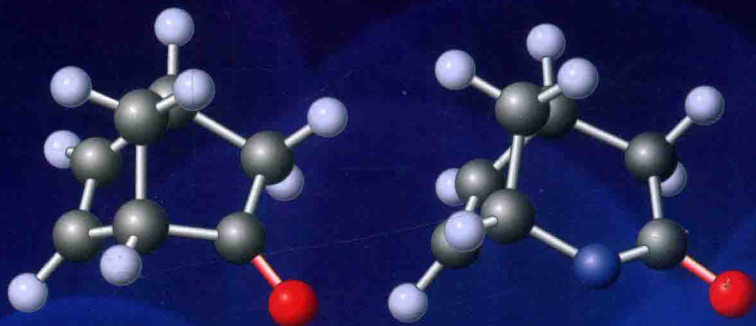




《高等有机化学》第三版配套用书

高等有机化学 习题解析

汪秋安 汪钢强 范华芳 编



▶ 紧抓学科要点，例题解答思路清晰

▶ 大量题库训练，重点难点轻松攻克

学工业出版社



《高等有机化学》第三版配套用书

高等有机化学 习题解析

汪秋安 汪钢强 范华芳 编



化学工业出版社

· 北京 ·

《高等有机化学习题解析》共12章，每章精选大量例题和习题，并配有较详细的解析或解答。内容涉及有机分子结构理论基础、立体化学原理、有机化学反应机理的研究方法、脂肪族亲核取代反应、碳碳重键加成和消除反应、羰基化合物的反应、有机分子重排反应、芳香亲电和亲核取代反应、有机氧化还原反应、周环反应、有机自由基和光化学反应、多步骤有机合成路线设计等。全书最后附有3套高等有机化学测试题及参考答案。

本书简明扼要、内容新颖、重点突出、富有启发性。例题和习题的精选兼顾经典与最新成果，适应面较广。该书可作为高等学校化学、应用化学和药物化学等专业高年级本科生和研究生学习高等有机化学的参考书，也可供化学、有机化学等专业考生报考硕士、博士研究生复习使用。

图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学习题解析/汪秋安, 汪钢强, 范华芳
编. —北京: 化学工业出版社, 2018. 2
ISBN 978-7-122-31202-0

I. ①高… II. ①汪…②汪…③范… III. ①有机化
学-高等学校-题解 IV. ①O62-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第309234号

责任编辑: 赵玉清 周 倜
责任校对: 边 涛

文字编辑: 周 倜
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷: 北京京华铭诚工贸有限公司

装 订: 北京瑞隆泰达装订有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张13 $\frac{3}{4}$ 字数322千字 2018年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00元

版权所有 违者必究

前 言

高等有机化学是用物理和物理化学的概念、理论和方法来研究有机化合物的结构和反应机理等问题的基础科学，着重论述有机化合物的结构、反应机理以及它们之间的关系，是基础有机化学的深化与提高。其内容主要包括：①有机化合物的分子结构，用分子轨道理论等阐述有机化学反应；②立体化学基础知识，重点是动态立体化学；③研究有机化学反应机理的基本知识和方法；④各类重要的有机化学反应机理；⑤有机光化学和自由基化学的基本知识等。高等有机化学研究的逐步深入，对整个有机化学的发展起着重要的理论指导作用，同时也为高分子化学、药物化学和生物化学实践提供日益深化的理论基础。

《高等有机化学》(第一版)自2004年6月由化学工业出版社出版以来，已被一些国内高校相关专业采用，并进行了多次印刷出版工作。《高等有机化学》(第二版)于2007年获中国石油和化学工业优秀教材一等奖。在多年教学实践的基础上，我们结合学科发展和教学需要，重新修订并完善了该教材，于2015年出版《高等有机化学》(第三版)。由湖南大学汪秋安教授、湖北科技学院汪钢强博士和西北农林科技大学范华芳副教授编写的《高等有机化学习题解析》是《高等有机化学》(第三版)的配套辅导教材。

《高等有机化学习题解析》共十二章，每章由三部分组成，第一部分为例题及解析，第二部分为习题，第三部分为习题解答。该辅导教材注重吸收国内外同类教材优秀成果，例题和习题有针对性挑选。例题解析简明扼要地给出解题思路，又注意对其知识点进行适度的展开与加深。习题解答均给出了参考答案，部分还进行了较详细的解释。全书最后附有3套高等有机化学测试题及参考答案，可供读者综合复习参考。

本书可作为高等学校理工科化学、应用化学、药物化学等有关专业学生学习高等有机化学的参考书，也可供化学等相关专业学生报考硕士、博士研究生复习使用。

编者

2017年9月

目 录

| | | |
|---------------------------|----------|------------|
| 第 1 章 有机分子结构理论基础 | 1 | |
| 例题及解析 / 1 | 习题 / 8 | 习题解答 / 11 |
| 第 2 章 立体化学原理 | 18 | |
| 例题及解析 / 18 | 习题 / 25 | 习题解答 / 28 |
| 第 3 章 有机化学反应机理的研究方法 | 33 | |
| 例题及解析 / 33 | 习题 / 37 | 习题解答 / 40 |
| 第 4 章 脂肪族亲核取代反应 | 46 | |
| 例题及解析 / 46 | 习题 / 51 | 习题解答 / 54 |
| 第 5 章 碳碳重键加成和消除反应 | 60 | |
| 例题及解析 / 60 | 习题 / 66 | 习题解答 / 69 |
| 第 6 章 羰基化合物的反应 | 76 | |
| 例题及解析 / 76 | 习题 / 80 | 习题解答 / 89 |
| 第 7 章 有机分子重排反应 | 108 | |
| 例题及解析 / 108 | 习题 / 112 | 习题解答 / 114 |
| 第 8 章 芳香亲电和亲核取代反应 | 119 | |
| 例题及解析 / 119 | 习题 / 124 | 习题解答 / 127 |
| 第 9 章 有机氧化还原反应 | 135 | |
| 例题及解析 / 135 | 习题 / 141 | 习题解答 / 144 |
| 第 10 章 周环反应 | 150 | |
| 例题及解析 / 150 | 习题 / 155 | 习题解答 / 158 |

| | |
|--------------------------|-----|
| 第 11 章 有机自由基和光化学反应 | 164 |
| 例题及解析 / 164 | |
| 习题 / 167 | |
| 习题解答 / 169 | |
| 第 12 章 多步骤有机合成路线设计 | 173 |
| 例题及解析 / 173 | |
| 习题 / 182 | |
| 习题解答 / 187 | |
| 高等有机化学测试题 (一) | 196 |
| 高等有机化学测试题 (二) | 201 |
| 高等有机化学测试题 (三) | 207 |
| 参考文献 | 212 |

第 1 章

有机分子结构理论基础

本章内容主要涉及键长、键能、偶极矩，电子效应与场效应，分子轨道理论，前线轨道，共轭效应，芳香性和休克尔规则，超分子化学等方面的问题。

例题及解析

例题 1 比较反应活性中间体的稳定性。

(1) 下列碳正离子的稳定性



(2)



(3)



(4)



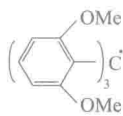
解析：常见的有机反应活性中间体有碳正离子、碳负离子、自由基和卡宾（碳烯，氮烯）。其稳定性主要受取代基电子效应和空间效应的影响。

取代基的电子效应包括诱导效应和共轭效应。我们对碳正离子、碳负离子和碳自由基中间体稳定性衡量是基于与碳正离子、碳负离子和碳自由基直接相连的取代基的推电子（或斥电子）或吸电子所引起的电荷集中或分散。按照静电学的定律，带电体系的稳定性随着电荷的分散而增大，即电荷越分散越稳定。所以，一切使中间体的电荷分散的电子效应有利于中间体的稳定性增加。一切使中间体电荷集中的电子效应可使中间体稳定性减弱。

(1) 因叔丁基碳正离子有 9 个 C—H σ 键与碳正离子的空 p 轨道参加了超共轭，使碳正离子的正电荷得到了分散（离域），故碳正离子稳定性增加。异丙基碳正离子有 6 个 C—H σ 键参与超共轭，乙基碳正离子有 3 个 C—H σ 键参与超共轭，而甲基碳正离子没有 C—H σ

键参与超共轭。根据电荷越分散越稳定原理，A 正电荷被 9 个 C—H σ 键所分散（离域），B 正电荷被 6 个 C—H σ 键所分散，C 正电荷被 3 个 C—H σ 键所分散，故稳定性顺序为：A>B>C>D。

(2) A 碳自由基可与 3 个苯环发生 p- π 共轭，B 碳自由基可与 2 个苯环发生 p- π 共轭，C 碳自由基可与 1 个苯环发生 p- π 共轭，故碳自由基电荷离域顺序为：A>B>C，其稳定性为：A>B>C。

另外，自由基空间效应增大，可以阻止自由基二聚作用，从而使自由基稳定性增加。三苯甲基自由基是很稳定的，在室温下能存在于溶液中。三苯甲基在苯溶液的浓度室温下大约是 2%，大多是二聚物，其结构已得到紫外光谱和核磁共振谱的证明。但  在固态

也没有二聚的迹象，说明苯环的 2,6-甲氧基的空间位阻是该自由基稳定的主要原因。

(3) 硝基是吸电子基团，它与碳负离子相连使碳上的负电荷部分分散到了硝基上，发生了 p- π 共轭使体系能量降低，碳负离子稳定性增强。因 A 中碳负离子连有一个硝基，B 中碳负离子连有两个硝基，所以，B 的负电荷比 A 的负电荷更分散，稳定性 B>A。

(4) 稳定性为 A>C>B>D。

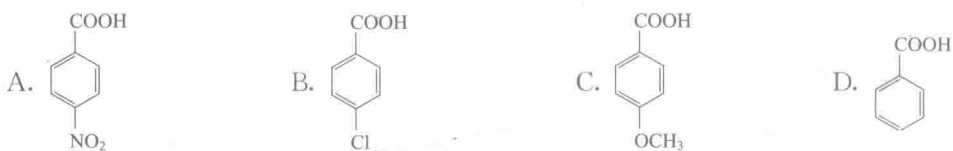
中间体的几何结构不同对其稳定性有着一定的影响。三价的碳正离子采取平面的三角形 sp^2 杂化而不采取角锥形 sp^3 杂化的构型，碳正离子的几何构型越接近其理想的平面构型越稳定。其原因可能是空间效应与电子效应二者影响的结果。

例题 2 比较化合物的酸碱性

(1) 下列羧酸的酸性

- A. O_2NCH_2COOH B. FCH_2COOH C. $ClCH_2COOH$ D. $BrCH_2COOH$

(2) 下列芳香酸的酸性



(3) 下列酚的酸性

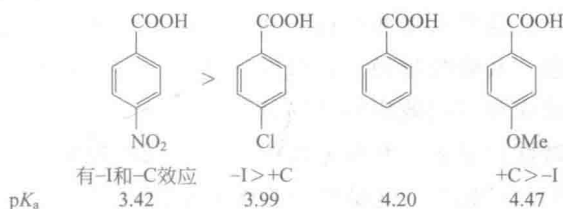


(4) 下列含氮化合物的碱性

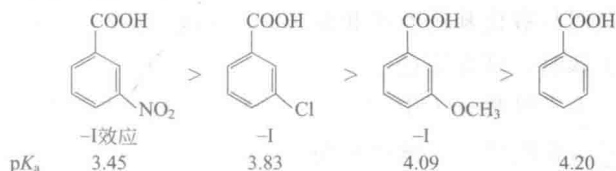


解析：(1) 羧酸分子中与羧基相连的原子或基团的电子效应对其酸性影响很大，具有一 I 效应的原子或基团使其酸性增强，且具有一 I 效应的原子或基团吸电子能力越大，数量越多，距离羧基越近，其酸性增加越显著；反之亦然。本小题的答案为：A>B>C>D。

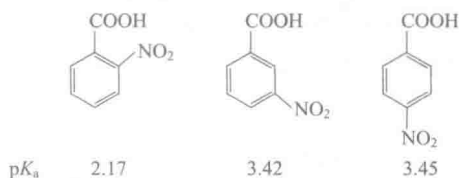
(2) 芳环上的取代基对芳香酸的影响要复杂得多, 一般来说引入吸电子基团, 则酸性增加, 反之亦然。而且还与基团所连接的位置有关。对位取代芳香酸的酸性同时受到诱导效应和共轭效应的影响。例如:



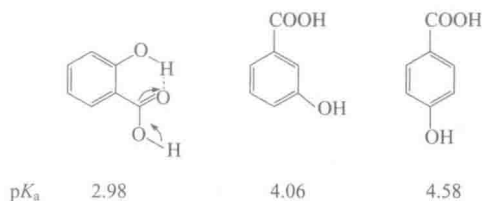
间位取代芳香酸, 其共轭效应受阻, 主要受诱导效应影响。例如:



邻位取代芳香酸其酸性都较苯甲酸的酸性大。这主要是电子效应和空间效应综合影响的结果。一方面是由于邻位取代基的空间效应使羧基不易与苯环形成共平面, 因此苯环难与羧基产生共轭效应(苯环与羧基共轭时苯环具有+C效应), 这可使其酸性增大; 另一方面当邻位取代基的-I效应较强时, 其取代基距离羧基较近而使其酸性更强。例如:

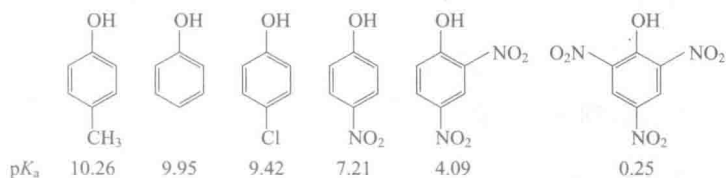


有的邻位能形成氢键时, 使其羧基的氢更易解离, 因此则表现出更高的酸性。例如:



本小题的答案为: A>B>D>C。

(3) 酚类有取代基时, 酚类的酸性决定于取代基的性质和取代基在苯环上的位置。吸电子的原子或基团使酚的酸性增强, 供电子的原子或基团使酚的酸性减弱。例如:



本小题的答案应为: A>B>D>C。

(4) 化合物的碱性强弱可以从两方面考虑, 即给出电子对的倾向和其共轭酸的稳定性, 越容易给出电子对, 碱性越强, 其共轭酸越稳定。脂肪胺的碱性一般比氨强。根据烷基的微弱的推电子作用, 下列化合物的碱性大小顺序应为:



如在不能生成氢键的溶剂中或在气相中测定，它们的碱性强弱顺序确是如此，但是在水中碱性强弱顺序为： $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{NH}_3$ 。这主要是它们的共轭酸与水的溶剂化作用的影响。在这些共轭酸的铵阳离子中，氮上连接的氢原子越多，则由于氢键而产生的溶剂化作用越强，共轭酸越稳定，碱性应越强。由此看来，胺在水溶液中的碱性强弱是电子效应、溶剂化效应和空间效应的共同结果。

芳香胺在水溶液中碱性比氨弱。而在芳胺中第一胺碱性最强，第三胺最弱，即碱性强弱顺序为： $\text{PhNH}_2 > \text{Ph}_2\text{NH} > \text{Ph}_3\text{N}$ 。这是由于芳胺 $p-\pi$ 共轭的结果，造成苯环分散氮上的负电荷。

取代芳胺的碱性强弱与取代基的性质和在苯环上的位置有关，若苯环上有供电子基时，碱性增大；若有吸电子基时，碱性降低。

对于酰胺化合物，由于酰胺分子中 N 原子 p 轨道上的电子对与羰基的 π 键形成 $p-\pi$ 共轭作用，使氮上电子云的密度削弱，碱性减弱。

本小题的答案为： $A > B > C > D$ 。

例题 3 写出烯丙体系（正离子、自由基和负离子）的分子轨道、能量及分子轨道图形。

解析：

$$\psi_1 = c_{i1}\phi_1 + c_{i2}\phi_2 + c_{i3}\phi_3$$

久期方程（引入 Hückel 假设，简化之后）为

$$\left. \begin{aligned} c_1x + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2x + c_3 &= 0 \\ c_2 + c_3x &= 0 \end{aligned} \right\}$$

久期行列式：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

展开

$$\begin{aligned} x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - 1 \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} + 0 &= 0 \\ x(x^2 - 1) - x &= 0 \\ x[(x^2 - 1) - 1] &= 0 \end{aligned}$$

则 $x=0$ 或 $x-2=0$ ，即 $x = \pm\sqrt{2}$

因 $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ ，故 $E = \alpha - x\beta$

将三个 x 值先后代入上式可求得三个离域 π 轨道的能级：

$$\begin{aligned} x_3 = \sqrt{2}, E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta \\ x_2 = 0, E_2 = \alpha \end{aligned}$$

$$x_1 = -\sqrt{2}, E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

现由 x 值代入久期方程并结合归一化条件:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

求出 c_1 、 c_2 、 c_3 ，以 $x = -\sqrt{2}$ 代入，得

$$\begin{cases} -\sqrt{2}c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - \sqrt{2}c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - \sqrt{2}c_3 = 0 \end{cases}$$

求出一套系数:

$$c_1 = 1/2, c_2 = 1/\sqrt{2}, c_3 = 1/2$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

将 $x = 0$ 代入，得另一套系数:

$$c_1 = 1/\sqrt{2}, c_2 = 0, c_3 = -1/\sqrt{2}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3$$

将 $x = \sqrt{2}$ 代入，得第三套系数:

$$c_1 = \frac{1}{2}, c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}, c_3 = \frac{1}{2}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

从而可以得到烯丙体系的能量及分子轨道图形(如图 1-1)。第一分子轨道无节点，第二分子轨道有 1 个节点，第三个分子轨道有 2 个节点。

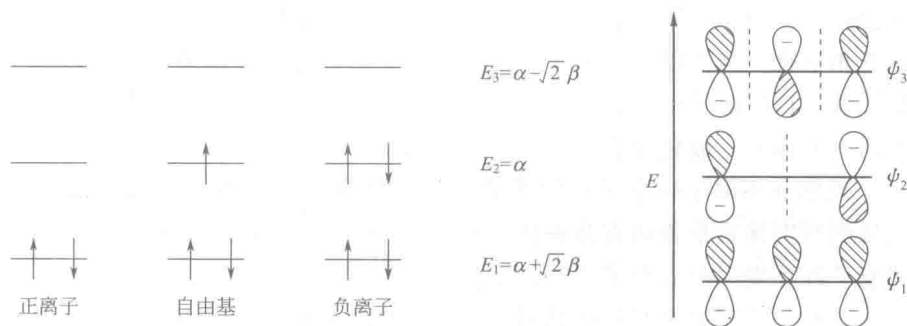


图 1-1 烯丙体系的能量及分子轨道图形

因此烯丙自由基中 π_3^3 的总能量为:

$$2E_1 + E_2 = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$\text{DE(离域能)} = \text{离域 } \pi \text{ 键能量} - \text{小 } \pi \text{ 键能量}$$

$$= 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta - [2(\alpha + \beta) + \alpha]$$

$$= 2\sqrt{2}\beta - 2\beta = 0.828\beta$$

烯丙负离子中 π_3^4 的总能量为:

$$2E_1 + 2E_2 = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$DE(\text{离域能}) = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta - [2(\alpha + \beta) + 2\alpha] = 0.828\beta$$

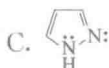
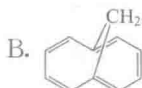
烯丙正离子中 π_3^2 的总能量为:

$$2E_1 = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta)$$

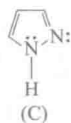
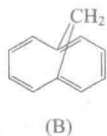
$$DE(\text{离域能}) = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) - 2(\alpha + \beta) = 0.828\beta$$

π_3^4 、 π_3^2 的离域能与 π_3^3 相同, 因 π_3^4 比 π_3^3 多一个电子是增加在非键轨道上, 对离域能不起作用; 同样 π_3^2 比 π_3^3 少一个电子也是少在非键轨道上, 所以对离域能也无影响。

例题 4 判断下列有机分子或有机离子是否具有芳香性。



解析: 休克尔提出的 $(4n+2)$ 规则是用于判别单环体系的芳香性的。其内容是在 sp^2 杂化碳原子组成的平面单环体系中, 含有 $(4n+2)$ 个 π 电子的体系显示出芳香性。此规则的两个要点是共平面性和具有 $(4n+2)$ 个 π 电子。所说的共平面性并不是要求整个分子都处在同一平面上, 而是指组成 $(4n+2)$ 个 π 电子的体系那部分原子应处在同一平面上, $(4n+2)$ 个 π 电子体系可以是遍及整个分子, 也可以只涉及分子的某一部分。



[10] 轮烯 (A) 有 10 个 π 电子, 符合 $(4n+2)$ 个电子要求, 但由于 1 和 6 位上的氢处在环内, 互相干扰, 从而使成环原子不能共平面, 所以并不显示芳香性。但在 1 和 6 位的氢用亚甲基代替, 1,6-亚甲环癸五烯 (B), 则避免了 1 和 6 位上氢原子间的排斥作用, 使成环原子处于同一平面上, 故化合物 (B) 具有芳香性。

$(4n+2)$ 规则并不限于碳原子所组成的平面单环体系, 含杂原子的平面单环体系也可以用休克尔规则判别体系是否具有芳香性。如吡唑 (C) 3 个碳原子和 2 个氮原子均以 sp^2 杂化, 三个碳原子各提供一个 p 电子, 2 位氮原子提供一个 p 电子, 1 位氮原子提供两个 p 电子, 组成 6 个 π 电子的平面环状共轭体系, 符合休克尔规则, 故具有芳香性。

环状有机离子有无芳香性仍可用休克尔规则来判别。

环戊二烯正离子 (D) 可写成: 或

环庚三烯正离子 (E) 可写成: 或

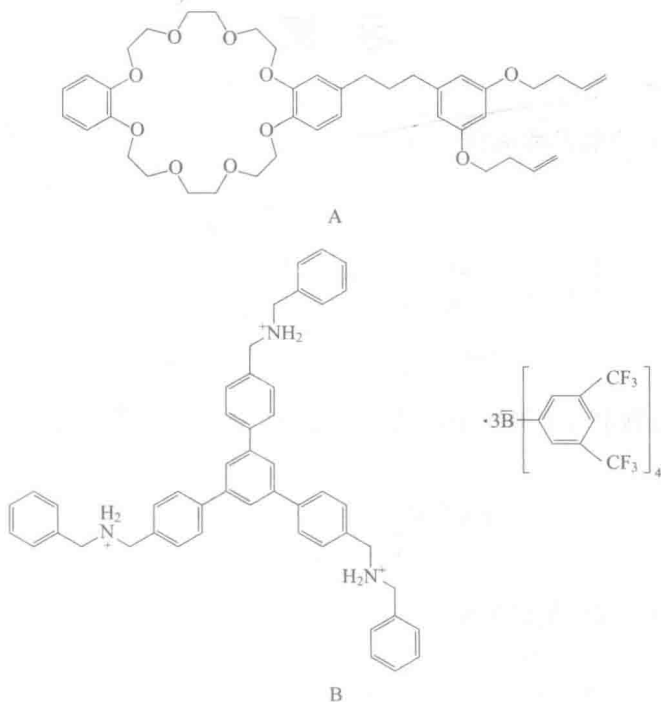
环戊二烯正离子共有 4 个电子, 环庚三烯正离子共有 6 个 π 电子。根据休克尔 $(4n+2)$ 规则, 环戊二烯正离子无芳香性, 环庚三烯正离子有芳香性。

杯烯 (F) 的芳香性也可用 $(4n+2)$ 规则判断。其基本方法是将分子先写成偶极结构式, 分别对含有两个电荷相反的共轭环进行判别, 看它们的电子数是否符合 $(4n+2)$ 规则, 如果两个环都满足休克尔 $(4n+2)$ 规则, 则整个分子具有芳香性。如:



先把 F 写成偶极结构式, 其中五元环为 6 个 π 电子, 三元环为 2 个 π 电子, 都满足 $(4n+2)$ 规则, 所以 F 具有芳香性。

例题 5 化学家合成了一种结构非常特殊的超分子, 其设计思想是利用分子自我识别与自我组装的能力, 将 3 个环状化合物 A 套入 Y 形分子 B 的骨架上, 再通过化学反应将 3 个环状化合物 A 的侧链进行关环形成第 4 个环, 已知化合物 A、B 的结构分别如下图所示, 试回答:



(1) 它们通过什么作用进行自我识别与自我组装?

(2) 在用邻苯二酚和 1,8-二氯-3,6-二氧杂辛烷进行 $[2+2]$ 环化合成化合物 A 中的大环冠醚部分时, 需用到 2 种方法以提高成环产率, 即高度稀释和加入金属离子 (模板离子)。试说明: 为什么加入模板离子会提高产率? 对 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 而言, 哪种离子作模板产率最高? 为什么?

解析: 1967 年 C. J. Pedersen 发表了关于冠醚合成和选择性配位碱金属离子的论文, 开创了超分子化学新领域。超分子主要是指分子通过非共价键完成自我识别与自我组装过程形成的具有特殊结构的分子聚集体。是“分子之上的化学”或“非共价化学”。在该领域最早涉及的研究就是由主体和客体一起组成的超分子, 简单的主客体复合物通常是由两个及多个分子或离子通过静电作用力结合在一起; 更复杂的分子络合物通常是由氢键作用、离子对作用、 π - π 堆积相互作用、金属-配体络合作用、范德华力或疏溶剂作用等相互作用力结合在

一起；更高级的结构自组装通常是由多重的结合位点所产生的。实际上，主客体之间的关系所涉及的就是主体和客体之间一种互补的电子云排布及空间立体构象间的排布。

(1) 分子中的 N 原子的电荷与冠醚环上的氧原子的负电荷之间的离子-偶极作用，或者氮原子上的氢与冠醚环上的氧原子之间形成氢键。

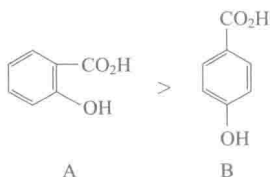
(2) 在最后关环前，由于分子两端距离太远，相互碰撞概率很低，加入模板离子后，由于分子中的诸多氧原子能与模板离子形成离子-偶极作用（自组装），围绕在模板离子周围，从而有效增加了分子两端相互碰撞的机会，使得成环反应产率提高。

不同的冠醚适合与不同大小的碱金属离子配位，体积最小的 Li^+ 可以与小环 12-冠-4 配位，稍大一些的 Na^+ 可以进入 15-冠-5 的环内， K^+ 可以和 18-冠-6 配位，体积最大的 Cs^+ 更适宜与大环 21-冠-7 配位。此题中 Cs^+ 作模板时成环反应产率最高。

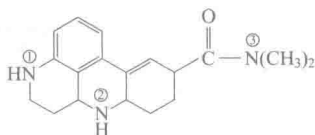
习 题

1.1 解释下列化合物的酸碱性大小。

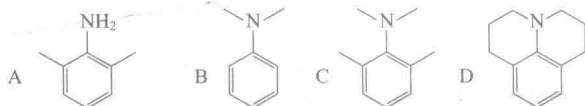
(1) 酸性



(2) 将以下化合物中 3 个氮原子的碱性由大到小排列，并简要说明。



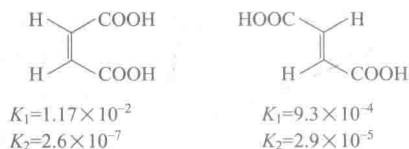
(3) 下列化合物中碱性最强的是哪个？并解释。



(4)



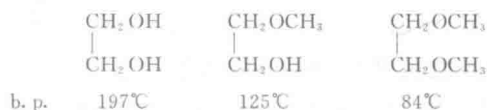
1.2 反式丁烯二酸的第一和第二级电离常数如下：



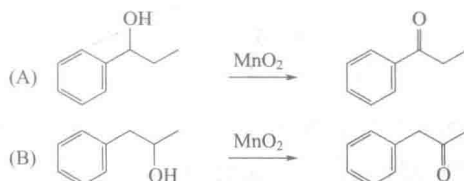
试说明其原因。

1.3 解释下列现象：

(1) 为什么乙二醇及其甲醚的沸点随分子量的增加而降低?



(2) 下列醇的氧化 (A) 比 (B) 快?



(3) 在化合物 (A) 和 (B) 的椅式构象中, 化合物 (A) 中的一OH 在 e 键上, 而化合物 (B) 中的一OH 却处在 a 键上, 为什么?



(4) 吡咯难溶于水, 吡啶与水可以混溶, 8-羟基喹啉虽然有吡啶环, 却仍然不溶于水。

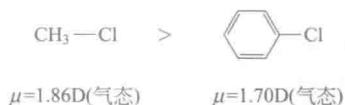
1.4 解释下列各对化合物的偶极矩大小与方向。

(1) 3,5-二甲基硝基苯与 2,5-二甲基硝基苯



(3) 吡咯 $\mu = 1.80\text{D}$, 吡啶 $\mu = 2.25\text{D}$, 但它们极性相反。

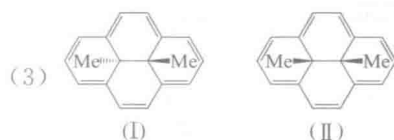
(4) 试解释为什么氯甲烷的极性大于氯苯的极性。



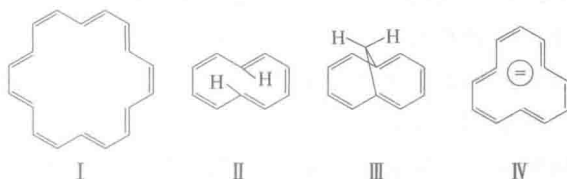
1.5 用 HMO 法求 1,3-丁二烯的分子轨道能级及离域能 (DE)。

1.6 下列化合物是否有芳香性?

(1) 2,4,6-环庚三烯-1-羧酸



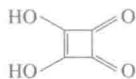
1.7 判断下列有机分子或有机离子是否具有芳香性。



1.8 1,2,3,4-四甲基-3,4-二氯环丁烯 (A) 的 ^1H NMR 谱图 (δ 值) 在 1.5 和 2.6 各

有一个单峰，当把 A 溶解在 SbF_5 和二氧化硫的混合物中时，溶液的 $^1\text{H NMR}$ 图 (δ 值) 开始呈现三个单峰：2.20、2.25 和 2.65。但几分钟后，出现一个新的谱，只在 3.68 处有一个单峰。推测中间产物和最终产物的结构，用反应式表示上述变化。

1.9 方酸在水中完全电离时（电离 2 个质子）的酸性与硫酸相当，试解释之。方酸的结构如下：



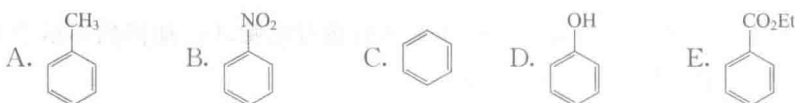
1.10 在有机化学中，诱导效应、共轭效应和超共轭效应统称为电子效应。取代基的电子效应对有机化合物反应活性有较大影响。试比较：

(1) 对硝基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸甲酯在碱性条件下的水解速率。

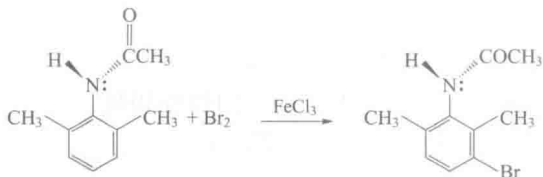
(2) 下列烯烃与溴加成反应的速率

A. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ B. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ C. $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$

(3) 下列化合物发生硝化反应的速率



1.11 下列反应中， $-\text{NHCOCH}_3$ 显示为间位定位基，为什么？



1.12 杯芳烃是由多个苯酚单元在 2,6 位与亚甲基相连形成的大环化合物，A ($\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_4$) 是一种典型的杯芳烃，可由 B 和 C 两种化合物经缩合反应而生成。其中 B 是苯酚的同系物，且分子中有约 65% 的氢完全等价。

(1) 杯芳烃是一种具有圆锥形内腔的大环低聚物分子，可作为分子接受体，通过非共价键与离子中性分子形成包合物。哪类有机物也有这种结构的性质？

(2) 杯芳烃的酚羟基通过互相吸引往往形成杯底，酚羟基间的作用力是什么？

(3) 写出 A、B、C 的结构式。

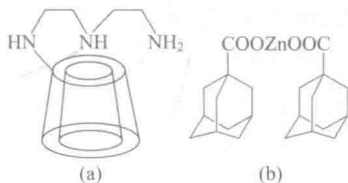
(4) 杯芳烃的构象可以发生变化，而通过引入适当的取代基，可以固定其构象。杯芳烃 A 与苯磺酰氯反应可得杯芳烃衍生物 D，写出 D 的结构式。

1.13 环糊精 (CD) 是直链淀粉在芽孢杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用下生成的一系列环状低聚糖的总称。其中研究最多的是含有 6、7、8 个葡萄糖单元的分子，分别称为 α -、 β -和 γ -环糊精。由于环糊精的外围亲水而内腔疏水，因而它能够像酶一样提供一个疏水的结合部位，可为主体包络各种适当的客体，如有机分子、无机离子以及气体分子等。这种选择性的包络作用即通常所称的分子识别，其结果是形成主客体包络物，在催化、分离、食品以及药物等领域有广泛应用。请回答下列问题：

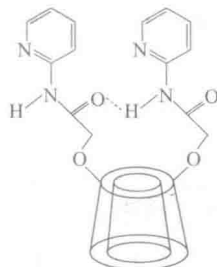
(1) 大蒜油用环糊精包络后，能掩盖大蒜的臭味，取 β -CD 400g 加 2L H_2O ，加入大蒜油 100g，调整 $\text{pH}=2$ ，搅拌 5h，过滤，滤液真空干燥得含大蒜油的 β -CD 包络物 480g，请

简述这种药物包络的化学原理。

(2) 若在 α -CD 的外壁嫁接一个 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 进行修饰, 修饰后的 CD 的结构示意图如下图 (a)。画出修饰后的 CD 作用于金刚酸锌的识别图示, 并简述对 CD 修饰的重要意义。金刚酸锌的结构如下图 (b)。

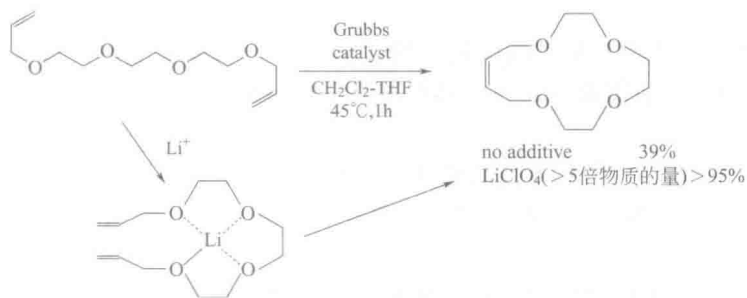


1.14 化学家合成了一种新型的杯芳烃受体, 其结构示意图如下:



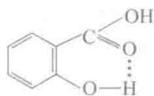
将这种修饰后的杯芳烃加到一定体系中去, 当金属离子结合到相应部位时, 受体部位就被激活, 从关闭到打开状态, 只有这时客体才能与受体相应部位结合起来。这类受体作为“金属开关”分子受体, 在分子器件领域具有应用价值。请根据该受体的结构图, 简述其工作原理。

1.15 下列烯烃复分解反应的产率为 39%, 添加 LiClO_4 (>5 倍物质的量) 后, 产率可提高到 95% 以上, 请解释。



习题解答

1.1 (1) 因为 A 中 COOH 与 OH 能形成分子内氢键, 酸性较大。



(2) ② > ① > ③

①中氮上的孤电子对, 可与苯环共轭, 碱性变小。这是由于芳胺 $p-\pi$ 共轭的结果, 造成苯环分散氮上的负电荷。②中氮上的孤电子对, 使其具有碱性。③对于酰胺化合物, 由于酰