



清北学堂集中培训课程导学资料

(2014 年寒假集中培训课程使用)

QBXT/JY/DX2013/12-4-8

2014 年寒假化学竞赛提高班导学

(第四次)

资料说明

本导学用于学员在实际授课之前，了解授课方向及重难点。同时还附上部分知识点的详细解读。每个班型导学共由 4 次书面资料构成。此次发布的为第四次导学。4 次导学的相应关联以及课程详细授课内容，请参见相应班型的详细授课大纲。寒假授课即将开始，除现场授课及答疑外，欢迎大家参加寒假之后的在线答疑活动。祝大家在寒假中收获良多，学习进步！

自主招生邮箱: wanglj@qbxt.cn

数学竞赛邮箱: cuid@qbxt.cn

物理竞赛邮箱: lin@qbxt.cn

化学竞赛邮箱: zhouk@qbxt.cn

生物竞赛邮箱: zhangw@qbxt.cn

理科精英邮箱: wanglj@qbxt.cn

2013-12-25 发布

清北学堂教学研究部

有机化学

【学习目标】

一. 有机物的系统命名方法与有机反应类型。

这是学习有机化学的基础，只有知道这个物质是什么才知道他会如何进行反应，虽然近几年不会考察有机物的命名问题，但是我们还是要进行了解，有机物的反应类型同样

二. 有机化合物基本类型以及相关反应：烷、烯、炔、环烃、芳香烃基本性质。

这部分是重点内容，有机物的特征官能团的反应是有机化学的本质，只有清楚了各个官能团能进行什么样子的反应，才能够把有机推断题目做的更好。

三. 卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、酸及其衍生物的各种反应。

这是作为竞赛内容的核心部分，非常重要的内容，希望大家一定要了解各类物质的代表反应，相关的反应，以及各类物质间是如何相互转化的。以及相关反应的延伸，人名反应等等。

四. 有机合成的初步知识

虽然竞赛中是没有合成题目出现的，但是大家了解下有机合成的相关知识，题目，对大家记忆有机化学的反应，训练思维能力是很有帮助的

五. 天然高分子与合成高分子化学的初步知识。

这部分内容虽然不要求记住，但是大家一定要多做了解！

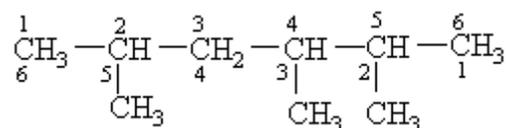
【知识概要】

根据 IUPAC 命名法及 1980 年中国化学学会命名原则，按各类化合物分述如下。

1. 带支链烷烃

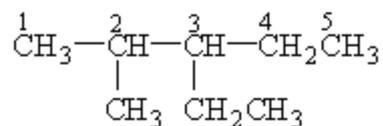
主链 选碳链最长、带支链最多者。

编号 按最低系列规则。从靠侧链最近端编号，如两端号码相同时，则依次比较下一取代基位次，最先遇到最小位次定为最低系统（不管取代基性质如何）。例如，



命名为 2, 3, 5-三甲基己烷，不叫 2, 4, 5-三甲基己烷，因 2, 3, 5 与 2, 4, 5 对比是最低系列。

取代基次序 IUPAC 规定依英文名第一字母次序排列。我国规定采用立体化学中“次序规则”：优先基团放在后面，如第一原子相同则比较下一原子。例如，

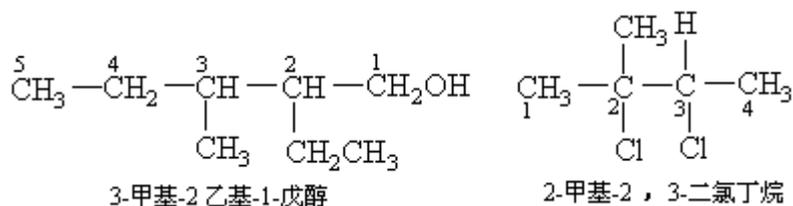


称 2-甲基-3-乙基戊烷，因 $-\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$ ，故将 $-\text{CH}_3$ 放在前面。

2. 单官能团化合物

主链 选含官能团的最长碳链、带侧链最多者，称为某烯（或炔、醇、醛、酮、酸、酯、……）。卤代烃、硝基化合物、醚则以烃为母体，以卤素、硝基、烃氧基为取代基，并标明取代基位置。

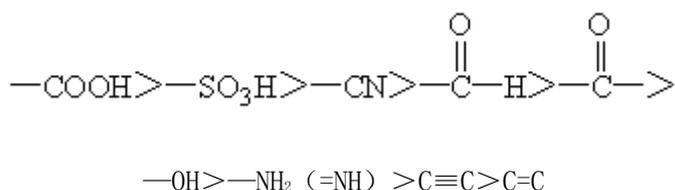
编号 从靠近官能团（或上述取代基）端开始，按次序规则优先基团列在后面。例如，



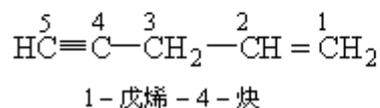
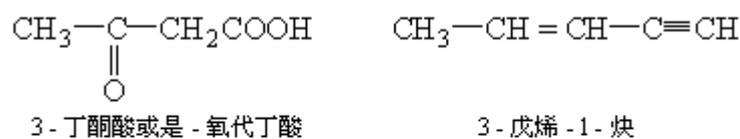
3. 多官能团化合物

(1) 脂肪族

选含官能团最多（尽量包括重键）的最长碳链为主链。官能团词尾取法习惯上按下列次序，

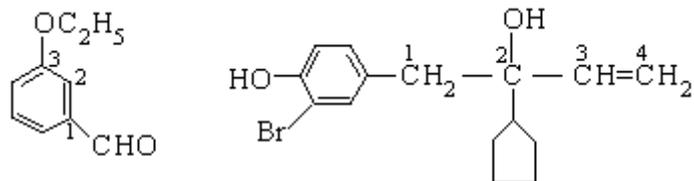


如烯、炔处在相同位次时则给双键以最低编号。例如，



(2) 脂环族、芳香族

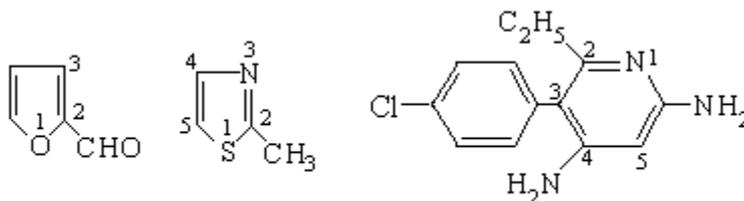
如侧链简单，选环作母体；如取代基复杂，取碳链作主链。例如：



3-乙氧基苯甲醛 1-(4-羟基-3-溴苯基)-2-环戊基-3-丁烯-2-醇
(选苯为母体, CHO 为词尾) (选醇作为词尾)

(3) 杂环

从杂原子开始编号, 有多种杂原子时, 按 O、S、N、P 顺序编号。例如:

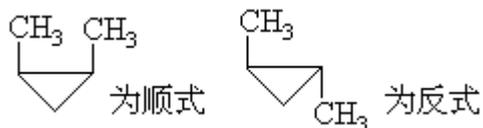


2-呋喃甲醛(糠醛) 2-甲基噻唑 2-乙基-3-(4-氯苯基)-4,6-二氨基吡啶

4. 顺反异构体

(1) 顺反命名法

环状化合物用顺、反表示。相同或相似的原子或基因处于同侧称为顺式, 处于异侧称为反式。例如,



(2) Z, E 命名法

化合物中含有双键时用 Z、E 表示。按“次序规则”比较双键原子所连基团大小, 较大基团处于同侧称为 Z, 处于异侧称为 E。

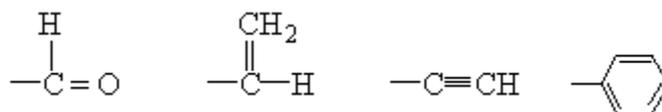
次序规则是:

(I) 原子序数大的优先, 如 $I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > H$, 未共享电子对: 为最小;

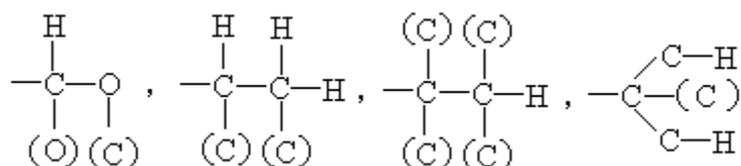
(II) 同位素质量高的优先, 如 $D > H$;

(III) 二个基团中第一个原子相同时, 依次比较第二、第三个原子;

(IV) 重键

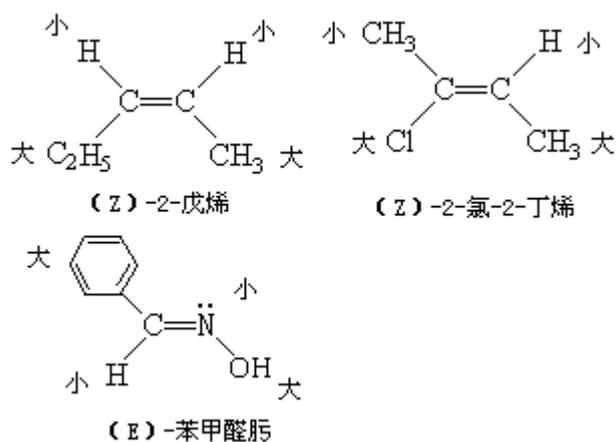


分别可看作



(V) Z 优先于 E, R 优先于 S。

例如

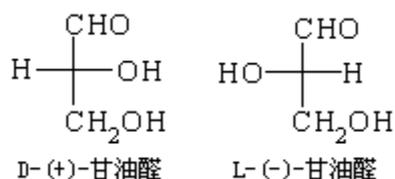


(E)-苯甲醛肟

5. 旋光异构体

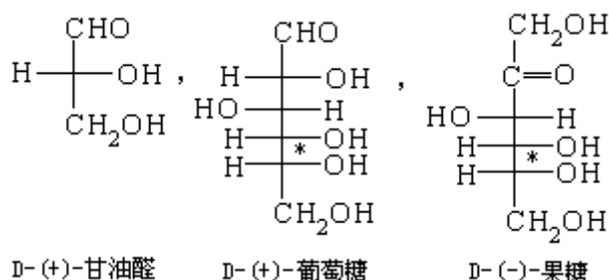
(1) D, L 构型

主要应用于糖类及有关化合物，以甘油醛为标准，规定右旋构型为 D，左旋构型为 L。凡分子中离羰基最远的手性碳原子的构型与 D-(+)-甘油醛相同的糖称 D 型；反之属 L 型。例如，



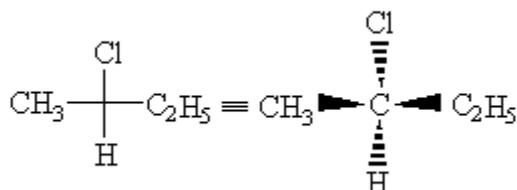
氨基酸习惯上也用 D、L 标记。除甘氨酸无旋光性外， α -氨基酸碳原子的构型都是 L 型。

其余化合物可以通过化学转变的方法，与标准物质相联系确定。例如：

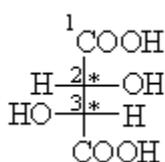


(2) R, S 构型

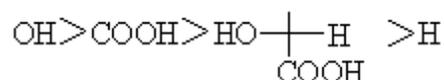
含一个手性碳原子化合物 Cabcd 命名时，先将手性碳原子上所连四个原子或基团按“次序规则”由大到小排列（比如 $a > b > c > d$ ），然后将最小的 d 放在远离观察者方向，其余三个基团指向观察者，则 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 顺时针为 R，逆时针为 S；如 d 指向观察者，则顺时针为 S，逆时针为 R。在实际使用中，最常用的表示式是 Fischer 投影式，例如：



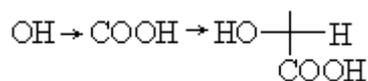
称为 (R)-2-氯丁烷。因为 $\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$ ，最小基团 H 在 C 原子上下（表示向后），处于远离观察者的方向，故命名法规定 $\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3$ 顺时针为 R。又如，



命名为 (2R, 3R) - (+) - 酒石酸，因为



C_2 的 H 在 C 原子左右（表示向前），处于指向观察者的方向，故按命名法规定，虽然



逆时针， C_2 为R。 C_3 与 C_2 亦类似

二. 异构现象和立体化学

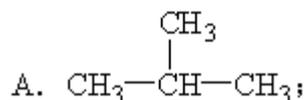
具有相同分子式而有不同的分子结构、性质相异的化合物叫做同分异构体。

1. 构造异构

分子式相同而构造式不同，即分子中原子互相连接的方式和次序不同，称构造异构。有碳架异构、位置异构、官能团异构、互变异构。

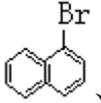
【例 1】 C_4H_{10} 的烃中没有 $-CH_2-$ ，这个化合物的构造式如何？

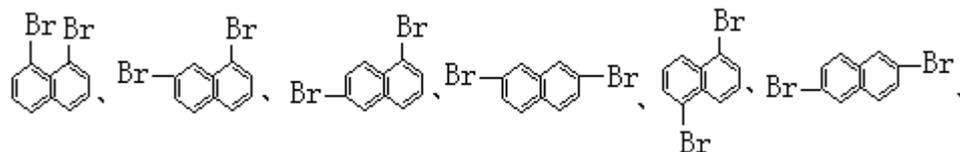
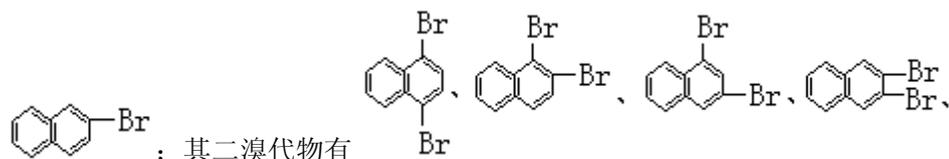
解： C_4H_{10} 有二个碳架异构体：



B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，故答案为 A。

【例 2】 某有机化合物分子式为 $C_{10}H_8$ ，其一溴代化合物有 2 种，其二溴代化合物有几种？

解： 此化合物为萘 。其一溴代物有两种位置异构体 、



10 种位置异构体。

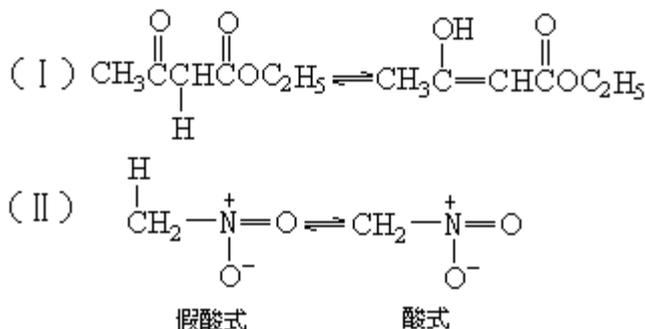
【例 3】 丁醇的同分异构体是哪一个？

- A. 2-丁酮 B. 乙酸乙酯 C. 丁酸 D. 乙醚

解：丁醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和乙醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 分子式相同，均为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ，但官能团不同，为官能团异构，故答案为 D。

【例 4】 写出乙酰乙酸乙酯（I）、硝基甲烷（II）的互变异构体。

解：



β -酮酯类以及脂肪硝基化合物在酸或碱催化作用下，有酮式和烯醇式异构体同时存在，并迅速互变，构成动态平衡体系，称互变异构体。它们在化学上可以区分，并能各自分离成纯物质，其差异在于电子分布和某一相对流动原子或基团位置不同（大多数情况下是 H）。能使烯醇式稳定的因素有：（1）能使双键稳定的因素，如 $\text{C}=\text{O}$ 或 Ph 能与 $\text{C}=\text{C}$ 双键共轭；（2）分子内氢键的形成。

2. 立体异构

构造式相同但原子或基团在空间的排列不同（即构型不同）产生的异构现象叫立体异构。如顺反异构、对映异构。

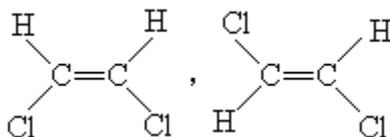
（1）顺反异构

分子中存在双键或环等限制旋转的因素，使分子中某些原子或基团在空间位置不同，产生顺反异构现象。双键可以是 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 。双键产生顺反异构体的条件是双键两端每个原子所连二基团或原子不同。

【例 1】 下列物质哪一个可能以顺反异构体形式存在？

- | | |
|--|--|
| A. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$; | B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$; |
| C. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$; | D. $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ |

解： C。因为 A. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 有一个 C 原子上所连二个原子相同，B. 均为 σ 键可自由旋转，D. 取代苯只有位置异构，所以均不能产生顺反异构体。而 C. 有两种位置异构体，其中 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 的 C 原子上所连二个基团相同，无顺反异构体；而 $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 每个 C 原子上所连二个基团均不相同，故有顺反异构体。



(2) 对映异构 (旋光异构)

对映异构仅存在于具有手性的分子中, 一个分子与其镜像不能重合叫手性分子。Van't Hoff 总结了很多系列观察结果, 提出判断分子是否具有手性的结论如下:

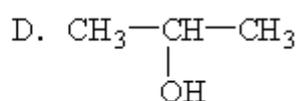
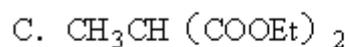
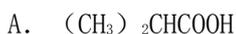
①通式 CH_3X , CH_2X_2 或 CH_2XY 只有一种化合物, 为非手性分子。

②通式 CHXYZ (H 、 X 、 Y 、 Z 均不相同) 有二个对映异构体, 为手性分子。即当一个 C 原子上连有四个不同基团时, 该碳原子为手性碳原子; 当一个分子含有一个手性碳原子时该分子为手性分子; 含有多于一个手性碳原子时该分子不一定产生对映异构体; 当一个分子有对映异构体时, 不一定必须含有手性碳原子。

推而广之, 任何四面体原子连有四个不同基团时称为手性原子或手性中心。如果连结在四面体中心原子上的基团有二个或二个以上相同, 分子与镜像能重合, 则该分子没有手性。

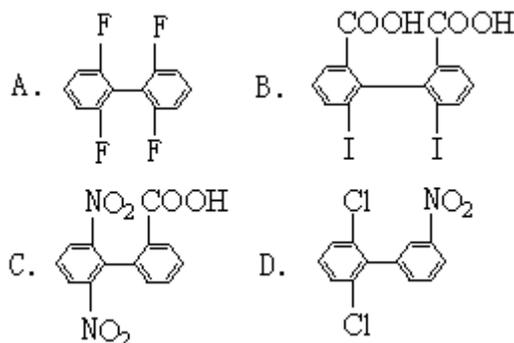
判定分子手性最直观的方法是构成分子及其镜像的模型, 试验它们能否重合, 但这是费时而麻烦的。另一种有助我们判别手性分子的方法是寻找分子中有否对称因素, 具有对称面 m 、对称中心 i 或交替对称轴 S 的分子无手性。具有对称轴的分子不一定没有手性。对一般有机化合物有无 m , i 就可判别有无手性。

【例 2】 下列化合物中哪一种可能有对映异构体?



解: 检查每个碳原子, 发现 B 中 C_2 上所连四个基团不同, 故为手性分子, 存在对映异构体。

【例 3】 在下列化合物中, 哪一个能拆分出对映异构体?



解：A、C、D 均有对称面，B 无对称面和对称中心，故为手性分子，有对映异构体。

对映异构体的物理性质（如熔点、沸点、溶解度、折光率）、红外光谱，与一般试剂的反应速率都是相同的，其不同点只表现在与其它手性物质作用时，如在手性溶剂中溶解度不同，与手性试剂作用的反应速率不同。如 D-（+）-葡萄糖在动物代谢中有营养价值，而 D-（-）-葡萄糖没有。左旋氯霉素有抗菌作用，而其对映体无疗效。

对映异构体最易观察到的性质不同是旋光性。用旋光仪测出的使偏

振光平面旋转的角度叫旋光度。比旋光度定义为 $[\alpha]_{\lambda}^t = \alpha_{\lambda}^t / (c \cdot L)$

，其中 α 是观察到的旋光度， t 是测定时温度， λ 是所用波长，钠光时标记为 D； c 是溶液浓度 g/ml， L 是管长度 dm；当不用水作溶剂时应注明溶剂的名称和浓度。例如，右旋酒石酸在乙醇中浓度为 5% 时，其比

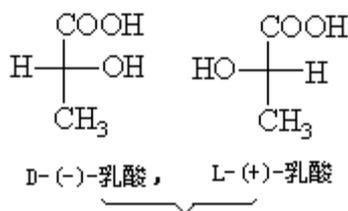
旋光度记为 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3.79$ （乙醇 5%）。

【例 4】在 25ml 容量瓶中将 1.25g 某化合物溶于乙醇中，所配制溶液在 10cm 长的旋光管中，于 25℃ 时测得其旋光度为 -4.18° ，求该化合物的比旋光度。

解：
$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = \frac{-4.18}{1 \times \frac{1.25}{25}} = -83.6^\circ$$

（3）外消旋体和内消旋体

含一个手性碳原子的分子有一对对映体，其等量对映体的混合物称外消旋体，旋光性互相抵消， (α) 为 0。但物理性质与原对映体不同，化学性质基本相同，生理作用仍发挥各自的相应效能。如乳酸的左旋体、右旋体、外消旋体性质见表 4. 1。



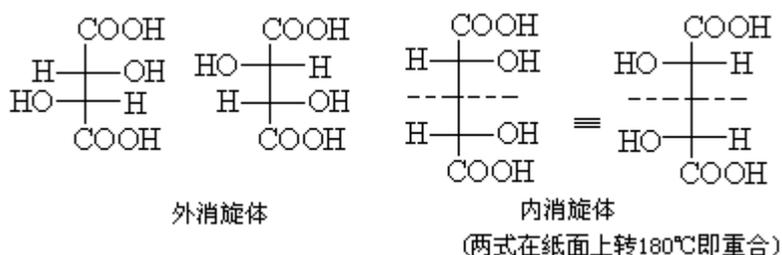
名称	A.	B.	C.	D.	E.
	摆动天平	普通天平	电光天平	半微量天平	微量天平
最大载重 (g)	200	200	200	20	1
感 量	0.1g	1mg	0.1mg	0.01mg	1 μg

又如青霉素由青霉素左旋体和右旋体组成，其抗菌能力是左旋青霉素的一半。

含二个相同手性碳原子的分子，除有一对对映体和外消旋体外，还有内消旋体。其分子内有一对称面可使分子两半部互为物体和镜像，从

而使分子内部旋光性互相抵消， $[\alpha]_D^{25}$ 等于0，称为内消旋体。内

消旋体与外消旋体不同，是纯物质。例如，酒石酸除外消旋体外，还有内消旋体。



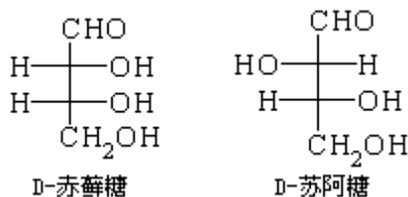
后一种与前二种化合物称为非对映异构体。非对映异构体的物理性质有很大差别。

当分子中有 n 个不同的手性碳原子时，可以有 2^n 个对映异构体。如分子中含有相同的手性碳原子时，其对映异构体数目将小于 2^n 。

【例 5】 (R)-2-氯丁烷与 (S)-2-氯丁烷、D-赤藓糖与 D-苏阿糖和内消旋酒石酸与外消旋酒石酸三组物质的下列性质是否相同？A. 熔点；B. 沸点；C. 在水中溶解度；D. 比旋光度。

解： 第一组物质二者为对映异构体，A、B、C 相同，D 数值相同方向相反；

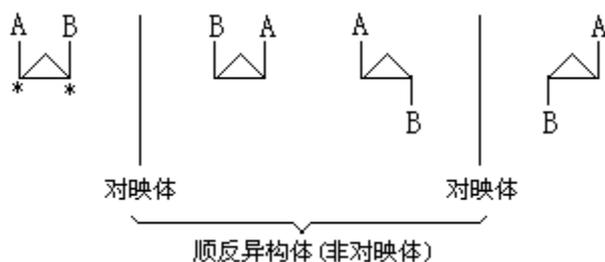
第二组物质二者为非对映异构体，A、B、C、D 均不相同；



第三组物质二者为非对映异构体，后者是混合物，A、B、C、不相同，D相同均为0。

环状化合物的立体异构比较复杂，往往顺反异构和对映异构同时存在。顺反异构和对映异构称为构型异构，不能通过键的旋转互交，必须断键才能互变。

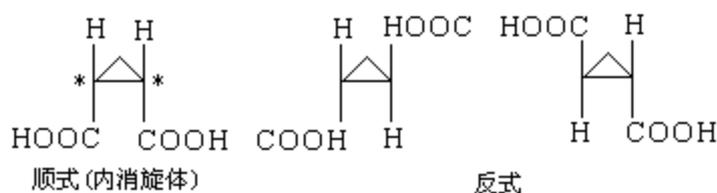
例如，三元环  有二个手性碳原子，应当有 $2^n=4$ 个立体异构体。



如 $A=B$ ，则顺式异构体有对称面，形成内消旋体。

【例6】 写出 1, 2-环丙烷二甲酸的构型异构体：

解：

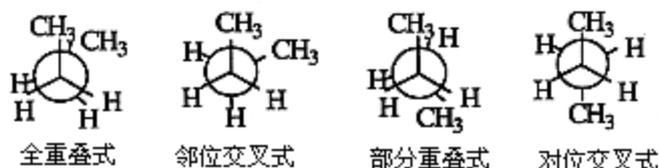


3. 构象异构

由于原子或基团绕键轴旋转，分子形成不同的空间排布形象，称为构象异构。表达方式有三种，以乙烷为例说明之。

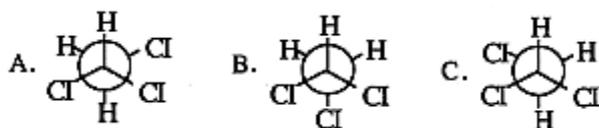
乙烷重叠式与交叉式能量差最大为 12.1kJ/mol，故室温下不能分离出来。

乙烷中每个甲基上有一个 H 被 CH_3 取代，可得正丁烷。由于二个 CH_3 相对位置不同，正丁烷有 4 种典型构象：全重叠式、邻位交叉式、部分重叠式、对位交叉式。全重叠式二个 CH_3 相距最近，能量最高；对位交叉式相距最远，能量最低，两者能量差达 21.8~29.3kJ/mol。



【例 7】用 Newman 投影式表示 1, 1, 2-三氯乙烷的交叉构象, 并指出它们间的能量关系, 哪个能量高?

解:



A、C 能量相等, C₂ 上之 Cl 与 C₁ 上之一个 Cl 均处于邻位交叉, 另一个 Cl 对位交叉;

B. 能量最高, C₂ 上之 Cl 与 C₁ 上之二个 Cl 均处于邻位交叉。

环己烷的二个典型的构象为椅式和船式:

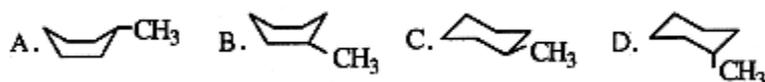


椅式构象中相邻碳原子的键处于交叉式, 能量较低。船式构象中 2, 3 和 5, 6 处于重叠式, 1, 4 船头船尾距离较椅式近, 张力也较大, 能量较高。环己烷的船式构象与椅式构象能量差约为 29.3 kJ/mol。

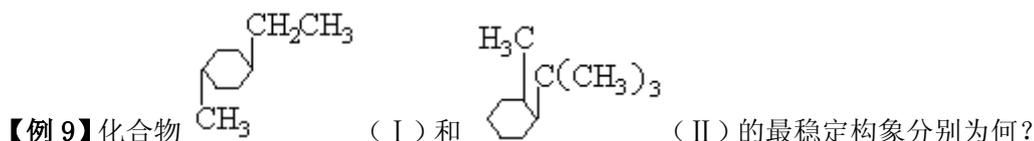
环上有取代基存在时, 大基团处于 e 键, 能量较低。

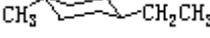
环己烷可以通过 C—C 键的转动, 从一种椅式构象转到另一种椅式构象。此时原来的 a 键变 e 键, e 键变 a 键, 叫做转环作用, 室温时每秒可转环达 $10^4 \sim 10^5$ 次。

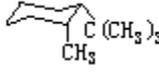
【例 8】下列构象中哪一个最稳定?



解: 椅式构象与船式比较, 椅式稳定, 甲基在 a 键与在 e 键比较, 在 e 键的能量低, 故 C 最稳定。



解：(I) 的最稳定构象为 。由于乙基大于甲基，若先将乙基置于 e 键，甲基与之成反式，也应处于 e 键，故此构象最稳定。如转环成另一种构象，二个取代基均处于 a 键，不稳定。

(II) 大基团叔丁基应处于 e 键，相邻甲基顺式应处于 a 键，故  最稳定，转环后  大基团处于 a 键，不稳定

三. 结构特征与重要特性

有机化合物的结构特征主要是碳原子以共价键方式与氢和其它元素结合。

1. σ 键与 π 键

表 4.2 σ 键、 π 键特征比较

σ 键	π 键
由原子轨道轴向交叠而成，交叠程度大	侧面交叠，交叠程度较小
电子云对键轴呈圆柱形对称分布，核对其束缚力较大	π 电子云分布在分子平面上下，流动性较大，极化性也大
绕键轴旋转不破坏交叠	不能自由旋转，C—C 原子相对旋转会减少甚至破坏交叠，造成键的断裂，因此有顺反异构现象。
键能大、稳定	键能较小，易断裂，易起化学反应

2. 键参数

(1) 键能

表 4.3 各类键的键能

类型	C—C (σ)	C—H (σ)	C=C (1 σ , 1 π)	C≡C (1 σ , 2 π)
键能 (kJ/mol)	347	414	611	837

从表中可见， π 键键能比 σ 键键能小。

(2) 键长

表 4. 4 各类键的键长

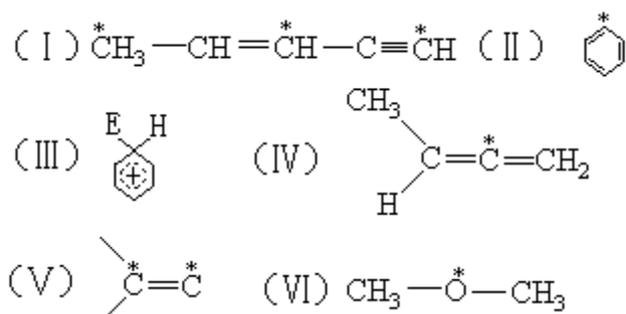
类型	C-C	C=C	C≡C	C=O	C=N	C-H	C-Cl	C-H	N-H
键长 pm	154	134	120	122	130	109	176	97	103

由于构成共价键的原子在分子中相互影响，同一类型的共价键在不同化合物中可能稍有差别。

【例 1】 比较 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ (I) ; $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ (II) ; $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ (III) ; $\text{CH}_2\text{=CH-C}\equiv\text{CH}$ (IV) 各化合物中 C-C 单键的键长。

解： 因各化合物中 C—C 单键的键长分别是：(I) 153pm、(II) 151pm、(III) 145.6pm、(IV) 143.2pm，故 (I) > (II) > (III) > (IV)。这是因为各化合物的杂化轨道分别是：(I) $\text{sp}^3\text{-sp}^3$ ，(II) $\text{sp}^3\text{-sp}^2$ ，(III) $\text{sp}^3\text{-sp}$ ，(IV) $\text{sp}^2\text{-sp}$ ，s 成分越大，电子云越靠近核，键长越短。

【例 2】 指出下列化合物中 (*) 原子的杂化轨道：



解： 各个杂化轨道分别是：(I) sp^3 、 sp^2 、 sp ；(II) sp^2 ；(III) sp^3 ；(IV) sp ；(V) sp^2 、 sp^2 ；(VI) sp^3 。

(3) 键角

表 4. 5 各类键的键角

类型	正常单键	C=C 双键	C≡C 叁键
键角	$109^\circ 18'$	120°	180°

(4) 键的极性

用偶极矩衡量。键的偶极矩如 C—H 为 0.4D, C—O 为 1.5D。分子的偶极矩是分子内各键的偶极矩的矢量和。如甲烷偶极矩为 0, 是非极性分子; 氯甲烷为 1.86D, 是极性分子。分子的极性对其熔点、沸点、溶解度等都有影响。键的极性对化学反应有决定性的作用。

【例 3】 指出 CH_4 、 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 和 CCl_4 五种分子的极性和非极性。

解: 极性分子有: CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 ; 非极性分子有: CH_4 、 CCl_4 。

3. 电子效应

(1) 诱导效应

某一原子或基团的极性引起电子偏移可沿着 σ 键向某一方向

传递, 称为诱导效应。诱导效应在传递过程中迅速减弱, 一般三个原子以后已很微小, 可忽略不计。

诱导效应的正负以 H 为标准, 如吸电子能力较 H 强, 叫吸电子基, 用 $-I$ 表示。如吸电子能力比 H 弱, 称给电子基, 用 $+I$ 表示。其大小可通过取代乙酸的酸性变化来衡量。各基团吸 (给) 电子次序如下:

$-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-OCH_3$, $-OH$, $-C_6H_5$, $-CH=CH_2$,

$-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-CH(CH_3)_2$, $-C(CH_3)_3$ 。

带正电荷的基团具有高度吸电子性, 如 $-\overset{+}{N}R_3$ 、 $-\overset{+}{O}R_2$ 、 $-\overset{+}{S}R_2$

等; 带负电荷的基团具有高度给电子性, 如 $-O^-$ 、 $-S^-$ 等。价键不饱和度愈大, 吸电子性愈强, 如

$-C\equiv CR > -CR=CR_2 > -CR_2-CR_3$, $=O > -OR$, $\equiv N > =NR > -NR_2$ 。

【例 4】 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{O}^-$ 和 Cl 的吸

电子诱导效应 ($-I$) 大小顺序如何?

解: $-\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3 > -\text{Cl} > -\text{CH}_2\text{Cl} > -\text{CH}_3 > -\text{O}^-$

【例 5】 比较 ClCH_2COOH (I)、 CH_3COOH (II)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (III) 三种化合物的酸性。

解: 吸电子能力 $-\text{Cl} > -\text{H} > -\text{CH}_3$; 取代基吸电子能力大, 使酸根负离子稳定, 酸性大; 故酸性次序为 (I) > (II) > (III)。

(2) 共轭效应

在共轭体系中由于 π 电子离域，电子云密度平均化，体系内能降低，因而更加稳定，这种效应叫共轭效应。其特点是：

①共平面性 共轭体系中各 σ 键必须能在同一平面上，参与共轭的 p 轨道才能互相平行交叠；

②键长平均化 共轭链愈长，单键双键的键长愈接近。苯环中键长完全相等；

③能量降低 降低的能量叫共轭能，如丁二烯为 14.6kJ/mol；苯为 151kJ/mol；萘为 255kJ/mol；

④折射率较高 紫外吸收 λ_{\max} 变长；

⑤通过共轭链传递 电子云正负极性交替分布，很少减弱。

共轭体系有以下两种类型：

① $\pi-\pi$ 共轭 如丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, Π_4^4 。

② p- π 共轭有三种：

等电子体系，如烯丙基游离基 $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$, Π_3^3 ；

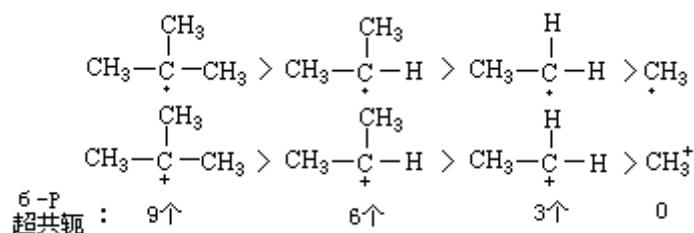
缺电子体系，如烯丙基正离子 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$, Π_3^2 ；

多电子体系，如氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$, Π_3^4 。

【例6】 在 CH_3COCl 分子中有哪一类共轭体系？ A. Π_3^4 键；
B. Π_3^3 ； C. 无大 π 键； D. Π_4^4 键。

答：A。

(3) $\sigma-\pi$, $\sigma-p$ 超共轭— $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 在苯环上的定位效应及致活效应均小于 CH_3 ，是由于— CH_3 与苯环有 3 个 $\sigma-\pi$ 超共轭效应。 $\sigma-p$ 超共轭用来解释游离基及碳正离子的稳定性次序。例如，



4. 芳香性

(1) 苯的稳定性

表 4.6 列举了化合物的氢化热，从中发现苯的氢化热比环己二烯还少 24.3kJ/mol，显示出苯的特殊的稳定性，原因是苯分子具有芳香性。

表4.6 化合物的氢化热

化合物	 +H ₂	 +2H ₂	 +3H ₂
氢化热 kJ/mol	119.7	232.7	208.4

芳香性的主要特征如下：

- ①体系共平面；
- ②单键双键键长趋向平均化；
- ③不易起加成反应而易起亲电取代反应；
- ④芳香化合物的稳定性可用共轭能衡量，共轭能等于分子的

实际能量减去相应的单键和双键定域体系的键能 $DRE = E_x - E_{\text{定域}}$ ；

⑤核磁共振谱可以揭示离域 π 电子体系在磁场中的反映，芳香体系呈现抗磁环流，使芳环上环外氢移向低磁场、环内氢移向高磁场。

(2) 休克尔 (Hückel) 规则

平面单环的共轭 π 体系有 $(4n+2)$ 个 π 电子具有芳香性，被 π 电子离域稳定化；而有 $4n$ 个 π 电子的体系却因 π 电子离域而更不稳定，称具有反芳香性。

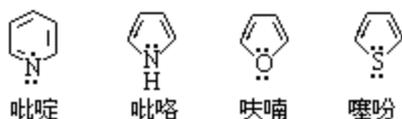
在轮烯中符合 $(4n+2)$ 规则的 (10)-轮烯由于张力太大，分子不能保持在一个平面里，无芳香性。环辛四烯成盆形不在一平面内，也为非芳香性。(14)、(18)、(22)、(26)-轮烯均有芳香性。(30)-轮烯以上无芳香性。

环状正离子和负离子符合 $(4n+2)$ 规则的 π 体系，也具有芳香性。如环丙烯正离子、

环戊二烯负离子、环庚三烯正离子等。一个有趣的例子是蓝烃 ，它由七元环和五元环联合而成，具有芳香性；它的偶极矩约为 1.0D，表明它具有离子结构，一个是环庚三烯

正离子，一个是环戊二烯负离子 。

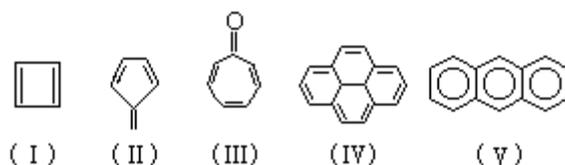
符合 Hückel 规则的杂环化合物也具有芳香性。如



吡啶杂原子 N 上有一个 π 电子参与共轭, 构成 6π 电子体系。其余化合物中的杂原子 N、O、S 上有二个 π 电子参与共轭, 构成 6π 电子体系。

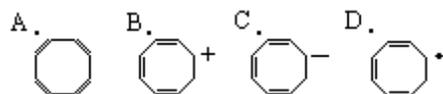
具有反芳香性的体系如环丁二烯、(16)、(20)、(24)-轮烯和去氢轮烯均已发现。环丙烯负离子、环戊二烯正离子、环庚三烯负离子也表现为反芳香性。

【例 1】 指出下列化合物是芳香性 A、非芳香性 B 或反芳香性 C。

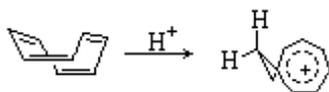


解: I C; II B; IV A; V A; (III) 由于氧电负性较大, 使碳基碳带正电荷, 类似于环庚三烯正离子, 应为 A。

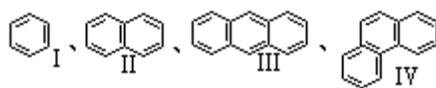
【例 2】 下列化合物中哪一个具有芳香性?



解: 答案为 B。因为 A. 8 个 π 电子, C. 8 个 π 电子, D. 7 个 π 电子均无芳香性; B. 相当于环辛四烯在氟磺酸中质子化, 即



NMR 谱表明亚甲基二个质子的信号分别为 4.87 和 10.732, 表明一质子在抗磁环流中, 环上 π 电子构成“同芳香性”体系。



【例 3】 化合物 I、II、III、IV 的芳香性大小次序由大到小是:

A. I > II > III > IV

B. I > II > IV > III

C. IV>III>II>I

D. II>I>IV>III

解：答案为 B. 。

5. 酸碱性

按照经典概念酸是质子给与体，碱是质子受体。Lewis 使之普遍化，定义接受电子对的物质是酸，提供电子对的物质是碱。

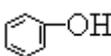
(1) 酸性

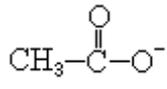
影响化合物 HA 酸性的因素为：

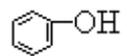
①H—A 键的强度；

②A 的电负性；

③与 HA 比较使 A 稳定的各项因素，如诱导效应、共轭效应、芳香性等；其余为外界条件的影响，如溶剂等等。其中②，③影响最重要。

【例 1】比较乙酸 CH_3COOH (I) 苯酚  (II) 与甲醇 CH_3OH 的酸性。

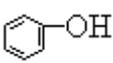
解：(I) 与甲醇比较由于共轭效应， 比 CH_3O^- 稳定，故酸性 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{OH}$ ；

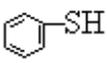
(II) 与甲醇比较， 中的 O^- 与苯环共轭，比 CH_3O^- 稳定，故酸性  $> \text{CH}_3\text{OH}$ 。

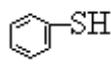
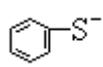
【例 2】指出下列化合物中哪一个酸性最强？

A. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$

C. 

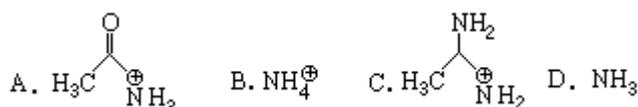
D. 

解：S—H 键的离解能比 O—H 键小，硫醇、硫酚的酸性比醇和酚强，而  与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 比较， 中 S^- 与苯环共轭，比 CH_3S^- 稳定，故硫酚酸性最强，答案为 D。

【例 3】环庚三烯 (I)、环戊二烯 (II) 和 2, 4-己二烯 (III) 的酸性大小次序如何？

故酸性次序为 III > IV > II > I，答案为 C。

【例 5】指出下列化合物中酸性最大者：

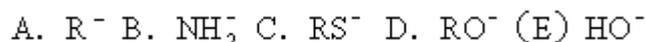


解：答案为 A。化合物其共轭碱的碱性越弱，其本身的酸性越强。

(2) 碱性

衡量一个碱 B 的强度，可用共轭酸 BH^+ 来比较，如果共轭酸 BH^+ 的酸性愈强，则 B 的碱性愈弱。

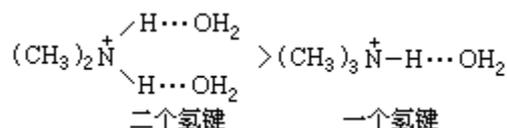
【例 6】下列负离子哪一个碱性最强？



解：相应共轭酸为 RH 、 NH_3 、 RSH 、 ROH 、 HOH ，显然， RH 酸性最弱，故 A. R^- 碱性最强。

【例 7】比较水中 CH_3NH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、 NH_3 的碱性。

解：从给电子诱导效应来看，碱性顺序应为叔胺 > 仲胺 > 伯胺 > NH_3 。但实测结果是： $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{NH}_3$ 。其解释是由于氢键的存在增加了共轭酸的稳定性，从而增加了碱性。故

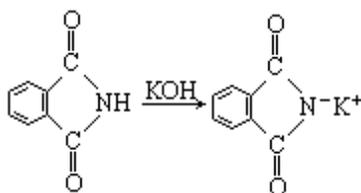


而在氯仿中测得的三种丁胺的碱性次序则为：

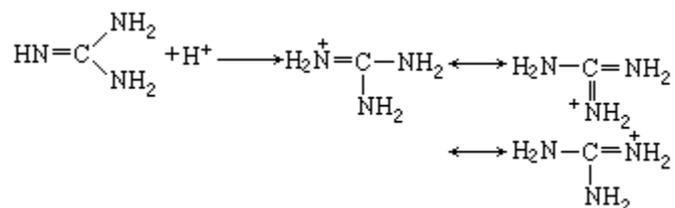


因氯仿中无氢键作用，故其次序与推测一致。而在水溶液中仍为：仲 > 伯 > 叔。

分子中吸电子基团减弱碱性。如 $(\text{CF}_3)_3\text{N}$ 没有碱性， $\text{RC}(=\text{O})\text{NH}_2$ 碱性很弱，邻苯二甲酰亚胺由于二个吸电子基团加上离域，使得 N 上的 H 带有酸性，以致能与碱金属成盐：



共轭效应也能增加碱性，比如脲的共轭酸由于离域得到高度稳定：



故脲是强碱。

6. 分子间的作用力及其影响

(1) 分子间的作用力

①偶极—偶极作用 在极性分子之间，一分子偶极正端与另一分子偶极负端相互吸引，分子偶极矩越大，吸引力愈强。

②色散力 非极性分子的偶极矩为 0，但分子运动过程中产生瞬时偶极矩，其相互作用称色散力，只有分子比较接近时才存在，其大小与分子的极化率和分子接触表面大小有关，在极性分子和非极性分子中都存在。

③氢键 氢原子与 F、O、N 相连时，由于这些原子吸电子能力很强，使 H 带正电性，可与另一 F、O、N 原子的未共享电子对产生静电吸引作用，形成氢键。分子通过氢键结合形成缔合体。能形成氢键的主要有 F、O、N 三种原子，S、Cl 不易形成氢键，即使形成也不稳定。

(2) 对沸点、熔点的影响

非离子型化合物的沸点，与分子量的大小、分子的极性、范德华引力、氢键等有关。分子极性愈大，分子愈大，分子间接触面积大，偶极间作用大，色散力也大，故沸点升高；断裂氢键需要能量，存在氢键使化合物沸点明显增高。熔点不仅与上述因素有关，还与分子在晶格中排列情况有关。分子对称性高，排列比较整齐的熔点较高。

【例 1】比较新戊烷（I）和正戊烷（II）的沸点和熔点。

解：



解：A、B、C 均能与水生成氢键缔合，能与水混溶，而 D 酯不能生成氢键，与水不混溶。

【例 5】下列各化合物哪一个在水中溶解度最大？

A. 1, 4-丁二醇 B. 乙醚 C. 正戊烷 D. 正丁醇

解：A. 中有二个羟基，能与水形成氢键，故溶解度最大

四.有机反应历程

1. 有机反应类型

(1) 加成反应 亲电加成 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$; 亲核加成 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$; 带有吸电子基团的加成 $\text{C}=\text{C}$, 如 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$; 自由基加成 $\text{C}=\text{C}$ 。

(2) 取代反应 取代反应有三种：亲电取代，重要的是芳环上 H 被取代；亲核取代，经常是非 H 原子被取代；自由基取代，重要的是 α 取代。

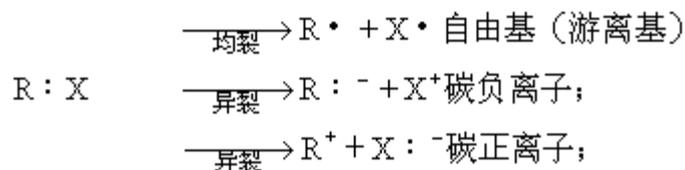
(3) 消除反应 主要是 1, 2-消除生成烯，也有 1, 1-消除生成碳烯。

(4) 重排反应 常见的是碳正离子重排或其它缺电子的中间体重排。

(5) 周环反应 包括电环化反应、环加成反应及 σ 迁移反应。

2. 反应活性中间体

主要活性中间体有



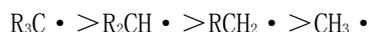
其它活性中间体有碳烯 R_2C : (卡宾 Carbene)

氮烯 RN : (乃春 Nitrene);

苯炔  (Benzyne)。

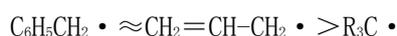
(1) 自由基

自由基的相对稳定性可以从 C—H 键离解能大小判别，键离解能越大，自由基稳定性越小。如按稳定性次序排列



C—H 键离解能: 380.7 395.4 410.0 435.1

(kJ/mol)

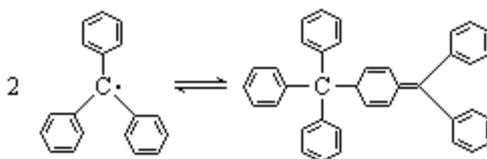


C—H 键离解能: 355.6 355.5

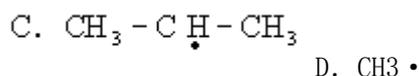
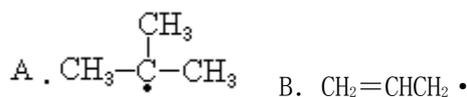
(kJ/mol)



$Ph_3C \cdot$ 为涡轮形，具有约 30° 夹角，因此稳定性不会比 $Ph_2CH \cdot$ 高得很多，且易发生二聚形成醌式结构。



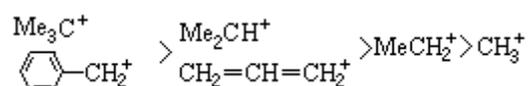
【例 1】下列游离基哪一个最稳定？



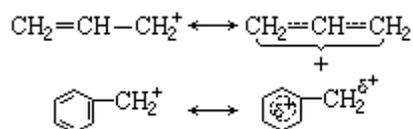
解: B。

(2) 碳正离子

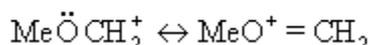
含有带正电荷的三价碳原子的化合物叫碳正离子，它具有 6 个价电子，一般情况下是 sp^2 杂化，平面构型，其稳定性次序为：



任何使正电荷离域的条件都能稳定碳正离子。

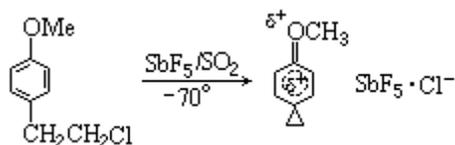


孤电子对能分散正电荷

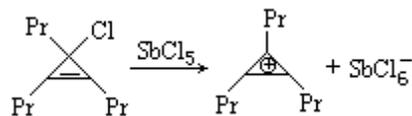


故 MeOCH_2Cl 溶剂解反应比 CH_3Cl 快 10^{14} 倍。

邻基效应生成桥式碳正离子



芳香化稳定碳正离子，例如



(3) 碳负离子

碳负离子是碳原子上带有负电荷的体系，其结构大多是角锥形 sp^3 杂化构型，此构型使孤电子对和三对成键电子之间相斥作用最小。碳负离子的稳定性常常用碳氢化合物的酸性来衡量，化合物的酸性越大，碳负离子越稳定。

对碳负离子起稳定作用的因素有：

①增加碳负离子上 s 轨道成分。 s 成分越高，离核越近，电子被碳原子核拉得越紧，则碳负离子越稳定。例如，

酸性次序： $\text{CH}_3-\text{CH}_3 < \text{CH}_2=\text{CH}_2 < \text{CH}\equiv\text{CH}$

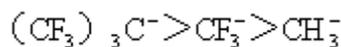
轨道： sp^3 sp^2 sp

碳负离子稳定性： $\text{CH}_3-\text{CH}_2^- < \text{CH}_2=\text{CH}^- < \text{CH}\equiv\text{C}^-$

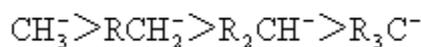
②吸电子诱导效应。

	HC (CF ₃) ₃	HCF ₃	CH ₄
pk _a :	11	28	43

所以碳负离子稳定性次序为:

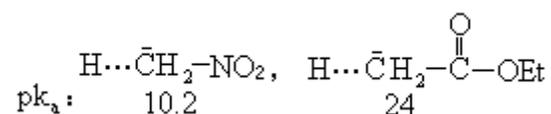
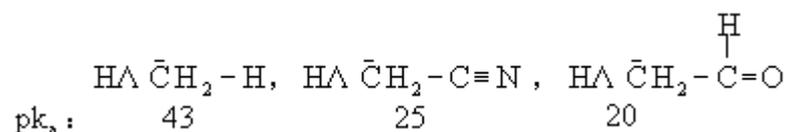


反之, 给电子诱导效应使之不稳定, 故

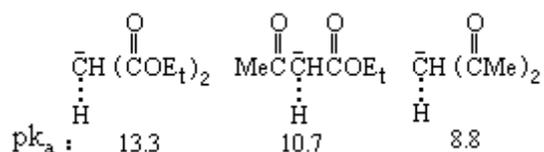


与碳正离子相反。

③碳负离子上的孤电子对与重键共轭

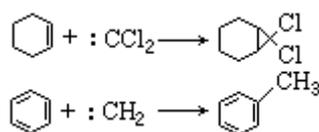


酯基稳定作用较差是由于其中 OEt 中氧原子有给电子性。



(4) 碳烯 (卡宾 Carbene)

卡宾是一类只有 6 个价电子的二价碳原子的中性化合物, 由于严重缺电子, 为强亲电试剂, 易与 π 键加成, 甚至容易与 C—H σ 键发生插入反应。例如,



卡宾有两种结构状态:

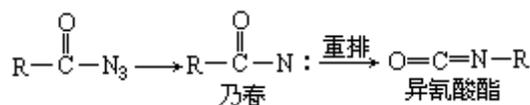
①单线态 sp^2 杂化平面结构，二个未共享电子占据同一轨道，自旋方向相反。

②三线态 sp 杂化线型结构，二个未共享电子各占据一个轨道，自旋方向相同，故能量较单线态为低（约差 33.5~37.7kJ/mol），可看作双自由基，可用 ESR 谱（顺磁共振）测出。



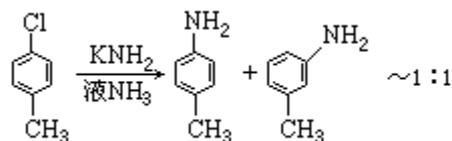
实际测得单线态卡宾的键角约为 103° ，三线态为 136° 。

氮烯（乃春 Nitrene）与卡宾类似，只是以 N 原子代换 C 原子。例如在 Curtius 重排中

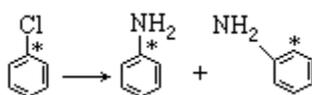


(5) 苯炔 (Benzyne)

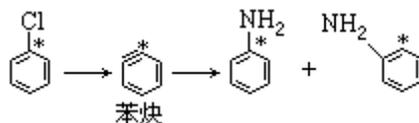
苯炔是芳香亲核取代反应中许多过去难以解释的现象中的关键中间体。例如，

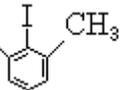


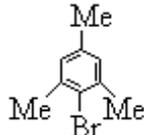
氯苯中卤素连接在标记碳原子上也可得到下列结果：



原因是通过苯炔中间体



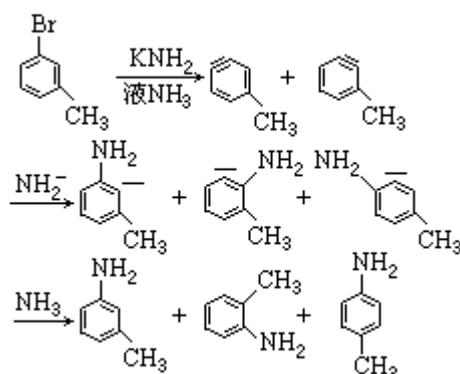
苯炔的可能结构是  ;  与 NH_2^- 不起反应, 原因是邻位没有 H 原子,

不能生成苯炔。 也相同。

【例 2】 间-溴甲苯与氨基钾在液氨中反应得到何种产物?

- A. 邻-甲苯胺和间-甲苯胺
 B. 间-甲苯胺
 C. 邻-甲苯胺和对-甲苯胺
 D. 邻-甲苯胺、间-甲苯胺和对-甲苯胺

解: D。因为

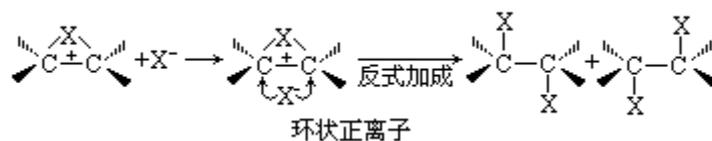


3. 加成反应

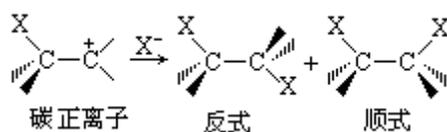
(1) C=C 双键的加成反应

由于 π 键的存在, 使分子易受亲电试剂进攻发生异裂, 进行离子型加成, 叫做亲电加成反应。

① 烯烃加卤素 一般情况下通过环状正卤离子得反式加成产物。



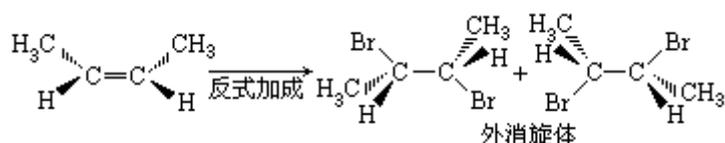
如双键碳原子有芳基等稳定碳正离子因素时，通过碳正离子得顺式和反式加成产物。



【例 1】(Z)-2-丁烯与溴加成得到的产物是外消旋体，它的加成方式通过哪一种历程？

- A. 生成碳正离子 B. 环状溴正离子
C. 单键发生旋转 D. 生成碳负离子

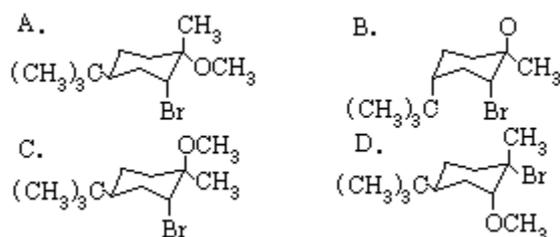
解：



说明了经过环状溴正离子历程，答案为 B。

如果生成碳正离子则可能有顺式加式，即生成内消旋体。

【例 2】1-甲基-4-叔丁基环己烯 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_9-\text{CH}_3$ 与溴在稀甲醇溶液中的加成产物是什么？



解：叔丁基大基团在 e 键较稳定，经过环状溴正离子进行反式加成，得到产物 C。

②不对称烯烃加 HX 一般符合 Markovnikov 规则：氢原子加到含氢较多的碳原子上。

反应通过碳正离子中间体，因此在适当条件下可能发生碳正离子重排，得到重排产物。

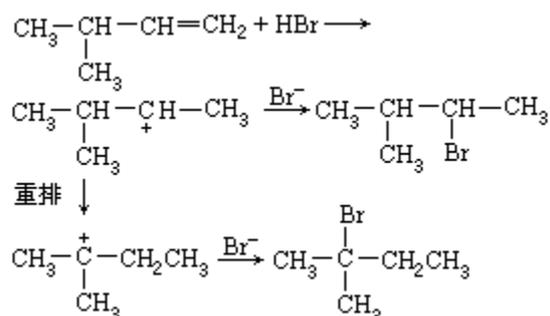
【例 3】3-甲基-1-丁烯与 HBr 反应的主要产物是什么？

- A. 2-溴-3-甲基丁烷与 2-溴-2-甲基丁烷
B. 2-溴-3-甲基-1-丁烯与 2-溴-3-甲基丁烷

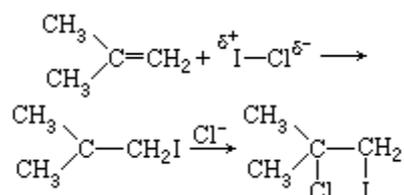
C. 1-溴-3-甲基丁烷

D. 3-溴-3-甲基-1-丁烯

解：按 Markovnikov 规则

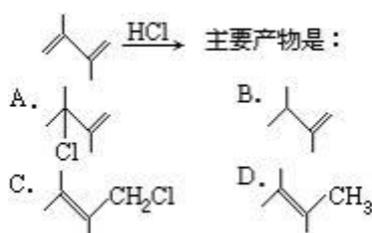


对 Markovnikov 规则的现代解释是：不对称烯烃与极性试剂加成时，加成反应总是通过较稳定的碳正离子中间体进行，例如，

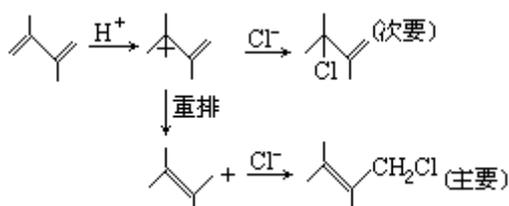


但是烯烃与 HBr 在非极性溶剂中有过氧化物存在下，发生自由基加成反应，得反 Markovnikov 规定产物，其它卤代物不发生这种反应。

【例 4】

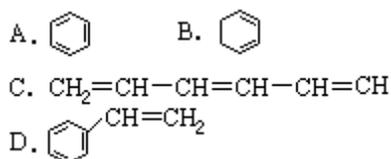


解：答案为 C.



③催化加氢 反应历程尚不十分清楚，一般认为是自由基反应顺式加成。反应过程放热叫氢化热，常常用氢化热来衡量体系的稳定性。如一般双键氢化热约为 125.5kJ/mol，顺-2-丁烯为 119.7kJ/mol，反-2-丁烯为 115.5kJ/mol，说明反式烯烃比顺式稳定。

【例 5】 下列哪个化合物氢化热量小？

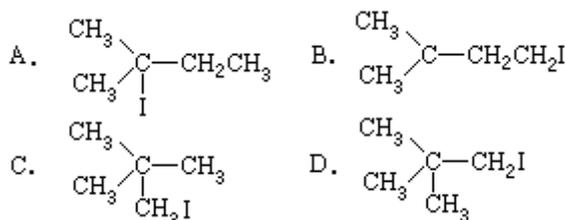


答：A，因苯具有芳香性，显示出特殊的稳定性。

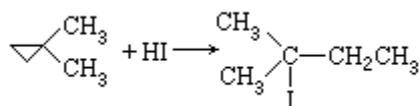
④小环环烷烃的开环加成 小环环烷烃具有某些烯烃的性质，也易与卤素、HX 等起加成反应。反应活性次序是环丙烷>环丁烷>环戊烷、环己烷。

⑤环丙烷的烷基衍生物与氢卤酸加成也同样符合 Markovnikov 规则，H 加在含 H 最多的碳原子上，加成的位置发生在连结最少和最多烷基的碳原子上。

【例 6】 1, 1-二甲基环丙烷与 HI 反应的主要产物是什么？

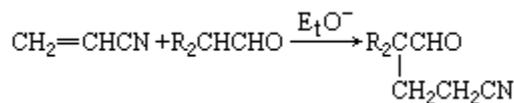


解：

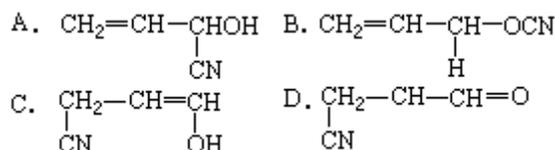


故为 A。

⑥亲核加成反应 在 C=C 双键上引入吸电子基团抑制亲电加成，促进亲核加成。重要的例子是 Michael 反应。



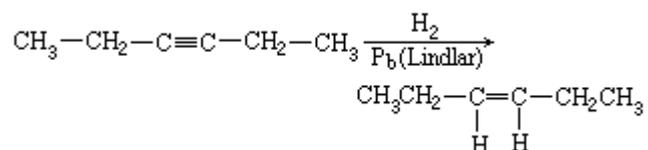
【例 7】 下列四种化合物，哪一种是 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ 和 HCN 的主要加成产物？



答：D 为共轭加成。

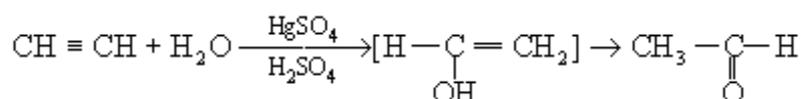
(2) C≡C 的加成反应

①催化加氢 用 H_2/Ni 得烷烃，用 $\text{H}_2/\text{Lindlar}$ 催化剂 (Pb/BaCO_3 , 喹啉) 得顺式加成产物烯烃。

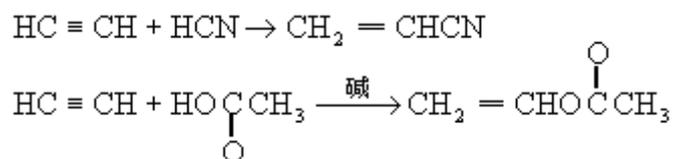


②亲电加成反应 与 C=C 相似，符合 Markovnikov 规则，过氧化物存在下与 HBr 进行反 Markovnikov 加成。

③水合成醛或酮 例如



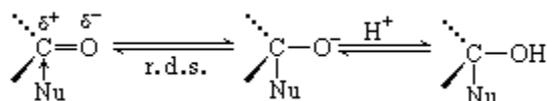
④炔烃可以进行亲核加成反应 例如，



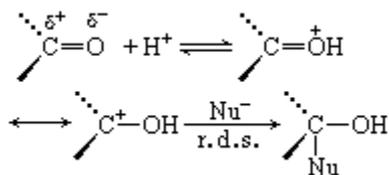
(3) C=O 双键的加成反应

由于 $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ 极化易受亲核试剂进攻，进行亲核加成反应，主要有二种历程。

①亲核试剂亲核性强时，进攻羰基 C 原子。



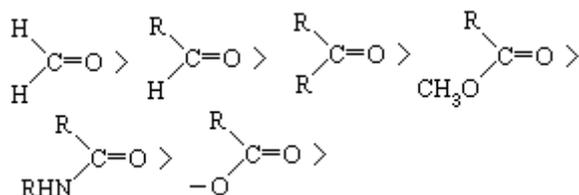
②亲核试剂亲核性较弱时，在酸催化下历程为：



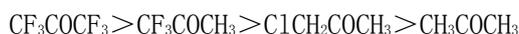
碱也可催化此类反应，碱的作用是使试剂变成亲核性更强的负离子 Nu^- 。

影响羰基活性的主要因素有二：

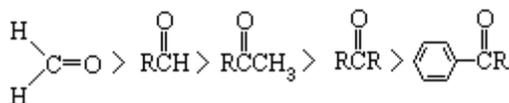
①电子效应 给电子基团使羰基活性降低，



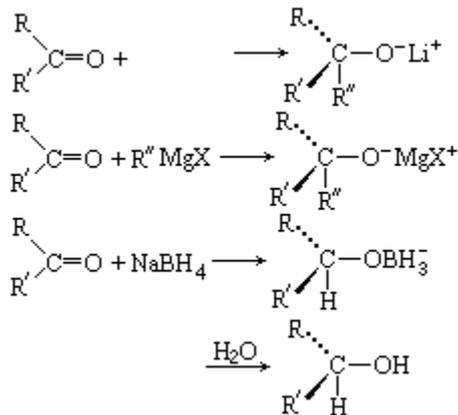
而吸电子基团使羰基活性增加。



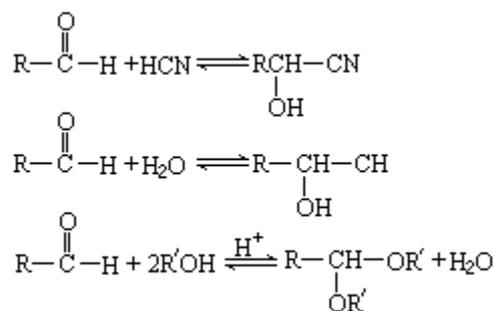
②空间效应 在 r. d. s (速率决定步骤) 中羰基碳原子由 sp^2 杂化变成了 sp^3 杂化，键角由大变小，因此取代基体积大小对反应速度和平衡位置有显著影响。故



简单加成反应：强亲核试剂发生不可逆加成。如，



否则发生可逆加成。如，



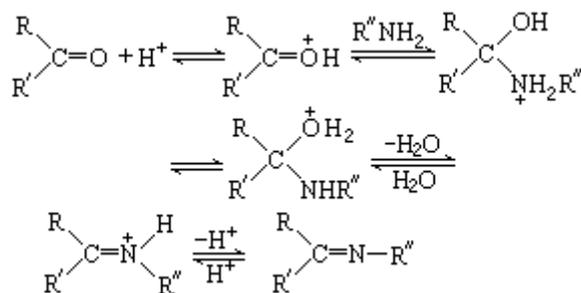
【例 8】哪一个醛或酮与水加成生成的水合物最稳定？

- A. -COCH₃ B. CCl₃CHO
 C. (CH₃)₃C-CHO D. CCl₃-CH₃

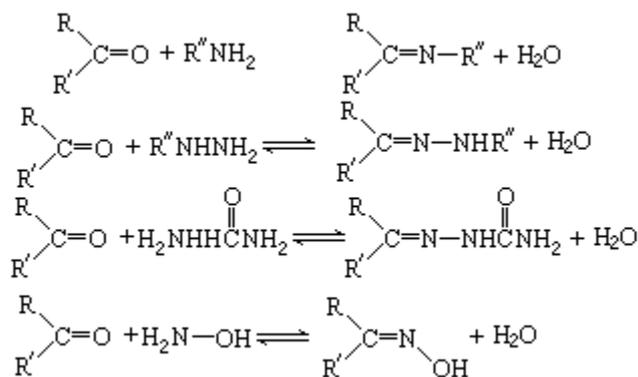
解：B. CCl₃为强吸电子基，H 体积小，电子因素及空间因素均有利；C. C(CH₃)₃为

给电子基，空间阻碍较大；D. CH₃比 H 体积大；A. 苯环与  共轭，水合破坏共轭，所以不稳定。故答案为 B。

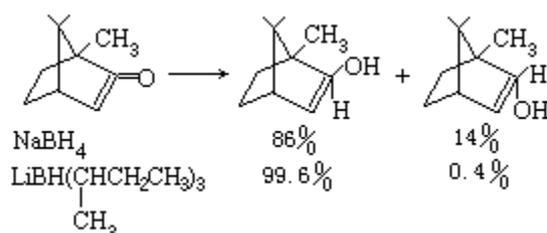
加成—消除反应：如亲核体加成后还带着酸性的质子，就可能接着产生消除反应，得到取代产物，



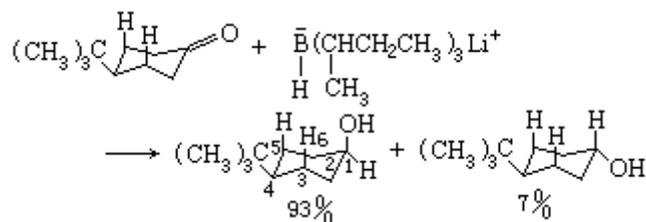
主要是与氮衍生物的反应。



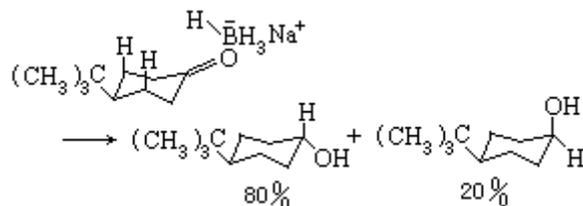
立体化学：亲核试剂容易从位阻小的一面进攻，如



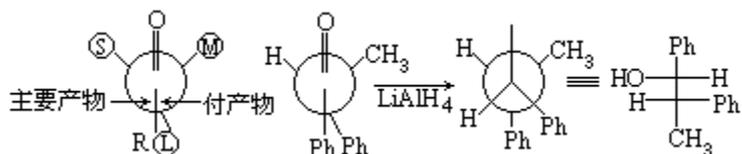
叔丁基环己酮还原时，如试剂体积大，3, 5 直立 H 空间阻碍起主要作用，试剂从下面进攻为主要产物。



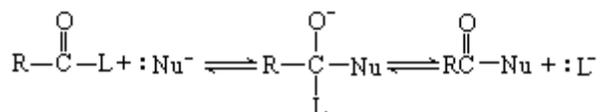
如试剂体积小，直立 H 影响小，生成 OH 在 e 键的产物张力较小，故 OH 在 e 键为主要产物。



Cram 规则：如羰基与手性碳原子相连，手性碳原子上另外三个基团分别为 L（大）、M（中）、S（小）起加成反应时羰基在 M 与 S 之间，亲核试剂从 S 一边进攻为主要产物。如反应为平衡控制则不服从此规则。



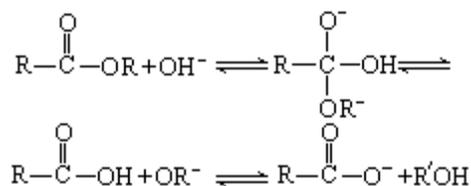
羧酸衍生物的反应大多数是通过加成—消除历程进行的。



反应速度与离去基团的性质有关，其次序为：

酰氯 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

酯化和水解：大多数羧酸酯在碱性溶液中水解，按 BAC₂ 历程为酰氧断裂双分子反应。



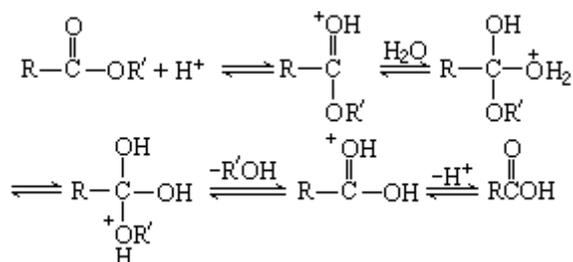
【例9】 $R-C(=O)-OCH_3$ 在碱性条件下水解后，取出未水解的酯进

行分析，其中 ¹⁸O 含量与反应物比较有何变化？

A. 未变 B. 增加 C. 减少 D. 未定

解：按 BAC₂ 历程为酰氧断裂， $\overset{18}{O}$ 不变，故应为 A。

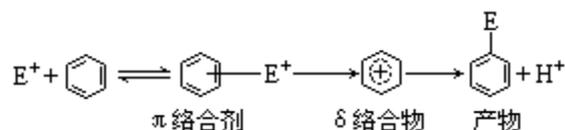
酯的酸性水解是通过共轭酸进行的，



4. 芳环上的取代反应

(1) 亲电取代反应

芳环为大 π 体系，电子云密度丰富，极易进行亲电取代反应。反应历程是：



① 亲电试剂 E^+

强亲电试剂： NO_2^+ ， $\text{Br}_2 - \text{FeBr}_3$ ， $\text{BrOH}_2 (\text{ClOH}_2)$ ， SO_3 ， RSO_2^+ ，

可取代有致钝基团的芳环；

中等亲电试剂： R_3C^+ ， $\text{RCH}_2\text{X} - \text{FeX}_3$ ， $\text{RC}\equiv\text{O}^+$ ，

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X} - \text{MX}_n$ ， H^+ ， $\text{R}_2\text{C}=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ ， $\text{R}_2\text{C}=\overset{+}{\text{O}} - \text{MX}_n^-$ ，只取代有致活基

团的芳环；

弱亲电试剂： $\text{H}-\text{C}\equiv\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ ， $\text{N}\equiv\overset{+}{\text{O}}$ ， $\text{ArN}^+\equiv\text{N}$ ，只能取代高

度致活的芳环。

② 苯环上两类定位基

邻对位定位基（第一类）

强活化： O^- ， $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ ， $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$ ， $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ ， $-\text{OH}$ ，可和所有亲电试剂

发生反应；

中等活化： $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{R}$ ，除弱亲电试剂 NO^+ 和 PhN_2^+

外，都能发生反应；

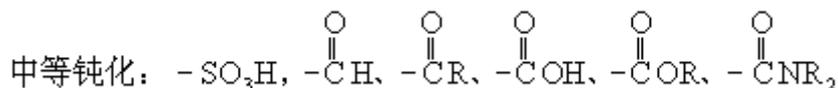
弱活化： $-\text{CH}_3$ ， $-\text{R}$ ， $-\text{Ar}$ ， $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ；

弱钝化： $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 。

结构特点：与苯环直接相连的原子上有负电荷或未共享电子对，能向苯环供电共轭或超共轭。

间位定位基（第二类）

强致钝基团： $-\text{NR}_3^+$ ， $-\text{NO}_2$ ， $-\text{CF}_3$ ， $-\text{CCl}_3$ ， $-\text{CN}$ ，一般只在间位取代，只有强亲电试剂能与之反应：



结构特点：与苯环直接相连的原子上有正电荷，吸电子基或重键（有吸电子性的），能使苯环电子云密度减弱。

CH_3 、 CH_2Cl 、 CHCl_2 是邻对位定位基， CCl_3 是间位定位基。

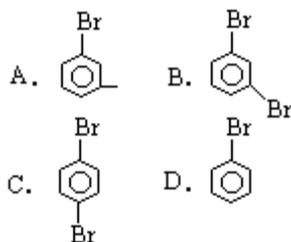
有二个取代基的定位效应主要由较强的定位基决定。

【例 1】芳香族化合物氯苯（I）、硝基苯（II）、N,N-二甲苯胺（III）、苯甲醚（IV）等进行硝化时，其反应速度的快慢顺序如何？

- A. I > II > III > IV B. III > IV > I > II
 C. IV > III > II > I D. II > I > IV > III

解：B。

【例 2】某溴苯与 $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3$ 反应只得到一种三溴苯产物，该溴苯应为：



解：C。因 $-\text{Br}$ 是邻对位定位基，所以，A. 和 B. 都有两种三溴苯产物，而 D. 有 3 种三溴苯产物。

（2）亲核取代反应

5. 饱和碳原子上的亲核取代反应

通式是： $\text{Nu}^- + \text{R-L} \rightarrow \text{NuR} + \text{L}^-$

其中 Nu^- 表示亲核试剂，可以是负离子或带未共享电子对的中性分子； R-L 表示作用物、为中性分子或正离子； L 表示离去基团。

反应进行有两种类型，一种是单分子亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}1$ ，速率= $k_1[\text{RL}]$ ；另一种为双分子亲核取代反应 $\text{S}_{\text{N}}2$ ，速率= $k_2[\text{RL}][\text{Nu}^-]$ 。 $\text{S}_{\text{N}}2$ 为一步反应，亲核试剂进攻与离去基团离去同时发生。例如：

$\text{S}_{\text{N}}1$ 为二步反应，先离解成碳正离子，随即快速的受试剂进攻。例如，

其势能图如图 4-1 所示。

判断反应按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 或 $\text{S}_{\text{N}}1$ 进行，可从作用物结构、亲核试剂亲核性强弱、离去基团离去的难易及溶剂极性等方面分析，从产物的立体化学及改变反应条件对反应速度的影响来判别。

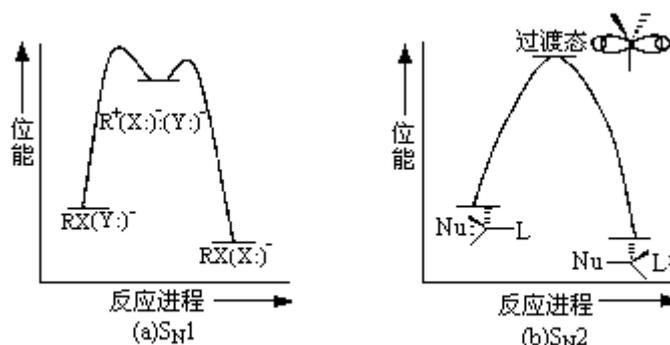


图4-1

作用物结构：

	$\text{S}_{\text{N}}1$ 反应	$\text{S}_{\text{N}}2$ 反应
反应速度增加 ↓	$\text{CH}_3 - \text{X}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{X}$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CX}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHX}$
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$
	$(\text{CH}_3)_3\text{CX}$	CH_3X
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{X}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X}$
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHX}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{X}$
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CX}$	

【例 1】在加热条件下，下列化合物分别与氢氧化钠水溶液作用，反应最快的是哪一个？

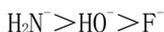
- A. 氯乙烷 B. 氯乙烯
C. 3-氯丙烯 D. 氯甲烷

答: C. , S_N1 与 S_N2 均最快。

凡使碳正离子稳定的因素, 有利于 S_N1 ; 空间障碍小, 有利于 S_N2 ; α 和 β 位有大的取代基, 不利于 S_N2 。

亲核试剂亲核性强, 有利于 S_N2 , 亲核原子相同时, 碱性与亲核性有平行关系, 如 O 原子相同, 则 $RO^- > HO^- > ArO^- > RCOO^- > ROH > H_2O$

周期表中同一周期元素生成的同类型亲核试剂, 其亲核性大小基本上与碱性的强弱一致。例如,



周期表中同族元素生成的负离子或分子, 中心原子较大者亲核性较强。例如, $RS^- > RO^-$, $RSH > ROH$, $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

【例 2】 在 S_N2 反应机理中, 最活泼的是哪一个化合物?

- A. $(CH_3)_3CCl$ B. C_2H_5Cl
C. CH_3Cl



答: C, 因空间阻碍最小。

【例 3】 溴甲烷起 S_N2 取代反应时, 下列离子中哪种离子反应性最强?

- A. $C_2H_5O^-$ B. HO^-
C. $C_6H_6^-$ D. CH_3COO^-

答: A, 因乙基为给电子基, $C_2H_5O^-$ 亲核性最强。

离去基团离去的难易, 对 S_N1 及 S_N2 反应速率都有影响, 但对可能按 S_N1 或 S_N2 进行的反应 (如仲卤代烷), L 离去倾向大, 反应易按 S_N1 进行; L 离去倾向小, 则反应易按 S_N2 进行。

卤离子离去倾向的大小次序为:



L 越稳定，离去倾向越大。

HL 是 L 的共轭酸，其碱性比 L 弱，离去倾向比 L 大，如 $H_2O > OH^-$ ， $ROH > RO^-$ ，因此醇、醚、胺等在酸性溶液中，质子化后易起反应。

I^- 即是一个好的亲核试剂，又是一个好的离去基团，故在氯化物或溴化物的反应中，加少量 I^- 能促进反应。

溶剂极性增加，稳定碳正离子，有利于 S_N1 反应。极性非质子溶剂使正离子溶剂化，负离子裸露出来，大大有利于 S_N2 。

立体化学特征： S_N1 外消旋化， S_N2 构型转化。如出现构型保持，则可能有邻基参与。

【例 4】 在下列反应式中，如果将 CH_3Cl 的浓度增加为原来的 3 倍， OH^- 的浓度增加为原来的 2 倍，其反应速度将有什么变化？ $CH_3Cl + OH^- \rightarrow CH_3OH + Cl^-$

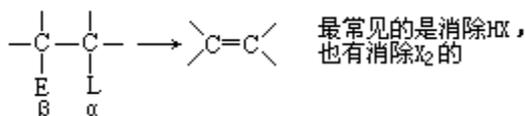
- A. 增至 2 倍 B. 增至 3 倍
C. 增至 5 倍 D. 增至 6 倍

解： 此反应按 S_N2 历程，故答为 D。

6. 消除反应

最常见的是从相邻二原子上消除一小分子，形成重键，称 β -消除反应。其次 $1, 1-\alpha$ 消除反应也有重要应用。

(1) β -消除反应



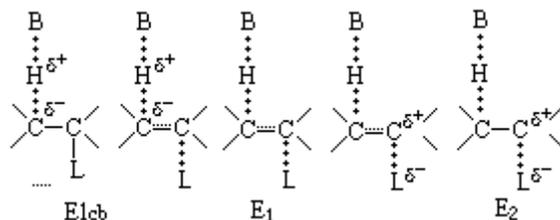
根据 E 和 L 离去的先后可分为三种历程：

① E_1 单分子消除。L 带一对电子离去，生成碳正离子，再失去 H^+ ，形成烯烃。与 S_N1 第一步相同，不同的是 S_N1 由亲核试剂 Nu^- 进攻 $\alpha-C$ ， E_1 由碱 B: 进攻 $\beta-H$ ；

② E_2 双分子消除。L 的离去与 B: 进攻 $\beta-H$ 同时进行，生成双键；

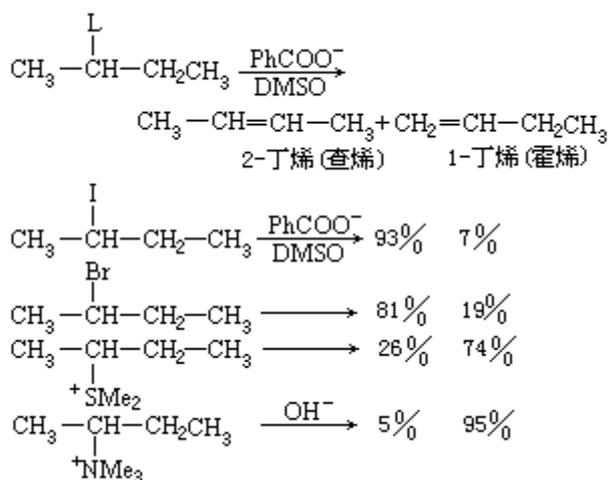
③E1cb 首先 B: 进攻 β -H, 生成碳负离子 (共轭碱 Conjugate base), 故叫共轭碱单分子消除反应。

E₁、协同的 E₂ 和 E1cb 是三种极端状态, 中间有许多中间状态可以构成一个连续的谱。



影响因素为: E₁ 与 S_N1 同时存在, 碱和高温有利于 E₁; 亲核试剂浓度大, 有利于 S_N1; E₂ 与 S_N2 同时存在, β 位上有活泼 H 或侧链有利于 E₂; β -C 上有强吸电子基团, 有利于 E1cb; 试剂碱性大、浓度大, 有利于 E1cb; 溶剂极性大, 有利于 E₁。

消除反应的方向, 按 Zaitsev 规则, 生成取代基较多的烯烃叫查烯, 按 Hoffmann 规则, 季盐 (季铵盐, 铊盐 R₃S⁺Me 等) 消去生成取代基较少的烯烃叫霍烯。例如,



影响查烯与霍烯比例的因素为:

- ① β -H 的酸性 优先消去酸性高的 H;
- ② 碱强度 碱性强的霍烯多, 偏向 E1cb; 碱体积大霍烯多, 因生成霍烯位阻小;
- ③ 作用物本身的位阻 位阻大的霍烯多

④ 离去基团的性质 L 不易离去时, B: 容易获得哪一个 H 很重要, L 易离去时则无甚紧要。

此外还有两种情况, 桥环化合物除非环大到 8 个 C 以上, 双键不能在桥头上; 如能形成共轭双键, 则这种共轭产物占优势。

【例 1】什么是 2-甲基-3-戊醇脱水的主要产物？

- A. 2-甲基-1-戊烯 B. 甲基环戊烷
C. 2-甲基-2-戊烯 D. 2-甲基-3-戊烯

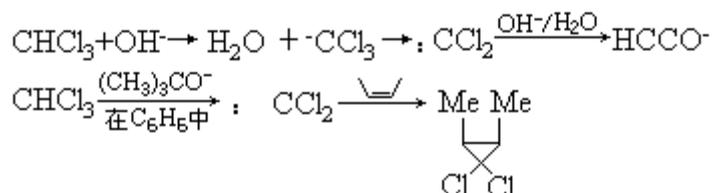
答：C，主要得查烯。

(2) 1, 1-α 消除反应

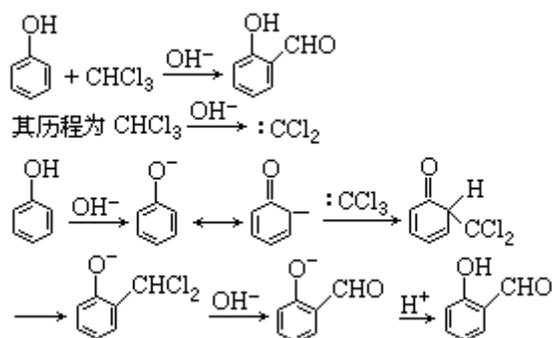
H 和离去基团 L 在同一个碳原子上失去。发生的条件是：

- ①强吸电子基团 L 增加 α-H 的酸性，稳定负电荷；
- ②使用很强的碱 B；
- ③无 β-H 原子（不是绝对的）。

研究得最多的是卤位在强碱下的水解。



另一重要的反应是 Reimer-Tiemann 反应：



7. 自由基反应（游离基反应）

凡中间体有自由基（具有未配对电子）参加的叫自由基反应。酸碱的存在或溶剂极性的改变对它影响很小，但使用非极性溶剂抑制离子反应，有利于自由基反应的进行。

自由基反应可以被光、热、过氧化物等引发剂所引发或加速，被氧、氧化氮、酚类、醌、二苯胺等能接受自由基的化合物所抑制。在橡胶塑料制品中加入抑制剂可以防止老化，也叫防老剂或抗氧化剂。

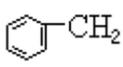
【例 1】叔丁烷与氯发生取代反应，主要产物是 2-氯-2-甲丙烷，其原因为何？

- A. 叔碳原子的位阻大
- B. 叔碳原子的自由基最稳定
- C. 伯氢原子最易取代
- D. 伯氢原子所占的比例大

答：B.

【例 2】下列化合物在光照下分别与溴的四氯化碳溶液作用，哪一个反应最快？

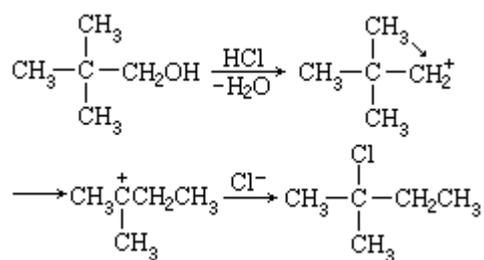
- A. 苯
- B. 环己烷
- C. 甲苯
- D. 氯苯

解：因为  最稳定，所以为 C。

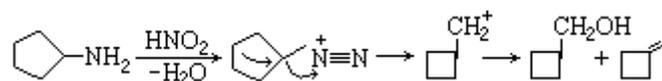
8. 分子重排

(1) Wagner-Meerwein 重排

原来是指醇在酸性条件下的重排反应，即离去基团为 H_2O ，后扩大到其它离去基团。



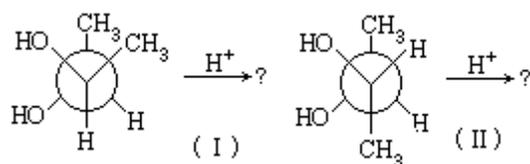
Ц е м в я н о в 重排是上述重排的一种，生成环扩大或缩小产物；



(2) Pinacol (片呐醇) 重排

重排基团和离去基团处于反式位置，经过碳正离子桥式中间过渡态。

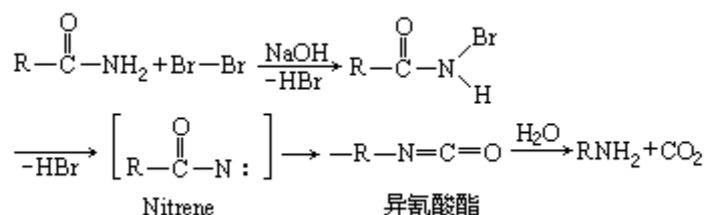
【例 1】下列各反应的产物是什么？



解：(I) CH_3 迁移，产物为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ ；

(II) H 迁移，产物为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$

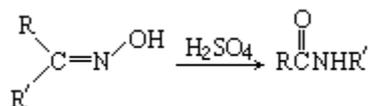
(3) Hoffmann 重排反应



通过异氰酸酯的类似反应还有 Curtius 重排（酰基叠氮化合物）、Schmidt（叠氮酸）重排和 Losson 重排（异羟肟酸，可能通过 Nitrene 中间体）。

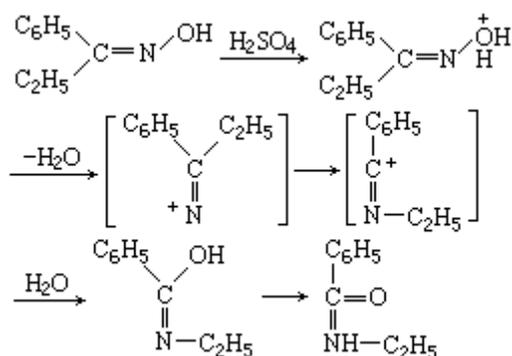
(4) Beckmann 重排反应

在酸性催化剂（如 H_2SO_4 、 P_2O_5 、 SO_3 、 SOCl_2 、 PCl_5 及 SO_2Cl_2 等）作用下，酮肟转变为酰胺的反应，转移基团与羟基处于反式位置。

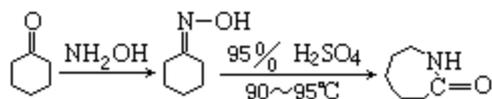


【例 2】下列反应产物是什么？

解：

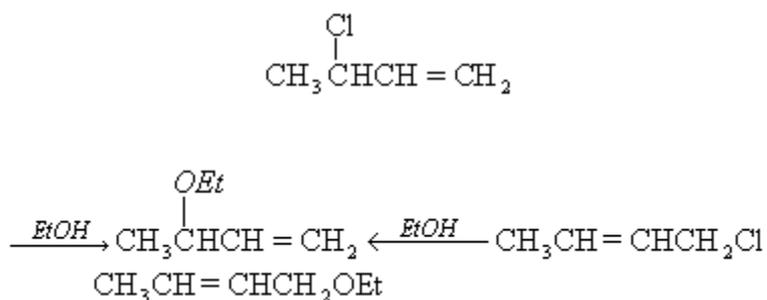


Beckmann 重排在合成上有重大价值,其中最重要是从环己酮合成 ϵ -己内酰胺,这是合成纤维尼龙-6 的原料。

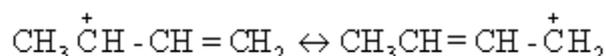


(5) 烯丙基重排

3-氯-1-丁烯在 EtOH 中进行 $\text{S}_{\text{N}}1$ 溶剂解,得到二个异构醚,而由 1-氯-2-丁烯可得到同样产物



这说明了生成相同的中间体-离域的烯丙基正离子。



EtO^- 可进攻其中之一得到二种产物。

9. 周环反应

周环反应是通过环状过渡态进行的协同反应,化学键的断裂和生成一步完成。反应历程中不存在活性中间体,反应速率不受溶剂极性影响,不被酸碱催化,也没有发现任何引发剂或阻聚剂对反应有影响。这些反应在加热或光照下进行。1965 年,Woodward 和 Hoffmann 等人在大量实践的基础上提出了著名的化学反应中分子轨道对称守恒原理,用分子轨道对称性质去研究这一类反应,得出了选择规则,能准确地预测许多反应的结果,现总结如下:

基态(热): 偶-异-顺 单-同-对

激发态(光): 偶-同-对 单-异-顺

偶和单是指过渡态参与变化的电子对数目是偶数还是奇数; $4n$ 体系电子对数目为偶数, $4n+2$ 电子对数目为奇数;同和异是指同面和异面,适用于环加成和 σ 迁移反应;顺和对是指顺旋和对旋,适用于电环化反应。

解：上述反应为 6π 体系，电子对数为奇数，产物由对旋得到：单一对，应为热反应，故为 C。

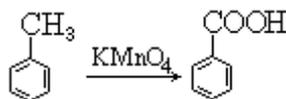
10. 氧化还原反应

原子或离子失去电子叫氧化，得到电子叫还原。在共价键中，原子并未失去或得到整个电子，只是共享电子对更靠近电负性大的原子，在计算氧化数时，可以认为电负性大的原子得到一个电子，电负性小的原子失去一个电子。有机化合物中所含的 O、N、S、X 等杂原子，其电负性都比 C 大，因此碳原子算“+”，杂原子算“-”。碳原子与氢原子相连时则算“-”，相同原子相连时算 0；反应时原子的氧化数增加为氧化，反之为还原。

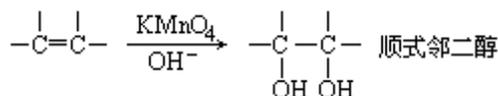
在有机化学中，氧化一般是指分子中加入氧或去掉氢的反应，还原是指去掉氧或加入氢的反应。

(1) 氧化反应

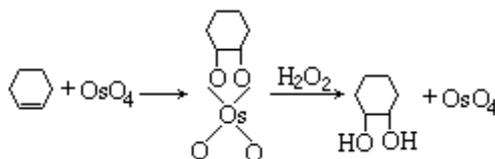
① KMnO_4



环上有羟基或氨基应先保护起来，以免苯环被氧化。

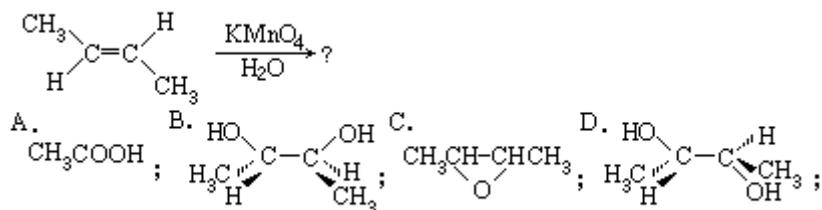


四氧化锇与烯烃反应与 KMnO_4 相似，产物也是顺式二醇：



生成锇酸酯再用过氧化氢氧化成四氧化锇，因此， OsO_4 只须用催化量就行了。

【例 1】 下列反应生成什么产物？



答: B.

【例2】哪一种化合物能被高锰酸钾氧化?

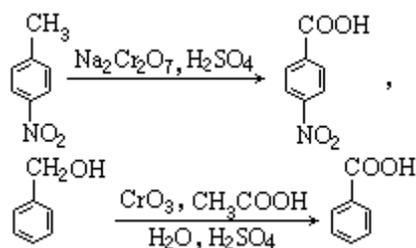
- A. 甲酸 B. 丙酸
 C. 苯甲酸 D. 己二酸

解:

A. 甲酸 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 左边可看作醛基、能被进一步氧化得到

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 故为 A.

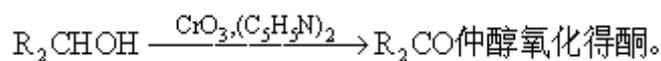
② H_2CrO_4 和 CrO_3



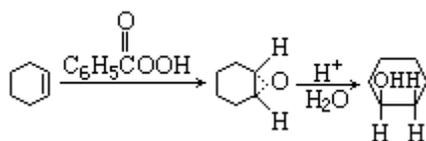
氧化是在 α -碳上进行的。



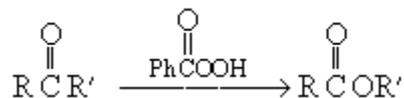
如需醛应迅速蒸出, 否则氧化成羧酸。在适当实验条件下, 主要产物是酯。



③过氧酸 烯烃与过氧酸作用得环氧化物, 在酸性溶液中水解成反式二醇。



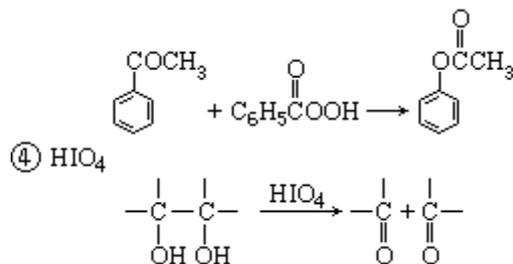
酮与过氧化物作用生成酯, 叫 Baeyer-Villiger 反应。



不同烃基迁移到 O 原子上的难易顺序为：

H > C₆H₅ > 叔烷基 > 仲烷基 > 伯烷基 > 甲基

如 R 与 R' 在上述迁移顺序中相距较远时，主要得一种氧化物。

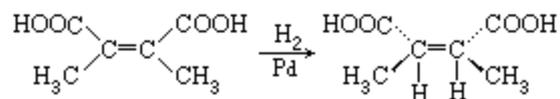


含下列结构的化合物也会被氧化断链



(2) 还原反应

① 催化加氢 主要得顺式加成产物，例如

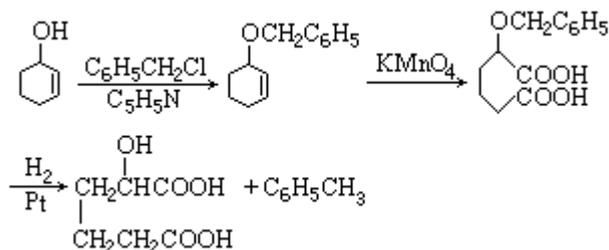


各种官能团催化加氢和氢解近似次序：由易到难

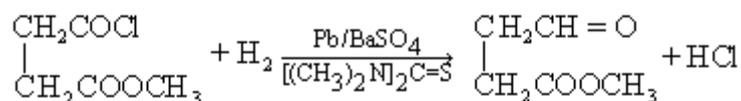
RCOC₁ > RNO₂ > RC≡CR > RCHO > RCH=CHR



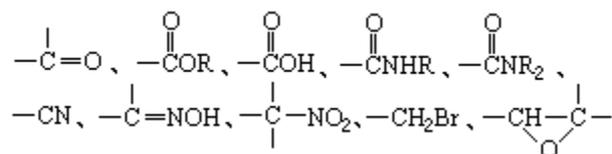
杂原子位于苄基或烯丙基碳原子上最容易氢解，因此苄基可用于官能团的保护，例如



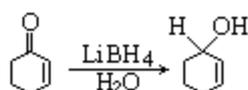
Rosenmund 还原，钯催化剂加硫化物使其活性降低，可用来使酰氯氢解成醛。



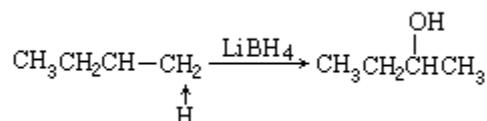
②负氢离子还原 LiAlH_4 能使许多官能团还原，如



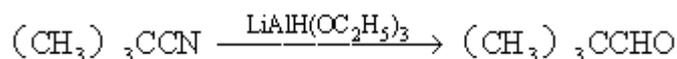
但不能使双键还原，例如



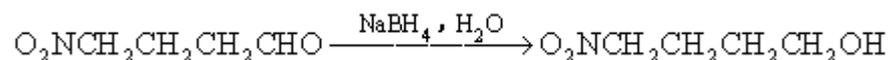
氢化铝锂与环氧化物反应，试剂优先进攻取代少的碳原子



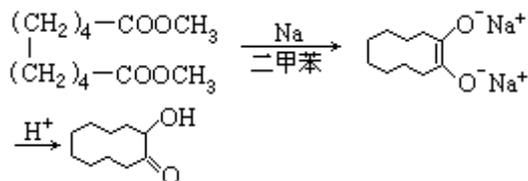
用体积较大的还原剂三乙氧基氢化铝锂可使腈或酰胺还原成醛，例如，



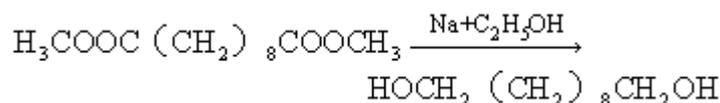
硼氢化钠 NaBH_4 是一种缓和的还原剂，只能使醛、酮或酰氯还原成醇，例如



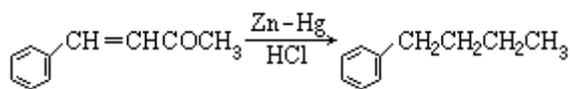
③金属加水、醇或酸 酯与金属钠作用后水解生成酮醇（酮醇缩合）。如用二元酸酯作原料，则得碳环化合物，可用来合成含 12 到 36 个原子的中级环和大环。例如



酯用 Na 加乙醇还原得伯醇，例如：

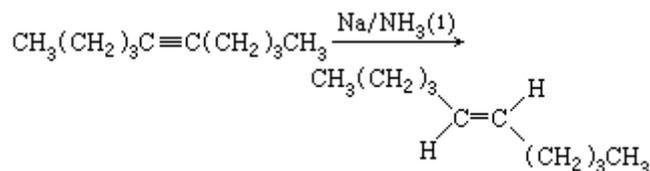


Clemmenson 还原反应 酮或醛用锌-汞齐盐酸还原生成烃，此时烯键也被还原，例如

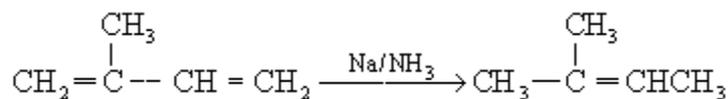


可用以制备直链烃取代苯。

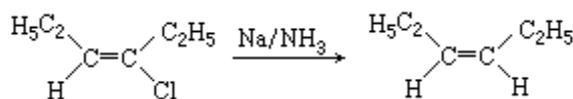
④碱金属加液氨 炔烃还原为反式烯烃



共轭二烯烃被还原为 1, 4 加成产物。

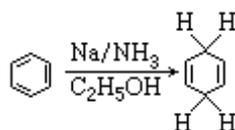


卤代炔也被还原成炔。



孤立双键不再被还原。

Birch 还原 碱金属在液氨中产生溶剂化的电子，有很强的还原能力，加入乙醇或氯化铵提供质子，能使芳环还原



四. 各类有机物的检定鉴别

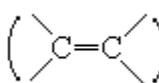
1. 化学分析

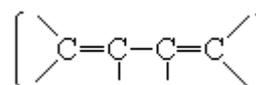
(1) 烃类

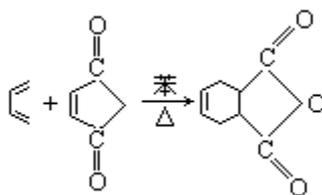
① 烷烃、环烷烃 不溶于水，溶于苯、乙酸、石油醚，因很稳定且不和常用试剂反应，故常留待最后鉴别。

② 小环环烷烃 (∇、□) 能使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ (红棕色) 褪色，但

不与 KMnO_4 反应，而与烯烃区别。

③ 烯烃  使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ (红棕色) 褪色；使 $\text{KMnO}_4 / \text{OH}^-$ (紫色) 变成 MnO_2 棕色沉淀；在酸中变成无色 Mn^{2+} 。

④ 共轭双烯  与顺丁烯二酸酐反应，生成结晶固体。



⑤ 炔烃 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) 使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ (红棕色) 褪色；使 $\text{KMnO}_4 / \text{OH}^-$ (紫色) 产生 $\text{MnO}_2 \downarrow$ 棕色沉淀，与烯烃相似。

⑥ 芳烃  与 $\text{CHCl}_3 + \text{无水 AlCl}_3$ 作用起付氏反应，烷基苯呈橙色至红色，萘呈蓝色，菲呈紫色，蒽呈绿色，与烷烃环烷烃区别；用冷的发烟硫酸磺化，溶于发烟硫酸中，与烷烃相区别；不能迅速溶于冷的浓硫酸中，与醇和别的含氧化合物区别；不能使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ 褪色，与烯烃相区别。

(2) 卤代烃 R—X (—Cl、—Br、—I)

在铜丝火焰中呈绿色，叫 Beilstein 试验，与 AgNO_3 醇溶液生成 $\text{AgCl} \downarrow$ (白色)、 $\text{AgBr} \downarrow$ (淡黄色)、 $\text{AgI} \downarrow$ (黄色)。叔卤代烷、碘代烷、丙烯型卤代烃和苄基卤立即起反应，仲卤代烃、伯卤代烃放置或加热起反应，乙烯型卤代烃不起反应。

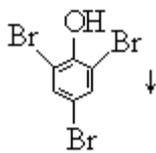
(3) 含氧化合物

①醇 (R—OH) 加 Na 产生 $\text{H}_2 \uparrow$ (气泡)，含活性 H 化合物也起反应。用 $\text{RCOCl} / \text{H}_2\text{SO}_4$ 或酸酐可酯化产生香味，但限于低级羧酸和低级醇。使 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液由透明橙色变为蓝绿色 Cr^{3+} (不透明)，可用于检定伯醇和仲醇。用 Lucas 试剂 (浓 $\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$) 生成氯代烷出现浑浊，并区别伯、仲、叔醇。叔醇立即和 Lucas 试剂反应，仲醇 5 分钟内反应，伯醇在室温下不反应。加硝酸铵溶液呈黄至红色，而酚呈

棕绿色。醇具有 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HR}$ 结构，用碘仿试验 ($\text{I}_2 +$

NaOH) 生成 $\text{CHI}_3 \downarrow$ (黄色)。

②酚 (Ar—OH) 加入 1% FeCl_3 溶液呈蓝紫色 $[\text{Fe}(\text{ArO})_6]^{3-}$ 或其它颜色，酚、烯醇类化合物起此反应；用 NaOH 水溶液与 NaHCO_3 水溶液，酚溶于 NaOH 水溶液，不溶于 NaHCO_3 ，



与 RCOOH 区别；用 Br_2 水生成 (白色，注意与苯胺区别)。

③醚 (R—O—R) 加入浓 H_2SO_4 生成 铯 盐、混溶，用水稀释可分层，与烷烃、卤代烃相区别 (含氧有机物不能用此法区别)。

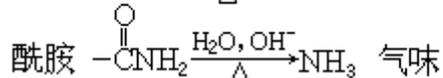
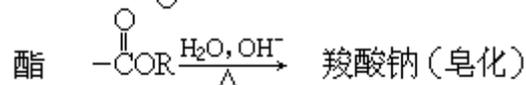
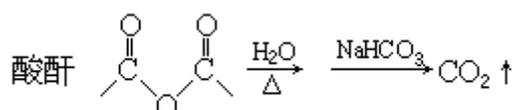
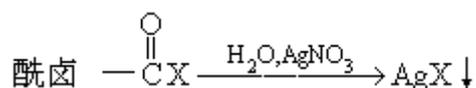
④酮 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) 加入 2, 4-二硝基苯肼生成黄色沉淀；用碘仿反应 ($\text{I}_2 + \text{NaOH}$) 生成 $\text{CHI}_3 \downarrow$ (黄色)，鉴定甲基酮；用羟氨、氨基脲生成肟、缩氨基脲，测熔点。

⑤醛 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$) 用 Tollens 试剂 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 产生银镜 $\text{Ag} \downarrow$ ；用 Fehling 试剂 $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^-$ 或 Benedict 试剂生成 $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ (红棕色)；用 Schiff 试验品红醛试剂呈紫红色。

⑥羧酸 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$) 在 NaHCO_3 水溶液中溶解放出 CO_2 气体；也可利用活性 H 的反应鉴别。

$\text{H}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{OH}$ 用Tollens试剂产生银镜；用 KMnO_4/H^+ 使紫色褪去，甲酸上的醛基被氧化。

⑦羧酸衍生物 水解后检验产物。



(4) 含氮化合物

利用其碱性，溶于稀盐酸而不溶于水，或其水溶性化合物能使石蕊变蓝。

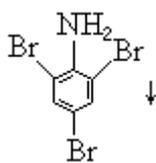
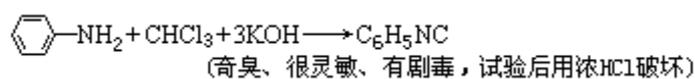
①脂肪胺 采用 Hinsberg 试验



②芳香胺



芳香伯胺还可用异脲试验:

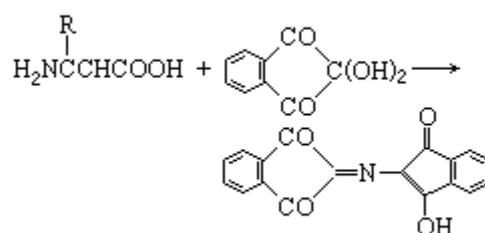


③苯胺 在 $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 中生成 (白色)。

苯酚有类似现象。

(5) 氨基酸

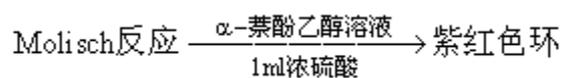
采用水合茚三酮试验



脯氨酸为淡黄色。多肽和蛋白质也有此呈色反应。

(6) 糖类

①淀粉、纤维素



需加 SnCl_2 防止氧对有色盐的氧化。碳水化合物均为正性。

淀粉加入 I_2 呈兰色。

②葡萄糖 加 Fehling 试剂或 Benedict 试剂产生 $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$ (红棕色), 还原糖均有此反应; 加 Tollens 试剂 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 + \text{OH}]$ 产生银镜。

2. 波谱分析

使用波谱分析测定有机化合物的结构式, 有微量、快速、准确的优点。故近二、三十年来已成为测定有机化合物结构的重要手段。

(1) 紫外光谱

紫外光是波长 $100 \sim 400\text{nm}$ 的电磁波, 其中 $100 \sim 200\text{nm}$ 为远紫外区, $200 \sim 400\text{nm}$ 为紫外区, 可见光是指波长为 $400 \sim 800\text{nm}$ 的电磁波。通常紫外光谱仪的工作范围在 $200 \sim 800\text{nm}$, 用以测量可见的和紫外区的光的吸收; 紫外光及可见光谱主要是分子中价电子能级跃迁引起的吸收光谱。

有机化合物分子中有三种价电子: σ 电子、 π 电子和 n 电子 (未共享电子), 重要的跃迁是 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。

有共轭体系存在时, 跃迁所需能量显著减少, 吸收向长波方向移动, 称为向红移动或红移。

通常将含有 π 键的基团 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等称为发色团, 一些含有未共享电子对的基团如 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 等, 连在发色团上有增色效应 (帮助发生和起颜色加深作用), 称为助色团。

紫外光谱吸收带分四种类型:

①R 带 相当于 $\text{P}-\pi$ 共轭体系中 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁时所吸收的能量, 其特点是 λ_{max} 较大 $\epsilon_{\text{max}} < 100$;

②K 带 $\pi-\pi$ 共轭体系中 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所吸收的能量, λ_{max} 较 R 带小, 而 $\epsilon_{\text{max}} < 10^4$;

③B 带 芳环特征吸收带, 是环振动及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的重叠所引起, 在 $230 \sim 270\text{nm}$ ($\epsilon \sim 200$) 有精细结构。

④E 带 也是芳环特征吸收带, 是环中三个双键的环状共轭体系的跃迁所产生, 可分为 E_1 带 ($\sim 180\text{nm}$, $\epsilon \sim 47000$) 和 E_2 带 ($\sim 200\text{nm}$, $\epsilon \sim 27000$)。有颜色的化合物一般分子中共轭单位总数大于 5。

紫外光谱主要能提供共轭体系的信息，并可检出能吸收紫外光谱的杂质，有时还可用于定量分析。

顺反异构体的紫外光谱有明显差别，一般反式异构体的 λ_{\max} 大于顺式异构体， ϵ 也较大，可用于顺反异构体的测定。

【例 1】 乙烯、1-丁烯和 1, 3-丁二烯三种化合物中，哪一种化合物的紫外吸收光谱的 λ_{\max} 值最大？

解 1, 3-丁二烯的 λ_{\max} 最大，因为存在共轭体系。

【例 2】 苯、苯胺、苯胺盐酸盐三者的紫外光谱之间何者彼此相似？

- A. 苯和苯胺相似
- B. 苯和苯胺盐酸盐相似
- C. 苯胺和苯胺盐酸盐相似
- D. 均不相似

解 B。因为紫外光谱是反映分子中发色团和助色团的特征，在苯胺盐酸盐中只有苯环在紫外光谱中反映出来，故与苯相似。苯胺中有一 NH_2 助色团，与上二化合物不同。

(2) 红外光谱

红外光谱中的吸收带是由于分子吸收一定频率的红外光，发生振动能级的跃迁而产生的。有机化合物分子中存在的振动形式有伸缩振动和弯曲振动。产生红外吸收的跃迁必须符合一定的选择规律：

① 跃迁只能在二个相邻能级之间发生；

② 分子振动时偶极矩大小和方向必须有一定的变化，吸收频率随键强度的增加而增加，随键所连原子质量的增加而减小。

红外光谱图是以透射百分率 $T\%$ （或吸收百分率 $1-T\%$ ）或吸光

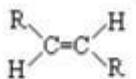
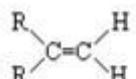
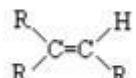
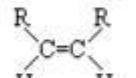
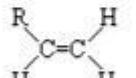
度 $A = \log \frac{1}{T}$ 作纵坐标，以波数或波长作为横坐标所绘制的。一般红外

光谱仪所用频率为 $4000 \sim 625 \text{cm}^{-1}$ ，其中 $3200 \sim 1500 \text{cm}^{-1}$ 主要是伸缩振动，可用以确定某些特性官能团和键是否存在，称为官能团区。例如，醛酮分子中的羰基在 $1690 \sim 1750 \text{cm}^{-1}$ 处有一强的吸收带，如未知化合物的红外光谱图中这一范围内没有吸收带，可以肯定它不是羰基化合物；如有吸收带，它可能含有羰基，在 $1500 \sim 650 \text{cm}^{-1}$ 间吸收带既有伸缩振动，也有弯曲振动，吸收带的位置和强度随化合物而异，它与整个分子结构密切相关，称为指纹区。如未知化合物的红外光谱图在指纹区与某一标准样品相同，则可断定它们是同一化合物。因

此可用于有机化合物的鉴定。在 $700 \sim 1000^{-1}$ 范围内的吸收带还常常用来鉴别烯和苯环的取代情况。

一些重要基团的特征频率见表 4-7。

表 4-7 一些重要基团的特征频率 (单位 cm^{-1})

Y—H 伸缩吸收带			
O—H	3650 ~ 3100	N—H	3550 ~ 3100
$\equiv\text{C—H}$	3330	$=\text{C—H}$	3085 ~ 3025
Ar-H	3030	$-\underset{ }{\text{C}}-\text{H}$	2960 ~ 2870
S—H	2500		
X=Y 伸缩吸收带			
C=O	1850 ~ 1650	C=C	1680 ~ 1600
(此二双键如与 C=C 或芳核共轭, 频率均降低 30cm^{-1})			
N=C	1630 ~ 1575		1600 ~ 1450
X≡Y 伸缩吸收带			
C≡N	2260 ~ 2240	RC≡CR'	2260 ~ 2190
RC≡CH	2140 ~ 2100		
C—H 弯曲吸收带 (指纹区):			
	~970		~900
	~825		~670
	~1000和900		
芳环取代类型 (C—H 面外弯曲):			
一取代	690 ~ 710 及 730 ~ 770	邻二取代	735 ~ 770
间二取代	680 ~ 725 及 750 ~ 810	对二取代	790 ~ 840

(3) 核磁共振谱

以氢原子所产生的核磁共振谱为最常用, 称质子核磁共振谱 PMR (HNMR)。

①化学位移 (信号的位置) 反映各类质子的电子环境。由电子的屏蔽和去屏蔽引起的核磁共振吸收位置的移动称化学位移。谱图上有几个信号就意味着分子中几类氢原子。从这些信号的化学位移 (σ 值) 可以推测氢原子的类型。选用四甲基硅烷 (CH_3)₄Si (TMS) 为标准化合物, 它的信号位置记为 0。

化学位移定义是

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{TMS}} (\text{Hz})}{\text{核磁共振仪所用频率} (10^6 \text{ Hz})} \times 10^6$$

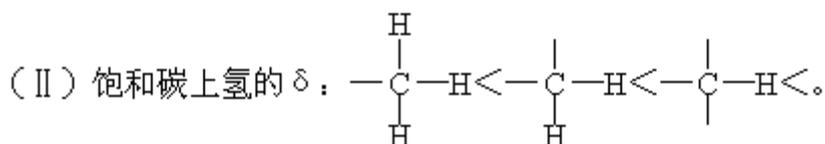
δ 单位用 10^6 (ppm) 表示, 是一无因次量; 有时也用 τ 表示,

$\tau = 10^{-6}$ 。 τ 值增加的方向和磁场强度增大的方向是一致的。有机化合物中不同类型质子的化学位移见表 4-8。

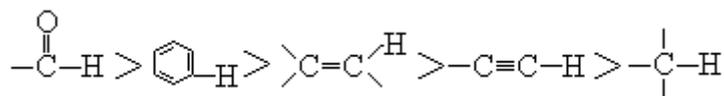
屏蔽效应使质子信号出现在高场，去屏蔽效应使质子信号出现在低场。

影响化学位移的因素：

(I) 和质子相连的碳原子上若连有电负性较强的原子，如 N, O, X 等，产生去屏蔽效应，使共振吸收移向低场，如醛基氢 $\delta = 9 \sim 10$ 。



(III) 重键所连 H 的 δ :



(IV) 杂原子上的氢 (OH、NH、SH) 受温度、浓度影响很大， δ 值没有规律，一般在 1~5 之间，N 上质子常出现馒头形。

(V) 氢键：因氢键缔合而产生去屏蔽效应，使共振峰移向低场。缔合程度越大位移越大。当用惰性溶剂稀释时，因缔合程度降低而移向高场。

②自旋偶合 子中位置相近质子之间自旋的相互影响称为自旋偶合。自旋偶合信号峰裂分为多重峰。相邻二峰之间的距离称为偶合常数，其单位为赫 (Hz)。相互耦合的峰从最外面逐渐向上倾斜，从而可以作出判断。根据偶合常数的不同，可以测定顺、反异构体的构型。

(n+1) 规律：邻近原子上有 n 个磁等同的质子将信号裂分成 n+1 个峰，其强度比例为 $(a+b)^n$ 展开后各项的系数。如 1:1 (双峰)、1:2:1 (三重峰)、1:3:3:1 (四重峰) 等。

磁不同氢核：

(I) 化学环境不同的氢核磁不同。

【例 3】 乙醛的核磁共振谱有几组峰？

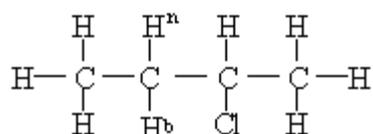
解：



(II) 与手性碳原子相连的—CH₂上的二个氢核是不等同的。

【例4】 CH₃CH₂C*HClCH₃的NMR谱图中质子的种类有几种？

解：



二端甲基环境不同，H_a与H_b环境不同，加上αH，共有5种。

(III) 连在同一碳原子上的质子，若空间位置不同、环境不同这二个质子就是不等同

的。例如， $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 中，H_a、H_b是等同的；而 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array}$ 中，H_a、H_b是不等同的；

(IV) 构象不同：如单键旋转很快(10⁻⁶秒)，室温下得出一个平均信号，而温度很低时可分辨不同的质子。例如，环己烷在室温下是1个单峰，而在低温下变成2个峰

六.有机实验的基本知识及基本操作

1. 安全知识

有机溶剂大都易燃，如乙醇、丙酮、苯等，特别是乙醚。常用气体如氢气、乙炔等也易燃易爆。常用药品如浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、烧碱及溴等有腐蚀性。有毒药品也不少，如氰化钠、硝基苯和某些有机磷化合物等。因此应十分注意安全操作。

引起火灾有两个条件：

(1) **爆炸混合物** 空气中混有易燃有机物蒸汽达到某一极限时，遇有明火即发生燃烧爆炸，称为爆炸极限，如乙醚及苯爆炸极限均很低，约为1~2%，闪点也很低，低于0℃。

(2) **火种** 由于敲击、鞋钉磨擦、马达炭刷或电器开关等产生的火花。若遇着火，应沉着，立即关闭煤气，切断电源，熄灭火种。小火用湿布或石棉布扑灭；少量溶剂（如几 ml）可任其烧完，转移附近易燃物质；大火须用灭火器。

四氯化碳灭火器高温时生成剧毒的光气，我国已禁止生产和使用。

二氧化碳灭火器可用以扑灭有机物及电器设备的着火。

泡沫灭火器为含发泡剂的碳酸氢钠溶液和硫酸铝溶液，使用时将筒身倾倒，二者混合反应生成大量的二氧化碳成泡沫喷出，后处理较麻烦。

注意油浴和有机溶剂不能用水浇，衣服着火不能跑，应当就地打滚或用厚外衣包裹使之熄灭。

在做有机实验时，应注意以下三点：

- ①不能用明火加热有机溶剂；
- ②蒸馏乙醚要远离火源；
- ③金属钠应浸在煤油中，反应后剩下的钠用乙醇处理，磷放在煤油中。

乙醚易生成过氧化物，蒸馏时应注意。可用 KI 淀粉检验，用 FeSO_4 防止过氧化物产生。

试剂烧伤可作如下处理：

- ①酸 量水洗，3~1%碳酸氢钠溶液洗，再水洗、消毒、擦干、涂烫伤油膏
- ②碱 量水洗，2%醋酸液洗，再水洗，其余同上。
- ③溴 水洗，酒精擦至无溴液存在为止，其余同上。
- ④钠 碱同。

试剂溅入眼内作如下处理：

- ①酸 量水洗，再用 1%碳酸氢钠溶液洗。
- ②碱 量水洗，再用 1%硼酸溶液洗。
- ③溴 同酸。
- ④玻璃 用镊子移去玻璃，或在盆中用水洗，切勿用手揉动。

液冷却后再加入，否则将引起暴沸。

③冷凝管 直型冷凝管：140℃以下用水冷却；空气冷凝管：用于140℃以上。

④接受器 三角瓶、三角吸滤瓶或蒸馏烧瓶。对易挥发、易着火、蒸汽有剧毒物质支管上应接橡皮管通入水槽，蒸馏时不断放水。蒸有毒物质应在通风橱内进行。

⑤加热浴 80℃以下用水浴；100℃用沸水浴或水蒸汽浴；高于100℃用空气浴，100~250℃用油浴、石蜡可达220℃，甘油达140~150℃；高于200℃用硅油或真空泵油。热浴温度一般比沸点高20~30℃左右，控制馏出速度为1~2滴/秒，热浴液面应和蒸馏瓶内液面相当。

⑥熔盐 硝酸钠和硝酸钾混合物在218℃熔化，使用到700℃。

40%亚硝酸钠、7%硝酸钾在142℃熔化，使用范围为150~500℃。

⑦冷却 水可冷却到室温，室温以下用冰或冰水混合物。食盐和碎冰（1:3）使用于-5~-18℃，最低-21℃；冰和CaCl₂·6H₂O（7~8:10）使用于-20~-40℃；干冰（固态CO₂）与乙醇混合使用到-72℃；干冰与乙醚、丙酮或氯仿混合可达-77℃。

⑧水蒸汽蒸馏 特别适用于有大量树脂状杂质时。提纯物必须：不溶或几乎不溶于水；在沸腾状态与水长期共存不起化学变化；在100℃时有一定的蒸汽压（不少于1.3×10³Pa）。过热水蒸汽可用于130~660Pa蒸汽压。停止操作时应先打开螺旋夹使水蒸汽通大气。然后移去热源。

⑨减压蒸馏 采用克氏蒸馏瓶，一颈插入毛细管作为液体沸腾的汽

化中心，另一颈插温度计。瓶中容量为 $\frac{1}{3} \sim \frac{2}{3}$ 。

⑩减压范围 水泵为10⁵Pa~10³Pa，水温越低蒸汽压越低；油泵为10³~13Pa；扩散泵为0.13~0.001Pa。

停泵操作次序：移去热源，通大气，关闭油泵。

(2) 重结晶与过滤 纯化固体有机物常用合适的溶剂进行重结晶。

①溶剂的选择 若杂质溶解度很大可留于溶液中；若杂质溶解度很小可留于残渣中。要求溶剂对纯化物质的溶解度随温度变化大，沸点不宜太高或太低，如无合适的单一溶剂时，可选用混合溶剂。

②混合溶剂 一般由两种能以任何比例互溶的溶剂组成，其中一种易溶解纯化物质，另一种难溶解。

活性炭脱色：适用于溶液中存在着少量树脂状物质或极细的不溶性杂质。操作应注意：先将溶质溶解在热溶液中；待溶液稍冷后加入活性炭摇匀；煮沸5~10min，趁热过滤；不

能在近沸的溶液中加入活性炭，否则易引起暴沸；在非极性溶剂（如苯、石油醚）中，活性炭脱色效果不好时，可用其它办法，如氧化铝吸附等。

③过滤 应趁热进行。折叠滤纸、常压过滤（可用保温漏斗）；吸滤应避免吸滤过程中结晶析出，但有时杂质也会通过滤孔或结晶堵塞滤孔。漏斗均应预热，并用热溶剂润湿滤纸。

④结晶 迅速冷却晶体小，晶体中杂质少，但表面母液较多；慢慢冷却，晶体较大，但往往有母液留在晶体之间，也有杂质。第二次结晶时应慢慢冷却，得到的晶体均匀，性能较好。

(3) 干燥剂 一类与水可逆地结合生成水合物，如 H_2SO_4 ，无水 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 、 CuSO_4 、 K_2CO_3 和固体 KOH 等，均不能完全去水。

另一类能与水发生不可逆反应生成新的化合物，如 P_2O_5 、 CaO 和 Na 等，蒸馏时不必滤除。但制备无水乙醇时单用钠不行，因生成乙醇钠与水反应是可逆的。



应加入邻苯二甲酸乙酯或琥珀酸乙酯。

消除了 NaOH 逆反应，使乙醇含水量低于 0.01%。

选择干燥剂应注意：

①碱性物质不能用酸性干燥剂干燥；

② CaCl_2 不能干燥醇、酚、胺、脂、酸、酰胺、酮、醛等，因形成分子络合物，且由于其中含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性物质，不适于干燥酸性化合物。

MgSO_4 是一很好的中性干燥剂，可干燥许多 CaCl_2 不能干燥的化合物。

固体 KOH (NaOH) 可干燥氨气、胺等物质；五氧化二磷 P_2O_5 可干燥醇类、酮类；浓硫酸只能干燥溴、烷、卤代烷。

(4) 色谱分离

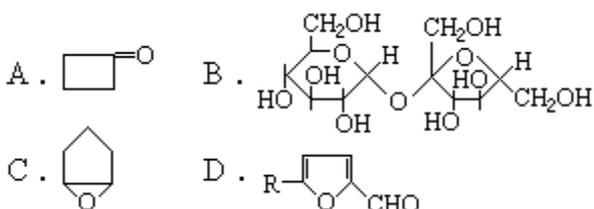
①吸附色谱 以氧化铝、硅胶为吸附剂，将物质自溶液中吸附到它的表面上，然后用溶剂洗脱或展开。有柱色谱和薄层色谱二种方式。

②分配色谱 以纤维素为载体，固体溶剂叫固定相，样品溶液加入后，用于洗脱的液体叫移动相。由于样品组分在二相之间分配不同、移动速度不同而得到分离。有柱色谱、薄层色谱、纸色谱三种。

5. 萘最易溶于哪种溶剂?

- A. 水
B. 乙醇
C. 苯
D. 乙酸

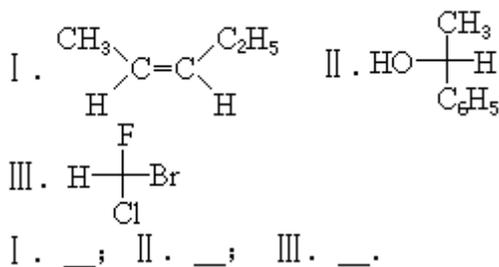
6. 下列化合物中哪一种具有缩醛结构?



7. 吡喃环属于哪一类杂环?

- A. 硼杂环
B. 氧杂环
C. 氮杂环
D. 硫杂环

8. 将下列每一个化合物的立体异构用 Z、E 或 R、S 表示。并填写在空格内。



9. 一切有旋光性的化合物都可以用 D 和 L 表示构型吗?

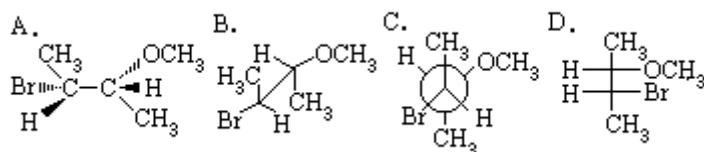
10. 二氯丙烷可能的异构体数目是多少?

- A. 2
B. 4
C. 6
D. 5

11. 下列化合物中哪一个有顺、反异构体?

- A. $C_6H_5-CH=CH_2$
B. $C_6H_5-NH-OH$
C. $C_6H_5-CH=N-OH$
D. $C_6H_5-NH-NH_2$

12. 下列四个式子中，哪一个与其它三个式子不同？



13. 具有对映异构现象的烷烃的最少碳原子是多少？

- A. 6 B. 7
 C. 8 D. 9

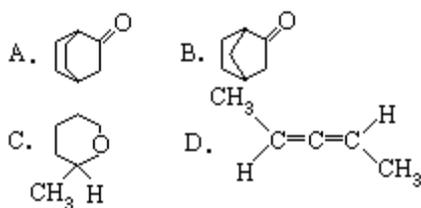
14. 一个化合物虽然含有手性碳原子，但化合物自身可以与它的镜象叠合，这个化合物叫什么？

- A. 内消旋体 B. 外消旋体
 C. 对映异构体 D. 低共熔化合物

15. 下列化合物中，哪一个的烯醇式含量高？

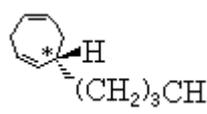
- A. CH_3CHO B. CH_3COCH_3
 C. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ D. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

16. 下列化合物中，哪一个不属于手性分子？

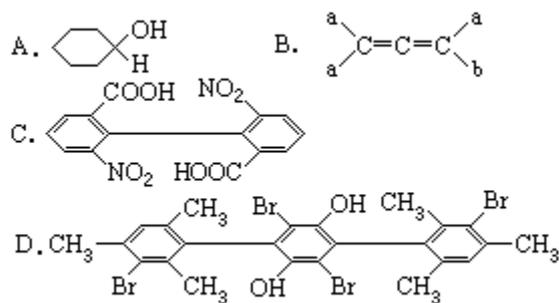


17. 下列化合物中，哪一个具有旋光异构体？

- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ B. $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{Br}_2$
 C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ D. $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{ClBr}$

18.  打*号的碳原子构型属于

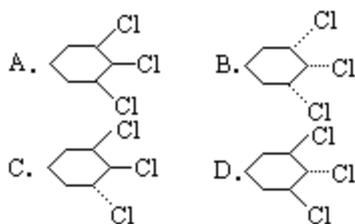
- A. R B. S



25. 在溶液中旋光化合物的比旋光度与下列哪个因素有关？

- A. 该化合物的结构
- B. 偏振光波长 λ 和测定时的温度
- C. 选用的溶剂种类和浓度
- D. 与上述因素都有关

26. 1, 2, 3-三氯环己烷的下列 4 个异构体中。最稳定的异构体是哪一个？



27. 降冰片烷（右图）可能有多少种一氯代产物？



- A. 6
- B. 3
- C. 4
- D. 7

28. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (I)、 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (II)、 $\text{Br}_2\text{CHCHBr}_2$ (III)、 CH_3CH_3 (IV) 四个化合物绕碳—碳键旋转时，它们能垒大小的顺序如何？

- A. $\text{I} > \text{II} > \text{III} > \text{IV}$
- B. $\text{III} > \text{II} > \text{I} > \text{IV}$
- C. $\text{III} > \text{I} > \text{II} > \text{IV}$
- D. $\text{IV} > \text{III} > \text{II} > \text{I}$

29. 环己烷产生构象的原因是什么？

50. 下列化合物中哪一个酸性最强？

- A. 甲酸
B. 苯磺酸
C. 三氟甲磺酸
D. 三氟乙酸

51. 下列有机物中哪一个可溶于苛性钠溶液？

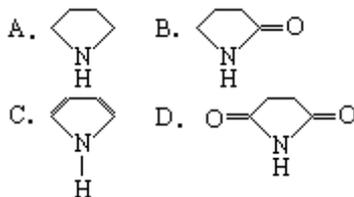
- A. N, N 二甲基-对甲基苯磺酰胺
B. 苯甲酰苯胺
C. 正丁酸叔丁酯
D. 2-甲基-2-硝基丙烷

52. 下列化合物中哪一个碱性最强？

- A. CH_3NH_2
B. NH_3

- C. $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{NH}_2$
D. 吡咯

53. 下列化合物中哪一个碱性最强？



54. 下列化合物中哪一个沸点最高？

- A. 苯
B. 苯甲醚
C. 邻-硝基苯酚
D. 对-硝基苯酚

55. 己烷的异构体中哪一个沸点最高？

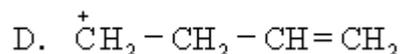
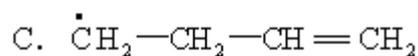
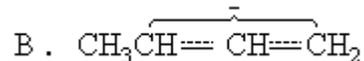
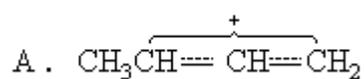
- A. 己烷
B. 2-甲基戊烷
C. 2, 3-二甲基丁烷
D. 2, 2-二甲基丁烷

56. 下列化合物中哪一个能形成分子内氢键？

71. 在碳烯 (Carbene) 与烯烃的加成反应中, 三线态比单线态的立体定向差的原因是什么?

- A. 三线态的能量高易发生付反应;
- B. 三线态的能量低不易起反应;
- C. 三线态易转化为单线态;
- D. 三线态以双价自由基分步进行加成。

72. 丁二烯与溴化氢进行加成反应时, 生成什么中间体?



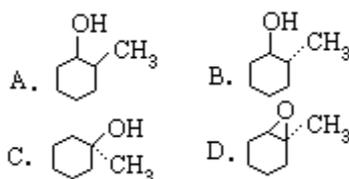
73. 环己烯加氢变为环己烷是哪一种反应;

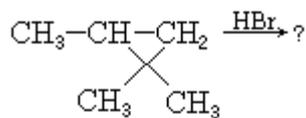
- A. 吸热反应
- B. 放热反应
- C. 热效应很小
- D. 不可能发生

74. 下列化合物中, 哪一种催化加氢活性最高?

- A. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
- B. 环丙烷
- C. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$
- D. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

75. 下列反应的产物是什么? $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-]{\text{Et}_2\text{H}_6} ?$





76. 下列反应的产物是什么？

- A. $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$
 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$
- B. $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$
 $\begin{array}{c} | \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- C. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{Br} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
- D. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$

77. 为了把 2-戊炔转变为顺-2-戊烯，应采用下列哪一个反应条件？

- A. H_2 (两分子) Pd (Lindlar 催化剂)
- B. Na、液氨
- C. H_2 (一分子) Pd (Lindlar 催化剂)
- D. BH_3

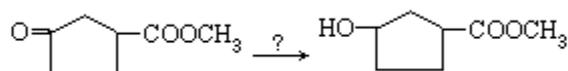
78. 化合物 $\text{CH}_3\text{CNH}-\text{Ph}$ 最易质子化的位置是：

- A. 苯环上取代基的邻、对位 B. 氧上
- C. 苯环上取代基的间位 D. 氮上

79. HCHO 中的 C 的化合价是多少？

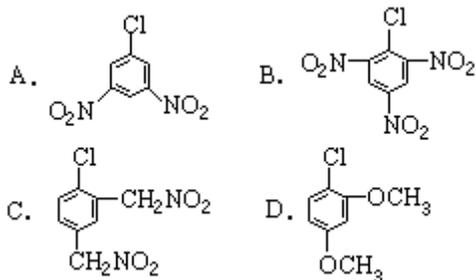
- A. +4 B. -4
- C. 0 D. 都不是

80. 下列反应应用何种试剂？



81. 丙炔与水在硫酸汞的催化作用下生成的主要产物是什么？

- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ B. CH_3COCH_3



97. 根据定向法则哪种基团是间位定位基？

- A. 带有未共享电子对的基团
- B. 负离子
- C. 致活基团
- D. 带正电荷或吸电子基团

98. 氯苯硝化时，邻、对位硝基物的比例受什么影响？

- A. 受反应温度影响
- B. 不受反应温度影响
- C. 任何条件下邻、对位比例不变
- D. 上述三条都不对

99. 用混酸在加热条件下硝化苯，可得到硝基苯，在反应历程中生成哪一种中间体？

- A. 碳负离子
- B. 碳正离子
- C. 苯炔
- D. 碳烯

100. 萘的 α -位（I）、 β -位（II）和苯（III）在硝化反应中的相对活性如何？

- A. I > II > III
- B. I > III > II
- C. III > I > II
- D. II > I > III

101. 在Friedel-Crafts反应中，下述具有相同烃基的卤烷，哪一种反应性能最活泼？

- A. R-Cl
- B. R-F
- C. R-Br
- D. R-I

109. 下列化合物 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COCl}$ (I)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (II)、 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{Cl}$ (III)、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (IV) 在 NaOH 溶液中水解的难易, 从易到难的顺序为何?

- A. III > II > I > IV B. I > II > III > IV
C. II > III > I > IV D. I > IV > III > II

110. 化合物 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (I)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (II)

和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ (III) 与 NaI 反应时, 活性顺序如何?

- A. II > I > III B. II > III > I
C. III > II > I D. III > I > II

111. 下列化合物进行 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应时, 哪一个反应速度最快?

- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}$
C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ D. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Br}$

112. 比较化合物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (I)、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}$ (II) 与 AgNO_3 醇溶液反应的活性大小, 可得到下列哪一种结果?

- A. I > II B. I < II
C. 相同 D. 不能比较

113. 下列卤化剂中, 哪一种不能用以置换醇中的羟基?

- A. HX B. PX_3
C. SOCl_2 D. SO_2Cl_2

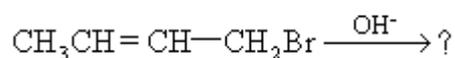
114. 烯烃的烯丙基溴化作用，通常用什么化合物来完成：

- A. 苯基溴化镁
B. α, α -二溴丁二酸
C. N-溴代丁二酰亚胺
D. α -溴甲苯

115. 下列哪一个反应（或者是重排）不能用于将 RC—Y（—Y 代表—NH₂、—N、—NHOH）类化合物转变成 RNH₂ 类化合物？

- A. Curtius 反应
B. Schmidt 反应
C. Stevens 重排
D. Hoffmann 重排

116. 下列反应可得到哪一种产物？



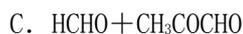
- A. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$
 B. $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HCH}=\text{CH}_2$
 C. $\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_3$
 D. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HCH}=\text{CH}_2$

117. $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 与 NaOBr 的碱性水溶液作用，生成哪一种产物。

- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{Br})_2$
 B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}=\text{C}=\text{O}$
 C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
 D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

118. HBr 与 3, 3-二甲基-1-丁烯加成生成 2, 3-二甲基-2-溴丁烷的反应机理是什么？

- A. 1, 2 迁移
B. 1, 3 迁移



126. Wittig 试剂主要用于合成什么？

A. 羟基

B. 羧基

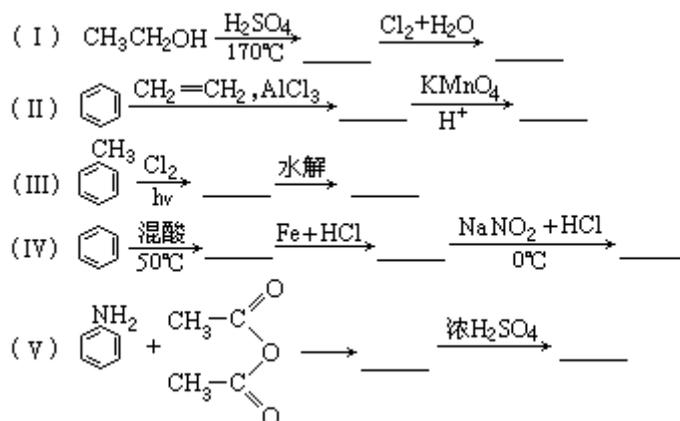
C. 氨基

D. 烯烃

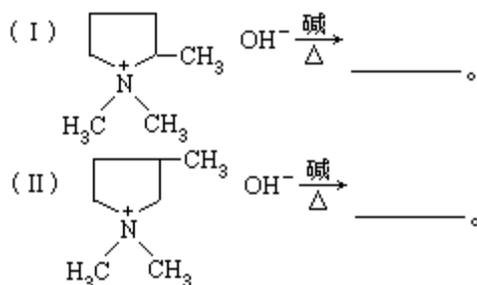
127. 从反应机理说, 烯烃与溴化氢的反应应属于__加成反应; 而有过氧化物存在时则属于__加成反应

128. 1, 3-丁二烯与溴加成时, 在 40°C 产物以__为主; 在 -80°C 产物以__为主。

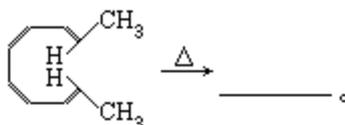
129. 完成下列各反应。



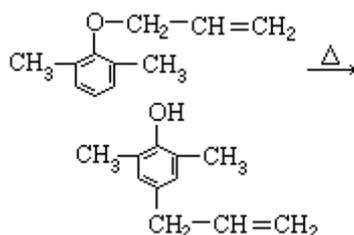
130.



131.



132.



133. 环戊基胺与亚硝酸作用，经缺电子重排生成的环缩小产物是__和__

134. 鉴定甲基酮通常采用什么方法？

- | | |
|---------------|----------------|
| A. Tollens 试剂 | B. Schiff's 试剂 |
| C. 碘仿试验 | D. 氧化作用 |

135. 卤仿反应必须在什么条件下进行？

- | | |
|---------|---------|
| A. 酸性溶液 | B. 碱性溶液 |
| C. 中性溶液 | D. 质子溶剂 |

136. 下面哪一种类型的化合物可以用 Lucas 试验测定？

- | | |
|------|------|
| A. 醇 | B. 胺 |
| C. 酸 | D. 酚 |

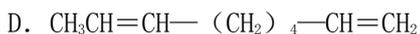
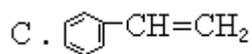
137. Hinsberg 试剂可用于检验哪一类有机物？

- | | |
|-------|-------|
| A. 胺类 | B. 醇类 |
| C. 酮类 | D. 烯类 |

138. 下列化合物中哪一个能与 FeCl_3 溶液发生颜色反应？

- | | |
|------------------|--------|
| A. 苯醇 | B. 苯酚 |
| C. β -苯基乙醇 | D. 苯乙烯 |

139. 下列哪一种化合物能与氯化亚铜氨溶液作用产生红色沉淀?



140. 脂肪酸的臭氧分解的鉴别方法与下列鉴别什么的方法相同?

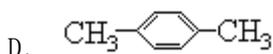
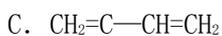
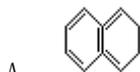
A. OH基的数目

B. 平均分子量

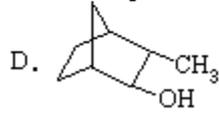
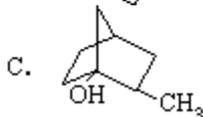
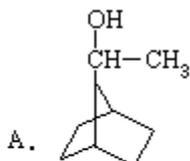
C. 形成皂化的能力

D. 双键的位置

141. 下列化合物中哪一个能与顺丁烯二酸酐反应, 冷却后析出沉淀?



142. 下列有机物中哪一个能发生碘仿反应?



143. 水合茚三酮与下列哪一个化合物反应呈蓝紫色?

A. 吡咯

B. β -氨基酸

C. 氨基乙酸

D. 葡萄糖

144. 哪一种结构的化合物 C_6H_{12} 经臭氧化并水解后生成 2-丁酮及乙醛?
- A. 3-甲基-1-戊烯
B. 3, 4-二甲基-3-己烯
C. 3-甲基-3-己烯
D. 3-甲基-2-戊烯
145. 为了测定某化合物的甲氧基数目, 常用哪一种试剂?
- A. 氢碘酸
B. 氢溴酸
C. 氢氯酸
D. 氢氰酸
146. 正丁基碘化镁与水反应将产生哪种化合物?
- A. 正丁烷
B. 碘化镁
C. 正丁醇
D. 正丁烯
147. 经验式为 C_3H_6O 并能还原 Benedict 试剂的化合物。最可能的结构式是哪个?
- A. CH_3CH_2CHO
B. $CH_2=CHCH_2OH$
C. CH_3CHCH_2
D. $CH_3OCH=CH_2$
148. 分离和鉴定糖最好用哪一种方法?
- A. 缩二脲
B. Benedict 溶液
C. 质谱仪
D. 色谱
149. 下列试剂中哪一个可用来区别顺和反环戊-1, 2-二醇?
- A. 丙酮
B. 臭氧
C. 异丙氧基铝
D. 氢化铝锂
150. Beilstein 试验是一个对有机物的快速试验, 能用于检测哪一种元素?
- A. 磷
B. 钠
C. 硫
D. 卤素
151. 纸上色层分析氨基酸的位置应当用哪一种试剂?
- A. 苯乙醚
B. 胼 ($NH_2 \cdot NH_2$)
C. 氨基脲盐酸盐
D. 茚三酮

152. 下列哪一个胺能与亚硝酸作用放出氮气？

- A. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
- C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
- D. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

153. 有机化合物的紫外光谱基于分子中电子的何种跃迁？

- A. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁 B. $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁
- C. $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁 D. $n \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁

154. 有机化合物共轭双键数目增多时，其紫外吸收带如何变化？

- A. 向红移动（即向波长增长方向）
- B. 向紫移动（即向波长减少方向）
- C. 不变化
- D. 移动无一定规律

155. 可见光的波长范围为何？

- A. 200~400nm B. 400~800nm
- C. 800nm~500 μm D. 50 μm ~1cm

156. 比较 1, 2-二苯乙烯两种异构体紫外光谱的 λ_{max} 波长，其结果如何？

- A. E-异构体比 Z-异构体的大
- B. E-异构体比 Z-异构体的小
- C. 相等
- D. 不一定

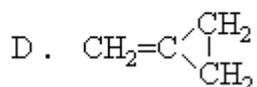
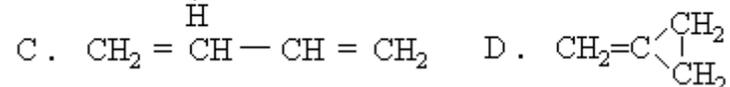
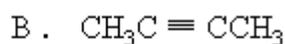
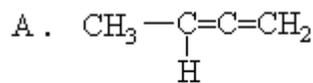
157. 确定分子是否具有共轭结构，通常采用什么光谱？

- A. 红外 (IR) B. 紫外 (UV)

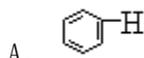
C. 5 组

D. 4 组

165. 红外光谱的基本振动区的波长范围如何?

A. $1\sim 100\text{Å}$ B. $1000\sim 2000\text{Å}$ C. $3000\sim 6000\text{Å}$ D. $2\times 10^{-4}\sim 2.5\times 10^{-3}\text{cm}$ 166. 一分子式为 C_4H_6 的烃, 其 IR 吸收带近于 2960cm^{-1} , 其结构可能如何?

167. 下列 C—H 键的拉伸振动在红外吸收峰中波数最高的是:

B. $=\text{C}-\text{H}$ C. $\equiv\text{C}-\text{H}$ D. $-\text{C}-\text{H}$ 168. 下列化合物何者的 ^1H NMR 谱图不出现单峰?A. CHCl_3 B. CH_2Br_2 C. $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ D. $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$

169. 下列化合物哪种属于极性非质子溶剂?

A. 乙醇

B. 二氧六环

C. 二甲亚砜

D. 石油醚

170. 确定核磁共振谱化学位移常用哪一个作标准物质?

A. 四甲基甲烷

B. 四硝基甲烷

C. 四羟基甲烷

D. 四甲基硅烷

171. 在偶极非质子性溶剂(如 DMSO)中, 溶剂化作用能使下列何种反应加速?

- A. 圆底烧瓶
B. 克氏瓶
C. 锥形瓶
D. 平底烧瓶

210. 当进行水蒸汽蒸馏操作发生倒吸现象时, 应马上采取什么措施?

- A. 打开 T 形管夹子, 移去火源、排除故障
B. 加大水蒸汽发生器的蒸汽发生量
C. 使圆底烧瓶冷却
D. 加大圆底烧瓶下面的火焰

211. 反偶氮苯在光照下发生顺反异构化生成顺反异构体的混和物, 少量产物使用的分离方法是:

- A. 微型蒸馏
B. 重结晶
C. 薄层色谱
D. 液相色谱

212. 实验中由于干燥不当蒸馏得到产品浑浊, 为了得到合格产品, 应如何处理?

- A. 倒入原来蒸馏装置中重蒸一次
B. 再加入干燥剂待产物澄清, 过滤即可
C. 将浑浊产品倒入干燥的蒸馏设备中重蒸
D. 再加干燥剂干燥, 待产物变清过滤到干燥的蒸馏装置中重蒸

213. 在蒸馏过程中发现未加沸石, 正确处理方法是:

- A. 加大蒸馏速度, 迅速蒸完
B. 立即补加沸石
C. 小心加热, 认真控制蒸馏速度
D. 撤去热源, 冷却后加入沸石, 再升温蒸馏

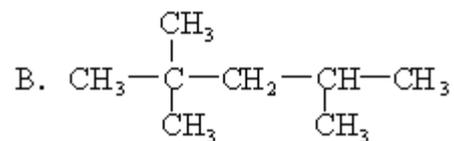
214. 在用混合溶剂进行重结晶时, 抽滤后洗涤结晶最好用哪一种液体:

- A. 混合溶剂中的易溶成分
B. 混合溶剂中难溶成分

D. 烷烃和醚的混合物

244. “辛烷值”高低是评定汽油质量的一项指标，该“辛烷”是指下列哪一种异构体。

A. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

D. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

245. 液化气的主要成分是什么？

A. 甲烷

B. 甲烷和乙烷

C. 丙烷和丁烷

D. 戊烷和己烷

246. 石油化工的重要产品异丙基苯的主要用途是什么？

A. 合成甲基苯乙烯聚合物单体

B. 制备苯甲酸

C. 合成苯酚和丙酮

D. 做油漆溶剂

247. 来自动植物的天然脂肪含有哪些主要成分？

A. 硬脂酸甘油酯

B. 各种脂肪酸的混合甘油酯

C. 各种不饱和脂肪酸的甘油酯

D. 脂肪酸的胆固醇酯

248. 下列天然产物，哪一种可用做染料？

A. 黄连素

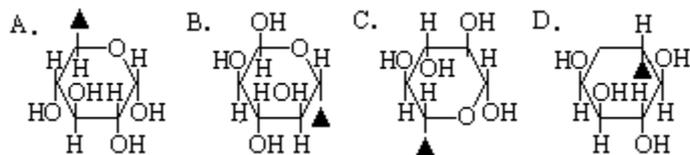
B. 胆红素

C. 叶绿素

D. 茜素

- C. 内消旋体
D. 顺反异构体
256. 维生素 A 属于下列哪一类化合物?
- A. 萜类化合物
B. 甾类化合物
C. 杂环化合物
D. 碳水化合物
257. 涤纶是属于下列哪一类聚合物?
- A. 聚酯
B. 聚醚
C. 聚酰胺
D. 聚烯烃
258. 制备符合国家卫生标准的市售塑料食品袋是哪一类高聚物?
- A. 聚氯乙烯
B. 聚苯乙烯
C. 聚苯甲酸乙二醇酯
D. 聚乙烯
259. 天然橡胶的主要成分是:
- A. 聚顺式异戊二烯
B. 聚反式异戊二烯
C. 聚-1, 2-丁二烯
D. 聚-1, 4-丁二烯
260. 下列哪一种化合物生成的聚合物叫“尼龙”?
- A. 对苯二甲酸二甲酯与乙二醇
B. 己二酸和己二胺
C. 苯酚和甲醛
D. 邻苯二甲酸二甲酯与乙二胺
261. 工业上氯乙烯聚合, 采用哪一种引发剂?
- A. 酸
B. 碱
C. 偶氮二异丁腈
D. 烷基金属化合物
262. 电木属于下列哪一类结构?
- A. 体型
B. 线型
C. 支链型
D. 梯型

263. 热固性树脂有何特征?
- A. 加热能熔化
B. 加热不能熔化
C. 加热能溶于溶剂
D. 不加热也能溶于溶剂
264. 过氧化苯甲酰引发苯乙烯聚合属于哪一类反应?
- A. 自由基反应
B. 亲核加成反应
C. 亲核取代反应
D. 亲电加成反应
265. 两个大分子自由基之间发生氢原子转移, 此过程名称为何?
- A. 偶联
B. 链转移
C. 链引发
D. 歧化
266. 在正离子聚合反应中应使用哪一种催化剂?
- A. Lewis 酸
B. Lewis 碱
C. 过氧化物
D. 钠
267. D- (+) -葡萄糖和 D- (-) -果糖互为何种异构体?
- A. 对映体
B. 非对映体
C. 差向异构体
D. 构造异构体
268. α -D-(+)-吡喃葡萄糖的 Haworth 式是哪一个?



式中▲代表 CH_2OH 。

269. 麦芽糖、蔗糖、乳糖的甜味不同, 是由于下列哪一种原因?

- A. 结构相同而来源不同
 B. 结构相同而纯度不同
 C. 组成它们的单糖相同而结合方式不同
 D. 组成它们的单糖不同

270. 下列化合物哪个是非还原糖？

- A. 蔗糖
 B. 乳糖
 C. 葡萄糖
 D. 麦芽糖

271. 下列哪种糖不发生变旋光作用？

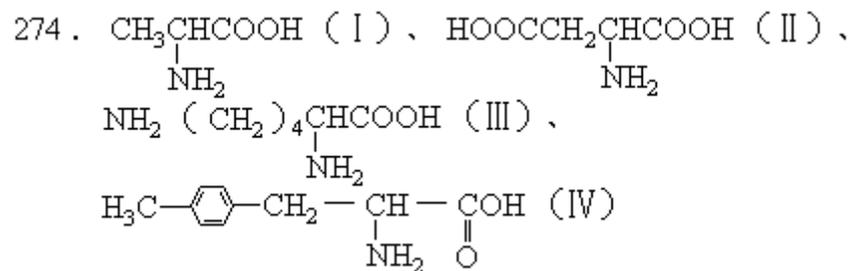
- A. 蔗糖
 B. 纤维二糖
 C. 乳糖
 D. 果糖

272. 在等电点时，氨基酸在水中的溶解度与偶极离子浓度的状态如何？

- A. 溶解度最大，偶极离子浓度最小
 B. 溶解度最小，偶极离子浓度最小
 C. 溶解度最大，偶极离子浓度最大
 D. 溶解度最小，偶极离子浓度最大

273. 下列哪一种为单糖？

- A. 蔗糖
 B. 半乳糖
 C. 麦芽糖
 D. 乳糖



四种氨基酸的等电点值从大到小排列顺序如何？

- A. III > I > IV > II B. I > II > III > IV
- C. IV > II > III > I D. I > III > IV > II
275. 人类必须的氨基酸共有几种？
- A. 4 种 B. 6 种
- C. 8 种 D. 10 种
276. 非必需氨基酸具有下述哪一种含义？
- A. 在组成蛋白质结构中可有可无
- B. 在蛋白质体现功能时是不必要的
- C. 在营养中是无用的
- D. 在营养中是不必依赖外源的
277. 在脱氧核糖核酸（DNA）的常见碱基组分中含有下列哪种物质？
- A. 尿嘧啶 B. 黄嘌呤
- C. 胸腺嘧啶 D. 次黄嘌呤
278. 组成 mRNA 中遗传密码的碱基有多少个？
- A. 2 个 B. 3 个
- C. 4 个 D. 5 个
279. 3'、5' -环状单磷酸腺苷（3'，5' -CycloAMP）是哪一类物质？
- A. 有重要生物活性的单核苷酸衍生物
- B. 基因的组分之一
- C. 神经传导的介质
- D. 卵磷脂的主要成分
280. 氨基酸被称为是一种两性离子，是因为它同时含有__。
281. 两种人类营养中必需氨基酸是__和__。
282. 1984 年诺贝尔化学奖获得者 B. Merrifield 是由于在__的杰出贡献。

283. 羰基反应性的反转, 近年来引起了极大的重视, 并逐渐成为一个独立的合成方法, 它是指: 羰基不仅能与__试剂反应, 还能与__试剂反应。

284. 利用化合物  来贮存太阳能是由于该化合物在光照下发生__反应, 生成__。

285. β -环糊精是由微生物酶 (CGT) 作用于淀粉生成, 其结构单元是__分子, 其内腔是具有疏__特征, 能与溴苯形成__, 从而提高溴苯反应选择性

[参考答案]

1. C. 2. C. 3. B. 4. B. 5. C. 6. B. 7. B.

8. (I) Z; (II) R; (III) S 9. (一)

10. D. 其中 $\begin{matrix} \text{C} & \text{H}_2 & \text{C} & \text{H} & \text{CH}_3 \\ | & & | & & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} & & \end{matrix}$ 有一对对映体。

11. C. C=N 双键上所连二个基因不同, N 上一个为 OH, 一个为未共享电子对。

12. A. A. RR; B、C、D 均为 RS; A. 与 B. C. D. 构型不同。

13. B. C 上连 4 个基团不同, 为手性碳原子, 才能有对映异构体, 故应为 H—C—CH₂CH₂CH₃, 共 7 个碳原子。

14. A. 不对称碳原子即手性碳原子。

15. C. 和 $\pi - \pi$ 共轭及氢键二个因素使烯醇式稳定。

16. A. 通常羰基平面为对称面, 故此分子无手性。

17. D. C₁ 所连四个基因不同, 为手性碳原子。

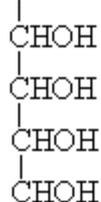
18. B.

19. 同一化合物

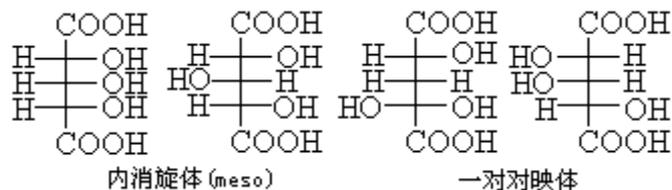
20. B.

21. C. 手性磷化合物

22. C. COOH 分子中有三个手性碳原子, 其中 C₃ 称为伪不对



称碳原子, 当其所连二个基团构型相同时, C₃ 无手性, 但分子有手性; 构型相反时, C₃ 有手性, 但分子有对称面, 为内消旋化合物, 故只有四种立体异构体。



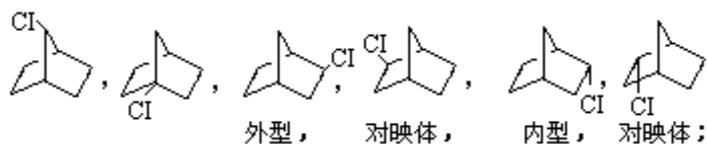
23. B.

24. C. A. 有对称面, 通过 C、HO、H 平面; B. 有对称面, 通过 Cab 平面; D. 有对称中心, 在中间苯环中心。

25. D.

26. D. 三个 Cl 都在 e 键,  最稳定。A, B, C 都只能有二个 Cl 在 e 键, 一个在 a 键。

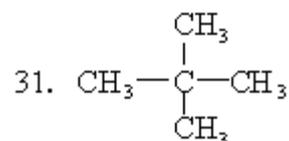
27. A. 共 6 种, 即

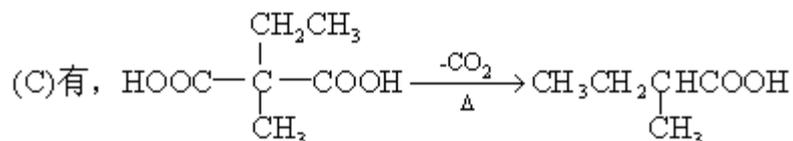
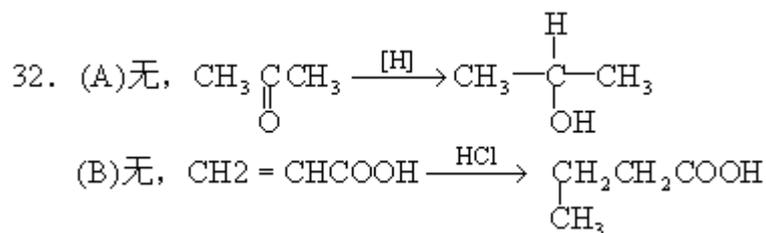


28. B. C 原子上所连基团越大, 旋转能垒越大。

29. C.

30. B.





33. 交叉、对位交叉、椅。

34. (—) 35. (+) 36. (—)

37. 因 π 键比 σ 键活泼, 故双键键能小于单键键能的 2 倍。

38. B. 39. B. 40. D. 41. B. 42. A.

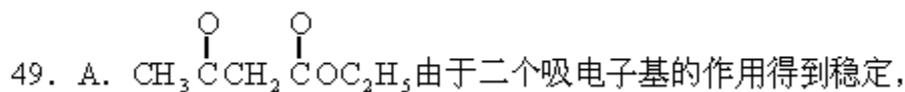
43. B. 丙二烯中二个 π 键互相正交, 不发生共轭, 不能构成离域大 π 键。

44. D. 45. C.

46. D. 吡啶 N 上质子化不影响 N 上一个电子参与苯环大 π 体系共轭, 分子仍有芳香性。

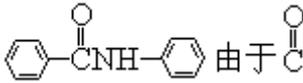
47. B. 因 COOH 是吸电子基使 COO^- 稳定, 苯环分散负电荷, 乙基是给电子基使 COO^- 更不稳定。

48. C. 因分子中没有酸性 H。



故 pK_a 最小。

50. C.

51. B. 苯甲酰苯胺  由于 $\text{C}=\text{O}$ 及苯环作用, N 上 H 有酸性, 故可溶于强碱中。

52. A. 因 CH_3 是给电子基使 N 上电子云密度增大, $\text{C}=\text{O}$ 是吸电

子基, D. 中 N 上未共享电子对是芳香 6π 体系的一部分。

53. A.

54. D. 分子间形成氢键

55. A. 56. D. 57. D.

58. C. 因 A, B. 均能与水形成氢键, D. 季铵盐易溶于水。

59. A.

60. B.

61. B. 因甲醇极性最大

62. 乙烷 > 环丙烷 > 乙烯 > 乙炔。

63. III > I > II, 因 III 是强吸电子基, II 是强给电子基, I 是弱给电子基

64. IV > III > II > I。

65. 大、高、高、大。

66. A.

67. 1. 碳正离子; 2. 碳负离子; 3. 自由基; 4. 卡宾; 5. 苯炔;

68. B.

69. B.

70. D. 有四个苯环共轭分散自由基。

71. D. 72. A. 73. B. 74. C.

75. B. 顺式反马氏加成。

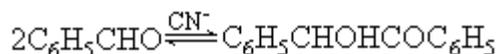
76. C. 加成在取代基最多与最少的二个碳原子上进行。

77. C. 78. B. 79. C. 80. NaBH_4

81. B. 82. B. 83. A. 84. B. 85. D.

86. B. 87. D. 88. B. 89. C.

90. D. 在 CN⁻催化下二分子苯甲醛缩合生成二苯羟乙酮（安息香），叫安息香缩合反应。



脂肪醛用噻唑季铵盐作催化剂也起类似反应。

91. C. 空间阻碍最小

92. C. 二个甲基定位效应一致。

93. D. 94. A. 95. C. 96. D.

97. D. 98. A. 99. B.

100. A. 101. D. 102. B.

103. C. 因为催化剂 AlCl_3 能与 $\text{C}=\text{O}$ 形成络合物而消耗，故使用量

必须大于消耗量。

104. A.

105. D.

106. B. 特征（I）不符合，反应速度不仅依赖于亲核试剂的浓度，还依赖于反应物浓度。

107. D.

108. A. I 最易离去。

109. B. 因 $\text{C}=\text{O}$ 碳上 σ^+ 较强，进行亲核加成-消去反应，

苄基氯 > 仲氯代烷 > 苯基氯。

110. B. 为 S_N2 反应。

111. C. 碳正离子最稳定易于生成。

112. A. 由于空间障碍, 不可能从背面进攻, 只能是 S_N1 反应, (I) 的碳正离子较 (II) 多一个 CH_2 , 张力较小些, 较易形成。

113. D.

114. C.

115. C.

116. D. 烯丙基重排。

117. C. Hoffmann 重排反应。

118. A. 119. C. 120. C. 121. C.

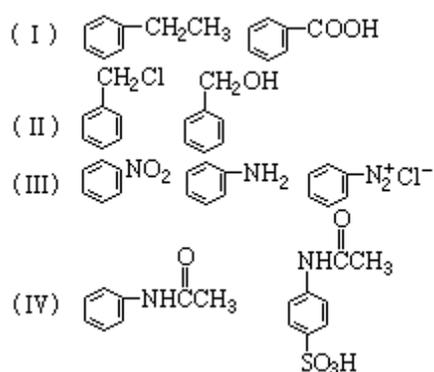
122. C. 123. D. 124. A. 125. C.

126. D.

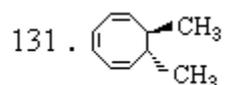
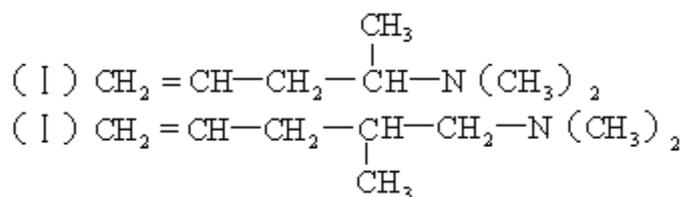
127. 亲电, 自由基

128. 1, 4 加成、1, 2 加成。

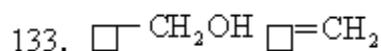
129. (I) $\underline{CH_2 = CH_2}$ 、 $\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \quad | \\ Cl \quad OH \end{array}$



130. 为 $E1cb$ 反应, 主要得霍烯,



132. (3, 3)



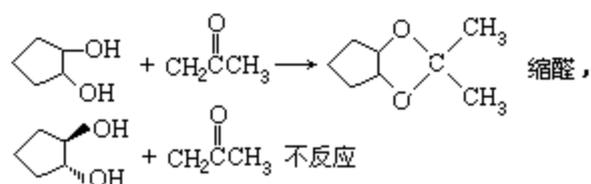
134. C. 135. B. 136. A. 137. A.

138. B. 139. B. 140. D. 141. C.

142. A. 143. C. 144. D. 145. A.

146. A. 147. A. 148. D.

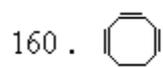
149. A.



150. D. 151. D. 152. B. 153. C.

154. A. 155. B. 156. A. 157. B.

158. D. 159. A.



161. B. 162. A. 163. D. 164. B.

165. D. 166. B. 167. C. 168. D.

169. C. 170. D. 171. A. 172. D.

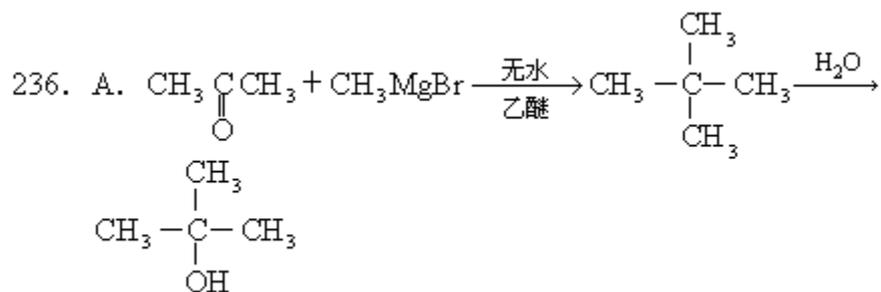
173. B. 174. C. 175. A.
176. S, Br、Cl
177. 3, 3:2:1
178. 增大 179. (—) 180. (—) 181. (—)
182. C. 183. D. 184. B. 185. C.
186. D. 187. C. 188. D. 189. A.
190. A. 191. D. 192. A. 193. D.
194. D. 195. D. 196. C. 197. A.
198. C. 199. D. 200. A. 201. D.
202. C. 203. 1cm, 扩散, 差。
204. C. 205. B.
206. D. 因邻羟基苯甲酸能形成分子内氢键
207. C. 208. B. 209. A. 210. A.
211. C. 212. D. 213. D.
214. C. 215. A.
216. D. 混合溶剂, 二者能互溶
217. B.
218. C. 其它均起反应。
219. A.
220. C.
221. 用大量水洗, 再用 1%碳酸氢钠溶液洗, 最后再用清水洗。
222. 二氧化碳灭火器、水、切断电源。
223. 先抽气, 后加热、热浴。
224. (—) 225. (—)

226. C. 227. D. 228. C. 229. B.

230. B. 231. C. 232. C. 233. D.

234. C. $\text{RONa} + \text{R}'\text{X} \rightarrow \text{R}-\text{O}-\text{R}'$

235. D. 通式为 $\text{R}(\text{Ar})\text{MgX}$ 。



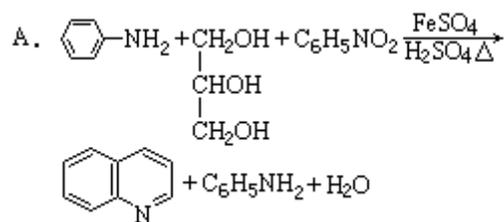
237. C. 炔氢为活泼氢，能与 Grignard 试剂反应。

238. D. 其余化合物中均含有能与 Grignard 试剂反应的基团，如卤素、羟基、酯基等。

239. D. 酚为弱酸性物质，与碱作用成盐，酚的氧负离子使邻对位电子云密度更大，有利于与亲电试剂重氮盐正离子反应，但碱性太大使重氮盐变成重氮酸盐，不是亲电试剂，不能发生偶联反应，故此反应必须在弱碱性条件下进行。

240. B. 芳香伯胺与 HNO_2 作用生成重氮盐。

241.

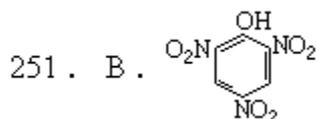


苯胺上有不同取代基，可得到取代喹啉。。

242. C. 243. A. 244. B. 245. C.

246. C. 247. B. 248. D. 249. C.

250. A.



252. D.

253. D.

254. D. 255. B. 256. A. 257. A. 258. D.

259. A. 260. B. 261. C. 262. A. 263. B.

264. A. 265. D. 266. A.

267. D. D- (+) -葡萄糖是己醛糖而 D- (-) 果糖是己酮糖，互为构造异构体。

268. A.

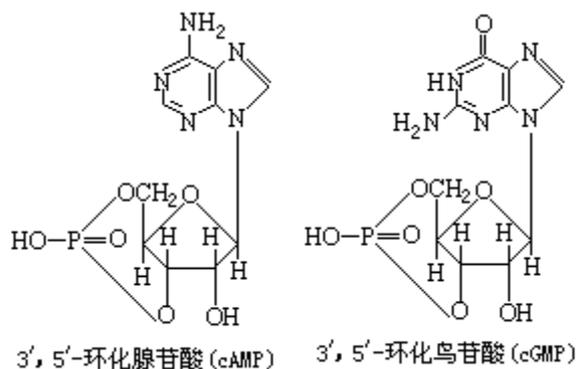
269. D. 麦芽糖由二分子葡萄糖以 α -糖苷键连接而成；蔗糖由一分子葡萄糖与一分子果糖组成，既是葡萄糖苷又是果糖苷；乳糖则是由一分子 D-半乳糖和一分子葡萄糖组成的半乳糖苷。

270. A. 271. A. 272. C. 273. B.

274. A. III有两个氨基。等电点值最大；II有二个羟基，等电点值最小；I中甲基是给电子基，等电点值比IV大一点。

275. C. 276. D. 277. C. 278. C.

279. A. cAMP 既非核酸的组成部分，也非核酸的代谢产物，而是一种有特殊生理活性的物质；多种激素都是通过它发挥其生理作用，影响酶的生成或活性，以实现对物质代谢的调节，被人们称为激素（第一信使）使用中的第二信使，此外有人报道，cAMP 能抑制细胞的分裂和增殖，与 cAMP 作用正好相反的有 cGMP（3'，5'-环化鸟苷酸），二者的结构式如图。



280. NH_3^+ 及 COO^- 。

281. 赖氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸、苏氨酸、亮氨酸、异亮氨酸及缬氨酸（任选两种）。

282. 自动化固相合成多肽的方法。

283. 亲核，亲电； 284. (2+2)，



285. 葡萄糖，水，包合物