

全国高等医药院校教材《有机化学》第五版

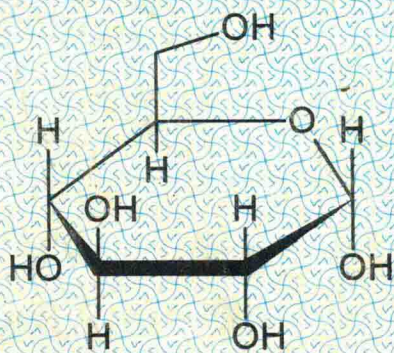
学习指导

主 编 梁文杰

副主编 王蔚玲

编 者 王微宏 彭红建 曾光尧

主 审 罗一鸣



α -D-Glucopyranose

中南大学湘雅医学院有机化学教研室

前 言

教学实践证明：明确重点要求，并在复习教材内容的基础上及时完成习题，是学习有机化学的一种有效方法。为了使同学们一开始就目标明确、重点突出、轻松方便地学习有机化学（全国高等医药院校教材，第五版），并收到事半功倍的效果，在多年教学实践的基础上，有机化学教学组的全体老师共同编写了《有机化学学习指导》，与新世纪教材配套使用。

本书按教材章节顺序编排，共包含四个方面的内容。第一，每章的重点要求和习题的解答。第二，阶段综合练习题（附答案），它具有部分阶段复习的性质，涉及的内容较每章的习题面广且难度较大，借以掌握当前、巩固以往所学的重要内容，并且锻炼、提高对所学有机化学知识的灵活运用。第三，总复习题及期终考试模拟试卷（附答案），该部分供同学们修完全书后，在总复习的基础上，自检自测练习之用。第四，有机化合物英文命名简介，以便后续课程的学习及外文资料的查阅。本书中对部分难度较大的问题或习题的解答，提供了解题思路和技巧，旨在提高分析问题、解决问题和自学能力。

总之，有效使用本书的方法是：复习——独立做出问题和习题的答案——核对答案。切忌先看答案后做习题！

本书第一至第三章及第一阶段练习题由彭红建执笔；第四至第六章及第二阶段练习题由曾光尧执笔；第七至第十章及第三阶段练习题由王蔚玲执笔；第十一至第十四章及第四阶段练习题由梁文杰执笔；第十五至第十七章及第五阶段练习题由王微宏执笔；总复习题、模拟试卷及附录部分由罗一鸣、梁文杰执笔。在王蔚玲、梁文杰审阅部分书稿的基础上，罗一鸣负责全部书稿的审阅。全体编写人员均承担部分打印及校对工作，最后由梁文杰、王蔚玲负责全书的排版和校对。

限于编者的水平，书中可能存在疏漏与错误，敬请读者批评指正。

编者

2002年12月

目 录

问题及习题解答

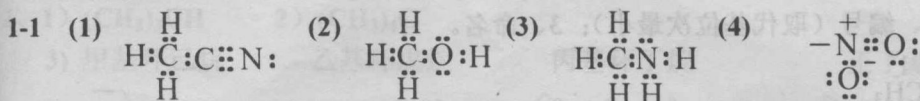
第一章 绪论	1
第二章 烷烃和环烷烃	1
第三章 对映异构	4
第四章 烯烃和炔烃	6
第五章 芳香烃	7
第六章 有机波谱学	9
第七章 卤代烃	11
第八章 醇、硫醇、酚	12
第九章 醚和环氧化合物	14
第十章 醛和酮	15
第十一章 羧酸和取代羧酸	19
第十二章 羧酸衍生物	22
第十三章 胺和生物碱	23
第十四章 杂环化合物	25
第十五章 糖类	28
第十六章 脂类	30
第十七章 氨基酸、多肽和蛋白质	31
综合练习题	
第一至三章综合练习题	5
第四至六章综合练习题	10
第七至十章综合练习题	18
第十一至十四章综合练习题	26
第十五至十七章综合练习题	34
期末总复习题	35
期终模拟试卷 A	40
期终模拟试卷 B	43
综合练习题答案	
第一至三章综合练习题	47
第四至六章综合练习题	47
第七至十章综合练习题	48
第十一至十四章综合练习题	49
第十五至十七章综合练习题	50
期末总复习题答案	51
期终模拟试卷 A 答案	53
期终模拟试卷 B 答案	54
有机物英文名称简介	56

第一章 绪论

重点要求:

有机物与有机化学概念, 碳的 sp^3 、 sp^2 、 sp 杂化轨道。共价键的极性与分子的极性。共价键的断裂方式与有机反应类型, Lewis 酸碱理论, 八隅体结构。简化路易斯结构式, 成键分子轨道及必须满足的三原则, 反键分子轨道。共振式和共振杂化态的概念。

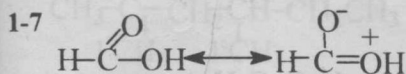
问题解答:



1-2 略。 1-3 表示元素吸引电子能力的大小。 1-4 $\text{HCl} > \text{H}_3\text{O}^+ > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{O}$

1-5 $\text{OH}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^-$

1-6 AlCl_3



习题解答:

1、见书 P1。

2、见书 P8。

3、1)、2)、3)、4) 略。 5) $\begin{array}{c} \text{H}::\text{C}::\text{C}::\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 6) 见问题 1-1 (4) 7) $\text{H}:\text{C}::\text{N}:$

4、实验式为 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ 。 5、1) sp^3 2) sp^2 3) sp

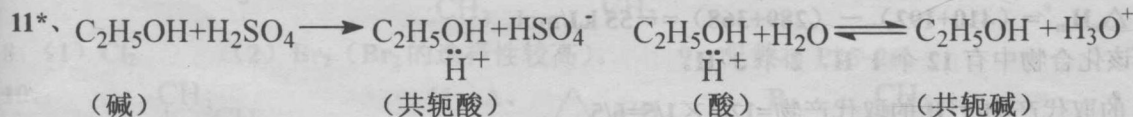
6、 $c < b < d < a < e$

7、1) CH_3OH 2) H_2O 3) CH_3O^- 4) CH_3S^- 5) OH^- 6) CH_3COO^- 7) HCO_3^- 8) Cl^-

8、路易斯酸的有: H^+ 、 BF_3 、 AlCl_3 ; 路易斯碱的有: NH_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 。

9、 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

10、 $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CCl}_4$



酸性强弱为: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{O}^+ > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$, 第一步反应容易进行, 而在第二步反应中, 因存在大量水, 使平衡右移, 反应趋于完全。

12*、因为氢分子是双原子分子, 它的一个电子跃迁到反键轨道后, 不再有任何成键轨道, 体系的能量等于原子轨道的能量, 所以一个氢分子裂解成了两个氢原子。



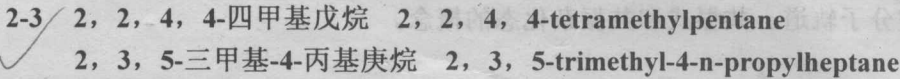
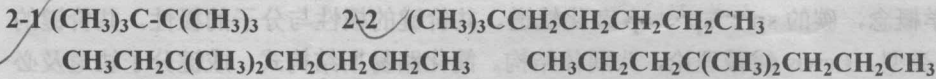
第二章 烷烃和环烷烃

重点要求:

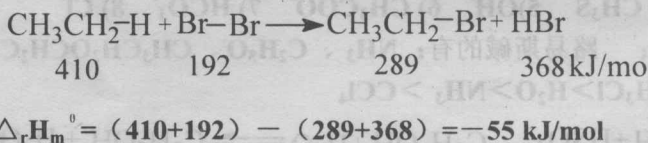
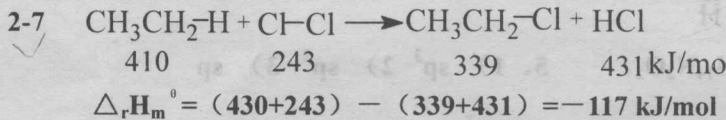
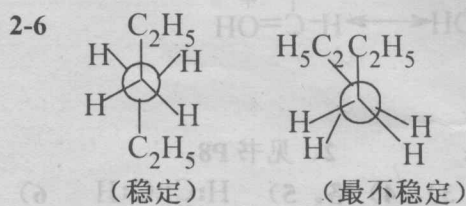
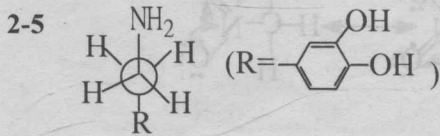
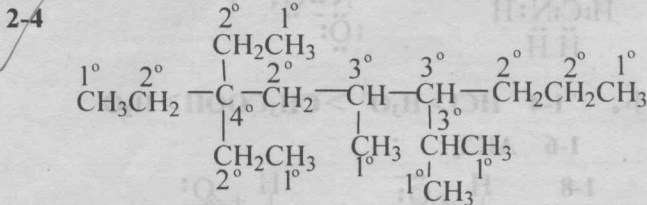
烷烃的命名 (包括六个碳以下的烷烃的英文命名)。碳链异构, 伯、仲、叔、季碳原子, 伯、仲、叔氢原子, 乙烷与正丁烷的构象 (定义、稳定性及两种书写形式)。链烷烃的物理性质规律, 卤代自由基反应机理, 伯、仲、叔氢的反应活性, 伯、仲、叔碳自由基的相对稳定性。反应过渡态及反应活化能与反应速率的关系。

脂环烃的命名(单环、螺环与桥环),三元、四元环的开环加成、环己烷的椅式构象,以及取代环己烷的优势构象规律。

问题解答:

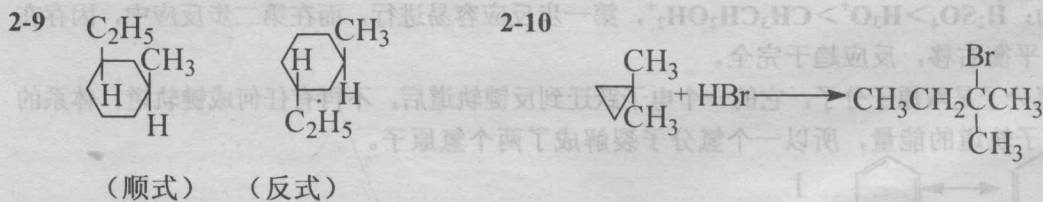


规则: 1、选主链; 2、编号(取代基位次最小); 3、命名。



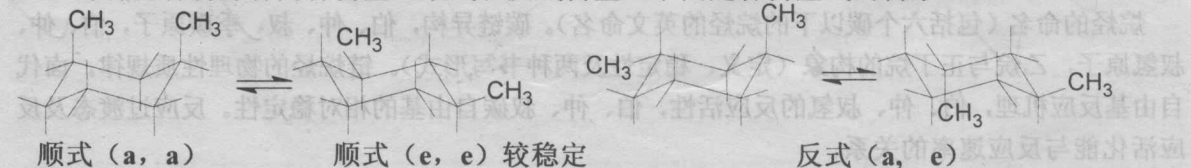
2-8 该化合物中有 12 个 $1^\circ H$, 2 个 $3^\circ H$ 。

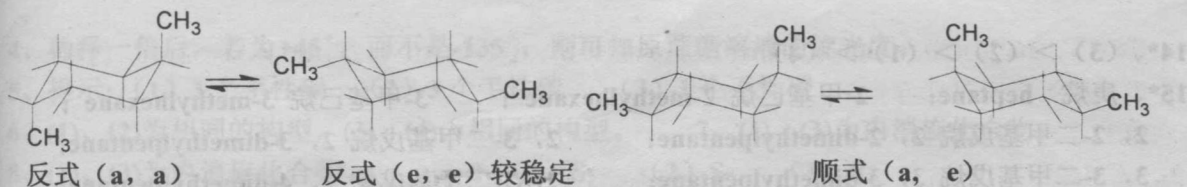
$1^\circ H$ 的取代产物/ $3^\circ H$ 的取代产物 = $12/2 \times 1/5 = 6/5$



2-12 1) 7, 7-二甲基二环[2, 2, 1]庚烷
 2) 二环[4, 4, 0]癸烷 3) 螺[4, 5]癸烷

2-13 每种化合物都有两种构型: 顺式和反式构型。下面是各构型式的构象:



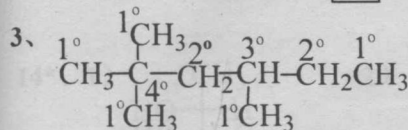
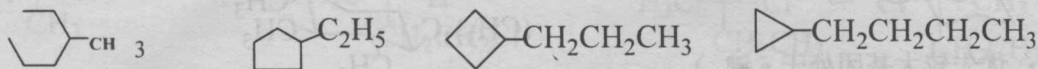


习题解答:

- 1、 1) 3,3-二乙基戊烷 2) 2,6,6-三甲基-5-丙基辛烷 3) 2-甲基-5-环丁基己烷
 4) 反-1,3-二乙基环丁烷 5) 1-甲基-3-环丙基环戊烷 6) 2,2,6-三甲基-5-乙基癸烷

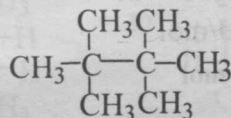
- 2、 1) $(CH_3)_3CH$ 2) $(CH_3)_4C$

- 3) 甲基环己烷 乙基环戊烷 丙基环丁烷 正丁基环丙烷

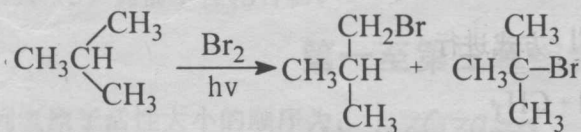
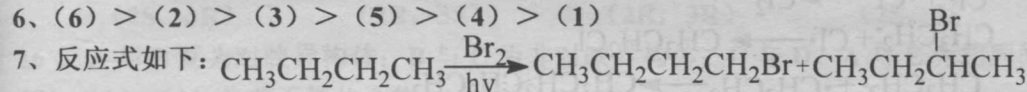


- 4、 1) 6个 $1^\circ H$, 2个 $2^\circ H$ 2) 9个 $1^\circ H$, 1个 $3^\circ H$ 3) 12个 $1^\circ H$ 4) 6个 $1^\circ H$,
 6个 $2^\circ H$ 5) 9个 $1^\circ H$, 4个 $2^\circ H$, 1个 $3^\circ H$ 6) 12个 $1^\circ H$, 2个 $2^\circ H$, 2个 $3^\circ H$

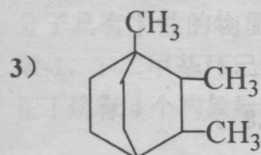
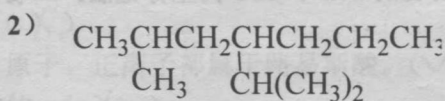
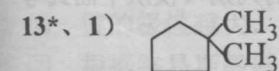
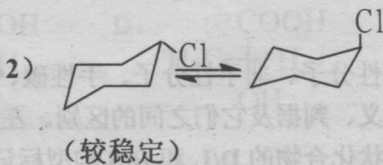
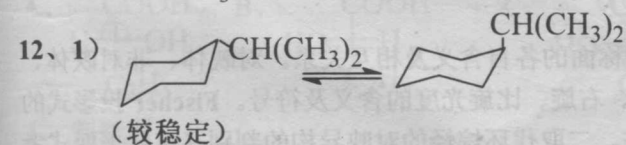
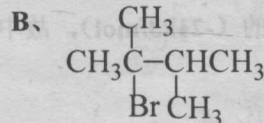
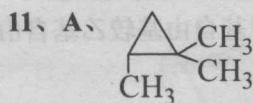
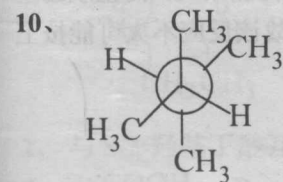
- 5、 C_8H_{18} 2,2,3,3-四甲基丁烷



- 6、 (6) > (2) > (3) > (5) > (4) > (1)

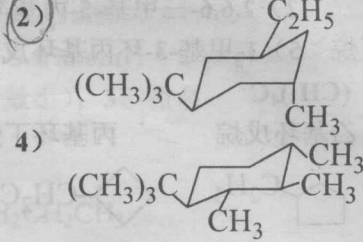
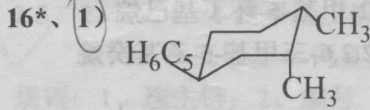


- 8、 (1) Cl_2 (2) Br_2 (Br_2 的选择性较高)。 9、 见教材 P25~26。



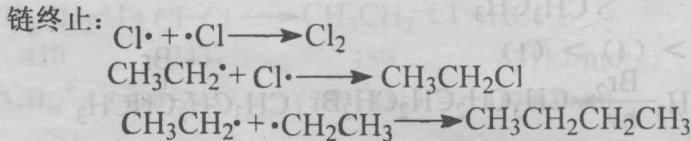
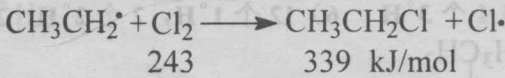
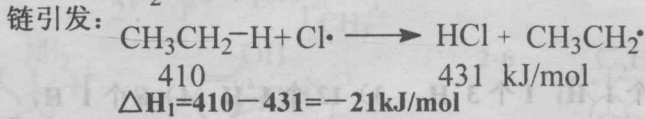
14*、(3) > (2) > (1) > (4)

15*、庚烷 heptane; 2-甲基己烷 2-methylhexane; 3-甲基己烷 3-methylhexane;
 2, 2-二甲基戊烷 2, 2-dimethylpentane; 2, 3-二甲基戊烷 2, 3-dimethylpentane;
 3, 3-二甲基戊烷 3, 3-dimethylpentane; 2, 4-二甲基戊烷 2, 4-dimethylpentane;
 3-乙基戊烷 3-ethylpentane; 2, 2, 3-三甲基丁烷 2, 2, 3-trimethylbutane

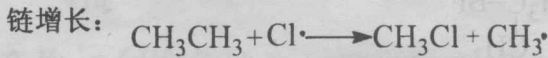


(注：优先较大基团处于 e 键。)

17*、(1) 引发： $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cl}\cdot$



(2) 如按 $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{Cl}$ 方式进行



$\Delta H = 368 - 351 = +17 \text{ kJ/mol}$ ，因为产物的能量比反应物的能量高 17 kJ/mol ，活化能太大，而生成乙基自由基是放热的 (-21 kJ/mol)，故中间体甲基自由基较乙基自由基难生成，故该反应不大可能按上述方向进行。

第三章 对映异构

重点要求：

手性、手性分子、非手性分子、手性碳、对称面的各自含义及相互关系。对映体、非对映体、外消旋体的定义、判据及它们之间的区别。左旋、右旋、比旋光度的含义及符号。Fischer 投影式的书写要点，链状化合物的 D/L 和 R/S 构型标记法。二取代环烷烃的对映异构的判别（仅从平面式考虑）。

问题解答：

3-1 a、b

3-2 c、d（不存在对称面）

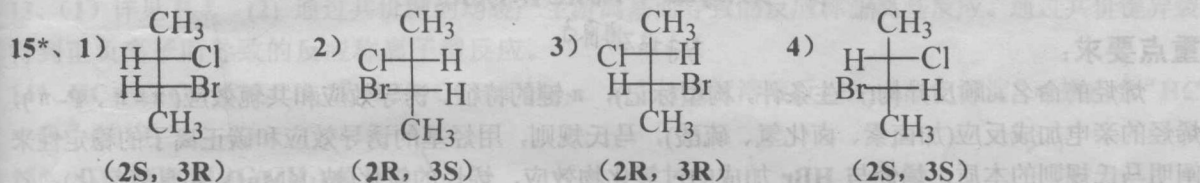
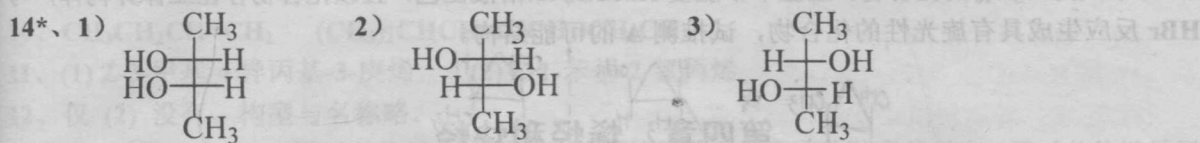
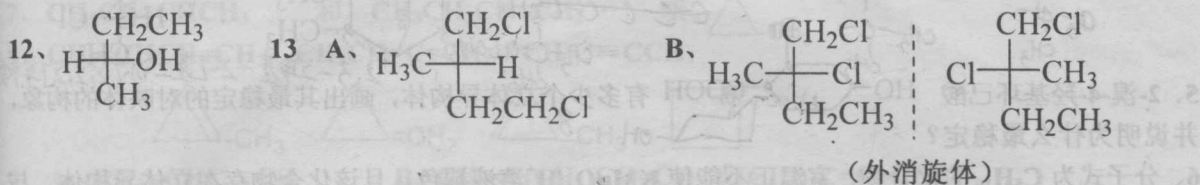
习题解答：

1、略。

2、只有旋光性不一致，其它均一致。

3、 $+172.8^\circ$ 。

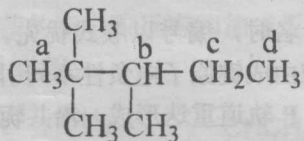
- 4、稀释一倍后，若为 $+45^\circ$ ，而不是 -135° ，则可知原蔗糖溶液的旋光度。
- 5、提示：(1) 3个手性碳 (2) 3个手性碳 (3) 1个手性碳
- 6、(1)、(2)为相同的构型，(3)、(4)为相同的构型。 7、(1)、(3)为内消旋化合物。
- 8、(1)、(3)为内消旋化合物。 9、(1) S- (2) S- (3) R-
- 10、(1) (2R, 3R) (2) (2R, 3S) (3) (2S, 3R) (4) (2S, 3S)
- 互为对映体的是 (1) 与 (4)、(2) 与 (3)。非对映体的是 (1) 与 (2)、(3)；(4) 与 (2)、(3)。
- 11、(1) 对映体 (2) 相同化合物 (3) 非对映体 (提示：用 R、S 构型标记法判断)



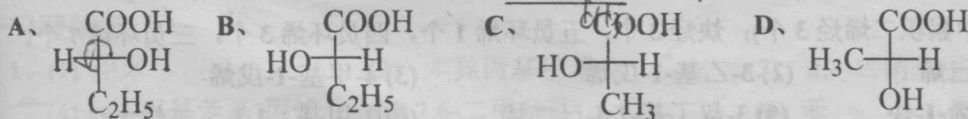
- 16*、A 与 B 互为对映异构体；B 与 C 为非对映异构体；C 与 D、A 与 E 为相同的化合物。
- 17*、(2)、(3) 为前手性化合物。

第一至第三章综合练习题

- 1、下列氢原子活性大小的顺序为： $b > c > a = d$



- 2、与 S-2-羟基丁酸互为对映异构体的是：



- 3、判断题

- (1) 键的极性越大，分子的极性也越大。(X)
- (2) 根据路易斯酸碱理论，缺电子分子、原子、正离子都属于路易斯酸。(✓)
- (3) 分子具有手性的物质一定有对映异构体。(X)
- (4) 顺-1, 2-二甲基环己烷的优势构象是两个甲基都在 e 键上。(X)
- (5) 正丁烷有 4 个构象异构体，分别为对位交叉式、邻位交叉式、部分重迭式、全重迭式。(X)

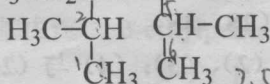
必须绕 C2-C3 旋转

(6) 常温下, 可用 KMnO_4/H^+ 来区分环烷烃和烯烃。(✓)

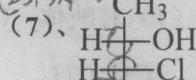
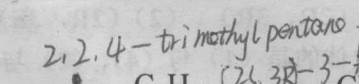
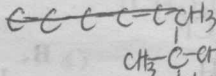
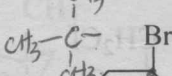
(7) 酒石酸有两对对映异构体。(✗)

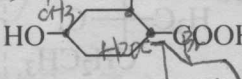
4、命名或写结构

(1)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{4}{\text{CH}}-\overset{5}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2)、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (英文命名)

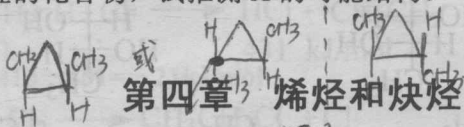


(3)、iso-propyl (4)、t-butyl (5)、neohexane (6)、



5、2-溴-4-羟基环己酸  有多少个立体异构体, 画出其最稳定的对映体的构象, 并说明为什么最稳定?

6、分子式为 C_5H_{10} 的化合物, 室温下不能使 KMnO_4/H^+ 溶液褪色, 且该化合物存在立体异构体, 与 HBr 反应生成具有旋光性的化合物, 试推测 A 的可能结构。



重点要求:

烯烃的命名, 顺反异构(产生条件, 构型标记), π 键的特征。诱导效应和共轭效应($\pi-\pi$, $P-\pi$), 烯烃的亲电加成反应(加卤素、卤化氢、硫酸), 马氏规则, 用烷基的诱导效应和碳正离子的稳定性来阐明马氏规则的本质, 烯烃与 HBr 加成的过氧化物效应, 烯烃的氧化(被 KMnO_4 和臭氧氧化)。乙炔基, 烯丙基的结构。

共轭二烯烃的结构和亲电加成反应规律(1,2-加成和 1,4-加成), 双烯合成反应, 烯炔的命名, 炔烃的加成反应, 炔氢的酸性和炔炔的生成。

问题解答:

4-1 否, 因其表达不明确。

4-2 反, 顺-2,5-庚二烯与反, 反-2,5-庚二烯构型完全相同, 而在命名时, 编号以顺式优先。

4-3 可以从两种效应的产生、传递、方向三方面进行考虑。诱导效应由成键原子电负性不同引起, 沿 σ 键传递且由近到远迅速减弱, 有 +I、-I 之分; 而共轭效应由多个 P 轨道重叠形成, 沿共轭链传递, 且不因共轭链的长度而受到影响, 有 +C、-C 之分。

习题解答:

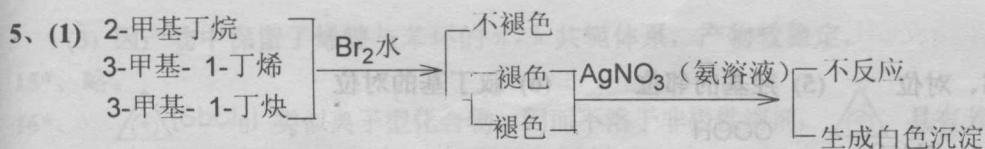
1、二烯烃 6 个(其中累积二烯烃 3 个); 炔烃 3 个, 五员环烯 1 个, 四员环烯 3 个, 三员环烯 7 个。

2、(1) Z-3-甲基-3-己烯 (2) 3-乙基-1-戊烯 (3) 4-甲基-1-戊烯
(4) 3-甲基-3-戊烯-1-炔 (5) 3-叔丁基-2,4-己二烯 (6) 2-甲基-1,3-丁二烯

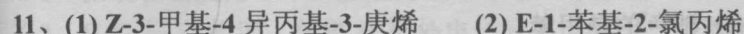
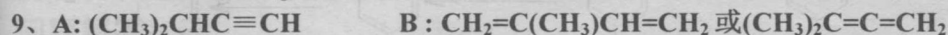
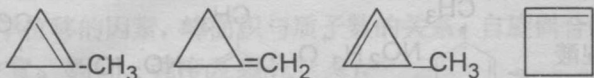
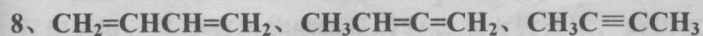
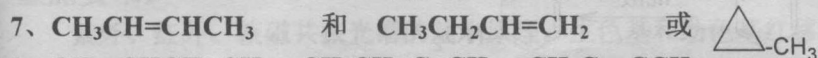
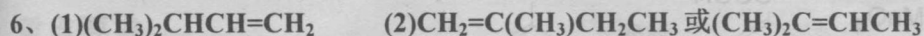
3、(1) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$ (2) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (3) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$
(4) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ (5) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$

4、(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ (2) $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{OH}$
(4) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}+\text{CO}_2$ (5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CAg}$ (6) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

(7) $-(\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$



(2) 可先加溴水，不褪色的是戊烷；褪色的是 1-戊炔和 2-戊炔，取两样各少许，分别加入 AgNO_3 的氨溶液，有白色沉淀生成的是 1-戊炔。



12、仅 (2) 没有。构型与名称略。

13、(1) 详见 P₆₈。(2) 通过共价键的均裂产生游离基而导致的反应称游离基反应。通过共价键异裂得到正负离子而导致的反应称离子型反应。

14*、 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ 。从“与银氨溶液反应生成白色沉淀”可推出含“ $\text{HC}\equiv\text{C}-$ ”结构。

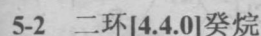
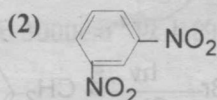
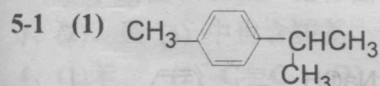


第五章 芳香烃

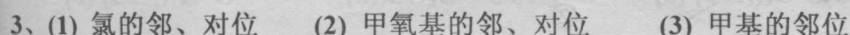
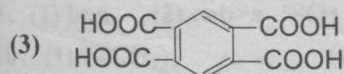
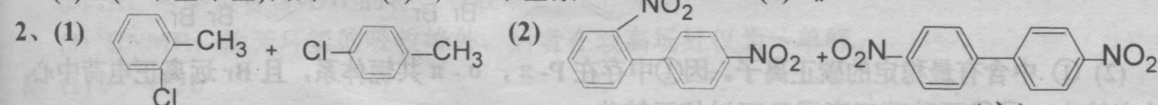
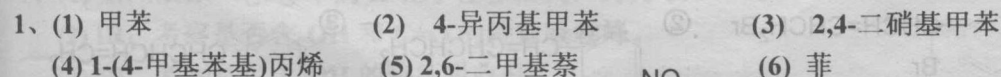
重点要求:

苯的结构特征(从杂化轨道理论和分子轨道理论理解)。亲电取代反应(卤代、硝化、磺化)，反应机理及定位规律(两类定位基、活性)及其应用。苯环侧链的取代及氧化。萘、蒽、菲的结构及编号规律。萘的亲电取代反应和加成反应，判断芳香性的 $4n+2$ 规则。苯、苯基和苄基的结构和英文名称。

问题解答:



习题解答:

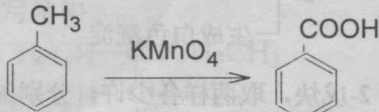


(4) 甲基的邻、对位

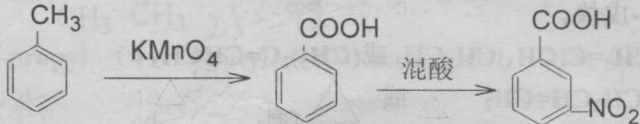
(5) 羟基的邻位

(6) 叔丁基的对位

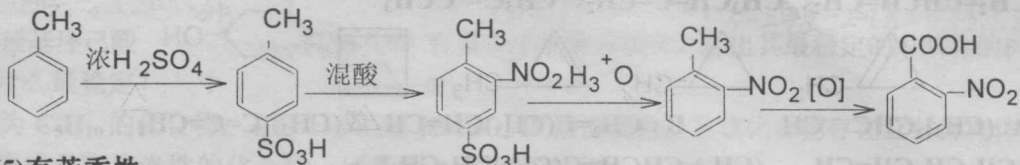
4、(1)



(2)



(3)

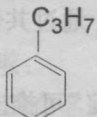


5、(1)(3)(5)有芳香性。

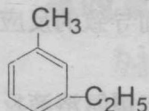
6、(1) 加 KMnO_4 ，加热，能使 KMnO_4 褪色的是甲苯。

(2) 环戊二烯能使溴水褪色，而环戊二烯负离子则不行。

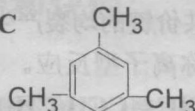
7、A



B



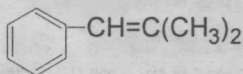
C



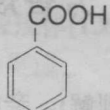
8、环辛四烯易与 K 反应变成环辛四烯负离子的钾盐，故易与极性溶剂互溶，且该负离子符合 $4n+2$ 规则，具有芳香性。

9、因杂化轨道的电负性强弱次序为 $C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$ ，使 C-H 的极性依次减弱，即酸性依次减弱。

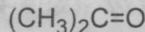
10、A



B



C



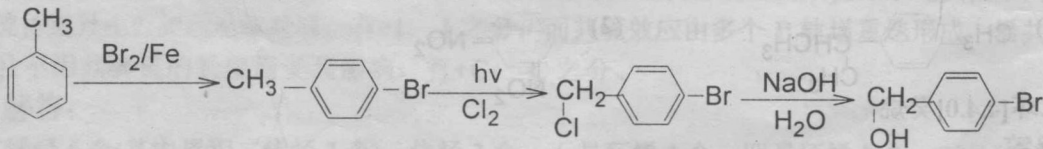
11、a 间二甲苯 > 对二甲苯 > 甲苯 > 苯 > 1,3,5-三甲苯

b 甲苯 > 苯 > 溴苯 > 硝基苯

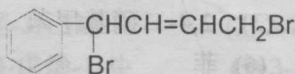
c 2,4-二硝基酚 > 2,4-二硝基氯苯

12、(1) B 环，因 A 环被钝化。(2) B 环，因 A 环被钝化。

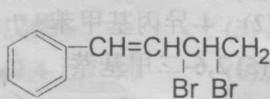
13*、



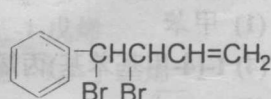
14*、(1) ①



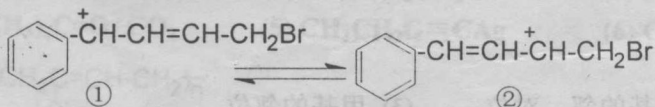
②



③



(2) ① 中含有最稳定的碳正离子。因①中存在 P- π ， σ - π 共轭体系，且 Br 远离正电荷中心，-I 效应较小。①②两种碳正离子又可以相互转化。



(3) 因产物中保留了烯键与苯环的 $\pi-\pi$ 共轭体系, 产物较稳定。

15*、略。

16*、 \triangle^+ $[\text{SbCl}_6]^-$ 类似离子型化合物, 因而不溶于非极性溶剂, \triangle^+ 具有芳香性, 含相同的 3 个碳和 3 个氢。

第六章 有机波谱学基础

重点要求:

紫外、红外、核磁共振光谱的基本原理。生色基和助色基红移和蓝移的概念, 红外吸收峰的位置和强度, 各类有机物的特征吸收频率大致范围, 解析红外光谱图的一般步骤。屏蔽效应和化学位移, 影响化学位移的因素, 峰面积与质子数的关系, 自旋偶合裂分的一般规律。 ^1H NMR 谱的解析(寻找信号的位置、数目、强度及裂分状态)。

问题解答:

6-1 振动自由度为 3 个, 在红外光谱中有 3 个吸收峰。

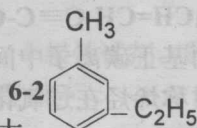
6-3 H-C-与 Si 相连, 使得 H 核外电子云密度较大, 因而受屏蔽作用较大。

6-4 (1) a 2 重峰 b 多重峰 c 多重峰 d 2 重峰

δ 值: $b > a > c > d$, 各信号的相对面积比 $b:a:c:d=1:2:1:6$

(2) a 2 重峰 b 多重峰 c 多重峰 d 3 重峰 e 单峰



δ 值: $e > b > c > a > d$ 相对面积比为: $e:b:c:a:d=1:1:2:3:3$



习题解答:

1、(1)  (2)  (3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_3$

2、(1) N-H 伸缩振动相对于 O-H 峰形较尖、弱。

(2)  中 C-H 伸缩振动吸收频率小于 3000cm^{-1} , 而  中 =C-H 伸缩振动吸收频率大于 3000cm^{-1} 。

(3) C-H 伸缩振动频率大于 3300cm^{-1} 的为 1-丁炔。 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$

(4) 丁酮在 1700cm^{-1} 处有强吸收。

3、(2)。虽 (1) 中也含羰基, 但 (1) 中无 3000cm^{-1} 以上的 C-H 伸缩振动峰。

4、(1) 苯 (2) $-\text{C}\equiv\text{C}$ (3) $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 5、b

6、(1) 芳香族 (2) 存在 $-\text{NH}_2$ 、苯环, 不存在 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 。

7、(1) ^1H NMR: $-\text{C}=\text{O}$ 中的 H 化学位移很大, 约为 10。

(2) IR: 考察是否含 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰。

(3) IR: 考察是否含 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰。

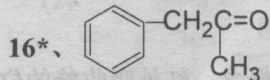
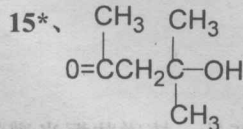
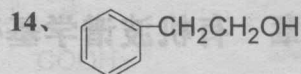
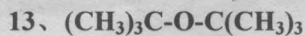
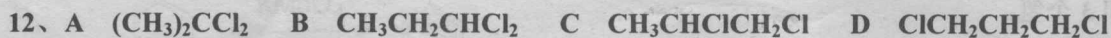
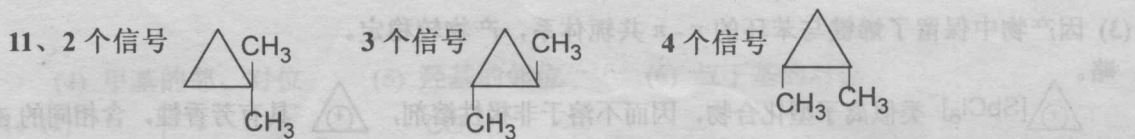
(4) ^1H NMR: 除芳环氢的吸收峰外, 后者在较高场处仅为单峰。

8、(1) c (2) b

9、(1) $b > a$ (2) $c > b > a$ (3) $b > a$ (4) $c > b > a$ (5) $d > c > b > a$ (6) $a > b > c > d$

10、(1) $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ (2) $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}_2$ (3) CH_3OCH_3

(4) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ (5) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (6) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

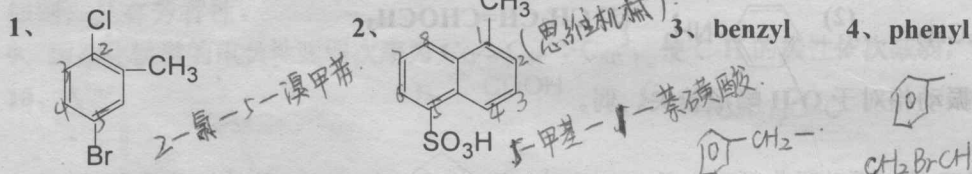


第四至第六章综合练习题

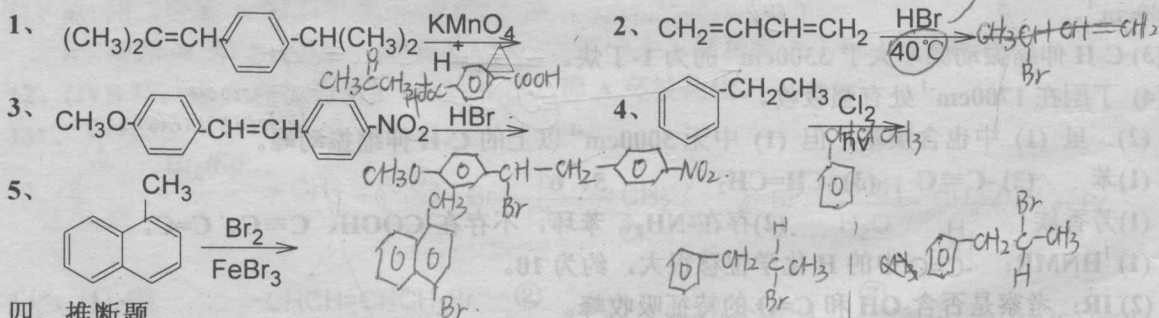
一、是非题。

- 1、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CF}_3$ 分子中 6 个碳原子有可能都在同一平面上。(✓)
- 2、烯丙基正碳离子中间体存在 p- π 共轭和 σ -p 超共轭。(✓)
- 3、不对称烯烃在过氧化物存在下与 HBr 加成按马氏规则进行。(X)
- 4、 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、 CH_3CH_3 的酸性依次增强。(X)
- 5、芳环上的 $-\text{OCH}_3$ 是间位定位基。(X)
- 6、红外光谱主要用于官能团的定性判断。(✓)
- 7、 $-\text{NH}_2$ 和苯环相连，使苯环的紫外吸收红移。(✓)
- 8、二甲基环丙烷异构体中， $^1\text{H NMR}$ 谱最多有 4 种不同吸收。(✓)

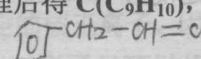
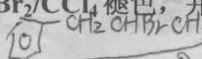
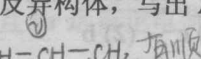
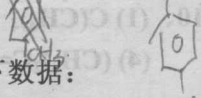
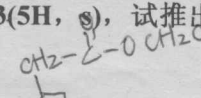
二、命名与写结构式。



三、写出下列反应的主要产物。



四、推断题。

- 1、化合物 A (C_9H_{10}) 能使 Br_2/CCl_4 褪色，但无顺反异构体，A 与 HBr 作用得 B ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$)，具有对映异构体，B 用 KOH/醇处理后得 C (C_9H_{10})，C 也能使 Br_2/CCl_4 褪色，并有顺反异构体，写出 A、B、C 可能的结构式。
A:  B:  C: 
- 2、某化合物分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ ，其 $^1\text{H NMR}$ 谱得如下数据：
 δ 3.7(3H, s), δ 6.8(2H, d), δ 7.6(2H, d), δ 9.6(1H, s)，试推出其结构。
Structure: 
- 3、某化合物分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ，IR 谱在 1740cm^{-1} 处有吸收， $^1\text{H NMR}$ 谱得如下数据：
 δ 1.2(3H, t), δ 4.1(2H, q), δ 3.5(2H, s), δ 7.3(5H, s)，试推出其结构。
Structure: 

第七章 卤代烃

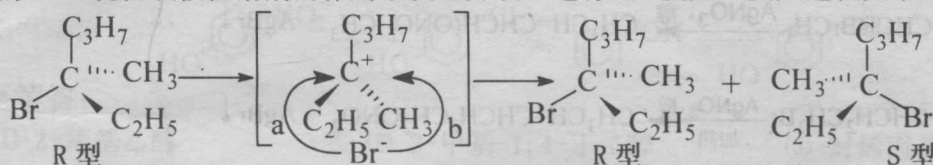
重点要求:

伯、仲、叔卤代烷的结构, 卤代烷、烯的命名, 卤原子作为取代基的英文名称。卤代烷的亲核取代反应(被-OH, -CN, -NH₂, -OR等取代), 亲核取代反应机制(S_N1、S_N2的特点)及影响因素(烷基、亲核试剂、卤素和溶剂)。消除反应及Saytzeff规则, 消除反应机制, 消除与取代的竞争(烷基结构、试剂、溶剂和温度影响的一般规律)。乙烯型、烯丙型、孤立型卤代烯烃的取代活性及鉴别方法。格氏试剂的生成及其与CO₂的加成。

问题解答:

7-1 此题有误, 反应速率中 1.3×10^5 应改为 1.3×10^{-5} 从题给数据看, 反应速率从左到右依次降低, 可见, 在S_N2反应中, α-C上所连的烷基体积越大, 反应速率越低。

7-2 硝基甲烷亲核性很弱, 不会作为亲核试剂与题给化合物反应, 但它是一个极性试剂, 题给化合物中的C-Br键在该极性溶剂的作用下发生异裂, 进行S_N1反应, 反应过程如下:



在上述反应过程中, 由于生成平面型的正碳离子中间体, 溴负离子从平面两边进攻的机会相等, 按路线 a 从左边进攻得到的产物为 R 型, 按路线 b 从右边进攻得到的产物为 S 型。两种产物等量, 组成外消旋体, 故无旋光性。

7-3 (1)、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ (2)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_2\text{H}_5$

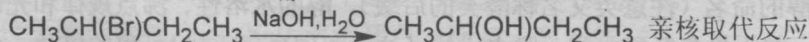
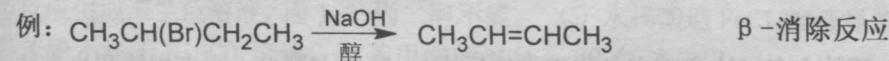
7-4 反应活性 (3) > (2) > (1)

习题解答:

1、卤代烷分子中, 卤原子直接与 Sp^3 杂化的碳原子相连, 碳卤键为极性共价键。亲核试剂: 带负电荷的试剂或含有未共用电子对的试剂。由亲核试剂对带正电性的碳原子进攻而引起的取代反应称为亲核取代反应。

2、见教材 P₁₄₀。

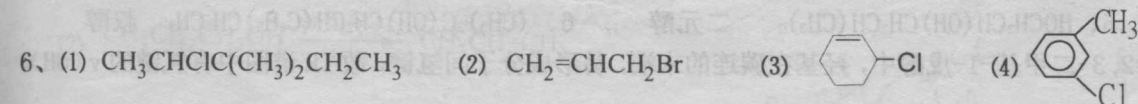
3、β-消除反应的定义见教材 P₁₄₃

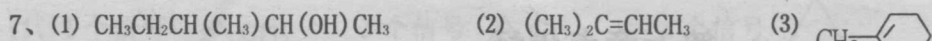


β-消除反应与亲核取代反应的联系: 同一化合物既可能发生β-消除反应, 也可能发生亲核取代反应。两种反应历程不同, 为一对竞争反应。两种产物的比例受卤代烷的结构、试剂、溶剂、温度等多种因素影响。(详见教材 P₁₄₄₋₁₄₅)

4、① 甲基斥电子诱导效应 ② σ-p 超共轭效应 ③ 空阻效应 三个方面因素的影响均有利于叔丁基正碳离子稳定。

5、(1) 2, 3, 3-三甲基-1-溴丁烷 (2) 碘仿 (3) 4-甲基-5-碘-2-戊烯 (4) 对溴苄基氯

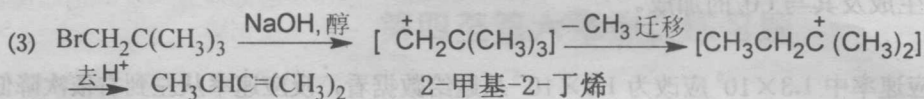
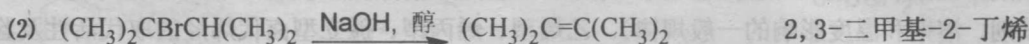
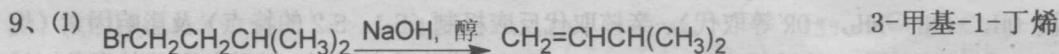




(4) 依次为: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$

(5) 依次为: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{MgBr})\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$

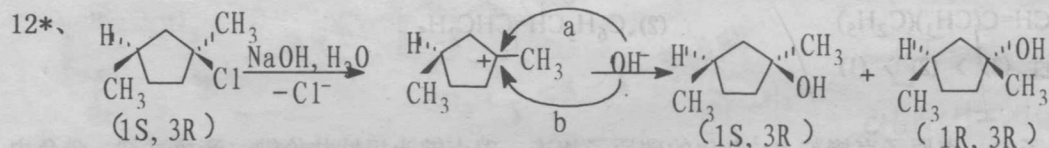
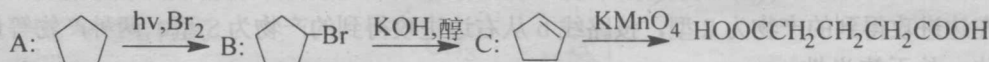
8、属于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的有(1)、(3)、(5), 属于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 的有(2)、(4)。



10、(1) (2) 不反应



11、此题有误: 化合物 C 的分子式应为 C_8H_8 。各化合物的结构及反应式为:



水解反应按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程进行, 首先 C-Cl 键断裂, 产生平面型的碳正离子中间体, 然后 OH 从两种方向 (平面的上方和下方) 进攻碳正离子, 得到两种不同的产物, 它们互为非对映异构体。

第八章 醇、硫醇、酚

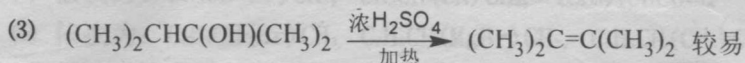
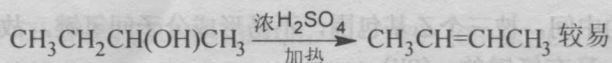
重点要求:

伯、仲、叔醇的结构, 醇的命名 (注意英文名称醇类的后缀), 醇的水溶性、沸点规律和光谱特征, 化学性质: 与 Na 反应, 与无机含氧酸成酯, 脱水成烯 (注意正碳离子重排), 醇的氧化。硫醇的结构和命名、酸性、与重金属作用、氧化成二硫化物。酚的结构与化性 (酸性、氧化、亲电取代)。邻二醇类的特性 (与氢氧化铜和过碘酸反应), 烯醇与 FeCl_3 显色。苯醇、苦味酸、儿茶酚的结构、lysol 的组成。

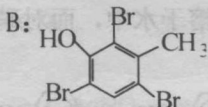
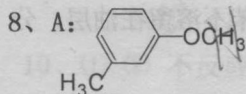
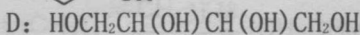
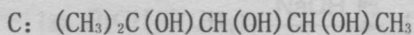
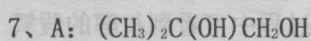
习题解答:

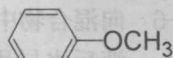
- 8-1 1、(1R, 2R)-2-甲基环己醇 仲醇 2、1,2-二苯基乙醇 仲醇
 3、3-乙基-2-戊烯-1-醇 伯醇 4、 $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 仲醇
 5、 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 二元醇 6、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 叔醇

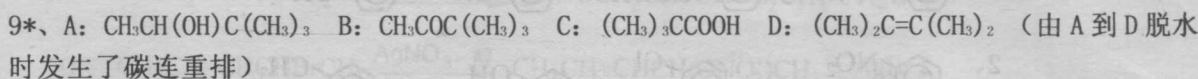
8-2 2,3-二甲基-1-戊醇中, 羟基在碳连的末端, 易形成分子间氢键, 故 IR 谱图中有氢键的 $\nu(\text{OH})$,



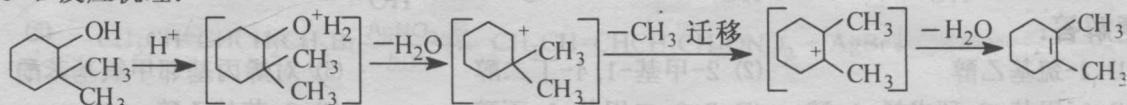
酸催化下醇分子内脱水的反应活性：叔醇 > 仲醇 > 伯醇。脱水生成烯烃遵循 Saytzeff 规则。脱水过程中可能出现重排现象。



若 A 不溶于 NaOH 溶液，则 A 为: 



10*、反应机理:



11*、3200-3600 cm^{-1} 为氢键 O-H 的伸缩振动吸收峰，1370-1385 cm^{-1} 为 C-H 弯曲振动，等强度双峰为偕二甲基结构，1050 cm^{-1} 处为 C-O 的伸缩振动。该化合物的结构式为: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$

12*、顺-1,2-环戊二醇中的羟基形成分子内氢键，若用 CCl_4 稀释，这种分子内的缔合仍然存在，故峰形不变。而反-1,2-环戊二醇无分子内氢键，只存在分子间氢键，再高度稀释后，分子间氢键破坏，产生游离的 O-H，故其峰形变得尖锐，并且往较高频率方向移动。

13*、A: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^*(\text{H})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 此结构中 与芳环相连的碳是手性碳，而该分子中 $-\text{CH}_2-$ 上的两个氢是化学不等价的，它们分别与手性碳上的氢偶合形成一个二重峰(d, d 峰)。

14*、 $^1\text{H NMR}$ 谱中 δ -H 信号中 (1) 有两个单峰(6H, 1H)，一个四重峰(2H) 和一个三重峰(3H)。

(2) 有一个单峰(1H)，两个多重峰(4H, 1H) 和一个三重峰(6H)。(3) 有三个单峰(9H, 2H, 1H)。

第九章 醚和环氧化合物

重点要求:

醚的结构和命名，醚的一般物理性质。醚的化学性质：质子化成 羊盐，醚键断裂，与 HX 作用。环氧化合物的结构和命名，三元环氧化物的开环（酸催化和碱催化机理）。乙醚的特性与过氧化。简单醚的英文名称。

习题解答:

