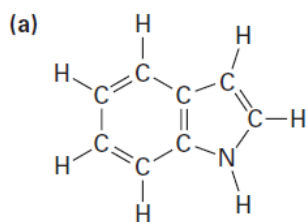


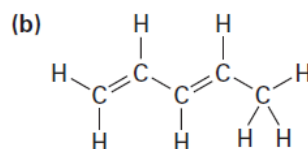
第一讲 有机化学概论

习题 1. 为什么不会有分子式为 C_2H_7 的有机分子?

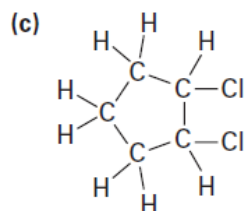
习题 2. 将下列结构转化为骨架画法:



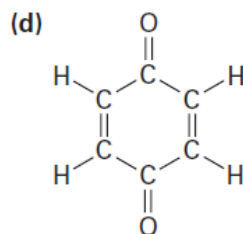
吡咯



1,3-戊二烯

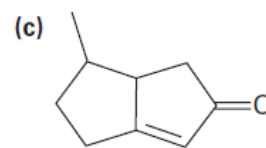
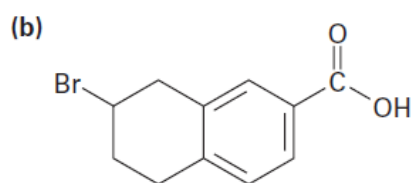
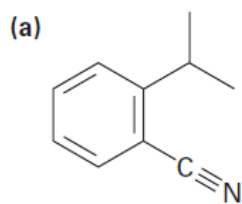


1,2-二氯环戊烷

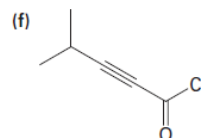
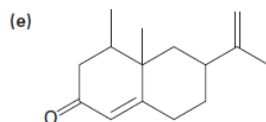
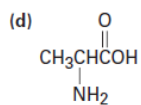
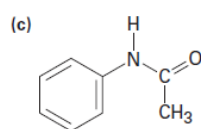
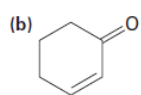
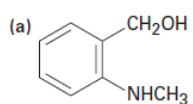


苯醌

习题 3. 说出下列物质中每个碳分别连了多少个氢，并给出分子式:



习题 4. 指出下列分子中的官能团。



习题 5. 画出下列结构：

(a) 2-甲基庚烷

(b) 2,2-二甲基-4-乙基己烷

(c) 3,4-二甲基-4-乙基辛烷

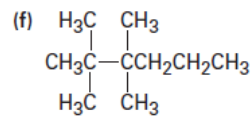
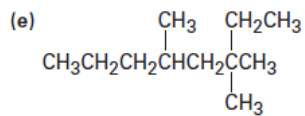
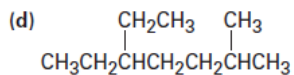
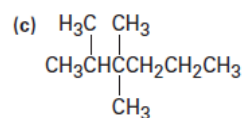
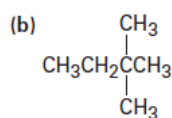
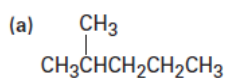
(d) 2,4,4-三甲基庚烷

(e) 2,5-二甲基-3,3-二乙基壬烷

(f) 3-甲基-4-异丙基庚烷

习题 6. 画出八种 5 碳的烷基（戊基的异构体）。

习题 7.命名下列化合物:



习题 8.命名 C_6H_{14} 的五个异构体。

习题 9.画出这样的化合物:

- (a) 只有一级和三级碳
- (b) 没有二级和三级碳
- (c) 有四个二级碳

习题 10.画出这样的化合物:

- (a) 有九个一级氢
- (b) 只有一级氢

习题 11.算出下列化合物的经验式

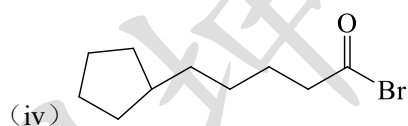
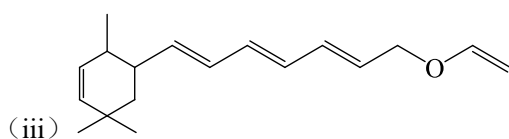
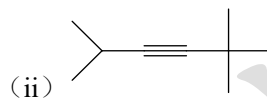
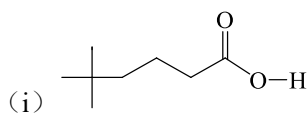
(1) C 38.7%, H 9.7%, O 51.6%

(2) C 33.6%, H 5.6%, Cl 49.6%, O 11.2%

(3) C 71.3%, H 6.7%, N 4.9%, O 16.8%

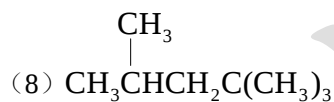
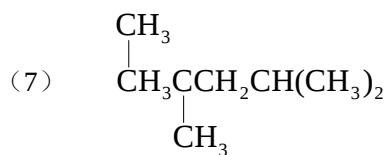
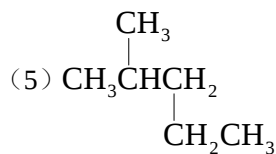
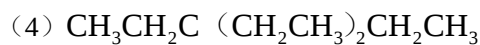
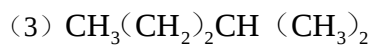
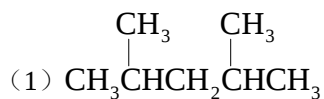
习题 12. 如碳原子的四个键排列在一个平面上，即碳原子位于正方形的中心，四个价指向正方形的四个顶点， CH_2Cl_2 可能有几种异构体。

习题 13. 写出下列物质的分子式



习题 14. 写出己烷 C_6H_{14} 的五种异构体的构造式，将仲碳原子和叔碳原子分别用圆圈和方块标示出来，并系统命名。

习题 15. 下列构造式中哪些代表同一化合物? 请系统命名各化合物



习题 16. 写出下列各化合物的结构式:

(1) 3,3-二乙基戊烷

(2) 2,4-二甲基-3,3-二异丙基戊烷

(3) 2,2,3-三甲基丁烷

(4) 四甲基丁烷

习题 17 下列各组物质中, 组内各种物质都属于烃的是 ()

A CH_4 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 、 CH_3Cl

B $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ 、 C_6H_6 、 C_2H_2

C H_2O_2 、 CH_4 、 C_2H_6

D C_2H_4 、 CH_4 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

习题 18 在烷烃同系物中, 含碳元素质量百分率最大应接近于 ()

A 75%

B 80%

C 85.7%

D 92.3%

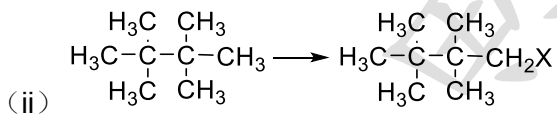
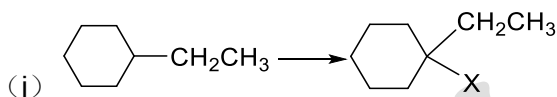
第二讲 烷烃

习题 1. 用伞形式、锯架式和 Newman 式画出丙烷的极限构象。

习题 2. 考虑 2-甲基丁烷（异戊烷）。从 C2-C3 键看：

- (a) 画出最稳定构象的 Newman 投影式。
- (b) 画出最不稳定构象的 Newman 投影式。

习题 3. 在下列反应中，选用 Br_2 或 Cl_2 哪一种卤化试剂比较合适，为什么？



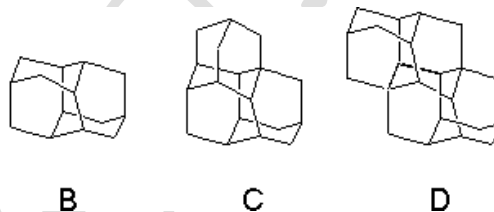
习题 4. 分子式为 C_6H_{12} 且只含一个一级碳原子的饱和烃有几个？写出其结构简式。

习题 5. 用六边形表示环，画出 1,3,5-三甲基环己烷。它可以有多少个顺反异构体？

习题 6. 写出 -CH(CH₃)₂ 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 、hν |

习题 7 1932 年捷克人 Landa 等人从南摩拉维亚油田的石油分馏物中发现一种烷（代号 A），次年借 X-射线技术证实了其结构，竟是由一个叫 Lukes 的人早就预言过的。后来 A 被大量合成，并发现它的胺类衍生物具有抗病毒、抗震颤的药物活性，开发为常用药。下图给出三种已经合成的由 2, 3, 4 个 A 为基本结构单元“模块”像搭积木一样“搭”成的较复杂笼状烷。



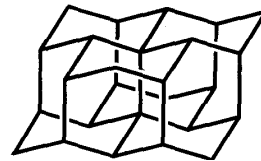
(1) 请根据这些图形画出 A 的结构，并给出 A 的分子式。

(2) 图中 B、C、D 三种分子是否与 A 属于一个同系列中的 4 个同系物？为什么？

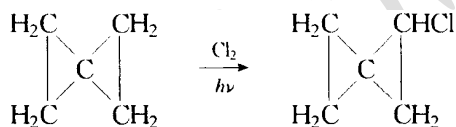
(3) 如果在 D 上继续增加一“块”A“模块”，得到 E，给出 E 的分子式。E 有无异构体？若有，给出异构体的数目，并用 100 字左右说明你得出结论的理由，也可以通过作图来说明。

习题 8 2003 年 5 月报道, 在石油中发现一种新的烷烃分子, 因其结构类似于金刚石, 被称为“分子钻石”, 若能合成, 有可能用作合成纳米材料的理想模板。该分子的结构简图如下:

1. 该分子的分子式为_____;
2. 该分子有无对称中心? _____;
3. 该分子有几种不同级的碳原子? _____;
4. 该分子有无手性碳原子? _____;
5. 该分子有无手性? _____。



习题 9 螺戊烷在光照条件下用氯进行氯化是制备氯代螺戊烷的最好方法:



- (1) 解释在该反应条件下, 为什么氯化是制备这一化合物的如此有用的方法?
- (2) 写出反应历程。

习题 10 回答下列问题:

(1) 顺-1, 2-二甲基环己烷和反-1, 2-二甲基环己烷的燃烧热分别为 5226.4 和 5220.1kJ/mol。试回答哪一个化合物更稳定? 并说明理由。

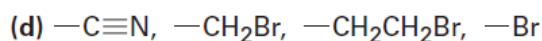
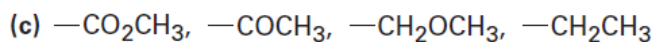
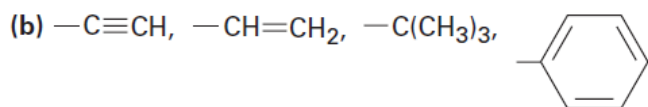
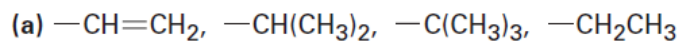
(2) 在烷烃和环己烷或更大的环烷烃中, 每个亚甲基单位的燃烧热约为 658kJ/mol。对于环丙烷和环丁烷来说, 这个值分别为 697.1kJ/mol 和 686.2kJ/mol。解释这些值的差别。

(3) 多于 6 个碳原子的环烷烃难于用分子内成环反应来合成, 然而它们却是稳定的。另一方面, 环丙烷类是用这种方法合成的, 然而它们却是最不稳定的环烷烃。这些事实是否矛盾? 说明理由。

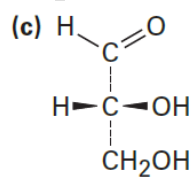
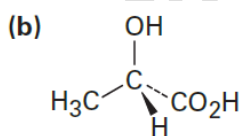
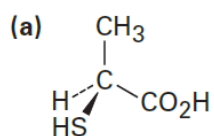
(4) 利用分子内的取代反应以合成六个碳原子以上的环是在极稀的浓度下才有效, 为什么?

第三讲 立体化学

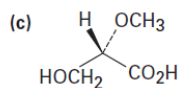
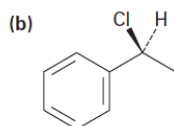
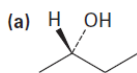
习题 1. 按照顺序规则对下列各组取代基排序:



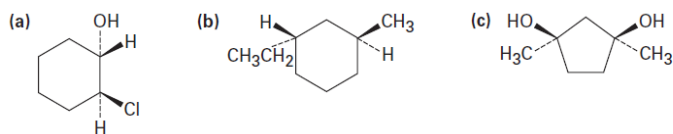
习题 2. 标出下列分子的手性中心的构型是 *R* 还是 *S*:



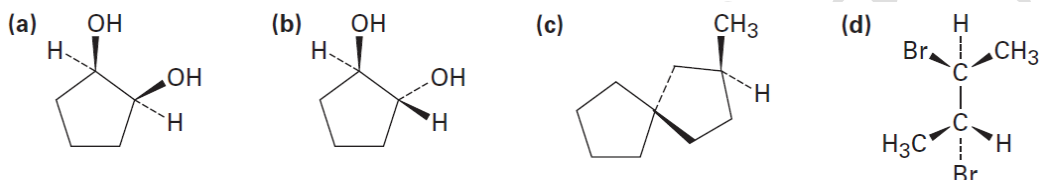
习题 3. 标出下列分子中手性中心的构型是 *R* 还是 *S*:



习题 4. 标出下列分子中每个手性中心的构型是 *R* 还是 *S*:



习题 5. 下面哪些结构是内消旋化合物?



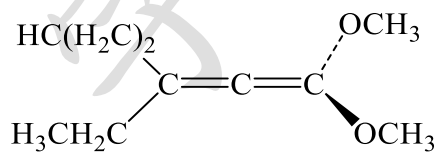
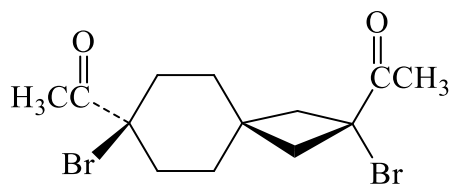
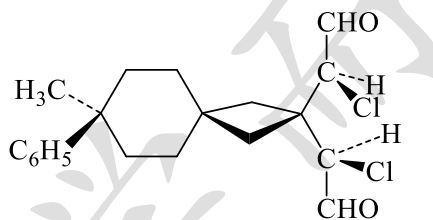
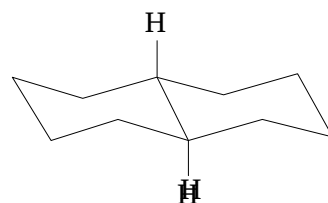
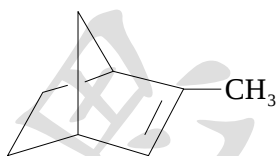
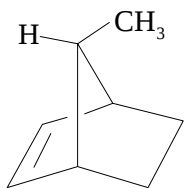
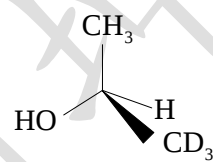
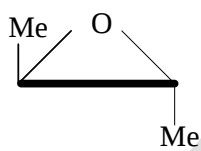
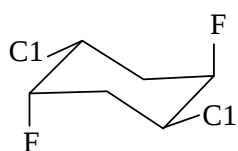
习题 6. (*S*)-2-甲基-1-氯丁烷与 Cl_2 发生光照诱导的反应, 生成 2-甲基-1,4-二氯丁烷和 2-甲基-1,2-二氯丁烷的混合物。

(a) 写出反应式, 标出反应物正确的立体化学。

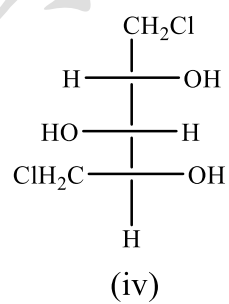
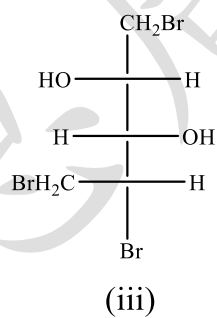
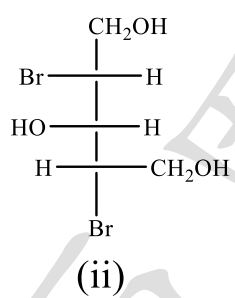
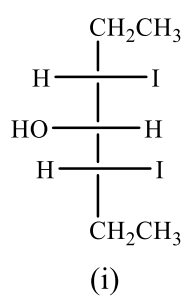
(b) 两个产物其中一个是光学活性的, 另一个是非光学活性的。哪个是光学活性的? 哪个是非光学活性的?

习题 7 写出 2,3,4-三羟基丁醛的四种异构体中各个不对称碳原子的构形 (R 或 S)

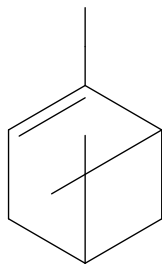
习题 8 推测下列化合物有无手性，如有手性，写出其对映体。



习题 9 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。



习题 10 α -蒎烯具有下列的结构，它们的分子中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。



第四讲 烯烃

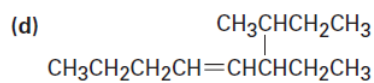
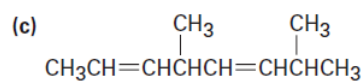
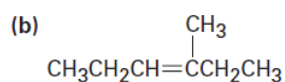
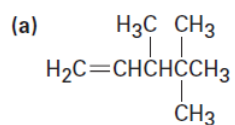
习题 1. 计算下列化学式的不饱和度，接着尽可能多地画出其结构：

- (a) C_4H_8 (b) C_4H_6 (c) C_3H_4

习题 2. 计算下列化学式的不饱和度：

- (a) C_6H_5N (b) $C_6H_5NO_2$ (c) $C_6H_5Cl_3$
 (d) $C_9H_{16}Br_2$ (e) $C_{10}H_{12}N_2O_3$ (f) $C_{20}H_{32}ClN$

习题 3. 命名下列化合物：



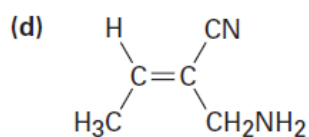
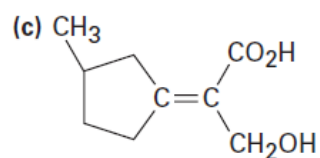
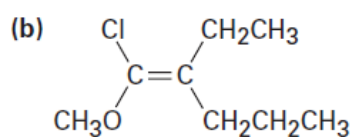
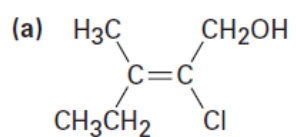
习题 4. 画出对应于下列名称的结构:

- (a) 2-甲基-1,5-己二烯
- (b) 2,2-二甲基-3-庚烯
- (c) 2,3,3-三甲基-1,4,6-辛三烯
- (d) 2,5-二甲基-3,4-二异丙基-3-己烯

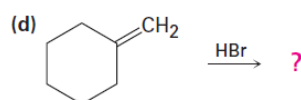
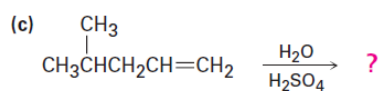
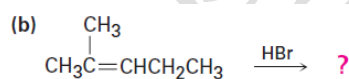
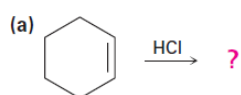
习题 5. 下面哪些化合物存在顺反异构体? 画出每对顺反异构体, 指出其空间结构。

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
- (b) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$
- (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$
- (d) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (e) $\text{ClCH}=\text{CHCl}$
- (f) $\text{BrCH}=\text{CHCl}$

习题 6. 确定下列烯烃的构型是 *E* 还是 *Z*:

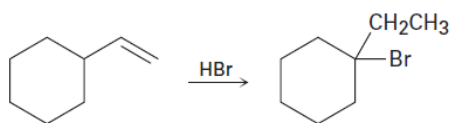


习题 7. 预测下列反应的产物:

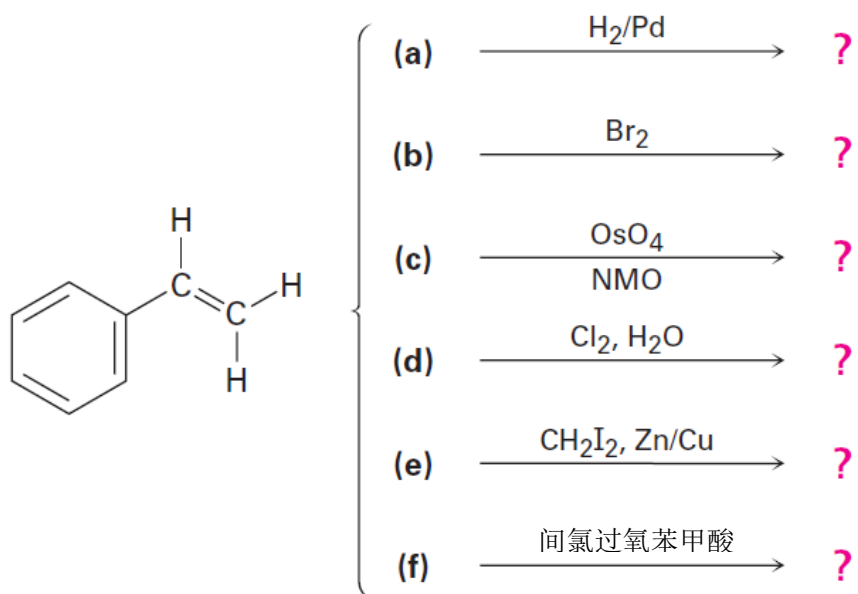


(发生了 H_2O 的加成)

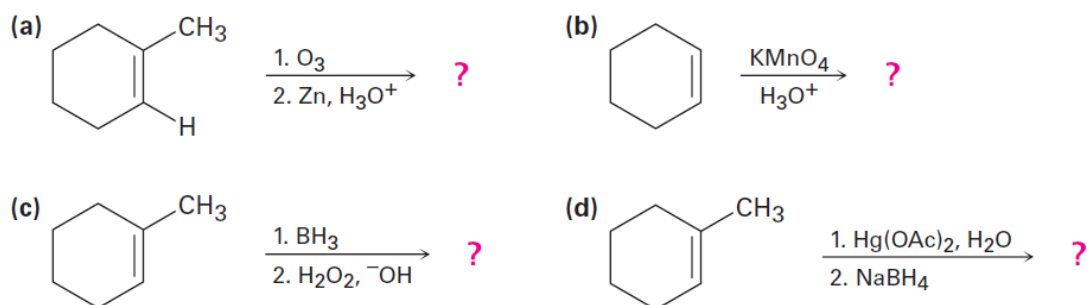
习题 8. 用 HBr 处理时, 乙烯基环己烷发生加成并重排生成 1-乙基-1-溴环己烷。使用弯箭头提出符合该结果的机理。



习题 9. 预测下列反应的产物 (芳香环在所有的条件下都不会反应)。

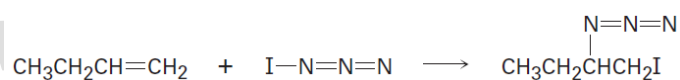


习题 10. 预测下列反应的产物：



答案：

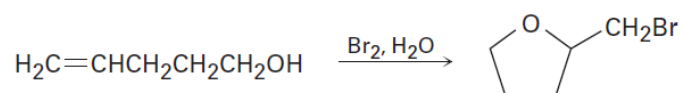
习题 11. 叠氮化碘， IN_3 通过类似于溴的亲电机理与烯烃加成。如果使用单取代烯烃如 1-丁烯，只产生一种产物：



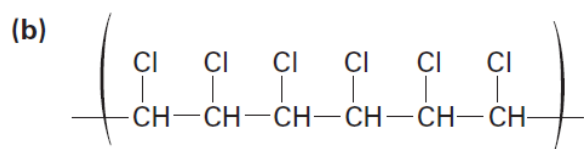
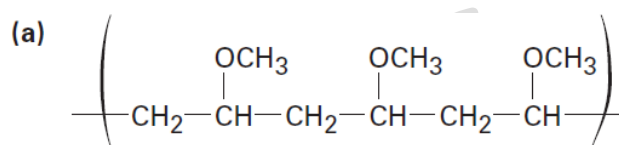
(a) 为画出的 IN_3 的结构添加孤对电子，画出该分子的第二个共振结构。

(b) 受 IN_3 对 1-丁烯加成所观察到结果的启发， $\text{I}-\text{N}_3$ 键的极性如何？提出该反应的机理，用弯箭头表示每一步中电子的流动。

习题 12. 用水中的 Br_2 处理 4-戊烯-1-醇生成环状溴代醚而不是预计的溴代醇，提出机理，用弯箭头表示电子移动。

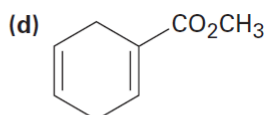
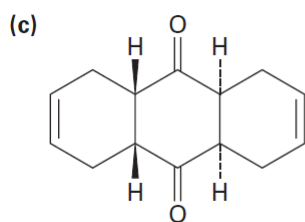
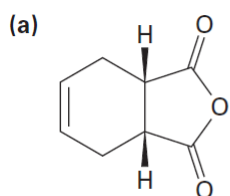


习题 13. 画出用来制备下列聚合物的单体：

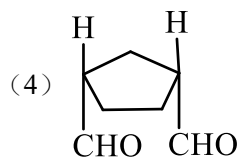


习题 14. 画出一个与 HBr 发生 1,2-与 1,4-加成都生成同一个产物的共轭双烯的结构。

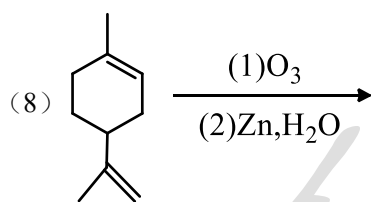
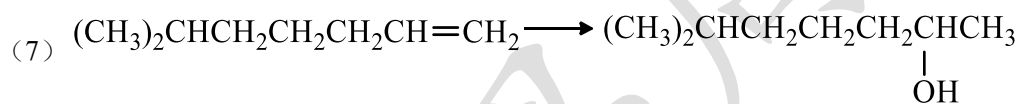
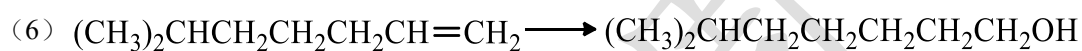
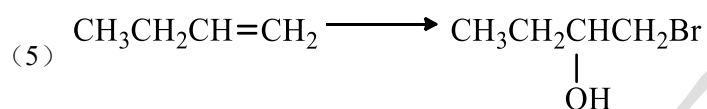
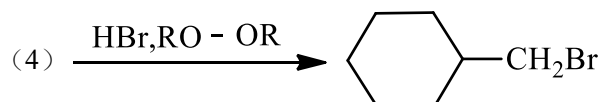
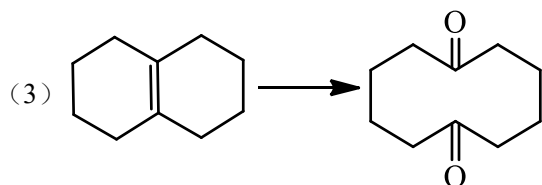
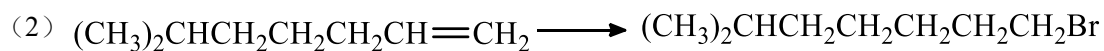
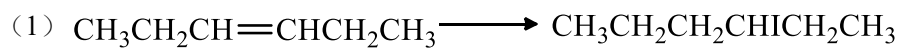
习题 15 你如何使用 Diels-Alder 反应来制备下列产物？画出每种情况中起始的双烯和亲双烯体。



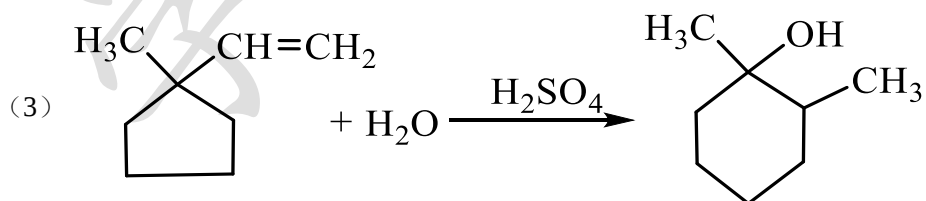
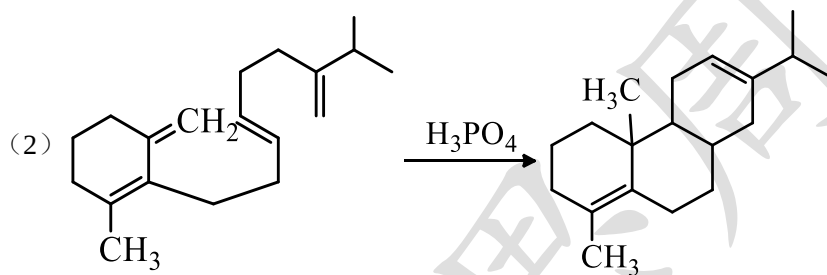
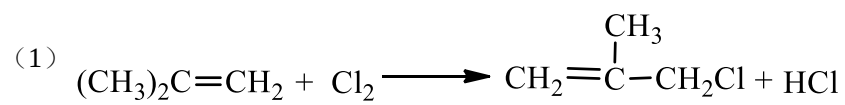
习题 16 一些烯烃经臭氧化和水解后生成下面的产物，试推测原来烯烃的结构。



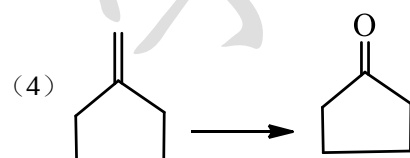
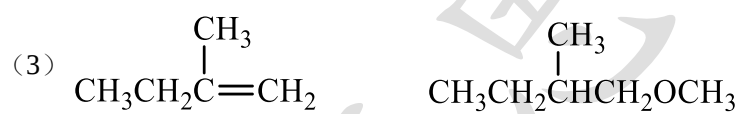
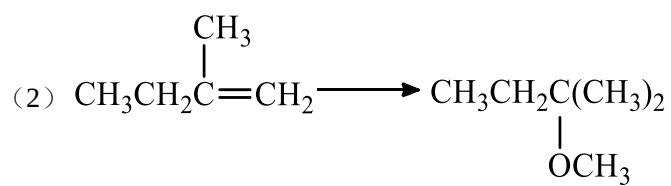
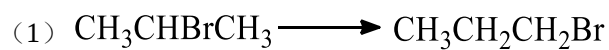
习题 17 写出下列反应中的产物、原料或试剂。

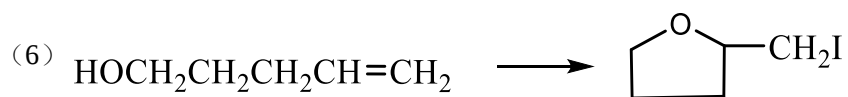
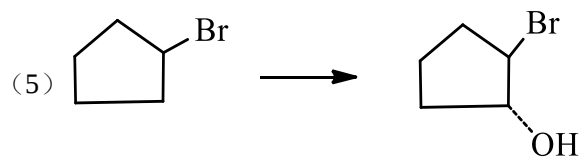


习题 18 推测下列反应的机理。

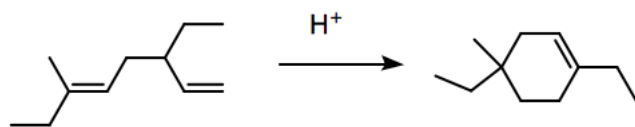


习题 19 如何完成下列转变?

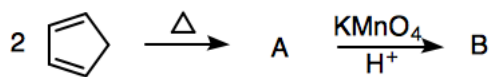




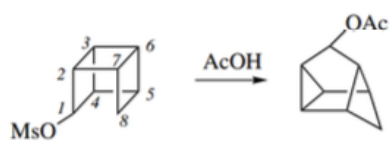
习题20 写出下列反应历程



习题21 写出A与B的结构

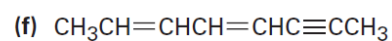
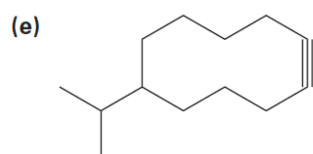
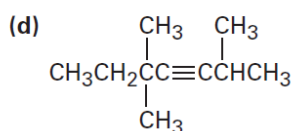
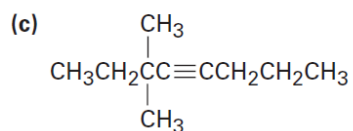
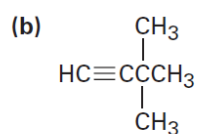
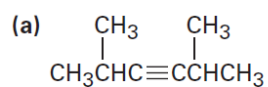


习题22 写出下面机理，并对产物碳原子进行编号



第五讲 炔烃

习题 1. 命名下列化合物:



习题 2. 画出分子式为 C_6H_{10} 的炔烃。

习题 5. 预测 1-己炔与下列试剂反应的产物:

- | | |
|--|---|
| (a) 1 当量 HBr | (b) 1 当量 Cl_2 |
| (c) H_2 , Lindlar 催化剂 | (d) NH_3 中的 NaNH_2 , 之后加 CH_3Br |
| (e) H_2O , H_2SO_4 , HgSO_4 | (f) 2 当量 HCl |

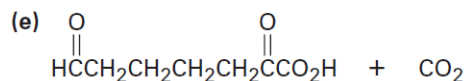
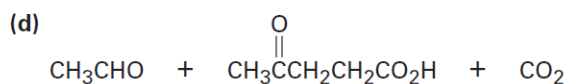
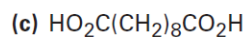
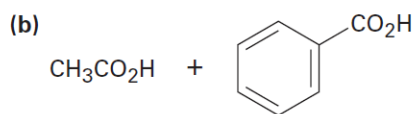
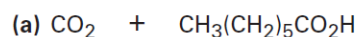
习题 6. 预测 5-癸炔与下列试剂反应的产物:

- | | |
|--|---|
| (a) H_2 , Lindlar 催化剂 | (b) Li 中的 NH_3 |
| (c) 1 当量 Br_2 | (d) BH_3 中的 THF, 接着 H_2O_2 , OH^- |
| (e) H_2O , H_2SO_4 , HgSO_4 | (f) 过量 H_2 , Pd/C 催化剂 |

习题 7. 预测 2-己炔与下列试剂反应的产物:

- | | | |
|-------------------------|--|------------|
| (a) 2 当量 Br_2 | (b) 1 当量 Br_2 | (c) 过量 HBr |
| (d) Li 中的 NH_3 | (e) H_2O , H_2SO_4 , HgSO_4 | |

习题 8. 提出被 KMnO_4 或 O_3 氧化裂解会生成下列产物的烃的结构：



习题 9. 化合物 A (C_9H_{12}) 用钯催化剂催化氢化吸收 3 当量 H_2 生成 B (C_9H_{18})。臭氧化时，化合物 A 生成产物之一是被鉴定为环己酮的酮。用 NH_3 中的 NaNH_2 处理，之后加入碘甲烷时，化合物 A 生成新的烃，C ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$)。A、B 和 C 的结构是什么？

习题 10. 烃 A 分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ 。用钯催化剂催化还原时它吸收 8 当量 H_2 。臭氧化时，它只生成两种产物：草酸 ($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$) 和琥珀酸 ($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)。写出反应式，提出 A 的结构。

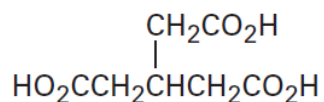
习题 11. 一个化学家偶尔需要翻转烯烃的立体化学——换句话说，把顺式烯烃转化为反式烯烃，或者正好相反。没有进行烯烃翻转的一步的方法，但是可以通过以合适的顺序组合几个反应可以进行该转化。你如何进行下列反应？

(a) 反-5-癸烯 $\xrightarrow{?}$ 顺-5-癸烯

(b) 顺-5-癸烯 $\xrightarrow{?}$ 反-5-癸烯

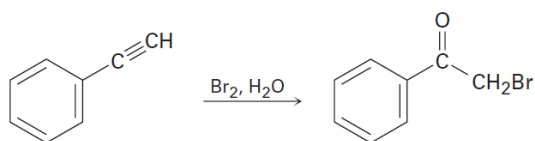
习题 12. 赤精酸， $C_{18}H_{26}O_2$ 是在光照下变成鲜艳红色的炔类脂肪酸。用钯催化氢化时吸收 5 当量 H_2 ，生成硬脂酸， $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$ 。赤精酸的臭氧化生成四种产物：甲醛， CH_2O 、草酸， HO_2CCO_2H 、杜鹃花酸， $HO_2C(CH_2)_7CO_2H$ 、 $OHC(CH_2)_4CO_2H$ 。画出赤精酸的两种可能结构，并提出一个简单的鉴别二者的方法。

习题 13. 烃 A 分子式为 C_9H_{12} ，用 Pd/C 氢化时吸收 3 当量 H_2 生成 B， C_9H_{18} 。A 在汞 (II) 存在下用 H_2SO_4 水溶液处理 A 生成两个互为异构体的酮 C 和 D。用 $KMnO_4$ 氧化 A 生成醋酸 (CH_3CO_2H) 和三羧酸 E。提出化合物 A-D 的结构，写出反应式。



E

习题 14. 末端炔烃与 Br_2 和水反应生成溴代酮。例如：



提出该反应的机理。

习题 15 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 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液反应生成沉淀，A 经 KMnO_4 热溶液氧化得 CO_2 和 Me_2CHCOOH 。B 不与银氨溶液反应，与 1 mol Br_2 反应可得六种产物。写出 A 与 B 的结构。

习题 16 化合物 A ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) 具有旋光性，将 A 用铂进行催化氢化生成 B ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)，不旋光，将 A 用 Lindlar 催化剂小心催化氢化生成 C ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$)，也不旋光，但如将 A 置于液氨中与金属钠反应，生成 D ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$)，却有旋光。推测 A，B，C，D 的结构。

习题 17 写出丙炔与 HOBr 的反应历程

习题 18 乙炔中的 C-H 键是所有 C-H 键中键能最大者，而它又是烃中酸性最强者。这两个事实是否矛盾？

习题 19 最近美国科学家利用世界上最大的绿湾射电天文望远镜 (Robert C. Byrd Green Bank Telescope, 简称 GBT) 所得到的太空数据, 发现了宇宙空间中迄今为止最大的负离子 (anion) C_8H^- 。这也是科学家在不到一年时间里所发现的第三种带负电粒子, 该发现有望对星际化学研究产生重大的影响。根据研究, C_8H^- 的产生过程如下: C_2H 自由基与 C_6H_2 分子结合, 产生一个 C_8H_2 和一个氢原子; 放射线作用让 C_8H_2 失去一个氢原子, 产生 C_8H 自由基和一个氢原子; 而后一个电子与 C_8H 结合, 产生 C_8H^- 负离子, 并释放出射线暴。(已知所有微粒均无环状结构, C_8H^- 离子的所有原子都达到稳定结构。)

1. 给出 C_8H^- 的路易斯结构式;
2. 写出 C_8H^- 产生过程的各步反应式, 各微粒均用路易斯结构式表示。

习题 20 化合物 A, 分子式为 C_7H_{10} , 经酸性高锰酸钾溶液处理后得到丙酸和 2-羰基丙酸各 1mol, 并有气泡放出。请给出:

1. A 的结构简式;
2. A 的系统命名;
3. A 有弱酸性, 请写出它和多伦试剂 (银氨溶液) 反应的方程式;
4. 请写出 A 的有弱酸性的含共轭结构的链式异构体的结构简式;

习题 21 日本的白川英树等于 1977 年首先合成出带有金属光泽的聚乙炔薄膜,发现它具有导电性。这是世界上第一个导电高分子聚合物。研究者为此获得了 2000 年诺贝尔化学奖。

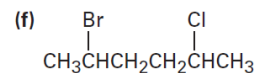
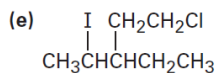
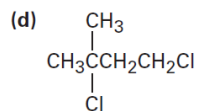
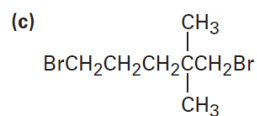
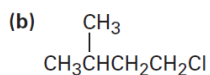
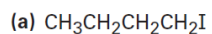
1. 写出聚乙炔分子的顺式和反式两种构型。
2. 若把聚乙炔分子看成一维晶体,指出该晶体的结构基元。
3. 简述该聚乙炔塑料的分子结构特点。
4. 假设有一种聚乙炔由 9 个乙炔分子聚合而成,聚乙炔分子中碳—碳平均键长为 140pm。

若将上述线型聚乙炔分子头尾连接起来,形成一个大环轮烯分子,请画出该分子的结构。

5. 如果 3 个乙炔分子聚合,可得到什么物质。并比较与由 9 个乙炔分子聚合而成的大环轮烯分子在结构上有什么共同之处。

第六讲 卤代烃、亲核取代反应与消除反应

习题 1.命名下列卤代烷:



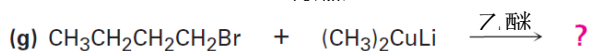
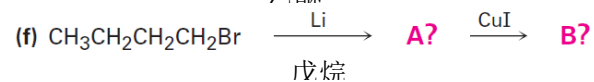
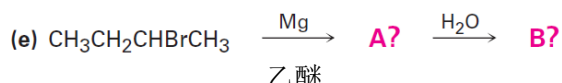
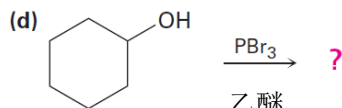
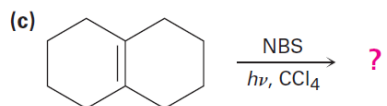
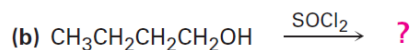
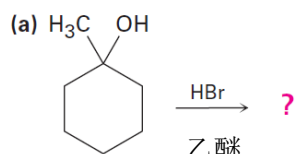
习题 2.画出与下面名称对应的结构:

- (a) 4-甲基-2,3-二氯己烷
- (b) 2-甲基-4-乙基-4-溴己烷
- (c) 2,2,4,4-四甲基-3-碘戊烷
- (d) 顺-2-乙基-1-溴环戊烷

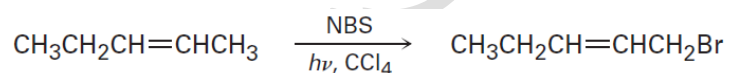
习题 3.如何从环戊烯和任何其他需要的试剂开始制备下列化合物? 所有产物均可以作为之后的原料。

- (a) 氯代环戊烷
- (b) 甲基环戊烷
- (c) 3-溴环戊烯
- (d) 环戊醇
- (e) 环戊基环戊烷
- (f) 1,3-环戊二烯

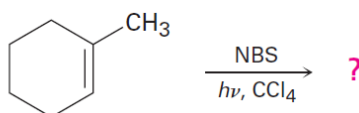
习题 4. 预测下列反应的产物：



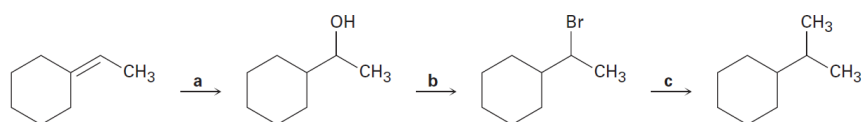
习题 5. 一位化学家需要大量的 1-溴-2-戊烯用于合成的起始物，于是决定进行 NBS 溴代反应。下面的合成计划有什么错误？除了生成想要的产物之外还会生成什么副产物？



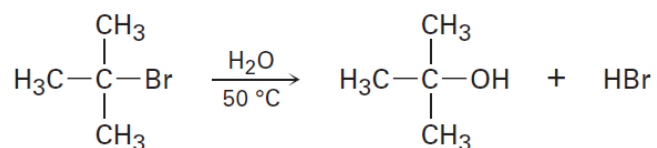
习题 6.1-甲基环己烯与 NBS 的反应会生成什么产物？你会把该反应作为合成的一部分吗？



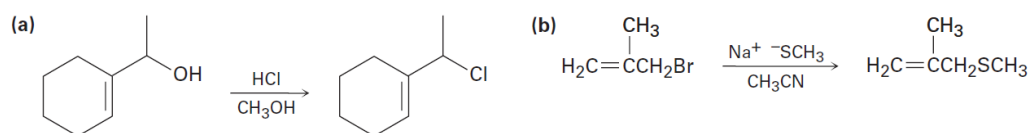
习题 7. 指出下图中试剂 a-c:



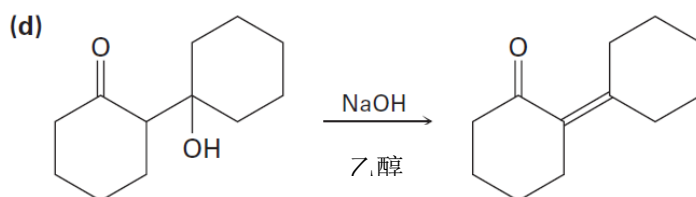
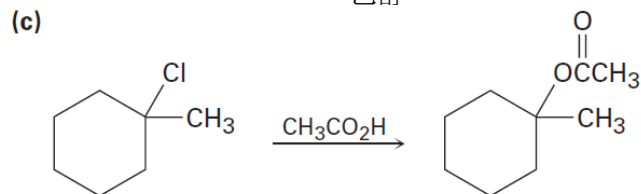
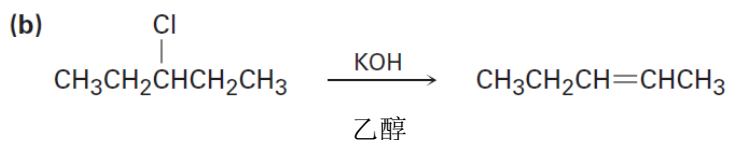
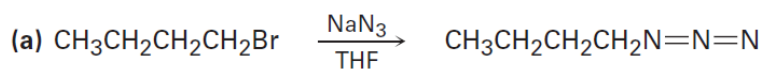
习题 8. 提出下列反应的机理。



习题 9. 预测下列取代反应可能是 S_N1 还是 S_N2 :



习题 10. 说出下列反应可能是 S_N1 、 S_N2 、 $E1$ 、 $E1cB$ 还是 $E2$:



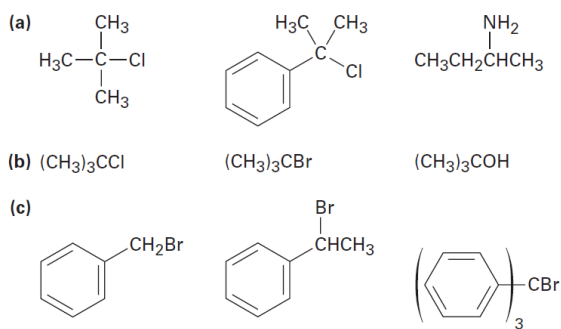
习题 11. 下列各对化合物中哪个与 OH^- 进行 S_N2 反应更快?

- (a) CH_3Br 和 CH_3I
- (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ 在乙醇中和在二甲亚砜中
- (c) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ 和 CH_3Cl
- (d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$ 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$

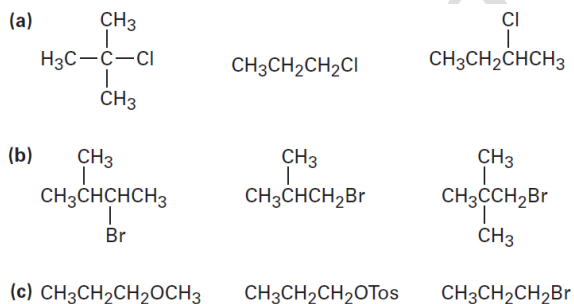
习题 12. 你预计 1-溴丙烷和下列试剂反应的产物是什么?

- (a) NaNH_2 (b) $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ (c) NaI
- (d) NaCN (e) $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ (f) Mg , 之后用 H_2O

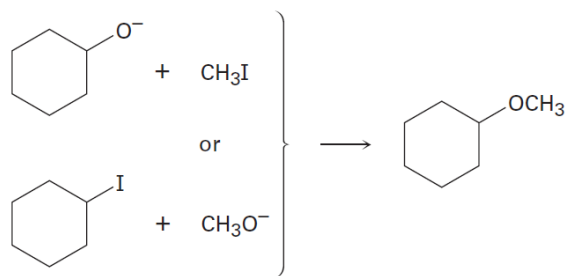
习题 13. 对下列各组化合物按照 S_N1 反应活性排序:



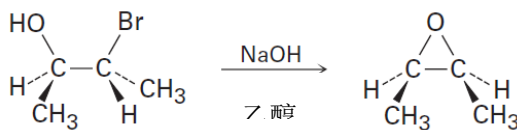
习题 14. 对下列各组化合物按照 S_N2 反应活性排序:



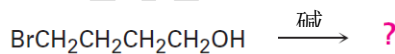
习题 15. 醚通常能够通过烷氧负离子, RO^- 与卤代烷的 S_N2 反应被制备。假设你想要制备甲基环己基醚。你应该选择下面的哪条路线? 请解释。



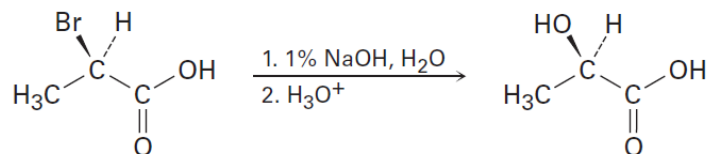
习题 16. 当用碱处理时, 溴代醇能够被转化为环氧化物。提出机理, 使用弯箭头表示电子流动。



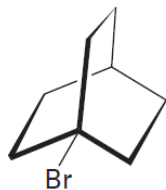
习题 17. 4-溴-1-丁醇与碱反应的产物可能是什么?



习题 18. S_N2 反应伴随着构型翻转而发生, S_N1 反应伴随着消旋化发生。然而下列反应以完全的构型保持而发生。提出机理。

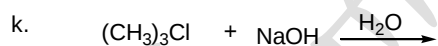
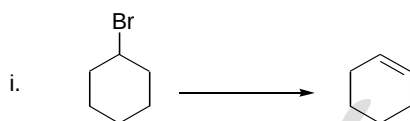
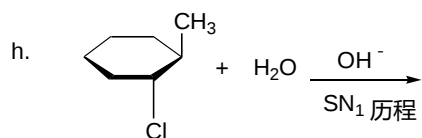
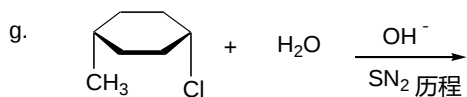
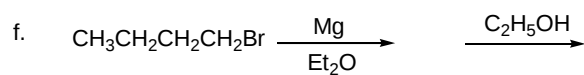
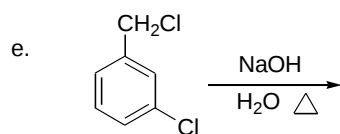
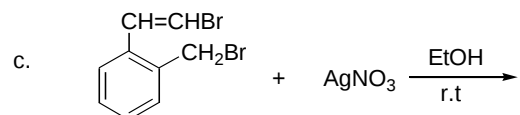
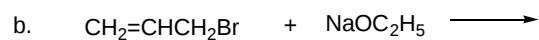
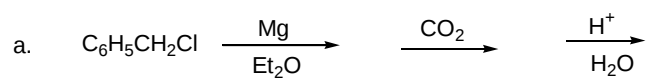


习题 19. 下面的三级溴代烷既难通过 S_N1 机理又不通过 S_N2 机理发生亲核取代反应。请解释。



习题 20. 除了不发生取代反应之外，上题中的溴代烷用碱处理也不发生消除反应。请解释。

习题 21 写出下列反应的主要产物，或必要溶剂或试剂



第七讲 醇

习题 1. 画出并命名分子式 $C_5H_{12}O$ 的八个属于醇类的构造异构体，标出手性碳原子。

习题 2. 上题中指出的八个醇哪些与 CrO_3 在酸性水溶液中反应？画出每个反应会得到的产物。

习题 5. 你从 1-戊醇与下列试剂的反应能够获得什么产物？

- (a) PBr_3 (b) SOCl_2
(c) $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$ (d) DMP

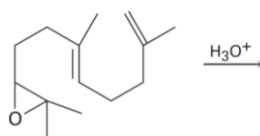
习题 6. 你如何从 2-苯基乙醇制备下列化合物？

- (a) 苯乙烯 ($\text{PhCH}=\text{CH}_2$) (b) 苯乙醛 (PhCH_2CHO)
(c) 苯乙酸 ($\text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) (d) 苯甲酸
(e) 乙苯 (f) 苯甲醛
(g) 1-苯乙醇 DMP (h) 2-苯基-1-溴乙烷

习题 7. 你如何从 1-苯基乙醇制备下列化合物？可能需要不止一步。

- (a) 苯乙酮 (PhCOCH_3) (b) 苯甲醇
(c) 间溴苯甲酸 (d) 2-苯基-2-丙醇

习题 8. 下图中的底物在酸催化下形成不含双键的二醇产物。请写出产物的结构与其形成的机理。

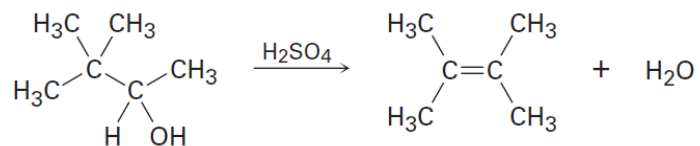


习题 9.1-甲基环己醇与下列试剂是否反应？若反应，会获得什么产物？

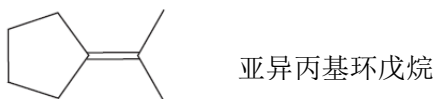
- (a) HBr (b) NaH (c) H_2SO_4 (d) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

答案：

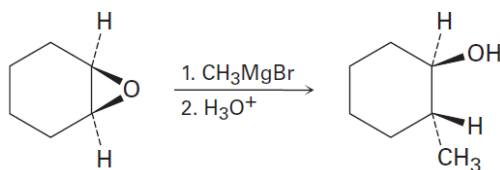
习题 10. 醇的酸催化脱水的中间体是碳正离子的证据来自于有时会观察到重排的发生。提出机理解释从 3,3-二甲基-2-丁醇形成 2,3-二甲基-2-丁烯。



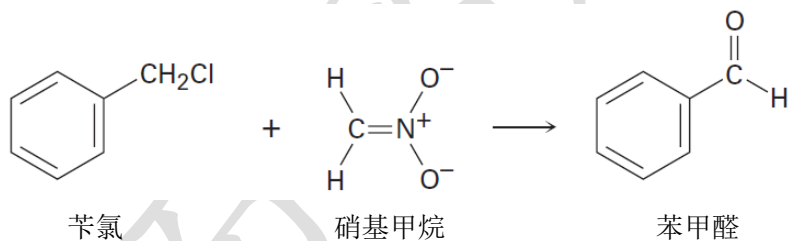
习题 11. 2,2-二甲基环己醇的酸催化脱水生成 1,2-二甲基环己烯和亚异丙基环戊烷。提出机理解释两种产物的形成。



习题 12. 环氧化物与格氏试剂反应生成醇。提出机理。

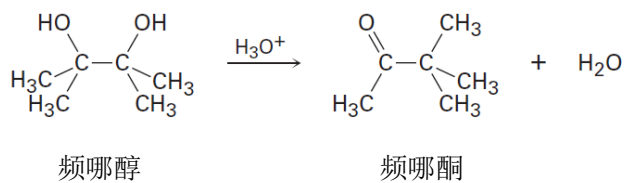


习题 13. 苄氯能够通过被硝基甲烷和碱处理而被转化为苯甲醛。反应涉及到一开始硝基甲烷被转化为其负离子，之后与苄氯发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应和随后的 $\text{E}2$ 反应。写出详细的机理，使用弯箭头指示每一步的电子流动。



习题 14. 化合物 A, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 与稀硫酸在 25°C 发生反应生成两种烯烃 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 的混合物。主要烯烃产物 B 用臭氧处理之后用醋酸中的锌还原只生成环戊酮。写出涉及到的反应，确定 A 和 B。

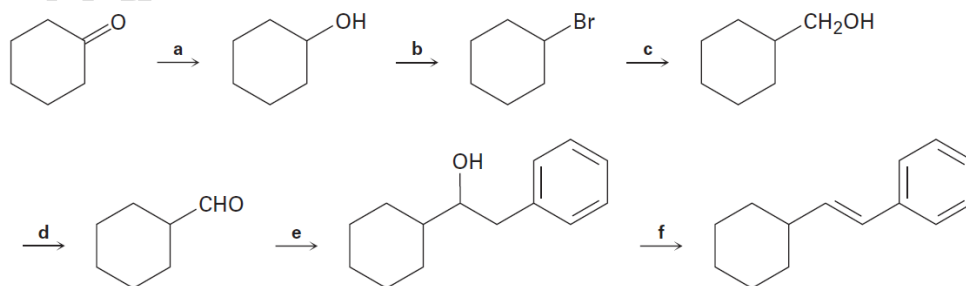
习题 15 2,3-二甲基-2,3-丁二醇常用名是频哪醇。当与酸加热时，频哪醇重排为频哪酮（3,3-二甲基-2-丁酮）。提出该反应的机理。



习题 16. 从环己酮作为唯一碳源，提出二环己亚基的合成。

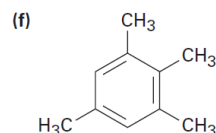
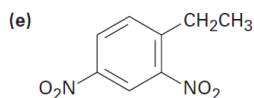
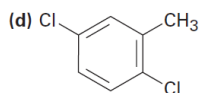
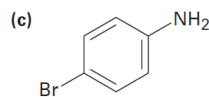
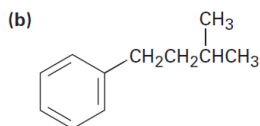
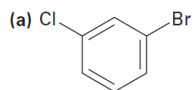


习题 17. 指出下图中试剂 a-f.



第八讲 苯、芳香烃

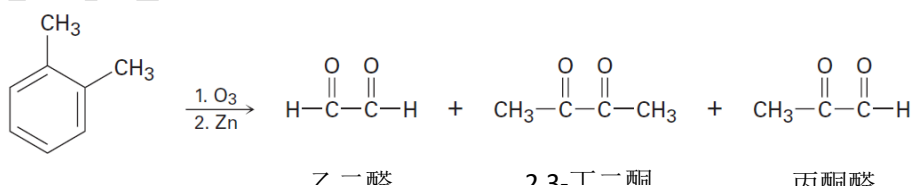
习题 1.命名下列化合物:



习题 2.提出符合下列描述的芳香烃:

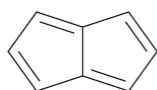
- (a) C_9H_{12} ; 用溴取代芳环上的氢只生成一种 $C_9H_{11}Br$ 产物
- (b) $C_{10}H_{14}$; 用氯取代芳环上的氢只生成一种 $C_{10}H_{13}Cl$ 产物
- (c) C_8H_{10} ; 用溴取代芳环上的氢生成三种 C_8H_9Br 产物
- (d) $C_{10}H_{14}$; 用氯取代芳环上的氢生成两种 $C_{10}H_{13}Cl$ 产物

习题 3.在 1932 年, A.A.Levine 和 A.G.Cole 研究了邻二甲苯的臭氧化并分离出三种产物: 乙二醛、2,3-二丁酮和丙酮醛:

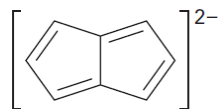


如果邻二甲苯是两种结构的共振杂化体,你预计三种产物形成的比例是多少? 实际上的比例是 3 份乙二醛、1 份 2,3-二丁酮和 2 份丙酮醛。你可以推出关于邻二甲苯的结构什么结论?

习题 4. 并环戊二烯是最为不可捉摸的分子，只在液氮的温度下被分离。然而并环戊二烯二负离子非常常见并且很稳定。请解释。



并环戊二烯



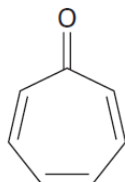
并环戊二烯二负离子

习题 5.3-氯环丙烷用 AgBF_4 处理时生成 AgCl 沉淀和一种稳定产物的溶液。该产物的可能结构是什么，其与休克尔规则的关系是什么？你认为该产物中氢的化学环境有几种？

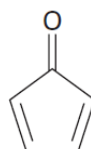


2-氯环丙烷

习题 6. 下面两个化合物一个很稳定，一个很不稳定到无法分离出来。请说出哪个是稳定的，哪个是不稳定的，并作出解释。



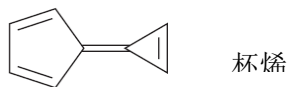
环庚三烯酮



环戊二烯酮

习题 7. 你如何将 1,3,5,7-环壬四烯转化为芳香的物质？

习题 8. 杯烯像萘一样有着对于烃来说很大的偶极矩。用共振结构解释。



习题 9.

苯和 2-甲基-1-氯丙烷在 AlCl_3 存在下形成的主要一取代产物是什么？

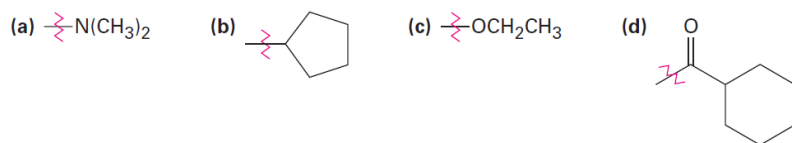
习题 10. 对下列各组化合物按照其对于芳香亲电取代反应活性排序：

- (a) 硝基苯、苯酚、甲苯、苯
- (b) 苯酚、苯、氯苯、苯甲酸
- (c) 苯、溴苯、苯甲醛、苯胺

习题 11. 解释为什么 Friedel-Crafts 烷基化经常导致多取代但 Friedel-Crafts 酰基化不会。

习题 12. 你认为（三氟甲基）苯比甲苯对亲电取代活性高还是低？请解释。

习题 13. 指出下列各基团是活化的还是钝化的，是邻对位定位的还是间位定位的：



习题 14. 预测下列物质硝化的主要产物。哪些反应比苯快，哪些比苯慢？

- (a) 溴苯 (b) 硝基苯 (c) 苯甲酸
(d) 硝基苯 (e) 苯磺酸 (f) 甲氧基苯

习题 15. 按照其对亲电取代的活性对下列各组化合物排序。

- (a) 氯苯、邻二氯苯、苯
(b) 对硝基溴苯、硝基苯、苯酚
(c) 氟苯、苯甲醛、邻二甲苯
(d) 苯甲腈、对甲基苯甲腈、对甲氧基苯甲腈

习题 16. 下列物质哪些可以与氯甲烷和 AlCl_3 反应？若能反应，写出单甲基化的产物。

- | | |
|--------------|---------------|
| (a) 溴苯 | (b) 间溴苯酚 |
| (c) 对氯苯胺 | (d) 2,4-二氯硝基苯 |
| (e) 2,4-二氯苯酚 | (f) 苯甲酸 |
| (g) 对甲基苯磺酸 | (h) 2,5-二溴甲苯 |

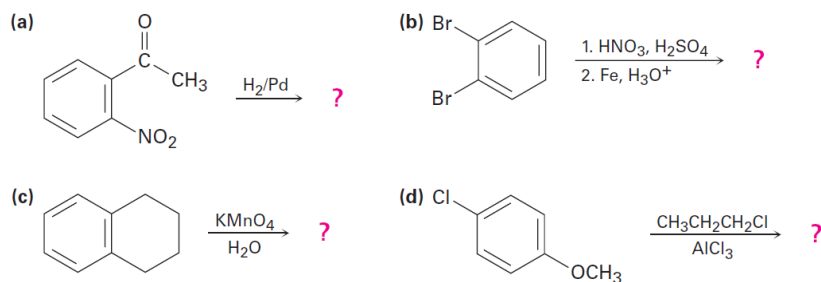
习题 17. 画出并命名下列化合物亲电氯代的主要产物：

- | | |
|------------|-----------|
| (a) 间硝基苯酚 | (b) 邻二甲苯 |
| (c) 对硝基苯甲酸 | (d) 对溴苯磺酸 |

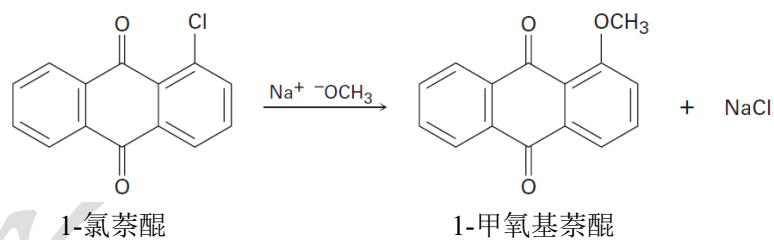
习题 18. 预测你从下列化合物的磺化中得到的主要产物：

- | | |
|----------|--------------|
| (a) 氟苯 | (b) 间溴苯酚 |
| (c) 间二氯苯 | (d) 2,4-二溴苯酚 |

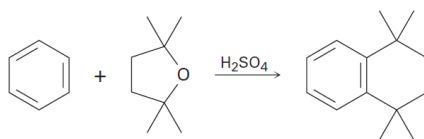
习题 19. 下列反应会生成什么产物?



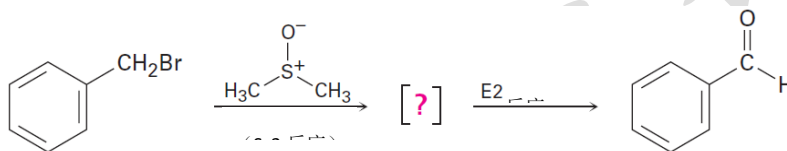
习题 20. 提出 1-氯萘醌与甲氧基负离子反应生成取代产物 1-甲氧基萘醌的机理。使用弯箭头表示每一步中电子的流动。



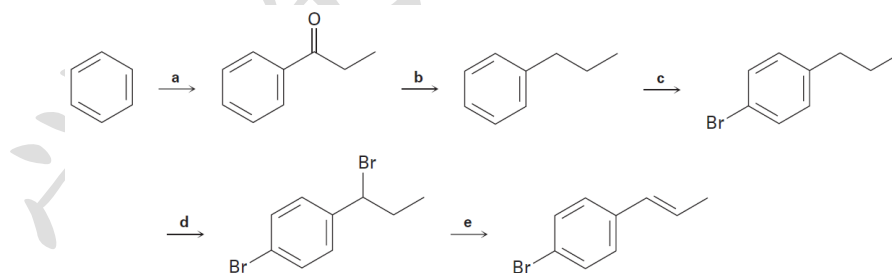
习题 21. 提出机理解释苯与 2,2,5,5-四甲基四氢呋喃的反应。



习题 22. 苄溴能够通过二甲亚砜中加热被转化为苯甲醛。画出反应中两步的机理。

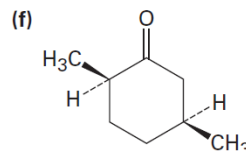
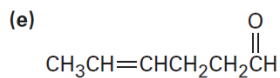
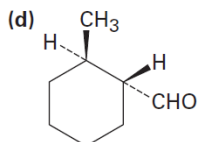
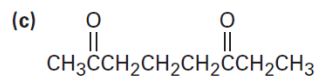
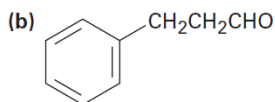
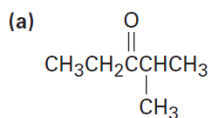


习题 23. 指出下图中字母 a-e 所表示的试剂：



第九讲 羰基化合物——醛和酮

习题 1. 命名下列醛酮:



习题 2. 画出对应于下列名称的结构:

(a) 3-甲基丁醛

(b) 4-氯-2-戊酮

(c) 苯乙醛

(d) 顺-3-叔丁基环己烷甲醛

(e) 3-甲基-3-丁酮

(f) 5-甲基-2-(1-氯乙基)庚醛

习题 3. 你如何进行下列反应? 可能需要不止一步。

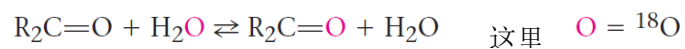
(a) 3-己炔→3-己酮

(b) 苯→间溴苯乙酮

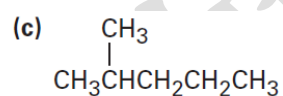
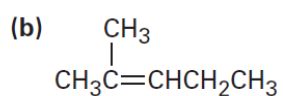
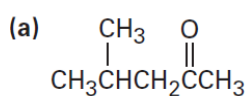
(c) 溴苯→苯乙酮

(d) 1-甲基环己烯→2-甲基环己酮

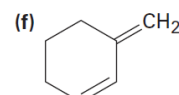
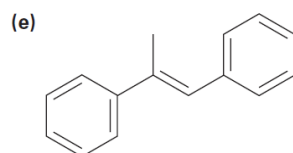
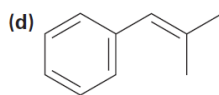
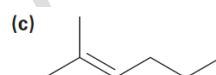
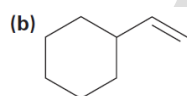
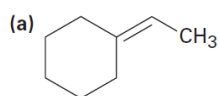
习题 4. 水中的氧主要 (99.8%) 是 ^{16}O , 但富含重同位素 ^{18}O 的水也是有的。当醛或酮溶于富含 ^{18}O 的水中时, 同位素标记会混入羰基中。请解释。



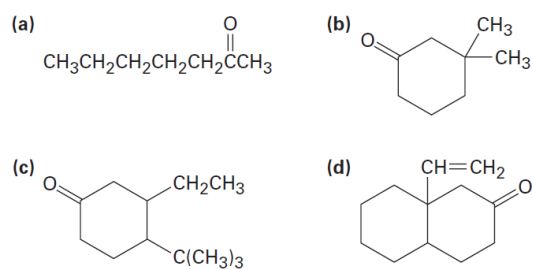
习题 5. 如何从 4-甲基-3-戊烯-2-酮, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ 制备下列化合物?



习题 6. 你可以使用什么羰基化合物和什么磷叶立德来制备下面各化合物?



习题 7. 如何使用二有机铜锂试剂的共轭加成来合成下列化合物？



习题 8. 画出分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 的七种醛和酮的构造异构体。标出手性碳原子。

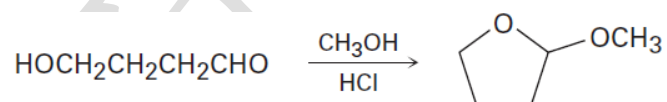
习题 9. (1) 苯乙醛和 (2) 苯乙酮与下列试剂是否反应？写出反应产物或标明不反应。

- | | |
|--|---|
| (a) NaBH_4 , 之后用 H_3O^+ | (b) Dess-Martin 试剂 |
| (c) NH_2OH , HCl 作催化剂 | (d) CH_3MgBr , 之后用 H_3O^+ |
| (e) $2 \text{CH}_3\text{OH}$, HCl 作催化剂 | (f) H_2NNH_2 , KOH |
| (g) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ | (h) HCN , KCN |

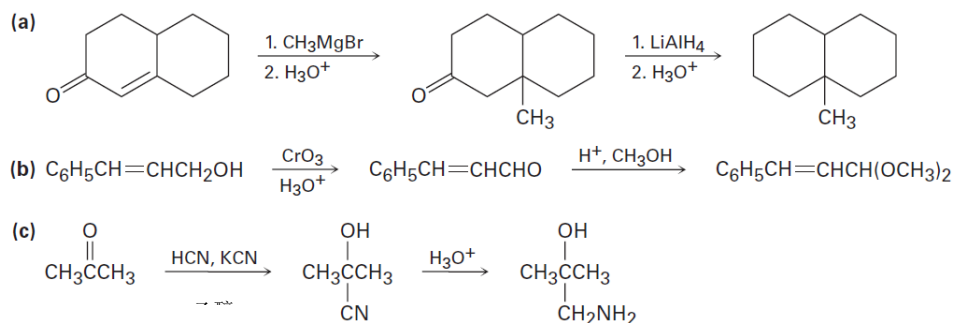
习题 10. 如何使用格氏反应来合成以下醇?

- (a) 2-丙醇 (b) 1-丁醇
(c) 1-苯基环己醇 (d) 二苯基甲醇

习题 11. 当 4-丁醛被甲醇在酸催化剂的存在下处理时, 生成 2-甲氧基四氢呋喃。请解释。



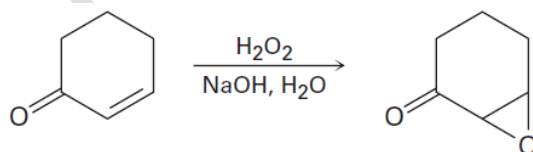
习题 12. 下面每个反应方案都含有一个或多个缺陷。每个的错在哪里？你如何改正每个方案？



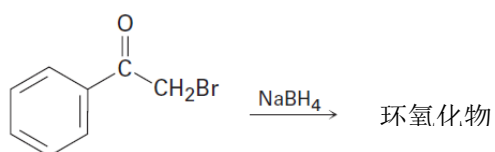
习题 13. 酮和亚甲基二甲基硫叶立德反应生成环氧化物。提出该反应的机理。



习题 14. 用过氧化氢的碱性水溶液处理 α,β -不饱和酮生成环氧酮。反应对于不饱和酮是专一的；孤立双键不反应。提出机理。



习题 15. 用 NaBH_4 处理 α -溴代酮生成环氧化物而不是溴代醇。画出环氧化物的结构，并对其形成做出解释。



习题 16. 下面哪些物质能够发生卤仿反应？

(a) CH_3COCH_3

(b) 苯乙酮

(c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

(d) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

(e) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$

第十讲 羧酸与羧酸衍生物

习题 1. 画出对应于下列名称的结构:

- | | |
|----------------|---------------|
| (a) 对溴苯乙酰胺 | (b) 间苯甲酰基苯甲酰胺 |
| (c) 2,2-二甲基己酰胺 | (d) 环己基甲酸环己酯 |
| (e) 2-环丁烯基甲酸乙酯 | (f) 丁二酸酐 |

习题 2. 画出符合下列描述的化合物:

- (a) 分子式为 C_6H_9ClO 的三种酰氯
(b) 分子式为 $C_7H_{11}NO$ 的三种酰胺

习题 3. 预测丙酰氯与下列试剂反应的产物:

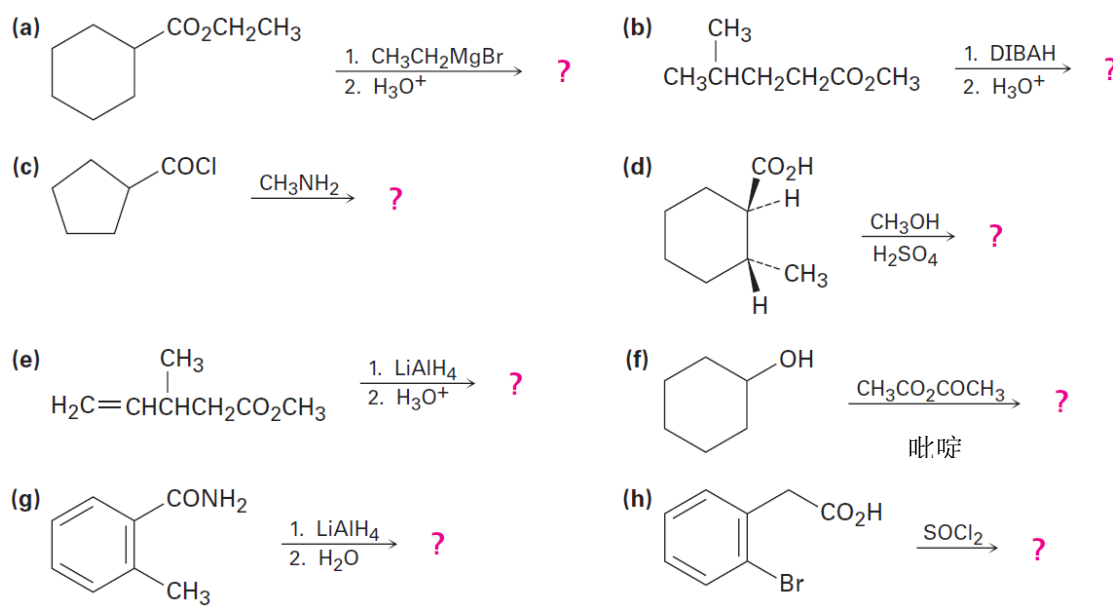
- | | |
|---|---|
| (a) $\text{Li(Ph)}_2\text{Cu}$, 在乙醚中 | (b) LiAlH_4 , 之后用 H_3O^+ |
| (c) CH_3MgBr , 之后用 H_3O^+ | (d) H_3O^+ |
| (e) 环己醇 | (f) 苯胺 |
| (g) $\text{CH}_3\text{CO}_2^- \text{Na}^+$ | |

习题 4. 如何从丁酸制备下列化合物? 已制备的产物可以作为原料使用。

- | | | |
|----------|----------|-------------|
| (a) 1-丁醇 | (b) 丁醛 | (c) 1-溴丁烷 |
| (d) 戊腈 | (e) 1-丁烯 | (f) N-甲基戊酰胺 |
| (g) 丁基苯 | | |

答案:

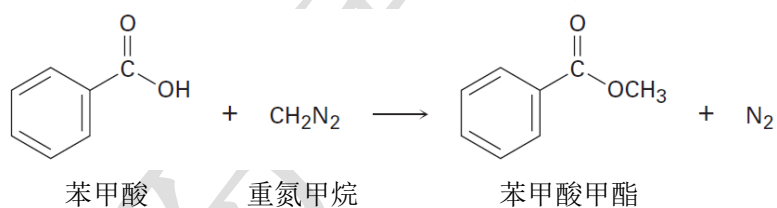
习题 5. 预测下列反应的产物（所有的水解都是后处理步骤）：



习题 6. 写出从下列试剂开始制备苯乙酮（甲基苯基酮）的方法：

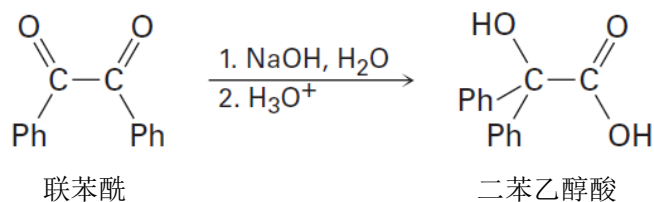
- (a) 苯 (b) 溴苯 (c) 苯甲酸甲酯
(d) 苯甲腈 (e) 苯乙烯

习题 7. 一个制备甲酯的常用方法是通过羧酸和重氮甲烷， CH_2N_2 的反应。

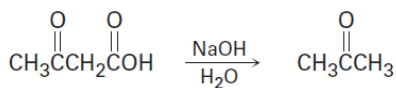


已知该反应是极性反应。画出重氮甲烷所有的共振结构式，并据此给出该反应的机理。

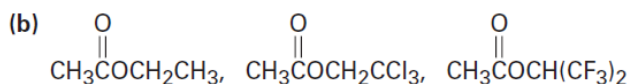
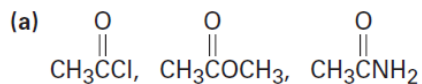
习题 8. 下面的被称为二苯乙醇酸重排的反应是通过典型的羰基的反应发生的。提出机理(Ph=苯基)。



习题 9. 在离羧基两个原子处有第二个羰基的羧酸用碱处理时经过烯醇负离子中间体发生失去 CO_2 (脱羧)。写出脱羧反应的机理，用弯箭头表示每一步中的电子流动。



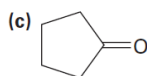
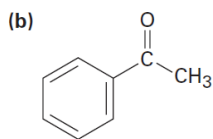
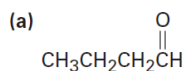
习题 10. 按照其对于酰基亲核取代的活性对下列各组物质排序：



习题 11 一个需要合成 2,2-二甲基戊酸的化学家决定通过 2-甲基-2-氯戊烷和 NaCN 的反应，随后水解产物来制备。然而在进行这一系列反应之后，并没有得到想要的产物。你认为哪里出了问题？

第十一讲 缩合反应

习题 1. 预测下列化合物羟醛反应的产物：



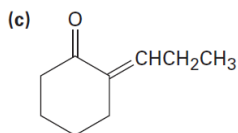
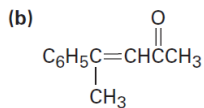
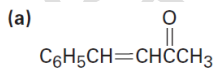
习题 2. 画出 4-甲基-4-羟基-2-戊酮碱催化下生成 2 当量丙酮的逆羟醛反应是如何发生的。

习题 3. 下列化合物中哪些是羟醛缩合产物？每个的醛或酮前驱体是什么？

(a) 2-甲基-2-羟基戊醛

(b) 4-甲基-5-乙基-4-烯-3-酮

习题 4. 下列哪些化合物可以通过交叉的羟醛反应被制备？画出每个例子中你会用到的反应物。

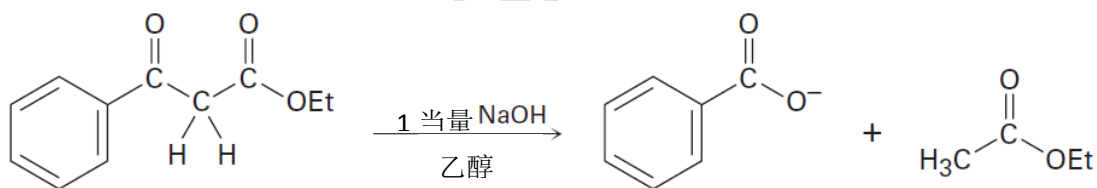


习题 5. 用碱处理 1,3-二酮如 2,4-戊二酮不会生成羟醛缩合产物。请解释。

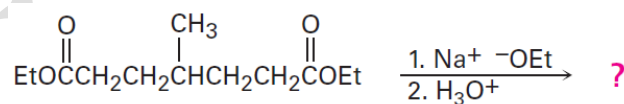
习题 6. 画出你预计从下列酯的 Claisen 缩合中所得到的产物：

- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (b) 苯乙酸乙酯 (c) 环己基乙酸乙酯

习题 7. Claisen 缩合是可逆的，因此 β -酮酯能够被碱裂解为两个碎片。使用弯箭头指示电子流动，画出该裂解反应是如何发生的。



习题 8. 如下的反应会生成什么产物？

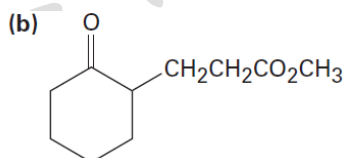
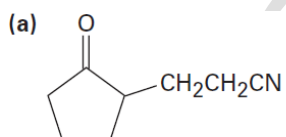


习题 9. 3-甲基庚二酸二乙酯的 Dieckmann 环化生成两种 β -酮酯产物的混合物。它们的结构是什么，为什么会生成混合物？

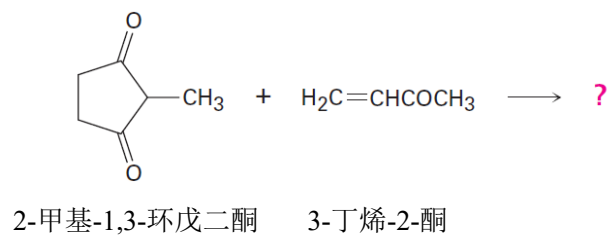
习题 10. 你从碱催化的 2,4-戊二酮与下列每个 α,β -不饱和受体的 Michael 反应中能够获得什么产物？

- (a) 2-环己烯酮 (b) 丙烯腈 (c) 2-丁烯酮

习题 11. 画出你如何使用烯胺反应来制备下列每个化合物：



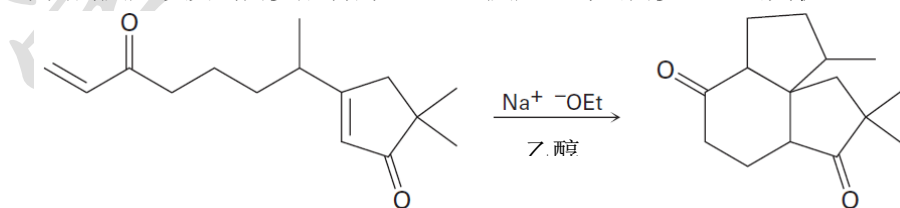
习题 12. 2-甲基-1,3-环戊二酮与 3-丁烯-2-酮的 Robinson 成环反应的产物是什么？



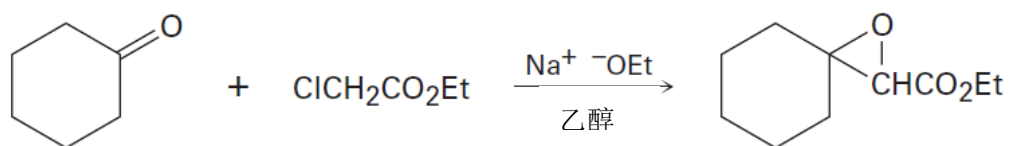
习题 13. 你预计下列化合物中哪些会发生自身的羟醛缩合？画出成功反应的产物。

- | | |
|---------------|----------------|
| (a) 三甲基乙醛 | (b) 环丁酮 |
| (c) 二苯酮（二苯基酮） | (d) 3-戊酮 |
| (e) 癸醛 | (f) 3-苯基-2-丙烯醛 |

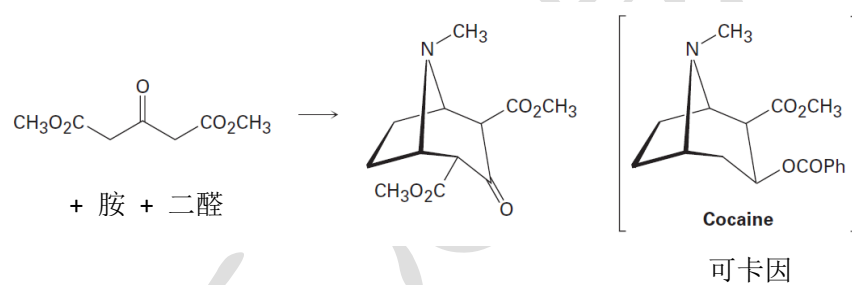
习题 14. 下面的反应涉及到两步成功的 Michael 反应。写出两步，画出其机理。



习题 15. Darzen 反应涉及到氯乙酸乙酯和酮生成环氧酯的两步碱催化的缩合。画出其机理。



习题 16. 可卡因已经通过以丙酮二羧酸二甲酯、胺和二醛的 Mannich 反应（习题 23.64）开始的一系列反应而被制备。画出胺和二醛的结构。

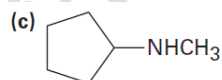
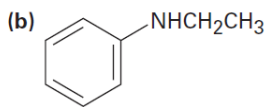
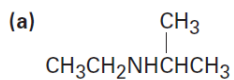


第十二讲 含氮化合物——胺和腈

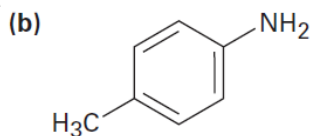
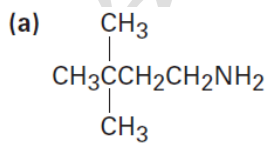
习题 1. 画出符合下列名称的化合物:

- (a) 三异丙胺 (b) 三烯丙胺
 (c) N-甲基苯胺 (d) N-乙基-N-甲基环戊胺
 (e) N-异丙基环己胺

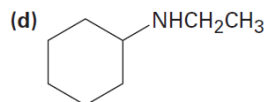
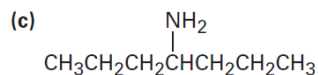
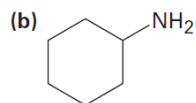
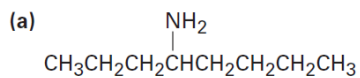
习题 2. 下列胺可以如何通过还原胺化而被制备?



习题 3. 你如何使用 Hofmann 重排与 Curtius 重排从羧酸衍生物制备下列胺?



习题 4. 你预计下列胺的 Hofmann 消除会生成什么产物？如果生成不止一种产物的话，指出哪种是主要的。



习题 5. 提出从苯合成下列化合物的合成路线：

(a) N,N-二甲基苯胺

(b) 对氯苯胺

(c) 间氯苯胺

(d) 2,4-二甲基苯胺

习题 8. 你如何从苯制备下列化合物？方案中要使用重氮正离子取代反应。

(a) 对溴苯甲酸

(b) 间溴苯甲酸

(c) 间氯溴苯

(d) 对甲基苯甲酸

(e) 1,2,4-三溴苯

习题 9. 你如何从 1-丁醇制备下列物质？所有已合成的物质可以作为原料。

- | | | |
|--------|---------------|--------|
| (a) 丁胺 | (b) 二丁胺 | (c) 丙胺 |
| (d) 戊胺 | (e) N,N-二甲基丁胺 | (f) 丙烯 |

习题 10. 你如何从戊酸制备下列物质？

- | | | |
|-----------|--------|--------|
| (a) 戊酰胺 | (b) 丁胺 | (c) 戊胺 |
| (d) 2-溴戊酸 | (e) 己腈 | (f) 己胺 |

习题 11. 你如何从下列起始原料制备戊胺？

- | | | |
|---------|----------|----------|
| (a) 戊酰胺 | (b) 戊腈 | (c) 1-丁烯 |
| (d) 己酰胺 | (e) 1-丁醇 | (f) 5-癸烯 |
| (g) 戊酸 | | |

习题 12. 预测下列反应的产物。如果生成了不止一种产物，说出哪种是主要的。

