



高等学校教材经典同步辅导丛书化学类(二)
配高教社《基础有机化学》第三版 下册 邢其毅等 编

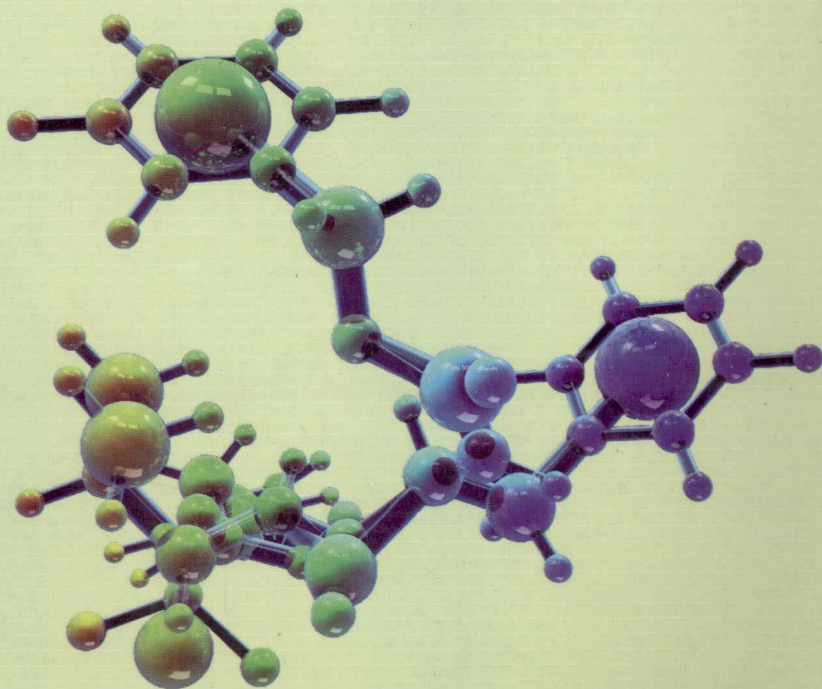
基础有机化学

邢其毅 第三版 下册

同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心
丛书主编 清华大学 苑慧萍
本书主编 清华大学 张楠

- ◆ 紧扣教材
- ◆ 知识精讲
- ◆ 习题全解
- ◆ 应试必备
- ◆ 联系考研
- ◆ 网络增值



中国矿业大学出版社

基础有机化学

同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心

丛书主编 清华大学 苑慧萍

本书主编 清华大学 张楠

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书是高等教育出版社出版,邢其毅、裴伟伟、徐瑞秋、裴坚编的《基础有机化学》(第三版)(下册)教材的配套辅导书。全书由知识精要、典型例题与解题技巧、历年考研真题评析及课后习题全解等部分组成,旨在帮助读者掌握知识要点,学会分析问题和解决问题的方法技巧,并且提高学习能力及应试能力。

本书可供高等院校基础有机化学课程的同步辅导使用,也可作为研究生入学考试的复习资料,同时可供有机化学专业教师及相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学同步辅导及习题全解.下册 / 张楠主编.

徐州:中国矿业大学出版社,2008.1

(高等学校教材经典同步辅导丛书)

ISBN 978 - 7 - 81107 - 911 - 1

I. 基… II. 张… III. 有机化学—高等学校—教学参考

资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 003087 号

书 名 基础有机化学同步辅导及习题全解(下册)

主 编 张 楠

责任编辑 罗 浩

选题策划 孙怀东

特约编辑 时虎平

出版发行

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 北京市昌平百善印刷厂

经 销 新华书店

开 本 787×1092 1/16 本册印张 15.50 本册字数 448 千字

版次印次 2008 年 2 月第 1 版 2008 年 2 月第 1 次印刷

总 定 价 173.00 元

高等学校教材

经典同步辅导丛书编委会

主 任：清 华 大 学 王 飞

副主任：清 华 大 学 夏应龙

清 华 大 学 倪铭辰

中国矿业大学 李瑞华

编 委 (按姓氏笔画排序):

于志慧	王海军	王 焯	韦爱荣
甘 露	丛 维	师文玉	吕现杰
朱凤琴	朵庆春	刘胜志	刘淑红
严奇荣	杨 涛	李 丰	李凤军
李 冰	李 波	李炳颖	李 娜
李晓光	李晓炜	李雅平	李燕平
何联毅	邹绍荣	宋 波	张旭东
张守臣	张鹏林	张 慧	陈晓东
陈瑞琴	范亮宇	孟庆芬	高 锐

基础有机化学是化学专业重要的课程之一,也是报考该类专业硕士研究生的考试课程。邢其毅、裴伟伟、徐瑞秋、裴坚编写的《基础有机化学》(第三版)(下册)以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点成为这门课程的经典教材,被全国许多院校采用。

当今生命科学、环境科学、能源科学、材料科学、信息科学、生物工程、航天工程等新兴科学及高新技术领域的发展无不与化学息息相关。

大学化学课程是为提高学生的现代科学素质服务的。它在开阔学生的解题思路、培养学生的科学思维方法、激发学生的探索创新精神及增强学生的适应能力方面起着重要的作用。学好化学这门学科,运用化学的基本定律和基本原理求解具体问题有助于加深对基本概念和化学定律的理解,这对学生在校学习起着十分重要的作用,并且对学生在以后的工作中进一步学习新理论、新技术都将产生深远影响。

为了帮助读者更好地学习这门课程,掌握更多的知识,我们根据多年的教学经验编写了这本与此教材配套的《基础有机化学同步辅导及习题全解》(第三版)(下册)。本书旨在使广大读者理解基本概念,掌握基本的知识,学会基本的解题方法与解题技巧,进而提高应试能力。

本书作为一种辅助性的教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性。

考虑到基础有机化学这门课程的特点,我们在内容上作了以下安排:

- 1. 知识精要** 串讲概念,总结性质和定理,使知识全面系统,便于掌握。
- 2. 典型例题与解题技巧** 精选各类题型,涵盖本章所有重要知识点,对题目进行深入、详细地讨论和分析,并引导学生思考问题,能够举一反三、拓展思路。
- 3. 历年考研真题评析** 精选历年名校考研真题并进行深入地讲解。
- 4. 课后习题全解** 给出了邢其毅、裴伟伟、徐瑞秋、裴坚编写的《基础有机化学》(第三版)(下册)各章习题的答案。我们不仅给出了详细的解题过程,而且对有难度或综合性较强的习题做了分析和小结,从而更好地帮助学生理解掌握每一知识点。

本书在编写时参考了大量的优秀教材和权威考题。在此,谨向有关作者和所选考试、考研试题的命题人以及对本书的出版给予帮助和指导的所有老师、同仁

表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，本书难免出现不妥之处，恳请广大读者批评指正。

联系我们

华腾教育网：

<http://www.huatengedu.com.cn>

电子邮件：

huateng@huatengedu.com

华腾教育教学与研究中心

第十四章 羧酸衍生物 酰基碳上的亲核取代反应	1
知识精要	1
典型例题与解题技巧	5
历年考研真题评析	7
课后习题全解	7
第十五章 碳负离子 缩合反应	31
知识精要	31
典型例题与解题技巧	33
历年考研真题评析	36
课后习题全解	37
第十六章 周环反应	67
知识精要	67
典型例题与解题技巧	69
历年考研真题评析	72
课后习题全解	72
第十七章 胺	87
知识精要	87
典型例题与解题技巧	89
历年考研真题评析	90
课后习题全解	91
第十八章 含氮芳香化合物 芳香亲核取代反应	107
知识精要	107
典型例题与解题技巧	109
历年考研真题评析	111
课后习题全解	112

第十九章 酚和醌	133
知识精要	133
典型例题与解题技巧	135
历年考研真题评析	138
课后习题全解	138
第二十章 杂环化合物	157
知识精要	157
典型例题与解题技巧	160
历年考研真题评析	163
课后习题全解	163
第二十一章 单糖、寡糖和多糖	192
知识精要	192
典型例题与解题技巧	194
历年考研真题评析	195
课后习题全解	195
第二十二章 氨基酸 多肽 蛋白质 酶和核酸	211
知识精要	211
典型例题与解题技巧	213
历年考研真题评析	215
课后习题全解	215
第二十三章 萜类化合物、甾族化合物和生物碱	223
知识精要	223
典型例题与解题技巧	223
课后习题全解	225

第十四章

羧酸衍生物

酰基碳上的亲核取代反应

III 知识精要

一、羧酸衍生物的结构

酰卤、酸酐、酯、酰胺的结构与羧酸类似。在酰胺中,羰基与氨基相连,氨基氮上的孤电子对可以和羰基共轭,因此酰胺与胺中的 C—N 键键长有很大的不同。

酰胺中的 C—N 键较胺中的 C—N 键短,一个原因是酰胺中 C—N 键的碳是用 sp^2 杂化轨道与氮成键,而胺中 C—N 键的碳是用 sp^3 杂化轨道与氮成键,由于 C_{sp^2} 杂化轨道中 s 成分较多,故键长较短;另一个原因是由于羰基与氨基的氮共轭,从而使 C—N 键具有某些双键的性质而造成的。

二、羧酸衍生物的物理性质

低级酰氯与酸酐是有刺鼻气味的液体,高级的为固体。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。

酰氯与酸酐不溶于水,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。

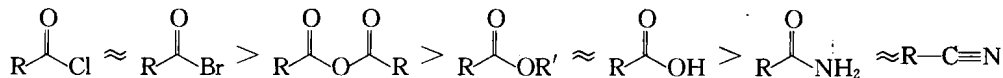
三、羧酸衍生物的反应

1. 酰基碳上的亲核取代反应

(1) 酰基碳上亲核取代反应的概述

羧酸衍生物可发生亲核取代反应,反应的结果是酰基碳上的一个基团被亲核试剂所取代,这类反应称为酰基碳上的亲核取代的反应。

羧酸衍生物亲核取代的反应性顺序是:



(2) 羧酸衍生物的水解——形成羧酸

① 酰卤的水解

在羧酸衍生物中,酰卤水解速率很快。相对分子质量较大的酰卤,在水中溶解度较小,反应速率很慢。

② 酸酐的水解

酸酐可以在中性、酸性、碱性溶液中水解,酸酐不溶于水,在室温水解很慢,如果选择一合适的溶剂使成均相,或加热使成均相,不用酸碱催化,水解也能进行。

③酰胺的水解

酰胺在酸或碱催化下可以水解为酸和氨(或胺),反应条件比其它羧酸衍生物的强烈,需要强酸或强碱以及较长时间的加热回流。

④腈的水解

腈在酸或碱作用下加热,可水解为羧酸。酰胺加一分子水成为羧酸的铵盐,失一分子水即变为腈。

⑤酯的水解

酯水解产生一分子羧酸和一分子醇。

酯的水解比酰氯、酯酐困难,故需要酸或碱催化,一般常用碱作催化剂。

(3)羧酸衍生物的醇解——形成酯

①酰卤的醇解

酰卤很容易醇解。用羧酸经过酰氯再与醇反应成酯,虽然经过两步,但结果往往比直接酯化好。对于反应性弱的芳香酰卤、有空间位阻的脂肪酰卤,对于三级醇或酚,促进反应进行的方法是在氢氧化钠或三级胺如吡啶、三乙胺、二甲苯胺等存在下反应,能得到较好的结果,碱的功能一方面是中和产生的酸,另一方面可能也起了催化作用。

②酸酐的醇解

酸酐和酰卤一样,也很容易醇解。酸酐醇解产生一分子酯和一分子酸,因此是常用的酰化试剂。

③酯的醇解

酯中的 OR' 被另一个醇的 OR'' 置换,称为酯的醇解,反应需在酸(盐酸、硫酸或对甲苯磺酸等)或碱(烷氧负离子)催化下进行,这是从一个酯转变为另外一个酯,因此也称为酯交换反应。

④酰胺的醇解

酰胺在酸性条件下醇解为酸,也不用少量醇钠在碱性条件下催化醇解。

⑤腈的醇解

腈在酸性条件下(如 HCl , H_2SO_4)用醇处理,也不得到羧酸酯。如有水存在时,则不直接得到酯。

(4)羧酸衍生物的氨(胺)解——形成酰胺

①酰卤的氨(胺)解

酰氯很容易与氨、一级胺或二级胺反应形成酰胺。例如酰氯遇冷的氨水即可进行反应,因为氨的亲核性比水强,如用酰氯与胺进行反应,反应通常在碱性条件下进行,常用的碱有氢氧化钠、吡啶、三乙胺、 N,N -二甲苯胺等,所用碱可中和反应产生的酸,以避免消耗与酰氯反应的胺,酰化反应最常用的酰化试剂是苯甲酰氯与乙酰氯。

②酸酐的氨(胺)解

常用的酸酐是乙酸酐,与乙酰氯相比较,乙酸酐较不易水解。有些反应物易溶于水,氨(胺)解可以在水中进行,因为胺比水的亲核性大得多。

③酯的氨(胺)解

酯可以与氨或胺反应形成酰胺,这叫做酯的氨解或胺解。这些氨或胺,本身作为亲核试剂,进攻酯羰基碳。肼和羟氨等胺的衍生物亦能与酯发生反应。

④酰胺的氨(胺)解

酰胺与氨(胺)反应,可以生成一个新的酰胺和一个新的胺,因此该反应也可以看作是酰胺的交换反应。

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,但酮很容易进一步反应得三级醇,因此酮的产率很低,若用 2 mol 以上的格氏试剂,主要产物为三级醇。

②与有机镉化合物反应

有机镉化合物反应性较低,但很易与酰氯反应,与酮反应很慢,因此可用于酮的合成。

(2)酯与有机金属化合物的反应

甲酸酯与格氏试剂反应先生成醛,醛比甲酸酯更活泼,进一步与格氏试剂反应得二级醇。整个反应共消耗两倍物质的量的格氏试剂。其它羧酸酯与格氏试剂反应先得酮,酮进一步与格氏试剂反应得三级醇,故整个反应也需要消耗两倍物质的量的格氏试剂。

(3)其它羧酸衍生物与有机金属化合物的反应

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到醛或醇,酸酐可以被催化氢解为两个分子醇成一分子二元醇。酯可以被催化氢解为两分子醇。

酰胺很不易还原,用催化氢化法还原,需用特殊的催化剂并在高温高压下进行。

腈可用催化氢化法还原成一级胺。

(2)用金属氢化物还原

常用的金属氢化物有氢化铝锂、硼氢化钠和硼氢化锂。

作为还原剂,氢化铝锂的还原能力最强,适用于各种羧酸衍生物的还原。硼氢化锂的还原能力比硼氢化钠略强。

(3)酯用金属钠还原

①Bouveault-Blanc 还原

用金属钠—醇还原酯得一级醇,称为 Bouveault-Blanc(鲍维特-勃朗克)还原,用此法双键可以不受影响。

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(微量氧的存在会降低产量)剧烈搅拌和回流,发生双分子还原,得 α -羟基酮(也叫酮醇),此反应称为酮醇缩合。

二酸酯在此条件下可形成 α -羧基环酮。

4. 酰卤的 α -氢卤代

如果希望在二元羧酸的衍生物中只引入一个溴,那么可以将二元羧酸单酯用亚硫酸酐处理,将羧基转为酰氯,然后再用一分子溴反应,酰氯的 α -氢原子被溴取代后,通过酰卤的醇解再转变为 α -溴代二元酸二酯。

5. 酰亚胺的酸性

氮的氮上有一对未共用的电子对,所以氮的水溶液是有碱性的,当氮的氮上的氢被酰基取代后,氮上其它氢的酸性增大了。在酰亚胺中,氮原子与两个酰基共轭,氮对共轭体系贡献的电子更多,氮上的氢更易以质子的形式离去,酸性增大。

6. 烯酮的反应

(1)羰基的加成

烯酮的两个 π 键成正交形式,特别易于打开。它的羰基可和多种含“活泼”氢的化合物如水、卤化氢、羧酸、醇、氨等发生加成反应。加成时,总是氢加在氧上,另一部分加在碳上,生成的烯醇经互变异构就得羧酸、酰卤、酸酐、酯、酰胺等。

(2)与甲醛反应 烯酮二聚

酮与甲醛反应可形成 β -丙内酯。

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,得到 β -羟基酸酯的反应称为 Reformatsky(瑞佛马)

斯基)反应。这是制备这一类化合物的一个重要方法。

首先是 α -溴代酸酯与锌反应得中间体有机锌试剂,然后有机锌试剂与羰基进行加成,再水解得产物, α -溴代酸酯的 α 碳上有烷基或芳基均可进行反应,芳香醛酮亦均可反应,唯有空间位阻太大时,不能反应。

8. 酯的热裂

(1) 酯的热裂

酯在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 的高温进行裂解,产生烯和相应羧酸的反应称为酯的热裂。

这是一个分子内通过环状过渡态的消除反应,分子的反应构象处于重叠式,被消除的酰氧基与 β -氧原子是同时离开的,并处于同一侧,故称为顺式消除。

如果羧酸酯有两种 β 氢,可以得到两种消除产物,其中以酸性大、位阻小的 β 氢被消除为主要产物。

如果被消除的 β 位有两个氢,以 E 型产物为主要产物。

(2) 黄原酸酯的热裂

黄原酸又称为烷基硫代甲酸将醇与二硫化碳在碱性条件下反应生成黄原酸盐,再用卤代烷处理成黄原酸酯。将黄原酸酯加热到 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 即发生热分解生成烯烃。该反应称为 Chugaev(秋加叶夫)反应。

四、羧酸衍生物的制备

1. 酰卤的制备

酰卤是用羧酸和无机酰卤反应来制备的。

酰卤中最重要的是酰氯。酰氯最常用的制备方法是用亚硫酸氯、三氯化磷、五氯化磷与羧酸反应而得。

2. 酸酐和烯酮的制备

(1) 酸酐的制备

- ① 用干燥的羧酸钠盐和酰氯反应;
- ② 羧酸失水,除甲酸外,所有羧酸均可失水形成酸酐;
- ③ 芳烃氧化;
- ④ 乙酸酐的工业制法。

(2) 烯酮的制备

烯酮可以看作是羧酸分子内失水形成的酸酐。

烯酮一般是用 α -溴代酰溴和锌粉共热,通过 E2 消除失去两个溴原子后得到的。也可以用酰卤在碱的作用下消除卤化氢来制备。

α -重氮羰基化合物经 Wolff 重排也是制备烯酮常用的一种方法。

3. 酯的制备

酯的制法很多,可以在酸的催化作用下通过羧酸和醇的直接酯化来制备,或通过羧酸盐与活泼卤代烷反应来制备,也可以通过羧酸衍生物的醇解来制备。羧酸与重氮甲烷反应可用来制备羧酸甲酯。

4. 酰胺和脲的制备

(1) 酰胺的制备

酰胺可以通过羧酸衍生物的氨(胺)解来制备,也可以通过脲的控制水解或铵盐的部分失水来制备。

(2) 脲的制备

最常用的方法是由卤代烷与氰化钾(钠)反应来制备,酰胺在水,是脲的一个实验室的合成方法,通常的失水剂是五氧化二磷、三氯化磷、亚硫酸氯等,其中尤以五氧化二磷为最好,将酰胺与五氧化二磷均匀混合后小心加热,反应完后将脲以混合物中蒸出,产率很高。

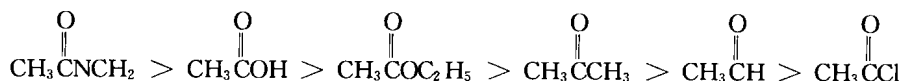
典型例题与解题技巧

例 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	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{H}$	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$
共轭酸的 pK_a	0	-6.1	-6.5	-7.2	≈ -8	≈ -9

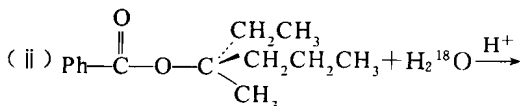
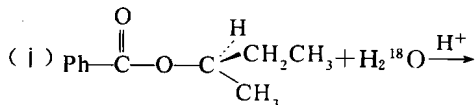
【分析】 羰基化合物的共轭酸的 pK_a 值越小,说明羰基氧抓质子的能力越弱,也即化合物的碱性越弱。

解 碱性顺序为:

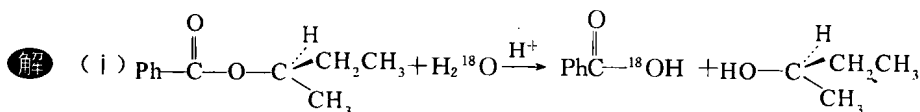


【小结】 本题考查了各类羰基化合物的电子效应及它们对化合物酸碱性的影响,其中给电子的共轭效应使酸性减弱,即碱性增强;吸电子的共轭效应使碱性减弱。

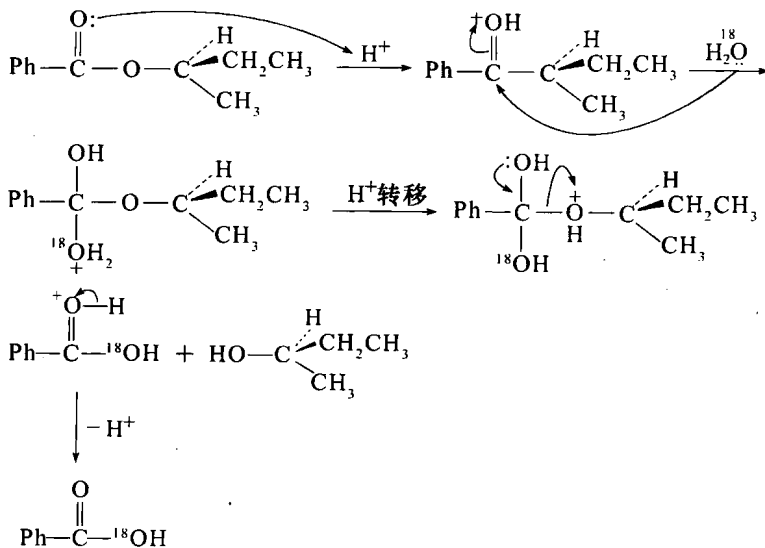
例 2 完成反应式并写出合理的反应机理。

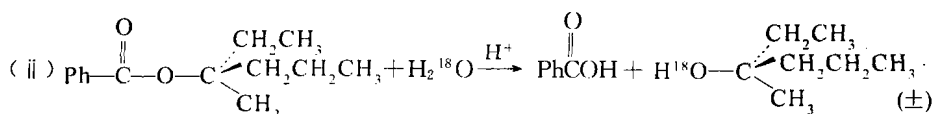


【分析】 在酸催化下,一级醇酯和二级醇酯经加成-消除机理完成水解。三级醇酯经碳正离子机理完成水解。

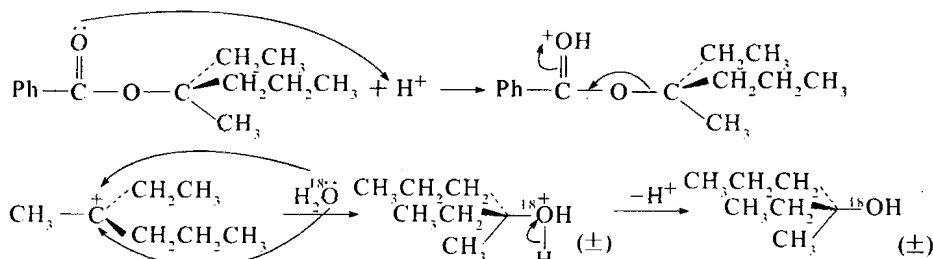


反应机理:

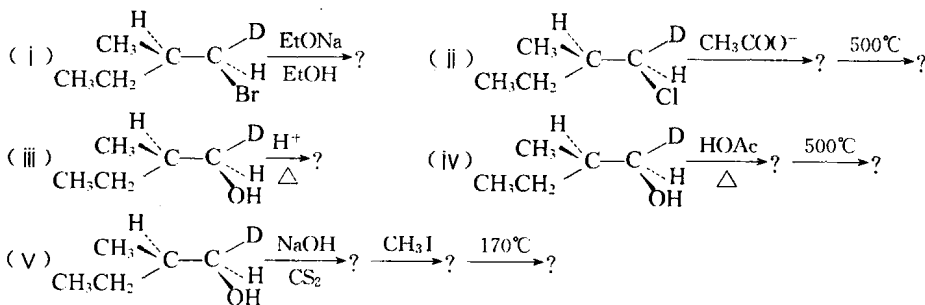




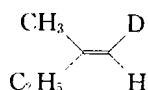
反应机理:



例3 完成下列反应,写出主要产物。并根据下面几个反应总结几种制备烯烃的方法及这些方法的异同点。

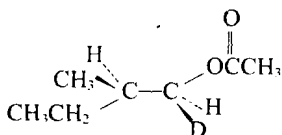


解 (I) 主要产物为:

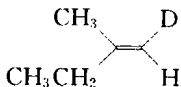


卤代烷在碱作用下发生反式共平面消除(E2 机理)。

(II) 主要产物为:

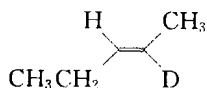


羧酸根负离子作为亲核试剂进攻卤代烃,经 S_N2 反应生成酯。



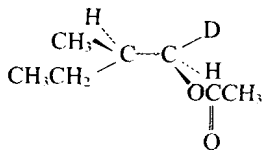
酯在高温下热裂,经六元环状过渡态发生顺式消除生成烯烃。

(III) 主要产物为:

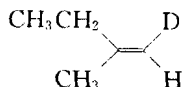


醇在酸性条件下加热经 E1 机理即经过碳正离子中间体发生消除反应生成 E 型烯烃。

(IV) 主要产物为:

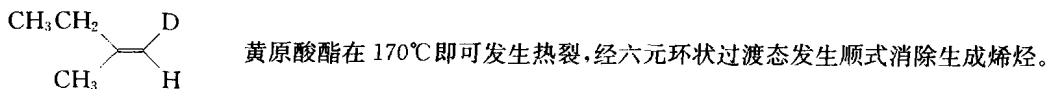
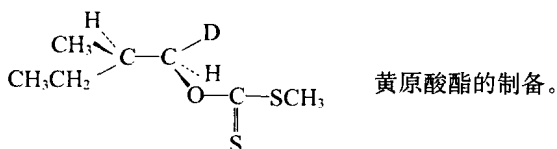
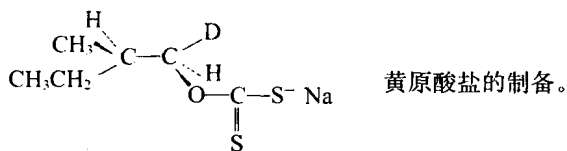


1°醇的酯化反应是经加成-消除机理完成的,发生的是酰氧键断裂,所以连有羟基的手性碳反应后构型不变。



酯在高温下热裂,经六元环状过渡态发生顺式消除生成烯烃。

(V) 主要产物为:

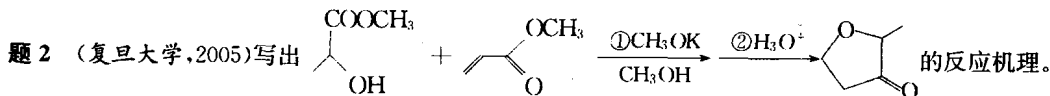
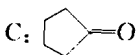
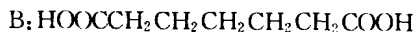
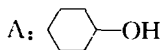


历年考研真题评析

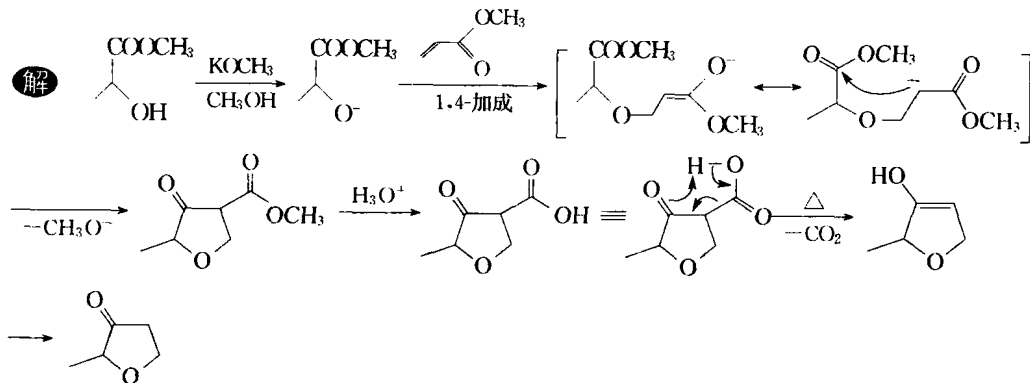
题 1 (武汉大学, 2007) 某化合物 A, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, 氧化得 B, B 能溶于 NaOH 水溶液, B 酯化后发生分子内缩合关环反应, 生成一环状化合物。该环状化合物经皂化, 酸化及脱羧后生成 C。C 可以和羧胺作用生成脒; C 用 $\text{Zn-Hg}/\text{HCl}$ 还原生成 D (C_5H_{10})。试推测 A、B、C、D 的结构式。

【分析】 根据分子计算各化合物的不饱和度, 再结合反应过程和特点, 从 D 的结构入手, 倒推 A、B、C 的结构。

解 根据以上分析, 得:



【分析】 α -羟基酸酯与 α, β -不饱和酯间的反应机理结合反应物官能团性质及反应条件推导。

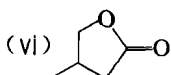
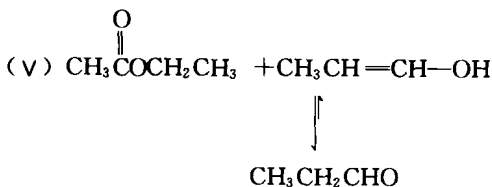
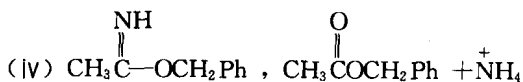
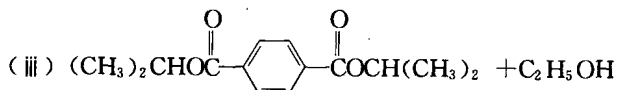
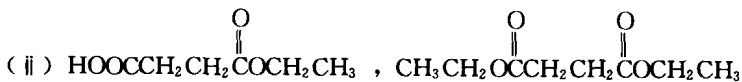
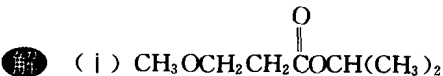
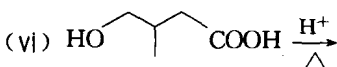
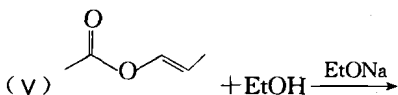
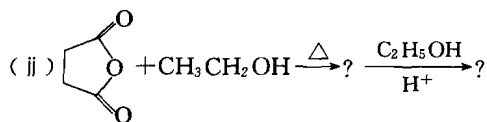
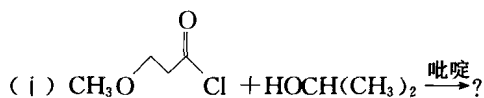


课后习题全解

14-1 略, 答案见例 1。

14-2 完成下列反应:

14-5 完成下列反应, 写出主要产物:



14-6 请用不超过 4 个碳的有机物为原料合成:

