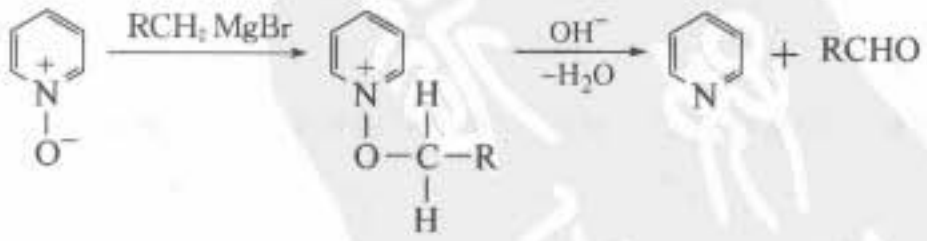
N-氧化吡啶很易进行芳香亲电取代反应，反应可发生在 α 位或 γ 位，但主要发生在 γ 位。如



N-氧化吡啶还能进行亲核取代反应，反应也发生在 α 位或 γ 位。如

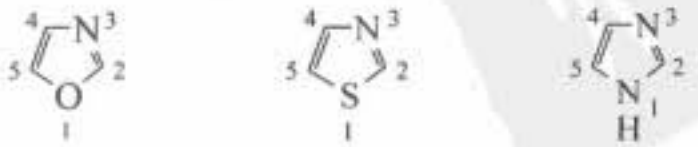


卤代烷与 *N*-氧化吡啶反应，生成 *N*-烷氧基吡啶，后者在碱介质中或通过加热形成醛。

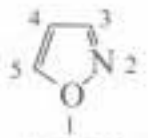


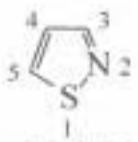
20.1.6 唑的结构和物理性质

含有两个杂原子，且其中至少有一个是氮原子的五元杂环体系称为唑。噁唑、噻唑、咪唑可分别看作呋喃、噻吩、吡咯环上 3 位的 CH 换成了氮原子，而异噁唑、异噻唑、吡唑可分别看作呋喃、噻吩、吡咯环上 2 位的 CH 换成了氮原子。



噁唑 oxazole　　噻唑 thiazole　　咪唑 imidazole


异噁唑
isoxazole


异噻唑
isothiazole


吡唑
pyrazole

替换 CH 的氮原子为 sp^2 杂化，未参与杂化的 p 轨道上有一个 p 电子，该 p 电子同 3 个碳原子的 3 个 p 电子以及另一个杂原子提供的 2 个 p 电子参与环状的封闭共轭体系，因此唑环具有芳香性。

20.1.7 唑的反应

1. 碱 性

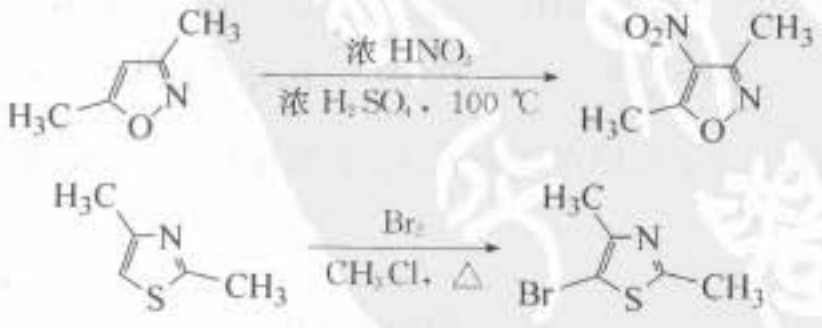
唑中替换 CH 的氮原子与吡啶中的氮原子一样，有一对未参与成键的 sp^2 电子，因此和吡啶一样，唑具有碱性。但比一般胺的碱性弱。在 1,3-唑中，噁唑碱性最弱，咪唑最强。1,2-唑的碱性比 1,3-唑的碱性更弱。

2. 芳香亲电取代反应

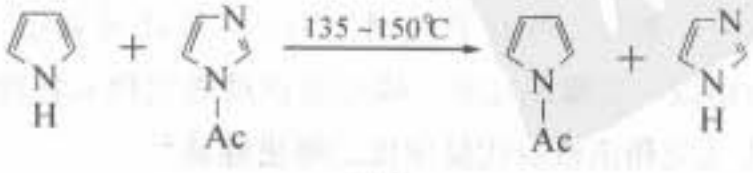
与呋喃、噻吩、吡咯相比，唑环上增加了一个电负性较碳大的氮原子，因此唑环上的电子云密度相对较低，亲电取代反应活性也较弱。唑亲电取代反应活性顺序如下：



1,2-唑的亲电取代反应主要发生在 C-4 位，1,3-唑主要发生在 C-4 位和 C-5 位。如

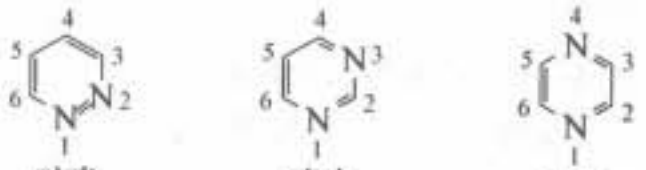


唑的氮原子上的电子云密度较大，所以在一般情况下，烷基化反应总是在“吡啶”N 上发生。酰基化反应与烷基化反应类似，但由于酰基是一个吸电子基，所以反应能控制在一元酰基化阶段。N-酰基咪唑可以作为吡咯的酰化试剂。



20.1.8 二嗪的反应

含有两个氮原子的六元杂环体系叫二嗪。主要有 3 种：

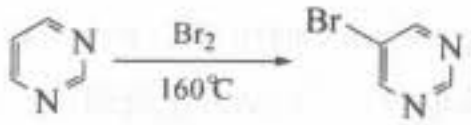


1. 氮上的质子化和烷基化反应

二嗪的碱性比吡啶的碱性弱。二嗪的一个氮原子质子化后，另一个氮原子上的电子云密度降低，很难再质子化。二嗪的氮原子与卤代烷反应通常只形成四级铵盐。

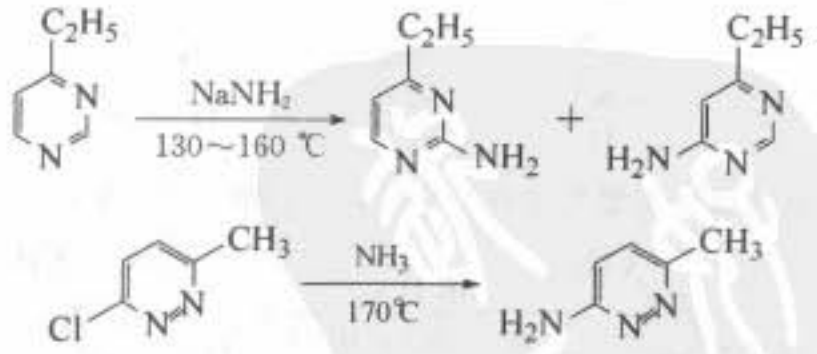
2. 芳香亲电取代反应

二嗪不易发生芳香亲电取代反应，若环上有致活基团，则硝化、磺化、重氮偶合等亲电取代反应较易进行。反应主要在 5 位碳上发生。如

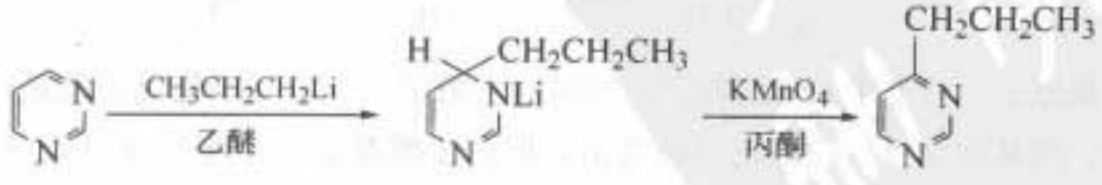


3. 芳香亲核取代反应

二嗪可以与亲核试剂反应，反应主要发生在氮的邻、对位。如

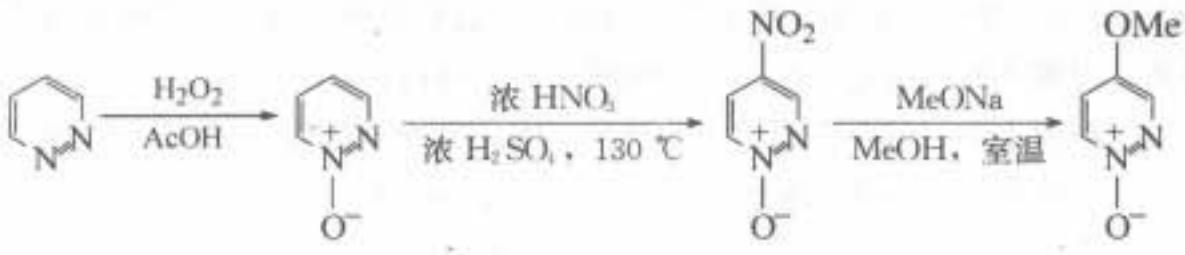


二嗪与金属有机化合物可以在氮原子的 α 位发生反应，然后在氧化剂作用下芳构化为取代二嗪。



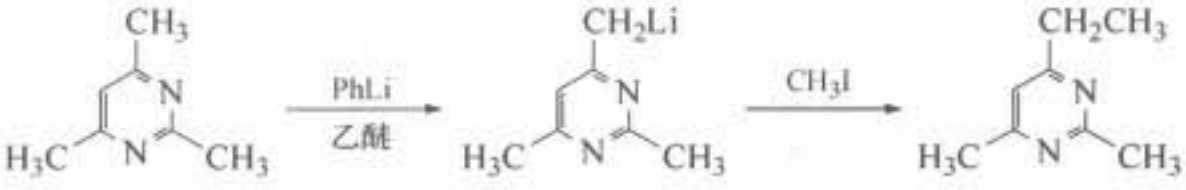
4. 氧 化

二嗪环不易被氧化，苯并二嗪在氧化剂作用下，苯环被氧化成二个羧基，而二嗪环保持不变。和吡啶相似，二嗪或烷基二嗪也能被过氧化物氧化成单 *N*-氧化物。二嗪 *N*-氧化物的亲电取代反应和亲核取代反应比二嗪更容易。



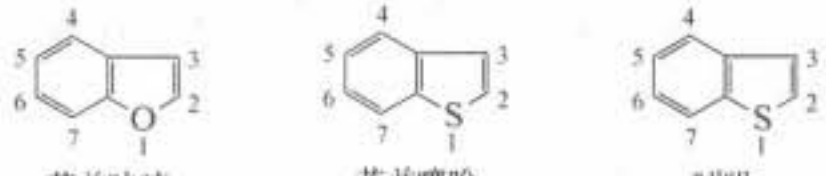
5. 侧链 α-H 的反应

除 5-烷基嘧啶外，所有烷基二嗪侧链的 α-H 均很活泼，可以发生缩合、烷基化等反应。



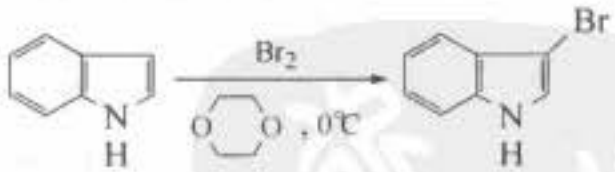
20.1.9 五元杂环苯并体系的芳香亲电取代反应

五元杂环苯并体系主要有苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚。



苯并呋喃 benzofuran　　苯并噻吩 benzothiphene　　吲哚 indole

它们都具有芳香性，易发生芳香亲电取代反应，且主要发生在杂环 C-3 位。如



苯并五元杂环体系遇强酸易树脂化，因此常用 HNO_3 + HOAc 作为硝化试剂，  作为磺化试剂。苯并五元杂环体系中吲哚有弱碱性。

20.1.10 六元杂环苯并体系的反应

重要的含一个杂原子的六元杂环苯并体系有喹啉和异喹啉。



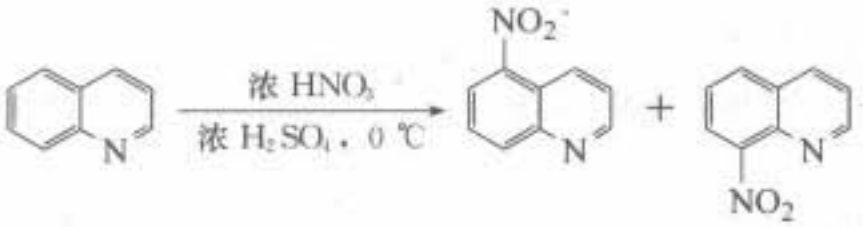
喹啉 quinoline　　异喹啉 isoquinoline

喹啉、异喹啉是三级胺，具有碱性。碱性强弱顺序为异喹啉＞吡啶＞喹啉。

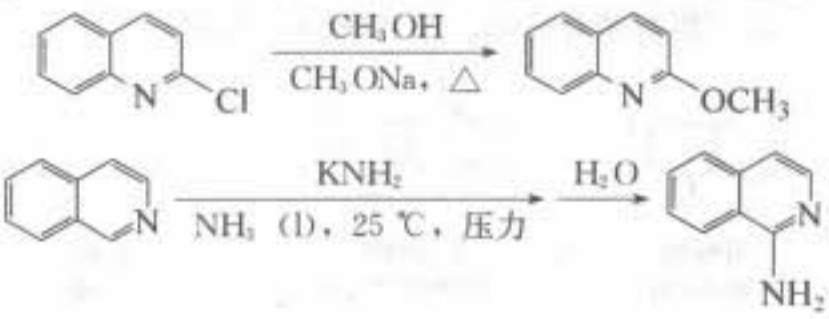
喹啉和异喹啉与绝大多数氧化剂不发生反应，但与高锰酸钾可发生反应。与中性

$KMnO_4$ 反应时，喹啉中杂环保持不变，而苯环被氧化成两个羧基；异喹啉则主要被氧化成邻苯二甲酰亚胺。在过酸作用下，喹啉与异喹啉均可形成 *N*-氧化物。

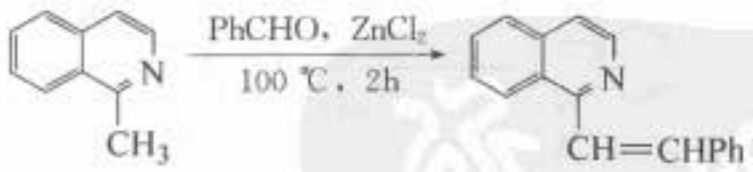
在质子酸或 Lewis 酸存在下，喹啉和异喹啉的氮原子接受质子或与 Lewis 酸络合，带正电荷，因此硝化、磺化和卤化反应主要发生在苯环上。



喹啉和异喹啉还可发生芳香亲核取代反应。喹啉的芳香亲核取代反应主要发生在杂环的 C-2 和 C-4 位，且以 C-2 上的取代为主。而异喹啉主要发生在 C-1 位。如



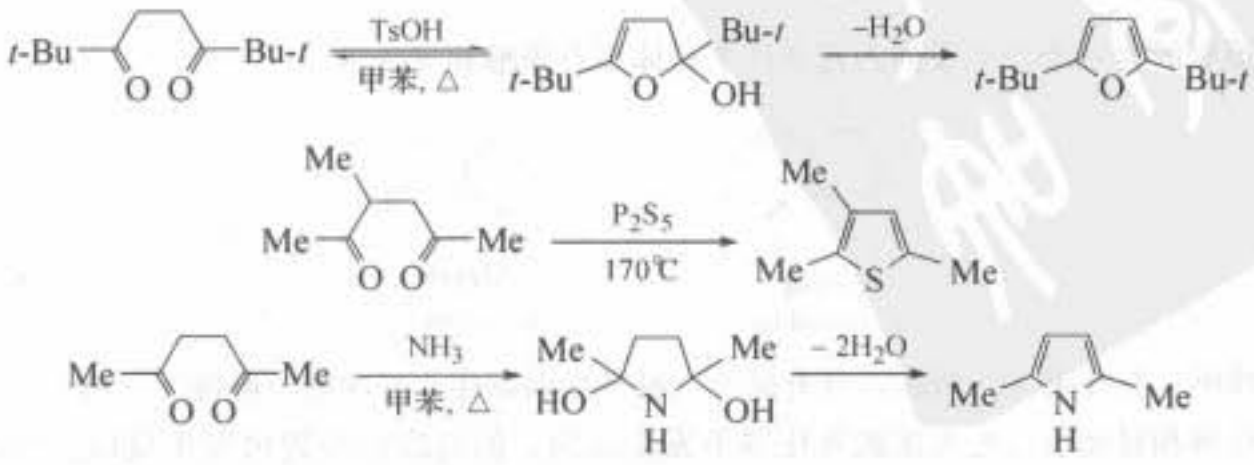
2-或 4-烷基喹啉、1-烷基异喹啉上的 α-H 较活泼，可以发生缩合、烷基化等反应。

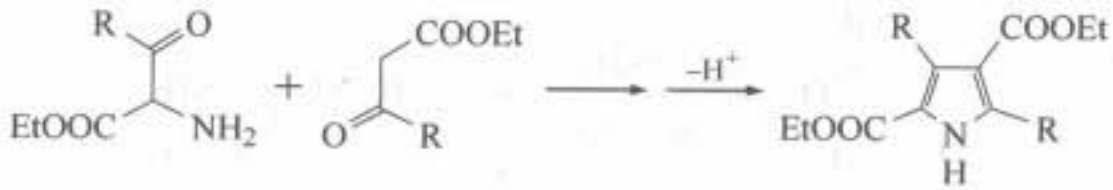


喹啉、异喹啉均可被还原。反应条件不同，产物也不同。

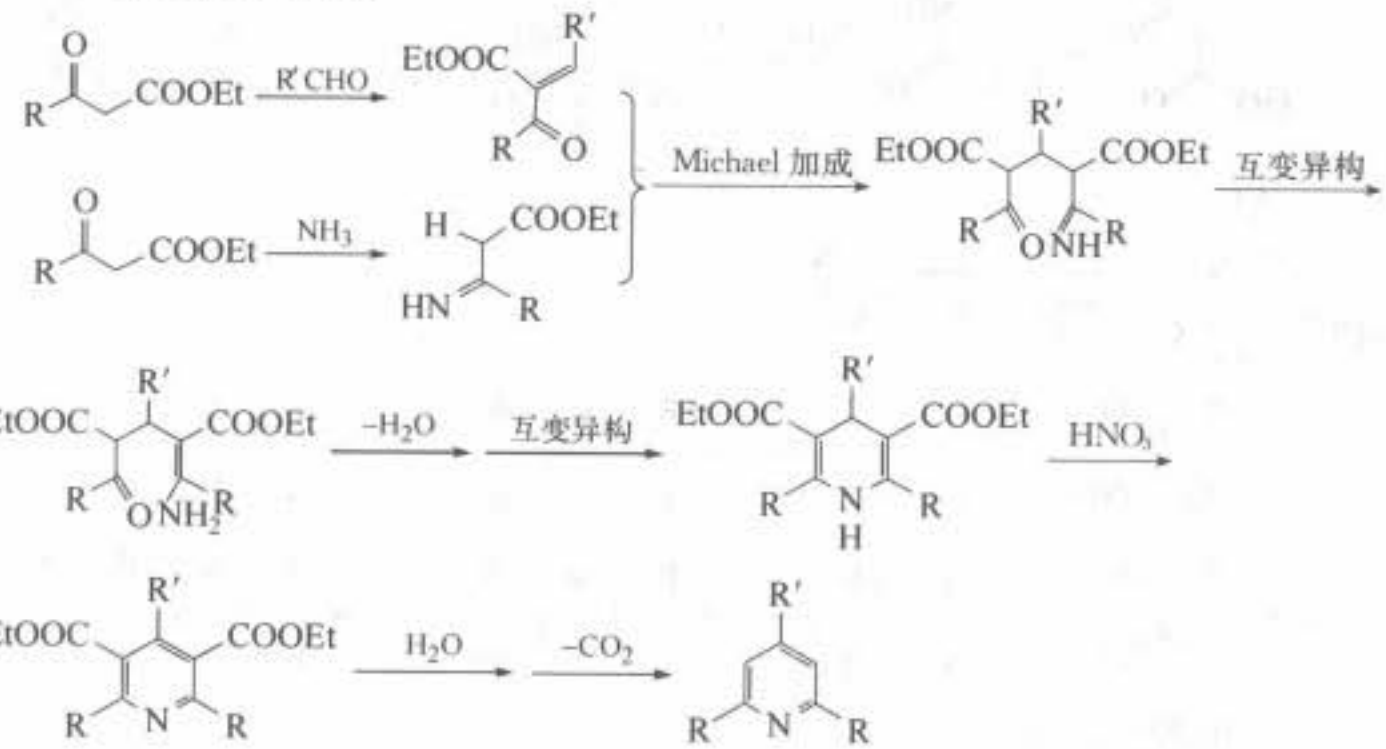
20.1.11 杂环化合物的制备

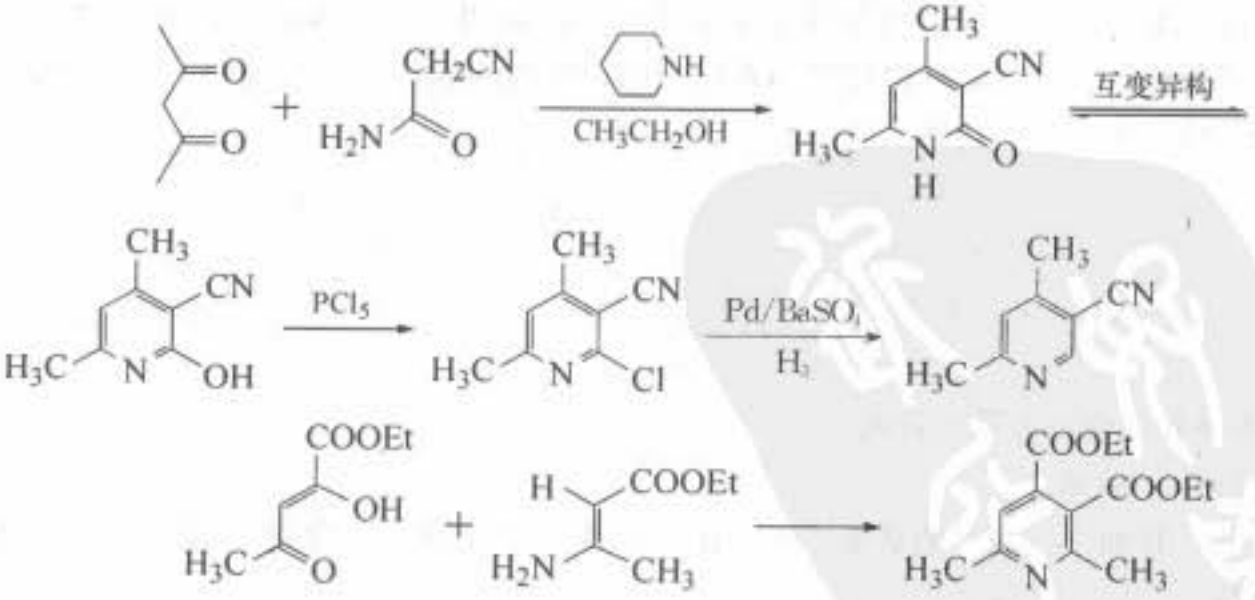
1. 呋喃、噻吩、吡咯环系的制备



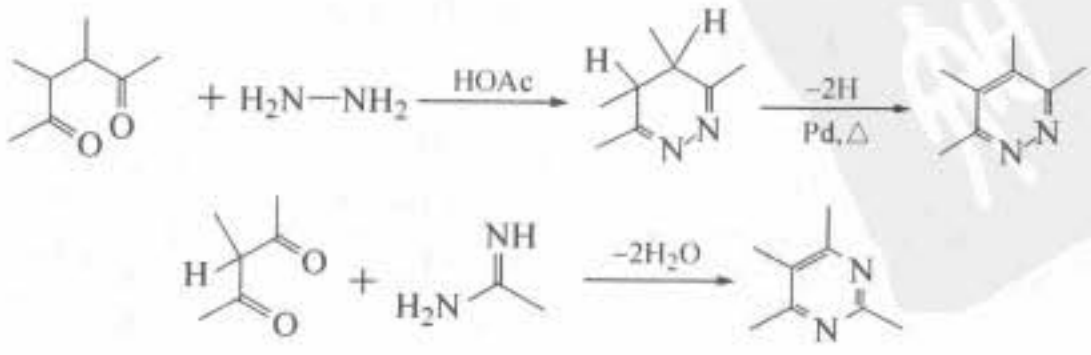


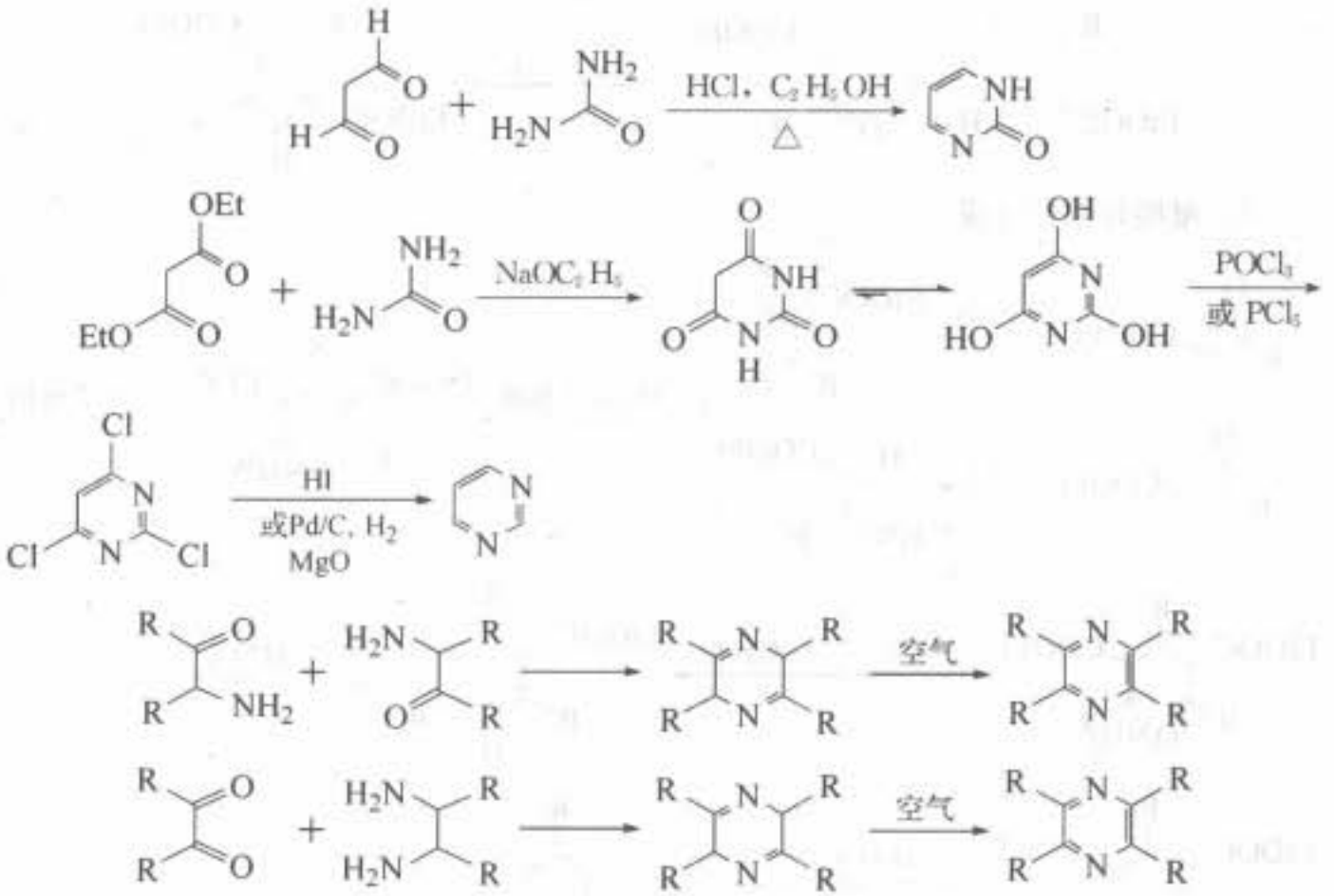
2. 吡啶环系的合成





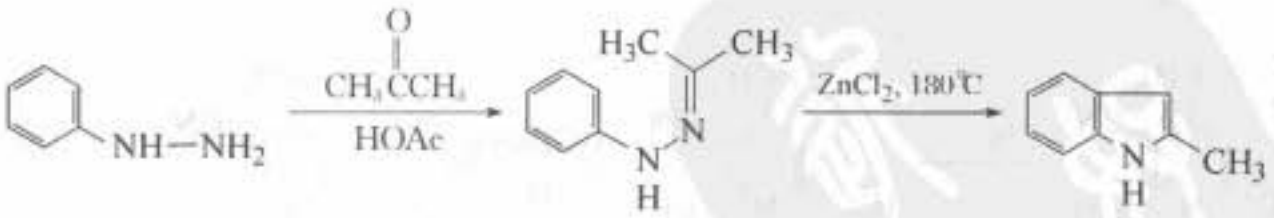
3. 二嗪环系的合成





4. 吲哚环系的合成

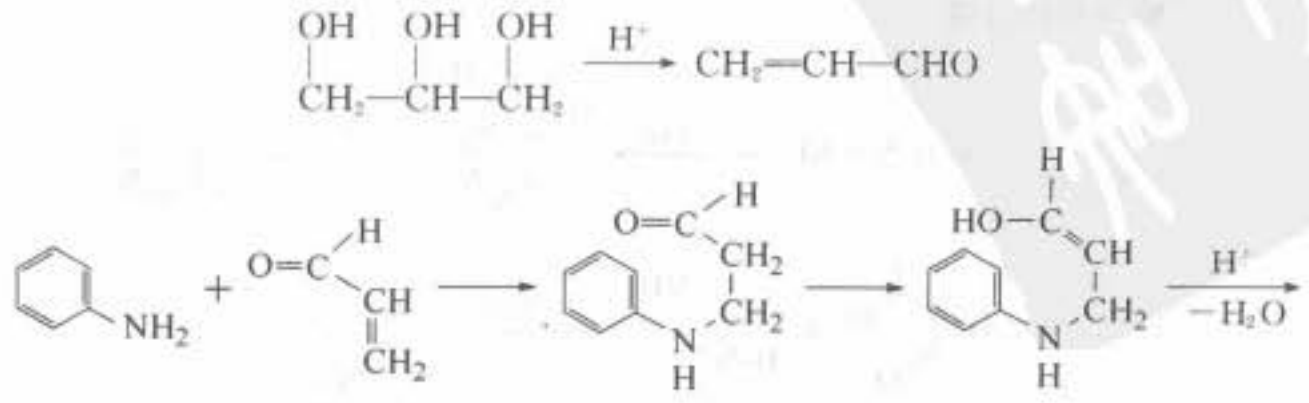
常用醛或酮与等物质的量的苯肼在醋酸中加热回流得苯腙，苯腙不需分解立即在酸催化下进行重排，消除氨而得吲哚环系化合物，常用的催化剂有氯化锌、三氟化硼、多聚磷酸，也可用金属卤化物、质子酸、Lewis 酸。如

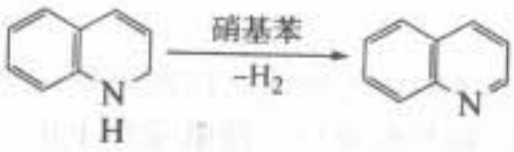


5. 喹啉和异喹啉环系的合成

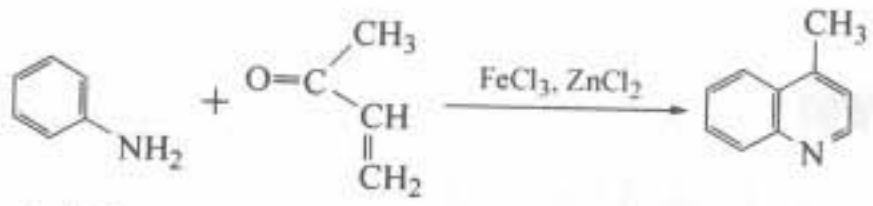
(1) Skraup 合成法

将苯胺、甘油、硫酸与硝基苯、五氧化二砷或三氯化铁等氧化剂一起混合，可直接合成喹啉。反应过程如下：

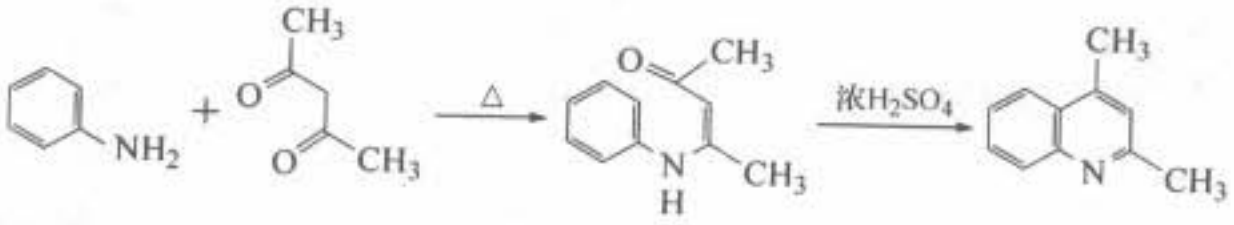




也可用 α,β-不饱和醛或酮代替甘油进行反应。



(2) Combes 合成法



(3) Bischler-Napieralski 合成法



20.2 典型题解

例 1 比较下列含氮杂环化合物的碱性，并由强到弱排列。

(i) 

(ii) 

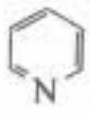
(iii) 

解 碱性强弱顺序为 (iii) > (i) > (ii)

解题思路 (i) 为嘧啶，其两个氮原子与吡啶中的氮原子相似，故嘧啶显示碱性，但由于其两个氮原子均有吸电子的诱导效应和吸电子的共轭效应，故其碱性比吡啶的碱性稍弱；(ii) 为吡咯，其氮原子上的孤电子对参与环状封闭的共轭体系，故其碱性很弱；(iii) 为咪唑，其中的一个氮原子与吡啶中氮原子相似，而另一个氮原子与吡咯中氮原子相似，吡咯氮原子的给电子的共轭效应大于吸电子的诱导效应，使另一个氮原子的碱性比吡啶的碱性强。

例 2 比较下列化合物的亲电取代反应活性。

(i) 

(ii) 

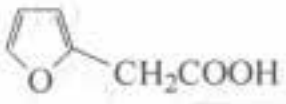
(iii) 

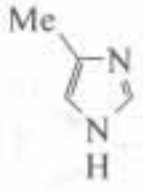
解 亲电取代反应活性顺序为（i）＞（iii）＞（ii）

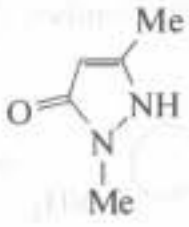
解题思路 吡咯氮原子给电子的共轭效应大于吸电子的诱导效应，因此吡咯的亲电反应活性比苯强。而吡啶中氮原子的吸电子诱导效应和共轭效应，使吡啶环上电子云密度降低，故其亲电取代反应活性比苯弱。

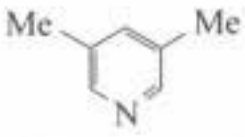
20.3 习题精解

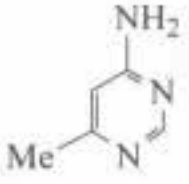
习题 20—1 用中英文命名下列杂环化合物。

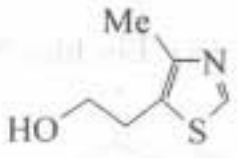
(i) 

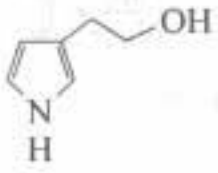
(ii) 

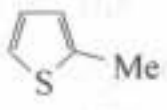
(iii) 

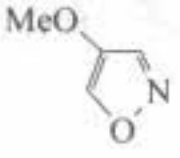
(iv) 

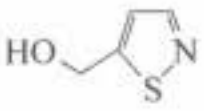
(v) 

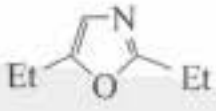
(vi) 

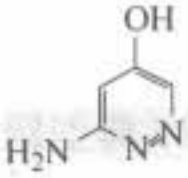
(vii) 

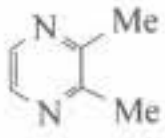
(viii) 

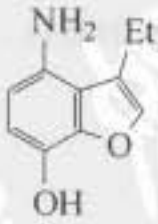
(ix) 

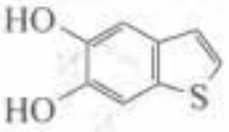
(x) 

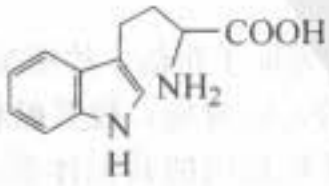
(xi) 

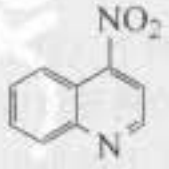
(xii) 

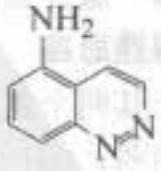
(xiii) 

(xiv) 

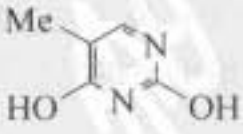
(xv) 

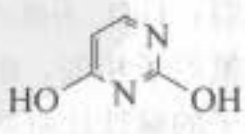
(xvi) 

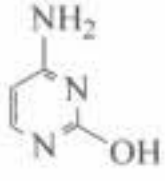
(xvii) 

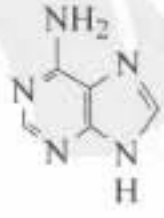
(xviii) 

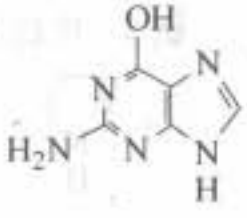
(xix) 

(xx) 

(xxi) 

(xxii) 

(xxiii) 

(xxiv) 

解 (i) 2-(α-呋喃)乙酸 2-(α-furan) acetic acid

(ii) 4(5)-甲基咪唑 4(5)-methylimidazole

(iii) *N*,3-二甲基-5-吡唑酮 *N*,3-dimethyl-5-pyrazole-5-one

(iv) 3,5-二甲基吡啶 3,5-dimethylpyridine

(v) 4-甲基-6-氨基嘧啶 4-amino-6-methylpyrimidine

(vi) 4-甲基-5-(β-羟乙基)噻唑 5-(β—hydroxyethyl)-4-methylthiazole

(vii) 2-(β-吡咯)乙醇 2-(β-pyrrole) ethanol

(viii) α-甲基噻吩 α-methylthiophene

(ix) 4-甲氧基异噁唑 4-methoxyisooxazole

(x) 5-羟甲基异噻唑 5-hydroxymethylisothiazole

(xi) 3,5-二乙基噁唑 3,5-diethyloxazole

(xii) 3-氨基-5-羟基哒嗪 3-amino-5-hydroxypyridazine

(xiii) 2,3-二甲基吡嗪 2,3-dimethylpyrazine

(xiv) 3-乙基-4-氨基-7-羟基苯并呋喃 4-amino-3-ethyl-7-hydroxybenzofuran

(xv) 5,6-二羟基苯并噻吩 5,6-dihydroxybenzothiophene

(xvi) 4-(β-吲哚)-2-氨基丁酸 2-amino-4-(β-indole) butanoic acid

(xvii) 4-硝基-喹啉 4-nitroquinoline

(xviii) 5-氨基苯并[*e*]哒嗪 5-aminobenzo [*e*] pyridazine

(xix) 4*H*-咪唑并[4,5—d]噻唑 4*H*-imidazo [4,5—d] thiazole

(xx) 5-甲基-2,4-二羟基嘧啶 2,4-dihydroxy-5-methylpyrimidine

(xxi) 4-羟基-2-甲氧基嘧啶 4-hydroxy-2-methoxypyrimidine

(xxii) 4-氨基-2-羟基嘧啶 4-amino-2-hydroxypyrimidine

(xxiii) 6-氨基嘌呤 6-aminopurine

(xxiv) 2-氨基-6-羟基嘌呤 2-amino-6-hydroxypurine

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

解 (i)



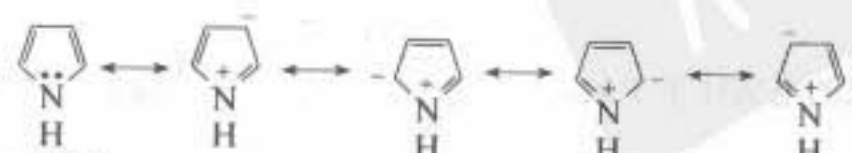
最稳定

(ii)



最稳定

(iii)



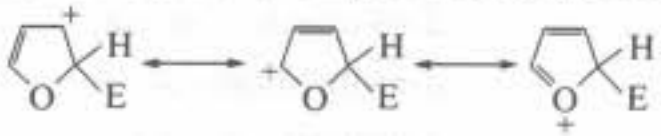
最稳定

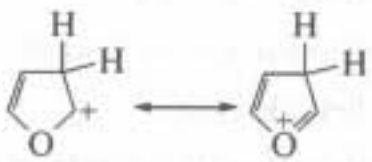
习题 20—3 分别写出苯、呋喃、噻吩及吡咯发生亲电取代反应时 σ 正离子的共振极限式，并分析这些共振极限式的稳定性。

解 苯发生亲电取代反应时 σ 正离子的共振极限式为

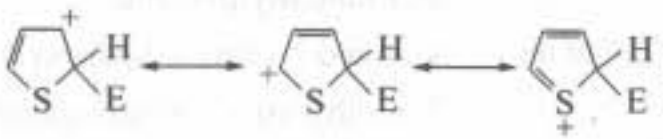


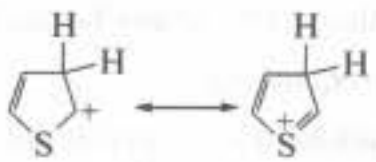
呋喃发生亲电取代反应时 σ 正离子的共振极限式为

α 取代： 

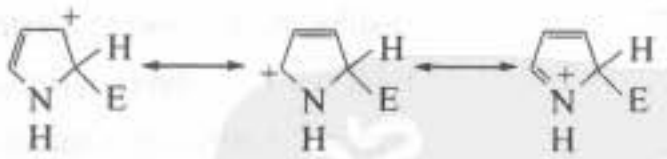
β 取代： 

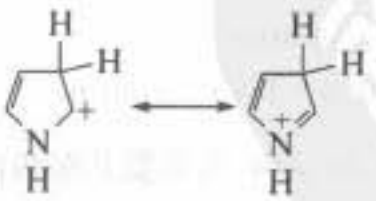
噻吩发生亲电取代反应时 σ 正离子的共振极限式为

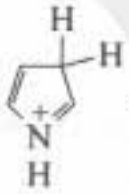
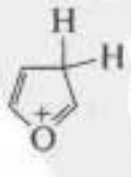
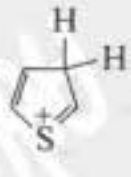
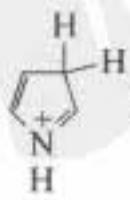
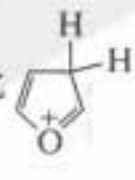
α 取代： 

β 取代： 

吡咯发生亲电取代反应时 σ 正离子的共振极限式为

α 取代： 

β 取代： 

在这些共振极限式中，吡咯的 σ 正离子的共振极限式比呋喃的稳定，呋喃的 σ 正离子的共振极限式比噻吩的稳定，噻吩的 σ 正离子的共振极限式比苯的稳定。因为苯的 σ 正离子的共振极限式都不满足八隅体结构，而吡咯、呋喃、噻吩的 σ 正离子的共振极限式中都有一个满足八隅体结构（  ，  ，  ），所以苯的 σ 正离子的共振极限式最不稳定；而氮的电负性小于氧，所以  比  稳定，使得吡咯的 σ

正离子的共振极限式比呋喃的稳定；另外硫的 3p 轨道与碳的 2p 轨道共轭效应比氮、氧的 2p 轨道与碳的 2p 轨道共轭效应相对较差，因此噻吩的 σ 正离子的共振极限式比吡咯、呋喃的稳定性要差。

习题 20—4 吡咯、呋喃、噻吩的硝化反应能否在强酸条件下进行？为什么？

解 吡咯、呋喃的硝化反应都不能在强酸条件下进行。因为在强酸条件下吡咯会发生 α-C 上的质子化反应，使得吡咯发生聚合而被破坏；而呋喃在强酸性条件下，会开环转化成 1,4-二羰基化合物。

噻吩的硝化反应可在强酸条件下进行。因为噻吩环的张力较小，它与呋喃不同，不会因为硫的质子化而导致碳碳键的断裂开环。

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

解 用浓硫酸处理，吡咯在强酸介质中会发生聚合，聚合物过滤即可除去。噻吩比苯容易磺化，磺化的噻吩溶于浓硫酸而与苯分离。反应式略。

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

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

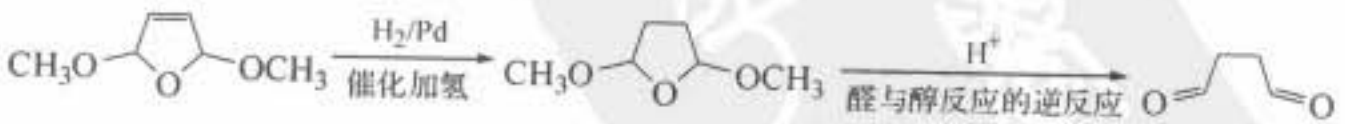
解 (i) 相应的反应方程式如下：

$$CH_3OH + Br_2 \longrightarrow CH_3O^-Br^+ + CH_3Br + H_2O$$



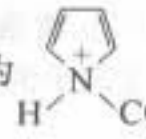
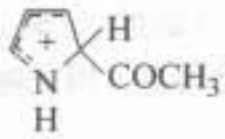
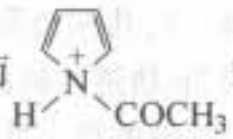
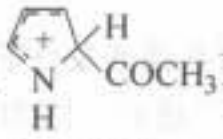
甲醇与溴反应生成次溴酸甲酯，次溴酸甲酯很活泼，与呋喃发生 1,4-加成反应生成 2-溴-5-甲氧基二氢呋喃，后者再与 CH_3O^- 发生亲核取代反应，生成 2,5-二甲氧基二氢呋喃。

(ii) 2,5-二甲氧基二氢呋喃经催化氢化后再用酸性水溶液处理，得到丁二醛。反应方程式及反应类型如下：



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

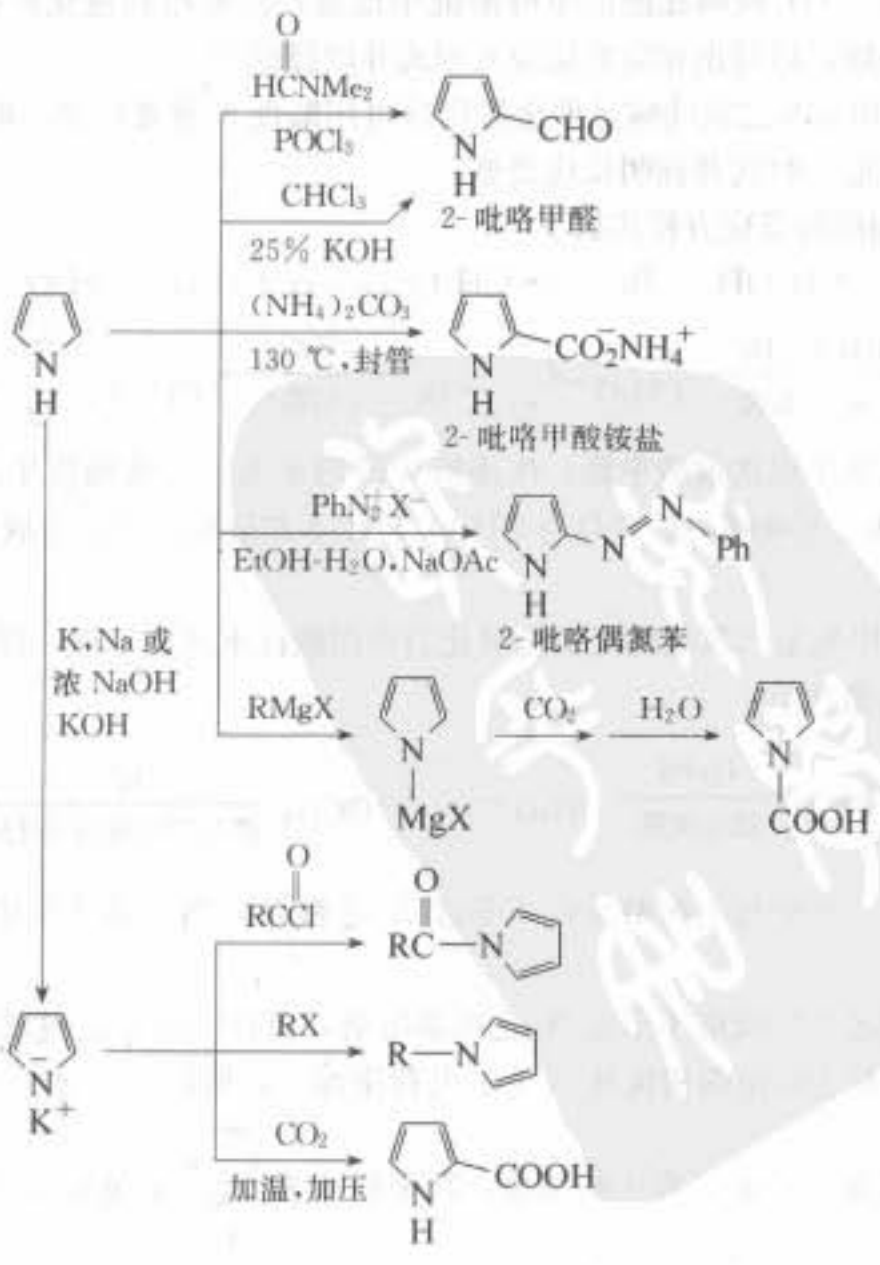
解 吡咯与乙酸酐反应不形成 *N*-乙酰基吡咯，而是生成 α-乙酰基吡咯，其原因有二：一方面，α-C 上的电荷密度比 N 上的电荷密度大，所以 α-C 更易向乙酸酐的羰基碳进攻；另一方面，在 α-C 发生酰基化，其中间体为  ，在 N 上发生酰基

化，其中间体为  ，  中正电荷可以离域，而  中正电荷不能离域，所以  更易于形成，因此吡咯与乙酸酐反应，更易发生 α-C 酰基化反应，生成 α-乙酰基吡咯。

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

解 因为吡咯钾盐（  ）中，N 上有两对孤电子对，一对参与吡咯环的共轭，形成一个封闭的共轭体系，另一对未参与共轭，可以对酰氯中的酰基碳进行亲核进攻，发生 N 上的酰基化反应从而生成 N-酰基吡咯。

习题 20—9 下面的图示归纳了吡咯的一些重要反应。请根据图示回答问题。



(i) 写出每一步反应的反应类别。

(ii) 哪些反应表明吡咯的性质与酚的性质很类似?

(iii) 哪些反应表明吡咯的性质与苯胺的性质很类似?

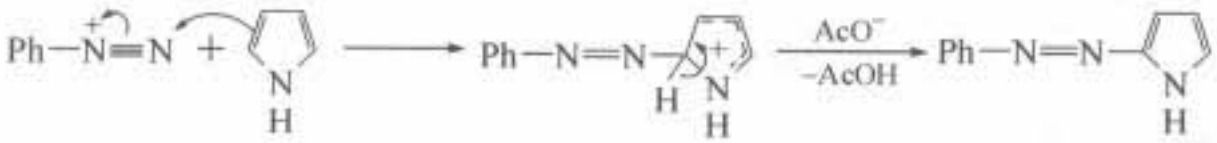
(iv) 请写出 ① 由吡咯生成 2-吡咯偶氮苯 ② 由吡咯钾盐生成 *N*-烷基吡咯 ③ 由吡咯盐生成 *N*-酰基吡咯 ④由吡咯盐生成 2-吡咯羧酸的反应机理。

解 (i) 反应类别略。

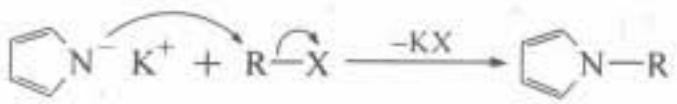
(ii) 吡咯与 K, Na, NaOH, KOH 的反应, 吡咯与 $CHCl_3$ 和 25% KOH 的反应, 吡咯与碳酸铵生成 2-吡咯甲酸铵盐的反应, 以及吡咯与格氏试剂的反应都表明吡咯的性质与苯酚的性质相似。

(iii) 吡咯与 *N*,*N*-二甲基甲酰胺的反应, 吡咯与重氮盐的反应, 吡咯与格氏试剂的反应, 以及吡咯钾盐与酰氯、卤代烃的反应都表明吡咯的性质与苯胺的性质相似。

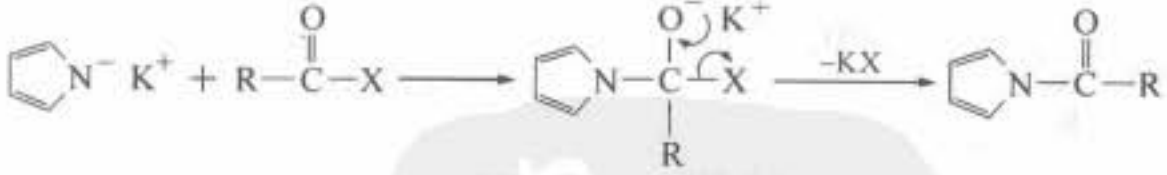
(iv) ① 由吡咯生成 2-吡咯偶氮苯的反应机理如下:



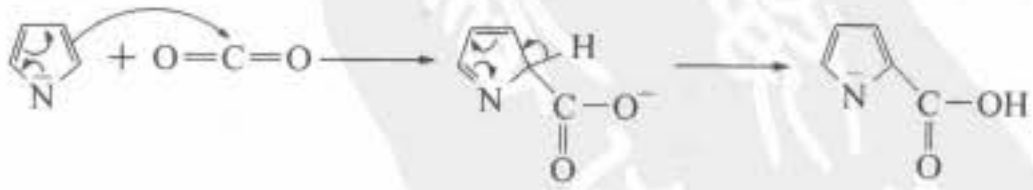
② 由吡咯钾盐生成 *N*-烷基吡咯的反应机理如下:



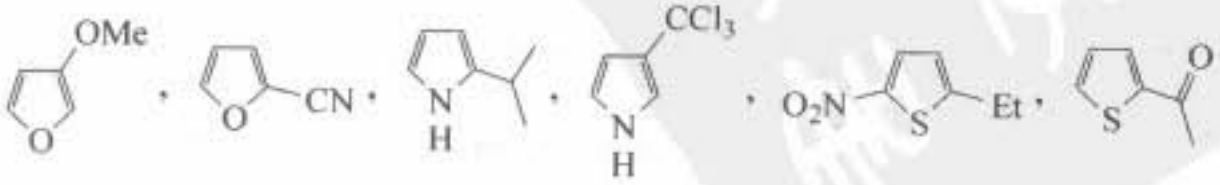
③ 由吡咯盐生成 *N*-酰基吡咯的反应机理如下:



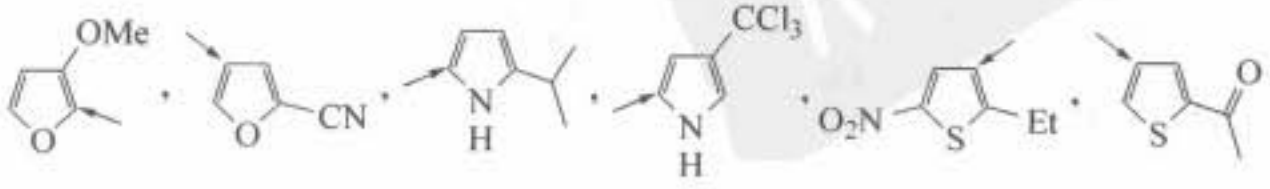
④由吡咯盐生成 2-吡咯羧酸的反应机理如下:



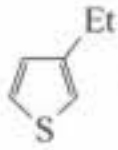
习题 20—10 若下列化合物发生硝化反应, 请用箭头表示硝基主要进入芳环的哪一个位置。



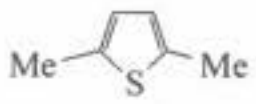
解



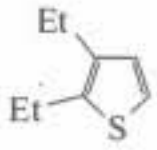
习题 20—11 完成下列反应，写出主要产物。

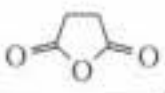
(i) 

$\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl}$? $\xrightarrow[H_2]{兰尼\ Ni}$?

(ii) 

$\xrightarrow[SnCl_4]{CH_3CH_2COCl}$? $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3COCl}$? $\xrightarrow[H_2]{兰尼\ Ni}$?

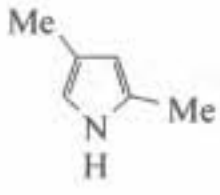
(iii) 

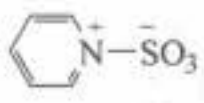


? $\xrightarrow[HCl]{Zn\ (Hg)}$? $\xrightarrow[H_2]{兰尼\ Ni}$?

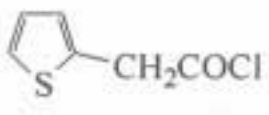
(iv) 

$\xrightarrow[H_3PO_4]{Ac_2O}$? $\xrightarrow[②\ H^+]{①\ NaOCl}$? $\xrightarrow[H_2]{兰尼\ Ni}$?

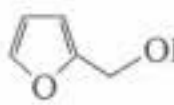
(v) 

+ 

$\xrightarrow{H^+}$?

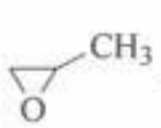
(vi) 

$\xrightarrow[H_2]{SnCl_4}$? $\xrightarrow[H_2]{兰尼\ Ni}$?

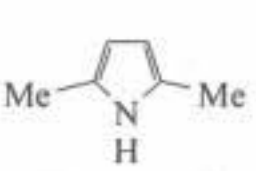
(vii) 

+ EtMgBr ⟶ ?

(viii) 

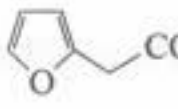
+ 

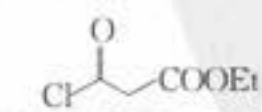
⟶ ?

(ix) 

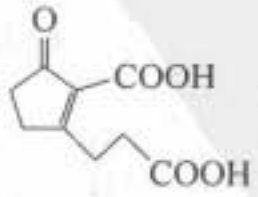
+ 

⟶ ? $\xrightarrow{H^+}$?

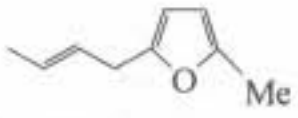
(x) 



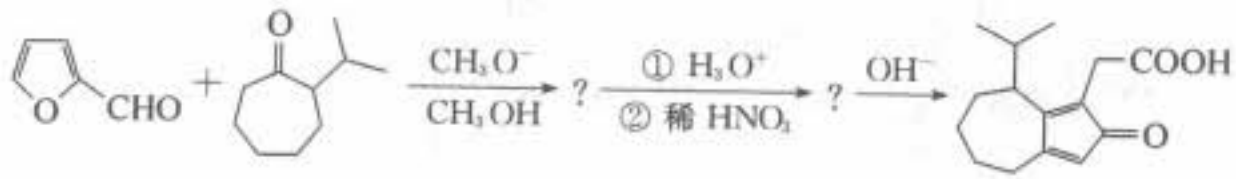
$\xrightarrow[SnCl_4]{}$? $\xrightarrow{Wolff\text{-}Kishner\text{-}Huang\ 还原}$ $\xrightarrow[MeOH]{Br_2}$?

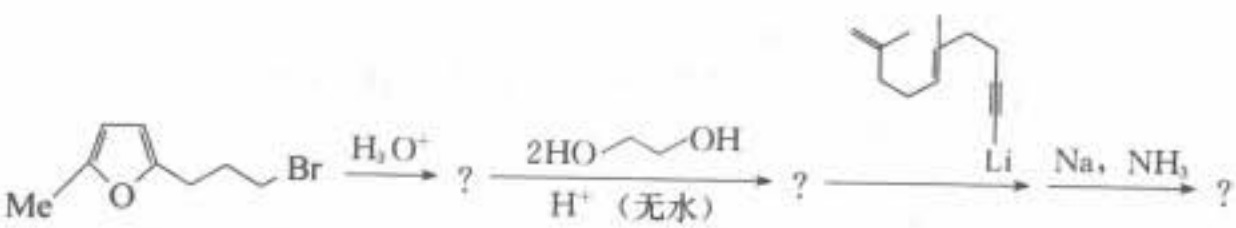
$\xrightarrow{H_2/催化剂}$? $\xrightarrow{H_3O^+}$? $\xrightarrow{OH^-}$ $\xrightarrow{H^+}$ 

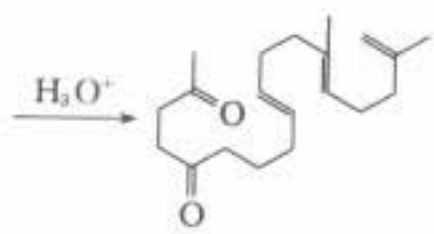
$\xrightarrow{\triangle}$?

(xi) 

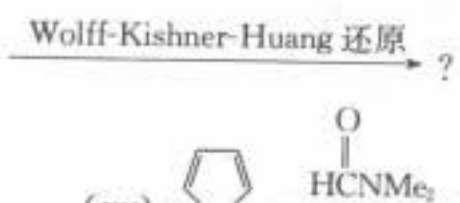
$\xrightarrow{H_3O^+}$? $\xrightarrow{OH^-}$?

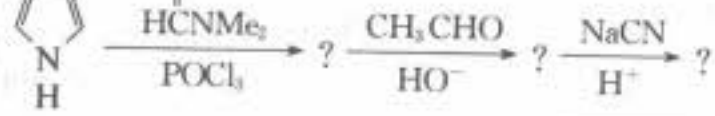
(xii) 

(xiii) 

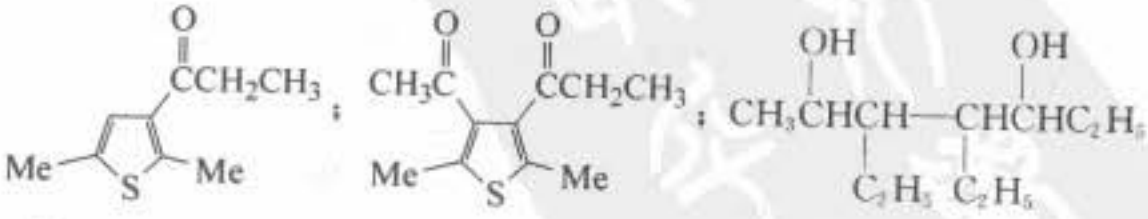


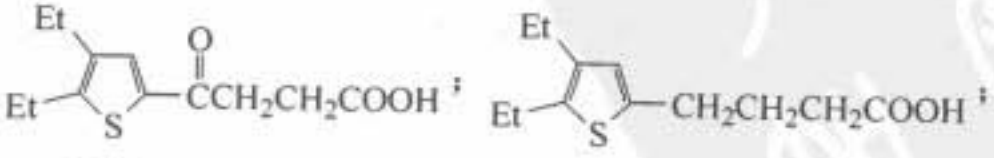
(xiv) 

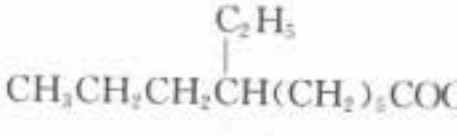


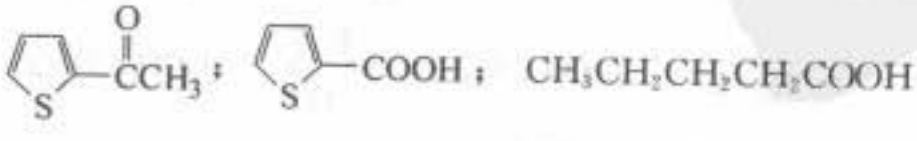
(xv) 

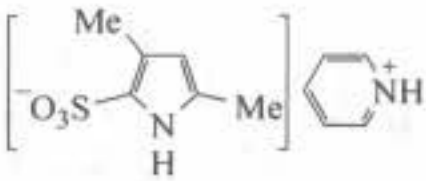
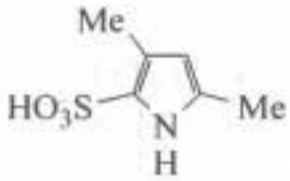
解 (i) 

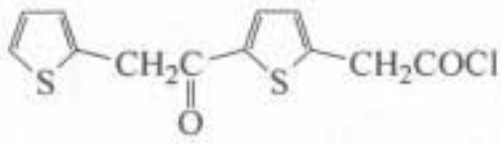
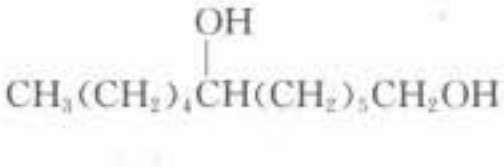
(ii) 

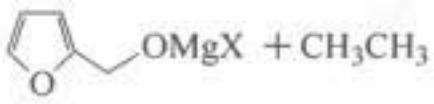
(iii) 



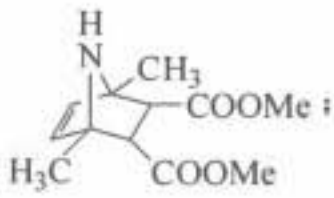
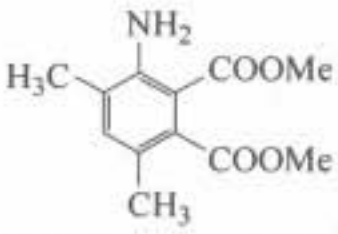
(iv) 

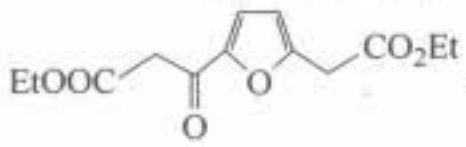
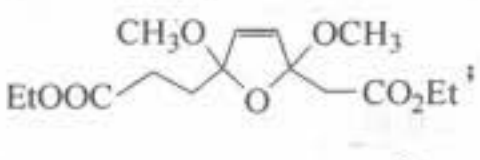
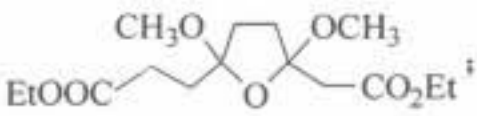
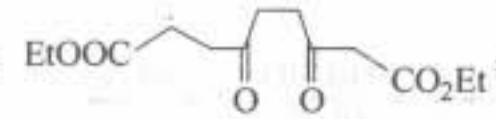
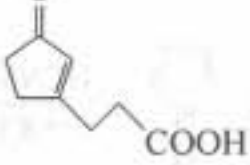
(v)  ; 

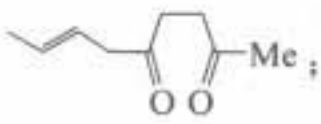
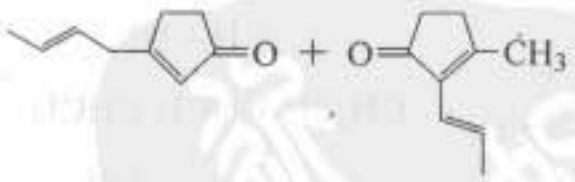
(vi)  ; 

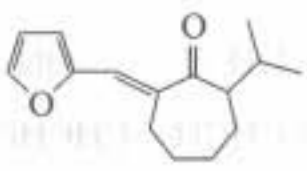
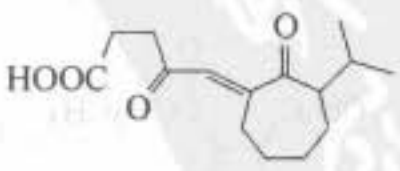
(vii) 

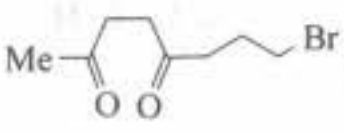
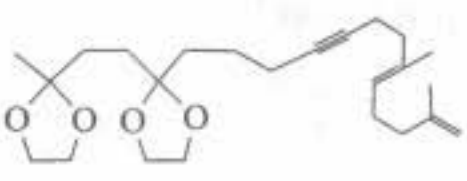
(viii) 

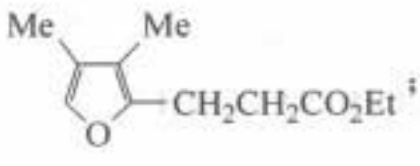
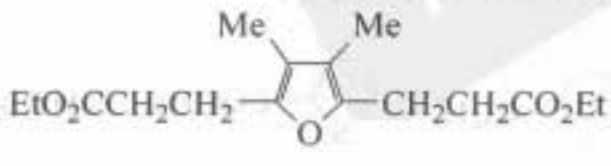
(ix)  ; 

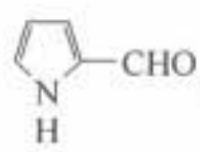
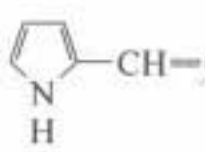
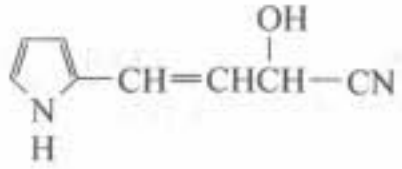
(x)  ;  ;  ;  ; 

(xi)  ; 

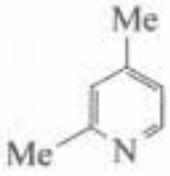
(xii)  ; 

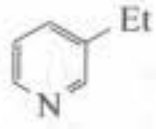
(xiii)  ;  ; 

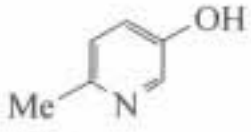
(xiv)  ; 

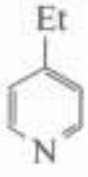
(xv)  ;  ; 

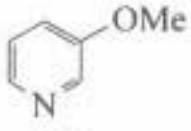
习题 20—12　完成下列反应，写出主要产物。

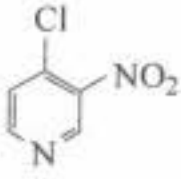
(i)  $+ KNO_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{100\ ℃,\ 5h}$?

(ii)  $+ H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle}$?

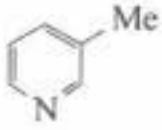
(iii)  $+ Cl_2 \xrightarrow{NaOH}$?

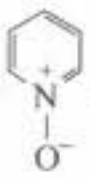
(iv)  $+ NaNHCH_3 \longrightarrow \xrightarrow{H_2O}$? $\xrightarrow[HOAc]{Br_2}$?

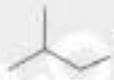
(v)  $+ NaNH_2 \xrightarrow{150\ ℃}$? $\xrightarrow{H_2O}$?

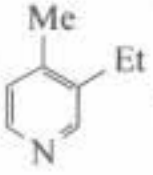
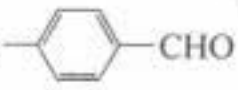
(vi)  $\xrightarrow[CH_3OH,\ \triangle]{CH_3ONa}$?

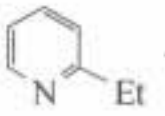
(vii)  $+ KNH_2 \xrightarrow{NH_3}$?

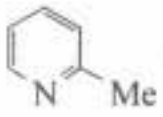
(viii)  $+ H_2O_2$ (30%) $\xrightarrow[70\ ℃]{HOAc}$? $\xrightarrow[浓\ HNO_3]{浓\ H_2SO_4}$? $\xrightarrow[HCCl_3]{PCl_3}$?

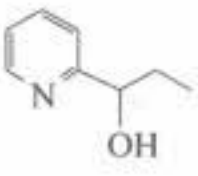
(ix)  $\xrightarrow{PhCH_2NH_2}$? $\xrightarrow{PCl_3}$?

(x)  +  → ? $\xrightarrow{OH^-}$?

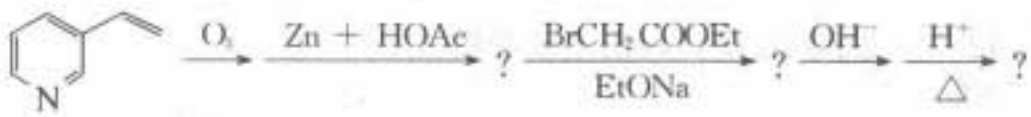
(xi)  $+$  $\xrightarrow{ZnCl_2}$? $\xrightarrow{H_2O}$?

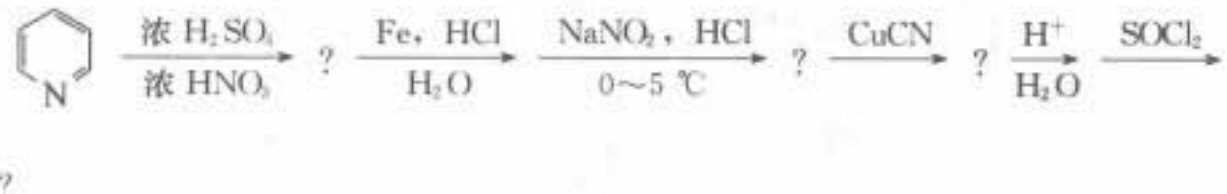
(xii)  $\xrightarrow{RLi}$? $\xrightarrow{}$  ?

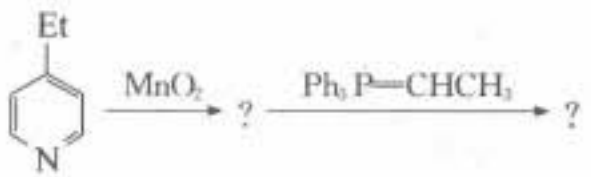
(xiii)  $\xrightarrow{KMnO_4}$? $\xrightarrow[H^+,\ \triangle]{C_2H_5OH}$? $\xrightarrow[EtONa]{CH_3COOEt}$? $\xrightarrow{}$  ? $\xrightarrow[\triangle]{H_3O^+}$?

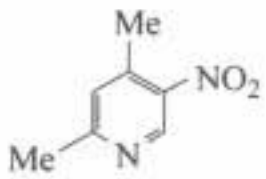
(xiv)  $\xrightarrow{Sarrett\ 试剂}$? $\xrightarrow{EtONa}$ $\xrightarrow{CH_3COOEt}$?

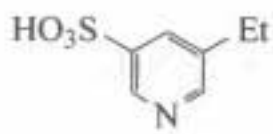
(xv) 

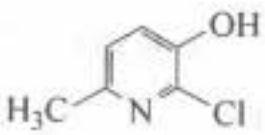
(xvi) 

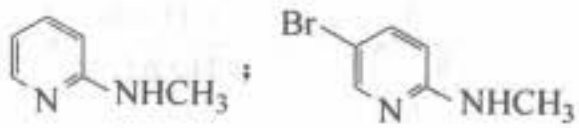
(xvii) 

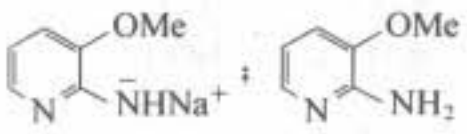
(xviii) 

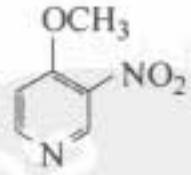
解 (i) 

(ii) 

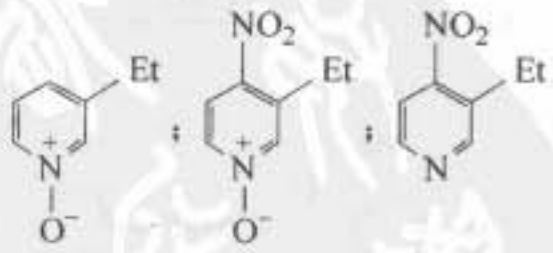
(iii) 

(iv) 

(v) 

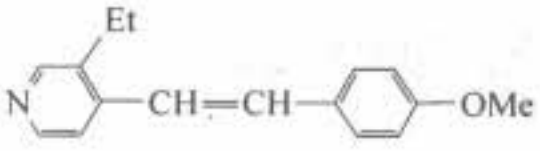
(vi) 

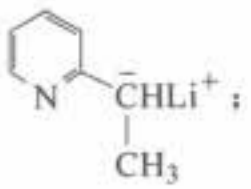
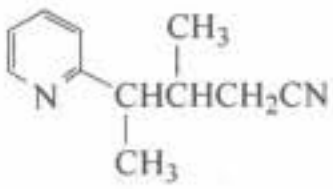
(vii) 

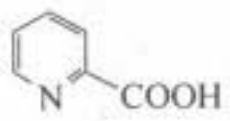
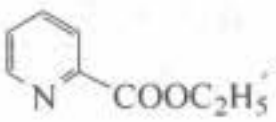
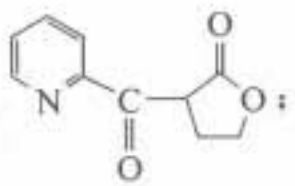
(viii) 

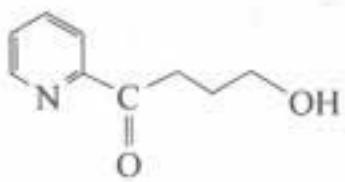
(ix) 

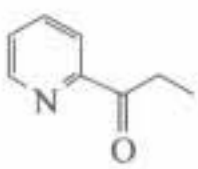
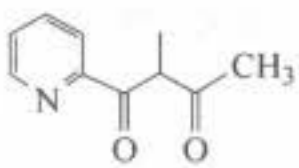
(x) 

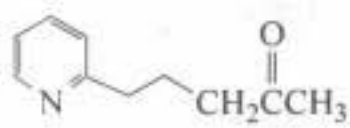
(xi) 

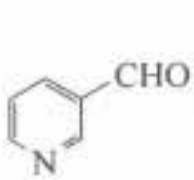
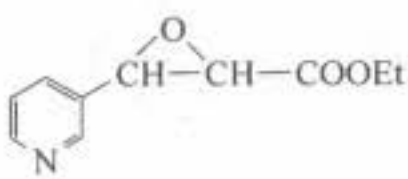
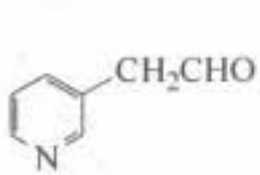
(xii)  ; 

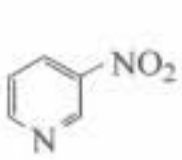
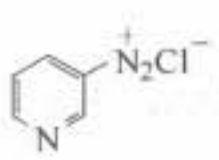
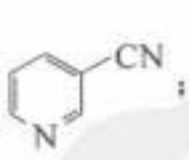
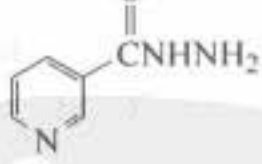
(xiii)  ;  ;  ;  ;

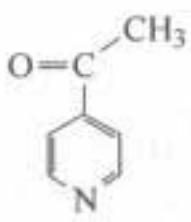
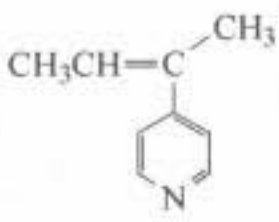


(xiv)  ; 

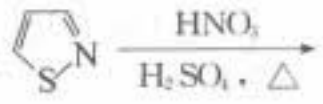
(xv) 

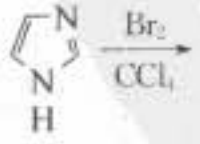
(xvi)  ;  ; 

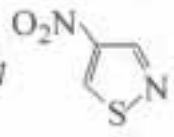
(xvii)  ;  ;  ; 

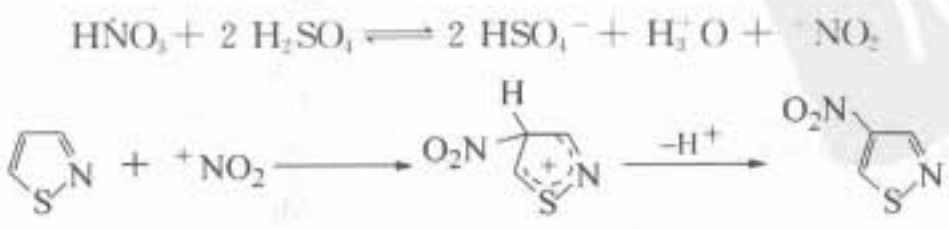
(xviii)  ; 

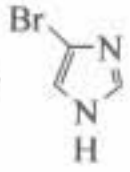
习题 20—13 完成下列反应式，写出相应的反应机理并画出相关的反应势能图。

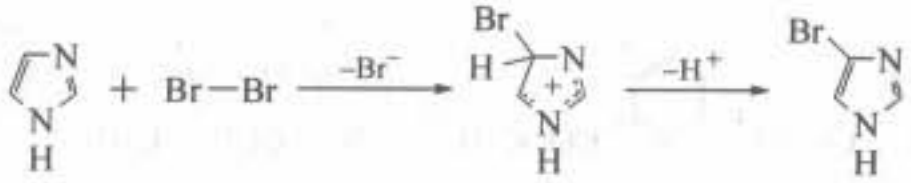
(i) 

(ii) 

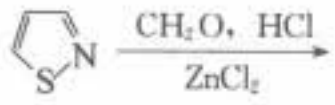
解 (i) 反应产物为  。反应机理如下：

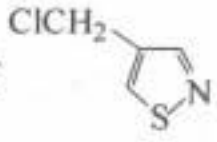


(ii) 反应产物为  。反应机理如下：

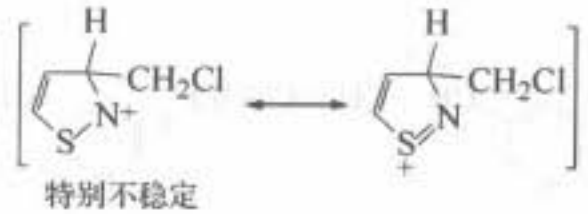


习题 20—14 完成下列反应的主要产物，并用共振理论解释定位效应。



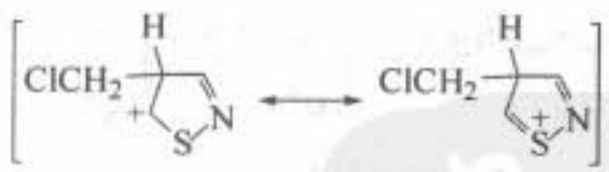
解 主要产物为  。用共振论解释定位效应如下：

在 C-3 位进攻：

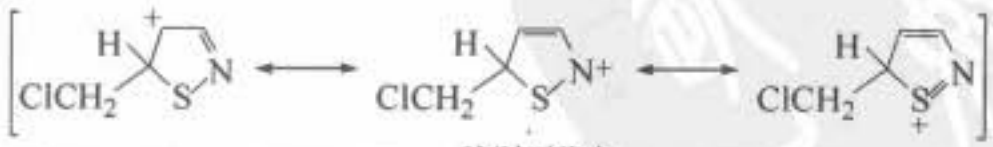


特别不稳定

在 C-4 位进攻：



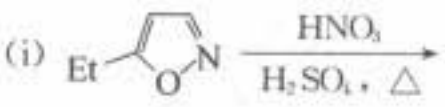
在 C-5 位进攻：

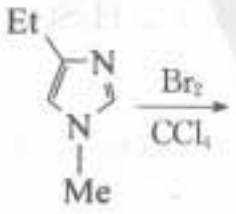


特别不稳定

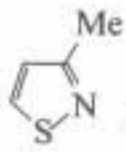
因为 N 的电负性比 C 大，故带 6 个电子的 $\overset{+}{N}$ 极限式比带 6 个电子的 $\overset{+}{C}$ 极限式更不稳定。亲电试剂在 C-3 位、C-5 位进攻时，有特别不稳定的极限式参与共振，而亲电试剂在 C-4 位进攻时，没有特别不稳定的极限式参与共振，即在 C-4 位进攻时，其中间体正离子相对比较稳定，过渡态势能相对较低，所以主要得 4-取代产物。

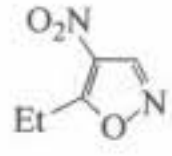
习题 20—15 完成下列反应。

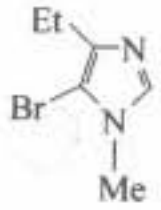
(i) 

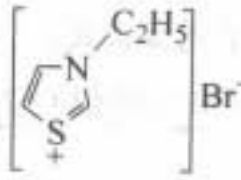
(ii) 

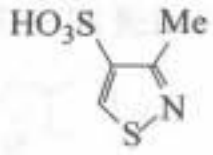
(iii)  $\xrightarrow{C_2H_5Br}$

(iv)  $\xrightarrow[H_2SO_4]{SO_3}$

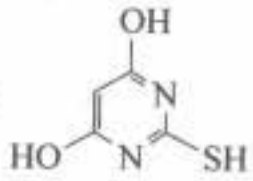
解 (i) 

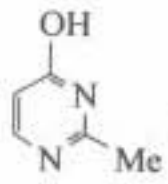
(ii) 

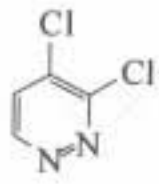
(iii) 

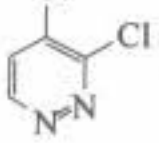
(iv) 

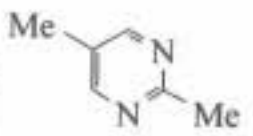
习题 20—16 完成下列反应，写出主要产物。

(i)  $+ NaNO_2 \xrightarrow[0\ ℃]{HOAc}$?

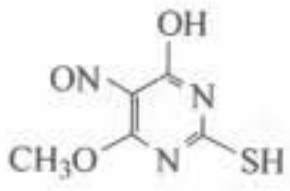
(ii)  $+ HNO_3 \xrightarrow[15\sim20\ ℃]{HOAc}$?

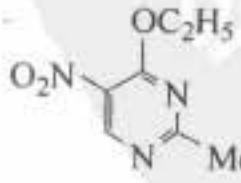
(iii)  $+ H_2O_2 \xrightarrow{HOAc}$? $\xrightarrow[EtOH]{EtONa\ (1\ mol)}$? $\xrightarrow{PCl_3}$?

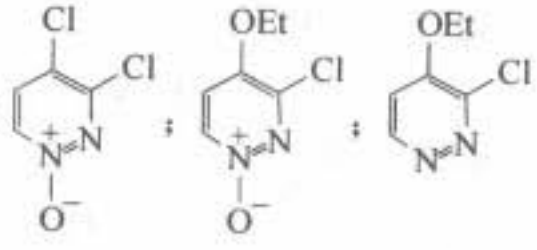
(iv)  $+ H_2O_2 \xrightarrow{HOAc}$? $\xrightarrow{PhNHNH_2\ (1\ mol)}$? $\xrightarrow{PCl_3}$?

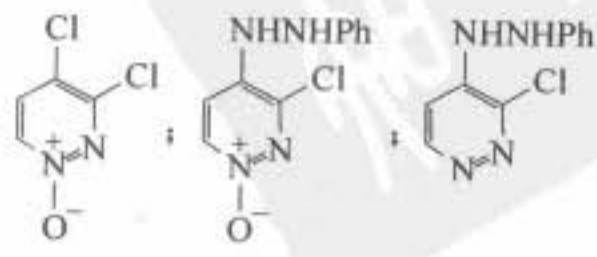
(v)  $+ PhCOOEt \xrightarrow[NH_3\ (l)]{NaNH_2}$?

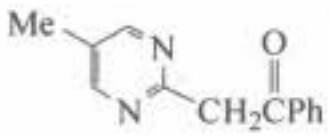
(vi)  $\xrightarrow{HO^-}$?

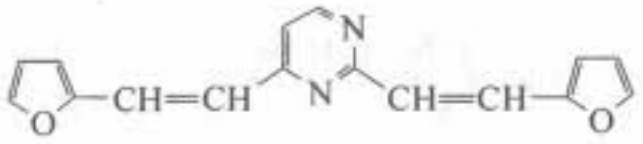
解 (i) 

(ii) 

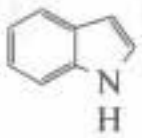
(iii) 

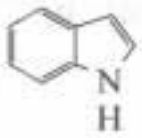
(iv) 

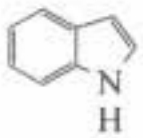
(v) 

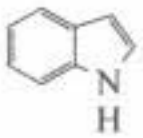
(vi) 

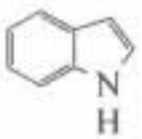
习题 20—17 完成下列反应式。

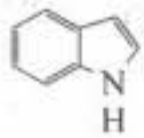
(i)  $\xrightarrow{\text{浓 NaOH}}$ $\xrightarrow{CH_3COCl}$?

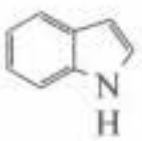
(ii)  $\xrightarrow{\text{浓 KOH}}$ $\xrightarrow[\triangle,\ \text{加压}]{CO_2}$?

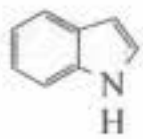
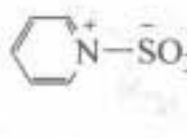
(iii)  $+ C_6H_5\overset{+}{N}_2Cl^- \xrightarrow[C_2H_5OH,\ H_2O]{NaOAc}$?

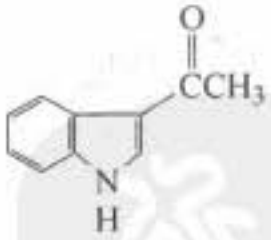
(iv)  $+ C_2H_5MgBr \longrightarrow$? $\xrightarrow{CO_2}$ $\xrightarrow{H_2O}$?

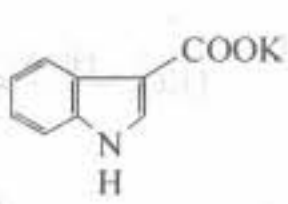
(v)  $+ CHCl_3 \xrightarrow{KOH}$?

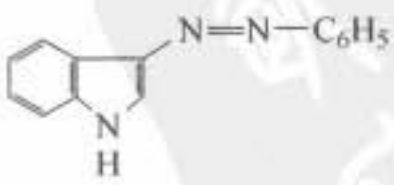
(vi)  $+ Ac_2O \xrightarrow{\triangle}$?

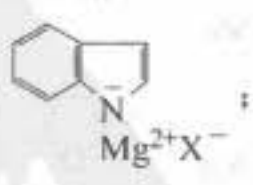
(vii)  $+ Br_2 \xrightarrow{EtOH}$?

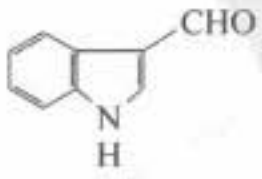
(viii)  $+$  $\xrightarrow{100\ ^\circ C}$?

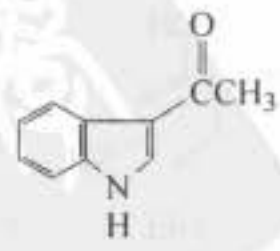
解 (i) 

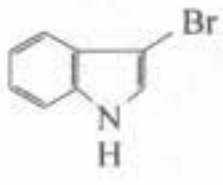
(ii) 

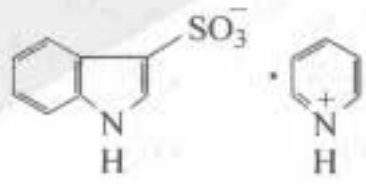
(iii) 

(iv) 

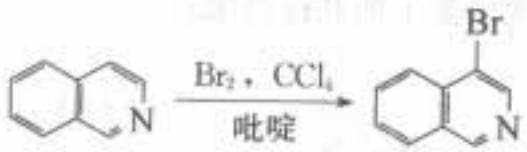
(v) 

(vi) 

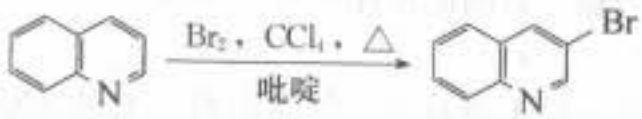
(vii) 

(viii) 

习题 20—18 解释下面两个实验结果。



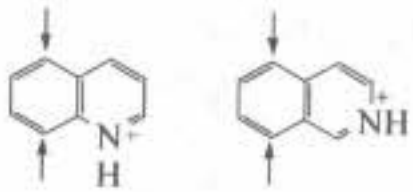
40%



82%

解 上述两个实验结果表明，喹啉和异喹啉更易发生杂环上的亲电取代反应。这主要是由于氮的电负性大于碳，致使杂环上的电子云密度比苯环上的高，所以溴化反应主要在杂环上发生。

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



解 在强酸作用下，氮与质子结合，形成氮正离子，致使杂环上的电子云密度降低，所以亲电取代反应在苯环上发生。

喹啉和异喹啉芳香亲电取代反应在 C-5，C-8 位上发生，中间体正离子较稳定，因此反应较易发生。现以异喹啉来说明。

如果亲电试剂在 C-5 位或 C-8 位进攻，则中间体有两个保留有吡啶环系的稳定极限式参与共振。



如果在 C-6 位或 C-7 位进攻，则中间体只有一个保留有吡啶环系的稳定极限式参与共振。



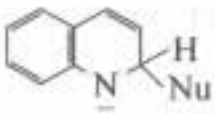
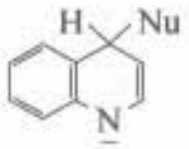
前者亲电取代反应在 C-5 及 C-8 位发生，中间体正离子稳定，过渡态势能低，反应易于进行。

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

解 用共振理论解释如下：

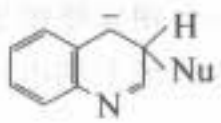
对于喹啉，亲核试剂在 C-2，C-4 位上进攻时，中间体负离子各有一个保留完整苯

环结构且负电荷在电负性较大的氮上的共振极限式。

在 C-2 位上进攻：  ；　在 C-4 位上进攻： 

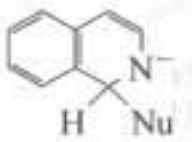
由于该共振结构极限式较稳定，因此在喹啉环上的这些位置发生反应时，过渡态势能较低，反应易于进行。

亲核试剂在喹啉的 C-3 位上进攻时，只能得到一个保留完整苯环结构，而负电荷在碳上的共振极限式。

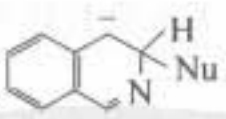


因为碳的电负性小于氮，所以碳上带负电荷不如氮上带负电荷稳定，喹啉的芳香亲核取代反应在 C-3 位上发生时，过渡态势能较高，反应不易于进行。

对于异喹啉，亲核试剂在 C-1 位发生时，中间体负离子有一个保留完整苯环结构且负电荷在电负性较大的氮上的共振极限式。



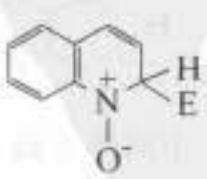
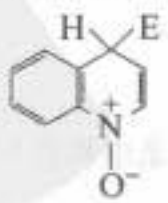
若在 C-3，C-4 位上进攻时，各只能得到一个保留完整苯环结构，而负电荷在碳上的共振极限式。

在 C-3 位上进攻：  ；　在 C-4 位上进攻： 

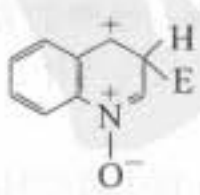
因此异喹啉的芳香亲核取代反应在 C-1 位发生，过渡态势能较低，反应较易进行。

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

解　喹啉的 *N*-氧化物的芳香亲电取代反应主要在 C-2 位、C-4 位上发生。因为当亲电试剂进攻时，连在杂环氮上的氧具有提供电子的能力，从而使杂环的电子云密度升高，因此亲电取代反应在杂环上发生。同时，当亲电试剂进攻杂环的 C-2 或 C-4 位时，都有一个所有原子都满足八隅电子构型的极限式参与共振，杂化体相对比较稳定。

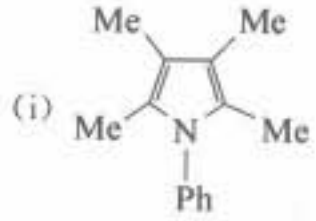
在 C-2 位上进攻：  ；　在 C-4 位上进攻： 

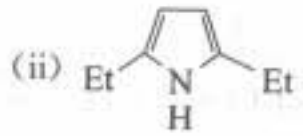
而在 C-3 位上进攻时，没有这种稳定的极限式参与共振，即



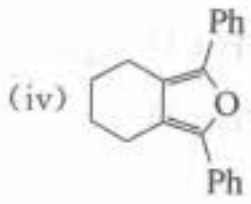
所以，喹啉 *N*-氧化物的芳香亲电取代反应在 C-2，C-4 位进行。

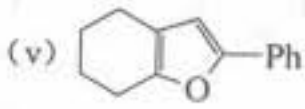
习题 20—22 选用合适的原料制备下列化合物。

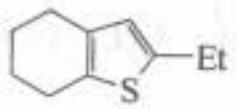




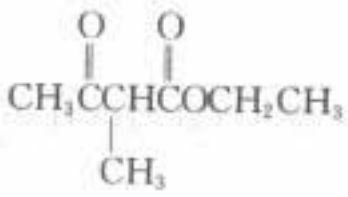




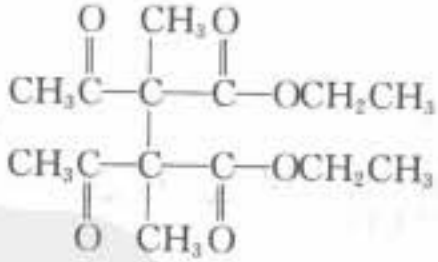




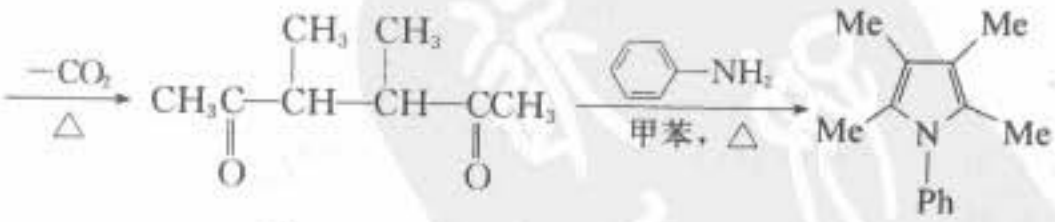
解 (i) $2\ CH_3COCH_2CH_3 \xrightarrow[HOC_2H_5]{NaOC_2H_5} CH_3CCHCOCH_2CH_3 \xrightarrow{2CH_3I}$



$$2\ CH_3CCHCOCH_2CH_3 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{I_2}$$



$$\xrightarrow{HO^-} \xrightarrow{H^+}$$



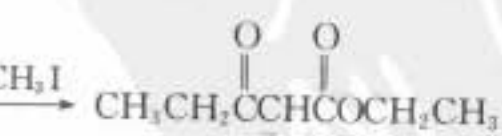
$$\xrightarrow[\triangle]{-CO_2}$$

$$\xrightarrow[\text{甲苯，}\triangle]{}$$

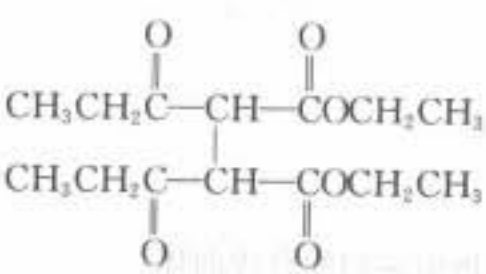
(ii) $2\ CH_3COCH_2CH_3 \xrightarrow[HOC_2H_5]{NaOC_2H_5} CH_3CCHCOCH_2CH_3 \xrightarrow{NaNH_2}$



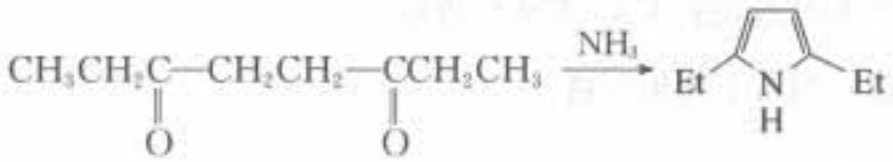
$$\xrightarrow{CH_3I}$$



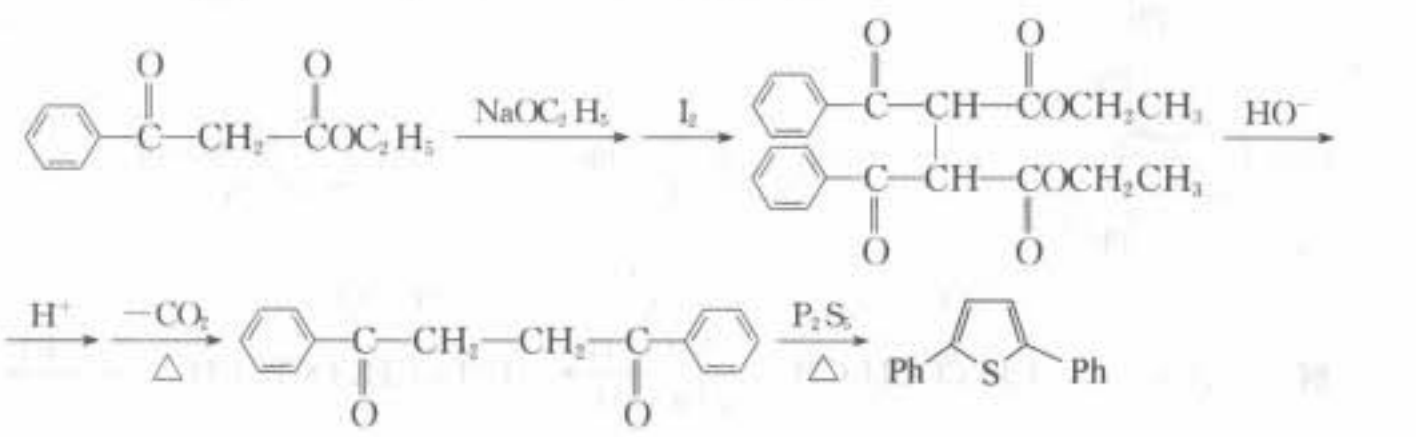
$$\xrightarrow{I_2}$$

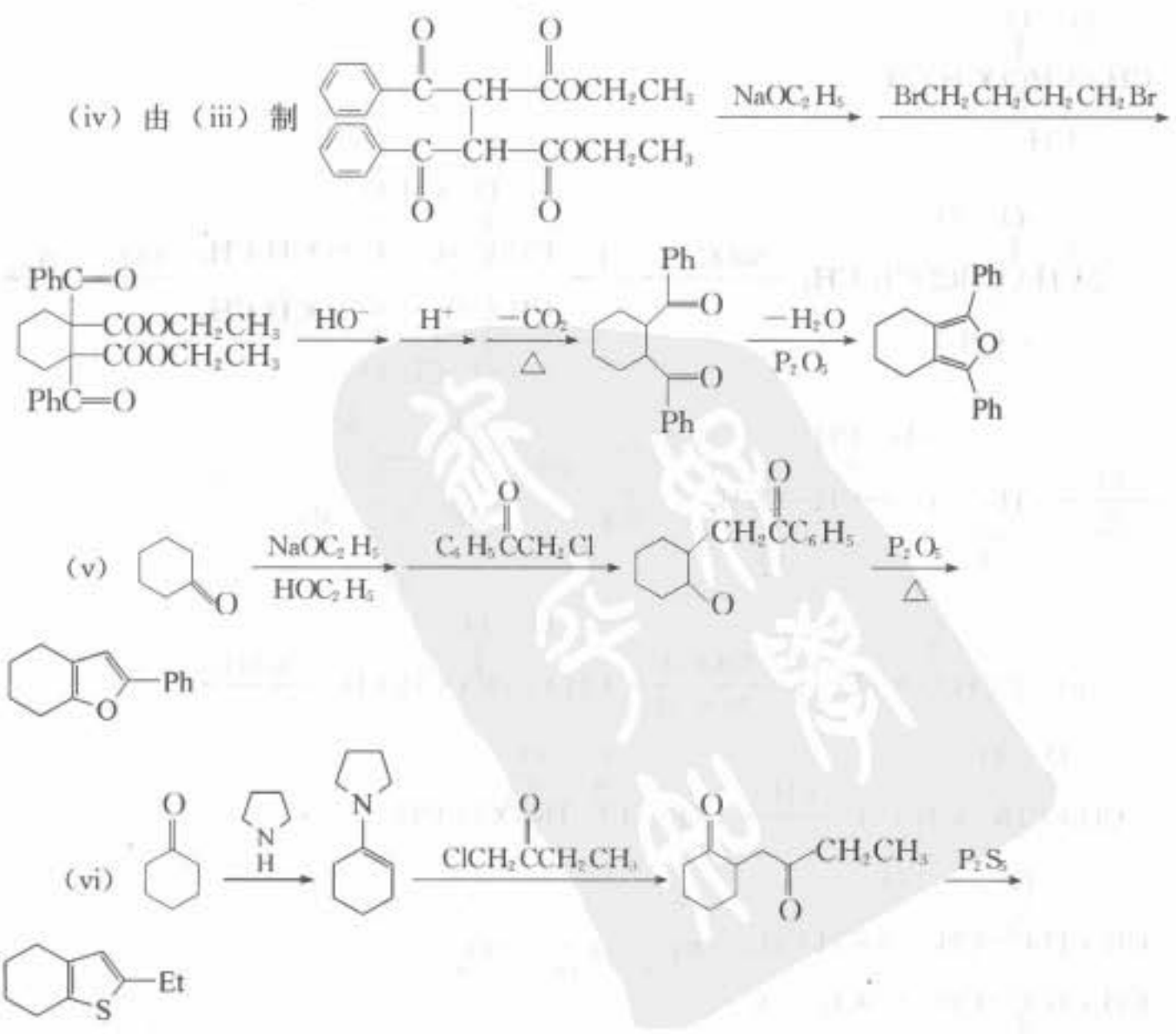


$$\xrightarrow[\triangle]{HO^-}{}^{H^+}\xrightarrow{-CO_2}$$

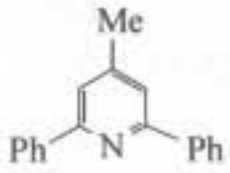


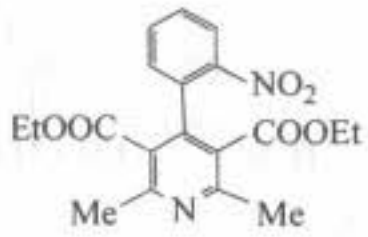


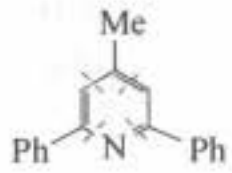




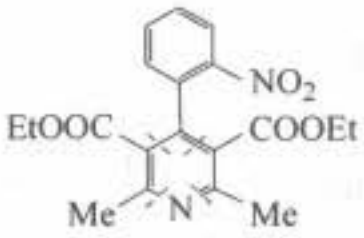
习题 20—23　请对下列化合物作出合理的切割，并指出它们的合成前体。

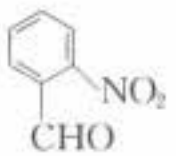
(i) 

(ii) 

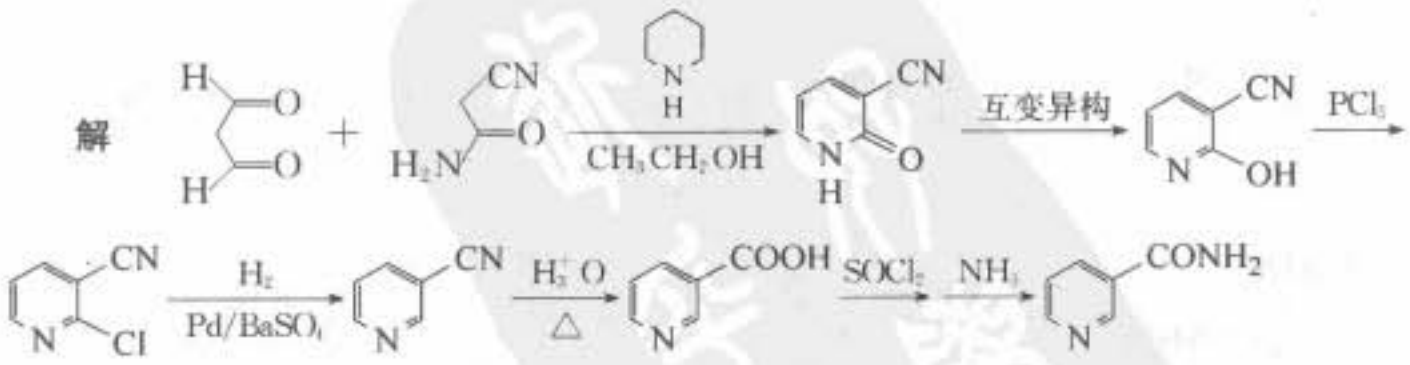
解 (i) 

原料前体为：CH_3CHO，NH_3，$2PhCCH_2COOC_2H_5$（$PhCCH_2COOC_2H_5$ 中 C 上有 O）

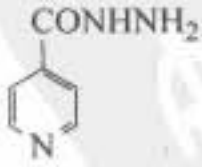
(ii) 

原料前体为：  ，NH_3，$2CH_3CCH_2COOC_2H_5$（$CH_3CCH_2COOC_2H_5$ 中 C 上有 O）

习题 20—24 3-吡啶甲酰胺又称为烟酰胺，它能参与机体的氧化还原过程，能促进组织的新陈代谢。请选用不超过 4 个碳的有机物和合适的无机试剂合成烟酰胺。

解 

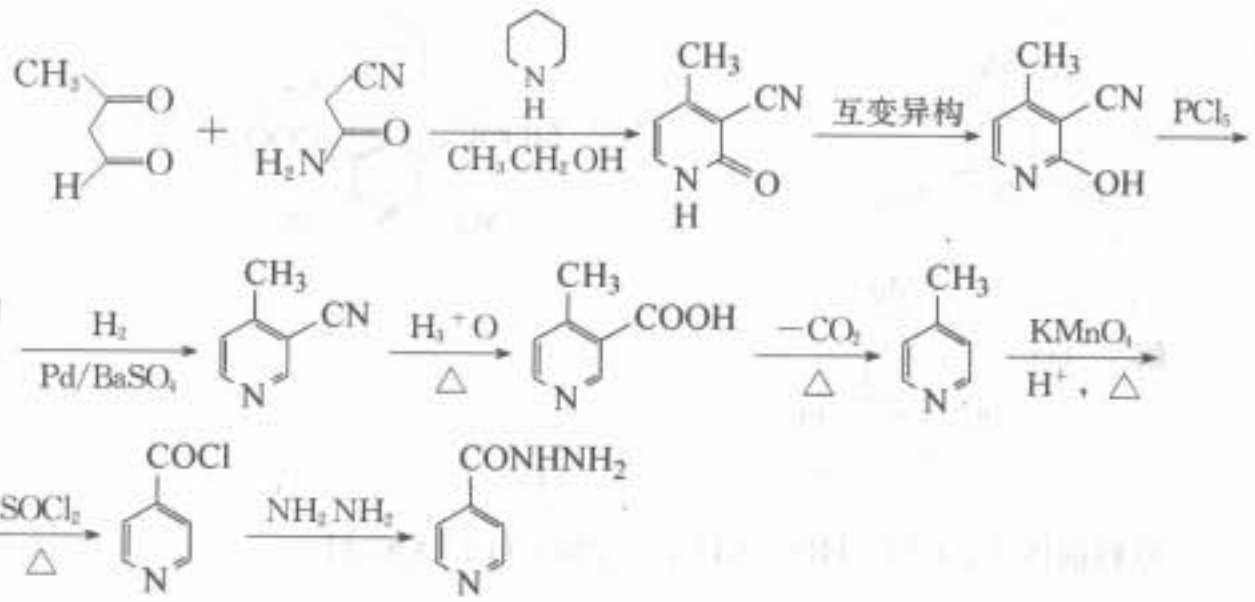
习题 20—25 “雷米封”是一个很好的医治结核病的药物，它的结构式如下：



(i) 请写出“雷米封”的学名；(ii) 选用不超过 4 个碳的有机物和合适的无机试剂合成雷米封。

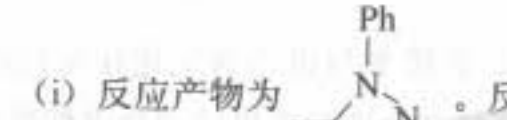
解 (i)“雷米封”的学名为 4-吡啶甲酰肼。

(ii)



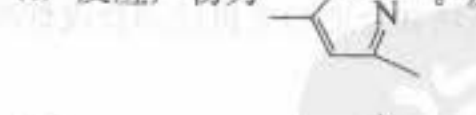
习题 20—26　完成下列反应并写出相应的反应机理。

(i)

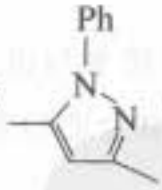


(ii)

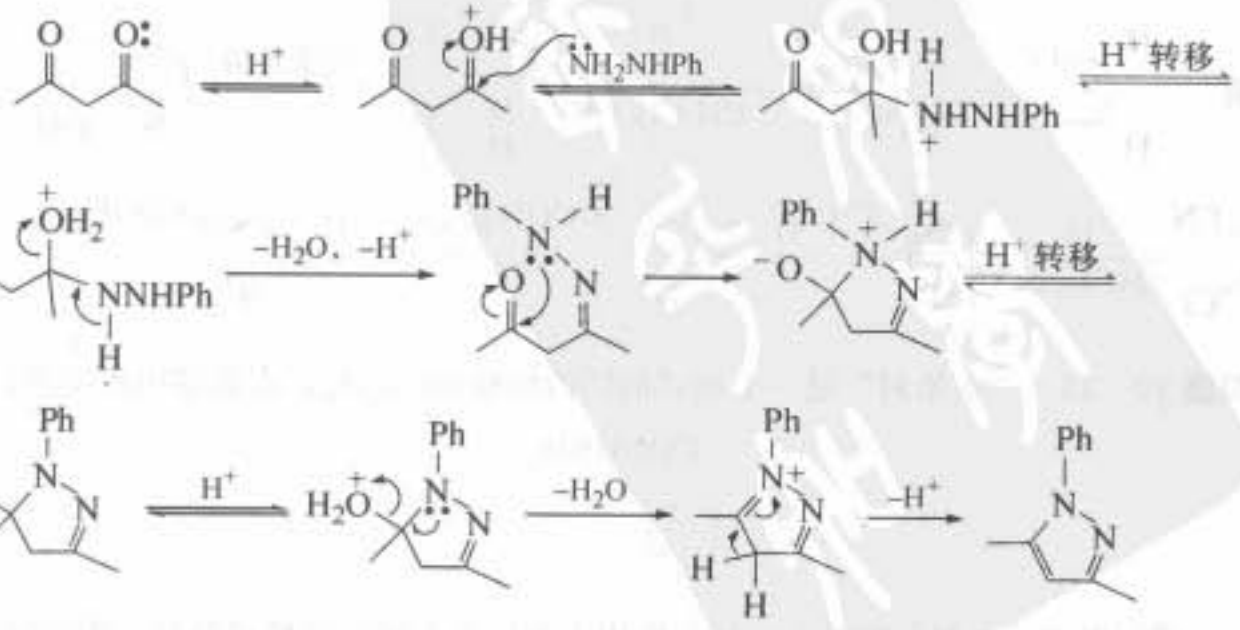
(iii)



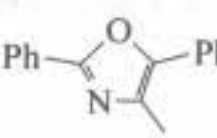
解　(i) 反应产物为



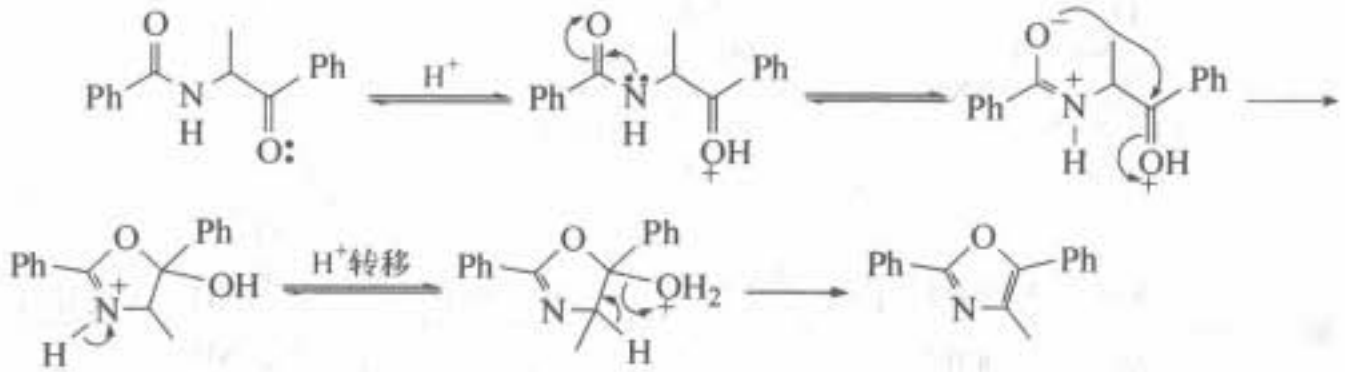
。反应机理如下：

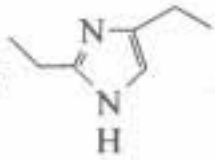


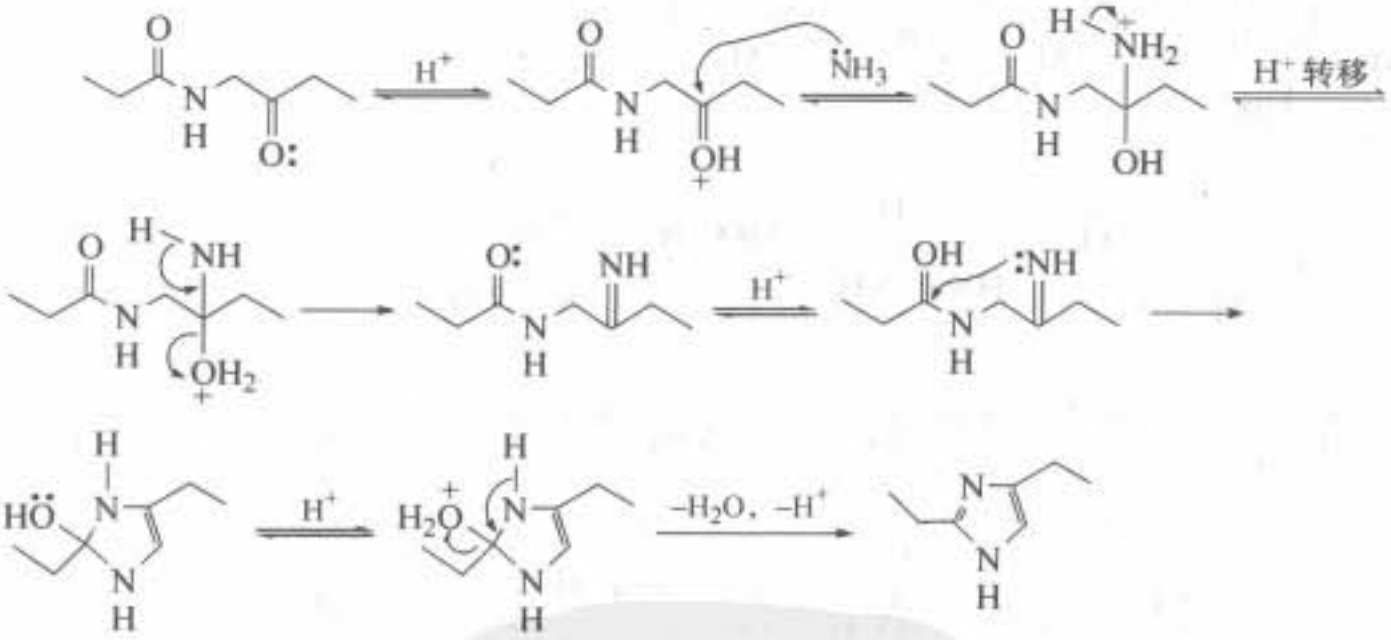
(ii) 反应产物为



。反应机理如下：



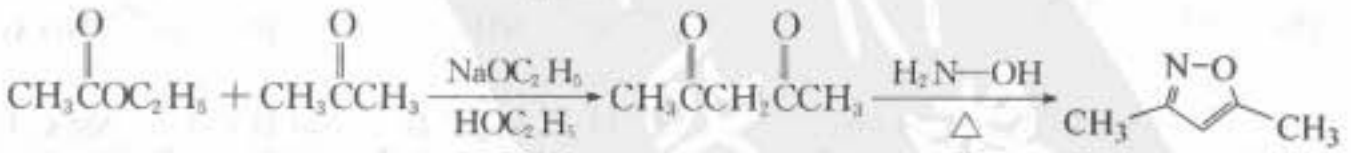
(iii) 反应产物为  。反应机理如下：



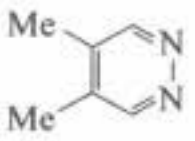
习题 20—27 用不超过3个碳的有机物和合适的无机试剂制备3,5-二甲基异噁唑。

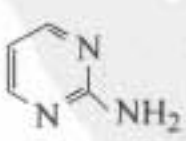
解

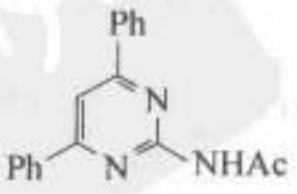


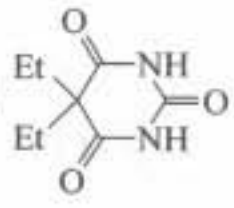


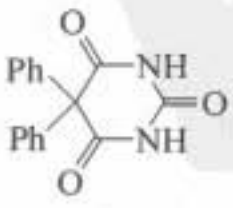
习题 20—28 请选用苯和不超过5个碳的有机物和适当的无机物为原料合成：

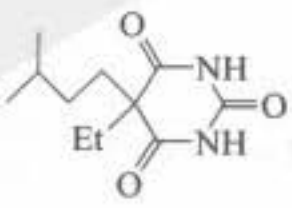
(i) 

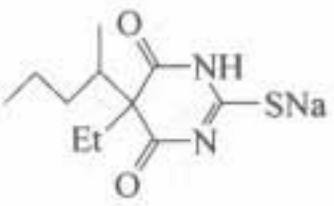
(ii) 

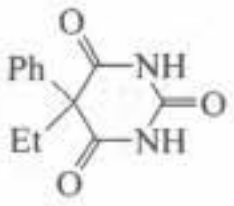
(iii) 

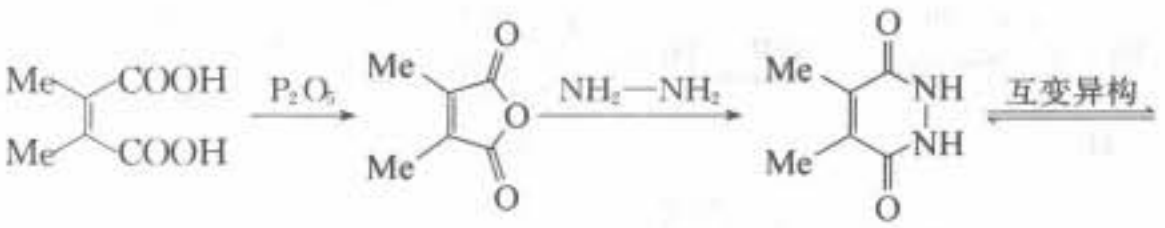
(iv) 

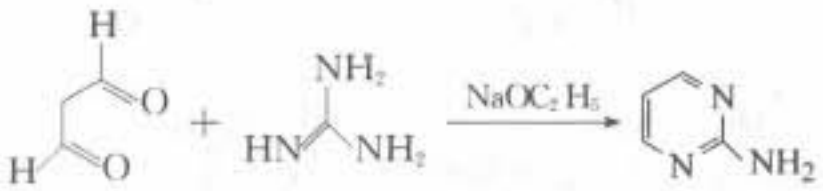
(v) 

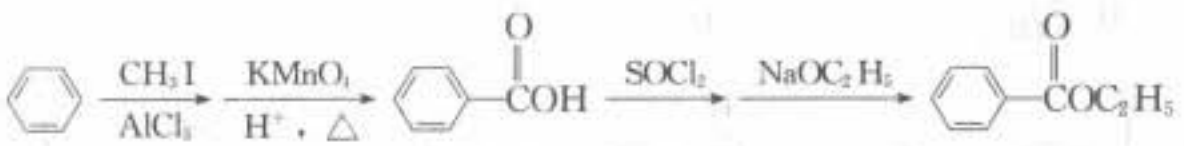
(vi) 

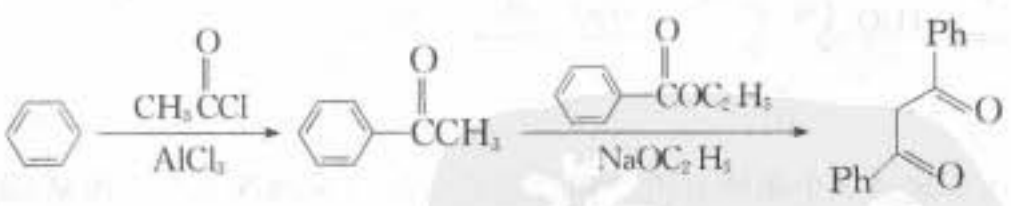
(vii) 

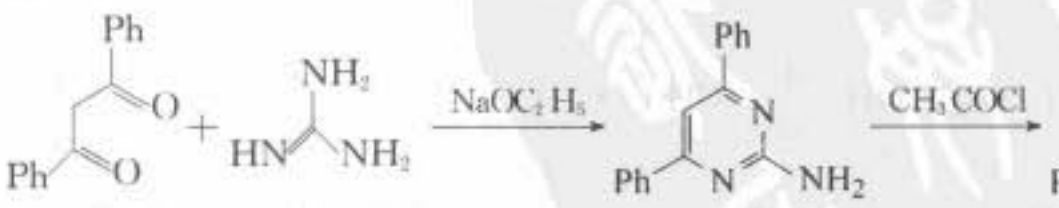
(viii) 

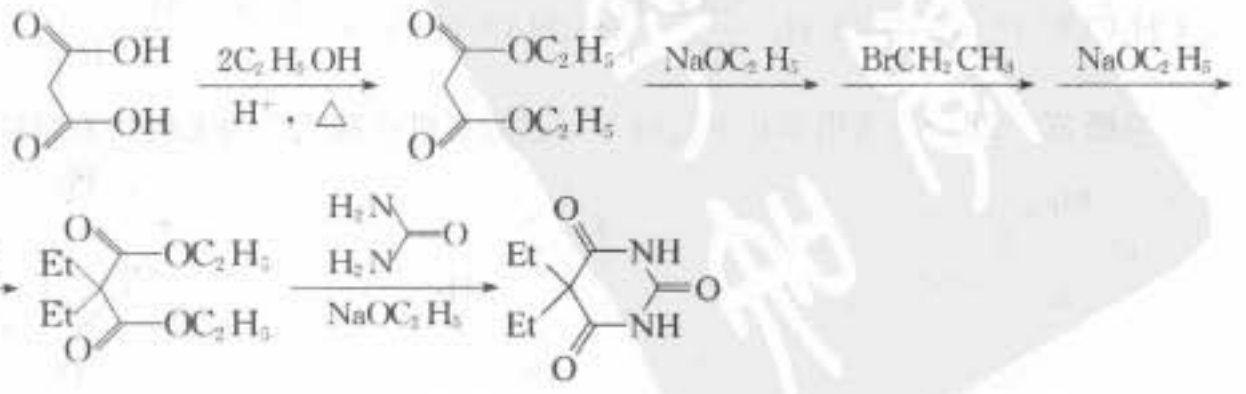
解 (i) 

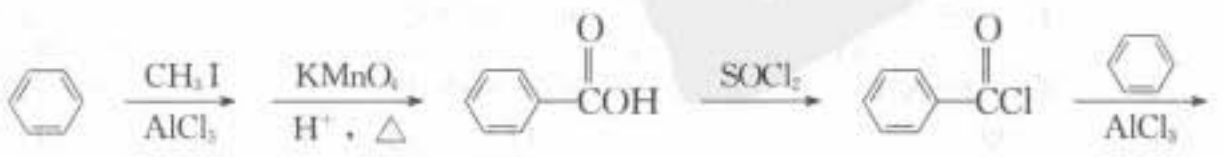
(ii) 

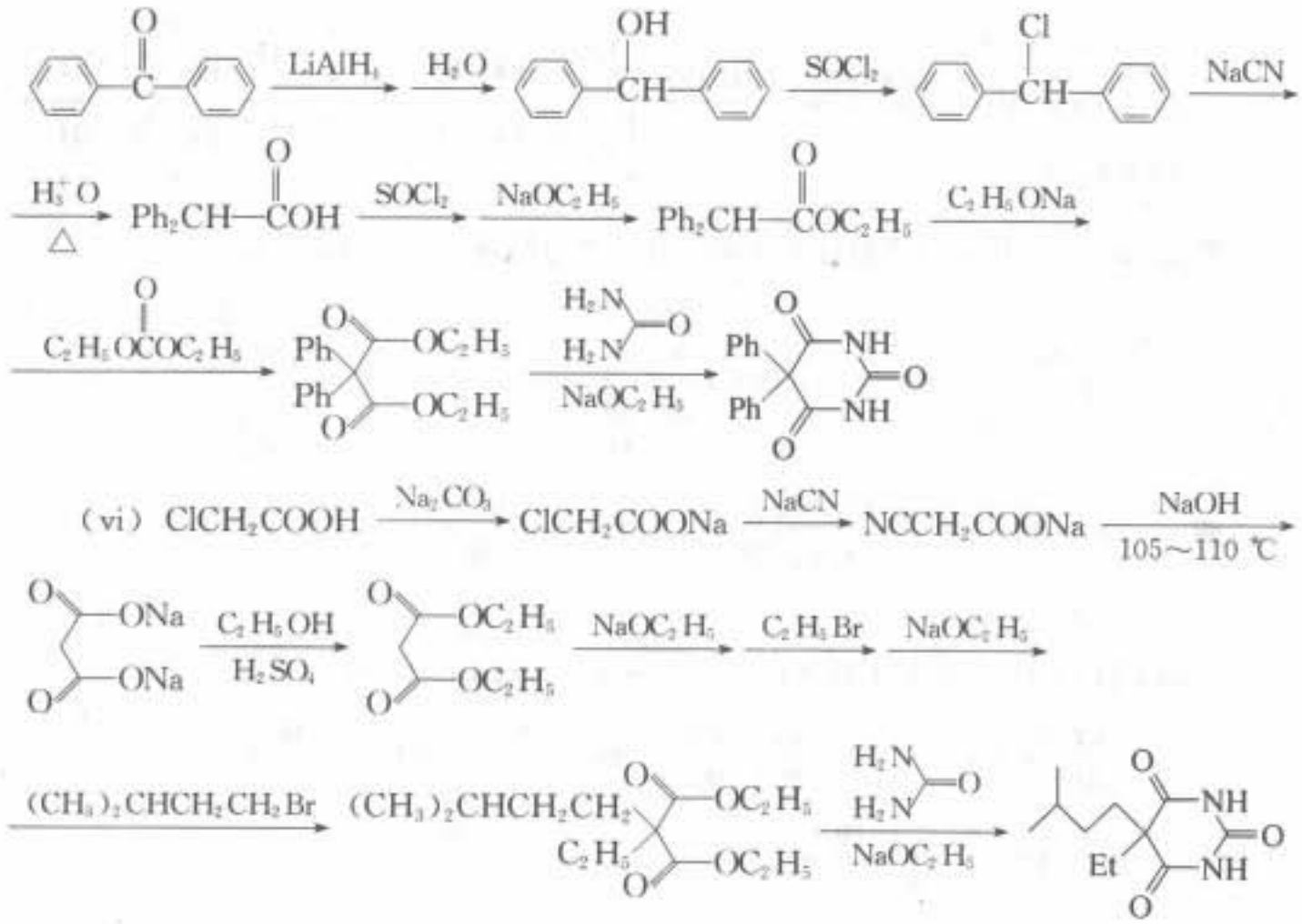
(iii) 

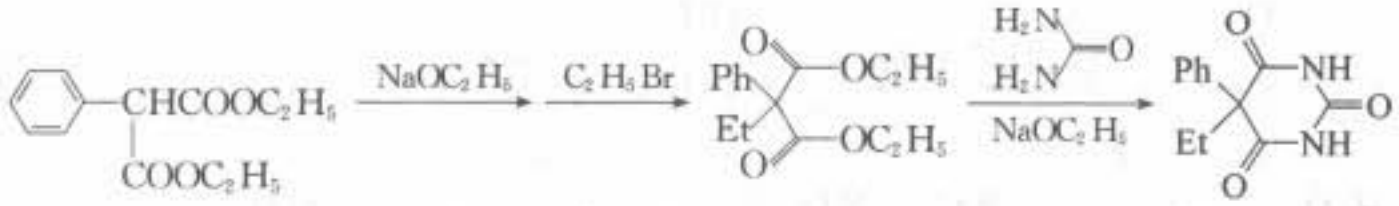




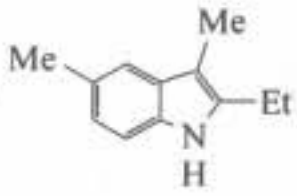
(iv) 

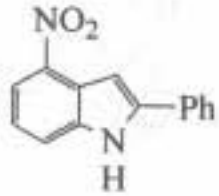
(v) 

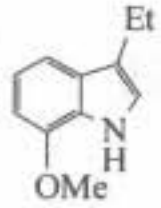

LiAlH4
H2O
SOCl2
NaCN
H3O+
△
Ph2CH—COH
NaOC2H5
Ph2CH—COC2H5
C2H5ONa
C2H5OCOC2H5
Ph
OC2H5
H2N
NH
O
(vi) ClCH2COOH
Na2CO3
ClCH2COONa
NCCH2COONa
105～110 ℃
C2H5OH
H2SO4
(CH3)2CHCH2CH2Br
(CH3)2CHCH2CH2
C2H5
Et
(vii)
CH3CH2CH2CHBr
CH3
CH3CH2CH2CH
互变异构
SH
SNa
(viii)
HCHO + HCl
ZnCl2
60 ℃
CH2Cl
CH2COOH
H+
CH2COOC2H5



习题 20—29 用苯和不超过 3 个碳的有机物为原料合成下列化合物。

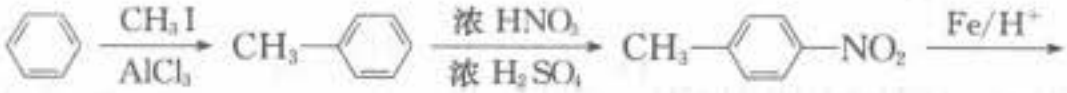
(i) 

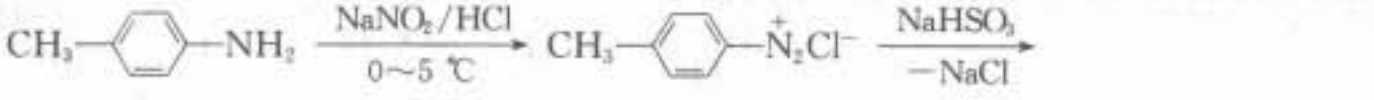
(ii) 

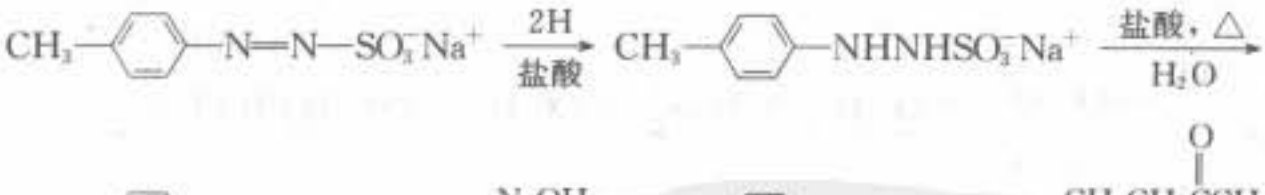
(iii) 

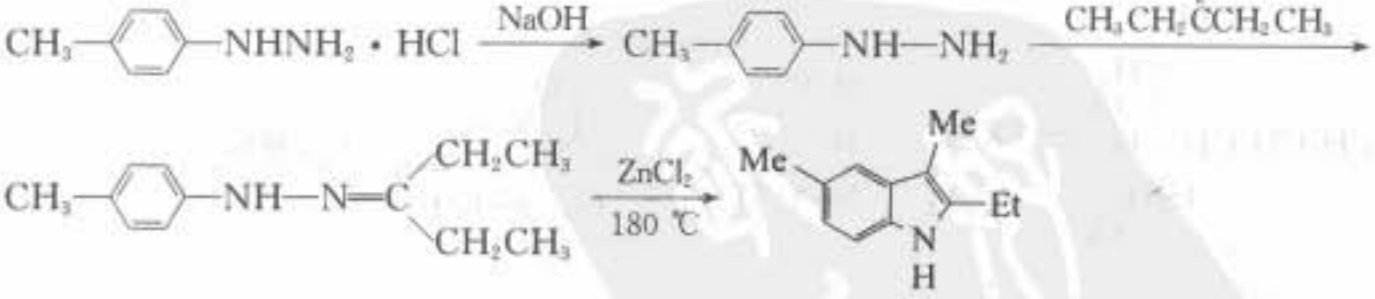
解 (i) $2CH_3CH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Li,\ -LiBr} 2CH_3CH_2Li \xrightarrow[\text{醚}]{CuX} (CH_3CH_2)_2CuLi$

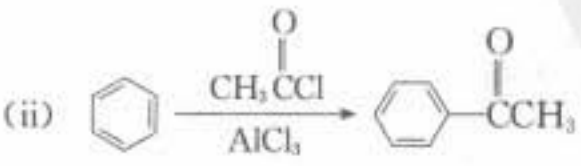
$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}Cl + (CH_3CH_2)_2CuLi \xrightarrow{\text{乙醚}} CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_3$$

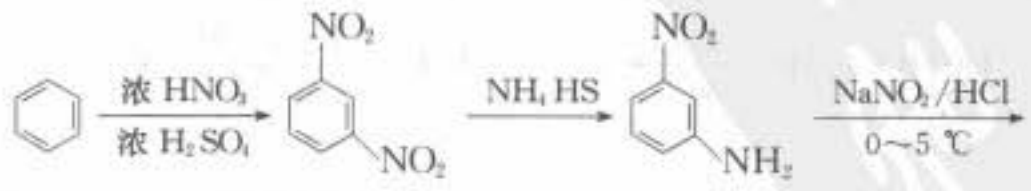


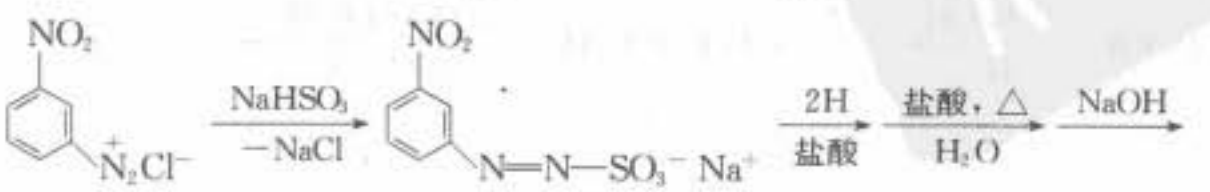


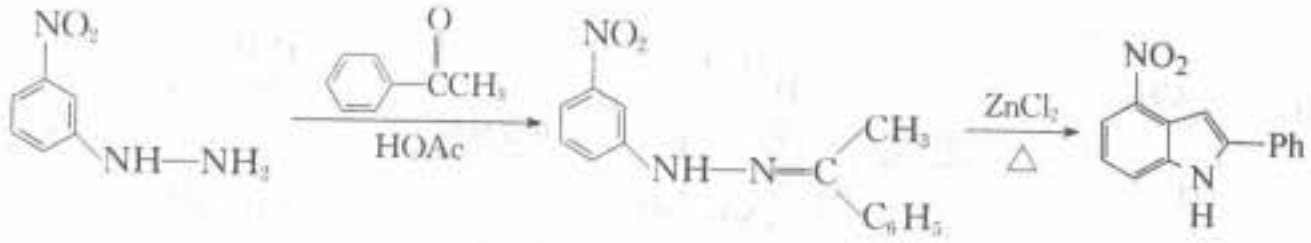




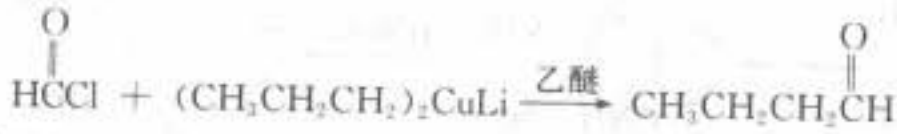
(ii) 

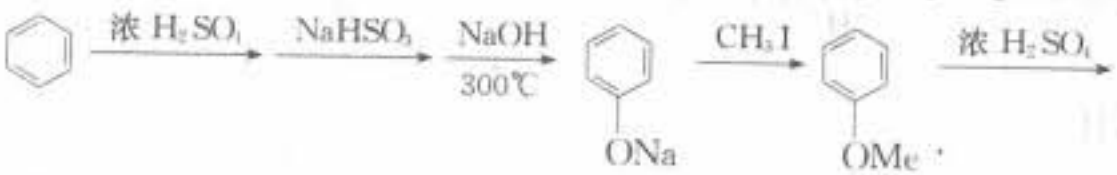




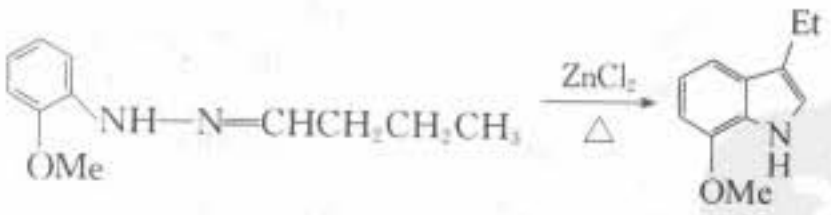


(iii) $2CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow[\text{无水乙醚}]{Li,\ -LiBr} 2CH_3CH_2CH_2Li \xrightarrow[\text{醚}]{CuX} (CH_3CH_2CH_2)_2CuLi$



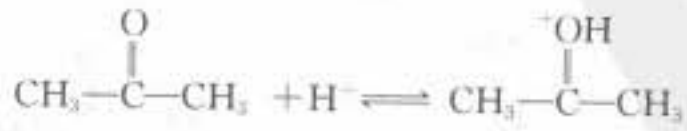


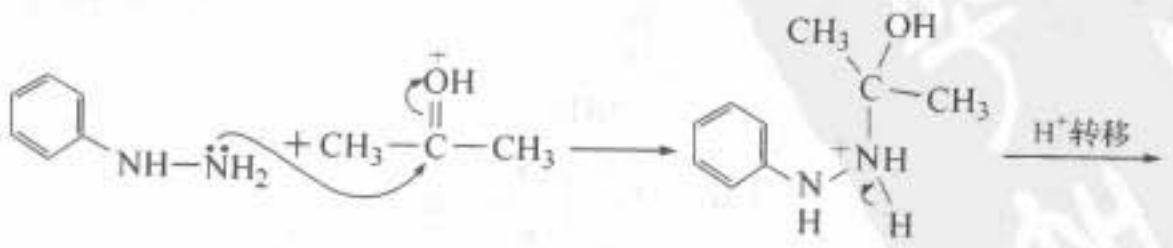


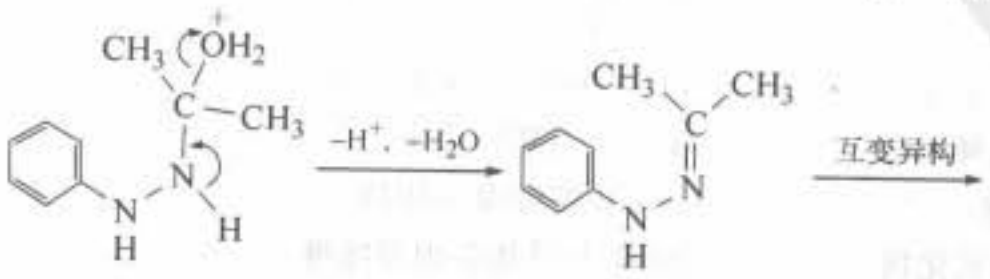


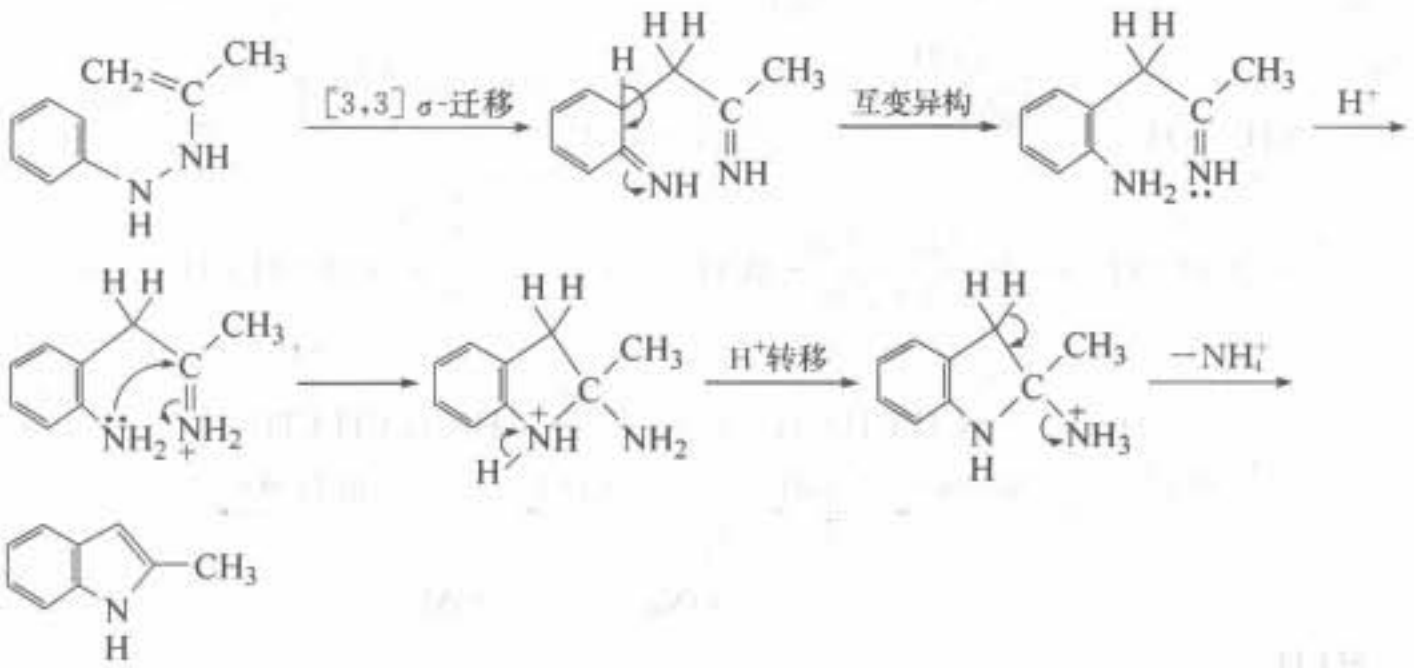
习题 20—30　写出苯肼与丙酮在氯化锌催化作用下生成 2-甲基吲哚的反应机理。

解



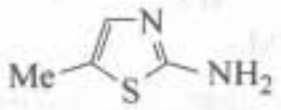


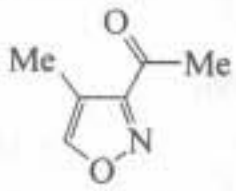


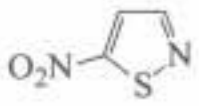


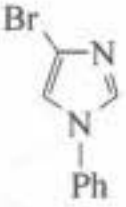
习题 20—31　命名下列化合物。

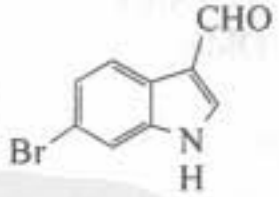
(i) 

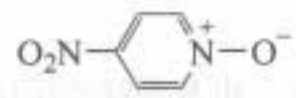
(ii) 

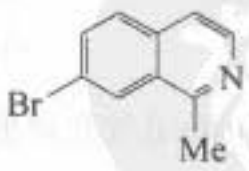
(iii) 

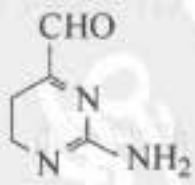
(iv) 

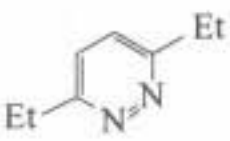
(v) 

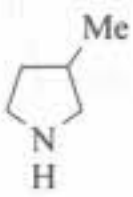
(vi) 

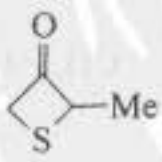
(vii) 

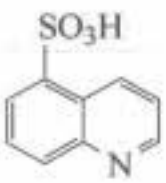
(viii) 

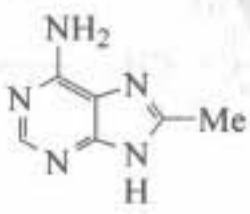
(ix) 

(x) 

(xi) 

(xii) 

(xiii) 

(xiv) 

解　(i) 2,5-呋喃二羧酸　　(ii) 5-甲基-2-氨基噻唑

(iii) 4-甲基-3-乙酰基异噁唑　　(iv) 5-硝基异噻唑

(v) *N*-苯基-4-溴咪唑　　(vi) 6-溴吲哚-3-甲醛

(vii) 对硝基吡啶-*N*-氧化物　　(viii) 1-甲基-7-溴异喹啉

（ix）2-氨基嘧啶-4-甲醛　　（x）3,6-二乙基哒嗪

（xi）3-甲基四氢吡咯　　（xii）2-甲基-3-噻丁酮

（xiii）喹啉-5-磺酸　　（xiv）8-甲基-6-氨基嘌呤

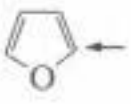
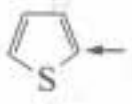
习题 20—32　下列杂环化合物与所给的试剂发生一取代反应，请指出发生反应的位置，并说明理由（用极限式表示）。

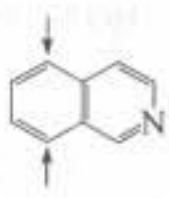
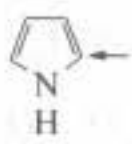
（i）呋喃与乙酸酐在三氯化铝作用下反应　　（ii）噻吩与硫酸反应

（iii）吡啶与氨基钠反应　　（iv）α-呋喃甲醇与 Cl_2 反应

（v）N-氧化吡啶与溴的四氯化碳溶液反应　　（vi）咪唑与邻苯二甲酸酐反应

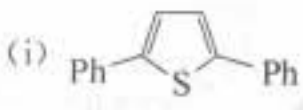
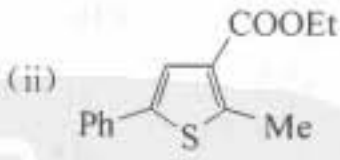
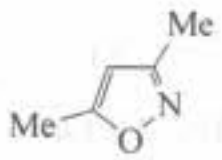
（vii）异喹啉与硝酸和硫酸的混合酸反应　　（viii）吡咯与吡啶三氧化硫加合物反应

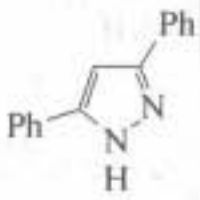
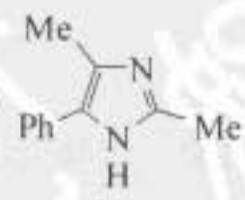
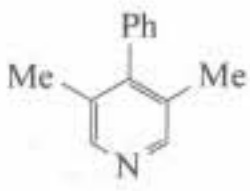
解　（i）  　（ii）  　（iii）  　（iv） 

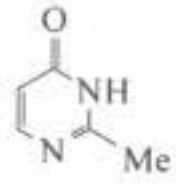
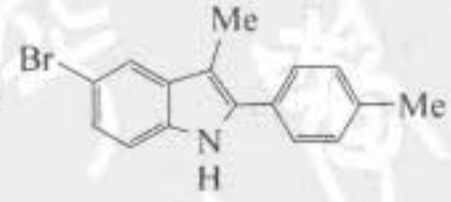
（v）  　（vi）  　（vii）  　（viii） 

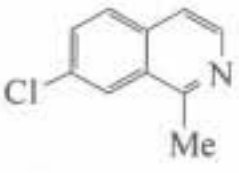
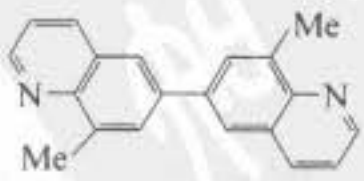
理由略。

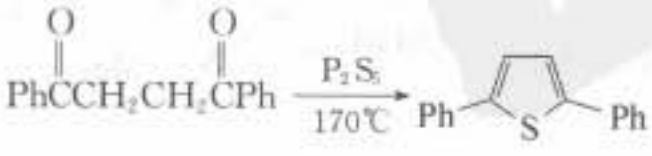
习题 20—33　以脂肪族或苯型化合物为原料，合成下列化合物。

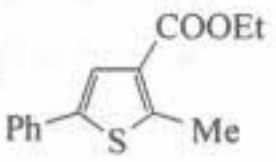
（i）  　（ii）  　（iii） 

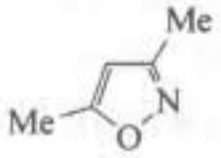
（iv）  　（v）  　（vi） 

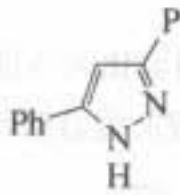
（vii）  　（viii） 

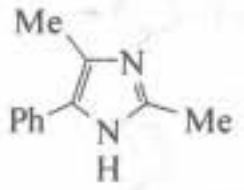
（ix）  　（x） 

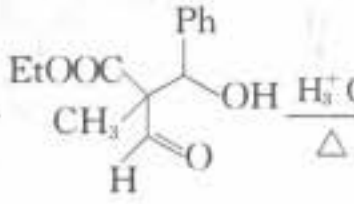
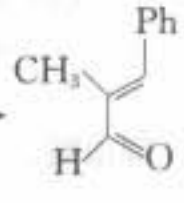
解　（i） 

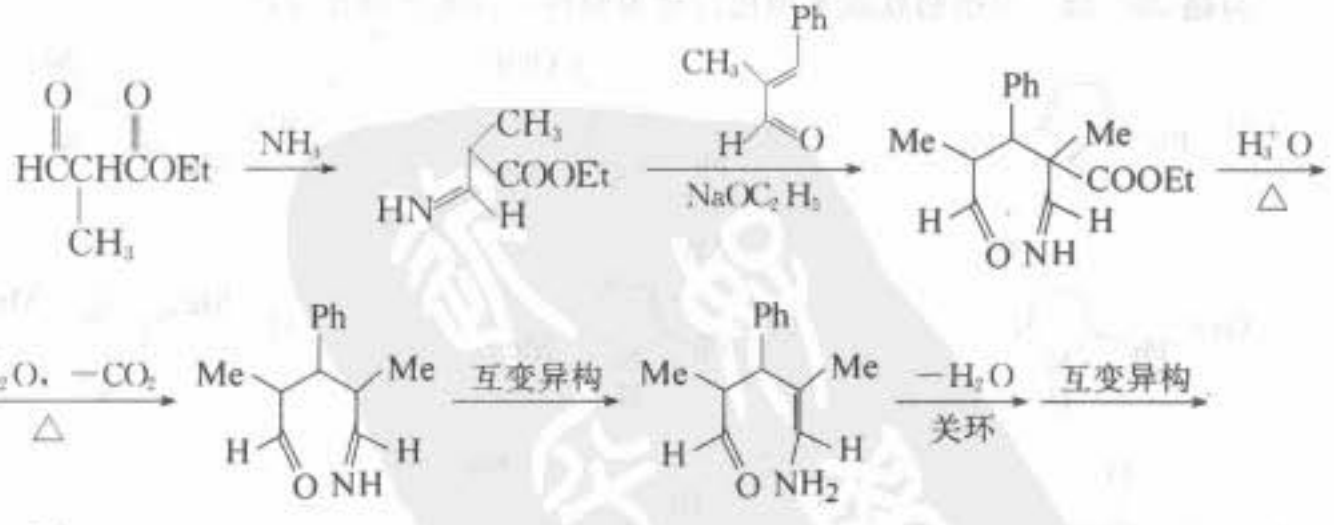
(ii) $CH_3CCH_2COOEt \xrightarrow[NaOC_2H_5]{PhCCH_2Cl} PhCCH_2CHCCH_3 \xrightarrow[170℃]{P_2S_5}$ 

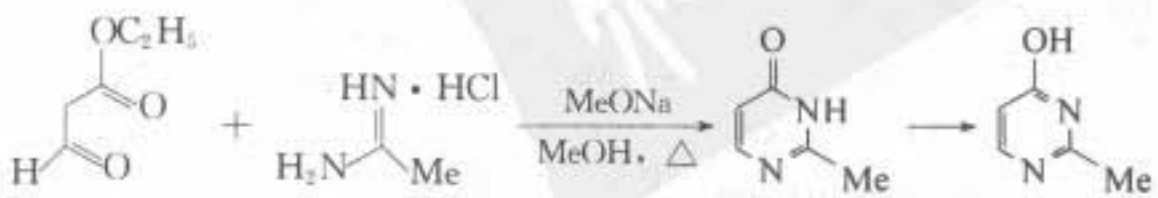
(iii) $CH_3CCH_2CCH_3 + H_2N-OH \xrightarrow{\triangle}$ 

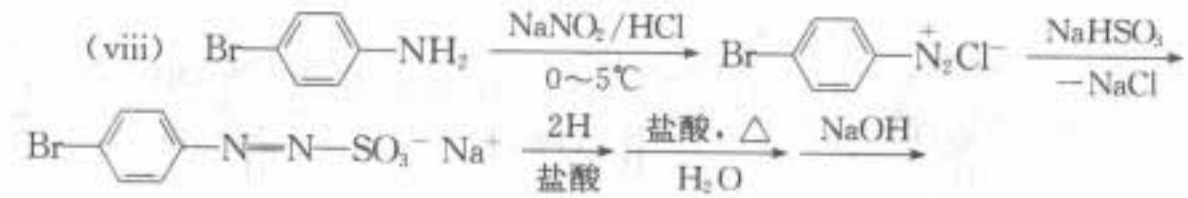
(iv) $PhCCH_2CPh + H_2N-NH_2 \xrightarrow[\triangle]{H^+,\ O}$ 

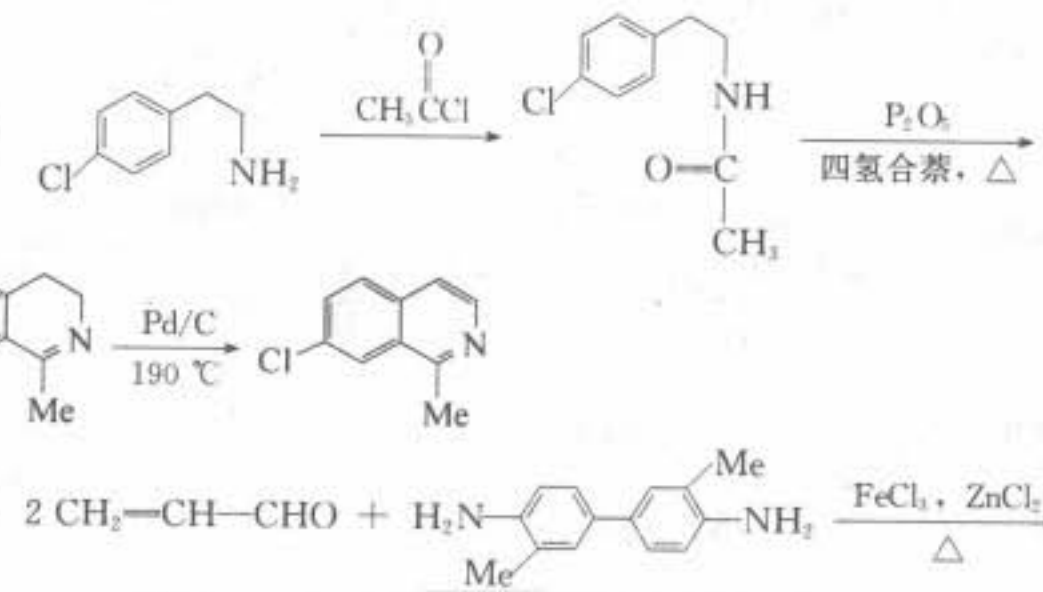
(v) $PhCCH-NHCCH_3$ (CH_3) $\xrightarrow[HOAc,\ 120℃]{NH_4^+\ OAc^-}$ 

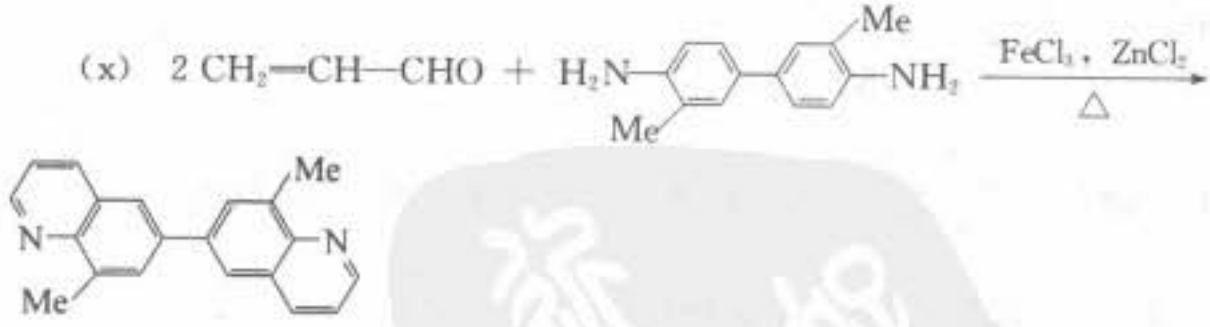
(vi) $HCCHCOEt$ (CH_3) $\xrightarrow[NaOC_2H_5]{PhCHO}$  $\xrightarrow[\triangle]{H^+,\ O}$ $\xrightarrow[\triangle]{-H_2O,\ -CO_2}$ 



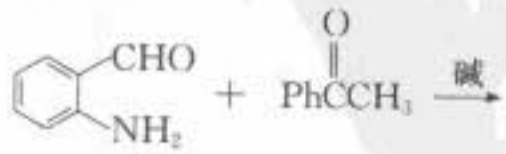
(vii) 

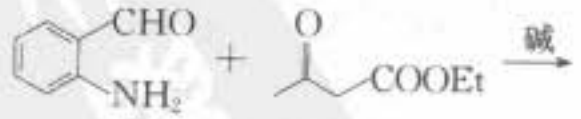
(viii) 

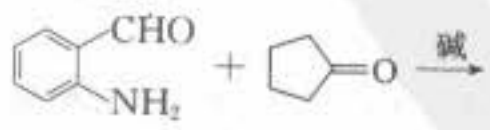
(ix) 

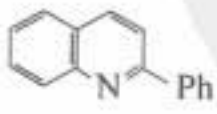
(x) 

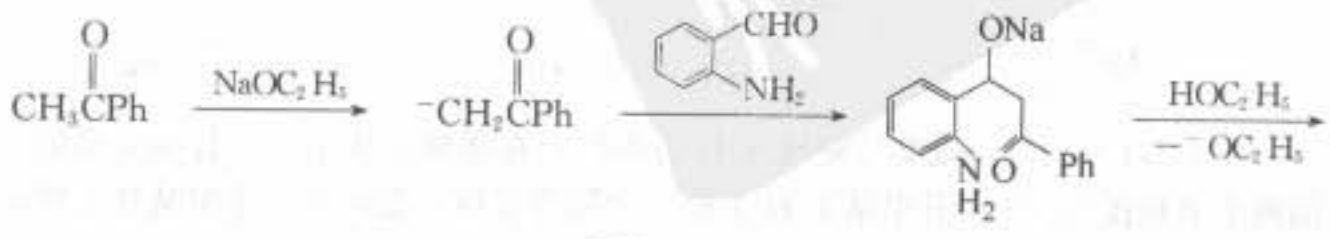
习题 20—34 完成下列反应，写出相应的反应机理。

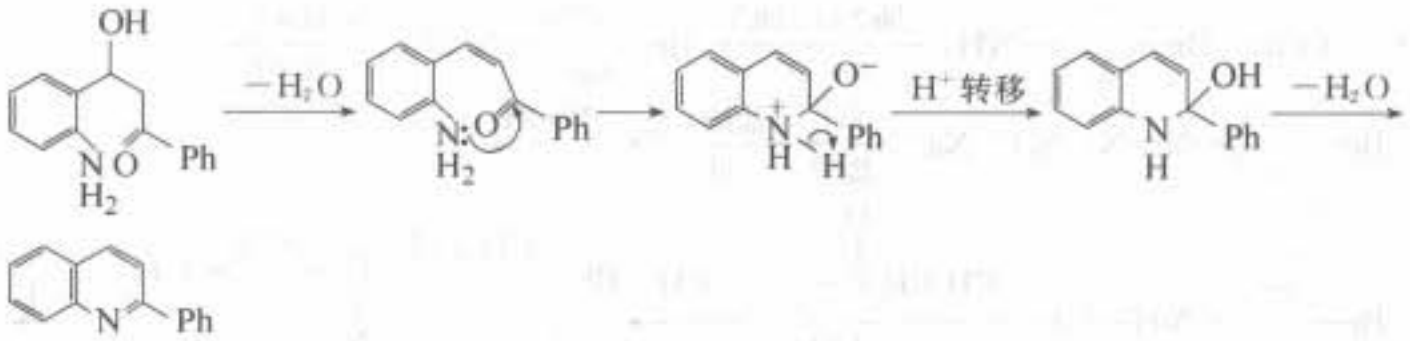
(i) 

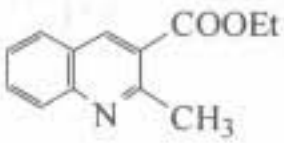
(ii) 

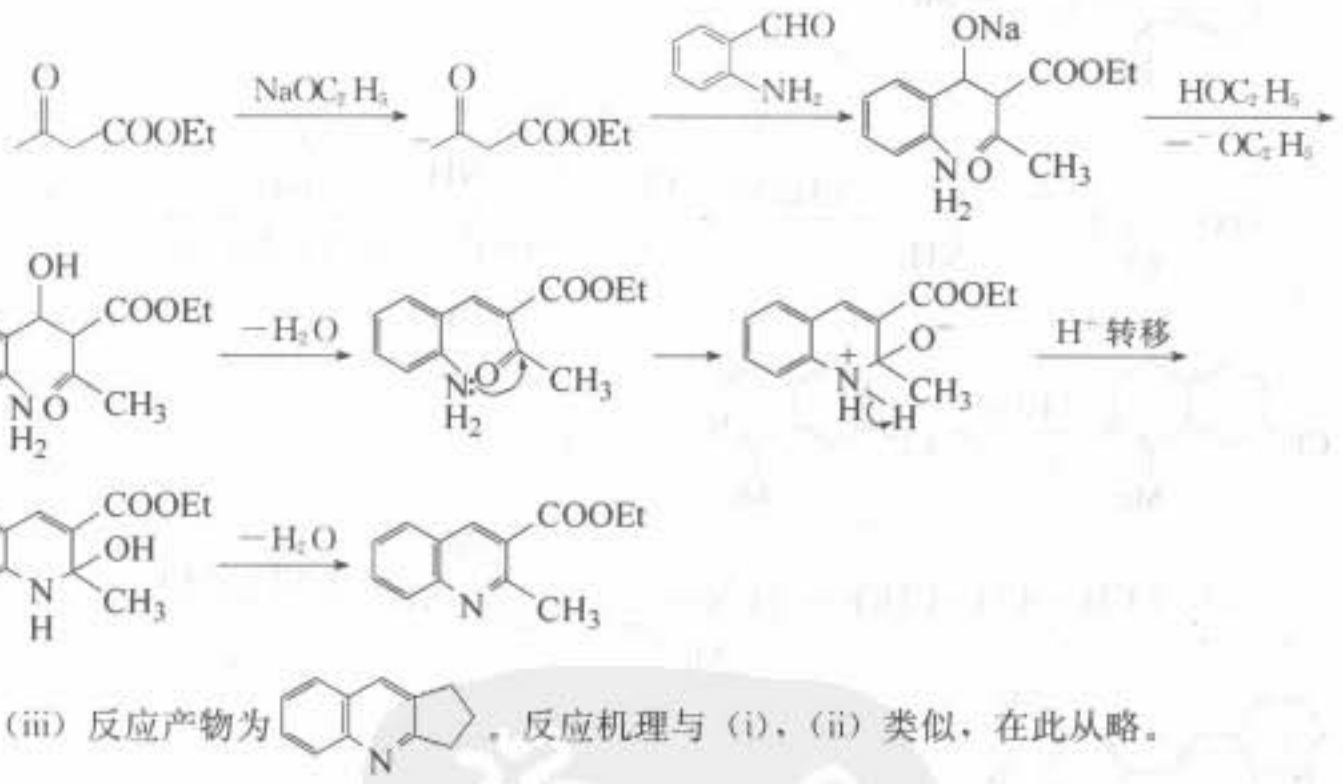
(iii) 

解 (i) 反应产物为  ，反应机理如下：





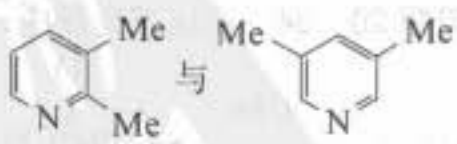
(ii) 反应产物为  。反应机理如下：

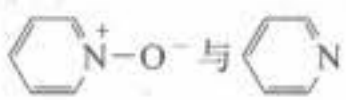


(iii) 反应产物为 。反应机理与 (i)、(ii) 类似，在此从略。

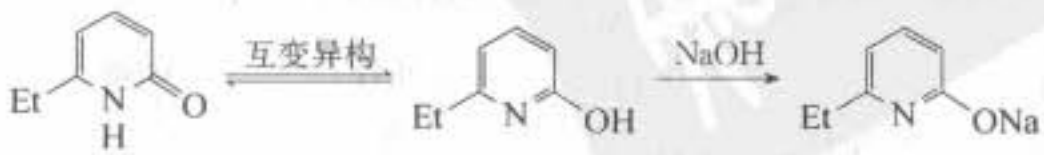
习题 20—35 举例说明下列各组化合物在化学性质上的区别。

(i) 

(ii) 

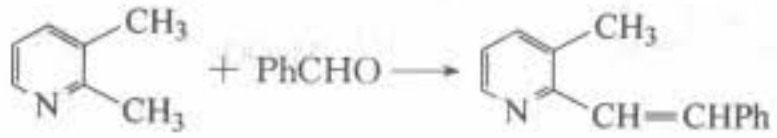
(iii) 

解 (i) 左式为吡啶衍生物，有碱性，没有酸性；右式为不饱和环酰胺类化合物，氮原子上有活泼氢，有酸性，能溶于碱中。



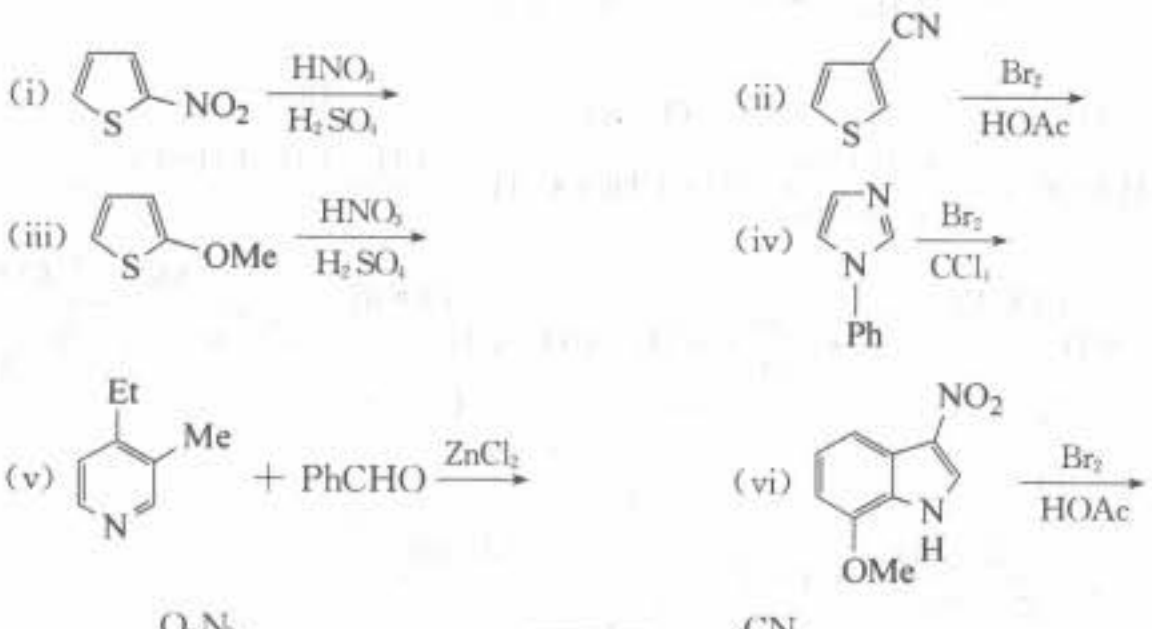
(ii) 2,4,6 位烷基吡啶的侧链 α-H 有酸性，在强碱催化下可进行缩合反应。右式的两个甲基在 3,5 位，其甲基上 H 不能发生缩合反应；左式有一个甲基在 2 位，该甲

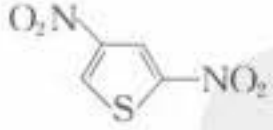
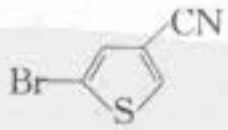
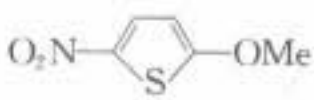
基上的氢有酸性，在强碱催化下，能与醛、酮等化合物发生缩合反应。

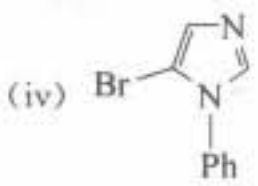
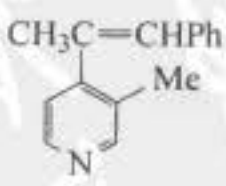
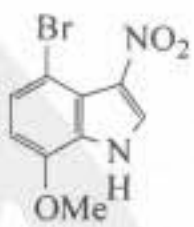


（iii）右式是吡啶，左式是吡啶氧化物。吡啶不易发生芳香亲电取代反应，而易发生芳香亲核取代反应。若发生亲电取代反应，取代基主要进入 C-3 位和 C-5 位，而亲核取代反应主要发生在 C-2 位和 C-4 位。吡啶氧化物既容易发生芳香亲电取代反应，也容易发生芳香亲核取代反应，且发生这两种取代反应时，取代基都进入 C-2 位和 C-4 位。

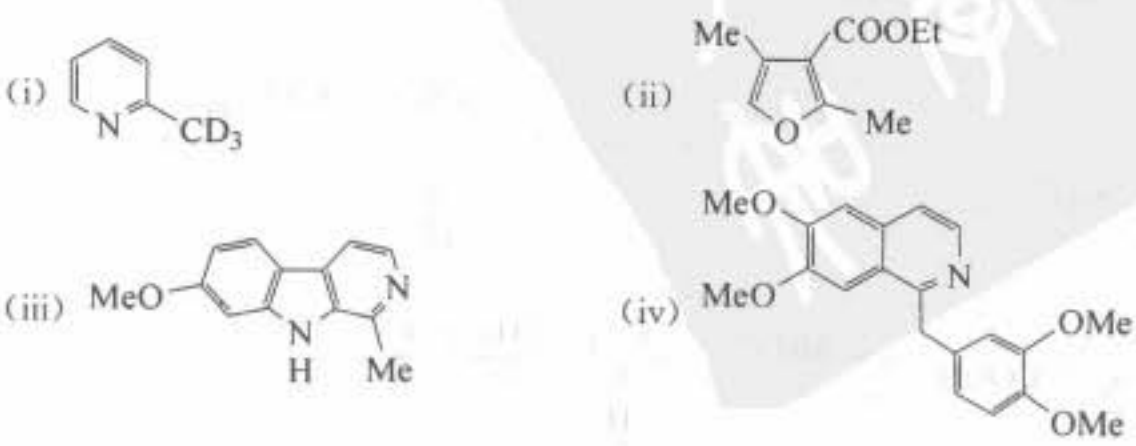
习题 20—36 预测下列反应的主要产物。

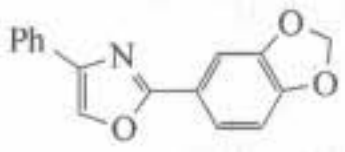


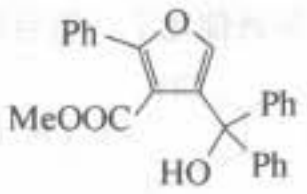
解 (i)  (ii)  (iii) 

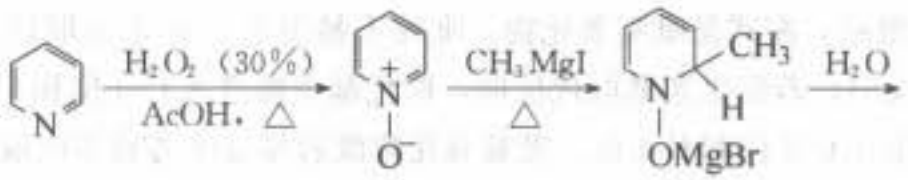
(iv)  (v)  (vi) 

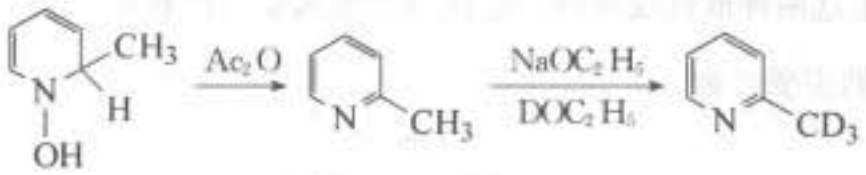
习题 20—37 选用合适的原料制备下列化合物。

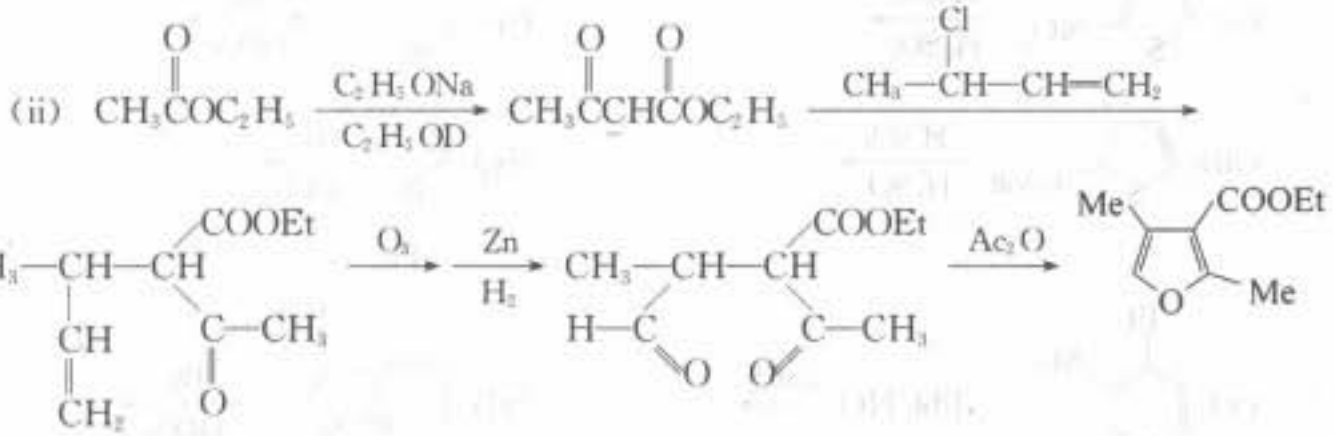


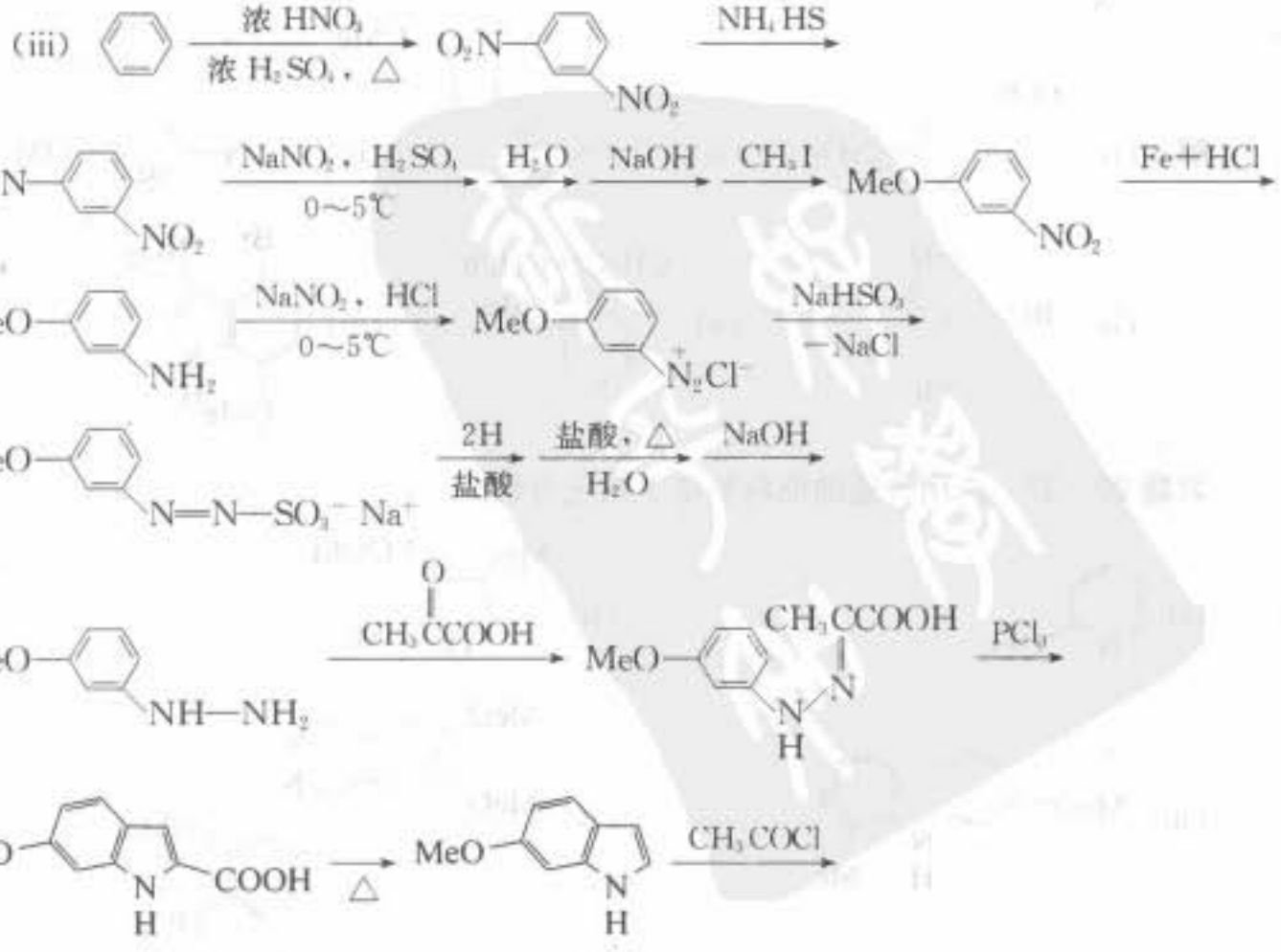
(v) 

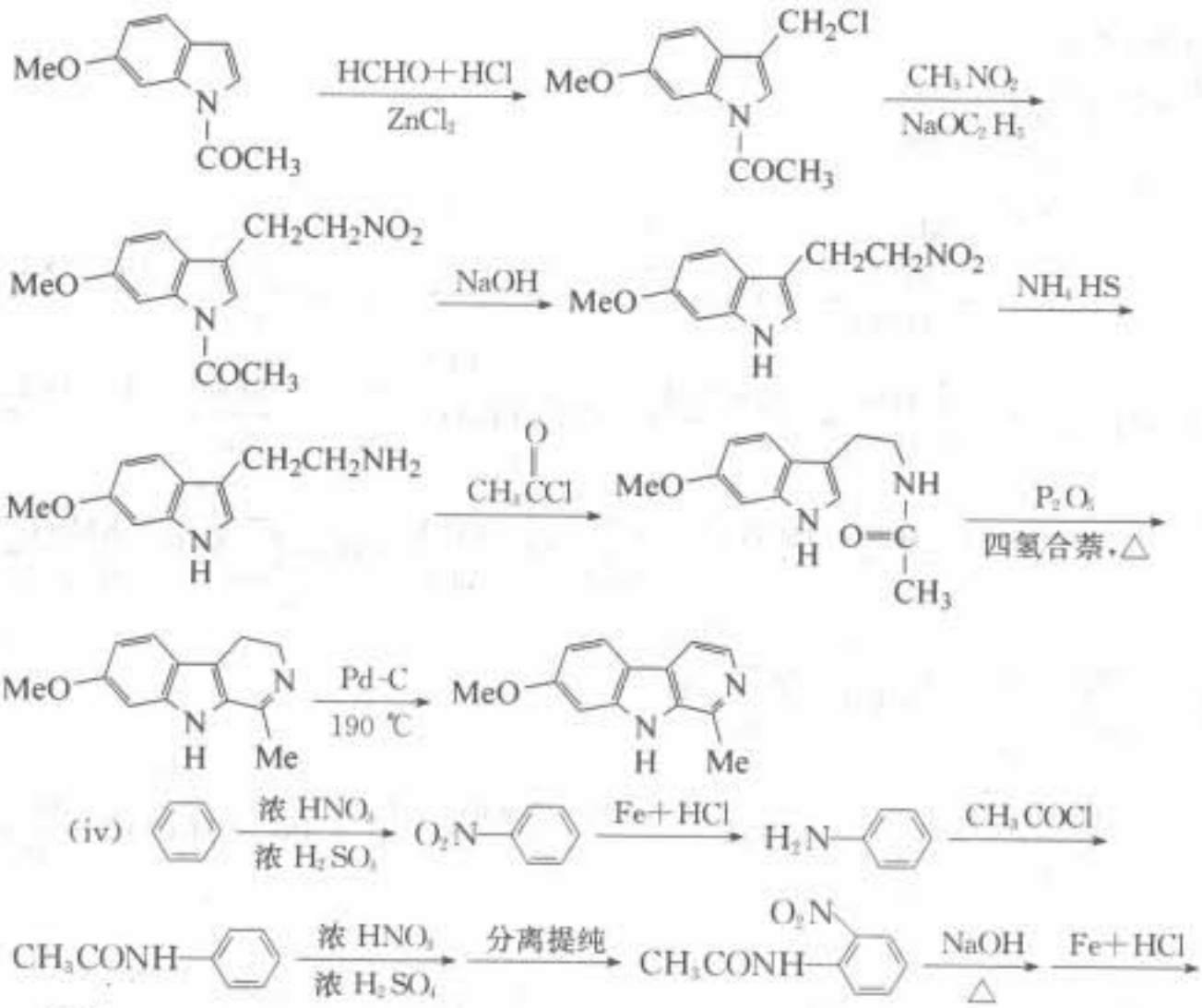
(vi) 

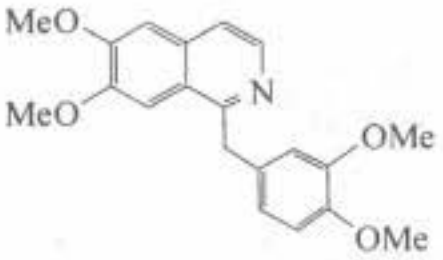
解 (i) 



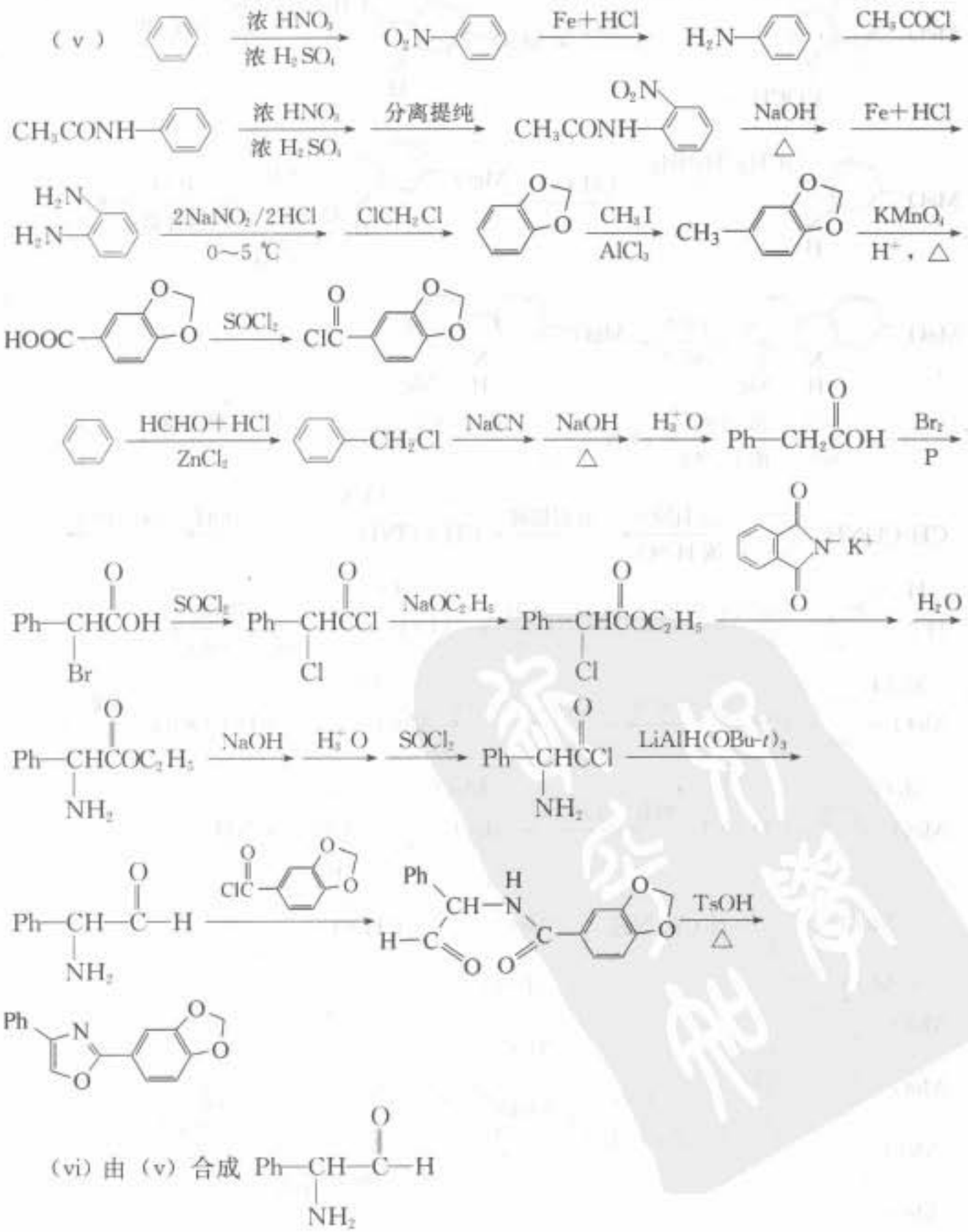
(ii) 

(iii) 

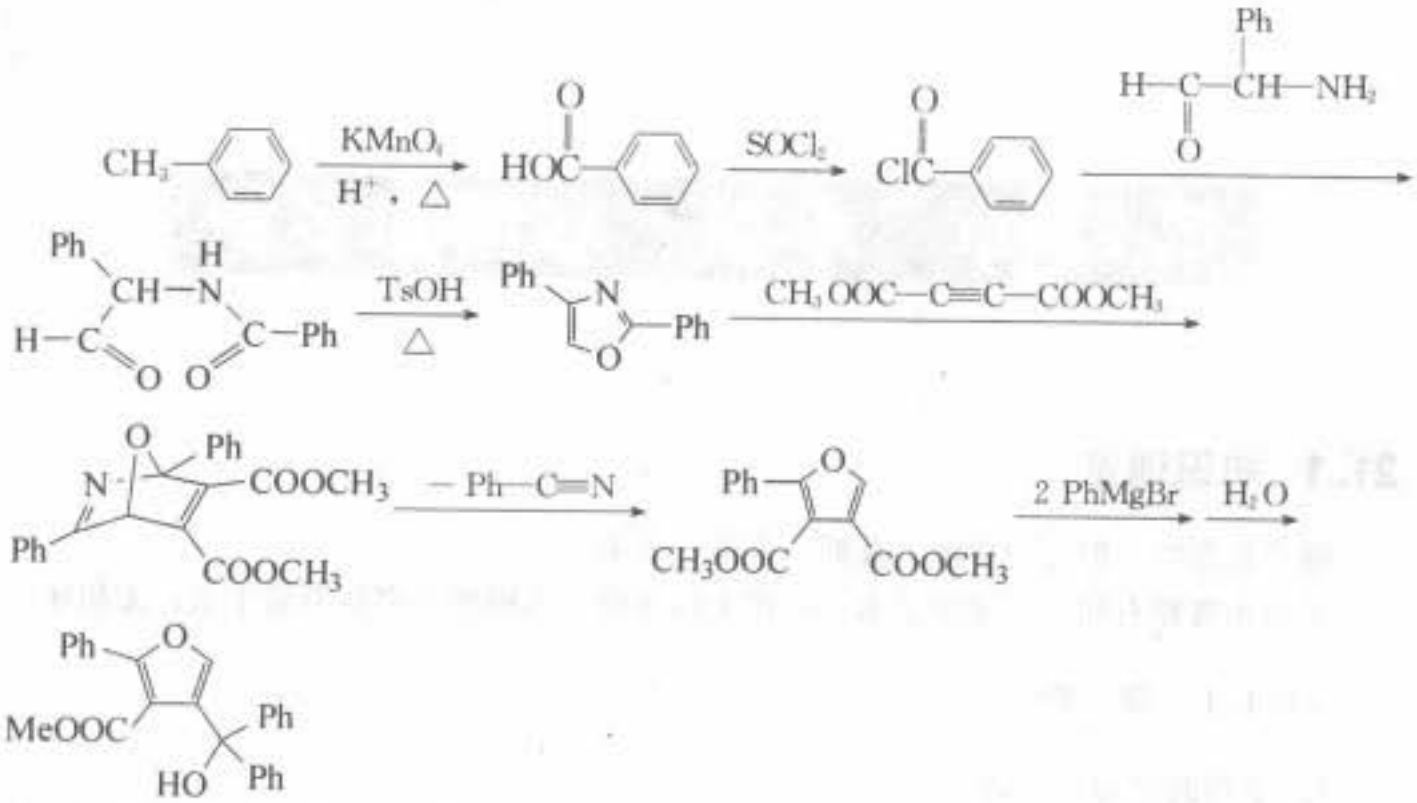

MeO
N
COCH3
HCHO+HCl
ZnCl2
CH2Cl
CH3NO2
NaOC2H5
CH2CH2NO2
NaOH
NH4HS
CH2CH2NH2
CH3CCl
O
NH
O=C
CH3
P2O5
四氢合萘,△
Pd-C
190 ℃
Me
(iv)
浓 HNO3
浓 H2SO4
O2N
Fe+HCl
H2N
CH3COCl
CH3CONH
分离提纯
NaOH
△
2NaNO2/2HCl
0～5℃
H2O
2CH3I
HCHO
HCl, ZnCl2
CH2Cl
NaCN
CH2COOH
SOCl2
NH3
LiAlH4
OMe



(v)



(vi) 由 (v) 合成


CH3
KMnO4
H+ , △
HOC
O
SOCl2
ClC
Ph
H—C—CH—NH2
O
Ph
CH—N
H
H—C
C—Ph
O O
TsOH
△
Ph
N
O
Ph
CH3OOC—C≡C—COOCH3
O
Ph
N
COOCH3
Ph
COOCH3
— Ph—C≡N
Ph
O
CH3OOC
COOCH3
2 PhMgBr
H2O
Ph
O
MeOOC
Ph
HO
Ph

第21章 单糖、寡糖和多糖

21.1 知识速览

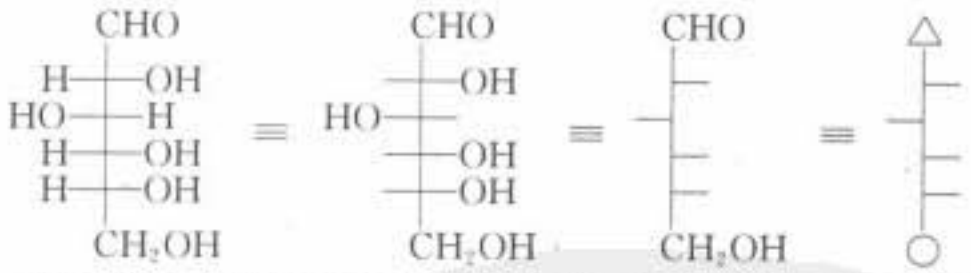
糖类化合物一般分为单糖、寡糖、多糖三大类。

单糖和寡糖有甜味，能溶于水，习惯上称为糖。多糖绝大多数不溶于水，无甜味。

21.1.1 单 糖

1. 单糖的结构和命名

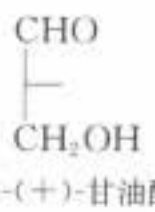
单糖分为醛糖（aldose）和酮糖（ketose）两大类。单糖的链形结构常用Fischer投影式表示。



在Fischer投影式中，糖羰基必须位于投影式的上端，碳原子编号从靠近羰基的一端开始。根据单糖Fischer投影式中最下面的一个不对称碳原子的构型将单糖分为D系列和L系列。两系列的划分是以甘油醛的结构作为标准的，若单糖中该不对称碳原子的构型与D-甘油醛的构型相同，则属于D系列；若与L-甘油醛的构型相同，则属于L系列。



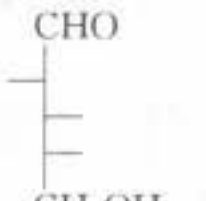
单糖的旋光方向是由实验测定的，右旋为“+”，左旋为“−”。以下列出了3～6个碳原子的醛式单糖。




D-(−)-赤藓糖

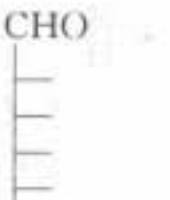

D-(−)-苏阿糖


D-(−)-核糖


D-(−)-阿拉伯糖


D-(+)-木糖


D-(−)-来苏糖


D-(+)-阿洛糖

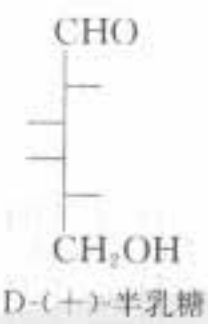

D-(+)-阿卓糖

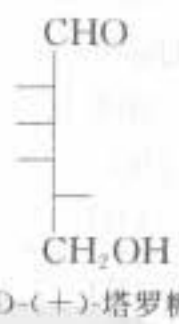

D-(+)-葡萄糖


D-(+)-古罗糖

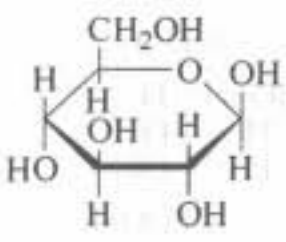

D-(+)-甘露糖

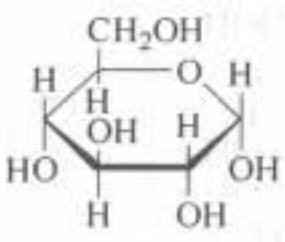

D-(+)-艾杜糖

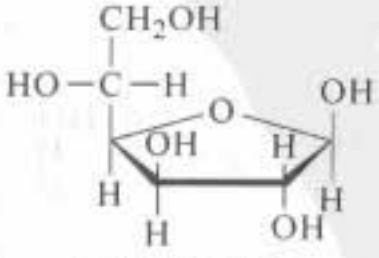

D-(+)-半乳糖

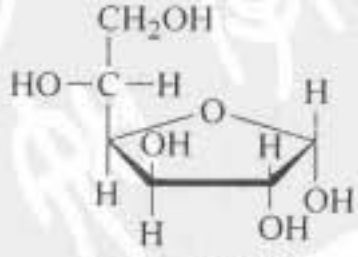

D-(+)-塔罗糖

D-葡萄糖具有变旋现象。D-葡萄糖的水溶液经放置后，其比旋光度发生变化，直至恒定的平衡值 $[\alpha]_D+52.7°$。葡萄糖的醛基既可以与C-4上的羟基形成半缩醛，也可以与C-5上的羟基形成半缩醛，前者形成五元含氧杂环糖——呋喃糖，后者形成六元含氧杂环糖——吡喃糖。由链形结构转变为半缩醛结构时，原来的醛基碳变成了手性碳，半缩醛羟基与C-5的羟甲基在环平面同一侧的为β-异构体，不在环平面同一侧的为α-异构体。葡萄糖既以链形结构又以环状结构存在，链形结构和环状结构处于平衡状态，但主要以环状结构存在，其环状结构常用Haworth透视式表示。


β-D-(+)-吡喃葡萄糖


α-D-(+)-吡喃葡萄糖


β-D-呋喃葡萄糖


α-D-呋喃葡萄糖

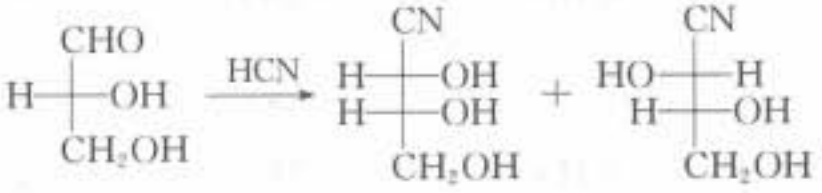
葡萄糖只能与1分子醇形成缩醛，不和$NaHSO_3$反应，在IR中没有羰基的伸缩振动吸收峰，但可与Fehling试剂、Tollens试剂、H_2NOH、HCN等发生反应。

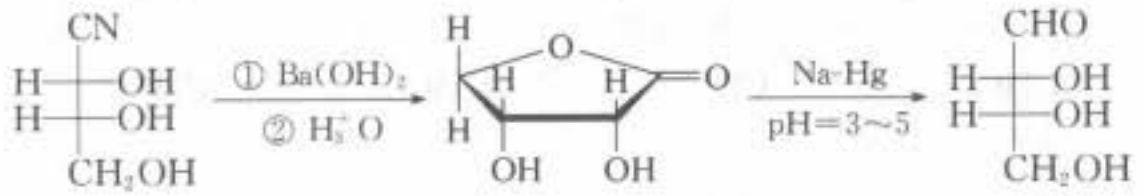
2. 单糖的反应

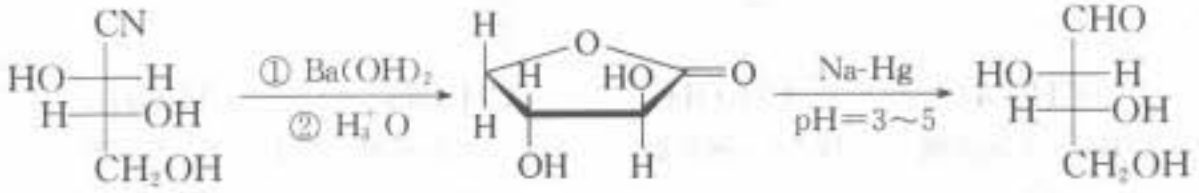
糖是多羟基醛或多羟基酮，所以具有醛、酮、醇的共性。此外糖还具有一些特殊性质。

(1) 糖的递增反应

常用的方法是氰化增碳法。既可用于合成，也可用于糖的结构测定。

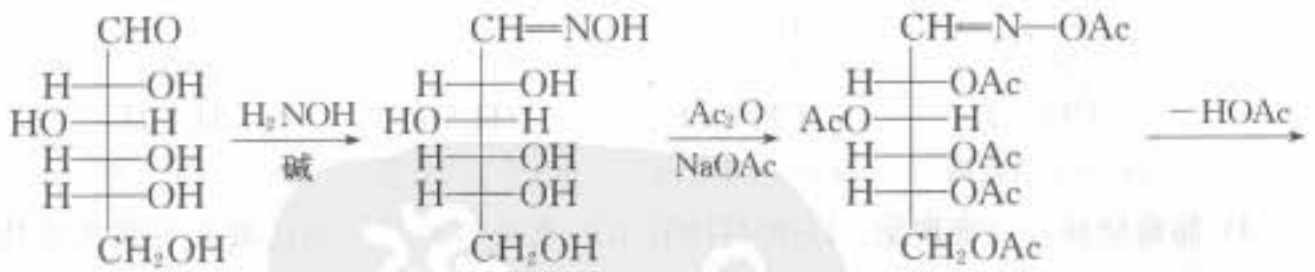


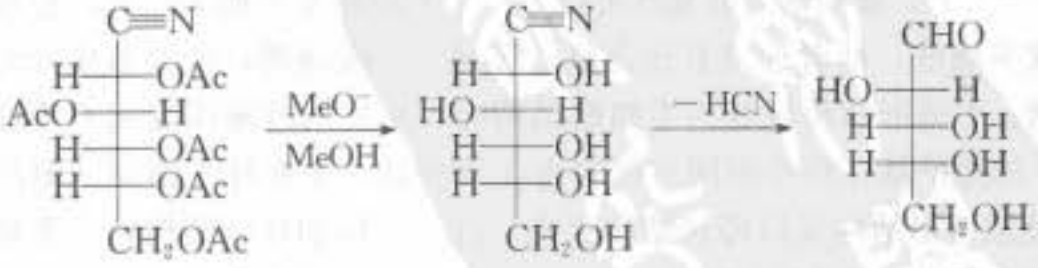




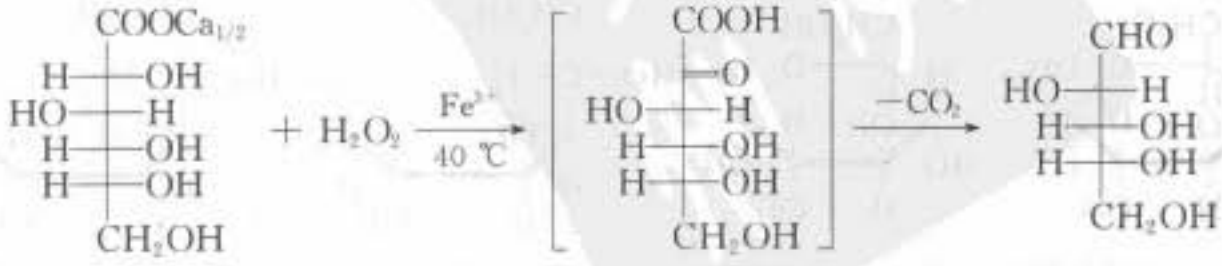
(2) 糖的递降反应

① Wohl 递降法



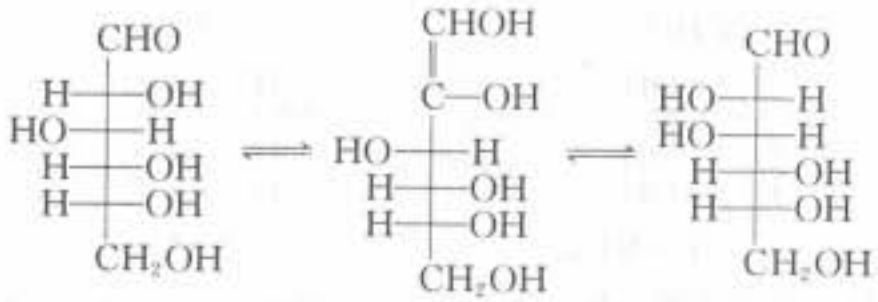


② Ruff 递降法



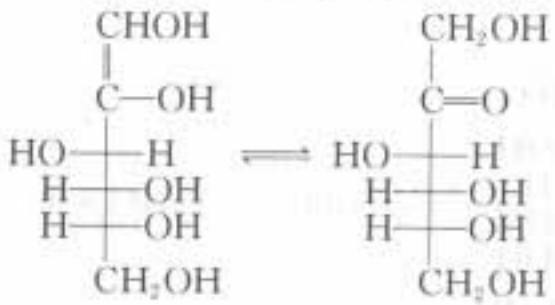
3. 单糖的差向异构化

糖分子中羰基旁的α碳原子上的氢很活泼，在吡啶、喹啉、三级胺或其他碱性条件下，易发生差向异构化。



D-葡萄糖　　烯二醇中间体　　D-甘露糖

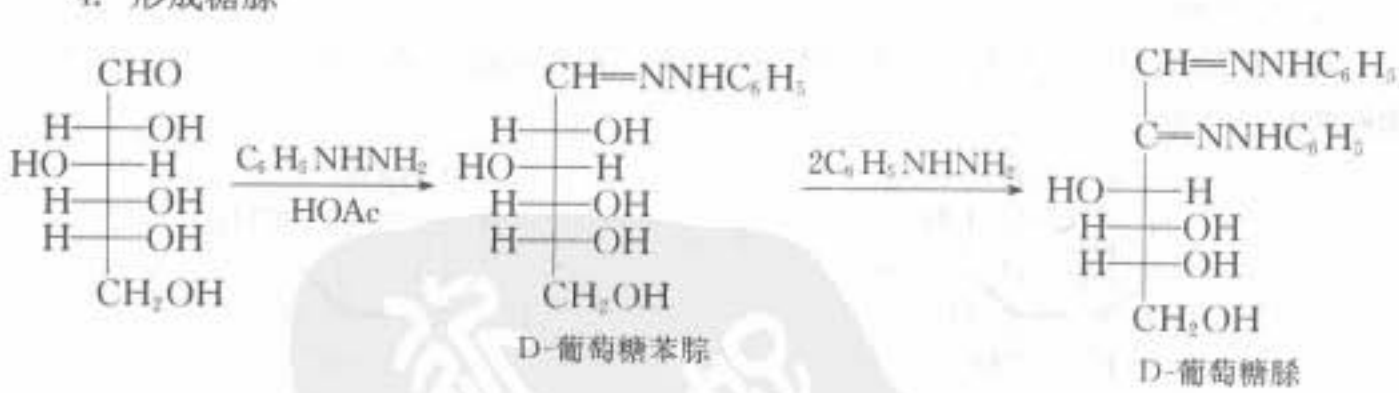
D-葡萄糖与D-甘露糖可通过互变异构经烯二醇中间体转变为D-果糖。



烯二醇中间体　　D-果糖

醛糖的醛基氧化成羧基后的生成物称为糖酸。糖酸也能在类似条件下发生差向异构化。

4. 形成糖脎



D-葡萄糖苯脎　　D-葡萄糖脎

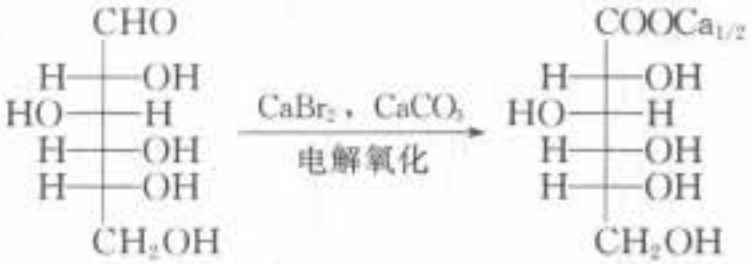
苯肼只能与糖的C-1，C-2反应成脎，由于氢键，脎形成较为稳定的六元环状结构。D-葡萄糖、D-果糖、D-甘露糖形成相同的脎。

5. 单糖的氧化

① 用Fehling试剂、Tollens试剂和Benedict试剂氧化　这3种试剂都可将醛糖氧化成糖酸，也能将酮糖中的α-羟基酮的α活泼羟基氧化为α-二酮。凡能与这3种试剂发生反应的糖称为还原糖，不能反应的称为非还原糖。糖苷不能发生上述反应。Benedict试剂由柠檬酸、硫酸铜、碳酸钠配制而成。

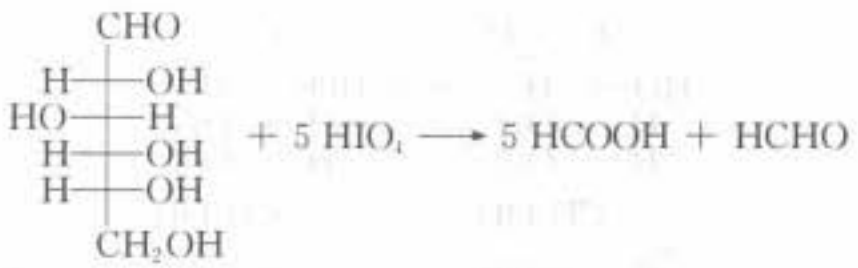
② 用溴水氧化　在实验室中，常用溴水在pH=5左右使醛糖氧化成糖酸。氧化后首先形成δ-内酯，在酸存在下加热则异构化为较稳定的γ-内酯。酮糖不能发生上述反应。

③ 电解氧化　在工业上常用电解氧化使醛糖氧化成糖酸。



④ 用硝酸氧化　醛糖用稀硝酸氧化，醛基和羟甲基均被氧化成羧基，形成糖二酸。葡萄糖二酸容易形成双内酯。果糖用稀硝酸氧化，会导致C(1)与C(2)间的键断裂。若用浓硝酸氧化醛糖、酮糖，二级醇也能被氧化，最后导致C—C键断裂。

⑤ 用高碘酸氧化

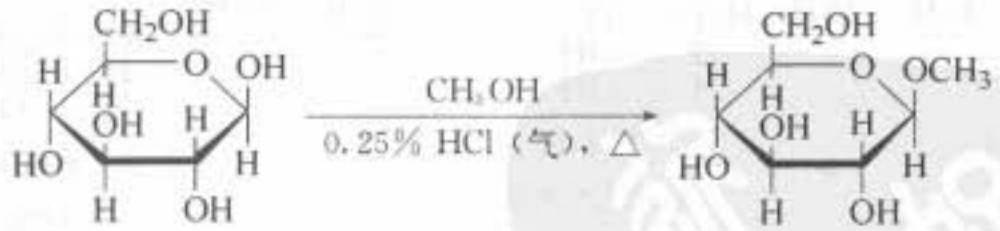


6. 单糖的还原

单糖可用催化氢化和硼氢化钠还原为相应的多元醇，产物称为糖醇。D-葡萄糖还原为D-葡萄糖醇，现称为L-山梨糖醇。

7. 形成糖苷

环状糖的半缩醛羟基与另一化合物的羟基、氨基或硫羟基等失水，生成的失水产物称为糖苷。如



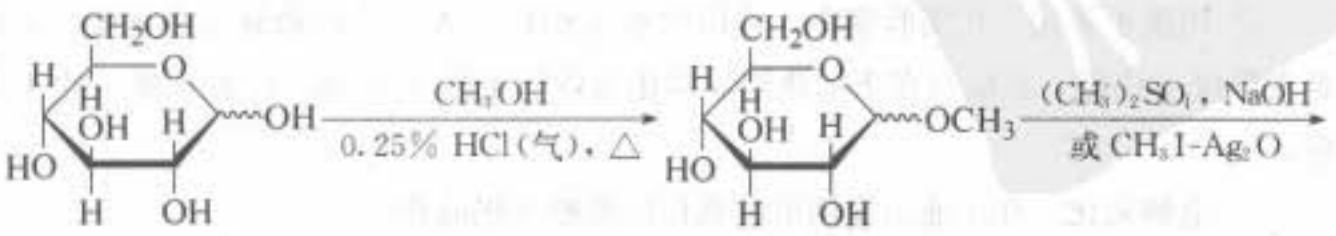
β-D-吡喃葡萄糖　　甲基-β-D-吡喃葡萄糖苷

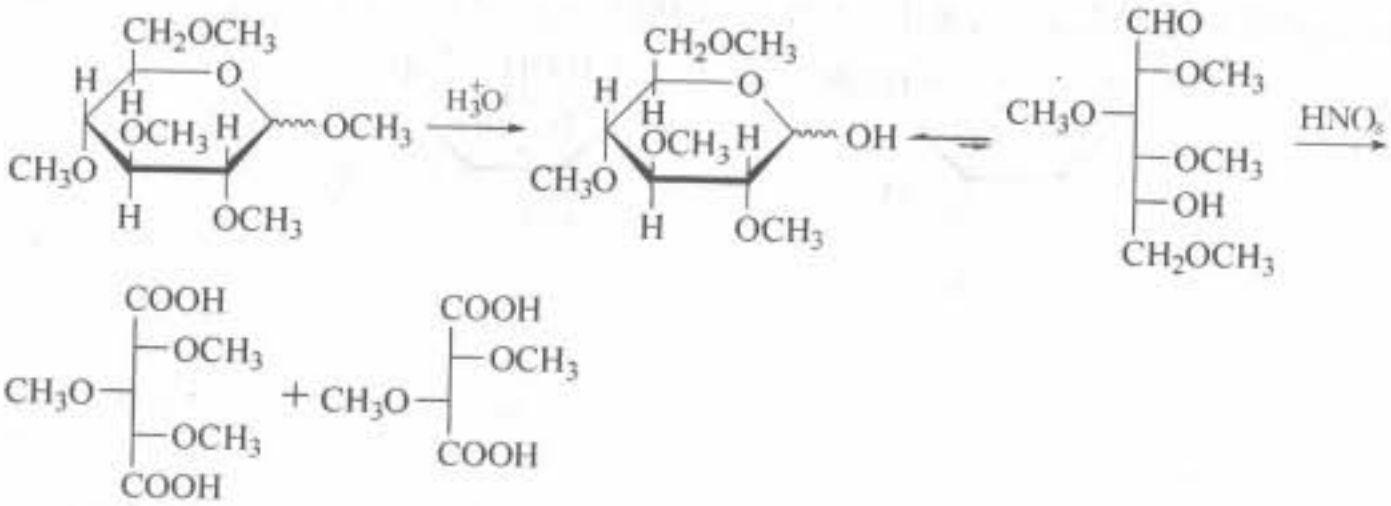
21.1.2　葡萄糖结构的测定

1. 葡萄糖碳架的测定
2. 葡萄糖立体结构的测定
3. 葡萄糖环形结构的测定

葡萄糖环形结构是五元环还是六元环可用甲基化法及高碘酸法测定。

(1) 甲基化法

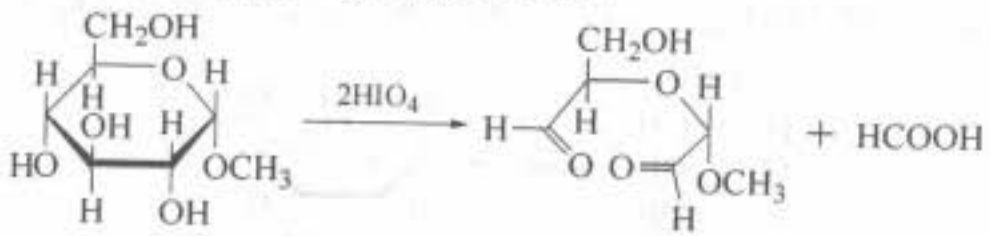




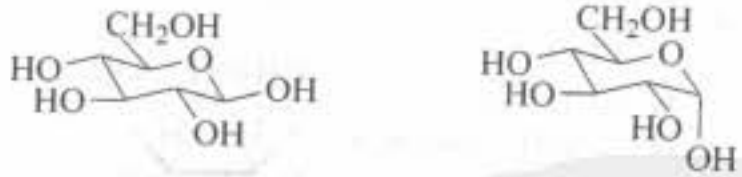
若为五元环结构，则进行上述反应后所得产物不同。

（2）高碘酸法

将甲基-α-D-吡喃葡萄糖用2分子高碘酸氧化。



4. 葡萄糖的构象分析



β-D-吡喃葡萄糖　　α-D-吡喃葡萄糖

β-D-吡喃葡萄糖比α-D-吡喃葡萄糖更稳定。

21.1.3 一些重要的单糖

1. D-葡萄糖

D-葡萄糖为无色晶体，易溶于水，有甜味，在植物果实、蜂蜜、动物血液和淋巴中均有游离的D-葡萄糖。D-葡萄糖是营养剂。

2. D-苷露糖

D-苷露糖是D-葡萄糖的C_2差向异构体，分布广，在象牙果、棕榈种子、木材半纤维素、酵母及哺乳动物的血浆中均含有D-苷露糖。

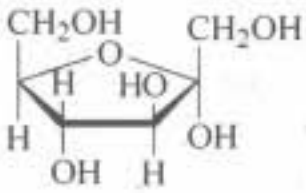
3. D-半乳糖

D-半乳糖是D-葡萄糖的C_4差向异构体。游离半乳糖在乳汁中存在，将乳糖用酸水解可得D-半乳糖。

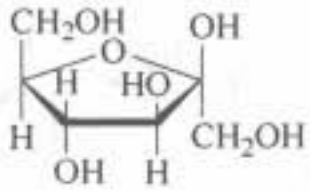
4. D-果糖

D-果糖存在于果品中，是蔗糖的组成之一，D-果糖是一切糖类甜味剂中甜味最大

的，游离的 D-果糖存在于蜂蜜中。晶体 D-果糖以呋喃型结构形式存在。



α-D-呋喃果糖



β-D-呋喃果糖

5. L-阿拉伯糖

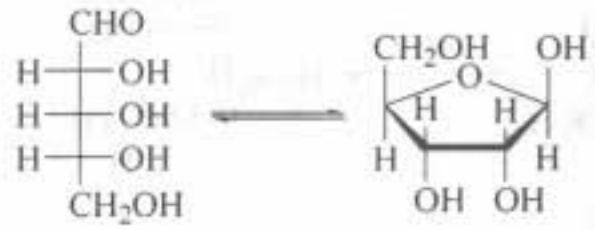
L-阿拉伯糖是半纤维素、果胶、树胶等的组分，将树胶水解即得 L-阿拉伯糖。

6. D-木糖

D-木糖在自然界中较丰富，以多糖的形式存在于玉米芯、棉籽壳、谷类秸杆中。

7. D-核糖和 D-2-脱氧核糖

D-核糖和 D-2-脱氧核糖是核酸的组分，在细胞核中起遗传作用，与生命现象有关，在生理上非常重要，在医疗上也有应用。这两种糖主要以 β-呋喃环结构形式存在。



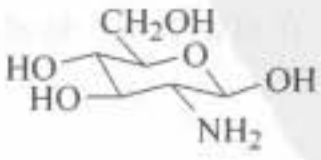
β-D-（－）-核糖



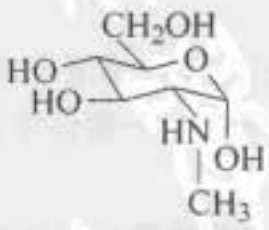
β-D-（－）-2-脱氧核糖

8. 氨基糖

糖分子中某一羟基被氨基取代的化合物称为氨基糖。



β-D-氨基葡萄糖



N-甲基-α-L-氨基葡萄糖

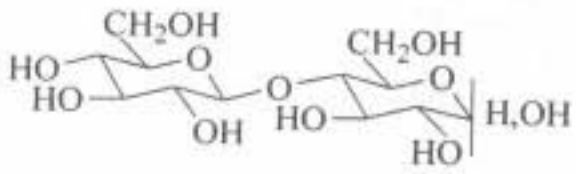
21.1.4 寡 糖

1. 双 糖

双糖是一个单糖分子中的半缩醛羟基和另一单糖分子中的羟基失水得到的糖。

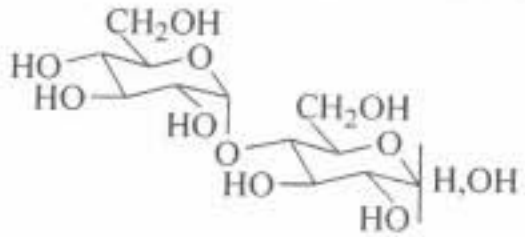
① 纤维二糖 纤维二糖是纤维素水解的产物，分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$。纤维二糖是还

原糖，是β-葡萄糖苷，水解产生2分子D-葡萄糖。其结构如下：



4-*O*-（β-D-吡喃葡萄糖基）-D-吡喃葡萄糖

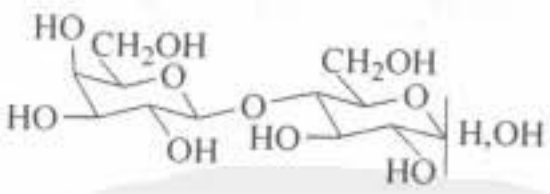
② 麦芽糖　麦芽糖有变旋现象，是还原糖。其结构如下：



4-*O*-（α-D-吡喃葡萄糖基）-D-吡喃葡萄糖

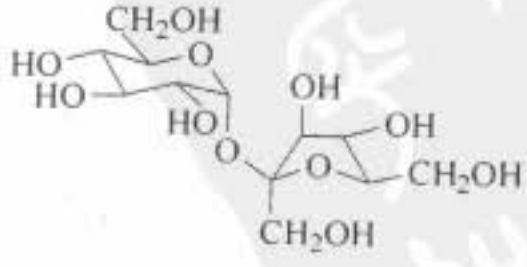
麦芽糖和纤维二糖的区别仅仅在于苷键，一个为α型，一个为β型，但在生理上却有很大的区别，麦芽糖有甜味，纤维二糖无味，前者在人体内可分解消化，后者则不能。

③ 乳糖　乳糖存在于哺乳动物的乳中。牛奶变酸是因为其中所含的乳糖变成了乳酸。乳糖有还原性及变旋现象。其结构如下：



4-*O*-（β-D-吡喃半乳糖基）-D-吡喃葡萄糖

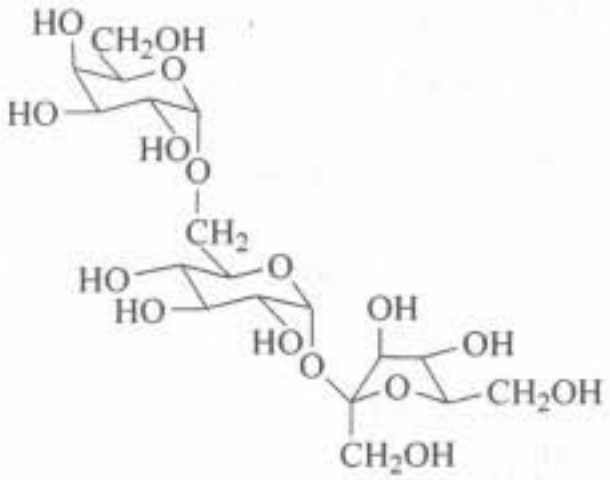
④ 蔗糖　蔗糖主要是从甘蔗和甜菜中得到的，是人类需求量最大的寡糖。其分子式为$C_{12}H_{22}O_{11}$，为右旋糖，没有变旋现象，是非还原糖。蔗糖经酸水解后产生一分子D-葡萄糖和一分子D-果糖。其结构式如下：



β-D-呋喃果糖基-α-D-吡喃葡萄糖苷或α-D-吡喃葡萄糖基-β-D-呋喃果糖苷

2. 棉子糖

棉子糖是一种重要的三糖，甜菜及棉籽内均含有，由甜菜制蔗糖时，得到结晶后的母液称为糖浆，是提取棉子糖最好的原料。棉子糖水解后得1分子半乳糖、1分子葡萄糖和1分子果糖。棉子糖是非还原糖。其结构式如下：



O-α-D-吡喃半乳糖基-（1→6）-α-D-吡喃葡萄糖基-β-D-呋喃果糖苷

3. 环状糊精

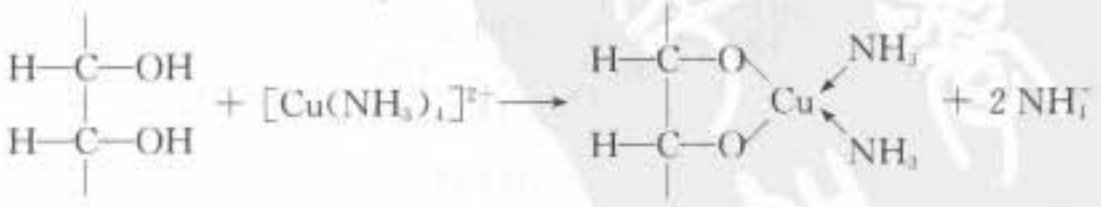
环状糊精是一组含有6～12个葡萄糖单元的以α-1,4-苷键连接起来的闭环结构，其中含6个、7个、8个α-D-葡萄糖残基的相应称为环六糊精（α-环糊精）、环七糊精（β-环糊精）、环八糊精（γ-环糊精）。

环状糊精的环状结构具有刚性，不易反应，在热的碱性水溶液中很稳定，在酸中慢慢水解。环状糊精为圆筒形，圆筒中间有一空穴，其孔径与芳环尺度相近，可以与一些小分子化合物或离子形成络合物，从而催化某些反应发生。环状糊精还可用作柱色谱的固定相，将某些外消旋体分离成纯的光活性异构体。

21.1.5 多 糖

1. 纤维素和半纤维素

纤维素是棉花、木材的主要成分。纤维素用酸水解后只得D-（+）-葡萄糖。若用高浓度的酸水解可得纤维二糖、纤维三糖及纤维四糖等。纤维二糖是β-糖苷，麦芽糖是α-糖苷。人体内的酶只能水解α-糖苷，因此纤维素在人体内不能被消化吸收。纤维素不溶于水，但可溶于Schweitzer溶液（硫酸铜在20%的氨水溶液），分子中的羟基形成铜氨络合物。



该络合物遇酸后即被分解，原来的纤维素又沉淀出来。人造丝就是利用这一性质制备的。另一种制造人造丝的方法是黏液法，该方法是将纤维素和二硫化碳在氢氧化钠水溶液中处理，分子中的羟基就变成黄原酸盐，成为一黏液，在酸内也同样被分解成纤维素。

$$[(C_6H_9O_4)OH]_n + n\ NaOH \longrightarrow n\ H_2O + [(C_6H_9O_4)ONa]_n$$

$$[(C_6H_9O_4)ONa]_n + n\,CS_2 \longrightarrow [(C_6H_9O_4)-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa]_n$$

$$[(C_6H_9O_4)-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SNa]_n + \frac{n}{2}H_2SO_4 \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n + n\,CS_2 + \frac{n}{2}Na_2SO_4$$

2. 淀粉和糖原

淀粉是绿色植物光合作用的产物。淀粉水解时先生成麦芽糖，再进一步水解变成葡萄糖。植物淀粉可分为直链淀粉和支链淀粉。普通淀粉大约含80%的支链淀粉和20%的直链淀粉。直链淀粉大约含有250～300个葡萄糖单元，支链淀粉大约含6 000个葡萄糖单元。

淀粉遇碘变蓝，这是由于直链淀粉分子形成一个螺旋后，中间的隧道恰好可以装入一个碘分子形成一个蓝色的络合物。利用淀粉遇碘变蓝这一特性可以鉴别淀粉，也可用来鉴别碘。

糖原是动物体内贮存的主要多糖，它的结构与支链淀粉相似，但相对分子质量更大。

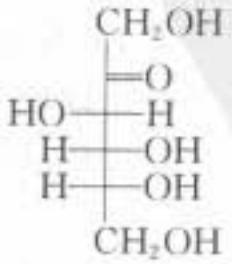
3. 葡聚糖

蔗糖在葡聚糖酶的作用下发酵，产生葡聚糖，相对分子质量很高。结构上大都以α-1,6-苷键聚合，有少量分支。若用环氧氯丙烷处理，就得到交联葡聚糖。交联葡聚糖可以作为分子筛使用。

21.2 典型题解

例1 一个糖和苯肼作用生成D-葡萄糖脎，但不被溴水氧化，写出此糖的结构式。

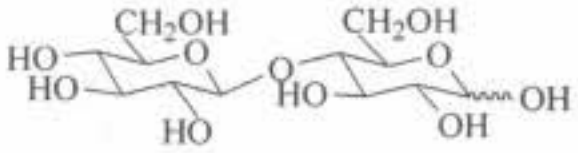
解 该糖的结构式为



解题思路 该糖不被溴氧化，说明该糖为酮糖。该糖与苯肼形成的糖脎为D-葡萄糖脎，说明该糖为6碳酮糖，且除C-1，C-2与D-葡萄糖不同外，其余部分与D-葡萄糖完全相同。

例2 二糖A（$C_{12}H_{22}O_{11}$）为还原糖，能形成脎，能变旋，能被β-葡萄糖苷酶水解成D-葡萄糖，A经甲基化继而水解得2,3,4,6-*O*-四甲基-D-葡萄糖和2,3,6-*O*-三甲基-D-葡萄糖，写出A的结构式。

解 该二糖的结构式为



解题思路 该二糖可被 β-葡萄糖苷酶水解成 D-葡萄糖，说明该二糖为 β-葡萄糖苷；由 A 经甲基化后的水解产物可推知该二糖的葡萄糖均为呋喃环，且以 β-1,4-苷键结合。

21.3 习题精解

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

解



L-(+)-赤藓糖



L-(+)-核糖



L-(+)-阿拉伯糖



L-(−)-葡萄糖



L-(−)-甘露糖



L-(−)-半乳糖

习题 21—2 写出下列化合物的 Haworth 透视结构式。

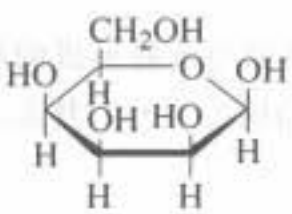
(i) β-D-吡喃半乳糖的 C_2 差向异构体　(ii) β-L-吡喃葡萄糖的对映体

(iii) α-D-呋喃甘露糖的 C_2 差向异构体　(iv) α-D-吡喃木糖的对映体

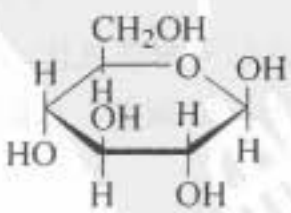
(v) α-L-呋喃阿拉伯糖的端基差向异构体　(vi) β-D-呋喃核糖的 C_3 差向异构体

(vii) β-L-呋喃来苏糖的端基差向异构体　(viii) α-D-呋喃赤藓糖的 C_3 差向异构体

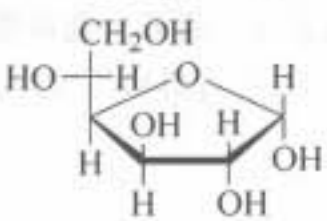
解 (i)



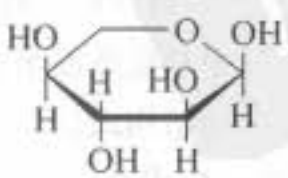
(ii)



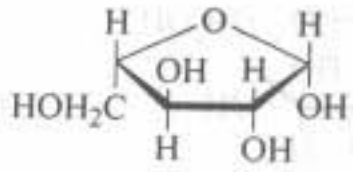
(iii)



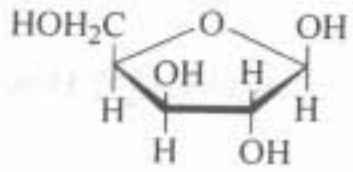
(iv)



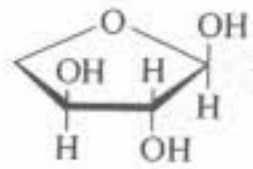
(v)



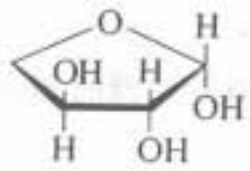
(vi)



(vii)

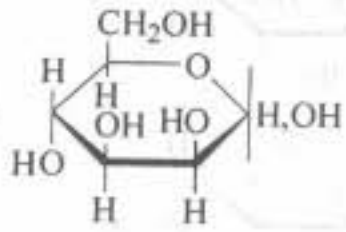


(viii)

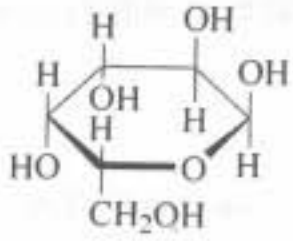


习题 21—3 将下列各 Haworth 透视结构式改写成链形的 Fischer 投影式并命名。

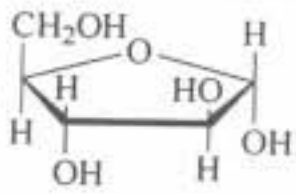
(i)



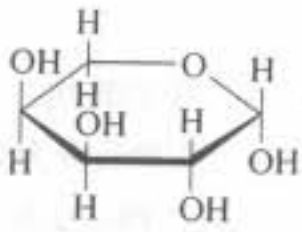
(ii)



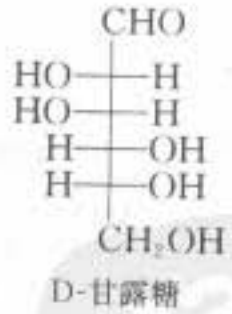
(iii)



(iv)

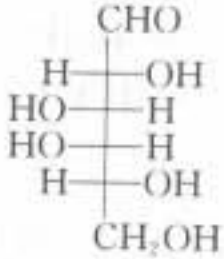


解 (i)



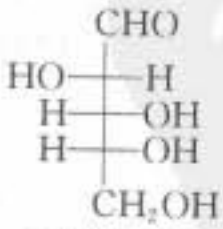
D-甘露糖

(ii)



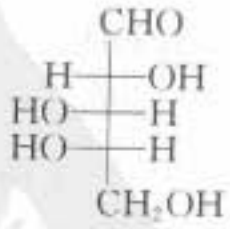
D-半乳糖

(iii)



D-阿拉伯糖

(iv)



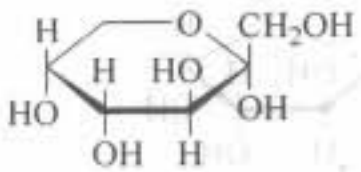
L-阿拉伯糖

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

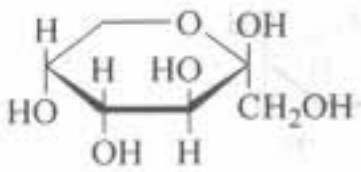
解 D-果糖的 Fischer 投影式：



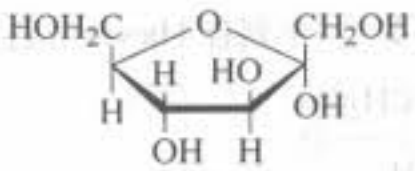
α-D-（—）-吡喃果糖的 Haworth 透视式：



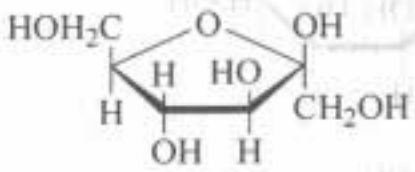
β-D-（—）-吡喃果糖的 Haworth 透视式：



α-D-（—）-呋喃果糖的 Haworth 透视式：



β-D-（—）-呋喃果糖的 Haworth 透视式：



习题 21—5 完成下列转换。

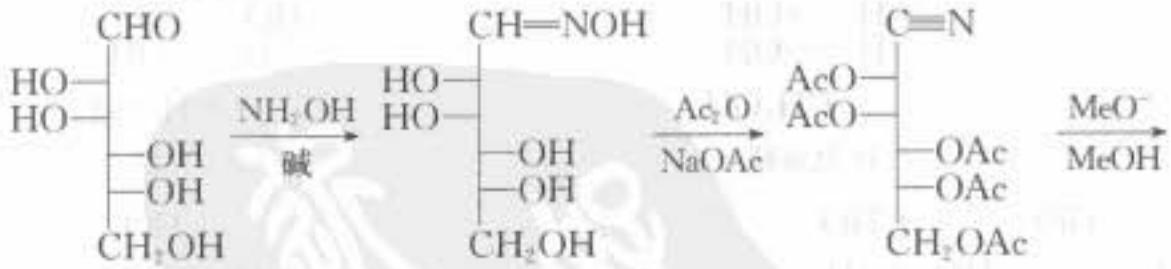
(i) 由 D-(+)-甘露糖转变为 D-(—)-赤藓糖

(ii) 由 D-(+)-塔罗糖转变为 D-(—)-苏阿糖

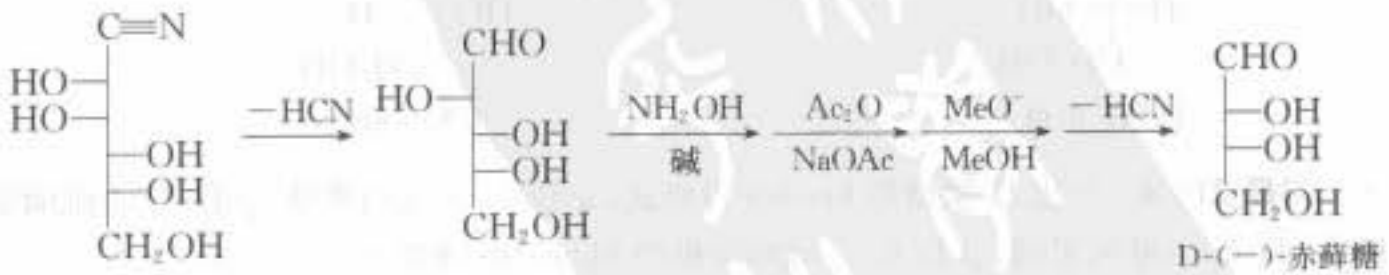
(iii) 由 D-(—)-阿拉伯糖转变为 D-(+)-葡萄糖

(iv) 由 D-(+)-木糖转变为 D-(—)-艾杜糖

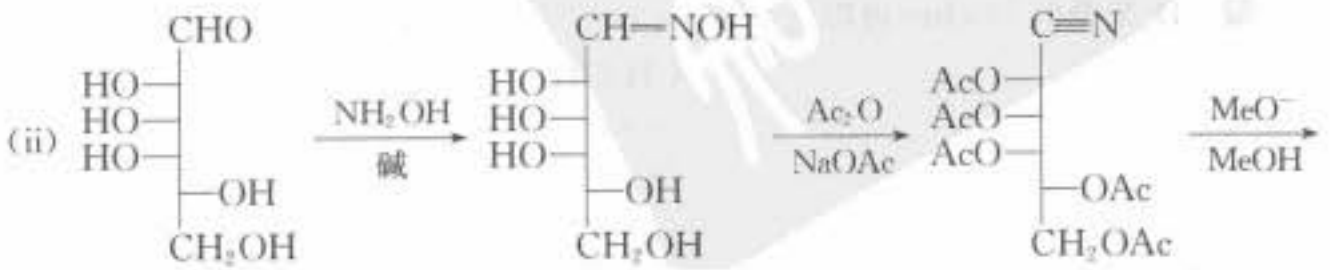
解 (i)



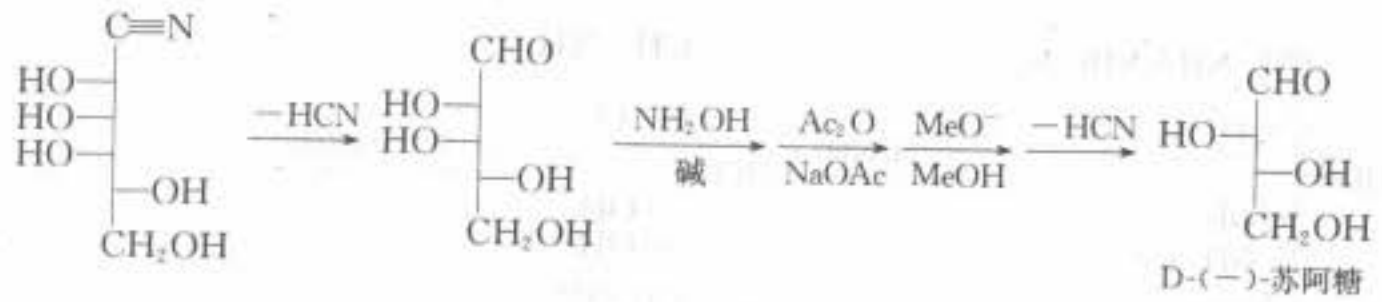
D-(+)-甘露糖



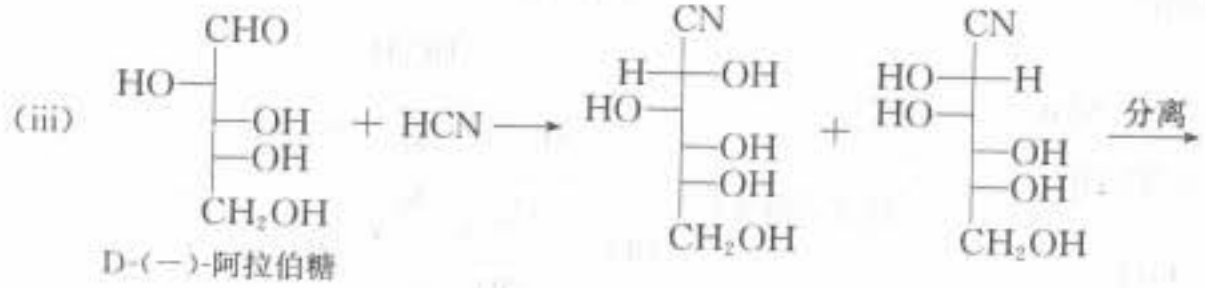
(ii)



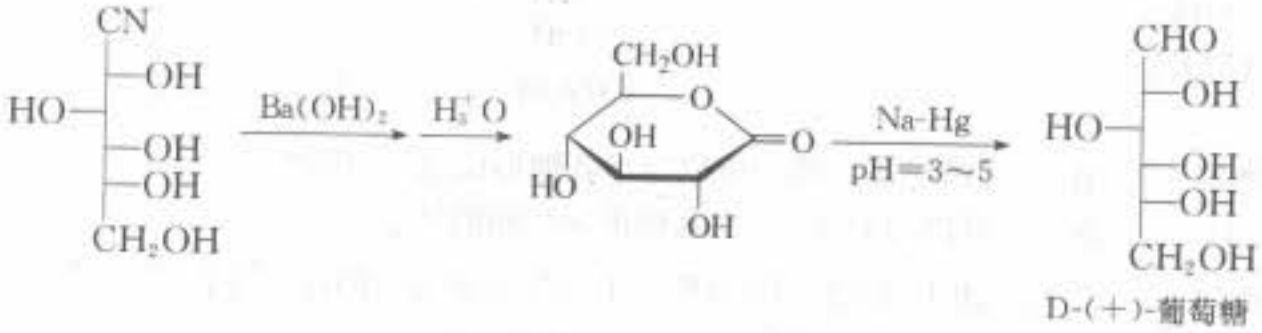
D-(+)-塔罗糖



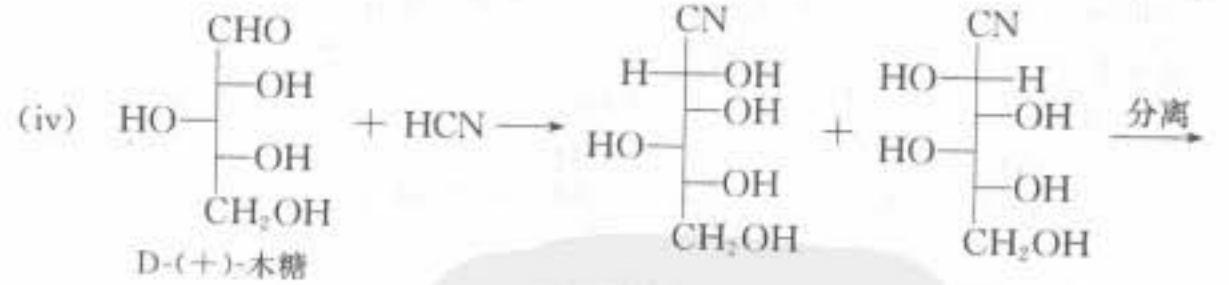
D-(−)-苏阿糖



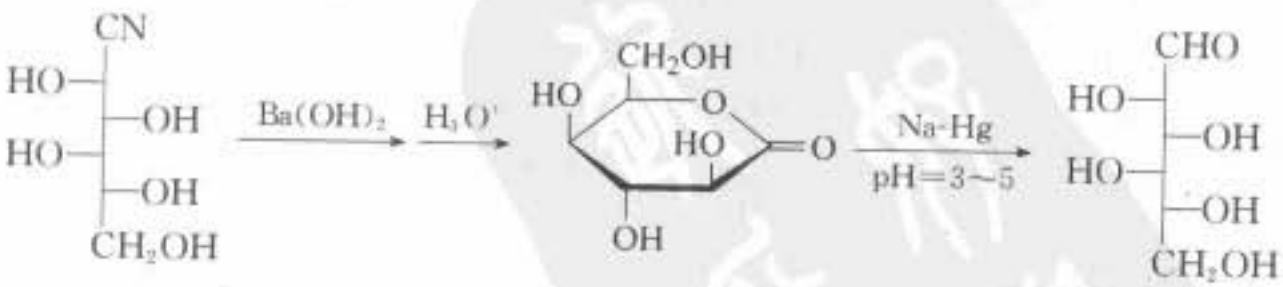
D-(−)-阿拉伯糖



D-(+)-葡萄糖



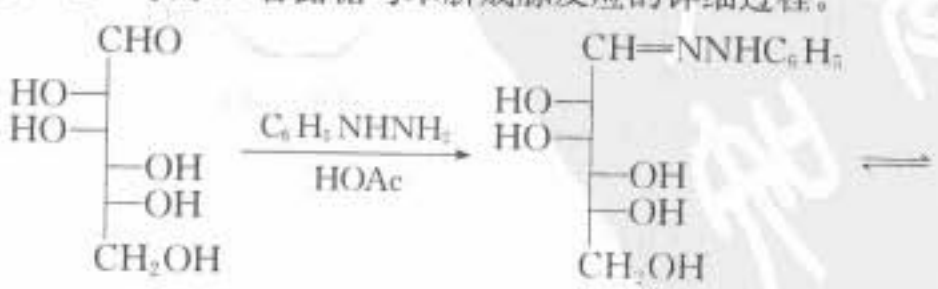
D-(+)-木糖

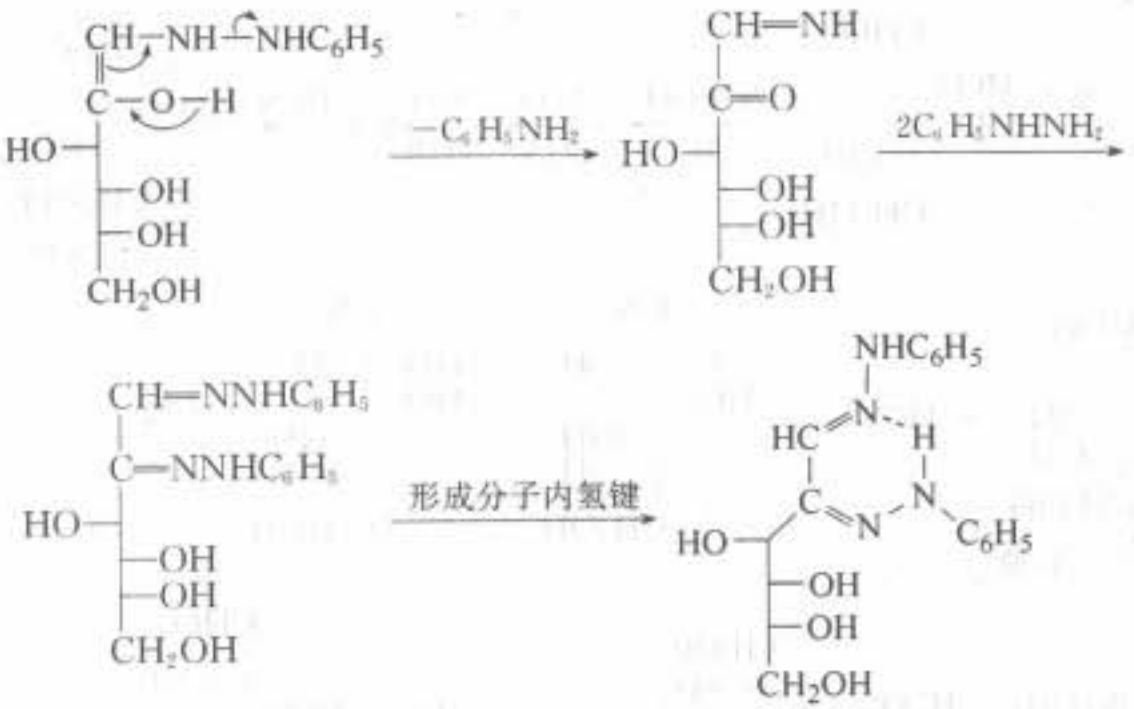


D-(−)-艾杜糖

习题 21—6 写出 D-甘露糖与苯肼成脎反应的详细过程。

解





习题 21—7 在 D-己醛糖中，哪个可以与半乳糖形成相同的脎？

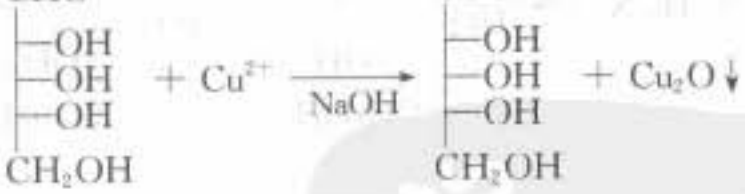
解 D-(+)-塔罗糖可以与 D-(+)-半乳糖形成相同的脎。

习题 21—8 分别写出 D-核糖、D-果糖与下列氧化剂反应的反应方程式。

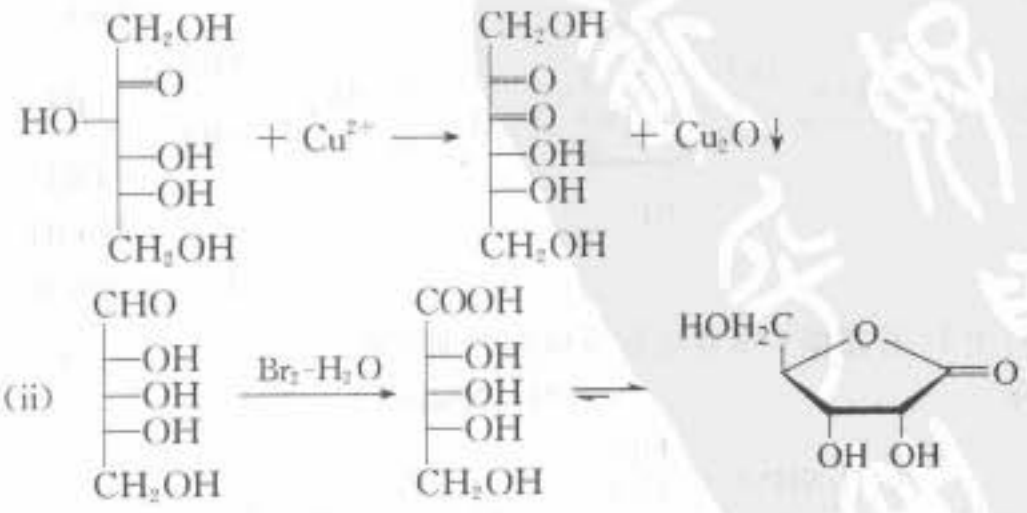
(i) Fehling 试剂　　(ii) 溴水　　(iii) 稀硝酸

(iv) 浓硝酸　　(v) 高碘酸

解 (i)

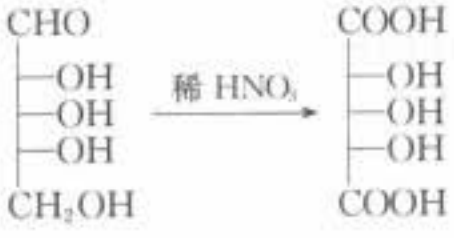


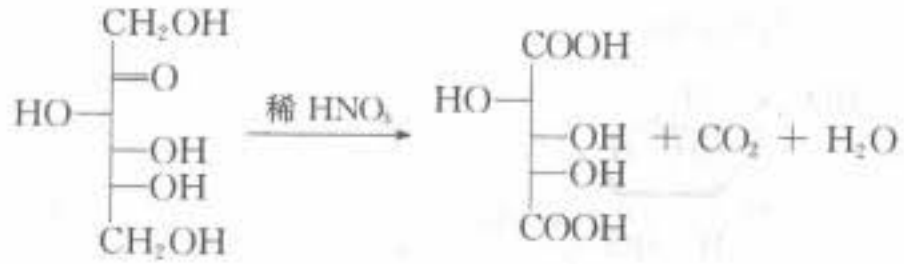
(ii)

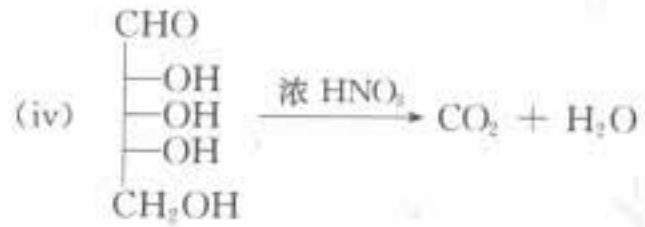


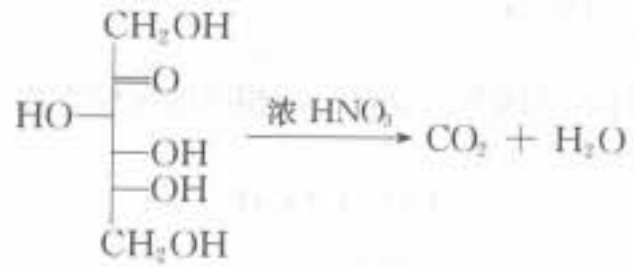
D-果糖不与溴水反应。

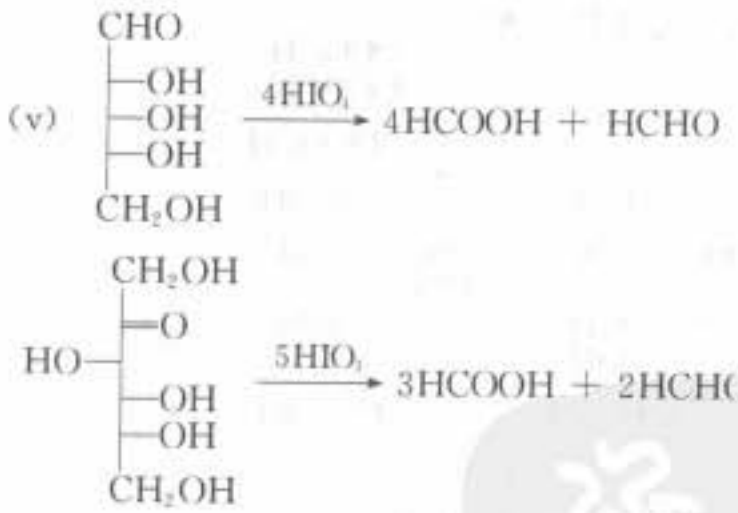
(iii)





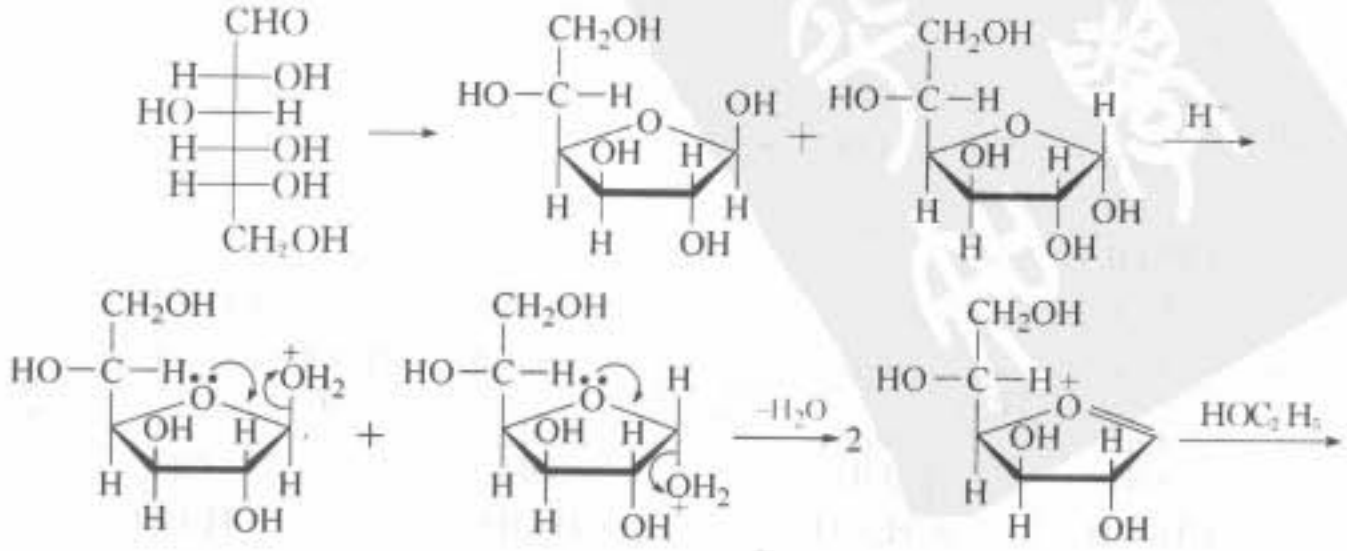


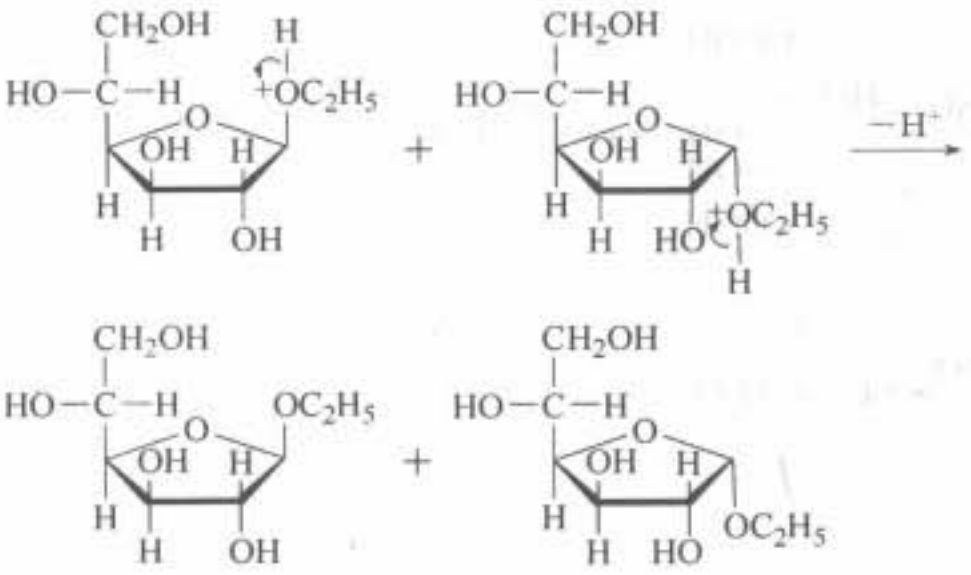




习题 21—9 写出 D-呋喃葡萄糖在 HCl（气）作用下与一分子乙醇形成乙基-α'-D-呋喃葡萄糖苷及乙基-β-D-呋喃葡萄糖苷的反应机理。

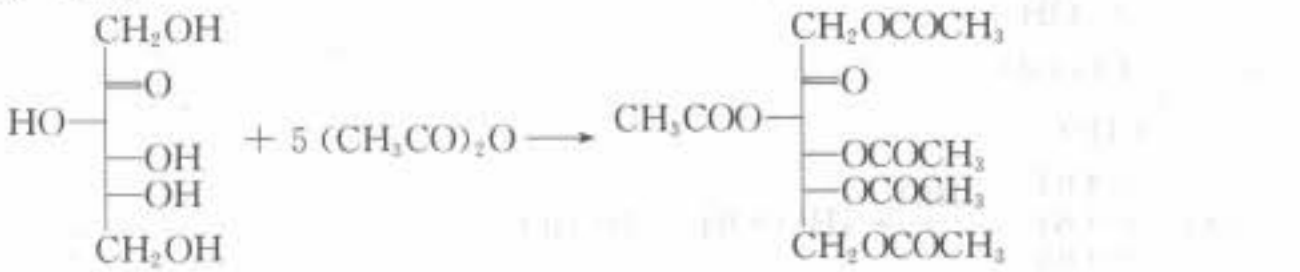
解 反应机理如下：

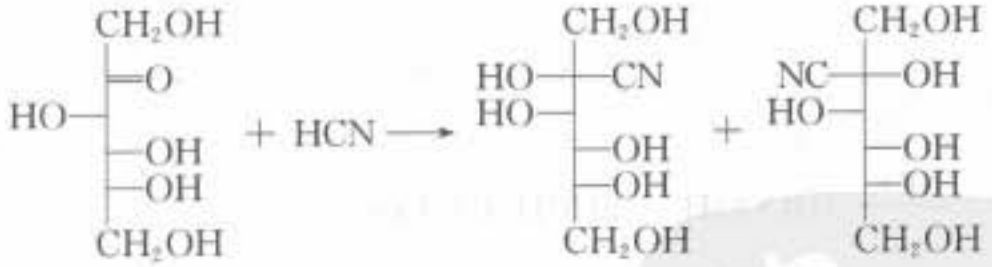


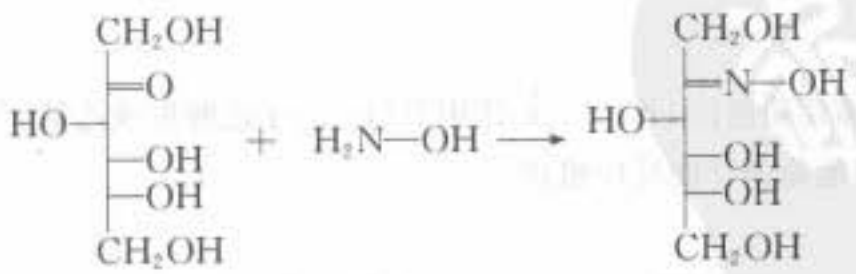


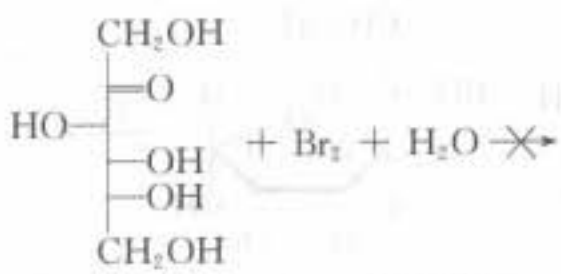
习题 21—10　分别用果糖和甘露糖进行上述四个反应，写出相应的反应方程式。

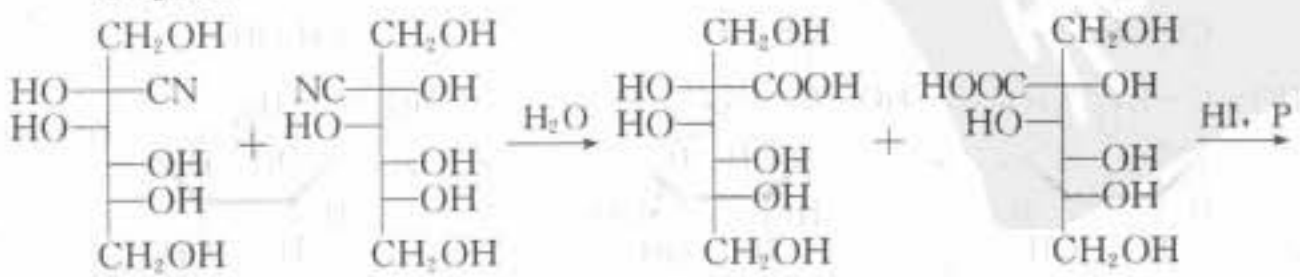
解　果糖：





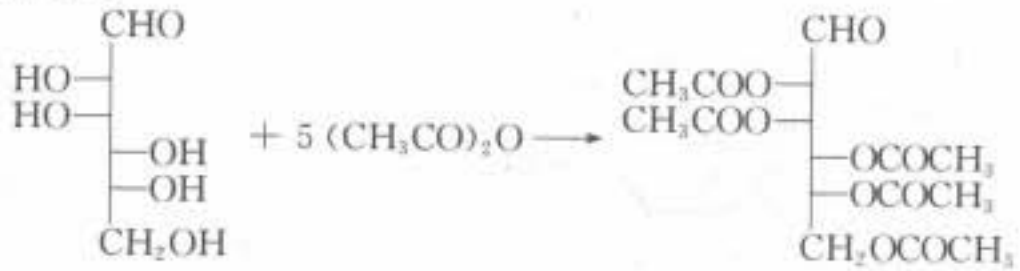


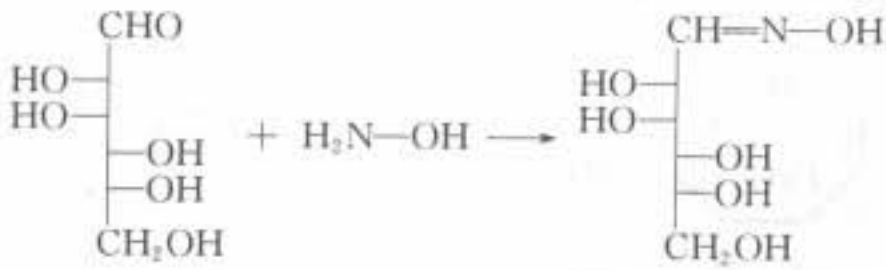


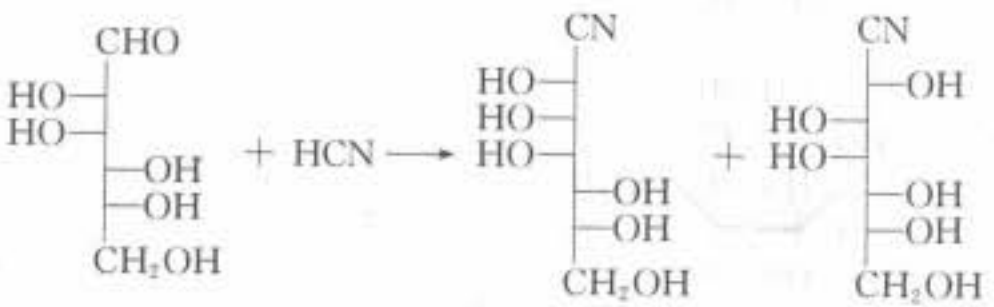


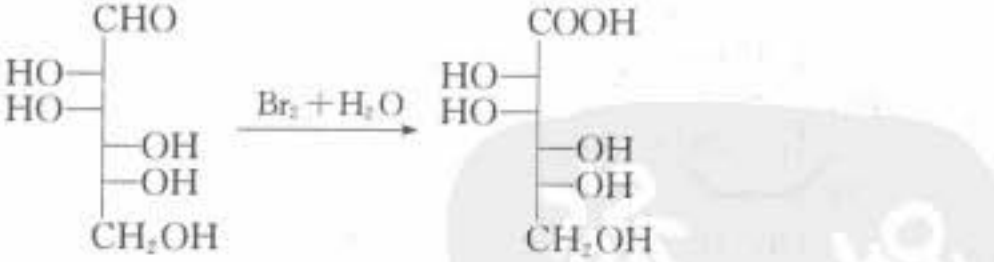


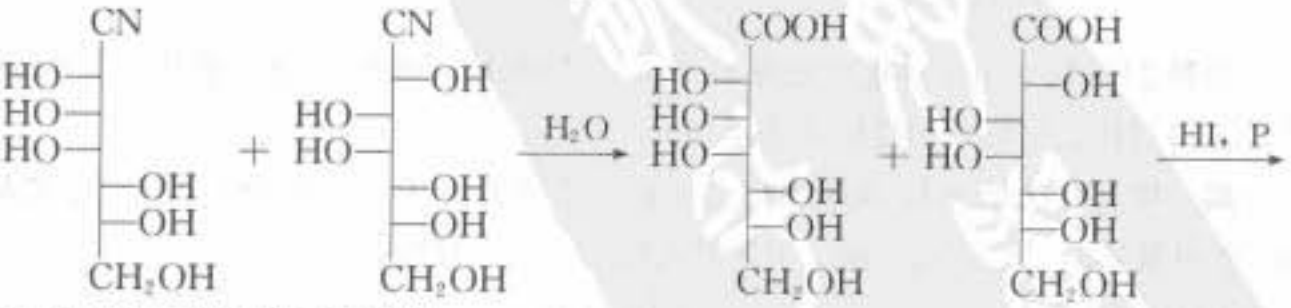
甘露糖：





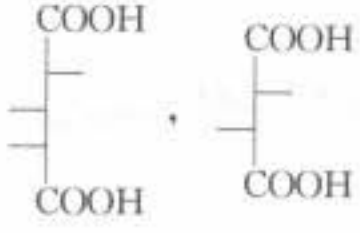


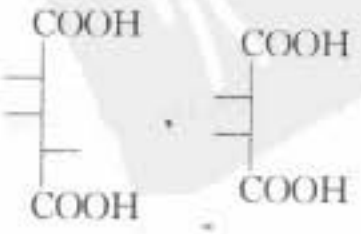


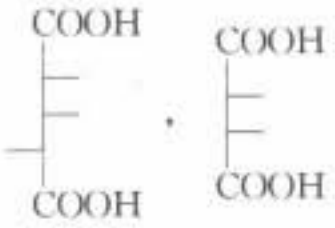


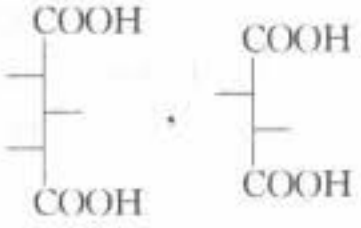
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$

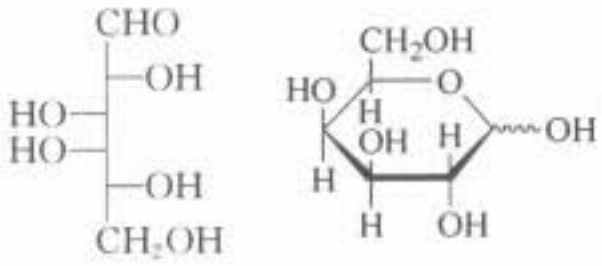
习题 21—11 A,B,C,D 四个 D 型六碳醛糖分别用甲基化法处理后得到下列碎片，请根据这些碎片推出 A,B,C,D 的结构，并用 Fischer 投影式和 Haworth 透视式表达。

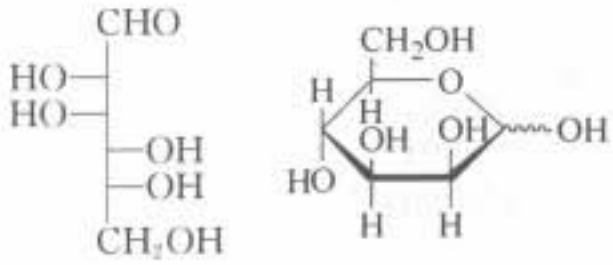
A： 

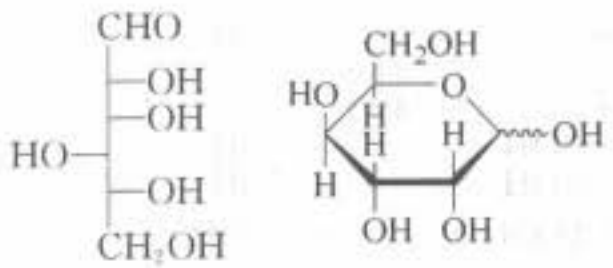
B： 

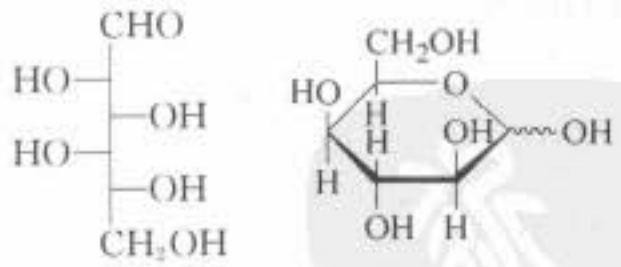
C： 

D： 

解 A： 

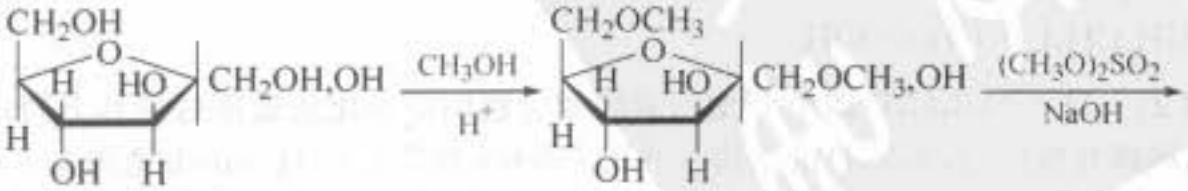
B： 

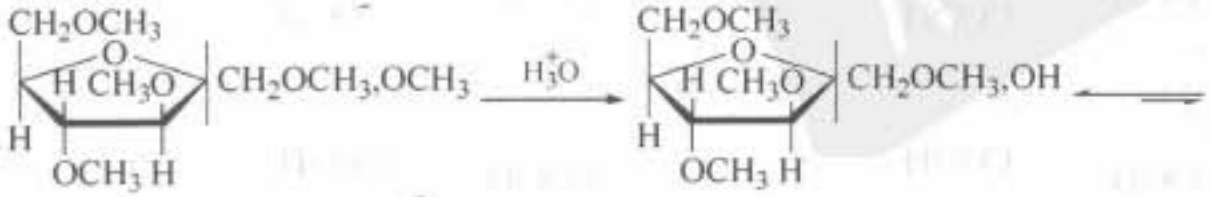
C： 

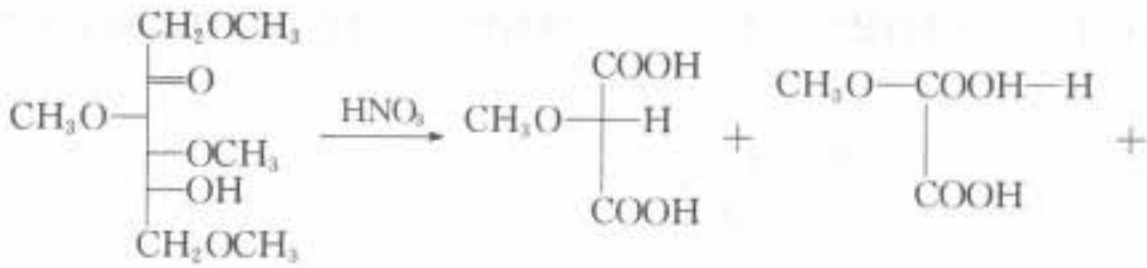
D： 

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

解 甲基化法处理 D-呋喃果糖会得到 5 个碎片分子：(2*S*,3*S*)-2,3-二甲氧基丁二酸、2-甲氧基丙二酸、乙二酸、甲氧基乙酸、甲酸。反应式如下：

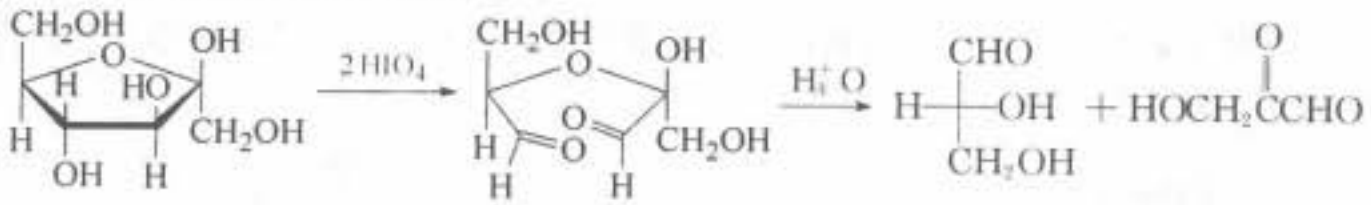






$HOOC—COOH + CH_3OCH_2COOH + HCOOH$

用高碘酸法处理甲基-β-D-呋喃果糖苷会得到2个碎片分子：(*R*)-2,3-二羟基丙醛和3-羟基丙酮醛。反应式如下：



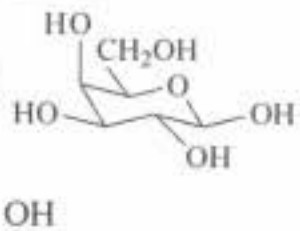
习题21—13 写出下列化合物的优势构象式，并作简单分析。

(i) β-D-吡喃半乳糖　　(ii) α-D-吡喃塔罗糖

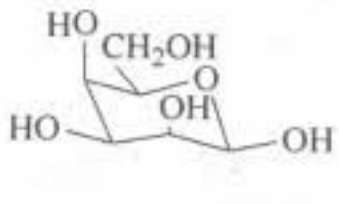
(iii) α-L-吡喃葡萄糖的对映体　　(iv) β-L-吡喃甘露糖的 C_2 差向异构体

(v) α-D-艾杜糖

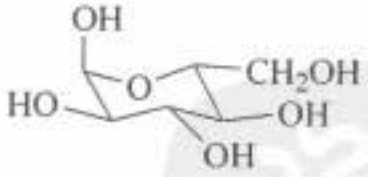
解 (i)



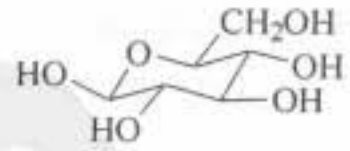
(ii)



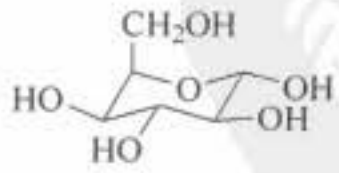
(iii)



(iv)

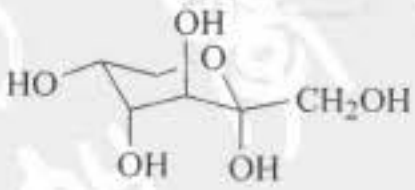


(v)

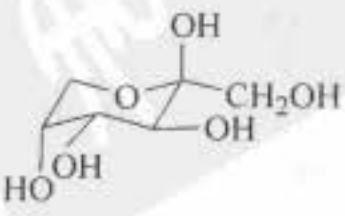


习题21—14 分别写出 α-及 β-D-吡喃果糖的稳定构象式。

解 α-D-吡喃果糖的稳定构象式：



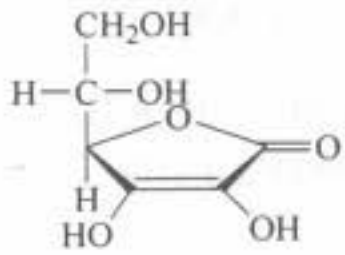
β-D-吡喃果糖的稳定构象式：



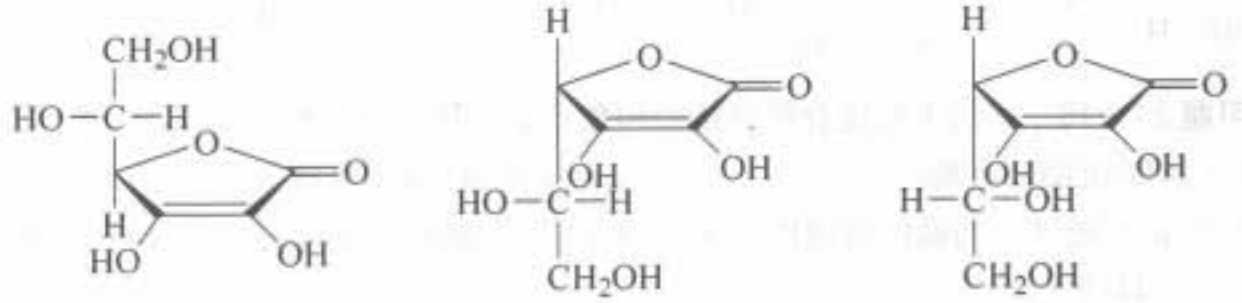
习题21—15 (i) 写出维生素C的 Haworth 透视式。

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

解 (i) 维生素 C 的 Haworth 透视式：



(ii) 维生素 C 中有 2 个手性碳，除维生素 C 外，还有 3 个光活异构体，它们的 Haworth 透视式如下：



习题 21—16 写出下列双糖的构象式：

(i) α-D-呋喃甘露糖基-β-D-呋喃半乳糖苷

(ii) β-D-吡喃葡萄糖基-α-D-吡喃甘露糖苷

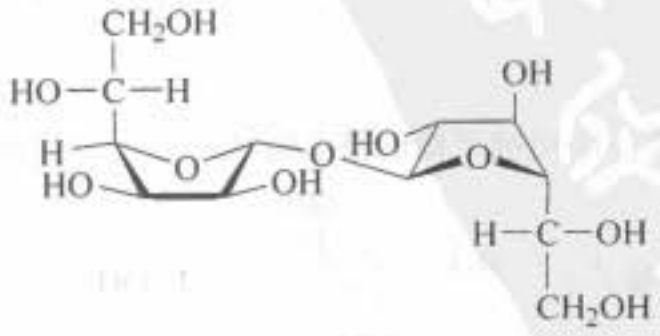
(iii) β-D-呋喃果糖基-α-D-吡喃半乳糖苷

(iv) β-D-呋喃核糖基-D-吡喃葡萄糖

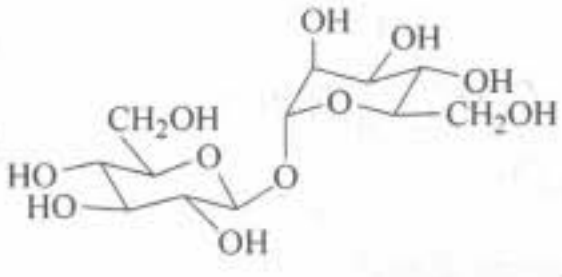
(v) 2,3,6-三-*O*-乙基-β-D-吡喃葡萄糖

(vi) 6-*O*-甲基-2-*O*-(α-D-吡喃半乳糖基)-β-D-呋喃果糖苷

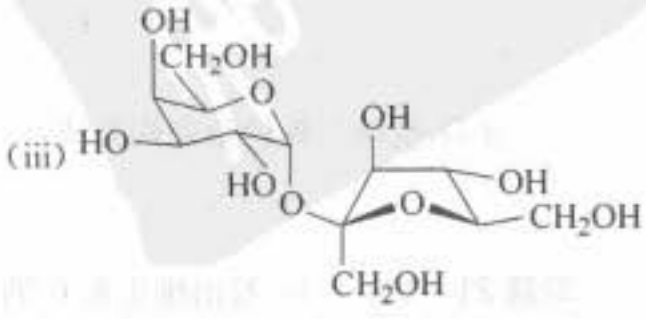
解 (i)



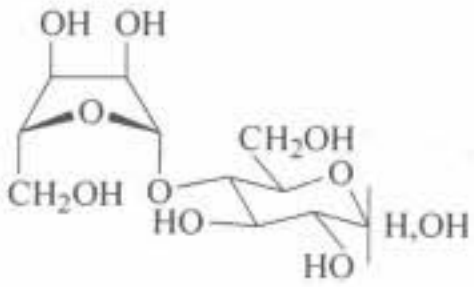
(ii)



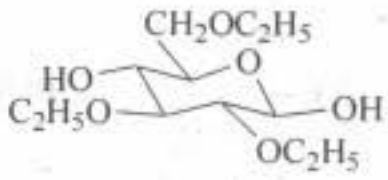
(iii)



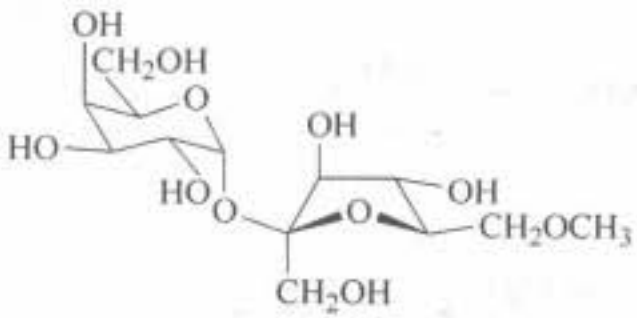
(iv)



(v)



(vi)



习题 21—17 写出下列化合物的构象式和名称。

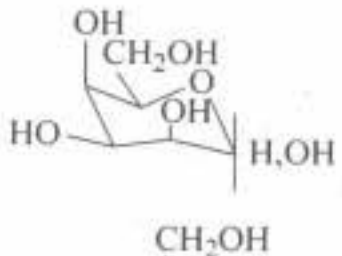
(i) D-甘露糖的 C_1 差向异构体

(ii) α-D-(+)-呋喃葡萄糖的对映体

(iii) 氨基-β-D-吡喃半乳糖苷的端基差向异构体

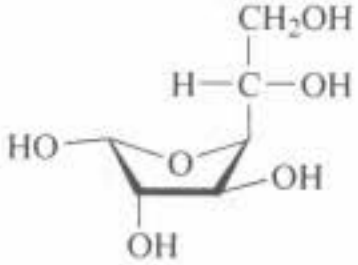
(iv) β-D-吡喃果糖的端基差向异构体

解 (i)



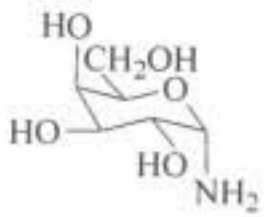
D-(+)-塔罗糖

(ii)



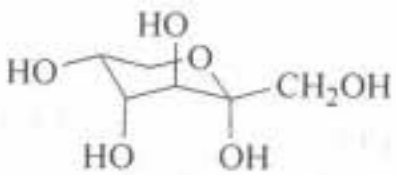
α-L-(−)-呋喃葡萄糖

(iii)



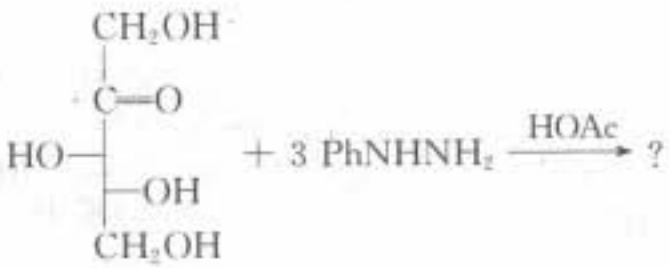
氨基-α-D-吡喃半乳糖苷

(iv)

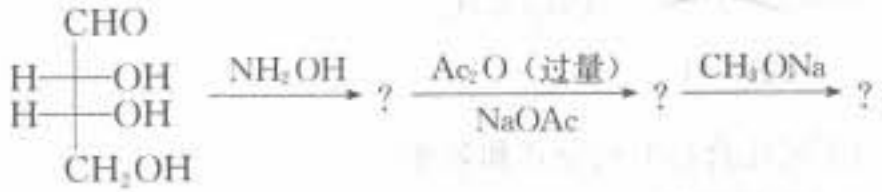


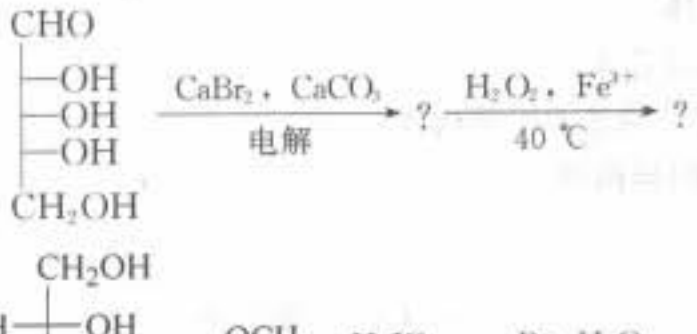
α-D-吡喃果糖

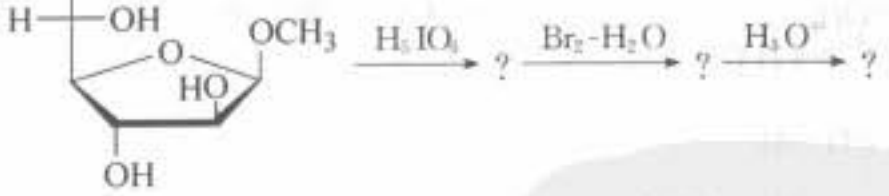
习题 21—18 完成下列反应，写出主要产物。

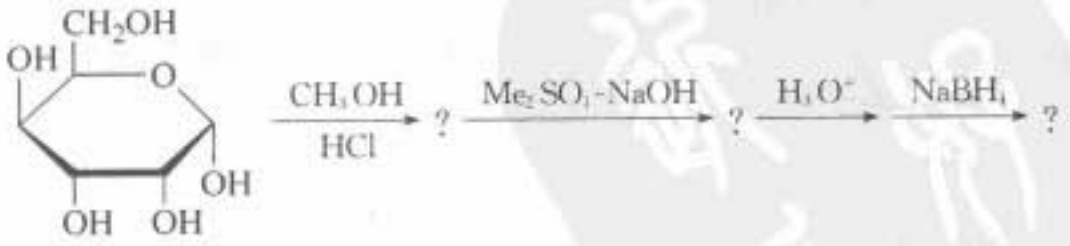
(i) 

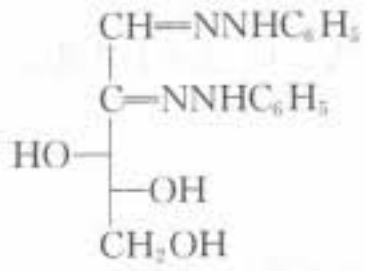
(ii) 

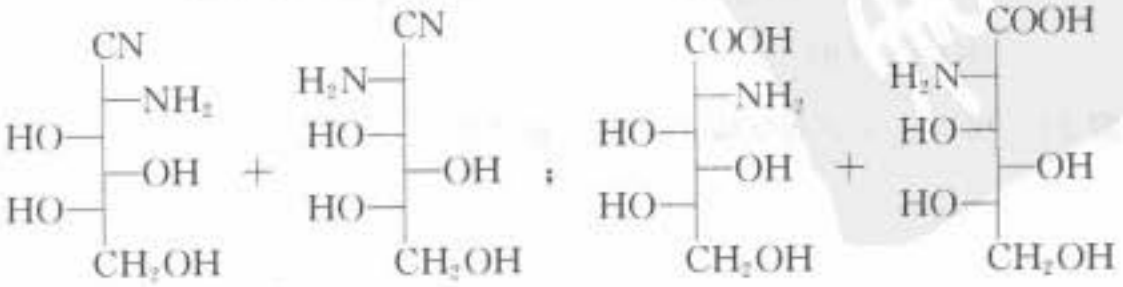
(iii) 

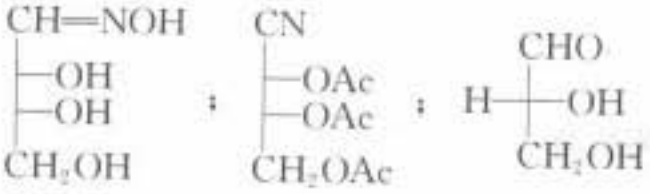
(iv) 

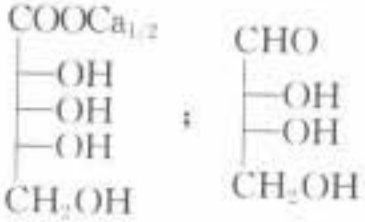
(v) 

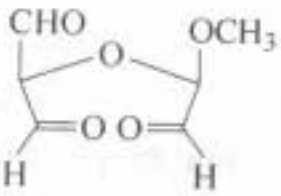
(vi) 

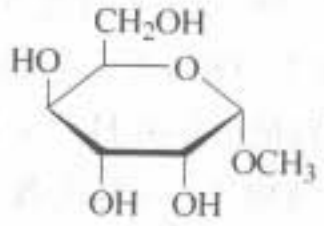
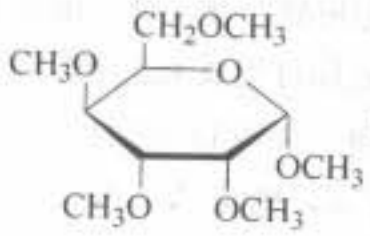
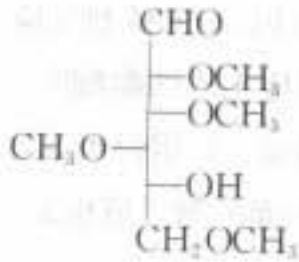
解 (i) 

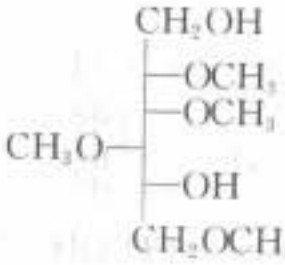
(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) HCHO+  ; HCOOH +  ; OHCCOOH

(vi)  ;  ;  ;



习题 21—19　一种 L-己糖 A（$C_6H_{12}O_5$），有旋光性，能还原 Fehling 溶液，并可进行下列反应，请推测 A，B 的结构式，并指出此糖的名称。

$$A + HCN \longrightarrow \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow[\triangle]{HI,\ P} \text{正庚酸}$$

$$A \xrightarrow{NaBH_4} C_6H_{14}O_6,\ \text{有光活性}$$

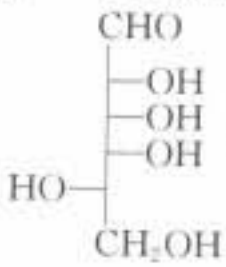
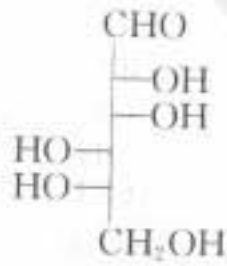
$$A \xrightarrow{\text{Wohl 降解}} \text{醛糖} \xrightarrow{NaBH_4} C_5H_{12}O_5,\ \text{有光活性}$$

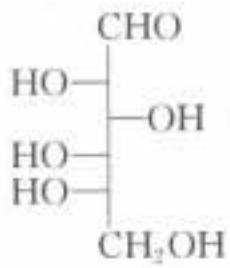
$$A \xrightarrow[HCl\ (\text{气})]{CH_3OH} \xrightarrow{2HIO_4} B + HCOOH$$

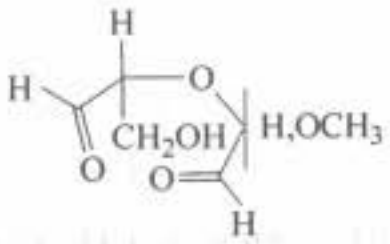
$$\downarrow H_2O$$

L-（+）-甘油醛＋其他

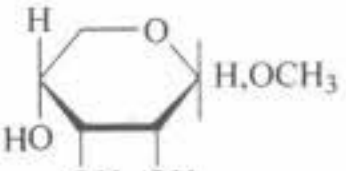
解　A 的可能结构及对应的名称为

 L-（−）-塔罗糖　或　  L-（−）-苷露糖

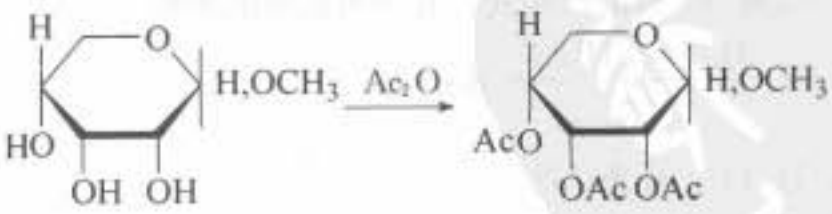
或  L-（－）-葡萄糖

B的结构为 

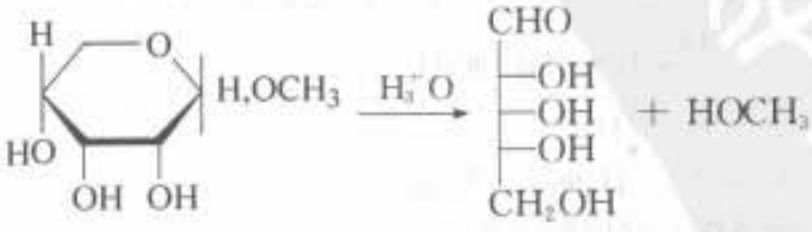
习题21—20 化合物A（$C_6H_{12}O_5$）有光活性，和醋酸酐反应生成三醋酸酯，但不和Fehling试剂反应。A用稀酸处理得甲醇和B（$C_5H_{10}O_5$），后者有光活性，和醋酸酐反应生成四醋酸酯。B经还原可生成无光活性的C（$C_5H_{12}O_5$），C可与醋酸酐形成五醋酸酯。B用溴水温和氧化得一羧酸D（$C_5H_{10}O_6$），此羧酸的盐用H_2O_2，Fe^{3+}处理得到D-赤藓糖。请根据上述事实，确定A，B，C，D的结构式，并写出各步反应的反应式。

解 A：  B：  C：  D： 

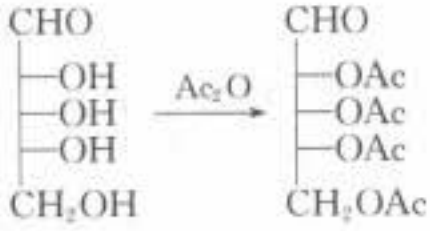
反应式如下：

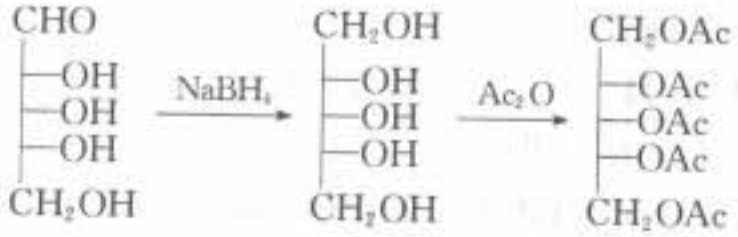


(A)

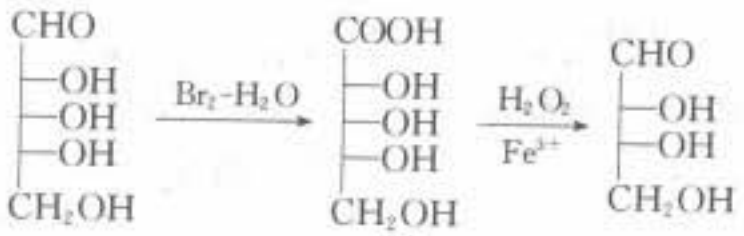


(B)



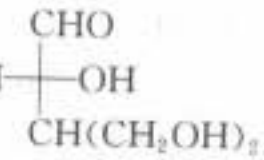


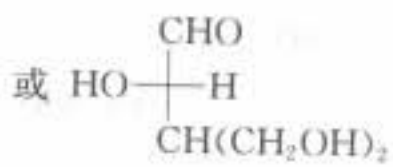
(C)

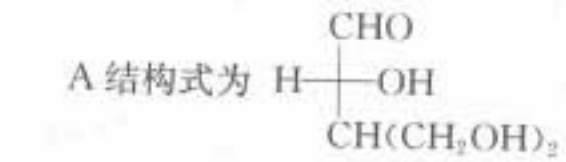


(D)

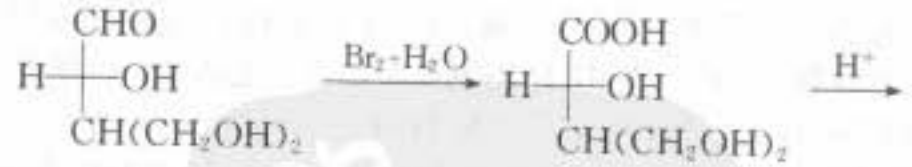
习题 21—21 化合物 A ($C_5H_{10}O_4$)，用溴水氧化得一羧酸 ($C_5H_{10}O_5$)，这个酸易形成内酯。A 与乙酸酐反应生成三乙酸酯，与苯肼反应生成脎。用高碘酸氧化 A，只消耗 1 mol 高碘酸。请推出 A 的结构式并写出相关的反应方程式。

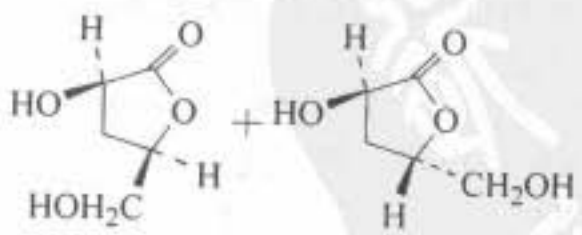
解 A 的结构式为 

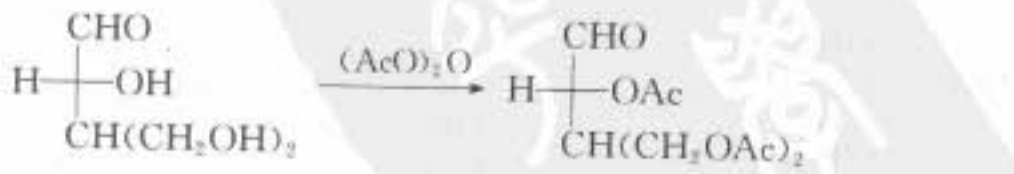
或 

A 结构式为 

的反应式如下：

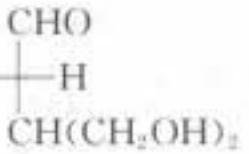




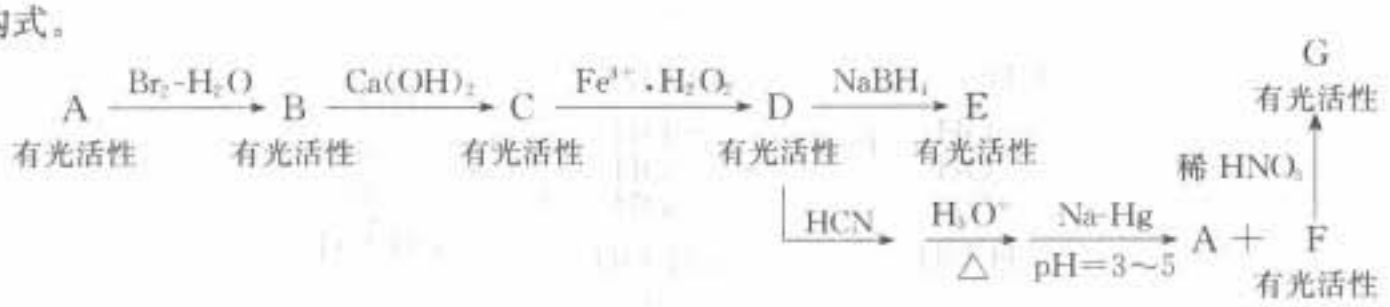


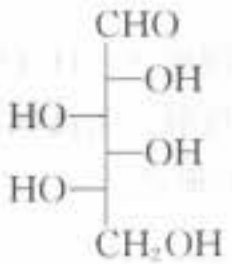


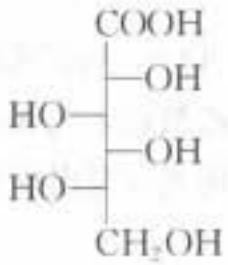


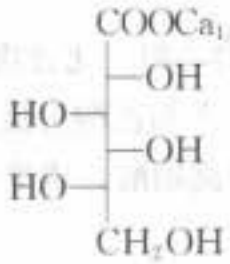
A 结构式为  的反应式从略。

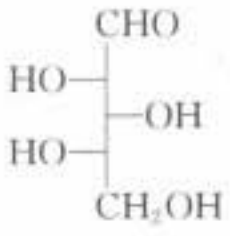
习题 21—22 已知 A 是 L-己醛糖，请根据下面的图示推出 A,B,C,D,E,F,G 的结构式。

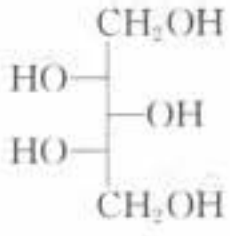


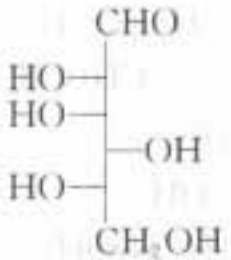
解 A： 

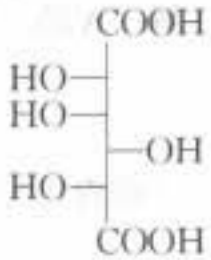
B： 

C： 

D： 

E： 

F： 

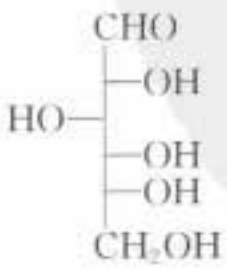
G： 

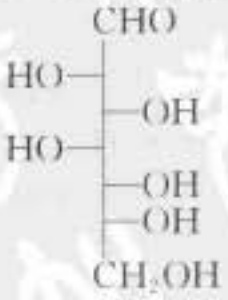
习题 21—23 已知 A 为某有光活性的 D-己醛糖，以 A 为原料，用 Kiliani 氰化增碳法合成两个新的 D-庚醛糖 B 和 C，B 经 $NaBH_4$ 还原得 D，D 有光活性。C 经 $NaBH_4$ 还原得 E，E 无光活性。A 用 Ruff 降解法得 F，F 用稀 HNO_3 氧化得 G，F 和 G 均有光活性。F 再用 Ruff 降解法得 H，H 有光活性。H 用稀 HNO_3 氧化得 I，I 无光活性。

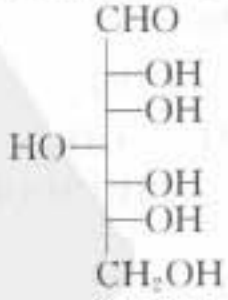
(i) 请写出 A,B,C,D,E,F,G,H,I 的 Fischer 投影式。

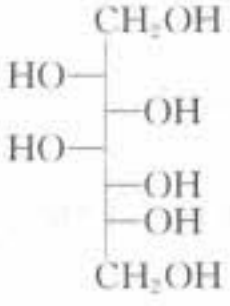
(ii) 请问哪一种糖经差向异构化可制得 F，写出该糖的 Fischer 投影式和名称。

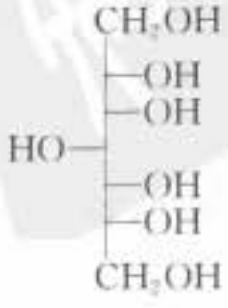
(iii) 请问哪一种糖经头尾对调法可得 F，写出该糖的 Fischer 投影式和名称。

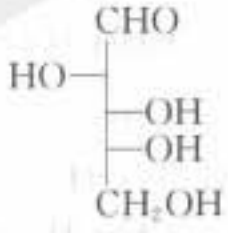
解 (i) A： 

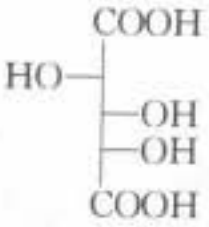
B： 

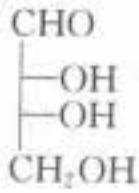
C： 

D： 

E： 

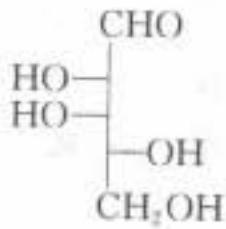
F： 

G： 

H： 

I： 

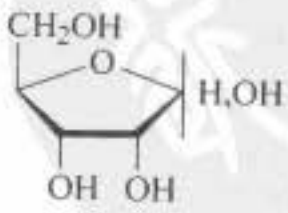
(ii) D-(−)-核糖  经差向异构化可制得 F。

(iii) D-(−)-来苏糖  经头尾对调法可得 F。

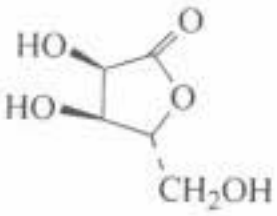
习题 21—24 某 D 型单糖 A 的化学式为 $C_5H_{10}O_5$，有变旋现象。A 用溴水氧化得 B，B 有光活性，且很快形成内酯 C，A 用稀 HNO_3 氧化得 D，D 无光活性。A 与甲醇及含 HCl 气的溶液作用，生成 α-及 β-糖苷 E,F，再用 $(CH_3O)_2SO_2$-NaOH 使之完全甲基化，得到多甲基衍生物 G,H，它们的化学式均为 $C_9H_{18}O_5$。将 G,H 进行酸性水解得 I,J，然后用浓硝酸氧化，得到最长碳链的二元酸 K，K 的化学式为 $C_6H_{10}O_6$，无光活性。

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

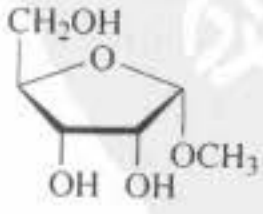
(ii) 若将 E 和 F 用高碘酸处理后，再酸性水解，可以得到什么碎片，写出这些碎片的结构式和名称。

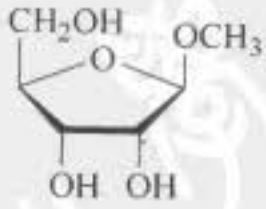
解 (i) A： 

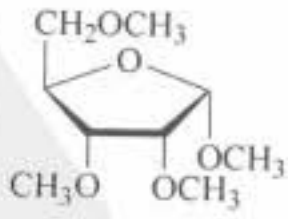
B： 

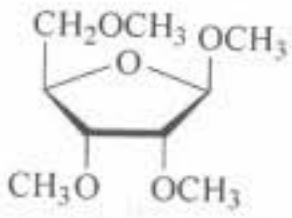
C： 

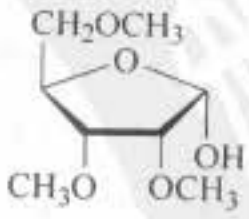
D： 

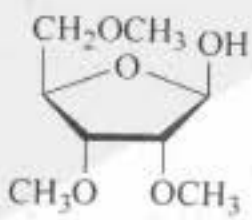
E： 

F： 

G： 

H： 

I： 

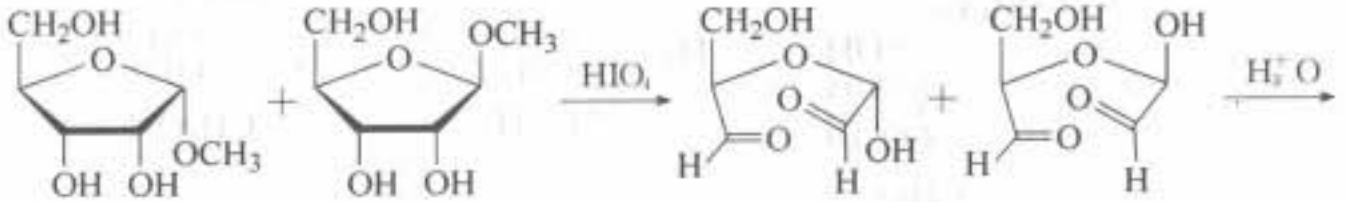
J： 

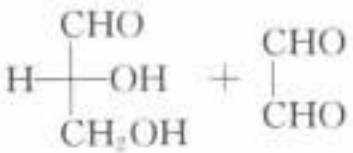
K： 

反应式略。

(ii) 将 E 和 F 用高碘酸处理后，再水解，可以得到乙二醛和(*R*)-2,3-二羟基丙醛

这 2 种碎片。反应式如下：



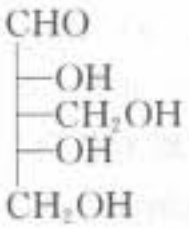


习题 21—25 某具有光活性的 D 型糖 A，化学式为 $C_6H_{12}O_5$，其 C-3 为 *R* 构型。A 用溴水氧化得 B，B 有光活性。A 用 $NaBH_4$ 还原得 C，C 无光活性。A 用稀硝酸氧化得 D，D 为三元羧酸，也无光活性。A 用高碘酸处理，需消耗 2 mol 高碘酸。

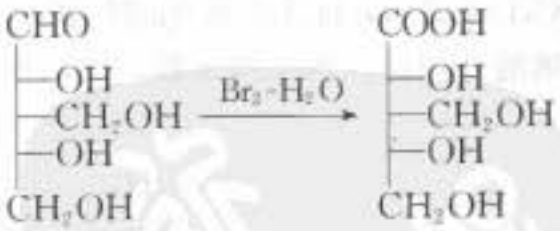
(i) 请推断 A 的结构式并写出上述各反应的反应式。

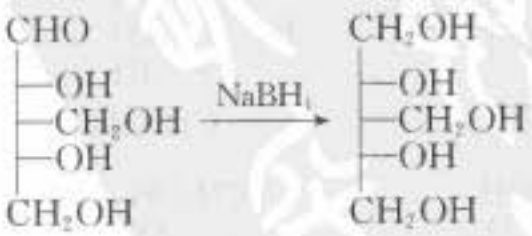
(ii) 请写出 A 的呋喃环形结构的 Haworth 透视式和 A 的吡喃环形结构的构象式。

解 (i) A 的结构式为

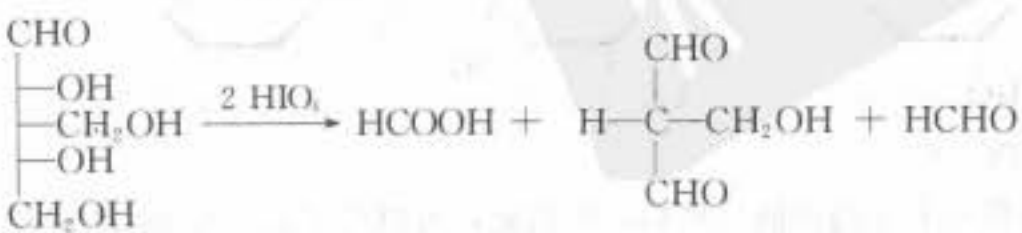


反应式如下：

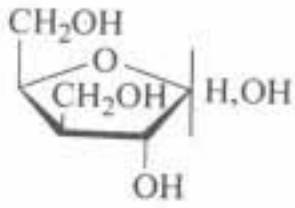








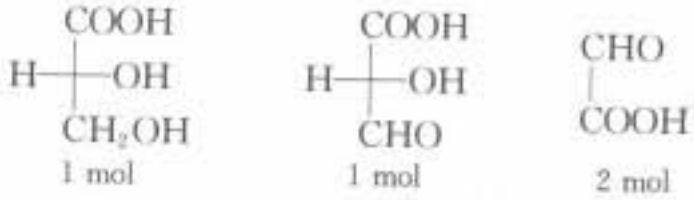
(ii) A 的呋喃环形结构的 Haworth 透视式：



A 的吡喃环形结构的构象式：

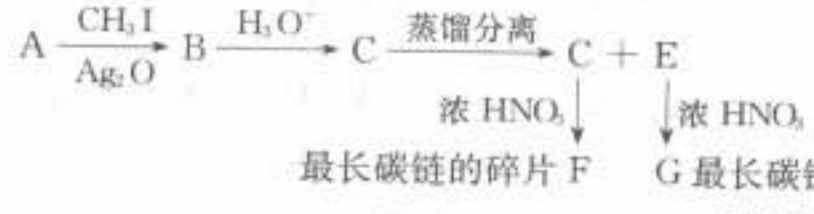


习题 21—26 某双糖的分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$，无变旋现象，也不与 Tollens 试剂、Fehling 试剂、Benedict 试剂反应。该双糖既能用 α-D-葡萄糖苷酶水解，又能用 β-D-葡萄糖苷酶水解。用高碘酸氧化产生一分子甲酸、一分子甲醛和一分子四醛化合物，该四醛化合物经溴水氧化后再水解得下列碎片。

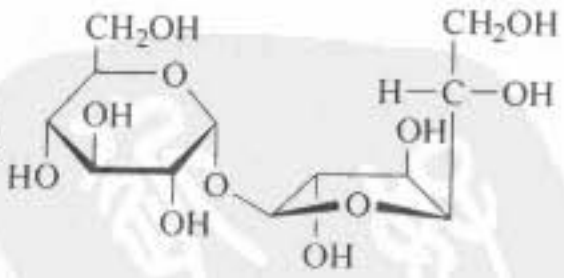


(i) 请推出该双糖的结构式。

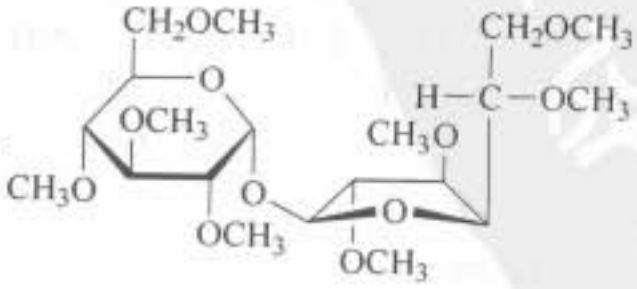
(ii) 写出下列反应式中 B,C,E,F,G 的结构式：



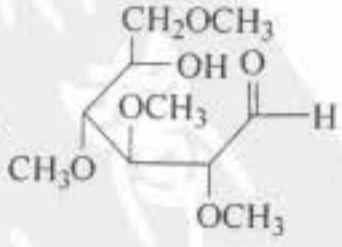
解 (i) 该双糖的结构式为



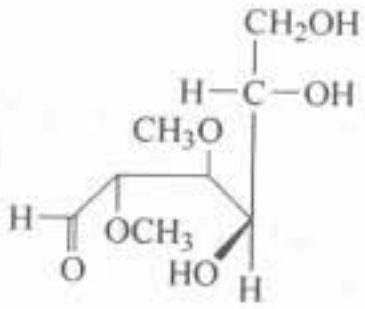
(ii) B：



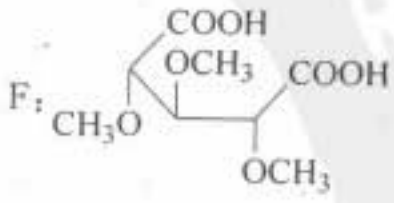
C：



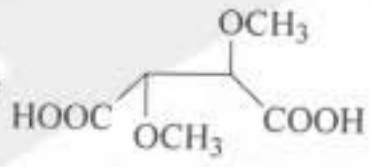
E：



F：



G：



第22章 氨基酸 多肽 蛋白质 酶和核酸

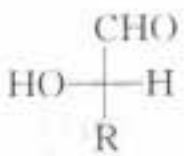
22.1 知识速览

22.1.1 氨基酸

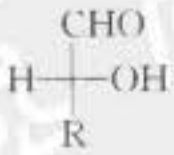
1. 氨基酸的结构、名称及其物理性质

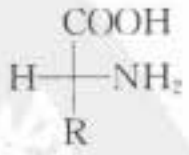
羧酸分子中烃基上的一个或几个氢原子被氨基取代后生成的化合物称为氨基酸。根据分子中羧基和氨基的相对数目，氨基酸可分为3种：中性氨基酸、酸性氨基酸、碱性氨基酸。

组成蛋白质的氨基酸主要是α-氨基酸，可用 $R-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$ 表示。除甘氨酸的R=H外，α-氨基酸中的α碳原子都为手性碳原子，其手性碳原子的构型一般用D，L标记。将α-氨基酸结构用Fischer投影式表示，羧基写在竖线上方，烃基写在竖线下方，氨基和氢写在横线上，若氨基的位置与L-甘油醛中羟基的位置一致，就定义为L-氨基酸，与D-甘油醛中羟基的位置一致，就为D-氨基酸。天然氨基酸多数是L构型。


L-甘油醛


L-氨基酸


D-甘油醛


D-氨基酸

氨基酸是以两性离子的形式存在，如

$$CH_3\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}COO^-$$

与生命活动相关的主要蛋白质大约是由20种氨基酸相互间氨基和羧基通过失水形成酰胺键构成的。这20种氨基酸是：

甘氨酸(Gly) $\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH_2}}COOH$

丙氨酸(Ala) $CH_3\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}COOH$

缬氨酸(Val) $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$

亮氨酸(Leu) $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$

异亮氨酸(Ile) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$

苯丙氨酸(Phe) $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$

半胱氨酸(Cys) $HSCH_2CH(NH_2)COOH$

苏氨酸(Thr) $CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$

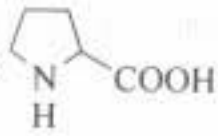
谷酰胺(Gln) $H_2NC(=O)CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$

天冬酰胺(Asn) $H_2NC(=O)CH_2CH(NH_2)COOH$

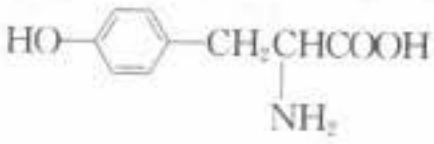
蛋氨酸(Met) $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$

丝氨酸(Ser) $HOCH_2CH(NH_2)COOH$

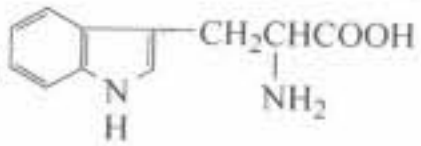
脯氨酸(Pro)



酪氨酸(Tyr)



色氨酸(Try)



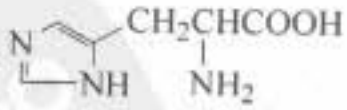
天冬氨酸(Asp) $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$

谷氨酸(Glu) $HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$

赖氨酸(Lys) $H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$

精氨酸(Arg) $H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$

组氨酸(His)



其中，缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、苏氨酸、蛋氨酸、色氨酸、赖氨酸为8种人体必需氨基酸，是人体本身不能合成的，必须从食物中摄取。

22.1.2 氨基酸的反应

1. 酸碱性和等电点

氨基酸为两性分子，既能与酸反应，又能与碱反应，因此在酸性或碱性溶液中存在如下平衡：

$$R-CH(NH_2)-COO^- \underset{HO^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-CH(NH_2)-COO^- \underset{HO^-}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-CH(NH_2)-COOH$$

在某一恰当的pH下，正、负离子的浓度刚好完全相等，在外电场中氨基酸的净位移等于零，此时的pH即为氨基酸的等电点（用pI表示）。不同的氨基酸有不同的等电点，

因此可以通过测定氨基酸的等电点来鉴别氨基酸。一般中性氨基酸的等电点 pH＝6.2～6.8；酸性氨基酸的等电点 pH＝2.8～3.2；碱性氨基酸的等电点 pH＝7.6～10.8。在等电点时，氨基酸主要以两性离子形式存在，氨基酸的溶解度最小，可以结晶析出。多肽和蛋白质也均有等电点。

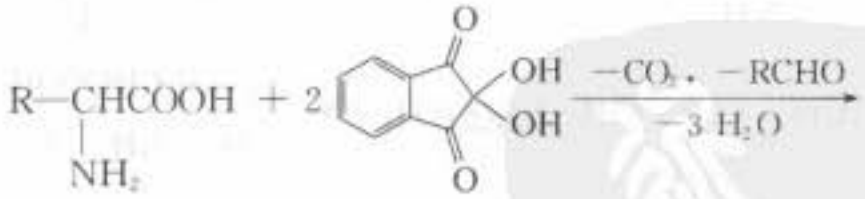
中性氨基酸的盐酸盐是一种二元酸，有两个 pK_a 值，中性氨基酸的 pI＝(pK_{a1}＋pK_{a2})/2。当用碱溶液滴定时，首先是羧基上的氢被碱夺走，然后才是$-\overset{+}{N}H_3$ 上的氢被碱夺去。

有两个羧基和一个氨基的氨基酸盐酸盐是三元酸，由于$-\overset{+}{N}H_3$ 吸电子诱导效应，在$-\overset{+}{N}H_3$ 旁的羧基酸性最大，当用碱溶液滴定时，其氢首先离解，其次是另一个羧基上的氢，再次则是在$-\overset{+}{N}H_3$ 上的氢。

含两个氨基、一个羧基的赖氨酸，与羧基较远的氨基碱性较强，因此赖氨酸两性离子的结构为 $H_3\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOO^-$。精氨酸两性离子的结构式则为

2. 与水合茚三酮反应

凡是具有游离氨基的氨基酸水溶液与水合茚三酮反应时都能产生一种紫色化合物，反应十分灵敏，这是鉴定氨基酸最简便的方法。



水合茚三酮

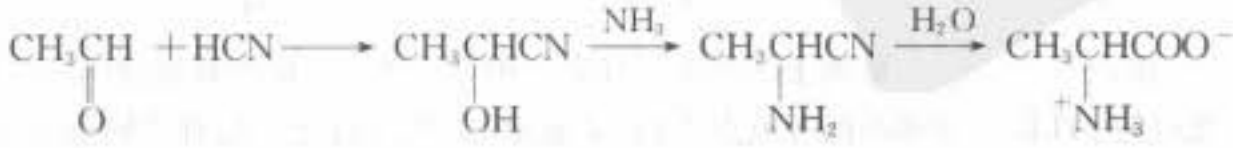


（紫色）

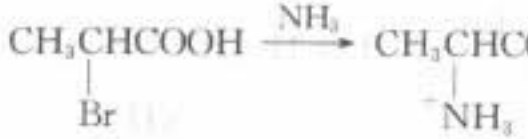
脯氨酸分子中只有亚氨基，与水合茚三酮反应时呈现橙黄色。

22.1.3 氨基酸的合成

1. Strecker 法

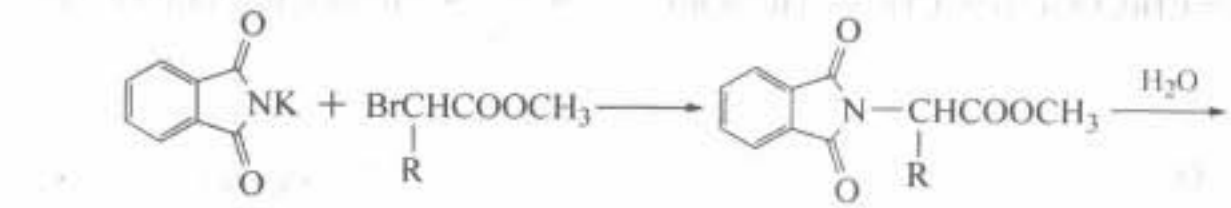


2. Hell-Volhard-Zelindki α-溴化法



因为羧基的吸电子影响，氨基酸的氨基比胺的碱性弱，亲核能力稍差，所以反应可控制在一元烷基化阶段。

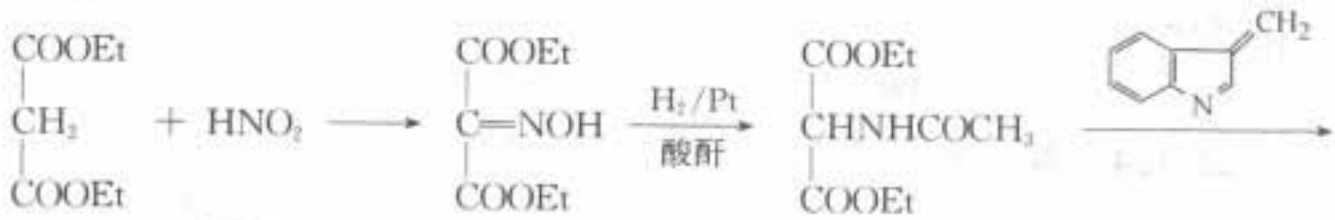
3. Gabriel 法

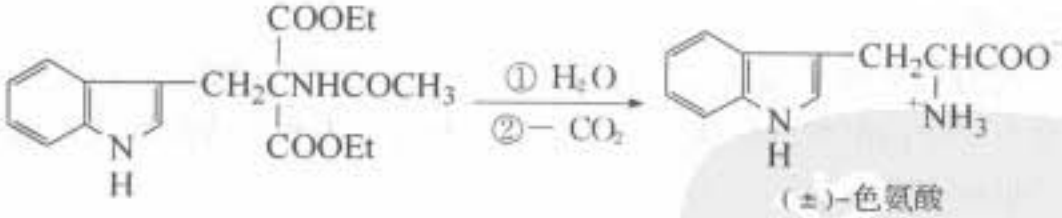




4. 丙二酸酯法

(1) 酰基丙二酸酯法



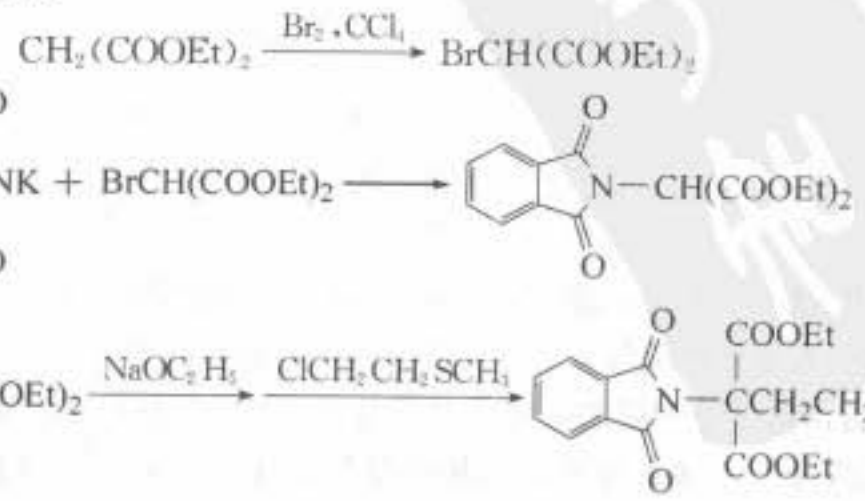


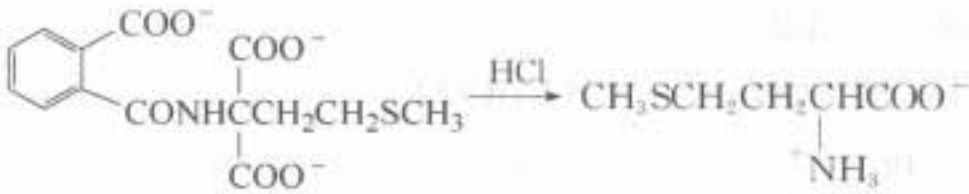
(±)-色氨酸



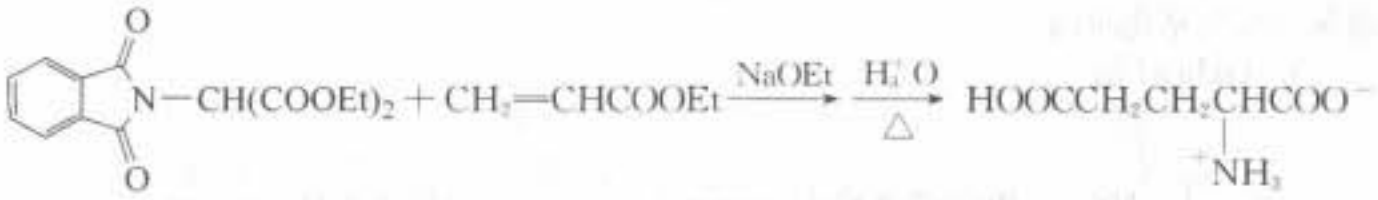
丝氨酸

(2) 溴化丙二酸酯法

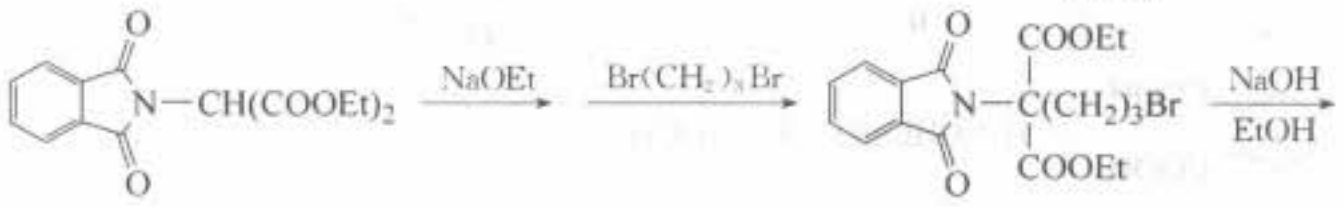


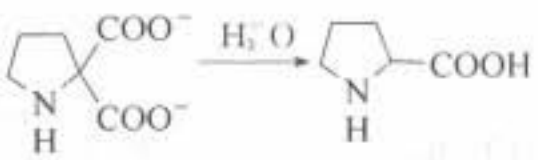


蛋氨酸



谷氨酸





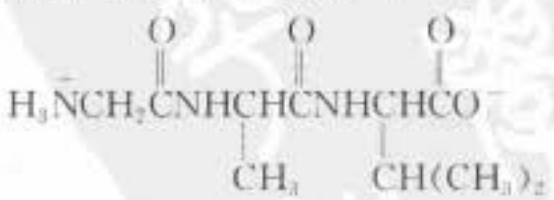
脯氨酸

22.1.4 多 肽

1. 多肽的命名和结构

一个氨基酸的羧基与另一个氨基酸的氨基通过失水反应，形成一个酰胺键，新生成的化合物称为肽。肽分子中的酰胺键叫肽键。二个氨基酸分子失水形成的肽为二肽，多个氨基酸失水形成的肽叫多肽。肽也以两性离子形式存在。

在多肽化合物中，常把保留羧基的一端称为C-端，保留氨基的一端称为N-端，书写时习惯将C-端写在右边，N-端写在左边。命名多肽化合物时，将C-端作为母体，肽链中的其他氨基酸看做是酰基取代基，放在母体前。酰基的排列顺序是从N-端开始，依次往下，母体名称和各酰基名称间用一短线分开。如



甘氨酰-丙氨酰-缬氨酸

简称：甘-丙-缬（Gly-Ala-Val）三肽

多肽酰胺键中的C—N键由于氮原子孤电子对的离域，使得C—N键具有某些双键的性质，这一方面使得酰胺C—N键键长比一般有机胺的C—N键短，另一方面使酰胺C—N键的自由旋转受到限制，这些对蛋白质的三维空间结构有重要影响。

半胱氨酸分子中含有巯基，巯基可温和氧化，两个巯基氧化后变成一个二硫键，

所以半胱氨酸可温和氧化成胱氨酸，胱氨酸也可还原成半胱氨酸。

$$2\ HSCH_2CH(NH_3^+)COO^- \xrightarrow[Na+NH_3(l)]{\text{空气氧化}} {}^{+}H_3NCH(CH_2SCH_2CHCOO^-)COO^- \cdot NH_3^+$$

2. 多肽的合成

接肽时，要根据结构的需要把不参与反应的氨基和羧基保护起来。

(1) 氨基的保护

用于保护氨基的两个最重要的化合物是氯代甲酸苯甲酯和氯代甲酸三级丁酯。

① 氯代甲酸苯甲酯　氯代甲酸苯甲酯可与氨基酸中的氨基反应，从而使氨基得以保护。接肽完成后可用催化氢解法脱保护基。如

$$NH_3^+CH_2COO^- \xrightarrow[HO^-]{C_6H_5CH_2OCCl} C_6H_5CH_2OCNHCH_2COO^- \xrightarrow{H^+}$$

$$C_6H_5CH_2OCNHCH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CH_2OCNHCH_2COCl \xrightarrow[HO^-]{NH_3^+CH_2COO^-} \xrightarrow{H^+}$$

$$C_6H_5CH_2OCNHCH_2CONHCH_2COOH \xrightarrow[\text{脱保护基}]{H_2/Pd\text{-}C} C_6H_5CH_3 + CO_2 + NH_3^+CH_2CONHCH_2COO^-$$

也可用温和的酸性水解方法脱保护基，如用乙醚、乙酸乙酯、硝基甲烷为溶剂，冷 CF_3COOH 为酸性试剂，可以在保证肽键不水解的情况下脱去保护基。

$$C_6H_5CH_2OCNHCH_2CONHCH_2COOH \xrightarrow[\text{乙醚}]{CF_3COOH} C_6H_5CH_2OH + CO_2 + NH_3^+CH_2CONHCH_2COO^-$$

保护基 $C_6H_5CH_2OC-$ 一般可用符号 Z 来代替。

② 氯代甲酸三级丁酯

$$(CH_3)_3COCCl + NH_3^+CH_2COO^- \longrightarrow (CH_3)_3COCNHCH_2COOH \xrightarrow{NH_3^+CH_2COO^-}$$

$$(CH_3)_3COCNHCH_2CONHCH_2COOH \xrightarrow[\text{乙醚}]{H^+} (CH_3)_3C^+ +$$

$$HOOCNHCH_2CONHCH_2COOH \xrightarrow{-CO_2} NH_3^+CH_2CONHCH_2COO^-$$

保护基 $(CH_3)_3COC(=O)-$ 一般可用 BOC 来代替。

(2) 羧基的保护

羧基可通过将其变成甲酯、乙酯、三级丁酯或苄酯来进行保护。接肽后，由于酯比酰胺易于水解，甲酯可在室温通过稀碱水解除去，三级丁酯用温和酸性水解法除去，苄酯可通过催化氢解法除去。

$$R-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^- + CH_3OH \xrightarrow{HCl\ (g)} R-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3 \xrightarrow{1\ mol\ Na_2CO_3} R-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$$

$$R-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^- + \bigcirc-CH_2OH \xrightarrow{CH_3-\bigcirc-SO_3H} R-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COOCH_2-\bigcirc \xrightarrow[Pd\text{-}C]{H_2} R-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$$

$$R-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^- + CH_2=C(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} R-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOC(CH_3)_3 \xrightarrow[H_2O]{CF_3COOH} R-\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{CH}}-COO^-$$

(3) 侧链的保护

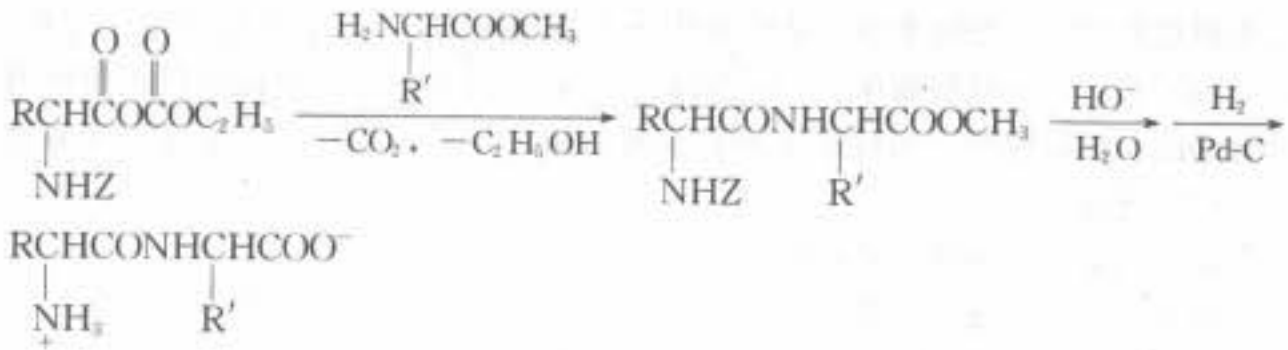
许多氨基酸的侧链上带有某些官能团，在合成含有这些氨基酸的多肽时，这些氨基酸的侧链需要保护起来。如半胱氨酸分子中有巯基，巯基很容易发生氧化还原反应，一般用苯甲基将它保护起来，然后在钠、液氨的作用下脱保护基。

$$C_6H_5CH_2Cl + ZNHCH(CH_2SH)COOR \longrightarrow ZNHCH(CH_2SCH_2C_6H_5)COOR \xrightarrow{Na\text{-}NH_3(l)} ZNHCH(CH_2SH)COOR$$

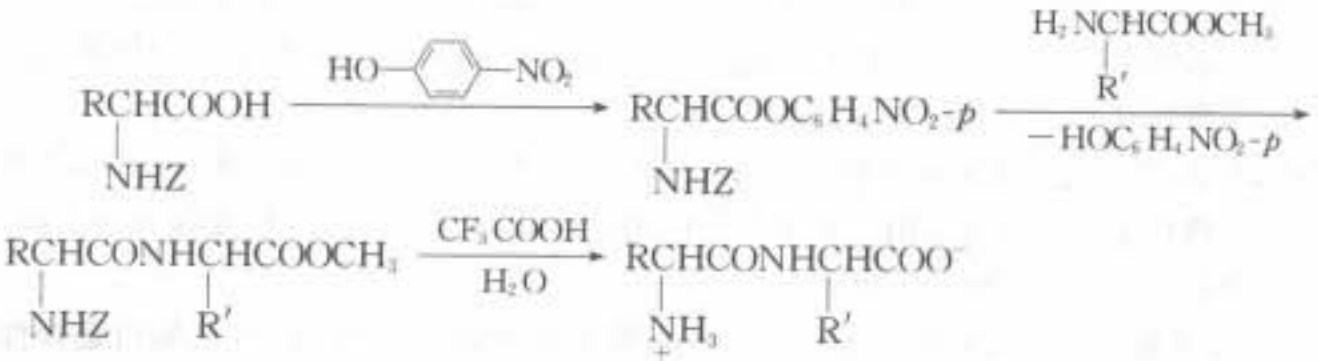
(4) 接肽的方法

① 混合酸酐法

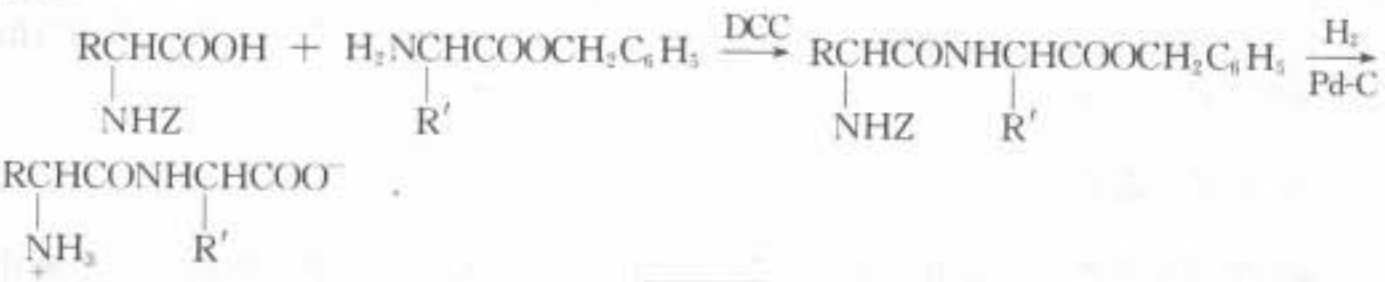
$$RCH(NHZ)COOH \xrightarrow{N(C_2H_5)_3} RCH(NHZ)COO^-\overset{+}{N}H(C_2H_5)_3 \xrightarrow{ClCO_2C_2H_5}$$



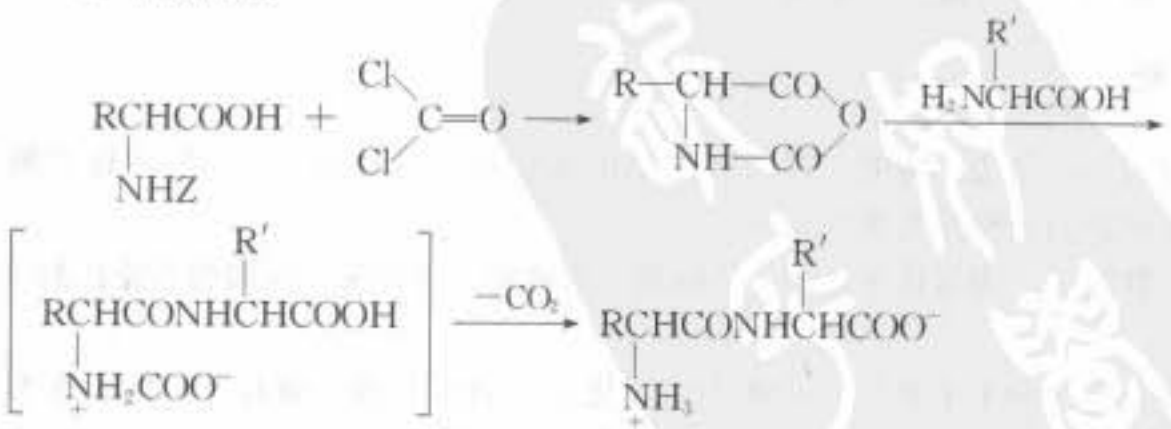
② 活泼酯法



③ 碳二亚胺法 用有效的失水剂二环己基碳二亚胺（DCC）使氨基和羧基间失水成键。



④ 环酸酐法



3. 多肽结构的测定

测定一个蛋白质或肽链的一级结构需要进行下列工作：

（1）切断二硫键

多肽或蛋白质中若存在二硫键，需要切断。切断的方法是用过酸氧化，这时二硫键氧化成$-SO_3H$。

（2）测定氨基酸组成及其相对比例

将蛋白质先用6 mol·L^{-1}的盐酸在120 ℃下加热20 h，彻底水解。色氨酸对酸不

稳定，在水解过程中即部分地水解，其他氨基酸的混合物经提纯后，进行纸色谱分析，然后用茚三酮显色，各种氨基酸在一定的条件下具有一定的 R_f 值，因此可以很快地鉴别出各种氨基酸，用比色的方法可测定各氨基酸的相对含量。现在这一工作可在氨基酸自动分析仪上进行。

(3) 测定肽或蛋白质中各氨基酸的排列顺序

通常可由下列几种方法配合使用。

① N-端氨基酸单元的分析　最常用的有下列两种方法：

Sanger 方法　N-端游离氨基容易和 2,4-二硝基氟苯(DNP)发生芳香亲核取代反应，然后水解，水解物中只有一个氨基酸连有 DNP。各种氨基酸的 DNP 标记化合物都是黄色的，并且都各有一个 R_f 值，因此容易鉴别。

Edman 方法　用异硫氰酸苯酯和 N-端游离氨基反应，生成苯氨基硫代甲酸衍生物。该化合物在无水氯化氢作用下发生关环作用，形成一个苯基乙内酰硫脲的衍生物，从肽链上断裂下来，而肽链中的酰胺键不受影响。

② C-端氨基酸单元的分析　可通过羧肽酶催化水解的方法确定。羧肽酶可选择性切断游离羧基相邻的肽键。已切断 C-端氨基酸的肽链可再与羧肽酶作用，如此不断进行下去。但实际上此方法对于长链用处不大，但可用于小肽 C-端氨基酸顺序鉴定。

③ 用酶催化使肽键部分水解　有些酶的催化水解是具有高度专一性的，不同的酶只能分解不同氨基酸的肽键。

22.1.5　蛋白质

蛋白质中氨基酸的组成和排列顺序属于蛋白质的一级结构，蛋白质的专一生理作用还取决于其二级结构、三级结构和四级结构。

22.1.6　酶

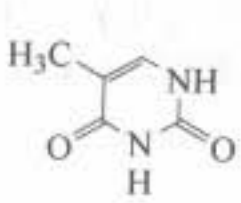
酶一般采取习惯命名法。酶的习惯命名法是根据底物来命名的，如水解淀粉的酶称为淀粉酶，水解蛋白的酶称为蛋白酶。

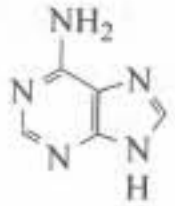
酶按其催化性能可分为氧化还原酶、转移酶、水解酶、裂解酶、异构酶和连接酶 6 种。

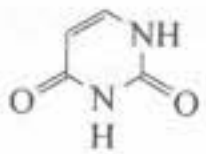
作为催化剂，酶有两个主要特点：强大的催化能力和专一性。酶的专一性表现为“结构专一性”、“键专一性”、“旋光专一性”、“几何专一性”等。

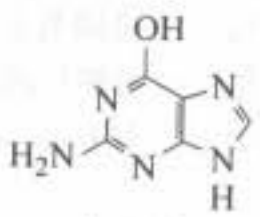
22.1.7　核　酸

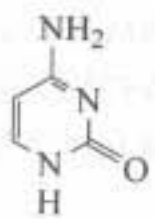
核酸分脱氧核糖核酸（DNA）和核糖核酸（RNA）两大类。DNA 主要存在于细胞核内，RNA 主要分布于细胞质中。核酸是一种多聚化合物，它的基本结构单位是核苷酸。核苷酸是由核苷和磷酸组成的，而核苷可分解成碱基和戊糖。核酸中的主要碱基有 5 个：


胸腺嘧啶
thymine


腺嘌呤
adenine

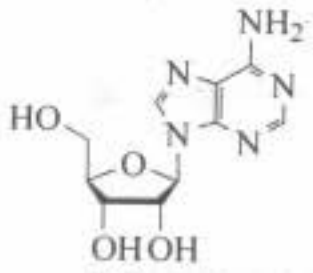

尿嘧啶
uracil

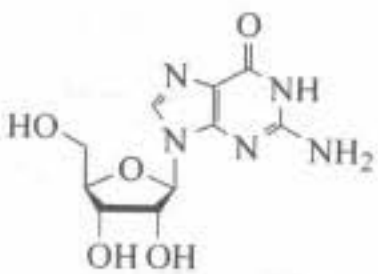

鸟嘌呤
guanine

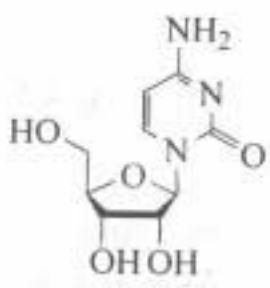

胞嘧啶
cytosine

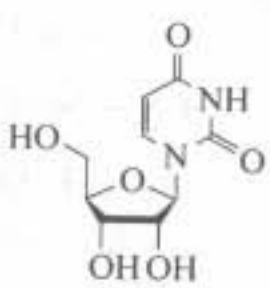
在DNA中含有腺嘌呤、胸腺嘧啶、鸟嘌呤和胞嘧啶4种碱基，而在RNA中含有腺嘌呤、尿嘧啶、鸟嘌呤和胞嘧啶4种碱基。

核酸和脱氧核酸都形成五元环的呋喃糖的形式，所有的碱基都以β-苷键的形式在1位上结合。RNA中的四个核苷的结构如下：

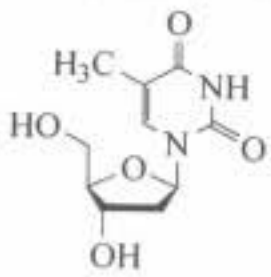

腺苷(A)

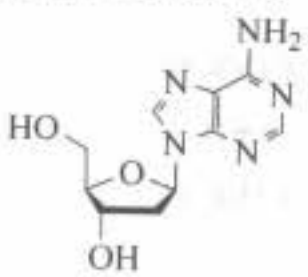

鸟苷(G)

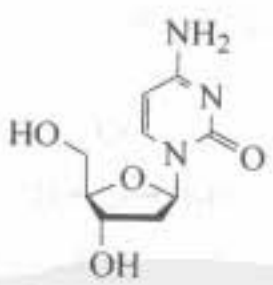

胞苷(C)

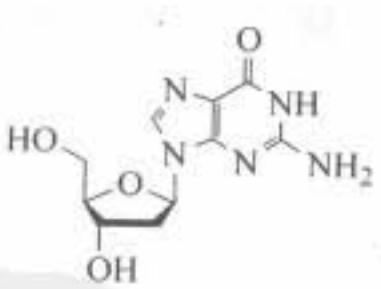

尿苷(U)

DNA中的四个2-脱氧核苷的结构如下：

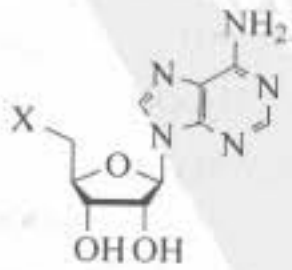

胸腺嘧啶脱氧核苷(dT)

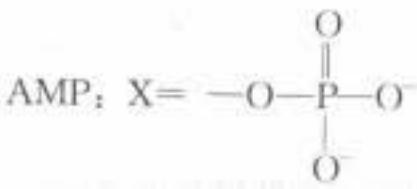

腺嘌呤脱氧核苷(dA)

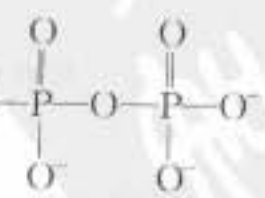

胞嘧啶脱氧核苷(dC)

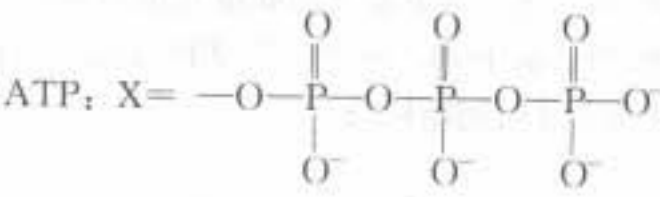

鸟嘌呤脱氧核苷(dG)

核苷中呋喃糖的羟基与磷酸成酯就形成了核苷酸。具有重要生理功能的腺苷三磷酸（ATP）、腺苷二磷酸（ADP）、腺苷单磷酸（AMP）结构如下：



AMP：X= 

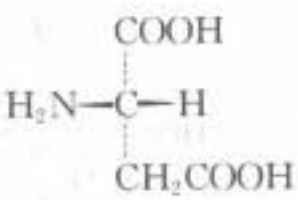
ADP：X= 

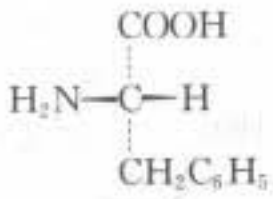
ATP：X= 

核酸或脱氧核酸是通过磷酸在不同核苷的 3 位或 5 位上结合起来的大分子。DNA 具有双螺旋结构，是由两条平行的脱氧核酸链彼此盘结成一个右手螺旋，两条链通过嘧啶碱和嘌呤碱的氢键固定下来，A 和 T 相补，C 和 G 相补。

22.2 典型题解

例 1 一种名为 Aspartame 的人工合成甜味剂比常用的白糖甜 100 倍，它是由天冬氨酸和苯丙氨酸组成的二肽甲酯 Asp-Phe-OCH_3。已知天冬氨酸和苯丙氨酸的结构式分别为


Asp（天冬氨酸）；

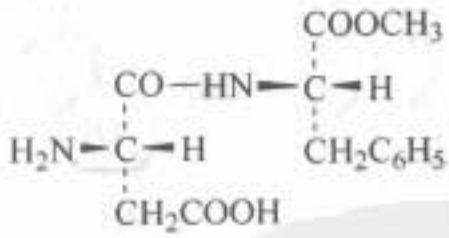

Phe（苯丙氨酸）

(i) 画出 Aspartame 的结构式。

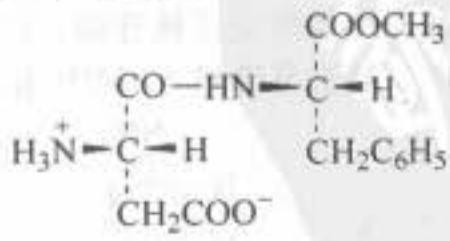
(ii) 已知 Aspartame 的等电点为 5.9，画出它在等电点时水溶液中的结构式。

(iii) 画出 Aspartame 在 pH 为 7.3 的生理条件下的结构式。

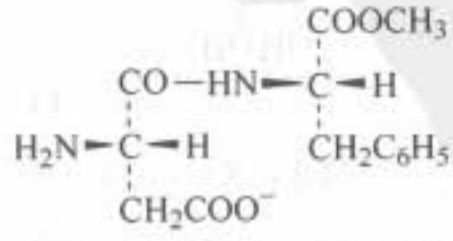
解 (i) Aspartame 的结构式为



(ii) Aspartame 在等电点时的结构式为



(iii) Aspartame 在 pH 为 7.3 的结构式为

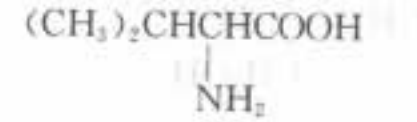


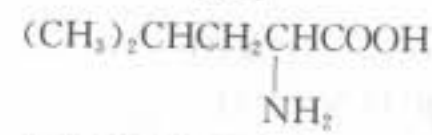
解题思路 由二肽甲酯 Asp-Phe-OCH_3 知，该二肽甲酯中的肽键是由 Asp 的羧基与 Phe 的氨基失水而成，所形成的二肽甲酯为二肽中 Phe 残基的羧基转变而来。根据等电点及其概念容易写出其在等电点和 pH 为 7.3 时的结构式。

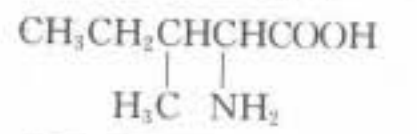
22.3 习题精解

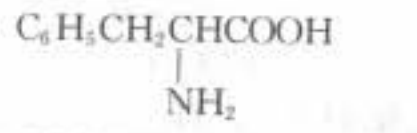
习题 22—1 熟记 8 种必需氨基酸的结构、中英文名称和代号。

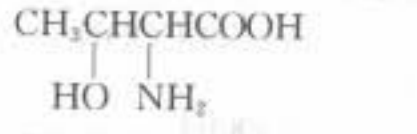
解 8 种必需氨基酸的结构、中英文名称和代号分别为

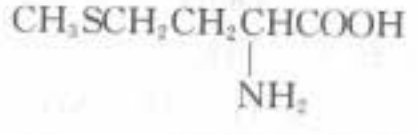

缬氨酸 valine Val

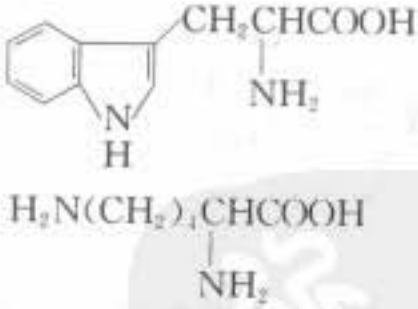

亮氨酸 leucine Leu

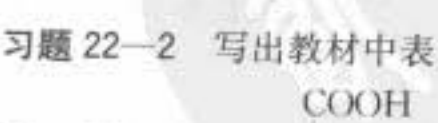

异亮氨酸 isoleucine Ile


苯丙氨酸 phenylalanine Phe

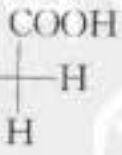

苏氨酸 threonine Thr

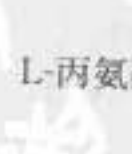

蛋氨酸 methionine Met

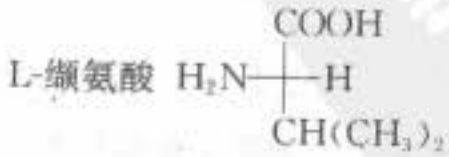

色氨酸 tryptophan Try

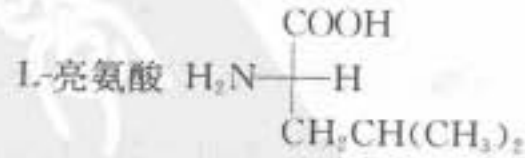

赖氨酸 lysine Lys

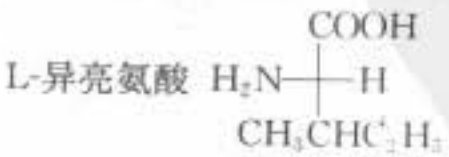
习题 22—2 写出教材中表 22—1 中所有氨基酸的 Fischer 投影式。

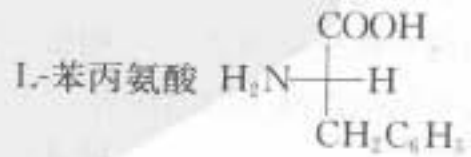
解 甘氨酸 

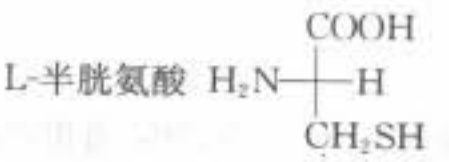
L-丙氨酸 

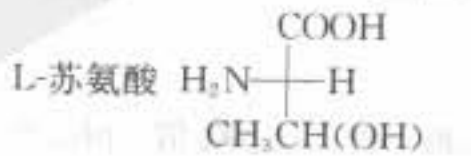
L-缬氨酸 

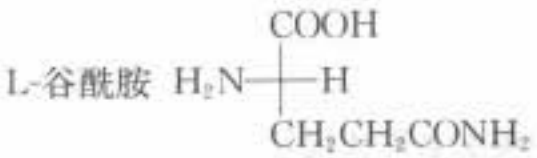
L-亮氨酸 

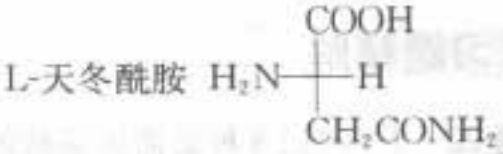
L-异亮氨酸 

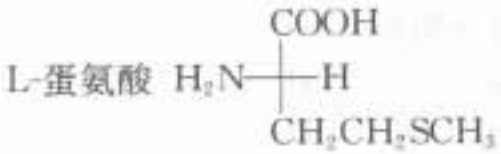
L-苯丙氨酸 

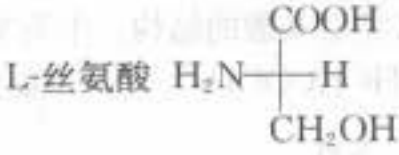
L-半胱氨酸 

L-苏氨酸 

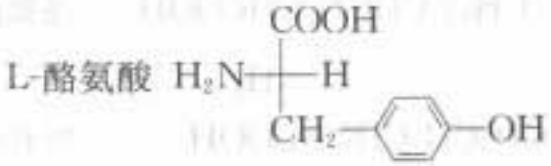
L-谷酰胺 

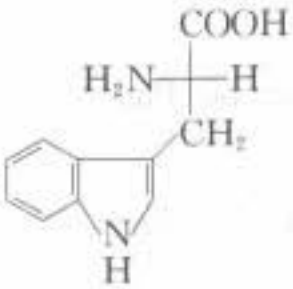
L-天冬酰胺 

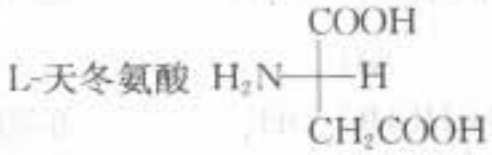
L-蛋氨酸 

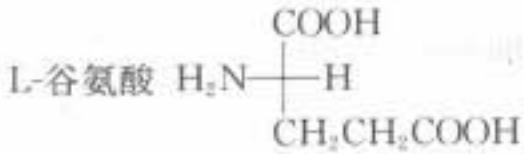
L-丝氨酸 

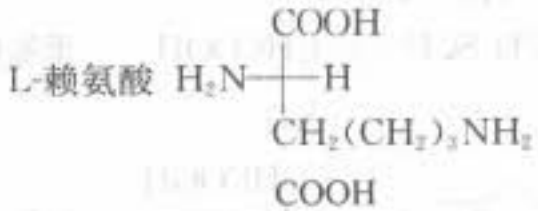
L-脯氨酸 

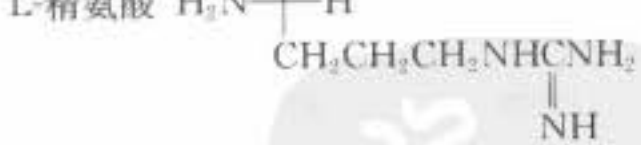
L-酪氨酸 

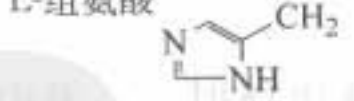
L-色氨酸 

L-天冬氨酸 

L-谷氨酸 

L-赖氨酸 

L-精氨酸 

L-组氨酸 

习题 22—3 根据教材中表 22—1 中的数据，画出（i）缬氨酸盐酸盐（ii）天冬氨酸盐酸盐的滴定曲线图。

解 （i）缬氨酸盐酸盐的结构为



为一种二元酸，有两个 pK_a 值，$pK_{a1}=2.29$，$pK_{a2}=9.72$，等电点 pI=5.96。当用碱溶液滴定时，首先是 COOH 上的氢被夺去，然后才是 $-\overset{+}{N}H_3$ 上的质子被碱夺去。缬氨酸的滴定曲线与教材中图 22 —1 相似，在此从略。

（ii）天冬氨酸盐酸盐的结构为



为一种三元酸，有三个 pK_a 值，$pK_{a1}=1.99$，$pK_{a2}=3.90$，$pK_{a3}=10.00$，等电点 pI=

5.77。当用碱滴定时，首先是氨基的α位的羧基上的氢被夺去，然后才是另一个羧基上的氢被夺去，最后才是$-\overset{+}{N}H_3$上的质子被碱夺去。

天冬氨酸盐酸盐的滴定曲线在此从略。

习题22—4 计算表22—1中天冬氨酸的pI值，比较中性氨基酸、碱性氨基酸、酸性氨基酸的等电点有什么区别。

解 天冬氨酸的pI值计算从略。中性氨基酸的等电点在6.2～6.8；酸性氨基酸的等电点在2.8～3.2；碱性氨基酸的等电点在7.6～10.8。

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

解 天冬氨酸在水溶液中，

在pH=2.5时主要以 $HOOC-CH_2-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^-$ 形式存在；

在pH=3.5时主要以 $HOOC-CH_2-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^-$ 形式存在；

在pH=7.5时主要以 $^-OOC-CH_2-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^-$ 形式存在；

在pH=11时主要以 $^-OOC-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^-$ 形式存在。

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

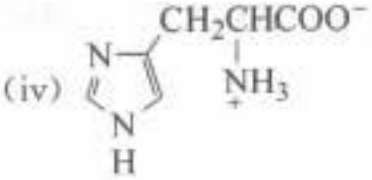
解 酪氨酸的盐酸盐结构式为 $HO-C_6H_4-CH_2\underset{\underset{NH_3^+\ Cl^-}{|}}{CH}COOH$，是三元酸。在用碱滴定时，质子解离的先后次序是：$-COOH$，$-\overset{+}{N}H_3$，$-OH$。因为：$-COOH$的$pK_a$为2.20，$-\overset{+}{N}H_3$的$pK_a$为9.11，酚羟基的$pK_a$为10.07。$pK_a$越小，酸性越强，其质子先解离。

习题22—7 完成下列反应式，写出产物的名称，并指出体系中发生了什么反应？

(i) $C_6H_5CH_2\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CHCOO^-} + CH_3OH \xrightarrow{HCl}$

(ii) $H_3\overset{+}{N}CH_2COO^- + C_2H_5CH_2OH \xrightarrow[\triangle]{C_6H_5SO_3H}$

(iii) $(CH_3)_2CH\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CHCOO^-} + C_6H_5COCl \xrightarrow{HO} \xrightarrow{HCl}$

(iv)  + $(CH_3CO)_2O \xrightarrow{\triangle}$

解 (i) 产物为 $C_6H_5CH_2\underset{\overset{+}{N}H_3Cl^-}{\underset{|}{C}}HCOOCH_3$，产物名称为苯丙氨酸甲酯盐酸盐，发生了酸碱反应和酯化反应。

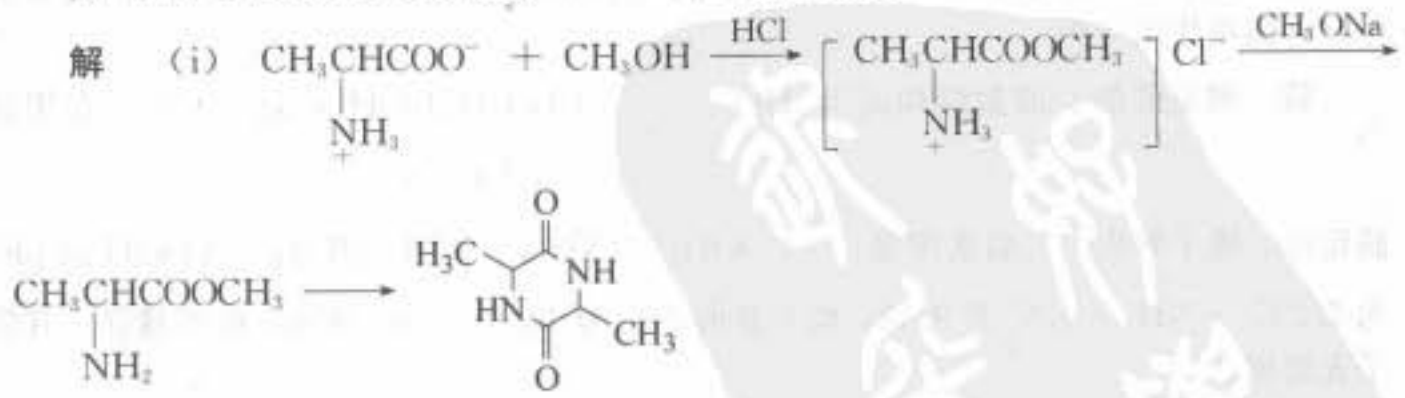
(ii) 产物为$[H_3\overset{+}{N}CH_2COOCH_2C_6H_5]C_6H_5SO_3^-$，产物名称为甘氨酸苄酯苯磺酸盐，发生了酸碱反应和酯化反应。

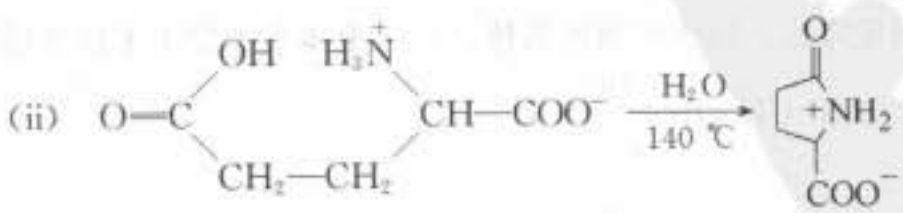
(iii) 产物为 $(CH_3)_2\underset{\underset{NHCC_6H_5}{\underset{\|}{O}}}{\underset{|}{C}}HCHCOOH$，产物名称为 *N*-苯甲酰基缬氨酸，发生了酸碱反应和酰卤的胺解反应。

(iv) 产物为 ，产物名称为 *N*-乙酰基组氨酸，发生了酸碱反应和酸酐的胺解反应。

习题 22—8 请选用合适的氨基酸制备下列化合物。

(i) 3,6-二甲基-2,5-二酮哌嗪　　(ii) 焦谷氨酸

解 (i) 

(ii) 

习题 22—9 用苯、不超过 3 个碳原子的有机化合物、丙二酸酯以及其他必要的试剂合成 8 个必需氨基酸。

解 (i) 缬氨酸 $(CH_3)_2\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{C}}HCHCOO^-$ 的合成

$$(CH_3)_2CHBr + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} (CH_3)_2CHMgBr \xrightarrow[H_2O]{\triangledown O}$$

$$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH \xrightarrow[H^+,\triangle]{KMnO_4} (CH_3)_2CHCH_2COOH \xrightarrow[P(\text{催化量})]{Br_2}$$

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCOOH \xrightarrow[\text{封管或高压釜}]{NH_3} (CH_3)_2\underset{\displaystyle \overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{C}}HCOO^-$$

(ii) 亮氨酸 $(CH_3)_2\underset{\displaystyle \overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CHCOO^-$ 的合成

$$(CH_3)_2CHBr + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} \xrightarrow{HCHO} \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow[\text{低温}]{HBr} (CH_3)_2CHCH_2Br$$

$$CH_2(COOEt)_2 \xrightarrow{Br_2,\ CCl_4} BrCH(COOEt)_2 \xrightarrow{\text{O}\ \ \text{O}\ \ K^+} \text{O}\ \ \text{O}\ \ N\ \ \text{O}$$

$$\text{O}\ \ \text{O}\ \ N{-}CH(COOEt)_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5} \xrightarrow{(CH_3)_2CHCH_2Br}$$

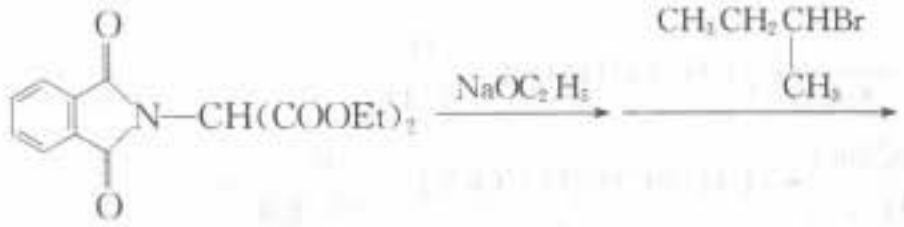
$$\text{O}\ \ \text{O}\ \ N{-}\underset{\displaystyle COOEt}{\underset{|}{\overset{\displaystyle COOEt}{\overset{|}{C}}}}CH_2CH(CH_3)_2 \xrightarrow{NaOH} \text{COO}^-\ \ \text{COO}^-\ \ \text{CONHCCH}_2\text{CH(CH}_3)_2\ \ \text{COO}^- \xrightarrow{HCl}$$

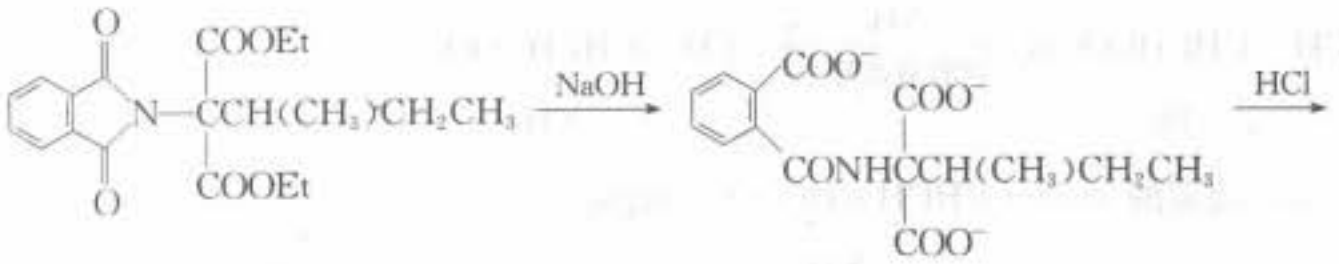
$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle \overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CHCOO^-$$

(iii) 异亮氨酸 $CH_3CH_2\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{C}}H\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$ 的合成

$$CH_3CH_2Br + Mg \xrightarrow[\text{无水醚}]{} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{CH_3CHO} \xrightarrow{H_2O}$$

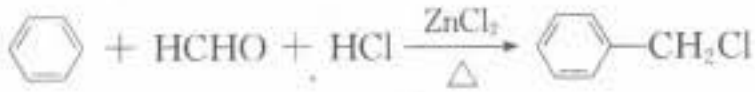
$$CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HOH \xrightarrow[\text{低温}]{HBr} CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HBr$$

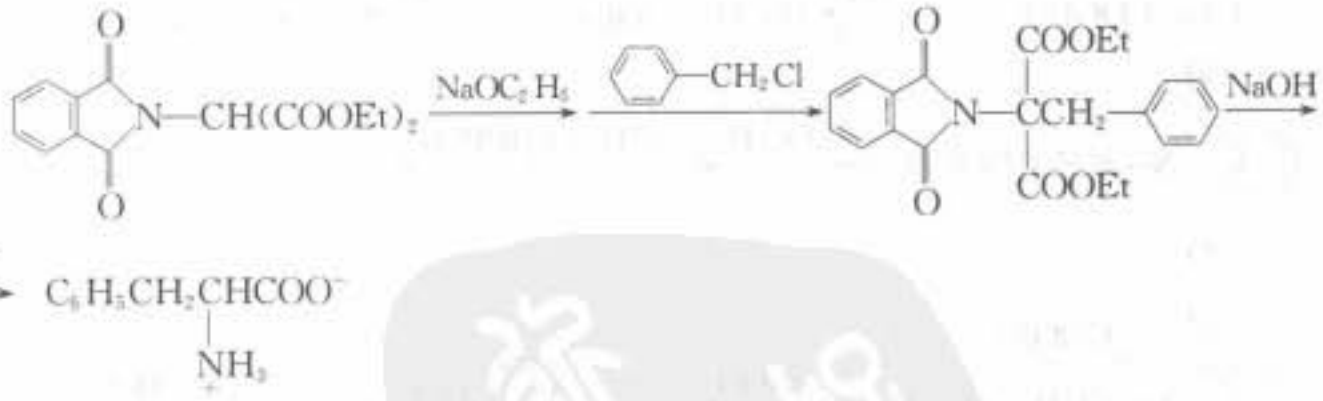




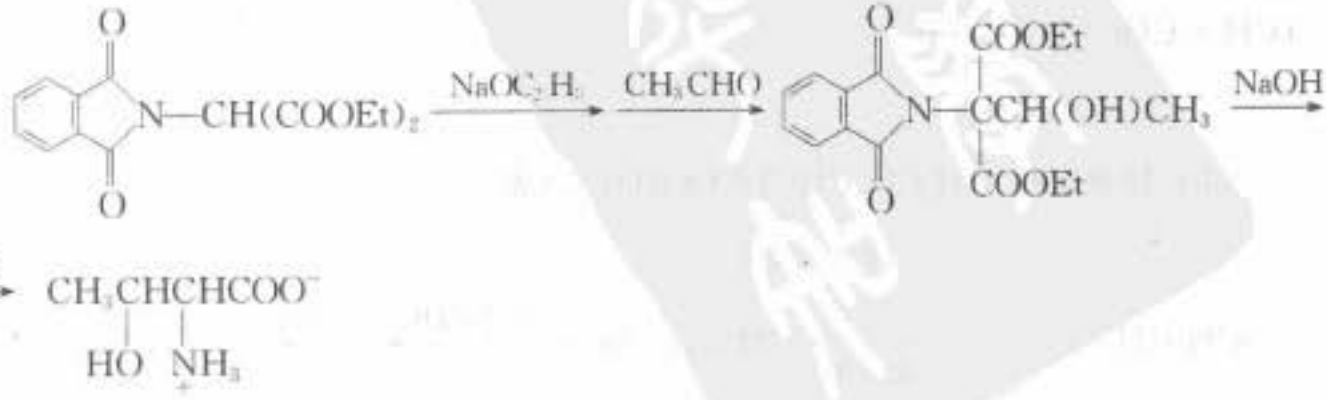


(iv) 苯丙氨酸 $C_6H_5CH_2\underset{\overset{|}{\overset{+}{N}H_3}}{C}HCOO^-$ 的合成

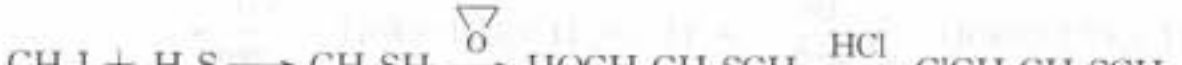


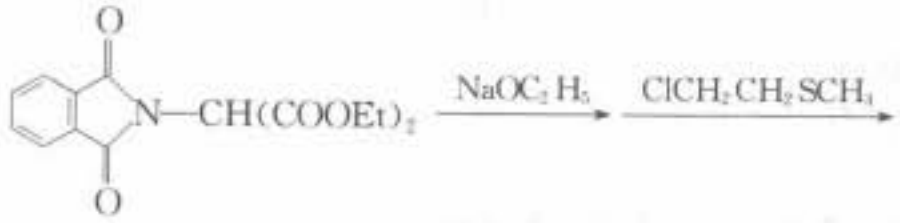


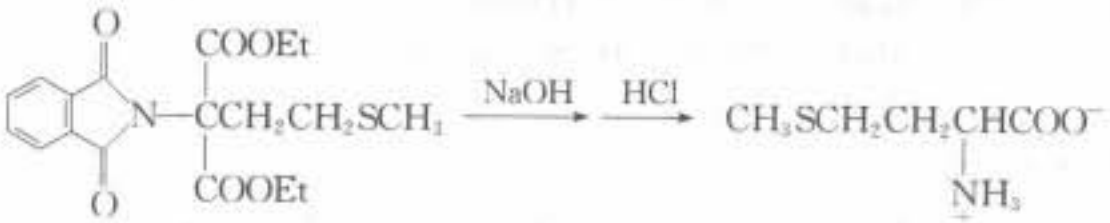
(v) 苏氨酸 $CH_3\underset{HO}{\underset{|}{C}}H\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{C}}HCOO^-$ 的合成

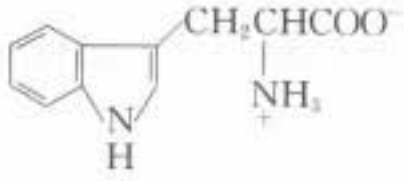


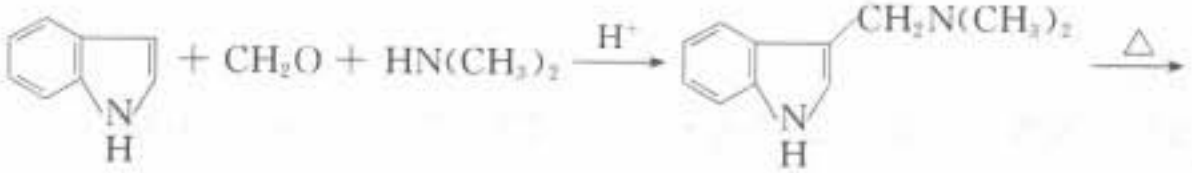
(vi) 蛋氨酸 $CH_3SCH_2CH_2\underset{\overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{C}}HCOO^-$ 的合成

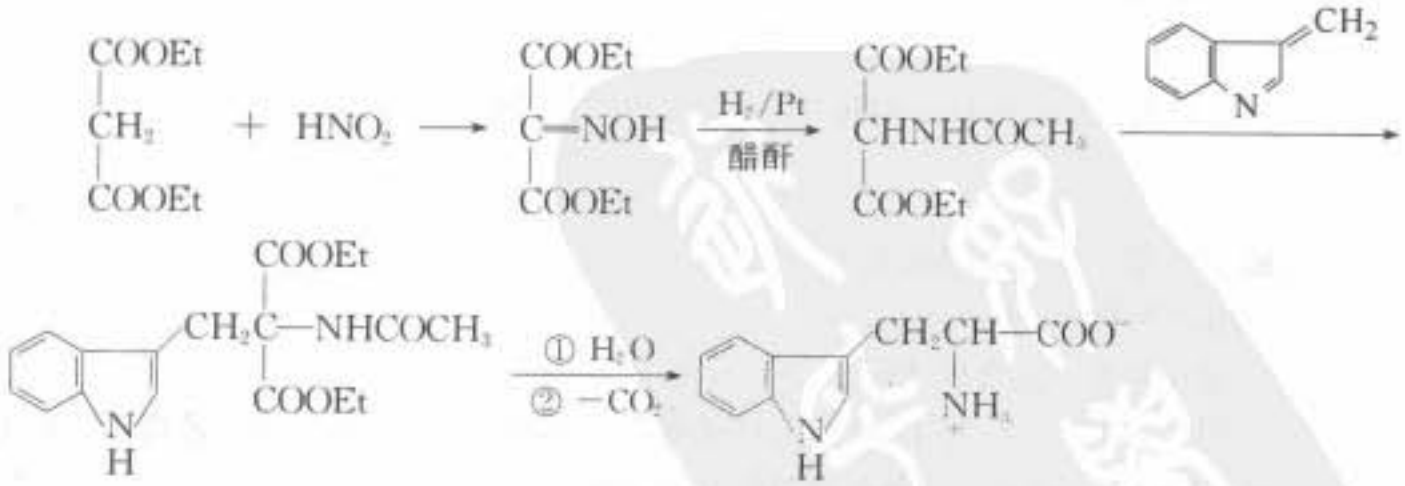




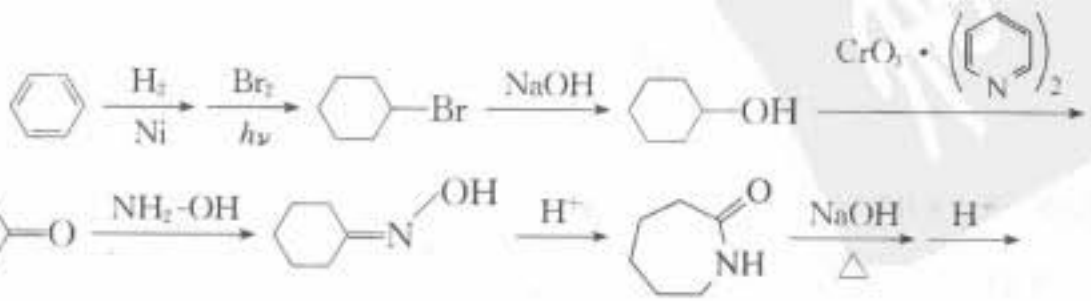


(vii) 色氨酸  的合成





(viii) 赖氨酸 $H_2N(CH_2)_4\underset{\overset{|}{NH_3^+}}{CHCOO^-}$ 的合成



$$H_2N(CH_2)_4CH_2COOH \xrightarrow[P\text{（催化量）}]{Br_2} H_2N(CH_2)_4\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCOOH \xrightarrow[\text{封管内}]{NH_3}$$

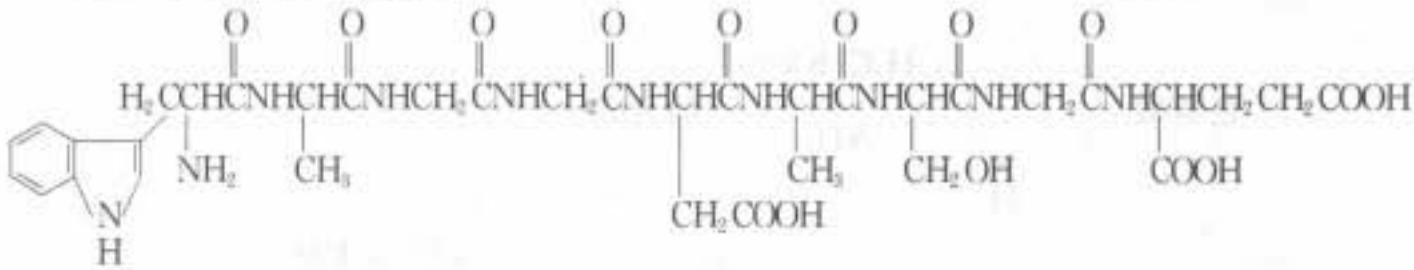
$$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle \overset{+}{N}H_3}{\underset{|}{C}}HCOO^-$$

习题 22—10　Delta 促睡眠肽是一个九肽，其名称缩写为

Try-Ala-Gly-Gly-Asp-Ala-Ser-Gly-Glu

请写出该九肽的结构式和中文名称。

解　该九肽的结构式为



其中文名称为

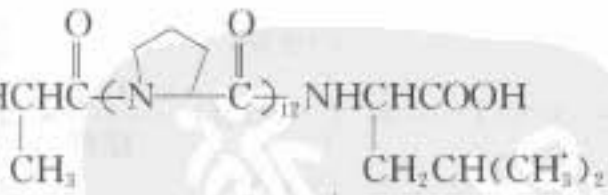
色氨酰-丙氨酰-甘氨酰-甘氨酰-天冬氨酰-丙氨酰-丝氨酰-甘氨酰-谷氨酸

习题 22—11　请写出甘氨酰-丙氨酰-(脯氨酰)$_{12}$-亮氨酸的中英文名称缩写和结构式。

解　中文名称缩写：甘-丙-(脯)$_{12}$亮

英文名称缩写：Gly-Ala-(Pro)$_{12}$-Leu

结构式：



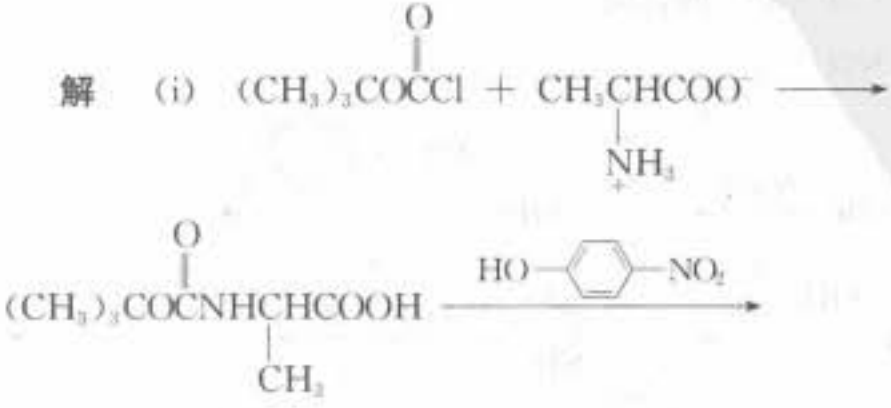
习题 22—12　(i) 用活泼酸酐法合成 Ala-Gly。

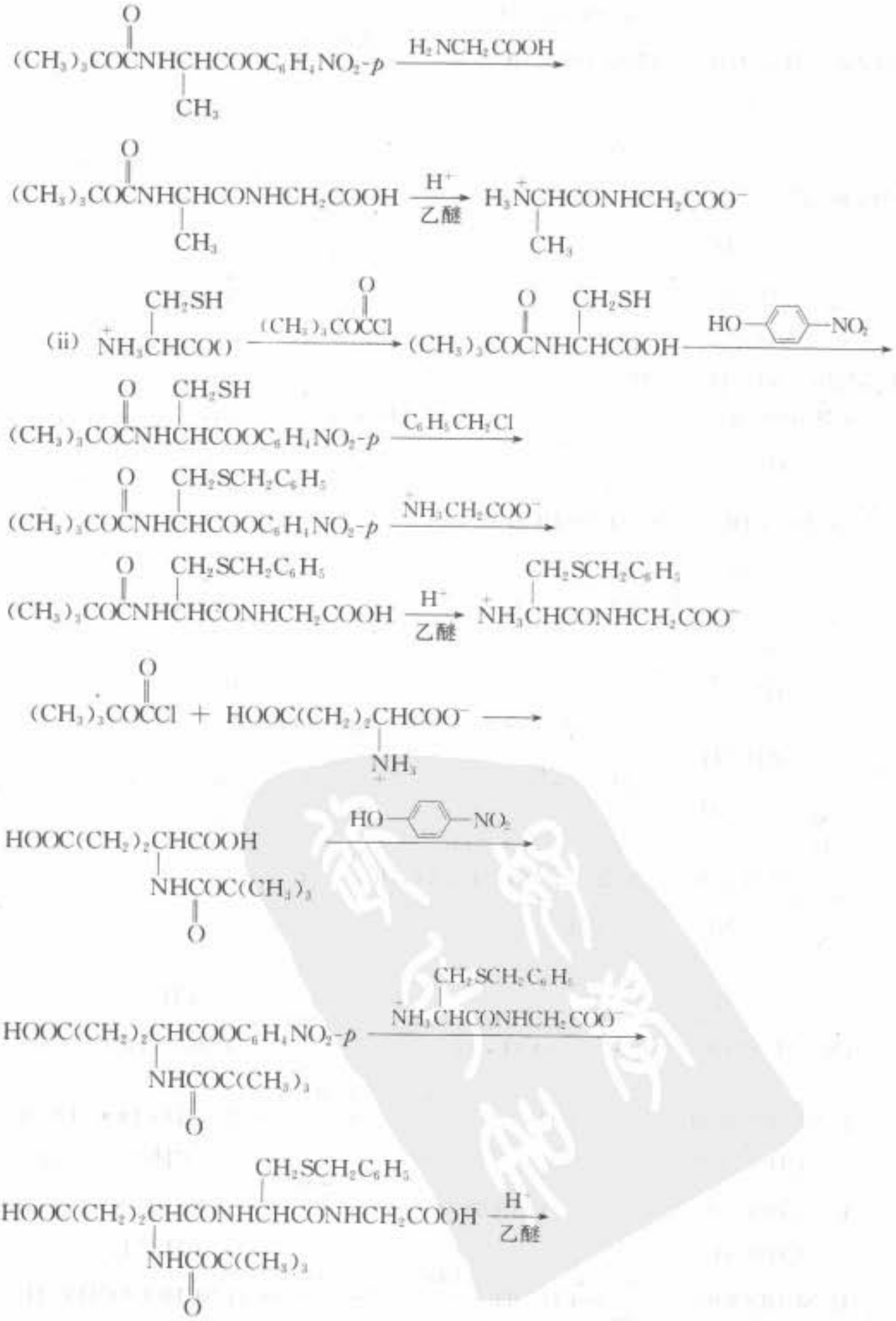
(ii) 用活泼酯法合成 Glu-Cys-Gly。

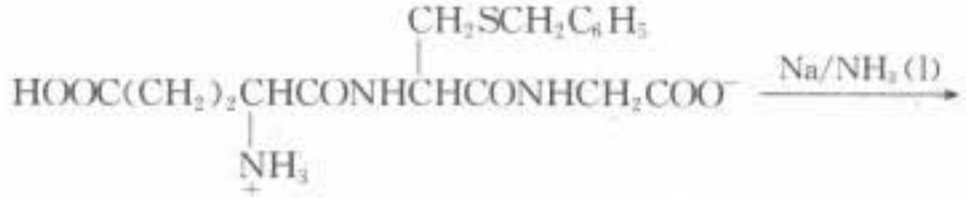
(iii) 用环状酸酐法合成 Try-Ala-Gly-Gly。

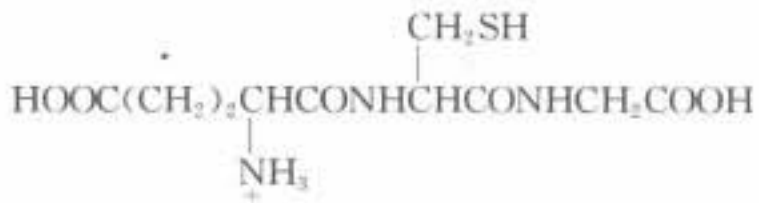
(iv) 用 Z 做保护基，用 DCC 为接肽试剂合成 Leu-Ala-Gly-Ile-Phe。若每步产率为 80%，要合成 2 g 产物，需用各种氨基酸各多少克？

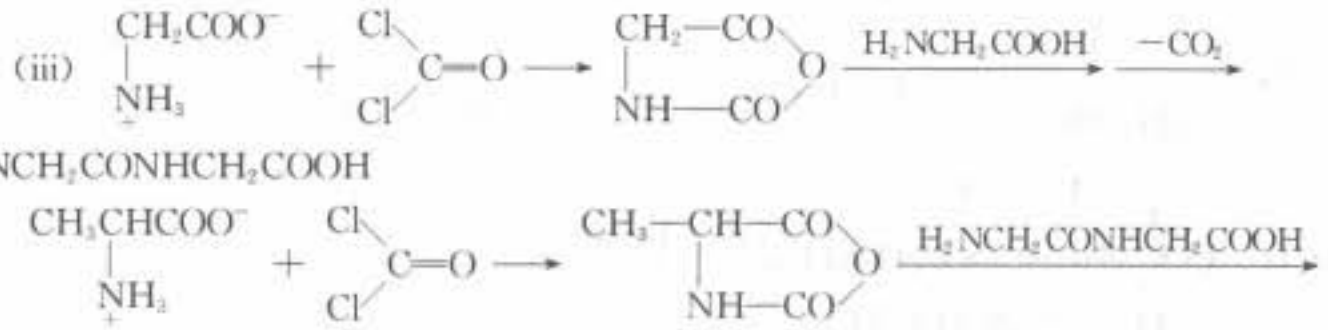
解　(i)

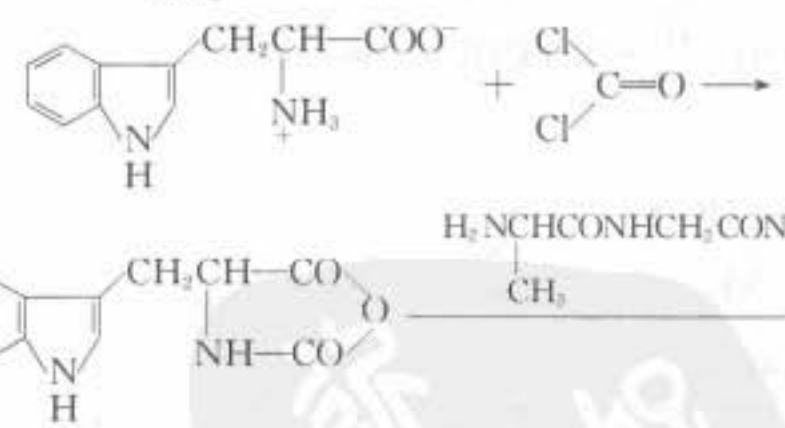


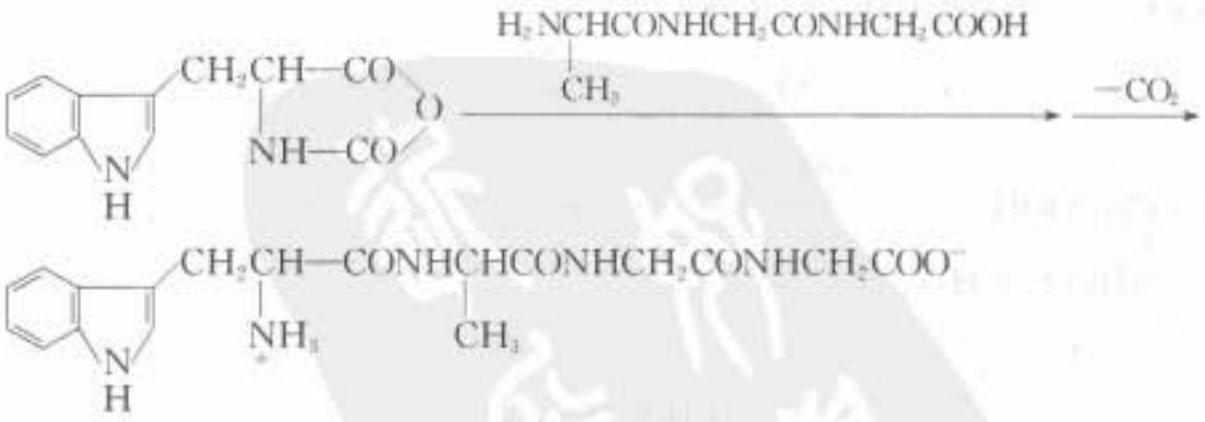

(CH3)3COCNHCHCOOC6H4NO2-p
CH3
H2NCH2COOH
(CH3)3COCNHCHCONHCH2COOH
H+
乙醚
H3NCHCONHCH2COO−
(ii)
CH2SH
NH3CHCOO
(CH3)3COCCl
(CH3)3COCNHCHCOOH
HO
NO2
C6H5CH2Cl
CH2SCH2C6H5
NH3CH2COO−
HOOC(CH2)2CHCOO−
NH3
HOOC(CH2)2CHCOOH
NHCOC(CH3)3
CH2SCH2C6H5
NH3CHCONHCH2COO−
HOOC(CH2)2CHCOOC6H4NO2-p
NH3CHCONHCH2COO−
HOOC(CH2)2CHCONHCHCONHCH2COOH

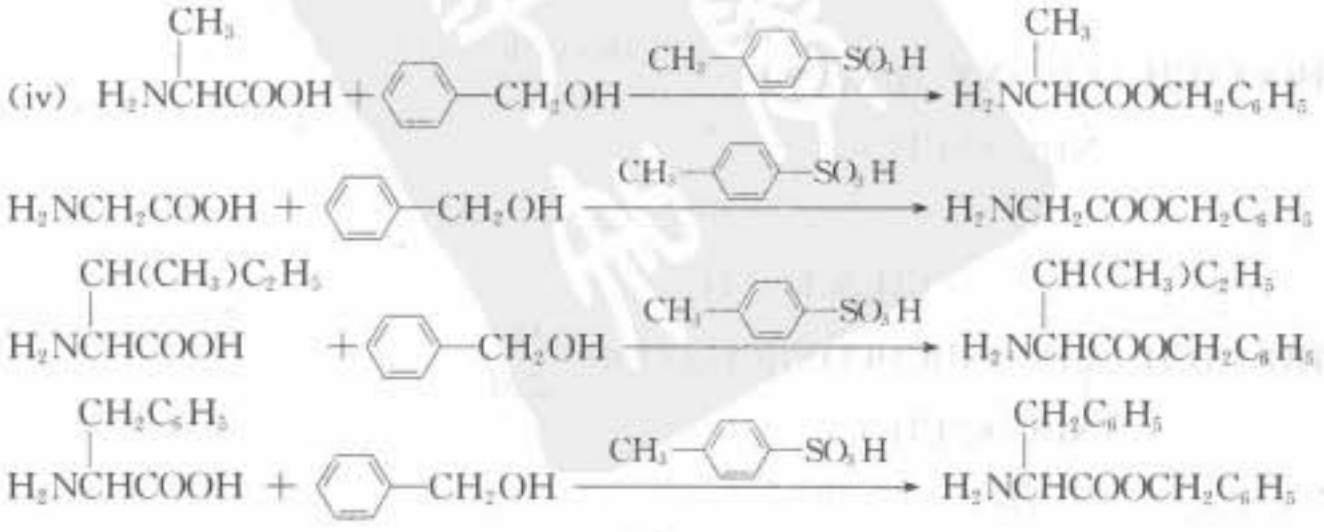


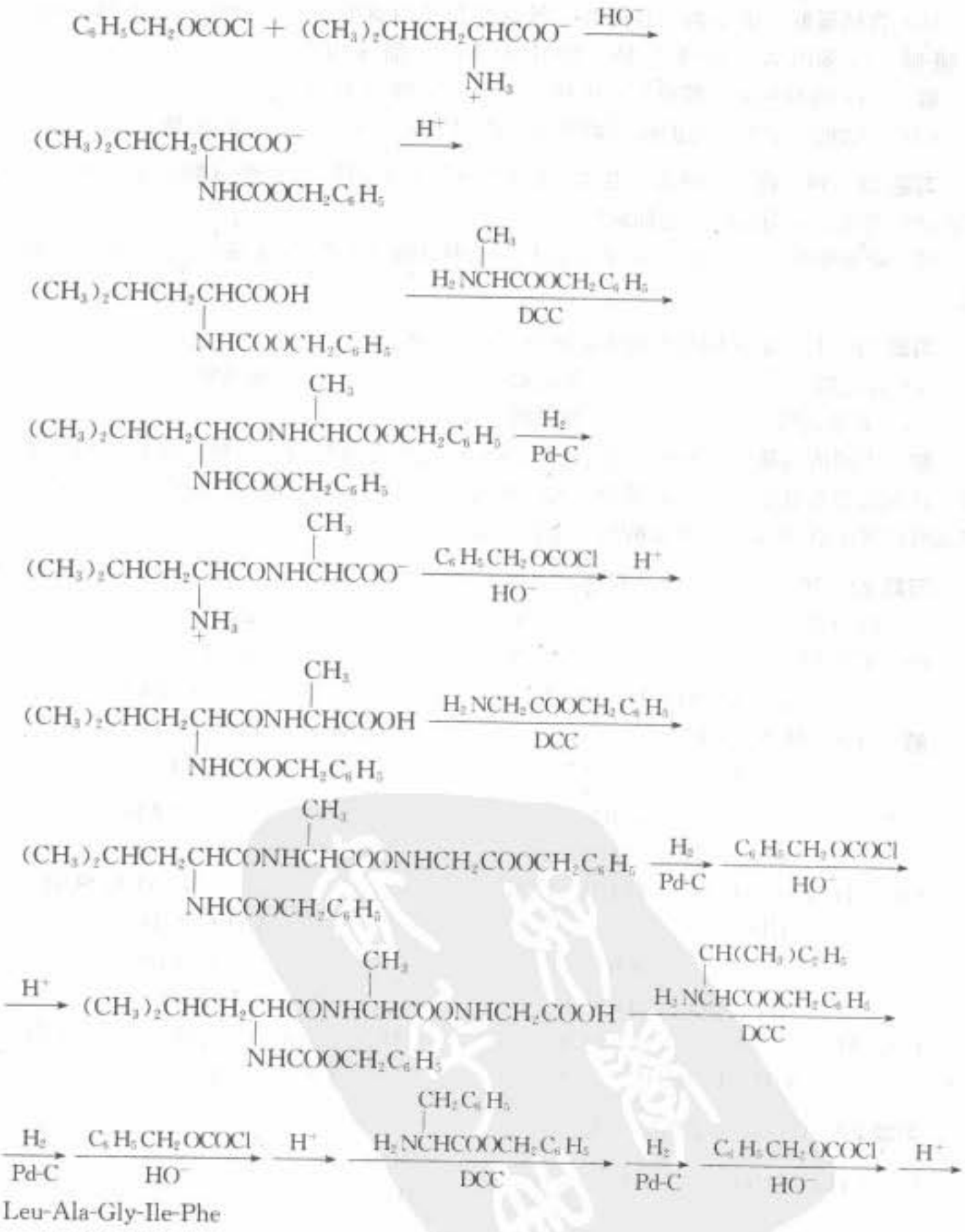












Leu-Ala-Gly-Ile-Phe

计算部分略。

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

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

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

解 (i) 该肽的氨基酸单元的排列顺序为：组-赖-半胱-亮-色

(ii) 该肽的氨基酸单元的排列顺序为：精-脯-脯-甘-苯丙-丝-脯-苯丙-精

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

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

习题 22—15 请采用简单的方法区分下列氨基酸。

(i) 甘氨酸　　(ii) 苯丙氨酸　　(iii) 脯氨酸

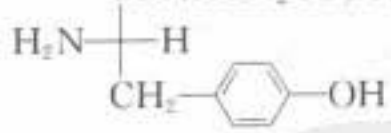
(iv) 天冬氨酸　　(v) 赖氨酸

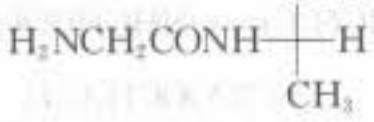
解 不同的氨基酸有不同的等电点，因此通过测定氨基酸的等电点可以鉴别氨基酸。甘氨酸的等电点为 5.97，苯丙氨酸的等电点为 5.48，脯氨酸的等电点为 6.30，天冬氨酸的等电点为 2.77，赖氨酸的等电点为 9.74。

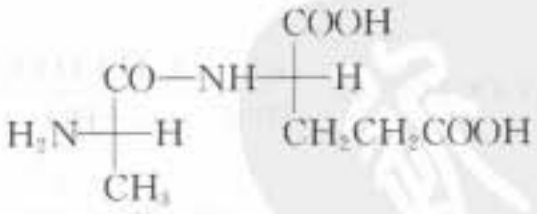
习题 22—16 请用 Fischer 投影式表达下列二肽。

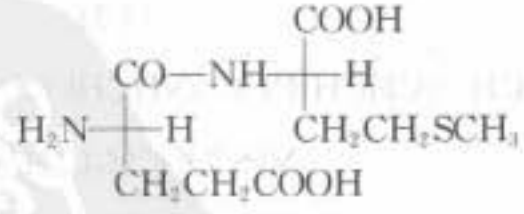
(i) Tyr-Gly　　(ii) Gly-Ala　　(iii) Ala-Glu

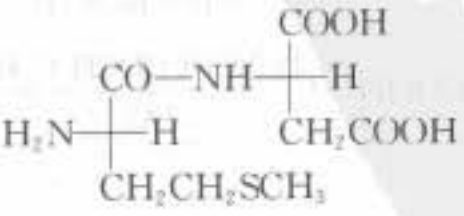
(iv) Glu-Met　　(v) Met-Asp　　(vi) Asp-Tyr

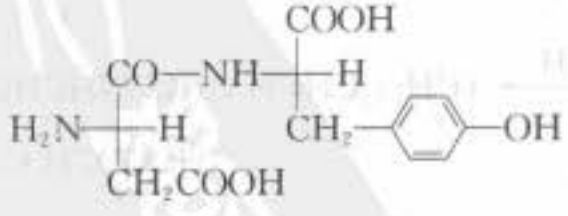
解 (i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

(v) 

(vi) 

习题 22—17 完成下列反应式。

(i) $C_6H_5CH_2CHO + HCN + NH_3 \longrightarrow ? \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \xrightarrow{H^+} ?$

(ii) $CH_3CH_2COOH + Br_2 \xrightarrow{P\text{（少量）}} ? \xrightarrow{NH_3} ?$

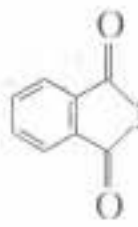
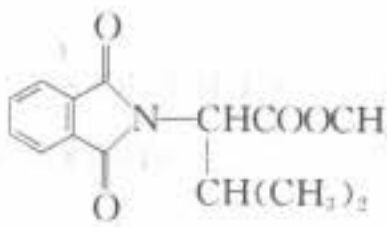
(iii) 

(iv) $CH_2(COOEt)_2 + HNO_2 \longrightarrow \xrightarrow[Ac_2O]{H_2/Pt} ? \xrightarrow[HO^-]{CH_2O} ? \xrightarrow[\triangle]{H^+} ?$

(v) $CH_2(COOEt)_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} ? \xrightarrow{NK} \xrightarrow[EtONa]{CH_2=CHCOOEt} ? \xrightarrow[\triangle]{H^+} ?$

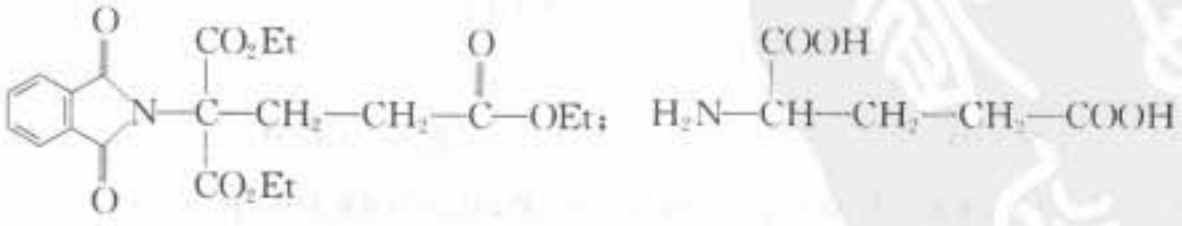
解 (i) $C_6H_5CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCN$； $C_6H_5CH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$

(ii) $CH_3\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCOOH$； $CH_3\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$

(iii)  ；  ； $(CH_3)_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCHCOOH$

(iv) $\begin{matrix}COOEt\\|\\CHNHCOCH_3\\|\\COOEt\end{matrix}$； $\begin{matrix}COOEt\\|\\HOCH_2CNHCOCH_3\\|\\COOEt\end{matrix}$； $HOCH_2\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH$

(v) $BrCH(COOEt)_2$； 

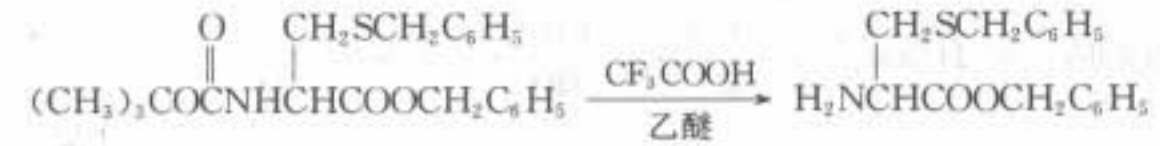


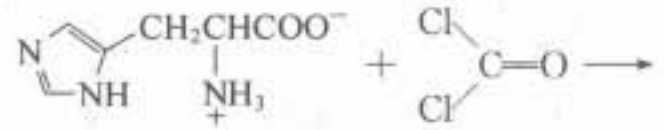
习题 22—18 请用合适的方法合成 Ala-Ser-His-Cys 四肽。

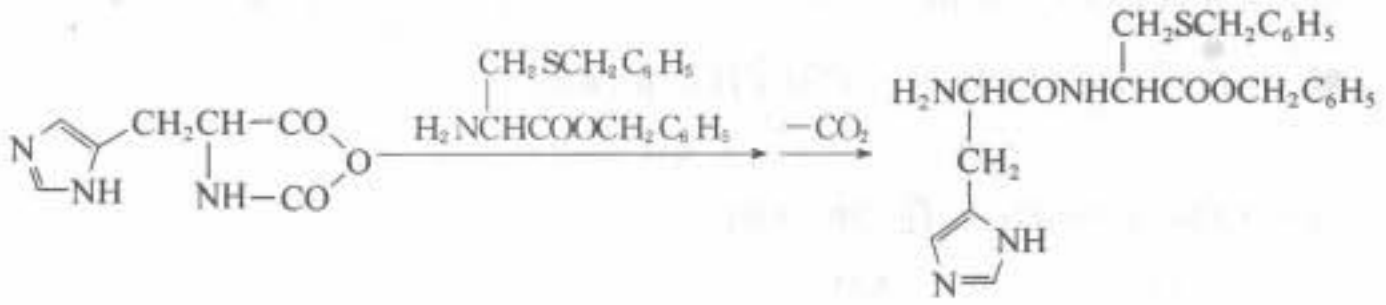
解 $NH_2\underset{\displaystyle CH_2SH}{\underset{|}{C}}HCOOH + (CH_3)_3COCCl \longrightarrow$

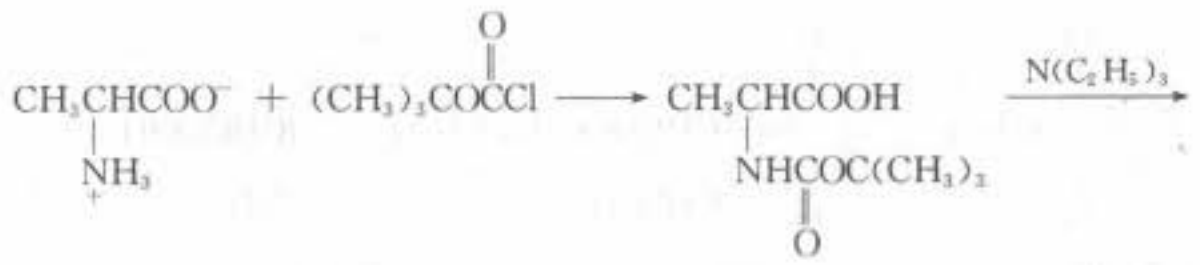
$(CH_3)_3COCNH\underset{\displaystyle CH_2SH}{\underset{|}{C}}HCOOH \xrightarrow[CH_3-\langle\rangle-OH]{HO-CH_2-\langle\rangle}$

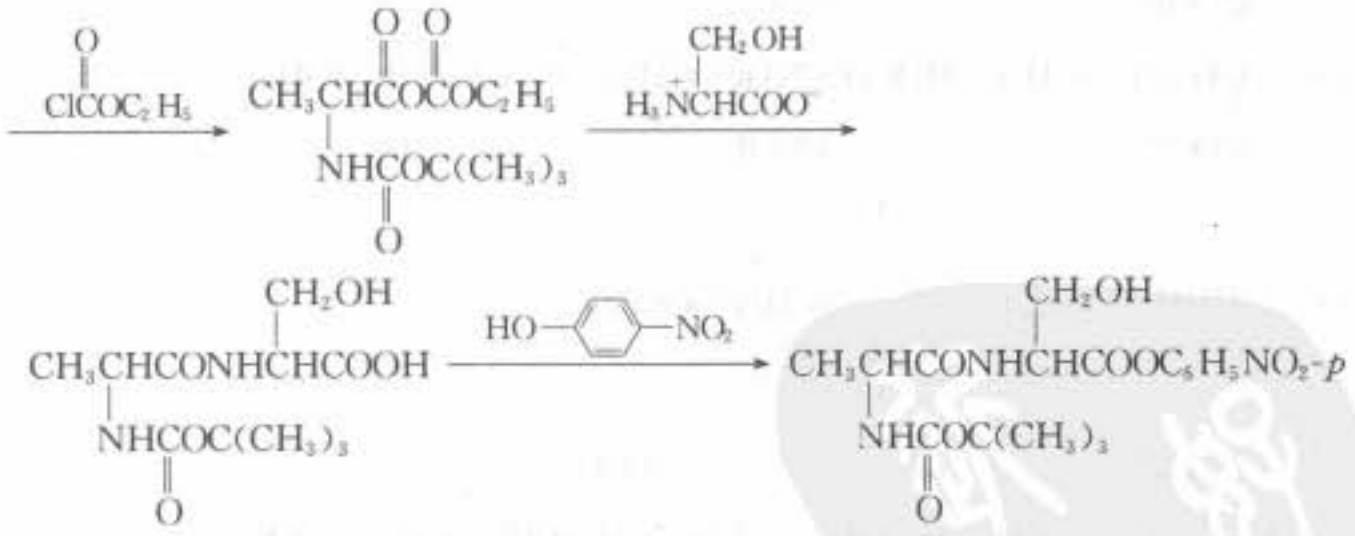
$(CH_3)_3COCNH\underset{\displaystyle CH_2SH}{\underset{|}{C}}HCOOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5CH_2Cl}$

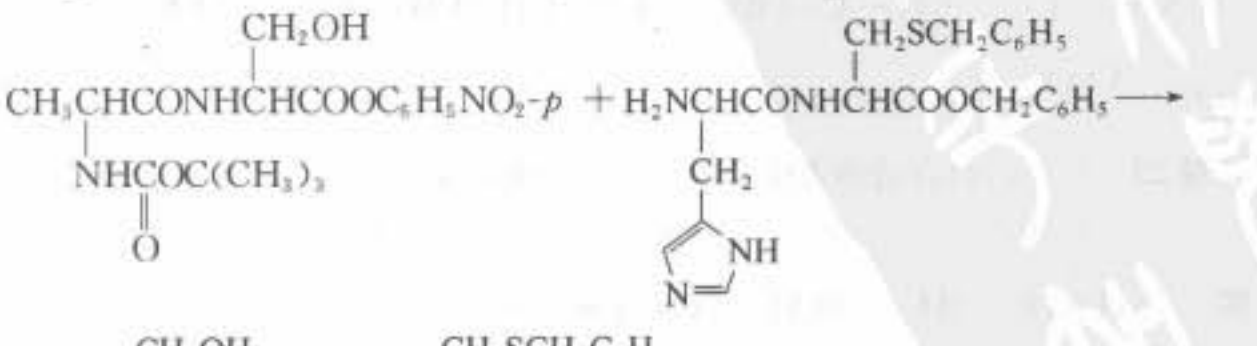


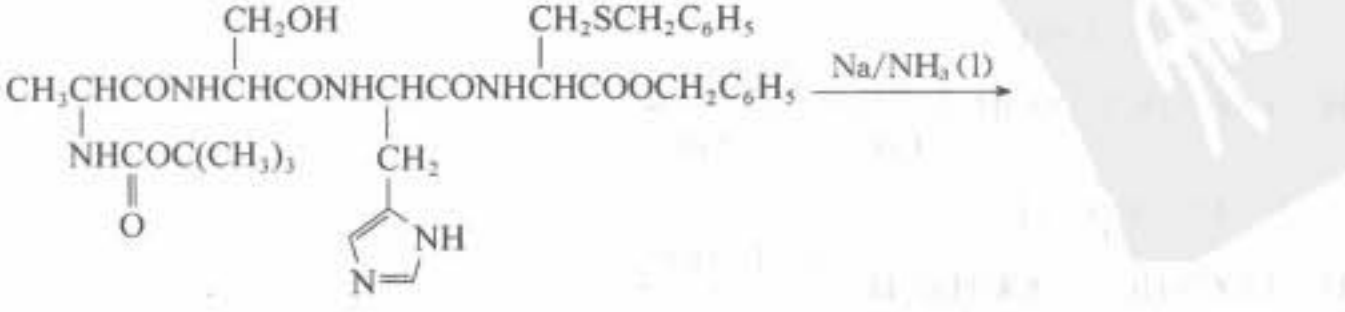


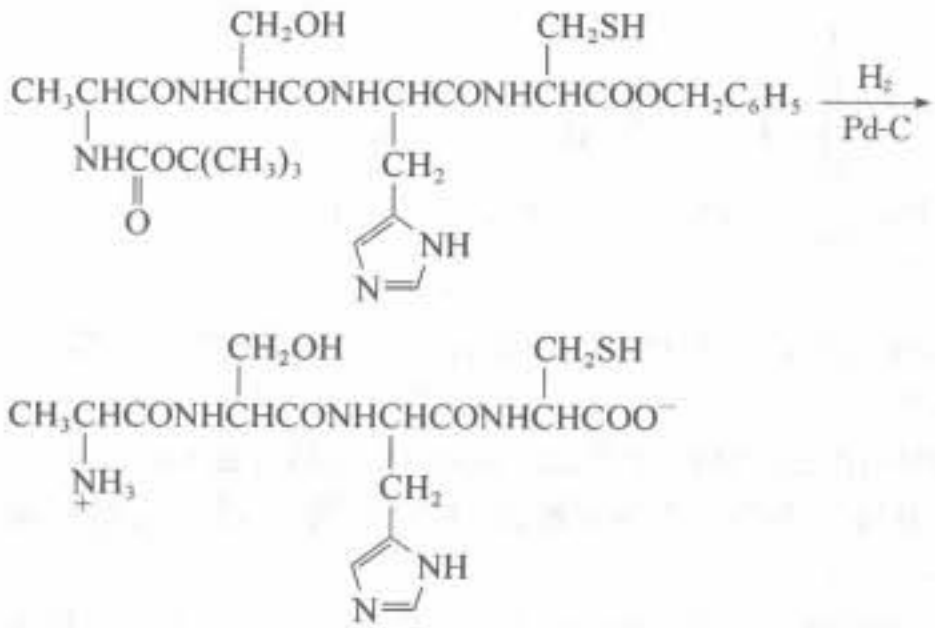










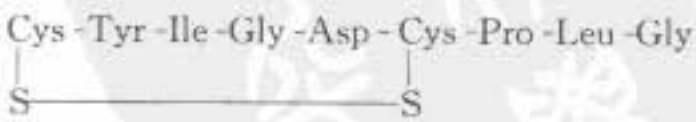


习题 22—19 在教材表 22—1 中，无旋光性的氨基酸有_____，含氮杂环的氨基酸有_____，含硫的氨基酸有_____，含羟基的氨基酸有_____，含胍基的氨基酸有_____。

解 甘氨酸；脯氨酸、色氨酸、组氨酸；半胱氨酸、蛋氨酸；苏氨酸、丝氨酸、酪氨酸；精氨酸

习题 22—20 某八肽含下列氨基酸：谷氨酸、异亮氨酸、天冬氨酸、亮氨酸、脯氨酸、甘氨酸、胱氨酸和酪氨酸。用 Sanger 法测定知道 N-端是半胱氨酸，用 C-端氨基酸测定法知道 C-端是甘氨酸。将此八肽用部分裂解法裂解为小碎片，再用端基测定法测定得到四个二肽和两个三肽。它们分别是：① Asp - $CySO_3H$，② Ile - Gly，③ $CySO_3H$-Tyr，④ Leu-Gly，⑤ Tyr-(Gly,Ile)，⑥ Tyr-(Gly,Ile)，将此八肽氧化后，用酶部分裂解，再将端某测定法测定得到两个四肽，它们分别是，⑦ $CySO_3H$-(Gly,Tyr,Ile)，⑧ Asp-($CySO_3H$,Leu,Pro)。请推测此八肽化合物的结构和此八肽化合物氧化产物的结构。

解 此八肽化合物的结构为



八肽氧化产物的结构为

$$CySO_3H\text{-}Tyr\text{-}Ile\text{-}Gly\text{-}Asp\text{-}CySO_3H\text{-}Pro\text{-}Leu\text{-}Gly$$

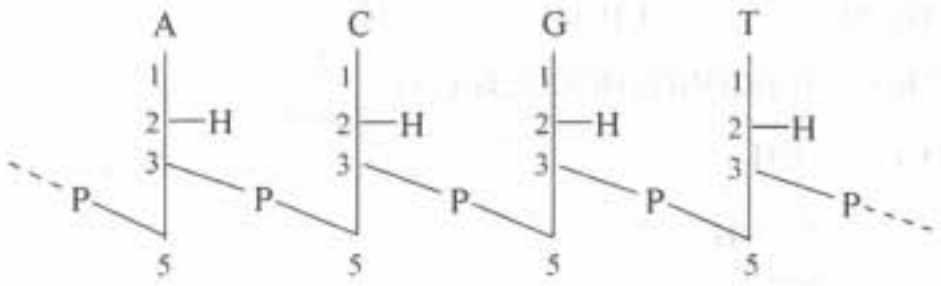
习题 22—21 回答下列问题：

(i) 核酸的基本结构单元是什么？

(ii) DNA 和 RNA 在结构上的主要区别是什么？它们在生命活动中的主要功能是什么？

(iii) Z,BOC,A,C,G,U,dT,dA,dC,dG 等符号的含义是什么？

(iv) 请阐明下面缩写式的含义。



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

(ii) DNA 是 2-脱氧核糖的核苷通过磷酸在核苷的 3 位或 5 位上结合起来的大分子。DNA 中包括 4 个 2-脱氧核糖的核苷：胸腺嘧啶脱氧核苷、腺嘌呤脱氧核苷、胞嘧啶脱氧核苷和鸟嘌呤脱氧核苷。

RNA 是 D-核糖的核苷通过磷酸在核苷的 3 位或 5 位上结合起来的大分子。D-核糖的核苷包括：腺苷、鸟苷、胞苷和尿苷。

(iii) Z 是 $C_6H_5CH_2OC(=O)-$ 的缩写符号，BOC 是 $(CH_3)_3COC(=O)-$ 的缩写符号，A 是腺嘌呤的缩写符号，C 是胞嘧啶的缩写符号，G 是鸟嘌呤的缩写符号，U 是尿嘧啶的缩写符号，dT 是脱氧胸苷的缩写符号，dA 是脱氧腺苷的缩写符号，dC 是脱氧胞苷的缩写符号，dG 是脱氧鸟苷的缩写符号。

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

第23章 萜类化合物、甾族化合物和生物碱

23.1 知识速览

23.1.1 萜类化合物

1. 萜类化合物的生物合成

萜类化合物是广泛分布于植物、昆虫、微生物等动植物体内的一类有机化合物。在生物体内，萜类化合物是由乙酰辅酶 A（$CH_3COSCoA$）转化而来的。

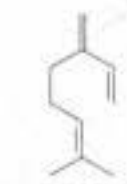
2. 萜类化合物的分类

萜类化合物在结构上有一共同点，就是这些化合物可看成是两个或两个以上的异戊二烯分子，以头尾相连的方式结合起来的，这称为异戊二烯规则。绝大多数萜类分子中的碳原子数目是异戊二烯 5 个碳原子的倍数，因此萜类化合物可以根据分子组成中异戊二烯单位的数目来分类。含有 2 个异戊二烯单位的萜为单萜，含有 3 个异戊二烯单位的萜为倍半萜，含有 4 个异戊二烯单位的萜为二萜，含有 6 个异戊二烯单位的萜为三萜……

3. 萜类化合物的实例

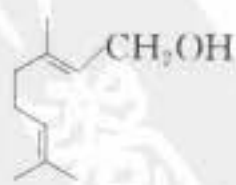
（1）开链单萜


α-月桂烯

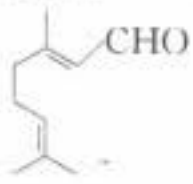

β-月桂烯



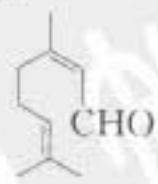
橙花醇



香叶醇



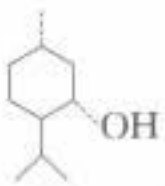
柠檬醛 a



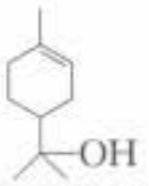
柠檬醛 b

（2）单环单萜

单环单萜分子中都含有一个六元碳环，它们都以稳定的椅式构象存在。如


左旋薄荷醇


苧烯


α-萜品烯

(3) 双环单萜

双环单萜的骨架是由一个六元环分别和一个三元环、或一个四元环、或一个五元环共用若干个原子构成的。根据碳骨架的不同，可分为侧柏烷系、蒈烷系、蒎烷系和莰烷系。


侧柏烷系


蒈烷系


蒎烷系

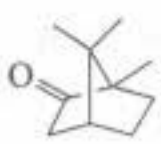

莰烷系

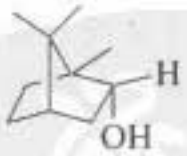
双环单萜属于桥环化合物，可按桥环化合物的命名原则命名。常见的重要的双环单萜如下：

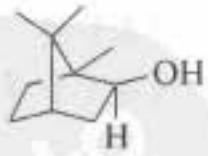

α-蒈烯


β-蒈烯

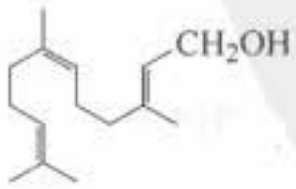
蒈烯分子中有一个不稳定的四元环，所以易发生碳正离子型的重排。

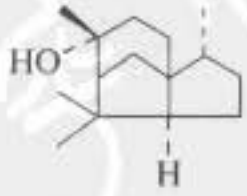

(+)-樟脑


冰片

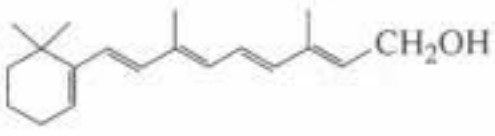

异冰片

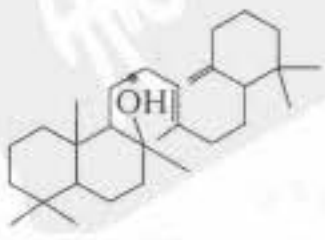
4. 倍半萜

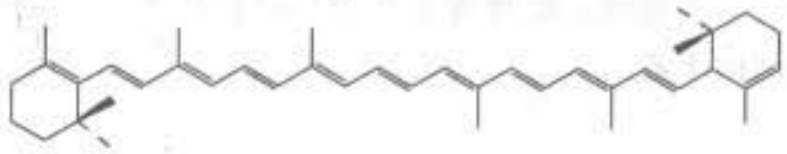

金合欢醇


柏木醇

5. 双萜、三萜和四萜


维生素A_1


龙涎香

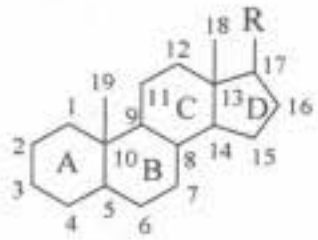


α-胡萝卜素

23.1.2　甾族化合物

1. 甾族化合物的基本骨架和构象式

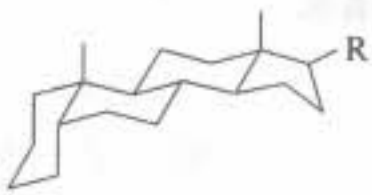
甾族化合物是指含有环戊并全氢化菲基本骨架的一大类化合物。这类化合物通常含有两个角甲基和一个烃基。



甾族化合物的环架有两种构象式。

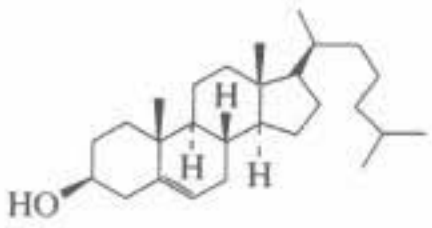


A,B环反式相连

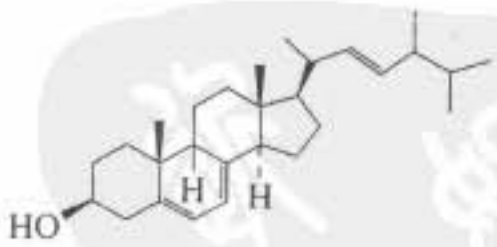


A,B环顺式相连

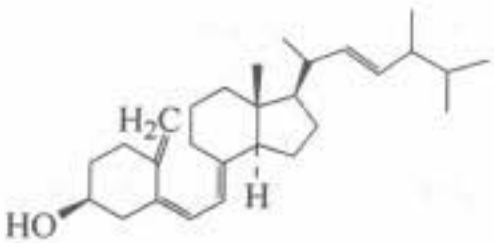
2. 甾族化合物的实例



胆固醇



麦角固醇



维生素D_2

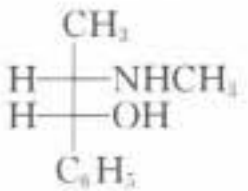
23.1.3　生物碱

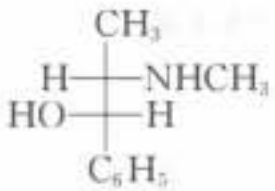
生物碱是指从动植物体内得到的一类有强烈生理效能的含氮有机化合物。游离生物碱绝大多数是固体，难溶于水，易溶于乙醇等有机溶剂。

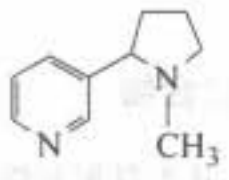
生物碱按其基本碳架可分为：① 苯乙胺及四氢吡咯、六氢吡啶、咪唑等杂环结构

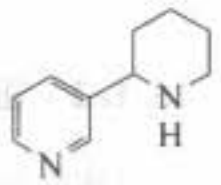
体系；② 吲哚、喹啉、异喹啉、嘌呤等苯并杂环结构体系；③ 特殊并合杂环结构体系；④ 萜类与甾族结构体系。

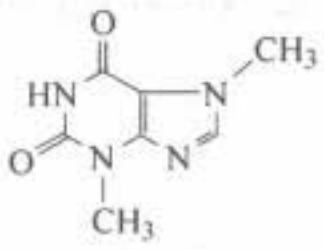
几个重要实例：

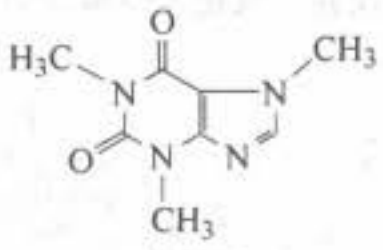

D-(−)-麻黄素


L-(+)-假麻黄素


烟碱


新烟碱


可可碱

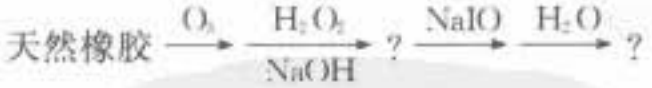

咖啡碱

23.2 习题精解

习题 23—1 (i) 写出生成固塔波胶和天然橡胶的单体。

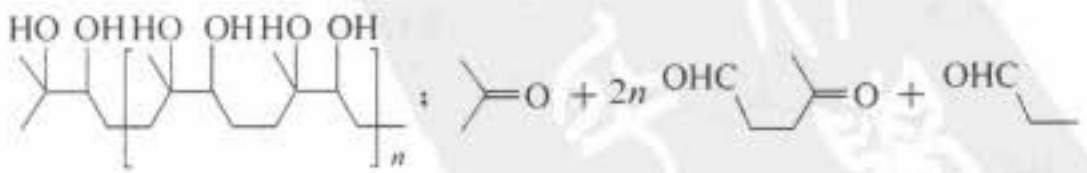
(ii) 用反应式表示生成固塔波胶和生成天然橡胶在立体化学上有什么不同。

(iii) 完成下面的反应式：

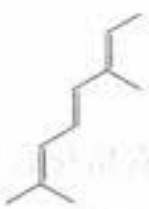


解 (i) 生成固塔波胶的单体为  ，生成天然橡胶的单体为  。

(ii) (略)

(iii) 

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

(i) 
4-反-6-反别罗勒烯

(ii) 
α-萜品烯
α-terpineol

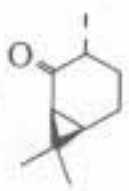
(iii) 
光柠檬醛B

(iv)



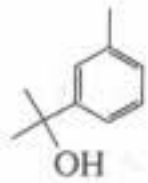
香芹酮脑

(v)



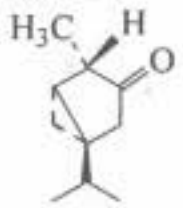
2-茚酮

(vi)



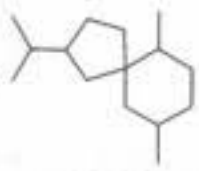
8-羟基间缬花烃

(vii)



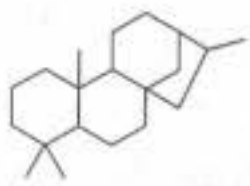
异侧柏酮

(viii)



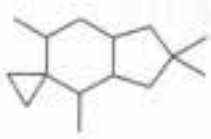
沉香螺旋烷
agarospirane

(ix)



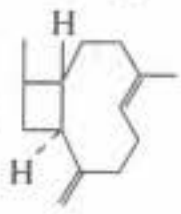
贝壳松烷
kaurane

(x)



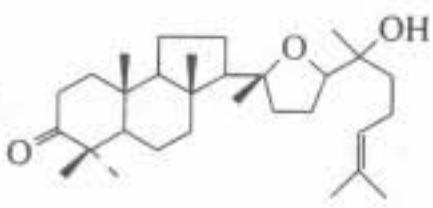
伊鲁烷
illdane

(xi)



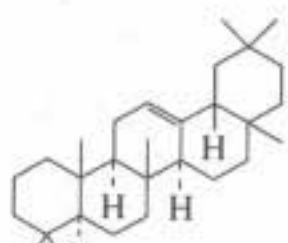
石竹烯

(xii)



马拉巴醇

(xiii)



Δ^{12}-齐墩果烷

解　(i)



(ii)



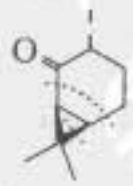
(iii)



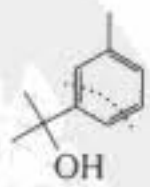
(iv)



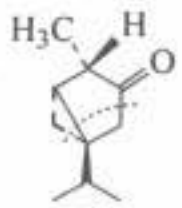
(v)



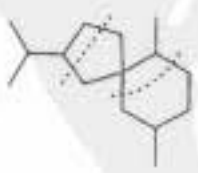
(vi)



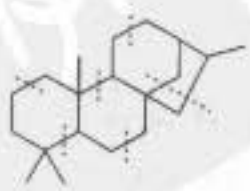
(vii)



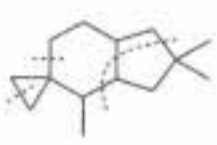
(viii)



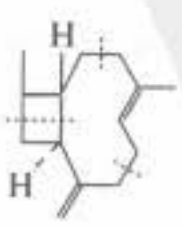
(ix)

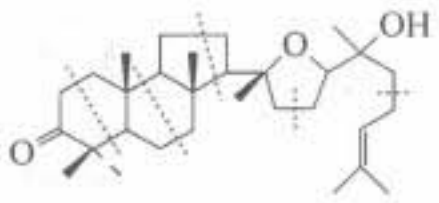


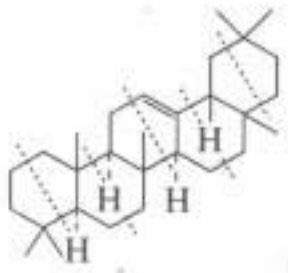
(x)



(xi)



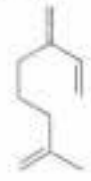
(xii) 

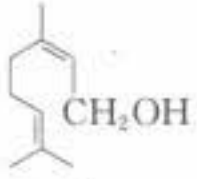
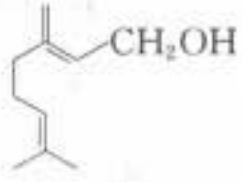
(xiii) 

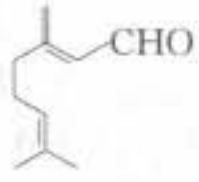
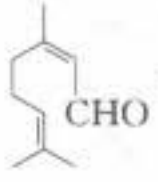
(i)，(ii)，(iii)，(iv)，(v)，(vi)，(vii) 属于单萜；(viii)，(ix)，(x)，(xi) 属于倍半萜；(xii)，(xiii) 属于三萜。

习题 23—3 请写出下列各组化合物互为什么异构体?

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

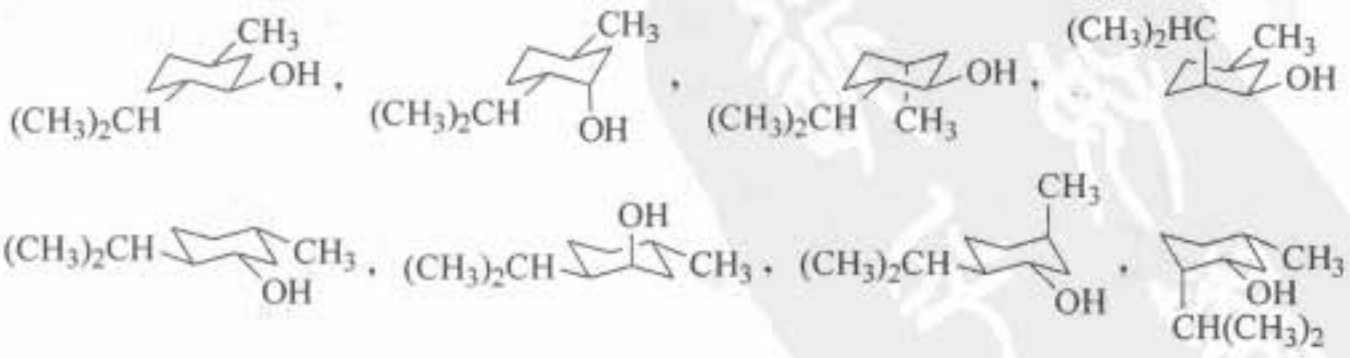
解 (i) α-月桂烯  与 β-月桂烯  互为位置异构；

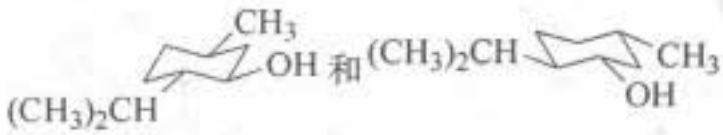
(ii) 橙花醇  与香叶醇  互为顺反异构；

(iii) 柠檬醛 a  与柠檬醛 b  互为顺反异构。

习题 23—4 写出薄荷醇的 8 个光活异构体。哪一种薄荷醇在自然界存在最多？分析说明原因。

解 薄荷醇的 8 个光活异构体如下：

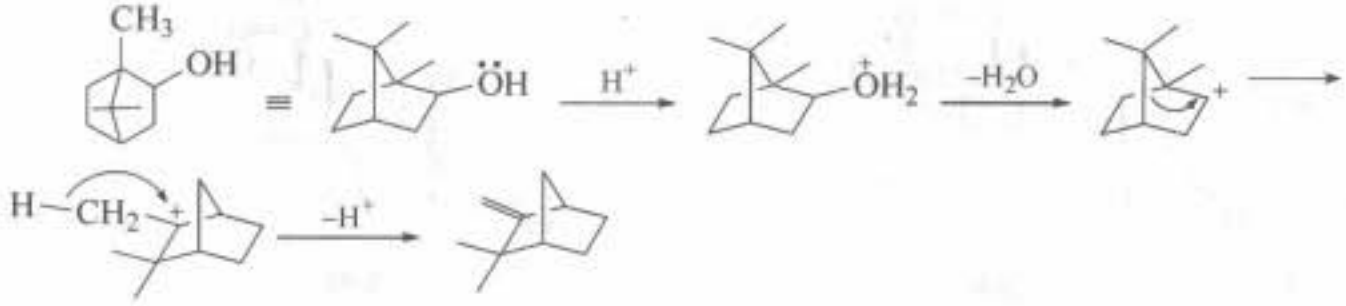


其中，  在自然界存在最多，因为这两种异构体的构象最稳定。

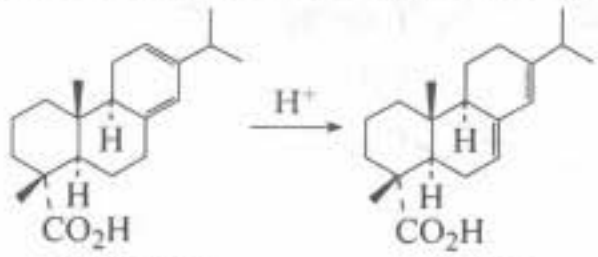
习题 23—5 写出下列转换的反应条件和反应机理。



解 上述转换的反应条件为酸性条件。反应机理如下：



习题 23—6 松香酸可由左旋海松酸在酸的作用下转变而来。

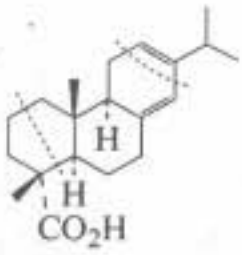


左旋海松酸　　松香酸

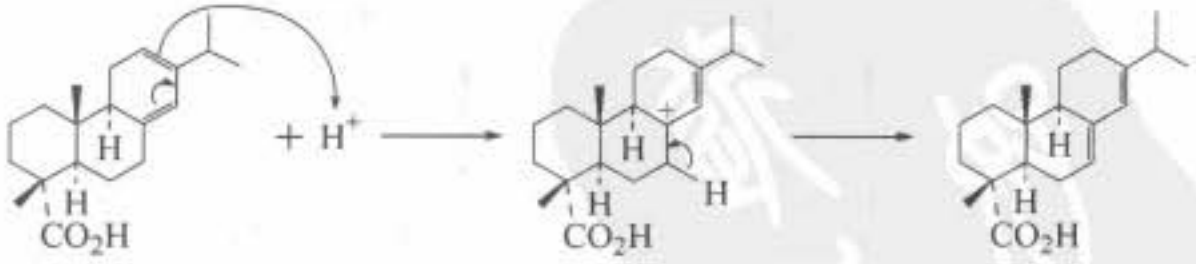
(i) 请按异戊二烯规则划分松香酸的结构单位。

(ii) 写出由左旋海松酸转变成松香酸的反应机理。

解 (i) 按异戊二烯规则划分松香酸的结构单位为

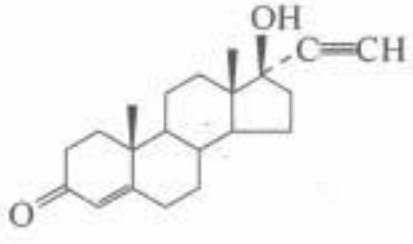


(ii) 由左旋海松酸转变成松香酸的反应机理如下：



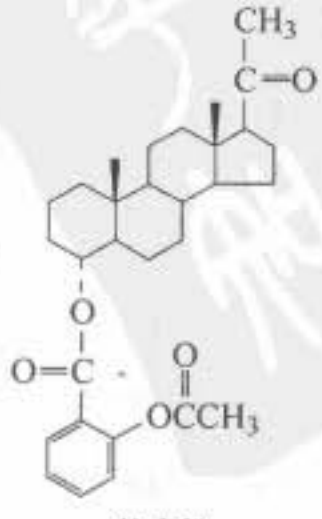
习题 23—7 写出下列化合物的构象式。

(i)



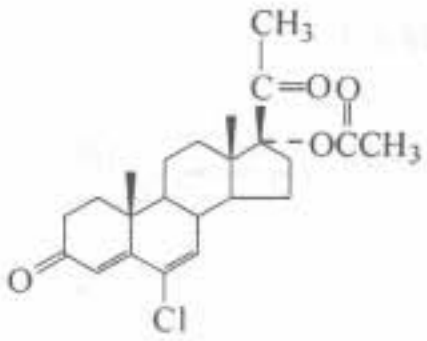
妊娠素

(ii)



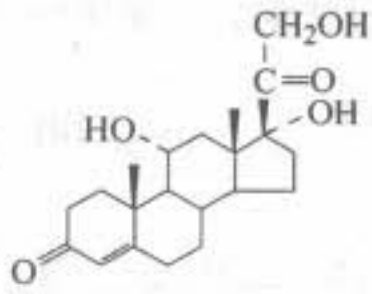
抗炎松

(iii)



氯地孕甾酮

(iv)

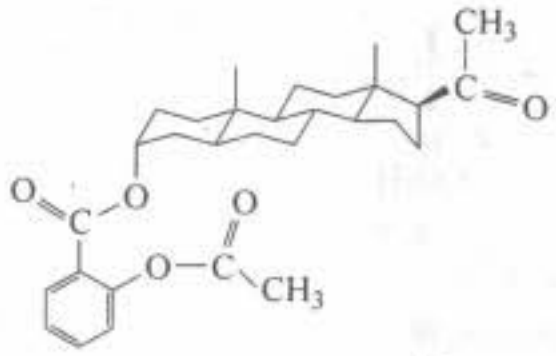


皮质醇

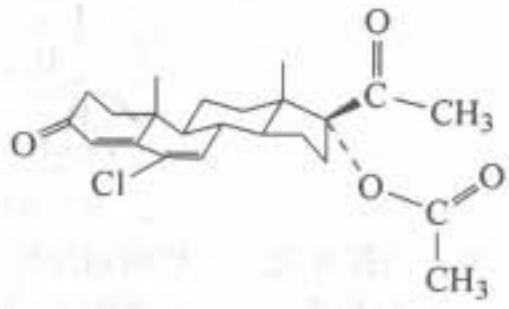
解 (i)



(ii)



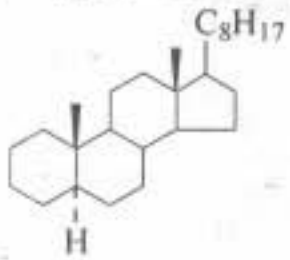
(iii)



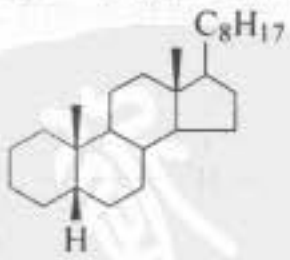
(iv)



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



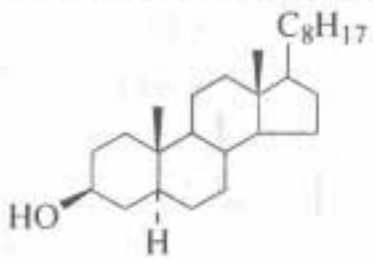
5α-胆甾烷



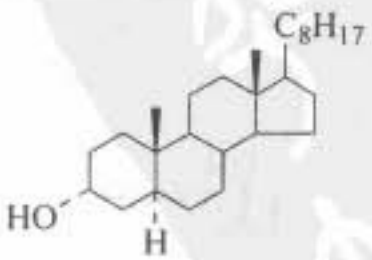
5β-胆甾烷

请根据胆甾烷的命名方式命名下列化合物。

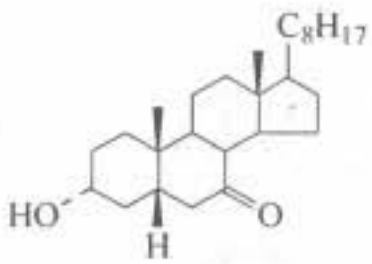
(i)



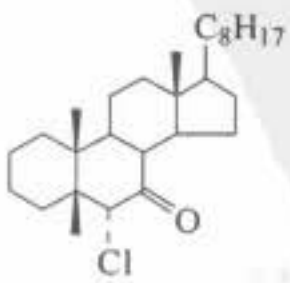
(ii)



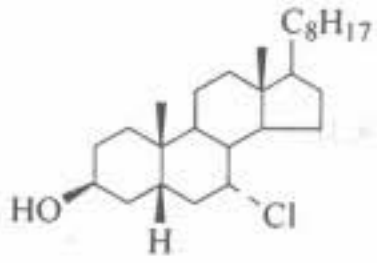
(iii)



(iv)



(v)



解　(i) 3β-羟基-5α-胆甾烷　　(ii) 3α-羟基-5α-胆甾烷

(iii) 3α-羟基-5β-胆甾-7-酮　　(iv) 6α-氯-5β-胆甾-7-酮

(v) 3β-羟基-7α-氯-5β-胆甾烷

习题 23—9　下面是 4 个生物碱的中英文名称和分子式：

(i) 喜树碱 camptothecine ($C_{20}H_{16}N_2O_4$)

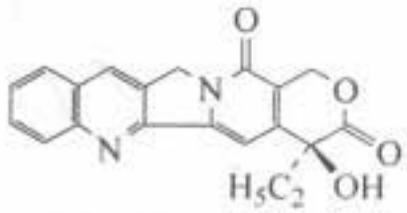
(ii) 金鸡纳霜 quinine ($C_{20}H_{24}N_2O_2$)

(iii) 一叶秋碱 securinine ($C_{13}H_{15}NO_2$)

(iv) 吐根碱 emetine ($C_{29}H_{40}N_2O_4$)

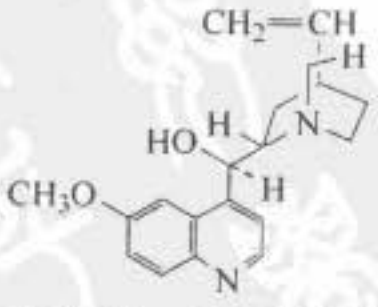
查阅相关文献，① 写出它们的结构简式；② 指出它们的分子中有几个手性碳，从理论上计算应该有多少对对映体；③ 它们有哪些生理活性？

解　(i) 喜树碱的结构简式为



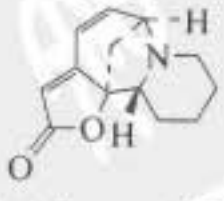
分子中有一个手性碳原子，有一对对映体。喜树碱具有抗癌活性，能治疗胃癌、肠癌、白血病等。

(ii) 金鸡纳霜的结构简式为



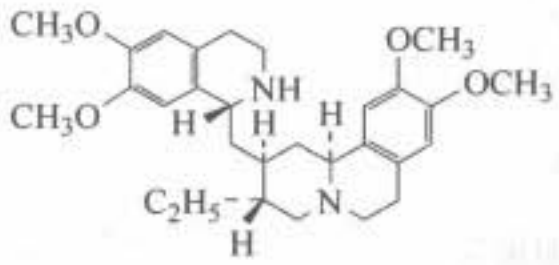
分子中有四个手性碳原子，有八对对映体。金鸡纳霜是治疗疟疾的特效药。

(iii) 一叶秋碱的结构简式为



分子中有三个手性碳原子，有两对对映体。一叶秋碱对中枢神经特别是脊髓有兴奋作用。

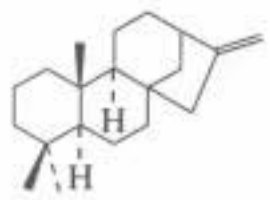
(iv) 吐根碱的结构简式为



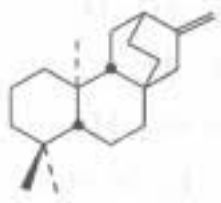
分子中有四个手性碳原子，有八对对映体。吐根碱可用来治疗急性阿米巴痢疾和阿米巴性肝脓肿。

习题 23—10 请将下面几个萜类化合物划分成异戊二烯单位。

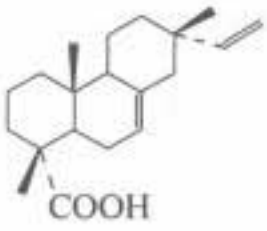
(i)



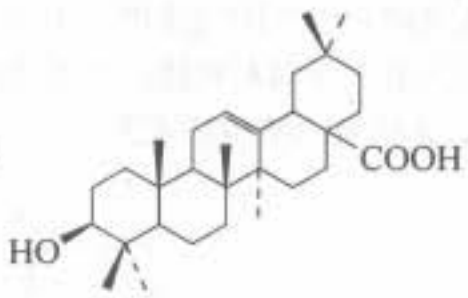
(ii)



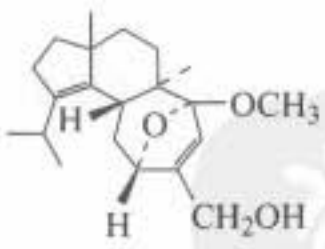
(iii)



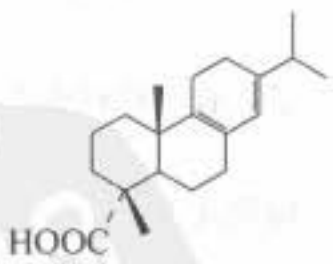
(iv)



(v)



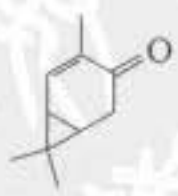
(vi)



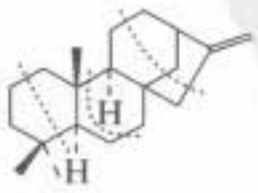
(vii)



(viii)



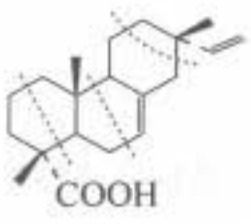
解 (i)



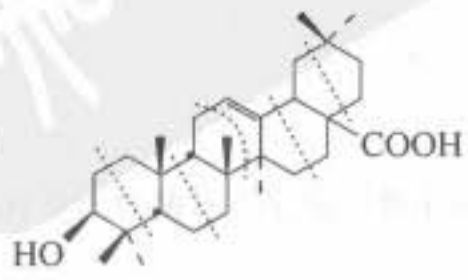
(ii)

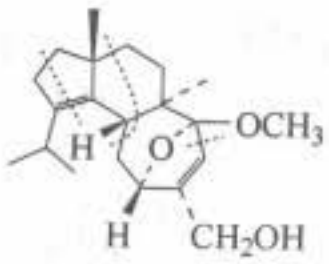


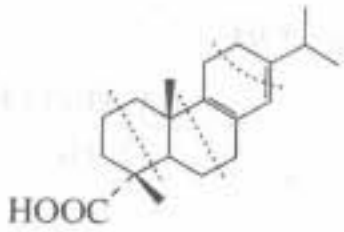
(iii)



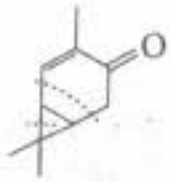
(iv)



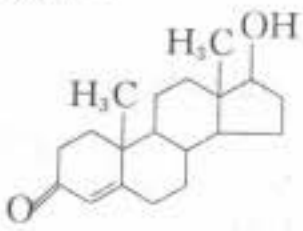
(v) 

(vi) 

(vii) 

(viii) 

习题 23—11　睾丸酮的结构式如下：

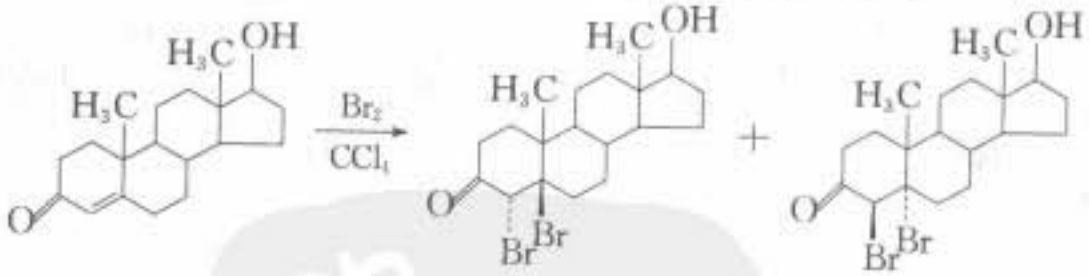


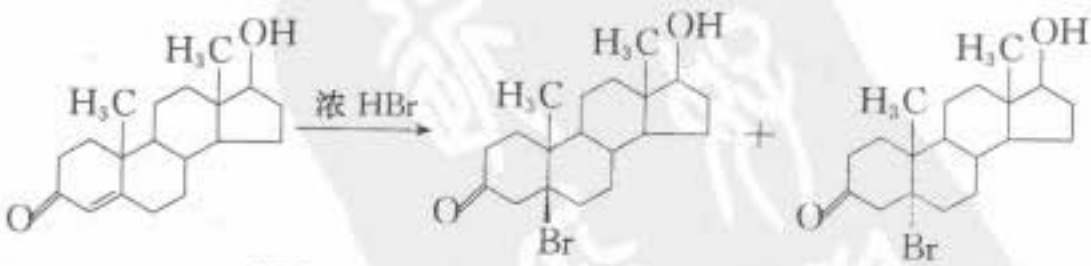
请写出睾丸酮与下列试剂反应的反应方程式。

(i) Br_2，CCl_4　　(ii) 浓 HBr

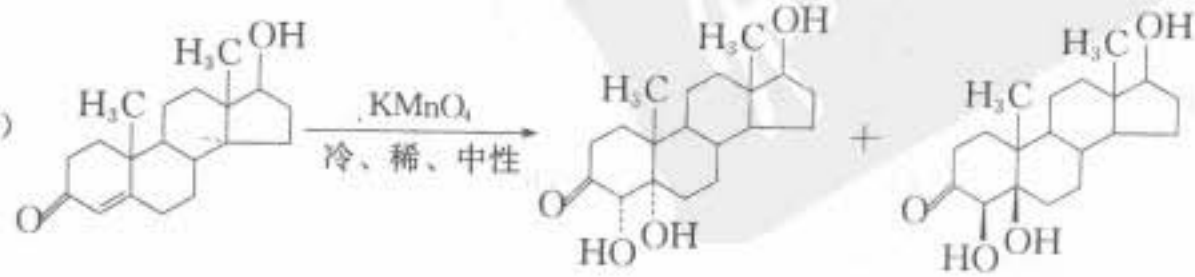
(iii) CrO_3 · 吡啶　　(iv) $KMnO_4$ 冷、稀、中性

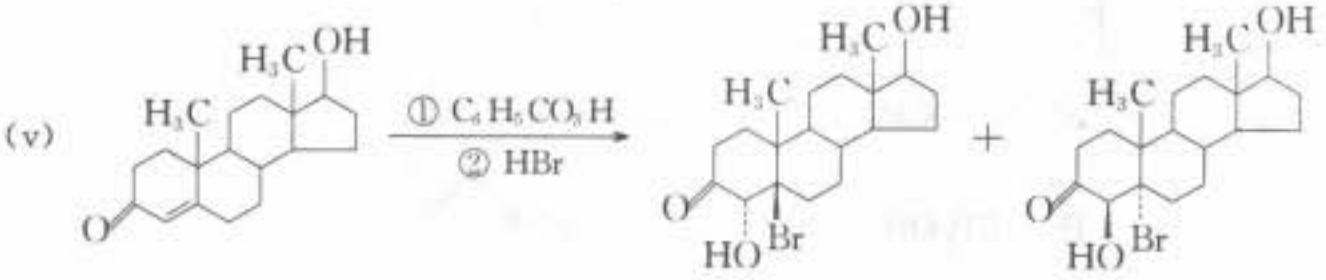
(v) ① $C_6H_5CO_3H$　② HBr　　(vi) $HOCH_2CH_2OH$，HCl 气

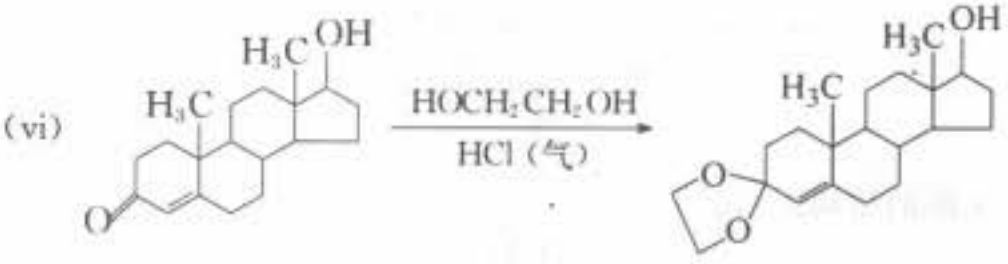
解　(i) 

(ii) 

(iii) 

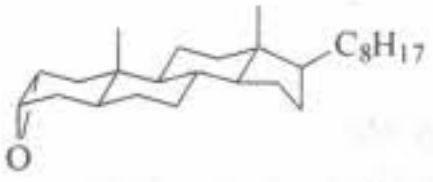
(iv) 

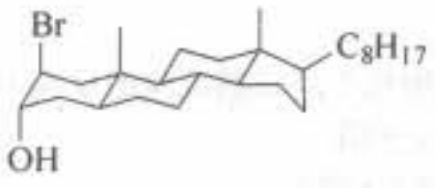
(v) 

(vi) 

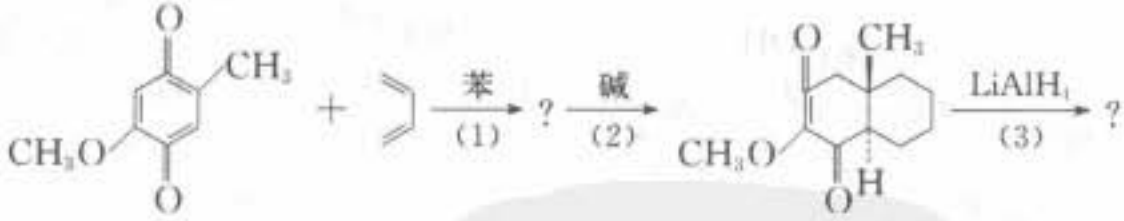
习题 23—12 请写出下列化合物的构象式。

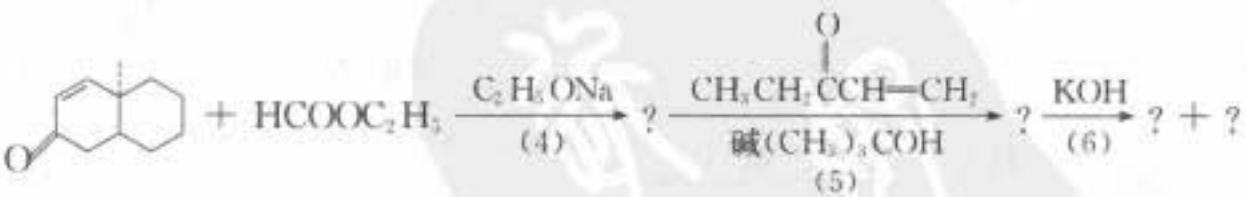
(i) 2α,3α-环氧-5α-胆甾烷　　(ii) 2β-溴-5α-胆甾-3α-醇

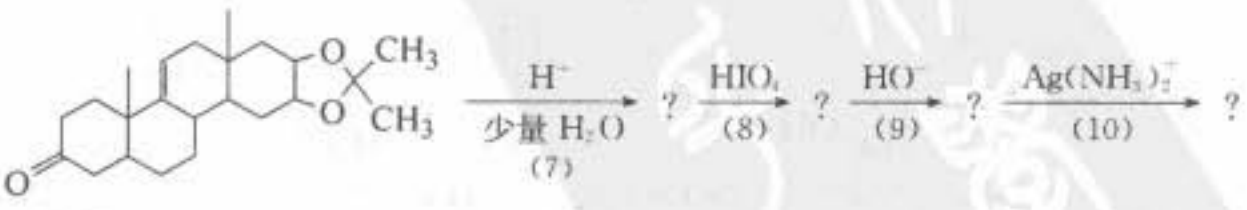
解 (i) 

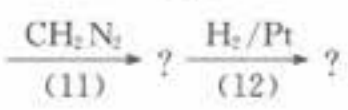
(ii) 

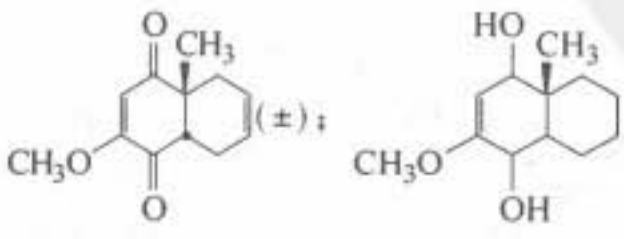
习题 23—13 完成下列反应。

(i) 

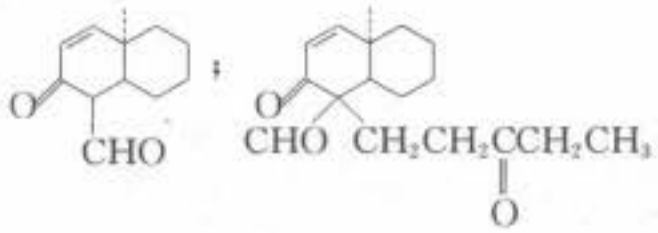
(ii) 

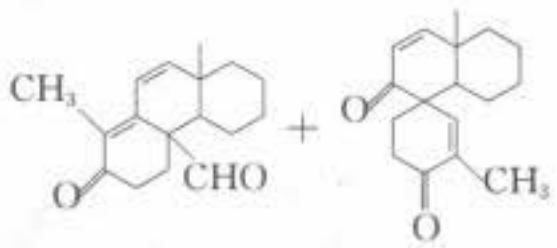
(iii) 



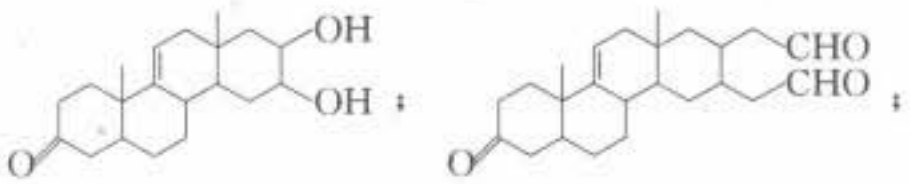
解 (i) 

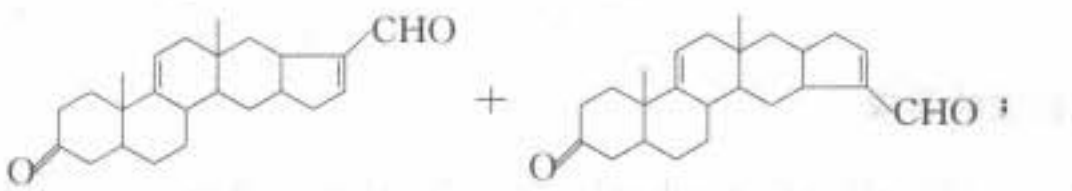
(ii)

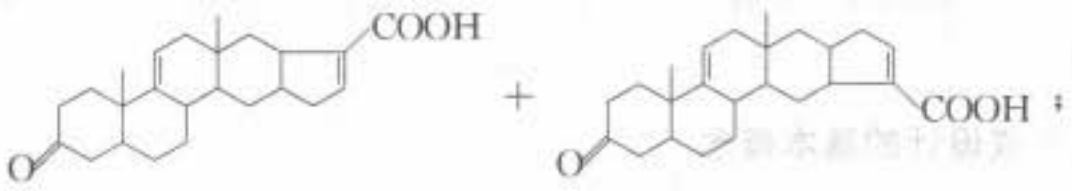


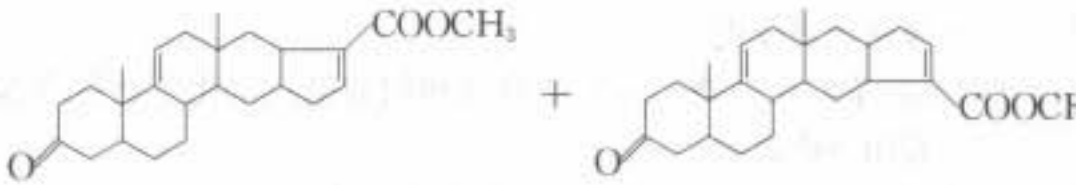


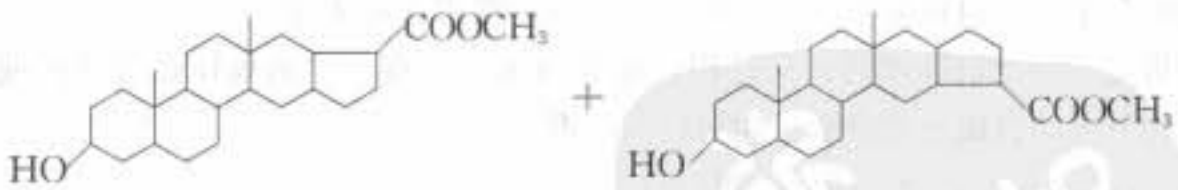
(iii)











习题 23—14　请写出习题 23—13 中(1)至(12)的反应类别。

解　(1) D-A 反应　　(2) 差向异构化反应

(3) 羰基的还原反应　　(4) 酯缩合反应

(5) Michael 加成反应　　(6) 羟醛缩合反应

(7) 形成缩酮的逆反应　　(8) 邻二醇被高碘酸氧化

(9) 羟醛缩合反应　　(10) 醛的氧化反应

(11) 羧酸的甲基化反应　　(12) 酮羰基和碳碳双键的加氢还原反应

第24章 有机合成基础

24.1 知识速览

24.1.1 有机合成的要求

有机合成的要求是：合成的反应步骤越少越好，每步反应的产率越高越好，以及原料越便宜越易得越好。

24.1.2 有机合成设计的基本概念

1. 起始原料、目标分子和逆合成分析

通过逆合成分析得到的最简单的化合物，即整个合成利用的第一个化合物称为起始原料（starting material），常用 SM 表示。

计划合成的分子称为目标分子（target molecule），常用 TM 表示。

逆合成分析是一种逻辑推理的分析过程。它将目标分子按一定的规律通过切断或转换推导出目标分子的合成子或合成子相对应的试剂。

2. 合成子、反合成子、合成等价物和切断

在分子中的化学键进行切断时所产生的分子碎片称为合成子或合成元。合成子可以是正、负离子，也可以是电中性的。正离子称为受体合成子，负离子称为供体合成子。

反合成子是指进行某一种转化所必需的结构单元或化合物。

在合成时，真正使用的是与合成子相对应的试剂，称为合成等价物。

切断是指通过合适的方法将分子的一个键切开。切断的方法通常有异裂切断、均裂切断和电环化切断。

24.1.3 碳架的建立

1. 常见碳链增长的反应

(1) 与格氏试剂及其他金属有机化合物有关的反应

① 与酰卤反应生成酮，与醛、酮反应生成醇。

② 与酯反应生成酮及叔醇。

③ 与 CO_2 反应制羧酸。

④ 与环氧化合物反应生成醇。

⑤ 与卤代烃反应生成烃。

⑥ α，β-不饱和酮反应生成酮。

(2) 活泼亚甲基的反应

① 丙二酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯的亚甲基上的烃基化反应。

② Michael 加成反应。

③ 环己酮经烯胺的 α-亚甲基上的烃基化反应。

(3) 分子间的缩合反应

① 羟醛缩合反应。

② 酯与酯间的 Claisen 缩合反应。

③ 芳醛与酸酐的 Perkin 反应。

④ 醛酮在弱碱（如胺、吡啶等）催化下，与具有活泼亚甲基的化合物间的 Knoevenagel 反应（生成 α，β-不饱和酸）。

⑤ 醛酮与 α-卤代酯间的 Darzens 反应。

⑥ 具有活泼 α-氢的醛、酮的 Mannich 反应（胺甲基化反应）。

⑦ 苯甲醛在 CN^- 作用下的安息香缩合反应。

(4) 其他反应

① 炔负离子的烷基化反应。

② 芳环上的烷基化反应、酰基化反应。

③ Wurtz 反应。

④ 酮的双分子还原（生成邻二醇）。

⑤ 卤代烃的氰解。

⑥ 炔烃与 HCN 加成。

⑦ 醛、酮与 HCN 加成。

⑧ 醛、酮与磷叶立德的反应。

⑨ 酰氯与重氮甲烷的反应（生成多一个碳原子的羧酸）。

2. 常见碳链缩短的反应

① 烯烃、炔烃的氧化反应（高锰酸钾氧化、臭氧化）。

② 苯、萘的强烈氧化分别生成马来酸酐、邻苯二甲酸酐。

③ 烷基苯的氧化生成苯甲酸。

④ 邻二醇、α-羟基醛酮的 HIO_4 氧化。

⑤ 卤仿反应、脱羧反应、酰胺的 Hofmann 降解反应。

⑥ β-酮酸酯的分解：稀碱作用下脱羧生成酮；浓碱作用下生成羧酸。

⑦ 肟的 Bechmann 重排。

3. 成环反应

① 双烯与亲双烯体的环加成反应（六元环）。

② 烯烃与卡宾的加成反应（三元环）。
③ 二元羧酸酯分子内的 Deckmann 缩合反应（五、六元环）。
④ 二元羧酸的脱羧反应（五、六元环）。
⑤ 丙二酸酯与二卤代烷的烷基化反应（三、四、五、六元环）。
⑥ 1,3-偶极加成。

24.1.4 官能团的转化

包括官能团的引入、官能团的相互转换、官能团的除去。

24.1.5 官能团的保护

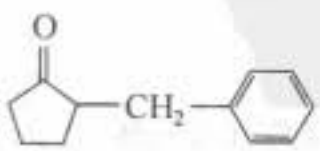
1. 羟基的保护
① 用二氢吡喃保护，在酸性条件下去保护。
② 用各种硅保护基，如三乙基氯硅烷等保护，常利用含氟离子的试剂去保护。
③ 用对甲氧基苄氧基甲基氯保护，利用 DDQ 氧化的方法去保护。
2. 醛或酮羰基的保护
① 用 1,2-乙二醇保护，在酸性条件下去保护。
② 用 1,2-乙二硫醇保护，用 $HgCl_2$ 的甲醇溶液去保护。
3. 羧基的保护
利用成酯反应如形成甲酯、乙酯、硅基酯等保护，水解去保护。
4. 氨基的保护
用氯甲酸甲酯 $ClCOOCH_3$ 保护，用 *n*-PrSLi 的取代反应去保护。
5. 炔基氢的保护
用各种硅保护基，如三甲基氯硅烷保护，用含氟离子的试剂去保护。
6. 碳碳双键的保护
用溴保护，用 Zn 等金属去保护。

24.1.6 立体构型的控制

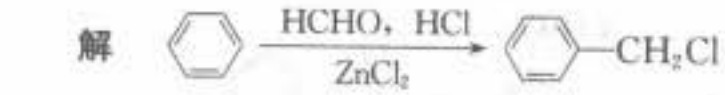
1. 烯烃的加成、氧化、环氧化及其与卡宾的反应
2. 炔烃的加氢
3. 卤代烃的取代和消除反应

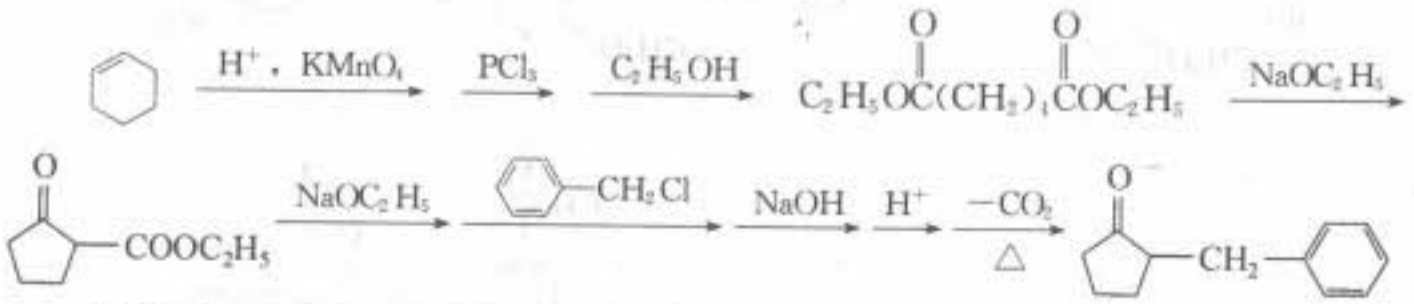
24.2 典型题解

例 1 以苯及不多于 6 个碳原子的有机化合物为原料，合成：



解

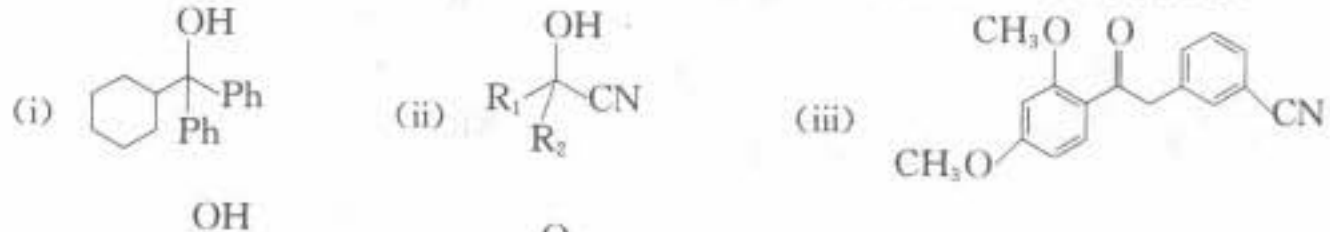




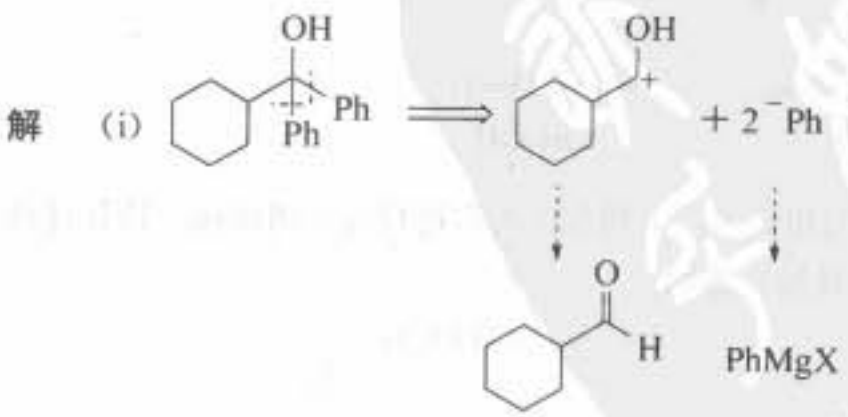
解题思路 选取环己烯和苯为起始原料，将环己烯氧化成己二酸，并将己二酸变成己二酸二乙酯，在碱性条件下己二酸二乙酯发生 Claisen 缩合反应变成环戊酮的衍生物，最后将环戊酮的衍生物与由苯制得的氯甲基苯反应，经水解、脱羧后制得目标产物。

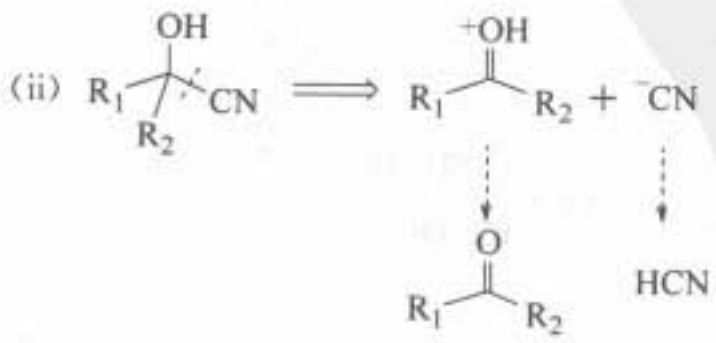
24.3 习题精解

习题 24—1 请对下列分子进行合理的切断，并写出其合成子和合成等价物。

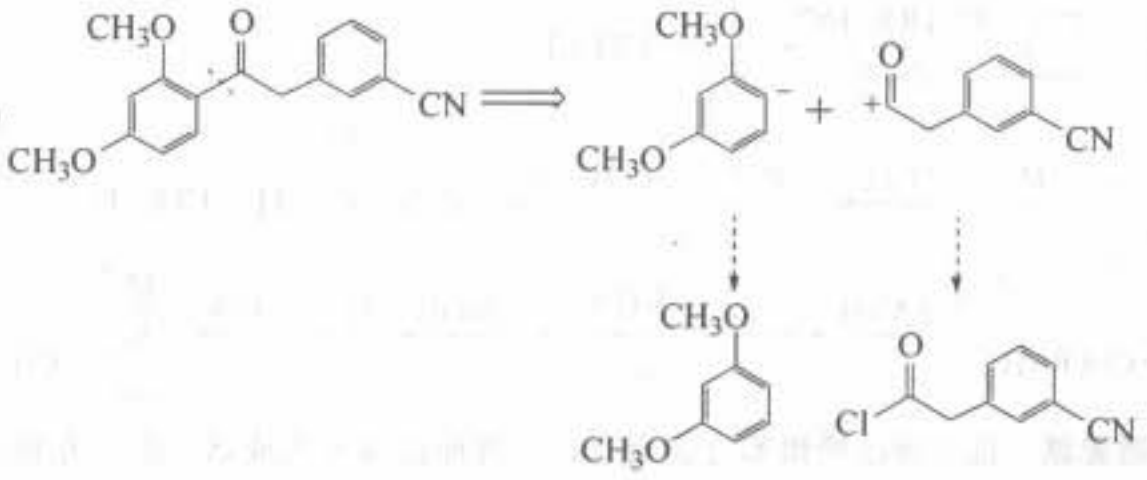


解

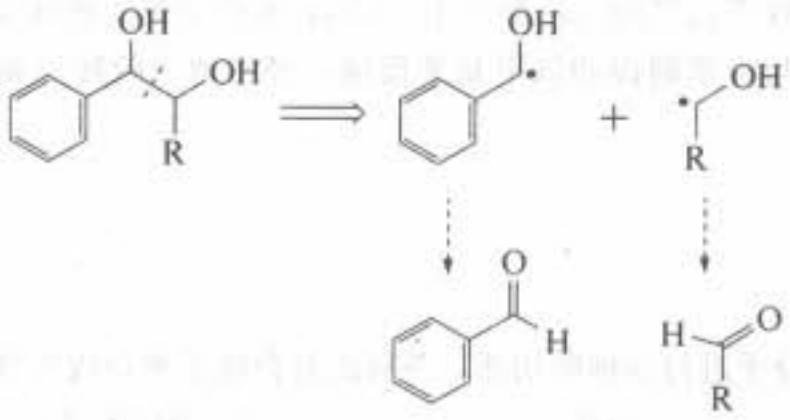




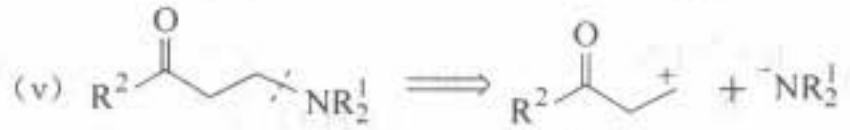
(iii)



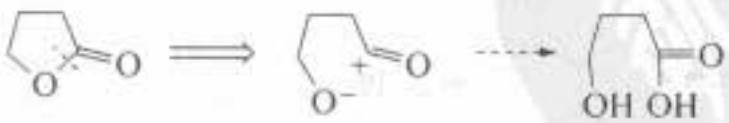
(iv)



(v)

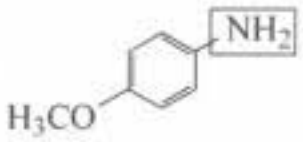


(vi)



习题 24—2　在进行合理的切断前，下列分子均需进行官能团转换。请在这些分子的结构中（加框部分）添加或转换官能团。

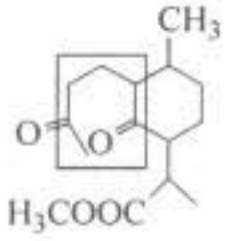
(i)



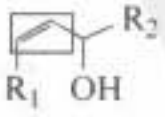
(ii)



(iii)



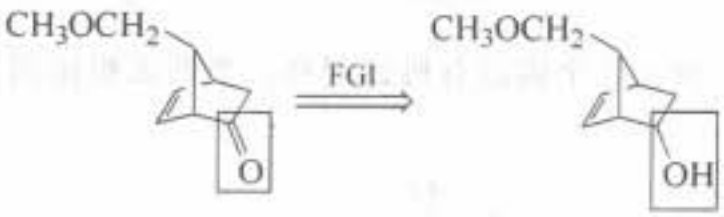
(iv)



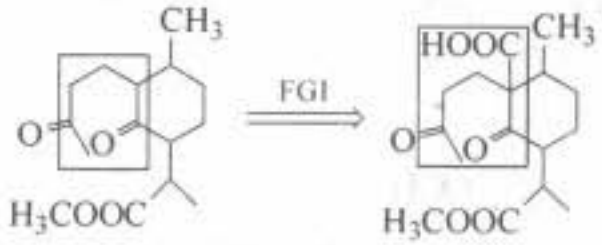
解 (i)



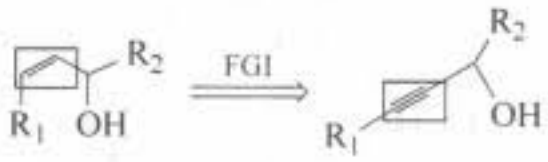
(ii)



(iii)

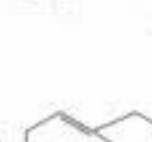


(iv)



习题 24—3 可以通过某一个重排反应合成下列分子，请写出其重排反应的名称和前体化合物。

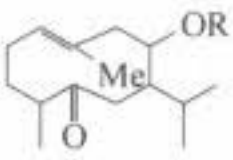
(i)



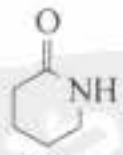
(ii)



(iii)



(iv)

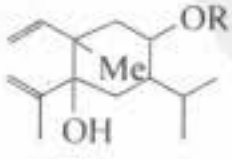


解 (i) Baeyer-Villiger 氧化重排；前体化合物

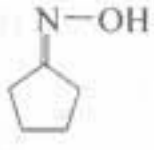


(ii)（略）

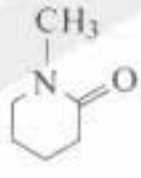
(iii) σ-迁移；前体化合物



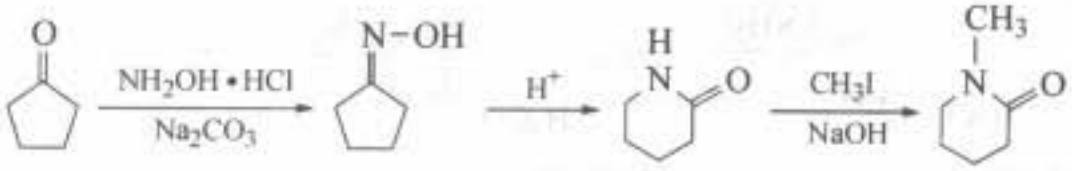
(iv) Beckmann 重排；前体化合物



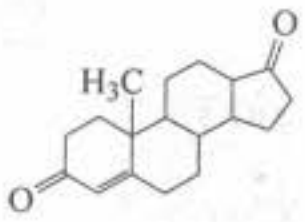
习题 24—4 以环戊酮和必要的有机以及无机试剂为原料合成：



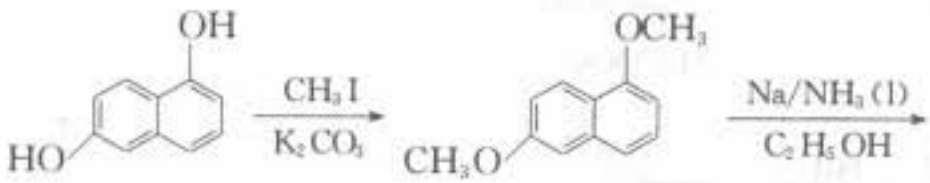
解

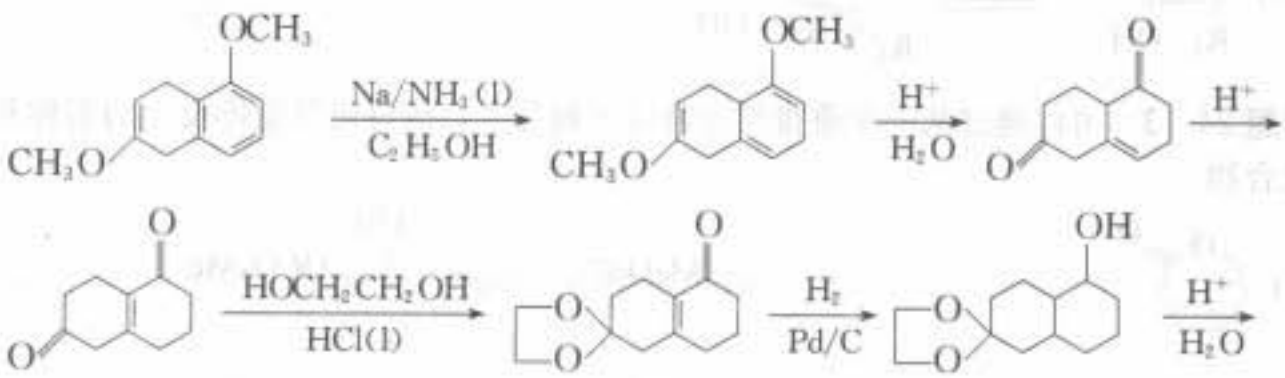


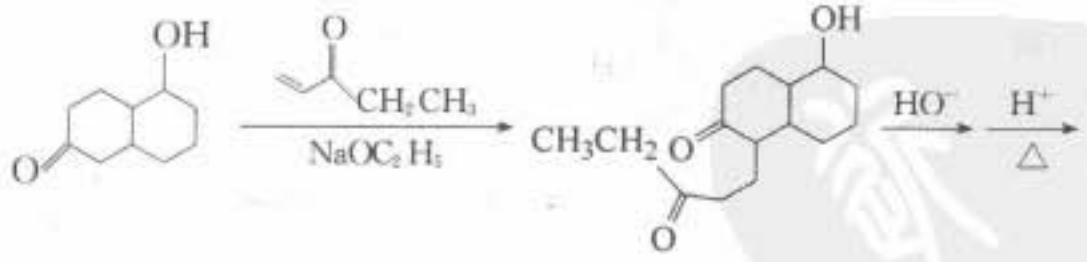
习题 24—5　以 1,6-萘二酚、少于 5 个碳的有机试剂和必要的无机试剂为原料合成：

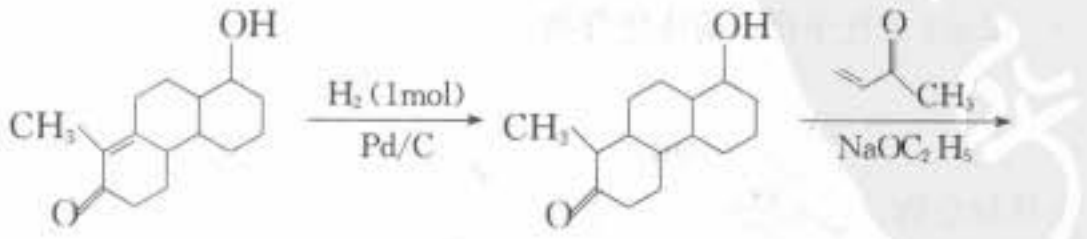


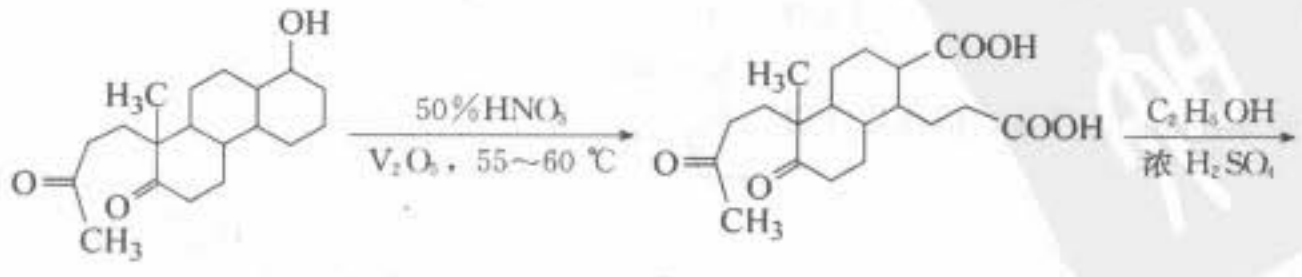
解

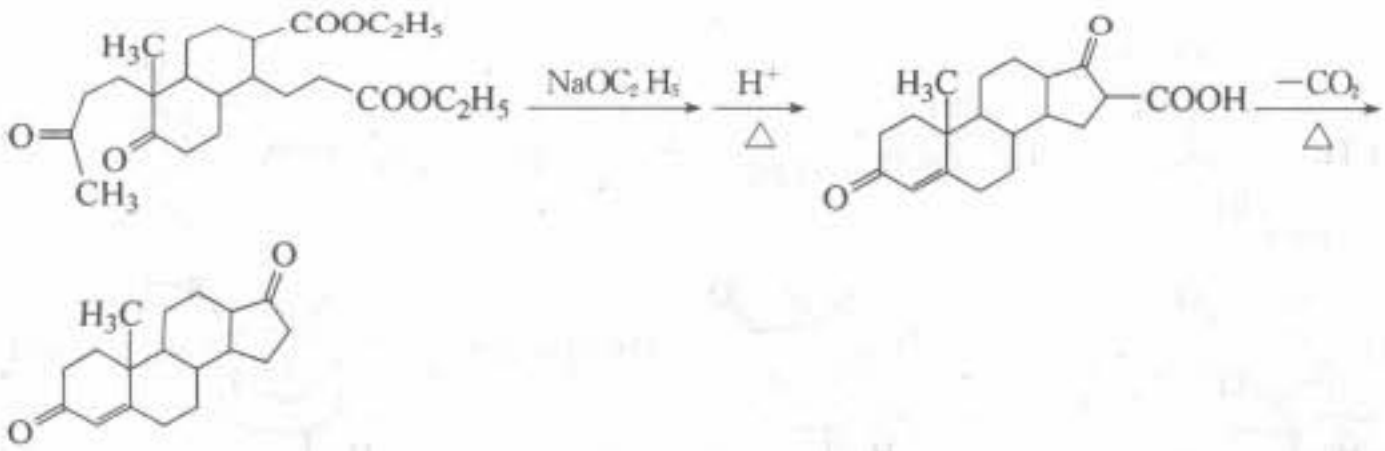




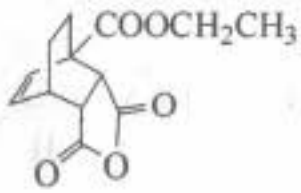




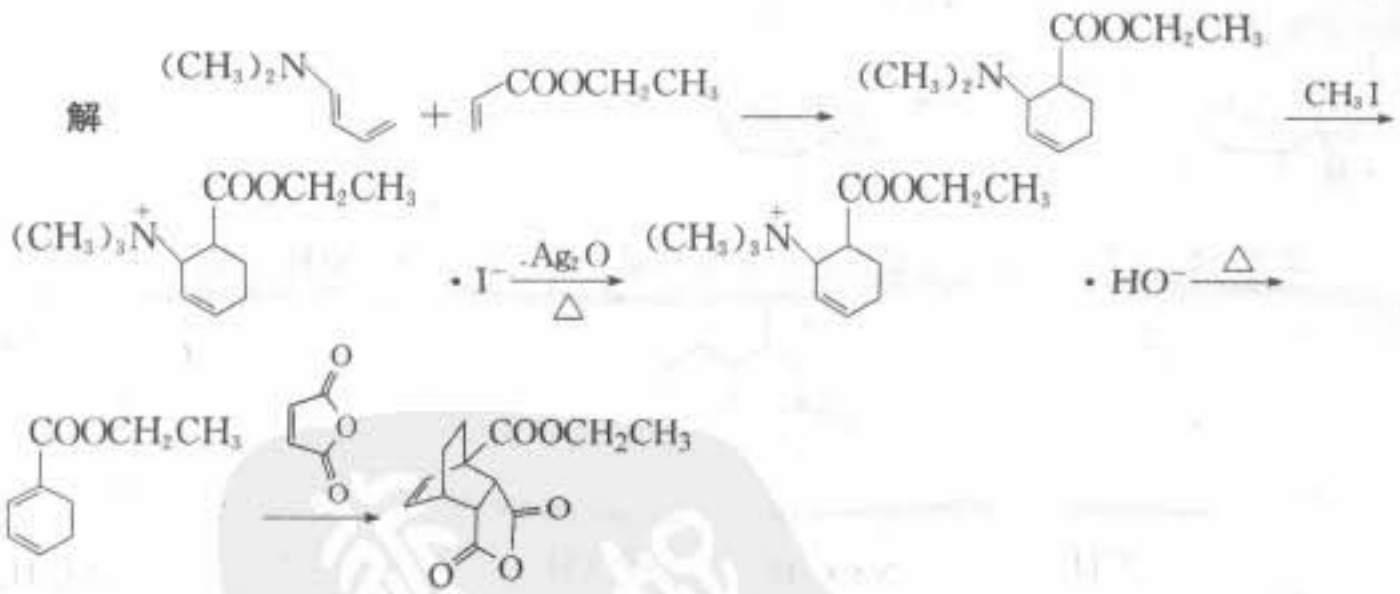


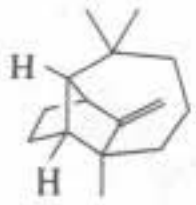


习题 24—6 以少于 5 个碳的有机试剂和必要的无机试剂为原料合成：

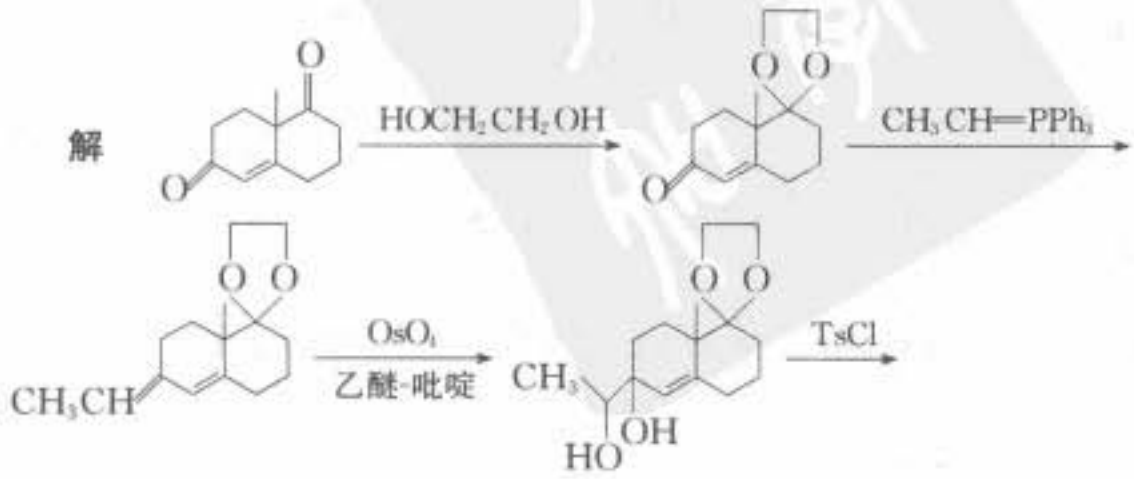


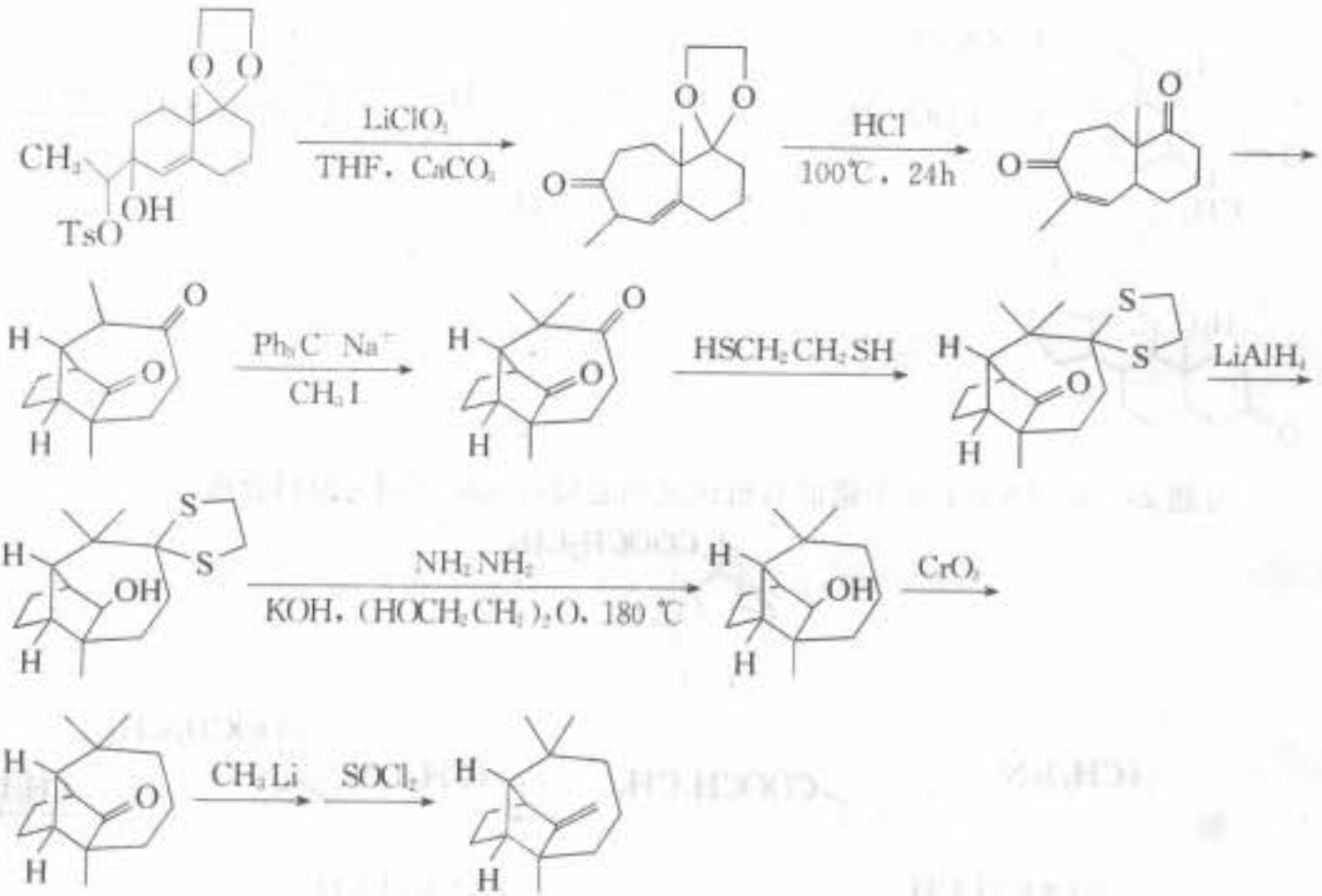
解



习题 24—7 以必要的有机试剂和无机试剂为原料合成长叶烯：  。

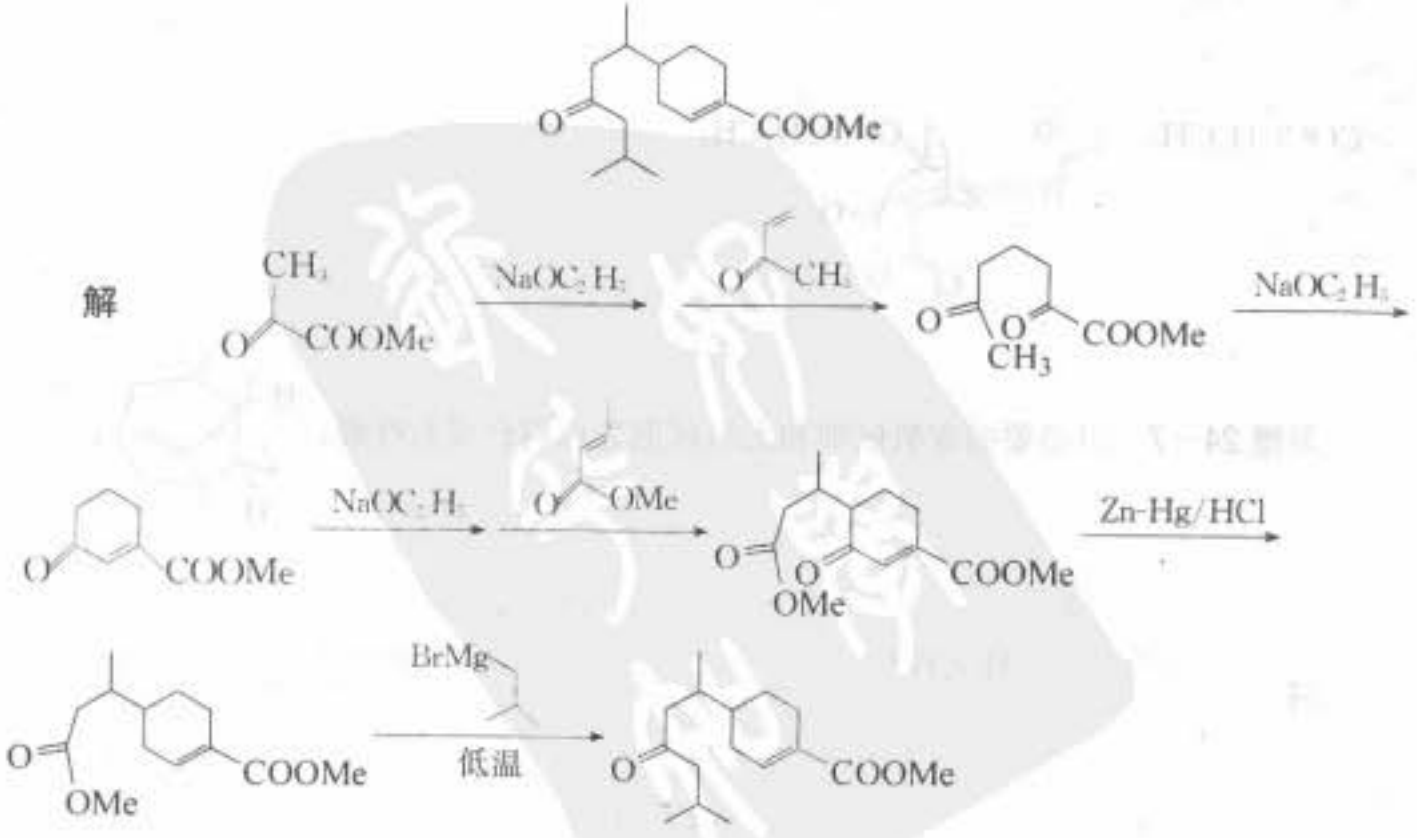
解



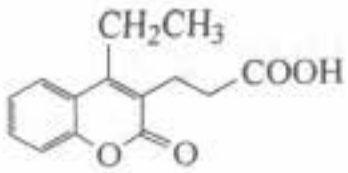


习题 24—8　以少于 5 个碳的有机试剂和必要的无机试剂为原料合成：

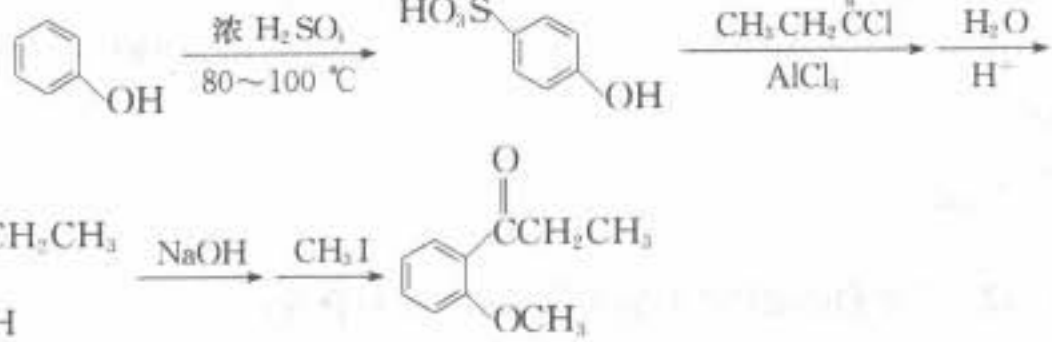
解

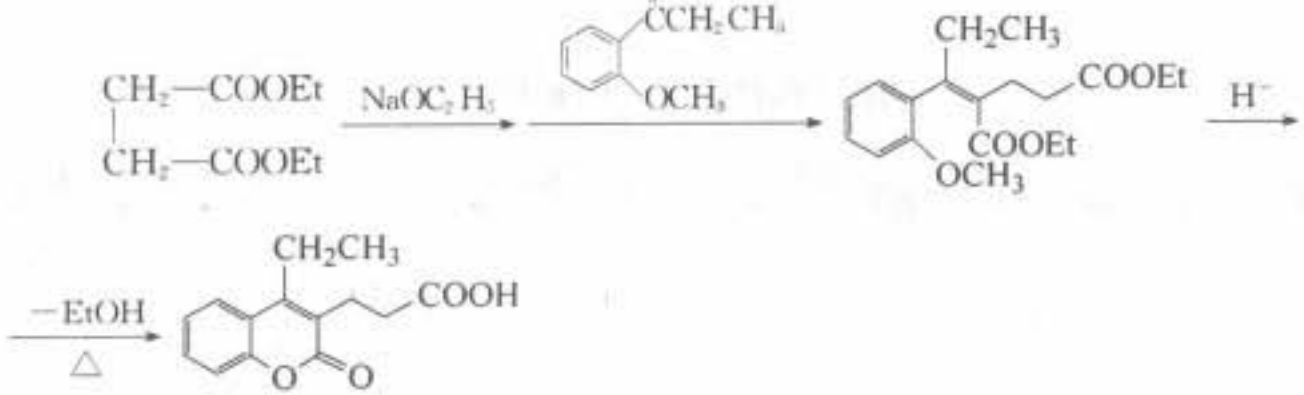


习题 24—9　以少于 5 个碳的有机试剂和必要的无机试剂为原料合成：

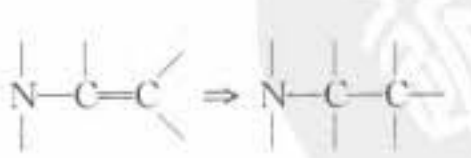


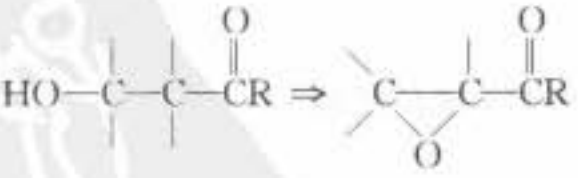
解

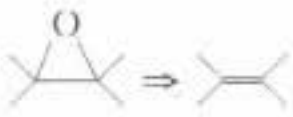


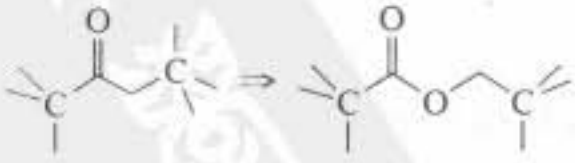


习题 24—10 在不影响碳碳键的基础上，利用何种试剂可以对以下官能团进行转换？

(i) 

(ii) 

(iii) 

(iv) 

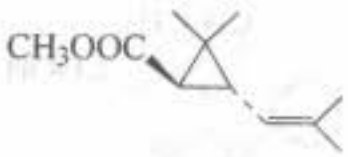
解 (i) 利用碱的醇溶液对醇进行脱水。

(ii) 先用乙二醇将酮羰基保护，再用格氏试剂对环氧基进行开环加成，然后去保护。

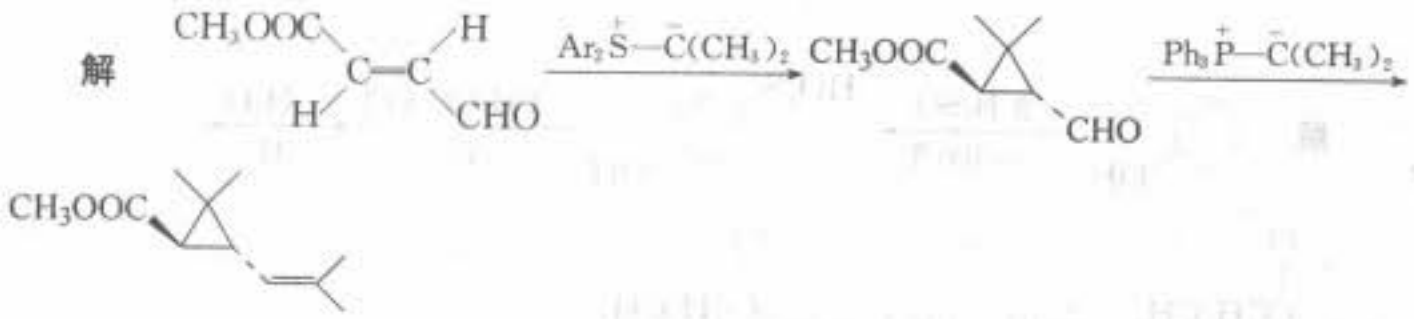
(iii) 用 CF_3COOOH 对碳碳双键进行环氧化。

(iv) 在低温下，利用 $LiCH_2—C$ 将官能团进行转换。

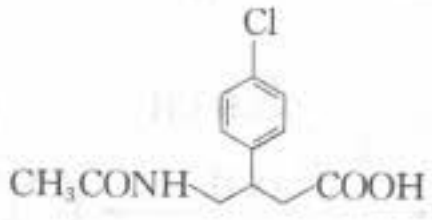
习题 24—11 以少于 4 个碳的有机试剂和必要的无机试剂为原料合成：



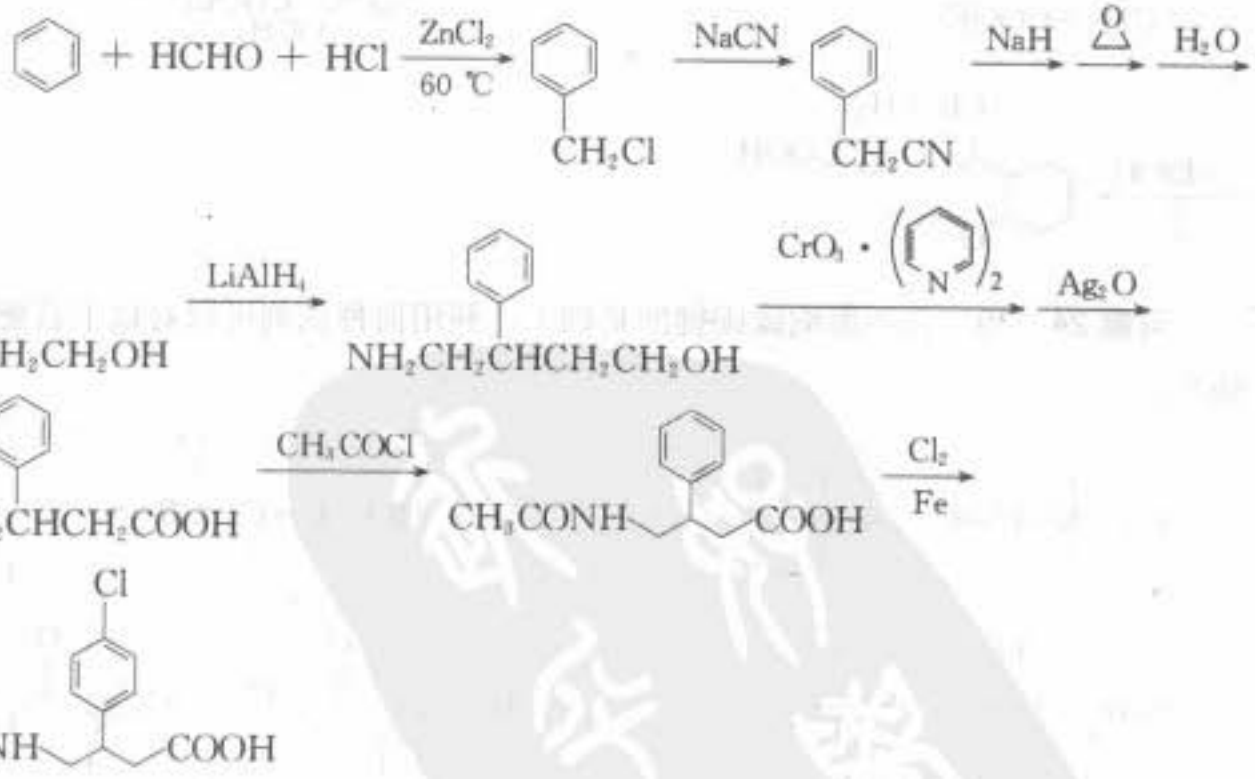
解



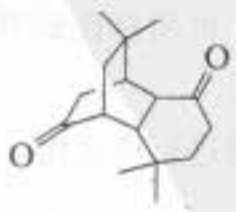
习题 24—12　以苯和必要的有机和无机试剂为原料合成：



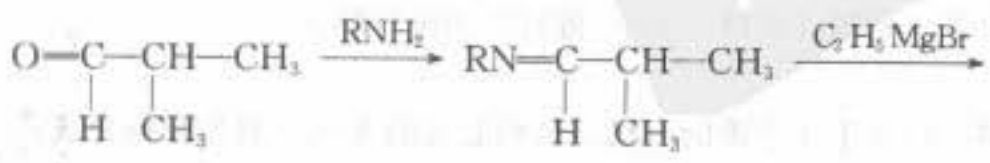
解

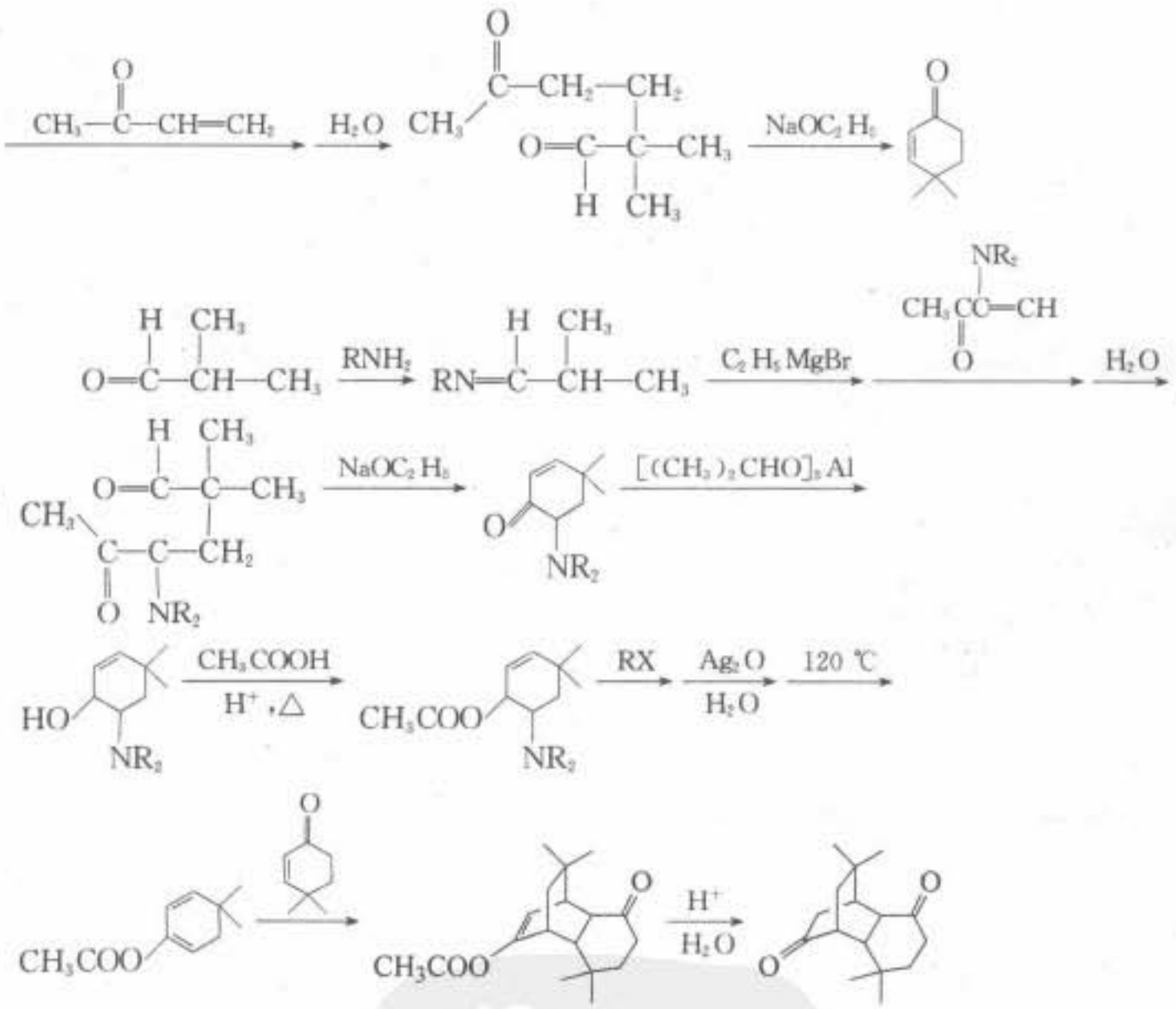


习题 24—13　以少于 4 个碳的有机试剂和必要的无机试剂为原料合成：

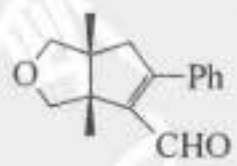


解





习题 24—14 以苯以及少于 5 个碳的有机试剂和必要的无机试剂为原料合成：



解 （略）

习题 24—15 以甲酸乙酯和 5-氯-2-戊酮以及必要的无机试剂为原料合成：



解 请读者自行完成。